

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

鈦-鎳-鈦箔片接合碳化矽與 Kovar 之介面反應

Interfacial Reactions of SiC and Kovar Joint Using
Ti-Ni-Ti Foils

研究生：劉承維

指導教授：林健正 博士

中華民國一百年七月

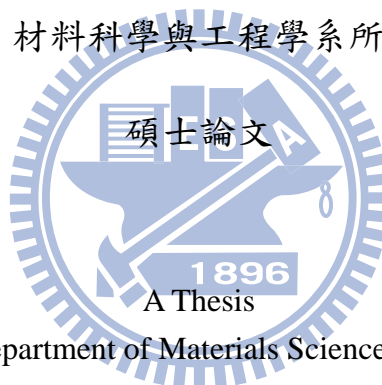
鈦-鎳-鈦箔片接合碳化矽與 Kovar 之介面反應
Interfacial Reactions of SiC and Kovar Joint Using Ti-Ni-Ti
Foil

研究生：劉承維 Student：Cheng-Wei Liu

指導教授：林健正 Advisor：Chien-Chen Lin

國立交通大學

材料科學與工程學系所



Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Materials Science and Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

鈦-鎳-鈦箔層接合 Kovar 與碳化矽之界面反應

研究生：劉承維

指導教授：林健正

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

Ti-Ni-Ti 的多層金屬薄片利用局部液相連接法(PTLP)接合碳化矽 (SiC)與 Kovar，以 800°C、900°C、1000°C、1100°C 以及 1200°C 持溫 1 小時與 1000°C 持溫 0.1、1、6 以及 36 小時來探討生成機構，並以 SEM/EDS、TEM/EDS 以及 SADP 分析其金屬-陶瓷側反應物之變化。Ti/Ni 介面主要反應層為 Ti_2Ni 、 TiNi 以及 TiNi_3 ，熱處理溫度提高至 1100°C 以上或持溫時間增加至 6 小時以上，皆會使得鈦箔消耗殆盡，而使反應層轉為以 TiNi_3 以及 TiNi 為主，Kovar/Ti 介面主要反應層為 Fe_2Ti 、 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 以及 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ ，熱處理溫度提高至 1100°C 以上，鈦箔耗盡，轉為 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ ， Fe_2Ti 以及 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ，持溫時間增加至 6 小時以上，反應層只剩 Fe_2Ti 以及 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ，且不會產生 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ ，Ti/SiC 介面主要反應層為 $\text{Ti}_3\text{Si} + \text{TiC}$ ，熱處理溫度 1200°C 時，產生反應物 $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ ，時間增長到 6 小時以上，則會產生安定的 Ti_5Si_3 。

Interfacial Reactions of SiC and Kovar using Ti-Ni-Ti foils

Student: Cheng-Wei Liu

Advisor: Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Silicon Carbide (SiC) jointed with Kovar by partial transient liquid phase (PTLP) technique with titanium and nickel foils interlayer. This composite jointed with different temperature and time to discover the phase formation mechanisms. Using scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) analyzed the microstructure. The reaction layers of Ti/Ni interface are TiNi, TiNi₃ and Ti₂Ni. When the heat treatment temperature up to 1100°C or annealing time to 6 h, the reaction layers turn to TiNi₃ and TiNi. The reaction layers of Kovar/Ti interface are Fe₂Ti, (Fe, Ni)Ti and (Ni, Fe)Ti₂. When the heat treatment temperature rising up to 1100°C, the reaction layers turn to γ -(Fe, Ni), (Fe, Ni)Ti and (Ni, Fe)Ti₂. The reaction layers of Ti/SiC interface is Ti₃Si + TiC. When the heat treatment temperature rising up to 1200°C, the reaction layer turns to Ti₂Ni₃Si. When the annealing time rising to 6 h, the reaction layer turn to Ti₅Si₃.

誌謝

兩年過了，感謝在課業、實驗以及生活上大家的幫助。

感謝林健正老師這兩年來對實驗以及論文的指導，感謝吳耀銓教授以及林昆霖博士在口試時對於我論文的指點及建議。

感謝我的父母，這二十四年來的照顧，感謝弟弟、外婆、阿姨、姑姑、姑丈及舅舅等親人，家庭給我很大的支持。

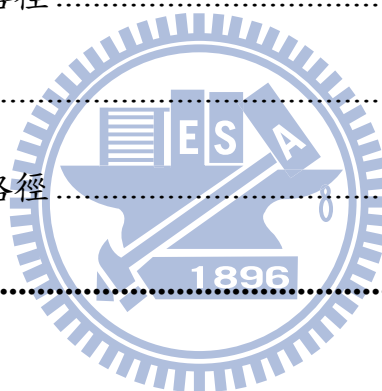
感謝王怡華、馬鶴誠、張少嘉、莊凱崙、陳釗偉、彭宗霈以及劉忻宜；感謝大學的蕭玲老師、呂嘉揚學長、李俊億學長、廖主瑋學長、蔡榮哲學長、謝曜聰學長、莫祥宇、許力元、陳韋杉、曾郁升、鄭繼暉、蘇柏瑞、王蕙慈、林元翔、許經偉、許瑋壬、郭騰憶、陳姿潔、曾建雄、黃任宏、黃靖崴、戴正統、蘇冠緯以及劉倩如；跟我一同在新竹的王淳楷、李佩蓉、李承澤、杜孟哲、徐慶議、陳哲霖、蕭小鳳以及戴永清；感謝高中的張麗柔老師、李雨澄、陳淑華、曾昱婷、黃順煜、廖姿媛以及蔡仲超；感謝成昀學姐、陳亦呈學長、彭翊瑋學長以及跟我一起同進退的同學；感謝做牛做馬的學弟帥宗宗與林晁賢；感謝新威力以及璞玉計畫。

還有太多要謝的人了，那就謝天吧！

目錄

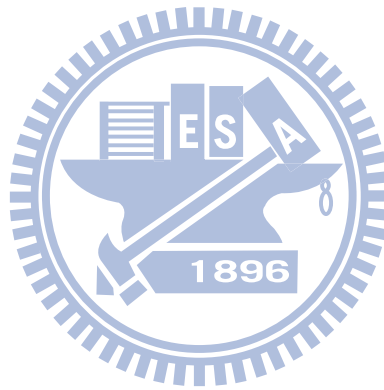
中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 前言	1
第二章 原理與文獻回顧	4
2.1 碳化矽	4
2.2 Kovar	5
2.3 金屬陶瓷接合技術	6
第三章 實驗方法與步驟	10
3.1 試片成份	10
3.2 接合試片之製備	10
3.3 分析試片之製備	11
3.4 微觀分析儀器	13
3.4.1 掃瞄式電子顯微鏡.....	13
3.4.2 聚焦離子束與電子顯微鏡.....	14
3.4.3 穿透式電子顯微鏡.....	14

第四章	結果與討論	15
4.1	溫度變化	15
4.1.1	800°C/1 h.....	16
4.1.2	900°C/1 h.....	17
4.1.3	1000°C/1 h.....	18
4.1.4	1100°C/1 h.....	20
4.1.5	1200°C/1 h.....	22
4.1.6	擴散路徑	23
4.2	時間變化	27
4.2.1	擴散路徑	31
第五章	結論	34



表目錄

Table 4-1	Reaction products of Kovar/Ti/Ni/Ti/SiC joint with various temperature for 1 h.....	40
Table 4-2	Reaction products of Kovar/Ti/Ni/Ti/SiC joint at 1000°C with various time.....	41



圖目錄

Fig. 1-1	Punch for packaging.....	42
Fig. 2-1	Fe-Ni alloy's CTE change with Ni%.....	42
Fig. 3-1	Experimental procedure.....	43
Fig. 3-2	Sketch of fixture.....	43
Fig. 4-1	General BEI image of SiC/Kovar joint using Ti-Ni-Ti foil at various temperature for 1 h (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1100°C (e) 1200°C	44
Fig. 4-2	BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at 800°C/1 h; (c) SEM/EDS spectrum of (Ni, Fe)Ti ₂	45
Fig. 4-3	BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at 900°C/1 h;(c) Ti ₂ Ni with the eutectoid regions; (d) SEM/EDS spectrum of Ti ₂ Ni.....	46
Fig. 4-4	Si-Ti binary phase diagram.....	47
Fig. 4-5	BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at 1000°C/1 h; (c) the SEM/EDS spectrum of Ti ₃ Si.....	48
Fig. 4-6	(a) The microstructure of TiNi; (b) the SEM/EDS spectrum of TiNi.....	49
Fig. 4-7	Ni-Ti binary phase diagram.....	50

- Fig. 4-8** (a) TEM BFI of SiC/Ti interface at 1000°C/1h shows the SiC, β -Ti, Ti₃Si and TiC; (b) SADP of SiC with the [011] zone axis; (c) SADP of Ti₃Si with the [001] zone axis; (d) sketch of (c); (e) SADP of TiC with the [110] zone axis.....51
- Fig. 4-9** BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at 1100°C/1 h; (c) acicular TiNi₃; (d) the SEM/EDS spectrum of TiNi₃.....52
- Fig. 4-10** (a)TEM BFI of SiC/Ti interface at 1100°C/1 h shows the SiC, β -Ti, and Ti₃Si; (b)(c) SADP of Ti₂Ni with the [011] zone axis and sketch; (d)(e) SADP of Ti₃Si with the [001] zone axis and sketch; (f) SADP of β -Ti with the [100] zone axis.....53
- Fig. 4-11** BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at 1200°C/1 h; (c) the SEM/EDS spectrum of Fe₂Ti; (d) the SEM/EDS spectrum of γ -(Fe, Ni).....54
- Fig. 4-12** Fe-Ni-Ti ternary phase diagram at 800°C55
- Fig. 4-13** Ni-Si-Ti ternary phase diagram at 1100°C55
- Fig. 4-14** Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Ni-Ti/SiC interface with phase diagram; (a)800°C/1 h; (b)900°C/1 h; (c)1000°C/1 h.....56
- Fig. 4-15** Schematic diagrams showing the microstructure evolution of

	the Ni-Ti/SiC interface with phase diagram; (a)1100°C/1 h; (b)1200°C/1 h.....	57
Fig. 4-16	Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Kovar/Ti-Ni interface with phase diagram; (a)800°C/1 h; (b)900°C/1 h; (c)1000°C/1 h.....	58
Fig. 4-17	Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Kovar/Ti-Ni interface with phase diagram; (a)1100°C/1 h; (b)1200°C/1 h.....	59
Fig. 4-18	General BEI image of SiC/Kovar joint using Ti-Ni-Ti foil at 1000°C for (a) 0.1 h (b) 1 h (c) 6 h (d) 36 h.....	60
Fig. 4-19	BEI of (a) Ni/Ti/SiC interface at 1000°C/6 h; (b) TiNi with column structure.....	61
Fig. 4-20	BEI of (a) Kovar/Ti/Ni interface at 1000°C/36 h; (b) (Fe, Ni)Ti and TiNi ₃ interface.....	62
Fig. 4-21	(a) TEM bright-field image shows Ti ₂ C, Ti ₂ Ni and Ti ₅ Si ₃ at the Ti/SiC interface after annealing at 1000°C/6 h; (b) the SADP of <i>h</i> -Ti ₅ Si ₃ ; (c) EDS spectrum of Ti ₅ Si ₃	63
Fig. 4-22	(a) TEM bright-field image shows Ti ₂ C and Ti ₅ Si ₃ at the Ti/SiC interface after annealing at 1000°C/6 h; (b) the SADP	

of c -Ti₂C; (c) EDS spectrum of Ti₂C.....63

Fig. 4-23 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Ni-Ti/SiC interface with phase diagram; (a)1000°C/0.1 h; (b)1000°C/1 h.....64


Fig. 4-24 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Ni-Ti/SiC interface with phase diagram; (a)1000°C/6 h; (b)1000°C/36 h.....65

Fig. 4-25 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Kovar/Ti-Ni interface with phase diagram; (a)1000°C/0.1 h; (b)1000°C/1 h.....66

Fig. 4-26 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Kovar/Ti-Ni interface with phase diagram; (a)1000°C/6 h; (b)1000°C/36 h.....67

第一章 前言

精密陶瓷具備耐高溫、耐磨耗、耐腐蝕及低膨脹係數等特性，已成為近代工程最具發展潛力之材料。但相對於較大尺寸或複雜構件其製程上無法一體成形，必須將不同零組件（金屬或陶瓷）加以加工接合為成品。其中具有較佳性質之陶瓷構件，均需由熱壓燒結成型，受限加工方式，僅能製備較簡單形狀；此外，亦有單一結構體而由不同種類陶瓷組合而成，所以陶瓷/陶瓷或陶瓷/金屬之接合應用在近十年來越來越受矚目與期待。



一般而言，陶瓷材料屬於脆性材料，由於屬於離子鍵及共價鍵，熱膨脹係數極低；金屬材料為金屬鍵，熱膨脹係數較高，因此兩種性質差異極大之材料加以接合後，其接合介面產生一非均質變化的轉換區。此介面性質較一般單一材料介面複雜，包括介面鍵結及構造、原子擴散反應、中間相形成以及熱膨脹的差異等。而陶瓷與金屬的接合強度即由此介面所決定，此接合強度也是工程應用面的最重要的根本依據。

陶瓷材料中碳化矽因為良好的熱、電以及化學性質而可被運用在 IC 封裝之機械構件、高溫元件、引擎以及航太元件等。而 Kovar 合

金因為具有較低的熱膨脹係數，通常都是被選擇的接合金屬。例如 Fig. 1-1 為 Kovar 與碳化矽之接合運用於電子封裝中之機械熱衝頭，上面區域為碳化矽，為與被封裝物所接觸之構件，而下部則為 Kovar，用於與機械裝置相連接，整個衝頭需要能夠承受直接的衝擊以及最高 600°C 之溫度。

為追求高溫的穩定性以及良好的接合強度，結合技術(bonding techniques)的選用為一嚴峻難題，需要能夠達到介面對高溫之抵抗能力以及降低熱殘留應力。目前發展出的陶瓷金屬接合技術，較重要的有(1) 活性填料硬焊(active metal brazing)；(2) 熱壓擴散(hot pressure diffusion bonding)；(3) 玻璃焊料接合(glass solder sealing)以及(4)局部過渡液相連接(partial transient liquid phase bonding, PTLP)。

一般常用接合技術為活性填料硬焊，通常是以 Au 或 Ag 為基底並添加活性金屬如 Ti 的商業焊料，但是以此方式接合通常會在反應層中間形成以 Au 或 Ag 為主的軟相，不利於接合強度，並且受限高溫之應用。在製造過程中使用此類焊料也會對成本造成較大的負擔而不利於大量生產。

為了改善以上缺點，常採用局部過渡液相連接法(partial transient liquid phase bonding, PTLP)。此接合法可在較低的溫度以及較低的壓

力下進行接合，並選用 Ti-Ni-Ti 的多層金屬薄片作為接合層。鈦金屬具有低密度、高熔點(1668°C)、耐蝕性強、比重輕以及可藉由添加其他元素達到提高強度的效果，同時鈦金屬活性極強，易與陶瓷材料及金屬材料反應，能夠在陶瓷側產生良好的溼潤效果(wetting)。而中間層採用鎳金屬，從文獻中得之 Ni_xTi_y 之反應物冷卻到室溫後具備良好的降伏強度，同時未參與反應所殘存的鎳金屬亦可作為冷卻時舒緩熱應力的緩衝層(Buffer Layer)。

本實驗主要藉由 Ti-Ni-Ti 的多層金屬薄片，對碳化矽(SiC)與 Kovar 合金進行接合反應。藉由不同溫度與時間的接合條件，利用 SEM/EDS 與 TEM/SADP 分析其陶瓷-金屬或金屬/金屬的介金屬化合物，並以 Ti-Ni 與 Ti-Ni-Fe 相圖探討其介面反應與微觀結構的演變，並闡釋不同相之生成機制，作為未來碳化矽/Kovar 接合應用上之重要基礎參考數據。

第二章 原理與文獻回顧

2.1 碳化矽

碳化矽(SiC)俗稱金剛砂，為碳與矽以共價鍵鍵結之陶瓷材料，碳矽原子以四面體的方式鍵結，具有多種多種結晶型態，為多型態(Polytype)晶體，一般分為 α 及 β 兩類， α -SiC為六方晶結構(hexagonal crystal structure)而 β -SiC則為閃鋅礦結構(zinc blende structure)， α -SiC可藉由不同的堆疊方式而組成不同的衍生結構，如：2H-SiC、4H-SiC以及6H-SiC等^[1]。

碳化矽在天然環境中存在稀少，故多以人工合成為主，依照不同的製備方式可得到不同類型的碳化矽塊材，常見的有以下的方法：(1)反應燒結碳化矽(Reaction Bonded SiC, RBSiC)：以碳化矽粉末、石墨以及金屬矽在1400~1500°C反應燒結而成；(2)滲矽反應燒結碳化矽(SiSiC)：將反應燒結碳化矽、碳粉與液態金屬矽反應，使矽能和碳形成碳化矽，並且讓矽能滲入碳化矽的空孔內使空孔減少；(3)燒結碳化矽(Sintered SiC, SSiC)：將碳化矽粉末在無氧環境內於2050~2175°C進行燒結而成；(4)再結晶碳化矽(Recrystallized SiC, RSiC)：將碳化矽粉末在真空爐中加熱到超過2450°C使其轉為液相，而在冷卻過程中再結晶而成^{[2][3]}。

碳化矽為非常優良之陶瓷材料，擁有良好的物理及化學性質，包

括(1)其莫氏硬度可達到 9 僅次於鑽石的 10，使其能夠用於結構材料應用。(2)低熱膨脹係數、良好的熱導率以及熱安定性，熱膨脹係數僅 $4 \mu\text{m}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，不易因為溫度變化而產生熱震現象(thermal shock)，熱導率可達到 $5 \times 10^2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，熔點高達 2700°C ，而工作溫度依製程不同至少也能達到 1350°C ，因此可用於高溫之應用。(3)良好安定的化學性質，大多數酸鹼溶液皆無法腐蝕，需在高溫狀態下特定溶液才能對碳化矽進行腐蝕。(4)良好的電性質，具有寬能隙(3 eV)，以及高崩潰電壓(breakdown voltage)($4 \times 10^8 \text{ V/m}$)，能在高功率半導體上使用。

綜合以上性質，目前碳化矽可投入模具、切削工具、熱電材料、加熱元件、航太元件以及半導體產業等，但碳化矽同時也具備陶瓷材料難加工、難以塑形的缺點，因此若需要形成複雜構件，則必須要以接合組成^{[4][5]}。

2.2 Kovar

Kovar 合金為鐵鎳合金之一，鐵鎳合金為一特殊合金系列，依照不同的合金比例可有不同的類型，可分為三類型，分別為特殊熱膨脹合金(special thermal alloy)、特殊彈性模數合金(special elastic modulus alloy)以及磁性合金(magnetic alloy)^[6]。其中特殊熱膨脹合金於西元 1896 由瑞士人紀堯姆(Charles Édouard Guillaume)發明，紀堯姆發現典

型的鐵鎳合金在鎳比例達到 35.6 wt%時能夠有最低的熱膨脹係數($1.2 \times 10^{-6}/K$)，如 Fig. 2-1 所示^[7]，而他從字根 Invariable，將此合金命名為 Invar，之後根據此合金而演生出許多特殊熱膨脹之鐵鎳合金，包括 Invar、NILO alloy 42 以及 Kovar 等等。其中 Kovar 為鐵鎳鈷三元組成之專利合金，主要成份為 Fe 54%、Ni 29%、Co 17%，屬於低熱膨脹係數合金，極低的熱膨脹係數為其最大特性，在室溫到 450℃之間都可維持約 $5 \times 10^{-6}/K$ ，與陶瓷或玻璃材料相匹配，加上可承受較大的溫度範圍($mp=1450^{\circ}C$)，因此常用於與陶瓷材料相接合之高溫元件甚至衛星等航太元件上。

2.3 金屬陶瓷接合技術^[1]

陶瓷材料具有堅硬、耐高溫、抗腐蝕以及高熔點的優點，但同時也具有低導電性、難以製成複雜形狀以及低韌性之缺點，而金屬材料則反之，金屬具有韌性、高導電以及可製成複雜形狀的優點，因此在工程上有許多構件必須以陶瓷及金屬互相接合才能達到所要之需求，以陶瓷渦輪為例，其葉片可以氮化矽等精密陶瓷製成，但其軸承般墟承受強大扭力，故仍以金屬材料為主，因此陶瓷與金屬之接合技術相當重要。

陶瓷與金屬之接合因為兩者的化學鍵結不同而造成兩者的物理以及化學性質差異極大，使得接合有許多困難，會遇到的問題包括(1)

因為陶瓷為共價鍵而金屬為金屬鍵，兩者之間配位差距大，使得陶瓷表面難以被焊接金屬充分溼潤(wetting)，而達到接合的效果。(2)兩者膨脹係數的差異過大，陶瓷材料為共價鍵，熱膨脹係數低(通常低於 $10^{-5}/K$)，而金屬材料大多較高($1\sim6 \times 10^{-5}/K$)使得在加熱接合過後的降溫過程，會產生殘留應力，可能會產生不必要之孔隙，使得接合處的機械性質與穩定性下降。(3)陶瓷材料非常安定，表面難以與焊接金屬反應產生化學鍵接合，因此陶瓷與金屬接合必須考慮兩者之熱膨脹差異，同時要有足夠的活性金屬來和陶瓷表面反應。以下列舉較常見之接合方式。

(1)活性焊料硬焊(active metal brazing)^{[8][9]}

此方法為陶瓷表面未經任何預金屬化處理，直接將陶瓷表面與金屬接合，與傳統硬焊差別為使用活性焊料作為陶瓷與金屬中間之填料，活性焊料硬焊接合需符合基材不能熔化、焊料之液相線溫度需高於 $450^{\circ}C$ 以及焊料之活性元素能夠充分溼潤陶瓷表面，且能與陶瓷反應，而最常見的商用活性金屬焊料以 Ag 基、Au 基、Cu 基以及 Ni 基添加 Ti、Zr 等活性元素，又在碳化矽接合上最常使用為 Au 基或 Ag 基為主，能夠有良好的接合效果，但是最大的問題為 Au 以及 Ag 之成本極高且承受溫度較低，通常低於 $700^{\circ}C$ ，同時焊接過後，焊料中間會產生以 Ag、Au 為主的基底，但通常較軟而使強度降低。

(2)熱壓擴散接合(hot pressure diffusion bonding)^[10]

熱壓擴散接合技術是將兩物件平坦表面接觸，以加溫加壓之方式，利用原子擴散之原理使兩物件能夠接合。此法不論接合物件為金屬/金屬、陶瓷/金屬或是陶瓷/陶瓷皆可使用，但原則上所選擇之擴散接合溫度都必須要在接合物件熔點的一半以上($0.5 T_m$)才能達到接合之目的，此方法全程為固態製程，且接合現象僅發生在最表面兩物件相接觸處。熱壓擴散接合雖然有耐高溫耐腐蝕之優點，但製程較複雜，且僅是用於簡單形狀之物件，因無法大量生產，且成本亦較高，故所應用之範圍較少。

(3)玻璃焊料接合(glass solder sealing)^{[11][12]}

玻璃焊料接合亦稱作氧化物焊料接合，將玻璃作為接合之焊料。此法之優點為玻璃具有穩定之化學性質，且可於玻璃中加入所需之填充劑來增加機械性質或是改變熱膨脹係數等。但此法必須注意，玻璃本身之熱膨脹需與基材接近，以避免熱應力的產生，也必須挑選合適之玻璃，才能夠有合適之流動性以及附著力，同時因為玻璃之耐熱以及耐壓性較差，因此目前之應用範圍亦較少。

(4)局部過渡液相接合(partial transient liquid phase bonding)^{[13][14]}

局部過度液相接合法與傳統活性焊料接合法最大差異為，此法之中間焊料以多層金屬薄片取代原本之焊料，藉由多層金屬薄片因共晶

點而產生液相，使其與所需接合之物件接觸達到溼潤(wetting)之效果。通常會以活性金屬作為外層薄片如鈦或鉻，而中間層則以鎳、銅或鋁等金屬薄片為主，外層薄片能產生液相，且因活性大較易與陶瓷側產生反應，而中間層則是作為熱應力之緩衝層。因接合過程中不同金屬層之擴散速率的差異，通常會產生 Kirkendall Void，故需要調整適當之接合時間，以免強度降低。此方法因可以搭配多種金屬薄片組合，可產生如 Ti/Ni/Ti、Ti/Cu/Ni 或 Ni/Ti/Ni 等不同薄片組合，可針對所需接合物件做調整，因此目前雖然應用不多，但未來有機會廣泛的往各種不同材料之接合發展。



第三章 實驗方法與步驟

本實驗將 Ti-Ni-Ti 多層金屬箔片當成碳化矽(SiC)與 Kovar 合金接合劑，透過時間與溫度的不同時間利用部份暫態液相原理進行接合反應。針對接合之試片進行表面介面微觀分析(SEM/EDS & TEM/EDS)。實驗流程如 Fig. 3-1 所示，以下將詳細介紹試片製備流程及參數設定，對於分析儀器原理與操作手續也將有詳細敘述。

3.1 試片成份

實驗使用碳化矽(SiC, 50 at% Si、50 at% C, Ultimate Materials Technology Co., Ltd)與 Kovar(54 wt% Fe、29 wt% Ni、17 wt% Co, Ultimate Materials Technology Co., Ltd)，結合箔片分別為 50 μm 鈦箔(cp-Ti, 99.9 wt% Ti、< 0.1 wt% C、N、Fe, Ultimate Materials Technology Co., Ltd)以及 100 μm 鎳箔(99.9 wt% Ni, < 0.1 wt% C、N、Fe, Ultimate Materials Technology Co., Ltd)。

3.2 接合試片之製備

首先將 SiC 與 Kovar 分別切割成 $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ 的塊狀試片，試片表面加以研磨及拋光，之後以丙酮為溶劑在超音波震盪，再以 DI water 清洗，隨後烘乾試片表面。而鈦-鎳-鈦薄片亦切成 $5 \times 5 \text{ mm}$ 尺寸並依照順序排放，置於經表面處理的 SiC 及 Kovar 試片中間，利用鋤鋼夾

具夾緊，為避免 Kovar 與夾具發生反應，於 Kovar 側放置石墨墊片，如 Fig. 3-2 所示，然後將夾具連同試片放入氧化鋁管管型爐(Tube Franace, Lindberg / Blue M, Asheville NC, USA)內，抽至氣壓 2×10^{-3} torr，然後通入一大氣壓氫氣，重複此步驟三次後，將管內氫氣壓力維持在一大氣壓開始升溫，升溫速率及降溫速率皆為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

本實驗之持溫 1 小時溫度變化的溫度條件分別為 800°C ， 900°C ， 1000°C ， 1100°C 以及 1200°C 。而時間變化則是在 1000°C 下分別持溫 0.1、1、6 以及 36 小時。當接合完成後，待爐管冷卻，將試片取出做後續切割研磨處理。

3.3 分析試片之製備

接合完成之試片需經過研磨及拋光等表面處理，再以 SEM 以及 TEM 進行表面微觀結構分析，詳細步驟如下。

(一) SEM 試片：以慢速切割機(Low Speed Saw, Isomet Buehler)鑽石刀片，依垂直碳化矽及 Kovar 之接合介面切割，將試片切割成 $5 \times 10 \times 2.5 \text{ mm}$ 尺寸，切取不同接合條件下之接合試片。依照製備金相試片之程序研磨試片表面。依序以 400、600、1200 以及 2000 號之水砂紙研磨，再分別以 15、6、3 及 $1 \mu\text{m}$ 之鑽石砂紙拋光，最後再以 1 及 $0.05 \mu\text{m}$ 之氧化鋁粉拋光。拋光結束之後以清水超音波震盪清洗，再將試片烘乾。因試片陶瓷部份不導電，為避免在 SEM 腔體內觀察時

產生電荷累積放電(charging)現象，故需在試片表面以離子濺鍍機 (Auto Fine Coater, JFC-1600, JEOL Ltd, Tokyo, Japan)預先鍍上一層鉑 (Pt)，設定電流為 20 mA，濺鍍時間為 200 秒。

(二)TEM 試片：本實驗分別以手磨以及 FIB 兩種方式製備 TEM 試片，步驟分別如下。

(1)手磨 TEM 試片：以慢速切割機搭配鑽石刀片，依垂直碳化矽及 Koavr 之接合面切割，將試片切割成 $5 \times 5 \times 1$ mm 之大小，切取不同接合條件下之接合試片。將切取之試片以 $45\text{ }\mu\text{m}$ 之鑽石盤研磨至厚度約 $200\text{ }\mu\text{m}$ ，再分別以 15、6、3 及 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之鑽石砂紙研磨拋光，翻面再重複之前研磨步驟，直到試片厚度在 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下，將銅環黏附上試片之後，最後以離子減薄機(Precision Ion Polishing System, Gatan Model 691, Pleasanton, CA, USA)製作出薄區，而完成 TEM 手磨試片之製備。

(2)FIB TEM 試片：先以 FIB system 的 E Beam 觀察試片表面，找尋需要進行切割的部份，確定位置後將試片傾斜 52° ，並轉為 I Beam 觀察，確定切割位置，鍍上白金(Pt)作為標示以及保護層，開始進行切割。先以 3 nA 電流削至白金外緣，改以 1 nA 削至白金剩 $1\text{ }\mu\text{m}$ 後，將試片傾斜 7° ，以 1 nA 進行 U-cut。U-cut 完成後再重新將試片傾斜至 52° ，以 0.5、0.3、0.1 nA 進行削薄區，之後以 50、30、10 pA 並

將試片傾斜至 51° 削上部薄區， 53° 削下部薄區，將試片削薄至 50~60 nm 即可達到 TEM 試片所需厚度，最後傾斜回 52° 以 1 nA 切斷兩邊支撐點，即完成所需要之 TEM 試片。

3.4 微觀分析儀器

掃描式電子顯微鏡(SEM)之背向散射電子影像(BEI)，可觀察試片表面元素，再以能量分散光譜儀(EDS)定量分析，便可鑑定所生成之反應層，而對於更細微之生成像，則以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察，並以擇區繞射圖形(SADP)作為像鑑定之依據。

3.4.1 掃瞄式電子顯微鏡(SEM/EDS)

電子槍產生電子束，經由電壓加速，再通過由電磁透鏡所組成的電子光學系統聚焦至試片表面，入射電子撞擊試片原子釋放出的弱鍵結電子，稱為二次電子，由於二次電子能量較低，只有位於試片表面之電子能夠逃離而被偵測，因此會受到試片表面起伏影響，所以可觀察試片表面之形貌起伏，當入射電子撞擊試片原子核產生彈性碰撞的高能量電子，則稱為背向散射電子，背向散射電子會受試片元素所影響，原子序越高的區域會產生越多背向散射射電子，因此背向散射電子可用來觀察原子序對比影像。本實驗使用熱場發射掃瞄式電子顯微鏡(FESEM, JSM-6500F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)在操作電壓 20kV 之背向散射電子成像(BEI)與二次電子成像(SEI)，觀察碳化矽與 KOVAR

接合介面之微觀組織與元素擴散行為，並以能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)鑑定試片中各相組成元素分析。

3.4.2 聚焦離子束與電子顯微鏡(Dual Beams (focused ion beam & Electron beam) System (FIB/SEM))

聚焦離子束系統，簡稱 FIB，原理與掃描式電子顯微鏡類似，利用加速的帶電粒子撞擊試片表面，而與電子顯微鏡不同之處在於，FIB所使用的為帶電離子，Ga 金屬與鎢探針接觸之後，藉由加速電壓產生離子化以及場發射 Ga 離子。因離子較電子來的重，故較易將試片之原子撞離試片，而達到切割之目的。

3.4.3 穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)

以電子槍產生電子束，經過加速及聚焦將電子束投射於極薄的試片，而得到所需的影像，本實驗藉由明視野影像(Bright Field Images, BFI)觀察介面組織，另以能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)做定性及半定量分析鑑定元素組成比例並搭配擇區繞射圖形(Selected Area Diffraction Pattern, SADP)作為相辨識的依據。將所得到之 SADP 與利用 Pearson's Handbook of Crystallographic Data 所得到之晶體結構資料以 Carine Crystallography 軟體，建立 space group、晶格常數及原子相對位置等相關晶體資料，所得模擬之繞射圖形，進行互相比對即可鑑定所生成的相。

第四章 結果與討論

4.1 溫度變化

Fig. 4-1 為碳化矽與 Kovar 合金利用 Ti-Ni-Ti 薄片於不同溫度持溫 1 小時之 SEM 背向散射電子影像(BEI)之微觀結構圖，圖中之(a)~(e)分別為 800、900、1000、1100 以及 1200°C，圖左側為 Kovar，右側則為碳化矽。

當溫度在 800°C 時，由 Fig. 4-1(a)可觀察到，在 Kovar/Ti 介面反應產生一層反應層 III，中間之 Ti/Ni 介面則形成 IV、V 以及 VI 三層鈦鎳化合物，而在 SiC/Ti 介面則無觀察到明顯反應層；而 Fig. 4-1(b)為溫度升高到 900°C 之微觀結構圖，可看出中間之 Ti/Ni 介面依然呈現 IV、V 以及 VI 三層，但鈦箔與反應層 IV 之間形貌轉為波浪邊緣型態，Kovar/Ti 介面形成 I、II 以及 III 三層反應層，而碳化矽則與鈦箔則產生了一層反應層 VII；熱處理溫度 1000°C 之微觀結構圖如 Fig. 4-1(c)所示，基本形貌與 900°C 相同，Kovar/Ti 介面形成 I、II 以及 III 三層反應層，Ti/Ni 介面亦形成 IV、V 以及 VI 三層，SiC/Ti 介面產生反應層 VII；隨著溫度提高到 1100°C，從 Fig. 4-1(d)可發現反應層相變化較前列熱處理溫度劇烈，純鈦箔被消耗殆盡，Ti/Ni 介面反應層在靠近 Kovar 側之反應層由原先的 IV、V 以及 VI 層轉為 II 以及 VI 層，

而在靠近碳化矽側則是維持 IV、V 以及 VI 三層，Kovar/Ti 介面則由原先的反應層 I、II 以及 III 轉為原有的 I 層以及新的反應層 VIII，SiC/Ti 則是與 1000°C 相同產生反應層 VII；而溫度升高到 1200°C，從 Fig. 4-1(e)可觀察到，Kovar/Ti 介面維持與 1100°C 相同之反應層 VIII 以及 I，而 Ti/Ni 介面於靠近 Kovar 側是維持 II 以及 VI 兩層，但是因為鎳持續往鈦箔擴散，使得反應層 VI 厚度增加，且往反應層 II 的方向成長，而 Ti/Ni 介面靠近碳化矽側則是僅存反應層 VI 以及 V，SiC/Ti 之間產生之反應物則散布於反應層 V 上，同時觀察到，在鎳箔靠近鈦箔區域殘存與鈦擴散反應過後產生之 Kirkendall void，且產生團聚現象(clustering)，而呈現較大之孔洞，顯示擴散機構為鎳往鈦的擴散，Table 4-1 為不同熱處理溫度下，各個反應層的總整理。

4.1.1 800°C/1 h

Fig. 4-2 為熱處理條件 800°C/1 h 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)的微觀結構圖，因為熱處理溫度較低，反應較輕微，經過 SEM 能量散佈分析(EDS)鑑定，在 Kovar/Ti 介面之間僅產生反應層(Ni, Fe)Ti₂(Ti 64 at%、Ni 18 at%、Fe 10 at%、Co 8 at%)，其 SEM/EDS 之能譜如 Fig. 4-2(c)所示，主要含量以鈦為主，其次為鎳，剩餘少量鐵及鈷。而 Ti/Ni 介面分別生成 TiNi₃(Ti 27 at%、Ni 73 at%)、TiNi(Ti 52 at%、Ni 48 at%) 以及 Ti₂Ni(Ti 70 at%、Ni 30 at%)。Ti/SiC 之間則是無明顯反應層產

生。由 Cacciamani *et al.*^[15]之研究指出，鐵鎳鈦系統中，彼此間具有極大的互溶能力，鈦鐵鎳可以互相置換，而根據 Dziallach *et al.*^[16]、雍等人^[17]以及楊等人^[18]的研究，鎳或鐵擴散進入鈦的速率皆大於鈦擴散進入鎳或鐵的速率，因此可判斷(Ni, Fe)Ti₂ 為 Kovar 中的鐵及鎳擴散進入鈦箔中所形成的，且因為鎳擴散進入鈦的速率比鐵更快，因此會先形成 Ti₂Ni，而之後鐵擴散進入 Ti₂Ni 與鎳置換而形成(Ni, Fe)Ti₂，也因此使得(Ni, Fe)Ti₂ 中的鎳元素含量較高，此一結果與 Duarte *et al.*^[19]的結果相符合。而 Ti/Ni 介面之間藉由固態擴散，鎳鈦相互擴散，因鎳的擴散速率較快，而在鎳側形成 Kirkendall void，形成的反應層為鎳擴散進入鈦箔產生 Ti₂Ni 以及 TiNi，而鈦進入鎳箔則形成 TiNi₃。

4.1.2 900°C/1 h

Fig. 4-3 為熱處理條件 900°C/1 h 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)的微觀結構圖，可看出與 800°C/1 h 產生明顯差異，經由 SEM 能量散佈分析(EDS)鑑定，在 Kovar 與鈦箔之間除了原先在 800°C/1 h 形成的 (Ni, Fe)Ti₂(Ti 70 at%、Ni 25 at%、Fe 5 at%)之外，產生了新的反應層 Fe₂Ti(Ti 32 at%、Ni 9 at%、Fe 49 at%、Co 10 at%)以及(Fe, Ni)Ti(Ti 49 at%、Ni 11 at%、Fe 31 at%、Co 9 at%)，如前面所述，鎳鐵擴散進入鈦的速率皆大於鈦擴散進入鎳或鐵的速率，且鎳擴散進入鈦的速率比鐵更快，當溫度升高到 900°C，Kovar 中的鎳更大量的擴散進入鈦箔，

先產生 Ti_2Ni 以及 TiNi ，鐵再擴散進入而產生 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 以及 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 兩層反應層，而鈦亦開始往 Kovar 側擴散而形成 Fe_2Ti 。而鈦箔部份，因為鎳鐵的大量擴散進入鈦箔，因此純鈦部份也由原本的 $\alpha\text{-Ti}$ 轉為 $\beta\text{-Ti}$ ，而在冷卻之後產生條狀亮區的 Ti_2Ni (Fig. 4-3(c))， Ti_2Ni 之 SEM/EDS 能譜如 Fig. 4-3(d)，與 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 之能譜相似，主要含量皆為鈦，其次為鎳，對照 Whitney^[20] 以及陳^[21] 的研究結果推斷為共析現象(eutectoid)，形成的原因為鎳在高溫時融入鈦箔內，使鈦由 $\alpha\text{-Ti}$ 轉為 $\beta\text{-Ti}$ ，而當開始冷卻之後，鈦箔內的鎳變為過飽和，而產生層狀的共析結構。Ti/Ni 介面則如同 $800^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 之結果，生成 TiNi_3 (Ti 26 at%、Ni 74 at%)、 TiNi (Ti 51 at%、Ni 49 at%) 以及 Ti_2Ni (Ti 68 at%、Ni 32 at%)，生成機制為鎳擴散進入鈦箔產生 Ti_2Ni 以及 TiNi ，而鈦進入鎳箔則形成 TiNi_3 ，在鎳箔處亦有形成 Kirkendall void，且觀察到在 TiNi_3 與 TiNi 之間有 $\beta\text{-Ti}$ 的析出。而 SiC/Ti 介面部份則是生成 Ti_3Si (Ti 70 at%、Si 30 at%)，而由相圖(Fig. 4-4)可知，在鈦矽系統中，其共晶溫度為 1330°C ，因此研判在此熱處理條件下介面呈現固相，而使鈦經由固態擴散進入碳化矽內與矽反應產生 Ti_3Si 。

4.1.3 $1000^\circ\text{C}/1\text{ h}$

Fig. 4-5 為熱處理條件 $1000^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)的微觀結構圖，可看出與 $900^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 之結果形貌較相似，經由 SEM 能

量散佈分析(EDS)鑑定，在 Kovar/Ti 介面之間一樣生成 Fe_2Ti (Ti 31 at%、Ni 11 at%、Fe 48 at%、Co 10 at%)、 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ (Ti 53 at%、Ni 17 at%、Fe 22 at%、Co 8 at%) 以及 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ (Ti 69 at%、Ni 23 at%、Fe 8 at%)，生成機構推斷與 $900^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 條件下相同，鎳鈦之間形成 TiNi_3 (Ti 27 at%、Ni 73 at%)、 TiNi (Ti 51 at%、Ni 49 at%) 以及 Ti_2Ni (Ti 68 at%、Ni 32 at%)，經由相圖 (Fig. 4-7) 可得知當熱處理溫度達到 1000°C 時，在鈦鎳擴散中，鈦比例達到 66% 以上時會產生部份液相，冷卻過程中固態之 TiNi 會往此液相區方向成長，而形成樹枝狀介面 (Fig. 4-6(a))， TiNi 之 SEM/EDS 能譜如 Fig. 4-6(b) 所示，而鈦箔內亦有前面所觀察到的共析現象產生，至於 SiC/Ti 介面，於 SEM/EDS 鑑定下只確認 Ti_3Si ， Ti_3Si 之 SEM/EDS 能譜如 Fig. 4-5(c) 所示，可看出鈦峰值非常明顯，且除了鈦及矽的峰值，在 0.3 keV 處有一碳峰值，表示有固溶微量的碳。

為了更深入瞭解鈦 SiC/Ti 介面之反應層，藉由 TEM 以及擇區繞射圖 (SADP) 來做更進一步之相的判定，Fig. 4-8 為 $1000^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 之 TEM/SADP，可觀察到原於 SEM 下所觀察到之鈦矽反應層實際上存在三個不同相，分別為 Ti_3Si 、 TiC 以及 $\beta\text{-Ti}$ ，Fig. 4-8(c) 為 Ti_3Si 在 $[001]$ 的 zone axis 之 SADP，經由鑑定其結構為 tetragonal， PTi_3 structure type，計算之晶格常數為 0.92 nm，Fig. 4-8(c) 為 TiC 在 $[110]$ 的 zone axis

之 SADP，經由鑑定為 NaCl structure type，晶格常數為 0.36 nm。而對照 La Via *et al.*^[22]以及 Naka *et al.*^[23]對於鈦與碳化矽反應之研究結果，鈦與碳化矽之反應生成物為 Ti_5Si_3 以及 TiC，但本實驗卻是產生 Ti_3Si 以及 TiC，推測為反應時間以及溫度上的差異造成，La Via 之研究熱處理溫度同為 1000°C 但是持溫時間長達 9 小時，而 Naka 之研究熱處理時間同為 1 小時但溫度則為 1400°C，而根據 Wakelkamp^[2]的研究，鈦矽反應之穩定相為 Ti_5Si_3 ，而要到此安定狀況，皆需要較長時間或較高溫度才能達到，而本實驗之溫度較低且時間較短，故只能產生 Ti_3Si ，而無法產生 Ti_5Si_3 。

4.1.4 1100°C/1 h

Fig. 4-9 為熱處理條件 1100°C/1 h 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)的微觀結構圖，在此熱處理條件下經由 SEM 能量散佈分析(EDS)鑑定，Kovar/Ti 介面之間產生 $\gamma\text{-(Fe, Ni)}$ (Ti 9 at%、Ni 24 at%、Fe 54 at%、Co 13 at%)以及 Fe_2Ti (Ti 31 at%、Ni 16 at%、Fe 42 at%、Co 11 at%)，其中 $\gamma\text{-(Fe, Ni)}$ 為前述較低熱處理溫度時皆未出現的反應層，推測為溫度升高，使得 Kovar/Ti 之間產生大量互擴散，而使 Ti 進入至 Kovar 側形成 $\gamma\text{-(Fe, Ni)}$ 。至於 Ti/Ni 介面在靠近 Kovar 側，因鈦箔兩側的鐵及鎳皆會往鈦箔進行擴散，使得鈦箔在此熱處理條件下大量的與鐵及鎳反應，而使鈦箔含量不足，造成包括鈦箔以及較低溫時能生成的

Ti₂Ni 以及(Ni, Fe)Ti₂ 皆消失，經由 SEM/EDS 鑑定，僅存(Fe, Ni)Ti(Ti 49 at%、Ni 44 at%、Fe 7 at%)以及 TiNi₃(Ti 25 at%、Ni 75 at%)，至於 Ti/Ni 介面在靠近碳化矽側，則因為碳化矽與鈦之反應較少，因此雖然鈦箔一樣消耗殆盡，但還維持 TiNi₃、TiNi(Ti 51 at%、Ni 49 at%) 以及 Ti₂Ni(Ti 64 at%、Ni 36 at%)三層鈦鎳反應層，但因為液相的增加，使得在 TiNi 的基底上形成顆粒狀 Ti₂Ni。同時 TiNi 的基底上亦產生了 TiNi₃ 的針狀析出(Fig. 4-9(c))，其 SEM/EDS 能譜如 Fig. 4-9(d)所示，可看出鈦的峰值較鎳的為低，鎳為主要成份，而 TiNi₃ 的生成由鈦鎳相圖(Fig. 4-7)以及 Otsuka *et al.*^[24]以及 Tilley^[25]的研究可得知，當溫度高於 630°C 時，TiNi 相會由原本的鈦鎳 1:1 的比例轉為鎳含量最高可達 57 at%，因此當試片從高溫冷卻至室溫的過程中，過量的鎳便會以 TiNi₃ 的相於晶界或於晶粒中析出，且對照 Adharapurapu *et al.*^[26]、Laeng^[27]、Whiteney^[20]以及陳^[21]之研究，皆有發現相同的現象，至於 SiC/Ti 介面經由 SEM/EDS 鑑定同樣為 Ti₃Si 的生成。

為了更深入瞭解 SiC/Ti 介面反應，藉由 TEM 以及擇區繞射圖 (SADP)來做更進一步之相的判定，從 Fig. 4-10 可觀察到 SiC/Ti 介面之反應層僅存 Ti₃Si 以及 β-Ti 與前述熱處理條件 1000°C/1 h 產生 Ti₃Si、TiC 以及 β-Ti 之結果不同，Fig. 4-10(d)為 Ti₃Si 在 zone axis:[001] 之 SADP，鑑定結果與先前所述相同，Fig. 4-10(f)則為 β-Ti 於 zone

axis : [110]之 SADP，結構為 cubic，晶格常數為 0.327 nm，TiC 的消失推測為因為溫度升高，反應劇烈，使得鈦箔不足，而鈦與矽反應所產生的反應物 Ti_3Si 自由能較鈦碳反應產生的 TiC 低^{[28][29]}，因此僅形成 Ti_3Si 而無產生 TiC。

4.1.5 1200°C/1 h

Fig. 4-11 為熱處理條件 1200°C/1 h 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)的微觀結構圖，在 Kovar 側與熱處理條件 1100°C/1 h 類似，皆因為溫度上升擴散加劇，使得鈦箔以及低溫時生成的 Ti_2Ni 以及 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 皆消失，Fig. 4-11(c)及(d)為生成像之能譜，經由 SEM 能量散佈分析(EDS)鑑定，生成相分別為 Fe_2Ti (Ti 31 at%、Ni 19 at%、Fe 40 at%、Co 10 at%)以及 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ (Ti 8 at%、Ni 26 at%、Fe 53 at%、Co 13 at%)。而 Ti/Ni 介面於靠近 Kovar 側亦為產生 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ (Ti 47 at%、Ni 38 at%、Fe 15 at%)以及 TiNi_3 (Ti 28 at%、Ni 72 at%)，與 1100°C/1 hr 比較，可發現 TiNi_3 以及 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 厚度增加，推斷為因鈦箔不足，而鐵以及鎳依然持續擴散進入 Fe_2Ti 以及 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 使厚度增加，研判若溫度再提高將會使 Fe_2Ti 以及 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 亦消失，最後僅存 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 以及 TiNi_3 ，同時可觀察到 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 內部亦有 TiNi_3 的針狀析出，而在層狀的 TiNi_3 部份亦有產生前述溫度條件時所產生的 $\beta\text{-Ti}$ 析出，而 Ti/Ni 介面於靠近碳化矽側，經由 SEM/EDS 鑑定則為生成 TiNi_3 、 TiNi (Ti 50

at%、Ni 50 at%)以及 $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ (Ti 33 at%、Ni 45 at%、Si 22 at%)，在熱處理條件 $1100^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 時仍然存在的 Ti_2Ni 也因為鎳的擴散進入而消失，而在 TiNi_3 與鎳箔之間，在各個溫度之下皆有形成 Kirkendall void，但在 $1200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 之熱處理條件下團聚現象(clustering)更加嚴重，將不利於接合效果，至於在前列溫度條件下鈦與碳化矽皆僅產生鈦矽或鈦碳化物，在 $1200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 熱處理條件下則因大量的鎳而產生 $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ ，且因為產生大量的液相，使得此生成物散布在 TiNi 層上，而非維持單一層狀。

4.1.6 擴散路徑

藉由相圖與溫度變化之微觀結構圖可以繪製出擴散路徑圖，其中金屬側 Kovar 中的鈷含量較低，且鈷最多僅擴散到反應層 II((Fe, Ni)/Ti)，對整體生成反應影響較小，故不考慮鈷的影響，而以 Fe-Ni-Ti 三元相圖為主(Fig. 4-12)，而陶瓷側則以 Ni-Si-Ti(Fig. 4-13)以及 Si-Ti 相圖為主，而擴散路徑為沿著相圖上所標示之實線箭頭前進。

Fig. 4-14 為 800°C 、 900°C 以及 1000°C 之擴散路徑示意圖，Fig. 4-14(a) 為熱處理條件 $800^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 之擴散路徑示意圖，因為於此熱處理條件下，SiC/Ti 介面並不會產生反應，因此僅有 Ti/Ni 介面之間互相擴散，因為鎳擴散進入鈦箔的速度大於鈦擴散進入鎳箔之速度，鎳擴散進入鈦的距離較遠，形成 Ti_2Ni 以及 TiNi ，而鈦則擴散進入鎳形成 TiNi_3 ，

且由熱力學可知二元系統擴散時，兩相共存區為介面，因此不會有 $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}$ 或 $\text{TiNi} + \text{TiNi}_3$ 的兩相區反應層產生，擴散路徑依序為 Ni ， TiNi_3 ， TiNi ， Ti_2Ni 以及 Ti 。

當熱處理溫度上升到 900°C 時，擴散路徑如 Fig. 4-14(b)所示， Ti/Ni 介面部份如同前面所述，鎳擴散進入鈦，形成 Ti_2Ni 以及 TiNi ，而鈦則擴散進入鎳形成 TiNi_3 ，而在 SiC/Ti 部份，則是鈦擴散進入而形成 Ti_3Si ，而在此熱處理條件下未有三元相的產生，也沒有兩相區的反應層產生，擴散路徑為 Ni ， TiNi_3 ， TiNi ， Ti_2Ni ， Ti 以及 Ti_3Si 。

熱處理條件為 $1000^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 時，如 Fig. 4-14(c)所示， Ti/Ni 介面擴散在富鈦區會產生一部份液相區，此區約含有 65~78%的鈦，冷卻過後形成 Ti_2Ni ，而在冷卻過程中 TiNi 會往部份液相區成長，而在碳化矽側，則是鈦藉由固態擴散進入碳化矽，在此熱處理溫度下，鈦與碳以及矽皆會反應，而生成 Ti_3Si 以及 TiC ，擴散路徑依序為 Ni ， TiNi_3 ， TiNi ， L ， Ti 以及 $\text{Ti}_3\text{Si} + \text{TiC}$ 。

Fig. 4-15(a)為 $1100^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 之擴散路徑圖，隨著溫度的提高，鎳大量擴散進入鈦箔，使 Ti/Ni 介面的液相區範圍增加，而鈦箔消耗殆盡，而在碳化矽側與鈦則是僅產生 Ti_3Si ，擴散路徑依序為 Ni ， TiNi_3 ， TiNi ， L 以及 Ti_3Si 。

熱處理條件 $1200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ ，如 Fig. 4-15(b)所示，此時不僅鈦箔消耗

殆盡，富鈦的 Ti_2Ni 相亦因為鎳的大量擴散進入，而轉為 $TiNi$ ，而此時大量的鎳鈦皆會與碳化矽反應，形成 Ti_2Ni_3Si ，而由相圖中也可研判在此熱處理條件下應該先有產生 Ti_5Si_3 ，而再隨著鈦鎳的進入而使 Ti_5Si_3 轉為 Ti_2Ni_3Si ，擴散路徑依序為 Ni ， $TiNi_3$ ， $TiNi$ 以及 Ti_2Ni_3Si 。

由陶瓷側溫度變化的擴散路徑圖，可歸納出鈦與碳化矽在熱處理時間 1 小時時，熱處理溫度必須要到 $900^{\circ}C$ 以上才會產生反應，且溫度在 $1100^{\circ}C$ 以下皆為產生 Ti_3Si 為主的反應層，而 Ti/Ni 介面於熱處理溫度 $800^{\circ}C$ 時即可產生 $TiNi_3$ ， $TiNi$ 以及 Ti_2Ni 三層反應層，而隨著熱處理溫度的提高，因為鈦箔的缺少，而使擴散路徑往相圖上的鎳側移動。

在溫度變化金屬側的部份，由 Fig. 4-16(a)可看出， Ti/Ni 介面在熱處理溫度為 $800^{\circ}C$ 時因為反應較不劇烈，因此鈦箔皆足夠，不論是在靠近陶瓷側或靠近金屬側，皆是維持 $TiNi_3$ ， $TiNi$ 以及 Ti_2Ni 三個反應層，生成機構一如前面所提，而 Kovar/ Ti 介面亦僅有 Kovar 中的鐵鎳擴散進入鈦箔所產生的 $(Ni, Fe)Ti_2$ ， $800^{\circ}C/1\text{ hr}$ 金屬側擴散路徑依序為 Ni ， $TiNi_3$ ， $TiNi$ ， Ti_2Ni ， Ti 以及 $(Ni, Fe)Ti_2$ 。

Fig. 4-16(b)則為熱處理溫度提高到 $900^{\circ}C$ 時的擴散路徑，在 Kovar/ Ti 介面，Kovar 內的鐵鎳擴散進入鈦箔，而鈦箔中的鈦亦往

Kovar 擴散，因溫度足夠，因此在鈦箔內產生鐵鎳擴散進入的 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 以及 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ ，而 Kovar 側則生成 Fe_2Ti ，而 Ti/Ni 介面則是與前面所述相同形成 TiNi_3 ， TiNi 以及 Ti_2Ni ，在 $900^\circ\text{C}/1\text{ hr}$ 金屬側擴散路徑依序為 Ni ， TiNi_3 ， TiNi ， Ti_2Ni ， Ti ， $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ ， $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 以及 Fe_2Ti 。

當熱處理溫度上升到 1000°C 時，擴散路徑如 Fig. 4-16(c)所示，Ti/Ni 介面如同前面所述，在約含有 65~78%的鈦的區域形成部份液相，冷卻過後形成 Ti_2Ni ，而 Kovar/Ti 介面基本上與 $900^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 時相同，皆為 Kovar 內的鐵鎳擴散進入鈦箔，形成 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 、 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 以及 Fe_2Ti ，擴散路徑依序為 Ni ， TiNi_3 ， TiNi ， L ， Ti ， $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ ， $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 以及 Fe_2Ti 。

Fig. 4-17(a)為熱處理條件 $1100^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 時的擴散路徑示意圖，可看出當溫度上升到 1100°C 以上時，在金屬側因為鈦箔兩側元素皆會往鈦箔內進行擴散，且反應劇烈，因此鈦箔消耗殆盡，富鈦的 Ti_2Ni 以及 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 也因為鎳鐵的大量擴散進入而轉為 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ，同時因為溫度上升鈦擴散的路徑增長，而在 Kovar 側形成新的 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 層， $1100^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 金屬側擴散路徑依序為 Ni ， TiNi_3 ， $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ， Fe_2Ti 以及 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 。

熱處理條件 $1200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 時，因為在 Fe-Ni-Ti 系統已經有多處產生液相，因此以液相投影圖來繪製擴散路徑圖，如 Fig. 4-17(b)所示，在

此溫度條件下，Ti/Ni 介面的鈦箔在 1100°C 時即消耗殆盡，而鎳又持續擴散而使 Ti_2Ni 以及 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 轉為 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ，且因為在 TiNi_3 與 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 、 Fe_2Ti 與 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 之間皆有產生部份液相，因此反應劇烈使 TiNi_3 與 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 、 Fe_2Ti 與 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 之介面皆不平整，且 TiNi_3 已將 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 包住，而 Kovar 側則是維持與 1100°C/1 h 時相同，皆為 Fe_2Ti 以及 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ ，擴散路徑依序為 Ni， TiNi_3 ，L， $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ， Fe_2Ti ，L 以及 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 。

由金屬側溫度變化的擴散路徑圖，可歸納出 Kovar/Ti 介面在熱處理時間 1 小時時，熱處理溫度在 800°C 時即會產生反應，但只生成一層反應層 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ ，而當熱處理溫度到 900°C 以上時，則會形成 Fe_2Ti 、 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 以及 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ ，而因為鈦箔兩側皆有大量鐵鎳擴散進入，使得在熱處理溫度 1100°C 時鈦箔消失，鎳又持續擴散而使 Ti_2Ni 以及 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 轉為 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ，而熱處理溫度到 1200°C 時，則開始產生多處液相，反應加劇使層與層之介面不平整。

4.2 時間變化

Fig. 4-18 為碳化矽與 Kovar 合金利用 Ti-Ni-Ti 薄片於 1000°C 持溫不同時間之 SEM 背向散射電子影像(BEI)之微觀結構圖，圖中之(a)~(d)分別為 0.1、1、6 以及 36 小時，圖左側為 Kovar，右側則為碳化矽。

Fig. 4-18(a)顯示 1000°C/0.1 h 接合處理試片在 Kovar/Ti 介面之間有三層反應層 I、II 以及 III，而在 Ti/Ni 介面之間亦有明顯反應層，產生 IV、V 以及 VI 三層鈦鎳化合物，由反應層 IV 與反應層 V 之介面呈現樹枝狀形貌可判斷已有部份液相之產生，同時在鈦箔內亦有產生共析現象，不過在此熱處理時間條件下，SiC/Ti 側還無法產生明顯反應層。而 Fig. 4-18(b)為 1000°C/1 h 接合處理之微觀結構，在先前章節即有討論過，在此不再贅述。當持溫時間到 6 小時，由 Fig. 4-18(c)可看出在金屬側有反應層 I、II、III、V 以及 VI 共 5 層反應層，鈦箔已經消耗殆盡，陶瓷側之鈦箔亦消耗殆盡，生成之反應層為 IV、V、VI 以及新的鈦與碳化矽反應層 IX，且鈦與碳化矽之反應層明顯。經 1000°C/36 h 接合處理後，Fig. 4-18(d)顯示反應結果與先前之時間條件有極大差異，Kirkendall void 因為時間增長，而產生明顯團聚現象 (clustering)，形成孔洞，另外在此熱處理條件下，反應層 III 與反應層 V 皆因為大量的鎳擴散進入而消失，以上結果列於 Table 4-2。

Kovar/Ti 介面之間在持溫時間 0.1、1 以及 6 小時，皆產生三層反應層 I、II 以及 III，經由 SEM/EDS 鑑定反應層 I 為 Fe_2Ti ；反應層 II 為 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ；反應層 III 為 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ ，此三層為鈦箔與 Kovar 相互擴散，Kovar 中之鐵及鎳擴散進入鈦箔，而鈦往 Kovar 方向擴散，因鎳

及鐵在鈦中的擴散速率皆大於鈦於鐵或鎳中的擴散速率，使得在鈦箔部份產生反應層，經 1000°C/6 h 接合處理後，由 Fig. 4-18(c)可看出，鈦箔已經消耗殆盡，而當持溫時間達到 36 小時，由 Fig. 4-18(d)可看出除了鈦箔已經消失之外，反應層 III 也就是(Ni, Fe)Ti₂ 亦在此持溫時間下因為鎳及鐵的大量擴散進入而消失。

在 Ti/Ni 介面之間，在 0.1 以及 1 小時皆維持著左右對稱，產生反應層 IV、V 以及 VI，經由 SEM/EDS 鑑定分別為 Ti₂Ni、TiNi 以及 TiNi₃，而在鎳箔處皆有產生藉由空孔互擴散而殘留的 Kirkendall void，經 1000°C/6 h 接合處理後，鈦箔消耗殆盡，在靠近 Kovar 側之鈦箔兩側反應層(Ni, Fe)Ti₂ 以及 Ti₂Ni 厚度增加，進而合為同一反應層(Ni, Fe)Ti₂，至於在靠近 SiC 側則因較安定，則仍維持 Ti₂Ni 反應層存在(Fig. 4-19(a))，同時在 Fig. 4-19(b)可觀察到，因為持溫時間的增加，使得 TiNi 與 Ti₂Ni 之邊緣由前面所述之樹枝狀，轉為柱狀(column)，而持溫時間到 36 小時時，在靠近 Kovar 側因為鈦與鐵及鎳產生大量反應，使得反應層(Ni, Fe)Ti₂ 消失，而原先(Ni, Fe)Ti₂ 兩側之反應層(Fe, Ni)Ti 以及 TiNi 厚度增加，進而合為同一反應層(Fe, Ni)Ti，而反應層 TiNi₃ 厚度增加，且因大量的鎳擴散進入，(Fe, Ni)Ti 在熱處理溫度高於 630°C 時，(Fe,Ni)Ti 相會由原本的鈦鎳 1：1 的比

例轉為鎳含量最高可達 57 at%，因此當試片從高溫冷卻至室溫的過程中， TiNi_3 於 (Fe, Ni)Ti 之晶界以及晶粒內生成如 Fig. 4-20(a)(b) 所示。依據 He *et al.*^[30] 以及 Wang *et al.*^[31] 的研究，鈦鎳反應所產生之 Ti_2Ni 、 TiNi 以及 TiNi_3 這三項反應物在 1000°C 之生成自由能由低到高分別為 $\text{TiNi}_3 < \text{TiNi} < \text{Ti}_2\text{Ni}$ ， TiNi_3 生成能最低，表示當時間增長，反應趨向穩定，則 TiNi_3 將會是最穩定大量的相，與實驗結果相符。而在靠近 SiC 因擴散反應較輕微，仍有 Ti_2Ni 存在，且因為於高溫時為液相，故冷卻後於 TiNi 基底上有產生團塊狀之 Ti_2Ni ，同時觀察到因為持溫時間的增長，於鎳箔產生 Kirkendall void 團聚現象 (clustering)。



Ti/SiC 介面於 0.1 小時無法產生明顯反應層，而持溫時間達 1 小時，如前所述產生 Ti_3Si 以及 TiC 之反應層，當持溫時間達 6 小時，經由 SEM/EDS 鑑定產生 Ti_5Si_3 之反應層，而另以 TEM/EDS 以及 SADP 進行分析，由 Fig. 4-21(a) 以及 Fig. 4-22(a) 可看出此反應層並非僅有單一相存在，除了 SEM 即有鑑定到的 Ti_5Si_3 ，藉由 TEM 另外觀察到 Ti_2C 的相，Fig. 4-21(b) 為 Ti_5Si_3 於 zone axis: $[300]$ 之 SADP，經過鑑定其結構為 hexagonal, Mn_5Si_3 structure type，計算之晶格常數 $a = 0.712 \text{ nm}$ 而 $c = 0.492 \text{ nm}$ ，Fig. 4-22(b) 為 Ti_2C 於 zone axis: $[011]$ 之 SADP，經

過鑑定其結構為 cubic, Ca_{33}Ge structure type, 計算之晶格常數為 0.788 nm, 而由 Hugosson *et al.*^[32] 以及 Eibler^[33] 的研究指出 Ti_2C 實際上為 TiC 產生規則的空孔而產生, 基本上仍是屬於 TiC , 而由 Wakelkamp^[2] 之研究, 鈦與碳化矽產生反應之穩定反應物為 Ti_5Si_3 , 可推斷在此持溫時間下, 已有足夠之時間能夠使鈦與碳化矽之間產生穩定之反應層, 而 $1000^\circ\text{C}/36\text{ h}$ 之反應生成物則依然為 Ti_5Si_3 , 可確定此為鈦與碳化矽反應之安定相。

4.2.1 擴散路徑

藉由相圖與時間變化之微觀結構圖可以繪製出擴散路徑圖, 其中金屬側 Kovar 中的鈷含量較低, 且鈷最多僅擴散到反應層 II(Fe, Ni) Ti), 對整體生成反應影響較小, 故不考慮鈷的影響, 使用 Fe-Ni-Ti 三元相圖, 而陶瓷側則以 Ni-Si-Ti 三元相圖, 擴散路徑為沿著相圖上所標示之實線箭頭前進。

Fig. 4-23(a) 為 $1000^\circ\text{C}/0.1\text{ h}$ Ni/Ti/SiC 介面之擴散路徑示意圖, 由於持溫時間較短, 在 Ni/Ti/SiC 介面僅有鈦鎳相互擴散所產生的反應層, 因為鎳擴散進入鈦箔的速度大於鈦擴散進入鎳箔之速度, 鎳擴散進入鈦的距離較遠, 形成部份液相以及 TiNi , 而鈦則擴散進入鎳形成 TiNi_3 , 而鈦與碳化矽在此持溫時間下還不能產生反應物, 陶瓷側 $1000^\circ\text{C}/0.1\text{ hr}$ 擴散路徑依序為 Ni , TiNi_3 , TiNi , L 以及 Ti 。

Fig. 4-23(b)為 $1000^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ Ni/Ti/SiC 介面之擴散路徑示意圖，與 $1000^{\circ}\text{C}/0.1\text{ h}$ 之差別為鈦與碳化矽開始產生反應層，擴散路徑依序為 Ni， TiNi_3 ，TiNi，L，Ti 以及 $\text{Ti}_3\text{Si} + \text{TiC}$ 。

Fig. 4-24(a)為 $1000^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ Ni/Ti/SiC 介面之擴散路徑示意圖，隨著持溫時間的增加，鈦箔消耗殆盡，以及鈦與碳化矽所形成的反應層，在短時間時為產生 $\text{Ti}_3\text{Si} + \text{TiC}$ ，而到了長時間產生 $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_2\text{C}$ ，而如前面所提 Ti_2C 仍然屬於 TiC，在相圖中仍然歸類為 TiC， $1000^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ 陶瓷側之擴散路徑依序為 Ni， TiNi_3 ，TiNi，L 以及 $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiC}$ 。

熱處理條件為 $1000^{\circ}\text{C}/36\text{ h}$ ，其擴散路徑示意圖如 Fig. 4-24(b)所示，因 SiC 較安定，因此其擴散路徑和 $1000^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ 之結果沒有明顯差異，其擴散路徑依序為 Ni， TiNi_3 ，TiNi，L 以及 Ti_5Si_3 。

Ni/Ti/SiC 介面之時間變化的擴散路徑圖，可歸納出鈦箔與碳化矽在熱處理溫度為 1000°C 時，持溫時間必須要到 1 小時以上才會產生反應，而經 $1000^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ 接合處理後，SiC/Ti 介面之擴散路徑由 Ti， Ti_3Si 轉為 Ti， Ti_5Si_3 ，而 Ti/Ni 介面之間於持溫 0.1 小時擴散路徑為 Ni， TiNi_3 ，TiNi，L，Ti，而隨著持溫時間的增加，使鈦箔缺少，而使擴散路徑往相圖中的鎳側移動。

而 Kovar/Ti/Ni 介面的部份，Fig. 4-25(a)及(b)分別為 $1000^{\circ}\text{C}/0.1\text{ h}$ 以及 $1000^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 之擴散路徑示意圖，可看出在 Kovar/Ti/Ni 介面，在 $1000^{\circ}\text{C}/0.1\text{ h}$ 之擴散路徑與 $1000^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 之擴散路徑並無差異，擴散路徑皆為 Ni， TiNi_3 ，TiNi，L，Ti， $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}_2$ 以及 Fe_2Ti 。

經 $1000^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ 接合處理後，從 Fig. 4-26(a)可觀察到，因為持溫時間的增長，鈦箔兩側之鐵鎳大量擴散進入鈦箔，使得鈦箔消耗殆盡，因此擴散路徑沒有經過 Ti 區域，依序為 Ni， TiNi_3 ，TiNi，L， $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}_2$ 以及 Fe_2Ti 。

$1000^{\circ}\text{C}/36\text{ h}$ 接合處理之擴散路徑如 Fig. 4-26(b)所示，此時因為時間增長，鐵鎳大量往鈦箔方向擴散，不僅使得鈦箔消耗殆盡，也因為鐵鎳的擴散進入，使 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 轉為 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ， $1000^{\circ}\text{C}/36\text{ h}$ 金屬側之擴散路徑依序為 Ni， TiNi_3 ， $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 以及 Fe_2Ti 。

由 Kovar/Ti/Ni 時間變化的擴散路徑圖，可歸納出在熱處理溫度為 1000°C 時，持溫時間 0.1 小時與持溫 1 小時，擴散路徑相同，皆為 Ni， TiNi_3 ，TiNi，L，Ti， $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}_2$ 以及 Fe_2Ti ，而隨著持溫時間的增加，使鈦箔缺少，而使擴散路徑往 Fe-Ni-Ti 相圖的鐵鎳側移動。

第五章 結論

以 Ti-Ni-Ti 三層箔片於 800°C、900°C、1000°C、1100 以及 1200°C 持溫 1 小時以及 1000°C 持溫 0.1、1、6 以及 36 小時進行 Kovar 與 SiC 接合處理，對接合完成之試片進行 SEM/EDS 以及 TEM/EDS/SADP 微觀結構分析。

1. Ti/Ni 介面之間在 800°C/1 h 或是 1000°C/0.1 h 的接合處理條件下，皆能形成 Ti_2Ni ， TiNi 以及 TiNi_3 三層反應層， TiNi 與 Ti_2Ni 之間在高溫產生液相，使 TiNi 呈現樹枝狀往 Ti_2Ni 方向成長，隨著熱處理溫度提高至 1100°C 以上或持溫時間增加至 6 h 以上，皆會使得鈦箔消耗殆盡，而使反應層轉為以 TiNi_3 以及 TiNi 為主，而近 Kovar 側因 Kovar 內的鐵鎳亦會大量擴散進入鈦箔，因此會使反應層 TiNi 在近 Kovar 側亦無法產生。
2. Kovar/Ti 介面之間在 800°C/1 h 接合處理時主要形成 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ ，隨著熱處理溫度的上升而產生 Fe_2Ti ， $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 以及 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 三層反應層，而當到熱處理溫度提高至 1100°C 以上，Kovar 內的鐵鎳大量進入鈦箔使鈦箔耗盡，反應層 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 消失，而轉為 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ ， Fe_2Ti 以及 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ 為主；若在熱處理溫度 1000°C 時持溫時間增加至 6 小時以上，反應層 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Ti}_2$ 亦會消失，反應層只剩 Fe_2Ti 以及 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ti}$ ，且不會產生 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 。

3. SiC/Ti 介面之間在 $800^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 接合處理時不反應，隨著溫度提高至 1000°C 形成 $\text{Ti}_3\text{Si} + \text{TiC}$ 的反應層，到熱處理溫度 1200°C 時鎳亦會擴散至碳化矽側參與反應，產生反應物 $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ ；而在 $1000^{\circ}\text{C}/0.1\text{ h}$ 接合處理時，SiC/Ti 介面亦無反應層，隨著時間增加至 1 小時形成 Ti_3Si ，當時間增長到 6 小時以上，則會產生安定的 Ti_5Si_3 。
4. 鈦鎳箔片之間藉由格隙相互擴散，因鎳擴散速率較快，而會在鎳箔形成 Kirkendall void，不論是熱處理溫度的提高或是持溫時間的增加，都會使反應加劇，造成 Kirkendall void 產生團聚現象，使孔洞擴大，必須在反應的程度與孔洞的產生之間做一取捨。



參考文獻

1. 汪建民，陶瓷技術手冊，民國 88 年。
2. W.J.J. Wakelkamp, "Diffusion and phase relations in the systems Ti-Si-C and Ti-Si-N," *PhD Thesis*, Eindhoven, Netherlands (1991).
3. M.R. Metzger, M.L. Witmer, "Understanding Silicon Carbide Type Having the Right Tool for the Job," *World Coal Magazine*, Feb. (2000).
4. D.W. Richerson, "Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs," 65-88 (2004).
5. A.J. Moulson, J.M. Herbert, "Electroceramics: materials, properties, applications," 135-242 (2003).
6. F.Y. Huang, H.M. Chow, S.L. Chen, K.A. Yan, "The Machinability of Kovar Material," *J. Mater. Process. Technol.*, 87, 112-118 (1999).
7. J.R. Davis, "Alloying: Understanding the Basics," 587-595 (2001).
8. 蘇建瑋，顏怡文，以銀銅鈦活性填料接合固態氧化物燃料電池不鏽鋼雙極板與鎳鈮安定氧化鋯陶瓷陽極之介面反應與時效研究，碩士論文，台科大，民國 96 年。
9. 林世明，金基填料對碳化矽陶瓷與金屬接合之研究，碩士論文，交通大學，民國 96 年。
10. 張建軍，張樹杰，非氧化物陶瓷連接技術的進展，*硅酸鹽學報*，第一期，第三卷，2002。
11. M.J.F. Guinel, M.G. Norton, "Selection criteria for sealing glasses for

- SiC packaging,” *J. Non-Cryst. Solids*, 347, 173-179 (2004).
12. 陳輝達，玻璃對金屬接合技術之研究，碩士論文，交通大學，民國 94 年。
13. J.X. Zhang, R.S. Chandel, Y.Z. Chen, H.P. Seow, “Effect of residual stress on the strength of an alumina-steel joint by partial transient liquid phase (PTLP) brazing,” *J. Mater. Process. Technol.*, 122, 220-225 (2002).
14. A.M. Glaeser, “The use of transient FGM interlayers for joining advanced ceramics,” *Composites Part B*, 28, 1-2, 71-84 (1997).
15. G. Cacciamani, J. De Keyser, R. Ferro, U.E. Klotz, J. Lacaze, P. wollants, “Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems,” *Intermetallics*, 14, 1312-1325 (2006).
16. S. Dziallach, W. Bleck, M. Köhler, G. Nicolini, S. Richter, “Roll-Bonded Titanium/Stainless-Steel Couples, Part 1: Diffusion and Interface-Layer Investigations,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 11, issue 1-2 (2009).
17. 雍岐龍、田建國、楊文勇、閻生貢、裴和中，鈦在鋼中的物理冶金學基礎數據，雲南工業大學學報，第 15 卷，第 2 期，1999。
18. 楊賢金、朱勝利、崔振鋒，氬氣保護燒結 TiNi 多孔形狀記憶合金的研究，中國材料研討會論文摘要集，2004。
19. L.I. Duarte, U.E. Klotz, C. Leinenbach, M. Palm, F. Stein, J.F. Löffler, “Experimental study of the Fe-Ni-Ti system.” *Intermetallics*, 18, 374-384 (2009).
20. M.A. Whitney, “A study of the sintering behavior of Ni-Ti powder

- compacts using differential scanning calorimetry,” *Master Thesis*, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada (2007).
21. 陳奕呈，鈦-鎳-鈦箔層接合固態氧化物燃料電池中 316L 不鏽鋼與鈮安定氧化鋯之介面反應，碩士論文，交通大學，民國 99 年。
22. F. La Via, F. Roccaforte, A. Makhtari, V. Raineri, P. Musumeci, L. Calcagno, “Structural and electrical characterization of titanium and nickel silicide contacts on silicon carbide,” *Microelectron. Eng.*, 60, 269-282 (2002).
23. M. Naka, J. Feng, J.C. Schuster, “High temperature reactions of Ti with SiC,” *Trans. JWRI*, 24, 1, 77-82 (1995).
24. K. Otsuka, C.M. Wayman, “Shape Memory Materials,” 49-51(1998).
25. R.J.D. Tilley, “Understanding Solids: The Science of Materials,” 238-239(2004).
26. R.R. Adharapurapu, K.S. Vecchio, “Superelasticity in a New BioImplant Material: Ni-rich 55NiTi Alloy,” *Exp Mech*, 47, 365-371(2007).
27. J. Laeng, “Synthesis of Novel Structured NiTi,” *Ph. D Thesis*, School of Mechanical Engineering, The University of Western Australia(2009).
28. 楊延清，呂祥鴻，馬志軍，李建康，原梅妮，黃斌，SiC_f/Ti 基複合材料的界面反應，中國科技論文，第二卷，第五期，2007。
29. X.H. Wang, M. Zhang, Z.D. Zou, S.Y. Qu, “Microstructure and wear properties of TiC-VC reinforced iron based hardfacing layers,” *Mater. Sci. Technol.*, 22, 2, 193-198 (2006).

30. P. He, J. Zhang, R. Zhou, X. Li, "Diffusion bonding technology of a titanium alloy to a stainless steel web with a Ni interlayer," *Mater. Sci. Technol.*, 17, 1158-1162 (2001).
31. X.H. Wang, Z.D. Zou, S.Y. Qu, S.L. Song, "Microstructure and properties of the TiC/Fe-based alloy hardfacing layers." *J. Mater. Sci.*, 40, 3629-3633 (2005).
32. H.W. Hugosson, P. Korzhavyi, U. Jansson, B. Johansson, O. Eriksson, "Phase stabilities and structural relaxations in substoichiometric TiC_{1-x} ," *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 63, 165116 (2002).
33. R. Eibler, "Electronic structure and energetics of ordered titanium carbides of composition Ti_2C ," *J. Phys.: Condens. Matter.*, 14, 4425-4444 (2002).

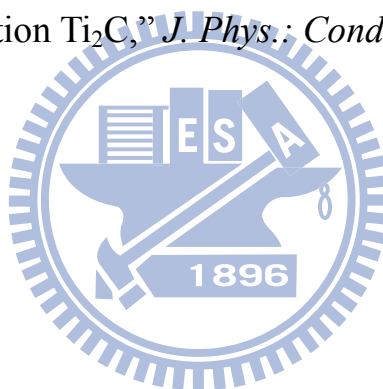


Table 4-1 Reaction products of Kovar/Ti/Ni/Ti/SiC joint with various temperature for 1 h.

	Kovar/Ti				Ti/Ni			Ni/Ti			Ti/SiC
T(°C)	VIII γ -(Fe, Ni)	I Fe ₂ Ti	II (Fe, Ni)Ti	III (Ni, Fe)Ti ₂	IV Ti ₂ Ni	V TiNi	VI TiNi ₃	VI TiNi ₃	V TiNi	IV Ti ₂ Ni	VII Ti ₃ Si
800	×	×	×	●	●	●	●	●	●	●	×
900	×	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
1000	×	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
1100	●	●	●	×	×	×	●	●	●	●	●
1200	●	●	●	×	×	×	●	●	●	×	×

(●: observed; △: only found near the SiC side.)

Table 4-2 Reaction products of Kovar/Ti/Ni/Ti/SiC joint at 1000°C with various time.

	Kovar/Ti			Ti/Ni			Ni/Ti			Ti/SiC	
Time(h)	I Fe ₂ Ti	II (Fe, Ni)Ti	III (Ni, Fe)Ti ₂	IV Ti ₂ Ni	V TiNi	VI TiNi ₃	VI TiNi ₃	V TiNi	IV Ti ₂ Ni	VII Ti ₃ Si	IX Ti ₅ Si ₃
0.1	●	●	●	●	●	●	●	●	●	×	×
1	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	×
6	●	●	●	×	●	●	●	●	●	×	●
36	●	●	×	×	×	●	●	●	●	×	●

(●: observed; △: only found near the SiC side.)

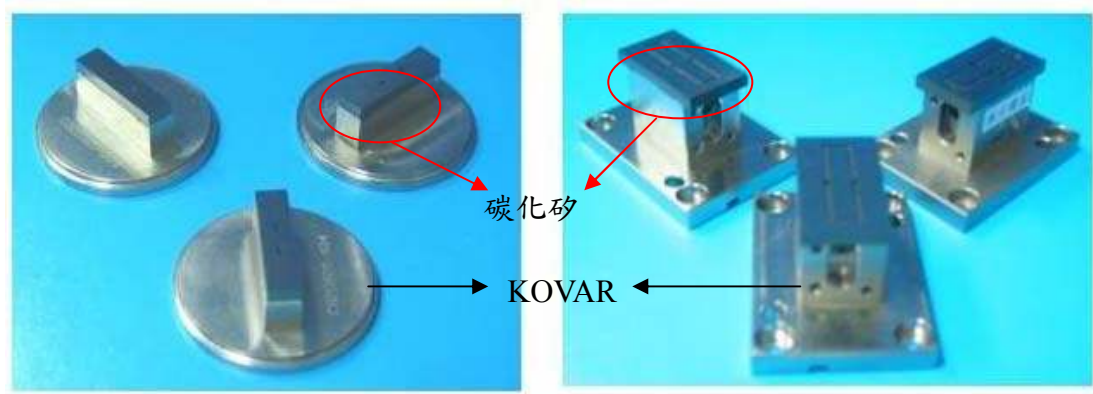


Fig. 1-1 Punch for packaging.

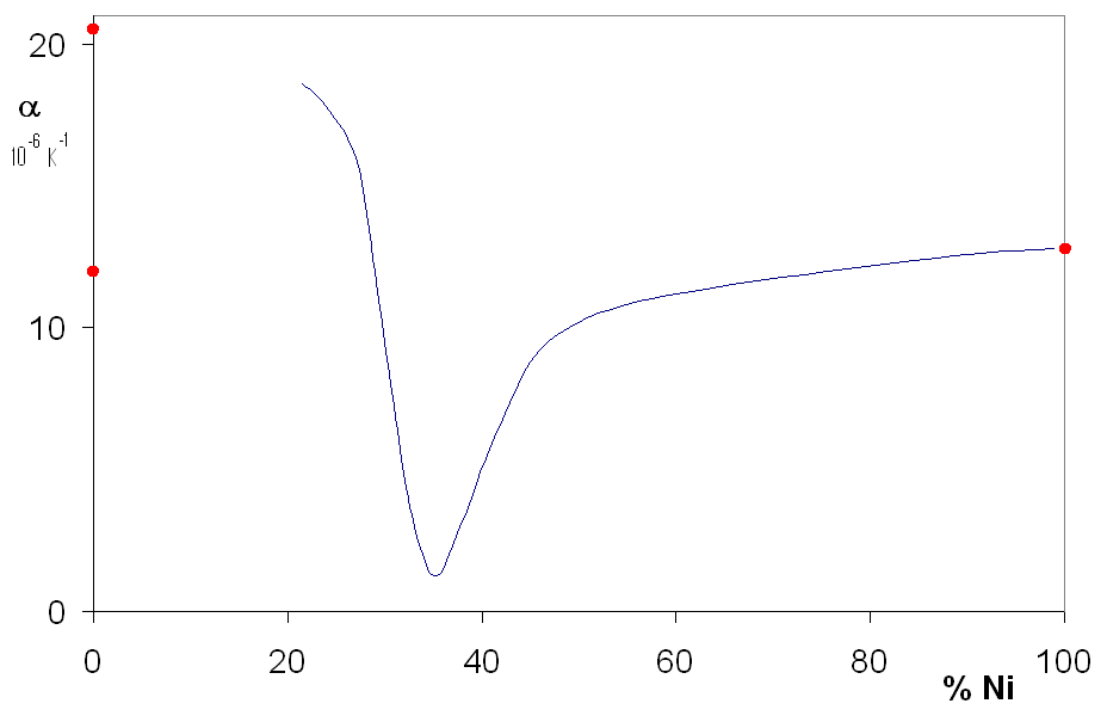


Fig. 2-1 Fe-Ni alloy's CTE change with Ni%.

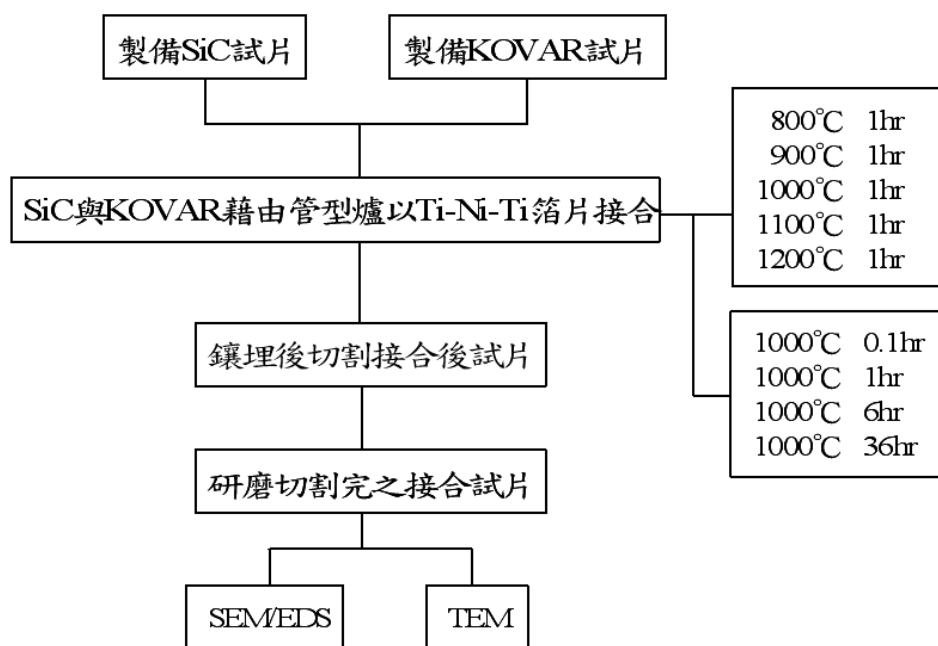


Fig. 3-1 Experimental procedure.

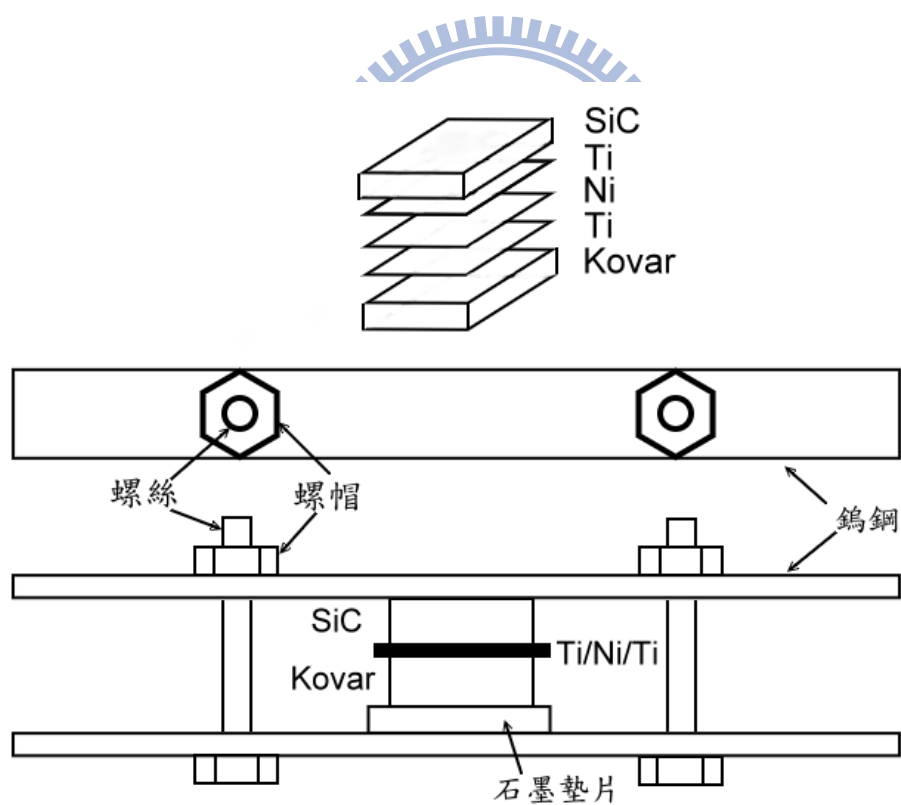


Fig. 3-2 Sketch of fixture.

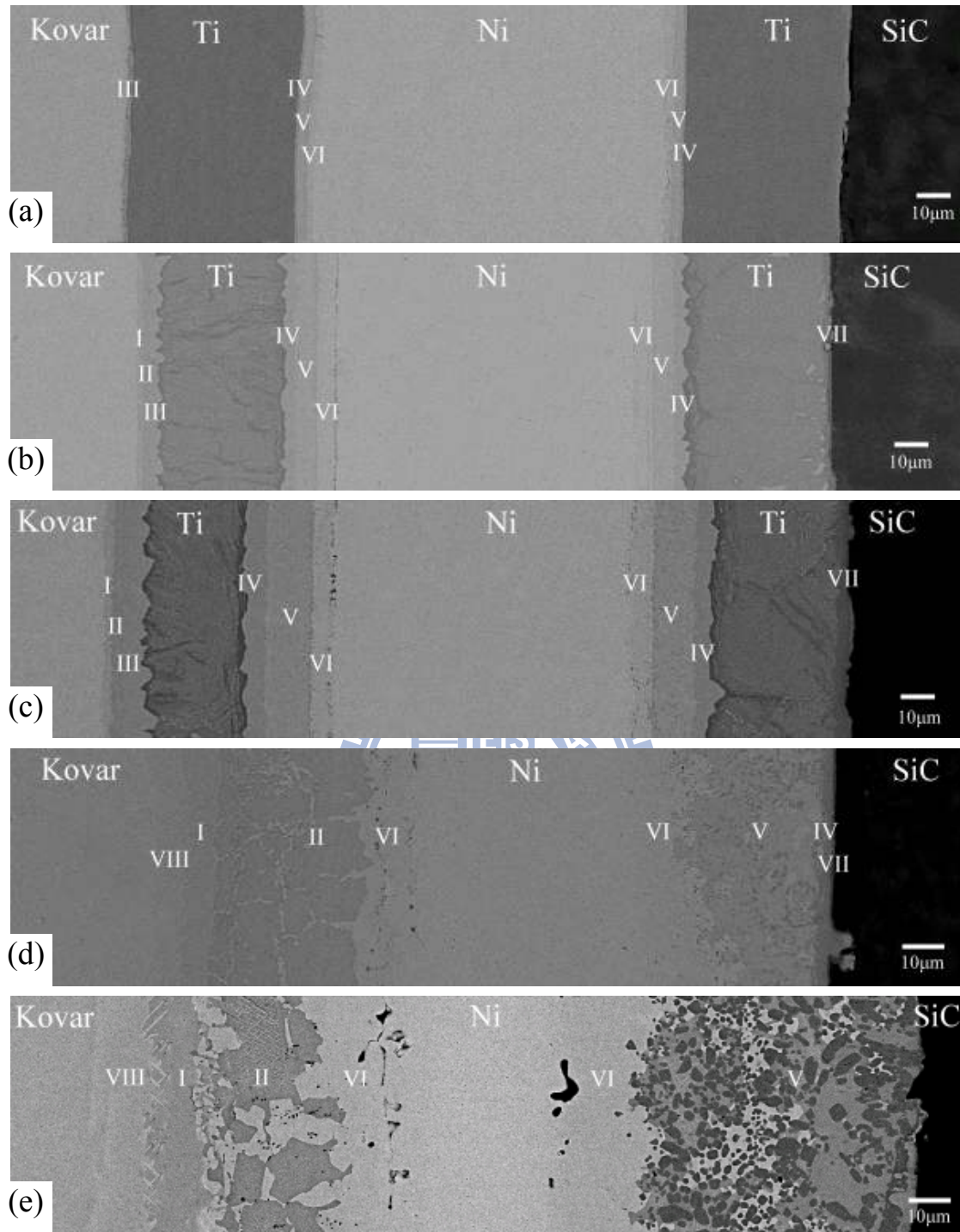


Fig. 4-1 General BEI image of SiC/Kovar joint using Ti-Ni-Ti foil at various temperature for 1 h (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1100°C (e) 1200°C .

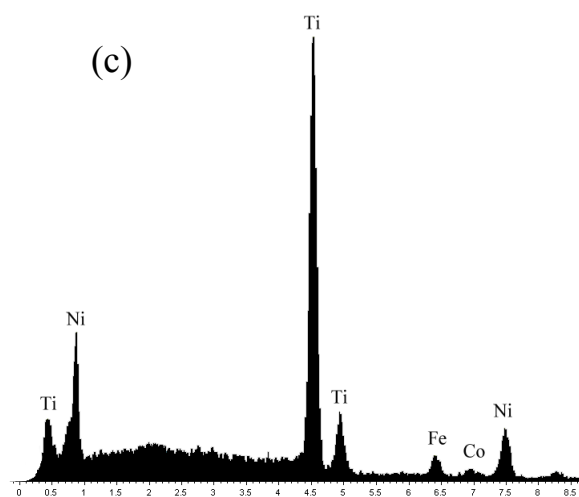
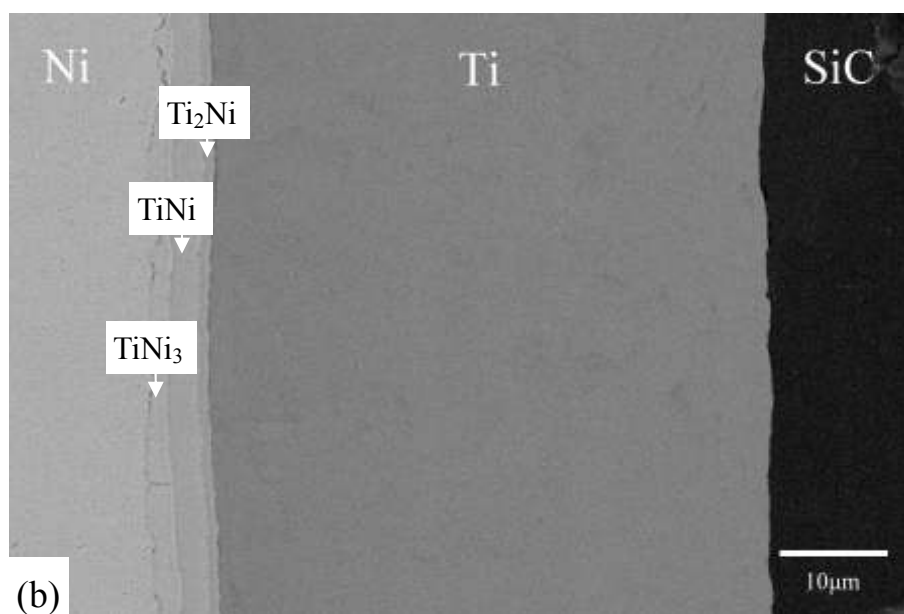
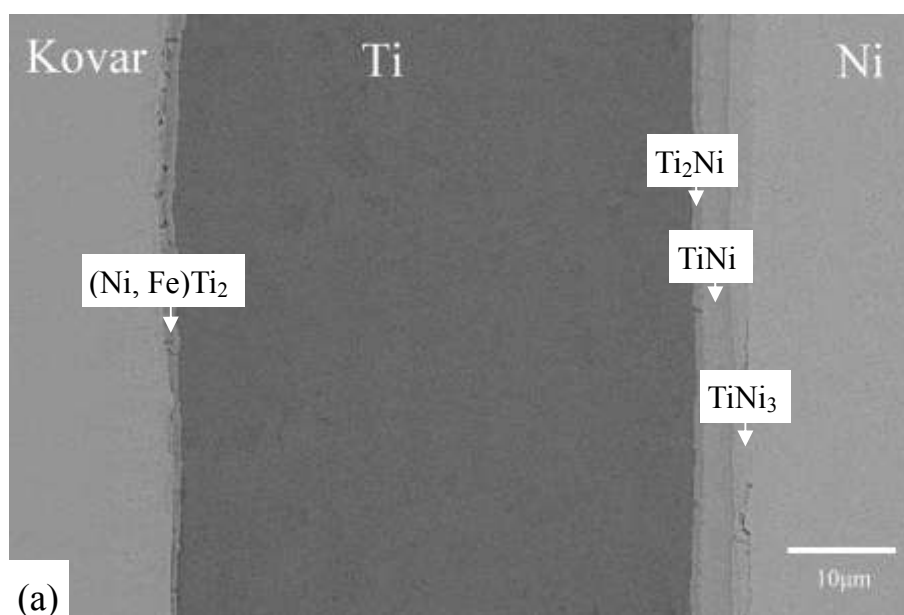


Fig. 4-2 BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at $800^\circ\text{C}/1\text{ h}$; (c) SEM/EDS spectrum of $(\text{Ni, Fe})\text{Ti}_2$.

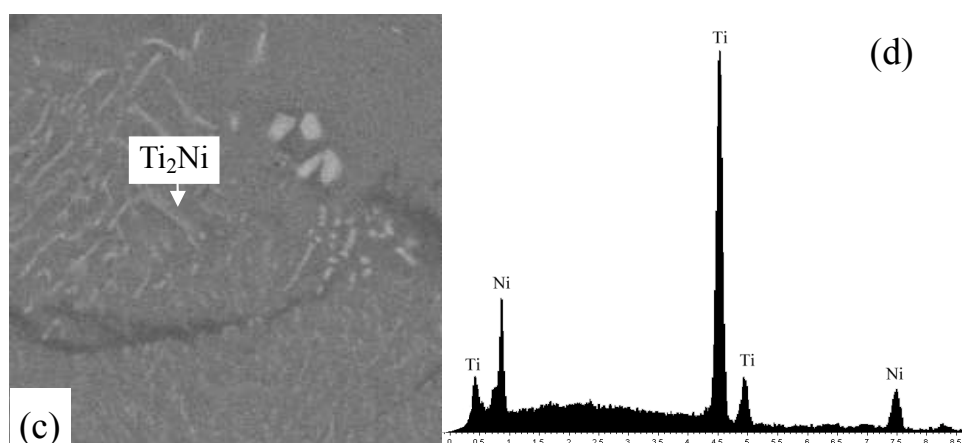
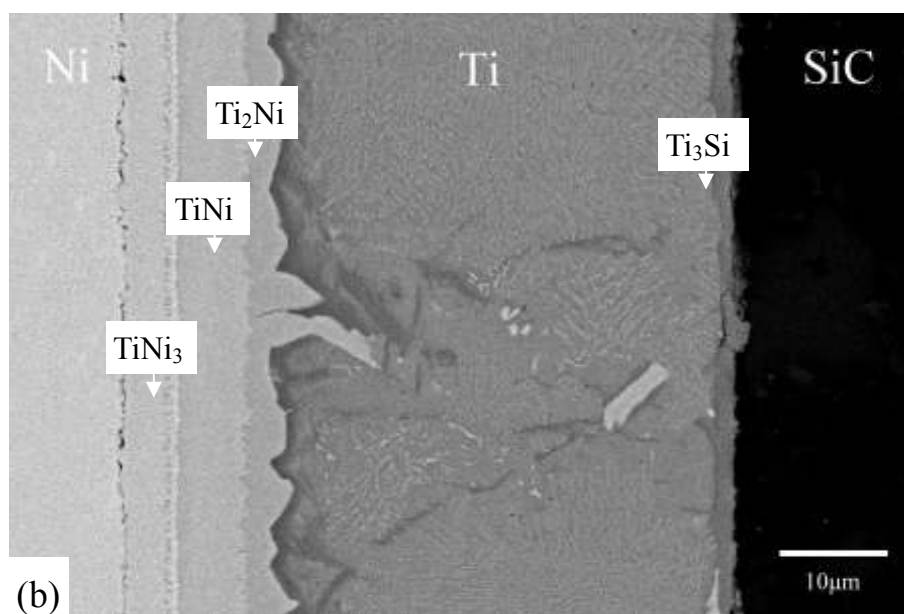
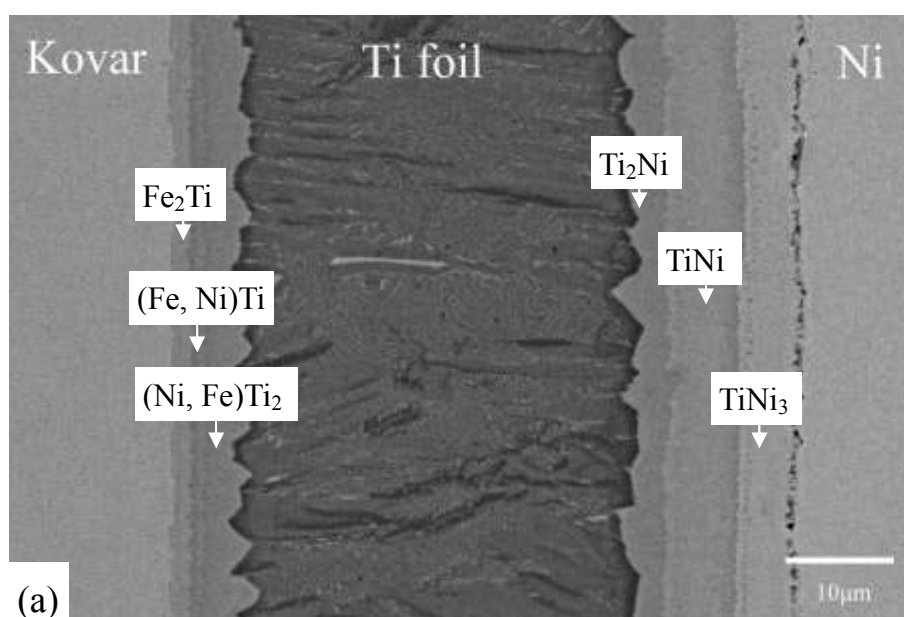


Fig. 4-3 BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at 900°C/1 h; (c) Ti_2Ni with the eutectoid regions; (d) SEM/EDS spectrum of Ti_2Ni .

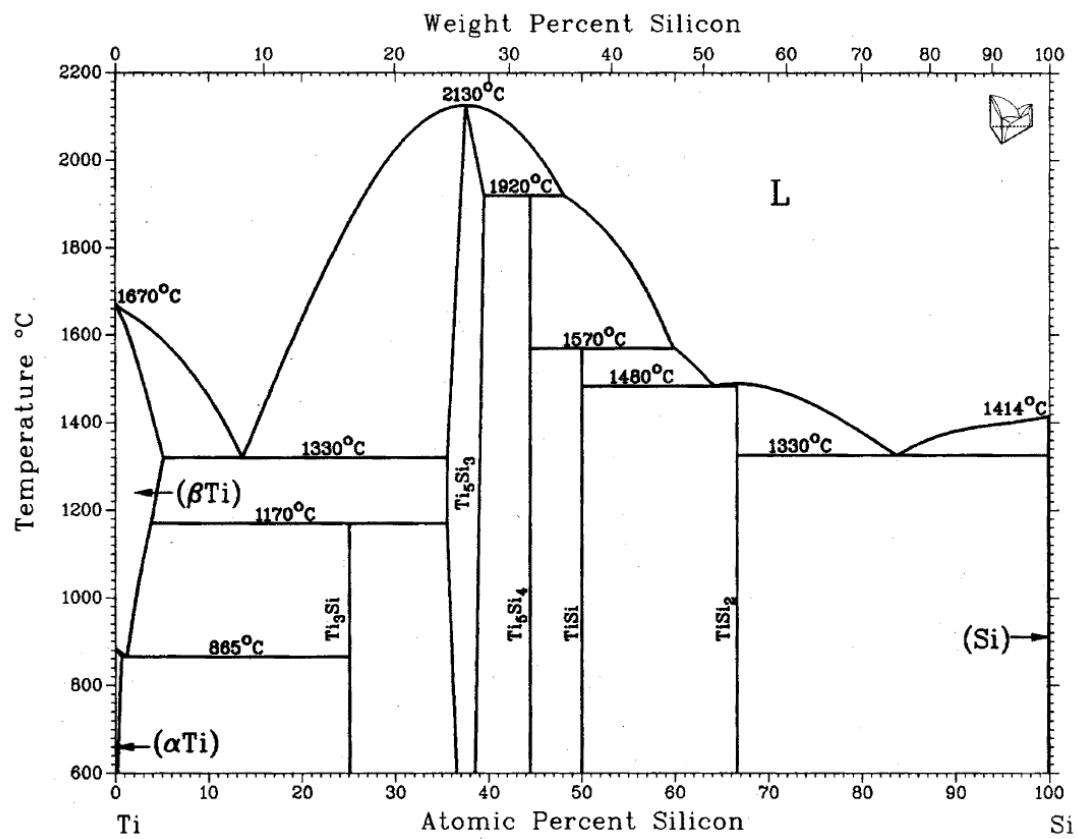
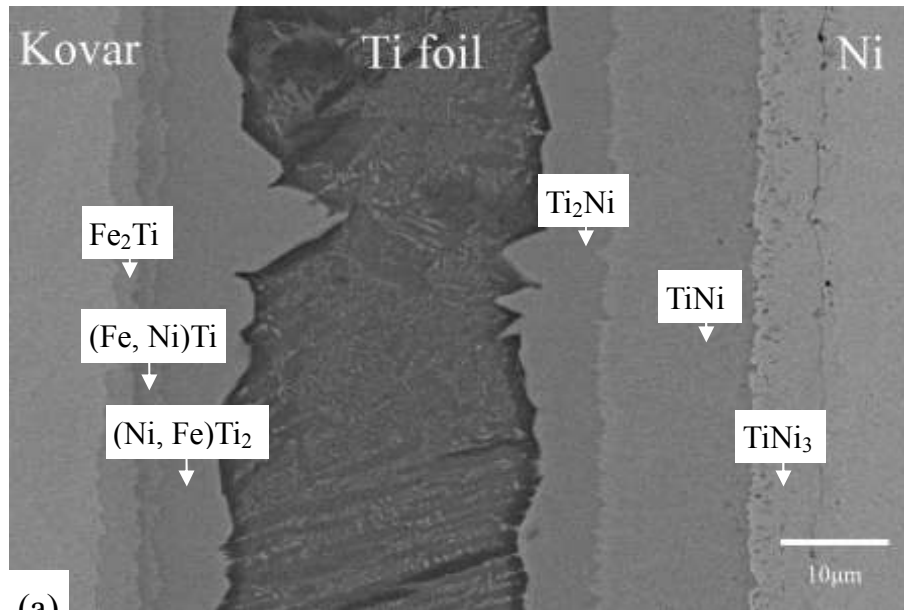
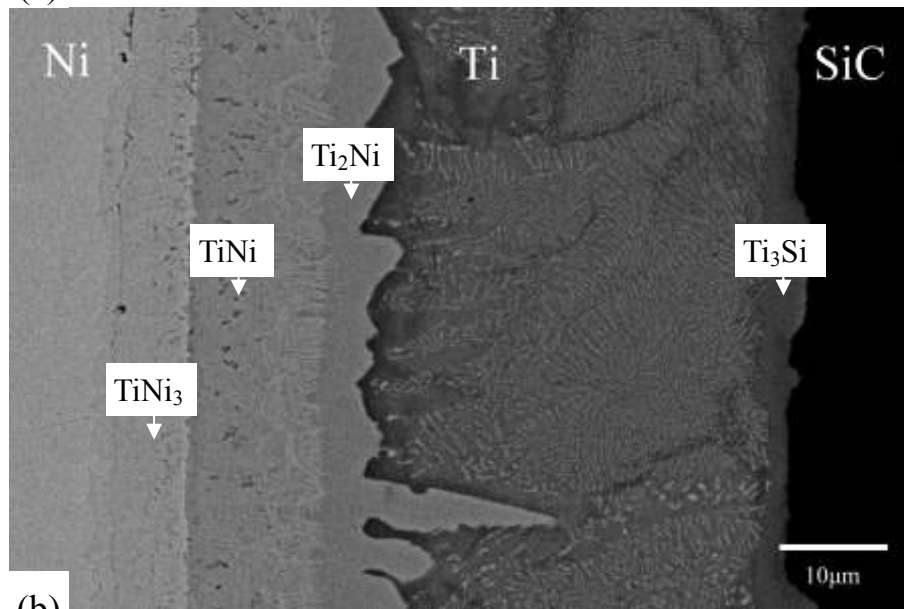


Fig. 4-4 Si-Ti binary phase diagram.



(a)



(b)

(c)

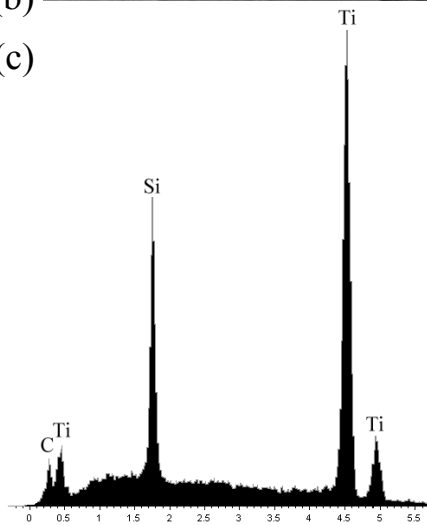


Fig. 4-5 BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at 1000°C/1 h; (c) the SEM/EDS spectrum of Ti₃Si.

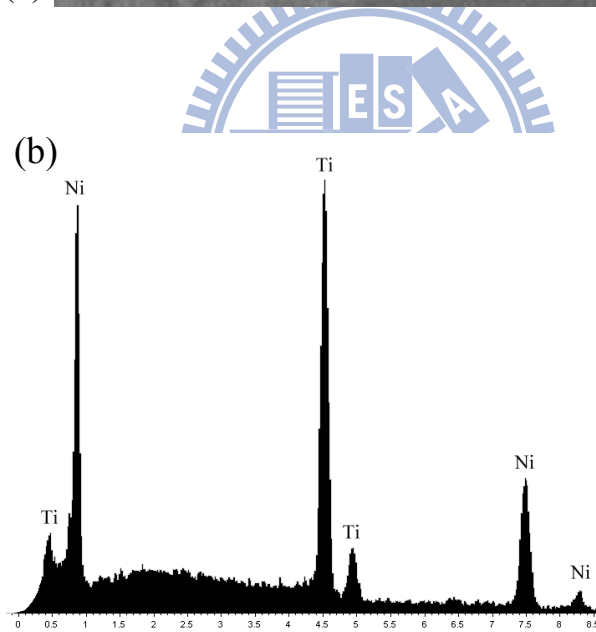
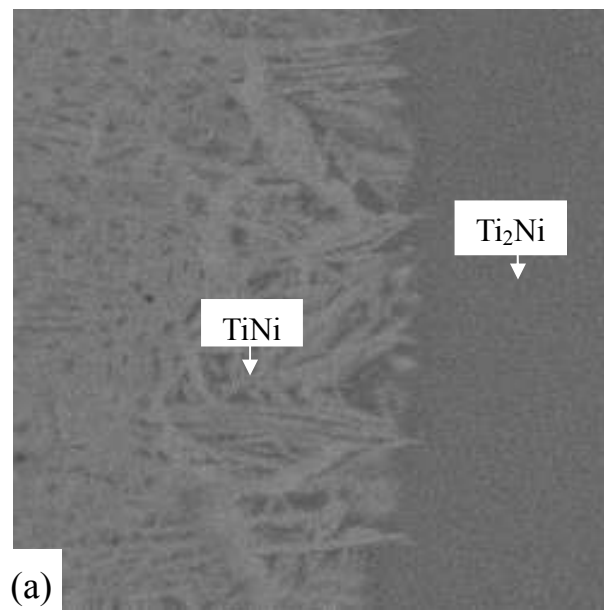


Fig. 4-6 (a) The microstructure of TiNi; (b) the SEM/EDS spectrum of TiNi.

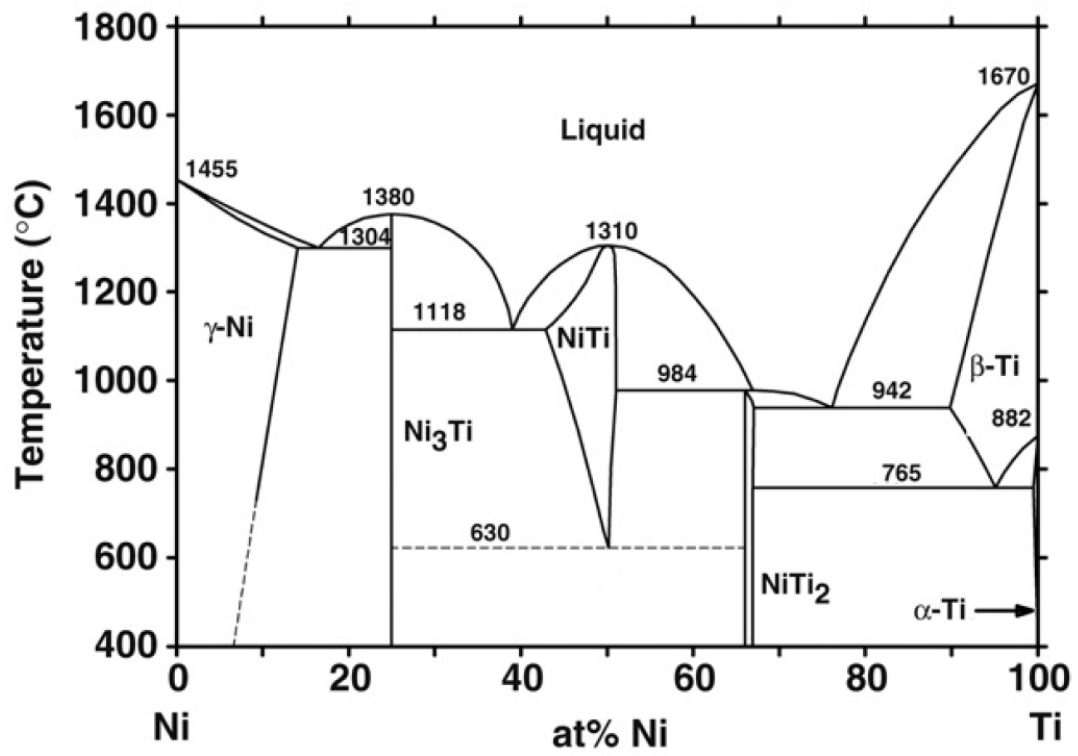


Fig. 4-7 Ni-Ti binary phase diagram.



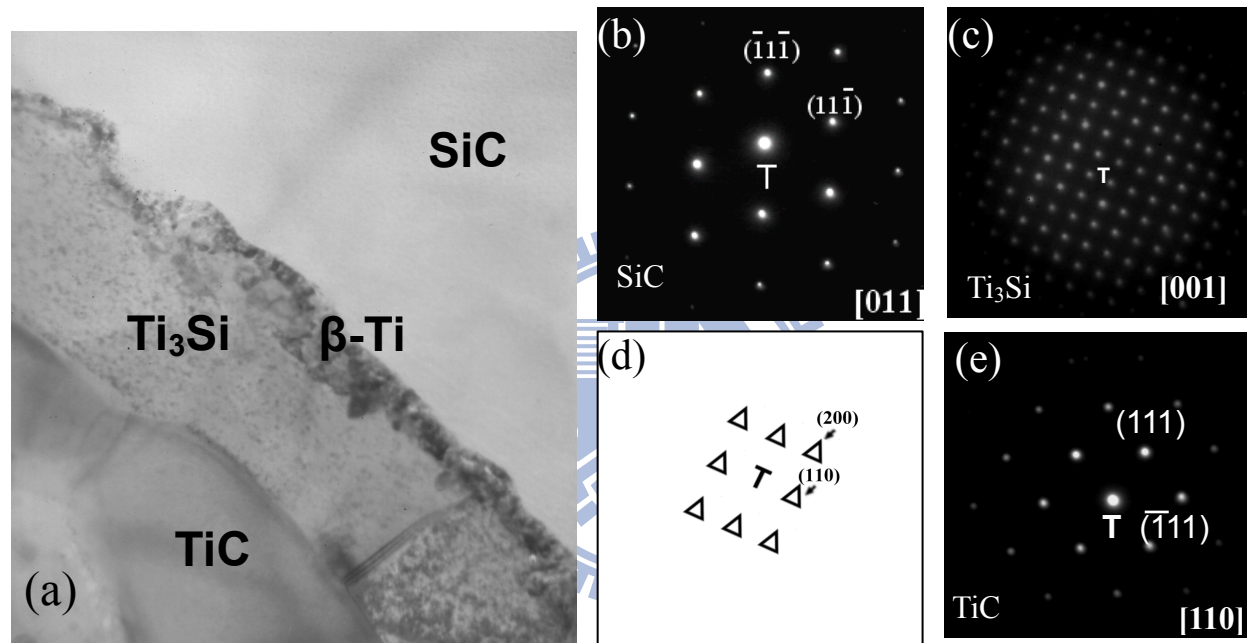


Fig. 4-8 (a) TEM BFI of SiC/Ti interface at 1000°C/1h shows the SiC, β-Ti, Ti₃Si and TiC; (b) SADP of SiC with the [011] zone axis; (c) SADP of Ti₃Si with the [001] zone axis; (d) sketch of (c); (e) SADP of TiC with the [110] zone axis.

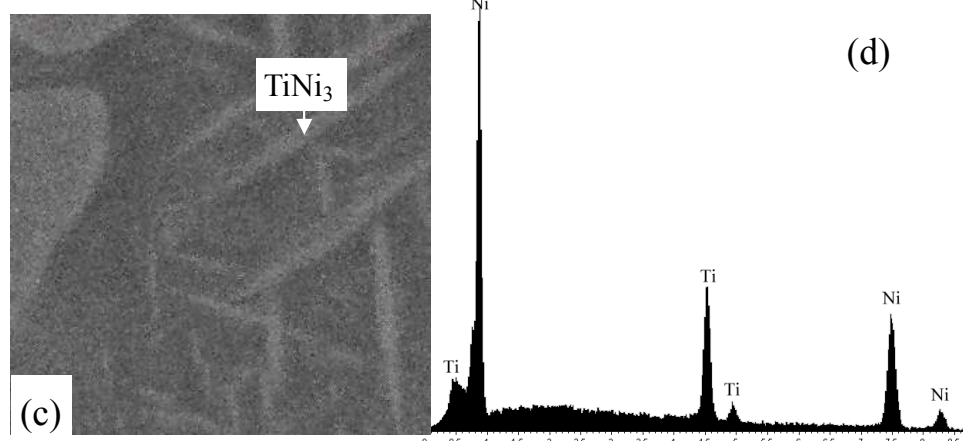
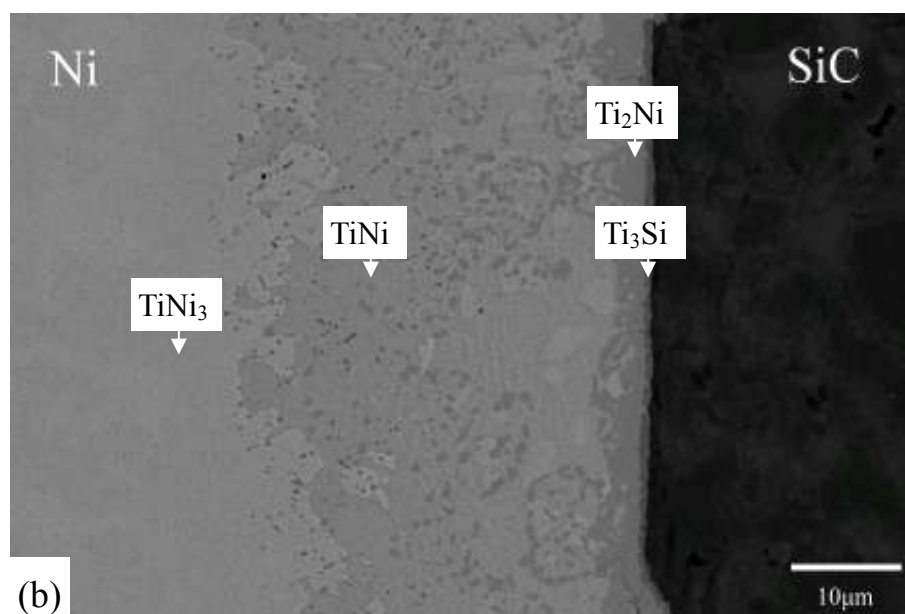
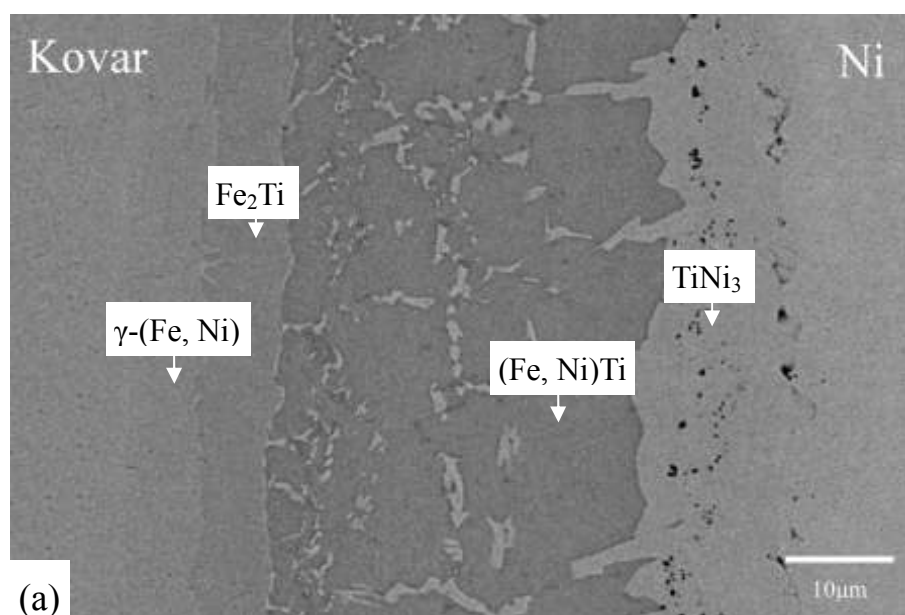


Fig. 4-9 BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at 1100°C/1 h; (c) acicular TiNi_3 ; (d) the SEM/EDS spectrum of TiNi_3 .

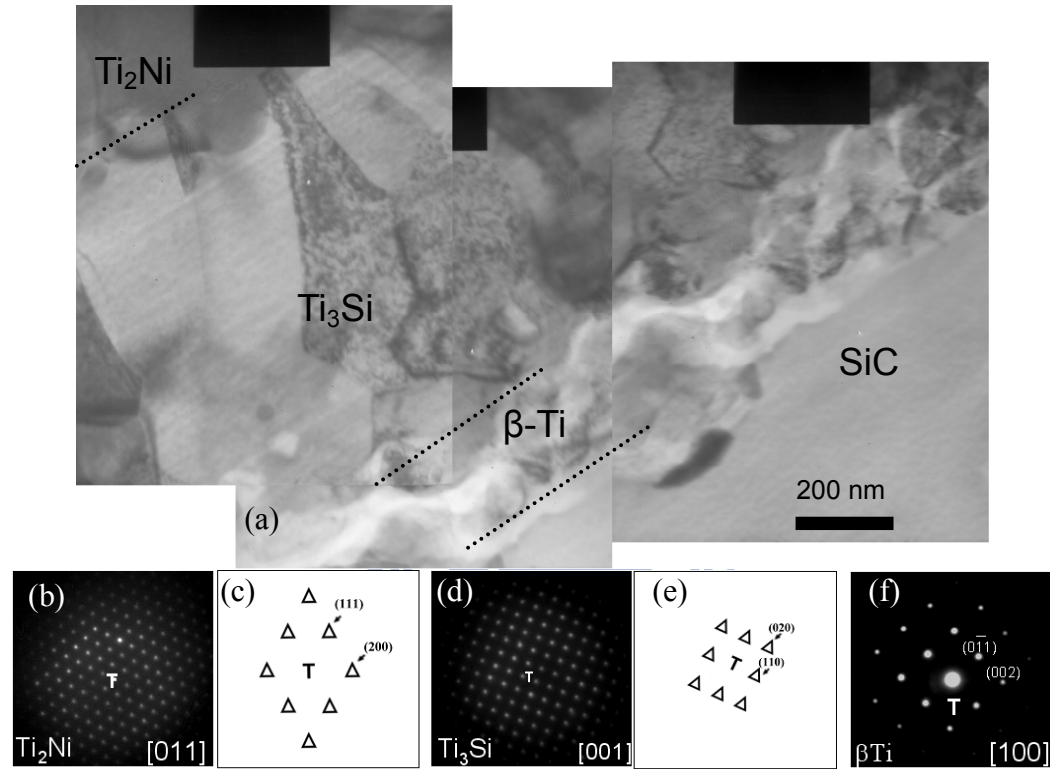


Fig. 4-10 (a)TEM BFI of SiC/Ti interface at 1100°C/1 h shows the SiC, β-Ti, and Ti₃Si; (b)(c) SADP of Ti₂Ni with the [011] zone axis and sketch; (d)(e) SADP of Ti₃Si with the [001] zone axis and sketch; (f) SADP of β-Ti with the [100] zone axis.

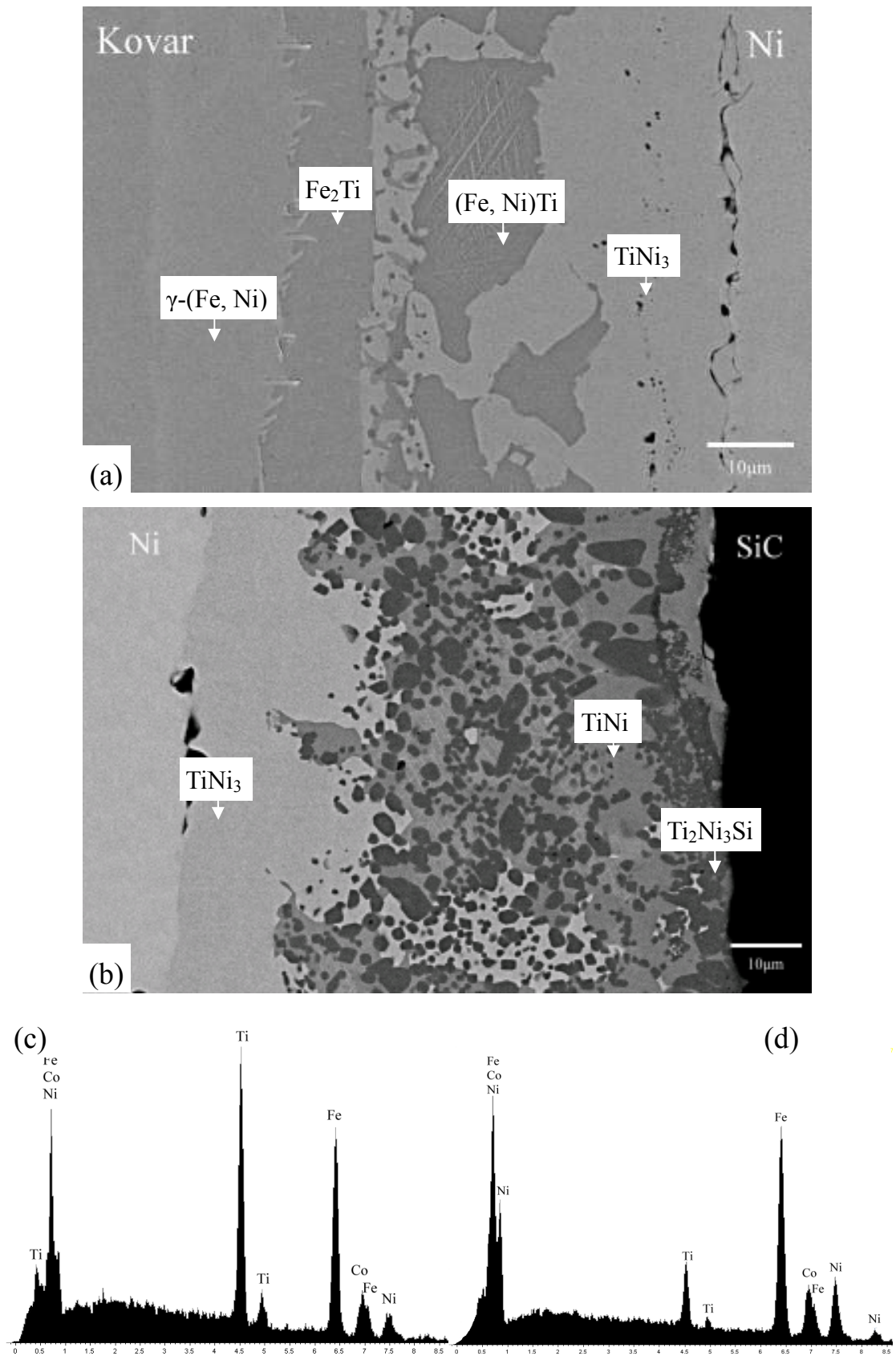


Fig. 4-11 BEI of (a) Kovar/Ti/Ni; (b) Ni/Ti/SiC interface at 1200°C/1 h; (c) the SEM/EDS spectrum of Fe_2Ti ; (d) the SEM/EDS spectrum of γ -(Fe, Ni).

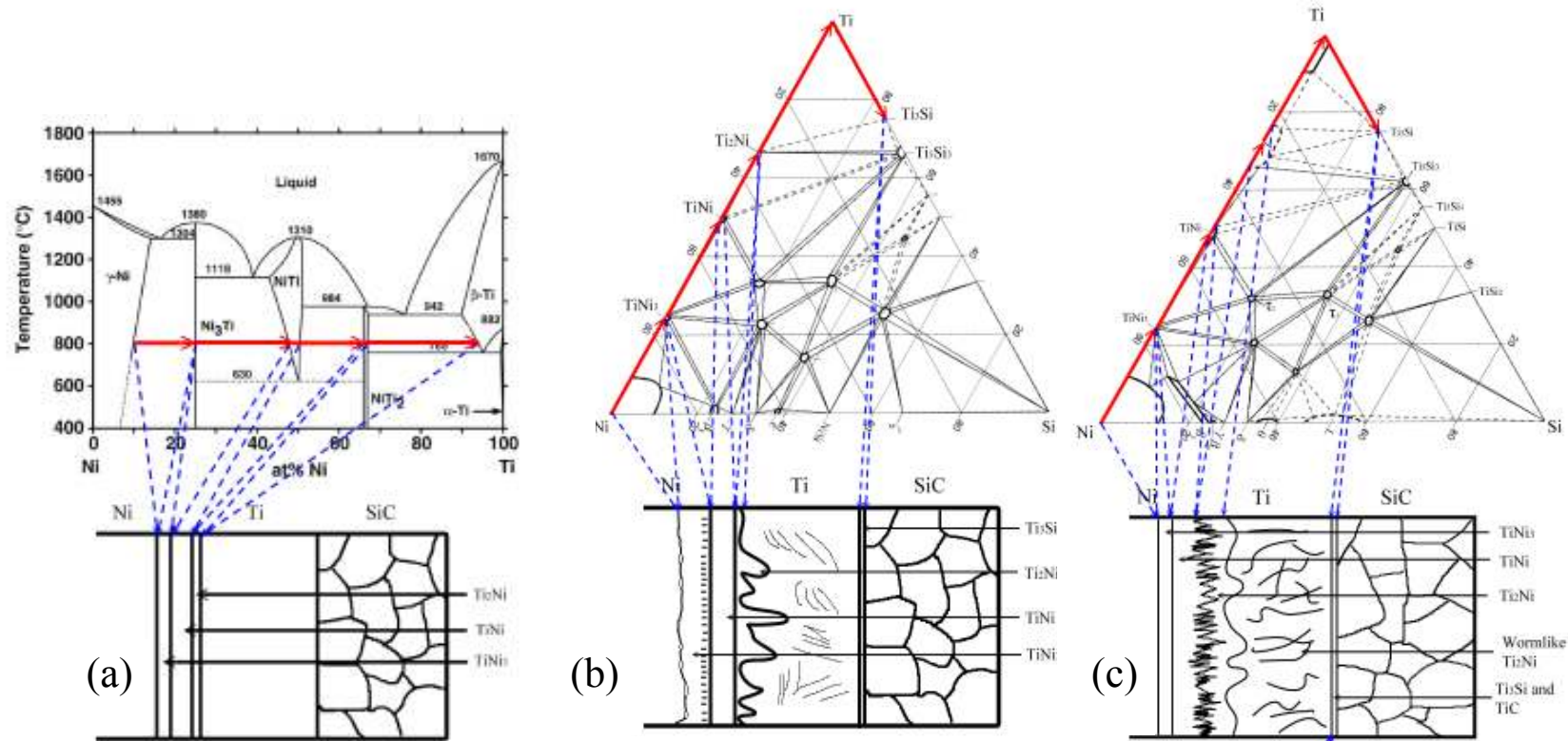
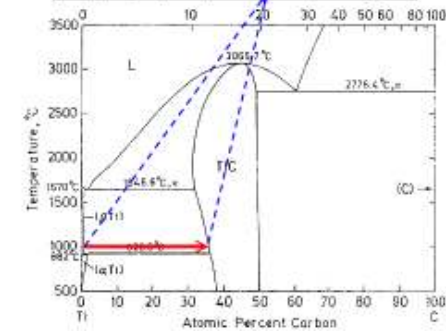


Fig. 4-14 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Ni-Ti/SiC interface with phase diagram; (a)800°C/1 h; (b)900°C/1 h; (c)1000°C/1 h.



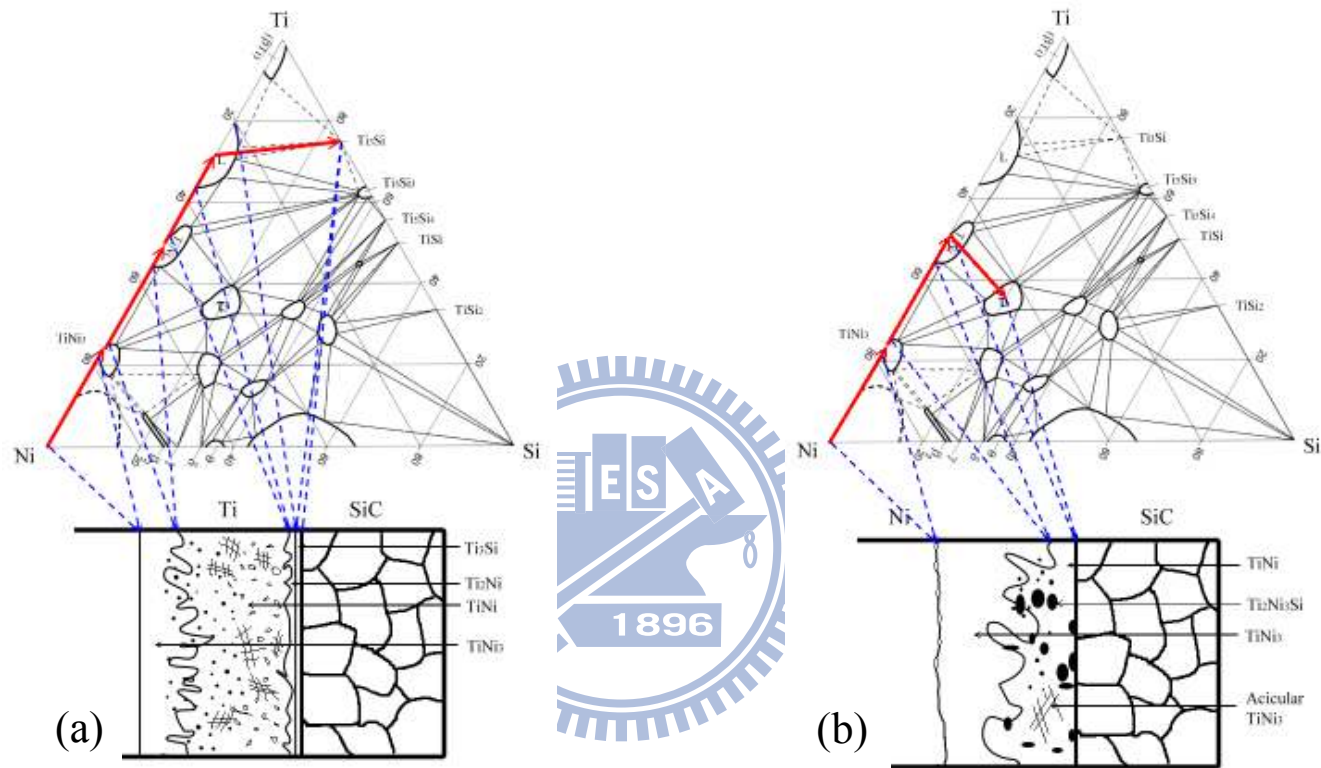


Fig. 4-15 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Ni-Ti/SiC interface with phase diagram; (a) 1100°C/1 h; (b) 1200°C/1 h.

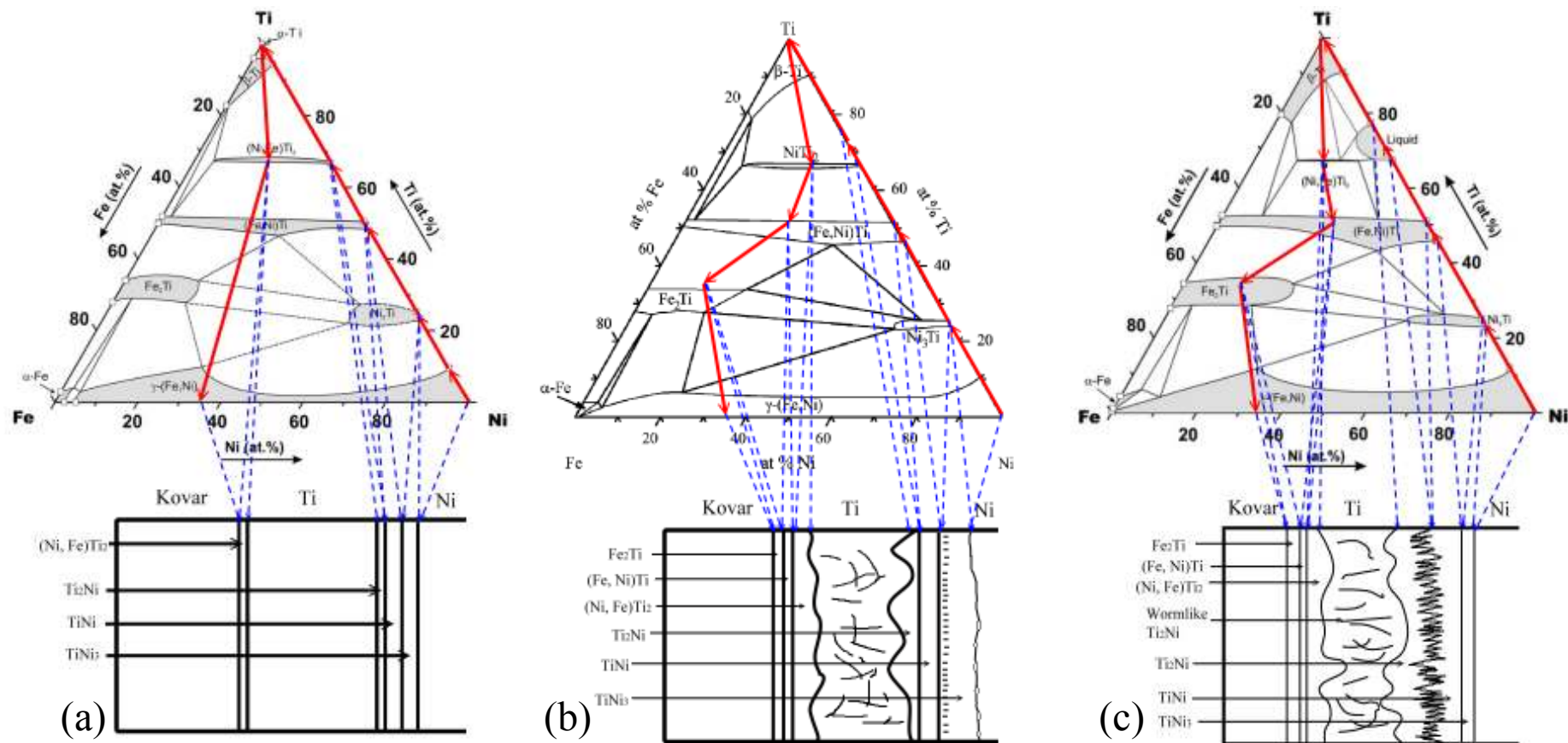


Fig. 4-16 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Kovar/Ti-Ni interface with phase diagram; (a) 800°C/1 h; (b) 900°C/1 h; (c) 1000°C/1 h.

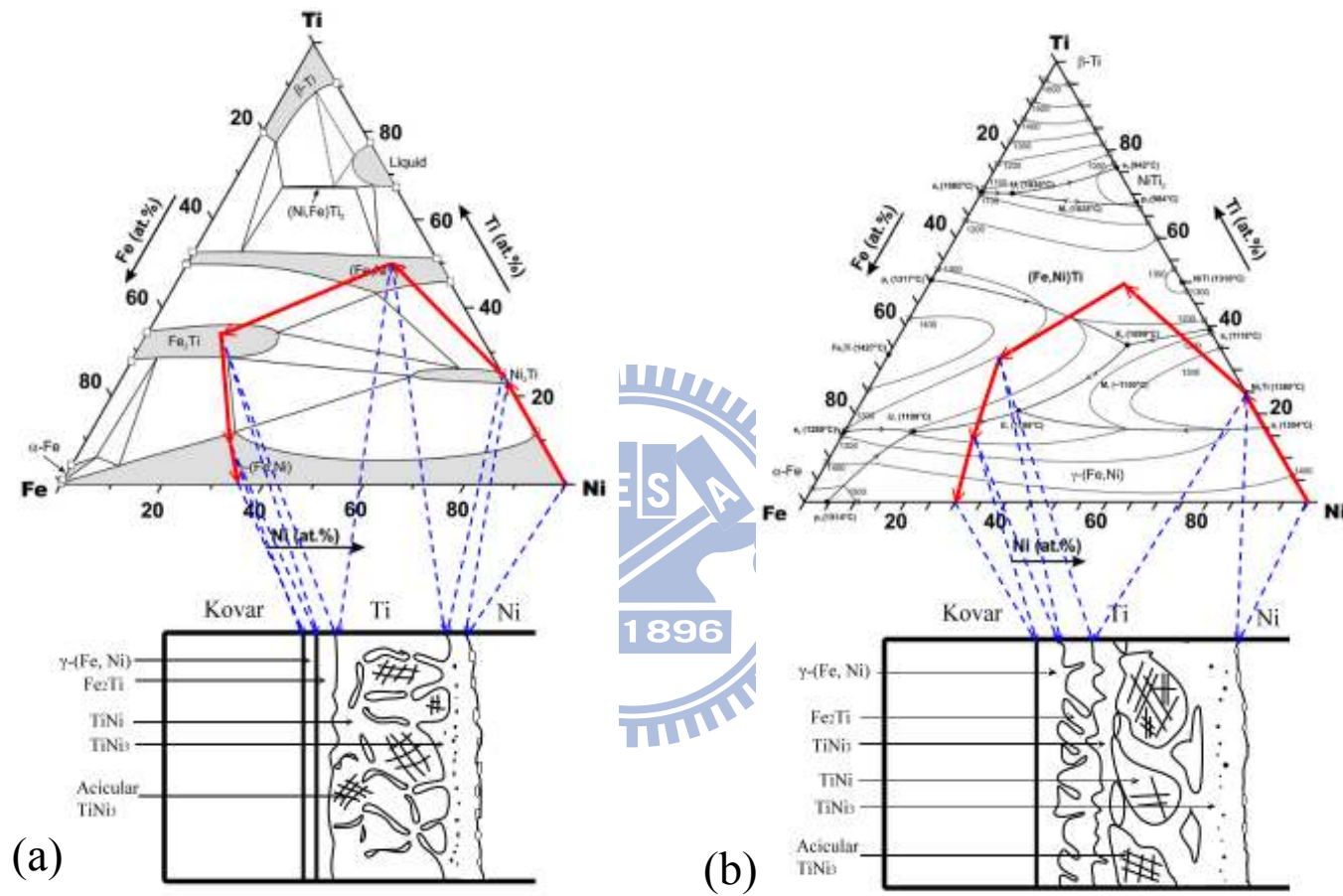


Fig. 4-17 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Kovar/Ti-Ni interface with phase diagram; (a)1100°C/1 h; (b)1200°C/1 h.

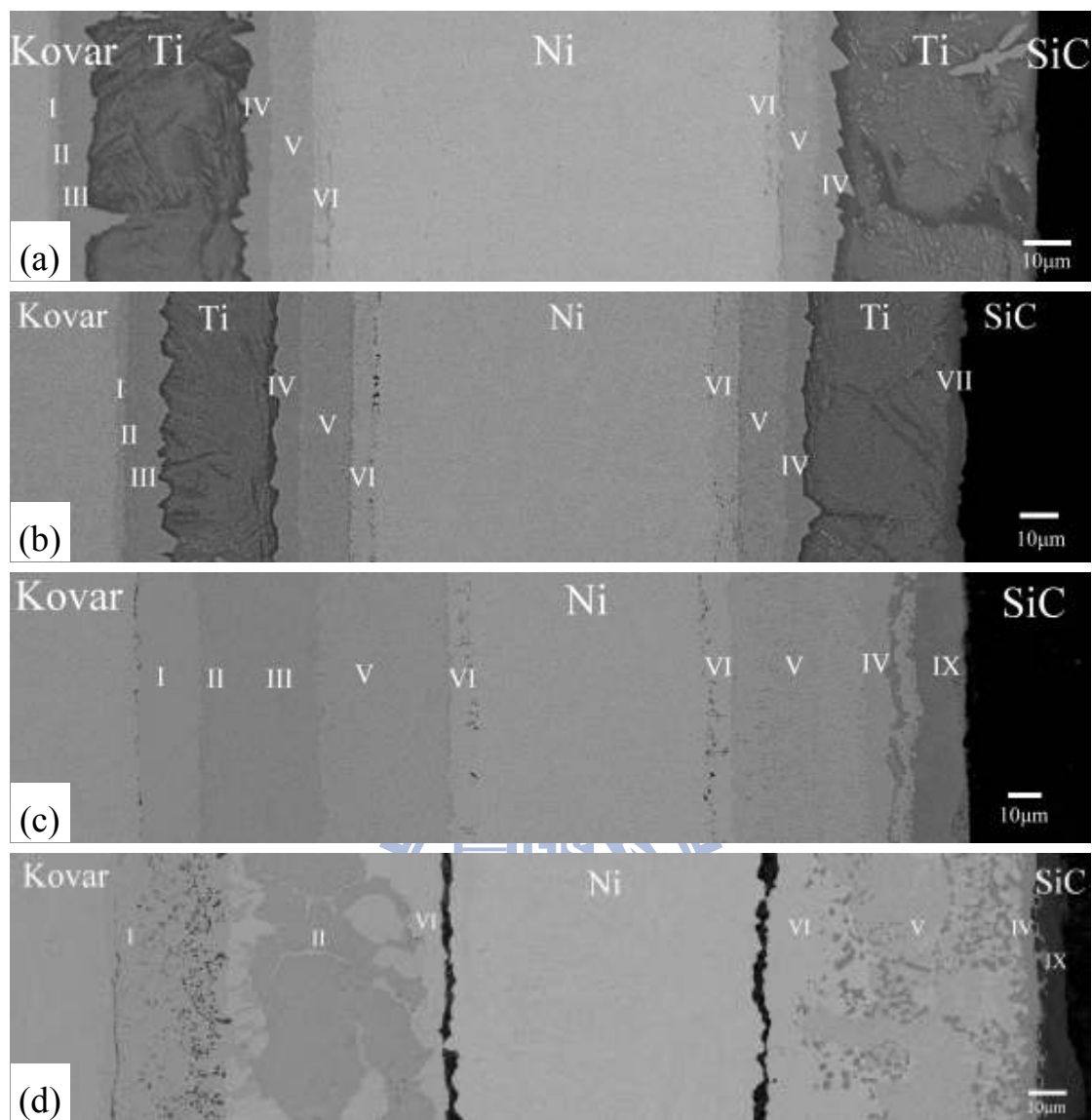


Fig. 4-18 General BEI image of SiC/Kovar joint using Ti-Ni-Ti foil at 1000°C for (a) 0.1 h (b) 1 h (c) 6 h (d) 36 h.

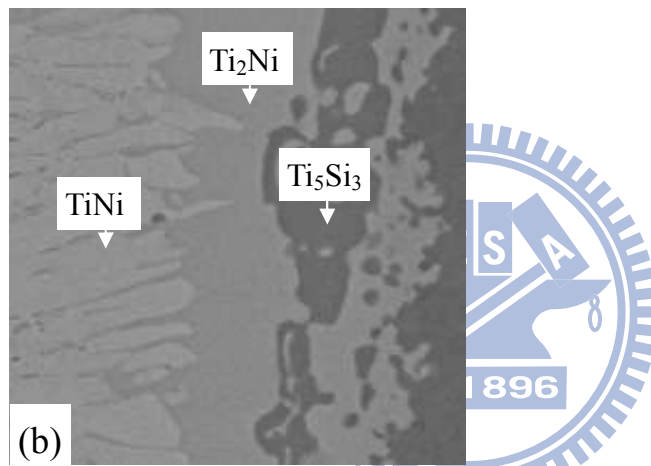
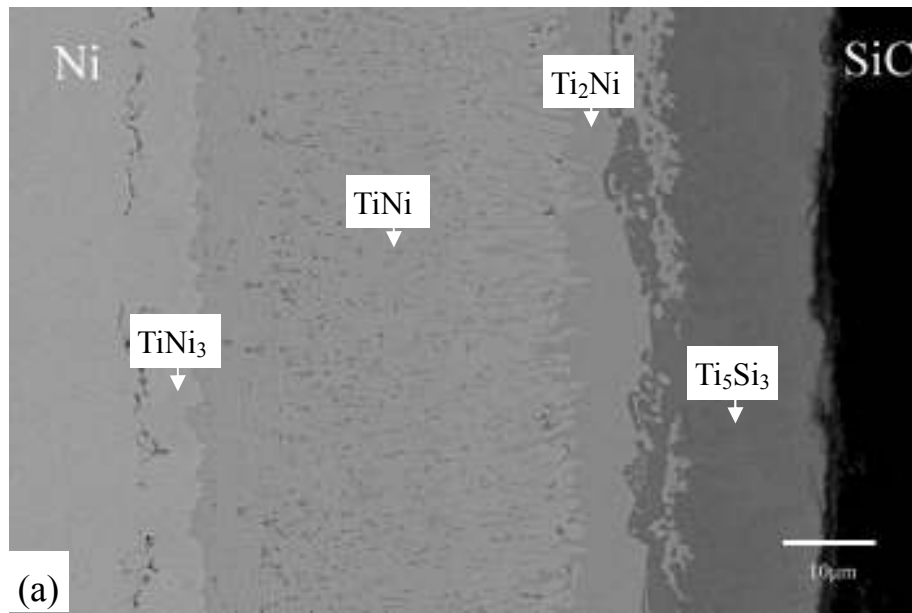


Fig. 4-19 BEI of (a) Ni/Ti/SiC interface at 1000°C/6 h; (b) TiNi with column structure.

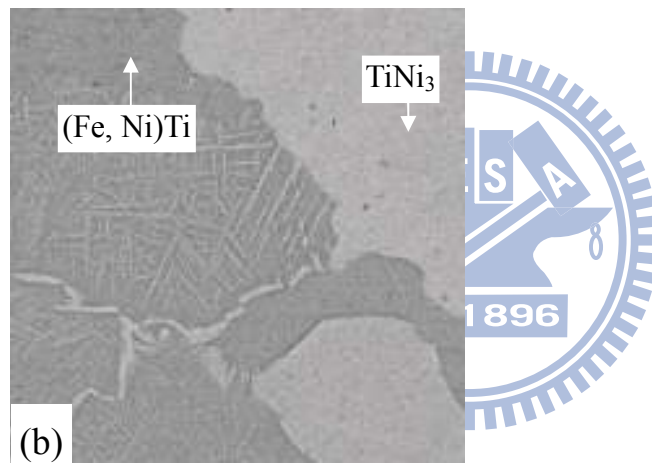
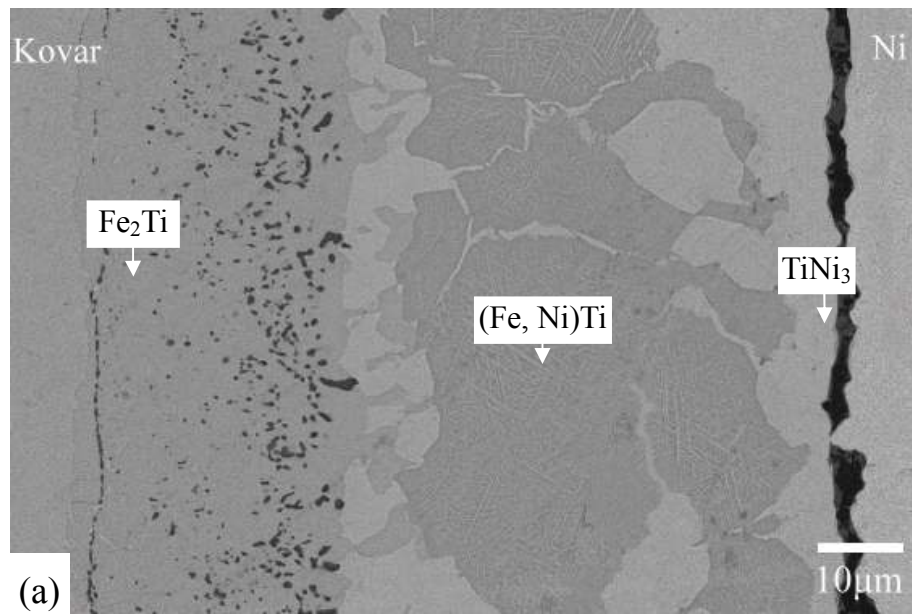


Fig. 4-20 BEI of (a) Kovar/Ti/Ni interface at 1000°C/36 h; (b) (Fe, Ni)Ti and TiNi₃ interface.

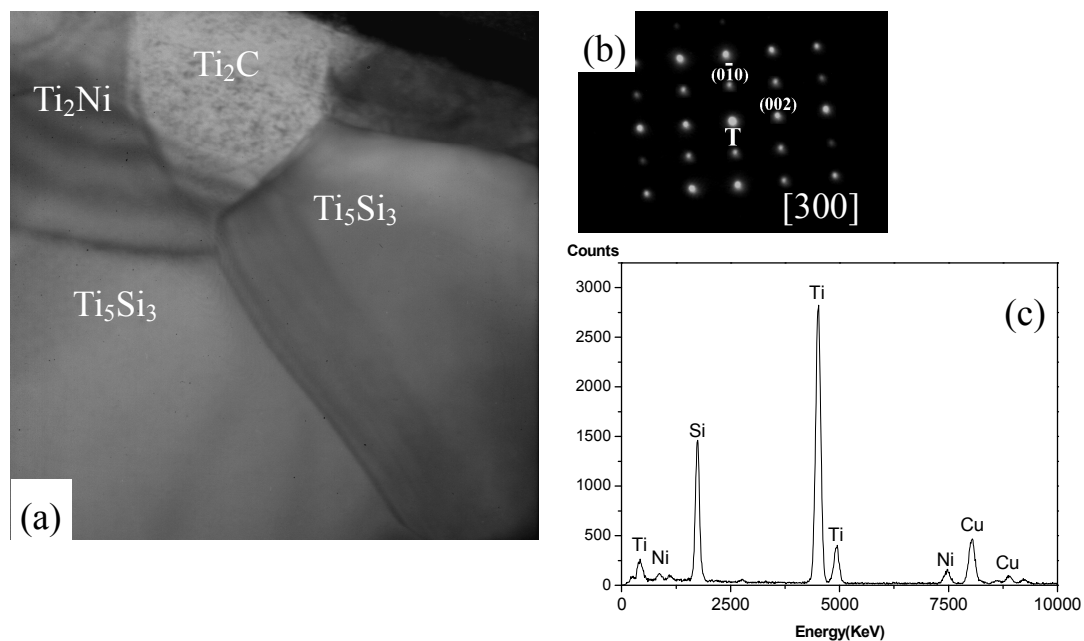


Fig. 4-21 (a)TEM bright-field image shows Ti₂C, Ti₂Ni and Ti₅Si₃ at the Ti/SiC interface after annealing at 1000°C/6 h; (b) the SADP of *h*-Ti₅Si₃; (c) EDS spectrum of Ti₅Si₃.

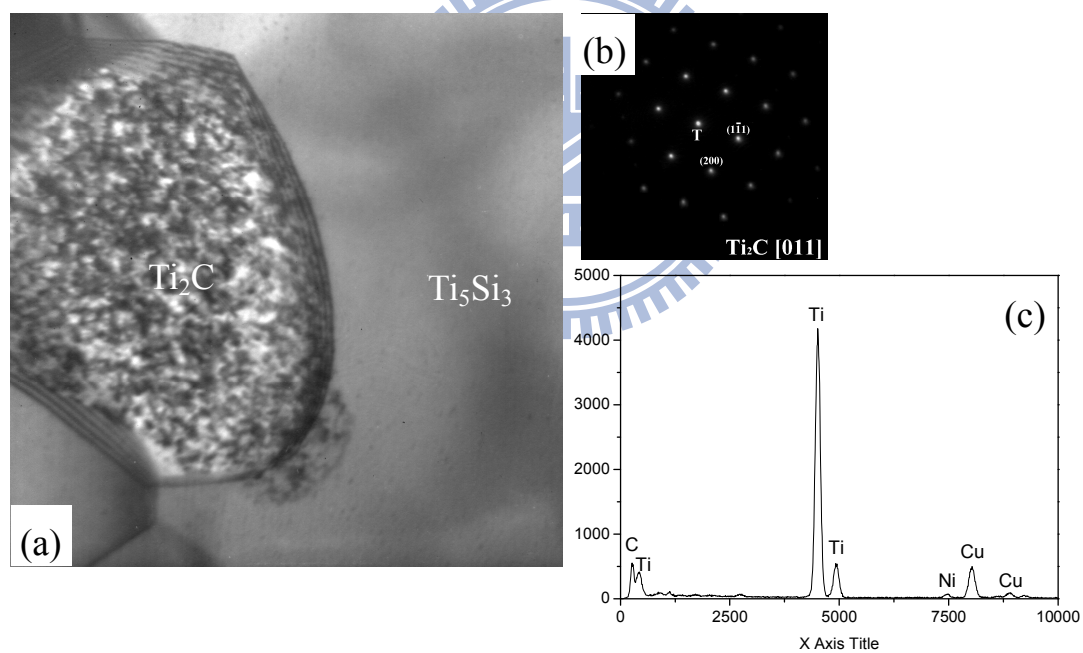


Fig. 4-22 (a)TEM bright-field image shows Ti₂C and Ti₅Si₃ at the Ti/SiC interface after annealing at 1000°C/6 h; (b) the SADP of *c*-Ti₂C; (c) EDS spectrum of Ti₂C.

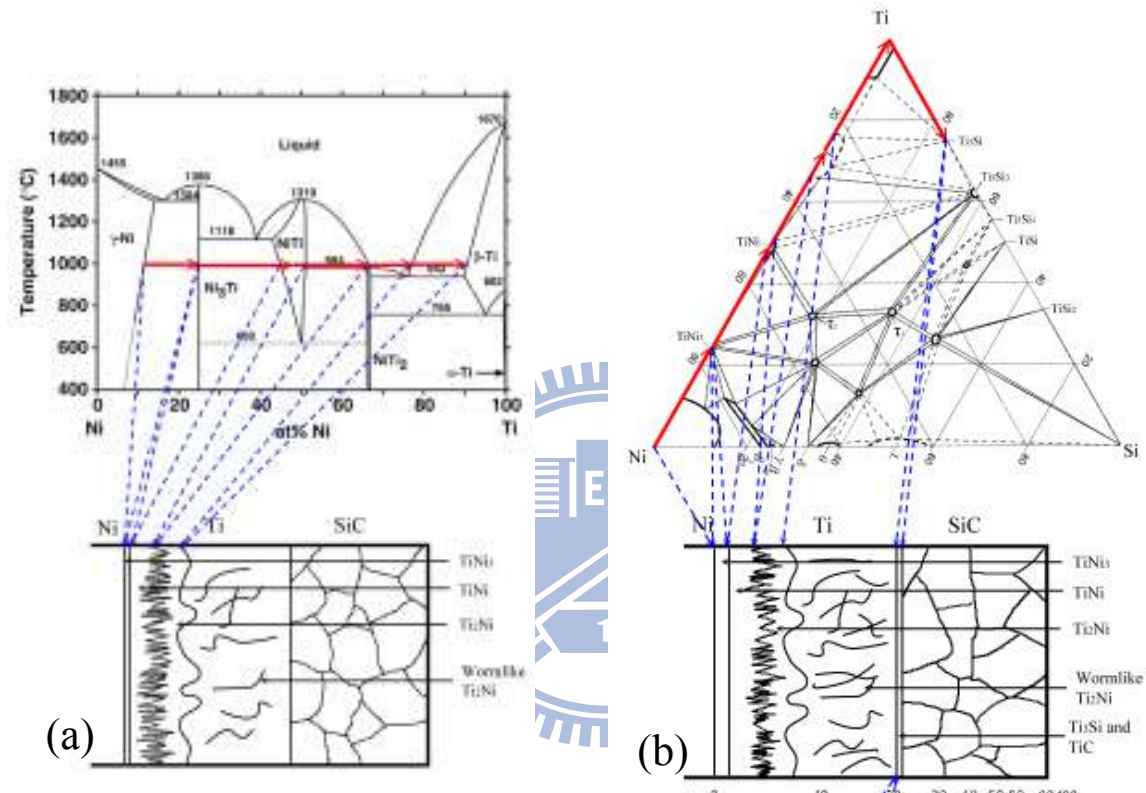


Fig. 4-23 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Ni-Ti/SiC interface with phase diagram; (a) 1000°C/0.1 h; (b) 1000°C/1 h.

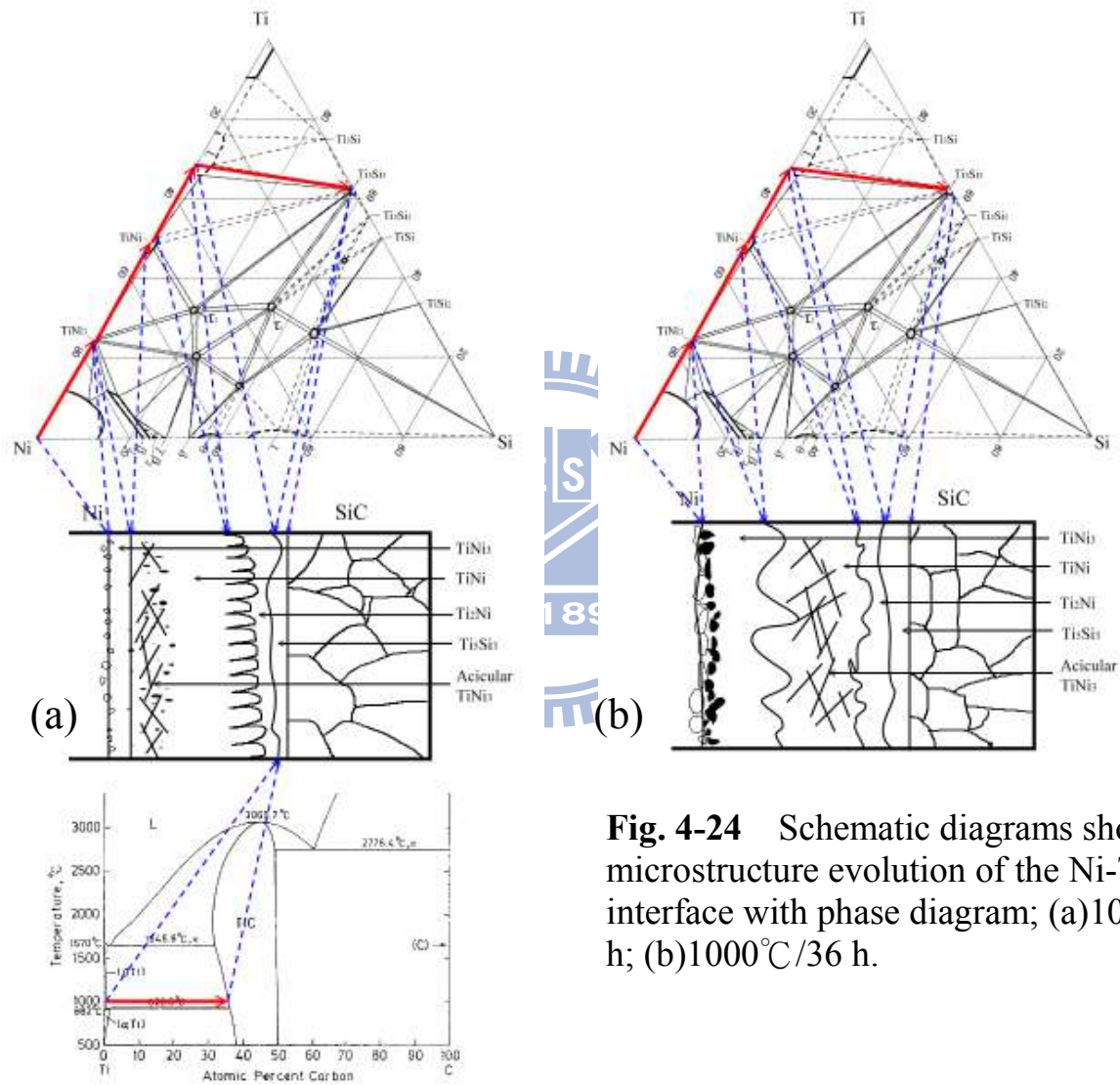


Fig. 4-24 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Ni-Ti/SiC interface with phase diagram; (a) 1000°C/6 h; (b) 1000°C/36 h.

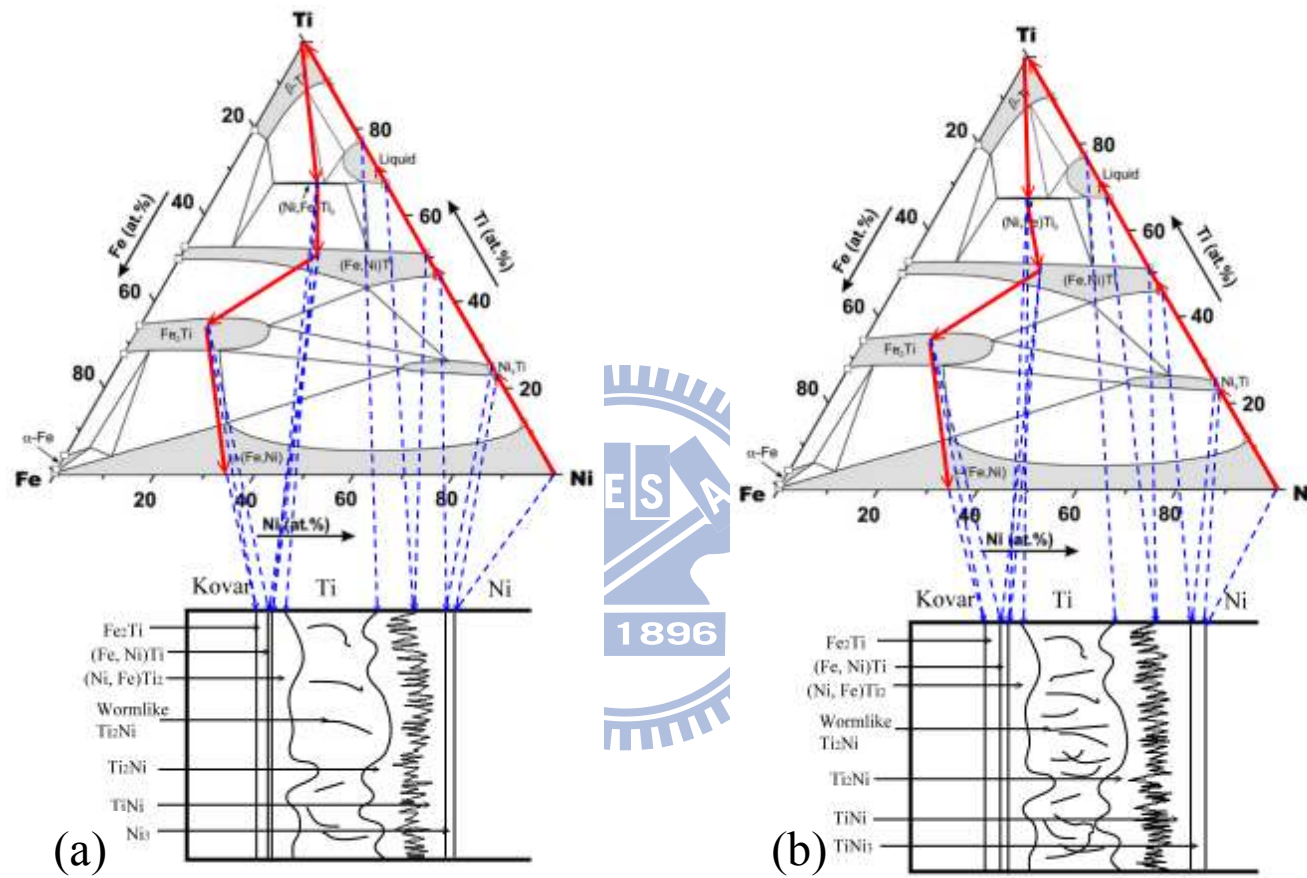


Fig. 4-25 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Kovar/Ti-Ni interface with phase diagram; (a) 1000°C/0.1 h; (b) 1000°C/1 h.

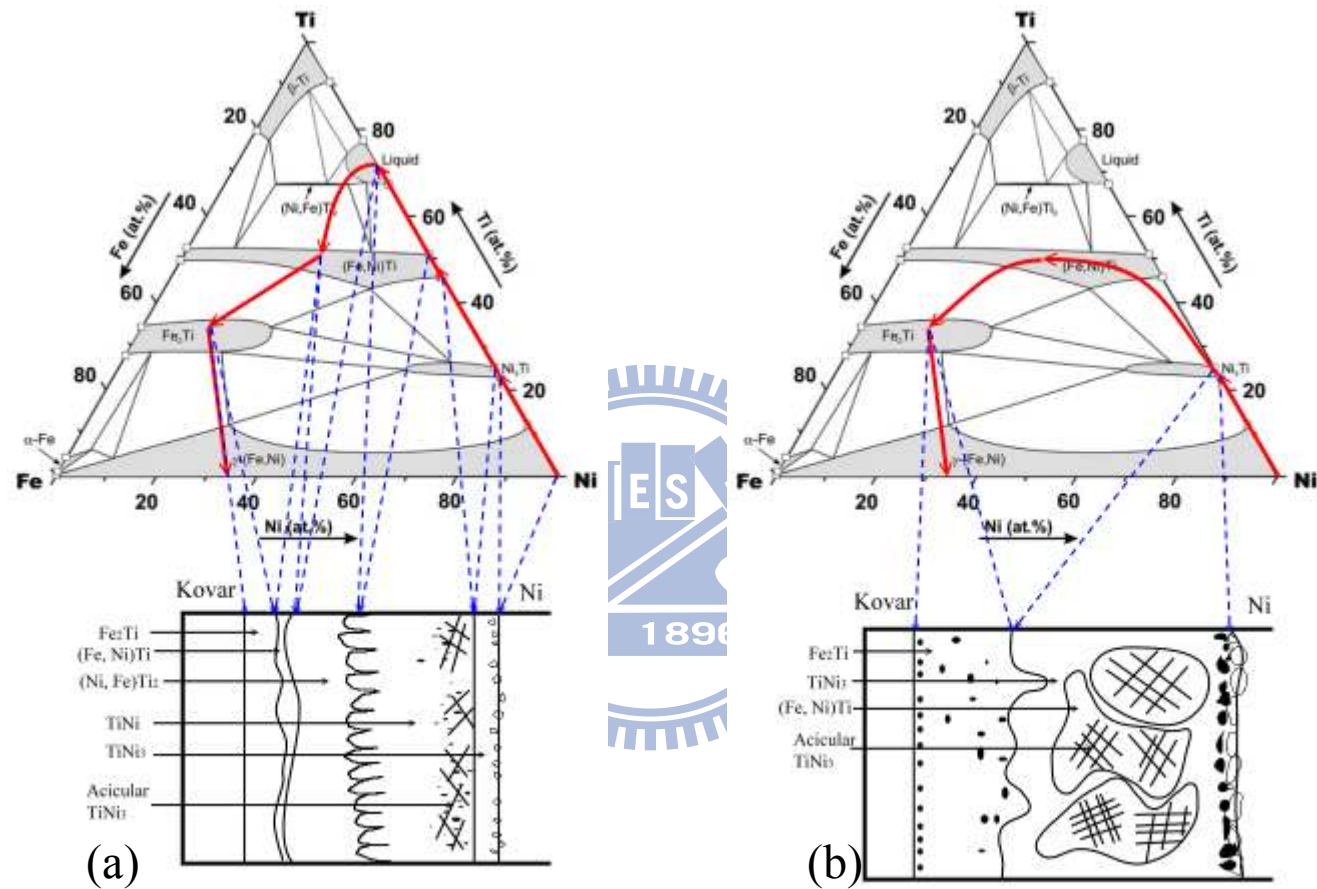


Fig. 4-26 Schematic diagrams showing the microstructure evolution of the Kovar/Ti-Ni interface with phase diagram; (a) 1000°C/6 h; (b) 1000°C/36 h.