

氧化鋁陶瓷表面金屬化與軟銲接合研究  
Surface Metallization and Soldering of Alumina  
(國科會計畫編號：NSC94-2216-224-003)

楊振昇 張世穎  
Zhen-Sheng Yang Shih-Ying Chang

國立雲林科技大學機械工程系  
Department of Mechanical Engineering,  
National Yunlin University of Science & Technology

### 摘 要

本研究利用含有微量稀土元素之 Bi-16Sn-25In-4Ti 活性軟銲合金填料對氧化鋁陶瓷進行表面金屬化，並利用此低熔點合金填料於 120°C 之大氣環境下進行氧化鋁對氧化鋁及氧化鋁對銅接合。本研究結果獲得，此一含稀土元素之低溫活性軟銲填料可在大氣環境，不需助銲劑對氧化鋁陶瓷表面金屬化處理，可應用於陶瓷接合、陶瓷導電、陶瓷導熱或陶瓷電鍍等製程。由於此活性填料與氧化鋁陶瓷界面具有良好的冶金作用，應用於氧化鋁對氧化鋁陶瓷之接合以及氧化鋁對銅的接合可分別獲得 9.4 及 7.4MPa 之良好接合強度。

關鍵詞：氧化鋁，金屬化，低溫合金，活性軟銲

### 一、前言

氧化鋁陶瓷由於生產成本低、機械強度佳且具有良好的絕緣性及優良的導熱性，在電子產業中常作電路基板材料。在實際應用上，陶瓷基板常需與金屬如鋁或銅等散熱元件接合。由於電子元件無法承受以硬銲等方式的高溫接合製程。過高的接合溫度除了可能造成元件的損傷，亦可能因陶瓷與金屬熱膨脹係數的差異造成陶瓷受熱應力而破裂。降低接合溫度能有效降低接合所產生熱應力[1]。若以膠合方式，雖然可在低溫下進行，然而高分子黏膠對熱的傳導性能差，且長時間使用的老化問題會造成接合界面分離。使用傳統低溫的軟銲技術，往往爲了要使軟銲填料能於陶瓷表面潤濕，必須以蒸鍍、濺鍍等昂貴製程先於陶瓷表面進行金屬化處理[2]。最近許多研究已證實銲錫中微量稀土元素的添加能有效改善陶瓷潤濕性[3-5]，此種低溫活性軟銲填料亦成功應用於陶瓷靶材與金屬背板之接合[6,7]。本研究以低熔點之 Bi-Sn-In 合金中添加活性元素 Ti

及微量的稀土元素，開發可在 120°C 以下，於大氣環境中對陶瓷表面進行金屬化處理及低溫接合之技術。

### 二、實驗方法

本研究所使用之軟銲填料是以純度 99.99% 之錫、鎢、鉍、鈦及混合稀土元素按所欲配製之 Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 合金比例置於具高純度氬氣之石英管中封合，再將其置於高溫爐中加熱熔煉，經兩次以上之重熔後，以淬火方式冷卻。配製完成之合金錠以軋壓機軋軋成厚度約 300 $\mu$ m 之箔片。爲確定合金之固相線及液相線溫度及其熔化溫度範圍，取約 10 毫克之銲料合金置於示差掃描熱量計 (DSC)，在流量爲 20ml/min 之氬氣氣氛下，以 10°C 升溫速度量取銲料合金由室溫至 300°C 之 DSC 變化曲線。

金屬化試驗及接合試驗所使用之材料爲純度 99.9% 之氧化鋁陶瓷及商用之純銅。在進行金屬化或接合前，材料表面均以 1200 號砂

紙研磨，再於丙酮中以超音波震盪清洗，待烘乾後分別進行氧化鋁陶瓷金屬化及接合試驗。氧化鋁表面金屬化程序，乃是先將氧化鋁置於熱板上加熱，待溫度達合金熔點溫度 30 °C 以上時，將填料置於氧化鋁表面，當填料完全融化，以不銹鋼刮刀進行機械活化，促使填料在氧化鋁表面均勻塗佈，最後再以刮刀移除多餘填料即完成氧化鋁陶瓷金屬化。金屬化處理後之氧化鋁陶瓷，再於硫酸銅鍍液中進行表面電鍍銅試驗。

接合試驗則是在氧化鋁及銅等接合母材表面如金屬化處理程序塗佈鉍錫填料，於 120 °C 之溫度下，將接合母材相互疊置，再利用接面相互移動的活化方式，促使接合面密合並消除氣孔。接合完成之試片，從熱板上取下，經約 30 秒左右的壓合，待鉍錫填料冷卻凝固即完成接合。接合後的試片，則以掃描式電子顯微鏡進行界面金相觀察，配合能量分散光譜 (EDS) 分析接合界面組成及元素擴散分布情形。接合剪力強度分析，其試樣尺寸如圖 1 所示，在拉力試驗機下進行接合剪力強度試驗。完成強度測試之試片，破斷面並以掃描式電子顯微鏡觀察破斷面形貌。

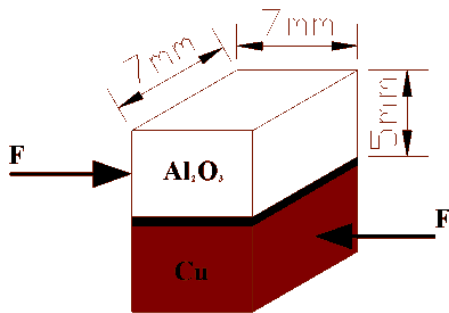


圖 1. 剪力試驗之示意圖

### 三、結果與討論

本研究之 Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 合金填料的 DSC 熱分析試驗結果，如圖 2 所示，其顯示合金融化溫度約在 82°C。圖 3 為本研究 Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 合金之金相顯微組織，在圖中可看出合金中具有較暗之錫與鉍之混合相。以 EDS 對較亮的區域進行元素成分分析獲得 In : Sn=49.2 : 50.8，根據 Yoon 等人對 Sn-Bi-In 合金系統的相平衡研究[8]，可斷定此相為 BiIn 相。

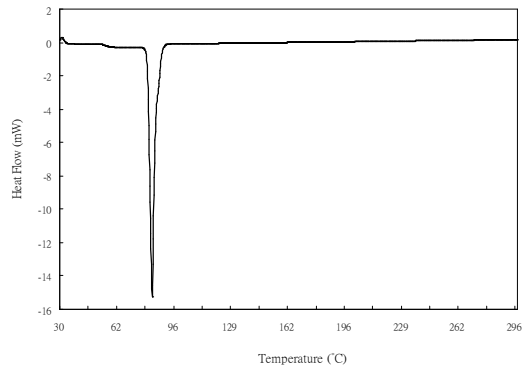


圖 2 本研究軟鉍填料熱分析曲線

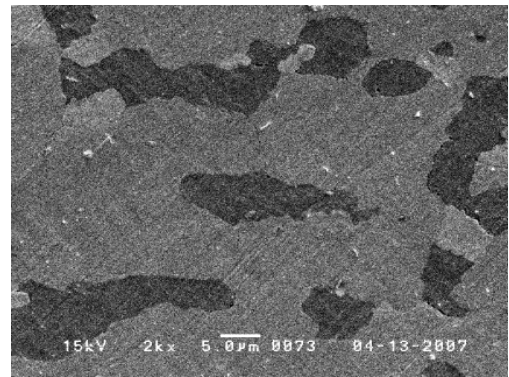


圖 3 本研究軟鉍填料內部金相組織

金屬化處理後之氧化鋁陶瓷，於硫酸銅鍍液中以電流密度 40ASD 進行 10 秒鐘之電鍍，獲得如圖 4 所示之均勻的銅電鍍層。



圖 4 氧化鋁陶瓷表面銅電鍍層形貌

圖 5 為利用 Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 合金填料對氧化鋁與銅活性軟鉍接合的界面金相結構。由圖中可明顯地觀察到

Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 活性填料與銅及氧化鋁接面均十分緊密接觸，在界面上並無空孔或間隙。在此低的接合溫度下，鉍錫與氧化鋁在界面上並無明顯的反應物形成，在鉍錫與銅的界面則上有約  $0.1\mu\text{m}$  的  $\text{Cu}_6(\text{In}, \text{Sn})_5$  介金屬形成。

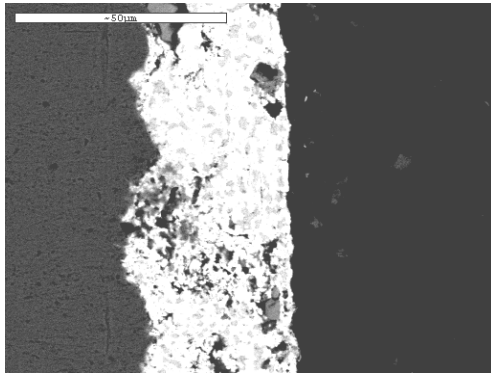


圖 5 氧化鋁/銅活性軟銲接合界面

以 Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 對銅/銅，氧化鋁/氧化鋁及氧化鋁/銅進行活性軟銲接合，經剪力強度試驗，獲得最佳之接合剪力強度分別為 9.7，9.4 及 7.4MPa，如圖 6 所示。

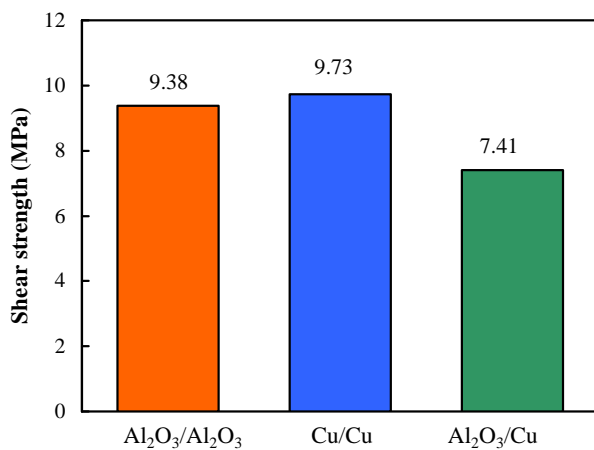


圖 6 以 Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 對氧化鋁/氧化鋁、銅/銅及氧化鋁/銅活性軟銲接合之接合剪力強度

以 SEM 觀察氧化鋁/氧化鋁剪力強度試驗後之破斷面，其結果如圖 7 所示，剪力破斷

發生在鉍錫與氧化鋁的界面上。由圖 7b 中可發現許多鉍錫附著在氧化鋁表面。圖 8 為氧化鋁/銅剪力強度試驗後之破斷面金相顯微結構，鉍錫均位於銅的表面，如圖 8a 所示；在氧化鋁表面則只有少許鉍錫的殘留，如圖 8b 所示，此說明破斷發生在氧化鋁與鉍錫的界面上。

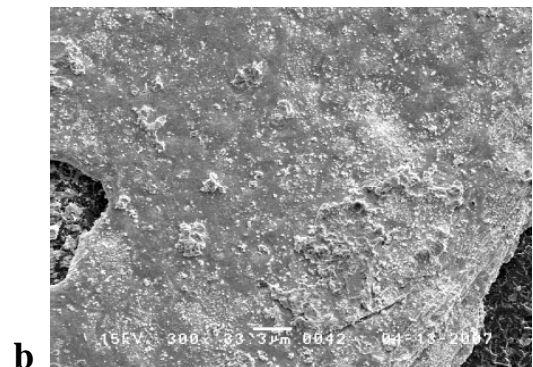
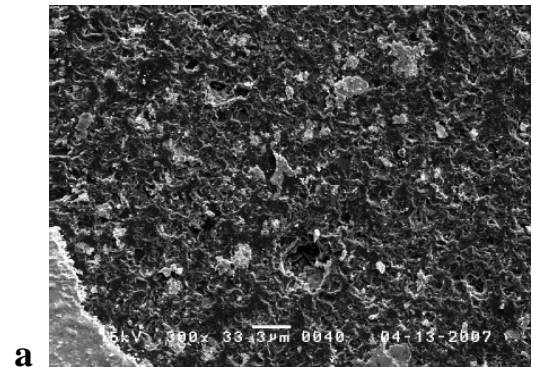


圖 7 氧化鋁/氧化鋁以 Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 接合之剪力強度試驗破斷面顯微組織

先前的許多研究，已證實在鉍錫合金中添加微量的稀土元素可增進鉍錫的潤濕性 [9,10]，有別於這些鉍錫合金所使用均為單一成分之稀土元素，如 Ce 或 La 等。本研究以低價的混合稀土，取代價格極為昂貴的純稀土元素。由接合結果顯示，混合稀土元素可取代 Ce 或 La 單一稀土元素，添加在鉍錫中同樣具有促進反應潤濕的優異功效。

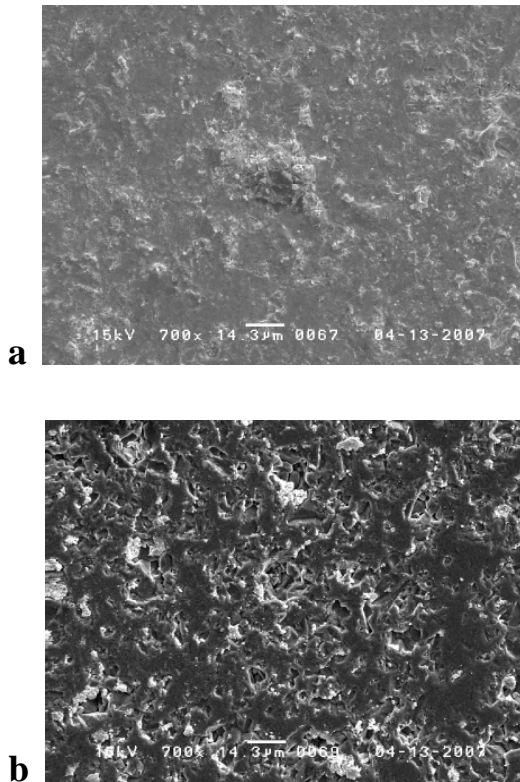


圖 8 氧化鋁/銅以 Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 接合之剪力強度試驗破斷面顯微組織  
(a) 銅表面  
(b) 氧化鋁表面

#### 四、結論

本研究利用 Bi-16Sn-25In-4Ti-0.1Re 低溫活性填料，能在 120°C 以下的大氣環境中在沒有助焊劑及母材未經濺鍍等處理的條件下成功完成氧化鋁表面金屬化及接合。相較傳統含昂貴稀土元素之活性軟焊填料，本研究採用低價之混合稀土元素提供一經濟有效的陶瓷接合技術，此低溫活性填料亦可供作陶瓷電鍍或導電處理等金屬化製程。

#### 五、誌謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會 NSC94-2216-224-003 計畫經費支持，特此致謝。

#### 六、參考文獻

1. S. Y. Chang, Y. T. Hung, and T. H. Chuang, "Joining Alumina to Inconel 600 and UMo-50 Superalloys Using an

- Sn10Ag4Ti Active Filler Metal", JMEPEG, 12 [2] 123-127 (2003).
2. C. C. Lee and S. Choe, "Fluxless In-Sn Bonding Process at 140°C", Mat. Sci. Eng., A333 45-50 (2002).
3. A. G. Ramirez, H. Mavoori, and S. Jin, "Bonding Nature of Rare-Earth-Containing Lead-Free Solders", Appl. Phys. Lett., 80 [3] 398-400 (2002).
4. F. Hillen, D. Pickart-Castillo, I. J. Rass, and E. Lugscheider, "Solder Alloys and Soldering Processes for Flux-free Soldering of Difficult-to-Wet Materials", Weld. & Cutting, 52 [8] 162-165 (2000).
5. D. Pickart-Castillo, F. Hillen, and I. Rass, "Großserientaugliche Verbindungstechnologie für Metallschäume: Eine Voraussetzung für die Marktdurchdringung", Mat.-wiss u. Werkstofftech., 31 553-557 (2000).
6. S. Y. Chang, L. C. Tsao, M. J. Chiang, C. N. Tung, G. H. Pan, and T. H. Chuang, "Active Soldering of Indium Tin Oxide (ITO) with Cu in Air Using an Sn3.5Ag4Ti(Ce, Ga) Filler", JMEPEG, 12 [4] 383-389 (2003).
7. S. Y. Chang, M. H. Lu, L. C. Tsao, and T. H. Chuang, "Active Soldering of ITO to Copper-Active Soldering of Indium-Tin-Oxide (ITO) Sputtering Targets to Copper Backing Plates Using an Sn56Bi4Ti(Ce, Ga) Filler Metal was Investigated", Weld. J. 4 81-83 (2006).
8. S. W. Yoon, B. S. Rho, H. M. Lee, C. U. Kim, and B. J. Lee, "Investigation of the Phase Equilibria in the Sn-Bi-In alloy System", Met. Mat. Trans. A, 30A 1503-1515 (1999).
9. C. M. L. Wu, D. Q. Yu, C. M. T. Law, and L. Wang, "Microstructure and Mechanical Properties of New Lead-Free Sn-Cu-RE Solder Alloys", J. Electron. Mater., 31 [9] 928-932 (2002).
10. C. M. L. Wu, D. Q. Yu, C. M. T. Law, and L. Wang, "Improvements of Microstructure, Wettability, Tensile and Creep Strength of Eutectic Sn-Ag alloy by Doping with Rare-Earth Elements", J. Mater. Res., 17 [12] 3146-3154 (2002).

