

# 鉬金屬與 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃之封接研究

學生：江東峻

教授：周長彬

國立交通大學 精密與自動化工程學程 碩士班

## 摘要

本研究以SEM、EDS、XRD及推拉力試驗機探討PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系玻璃對純鉬金屬之接合性質，研究結果顯示純鉬在450 ~700 溫度下進行預氧化時，氧化率隨溫度上升而增加，其氧化物結構以MoO<sub>2</sub>+MoO<sub>3</sub>為主，且MoO<sub>3</sub>氧化物生成量與溫度成正比關係。當溫度超過700 時，氧化層明顯發生昇華現象而影響試片厚度。另外三種不同之PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系玻璃粉末於不同溫度與純鉬金屬的實驗中，以預氧化450 封接溫度550 可得到較佳之潤濕效果，而三種不同之玻璃中以LS-3051S 玻璃粉有較好的潤濕性。

在接合強度方面，無預氧化及450 預氧化的試片具有較佳之接合強度，當預氧化溫度升高時，其接合強度則逐漸下降，主要原因係為MoO<sub>3</sub>氧化物生成致使強度下降，故欲得到較佳之玻璃-鉬金屬接合強度應減少MoO<sub>3</sub>氧化物的生成量。

# The Study of PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass to Molybdenum Metals Sealing

Student: Tung-Chun Chiang

Advisors : Dr. Chang-Pin Chou

Degree Program of Automation and Precision Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

This research is relevant to technology of PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass with SEM, EDS, XRD and push-pull scale to Molybdenum Metals Sealing. The oxidizing rate rises base on temperature when oxidize in advance under the circumstance of 450 ~700 , The key of oxidation structure is MoO<sub>2</sub> + MoO<sub>3</sub>, The MoO<sub>3</sub> increase gradually according to temperature. When it's over 700 , The oxidize layer occurs the phenomenon of sublimation which can influence thickness obviously. There are three types of PbO- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass powder in the process of experiment, We can get ideal effects of moist under the condition of oxidize in advance 450 and 550 sealing temperature. The LS-3051S is the most among three different glasses.

In intensity of joint, Non-oxidized in advance and test-piece of 450 have the better strength of joint, The strength of joint decreases gradually when the temperature of oxidize in advance rise because of MoO<sub>3</sub>. The main reason turns into MoO<sub>3</sub> oxide and causes the intensity to drop, Therefore, If we want to achieve perfect strength, We had better to reduce MoO<sub>3</sub>.

## 致 謝

終於辛苦完成碩士論文的研究，在剛進交大時，其實自己並不清楚畢業論文的研究方向，由於以前對鋸接有著濃厚的興趣，於是找上目前的指導教授—周長彬教授，謝謝周教授的細心指導及關心，在這研究過程中，學習到許多解決問題的方向與方法，使我在論文研究上得到許多專業知識，也順利完成碩士學位。

同時也要謝謝周教授介紹一位學識富豐、博學多聞的博士班林國書學長，在這一年學長幫忙我非常多，提供許多相關封接資料及量測儀器，並教導許多相關實驗知識，每當我遇到問題時都能迎刃而解，謝謝國書學長不辭辛苦的指導。再來謝謝鋸接實驗室的成員博士班林志光學長、育昌、淵德、輝達、垂昌等幫忙，謝謝衿良幫忙我處理試片 XRD 相關實驗、使這篇研究論文得以順利完成。

最後，感謝這次畢業口試委員尹慶中教授、黃和悅博士、李義剛教授的指導與建議。感謝父母與家人的支持，還有我最漂亮的老婆貞萍在這期間的鼓勵與陪伴，放棄休假時間幫忙我完成論文的整理。

感謝你們！

# 目 錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
<b>第一章 前言.....</b>	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 研究動機.....	2
1-3 研究目的.....	3
<b>第二章 文獻回顧.....</b>	4
2-1 鉑及鉑合金性質與應用.....	4
2-2 封接玻璃.....	6
2-2-1 玻璃形成.....	6
2-2-2 封接玻璃的物理性質與必備條件.....	9
2-2-3 玻璃與金屬材料選擇.....	10
2-3 金屬預氧化.....	12
2-3-1 鉑氧化與溫度的關係.....	12

2-3-2 氧化率與氧化層厚度.....	13
2-4 玻璃與金屬潤濕性.....	15
2-5 玻璃與金屬接合.....	18
2-5-1 分子鍵結.....	18
2-5-2 化學鍵合.....	19
2-5-3 機械鍵結.....	21
2-6 熱膨脹係數與殘留應力.....	23
2-7 玻璃對金屬接合技術之分類與應用.....	27
2-7-1 玻璃對金屬接合技術之分類.....	27
2-7-2 玻璃對金屬接合技術之應用.....	30
<b>第三章 實驗方法與步驟.....</b>	<b>38</b>
3-1 實驗流程.....	38
3-2 實驗材料.....	39
3-3 預氧化實驗.....	42
3-4 潤濕性實驗.....	44
3-5 接合實驗界面 SEM 觀察與 EDS 成分分析.....	47
3-6 剪力實驗.....	49
<b>第四章 結果與討論.....</b>	<b>51</b>
4-1 氧化實驗.....	51

4-2 潤濕性實驗.....	57
4-3 接合實驗界面 SEM 觀察與 EDS 成分分析.....	66
4-4 剪力實驗.....	68
<b>第五章 結論.....</b>	<b>71</b>
<b>參考文獻.....</b>	<b>72</b>
<b>簡歷.....</b>	<b>75</b>



## 表 目 錄

表 2-1 Mo 的主要特性.....	5
表 2-2 商用玻璃的成分.....	8
表 3-1 純鉬材料性質表.....	40
表 3-2 玻璃粉末材料性質表.....	41
表 4-1 無預氧化及 450~650 封接 550 剪力值.....	68



## 圖 目 錄

圖 2-1 (a) 結晶態結構 , (b) 玻璃態結構.....	6
圖2-2 網狀修飾劑與玻璃的主要形成劑的結構狀態.....	7
圖2-3 玻璃形態及結晶化體積—溫度曲線.....	11
圖 2-4 一般玻璃黏度—溫度曲線圖.....	11
圖 2-5 玻璃與金屬界面的反應.....	14
圖 2-6 Kovar 合金氧化率—溫度時間關係圖.....	14
圖 2-7 Sessile Drop Configurations.....	17
圖 2-8 玻璃與金屬化學鍵結平面示意圖.....	20
圖 2-9 玻璃對金屬接合的樹狀突理論.....	22
圖 2-10 玻璃對金屬接合的電解理論.....	22
圖 2-11 玻璃與金屬熱膨脹係數示意圖.....	25
圖 2-12 金屬接腳、玻璃與金屬套筒接合.....	26
圖 2-13 金屬接腳、玻璃與金屬套筒不良接合示意.....	26
圖 2-14 玻璃對金屬密封接合技術之分類.....	28
圖 2-15 延性(或定位套)密封接合設計.....	29
圖 2-16 壓縮密封接合設計.....	29
圖 2-17 玻璃與金屬密封接合產品應用於汽車上.....	32
圖 2-18 汽車電子零件.....	33

圖 2-19 感測器.....	33
圖 2-20 標準進給器.....	33
圖 2-21 Opto Caps.....	34
圖 2-22 混合封裝(Hybrid Packages).....	34
圖 2-23 Opto Caps and Headers.....	34
圖 2-24 Feed-Throughs.....	35
圖 2-25 Large-Scale Feed-Throughs.....	35
圖 2-26 Cylindrical Clock Quartz Holders.....	35
圖 2-27 SAW Filters/Resonator.....	36
圖 2-28 Thin-Metal Packages.....	36
圖 2-29 TypeSF-Metal.....	36
圖 2-30 Type-SM-Ceramic.....	37
圖 2-31 TypeSH.....	37
圖 3-1 研究流程圖.....	38
圖 3-2 精密天秤.....	43
圖 3-3 純鉑預氧化熱循環曲線圖.....	43
圖 3-4 壓模.....	45
圖 3-5 加壓設備.....	45
圖 3-6 潤濕性實驗示意圖.....	45

圖 3-7 潤濕性實驗實體圖.....	46
圖 3-8 電爐.....	46
圖 3-9 接合實驗示意圖.....	47
圖 3-10 JEOL JSM-6360 掃描式電子顯微鏡.....	48
圖 3-11 50kg 推拉力試驗機.....	49
圖 3-12 固定試片治具.....	50
圖 3-13 測試示意圖.....	50
圖 4-1 純鉑氧化率與溫度關係圖.....	52
圖 4-2 有無預氧化處理的純鉑試片.....	53
圖 4-3 不同預氧化溫度之 Mo 試片 XRD 繞射峰圖(a)無預氧化(b)450 -10min (c)500 -10min(d)650 -10min.....	56
圖 4-4 潤濕性實驗示意圖.....	58
圖 4-5 LS-1301 與 700 預氧化純鉑在不同封接溫度下的潤濕情形.....	59
圖 4-6 LS-1301 與 450 預氧化純鉑在一般空氣保護下的潤濕情形.....	60
圖 4-7 LS-3051S 與 700 預氧化純鉑在不同封接溫度下的潤濕情形.....	61
圖 4-8 LS-3051S 與 450 預氧化純鉑在一般空氣下的潤濕情形.....	62
圖 4-9 LS-2011 與 700 預氧化純鉑在不同封接溫度下的潤濕情形.....	63
圖 4-10 LS-2011 與 450 預氧化純鉑在一般空氣下的潤濕情形.....	64
圖 4-11 一般空氣於 700 預氧化的鋪展面積曲線.....	65

圖 4-12 無預氣及 450 預氣 550 封接的鋪展面積曲線.....	65
圖 4-13 450 預氧化 550 接合實驗.....	66
圖 4-14 三種不同封接玻璃對純鉬封接之 EDS linescan 分析圖(a) LS-1301 玻璃 (b) LS-3051S 玻璃(c) LS-2011 玻璃.....	67
圖 4-15 不同預氧化條件對 550 封接時剪強度變化曲線.....	69
圖 4-16 預氧化 650 封接 550 脫落現象.....	70
圖 4-17 SEM 放大 2000 倍觀察.....	70
圖 4-18 預氧化 650 封接 550 脫落介面 EDS 分析.....	70

