

# 玻璃与 Kovar 合金电场辅助阳极连接时紧密接触 面积扩大过程的动力学\*

陈 铮 董师润

(华东船舶工业学院材料与环境工程系, 镇江 212003)

**摘 要** 在施加电压为 500 V、连接温度为 513—713 K 的条件下, 系统地研究了玻璃与 Kovar 合金电场辅助阳极连接时两者间紧密接触面积扩大过程的动力学。结果表明 玻璃与 Kovar 合金之间紧密接触面积的扩大过程受玻璃的弹性变形或粘性流动控制(取决于连接温度)。低于临界温度(约为 663 K)时, 紧密接触面积扩大过程的激活能约为 67 kJ/mol(弹性变形控制), 与玻璃电传导的激活能相近, 高于该临界温度时, 相应的激活能为 195 kJ/mol(粘性流动控制)。提出了阳极连接时玻璃与金属紧密接触面积扩大过程的动力学模型

**关键词** 阳极连接, 电场力, 紧密接触, 动力学, 激活能

**中图分类号** TG454

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2001)02-0139-05

## KINETICS OF ENLARGEMENT OF INTIMATELY CONTACTED AREA IN ELECTRIC FIELD-ASSISTED ANODIC BONDING OF GLASS TO Kovar ALLOY

CHEN Zheng, DONG Shirun

Department of Materials Science and Environment Engineering, East China Shipbuilding Institute, Zhenjiang 212003

Correspondent: CHEN Zheng, Tel: (0511)4413196, E-mail: chenz@public.zj.js.cn

Manuscript received 2000-07-07, in revised form 2000-11-13

**ABSTRACT** The kinetics of enlargement of intimately contacted area has been examined for anodic bonding of Kovar alloy to borosilicate glass at temperature range of 513—713 K under applied constant voltage of 500 V. It was suggested that the enlargement of the intimately contacted area between glass and Kovar alloy is controlled by elastic deformation or viscous flow of the glass depending on the bonding temperature. When the bonding temperature was lower than critical temperature of 663 K, the estimated activation energy for the process was about 67 kJ/mol (controlled by elastic deformation), close to that for conductivity of the glass. Whereas, for the temperature higher than 663 K, the corresponding activation energy was 195 kJ/mol (controlled by viscous flow). A kinetics model of the enlargement process of intimately contacted area during the anodic bonding of glass to Kovar alloy is proposed to explain these results.

**KEY WORDS** anodic bonding, electrostatic force, intimate contact, kinetics, activation energy

电场辅助阳极连接<sup>[1]</sup>(electric field-assisted anodic bonding)是在比通常热封接要低的温度下连接玻璃与金属及半导体的一种精密连接技术。在微电子器件(如微传感器)等领域有着重要的应用背景<sup>[2]</sup>。由于连接温度低,

因而大大减小了因金属和玻璃热膨胀差异引起的残余应力,且适合于玻璃和低熔点金属如 Al 的连接。研究表明,阳极连接过程中,玻璃中的 Na 离子在电场作用下不断向阴极迁移,导致在阳极附近形成 Na 离子耗尽层。这时电压就主要施加在该耗尽层上,形成极高的电场强度。在玻璃耗尽层中的强结合离子(如非桥氧离子)在高电场作用下也得以迁移。氧离子的迁移和随后发生的阳极金属的氧化是形成界面化学结合和高强度连接的关键<sup>[3,4]</sup>。最近, Morsy<sup>[5]</sup>通过透射电镜观察,证实了在 Kovar-玻璃阳极

\* 国防基础研究基金 99J43.3.13 和日本大阪大学奖学金资助项目  
收到初稿日期: 2000-07-07, 收到修改稿日期: 2000-11-13  
作者简介: 陈 铮,男, 1962 年生, 副教授, 博士

连接时所发生的阳极氧化界面反应。

为了形成玻璃-金属界面的化学连接,首先必须使玻璃和金属之间形成紧密的物理接触。研究表明,阳极连接时,依靠玻璃与金属之间间隙两端的电场产生的电场吸引力即可实现两者的紧密接触,随后可通过玻璃的弹性变形或粘性流动使待连接表面达到大面积的紧密接触<sup>[6]</sup>。Albaugh<sup>[3]</sup>和 Morsy 等<sup>[7]</sup>的实验表明,连接温度低于 669 K 时,紧密接触面积扩大的激活能与玻璃电传导的激活能相近;温度高于 669 K 时,紧密接触面积扩大过程的激活能与玻璃粘性流动的激活能相近,并对低温时通过玻璃的弹性变形达到紧密接触,而高温时则通过玻璃的粘性流动来达到紧密接触作了定性解释。但本文认为,这种定性解释尚缺少科学依据;另外,根据 Newton 粘性流动方程,高温下得到的激活能不可能仅仅决定于玻璃的粘性流动,也应该与电场力(即离子传导)有关。电场辅助阳极连接的物理化学现象和过程是十分复杂的,目前关于玻璃与金属之间的紧密接触过程还缺少深入的分析。为此,本文在玻璃-Kovar 合金阳极连接实验的基础上,通过考察电场力和玻璃的变形来探讨紧密接触面积扩大过程的动力学。

### 1 实验材料及方法

实验用玻璃为 Na-B-Si 玻璃(直径为 25 mm,厚度为 1 mm),主要化学成分(质量分数,%,下同)为: SiO<sub>2</sub> 68.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.60, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.8, Na<sub>2</sub>O 3.83 和 K<sub>2</sub>O 4.06,该玻璃的热膨胀系数与 Kovar 合金(Fe-Ni-Co 合金)的十分相近,大大避免了残余应力对连接的影响。Kovar 合金直径为 20 mm,厚度为 5 mm,待连接表面用 1 μm 的金刚石研磨膏进行最终抛光。阳极连接在 10<sup>-3</sup> Pa 的真空室中进行,如图 1 所示。连接温度由点焊在参考试样上的热电偶进行控制。当加热到预定温度时,对连接试样施加直流电压并保持不同的时间(连接时间),并记录电流的变化过程。连接后透过玻璃可清楚地看到在玻璃与金属之间出现一块紧密接触区域(通常不会在两个区域同时形

成紧密接触),其边缘会出现清晰的 Newton 环。图 2 为用光学显微镜透过玻璃拍摄的试样边缘的 Newton 环,紧密接触区易于辨别,对此类照片进行图像处理可以确定紧密接触面积。此外,还将连接好的试样沿垂直于界面切开制备成金相试样,用扫描电镜 SEM 和电子探针 EPMA 对玻璃-金属界面进行了观察和分析。

### 2 实验结果

#### 2.1 紧密接触面积的扩大

连接后,透过玻璃能清楚地看到玻璃与金属之间形成了紧密接触,紧密接触面积的扩大是通过已接触区域向外侧扩展的,而不是接触点的增加。连接温度为 563—713 K,施加电压为 500 V 时,紧密接触面积分数 ( $S/S_0$ ,  $S$  为连接时间为  $t$  时的接触面积,  $S_0$  为名义面积)与连接时间的关系示于图 3。

当连接温度低于 613 K 时,紧密接触过程均有一孕育期,随温度提高,孕育期缩短并最终消失,紧密接触面积随连接时间的增加而扩大,达到近 100% 紧密接触所需时间则随连接温度的增加而减小。

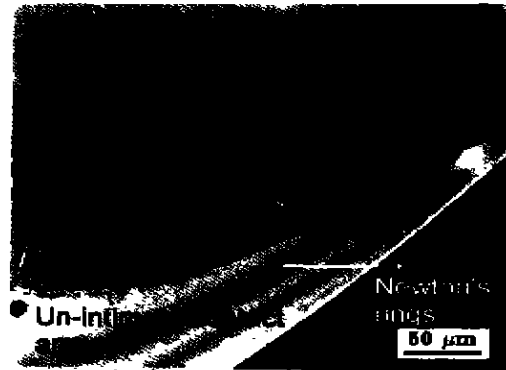


图 2 玻璃与金属未紧密接触区域中的 Newton 环

Fig.2 Newton's rings within the un-intimately contacted area

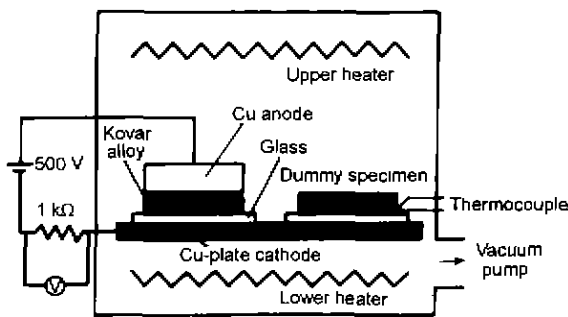


图 1 电场辅助阳极连接装置及连接过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the electric field-assisted anodic bonding apparatus

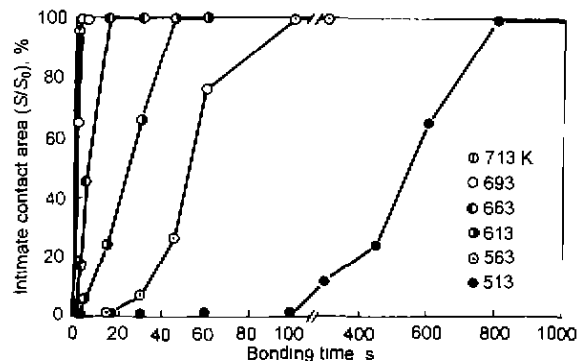


图 3 连接温度和时间对紧密接触面积的影响

Fig.3 Effect of bonding time on intimate contact area at various bonding temperatures

通过在不同温度下达到近 100% 紧密接触面积所需时间与连接温度的关系可求得面积扩大过程的激活能, 如图 4 所示. 连接温度低于 663 K 时, 从线性回归的直线斜率计算的激活能为 67.58 kJ/mol. 该值处于 Na 在氧化硅中传导的激活能范围内 (65—145 kJ/mol). 经测定, 本文实验用玻璃的电传导激活能为 65 kJ/mol. 实验结果表明在该温度范围内, 紧密接触面积的扩大受 Na 离子的迁移控制. 当连接温度高于 663 K 时, 连接时间比用上述激活能预测的要短, 表明不同于前者的另一过程 (对应于一个更大的激活能) 控制着紧密接触面积的扩大. 该过程激活能约为 195.25 kJ/mol. 这一结果显然不同于 Morsy 的结果<sup>[7]</sup>. 为此, 本文将提出动力学模型进行分析.

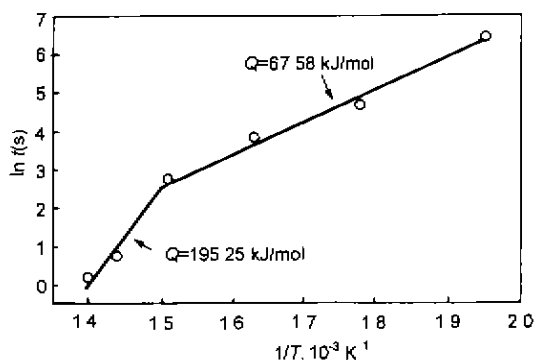


图 4 达到近 100% 紧密接触面积所需的时间与连接温度的关系

Fig.4 Bonding time required to attain nearly 100% intimately contacted area as a function of the bonding temperature at applied voltage of 500 V

## 2.2 连接过程中的电荷传递

施加电压后, 电流迅速增至最大, 然后逐渐降低, 且电流随连接温度的提高而增大<sup>[3]</sup>. 通过电流对时间的积分, 可得到在不同温度下连接时达到完全紧密接触的电荷传递量, 如图 5 所示. 积分的时间范围为从施加电压开始

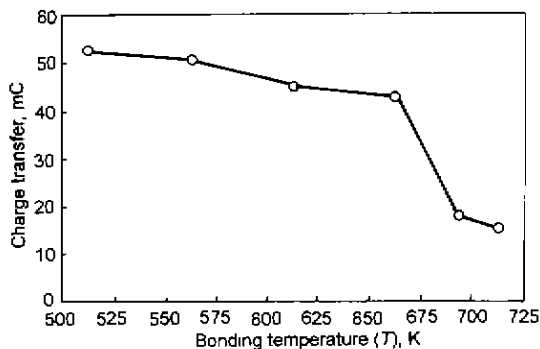


图 5 达到近 100% 紧密接触面积时的电荷传递量与连接温度的关系

Fig.5 Relation between the charge transfer at the time required to obtain nearly 100% intimately contacted area and bonding temperature

到待连接表面全部达到紧密接触. 连接温度低于 663 K 时, 电荷传递量几乎不变, 为 45—50 mC; 相反, 连接温度为 693 和 713 K 时, 电荷传递量降至 15—17 mC.

## 2.3 玻璃—金属界面微观分析

连接后, 用 SEM 和 EPMA 对玻璃—金属紧密接触的连接界面进行了观察和分析, 结果如图 6 所示. 由于玻璃中的 Na 离子比 K 离子更易于移动, 在电场作用下就不断向阴极迁移, 导致在靠近阳极金属的表面区域形成 Na 离子耗尽层. Na 离子耗尽层中非桥氧离子浓度的提高导致在该区域形成高电场, 进而使 K 离子迁移形成耗尽层以及富集层.

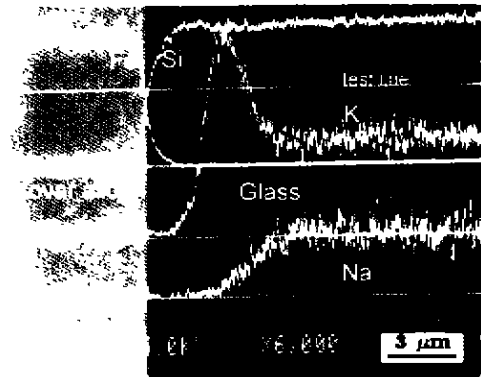


图 6 玻璃—Kovar 合金连接界面的 SEM 像和元素 EPMA 线分析

Fig.6 SEM micrograph and EPMA line analyses across the Kovar alloy-glass joint interface

## 3 讨论

尽管 Kovar 合金和玻璃的待连接表面经过镜面研磨抛光, 但两者间初始接触时仍有约 1—2 μm 的间隙. 阳极连接时, 玻璃与 Kovar 之间的紧密接触是依靠电场 (电场又产生电场力) 来实现的. 玻璃与金属表面之间的电场力  $P$  (形成紧密接触的驱动力) 为<sup>[6]</sup>

$$P = \frac{\epsilon_0 V^2}{2H^2} \quad (1)$$

式中,  $\epsilon_0$  是间隙空间的介电常数,  $H$  为间隙的宽度,  $V$  是间隙两端的电压.

对于可传导的玻璃, 电场力可表达为<sup>[6]</sup>

$$P = \frac{\sigma_s^2}{2\epsilon_0} \quad (2)$$

式中,  $\sigma_s$  为金属阳极表面的电荷密度.

阳极连接开始时, 由于间隙的电容比玻璃的电容大得多, 电压几乎全部施加在玻璃上, 玻璃中的 Na 离子就向阴极迁移, 这样就在靠近阳极的区域形成 Na 离子极化耗尽层, 即负离子 (非桥氧离子) 富集层. 考虑到玻璃两端

的电场强度低, Na 离子迁移速率可表达为<sup>[8]</sup>

$$v = \frac{\nu_0 e \delta^2}{kT} \exp\left(-\frac{Q_c}{kT}\right) \cdot E \quad (3)$$

式中,  $\nu_0$  为离子的振动频率,  $e$  为电子的电量,  $\delta$  为离子的平均跃迁距离,  $k$  为 Boltzman 常数,  $Q_c$  为一次跃迁所需的激活能,  $E$  为玻璃两端的电场强度.

连接时间为  $t$  时 Na 离子耗尽层的平均宽度为

$$X_P = vt = \frac{\nu_0 e \delta^2}{kT} \exp\left(-\frac{Q_c}{kT}\right) \cdot Et \quad (4)$$

许多实验表明<sup>[4,5]</sup>, 如式(4)所示, 连接初期耗尽层宽度随连接时间增加而线性增宽.

金属阳极表面的电荷密度等于离子耗尽层(极化区)中总的电荷密度, 即

$$\sigma_s = \rho X_P \quad (5)$$

式中,  $\rho$  为非桥氧离子的电荷密度, 将方程(5)代入方程(2)得

$$P = \frac{(\rho X_P)^2}{2\epsilon_0} \quad (6)$$

由于在紧密接触之前电荷密度不随时间而变化, 因而电场压力就随耗尽层的增宽而增大.

紧密接触面积随玻璃和金属之间平均间隙  $H$  的减小而相应增大, 这一关系可表达为

$$\frac{S}{S_0} = \frac{H_0 - H}{H_0} \quad (7)$$

式中,  $H_0$  为连接开始时的初始平均间隙宽度.

考虑到 Kovar 合金的强度和厚度远大于玻璃, 可以认为, 在电场力作用下, Kovar 与玻璃之间的紧密接触通过玻璃的弹性变形或粘性流动来完成. 玻璃弹性变形的应变为

$$\epsilon_E = \frac{\sigma}{K} \quad (8)$$

式中,  $K$  为玻璃的弹性模量,  $\sigma$  为作用在尚未接触区域 ( $S_0 - S$ ) 上的电场力(应力). 因  $\sigma$  与时间有关, 将方程(4)和(6)代入方程(8)可得弹性变形的应变速率

$$\frac{d\epsilon_E}{dt} = -\frac{dH}{Hdt} = -\frac{d(\ln H)}{dt} = \frac{2mt}{2\epsilon_0 K (S_0 - S)} \left[ \exp\left(-\frac{Q_c}{kT}\right) \right]^2 \quad (9)$$

其中

$$m = \left( \frac{\nu_0 e \rho \delta^2 E}{kT} \right)^2 \quad (10)$$

玻璃发生 Newton 粘性流动时的应变速率为<sup>[6]</sup>

$$\frac{d\epsilon_v}{dt} = \frac{d(\ln H)}{dt} = \frac{\sigma}{3\eta} \quad (11)$$

其中,  $\eta$  为玻璃的粘度, 表示为

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q_\eta}{kT}\right) \quad (12)$$

其中,  $\eta_0$  为常数,  $Q_\eta$  为粘性流动的激活能. 玻璃的弹性模量  $K$  或粘度  $\eta$  可视为玻璃变形的阻力. 假设在一定条件下弹性应变等于粘性应变, 即

$$\epsilon_E = \epsilon_v \quad (13)$$

将方程(8)和(11)代入方程(13), 就可得到如下的临界关系式或关系图(见图7)

$$9\eta = Kt \quad (14)$$

即

$$\ln t = \ln \frac{9\eta_0}{K} + \frac{Q_\eta}{kT} \quad (15)$$

图7中临界关系线的斜率等于  $Q_\eta/k$ . 方程(15)表明, 在低温区域, 即在临界关系线的右侧, 弹性变形的应变大于粘性流动的应变, 说明紧密接触主要靠弹性变形来完成. 相反, 温度较高时, 粘性流动则起着主导作用. 因此, 紧密接触是通过弹性变形还是粘性流动取决于连接温度和时间.

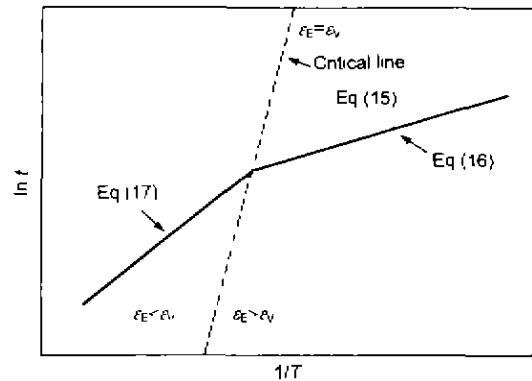


图7 关于  $\epsilon_E = \epsilon_v$  临界关系线与方程(16)和方程(17)关系示意图

Fig.7 Schematic illustration of the critical condition of  $\epsilon_E = \epsilon_v$ , Eq.(16) and Eq.(17)

当紧密接触是靠弹性变形实现时, 利用式(7)中  $H$  与  $S$  的关系, 对方程(9)进行积分可得到达到完全紧密接触的时间为(边界条件为:  $t=0, S=0; t=t, S=S_0$ )

$$\ln t = \frac{1}{2} \ln S_0 - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{m}{2\epsilon_0 K} \right) - \frac{Q_c}{kT} \quad (16)$$

上述关系亦示于图7, 方程(16)和图7表明这时面积扩大过程的激活能等于离子传导的激活能  $Q_c$ . 这与本文图3中低温区域的实验结果和文献[3,7]的结果一致.

如果紧密接触是依靠玻璃的粘性流动实现的, 类似地, 对方程 (11) 积分可得所需的连接时间

$$\ln t = \frac{1}{3} \ln S_0 - \frac{1}{3} \ln \frac{m}{18\epsilon_0\eta_0} + \frac{Q_n + 2Q_c}{3kT} \quad (17)$$

这时, 如图 7 所示, 紧密接触面积扩大的激活能由离子传导和粘性流动的激活能共同决定. 为能估算此时的紧密接触面积扩大的激活能, 用弯曲法测定了实验所用玻璃的粘性流动激活能, 为 430 kJ/mol. 因而可根据方程 (17) 计算得到紧密接触面积扩大过程的激活能  $[(Q_n + 2Q_c)/3]$  约为 185 kJ/mol. 实验中高温条件下面积扩大的激活能 195.25 kJ/mol 与此值接近. 激活能从 67 kJ/mol 转变为 195 kJ/mol 的临界温度约为 663 K.

紧密接触靠弹性变形来实现时, 由于弹性模量  $K$  随温度变化不大, 则达到紧密接触所需的电场力与连接温度关系也不大, 基本为恒定值. 因电场力又正比于电荷传递量 (方程 (6)), 因此, 电荷传递量也变化不大. 图 5 所示的实验结果证明了上述分析. 在高温下, 实现紧密接触所需的电荷传递量小于前者, 表明玻璃在高温下发生粘性流动所需的电场力要比低温时弹性变形所需的电场力小.

#### 4 结论

(1) 玻璃与 Kovar 合金阳极连接时, 两者之间的紧密接触面积随连接时间的延长而增大, 提高连接温度加速了紧密接触面积扩大的速率.

(2) 从达到近 100% 紧密接触时连接时间 ( $\ln t$ ) 与连接温度 ( $1/T$ ) 的关系求得紧密接触过程的激活能. 温度

低于 663 K 时, 激活能为 67 kJ/mol; 温度高于 663 K 时为 195 kJ/mol.

(3) 激活能变化的临界温度对应于玻璃的弹性应变等于其粘性应变的临界条件.

(4) 温度低于 663 K 时, 玻璃与 Kovar 合金之间紧密接触面积扩大过程依靠玻璃的弹性变形来完成, 温度高于 663 K 时的, 则是依靠玻璃的粘性流动.

(5) 随连接温度提高, 达到完全紧密接触的电荷传递量从临界温度时的 45—50 mC 降为 15—17 mC.

感谢日本大阪大学接合科学研究所 K. Ikeuchi (池内建二) 教授和 M. Takahashi (高桥 诚) 博士对本工作的大力支持以及西安交通大学材料系张建勋教授给予的指导和帮助.

#### 参考文献

- [1] Mack S, Baumann H, Gosele U, Werner H, Schlogl R. *J Electrochem Soc*, 1997; 144: 1106
- [2] Albaugh K B. *J Am Ceram Soc*, 1992; 75: 2644
- [3] Albaugh K B. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 3089
- [4] Nitzsche P, Lange K, Schmidt B, Grigull S, Kreissig U. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 1755
- [5] Morsy M A, Ishizaki K, Ikeuchi K, Ushio M. *Q J Jpn Weld Soc*, 1998 16: 157
- [6] Anthony T R. *J Appl Phys*, 1983, 54: 2419
- [7] Morsy A, Ikeuchi K, Ushio M. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 1511
- [8] Guan Z Z. *Physics Properties of Inorganic Materials*. Beijing: Tsinghua University Press, 1992: 219  
(关振择主编. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992: 219)