

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

鈦-銅箔層接合電引入裝置中 Kovar 合金與氧化鋁

界面反應



Interfacial Reactions of Ti-Cu Foil Jointed Kovar  
Alloy-Alumina for Feethrough Application

研究生：郭柏良

指導教授：林健正 博士

中華民國 一 百 年 七 月

鈦-銅箔層接合電引入裝置中 Kovar 合金與氧化鋁

界面反應

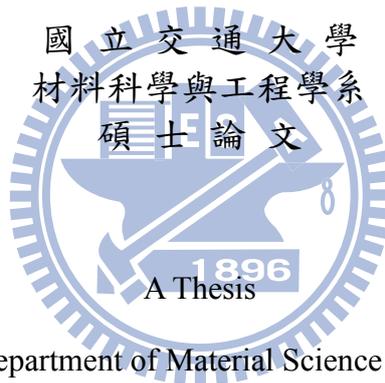
Interfacial Reactions of Ti-Cu Foil Jointed Kovar Alloy-Alumina for  
Feehthrough Application

研 究 生：郭柏良

Student : Po-Liang Kuo

指 導 教 授：林健正

Advisor : Chien-Cheng Lin



Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in Material Science and Engineering

June 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

# 鈦-銅箔層接合電引入裝置中 Kovar 合金與氧化鋁界面反應

研究生：郭柏良

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

本實驗探討利用鈦、銅、鎳等金屬箔片接合電引入裝置中 Kovar 合金與  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，並檢測漏氣率；金屬箔片組合會影響測漏率，其中以鈦箔與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相鄰的試片測漏率較佳。將測漏率較佳的試片 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Kovar}$ )，以不同溫度但相同的時間來探討生成機構，利用 SEM/TEM 觀察  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Kovar}$  反應物之變化。試片經過  $900^\circ\text{C}/0.5\text{hr}$  熱處理之後，在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  之間形成  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{O})$  和  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 。而  $\text{Ti}-\text{Cu}$  之間生成  $\text{TiCu}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$ 、 $\text{TiCu}_4$ 。Kovar/Cu 之間會形成  $\text{FeTi}$ 。950°C 時， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  之間反應形成  $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 。而  $\text{Ti}-\text{Cu}$  之間生成  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Cu}_4$ 、 $\text{TiCu}_2$ 、 $\text{TiCu}_4$  和  $\text{Cu}$ 。在 Kovar/Cu 界面以  $\text{Ti}-\text{Fe}$  的化合物為主，反應層有  $\text{FeTi}$  和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ， $\text{FeTi}$  可溶解銅，形成  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$ 。1000°C 時， $\text{Ti}-\text{Cu}$  很快生成液相， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  之間會生成  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ 。而 Kovar 的鐵進入液相參與反應；鐵和銅皆為  $\beta\text{-Ti}$  的穩定元素，凝固生成  $\beta\text{-Ti}(\text{Fe}, \text{Cu})$ ； $\text{TiCu}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  是從液相中降溫形成；Kovar/Cu 界面形成了兩層連續反應層，分別為  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 。

# Interfacial Reactions of Ti-Cu Foil Jointed Kovar Alloy-Alumina for Feethrough Application

Student : Po-Liang Kuo

Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering National Chiao Tung University

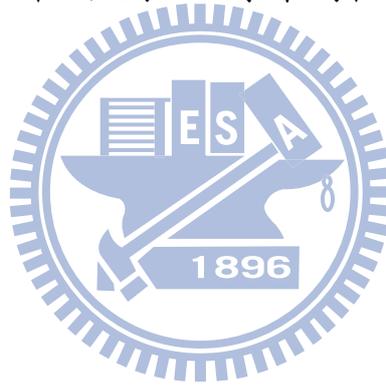
## Abstract

This work presents leak rate of different metal foils(Ti, Cu, Ni) to joint Kovar Alloy-Alumina. The sample ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Kovar}$ ) has the better leak rate. The microstructure of the reaction interface in this sample were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and analytical transmission electron microscopy (TEM/EDS). At  $900^\circ\text{C}$ , the  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{O})$  and  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$  were formed between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and ti foil after bonding process. And  $\text{TiCu}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$  were formed by ti-cu foils. At the phase at Kovar/Cu interface was  $\text{FeTi}$ . At  $950^\circ\text{C}$ , the  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$  were formed at  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  interface.  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Cu}_4$ ,  $\text{TiCu}_2$ ,  $\text{TiCu}_4$ ,  $\text{Cu}$  were formed by ti-cu foils. The interlayers of  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  and  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  were formed between Kovar and cu foil. At high Temperature  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$  was formed by Ti-rich solution. And  $\beta\text{-Ti}(\text{Fe}, \text{Cu})$ ,  $\text{TiCu}$ ,  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  were formed by ti, cu and fe elements. And the interlayers of  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  and  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  were formed between Kovar and cu foil.

## 致謝

隨著口試的結束，意味著我即將從交大畢業了。隨著致謝的文字，讓我心中充滿感激。這兩年幫助我的人很多很多，無論是實驗研究或是生活上，由衷感謝大家的幫助，而使論文可以順利完成。

首先要感謝指導教授 林健正博士，感謝老師這兩年在百忙之中，抽出非常寶貴時間在實驗上教導與指正，讓我獲益良多。此外，衷心感謝林昆霖學長在論文與實驗上的指導，讓我對實驗更加了解與上手。最後也要感謝實驗室承維、柏錡以及學弟們在這兩年的幫忙與加油打氣。



# 目錄

頁次

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	v
圖目錄.....	v
第一章 前言.....	1
第二章 原理與文獻回顧.....	4
2-1 同步加速器輻射.....	4
2-1.1 同步加速器輻射簡介.....	4
2-1.2 國家同步輻射研究中心加速器簡介.....	6
2-2 束流診斷.....	8
2-2.1 電子束偵測器.....	8
2-2.2 電引入裝置.....	9
2-3 金屬陶瓷接合技術.....	10
第三章 實驗方法與步驟.....	13
3-1 試片製作.....	13



3-2	接合條件.....	14
3-3	氦氣測漏儀檢測漏氣速率.....	14
3.4	分析試片的製備.....	15
3-5	分析儀器.....	15
第四章	結果與討論.....	18
4-1	測漏率數據的分析.....	18
4-2	SEM/TEM ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Kovar}$ ).....	20
4-2.1	A/Ti/Cu/K (900°C 持溫 0.5 小時).....	20
4-2.2	A/Ti/Cu/K (950°C 持溫 0.5 小時).....	23
4-2.3	A/Ti/Cu/K (1000°C 持溫 0.5 小時).....	26
4-3	生成相的生成機構 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Kovar}$ ).....	29
4-3.1	A/Ti/Cu/K (900°C 持溫 0.5 小時).....	29
4-3.2	A/Ti/Cu/K (950°C 持溫 0.5 小時).....	31
4-3.3	A/Ti/Cu/K (1000°C 持溫 0.5 小時).....	34
第五章	結論.....	38
	參考文獻.....	40

### 表目錄

Table 4-1	金屬箔片組合熱處理後(1000°C /1hr)之測漏率.....	45
-----------	----------------------------------	----

### 圖目錄

Fig. 2-1	國家同步輻射研究中心加速器示意圖.....	46
----------	-----------------------	----

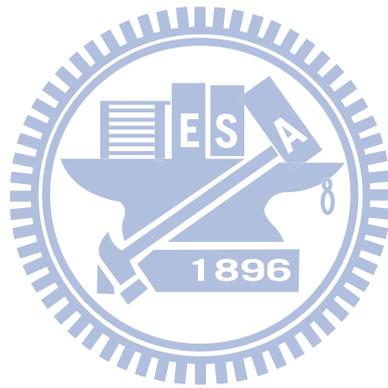
Fig. 2-2	BPM 電極示意圖與計算電子束位置公式.....	46
Fig. 2-3	Feedthrough 工程剖面圖.....	47
Fig. 3-1	實驗流程圖.....	48
Fig.3-2	夾具示意圖.....	49
Fig. 3-3	待測物抽真空後連接測漏儀器，輔以噴氦氣探針之漏氣位置測定裝置示意圖，稱為真空法.....	49
Fig. 4-1	A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層顯微結構圖 (BEI).....	50
Fig. 4-2	Ti-Cu 二元相圖.....	50
Fig. 4-3	A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 I、II 顯微結構圖(BEI).....	51
Fig. 4-4	(a) A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti 界面處明視野視像圖(BFI), (b) Ti <sub>3</sub> (Cu, Al) <sub>3</sub> O 的電子擇區繞射圖, [110] zone axis, (c) Ti <sub>3</sub> (Cu, Al) <sub>3</sub> O 之 EDS 分析光譜.....	52
Fig. 4-5	(a) A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II 的明視野視像圖(BFI), (b) Ti <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> 之 EDS 分析光譜, (c) TiCu <sub>4</sub> 的 EDS 分析光譜.....	53
Fig. 4-6	A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II、III 顯微結構圖(BEI).....	54
Fig. 4-7	Cu-Fe 二元相圖.....	54
Fig. 4-8	(a) A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後 Kovar/Cu 界面的明	

	野視像圖(BFI), FeTi 的 TEM/EDS 定量分析為 52.8 at% Ti, 47.2 at% Fe, (b) FeTi 電子擇區繞射圖, [111] zone axis, (c) FeTi 之 EDS 分析光譜.....	55
Fig. 4-9	A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層顯微結構圖 (BEI).....	55
Fig. 4-10	A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 I、II 顯微結構圖(BEI).....	56
Fig. 4-11	(a) A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti 界面的明野視像圖(BFI); TiO 的 TEM/EDS 定量分析為 43.7 at%Ti、52.8 at% O、3.5 at% Al; (b) TiO 的電子擇區繞射圖, [111] zone axis, (c) TiO 之 EDS 分析光譜.....	57
Fig. 4-12	A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II 顯微結構圖 (BEI).....	58
Fig. 4-13	A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II、III、IV 顯微結構圖(BEI).....	58
Fig. 4-14	850°C Ti-Fe-Cu 三元相圖.....	59
Fig. 4-15	A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層顯微結構圖 (BEI).....	60
Fig. 4-16	A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 I、II 顯微結構圖(SEI).....	60
Fig. 4-17	FeTi-Ti-CuTi 部分液相投影圖.....	61

- Fig. 4-18 (a)A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層的明野視像圖(BFI)；(b)  $\beta$ -Ti(Fe, Cu)的電子擇區繞射圖, [111] zone axis, (c)  $\beta$ -Ti(Fe, Cu)之 EDS 分析光譜.....62
- Fig. 4-19 A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II、III、IV 顯微結構圖(BEI).....63
- Fig. 4-20 A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後生成機構示意圖；(a) 熱處理之前示意圖；(b)液相生成示意圖；(c)降溫前顯微結構示意圖；(d)降溫完成顯微結構示意圖 Ti-Cu 二元相圖的關聯示意圖；(a) Ti-Cu 二元相圖.....64
- Fig. 4-21 A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層與 Ti-Cu 二元相圖的關聯示意圖；(a)Ti-Cu 二元相圖.....65
- Fig. 4-22 A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後生成機構示意圖；(a) 熱處理之前示意圖；(b)液相生成示意圖；(c)降溫前顯微結構示意圖；(d)降溫完成顯微結構示意圖.....66
- Fig. 4-23 A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層與 945°C Ti-Cu-O 三元相圖和 Ti-Fe 二元相圖的關聯示意圖；(a) 945°C Ti-Cu-O 三元相圖；(b) Ti-Fe 二元相圖.....67
- Fig. 4-24 A/ Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後生成機構示意圖；(a) 熱處理之前示意圖；(b)降溫前顯微結構示意圖；(c)降溫

完成顯微結構示意圖.....68

Fig. 4-25 A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層與 Ti-Cu 二元相圖和 Ti-Fe 二元相圖的關聯示意圖；(a) Ti-Cu 二元相圖；(b) Ti-Fe 二元相圖.....69



## 第一章 前言

同步加速器光源是 21 世紀尖端科學中非常重要的研究設備，已經廣泛的使用在生物、醫學、材料、物理、化學、化工、環保、能源、奈米元件等技術與應用科學的研究，也因此同步加速器光源被科學家稱為「照亮科學的神燈」。目前全球供實驗用的同步加速器光源已有 70 多座，同步加速器光源的設施也被認為是各國高科技能力的重要指標。

台灣光子源是屬於第三代同步加速器光源，能量為 30 億電子伏特，其設施的結構可分為：(1) 注射器(直線加速器與增能環)、(2) 傳輸線、(3) 儲存環、(4) 光束線、(5) 實驗站<sup>[1]</sup>。電子束從直線加速器產生之後，經由增能環增加到 30 億電子伏特，再經由傳輸線傳到儲存環，為了避免繞行在注射器和儲存環中的電子束耗損和流失，注射器和儲存環的氣壓必須維持在低於  $10^{-9}$  Torr 的超高真空狀態，以避免電子束與氣體分子的碰撞。

當電子束運行於注射器和儲存環時，為了保持電子束的穩定以及壽命，電子束在腔體內的位置是很重要的，一旦電子束偏離原先設計的軌道，電子束會變的不穩定且容易消散，所產生的同步光源也會隨之變的不穩定，進而影響實驗站的檢測，因此必須藉由束流診斷偵測

電子束在腔體內的狀況。常用的束流診斷技術大致上可分為:(1)Measurement of beam intensity、(2) Beam position monitor、(3) Beam loss detector。在本實驗中研究的相關元件即是使用在 Beam position monitor 上的真空密封裝置(Feedthrough)，又稱電引入裝置。

電引入裝置(Feedthrough)是一種傳輸訊號的元件，前端接收端子位於腔體內，是處在超高真空的狀態，而後端的導線是處在常壓的狀態，所以真空密封裝置必須要有極低的漏氣率，才可以保持腔體內的超高真空的狀態。真空密封裝置是由陶瓷與金屬組成，為了避免漏氣率太大，陶瓷與金屬必須要有良好的接合，因此如何選用漏氣率低且接合強度好的封裝技術 (sealing techniques) 是一大嚴峻的難題。

目前在工業上常使用的接合技術，大致上可分為熔接(welding)、軟銲(soldering)、硬銲(brazing)以及擴散接合(diffusion bonding)等四種。一般商用電引入裝置是使用活性填料硬焊，先對陶瓷金屬化之後，再用商業焊料做接合，但是在一般以Ag為基底的商業焊料中，接合反應層中間會產生以Ag為主的軟相，這是不利於金屬陶瓷接合的部份<sup>[2]</sup>。相同的情形也出現在以Au基為主的商業焊料上<sup>[3,4]</sup>。

鈦金屬具有低密度及高熔點(1668°C)特性，耐蝕性佳，比重輕，藉由其它元素添加及應變處理，可大幅提高強度。鈦金屬活性極強，

易與陶模材料、金屬端發生化學反應。文獻也指出在氧化鋁界面表面生成的 $(\text{Ti,Cu})_6\text{O}$ 是有助於金屬與陶瓷的接合<sup>[5]</sup>。在本實驗中使用活性填料硬焊法，在不使用陶瓷金屬化和商業焊料的狀況下，利用 Ti、Ni、Cu 等不同元素的純金屬薄片做接合，找出漏氣率低且接合強度好的組合。

本實驗探討以 Ti-Cu 的純金屬薄片，在氧化鋁與 KOVAR 合金之間的反應機制，並搭配不同溫度做退火觀察，利用氦氣測漏儀可測得不統組合的漏氣率，再用 SEM/EDS 和 TEM 分析其金屬-陶瓷側反應物之變化，並利用 Ti-Cu、Ti-Fe 相圖探討整體反應生成機制，在未來氧化鋁與 KOVAR 合金接合技術上提供一些重要基礎的參考資料數據。

## 第二章 理論基礎與文獻回顧

### 2-1 同步加速器輻射

#### 2-1.1 同步加速器輻射簡介<sup>[1,6~9]</sup>

同步輻射(synchrotron radiation)指的是當電子以接近光速行進，在磁場中速度改變時所發射的電磁波。1947年，在美國通用電子公司的電子同步加速器上首次觀測到這種輻射，故稱同步加速器輻射，簡稱同步輻射。

自從同步輻射被發現後，科學家們利用高能物理研究的空檔，使用加速器所產生的光做研究，後人便稱此類與高能物理研究共用的加速器為第一代同步加速器光源。

1970年代，科學家們體認到同步輻射的優異性，開始興建專門用在同步輻射的儲存環。儲存環為電子束運行的地方，因為電子的質量極小，當它以接近光速行進時，假若真空度不足，電子容易撞上氣體分子而耗損，所以儲存環系統必須維持在超高真空的狀態(小於 $10^{-9}$  torr)。儲存環是由二極磁鐵(使電子束轉彎)、四極磁鐵(使電子束聚焦)、直線節和補充能量的高頻腔所組成，可以把電子束儲存在環內使其長時期運行，所以在每一個偏轉磁鐵處都可以產生同步輻射，加上儲存環所產生的輻射比同步加速器還要穩定，光譜的分布能夠保

持一定，同步輻射也因此走向了實用。這就是所謂的第二代同步加速器光源。

1980年代，科學家們在儲存環中加入了大量的插件磁鐵進行優化設計，例如增頻磁鐵或聚頻磁鐵，讓同步加速器光源的亮度則可提高一千倍以上，這便是第三代同步加速器光源。

同步輻射是良好的新光源，它具有其他光源無可比擬的優點：

(1) 具有極寬廣的連續能譜分布：

波長從紅外線到可見光，再一直延到真空紫外線及 X 光。科學家只要安裝一些光學元件，選取所需的波段，即可進行各種不同的實驗，同步輻射可以說是唯一同時滿足不同需求的光源。

(2) 光源強度高：

光源強度是一般 X 光管的 10~10,000 倍左右，可大幅提升實驗效率。

(3) 準直性佳：

從儲存環產生的光源，沿著軌道切線方向形成張角很小的光束，即使發射到數公尺外的地方，光能量仍集中於一束，是極佳的平行光束。

(4) 光束的截面積很小：

從儲存環產生的光源，其截面積小於 0.02 平方公釐(0.02mm<sup>2</sup>)，加上光源集中，所以小面積的試樣亦可以研究。

(5) 高潔淨度：

儲存環產生的光源是在超高真空環境中產生的，沒有燈絲、隔離物質等造成的污染。這一性質對於表面科學、計量學等特別重要。

(6) 具偏振性：

從儲存環產生的光源可為線性、橢圓、或圓偏振，對電子能階的對稱性及表面幾何結構的研究甚有助益。除了同步輻射及雷射光之外，一般光源均非偏振光。



## 2-1.2 國家同步輻射研究中心加速器簡介<sup>[1]</sup>

以國家同步輻射研究中心加速器為例，如 Fig. 2-1 所示，由注射器(1)產生之電子經由傳輸線(2)進入儲存環(3)，電子在環中經過偏轉磁鐵或插件磁鐵(4)會產生同步加速器光源，經過光束線(5)導引到達實驗站(6)，研究人員便可使用光源進行實驗。

(1) 注射器：

電子束由電子槍產生後，經過直線加速器加速至能量為 5 千萬電子伏特，電子束進入周長為 72 公尺的增能環後，繼續增加能量至

15 億電子伏特，速度非常接近光速(0.9999999 倍)。

**(2) 傳輸線：**

注射器產生的電子束經由傳輸線進入儲存環，傳輸線的總長度為 70 公尺。

**(3) 儲存環：**

電子束進入 6 邊形設計、周長為 120 公尺的儲存環後，環內一系列磁鐵導引電子束偏轉並維持在軌道上，如此一來，電子束便能於每一圈的運行中在偏轉磁鐵切線方向或插件磁鐵下游放出同步輻射光。由於電子會因輻射而損失能量，因此環內裝置高頻系統，為補充電子能量的裝置。

**(4) 插件磁鐵 (增頻磁鐵 / 聚頻磁鐵)：**

插件磁鐵為一系列極性交錯排列的磁鐵，當電子束經過時，會產生多次偏轉。若將磁場強度提高，可使所放射出之同步加速器光譜提升至更高能量，如柔 X 光甚至硬 X 光，此類插件磁鐵稱為增頻磁鐵。若將磁場交替的空間週期變短，使帶電的電子擺動幅度變小，放出的同步光可在特定光譜形成建設性干涉，大大提昇光亮度，此類插件磁鐵稱為聚頻磁鐵。

**(5) 光束線：**

光束線是同步加速器光源與實驗站之間的一座橋樑。理論上，在

每一處電子偏轉的地方或插件磁鐵的直線下游，都可以打開一個窗口，利用光束線將同步加速器光源導引出來，最後到達實驗站。

#### (6) 實驗站：

同步加速器光源經由光束線的導引照射到實驗站的試樣後，研究人員藉由量測反射、繞射、散射及穿透試樣的光之強度、能量及試樣被光子激發出之電子及離子，可以進一步推斷物質幾何、電子、化學或磁性結構。

## 2-2 束流診斷<sup>[10]</sup>

束流診斷為人與加速器之間溝通的橋梁，藉由束流診斷可以得到各種加速器參數，從加速器參數可以了解其性能和原始設計的差異，在調機時能夠尋找出最佳的參數，同時在加速器運轉時可以幫助使用者了解系統是否穩定運轉。束流診斷大概可以分為下列幾大類：

- (1) Measurement of beam intensity：為量測電子束的強度以及電荷量。
- (2) Beam position monitor：主要為量測電子束所在的位置。
- (3) Beam loss detector：主要為偵測束流損失的情形。

### 2-2.1 電子束偵測器 Beam position monitor (BPM)

在儲存環中存在許多非理想因素，例如：磁鐵元件在製造和安裝時會產生的誤差，高頻腔在補充能量時頻率的變化所造成的影響等，

這些因素會使得電子束偏離原先設計的軌道。當電子束偏離軌道時，會造成以下這些負面的影響：(1)對實驗站的使用光源會產生干擾，光源亮度也會變小，影響實驗品質。(2)影響電子束的穩定，減少電子束的壽命。最常使用在偵測電子束位置的是電子束偵測器 Beam position monitor (BPM)，每個 BPM 有四個接收訊號的電極，如 Fig. 2-2 所示，電子束流過時，會在管壁上感應出鏡像電荷，如此在管壁上放置四個電極，透過所量到的電壓  $U_1$ 、 $U_2$ 、 $U_3$ 、 $U_4$  即可推算出電子束所在的位置如圖，在利用公式如 Fig. 2-2 所示。推算出電子束的位置之後，即可利用磁鐵元件將電子束校正。

## 2-2.2 電引入裝置(feedthrough)

Fig. 2-3 為 Feedthrough 的工程剖面圖。依材質可以分為兩部分，一部份是當作絕緣體的陶瓷，另一部分則是金屬，而金屬的部分又可分為正、負兩極，正極是傳輸訊號用，負極則是接地，在正負極之間需用絕緣材料隔離以避免發生短路。Feedthrough 依用途可以分為：(1)高電流電引入、(2)高電壓電引入、(3)高真空電引入。

本實驗所研究的電引入是屬於高真空電引入，前端的部分即是在 BPM 中接收訊號的電極，所面對的環境是超高真空的狀態，後端的部分則是接上同軸電纜線，是屬於常壓的狀態。電極收集到訊息之後，

將訊號傳回電腦分析。由於電引入前後兩端的真空度差異極大，所以電引入必須要有足夠低的漏氣率，以避免破壞儲存環的真空度。在做為電極的 KOVAR 合金和做為絕緣體的氧化鋁陶瓷就必須有良好的接合，才能夠有足夠低的漏氣率。

### 2-3 金屬陶瓷接合技術<sup>[11]</sup>

由於陶瓷與金屬材料化學鍵結構不同，造成此兩類材料的物理與化學性質差異大，要將這兩類材料做接合一定會遭遇不少困難。包括：(1) 陶瓷難以被金屬潤濕；陶瓷主要由共價鍵與離子鍵組成因此配位數少，金屬主要由金屬鍵構成配位數大，兩者之間配位數差距甚大，所以熔融金屬難以包覆陶瓷表面。(2) 膨脹係數差異過大，此為兩材料接合的最大困難點，膨脹係數的差異會使在升溫與冷卻的過程中產生殘留應力，造成接合處的機械性質與穩定性的下降。(3) 陶瓷熔點過高，即使在金屬熔點下依然保持完整不易塑性變形，因此陶瓷的连接表面處理必須要求非常平整與乾淨。(4) 大部分陶瓷導熱導電性低，不易直接使用電焊與高能密度熱源加熱，因此金屬陶瓷接合必須採取特殊的措施。

工業上常使用的接合技術，可分為軟鐸、硬鐸、熔接和擴散接合等四種。熔接是只有母材局部域熔化來完成接合，但容易受熱不均有

殘留熱應力的影響。熱處理溫度在450°C以下稱為軟銲；溫度在450°C以上則稱為硬銲，在母材與接合件之間加入銲料，再加熱至銲料熔點溫度以上，使填料融熔後可以填充並潤濕接合處，之後產生界面反應，冷卻凝固後即可完成接合。在製程上是連母材也一起加熱，所以可以減少殘留熱應力及接合之後變形的問題。

對於金屬與陶瓷接合技術而言，現今大多採用硬銲和擴散接合。擴散接合則是利用固態擴散原理，使材料在其熔點以下藉著加壓加溫自然接合，通常在界面會使用軟性金屬做為緩衝層(buffer layer)，以減少熱膨脹差異的問題。

硬銲需要在高溫下進行，而在高溫的環境下，硬銲合金對於周圍的氣氛會變的相當敏感，若在熱處理時，真空環境沒有處理好，表面容易產生氧化反應，形成氧化物，這會使得銲料不容易潤濕基材，造成接合失敗，所以必須在良好的真空或還原環境下進行。

一般銲料大多添加活性金屬以解決潤濕性的問題，目前主要在金屬中加入Ti、Zr、Hf、Pd等活性元素提升對陶瓷的親和力。

#### (1) 擴散接合(Diffusion Bonding)：

擴散接合指的是將要接合的金屬表面清潔之後，在真空的環境下

加熱到材料的再結晶溫度以上，再施加壓力使材料之間的原子相互擴散而達到溶接的目的

(2) 真空硬鐸(Vacuum Brazing)<sup>[11,12]</sup>：

其中真空硬鐸 [40-43]是目前接合製程中不可或缺的一環，真空硬鐸本身有許多優越的性質，因此被廣泛的應用在各種工業相關零件上的接合，其中陶瓷-陶瓷、陶瓷-金屬的接合便是依賴真空硬鐸。硬鐸是指將第三種材料變為液相，滲入欲連接材料之間，使三者成為一體的方法。此焊接方法又可分為兩類，一種在填料中加入活性元素在欲接合陶瓷上發生化學反應增加潤濕性，另一種是先對陶瓷金屬化然後再進行焊接。前者為現今金屬陶瓷接合最常見的一種方法，在焊料中加入 Ag、Au 等貴重金屬，不但有極佳的結合效果而且又有一定的耐蝕性但是 Ag、Au 不但價格而貴而且能使用溫度過低，通常在 700°C 以下。而且大部分在焊料中間會產生富含 Ag、Au 為主的基底，但此基底為軟相且強度不佳。文獻中<sup>[13-16]</sup>對於探討這類的研究相當廣泛。

### 第三章 實驗方法與步驟

本實驗將氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )與 Kovar 合金利用 Ti-Ni-Cu 等箔片以活性填料硬焊法接合，分別在同一溫度同一時間下進行燒結動作，並進行氬氣測漏實驗，再以 Ti-Cu 箔片以不同溫度相同時間進行燒結動作，並研究其微觀介面之反應。實驗流程如 Fig. 3-1. 所示，分別詳細簡介試片製備流程與儀器分析。

#### 3-1 試片之製備

Table 3-1 為實驗上使用的 Kovar 合金成分比例，其組成為 0.05 wt% C、0.2 wt% Si、1 wt% Mn、28~30 wt% Ni、17~19 wt% Co、53~57 wt% Fe；此合金由國家同步輻射研究中心提供。Table 3-2 為氧化鋁成分比例，其組成為 0.03 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、0.006 wt%  $\text{TiO}_2$ 、0.05 wt%  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0.03 wt%  $\text{SiO}_2$ 、0.001 wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、0.06 wt% CaO、~ 99.8 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，平均粒徑為 0.3  $\mu\text{m}$ ，製造廠商是 Ultimate Materials Technology Co.,Ltd。實驗上用的鈦箔厚度為 50  $\mu\text{m}$ (commercial pure titanium, cp-Ti .99.9 wt% Ti, <0.1 wt% C、N、Fe)，鎳箔厚度 100 $\mu\text{m}$ (99.9 wt% Ni, <0.1 wt% C、N、Fe)，銅箔厚度 127  $\mu\text{m}$ (99.9 wt% Cu, <0.1 wt% C、N、Fe)，Incusil-ABA 箔片厚度 63  $\mu\text{m}$ (59 wt% Ag, 27.3 wt% Cu, 1.3 wt% Ti, 12.5 wt% In)，TiNi-67 箔片厚度 63  $\mu\text{m}$ (67 wt% Ti, 23 wt% Ni)；箔片由 Ultimate Materials Technology Co.,Ltd 提供。

### 3-2 接合條件

將氧化鋁切割成 8 x 8 x 2 mm 尺寸，Kovar 切成外徑 8mm、內徑 2mm 高 8mm 尺寸，純金屬薄片切成 8 x 8 mm 之尺寸。進一步研磨、拋光，再使用超音波丙銅震盪、清洗、烘乾，將純金屬片置於氧化鋁與 KOVAR 中間放入夾具如 Fig.3-2 所示，為了避免鎢鋼夾具與氧化鋁和 KOVAR 發生反應，在鎢鋼夾具與氧化鋁和 KOVAR 之間置入石墨墊片石作為阻隔。

本實驗的熱處理條件為 1000°C 持溫 1hr。另外在固定時間(0.5hr)下進行鈦箔銅箔的熱處理實驗，使用的溫度分別為 900°C、950°C、1000°C。之後將夾具放入管型爐中 (Tube Franace, Lindberg / Blue M, Asheville NC, USA) 燒結。升溫前須先將管型爐抽至真空  $2 \times 10^{-4}$  torr 並通入一大氣壓保護氣體，重複三次後開始升溫加熱，在加熱過程中要隨時保持以一大氣壓的保護氣體以免金屬陶瓷側氧化，升溫與降溫速率皆控制在 5°C/min，待管型爐冷卻至室溫後再取出試片作後續動作。

### 3-3 氦氣測漏儀檢測漏氣速率

將冷卻後的試片放置於特製冶具中，上方鎖上一不鏽鋼圓片加以固定試片，再將冶具接在氦氣測漏儀上(Helium Leak Detector/ASM

182 TD+/Alcatel), 等機台將真空抽達  $10^{-3}$  torr, 於冶具周圍噴入氦氣, 即可獲得氦氣測漏速率, 如 Fig. 3-3<sup>[17]</sup> 所示。

### 3-4 分析試片的製備

以慢速切割機(Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER)搭配鑽石刀片切取不同熱處理條件下的接合試片, 接合試片則沿著垂直於氧化鋁與 KOVAR 介面的方向切取試片, 製作 SEM 與 TEM 之試片。

(1) SEM 試片：將氧化鋁與 KOVAR 接合的介面試片切割成適當尺寸 (約  $5 \times 5 \times 3$  mm) 後, 依製備金相試片的標準程序將試片表面加以研磨先從 400 號粗細度砂紙研磨試片表面, 依序換 600、1200、2000 號砂紙, 之後以氧化鋁粉拋光處理。

(2) TEM 試片：將氧化鋁與 KOVAR 接合的介面試片切割成適當尺寸 (約  $3 \times 3 \times 1$  mm), 使用鑽石砂紙研磨至  $80 \mu\text{m}$  以下後, 以 AB 膠將試片黏貼於  $3 \times 3$  mm 的銅環上, 再用離子減薄機製做薄區。

### 3.4 分析儀器

#### (一) 氦氣測漏儀

氦氣測漏儀 (Helium Leak Detector) 為目前最廣為使用, 且最可靠、靈敏的測漏儀器。氦氣測漏儀其實是一個簡單的質譜儀, 一般的

質譜儀的功用是將真空系統中之氣體分子游離成離子後，再依據離子質量對電荷比值 (Mass to charge ratio) 以分析不同比值的離子在系統中的含量。不同的比值對應出不同的離子種類，所以可分析出所含氣體分子的種類與數量。氦氣測漏儀也是利用相同的原理，但只是偵測氦氣的存在及含量，以簡化一般質譜儀的構造與使用方法。測漏速率為單位時間流過任意截面的氣體量，在此使用的單位為  $\text{mbar}\cdot\text{l/s}$ 。

## (二) 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM/EDS)

掃瞄式電子顯微鏡是利用電子槍產生電子束經柵極聚集而形成數  $\mu\text{m}$  大小的點光源，在陽極加速電壓作用下經過電磁透鏡所組成的電子光學系統。由電子槍放射出的電子束與標本產生交互作用，釋出低能量電子，這些電子被偵測器偵測時，訊號經由放大器送至螢幕成像。入射電子撞擊試片試片，會釋放出弱鍵結的電子，稱為二次電子。因為是低能量的電子，二次電子產生的數量，會受到試片表面起伏狀況的影響，所以可以偵測出試片表面的形貌特徵。

當入射電子撞擊試片原子核產生彈性碰撞的高能量電子，稱為背向散射電子。反射電子的數量會因試片元素種類的不同而有所差異，主要是用以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) 之背向散射電子

成像 (BEI) 與二次電子成像 (SEI)，觀察氧化鋯陶瓷與 316L 不鏽鋼接合介面之微觀組織與元素擴散行為，並以 EDS 鑑定試片中各相組成元素分析，SEM 之操作電壓為 20kV。因陶瓷部分試片不導電，為避免在腔體內觀察試片時產生電荷累積放電 (charging) 現象，需使用 Ion coater 在試片表面度上一層鉑(Pt)，設定電流為 20mA，濺鍍時間為 120 秒。

#### (一) 穿透式電子顯微鏡 (TEM/EDS)

以穿透式電子顯微鏡(TEM/TECNAI20/Philips)分析反應後之試片，以明野影像(Bright Field Image, BFI)觀察介面組織和擇區繞射圖形，( Selected Area Diffraction Pattern, SADP)做為判定相別與晶體結構之依據，能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 之定性及半定量分析以鑑定各個相的組成元素及比例。另外可以利用軟體 CaRine crystallography，輸入Space group、晶格常數、原子之相對位置及其相關之晶體資料，可模擬分析晶體結構的理論繞射圖形，並與實際繞射圖形相互比對鑑定。大多數晶體結構的資料皆可經由 Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases 查知。

## 第四章 結果與討論

### 4-1 測漏率數據的分析

Table 4-1 為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (代號為 A)與 Kovar 合金(代號為 K)利用鈦、鎳、銅等不同金屬箔片做成的焊料，經過熱處理之後而得到的測漏率；Incusil 箔片是合金焊料，其固相線溫度為  $605^\circ\text{C}$ ，液相線溫度為  $710^\circ\text{C}$ ，所以熱處理條件是  $650^\circ\text{C}$  持溫 1 小時，其他利用不同金屬箔片組合而形成的焊料，熱處理條件皆為  $1000^\circ\text{C}$  持溫 1 小時。

Table 4-1 中測漏率約可分為三個等級( $10^{-9}$ 、 $10^{-8}$ 、 $10^{-7}$ )，從測漏率較低的  $10^{-9}$  等級到測漏率較高的  $10^{-7}$  等級；測漏率越低表示氣體通過量越少。而在工業中超高真空系統(小於  $10^{-9}$  torr)的應用上，測漏率最低的標準是必須達到  $10^{-9}$  等級，實驗中達到  $10^{-9}$  等級的有 A/Ti/Ni/Ti/K、A/Ti/Ni/Cu/K 和 A/Ti/Cu/K 這三組，其他組的測漏率則未達到  $10^{-9}$  等級。

鈦箔在相鄰  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的第一層做接合時，例如 A/Ti/Ni/Ti/K、A/Ti/Cu/Ti/K、A/Ti/Ni/Cu/K、A/Ti/Cu/Ni/K、A/Ti/Cu/K 等試片， $\text{Al}_2\text{O}_3$  與 Kovar 合金皆可以成功接合，而且可以得到較低的氬氣測漏率。初步推測是因為當鈦箔在相鄰  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的第一層時，鈦因為具有很好的活性，潤濕性效果很好，在熱處理時，容易與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  發生化學反

應，形成較為緻密的反應層，得到較低的測漏率。

鈦箔不是在相鄰  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的第一層做接合時，鈦就必須經由擴散作用穿過一或兩層的金屬箔片，才會到達  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面並產生反應，若鈦的含量擴散到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  側較少時，不容易在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面產生反應層，接合效果較差，所以得到的氬氣測漏率較高。

實驗中發現有三組試片是無法成功接合的，分別是：A/Ni/Cu/Ni/K、A/Ni/Ti/Cu/K、A/Ni/Cu/Ti/K。觀察發現這三種組合均是以鎳箔在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的第一層做接合，推測可能的原因是鎳的活性比較差，潤濕性比較不好，所以無法和氧化鋁產生良好的反應。

關於測漏率的研究，在文獻<sup>[18]</sup>中所使用的方法是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面預金屬化；運用 PVD 的方式在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面先鍍上一層鈦，形成  $\text{Ti}/\text{TiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，接著再用商業焊料(AgCu28)接合 Kovar 合金，其熱處理溫度為  $850^\circ\text{C}$  持溫 1 分鐘。文獻中所測得的測漏率為  $5 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{l}/\text{sec}$ ；與本實驗相比，本實驗中所使用的方法較為簡單且測漏數據也比較小。

在 Table 4-1 中的最後兩組是商業焊料；Incusil 熱處理的溫度比較低，但是氬氣測漏率卻不夠低，工業上的解決方法<sup>[19,20]</sup>是先在陶瓷

的表面預金屬化，方法為在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面預鍍一層鎳，再鍍上一層 Mo-Mn，接著使用 Incusil 當做中間焊料接合，雖然最後可以得到極佳的氬氣測漏率，但是預金屬化的方法成本較高，這在製程應用上是一個極大的限制。

## 4-2 SEM/TEM ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Kovar}$ )

### 4-2.1 A/Ti/Cu/K (900°C 持溫 0.5 小時)

Fig. 4-1 為 A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層顯微結構圖(BEI)。Fig. 4-1 中左側為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (標記為 A)，右側為 Kovar 合金(標記為 K)；從圖中可以發現從  $\text{Al}_2\text{O}_3$  到 Kovar 合金之間的擴散反應層可分為三層(I、II、III)。從  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面開始為反應層 I，反應層 I 的亮度最暗，可知此區塊中鈦的含量最多。在反應層 II 中，有形貌呈現多邊形且對比最暗的相和較暗的區域，在圖中看不到層狀的組織。而反應層 III 則是最亮區，主要成分是銅；從 Fig. 4-2 Ti-Cu 二元相圖<sup>[21]</sup>可以得知，共晶點為 875°C、27 at% Ti、73 at% Cu，故可推測出在 900°C 持溫 0.5 小時會產生液相區。

Fig. 4-3 為 A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 I、II 顯微結構圖。反應層 I 經過 SEM/EDS 定量分析之後為 TiCu，成分為 49.6 at% Ti、45.1 at% Cu、5.3 at% Al。在反應層 II 中，可觀察到三個不同的相；呈現最暗的顆粒狀的相經 SEM/EDS 定量分析之後，可以

得知是此相為 TiCu，成分為 51.6 at% Ti、48.4 at% Cu；此相並無固溶 Al，顯示 Al 原子由外向內擴散。這一類的相會在液相中沿著能量最低的平面開始成長，形成多面體的晶體，所以在 Fig. 4-3 圖中呈現為多邊形的外貌，為 facetting 的晶體。

Fig. 4-3 中顯示較暗區是由兩相組成，此兩相呈現層狀分布，故可推測此兩相是在降溫的過程中，發生共晶反應，產生層狀結構；經 SEM/EDS 定量分析後，可知範圍較大的亮區為 TiCu<sub>4</sub>，成分為 19.2 at% Ti、80.8 at% Cu；另一相較為暗區的條狀組織，則可推測出此相含有較多比例的鈦，由 TEM/EDS 的定量分析可知為 Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> 相(詳後)。

利用 TEM 觀察 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti 的界面，可以看到和 BEI 不同的相；Fig. 4-4 (a) A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti 界面處明野視像圖(Bright Field Image, BFI)。可以發現在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面有 Ti<sub>3</sub>(Cu, Al)<sub>3</sub>O 與 Ti(Al, O)的存在。Fig. 4-4(b) 為 Ti<sub>3</sub>(Cu, Al)<sub>3</sub>O 電子擇區繞射圖，其 zone axis 為[110]，晶體結構為立方晶系(Cubic)，Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C structure type。Fig. 4-4(c) 為 Ti<sub>3</sub>(Cu, Al)<sub>3</sub>O 的 EDS 分析光譜；成分為 39.5 at% Ti、35.2 at% Cu、10.7 at% Al、14.6 at% O；主要是 Ti、Cu、Al、O 的訊號，Fe 和 Co 訊號較弱，其總含量未達 1 at%。

在高溫擴散反應中， $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的氧會與鈦和銅進行反應，形成  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  相；文獻<sup>[22]</sup>指出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的鋁可輕易的溶入  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  的晶格中，Al 原子替代 Cu 原子，其鋁含量可高達 15at%，因此  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  隨著 Al 的擴散進入，逐漸形成  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 。經 TEM/EDS 定量分析，Ti 可以固溶 Al、O 和 Cu，容量分別為 43.4 at% Ti、31.9 at% O、19.7 at% Al、5 at% Cu。

Fig. 4-5(a) 為 A/Ti/Cu/K 經  $900^\circ\text{C}/0.5 \text{ hr}$  擴散反應後反應層 II 明野視像圖(BFI)。此圖顯示有多邊形的晶體和層狀的組織；經由 TEM/EDS 分析之後，Fig. 4-5(a)中多邊形的晶體為  $\text{TiCu}$ ，成分為 48.8 at% Ti、51.2 at% Cu；與 Fig. 4-3 中多邊形的  $\text{TiCu}$  為相同的相。層狀物經 TEM/EDS 分析之後，Fig. 4-5 (b)為  $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$  之 EDS 分析光譜，圖中顯示 Ti、Cu 的訊號接號很強烈(39.1 at% Ti、60.9 at% Cu)；Fig. 4-5 (C) 為  $\text{TiCu}_4$  的 EDS 分析光譜，顯示 Ti 的訊號較 Cu 的訊號小(20.8 at% Ti、79.2 at% Cu)。由此可知 Fig. 4-3 中較暗的條狀物為  $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$ ，較亮的相則是  $\text{TiCu}_4$ 。 $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$  和  $\text{TiCu}_4$  呈現共晶層狀組織的排列。

Fig. 4-6 為 A/Ti/Cu/K 經  $900^\circ\text{C}/0.5 \text{ hr}$  擴散反應後反應層 II、III 顯微結構圖(BEI)。反應層 III 經由 SEM/EDS 定量分析之後，發現此層為銅，固溶少量的鈦，其成分為 96.4 at% Cu，3.6 at% Ti；從 Cu-Fe 二

元相圖<sup>[23]</sup>得知 Fe 和 Cu 幾乎不會固溶，所以持溫時 Cu 幾乎不會往 Kovar 的方向進行擴散，而在 Kovar/Cu 的界面處，則是有暗區點狀的相存在，推測出此暗區點狀的相為鈦和鐵形成的化合物。

Fig. 4-8 (a)為 A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後 Kovar/Cu 界面的明野視像圖(BFI)。暗區點狀的生成物為 FeTi，Fig. 4-8(b) 為 FeTi 電子擇區繞射圖，其 zone axis 為[111]，FeTi 其晶體結構為立方晶系，ClCs structure type；Fig. 4-8(c) 為 FeTi 的 EDS 分析光譜，訊號為 Fe 和 Ti，定量分析為 47.2 at% Fe、52.8 at% Ti，而 FeTi 並無固溶 Cu。

#### 4-2.2 A/Ti/Cu/K (950°C 持溫 0.5 小時)

Fig. 4-9 為 A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層顯微結構圖(BEI)；從 Fig. 4-8 中可以發現從 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 到 Kovar 合金之間的擴散反應層可分為四層(I、II、III、IV)。從 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面開始為反應層 I，在反應層 I 與反應層 II 的界面處，可觀察到反應層 I 呈現不規則的形貌，可知熱處理時反應層 I 與液相相鄰；從 Ti-Cu 二元相圖可以得知，共晶點為 875°C、27 at% Ti、73 at% Cu，故可推測出在 950°C 持溫 0.5 小時會產生液相區。在反應層 II 中的相則是呈現不規則狀。而在靠近 Kovar 合金的反應層 III、IV，主要是由鈦和 Kovar 中的鐵發生反應形成的生成相；而在這兩層之間有些許暗區點狀的相存在。

Fig. 4-10 為 A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 I、II 顯微結構圖(BEI)。Fig. 4-10 圖中反應層 I 依亮度的不同又可分為兩層，靠近 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 且較亮的區塊，含有較多比例的銅，從文獻<sup>[24]</sup>可得知此層可能為 Ti、Cu、O 的反應物。經由 SEM/EDS 分析之後，較亮區的反應層其成分成分為 43.4 at% Ti、35 at% Cu、8.1 at% Al、13.5 at% O，可知為 Ti<sub>3</sub>(Cu, Al)<sub>3</sub>O。；而亮度較暗的層為 Ti<sub>2</sub>Cu，成分為 65.2 at% Ti、26.4 at% Cu、8.4 at% Fe。而反應層 II 的 TiCu<sub>4</sub>，SEM/EDS 定量分析為 20.2 at% Ti、79.8 at% Cu。在 Ti<sub>2</sub>Cu 與 TiCu<sub>4</sub> 的界面處，Ti<sub>2</sub>Cu 呈現不規則的形貌，可知持溫時 Ti<sub>2</sub>Cu 相與液相區相鄰。

使用 TEM 觀察 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti 的界面，Fig. 4-11(a) 為 A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti 界面的明野視像圖(BFI)。圖中可觀察到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Ti<sub>3</sub>(Cu, Al)<sub>3</sub>O 界面之間有團塊狀的 TiO 生成，Fig. 4-11(b) 為 TiO 的電子繞射圖，其 zone axis 為 [111]，晶體結構為立方晶系，NaCl structure type；Fig. 4-11(c) 為 TiO 的 EDS 分析光譜，經 TEM/EDS 的定量分析為 43.7 at%Ti、52.8 at% O、3.5 at% Al；主要為 Ti、O 的訊號，而 Al 的訊號較弱。

Fig. 4-12 為 A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II 顯微結構圖(BEI)。Fig. 4-12 中依對比的明暗可以分為四個相(Ti<sub>2</sub>Cu、Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>、

TiCu<sub>2</sub>、TiCu<sub>4</sub>)。Ti<sub>2</sub>Cu，SEM/EDS 定量分析為 65.5 at% Ti、19.5 at% Cu、9 at% Fe、6 at% Ni；與反應層 I 的 Ti<sub>2</sub>Cu(固溶鐵)相比，反應層 II 的 Ti<sub>2</sub>Cu 固溶少量的鎳。從 Ti<sub>2</sub>Cu 為多邊形，研判此相是從液相中能量最低的平面開始成長，為 facetting 的晶體。Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>，SEM/EDS 定量分析為 39.2 at% Ti、52 at% Cu、8.8 at% Fe；TiCu<sub>2</sub> (34.2 at% Ti、65.8 at% Cu)；Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> 和 TiCu<sub>2</sub> 呈現不規則狀，TiCu<sub>4</sub>(19.3 at% Ti、80.7 at% Cu)。

Fig. 4-13 為 A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II、III、IV 顯微結構圖(BEI)。反應層 II 中有 Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> 和 Cu(92.3 at% Cu、7.7 at% Ti)，因為實驗上使用的銅箔比鈦箔厚，降溫過程中，隨著 Ti-Cu 化合物的生成，鈦含量降低而會有接近純銅的相產生，只有極少量的鈦固溶在裡面。反應層 II 總共有五個相，依照鈦含量的比例由多到少的順序為 Ti<sub>2</sub>Cu、Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>、TiCu<sub>2</sub>、TiCu<sub>4</sub>、Cu。

Fig. 4-13 為 A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II、III、IV 顯微結構圖(BEI)，顯示反應層 III 的 SEM/EDS 定量分析為 19.6 at% Fe、16.6 at% Cu、48.2 at% Ti、6.5 at% Co、9.1 at% Ni，對照 Fig. 4-13 Ti-Fe-Cu 在 850°C 的三元相圖<sup>[25]</sup>可知為(Fe, Cu)Ti。此比例在三元相圖中 FeTi 相的範圍內，文獻<sup>[26,27]</sup>指出，FeTi 相在 930°C 時可溶解銅含量達 25 at%；在 850°C 時，FeTi 可溶解的銅含量更高達 38 at%。

故可推測此反應層為鈦與鐵發生反應形成 FeTi 相，銅擴散進入之後，形成 (Fe, Cu)Ti。

Fig. 4-13 中反應層 IV 經 SEM/EDS 定量分析可知是 Fe<sub>2</sub>Ti (51.3 at% Fe、25.2 at% Ti、12.7 at% Co、10.8 at% Ni)；由 Fig. 4-14 850°C Ti-Fe-Cu 三元相圖可以得知，Fe<sub>2</sub>Ti 幾乎不固溶銅，所以 Fe<sub>2</sub>Ti 會阻擋銅的擴散，使銅留在 FeTi 相，形成 (Fe, Cu)Ti。而在反應層 III 與反應層 IV 的界面處有些許暗部的相，根據文獻<sup>[28]</sup>，可知這些相為 β-Ti。

#### 4-2.3 A/Ti/Cu/K (1000°C 持溫 0.5 小時)

Fig. 4-15 為 A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層顯微結構圖 (BEI)。從 Fig. 4-14 中可以發現從 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 到 Kovar 合金之間的擴散反應可分為四層 (I、II、III、IV)。從 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面開始的連續反應層定為反應層 I，反應層 I 的亮度最暗，鈦含量最多；反應層 II 有大範圍的亮區 (主要為銅)，其內有呈現不規則形貌的相。而在 Kovar 表面則生成兩層連續的反應層，定為反應層 III、IV；升溫到 1000°C 的過程中，會經過兩個共晶點，分別為 875°C、27 at% Ti、73 at% Cu 和 960°C、67 at% Ti、43 at% Cu，可以得知液相形成之後，會迅速拓展將鈦箔和銅箔溶解形成液相，Kovar 合金中的鐵也進入液相區參與反應，使的反應層 III、IV 呈現波浪狀。

Fig. 4-16 為 A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 I、II 顯微結構圖(SEI)，經由 SEM/SEI 觀察之後，反應層 I 依亮度不同可再分為兩層，靠近 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的亮度較亮，經由 SEM/EDS 定量分析之後可知此相為 Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O，成分為 47.4 at% Ti、18.3 at% Cu、10.6 at% O、6.8 at% Al、8.1 at% Fe、2.6 at% Co、6.2 at% Ni；文獻<sup>[29]</sup>指出，在鈦的活性很大時，會傾向於生成 Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O 而不是生成 Ti<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>O；而在本實驗中，升溫到 1000°C 時，鈦箔和銅箔會迅速溶解形成液相，液相時的鈦活性較大，所以在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面處會生成 Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O 反應層。

Fig. 4-16 圖中反應層 I 亮度較暗的反應層，經 TEM/EDS 定量分析之後，成分為 62.7 at% Ti、13.6 at% Cu、12.7 at% Fe、7.9 at% Ni、3.1 at% Co。Fig. 4-17 為 FeTi-Ti-CuTi 部分液相投影圖，由 Fig. 4-17 可以得知此相中鈦、銅、鐵的比例是在圖中黑點(編號 1)的位置，位在 β-Ti 相的範圍內。經由 TEM 的觀察，Fig. 4-18(a) 為 β-Ti 的明野視像圖(BFI)。從 Fig. 4-18 (b) β-Ti 的電子繞射圖，可以找到 zone axis 為 [111]，β-Ti 的晶體結構為立方晶系，Mg structure type。Fig. 4-18 (c) 為 β-Ti 的 EDS 分析光譜，主要為 Ti、Fe 和 Cu 的訊號，Ni、Co 的訊號則較弱。經過鑑定之後，可以得知此反應層為 β-Ti，因為固溶較多的鐵跟銅，所以標記為 β-Ti(Fe, Cu)。

Fig. 4-19 為 A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II、III、IV 顯微結構圖(BEI)。在反應層 II 中，依對比的明暗可以分為四個相 ( $\beta$ -Ti(Fe, Cu)、(Fe, Cu)Ti、TiCu、Cu)。 $\beta$ -Ti(Fe, Cu) 的 TEM/EDS 定量分析與反應層 I 中的反應層  $\beta$ -Ti(Fe, Cu) 幾乎一致。(Fe, Cu)Ti 的 SEM/EDS 定量分析為 47.9 at% Ti、18.5 at% Cu、19.5 at% Fe、5.8 at% Co、8.3 at% Ni；此結果也與反應層 III (Fe, Cu)Ti 的 SEM/EDS 定量分析並無太大的差別，(Fe, Cu)Ti 是鈦與鐵形成 FeTi 之後，銅擴散進入形成 (Fe, Cu)Ti。

Fig. 4-19 中反應層 II 的 TiCu (38.7 at% Ti、41.3 at% Cu、9.6 at% Fe、4.1 at% Co、6.3 at% Ni) 呈現不規則狀，從 Ti-Cu 二元相圖可知是從液相中降溫時生成的相。從 Fig. 4-13 Ti-Fe-Cu 在 850°C 時的三元相圖可以得知 TiCu 只可固溶少量的 Fe，所以 (Fe, Cu)Ti 並不是從 TiCu 所形成的相，而是從 FeTi 形成的相。剩下大範圍的亮區為銅固溶少量的鈦，因實驗上銅箔較厚，會剩下較多的 Cu (96 at% Cu、4 at% Ti)。

反應層 III 為 (Fe, Cu)Ti；反應層 IV 為 Fe<sub>2</sub>Ti，SEM/EDS 定量分析為 46.3 at% Fe、30.8 at% Ti、11.8 at% Co、11.1 at% Ni；從文獻<sup>[30-33]</sup>得知鐵、鎳、鈦之間互溶性非常高，彼此可以互相置換；在 900°C 時，Fe<sub>2</sub>Ti 可溶解鎳含量更高達 28 at%，所以可知反應層 IV 為 Fe<sub>2</sub>Ti 相。

而此二層反應層的界面有些許的暗部點狀的相，根據文獻<sup>[28]</sup>可知這些相為  $\beta$ -Ti。

### 4-3 生成相的生成機構 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Kovar}$ )

#### 4-3.1 A/Ti/Cu/K (900°C 持溫 0.5 小時)

Fig. 4-20 為 A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後生成機構示意圖，熱處理條件為 900°C 持溫 0.5 小時。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (標記為 A)，右側為 Kovar 合金(標記為 K)。Fig. 4-20 (a) 為熱處理之前的示意圖，隨著升溫的過程中，鈦和銅之間會相互擴散，當升溫到達 875°C，且成份達到共晶成分時(27 at% Ti、73 at% Cu)，鈦箔和銅箔界面即會發生反應形成液相，如 Fig. 4-20(b)所示。

當共晶液相區形成之後，其會迅速延展，隨著溫度升到 900°C 並開始持溫，因鈦箔與銅箔皆會逐漸進入液相區，使液相區增大。在持溫的過程中，銅箔逐漸溶解進入液相；從 Cu-Fe 的二元相圖得知銅與鐵幾乎不固溶，所以銅擴散進 Kovar 合金的量並不多，而因為濃度梯度的關係，銅會往  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的方向進行擴散，同時因為鈦的擴散進入，達到液相區的成分，所以在持溫過程中，液相區會不停的往銅箔鋪展。而液相區的鈦也會不斷進入銅箔，到達 Kovar 合金界面，與 Kovar 合金的鐵產生反應，形成 FeTi。

在持溫過程中，銅可藉由液相區不斷進入鈦箔，使鈦箔中的銅含量上升，形成反應層 TiCu；而有文獻指出<sup>[34]</sup>鈦可以經由擴散作用，持續進入液相區；所以在持溫的過程中，鈦會不斷的擴散進入液相區，而銅也會持續的進入鈦箔；造成純鈦箔逐漸消失。而在液相中，TiCu 會從能量最低的平面開始生長，逐漸形成多邊形的組織。

隨著溫度的上升和持溫的過程中， $\text{Al}_2\text{O}_3$  會和鈦箔發生高溫擴散反應，形成  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{O})$ 。之後隨著銅的擴散進入，會發生 Ti、Cu、O 之間的反應，生成  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  相；之後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的鋁可再溶入  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  的晶格中， $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  會逐漸形成  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 。



Fig. 4-20(c) 為從  $900^\circ\text{C}$  開始降溫前顯微結構的示意圖， $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 TiCu 界面處有  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{O})$  和  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$  的生成，TiCu 為連續的反應層，中間則是液相區(標記為 L)，在 Kovar 合金前則為一薄層的銅箔還未反應，原因是實驗中的銅箔比鈦箔厚，持溫的溫度不高，時間也不長。所以會有一薄層的銅箔沒有與鈦反應，只有固溶少量的鈦，而在銅箔和 Kovar 合金界面處，有 FeTi 的存在。

Fig. 4-20(d) 是降溫完成之後顯微結構示意圖，原先在中間的液相區，在降溫時發生共晶反應，形成  $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$  和  $\text{TiCu}_4$  的共晶層狀組織；隨著共晶反應的發生，鈦含量逐漸下降，最後形成範圍較大的  $\text{TiCu}_4$ 。

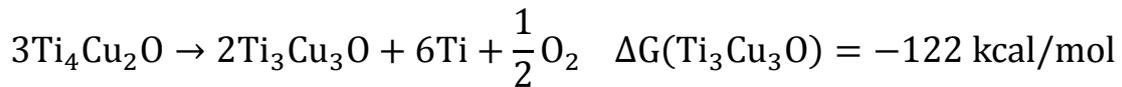
所以在 900°C 持溫 0.5 小時的熱處理，生成相有 Ti(Al, O)、Ti<sub>3</sub>(Cu, Al)<sub>3</sub>O、TiCu、Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>、TiCu<sub>4</sub>、Cu、FeTi。

Fig. 4-21 為 Fig. 4-20(d)與 Ti-Cu 二元相圖的關聯示意圖；TiCu 反應層可知為相圖中的 TiCu 相區；共晶層狀組織(Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> 和 TiCu<sub>4</sub>)是從液相中生成的，得知在 900°C 時為液相區範圍；TiCu 與共晶層狀組織相鄰，界面為固相與液相的兩相區；固溶少量鈦的銅箔可知為相圖中銅的區域，銅箔與 TiCu<sub>4</sub> 的界面亦為固、液相的兩相區。

#### 4-3.2 A/Ti/Cu/K (950°C 持溫 0.5 小時)

Fig. 4-22 為 A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後生成機構示意圖。Fig. 4-22 (a) 為熱處理之前的示意圖。隨著溫度的上升，到達共晶點時(875°C、27 at% Ti、73 at% Cu)，即會發生反應形成液相，如 Fig. 4-22(b)所示，隨著溫度上升到 950°C 和持溫 0.5 小時的過程中，鈦箔與銅箔皆會逐漸進入液相區，使液相區增大。

隨著溫度的升高，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 會和鈦箔發生高溫擴散反應，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的氧會擴散進入鈦箔中，氧除了會和鈦在界面處發生反應生成 TiO 之外；亦會和鈦、銅一起發生反應，形成 M<sub>6</sub>X 的化合物，M<sub>6</sub>X 化合物有兩種：Ti<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>O 和 Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O。參考文獻<sup>[35]</sup>中，計算出在 945°C，Ti<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>O 和 Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O 各自的反應自由能：



由於文獻與本實驗的持溫溫度相差極小，因此可以推測在持溫 950°C 時，在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  側會有  $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  和  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$  的生成，而當  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$  形成之後，因為自由能較高的關係，會繼續反應分解出  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{O}$ ，進而促進  $\text{TiO}$  的生成<sup>[5]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的鋁可輕易的溶入  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  的晶格中，其溶解量高達 15at%，形成  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 。從文獻<sup>[36]</sup>也可以計算出  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  在 945°C 的反應自由能



$\text{Ti}_2\text{Cu}$  在 945°C 的反應自由能是 -4.86 kcal/mol，由此可以得知， $\text{Ti}_2\text{Cu}$  的自由能遠高於  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  和  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ 。因為氧的參予，造成反應自由能的不同，所以在 Fig. 4-9 中靠近  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的反應層，在 SEM/BEI 的觀察下呈現較亮的區塊。

持溫過程中，鈦箔與銅箔皆會進入液相區，使液相區增大；鈦箔也因為銅的擴散進入，鈦箔逐漸消耗並形成一連續反應層  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ ，與  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$  相鄰。從 Ti-Cu 二元相圖可以得知，950°C 持溫時，穩定相有  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  和  $\text{TiCu}$ ，故可推測液相中有  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  和  $\text{TiCu}$  存在，而  $\text{Ti}_2\text{Cu}$

會沿著能量最低的平面生長成多面體的晶體。

在 950°C 持溫的過程，液相區延展到 Kovar 合金界面，液相區中有較多的鈦可與 Kovar 合金中的鐵發生反應，形成 FeTi 和 Fe<sub>2</sub>Ti 連續的反應層。液相中的銅可擴散進入 FeTi，但 Fe<sub>2</sub>Ti 幾乎不固溶銅，所以銅會被 Fe<sub>2</sub>Ti 反應層擋住，使得銅會留在 FeTi 反應層內，FeTi 因為銅的含量上升而形成 (Fe, Cu)Ti。

Fig. 4-22(c) 為從 950°C 開始降溫前顯微結構的示意圖，經過 0.5 小時持溫反應之後，在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面會生成顆粒狀的 TiO 和兩層反應層，Ti<sub>3</sub>(Cu, Al)<sub>3</sub>O 和 Ti<sub>2</sub>Cu。中間液相區(標記為 L)中則有多面體的 Ti<sub>2</sub>Cu 和少許的 TiCu。在 Kovar 合金表面則生成 (Fe, Cu)Ti 和 Fe<sub>2</sub>Ti 兩層反應層。

Fig. 4-22(d) 是降溫完成之後顯微結構示意圖，原先在中間的液相區內，顆粒狀的 Ti<sub>2</sub>Cu 因液相凝固而存留；TiCu 則會與液相發生反應生成 Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>；Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> 生成之後，亦會與液相發生反應生成 TiCu<sub>2</sub>；而隨著 Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> 和 TiCu<sub>2</sub> 的產生，TiCu 會被消耗完畢，液相中的鈦含量也會逐漸減少，剩下的液相會逐漸形成 TiCu<sub>4</sub>；因為鈦箔較薄銅箔較厚，所以降溫過程中會沒有足夠的鈦可與銅發生反應，只有極少量的鈦固溶在銅裡面。所以在 950°C 持溫 0.5 小時的熱處理，生成相有 TiO、

$\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Cu}_4$ 、 $\text{TiCu}_2$ 、 $\text{TiCu}_4$ 、 $\text{Cu}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 。

Fig. 23 為 Fig. 4-22(d) 與  $945^\circ\text{C}$  Ti-Cu-O 三元相圖和 Ti-Fe 二元相圖的關聯示意圖。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面有團塊狀的 TiO 和反應層  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$  與反應層  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ ，此二反應層可知為 Ti-Cu-O 三元相圖中的  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$  相和  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  相。反應層  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  的邊界和反應層  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  的邊界皆呈現不規則狀，可知在  $950^\circ\text{C}$  時皆與液相區相鄰，故可將 Ti-Cu-O 三元相圖中的代表液相的虛線各自對應到  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  和  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  的邊界。反應層  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  和反應層  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  則可知道為 Ti-Fe 二元相圖中  $\text{FeTi}$  相和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  相，相圖中  $(\text{FeTi} + \text{Fe}_2\text{Ti})$  的兩相區即為此二反應層的界面。

#### 4-3.3 A/Ti/Cu/K (1000°C 持溫 0.5 小時)

Fig. 4-24 為 A/ Ti/Cu/K 經  $1000^\circ\text{C}/0.5 \text{ hr}$  擴散反應後生成機構示意圖。Fig. 4-24(a) 為熱處理之前的示意圖。參考 Ti-Cu 二元相圖，升溫到  $1000^\circ\text{C}$  的過程中，會經過兩個共晶點，分別為  $875^\circ\text{C}$ 、27 at% Ti、73 at% Cu 和  $960^\circ\text{C}$ 、67 at% Ti、43 at% Cu；所以可以預期在到達溫度  $1000^\circ\text{C}$  時，鈦箔銅箔已經完全溶解進入液相區。但此液相區成分的分布並不均勻；在靠近  $\text{Al}_2\text{O}_3$  側的液相區，是屬於 Ti-rich 的液相；靠近 Kovar 合金側的液相區則是 Cu-rich 的液相。

在持溫的過程中，Ti-rich 中的鈦原子除了會與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  產生反應之外，同時也會往 Kovar 合金方向擴散；而 Cu-rich 中的銅原子則會往  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的方向進行擴散，使液相區的成分能夠均勻化。因為鈦箔銅箔形成的液相區迅速鋪展，所以 Kovar 合金中的鐵也可以輕易的進入液相區，往  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的方向進行擴散，與鈦、銅產生反應。

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面處，液相區的鈦、銅，會與從  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的氧產生反應，生成  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ ，在本實驗中， $1000^\circ\text{C}$  持溫 0.5 小時過程中，鈦箔已經變成 Ti-rich 的液相，液相時的鈦活性較大，所以在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面處生成  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$  反應層。

在  $1000^\circ\text{C}$  持溫的過程，液相迅速鋪展到 Kovar 合金界面，液相區中的鈦可與 Kovar 合金中的鐵發生反應，形成 FeTi 和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  連續的反應層。較靠近 Kovar 合金的反應層  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  幾乎不固溶 Cu，而 FeTi 可溶解較多的鐵，所以液相中的銅可以擴散進入 FeTi，Cu 替代 FeTi 中的 Fe 之後，FeTi 會因為銅含量的上升而轉變成  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$ 。

Fig. 4-24(b) 為從  $1000^\circ\text{C}$  開始降溫前顯微結構的示意圖，經過 0.5 小時持溫反應之後，在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面會生成  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$  反應層，中間為液相區(標記為 L)，主要成分為鈦、鐵和銅。在 Kovar 合金表面則生成  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  兩層反應層。

Fig. 4-24 (c) 是降溫完成之後顯微結構示意圖， $Ti_4Cu_2O$  反應層旁會生成一連續反應層，為  $\beta-Ti(Fe, Cu)$ 。而在原先的液相區內，共有四種不同的相，分別為  $\beta-Ti(Fe, Cu)$ 、 $(Fe, Cu)Ti$ 、 $TiCu$ 、 $Cu$ 。從 Fig. 4-16 FeTi-Ti-CuTi 部分液相投影圖可以得知，高溫液相時，高達 35 at% 左右的銅與鐵可以進入  $\beta-Ti$  中，文獻指出銅跟鐵皆為  $\beta-Ti$  的穩定元素，可使  $\beta-Ti$  轉變成  $\alpha-Ti$  的轉換溫度下降<sup>[25]</sup>，所以在降溫的過程， $\beta-Ti$  中固溶鐵跟銅，凝固而形成  $\beta-Ti(Fe, Cu)$ 。而 Kovar 合金中的鐵會擴散進入液相區，在液相區中，鈦跟鐵發生了反應生成 FeTi，隨著銅的擴散進入，FeTi 會轉變成  $(Fe, Cu)Ti$ 。 $TiCu$  的形成，可以從 Ti-Cu 二元相圖中得知；從  $1000^\circ C$  降溫時，在  $982^\circ C$  時，50 at% Ti、50 at% Cu 的液相可以直接形成  $TiCu$  相。

在降溫的過程中，生成  $\beta-Ti(Fe, Cu)$ 、 $(Fe, Cu)Ti$  和  $TiCu$ ，這些相的生成會耗費液相中大量的鈦，只剩下少量的鈦固溶在銅裡面。所以在  $1000^\circ C$  持溫 0.5 小時的熱處理中，生成相有  $Ti_4Cu_2O$ 、 $\beta-Ti(Fe, Cu)$ 、 $(Fe, Cu)Ti$ 、 $TiCu$ 、 $Cu$  和  $Fe_2Ti$ 。

Fig. 4-25 為 Fig. 4-24 (c) 與 Ti-Cu 二元相圖和 Ti-Fe 二元相圖的關聯示意圖。因為在  $1000^\circ C$  時，鈦箔銅箔很快形成液相區並迅速延展，所以 Ti-Cu 二元相圖中的液相區，為  $Al_2O_3$  表面到反應層  $(Fe, Cu)Ti$

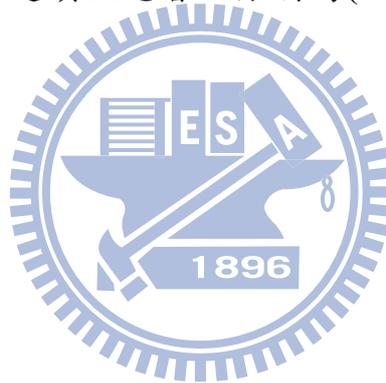
之間。Kovar 合金界面反應層  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ，為 Ti-Fe 二元相圖中 FeTi 相和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  相； $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$  和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  反應層的界面，即為相圖中  $(\text{FeTi} + \text{Fe}_2\text{Ti})$  的兩相區。



## 第五章 結論

1. 用不同的金屬箔片接合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  跟 KOVAR 時，在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  側使用的是鈦箔片時，可以得到較低的測漏率，若是使用其他的金屬箔片，則得到的測漏率較高；鈦容易與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  發生化學反應，形成較為緻密的反應層，得到較低的漏氣率。
2. A/Ti/Cu/K 經過  $900^\circ\text{C}/0.5\text{hr}$  熱處理之後，在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  之間會形成  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{O})$  和  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 。而 Ti-Cu 之間發生反應，在液相中生成 facetting 的多面體晶格，為 TiCu 相；降溫時發生共晶反應，生成層狀結構( $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$ 、 $\text{TiCu}_4$ )。因為銅箔較厚，熱處理結束後還會剩下薄薄一層銅未與鈦反應，其內會固溶少量的鈦，而鈦會與 KOVAR 中的鐵形成 FeTi。
3. 在  $950^\circ\text{C}$  接合時， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  之間反應形成 TiO 和  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ ，之後進一步與鋁產生反應，生成  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 。而 Ti-Cu 之間則會生成  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  的連續反應層為和  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  的多面體晶格；亦在降溫時產生了  $\text{Ti}_3\text{Cu}_4$ 、 $\text{TiCu}_2$ 、 $\text{TiCu}_4$  和 Cu。在 Kovar/Cu 界面則是以 Ti-Fe 的化合物為主，反應層有 FeTi 和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ，其中因為 FeTi 溶解較多的銅，會形成  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Ti}$ 。

4. 1000°C 持溫 0.5 小時, Ti-Cu 很快生成液相區, 液相區可分為 Ti-rich 與 Cu-rich。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Ti-rich 的液相產生反應, 生成 Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O。而 Kovar 中的鐵也會進入液相區參與反應; 因為鐵和銅皆為 β-Ti 的穩定元素, 所以 β-Ti 在降溫時會固溶鐵與銅, 凝固生成 β-Ti(Fe, Cu); 而 TiCu 相則是從液相中降溫形成; 液相中鈦與鐵發生反應生成 FeTi, 銅可再擴散進入 FeTi, 所以形成了 (Fe, Cu) Ti; 因實驗中的銅箔較厚, 會形成大範圍的 Cu 固溶少量的鈦。在 Kovar/Cu 界面則形成了兩層連續反應層, 分別為 (Fe, Cu)Ti 和 Fe<sub>2</sub>Ti。



## 參考文獻

1. 國家同步輻射研究中心(2006)，同步加速器光源簡介，取自  
<http://www.srrc.gov.tw/chi/about/index.htm>
2. Mrityunjay Singh, Tarah P. Shpargel “Brazing of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless steel using Cu, Ag, and Ti-based brazes,” *J. Mater Sci*, (2008) 43:23–32.
3. K. Scott Weil, Joseph P. Rice, “Substrate effects on the high-temperature oxidation behavior of a gold-based braze filler metal,” *Scripta Mater.*” 52 (2005) 1081–1085.
4. M. Singh, T. P. Shpargel, R. Asthana. “Brazing of Stainless Steel to Yttria-Stabilized Zirconia Using Gold-Based Brazes for Solid Oxide Fuel Cell Applications.” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4 [2] 119–133 (2007).
5. A.H. Carim, C.H. Mohr, “Brazing of alumina with  $Ti_4Cu_2O$  and  $Ti_3Cu_3O$  interlayers”, *Mater. Lett.* 33(1997) 195–199
6. 張赫，合肥光源高亮度運行模式研究 (2006)
7. 張秋男，簡介同步輻射（上）—同步輻射的簡史及其特性，科學月刊，1984年06月 174期
8. 張秋男，簡介同步輻射（下）—同步輻射的簡史及其特性，科學月刊，1984年07月 175期
9. 王文竹，同步輻射·五光十色—現代神燈，照亮物質世界。科學月刊，39(4),280-281 (2008)

10. 國家同步輻射研究中心，出國心得報告書。出國人姓名：潘彥儒、吳仲明、王寶勝、黃英子、陳美玲、俞詠騰、曾繁信。
11. 蔡大翔、顏怡文，先進固態氧化物燃料電池材料界面反應與匹配性研究：鐵鉻合金與陽極/陰極之界面反應與相平衡 (2007)
12. 蘇建璋、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, (2007)
13. 薛人愷，硬鐸之基本原理及應用-鐸接與切割，7卷3期, pp. 33-43 (1997)
14. 莊東漢，陶瓷與金屬接合技術及應用，中華民國陶業研究學會會刊，7卷4期, pp. 20-33 (1988)
15. 蘇程裕，蘇裕超，周長彬，陶瓷與金屬的硬鐸接合研究，中華民國陶業研究學會會刊, 20卷, 2期, pp. 24-36 (2001)。
16. 蘇程裕，周長彬，吳柏成，劉茂賢，真空硬鐸的原理與應用，工業材料, 120期, pp. 58-62(1996)。
17. 行政院國家科學委員會精密儀器發展中心 真空技術與應用
18. J. Piekoszewski, A. Krajewski, F. Prokert, J. Senkara, J. Stanislawski, L. Walis, Z. Werner, W. Wlosinski, “Brazing of alumina ceramics modified by pulsed plasma beams combined with arc PVD treatment”, Vacuum 70 (2003) 307–312
19. P. Mishra, P. Sengupta, S.N. Athavale, A.L. Pappachan, A.K. Grover,

- A.K. Suri, G.B. Kale, P.K. DE, and K. Bhanumurthy, “Brazing of Hot Isostatically Pressed–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Stainless Steel (AISI 304L) by Mo-Mn Route Using 72Ag-28Cu Braze”, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, volume 36A, June (2005) 1487-1494
20. M.C.A. Nono, J.J. Barroso, P.J. Castro, “Mechanical behavior and microstructural analysis of alumina–titanium brazed interfaces”, Materials Science and Engineering A 435–436 (2006) 602–605
21. ASM Handbook : Phase Diagrams, vol. 3 (2), ASM International, 1994, p.180
22. Girish P. Kelkar, Altaf H. Carim, “Al solubility in M<sub>6</sub>X compounds in the Ti-Cu-O system”, Mater. Lett. 23 (1995) 231-235
23. SGTE - SGTE Alloy Phase Diagrams
24. G.P. Kelkar, K.E. Spear, and A.H. Carim, “Towards an understanding of the reaction sequences in brazed joints - investigation of the ti-cu-o ternary at 945-degrees-c”, joining and adhesion of advanced inorganic materials, volume 314 : 71-76 (1993)
25. V. Raghavan, “Cu-Fe-Ti (Copper-Iron-Titanium)”, Journal of Phase Equilibria, Vol. 23 No. 2 2002
26. Dmitri V. Louzguine-Luzgin, Larissa V. Louzguina-Luzgina, Takanobu Saito, Guoqiang Xie, Akihisa Inoue, “Structure and properties of high strength and ductile Ti–Fe–Cu–Nb–Sn alloys”, Materials Science and Engineering A 497 (2008) 126–131
27. Materials Science and International Team, MSIT, “Ternary Alloy Systems Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic

- Data”, Part 4 Selected Systems from Cu-Fe-Si to Fe-N-U
28. 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，交通大學，2010
  29. Jocelyn Lea Wiese,” Strength of Metal-to-Ceramic Brazed Joints”, Submitted to the Department of Materials Science and Engineering on 25 April 2001 in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science in Materials Science and Engineering.
  30. L.I. Duarte, U.E. Klotz, C. Leinenbach, M. Palm, F. Steinc, J.F. Loffler, “Experimental study of the Fe–Ni–Ti system”, *Intermetallics* 18 (2010) 374–384
  31. K.P. Gupta, The Indian Institute of Metals, “The Fe-Ni-Ti System Update (Iron-Nickel-Titanium)”, *Journal of Phase Equilibria* Vol. 22 No. 2 2001
  32. Materials Science and International Team, MSIT, “Ternary Alloy Systems Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data”, Part 5 Selected Systems from Fe-N-V to Fe-Ti-Zr
  33. van Loo, F.J.J., Vrolijk, J.W.G.A., Bastin, G.F., “Phase Relations and Diffusion Paths in the Ti-Ni-Fe System at 900°C”, *J. Less-Common Met.*, 77, 121–130 (1981)
  34. M. Konieczny, “Processing and microstructural characterization of laminated Ti-intermetallic composites synthesized using Ti and Cu foils”, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2600-2602
  35. G.P. Kelkar, K.E. Spear, and A.H. Carim, “Thermodynamic evaluation of reaction products and layering in brazed alumina joints” *J. Mater. Res.* 9 (1994) 2244-2250.

36. 吳銘方,楊敏,張超,陽沛,“Ti/Cu 共晶反應液相鋪展及組織”, 焊接學報, 第 26 卷第 10 期,(2005)

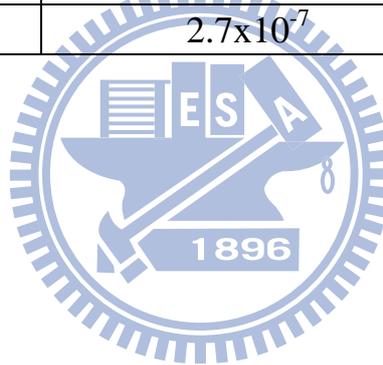


**Table 4-1** 金屬箔片組合熱處理後(1000°C /1hr)之測漏率

(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Foil/Kovar)	測漏率(mbar · l/sec)
A/Ti/Ni/Ti/K	1.3x10 <sup>-9</sup>
A/Ti/Ni/Cu/K	2.3x10 <sup>-9</sup>
A/Ti/Cu/K	2x10 <sup>-9</sup>
A/Ti/Cu/Ti/K	1.7x10 <sup>-8</sup>
A/Ti/Cu/Ni/K	3.1x10 <sup>-8</sup>
A/Cu/Ti/Ni/K	4.4x10 <sup>-8</sup>
A/Cu/Ni/Ti/K	6x10 <sup>-8</sup>
A/Cu/Ti/Cu/K	3x10 <sup>-7</sup>
A/Ni/Ti/Ni/K	1.1x10 <sup>-7</sup>
A/Ni/Cu/Ni/K	X
A/Ni/Ti/Cu/K	X
A/Ni/Cu/Ti/K	X
A/Incusil/K	1.6x10 <sup>-8</sup>
A/ TiNi-67/K	2.7x10 <sup>-7</sup>

A : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , K : Kovar

X : 未接合成功



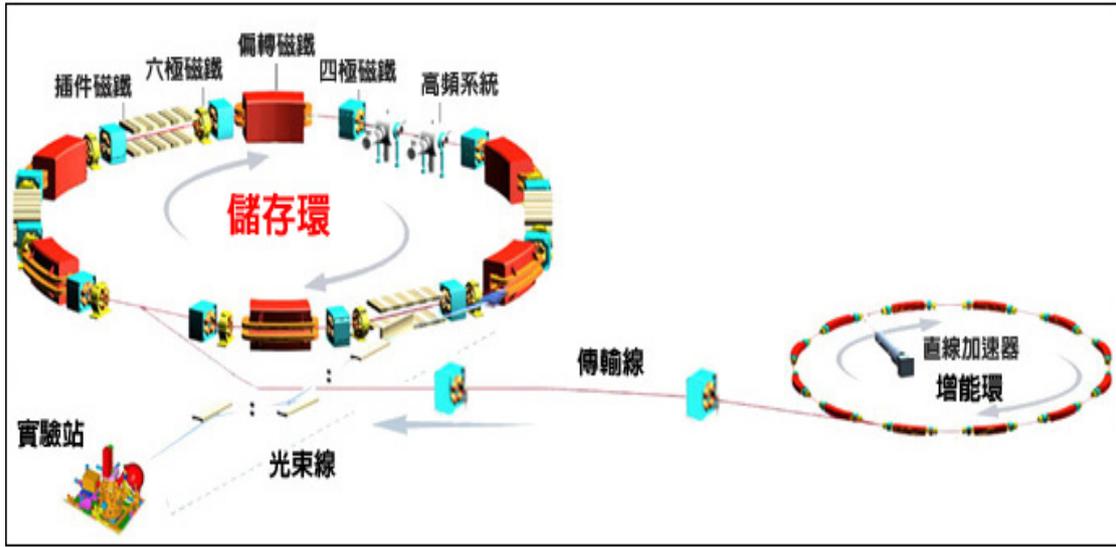


Fig. 2-1 國家同步輻射研究中心加速器示意圖<sup>[1]</sup>

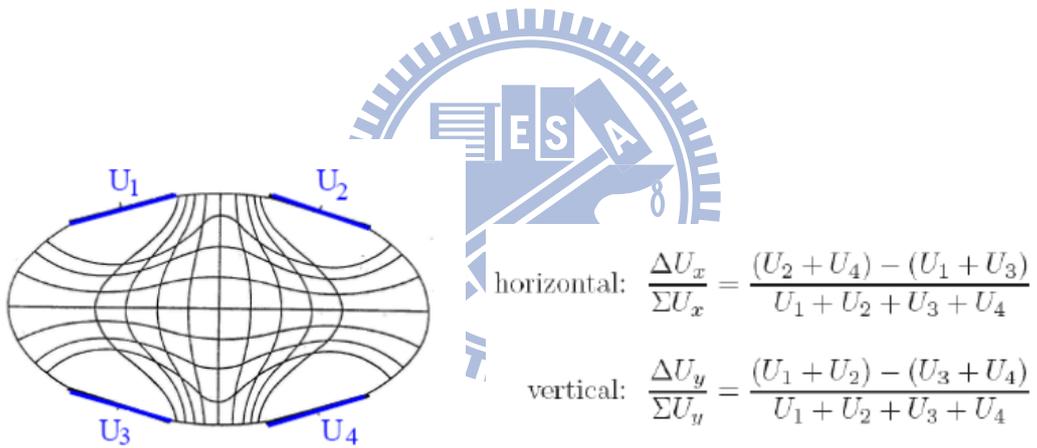
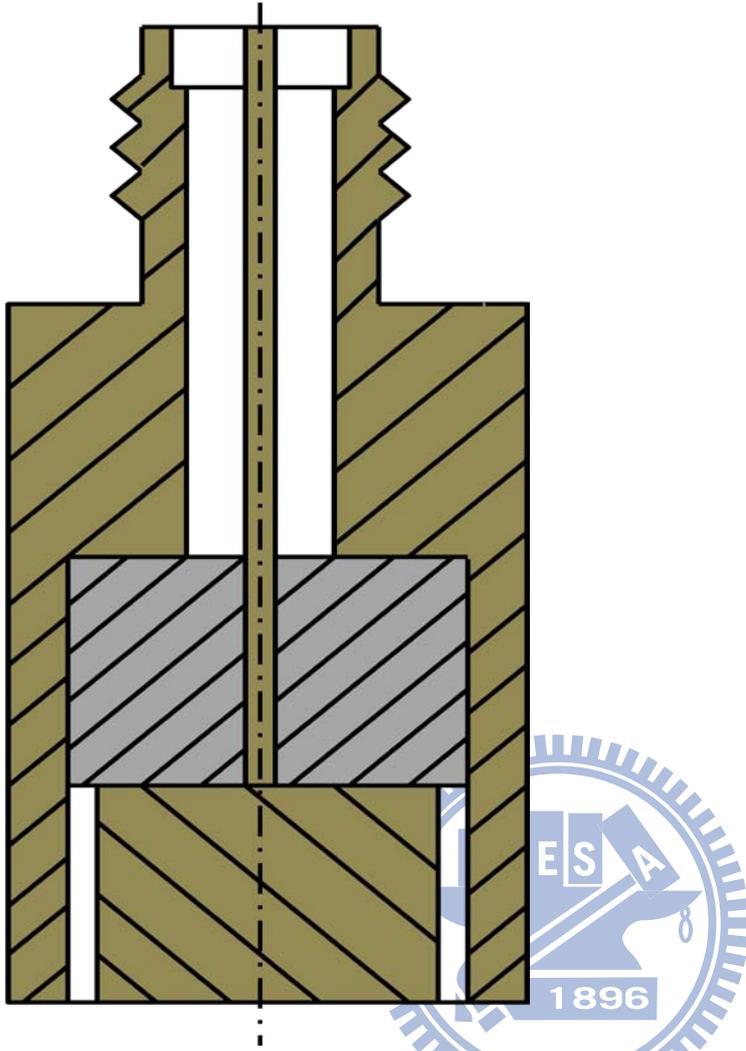


Fig. 2-2 BPM電極示意圖與計算電子束位置公式<sup>[10]</sup>



**Fig. 2-3** Feedthrough 工程剖面圖

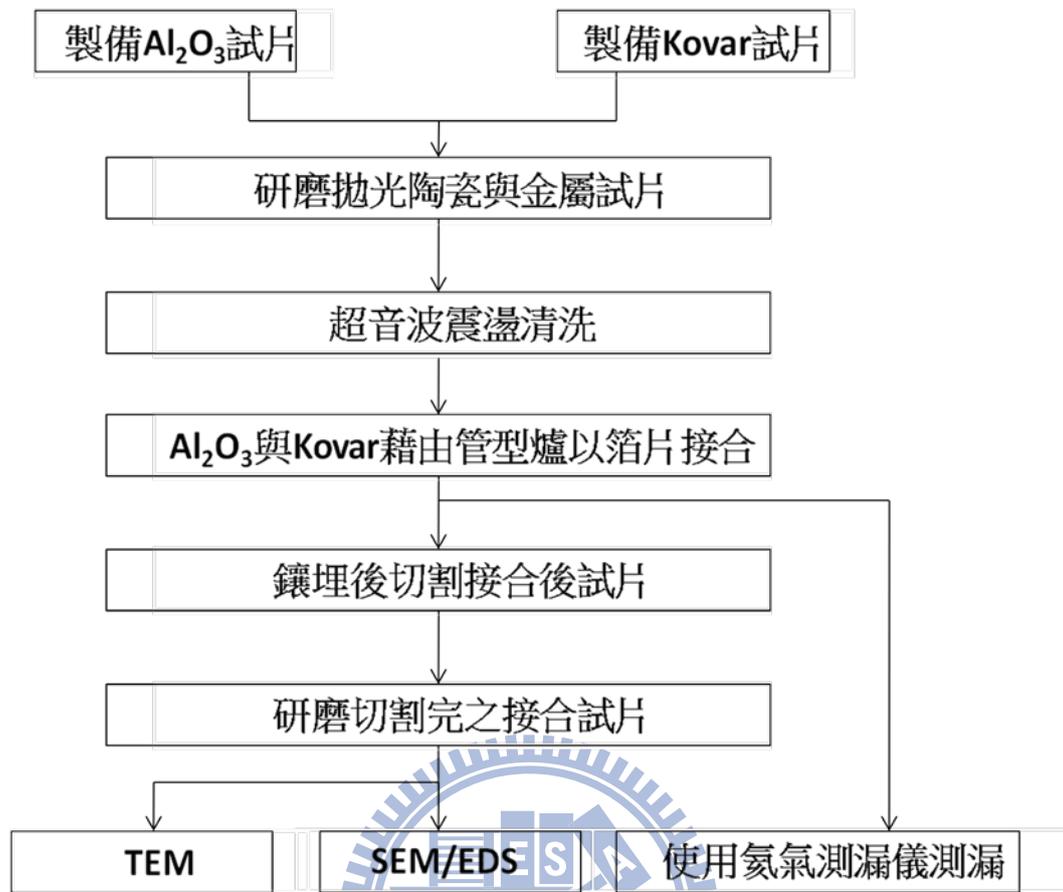


Fig. 3-1 實驗流程圖

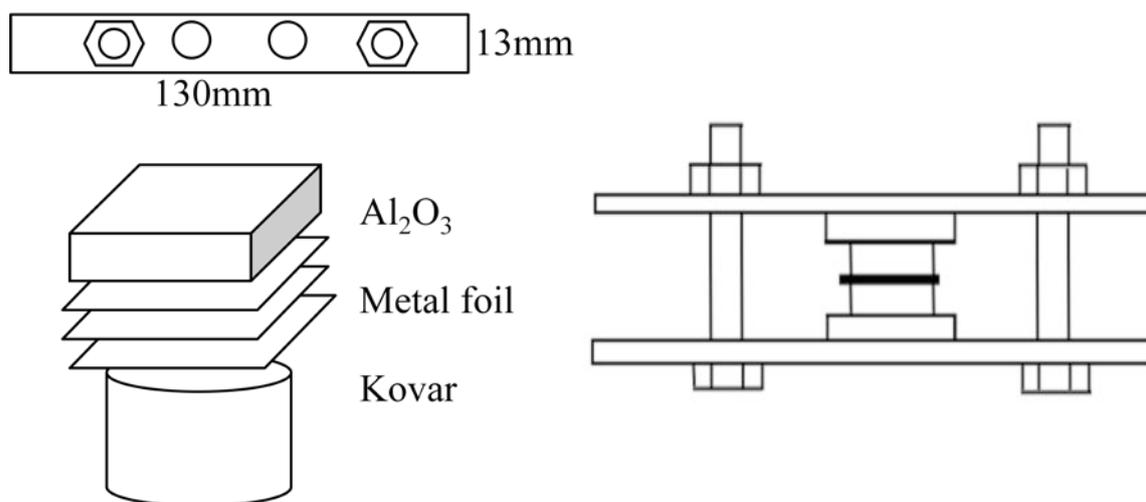


Fig.3-2 夾具示意圖

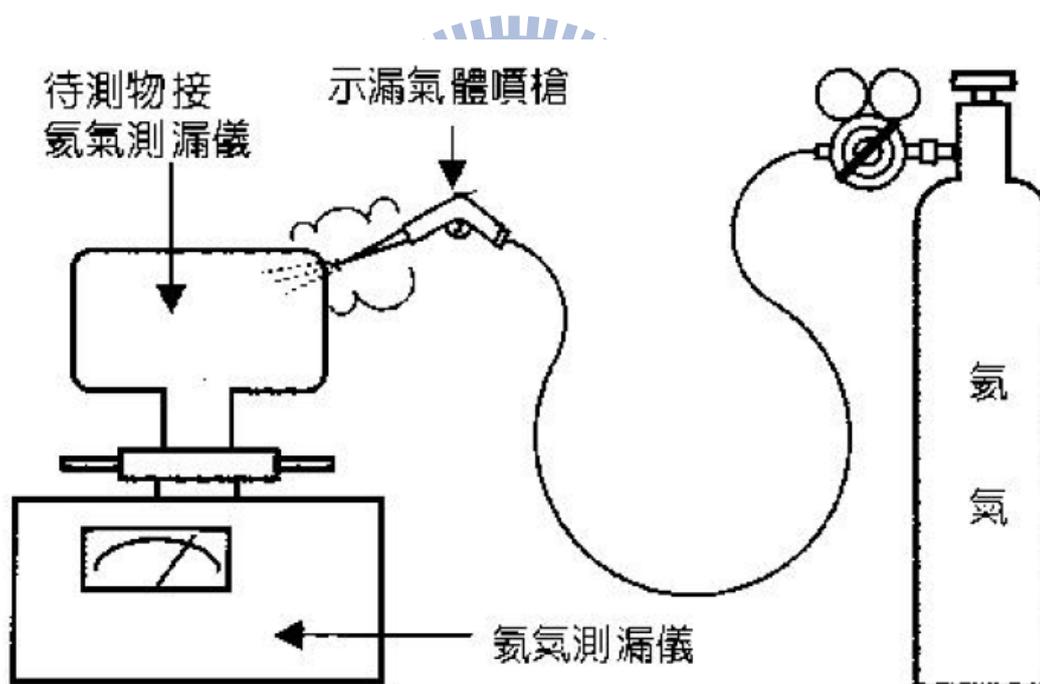


Fig. 3-3 待測物抽真空後連接測漏儀器，輔以噴氦氣探針之漏氣位置測定裝置示意圖，稱為真空法。

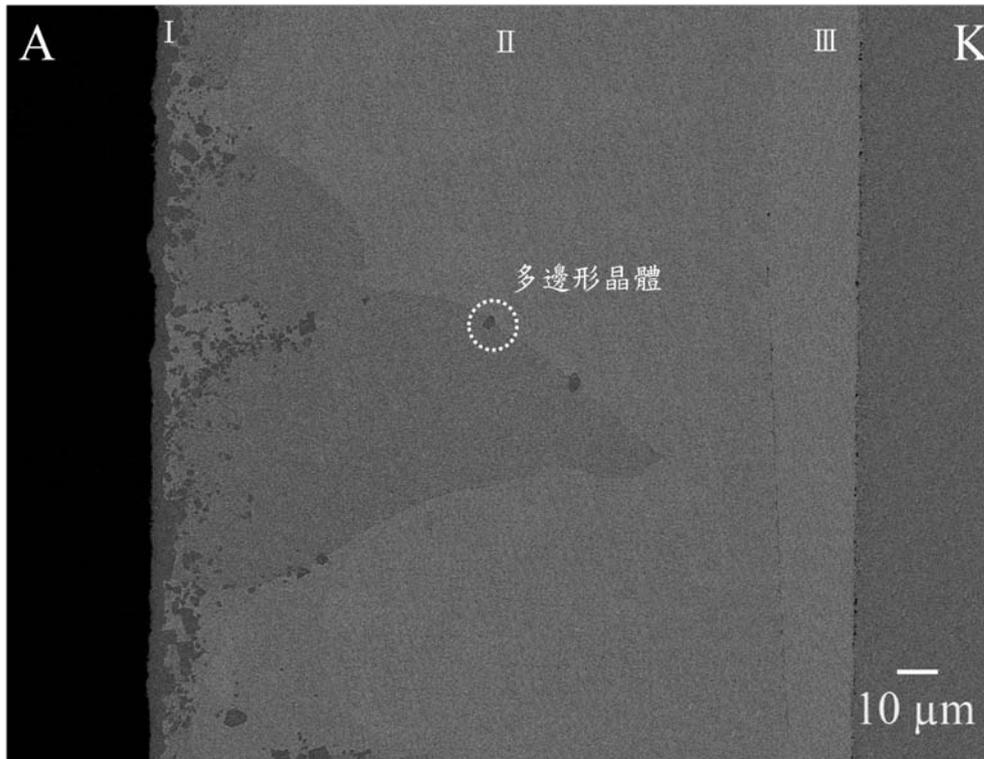


Fig. 4-1 A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層顯微結構圖 (BEI)。

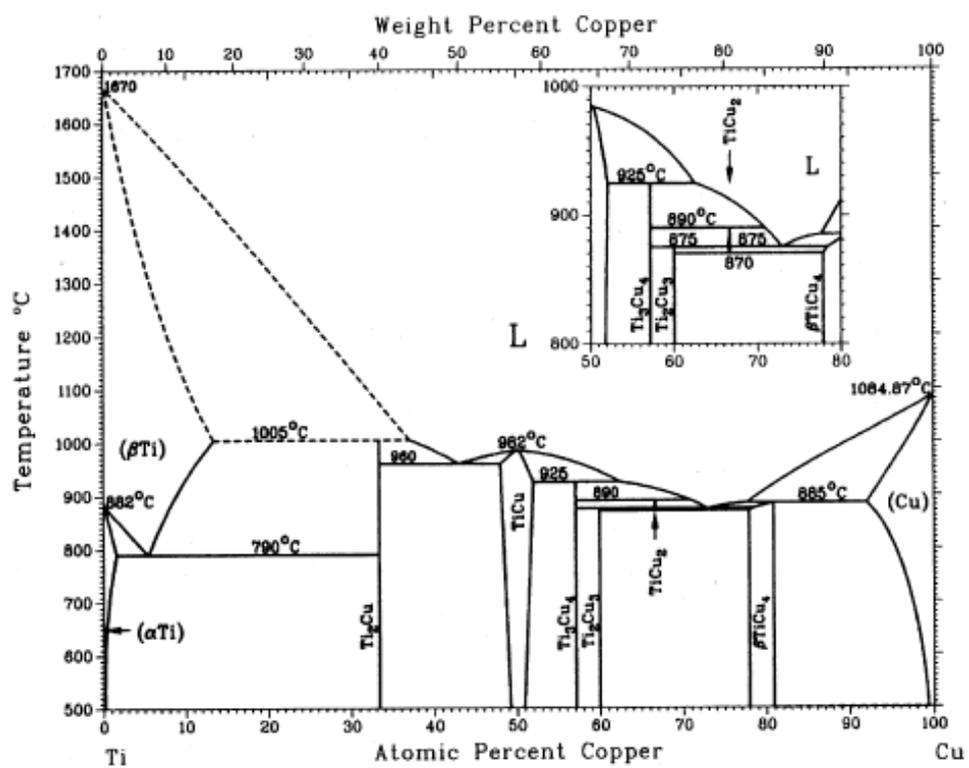
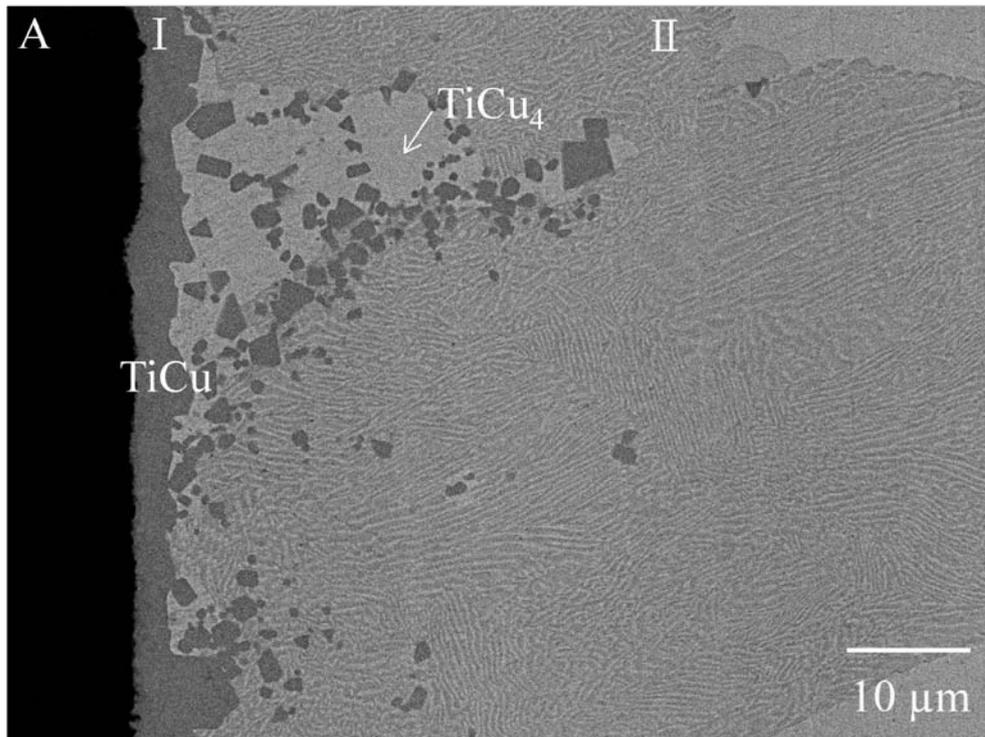
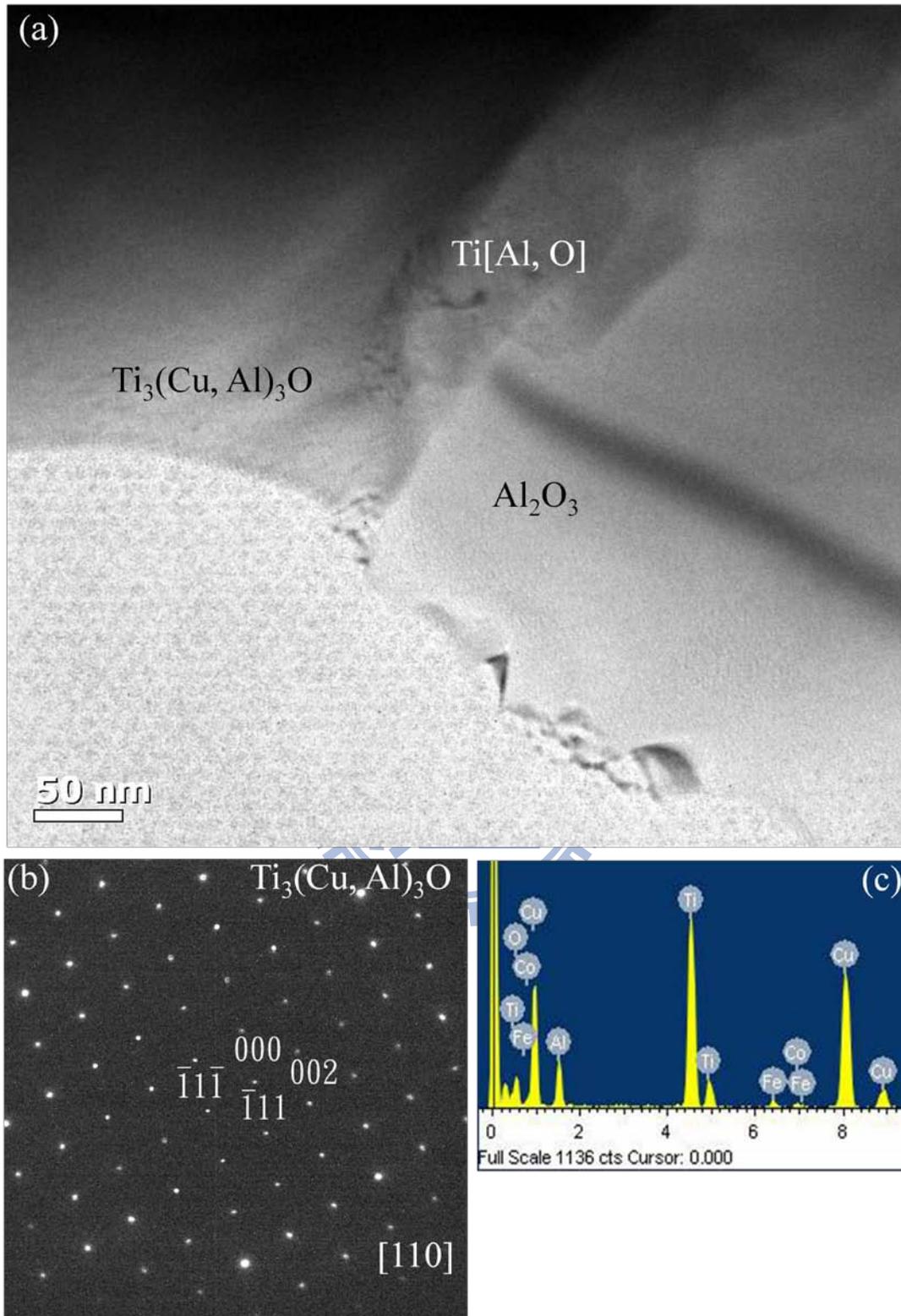


Fig. 4-2 Ti-Cu 二元相圖

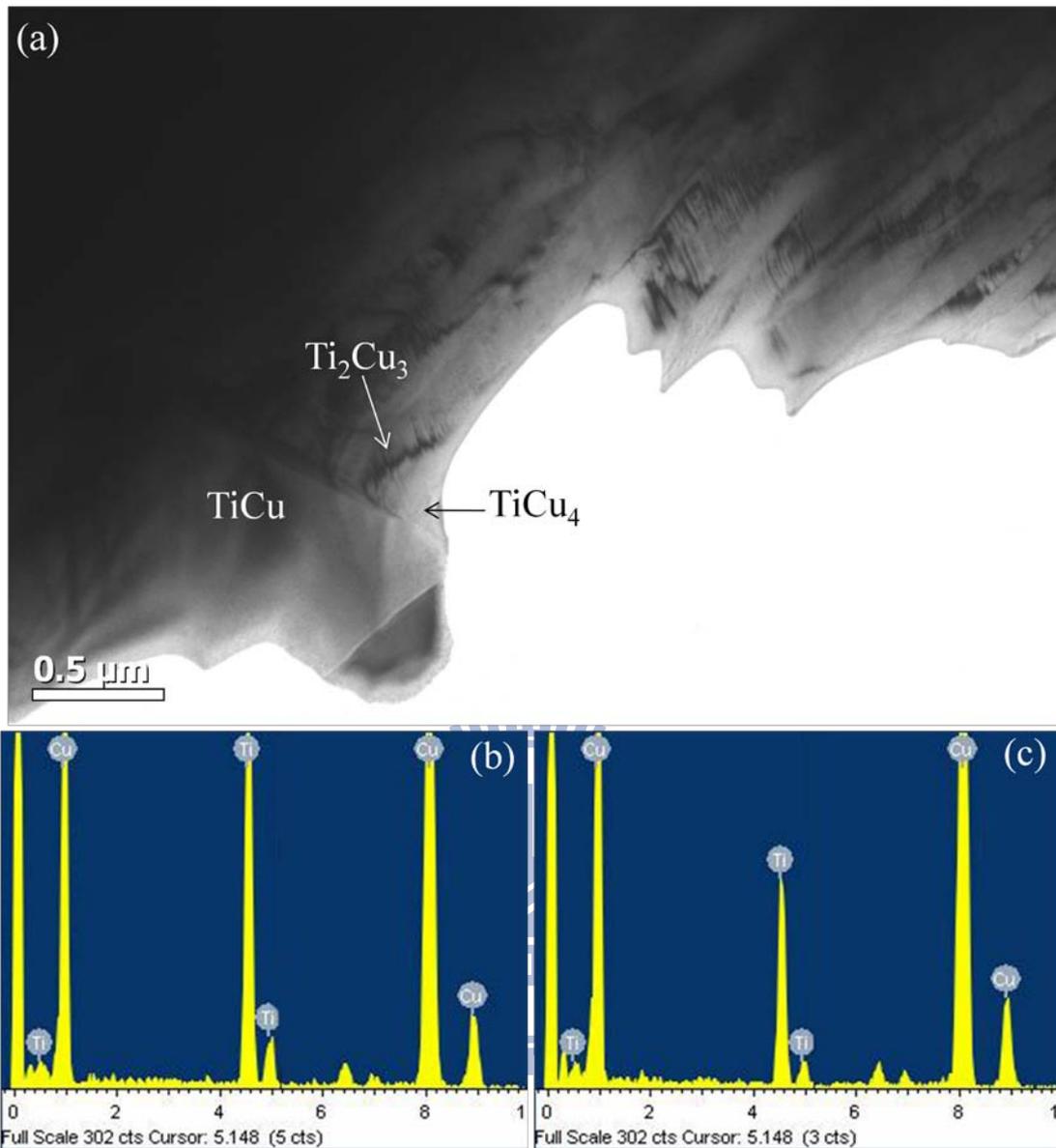


**Fig. 4-3** A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 I、II 顯微結構圖(BEI)。

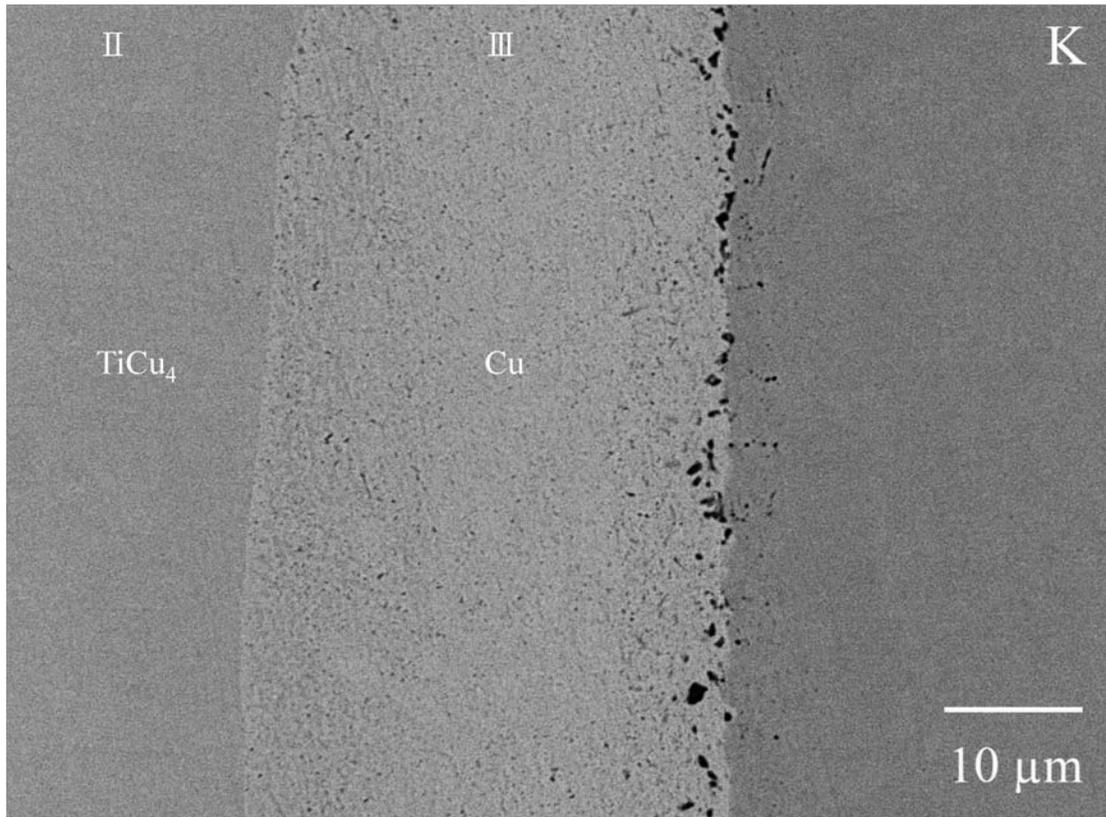




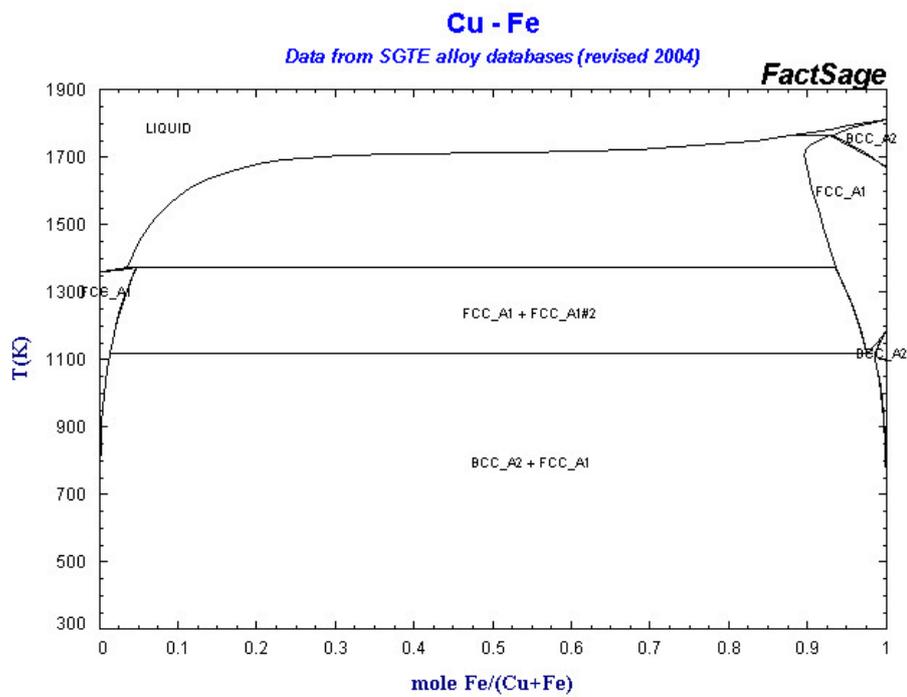
**Fig. 4-4** (a) A/Ti/Cu/K經 900°C/0.5 hr擴散反應後 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 界面處明野視像圖(BFI), (b)  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 的電子擇區繞射圖,  $[110]$  zone axis, (c)  $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 之EDS分析光譜。



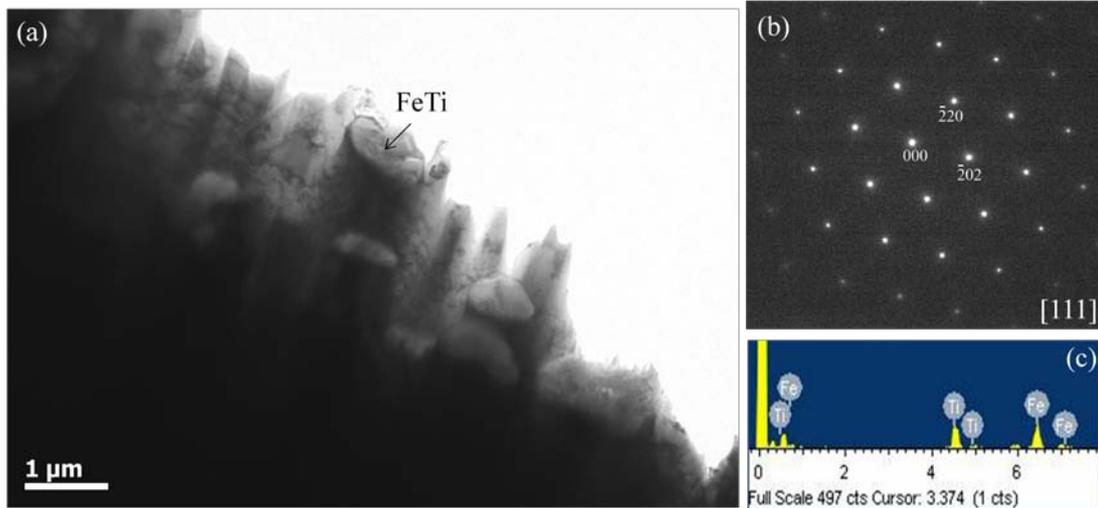
**Fig. 4-5** (a) A/Ti/Cu/K經 900°C/0.5 hr擴散反應後反應層 II 明野視像圖 (BFI), (b)Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>之EDS分析光譜, (c)TiCu<sub>4</sub>的EDS分析光譜。



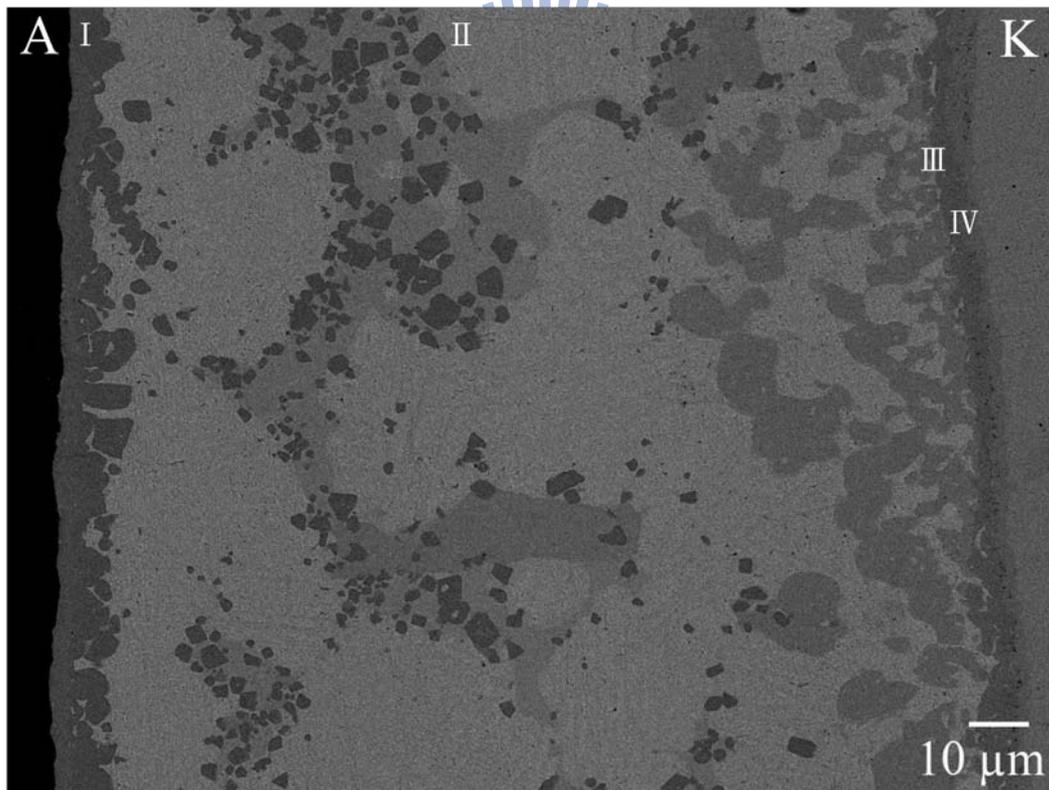
**Fig. 4-6** A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II、III 顯微結構圖 (BEI)。



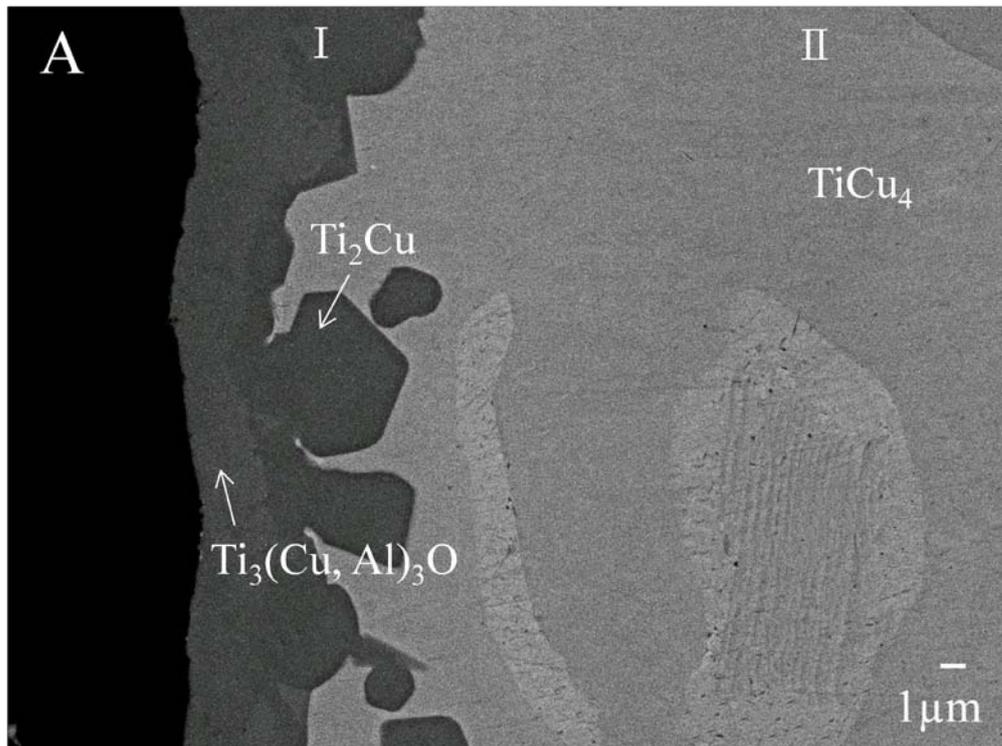
**Fig. 4-7** Cu-Fe 二元相圖



**Fig. 4-8** (a) A/Ti/Cu/K經 900°C/0.5 hr擴散反應後Kovar/Cu界面的明野視像圖(BFI), FeTi的TEM/EDS 定量分析為 52.8 at% Ti, 47.2 at% Fe, (b) FeTi電子擇區繞射圖, [111] zone axis, (c) FeTi之EDS分析光譜。

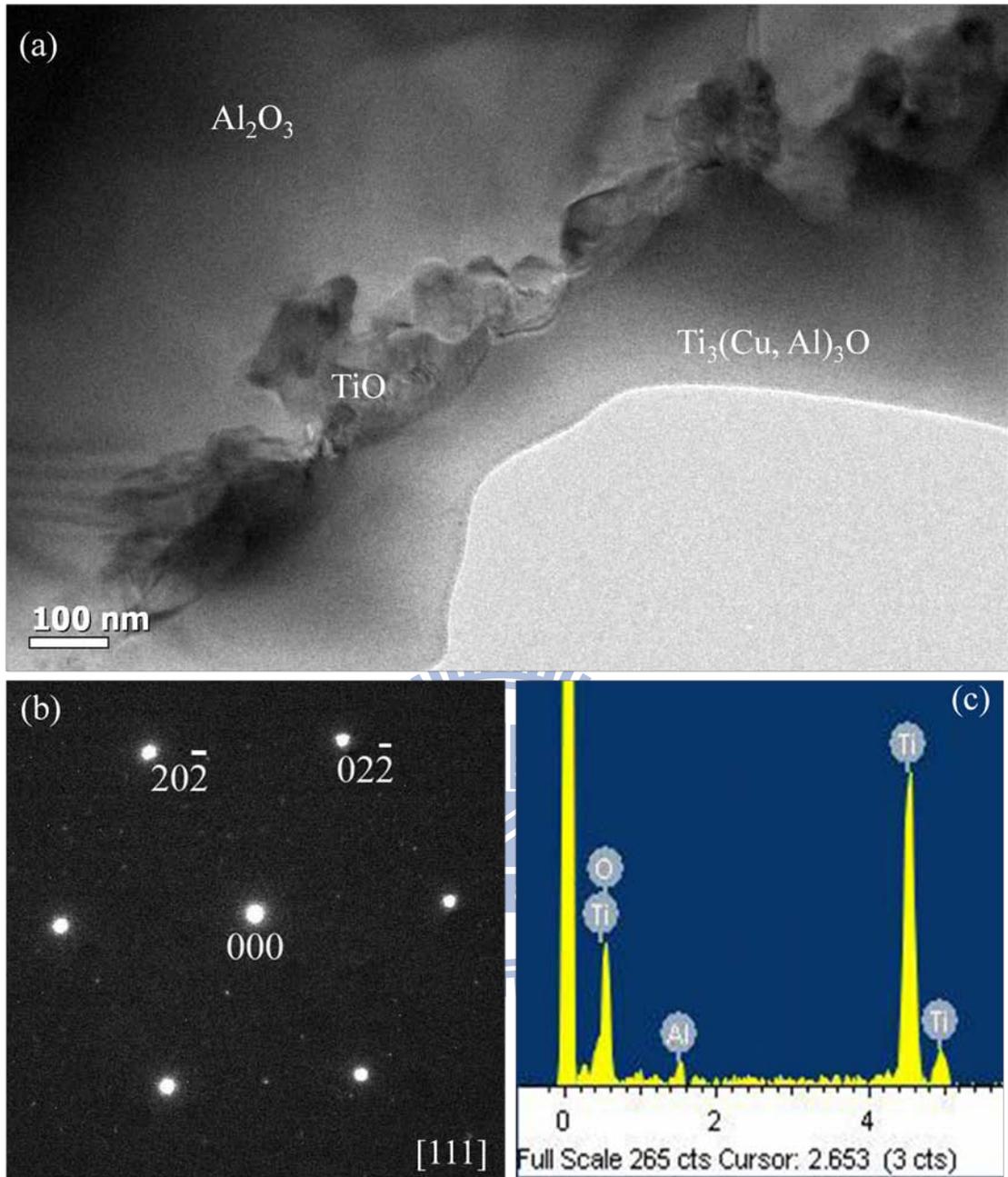


**Fig. 4-9** A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層顯微結構圖 (BEI)。

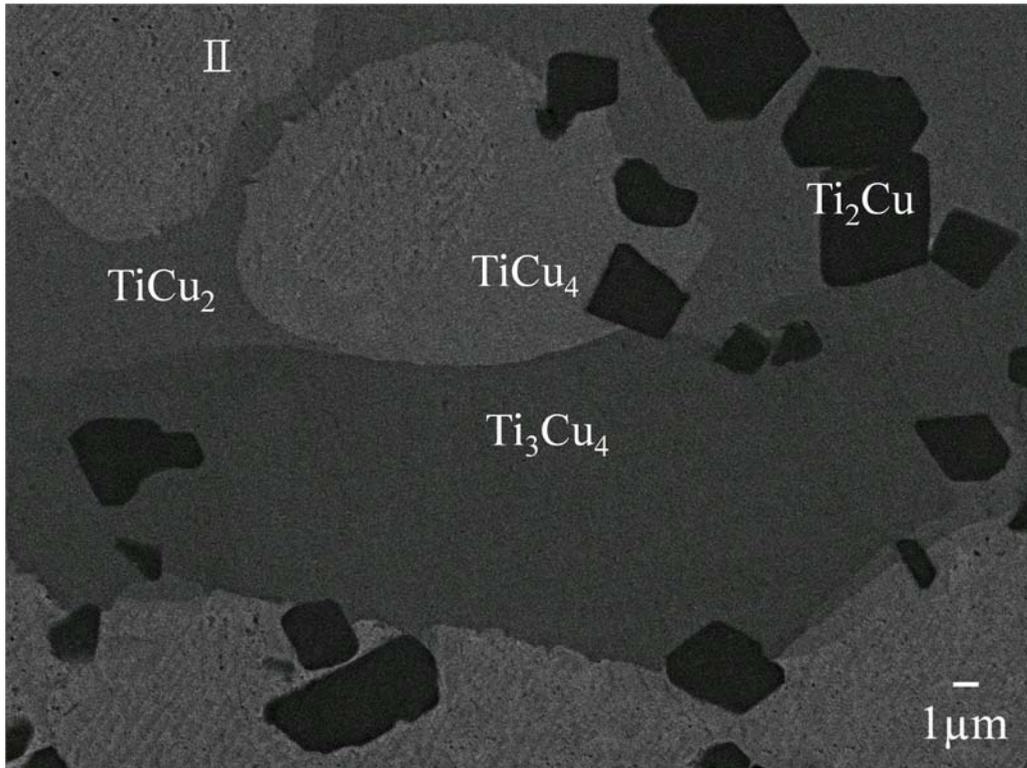


**Fig. 4-10** A/Ti/Cu/K 經  $950^{\circ}C/0.5\text{ hr}$  擴散反應後反應層 I、II 顯微結構圖(BEI)。

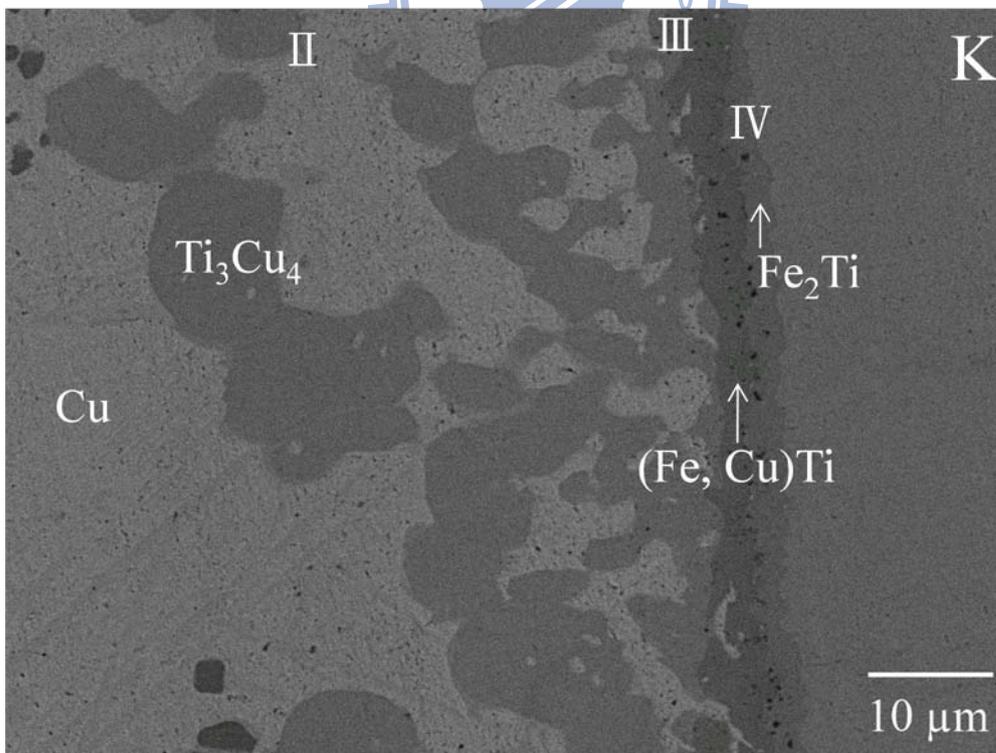




**Fig. 4-11** (a) A/Ti/Cu/K經 950°C/0.5 hr擴散反應後Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti界面的明野視像圖(BFI)；TiO的TEM/EDS定量分析為 43.7 at%Ti、52.8 at% O、3.5 at% Al；(b) TiO的電子擇區繞射圖, [111] zone axis, (c) TiO之EDS分析光譜。



**Fig. 4-12** A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II 顯微結構圖 (BEI)。



**Fig. 4-13** A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II、III、IV 顯微結構圖 (BEI)。

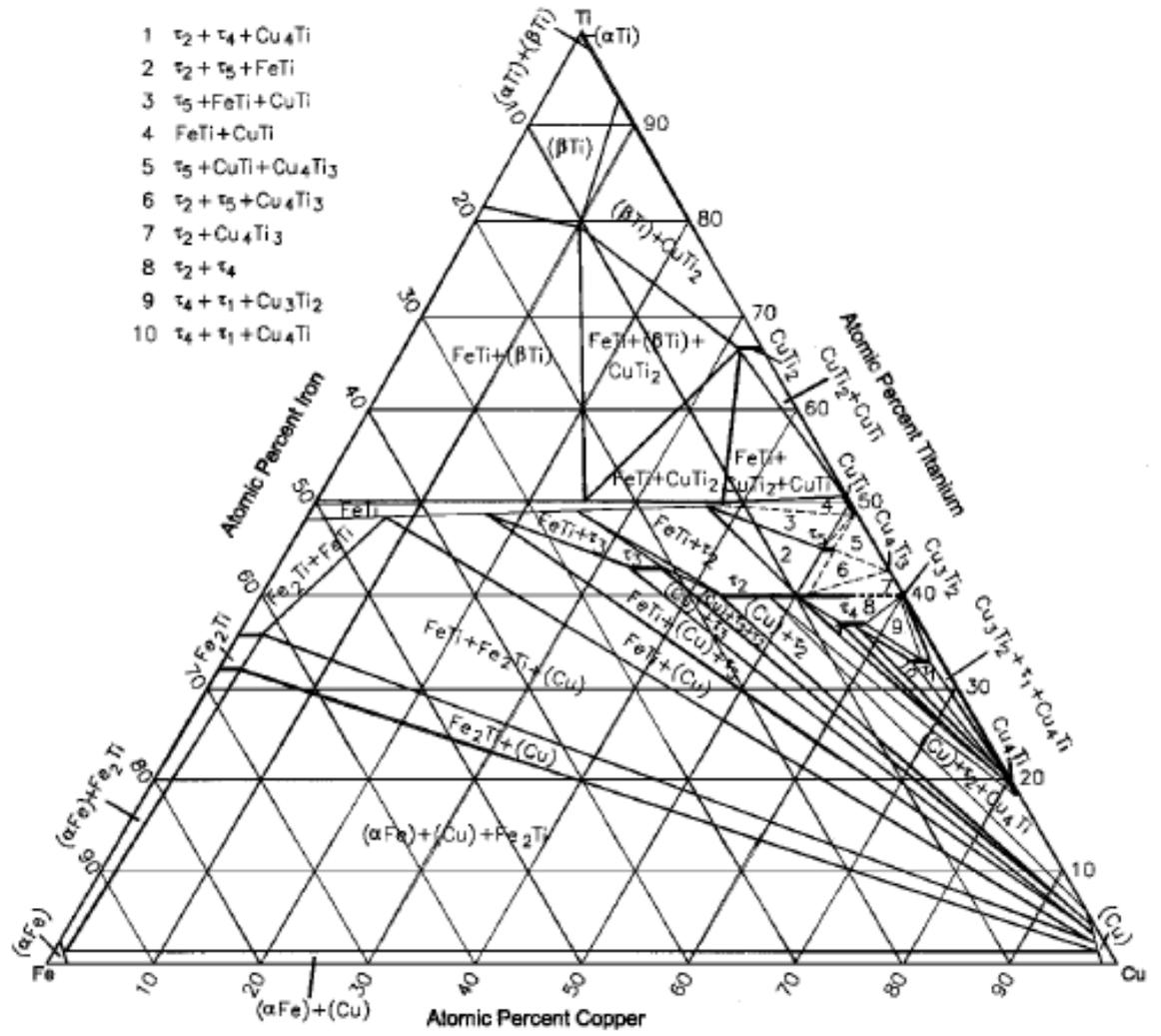
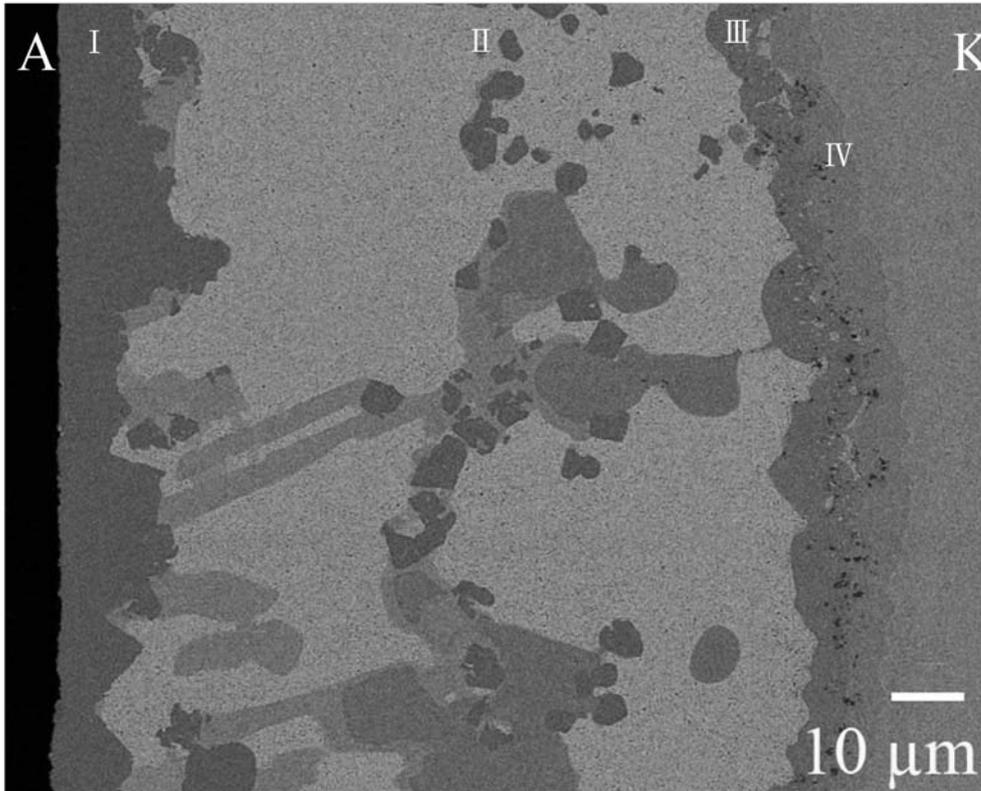
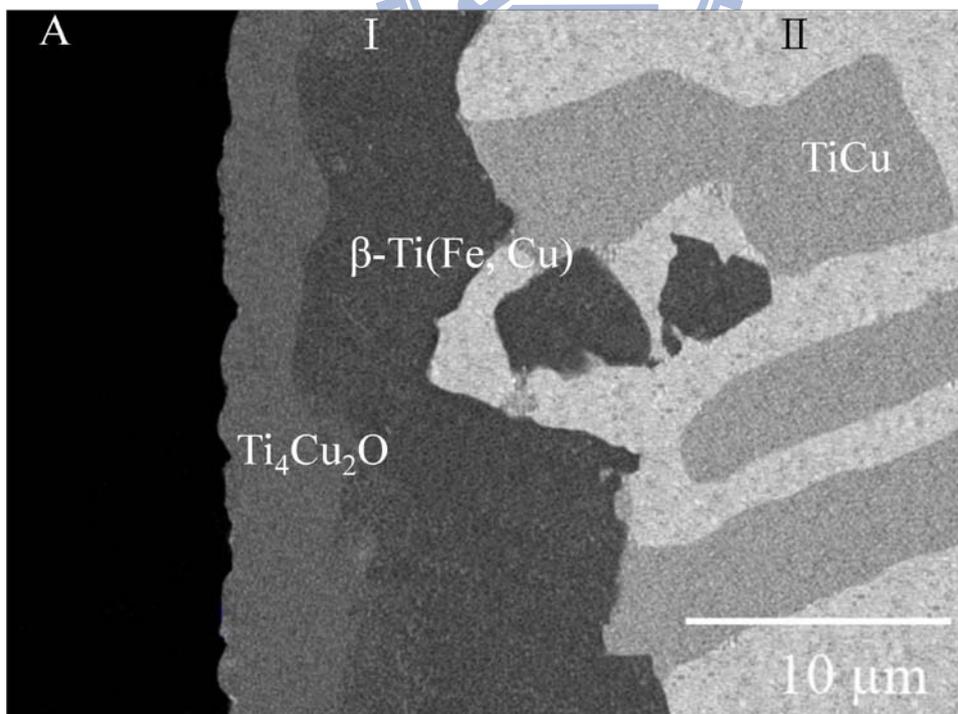


Fig. 4-14 850°C Ti-Fe-Cu三元相圖



**Fig. 4-15** A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層顯微結構圖 (BEI)。



**Fig. 4-16** A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 I、II 顯微結構圖 (SEI)。

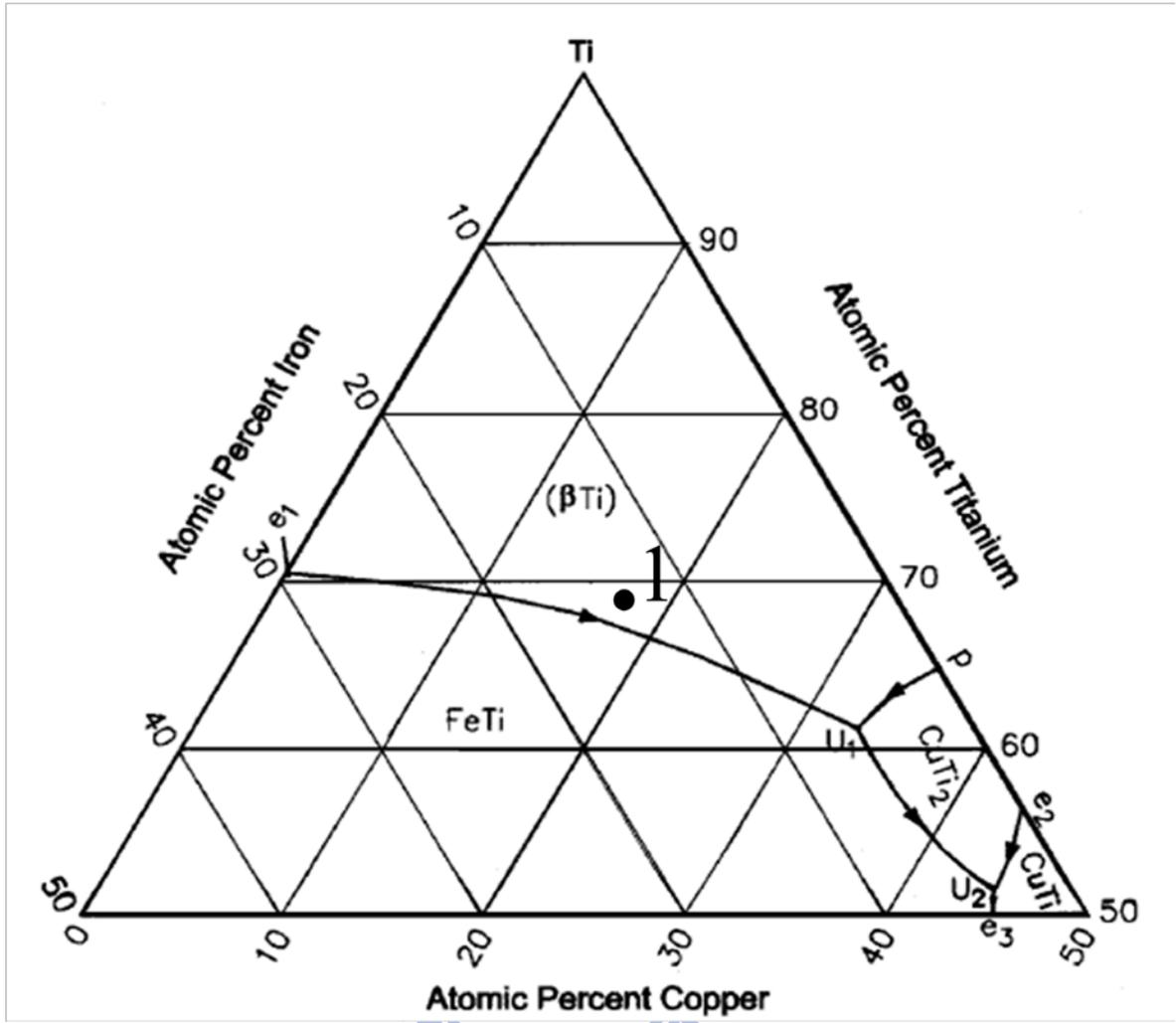
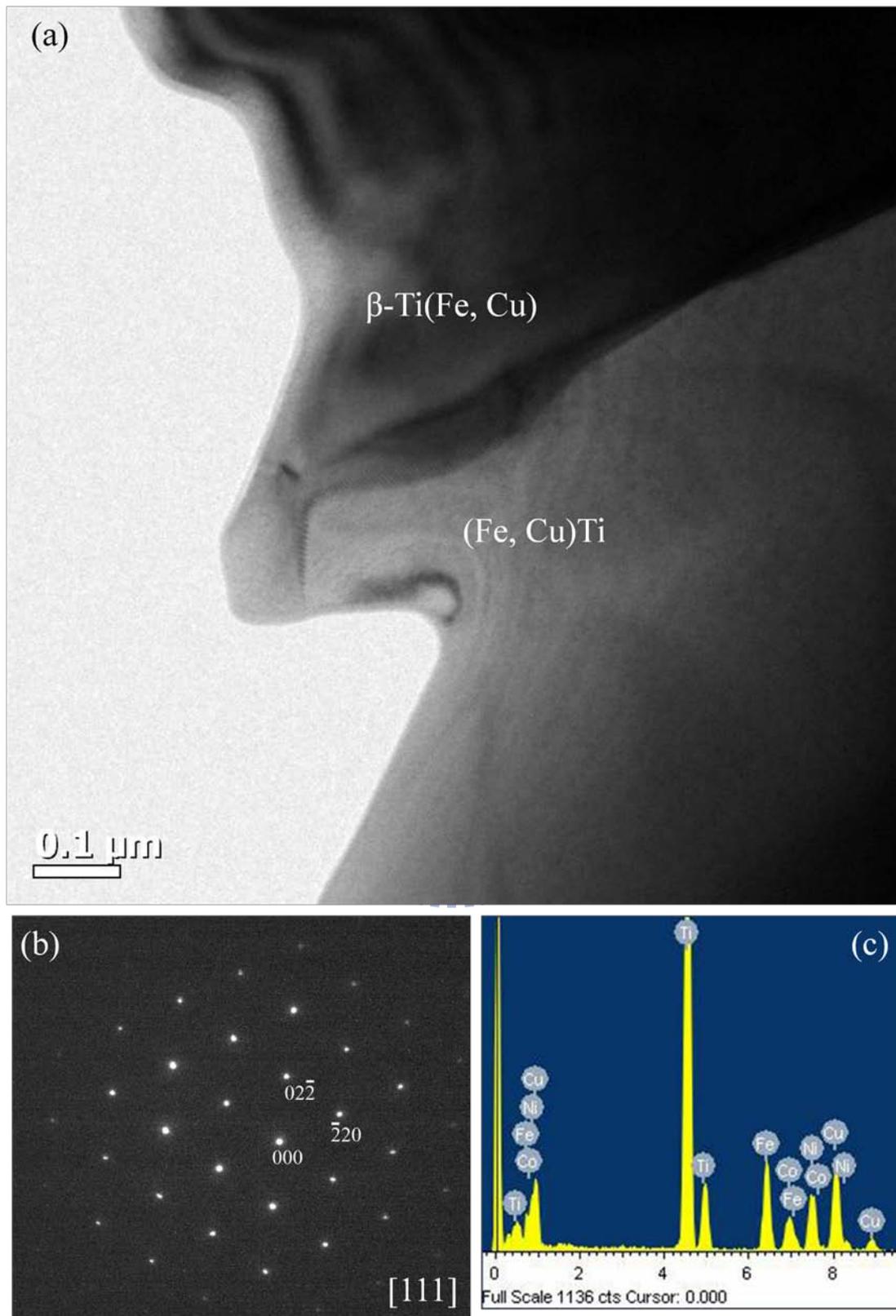
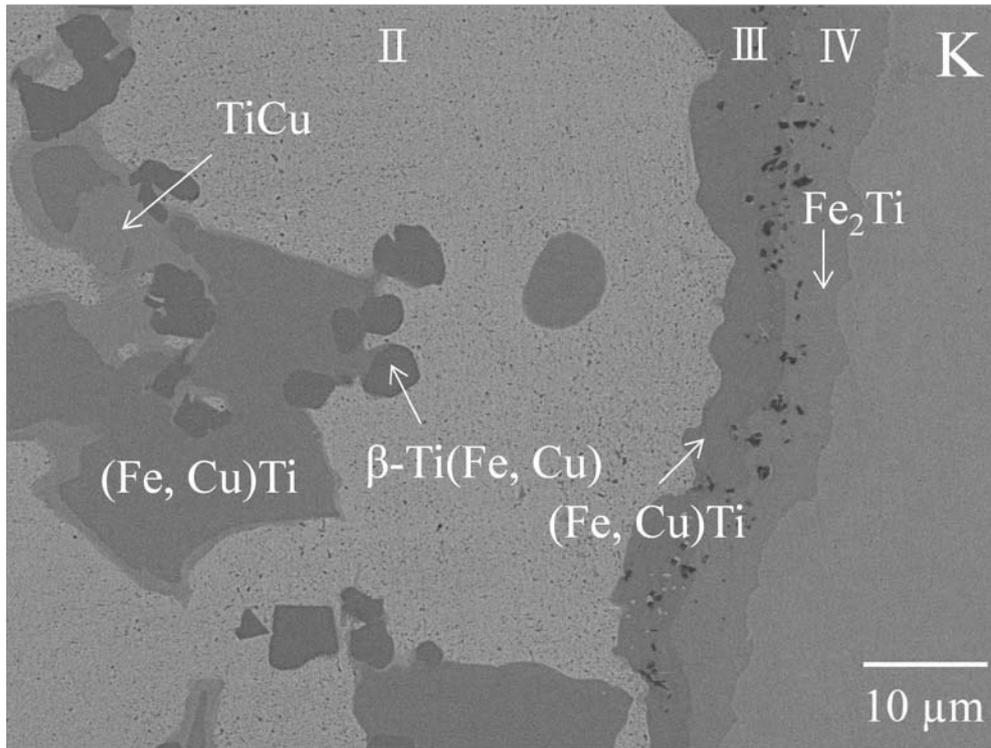


Fig. 4-17 FeTi-Ti-CuTi 部分液相投影圖

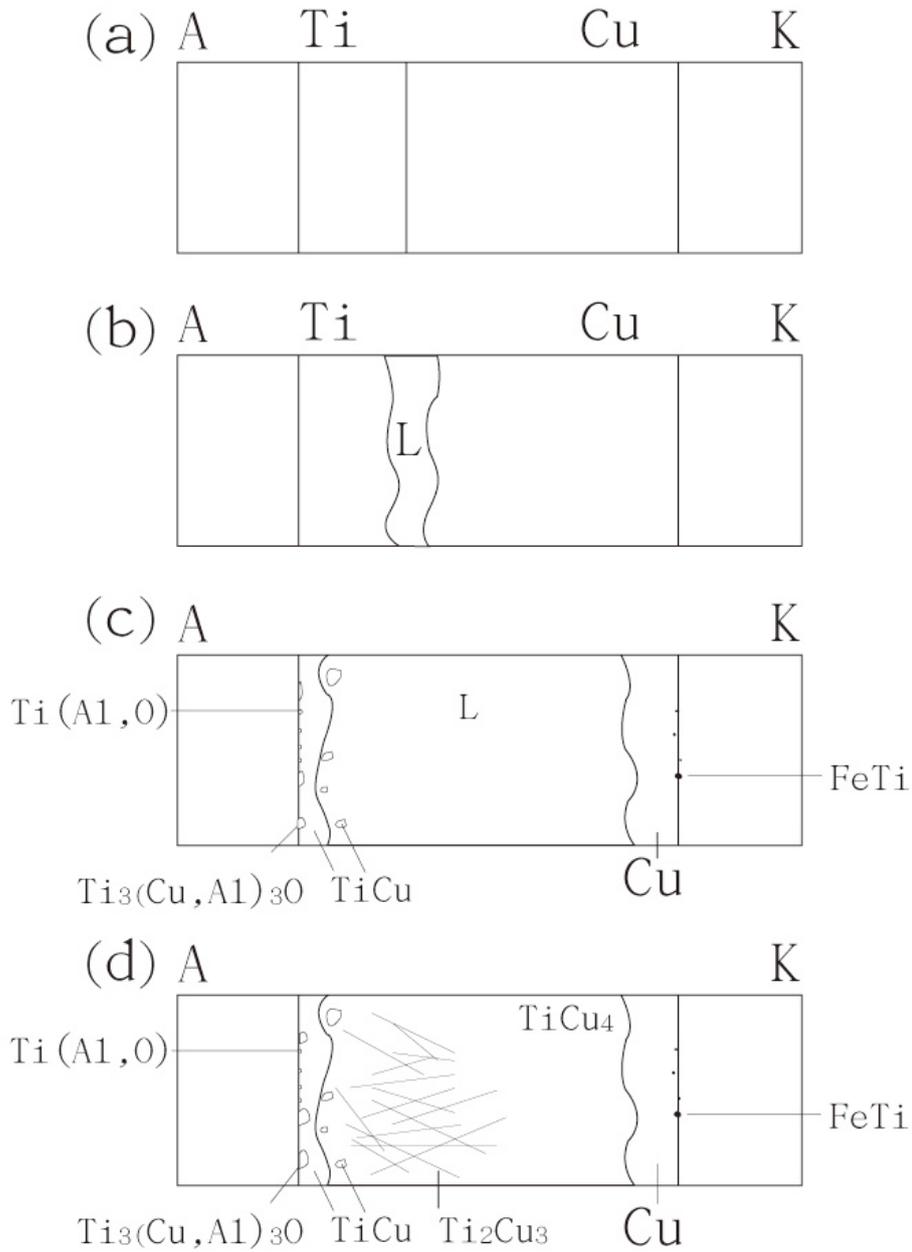


**Fig. 4-18** (a) A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層的明野視像圖(BFI)；(b)  $\beta$ -Ti(Fe, Cu)的電子擇區繞射圖, [111] zone axis, (c)  $\beta$ -Ti(Fe, Cu)之 EDS 分析光譜。

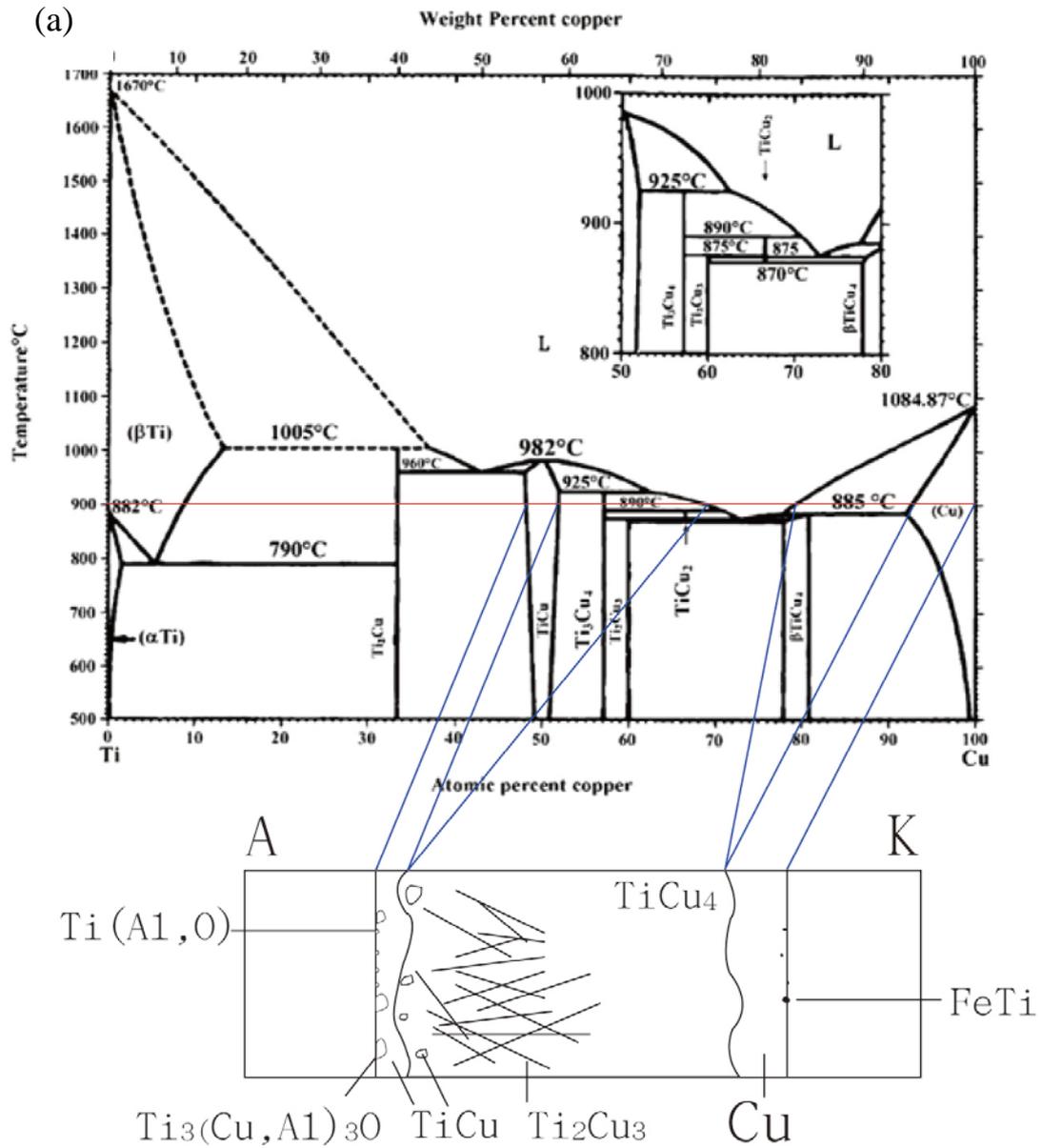


**Fig. 4-19** A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層 II、III、IV 顯微結構圖(BEI)。

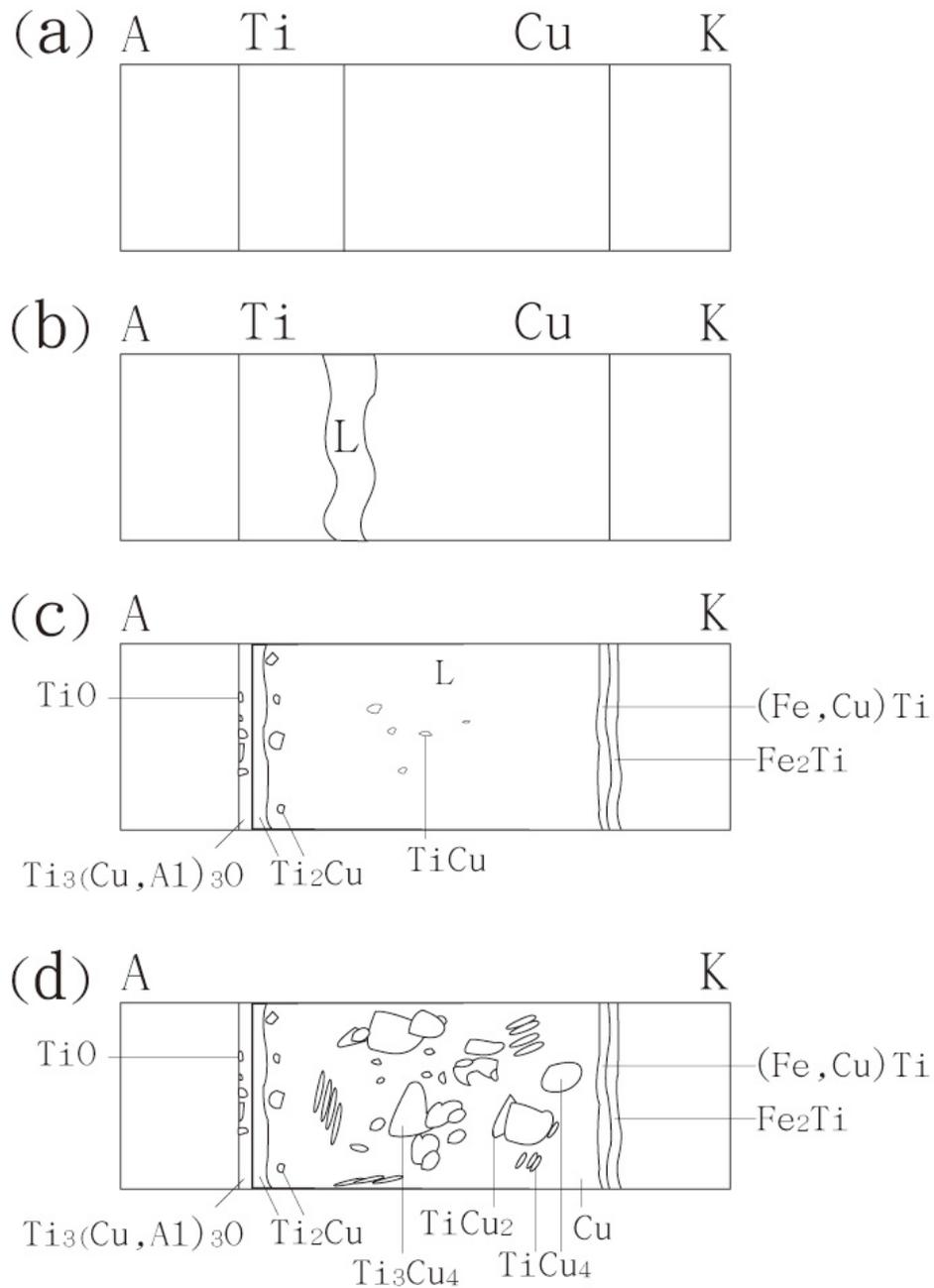




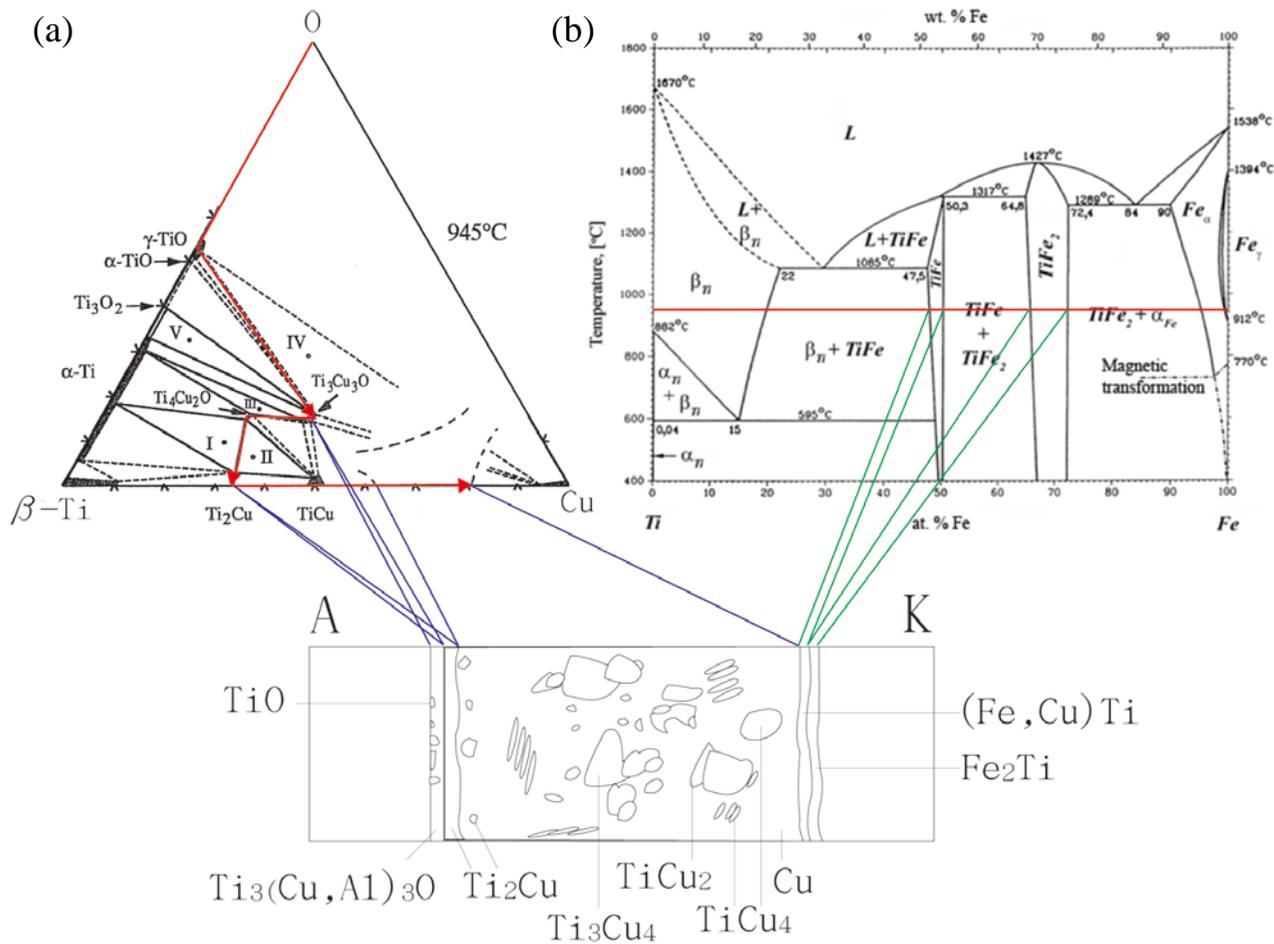
**Fig. 4-20** A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後生成機構示意圖；(a)熱處理之前示意圖；(b)液相生成示意圖；(c)降溫前顯微結構示意圖；(d)降溫完成顯微結構示意圖。



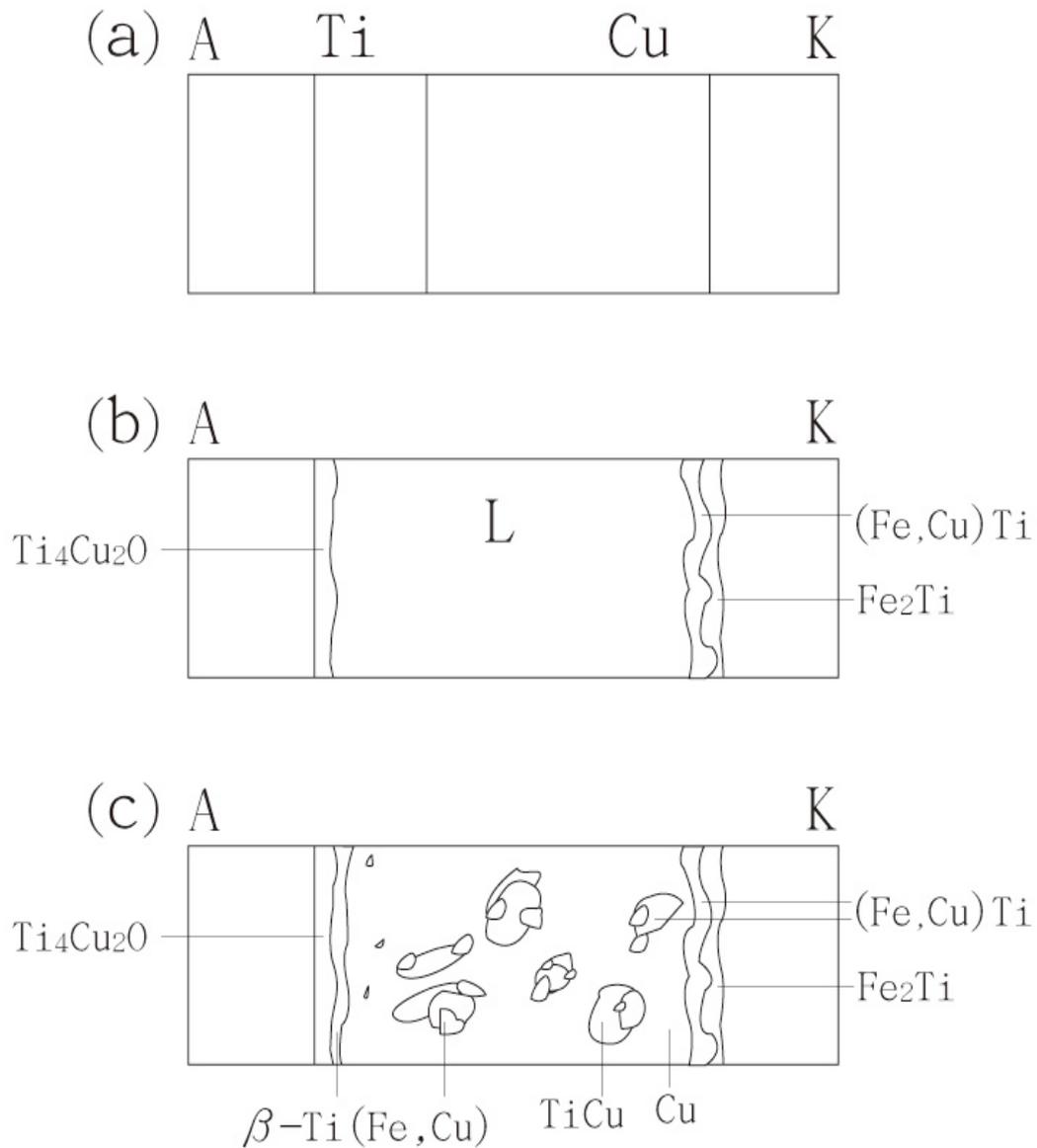
**Fig. 4-21** A/Ti/Cu/K 經 900°C/0.5 hr 擴散反應後反應層與 Ti-Cu 二元相圖的關聯示意圖；(a)Ti-Cu 二元相圖



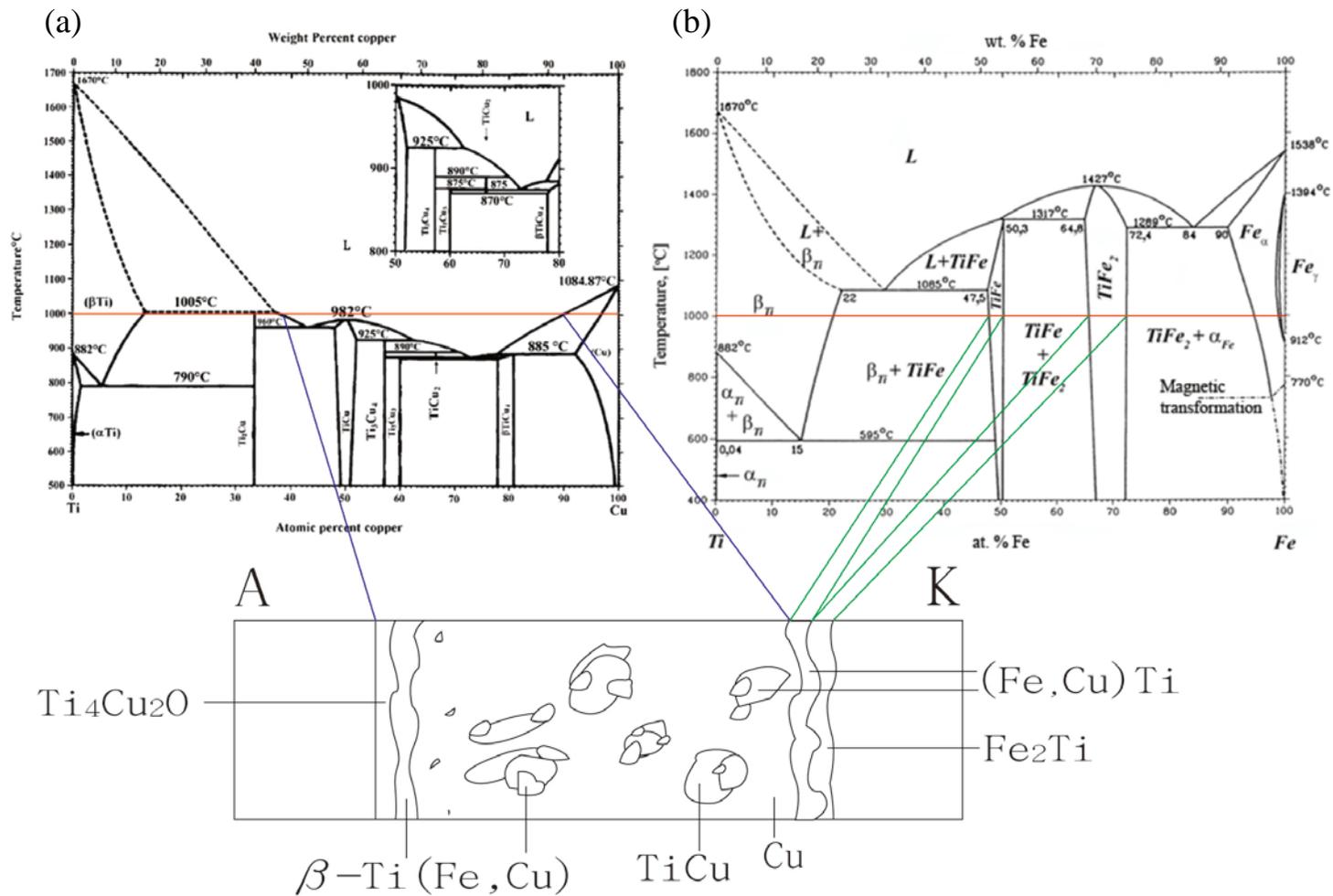
**Fig. 4-22** A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後生成機構示意圖；(a)熱處理之前示意圖；(b)液相生成示意圖；(c)降溫前顯微結構示意圖；(d)降溫完成顯微結構示意圖。



**Fig. 4-23** A/Ti/Cu/K 經 950°C/0.5 hr 擴散反應後反應層與 945°C Ti-Cu-O 三元相圖和 Ti-Fe 二元相圖的關聯示意圖；(a) 945°C Ti-Cu-O 三元相圖；(b) Ti-Fe 二元相圖。



**Fig. 4-24** A/Ti/Cu/K 經  $1000^{\circ}C/0.5\text{ hr}$  擴散反應後生成機構示意圖；(a)熱處理之前示意圖；(b)降溫前顯微結構示意圖；(c)降溫完成顯微結構示意圖。



**Fig. 4-25** A/Ti/Cu/K 經 1000°C/0.5 hr 擴散反應後反應層與 Ti-Cu 二元相圖和 Ti-Fe 二元相圖的關聯示意圖；(a) Ti-Cu 二元相圖；(b) Ti-Fe 二元相圖。