

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

氮化鈦與鈦金屬界面反應之微觀結構分析

Microstructural Characterization of Interface Reaction  
between Titanium Nitride and Titanium

研究生：蘇桓德

指導教授：林健正 博士

中華民國九十四年七月

氮化鈦與鈦金屬界面反應之微觀結構分析

Microstructural Characterization of Interface Reaction between  
Titanium Nitride and Titanium

研究生：蘇桓德

Student : Huan-Te Su

指導教授：林健正 教授

Advisor : Chien-Cheng Lin

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文



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 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年七月

# 氮化鈦與鈦金屬界面反應之微觀結構分析

研究生:蘇桓德

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

氮化鈦(Titanium nitride, TiN)/鈦(Titanium, Ti)在 1atm Ar 氣氛下進行 1000~1500°C 各種不同時間之擴散反應，利用 X 光繞射(x-ray diffraction, XRD)、掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy, SEM/EDS)與穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)，分析擴散反應後界面之顯微結構。TiN/Ti 在 1000°C/36hrs 界面反應後，反應生成物從 TiN 側至 Ti 側為  $\epsilon$ -TiN(tetragonal)，經 1300°C/36hrs 擴散反應後，反應生成物從 TiN 側至 Ti 側依序為  $\epsilon$ -TiN(tetragonal)與  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub>(hexagonal)，其中  $\epsilon$ -TiN 是經由包析反應所產生，在 1400°C/36hrs 擴散反應時，又析出針狀 Ti<sub>2</sub>N，經過 1500°C/36hrs 擴散反應後， $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub> 並沒出現，但卻在兩相區中出現長板狀的析出物  $\alpha$ -Ti。

# Microstructural Characterization of Interface Reaction between Titanium Nitride and Titanium

Student: Huan-Te Su

Advisor: Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this work, the interfacial reactions in the TiN/Ti diffusion couple were investigated. TiN/Ti diffusion couples were annealed at temperatures ranging from 1000 to 1500°C in argon atmosphere for 36 hours. The microstructures of the reaction interface were characterized using x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and analytical transmission electron microscopy (TEM/EDS). Phases of  $\epsilon$ -TiN (tetragonal) was observed from TiN-side to Ti-side of the diffusion couple after reaction at 1000°C for 36 hours. After reaction at 1300°C for 36 hours,  $\epsilon$ -TiN (tetragonal) and  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub> (hexagonal) were observed from TiN-side to Ti-side, and  $\epsilon$ -TiN were formed by the peritectoid reaction. However, after reaction at 1400°C for 36 hours, the needle-like Ti<sub>2</sub>N was precipitated. Finally,  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub> did not exist after reaction at 1500°C for 36 hours, but lath-like  $\alpha$ -Ti was precipitated in the two-phase region.



## 致謝

時間過的真快，兩年的碩班生活就要結束，回想過去的兩年，總是在汗水和歡笑中成長學習，雖然不是很順遂，但是能夠順利完成論文，最想做的是向周遭的人說聲謝謝。首先要感謝的人是我的指導教授 林健正老師，在兩年的研究生活中對我的啟發與鼓勵，讓我能擁有獨自思考的精神與分析判斷的能力，也引發我對科技領域的好奇與興趣。

感謝成功大學羅文讀學長對於實驗的大力協助，讓我的實驗能順利進行。還要感謝好友是駿、育緯、吳莊及自強在實驗上的幫忙與討論切磋，及我的父母、家人對我的鼓勵及支持，因為有他們，我才有奮鬥的動力及堅持到底的信念。

感謝實驗室學長昆霖、家祥、柯達與耀文對於實驗上的教導與幫忙，很高興能與同學文紹、偉宸一起共渡這兩年的研究生活，我會懷念與你們一起奮鬥的時光，同時也謝謝學妹宜庭、學弟惟凱的加入為實驗室帶來歡樂，讓實驗室更加熱鬧及溫馨。

最後，僅將本論文獻給我的父母、家人與摯友，謝謝大家陪我渡過這些充滿歡樂與汗水的日子。你們對我精神上的支持，是我一路上走來也將是我未來的路上的最大原動力，在此致上最誠摯的感謝與祝福，感恩!!!

# 目錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
致謝 .....	iii
目錄 .....	iv
表目錄 .....	vi
圖目錄 .....	vii
第一章 前言 .....	1
第二章 原理及文獻回顧 .....	5
2.1 鈦與鈦合金的結構與性質 .....	5
2.2 氮化鋁的結構與性質 .....	7
2.3 氮化鈦的結構與性質 .....	9
2.4 二元平衡相圖 .....	11
2.5 擴散反應之簡介 .....	13
2.6 擴散阻障層之要求 .....	18
2.7 界面反應動力學 .....	19
2.8 氮化鈦與鈦金屬、氮化鋁之擴散反應 .....	20
第三章 實驗步驟 .....	26
3.1 氮化鈦粉末之製備 .....	26

3.2 氮化鈦粉末之熱壓燒結 .....	27
3.3 固態擴散反應實驗 .....	27
3.4 界面試片製備 .....	28
3.5 X-Ray 繞射分析( XRD ).....	29
3.6 掃描式電子顯微鏡( SEM )& 能量分散光譜儀(EDS).....	29
3.7 掃描穿透式電子顯微鏡( STEM/EDS ) .....	29
第四章 結果與討論 .....	31
4.1 擴散反應前之 Ti 試片 .....	31
4.2 擴散反應前之 AlN 試片 .....	31
4.3 擴散反應前之 TiN 試片 .....	33
4.4 1000°C 界面擴散分析 .....	33
4.5 1300°C 界面擴散分析 .....	35
4.6 1400°C 界面擴散分析 .....	38
4.7 1500°C 界面擴散分析 .....	41
第五章 結論.....	47
參考文獻 .....	48
附錄 .....	54

## 表目錄

Table 1	氮化鋁之物理、化學特性.....	57
Table 2	氮化鋁的性質與應用 .....	57
Table 3	氮化鈦之物理、化學特性 .....	58
Table 4	Ti-N 系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數.....	59
Table 5	Ti-Al 系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數 .....	60
Table 6	Ti-Al-N 系統內各相之晶體結構及晶格常數.....	61
Table 7	Chemical Content of SHAPAL SH-15 .....	62
Table 8	CP-Ti 化學成分列表 .....	63
Table 9	擴散實驗條件 .....	64
Table 10	Calculated Driving Forces Forces of Various Phases Under the Metastable Equilibrium Between TiN and ( $\beta$ -Ti) .....	65
Table 11	TiN/Ti在1000°C 經過36小時擴散反應後之SEM/EDS定量 成分分析 .....	66
Table 12	TiN/Ti在1300°C 經過36小時擴散反應後之SEM/EDS定量 成分分析 .....	66
Table 13	TiN/Ti在1400°C 經過36小時擴散反應後之SEM/EDS定量 成分分析 .....	67
Table 14	TiN/Ti在1500°C 經過36小時擴散反應後之SEM/EDS定量 成分分析 .....	67
Table 15	氮化鈦與鈦界面擴散反應結果 .....	68

## 圖目錄

Fig. 2-1 純鈦之同素晶體結構圖 .....	69
Fig. 2-2 合金元素對鈦結晶相之影響 .....	69
Fig. 2-3 氮化鋁結構:(a)變形四面體；(b)單位晶胞圖； (c)纖鋅礦結構立體圖 .....	70
Fig. 2-4 氮化鈦結構 .....	71
Fig. 2-5 Al-N 之二元平衡相圖 .....	72
Fig. 2-6 Ti-N 之二元平衡相圖 .....	72
Fig. 2-7 Ti-Al 之二元平衡相圖 .....	73
Fig. 2-8 Ti-Al-N 三元相圖在 900°C 時的等溫截面圖 .....	73
Fig. 2-9 Ti-Al-N 三元相圖在 1000°C 時的等溫截面圖 .....	74
Fig. 2-10 Ti-Al-N 三元相圖在 1200°C 時的等溫截面圖 .....	74
Fig. 2-11 Ti-Al-N 三元相圖在 1300°C 時的等溫截面圖 .....	75
Fig. 2-12 原子擴散機制圖 .....	75
Fig. 2-13 定溫下 $\alpha$ 、 $\beta$ 及 $\gamma$ 相的自由能對組成之曲線圖 .....	76
Fig. 2-14 由 A 與 B 所組成的擴散偶，再某一固定溫度下界面處會 呈現出層狀結構，此結構中每一層都符合相圖中的某一 單相區，而層與層界面處為兩相區。圖中曲線代表界面 中元素 B 的組成變化.....	76

Fig. 2-15 Matano 界面之位置 .....	77
Fig. 2-16 假想之擴散數據曲線.....	77
Fig. 2-17 (a)於 B 基材上沉積一層薄膜 A ; (b) 在 A、B 兩材料中置 入擴散阻障層 X .....	77
Fig. 3-1 擴散反應實驗流程圖.....	78
Fig. 3-2 穿透式電子顯微鏡痕截面試片準備流程圖.....	79
Fig. 4-1 擴散反應前 $\alpha$ -Ti 試片之 XRD 繞射光譜圖 .....	80
Fig. 4-2 (a) $\alpha$ -Ti 之明視野像(BFI); (b) $\alpha$ -Ti 之 EDS 分析光譜; (c)SADP Z=[0001]; (d)SADP Z= $[\bar{1}2\bar{1}6]$ .....	81
Fig. 4-3 擴散反應前 AlN 試片之 XRD 繞射光譜圖 .....	82
Fig. 4-4 (a) AlN 之明視野像(BFI);(b) AlN 之 EDS 分析光譜;(c)SADP Z=[0001]; (d)SADP Z= $[\bar{2}4\bar{2}3]$ .....	83
Fig. 4-5 擴散反應前 TiN 試片之 XRD 繞射光譜圖.....	84
Fig. 4-6 (a) TiN 之明視野像(BFI);(b) TiN 之 EDS 分析光譜;(c)SADP Z=[011];(d)SADP Z= $[\bar{1}11]$ .....	85
Fig. 4-7 TiN/Ti 之 XRD 試片示意圖.....	86
Fig. 4-8 Ti/TiN 經過 1000°C/36hr 擴散反應介面(a)TiN 側之 XRD 繞 射圖 ; (b)Ti 側之 XRD 繞射圖 .....	86
Fig. 4-9 AlN/TiN 經過 1000°C/36hr 擴散反應介面(a)AlN 側之 XRD 繞射圖 ; (b)TiN 側之 XRD 繞射圖.....	87

Fig. 4-10 TiN/Ti 在 1000°C 經過 36hrs 1atm/Ar 擴散反應後介面微觀 結構圖 .....	88
Fig. 4-11 Ti/TiN 經過 1300°C/36hr 擴散反應介面(a)TiN 側之 XRD 繞射圖；(b) Ti 側之 XRD 繞射圖.....	89
Fig. 4-12 AlN/TiN 經過 1300°C/36hr 擴散反應介面(a)AlN 側之 XRD 繞射圖；(b)TiN 側之 XRD 繞射圖.....	90
Fig. 4-13 TiN/Ti 在 1300°C 經過 36hrs 1atm/Ar 擴散反應後介面微觀 結構圖 .....	91
Fig. 4-14 TiN 與 Ti 經過 1300°C/36hrs 擴散反應之示意圖 .....	92
Fig. 4-15 Ti/TiN 經過 1400°C/36hr 擴散反應介面(a)TiN 側 之 XRD 繞射圖；(b)Ti 側之 XRD 繞射圖 .....	93
Fig. 4-16 (a) TiN/Ti 在 1400°C 經過 36hrs 1atm/Ar 擴散反應後介面微 觀結構圖； (b)針狀區局部放大影像 .....	94
Fig. 4-17 Ti/TiN 經過 1500°C/36hr 擴散反應介面(a)TiN 側之 XRD 繞射圖(b)Ti 側之 XRD 繞射圖 .....	95
Fig. 4-18 (a) TiN/Ti 在 1400°C 經過 36hrs 1atm/Ar 擴散反應後介面微 觀結構圖；(b)長板狀兩相區局部放大影像；(c)針狀區局 部放大影像；(d)兩相區之針狀結構局部放大影像 .....	96
Fig. 4-19 不同接合界面之析出物成長板狀，A 面低遷移率之整合	

性界面(Low-mobility coherent interfaces) , B 面高遷移率

之非整合性界面(High-mobility incoherent interfaces)..... 98





## 第一章 前言

近年來，金屬和陶瓷之間的接合在機械、電子和航空等工業方面有廣泛的應用。由於金屬和陶瓷彼此各有不同的物性及化性，因此兩者都很難單獨且廣泛地因應日益複雜的應用，若能讓金屬和陶瓷的接合被肯定，相信金屬和陶瓷的應用將更為廣泛。

鈦(Titanium, Ti)為週期表上第四週期 IV-a 族原子序 22，原子量 47.9 的過渡金屬，在地殼中蘊藏量為第四豐富的金屬僅次於鋁、鐵、鎂，含量約有 0.6 %<sup>[1]</sup>，由於本身的低密度 ( $4.51 \text{ g/cm}^3$ )、高熔點 ( $1668^\circ\text{C}$ )、比鋼小的熱膨脹係數 ( $8.9\mu\text{k}^{-1}$ ,  $0\sim 100^\circ\text{C}$ ) 和高比強度，加上本身優異的耐蝕性及生物相容性，因此使用的範圍相當廣泛。

基於上述的性質，鈦在各項產業上被廣泛應用，諸如航太工業零組件、石化工業、汽車工業零組件、生醫方面的人工骨骼以及一些民生工業的日常用品，例如鏡框、運動器材、腳踏車零件等，另外在國防工業上也有許多應用例如新式飛彈、潛艇、火箭等<sup>[2]</sup>。

除商用純度之各類鈦金屬(CP-Ti)外，鈦合金根據  $\alpha$  相、 $\beta$  相含量不同可分為  $\alpha$ ， $\alpha+\beta$  及  $\beta$  三種類型的合金，產業界應了解各類合金有其不同的機械、物理、與化學性質能供選擇運用，而其合金

行為隨合金元素不同而形成各類不同特殊功能之合金，必須在製程與熱處理變數上加以有效控制。

氮化鋁(Aluminum Nitride, AlN)陶瓷因其具有和矽相近的熱膨脹係數( 293~773K,  $4-4.5 \times 10^{-6}$  )、高熱傳導率( 293K, 320 W/m · k )、良好的絕緣性( 體電阻率  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  )、低介電係數( 8.8 )以及無毒性等特點，此外，本身也有優於氧化鋁和氧化鈹的撓曲強度，因此成為一種重要的精密陶瓷材料<sup>[3-6]</sup>。

基於上述的性質，氮化鋁在電子方面有很不錯的應用，例如陶瓷電子基板和電子封裝材料，特別其高熱傳導性是發展高密度化及小型化積體電路的關鍵，此外，它又有很高的熔點及不錯的機械性能，所以在耐火材料及結構材料方面也有不錯的效能，因此是相當具有潛力的陶瓷材料。

目前陶瓷構裝材料包括氧化鈹、添加氧化鈹的氮化矽、氧化鋁以及氮化鋁，氧化鈹雖然導熱性很好，但是含有劇毒，以致於應用被限制；氮化矽本身燒結性差，再加上介電率與介電損失過大，造成訊號傳輸的延遲時間拉長；氧化鋁雖然是目前最常見的封裝材料，但是其導熱性仍有待改善，而氮化鋁本身的導熱性相較於

氧化鋁高出許多 (5~13 倍)，能快速達到冷卻，再加上和矽的熱膨脹性相近，可避免過大的熱應力產生<sup>[7-8]</sup>。

氮化鈦(Titanium Nitride, TiN)陶瓷此種過渡金屬氮化物均具備金屬的某些特徵，例如高熱傳導率(29.1 W/m•k)、高電導性(體電阻率 25  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )，並具有金黃色光澤，但相對於金屬而言，這些氮化物均有極高的硬度且呈現脆性，而其高熔點(3223 k)也是優於金屬的特性之一；此外，本身的抗腐蝕性及化學穩定性優良使其用途也更加廣泛<sup>[9,12]</sup>。



基於上述的性質，氮化鈦的應用領域更全面，例如在切削方面以鍍膜的方式沉積在刀具上，由於高溫性質佳(包括硬度及化學穩定性)，進而提高刀具的效能；在半導體技術上，常作為擴散阻障層(diffusion barrier)以避免半導體與其表面的金屬化層間發生化學反應；此外，由於氮化鈦呈現特別的金黃色光澤，再搭配其優異的耐蝕性，在裝飾用途的應用也極為普遍<sup>[10-13]</sup>。

陶瓷/金屬界面反應對於電子封裝的發展性扮演很重要的角色，因此氮化鋁基板之金屬化( Metallization )技術的發展和改良對於電子封裝產業便成為一個重要課題，一般金屬化所使用的材料隨製

程的不同而有所差異：厚膜( thick film )混成電路製程常用的金屬有銅( Cu )、錫( Sn )、鈦( Ti )、銀( Ag )，薄膜( thin film )製程方面則包括鉑( Pt )、金( Au )、鈀( Pd )、鈦( Ti )、鎳鉻( NiCr )；鎢( W )則是共燒製程中最常用的金屬。不過，現有的文獻大都著重在金屬化製程中膜與基板之間的附著性，以及一些相關現象的研究；對於金屬和陶瓷基板界面微觀型態與接合機制的探討並不深入。

如前所述，由於氮化鈦在半導體技術上扮演阻障層( diffusion barrier )的角色，同時也是在氮化鋁/鈦的界面擴散偶中最先生成之反應層，本實驗主要是利用 X-Ray 繞射儀( XRD )、掃描式電子顯微鏡( SEM )、穿透式電子顯微鏡( TEM )研究鈦金屬與氮化鈦和氮化鋁與氮化鈦兩組擴散偶在  $1000^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$  的界面擴散反應，藉由界面微觀結構的觀察與分析，研究氮化鈦在氮化鋁/鈦的界面擴散偶中的角色；是否是促成一些其他新相反應層在此擴散偶中生成的媒介層，探討其界面反應的機制。期望本實驗的結果讓大家對氮化鋁/鈦界面的擴散反應有更深入的了解。

## 第二章 原理及文獻回顧

本章首先對氮化鋁(AlN)、鈦金屬(Ti)與氮化鈦(TiN)的結構及性質作一簡單介紹，接著對 Al-N、Al-Ti 與 Ti-N 三個二元平衡相圖及 Ti-Al-N 三元平衡相圖作簡要的回顧。接著對 AlN/Ti、Ti/TiN、AlN/TiN 界面反應的文獻作一回顧。最後則敘述界面擴散反應和反應動力學之基本理論，以及本研究之目的。

### 2.1 鈦與鈦合金的結構與性質

鈦是高活性的金屬。鈦礦砂和金紅石(rutile,  $\text{TiO}_2$ )因為有穩定的鈦氧化物所以很難從中提煉出純鈦金屬。Kroll<sup>[14]</sup>發展了實用的冶金學方法使得鈦金屬生產商業化並被譽為鈦金屬工業之父。他成功地將礦石中的鈦轉變成四氯化鈦(titanium tetrachloride)，而四氯化鈦被鈉和鎂還原後可萃取出海綿鈦，在此階段海綿鈦可在電弧真空爐(vacuum electric arc furnace)中溶解，鑄成合金並製成鑄塊。

金屬元素鈦為週期表上第 4 週期 IV-a 族原子序 22，原子量 47.9，密度  $4.54\text{g/cm}^3$ ，熔點  $1668^\circ\text{C}$ ，熱傳導係數  $0.16\text{ cal}\cdot\text{cm/sec}^\circ\text{C}$  的過渡金屬。鈦有兩種同素異構態，其結晶結構分為  $\alpha$  相及  $\beta$  相兩種，兩相的轉變溫度(transition temperature)為  $883^\circ\text{C}$ ，在  $833^\circ\text{C}$  以上時為體心立方堆積結構(body center cubic)之  $\beta$  相，當低於  $833^\circ\text{C}$  時其

結構則轉為六方最密堆積(hexagonal close packed)之  $\alpha$  相，如 Fig. 2-1<sup>[15]</sup>所示。

純鈦的活性相當高，添加不同的合金元素所形成的鈦合金，有不同的機械性質。一般所添加的合金元素，可分為  $\alpha$  相安定元素( $\alpha$ -stabilizer)、 $\beta$  相安定元素( $\beta$ -stabilizer)及  $\alpha+\beta$  相安定元素( $\alpha+\beta$  stabilizer)三種，如 Fig.2-2 所示，以下分別介紹：

(a)  $\alpha$  相安定元素( $\alpha$ -stabilizer)：

添加此類元素會提高  $\alpha\rightarrow\beta$  的轉換溫度，而在  $\alpha$  相有較高的溶解度，使  $\alpha$  相區域變大，有利於  $\alpha$ -Ti 合金的形成<sup>[16]</sup>；此類元素可分為兩類：一類為以 Al、Ga、Ge 等元素為主的  $\beta$ -偏析型，另一類則為以 N、O 為主的  $\beta$ -偏晶型。此類合金高溫抗潛變性、韌性、高溫強度都相當不錯，而銲接性良好為其優勢，然而鍛造性不佳以及無法用熱處理強化為美中不足之處。

(b)  $\beta$  相安定元素( $\beta$ -stabilizer)：

添加此類元素會降低  $\alpha\rightarrow\beta$  的轉換溫度，而在  $\beta$  相有較高的溶解度，使  $\beta$  相區域變大，有利於  $\beta$ -Ti 合金的形成<sup>[16]</sup>；此類元素可分為兩類：一類為以 Cr、Mn、Fe、Co 等元素為主的  $\beta$ -共析型，另一類則為以 V、Zr、Mo、Ta 為主的  $\beta$ -同晶型。此類合金抗潛變性、



韌性都不佳，而鍛造性良好為其優勢，雖然常可經由固溶時效處理增加其強度，但在應用上普及率不高。

(c)  $\alpha + \beta$  混相安定元素( $\alpha + \beta$ -stabilizer)：

利用此兩類元素相互搭配的合金，具備  $\alpha$  合金及  $\beta$  合金各自的優點，是一種強度不差、成形性優良的組合，因此在應用上也最為廣泛。

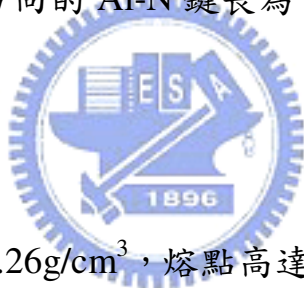
從上述得知，Ti 合金可以分為  $\alpha$  或  $\beta$  的單相合金和由  $\alpha$ 、 $\beta$  兩相所構成的合金。一般而言，兩相合金的強度比純 Ti 大，高溫性質良好，疲勞強度、潛變特性優良，耐蝕性也不大會降低。但是這種合金，從變態點以下急冷時會變脆弱，所以熔接困難。反之  $\alpha$  或  $\beta$  單相合金對熔接有利。單相合金中，屬於  $\alpha$  相的含 Al 鈦合金，其比重小，具有優良的潛變特性和耐氧化性。但是  $\alpha$  相合金的缺點是延展性不良，冷溫加工比較困難。 $\beta$  單相合金，雖然延展性好，適合製造薄板、箔等，且高溫強度大，但是耐氧化性較差。

## 2.2 氮化鋁的結構與性質

有關合成氮化鋁( $\text{AlN}$ )的報導最早出現於 1862 年，當時  $\text{AlN}$  曾作為一種固氮劑作為化肥。本世紀 50 年代，又作為耐火材料用於鋁

及鋁合金等的熔煉，近二、三十年來，隨著微電子技術的快速發展，尤其是混合集成電路 (Hybrid Circuits) 和多晶片模組 (Multiple-Chip Module, MCM) 對封裝技術提出了越來越高的要求，作為電路元件及互連線承載體的基片也獲得了相應的進步<sup>[17]</sup>。

AlN 屬於六方晶系之纖鋅礦型 (Wurtzite) 結構之共價晶體，原子間主要以共價鍵結合，晶格常數  $a = 3.110 \text{ \AA}$ ， $c = 4.978 \text{ \AA}$ 。Al 原子與相鄰的 N 原子形成變形的  $\text{AlN}_4$  四面體，沿  $c$  軸方向 Al-N 鍵長為  $1.917 \text{ \AA}$ ，另外三個方向的 Al-N 鍵長為  $1.885 \text{ \AA}$ ，Fig.2-3 是氮化鋁的結晶構造圖<sup>[17]</sup>。



AlN 的理論密度為  $3.26 \text{ g/cm}^3$ ，熔點高達  $2700^\circ\text{C}$  且熱傳導性佳，是少數具有高熱傳導率的非金屬固體，以及與矽相近的熱膨脹係數 ( $293\text{-}773 \text{ K}$ ， $4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )、絕緣 (體電阻率  $> 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ )、無毒等特點，成為一種理想的電子封裝材料，應用前景十分廣闊，Table 1 所示為 AlN 之物理化學特性<sup>[17-19]</sup>。Table 2 列出了 AlN 的一些特點及相關的用途。

AlN 是積體電路理想的基板材料，但還需解決成本和生產中的重複性問題，由於其抗熱震性好以及耐高溫的性質，AlN 陶瓷可用



於製造性能優越的加熱器，作為耐火材料，再加上其抗腐蝕性及耐磨耗性佳，所以也可作為研磨耐磨耗零件或化學處理系統的結構件；高純度透明 AlN 陶瓷還可以用於電子光學器件。此外，由於 AlN 作為 III-V 族化合物在電學、光學、聲學等方面具有優異的性質，AlN 薄膜的研究近年來也蓬勃發展，人們試圖開發 AlN 薄膜在高技術領域<sup>[20-22]</sup>，尤其是微電子領域的新用途，並獲得了一些進展。

### 2.3 氮化鈦的結構與性質

氮化鈦(TiN)是屬於立方晶系的共價晶體，原子間主要以共價鍵結合，晶格常數  $a = b = c = 0.424 \text{ \AA}^{[23]}$ ，為岩鹽結構(Rocksalt structure, NaCl type)<sup>[9,24]</sup>。Fig.2-4 是氮化鈦的結晶構造圖。Table3 所示為 TiN 之物理化學特性<sup>[9-11]</sup>。

TiN 的理論密度為  $5.44 \text{ g/cm}^3$ ，熔點高達  $2950^\circ\text{C}^{[23]}$ ，本身因具有硬度高(微硬度為  $1800\text{-}2100 \text{ kg/mm}^2$ )、化學穩定性高(耐熱性高及耐腐蝕性)<sup>[24,31]</sup>及抗擴散能力強等特質，因此是極佳的耐磨耗鍍層材料。一般而言，通常以 CVD 或 PVD 法作為鍍層的方式<sup>[25]</sup>，厚度約在  $3\text{-}10\mu\text{m}$  左右；由於耐磨性質優異，TiN 鍍層在不同切削條件下可延長刀具壽命  $3\text{-}10$  倍左右<sup>[26]</sup>；此外，TiN 由於高溫性質佳，

故其鍍層刀具仍可在因高速切削而造成的高溫環境下使用，進而提高刀具的效能。

如上所述，CVD 或 PVD 法是最普遍的鍍層方式，不過各有其優缺點，CVD 法因沉積鍍層所需的溫度較高(約 1300°C)因此較不適合鍍在金屬刀具，不過也因基板溫度高而促使擴散反應較激烈，而讓鍍層與基板之間的附著性較佳；相對地，PVD 法因沉積鍍層所需的溫度較低因此較適合鍍在金屬刀具，因鍍層的晶粒較細而有較高的硬度，然而附著性卻也因此下降，因此使用者應該依使用的用途去選擇較理想的方式。



在半導體技術上，TiN 也常作為擴散阻障層(diffusion barrier)<sup>[27-30]</sup>，目的是避免半導體(例如 Si 和 GaAs)與其表面的金屬化鍍層間的化學反應，故其中間層要有優異的化學穩定性及低擴散性等特性，通常，TiN 也常作為金屬導線層之襯底(liner)<sup>[30,31]</sup>，以防止電性失效；另外，附著性佳、低電阻及高熱傳導係數也是必備的條件。

此外，TiN 由於具有金黃色的光澤<sup>[32,33]</sup>，再加上其優異的耐磨及耐蝕性，因此也廣泛地被應用在裝飾用途上，像是鐘錶外殼、鏡框和餐具的表面鍍層等民生用途。

## 2.4 二元平衡相圖

相圖是熱力學中基本判斷相平衡的工具，相圖不僅可以讓人得知兩個不平衡相反應時可能產生的新相，也能顯示相與相之間是否可達到熱力學平衡。此外，擴散反應中所觀察到的微結構種類及組成也可用此來解釋。因此相圖成為材料科學研究中不可或缺的工具。由於此研究牽涉三種元素，因此先對 Al-N、Ti-N、Al-Ti 三個平衡二元相圖資料作介紹，最後再對 Ti-Al-N 三元相圖作簡要說明，分別討論如下：

### 2.4.1 Al-N 二元平衡相圖

Murray 等人於 1987 年曾對此系統做過整理，所歸納之 Al-N 二元平衡相圖，如 Fig. 2-5 所示<sup>[22]</sup>。Al-N 系統之平衡相分成三個部分，分別敘述如下：

- (1)  $T < 660.452^{\circ}\text{C}$  時 → hexagonal 結構的 AlN
- (2)  $T > 660.452^{\circ}\text{C}$  時 → hexagonal 結構的 AlN + 液相 Al
- (3)  $T > 2800 \pm 50^{\circ}\text{C}$  時 → 液相 AlN + 液相 Al

#### 2.4.2 Ti-N 二元平衡相圖

Murray 等人於 1987 年曾對此系統做過整理，所歸納之 Ti-N 二元平衡相圖，如 Fig. 2-6 所示<sup>[22]</sup>。Ti-N 系統之平衡相分別敘述如下：

- (1) 液相；
- (2) 低溫 hexagonal 結構之  $\alpha$ -Ti 與高溫 bcc 結構之  $\beta$ -Ti；
- (3) cubic 結構之 TiN；
- (4) tetragonal 結構之  $Ti_2N$ 。

此系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數如 Table 4 所示。

#### 2.4.3 Ti-Al 二元平衡相圖

Murray 等人於 1987 年曾對此系統做過整理，所歸納之 Ti-Al 二元平衡相圖，如 Fig. 2-7 所示<sup>[22]</sup>。在 Ti-Al 系統之平衡相敘述如下：

- (1) 液相；
- (2) 高溫 bcc 結構之  $\beta$ -Ti 與低溫 hexagonal 結構之  $\alpha$ -Ti；
- (3) hexagonal 結構之  $Ti_3Al$ ；
- (4) tetragonal 結構之 TiAl；
- (5) tetragonal 結構之  $TiAl_3$ ；
- (6) orthorhombic 結構之  $TiAl_2$ ；
- (7) cubic 結構之 Al。

此系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數如 Table 5 所示。

#### 2.4.4 Ti-Al-N 三元平衡相圖

關於 Ti-Al-N 之平衡相圖，之前只有 1984 年 Schuster<sup>[34]</sup>所提出的 Ti-Al-N 三元相圖資料較為完整；直到 1996 年，Pietzke<sup>[35]</sup>提出更

為完整的資料，如 Fig. 2-8 至 Fig. 2-11 所示。三元系統之平衡相分別敘述如下：

(1)hexagonal 結構的  $Ti_2AlN$ ；(2)cubic 結構的  $Ti_3AlN$ ；(3)hexagonal 結構的  $Ti_3Al_2N_2$ 。

此系統內各三元平衡相之晶體結構及晶格常數如 Table 6 所示。

## 2.5 擴散反應之簡介

擴散是原子在固溶體中移動的主要方式之一，原子本身的移動不只限於晶體內部，也可沿著自由表面、晶粒邊界等其他晶體缺陷；而原子所選擇的移動方式主要取決在組成原子大小、晶體結構、所存在的缺陷種類及程度等晶體學因素。由熱力學觀點觀之，擴散的發生是自發性的，是為了降低系統的自由能，使系統趨於穩定，自由能變化的程度( $\Delta G$ )，取決於原子間的鍵能( $\Delta H$ )和系統內原子的亂度分佈( $\Delta S$ )。

### 2.5.1 擴散反應的種類

擴散反應一般分為兩種，敘述如下：

(1)自擴散(self diffusion)：

只會發生在單一材料內部的情況，利用組成原子或分子彼此交換位置所產生；此種擴散因無濃度梯度的存在，故無法做出該材料

的穿透曲線，因此必須引入該材料之放射性同位素，才能推導出此材料的自擴散係數。

## (2) 交互擴散(interdiffusion)：

此種擴散是發生在兩種不同材料之間，利用這兩種材料個別的組成原子或分子交換彼此位置所產生，介面反應的擴散便是屬於此類；此種擴散因有濃度梯度的存在，故可以做出該複材的穿透曲線，進而計算出交互擴散係數。

### 2.5.2 擴散機制之介紹

原子的擴散機制可概分成三類，如 Fig. 2-12 所示分別為(1)Vacancy 機制；(2)Interstitial 機制；(3)Direct exchange；(4)Ring exchange 機制；簡述如下：

#### (1) Vacancy 機制：

在晶體中，多少都有晶體缺陷存在，空孔是其中之一。原子移動就必須仰賴這些空孔。因為擴散是一種熱活化運動，當溫度升高時，原子間擺盪振幅增加，隨之動能也提高，原子便較容易跳入鄰近的空孔之中進行擴散，金屬間的交互擴散多半屬於此類。

## (2) Interstitial 機制：

由於一般人都將原子視為球形，因此原子之間總會有間隙存在；因為這些間隙都比正常原子位置小，所以此機制大多發生於兩者原子半徑差異較大時，由於擴散是一種熱活化運動，因此利用熱振動的能量將大原子所形成的能障克服，便於小原子可以在大原子的間隙較容易移動，達到間隙擴散。

## (3) Direct exchange 機制：

直接交換(direct exchange)機制，是相鄰原子同時移動並交換位置。由於兩個原子需同時躍遷而交換彼此的位置，所需克服的活化能較大，發生的機率極低，故並非金屬擴散的重要機制。

## (4) Ring exchange 機制：

由 Zener 於 1951 年所提出之理論，一次以四至五個原子為一組在同時依序交換位置，雖然造成的晶格扭曲較 direct exchange 小而所需的活化能較 direct exchange 稍低，但發生機會依然很低。

### 2.5.3 交互擴散反應

當不同材質或組成不同的材料接和在一起時，為降低自由能，擴散就會開始發生，最後可能會形成中間相，也有可能以不同組成



存在，但都是以達到最低總和自由能為目標。

根據相律，在定溫定壓下，自由度(F)=元素個數(C)-相數(P)。以二元系統為例其二相區的自由度 F 等於零(C=2, P=2)。自由度為零使得兩相區中沒有多餘的自由度來提供平衡相在組成上的變化，僅有相的相對質量的變化。所以在兩相混和區中，雖有平均組成的變化，但是各相的組成卻是相同的。因此兩相中各組成元素所具有之部分莫爾自由能( $\bar{G}_i$ )是維持一固定值，即各組成元素所具有之部分莫爾自由能梯度( $\Delta\bar{G}_i$ )為零。如 Fig. 2-13 所示。



二元擴散反應的組成貫穿曲線(penetration curve)，可藉由實驗以及參考擴散反應溫度截過相圖而得到，每一個單相區域都有其寬度，而兩相區則是厚度為零的界面，如 Fig. 2-14 乃是擴散發生時，因有濃度梯度(或是活性梯度  $\Delta a_i$ )的存在。根據材料熱力學的溶液行為理論  $\Delta\bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^o = RT \ln(a_i)$ ，活性與部分莫爾自由能在擴散界面間的變化是一致的。由於兩相區自由能梯度為零，為獲得活性梯度的唯一途徑只有兩相區的厚度為零，如果不為此則擴散作用將會完全停止，所以在二元擴散偶中，兩相混和區的厚度必為零。

在三元系統中，兩相混和區內至少有一多餘自由度可供組成變



化，提供擴散所需的活性梯度。因此在三元擴散反應中，兩相混和區是存在的。另外三元擴散實驗中所得的組成值，可描繪於三元相圖中，因此可得其擴散路徑。

在交互擴散相關研究中，對於交互擴散係數之決定也是相當重要的。一般而言，測量擴散係數有兩種標準方法。其一，設擴散係數為常數。其二擴散係數是濃度的函數。前者被稱為 Grube 方法，僅能適用於擴散係數隨組成做非常輕微的變化之情況；絕大部分的擴散係數為濃度的函數之情況，被稱為 Boltzmann-Matano 法。



所謂 Boltzmann-Matano 法是利用圖形積分法來決定擴散係數。此法可分為兩個步驟：第一是取適當之參考點(例如擴散偶之端點)劃濃度對於距離之曲線；第二是決定 Matano 界面，所謂 Matano 界面是指兩種原子(A 及 B)之總通量絕對值相等之橫切面，即 Fig. 2-15 中面積 M 等於面積 N 之位置。一旦 Matano 界面確定之後，其可當作 x 軸之原點。在界面右邊的距離取正號，而在左邊的取負號。確定原點後，由下式即可求出濃度 X 處之  $\tilde{D}_x$ ：

$$\tilde{D}_x = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial X} \int_{X^\infty}^x x dX \quad (2-1)$$

上式中，t 是擴散時間，X 是離開 Matano 界面距離 x 處濃度(at.%)，而  $X^\infty$  是擴散偶一邊遠離界面處之濃度，為常數不受擴散之影響。

Fig. 2-16 所示為根據實驗數據所繪做濃度-距離數據之穿透取線。

藉由 Fig. 2-16 可決定上式中之  $\frac{\partial x}{\partial X}$ ，亦即穿透曲線 C 點之斜率(即圖中線 E 之斜率)的倒數，亦可決定式中之積分值  $\int_{x^{\infty}}^x x dX$  (由  $X=0$  積分至  $X$  即 Fig. 2-16 中之斜線面積 F)。經由上式即可求得任一特別濃度  $X$  之擴散係數。

## 2.6 擴散阻障層之要求

如 Fig. 2-17(a)所示，當一基材或薄膜(B)，而在基材上方沉積一層薄膜(A)，擴散阻障層(X)則是如 Fig. 2-17(b)所示，以阻止 A 和 B 進行混合。一般優良的擴散阻障層必須具備下列幾項特徵：

1. X 原子必須不容易跑入 A 或 B 中。
2. X 的結構必須對 A 及 B 而言具有良好的化學穩定性。
3. A 及 B 原子穿越 X 層時必須擴散速率必須很小。
4. X 層對於 A 及 B 層必須有良好的附著性。
5. X 層需能夠阻擋製程所產生的熱應力及機械應力。
6. X 層需要有良好的熱傳導性及導電性。
7. X 層的結構及厚度必須均勻。

由固態擴散理論知：在一個擴散控制的擴散過程中，擴散距離(x)正比於擴散速率(D)與擴散時間(t)的平方根值，即  $(Dt)^{1/2}$ 。此外擴散

速率也與擴散溫度有關，當擴散溫度約為材料熔點的  $1/2$  或  $2/3$  時即稱為 Tammann 溫度。在低於此溫度之下時原子在材料內部的擴散不再由體擴散(bulk-diffusion)所控制，而是取決於材料內部的晶界或其他缺陷所造成的快速擴散路徑所主導。因此，擴散阻障層必須降低這些短程快速的擴散路徑(單晶)，或是增加擴散路徑的複雜性(非晶化)，以大幅提高薄膜的擴散阻障性質。

## 2.7 界面反應動力學

當兩種成分不同的材料相互接合時，由於有化學勢(chemical potential)的差異產生，此時系統的總自由能大於平衡時的總自由能，故在界面處會發生原子擴散或反應物生成反應以降低自由能，若相圖顯示這兩個材料之間並無新生成物存在，表示僅發生原子擴散來降低系統總自由能；若相圖顯示有其他新生成物存在，則在系統除了擴散外，亦在界面處產生新生成物以降低自由能；不論是固-固反應或是固-液反應，界面生成物的成長是包含了幾個連續的反應步驟，像是兩原始材料之間原子的相互擴散、界面上的化學反應以及界面介金屬的孕核與成長...等，在這些步驟中，只要有其中一個步驟過程較為緩慢，影響到整體反應的速度，此步驟則稱為反應控制步驟 (reaction controlling step)。另外，在


界面反應中，原子必須先向界面擴散，然後才能越過界面，當原子越過界面所需的時間很長時，反應是受限於界面反應的生長，此時是界面控制反應(interface-controlled reaction)；反之，若是原子擴散至界面時間遠大於原子越過界面時間時，反應則是由擴散機構所控制(diffusion-controlled reaction)。

不同的控制機構將會影響界面介金屬層所能成長的厚度，欲了解一反應是由擴散機構或是界面機構所控制，可以量測反應層的厚度(x)，並將其對時間(t)做圖，若此x-t圖內之曲線呈線性關係，則反應為界面機構所控制，若曲線成拋物線關係，則反應為擴散機構所控制。一般固-固反應，其界面生成物通常以平坦的層狀結構生長，此時反應層的厚度可直接量測。由於一般的界面反應通常不是擴散控制即為界面控制，至於上述兩種不同機構之動力學分析及活化能計算方式如附錄所示。

## 2.8 氮化鈦與鈦金屬、氮化鋁之擴散反應

近年來有關於氮化鈦與鈦金屬、氮化鋁之擴散反應之研究主要都以彼此之間的接合性或是耐磨耗性為主，而有關彼此界面微觀結構變化的反應之研究相對少了許多；以下幾篇是和界面的反應比較相關的研究文獻。

Wexler、Parker、Palm 和 Calka 利用 reaction ring grinding<sup>[36]</sup> 分別在氮氣及氬氣的氣氛下使奈米鈦粉氮化，結果發現在氮氣氣氛下鈦粉較快氮化，但是其原因還不清楚，可能和鈦本身具有能強烈誘導分子態的氮分解成原子態的氮的能力，或是在鈦中 Fe 的含量多寡影響到鈦對氮的反應性有關，之後在低於 Ti 的熔點溫度下進行單軸性熱壓，隨著 Fe 和 N 含量的增加發現會由原先的  $\alpha + \beta\text{Ti}$  之微結構轉變成包含富含氮的  $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{Ti}$ 、 $\text{FeTi}$  或  $\text{TiFe}_2$  的複合微結構和球狀顆粒的 TiN 分佈型態。



Grigor'ev、Mosina、Brodnikovskii<sup>[37]</sup> 利用不同比例混合的 TiN 和 AlN 粉末(從 100% TiN 到 100% AlN)進行熱壓，發現到在熱壓前的 TiN 之晶格間距和熱壓之後的晶格間距有所差異，而且在熱壓時，起先晶格間距會急遽下降，之後在隨著 TiN 在複合物中比例的減少而呈線性增加，然而 AlN 則是在熱壓前後晶格間距都幾乎不變，當 AlN 的比例在 25-75% 的範圍時，其  $\sigma_b$  和  $K_{IC}$  分別可達 750MPa、 $4.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，而在 50-500N 的壓痕荷重下此複材硬度可達 13-15GPa，因此此種複材在陶瓷軸承、耐磨耗的機件等應用上具有相當好的前景。

Masahiko、Hideaki 和 William<sup>[38]</sup> 進行 AlN-TiN 混合粉末(TiN 的含

量分別為 0,5 和 10%)的無壓燒結，在 1850°C 的燒結溫度、1-20 小時的持溫時間下進行，以氧化釷為助燒結劑，得到幾乎完全緻密的樣品。當 AlN 晶粒隨著燒結時間呈等向性成長的時候，TiN 的晶粒在此複材中依然維持原本小且幾近圓的形狀；TiN 晶粒的位置都在晶界或是 AlN 的晶粒內部這些經過熱處理的的複材都會造成微結構的改變及熱擴散性的進步，而在 10%TiN-AlN 的複材中 AlN 晶粒成長情形被抑制的最嚴重。

Hideyuki、Naoko、Makoto<sup>[32]</sup>等人利用熱壓進行 TiN 塊材的合成，採用直流電脈衝的加熱方式在燒結溫度 1723-2023K、燒結時間 60-1500 秒和燒結壓力在 16.63-62.39MPa 的燒結條件下，然後分別使用 SEM 觀察微觀結構，使用 ASM、IF 測量其機械性質，再用阿基米德法測其密度；分別得到最大相對密度為 97%、最大楊氏模數為 430GPa，以及高達 2012 的微硬度。

Godbole、Dovidenko、Sharma 和 Narayan<sup>[39]</sup>利用脈衝雷射沉積法在基板溫度為 300-700°C 的範圍下鍍上 2 層和多層 TiN-AlN 複合薄膜，之後分別利用 XRD、TEM 觀察到當溫度在 650°C 以內時其界面處仍相當清楚且穩定；但到了更高溫度，開始有化學反應發生，起初一些三元化合物，像是  $Ti_3Al_2N_2$  和  $Ti_3AlN$  都被觀察到之後又



發現到複合薄膜層的厚度和微結構是有關的，藉由適當的控制個別層的厚度和基板溫度，可以控制其微觀結構，而且得到由 Ti-Al-N 組成的三元複合薄膜，此種薄膜經由奈米壓痕測量、氧化性測量顯示出在高溫下有優良機械性質。

M. Setoyama, M. Irie, H. Ohara<sup>[40]</sup> 等人以 HTTEM 評估 AlN/TiN 的超晶格熱穩定性以及在此超晶格中之立方 AlN 的晶體結構、以 TEM、XRD 觀察此超晶格在氮氣氣氛下經退火之後，以及以 HTXRD 觀察此超晶格在氮氣氣氛下經半退火之後的微觀結構變化；在 HTTEM 的觀察之下確定在短時間內 1473K 的退火溫度對此超晶格的結構不會有影響，而在 HTXRD 的研究中顯示出在 3.5 小時內 1273K 的退火溫度無論是超晶格結構或是 cubic 的 AlN 結構都不會有變化；但是根據在 HTXRD 的低角度繞射強度有所變化，推測出有兩種擴散過程涉及此變化：一種是在 1073-1233K 的溫度範圍內之短程擴散，另一種則是在 1233K 的溫度以上開始發生長程擴散，而使得超晶格的微結構有所變化。

Sylvia Burkhardt, Ralf Riedel & Gred Muller<sup>[41]</sup> 以 TiN 或 TiB<sub>2</sub> 當作散佈相強化以 AlN-(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 為基材的陶瓷基複合材料，結果發現在 1700°C 燒結溫度下由 TiN(1μm) 當作強化材的試片不需要持溫就能

均質地散佈在 AlN(1~2 $\mu$ m)基材上；相反地在 1750 $^{\circ}$ C 燒結溫度下經過 60 分鐘的持溫 TiB<sub>2</sub>(2~3 $\mu$ m)還是無法均質地散佈在 AlN 基材上。此外在 0.1MPa N<sub>2</sub> 的緻密化過程中 TiB<sub>2</sub> 晶粒表面會反應成 TiN 和 BN。

AlN-(0.5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/5%TiN 的複合物在 1700 $^{\circ}$ C 下進行燒結，且沒有持溫時間，其微硬度 HV=12.5 GPa、四點彎曲強度達 390 MPa 以及 3.6MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup> 的破裂韌性；AlN-(4wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/25%TiN 的複合物在 1900 $^{\circ}$ C 持溫 60 分鐘下燒結，其微硬度 HV=10.7 GPa、四點彎曲強度達 270MPa 以及 8.3MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup> 的破裂韌性；此外，在 1700 $^{\circ}$ C 下沒持溫及 1900 $^{\circ}$ C 下持溫 60 分鐘，此 AlN/TiN 複合物的熱傳導率分別各為 65 和 105 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 的情形。而在 AlN-(2wt%)/10%TiB<sub>2</sub> 的複合物在 1750 $^{\circ}$ C 下持溫 60 分鐘下燒結，其微硬度 HV=9.5 GPa、四點彎曲強度達 220MPa 以及 3.7MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup> 的破裂韌性。最後對於 AlN-(4wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/25%TiN 的複合物在無壓燒結下其內部更有高達 150 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 的熱傳導率，以及在表面的硬度、破裂強度和破裂韌性也增加不少。

Inger-Lise Tangen, Yingda Yu, Tor Grande<sup>[42]</sup> 等人說到製備 AlN-TiN 複材的目的是為了增加 AlN 基材料的破裂韌性，添加 0~21vol% 的



TiN 顆粒當作強化材是其中一個方法，他們發現這類的複合物既使在高 TiN 的含量下仍然是相當緻密且均質的，當 TiN 添加量達 21 vol % 時，微硬度和楊氏模數分別相對增加 8 % 和 5 %，在 SENB 的測量中發現破裂韌性更有 33% 的增加率；而韌化機制主要是在 TiN 晶粒周圍的裂縫偏折所引起，此外，破裂韌性也可由和微硬度壓痕為基礎所建立的模型中計算出來，在低含量的 TiN 的情況下其電阻係數相當高，高達  $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ；當 TiN 添加量達 21 vol % 時，電子滲透率達到極限此時電阻率降到只有  $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。



### 第三章 實驗步驟

本實驗採用氮化鈦粉末，氧含量 0.3%，鉻含量 0.05%，鎳含量 0.01%，鋁含量 0.02%，鐵含量 0.1%，矽含量 0.01%，氮化鈦含 99.51% (資料由偉斯公司提供)，與商業級 AlN 基板(SH-15, Tokuyama soda Co., Tokyo, Japan)，詳細化學成分如 Table7 所示(資料由 Tokuyama soda Co.提供)，以及商業用純鈦(commercial pure titanium, CP-Ti)三種材料，其化學成分如 Table8 所示(資料由偉斯公司提供)；研究 TiN/Ti 和 TiN/AlN 兩系統內固態擴散反應之行為，佐以儀器分析觀察其界面微觀結構，實驗簡要流程如 Fig. 3-1 所示，至於詳細實驗步驟和分析方式則如下所述：



#### 3.1 氮化鈦粉末之製備

將氮化鈦粉末(325mesh, 99.51% pure, CERAC incorporated)，去離子水為溶劑，以鹽酸(HCl)調整溶液的PH值約為2，再以超音波震盪機(Sonicator, 550W)震盪半小時，使溶液成為均勻分散之懸浮液，成黏稠狀後放入烘箱中以溫度 120°C 加以乾燥，乾燥完畢後再以瓷製研鉢及杵將凝結成塊粉搗碎後再以 100mesh 過篩，即得到分散好的氮化鈦粉末。

### 3.2 氮化鈦粉末之熱壓燒結

主要是將氮化鈦粉末以熱壓燒結的方式壓製成塊狀試片。首先將分散好的氮化鈦粉末放入石墨模具中預壓，為了避免熱壓後氮化鈦粉末會黏模的情形發生，在粉末層與層之間分別以石墨紙加以隔離，之後將石墨模具放入熱壓爐( High-Multi 5000, Fujidempa Kogyo Co.,Japan )中抽真空再通入一大氣壓氫氣，重複三次之後開始加熱，加熱過程中通入一大氣壓氫氣當保護氣氛，以防止擴散反應進行時會有氧化現象發生，以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升溫速率加熱至反應溫度  $1850^{\circ}\text{C}$ ，持溫一小時，壓力為  $25\text{MPa}$ ，爐冷至室溫，再由熱壓爐中取出。首先先利用  $45\mu\text{m}$  的鑽石磨盤除去表面的石墨層，再將試片表面依標準的金相程序研磨、拋光之後，切割成  $15\text{mm}\times 15\text{mm}\times 4\text{mm}$  的塊狀試片。

### 3.3 固態擴散反應實驗

分別將氮化鈦、氮化鋁、鈦同樣切割成  $15\text{mm}\times 15\text{mm}\times 4\text{mm}$  的塊狀試片後，將試片表面研磨、拋光至  $0.05\mu\text{m}$ ，之後將試片泡在去離子水及丙酮中以超音波震盪器震之，以達到徹底清潔的效果；在試片置入石墨模具之前，須先在模具內噴上氮化硼( BN )，防止試片與內模壁發生不必要的反應，由於有兩種擴散偶試片，因此在

模具內的擺置方式略為差異，在 TiN/Ti 方面，是將 Ti 置於兩片 TiN 中間；在 TiN/AlN 方面，則是以一片 TiN 和一片 AlN 相互接觸而已，置於熱壓爐中( High-Multi 5000, Fujidempa Kogyo Co.,Japan )，施加約 10MPa 壓力，抽真空再通入一大氣壓氬氣並重複三次之後開始加熱，加熱過程中通入一大氣壓氬氣當保護氣氛，以防止擴散反應進行時會有氧化現象發生，以 10°C/min 的升溫速率加熱至反應溫度，進行不同溫度不同時間的擴散反應，反應條件如 Table 9 所示。形成擴散偶後，爐冷至室溫再取出試片，觀察其界面反應。



### 3.4 界面試片製備

以慢速鑽石刀切割機沿著垂直於氮化鈦/鈦金屬及氮化鈦/氮化鋁界面的方向切取試片，其中 SEM 試片切割為 10mm×5mm×2mm，並以製備標準金相試片的程序加以研磨拋光，最後再以 Kroll reagent( 成分為 60ml H<sub>2</sub>O+30ml HNO<sub>3</sub>+10ml HF )腐蝕界面試片，一般的腐蝕時間為 15~20 秒，視試片情況而定。X-ray 試片之尺寸與 SEM 試片相同，但沒有腐蝕；而 TEM 試片尺寸為 3mm×3mm×1mm，並利用 Minimet 磨至 80μm 以下，以 AB 膠將試片黏附於銅環上，最後利用 PIPS (gatan Model 691)製作薄區，

如 Fig.3-2 所示。

### 3.5 X-Ray 繞射分析(XRD)

利用 X-Ray 繞射儀(M18XHF)，對試片表面作繞射分析，以鑑定結晶相之相別。設定電壓為 50 KeV、電流 200mA，以銅靶 Cu K $\alpha$ ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ )產生之射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行 10°~90°之掃描，掃描速度為 10°/min，每隔  $2\theta=0.01^\circ$  自動紀錄 X-Ray 的強度，將掃描後的結果與 JCPDS 卡相互比對，以鑑定相的種類。

### 3.6 掃描式電子顯微鏡(SEM)&能量分散光譜儀(EDS)

利用掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM 6500F)之二次電子成像方式，觀察界面的微觀組織並以 EDS 鑑定個各相的組成元素；在使用 SEM 之前，須先使用 Ion coater 在試片表面鍍上一層金，以避免在觀察試片時，產生電荷累積放電(charging)的現象，設定的電流為 10mA，濺鍍時間為 90 秒。

### 3.7 掃描穿透式電子顯微鏡(STEM/EDS)

利用穿透式電子顯微鏡(Model 2000FX, JEOL, Tokyo, Japan)分析反應後之試片，以明視野像(Bright Field Image, BFI)觀察界面組織及擇區繞射(Selected Area Diffraction Pattern, SADP)作為鑑別相

的依據，以能量分散光譜儀( Energy Dispersive Spectrometer, EDS )  
鑑定各個相的組成元素。之後，再使用軟體 CaRInc  
crystallography，輸入 Space group、晶格常數、原子相對位置及其  
相關之晶體資料，可模擬所欲分析之晶體結構的繞射圖形，與實  
際繞射圖形相互比較鑑定，上述的參數資料可藉由“**Pearson’s  
handbook of crystallographic data for intermetallic phase**”<sup>[43]</sup>查  
知。



## 第四章 結果與討論

對本實驗而言，擴散溫度對界面反應有較大的影響，而時間的不同相較於溫度之影響顯的較不顯著，因此本實驗接採用以溫度為變數、時間固定且長時間持溫的方式。

### 4.1 擴散反應前之 Ti 試片

Figure. 4-1 為擴散反應前 Ti 試片之 XRD 繞射光譜圖，顯示其結構為六方晶相(hexagonal)的  $\alpha$ -Ti，經計算出的  $\alpha$ -Ti 晶格常數  $a=0.2957\text{nm}$ 、 $c=0.4697\text{nm}$ ，屬於低溫結構之 Ti。



Fig. 4-2(a)為  $\alpha$ -Ti 試片未進行擴散反應之明視野圖(BFI)，顯示  $\alpha$ -Ti 為針狀結構， Fig. 4-2(b) 為  $\alpha$ -Ti 的 EDS 光譜，表示無固溶其他元素， Fig. 4-2(c)及 Fig. 4-2(d)為針狀結構之電子繞射圖型其 zone axis 分別為 $[0001]$ 及 $[\bar{1}2\bar{1}6]$ ，晶格常數  $a=0.3095\text{nm}$ 、 $c=0.441\text{nm}$ ，與文獻<sup>[22]</sup>中  $\alpha$ -Ti 的晶格常數  $a=0.29503\text{nm}$ 、 $c=0.4681\text{nm}$  比較可知，此針狀結構為六方晶相(hexagonal)的  $\alpha$ -Ti，與 XRD 分析結果相比，發現 XRD 的結果較接近理論的晶格常數。

### 4.2 擴散反應前之 AlN 試片

AlN 陶瓷擴散係數比傳統氧化物陶瓷低兩個數量級，因此 AlN 燒



結比較困難，需要加入一定量的助燒結劑， $Y_2O_3$  是 AlN 陶瓷燒結使用最為普遍的助燒結劑，但是在本實驗中為了減少變數的發生，因此並沒有添加助燒結劑，經阿基米德法計算出的相對密度為 99.3%。

Fig. 4-3 為擴散反應前 AlN 試片之 XRD 繞射光譜圖，顯示其結構為六方晶相(hexagonal) 的 AlN，經計算出的 AlN 晶格常數值  $a=0.3112\text{nm}$ 、 $c=0.4983\text{nm}$ 。

Fig. 4-4(a) 為 AlN 試片未進行擴散反應之明視野圖(BFI)，顯示大小均勻且緻密，晶粒大小約為  $2\sim 3\mu\text{m}$ ，由 Fig. 4-4(b)EDS 光譜顯示為無固溶其它元素的 AlN，Fig. 4-4(c)及 Fig. 4-4(d)為電子繞射圖型其 zone axis 分別為  $[0001]$  及  $[\bar{2}4\bar{2}3]$ ，晶格常數  $a=0.3254\text{nm}$ 、 $c=0.5043\text{nm}$ ，與文獻<sup>[44]</sup>AlN 的晶格常數  $a=0.311\text{nm}$ 、 $c=0.498\text{nm}$  比較可知，其結構為六方晶相(hexagonal) AlN，與 XRD 分析結果相比，發現 XRD 的結果較接近理論的晶格常數。

在氮化鋁晶粒處有些明暗的對比，可能是由於在製備過程中所產生，或是在加熱、冷卻過程中，氮化鋁熱膨脹係數的差異所形成的殘留應力，因上述原因造成明暗對比的條紋。

### 4.3 擴散反應前之 TiN 試片

如 AlN 之情形一般，TiN 燒結比較困難，也需要助燒結劑的輔助，但是在本實驗中同樣為了減少變數的影響，沒有添加助燒結劑，經阿基米德法計算出的的相對密度為 96.7%。

Fig. 4-5 為擴散反應前 TiN 試片之 XRD 繞射光譜圖，顯示其結構為立方晶相(cubic) 的 TiN，經計算出的晶格常數  $a=0.427\text{nm}$ 。

Fig. 4-6(a) 為 TiN 試片未進行擴散反應之明視野圖(BFI)，顯示大小均勻且緻密，晶粒大小約為 160~200nm，由 Fig. 4-6(b)EDS 光譜顯示為無固溶其它元素的 TiN，Fig. 4-6(c)及 Fig. 4-6(d)為電子繞射圖型其 zone axis 分別為 $[011]$ 和 $[\bar{1}11]$ ，晶格常數  $a=0.434\text{nm}$ ，與文獻<sup>[22]</sup>中 TiN 的晶格常數  $a=0.424\text{nm}$  比較可知，其結構為立方晶相(cubic) TiN，和 XRD 分析結果相比，仍發現 XRD 的結果較接近理論的晶格常數。

### 4.4 1000°C 界面擴散分析

#### 4.4.1 XRD 分析

將擴散反應後的試片由界面處分成 TiN 側與 Ti 側之試片，如示意圖 Fig.4-7 所示，分別進行 XRD 之分析。Fig.4-8(a)及(b)為 TiN/Ti

在 1000°C/36hrs 擴散反應後 XRD 的分析結果，由圖中除了見到原本存在的主要兩個相 cubic 的  $\delta$ -TiN 與 hexagonal 的  $\alpha$ -Ti 之外，還有  $\epsilon$ -TiN(tetragonal)相出現。

Fig.4-9(a)及(b)為 TiN/AlN 在 1000°C/36hrs 擴散反應後，TiN 側與 AlN 側之 XRD 繞射圖，雖然 TiN 和 AlN 彼此完全沒有接合起來，但除了可以見到原本存在的兩個相 cubic 的 TiN 與 hexagonal 的 AlN 之外，也發現有 cubic 的 AlN 相產生，Pandey et al.<sup>[45]</sup>，Christensen et al.<sup>[46]</sup>在文獻中提到此 cubic 的 AlN 相是一種在高壓力下才會出現，且出現的溫度範圍約在 800~1000°C 溫度範圍內，通常出現在 TiN/h-AlN 薄膜系統，以薄膜型態存在，cubic 的 AlN 相和 cubic 的 TiN 相可以形成所謂的超晶格結構(super-lattice structure)，形成原因是因為在高溫時 h-AlN 和 c-TiN 形成固溶體，由於 Al 在 TiN 中的擴散速率很慢，當冷卻至室溫時，會在 TiN 側析出一層 c-AlN，本身硬度高，對於切削用途應用性廣。

#### 4.4.2 SEM/EDS 分析

Fig.4-10 為 TiN/Ti 經過 1000°C/36hrs 界面反應後，研磨拋光以 Kroll reagent 腐蝕之界面 SEM 微觀影像，依序為左側之氮化鈦(a)、一層破洞結構(b)，及最右側的為鈦金屬(c)；Table 10 為 1000°C/36hrs

實驗條件下 Fig.4-10 內各點之 EDS 定量分析結果，由定量結果得知，a 層原子百分比為 48.55 at% N、51.45 at% Ti；根據 x-ray 分析的結果判斷應為 TiN 相，而 b 層之組成為 18~21 at% N，79~82 at% Ti，配合 x-ray 分析與相圖的結果推斷為  $\epsilon$ -TiN(Ti<sub>4</sub>N)相，至於 c 層 Ti 原子百分比高達 89~91 at%，僅固溶 9~11% 的 N，根據 x-ray 分析結果推斷 c 區為  $\alpha$ -Ti 金屬相。由實驗結果可知在 1000°C 持溫時間 36 小時，有新的生成相 Ti<sub>4</sub>N 產生。由熱壓的觀點來看，由於一般理想的接合溫度範圍是以兩原始材料中具有較低熔點的材料其熔點的二分之一至五分之四的溫度最適當<sup>[47]</sup>，在此例中 AlN 熔點較低( $T_m=2600^\circ\text{C}$ )，TiN 熔點較高( $T_m=2950^\circ\text{C}$ )，因此最佳接合溫度在 1300~2000°C 之間，表示 1000°C 並非為適當的接合溫度，所以沒有接合起來。

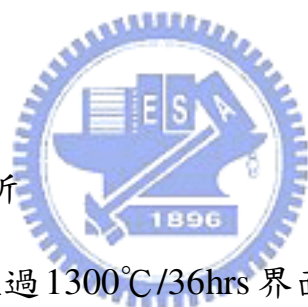
## 4.5 1300°C 界面擴散分析

### 4.5.1 XRD 分析

Fig.4-11(a)、(b)為 TiN/Ti 在 1300°C/36hrs 擴散反應後，分別進行 TiN 側與 Ti 側之 XRD 之繞射分析圖譜。由 TiN 側(Fig.4-11(a))之 XRD 圖譜只有 TiN，在 Ti 側中(Fig.4-11(b)) 之 XRD 分析結果，除了起始相 cubic 的  $\delta$ -TiN 與 hexagonal 的  $\alpha$ -Ti 之外，還有

$\epsilon$ -TiN(tetragonal)、 $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub>(hexagonal)兩種生成相，其中  $\delta$ -TiN 出現的原因是因為在扳開過程中有 TiN 附著在 Ti 上所導致。

Fig.4-12(a)及(b)為 TiN/AlN 在 1300°C/36hrs 條件下，TiN 側與 AlN 側之 XRD 繞射圖，雖然 TiN 和 AlN 同樣也沒有接合起來，除了見到原本存在的主要兩個相 cubic 的 TiN 與 hexagonal 的 AlN 之外，原先 1000°C/36hrs 條件下之 cubic 的 AlN 相並未出現，也沒有其他生成相的出現，也證明 1300°C 並非為 cubic 的 AlN 相穩定存在之溫度。



#### 4.5.2 SEM/EDS 分析

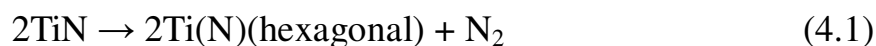
Fig. 4-13 為 TiN/Ti 經過 1300°C/36hrs 界面反應後，研磨拋光以 Kroll reagent 腐蝕之界面 SEM 微觀影像，依序為左側之氮化鈦(a)、層狀結構(b、c)，最右側的為鈦金屬(d)；Table 11 為 1300°C/36hrs 實驗條件下 Fig.4-16 中之 EDS 定量分析結果，由定量結果得知，a 點原子百分比為 52.83 at% N、47.17 at% Ti，判斷為 TiN 相，b 點之原子百分比為 N：24~26 at%和 Ti：74~76 at%，推斷為  $\epsilon$ -TiN 相，而 c 點的原子百分比為 20~23 at% N、77~80 at% Ti，研判為  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub> 相，至於最右側 d 區域，N 含量約 16~18 at%，推斷為  $\alpha$ -Ti 金屬相，由 XRD 與 SEM/EDS 分析結果在 TiN 與 Ti 介面處之生成

相依序為  $\epsilon$ -TiN 與  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub>。

在 Ti 側接近界面處有一些裂痕出現，由相變化的觀點，產生裂縫的因素很多，除了熱膨脹係數上的差異所造成的熱應力，也可能在切割試片或研磨試片中所產生。在  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub> 與  $\epsilon$ -TiN 內有些孔洞，這些孔洞產生的原因可能是因為在高溫時固溶較高含量的氮原子，降溫時氮氣之固容量下降，釋放出多餘 N 原子，導致氣孔的產生。在 Ti 側區域有許多小氣泡分佈，是腐蝕所造成的結果。

#### 4.5.3 反應機制的探討

TiN/Ti 在 1300°C 之界面反應，初期 TiN 會釋放出一些 N 原子，由文獻<sup>[48]</sup>中得知由於 N 原子在 Ti 側的擴散速率較在 TiN 側大了一個數量級(TiN： $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec，Ti： $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/sec)，所以釋放出的 N 原子較容易發生交互擴散進入 Ti 金屬八面體格隙的位置形成 interstitial solid solution Ti(N)而已；如 Fig. 4-14 擴散反應示意圖所示，形成  $\alpha$ -Ti(N)可由式(1)來表示：



此處的  $\alpha$ -Ti(N)為  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub>，而  $\epsilon$ -TiN 產生的原因是發生包析反應：



所產生，根據 JCPDS(08-0418)中之敘述， $\epsilon$ -TiN 為 Ti<sub>3</sub>N 至 Ti<sub>4</sub>N 相，由於  $\alpha$ -Ti 與  $\beta$ -Ti 的相轉換溫度為 883°C，所以在 1300°C 時為  $\beta$ -Ti，



當反應結束溫度下降至室溫時， $\beta$ -Ti 會轉變成  $\alpha$ -Ti，故只會發現  $\alpha$ -Ti 的存在。

## 4.6 1400°C 界面擴散分析

### 4.6.1 XRD 分析

Fig. 4-15(a)~(b)為 TiN/Ti 在 1400°C/36hrs 擴散反應後，將擴散反應後的試片分成 TiN 側與 Ti 側之試片，分別進行 XRD 之繞射圖。

由圖中除了見到原本存在的主要兩個相 cubic 的  $\delta$ -TiN 與 hexagonal 的  $\alpha$ -Ti 之外，分別也出現  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N(tetragonal)、 $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub>(hexagonal)、 $\epsilon$ -TiN(tetragonal)三種新相；和 1300°C 的差異處是出現  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N。



### 4.6.2 SEM/EDS 分析

Fig. 4-16(a)為 TiN/Ti 經過 1400°C/36hrs 界面反應後，研磨拋光以 Kroll reagent 腐蝕之界面 SEM 微觀影像，圖中最左側與最右側同樣為氮化鈦(a) 及鈦金屬(e)，中間三層依序為針狀結構(b)，以及層狀結構(c、d)；Table 12 為 1400°C/36hrs 實驗條件下 Fig.4-16(a) 中各點之 EDS 定量分析結果，由定量結果得知，a 層之原子百分比為 52.49 at% N、47.51 at% Ti，所代表的為 TiN 相，b 層針狀結構的 N 含量高達 32~36 at%，根據相圖及 XRD 分析結果，推測應屬 Ti<sub>2</sub>N~TiN<sub>1-x</sub> 相，至於 c 層之組成為 23~25 at% N、75~77 at%



Ti，配合 XRD 分析結果判斷為  $\epsilon$ -TiN 相，d 層之 N 含量在 19~22 at%，根據 XRD 的結果推斷為  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub> 相，對於最右側的 e 層，僅固溶 11~13 at% N，判斷為  $\alpha$ -Ti 金屬相，由 XRD 與 SEM/EDS 分析結果在 TiN 與 Ti 介面處之生成相依序為 Ti<sub>2</sub>N~TiN<sub>1-x</sub>、 $\epsilon$ -TiN 與  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub>。

在鈦側靠近界面處，首度發現到 ellipse-like~needle-like 的析出物 Ti<sub>2</sub>N~TiN<sub>1-x</sub> 分佈在此反應層中，約有 20 $\mu$ m 的厚度，如 Fig. 4-16(b) 所示；在前兩種條件下並未觀察到，推斷應該只是發展的初期；至於生成原因會在之後的反應機制中有較詳細的說明。在鈦側區域中有一些破裂處存在，推測可能是在切割、研磨的過程中所產生，然而都有一定的分佈範圍，跟 1300°C 的情形相似；只是在此條件下影響範圍相較 1300°C 大了許多，這是由於溫度是影響擴散的最主要因素，特別在鈦側距離界面約 600  $\mu$ m 之處，有一層不連續的破洞層，可能具有阻障層的作用，防止 N 繼續快速擴散，詳細原因會在 1500°C 有更清楚的說明，至於最右側區域，還有些小氣孔的散佈，則屬於純鈦金屬區。

綜合以上的觀察，發現 1300°C 和 1400°C 兩個條件的微觀結構相當類似，除了反應層增厚，另外，首度在接合處出現針狀析出物，

以及孔洞分佈更廣之現象，為此兩條件的差異之處。

#### 4.6.3 反應機制的探討

TiN/Ti 經由 1400°C/36hrs 擴散反應由產生的相，依序為 TiN/Ti<sub>2</sub>N~TiN<sub>1-x</sub>/ε-TiN/α-TiN<sub>0.3</sub>/α-Ti，與在 1300°C 擴散反應所不同的是在 TiN/ε-TiN 界面處 Ti<sub>2</sub>N~TiN<sub>1-x</sub> 的產生，由熱力學結果得知 Ti<sub>2</sub>N 在 1400°C 並非為穩定相，而 Ti<sub>2</sub>N~TiN<sub>1-x</sub> 產生的原因可能是 α-Ti 在高溫時所能固溶的 N 含量較高，形成過飽和固溶體 (super-saturated solid solution)，當溫度下降時 N 的固溶量降低，因此 N 在 α-Ti 中形成過飽和狀態，逐漸析出 Ti<sub>2</sub>N~TiN<sub>1-x</sub>；其中成分上之差異在於靠近界面處先析出，遠離界面處後析出，造成在組成上有些變動；根據 D. Sundararaman, S. Raju 等人<sup>[49]</sup>在文獻中提到此析出過程在目前並沒有一個清楚的研究，只知道此種析出可能是經由一連串不同的介穩狀態所導致的結果，其中這些介穩狀態相之 N 含量皆小於 Ti<sub>2</sub>N，而且此時周圍 matrix 的 N 固溶量約在 20 at% 左右，和本實驗結果相近，關於 precipitates 的形狀介於橢圓狀和針狀之間，由於 Ti<sub>2</sub>N 為 tetragonal structure，晶格常數 a=4.943 Å，c=3.036 Å，其 c/a 之比值約為 0.614，而 TiN<sub>1-x</sub> 為 hexagonal structure，c/a 的比值約在 1.63，由文獻<sup>[50]</sup>中得知此比值

落在 ellipse-like~needle-like 範圍，和本實驗所觀察到的情形吻合；這種析出物經常會沿著基質晶體之特殊晶面或方向成長，一般被稱為費德曼組織(Widmanstatten structure)。

## 4.7 1500°C 界面擴散分析

### 4.7.1 XRD 分析

Fig.4-17(a)~(b)為 TiN/Ti 在 1500°C/36hrs 擴散反應後，將擴散反應後的試片分成 TiN 側與 Ti 側之試片，分別進行 XRD 之繞射圖。除了原本存在的主要兩個相 cubic 的  $\delta$ -TiN 與 hexagonal 的  $\alpha$ -Ti 之外，和 1400°C/36hrs 情形相比，同樣也出現  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N(tetragonal)、 $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub>(hexagonal)、 $\epsilon$ -TiN(tetragonal)三種新相，值得注意的是在 Ti 側 XRD 圖中也有  $\delta$ -TiN(cubic)相的出現。

### 4.7.2 SEM/EDS 分析

Fig.4-18(a)為 TiN/Ti 經過 1500°C/36hrs 界面反應後，研磨拋光以 Kroll reagent 腐蝕之界面 SEM 微觀影像，依然最左側為氮化鈦(a)，最右側為鈦金屬(g)，和 1400°C/36hrs 相比，多了一平坦層狀結構(b)、長板狀兩相區結構(c)兩種新型態的生成相產生；Table 13 為 1500°C/36hrs 實驗條件下 Fig.4-18(a)中各點之 EDS 定量分析結果，由定量結果得知，a 層代表的為 TiN 相，其原子百分比為 N：

48.79 at%、Ti：51.21 at%，而 b 層之組成則為 N：35~37at%、Ti：63~65 at%，根據 XRD 的分析結果判斷為 TiN 相，c 層代表的是以 TiN 為基地的兩相區，其中  $\text{TiN}_{1-x}$  之原子百分比為 N：33~35 at%、Ti：65~67 at%，此處的 TiN 的比例和 a 層有所差異，是因為 TiN 本身是一種非計量型化合物(non-stoichiometric compound)，所以組成變動性很大，因此以  $\text{TiN}_{1-x}$  來表示生成物，和母相 TiN 作區別，實際上也是屬於 TiN 相，而長板狀生成物固溶的氮含量約在 8~10 at%之間，由相圖及 XRD 結果推斷為  $\alpha$ -Ti 相，至於 d 層針狀結構區 N 含量提高許多，達到 32~44 at%，變動率相當大，配合 XRD 分析結果及相圖推斷為  $\text{Ti}_2\text{N}$ ~ $\text{TiN}_{1-x}$  相，另外，e 層之 N 的固容量約在 21 ~25 at%之間，推斷屬於  $\epsilon$ -TiN 相，至於在界面最右側的 g 區，固溶的 N 含量為 10~12 at%，和相圖中的  $\alpha$ -Ti 組成相近，判斷亦為  $\alpha$ -Ti 相。

在此條件下，發現到幾個較特殊之處，首先，層與層之間有較明顯的對比；再者，多了幾種新的生成物型態，而且反應層的厚度較 1300°C、1400°C 也有所增加；同時也有出現幾層新的反應層；層與層之間彼此的接合更加平順，在界面右側發現了新生成相  $\text{TiN}_{1-x}$ ，和相鄰的兩相區之基地  $\text{TiN}_{1-x}$  相比，兩者的表面型態幾乎

相同，只是在成分上有些小差異，可能是和 N 的擴散深度有關；如前所述，相鄰著  $\text{TiN}_{1-x}$  層狀區，首度出現以  $\text{TiN}_{1-x}$  為基地的長板狀兩相區，此長板狀生成物本身並沒有固定的方位指向，但都往同一側成長，經 XRD、SEM/EDS 判斷的結果是  $\alpha\text{-Ti}$  相，厚度約  $100\mu\text{m}$  左右，代表  $\text{TiN}_{1-x}$  有利於此長條狀生成物的孕核及成長，由熱力學的角度看，表示所需克服的活化能較小；如 Fig.4-18(b) 所示，緊鄰著兩相區的針狀結構區，厚度約在  $10\mu\text{m}$  左右，如 Fig.4-18(c) 所示，和  $1400^\circ\text{C}$  的情形相比，除了觀察到針狀結構更加完整之外，尺寸方面大小不一，因為溫度的提高造成 grain growth 的發生，在針狀析出物附近有些小孔洞出現，可能是 Ti 在高溫時所能固溶之 N 含量較多，當冷卻至室溫時，由於固溶之 N 含量降低，釋放出多餘 N 原子所造成，也可能是在腐蝕過程中所形成；此外，在前述之長條狀生成物中也發現到針狀結構的存在，並且有特定的排列方向，如 Fig.4-18(d) 所示，除了代表此長條狀生成物也是有利於針狀結構孕核、成長之環境之外，也顯示出針狀結構和基地之間有一特定的方位關係。

由以上的觀察，配合  $1400^\circ\text{C}/36\text{hrs}$  的結果，可以推測出這些新生成物的出現次序：針狀結構區→長板狀兩相區→兩相區中之針狀

結構區。緊鄰著針狀區右側之反應層並沒有特殊之處，大致上呈現平坦的層狀結構，與 1300°C、1400°C 的情況雷同，如前所述，在 1300°C、1400°C 的圖中，都有一破洞分佈較為嚴重之結構，到了 1500°C 時，此現象不再出現，卻產生一連續孔洞，應該是由於隨溫度之升高，擴散反應更加劇烈，不僅擴散深度大幅加深，使得孔洞出現的位置距離接合處更遠，擴散的 N 原子數量也增加許多，以致於大量氮氣到此處很難再繼續快速擴散，再加上本身對 N 之固容量相當小，才會造成此種現象，不過，此處所產生的孔洞並非是 Kirkendall effect 所造成，所謂的 Kirkendall voids 是由於接合時因擴散引起溫度上升，焊材合金與金屬界面間的金屬化合物，向合金側移動，所引起的空洞現象，在本實驗中，擴散偶的組成元素只有 Ti、N 兩種元素，由文獻<sup>[13]</sup>中得知在金屬氮化物中，金屬本身的擴散速率較 N 的擴散速率慢，表示在本實驗中 N 在 TiN 中擴散速率較 Ti 在 TiN 中擴散速率快，如前所述，N 在 TiN 中擴散速率又較 N 在 Ti 中擴散速率慢，因此若是 Kirkendall effect 所造成，則孔洞出現的位置應該接近 TiN 側，而非如本實驗中孔洞位置接近 Ti 側的情形，由此推斷出這些孔洞並非為 Kirkendall voids，而且此孔洞分佈的發展是有連續性的。



### 4.7.3 反應機制的探討

TiN/Ti 在 1500°C 進行恆溫擴散反應，連續擴散反應層開始發展，反應層的厚度不但變厚，新反應層的數目也增加，依序產生的相為 TiN/TiN<sub>1-X</sub>/ TiN<sub>1-X</sub>+ $\alpha$ -Ti/Ti<sub>2</sub>N ~TiN<sub>1-X</sub> / $\epsilon$ -TiN/破洞層/ $\alpha$ -Ti，和 1400°C 情形相比，在 TiN/ Ti<sub>2</sub>N~TiN<sub>1-X</sub> 界面處 TiN<sub>1-X</sub> 與 TiN<sub>1-X</sub>+ $\alpha$ -Ti 的產生，以及在  $\epsilon$ -TiN/ $\alpha$ -Ti 界面處出現破洞層為不一樣之處；其中 TiN<sub>1-X</sub> 產生的原因，根據文獻<sup>[51]</sup>之附表，計算出 TiN 與  $\beta$ -Ti 在 1500°C 的條件下各平衡相的驅動力(driving force)，由 Table 10 中可知 TiN<sub>1-X</sub> 具有最高的驅動力，所以在 TiN/Ti 首先會產生 TiN<sub>1-X</sub>；至於在 TiN<sub>1-X</sub>+ $\alpha$ -Ti 兩相區中出現的  $\alpha$ -Ti，為長板狀結構區，析出形狀為長板狀主要原因是界面接合方式不同所造成，如 Fig.4-19 所示，當  $\alpha$ -Ti 成長時， $\alpha$ -Ti 的 A 面和 TiN<sub>1-X</sub> 接合方式為整合性邊界(coherent interface)，造成 mobility 較低，故成長較慢；而  $\alpha$ -Ti 的 B 面和 TiN<sub>1-X</sub> 接合方式為非整合性邊界(incoherent interface)，造成 mobility 較高，故成長較快，因此析出形狀為長板狀。

此外，在長板狀析出物上也發現有 ellipse-like~needle-like 之析出物，有可能是在腐蝕過程中，長板狀析出物被腐蝕掉，產生長板狀蝕坑，提供有利於 ellipse-like~needle-like 析出物成核、成長的



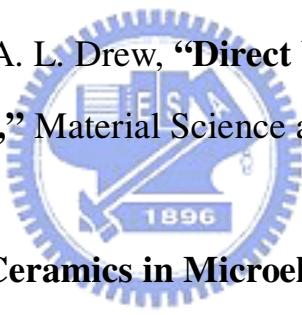
位置；到 1500°C 時，此析出物 N 含量的範圍在 32~44 at% 左右，N 含量的差異應該是發生 grain growth 的現象，造成有些析出物變的比較粗大，有些則變的比較細小，至於在  $\epsilon$ -TiN/ $\alpha$ -Ti 界面處出現的破洞層，可能是因為有大量氮氣集中在此處，而且此處對 N 之固容量相當小，才會造成此現象發生，而  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub> 層的不存在，可能是由於此層是氮化物，由於硬且脆的特性，可能在切削試片或研磨試片過程中被磨耗掉所致。



## 第五章 結論

1. TiN/Ti 經 1000°C/36hrs 擴散反應後，反應界面生成物從 TiN 側至 Ti 側為  $\epsilon$ -TiN(tetragonal)。
2. TiN/Ti 經 1300°C/36hrs 擴散反應後，反應界面生成物從 TiN 側至 Ti 側依序為  $\epsilon$ -TiN(tetragonal)與  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub>(hexagonal)，其中  $\epsilon$ -TiN 是經由包析反應所產生。
3. TiN/Ti 經 1400°C/36hrs 擴散反應後，反應界面生成物從 TiN 側至 Ti 側依序為  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N(tetragonal)、 $\epsilon$ -TiN(tetragonal)與  $\alpha$ -TiN<sub>0.3</sub>(hexagonal)，其中  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N 為冷卻過程中產生的針狀析出物。
4. TiN/Ti 經 1500°C/36hrs 擴散反應後，反應界面生成物從 TiN 側至 Ti 側依序為 TiN<sub>1-x</sub>(cubic)、TiN<sub>1-x</sub>(cubic)+ $\alpha$ -Ti(hexagonal)、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N(tetragonal)與  $\epsilon$ -TiN(tetragonal)，其中 TiN<sub>1-x</sub>+ $\alpha$ -Ti 為兩相區，基地為 TiN<sub>1-x</sub>，長板狀析出物為  $\alpha$ -Ti。

## 參考文獻

1. 洪國裕, “**鈦及鈦合金之熔煉**,” 鑄造月刊, 一一七期, 88 年 6 月.
2. 劉文海, “**我國鈦金屬供需分析**,” 鍛造, 九卷二期, 89 年 6 月.
3. D. P. Seraphim, R.R. Jasky, Cheyu Li. “**Ceramics in electronic packaging, in: Principles of Electronic Packaging**,” McGraw-Hill, 282, (1989).
4. M. G. Norton, J.M. Kajda, B.C. Steele, J.Mater. Res.,5. 2172, (1990).
5. W. B. Carter, M.V. Papageorge, J.Vac.Sci.Technol., A 10. 3460, (1992).
6. M. Entezarian, R. A. L. Drew, “**Direct bonding of copper to aluminum nitride**,” Material Science and Engineering A212, 206-212, (1996). 
7. R. R. Tummala, “**Ceramics in Microelectronics**,” Ceramics Int., 13 [1], 1-11, (1987).
8. 呂宗興, “**氮化鋁(AIN)基板與金屬化製程**,” 工業材料 96 期, 83 年 12 月.
9. 黃肇瑞, “**陶瓷技術手冊(下)**,” p798-799, (1995).
10. M. Ohring, “**The Materials Science of Thin Films**,” Academic, New York, 1992.
11. H. O. Pierson, “**Handbook of Refractory Nitrides and Carbides**,” Noyes Publ., New York, (1996).
12. Z. D. Cui, S.L. Zhu, H.C. Man, X.J. Yang, “**Microstructure and wear performance of gradient Ti/TiN metal matrix composite**

- coating synthesized using a gas nitriding technology,”**  
Surface&Coating Technology [190], 309-313, (2005).
13. L. Hultman, **“Thermal stability of nitride thin films,”** J. Vac. Sci. Technol.,[57], 1-30, (2000).
14. 賴耿陽, **“金屬鈦,”** 復漢出版社, (1994).
15. Eugene P. Lautenschlager, Peter Monaghan, **”Titanium and Titanium Alloys as Dental material,”** International Dental Journal, [43], 245 – 531, (1993) .
16. Collings. E. W., **“Applied superconductivity, Metallurgy, and Physucs of Titanium Alloys,”** [Transl. Of Atlas Diagram Sostoyaniya Titanovyk Splavov], Israel Program for Scientific Translations, (1965).Tummala R. **“Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s,”** J. Am. Ceram. Soc., 74 [5], 895, (1991).
17. D. Marchant and T. E. Nemecek,**”Aluminum Nitride : Preparation Processing, and Properties,”** pp.19-54 in Materials and Processes for Microelectronic Systems, Ceramic Transaction, Vol. 15. edited by K. M. Nair, R. Pohanka, and R. C. Ruchanan. The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, (1990).
18. 黃肇瑞, **“陶瓷技術手冊(下),”** p781-782, (1995).
19. Won Taeg Lim\*, Byoung Keun Son, Dong Hae Kang, Chang Hyo Lee, **”Structual properties of AlN thin films grown on Si, Ru/Si and ZnO/Si substrates,”** thin solid films , [382], 56-60, (2001).
20. Toshihiro Kamohara, Morito Akiyama\*, Naohiro Ueno, Kazuhiro Nonaka, Hiroshi Tateyama, **“Growth of highly c-axis-oriented aluminum nitride thin films on molybdenum electrodes using**

- aluminum nitride interlayers,”** Journal of crystal growth, [275], 383-388, (2005).
21. K. H. Kim\*, C.H. Cheng, Y.M. Koo, **”Structural characterization of AlN thin film deposited on a single crystal of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrate,”** Materials Letters, [34], 19-22, (1998).
22. J. L. Murray, in :**”Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys,”** edited by J.L. Murray (ASM-International, Metals Park, Ohio, (1990).
23. F. Zhang, W.A. Kaczmarek, L. Lu, M.O. Lai, **”Formation of titanium nitrides via wet reaction ball milling,”** Journal of Alloys and compounds, [307], 249-253, (2000).
24. S.V. Fortuna, Y. P. Sharkeev, A.J. Perry, J.N. Matossian, T.A. Shulepov, **”Thin Solid Films,”** [512], 377-378, (2000).
25. K. H. Habig, J.Vac.Sci.Tech., A[4]6, Nov/Dec, 2832-2843, (1986).
26. M. Wittmer, B. Studer, and H. Melchiar, J. Appl. Phys, [52], 5722, (1981).
27. H. C. Chen, B.H. Tseng, M.P. Houn, Y.H. Wang, **”Titanium nitride diffusion barrier for copper metallization on gallium arsenide,”** Thin Solid Films, [445],112-117, (2003).
28. Sa-Kyun Rha, Won-Jun Lee, Seung-Yun Lee, Yung-Sup Hwung, Yoon-Jik Lee, Dong-Won Kim, Soung-Soon Chen, Chong-Ook Park, **”Improved TiN film as a diffusion barrier copper and silicon,”** Thin Solid Films, [320], 134-140, (1998).
29. M. Moriyama\*, T. Kawazoe, M. Tanaka, M. Marakami, **”Correlation between microstructure and barrier properties of TiN thin films used Cu interconnects,”** Thin Solid Films, [416],

- 136-144, (2002).
30. N. A. Nicolet, **“Diffusion Barriers In Thin Films,”** Thin Solid Films, [52], 415-443, (1978).
31. W. Tsai, D. Hodul and T. Sheng, **“Variation of composition of sputtered TiN thin film as a function of target nitridation, thermal anneal, and substrate topography,”** Appl. Phys. Lett., [67]2, 10, (1995).
32. Hideyuki Kuwahara\*, Naoko Mazaki, Makoto Takahashi, Tomotaro Watanabe, Xu Yang, Tatsuhiko Aizawa, **“Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics,”** Materials Science and Engineering A319-321, 687-69, (2001).
33. B. Zega, M. Kornmann, and J. Amiguet, **“Thin Solid Films,”** [54], 577, (1977).
34. J. C. Schuster, J. Bauer, **“The Ternary System Titanium-Aluminum-Nitrogen,”** J. Solid. State Chem., 53 [2], 260-265, (1984).
35. M. A. Pietzka, J.C. Schuster, J. Am. Ceram. Soc., 79 [9], 2321, (1996).
36. D. Wexler, D. Parker, V. Palm, A. Calka, **“Mechano-synthesis and compaction of titanium-titanium nitride composites,”** Materials Science and Engineering A 375-377, 905-910, (2004).
37. O. N. Grigor’ev, T.V. Mosina, N.P. Brodnikovskii, **“TiN-AlN-BASED HOT-PRESSED COMPOSITES. PART1. STRUCTURE AND PROPERTIES,”** Refractories and Industrial Ceramics vol.42, No.9, pp32-36, September, 2001.
38. Masahiko Tajika, Hideaki Matsubara, William Rafaniello,

- “Microstructure and properties in aluminum nitride-titanium nitride composite ceramics,”**Materials Letters, [41],139-144, (1999).
39. V. P. Godbole, K. Dovidenko, A.K. Sharma, J. Narayan, **“Thermal reactions and micro-structure of TiN-AlN layered nano-composites,”** Materials Science and Engineering B68, 85-90, (1999).
40. M. Setoyama, M. Irie, H. Ohara, M. Tsujioka, Y. Takeda, T. Nomura, N. Kitagawa, **”Thermal stability of TiN/AlN superlattice,”** Thin Solid Film , [341], 126-131, (1999).
41. Sylvia Burkhardt, Ralf Riedel & Gred Muller, **“Process and Properties of AlN Matrix Composite- Ceramics Coating Dispersed Hard Particles,”** Journal of the European Ceramic Society, [17], 3-12, (1999).
42. Inger-Lise Tangen, Yingda Yu, Tor Grande, Ragnvald Hoier, Mari-Ann Einarsrud, **“Preparation and characterization of aluminum nitride-titanium nitride composites,”** Journal of European Ceramic Society, [24], 2169-2179, (2004).
43. P. Villars and L. D. Calvert, **“Pearson’s Handbook of crystallographic Data for Intermetallic Phase,”** ASM International, Materials Park, OH, (1991).
44. 林坤豐, **“鈦金屬與氧化鋁界面反應及其顯微結構”**, 博士論文, 交通大學, 1999.
45. R. Pandey, A. Sutjianto, M. Seel and J. E. Jaffe, J. Mater. Res., 8(8) (1993) 1992.



46. N. E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev., B 47(8) (1993-II) 4307.
47. 莊東漢,吳學位 “**陶瓷技術手冊(上)**,” p298, (1995).
48. K. N. Strafford and J. M. Towell, “**The Interaction of Titanium and Titanium Alloys with Nitrogen at Elevated Temperature. I. The Kinetics and Mechanism of the Titanium-Nitrogen Reaction**”, Oxidation of Metals. Vol. 10, No.1, 1976.
49. D. Sundararaman, S. Raju and V. S. Raghunathan, “Theoretical analysis of interstitial ordering and precipitation processes in the Ti-N system”, J.Phys.Chem.Solids Vol. 50, N.11, pp. 1101-1112, 1989.
50. F. R. N. Nabbaro, “Proceedings of the Royal Society”, Vol.175A, p531, 1940.
51. H. Ohtani and M. Hillert, “**A THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF THE Ti-N SYSTEM**”, CALPHAD Vol. 14, No.3, 1990.

## 附錄

### 1. 界面控制反應 (interface-controlled reaction)

一般而言，界面反應生成厚度 ( $\Delta X$ ) 與反應時間 ( $\Delta t$ ) 的關係為

$$\Delta X = k_0 t^n \quad (\text{A-1})$$

其中  $k_0$  為比例常數，當  $n$  趨近於 0.5 或 1 時，其物理意義如下所示：

當  $n=1$ ，線性生長代表反應的速率決定步驟為界面控制 (interface controlled)，表示原子相互擴散極快，整個反應主要受制於原子反應生成介金屬所需的時間。在界面控制的反應中，生成物厚度與反應時間將成線性關係，亦即

$$X = at + b \quad (\text{A-2})$$

其中  $X$  為生成物成長厚度， $t$  為反應時間， $a$  與  $b$  則為常數。

此時可以定義反應常數或生成物生長係數  $k$  值：

$$k = \frac{x}{t} \quad (\text{A-3})$$

此  $k$  值即為圖中各溫度直線之斜率值。

對於一反應之反應常數值，Arrhenius 於 1889 年提出一經驗公式：

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{A-4})$$

其中  $k$  為反應常數， $k_0$  為反應常數係數或頻率因子 (frequency factor)， $Q$  為反應活化能， $R$  為氣體常數 (8.314 J/mol-degree)， $T$  則為絕對溫度值。

因此將 Arrhenius 方程式兩邊取 ln 值後可得到下式：

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{A-5})$$

因此在實驗數據的處理上，可將各溫度對應活化能之 k 值作 Arrhenius 圖後，即可算出整個線性反應之活化能值。

## 2. 擴散控制反應( diffusion-controlled reaction )

當  $n=0.5$ ，拋物線生長表示原子擴散到界面的速率較慢，當原子一抵達界面即可立刻反應生成介金屬相，故其反應決定步驟為擴散控制，通常隨著介金屬層厚度的增加，原子擴散路徑跟著變長，故介金屬層的成長厚度平方與時間成正比，界面生成物之厚度(X) 反應(擴散)時間(t) 有下列關係：

$$X = A \times (Dt)^{0.5} \quad (\text{A-6})$$

其中，X 為反應層厚度，A 為常數，D 為擴散係數而 t 為反應時間。

而且由擴散係數公式：

$$D = D_0 \exp \left( \frac{-Q}{RT} \right) \quad (\text{A-7})$$

其中  $D_0$  為擴散係數常數，Q 為反應活化能，R 為氣體常數，而 T 為反應溫度 (K)。

因此，在擴散控制反應中，我們可以假設拋物線係數為  $K_p$ ：

$$K_p = \frac{X^2}{t} \quad (\text{A-8})$$

則將 2-8 是代入 2-6 式與 2-7 式中可得到：

$$\ln K_p = \ln A^2 D - \frac{Q}{RT} \quad (\text{A-9})$$

因為  $\ln A^2 D$  為一常數，故以  $\ln K_p$  對  $1/T$  作圖 (Arrhenius Plot) 所得之斜率即為  $-Q/R$ ，由此即可算出整個反應的活化能。

除活化能之外，在固-固反應中之交互擴散係數  $\tilde{D}$  (inter-diffusivity)，亦可藉由 Boltzmann-Matano 分析法或 Wagner 分析法來求得。



Table 1 氮化鋁之物理、化學特性<sup>[17-19]</sup>。

分子量		40.998
密度		3.26 (g/cm <sup>3</sup> )
結晶構造		六方最密堆積結構
晶格常數		a <sub>0</sub> =3.111Å , c <sub>0</sub> =4.9792 Å
熔點		2700°C
比熱 Cp	300 K	7.2cal/mol K
線膨脹係數	25~200°C	4.5× 10 <sup>-6</sup> /°C
熱傳導率	300 K	200W/m K
音速	300 K	10.4× 10 <sup>5</sup> cm/s
電阻率	25°C	約 10 <sup>13</sup> Ωcm
介電率	靜電介電率	ε <sub>0</sub> =9.14 ε <sub>∞0</sub> =4.84
介電損失率 (1MHz)		0.0001
折射率	2500Å 5000 Å	n <sub>e</sub> =2.504, n <sub>o</sub> =2.408 n <sub>e</sub> =2.222, n <sub>o</sub> =2.172
能隙值		6.2eV
超傳導轉移溫度		1.55K
維式硬度		1050Kg/mm <sup>2</sup>
浦松比 (Poisson ratio)		0.25
楊氏模數		340 GPa
抗折強度		300~450 MPa

Table 2 Properties and relative application of aluminum nitride ◦

Property	Application
High thermal conductivity and low dielectric constant	Electronic packaging material
Piezoelectric property of single crystal	Piezoelectric device
High surface wave velocity	SAW device
Wide forbidden band	MIS, MNOS devices
Electrochemical fluorescence	Electrochemical fluorescent device
High strength and durability at high temperature	Structural ceramics
Chemical stability	Coatings

Table 3 氮化鈦之物理、化學特性<sup>[9-11]</sup>。

分子量	61.906
密度	5.44 (g/cm <sup>3</sup> )
結晶構造	面心立方最密堆積
晶格常數	a <sub>0</sub> =4.24Å
熔點	2950°C
比熱 C <sub>p</sub>	8.8cal/mole k
線膨脹係數	9.36×10 <sup>-6</sup> /k
熱傳導率	30W/m•k
電阻率	25μΩcm
微硬度	1800-2100kg/mm <sup>2</sup>
楊氏模數	640GPa

Table 4 Ti-N 系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數<sup>[23]</sup>。

Phase	Homogeneity Range,at.%N	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht		Lattice parameter,nm		
				designation	prototype	a	b	c
$\alpha$ Ti	0 to 22	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	A3	Mg	0.29511(a)		0.46843(a)
$\beta$ Ti	0 to 6	cI2	Im3m	A2	W	0.3306(a)		
Ti <sub>2</sub> N	33	tP6	P4 <sub>2</sub> /mm	C4	Anti-O <sub>2</sub> T i (rutile)	0.4943		0.3036
TiN	30 to 55	cF8	Fm3m	B1 <sub>o</sub>	NaCl	0.4241 $\pm 0.0002$ (b)		
$\delta'$	38	tI12	I4 <sub>1</sub> /amd	C <sub>c</sub>	Si <sub>2</sub> Th	0.4198		0.8591

(a)Pure Ti(0 at.%N).(b)50.0 at.%N.



Table 5 Ti-Al 系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數<sup>[23]</sup>。

Phase	Homogeneity	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	prototype	Lattice parameter, nm		
	Range, at.% Al					a	b	c
$\alpha$ Ti	0 to 45	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	A3	Mg	0.29503		0.4681
$\beta$ Ti	0 to 47.5	cI2	Im3m	A2	W	0.3276		
Ti <sub>3</sub> Al	22 to 39	hP8	P6 <sub>3</sub> /mmc	D0 <sub>19</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	0.5775		0.4655
TiAl	48 to 69.5	tP4	P4/mmm	L1 <sub>0</sub>	AuCu	0.3957		0.4097
Ti <sub>3</sub> Al <sub>5</sub>	58 to 63(a)	tP32	I4/mbm					
TiAl <sub>2</sub>	65 to 68	tI24	I4 <sub>1</sub> /amd		Ga <sub>2</sub> Hf	0.3976		2.436
$\alpha$ TiAl <sub>2</sub>	(b)	oC12	Cmmm		Ga <sub>2</sub> Zr	0.389		3.392
$\delta$	70 to 72.5	(c)						
TiAl <sub>3</sub>	75	tI8	I4/mmm	D0 <sub>22</sub>	Al <sub>3</sub> Ti	0.3875		3.384
$\alpha$ TiAl <sub>3</sub>	75	(b,d)						
(Al)	99.3 to 100	cF4	Fm3m	A1	Cu	0.40497		

(b) Not an equilibrium phase. (b) Not shown on the assessed diagram. (c) long-period superlattice

(d) Tetragonal. A superstructure of the D0<sub>22</sub> lattice.

Table 6 Ti-Al-N 系統內各相之晶體結構及晶格常數<sup>[33,34]</sup>。

Phase type	System type	Structure type	Pearson symbol	Space group	Lattice parameter,nm		
					a	b	c
AlNTi <sub>2</sub>	Hexagonal	AlCCr <sub>2</sub>	hP8	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.2994		1.361
AlNTi <sub>3</sub>	Cubic	CaO <sub>3</sub> Ti	cP5	Pm $\bar{3}$ m	0.4112		
Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub>	Hexagonal	Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub>	hP22	P31c	0.29875		2.335

Table 7 Chemical Content of SHAPAL SH-15 ◦

	H	Analytical method
Al	62.8 %	calculation
N	32.1 %	calculation
Y	3.4 %	ICP-AES
O	1.7 %	IR-spectrometer
C	220 ppm	IR-spectrometer
Ca	150 ppm	ICP-AES
Si	56 ppm	ICP-AES
Fe	22 ppm	ICP-AES
Ti	20 ppm	ICP-AES
V	< 1 ppm	ICP-AES
Na	< 10 ppm	F-AES

ICP-AES : Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

F-AES : Flame atomic emission spectroscopy

Table 8 CP-Ti 化學成分列表

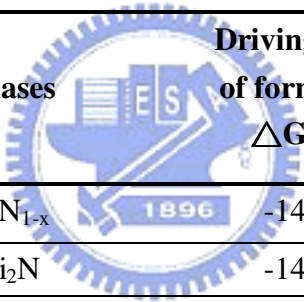
PARAMETER	UNITS	RESULTS
Al	ppm	1.15
As	ppm	1.65
Ca	ppm	<0.2
Cr	ppm	0.4
Cu	ppm	0.29
Fe	ppm	12.5
Hg	ppm	<0.1
Nb	ppm	0.6
Ni	ppm	4.85
Rh	ppm	<0.15
Sb	ppm	1.85
Si	ppm	1.05
Sn	ppm	0.3
V	ppm	0.45
Zr	ppm	0.6

Table 9 擴散實驗條件

Exp	陶瓷	金屬	反應條件	壓力	保護氣氛
1	TiN	Cp-Ti	1000°C/36hr	10MPa	Ar
2	TiN	CP-Ti	1300°C/36hr		
3	TiN	CP-Ti	1400°C/36hr		
4	TiN	CP-Ti	1500°C/36hr		

Exp	陶瓷	陶瓷	反應條件	壓力	保護氣氛
1	TiN	AlN	1000°C/36hr	9.8MPa	Ar
2	TiN	AlN	1300°C/36hr		
3	TiN	AlN	1400°C/36hr		

Table 10 Calculated Driving Forces Forces of Various Phases Under the Metastable Equilibrium Between TiN and ( $\beta$ -Ti)



Phases	Driving force of formation $\Delta G/RT$
TiN <sub>1-x</sub>	-14.56
Ti <sub>2</sub> N	-14.25
$\alpha$ -Ti	-7.13
Liquid	9.13
$\beta$ -Ti	122.2

Table 11 TiN/Ti在1000°C經過36小時擴散反應後之SEM/EDS定量成分分析

Layer	Content of element,at%			Phase	
	Ti	N	Total	compound	structure
a	51.45	48.55	100	$\delta$ -TiN	cubic
b	79~82	18~21	100	$\epsilon$ -TiN	tetragonal
c	89~91	9~11	100	$\alpha$ -Ti (N)	hexagonal

Table 12 TiN/Ti在1300°C經過36小時擴散反應後之SEM/EDS定量成分分析

Layer	Content of element,at%			Phase	
	Ti	N	Total	compound	structure
a	47.17	52.83	100	$\delta$ -TiN	cubic
b	74~76	24~26	100	$\epsilon$ -TiN	tetragonal
c	77~80	20~23	100	$\alpha$ -TiN <sub>0.3</sub>	hexagonal
d	82~84	16~18	100	$\alpha$ -Ti(N)	hexagonal



Table 13 TiN/Ti在1400°C經過36小時擴散反應後之SEM/EDS定量成分分析

Layer	Content of element,at%			Phase	
	Ti	N	Total	compound	structure
a	47.51	52.49	100	$\delta$ -TiN	cubic
b	64~68	32~36	100	$\epsilon$ -Ti <sub>2</sub> N~TiN <sub>1-x</sub>	tetragonal~cubic
c	75~77	23~25	100	$\epsilon$ -TiN	tetragonal
d	78~81	19~22	100	$\alpha$ -TiN <sub>0.3</sub>	hexagonal
e	87~89	11~13	100	$\alpha$ -Ti(N)	hexagonal

Table 14 TiN/Ti在1500°C經過36小時擴散反應後之SEM/EDS定量成分分析

Layer	Content of element,at%			Phase	
	Ti	N	Total	compound	structure
a	51.21	48.79	100	$\delta$ -TiN	cubic
b	63~65	35~37	100	TiN <sub>1-x</sub>	cubic
c	90~92	8~10	100	$\alpha$ -Ti(N)+	hexagonal+
	65~67	33~35		TiN <sub>1-x</sub>	cubic
d	56~68	32~44	100	$\epsilon$ -Ti <sub>2</sub> N~TiN <sub>1-x</sub>	tetragonal~cubic
f	75~79	21~25	100	$\epsilon$ -TiN	tetragonal
g	88~90	10~12	100	$\alpha$ -Ti(N)	hexagonal

Table15 氮化鈦與鈦界面擴散反應結果

氮化鈦與鈦之擴散反應結果				
實驗條件	XRD		SEM	
	生成相	結構	生成物	結構
36小時	1000°C	$\alpha$ -Ti	hexagonal	$\alpha$ -Ti hexagonal
	1300°C	$\epsilon$ -TiN	tetragonal	$\epsilon$ -TiN tetragonal
		$\alpha$ -TiN <sub>0.3</sub>	hexagonal	$\alpha$ -TiN <sub>0.3</sub> hexagonal
	1400°C	Ti <sub>2</sub> N	tetragonal	Ti <sub>2</sub> N~TiN <sub>1-x</sub> tetragonal~cubic
		$\epsilon$ -TiN	tetragonal	$\epsilon$ -TiN tetragonal
$\alpha$ -TiN <sub>0.3</sub>		hexagonal	$\alpha$ -TiN <sub>0.3</sub> hexagonal	
1500°C	TiN	cubic	TiN <sub>1-x</sub> cubic	
	Ti <sub>2</sub> N	tetragonal	TiN <sub>1-x</sub> / $\alpha$ -Ti cubic/hexagonal	
	$\epsilon$ -TiN	tetragonal	Ti <sub>2</sub> N~TiN <sub>1-x</sub> tetragonal~cubic	
	$\alpha$ -TiN <sub>0.3</sub>	hexagonal	$\epsilon$ -TiN tetragonal	

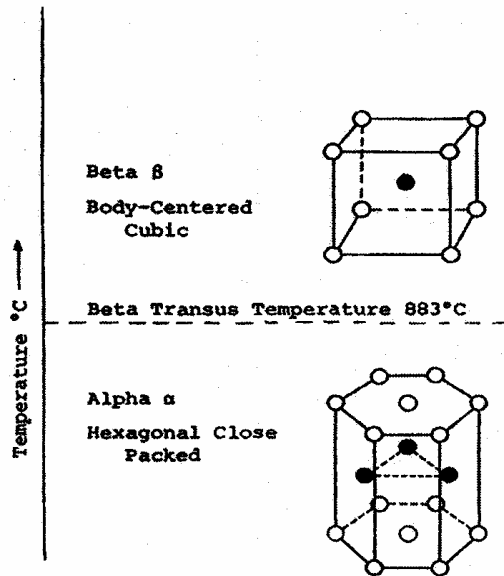


Fig. 2-1 純鈦之同素晶體結構圖<sup>[15]</sup>。

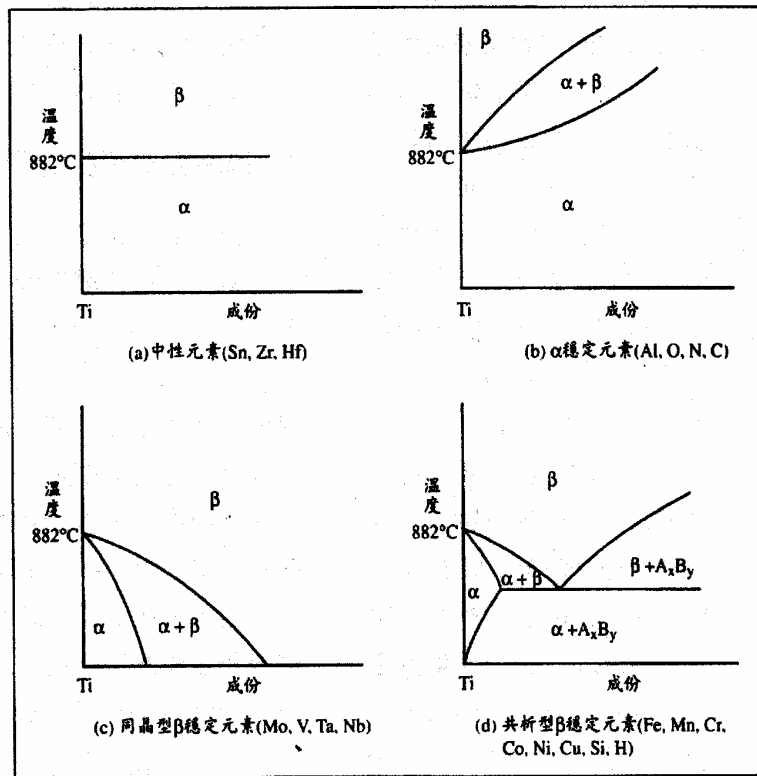


Fig. 2-2 合金元素對鈦結晶相之影響<sup>[16]</sup>。

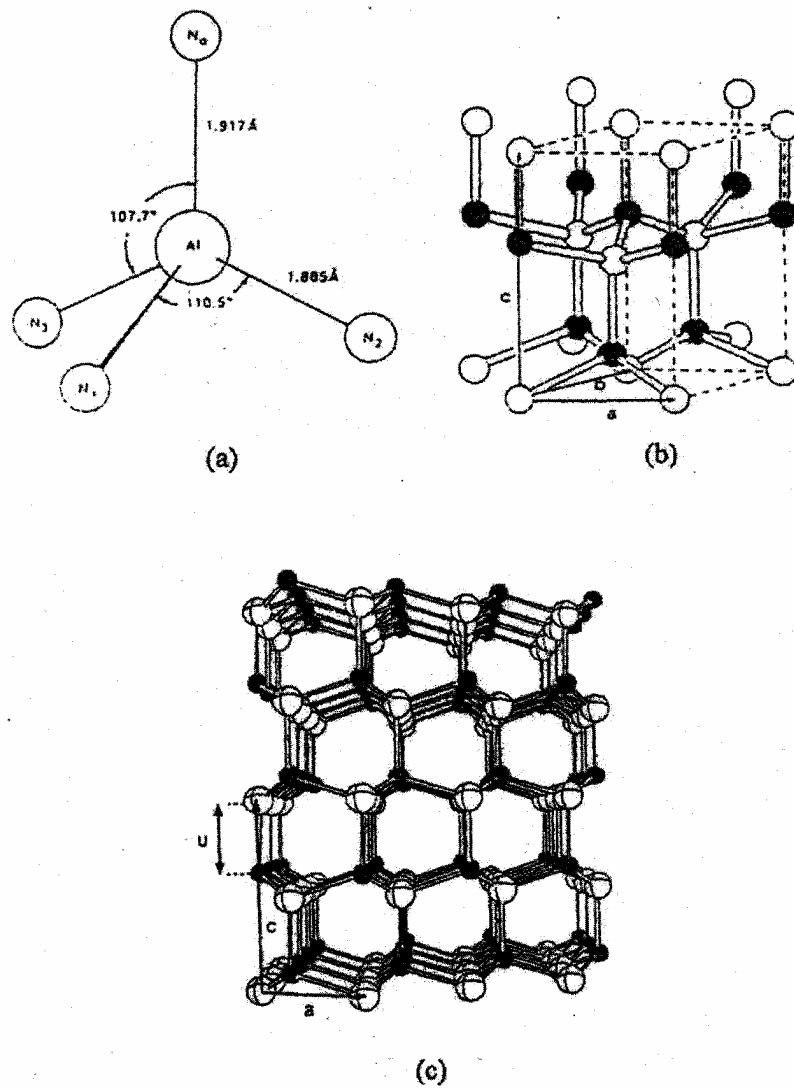


Fig. 2-3 氮化鋁結構:(a)變形四面體；(b)單位晶胞圖；  
(c)纖鋅礦結構立體圖<sup>[18]</sup>。

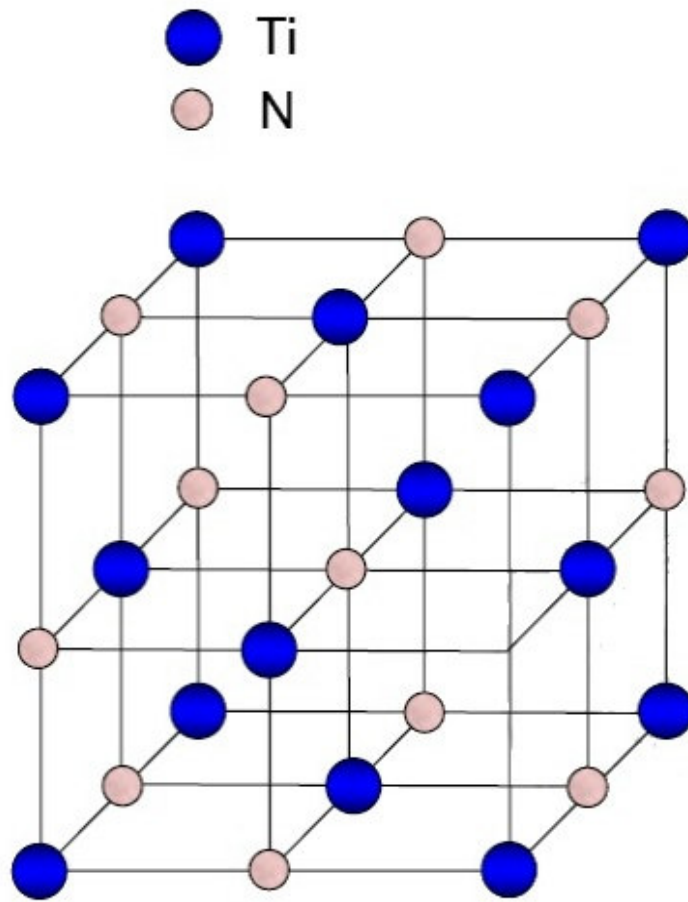


Fig. 2-4 氮化鈦結構。

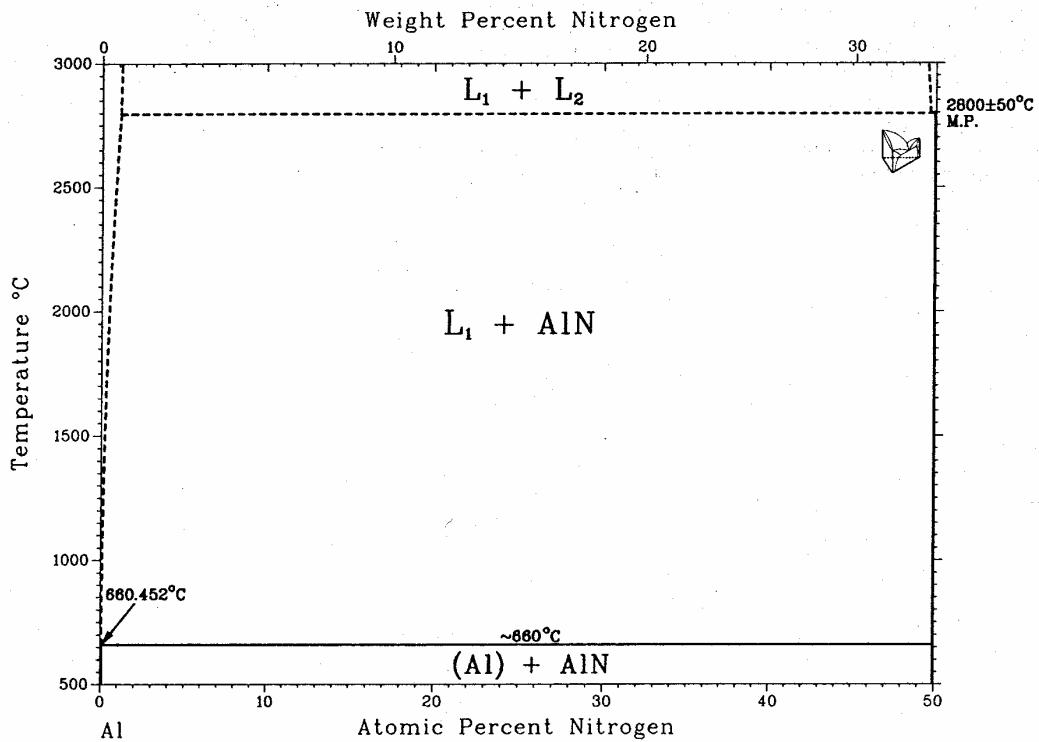


Fig. 2-5 Al-N 之二元平衡相圖<sup>[23]</sup>。

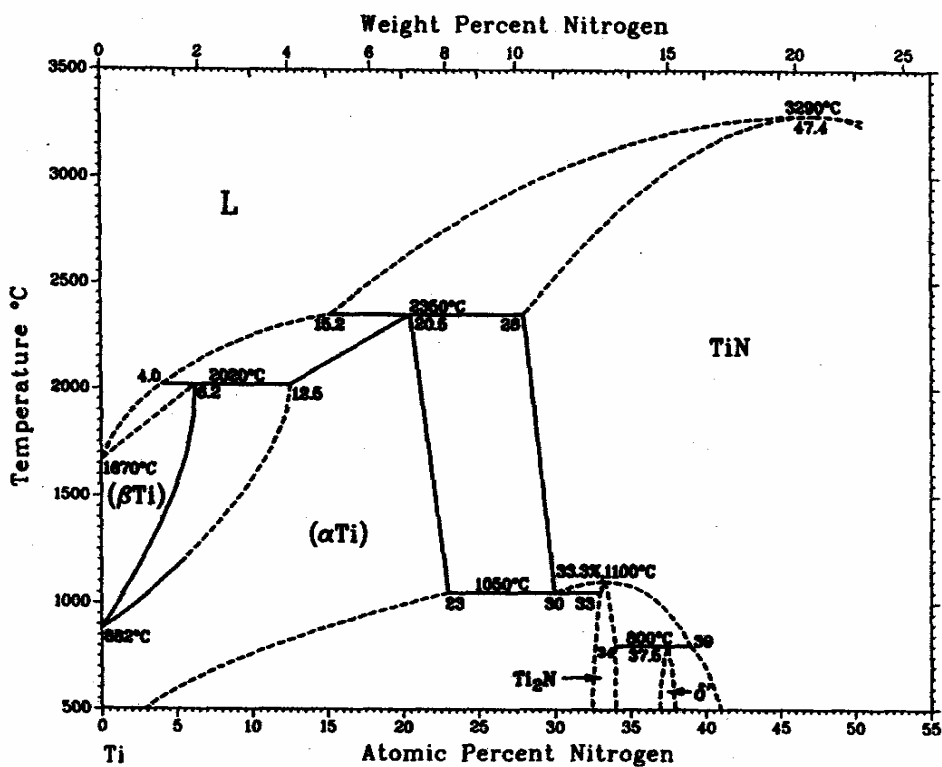


Fig. 2-6 Ti-N 之二元平衡相圖<sup>[23]</sup>。

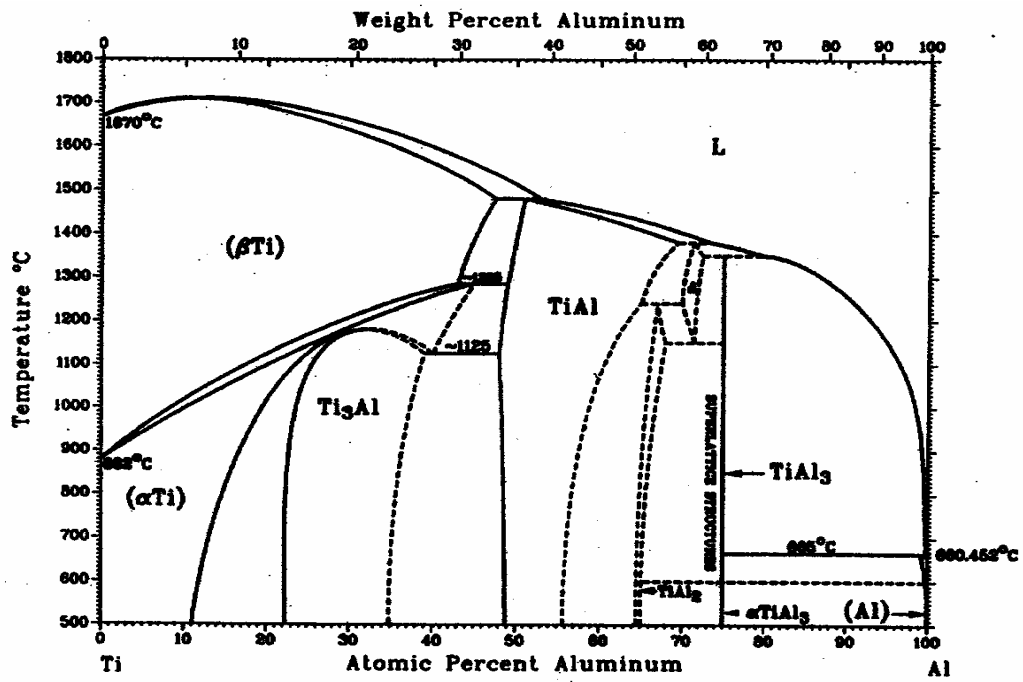


Fig. 2-7 Ti-Al 之二元平衡相圖<sup>[23]</sup>。

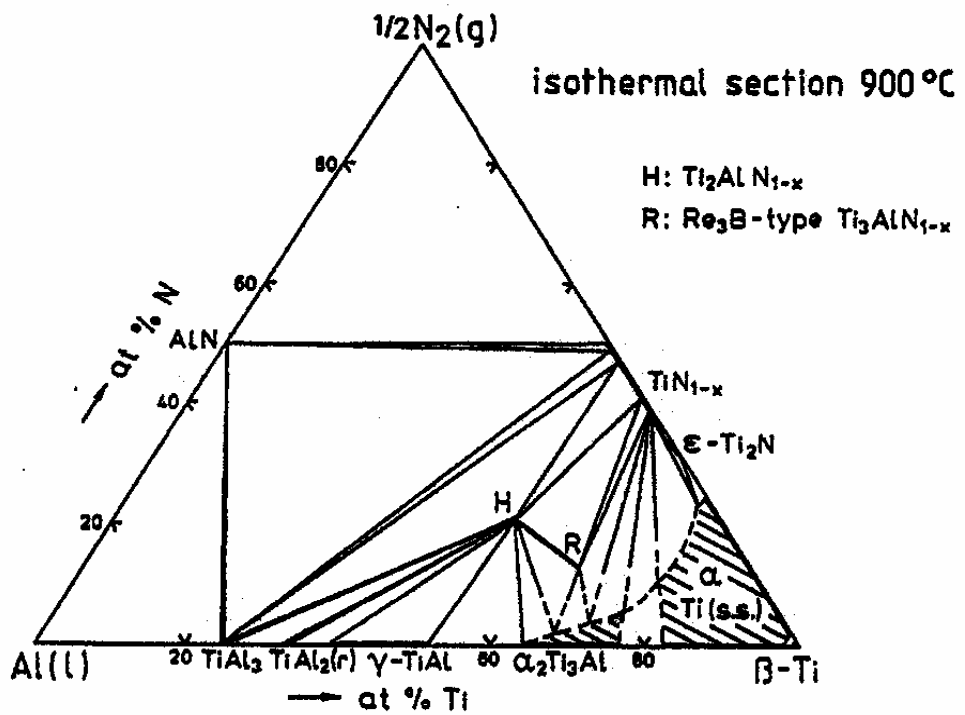


Fig. 2-8 Ti-Al-N 三元相圖在 900°C 時的等溫截面圖<sup>[33]</sup>。



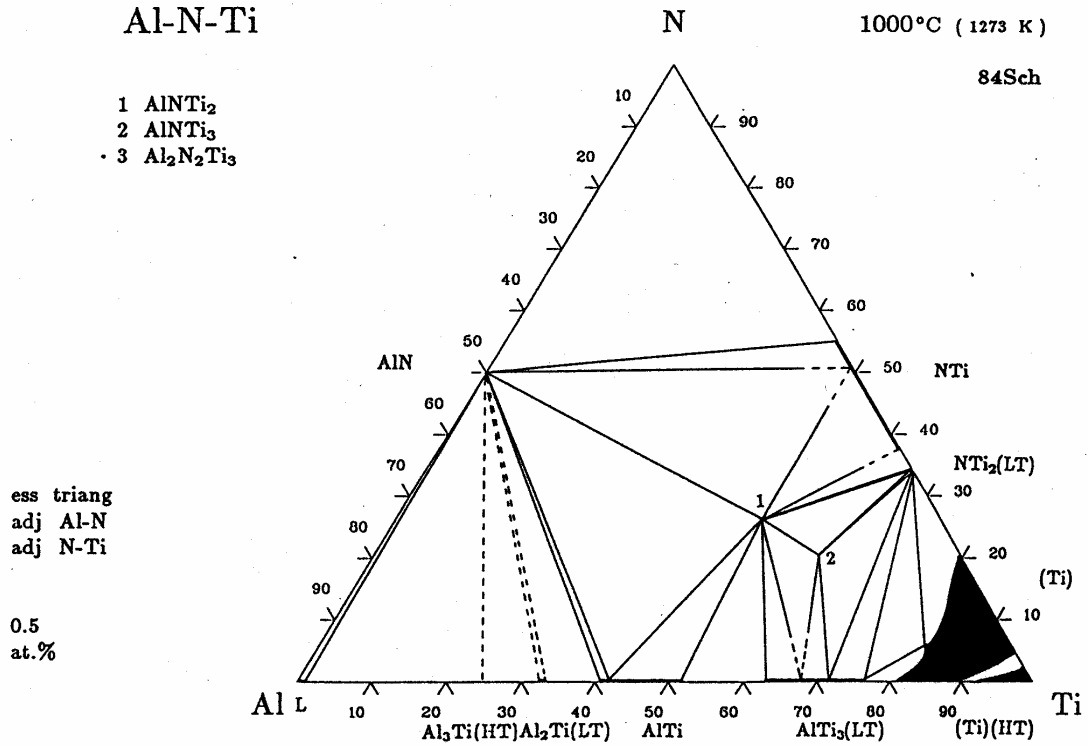


Fig. 2-9 Ti-Al-N 三元相圖在 1000°C 時的等溫截面圖<sup>[34]</sup>。

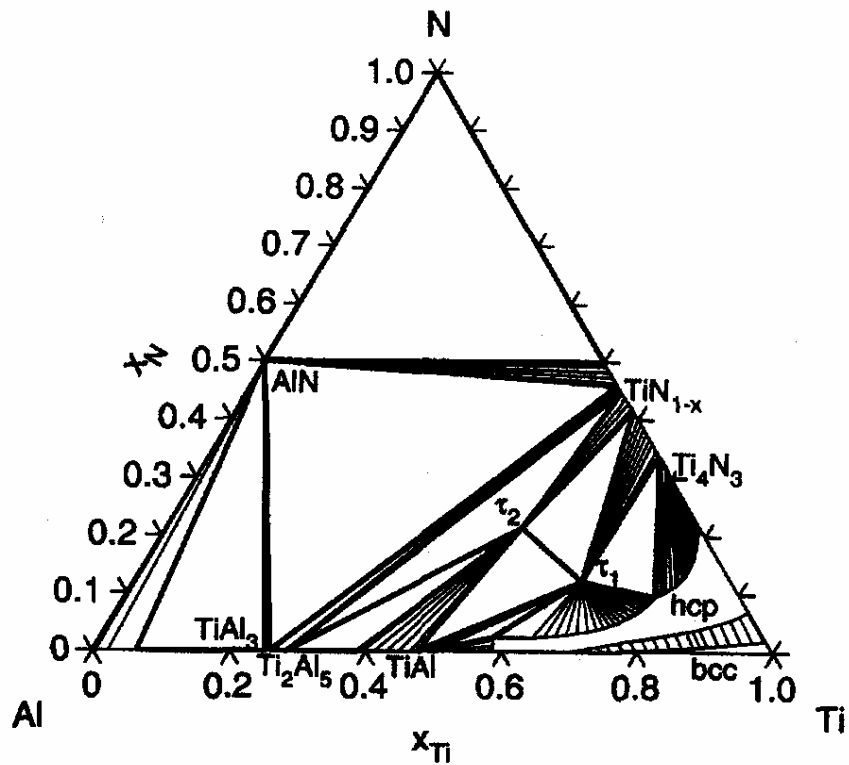


Fig. 2-10 Ti-Al-N 三元相圖在 1200°C 時的等溫截面圖<sup>[33]</sup>。

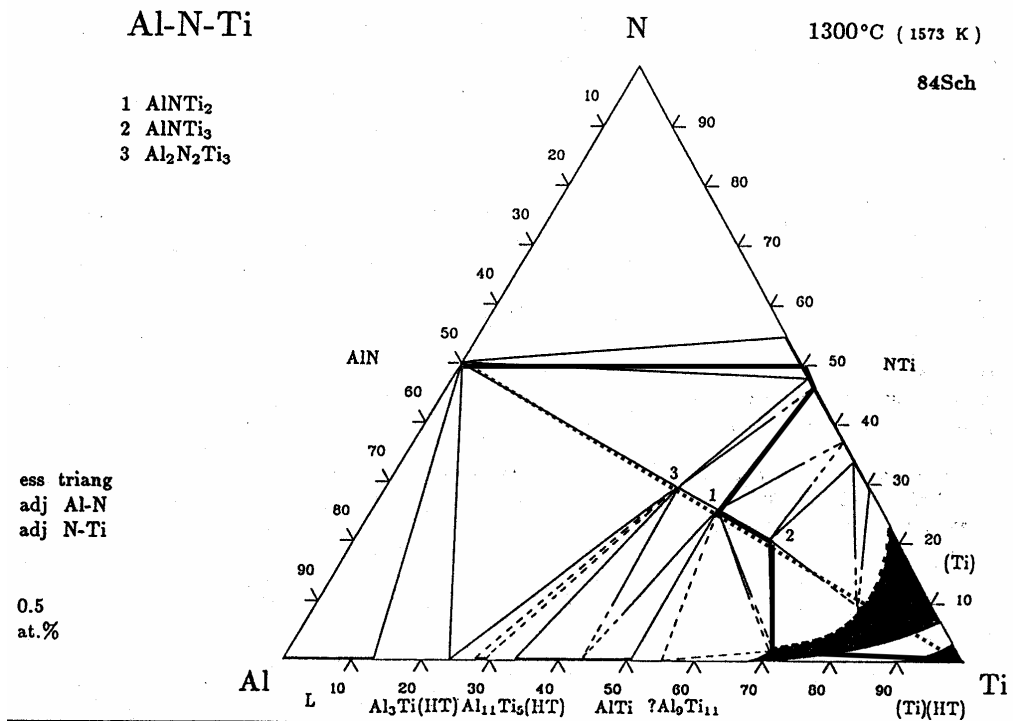
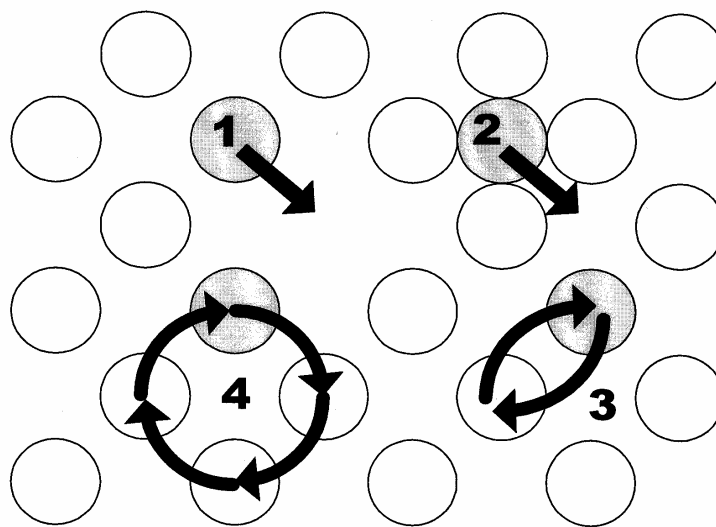


Fig. 2-11 Ti-Al-N 三元相圖在 1300°C 時的等溫截面圖<sup>[34]</sup>。



- 1 : vacancy
- 2 : Interstitial
- 3 : Direct exchange
- 4 : Cyclic exchange

Fig. 2-12 原子擴散機制圖。

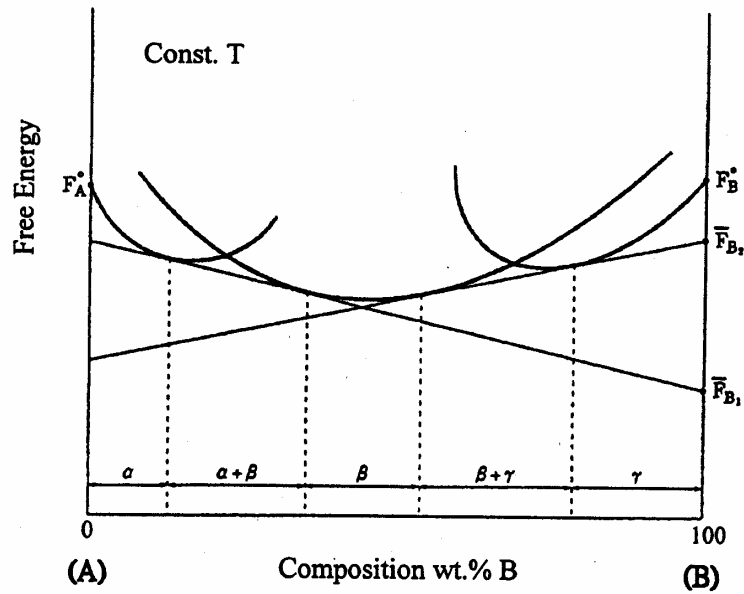


Fig. 2-13 定溫下  $\alpha$ 、 $\beta$  及  $\gamma$  相的自由能對組成之曲線圖。

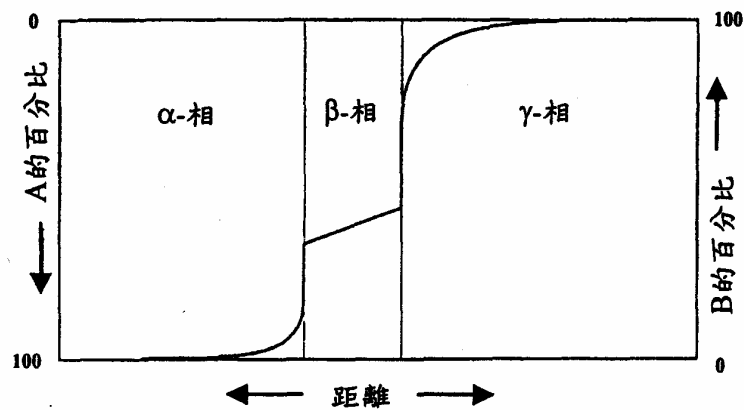


Fig. 2-14 由 A 與 B 所組成的擴散偶，再某一固定溫度下界面處會呈現出層狀結構，此結構中每一層都符合相圖中的某一單相區，而層與層界面處為兩相區。圖中曲線代表界面中元素 B 的組成變化。

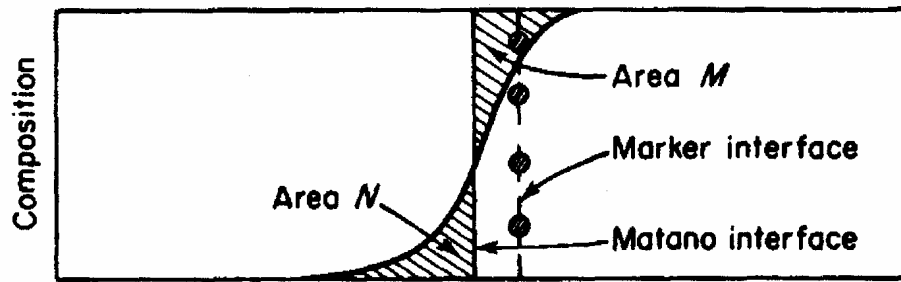


Fig. 2-15 Matano 界面之位置。

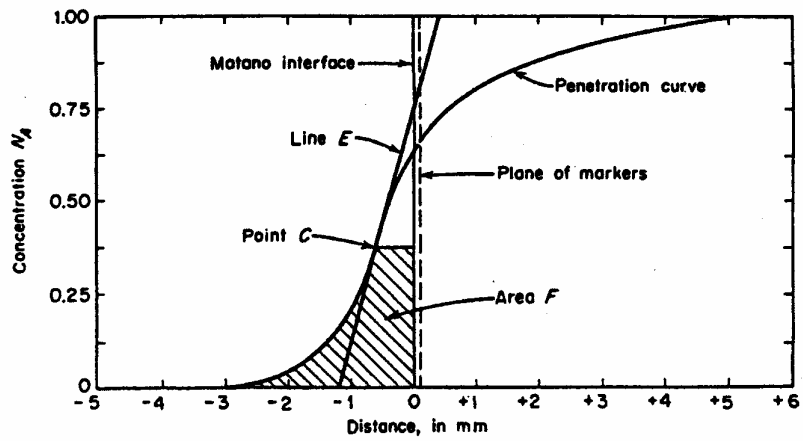


Fig. 2-16 假想之擴散數據曲線。

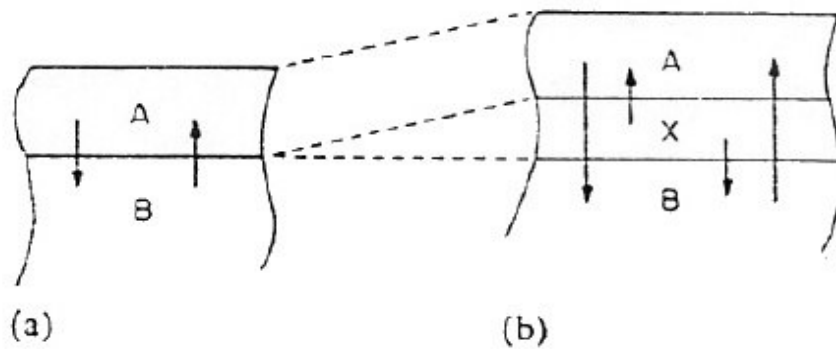


Fig. 2-17 (a) 於 B 基材上沉積一層薄膜 A；(b) 在 A、B 兩材料中置入擴散阻障層 X。

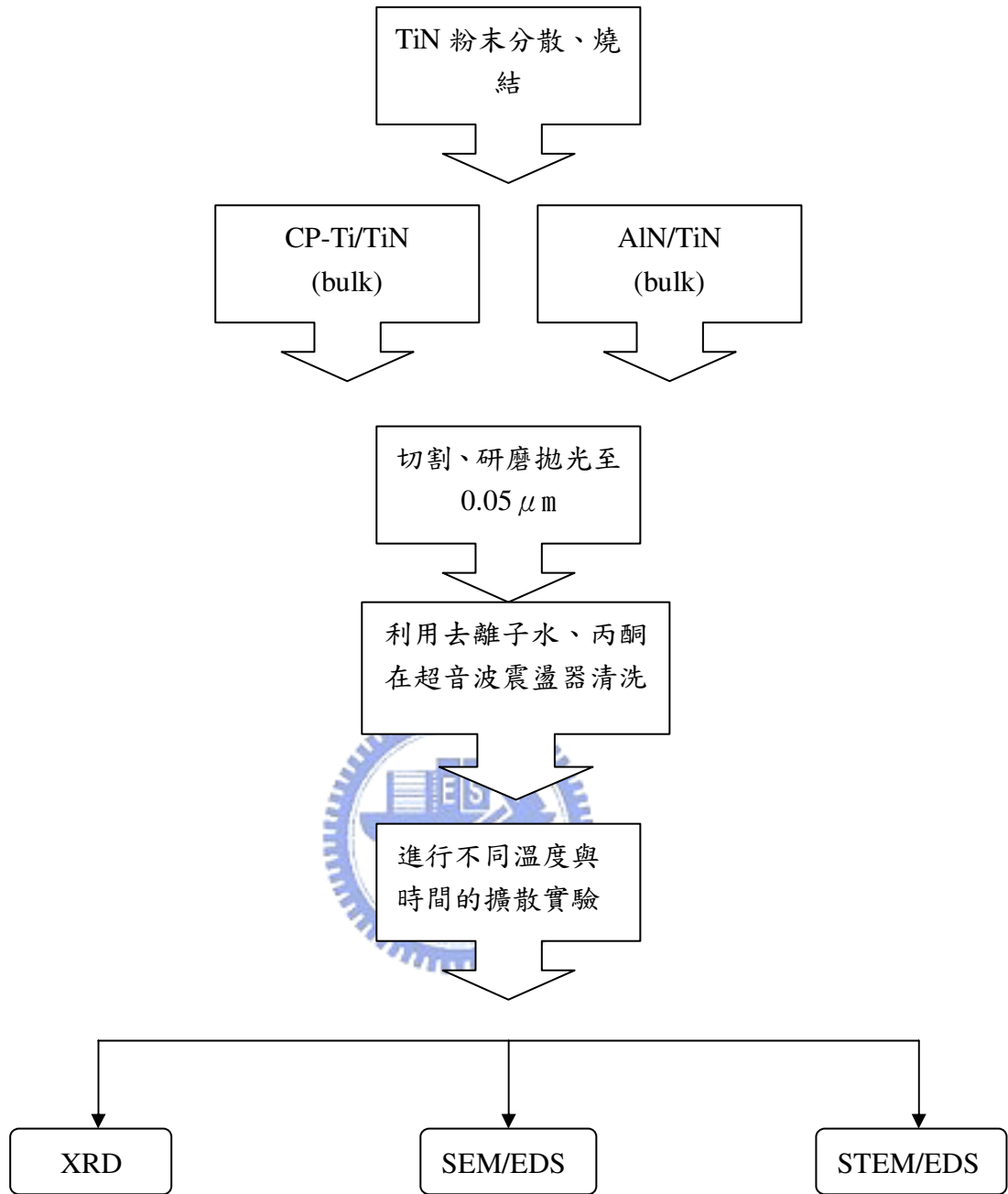


Fig.3-1 擴散反應實驗流程圖。

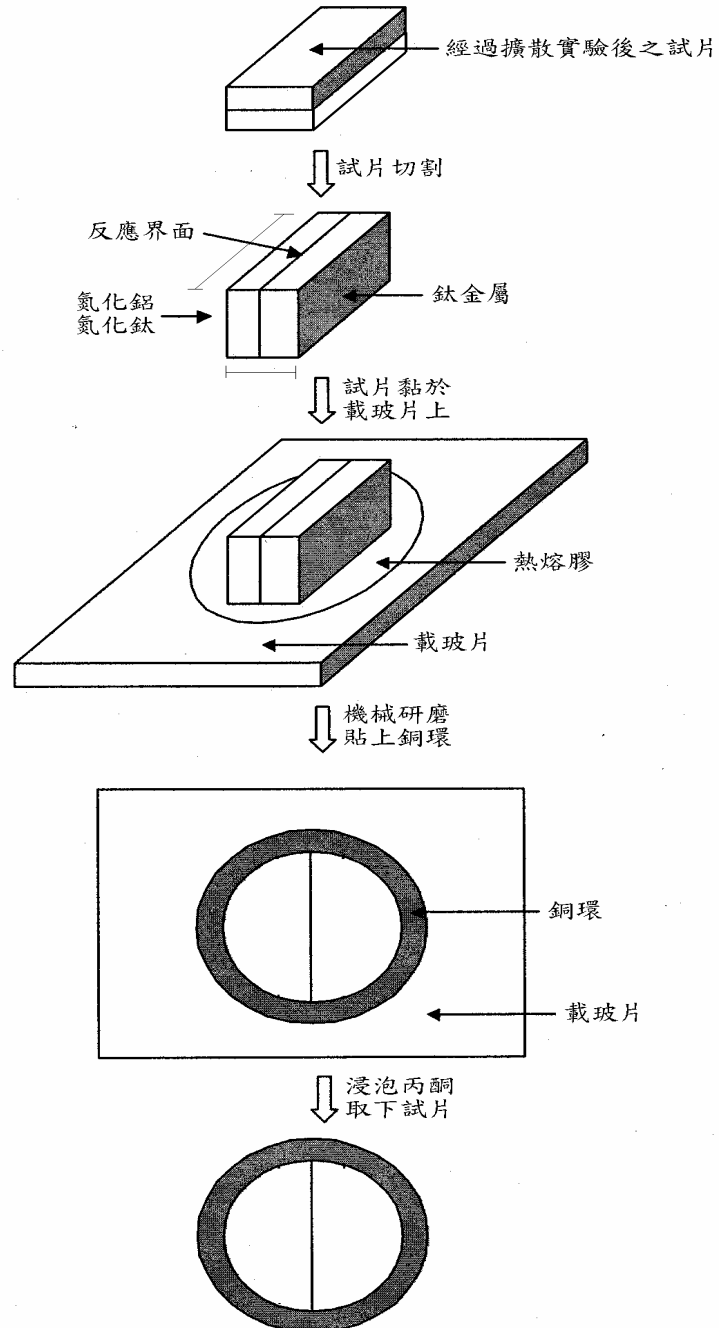


Fig. 3-2 穿透式電子顯微鏡痕截面試片準備流程圖。

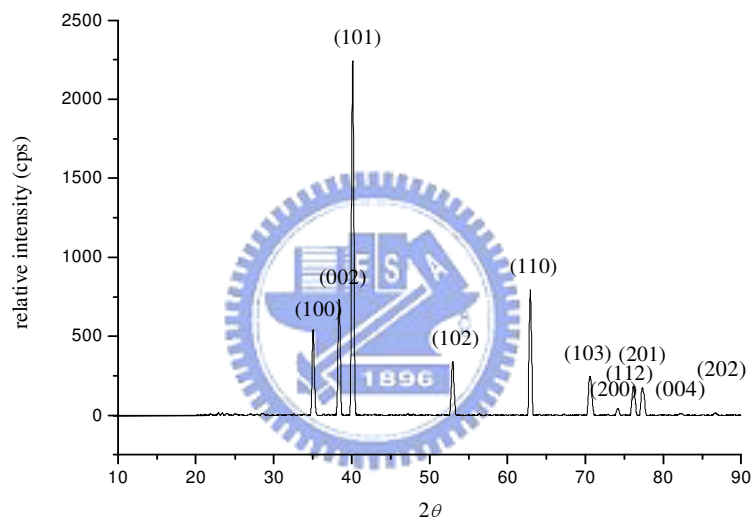


Fig.4-1 擴散反應前  $\alpha$ -Ti 試片之 XRD 繞射光譜圖。

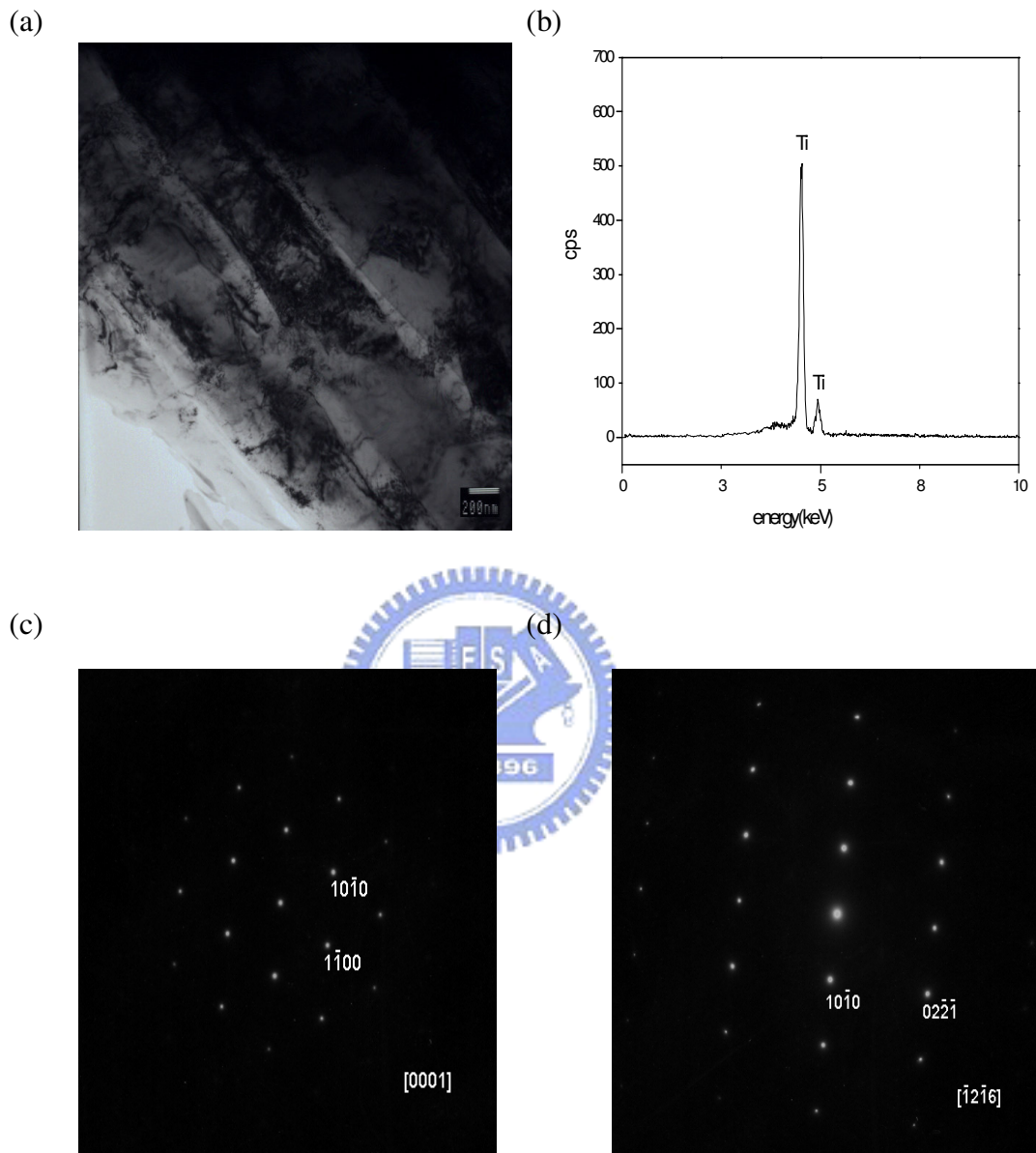


Fig. 4-2 (a)  $\alpha$ -Ti 之明視野像(BFI); (b)  $\alpha$ -Ti 之 EDS 分析光譜; (c)SADP  $Z=[0001]$ ; (d)SADP  $Z=[\bar{1}2\bar{1}6]$ 。



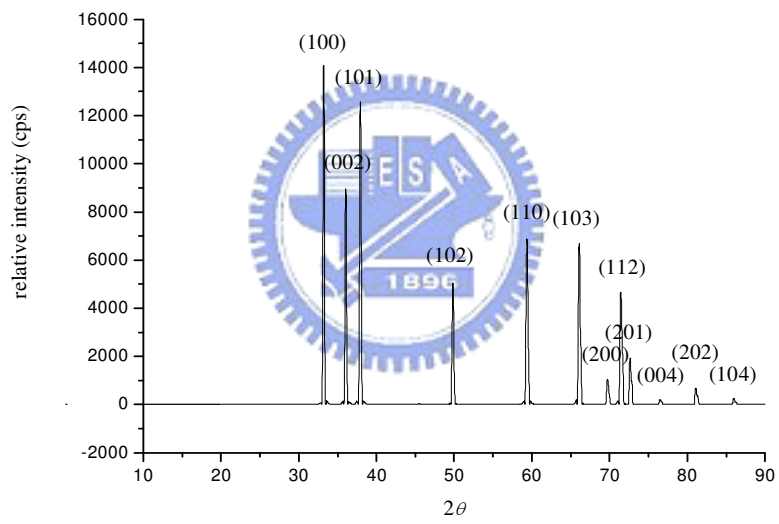


Fig.4-3 擴散反應前 AlN 試片之 XRD 繞射光譜圖。

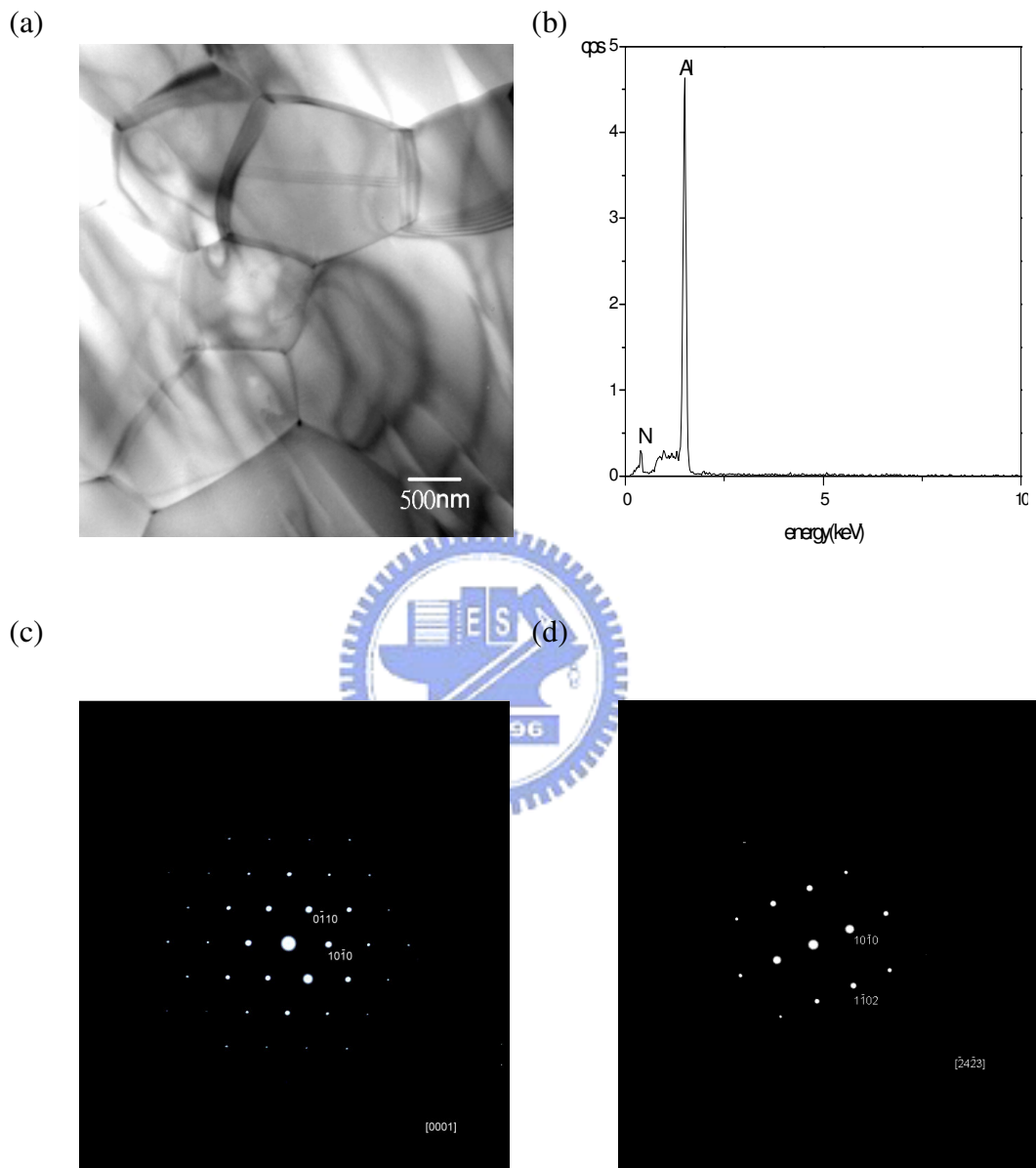


Fig. 4-4 (a) AlN 之明視野像(BFI);(b) AlN 之 EDS 分析光譜;

(c)SADP Z=[0001] ; (d)SADP Z=[ $\bar{2}$  4  $\bar{2}$  3] 。

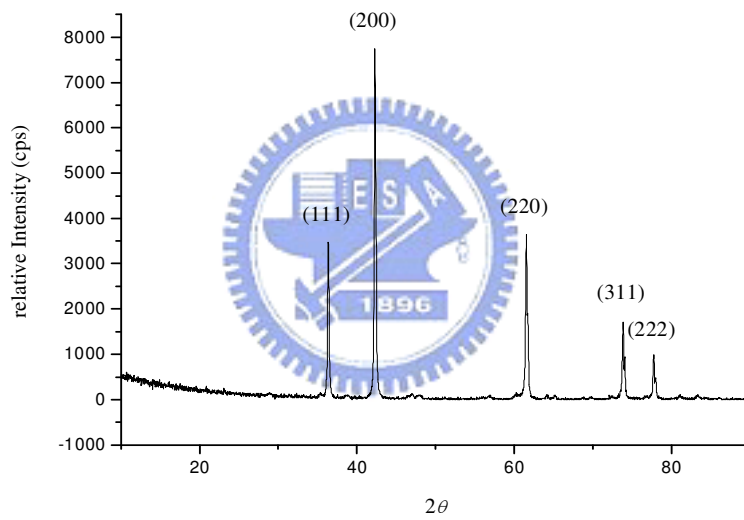
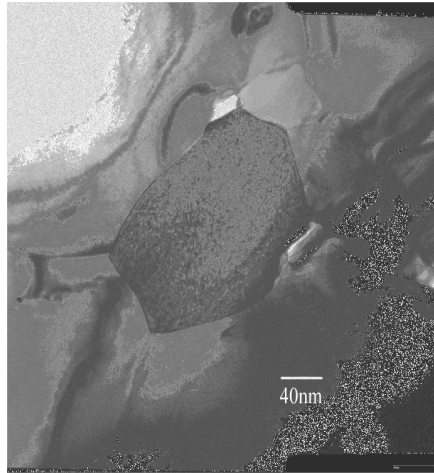
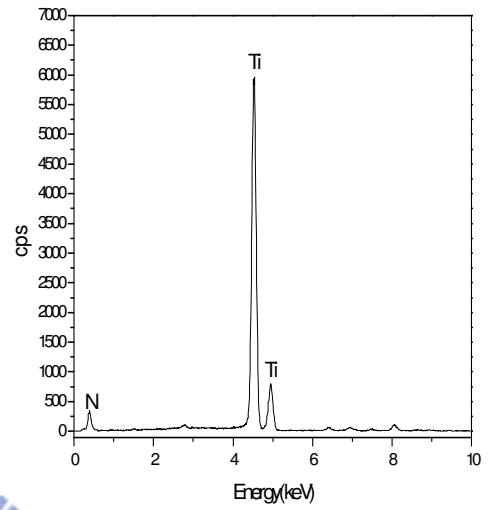


Fig.4-5 擴散反應前 TiN 試片之 XRD 繞射光譜圖。

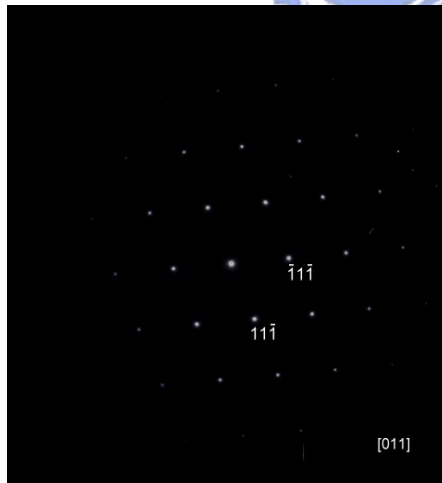
(a)



(b)



(c)



(d)



Fig. 4-6 (a) TiN 之明視野像(BFI);(b) TiN 之 EDS 分析光譜;  
(c)SADP Z=[011];(d)SADP Z=[ $\bar{1}11$ ]。

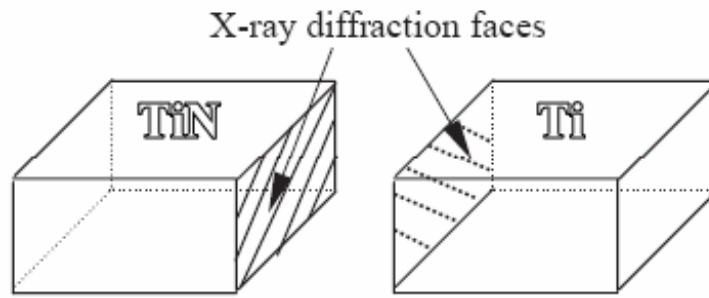
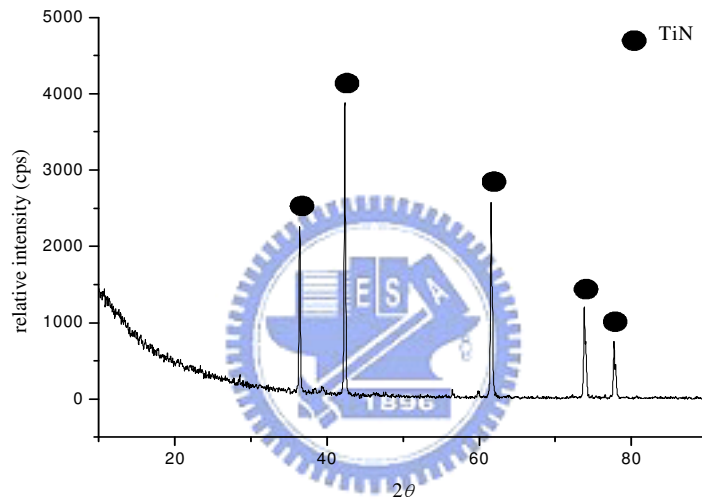


Fig. 4-7 TiN/Ti 之 XRD 試片示意圖。

(a)



(b)

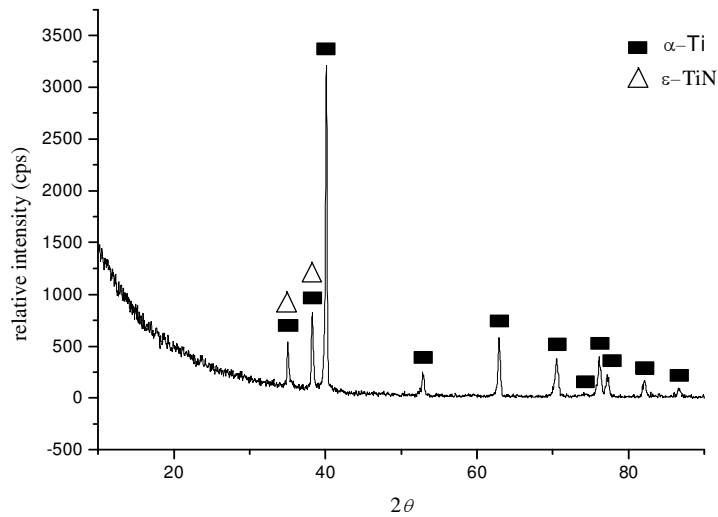


Fig. 4-8 Ti/TiN 經過 1000°C/36hr 擴散反應介面(a)TiN 側之 XRD 繞射圖；  
(b)Ti 側之 XRD 繞射圖。

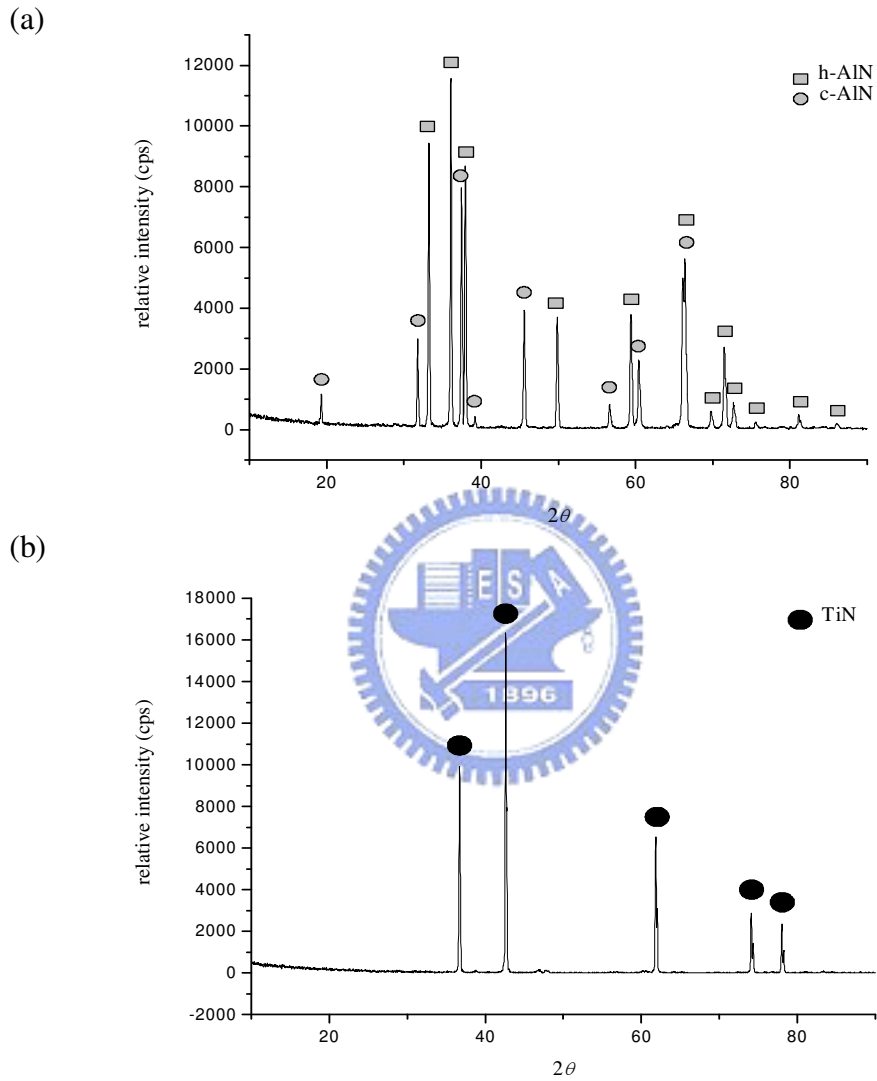


Fig. 4-9 AlN/TiN 經過 1000°C/36hr 擴散反應介面(a)AlN 側之 XRD 繞射圖；  
(b)TiN 側之 XRD 繞射圖。

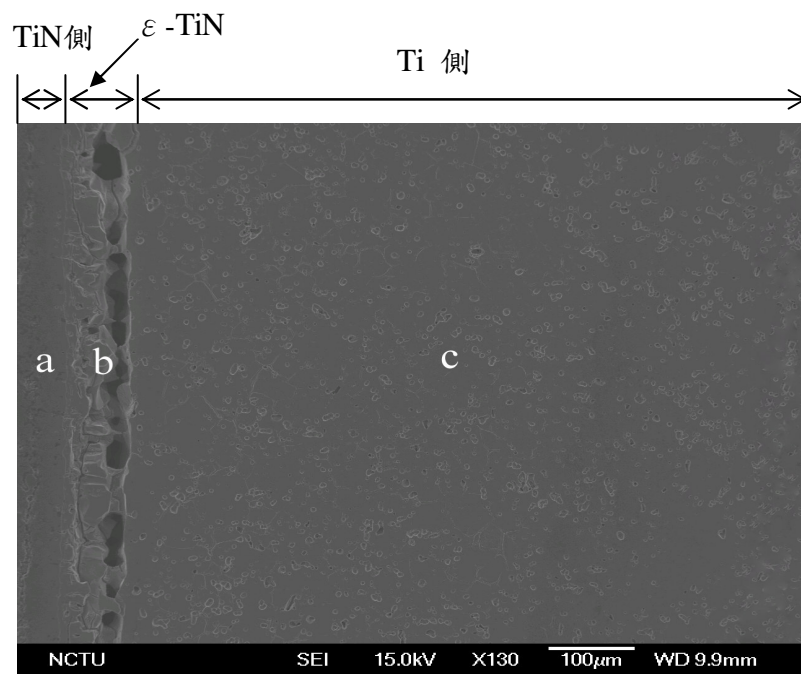


Fig. 4-10 TiN/Ti 在 1000°C 經過 36hrs 1atm/Ar 擴散反應後界面微觀結構圖。

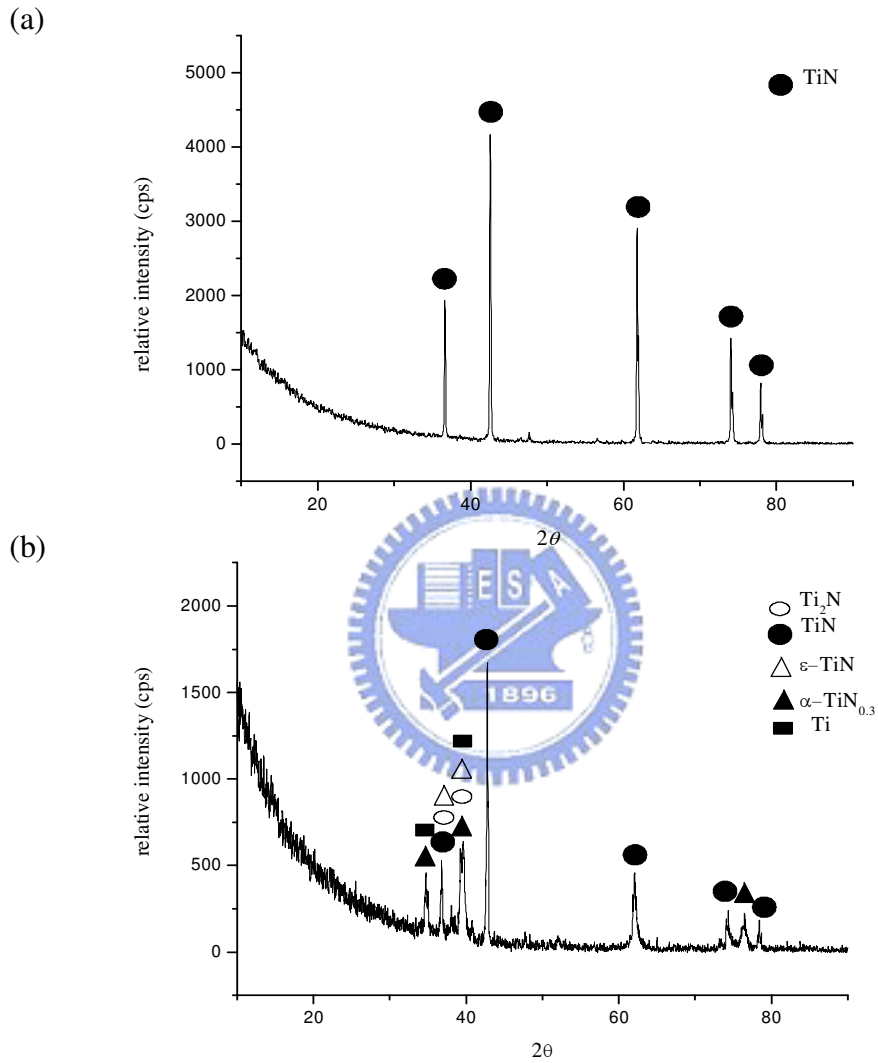
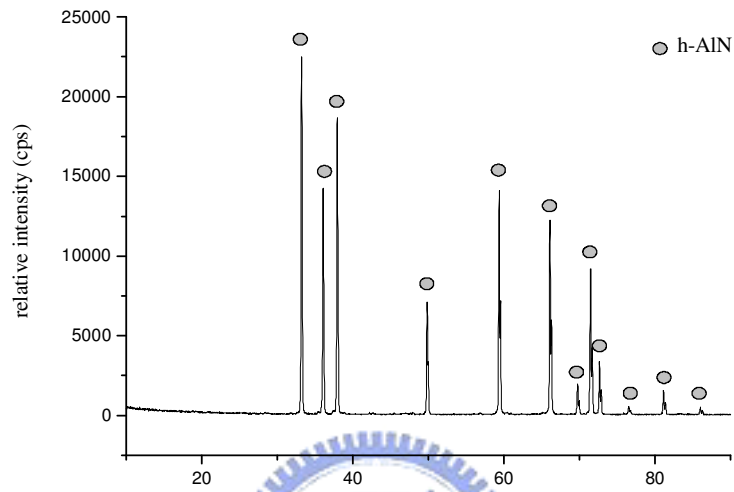


Fig. 4-11 Ti/TiN 經過 1300°C/36hr 擴散反應界面(a)TiN 側之 XRD 繞射圖；  
(b) Ti 側之 XRD 繞射圖。



(a)



(b)

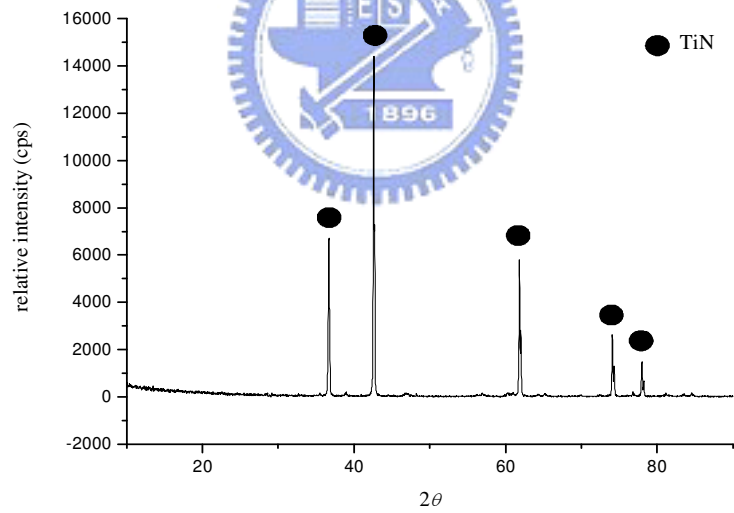


Fig. 4-12 AlN/TiN 經過 1300°C/36hr 擴散反應介面(a)AlN 側之 XRD 繞射圖；  
(b)TiN 側之 XRD 繞射圖。

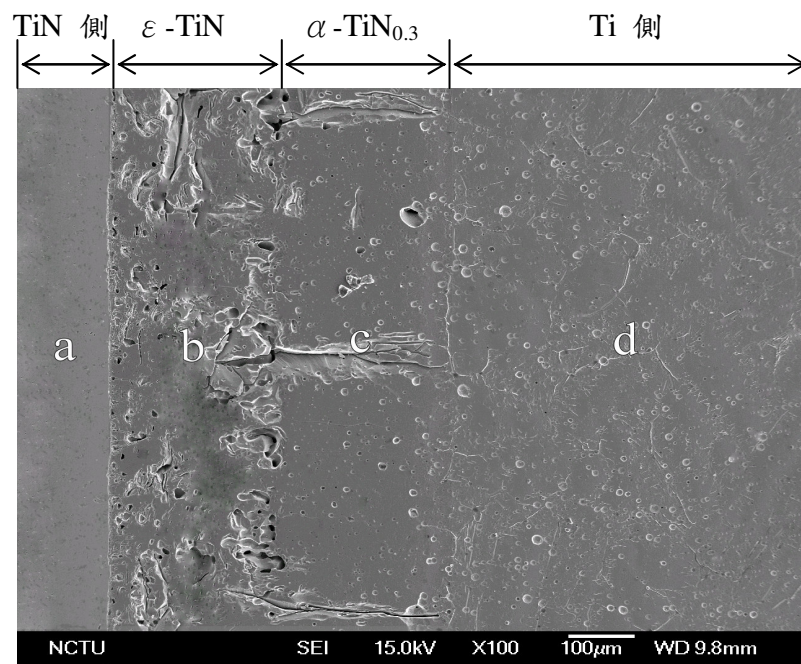


Fig. 4-13 TiN/Ti 在 1300°C 經過 36hrs 1atm/Ar 擴散反應後界面微觀結構圖。

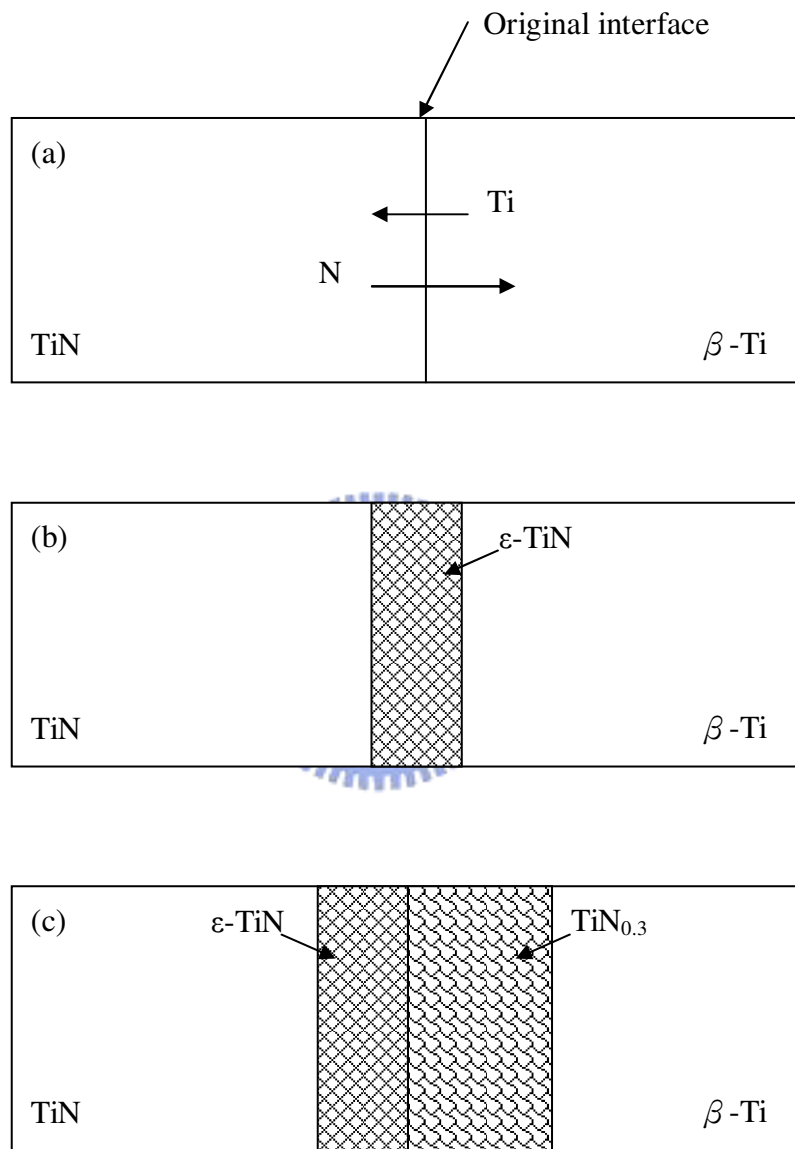


Fig. 4-14 TiN 與 Ti 經過 1300°C/36hrs 擴散反應之示意圖。

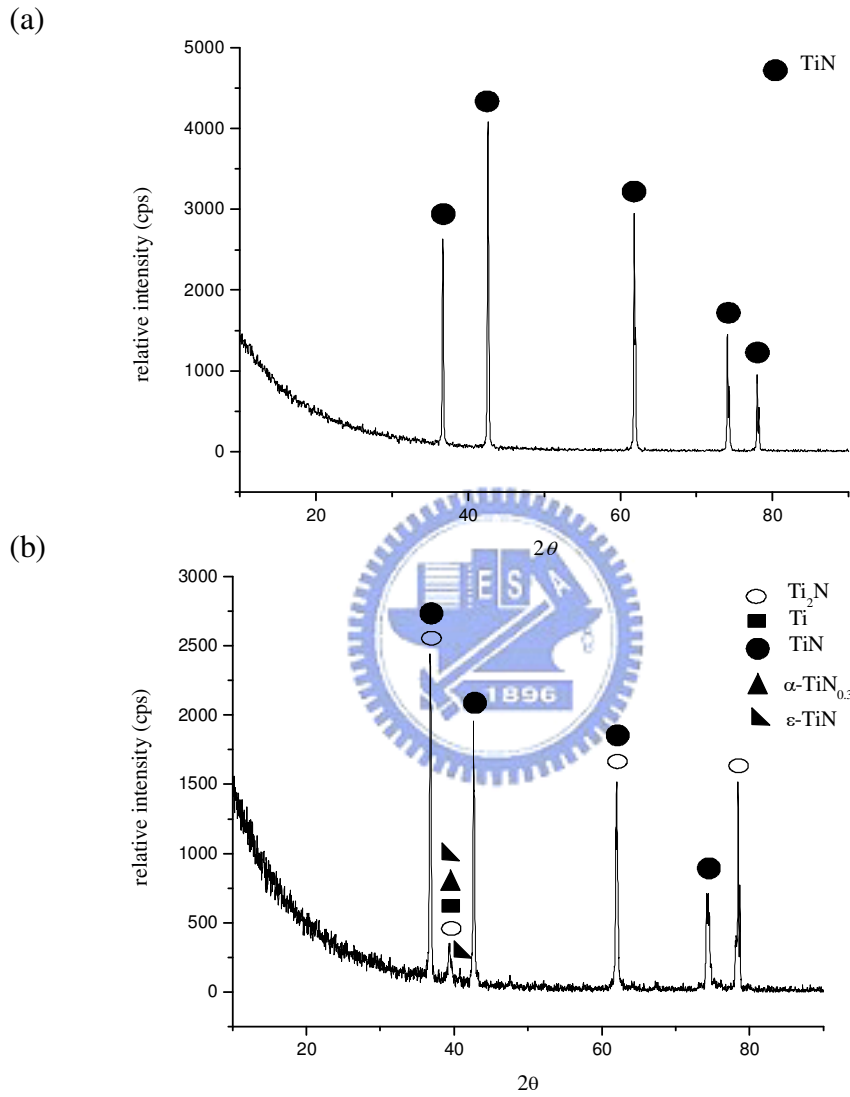


Fig. 4-15 Ti/TiN 經過 1400°C/36hr 擴散反應介面(a)TiN 側之 XRD 繞射圖；  
(b)Ti 側之 XRD 繞射圖。

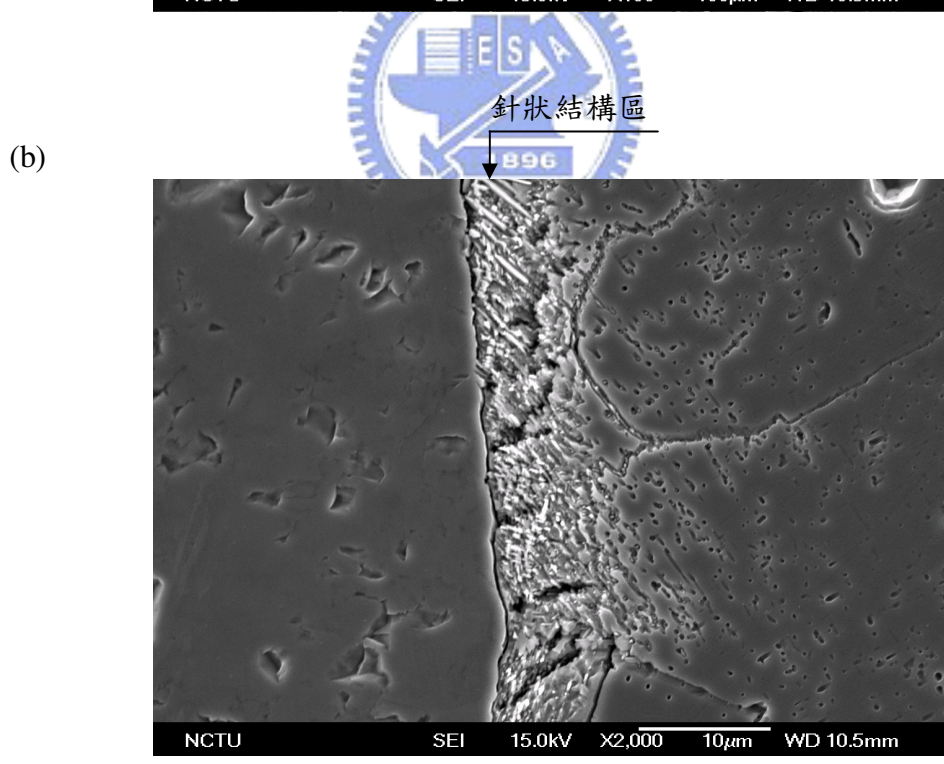
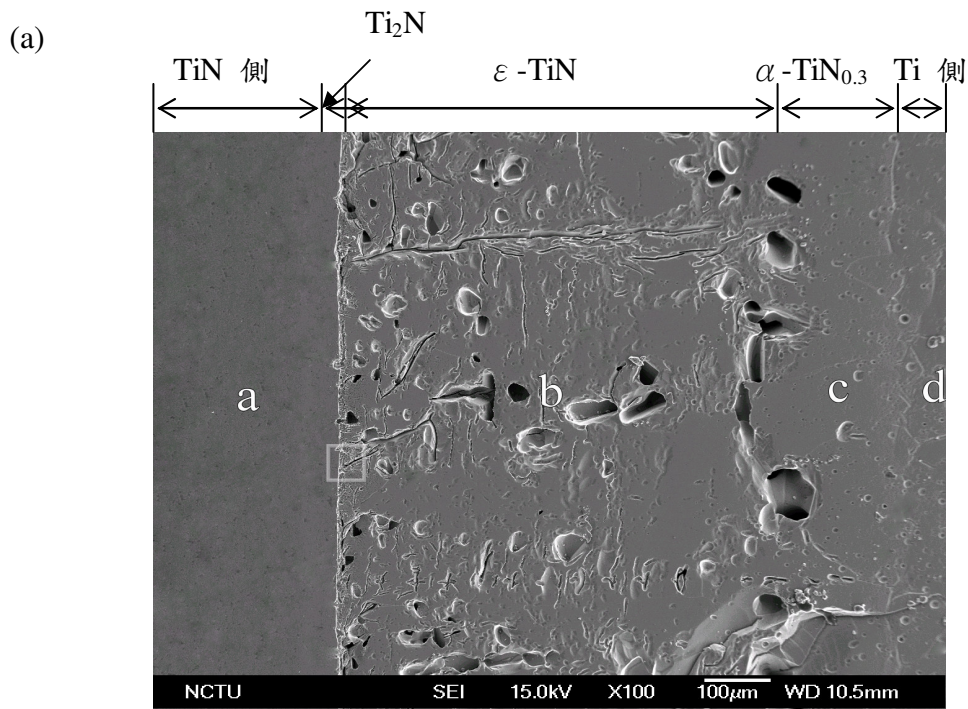


Fig. 4-16(a) TiN/Ti 在 1400°C 經過 36hrs 1atm/Ar 擴散反應後界面微觀結構圖；  
 (b) 針狀區局部放大影像。

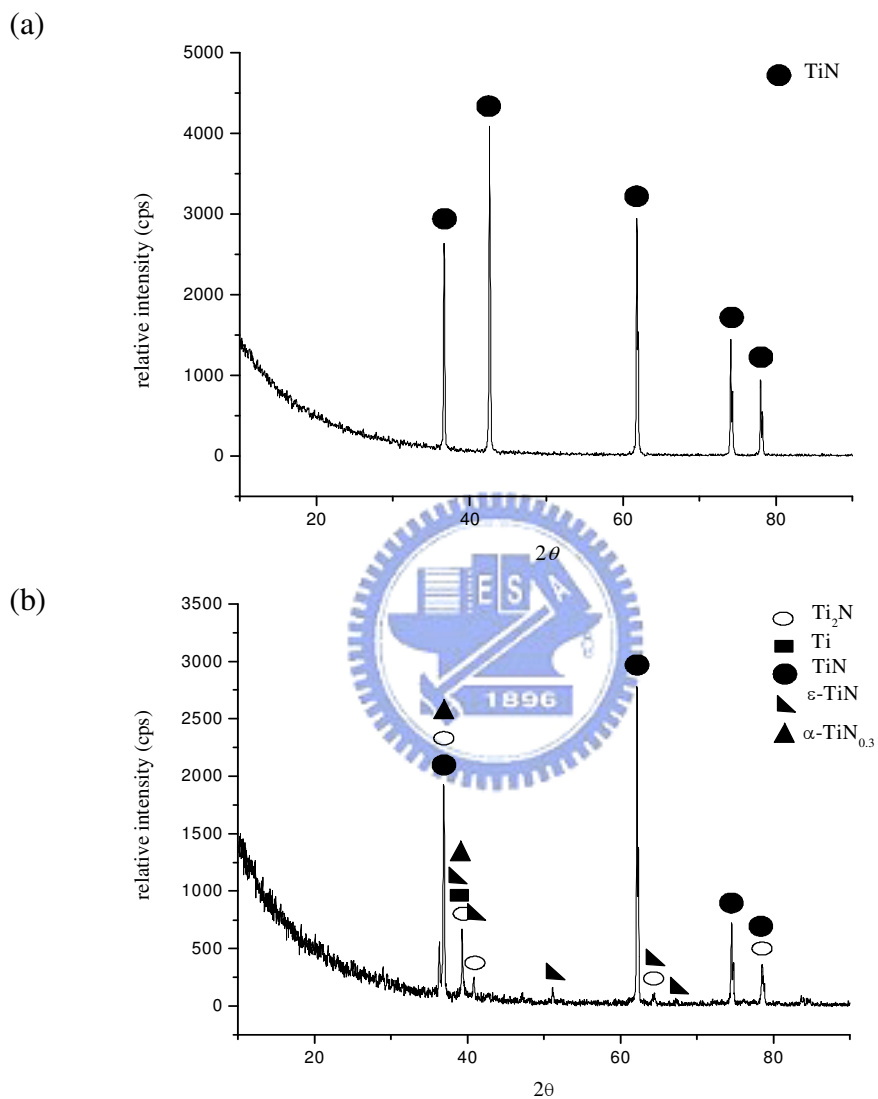
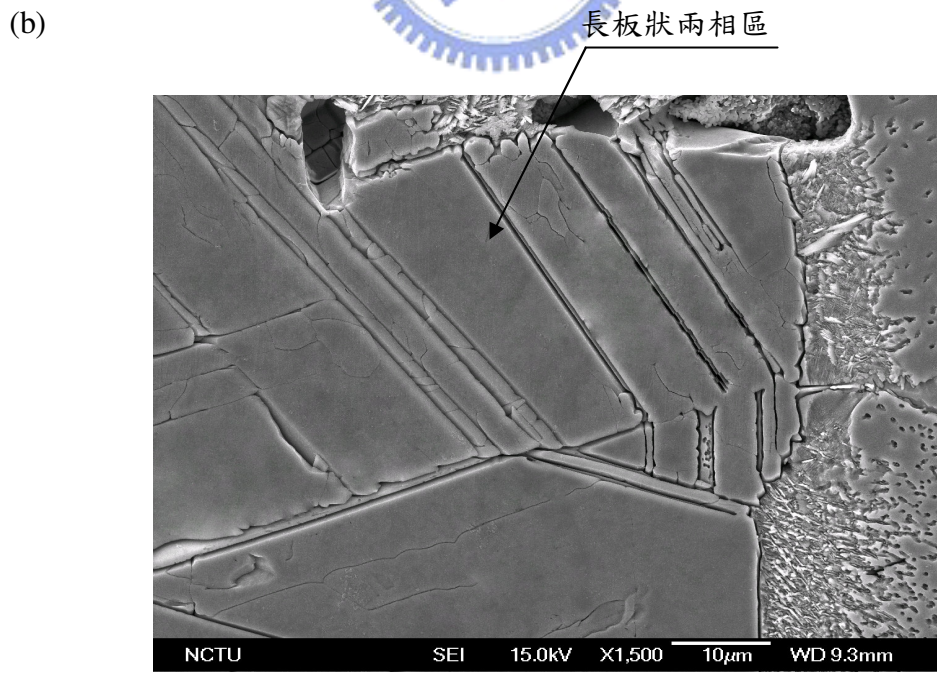
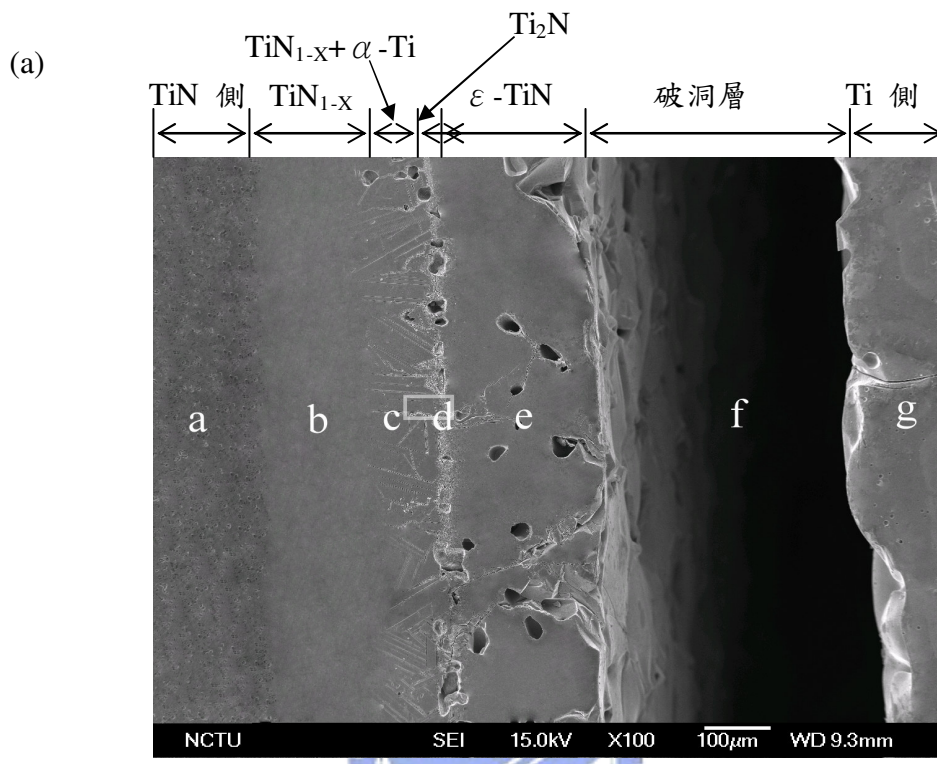


Fig. 4-17 Ti/TiN 經過 1500°C/36hr 擴散反應介面(a)TiN 側之 XRD 繞射圖；  
(b)Ti 側之 XRD 繞射圖。





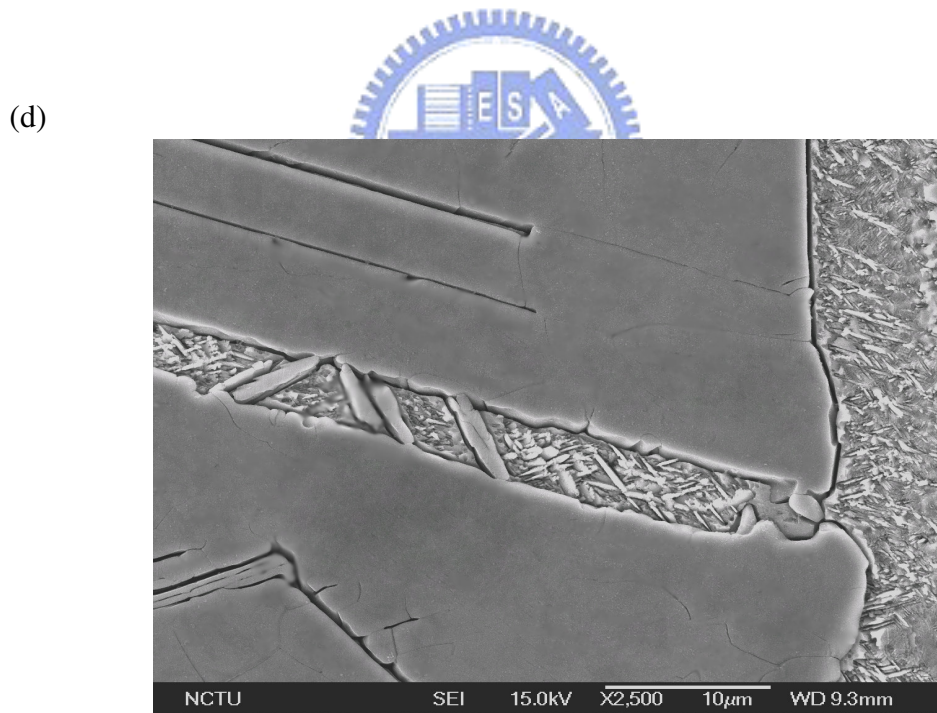
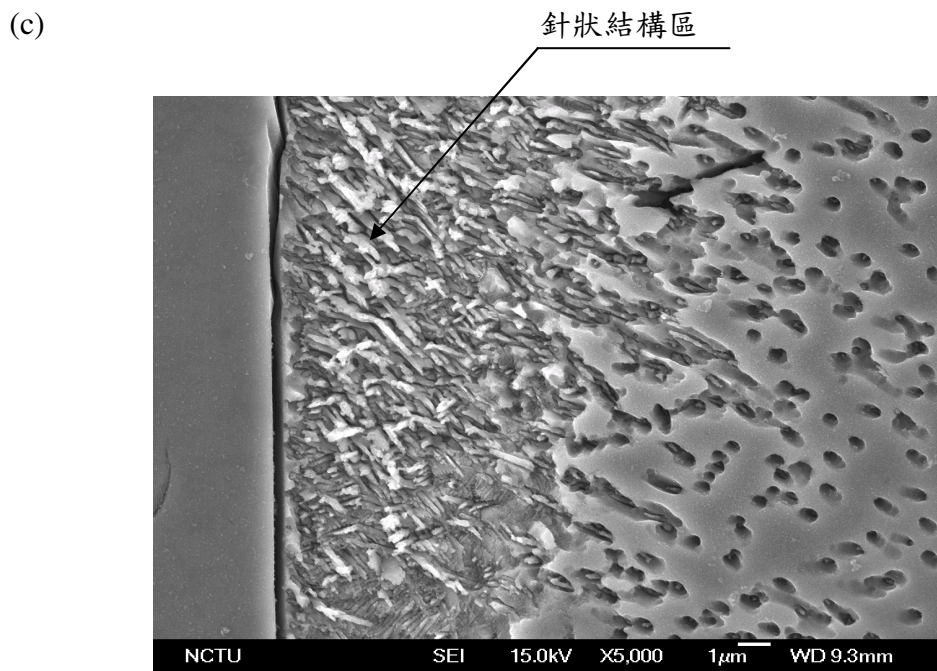


Fig. 4-18(a) TiN/Ti 在 1500°C 經過 36hrs 1atm/Ar 擴散反應後界面微觀結構圖；  
(b)長板狀兩相區局部放大影像； (c)針狀區局部放大影像；  
(d)兩相區中之針狀結構局部放大影像。



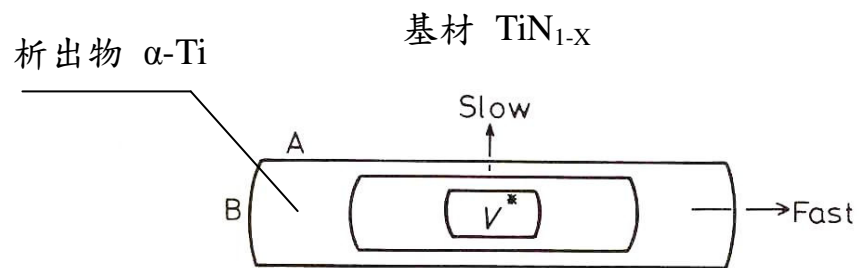


Fig. 4-19 不同接合界面之析出物成長板狀，A 面低遷移率之整合性界面 (Low-mobility coherent interfaces)，B 面高遷移率之非整合性界面 (High-mobility incoherent interfaces)。