文章编号:1001-5078(2019)10-1212-05

· 红外技术及应用 ·

红外探测器用陶瓷/可伐合金钎焊技术研究

刘 森¹, 王 冠¹, 樊 竝 君², 卢 加 涛¹, 魏 威¹ (1. 华北光电技术研究所, 北京 100015; 2. 空军驻华北地区军事代表室, 北京 100086)

摘 要:当前制冷型红外探测器所使用的金属材料、陶瓷材料的工作温度为80K左右,其钎焊 焊缝要求与常规钎焊焊缝存在很大的差异。本文对当前陶瓷/金属材料的钎焊方法进行了整 理,使用 AgCuTi 钎料进行了钎焊工艺实验,实现了可伐合金/陶瓷(蓝宝石)材料直接钎焊(无 金属化)。实验后进行了焊缝气孔率检测、抗温度冲击实验(333~77K)。实验结果显示该种 焊接方法满足制冷型焦平面探测器对可伐合金/陶瓷(蓝宝石)材料钎焊的要求,该工艺方法 制备的焊接件可在超低温环境中长期服役。

关键词:活性钎料;蓝宝石;陶瓷;钎焊;超低温环境 中图分类号:TN214 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2019.10.011

Research on packaging process of ceramic to Kovar metal in infrared detectors

LIU Sen¹, WANG Guan¹, FAN Bing-jun², LU Jia-tao¹, WEI Wei¹

(1. North China Research Insitute of Electro-Optics, Beijing 100015, China;

2. Air Force Military Representative in Huabei Area, Beijing 100086, China)

Abstract: Currently, the working temperature of metal and ceramic materials used in infrared detectors is about 80K, so compared to common metal/ceramic soldering line, the soldering line in infrared detectors is different. In this paper, the current ceramic/metal brazing methods are reviewed, the experiment of the soldering process was carried out with a kind of solder based on AgCuTi metal. Direct soldering(non - metallization) of ceramic(sapphire) to kovar was realized. After the experiment, the inspection of weld porosity and temperature shock resistance test(333 ~ 77K) were carried out. The result showed that this kind of soldering method can meets the demand of soldering of ceramic(sapphire) to kovar of the infrared detectors. The soldering parts prepared by this method can be used in ultra-low temperature environment for a long time.

Keywords: active solder; sapphire; ceramic; welding process; low temperature environment

1 引 言

陶瓷材料是红外探测器生产领域中最常用的材料之一,具有抗氧化、耐腐蚀、耐高温和电绝缘性等优点^[1],广泛应用于红外探测器制造工艺过程中。 红外探测器使用的主要陶瓷材料包含 Al₂O₃ 陶瓷、 AlN 陶瓷、单晶 Al₂O₃ 等。

红外探测器杜瓦组件中陶瓷零部件与其它零部

件的连接方式主要有粘接、金属化后焊接。如蓝宝 石光学窗口与金属窗座焊接、蓝宝石冷台与金属冷 指焊接、陶瓷框架与金属冷台粘接、蓝宝石低温滤光 片与金属冷屏粘接等。

粘接工艺的装配精度高,可在测量显微镜下进 行操作。但是粘接用胶导热率差,不利于探测器制 冷启动时间;同时其放气率高,在真空中长期服役会

作者简介:刘 森(1983-),男,高级工程师,主要从事制冷型红外探测器结构设计及相关焊接技术研究。E-mail:liusen1020@eyou.com 收稿日期:2018-10-09;修订日期:2019-01-03

挥发出一定量的气体,如H₂、CO、CO₂、H₂O等,不利 于杜瓦长期真空贮存。

陶瓷材料先金属化后再焊接^[3],工艺相对复杂,且在金属化过程中易出现金属化层/陶瓷基体间 分层的现象,影响杜瓦的靠性。

因此开发一种陶瓷/金属直接钎焊技术对于长 真空寿命、高可靠性杜瓦制备具有重要的应用意义。

陶瓷和金属是性质完全不同的两类材料,在 电子结构和物化特性上存在巨大差异,存在严重 的冶金不相容性^[2-3]。热物理性能的差异容易造 成严重的热应力,影响连接效果。在进行陶瓷/金 属焊接工艺设计时,需要遵循两大原则:吉布斯自 由能函数、钎料润湿计算公式^[5-6]。同时,在钎料 选型时,要考虑钎料的热膨胀系数与被焊零件匹 配的问题。

近年来,国内外众多研究者对陶瓷/金属的连接 开展了大量的研究,取得了一定的成果。本文对当 前陶瓷/金属的连接技术现状和优缺点进行了概述, 使用一种新型钎料(AgCuTi 钎料)在真空钎焊炉中 进行陶瓷/金属间的钎焊试验及温度适用性试验,并 对试验结果进行了分析。

2 蓝宝石/金属钎焊技术介绍

近年来,国内、外对陶瓷/金属材料的钎焊非常 关注,新技术、新方法不断涌现。目前用于陶瓷/金 属材料的钎焊方法有很多,在表1中介绍了了陶瓷/ 金属材料钎焊的常用技术及其技术特点。

₹ I	监玉石((岡兌)/	金禹针焆万	法

廿山丁(四次)/人目日旧上山

连接方法	优点	存在的问题	备注
Mo-Mn 金属化法 ^[7]	应用广,工艺成熟适合批量 生产	工艺复杂。温度高会引起陶瓷性能 改变	
活性钎料法(高温)	接头质量好,可靠性高,易于 实现规模化生产,工艺流程易 于控制	绝大多数属于高温活性钎焊,易产生大的内应力,需要对工艺参数进行摸索	温度高,720 ℃以上;对于需要镀膜的窗口 焊接,需要先进行钎焊,再进行镀膜;可作 为金属化方法;可钎焊多种类型的陶瓷材 料,如 AIN,SiC 等
活性钎料法 (低温) ^[5-6]	焊接温度低,可靠性低于高温 活性钎料法	焊接强度低	焊接温度 200 ℃左右,可用于带电极框架、 蓝宝石窗口直接钎焊;有文献指出,也可用 于 Si 材料的钎焊 ^[3]
超声波辅助钎焊法 (低温)	焊接温度低,钎料润湿性高, 焊接时间比其他方法短	超声波损伤	目前只能用于不镀膜、不做电极的陶瓷结构件焊接
陶瓷表面改性 ^[2]	方法多,如化学气相沉积 CVD 法、喷涂、真空镀、电镀、化学 镀等	强度不高;工序多、工艺复杂、成本高; 表面处理过程中可能引起陶瓷电气性 能改变,仅适用于静止、受力小的场合	
扩散连接 ^[2]	连接强度高、质量稳定、耐蚀 性好、变形小、尺寸易控制,适 用于高温耐蚀性要求的结构	工艺复杂,对连接表面质量要求高,连 接时间长,需真空保护,设备昂贵、成本 高,而且试件尺寸受到限制;连接温度 和压力过高会产生严重的残余应力,导	1100 ℃ 以上,有的高达1700 ℃

Tab. 1 The soldering method of the sapphire(ceramic)/metal

根据表 1,结合红外探测器杜瓦组件制备工艺 可以看出,当前使用率最高的 Mo-Mn 金属化法工艺 复杂,需经 1500 ℃ 高温烧结,会引起陶瓷性能改 变^[3]。同时该方法对 Mo-Mn 浆料、丝网印刷设备、 工艺过程中的洁净度控制要求非常高,控制不严,易 出现金属化层/陶瓷基体间分层的现象,影响杜瓦可 靠性。陶瓷表面改性法在陶瓷上镀覆的金属厚度 薄,强度不高,并且设备复杂,成本昂贵,还可能引起 陶瓷电气性能改变,应用范围较小。活性钎料法 (低温)焊接强度远低于高温活性钎料法,但由于其 焊接温度低,可用于带蒸金电极的框架、蓝宝石镀膜 片的焊接。同时该方法可用于 Si 材料的焊接,在 Si 窗片焊接、读出电路/陶瓷框架连接时,可进行相应 的研究(探测器芯片/框架焊接,滤光片/冷屏焊 接)。扩散连接方法尚处于研究阶段,同样存在众 多的应用限制。

活性钎料法具有高效、灵活、可靠等优点,成为 陶瓷/金属连接的常用方法,广泛用于生产,当前陶 瓷/金属的高温活性钎焊主要用于结构陶瓷与金属 的连接,活性钎料的熔点一般在 720~1250 ℃^[4]。 高温钎焊存在如下问题:易产生严重的内应力,严重 影响结构的使用性能^[2]。在红外探测器杜瓦组件 制备过程中,陶瓷材料工作的最严酷条件为 80 K 左 右,且同步需要加载振动条件,同常规陶瓷/金属连 接结构相比,差别较大,但在杜瓦组件内部不涉及工 作条件下受外部应力特别大的情况。

目前国内、外对活性钎料法焊接红外探测器用陶 瓷/金属结构鲜有报道,该类结构是否适用于红外探 测器应用环境条件有待验证。针对该技术在红外探 测器制备中的应用,本文开展试验验证。选择高温状 态下活性较高的 AgCuTi 合金作为钎料,该钎料是在 常规 AgCu 共晶合金中加入了一定量的 Ti 元素。Ti 元素的加入使得钎料在高温下具备非常高的活性,可 以同多种元素产生反应,生成金属间化合物,实现活 性非常低的陶瓷材料与金属材料之间的钎焊。

3 实验方案及分析

3.1 试验方案

实验材料:钎料选取中国有色金属研究院生产的 Ag-Cu-Ti 钎料(厚度 0.15 mm),熔点 810 ℃(液相线);蓝宝石基材选用重庆兆宏科技有限公司生产的双面抛光蓝宝石单晶陶瓷(无色透明,厚度 0.8 mm);金属零件选用 4J33 窗座表面镀镍。被焊材料的物理性质如表 2 所示。

表 2 被焊材料的物理性质 Tab. 2 The physical performance of the

solderen material

	热膨胀系数	比热容/	导热系数/
	$/(1 \times 10^{-6} \cdot K^{-1})$	$(kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$	$(\mathbf{W} \cdot \mathbf{m}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1})$
4J33	6 ~ 7. 1	16	0. 50
蓝宝石单晶	7.8	25 ~40	0. 79

实验设备:高真空钎焊炉;

焊前准备:金属零件、宝石片经超声清洗后进钎 焊炉进行 800 ℃预烧结处理,去除表面污染物。

工艺参数:升温至 850 ℃,保温 10 min,随炉 冷却^[7]。

3.2 实验结果与分析

3.2.1 焊缝外观分析

焊接完成后,样品外观如图 1 所示。Ag-Cu-Ti 钎料与金属零件之间形成了非常良好的接触界面, 钎料与金属零件浸润良好,随着钎料熔化,金属零件 表面浸润区域扩大。钎料与蓝宝石基材之间形成非 常良好的接触界面,但是钎料/蓝宝石浸润区域仅为 入炉时钎料/蓝宝石接触区域,随着钎料熔化,钎料 在蓝宝石表面浸润区域不随钎料熔化扩大。在测量 显微镜下观察焊缝内部缺陷情况,估算焊缝内部气 孔率约为5%左右。



图 1 试验件外观 Fig. 1 The appearance of the sample

将随炉进行钎料/蓝宝石浸润性定性分析的样 品使用 200#金相砂纸对焊缝表面进行打磨后,如图 2 所示。



图 2 40 × 显微镜下钎料浸润区域照片

Fig. 2 The photograph of the solder sodden area at $40\times {\rm microscope}$

在钎料浸润区域,钎料与蓝宝石之间形成金属 间化合物。新形成的金属间化合物硬度低于金相砂 纸硬度,导致在进行金相砂纸打磨时金属间化合物 随打磨过程脱落,但蓝宝石基材硬度高于金相砂纸 硬度,蓝宝石基材不会随打磨过程脱落。打磨完成 后测量钎料浸润区域与蓝宝石基材区的高度差,钎 料浸润区域比蓝宝石基材区域深度要深 0.03 mm 以上,即钎料金属/蓝宝石母材反应深度超过 0.03 mm(蓝宝石基材厚度的4%)。

对比传统 Mo-Mn 金属化法,使用手术刀片在其表面划切后,在金属化边缘区域出现金属化层脱落现象,如图 3 所示。



图 3 40×显微镜下 Mo-Mn 金属化法照片

Fig. 3 The photograph of the Mo-Mn metalification at 40 $\times\,\rm microscope$

根据焊缝外观检查结果可知:钎料与蓝宝石基材 形成了浸润性良好的焊接接头,钎料浸润蓝宝石基材 深度达到 0.03~0.04 mm(850 ℃保温 10 min),在后 续的工艺实验中可根据此数据进行工艺参数设计。 该焊接方法相比 Mo-Mn 金属化法,不会出现焊缝金 属(金属化层)/蓝宝石基材之间的分层现象。

3.2.2 温度冲击实验

根据制冷型红外探测器使用环境条件,制定温度冲击实验方案如下:

60 ℃~至液氮温度循环;

试验件在 60 ℃烘箱内保温 10 min,然后置入液 氮内 30 s。依此循环。

进行 500~1000 cyc;

每10 cyc 进行一次漏率检测;

试验结果:截止目前完成772 cyc,2 只窗座漏 率均优于5.0×10⁻¹¹ mbar·L/s。本试验后续将会 持续进行,目标值1000 cyc。本工艺制备的焊接结 构件可以满足红外探测器焊缝可以无故障开关机 772 次以上。

3.2.3 高温烘烤试验

高温烘烤实验方案:

烘烤温度:105℃;

烘烤时间:30 d 一个 cyc,连续 6cyc;

检验:每个 cyc 检验一次漏率;每个 cyc 检查蓝

宝石表面是否有裂纹。

实验结果:经6个 cyc 高温存储后,1 只窗座漏 率优于5.0×10⁻¹¹mbar·L/s。外观检查未见异常。 3.2.4 超薄陶瓷零件焊接实验

以某蓝宝石零件(厚度 0.3 mm)作为基材,在 基材上放置钎料箔(未放置金属零件),进行焊接实 验(工艺参数同 3.1 节)。实验结果显示蓝宝石基 材出现裂纹。

结合 3.1 节中的工艺参数及 3.2.1 小节、3.2.2 小节中的实验结果分析如下:

焊缝接头区域划分见图 4。在钎焊过程中,钎 料中钎料中的 Ti 元素同 Al₂O₃ 发生如下化学反应:

 $Al_2O_3 + 3Ti = 3TiO + 2Al^{[4]}$



钎焊完成后,随着温度降低,钎料区/钎料反应区/ 蓝宝石基材区之间的应力逐渐变大,蓝宝石基材受到 来自钎料反应区和钎料区的温度收缩应力,当温度收 缩应力引发的压强大于蓝宝石自身抗剪切强度时,蓝 宝石开裂。蓝宝石基材受力分析见图5。在焊接工艺 参数确定的情况下,增大蓝宝石基材的厚度、降低钎料 厚度,可以避免基材开裂。



图 5 蓝宝石基材受力分析

Fig. 5 Mechanics analysis of sappire materials

根据 3.1 节,工艺参数为 850 ℃,保温 10 min 条件下,钎料浸润深度为 0.03 ~ 0.04 mm,钎料厚度 为 0.15 mm。厚度为 0.15 mm 的钎料在蓝宝石基材 上未随钎料熔化铺展,导致钎料厚度保持在 0.15 mm 厚度不变。从而使得图 5 中的 F 剪切力过大, 拉断蓝宝石基材。对比 3.1 中的实验方案,当钎料 厚度随其熔化,钎料铺展到金属零件上时,钎料厚度 缩减为 0.02 mm 左右,钎料对蓝宝石基材的剪切力 变小,蓝宝石基材不再开裂。

对于其他类型的陶瓷材料,如 Al₂O₃ 陶瓷、AlN 陶瓷等,该取值应根据陶瓷材料自身的强度进行仿 真计算,根据计算结果优化工艺参数。

1216

3.3 试验结论

(1)使用 AgCuTi 钎料高温钎焊陶瓷/金属零件 可以得到可靠的焊接接头;

(2)经60℃至液氮温度冲击772 cyc 后,蓝宝 石表面未见裂纹、崩边等缺陷,经高灵敏检漏仪检 漏,焊缝气密性优良;经105℃烘烤180 d 后,焊缝 气密性优良;

(3)估算焊缝表面气孔率约为5%;

(4)该焊接方法可满足制冷型红外探测器 使用;

(5)熔融钎料在陶瓷表面浸润性一般,仅能浸 润与钎料接触部分,暂时无法实现钎料熔化后流散 至其他位置;

(6)对于超薄陶瓷零件钎焊,需要根据陶瓷的 物理性质,调整钎焊工艺参数,降低钎料厚度、钎料 浸润陶瓷材料深度。

4 总结与展望

制冷型红外探测器制备过程中所使用的陶瓷材 料集中在陶瓷框架、窗片、陶瓷引线环、陶瓷绝缘子 几个位置。其中陶瓷框架工作状态下需承受 80 K 的温度应力。使用本文描述的工艺,可以保证在超 低温环境中框架工作 500 cyc 以上。

4.1 后续研究重点

由于高温钎焊焊接精度一般在 0.1 mm 以内, 是粘接精度的 50 %。在后续的研究中,需要进行高 精度钎焊工艺研究,从钎焊工装、钎焊方法、工艺参 数优化等多方面进行深入研究。

超薄陶瓷材料焊件技术,需要根据陶瓷的物理 性质,调整钎焊工艺参数,降低钎料厚度、钎料浸润 陶瓷材料深度。

4.2 展 望

红外探测器杜瓦封装工艺中,在冷台/框架、框架/Si电路、框架/冷屏、冷屏/滤光片的连接,目前 均为粘接,粘接用的胶种类繁多,其在真空环境中的 工作寿命尚未有明确定论。同时,由于胶的放气率 问题,杜瓦结构的真空寿命也会受到影响。后续,如 果采用钎焊的方法逐渐替代粘接的方法,对探测器 整体的寿命将会有一个较大的提升。如果未来在真 空杜瓦结构内部,焊接完全取代胶连接,红外探测器 的真空寿命及可靠性将会出现飞跃式增长。

参考文献:

- [1] XING Shikai. Research progress and the development of the packaging process of ceramic to metal[J]. Materials Protection, 2004, 37(5):35. (in Chinese)
 邢世凯. 陶瓷 - 金属连接工艺研究现状及进展[J]. 材 料保护, 2004, 37(5):35.
- [2] ZOU Guisheng, YANG Jun, WU Aiping. Research on the reduction of the temperature of the packaging process of ceramic to ceramic or metal [J]. Aerospace Materials & Technology,2002,(6):1-5. (in Chinese) 邹贵生,杨俊,吴爱萍.降低陶瓷与陶瓷或金属连接温 度的技术[J]. 宇航材料工艺,2002,(6):1-5.
- [3] ZHOU Mingzhu. The study on Al₂O₃ ceramic metalling for electrical vacuum device in low temperature [D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2015:1-4. (in Chinese)
 周明珠. 电真空器件用 Al₂O₃ 陶瓷中低温金属化技术研究[D]. 杭州:中国计量学院, 2015:1-4.
- [4] QU Wenqing, QI Zhigang, ZHUANG Hongshou. Green active packaging process of ceramic to metal for electron Device[J]. Chinese Journal of Electron Devices, 2007, 30 (2):376-379,383. (in Chinese)
 曲文卿,齐志刚,庄鸿寿. 陶瓷与金属电子器件的绿色 活性封接技术[J]. 电子器件,2007,30(2):376-379,383.
- [5] WU Zhizhong. Study of soldering mechanism between active solder Sn_{3.5}Ag₄Ti(Ce,Ga) and GaAs substrate at low temperature[D]. Guangzhou: South China University of Technology,2016:4-6. (in Chinese)
 吴志中. 活性钎料 Sn_{3.5}Ag₄Ti(Ce,Ga)与 GaAs 基板低温 焊接机理的研究[D]. 广州:华南理工大学,2016:4-6.
- [6] CHENG Lanxian. Study of active bonding mechanism between Sn_{3.5}Ag₄Ti(Ce,Ga) and non-metallic substrates at low temperature[D]. Guangzhou: South China University of Technology,2015:38 51. (in Chinese) 成兰仙. 活性钎料 Sn_{3.5}Ag₄Ti(Ce,Ga) 与非金属基板活性焊接机理的研究[D]. 广州:华南理工大学,2015:38 51.
- ZHANG Qiyun, ZHUANG Hongshou. Brazing and soleering manual [M]. Beijing: China Machine Press, 2008: 392-408. (in Chinese)

张启运,庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京:机械工业出版 社,2008:392-408.