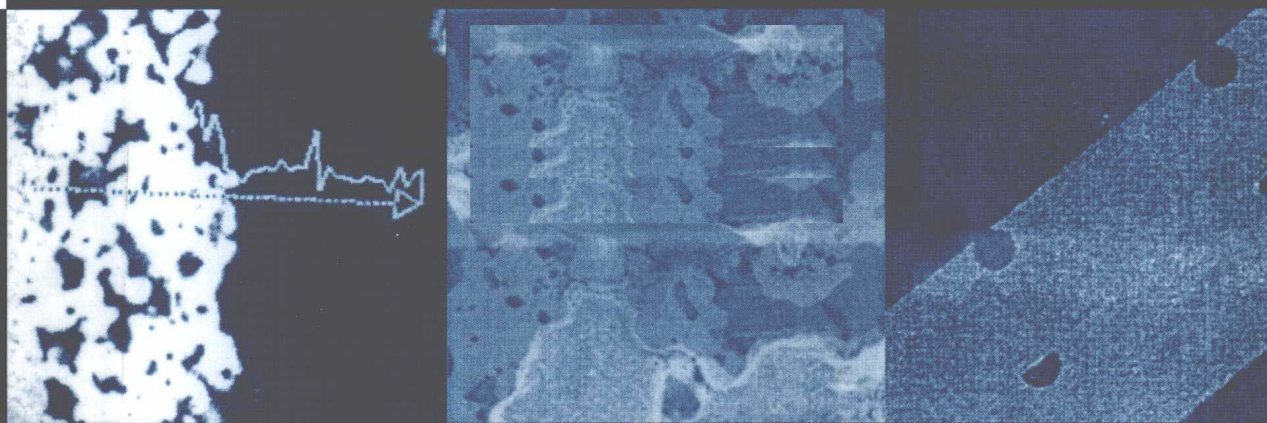


高陇桥 编著

TAOCI-JINSHU CAILIAO
SHIYONG FENGJIE JISHU

陶瓷-金属材料 实用封接技术

第二版



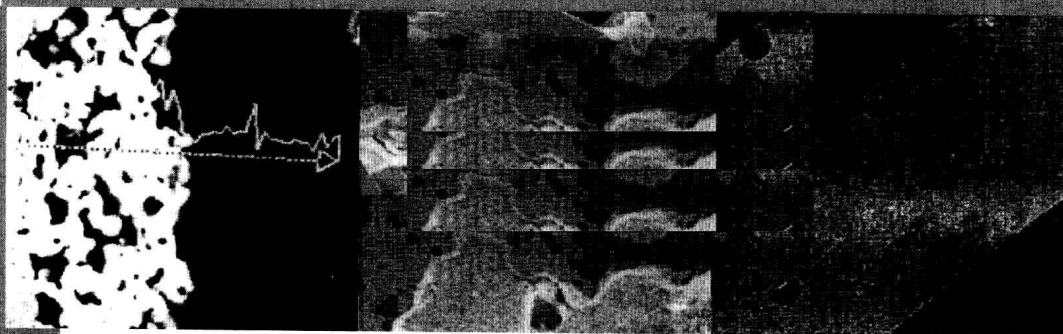
化学工业出版社

高陇桥 编著

TAOCI-JINSHU CAILIAO
SHIYONG FENGJIE JISHU

陶瓷-金属材料 实用封接技术

第二版



化学工业出版社

北京

本书为作者历经 50 年的生产实践和研究试验的总结,除对陶瓷-金属封接技术叙述外,对常用封接材料(包括陶瓷、金属结构材料、焊料)以及相关工艺(例如高温瓷釉制造、陶瓷精密加工等)也进行了介绍。书中特别叙述了不同封接工艺的封接机理,强调了当今金属化配方的特点和玻璃相迁移方向的变化,并介绍了许多常用的国内外金属化配方,以资同行专家参考。

本书适用于真空电子器件、微电子器件、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,并适合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。

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷-金属材料实用封接技术/高陇桥编著. —2 版.
北京:化学工业出版社, 2011. 3
ISBN 978-7-122-10605-6

I. 陶… II. 高… III. 陶瓷-金属材料-连接技术
IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 028776 号

责任编辑:朱 彤

文字编辑:糜家铃

责任校对:郑 捷

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 20½ 字数 445 千字 2011 年 5 月北京第 2 版第 1 次印刷

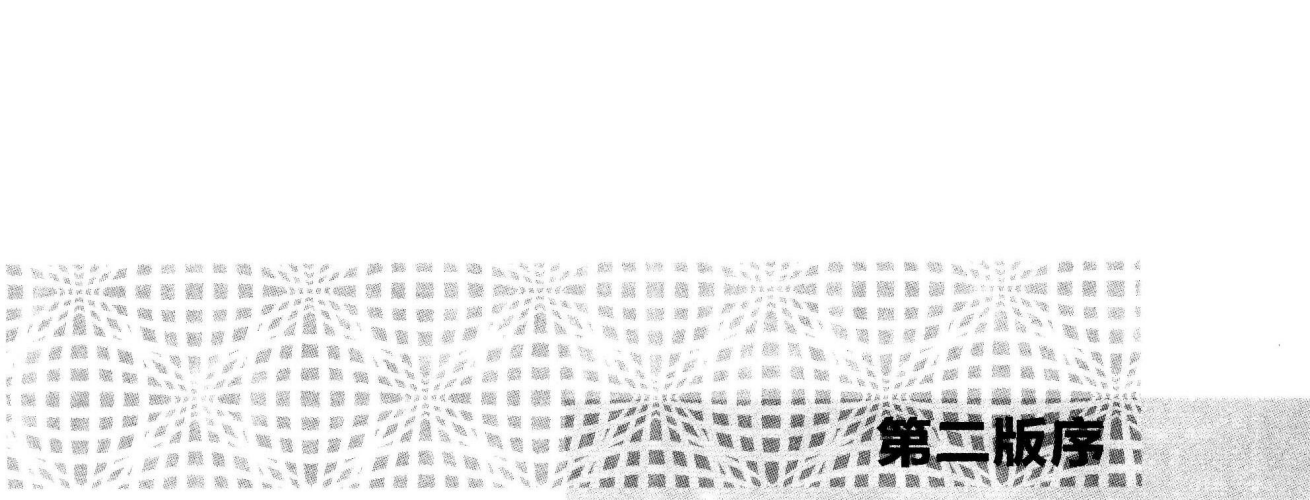
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00 元

版权所有 违者必究



第二版序

21 世纪是新材料的世纪,世界经济的发展离不开材料科学的支撑和承载。陶瓷-金属材料封接技术是多学科综合的技术,它在航天、航空、电力、电子、机械、化工、石油、采矿、汽车等国民经济及国防军事的各个领域的应用极为广泛,是保证各类整机和元器件高质量、高可靠性的关键技术。本书详细阐述了陶瓷-金属材料封接技术,涉及材料选择、结构设计、工艺、反应机理、应力分析、质量评价等方面,是该领域不可多得的较全面、权威的专业著作,具有极大的参考价值。

高陇桥教授自 1960 年以来,一直在陶瓷-金属材料封接技术领域从事科研、生产、技术管理及教学工作,取得了丰硕的科研成果,并积累了丰厚的实践经验。五十年来高教授兀兀穷年、孜孜以求,先后撰写过百篇学术文章和多部专著,亲历并见证了我国陶瓷-金属材料封接技术从无到有、从有到优的发展历程,并在其中发挥了重要作用,为我国陶瓷-金属材料封接技术的前进做出了巨大贡献。

“老骥伏枥,壮心不已”,高陇桥教授虽年事已高,仍耕耘不辍,集半个世纪之经验倾心编著本书,给本行业的从业者奉上一部内容丰富的技术专著,为陶瓷-金属材料封接技术的推广和应用薪火相传做出了非常有益的贡献。

“师者,所以传道授业解惑也。”本书作为高陇桥教授倾注半生心血之作,凝聚着作者半个世纪的风雨和收获,承载着前辈对后来者的殷殷期许。让我们后来者在汲取丰厚的技术养分的同时,领略到前辈严谨治学、自强不息的风范。

感谢高陇桥教授为本行业的从业者奉上一餐“陶瓷-金属材料封接技术”的盛宴。

中国电子科技集团公司第十二研究所

副总工程师

刘 征

2010 年 12 月

第一版序

21 世纪是知识经济时代,是科学技术飞速发展的年代,以科学技术为核心的知识是最重要的战略性基础资源。真空电子器件已经广泛应用于所有国民经济领域,特别是应用于包括各种电子装备在内的民用和国防等领域。随着真空电子器件进入超高频、大功率、长寿命领域,玻璃与金属封接已不能胜任制管要求,必须采用陶瓷-金属封接工艺。真空电子器件是在高真空($10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa)状态下工作的,对材料的气密性要求很高,对陶瓷-金属封接技术的要求更高。同时,陶瓷-金属封接应用领域不断扩大,从大功率微波管、大电流电力电子器件和高电压开关管等高真空器件,到新型、高效发电系统固体氧化物燃料电池,以及环保、汽车领域不可缺少的传感器等电子器件,都以高精度、高可靠的陶瓷-金属封接技术为基础。这给陶瓷-金属封接技术既带来了前所未有的机遇,也带来了严峻挑战。随着陶瓷-金属封接技术应用领域的进一步扩大,陶瓷-金属封接技术将在广度和深度上得到长足的发展。

陶瓷-金属封接技术是一门多学科交叉的技术领域,是一种实用性、工艺性都很强的技术。它要求陶瓷-金属封接组件必须具有高的结合强度、好的气密性以及优良的热循环等性能。陶瓷-金属封接的稳定性对器件和整机的质量影响极大,甚至产生灾难性的后果。微波管向毫米波大功率发展,对陶瓷-金属封接性能提出了更高的要求;新兴真空开关管和电力电子器件的封接,要比其他真空电子器件要求更严;陶瓷-金属封接技术已成为制约高温固体氧化物燃料电池快速发展的瓶颈之一。所有这些,都使我们有理由进一步关注陶瓷-金属封接技术,加大研发力度,提高工艺水平,完善生产技术,将陶瓷-金属封接技术和产品质量提高到一个新水平。

国内自 1958 年开始研发陶瓷-金属封接技术,到 1970 年初步得到解决,至今,已日臻成熟。40 多年来,本书作者高陇桥教授对我国陶瓷-金属封接技术的发展做出了重大贡献,至今仍耕耘不息,在长期生产和科研实践中,积累了大量经验,取得了丰硕的科研成果。这部专著就是他多年来从事技术研究和工程实践的结晶,书

中既有封接机理的基础性描述，也有工程化实例的具体探讨；书中还介绍了国内外许多常用的封接配方和工艺参数，以资同行专家参考。

相信本书的出版将对同行和相关领域专家、技术人员以很大的帮助和启迪。

中国工程院院士

陈立泉

2005 年 1 月 25 日于北京

第二版前言

《陶瓷-金属材料实用封接技术》一书是以工艺为基础,以实用为目的,根据我们大量的科学试验和参考文献,提出了一些陶瓷-金属化的基本理论和经验法则,深入浅出地说明和设计各种配方和工艺路线的基本原理和方法,受到了广大读者的青睐,特别是第一线科技人员的欢迎。自从2005年4月出版以来,为满足广大读者的最新需求,并结合这几年来国内外在本领域的新的科研成果,对第一版进行了修改、补充后形成第二版贡献于广大读者。

本次修改的重点是补充了国内外较新的工艺内容和有关产品质量保证以及可靠性增长的研究成果。本书重点修改和补充之处是:

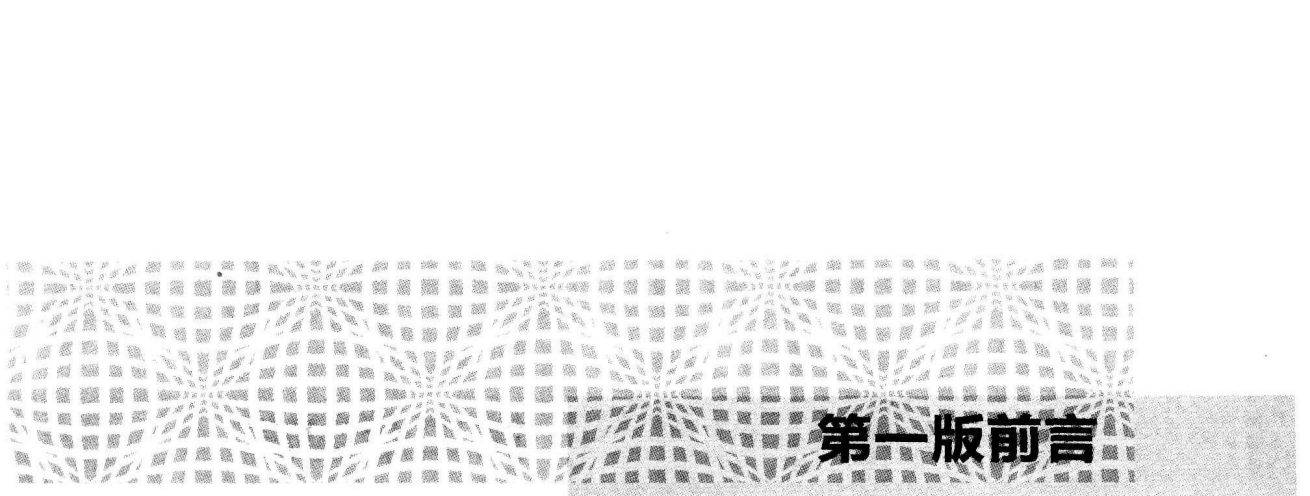
- (1) 美国氧化铝瓷金属化标准及其技术要点;
- (2) 俄罗斯实用陶瓷-金属封接技术;
- (3) 陶瓷纳米金属化技术;
- (4) 毫米波真空电子器件用陶瓷金属化技术;
- (5) 陶瓷-金属封接结构的经验计算;
- (6) 显微结构与陶瓷金属化;
- (7) 陶瓷-金属封接技术的可靠性增长;
- (8) 陶瓷金属化玻璃相迁移全过程;
- (9) 陶瓷-金属封接技术应用的新领域;
- (10) 二次金属化的烧结镍技术等。

在编写过程中,得到了闫铁昌所长的关心和支持,深表敬意,也得到了不少同行的鼓励、帮助和赞助,他们是:江苏常熟银洋陶瓷器件有限公司高永泉总经理;北京路星宏达电子科技有限公司李琪董事长;湖北孝感汉达电子元件有限公司林迎政总经理;辽宁锦州华光电力电子集团公司薛晓东董事长;福建厦门晶华特种陶瓷有限公司苏国平董事长;山东晨鸿电气有限公司王惠玉董事长;陕西宝光陶瓷科技有限公司相里景龙总经理;湖北汉光科技股份有限公司李新益总工程师;湖南湘瓷科艺有限公司杨子初总经理;辽宁锦州金属陶瓷有限公司毕世才董事长;贵州贵阳振华集团宇光分公司张毅总工程师。在此谨致谢意。

最后要特别感谢刘征教授为本书欣然作序。

编 者

2010年11月



第一版前言

就世界范围来说,陶瓷-金属封接技术已经历了 60 多年的生产、发展和逐渐成熟的过程。这项技术最初是适应于真空电子器件的需求而开发起来的,随着科学技术的日益进步,该技术已广泛应用于半导体和集成电路封装、电光源、激光器件、原子能和高能物理、宇航、化工、冶金以及医疗设备等行业,其应用前景经久不衰,日益看好。

本书涉及内容广泛,包括材料(陶瓷、金属、焊料等)、封接工艺(一次和二次金属化、焊接规范、气氛控制等)以及界面显微结构的分析等。这是一本从实践中来,而又能结合我国实际情况上升到理论并着重于生产技术的书,颇具特色。特别是有关封接机理和活化 Mo-Mn 封接技术的内容占有较大篇幅,有详细论述,这与我国行业的现状和发展趋势比较贴近。

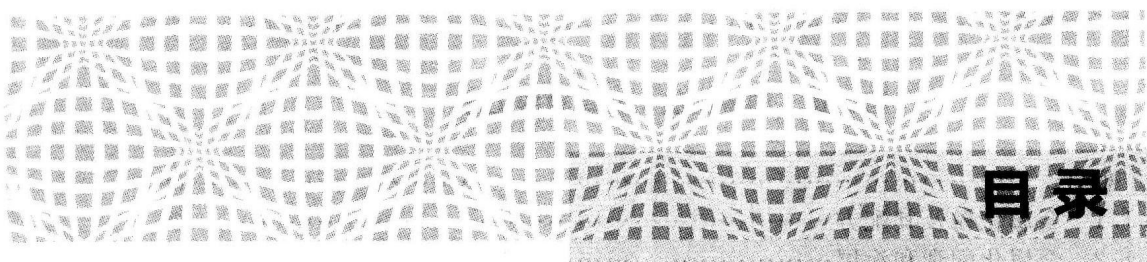
虽然我国有许多从事陶瓷-金属封接技术方面研究和生产的专家,并取得了一定的科研成果,但在生产技术上与国外先进国家相比,仍有一定的差距;在生产线上出现的工艺和质量问题也是屡见不鲜。就整体陶瓷-金属封接技术来说,可以认为接近成熟,但并不是非常成熟;还有许多技术,包括封接材料、结构设计、金属化配方,特别是二次金属化工艺、纳米技术的应用等,亟待我们去继续研究、开发。

本书是作者历经 40 年的生产实践和科学实验的总结,其内容会有一定的局限性,在工艺和技术内容的叙述中,也难免会有不尽确切甚至是错误的地方,敬请同行批评指正。

在成书文稿的整理、编排、成稿和出版过程中,一直得到中国矿业大学韩敏芳博士和刘泽同学的帮助,特此表示感谢。同时也感谢书中所有被引用文献的作者的支持和帮助。最后要特别感谢陈立泉院士为本书欣然作序。

编 者

2005 年 1 月



目录

第 1 章 陶瓷-金属封接工艺的分类、基本内容和主要方法

1.1 陶瓷-金属封接工艺的分类.....	1
1.2 陶瓷-金属封接工艺的基本内容.....	2
1.2.1 液相工艺	2
1.2.2 固相工艺	4
1.2.3 气相工艺	5
1.3 陶瓷-金属封接工艺的主要方法.....	6

第 2 章 真空电子器件用陶瓷-金属封接的主要材料和陶瓷超精密加工

2.1 概述	8
2.2 陶瓷材料	10
2.2.1 Al_2O_3 瓷.....	11
2.2.2 BeO 瓷	20
2.2.3 BN 瓷	28
2.2.4 AlN 瓷	31
2.2.5 CVD 金刚石薄膜	38
2.2.6 高温瓷釉.....	40
2.3 精细陶瓷的超精密加工	50
2.3.1 概述.....	50
2.3.2 陶瓷超精密机械加工的几种方法.....	50
2.3.3 陶瓷超精密加工的关键.....	52
2.3.4 结束语.....	53
2.4 金属材料	54
2.4.1 W、Mo 金属	54
2.4.2 可伐等定膨胀合金.....	56

2.4.3	特种 W、Mo 合金	58
2.4.4	无氧铜和弥散强化无氧铜	61
2.4.5	焊料	64

第 3 章 陶瓷金属化及其封接工艺

3.1	概述	69
3.1.1	金属化粉及其配方	69
3.1.2	金属化配膏和涂层	70
3.1.3	金属化烧结工艺流程	70
3.1.4	等静压陶瓷金属化	71
3.2	95%Al₂O₃ 瓷晶粒度对陶瓷强度和封接强度的影响	71
3.2.1	概述	71
3.2.2	陶瓷样品的制备	73
3.2.3	晶粒度的测定	73
3.2.4	Mo 粉颗粒度 FMo-01	74
3.2.5	金属化配方和规范	74
3.2.6	不同晶粒度的陶瓷强度和对封接强度的影响	74
3.2.7	讨论	77
3.2.8	结论	81
3.3	表面加工对陶瓷强度和封接强度的影响	81
3.3.1	概述	81
3.3.2	实验材料和方法	82
3.3.3	实验结果	83
3.3.4	讨论	87
3.3.5	结论	91
3.4	95%Al₂O₃ 瓷中温金属化配方的经验设计	91
3.4.1	概述	91
3.4.2	金属化配方中活化剂的定性选择	92
3.4.3	活化剂质量分数的定量原则	93
3.4.4	讨论	94
3.4.5	具体计算	95
3.4.6	结论	96
3.5	常用活化 Mo-Mn 法金属化时 Mo 的化学热力学计算	96
3.5.1	概述	96
3.5.2	化学热力学计算	97
3.5.3	实验结果与讨论	100
3.5.4	结论	101

3.6 活化 Mo-Mn 法陶瓷-金属封接中玻璃相迁移方向的研究	101
3.6.1 概述	101
3.6.2 实验方法	102
3.6.3 实验结果与讨论	102
3.6.4 结束语	105
3.7 活化 Mo-Mn 法陶瓷金属化时 Mo 表面的化学态——AES 和 XPS 在封接机理上的应用	106
3.7.1 概述	106
3.7.2 实验程序	107
3.7.3 表面分析和结果	108
3.7.4 结论	111
3.8 陶瓷低温金属化机理的研究	112
3.8.1 概述	112
3.8.2 实验方法和程序	113
3.8.3 实验结果	114
3.8.4 讨论	116
3.8.5 结论	119
3.9 电力电子器件用陶瓷-金属管壳	119
3.9.1 概述	119
3.9.2 管壳生产的工艺流程	120
3.9.3 管壳用陶瓷零件	120
3.9.4 管壳用金属零件	121
3.9.5 陶瓷-金属封接结构	122
3.9.6 国内和国外管壳生产的不同点和差距	123
3.10 陶瓷金属化厚度及其均匀性	125
3.10.1 概述	125
3.10.2 活化 Mo-Mn 法金属化层厚度和过渡层的关系	125
3.10.3 金属化层厚度和组分的均匀性	126
3.10.4 手工笔涂法和丝网套印法的比较	126
3.10.5 结论	127
3.11 活化 Mo-Mn 法金属化机理——$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 物相的鉴定	128
3.11.1 概述	128
3.11.2 实验程序和方法	128
3.11.3 结果和讨论	129
3.11.4 结论	132
3.12 封接强度和金属化强度	132
3.12.1 概述	132

3.12.2	实验程序	133
3.12.3	实验结果	133
3.12.4	讨论	133
3.12.5	结论	134
3.13	陶瓷-金属封接生产技术与气体介质	135
3.13.1	应用	136
3.13.2	讨论	138
3.13.3	结论	139
3.14	不锈钢-陶瓷封接技术	139
3.14.1	常用封接不锈钢的分类和特点	141
3.14.2	典型的几种不锈钢-陶瓷封接结构	142
3.14.3	结论	144
3.15	美国氧化铝瓷金属化标准及其技术要点	145
3.15.1	ASTM 规范	145
3.15.2	Coors 企业规范	148
3.15.3	Wesgo 公司标准	148
3.15.4	几点结论	149
3.16	俄罗斯实用陶瓷-金属封接技术	150
3.16.1	封接制造工艺流程	150
3.16.2	陶瓷金属化膏剂组分和膏剂制备	151
3.16.3	电镀工艺、装架和焊接规范	153
3.17	陶瓷纳米金属化技术	156
3.17.1	概述	156
3.17.2	实验程序和方法	157
3.17.3	实验结果	158
3.17.4	讨论	160
3.17.5	结论	162
3.18	毫米波真空电子器件用陶瓷金属化技术	162
3.18.1	概述	162
3.18.2	金属化层的介电损耗	163
3.18.3	组分和介电损耗的关系	163
3.18.4	金属化层的烧结技术	164
3.18.5	讨论	165
3.18.6	结论	165
3.19	陶瓷-金属封接结构和经验计算	166
3.19.1	典型封接结构	166
3.19.2	经验计算	167
3.19.3	结论	169

3.20 陶瓷-金属封接中的二次金属化和烧结 Ni 技术评估	169
3.20.1 国内外镀 Ni 液的现状和发展	170
3.20.2 等效烧结 Ni 层 (包括 Ni-P) 对封接强度的影响	172
3.20.3 结论	173
3.21 陶瓷二次金属化的工艺改进	174
3.21.1 材料、实验方法和结果	174
3.21.2 讨论	177
3.21.3 结论	177
3.22 显微结构与陶瓷金属化	178
3.22.1 概述	178
3.22.2 目前管壳用电子陶瓷的体系和性能	179
3.22.3 当前我国管壳陶瓷金属化技术状况	181
3.22.4 结论	184
3.23 陶瓷-金属封接技术的可靠性增长	184
3.23.1 概述	184
3.23.2 关于界面应力的评估	185
3.23.3 关于陶瓷表面粗糙度	187
3.23.4 结论	188
3.24 陶瓷金属化玻璃相迁移全过程	188
3.24.1 概述	188
3.24.2 实验程序和方法	189
3.24.3 讨论	190
3.24.4 结论	192
3.25 陶瓷-金属封接技术应用的新领域	193
3.25.1 概述	193
3.25.2 固体氧化物燃料电池	193
3.25.3 惰性生物陶瓷的接合	195
3.25.4 高工作温度、高气密性、多引线芯柱	196
3.25.5 陶瓷-金属卤化物灯	197
3.26 近期国外陶瓷-金属封接的技术进展	199
3.26.1 实验报告	199
3.26.2 分析报告	203
3.27 二次金属化中的烧结 Ni 工艺	203
3.27.1 应用背景	203
3.27.2 烧结 Ni 的基本参数和工艺	204
3.27.3 电镀 Ni 和烧结 Ni、显微结构差异及 Ni 粉细化	204

第4章 活性法陶瓷-金属封接

4.1 概述	207
4.2 95%Al ₂ O ₃ 瓷 Ti-Ag-Cu 活性金属法化学反应封接机理的探讨	209
4.2.1 化学反应的热力学计算	209
4.2.2 热力学计算修正项的引入	209
4.2.3 真空度对化学反应的影响	210
4.2.4 封接温度对化学反应的影响	211
4.2.5 Ti-Ag-Cu 活性法封接机理模式的设想	211
4.3 提高活性法封接强度和可靠性的一种新途径	212
4.3.1 概述	212
4.3.2 实验方法和结果	212
4.3.3 讨论	213
4.3.4 结论	215
4.4 Ti-Ag-Cu 活性合金焊料的新进展	216
4.4.1 概述	216
4.4.2 Wesgo 产品	217
4.4.3 北京有色金属研究总院产品	217
4.4.4 结论	218
4.5 ZrO ₂ 陶瓷-金属活性法封接技术的研究	218
4.5.1 概述	218
4.5.2 实验程序和方法	219
4.5.3 实验结果和讨论	219
4.5.4 结论	221
4.6 活性法氮化硼陶瓷和金属的封接技术	221
4.6.1 概述	221
4.6.2 实验方法和结果	223
4.7 活性封接的二次开发	223
4.8 氮化铝陶瓷的浸润性和封接技术	225
4.8.1 概述	225
4.8.2 AlN 陶瓷的浸润特性	225
4.8.3 AlN 陶瓷的金属化工艺	227
4.8.4 AlN 陶瓷的气密封接	228
4.8.5 结束语	229
4.9 AlN 陶瓷的气密接合	229
4.9.1 概述	229
4.9.2 实验程序和方法	230
4.9.3 实验结果和讨论	230
4.9.4 结论	232

4.10 金刚石膜的封接工艺	233
4.10.1 厚膜法	233
4.10.2 薄膜法	233
4.11 非氧化物陶瓷-金属接合及其机理	233
4.11.1 非氧化物陶瓷-金属接合方法的分类	234
4.11.2 非氧化物陶瓷的金属化	235
4.11.3 非氧化物陶瓷的接合	235
4.11.4 化学反应和接合机理	236
4.11.5 结论	237

第 5 章 玻璃焊料封接

5.1 概述	239
5.1.1 封接温度	239
5.1.2 线膨胀系数	239
5.1.3 浸润特性	240
5.2 易熔玻璃焊料	241
5.2.1 玻璃态易熔玻璃焊料	241
5.2.2 混合型易熔玻璃焊料	242
5.3 高压钠灯用玻璃焊料	244
5.3.1 概述	244
5.3.2 常用玻璃焊料系统组成和性能	244
5.3.3 玻璃焊料的制备工艺	246
5.3.4 关于玻璃焊料的析晶	246
5.4 微波管用玻璃焊料	247

第 6 章 气相沉积金属化工艺

6.1 概述	250
6.2 蒸镀金属化	251
6.2.1 蒸镀钛	251
6.2.2 蒸镀钼	251
6.3 溅射金属化	252
6.4 离子镀金属化	254
6.5 三种常用 PVD 方法的特点比较	255

第 7 章 陶瓷-金属封接结构

7.1 封接结构的设计原则	256
----------------------	-----

7.2 封接结构的分类和主要尺寸参数	257
7.2.1 结构材料和焊料	257
7.2.2 封接结构分类	258
7.3 常用封接结构的典型实例	260
7.3.1 合理和不合理封接结构的对比	260
7.3.2 针封结构封接	260
7.3.3 挠性结构封接	264
7.3.4 特殊结构封接	264
7.3.5 焊料的放置	266

第 8 章 陶瓷-金属封接生产过程常见废品及其克服方法

8.1 金属化层的缺陷	267
8.2 金属化过程中瓷件的缺陷	268
8.3 镀镍层的缺陷	268
8.4 封口处产生“银泡”和瓷件“光板”	268
8.5 钛-银-铜活性法漏气和瓷件表面污染	269
8.6 瓷釉的缺陷及其克服方法	269

第 9 章 陶瓷-金属封接的性能测试和显微结构分析

9.1 概述	271
9.2 封接强度的测量	272
9.2.1 基本的封接强度测试方法	272
9.2.2 实用的封接强度测试方法	276
9.2.3 真空开关管管壳封接强度的测量	278
9.3 气体露点的测量	279
9.3.1 露点法	279
9.3.2 电解法	281
9.3.3 温度计法——硫酸露点计	284
9.4 显微结构分析	285
9.4.1 概述	285
9.4.2 光片的制备方法	286
9.4.3 封接界面的分析	288

第 10 章 国内外常用金属化配方

10.1 我国常用金属化配方	290
-----------------------	-----

10.2 欧洲、美国、日本等常用金属化配方 290

10.3 俄罗斯常用金属化配方 292

附 录

附表 1 电子元器件结构陶瓷材料（国家标准） 294

附表 2 Al_2O_3 陶瓷的全性能和可靠性 296

附图 1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图 304

附图 2 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系平衡状态图 305

附图 3 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 部分相图 305

附图 4 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 相图 306

附图 5 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{SiO}_2$ 假三元系统相图 307

附图 6 金属和陶瓷的线（膨）胀系数比较（0~100℃） 307

附图 7 氢气中金属与其金属氧化物的平衡曲线 308

附图 8 Ag-Cu-Ni（银-铜-镍，silver-copper-nickel）相图 308

参考文献..... 309