

國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文



玻璃對金屬接合技術之研究

The Study of

Glass-to-metal Sealing Technology

研究生：陳輝達

指導教授：周長彬教授

中華民國九十四年六月

玻璃對金屬接合技術之研究

The Study of Glass-to-metal Sealing Technology

研究生：陳輝達

Student : Hui-Ta Chen

指導教授：周長彬

Advisor : Chang-Pin Chou

國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文



Submitted to Institute of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master Science

In

Mechanical Engineering

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

玻璃對金屬接合技術之研究

研究生：陳輝達

指導教授：周長彬 教授

國立交通大學機械工程研究所碩士班

摘 要

玻璃對金屬接合技術主要應用於高氣密性與良好絕緣的元件上，機械、光電、電信、汽車、生醫等產業都屬於此技術應用的範疇。玻璃對金屬接合上最常遇到的問題可分為玻璃與金屬的黏著性不佳與玻璃的破壞，如何精準控制金屬預氧化程度與接合界面的潤濕性，便成為玻璃對金屬接合技術中最重要課題。本篇論文以研究玻璃對金屬接合相關的技術，包括加熱溫度及恆溫時間對 Kovar 合金氧化率的影響、玻璃與金屬間潤濕性的變化、玻璃與金屬接合情形的探討。實驗材料有 Kovar 鐵鎳鈷合金與 ASF110、ASF200R 及 ASF700 三種玻璃粉末。實驗方法採用石英管狀爐作為加熱設備，進行氧化、潤濕性與接合等三項實驗。由實驗結果發現 Kovar 合金以爐溫 700°C 維持 10 分鐘之操作程序，可得到最適合於玻璃對金屬密封接合用之氧化層；各類型玻璃粉於預先氧化處理的 Kovar 合金試片上有較佳的潤濕性，於無預先氧化處理的 Kovar 合金試片上的潤濕性較差；在玻璃對金屬三明治接合中，矽元素可擴散進入 Kovar 合金區，鐵鎳鈷元素可擴散進入玻璃區，其中以處理溫度為 980°C，爐內氣氛為氫氣之實驗程序，有助於增加擴散距離形成較佳的鍵結能力。

The Study of Glass-to-metal Sealing Technology

Student : Hui-Ta Chen

Advisor : Chang-Pin Chou

Institute of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Glass-to-metal sealing technology is usually used for the device of high hermeticity and excellent electrical insulation. The main application areas include mechanical, optoelectronics, telecommunication, automotive and biomedical industry. There are two problems in glass-to-metal sealing. One is the bad adhesion between glass and metal, and the other is the fracture of glass. For the glass-to-metal sealing technology, to control precisely metal oxide layer and wetting between glass and metal interfacial zone are two important factors. The purpose of this paper is to study the technology about glass-to-metal sealing. The first is to determine the influence of temperature and time to oxidation of Kovar alloy. The second is to study the wetting behavior between glass and metal interface. The third is to investigate the situation of glass-metal sandwich seal. Kovar Fe-Ni-Co alloy, glass powders ASF110, ASF200R and ASF700 were used in the study. Oxidation experiment, wetting experiment and sealing experiment were conducted. From the experiment results, it is found that the best preoxidation treatment for sealing is heating to 700°C and maintaining for 10 min. Wetting on preoxidative Kovar alloy is better than Kovar alloy with no preoxidation treatment. Si can diffuse into Kovar alloy and Fe-Co-Ni can diffuse into glass in the glass-metal sandwich seal. Treatment of heating to 980°C in argon atmosphere can increase the distance of diffusion and to enhance the glass-to-metal adhesion.

誌 謝

辛苦兩年終於完成了我的第一篇著作！在交大機械的這些日子裡，無論是學業或待人處事方面都讓我成長了許多。從前看學長論文裡的誌謝，總是無法了解為何一篇論文需要感謝這麼多人，直到完成自己的論文後，才發現要感謝的人真的很多。在這之中，我最要感謝的是我的指導教授周長彬教授，沒有老師這兩年在學業上的諄諄教誨，我一定無法如期且如此順利的完成這篇論文。另外老師開朗的生活態度，也深深影響了我，讓我能樂天的面對生活上許多不如意的瑣事。此外也要感謝金屬中心的曾光宏博士與銲接組同仁在實驗上細心的指導，每當我在實驗上遇到瓶頸時總是不辭辛勞的協助我，並且大力提供實驗所需的設備，讓我的實驗能順利進行。

再來要感謝的是實驗室的黃和悅學長，教導了我許多做研究的方法與態度，也教授了我一些工程軟體，使我在論文中遇到問題時能快速的解決。另外也要感謝師大鄭慶民學長與他的學生們提供的慢速鑽石切割機，以及在 SEM 與 EDS 儀器操作上的協助。

接下來要感謝永淙、聖富以及銲接實驗室的所有成員，陪伴著我碩士兩年的生活，讓我在實驗室能開心的做研究。還有要感謝我的大學同學永銘、宇庭、信璋，當我因實驗感到身心俱疲時，總是能提供我溫暖的休憩地方，陪我聊聊天，讓我消除一身的疲憊感。

最後要感謝周長彬教授、陳明祥教授、李義剛博士、曾光宏博士於口試時的指導與建議。還有父母與家人的支持，讓我有信心度過這兩年碩士的時光。以及我最漂亮的女朋友佳涵在這兩年的鼓勵與陪伴，體諒我因做研究不能陪在她身邊的無奈，細心溫柔的傾聽我訴苦，讓我能很快地走出心情的低潮期。

感謝你們！

目 錄

	頁次
中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌 謝.....	iii
目 錄.....	iv
表 目 錄.....	vi
圖 目 錄.....	vii
第一章 緒論.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 研究動機.....	1
1-3 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2-1 電子構裝.....	4
2-2 材料性質.....	6
2-2-1 鐵鎳合金.....	6
2-2-2 密封玻璃.....	10
2-3 預氧化處理.....	15
2-3-1 氧化現象.....	15
2-3-2 氧化率與氧化層厚度.....	17
2-4 潤濕性與伸展.....	21
2-4-1 潤濕角.....	21
2-4-2 氧含量對玻璃潤濕性的影響.....	24
2-5 鍵結機構.....	25

2-5-1 機械鍵結.....	25
2-5-2 化學鍵結.....	27
2-6 熱膨脹係數與殘留應力.....	29
2-7 玻璃對金屬接合技術.....	33
2-8 玻璃對金屬接合技術之分類與應用.....	40
2-8-1 玻璃對金屬接合技術之分類.....	40
2-8-2 玻璃對金屬接合技術之應用.....	44
第三章 實驗方法與步驟.....	52
3-1 研究流程.....	52
3-2 實驗設備與材料.....	54
3-2-1 實驗設備.....	54
3-2-2 實驗材料.....	57
3-3 氧化實驗.....	60
3-4 潤濕性實驗.....	61
3-5 接合實驗.....	63
3-6 接合界面SEM觀察與EDS成分分析.....	64
第四章 結果與討論.....	65
4-1 氧化實驗.....	65
4-2 潤濕性實驗.....	68
4-3 玻璃對金屬接合實驗.....	92
4-4 接合界面SEM觀察與EDS成分分析.....	98
第五章 結論.....	107
第六章 未來發展方向.....	108
參考文獻.....	109

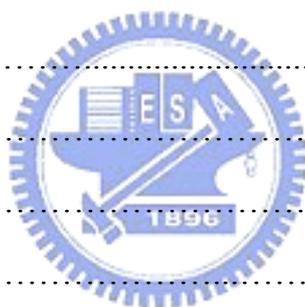


表 目 錄

	頁次
表2-1 一般常見的密封接合鐵鎳合金的主要化學成分.....	8
表2-2 Kovar合金平均線膨脹係數 ^[5]	8
表2-3 Kovar、42Ni-Fe與52Ni-Fe的機械性質數據 ^[6]	8
表2-4 電子構裝常用的玻璃熱膨脹係數值 ^[2]	12
表2-5 玻璃之特定黏度值 ^[9]	14
表2-6 玻璃與Kovar合金密封接合參數與實驗結果表 ^[38]	39
表3-1 Kovar合金化學成分表 ^[5]	57
表3-2 Kovar合金的機械性質數據 ^[6]	57
表3-3 玻璃成分與性質表.....	59



圖目錄

	頁次
圖2-1 Metal-Can雷射二極體.....	5
圖2-2 典型鐵鎳合金熱膨脹係數—鎳含量圖 ^[3]	7
圖2-3 Kovar、42Ni-Fe與52Ni-Fe熱膨脹—溫度圖 ^[6]	9
圖2-4 玻璃形態及結晶化體積—溫度曲線 ^[8]	13
圖2-5 一般玻璃黏度—溫度曲線圖 ^[8]	13
圖2-6 氧化鐵排列順序金相圖 ^[10]	16
圖2-7 玻璃與金屬界面的化學反應 ^[11]	18
圖2-8 Kovar合金氧化率—溫度時間關係圖.....	19
圖2-9 脫碳處理對預氧化的影響（Kovar試片於爐內氣氛為100%N ₂ 時） [17].....	19
圖2-10 爐內氣氛對Kovar試片預氧化的影響 ^[17]	20
圖2-11 Sessile Drop Configurations ^[18]	23
圖2-12 氣氛中氧含量對潤濕性的影響 ^[21]	24
圖2-13 玻璃對金屬接合的樹狀突理論 ^[1]	26
圖2-14 玻璃對金屬接合的電解理論 ^[1]	26
圖2-15 玻璃與金屬化學鍵結平面示意圖 ^[1]	28
圖2-16 玻璃與金屬熱膨脹係數示意圖 ^[1]	31
圖2-17 金屬接腳、玻璃與金屬套筒接合 ^[1]	32
圖2-18 金屬接腳、玻璃與金屬套筒不良接合示意圖 ^[1]	32
圖2-19 接合後的主要界面 ^[37]	36
圖2-20 接合界面的化學組成曲線 ^[37]	36
圖2-21 密封接合之熱膨脹係數圖 ^[37]	37
圖2-22 Kovar氧化層EDAX側面分析 ^[38]	38

圖2-23 玻璃對金屬密封接合技術之分類 ^[40]	42
圖2-24 延性(或定位套)密封接合設計 ^[41]	42
圖2-25 壓縮密封接合設計 ^[41]	43
圖2-26 玻璃與金屬密封接合產品應用於汽車上 ^[43]	46
圖2-27 汽車電子零件 ^[44]	47
圖2-28 感測器 ^[44]	47
圖2-29 標準進給器 ^[44]	47
圖2-30 Opto caps ^[44]	48
圖2-31 混合封裝(Hybrid packages) ^[44]	48
圖2-32 Opto caps and headers ^[44]	48
圖2-33 Feed-throughs	49
圖2-34 Large-scale feed-throughs ^[44]	49
圖2-35 Cylindrical clock quartz holders ^[44]	49
圖2-36 SAW filters/resonator ^[44]	50
圖2-37 Thin-metal packages ^[44]	50
圖2-38 Type-SF-Metal ^[44]	50
圖2-39 Type-SM-Ceramic ^[44]	51
圖2-40 Type-SH ^[44]	51
圖3-1 研究流程圖	52
圖3-2 實驗設備示意圖	54
圖3-3 石英管狀爐溫度曲線圖	55
圖3-4 石英管狀爐	55
圖3-5 CCD鏡頭	56
圖3-6 實驗設備實體圖	56
圖3-7 Kovar金相顯微組織圖(A)	58
圖3-8 Kovar金相顯微組織圖(B)	58

圖3-9 精密天秤.....	60
圖3-10 潤濕性實驗示意圖.....	62
圖3-11 潤濕性實驗實體圖.....	62
圖3-12 接合實驗示意圖.....	63
圖3-13 Hitachi S-2500型分析儀	64
圖4-1 Kovar合金之氧化率與恆溫時間關係圖.....	66
圖4-2 無預氧化處理的Kovar試片.....	67
圖4-3 700°C恆溫10分鐘之預氧化條件下的Kovar試片	67
圖4-4 潤濕性實驗示意圖.....	71
圖4-5 ASF110與預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	72
圖4-6 ASF110與無預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	73
圖4-7 ASF110與預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	74
圖4-8 ASF110與無預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	75
圖4-9 ASF110於氬氣保護下的伸展面積.....	76
圖4-10 ASF110於氬氣保護下的潤濕角.....	76
圖4-11 ASF110於氬氣保護下的伸展面積.....	77
圖4-12 ASF110於氬氣保護下的潤濕角.....	77
圖4-13 ASF200R與預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	78
圖4-14 ASF200R與無預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	79
圖4-15 ASF200R與預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	80
圖4-16 ASF200R與無預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	81
圖4-17 ASF200R於氬氣保護下的伸展面積.....	82
圖4-18 ASF200R於氬氣保護下的潤濕角.....	82
圖4-19 ASF200R於氬氣保護下的伸展面積.....	83
圖4-20 ASF200R於氬氣保護下的潤濕角.....	83
圖4-21 ASF700與預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	84

圖4-22 ASF700與無預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	85
圖4-23 ASF700與預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	86
圖4-24 ASF700與無預氧化Kovar在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形.....	87
圖4-25 ASF700於氬氣保護下的伸展面積.....	88
圖4-26 ASF700於氬氣保護下的潤濕角.....	88
圖4-27 ASF700於氬氣保護下的伸展面積.....	89
圖4-28 ASF700於氬氣保護下的潤濕角.....	89
圖4-29 三種玻璃粉於氬氣保護下的伸展面積.....	90
圖4-30 三種玻璃粉於氬氣保護下的潤濕角.....	90
圖4-31 三種玻璃粉於氬氣保護下的伸展面積.....	91
圖4-32 三種玻璃粉於氬氣保護下的潤濕角.....	91
圖4-33 接合實驗示意圖.....	92
圖4-34 玻璃與金屬接合示意圖 (F144-80(2000)之規範)	93
圖4-35 玻璃與金屬接合後外觀判別 (F144-80(2000)之規範)	93
圖4-36 氬氣保護下之玻璃粉與預氧化Kovar試片之接合情形.....	94
圖4-37 氬氣保護下之玻璃粉與預氧化Kovar試片之接合情形.....	95
圖4-38 氬氣保護下之玻璃粉與無預氧化Kovar試片之接合情形.....	96
圖4-39 氬氣保護下之玻璃粉與無預氧化Kovar試片之接合情形.....	97
圖4-40 加熱至950°C於氬氣氣氛保護下接合之SEM組織.....	99
圖4-41 加熱至980°C於氬氣氣氛保護下接合之SEM組織.....	100
圖4-42 加熱至950°C於氬氣氣氛保護下接合之SEM組織.....	101
圖4-43 加熱至980°C於氬氣氣氛保護下接合之SEM組織.....	102
圖4-44 加熱至950°C於氬氣氣氛保護接合EDS鐵鈷鎳矽之成份分析.....	103
圖4-45 加熱至980°C於氬氣氣氛保護接合EDS鐵鈷鎳矽之成份分析.....	104
圖4-46 加熱至950°C於氬氣氣氛保護接合EDS鐵鈷鎳矽之成份分析.....	105
圖4-47 加熱至980°C於氬氣氣氛保護接合EDS鐵鈷鎳矽之成份分析.....	106

第一章 緒論

1-1 研究背景

玻璃很早就被發現在適當的處理情形下，可以與銅、銀及金或鐵基合金等金屬材料良好地接合，也由於此性質的優越性，使得早期玻璃被大量地使用於金屬或合金材料的塗覆工作上。古埃及人曾利用玻璃與金屬接合技術將玻璃塗覆於珠寶上以達到美觀裝飾的效果，十九世紀人們也在餐具或浴池表面塗覆玻璃，使這些物品更加堅固、耐用及美觀^[1]。近年來隨著科技與技術突破發展迅速，特別是在光電及電子產業中，當產品需要氣密性與電絕緣性時，玻璃嚴然成為一種重要的工業材料；因此，玻璃與金屬密封接合技術已成為一項重要的關鍵製程。根據文獻的資料顯示，玻璃與金屬要達到良好的密封效果，其中玻璃與金屬界面之間至少要有化學反應之冶金鍵結接合，或玻璃承受壓縮應力(即有良好機械性接合)，若兩種接合兼具則更佳。

將不同材料接合在一起可得到各個材料特殊的性質，其中玻璃與金屬接合一方面可得到金屬優良的機械性質、電傳導性及熱傳導性外；另一方面可得到玻璃的氣密性與電絕緣性。玻璃與金屬密封接合之優點乃在於接合強度高、可耐溫度變化、可同時形成許多接點、玻璃原料便宜及製程簡單且彈性大；其缺點則為無法處理熱膨脹係數差異太大的材料，且玻璃成份需精準控制。

1-2 研究動機

在實務上，玻璃與金屬密封接合最常遇到的問題可分為兩類，一為玻璃對金屬的黏著性不佳；另一則為玻璃的破壞。玻璃對金屬的黏著性取決於玻璃的潤濕性、化學鍵結及機械鍵結反應等。其中潤濕性以接觸角作為判斷的依據，若接觸角大於 90° 時則無潤濕效果；反之若小於 90° 則具有

潤濕效果。化學鍵結為先將金屬作預氧化處理，使其在表面產生薄氧化層，而此氧化層於高溫時將與玻璃進行化學反應，進而形成鍵結效果。機械鍵結則是利用玻璃與金屬熱膨脹係數的差異，冷卻時藉由金屬的幾何形狀變化產生應力而接合，但玻璃與金屬熱膨脹係數的不同，也會造成玻璃的破壞。由於玻璃為脆性材料，而金屬為延性材料，冷卻時玻璃比金屬更容易產生破壞的現象，尤其是當玻璃承受張應力時。

台灣光通訊產業的景氣在 2001 年底急速下滑，產業秩序經過重新調整後，2005 年整體產業的景氣已有擺脫谷底往上成長的跡象。除了市場中的競爭淘汰使得產業秩序得以回歸平順外，全球積極推動光通訊建設是帶動整體產業逐漸成長的最大主因。觀察 2004 年台灣整體產業的變化，光主動元件中之光收發模組，因與日本廠商合作互動頻繁，仍是光電市場矚目的焦點之一。雷射二極體即為光收發模組中之關鍵性零組件，但其中玻璃與金屬接合之關鍵技術卻需仰賴國外廠商。因此，為了提升國內光通訊產業在國際上的競爭力，本論文將針對 TO-Can 雷射二極體的構裝部分進行先期研究，其中將針對玻璃與金屬密封接合技術進行基礎理論實驗，以期能進一步將此製程技術精進，進而推廣應用於國內相關產業界上。

1-3 研究目的

本論文主要目的乃在探討玻璃與金屬密封接合技術之基礎理論，其中包含有：1.探討加熱溫度及恆溫時間對金屬氧化率的影響；2.探討玻璃與金屬之潤濕性；3.探討處理氣氛對玻璃與金屬接合之界面反應及影響行為；4.探討接合溫度-氣氛對玻璃與金屬接合情形之影響。藉由本實驗期望能建立玻璃與金屬接合之鍵結機構及界面反應分析控制技術，有效縮短玻璃與金屬接合技術的研發時程，進而將玻璃與金屬密封接合技術推廣應用於國內相關產業界。如此將可不再受限於國外廠商的技術輸出限制，進而

可提高國內相關產品發展的競爭力。



第二章 文獻回顧

2-1 電子構裝

電子構裝的主要目的有傳輸電源、傳遞電路訊號、提供散熱途徑、承載 IC 晶片、保護 IC 晶片等等。外在的環境因素中，水氣是 IC 晶片破壞最主要的因素，因為水氣會侵入元件中使絕緣材料的表面電阻降低。由於 IC 晶片中導線電路的間距極小，導線間很容易建立一強大的電場，水氣侵入時在相同導體金屬間會引發電解反應(Electrolytic Reaction)，使陽極金屬溶解，陰極金屬產生鍍著。另外，在不同導體金屬間，水氣也會引發電池(Galvanic Cell)反應而產生腐蝕。這些反應都會造成 IC 元件的劣化與損壞，故保護 IC 晶片免受外在環境不當的破壞就是電子構裝的主要目的之一^[2]。

電子構裝製程使用了各式各樣的材料，依據材料的水分子滲透特性區分，能達成所謂氣密性密封(Hermetic Sealing)的材料僅有金屬、陶瓷與玻璃三種。金屬具有最優良的水分子阻絕能力、熱傳導特性與電遮蔽性(Electrical Shielding)，故在分立式元件(Discrete Components)與高功率元件的構裝中經常被使用到。金屬構裝通常有一罐狀或盒狀的金屬基座(稱為 Header)，內墊一層能緩衝 IC 晶片與金屬熱膨脹係數差異的金屬層(稱為 Buffer Layer)，針狀的引腳是以玻璃對金屬密封接合技術，將玻璃材料固定在預先鑽孔的基座中，IC 晶片與基台的黏結以金或錫鉛完成，以打線接合將針腳與 IC 晶片電路連接後，再以銲接(Welding)、硬銲(Braze)、錫銲(Soldering，也稱為軟銲)將金屬封蓋與基座密封接合之^[2]。

雷射二極體為光通訊產業中，光收發模組的關鍵性零組件，構裝時需要利用玻璃對金屬接合之關鍵技術。如圖 2-1 所示，Metal-Can 雷射二極體就是利用玻璃對金屬接合技術將針狀引腳(Pin)固定於金屬基座(Header)上，達到氣密性封裝的效果。

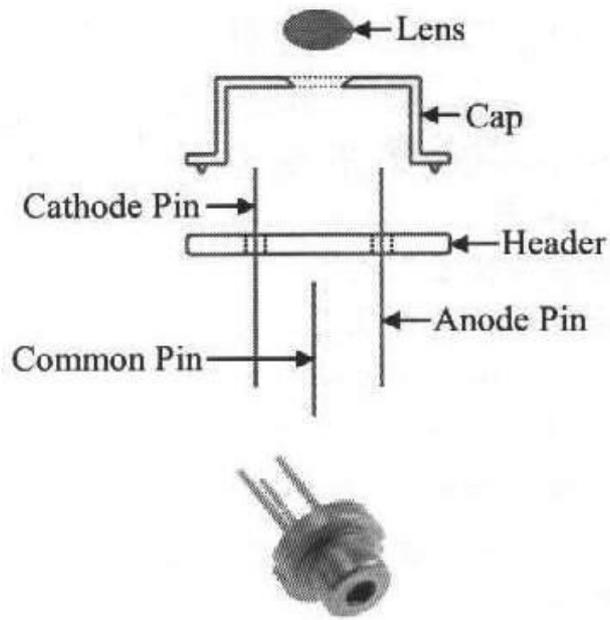


圖 2-1 Metal-Can 雷射二極體



2-2 材料性質

2-2-1 鐵鎳合金

依據用途的不同，鐵鎳合金一般可分為特殊熱膨脹合金、特殊彈力模數合金與磁性合金三大類。所有的鐵鎳合金都屬於沃斯田體，其熱膨脹係數受合金中鎳的含量及氫退火溫度所影響。Guillaume 定義典型合金 (Typical Alloys) 為包含 0.4wt.%Mn 及 0.1wt.% C 的鐵鎳合金，自然狀態 (Natural State) 為合金熱軋壓後於空氣中冷卻的情形。圖 2-2^[3] 為典型鐵鎳合金在自然狀態下，熱膨脹係數與鎳含量之關係圖。由圖可知當鎳成分含量為 35.6wt.% 時，合金會有最小的熱膨脹係數約 $1.19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，是一種熱膨脹係數幾乎等於零的合金，與密封接合玻璃的低熱膨脹係數(約為 $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 相近，故在玻璃對金屬密封接合中，鐵鎳合金為經常被使用到的材料之一。其種類包含有 Kovar、42 Alloy、42-6 Alloy、46 Alloy、48 Alloy、52 Alloy、Invar 36，主要化學組成如表 2-1 所示。

在鐵鎳合金中，Kovar 合金屬於特殊熱膨脹合金類的一種，化學組成包含有 Ni(29%)、Co(17%)、Fe (53%)、Mn(0.5%)、Si(0.2%) 及 C(0.04%) 等元素。由於 Kovar 具有低熱膨脹係數，被廣泛使用於分立式晶體管 (Discrete Transistors)、二極體 (Diodes) 與積體電路 (Integrated Circuits) 中的陶瓷或玻璃密封接合技術上^[4]。雷射二極體構裝中需要有較佳的氣密性，故大多亦使用 Kovar 合金。依 ASTM 標準規範，Kovar 合金命名為 F-15，為一種低熱膨脹合金^[5]，熱膨脹係數為非線性的曲線，平均線膨脹係數隨溫度範圍的不同而改變，溫度越高，平均熱膨脹係數亦越高，如表 2-2^[5] 所示。表 2-3^[6] 為 Kovar、42Ni-Fe (Alloy 42) 與 52Ni-Fe (Alloy 52) 的機械性質數據，由表可知 Kovar 合金熔點為 1450°C 、密度為 $8.36\text{g}/\text{cm}^3$ 、楊氏係數 E 為 $20 \times 10^6\text{psi}$ 、蒲松比 ν 為 0.317、降伏強為 50ksi、極限強度為 75ksi，電阻率為 $49\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

Invar 合金早在 1896 年就被瑞士物理學家 Ch. Ed. Guillaume 所發現。目前最常見的 Invar 合金為 Invar 36，主要化學成分為 Ni(36%)與 Fe(64%)，為所有鐵鎳合金中熱膨脹係數最小的一種。其熱膨脹係數約為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，是一種在常溫下熱膨脹係數幾乎是零的合金，可廣泛地應用於各種精密手錶及精密儀器上，但是到目前為止它的物理原理卻還不是很清楚^[7]。42Ni-Fe(Alloy 42)與 52Ni-Fe(Alloy 52)亦為低熱膨脹係數的鐵鎳合金，具有與 Kovar 相似的機械性質，故在玻璃對金屬密封接合中也經常被使用。由表 2-3^[6]可知 Alloy 42 合金熔點為 1425°C 、密度為 $8.12\text{g}/\text{cm}^3$ 、楊氏係數 E 為 $21 \times 10^6\text{psi}$ 、蒲松比 ν 為 0.29、降伏強為 34ksi、極限強度為 80ksi，電阻率為 $72\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。Alloy 52 合金熔點為 1425°C 、密度為 $8.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、楊氏係數 E 為 $24 \times 10^6\text{psi}$ 、蒲松比 ν 為 0.29、降伏強為 40ksi、極限強度為 80ksi，電阻率為 $43\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。圖 2-3^[6]為三種鐵鎳合金的熱膨脹—溫度圖，Alloy 52 的熱膨脹係數隨溫度升高約呈線性增加，Kovar 與 Alloy 42 之熱膨脹係數則呈現較不規則的變化，溫度越高，平均熱膨脹係數亦越高。

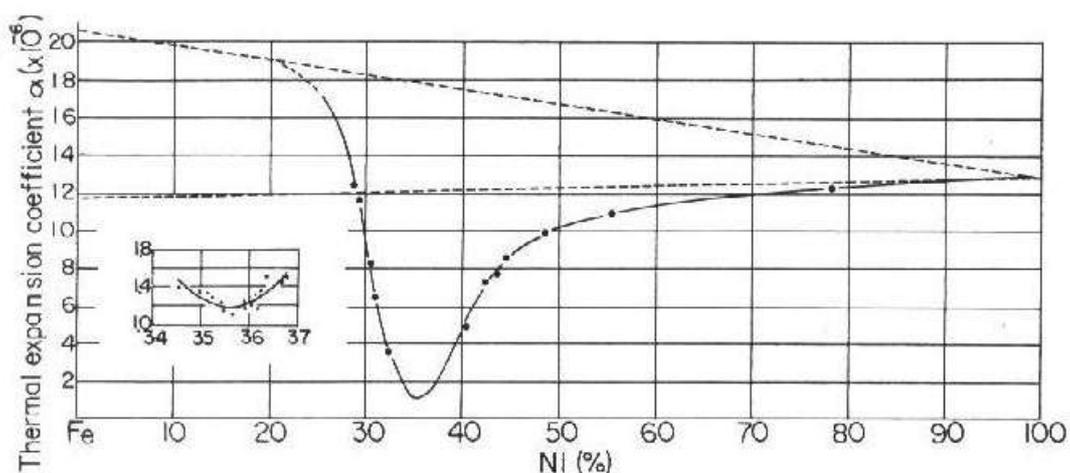


圖 2-2 典型鐵鎳合金熱膨脹係數—鎳含量圖^[3]

表 2-1 一般常見的密封接合鐵鎳合金的主要化學成分

合金名稱	主要化學成分
Invar 36	36% Ni, Bal Fe
42 Alloy	42% Ni, Bal Fe
46 Alloy	46% Ni, Bal Fe
48 Alloy	48% Ni, Bal Fe
52 Alloy	50.5% Ni, Bal Fe
42-6 Alloy	42% Ni, 6% Cr, Bal Fe
Kovar	29% Ni, 17% Co, Bal Fe

表 2-2 Kovar 合金平均線膨脹係數^[5]

溫度範圍, °C	平均線膨脹係數, $\mu\text{m}/\text{m} \cdot$
30 ~200	5.5
30 ~300	5.1
30 ~400	4.9
30 ~450	5.3
30 ~500	6.2
30 ~600	7.9
30 ~700	9.3
30 ~800	10.4
30 ~900	11.5

表 2-3 Kovar、42Ni-Fe 與 52Ni-Fe 的機械性質數據^[6]

合金名稱	Kovar	42 Ni-Fe	52 Ni-Fe
主要成分	53%Fe-29%Ni -17%Co	58%Fe-42%Ni	49.5%Fe-50.5%Ni
熔點(°C)	1450	1425	1425
密度(g/cm^3)	8.36	8.12	8.3
楊氏係數 E(10^6 psi)	20	21	24
蕭松比 ν	0.317	0.29	0.29
降伏強度(ksi)	50	34	40
極限強度(ksi)	75	80	80
電阻($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	49	72	43

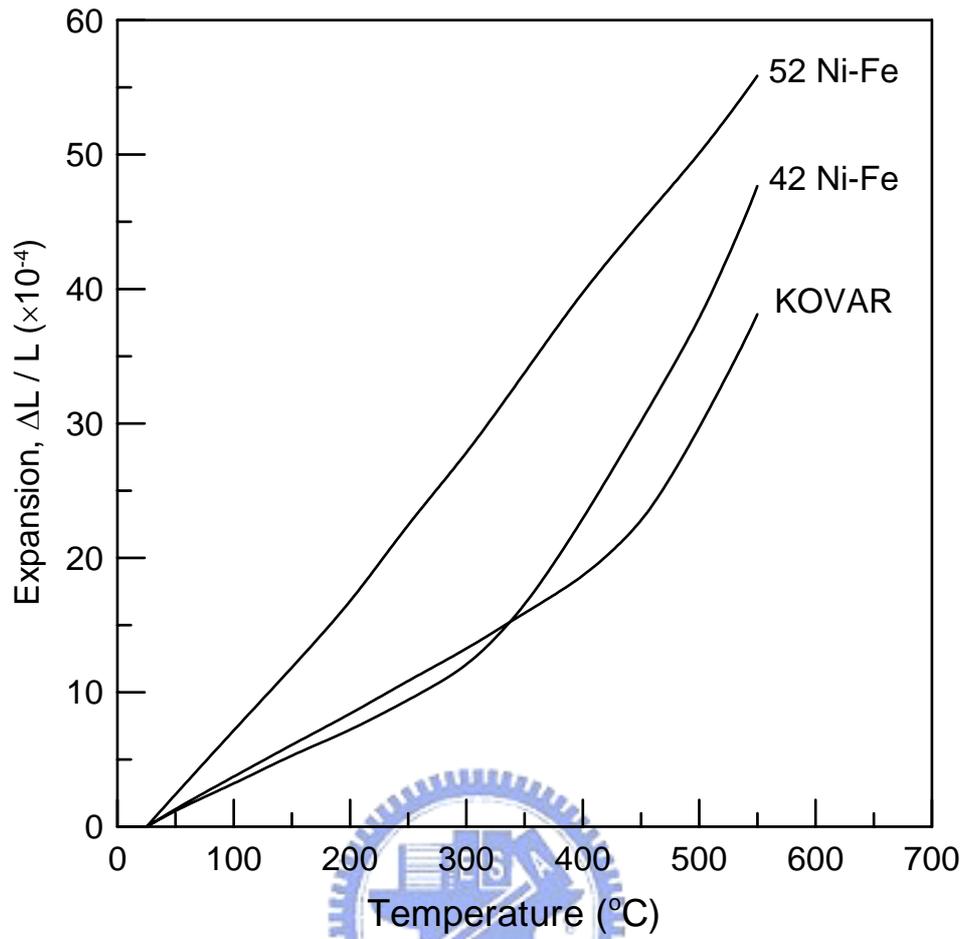


圖 2-3 Kovar、42Ni-Fe 與 52Ni-Fe 熱膨脹係數—溫度圖^[6]

2-2-2 密封玻璃

玻璃為微電子工業重要的材料之一，具有優良的光學性質、化學穩定性、抗氧化性、電絕緣性與緻密性，也可以藉成分的調整改變其性質應用於各種不同需求的製程中，經常被使用於 IC 元件絕緣及鈍態保護層。使用玻璃材料最主要的缺點在於其低機械強度及易脆的材質，因此在應用時須對密封結構、玻璃材料種類與製程技術等做一整體的考量，以避免應力破壞的發生。如在玻璃與金屬密封接合中，若兩者熱膨脹係數差異太大時，加熱冷卻後便會產生殘留應力，嚴重時會導致玻璃的破壞。

玻璃材料的選擇與金屬材料的種類有關，在金屬與玻璃的匹配封合 (Matched Seals) 中，兩種材料應有非常相近的熱膨脹係數，且金屬表層氧化物必須十分緻密且不易剝落。在壓縮封合 (Compression Seals) 中，玻璃比金屬有更低的熱膨脹係數，在密封完成冷卻後，金屬有較大的收縮而壓迫玻璃形成密封，而不需金屬氧化物的輔助。壓縮封合的密封性較佳，但接點的熱穩定性遜於匹配封合^[2]。在電子構裝中常用的玻璃熱膨脹係數值如表 2-4^[2]所示。

玻璃對金屬接合時，需要加熱至足夠高的溫度，使玻璃成為高黏度的液體，以便完成接合時所必需的化學鍵結反應。玻璃黏度為接合時的一項重要的指標，物體之黏度可定義為物體在應力作用下因受力而產生應變的應變率，以 poise(kg/sec · m) 或 dPa · s 為單位。在熔點溫度到室溫之間，玻璃黏度增加約 10^{15} 到 10^{20} dPa · s，在此黏度範圍內，玻璃大致上可分為三種狀態，如圖 2-4^[8]所示。1. 熔化區 (Melting Range) — 熔點溫度 T_s 以上；2. 急速冷卻區 (Range of the Supercooled Melt) — 在熔點溫度 T_s 與變態溫度 T_g 之間；3. 準固體區 (Frozen-In, Quasi-Solid Melt) — 變態溫度 T_g 以下。在急速冷卻區中，若玻璃沒有任何顯著的結晶化現象，玻璃黏度將會呈現穩定平滑的變化^[8]，如圖 2-5^[8]所示。

一般來說，玻璃要達到熔化狀態，黏度必須小於 $200\text{dPa}\cdot\text{s}$ ，對於熔點溫度較低的玻璃來說，甚至要在黏度等於 $1\text{dPa}\cdot\text{s}$ 才會發生。傳統的玻璃加工技術，如吹製、模壓、拉伸與輥軋等等，需要的玻璃黏度範圍大約在 $10^3\text{dPa}\cdot\text{s}$ 到 $10^7\text{dPa}\cdot\text{s}$ 之間，對應此範圍的溫度，則稱為工作範圍(Working Range)，而對應黏度等於 $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的溫度則稱為工作點(Working Point)。此外，工作範圍內的溫度間隔若比較大時，稱為長玻璃(Long Glasses)，反之則稱為短玻璃(Short Glasses)^[8]。

玻璃黏度等於 $10^{7.6}\text{dPa}\cdot\text{s}$ ($10^{7.65}\text{poise}$) 時，所對應的溫度點稱為軟化點(Softening Point)。在此溫度時，玻璃將在本身的重量拉引之下以定速伸長(Sagging)。玻璃粉末燒結將會呈現多孔的或密集的，玻璃吹製也較易完成^[8]。此軟化點又稱為利托敦軟化點(Littleton Softening Point)，是依據美國康寧公司的 Littleton 氏早年所設計的一種量測玻璃變軟的方法而訂定的黏度值。

在變態溫度 T_g 的玻璃黏度大約介於 10^{12} 到 $10^{13.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 之間，玻璃黏度等於 $10^{13}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 時的溫度稱為退火點(Annealing Point)，玻璃黏度等於 $10^{14.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 時的溫度則稱為應變點(Strain Point)，應變點溫度大約比退火點溫度低 30 到 40K，對於熱成形加工後的玻璃來說，退火點到應變點的溫度範圍，是應力釋放的重要關鍵，也稱為退火區。在退火點時會有幾分鐘的退火現象，在應變點則相當於 3 到 5 小時的退火，也就是說，在溫度低於應變點時，即使快速冷卻，也不會有新的應力產生^[8]。

不同的黏度值需應用在不同的加工情形下。模造技術是利用玻璃隨溫度升高黏滯度降低之特性，將已初成形的玻璃預形體置於精密加工成形的模具內，在適當的環境氣氛下升溫至玻璃軟化點附近，藉由模仁表面施壓使玻璃變形，轉造模仁形狀，冷卻後去除壓力、分模，取出成品，產品具有高精度、可靠性高之優點。安全玻璃是將普通玻璃加熱至軟化點時，經吹風急劇冷卻而產生的壓縮應力分布在玻璃的兩個表面，而中間則形成張

應力，使整體維持應力平衡，產品特性耐壓，抗衝擊，強度是普通玻璃的5倍。常用的玻璃特定黏度值如表 2-6^[9]所示。玻璃的操作溫度與玻璃之材料有關，但玻璃操作的黏度則不因玻璃之成分而改變，在不同的加工情形上需要不同的黏度值。支配玻璃熱加工難易的要素就在於如何精確的掌握其黏度微妙的變化。

表 2-4 電子構裝常用的玻璃熱膨脹係數值^[2]

玻璃種類	熱膨脹係數(ppm/°C)
1990-(K, Na, Pb)矽酸玻璃	13.6
0800-(Na, Ca)矽酸玻璃	10.5
0010-(K, Na, Pb)矽酸玻璃	10.1
0120-(K, Na, Pb)矽酸玻璃	9.7
7040-(Na, K)硼矽酸玻璃	5.4
7050-(Alkali, Ba)硼矽酸玻璃	5.1
7052-(Alkali)硼矽酸玻璃	5.3
7056-(Alkali)硼矽酸玻璃	5.6
7070-(Li, K)硼矽酸玻璃	3.9
7720-(Na, Pb)硼矽酸玻璃	4.3

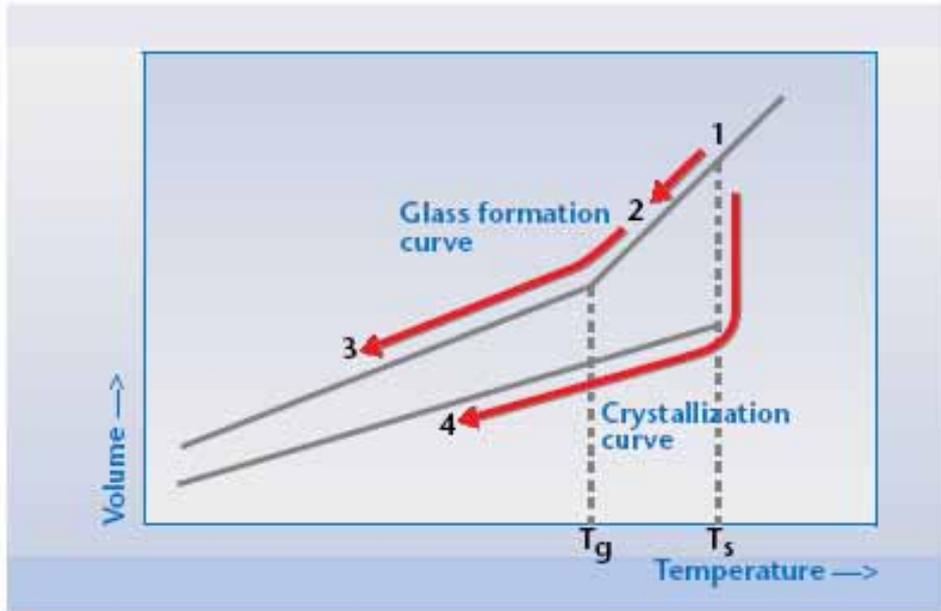


圖 2-4 玻璃形態及結晶化體積—溫度曲線^[8]

1：液體 2：過冷液體 3：玻璃 4：結晶化玻璃

Ts：熔點溫度 Tg：變態溫度

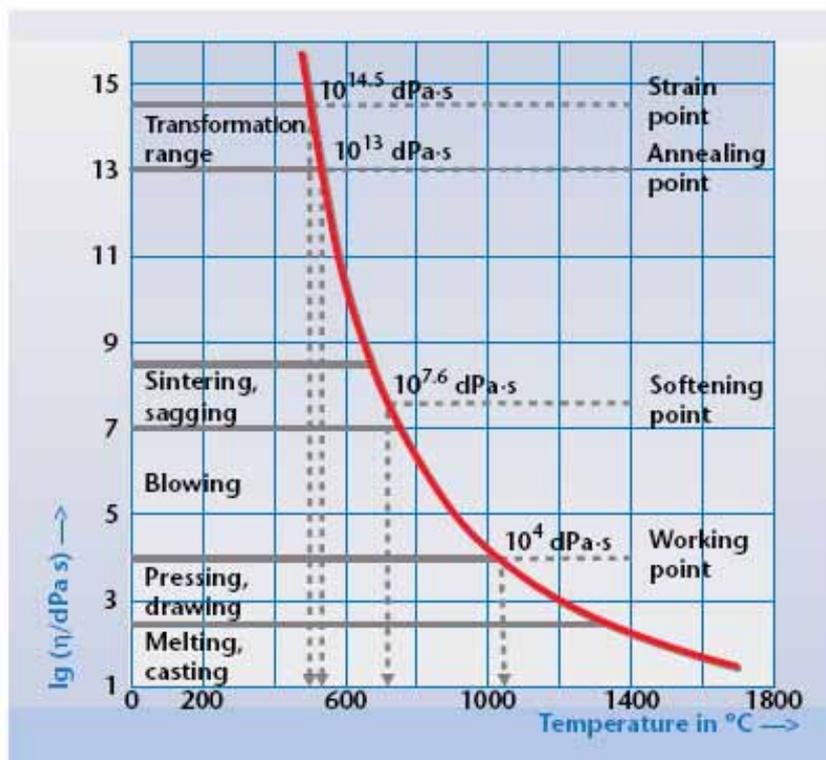


圖 2-5 一般玻璃黏度—溫度曲線圖^[8]

表 2-5 玻璃之特定黏度值^[9]

黏度(poise)	溫度點	現象	黏度(poise)	溫度點	現象
10^2	熔解點	熔解除氣	$10^{13.4}$	退火點	十幾分鐘退火
10^4	作業點	成形作業	$10^{14.5}$	應變點	幾小時退火
10^5	流動點	玻璃液流動	$10^3 \sim 10^8$	失透區	玻璃產生結晶
$10^{7.65}$	軟化點	受自身重量流動	$10^4 \sim 10^8$	作業區	加工作業範圍
10^{10}	軟化點	膨脹儀軟化	$10^{13} \sim 10^{14.5}$	退火區	精密除冷範圍
$10^{11.3}$	變形點	在壓力下變形			



2-3 預氧化處理

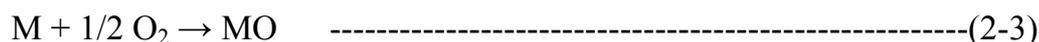
2-3-1 氧化現象

氧化為一物質與氧的結合，例如當鐵銹蝕，即空氣中的氧使鐵氧化成氧化鐵。相反地，還原即為將化合物中之氧拿掉，例如氫氣通過氧化銅時形成銅與水，即將氧化銅還原成銅。然而氧化還原並不只限於加上或拿掉氧的反應，一般來說，氧化即為失去電子而還原則為獲得電子。故鐵在游離狀態時其原子價為零，但當其氧化成氧化鐵時，則具有正二價，即失去兩個電子；同理，氧化銅之銅原子價為正二價。但當其還原成游離銅時即成為零價，表示取得兩個電子。氧化及還原兩者發生於所有原子價改變的化學反應。

一般來說，金屬的氧化反應與氧的還原反應可分為下列兩個氧化還原反應式：



或可以簡化為下列反應式：



一般形成高溫氧化層會經由三個步驟：

- (1) 氧化的吸附：撞擊金屬表面的氧分子受到凡得瓦力而被吸附，第一層的氧氣和金屬的吸附能量必然超過氧原子之間的鍵結能，使氧分子不再脫離。
- (2) 產生氧化物晶核：進行實際的氧化還原反應，金屬被氧化，氧被還原，電子由金屬到氧原子。
- (3) 氧化層的成長：晶核的擴散和結合使表面形成了一層連續的氧化膜，此氧化膜藉由不同的機構繼續成長^[9]。

鐵金屬與氧結合時，可形成不同種類的氧化物，如 FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃。

在高溫氧化的過程中，通常含氧量最多的氧化物在最外層，而金屬含量最多的氧化物則在最內層，此乃因為外層的氧濃度較高，而內層的金屬濃度較低的緣故。圖 2-6^[10]顯示了鐵於高溫氧化產生的氧化物之順序，由圖 2-6 可知氧濃度最高的 Fe_2O_3 位於最外層，而氧濃度最低的 FeO 則位於最內層。此外，由於鐵金屬離子向外擴散的速率較氧離子向內擴散的速率快，在母材金屬表面附近會留下空孔，此氧化層的多孔性在玻璃對金屬接合時扮演著相當重要的角色。

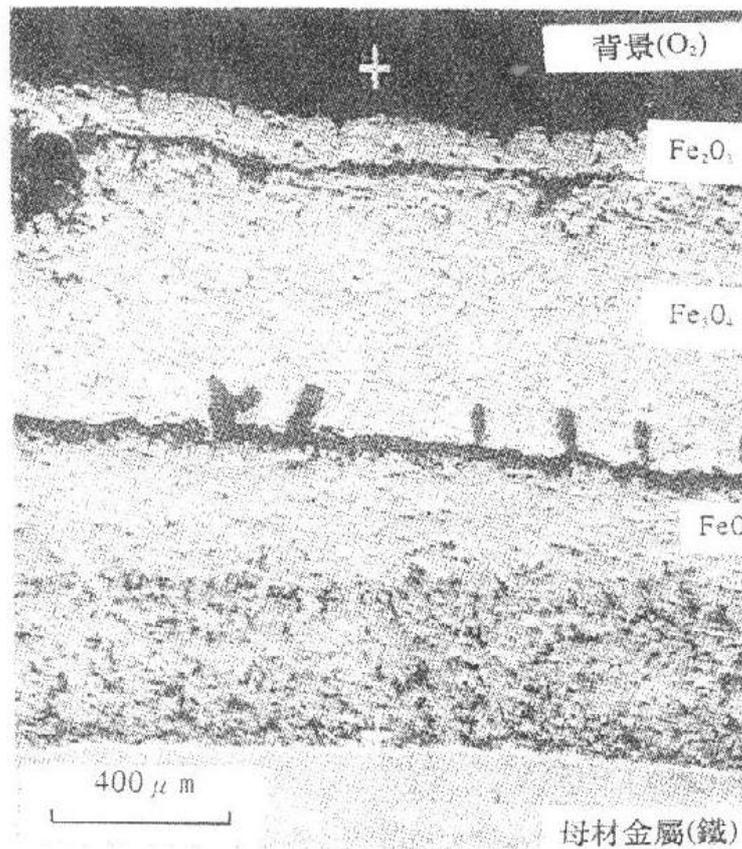


圖 2-6 氧化鐵排列順序金相圖^[10]

2-3-2 氧化率與氧化層厚度

玻璃與金屬間能形成強的鍵結機構與元件能達到密封性為玻璃與金屬接合的主要需求。為了達到這兩項需求，必須選用與玻璃熱膨脹係數相近的金屬，在金屬表面也需要預先氧化出一適宜的的氧化層，做為一過渡區，如圖 2-7^[11]所示。藉由此過渡區，使玻璃的性質能逐漸改變到金屬的性質，而不會形成一斷層。此外，氧化層亦為鍵結的媒介，氧化層的性質影響了玻璃鍵結的形式與強弱^[12]。

若要在玻璃與金屬界面上產生化學鍵結，與是否存在穩定的化學平衡有關。藉由含有基材金屬低價氧化物的飽和界面區域，可在界面產生一氧化物的過渡區，達到化學平衡所需的界面相的一致性。欲達到這個結構或微結構必須依賴氧化還原反應。研究顯示溶有飽和金屬氧化物的玻璃與乾淨的金屬表面接觸時有最佳的潤濕特性^[13~15]；許多工業應用也證實金屬氧化物的溶解為金屬與玻璃密封接合的關鍵步驟。玻璃在無氧化物的金屬表面不能形成接合；因此，如何調整材料中的合金成分與表面處理以長成緻密且與母材鍵結強度高的氧化物層是構裝製程中重要的一環^[2]。

為了發展適當的氧化層種類及厚度，金屬必須被氧化。Kovar 氧化情形已被廣泛的研究，Kovar 合金氧化率與時間及溫度的關係如圖 2-8 所示。由圖可知當氧化率約 $0.004 \sim 0.007 \text{ kg/m}^2$ 時，會有較佳的黏著性，這與 Pask^[16]建議預先氧化處理的單位面積氧化率為 $0.2 \sim 0.7 \text{ mg/cm}^2$ 大約相當。此外，Walter^[17]等人以純氮氣和氫氣氮氣混合氣體作為爐內氣氛進行預氧化處理，比起在一般空氣下進行預氧化處理的 Kovar 試片，可獲得更均勻的氧化層。在 Walter 的實驗中，以 Kovar 試片有無先行脫碳處理、爐內溫度、氫氣含量、輸送帶速率、與露點為實驗參數，比較試片的氧化層厚度，以選擇適當的預氧化參數來達到玻璃對金屬接合所需要的氣密性。脫碳處理可預防氣孔的產生得到較緻密的氧化層，減少氧化層成長的速度，提供

的較具彈性的爐內露點，使在較高露點進行預氧化處理時，也不會產生過氧化的問題，對於製程的可靠度有很大的幫助，如圖 2-9^[17]所示。在爐中加入氫氣亦有相同的效果，能減少在相同露點下的氧化層厚度，使製程更具有彈性，如圖 2-10^[17]所示。預氧化處理後的試片並進行玻璃與金屬接合實驗，找出不同的氧化層厚度對接合品質有何影響。當中間氧化層厚度為 20.4 μm 時，過多的氧化物在熔接期間將形成氣泡；當氧化層厚度 2~10 μm 時，此氣泡便不會產生；厚度小於 2 μm 時，雖然不會有氣泡產生，但接合強度也不強。因此 Walter 等人建議預氧化層厚度為 2~6.5 μm 時，會有較佳的接合品質。

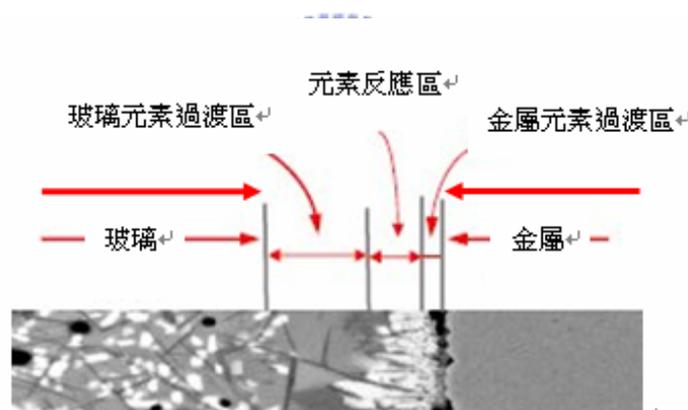


圖 2-7 玻璃與金屬界面的化學反應^[11]

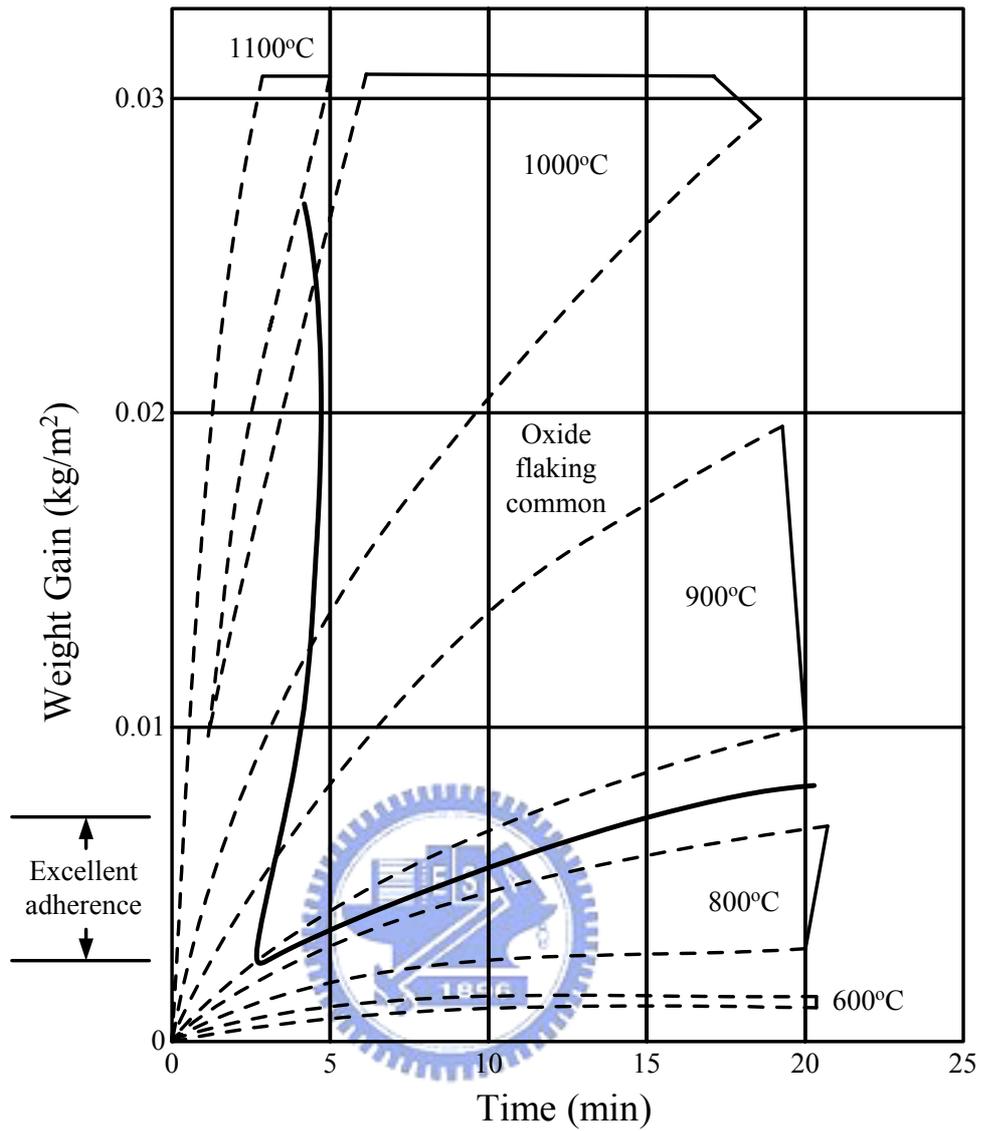


圖 2-8 Kovar 合金氧化率—溫度時間關係圖

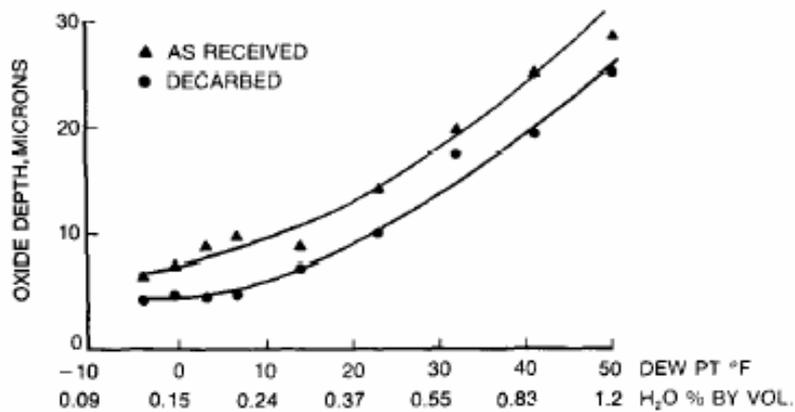


圖 2-9 脫碳處理對預氧化的影響(Kovar 試片於爐內氣氛為 100%N₂ 時)^[17]

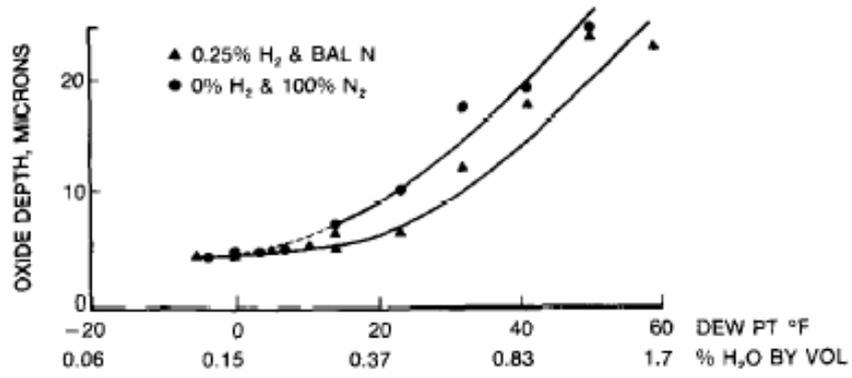


圖 2-10 爐內氣氛對 Kovar 試片預氧化的影響^[17]



2-4 潤濕性(Wetting)與伸展(Spreading)

2-4-1 潤濕角(Wetting Angle)

一般而言，欲使玻璃與金屬之間有良好的接合，熔融玻璃必須在金屬表面上產生最小接觸角，也就是具有最大的潤濕性。若熔融玻璃在金屬表面上的接觸角大於90度時，熔融玻璃便無法在金屬表面上產生伸展(Spread)的動作，使玻璃與金屬之間為不良的接合。潤濕性的好壞是由潤濕角的大小來決定，就是將液滴置於固體表面，固/液、氣/液及固/氣界面形成最小能量的穩定平衡狀態時，液體與固體間夾角的大小。在玻璃對金屬密封接合時，玻璃對金屬的潤溼角就被視為保證製程品質的標準。

Sessile Drop Experiments 可適當的解釋潤濕性，藉由描繪出垂直於界面的橫斷面，觀察液/氣在界面上的切線向量與液/固界面向量的夾角，可知潤濕角的大小。各種不同的潤濕結構都決定於固體界面與相的表面能，各相的相對表面能大小為金屬>單晶氧化物>氧化玻璃。在沒有界面反應的穩定狀態下，接觸角為銳角時($<90^\circ$)代表具有潤濕性，發生於界面能為 $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$ (γ 代表界面能，sv 代表固/氣、sl 代表固/液、lv 代表液/氣)。此結構一般是當液體玻璃滴落於金屬基材上時會產生，如圖 2-11(a)^[18]所示。當在沒有界面反應的穩定狀態下，接觸角為鈍角時($>90^\circ$)代表沒有潤濕性，發生於界面能為 $\gamma_{sv} < \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$ 。一般當液體金屬滴落在陶瓷或玻璃基材上會產生此結構，如圖 2-11(b)^[18]所示。值得注意的是，不論是哪一種結構時， γ_{sl} 的界面能總是在 γ_{sv} 與 γ_{lv} 之間。換句話說，當較高表面能接觸較低表面能時會因此而減低，潤濕性定義為當固體基材因液體存在而使 γ_{sl} 減弱，也就是說當固體基材不因液體存在而使 γ_{sl} 減弱時，兩界面便不具潤濕性。

潤濕性的驅動力為作用於液體滴落周圍的($\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$)，抵抗力 γ_{lv} 在液體形成球狀結構時具有最小的自由能，利用力平衡的觀點來描述穩定狀態

的接觸角如 Young-Dupre 方程式：

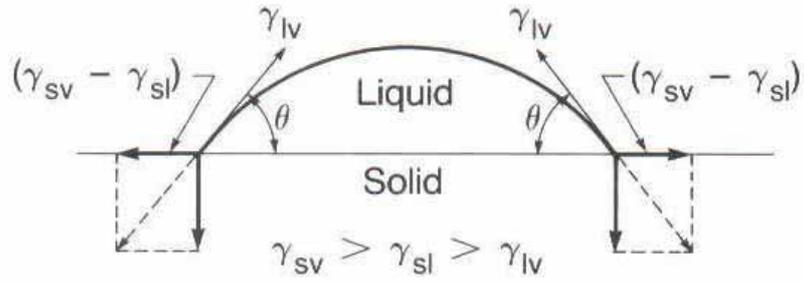
$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta \quad \text{-----(2-4)}$$

一般來說，在缺少反應的情形下，不論是穩定或不穩定的化學平衡，潤濕性的驅動力都不可能比 γ_{lv} 還大，也就是說液體滴落的展開或動態伸展將不會發生^[19]。

界面能的關係描述如下：假使已知 γ_{sv} 大於 γ_{lv} ，但界面卻沒有潤濕性時，表示實驗的 γ_{sl} 必定大於 γ_{sv} 與 γ_{lv} 。推論是因為一些非活化污染物存在於固體表面上，使預想中一個合宜親密的固體與液體界面無法產生。換句話說，假使潤濕角為銳角便表明 γ_{sl} 的界面能在 γ_{sv} 與 γ_{lv} 之間，一個潤濕的合宜界面就會產生。

當反應發生時，只要固體可充當是活化劑(Active Participant)，每單位界面面積的反應自由能及單位時間增加潤濕性的驅動力也就不同於圖 2-11^[18]。當固體狀態為溶解反應時，只要有一相相對於另外一相是未飽和的，未飽和相或稱為溶劑相會因此改變它的成分，但溶質不會。於是我們可以定義溶劑相當為活化劑，溶質則為被動劑(Passive Participant)。如果兩相相對於彼此都是未飽和的狀態，將會形成一複合的界面，兩相都為活化劑。假如增加潤濕性的驅動力超過 γ_{lv} ，那麼液體展開的現象就會發生，不論是 γ_{sv} 比 γ_{lv} 大或是小，直到液態完全被反應之後，延伸的現象就會停止^[20]。

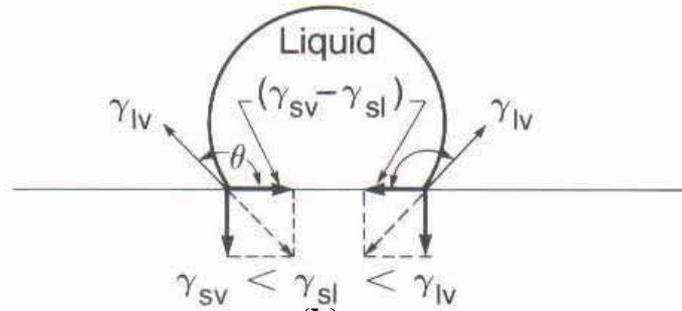
Sessile Drop Configurations



$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

$$\gamma_{sv} - \left(\gamma_{sl} + \frac{-dG_R}{dA \cdot dt} \right) \rightarrow \gamma_{lv} \cos \theta$$

(a)



(b)

圖 2-11 Sessile Drop Configurations^[18]

2-4-2 氧含量對玻璃潤濕性的影響

King^[21]等人在 1959 年對於玻璃與金屬接合性有很詳盡的研究，其中有氣氛中氧含量對玻璃潤濕性影響的研究，先將玻璃試片預燒於 900°C 作除氣處理，再與鐵金屬於純氫氣氛中加熱至 700°C 處理 4~5 小時，實驗結果顯示其潤濕角為 100 ~ 130°，幾乎沒有潤濕的效果。當考慮氧含量的加入的話，潤濕性則會迅速增加，如圖 2-12^[21]所示，我們可以很清楚的看出氧含量對於潤濕角的影響，圖 2-12^[21]可以看出當氣氛氧含量約在 0.25% 時，其潤濕效果是最佳的。而 0.25% 氧含量至 21% 的大氣含量的潤濕角則是慢慢的增加。此現象從自由能的觀點解釋在高溫下即使在極低氧分壓下，也會使得 Fe 氧化進而玻璃反應以促進潤濕性的效果^[9]。

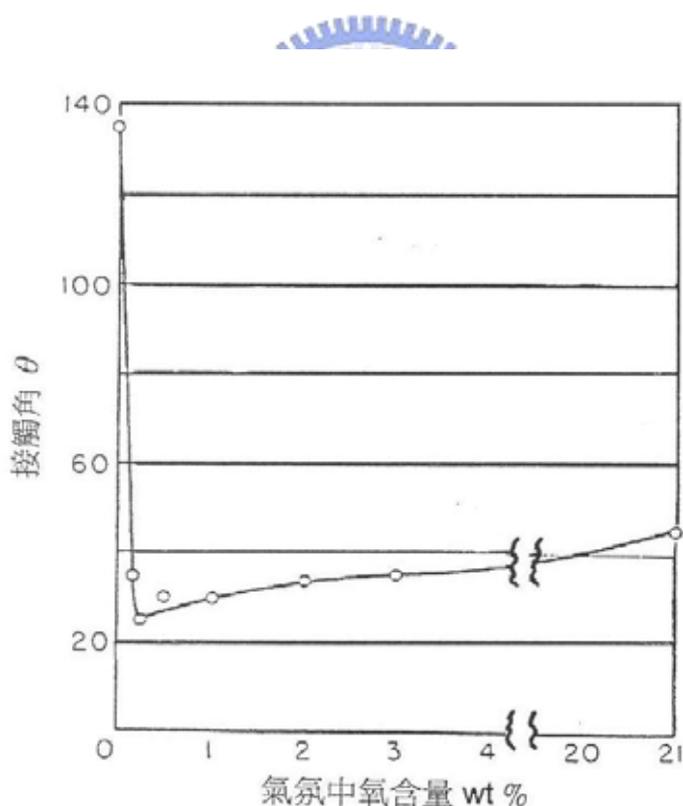


圖 2-12 氣氛中氧含量對潤濕性的影響^[21]

2-5 鍵結機構

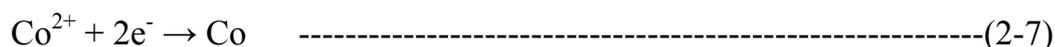
2-5-1 機械鍵結

關於陶瓷材料與金屬間的黏著性，最初學者提出是由機械鍵結所產生的。機械鍵結理論的基礎是由於在陶瓷與金屬接合的界面似乎都是粗糙不平，即使金屬基材最初是相當平滑的表面。因此，學者認為粗糙金屬表面與玻璃會產生機械鍵結，進一步發展出關於機械鍵結方面的理論，例如樹狀突理論(Dendrite Theory)與電解理論(Electrolytic Theory)^[1]。

樹狀突理論的解釋^[22-24]在於接合後的玻璃與金屬，金屬相的樹狀突經常在界面被發現，例如鈷或鈷-鐵混合金屬相。金屬相的樹狀突扮演著玻璃與金屬界面間的錨點(Anchor Points)，如圖 2-13^[1]所示。樹狀突理論被相信是由於玻璃中存在金屬氧化反應後的金屬氧化物，對於玻璃包含 CoO 鍵結於鐵基材上，會有下列的反應式發生：



電解理論^[25-27]被提出是由於電解或直流電腐蝕機構會使金屬表面產生粗糙孔洞，例如在大氣中將含有氧化鈷的玻璃接合至鐵基材上時會導致金屬鈷沉澱，就如同樹狀突理論一樣。然而，析出的鈷與鐵之間會形成一局部短路電流，此效應會造成鐵溶解於玻璃中，並在金屬表面形成凹洞使玻璃可以流動，因此造成了玻璃與金屬間機械鍵結的產生，如圖 2-14^[1]所示。電解理論的反應式可由下列反應式表示：



在玻璃與金屬接合發展初期，學者大多傾向機械鍵結理論。爾後卻發現金屬氧化層的減少與接合強度有些許的關連性，氧化層對接合品質的影響較粗糙表面造成的機械鍵結來的大，界面的粗糙度也不能完全決定黏著

性；因此，機械鍵結理論也慢慢被化學鍵結理論所取代。

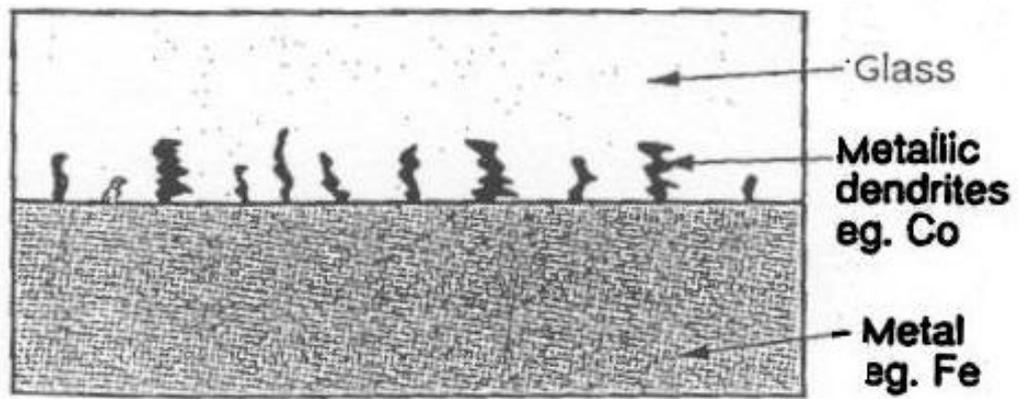


圖 2-13 玻璃對金屬接合的樹狀突理論^[1]

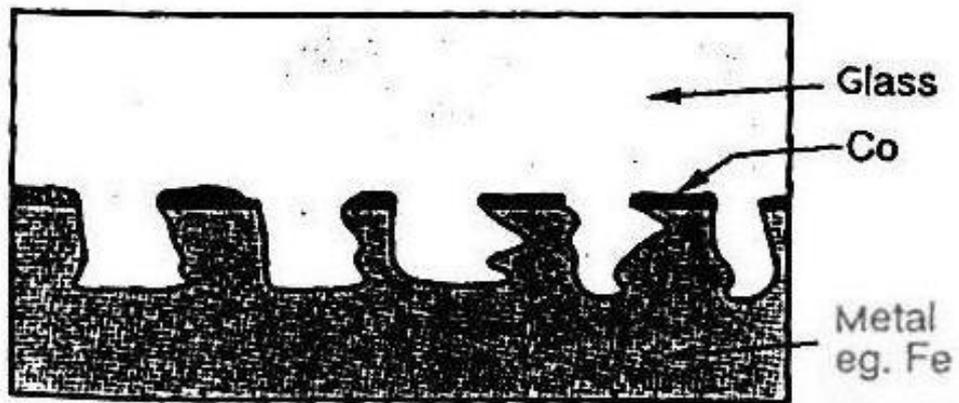


圖 2-14 玻璃對金屬接合的電解理論^[1]

2-5-2 化學鍵結

從化學或分子的觀點來看，想要得到好的接合品質必須存在一過渡區，使金屬的金屬鍵能逐漸被玻璃的離子共價鍵所取代。支持化學鍵結的 King^[21] 等人在玻璃對金屬接合發展初期強烈反對機械鍵結。他們認為當基材金屬的氧化物溶解於玻璃中，玻璃與金屬界面會形成強的化學鍵結，例如 FeO 溶解於玻璃中。隨著使用玻璃粉成份的不同，FeO 的溶解度也會有所改變，例如玻璃粉中的 SiO₂ 與 B₂O₃ 會增加 FeO 在玻璃中的溶解度。當玻璃減少氧化物的溶解度時，只要氧化物溶解於玻璃內呈現飽和的狀態時，強的化學鍵結也會形成，一些如鈷的其他金屬系統也有同樣的結果。

因此，適當的金屬氧化物溶解於玻璃中且達到飽和點(saturation point)時，金屬離子會留在界面並促進金屬對金屬的鍵結，如圖 2-15^[1]所示。在高溫時，玻璃中的金屬離子與金屬中的原子相對來說較為活潑，會在玻璃與金屬界面產生連續的交替。金屬離子從玻璃擴散到金屬後，獲得電子變成零價的金屬原子。反之，金屬原子擴散到玻璃後會有離子化的現象發生，在玻璃與金屬界面間會存在一動力學平衡狀態。但如果玻璃內沒有呈現飽和金屬氧化物的狀態，平衡也就不會發生。在低溫時，原子與離子相對來說都不活潑，界面可能僅存在有電子的交換，在界面的離子與原子可以相互交替，但要依賴電子濃度與離子化程度。假定界面是飽和狀態，中間界面的離子與原子存在便提供了金屬狀態與離子狀態的過渡區。

習慣上藉由金屬基材預氧化處理便可得到適當的金屬氧化物，在接合過程中此氧化物會溶解於玻璃中，界面也呈現飽和狀態，強的鍵結機構就會存在。換句話說，玻璃與金屬間合宜的氧化還原反應，可以達到或維持適當的化學鍵結，在玻璃與金屬基材間的全部反應可分為兩個步驟：(1) 在金屬表面形成合宜的金屬氧化物，(2) 此氧化物完全溶解於玻璃中。

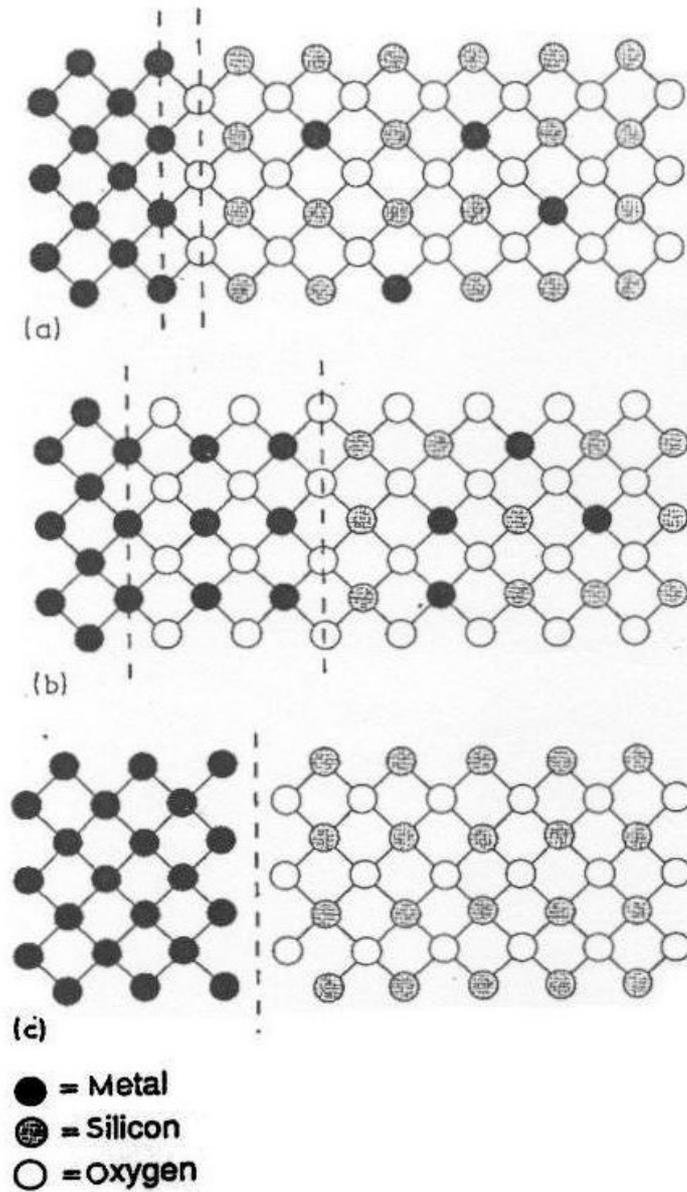


圖 2-15 玻璃與金屬化學鍵結平面示意圖^[1]

(a)金屬氧化物溶解於玻璃中且呈現飽和狀態，藉由單一氧化物形成強鍵結

(b)大量的氧化物於界面形成化學鍵結，鍵結強度決定於氧化物的性質

(c)界面未呈現飽和狀態，玻璃與金屬間僅有凡得瓦力形成的弱鍵結

2-6 熱膨脹係數與殘留應力

玻璃與金屬接合時，除非兩者熱膨脹係數完全相同，否則從接合溫度冷卻至室溫時，因兩者收縮率的不同會有應力的產生。在溫度接近製造溫度(Fabrication Temperature)時，玻璃處於急速冷卻液體區(Supercooled Liquid Region)，在此區的玻璃應力能急速地被釋放，因此不同的收縮率產生的影響一般都被忽略。溫度慢慢降低時，玻璃的應力釋放也較為緩慢，材料間不同的收縮率也不易被調和。溫度更進一步的下降時，會導致永久應力的產生。玻璃因收縮率不同產生張應力時，會容易造成接合的不良，嚴重時更會導致元件的失效。一般來說，為了保持玻璃與金屬之間的密封性，可接受的張應力最大不可超過 10MPa^[1]。

應力釋放速度無法調和收縮應力時的溫度點定義為玻璃的設定點 T_s (Set Point)。 T_{set} 就像玻璃的變態溫度 T_g 一樣，不是固定的溫度，而是會發生在一段溫度的範圍內，由玻璃的冷卻速率與熱處理過程所決定。設定點的溫度被認為是在玻璃為理想彈性體的溫度之下，它可能在玻璃的應變點(黏度為 $10^{13.5} \text{Pa} \cdot \text{s}$)，或比應變點高上某個溫度，也可能在玻璃的退火點(黏度為 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$)，或比退火點低上某個溫度^[1]。

藉由比較玻璃與金屬熱膨脹係數曲線圖，可估算出不同收縮率造成的熱應變，如圖 2-16^[1]所示。將玻璃的熱膨脹係數曲線向上平移，使玻璃的設定點與金屬的熱膨脹係數曲線重疊，此平行移動的距離就是熱應變 δ 。根據一般的規範^[28]，為了得到良好的接合， δ 以不超過 5×10^{-4} 為標準，對於已知的 δ ，熱應力便可以計算。例如對於薄的玻璃塗覆於金屬基材上，熱應力 σ_g 可以用下列式子表示^[29]：

$$\sigma_g = - E_g \delta / (1 - \nu) \quad \text{-----(2-9)}$$

其中 E_g 代表玻璃的楊式係數， ν 為玻璃的蒲松比，假使玻璃的熱膨脹係數較金屬低，冷卻時玻璃會受到壓縮應力作用，若此壓縮應力過大，玻璃表

面會有玻璃剝落的現象發生。反之，假使玻璃的熱膨脹係數較金屬高，玻璃會受到拉伸應力，若此拉伸應力過大，玻璃則會有裂痕的產生。

圖 2-17^[1]為較複雜的玻璃與金屬接合系統。金屬接腳(Metal Pin)利用玻璃接合於金屬套筒(Metal Housing)內，接合時可能會有下列不良的情形發生。假使金屬套筒的熱膨脹係數較玻璃高，冷卻時玻璃主體會受到壓縮應力作用，金屬套筒則受到張應力作用，除非金屬套筒太薄，否則一般來說金屬不會有任何問題產生。而當殘留壓縮應力過大時，在周圍的張力作用下玻璃靠近金屬的部份會產生剝落的現象，如圖 2-18(a)^[1]所示。相反地，假使玻璃的熱膨脹係數較金屬套筒高時，玻璃周圍會承受張應力，在玻璃與金屬界面或是距離中心等距離的玻璃，會有裂縫產生，如圖 2-18(b)^[1]所示。相同的情形也會發生在金屬接腳的熱膨脹係數較玻璃高時，接近接腳附近的玻璃會受到張應力作用，產生一些環狀裂紋或界面裂紋；反之，金屬接腳的熱膨脹係數較玻璃低時，玻璃會受到殘留張應力作用，從接腳中心延伸出裂紋，如圖 2-18(c)^[1]所示。

Scherer^[30]針對上述接合情形，分析如何計算玻璃與金屬接合產生的應力。假設應變為平面應變情形，且玻璃與金屬的彈性係數與蒲松比都很相近，也就是 E_{glass} 與 E_{metal} ， ν_{glass} 與 ν_{metal} 大約都相等，玻璃與金屬接腳間因熱膨脹係數所產生的應力(忽略因金屬套筒造成的影響)，可以表示為：

$$\sigma'_{z(\text{glass})} = -(r_1^2/r_2^2)[E/(1-\nu)] \Delta \varepsilon' \quad \text{-----(2-10)}$$

$$\sigma'_{r(\text{glass})} = 1/2[1-(r_1^2/r_2^2)] \sigma'_{z(\text{glass})} \quad \text{-----(2-11)}$$

$$\sigma'_{\theta(\text{glass})} = 1/2[1-(r_1^2/r_2^2)] \sigma'_{z(\text{glass})} \quad \text{-----(2-12)}$$

其中 $\sigma'_{z(\text{glass})}$ 是軸向上的應力， $\sigma'_{r(\text{glass})}$ 是徑向上的應力， $\sigma'_{\theta(\text{glass})}$ 是圓周方向上的應力， $\Delta \varepsilon' = (\alpha_{\text{glass}} - \alpha_{\text{metal pin}}) \Delta T$ ， $\Delta T = T_{\text{set}} - T_{\text{ambient}}$

相似地，由於玻璃與金屬套筒熱膨脹係數所產生的應力(忽略因金屬接腳造成的影響)，可以表示為：

$$\sigma''_{z(\text{glass})} = [1-(r_2^2/r_3^2)][E/(1-\nu)] \Delta \varepsilon'' \quad \text{-----(2-13)}$$

$$\sigma''_{r(\text{glass})} = \sigma''_{\theta(\text{glass})} = 1/2\sigma''_{z(\text{glass})} \quad \text{-----(2-14)}$$

假定應力可使用疊加定理(Superposition)，合成應力可表示為金屬接腳與金屬套筒應力的疊加，如下式所示：

$$\sigma_{z(\text{glass})} = \sigma'_{z(\text{glass})} + \sigma''_{z(\text{glass})} \quad \text{-----(2-15)}$$

$$\sigma_{r(\text{glass})} = \sigma'_{r(\text{glass})} + \sigma''_{r(\text{glass})} \quad \text{-----(2-16)}$$

$$\sigma_{\theta(\text{glass})} = \sigma'_{\theta(\text{glass})} + \sigma''_{\theta(\text{glass})} \quad \text{-----(2-17)}$$

利用(2-15)(2-16)(2-17)可算出此類型玻璃對金屬接合的應力。

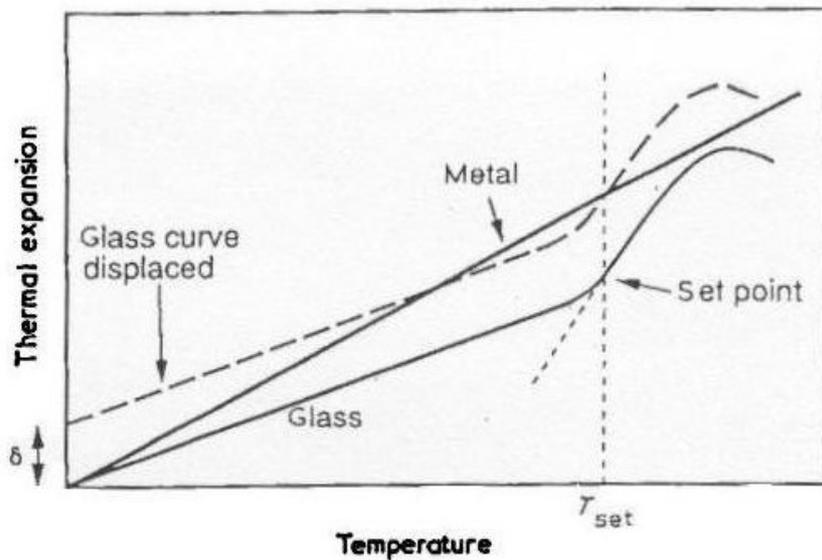


圖 2-16 玻璃與金屬熱膨脹係數示意圖^[1]

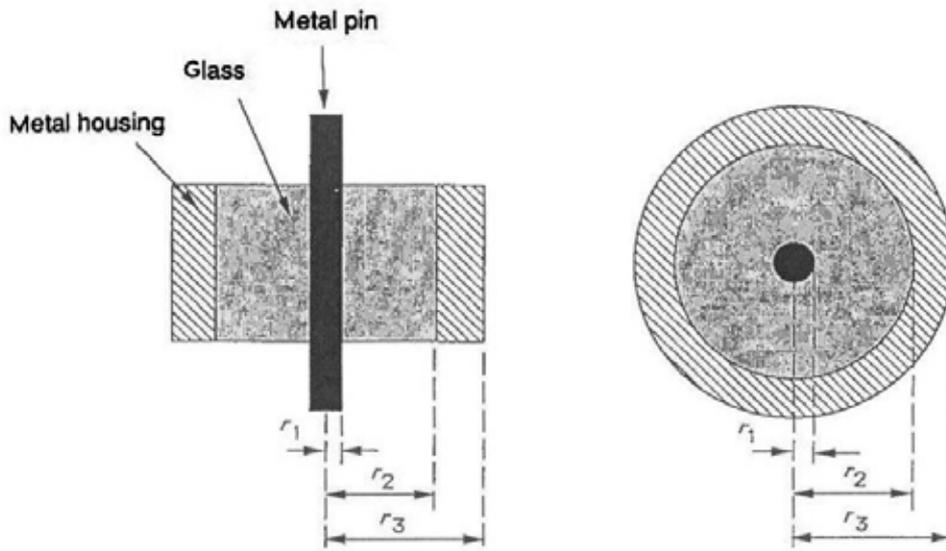


圖 2-17 金屬接腳、玻璃與金屬套筒接合^[1]

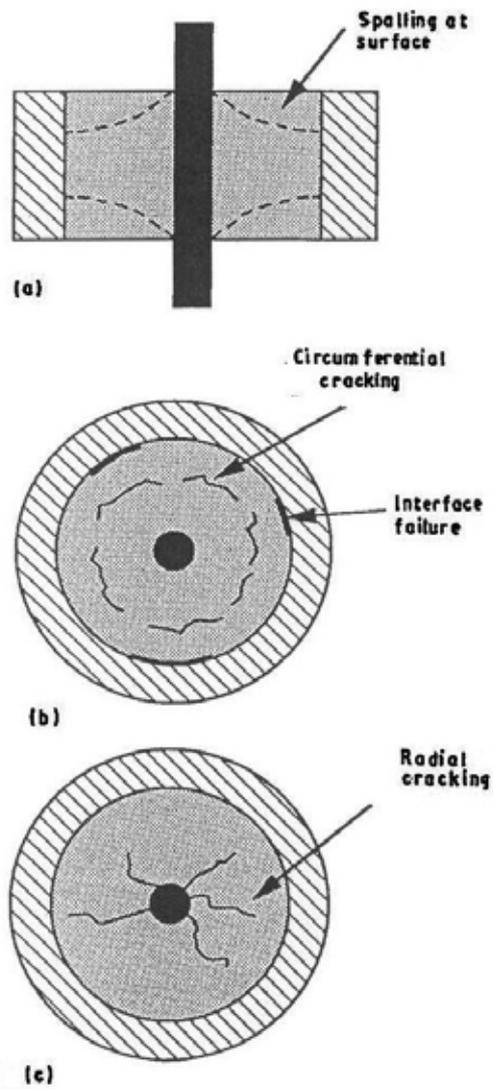


圖 2-18 金屬接腳、玻璃與金屬套筒不良接合示意圖^[1]

2-7 玻璃對金屬接合技術

玻璃對金屬密封接合技術至今已被使用 40 餘年，有關這方面的書籍包括有 ASM Handbook^[31]、Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Device^[32]、還有 Pask^[16, 33~35]和 Borom^[36]等人的論文。使用玻璃對金屬密封接合技術的好處在於一方面可得到金屬高電子、高熱傳導性、好的機械性質及高溫抗氧化效果，另一方面可得到玻璃的電絕緣性、熱絕緣性及氣密性。

一般來說，在金屬表面及玻璃間要有高品質的氣密性接合，金屬表面必須有預先氧化、清潔處理，且燒結氣氛亦要增進熔融玻璃對金屬表面的潤濕性。傳統上接合的問題主要兩個，一是玻璃對金屬的密封性不佳，另一為由於熱膨脹係數的不同造成的玻璃破裂。

熔融玻璃潤濕金屬表面在低接觸角時會產生最理想的接合。玻璃對金屬密封接合時，玻璃對金屬表面的潤濕性取決於玻璃的成分及燒結的氣氛，當金屬的低價氧化物可擴散進入玻璃中會產生較佳的潤濕性。為了達到這個目的，金屬表面必須有合適種類及厚度的氧化層，且熔融玻璃必須有足夠的時間使金屬氧化物可擴散至玻璃中。當金屬氧化物完全擴散至玻璃中，且飽和的氧化玻璃可接觸到完好的金屬表面時會有最理想的黏著性 (Adhesion)。

第二個要注意的部分是玻璃與金屬鍵結間排斥的張應力。絕大部分的玻璃對金屬接合都使用 CTE 相近的玻璃及金屬，或是保證玻璃都是處於壓縮的狀態，任一種情形都限制了張負荷包括裂縫 (Flaws) 及微裂紋 (Micro-Cracks) 並且能產生氣密性的接合。

玻璃對金屬密封接合時需要先將金屬預氧化，產生一薄狀的表面氧化層。玻璃對金屬接合中需要此光滑的中間相 (Interphase)，於熱處理時鍵結可藉由此氧化層進行反應或溶解作用。此區域中由於氧化層的溶解，會產

生合適的熱膨脹係數，使金屬表面的鐵貧乏區的熱膨脹係數與溶解於氧化層富氧化鐵玻璃的熱膨脹係數接近，產生一緩衝區並限制冷卻時應力的產生。此外，假使富氧化鐵玻璃會滲透入表面合金層的多孔性，則會在玻璃與金屬界面產生良好的物理附著性。

金屬表面適當的處理為增加潤濕性和發展適當黏著性的一個必要步驟，為了產生最佳的鍵結，金屬表面的氧化物必須具有以下三項重要因素：

- (1) 氧化層厚度必須適宜，太薄的氧化層會造成鍵結強度不夠，太厚的氧化層則會造成玻璃與金屬之間的擴散情形無法完全。
- (2) 良好的附著於金屬表面，沒有碎烈(Spalling)或小薄片(Flaking)的產生。
- (3) 熔融玻璃可輕易的潤濕金屬表面。

Zanchetta^[37]對玻璃對金屬密封接合技術的研究中，玻璃與金屬間的界面如圖 2-19^[37]所示，可分為 Kovar 合金主體區、富鈷鎳合金區、氧化鐵區、氧化鐵與玻璃共存區、玻璃區。接合界面的主要化學組成如圖 2-20^[37]所示，大致可分為四區。Part I：Kovar 合金主體區；Part II：大約 8 μm 的貧鐵合金區，在距離氧化鐵與玻璃共存區 2 μm 的地方合金成分約為 42.5wt%Fe、21.5wt%Co 及 36wt%Ni；Part III：約 2 μm 的氧化鐵及玻璃共存區；Part IV：鐵擴散進入玻璃約 30 μm 的區域。

此外，Zanchetta^[37]對玻璃對金屬密封接合技術的研究中也提到了以熱膨脹係數來評估熱處理中持續時間對接合性的影響，如圖 2-21^[37]所示。圖 2-21(a)為殘留易脆氧化鐵和氧化鐵分解梯度是非常激烈的，所以其鍵結非常的差。假使經過適當的熱處理後如圖 2-21(b)所示，在玻璃的氧化層完全反應或溶解，則氧化鐵在玻璃中會形成一寬廣的濃度梯度；因此，在界面區域則會形成一合宜的熱膨脹係數層，以及使得玻璃充分的滲入合金多孔表面增加鍵結強度。但假如熱處理時間過長如圖 2-21(c)所示，會在冷卻期間或終了時，使玻璃均勻化，造成玻璃與合金接合界面產生裂縫或鍵結破

裂。

Zanchetta^[38]在另一個研究中提到了 Kovar 合金預先氧化處理和玻璃與金屬密封接合期間發生的幾個過程。在 Kovar 合金表面的氧化物迅速被玻璃分解，有主要兩個步驟：(1)鐵擴散進入玻璃中；(2)玻璃與氧化鐵形成一矽酸鐵結構(Fe_2SiO_4)。由於結晶化速度會比鐵擴散的速度慢，所以選擇合適的時間與溫度，使結晶化之前讓氧化物完全分解，然後玻璃相再滲入合金多孔性表面，於良好氬氣氣氛環境保護下結合。而富鐵玻璃則形成一緩衝區域，使熱膨脹係數接近 Kovar 合金基材，但是如果分解氧化鐵層不夠時，使得玻璃和合金的熱膨脹係數不合適時會產生 Bonding Breaks。所以合適的金屬預先氧化處理及玻璃與金屬密封接合參數是重要的關鍵。

圖 2-22^[38]為 Kovar 合金預氧化層淬冷下試片的 EDAX 側面分析。圖 2-22(a)為 700°C 處理下看出表層主要是氧化鐵，而在表面內部為貧鐵區域相對鎳鈷含量變得較多。當溫度增加到 900°C 時如圖 2-22(b)所示，對於鎳鈷的影響變小。溫度再上升至 1300°C 如圖 2-22(c)所示，鎳鈷的影響變得更小，相反地，使得 Kovar 合金內部元素均勻化，且貧鐵區域變的更寬。

表 2-6^[38]為 Zanchetta 研究關於玻璃與 Kovar 金屬密封接合參數與實驗結果。表中編號 A、B、C、H 的結果呈現不好的品質，在玻璃任何的結晶化會輕易地使得界面裂開。當密封接合時間過短(編號 D、E、J)時，在界面則仍有氧化物的殘留也不會有好的接合品質。所以要有良好的接合(編號 F、G)得在沒有氧化物的殘留與在玻璃沒有結晶化的產生。然而沒有預氧化處理或是太長的密封接合時間下，是不會有良好的鍵結。

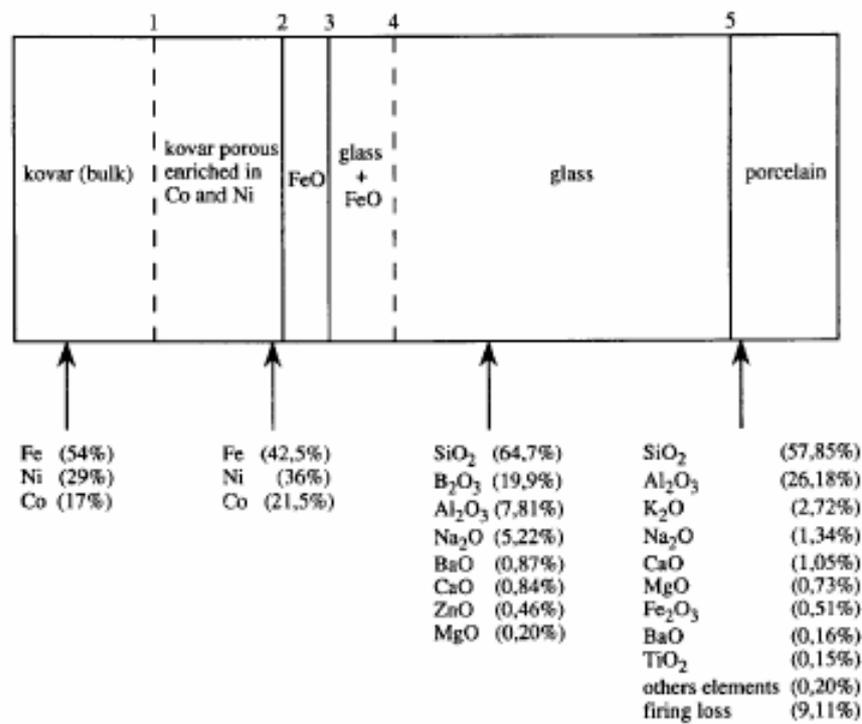


圖 2-19 接合後的主要界面^[37]

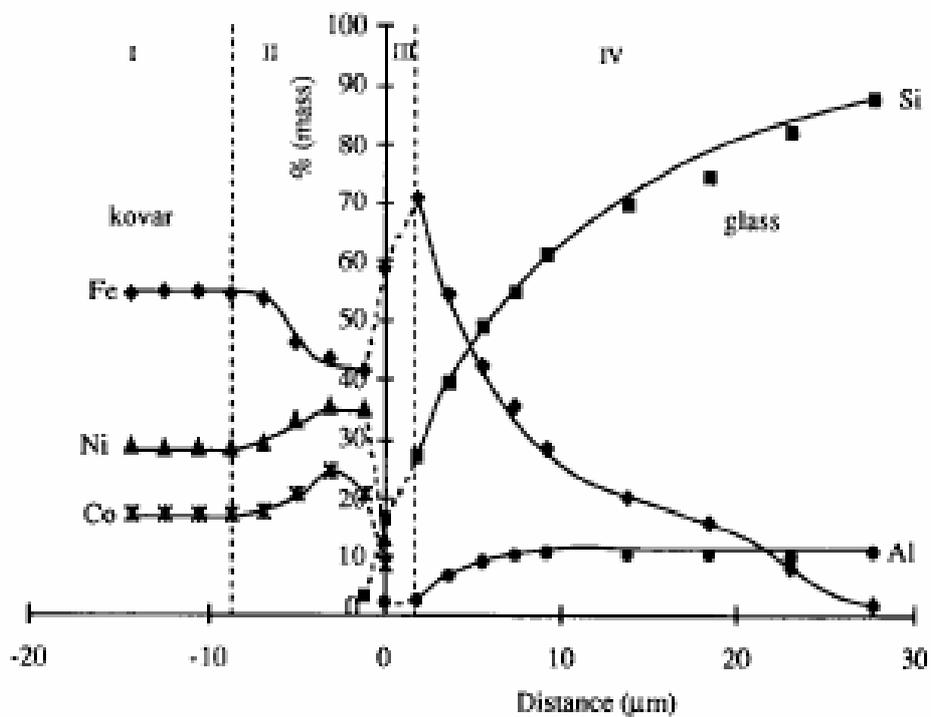


圖 2-20 接合界面的化學組成曲線^[37]

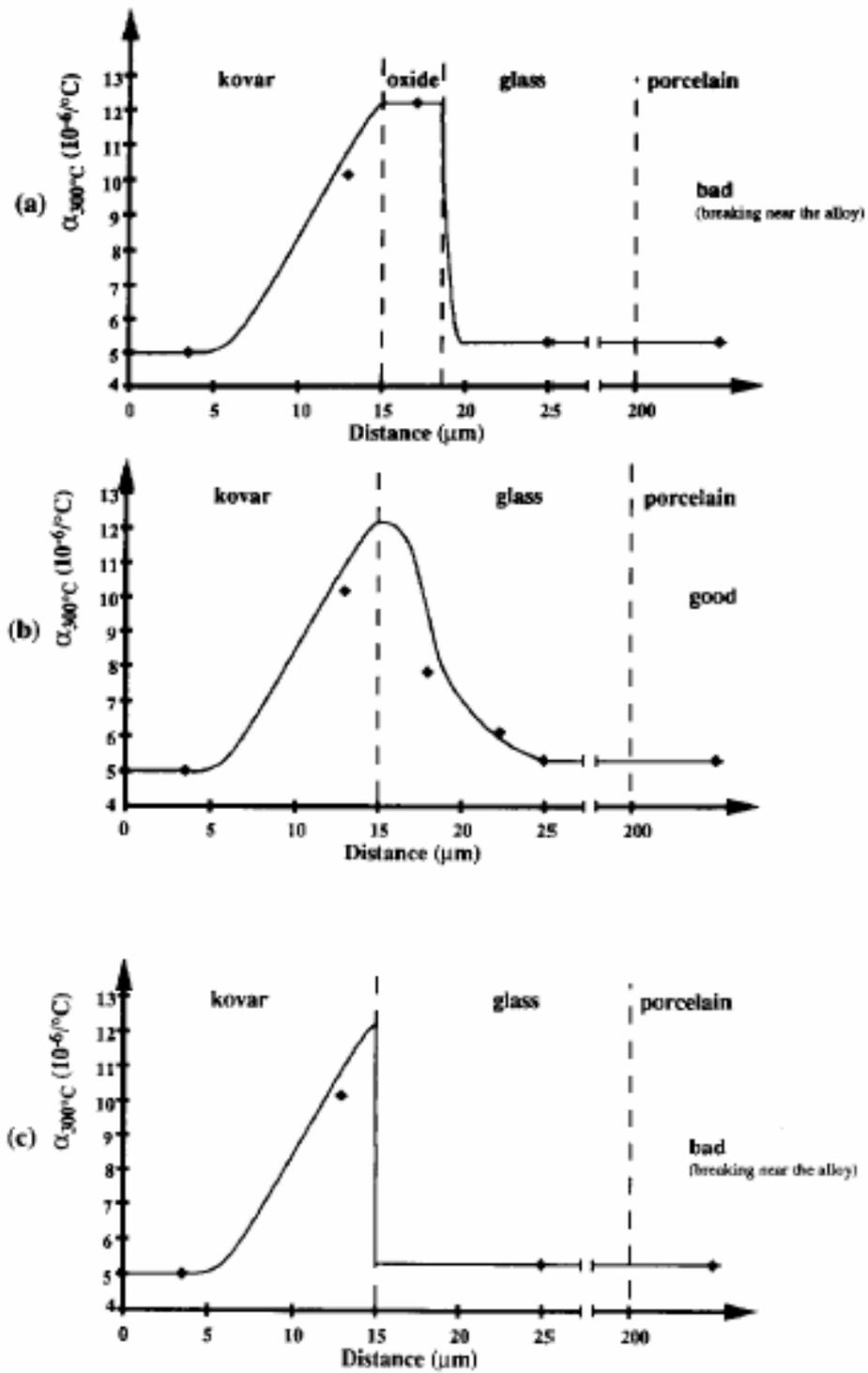


圖 2-21 密封接合之熱膨脹係數圖^[37]

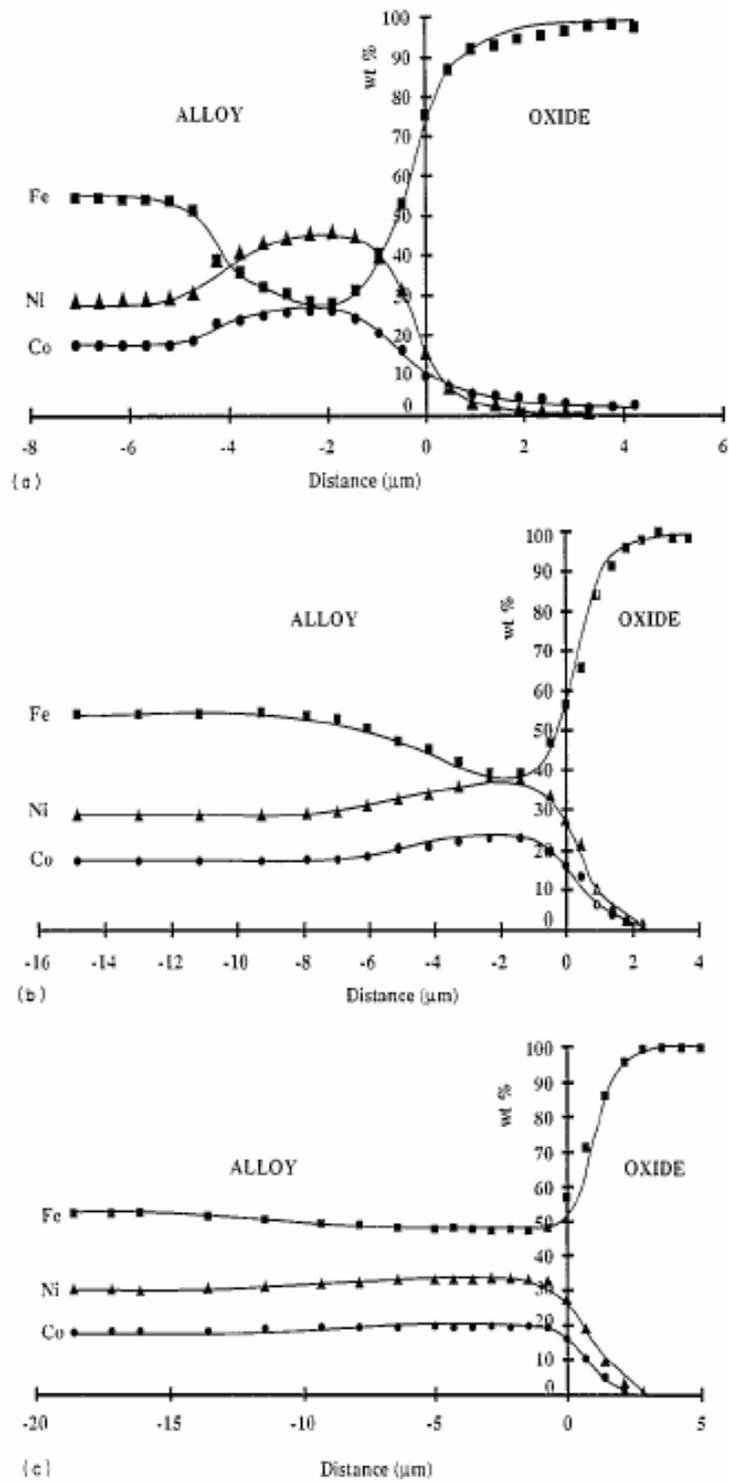


圖 2-22 Kovar 氧化層 EDAX 側面分析^[38]

表 2-6 玻璃與 Kovar 合金密封接合參數與實驗結果表^[38]

Sealing conditions and results

Code of the test	Sealing temperature (°C)	Time of preoxidation (min)	Sealing time (min)	Crystallites at the interface	Oxide scale remaining at the interface	Quality of the junction
A	940	5	8	+	-	-
B			15	+	-	-
C			30	+	-	-
D	910	5	5	-	+	-
E			8	-	+	-
F			15	-	-	+
G			20	-	-	+
H			40	+	-	-
I			60	-	-	-
J	910	3	5	-	+	-
K			15	-	-	-



2-8 玻璃對金屬接合技術之分類與應用

2-8-1 玻璃對金屬接合技術之分類

玻璃與金屬接合技術主要應用於高氣密性與良好絕緣的微機電封裝製程上，然諸多光電及電子零組件之主體與外圍界面亦常須使用玻璃來進行密封接合工作。在密封接合期間可改變至所需的尺寸，也可以與不同種類的金屬接合。密封的分類一般以金屬幾何形狀、金屬種類、玻璃種類、接合方法、製造方法或玻璃與金屬之熱膨脹係數等來區分，而最常用的分類方式則是為玻璃與金屬之熱膨脹係數，因熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)為玻璃與金屬接合技術中，最重要的性質之一^[39]。國外研究機構 TWI(The Welding Institute)對此方面作出相關的研究，茲簡述如下^[40]：

若依玻璃與金屬相對熱膨脹係數差異性來分類，可概分為金屬與玻璃之熱膨脹係數相接近的匹配型(Matched)；與熱膨脹係數差異大的失配型(Unmatched)，如圖 2-23^[40]所示。

1. 匹配密封接合(Matched Seal)：

在封裝後的金屬與玻璃界面上形成較佳的化學鍵結作用，其中金屬與玻璃之熱膨脹係數相接近，然玻璃可選用在金屬與玻璃間可形成良好之化學鍵結作用，此界面為單相矽酸鐵結構(Fe_2SiO_4)。其中玻璃材料可選用下列兩種

(1) 硬玻璃(Hard Glass)：

熱膨脹係數小於 $6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 時稱之為硬玻璃。其常用的有兩類，第一種為硼矽酸鹽玻璃(Borosilicate)，此玻璃的主要特性為熱膨脹係數較低，具有耐熱衝擊性、低鹼、高 SiO_2 含量及化學穩定性高等優點；第二種為矽玻璃(Vitreous Silica)，又稱為石英玻璃(Quartz)，亦具有較低的熱膨脹係數，在高溫 $1,000^\circ\text{C}$ 時具有好的熱穩定性，衰弱溫度在 $1150\sim 1200^\circ\text{C}$ ，熔煉時具

有高度黏性。石英材料須在溫度 2000°C 的真空狀態下除去微小氣泡，如此才可獲得較透明之玻璃。至於部份的矽玻璃亦可在低溫或不採用真空方式來製造，然產品中會有許多氣泡形成且較不透明。

(2)軟玻璃(Soft Glass)：

熱膨脹係數大於 $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的玻璃稱為軟玻璃，常用的有碳酸鈉-石灰玻璃(Soda-Lime-Silica)。此種玻璃的主要特性為高鹼、低 Al_2O_3 含量、黏性低、熱膨脹係數低(一般為 $8 \sim 9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)且易於製造，目前被廣範用於平板、中空容器及電燈泡等。

2.失配密封接合(Unmatched Seal)

在封裝材料中玻璃與金屬之熱膨脹係數差異較大時，為形成較佳的密封接合效果，可採用下列兩種方式：

(1)延性密封接合(Ductile Seal)

延性封裝係利用一定位套(Housekeeper)來針對銅與玻璃進行密封接合。由於銅具有高熱膨脹係數，且當銅管邊緣厚度薄的情況下，可運用其延性與玻璃產生密封接合效果，如圖 2-24^[41]所示。此外，Kovar 合金與不銹鋼亦可運用此方法進行密封接合工作，然其延性較銅低，因此需考量其化學鍵結，否則無法達成密封效果。

(2)壓縮密封接合(Compression Seal)

壓縮密封接合主要係利用金屬殼體的限制對玻璃產生壓縮結合力。換言之，即利用機械鍵結方式增加其密封性。壓縮密封接合亦可分成兩類，如圖 2-25^[41]所示。第一種為匹配型(Matched)，即金屬導線與玻璃材料具有相同的熱膨脹係數，至於金屬殼體採用熱膨脹係數較高的合金材料，由於金屬殼體的限制而產生壓縮力，可提高其密封效果；此外，玻璃材料的選用可以是硬玻璃或軟玻璃。另一種則為補強型(Reinforced)，即金屬導線係使用熱膨脹係數較低的合金材料，玻璃材料之熱膨脹係數比金屬導線稍高，而金屬殼體則採用熱膨脹係數非常高的合金材料。因此，外部金屬殼

體對內部玻璃材料將會產生較大的徑向壓應力，進而可有效提高密封效果。

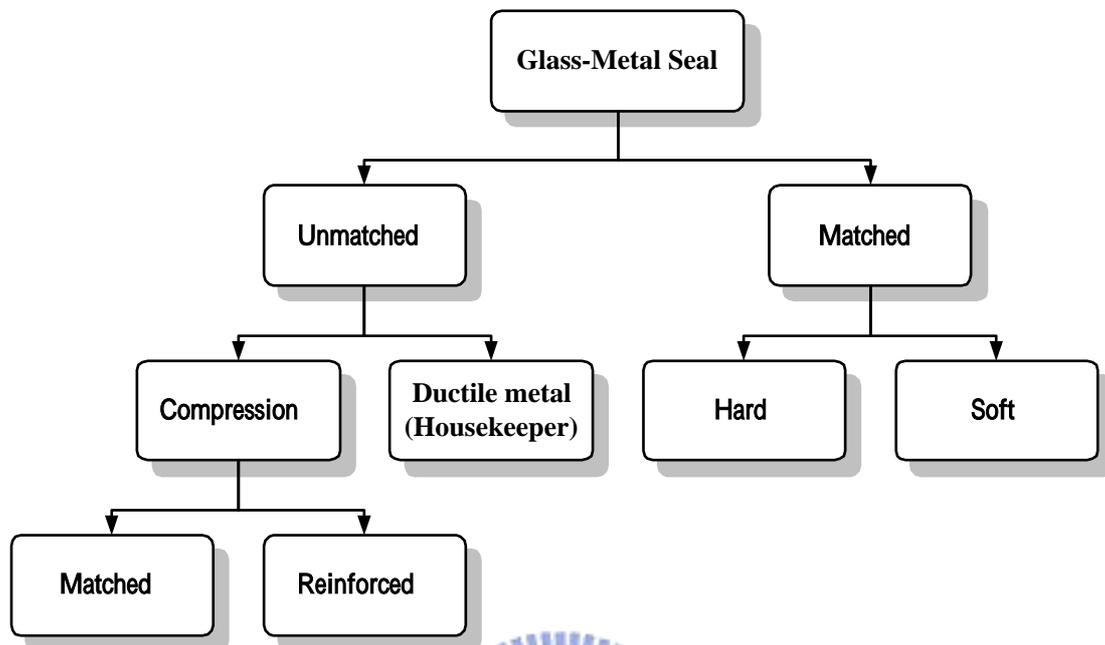


圖 2-23 玻璃對金屬密封接合技術之分類^[40]

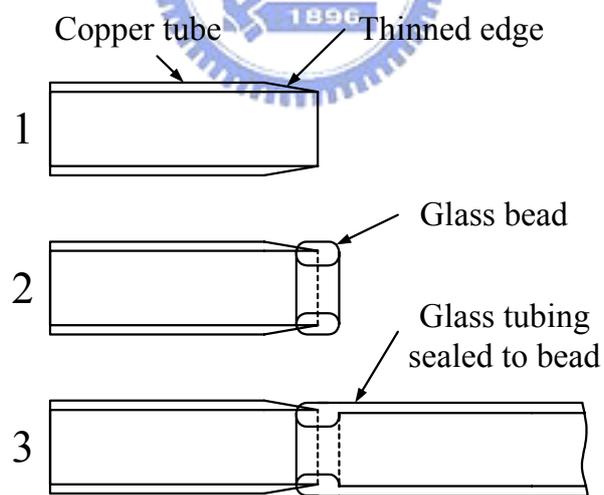


圖 2-24 延性(或定位套)密封接合設計^[41]

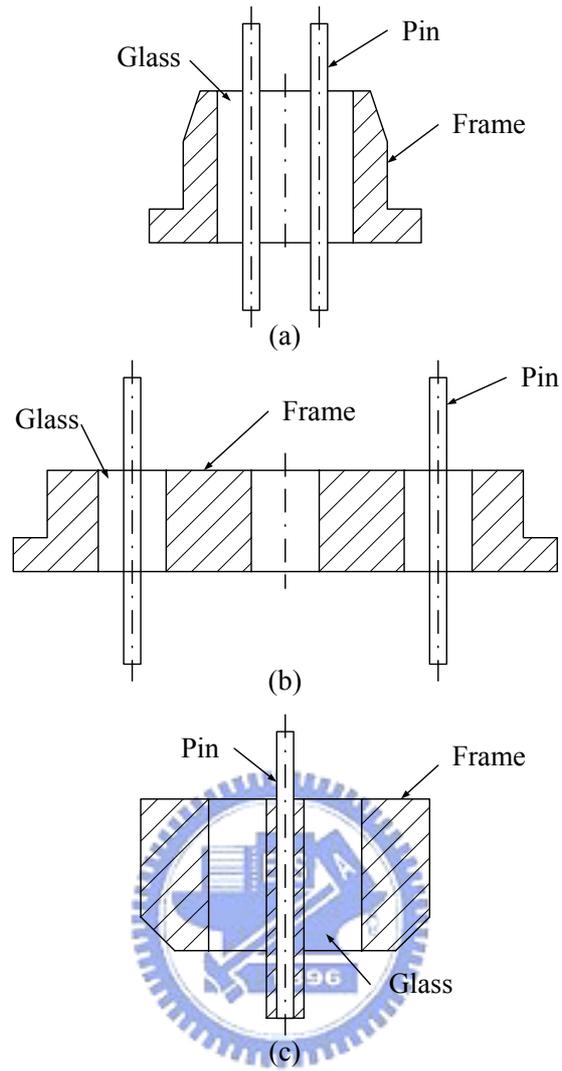


圖 2-25 壓縮密封接合設計^[41]

2-8-2 玻璃對金屬接合技術之應用

玻璃對金屬密封接合技術主要應用於需要高氣密性與良好絕緣的元件上。光電、電信、汽車、感測器與高安全性電子工程等產業中的電晶體封裝、石英玻璃封裝、光二極管封裝、混合封裝(Hybrid Packages)、二極真空管封裝、汽車引擎、汽車控制器、安全氣囊開關、電力傳輸系統、核子反應動力傳輸系統、感測器封裝等等產品都會使用到此項關鍵技術。使用玻璃對金屬密封接合技術的產品會有傑出的電絕緣性、氣密性、抗壓性、抗化學反應性、抗腐蝕性、高操作溫度、機械強度佳、熱吸收佳、電磁遮蔽性與封裝製程容易整合等等的特色^[42]。

關於使用玻璃對金屬密封接合技術的各類產業的簡述如下：

1. 汽車產業：玻璃對金屬密封接合技術對汽車產業來說相當重要。如圖 2-26^[43]所示，許多汽車內部零組件皆需要利用到此技術，這些零組件可大略分為汽車電子零件、感測器、標準進給器(Standard Feed-Throughs)三大類。圖 2-27^[44]為各種汽車電子零件，可以應用於安全氣囊開關、引擎控制系統、電壓調整器、防盜設施、陶瓷保險絲箱(Ceramic Fuse Cases)上。圖 2-28^[44]為各類感測器，可以應用於壓力感測器、氣體感測器、流量感測器、壓力調節器上。圖 2-29^[44]為各式標準進給器，可以應用在鋰電池、繼電器、二極體、整流器、電容等等汽車零件上。

2. 光電產業：圖 2-30^[44]的帽蓋封裝(Cap)、圖 2-31^[44]的混合封裝(Hybrid Packages)與圖 2-32^[44]的底座封裝(Header)都需使用玻璃對金屬密封接合技術來完成元件間的接合。這些元件可以應用在電信、光纖通信、資料處理、雷射應用、感測器等方面。此外，圖 2-33 的進給器與圖 2-34^[44]的大型進給器也是屬於這方面的產品。

3. 石英支架(Quartz Holders)：圖 2-35^[44]的圓柱狀時鐘石英支架、圖 2-36^[44]的 SAW 濾波器與共振器與圖 2-37^[44]的薄金屬封裝都是需要使用玻

璃對金屬密封接合技術的元件，可以應用於手機、電腦、石英手錶的方面。

4. 熱熔絲(Thermal Fuses)：圖 2-38^[44]的 SF 型的金屬、圖 2-39^[44]SM 型的陶瓷與圖 2-40^[44]SH 型的元件都屬於這方面的產品，可用於一些家庭器具、風扇、燙髮器、傳真機、變壓器、整流器、充電器、馬達等等方面。

5. 航空與太空科技：光電視窗(Opto-Electronic Window)、進給器(Feed Through)。

6. 生物醫學：壓力內視鏡的成象系統(藍寶石或玻璃)(Autoclavable Endoscope's Imaging System (Sapphire or Glass))、用於起搏器小型連接器，流出細胞(尿，血)(Small Connectors for Pacemaker, Flow Cell (Urine, Blood))。

7. 化學和食品工業：流動電池(Flow cell)、陶瓷電極(Ceramic Electrode)。

8. 機電和電子：動力模件與封裝(Power Modules and Packages)、二極體(Diodes)、晶閘管、電子進給器(Electrical Feed Through)、混合封裝(Hybrid Package)、基座(Headers)、連接器、容器(Receptacles)、終端機(Terminals)、RF 視窗(RF Windows)、部分微波(Microwave Parts)、集結器(Collectors)、各種電子槍(Various Electron Gun Parts)、熱封裝和冷卻系統連接器(Thermal Management Packages and Cooling Systems Connectors)。

9. 環境工程：陶瓷或玻璃感測器(Ceramic or Glass Sensors)、流動電池(flow cell)。

10. 儀器：GC、分光儀(Spectrometer)。

11. 機械：陶瓷外科工具(Ceramic Surgical Tool)、鋸製小刀和剪刀(Zirconium Knife and Scissors)、金屬鍍氮化物的切割工具(Nitride to Metal Seals for Cutting Tool)、耐磨性陶瓷(Wear Resistance Ceramic)、潤滑劑應用(Lubricant Applications)、磨損要求(Abrasive Requirement)、高衝擊(High Impact)。



圖 2-27 汽車電子零件^[44]



圖 2-28 感測器^[44]



圖 2-29 標準進給器^[44]



圖 2-30 Opto caps^[44]

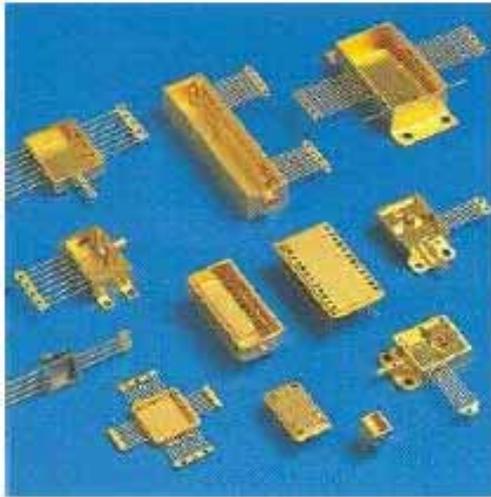


圖 2-31 混合封裝(Hybrid packages)^[44]



圖 2-32 Opto caps and headers^[44]



圖 2-33 Feed-throughs

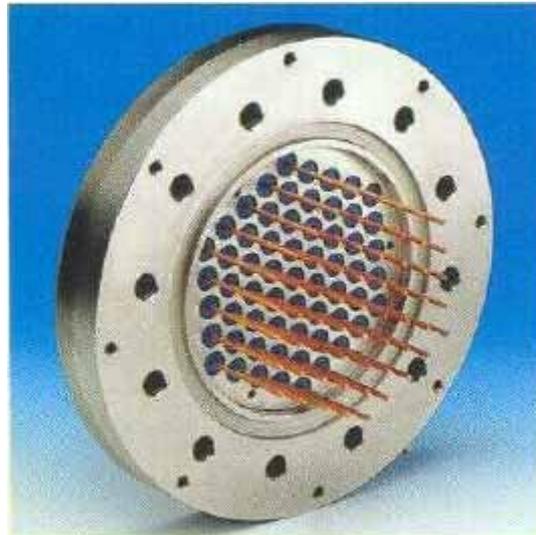


圖 2-34 Large-scale feed-throughs^[44]



圖 2-35 Cylindrical clock quartz holders^[44]

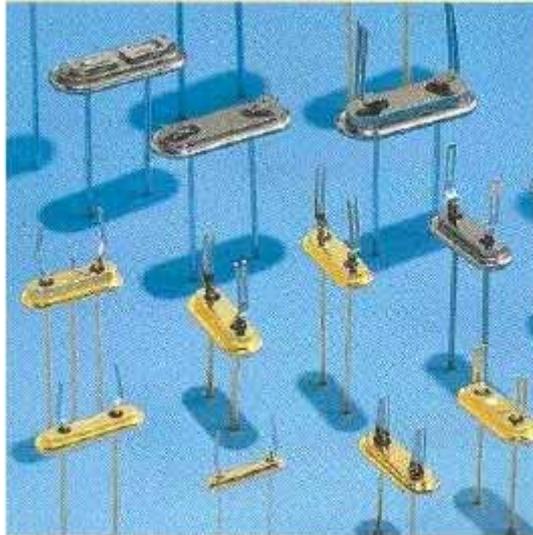


圖 2-36 SAW filters/resonator^[44]

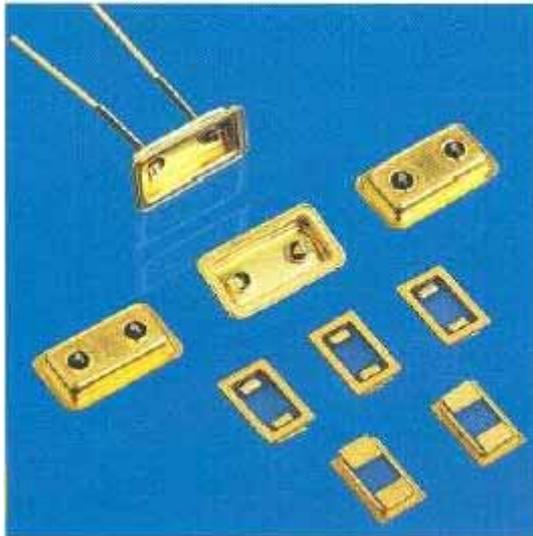


圖 2-37 Thin-metal packages^[44]



圖 2-38 Type-SF-Metal^[44]

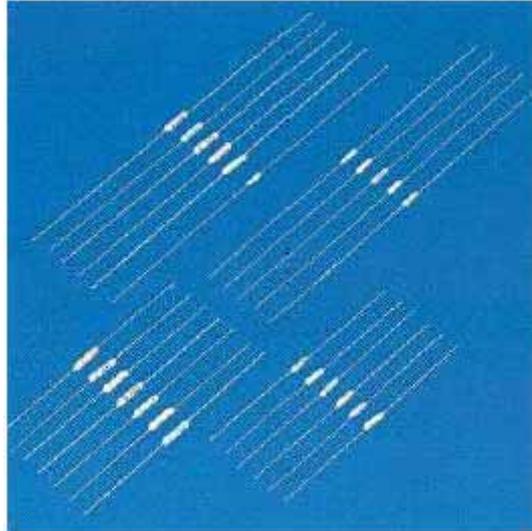


圖 2-39 Type-SM-Ceramic^[44]



圖 2-40 Type-SH^[44]

第三章 實驗方法與步驟

3-1 研究流程

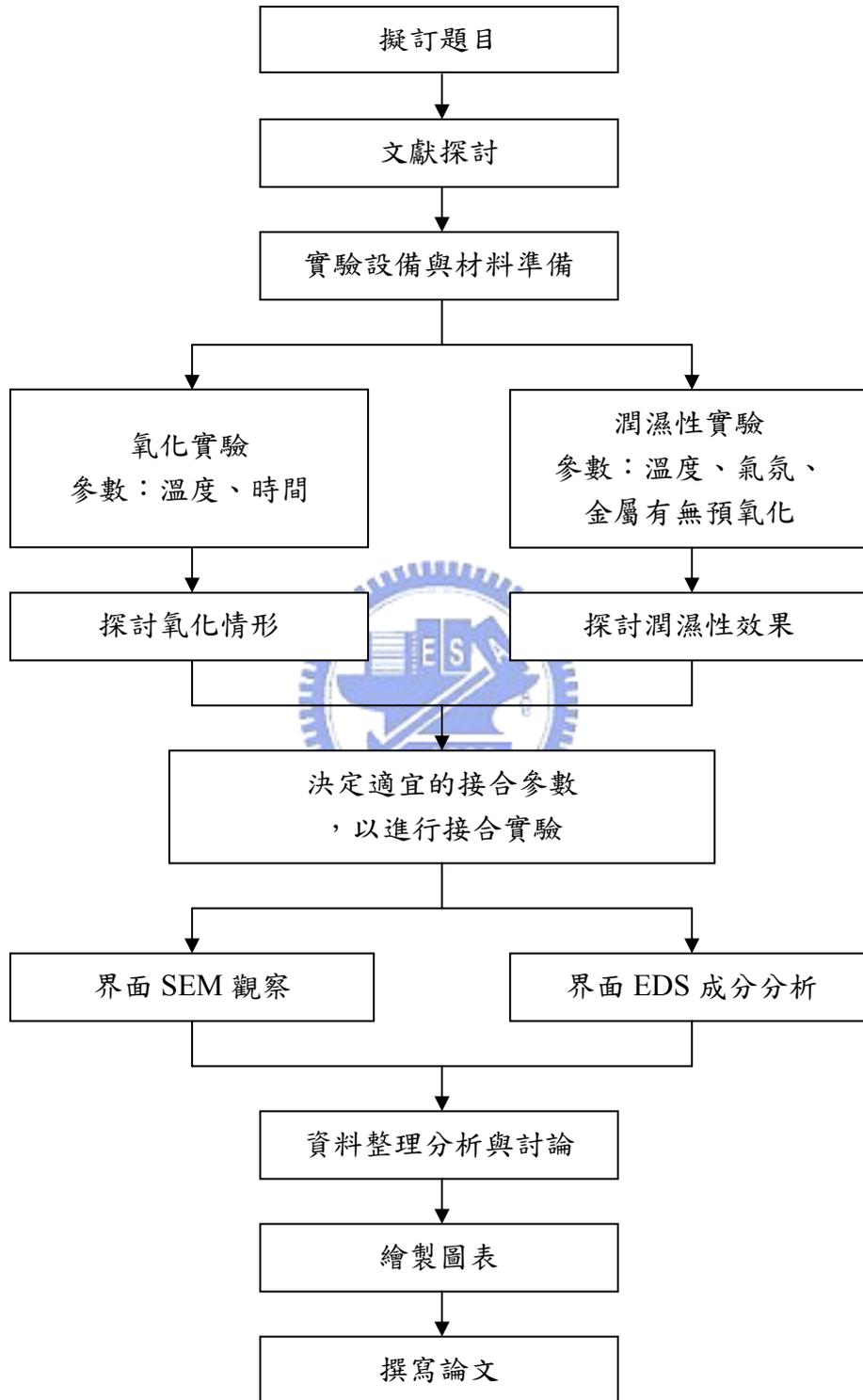


圖 3-1 研究流程圖

本論文之研究流程如圖 3-1 所示。首先蒐集有關玻璃對金屬接合方面的資料，並與指導教授多次研討以確定題目，再廣泛蒐集相關文獻和準備實驗設備及實驗材料。首先進行氧化實驗與潤濕性實驗，並探討在不同參數下，得到的氧化率及潤濕性效果，以決定適宜的接合參數。接著進行玻璃與金屬接合實驗，並對接合後的試片界面進行 SEM 觀察與 EDS 成分分析之分析。最後將實驗所得之資料分析統整繪圖後歸納出結果及撰寫論文。



3-2 實驗設備與材料

3-2-1 實驗設備

本論文之實驗設備示意圖如圖 3-2 所示，使用石英管狀爐作為加熱試片用，石英管狀爐的溫度控制能力如圖 3-3 所示。由圖可知距中心點 40mm 的範圍內，溫度誤差僅在 3°C 之內；距中心點 70mm 的範圍內，溫度誤差為 6°C；距中心點 110mm 的範圍內，溫度誤差則為 10°C。故在實驗時，均將試片控制於距中心點 40mm 的範圍內，以減少實驗誤差。石英管狀爐的爐內氣氛控制可先由真空幫浦將爐內空氣抽出，再利用流量控制器充入所需要的保護氣氛氬氣或氮氣，如圖 3-4 所示。在石英管狀爐之側邊有一觀景窗，可架設 CCD 鏡頭將管狀爐內之實驗情形傳回電腦，並擷取影像至電腦中，拍攝出實驗時試片的動態變化情形，圖 3-5 與 3-6 分別為 CCD 鏡頭與進行實驗時之實驗設備實體圖。

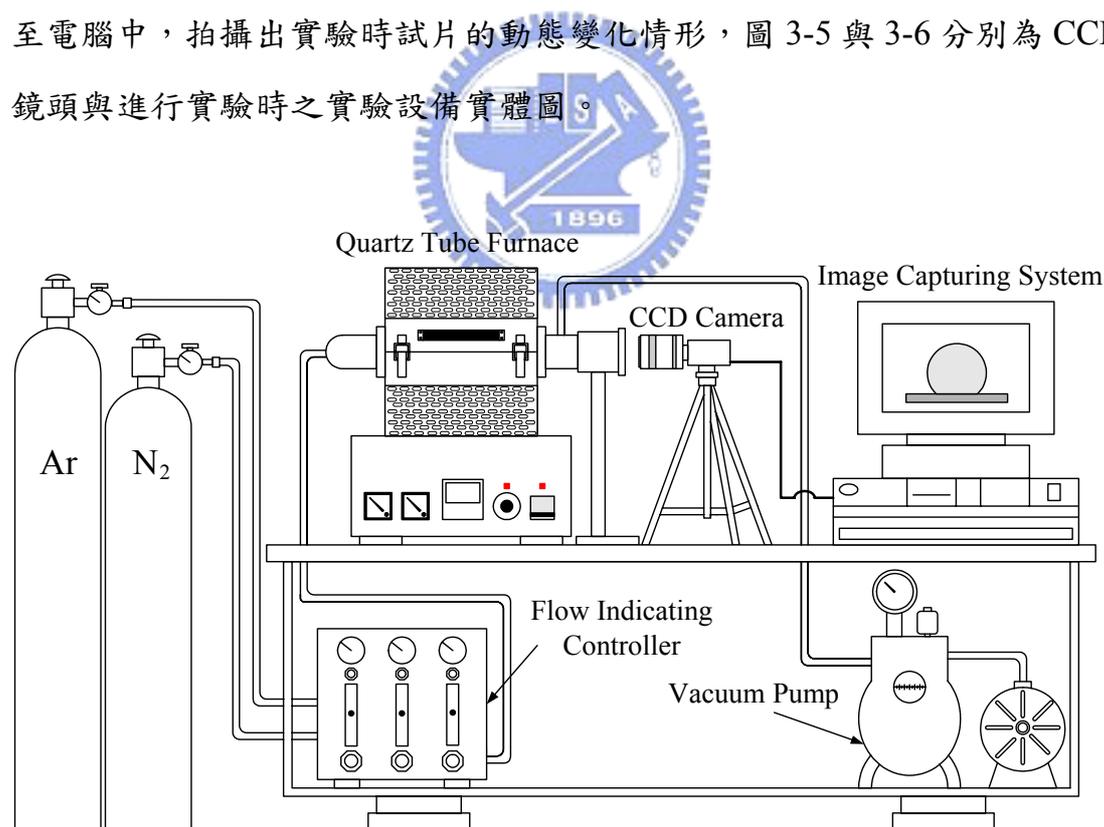


圖 3-2 實驗設備示意圖

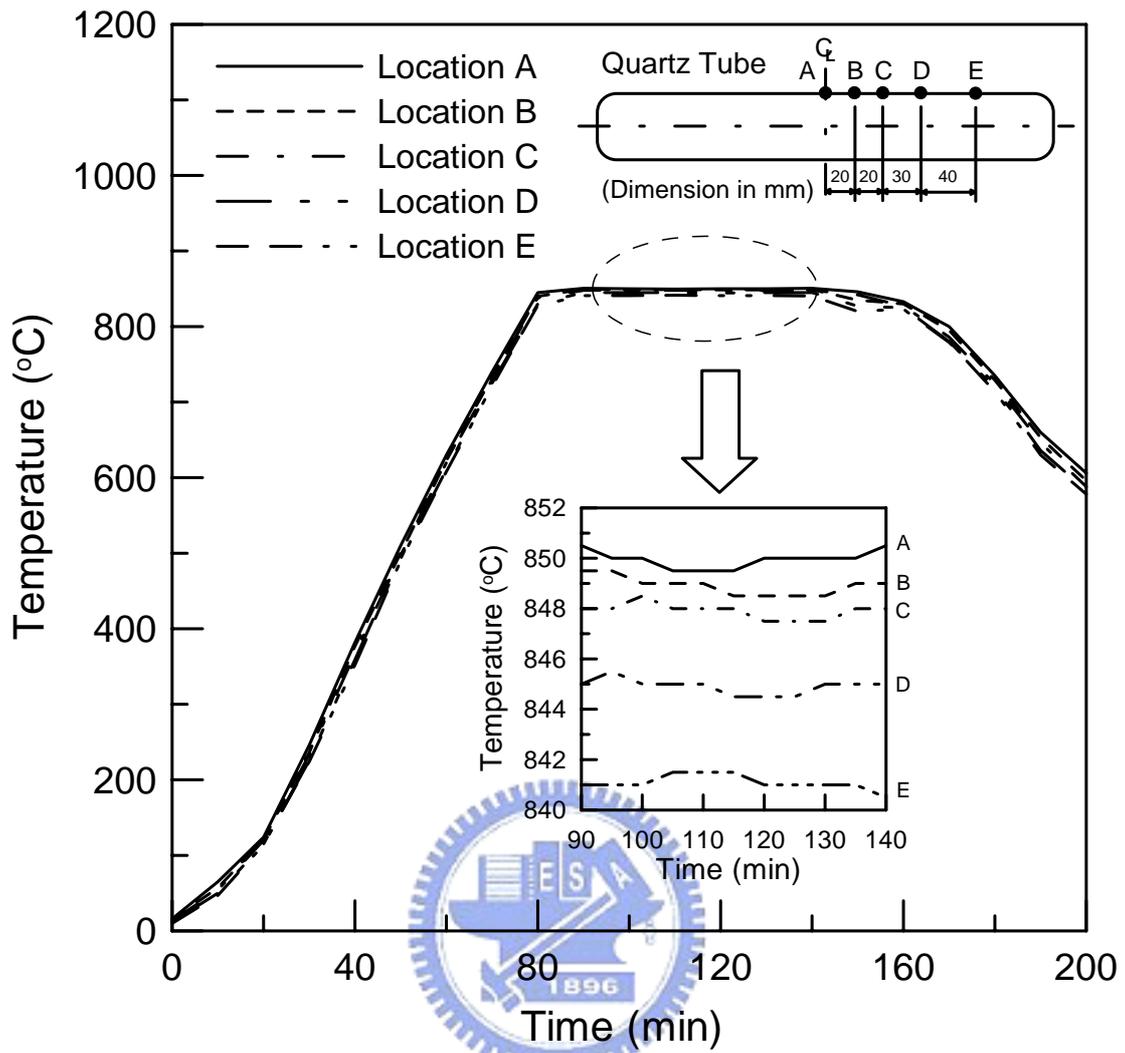


圖 3-3 石英管狀爐溫度曲線圖



圖 3-4 石英管狀爐



圖 3-5 CCD 鏡頭



圖 3-6 實驗設備實體圖

3-2-2 實驗材料

本論文所使用之金屬材料為 Kovar 合金，Kovar 合金具有低熱膨脹係數，適合用於雷射二極體構裝中，達到玻璃與金屬接合時所要求的密封性。Kovar 合金的成分如表 3-1^[5]所示，Kovar 合金的機械性質如表 3-2^[6]所示，實驗所用之 Kovar 合金經王水腐蝕後，所得之金相顯微組織圖如圖 3-7 與圖 3-8 所示。

本論文所使用之玻璃材料為 ASF110、ASF200R、ASF700 等玻璃粉末，是適合用於玻璃對金屬密封接合的玻璃材料，成分與性質如表 3-3 所示。ASF110 為熱膨脹係數較低的玻璃材料，變態溫度與軟化溫度為 510°C 與 715°C，ASF200R 與 ASF700 為熱膨脹係數較高的玻璃材料，ASF200R 變態溫度與軟化溫度為 440°C 與 650°C，ASF700 變態溫度與軟化溫度為 505°C 與 690°C。

表 3-1 Kovar 合金化學成分表^[5]

元素	Fe	Ni	Co	Mn max	Si max	C max	Al max	Mg max	Zr max	Ti max	Cu Ma	Cr max	Mo max
wt %	53	29	17	0.50	0.20	0.04	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20	0.20	0.20

表 3-2 Kovar 合金的機械性質數據^[6]

合金名稱	Kovar
主要成分	53%Fe-29%Ni-17%Co
熔點(°C)	1450
密度(g/cm ³)	8.36
楊氏係數 E(10 ⁶ psi)	20
蒲松氏比 ν	0.317
降伏強度(ksi)	50
極限強度(ksi)	75
電阻(μΩ · cm)	49

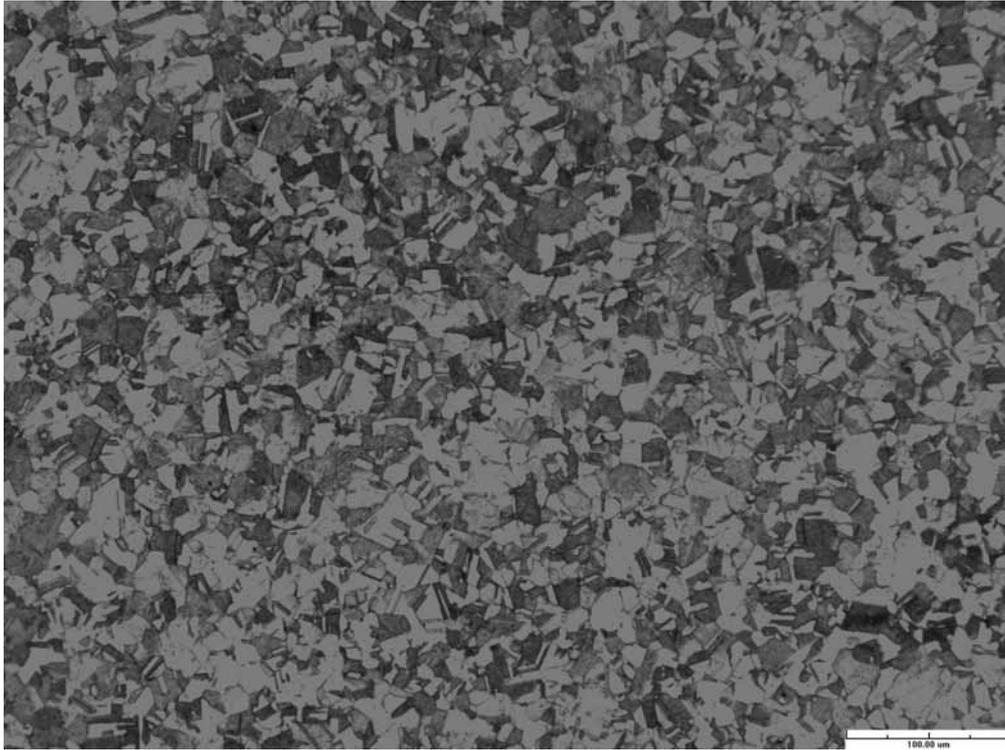


圖 3-7 Kovar 金相顯微組織圖(A)

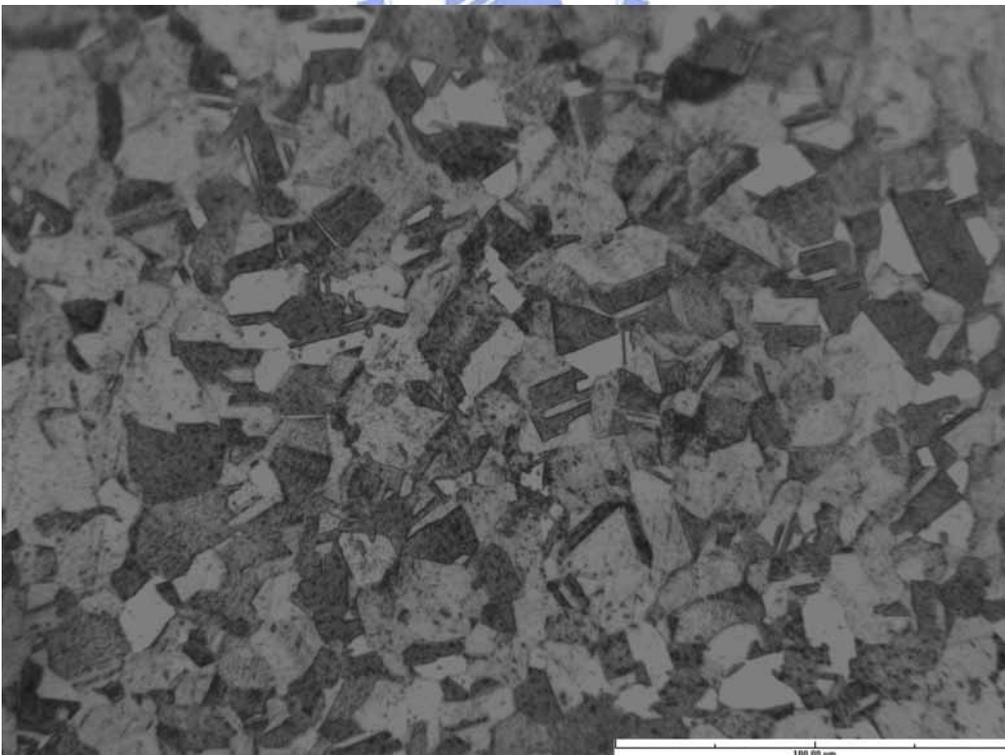


圖 3-8 Kovar 金相顯微組織圖(B)

表 3-3 玻璃成分與性質表

Code	Glass type	Firing Condition °C--min	Thermal Expansion Coeff. ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) 25~300°C	Specific Gravity	Viscosity Property (DTA)		Particle Size µm	Color (after firing)
					Transformation Point °C	Softening Point °C		
ASF110	$\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{R}_2\text{O}$	980--5	48	2.3	510	715	5.5	white
ASF200R	$\text{SiO}_2\cdot\text{RO}$	980--5	92	2.6	440	650	10.0	white
ASF700	$\text{SiO}_2\cdot\text{RO}$	980--5	99	2.6	505	690	10.0	white

RO-----R can be any alkali earth metal (Mg、Ca、Sr or Ba)

R₂O-----R can be any alkali metal (K、Na or Li)



3-3 氧化實驗

氧化實驗的 Kovar 合金試片尺寸約為 $10 \times 10 \times 0.3\text{mm}$ ，進行氧化處理前先用精密度為 0.01mg 的精密天秤量測出試片的重量。圖 3-9 所示即為精密天秤，並利用軟體 Measure Tool 計算出試片的表面積。氧化處理時，將試片放置於爐中，爐內氣氛為一般空氣，以每分鐘 $11 \sim 12^\circ\text{C}$ 之加熱速率分別加熱至 650°C 、 700°C 、 750°C 與 800°C 等不同溫度，保持恆溫經 0、5、10、15、30 分鐘後，再以一定的冷卻速率冷卻至室溫。經氧化處理後的試片，利用精密天秤量測出試片的重量，減去氧化處理前量測的重量，再將增加的重量除於試片的表面積，便可以得到經氧化處理後之 Kovar 試片的氧化率。如此一來，可以得到在不同恆溫溫度與不同恆溫時間下，Kovar 合金之氧化率。



圖 3-9 精密天秤

3-4 潤濕性實驗

潤濕性實驗的 Kovar 合金試片尺寸約為 $10 \times 10 \times 0.3\text{mm}$ ，包含經預先氧化處理及無預先氧化處理兩類的試片，預先氧化處理的條件以氧化實驗所得之最佳參數進行氧化處理，觀察有無預先氧化處理的金屬試片，玻璃潤濕性質的優劣。玻璃粉分為 ASF110、ASF200R、ASF700 三種材料，實驗前先利用精密天秤測出質量約為 10mg 的玻璃粉，分別置於有無預先氧化的 Kovar 合金試片上，如圖 3-10 所示。並利用軟體 Measure Tool 計算出玻璃粉於實驗前展開的面積，將實驗前玻璃粉展開的面積控制於一定的範圍內，以減少實驗誤差，如圖 3-11 所示。接著將試片置於石英管狀爐中，使用的爐內氣氛分為氫氣、氮氣兩種，以每分鐘約 $11\sim 12^\circ\text{C}$ 的升溫速率加熱至 850 、 900 、 950 、 980°C 等不同的溫度，保持恆溫 20 分鐘，再以一定的冷卻速率冷卻至室溫，利用軟體 Measure Tool 計算出實驗後玻璃液滴展開的面積及潤濕角角度。藉由潤濕性實驗，可以了解有無預先氧化處理、實驗溫度及爐內氣氛對玻璃與金屬潤濕性質的影響。

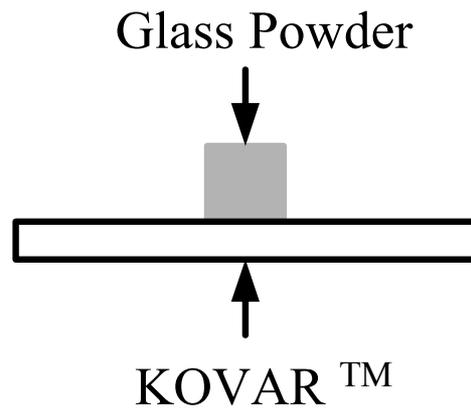


圖 3-10 潤濕性實驗示意圖

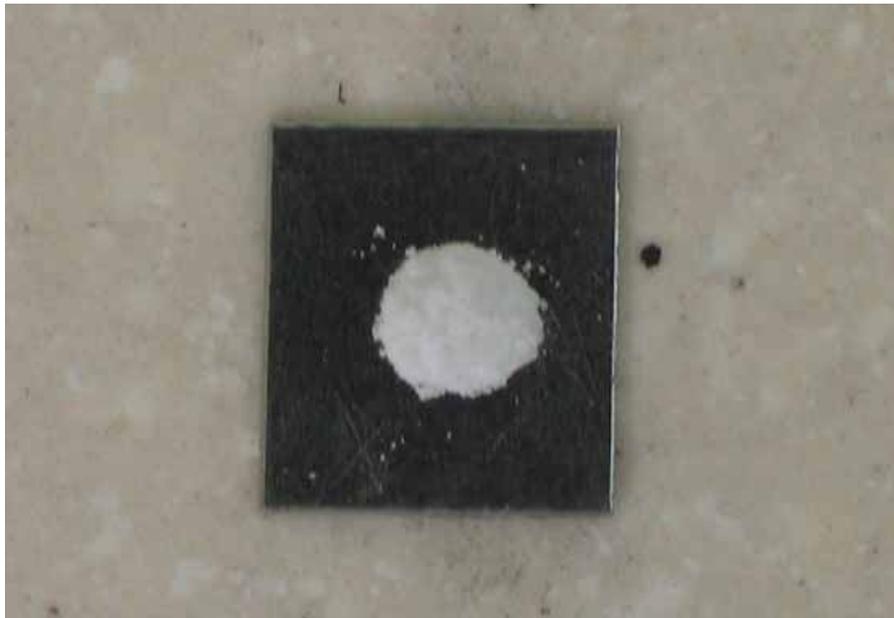


圖 3-11 潤濕性實驗實體圖

3-5 接合實驗

接合實驗的 Kovar 合金試片尺寸約為 $10 \times 10 \times 0.3\text{mm}$ ，包含經預先氧化處理及無預先氧化處理兩類型的試片，預先氧化處理的條件以氧化實驗所得之最佳參數進行氧化處理，觀察有無預先氧化處理的金屬試片，接合品質的優劣。接合實驗的玻璃粉從比較 ASF110、ASF200R、ASF700 三種玻璃粉在潤濕性實驗中，不同參數下的潤濕性好壞，選用潤濕性最佳的玻璃粉。實驗前先利用精密天秤測出質量約為 40mg 的玻璃粉，分別置於有無預氧化的 Kovar 試片上，玻璃粉上方再以同樣的 Kovar 試片覆蓋，如圖 3-12 所示。接著將試片置於石英管狀爐中，使用的爐內氣氛分為氫氣、氮氣兩種，以每分鐘約 $11\sim 12^\circ\text{C}$ 的升溫速率加熱至潤濕性較佳的兩組溫度，保持恆溫 20 分鐘，再以一定的冷卻速率冷卻至室溫，觀察接合實驗後試片的情形。

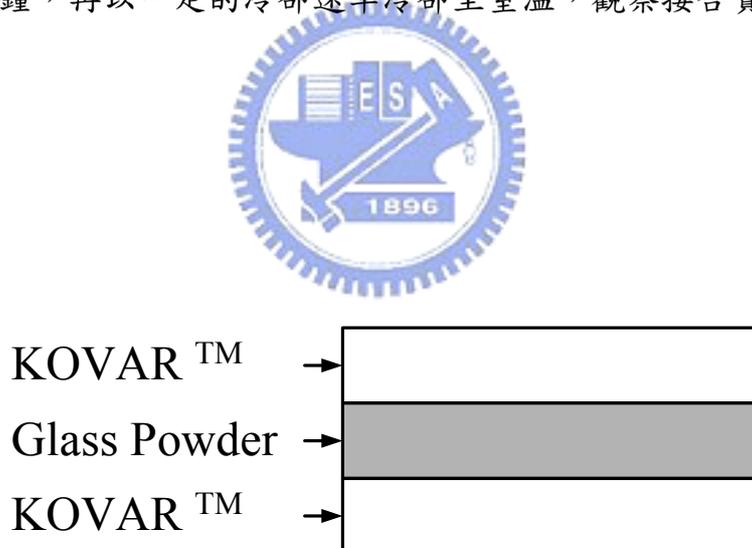


圖 3-12 接合實驗示意圖

3-6 接合界面 SEM 觀察與 EDS 成分分析

進行完接合實驗後的試片，先使用鑽石切割機從試片中央切開，接著利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)拍攝出接合界面的情形，觀察玻璃與金屬接合後是否有氣孔或其他缺陷產生，由於 SEM 具有大的景深及寬廣的放大倍率，可以用來研究材料表面之形態及微細構造。分析設備採用 SEM/EDS 的 Hitachi S-2500 型分析儀，如圖 3-13 所示。

此外，在 Kovar 合金試片沿著接合界面經過玻璃，再沿著另一個接合界面到 Kovar 合金試片的水平直線上，利用 SEM 附加的能量分散式 X-光顯微分析儀(EDS)做成分分析，觀察進行接合實驗後，Kovar 合金與玻璃內元素擴散的情形，藉以瞭解玻璃與金屬是否有良好的鍵結。



圖 3-13 Hitachi S-2500 型分析儀

第四章 結果與討論

4-1 氧化實驗

欲在玻璃與金屬間形成強的鍵結機構與元件能達到密封性，金屬表面需要預先氧化出一適宜的的氧化層，做為一過渡區；藉由此過渡區，使玻璃的性質能逐漸改變到金屬的性質，而不會形成一斷層。此外，氧化層亦為鍵結的媒介，氧化層的性質影響了玻璃鍵結的形式與強弱。若要在玻璃與金屬界面上產生化學鍵結，與是否存在穩定的化學平衡有關。藉由含有基材金屬低價氧化物的飽和界面區域，可在界面產生一氧化物的過渡區，達到化學平衡所需的界面相的一致性，欲達到這個結構或微結構必須依賴氧化還原反應。

本論文的氧化實驗以溫度與時間為參數，比較不同氧化處理條件下，得到的 Kovar 合金氧化率，一般金屬的氧化率與氧化時間的關係大略可以分為三種情形：

(1) 簡單直線關係： $W = k t$

(2) 拋物線關係： $W^2 = k t + C$

(3) 對數關係或反對數關係： $W = k \log t + C$ 或 $1/W = C - k \log t$

其中，直線關係的氧化率最不具保護性，拋物線或對數關係為較佳的氧化率，其氧化層厚度有到達極限的趨勢。本論文氧化實驗的 Kovar 合金氧化率與氧化時間的關係曲線如圖 4-1 所示，在 $650^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍的氧化處理，氧化率與氧化時間大略呈現對數關係。

此外，為了發展適當的氧化層種類及厚度，金屬必須被氧化，由圖 2-8 可知 Kovar 合金氧化率約為 $0.004 \sim 0.007 \text{ kg/m}^2$ 時，會有較佳的黏著性，這與 Pask^[16] 建議預先氧化處理的單位面積氧化率為 $0.2 \sim 0.7 \text{ mg/cm}^2$ 大約相當。此外，Walter^[17] 等人將預氧化處理後的 Kovar 試片，進行玻璃與金屬接合實驗，找出不同的氧化層厚度對接合品質有何影響；當中間氧化層

厚度為過厚時，過多的氧化物在接合期間將形成氣泡，當氧化層厚度在適當範圍時，此氣泡便不會產生；但若厚度太薄時，雖然不會有氣泡產生，但接合強度卻無法達到標準。本論文氧化實驗的氧化率曲線如圖 4-1 所示，由圖可知 800°C 的氧化條件下，會使得 Kovar 合金得到過氧化的現象，且易造成氧化層與基材形成剝離，在施以接合實驗時會造成不良的鍵結情形。750°C 恆溫 10 分鐘與 650°C 恆溫 10 分鐘分別是得到最佳氧化率的上下限，為了得到較穩定的的氧化率，故本研究之潤濕性實驗與接合實驗的預氧化條件則選用 700°C 恆溫 10 分鐘作為實驗參數。圖 4-2 為尚未進行預氧化處理的 Kovar 試片外觀，圖 4-3 為 700°C 恆溫 10 分鐘之預氧化條件下的 Kovar 試片外觀。

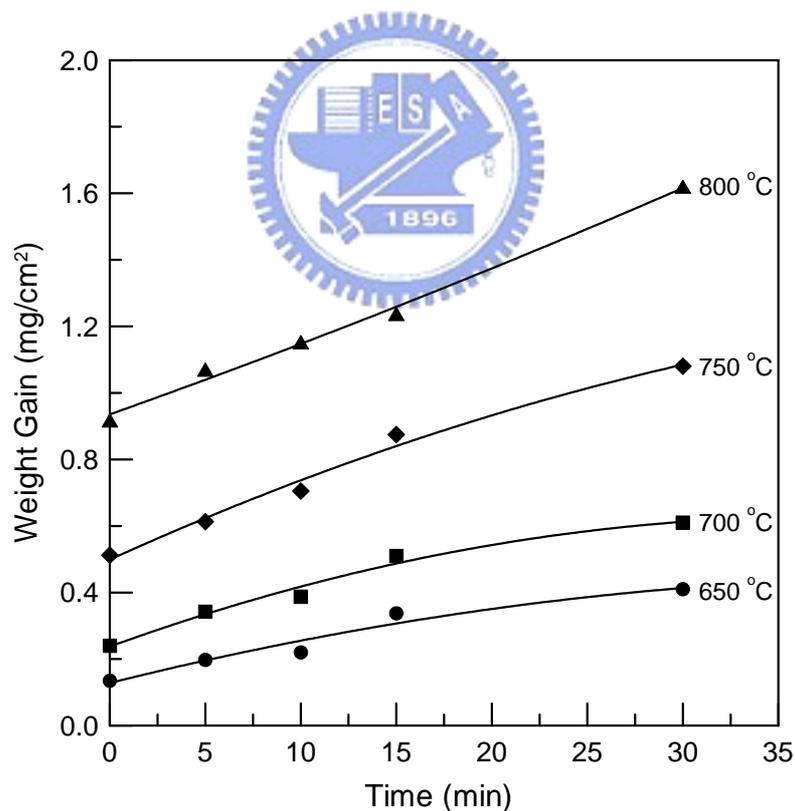


圖 4-1 Kovar 合金之氧化率與恆溫時間關係圖

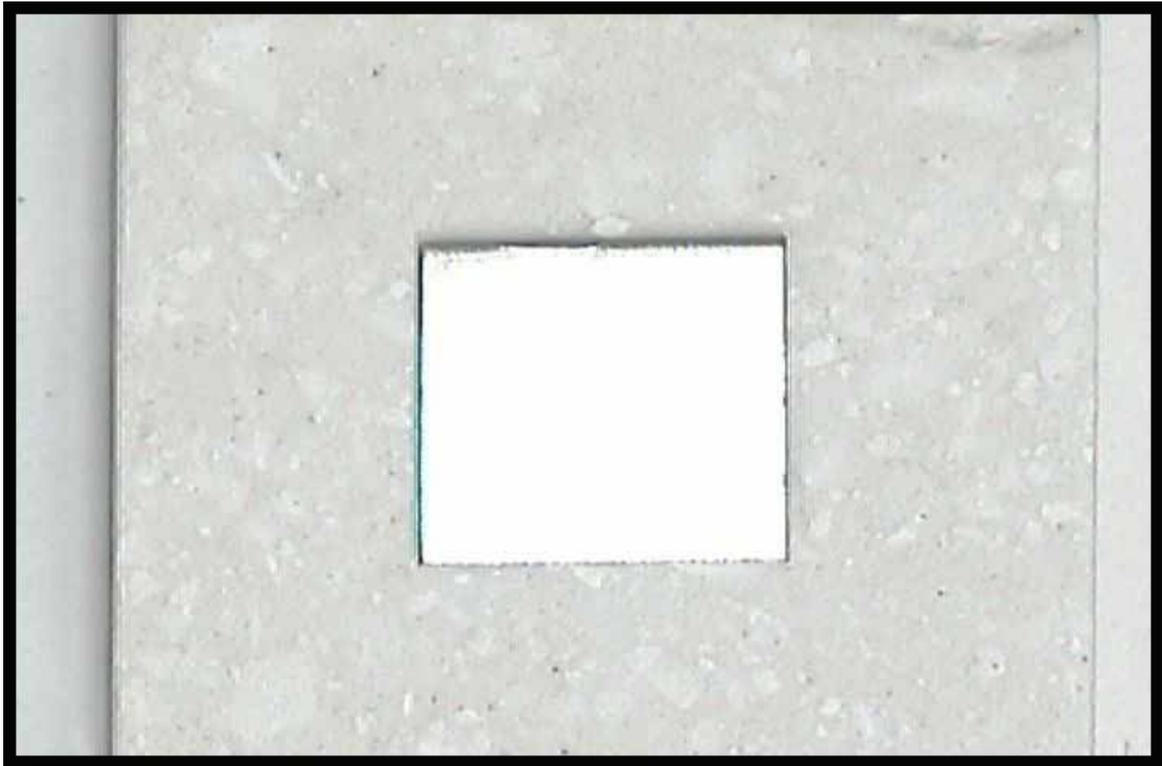


圖 4-2 無預氧化處理的 Kovar 試片

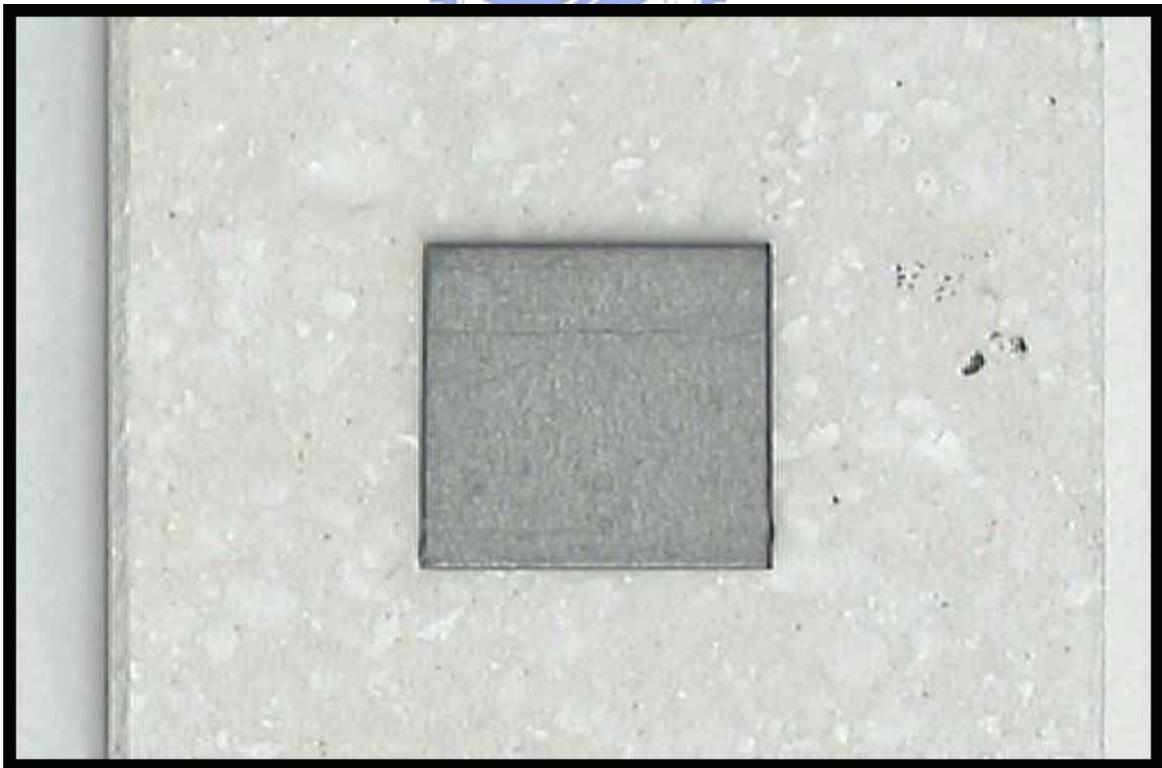


圖 4-3 700°C 恆溫 10 分鐘之預氧化條件下的 Kovar 試片

4-2 潤濕性實驗

玻璃對金屬密封接合時，玻璃對金屬的潤溼角被視為保證製程品質的標準。一般而言，欲使玻璃與金屬之間有良好的接合，熔融玻璃在金屬表面上產生的接觸角必須為小於 90 度，若接觸角越小，就代表玻璃在金屬上的潤濕性越佳，若熔融玻璃在金屬表面上的接觸角大於 90 度時，熔融玻璃便無法在金屬表面上產生伸展(Spread)的動作，使玻璃與金屬之間為不良的接合。

欲使玻璃與金屬之間有良好的接合品質，熔融玻璃必須在金屬表面上產生最小接觸角，也就是具有最大的潤濕性，然本實驗首先針對玻璃與金屬的潤濕性進行研究，其潤濕性實驗示意圖如圖 4-4 所示。此外，本論文的潤濕性實驗以不同的玻璃粉為實驗材料，觀察不同溫度及保護氣氛時，玻璃粉在有預氧化處理及無預氧化處理的 Kovar 合金試片上會產生何種潤濕效果來深入討論。茲分述如下：



(1) ASF110 玻璃粉

圖 4-5~4-6 分別為預氧化與無預氧化 Kovar 合金以玻璃粉 ASF110 在氬氣保護下不同溫度的潤濕情形，圖 4-9~4-10 分別為伸展面積與潤濕角在氬氣保護下不同溫度之關係。由實驗結果中可得知，在保護氣氛為氬氣的情形下，玻璃粉 ASF110 在預先氧化處理的 Kovar 試片上的潤濕性隨溫度增加而增加，直到溫度超過 950°C 時，潤濕性才會稍稍的下降，玻璃在無預氧化的 Kovar 合金試片上的潤濕性明顯較差，且隨著溫度增加時，潤濕性只會稍稍的變差，變化量並不大。

圖 4-7~4-8 分別為預氧化與無預氧化 Kovar 合金以玻璃粉 ASF110 在氬氣保護下不同溫度的潤濕情形，圖 4-11~4-12 分別為伸展面積與潤濕角在氬氣保護下不同溫度之關係。由實驗結果中可得知，在保護氣氛為氬氣

的情形下，玻璃粉 ASF110 在有預氧化處理的 Kovar 合金試片上，玻璃液滴潤濕性隨溫度增加而增加，即使溫度超過 950°C 時，潤濕性亦會稍稍的上升，玻璃在無預氧化的 Kovar 合金試片上的潤濕性與氬氣時相似，隨著溫度增加，潤濕性只會稍稍的變差，變化量並不大。

綜合上述之結果可得知，由於玻璃粉於無預氧化試片上並無強烈的化學反應，導致無法得到好的潤濕性，而有預氧化處理的金屬試片，在玻璃與金屬界面會產生一過渡區，藉由此過渡區，使玻璃的性質能逐漸改變到金屬的性質，而不會形成一斷層，因此在玻璃與金屬界面會產生良好的潤濕性。

(2) ASF200R 玻璃粉

圖 4-13~4-14 分別為預氧化與無預氧化 Kovar 合金以玻璃粉 ASF200R 在氬氣保護下不同溫度的潤濕情形，圖 4-17~4-18 分別為伸展面積與潤濕角在氬氣保護下不同溫度之關係。由實驗結果中可得知，在保護氣氛為氬氣的情形下，玻璃粉 ASF200R 在預先氧化處理的 Kovar 試片上的潤濕性隨溫度增加而減少，在溫度為 850°C 時，玻璃與金屬間會有最佳潤濕性，玻璃在無預氧化的 Kovar 合金試片上的潤濕性明顯較差，且隨著溫度改變時，潤濕性並不會有太大的變化。

圖 4-15~4-16 分別為預氧化與無預氧化 Kovar 合金以玻璃粉 ASF200R 在氬氣保護下不同溫度的潤濕情形，圖 4-19~4-20 分別為伸展面積與潤濕角在氬氣保護下不同溫度之關係。由實驗結果中可得知，在保護氣氛為氬氣的情形下，玻璃粉 ASF200R 在預氧化處理的 Kovar 合金試片上，玻璃液滴潤濕性隨溫度增加而增加，當溫度為 980°C 時，玻璃與金屬間會有最佳潤濕性，玻璃在無預氧化的 Kovar 合金試片上的潤濕性與氬氣時相似，隨著溫度改變，潤濕性並無太大的變化。值得注意的是，同一種玻璃粉材料 ASF200R 於有預氧化 Kovar 合金試片上的潤濕性，在不同的保護氣氛

下，會有完全不同的結果，氫氣氣氛保護下，潤濕性隨溫度增加而減少，氮氣氣氛保護下，潤濕性卻隨著溫度增加而增加。

(3) ASF700 玻璃粉

圖 4-21~4-22 分別為預氧化與無預氧化 Kovar 合金以玻璃粉 ASF700 在氫氣保護下不同溫度的潤濕情形，圖 4-25~4-26 分別為伸展面積與潤濕角在氫氣保護下不同溫度之關係。由實驗結果中可得知，在保護氣氛為氫氣的情形下，玻璃粉 ASF700 在預先氧化處理的 Kovar 試片上的潤濕性隨溫度增加而增加，當溫度為 980°C 時，會產生最佳的潤濕性，玻璃在無預氧化的 Kovar 合金試片上的潤濕性明顯較差，且隨著溫度增加時，潤濕性只會稍稍的變差，變化量並不大。

圖 4-23~4-24 分別為預氧化與無預氧化 Kovar 合金以玻璃粉 ASF700 在氮氣保護下不同溫度的潤濕情形，圖 4-27~4-28 分別為伸展面積與潤濕角在氮氣保護下不同溫度之關係。由實驗結果中可得知，在保護氣氛為氮氣的情形下，玻璃粉 ASF700 在有預先氧化處理的 Kovar 合金試片上，玻璃液滴潤濕性隨溫度增加而增加，當溫度為 980°C 時，會得到最佳的潤濕性，玻璃在無預氧化的 Kovar 合金試片上的潤濕性與氫氣時相似，隨著溫度改變，潤濕性並無太大的變化。

(4) 三種玻璃粉之比較

圖 4-29 與圖 4-30 為三種不同的玻璃粉於預先氧化的 Kovar 試片上，使用氫氣氣氛保護進行潤濕性實驗，在不同加熱溫度下潤濕情形的比較。由圖可知，玻璃粉 ASF110 較 ASF200R 與 ASF700 有較佳的潤濕性，尤其當加熱溫度為 950°C 與 980°C 時，潤濕面積可伸展到 25mm² 以上。圖 4-31 與圖 4-32 為三種不同的玻璃粉於預先氧化的 Kovar 試片上，使用氮氣氣氛保護進行潤濕性實驗，在不同加熱溫度下潤濕情形的比較。其結果與使用

氬氣氣氛保護的效果相似，玻璃粉 ASF110 也較 ASF200R 與 ASF700 有較佳的潤濕性。

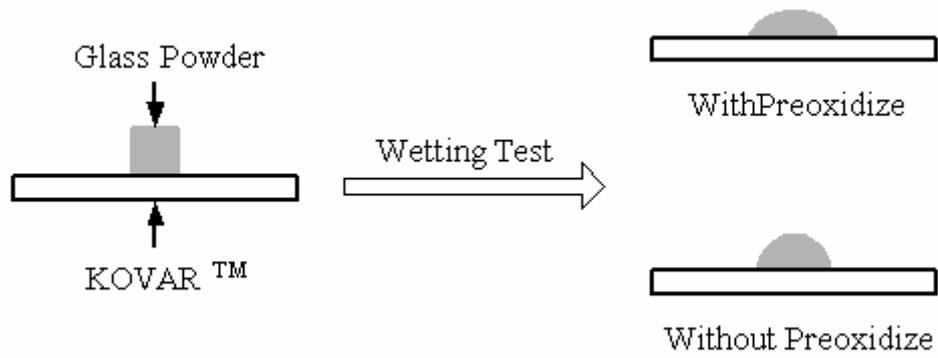


圖 4-4 潤濕性實驗示意圖



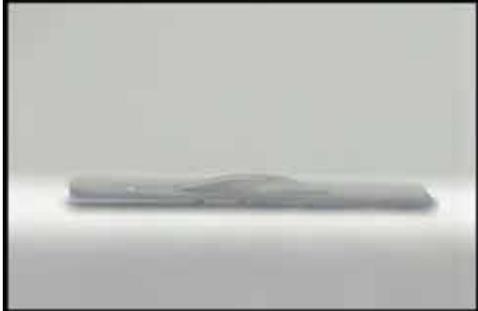
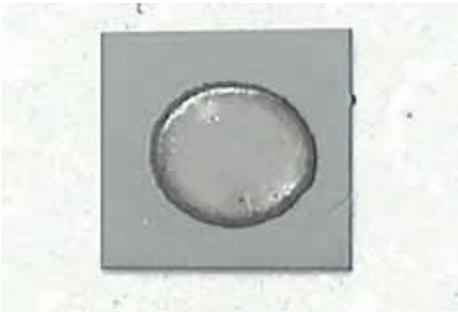
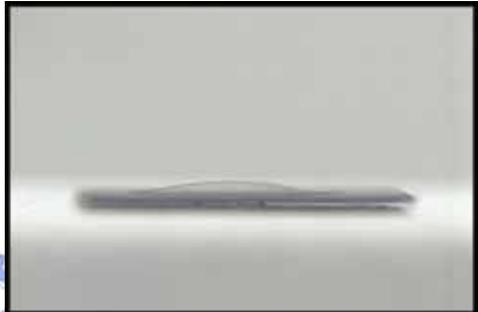
850°C 氬氣保護下之伸展面積	850°C 氬氣保護下之潤濕角
	
900°C 氬氣保護下之伸展面積	900°C 氬氣保護下之潤濕角
	
950°C 氬氣保護下之伸展面積	950°C 氬氣保護下之潤濕角
	
980°C 氬氣保護下之伸展面積	980°C 氬氣保護下之潤濕角
	

圖 4-5 ASF110 與預氧化 Kovar 在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形

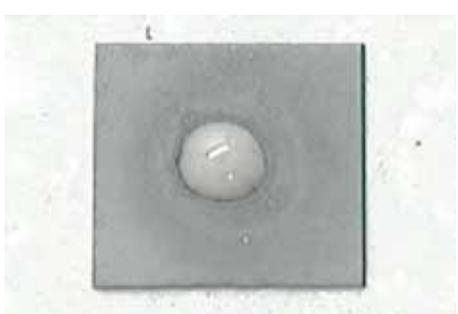
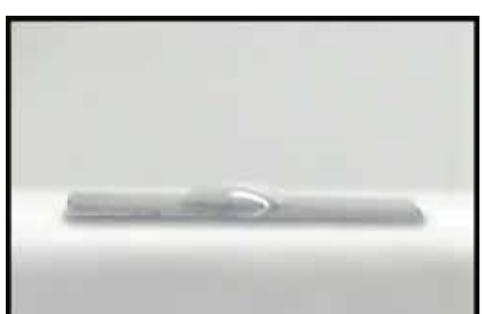
850°C 氬氣保護下之伸展面積	850°C 氬氣保護下之潤濕角
	
900°C 氬氣保護下之伸展面積	900°C 氬氣保護下之潤濕角
	
950°C 氬氣保護下之伸展面積	950°C 氬氣保護下之潤濕角
	
980°C 氬氣保護下之伸展面積	980°C 氬氣保護下之潤濕角
	

圖 4-6 ASF110 與無預氧化 Kovar 在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形

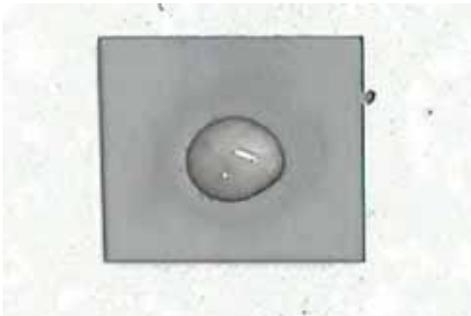
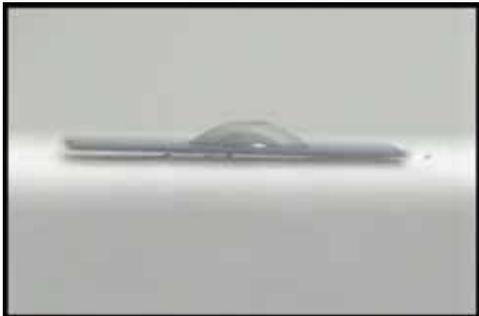
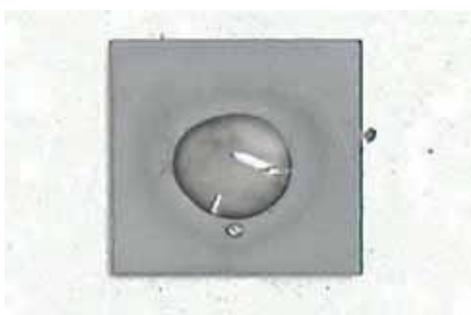
850°C 氮氣保護下之伸展面積	850°C 氮氣保護下之潤濕角
	
900°C 氮氣保護下之伸展面積	900°C 氮氣保護下之潤濕角
	
950°C 氮氣保護下之伸展面積	950°C 氮氣保護下之潤濕角
	
980°C 氮氣保護下之伸展面積	980°C 氮氣保護下之潤濕角
	

圖 4-7 ASF110 與預氧化 Kovar 在不同溫度氮氣保護下的潤濕情形

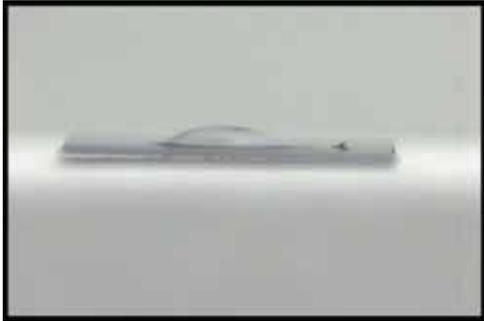
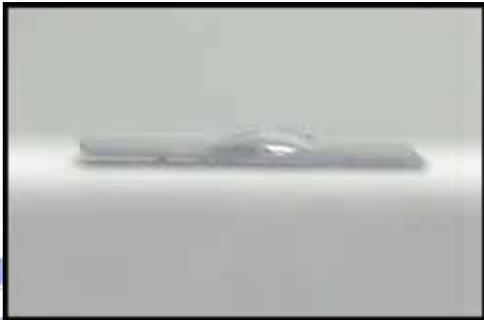
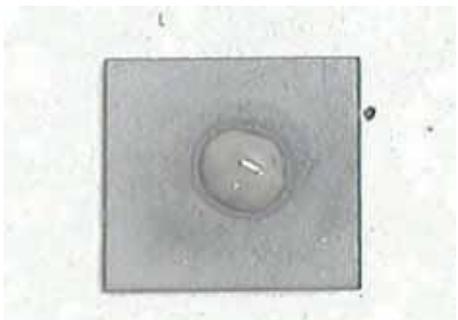
850°C 氮氣保護下之伸展面積	850°C 氮氣保護下之潤濕角
	
900°C 氮氣保護下之伸展面積	900°C 氮氣保護下之潤濕角
	
950°C 氮氣保護下之伸展面積	950°C 氮氣保護下之潤濕角
	
980°C 氮氣保護下之伸展面積	980°C 氮氣保護下之潤濕角
	

圖 4-8 ASF110 與無預氧化 Kovar 在不同溫度氮氣保護下的潤濕情形

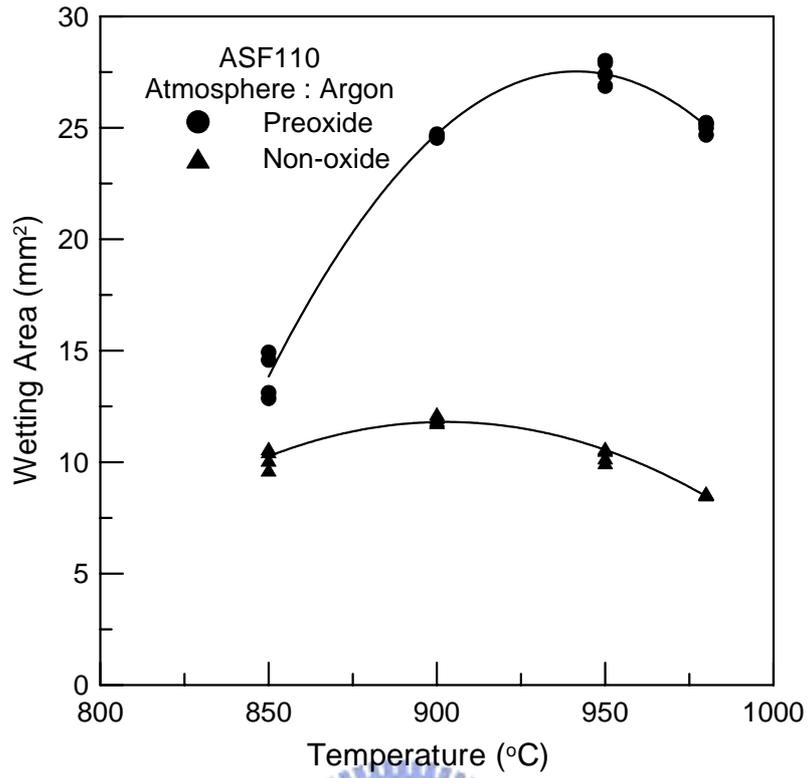


圖 4-9 ASF110 於氬氣保護下的伸展面積

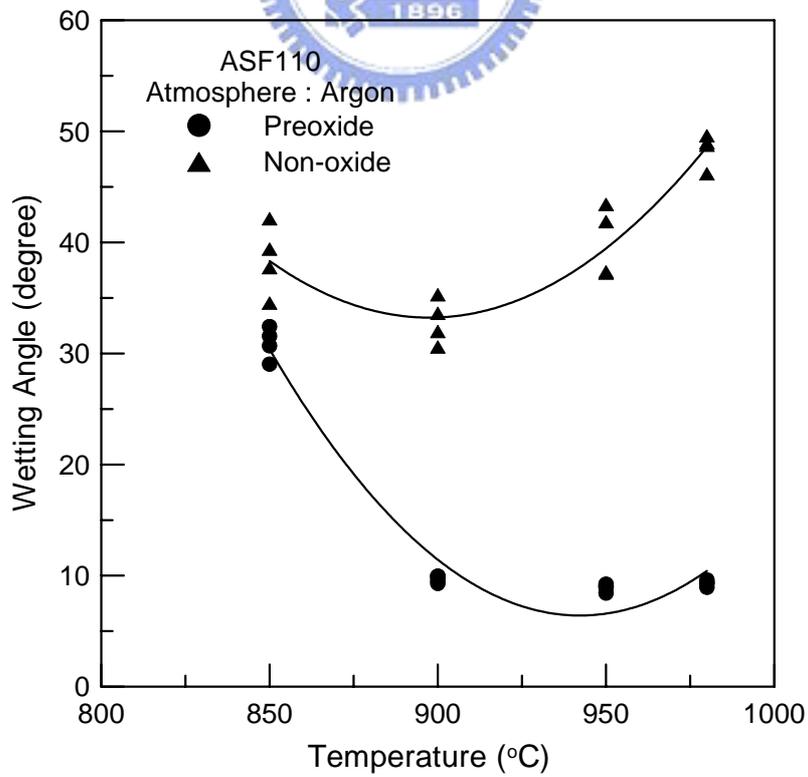


圖 4-10 ASF110 於氬氣保護下的潤濕角

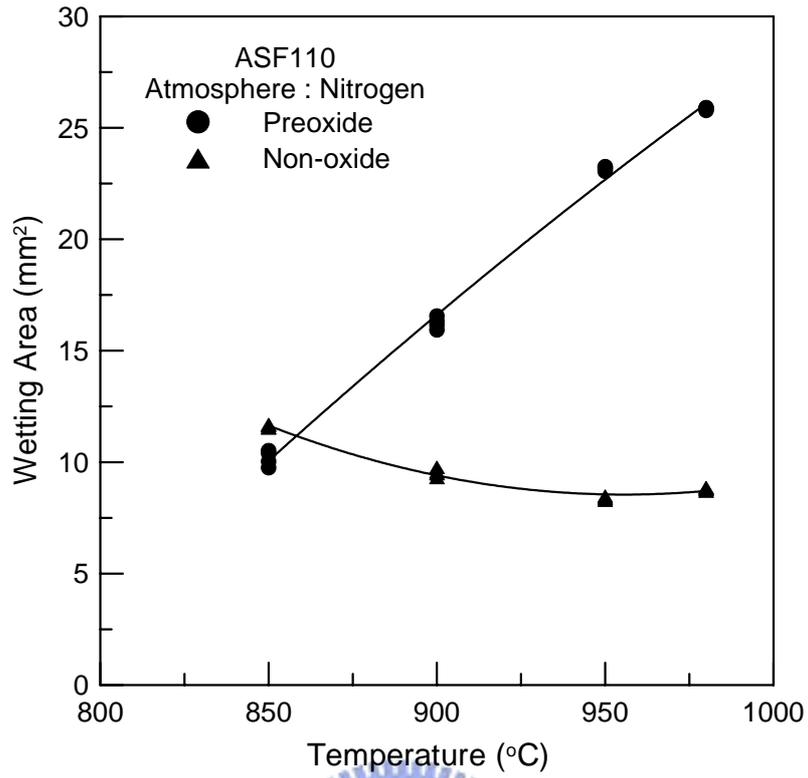


圖 4-11 ASF110 於氮氣保護下的伸展面積

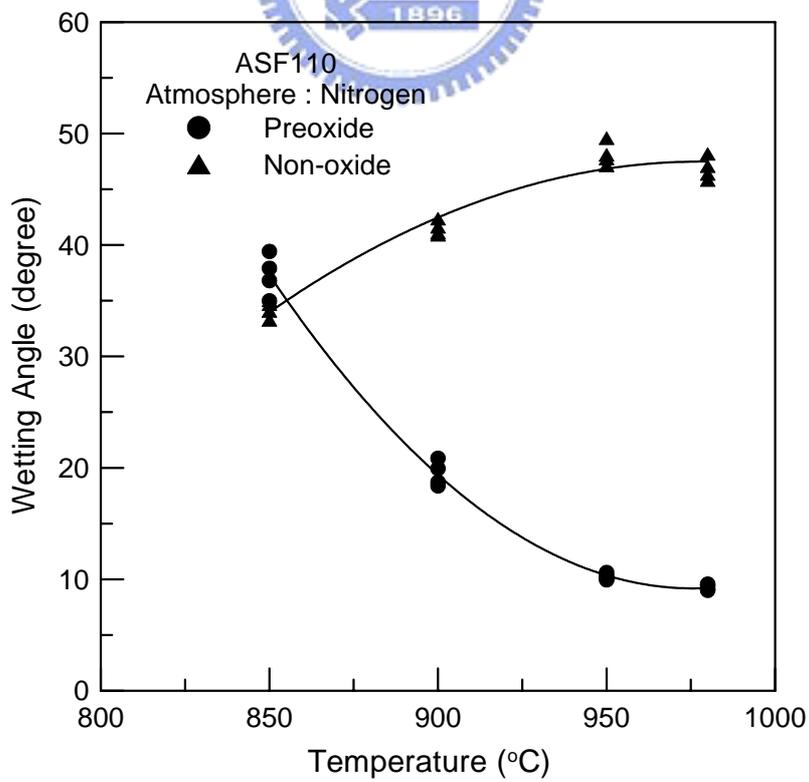


圖 4-12 ASF110 於氮氣保護下的潤濕角

850°C 氬氣保護下之伸展面積	850°C 氬氣保護下之潤濕角
	
900°C 氬氣保護下之伸展面積	900°C 氬氣保護下之潤濕角
	
950°C 氬氣保護下之伸展面積	950°C 氬氣保護下之潤濕角
	
980°C 氬氣保護下之伸展面積	980°C 氬氣保護下之潤濕角
	

圖 4-13 ASF200R 與預氧化 Kovar 在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形

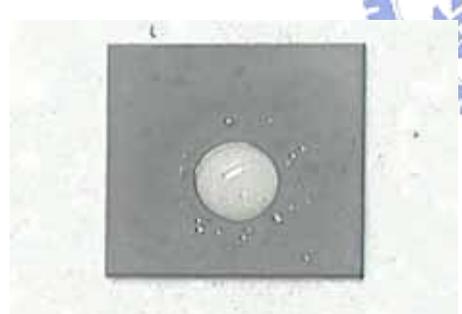
850°C 氬氣保護下之伸展面積	850°C 氬氣保護下之潤濕角
	
900°C 氬氣保護下之伸展面積	900°C 氬氣保護下之潤濕角
	
950°C 氬氣保護下之伸展面積	950°C 氬氣保護下之潤濕角
	
980°C 氬氣保護下之伸展面積	980°C 氬氣保護下之潤濕角
	

圖 4-14 ASF200R 與無預氧化 Kovar 在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形

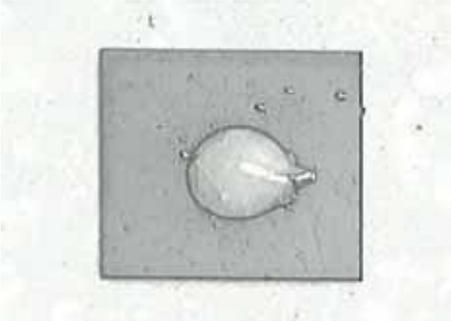
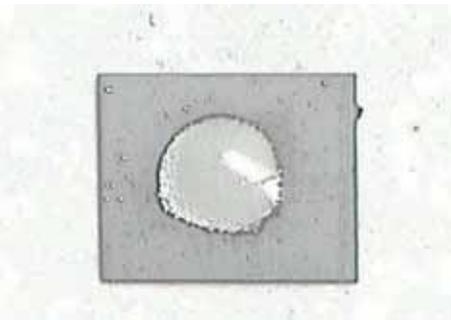
850°C 氮氣保護下之伸展面積	850°C 氮氣保護下之潤濕角
	
900°C 氮氣保護下之伸展面積	900°C 氮氣保護下之潤濕角
	
950°C 氮氣保護下之伸展面積	950°C 氮氣保護下之潤濕角
	
980°C 氮氣保護下之伸展面積	980°C 氮氣保護下之潤濕角
	

圖 4-15 ASF200R 與預氧化 Kovar 在不同溫度氮氣保護下的潤濕情形

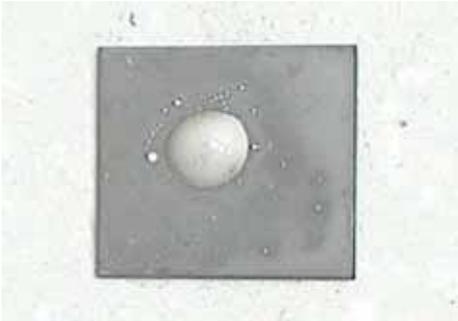
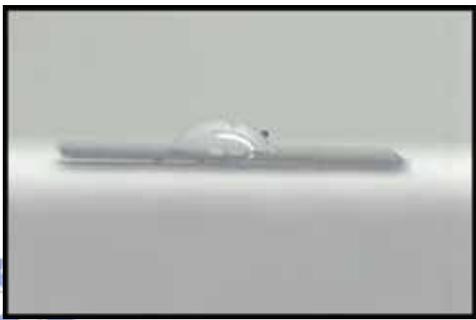
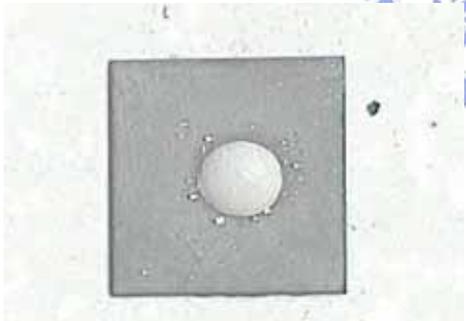
850°C 氮氣保護下之伸展面積	850°C 氮氣保護下之潤濕角
	
900°C 氮氣保護下之伸展面積	900°C 氮氣保護下之潤濕角
	
950°C 氮氣保護下之伸展面積	950°C 氮氣保護下之潤濕角
	
980°C 氮氣保護下之伸展面積	980°C 氮氣保護下之潤濕角
	

圖 4-16 ASF200R 與無預氧化 Kovar 在不同溫度氮氣保護下的潤濕情形

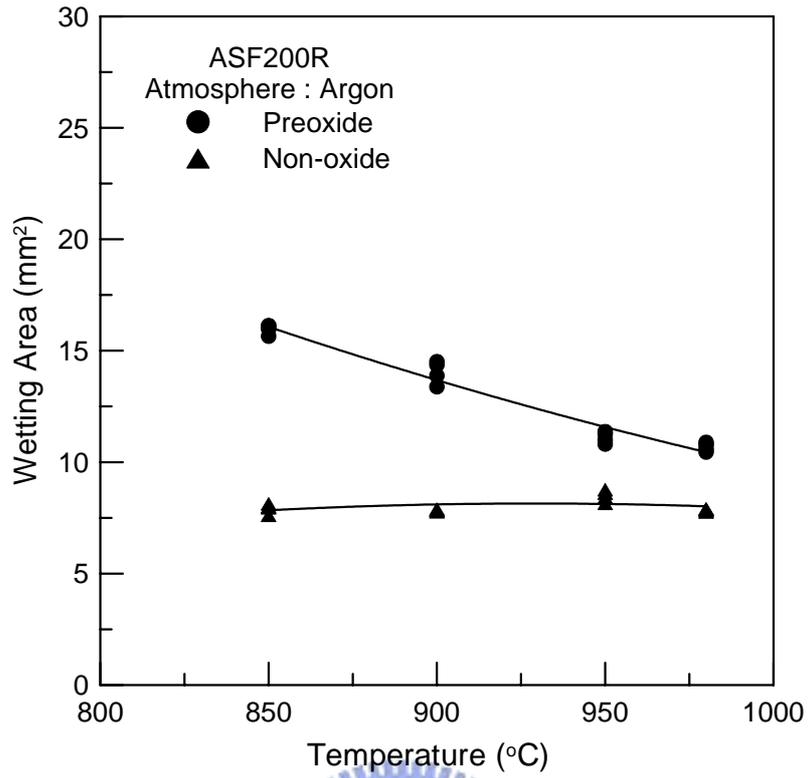


圖 4-17 ASF200R 於氬氣保護下的伸展面積

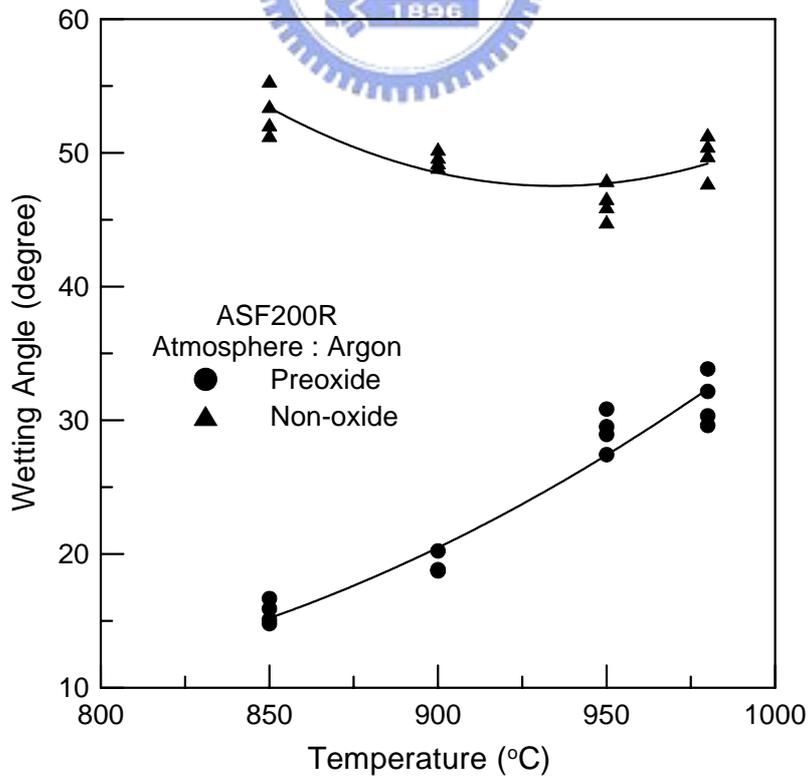


圖 4-18 ASF200R 於氬氣保護下的潤濕角

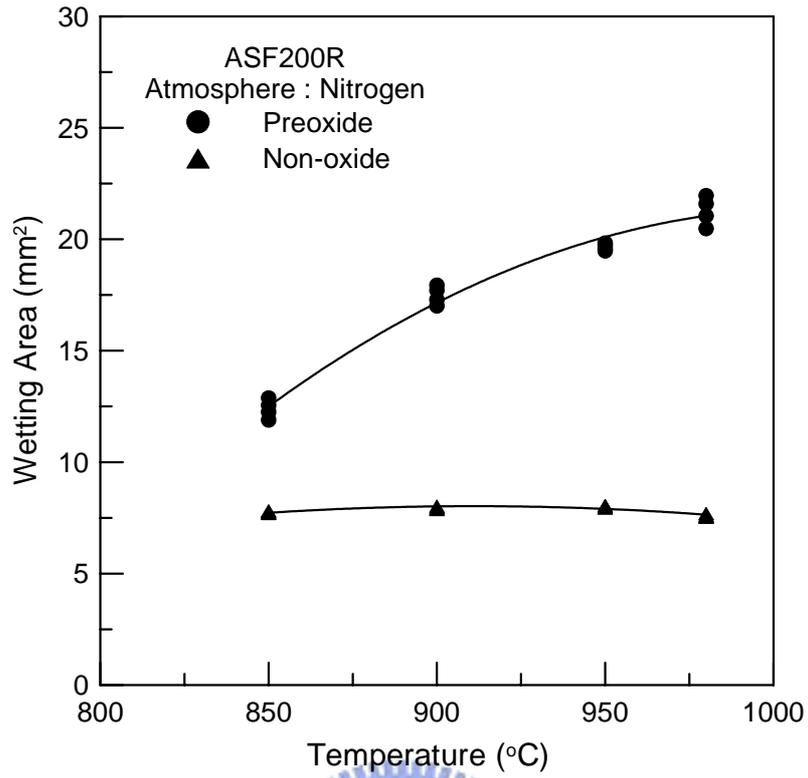


圖 4-19 ASF200R 於氮氣保護下的伸展面積

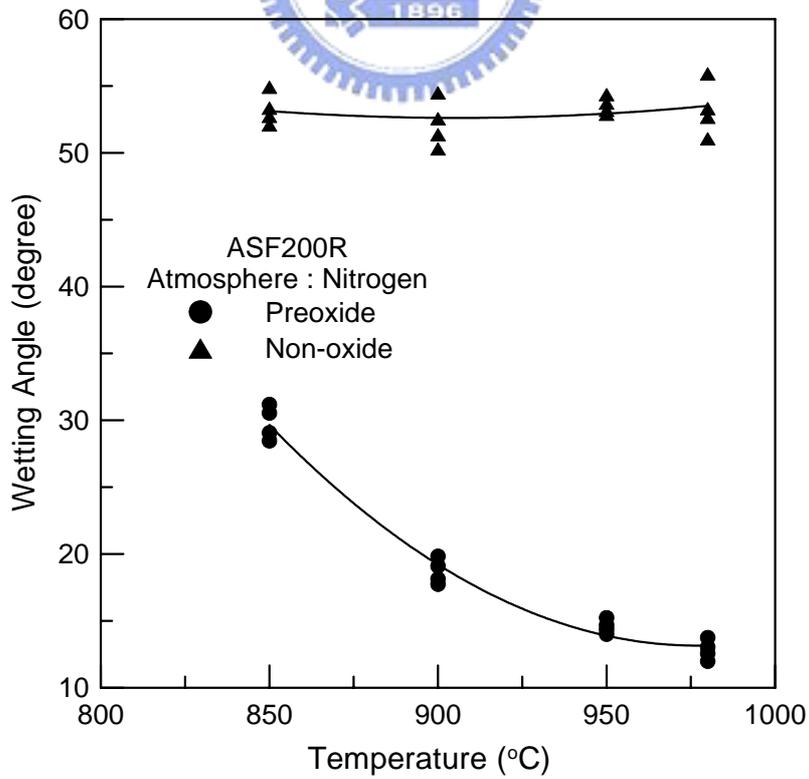


圖 4-20 ASF200R 於氮氣保護下的潤濕角

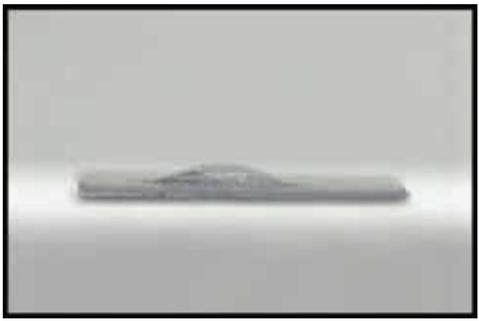
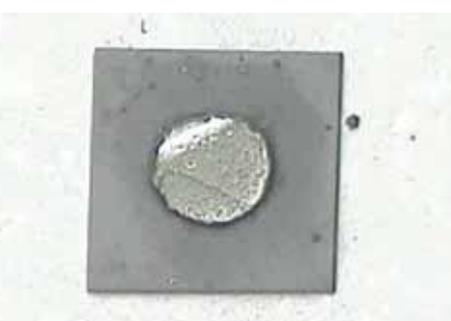
850°C 氬氣保護下之伸展面積	850°C 氬氣保護下之潤濕角
	
900°C 氬氣保護下之伸展面積	900°C 氬氣保護下之潤濕角
	
950°C 氬氣保護下之伸展面積	950°C 氬氣保護下之潤濕角
	
980°C 氬氣保護下之伸展面積	980°C 氬氣保護下之潤濕角
	

圖 4-21 ASF700 與預氧化 Kovar 在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形

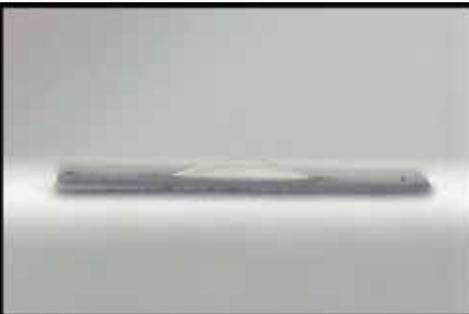
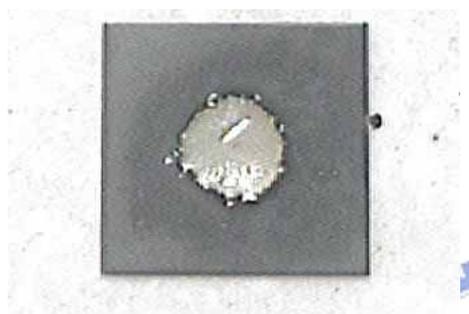
850°C 氬氣保護下之伸展面積	850°C 氬氣保護下之潤濕角
	
900°C 氬氣保護下之伸展面積	900°C 氬氣保護下之潤濕角
	
950°C 氬氣保護下之伸展面積	950°C 氬氣保護下之潤濕角
	
980°C 氬氣保護下之伸展面積	980°C 氬氣保護下之潤濕角
	

圖 4-22 ASF700 與無預氧化 Kovar 在不同溫度氬氣保護下的潤濕情形

850°C 氮氣保護下之伸展面積	850°C 氮氣保護下之潤濕角
	
900°C 氮氣保護下之伸展面積	900°C 氮氣保護下之潤濕角
	
950°C 氮氣保護下之伸展面積	950°C 氮氣保護下之潤濕角
	
980°C 氮氣保護下之伸展面積	980°C 氮氣保護下之潤濕角
	

圖 4-23 ASF700 與預氧化 Kovar 在不同溫度氮氣保護下的潤濕情形

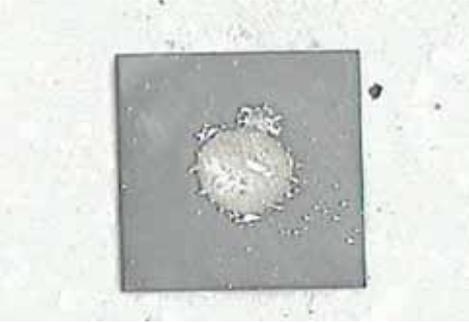
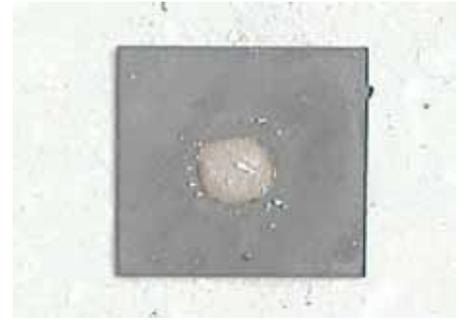
850°C 氮氣保護下之伸展面積	850°C 氮氣保護下之潤濕角
	
900°C 氮氣保護下之伸展面積	900°C 氮氣保護下之潤濕角
	
950°C 氮氣保護下之伸展面積	950°C 氮氣保護下之潤濕角
	
980°C 氮氣保護下之伸展面積	980°C 氮氣保護下之潤濕角
	

圖 4-24 ASF700 與無預氧化 Kovar 在不同溫度氮氣保護下的潤濕情形

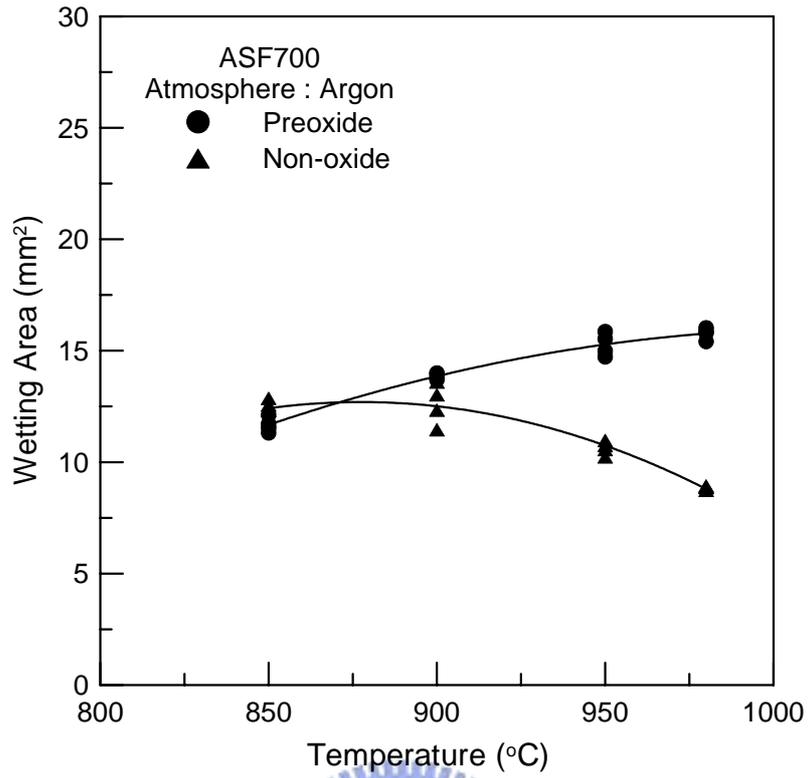


圖 4-25 ASF700 於氬氣保護下的伸展面積

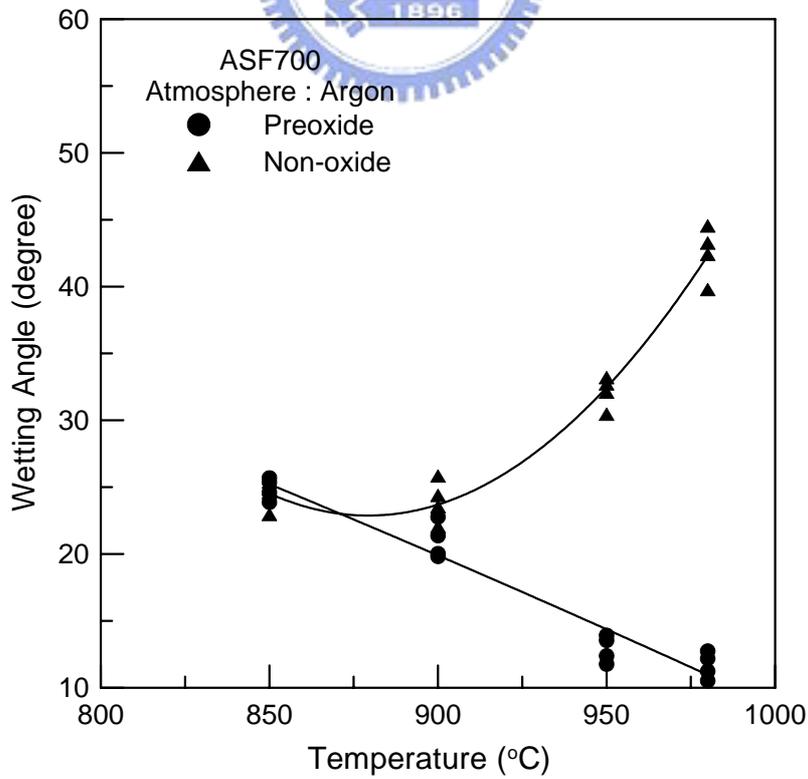


圖 4-26 ASF700 於氬氣保護下的潤濕角

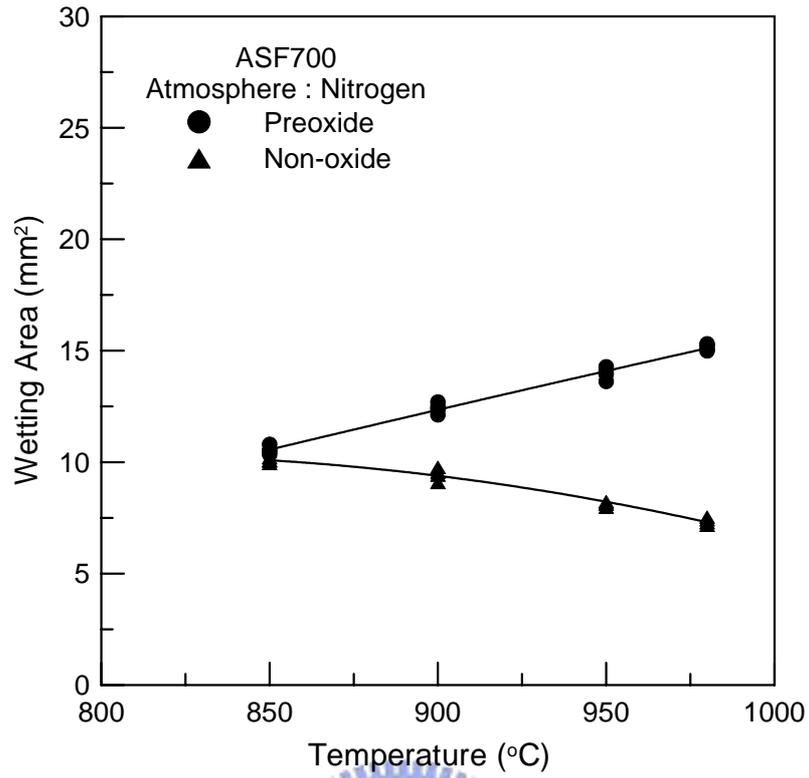


圖 4-27 ASF700 於氮氣保護下的伸展面積

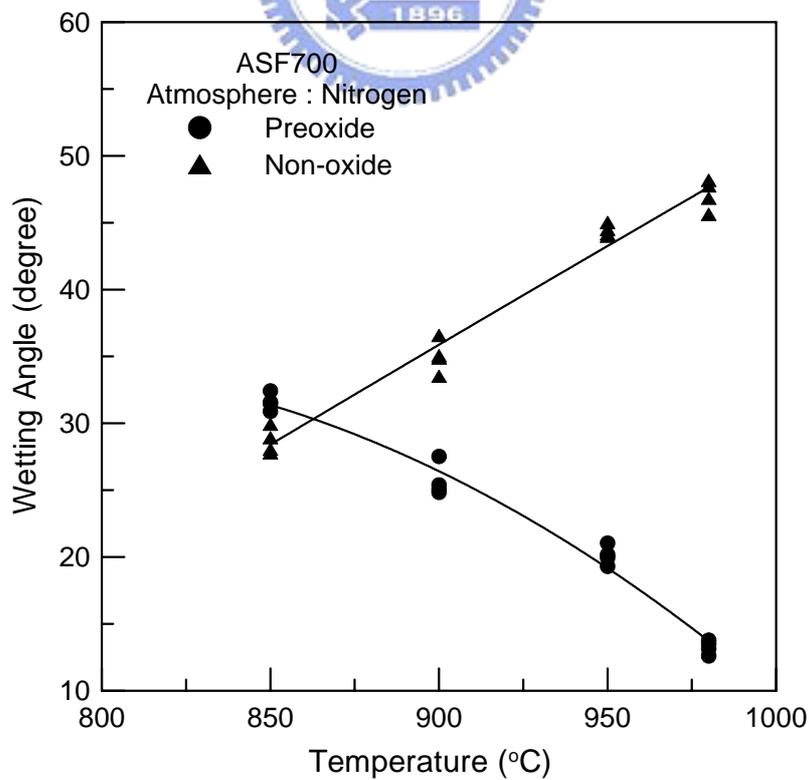


圖 4-28 ASF700 於氮氣保護下的潤濕角

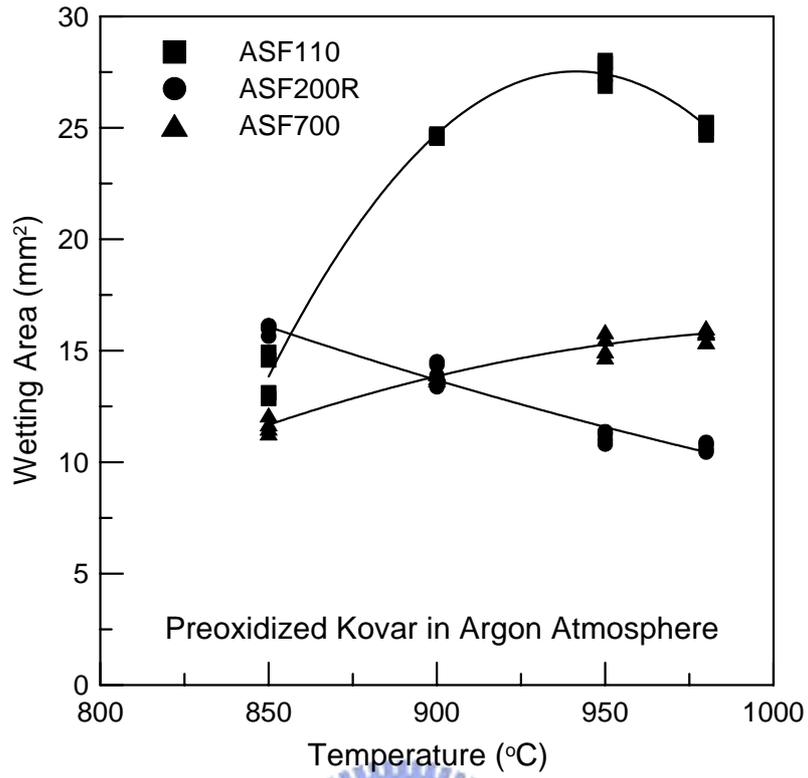


圖 4-29 三種玻璃粉於氬氣保護下的伸展面積

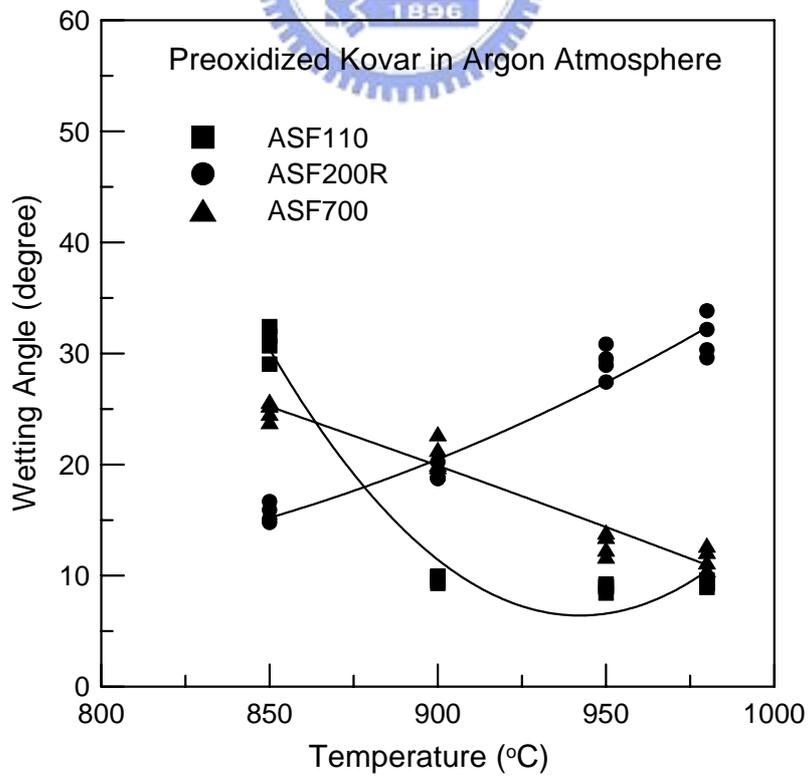


圖 4-30 三種玻璃粉於氬氣保護下的潤濕角

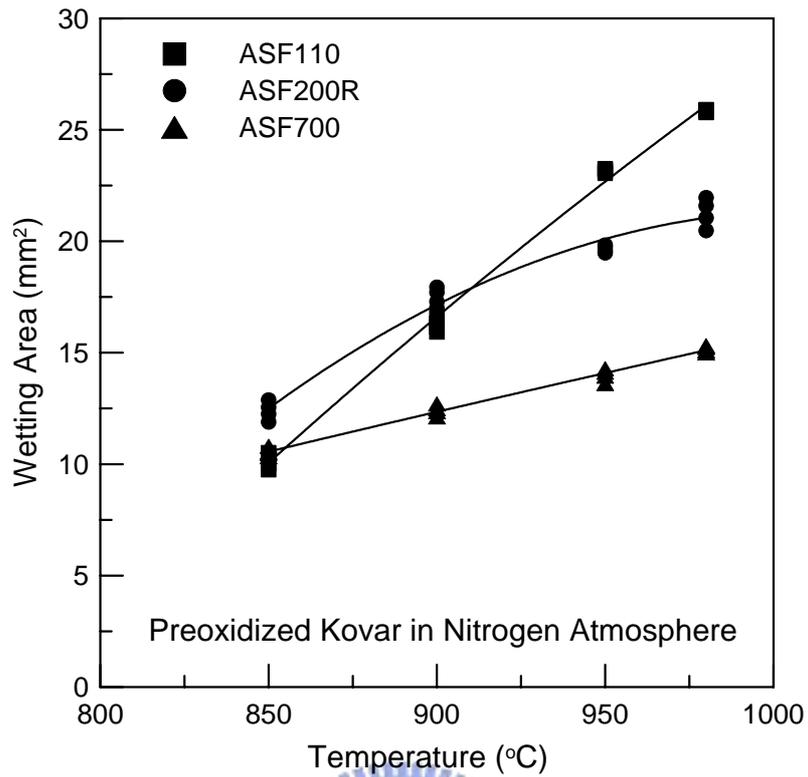


圖 4-31 三種玻璃粉於氮氣保護下的伸展面積

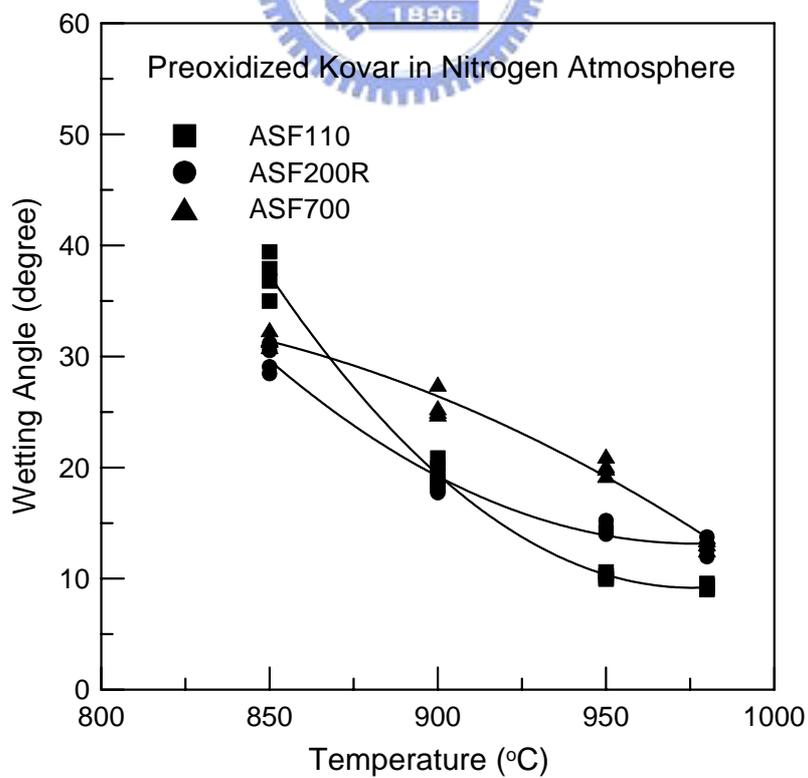


圖 4-32 三種玻璃粉於氮氣保護下的潤濕角

4-3 玻璃對金屬接合實驗

由潤濕性實驗結果選用玻璃粉 ASF110 作為玻璃對金屬接合實驗中之實驗材料，分別使用有預氧化處理與無預氧化處理的 Kovar 試片，在 950°C 與 980°C 的氮氣與氫氣保護氣氛下進行接合實驗，圖 4-33 為接合實驗的示意圖。在本研究中對於玻璃對金屬接合外觀好壞的判別方法是根據 ASTM F144-80(2000)之規範，如圖 4-34 與圖 4-35 所示。

圖 4-36~4-37 分別為氫氣與氮氣保護下之玻璃粉 ASF110 與預氧化 Kovar 試片之接合情形，由圖中可知有預氧化處理 Kovar 合金試片造成的接合外觀屬於(b)類型好的接合形式。圖 4-38~4-39 分別為氫氣與氮氣保護下之玻璃粉 ASF110 與無預氧化 Kovar 試片之接合情形，由圖中可知無預氧化處理 Kovar 合金試片造成的接合外觀則屬於(c)類型尚可的接合形式。由上述之討論與文獻回顧中預氧化金屬可達到玻璃與金屬較佳接合的結果相當吻合。

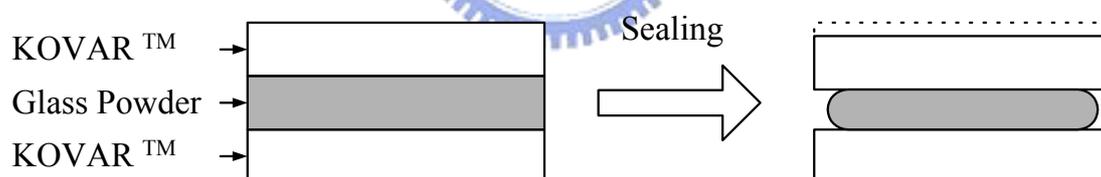


圖 4-33 接合實驗示意圖

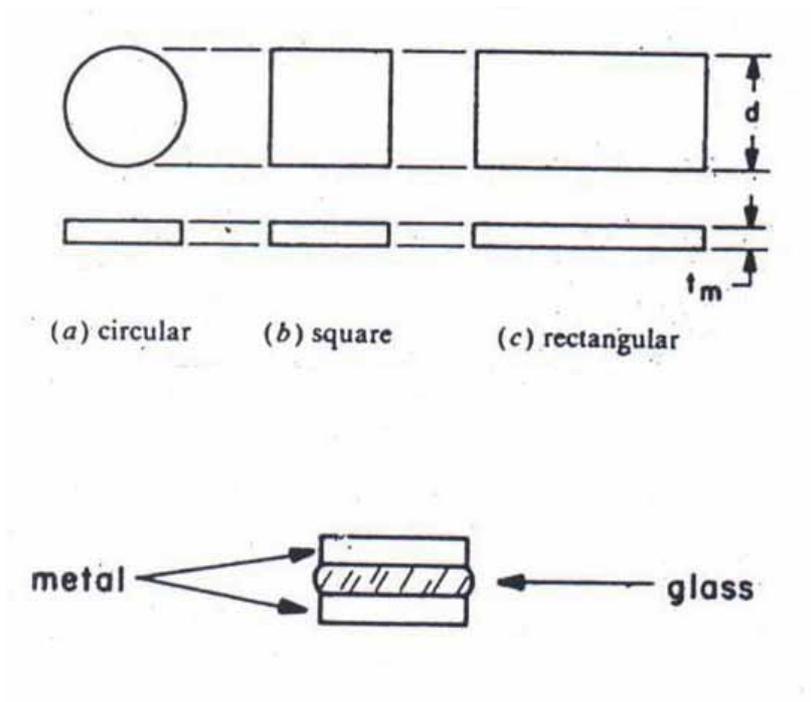


圖 4-34 玻璃與金屬接合示意圖 (F144-80(2000)之規範)

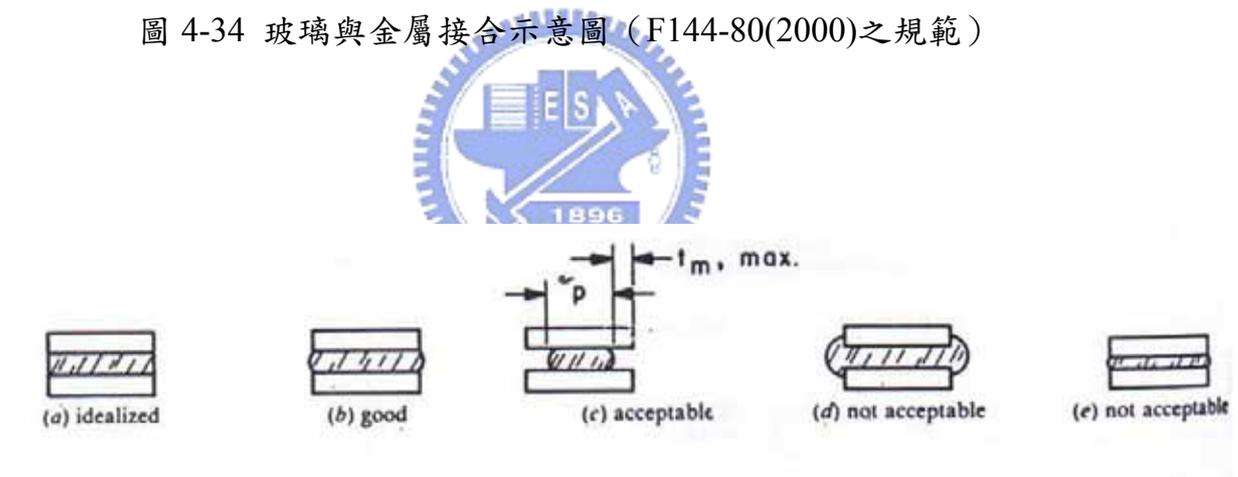
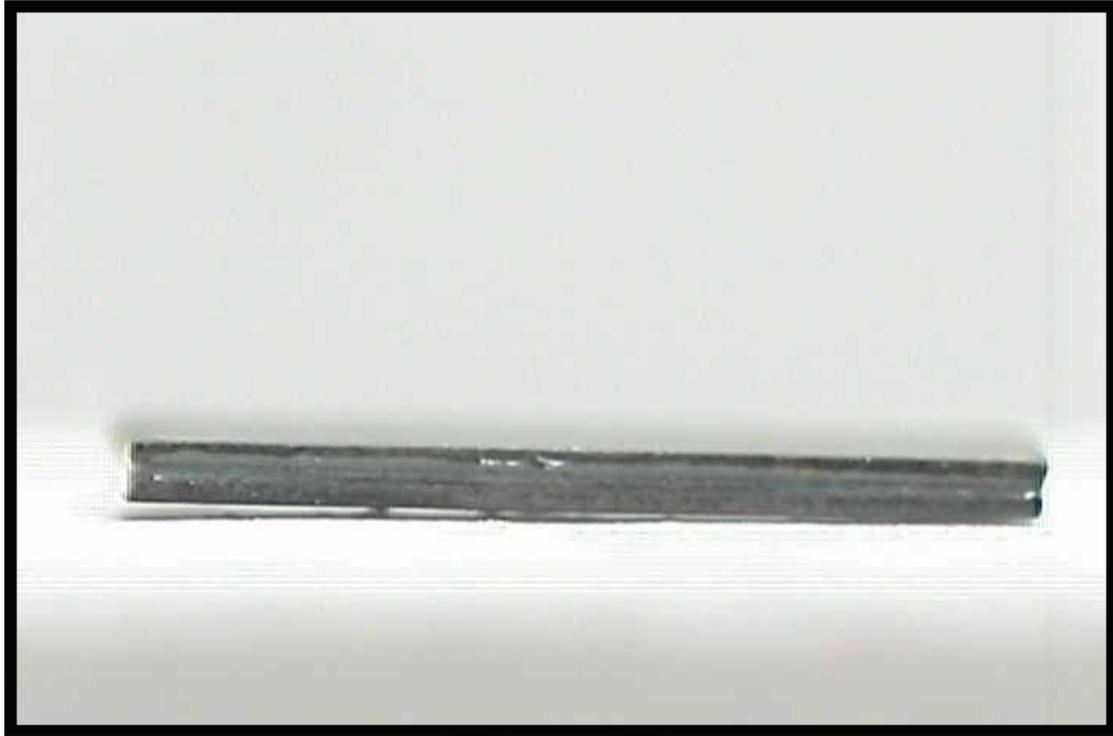


圖 4-35 玻璃與金屬接合後外觀判別 (F144-80(2000)之規範)

ASF110 與預氧化 Kovar 試片於 950°C 氬氣保護下之接合外觀



ASF110 與預氧化 Kovar 試片於 980°C 氬氣保護下之接合外觀



圖 4-36 氬氣保護下之玻璃粉與預氧化 Kovar 試片之接合情形

ASF110 與預氧化 Kovar 試片於 950°C 氮氣保護下之接合外觀

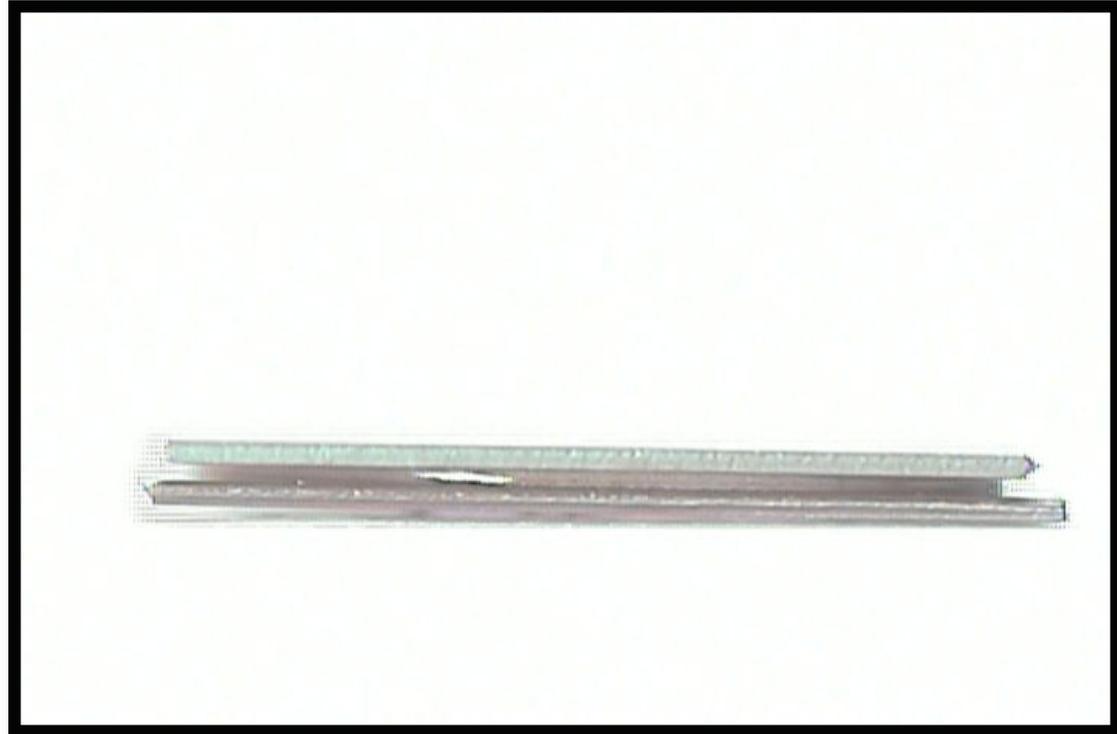


ASF110 與預氧化 Kovar 試片於 980°C 氮氣保護下之接合外觀



圖 4-37 氮氣保護下之玻璃粉與預氧化 Kovar 試片之接合情形

ASF110 與無預氧化 Kovar 試片於 950°C 氬氣保護下之接合外觀



ASF110 與無預氧化 Kovar 試片於 980°C 氬氣保護下之接合外觀

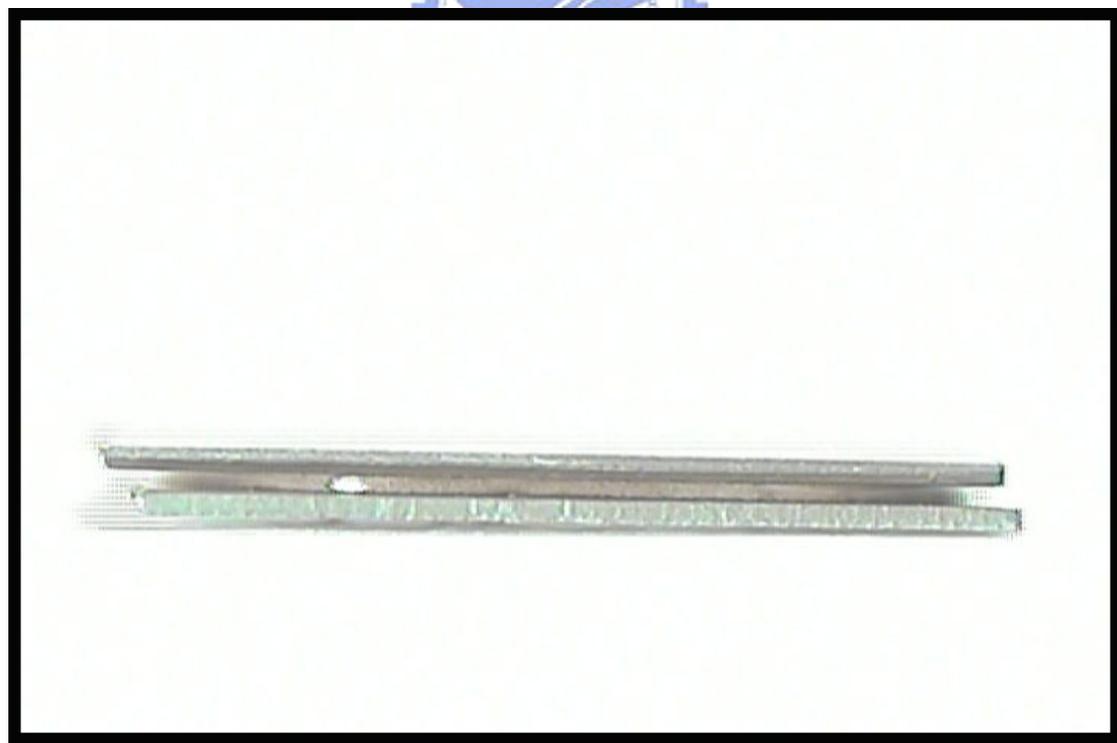
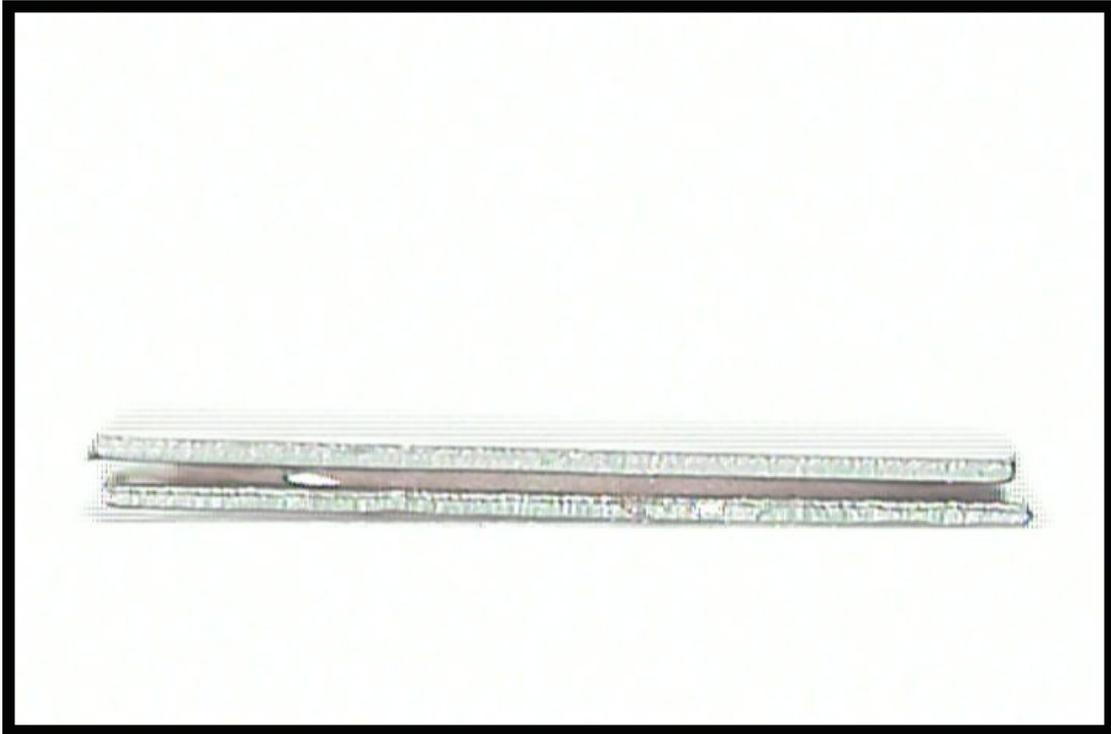


圖 4-38 氬氣保護下之玻璃粉與無預氧化 Kovar 試片之接合情形

ASF110 與無預氧化 Kovar 試片於 950°C 氮氣保護下之接合外觀



ASF110 與無預氧化 Kovar 試片於 980°C 氮氣保護下之接合外觀

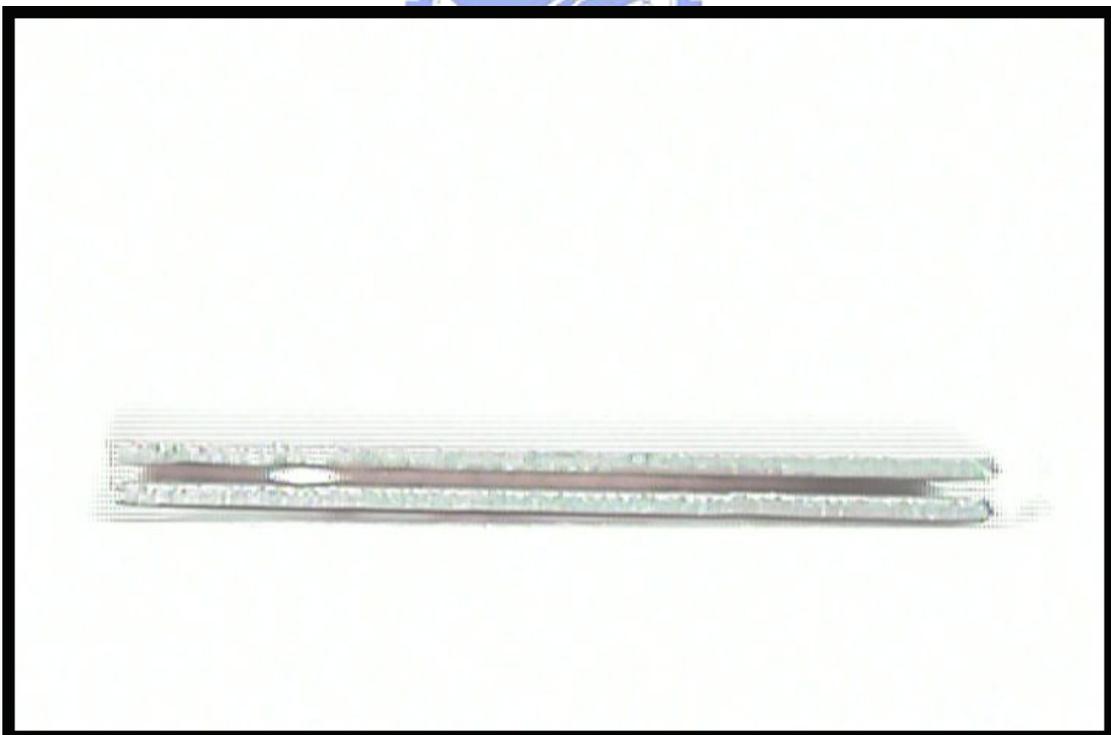


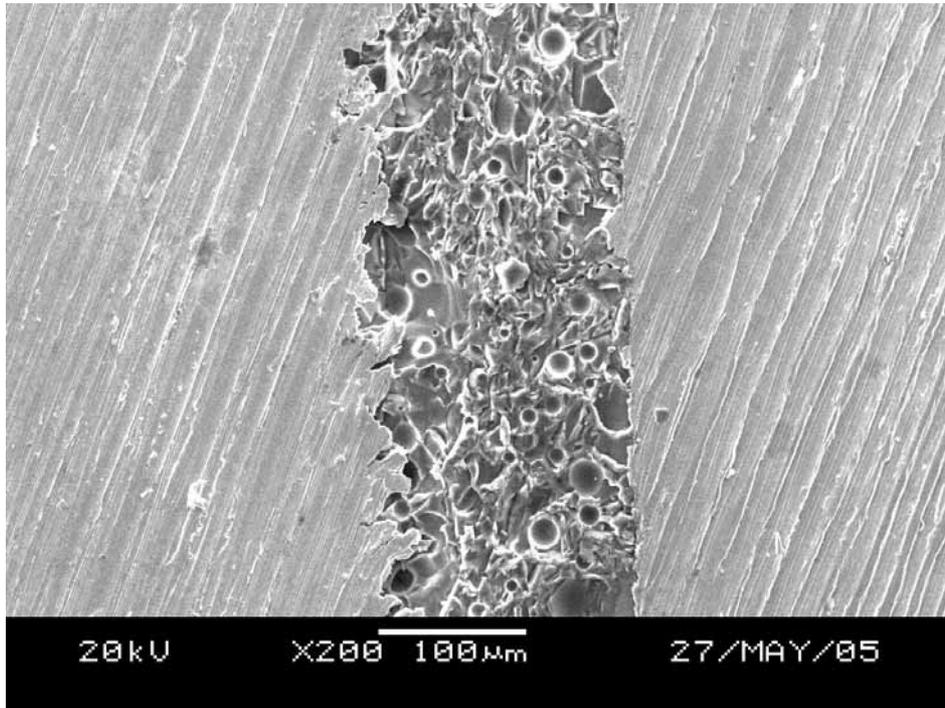
圖 4-39 氮氣保護下之玻璃粉與無預氧化 Kovar 試片之接合情形

4-4 接合界面 SEM 觀察與 EDS 成分分析

將已接合的玻璃與金屬試片利用慢速鑽石切割機由試片中心切開，進行接合界面 SEM 觀察與 EDS 成分分析。由於未預氧化處理的 Kovar 試片與玻璃接合後產生的鍵結力較差，經切割後會造成玻璃與金屬分離，且玻璃也會有破裂現象，故無法使用 SEM 與 EDS 觀察接合界面。圖 4-40~4-41 為氫氣氣氛保護下分別加熱至 950°C 與 980°C，圖 4-42~4-43 則為氮氣氣氛保護下分別加熱至 950°C 與 980°C，進行玻璃粉 ASF110 與預氧化 Kovar 合金試片接合實驗的 SEM 組織外觀圖。試片外側是兩片預氧化 Kovar，中間層則為玻璃。在接合實驗時，中間玻璃層係利用玻璃粉以堆疊的方式。由於在堆疊時容易在玻璃粉末與粉末之間產生空隙，加上接合實驗並沒有考慮到去除氣孔，故會造成玻璃區內的玻璃形成孔洞，這些孔洞的產生會造成接合後元件氣密性的不佳。值得一提的是，當溫度為 980°C 時，無論是氫氣或氮氣氣氛保護下，在 SEM 觀察中也發現到玻璃區所產生的氣孔均較 950°C 少。

圖 4-44、圖 4-45、圖 4-46 與圖 4-47 則分別為 950°C 氫氣氣氛、980°C 氫氣氣氛、950°C 氮氣氣氛與 980°C 氮氣氣氛保護下進行接合實驗，針對鐵、鈷、鎳與矽的 EDS 成分分析結果。由表可知接合實驗中鐵、鈷、鎳元素皆有擴散進入玻璃區中，矽元素也擴散進入 Kovar 合金區中，對於欲在玻璃與金屬間形成優良的化學鍵結是非常重要的。此外，針對鐵元素擴散距離之觀察可發現到，以氫氣為爐氣氛條件下，950°C 的擴散距離約為 20 μ m，而 980°C 為 30 μ m；然而以氮氣為爐氣氛條件下，950°C 的擴散距離約為 10 μ m，而 980°C 為 15 μ m；所以比較適當的處理溫度為 980°C，爐內氣氛則為氫氣，如此有助於鐵能擴散於玻璃內進而增加與 Kovar 合金的鍵結能力。

950°C 氫氣氣氛保護(A)



950°C 氫氣氣氛保護(B)

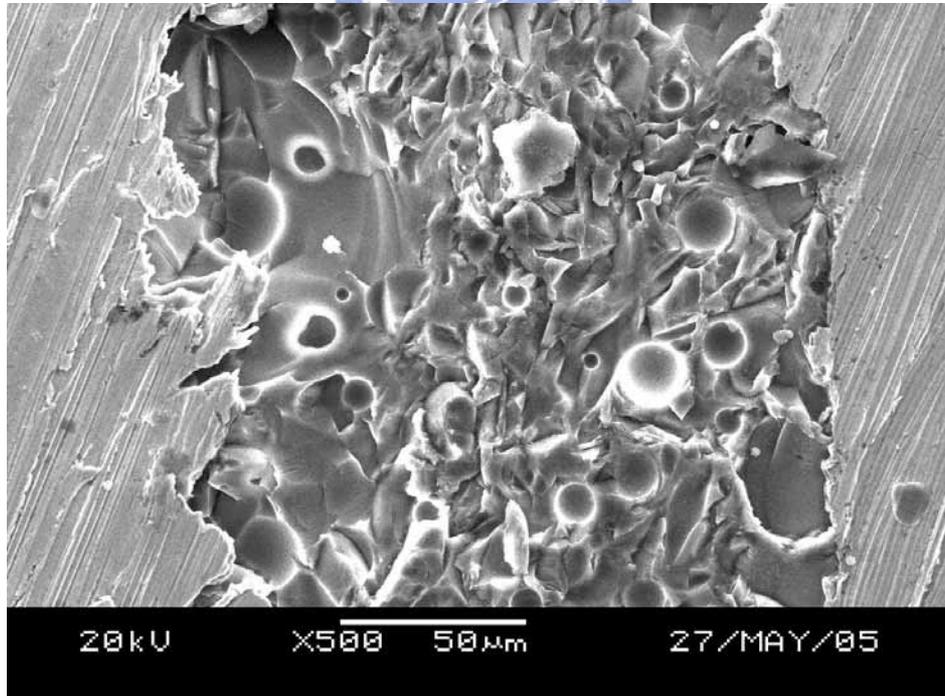
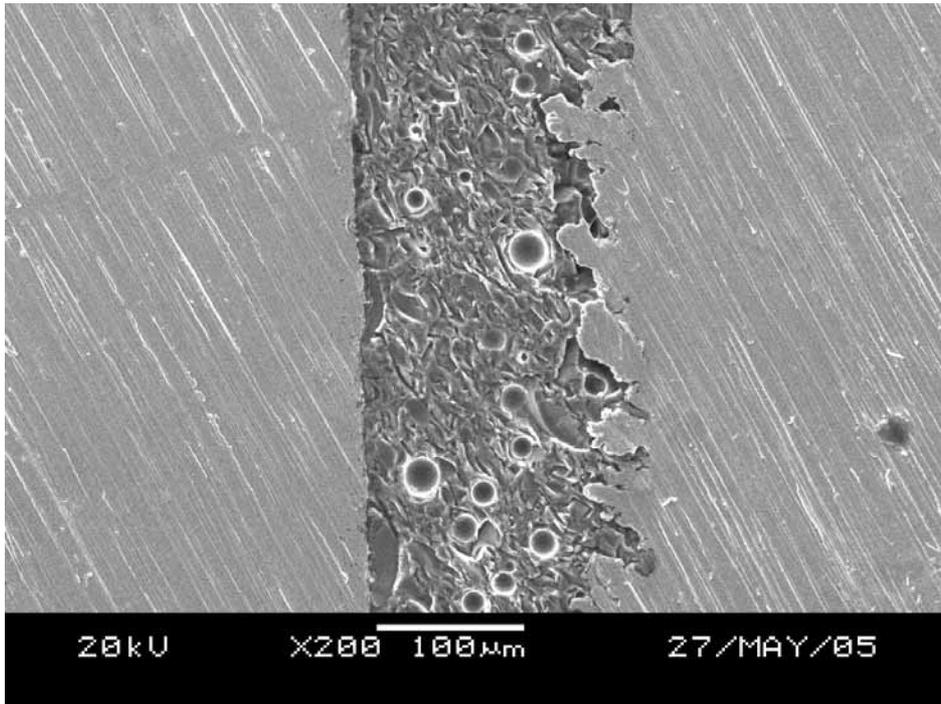


圖 4-40 加熱至 950°C 於氫氣氣氛保護下接合之 SEM 組織

980°C 氫氣氣氛保護(A)



980°C 氫氣氣氛保護(B)

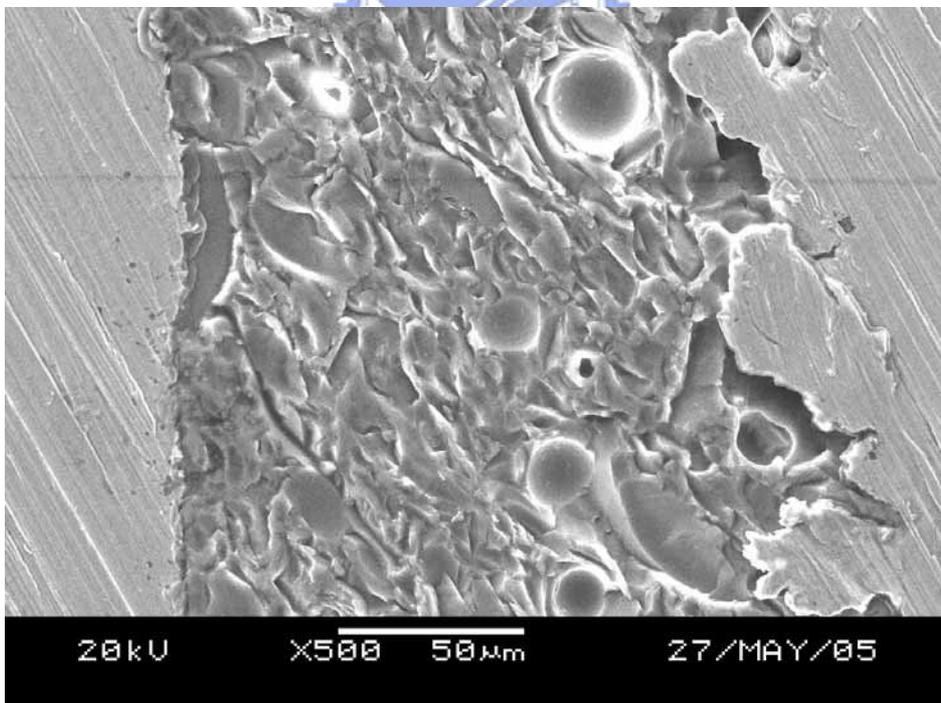
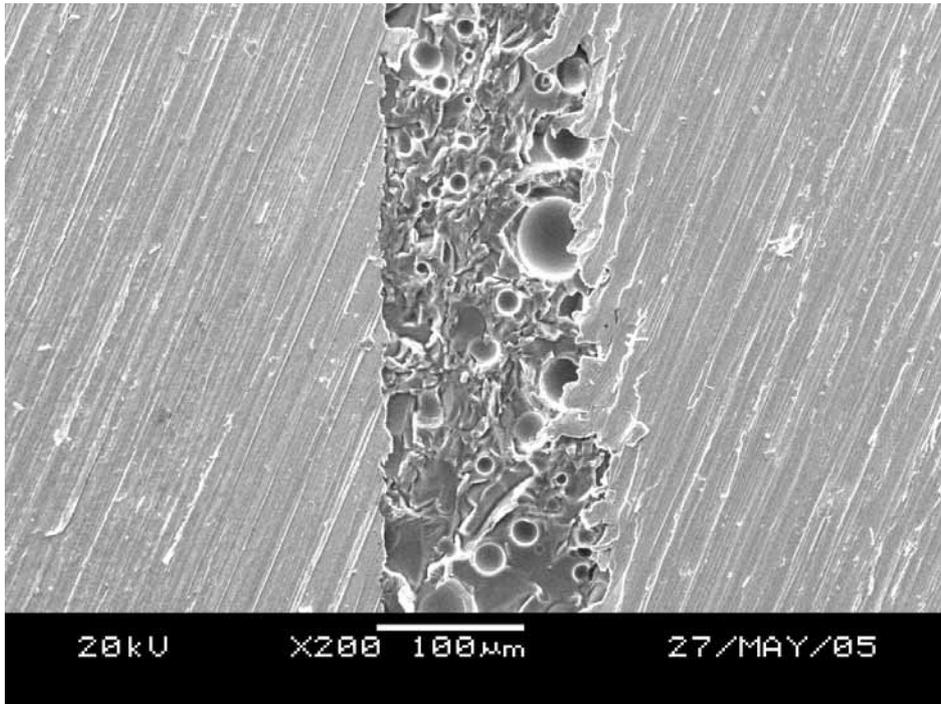


圖 4-41 加熱至 980°C 於氫氣氣氛保護下接合之 SEM 組織

950°C 氮氣氣氛保護(A)



950°C 氮氣氣氛保護(B)

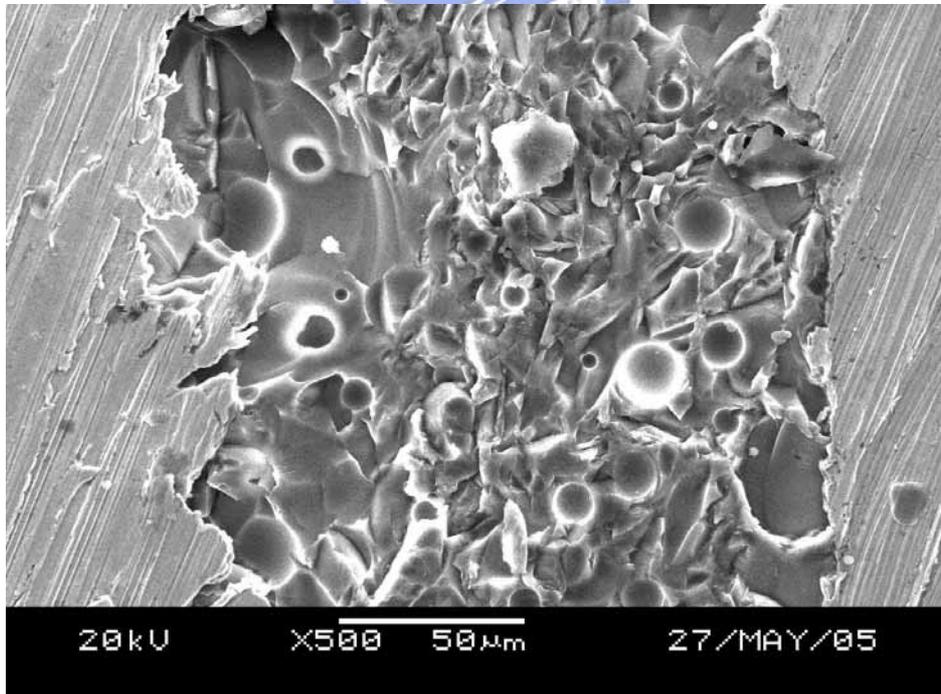
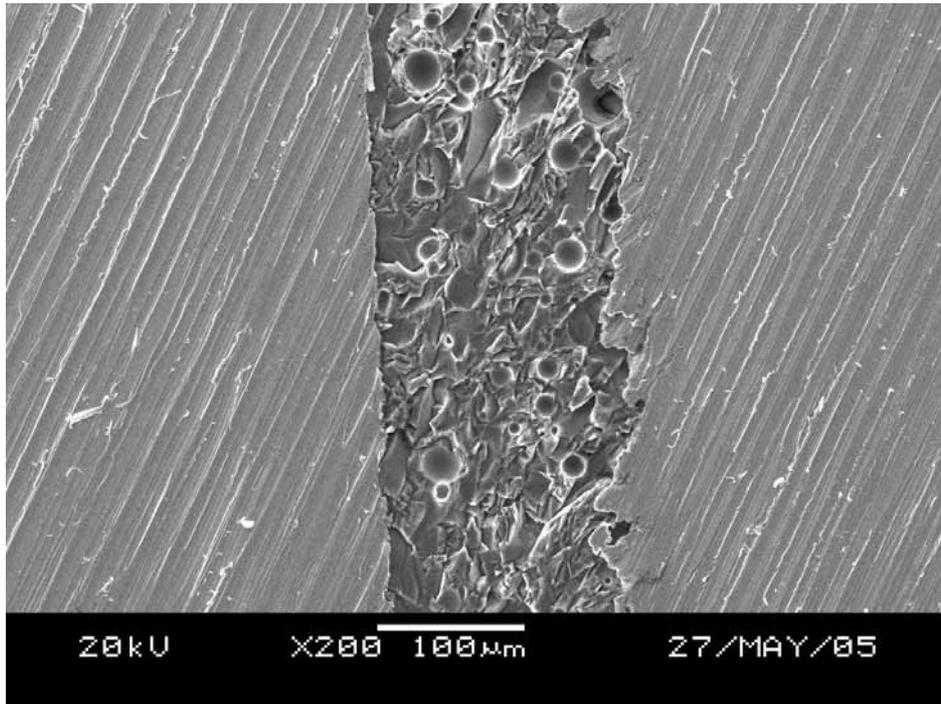


圖 4-42 加熱至 950°C 於氮氣氣氛保護下接合之 SEM 組織

980°C 氮氣氣氛保護(A)



980°C 氮氣氣氛保護(B)

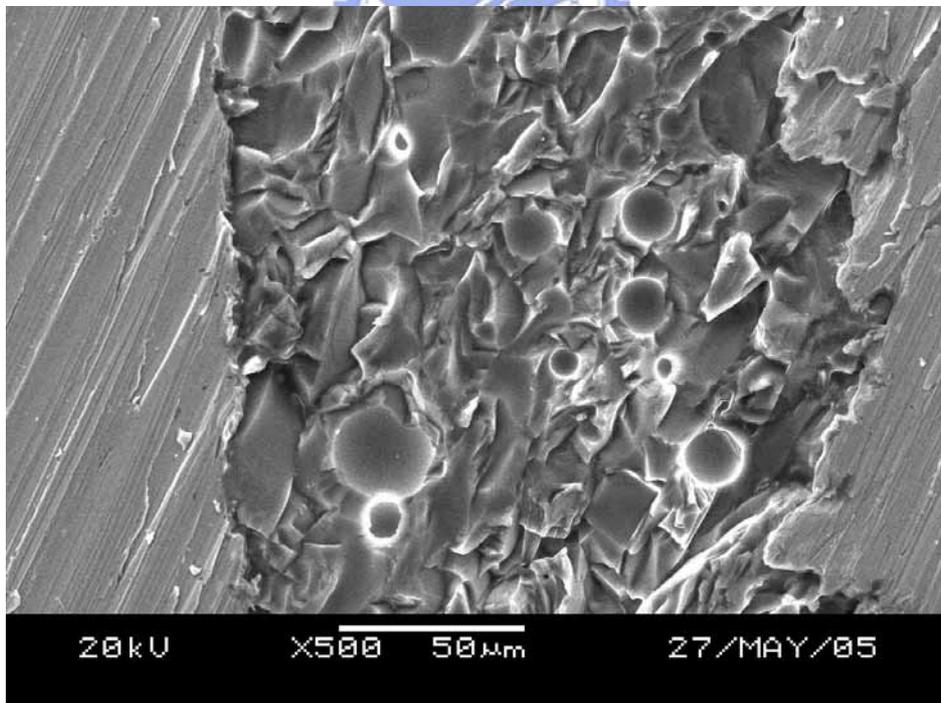


圖 4-43 加熱至 980°C 於氮氣氣氛保護下接合之 SEM 組織

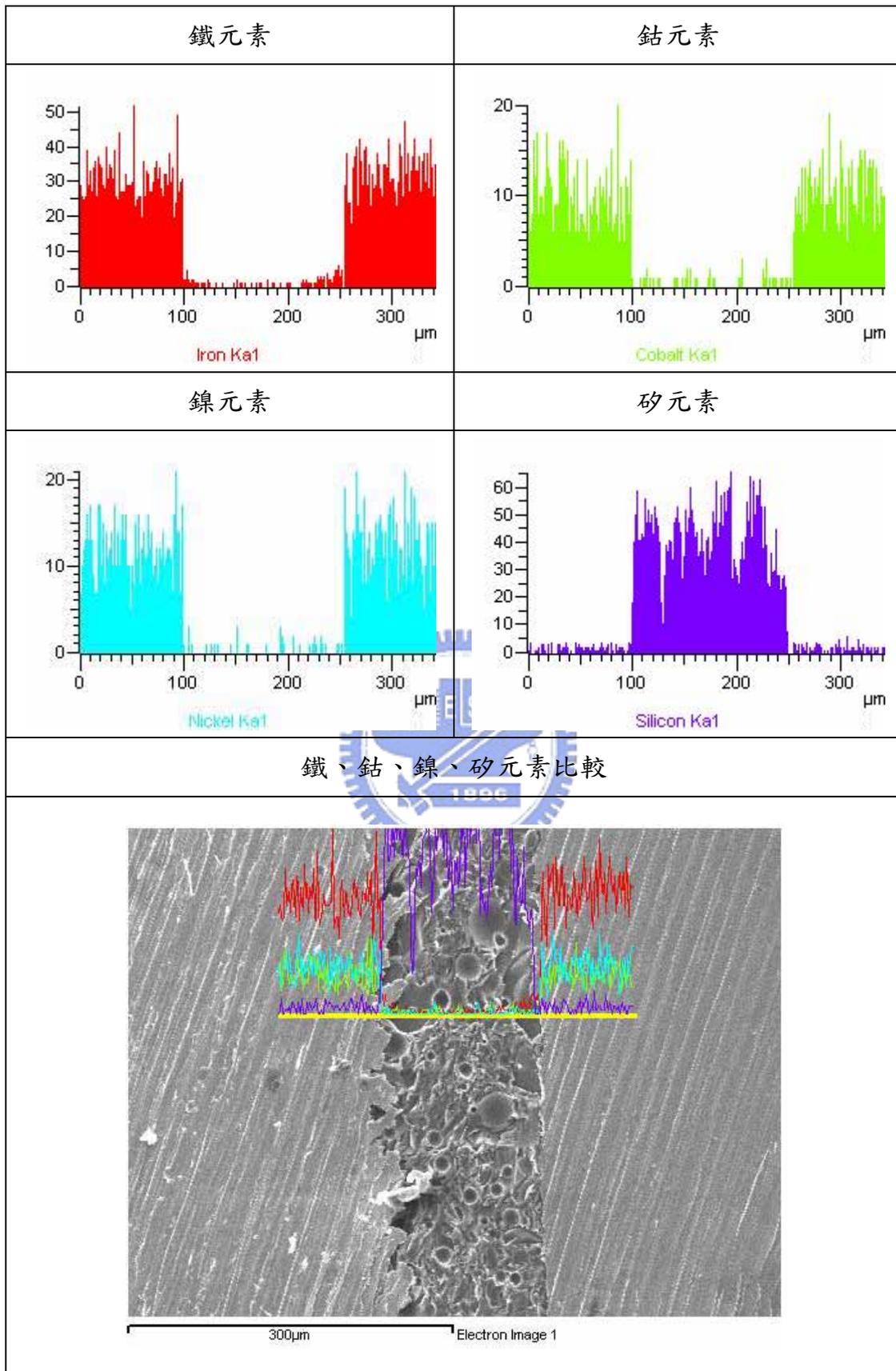


圖 4-44 加熱至 950°C 於氬氣氣氛保護接合 EDS 鐵鈷鎳矽之成份分析

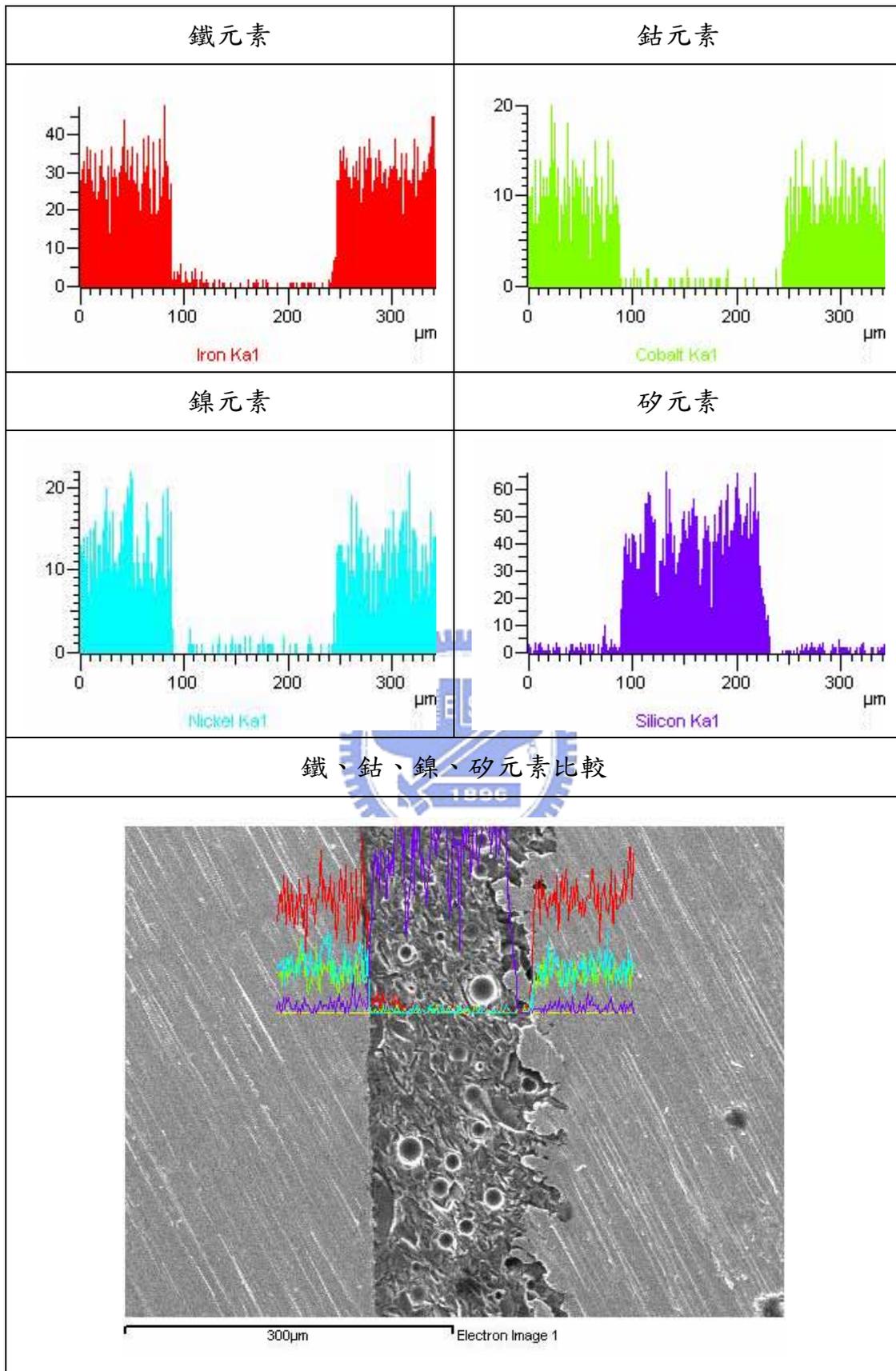


圖 4-45 加熱至 980°C 於氬氣氣氛保護接合 EDS 鐵鈷鎳矽之成份分析

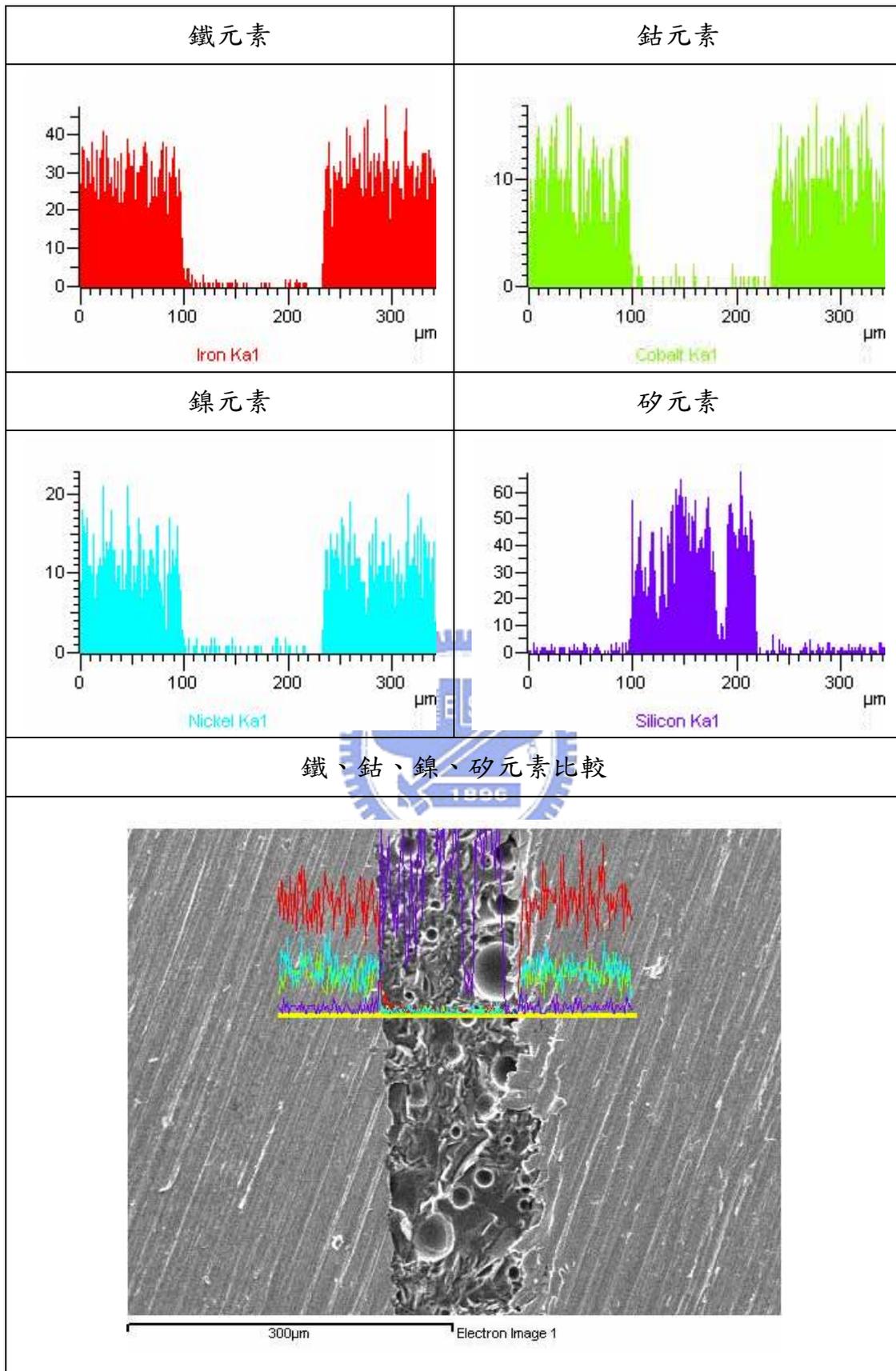


圖 4-46 加熱至 950°C 於氮氣氣氛保護接合 EDS 鐵鈷鎳矽之成份分析

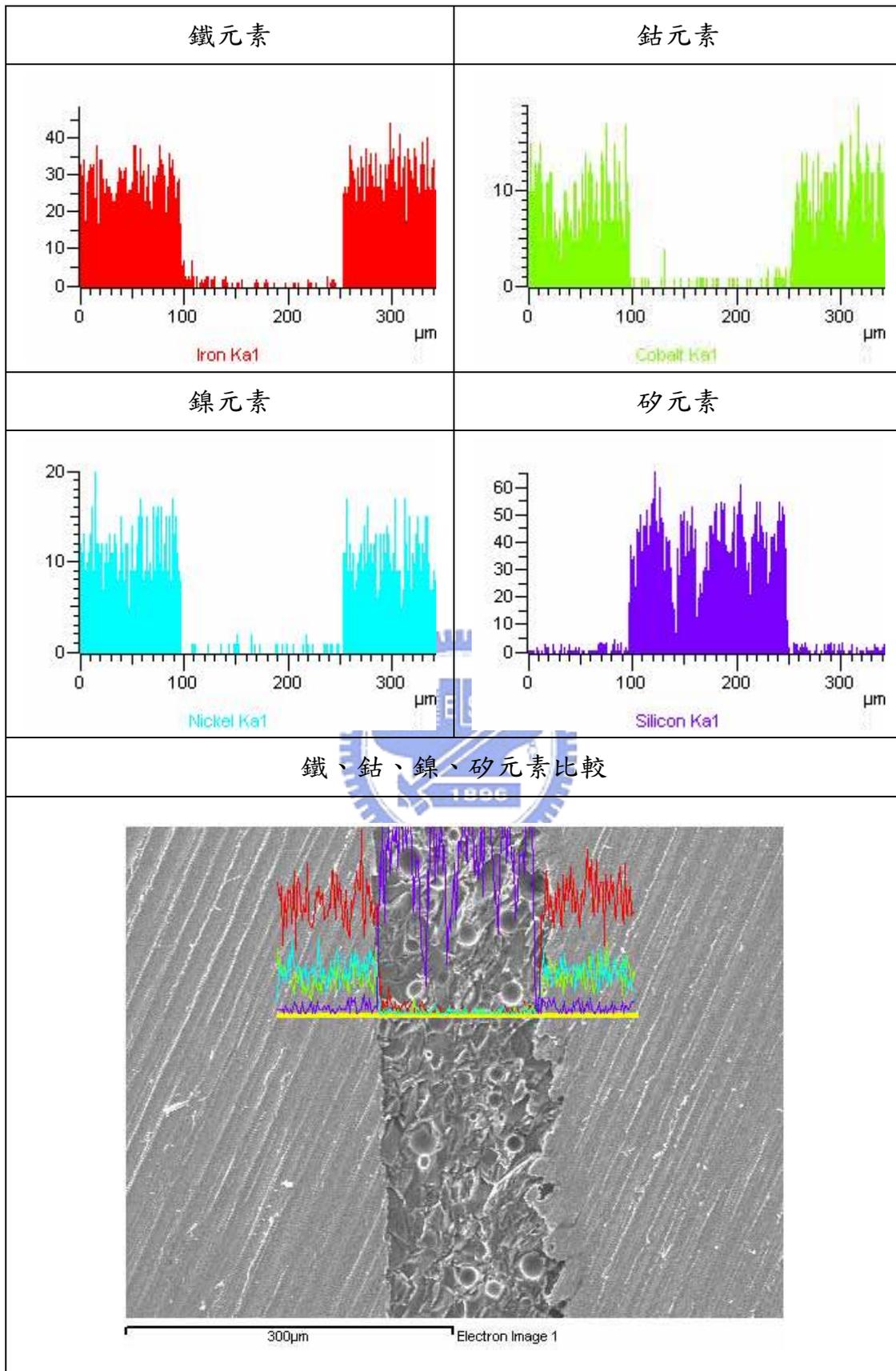


圖 4-47 加熱至 980°C 於氮氣氣氛保護接合 EDS 鐵鈷鎳矽之成份分析

第五章 結論

1. 使用石英管狀高溫爐進行 Kovar 合金預氧化實驗時，以爐溫 700°C 維持 10 分鐘之操作程序，會得到最適合於玻璃對金屬密封接合用之氧化層，其氧化率約為 0.4mg/cm²。
2. 在無預氧化處理的 Kovar 合金試片上，完成各類型玻璃粉之潤濕性實驗後，會產生不良的潤濕性。反之，若於預先氧化處理的 Kovar 合金試片上進行潤濕性實驗，玻璃液滴會在合金表面上產生良好的伸展作用，形成較佳之潤濕角與潤濕面積。
3. 玻璃粉 ASF110 於預氧化處理 Kovar 合金試片上的潤濕性較 ASF200R 與 ASF700 佳，尤其在 950°C 與 980°C 氬氣或氮氣氣氛保護下，潤濕面積可達 25mm² 以上。
4. 使用玻璃粉進行玻璃與金屬接合實驗易造成玻璃區產生過多氣孔。
5. 在爐溫為 950°C 與 980°C 氬氣或氮氣氣氛保護下進行接合實驗，Kovar 合金中的鐵、鈷、鎳元素因擴散之作用而進入玻璃區中，玻璃中的矽元素亦可擴散進入 Kovar 合金區中。其中以處理溫度為 980°C，爐內氣氛為氬氣之實驗程序，有助於增加擴散距離形成較佳的鍵結能力。

第六章 未來發展方向

1. 玻璃粉與 Kovar 合金接合實驗中，在玻璃區會產生許多氣孔，如何發展玻璃預成形相關技術與玻璃除氣處理，減少氣孔的產生以達到元件的氣密性，值得做為後續之探討。
2. 接合實驗中鐵、鈷、鎳元素擴散進入玻璃區，矽元素擴散進入合金區，可以進一步針對接合界面進行成分分析，觀察是否有矽酸鐵或其他反應物的產生。
3. 接合實驗的金屬為相同材料的金屬，可考慮嘗試不同熱膨脹係數材料間的接合，當應用至雷射二極體元件接腳與底座不同材料的接合情形將更為容易。



參考文獻

- [1] I. W. Donald, "Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings", *Journal of Materials Science*, 28, pp.2841-2886, 1993.
- [2] 陳力俊編著,「微電子材料與製程」,中國材料科學學會,民國89年。
- [3] Ch. Ed. Guillaume, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 170, 1554, 1920.
- [4] F.Y. Huang, H.M. Chow, S.L. Chen, K.A. Yan, "The machinability of KOVAR material", *Journal of Materials Processing Technology*, 87, pp.112-118, 1999.
- [5] ASTM, 1996 Annual book of ASTM standards : section 10 : vol. 10. 04, ASTM, 1996.
- [6] Arun K. Varshneya, "Stresses in Glass-to-Metal Seals", *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 22 Academic Press, New York. pp.241-306, 1982.
- [7] Kotaro Honda, Physics and applications of invar alloys, Maruzen company, ltd., Tokyo, 1978.
- [8] *Glass Technical Handbook*,
<http://www.schott.com/epackaging/english/download/>
- [9] 洪國欣,「7056 玻璃與 Kovar 合金密封接合技術研究」,國立台灣科技大學,碩士論文,民國90年。
- [10] 柯賢文,「腐蝕及其防制」,全華科技圖書,pp.227-230,1994。
- [11] 潘金火、曾光宏、呂明賢、汪立德、楊子青,「玻璃與金屬密封接合技術簡介」,銲接與切割,第十五卷第一期,pp.19-20,中華民國94年3月。
- [12] Marc Mantel, "Effect of double oxide layer on metal-glass sealing",

Journal of Non-Crystalline Solids, 273, pp.294-301, 2000.

- [13] R. B. Adams and J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., 44, No.9, p.430, 1961.
- [14] M. P. Borom and J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., 49, No.1, p.1, 1966.
- [15] J. A. Pask and R. M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc., 45, No.12, p.592, 1962.
- [16] J.A. Pask, "New Techniques in Glass-to-Metal Sealing." Proc. of IRE., vol. 36[2], pp.286-289, 1948.
- [17] Walter F. Yext, Bruce J. Shook, Wayne S. Katzenberger, Robert C. Michalek, "Improved Glass-to-Metal Sealing Through Furnace Atmosphere Composition Control," IEEE Transaction on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology., Vol. CHMT-6, No.4, pp.455-459, 1983.
- [18] W. E. Moddeman, C. W. Merten, D. P. Kramer, Technology of glass, ceramic, or glass-ceramic to metal sealing, ASME, New York, 1987.
- [19] H. L. McCollister and S. T. Reed, "glass-Ceramic Seals to Inconel", U. S. patent 4 414 282, Nov. 8, 1983.
- [20] J. A. McGurty, R. Nekkanti, E. Ross, and J. Moteff, "The Properties and Metallurgy of the High Aluminum, Low Chromium Content Super Stainless Steel Alloys", University of Cincinnati/MSED, University of Cincinnati Report Number 1002, Sept. 14, 1984.
- [21] B. W. King, H. P. Tripp, W. H. Duckworth, "Nature of Adherence of Porcelain Enamels to Metals", J. Am. Ceram. Soc., 42(11), pp.504-525, 1959.
- [22] R. M. King, J. Amer. Ceram. Soc. 16, pp.232, 1933.
- [23] J. H. Healy and A. I. Andrews, *ibid.* 34, pp.207, 1951.
- [24] W. N. Harrison, J. C. Richmond, J. W. Pitts, and S. G. Benner, *ibid.* 35, pp.113, 1952.
- [25] H. F. Staley, *ibid.* 17, pp.163, 1934.

- [26] A. Dietzel, Ceram. Abst. 13, pp.250, 1934.
- [27] Idem. ibid. 14, pp.107, 1935.
- [28] W. W. McLellan and E. B. Shand, (eds), "Glass Engineering Handbook", 3rd Edn, McGraw-Hill, New York, 1984.
- [29] H. Rawson, "Properties and Application of Glass", Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [30] G. W. Scherer, "Relaxation in Glass and Composites", Wiley, New York, 1986.
- [31] Electronic Materials Handbook, Vol. 1, Packaging, ASM International, 1989.
- [32] W. H. Kohl, Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices, Reinhold, 1967.
- [33] J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66, No. 11, pp.1587, 1987.
- [34] V. F. Zachay, D.W. Mitchell, S.P. Mitoff, and J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 36, pp.84, 1953.
- [35] R. M. Fulrath, S.P. Mitoff, and J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 40, pp.84, 1957.
- [36] M. P. Borom, Glass Ind., Vol. 59, No. 4, pp.19, 1978.
- [37] A. Zanchetta, P. Lefort, "Thermal Expansion and Adhesion of Ceramic to Metal Sealings : Case of Porcelain—Kovar Junction", Journal of the European Ceramic Society., 15, pp.233-238, 1995.
- [38] A. Zanchetta , P. Lortholary, P. Lefort, "Ceramic to Metal Sealings : interfacial reactions mechanism in a porcelain—kovar Junction", Journal of Alloys and Compounds., 228, pp.86-95, 1995.
- [39] 黃和悅、陳輝達、蕭永淥、周長彬、曾光宏，「Metal-Can 雷射二極體組件之玻璃與金屬密封接合技術」，銲接與切割，第十五卷第一期，

pp.24-28，中華民國 94 年 3 月。

[40] A. Taylor, “Ceramics joining – glass to metal seals”,

<http://www.twi.co.uk/>.

[41] J. F. Lancaster, “Metallurgy of Welding”, Chapman & Hall, 1993.

[42] Glass-to-metal seals Technical Handbook,

<http://www.schott.com/epackaging/english/download/>

[43] Automotive Brochure,

<http://www.schott.com/epackaging/english/download/>

[44] Company Brochure, <http://www.schott.com/epackaging/english/download/>

