

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

P_2O_5 - Na_2O - CuO 系列低溫無鉛玻璃
接合性質研究

Bonding Characteristics of Low-Temperature
Lead-Free P_2O_5 - Na_2O - CuO System Glasses

研究生：陳衿良

指導教授：周長彬教授

中華民國九十六年六月

P₂O₅-Na₂O-CuO系列低溫無鉛玻璃接合性質研究

Bonding Characteristics of Low-Temperature Lead-Free

P₂O₅-Na₂O-CuO System Glasses

研 究 生：陳衿良

Student : Chin-Liang Chen

指 導 教 授：周長彬

Advisor : Chang-Pin Chou

國 立 交 通 大 學

機 械 工 程 學 系



Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master Science

In

Mechanical Engineering

June 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年六月

P₂O₅-Na₂O-CuO 系列低溫無鉛玻璃接合性質研究

研究生：陳衿良

指導教授：周長彬 教授

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

本研究主要針對 P₂O₅-Na₂O-CuO 系列玻璃之基本性質與其對金屬接合之可行性進行探討。實驗首先製作並量測玻璃之玻璃轉移溫度(T_g)、軟化溫度(T_s)、化學抵抗能力等各種基本性質，並以 X 光繞射分析儀(XRD)確認其是否結晶；再將所得之玻璃粉碎後，對母材進行接合，由潤濕性試驗展開，並利用接合後 XRD 分析玻璃銲料與母材相對反應；此外，本研究亦進行剪強度試驗，探討接合後之機械性質。

研究結果顯示：712 玻璃具有墨綠色透明之外觀，當添加 3wt%之 Al₂O₃ 及 SiO₂時，由於玻璃結構由非晶態轉變為結晶型，使玻璃有失透現象發生；而三組玻璃中，含有添加劑之 712A3 與 712S3，相對於 712 玻璃，則具有較高之玻璃轉移溫度及玻璃軟化溫度；較小之熱膨脹係數；且其化學抵抗能力亦較佳；就潤濕能力而言，70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃銲料對純銅之潤濕能力優於純鋁，而當添加 3wt%之 Al₂O₃時，將降低玻璃整體潤濕能力，但若改為添加 3wt%之 SiO₂，則反而可稍微改善其潤濕能力；此外，玻璃銲料在 300°C 以上進行潤濕性試驗時，其結構中出現 NaCuPO₄與 NaPO₃結晶相，使玻璃在金屬上之潤濕能力有逐漸降低之趨勢，且其外觀顏色亦明顯發生變化；此外，剪強度試驗之結果則大致隨潤濕能力之變化而決定，整體而言，純銅之接合強度均大於純鋁，且以 250°C 反應溫度下可得最佳之接合強度；三組玻璃銲料中，以 712 與 712S3 之接合強度較佳，而 712A3 則明顯較差。

Bonding Characteristics of Low-Temperature Lead-Free P₂O₅-Na₂O-CuO System Glasses

Student : Chin-Liang Chen

Advisor : Chang-Pin Chou

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

This study is mainly focused on discussing the properties of P₂O₅-Na₂O-CuO system glasses and their feasibility to metal bonding. The experiment began with glasses manufacturing and measuring their glass transition temperature(T_g), softening temperature(T_s), chemical durability, and using X-ray diffraction(XRD) to confirm their crystalline state. Then we proceeded metal bonding with the as smashed glass powder. This part of experiment started with the wetting test, and XRD was applied to analyze the relative reaction between glass solder and metal after bonding. In addition, we also conducted shear force test to discuss the mechanical properties after bonding.

Experiment results reveal that: 712 glass possesses blackish green transparent appearance, when adding 3wt% Al₂O₃ and SiO₂, glass will devitrify due to the structural change from amorphous to crystalline. Among three types of glasses, 712A3 and 712S3 have higher glass transition temperature and softening temperature, smaller coefficient of thermal expansion, and better chemical durability when comparing to 712. As to wettability, 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO system glasses have better wettability on Cu than on Al. It will decrease the

wettability when adding 3wt% Al_2O_3 to the glass, on the contrary, adding 3wt% SiO_2 will slightly improve the wettability of 712 glass. Besides, the existence of NaCuPO_4 and NaPO_3 crystalline phase in the glass structure when proceeding wetting test above 300°C will decrease the wettability of glasses on metals while obviously changing the appearance of glasses. Furthermore, the result of shear force test is approximately determined by the wettability variation, on the whole, the bonding strength of Cu is higher than that of Al, and it reaches the highest value under 250°C reaction temperature; among three types of glasses, 712 and 712S3 obviously have better bonding strength than that of 712A3.



誌謝

此篇論文能夠順利完成，首先要感謝指導教授周長彬博士，在跟隨老師的兩年時間內，老師開明的作風以及待人處世的態度，使我獲益匪淺，特別是老師隨時隨地皆以學生為第一考量，讓我能夠進行自己較有興趣之研究，因此對老師的風範感到由衷的敬意。

其次要感謝實驗室博士班林國書學長對本研究的指導，使我能夠一窺玻璃接合領域的深奧，尤其學長在忙於本身研究時，還抽出許多額外的時間開導並幫助我解決了許多研究上的困難與問題，在此要別感謝學長。同時要感謝論文計畫書口試委員陳仁浩教授、鄭璧瑩副教授，與論文口試委員蘇程裕副教授、李義剛博士、黃和悅博士，對本論文內容錯誤之更正與建議，使本論文能夠更加完美。

感謝銲接實驗室全體成員：博士班學長林玄良、林志光、鄭淳護、郭承憲、徐享文、羅仁聰、丁嘉仁、張佑銘、溫華強、李衍榮、黃俊榮、吳信達，同窗好友張哲瑋、邱夔蕙、陳冠廷、林偉雄，學弟張碩宇、何柏青、涂正中、林良諺、張家豪，感謝大家兩年來的陪伴與幫助，使我碩士班的生活更顯多采多姿。

最後要感謝一直在背後默默支持我的父母親、姊姊與女友，感謝你們讓我在毫無後顧之憂的情況下順利完成學業，達成人生階段性的理想，在此致上最高謝意。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iv
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xi
第一章 前言	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	3
2-1 玻璃簡介	3
2-2 熔封玻璃的物理性質與必備條件	6
2-2-1 熔封玻璃物理性質	6
2-2-2 熔封玻璃必備條件	7
2-3 玻璃對金屬接合技術之應用	8
2-4 低熔點玻璃	11
2-5 磷酸鹽系列玻璃	13
2-5-1 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃	15
2-5-2 $P_2O_5-Na_2O-CaO$ 系列玻璃	18
2-5-3 $P_2O_5-Na_2O-Er_2O_3$ 系列玻璃	20
2-5-4 $P_2O_5-SnO-SnCl_2$ 系列玻璃	22
2-5-5 $P_2O_5-SnO-ZnO$ 系列玻璃	25
2-5-6 $P_2O_5-SnF_2-CaF_2$ 系列玻璃	27

2-6	封接金屬之一般要求與基本性質.....	30
2-6-1	封接金屬之一般要求.....	30
2-6-2	銅與鋁之基本性質與應用.....	31
第三章	研究方法與步驟.....	34
3-1	實驗流程.....	34
3-2	玻璃製備.....	35
3-2-1	玻璃成分設計.....	35
3-2-2	玻璃製備.....	35
3-3	玻璃基本性質分析與量測.....	36
3-3-1	玻璃成分分析.....	36
3-3-2	玻璃結晶分析.....	37
3-3-3	玻璃轉移溫度量測.....	37
3-3-4	玻璃軟化溫度與膨脹係數量測.....	37
3-3-5	化學抵抗能力分析.....	38
3-4	玻璃對金屬接合性質分析.....	39
3-4-1	潤濕性試驗.....	39
3-4-2	接合 XRD 分析.....	40
3-4-3	流動性試驗.....	41
3-4-4	接合強度分析.....	41
第四章	實驗結果與討論.....	44
4-1	玻璃基本性質分析與量測.....	44
4-1-1	玻璃成分分析.....	44
4-1-2	玻璃之外觀.....	44
4-1-3	玻璃 XRD 分析.....	45
4-1-4	玻璃轉移溫度分析.....	46
4-1-5	玻璃軟化溫度與膨脹係數分析.....	48

4-1-6	玻璃化學抵抗能力分析	50
4-2	玻璃對金屬接合性質分析	51
4-2-1	玻璃銲料對母材潤濕能力	51
4-2-2	玻璃銲料對母材接合後之 XRD 分析	58
4-2-3	玻璃銲料對母材流動性	68
4-2-4	接合強度分析	72
第五章	結論	75
參考文獻	77



圖目錄

圖 2-1	晶體與非晶體的結構.....	5
圖 2-2	液相、玻璃相、及結晶相的熱膨脹行為.....	6
圖 2-3	網狀修飾劑與玻璃的主要形成劑的結構狀態.....	6
圖 2-4	玻璃與金屬接合產品應用於汽車上.....	10
圖 2-5	混合封裝.....	10
圖 2-6	薄金屬封裝.....	10
圖 2-7	SH 型元件.....	11
圖 2-8	$P_2O_5-Na_2O$ 系列玻璃水解機制.....	16
圖 2-9	$P_2O_5-Na_2O-CuO$ 三元系列之玻璃形成區域.....	17
圖 2-10	CuO 含量對 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃(a)硬度，(b)熱膨脹係數之影響.....	17
圖 2-11	CuO 含量對 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃(a)轉移溫度，(b)軟化溫度之影響.....	17
圖 2-12	CuO 含量對 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃在 $30^\circ C$ 去離子水中水解速率之影響.....	18
圖 2-13	$P_2O_5-Na_2O$ 系列玻璃之結構表示(a)鏈狀結構，(b)引入 Cu^{2+} 離子所形成之交聯結構.....	18
圖 2-14	$P_2O_5-Na_2O-CaO$ 三元系列之玻璃形成區域.....	19
圖 2-15	$P_2O_5-Na_2O-CaO$ 系列玻璃形成區域中之(a)玻璃轉移溫度, T_g ，(b)玻璃結晶溫度, T_x	19
圖 2-16	$P_2O_5-Na_2O-CaO$ 系列玻璃在(a)蒸餾水，(b)SBF 中之等水解速率曲線.....	20
圖 2-17	$P_2O_5-Na_2O$ 系列玻璃之結構表示(a)鏈狀結構，(b)引入 Ca^{2+} 離子所形成之交聯結構.....	20

圖 2-18	Er_2O_3 含量對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-}\text{Er}_2\text{O}_3$ 系列玻璃 (a) 莫爾體積與密度, (b) 溶解速率之影響	21
圖 2-19	Er_2O_3 含量對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-}\text{Er}_2\text{O}_3$ 系列玻璃轉移溫度之影響	21
圖 2-20	$\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnO-SnCl}_2$ 三元系列之玻璃形成區域	23
圖 2-21	$30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}70\text{SnO}$ 與 $30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}70\text{SnCl}_2$ 系列玻璃之 X 光繞射分析結果 .	23
圖 2-22	玻璃成分對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnO}$ 與 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnCl}_2$ 系列玻璃液化溫度之影響...	24
圖 2-23	玻璃成分對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnCl}_2$ 與 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnF}_2$ 系列玻璃軟化溫度之影響	24
圖 2-24	玻璃成分對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnCl}_2$ 與 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnF}_2$ 系列玻璃黏滯度之影響	25
圖 2-25	$\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnO-ZnO}$ 三元系列之玻璃形成區域	26
圖 2-26	固定在 $33\text{mol}\%\text{P}_2\text{O}_5$, 玻璃轉移溫度對 SnO/ZnO 比值關係.....	27
圖 2-27	SZP 與 PZB 玻璃軟化點下之黏滯度	27
圖 2-28	幾種 SZP 與 PZB 玻璃在 90°C 去離子水中之化學抵抗能力	27
圖 2-29	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnF}_2\text{-CaF}_2$ 系列玻璃密度之影響	28
圖 2-30	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnF}_2\text{-CaF}_2$ 系列玻璃轉移溫度之影響.....	29
圖 2-31	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnF}_2\text{-CaF}_2$ 系列玻璃軟化溫度之影響.....	29
圖 2-32	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnF}_2\text{-CaF}_2$ 系列玻璃熱膨脹係數之影響...	29
圖 2-33	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnF}_2\text{-CaF}_2$ 系列玻璃溶解速率之影響.....	30
圖 3-1	實驗流程圖	34
圖 3-2	玻璃熔製溫度曲線	36
圖 3-3	接觸角示意圖	40
圖 3-4	潤濕性試驗示意圖	40
圖 3-5	流動性試驗示意圖	41
圖 3-6	XYZTec Condor 70-3 推拉力試驗機	42
圖 3-7	剪強度測試方法示意圖	42

圖 3-8	玻璃接合剪力試片示意圖	43
圖 4-1	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃外觀	45
圖 4-2	各組玻璃鐸料之 XRD 分析圖	46
圖 4-3	各組玻璃鐸料之 DSC 分析圖	48
圖 4-4	各組玻璃鐸料之 TMA 分析圖	50
圖 4-5	潤濕性試驗原始配置圖	53
圖 4-6	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之潤濕能力.	54
圖 4-7	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之潤濕能力.	55
圖 4-8	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之鋪展面積 ..	56
圖 4-9	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之接觸角	56
圖 4-10	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之鋪展面積 .	57
圖 4-11	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之接觸角 ...	57
圖 4-12	712 玻璃鐸料對銅母材接合後之 XRD 分析圖	62
圖 4-13	712A3 玻璃鐸料對銅母材接合後之 XRD 分析圖	63
圖 4-14	712S3 玻璃鐸料對銅母材接合後之 XRD 分析圖	64
圖 4-15	712 玻璃鐸料對鋁母材接合後之 XRD 分析圖	65
圖 4-16	712A3 玻璃鐸料對鋁母材接合後之 XRD 分析圖	66
圖 4-17	712S3 玻璃鐸料對鋁母材接合後之 XRD 分析圖	67
圖 4-18	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之流動性..	70
圖 4-19	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之流動性..	70
圖 4-20	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之流動距離 .	71
圖 4-21	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之流動距離 .	71
圖 4-22	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之接合強度 .	74
圖 4-23	70P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之接合強度 .	74

表目錄

表 2-1	代表性無機玻璃的成分.....	13
表 2-2	無鉛磷酸鹽封接玻璃組成範圍.....	15
表 2-3	熱膨脹係數對比(50~250°C).....	15
表 2-4	純銅之物理、機械性質.....	32
表 2-5	常見鋁及其合金之機械與物理性能.....	32
表 2-6	銅鋁及其合金之優劣勢.....	33
表 3-1	實驗用各組玻璃組成配方.....	35
表 3-2	試藥基本資料.....	36
表 3-3	剪力試片之母材配對組合(單位：mm).....	43
表 4-1	原始設計成份與 ICP-AES 分析結果比較表.....	44



第一章 前言

1-1 研究背景

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。

密封接合用玻璃一般對待接合材料具有良好之潤濕能力。將玻璃粉碎成粉末當作錒料，可壓製成型或添加黏著劑製成膏狀，放置或塗佈在欲接合的元件上，加熱至玻璃軟化點以上之溫度，使玻璃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、金屬-金屬、陶瓷-陶瓷或是玻璃、金屬與陶瓷間異種材料的接合。

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傳導、高熱傳導性、良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。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，諸如光電、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、感測器封裝等產品都會用到此關鍵技術。近年來，亦有學者嘗試將封接玻璃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

近年來隨著電子技術的進步，各種元件朝著小型化、高密度化、精密化等方向發展，而在環保以及能源節省的考量下，低熔點玻璃密封接合技術已成製造各種光電元件的關鍵技術之一。因此，低溫化一直是低熔點封接玻

璃材料的研究重點之一。

$PbO-B_2O_3-ZnO$ 為低熔點玻璃中最具代表性的系列，常用於 CRT 的製造，在電子產業已使用相當長的時間，仍然不斷有新專利出現，以改善 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 封接玻璃的性能。然而，隨著人類對健康及環保觀念的重視，各國環保法令日益嚴格，含鉛的產品製造已不符合時代的需求，歐盟於 2006 年 7 月正式實施之有害物質限用指令(Restriction of Hazardous Substance, RoHS)，使得含鉛產品之使用受到更嚴格的限制。

因此，近年來，諸多學者針對無鉛低熔點封接玻璃進行研究與開發。其中，磷酸鹽系列玻璃具有低熔融溫度、低玻璃轉移溫度以及高熱膨脹係數，引起許多應用上的注意和興趣，例如模壓光學元件、低溫封接、厚膜塗層、低溫金屬釉和生物玻璃膏等。然而，此類玻璃由於缺乏化學抵抗能力，導致在實際應用上受到諸多限制。



1-3 研究目的

使用無鉛材料進行元件製造已是目前無可避免的趨勢，因此，本文選用具有低熔封溫度以及熱膨脹係數與銅、鋁等電子元件常用金屬材料相當之 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃進行研究，研究目標如下：

1. 在 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 玻璃成份中添加 Al_2O_3 以及 SiO_2 ，確認其各項性質，期望獲得低玻璃轉移溫度與改善玻璃之化學耐久性。
2. 以 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃分別進行純銅與純鋁之接合試驗，以探討 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃應用於金屬接合之可行性。

第二章 文獻回顧

2-1 玻璃簡介

一般物質依原子或離子排列情況大致可區分為晶體與非晶態 (amorphous) 兩種。在晶體中，原子或離子在三維空間中進行有規律的週期性排列。反之，非晶態物質之原子或離子排列則無規律和週期性。非晶態狹義上指玻璃以外的非晶態物質，但在此則將包括玻璃在內之原子或離子排列無規則或週期性物質統稱為非晶態，其結構如圖 2-1 所示^[1]。

美國國家研究委員會(The U.S. National Research Council)對玻璃提出一廣泛的定義，即玻璃是一種在 X 光繞射鑑定下呈現非晶態的固體。

傳統定義玻璃為熔融液體過冷固化，但不形成結晶之固體，因此玻璃亦可視為具液體結構之固體。

一般液體冷卻到固化溫度以下會變得不穩定，容易產生結晶。但易形成玻璃的液體，降溫過程中黏度(viscosity)變得很大，在過冷狀態下仍然不結晶，最後冷卻凝固為玻璃。

當液體在冷卻的過程中產生結晶反應時，由於固體分子體積一般比液體分子體積要小，因此體積在熔點溫度 T_f 處產生一明顯的變化，當結晶過程結束後，固體體積會隨溫度降低持續減小。如將液體以足夠快速度冷卻，在熔點 T_f 若無結晶化的反應產生時，液體呈現一過冷(supercooled)的液態，其體積仍隨著溫度的下降而漸漸的縮小，並不會呈現明顯的體積變化情形，如圖 2-2 所示。當溫度下降至一轉移溫度 T_g 時，玻璃呈現如塑性固體的型態，此溫度稱為玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)，其範圍一般在 $(1/2 \sim 2/3) \times T_f$ ，此時玻璃的黏度大約為 $10^{11} \sim 10^{12}$ poise(kg/m · sec)，如此高的黏度會阻礙結晶化發生。低於玻璃轉移溫度時，玻璃的體積變化率減小，玻璃體積與溫度關係的斜率變小。

由動力學的觀點來看，玻璃形成液體隨著溫度下降其黏度急遽增加。

黏度大，玻璃的組成原子沒有足夠的動能重組成晶體的結構，於是形成短程有序化(short-range order)結構的玻璃。

由熱力學的觀點來看，晶體受熱，內能增加，對稱性提高。到了熔點，晶體熔化成液體，其短程有序化的結構立刻取代晶體原有的幾何結構。若玻璃受熱，部份玻璃在加熱過程中重新產生結晶，稱為失透(devitrification)，但大多數商用玻璃並不失透，受熱後逐漸軟化又再度形成液體。

玻璃與晶體之主要差異在於，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。玻璃與晶體之內能差別並不大，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. 在熔點時有足夠大的黏度。
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。

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他多面體相連結。

因此，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 P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2 系列玻璃時， 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。其他如 MgO 、 K_2O 、 Li_2O 等皆有此種功能。圖 2-3 顯示網狀修飾劑與玻璃的主要形成劑的結構狀態。
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^[2-7]。

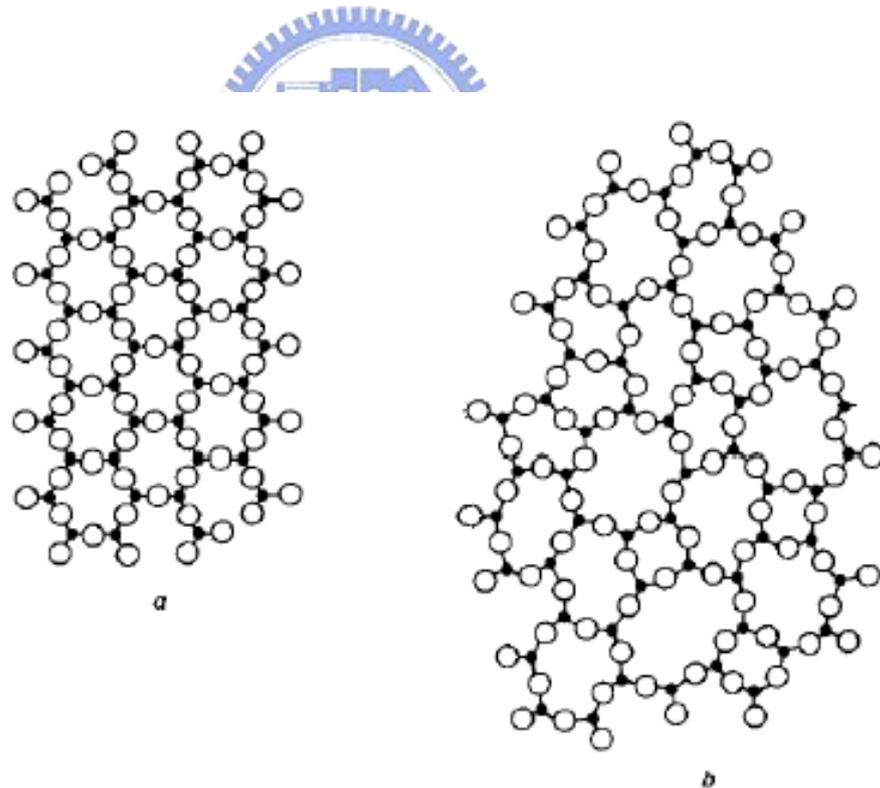


圖 2-1 晶體與非晶體的結構(a)晶體，(b)非晶體

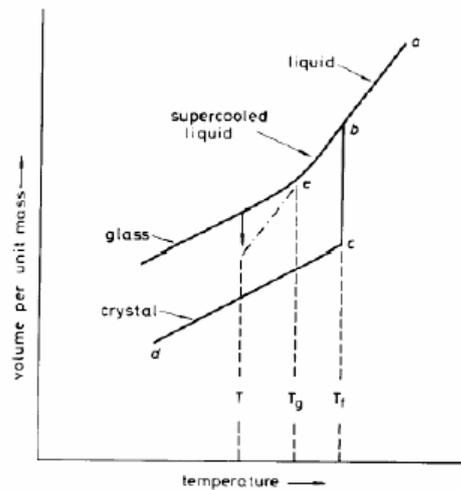


圖 2-2 液相、玻璃相、及結晶相的熱膨脹行為

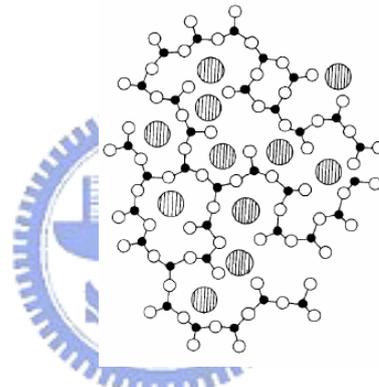


圖 2-3 網狀修飾劑與玻璃的主要形成劑的結構狀態

2-2 熔封玻璃的物理性質與必備條件

2-2-1 熔封玻璃物理性質

熔封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，常用之熔封玻璃黏度為 $10^4 \sim 10^6$ poise。此外，在達熔封溫度時，熔封玻璃不僅其黏度需達 $10^4 \sim 10^6$ poise，尚需顧及此熔封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} poise 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。當熔封玻璃將組件封接後，此整體組件適用的溫度範圍將決定於熔封玻

璃的變形溫度，此種因為使用熔封玻璃而使整體組件的耐溫性降低的現象稱為回退(draw back)。使用結晶化熔封玻璃，在熔封過程中，施予適當的熱處理，而使熔封玻璃結晶，則可以減少回退現象，提升封接組件之耐溫性。

熔封玻璃的潤濕性(wetting)，不僅決定於熔封玻璃黏度及表面張力，也決定於熔封玻璃是否具有結晶特性。由於結晶熔封玻璃之黏度對溫度關係，在熔封區域，結晶一出現熔封玻璃黏度隨即停止下降，而後黏度迅速上升至極高，當達到熔封玻璃之液態化溫度(liquidus temperature)，黏度又再次下降。因此，在調整熔封玻璃之結晶化的同時，也必須注意到熔封玻璃與空氣及封接表面的表張力與潤濕性。以 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系列熔封玻璃為例，結晶化熔封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熔封玻璃的接觸角，亦即使用結晶化熔封玻璃之封接溫度需高於非晶化之熔封玻璃^[8]。

2-2-2 熔封玻璃必備條件

一般而言，熔封玻璃是以小於 $60\ \mu\text{m}$ 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)，將此熔封玻璃粉末以液體(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熔封參數將組件封接。熔封玻璃之必備條件如下：

1. 熔封玻璃組成在達熔封溫度時需保證完全以玻璃態存在，且具良好之潤濕性，而當溫度維持在熔封溫度或低於熔封溫度一段時間後，至少有一些失透化(devitrify)之傾向。
2. 以磷酸鹽組成為主體之熔封玻璃其軟化(softening)及變形溫度必須在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 之間，以利其應用於 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 的熔封溫度。

3. 熔封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。

熔封玻璃將組件封接後，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]。

2-3 玻璃對金屬接合技術之應用

玻璃對金屬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、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^[9]。

關於使用玻璃對金屬接合技術的各類產業的簡述如下：

1. 汽車產業：玻璃對金屬接合技術對汽車產業來說相當重要。如圖 2-4^[10]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。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。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。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^[11]。
2. 光電產業：帽蓋封裝(Cap)、混合封裝(圖 2-5^[11])與底座封裝(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，進給器與大型進給器也是屬於這方面的產品^[11]。

3. 石英支架(Quartz Holders)：圓柱狀時鐘石英支架、SAW 濾波器與共振器及薄金屬封裝(Thin-metal packages)(圖 2-6^[11])都是需要使用玻璃對金屬接合技術的元件^[11]，可以應用於手機、電腦、石英手錶等方面。
4. 熱熔絲(Thermal Fuses)：SF 型金屬、SM 型陶瓷與 SH 型元件(Type SH)(圖 2-7^[11])都屬於這方面的產品^[11]，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、馬達等方面。
5. 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))。
6. 機電和電子：動力模組與封裝(Power Modules and Packages)、二極體(Diodes)、晶閘管、電子進給器(Electrical Feed Through)、基座(Headers)、連接器、插座(Receptacles)、終端機(Terminals)、RF 視窗(RF Windows)、部分微波(Microwave Parts)、集結器(Collectors)、各種電子槍零件(Electron Gun Parts)、熱封裝和冷卻系統連接器(Thermal Management Packages and Cooling Systems Connectors)。
7. 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)。
8. 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)、耐熱震視窗(Thermal Shock Endurance View Port)。



圖 2-7 SH 型元件

2-4 低熔點玻璃

玻璃材料因其特殊之性質，目前已廣泛應用於許多方面，而依其用途，又發展出多種不同配方，表 2-1^[13] 列出主要之結構玻璃與功能玻璃及其配方。由表 2-1^[13] 可看出，玻璃材料不但具有一定的機械性質，可作為結構玻璃使用，若改變其熔融配方，亦可作為特殊功能玻璃使用。但在表 2-1^[13] 所顯示的配方當中，大部分皆為使用 SiO_2 為主要成分之矽酸鹽玻璃，然而單純 SiO_2 之熔點高達 1730°C ，很難用熔融法控制製做，因此大部份會加入如 Na_2O 、 CaO ... 等網狀修飾劑，以降低熔融溫度，但整體而言，矽酸鹽系列玻璃之熔融溫度仍高達 $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ ，對於部份工作溫度須在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 甚至更低的玻璃材料，如顯示器用玻璃、IC 元件封裝玻璃... 等，其玻璃配方則勢必突破使用矽酸鹽系列，以達到低熔點玻璃的要求^[12-13]。

低熔點玻璃的熔製溫度之所以很低，原因與電子或陰離子對核電荷的遮罩有關。遮罩的程度首先與離子極化率有關，離子極化率越高，物質的熔化溫度就越低。其次，增大陰離子與陽離子的比例也能改善陽離子的遮罩程度，從而也降低玻璃的熔化溫度。因此，低熔點玻璃組成的特徵之一，就是含有大量極化率高的陽離子，如 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} ，其在玻璃中組成含量往往大於玻璃形成劑的含量。低熔點玻璃的特徵之二，是它的成分突破傳統玻璃採用

的矽酸鹽系列，而改用硼酸鹽、鈮酸鹽、甚至磷酸鹽系列。此外，低熔點玻璃組成中也使用大量的重金屬氧化物，如 PbO 、 Tl_2O ，此為其第三特徵，原因則是在於重金屬氧化物具有易熔的特性。

低熔點玻璃按照其結構大致可分為三類^[14]，即非晶型、結晶型與複合型三種，簡述如下：

1. 非晶型

非晶型玻璃之性質十分穩定，在加熱熔封過程前後始終保持玻璃態而不析晶，常見有 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ 系列、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系列與 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系列。非晶型玻璃具有良好的流動性與潤滑性，能充滿需接合之空間，且膨脹係數在接合過程中前後一致(因無析晶)，不存在明顯的體積變化，接合所產生的熱應力也相對穩定。但封接界面的力學性能較差，且抗熱衝擊能力不高，則為其主要缺點。

2. 結晶型

結晶型玻璃是由於接合過程中的熱處理，使原始的玻璃態轉變為結晶態，與一般所謂的微晶玻璃有所區別，常見有 $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系列與 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系列。前者具有相當大的熱膨脹係數，而結晶後析出之主晶相為 $2\text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ，第二相為 $\text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 。後者之熱膨脹係數較小，但結晶行為則較為複雜。由於結晶型玻璃之析晶發生在熔接過程中，因此若控制得當，所得之熱膨脹係數對強度與抗熱衝擊性會有所提升；但若控制不當，造成析晶過快，導致黏度瞬間上升，則對接合元件會有潤濕性不佳的缺點。整體而言，結晶型玻璃相對於非晶型，在接合條件控制方面要求更高，且完成接合過程所需時間亦較長。

3. 複合型

由於結晶型與非晶型玻璃之熱膨脹係數對於電子元件之封接仍稍嫌過高，因此產生了低熔點複合型玻璃銲料。複合型銲料是在原始銲料(大多為非晶型，但有時也可為結晶型)基礎上，另外添加骨架材料(大多為結晶材

料，少部分為非晶態材料)，經過適當的熱處理後，達到改善性能的目的。由此可知，骨架材料的種類與數量，對於複合型玻璃之熱膨脹係數有相當大的影響，通常遵循疊加法則，即：

$$\alpha = \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2$$

其中 α 、 α_1 、 α_2 分別為複合型玻璃、骨架材料以及原始錒料之熱膨脹係數，而 P_1 、 P_2 則為骨架材料和基礎錒料在玻璃中之重量百分比。此外，熱膨脹係數也與骨架材料之粒徑有關，通常隨粒徑之增大而減小。

表 2-1 代表性無機玻璃的成分

	代表成分	用途
結構玻璃	SiO ₂ (單純氧化物)	石英玻璃、光纖玻璃
	SiO ₂ -Na ₂ O-CaO(矽酸鹽玻璃)	平板玻璃、容器用玻璃
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (鋁矽酸鹽玻璃)	高壓水銀燈玻璃、物理化學用燃燒管
	SiO ₂ -Na ₂ O-B ₂ O ₃ (硼矽酸鹽玻璃)	Pyrex 耐熱玻璃
	SiO ₂ -Na ₂ O-B ₂ O ₃ (硼矽酸鹽玻璃)	多孔石英玻璃及 Vycor 耐熱玻璃的原料
	B ₂ O ₃ -PbO, B ₂ O ₃ -ZnO-PbO(硼酸鹽玻璃)	接合用玻璃
	SiO ₂ -Na ₂ O-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	水泥強化用玻璃纖維
	SiO ₃ N ₄ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (氮氧玻璃)	
光纖玻璃	SiO ₂ +SiO ₂ -B ₂ O ₃ , SiO ₂ -GeO ₂	光通訊用纖維
光色玻璃	SiO ₂ -Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ +鹵化銀結晶	眼鏡用鏡片
玻璃雷射器	SiO ₂ -BaO-K ₂ O-Nd ₂ O ₃	雷射核融鋼鐵材料
導電玻璃	AgI-Ag ₂ O-P ₂ O ₅	
高強度玻璃	SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃	調頻絕緣體、IC 基板
低熱膨脹玻璃	SiO ₂ -Li ₂ O-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -TiO ₂	家庭用品熱交換器、大型反射鏡

2-5 磷酸鹽系列玻璃

過去使用之低熔點玻璃通常為含鉛之鉛玻璃，其加工溫度低，加工範圍大，且相當容易得到所需加工的形狀。但由於其成分中含有大量的重金屬

(Pb、Cd、Hg)，在製造及使用過程中會產生環境污染，對人體造成極大的傷害，根據歐盟各國所建立之電氣及電子設備廢棄物處理法(Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE)^[15]與有害物質限用指令(Restriction of Hazardous Substance, RoHS)，均明訂禁止使用含有Pb、Cd、Hg之材料，因此，低溫封接玻璃無鉛化無疑是未來發展的方向。

磷酸鹽系列玻璃為眾多無鉛低熔點玻璃中相當受矚目之系列。因其大多數性能可與傳統鉛玻璃相媲美，且由於其特殊之性質，使其在低溫領域應用上頗具競爭優勢與發展潛力，如作為與高熱膨脹係數金屬之封接與低溫陶瓷、特殊核廢料固化材料、以及生醫玻璃及玻璃陶瓷等。此外，磷酸鹽系列玻璃在作為濾光片、模造光學玻璃、雷射玻璃、紫外(UV)或紅外(IR)光纖等各種光學元件之應用，亦頗引人注目。常見之無鉛磷酸鹽封接玻璃系列有SnO-P₂O₅、ZnO-P₂O₅、R₂O-R⁺O-P₂O₅(R⁺:Li, Na, K; R⁻:Ba, Ca)、SnO-B₂O₃-P₂O₅系列^[16]等，表 2-2 列出部分典型磷酸鹽玻璃之組成成分。

當做為封接玻璃使用時，磷酸鹽系列玻璃之熱膨脹係數調整範圍比傳統鉛玻璃更廣(表 2-3)，因此可與母材之熱膨脹係數匹配，避免封接時之熱應力造成破壞，保證封接部位之機械強度。此外，潤濕性良好，能夠獲得相當好的結構組件。但磷酸鹽玻璃卻有化學耐久性不佳，在潮濕之環境中易受侵蝕之重大缺失^[17-19]，且隨著P₂O₅含量增加，此問題更加嚴重。這是因為P₂O₅含量增加時，磷酸鹽玻璃結構中的弱點P=O雙鍵也隨之增加，因此，若能針對此問題加以改善，必能提高磷酸鹽玻璃在實際應用上之競爭力。

文獻指出，欲改善磷酸鹽玻璃之化學耐久性，可添加適當的氧化物，如SnO、PbO、Al₂O₃、CuO、Fe₂O₃等，或者經由滲氮等方式，使其在玻璃結構中形成P-O-Sn、P-O-Pb、P-O-Al、P-O-Cu、P-O-Fe以及P=N-P等鍵結，增加玻璃網路結構之密度與其鍵結強度，因而提升化學耐久性^[20-33]。但滲氮方式於熔製上較為繁複，且須較長之熔融時間(約2~48小時)^[34-35]，以令氮充分進入玻璃網路結構中。另外，影響氮滲入量的因素很多，如NH₃氣的含

水量、滲氮溫度、滲氮時間、基礎玻璃組成以及 NH_3 氣的流量等，均會影響最後玻璃之含氮量及其性質。因此，選擇添加適當氧化物，對於改善磷酸鹽玻璃化學抵抗能力，為最容易達成且有明顯效果之方式。

表 2-2 無鉛磷酸鹽封接玻璃組成範圍

典型系列	基礎玻璃組成範圍 (mol%)	其他組成範圍
$\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 系列 ^[36]	30~70SnO+0~ 15ZnO+25~ 50P ₂ O ₅ (mol% : SnO/ZnO≥5)	25R ₂ O+20B ₂ O ₃ +5Al ₂ O ₃ +5SiO ₂ +5WO ₃ (mol%)(R : Li, Na, K 之一或混合物)
$\text{SnO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系列 ^[37]	40~60SnO+5.5~ 10SiO ₂ +24.1~ 40P ₂ O ₅	0~15TiO ₂ 或 0~15Nb ₂ O ₅ 或 0~ 10CuO(mol%)(選擇一種以上且總含量小於 40mol%)
$\text{R}_2\text{O-R}'\text{O+P}_2\text{O}_5$ 系列 ^[38]	10~60R ₂ O+5~ 40BaO(CaO)+0.1~ 10Al ₂ O ₃ +40~ 70P ₂ O ₅ (R:Li, Na, K)	0.15~2.0(wt%)AlN 或 0.17~ 0.7(wt%)Si ₃ N ₄ 、BN

表 2-3 熱膨脹係數對比(50~250°C)

封接玻璃種類	玻璃組成	熱膨脹係數($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)
商用含鉛封接玻璃	PbO-ZnO-B ₂ O ₃ 系列	70~100
	PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ 系列	70~100
無鉛磷酸鹽封接玻璃	P ₂ O ₅ -Na ₂ O-CuO 系列	150~240
	P ₂ O ₅ -SnO-ZnO 系列	60~110
	P ₂ O ₅ -SnO-B ₂ O ₃ 系列	60~110
	P ₂ O ₅ -SnO-SiO ₂ 系列	90~150

2-5-1 P₂O₅-Na₂O-CuO 系列玻璃

由圖 2-8^[39]可知，P₂O₅-Na₂O 系列低溫玻璃之低化學耐久性，是由於 P₂O₅-Na₂O 玻璃與水產生水合作用(hydration reaction)，水中之氫離子與玻璃中鈉產生交換，因而在玻璃表面形成水合層(hydrated layer)，並造成 P-O-P 鍵斷裂，導致整體玻璃網絡損壞。因此，P₂O₅-Na₂O 系列玻璃在水中極

易損耗^[39]。

過渡金屬 Cu 是常被使用做為增強 P₂O₅-Na₂O 系列玻璃結構的材料之一。其玻璃形成區域與 P₂O₅、Na₂O、CuO 組成成分之關係如圖 2-9^[28]所示，大約在 P₂O₅ ≥ 40, CuO ≤ 50, Na₂O ≤ 60 的範圍之內。P₂O₅-Na₂O-CuO 玻璃之硬度會隨著 CuO 所佔比例之增多而加大。如圖 2-10(a)^[28]所示，在 CuO 含量 0~50mol% 範圍間，P₂O₅-Na₂O-CuO 玻璃之硬度有急遽之增加，但熱膨脹係數卻會隨著 CuO 含量增加而降低，且在相同 CuO 含量時，P₂O₅ 所佔比例越大其熱膨脹係數會越小(圖 2-10(b)^[28])。至於 P₂O₅-Na₂O-CuO 三元玻璃之轉移溫度(T_g)與軟化溫度(T_d)，會隨 CuO 在玻璃中之比例成分越多而上升，且在相同 CuO 下，當 P₂O₅ 含量越少，其特性溫度會較高(圖 2-11^[28])。而對於玻璃之化學抵抗能力，由圖 2-12^[28]可看出，每組固定 P₂O₅ 成分玻璃，其溶解速率對 CuO 含量變化之趨勢大致相同，隨著 CuO 含量增加，水解速率會明顯降低。以上各種玻璃特性對於 CuO 引入之變化，可用玻璃結構之改變解釋(圖 2-13^[28])。當 P₂O₅-Na₂O 系列玻璃未添加 CuO 時，其結構為直鏈狀，相當容易與水親合而水解。但隨著 CuO 之引入，Cu²⁺ 離子取代部分 Na⁺ 離子進入玻璃中，形成網狀交聯結構，使得玻璃之硬度、轉移溫度、軟化溫度等性質皆上升，並降低水解速率，提高化學抵抗能力。

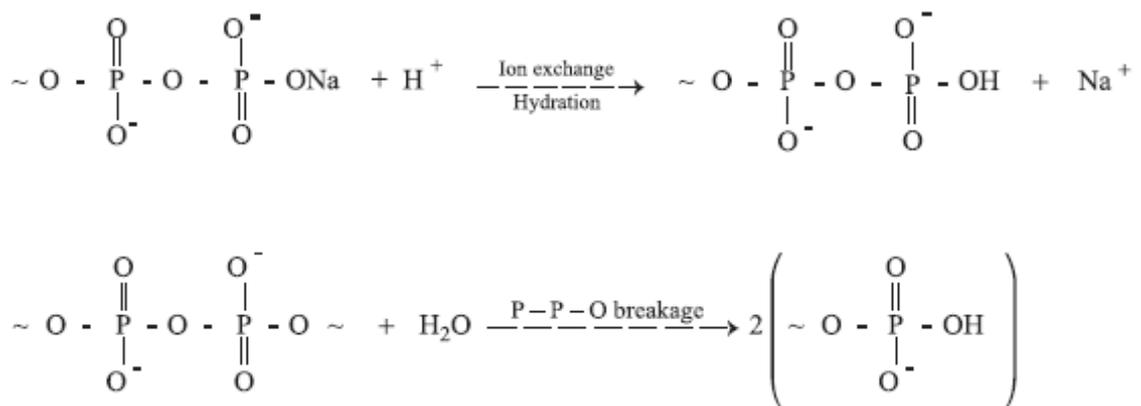


圖 2-8 P₂O₅-Na₂O 系列玻璃水解機制

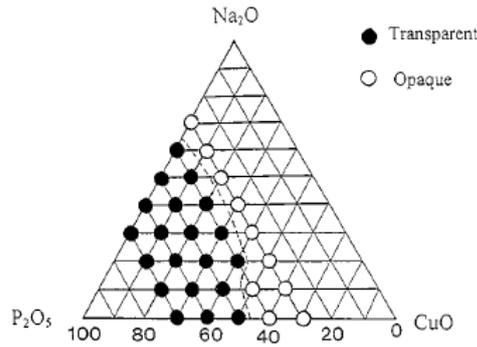


圖 2-9 P_2O_5 - Na_2O - CuO 三元系列之玻璃形成區域

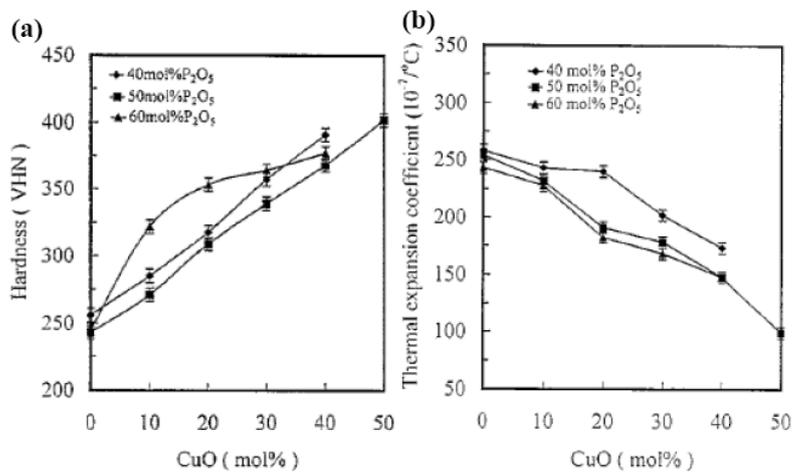


圖 2-10 CuO 含量對 P_2O_5 - Na_2O - CuO 系列玻璃(a)硬度，(b)熱膨脹係數之影響

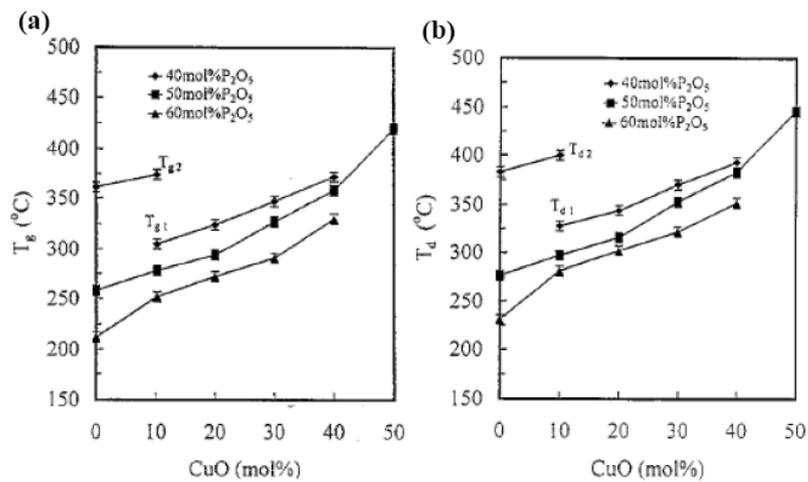


圖 2-11 CuO 含量對 P_2O_5 - Na_2O - CuO 系列玻璃(a)轉移溫度，(b)軟化溫度之影響

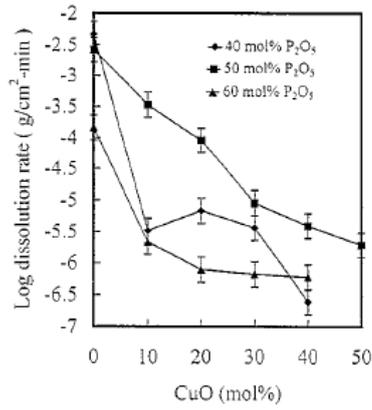


圖 2-12 CuO 含量對 P₂O₅-Na₂O-CuO 系列玻璃在 30°C 去離子水中水解速率之影響

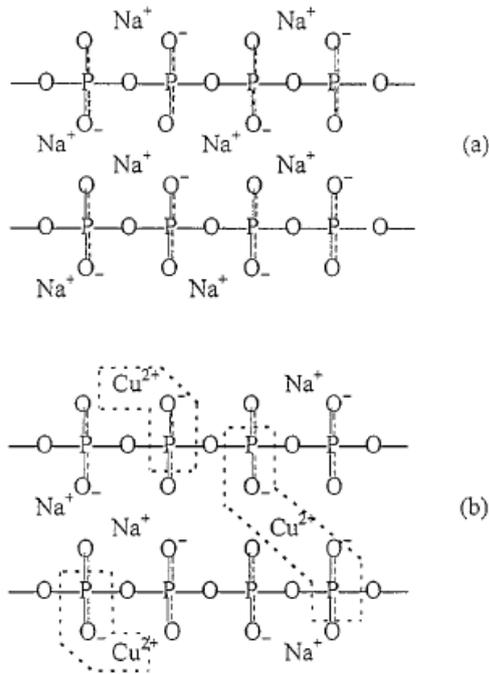


圖 2-13 P₂O₅-Na₂O 系列玻璃之結構表示(a)鏈狀結構，(b)引入 Cu²⁺ 離子所形成之交聯結構

2-5-2 P₂O₅-Na₂O-CaO 系列玻璃

研究指出，在 P₂O₅-Na₂O 玻璃中引入 Ca²⁺ 離子形成 P₂O₅-Na₂O-CaO 三元玻璃，可做為生醫材料用途^[40]，圖 2-14^[40]為其成份與相對應之玻璃形成區域；

而在玻璃形成區內之玻璃轉移溫度(T_g)與玻璃結晶溫度(T_x)則如圖 2-15^[40]所示。由圖 2-15^[40]可知，當 CaO 含量越多或 P_2O_5 含量越少時， P_2O_5 - Na_2O -CaO 玻璃之玻璃轉移溫度會越高，也就是說，欲形成玻璃所需熔融溫度也就越高。且當 CaO 增多或 P_2O_5 減少時，玻璃在溶液中之水解速率會降低(圖 2-16^[40])，換言之，玻璃在溶液中越不容易水解。此結果證明，當 Ca^{2+} 添加進入 P_2O_5 - Na_2O 系列玻璃時，會將兩不同玻璃鏈上未橋接之氧離子鏈結，加強玻璃之交聯結構(圖 2-17^[40])，使之不易與溶液產生反應，因而加強了整體之化學抵抗能力。

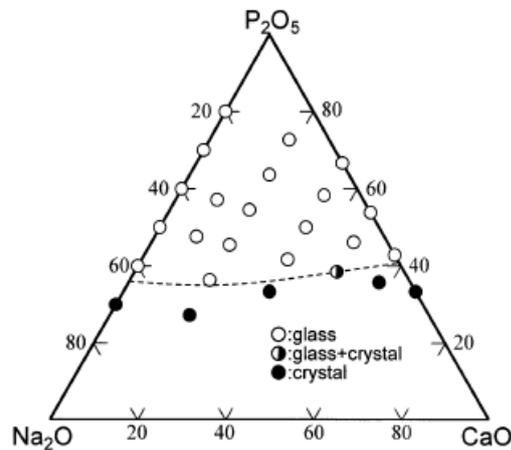


圖 2-14 P_2O_5 - Na_2O -CaO 三元系列之玻璃形成區域

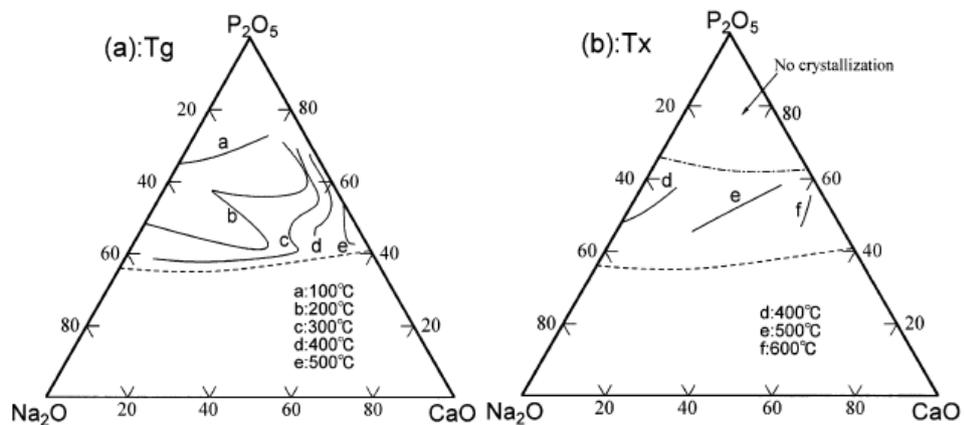


圖 2-15 P_2O_5 - Na_2O -CaO 系列玻璃形成區域中之(a)玻璃轉移溫度, T_g , (b)玻璃結晶溫度, T_x

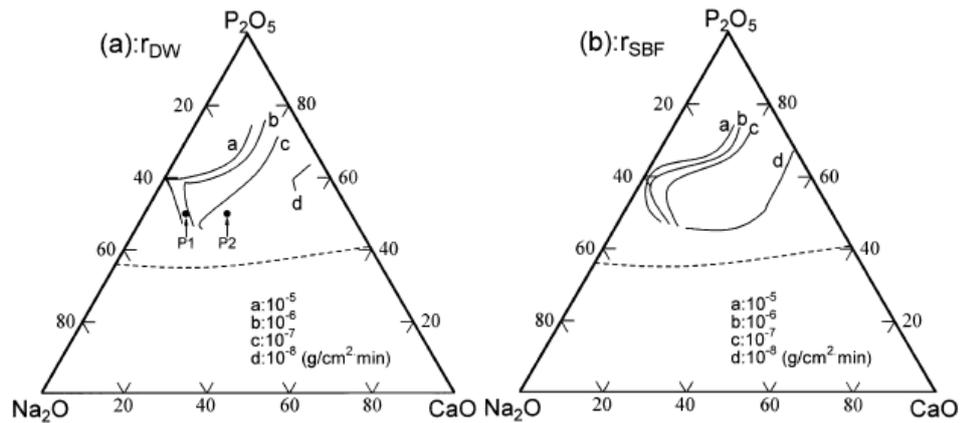


圖 2-16 P_2O_5 - Na_2O - CaO 系列玻璃在(a)蒸餾水，(b)SBF 中之等水解速率曲線

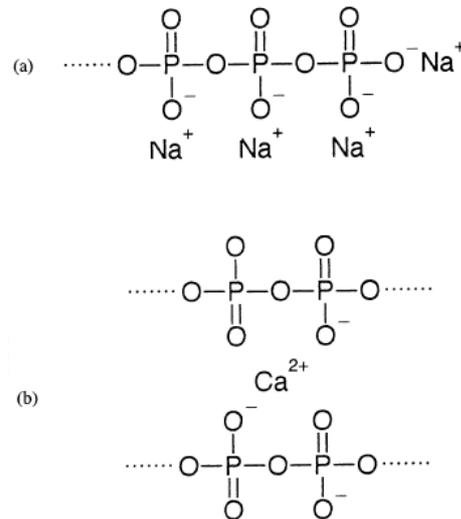


圖 2-17 P_2O_5 - Na_2O 系列玻璃之結構表示(a)鏈狀結構，(b)引入 Ca^{2+} 離子所形成之交聯結構

2-5-3 P_2O_5 - Na_2O - Er_2O_3 系列玻璃

近年來，參雜 Er^{3+} 離子所製作之光纖放大器(fiber amplifiers)，已成為長距離傳輸 $1.55 \mu m$ 等級光通訊系統中之關鍵元件^[41-43]。理想中之光纖放大器，應具有高增益(high gain)、小尺寸、低合作上轉換(low cooperative upconversion)與低泵功率(low pump power)。為了在單位光纖長度內得到高增益，玻璃中之 Er^{3+} 離子濃度必須要儘可能高，但在高 Er^{3+} 離子濃度下， Er^{3+} 離子間之合作上轉換相互影響，卻會減低定泵功率下有效激發 Er^{3+} 離子

數量^[44]，限制了放大器之效率。因此，有必要發展具有高 Er^{3+} 離子濃度且低上轉換之母玻璃，作為光纖放大器之材料。

磷酸鹽玻璃在製作光纖放大器上較傳統矽酸鹽玻璃更加優秀，而在參雜 Er^{3+} 離子後，由於玻璃結構之改變，進而造成其許多性質也發生變化(圖 2-18~2-19^[45])，如密度、莫爾體積與玻璃轉移溫度上升，但溶液中之溶解速率與熱膨脹係數則會變小。這些特性符合以磷酸鹽玻璃做為異種材料接合鈣料之目的，尤其溶液中水解速率降低，可解決磷酸鹽玻璃化學抵抗能力不足之最大缺失。

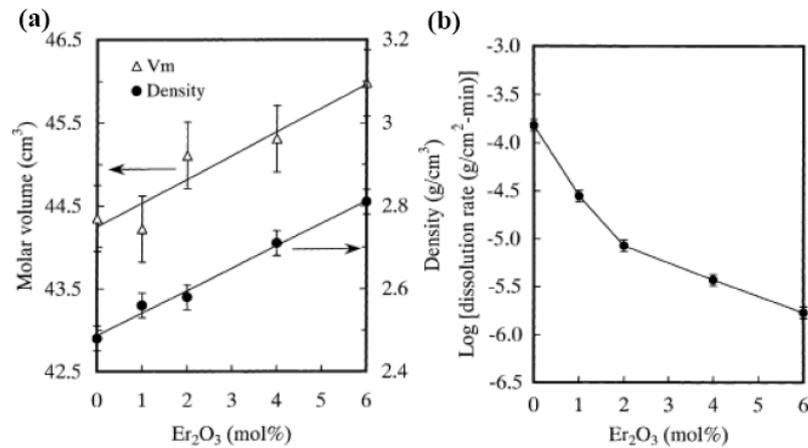


圖 2-18 Er_2O_3 含量對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Er}_2\text{O}_3$ 系列玻璃 (a) 莫爾體積與密度，(b) 溶解速率之影響

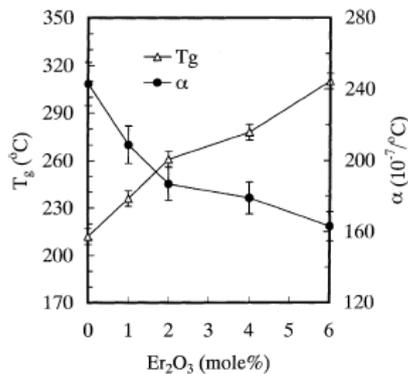


圖 2-19 Er_2O_3 含量對 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Er}_2\text{O}_3$ 系列玻璃轉移溫度之影響

2-5-4 $P_2O_5-SnO-SnCl_2$ 系列玻璃

P_2O_5-SnO 系列玻璃是磷酸鹽玻璃中常見之一類。藉由引入 SnO 進入磷酸鹽玻璃結構中，對於許多玻璃性質也造成影響^[46-48]，如玻璃轉移溫度(T_g)、玻璃軟化溫度(T_s)、玻璃黏度…等。玻璃在工作溫度時之黏度，對於其使用在封接用途特別重要。有適當的黏度，封接時玻璃才可在構件上順利流動，進而完成整個封接製程。近年來，也有研究指出，在原有 P_2O_5-SnO 系列玻璃中加入低熔點之 Cl^- 離子，可使其各種特性溫度隨之降低，得到工作溫更低之封接玻璃^[49]。因此，減少封接進行時之成本，所得之產品更具競爭力。

圖 2-20^[49] 為 $P_2O_5-SnO-SnCl_2$ 三元系列玻璃之成分及所對應之玻璃形成區域，其中 Cl^- 離子是以 $SnCl_2$ 之形式引入。與 P_2O_5-SnO 二元玻璃相較之下，引入 Cl^- 離子取代 O^{2-} 離子($SnCl_2$ 取代 SnO)，所得之三元玻璃將會有較大之玻璃形成區域。而在玻璃形成區域內，灰色部分則定義為潮解區域，在此區域內之玻璃成分，暴露於空氣中 72 小時後會變成白色，與潮解之情況非常類似，因此定義之，此區域之玻璃則不適合各種方面之應用。

圖 2-21^[49] 為 $30P_2O_5-70SnO$ 與 $30P_2O_5-70SnCl_2$ 兩組玻璃，經 X 光繞射分析 (XRD) 之分析結果。由圖 2-21^[49] 可知， $30P_2O_5-70SnO$ 玻璃相對於 $30P_2O_5-70SnCl_2$ 玻璃之非晶態，具有相當多的結晶相(crystalline phase)，這些結晶相是由於 $30P_2O_5-70SnO$ 玻璃在熔製時， Sn^{2+} 離子轉變為 Sn^{4+} 離子，進而導致整體之玻璃熔製溫度提高；此現象也可由圖 2-22^[49] 與圖 2-23^[49] 看出， P_2O_5-SnO 與 $P_2O_5-SnCl_2$ 玻璃之玻璃液化溫度(T_L)，皆有隨著 SnO 與 $SnCl_2$ 所占成分增加而上升之趨勢(圖 2-22^[49])，但 SnO 較 $SnCl_2$ 為高。值得注意的是， $P_2O_5-SnCl_2$ 玻璃之液化溫度在 $SnCl_2$ 成分為 60mol% 時達到最高，而後再增加之 $SnCl_2$ ，則不會使玻璃液化溫度提高，反而因此降低，此現象也出現在圖 2-23^[49] 中， $P_2O_5-SnCl_2$ 與 $P_2O_5-SnF_2$ 玻璃之軟化溫度皆在 $SnCl_2$ 與 SnF_2 為 60mol% 最高，之後再添加，玻璃之軟化溫度反而降低。而 P_2O_5-SnO 玻璃軟化溫度則較高，且

隨著 SnO 含量增加一路上升，沒有降低之現象。玻璃之黏滯度也與前述之玻璃液化溫度、玻璃軟化溫度有相同趨勢(圖 2-24^[49])，隨著 SnX(X=O、Cl、F)之添加而增大，且 P₂O₅-SnO 玻璃黏滯度較其他兩者為大，而 P₂O₅-SnCl₂ 與 P₂O₅-SnF₂ 玻璃之黏滯度也在 SnCl₂ 與 SnF₂ 為 60mol% 時達到最大，之後添加反而變小。因此，若可精準控制 SnCl₂ 在玻璃中之添加量，即可得到低熔點、無結晶且在工作溫度時黏滯度良好之封接用玻璃。

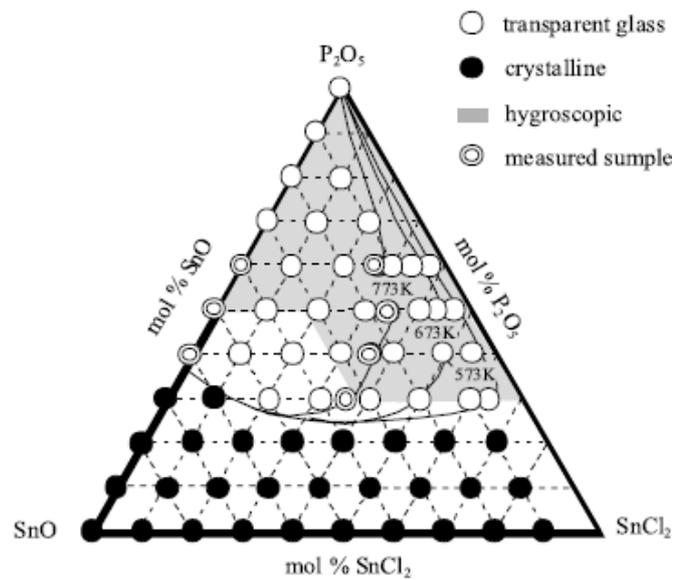


圖 2-20 P₂O₅-SnO-SnCl₂ 三元系列之玻璃形成區域

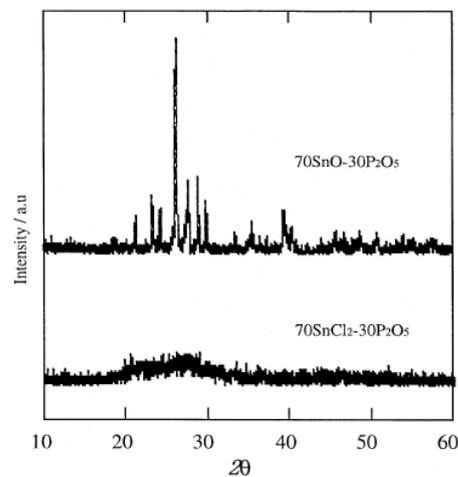


圖 2-21 30P₂O₅-70SnO 與 30P₂O₅-70SnCl₂ 系列玻璃之 X 光繞射分析結果

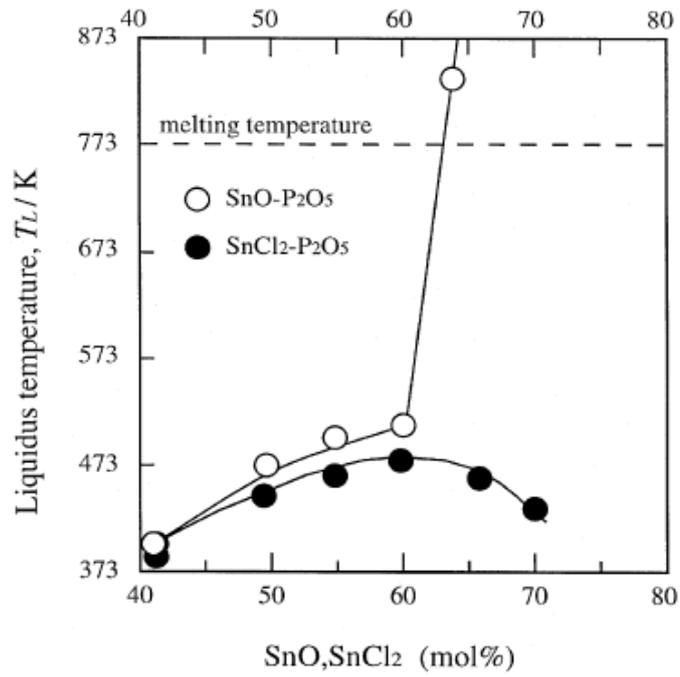


圖 2-22 玻璃成分對 P_2O_5 -SnO 與 P_2O_5 -SnCl₂ 系列玻璃液化溫度之影響

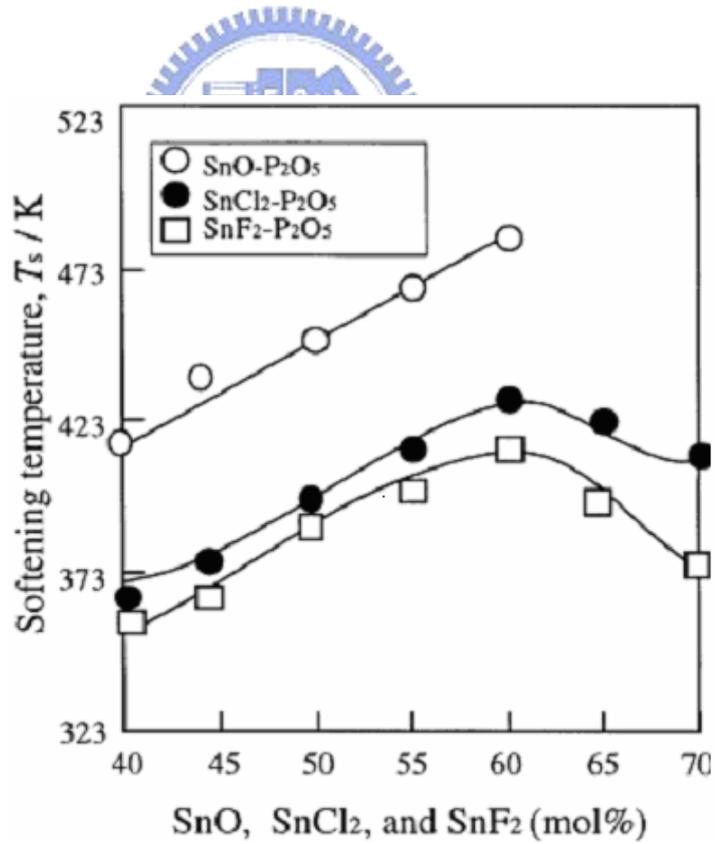


圖 2-23 玻璃成分對 P_2O_5 -SnO、 P_2O_5 -SnCl₂ 與 P_2O_5 -SnF₂ 系列玻璃軟化溫度之影響

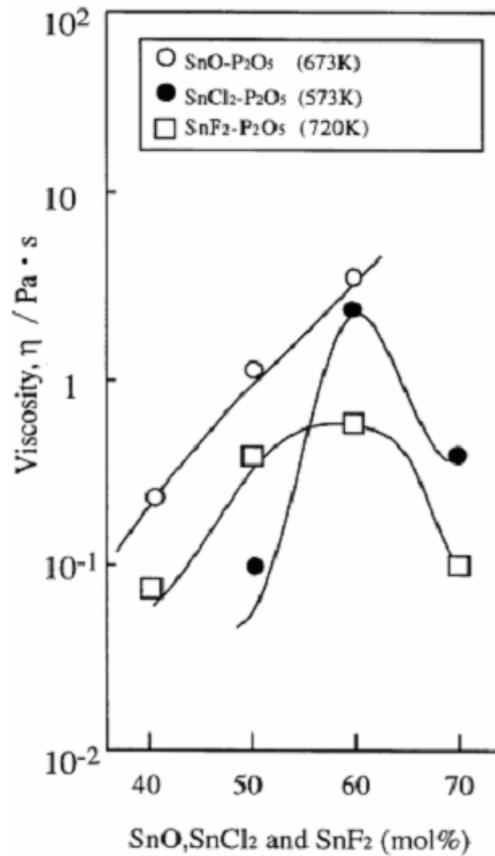


圖 2-24 玻璃成分對 P_2O_5 -SnO、 P_2O_5 -SnCl₂ 與 P_2O_5 -SnF₂ 系列玻璃黏滯度之影響

2-5-5 P_2O_5 -SnO-ZnO 系列玻璃

SnO - ZnO - P_2O_5 系列玻璃(SZP)為目前最有可能取代過去含鉛封接玻璃系列(PZB)(PbO - ZnO - B_2O_3 或 PbO - ZnO - SiO_2 系列)之一。因其與含鉛玻璃同樣具有許多利於封接之特性，如軟化溫度 $< 400^\circ C$ ；熱膨脹係數在 $90 \sim 100 \times 10^{-7} / ^\circ C$ 範圍內；在粉末燒結過程，流動時不會快速結晶...等。此外，當添加適當之結晶催化劑(crystallization catalyst)時^[50]，經由控制，可得部分結晶之玻璃粉末。對於某些特殊應用，如電視陰極管的製造，由於使用預封接熱處理(post-seal thermal treatment)技術，便需要此種部分結晶之玻璃粉末，來進行封接。

圖 2-25^[51] 為 P_2O_5 - SnO - ZnO 玻璃之成分與大致之玻璃形成區域，從

P_2O_5 -SnO 到 P_2O_5 -ZnO 二元系列，玻璃形成區穿越整個三元系列，並且從錫的正磷酸鹽 (orthophosphate)(25mol% P_2O_5) 附近處穿至鋅的焦磷酸鹽 (pyrophosphate)(33mol% P_2O_5) 處，延伸至整個偏磷酸鹽(50mol% P_2O_5)的界限附近。大約在 25mol% P_2O_5 、15mol%SnO、60mol%ZnO 處下邊界線開始收縮，直到和 P_2O_5 -ZnO 二元系列相交。在玻璃形成區域內，當 P_2O_5 成分固定在 33mol%(焦磷酸鹽範圍)時，其玻璃轉移溫度會隨 SnO/ZnO 之比值而改變，當 SnO/ZnO 之比值最小時，玻璃有最高之轉移溫度，隨著 SnO 漸增，玻璃轉移溫度會逐漸下降，而當 SnO/ZnO > 6 時，玻璃轉移溫度會趨向一定值，大約在 280°C 左右，如圖 2-26^[51] 所示。

玻璃軟化範圍內之黏滯度如圖 2-27^[51] 所示，商用之 PbO -ZnO- B_2O_3 玻璃銲料通常在 425~450°C 進行封接。從圖 2-27^[51] 中可看出 SZP 玻璃在任何固定的黏滯度下，所對應的溫度皆要比 PbO -ZnO- B_2O_3 玻璃低 20°C 左右，因此具有更低之封接溫度。圖 2-28^[51] 則為 SZP 玻璃之化學抵抗能力，以單位面積玻璃之重量損失對浸入 90°C 去離子水中時間做圖，由圖 2-28^[51] 可知，SZP 系列玻璃在固定浸入時間下，單位體積之重量損失通常較含鉛玻璃小，因此，SZP 系列玻璃的化學穩定性完全可與商用含鉛封接玻璃相比，有時甚至更為優越。

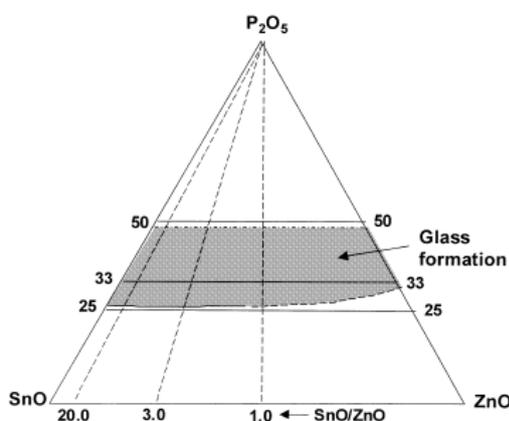


圖 2-25 P_2O_5 -SnO-ZnO 三元系列之玻璃形成區域

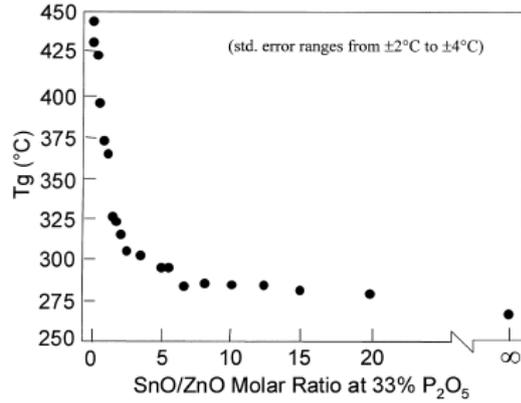


圖 2-26 固定在 33mol%P₂O₅，玻璃轉移溫度對 SnO/ZnO 比值關係

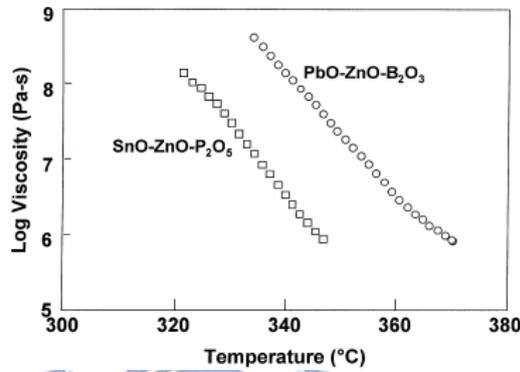


圖 2-27 SZP 與 PZB 玻璃軟化點下之黏滯度

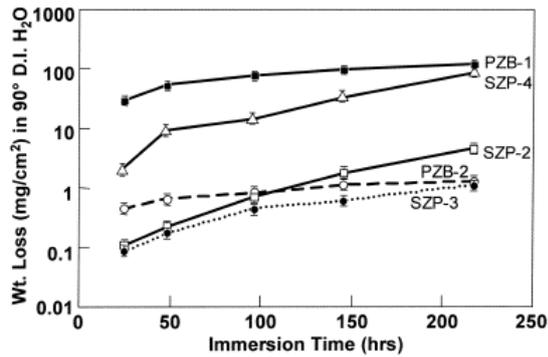


圖 2-28 幾種 SZP 與 PZB 玻璃在 90°C 去離子水中之化學抵抗能力

2-5-6 P₂O₅-SnF₂-CaF₂ 系列玻璃

過去曾有文獻指出^[22-23]，P₂O₅-SnF₂ 系列玻璃對於傳統磷玻璃之化學抵抗能力改善有相當大幫助。若再額外添加 SnO、PbO、PbF₂，使玻璃中之 P—O

—P 鍵結被 Sn—O—P 與 Pb—O—P 鍵結取代，則玻璃之化學抵抗能力將更加優秀，但由於含 Pb 元素之玻璃，在使用時對環境及人體會造成污染。因此，近年來應用在生物玻璃及其他方面，遂以無鉛化做為第一考量。方法之一為使用 CaF_2 取代 PbF_2 ，因其同樣也可獲得低熔點、高化學抵抗能力與極佳之生物相容性之磷酸鹽玻璃。

而在 P_2O_5 - SnF_2 - CaF_2 系列玻璃中引入適量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，亦會對玻璃各項性質造成明顯改變(圖 2-29~2-33^[52])。由下列各圖可知，隨著 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量增加，玻璃之密度會逐漸上升(圖 2-29^[52])，相同的趨勢也出現在玻璃轉移溫度(T_g)與玻璃軟化溫度(T_s)上(圖 2-30~2-31^[52])。玻璃轉移溫度大約在 $200\sim 240^\circ\text{C}$ ，而玻璃軟化溫度則落在 $225\sim 270^\circ\text{C}$ 範圍內。而玻璃成份改變對於熱膨脹係數之影響，則可由圖 2-32^[52] 看出，其會隨著 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量增加逐漸降低，範圍大約在 $140\times 10^{-7}\sim 180\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 間，此數值與不鏽鋼及部分非鐵金屬(如銅合金…等)之熱膨脹係數相當接近，因此，非常適合應用在玻璃對金屬封接上。在改進玻璃化學抵抗能力方面，添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 也可減少玻璃在溶液中之損耗程度(圖 2-33^[52])。當 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量為 4wt% 時，其溶解率由原本之 1.0×10^{-5} 降至 1.3×10^{-7} ，減少將近兩個數量級，對玻璃化學抵抗能力改善有極大幫助。

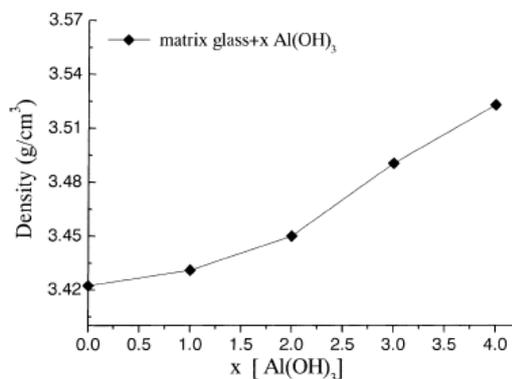


圖 2-29 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量對 P_2O_5 - SnF_2 - CaF_2 系列玻璃密度之影響

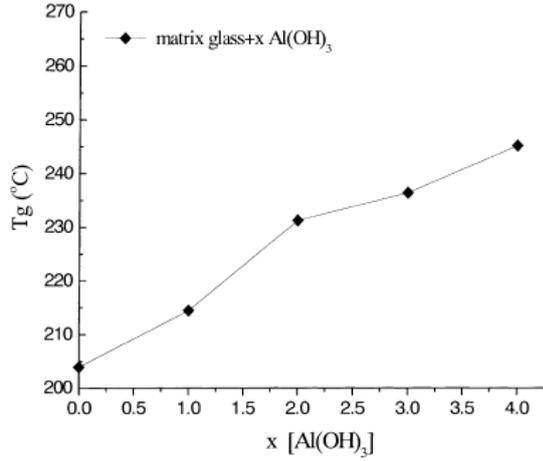


圖 2-30 Al(OH)₃ 添加量對 P₂O₅-SnF₂-CaF₂ 系列玻璃轉移溫度之影響

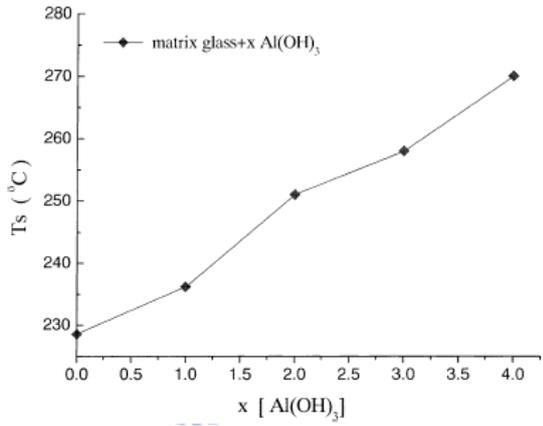


圖 2-31 Al(OH)₃ 添加量對 P₂O₅-SnF₂-CaF₂ 系列玻璃軟化溫度之影響

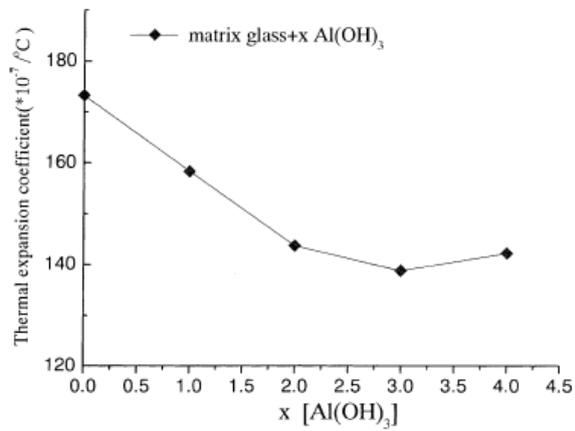


圖 2-32 Al(OH)₃ 添加量對 P₂O₅-SnF₂-CaF₂ 系列玻璃熱膨脹係數之影響

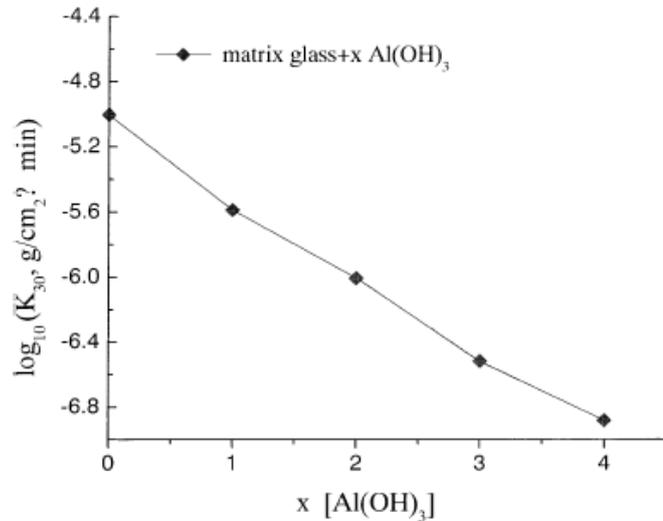


圖 2-33 Al(OH)₃ 添加量對 P₂O₅-SnF₂-CaF₂ 系列玻璃溶解速率之影響

2-6 封接金屬之一般要求與基本性質

2-6-1 封接金屬之一般要求

在封接製程進行中，通常對封接用金屬材料之要求主要有以下幾點^[12]：

1. 金屬材料須在高溫具有較高之機械強度，同時具有良好的塑性，以免在製程中產生裂縫等缺陷，造成封接失敗。
2. 封接金屬之熔點需高於封接溫度。
3. 在匹配封接時，封接材料與錫料之熱膨脹係數應儘量接近，同時封接材料在元件製造和使用過程中，應保證不產生同素異構物，因為同素異構物之產生會改變熱膨脹係數，使封接材料之匹配關係破壞，導致封接失敗。
4. 封接材料應具有良好的可銲接性，容易被錫料潤濕，並得到牢固緻密的連接。
5. 封接材料須有良好的化學穩定性，在不同的加工條件和環境下應有較高的抗氧化性。

2-6-2 銅與鋁之基本性質與應用

銅及鋁及其合金因具有良好之電、熱及機械性質，且具有容易加工等優點，因此廣泛的應用於電子、電機和機械等工業領域。其中，銅為人類歷史上最早發現並大量使用之金屬，材質軟、延展性佳，故適合生產薄板和細線，也因銅之導電度及導熱度高，也廣泛應用於導電及導熱用途。若於銅中添加 Zn、Sn 或其他元素改良其耐蝕性和機械性質，則可製造電器、機械零件及銅具等^[53]。工業純銅之銅含量大於 99.5%，但常因為冶鍊過程而帶入氧、硫、鉛、鈹、鉍、磷等雜質元素，而對其物理、化學、機械及加工等性能造成影響^[54]。表 2-4^[12]詳列工業純銅之物理及機械性質。

鋁具質輕(重量僅為鋼鐵材料 1/3)、色澤亮麗、耐蝕性高等特點，近年來，對高性能且質輕之材料需求日甚。鋁合金由於比强度高、重量輕、耐蝕性佳等特性，常用於航太、精密及國防工業等。又因為其價格較銅為低廉，且加工性亦優於銅，因此，亦常取代銅作為散熱用材料。表 2-5^[12]列出常見鋁及其合金之幾種主要性能。然而，鋁及其合金雖然有上述各種優點，但其在常溫下表面會產生一層厚約 $0.045\ \mu\text{m}$ 之緻密 Al_2O_3 氧化膜，當溫度升高至 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 時，膜之厚度則激增至 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ，此氧化膜用一般方法難以去除，嚴重影響其銲接性能^[12]。因此，若欲使用鋁及其合金作為接合母材，則須將表面氧化膜完整去除，或選擇適當之接合方式，才可順利完成接合。

由於銅鋁及其合金具有上述各項特性與優點，因此在電子產業應用中，已非常廣泛，諸如各類電子元件、PCB 及散熱模組等，隨處可見其商品化之產品。近年來，許多研究將重心放在銅鋁複合材料之開發，期望能整合銅鋁材料各自之優點(表 2-6)，使其在應用及商品化的過程中，達到降低成本、減輕重量之目標，使其產品更具有競爭力。

表 2-4 純銅之物理、機械性質

名稱	單位	數值		
密度 ρ	$\text{g}\times\text{cm}^{-3}$	8.93~8.95		
熔點	$^{\circ}\text{C}$	1083±1		
沸點	$^{\circ}\text{C}$	2578		
抗拉強度 σ_b	$\text{N}\times\text{mm}^{-2}$	鑄造銅 160~200	退火銅 200~250	冷鍛銅 400~490
抗彎強度 σ_{bb}	$\text{N}\times\text{mm}^{-2}$	140~280		
彈性模數 E	$\text{kN}\times\text{mm}^{-2}$	退火銅 117~126		冷鍛銅 122~130
熱膨脹係數 α	$\times 10^{-7}\times\text{K}^{-1}$	鑄造銅	退火銅	冷鍛銅
		15~300 $^{\circ}\text{C}$ 177	0~600 $^{\circ}\text{C}$ 186	0~800 $^{\circ}\text{C}$ 193
熱傳導係數 λ	$\times 4.19\text{W}\times\text{cm}^{-1}\times\text{K}^{-1}$	20 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
		0.941	0.90	0.84
電阻係數 ρ	$\mu\ \Omega\times\text{m}$	0.017~0.018(20 $^{\circ}\text{C}$), 0.053(500 $^{\circ}\text{C}$)		

表 2-5 常見鋁及其合金之機械與物理性能

材料名稱 性質	純鋁	LF-2	LY-11
熔點($^{\circ}\text{C}$)	660.24	固相點 620 液相點 650	固相點 535 液相點 639
密度($\text{g}\times\text{cm}^{-3}$)	2.7	2.68	2.8
線膨脹係數 α ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)			
-50~20 $^{\circ}\text{C}$	N/A	22.2	21.8
20~100 $^{\circ}\text{C}$	23.9	23.8	22.9
20~200 $^{\circ}\text{C}$	24.6	24.9	24.0
20~300 $^{\circ}\text{C}$	25.5	25.8	25.0
20~400 $^{\circ}\text{C}$	26.5	N/A	N/A
20~500 $^{\circ}\text{C}$	27.7	N/A	N/A
彈性模數($\text{N}\times\text{mm}^{-2}$)退火	71000	70000	71000(淬火)
抗拉強度($\text{N}\times\text{mm}^{-2}$)退火	50	190	180

表 2-6 銅鋁及其合金之優劣勢

材料類型	優勢	劣勢
銅及其合金	高熱傳導率 高導電性 無磁性	價格昂貴 加工困難 重量較重 低熱容量
鋁及其合金	價格低廉 加工容易 重量較輕(約銅之 33%)	低熱傳導率(約銅之 50%) 氧化膜緻密難以去除



第三章 研究方法與步驟

3-1 實驗流程

本研究之實驗流程如圖 3-1 所示。

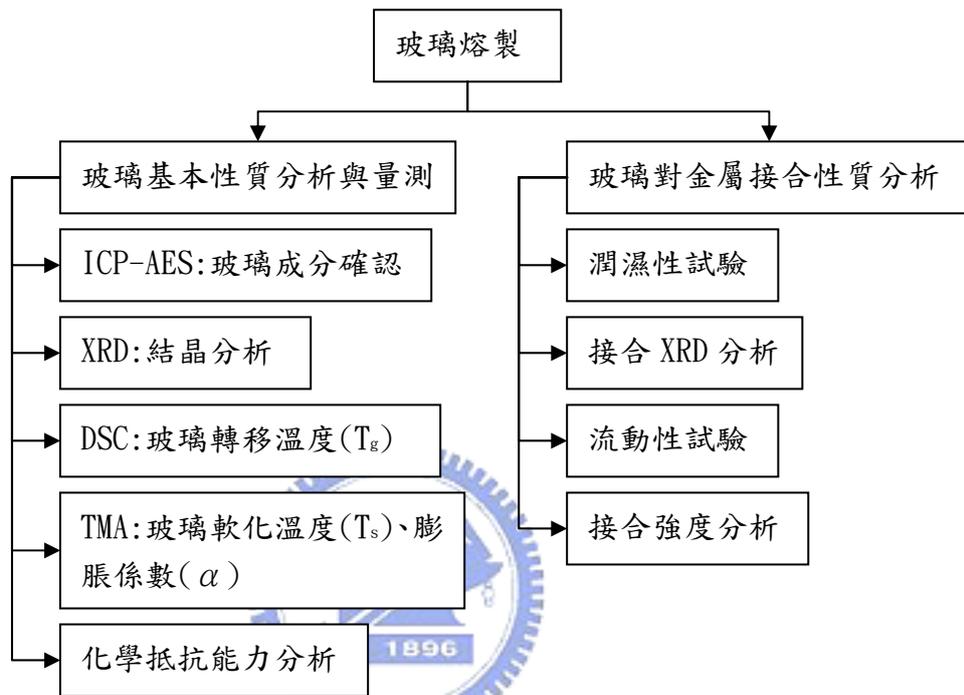


圖 3-1 實驗流程圖

本研究以自製之 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃銲料，對純銅及純鋁兩種電子元件常用之金屬材料進行接合試驗。主要探討各組不同玻璃銲料，在適當之接合條件下，對金屬材料之接合特性，藉由調配不同成分玻璃銲料，並觀察接合後之機械性質，進行一系列金屬材料接合研究與分析，可得最適宜應用在接合製程之玻璃銲料成分。

3-2 玻璃製備

3-2-1 玻璃成分設計

本研究以 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃為基礎，根據文獻記載，當組成在 $P_2O_5 \geq 40$, $Na_2O \leq 60$, $CuO \leq 50mol\%$ 的範圍時，為其可形成玻璃之區域(圖 2-9^[28])。因此，實驗選用固定 P_2O_5 、 Na_2O 、 CuO 含量分別為 70、10、20mol% 之玻璃系列，另外再添加 3wt% 之 Al_2O_3 、 SiO_2 ，以探討玻璃成份及添加物對 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列玻璃之物理性質、化學性質以及接合性質之影響。本研究之所有玻璃組成如表 3-1 所示。

表 3-1 實驗用各組玻璃組成配方

玻璃代號	玻璃組成成分
712	70 P_2O_5 -10 Na_2O -20 CuO
712A3	70 P_2O_5 -10 Na_2O -20 CuO -3wt% Al_2O_3
712S3	70 P_2O_5 -10 Na_2O -20 CuO -3wt% SiO_2

3-2-2 玻璃製備

由於純 P_2O_5 在大氣中極易潮解，故本實驗以 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (Na_2O 與 P_2O_5 來源)、 $NH_4H_2PO_4$ (調整 P_2O_5 成分)、 CuO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 ，作為實驗原始玻璃之起始主原料(試藥名稱、品牌來源、級別、分子量如表 3-2 所示)。

首先，計算並秤取所需玻璃成分對應之粉末重量共約 20g，以研鉢將較大之顆粒研磨粉碎並充份混合後，將其置入清洗完畢且烘乾之 50ml 氧化鋁坩鍋中，以電爐進行玻璃熔製，溫度曲線如圖 3-2 所示，由室溫以 $5^\circ C/min$ 之升溫速率加熱至 $300^\circ C$ 。在 $300^\circ C$ 持溫一小時，移除 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 與 $NH_4H_2PO_4$ 中之 NH_3 與 H_2O ，而後以 $100^\circ C/min$ 快速升溫至 $600^\circ C$ 並持溫 30 分，待玻璃完全熔融後，取出坩鍋將玻璃液倒在不鏽鋼板上快速冷卻，再將冷卻後之玻

璃，以高於玻璃轉移溫度(T_g) 10°C 左右進行退火 8 小時並爐冷至室溫，以消除玻璃內部因淬火產生的應力。將前述所得之玻璃塊材，以電動粉碎機粉碎後，即可得粉末狀供異質接合所需之玻璃銲料。完成後之塊材與粉末玻璃，必須放置於真空乾燥器中，需要使用時才取出，避免玻璃遭受外界水氣侵蝕。

表 3-2 試藥基本資料

試藥名稱	化學式	品牌來源	級別	分子量
磷酸二氫鈉	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	島久藥品株式會社	試藥級	156.01
磷酸二氫銨	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	片山化學工業株式會社	試藥級	115.03
氧化銅	CuO	和光純藥工業株式會社	試藥級	79.54
三氧化二鋁	Al_2O_3	和光純藥工業株式會社	試藥級	101.96
二氧化矽	SiO_2	和光純藥工業株式會社	試藥級	60.06

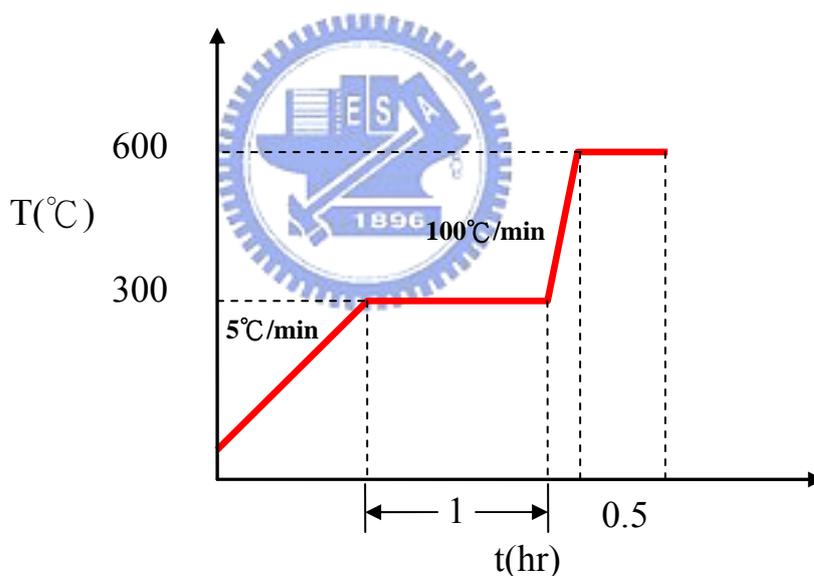


圖 3-2 玻璃熔製溫度曲線

3-3 玻璃基本性質分析與量測

3-3-1 玻璃成分分析

取 10~15mg 之玻璃粉末，加熱溶解於稀釋之鹽酸溶液中。另準備一不含玻璃粉末之空白鹽酸溶液，作為參考背景。以感應耦合電漿發射光譜儀

(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 進行各組玻璃成份定量分析，觀察玻璃經高溫熔融後，成分是否偏離原配方。

3-3-2 玻璃結晶分析

取玻璃粉末 10~15mg，利用 X 光繞射儀(X-Ray Diffraction, XRD)，以 Cu 為靶材，在 30kV 及 20mA 之操作電壓與電流下，激發 X 光進行掃描，掃描速率為 2 degree/min，在 20~60 度之範圍內，觀察所得之繞射峰及繞射圖形，以判斷製備之玻璃粉末是否結晶，及其相對之結構。

3-3-3 玻璃轉移溫度量測

本研究利用示差掃描熱量計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)記錄玻璃材料隨溫度變化之吸放熱狀態，以觀察其玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)。實驗設備之爐體內有兩組加熱感溫系統，分別裝置樣品坩鍋(放置待測玻璃)及參考坩鍋(不放置任何物品)。此兩組坩鍋分別受各自熱電偶及加熱器控制，維持在預定的升溫條件中。但隨著整體溫度的提高，待測物可能於某溫度下進行相轉變，並伴隨著融解熱、相轉移熱或反應熱的變動。為了固定兩組坩鍋在相同的升溫條件，其中一方必須提高(或降低)其加熱功率(w)。隨時間及溫度的變動，將兩組坩鍋加熱功率之差異(Δw)記錄輸出，即可獲得 DSC 曲線。若於某溫度下加熱功率之差值呈現突然增加的情況，代表待測物此時需吸收熱量以進行相轉變；反之，功率差值若突然降低，則待測物呈現放出熱量。

3-3-4 玻璃軟化溫度與膨脹係數量測

取 $3 \times 3 \times 4 \text{mm}^3$ 大小之玻璃塊材，經前述之研磨、拋光、清洗、烘乾等步驟，作為標準熱機械分析儀(Thermo-Mechanical Analysis, TMA)之試樣使

用。試樣上下須各墊一塊氧化鋁薄片，避免其在升溫過程中損壞儀器。實驗升溫速率為 10°C/min，載送氣體為特級空氣(流量 20c. c./min)。觀察儀器由室溫至玻璃軟化溫度 (softening point, T_s) 所顯示之熱膨脹曲線，將所得之熱膨脹曲線扣除氧化鋁薄片及儀器本身所產生之熱膨脹，即可得到試樣的實際熱膨脹曲線，熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)之計算如下式：

$$CTE = \frac{\Delta L_s}{(L_0 \times \Delta T)}$$

其中， ΔL_s 為試樣由室溫至熱處理溫度的實際膨脹量； L_0 為試樣在室溫之長度； ΔT 為加熱溫度－室溫。而玻璃之軟化溫度 (T_s) 可經由觀察熱膨脹曲線之轉折處得知。

3-3-5 化學抵抗能力分析

取切割約為 $10 \times 10 \times 5 \text{mm}^3$ 大小之玻璃塊材，將其表面以 #240、#400、#800、#1000 號數砂紙依序研磨，再以 $1 \mu\text{m}$ 氧化鋁粉進行拋光，經去離子水、酒精清洗並在真空下烘乾後，測量其乾重與表面積，再將此玻璃塊材浸置於 30°C 去離子水中，經 1 小時後，取出並烘乾，量測玻璃塊材經浸泡後之剩餘重量，利用公式：

$$DR = \frac{(W_1 - W_2)}{(A \times t)}$$

其中， W_1 與 W_2 分別為玻璃塊材之原有重量與殘留重量 (g)； A 為塊材之總表面積 (cm^2)； t 為試驗時間 (hr)，即可求得玻璃塊材在單位時間內，單位表面積之重量損失，亦即玻璃在去離子水中之溶解速率 DR (Dissolution Rate, $\text{g}/\text{cm}^2 \times \text{hr}$)，進而瞭解本系列玻璃之化學抵抗能力(chemical durability)。

3-4 玻璃對金屬接合性質分析

3-4-1 潤濕性試驗

潤濕性為接合製程中，影響接合品質之主要因素^[55]，其牽涉到物體間表面張力的關係。表面張力起源於表面的原子受力狀態與內部的原子不同，在表面的原子能量較高，其與內部原子能量的差異稱之為「表面能」，由於單位的關係($J/m^2=N/m$)，亦稱為「表面張力」。

接觸角主要用來表示材料潤濕能力(wettability)。接觸角的量測採用液滴固著實驗(sessile drop experiment)，如圖 3-3^[77]所示，其中，當接觸角 θ 大於 90° 時，表示二種材料間無法潤濕而難以接合，反之，接觸角 θ 小於 90° 時，則可獲得良好之潤濕能力。熔融玻璃在母材上的形狀由平衡時的表面張力決定，接觸角 θ 由下列公式表示：


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

其中， γ_{sl} 為固相-液相間的表面張力； γ_{sv} 為固相-氣相間的表面張力； γ_{lv} 為液相-氣相間的表面張力。

本研究中，潤濕性試驗所需之玻璃鐸料試樣為取玻璃粉末 150mg 倒入 $\phi 5\text{mm}$ 之壓模中，利用壓靶機施以 490MPa 之單軸向應力，持壓時間 30 秒，可得 $\phi 5\text{mm}$ 、高度 3.5mm 之圓柱狀實驗生胚。然後將其放置於事先研磨清洗完畢之銅/鋁母材上，母材之面積固定為 $15 \times 15\text{mm}^2$ ，如圖 3-4 所示。接著將試片移入事先加熱至 200、250、300、350 $^\circ\text{C}$ 等不同溫度之電爐內，爐內採用大氣氣氛，持溫 15 分鐘後，直接取出至空氣中冷卻。

潤濕性量測共分為鋪展面積及接觸角兩種方法進行量測。其中，鋪展面積量測為利用軟體 Measure Tool 計算玻璃生胚經加熱後在母材上之鋪展面積。接觸角則必須先將試片經鑲埋、研磨、清洗後再以實體顯微鏡進行量測，如此可避免拍照時因焦距不同而造成誤判。

經由鋪展面積與接觸角量測後，可瞭解各種成分玻璃在不同接合溫度

下，對母材金屬之潤濕能力影響；同時，也可作為後續實驗步驟，所需接合溫度之參考標準。

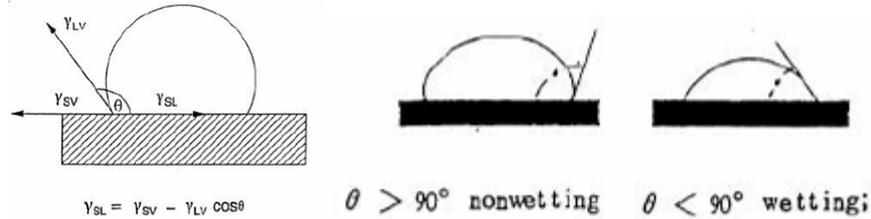


圖 3-3 接觸角示意圖

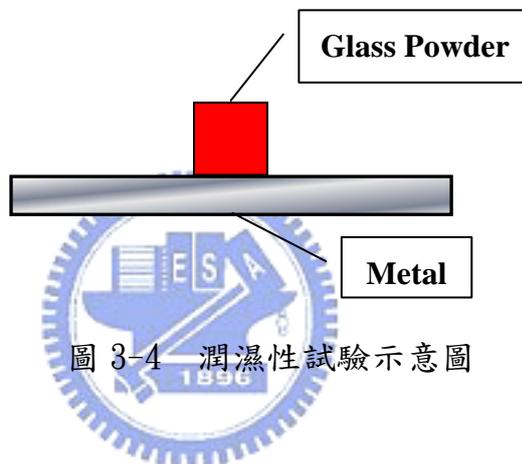


圖 3-4 潤濕性試驗示意圖

3-4-2 接合 XRD 分析

為瞭解本研究所進行之各組玻璃銲料在不同母材上之潤濕性試驗結果，銲料與母材間是否產生反應，並確認其相對結構，因此，本研究使用與前述潤濕性試驗相同之製程條件，製作出相同之各組試片，在經過 800、1000、1200 及 1500 等號數砂紙處理，將玻璃銲料研磨去除，並清洗、烘乾後，控制玻璃銲料在母材上之厚度約為 100~200 μm ，使用 X 光繞射儀進行分析，條件參數則與玻璃結晶分析實驗相同，所得之結果將與潤濕性試驗進行交叉比對，以確認玻璃銲料對母材之潤濕能力與其是否產生反應之相對關係。

3-4-3 流動性試驗

為瞭解不同玻璃錒料在母材上各反應溫度下之流動性，本研究利用耐火磚將母材傾斜約 15° ，並將玻璃生胚尺寸修改為 $\phi 7.5\text{mm}$ ，高度 5mm ；母材尺寸修改為 $30 \times 15\text{mm}^2$ ，在與潤濕性試驗相同製程條件下，進行流動性試驗，如圖 3-5 所示；實驗試片製作完畢後，利用軟體 Measure Tool 量測玻璃生胚經加熱後在母材上之總流動距離，並繪製其相對關係圖，再與前項潤濕性試驗與界面 XRD 分析結果交叉比對，即可獲得本研究之玻璃錒料對母材之流動性與潤濕性和界面反應之相對關係。

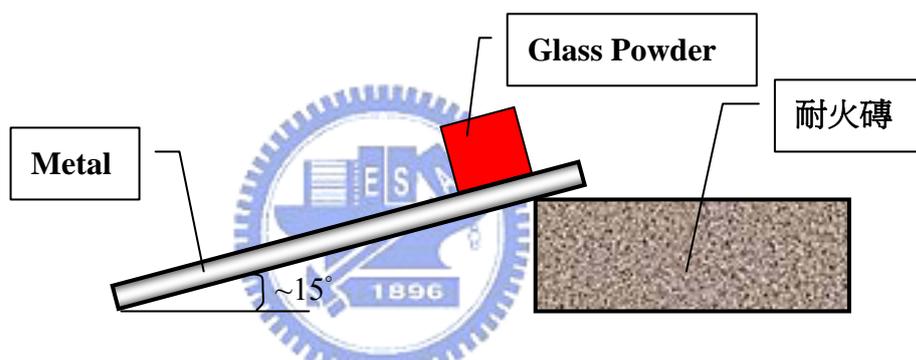


圖 3-5 流動性試驗示意圖

3-4-4 接合強度分析

為瞭解玻璃錒料應用於金屬材料接合時之接合強度，本研究以 XYZTec Condor 70-3 推拉力試驗機進行接合剪強度測試(圖 3-6)，圖 3-7 為其測試方法示意圖。在本實驗中，為了符合玻璃接合需求，在試片尺寸與搭接方式上採用如圖 3-8 所示之方法。其中，金屬 A 與金屬 B 之配對組合如表 3-3 所示。剪力試片之接合製程首先將金屬母材試片裁切成尺寸分別為 30×15 與 $7.5 \times 3.75\text{mm}^2$ (長 \times 寬)兩種，厚度則皆為 1mm 。母材試片表面需經過研磨、拋光、清洗及烘乾等步驟，確保其接合面上無油脂及雜質存在，以免影響實驗結果。之後利用酒精調和玻璃粉末成為膏狀，刷塗於母材接合面上。將配置

完成之試片移入預先升高至目標溫度之電爐內，在大氣下進行加熱，待持溫 15 分鐘後，再將試片夾持至空氣中冷卻，完成接合製程。實驗中，目標溫度之選擇，以前項潤濕性試驗作為參考標準，選定潤濕能力較佳之溫度進行接合，觀察接合後試片之情況。接合強度測試時，測試速率選定為 0.01mm/sec，每組玻璃銲料均製作四組剪力試片，求取其平均值且可避免實驗誤差。



圖 3-6 XYZTec Condor 70-3 推拉力試驗機

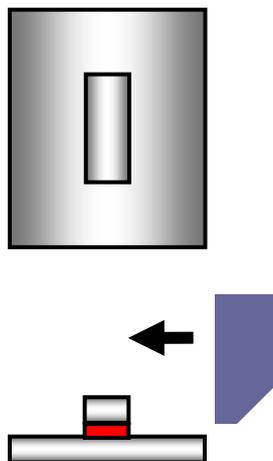


圖 3-7 剪強度測試方法示意圖

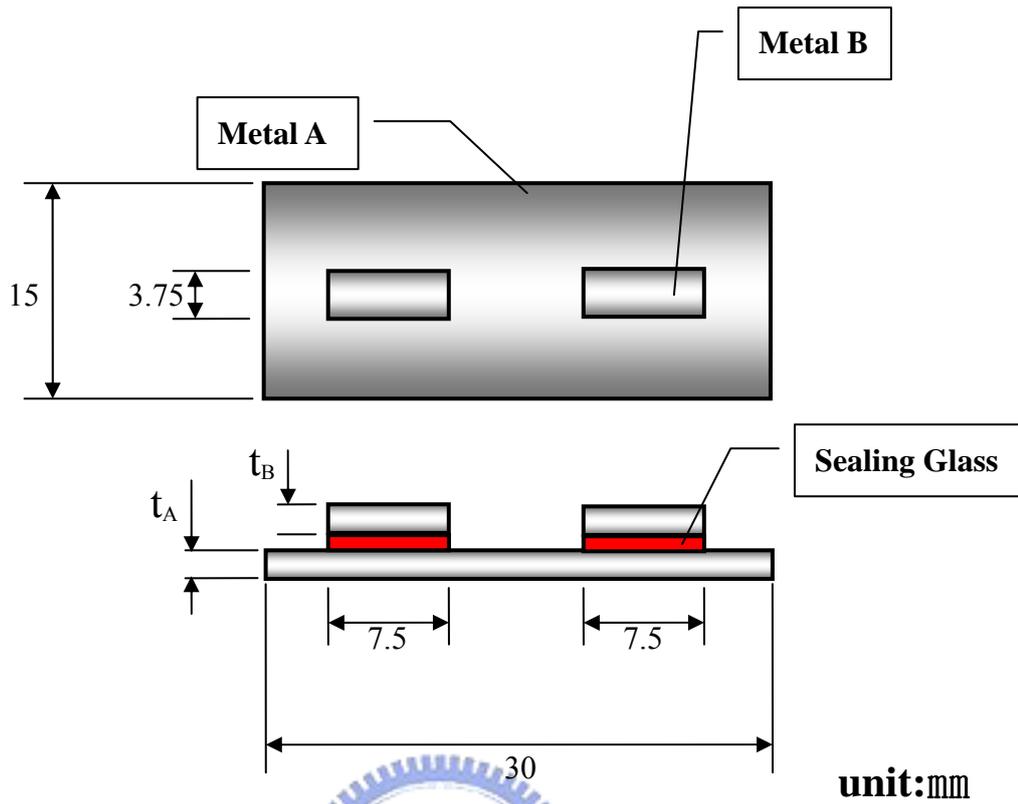


圖 3-8 玻璃接合剪力試片示意圖

表 3-3 剪力試片之母材配對組合(單位：mm)

金屬 A	金屬 B	厚度 A(t_A)	厚度 B(t_B)
鋁	鋁	1	1
銅	銅	1	1
鋁	銅	1	1

第四章 實驗結果與討論

4-1 玻璃基本性質分析與量測

4-1-1 玻璃成分分析

為確認各組玻璃經高溫熔融後，成分是否偏離原配方，本研究以感應耦合電漿發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)進行各組玻璃成份定量分析，結果如表 4-1 所示，由表可知，本研究之玻璃經 ICP-AES 分析，與原始設計成份經換算後所得之結果，差異極小，因此，本研究所採用之玻璃配方計算與熔融製作方法，可得與原始配方相近之玻璃成分。

表 4-1 原始設計成份與 ICP-AES 分析結果比較表

玻璃代號	原始設計成份(wt%)					ICP-AES 分析結果(wt%)				
	P	Na	Cu	Al	Si	P	Na	Cu	Al	Si
712	35.72	3.79	10.46	—	—	34.3	3.13	8.5	—	—
712A3	34.65	3.67	10.15	1.588	—	34.5	3.20	8.64	1.118	—
712S3	34.65	3.67	10.15	—	1.157	34.4	3.09	8.20	—	1.003

4-1-2 玻璃之外觀

圖 4-1 為本研究中主要探討之 $70\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Na}_2\text{O}-20\text{CuO}$ (712)、 $70\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Na}_2\text{O}-20\text{CuO}-3\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (712A3) 與 $70\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Na}_2\text{O}-20\text{CuO}-3\text{wt}\%\text{SiO}_2$ (712S3) 三組不同成分玻璃經熔製後之外觀，由圖中可知，本研究所探討之三組 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}-\text{CuO}$ 系列玻璃在外觀上均呈現墨綠色，此點與文獻所記載： CuO 在玻璃製造中可作為染色劑使用，用來製造藍色或綠色玻璃之結果相符合^[56]。

此外，仔細比較圖 4-1 中三組不同成分之玻璃外觀，可發現

70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 玻璃之外觀為清澈透明(transparent)，而當添加 3wt% 之 Al₂O₃ 與 SiO₂ 進入玻璃成分時，所得之玻璃則有明顯失透現象發生，為確認此現象是否如文獻所記載^[4]：玻璃在熔製過程中，於冷卻程序時發生結晶現象，其短程有序化的結構被所產生之晶體取代，因而不再透明。本研究將對三組玻璃分別進行 XRD 分析，結果則於後續章節進行討論。

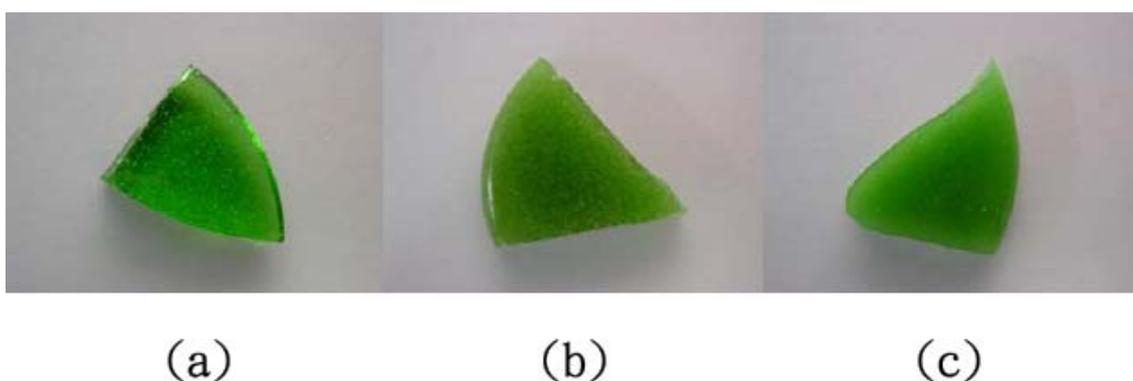


圖 4-1 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃外觀(a)712，(b)712A3，(c)712S3

4-1-3 玻璃 XRD 分析

為確認本研究所使用之玻璃材料，在添加 3wt% 之 Al₂O₃ 與 SiO₂ 進入玻璃成分時所發生之失透現象，是否為玻璃結構發生結晶所造成，實驗對三組玻璃進行 XRD 分析，結果如圖 4-2 所示，由圖可知，712 玻璃在 XRD 分析中並無出現繞射峰(peak)，因此可判斷其玻璃結構為非晶態；當在 712 玻璃中添加 3wt% 之 Al₂O₃，其 XRD 分析結果則在 2θ 分別為 20.45°、24.29° 及 26.02° 時出現繞射峰，此時，玻璃已由非晶態轉變為結晶型玻璃；進一步針對 712A3 玻璃所出現之繞射峰進行比對，則可發現所對應之結晶相為 NaCuPO₄ 化合物；而當添加劑改為 3wt% 之 SiO₂ 時，玻璃 XRD 分析之繞射峰則出現在 2θ 為 26.75° 及 29.24°，因此，亦可確認 712S3 為結晶型玻璃，但與 712A3 玻璃並不相同，其繞射峰經比對後，結晶相為 NaPO₃ 化合物。

經過 XRD 進行分析比對之後，可確認本研究所使用之玻璃材料，當添

加進不同添加劑時，其短程有序化的結構將被所產生之晶體取代，因而不再透明，而其所生成之結晶化合物形態，亦會因添加劑之不同而有所區別。

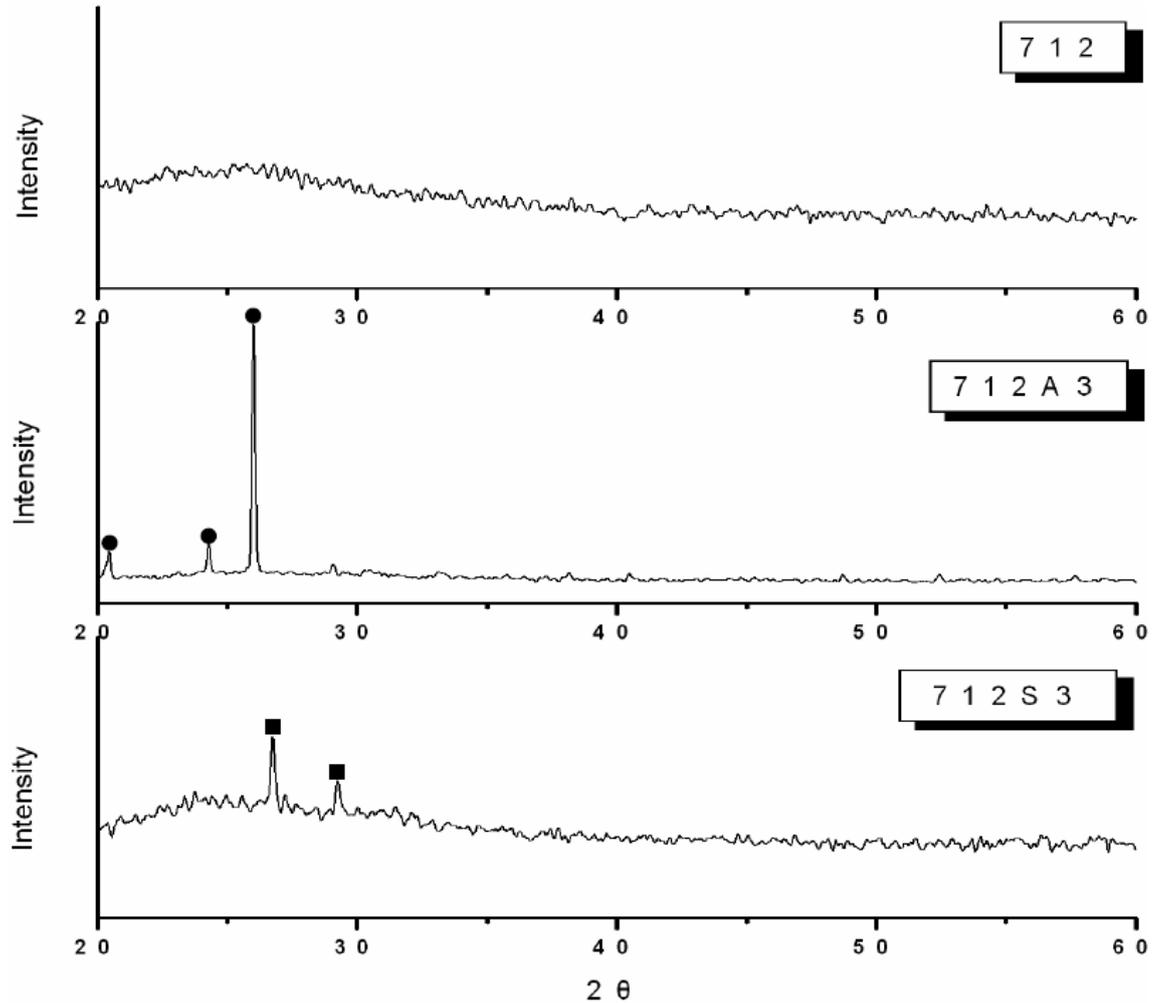


圖 4-2 各組玻璃鋯料之 XRD 分析圖(●：NaCuPO₄，■：NaPO₃)

4-1-4 玻璃轉移溫度分析

為確認各組玻璃材料之玻璃轉移溫度，本研究使用 DSC 在大氣下進行 100°C 至 300°C 之玻璃轉移溫度觀察，其結果如圖 4-3 所示，由圖可知，各組玻璃在 DSC 分析下所呈現之結果，為一條具有許多轉折點之曲線，而每一轉折處，則代表玻璃在升溫量測過程中之吸/放熱反應，由於玻璃在達到轉移溫度產生相變化的同時，會伴隨有熱量吸/放現象，而此吸/放熱反應，在

玻璃結構改變，析出結晶體時亦會產生。

由圖 4-3 中可知本研究所使用之三組不同成分玻璃銲料，其玻璃轉移溫度分別為：712:118.15°C；712A3:130.46°C；712S3:125.37°C。本研究所使用之三組玻璃銲料，以 712A3 之玻璃轉移溫度為最高，712S3 次之，712 最低，此結果與文獻所述^[52]：在磷酸鹽玻璃中添加 Al_2O_3 後，由於其直鏈狀結構將被改變，因此，促使其玻璃轉移溫度(T_g)及軟化溫度(T_s)上升，之結論相符。而綜觀 712、712A3 及 712S3 玻璃銲料，由於其 P_2O_5 含量高達 70mol%，相較於過去文獻所探討其他不同成分之 P_2O_5 - Na_2O - CuO 系列玻璃^[28, 39]，其 P_2O_5 含量較低，本研究所採用之成分將使玻璃有更低之轉移溫度，因此，當做為填料應用於接合時，則可在更低的溫度下完成接合製程。

此外，由圖 4-3 亦可發現 712A3 及 712S3 在升溫至 250°C 以上時，可於 DSC 分析圖中觀察到放熱峰之出現，此點應為玻璃結晶所致，而此玻璃結晶所造成的放熱反應現象，與前述對 712A3 及 712S3 玻璃進行 XRD 分析可觀察到繞射峰的現象一致，因此可確認在本研究中，70 P_2O_5 -10 Na_2O -20 CuO 玻璃分別添加 3wt%之 Al_2O_3 或 SiO_2 ，將促使玻璃由非晶態轉變為結晶型玻璃。

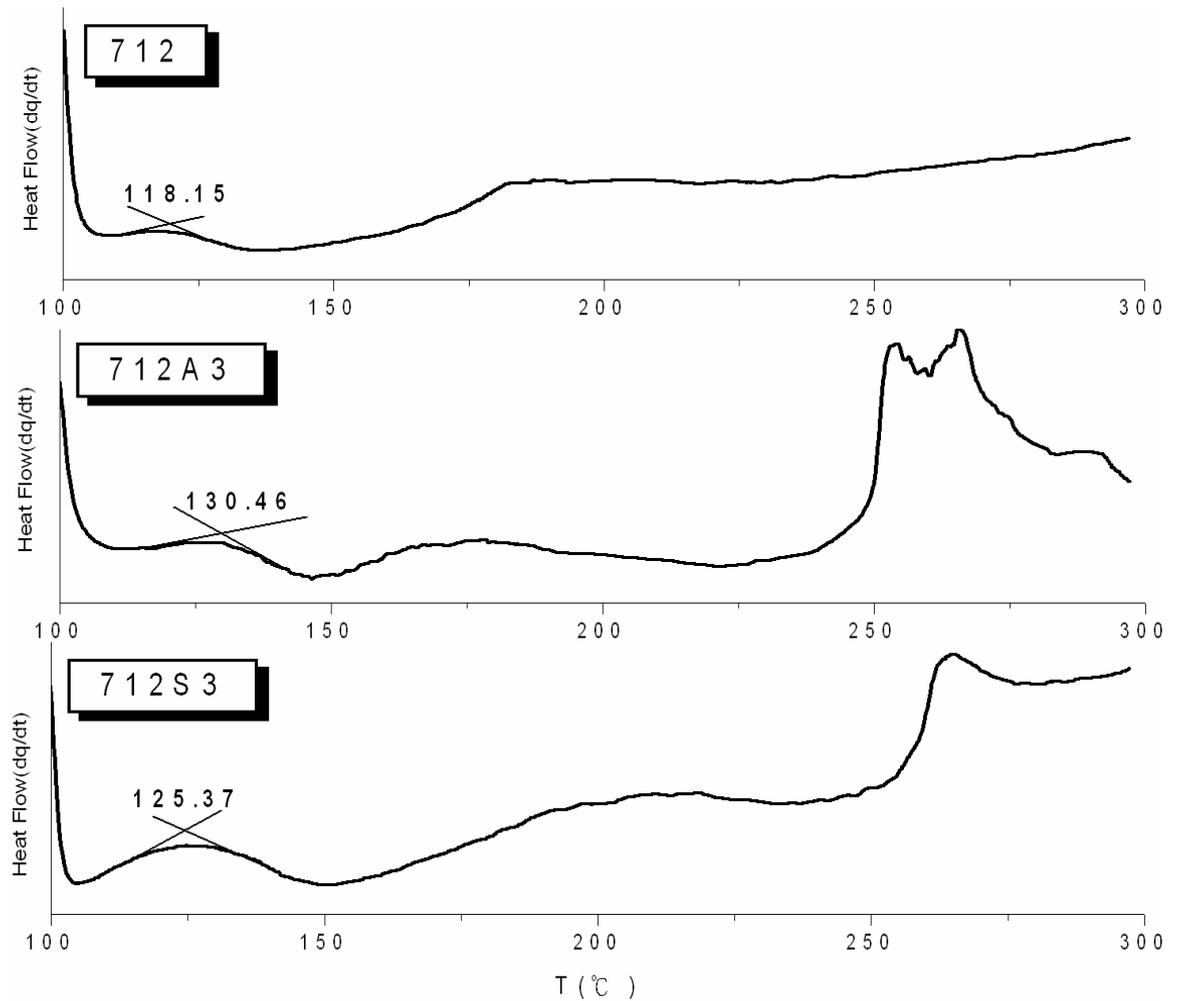


圖 4-3 各組玻璃鐳料之 DSC 分析圖

4-1-5 玻璃軟化溫度與膨脹係數分析

為確認各組玻璃材料之玻璃軟化溫度與熱膨脹係數，本研究使用 TMA 在大氣下進行室溫至玻璃軟化溫度之熱膨脹曲線分析，其結果如圖 4-4 所示，由圖可知，各組玻璃在 TMA 分析下所呈現之結果，為一條隨溫度上升而玻璃高度亦隨之增加之曲線，但當反應溫度超過玻璃軟化點時，玻璃之高度則迅速降低，此時，所得之曲線將出現明顯轉折；至於各組玻璃之熱膨脹係數，則可由曲線中玻璃軟化溫度前之圖形，經前述公式計算而得。

由圖 4-4 中可知本研究所使用之三組不同成分玻璃鐳料，其玻璃軟化溫度分別為：712：142.15°C；712A3：152.07°C；712S3：149.7°C。本研究

所使用之三組玻璃鋅料，其軟化溫度以 712A3 為最高，712S3 次之，712 最低，此結果與前述玻璃轉移溫度有相同之趨勢，而三組玻璃之轉移溫度與軟化溫度則大約相差 25°C；由此結果可知，當於玻璃中添加少量添加劑時，由於玻璃結構之改變，將造成其特性溫度(玻璃轉移溫度與玻璃軟化溫度)有上升之趨勢，且由於本研究所使用玻璃鋅料成分之 P₂O₅ 含量高達 70mol%，因此相較於過去文獻^[28, 39]所探討，將具有更低之特性溫度。

在各組玻璃之熱膨脹係數(室溫~100°C)方面，其結果則分別為：712：323×10⁻⁷K⁻¹；712A3：209×10⁻⁷K⁻¹；712S3：301×10⁻⁷K⁻¹，因此，本研究所使用之玻璃鋅料，以 712 具有最大之熱膨脹係數，而當在玻璃成分中添加微量 Al₂O₃ 後，熱膨脹係數則有明顯降低之現象；若將添加劑改為 SiO₂ 時，其所得之玻璃熱膨脹係數雖亦有降低之趨勢，但相較於 712A3 玻璃，則較不明顯；此結果與過去文獻^[52]所探討其他不同成分之磷酸鹽玻璃，當使用微量添加劑時，其熱膨脹係數有逐漸降低之趨勢，之結論相符。若將本研究所使用之玻璃鋅料與母材進行比較，則可發現 712A3 玻璃與純銅及純鋁有較相近之熱膨脹係數，但整體而言，三組玻璃鋅料與母材之熱膨脹係數皆差異不大。

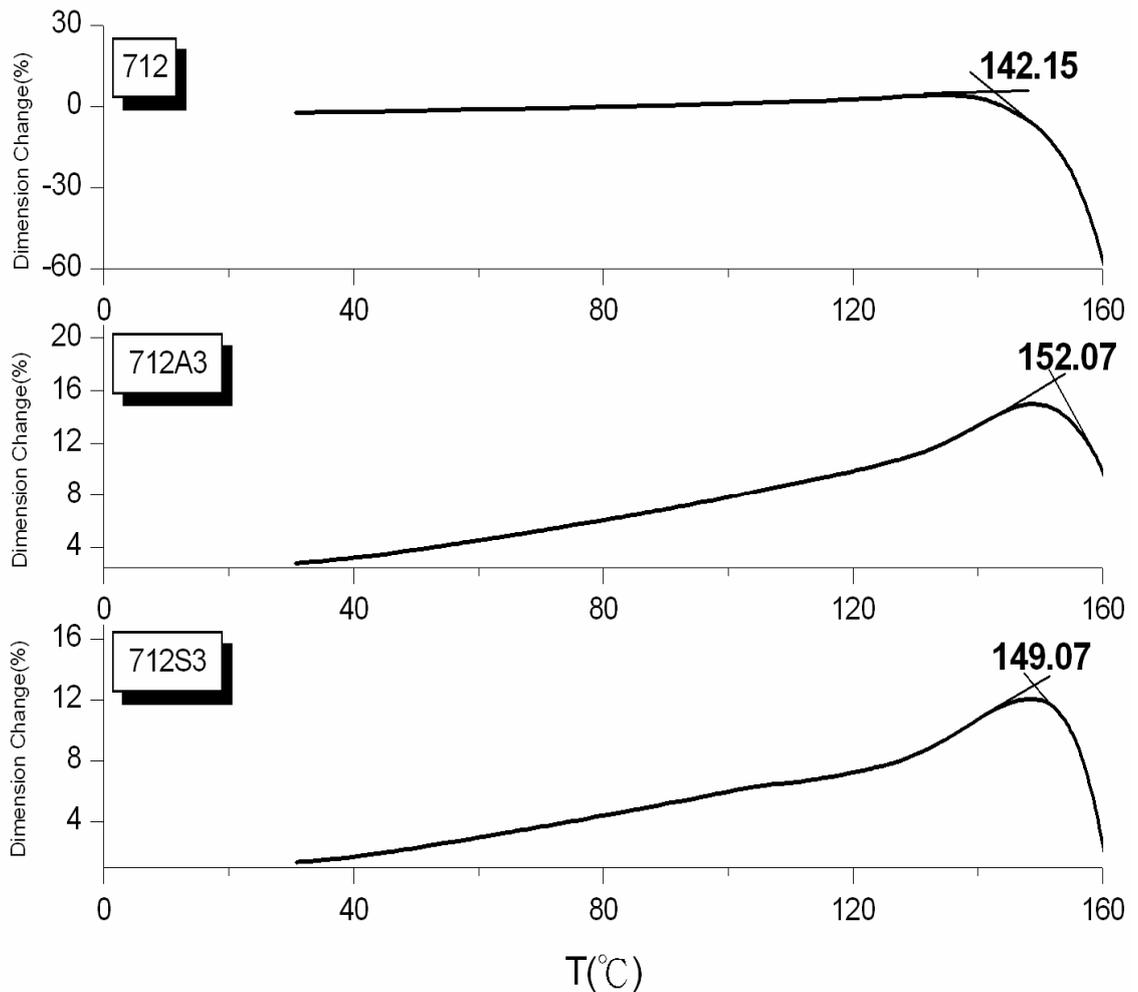


圖 4-4 各組玻璃鐳料之 TMA 分析圖

4-1-6 玻璃化學抵抗能力分析

由於純磷酸鹽玻璃之結構，在潮濕的環境下易受外界化學物質侵襲，造成整個玻璃網絡的損壞，使化學耐久性變得不佳；故改善玻璃化學抵抗能力是目前磷酸鹽玻璃最大的目標。

根據本研究所使用之化學抵抗能力量測方法，三組玻璃鐳料在 30°C 去離子水中之溶解速率分別為 712： $9.3 \times 10^{-5} g \times cm^{-2} \times hr^{-1}$ ；712A3： $5.5 \times 10^{-5} g \times cm^{-2} \times hr^{-1}$ ；712S3： $6.03 \times 10^{-5} g \times cm^{-2} \times hr^{-1}$ ；三組玻璃以 712 在水中之溶解速率為最大，712S3 次之，712A3 最小，由此結果可知，在磷酸鹽玻璃中添加額外添加劑，將使玻璃在水中之溶解速率有明顯降低之現象，

而在本研究中，添加 Al_2O_3 進入玻璃成分中，則可獲得較添加 SiO_2 時，更低之溶解速率，即具有更優良之化學抵抗能力。

對於添加額外添加劑將可改善磷酸鹽玻璃化學抵抗能力之現象，其原因亦如同前述文獻^[52]所探討：由於在磷酸鹽玻璃中添加額外添加劑後，其直鏈狀結構將被改變，因此，促使其在水中之溶解速率下降，進而達到改善其化學抵抗能力之目的。

4-2 玻璃對金屬接合性質分析

4-2-1 玻璃銲料對母材潤濕能力

圖 4-5 為玻璃銲料經壓製成 $\phi 5\text{mm}$ 、高度 3.5mm 之玻璃錠後，分別放置在純銅及純鋁母材上進行潤濕性試驗之照片。圖 4-6 與圖 4-7 則分別為本研究所使用之各組玻璃銲料，於 200°C 、 250°C 、 300°C 及 350°C 不同實驗溫度下對銅及鋁母材之潤濕情形。俯視圖可分析玻璃銲料在母材上之鋪展面積；側視圖則可觀察玻璃對母材之接觸角。

圖 4-8 與圖 4-9 為圖 4-6 各組試片經軟體 Measure Tool 量測後，所得本研究使用之各組玻璃銲料於不同溫度下，在銅母材上之鋪展面積與接觸角變化曲線圖。其中，712 玻璃在 200°C 反應溫度下並無明顯變形發生，因此，鋪展面積大約與原始玻璃錠相同，而其所對應之接觸角也約為 90° ，此結果顯示，當反應溫度為 200°C 時，由於玻璃銲料尚未具有良好流動性，因此無法與母材產生反應，進而潤濕母材；隨著溫度提升，當反應溫度達到 250°C 時，712 玻璃在母材上之鋪展面積明顯增加，而其所對應之接觸角亦明顯變小，由 93.35° 降至 26.91° ，由此可知，在 250°C 反應溫度下，玻璃已具有良好之流動性，可順利潤濕母材；而當溫度繼續上升，達到 300°C 甚至 350°C 時，玻璃銲料在母材上之鋪展面積則持續增加，但並未如 200°C 至 250°C 升溫過程中變化如此明顯，相同之結果亦反應於玻璃與母材之接觸角變化上，

在 250°C 至 350°C 升溫過程中，其接觸角並無明顯變小，甚至有逐漸變大之趨勢；而當玻璃銲料改為添加 3wt%Al₂O₃ 之 712A3 時，其鋪展面積與接觸角之變化趨勢大致與 712 玻璃相同，皆由 200°C 尚未具有良好流動性開始，隨著溫度提升至 250°C 時，鋪展面積明顯增加，接觸角明顯變小，而當溫度繼續增加至 300°C 與 350°C，則鋪展面積與接觸角不再明顯變化，值得注意的是，由前述之玻璃轉移溫度分析(T_g)，可知 712A3 玻璃之轉移溫度高於 712 玻璃(圖 4-3)，因此，在相同溫度下，712A3 玻璃之流動性將不如 712 玻璃良好，此即可解釋雖然 712 與 712A3 玻璃之潤濕性試驗趨勢大致相同，但 712 玻璃在各實驗溫度下之鋪展面積均較 712A3 玻璃為大，而接觸角量測結果亦較良好；至於當玻璃銲料改為 712S3 時，可發現其在母材上之潤濕性結果與 712 及 712A3 玻璃亦有相同之趨勢，但在各實驗溫度下之鋪展面積與接觸角則均較 712 與 712A3 玻璃為佳，即具有更大之鋪展面積和更小之接觸角，此結果顯示，雖然 712S3 比起 712 有較高之玻璃轉移溫度(圖 4-3)，但額外添加 3wt%之 SiO₂ 進入玻璃成分中，反而有改善其潤濕能力之情況發生。

圖 4-10 與圖 4-11 為本研究使用之各組玻璃銲料於不同溫度下，在鋁母材上之鋪展面積與接觸角變化曲線圖。由圖可知，本研究所使用之各組玻璃銲料在鋁母材上之潤濕性趨勢大致與在銅母材上類似：三組玻璃銲料在 200°C 對金屬母材均無潤濕反應，此時之鋪展面積與原始玻璃錠相同，而接觸角亦均在 90° 左右，因此玻璃不具有潤濕母材之能力；隨著溫度提升，玻璃銲料之潤濕性及流動性逐漸變大，因此在母材上之鋪展面積明顯增加，而所對應之接觸角亦明顯下降，此時，玻璃銲料已可順利潤濕母材；而在 250°C 至 350°C 升溫過程中，各組玻璃銲料對母材之潤濕能力則無明顯提升，甚至出現變差之情況，亦即在升溫過程中，鋪展面積反而變小，接觸角反而變大；觀察三組玻璃銲料之個別情形，712A3 由於具有較高之玻璃轉移溫度(圖 4-3)，因此在各反應溫度下，仍為潤濕能力最差之玻璃銲料，與前述在銅母材上潤濕情況較為不同的是，712S3 在各實驗溫度下之潤濕能力，已不完全

優於 712 玻璃銲料，而是在 300°C 時，712 之潤濕能力超越 712S3 玻璃銲料，但在 250°C 與 350°C 時，712S3 之潤濕性試驗結果仍優於 712 玻璃銲料，雖然潤濕性試驗結果與在銅母材上有些許差異，但整體而言，其差距不大，因此，仍可視為添加 3wt% 之 SiO_2 可改善 7121 玻璃在母材上之潤濕性。

由圖 4-8 至圖 4-11 之結果可知，本實驗所使用之各組玻璃銲料，在純銅及純鋁母材上之潤濕性均具有相同趨勢，而在 250°C 至 350°C 升溫過程中，若對照實際之潤濕性試驗結果(圖 4-6 與圖 4-7)，可發現潤濕能力無明顯增加，則伴隨著玻璃銲料在母材上之顏色有明顯變化之情況發生，此現象發生推測應有兩種可能性：(A)玻璃銲料與母材產生界面反應；(B)玻璃本身在加熱過程中，結構發生改變。針對此現象，本研究將以 XRD 進行接合後玻璃銲料與母材之反應分析，以了解是否為上述兩推測原因，使玻璃銲料之潤濕能力不再隨著溫度提升而增加，結果將於後續章節進行討論。

綜合比較圖 4-8 至圖 4-11，本研究所探討之三種不同組成 P_2O_5 - Na_2O - CuO 系列玻璃銲料在純銅及純鋁上之潤濕性試驗結果，可以發現本研究所製備之各組玻璃銲料，在銅母材上之潤濕能力均較相對應在鋁母材上時為佳。此外，在三種玻璃組成中，添加 3wt% Al_2O_3 所得之 712A3 玻璃無論在純銅或純鋁母材上，於不同實驗溫度下其潤濕能力均為最差，此點顯示 Al_2O_3 的添加將造成 $70\text{P}_2\text{O}_5$ - $10\text{Na}_2\text{O}$ - 20CuO 玻璃對純銅及純鋁潤濕能力的劣化。

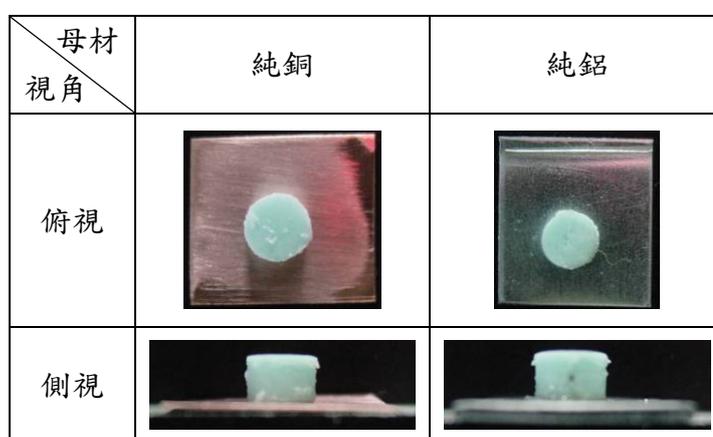


圖 4-5 潤濕性試驗原始配置圖

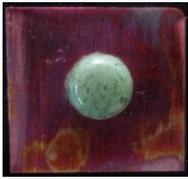
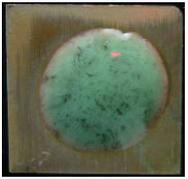
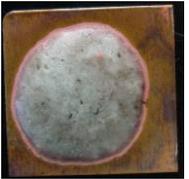
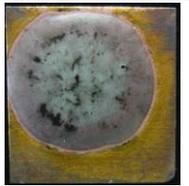
玻璃代號	視角	200°C	250°C	300°C	350°C
712	俯視				
	側視				
712A3	俯視				
	側視				
712S3	俯視				
	側視				

圖 4-6 70P205-10Na20-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之潤濕能力

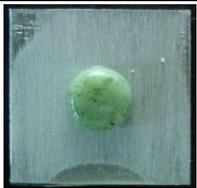
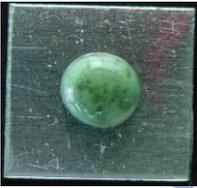
玻璃代號	視角	200°C	250°C	300°C	350°C
712	俯視				
	側視				
712A3	俯視				
	側視				
712S3	俯視				
	側視				

圖 4-7 70P205-10Na2O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之潤濕能力

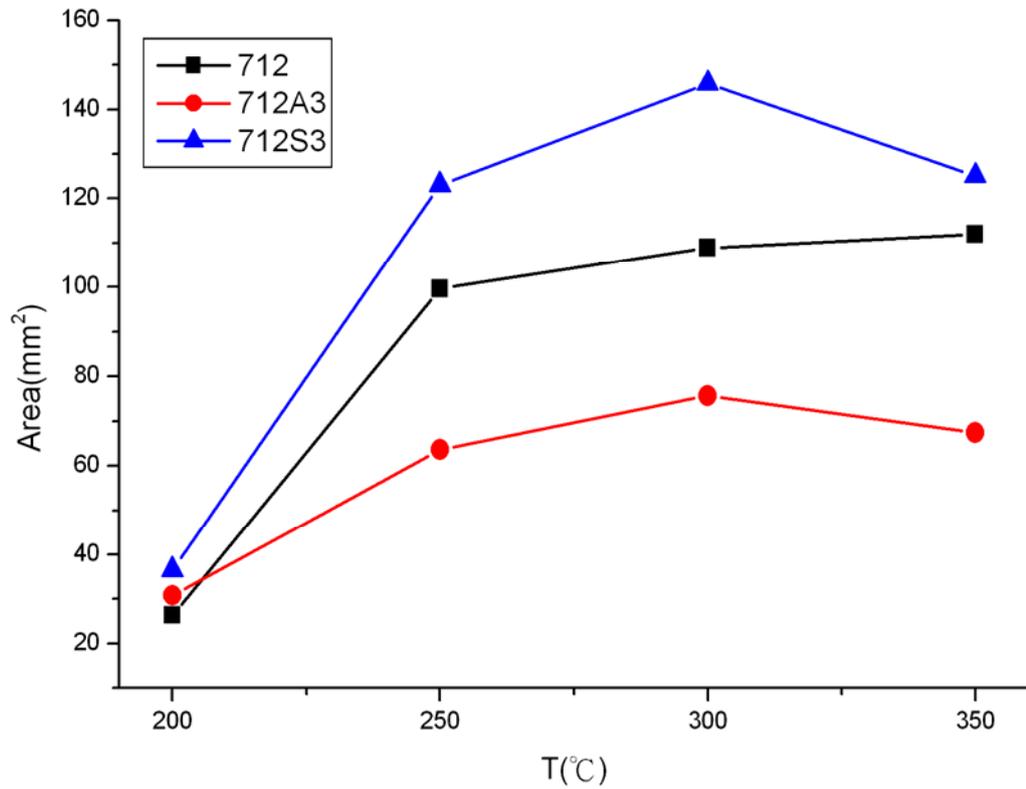


圖 4-8 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之鋪展面積

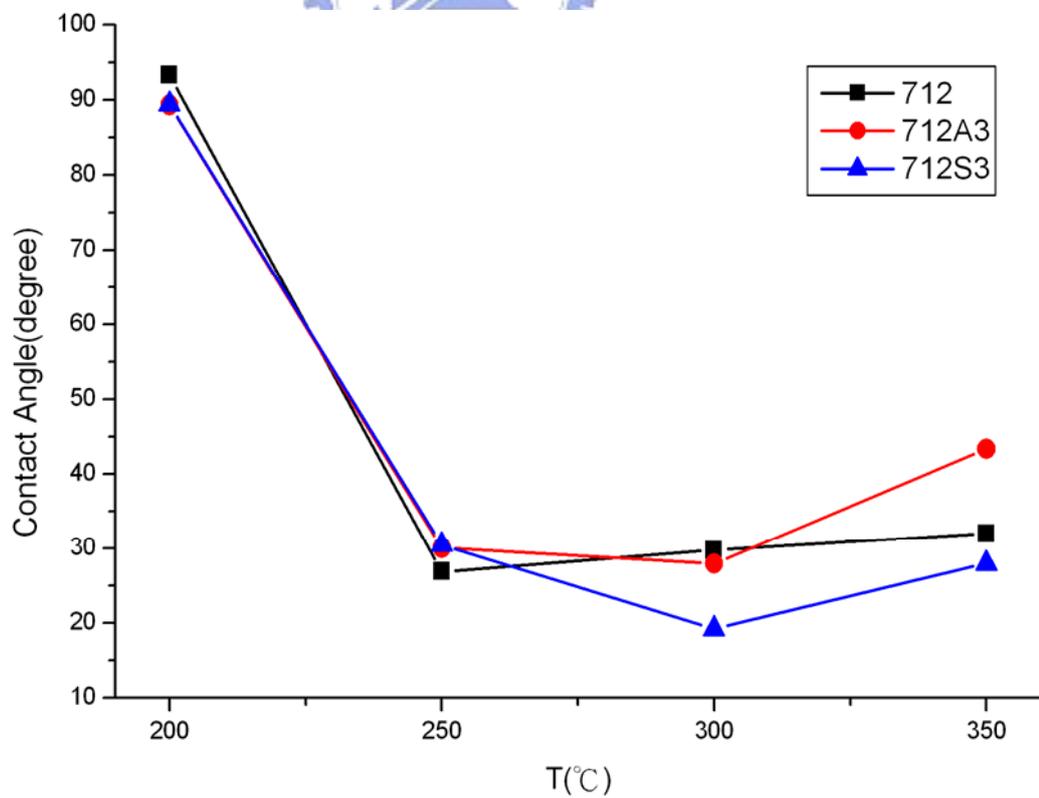


圖 4-9 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之接觸角

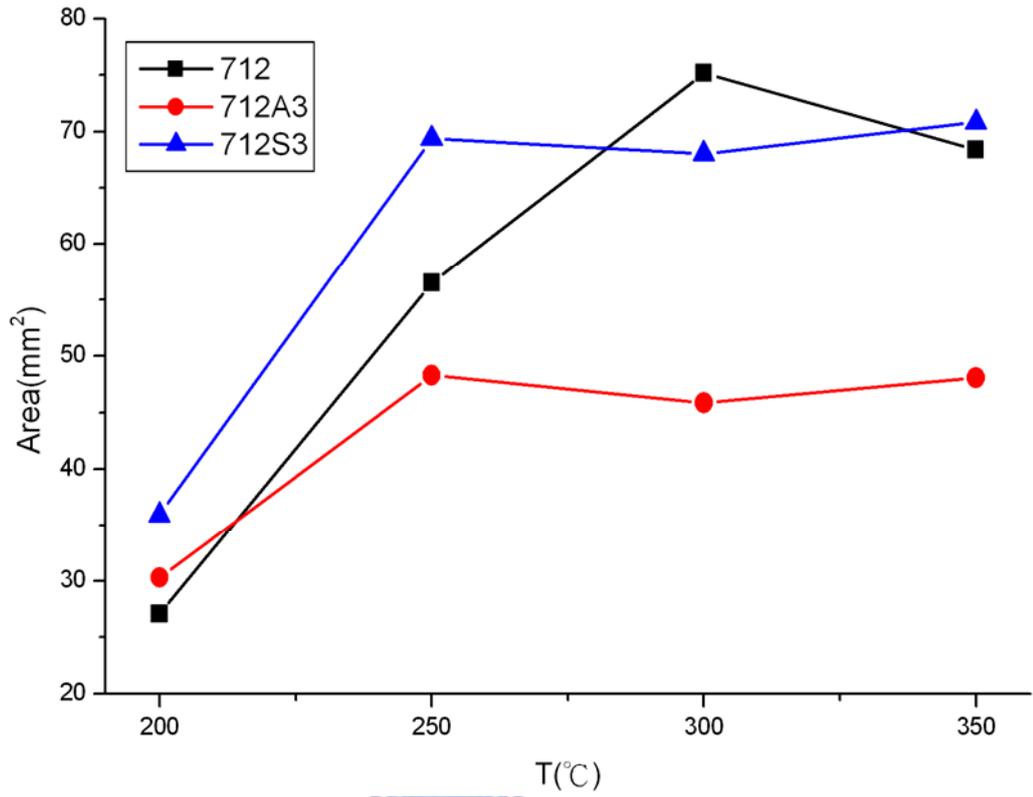


圖 4-10 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之鋪展面積

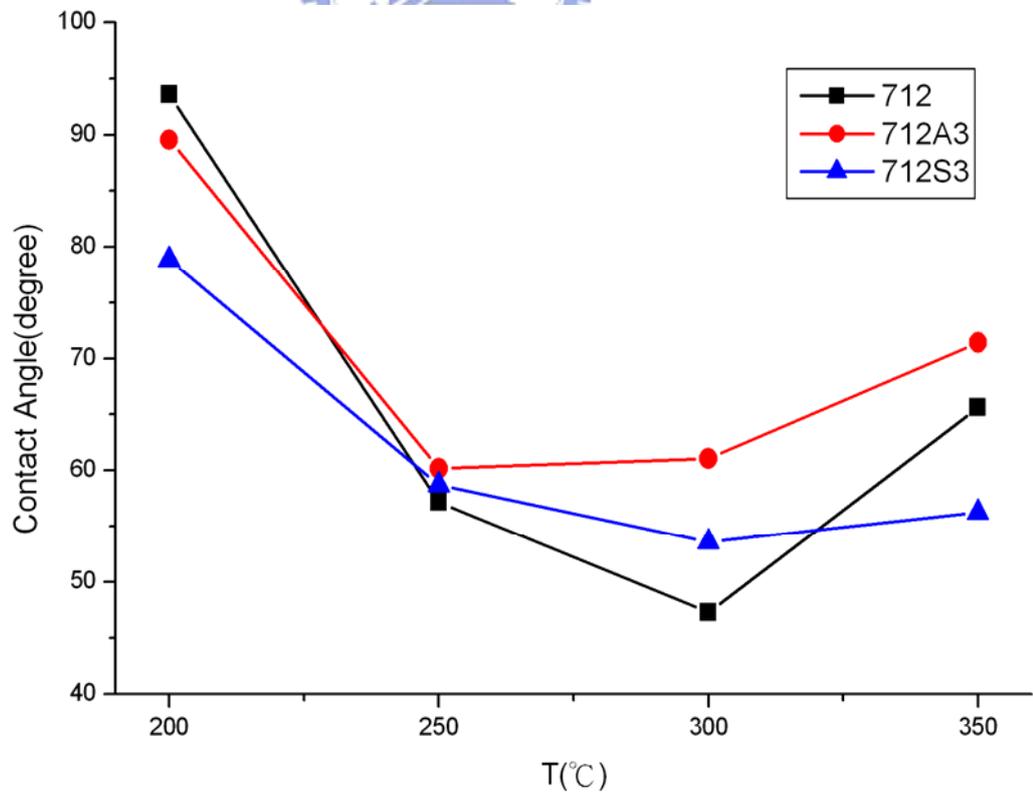


圖 4-11 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之接觸角

4-2-2 玻璃鋅料對母材接合後之 XRD 分析

為瞭解本研究所進行之各組玻璃鋅料在不同母材上之潤濕性試驗結果，與鋅料和母材接合後之相對反應關係，本研究針對潤濕性試驗試片進行 XRD 分析，結果如圖 4-12 至圖 4-17 所示，由於在潤濕性試驗結果中，可發現當實驗溫度為 200°C 時，玻璃鋅料並未能順利潤濕母材，因此，本研究在接合後 XRD 分析實驗中，排除 200°C 之實驗溫度，僅針對 250°C、300°C 及 350°C 進行實驗與後續探討；此外，在玻璃鋅料對銅母材之 XRD 繞射結果中，會出現銅母材之繞射峰，反之，若母材改為純鋁，則會出現鋁母材之繞射峰。

以下分別針對本研究所使用之各組玻璃鋅料在不同母材上之 XRD 分析結果進行討論：

1. 純銅母材接合分析

圖 4-12 為 712 玻璃在不同溫度下對銅母材之 XRD 分析結果，由圖可知，當反應溫度為 250°C，此時之繞射結果僅出現銅母材相對應之繞射峰，大約在 2θ 為 43.3° 與 50.4°，由此結果可知，此時玻璃鋅料與銅母材接合後之相對反應結果並不影響玻璃結構，XRD 分析並無出現母材以外的繞射峰，因此 712 玻璃鋅料仍維持非晶態；隨著接合溫度提升至 300°C 時，其繞射結果出現大量繞射峰，經比對得知，其繞射峰主要分為兩類，分別為 NaCuPO_4 (圖中以●符號表示者) 與 NaPO_3 (圖中以■符號表示者)，此結果顯示，在 300°C 反應溫度下，712 玻璃鋅料與銅母材接合後之反應結果，使原本為非晶態之 712 玻璃鋅料，在 XRD 分析中出現許多結晶相之繞射峰；而當接合溫度提升至 350°C 時，XRD 分析結果依然出現許多繞射峰，且其結構經比對後，亦可確認為 NaCuPO_4 與 NaPO_3 ，與在 300°C 溫度下與銅母材進行接合之結果相同。本實驗中，712 玻璃與純銅在 300°C 及 350°C 接合後之 XRD 分析，可觀察到玻璃結晶之現象，可以說明先前在潤濕性試驗中，在 300°C 以上進行實驗後，玻璃外觀由綠色轉變為不透明之灰白色，即為玻璃與純銅接合後，發生結晶

現象所致。

圖 4-13 則為 712A3 玻璃在不同溫度下對銅母材之 XRD 分析結果，由圖可知，當 712A3 玻璃在 250°C 與銅母材進行接合後，其 XRD 分析結果所出現之繞射峰中，除了銅母材之繞射峰外，其餘繞射峰與接合前之原始 712A3 玻璃之 XRD 分析結果相符，均為 NaCuPO_4 結構，此結果顯示，712A3 玻璃經 250°C 與純銅接合後，玻璃之結構不受影響；當接合溫度上升至 300°C 時，其接合後 XRD 分析結果，除純銅母材之繞射峰外，接合界面結構則由 NaCuPO_4 與 NaPO_3 結晶相所構成；而當反應溫度提升達到 350°C 時，其 XRD 分析結果與 300°C 接合時相似，並未發現新的結晶相，但其強度相較於 300°C 時，有逐漸增加之趨勢，由此可知，712A3 玻璃銲料在 350°C 反應溫度下之結晶情形，較 300°C 為劇烈。

712S3 玻璃銲料對銅母材接合後之 XRD 分析結果，則如圖 4-14 所示。由圖可知，712S3 玻璃銲料在不同溫度下對銅母材之接合情況，大致與 712 及 712A3 對銅母材之分析結果有相同之趨勢，於 250°C 與純銅進行接合，由其 XRD 分析結果顯示，所出現之繞射峰與純銅及 712S3 玻璃接合前的繞射峰相符合；隨著接合溫度逐漸上升，達到 300°C 及 350°C 時，712S3 玻璃與純銅接合後，其接合後之 XRD 分析經比對後，其結晶相結構亦如前述之 NaCuPO_4 與 NaPO_3 。

綜合比較本研究中三組玻璃與銅母材於不同溫度進行接合後之玻璃結構分析及外觀觀察的結果顯示，在 250°C 溫度進行接合時，玻璃外觀顏色與未進行接合之原始玻璃差異不大，以綠色系為主，且其 XRD 分析結果亦與原始玻璃相符；惟在 300°C 溫度以上進行接合後，玻璃外觀均呈現不透明之灰白色，而三種玻璃接合後之 XRD 分析結果均顯示具有 NaCuPO_4 與 NaPO_3 結晶相結構，此點顯示本研究中所探討的三組 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CuO}$ 系列玻璃與銅母材接合後，具有相同的結晶相，而當 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CuO}$ 系列玻璃中同時存在 NaCuPO_4 與 NaPO_3 結晶相時，將導致玻璃外觀由綠色轉變為灰白色。

2. 純鋁母材接合分析

圖 4-15 為 712 玻璃與鋁母材在不同溫度下進行接合後之 XRD 分析結果，其中，於 250°C 進行接合後，其繞射峰除與鋁母材相符合外，亦可觀察得具有 NaCuPO_4 之繞射峰，其型態與添加 Al_2O_3 之 712A3 玻璃未經接合前之 XRD 分析結果相近，然而，由前述結果可知，未接合之 712 原始玻璃為非晶型態，在 XRD 分析中應無法觀察到繞射峰，但當其與鋁母材於 250°C 接合後進行 XRD 分析，卻可觀察到 NaCuPO_4 之繞射峰，此則應為 712 玻璃與鋁母材在接合過程中，母材中之 Al 元素與 712 玻璃反應所致，因此，可以得到與 712A3 原始玻璃相同之結晶相；此外，隨著接合溫度提升至 300°C 及 350°C 時，接合後之 XRD 分析結果則顯示與具有 NaCuPO_4 與 NaPO_3 結晶相。

圖 4-16 為 712A3 玻璃與鋁母材接合後之界面 XRD 分析圖，分析結果顯示，當 712A3 玻璃在 250°C 溫度下與鋁母材進行接合時，其接合後之結構即具有 NaCuPO_4 與 NaPO_3 結晶相，此點與其他玻璃之分析結果有明顯的不同。然而，觀察先前之 DSC 實驗結果可發現，712A3 玻璃在 250°C 附近具有兩個吸放熱峰(圖 4-3)，顯示其在 250°C 以上進行反應時，應可具有兩種結晶相結構，而在 712A3 原始玻璃之 XRD 分析中，僅 NaCuPO_4 相繞射峰較為明顯，應為該玻璃係由熔融狀態隨即倒在不銹鋼板上冷卻，因此在冷卻過程中，玻璃溫度快速通過 250°C，使得 NaPO_3 結晶相來不及反應所致；而在本實驗中，試片置於反應溫度下持續 15min，提供結晶相充足的時間進行反應，且母材中之 Al 元素與玻璃發生反應，提供玻璃具有較高的 Al 濃度，進而促使 NaPO_3 相結晶。此外，隨著反應溫度提升至 300°C 及 350°C，經 XRD 分析顯示，其繞射圖形均與 250°C 溫度進行反應時相似，無其他結晶相形成。

圖 4-17 則為 712S3 玻璃與鋁母材接合後之 XRD 分析圖，其分析結果顯示，712S3 玻璃與鋁母材進行接合後，其玻璃結構與在銅母材上接合之結果相近。於 250°C 進行接合後，玻璃具有 NaPO_3 結晶相，與 712S3 原始玻璃及 712S3 玻璃與銅母材接合之 XRD 分析結果相同；而當接合溫度提升至 300°C

及 350°C 時，接合後之 XRD 分析結果則顯示玻璃同時具有 NaCuPO_4 與 NaPO_3 結晶相，同樣與 712S3 玻璃在銅母材上接合之結果相同。

根據本研究之三組玻璃銲料對母材接合後之 XRD 分析結果，對應前述之潤濕性試驗，可發現在潤濕性試驗中，隨著反應溫度升高(250°C → 350°C)，玻璃銲料對母材之潤濕能力並無明顯增加，且玻璃銲料在母材上之外觀顏色發生明顯改變，此現象即可由接合後 XRD 分析結果說明如下：在較低之反應溫度(250°C)進行玻璃銲料與母材之接合試驗時，此時玻璃銲料之成分並未隨加熱過程發生改變，因此，接合後之 XRD 分析結果顯示，玻璃結構仍與接合前之原始玻璃相近，此時玻璃對金屬母材具有良好的潤濕效果；而當反應溫度上升至 300°C 或 350°C 時，根據文獻記載^[57]，玻璃成分中之 P_2O_5 在此溫度下極易揮發，造成接合後玻璃之成分偏離原始配方，進而改變整體玻璃結構，因此，針對本研究之三組玻璃銲料，無論母材為純銅或純鋁，當在高於 300°C 反應溫度下進行接合後，其 XRD 分析顯示玻璃均具有相同之結晶相，此結果將使得玻璃外觀顏色發生改變，且其潤濕能力並未隨溫度上升而增加；由此可知，接合過程中，玻璃因成分偏差所形成之結晶相，應是造成玻璃在母材上顏色發生改變且降低其潤濕能力之主因。

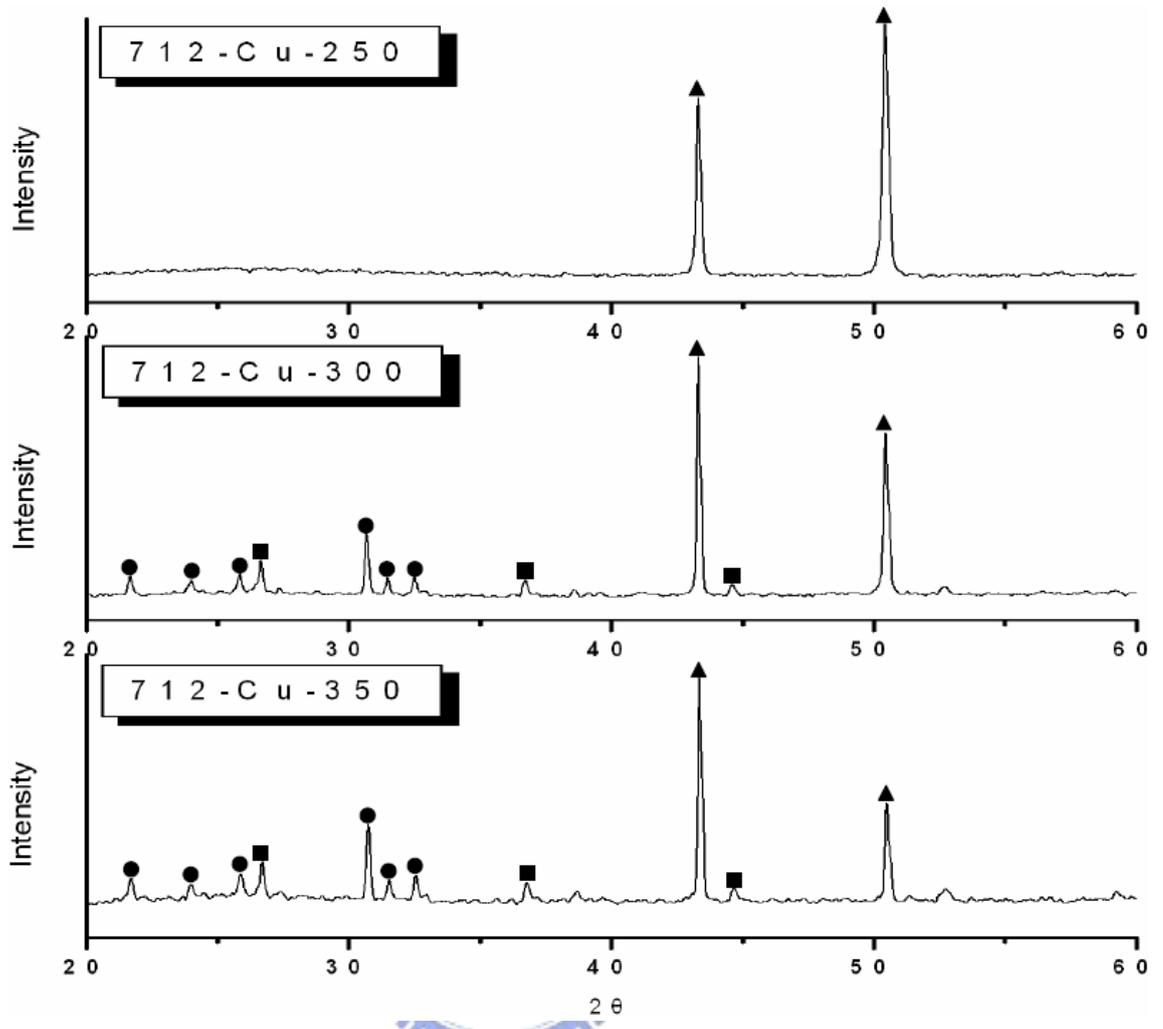


圖 4-12 712 玻璃銲料對銅母材接合後之 XRD 分析圖(▲:Cu, ●:NaCuPO₄, ■:NaPO₃)

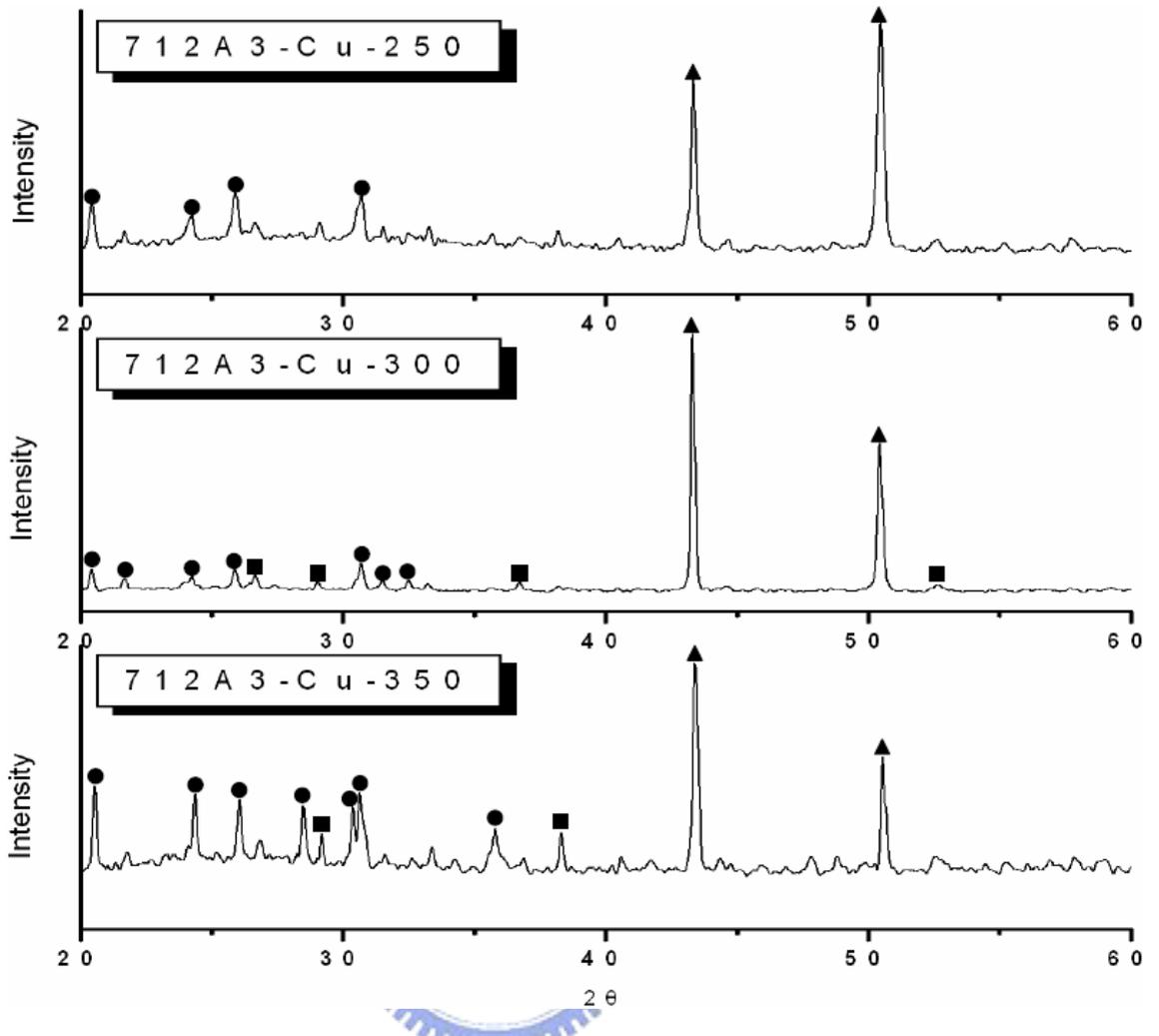


圖 4-13 712A3 玻璃鋅料對銅母材接合後之 XRD 分析圖(▲:Cu, ●:NaCuPO₄, ■:NaPO₃)

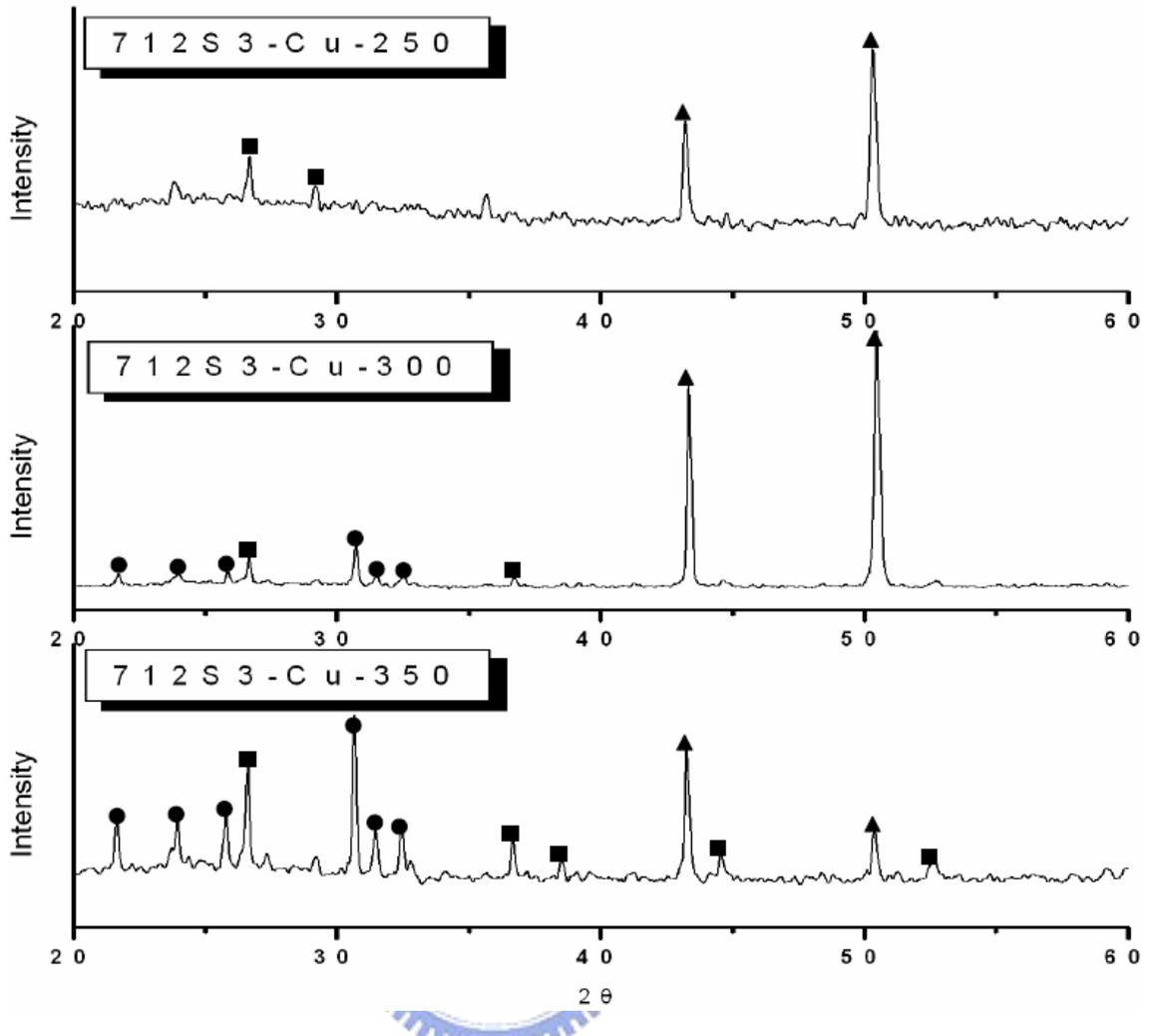


圖 4-14 712S3 玻璃鋅料對銅母材接合後之 XRD 分析圖 (\blacktriangle :Cu, \bullet : NaCuPO_4 , \blacksquare : NaPO_3)

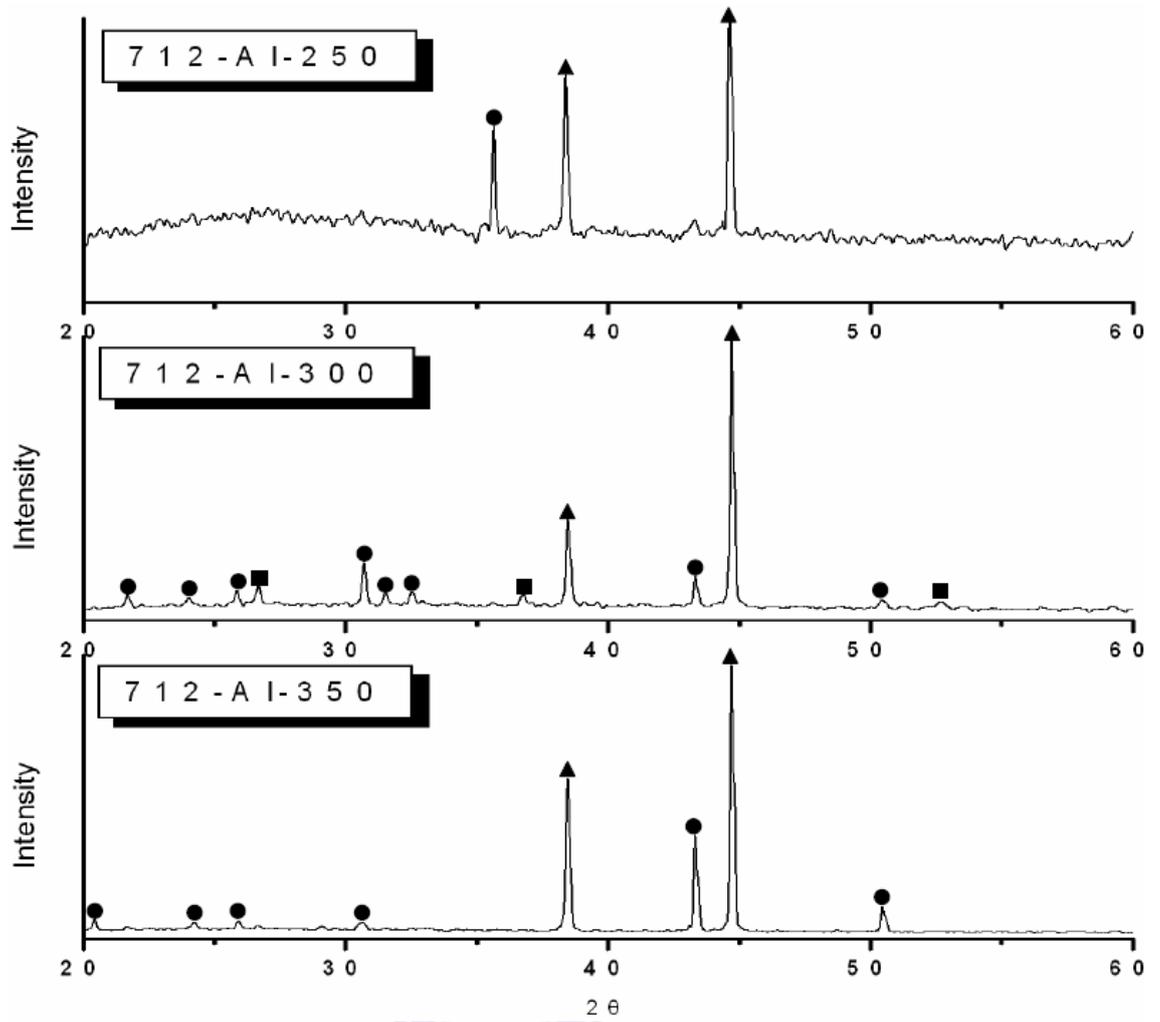


圖 4-15 712 玻璃鋁料對鋁母材接合後之 XRD 分析圖(\blacktriangle : Al, \bullet : NaCuPO₄, \blacksquare : NaPO₃)

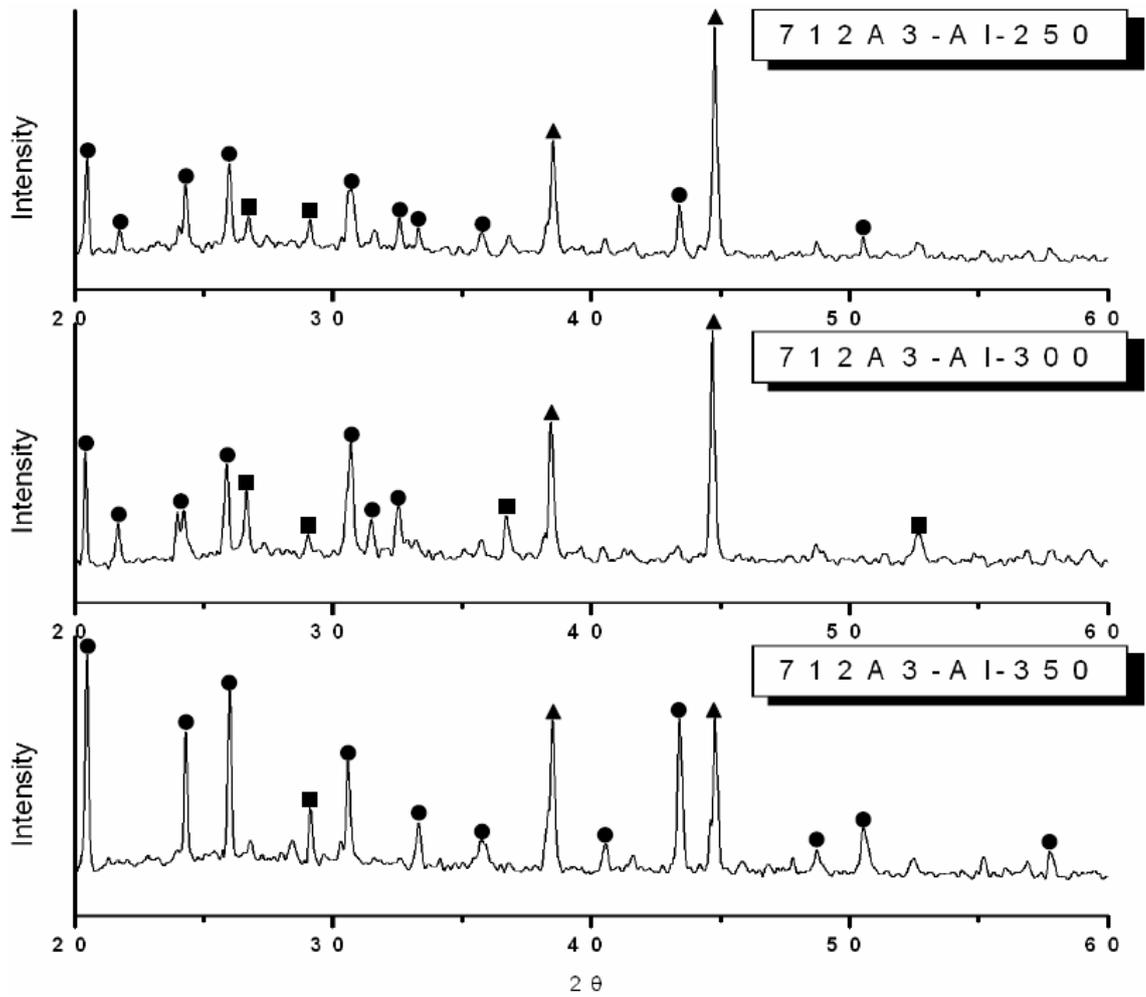


圖 4-16 712A3 玻璃鋯料對鋁母材接合後之 XRD 分析圖 (\blacktriangle : Al, \bullet : NaCuPO_4 , \blacksquare : NaPO_3)

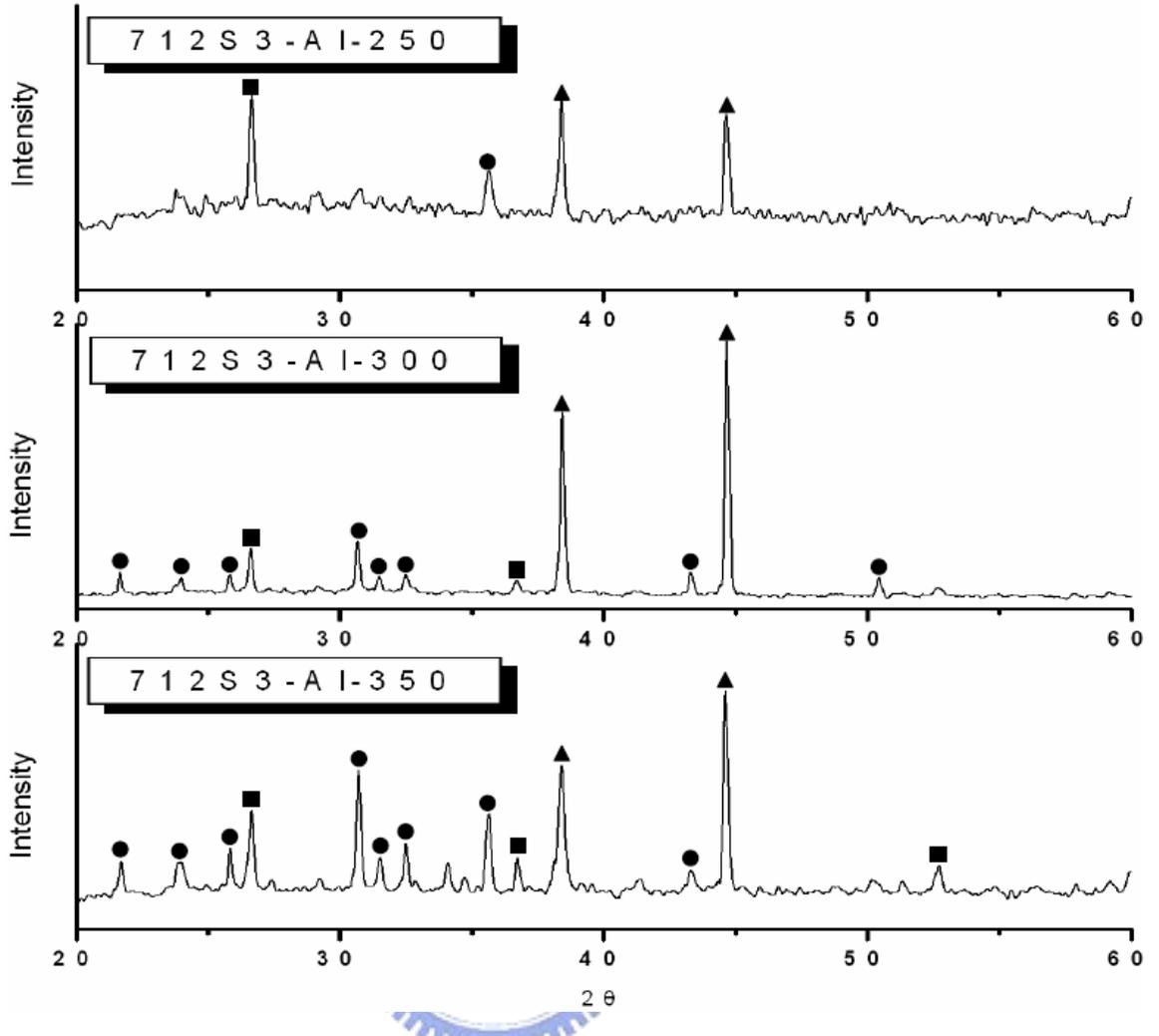


圖 4-17 712S3 玻璃鋁料對鋁母材接合後之 XRD 分析圖(\blacktriangle :Al, \bullet :NaCuPO₄, \blacksquare : NaPO₃)

4-2-3 玻璃鐳料對母材流動性

圖 4-18 與圖 4-19 為本研究之三組玻璃鐳料分別對純銅及純鋁，於各反應溫度下進行流動性測試之實際結果，如先前潤濕性試驗結果所述，當反應溫度為 200°C 時，玻璃鐳料仍保持壓錠後之原始狀態，因此，在流動性測試中，排除 200°C 之反應溫度，僅針對 250°C、300°C 及 350°C 進行測試與後續探討；而根據測試結果，則可分別繪出三組玻璃在不同母材上之流動距離變化情形，如圖 4-20 與圖 4-21 所示。

圖 4-20 為本研究之三組玻璃鐳料在不同溫度下對純銅母材之流動距離變化情形，由圖可知，三組玻璃鐳料之流動距離變化，大致與潤濕性試驗有相同之趨勢，當反應溫度由 200°C 上升至 300°C 時，三組玻璃之流動距離均達到最大，而當反應溫度持續上升至 350°C 時，流動距離之增加情形則不如 250°C 上升至 300°C 時明顯，反之，甚至有下降之趨勢；若分別觀察三組玻璃之個別情形，則可發現三組玻璃中，以 712A3 在各反應溫度下具有最短之流動距離，此亦與潤濕性試驗結果有相同之趨勢，由前述分析可知，此現象是由於當在 712 玻璃中添加 Al_2O_3 時，將會使玻璃之特性溫度上升，因此，在相同之反應溫度下，712A3 玻璃將具有最差之流動性能，造成其流動距離均為最短；而當添加劑改為 SiO_2 時，雖由前述分析亦可確定其玻璃特性溫度較 712 玻璃為高，但其流動距離相較 712 玻璃，並無明顯差異，由此可知，當在 712 玻璃中添加 SiO_2 時，將不會造成其流動性有劣化之趨勢。

若將母材改為純鋁後進行流動性測試，則其流動距離變化情形如圖 4-21 所示，由圖可知，本研究之各組玻璃鐳料，在不同反應溫度下對純鋁母材之流動性，與前述潤濕性試驗及純銅母材之流動性測試結果有相同之趨勢，三組玻璃鐳料均在 300°C 時具有最長之流動距離，而當反應溫度持續上升至 350°C 後，則其流動距離並未明顯增加，反而有逐漸下降之趨勢；而三組玻璃鐳料中，712A3 之流動性仍為最差，712 與 712S3 之流動距離則差異

不大，由此可知，當在 712 玻璃中加入不同添加劑時，其對流動性能與潤濕性能所造成之影響，在純銅或純鋁母材上均是相同的。

根據本研究之三組玻璃銲料在不同母材上之流動距離變化情形(圖 4-20 與圖 4-21)，對應至流動性測試之實際結果(圖 4-18 與圖 4-19)，則可發現，當反應溫度為 250°C 時，玻璃銲料在母材上之外觀仍為原始之墨綠色，但若反應溫度高於 300°C，此時，玻璃在母材上之外觀則明顯由墨綠色轉變為灰白色，此現象與潤濕性試驗之結果一致，而根據前述接合後 XRD 分析之結論，此玻璃外觀顏色改變之現象，是由於玻璃成分中之 P_2O_5 在高溫下極易揮發，造成接合後玻璃銲料之成分發生改變，使玻璃結構中出現大量結晶相，因而使玻璃外觀顏色發生明顯變化，同時亦造成其流動性並未隨反應溫度上升而增加之現象。

綜合比較圖 4-20 與圖 4-21，可發現本研究所探討之三組不同成分玻璃銲料，在純銅及純鋁上之流動性測試結果，當母材為純銅時之流動性均較相對應母材為純鋁時為佳，此外，在 712 玻璃中添加 3wt% Al_2O_3 所得之 712A3 玻璃，其流動性在不同母材各反應溫度下均為最差，此結果顯示， Al_2O_3 的添加將造成玻璃對純銅及純鋁流動性的劣化，而當在 712 玻璃中添加 3wt% SiO_2 所得之 712S3 玻璃，其流動性則與 712 原始玻璃差異不大，此結果亦與潤濕性試驗之結論相符。

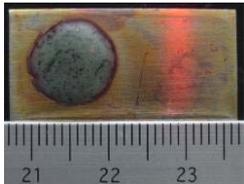
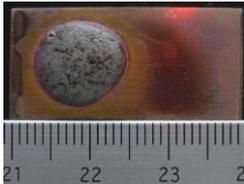
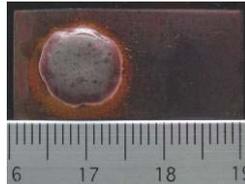
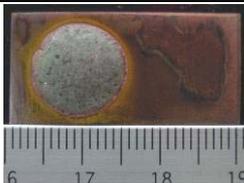
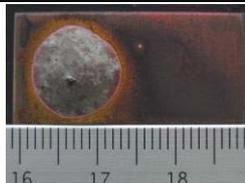
實驗溫度 玻璃代號	250°C	300°C	350°C
712			
712A3			
712S3			

圖 4-18 70P205-10Na20-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之流動性

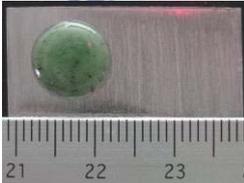
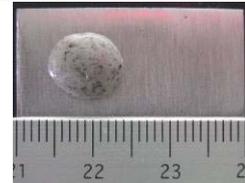
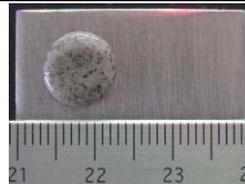
實驗溫度 玻璃代號	250°C	300°C	350°C
712			
712A3			
712S3			

圖 4-19 70P205-10Na20-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之流動性

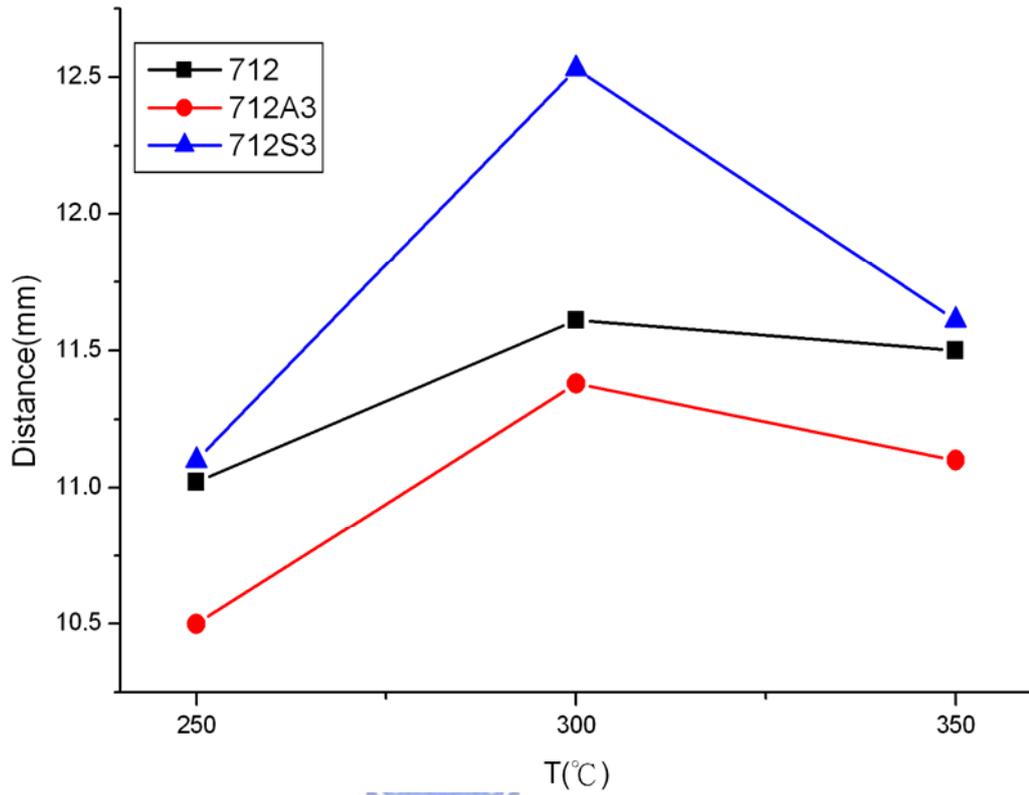


圖 4-20 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之流動距離

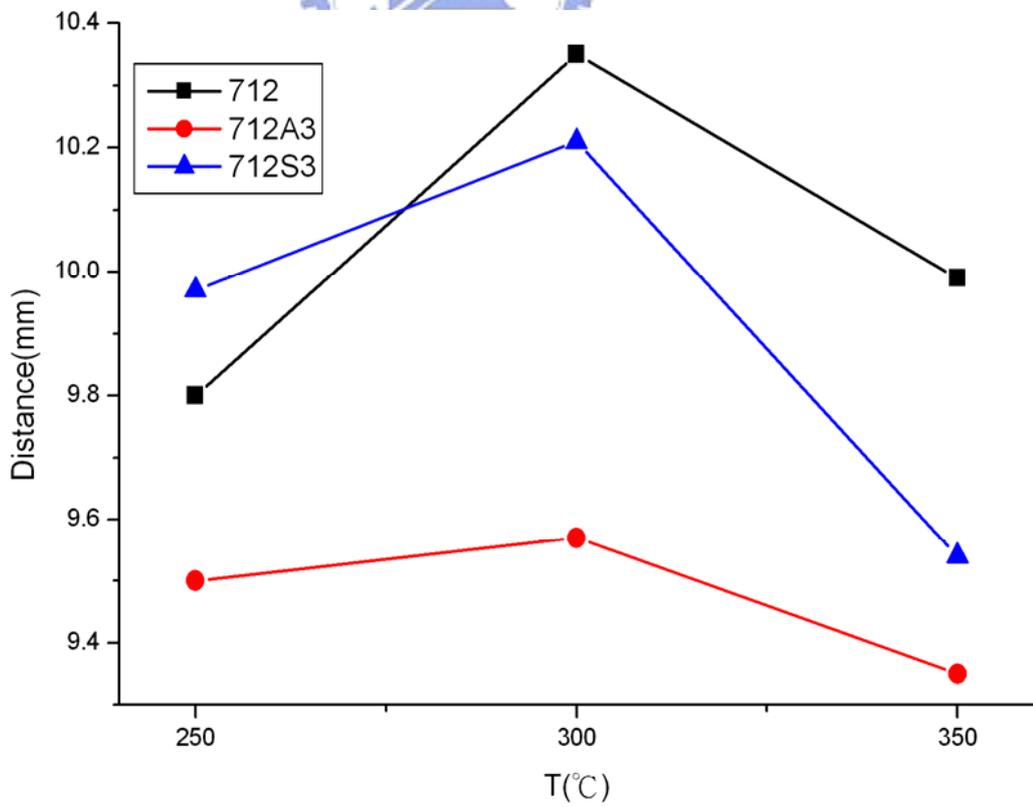


圖 4-21 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之流動距離

4-2-4 接合強度分析

圖 4-22 與圖 4-23 為本研究中三組玻璃錒料在不同反應溫度下對母材之接合強度試驗結果，在接合強度分析時，則依然如之前接合後 XRD 分析與流動性測試所述，僅針對 250°C 至 350°C 進行觀察與後續討論，對於玻璃錒料尚未開始產生變化之 200°C 反應溫度，則排除在外，並不進行探討。

圖 4-22 為本研究所使用之玻璃錒料與純銅母材進行接合後之強度變化情形，由圖可知，三組玻璃錒料之接合強度變化大約有相同之趨勢，皆以 250°C 反應溫度下所得之試樣有最大之接合強度，而隨著反應溫度逐漸升高，當溫度達到 300°C 甚至 350°C 時，其接合強度則有逐漸下降之現象；此外，三組玻璃錒料中，712 與 712S3 在各反應溫度下大約有相同之接合強度 (350~400N)，而 712A3 與純銅母材之接合強度，則在三組玻璃錒料中為最低 (<300N)；至於將母材改變為純鋁時，三組玻璃錒料之接合強度變化則如圖 4-23 所示，由圖可知，三組玻璃錒料對純鋁母材之接合強度變化，大致與純銅母材時有一致之趨勢，皆在 250°C 反應溫度下有最大之接合強度，而隨著反應溫度提高，其接合強度反而逐漸下降；若分別觀察各組玻璃錒料之變化情形，則 712A3 之接合強度仍為三組玻璃錒料中最低 (<150N)，而 712 與 712S3 玻璃則有大約相同之接合強度 (200~250N)，且兩者均高於 712A3 玻璃。

綜觀各組不同成分玻璃錒料對兩母材之接合強度分析結果(圖 4-22 與圖 4-23)，可明顯發現本研究所使用之玻璃錒料，其對純鋁母材之接合強度均較純銅母材為低，且玻璃錒料之個別變化情況，則有相同之趨勢，皆由 250°C 具有最大接合強度開始，隨著反應溫度提高，其接合強度有逐漸下降之趨勢，且三組玻璃錒料中，712A3 之接合強度則明顯較 712 與 712S3 為低，針對以上之現象，將可由前述之潤濕性試驗與接合後之 XRD 分析結果進行說明：在潤濕性試驗結果中，由於 300°C 以上之反應溫度，將使玻璃成分中之

P_2O_5 非常容易揮發，造成玻璃成分改變，並在玻璃結構中出現大量結晶相，因此，各組玻璃在 250°C 至 350°C 升溫過程中，其鋪展面積與潤濕角將隨溫度提高而逐漸變差，而潤濕能力降低之結果，則造成結合時玻璃與母材之接合面不平整，因而使得剪力試驗結果中，其接合強度隨著反應溫度提高而降低；而 712A3 相較於本研究中另外兩組玻璃鐳料，其潤濕性亦較低，由此可知，其在接合過程中與母材之接合面，將較 712 與 712S3 更不平整，因而造成 712A3 玻璃鐳料對母材之接合強度，較 712 與 712S3 皆為低之現象；至於針對不同母材之接合強度而言，同樣可由潤濕性試驗結果進行說明，由於本研究所使用之玻璃鐳料，其在純銅上之潤濕性均較純鋁為佳，由此可知，當玻璃與純銅母材進行接合時，其接合面將較母材為純鋁時平整，此平整接合面將可提供接合試片具有較大之接合強度，因此，本研究所使用之不同成分玻璃鐳料對純銅母材之接合強度均較純鋁母材為高。



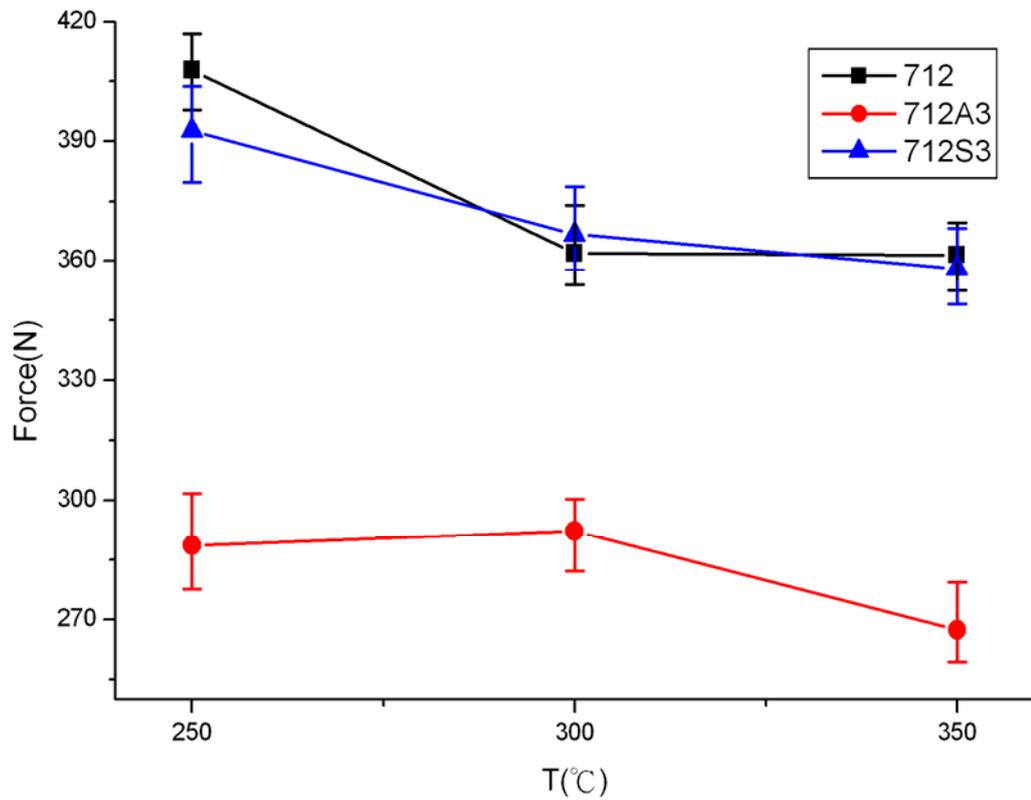


圖 4-22 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Cu 之接合強度

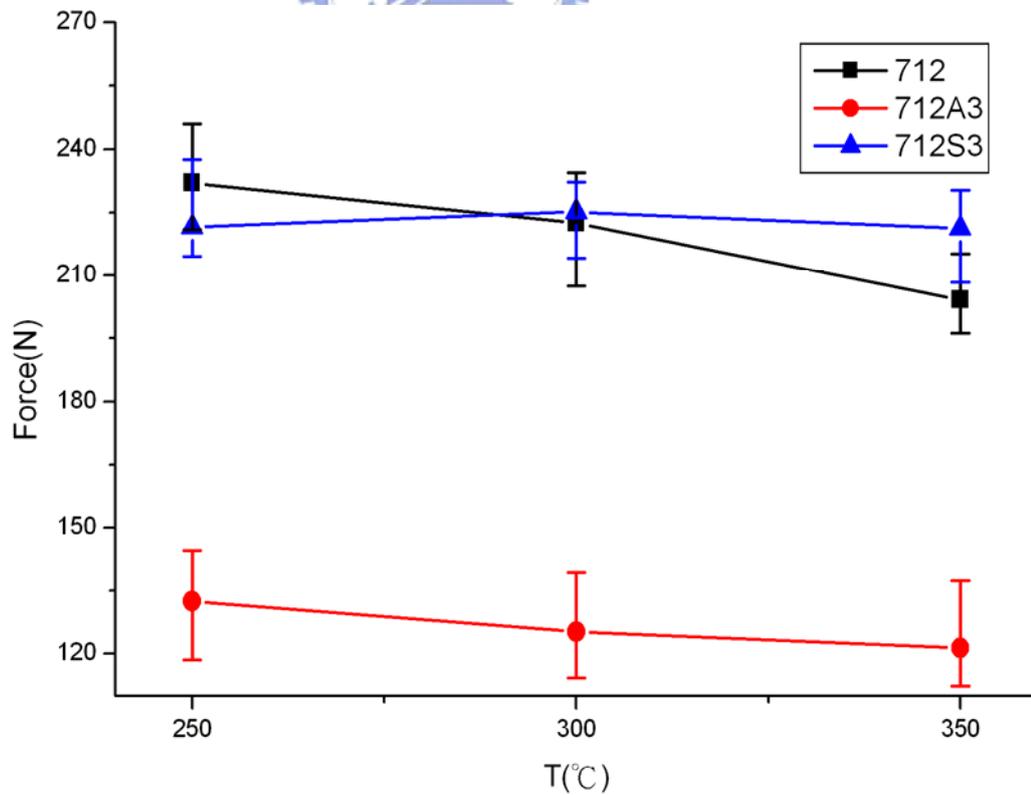


圖 4-23 70P₂O₅-10Na₂O-20CuO 系列玻璃在不同溫度下對 Al 之接合強度

第五章 結論

根據本研究以自製之 $P_2O_5-Na_2O-CuO$ 系列低熔點無鉛玻璃，所進行之一系列玻璃基本性質分析與量測，並探討當其應用於金屬接合製程之可行性，可得以下結論：

1. 712 玻璃具有墨綠色透明外觀，當添加 3wt% 之 Al_2O_3 及 SiO_2 時，則玻璃有失透現象發生。此現象經 XRD 分析結果顯示 712 玻璃為非晶態玻璃，而添加 3wt% 之 Al_2O_3 及 SiO_2 後，玻璃則轉變為結晶型玻璃，因此外觀可觀察到失透現象。
2. 三組不同成分玻璃中，以添加 3wt% 之 Al_2O_3 所得之 712A3 具有最高之玻璃轉移溫度與玻璃軟化溫度、最小之熱膨脹係數以及最佳之化學抵抗能力；而添加 3wt% 之 SiO_2 所得之 712S3，在各項玻璃基本性質中，則僅次於 712A3；至於 712 原始玻璃，除了玻璃轉移溫度與玻璃軟化溫度為三者最低外、熱膨脹係數則為最大，且其化學抵抗能力較 712A3 及 712S3 均為差。
3. 本研究中，70 P_2O_5 -10 Na_2O -20 CuO 系列玻璃銲料對純銅母材之潤濕能力均優於純鋁母材；而當在 712 玻璃中添加 3wt% 之 Al_2O_3 時，將降低玻璃銲料對金屬母材之潤濕能力；但若添加劑改為 3wt% 之 SiO_2 時，則可改善 712 玻璃銲料對母材之潤濕能力。
4. 本研究中，70 P_2O_5 -10 Na_2O -20 CuO 系列玻璃銲料在 300°C 以上對純銅及純鋁進行潤濕性試驗時，由於玻璃成分中之 P_2O_5 大量揮發，造成玻璃結構明顯改變，同時出現 $NaCuPO_4$ 與 $NaPO_3$ 結晶相，使得玻璃在金屬上之潤濕能力有逐漸降低之趨勢，且接合後玻璃外觀顏色亦明顯發生變化。
5. 本研究針對接合後機械性質所進行之剪強度試驗，其變化趨勢大致隨各組玻璃銲料對兩母材在不同反應溫度下之潤濕能力而決定；整體而言，三組玻璃銲料對純銅之接合強度均大於純鋁，其中，又以 250°C 反應溫

度可得最大之接合強度，隨著溫度上升，其接合強度則逐漸減小；而三組玻璃中，以 712 與 712S3 可得較佳之接合強度，但 712A3 之測試結果則明顯較小。



參考文獻

1. 周玉，陶瓷材料學，初版，中央圖書出版社，臺北市，民國八十七年。
2. 吳振名，玻璃陶瓷—陶瓷技術手冊，中華民國產業科技發展協進會，民國八十三年。
3. 程道腴，鄭武輝譯，玻璃學，財團法人徐氏基金會，臺北市，民國八十一年。
4. H. Rawson, Properties and applications of glass, Elsevier, New York, 1980.
5. H. Rawson, “Glass and Its History of Service” , IEE Proceeding, Vol. 135, Pt. A, No. 6, July, 1988.
6. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc, New York, 1996.
7. S. Sakka, and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 1967; 1: 107.
8. 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，民國九十四年六月
9. Glass-to-metal seals Technical Handbook,
<http://www.schott.com/epackaging/english/download/>
10. Automotive Brochure,
<http://www.schott.com/epackaging/english/download/>
11. Company Brochure,
<http://www.schott.com/epackaging/english/download/>
12. 劉聯寶等編著，陶瓷—金屬封接指南，初版，國防工業出版社，北京市，1990.
13. 肖定全，陶瓷材料，初版，新文京開發出版有限公司，臺北縣，民國九十二年。

14. 李啟甲，功能玻璃，初版，化學工業出版社，北京市，2004.
15. Draft proposal for a European Parliament and Council Directive on Waste Electrical and Electronic Equipment, June 2000.
16. Lisitsyna, Journal of Glass Physics and Chemistry, 14(4), p333-336, 1998.
17. P.A. Tick, Phys. Chem. Glasses, 25(6), p149-154, 1984.
18. L.M. Sanford and P A. Tick, USP:4314031, 1982.
19. Y.He and D.E Day, Glass Technology, 33(6), p214-219, 1992.
20. I.W. Donald, J. Mater. Science, 28, 2841-86, 1993.
21. C.M. Shaw and J.E. Shelby, Phys. Chem. Glasses, 29(2), p49-53, 1988.
22. C.M. Shaw and J.E. Shelby, Phys. Chem. Glasses, 29(3), p87-90, 1988.
23. C.M. Shaw and J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Society, 71(5), c252-c253, 1988.
24. R.K. Brow et al, Phys. Chem. Glasses, 35, 1994.
25. R.K. Brow, J. Am. Ceram. Society, 76(4), p913-918, 1993.
26. R.K. Brow, R. J. Kirkpatrick and G.L. Turner, J. Am. Ceram. Society, 76(4), p919-928, 1993.
27. R.K. Brow, R. J. Kirkpatrick and G.L. Turner, J. Am. Ceram. Society, 73(8), p2293-2300, 1990.
28. P.Y. Shih, S.W. Yung and T.S. Chin, J. Non-Cryst. Solids, 224, p143-152, 1998.
29. D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 112, p7-14, 1989.
30. Y.B. Peng, X. Lei and D.E. Day, Glass Technology, 36(6), p206-212, 1995.

31. M. Rajaram and D. E. Day, J. Mater. Science, 24, p573-576, 1989.
32. C. Wang and L. Liu, J. Non-Cryst. Solids, 112, p296-301, 1989.
33. B.C. Bunker et al, J. Am. Ceram. Society, 70(6), p425-430, 1987.
34. Rajaram and D. E. Day, J. Non-cryst. Solids, 102, p173-180, 1988.
35. W. Yung et al, J. Am. Ceram. Society, 80(9), p2213-2220, 1997.
36. Francis et al, USP:5281560, 1994.
37. Toshio Yamanaka, Otsu-shi, USP:20020019303, 2002.
38. Peng Y. B, Glass Technology, 32(6), p200-205, 1991.
39. H. Gao et al, Journal of Controlled Release, 96, p29-36, 2004.
40. Motohiro Uo et al, Biomaterials, 19, p2277-2284, 1998.
41. H. Chen, M. Leblanc, G.W. Schinn, Opt. Communication, 216, p119, 2003.
42. K. Thyagarajan, J. Kaur, Opt. Communication, 183, p407, 2000.
43. K. Oh, A. Kilian, T.F. Morse, J. Non-Cryst. Solids, 259, p10, 1999.
44. E. Snoekes et al, J. Opt. Soc. Am. B, 12, p1468, 1995.
45. P.Y. Shih, Mat. Chem. Physics, 84, p151-156, 2004.
46. Bekaert et al, C. R. Chimie, 7, p377-382, 2004.
47. P.Y. Shih, Mat. Chem. Physics, 50, p63-69, 1997
48. P.Y. Shih, J. Non-Cryst. Solids, 315, p211-p218, 2003.
49. K. Morinaga, S. Fujino, J. Non-Cryst. Solids, 282, p118-124, 2001.
50. S. Claypoole, USP:2889952, 1959.
51. R. Morena, J. Non-Cryst. Solids, 263&264, p382-387, 2000.
52. J.Y. Ding et al, Mat. Chem. Physics, 82, p61-67, 2003.
53. 儲德鋒,「鋁/銅液相擴散接合研究與應用」,國立中央大學,碩士論文,民國九十三年六月。
54. 李亞江,王娟,劉鵬, 異種難銲材料的焊接及應用,初版,化學工業出

版社，北京市，2004.

55. M. Schwartz, Brazing, For the Engineering Technologist, ASM International, 1995.

56. 森谷太郎等著，邱標麟譯，玻璃製造學，六版，復文書局，台南市，民國九十一年。

57. Richard K. Brow, Journal of Non-Crystalline Solids, 263&264, p1-28, 2000.

