

陶瓷-金属封接技术指南

国防工业出版社

陶瓷—金属封接技术指南

刘联宝 杨钰平 柯春和 编著
刘云平 李崇京

国防工业出版社

内 容 简 介

本书作者在多年来生产和研究工作的基础上从理论和实践方面论述了陶瓷-金属封接技术。本书概括地介绍了封接技术的发展历史及其在科学技术各个领域中的应用,系统归纳了封接所用的陶瓷及其它无机介质材料、封接金属及焊料的性能数据,重点详细论述了常用的烧结金属粉末法和活性金属法的工艺及理论,同时还推荐了其它各类封接方法,其中包括近年来出现的一些新技术。书中对封接应力的计算与测量、封接结构的设计和实例以及某些特殊材料的封接技术都有专题论述。书后附有一些常用图表供读者参考。

本书适合于电气工程、电子器件、激光与电光源、原子能和高能物理、化工、测量仪表、航天设备、真空或电气装置、家用电器等领域中应用各种无机介质与金属进行高强度、气密封接的科研、生产部门的工程技术人员阅读使用,也可作为大专院校有关专业师生的参考书。

陶瓷-金属封接技术指南

刘联宝 杨钰平 柯春和 编著
刘云平 李崇京

责任编辑 宋桂珍

国防工业出版社出版、发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号)

(邮政编码100044)

新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张22⁵/₈, 插页2 526千字

1990年6月第一版 1990年6月第一次印刷 印数: 0,001—1,500册

ISBN 7-118-00372-7/TG·31 定价: 31.60元

科技新书目218—047

序 一

陶瓷-金属封接技术主要用于真空电子器件专业，但近年来也越来越广泛地应用于其它技术领域乃至一些尖端技术中，例如集成电路、原子能与高能物理、能源、交通、医疗卫生等各方面。与世界发达国家相比，我国的陶瓷-金属封接技术起步较晚，但发展很快。至今在某些新技术及封接理论方面已达到世界先进水平。《陶瓷-金属封接技术指南》一书是我国第一本公开发行的系统的专业参考书，编写人员大多是从事这一专业工作 20 年以上的高级工程师。该书既具有很强的实用价值，又概括了一定的理论基础。因此，对于从事真空电子技术及其它技术领域有关专业的工程技术人员会提供有益的参考，同时也可作为高等院校及中等技术学校有关专业的教学参考书。相信该书的发行对推动我国陶瓷-金属封接技术的进一步应用和发展会起到促进作用的。



1988.2.14

序 二

陶瓷-金属封接乃电子工业领域中不可或缺的工艺技术之一,世上涉及此项工艺论文甚众,惜散落各处,查阅费时。即使成册者,也仅汇编而已,为数寥寥,更何况成系统性论述者。今适值工业振兴,青老交接之时,亟需此类著作,以利传授知识,指导生产,开拓发展。就本人近年来与各方接触中,也颇有此感。现《陶瓷-金属封接技术指南》问世,犹似久旱之逢甘霖。无庸置疑,它必将获得极大的社会之效益。

本书作者们均系从事此业达数十年之久的科研者与实践者,为颇具造诣的群体。因此,不难发现,作者们成果在书中时有反映,减少了此类书籍中人云亦云的传统,是其最大的特色。

此书包涵:材料性能、工艺理论、实践指导、分析检测等各方面,可谓全而不繁,简而不漏。所以,既能服务于新手,也适合于行家。无可否认用于学校,作为教学参考书籍也甚适宜。举凡从事此业者值得一读。

南京工学院

莫纯昌

1988年2月14日

前 言

陶瓷-金属封接是一门使陶瓷介质与金属牢固连接的技术,起源于电子管领域而 现在的应用已扩展到了半导体与集成电路、电光源、激光、原子能、高能物理、能源和宇航等各尖端技术领域以及化工、纺织、冶金、采矿、机械等部门。

陶瓷-金属封接是一种涉及到多种学科的综合性的技术,牵涉到物理、化学、力学、材料科学、真空技术、表面科学、现代仪器设备及实验技术等各方面的知识。又由于工艺难度大,用途越来越广,从而成为国内外的热门技术之一。尤其是近年来,随着碳化硅、氮化硅等非氧化物系陶瓷材料的研制及其在能源开发上的应用,各国对非氧化物陶瓷与金属封接的研究也日趋活跃。随着半导体、激光、光电器件的迅速发展,石英玻璃及各类人工晶体与金属的封接也成为陶瓷-金属封接技术领域崛起的新分支。

为总结国内封接技术的研究和生产实践经验,我们曾编写了《电真空器件的钎焊与陶瓷-金属封接》一书,于1978年由国防工业出版社内部发行出版。该书对封接技术作了全面介绍,对推广封接技术起了重要作用。由于出版以来各科研生产部门对此书需要量很大,而且近十年来这一技术又有了迅猛的发展。为了进一步总结和介绍国内外封接技术新进展和满足各界的需要,我们在原书基础上编写了这本专门论述封接技术的新书。

本书着重介绍各种介质的金属化和封接工艺,除对氧化物瓷封接工艺有详尽的叙述外,还介绍了许多现代的封接新工艺,扩展了封接介质和封接金属的范围,设计了一些新的封接结构,总结了各种封接结构应力的计算公式,并对常用结构进行计算。得出一些能实用的数据和曲线。

考虑到封接技术在国内应用已较广泛,有一定的工艺基础,所以对封接用设备、测试仪器和方法等不再另立篇幅,作为通用基础工艺的钎焊部分也略去了,对零件清洗、电镀等通用工艺只在有关章节中稍加介绍。

本书具有一定的实用价值。希望本书对从事陶瓷-金属封接工作的科研、生产、教学人员能有所帮助。

本书由刘联宝、杨钰平、柯春和、刘云平、李崇京等合著。杨钰平编写第三、五、六章,柯春和编写第一、四章,同时还参加了第五、八章的编写,刘云平编写第二、七、八章,第二章的介质材料由李崇京编写,刘联宝任主编。

本书经杭州电子工业学院名誉院长 蒋葆增 教授和南京工学院莫纯昌副教授审阅并提出宝贵意见。在此表示衷心的感谢。

最后,诚恳希望读者对本书存在的问题给予批评指正。

作者 1986年

目 录

第1章 总 论

1.1 一般概念	1
1.2 发展简史	3
1.3 陶瓷-金属封接技术的应用	10

第2章 材 料

2.1 陶瓷及其它介质材料	16
2.1.1 封接对于陶瓷材料的要求	16
2.1.2 陶瓷材料的种类和特点	16
2.1.3 陶瓷材料的热性能	19
2.1.4 陶瓷材料的机械性能	25
2.1.5 陶瓷材料的电性能	28
2.1.6 陶瓷材料的透光性能	31
2.1.7 陶瓷材料的其它性能	32
2.1.8 瓷件的设计与烧成后的加工	33
2.2 封接金属	34
2.2.1 对封接金属的一般要求	34
2.2.2 Cu	35
2.2.3 Ni	39
2.2.4 W 和 Mo	42
2.2.5 Ti 和 Zr	43
2.2.6 Ta 和 Nb	45
2.2.7 膨胀合金	46
2.2.8 其它封接金属和合金	51
2.3 焊料	55
2.3.1 封接用焊料的一般要求	55
2.3.2 常用焊料的分类	55
2.3.3 常用焊料性能图表	58

第3章 烧结金属粉末法

3.1 Mo-Mn 金属化法	69
3.1.1 零件的清洗	70
3.1.2 金属化膏剂配制与涂敷	75
3.1.3 金属化烧结	83
3.1.4 敷Ni	85
3.1.5 钎焊	86
3.1.6 封接质量检验	89
3.2 陶瓷金属化的物理-化学过程	92
3.2.1 金属化层各组分的作用	93
3.2.2 Mo-Mn金属化层与陶瓷联结过程	99

3.2.3 几种金属化理论	104
3.3 影响金属化质量的因素	106
3.4 生产中常见废品的分析	123
3.5 其他烧结金属粉末法	132

第4章 活性金属法

4.1 Ti-Ag-Cu法	146
4.1.1 使用Ti粉的Ti-Ag-Cu法	147
4.1.2 Ti零件的Ti-Ag-Cu法	160
4.1.3 其它Ti-Ag-Cu法简介	161
4.2 Ti-Ni法	163
4.2.1 Ti-Ni法封接工艺	163
4.2.2 主要工艺因素对封接质量的影响	165
4.3 Ti-Cu法	170
4.4 其它活性金属法	172
4.4.1 Ti-Ni-Cu法、Ti-Au-Cu和Ti-Ni-Ag法	172
4.4.2 Ti-Ag和Zr-Ag法	173
4.4.3 高温活性焊料法	174
4.4.4 低温活性焊料法	174
4.5 各种活性金属法的比较	175
4.6 活性金属法的封接机理	177
4.6.1 国外研究的概括	178
4.6.2 Ti-Ni法封接机理的研究	178
4.6.3 Ti-Ag-Cu法封接区物相的研究	185
4.6.4 活性金属法封接机理模型	188

第5章 其它封接方法

5.1 氧化物焊料法	190
5.1.1 氧化物焊料配方	190
5.1.2 焊料制备	195
5.1.3 封接工艺	196
5.1.4 封接结构	197
5.1.5 封接机理	199
5.1.6 耐Na腐蚀性能测定	201
5.2 气相沉积工艺	203
5.2.1 物理气相沉积	203
5.2.2 化学气相沉积	215
5.3 固态封接工艺	216
5.3.1 热压封接	216
5.3.2 压力封接	221
5.3.3 静电封接	224
5.4 熔封工艺	225
5.4.1 电子束焊接	225
5.4.2 激光焊接	228

第6章 封接应力的计算与测量

6.1 封接应力的分析与计算	230
6.1.1 平封结构的应力分析与计算	231
6.1.2 筒夹封结构的应力分析与计算	239
6.1.3 环夹封结构的应力分析与计算	242
6.1.4 影响应力计算的一些因素讨论	243
6.1.5 对封结构的应力分析与计算	253
6.1.6 套封结构的应力分析与计算	257
6.2 封接应力的测量与检验	260
6.2.1 电阻应变片法	260
6.2.2 热膨胀示差法	262
6.2.3 激光全息法	266
6.2.4 热冲击法	271
6.2.5 X射线法	273
6.2.6 其它方法	274

第7章 陶瓷-金属封接结构

7.1 封接结构	276
7.1.1 封接结构的基本形式	276
7.1.2 封接结构的设计	278
7.1.3 结构设计时应注意的几个问题	291
7.2 常用封接结构实例	300
7.3 封接模具	307

第8章 特殊材料的封接

8.1 BeO 瓷的封接	312
8.2 石英与金属封接	314
8.3 微晶玻璃封接	318
8.4 人造云母的封接	323
8.5 非氧化物陶瓷的封接	325
8.6 Al合金与介质的封接	326
8.7 其它介质材料的封接	329

附录	335
----	-----

附图1 各种材料的熔点	335
附图2 各种材料的热导率(1)	336
附图3 各种材料的热导率(2)	336
附图4 各种材料的热膨胀系数	337
附图5 各种材料的弹性模量	338
附表1 焊接某些用于真空器件的金属所采用的焊料一览表	339
附表2 各种实用烧结金属粉末法金属化配方、工艺一览表	346

参考文献	354
------	-----

第1章 总 论

1.1 一 般 概 念

陶瓷-金属封接方法是一种特殊的焊接方法，是使陶瓷制件与金属零件形成牢固连接的技术，通常这种连接还要求具有一定的密封性能。“封接”一词是从古老的玻璃-金属封接技术挪用过来的，习惯上常指各种介质材料与金属的连接，为简单起见，常把陶瓷与金属封接简写成陶瓷-金属封接。这里的“陶瓷-金属”不是指一种材料，而是“陶瓷与（或和）金属”的意思，这样写也与英文常用的“Ceramic-metal Sealing”含意相一致。

由于陶瓷-金属封接的许多方法已经被应用到诸如石英玻璃、微晶玻璃、人造云母、石墨等多种其它无机介质材料与金属的封接上，所以本书所指陶瓷-金属封接是广义的，实际是指陶瓷及其它一些无机介质材料与金属的封接。

与金属之间的钎焊相比，陶瓷-金属封接的特点在于如何使熔融的焊料润湿陶瓷表面。而且一般无机介质材料的断裂强度比金属的要低得多、导热差、不能塑性变形，所以在封接设计时必须考虑到封接材料的热膨胀系数、升降温速度、封接结构和封接应力等问题。

与玻璃-金属封接相比，陶瓷-金属封接的介质材料不允许变形乃至软化，但玻璃-金属封接的最常用方法是使玻璃在封口处加热到熔融状态，使之与金属接头熔封。

作为真空密封和电气绝缘的部件，最初广泛采用玻璃-金属封接件，但从三十年代以来，玻璃-金属封接件就逐渐被陶瓷-金属封接件所代替，特别是在超高频、大功率电子器件中更是如此。这是因为陶瓷比玻璃具有更为优越的性能，其主要性能比较见表1-1。从表中可以看出陶瓷的大多数性能在数值上都优于玻璃的，只是玻璃的相对介电常数通常比陶瓷的低。这一点对高频电气元件是有益的，因为介电常数低的介质引入的电容小。不过，陶瓷的这一缺点是可以合理地设计元器件的结构加以弥补的。陶瓷的另一缺点是不透明，近年来发展起来的半透明瓷可部分克服这一缺点。

由于陶瓷具有耐高温、机械强度高的优点，所以能与金属或合金形成刚性连接并允许在封口处有较大的机械应力，又辅以各种封接工艺方法，就保证了陶瓷-金属封接件

表1-1 陶瓷与玻璃的一般性能比较

性 能	材 料		性 能	材 料	
	陶 瓷	玻 璃		陶 瓷	玻 璃
抗折强度(N/mm ²)	150~500	80~200	相对介电常数($10^6 \sim 10^{10}$ Hz)	5~11	4.5~5.5
热膨胀系数($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)	5~10	3~13	介电强度(MV/m)	30~60	150~250
导热系数(W/(cm·K))	0.025~2.1	0.0042~0.025	短时可加热温度(°C)	1000~1800	450~650
电阻率(<300°C)($\Omega \cdot \text{cm}$)	$10^{12} \sim 10^{18}$	$10^7 \sim 10^8$	可长期使用的温度(°C)	800~1700	150~250
$\text{tg}\delta \times 10^{-4}$ ($10^6 \sim 10^{10}$ Hz)	0.5~20	20~100	软化温度(°C)	1200~1900	490~700

能在 $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下, 甚至在更高温度下工作。此外陶瓷-金属封接件还具有出气量少、透气性极微小、不易受到潮解 (适合于在热带条件下工作) 以及耐辐射等一系列优点。当然, 除陶瓷以外, 其它一些无机介质材料如石英玻璃、人造云母、石墨以及某些晶体或半导体材料则各具其独特的长处, 往往是其它材料所无法代替的。这些材料往往是在其制件与金属构成封接件才提供使用。

总结大多数的使用要求, 对陶瓷-金属封接件的质量要求主要有以下几个方面。

(1) 机械强度 通常以封接件的抗拉强度和抗折强度来衡量, 而目前则大多用抗拉强度。测量机械强度时也是用专门的试样, 按照需要的工艺制成封接件, 再在强度试验机上测定。强度测试时良好的封接应断裂在介质材料上, 而不是断在封接界面上。对于某些特殊用途, 还有一些特殊的强度测试方法, 如剥离强度等。

(2) 气密性 陶瓷-金属封接件在许多应用场合都有气密性的要求, 特别是在真空电子器件方面。对于气密性要求高的封接件, 常用氦质谱探漏仪检验, 用封口的漏气速率来衡量气密性好坏。

(3) 耐热性能 常包括耐热冲击和耐热烘烤性能两种。耐热冲击性能是指在固定的高、低两个温度之间, 封接件反复加热、冷却所能承受的冲击次数。耐热烘烤性能是指在某一固定温度 (根据具体应用而定) 下封接件经受一段较长时间的烘烤的能力。有的封接件还需要能经受几个周期的热烘烤。

除上述三项基本要求外, 针对不同的用途对封接件还有一些其它的质量要求, 如耐腐蚀性能、耐高压击穿性能以及耐核辐射性能等等。关于封接件质量检验将在第3章

表1-2 陶瓷-金属封接方法分类

类 别		主 要 方 法 及 工 作 条 件
常用方法	烧结金属粉末法 (又称金属活化法、多层法、高温法、烧结法、德律风根法等)	Mo-Mn、活化Mo-Mn, Mo-Fe, 纯Mo, 纯W, W-Fe, $\text{WO}_3\text{-MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{W-Y}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-MnO}_2\text{-CuO}$, 钼酸锂等溶液金属化、生瓷板高温烧结金属化等。多在氢气中烧结。
	活性金属法 (又称活性合金法、活性焊料法、单层法、低温法、活性法等)	Ti-Ag-Cu, Ti-Ni, Ti-Cu, Ti-Ni-Cu, Ti-Au-Cu, Ti-Ni-Ag, Ti-Ag, Zr-Ag, 高温活性焊料: Zr-Nb-Be, Zr-V-Ti等, 低温活性焊料: Pb-Sn-Zn-Sb等。多在真空中进行
其它方法	氧化物焊料法 (又称玻璃焊料法、陶瓷焊料法或陶瓷玻璃焊料法)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-CaO-SrO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-SrO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-BaO-CaO-MgO-ZnO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 等。多在真空中进行
	气相沉积法 (PVD或CVD)	真空蒸发、离子溅射、离子涂敷、化学气相沉积, 化学离子涂敷等。多在真空中进行
	固相工艺	热压封接 (又称固态封接、压力扩散封接、扩散封接)。多为平封或锥形结构, 真空中加热加压力 静电封接 加热加高压静电场 压力封接 (又称咬合封接、撞入封接), 又分压力封接, 压力扩散封接、压力带技术、In封等。多为套封结构, 用压力机压入
	能量束熔封	电子束熔封、激光束熔封。专用焊机、电子束多在真空中进行
	其它特殊封接方法	Ag_2CO_3 , CuS, Cu, $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$, AgCl。大气中进行 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 。在 N_2 中封接 Si_3N_4
	粘结剂	有机和无机粘结剂

详述。

迄今为止,人们广泛采用的陶瓷-金属封接方法仍然以烧结金属粉末法和活性金属法这两类经典的方法为主。但由于新的技术领域不断提出新的要求,一些新型无机介质材料不断出现,于是,各种新的封接方法也就陆续出现,如用真空蒸发或溅射技术的气相沉积金属化法、用热压或静电技术的固相封接法,以及用电子束或激光束的熔封工艺等。由于氧化物焊料的进一步发展,在耐腐蚀和适应多种材料的封接方面显示出更广阔的前景。现将目前存在或出现的各种封接方法加以概括,参见表1-2。

此外,尽管陶瓷-金属封接技术涉及到多种学科,如物理、化学、力学、材料科学、真空技术、表面科学、现代仪器设备及实验技术等,本书仍着重介绍陶瓷-金属封接的几个主要方面,即封接材料和封接工艺、封接质量和封接机理以及封接结构和封接应力。

1.2 发展简史

广义上讲,陶瓷-金属封接工艺的最早起源可以追溯到十五世纪中叶我国明代的景泰蓝的制作。到十九世纪八十年代,西方才出现电气瓷金属化的专利。但是,牢固而真空密封的陶瓷-金属封接的新技术则开端于二十世纪三十年代。当时德国首先研究成功了一种陶瓷金属化工艺并应用到电子管外壳的封接上去。到五十年代初,由于活性金属法和Mo-Mn金属化工艺的相继出现,封接技术进入了全面大发展的时期。随着封接工艺的成熟,封接机理的研究也逐步深入并反过来促进了封接工艺的改进。

我国是五十年代末才开始着手研究陶瓷-金属封接技术的。虽然起步较晚,但发展很快。到了六十年代中期就已经掌握了国外将近三十年中发展起来的两种主要工艺,即烧结金属粉末法和活性金属法。此后,我国基本进入自行设计的阶段。除进一步改进传统工艺和深入机理研究外,在发展新工艺、新材料以及在封接结构和应力等方面的研究也有了很大的发展,为世界封接技术的发展做出了较大的贡献。下面仅就国外和国内七十年代以前为主的封接技术发展历程给出一分大事年表,由于陶瓷-金属封接工艺至今仍以经典的烧结金属粉末法和活性金属法为主。因此,在回顾封接技术发展历程时,将首先从这两大类工艺开始并简要地提及那些比较重要的事件和人物。

1.2.1 国外陶瓷-金属封接技术发展大事年表

1. 烧结金属粉末法历史大事年表

(1) 1935年德国西门子公司的H. Vatter用Mo、W、Re等难熔金属粉添加少量氧化物,对滑石瓷实现了金属化。

(2) 1936年德国德律风根公司的H. Pulfrich用Mo-Fe($\leq 4\%$)对含ZrO₂的滑石瓷实现了金属化并制成金属-陶瓷结构的灯塔管。这一工艺也适合于氧化铝瓷和镁橄榄石瓷。

(3) 1950年美国H. J. Nolte和R. F. Spurck用Mo(80%)-Mn(20%)法对氧化铝瓷和镁橄榄石瓷实现了金属化,后来也成功地对滑石瓷进行了试验。试验表明,Mo-Mn法金属化适应各种瓷且烧结温度稍低些,较易控制,封接强度高,耐热性也好,后来在电子管领域中应用很广。

(4) 1953 年美国 R. J. Bondley 等倡议在 Rutgers 大学召开了较大规模的封接讨论会。会上发表了 16 篇文章, 约 300 多人参加了会议。

(5) 1954 年美国 A. G. Pincus 提出用 MoO_3 进行陶瓷金属化, 也获得成功, 还对金属化烧结机理做了研究。同年美国 D. G. Burnside 提出 W-Fe(20~30%) 金属化法, 金属化后不必电镀, 但后来未再见报导。

(6) 1957 年苏联无线电机工业部发表了碳化物金属化法, 配方为: $\text{TiC}(10\%)$ - $\text{WC}(60\%)$ - $\text{Fe}(30\%)$, 烧结温度比陶瓷的烧成温度低 20~90°C, 适合于镁橄榄石瓷等。但后来没有进一步应用的报导。

(7) 1960 年美国 S. S. Cole 实验用 Mo-CaO 、 Mo-MnO_2 及 Mo-Ti 对 BeO 瓷作金属化, 其中以 Mo-MnO_2 效果最好。同年 Cole 又做了著名的 200 种配方实验, 得出几十种可用的配方和十几种最好的配方, 同时还初步总结了金属化的机理。

同年英国 E. P. Denton 等用 MoO_3 的 Mo-Mn 法对 95% 氧化铝瓷金属化, 获得了与 Pincus 相似的结果。

(8) 1961 年美国 S. S. Cole 用 $\text{Mo-Ti}(3\%)$, Mo-Mn , Mo 等在 1500~1700°C 下对高氧化铝瓷金属化, 认为以 Mo-Ti 最好, 并提出玻璃相扩散的粘结构理。

(9) 1962 年美国 J. W. Tweeddale 等报导了 MoO_3 - MnO_2 - Cu_2O 低温金属化的封接工艺, 将金属化温度降低到 900~1100°C, 且可与钎焊工序同时完成, 但存在涂层迁移问题, 后来未见广泛应用的报导。

(10) 1966 年美国 L. A. Tenlarelli 等报导了溶液金属化工艺。它特别适合于陶瓷上小孔内侧的金属化。同年 R. W. Buck 等人研究了氧化物和(或)难熔金属 Mo 和 W 的可溶盐类并附加 Mn、Fe、Ti 和 V 等的金属化, 温度在 900~1150°C。同年 P. E. Varadi 发表了纯 W 金属化的工艺, 并对 W 与陶瓷表面的反应做了微观分析, 提出了对封接机理的看法。

(11) 1969 年美国 W. M. Phillips 提出生瓷板高温烧结金属化工艺, 使陶瓷烧成和金属化在同一工序中完成。这对制造集成电路具有很大意义。

2. 活性金属法历史大事年表

(1) 1947 年美国 R. J. Bondley 首次提出用 TiH_2 的活性金属法。这是在镁橄榄石瓷上涂以 TiH_2 粉, 加上 Ag 或 Ag-Cu 焊料, 于真空中或极干燥的氢气中加热至 900~1000°C, 直接实现与金属的封接。

(2) 1949 年美国 C. S. Pearsall 将上述方法扩展到使用 ZrH_2 粉。

(3) 1954 年美国 H. Bender 等提出用 Ti 芯 Ag-Cu 丝 (BT-Ti) 作焊料对锆石瓷做润湿试验。同年 L. Evans 则利用 BT-Ti 在 900°C 下实现收讯放大管的陶瓷-金属封接, 试验了 Zr-Ag 系工艺。

(4) 1955 年美国 H. Bender 也用 BT-Ti 焊料在氢气中对 ZrO_2 瓷及 Al_2O_3 瓷做润湿试验, 还用 Zr-Ag 封接了 Al_2O_3 和 ZrO_2 瓷。

(5) 1957 年美国 E. Beggs 提出 Ti-Ni 活性金属封接工艺并做出了微型钛陶瓷管, 也给出了 Ti-Cu 法的试验结果。

(6) 1958 年德国 K. Müller 研究了 Ti-Ag 法封接, Ti 含量为 2~5%, 还研究了 Ti-Ag-Cu 和 Ti-Ag-Sn 合金, 认为后者易于加工, 对瓷的润湿性也好。

(7) 1959年苏联 В. А. Преснов 对陶瓷-金属封接机理提出了一些看法, 提出“施主”与“受主”的说法, 认为只有酸性氧化物和碱性氧化物才能作用, 二者结合为共价键。同年 Е. В. Коганицкая 对多种瓷做了活性封接试验而以 Ti-镁橄榄石瓷的封接最满意, 还对封接机理提出一些看法。

(8) 1960年法国 A. J. Velte 对 99% Al_2O_3 瓷的 Ti-Ag-Cu 活性封接进行了仔细研究, 给出了生成低共溶合金时 Ti 的含量与温度的关系曲线。这对确定最佳 Ti 含量和工艺条件具有重要参考价值。还推导了封接收缩的计算公式与结果。在 Ti-Ag-Cu 封接方面迈出了一大步。

(9) 1961年美国 G. R. Wisser 做了 Ti-Ni 封接工艺的研究, 认为封接成功的关键在于 Ti-Ni 的比例, 并提出了“过量 Ti”的封接工艺, 保证了 Ti-Ni 法封接的成功。

(10) 1961年日本室松刚雄等对 Ti-Ni 平封工艺做了详细研究, 用相图说明了最佳温度和 Ni 成份间的关系, 提出了封接应力的计算公式和曲线。

(11) 1962年美国 W. M. Armstrong 等给出了对于蓝宝石与 Ni 合金之间界面反应的研究结果。它有助于了解活性金属法的封接机理。

3. 其它工艺发展大事年表

(1) 1963年美国 H. A. Hokanson 等报导了用高能量密度电子束焊机 (3 kW、150 kV, 20 mA) 焊接陶瓷与金属的实验。曾试过 Al_2O_3 瓷与 W、Mo、Nb、可伐等的封接及瓷本身之间的封接。

(2) 1965年美国 L. Reed 等提出用真空蒸发金属化实现封接的报导。这是在真空中蒸 Mo 作为金属化层, 再用焊料使之与金属封接, 为封接技术开辟了一条新路。此后又有过一些运用真空蒸发工艺的报导, 如用于铁氧体材料封接的及用于 BeO 瓷封接的。

(3) 1965年日本江畑报导用硫化铜法进行陶瓷-金属封接, 这是属于在大气中进行封接的方法。

(4) 1966年日本長井一敏报导了使 Ag_2CO_3 分解的方法将陶瓷表面金属化。其特点也是能在空气中进行。

(5) 1968年美国 G. Wallis 报导了静电封接技术。封接是在加热的同时在直流高压静电场作用下实现的。后来, 1970年 B. Smith 运用静电封接技术封出了激光窗等实用件。

(6) 1970年美国 P. Powcroft 报导了用真空离子溅射对陶瓷进行金属化和封接的工艺。这是在真空蒸发金属化基础上的又一跃进。此后又陆续出现了磁控溅射、离子涂敷、化学气相沉积及化学离子涂敷等一系列类似的工艺。

(7) 1970年美国 J. T. Klomp 报导了“固态”工艺, 是在真空炉内通过加温加压力而达到陶瓷-金属直接封接的目的。

(8) 1972年美国 J. T. Klomp 报导了用氧化物系作焊料的封接方法, 主要是用 Al_2O_3 - MnO - SiO_2 及 Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 系列, 封接温度在 1140°C 或 1300°C 以上。

还应当指出的是美国的 W. H. Kohl 曾于 1951、1960 和 1967 年先后三次出版了关于电子管材料和工艺的著作, 1973 年苏联 В. Н. Батыгин 等人出版了陶瓷及其与金属封接的专著。其中都对封接技术作了详细的论述, 也给出了许多实验结果。无疑, 这些著作对促进封接技术的进展起了一定的作用。

1.2.2 我国封接技术发展大事年表

(1) 1958年研制出滑石瓷、镁橄榄石瓷,开始陶瓷-金属封接工艺的研究。

(2) ~1960年解决了Mo-Fe金属化工艺,研制出了75%和95%Al₂O₃瓷并着手Mo-Mu金属化工艺的研究。

(3) 1961~1964年75%、95%氧化铝瓷活化Mo-Mn法及Ti-Ag-Cu活性金属法通过鉴定。其时有的单位在开展活化Mo-Mn法工艺研究的同时还研究了封接机理。

(4) 1964年举办了全国封接技术训练班,通过理论课和实习,培养了技术骨干,普及了封接技术,推动了我国真空电子器件的发展。

(5) 1960~1965年开展了99%氧化铝瓷、BeO瓷金属化、Li₂MoO₄溶液金属化、解决金属化起泡、研制金属化带机、Ti-Ni封接工艺机理、Ti-Cu、Ti-Au-Cu、Ti-Ni-Cu工艺、低温金属化(~1000°C)、压力封接等一系列研究课题,取得了丰硕成果。

在这期间,清华大学等高等院校的电真空专业增设了有关封接的课程和毕业设计,培养输送了一批人才。

(6) 1966年开展了系统的封接结构的研究。同年在上海召开过一次封接经验交流会。

(7) 1972年将真空蒸发金属化工艺用于陶瓷、石英玻璃等的封接。

(8) 1975年召开了封接专题的全国性会议——长沙会议。会上发表了多篇论文,如Nb-Al₂O₃瓷的电子束焊接、MoO₃-MnO低温金属化(900~1100°C及1170°C两种)、云母窗的封接及Mo-Mo工艺的改进等等。

(9) 1978年出版了我国第一本陶瓷-金属封接的书^[6],汇集了我国20年来的主要成果及世界各国的主要成就。

还应当指出,在上述工艺发展的过程中,我国还陆续研制出低钴可伐、瓷封合金、无磁可伐、Ti-Ag-Cu活性焊料等。这些新材料的出现也促进了封接技术的发展。

1.2.3 我国对世界封接技术发展的贡献

从我国封接技术发展中的可以看出,60年代以来我国科学技术人员在陶瓷-金属封接工艺方面做了大量的工作,取得了很多成果。到了近十年,我国不仅在封接工艺而且在封接机理、封接材料、封接结构和应力等多方面又取得了很多可喜的成果,有许多成果处于世界领先的地位,从而对世界封接技术的发展做出了较大的贡献,本节仅就我国所取得的成就中具有突出特点的部分加以概括介绍。

1. 在封接工艺及封接材料方面的贡献

我国六十年代中期研制出的经典的封接工艺即活化Mo-Mn法及涂钛粉的Ti-Ag-Cu法都非常可靠,直到今天仍然是我国陶瓷-金属封接的主要方法。因为我国科学技术工作者在研制过程中做了大量的实验,参考了国外失败与成功的多种经验,得出了非常可靠的数据。因此,所提供的工艺技术可靠,适应范围宽,人们易于掌握并具有我国独有的特点。例如,Mo-Mn金属化配方中是采用被金属化的陶瓷的生瓷粉作为活化剂,简单易行,能很好地适应该瓷的金属化。活性金属法中,没有采用国外常用的TiH₂粉而是直接用Ti粉作为活性金属使用。由于对影响封接质量的主要工艺因素做了系统地实验研究,所

以最终得出的最佳工艺规范十分可靠，给出的工艺条件范围较宽，因而非常容易掌握。正因为如此，这两项工艺经过二十多年的推广应用，经受住了考验，始终是我国陶瓷-金属封接的主要方法。

为了降低烧结金属粉末法的金属化温度，从而防止瓷件变形、降低对设备的要求，简化工艺，我国还先后开展过低温金属化配方的研究。例如1981年曾报导了 MoO_3 金属化工艺，其配方为： MoO_3 :活化剂=60~70:30~40，另加入0.4~0.7克 Cu_2O ，活化剂由 MnO 、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 等组成。金属化温度为1280℃。1983年又报导了1170℃的低温金属化工艺。配方为： MoO_3 25~30%， Mo 25~30%， MnO 20~23%， SiO_2 15~18%， Al_2O_3 8~10%， CaO 0.5%， Cu_2O 0.1~0.6。这一工艺克服了一般低温金属化中常出现的瓷件发黑的缺陷。

我国从七十年代初也开始了用真空镀膜技术实现陶瓷金属化及封接的研究。1972年我国研制成功用真空蒸发金属化封接陶瓷或石英玻璃。由于这种金属化的质量较高，再辅助采用预应力的封接结构，从而实现了石英玻璃与金属的封接。封接的石英窗能经受500℃甚至更高的工作温度。1981年我国又鉴定通过了一项离子溅射金属化及封接工艺。研究得出了95%氧化铝瓷的Ti-Mo金属化的最佳工艺规范；还得出十二种有实用价值的金属化配组；运用此工艺对十几种陶瓷或其它介质实现了满意的金属化及封接；还将此工艺用于四种微波管及两种元件上，效果良好。由于这是对离子溅射金属化工艺的较全面系统的研究，因此鉴定意见认为，在金属化和封接性能上、在研究的范围及应用的范围上，该工艺均达到了同类工艺的国际水平。试验过的介质材料有：95%氧化铝瓷、99%氧化铝瓷、四元95%氧化铝瓷、99%氧化铍瓷、含 TiO_2 的衰减瓷、镁橄榄石瓷、石英玻璃、铌酸钡钛晶体、多孔氧化铍瓷、光学玻璃(K8)、Mo封微晶玻璃、白宝石、人造多晶金刚石及铬酸镧铜等，均能成功。由于这一工艺比起真空蒸发金属化工艺具有更好的性能，又对设备进行了巧妙的改装，从而实现了直径80~120mm的大石英玻璃窗片与金属的封接。

我国在封接材料的研究方面也取得了许多可喜的成绩。这在一定程度上也促进了封接技术的发展。

近年，我国研制成功Ti-Ag-Cu活性合金焊料。这种焊料已经具有相当良好的可加工性，可制成丝料和片料。可用这种焊料直接将陶瓷和金属封接在一起，省去了涂膏工序，从而简化了工艺，也免除了涂膏过程中使用的粘结溶剂对人体的损害。尽管使用这种合金的封接工艺还需要进一步完善，但它比起国外曾用过的钛芯Ag-Cu丝具有一定的先进性。

1983年我国还研制出直接封接陶瓷与金属的低温活性焊料。焊料的主要成分为Pb、Sn，还添加少量Zn、Sb及微量元素Al、Si、Ti、Cu等，温度在170~300℃范围内可调整。焊料加工性能也很好。封接时不需对陶瓷、玻璃或金属表面作特殊处理，也不需焊剂或保护气体，但需采用“热压法”或“超声法”的特殊封接工艺。用此焊料对陶瓷、玻璃、Si、Ge等介质材料都能实现满意的封接。用热压工艺还实现了石英玻璃等的封接，强度较高、气密性好，是一种很有前途的焊料。

在开展一系列工艺研究的同时，我国冶金部门还配合研制了几种封接合金（结构金属）。它们既能满足一般电子器件对结构金属的要求，又具有某些特殊的长处。如瓷封

可伐合金(4J34),其膨胀系数与 Al_2O_3 瓷的比较接近。这样就增加了陶瓷-金属封接件的可靠性。低Co可伐则是针对我国Co资源缺乏而试制的代替可伐的封接合金,用以节省Co的消耗。无磁可伐是针对某些电子器件本身或某部分要求封接金属无磁性而研制的合金。它既能满足电子管本身的要求,又能达到与陶瓷比较匹配的目的。

2. 在封接机理方面的成就

1982年我国一项活化Mo-Mn金属化机理研究通过鉴定。该课题采用扫描电镜、电子探针等分析仪器,对95%氧化铝瓷活化Mo-Mn金属化机理作了比较深入、系统的研究。进一步证实了金属化机理主要是玻璃相迁移,但迁移的主要方向是由金属化层迁向陶瓷。添加的Mn氧化成 MnO 后与 Al_2O_3 反应生成尖晶石,锰铝尖晶石进而与 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 等反应生成玻璃,并逐渐向陶瓷中迁移。另一部分仍留在Mo层的孔隙中,从而形成金属化层与陶瓷的牢固粘结。1984年我国又有人对另一种配方的低温金属化机理作了研究。通过电子探针、扫描电镜能谱分析及X射线衍射分析等,提出其金属化粘结机理主要是玻璃相迁移和玻璃相促进Mo烧结的结果。至于金属化过程中形成的 MnAl_2O_4 和 $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 化合物及部分 MoO_3 还原成表面能大的细颗粒Mo等对粘结只是次要的因素。

关于Ti-Ni活性金属法封接,我国科学工作者早在1964年就已经研究证明,Ti-Ni封接成功的关键在于在界面处形成了晶粒尺寸较大的 Ti_2Ni 相。由于这种合金比较致密,柔软,所以能够保证封接具有足够的强度和气密性。一年多以后才见到国外报导的研究结果与我国的结论相似。

关于Ti-Ag-Cu活性金属法的封接机理,我国早在1965和1966年就报导了在封接界面形成了一种以9%的Cu替代Ti而形成的 $\text{Cu}_2(\text{Ti,Cu})_4\text{O}$ 相。并认为在界面处生成该相的连续层是保证封接气密性的关键。1981年又有一篇报导提出在 Al_2O_3 瓷与金属的界面附近有明显的Ti的聚集现象,分析提出,反应过渡层的物相有 Cu_3Ti 、 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 、 Ti_2O 、 TiO 及 Ti_2O_3 和 TiO_2 与 Al_2O_3 所形成的固溶体,并认为过渡层有一种9%左右的Cu替代Ti形成以 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 为基的固溶体的 $\text{Cu}_2(\text{Ti,Cu})_4\text{O}$ 相。1982年上述作者之一,通过进一步研究提出过渡层中生成的 $\text{Cu}_2(\text{Ti,Cu})_4\text{O}$ 相中的氧来源于陶瓷中的 Al_2O_3 。作者通过电子探针分析仪(EPA)的分析在陶瓷界面 $0.7\mu\text{m}$ 处找到了Al含量的富集峰,也用俄歇谱仪(AES)找到了64~70eV的纯Al的低能峰。从而认为是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 O_2 被夺走形成Al或Al的低价氧化物。1983年我国又报导了用钛作金属零件的Ti-Ag-Cu活性金属法封接过渡层的研究结果。通过对封接区作EPA和X射线衍射分析,也得到 $\text{Cu}_2(\text{Ti,Cu})_4\text{O}$ 相存在的同样结果。

综合国内外对于活性金属法封接机理的研究,我们曾在1978年出版的书中^①中提出了适于各类活性金属法的封接机理模型,这将在本书的第4章中加以介绍。

3. 在封接结构和应力方面的成就

1979年我国学者根据弹性理论,导出了薄壁陶瓷圆筒与金属平封接中陶瓷、金属内的应力计算公式。对于单面平封中实际的金属弯曲刚性,提出了一个临界判别系数 η^* ,并发现一般的封接件 $\eta \ll \eta^*$,瓷筒内的应力可用较为简单的金属弯曲刚性为零的公式进

① 《电真空器件的钎焊与陶瓷-金属封接》,国防工业出版社。