

第一章 前言

1-1 研究背景

本研究主要係以 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃接合純鉬金屬，其中鉬(Mo)為高熔點且難熔的金屬，膨脹係數小、導電率大、抗熱震性、導熱性能好，可運用在高溫發熱體及一般常使用在高真空的電子零件中，然而純鉬金屬因其高熔點且在高溫中易氧化等特性，因此，難以使用熔銲方式接合，一般採用真空硬銲進行接合^[37]。

封接用低熔點玻璃本身具有良好之潤濕性，可將玻璃粉碎成粉末當作焊料，將黏著劑加入玻璃粉中使其成膏狀，塗佈在要封接之元件上，加熱至玻璃軟化點使黏著劑揮發並與元件形成複合體後，再以適當速率冷卻，可應用於玻璃-玻璃、玻璃-金屬或玻璃與陶瓷等間的封接；而封接用玻璃對膨脹係數有嚴格要求，並需具有相當之熱穩定性、化學穩定性，封接後具有足夠的真空氣密性、機械強度及防潮性^[2,3,4]。

玻璃可用來封接玻璃、金屬及陶瓷構件，以形成複合物體使產品有良好氣密性與電絕緣性。經常用於電子元件的氣密性封裝，例如封裝螢光顯示面板、電漿顯示面板、半導體封裝、平面顯示器(FPD)、照明裝置(如燈泡)、磁頭、IC、等各種電子零組件，電器製品的開口及接合之加工，封接玻璃也可應用於固體氧化燃料電池密封，以防止燃料氣體與空氣混合。

1-2 研究動機

目前電子有許多產品都有運用到玻璃及金屬的封接，原因是玻璃與金屬封接有許多優點，例如：接合强度高、可耐高溫變化、玻璃原料便宜、製程簡單。玻璃與金屬封接常遇到問題是，玻璃對金屬的結合性不佳，另一則為玻璃的破壞。玻璃對金屬的結合性取決於玻璃的潤濕性、化學鍵結及機械鍵結反應。其中潤濕性以接觸角作為判斷依據，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做預氧化處理，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，冷卻時藉由的金屬的幾何形狀變化產生應力而結合，但玻璃與金屬熱膨脹係數不同，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。針對上述玻璃與金屬封接之優缺點，本研究利用 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系列玻璃對難熔材料之純鉬金屬進行接合研究。

1-3 研究目的

本研究主要係探討 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃與純鉬金屬密封接合技術，其中包含有：

1. 探討純鉬金屬之氧化結構與機制。
2. 探討純鉬金屬氧化層與玻璃接合之鍵結機構及作用機制。
3. 探討接合參數對玻璃與純鉬金屬潤濕性之影響。
4. 探討玻璃與純鉬金屬接合之界面反應及影響行為。
5. 研發有效控制玻璃與金屬接合溫度-時間-應力之方法。



第二章 文獻回顧

2-1 鉬及鉬合金性質與應用

鉬是一種耐高溫難熔化的稀有金屬，一般鉬的熔點為 2620 ，由於原子間結合力極強，所以鉬在常溫和高溫下強度都很高，如表2-1所示。鉬的膨脹係數小、導電率大、抗熱震性、導熱性能好，在常溫下不與鹽酸、氫氟酸及鹼溶液反應，僅溶於硝酸、王水或濃硫酸之中，對大多數液態金屬、非金屬熔渣和熔融玻璃亦相當穩定。因此，鉬及其合金在冶金、農業、電子、化工、環保和航太等有重要的應用^[1,5]。

室溫下 Mo 與乾燥空氣中的 O₂ 是不作用的；當溫度升高達 250 時會發生氧化反應，其氧化程度隨溫度的提高而驟增，由於在不同氧化溫度下，Mo 可形成多種氧化物，例如：MoO₂ 鉛灰色，相對密度 6.47；在 300~700 時穩定附著在 Mo 基材上，溶於熱硫酸。MoO₃ 淡黃色，相對密度 4.69；500 以上顯著昇華與 MoO₂ 形成熔點為 778 的共熔體^[1]。



表 2-1^[6] Mo 的主要特性

Mo 的主要特性

性能	單位	Mo
熔點		2620
膨脹係數 α	$\times 10^{-7} K^{-1}$	
20 149		54
20 300		54
20 482		51
20 600		51
20 649		53
20 982		58
20 1000		58
導熱係數 λ	$\times 4.19 W/(cm K)$	
20 時		0.35
1000 時	$\times 4.19 W/(cm K)$	0.236
電阻率 ω	$\mu\Omega m$	20 時 0.048
	$\mu\Omega m$	1000 時 0.27
密度 ρ	g/cm^3	10.2
HB 硬度		
燒結	N/mm^2	1500 1600
鍛造	N/mm^2	2000 2300
彈性模數 E	kN/mm^2	285 300
降服極限		
退火	N/mm^2	500 610
冷作硬化 $\Phi 0.1 \sim 0.5mm$	N/mm^2	410 610
抗拉強度 σ		
未退火	N/mm^2	1400 2600
退火	N/mm^2	800 1200
延伸率 δ		
未退火		0.02 0.05
退火		0.20 0.25

2-2 封接玻璃

2-2-1 玻璃形成

主要在於玻璃與晶體之區分，晶體結構有規則性、長程有序化；玻璃結構則缺乏長距離之規則性，如圖2-1所示，玻璃與晶體之內能差別不大，玻璃之內能始終高於晶體之內能。玻璃和晶體之內能差愈小，形成玻璃愈容易。由於玻璃比同組成之晶體具有較高之能量，所以會有轉變成晶體以降低能量之趨勢。若晶粒析出之機構受動力學的限制而無法達成，玻璃可以長時間保持穩定。玻璃形成的情況為：

1. 在熔化時有足夠大的黏度。
2. 低於熔點後其黏度隨溫度降低而急速增大，使材料內部的離子不易重新排列，而維持散亂的形態，即成玻璃。

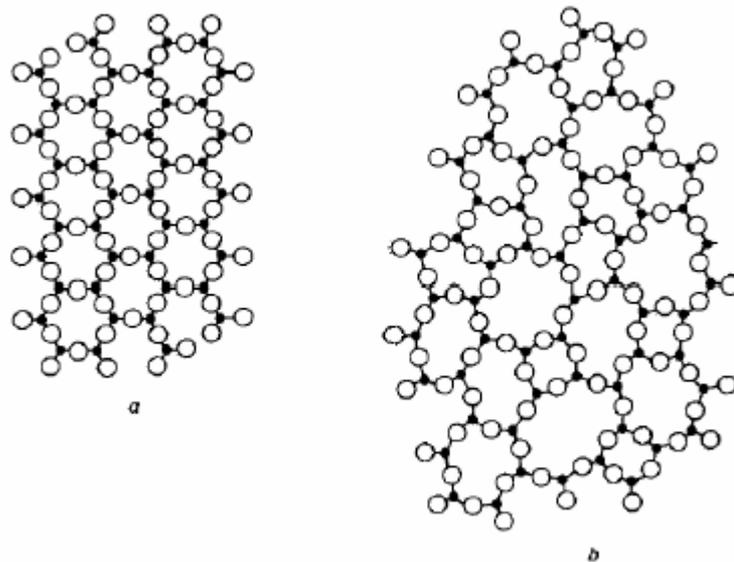


圖2-1 (a) 結晶態結構，(b) 玻璃態結構^[9]

對氧化物而言，若要能形成玻璃，則必須符合Zachariasen 提出的玻璃形成理論：

1. 和氧離子相連接的陽離子數必不能超過2。
2. 在中心陽離子四周的氧離子之配位數約為4或更小。

3. 氧多面體間是共點結合，而非共邊或共面結合。
4. 每個氧多面體至少有三個頂點是跟其它多面體相連結。

依Zachariasen 所提出的條件，氧化物在玻璃熔製過程中可分為下列三類：

1. 玻璃形成劑 (Glass Former) ：

滿足Zachariasen 四條件的氧化物具有形成玻璃的能力，如 SiO_2 、 P_2O_5 及 B_2O_3 等。

2. 網狀修飾劑 (Network Modifier) ：

在玻璃成分之中添加一些鹼金屬氧化物(如 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等)，可以使玻璃的網狀結構遭受局部破壞，而降低黏度，有助於玻璃的熔鑄，卻會造成玻璃的化學抗蝕性變差。例如，在研究 Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5 系列時， Na_2O 的添加是為了降低整體的黏度，增加熔融玻璃的流動性。其它如 MgO 、 K_2O 、 Li_2O 等皆有此等功能。圖2-2顯示網狀修飾劑與玻璃的主要形成劑的結構狀態。

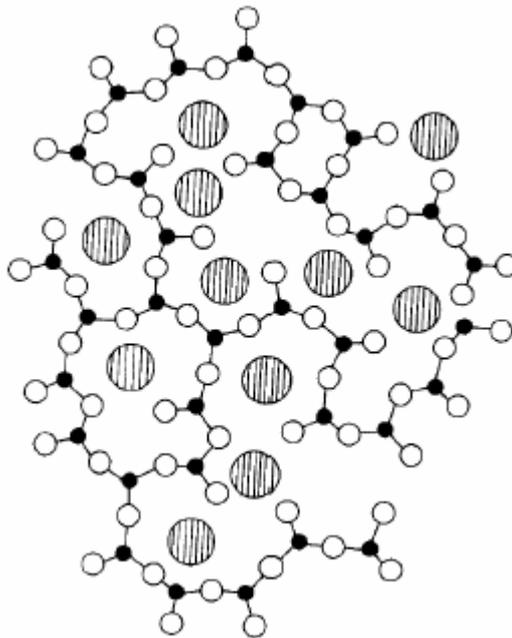


圖2-2 網狀修飾劑與玻璃的主要形成劑的結構狀態^[9]

3. 中間劑 (Intermediates) :

本身難形成玻璃，主要作用是取代玻璃結構中的玻璃形成劑成為玻璃網絡中的一部分。由玻璃形成的觀點而言，中間劑在玻璃結構中的作用功能介於玻璃形成劑與修飾劑之間。一般而言，中間劑與其取代的形成劑有類似的離子電荷及配位數，但並非一定如此。另一方面，中間劑亦可強化玻璃結構之連結。表2-2所示，顯示商用玻璃的成分。一般家用的玻璃，如容器玻璃、窗玻璃、或燈泡玻璃，其所含的SiO₂ 量較高，NaO 則為其所使用的主要熔劑成分。飾品所用的水晶玻璃則含高量的PbO，高達29wt%。光學與電子類所使用的玻璃則含較少量的鹼金族與鹼土金族的元素。

表2-2 商用玻璃的成分^[9]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	ZnO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	La ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	ThO ₂
1	72.2	1.9		1.5	9.6				14.6					
2	72	1.3		3.5	8.2				14.3					
3	71.5	2.0		2.8	6.6				15.5	1.0				
4	56.0							29.0	2.0	13.0				
5	75.5	2.6	16.0						3.7	1.7				
6	68.3	0.2	2.2		4.6			2.9	14.4	7.0				
7	29.2	2.5						63.3	0.5		4.0			
8			20.0									36.0	28.0	16.0
9	5.5	17.5	16.0		9.5	52.0								
10	5.0		17.0				14.0	64.0						
Application :														
1. Container glass					6. Optical glass. Low refractive index									
2. Window glass					7. Optical glass. High refractive index(1.78)									
3. Lamp bulbs					8. Optical glass. High refractive index(1.85) with									
4. Lead crystal					very low dispersion									
5. Tungsten sealing					9. Sodium vapor resistant									
					10. Solder glass									

2-2-2 封接玻璃的物理性質與必備條件

1. 封接玻璃物理性質

封接玻璃在其工作範圍必須具備適當之黏度及令人滿意之潤濕性，一般而言，常用之封接玻璃黏度為 $10^4 \sim 10^6$ 泊(poise, g/cm . sec)，此外，在達封接溫度時，封接玻璃不僅其黏度需達 $10^4 \sim 10^6$ 泊，尚需顧及此封接溫度是否會使主結構體黏度低於其變形(Deformation)或崩潰的黏度範圍(一般最小黏度需大於 10^{13} 泊才不至於變形)，以避免造成不可彌補的遺憾及不良品的產生。當封接玻璃將組件封接後，此整體組件適用的溫度範圍將決定於封接玻璃的變形溫度，此種因為使用封接玻璃而使整體組件的耐溫性降低的現象稱為回退(Draw Back)，使用結晶化封接玻璃，在封接過程中，施予適當的熱處理，而使封接玻璃結晶，則可以減少回退現象，提升封接組件之耐溫性。

封接玻璃的潤濕性(Wetting Capacities)，不僅決定於封接玻璃黏度及表面張力，也決定於封接玻璃是否具有結晶特性，由結晶封接玻璃之黏度對溫度關係圖，在封接區域，結晶一出現封接玻璃黏度隨即停止下降，而後黏度迅速上升至極高，當達到封接玻璃之液態化溫度(Liquids Temperature)，黏度又再次下降，因此，在調整封接玻璃之結晶化的同時，也必須注意到封接玻璃與空氣及封接表面的表張力與潤濕性。以 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系封接玻璃為例，結晶化封接玻璃需到達玻璃之液態化溫度時，其接觸角(Contact Angle)方迅速下降而接近於非晶態封接玻璃的接觸角，亦即使用結晶化封接玻璃之封接溫度需高於非晶化之封接玻璃^[8]。

2. 封接玻璃必備條件

一般而言，封接玻璃是以小於 $60\mu\text{m}$ 之玻璃粉末為主(為操作方便亦可以預燒結成型之塊狀物使用)，將此封接玻璃粉末以液體(如水、甲醇、醋酸乙戊酯等)及少許增稠劑(如 Polyvinyl Alcohol, Nitrocellulose 等)調成懸浮狀溶液或糊狀物質再加以應用。上述黏稠物可用噴濺、網板印刷或擠出方式與組件接

觸，再配合適宜之溫度和時間等封接參數將組件封接。

封接玻璃之必備條件如下：

- A. 封接玻璃組成在達封接溫度時需保證完全以玻璃態存在，且具良好之潤濕性，而當溫度維持在封接溫度或低於封接溫度一段時間後，至少有一些失透化(Devitrify)之傾向。
- B. 以磷酸鹽組成為主體之封接玻璃其軟化(Softening)及變形溫度必須在 300~400 之間，以利其應用於 400~500 的封接溫度。
- C. 封接玻璃由室溫至變形溫度的平均熱膨脹係數必須與組件相匹配，且愈接近愈好。
- D. 封接玻璃將組件封接後，對大氣必須是惰性的，不可在一般大氣氣氛下被水蒸氣或二氧化碳等溶液侵蝕而破壞封接組件原有之氣密性及優良的電氣及機械性質^[8]。

2-2-3 玻璃與金屬材料選擇

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接(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。在壓縮封接(Compression Seals)中，玻璃比金屬有更低的熱膨脹係數，在封接完成冷卻後，金屬有較大的收縮而壓迫玻璃形成封接，而不需金屬氧化物的輔助。壓縮封接的氣密性較佳，但接點的熱穩定性遜於匹配封接^[2]。

玻璃對金屬封接時，需要加熱至足夠高的溫度，使玻璃成為高黏度的液體，以便完成封接時所必需的化學鍵結反應。玻璃黏度為封接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 2-3^[19]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^[19]，如圖 2-4^[19]所示。

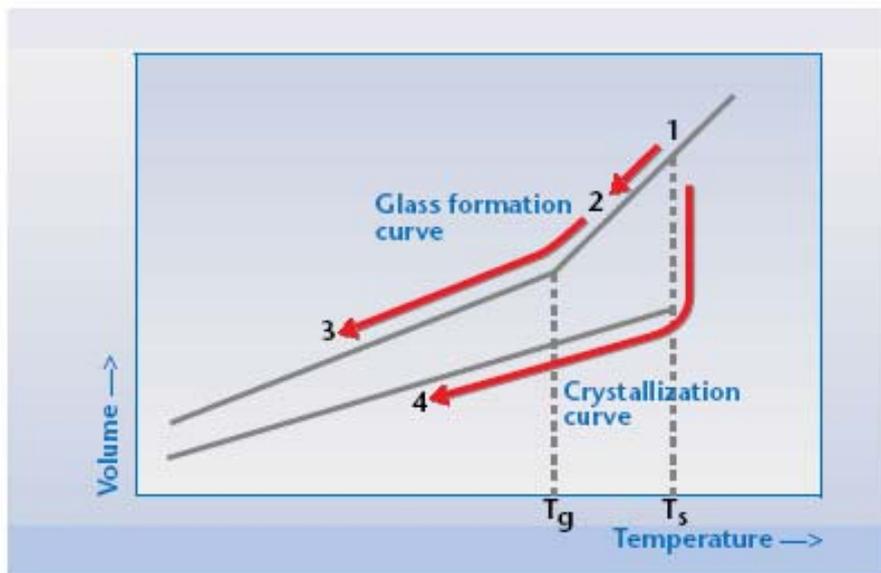


圖 2-3 玻璃形態及結晶化體積—溫度曲線^[19]

1：液體 2：過冷液體 3：玻璃 4：結晶化玻璃 T_s ：熔點溫度 T_g ：變態溫度

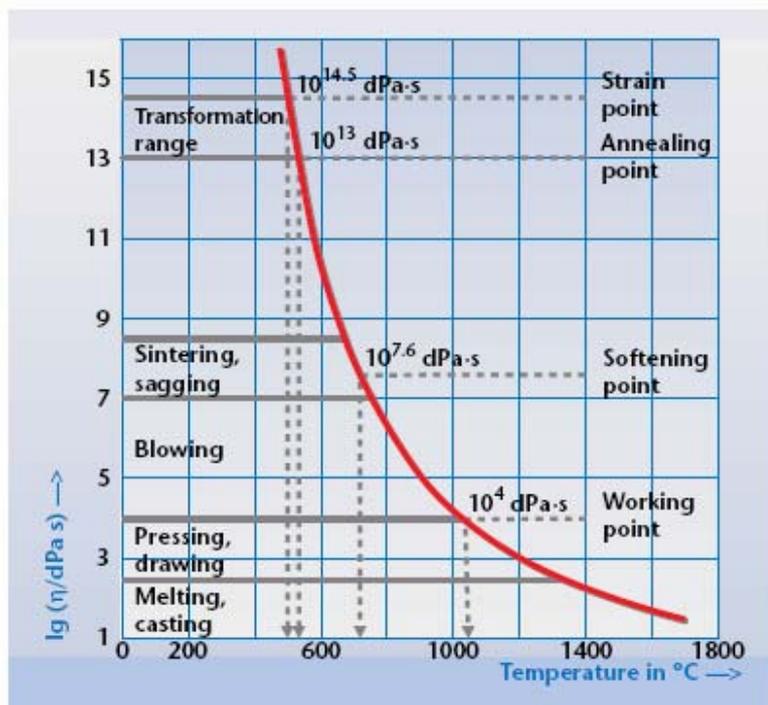


圖 2-4 一般玻璃黏度—溫度曲線圖^[19]

2-3 金屬預氧化

2-3-1 鉬氧化與溫度的關係

為了達到玻璃與金屬的良好潤濕性，金屬必須進行預氧化處理。金屬氧化物必須均勻緻密；氧化層必須與金屬緊密粘附；氧化層厚度應加以控制；氧化層不宜過厚，亦不能過薄，否則均可能導致漏氣。鉬的高溫抗氧化能力特別差，在空氣中加熱到約250 就開始氧化，在不同溫度下將會產生不同氧化物，溫度在700 以上氧化物開始揮發，隨著溫度升高，鉬迅速氧化，形成白色煙霧狀 MoO_3 ，在不同的氧壓和溫度下，鉬的氧化機理不同。

鉬的氧化與溫度的關係分為四個階段：

- (1) 在475 以下形成粘附氧化層，氧化速度取決於金屬離子和氧經過氧化層的擴散速度，第一階段的氧化速度較慢。
- (2) 在475 700 之間形成氧化層的同時，發生 MoO_3 揮發，隨著溫度升高，揮發加速。第二階段的氧化速度基本上取決於金屬表面的吸附，及化學反應和解吸過程。
- (3) 在700 875 範圍內，在鉬的表面上不生成氧化層，只看到氧化物揮發，氧化速度完全由揮發程序控制，並且速度不斷加快。
- (4) 超過 875 ， MoO_3 蒸氣在鉬表面的上空構成緻密的屏障，它阻止氧到達鉬的表面。氧透過屏障層的擴散速率控制著氧化速度，溫度持續上升，氧化速度幾乎不變。在第四階段的氧化速度基本上取決於試樣的表面面積和氧氣流動的速度^[7]。

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，機構與元件能達到氣密性為玻璃與金屬封接的主要需求。為了達到這項需要，預先氧化出一適宜的氧化層，做為一過渡區，如圖 2-5^[8]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^[9]。

在其他文獻中，Kovar 氧化已廣泛的研究，如 Kovar 合金氧化率與時間及溫度的關係圖 2-6 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^[20]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。

若要在玻璃與金屬界面上產生化學鍵，與是否存在穩定的化學平衡有關。藉由含有基材金屬低價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^[10~12]；許多工業應用也證實金屬氧化物的溶解為金屬與玻璃接合的關鍵步驟。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封接製程中重要的一環^[2]。

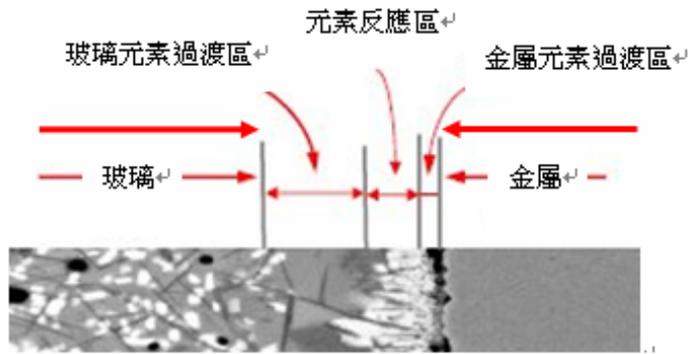


圖 2-5 玻璃與金屬界面的反應^[8]

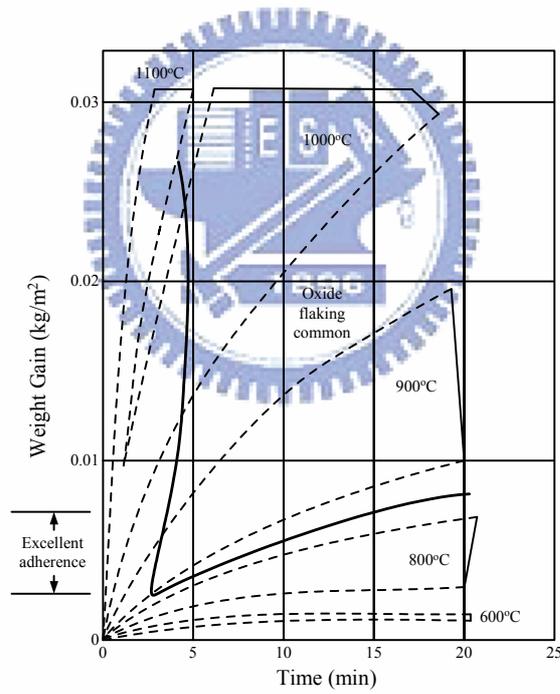


圖 2-6 Kovar 合金氧化率—溫度時間關係圖^[11]

2-4 玻璃與金屬潤濕性

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，玻璃對金屬的潤濕角就被視為保證製程品質的標準^[36]。

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 2-7(a)^[13]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 2-7(b)^[13]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：

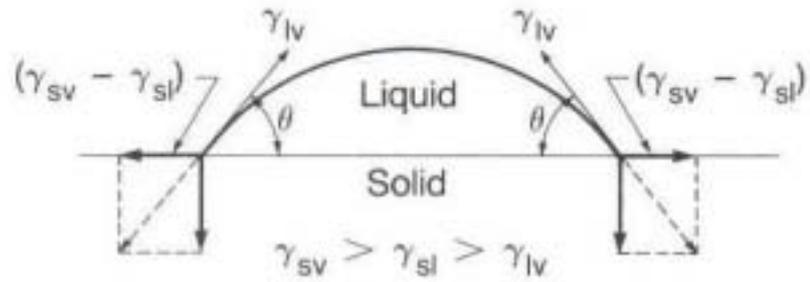
$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta \quad (2.1)$$

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^[14]。

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 2-7^[13]。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^[15]。

Sessile Drop Configurations

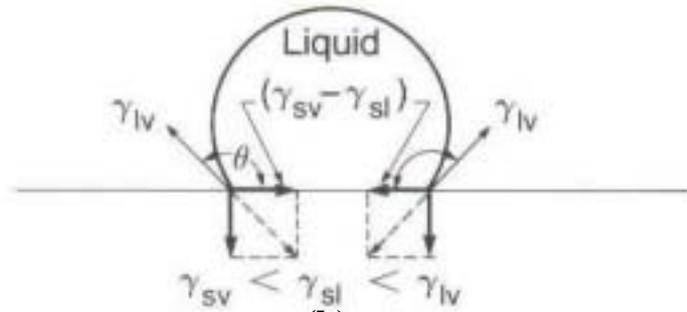


$$\gamma_{sv} > \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$$

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

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

(a)



(b)

圖 2-7 Sessile Drop Configurations^[13]

2-5 玻璃與金屬接合

基材與焊料間的接合與反應材料間的接合機構極為複雜，由其所發生的結合作用力可分為：

- (1)分子性結合力，如凡得瓦力和靜電吸附力等；
- (2)化學作用力，如共價鍵、離子鍵等；
- (3)機械互鎖力(Mechanical Interlocking Force)。

在各種形式的相互作用力，需要在接觸面有良好的接觸狀態下，也就是需使兩接觸面間的距離接近到原子間會發生結合力作用^[16]。

2-5-1 分子鍵結

由熱力學的觀點，兩種材料的接合可以分為平衡及非平衡兩方面來討論之。若接觸相在熱力學上所言之平衡狀態，則各相成分的化學勢(μ_i)必須相等。

$$\mu^1 = \mu^2 \quad (2.2)$$

在一個平衡的系統之中，接合的相不再發生溶解和形成新的化合物等化學反應。但在非平衡接合系統中，不同相間的各成分化學勢並不相等。

$$\mu^1 \neq \mu^2 \quad (2.3)$$

在相之間會發生溶解，相互擴散等化學反應，組成新相的中間層。

異種材料接合兩相的接合能(W_a)，可表示如下：

$$W_a = W_{a \text{ eq}} + W_{a \text{ noneq}} \quad (2.4)$$

其中， $W_{a \text{ eq}}$ 包括由凡得瓦力(分散力)所引起的作用，而結合能可能因物理化學上的作用而有所不同，在金屬—非金屬的系統下可以寫成：

$$W_a = W_{a \text{ disp}} + W_{a \text{ chem. Noneq}} \quad (2.5)$$

其中， $W_{a \text{ disp}}$ 表示凡得瓦力(分散力)。 Sharpe, 等的研究指出，在系統的平衡條件下，液體和氣體界面的表面張力，會影響到固體凝固時兩相的附著

強度，當液相的表面張力降低，其潤濕的接觸角就會相對的減小，因此，可使兩相的接觸強度增強^[16]。

2-5-2 化學鍵合

該理論認為從化學或分子水準上講，結合是透過一個過渡區完成的，在該區域內金屬的金屬鍵逐漸被玻璃的離子—共價鍵代替。條件是當玻璃被溶解在玻璃裡的基體金屬的某些氧化物飽和時，就會在玻璃金屬界面處形成很強的化學鍵合如圖 2-8^[17]。Pask^[20]提出的界面氧化物飽和理論認為，由於任何能引起系統能量降低的方法都可以促進固體被熔融玻璃的潤濕，金屬氧化物溶進玻璃、界面處發生回應和極化過程等就是可以使系統能量降低的過程，其中金屬氧化物的溶解並在玻璃金屬界面達到飽和是實現潤濕的最有效的方法，特別是當玻璃被基體金屬的低價氧化物飽和時，潤濕的程度最大，而玻璃中的某些成分可以增加氧化物在它裡面的溶解。在封接操作時，表面的氧化物首先被玻璃溶解，並在界面處很快達到飽和濃度，只要有未溶的氧化物存在，溶解就會不斷的進行，溶解在玻璃裡的氧化物變為玻璃架構的主要成分並擴散離開界面。當金屬表面的氧化物完全溶解之後，進一步的擴散將使界面處玻璃氧化物濃度低於飽和濃度，使得黏附性能下降。因此，最佳的情形是溶解掉所有的氧化物並達到飽和的玻璃直接與金屬表面接觸，而沒有中間氧化物。由此，就可理解預氧化為什麼需要得到的是低價的氧化物並且要將氧化膜的濃度控制在一個範圍內^[36]。

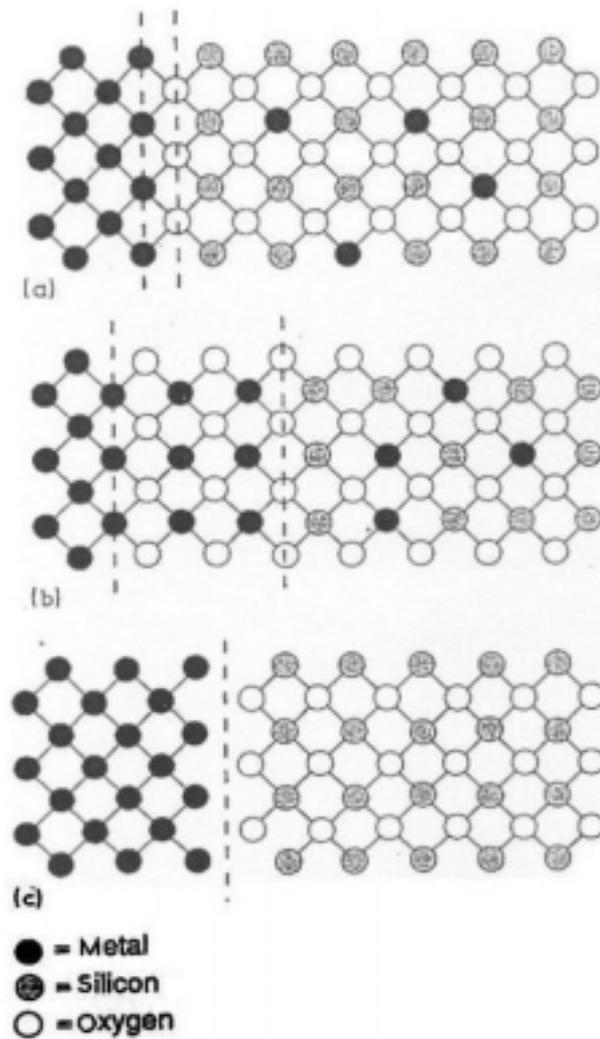


圖 2-8 玻璃與金屬化學鍵結平面示意圖^[17]

- (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

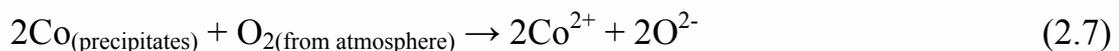
2-5-3 機械鍵結

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)^[17]。

樹狀突理論的解釋^[21-24]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 2-9^[17]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 2-10^[17]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。

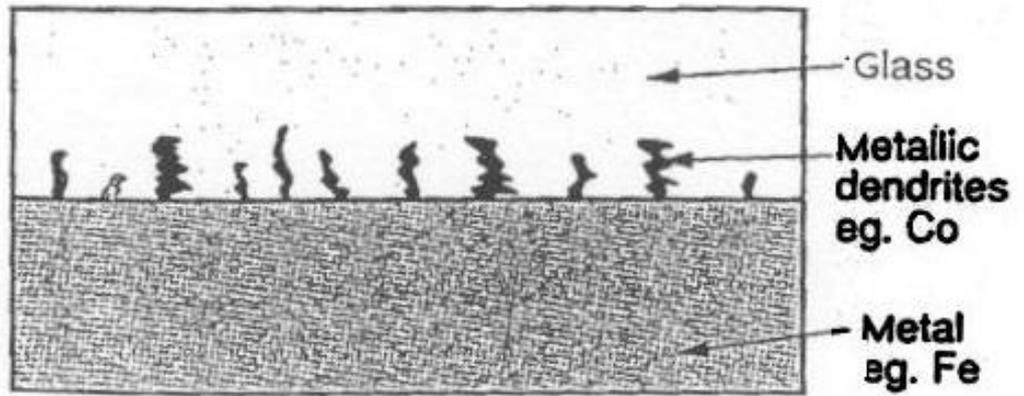


圖 2-9 玻璃對金屬接合的樹狀突理論^[17]

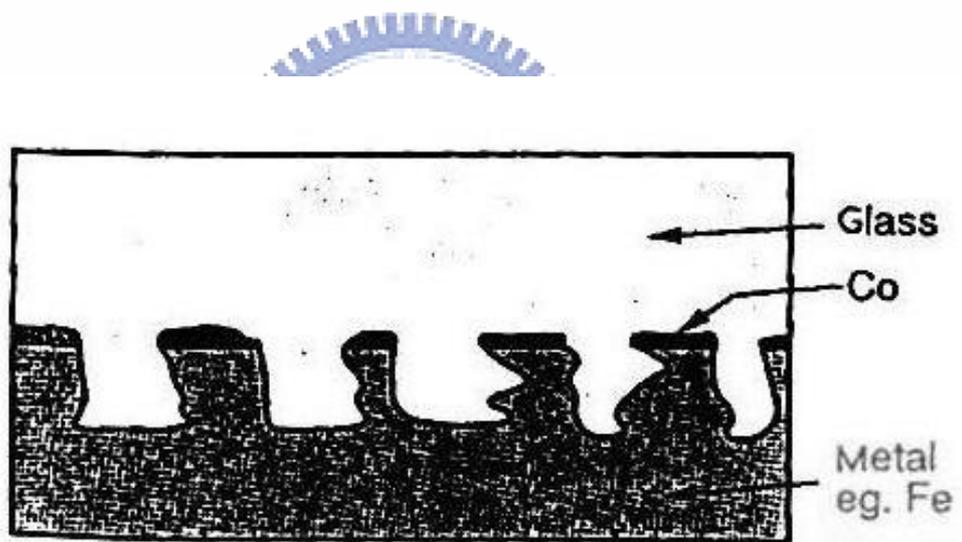


圖 2-10 玻璃對金屬接合的電解理論^[17]

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^[18]。

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^[18]。

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 2-11^[17] 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_0 。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_1 ，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]：

$$\sigma_g = - E_g \delta_1 / (1 - \nu) \quad (2.10)$$

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 2-12^[17]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 2-13(a)^[17]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 2-13(b)^[17]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 2-13(c)^[17]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：

$$\sigma'_{z(\text{glass})} = -(r_1^2/r_2^2)[E/(1-\nu)] \Delta\varepsilon' \quad (2.11)$$

$$\sigma'_{r(\text{glass})} = 1/2[1-(r_1^2/r_2^2)] \sigma'_{z(\text{glass})} \quad (2.12)$$

$$\sigma'_{\theta(\text{glass})} = 1/2[1-(r_1^2/r_2^2)] \sigma'_{z(\text{glass})} \quad (2.13)$$

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：

$$\sigma''_{z(\text{glass})} = [1-(r_2^2/r_3^2)][E/(1-\nu)] \Delta\varepsilon'' \quad (2.14)$$

$$\sigma''_{r(\text{glass})} = \sigma''_{\theta(\text{glass})} = 1/2\sigma''_{z(\text{glass})} \quad (2.15)$$

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：

$$\sigma_{z(\text{glass})} = \sigma'_{z(\text{glass})} + \sigma''_{z(\text{glass})} \quad (2.16)$$

$$\sigma_{r(\text{glass})} = \sigma'_{r(\text{glass})} + \sigma''_{r(\text{glass})} \quad (2.17)$$

$$\sigma_{\theta(\text{glass})} = \sigma'_{\theta(\text{glass})} + \sigma''_{\theta(\text{glass})} \quad (2.18)$$

利用(2-16)(2-17)(2-18)可算出此類型玻璃對金屬接合的應力。

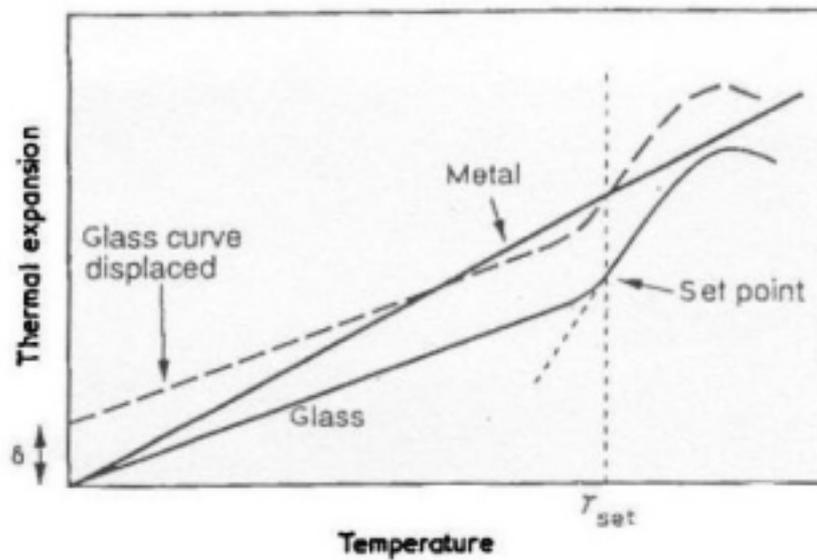


圖 2-11 玻璃與金屬熱膨脹係數示意圖^[17]

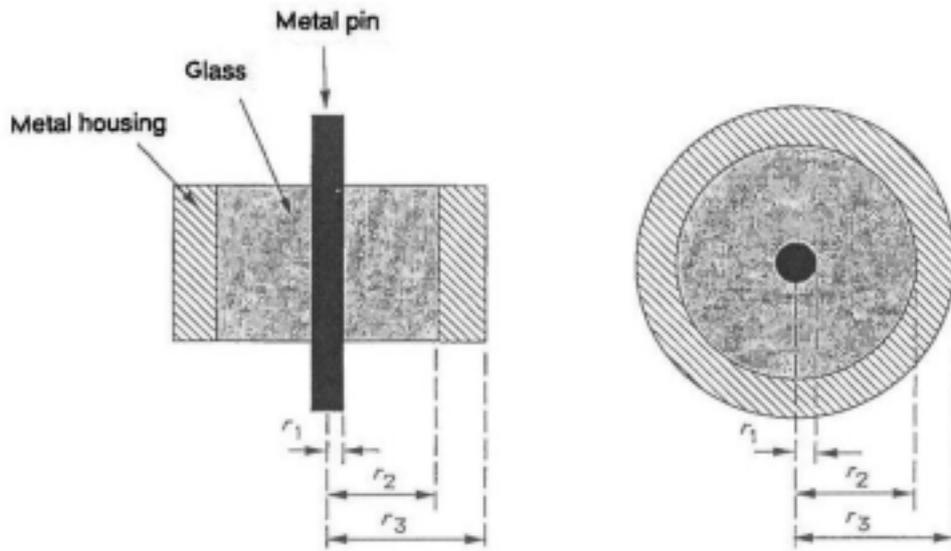


圖 2-12 金屬接腳、玻璃與金屬套筒接合^[17]

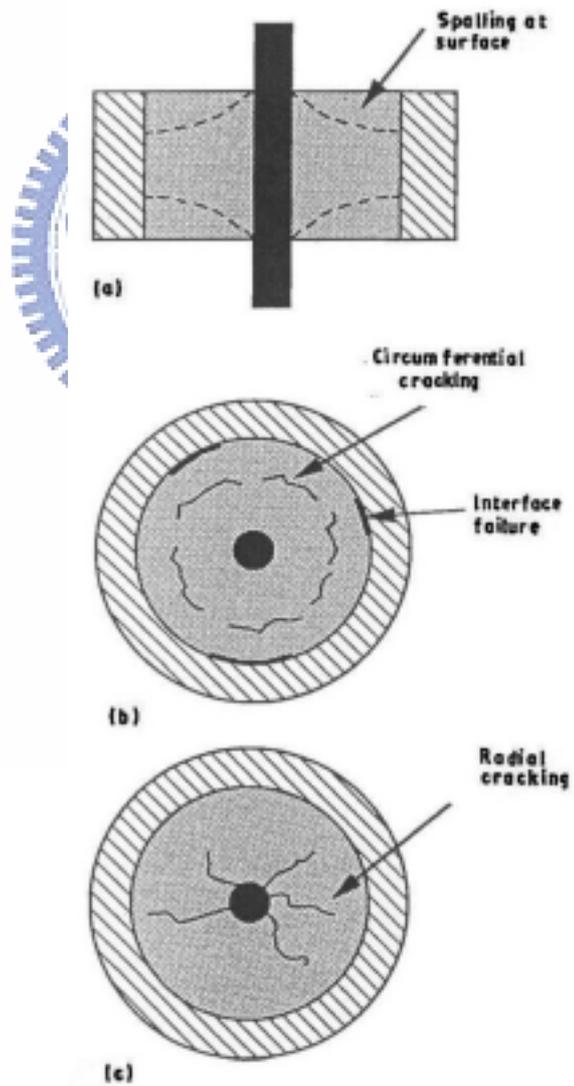


圖 2-13 金屬接腳、玻璃與金屬套筒不良接合示意圖^[17]

2-7 玻璃對金屬接合技術之分類與應用

2-7-1 玻璃對金屬接合技術之分類

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 2-14^[31]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。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 時具有好的熱穩定性，衰弱溫度在 1150~1200，熔煉時具有高度黏性。石英材料須在溫度 2000 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 2-15^[32]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 2-16^[32]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。

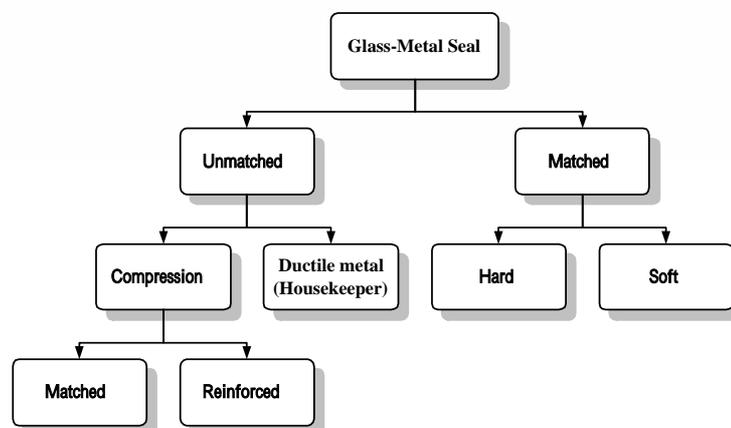


圖 2-14 玻璃對金屬密封接合技術之分類^[31]

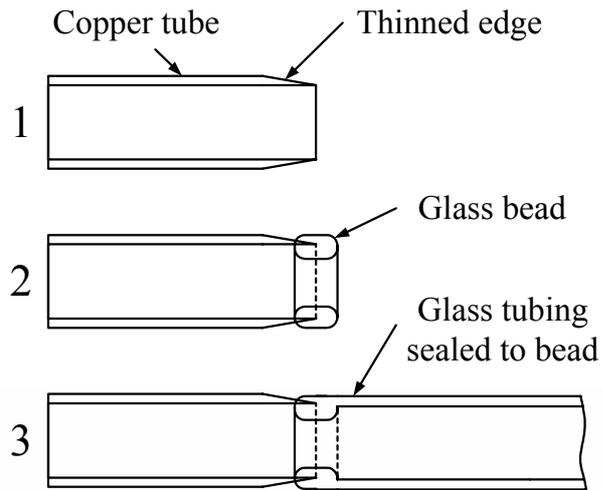


圖 2-15 延性(或定位套)密封接合設計^[32]

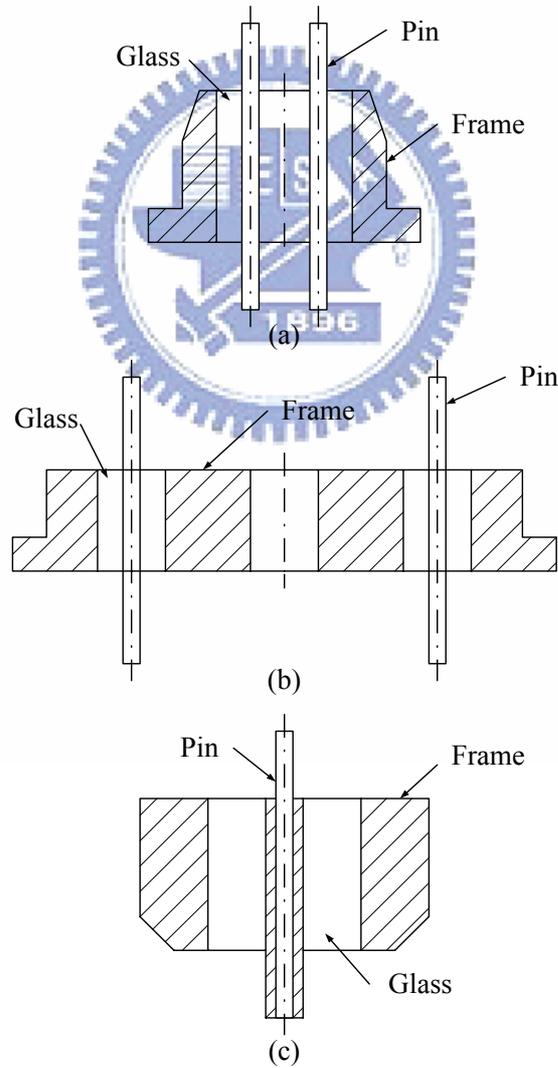


圖 2-16 壓縮密封接合設計^[32]

2-7-2 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^[33]。

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 2-17^[34]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 2-18^[35]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 2-19^[35]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 2-20^[35]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 2-21^[35]的帽蓋封裝(Cap)、圖 2-22^[35]的混合封裝(Hybrid Packages)與圖 2-23^[35]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、感測器等等方面。此外，圖 2-24 的進給器與圖 2-25^[35]的大型進給器也是屬於這方面的產品。

3. 石英支架(Quartz Holders)：

圖 2-26^[35]的圓柱狀時鐘石英支架、圖 2-27^[35]的 SAW 濾波器與共振器與圖 2-28^[35]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 2-29^[35]的 SF 型的金屬 圖 2-30^[35]SM 型的陶瓷與圖 2-31^[35]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 Throughs)。

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)。

12.核子和 X 光：HV 進給器(HV Feed Through)。

13.太空計畫：

LOX 電子連接器(LOX Electrical Connectors)、生活支援系統(Life Support System)。

14.電信：

光纖連接、氣體和油連接器(Gas and Oil Connectors)、不透水連接器(Water Tight Connectors)、低溫的元件(玻璃陶瓷和陶瓷)(Cryogenic Components (Both Glass-Ceramic and Ceramic))、耐熱震視窗(Thermal Shock Endurance View Port)。

15.真空應用：

UHV 連接器(UHV Connectors)、電漿顯示器(Plasma Display)。

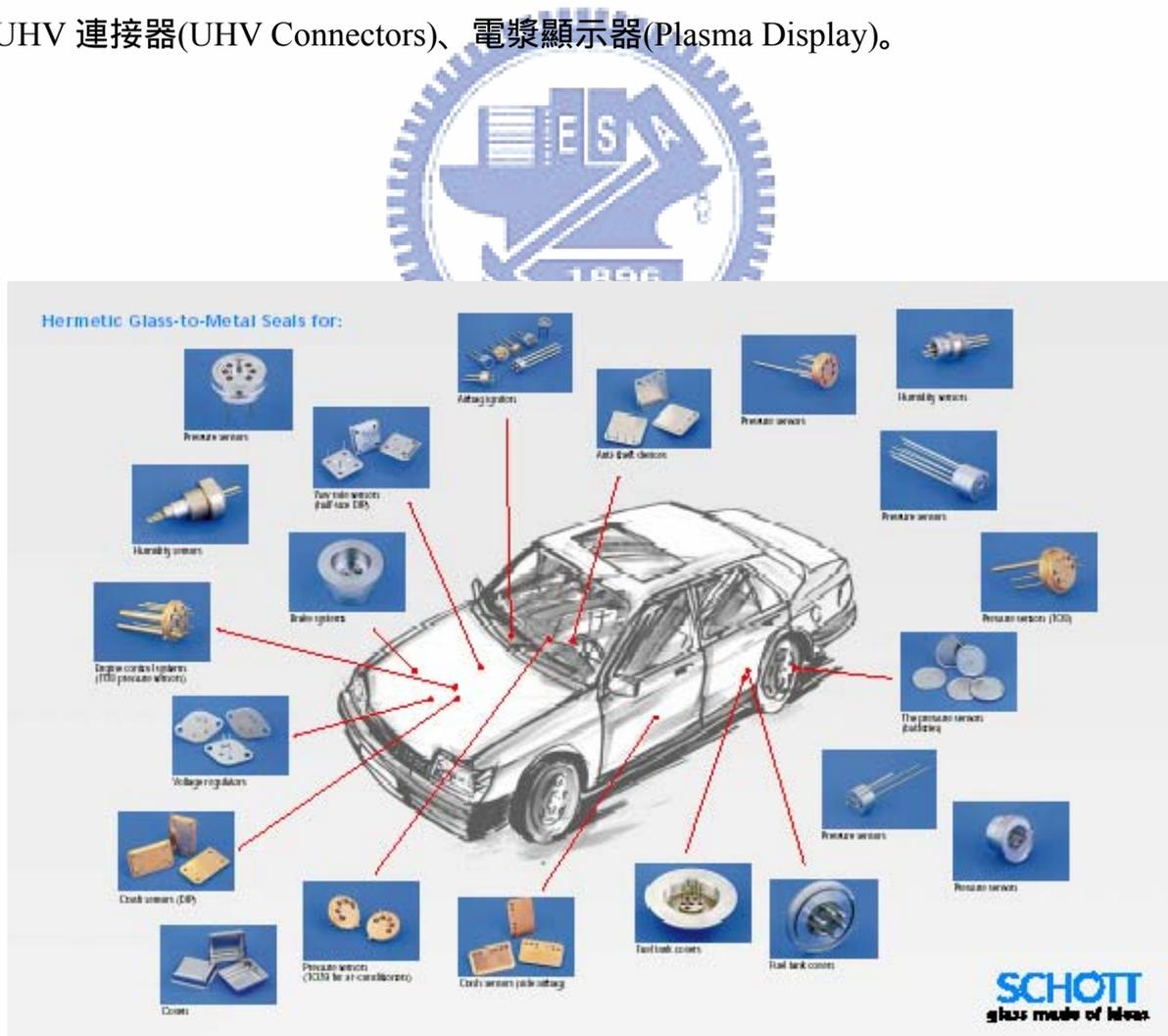


圖 2-17 玻璃與金屬密封接合產品應用於汽車上^[32]



圖 2-18 汽車電子零件^[35]



圖 2-19 感測器^[35]



圖 2-20 標準進給器^[35]



圖 2-21 Opto Caps^[35]

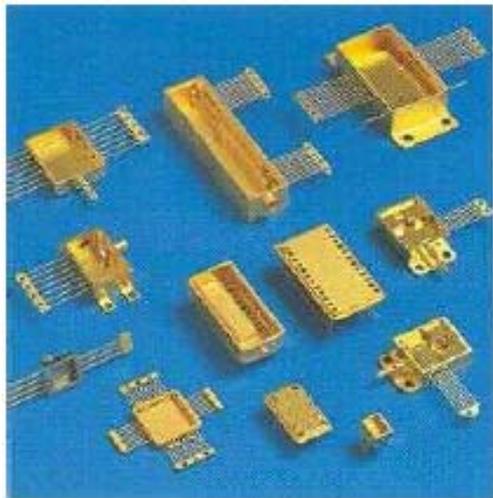


圖 2-22 混合封裝(Hybrid Packages)^[35]



圖 2-23 Opto Caps and Headers^[35]



圖 2-24 Feed-Throughs

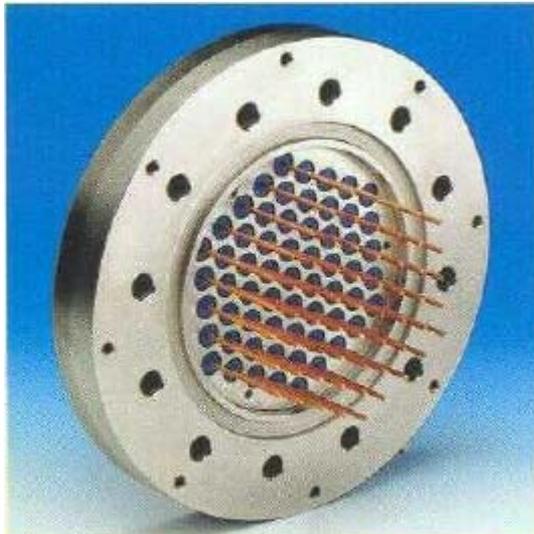


圖 2-25 Large-scale Feed-Throughs^[35]



圖 2-26 Cylindrical Clock Quartz Holders^[35]



圖 2-27 SAW Filters/Resonator^[35]

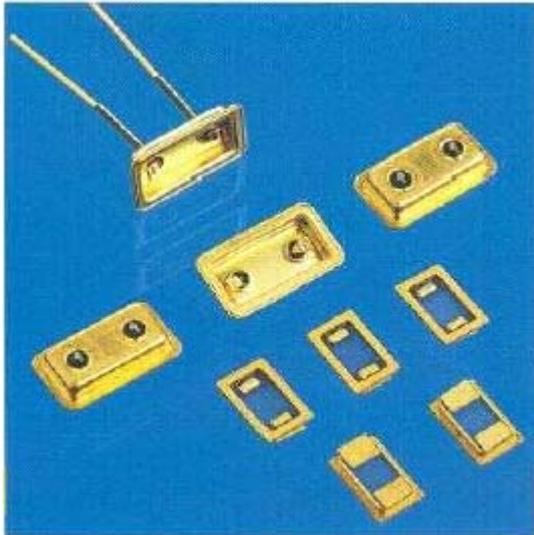


圖 2-28 Thin-Metal Packages^[35]

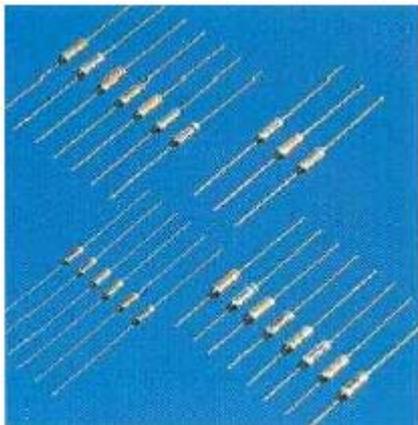


圖 2-29 TypeSF-Metal^[35]

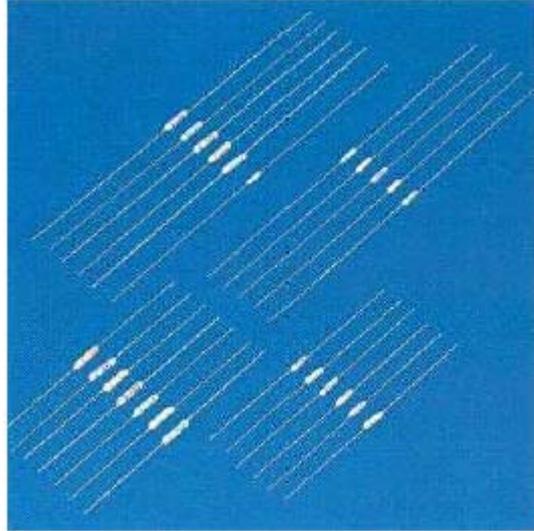


圖 2-30 Type-SM-Ceramic^[35]



圖 2-31 TypeSH^[35]

第三章 實驗方法與步驟

3-1 研究流程

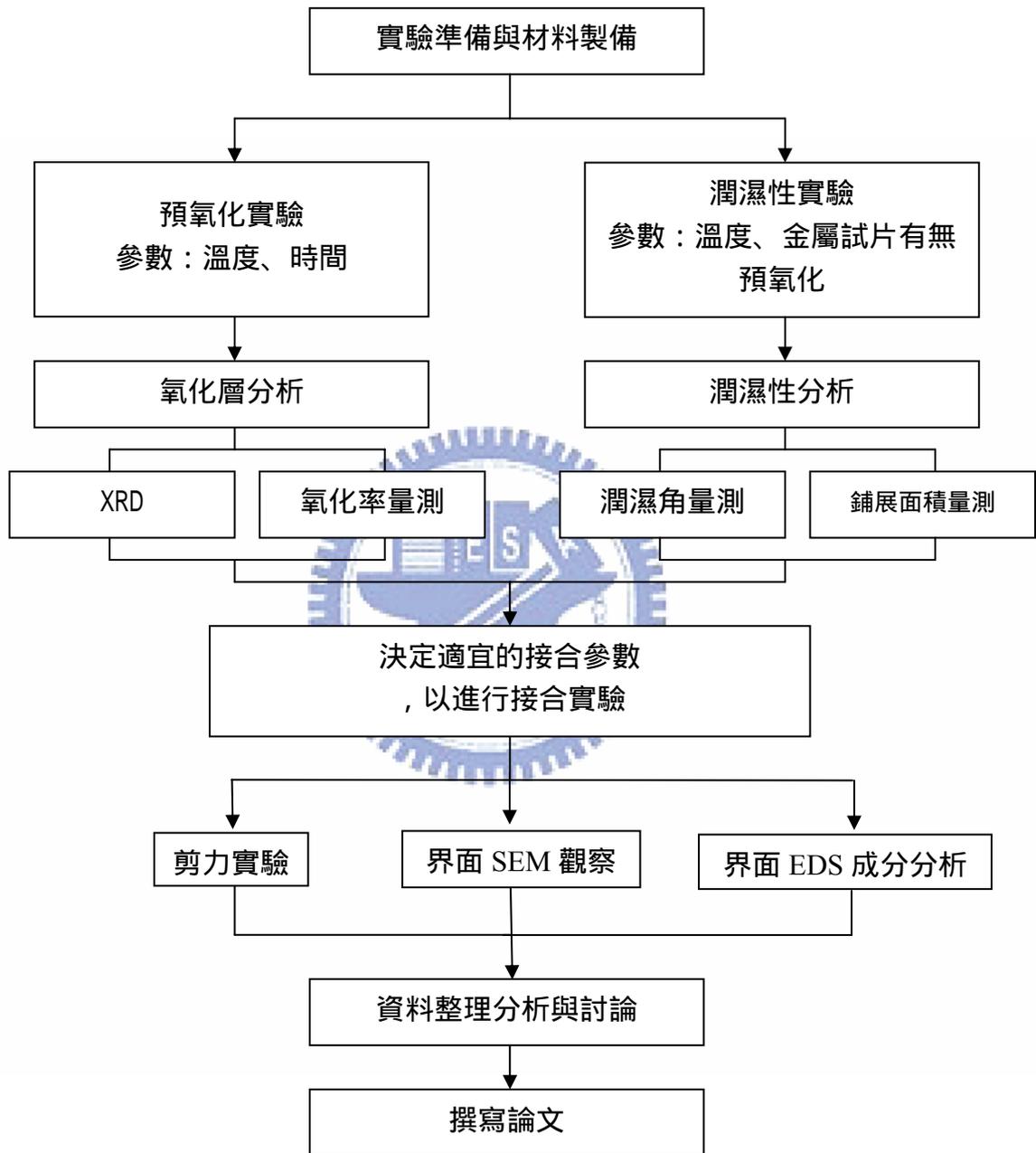


圖 3-1 研究流程圖

本論文之研究流程如圖 3-1 所示。主要針對純鉬與相關玻璃封接的研究，在玻璃粉選用上先以熱膨脹係數與純鉬相近的為考量方向。研究方向，先針對玻璃對純鉬之潤濕性進行探討，實驗參數包含純鉬是否進行預氧化及預氧化層之氧化率及氧化物之結構，並探討在不同參數下如加熱溫度、持溫時間對潤濕性的影響，來決定適宜的接合參數。接著進行玻璃與純鉬之接合實驗，接合後之試片以 SEM 觀察接合界面，並以 EDS 進行成份分析，此外，對試片進行剪力試驗，以探討玻璃與純鉬金屬之接合強度。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 實驗材料

本研究採用具低膨脹係數之純鉬金屬及低封接溫度之玻璃粉進行金屬-玻璃接合研究，表 3-1 為純鉬金屬之材料性質表，板厚為 0.5mm，熱膨脹係數為 $53 \times 10^{-7}/K$ (RT-800)。玻璃材料為旭硝子公司生產型號為 LS-1301、LS-2011、LS-3051S 之 $PbO-B_2O_3$ 基玻璃粉末，其基本性質如表 3-2 所示。其中 LS-1301 玻璃粉末熱膨脹係數為 $41 \times 10^{-7}/K$ ，低於純鉬之膨脹係數，LS-3051S 玻璃粉末熱膨脹係數為 $51 \times 10^{-7}/K$ ，與純鉬相近，LS-2011 玻璃粉末熱膨脹係數為 $65 \times 10^{-7}/K$ 則略高於純鉬之膨脹係數。

表 3-1 純鉬材料性質表

Mechanical Requirements						
Yield Strength		Tensile Strength		Elongation		Hardness
N/mm ²		N/mm ²		%		HV
> 590		>680		>10.0		220-300
Chemical Analysis wt%						
Mo	Fe	Ni	Al	Si	Mg	Ca
> 99.97	0.005max	0.002max	0.002max	0.003max	0.002max	0.002max
C	O	N				
0.01max	0.006max	0.002max				

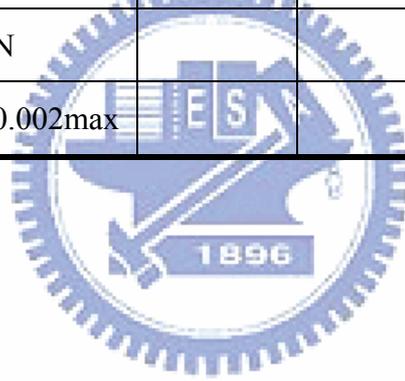


表 3-2 玻璃粉末材料性質表

Properties/Glass Code		LS-2011	LS-3051S	LS-1301
Thermal expansion coefficient	$\times 10^{-7}/K$	65	51	41
Transformation point		313	303	315
Softening point		400	390	390
Density	$\times 10^3 kg/m^3$	5.67	5.95	6.77
Volume resistivity	50 $\Omega \cdot cm$	-	-	-
Log ρ	150 $\Omega \cdot cm$	12.4	12.7	12.0
Thermal conductivity	$W/m \cdot K$	1.45	1.24	0.84
Specific heat	$\times 10^3 J/kg \cdot K$	0.41	0.38	0.35
α -particle emission	Count/hr	< 0.5	< 0.5	-
Acid durability	20% H_2SO_4 , 70 ,1min	0.8	1.1	0.1
	10% H_2SO_4 , 20 ,10min	0.5	0.9	0.1
	10% HCL , 20 10min	1.9	2.7	0.5
	10% HNO_3 , 20 ,10min	120	120	123
Color		Dark brown	Black	Black

3-3 預氧化實驗

預氧化實驗的純鉬試片尺寸約為 $15 \times 15 \times 0.5 \text{mm}$ ，進行氧化處理前，先將試片研磨表面後，浸於丙酮中，以超音波清洗，清洗後烘乾，使用精密度為 0.01mg 的精密天秤量測出試片的重量。圖 3-2 所示即為精密天秤照片，並利用軟體 Measure Tool 計算出試片的表面積。氧化處理時，將試片放置於電爐中，爐內氣氛為一般空氣，以每分鐘 10°C 之加熱速率分別加熱至 450°C 、 500°C 、 550°C 、 600°C 、 650°C 、 700°C 、 750°C 、 800°C 、 850°C 等不同溫度，保持恆溫經 10 分鐘後，再以一定的冷卻速率冷卻至室溫，圖 3-3 為預氧化熱循環曲線圖。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純鉬試片的氧化率。預氧化後之試片，以 X-ray 繞射分析其繞射峰及繞射圖形，以判斷氧化層之晶體結構，以 Cu 靶 X 射線光源進行氧化層之繞射量測，操作電壓為 30kV ，操作電流為 20mA ，掃描範圍由 20° 至 60° 度，掃描速度為 0.02 degree/sec ，以探討氧化層結構對玻璃潤濕性之影響。



圖 3-2 精密天秤

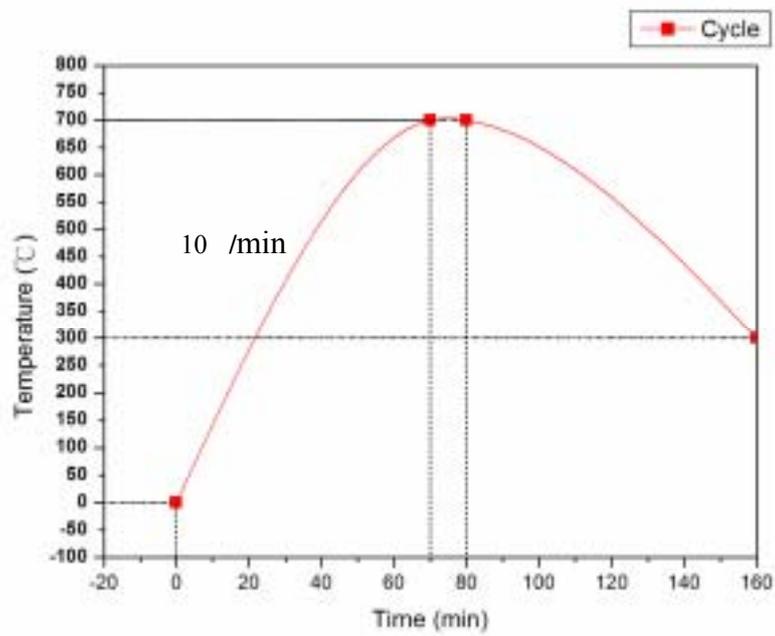


圖 3-3 純鉬預氧化熱循環曲線圖

3-4 潤濕性實驗

潤濕性實驗的純鉬試片尺寸約為 $15 \times 15 \times 0.5\text{mm}$ ，包含經預先氧化處理及無預先氧化處理兩類的試片，觀察有無預氧化處理的純鉬試片及不同氧化率對玻璃潤濕性質的優劣。玻璃粉分為 LS-1301、LS-3051S、LS-2011 三種材料，實驗前先利用精密天秤測出質量約為 0.4g 的玻璃粉，置於 5mm 之壓模中，如圖 3-4 所示，施以 250kg 之單軸向力，如圖 3-5 所示加壓設備，如圖 3-6 所示將玻璃粉壓成 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 尺寸，然後分別置於有無預氧化的純鉬試片上，如圖 3-7 所示。接著將試片置於電爐中，如圖 3-8 所示，使用的爐內氣氛為一般空氣，以每分鐘約 10 的升溫速率加熱至 450、500、550、600、650、700 等不同的溫度，保持恆溫 10 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鋪展的面積及潤濕角角度。藉由潤濕性實驗，可以了解有無預氧化處理、預氧化處理狀態、實驗溫度對玻璃與金屬潤濕性質的影響。





圖 3-4 壓模



圖 3-5 油壓加壓設備

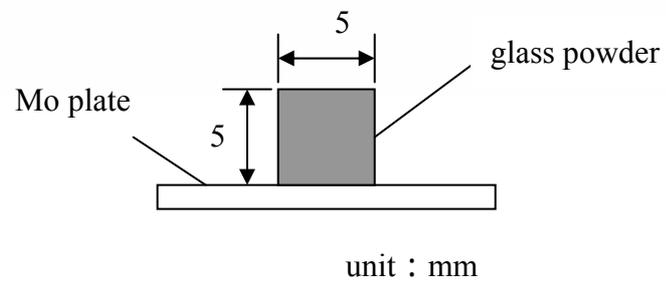


圖 3-6 潤濕性實驗示意圖



圖 3-7 潤濕性實驗實體圖



圖 3-8 電爐

3-5 接合實驗界面 SEM 觀察與 EDS 成分分析

接合實驗的純鉬試片尺寸約為 15 mm × 15 mm × 0.5mm，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 LS-1301、LS-3051S、LS-2011 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，分別置於有預氧化的純鉬試片上，玻璃粉上方再以同樣的純鉬試片覆蓋，如圖 3-9 所示。接著將試片置於電爐中，使用的爐內氣氛分為一般空氣，以每分鐘約 10 的升溫速率加熱至 550 潤濕性較佳的溫度，保持恆溫 10 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。

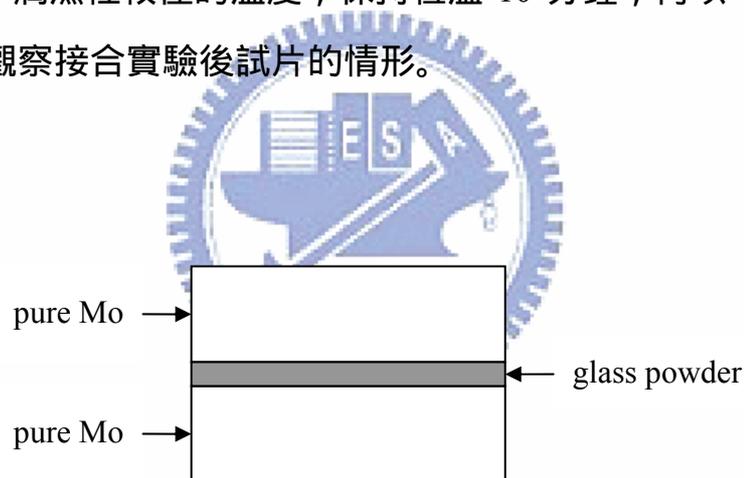


圖 3-9 接合實驗示意圖

進行完接合實驗後的試片，利用冷鑲埋將試片固定，經過研磨拋光，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，分析設備採用附有 EDS 之 JEOL JSM-6360 掃描式電子顯微鏡，如圖 3-10 所示。

此外，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，純鉬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3-10 JEOL JSM-6360掃描式電子顯微鏡



3-6 剪力實驗

推拉力計試驗機是生產和實驗中經常用來測量玻璃與金屬的封接強度，同時也可以判斷封接應力的大小。不同封接的形式反映材料的抗拉強度也反映封接應力的大小。推力實驗時玻璃受到試驗機的推力和封接應力的相互作用，兩者之累加或相減值超過玻璃的強度極限，玻璃斷裂這是本論文實驗的作法。

實驗是將無預氧及預氧 450 、 500 、 550 、 650 的鉬試片以 550 的封接溫度來做剪力實驗，來測試不同氧化層的厚度對接合強度的影響。

利用 50kg 拉伸試驗機如圖 3-11 所示，利用治具將封接試片固定如圖 3-12 所示，施以箭頭向推力，直到破壞為止如圖 3-13，進行剪力實驗，以探討有無預氧化試片在玻璃上的接合強度有多少。



圖 3-11 50kg 推拉力試驗機



圖 3-12 固定試片治具

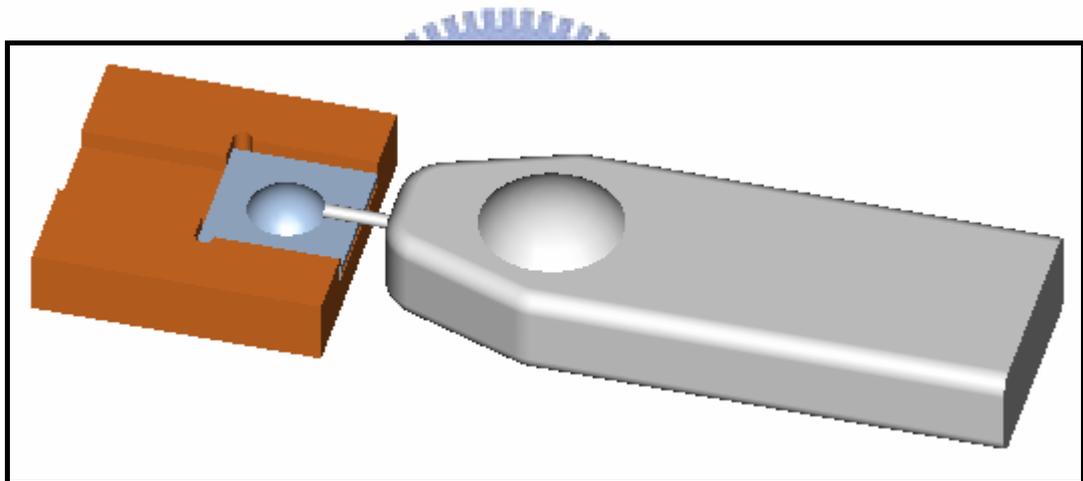


圖 3-13 測試示意圖

第四章 結果與討論

4-1 氧化實驗

玻璃與金屬間形成強的鍵結機構與元件能達到封接性，金屬表面需要預先氧化出一適宜的氧化層，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。

氧化實驗係以溫度與時間為參數，比較不同氧化處理條件下，得到鉬氧化率，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，本研究中氧化實驗係將試片置於大氣環境中升溫至 450~850 ，持溫 10 分鐘後爐冷，以使純鉬金屬表面生成氧化物，實驗過程中分別記率不同預氧化處理溫度時，試片重量變化與試片表面積之關係，以評估純鉬金屬氧化狀況。

實驗結果由如圖 4-1 所示，當溫度升到 450 氧化層時厚度為 $0.0827\text{mg}/\text{cm}^2$ ；當溫度持續上升氧化層厚度也不斷加厚，直到 650 氧化層厚度開始下降，當溫度到達 700 氧化層揮發加速，此現象與其他學者研究純鉬在 700 以上時，不生成氧化物，僅發生氧化物揮發之現象相符合，故本研究之潤濕性實驗與接合實驗的預氧化條件則選用 450 600 恆溫 10 分鐘作為實驗的氧化溫度參數。

圖 4-2 為未進行預氧化處理到 800 恆溫 10 分鐘之預氧化條件下的純鉬試片，由外觀顏色發現 400 與 450 呈現藍色現象，500 到 600 試片外觀為較深灰色，當溫度在 650 到 750 時，顏色轉變為淺灰色，在 750 試片發現兩側氧化層有開始急速揮發現象，最後 800 發現試片外觀有一層結晶層，此結晶保護層會終止氧化厚度的成長，預氧化溫度 750 以上發生之氧化層揮發及結晶現象，與其他學者研究純鉬在 700 以上時，氧化物昇華現象相符合。

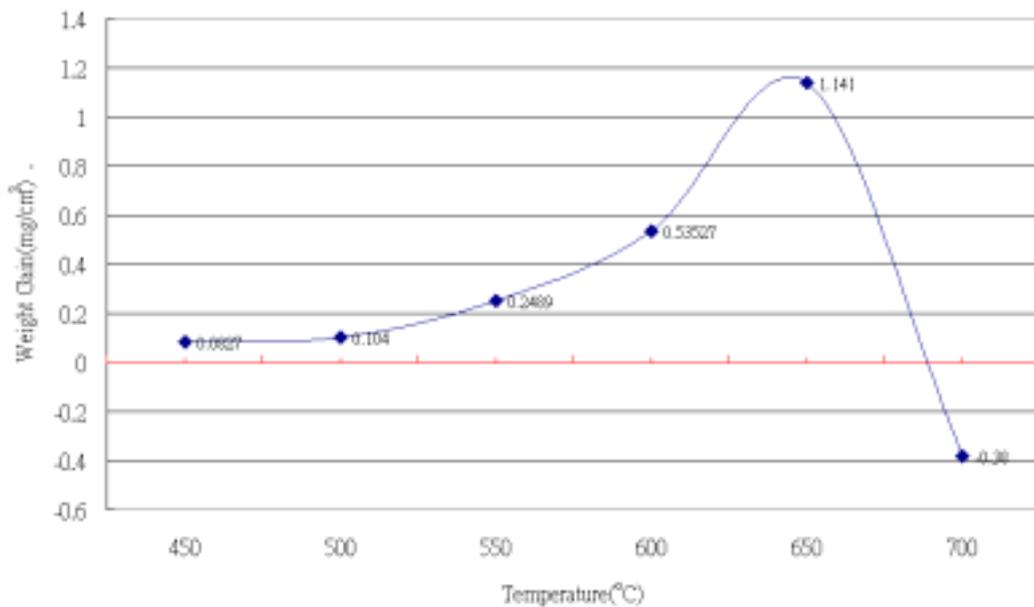


圖 4-1 純鉬氧化率與溫度關係圖

	
<p>無預氧化處理的純鉬試片</p>	<p>400 預氧化處理的純鉬試片</p>
	
<p>450 預氧化處理的純鉬試片</p>	<p>500 預氧化處理的純鉬試片</p>

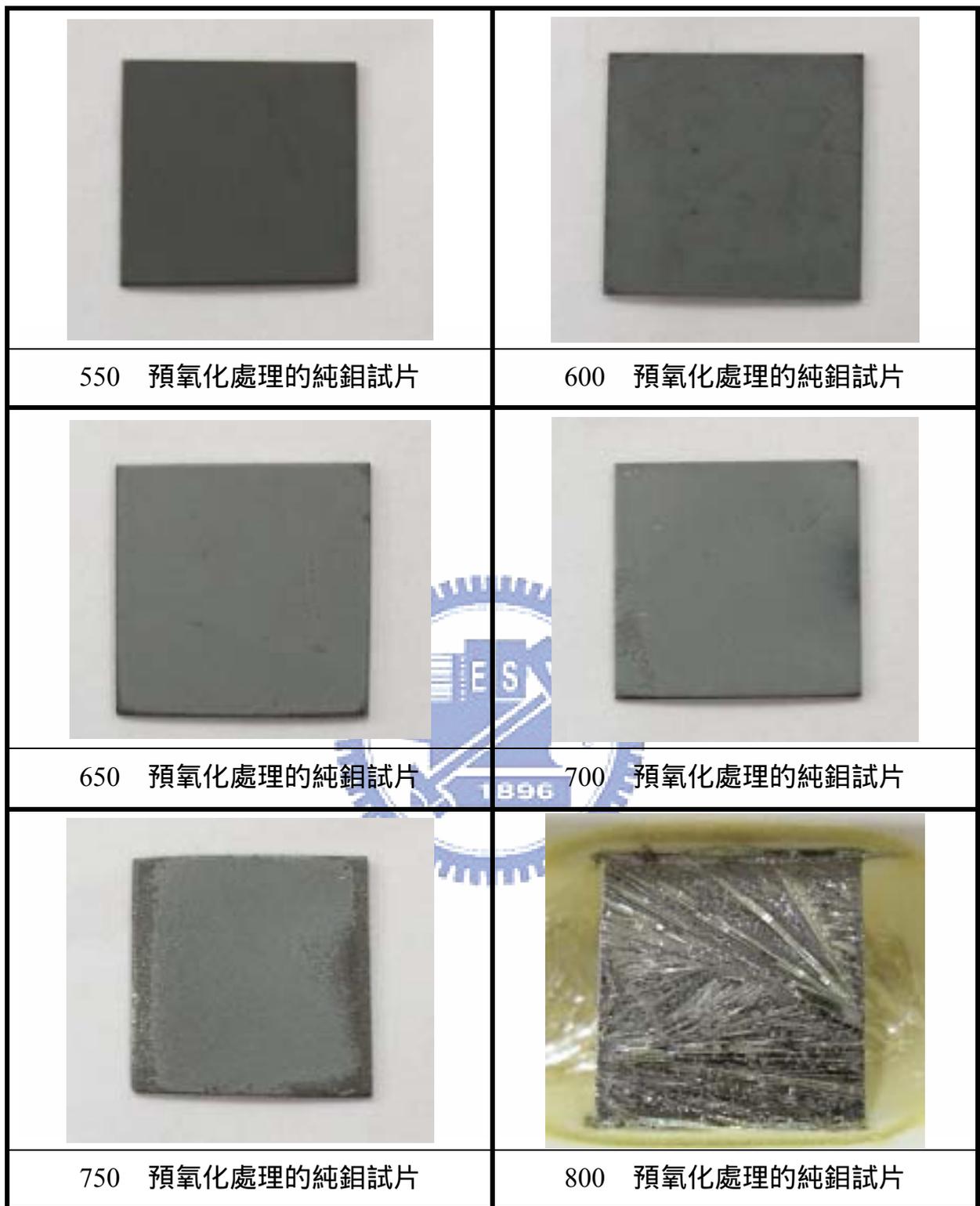


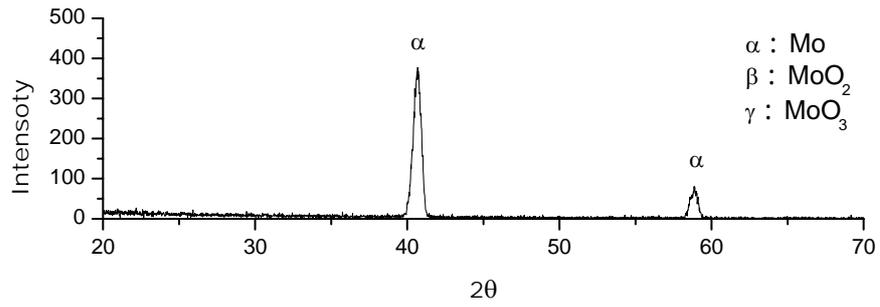
圖 4-2 有無預氧化處理的純鉬試片

本研究中以XRD分析經預氧化實驗後之試片表面結構，圖4-3為不同預氧化溫度及時間之XRD分析的繞射峰圖，圖4-3 (a)為未預氧化之純Mo試片之繞射峰，由圖中可知，未預氧化之Mo經XRD分析僅呈現Mo之繞射峰，未出現其他氧化物或化合物之繞射圖形，與本研究所採用之Mo試片成份為99.97%純度之純Mo相符合。

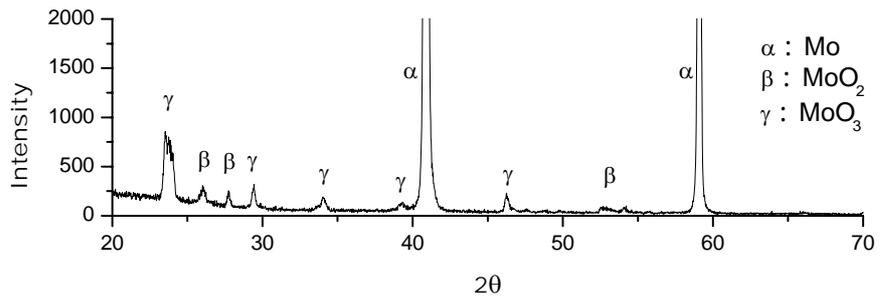
圖 4-3 (b)為 Mo 於大氣環境下經 450 °C 預氧化 10min 後之 XRD 繞射圖形，由分析結果可知，其氧化層係由 MoO_2 及 MoO_3 所共同組成，此點與其他學者於保護氣體環境中加熱可得氧化物以 MoO_2 為主之結果有所不同，應為本研究預氧化主要在大氣環境中進行，故其氧化反應較在保護氣體中進行來得劇烈。

圖 4-3 (c)及圖 4-3 (d)則為預氧化溫度高於 500 °C 之預氧化層 XRD 繞射圖形，其中， MoO_2 繞射峰強度相對降低，而顯示其氧化物以 MoO_3 為主，此點與其他學者研究 MoO_2 氧化物在 500 °C 以上逐漸轉變成 MoO_3 氧化物相符合。

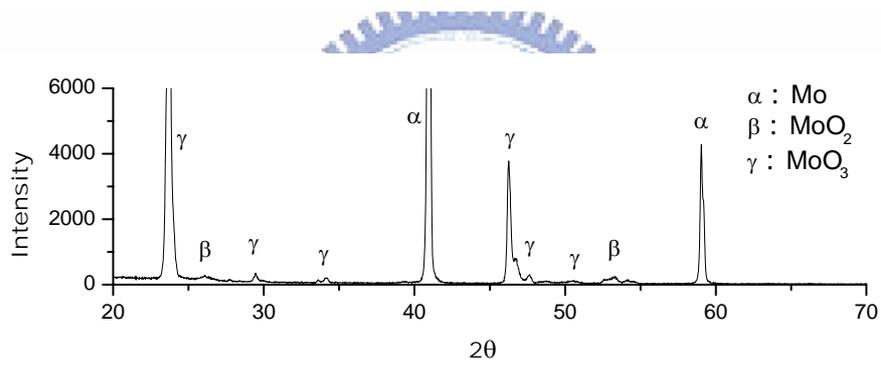




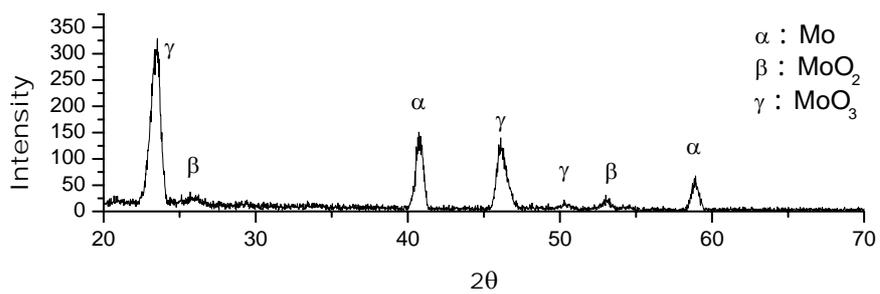
(a)



(b)



(c)



(d)

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

4-2 潤濕性實驗

一般而言，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的動作，使玻璃與金屬之間為不良的接合。

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。本論文的潤濕性實驗以不同的玻璃粉 LS-1301、LS-3051S、LS-2011 為實驗材料，觀察不同溫度時，玻璃粉在有預氧化處理及無預氧化處理的純鉬試片上會產生何種潤濕效果來深入討論。茲分述如下：

(1) LS-1301 玻璃粉

圖 4-5 分別為無預氧化、預氧化 450、700 與玻璃粉 LS-1301 在一般空氣下 400、450、500、550、600 不同溫度的潤濕情形，由實驗結果中可得知，鉬在有無預氧化時，會影響潤濕角度，同時封接溫度越高，潤濕效果越好。當封接溫度為 400 時無潤濕性，當封接溫度為 550 時，會產生最佳的潤濕性，當封接溫度為 600 時，發現產生許多氣孔，而 700 預氧化處理的試片在封接過程中有發生剝落現象，同時封接溫度越高所產生的氣孔就越明顯，氣孔明顯將影響接合強度，圖 4-6 玻璃在無預氧化及預氧 450 的純鉬試片封接溫度 550 的潤濕性，潤濕效果及接合強度都很好。

綜合上述之結果可得知，由於玻璃粉於無預氧化試片可與純鉬接合也有良好的接合效果，無預氧化的鋪展面積及潤濕角度比有預氧化的試片來的小，而 450 預氧化處理的金屬氧化層為 MoO_2 ，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，然而 700 預氧化處理的金屬試片封接發生剝落現象，原因出在 700 預氧化層以 MoO_3 為主，由此發現氧化層如果 MoO_2 為主時可獲得較佳之接合效果良好封接界面。

(2) LS-3051S 玻璃粉

圖 4-7 分別為無預氧化、預氧化 450、700 的純鉬與玻璃粉 LS-3051S 在一般空氣下不同溫度的潤濕情形，玻璃粉 LS-3051S 在有無預氧化處理的純鉬實驗發現，潤濕性隨溫度增加而增加，當封接溫度為 400 時無潤濕性，在封接溫度為 550 時，玻璃與金屬間會有最佳潤濕性，當封接溫度為 600 時，發現產生許多氣孔，同樣在 700 預氧化處理的金屬試片發現，封接有剝落現象，原因是氧化層為 MoO_3 。

圖 4-8 玻璃在 450 預氧化的純鉬試片上的潤濕性，封接溫度為 550 時，有良好接合效果。值得注意的是，玻璃粉材料 LS-3051S 的潤濕性比 LS-1301 玻璃粉較佳。

(3) LS-2011 玻璃粉

圖 4-9 分別為無預氧化、預氧化 450、700 的純鉬與玻璃粉 LS-2011 在一般空氣下 450、500、550 不同溫度的潤濕情形，由實驗結果中可得知，鉬有無預氧化都會影響潤濕角度，然而封接溫度越高，潤濕效果越好。當封接溫度為 400 時無潤濕性，當封接溫度為 550 時，會產生最佳的潤濕性，當封接溫度為 600 時，發現產生許多氣孔，同樣也發生 700 預氧化處理的金屬試片，封接發生剝落現象，同時封接溫度越高所產生的氣孔就越明顯，圖 4-10 玻璃在無預氧化及預氧 450 的純鉬試片封接溫度 550 的潤濕性，潤濕效果以 450 較佳。

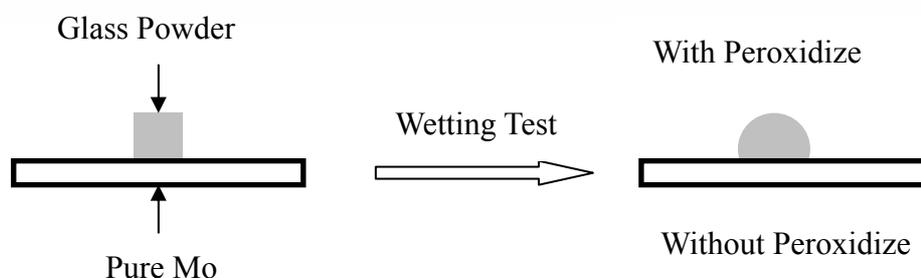


圖 4-4 潤濕性實驗示意圖

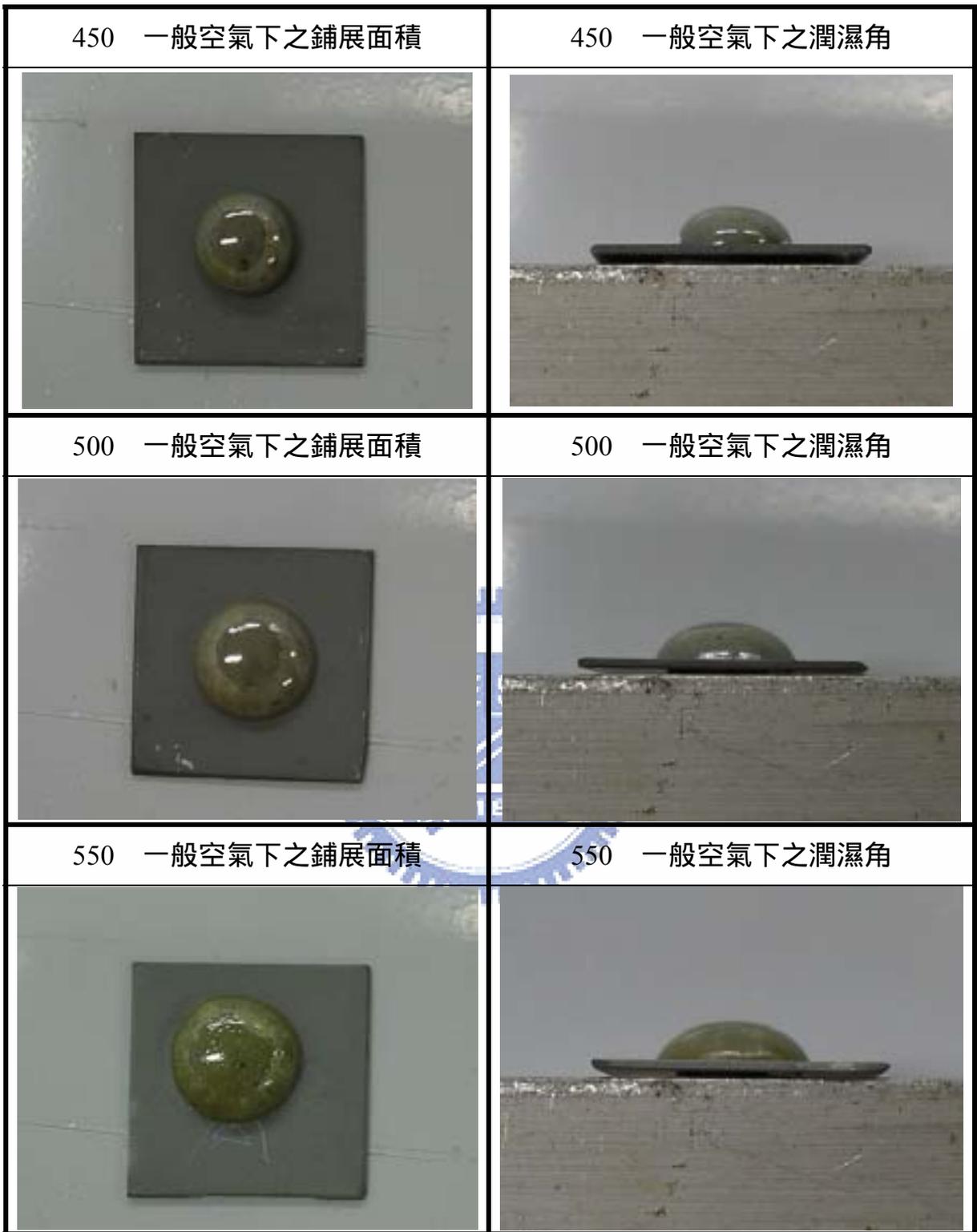


圖 4-5 LS-1301 與 700 預氧化純鉬在不同封接溫度下的潤濕情形

450 預氧 550 一般空氣下鋪展面積	450 預氧 550 一般空氣下之潤濕角
	
無預氧 550 一般空氣下之鋪展面積	無預氧 550 一般空氣下之潤濕角
	

圖 4-6 LS-1301 無預氧與 450 預氧化純鉬在一般空氣保護下的潤濕情形

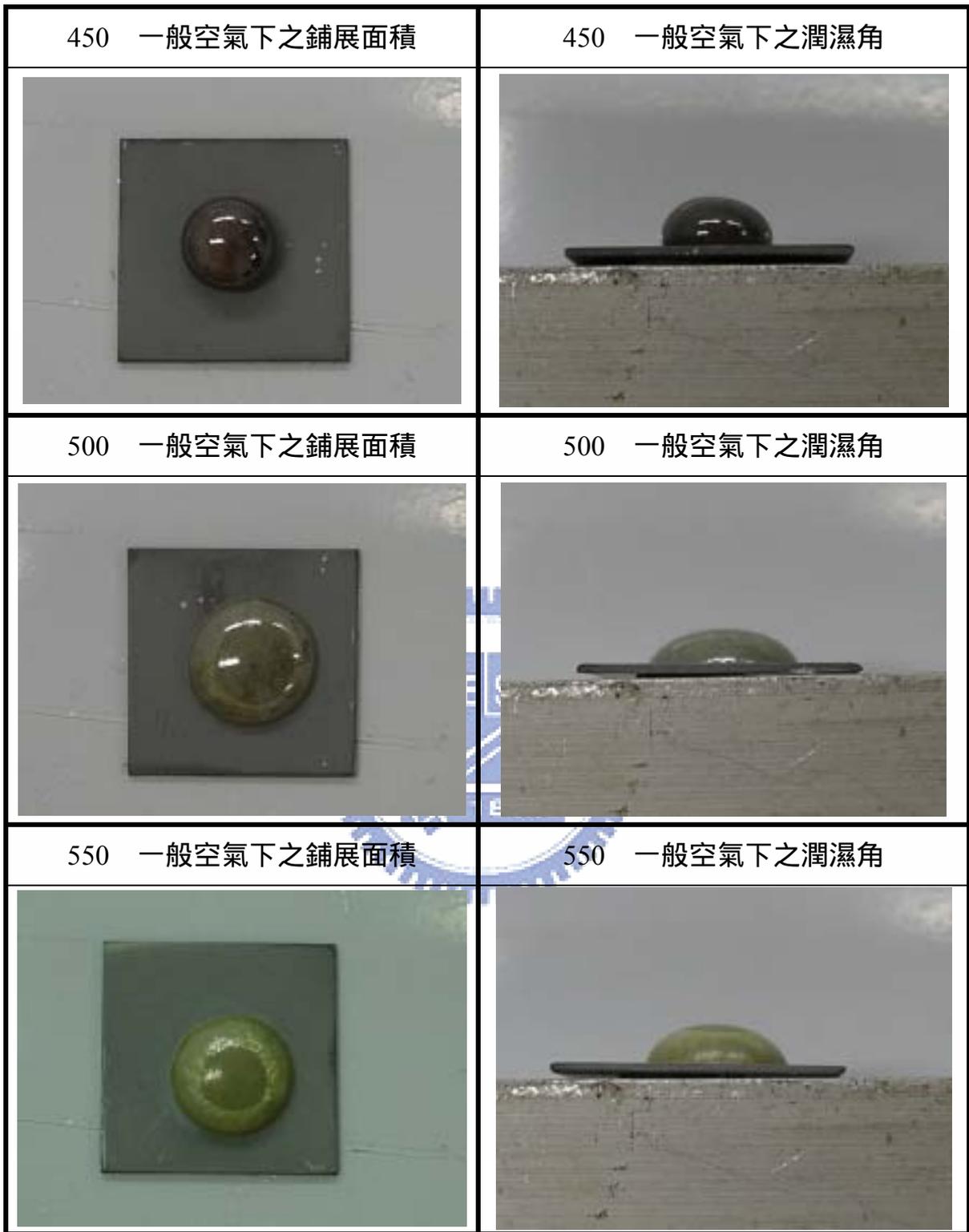


圖 4-7 LS-3051S 與 700 預氧化純鉬在不同封接溫度下的潤濕情形

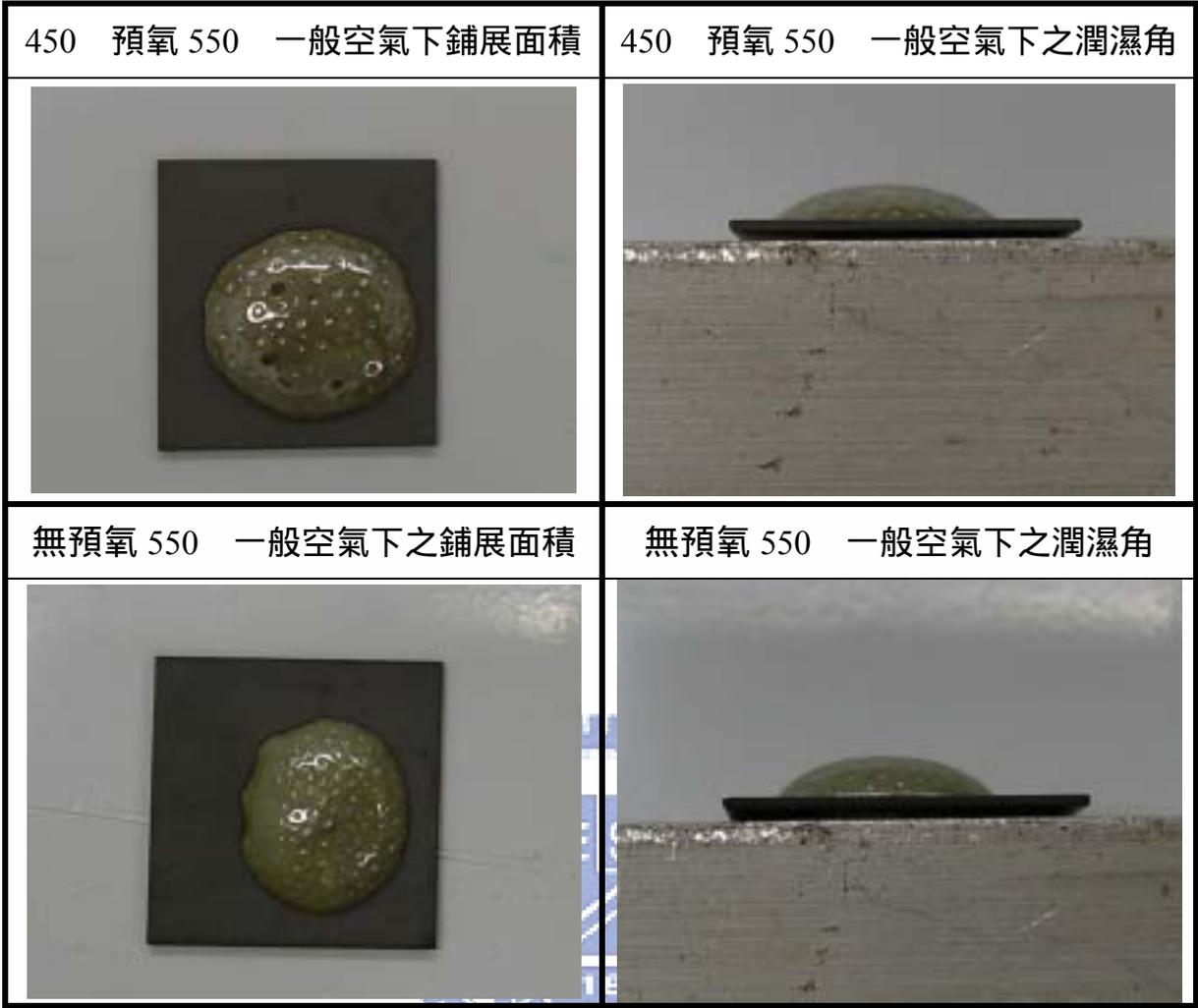


圖 4-8 LS-3051S 無預氧與 450 預氧化純鉬在一般空氣下的潤濕情形

450 一般空氣下之鋪展面積	450 一般空氣下之潤濕角
	
500 一般空氣下之鋪展面積	500 一般空氣下之潤濕角
	
550 一般空氣下之鋪展面積	550 一般空氣下之潤濕角
	

圖 4-9 LS-2011 與 700 預氧化純鉬在不同封接溫度下的潤濕情形

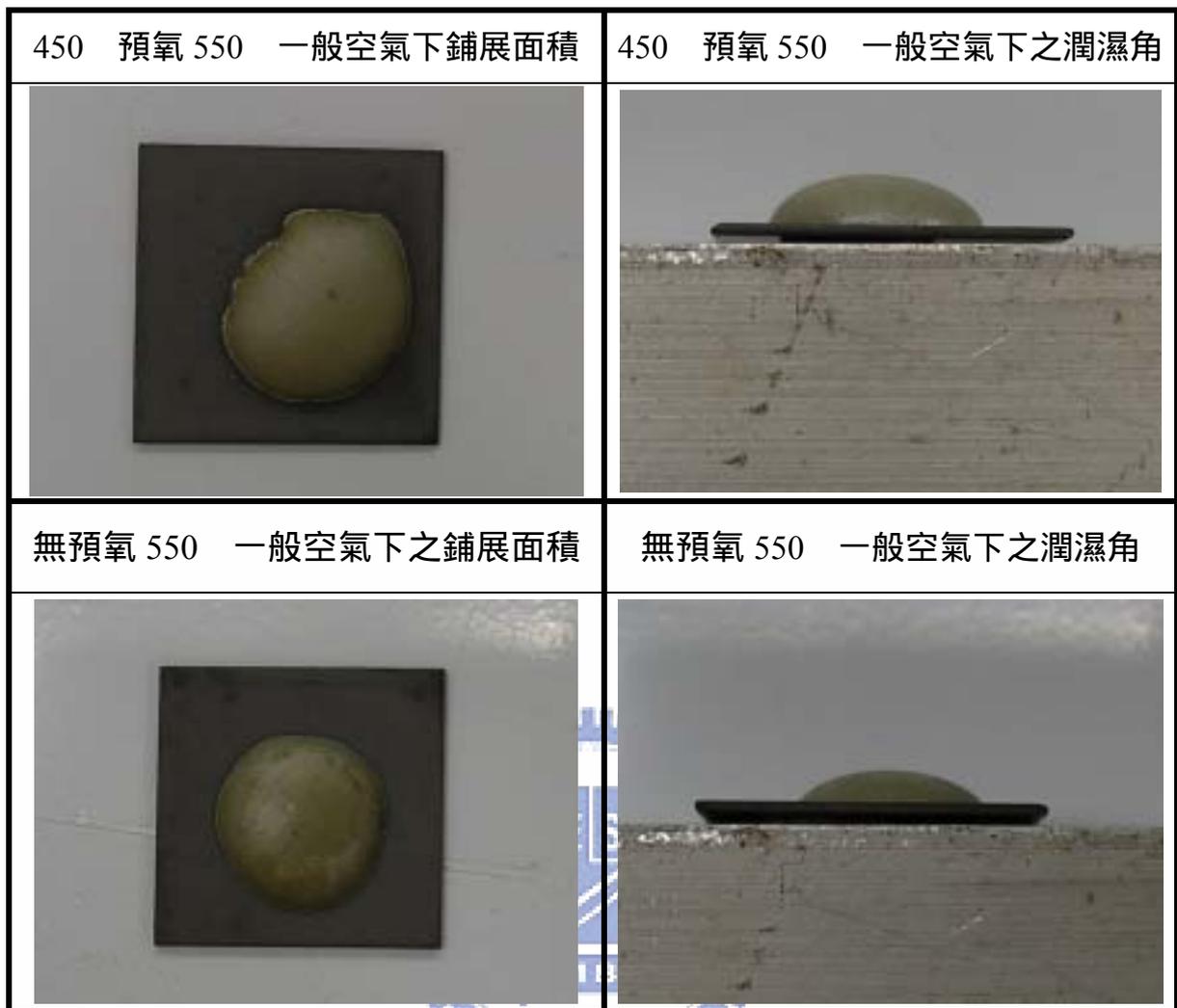


圖 4-10 LS-2011 無預氧與 450 預氧化純鉬在一般空氣下的潤濕情形

圖 4-11 所示為三種不同的玻璃粉於 700 預氧化，封接溫度 450、500、550 的鋪展面積，實驗發現 LS-3051S 玻璃粉有較佳鋪展面積潤濕性較好，LS-1301 玻璃粉的鋪展面積較差。

圖 4-12 所示為無預氧及 450 預氧於 550 封接的鋪展面積曲線，實驗發現 LS-3051S 玻璃粉有較佳的鋪展面積潤濕性較好，LS-2011 玻璃粉的鋪展面積較差，由此不同溫度發現，LS-2011 玻璃粉在不同氧化溫度下為最差。

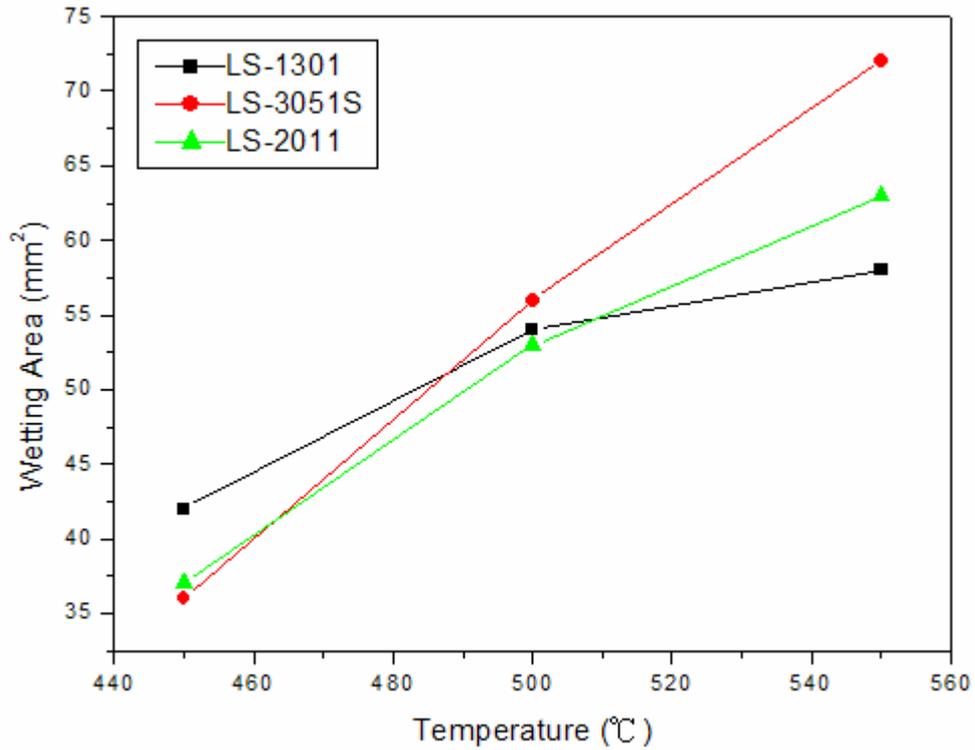


圖 4-11 一般空氣於 700 預氧的鋪展面積曲線

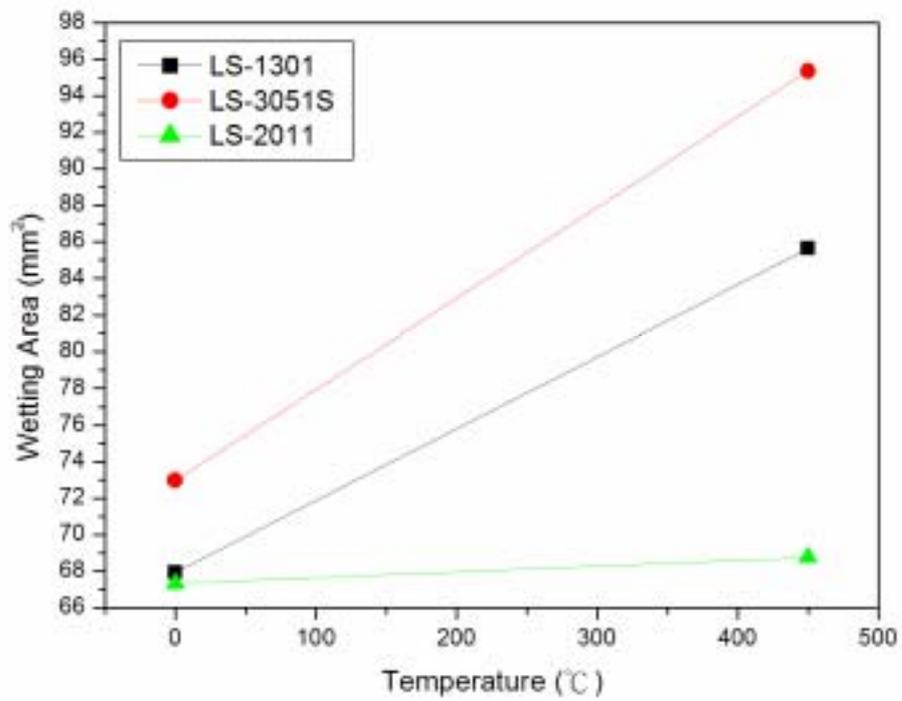


圖 4-12 無預氧及 450 預氧於 550 封接的鋪展面積曲線

4-3 接合實驗界面的 SEM 觀察與 EDS 成分分析

由潤濕性實驗結果中，已知玻璃粉在不同預氧化中潤濕效果有所不同，所以針對這三種玻璃材料對金屬接合實驗的狀況，分別使用預氧化 450 處理的鉬試片，在 550 一般空氣下進行接合實驗，如圖 4-13 所示，並將已接合的玻璃與金屬試片，利用冷鑲埋將其固定，經研磨拋光，接著進行接合界面 SEM 觀察與 EDS 成分分析。

本研究中以 EDS 分析純 Mo 經玻璃封接後之成份分佈狀態，圖 4-14 為三種不同玻璃封接後之 EDS line scan 分析圖，由分析結果顯示，封接過程中，純 Mo 板之 Mo 元素明顯擴散進入玻璃成份之中，而玻璃中之成份則無擴散進入 Mo 金屬之現象，此點應為 Mo 金屬在 300 以上即易與氧接合形成氧化物，故在封接過中，表層之 Mo 元素與玻璃以及環境中之氧接合成 Mo 氧化物而擴散進入玻璃之中。

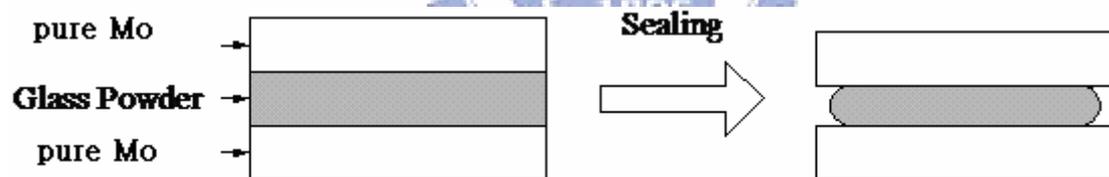


圖 4-13 450 預氧化 550 接合實驗

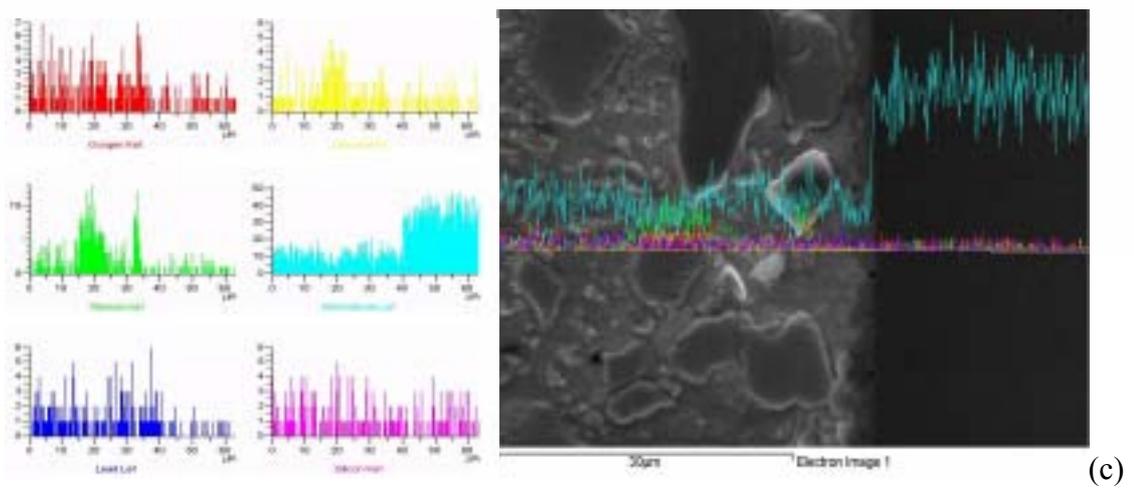
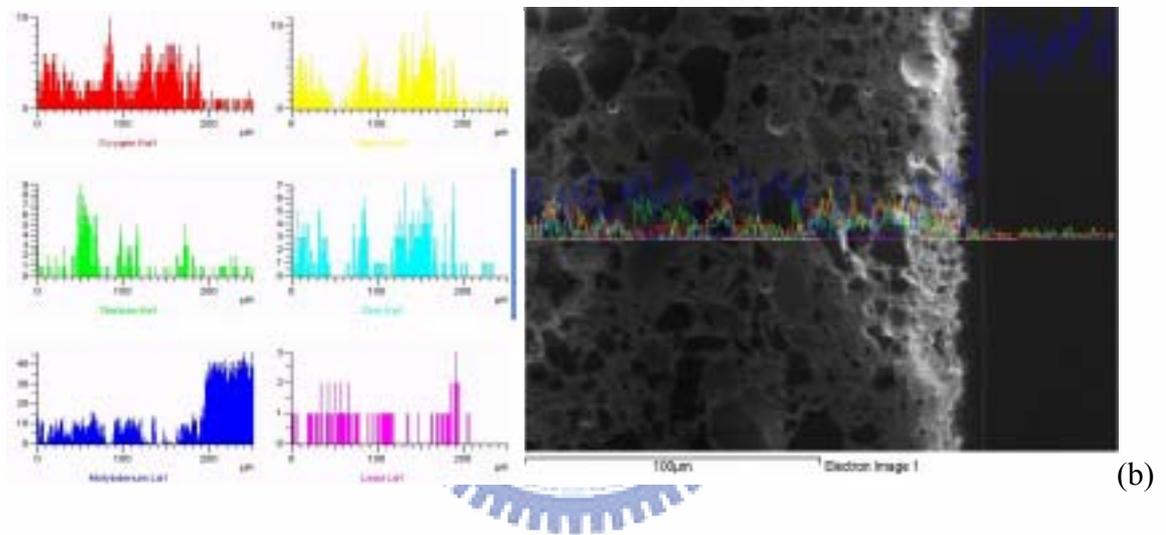
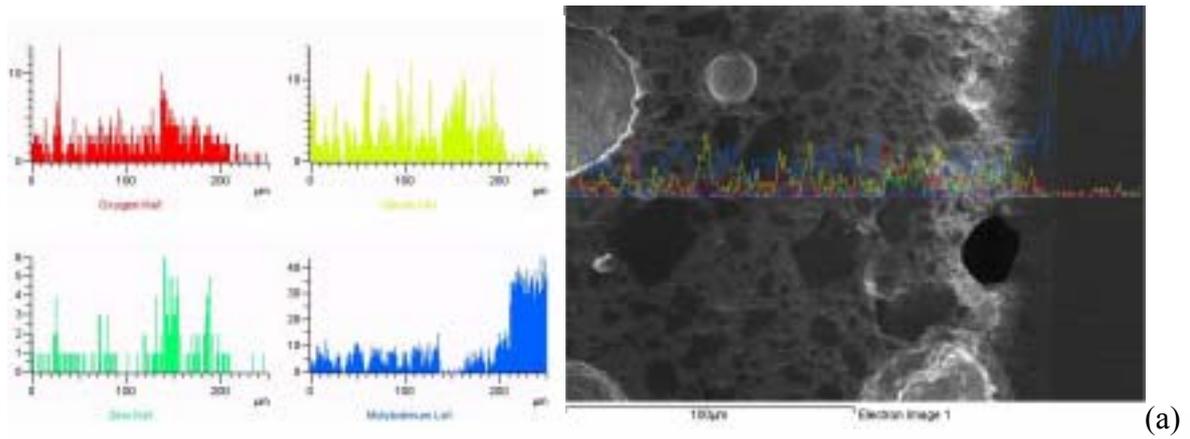


圖 4-14 三種不同封接玻璃對純鉬封接之 EDS linescan 分析圖
 (a) LS-1301 玻璃,(b) LS-3051S 玻璃,(c) LS-2011 玻璃

4-4 剪力實驗

由上述實驗結果發現，預氧化 450 以上氧化層不斷增加，直到 650 時氧化層開始下降，同時預氧化 450 時氧化層為 MO_2 ，預氧化超過 500 時，容易產生 MO_3 氧化層，當封接有 MO_3 氧化層時，材料抗剪力強度開始下降，當預氧化超過 650 時，LS-1301、LS-3051S、LS-2011 三種材料抗剪力值為零，也就是封接後即自動脫落，如表 4-1 所示為不同預氧化溫度在封接 550 剪力值，圖 4-15 為不同預氧化溫度在 550 封接時曲線，圖中發現 LS-1301 玻璃的鋪展面積比 LS-3051S 小，但 LS-1301 抗剪強度卻比 LS-3051S 還高，LS-1301 的膨脹係數比純鉬小，屬於壓縮封接，所以在封接完成冷卻後，金屬有較大的收縮而壓迫玻璃形成封接，同時也印證壓縮封接抗剪力比匹配封接來的好。

表 4-1 無預氧化及 450~650 封接 550 剪力值

溫度	玻璃粉	鋪展面積 A	剝落力量 F	$\tau=gf/mm^2$
無預氧化封接 550	LS-1301	67.94	23	338.5
	LS-3051S	72.96	25	342.7
	LS-2011	67.33	8	118.8
預氧化 450 封接 550	LS-1301	85.63	27	315.3
	LS-3051S	95.35	17	178.3
	LS-2011	68.76	9.6	139.6
預氧化 500 封接 550	LS-1301	72.78	22	302.3
	LS-3051S	71.85	9	125.3
	LS-2011	48.61	3.2	65.8
預氧化 550 封接 550	LS-1301	65.41	0	0
	LS-3051S	64.15	6	93.5
	LS-2011	52.36	0	0
預氧化 650 封接 550	LS-1301	70.72	0	0
	LS-3051S	71.37	0	0
	LS-2011	48.08	0	0

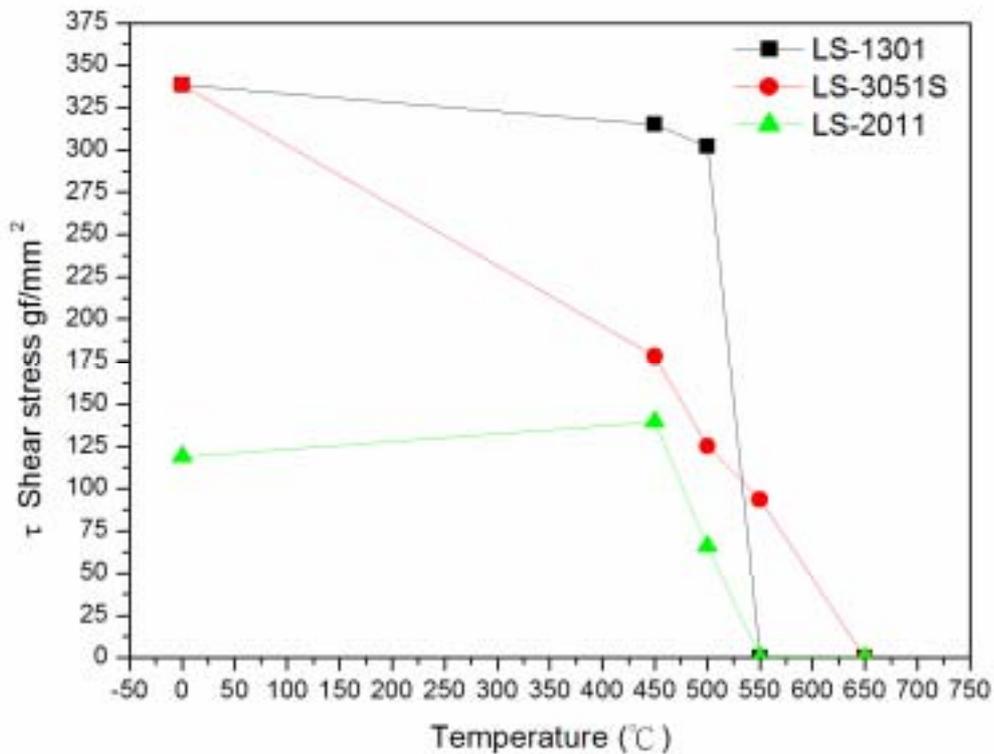


圖 4-15 不同預氧化條件對 550 封接時剪強度變化曲線



圖4-16為預氧化650 封接550 的脫落現象，本研究中將自然脫落之玻璃塊進行SEM及EDS分析，分析結果如圖4-17及圖4-18所示，其中圖4-18為自然剝落玻璃之接合面EDS分析圖，由分析結果可知，在玻璃與純鉬金屬接觸面形成一層緻密之氧化鉬，由此可知自動剝落之玻璃為氧化層與純鉬間之結合力無法抵抗冷卻過程之應力而剝落，而由先前預氧化層之XRD分析結果顯示，650 預氧化層以 MoO_3 氧化物為主，由此可知，650 預氧化後進行封接自然脫落之現象應為 MoO_3 氧化物與純鉬金屬結合力較低，故在封接過程中無法抵抗熱應力而剝落，此外， MoO_3 氧化物之生成量與預氧化溫度成正比關係，亦即預氧化溫度愈高，則 MoO_3 生成量愈多，而玻璃與純鉬接合剪強度值則與預氧化溫度成反比，由此可知， MoO_3 生成量愈多將導致接合強度下降。

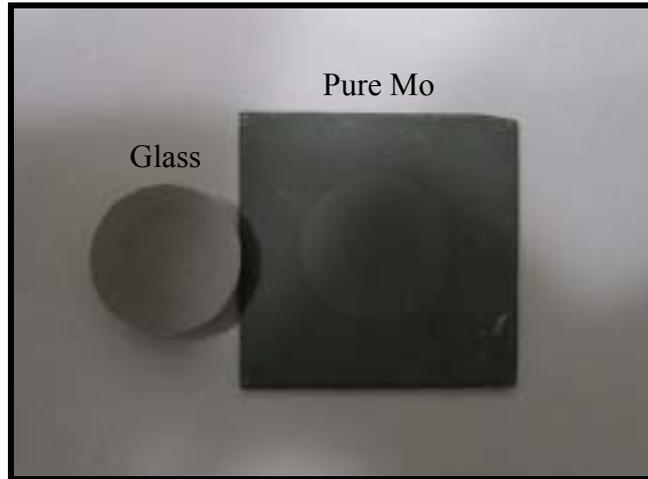


圖 4-16 預氧化 650 封接 550 脫落現象

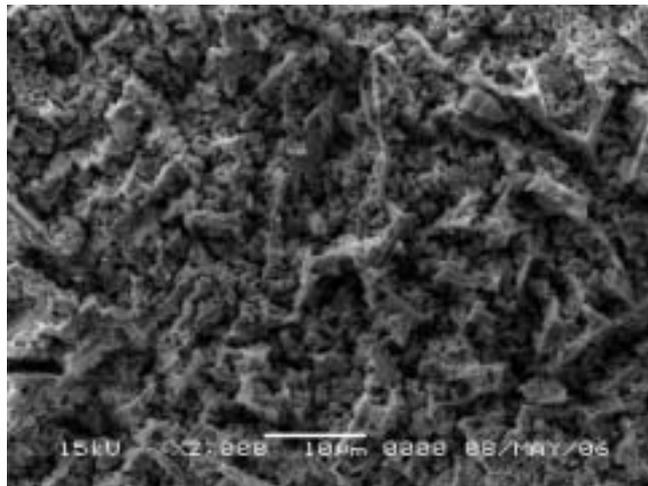


圖 4-17 SEM 放大 2000 倍觀察

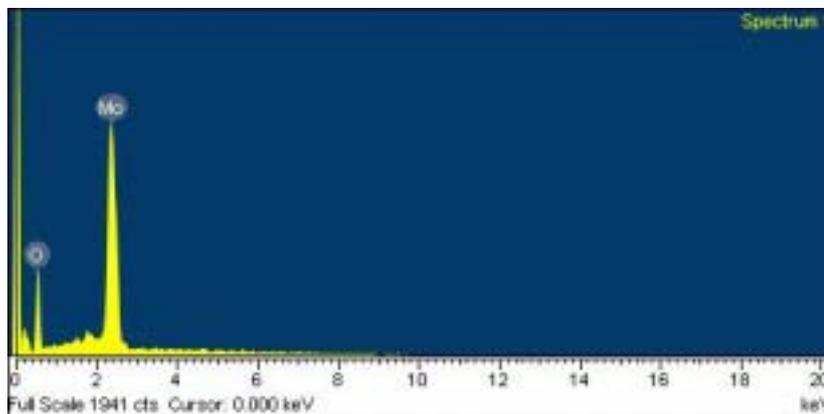


圖 4-18 預氧化 650 封接 550 脫落介面 EDS 分析

第五章 結論

本研究主要係探討 PbO-B₂O₃ 系玻璃應用於純鉬金屬之接合技術，研究結果如下：

- 1.由450 ~850 之純鉬金屬氧化率變化實驗可知，純鉬在450 ~700 溫度下，氧化率隨氧化溫度上升而增加，氧化溫度超過700 時，由於氧化層昇華現象使得氧化率下降，當溫度到達800 氧化層揮發加速而明顯影響試片厚度，所以純鉬金屬在大氣環境中進行預氧化處理時，處理溫度不可超過700 ，以免氧化物劇烈昇華，影響純鉬金屬幾何尺寸。
- 2.本研究中三種不同之PbO-B₂O₃ 系玻璃粉末於各溫度預氧化之純鉬金屬，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，其次是LS-1301，最差是LS-2011。
- 3.以XRD分析不同預氧化溫度之氧化層結構，分析結果顯示在大氣環境中450 預氧化時，其氧化層為MoO₂+MoO₃，當預氧化溫度上升時，MoO₃繞射峰強度增加，顯示MoO₃生成量與預氧化溫度成正比關係。
- 4.本研究中以無預氧化及450 預氧化的試片具有較佳之接合剪強度，當預氧化溫度升高時，其接合強度則逐漸下降，其接合剪強度與預氧化溫度及MoO₃生成量成反比關係，故欲得到較佳之接合強度應減少MoO₃氧化物的生成量。

參 考 文 獻

- [1] 汪建民, 陶瓷技術手冊, pp.876~907, 中華民國粉末冶金協會, 台北, 民國 84 年
- [2] 王承遇、胡佩庸、王木琴, 儀器玻璃, 台灣復文興業股份有限公司, 台南, 民國 84 年
- [3] 邱關明、黃良釗, 玻璃形成學, 兵器工業出版社, 北京, 1987
- [4] 肖定全, 陶瓷材料, 新文京開發出版有限公司, 台北, 民國 92 年
- [5] 羅振中, 中國鋁業, 中國, 2003
- [6] 劉聯寶、楊鈺平、柯春和、劉雲平、李崇京, 陶瓷-金屬封接技術指南, 國防工業出版社, 北京, 1997
- [7] 韓強 <http://www.chinaecnet.com/big5/smt/smt033711.asp>
- [8] 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, 民國 94 年
- [9] Marc Mantel, “Effect of double oxide layer on metal-glass sealing”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273, pp.294-301, 2000.
- [10] R. B. Adams and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, No.9, pp.430, 1961.
- [11] M. P. Borom and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, No.1, pp.1, 1966.
- [12] J. A. Pask and R. M. Fulrath, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, No.12, pp.592, 1962.
- [13] W. E. Moddeman, C. W. Merten, D. P. Kramer, Technology of glass, ceramic, or glass-ceramic to metal sealing, ASME, New York, 1987.
- [14] H. L. McCollister and S. T. Reed, “glass-Ceramic Seals to Inconel”, U. S. patent 4 414 282, Nov. 8, 1983.
- [15] 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.

- [16] 細見曉, 鑽石接著技術, 復漢書局, 台南, 民國 92 年
- [17] 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.
- [18] A. Bondi, *chem. Rev.* 27(1952)417
- [19] *Glass Technical Handbook*, <http://www.schott.com/epackaging/english/download/>
- [20] J.A. Pask, “New Techniques in Glass-to-Metal Sealing.” *Proc. of IRE.*, vol. 36[2], pp.286-289, 1948.
- [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] A. Taylor, “*Ceramics joining – glass to metal seals*”, <http://www.twi.co.uk/>.
- [32] J. F. Lancaster, “*Metallurgy of Welding*”, Chapman & Hall, 1993.
- [33] *Glass-to-metal seals Technical Handbook*,
<http://www.schott.com/epackaging/english/download/>

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

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

[36] 陳輝達, 「玻璃對金屬接合技術之研究」, 國立交通大學, 碩士論文,
民國 94 年

[37] 莊蕙文, 「鉬及鈮金屬硬鋸之研究」, 國立東華大學, 碩士論文 民國 93 年



簡 歷

姓名：江東峻

性別：男

生日：西元 1973 年 08 月 19 日

血型：B 型

星座：獅子座

興趣：旅遊、逛街、打桌球羽球

學歷：國立交通大學精密機械與自動化工程學系碩士班畢業

國立台灣科技大學機械工程系畢業

通訊地址：300 新竹市光復路 1 段 385 巷 17 號 3 樓

電子郵件：a8803524@yahoo.com.tw

