



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102046909 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 200980120550. 4
 (22) 申请日 2009. 03. 30
 (30) 优先权数据
 498/08 2008. 04. 02 CH
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2010. 12. 02
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/CH2009/000107 2009. 03. 30
 (87) PCT申请的公布数据
 W02009/121196 DE 2009. 10. 08
 (73) 专利权人 瑞士材料试验研究所
 地址 瑞士迪本多夫
 (72) 发明人 马赛厄斯·科布尔 海因里希·曼兹
 (74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 11105
 代理人 贾静环
 (51) Int. Cl.
 E06B 3/663 (2006. 01)
 E06B 3/673 (2006. 01)

(56) 对比文件
 US 4393105 A, 1983. 07. 12,
 EP 1298102 A1, 2003. 04. 02,
 US 3470348 A, 1969. 09. 30,
 US 6637644 B2, 2003. 10. 28,
 US 6444281 B1, 2002. 09. 03,
 CN 1351578 A, 2002. 05. 29,
 CN 1168708 A, 1997. 12. 24,

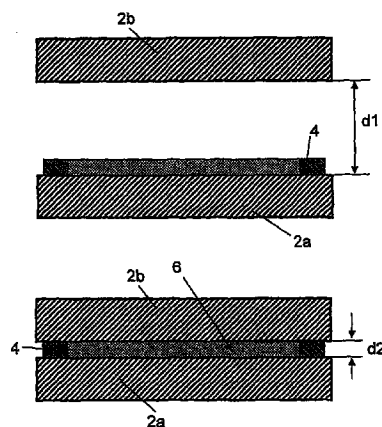
审查员 杨林

权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称
 复合材料及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种复合材料,其包括由在升高温度下离子导电的氧化材料构成的两个组件(2a, 2b),这两个组件在位于其间的结合区域(6)中通过焊接搭接片(4)以介质密封的方式互相结合。为了形成可靠的结合,按照本发明,所述焊接搭接片由低熔点锡合金形成,该低熔点锡合金具有重量份额至少为 65% 的锡和最高为 350°C 的熔点,并包含至少一种活泼金属作为合金成分。



1. 一种复合材料,包括两个组件(2a,2b),这两个组件在位于其间的结合区域(6)中通过焊接搭接片(4)以介质密封的方式互相结合,其中至少一个所述组件至少在面向结合区域的面上具有由在升高温度下离子导电的氧化材料形成的外层,其特征在于,所述焊接搭接片由低熔点锡合金形成,所述低熔点锡合金具有重量份额至少为 65%_w 的锡和最高为 350℃ 的熔点,并包含选自活泼金属的至少一种作为合金成分,或者包含选自铝、铍、镁、钙、锂、钠、钾、锶、镓或铟中的至少一种和硅作为合金成分,其中,所述焊接搭接片与各个组件通过阳极键合(AB)相连,所述组件面向结合区域的外层由在升高温度下离子导电的氧化材料形成。

2. 根据权利要求 1 所述的复合材料,其中,所述活泼金属选自铝、铍、镁、钙、锂、钠、钾、锶、镓或铟。

3. 根据权利要求 1 所述的复合材料,其中,所述活泼金属选自铝、铍、镁、锂、钠、镓、铟。

4. 根据权利要求 1 所述的复合材料,其中,所述活泼金属为铝、锂或铍。

5. 根据权利要求 1 所述的复合材料,其中,所述活泼金属是铝。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的复合材料,其中,所述焊接搭接片为环形构造,以便在所述两个组件之间限定以介质密封方式封闭的内部空间。

7. 根据权利要求 6 所述的复合材料,其中,所述两个组件之间的距离在结合区域中为 5 至 500 μm。

8. 根据权利要求 6 所述的复合材料,其中,所述两个组件构造为玻璃片。

9. 根据权利要求 7 所述的复合材料,其中,所述两个组件构造为玻璃片。

10. 根据权利要求 8 所述的复合材料,其中,所述以介质密封方式封闭的内部空间处于高真空下,以用作高度绝缘的复合片。

11. 根据权利要求 9 所述的复合材料,其中,所述以介质密封方式封闭的内部空间处于高真空下,以用作高度绝缘的复合片。

12. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的复合材料,其中,所述两个组件构造为玻璃片和 / 或陶瓷片,以用作微机电或微电子组件的封装。

13. 根据权利要求 6 所述的复合材料,其中,所述两个组件构造为玻璃片和 / 或陶瓷片,以用作微机电或微电子组件的封装。

14. 根据权利要求 7 所述的复合材料,其中,所述两个组件构造为玻璃片和 / 或陶瓷片,以用作微机电或微电子组件的封装。

15. 一种用于制造按照权利要求 1 至 14 中任一项所述的复合材料的方法,包括步骤:
或者

a1) 将两个组件(2a,2b)加热到高于作为焊接搭接片的锡合金的熔点的温度,其中一个组件(2a)事先被覆盖以锡合金层(4),该锡合金层(4)是相应于要以介质密封方式结合的结合区域按规格裁切的;

a2) 将两个组件(2a,2b)如下地结合在一起:使得利用位于其中的锡合金在两个组件(2a,2b)之间形成结合区域;

a3) 通过液态阳极键合形成焊接搭接片,方法是:向位于结合区域(6)中的锡合金相对于每一个组件(2a,2b)施加 300 至 2000V 的正电压,所述组件的面向结合区域的外层是由在升高温度下离子导电的氧化材料所形成;

或者

b1) 将两个组件 (2a, 2b) 加热到高于作为焊接搭接片的锡合金的熔点的温度；

b2) 将两个组件如下地结合在一起：使得两个组件之间空出待利用焊接搭接片以介质密封方式结合的结合区域 (6)；

b3) 如下地引入液态的锡合金 (4)：使得结合区域 (6) 被其填充；

b4) 通过液态阳极键合形成焊接搭接片，方法是：向位于结合区域中的锡合金 (4) 相对于每一个组件 (2a, 2b) 施加 300 至 2000V 的正电压，所述组件面向结合区域的外层是由在升高温度下离子导电的氧化材料形成；

其中，所述锡合金具有重量份额至少为 65%_w 的锡和最高为 350°C 的熔点，并且包含选自活泼金属的至少一种作为合金成分，或者包含选自铝、铍、镁、钙、锂、钠、钾、锶、镓或铟中的至少一种和硅作为合金成分。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中，在步骤 a1) 或 b1) 之前或期间对所述组件进行清洗处理。

17. 根据权利要求 15 所述的方法，其中，所述步骤 a2) 或 b2) 包括在两个组件之间设置至少一个垫片。

18. 根据权利要求 16 所述的方法，其中，所述步骤 a2) 或 b2) 包括在两个组件之间设置至少一个垫片。

19. 根据权利要求 15 的方法，其中，在真空下进行步骤 a1) 至 a3) 或 b1) 至 b4)。

20. 根据权利要求 16 的方法，其中，在真空下进行步骤 a1) 至 a3) 或 b1) 至 b4)。

21. 根据权利要求 17 的方法，其中，在真空下进行步骤 a1) 至 a3) 或 b1) 至 b4)。

22. 根据权利要求 18 的方法，其中，在真空下进行步骤 a1) 至 a3) 或 b1) 至 b4)。

23. 根据权利要求 19-22 任一项所述的方法，其中，所述锡合金包含选自活泼金属的至少一种的氧化物，或者包含选自铝、铍、镁、钙、锂、钠、钾、锶、镓或铟中至少一种和硅的氧化物，以改善润湿特性。

24. 根据权利要求 19-22 任一项所述的方法，用于制造按照权利要求 10 或 11 所述的复合材料，其中，在阳极键合之前将吸气材料设置在两个玻璃片之间的由结合区域封闭的区域中。

25. 根据权利要求 23 所述的方法，用于制造按照权利要求 10 或 11 所述的复合材料，其中，在阳极键合之前将吸气材料设置在两个玻璃片之间的由结合区域封闭的区域中。

复合材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合材料 (Verbundobjekt), 其包括两个组件, 这两个组件在位于其间的结合区域中通过焊接搭接片以介质密封的方式互相结合, 其中至少一个所述组件至少在面向结合区域的面上具有由在升高温度下离子导电的氧化材料形成的外层, 以及涉及一种用于制造该复合材料的方法。

[0002] 背景技术

[0003] 这种类型的复合材料, 例如用于微机电系统 (MEMS) 和在半导体技术中高度绝缘的复合片或封装形式, 是大量公知的。

[0004] 关于第一应用, 通过夹层式 (sandwichartig) 构造的两层片 (其空腔保持为真空) 实现热绝缘能力的极大改进。对于多层片也类似适用。

[0005] 为了制造这样的玻璃复合材料, 公知的是, 将要互相复合的组件 (Bauelement), 特别是玻璃片, 通过接合处理 (Fügeprozess) 特别是焊接处理密封地结合到一起。通常在大气压力下进行焊接处理并且然后将形成的空腔抽真空。

[0006] 特别通常的是以下四种提到的焊接材料。

[0007] 专利 US5902652 描述了使用低熔点玻璃焊料, 以将两个玻璃片互相结合。该接合过程在大约 500°C 进行并且典型地需要数小时。

[0008] 专利公开 US2002/0088842 描述了使用主要基于锡的金属焊料。典型的熔点温度处于 250 至 450°C 范围内。在该方法中首先必须将在作为复合区域设置的边沿区域中的玻璃表面金属化, 由此形成一个可通过焊料良好润湿的表面。否则不能形成稳定的焊接搭接片 (Lotbrücke)。

[0009] 在欧洲专利 EP1199289B1 中描述了该技术的一个扩展。在所述文件中描述了没有预熔化的情况下活泼的锡或锡焊料在玻璃表面上的直接焊接。然而由此获得的结合就机械强度和压力条件下的长时间稳定性来说明显低于阳极键合 (anodische Verbindung) 并且由此作为对于抽真空的绝缘玻璃的边沿结合几乎不允许实际的应用。

[0010] 专利 US6444281 描述了使用基于钢的低熔点金属线以形成密封。由此可以在 200°C 以下的相对低的温度下进行接合过程, 并且不需要将玻璃表面事先金属化。然而该结合的机械稳定性必须通过附加的试剂、特别是通过在密封处外部安置的环氧树脂粘合剂来加强。然而钢的稀有性造成该技术的商业应用的障碍。

[0011] 作为其它的方案, 要提到阳极键合 (anodischer Bonding) 技术。

[0012] 专利 US3470348 描述了在温度升高情况下离子导电的氧化材料与液态金属之间形成阳极键合。在此将液态金属相对于绝缘体设为正电势。通过加热绝缘体, 其导电性极大提高, 由此开始有电流流过。在例如 $20 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ 的电流密度的情况下, 大约在 30 秒内形成化学扩散层并且由此在金属和绝缘体之间形成结合。然而, 在该专利中提出的焊接金属或者是高熔点有毒性的, 或者其以这种形式不能与玻璃形成具有耐机械压力的结合。

[0013] 在专利 US4393105 中描述了用于制造复合玻璃片的阳极键合的应用。其中提出, 将两个玻璃片和一个起垫片 (Abstandshalter) 作用的金属框结合在一起。特别是提出具

有 U 形轮廓的由铝构成的金属框,其每条边 (Schenkel) 分别邻接两个玻璃片中的一个的对应面。通过阳极键合,在金属框和玻璃片之间形成介质密封方式的结合。然而在此证明有问题的是,利用这样的 U 形轮廓需要大面积的大量支柱,其产生大量不期望的热传导。为此在整个范围上以这种方式几乎不能实现密封的阳极接合,因为在整个范围上不能实现与玻璃的相同的接触。

[0014] 同样对于微机电系统 (MEMS) 的制造也考虑了阳极键合,但是没能够实施。例如 Goyal 等人描述了一种利用锡焊料接合两个耐热玻璃基底 (Pyrex-Substrate) 的方法,其中在基底的待接合的区域首先必须设置薄的 Cr/Au 薄膜 (A. Goyal, J. Cheong and S. Tadigadapa, Tin-based solder bonding for MEMS fabrication and packaging applications, J. Micromech. Microeng. 14(2004)819-825)。在引言中 Goyal 等人虽然简短提到阳极键合,但是考虑到提出的不同缺陷而将其舍弃。

发明内容

[0015] 本发明要解决的技术问题是,改进本文开头提到种类的复合材料并且提供一种用于制造该复合材料的方法。

[0016] 本发明通过权利要求 1 的特征部分以及通过按照权利要求 10 的制造方法解决上述技术问题。

[0017] 按照本发明的复合材料包括两个组件,这两个组件在位于其间的结合区域中通过焊接搭接片以介质密封的方式互相结合。至少一个所述组件中至少在面向结合区域的面上具有由在升高温度下离子导电的氧化材料形成的外层。

[0018] 焊接搭接片由具有重量份额至少为 65%_w 的锡和熔点最高为 350°C 的低熔点锡合金形成,其包含至少一种活泼金属 (aktivierendes Metall) 作为合金成分。符号 %_w 在此以及下文中表示重量百分比。在此,焊接搭接片与两个组件中的每一个 (其面向结合区域的外层由在升高温度下离子导电的氧化材料形成) 通过阳极键合 (AB) 相结合。该合金还可以包含多种活泼金属。

[0019] 在第一实施方式中,两个组件中的至少一个完全由在升高温度下离子导电的氧化材料形成。

[0020] 在另一种实施方式中两个组件的至少一个由电绝缘的心材 (Kernmaterial) 形成,其利用由在升高温度下离子导电的氧化材料构成的外层包围。

[0021] 在再一个实施方式中,两个组件中的至少一个由导电的心材形成,其至少具有由在升高温度下离子导电的氧化材料构成的外层

[0022] 在再一个实施方式中,两个组件中的至少一个由心材形成,其至少具有由可以利用锡焊常规进行软焊的材料构成的外层。

[0023] 由于作为焊接材料使用的锡合金具有低熔点,因此可以在比较低的温度下进行接合处理。由此不会不利地影响组件的特性。例如可以使用由钢化玻璃 (getemperte Glas) 构成的组件并且不会损坏可能存在的涂层 (例如低辐射涂层 (英语 “low E coating”))。由于锡合金包含至少一种活泼金属作为合金成分,可以更好地利用液态焊接材料来润湿玻璃表面,这对于形成介质密封的结合是重要的。

[0024] 按照本发明另一个方面,提供了一种用于制造按照本发明的复合材料的方法,包

括步骤：

[0025] a1) 将两个组件加热到高于作为焊接搭接片的锡合金的熔点以上的温度，其中一个组件事先被覆盖以锡合金层，该锡合金层是相应于待以介质密封方式结合的结合区域按规格裁切的；

[0026] a2) 将两个组件如下地结合在一起：使得利用位于其中的锡合金在两个组件之间形成结合区域；

[0027] a3) 通过液态下的阳极键合 AB 形成焊接搭接片，方法是：向位于结合区域中的锡合金相对于每一个组件施加 300 至 2000V 的正电压，该组件的面向结合区域的外层由在升高温度下离子导电的氧化材料所形成；

[0028] 其中，所述锡合金具有重量份额至少为 65%_w 的锡和最高为 350°C 的熔点，并且包含至少一种活泼金属作为合金成分。

[0029] 按照本发明再一个方面，用于制造按照本发明的复合材料的方法包括步骤：

[0030] b1) 将两个组件加热到高于作为焊接搭接片的锡合金的熔点以上的温度；

[0031] b2) 将两个组件如下地结合在一起：使得两个组件之间空出待利用焊接搭接片以介质密封方式结合的结合区域；

[0032] b3) 如下地引入液态的锡合金：使得结合区域被其填充；

[0033] b4) 通过液态下的阳极键合 AB 形成焊接搭接片，方法是：向位于结合区域中的锡合金相对于每一个组件施加 300 至 2000V 的正电压，所述组件的面向结合区域的外层是由在升高温度下离子导电的氧化材料形成；

[0034] 其中，所述锡合金具有重量份额至少为 65%_w 的锡和最高为 350°C 的熔点，并且包含至少一种活泼金属作为合金成分。

[0035] 上面描述的两个方法区别特别在于焊接材料的施加方式。在第一种情况下，将合金的一个相应的剪切部分 (Zuschnitt)、例如薄的框架形条纹，置于一个组件上。随后将两个组件这样结合在一起，使得所述剪切部分以夹层方式位于两个组件之间。在第二种情况下，首先将两个组件这样结合在一起，使得之间空出一个要利用焊接材料填充的结合区域。随后将锡合金以液体形式填充到两个组件之间的所述结合区域中。

[0036] 虽然在此一直描述的是两个组件的结合，然而按照本发明可以容易地扩展到具有多于两个组件的结构。然后分别将两个组件按照本发明的方式互相结合。

[0037] 本发明的其他优选的实施方式在所附权利要求中限定。

[0038] “活泼金属”的概念在本文中原则上理解为任何金属元件，其简化了与相关组件的氧化材料的结合，即，其比锡更容易被阳极氧化以及在边界区域能够形成机械稳定的氧化接缝 (Gefüge) 或者与玻璃好的结合。

[0039] 对于由玻璃构成的组件，作为活泼金属优选将铝、铍、镁、钙、锂、钠、钾、硅、锗、镓或铟形成合金，其中优选从铝、铍、镁、镓、铟、锂、钠中选择金属。在此特别优选铝、锂、铍。已经表明，利用锡铝合金实际上在锡焊料 - 玻璃界面上不会形成可见的氧化，这对于形成均匀的和介质密封的结合是重要的。

[0040] 软锡焊中活泼金属的重量份额优选至少为 0.0005%_w 并且最高为 5%_w。

[0041] 原则上，焊接搭接片可以具有不同的几何构造。因此可以通过斑点形的或条纹形的焊接搭接片将两个组件互相结合。然而为了在两个组件之间形成以介质密封方式封闭的

内部空间,优选环形地构造焊接搭接片。

[0042] 原则上可以在一个宽的范围中选择焊接搭接片的厚度,即在结合区域中在两个组件之间的距离。作为下限,证明大约 $5\mu\text{m}$ 的厚度可以确保一个处处连续的焊接搭接片。焊接搭接片的最大厚度没有特别的限制并且典型地为大约 1mm ,这主要基于制造技术上的、但是还有稳定性和成本原因。

[0043] 在本发明一个实施方式中,两个组件构造为玻璃片。这些玻璃片特别用作高度绝缘的复合片,其具有以介质密封方式封闭的处于高真空下的内部空间。

[0044] 在本发明的另一个实施方式中,两个组件构造为玻璃和 / 或陶瓷板并且例如用于作为微机电或微电子组件的封装。

[0045] 在按照本发明的制造方法的一种优选实施方式中,在步骤 a1) 或 b1) 之前或期间对组件进行清洁处理。可以理解的是,根据组件的材料和复合材料的应用领域来选择清洁方法。

[0046] 例如对于制造高度绝缘的复合片要考虑的是,水(即使很小的量)很强地黏附在玻璃表面上并且仅通过加热(即使远超过 200°C)也不能完全去除。为了避免在完成复合片中的空腔中最不期望的水的解吸(Wasserdesorption),应该尽可能完全地去除水。此外还必须去除可能存在的碳化合物,因为否则的话其通过太阳的UV光随着时间会分解为小的挥发性的分子,这同样会导致不期望的压力增加。为了去除水和碳化合物,可以应用公知的方法,其中这样的预处理合适地在高真空(Feinvakuum),即,在大约 1mbar 数量级的剩余压力下进行。在此可以通过利用UV光和 / 或臭氧的处理消除碳化合物,通过在高真空加热至大于 250°C 使水解除吸附。通过溅射(例如利用氩离子)同样可以有效地消除水和碳化合物。

[0047] 根据应用领域和特别是待结合的组件的面积的不同,优选或必须在将两个组件结合到一起时在其间设置至少一个垫片。

[0048] 原则上可以在环境空气或者也可以在惰性气体氛围下实施按照本发明的方法。然而按照本发明的特别优选的实施方式,步骤 a1) 至 a3) 以及步骤 b1) 至 b4) 可以在真空下,优选在最高大约为 10^{-4}mbar 的剩余压力下进行。在此重要的是,在加热组件时产生的蒸汽或气体可以被无阻碍地抽出。也就是为此要考虑,组件在排气期间尚足够地互相间隔开并且特别是不存在死体积(Totvolumina)。

[0049] 在真空下或在惰性气体下工作时表明,活泼金属的少量氧化物的存在,例如最高为 500ppm 的重量份额,对液态锡合金的润湿行为具有有利的影响。如果合金包含多种活泼金属,则可以存在所有或部分所述活泼金属的氧化物。通过改善的润湿行为,利用液态锡合金无缝地覆盖结合区域是有利的,这例如可以形成处处连续的液态的无缝焊接框架。

[0050] 期望的金属氧化物可以通过氧化液态活泼成分(例如 Al_2O_3 中的Al)在可能受限的条件下(氧气浓度、温度、反应器设计和几何形状、流动行为)而产生,例如直接在焊接期间或者在将含氧气体中引入到高真空环境之前产生。或者,为形成氧化物所需的氧化剂还可以作为液体(例如 H_2O_2)、作为盐(例如 KClO_4) 或作为盐溶液计量加入,以便获得期望量的氧化物。

[0051] 此外在制造复合片时,在阳极键合之前,将公知的吸气材料(Gettermaterial)设置在两个玻璃片之间的由结合区域包围的区域中。

附图说明

[0052] 以下借助附图详细解释本发明。其中，

[0053] 图 1 以示意性截面图示出了复合材料制造方法第一实施方式的两个瞬时图 (Momentaufnahme)；

[0054] 图 2 以示意性截面图示出了阳极键合的过程；

[0055] 图 3 以示意性截面图示出了复合材料制造方法第二实施方式的三个瞬时图；

[0056] 图 4 示出了具有两个组件的复合材料的第一实施方式，该组件由在升高温度下离子导电的氧化材料构成；

[0057] 图 5 示出了具有上组件和下组件的复合材料的第二实施方式，其中上组件由在升高温度下离子导电的氧化材料构成，下组件具有由在升高温度下离子导电的氧化材料涂覆的电绝缘的核；

[0058] 图 6 示出了具有上组件和下组件的复合材料的第三实施方式，其中上组件由在升高温度下离子导电的氧化材料构成，下组件具有其上侧由在升高温度下离子导电的材料涂覆的电绝缘的核；

[0059] 图 7 示出了具有上组件和下组件的复合材料的第四实施方式，其中上组件由在升高温度下离子导电的氧化材料构成，下组件具有其上侧由通常可软焊的材料涂覆的下组件；以及

[0060] 图 8 示出了制造高度绝缘的复合片的概览图。

具体实施方式

[0061] 在图 1a 和 1b 中示出的实施方式首先提供了两个平板形的玻璃元件 2a 和 2b，它们事先经历了清洗步骤。两个玻璃元件基本上水平对齐并且一开始设置为上下相距距离 d_1 ，如图 1a 所示。这样选择距离 d_1 ，使得然后可以进行无问题的排气，相应地例如为 5cm。下玻璃元件 2a 利用锡合金的层 (Lage) 4 覆盖。如以下还要详细解释的，在此是熔点最高为 350°C 的低熔点锡合金，其包含至少一种活泼金属作为合金成分。相应于要以介质密封方式结合的结合区域裁切层 4 的几何形状。例如为了形成以介质密封方式封闭的位于两个玻璃元件 2a 和 2b 之间内部空间 6，使用围绕玻璃元件边沿附近的框架形的层 4。

[0062] 然后将两个玻璃元件 2a 和 2b 及涂覆的锡焊料层 (Zinnlot-Lage) 4 加热到超过锡合金熔点以上的温度，如到 300°C。这优选在合适的腔中在高真空下进行，如以下举例详细解释的。然后将两个玻璃元件 2a 和 2b 结合在一起，使得利用位于其中的锡合金 4 形成两个玻璃元件之间的结合区域 6。例如在两个玻璃元件 2a 和 2b 之间设置约 200 μm 的距离 d_2 。为此合适的是事先在下玻璃元件 2b 上设置相应的垫片。

[0063] 最后通过阳极键合形成焊接搭接片，方法是，对位于结合区域中的锡合金相对于两个玻璃组件施加 300 至 2000V 的正电压。在图 2 中示意性示出在此进行的过程，其中将两个玻璃元件 2a 和 2b 利用位于其间的锡合金 4 夹在两个接地的电极 E 之间并且锡合金 4 与正电极 \oplus 相连。在液态锡相中，活泼成分，即例如铝，被阳极氧化并且在此形成金属离子例如 Al^{+3} ，其在电场的作用下扩散到玻璃中。同时氧离子（表面 O^- ）也扩散到液态金属中。由此形成氧化的扩散层，其导致机械结合（所谓的“阳极键合 (anodic bond)”）。这样是可

能的,因为两个氧化组件在腔(Kammer)中所设的温度下是离子导电的。除了在表面上形成的金属阳离子发生迁移之外,在氧化组件中包含的阳离子例如 Na^+ 或 K^+ 还从界面移动到锡焊料;在紧靠阴极面的附近的那些阳离子在那里用于电荷平衡。出于这个原因,在键合过程期间的电流通过氧化组件的离子导电性或温度确定。

[0064] 与锡焊料形成合金的活泼金属抵抗不期望的锡氧化物的形成,因其本身比锡更易被氧化,但不能完全防止。在氧气存在下(如在空气中),在焊料熔化时总是期望活泼金属的少量氧化物。少量这样的氧化物甚至可以对整个处理具有正面的效果:如果在两个组件之间引入液态的焊料,则其用于一开始的“最小”的润湿并且允许形成液态焊料处处连续的框架。缺乏氧化物,液态焊料可能由于缺乏润湿而倾向于成滴,这又使得不能形成由液态焊料构成的处处连在一起的框架。

[0065] 在图 3a 至 3c 中示出的实施方式中,进行稍不同的步骤顺序。首先将两个玻璃元件 2a 和 2b 加热并且排气。然后将两个玻璃元件基本上水平地对齐并且以例如 200 μm 的距离 d2 上下设置,这优选通过相应测量的支座来完成。两个玻璃元件之间形成的结合区域 6 在一开始还是空的。然后借助合适的供给系统 8 将液态的锡合金 4 从该侧送入玻璃元件 2a、2b 之间,使得结合区域以期望的方式(优选在其边沿区域)被填充。例如供给系统包括加热的储备容器 10 以及具有喷嘴尖端(Düsen Spitze)的供给管 12。可以理解的是,根据玻璃元件的固定布置的情况不同,可以使用具有可环绕旋转的供给系统,或者可旋转设置玻璃元件而供给系统是静止的。最后,如在第一实施方式中解释的,通过阳极键合形成焊接搭接片,方法是,对结合区域中的锡合金相对于两个玻璃组件施加 300 至 2000V 的正电压。

[0066] 在刚解释的布置的一个此处未详细示出的变化中,在引入锡合金时已经引起了阳极键合。为此目的,一方面将待输入的锡合金保持在正电压,另一方面在两个玻璃元件的每一个上将保持为地电势的导出系统与供给系统的尖端同步地一起运行。在这样一种情况下还可以在真空中或在惰性气体环境中使用绝对无氧化的焊料,因为连续地通过键合过程产生润湿。

[0067] 图 4 至 7 分别示出了为形成焊接搭接片而布置的复合材料的不同基本构造。

[0068] 在图 4 中示出的构造包括两个玻璃元件 2a 和 2b,其二者完全由在升高温度下离子导电的氧化材料构成。为了形成焊接搭接片,向锡合金 4 引入正电势,而两个组件 2a 和 2b 借助对应的金属电极 E 保持在地电势。在此在锡合金 4 和两个组件 2a 和 2b 之间的界面上发生阳极键合(AB)。

[0069] 图 5 中示出的构造包括上组件 2b 和下组件 2u,上组件 2b 由在升高温度下离子导电的氧化材料构成,下组件 2u 包括电绝缘的核 2i(如陶瓷)和由在升高温度下离子导电的氧化材料构成的涂层 2a。为形成焊接搭接片,类似于图 4 中的情况,向锡合金 4 引入正电势,而两个组件 2a 和 2u 借助对应的金属电极 E 保持在地电势。在此在锡合金 4 和两个组件 2b 和 2u 之间的界面上发生阳极键合(AB)。

[0070] 图 6 中示出的构造包括上组件 2b 和下组件 2v,上组件 2b 由在升高温度下离子导电的氧化材料构成,下组件 2v 包括导电核 2m(例如金属板或硅片),其上侧具有由在升高温度下离子导电的氧化材料构成的涂层 2a。为形成焊接搭接片,向锡合金 4 引入正电势,而将上组件 2b 借助对应金属电极 E 保持在地电势。下组件 2v 的导电核 2m 在此作为第二反电极起作用。根据离子导电的组件 2a 的层厚的不同,必须调整施加在第二反电极上的电

势,这在图 6 中通过分压电路示出。在此在锡合金 4 和两个组件 2b 和 2v (或界面 2a) 之间的界面上发生阳极键合 (AB)。

[0071] 图 7 中示出的构造包括上组件 2b 和下组件 2w,上组件 2b 由在升高温度下离子导电的氧化材料构成,下组件 2w 包括任意的基底层 2s,例如硅盘,其上侧利用通常的可软焊的材料 2f 涂覆。2f 也可以是多层系统。为了形成焊接搭接片,向锡合金 4 引入正电势,而将上组件 2b 借助对应的金属电极 E 保持在地电势。在此在锡合金 4 和上组件 2b 之间的界面上发生阳极键合 (AB),而同时在锡合金 4 和下组件 2w 之间形成通常的焊接连接。在此在下组件 2w 上不需要施加电势。

[0072] 用于阳极键合的锡合金

[0073] 表 1 示出了具有任意活泼金属成分的锡基焊料的选项,如其对于制造复合材料可使用的。符号 %_w 在以下表示重量百分比。

[0074] 表 1 锡基础焊料

[0075]

	主合金成分		活性成分		添加的合金成分		熔点
	元素	含量[% _w]	元素	含量[% _w]	元素	含量[% _w]	
SnAl0.01% _w	Sn	99.9	Al	0.01	-	-	232°C
SnAl0.6% _w	Sn	99.4	Al	0.6	-	-	226°C
SnAl2.0% _w	Sn	98.0	Al	2	-	-	350°C
SnAgAl 3.5; 0.6% _w	Sn	95.9	Al	0.6	Ag	3.5	~221°C
SnAgAlCu 3.0; 0.6; 0.5% _w	Sn	95.9	Al	0.6	Ag, Cu	3.0; 0.5	~217°C
SnMg1.0% _w	Sn	99	Mg	1	-	-	~225°C
SnMg3.0% _w	Sn	97	Mg	3	-	-	~213°C
SnMg5.0% _w	Sn	95	Mg	5	-	-	~204°C
SnAgMgCu 4.0; 1.0; 0.5% _w	Sn	94.5	Mg	1	Ag, Cu	4.0; 0.5	~216°C
SnAgMgCu 4.0; 3.0; 0.5% _w	Sn	92.5	Mg	3	Ag, Cu	4.0; 0.5	~204°C
SnAgMgCu 4.0; 5.0; 0.5% _w	Sn	90.5	Mg	5	Ag, Cu	4.0; 0.5	~204°C
SnGa0.2% _w	Sn	99.8	Ga	0.2	-	-	231.5°C
SnGa0.6% _w	Sn	99.4	Ga	0.6	-	-	228°C
SnGa2.0% _w	Sn	98	Ga	2	-	-	222°C
SnLi0.01% _w	Sn	99.9	Li	0.01	-	-	232°C
SnLi0.2% _w	Sn	99.8	Li	0.2	-	-	227°C
SnLi1.2% _w	Sn	99.4	Li	0.6	-	-	~280°C
SnZnLiAl 30;0.3;0.1 % _w	Sn	69.6	Li, Al	0.3 + 0.1	Zn	30	~325°C
SnZnLiAl 30;0.6;0.2 % _w	Sn	69.2	Li, Al	0.6 + 0.2	Zn	30	~335°C

[0076] 该焊料对特定应用的优化有时要求通过改变合金成分（例如 Cu、Ag、Zn）来改变金属接缝的显微结构并由此改变机械特性。由此熔成合金的活泼成分（例如 Li、Mg、Al、Ga）的作用不应考虑。

[0077] 复合片的制造

[0078] 在图 8 中解释了用于制造复合片的方法。将厚度为 6mm 的浮法玻璃片首先用肥皂溶液然后用水清洗，然后利用异丙醇冲洗并且干燥。借助 UV/ 臭氧清洗来去除在表面上剩下的碳污物。紧接着将玻璃通过闸门系统到达前真空腔，在那里其在大约 0.1mbar 的腔压力下被加热到大约 200°C。从那里出来通过另一个闸被引入高真空腔 (HVK) 中，在那里具有 10^{-6} 至 10^{-7} 的背景压力 (Untergrunddruck)。在此将片进一步加热到在 250°C 至 300°C。此时将两个玻璃以大约 20cm 的距离直接上下设置。将吸气材料以及多个垫片引入下半部，所述垫片限定了在复合片之间最后得到的空腔（通常为 250 μm）。当达到了期望的温度，并

且腔中的压力显示 $< 7 \cdot 10^{-5}$ mbar 时,将两个片朝向彼此地降低,直到上片大面积地位于垫片上。此时将选择的液态的焊料化合物 (Lotverbindung) (如 SnAl 0.6%_w) 借助旋转喷嘴喷射到空腔中,从而形成大约 1cm 宽连续连接的焊料框架,其仍为液态的,因为玻璃温度处于焊料的凝固点之上。此时进行阳极键合处理:在 90 秒期间在液态金属框架上施加相对于在两个玻璃板的相对面上的地电极为 1800V 的正电压。在此达到在 300°C 情况下 0.6mA/cm² 的典型的电流密度。将这样制造的复合材料冷却直到低于 228°C 的焊料固化点并且通过闸门系统首先转移到高真空腔中并且然后转移到环境中。由此获得密封的玻璃复合材料 (真空玻璃),具有 $< 10^{-4}$ mbar 的内部压力、最少的碳污物以及吸气材料。

[0079] MEMS

[0080] 在半导体工业中使用所谓“Co-fired”陶瓷外壳用于封装半导体和特别是微机电系统 (MEMS)。这样的外壳通常由多个层通过层压生的未烧制状态的陶瓷材料制造。术语封装是指将电子组件或 MEMS 组件密封封闭在外壳中。

[0081] 将由具有至少 1% mol 含量的 Na⁺ 或 Li⁺ 的氧化陶瓷构成的用于半导体的外壳,借助 UV/ 臭氧清洗最大程度地去除碳化合物并且将其上表面 0 完全浸入液态的 SnAgMgCu 4.0 ;3.0 ;0.5_w 焊料的浴中,使得厚度约 150 μm 的该焊料的“框架”保持粘结在上表面的边沿上。将 MEMS 加速传感器引入到外壳中并且借助环氧树脂粘结在其底部。然后,通过常规的电线接合 (英语“wire bonding”) 形成各个电连接。此后应用由相同陶瓷材料 (如果要封装光学电子器件或 MEMS,或者由透光的碱性玻璃例如浮法玻璃) 构成的用于外壳的合适的盖子,并且在两个电极之间的该装置被钳位 (einklemmen) 到地电势并且被加热到 240°C,在该温度焊料熔化。然后,焊料与导电尖端接触并且通过施加直流电压而具有相对地为 +400V 的电势。5 分钟之后电压被断开,并且用此冷却通过阳极键合形成的复合材料。

[0082] CIGS (铜铟镓二硒化物) 太阳能电池

[0083] 在 3mm 厚的浮法玻璃基体上制造包括 72 个单个 CIGS 电池的尺寸为 0.6m×1.2m 的太阳能电池板。首先,通过平版印刷术将钼电极涂覆 (大约 9cm×9cm) 并且借助溅射法将其接头触点 (首先是 50nm 的 Cr、然后是 500nm 的 Mo) 施加到玻璃基体上。然后使用第二掩膜通过 CVD 共蒸发 (CVD-coevaporation) 施加具有期望化学计量和厚度 (1 to 2 μm) 的光活化的 Cu (In, Ga) Se₂ 层,接着是由硫化镉 CdS 构成的 50nm 厚的薄膜。最后,利用另一掩膜通过溅射覆盖由掺杂 ZnO 构成的导电的透明氧化物层。这样选择最后的掩膜,使得通过到凸出的底部 Mo 导电层的局部偏移实现所有 72 个单个电池的串联电路。然后通过具有 2cm 宽度和约 150 μm 厚的两个 Al 导体条产生整个板件上到第一和最后一个电池的电连接,所述 Al 导电条与 20 μm 厚的 SiO₂ 层和 50/200nm 厚的 Cr/Ni 层绝缘。然后通过一种此处描述的阳极键合方法中来密封地封闭成品太阳能电池板。

[0084] 为此目的,通过等离子体溅射,清洁在板件边沿处并且在由 3mm 厚的浮法玻璃构成的第二覆盖板底面上大约 2cm 宽的条。然后将导电线从侧面引出。然后,将两个半片在氮气环境下加热到 270°C 并且将距离设为 0.5mm。随后,通过喷嘴从侧面引入 SnLi0.01%_w 焊料,从而在整个环境上形成约 1cm 宽的均匀无缝隙的框架,其密封地包围或封闭侧面输入的电连接。通过相对于分别布置在玻璃各个相对侧并且在相同温度水平的框形反电极施加 +1000V 电压,引发阳极键合过程。8 分钟之后断开电源并且冷却太阳能电池板-复合材料。成品由此是以密封方式封闭。利用相同的方法还可以焊入其它类型的太阳能电池,例

如聚合物、Si 或具有有机的“离子液体”电解质的 **Grätzel** 电池,其中后者必须事后被填充入。

[0085] OLED 显示

[0086] OLED(有机发光设备)是常规的发光半导体元件的有价值的替代物。因由有机成分和高特异性表面构成的结构,OLED 对氧化物极其敏感。该应用描述了在保护气体环境下 OLED 显示器的密封封装,这完全排除氧气并由此延长寿命。

[0087] 在 0.25mm 厚的 n 型半导体硅片上如下制备 5cm×9cm 的 OLED 显示器:通过借助平板印刷术、旋涂 (“spincoating”) 有机层和蒸发沉积 (Aufdampfen) 阴极装置 (又为 ITO 平版印刷术),施加由 ITO(铟锡氧化物)构成的透明阳极装置,在所述硅片上事先通过氧等离子体处理形成 SiO₂ 绝缘层。作为蒸发沉积的准备步骤,借助掩膜通过蒸发沉积 100nm Ti 和接着 10nm Ni 将约 1cm 宽的环形条施加到 Si 片的边沿作为可焊接的基础。然后将 1mm 厚的浮法玻璃板朝向完成的 OLED 装置降到 200 μm 距离。在保护气氛下将在上侧和下侧局部的要结合对象边沿的约 2cm 厚的条,通过两个加热的金属框加热到约 270℃,并将液态 SnAlLi0.4;0.2%_w 焊料通过喷嘴系统从侧面引入,由此形成处处连续的框架。此时向焊料引入相对于与玻璃侧相邻的加热的金属电极为 +500V 的电势,并保持 4 分钟。然后断开电源并移除加热的金属框架,然后冷却完成的封装 OLED 显示器。

[0088] 其它说明

[0089] 基于阳极键合发生的电化学反应在阴极侧导致碱性复合材料的形成,诸如在离子导电材料的接缝中的氢氧化钠 (NaOH)。尽管仅存在痕量的这类物质,但是其可以用于探测阳极反应。例如在复合片的情况下,在与金属框架相对面上的玻璃背面上的潮湿石蕊试纸,通过蓝紫色变色表示基本组件的存在。该变色在玻璃的其它位置上不发生。

[0090] 用于探测阳极键合的第二种并且更有说服力的方法是通过电子显微和色散光谱 (EDS) 对抛光样本的分析。为此目的,将尺寸为约 1cm×1cm 的复合区域部分 (玻璃 / 焊料 / 玻璃) 嵌入到环氧树脂中,平磨,抛光,并且最后涂覆几纳米的碳。此时借助扫描电子显微镜 (SEM) 和 EDS 检查横截面。在紧邻界面附近 (约 10 μm) 中的积聚和缺失区域的存在是使用阻极键合的清楚证明。

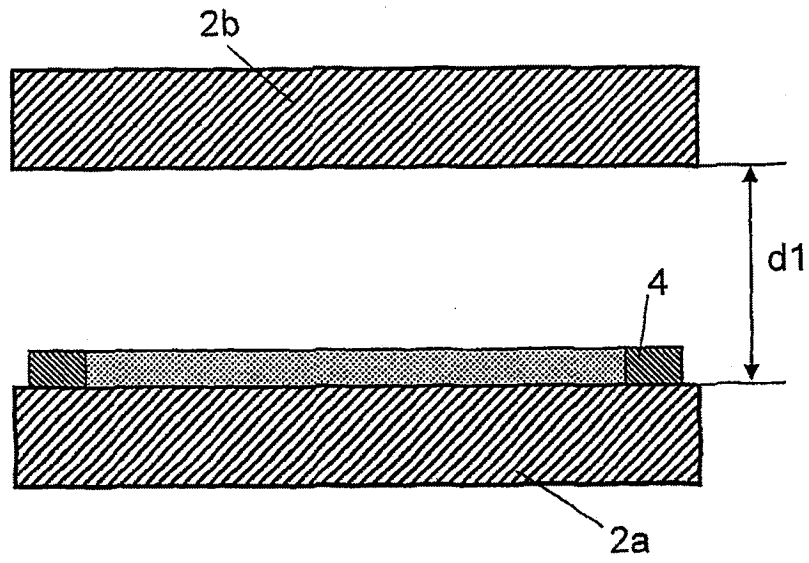


图 1a

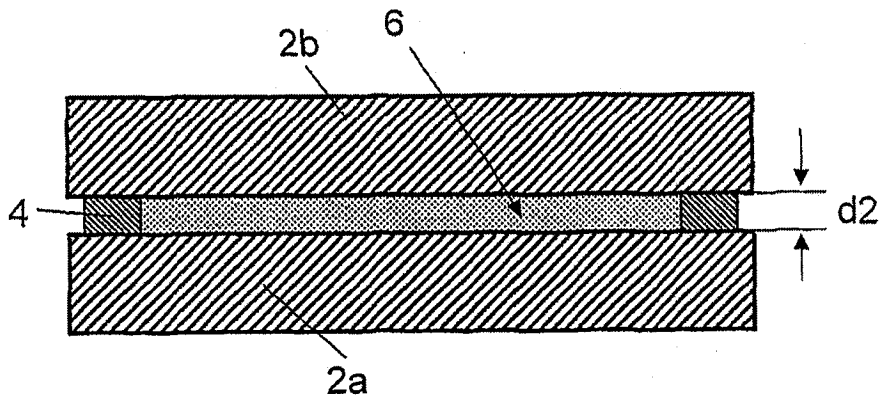


图 1b

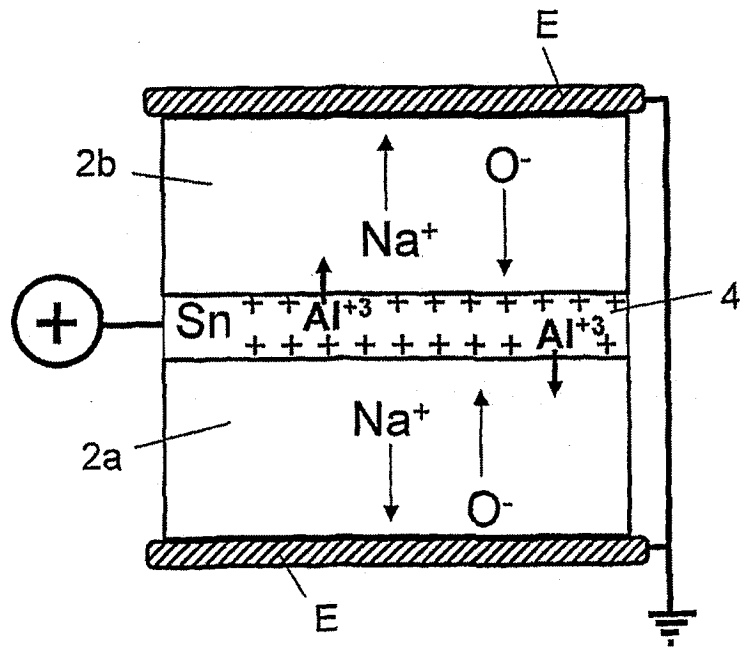


图 2

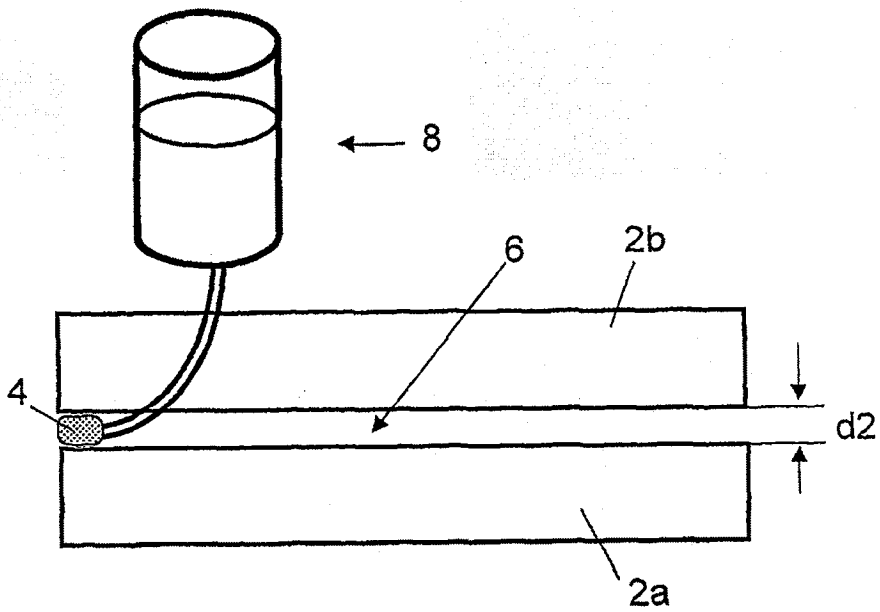
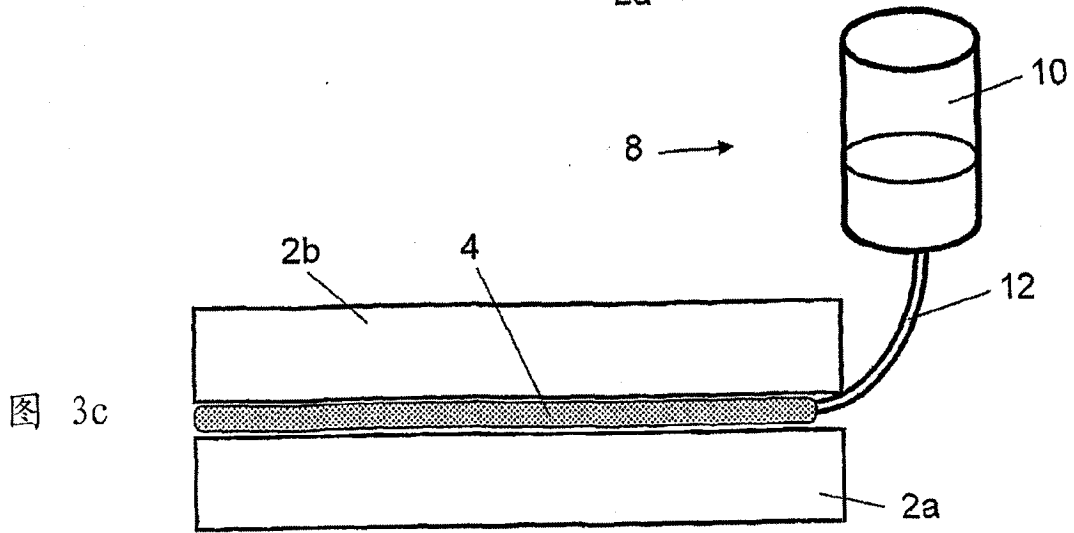
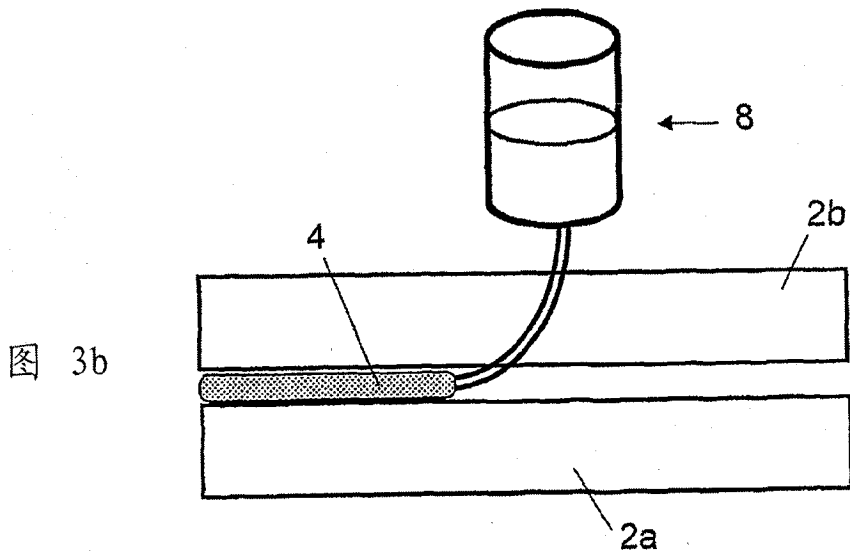


图 3a



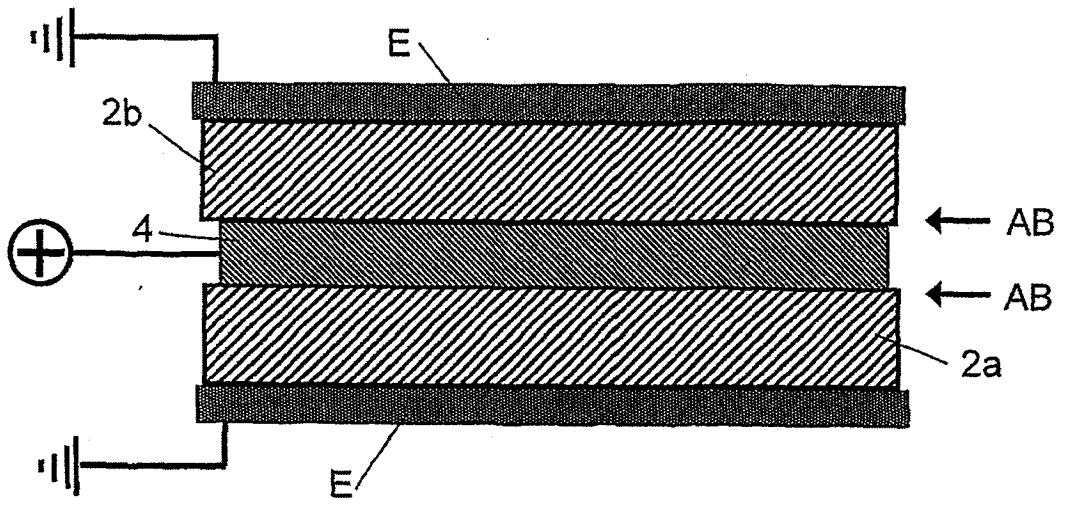


图 4

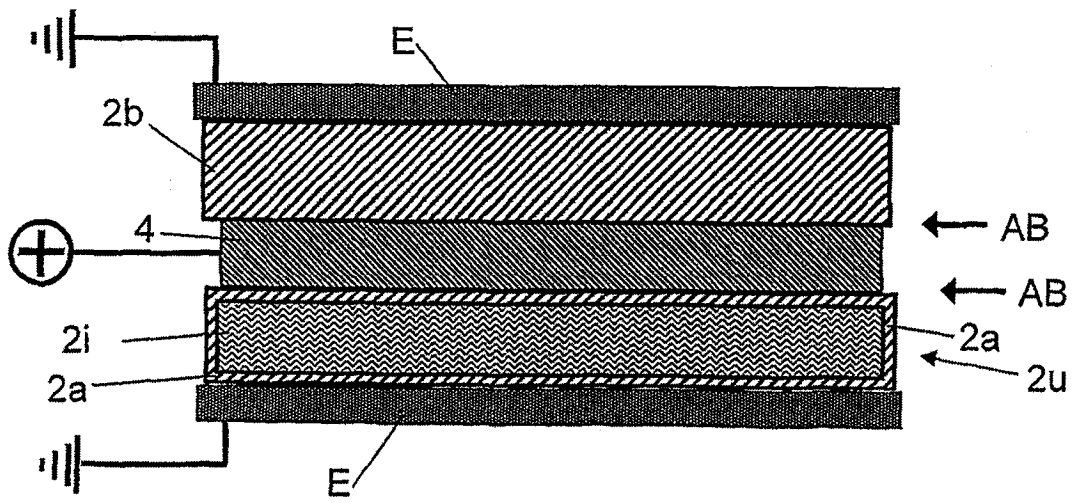


图 5

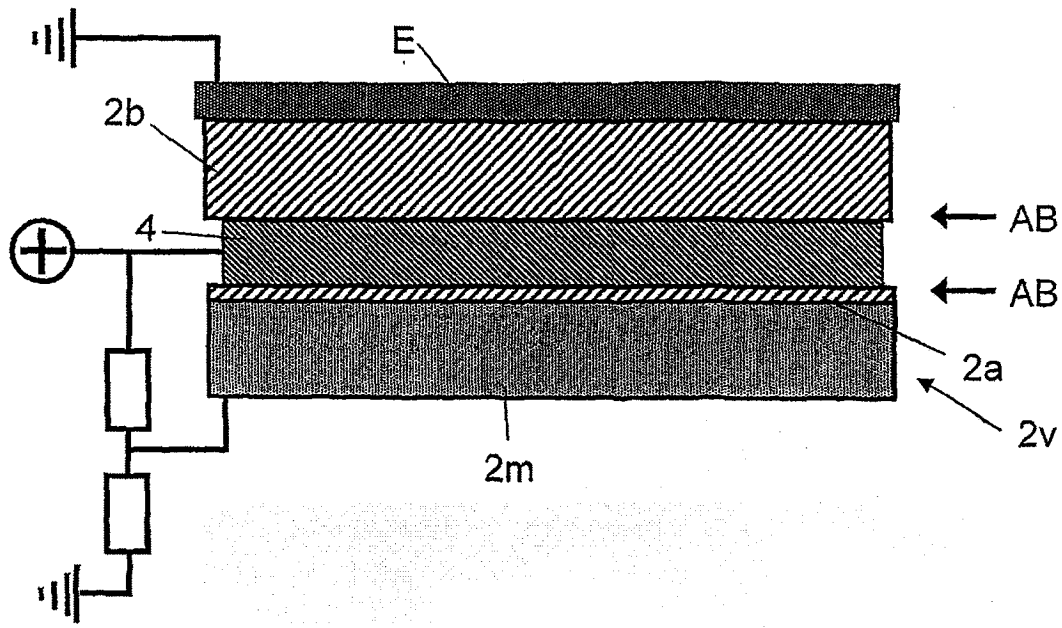


图 6

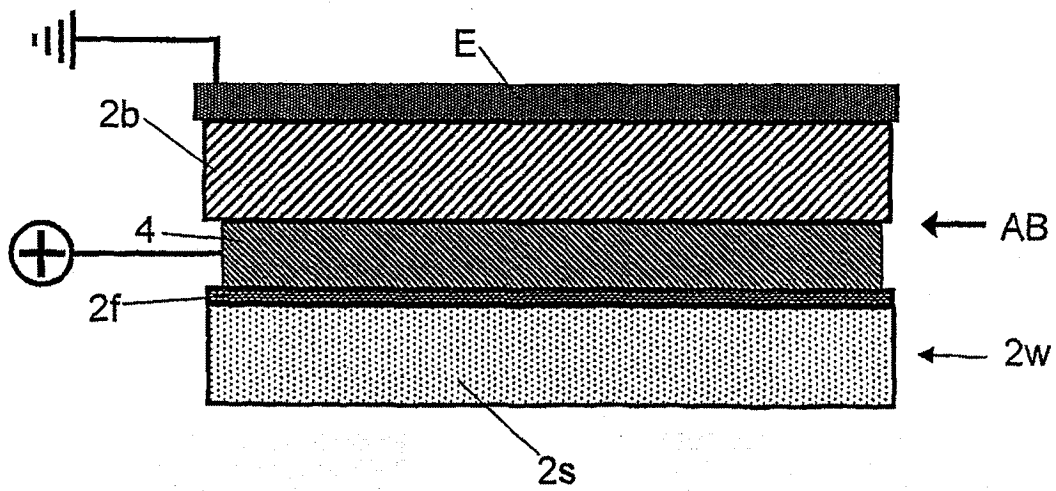


图 7

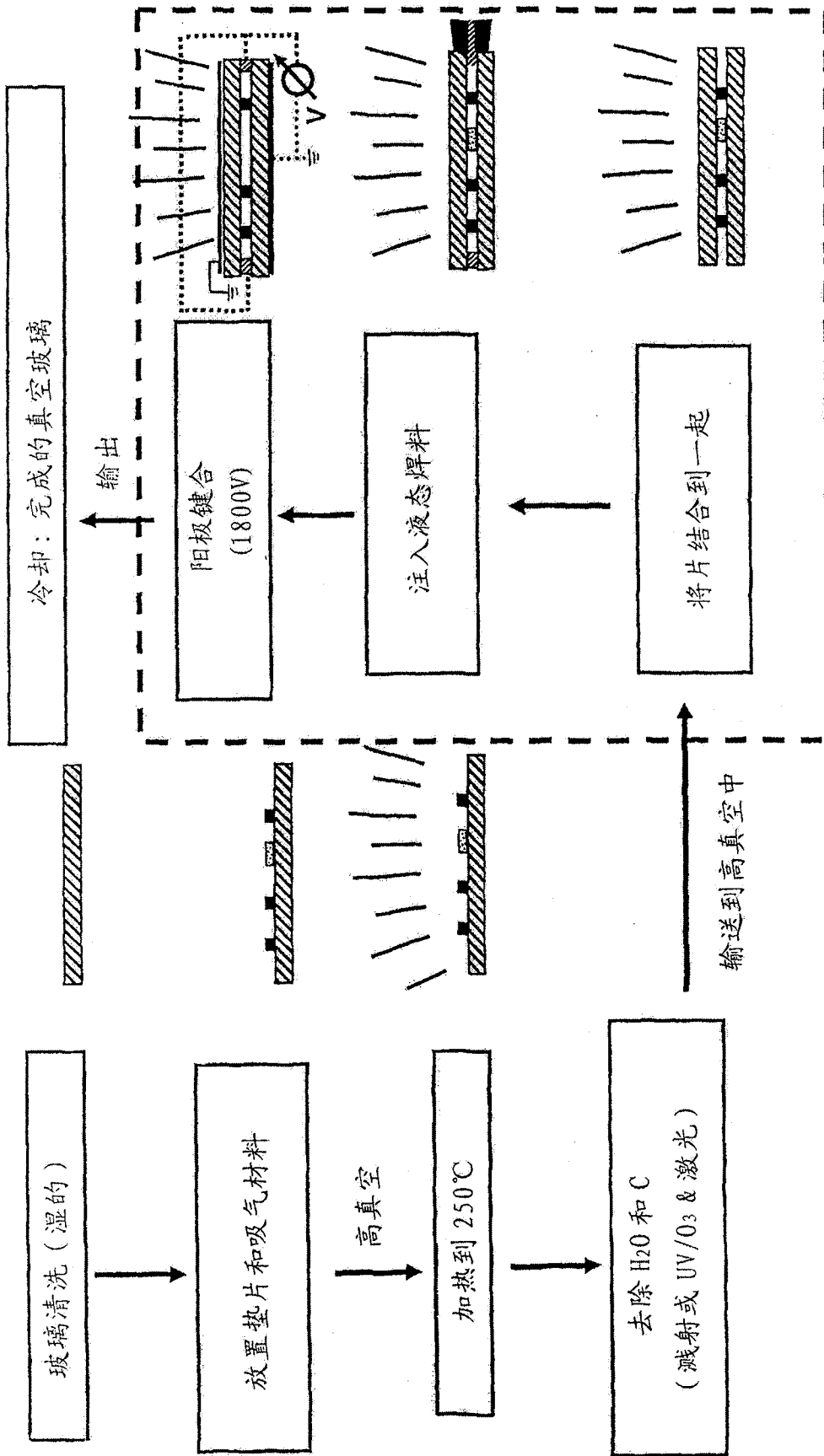


图 8