

# 國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

## 碩士論文

金基填料對碳化矽陶瓷與金屬接合之研究  
The Study of Joining of SiC Ceramics to Metal Alloys  
using Gold-Based Filler Metals



研究生：林世明  
指導教授：周長彬教授

中華民國九十六年三月

# 金基填料對碳化矽陶瓷與金屬接合之研究

學生：林世明

指導教授：周長彬 教授

國立交通大學工學院精密與自動化工程學程 碩士班

## 摘要

本研究以 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種金基合金鍍料在真空硬鍍爐中對熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷、化學氣相沉積之 CVD-SiC 陶瓷、及 KOVAR 合金進行同種及異種接合實驗，然後利用三點抗彎試驗以測試抗彎強度並使用 SEM 及 EDS 分析陶瓷及 Kovar 合金之接合界面反應。

研究結果顯示使用熱壓燒結的 SiC 陶瓷進行接合時，由於陶瓷結構鬆散且顆粒尺寸差異大，接合過程中，鍍料的成份元素會向陶瓷顆粒間隙滲透。在異種接合時，鍍道會產生 Si-Ni-Fe 化合物，導致「凝固熱裂」現象而使接合件破裂。此「凝固熱裂」現象可以先藉由物理氣相沉積技術於熱壓燒結 SiC-U 陶瓷表面沉積 Ti 層後再施以異種接合，而獲得明顯改善，且得到良好的接合強度。

此外，使用化學氣相沉積 SiC 陶瓷進行接合時，三種金基鍍料均可順利接合，其中以使用 Au-3Ni-0.6Ti 合金鍍料進行異種接合可獲得最佳之接合抗彎強度。

# The Study of Joining of SiC Ceramics to Metal Alloys using Gold-Based Filler Metals

Student : Shih Ming Lin

Advisor : Dr.Chang Pin Chou

Department of Automation and Precision Engineering College of Engineering

National Chiao Tung University

## ABSTRACT

The aim of this study was to join different silicon carbide (reaction-bonded-SiC/CVD-SiC) and KOVAR in using vacuum brazing process. Three types of Au-base filler metals including of Au-18Ni, Au-3Ni-0.6Ti and Au-0.75Ni-1.75V were used . Optical metallography and SEM/EDS analysis were used to investigate the reaction interface and also three-point-bend test was conducted to determine the bending strength.

The experimental results show that the potential solidification cracking can be occurred in the interface between reaction-bonded silicon carbide and KOVAR. Several alloying elements of filler metals can diffuse into grain boundaries of silicon carbide and Si-Ni-Fe compounds were formed. This phenomenon can be overcome successfully with the adding of PVD titanium layer and higher joining strength can be obtained.

Besides, all three types of Au-base filler metals can give good joining of CVD-SiC and KOVAR. The filler metal Au-3Ni-0.6Ti has better performance with the highest bending strength.

## 誌 謝

吾人首先要感謝的是矽品科技大陸分公司許清裕總經理，如沒有他在工作上給多方面的支持及推薦是無法順利入學，另一感謝的是中國砂輪光電事業部總經理黃仁烜博士在學前的引導及鼓勵給足了碩士論文研究的勇氣；在就學的過程中要特別感謝指導教授周長彬博士在學習過程中給予指導其開明的學風使學生的研究計劃得以完成，另一重要的人物要感謝的是博士班的林國書學長在論文的研究過程中給予協助及引導方向並幫助我於研究的收斂，也要感謝黃泰勳學長、劉育昌學長、羅任辰同學、陳矜良學弟在學的鼓勵；感謝中國砂輪研發部張有全經理所帶領的研究團隊在實驗過程的所給予協助，感謝矽品李禮僥廠長在求學過程時的工作協助與體諒；感謝論文計劃書指導老師們顏天淵博士、蘇程裕博士，同時感謝論文口試委員吳培欣博士、黃仁佑博士給予論文內容指導，也特別感謝口試委員李義剛博士於論文計劃書及論文口試給學生的要求及指正使本論文更加完整。

最後我要謝謝我的家人，我的太太靜芬、女兒佳蓁我的最愛，感謝你們！給我三年的時間來完成我生涯規劃中的階段性目標，我愛你們。謝謝！

# 目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌 謝.....	iii
目 錄.....	iv
表 目 錄.....	vii
圖 目 錄.....	ix
一、前言.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究目的.....	3
二、文獻回顧.....	4
2.1.陶瓷與金屬接合.....	4
2.1.1 陶瓷與金屬接合技術探討.....	6
2.1.2 接合技術運用.....	9
2.1.3 陶瓷與金屬界面形成.....	11
2.1.4 SiC 與金屬反應界面結構.....	13
2.2 真空硬鉲.....	14
2.2.1 陶瓷預金屬化後硬鉲方式.....	15
2.2.2 活性金屬填料硬鉲法.....	17
2.2.3 金基活性鉲料.....	19

2.2.4 硬銲接合參數.....	22
2.3 陶瓷與金屬接合強度.....	24
2.4 SiC 陶瓷.....	28
2.5 Kovar 鐵鈷鎳合金.....	30
三、研究方法及步驟.....	34
3.1 實驗流程.....	34
3.2 實驗材料.....	35
3.2.1 母材製備.....	35
3.2.2 銲料準備.....	35
3.3 實驗步驟.....	36
3.3.1 示熱差分析(DTA).....	36
3.3.2 真空硬焊.....	36
3.3.3 三點彎曲實驗.....	38
3.3.4 微結構分析.....	40
四、實驗結果與討論.....	41
4.1 硬銲填料性質分析.....	41
4.1.1 銲料熱差分析.....	41
4.1.2 銲料顯微組織分析.....	44
4.1.3 銲料 XRD 結構分析.....	44
4.2 SiC 陶瓷性能研究.....	49

4.3 Au 基銲料對 SiC 陶瓷銲接界面分析.....	51
4.3.1 熱壓燒結 SiC-U 陶瓷銲接界面分析.....	51
4.3.2 化學氣相沉積 CVD-SiC 陶瓷銲接界面分析.....	62
4.3.3 綜合討論.....	72
4.4 Au 基銲料對 Kovar 合金銲接界面分析.....	74
4.5 熱壓燒結 SiC-U 陶瓷與 Kovar 合金異種接合界面分 析.....	84
4.6 化學氣相沉積 CVD-SiC 陶瓷與 Kovar 合金異種接合界面分 析.....	93
4.7 異種接合抗彎強度分析.....	102
五、結論.....	104
六、參考文獻.....	106



## 表目錄

表 2-1 陶瓷材料與金屬材料各種性質之比較.....	6
表 2-2 金屬/陶瓷接合的種類.....	9
表 2-3 概括了不同金屬與 SiC 接觸界面上的反應產物和分布情況.	14
表 2-4 Wesgo Inc. 商用硬鈹填料.....	19
表 2-5 商品化 $\alpha$ -碳化矽特性表.....	30
表 2-6 KOVAR 之熱膨脹係數.....	31
表 2-7 KOVAR 之磁通密度.....	32
表 2-8 KOVAR 之物理性質.....	32
表 2-9 KOVAR 之機械性質.....	33
表 3-1 KOVAR 合金化學成分表.....	35
表 3-2 熱壓燒結 SiC 化學成份表.....	35
表 3-3 各鈹料的 Step1 及 Step2 的溫度 (單位 °C).....	38
表 4-1 不同製程之 SiC 陶瓷抗彎強度.....	50
表 4-2 Au-18Ni 鈹料接合 SiC-U 陶瓷 EDS 分析結果.....	55
表 4-3 Au-3Ni-0.6Ti 鈹料接合 SiC-U 陶瓷 EDS 分析結果.....	58
表 4-4 Au-0.75Ni-1.75V 鈹料接合 SiC-U 陶瓷 EDS 分析結果.....	60
表 4-5 Au-18Ni 鈹料接合 CVD-SiC 陶瓷 EDS 分析結果.....	65
表 4-6 Au-3Ni-0.6Ti 鈹料接合 CVD-SiC 陶瓷 EDS 分析結果.....	67
表 4-7 Au-0.75Ni-1.75V 鈹料接合 CVD-SiC 陶瓷 EDS 分析結果.....	70

表 4-8 Au 基鐳料對 SiC 陶瓷接合之鐳道及界面反層組織.....	73
表 4-9 Au-18Ni 鐳料接合 Kovar 合金之 EDS 分析結果.....	77
表 4-10 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 Kovar 合金之 EDS 分析結果.....	79
表 4-11 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料接合 Kovar 合金之 EDS 分析結果....	82
表 4-12 Au-18Ni 鐳料對 SiC-U 及 Kovar 異種接合 EDS 分析表.....	88
表 4-13 SiC-U 陶瓷側之斷裂面 EDS 分析表.....	90
表 4-14 Au-18Ni 鐳料接合 SiC-U 鍍 Ti 及 Kovar 合金之 EDS 分析表..	92
表 4-15 Au-18Ni 鐳料接合 CVD-SiC 及 Kovar 合金之 EDS 分析表..	97
表 4-16 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 CVD-SiC 及 Kovar 之 EDS 分析表..	99
表 4-17 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料接合 CVD-SiC 及 Kovar 之 EDS 分析 表.....	101
表 4-18 CVD-SiC 及 Kovar 異種接合之鐳道及界面反層組織.....	101

## 圖目錄

圖 2-1 渦輪增壓轉軸及汽車陶瓷轉子.....	10
圖 2-2 金屬/陶瓷接合接著的壓頭的應用.....	11
圖 2-3 金屬與陶瓷界面結構之 4 種類型.....	12
圖 2-4 鈿-錳預金屬化技術之流程圖.....	17
圖 2-5 金鎳相平衡圖.....	22
圖 2-6 各種接合強度測試.....	25
圖 2-7 試片示意圖.....	27
圖 3-1 研究流程圖.....	34
圖 3-2 真空銲接爐.....	37
圖 3-3 真空銲接夾具示意圖.....	37
圖 3-4 硬銲升溫曲線.....	38
圖 3-5 三點抗彎強度測試的治具.....	40
圖 4-1 Au-18Ni 合金銲料熱差分析圖.....	42
圖 4-2 Au-3Ni-0.6Ti 合金銲料熱差分析圖.....	43
圖 4-3 Au-0.75Ni-1.75V 合金銲料熱差分析圖.....	43
圖 4-4 Au-18Ni 合金銲料顯微組織及成分分析圖.....	45
圖 4-5 Au-3Ni-0.6Ti 合金銲料顯微組織及成分分析圖.....	46
圖 4-6 Au-0.75Ni-1.75V 合金銲料顯微組織及成分分析圖.....	47
圖 4-7 Au-18Ni 合金銲料 XRD 分析圖.....	48

圖 4-8 Au-3Ni-0.6Ti 合金鐳料 XRD 分析圖.....	48
圖 4-9 Au-0.75Ni-1.75V 合金鐳料 XRD 分析圖.....	48
圖 4-10 熱壓燒結製程 SiC-U 陶瓷之 SEM 金相圖.....	50
圖 4-11 化學氣相沉積製程 CVD-SiC 陶瓷之 SEM 金相圖.....	50
圖 4-12 Au-18Ni 鐳料接合 SiC-U 陶瓷 SEM 金相圖.....	55
圖 4-13 Ni-Si 二元相圖.....	56
圖 4-14 Au-18Ni 鐳料接合 SiC-U 陶瓷之 EDS-linescan 圖.....	57
圖 4-15 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 SiC-U 陶瓷 SEM 金相圖.....	58
圖 4-16 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 SiC-U 陶瓷之 EDS-linescan 圖.....	59
圖 4-17 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料接合 SiC-U 陶瓷 SEM 金相圖.....	60
圖 4-18 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料接合 SiC-U 陶瓷之 EDS-linescan 圖...	61
圖 4-19 Au-18Ni 鐳料接合 CVD-SiC 陶瓷 SEM 金相圖.....	65
圖 4-20 Au-18Ni 鐳料接合 CVD-SiC 陶瓷之 EDS-linescan 圖.....	66
圖 4-21 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 CVD-SiC 陶瓷 SEM 金相圖.....	67
圖 4-22 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 CVD-SiC 陶瓷之 EDS-linescan 圖....	68
圖 4-23 Au-Si 二元相圖.....	69
圖 4-24 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料接合 CVD-SiC 陶瓷 SEM 金相圖.....	70
圖 4-24 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料接合 CVD-SiC 陶瓷 SEM 金相圖.....	71
圖 4-26 Au-18Ni 鐳料接合 Kovar 合金之 SEM 金相圖.....	77
圖 4-27 Au-18Ni 鐳料接合 Kovar 合金之 EDS-linescan 圖.....	78

圖 4-28 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 Kovar 合金之 SEM 金相圖.....	79
圖 4-29 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 Kovar 合金之 EDS-linescan 圖.....	80
圖 4-30 Au-Ti 二元相圖.....	81
圖 4-31 Fe-Ti 二元相圖.....	81
圖 4-32 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料接合 Kovar 合金之 SEM 金相圖.....	82
圖 4-33 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料接合 Kovar 合金之 EDS-linescan 圖...	83
圖 4-34 Fe-V 二元相圖.....	84
圖 4-35 Au-18Ni 鐳料對 SiC-U 及 Kovar 異種接合 SEM 金相圖.....	88
圖 4-36 Fe-Si 二元相圖.....	89
圖 4-37 SiC-U 陶瓷側之斷裂面 SEM 金相圖.....	90
圖 4-38 凝固熱裂示意圖.....	90
圖 4-39 Au-18Ni 鐳料接合 SiC-U 鍍 Ti 及 Kovar 合金之 SEM 金相 圖.....	91
圖 4-40 Au-18Ni 鐳料接合 CVD-SiC 及 Kovar 合金之 SEM 金相圖..	96
圖 4-41 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 CVD-SiC 及 Kovar 合金之 SEM 金 相圖.....	98
圖 4-42 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料接合 CVD-SiC 及 Kovar 合金 SEM 金 相圖.....	100
圖 4-43 異種接合抗彎強度比較圖.....	103

# 一、前言

## 1.1 研究動機

由於精密陶瓷的耐高溫、耐磨耗及耐腐蝕等特性，以及其它特殊物理功能，已成為近代工程最具發展潛力之材料。然而，對於較大尺寸或較複雜構件製造上無法一體成形，必須將不同零組件加以接合為成品，其中以某些具有較佳性質之陶瓷構件，均由熱壓燒結成形，因此僅能製作較簡單形狀，再加以接合而成。另外，亦有單一結構體而由不同種類陶瓷組合而成，以上均須借助陶瓷接合技術，配合外加金屬中間層材料來完成[1]。除此以外，陶瓷材料雖具有許多優異性能，但是在某些功能上仍無法與金屬材料相比，例如：導電性、導熱性、韌性及可加工性等。近年來光電產業的發展在玻璃基板與晶片的熱壓接合運用其陶瓷基的耐高溫、耐磨蝕及低膨脹係數特性，故使用碳化矽陶瓷來做為接著的壓頭，但其壓頭（holder）為便於機械加工及具低膨脹係數以利與陶瓷接合，一般多採用鐵鈷鎳合金製成，因此陶瓷與金屬之接合技術是目前精密陶瓷應用領域之關鍵問題。

一般而言，陶瓷材料屬於脆性材質，其結合方式主要為離子鍵及共價鍵，其熱膨脹係數極低；而金屬材料屬於韌性材質，具塑性變形特性，其結合方式為金屬鍵[2]，熱膨脹係數較陶瓷材料為高，此兩種不同特性之材質加以接合後，其接合界面成為一極度非均質變化之轉換區，此界面性質將較一般單一材質之界面性質複雜，包括界面鍵結及構造、成份擴散反應、中間相形成、熱膨脹差異等，而此陶瓷與金屬接合強度即由此複雜之界面現象所決定。

近年來，陶瓷-金屬接合方式及改善方法主要針對對接合穩定性來進行研究，且陶瓷-金屬接合界面之高溫抵抗能力及最低的殘留應力為吾人所尋求的目標。在陶瓷-金屬接合技術中，硬銲(brazing)由於在異種材料接合及對於複雜且大尺寸的接合有其相對的優點。因此，至今仍為專家及學者持續研究之接合技術。目前的接合技術中，硬銲技術最具有彈性，所適用的範圍最大。但使用硬銲法來接合陶瓷時，因陶瓷與金屬兩種材料的原子結構及鍵結方式不同，傳統用於金屬的銲料無法潤溼陶瓷表面。大都採用兩種方法，第一種方法為對欲接合陶瓷面進行金屬化(metallization)處理後，再於真空中或在保護氣體中採用傳統銲料進行硬銲接合；第二種方法是只需單一步驟的硬銲處理，使用所謂活性填料 (active filler metal)來進行真空硬銲接合。這一種方法在銲料中填料金屬內加入少量的活性金屬，使其在陶瓷表面形成一界面反應層以促進潤溼反應[3]。

以活性填料進行陶瓷-金屬真空硬銲，主要影響接合強度的參數如陶瓷表面狀態、銲料及硬銲等條件。文獻上大多以氧化物陶瓷如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 Ag-Cu-Ti 活性硬銲填料做為陶瓷及金屬銲接之相關研究[4-6]，本研究之主要方向係以目前半導體封裝在上片(die bond)的陶瓷熱壓頭製程技術作為研究基礎，探討金基(Au based)活性硬銲填料 Au-Ni-Ti、Au-Ni-V 及一般 Au-Ni 填料進行 SiC 陶瓷及鐵鈷鎳合金的接合，並研究不同的填料在燒結 SiC 陶瓷及 CVD-SiC 陶瓷接合時之界面反應層顯微組織，並施以三點彎曲試驗量測不同的銲料及 SiC 接合所得之強度對後製程衝擊之抵抗能力。

## 1.2 研究目的

本研究主要目的係為探討不同 SiC 與 Kovar 使用金基鐳料及金基活性鐳料真空硬鐳接合之機械性質與顯微組織影響，以評估其金基鐳料真空硬鐳接合特性，俾做為實務運用之參考。

主要研究項目包括：

1. 金基硬鐳填料組織及熱性能分析。
2. SiC 與 Kovar 接合後之機械性質及顯微組織影響。
3. 金基硬鐳填料對不同製程 SiC 及 Kover 顯微組織探討。
4. 評估最佳硬鐳組合做為後續工程研究參考。



## 二、文獻回顧

### 2.1 陶瓷與金屬接合

精密陶瓷為共價鍵結構，具有質輕、硬度高、抗磨耗，且在高溫時的化學活性低等特性，因此精密陶瓷逐漸廣泛應用於結構材料。

對於陶瓷、金屬來說，其原子、離子或分子的構造均不同，如表 2-1 所示。要將此兩類材料接合在一起並不是件簡單的事，必須要有特定的物性、化性及機械性的鍵結來進行接合。異質接合的最大問題點在於必須考量其性質的差異及如何將結構差異影響降到最小。陶瓷的硬鉚方面，常見之技術困難點為：一般金屬填料熔融後無法在陶瓷表面產生適當之潤溼，因此難以接合。此時，如使用一具有與陶瓷可產生良好潤濕性之中間層金屬，或金屬合金來協助潤溼與反應，即可改善接合效果。此外，在接合過程中，陶瓷與金屬同時加熱，到達溫度後再同時降溫，在降溫的過程中，由於不同的彈性係數跟熱膨係數可能會產生具破壞性的殘留應力。這些殘留應力會導致陶瓷與金屬介面產生破壞。因此，金屬／陶瓷異質接合的最重要的關鍵是找出一個可以使得這兩種不同化性材料可以接合在一起的界面層或緩衝層[1]。

共價鍵材料仍存在些不利因素：易脆、不易加工。而這些限制已在陶瓷強化機制的發展，及在小尺寸的零件應用限制中被克服。然對於較大尺寸或較複雜之結構件仍須利用組合的方式獲得。對於金屬／陶瓷接合應用之需求性，可概略歸納為下列幾點[7]：

1. 陶瓷的物理性質和陶瓷製作的經濟性限制了陶瓷組件尺寸大小。因此，大型陶瓷構件體，須由尺寸較小的陶瓷組件接合完

成。

2. 某些具有較佳性質的陶瓷是由熱壓而成型僅能製作較簡單的形狀，因此複雜形狀的陶瓷結構體須藉接合技術來完成。
3. 某些用途上，整個結構須要由不同種類的陶瓷組合而成。
4. 陶瓷材料雖具有許多優異性能，但是在某些功能上仍無法與金屬材料相比，例如導電性、導熱性、韌性及可加工性等。針對各組件之功能需求，將陶瓷構件與金屬構件加以組合，可以使產品結構更為輕便且用途更廣泛，產品耐久性更佳。



表 2-1、陶瓷材料與金屬材料各種性質之比較[8]

性質		陶瓷	金屬
微 結 構	原子鍵結	離子鍵及共價鍵混合	金屬鍵
	結晶構造	複雜,對稱性低	對稱性高
	晶體顆粒	細小,晶界相複雜	較大,晶界單純
密度		2.5~6.0	5~10
硬度		2,000	數百
熔點		高	中,低
承受溫度		1000°C 以上	最高 900°C
強 度 特 性	高溫強度	大(1,200°C仍有數百 Mpa)	小
	破裂韌性	氮化矽: 4~6	碳鋼: 200
		碳化矽: 3~5	
		氧化鋁: 4~5	鋁合金: 34
		氧化鋇: 7~15	
	最大塑性變形量	0.1~0.2	5 以上
	破裂機構	脆性	塑性
	破裂能量	10-1	10
耐磨性	佳	差	
熱 特 性	熱膨脹性	低	高
	耐熱震性	差	佳
	熱傳導性	中,低	高
其 他 特 性	Weibull Module ,m	5~12	20以上
	測定法標準化	少	完整
	設計及應用	實例少	實例多

### 2.1.1 陶瓷與金屬接合技術探討

陶瓷與金屬的接合依製程，大致可分：機械接合、直接接合及非直接接合等。常見之金屬／陶瓷接合技術如表 2-2 所示。

機械接合具有操作簡單和低成本的優點，接合的強度為 10 到 50MPa，且缺點則應力集中在陶瓷部分的為其最主要的限制[9]。

直接接合及非直接接合的差別在於有無填充合金 (filler alloy)

來產生介金屬化合物的物性或者是化性接合；而電子轉移及質量轉移則都會在兩者中發現。固態擴散的過程就是直接接合的典型例子，其可以達到最小的公差及高強度的接合(100~1000MPa)。熱壓法及熱均壓法皆為提供平面接合的方式。另一種固態接合的方式為摩擦銲接(friction welding)，最早的陶瓷／金屬接合方式已成功使用在氧化鋯與鋁的接合上[10]。首先，將其中一個接合面旋轉，使接合的兩個面直接接觸且互相摩擦，產生足夠的熱可以熔化金屬而接合。在這個過程中，必須要有保護氣體來抑制氧化的產生。另外，接合面必須要是非常平的平面（尤其是陶瓷），來抵抗在摩擦過程中所會產生的裂縫及裂縫的增生。因為裂縫可能在還沒摩擦加热的非平面就產生。熔融銲接(fusion welding)係在金屬端施以高熱輸入量使其熔化而接合，雷射及電子束則是精密熔融接合較常使用的熱源。接合強度可以達到 50~200MPa，溫度可以達到 1000°C 以上(依基材的性質)，但高溫操作環境所伴隨而來的金屬晶粒的成長，及殘留應力的產生則為其主要缺點。

間接接合包括：附著接合(adhesive joining)與硬銲[11]。其主要操作特徵為接合過程必須要有填充材料的加入。附著接合僅可提供在 250°C 以下的強度，但如加入玻璃化的中間層則可提供高溫時的抵抗強度。在電子馬達中的內襯輸油管就是一個附著接合(adhesive joining)例子。其主要的功用為提供一個抗腐蝕及磨耗的保護。玻璃相中間層的使用可追溯至鈉氣燈泡中氧化鋁與鈮的接合。硬銲接合可以應用在高達 500°C 的溫度下，其接合強度約可達至 100MPa。多種的

結構陶瓷，像氮化矽、碳化矽、氧化鋁、氮化鋁和氧化鋯，皆可與多種金屬或是金屬合金做接合，對於填充材料的最近研究則針對最低接合成本及最穩定的接合程序進行[9]。

硬鐸技術依美國鐸接協會(AWS)定義為：接合溫度超過 $450^{\circ}\text{C}$  ( $800^{\circ}\text{F}$ )，所使用的填充材料或合金利用毛細現象流動 (flows by capillary forces)，且其熔化溫度不超過其基材熔點。填充材料與合金須可與基材相附著[12]。德國標準規範(DIN 8505)中將其歸類為三項：軟鐸、硬鐸及高溫鐸接[13]。而此分類乃取決於其製程中的溫度、填充物種類及助熔劑的使用與否，和接合氣氛而定。對軟鐸來說，依美國鐸接協會定義為：接合溫度低於  $450^{\circ}\text{C}$  ( $800^{\circ}\text{F}$ )，由於其接合過程溫度低，故產生之熱應力也相對較低，通常的加熱方式有電磁加熱、超音波及火焰，通常加入助鐸劑來防止氧化及增加潤溼。硬鐸方面，助鐸劑的使用與否視需求而定；氣氛可以是真空、低壓、惰性氣體，甚至在空氣的環境下都可進行；加熱的方式除上述所提及，另外還可用雷射或電子束等方式。高溫接合必須在保護氣體，甚至是真空環境下進行。陶瓷接合之硬鐸填充材料可分為：活性及非活性兩種。活性填充材料一般為在合金中填加可與陶瓷表面產生潤濕反應之合金元素，以改善填料與陶瓷之接合效果；非活性填充材料則為一般填料金屬，接合時須先於陶瓷表面進行金屬化處理。

## 陶瓷/金屬接合

### 熔銲法

- 電子束銲接 (Electron Beam Welding)
- 雷射束銲接 (Laser Beam Welding)
- 直接熔銲接 (Direct Fusion Welding)
- 直接共晶銲接 (Direct Eutectic Welding)

### 中間層熔銲接法

- 黏著法 (Adhesive Bonding)
- 軟銲(金屬化) (Soldering (Metallization))
- 硬銲(金屬化) (Brazing (Metallization))
- 活性填料硬銲 (Active Metal Brazing)
- 氧化銅還原接合 ( $\text{Cu}_2\text{O}$  Reduction Bonding)

### 固態接合

- 超音波接合法 (Ultrasonic Bonding)
- 直接固熔接合 (Direction Solid Solution Bonding)
- 擴散接合 (Diffusion Bonding)

### 電化學接法

- 無電鍍法 (Electroless Plating)

表 2-2 金屬/陶瓷接合的種類[14]

## 2.1.2 接合技術運用

### 1. 運輸工業

對燃燒機及渦輪製造者來說，輕量化及高溫操作等特性可使得於工作時的載重及熱效率提升。但陶瓷材料的脆性、較差的耐熱震性 (thermal shock resistance) 及難以加工等缺點使作為一連軸材料及結構材料來說是很嚴重的問題基於陶瓷材料耐高溫之特性，可以省掉冷卻系統，同時使燃料熱效率大為提高，重量的減輕同樣使燃料消耗減少，

Mercedes Benz 汽車公司所開發之陶瓷汽車引擎，其渦輪增壓轉子為熱壓  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材質，而轉軸為金屬材料，為陶瓷與金屬接合之一重要個案。最新的日本汽車陶瓷轉子技術，減低消耗及污染的排放的有效成果，使陶瓷／金屬的接合有科學上的效益如圖 2-1 所示。

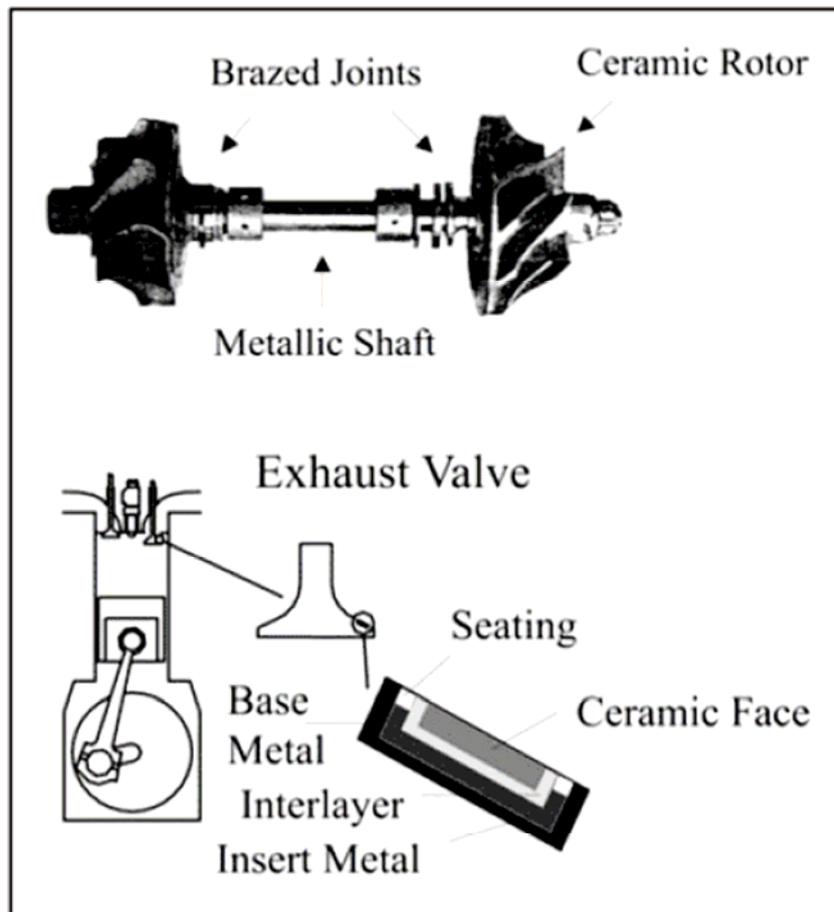


圖 2-1 渦輪增壓轉軸及汽車陶瓷轉子[11]

## 2. 半導體產業

對於半導體封裝晶片上承板熱壓製程其平坦度、均溫性與壽命 (life time) 對品質及成本有極大的影響其  $\text{SiC}$  僅次於鑽石及  $\text{CBN}$  的硬度特性、耐衝擊值佳、熱傳導率高及良好的均溫性使利用在陶瓷與金屬的接合的半導體封裝製程中晶片上承板熱壓頭如圖 2-2。

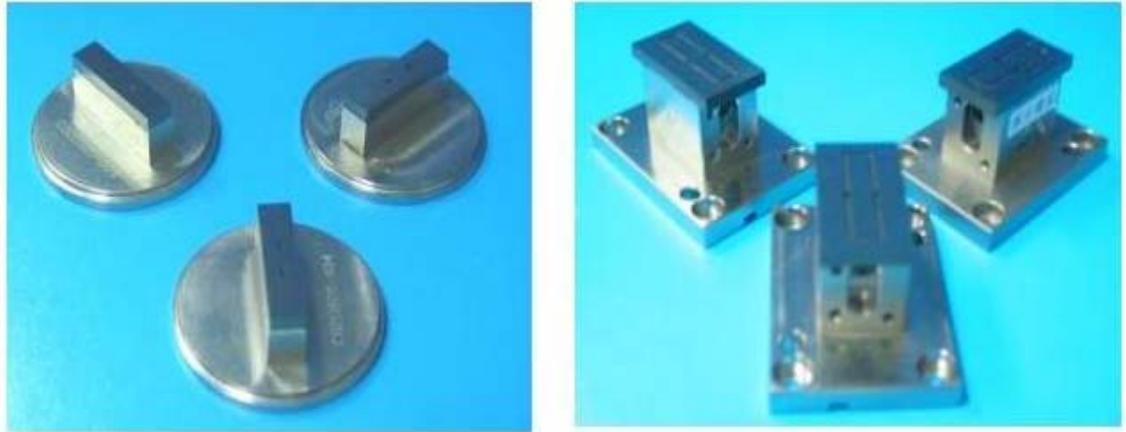


圖 2-2 金屬/陶瓷接合接著的壓頭的應用 中國砂輪提供

### 2.1.3 陶瓷與金屬界面形成[15]

固相連接可以在高溫下產生穩定的界面結構。為使陶瓷與金屬表面形成良好的接觸，多需要使用高溫高壓。在這樣的條件下金屬首先發生形變使兩個接觸表面完全接觸，其次在金屬與陶瓷之間界面上的金屬再結晶或發生化學反應後生成連接界面（取向生長界面）。金屬與陶瓷各自的分子可以擴散到另一側或者在界面產生不同的新化合物，結果在界面上形成層狀結構並產生一個新界面。

當反應產生物的熔點低於連接溫度時會在界面上形成液相，液相進一步與陶瓷接觸並加速化學反應。在許多金屬與陶瓷銲接中已觀察到這類的化學反應。當使用金屬硬銲連接陶瓷與金屬材料時，在硬銲溫度下，被夾持在兩種材料之間的金屬銲料熔化並經常與兩種材料發生化學反應。一般只要液態金屬能夠潤溼陶瓷，兩者都會發生反應。

金屬與陶瓷界面結構可分成以下 4 種類型，如圖 2-3 所示：

1. 無反應及無滲透型：無反應及無滲透型，微觀上界面平坦，

連續或非連續狀態，如 Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及 Pt/ZrO<sub>2</sub> 界面。

2. 滲透型：滲透型在高溫高壓下連接時主要是金屬滲透進入陶瓷，特別是用金屬和陶瓷粉末的混合特作為中間層時，經常會出現這種滲透界面，所以形狀複雜不平。
3. 反應型：反應型為絕大多數陶瓷與金屬接合的界面屬於這種類型，在界面之間發生化學反應。在有些連接時會出現許多不同種的化合物。
4. 擴散型：金屬與陶瓷互相滲透擴散形成連續的濃度梯度分佈。

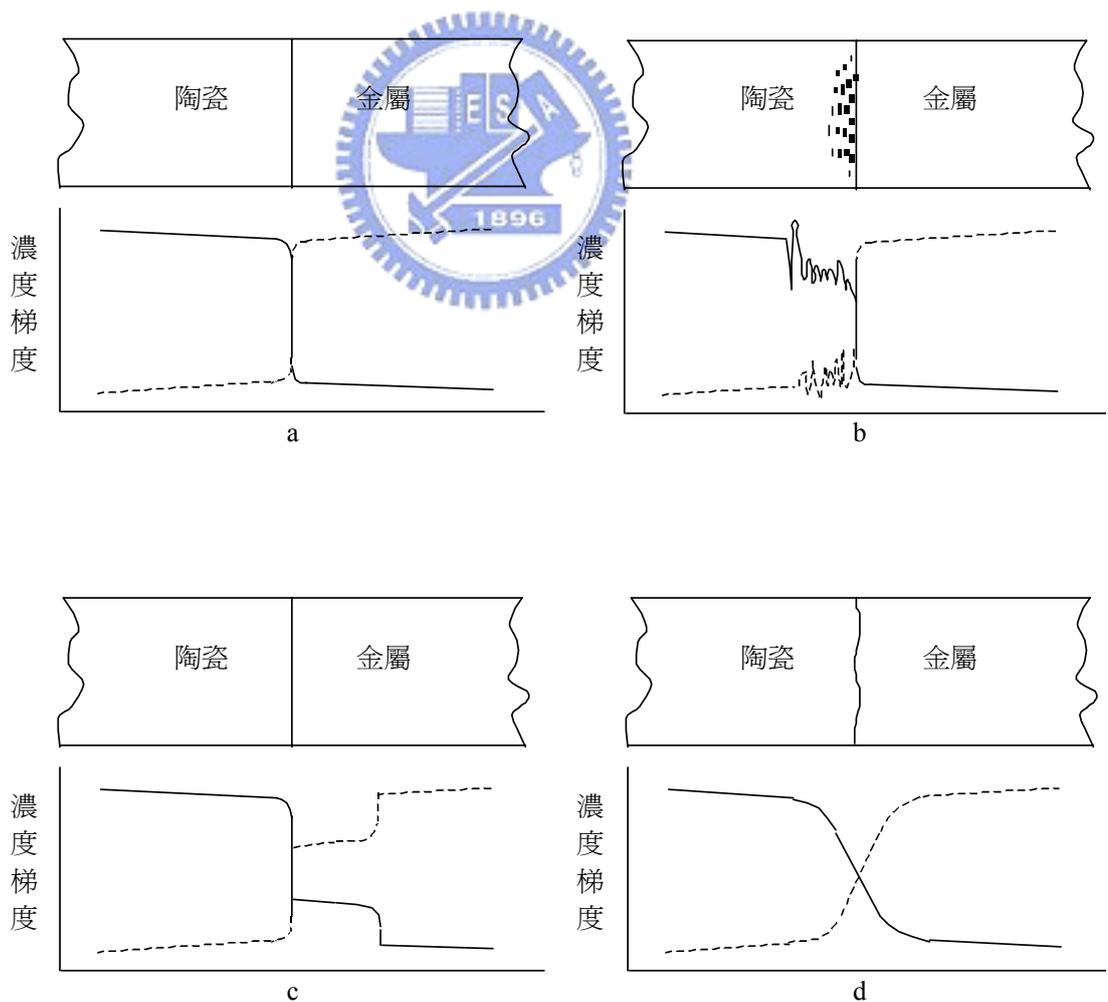


圖 2-3 金屬與陶瓷界面結構之 4 種類型[15]

## 2.1.4 SiC 與金屬反應界面結構[15]

金屬與陶瓷接合時其界面的結構與兩者之間反應性質密切相關。當 SiC 與金屬接觸時，一般會產生以下 3 種化學反應：



以熱力學上分析，由於反應式 (2-1-2) 的自由能變化幾乎與溫度無關，絕大多數金屬如鈮、鋳、鈦、鈮、鈣、鉻、鉭、鉬和鎢都可以與 SiC 發生化學反應。但是金屬與 SiC 反應的劇烈度按照以上順序逐漸下降。由碳化物的標準生成自由能數值可知，鉭、鋳、鈮、鈦、鈮和鉻按照反應式 (2-1-1) 與 SiC 反應。除了反應式 (2-1-1) 和 (2-1-2) 外，金屬鈮、鋳、鈦、鈮、鉻和鉭還可以按照反應式 (2-1-3) 與 SiC 進行反應。

雖然採用熱力學方法能夠預測多種金屬與陶瓷界面的反應產物，但是由於缺少熱力學數據及陶瓷中存在雜質等缺陷，以及很多情況下不是使用純金屬而是使用合金材料，因此實際金屬與陶瓷界面上的反應產物與分布和使用純金屬時差異很大。(表 2-3) 概括了不同金屬與 SiC 接觸界面上的反應產物和分布情況。

表 2-3 概括了不同金屬與 SiC 接觸界面上的反應產物和分布情況

金屬(質量分數) /%	連接條件			界面結構 陶瓷
	溫度°C	時間/h	氣氛	
Mo	1600	9	真空	[Mo <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> ] <sub>50</sub> , [Mo <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> +Mo <sub>2</sub> C] <sub>100</sub> , [Mo <sub>2</sub> C] <sub>70</sub>
Cr	1100	25		[Cr <sub>3</sub> Si] <sub>10</sub> , [Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> /Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ] <sub>10</sub>
Ti	1100	16		[Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +TiC] <sub>20</sub>
Ni	1100	25		[Ni <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> +Ni <sub>2</sub> Si+石墨] <sub>1200</sub>
Fe	1100	25		[Fe <sub>3</sub> Si+石墨] <sub>1400</sub>
Ni	1100	100		[Ni <sub>2</sub> Si+石墨] <sub>130</sub>
Al	1100	1	真空	[Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ]
Ni-10.2Cr-5.0Al	1150	100	真空	[Ni <sub>2</sub> Si+石墨] <sub>300</sub> , [Cr <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> SiC] <sub>100</sub> , [NiAl+Cr+Ni <sub>2</sub> (SiAl)] <sub>100</sub> , [Ni(Si)] <sub>170</sub>
Ni-10Mo	1100	25		[Ni <sub>2</sub> Si+石墨] <sub>12</sub> , [石墨] <sub>25</sub> , [Ni <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> ] <sub>35</sub> , [Ni(Si)] <sub>15</sub> , [Ni(Si) + Mo-Si] <sub>20</sub>
Ni-18.6Cr-18.1Si	1170	0.08	真空	[Si(Ni)] <sub>15</sub> , [Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> +Ni(Si)] <sub>15</sub> , [Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> 焊料]
Cr	1000	100	真空	[Cr <sub>5-a</sub> Si <sub>3-z</sub> C <sub>a+z</sub> +SiC] <sub>3</sub> , [Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> , [Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> +Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>
Mo	1100	81		[Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ] <sub>1</sub> , [Mo <sub>2</sub> C] <sub>10</sub>
V	1100	100		[V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ] <sub>t</sub> , [VC] <sub>40</sub>

## 2.2 真空硬鋸

所謂真空硬鋸是指真空爐提供一個真空環境（真空度  $10^{-3} \sim 10^{-6}$  torr），使鋸接工件加上鋸料後，以適當的治具夾持，在其中進行加鋸接，使工件在真空的條件中不易產生氧化、脫碳或還原現象。

傳統的保護氣氛及添加助鋸劑條件下的硬鋸，經常會在鋸接處殘留雜質或氣體，造成接合品質下降的缺點。而真空硬鋸的適鋸範圍很大，適合同種或異種基材的鋸接，包括鈦、鋳、鈮、鉬及鉭，這些金屬材料的特性是即使硬鋸氣氛包含極微量的雜氣體皆可能產生脆化

(embrittlement)，有時甚至在硬鉲溫度下產生蛻變而降低其接合效果，目前真空硬鉲技術使用最多的金屬材料包括：（1）含鋁、鈦的鎳基耐熱合金（heat-resistant nickel and iron-base alloys），（2）活性金屬（reactive metals）和（3）高熔點金屬[16]。一般來說，真空硬鉲具有以下的優點：

1. 可形成複雜又沒有應力的結合
2. 不同的厚度的元件可以彼此結合，接合面積大之結合也可以接合的很好。
3. 使用具有不同熔化溫度的鉲料可以在部份完成的結構上加上額外的組件。

使用硬鉲方法接合陶瓷時，所面對的第一個基本問題是大部份的金屬並無法潤溼陶瓷表面，除非滿足了某種特定的狀況。為了解決這個問題，可使用兩種方法來進行。第一種方法為對欲接合的陶瓷表面作金屬化後，再於真空中或保護氣體中進行硬鉲接合。第二種方法只需單一步驟的硬鉲處理，使用所謂的活性填料金屬來進行硬鉲接合。這一種方法在填料金屬中加入少量的活性金屬，而在陶瓷表面形成一界面反應層（interfacial reaction layer）促進潤溼反應。

### 2.2.1 陶瓷預金屬化後硬鉲方式

硬鉲接合已被廣泛的研究且已應用在陶瓷／金屬的接合上，硬鉲接合的過程並不需要太昂貴的儀器且可以自動化生產。而所產出的工件強度夠、耐溫度且可以大量生產。現在則是集中於改善製程的穩定

度。較好的品質取決於填料對於基材的黏附及中間層反應物的延性。在陶瓷表面潤溼性的改善為最重要的目標，對氧化物陶瓷(氧化鋁、氧化矽)最快速的是利用高功率雷射作粗略的刻痕，(50 $\mu$ m~100 $\mu$ m)，有助於降低填料的潤溼角。對碳化矽的預氧化(pre-oxidation)步驟也可以對鈦基填料的潤溼角有改善。

然而，大多數的銲接金屬用的填料熔化時都不能潤溼陶瓷表面，更無法與離子鍵結或共價鍵結的陶瓷發生反應，因此不能用一般的方法需陶瓷／金屬的接合傳統上來說都使用鉬錳法來做金屬化處理，運用也是最廣泛的一種接合方式，這是一種專門用在接合氧化物陶瓷與金屬的方法，陶瓷表面須經過金屬化處理之後再以一般的銲接方式來進行接合。Mattox 及 Smith 曾提出錳在製程中的效用[17]。在加熱的過程中錳氧化形成氧化錳(MnO)，降低玻璃相的黏滯係數，此時玻璃相更容易滲入氧化鋁與鉬之間空隙，同時也滲透進入氧化鋁的晶界，改變氧化鋁內玻璃相的性質。這種改變不但可以降低鉬與氧化鋁之間熱膨脹性質的差異，同時更可以達到降低金屬化層殘留應力的效果。

圖 2-4 為鉬-錳預金屬化技術之流程圖，其中陶瓷體由乾壓或濕式製程燒結而成，經表面研磨清洗之後塗上鉬-錳的混合粉末，再以高於 1400°C 的溫度燒結[18,19]。

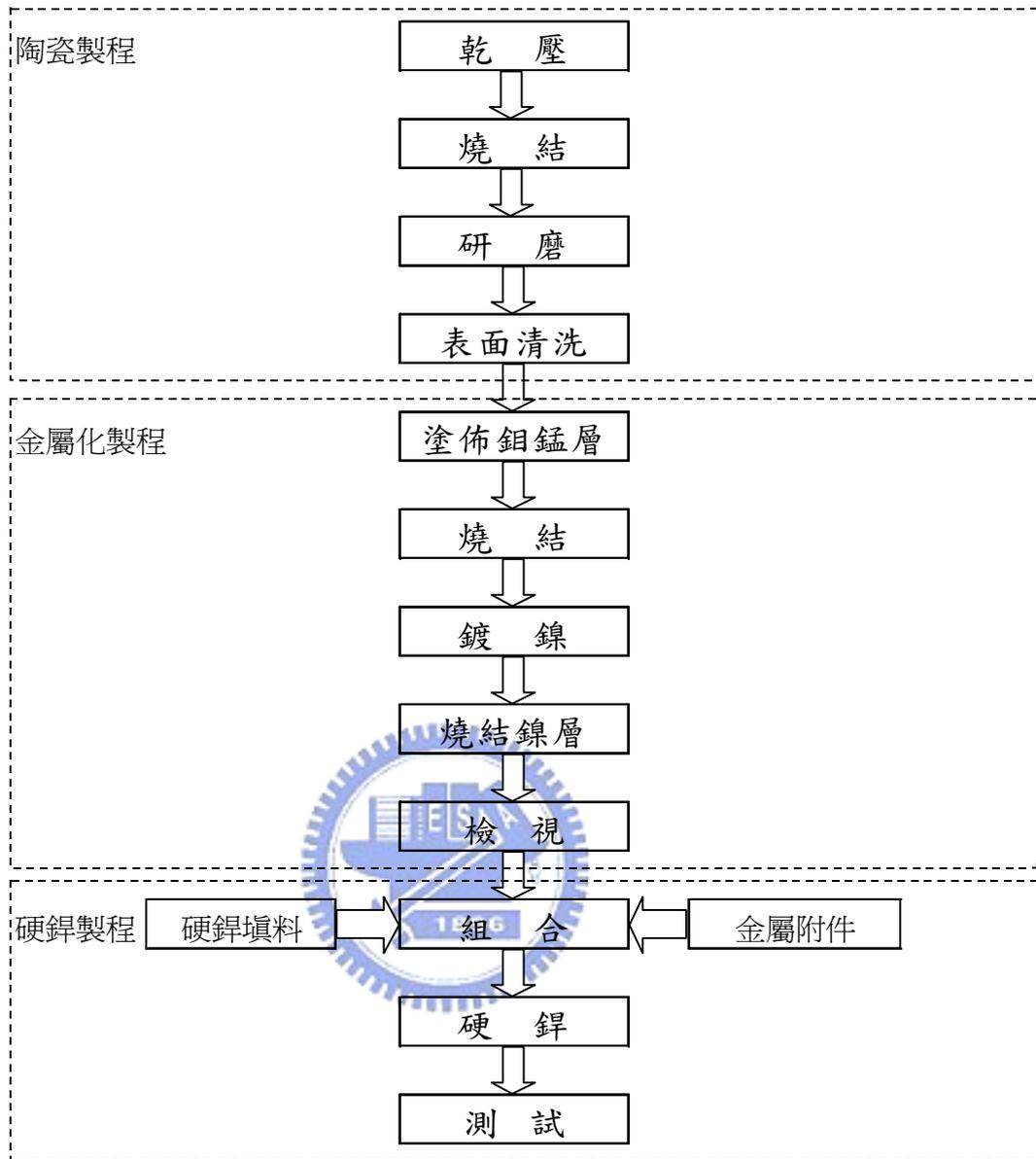


圖 2-4 鉬-錳預金屬化技術之流程圖[14]

### 2.2.2 活性金屬填料硬銲法

活性金屬填料硬銲法是未經過任何金屬化的處理而直接陶瓷與金屬接合其接合表面。其接合的中間填料為活性金屬填料，利用活性金屬填料中的活性元素與陶瓷產化學反應並增加熔融填料在反應生成物的潤溼能力。此種製程上僅一步驟，使金屬與陶瓷的接合更加方

便。其中間層的活性金屬填料的控制有幾個必要的因素：

1. 熔點或是熔化區間必須在基材的固相線之下。
2. 在接合時的流動性依靠著毛細現象分佈在接合面上，不會隨意的滲透到基材。
3. 均勻的組成有助於在填料凝固時組織的偏析減到最小。
4. 熱力學上的相容性有助於提升金屬表面的潤溼。
5. 限制易脆相(介金屬化合物)的生成。
6. 接合時的溫度、荷重、環境及接合時間的綜合考量。

活性填料的鐸接溫度約在  $700^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，依照成分可分為兩大類： $\text{Cu-X}$  及  $\text{Ag-Cu-X}$  合金， $X$  為鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)，通常與鎳、鈹、鈳、錫、銦混合成合金調整填料的活性並降低熔點增加填料的流動性等作用。例如在銀中加入微量的鈦來增加合金的活性，並增加在陶瓷基材的分佈性。而且，鈦在銅中有很高的溶解度，但在銀中會與銀產生共晶反應而使鈦含量減小，而產生了  $\text{Ag-Cu-Ti}$  的陶瓷／金屬硬鐸填料。其它像銅基的填料，金、鎳、鉬、鉻、鈳和鉛等活性金屬，且其熔點位在較高的溫度(約  $1000^{\circ}\text{C}$ )，(表 2-4) Wesgo 商用硬鐸填料。本實驗是採用較高熔點的  $\text{Au-Ni}$  及  $\text{Au-Ni-X}$  合金作為研究對象。

表 2-4 Wesgo Inc. 商用硬鋅填料

Comercial Name	Ag (%)	Cu (%)	Ti (%)	Au (%)	Sn (%)	Outros (%)	T <sub>solidus</sub> (°C)	T <sub>liquidus</sub> (°C)
Cusil-ABA*	63.00	35.25	1.75	-	-	-	780	815
Cusin 1 ABA*	63.00	34.25	1.75	-	1.00	-	775	806
Silver ABA*	92.75	5.00	1.25	-	-	Al - 1.00	860	912
Incusil ABA*	59.00	27.25	1.25	-	-	In -12.50	605	715
Ticusil*	68.80	26.70	4.50	-	-	-	830	850
Gold ABA*	-	-	0.60	96.40	-	Ni - 3.00	1003	1030
Nioro ABA*	-	-	-	82.00	-	15.60Ni-0.75 Mo-1.75V	940	960
CB1**	72.50	19.50	3.00	-	-	In- 5.00	730	760
CB2**	96.00	-	4.00	-	-	-	-	970
CB4**	70.50	26.50	3.00	-	-	-	780	805
CB5**	64.00	34.50	1.50	-	-	-	770	810
CB6**	98.00	-	1.00	-	-	In - 1.00	948	959
CS1**	10.00	-	4.00	-	86.00	-	221	300

### 2.2.3 金基活性鋅料

陶瓷接合用硬鋅填料一般性能要求如下：

1. 鋅料應具有足夠低的蒸氣壓：為保證獲得真緻密之連接，鋅料中不應含有蒸氣壓高的元素，如 Zn、Cd、Bi、Mg、Li 等，否則在器件的製造上或使用過程中，高蒸氣壓的元素會因加熱而在真空室內蒸發並沉積到較冷的零件上產生電介質漏電，陽極中毒等現象，從而縮短器件壽命，甚至完全損壞。一般認為器件工作時，鋅料蒸氣壓不宜超過  $1 \times 10^{-5}$  Pa，鋅料中各種高蒸氣

壓雜質的含量應控制在 0.002~0.005%之間。

2. 錫料不能含  $O_2$ (實用上不超過 0.001%)，金屬氧化物的含量亦應很低：因為在  $H_2$  中硬錫時， $O_2$  及氧化物與  $H_2$  反應生成水蒸氣，當錫料處於熔化狀態時，迅速膨脹的水蒸氣會把熔融的金屬濺散到硬錫接頭的鄰近區域。
3. 錫料必須是清潔的：除表面不得有氧化物外，還應把加工時摻入的雜質減少到最低程度。這些雜質通常來源於錫料加工過程中引入的有機潤滑油脂，這些油脂經過加工過程中多次退火處理後變成碳，當錫料熔化後在錫縫表面形成一層黑色的浮渣或黑點，影響器件之性能，並可能造成漏隙。
4. 錫料的熔點至少比被錫金屬的熔點低  $60^\circ C$  左右，但又要比器件烘烤溫度或工作運行時的加熱溫度高  $100^\circ C$  左右，對於多級硬錫，相鄰兩級的錫料熔點大約相差  $60\sim 70^\circ C$  以上。
5. 錫料的結晶範圍要小，即熔點、流點(固相線、液相線)要接近，最好選用共晶或純金屬錫料。
6. 錫料應能滿足產品的工作性能要求：包括機械性能(高溫、常溫和低溫下的強度、塑性及衝擊韌性等)以及物理和化學(包括導電、導熱、抗氧化性及抗腐蝕性)方面的要求。對於陶瓷-金屬封接錫料特別要求有良好的機械性能和鬆弛性，因為陶瓷和金屬的膨脹係數差，會在封口引起很大的熱應力，需借助於錫料使應力得到一定程度的釋放，此外，還要求錫料易於加工成形，經濟亦是必須考量的。

硬銲用之金基銲料具有良好之性質，唯金的材料成本昂貴，因而限制了其在工業中的大量使用。隨著電子工業、真空技術、原子能裝置、飛機及火箭用的噴氣發動機、航太裝置等新結構材料研發，金基銲料的應用範圍變得更為廣泛。金基銲料的性質要求主要是濕潤性能、銲接的強度、耐熱性、耐蝕性、濺射性等特性。金-銅銲料的主要用於銲接波導管、積體電路、半導體電子管、無線電設備、真空儀錶。金銅共晶合金流動性好，充填小縫隙的能力強，對銅、鐵、鎳、鋁、錳、鎢等金屬及合金都有很好的潤濕性與銲接金屬有節制的相互間的化學作用，不破壞銲接界面尺寸，不造成銲接件強度下降。當銲接真空硬銲時，在低氣壓下金銅銲料不會出現任何問題。

硬銲的零部件時使用共晶或接近共晶的金鎳焊料，圖 2-5 為金-鎳二元相圖[20]，具有良好的銲接界面及抗潛變的穩定性。本研究中主要選用以金鎳為主體的銲料及添加對陶瓷具有良好潤濕性之活性金屬鈦、鈮的活性金屬硬銲填料為研究對象。

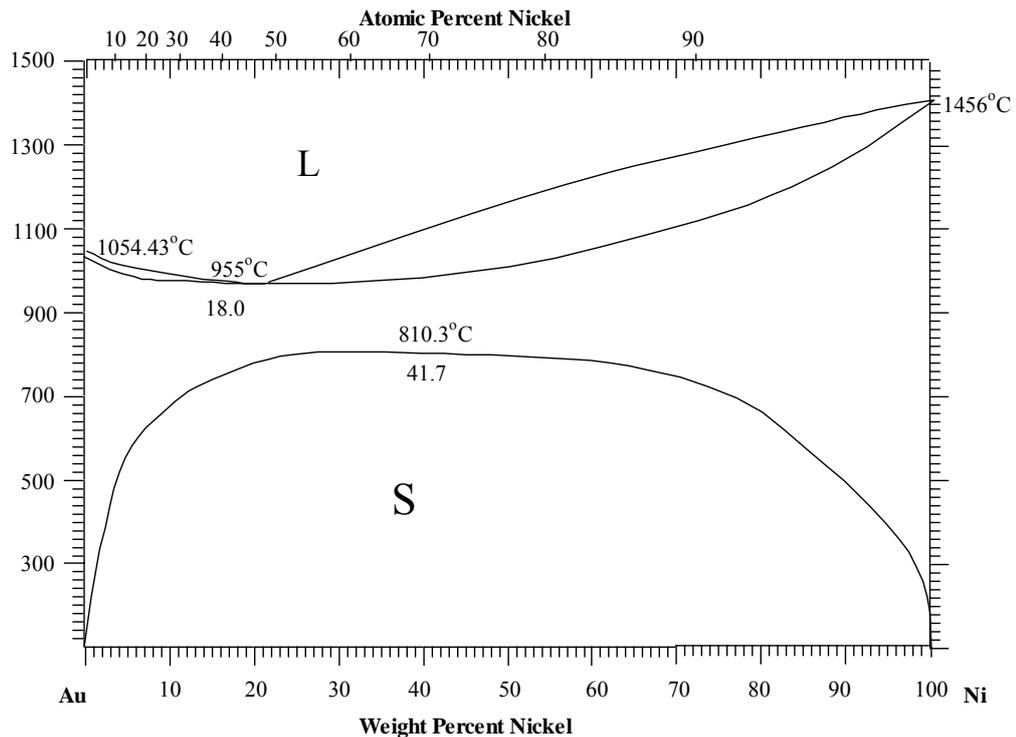


圖 2-5 金鎳相平衡圖[20]

## 2.2.4 硬銲接合參數

基材與銲料之接合，其銲接條件與銲接品質有密切的關係，銲接條件主要包括：環境氣氛、持溫時間、溫度及接合間接。茲分述如下：

### 1. 氣氛

氣氛中影響最巨的是水分的含量，因為在銲接的銲料中一般都會含有若干活性金屬以增加銲接的效果，若銲接時其氣氛中的水蒸氣含量過高，則活性金屬易與水蒸氣中的氧分子形成金屬化合物[21]。而一般的銲接選擇在具有真空條件或有保護氣氛的環境下進行。真空的環境下，能有效的降低水蒸氣的含量，因而抑制了氧化的發生。還原氣氛下不但可以抑制氧化反應的發生，而且可以有效的除去銲料與基材兩者表面若干的污。但在氫的氣氛下也必須考慮到銲料與基材間

產生氫脆的問題及高溫下使用的潛在危險性。因此在本實驗中我們採用氫、氫混合氣來使用。

## 2.溫度

硬鐸的溫度，是選用在鐸料的熔點溫度之上而低於基材的熔融溫度。一般而言，溫度升高，會增加鐸料與基材之間的潤溼性與擴展力，並且增進元素間相互作用。在溫度(T)與表面張力( $\gamma$ )的關係式上，Swalin[22]所提出的，從熱力學的觀點：若H和S為定值，則 Gibbs free energy 可被寫成

$$G=a-bT \quad (2.2.1)$$

又因界面的產生需要功，可寫成  $dW=\gamma dA$ ，由熱力學第一定律  $dE=dQ-dW$ ，在可逆反應下  $dQ=TdS$ 。帶入公式可得  $dE=TdS+\gamma dA$ ，又  $H=E+PA$ ，則可得  $dH=dE+PdV+VdP$ ，在定體積及定壓下  $dH=dE$ ，由 Gibbs free energy  $G=H-TS$  可寫成  $dG=dH-TdS-SdT$ ，綜合以上各式可得  $dG=\gamma dA$ ，則  $\gamma=\frac{G}{A}$ ，故(2.1)式可被寫成

$$\gamma = \gamma_0 - b'T \quad a、b、b' \text{ 為常數} \quad (2.2.2)$$

在這裡

H : enthalpy 焓

S : entropy

G : Gibbs free energy

A : interfacial area

$\gamma$  : surface tension extrapolated to absolute zero temperature

故當溫度升高時表面張力變小，潤溼性增加。但是，過高的溫度會使

鋅料發生相分離或者是使鋅物產生較高熱應力，對於鋅物的使用壽命會大大的降低。因此過高的工作溫度對於鋅物的表面狀況也較難以控制。

### 3. 持溫時間

在硬鋅的過程中往往是在非平衡狀態下完成，所以鋅料、基材與氣氛的反應是一時間的函數，持溫的時間會影響到鋅料與基材之間的鋅料擴散程度及潤溼性與接合強度，所以必須考量鋅料與基材間的製程特性而找出最有利的各應持溫時間。

### 4. 接合間距

硬鋅品質的優劣和間距有密切的關係，適當的間距除了提供氣體分子逃逸的路線外，並提供毛細現象的作用路線，使得硬鋅合金可順利進入接合面。

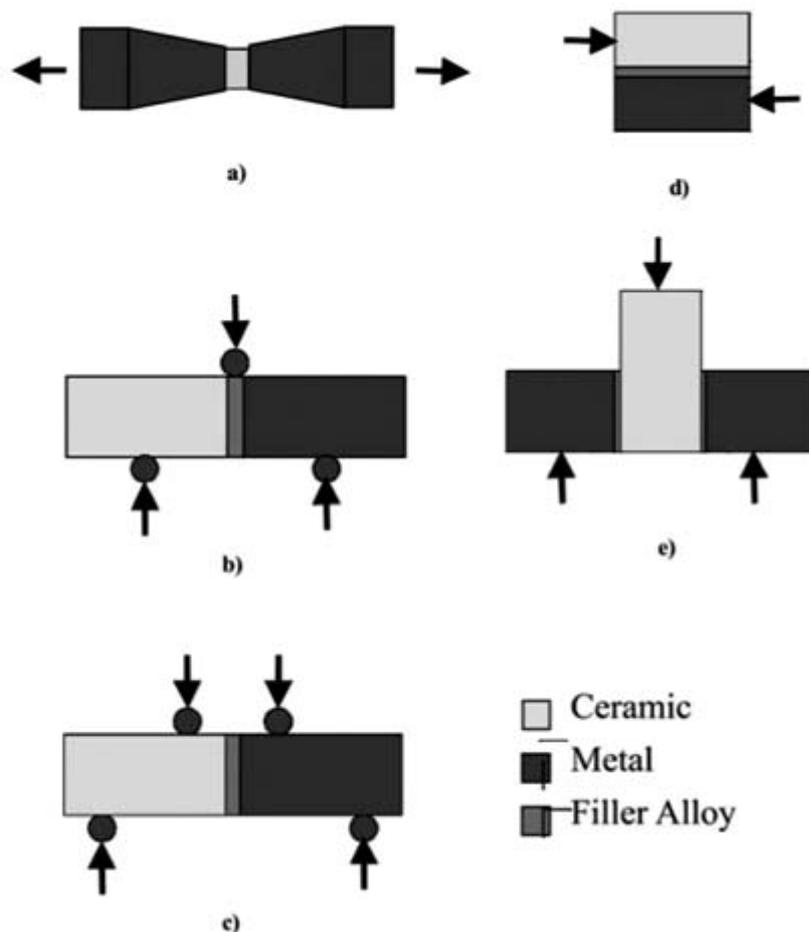


## 2.3 陶瓷與金屬接合強度

理想上，接合的機械強度比各別金屬、陶瓷部分還要高，破壞通常發生在其中一個部分上。實際上，破壞通常在較低的強度，不是在介面強度較弱的地方就是在殘留應力使得陶瓷端的強度減低處。有效的接合可以提供最大的可靠度。接合強度主要由以下幾點決定：

1. 接合過程及相關參數：接合強度取決於金屬化層品質、填料及硬鋅的循環。
2. 基材不同的性質(楊式係數和熱膨係數)和特性(粗糙度及韌性)，尤其是陶瓷材料的脆性。
3. 接合的方式(平面或套合)與形狀(棒材或方形)。

陶瓷／金屬的接合強度要視中間層的組成組微結構而定，當界面金屬化合物沿著反應層生成一層薄狀的膜時，會致使接合強度大大的減低。表面上的有機物及雜質顆粒於銲接時接合在一起就可能產生反應層的缺陷。接合面上的不連續所產生局部應力使得裂痕生成及成長。陶瓷容易受到微裂縫及高局部應力所影響。在冷卻時，陶瓷部分的張應力並不會阻止裂縫的成長及生成。此外，氧化層厚度的控制需要非常的小心。通常脆性的發生，是由反應氧化層所造成對機械強度的影響。接合強度測試包含拉伸、彎曲及剪力試驗如圖 2-6。



圖(a)拉伸試片,(b)三點彎曲試驗,(c)四點彎曲試驗,(d)平板剪力試驗,(e)圓柱的剪力試驗。

圖 2-6 各種接合強度測試

殘留應力的發生通常為熱膨脹係數的差異和材料彈性模數的差異所造成，從接合溫度冷卻下來、接合特性不同、材料介面收縮時的限制、局部應力的分布等。陶瓷／金屬接合介面應力的分佈取決於接合形狀、接合溫度、厚度、反應層成份及基材性質的差異。

熱應力會影響機械測試的結果及增加分佈，對棒材來說，熱應力的大小隨著直徑增加而增加且在邊緣處達到最大值，楔形的試片則有應力集中的現象。減化殘留應力能明顯改善機械強度及接合可靠度。

接合形狀可以有效的避開應力集中的地方且增加強度。期望是減少因為性質差異所產生的問題。延性金屬層(鋁、銅)可以減緩應力，此外也會同時使用可耐高溫且低熱膨的金屬(Invar、Kovar、superinvar)可以減緩熱膨差異所產生的變異。本實驗將以三點彎曲試驗來作抗彎測試3點彎曲試驗，試片示意圖如圖 2-7 其抗彎強度 $\sigma_{b3}$

方形截面試片 
$$\sigma_{b3} = \frac{3Pl}{2b^3} \quad (2.3.1)$$

非等邊長截面試片 
$$\sigma_{b3} = \frac{3Pl}{2wt^2} \quad (2.3.2)$$

圓形截面試片 
$$\sigma_{b3} = \frac{8Pl}{\pi d^3} \quad (2.3.3)$$

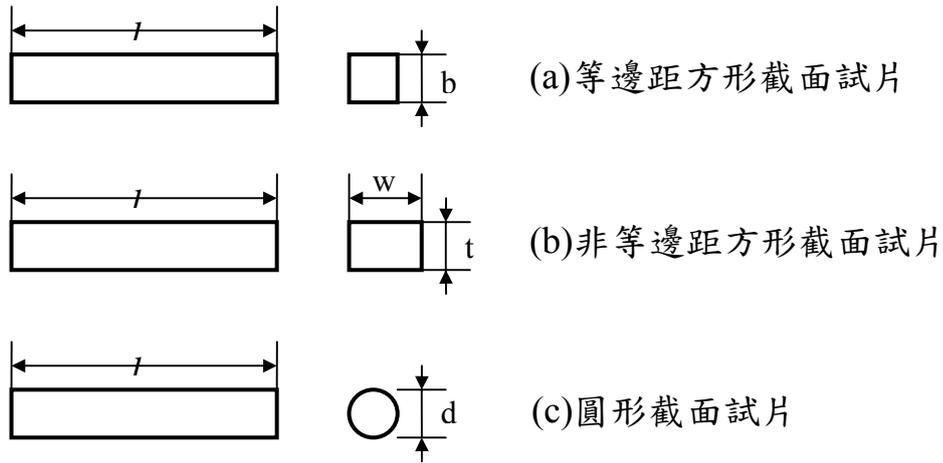


圖 2-7 試片示意圖

彎曲強度測試是採用 3 點彎曲試驗，測試試片尺寸為  $3 \times 3 \times 50\text{mm}$  (對接接合面置於中間)。測試條件：衝頭速度  $0.5\text{mm/min}$ ，溫度在室溫。每個條件共測 5 個試片，其強度及標準差所利用之公式如下：

彎曲強度公式：

$$\sigma_{b3} = \frac{3Pl}{2b^3} \quad (2.3.4)$$

$\sigma_{b3}$  : three-point flexural strength (kgf/mm<sup>2</sup>) {N/mm<sup>2</sup>}

P : maximum load at break of test piece (kgf) {N}

L : distance between lower supporting points (mm)

b : width of test piece (mm)

標準差公式：

$$S = \left[ \frac{\sum X^2 - (\sum X)^2 / n}{n - 1} \right]^{1/2} \quad (2.3.5)$$

S : standard deviation (kgf/mm<sup>2</sup>) {N/ mm<sup>2</sup>}

n : number of measurements

X : calculated value of flexural strength of individual test piece  
(kgf/mm<sup>2</sup>) {N/ mm<sup>2</sup>}

## 2.4 SiC 陶瓷[23]



碳化矽曾經在隕石中被發現過，除此之外未曾在天然礦物中發現，可說人造礦物。1891年，愛迪生的助手 E.G.Acheson 在合成鑽石的實驗中偶然地發現到所合成的東西不是鑽石而是碳化矽。1893年 Acheson 申請碳化矽合成方的專利，從此以後，除了特殊之目的以外，大規模的合成方法都是用 Acheson 的方法。該方法是在兩電極之間用石墨當導電棒，將矽砂及焦炭的混合物作為原料並緊密地塞在石墨棒的四周，通電加熱合成。石墨棒的溫度約高達 2500°C，矽砂和焦炭反應生成塊狀碳化矽，大的結晶可達數公分，經粉碎，精製，過篩，而得碳化矽粉末。碳化矽因具有優異的高硬度、耐熱性以及電氣特性，早期被廣泛地利用在砥石、研磨料、發熱體、耐火物或變阻器等方面的應用。早期的金屬、超硬合金、氧化鋁常被用作工業用結

構材料，1973 年石油危機爆發後，能耐高溫、高負荷、腐蝕性、耐磨耗等嚴苛環境考驗的結構材料開始倍受重視。以共價鍵合的碳化矽陸續在各先進國競相被研究開發，並且成為渦輪引擎的主要材料之一。目前已廣泛應用機械軸封、各式噴嘴、閥類、幫浦內襯、軸承、半導體熱處理管、煉鋼用冶工具以及金屬基複合材料。

碳化矽之主要特性是其性能穩定性，無論是耐熱性、耐蝕性、耐潛變性均可說是“陶瓷中之陶瓷”。除非在 2800°C 以上的溫度才會分解為 Si 和 C，以及在熔融鹽類中有少許的腐蝕現象發生（在相同條件大多數之陶瓷材料已發生少許的腐蝕現象），850°C 以上的氧化氣氛中的微氧化現象發生（在相同條件下其他非氧化物已發生嚴重氧化現象）之外，可說是極端穩定的材料。除了耐熱性、耐蝕性、耐潛變性之外，碳化矽的高硬度、高剛性、高導熱性、高溫高強度等特性，已廣泛應用在研磨材、切削工具、耐火材、表面被覆材及高溫發熱體。

碳化矽的性質並不能以成分決定一切，而是主要取決於其微結構之組成，(表2-5)為平均粒徑在1 $\mu$ m以下商品化 $\alpha$ -碳化矽特性表。

表2-5 商品化  $\alpha$ -碳化矽特性表

Density [g/cm <sup>3</sup> ]		3.02
Porosity [%]		0
Electrical Resistivity [Ω cm]		10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>2</sup>
Sublimation Temperature [°C]		~1350
Elastic Modulus [GPa]	RT	370
	800 [°C]	360
	1200 [°C]	340
Flexural Strength (3 point) [MPa]	RT	290
	800 [°C]	300
	1200 [°C]	270
Coefficient of Thermal Expansion [100-1100°C, Average] [1/°C]		5.1×10 <sup>-6</sup>
Thermal Conductivity [W/mK]	RT	220
	700 [°C]	50
Heat Capacity × 10 <sup>-4</sup> [J/KgK]	RT	0.7
	700 [°C]	1.21

## 2.5 Kovar 鐵鈷鎳合金

Ni-Fe 系合金可分為三類：特殊熱膨脹係數合金、特殊彈性係數合金及磁性合金，皆為沃斯田鐵組織。鎳含量的多寡及氫退火溫度的不同均會使熱膨脹係數發生很大的變化。KOVAR 為一低膨脹係數之 Ni-Fe 系合金，屬特殊膨脹係數合金，其主要成份為 Ni 29%、Co17%、Fe 53.48%、Mn0.3%、Si0.2%、C0.02%Max，為一熔煉而成的合金材料。由於低膨脹係數可用在陶瓷、玻璃之密封(Seal)和承載(Carrier)；各種性質如下：

(1) 熱膨脹性 (Thermal Expansion Properties) :

(表 2-6) 是 KOVAR 材料施行氫退火處理後得到的熱膨脹係數，其退火條件為在 900°C 與 1099°C 各保持 1 小時和 15 分鐘，然後 1 小時內冷卻至室溫。以此方式退火的 KOVAR 當冷卻至 -80°C 並保持 4 小時，不應該有變形發生。

表 2-6 KOVAR 之熱膨脹係數

Temperature		Coefficient	
77°F to	25°C to	10 <sup>-6</sup> /°F	10 <sup>-5</sup> /°C
212	100	3.25	5.86
392	200	2.89	5.20
572	300	2.85	5.13
752	400	2.81	5.06
932	500	3.41	6.16
1112	600	4.34	7.80
1292	700	5.06	9.12
1472	800	5.73	10.31
1662	900	6.25	11.26

(2) 磁特性 (Magnetic Properties) :

KOVAR 材料在居里溫度 (Curie Point) 以下均有磁性。其磁特性依熱處理而定，硬度越低則透磁性 (permeability) 越高、磁滯損失 (hysteresis loss) 越低。磁通密度特性如 (表 2-7) 所示。

表 2-7 KOVAR 之磁通密度

Flux Density 磁通密度	Treatment 1830°F(999°C) 30min -- FC Permeability	Treatment 2100°F(1099°C) 20min - -FC Permeability
500	1000	1900
1000	1400	3500
2000	2000	5800
5000	2300	10000
10000	3400	8200
12000	3000	5000

(3) 物理性質 (Physical Properties) :

表 2-8 為 KOVAR 之物理性質。



Specific gravity	8.36
Density -- lb/in <sup>3</sup>	0.302
kg/m <sup>3</sup>	8359
Thermal conductivity	
Btu-in/ft <sup>2</sup> /hr/°F	120
W/m.K	17.3
Electrical resistivity	
ohm-cir mil/ft	294
microhm-mm	490
Curie temperature	
°F	Approx. 815
°C	Approx. 435
Melting	
°F	Approx. 2640
°C	Approx. 1450

(4) 機械性質 (Mechanical Properties) :

表 2-9 之數據為 KOVAR 材料經退火處理(加溫至 990°C，保持 30 分鐘後爐冷)而得到的機械性質。

表 2-9 KOVAR 之機械性質

Hardness, Rockwell B	68
Elongation $\epsilon$ , %	30
Yield point	
ksi	50
Mpa	345
Modulus of elasticity	
psi $\times 10^6$	20
Mpa $\times 10^3$	138
Tensile strength	
ksi	75
Mpa	517

### 三 研究方法及步驟

#### 3.1 實驗流程

本研究目的在接合強度的部份對不同之製程 SiC (CVDSiC 及熱壓燒結 SiC — SiC-U) 使用活性硬鋅填料與 Kovar (Fe-Co-Ni 合金) 在真空硬鋅後針對其兩種製程之 SiC 分別探討其機械性質與顯微組織，進行一系列研究分析，實驗流程如圖 3-1 所示。

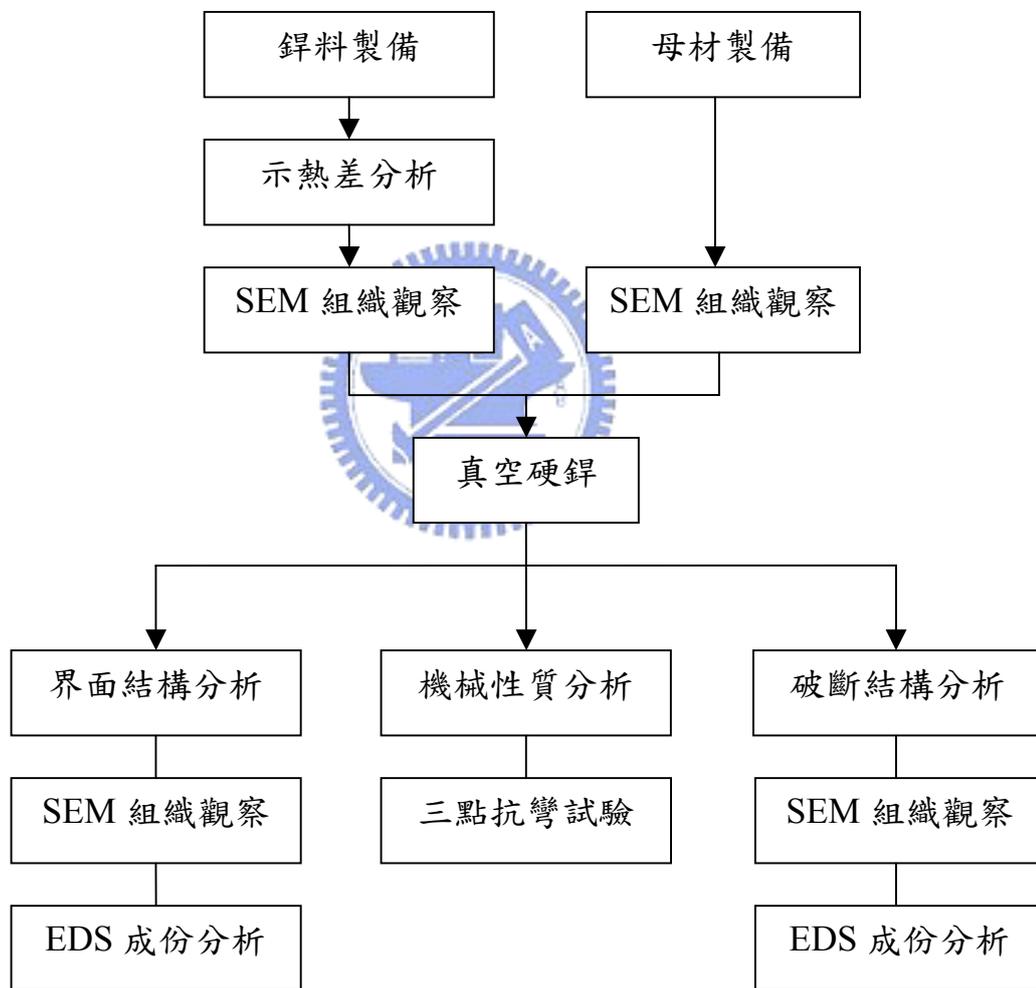


圖 3-1 研究流程圖

## 3.2 實驗材料

### 3.2.1 母材製備

本研究採用熱壓燒結及 CVD 化學氣相沉積二種型式之 SiC 陶瓷以及 Kovar 合金作為實驗之母材，SiC 陶瓷及 Kovar 合金經切割及研磨後，材料尺寸為 3mm × 3mm × 50mm，真空硬鉲接合前將母材以鑽石磨料將接合面研磨至#400，再使用甲醇、丙酮、異丙醇以超音波震盪清洗各 10 分鐘後，以氮氣吹乾，以確保表面無污染物殘留。(表 3.2.1) 為 Kovar 合金之化學成份表。

表 3-1 Kovar 合金化學成份表

元素	C	Mo	Si	Ni	Cr	Co	Al	Fe
%	0.003	0.246	0.096	29.42	0.01	17.2	<0.005	Bal.

表 3-2 熱壓燒結 SiC 化學成份表

	Element [ppm]												
	Fe	Ni	Na	K	Mg	Ca	Cr	Mn	Zn	Cu	Ti	V	Al
SI-U	2~4	<2	<0.5	<0.5	<0.1	5	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<3	<3	25

### 3.2.2 鉲料準備

本研究使用鉲料為 Au-Ni (82%Au 及 18%Ni)硬鉲填料以及具活性元性之 Au-Ni-Ti (96.4%Au、3%Ni 及 0.6%Ti)和 Au-Ni-V(97.5%Au、0.75%Ni 及 1.75%V)活性硬鉲填料，填料厚度為 50um，真空硬鉲前將填料切割成適當尺寸後，使用丙酮以超音波震盪清洗各 10 分鐘，並以氮氣吹乾，以確保無污染物殘留。

### 3.3 實驗步驟

#### 3.3.1 示熱差分分析(DTA)

研究中以示差熱分析儀，利用物理相轉移時之熱性質變化，記錄熱容及時間之關係，用以分析不同成份硬鋅填料之相變化溫度及融點溫度。作業程序如下：

1. 鋅料前處理。
  2. 以微量天平秤重約 5~15 mg 之試樣。
  3. 將鋅料置入試片皿中，另一標準皿中置入相等量的氧化鋁粉，之後一起放試片台中。
  4. 將陶瓷管套上，基座鎖緊，通入氮氣，流量為 50sccm。
  5. 設定升溫速率及加熱溫度至鋅料熔點上。
  6. 等待冷卻至室溫，取出試片皿並將其清洗乾淨。
- 分析資料，以繪圖機畫出圖表。

#### 3.3.2 真空硬焊

本研究利用銑床及磨床等工具機將材料研磨至 50mm × 50mm × 3mm 之薄板後將其端面使用鑽石磨料研磨至#400 再將其切為 3mm × 3mm × 50mm 鋅接母材，實驗中所使用之真空硬鋅爐如圖 3-2 所示，真空硬鋅實驗時，將準備好之母材試片及硬鋅填料以夾具圖 3-3 所示固定後，依不同填料之硬鋅參數進行升溫，其升溫條件參考文獻使用二段式使鋅料反應[24]如圖 3-4，第一段是使鋅料界面層與母材界反應，第二段是使鋅料退火 (anneal) 反應，各鋅料的 Step1

及 Step2 的溫度如（表 3-3）。硬銲過程中，真空度為  $10^{-5}$ Torr。



圖 3-2 真空銲接爐 中國砂輪提供

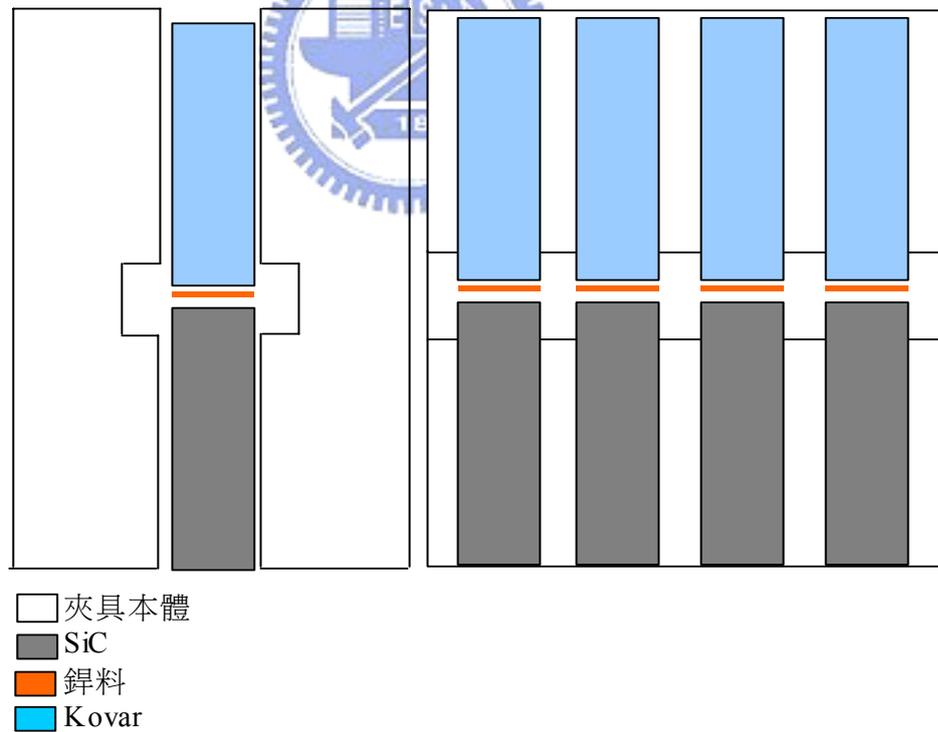


圖 3-3 真空銲接夾具示意圖

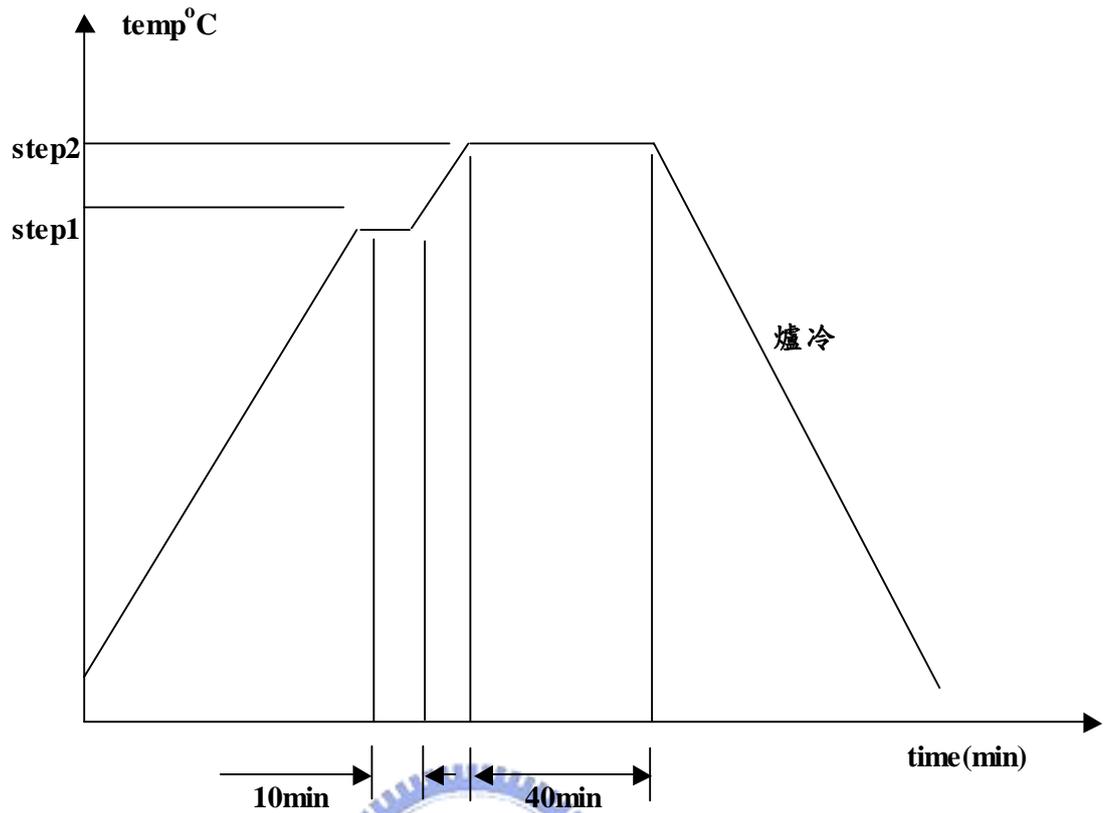


圖 3-4 硬銲升溫曲線 step1 及 step2 參考表 3-3

表 3-3 各銲料的 step1 及 step2 的溫度 (單位 °C)

銲料	液相點溫度	固相點溫度	step1	step2
<b>Au-18Ni</b>	955	955	940	980
<b>Au-3Ni-0.6Ti</b>	1030	1003	995	1040
<b>Au-0.75Ni-1.75V</b>	1090	1045	1040	1100

### 3.3.3 三點彎曲實驗

將銲接後之陶瓷/Kovar 合金試片置於跨距式三點抗彎強度測試的治具上，如圖 3-5 所示，以 MTS 型萬能材料試驗機進行抗彎強度試驗，試驗進行中配合個人電腦(PC)將相關試驗資料儲存並列印，利用

材料力學中簡支樑於中央位置承受一集中負荷時的樑內應力分析原理，可得中心點所承受最大應力其公式如下：

$$\sigma = \frac{3L}{2bh^2} P \quad (3.3.1)$$

式中L為跨距，b為樑寬，h為樑高，P為三點彎曲測試中承受的最大負荷， $\sigma$ 為樑內最大抗彎應力。

其三點式彎曲測試方法具有簡單、易於使用、受試片邊緣缺陷影響程度較四點式彎曲測試來得低等優點，更重要的是可以利用材料力學樑內應力分析基礎理論迅速的計算出試片彎強度，故在本實驗中選定三點式彎曲測試作為進實驗分析的方法。在完成三點式彎曲測後，將試片的破斷面使用掃描式電子顯微鏡觀察其破壞模式，並進行成份分析以了解其破裂狀態。



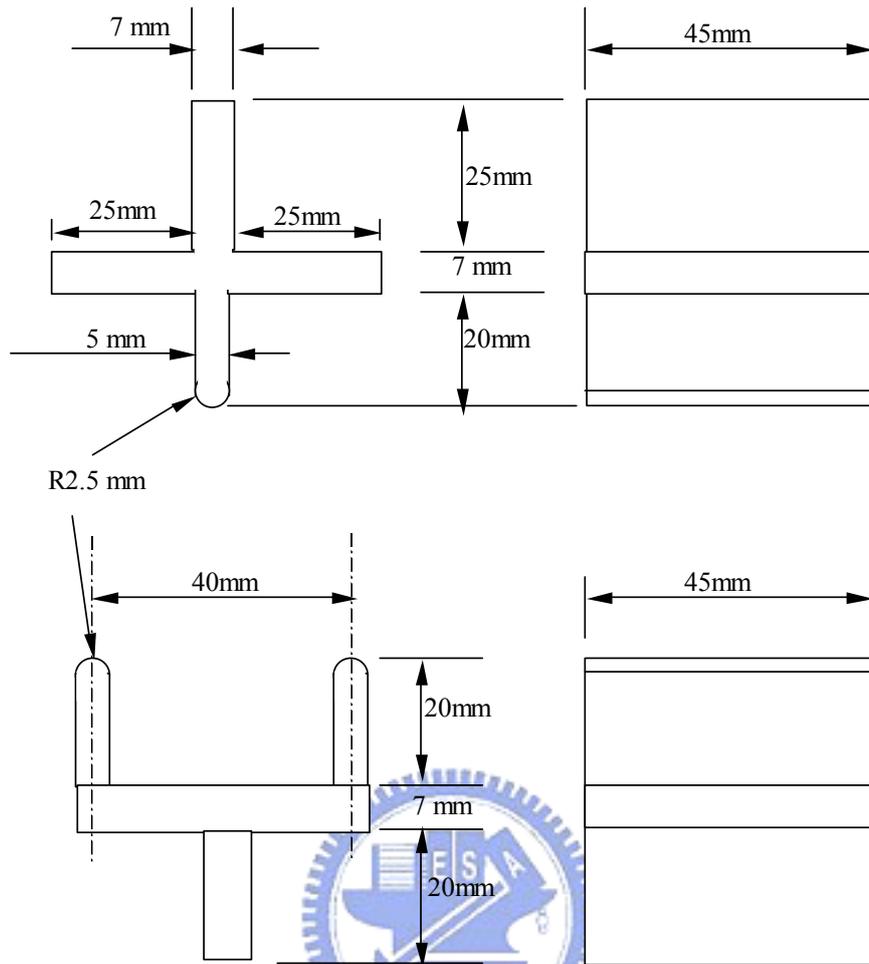


圖3-5 三點抗彎強度測試的治具

### 3.3.4 微結構分析

本研究中，將欲觀察之試片，經鑲埋→研磨→拋光→浸蝕後，再以清水與酒精洗淨並烘乾後，再以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)，觀察其銲道及母材等區域附近之微觀組織，此外，以掃描式電子顯微鏡附設之能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)進行異種材料接合試片之成份分析，以定量分析量測不同組織之成份差異，以 Line Scan 方式進行定性分析以量測成份分佈狀態，並與顯微組織及機械性質測試結果進行綜合討論。

## 四、實驗結果與討論

### 4.1 硬鋁填料性質分析

本研究為探討 SiC 陶瓷和 Kovar 合金接合性質所選用之 Au-Ni 合金系列硬鋁填料主要為 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種合金，其中 Au-18Ni 合金為 Au-Ni 二元共晶合金；Au-3Ni-0.6Ti 與 Au-0.75Ni-1.75V 合金則為 Au-Ni 合金系列中分別添加 Ti 以及 V 活性金屬，以期提升硬鋁填料對陶瓷的潤濕性。

本研究為了解 Au-Ni 合金系列之基本性能硬鋁填料，對三種硬鋁填料分別進行熱差分析、X 光繞射分析、潤濕性分析，以作為後續進行陶瓷-金屬接合探討的參考。

#### 4.1.1 鋁料熱差分析

本研究中利用熱差分析(DTA)探討三種不同之 Au-Ni 合金系列硬鋁填料之熱性質，分析結果如圖 4-1~圖 4-3 所示。其由圖 4-1 之 Au-18Ni 合金鋁料熱差分析曲線可知，該合金鋁料進行熱差分析時，不論升溫或降溫均為單一吸(放)熱峰，係因 Au-18Ni 為共晶合金，故其熱差分析曲線僅會有單一吸(放)熱峰。其熔點約為 975°C。

圖 4-2 為 Au-3Ni-0.6Ti 活性鋁料之升溫與降溫熱差分析圖。圖 4-3 則為 Au-0.75Ni-1.75V 活性鋁料之熱差分析曲圖。此二種合金在升溫或降溫過程中，均有多重吸熱或放熱反應，此點為 Au-3Ni-0.6Ti 與 Au-0.75Ni-1.75V 合金均不是共晶成份，因此具有多重吸(放)熱峰。

本文所探討之三種 Au 基合金鋁料中，以 Au-18Ni 合金之成份符

合 Au-Ni 合金的共晶成份，其熔點為最低； Au-3Ni-0.6Ti 及 Au-0.75Ni-1.75V 活性鐳料則因為成份偏離 Au-Ni 共晶點，致熔點溫度上升，而較 Au-18Ni 合金鐳料為高。此外，Au-0.75Ni-1.75V 合金熔點溫度為三種合金中最高，此係因合金中 Au 元素含量達 97.5wt%，故其溫度接近純 Au 之熔點溫度(1064°C)。

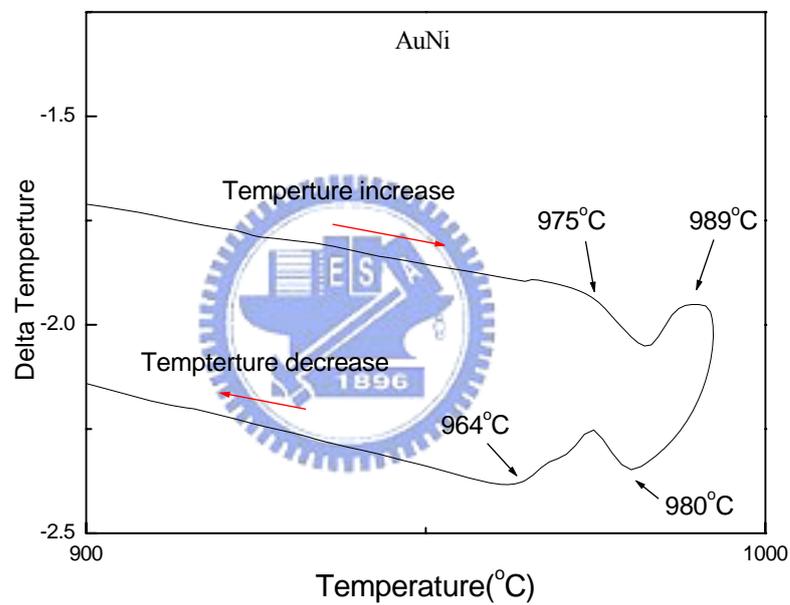


圖 4-1 Au-18Ni 合金鐳料熱差分析圖

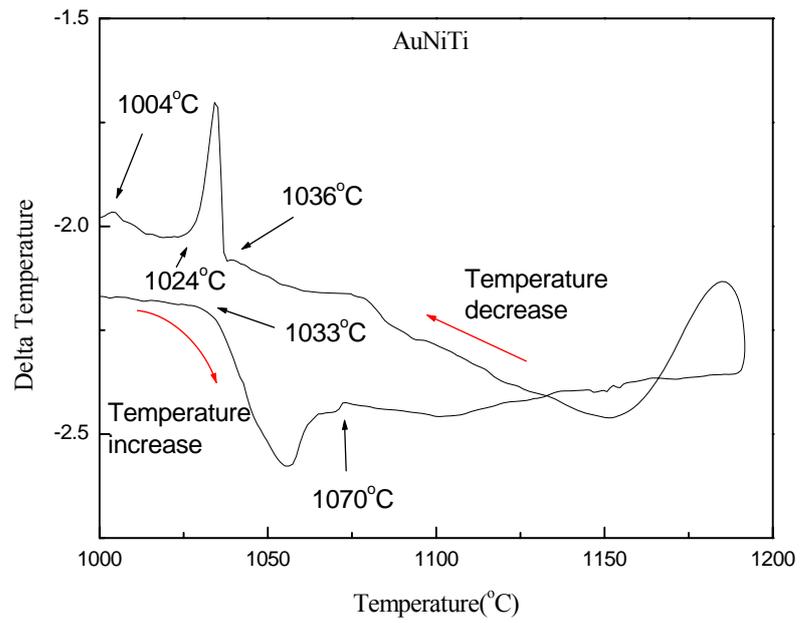


圖 4-2 Au-3Ni-0.6Ti 合金鐸料熱差分析圖

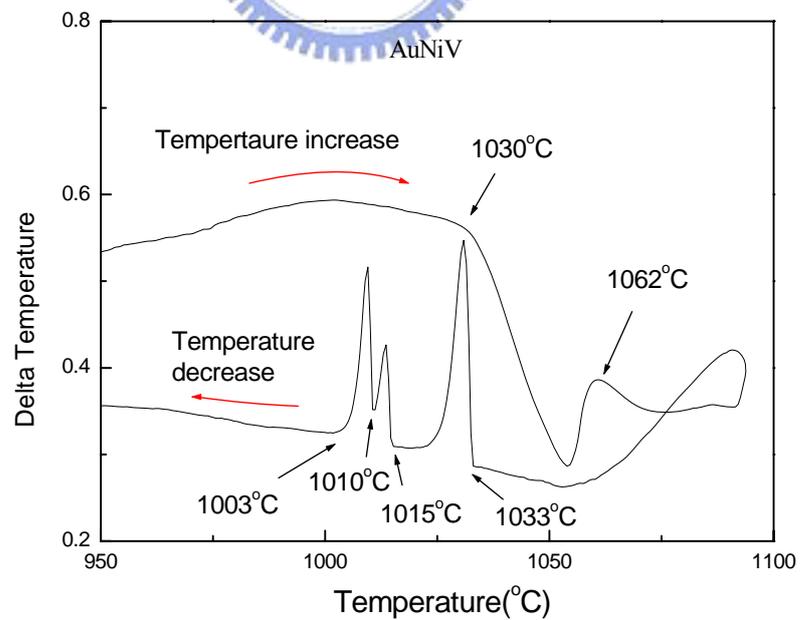


圖 4-3 Au-0.75Ni-1.75V 合金鐸料熱差分析圖

### 4.1.2 鐳料顯微組織分析

為分析鐳料之合金成份分佈狀況，將鐳料經研磨拋光後，不經化學腐蝕程序，利用掃描式電子顯微鏡的背向電子功能進行分析。圖 4-4(a)係 Au-18Ni 合金鐳料之掃描式電子顯微鏡分析金相圖，圖中標示 A 區域經 EDS 分析顯示其組成為 Au-Ni 化合物，如圖 4-4(b)所示；B 區域經 EDS 分析則顯示其為富 Au 組成，如圖 4-4(c)所示，此點與 Au-Ni 共晶相圖相符合(如圖 2-5 所示)。

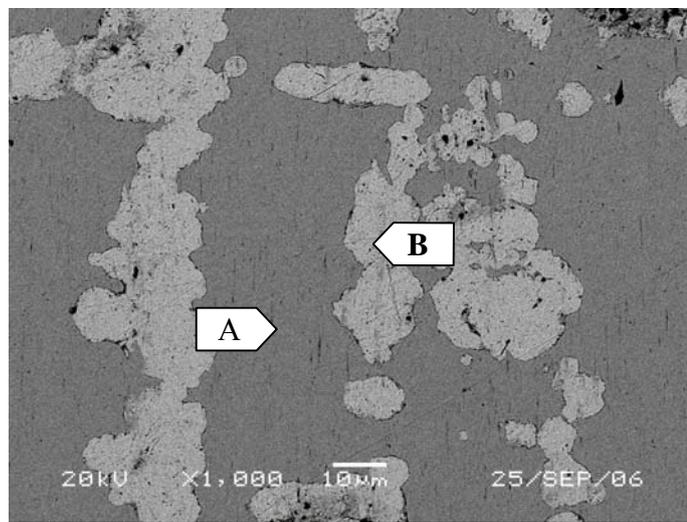
圖 4-5(a)係 Au-3Ni-0.6Ti 合金鐳料之掃描式電子顯微鏡分析金相圖。由 SEM 背向電子分析可知其顯微組織依合金成份分佈不同，可以區分為兩種組成，其中標示 A 區域經 EDS 分析顯示其組成為 Au-Ni 化合物，如圖 4-5(b)所示；B 區域經 EDS 分析則顯示其為 Au-Ni-Ti 化合物，如圖 4-5(c)所示。

圖 4-6(a)係 Au-0.75Ni-1.75V 合金鐳料之掃描式電子顯微鏡分析金相圖。由 SEM 背向電子及 EDS 成份分析可知其顯微組織依成份分佈不同，可以區分兩種區域：標示 A 區域之 Au-Ni-V 化合物如圖 4-6(b)所示；標示 B 區域之富 Au 相如圖 4-6(c)所示。

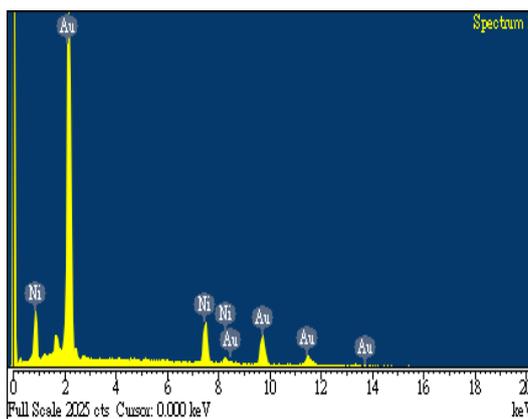
### 4.1.3 鐳料 XRD 結構分析

以 X 光繞射分析儀進行 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種不同成份鐳料之結構分析，其結果如圖 4-7~圖 4-9 所示。由圖中可知，Au-18Ni 及 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料在進行鐳接前，其 X 光繞射分析圖譜顯示，其組成以富 Au 及富 Ni 共存之共晶

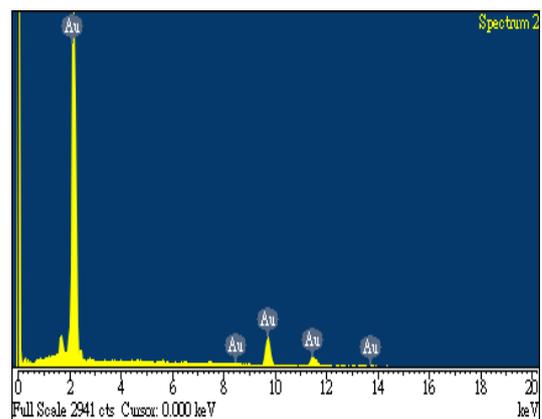
或近共晶結構為主； Au-0.75Ni-1.75V 合金則由於 Au 元素含量達 97.5wt%，而 Ni 元素僅 0.75wt%，因此在 X 光繞射分析圖譜中 Ni 元素之繞射峰強度明顯較 Au 元素之繞射峰為低。此外，活性鋅料中添加之 Ti 及 V 元素因為含量較低(<2wt%)，故在 X 光繞射分析中，並未分析得與此類活性元素有關之結構繞射峰。



(a)SEM-BEI 金相圖(1000X)

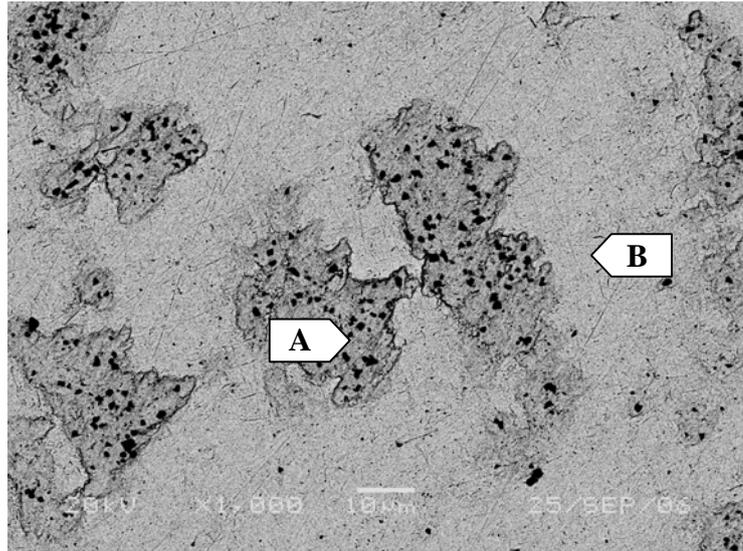


(b)A 區域 EDS 分析圖

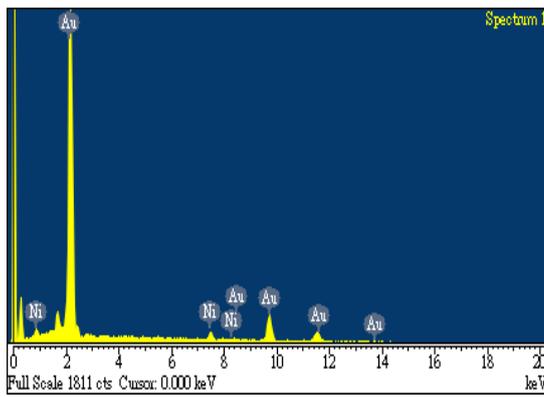


(c)B 區域 EDS 分析圖

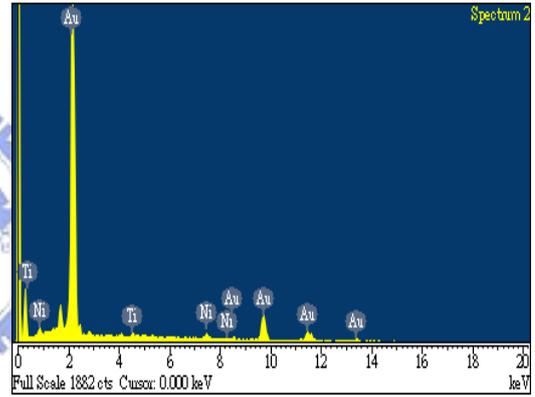
圖 4-4 Au-18Ni 合金鋅料顯微組織及成分分析圖



(a)SEM-BEI 金相圖(1000X)

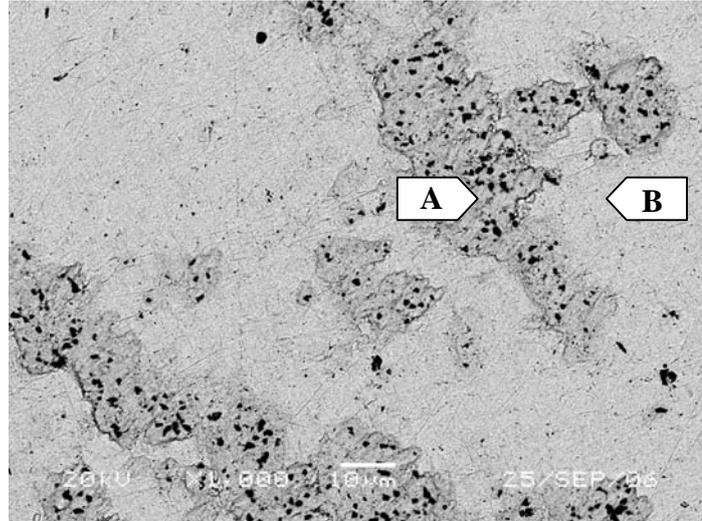


(b)A 區域 EDS 分析圖

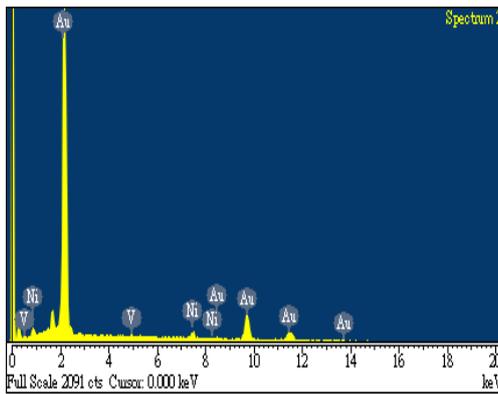


(c)B 區域 EDS 分析圖

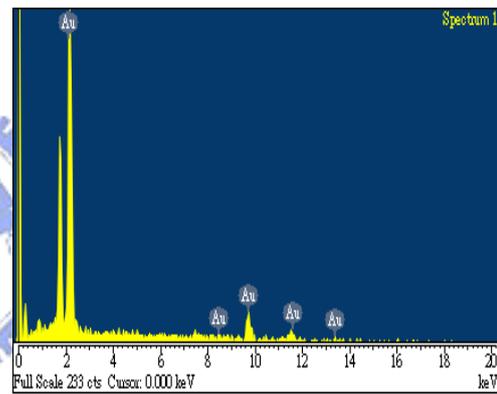
圖 4-5 Au-3Ni-0.6Ti 合金鋁料顯微組織及成分分析圖



(a)SEM-BEI 金相圖(1000X)



(b)A 區域 EDS 分析圖



(c)B 區域 EDS 分析圖

圖 4-6 Au-0.75Ni-1.75V 合金鋅料顯微組織及成分分析圖

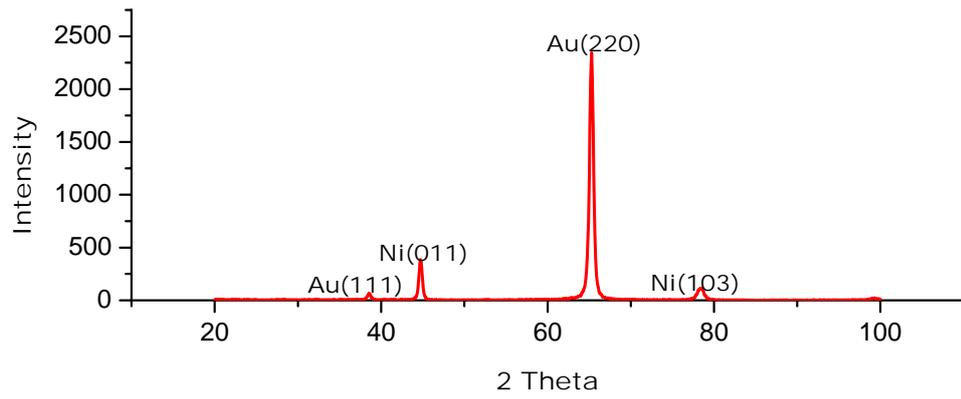


圖 4-7 Au-18Ni 合金鐳料 XRD 分析圖

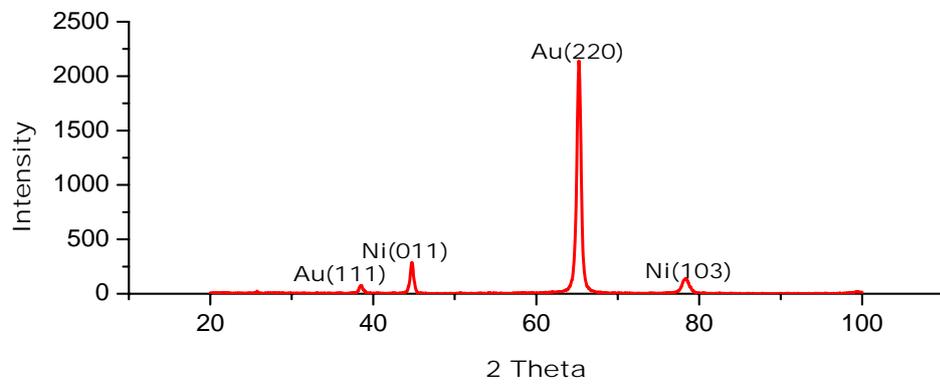


圖 4-8 Au-3Ni-0.6Ti 合金鐳料 XRD 分析圖

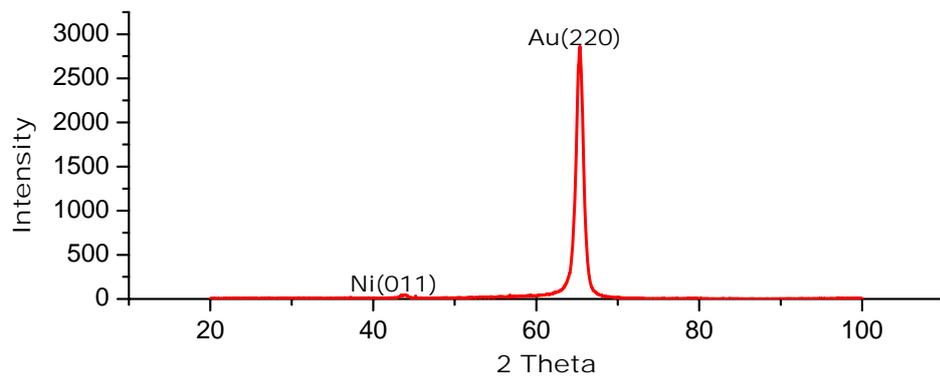


圖 4-9 Au-0.75Ni-1.75V 合金鐳料 XRD 分析圖

## 4.2 SiC 陶瓷性能研究

本研究中選用兩種不同製程之 SiC 陶瓷進行陶瓷-金屬接合試驗，分別為熱壓燒結製程之 SiC-U 陶瓷及化學氣相沉積製程之 CVD-SiC 陶瓷。

圖 4-10 係熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷表面經研磨後的組織觀察金相圖，其製程係為將碳化矽顆粒先進行加壓後置於燒結設備中高溫燒結而成，由圖中可知，SiC-U 陶瓷係由大小不同顆粒尺寸之 SiC 所構成，其顆粒尺寸分佈由  $10\ \mu\text{m}$  至  $200\ \mu\text{m}$ ，圖中白色區域則為燒結添加劑。

圖 4-11 係採用化學氣相沉積製程所得之 CVD-SiC 陶瓷的顯微組織，由圖中可觀察得 CVD-SiC 陶瓷之組織呈現緻密且均勻，而無 SiC-U 陶瓷顆粒尺寸分佈不均勻的現象。

比較此兩種不同製程之 SiC 陶瓷於機械性質的差異，以做為後續進行陶瓷-金屬接合後機械性質比較時的參考。將兩種不同製程的 SiC 陶瓷以三點抗彎強度試驗進行比較，試驗結果如表 4-1 所示。其中，CVD-SiC 陶瓷之抗彎強度優於 SiC-U 陶瓷，顯示具有緻密組織之 CVD 製程可提升 SiC 陶瓷之抗彎強度。

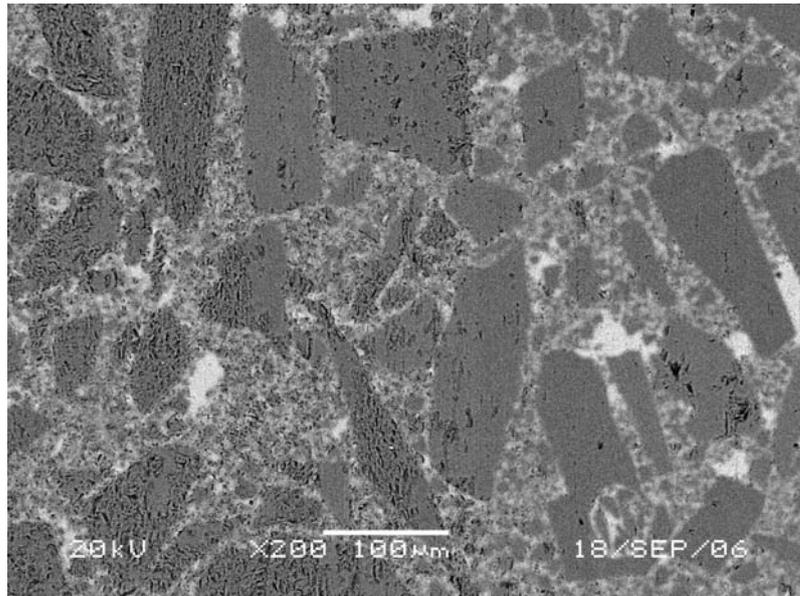


圖 4-10 熱壓燒結製程 SiC-U 陶瓷之 SEM 金相圖(BEI)

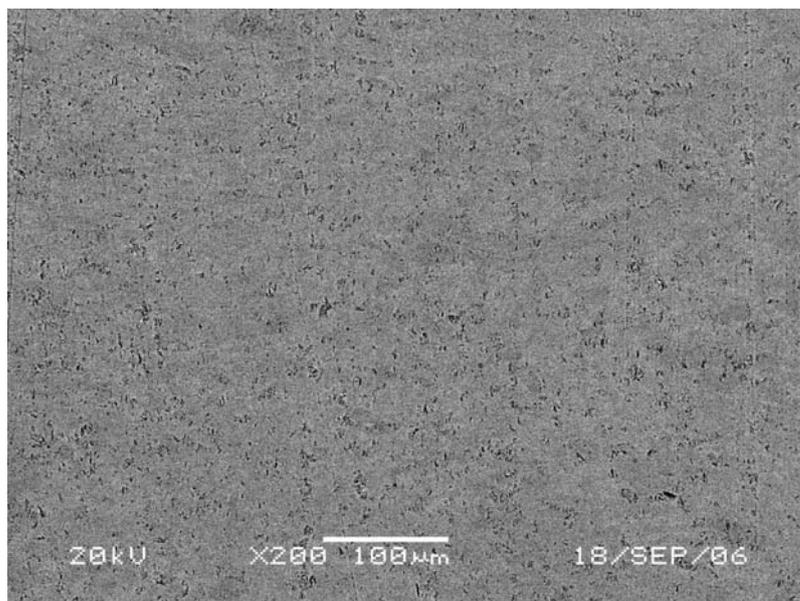


圖 4-11 化學氣相沉積製程 CVD-SiC 陶瓷之 SEM 金相圖(BEI)

表 4-1 不同製程之 SiC 陶瓷抗彎強度

材質	SiC-U	CVD-SiC
抗彎強度(MPa)	145.53	302.33

### 4.3 Au 基鐳料對 SiC 陶瓷鐳接界面分析

#### 4.3.1 熱壓燒結 SiC-U 陶瓷鐳接界面分析

本研究以 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種合金鐳料對熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷進行鐳接實驗，並以 SEM 及 EDS 分析鐳料成份對 SiC-U 陶瓷之界面反應狀態。

##### (1) Au-18Ni 鐳料

圖 4-12 係以 Au-18Ni 鐳料鐳接 SiC-U 陶瓷之 SEM 背向電子金相圖，由圖中可知，鐳料與 SiC-U 陶瓷接合界面平直，無明顯反應層產生，但在道邊緣處產生白色區域(如圖中標示 A-2)，靠近鐳道之碳化矽陶瓷中亦有鐳料滲入現象(如圖中標示 A-3)，經 SEM 附設之 EDS 對鐳道及陶瓷中成份進行分析後(如表 4-2)，可知以 Au-18Ni 鐳料鐳接 SiC-U 陶瓷，其鐳道(如圖中標示 A-1)成份以 Si-Ni-Au 化合物為主，參考 Si-Ni 二元相圖(如圖 4-13)可知其組成比例近似(Ni,Au)Si<sub>2</sub>。此外，鐳道中白色區域(標示 A-2)則為 Si-Au-Ni 化合物。分析碳化矽陶瓷靠近鐳道處之成份則顯示，滲入陶瓷中之白色區域(標示 A-3)其組成為富 Au 之 Au-Si-Ni 化合物，而黑色塊狀物(如圖中標示 A-4)組成則為 Si 及 C 為主，並未分析到鐳料之合金成份，顯示黑色塊狀物仍為碳化矽而未受到鐳料成份擴散影響。

圖 4-14 係以 SEM 附設之 EDS 對鐳接件進行 linescan 分析結果，由分析結果可知，鐳道中之 Au 含量大幅降低，改變成以 Ni 元素為主，而原始並不含有 Au 成分之 SiC-U 陶瓷則出現明顯 Au 元素含量，此點顯示 Au-18Ni 鐳料中之 Au 元素在鐳接過程中大幅度向 SiC-U 陶

瓷滲透，使得鐳道中之 Au 含量下降，而以 Ni 元素為主。此外，觀察 Si 元素分佈狀況，Si 元素於鐳道兩側之陶瓷區域為最高，向鐳道內則逐漸下降，在接近鐳道中心時則為最低，此點顯示 Si 元素應以擴散方式進入鐳道中，而使鐳道中之組成以 Si 及 Ni 元素為主，則反應成為 Si-Ni 化合物。

此外，觀察鐳道中殘留之 Au 元素分佈狀態，主要以分佈在具有較大尺寸之塊狀碳化矽處為主，而在塊狀碳化矽顆粒間之間隙處則可觀察到 Au 元素的滲入，此點顯示熱壓燒結之碳化矽陶瓷，因其顆粒尺寸大小不均勻且結構鬆散，使得在鐳接過程中，熔融之 Au 得以向陶瓷顆粒間之間隙滲透。

整體而言，以 Au-18Ni 鐳料鐳接 SiC-U 陶瓷時，其接合界面反應以鐳料中之 Au 元素向 SiC-U 陶瓷之顆粒間滲透為主，而 SiC-U 陶瓷之 Si 元素則經由擴散反應進行鐳道中，與鐳道之 Ni 元素反應生成 Si-Ni 化合物。

## **(2)Au-3Ni-0.6Ti 鐳料**

圖 4-15 係以 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料鐳接 SiC-U 陶瓷之 SEM 背向電子金相圖，由圖中可知其與以 Au-18Ni 鐳料接合 SiC-U 陶瓷之結果相似，在界面上無明顯反應層產生，而陶瓷基材間隙可觀察到鐳料滲入現象。研究中以 SEM 附設之 EDS 對鐳接界面進行成份分析(結果如表 4-3)及 linescan 分析(如圖 4-16)，由分析結果可得滲入陶瓷基材間隙之鐳料以富 Au 相為主(如圖中標示 A-5)，此點與以 Au-18Ni 鐳料接合時略有不同，以 Au-18Ni 鐳料接合時，滲入陶瓷基材間隙之鐳料

成份中含有少量之 Ni 元素，而以 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合則僅有 Au 元素，此點差異主要為 Au-18Ni 鐳料中 Ni 元素含量為 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料的 6 倍，因此在鐳接過程中有足夠的 Ni 元素向 SiC 母材進行長程擴散滲透之界面反應。此外，在鐳道靠近陶瓷邊緣可觀察到碳化矽顆粒受鐳料中 Au 元素滲透而被推擠到鐳道中之現象(如圖中標示 A-4)。

分析鐳道中之成份，標示 A-2 之成份經分析為 Au-Si 化物的富 Au 相所構成，顯示在鐳接過程中，Au 元素大量向陶瓷間隙滲透，陶瓷中之 Si 元素則向鐳道擴散，此外，Au 基合金中添加 Ti 元素可增加 Au 元素的活性，而在鐳道中形成 Au-Si 化合物。鐳道中央之島嶼狀化合物(如圖中標示 A-1)經分析顯示由(Ni,Ti)Si<sub>2</sub> 所構成，顯示鐳料中之活性元素 Ti 如要與 SiC 產生反應則需向鐳接界面擴散，需要一定之擴散活化能，而 Ni 及 Ti 均為鐳料中之合金元素，鐳料熔融時，兩者皆均勻分佈在熔融鐳料中，因此，Ni 和 Ti 之間的反應不需要長程擴散，從而優先在鐳道中反應形成化合物，再與 Si 元素反應成 (Ni,Ti)Si<sub>2</sub> 相。此點與其他學者研究含 Ni 及 Ti 之活性鐳料接合陶瓷時，由於 Ni 與 Ti 可自發產生反應，且 Ni 降低 Ti 在鐳接過程中之活性，因此，優先在鐳道中形成穩定化合物的結果相同[25]。

整體而言，以 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料鐳接 SiC-U 陶瓷時，界面反應以 Au 元素向陶瓷粒間の間隙滲透以及 Si 向鐳道擴散為主，鐳接後，鐳道主要由富 Au 相及(Ni,Ti)Si<sub>2</sub> 相所構成。

### **(3)Au-0.75Ni-1.75V 鐳料**

圖 4-17 係以 Au-0.75Ni-1.75V 銲料銲接 SiC-U 陶瓷之 SEM 背向電子金相圖，由圖中可知，陶瓷端亦可觀察到銲料滲入現象，此點與使用 Au-18Ni 及 Au-3Ni-0.6Ti 進行銲接之結果相似。研究中以 SEM 附設之 EDS 對銲接界面進行成份分析(結果如表 4-4)及 linescan 分析(如圖 4-18)，由分析結果可得滲入陶瓷基材間隙之銲料以富 Au 相為主(如圖中標示 A-4)，而殘留在銲道中及大顆粒碳化矽陶瓷邊之白色區域組織亦為富 Au 相(如圖中標示 A-3)，此點顯示銲料中之 Au 元素在銲接過程中由 SiC 顆粒間的間隙向陶瓷內滲透，而完整的 SiC 顆粒可阻擋 Au 元素的滲透。

此外，分析銲道中之成份，(如圖中標示 A-2)成份經分析為富 Si 相所構成，顯示在銲接過程中，Au 元素大量向陶瓷間隙滲透，陶瓷中之 Si 元素則向銲道擴散。此外，分析結果顯示，銲道中央之島嶼狀化合物(如圖中標示 A-1)為  $(\text{Ni},\text{V})\text{Si}_2$  所構成，此點與使用 Au-3Ni-0.6Ti 銲料接合時，活性元素 Ti 與 Ni 在銲道中形成  $(\text{Ni},\text{Ti})\text{Si}_2$  化合物相類似。

整體而言，以 Au-0.75Ni-1.75V 銲料銲接 SiC-U 陶瓷時，界面反應以 Au 元素向陶瓷粒間的間隙滲透以及 Si 向銲道擴散為主，銲接後，銲道主要由富 Si 相及  $(\text{Ni},\text{V})\text{Si}_2$  相所構成。

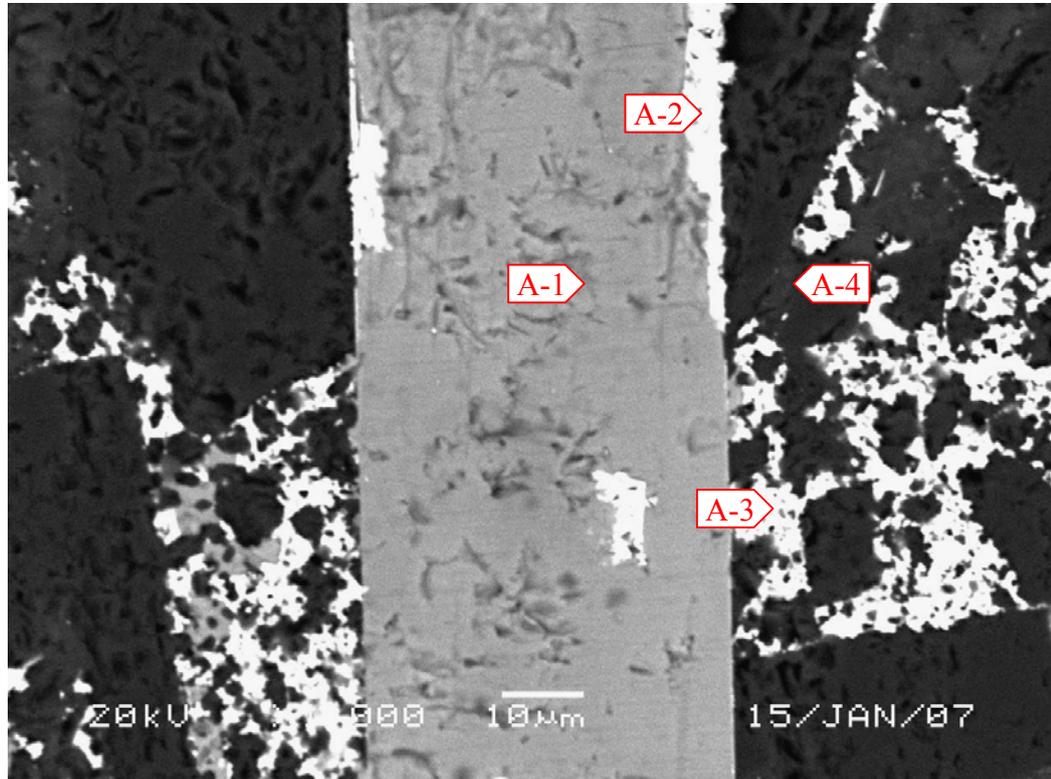


圖 4-12 Au-18Ni 錫料接合 SiC-U 陶瓷 SEM 金相圖

表 4-2 Au-18Ni 錫料接合 SiC-U 陶瓷 EDS 分析結果

測試點	at(%)			
	Si	C*	Au	Ni
A-1	68.49		2.30	29.21
A-2	48.33		33.54	18.13
A-3	33.59		63.46	2.96
A-4	18.73	81.24		
*C 成份分析結果為參考用				

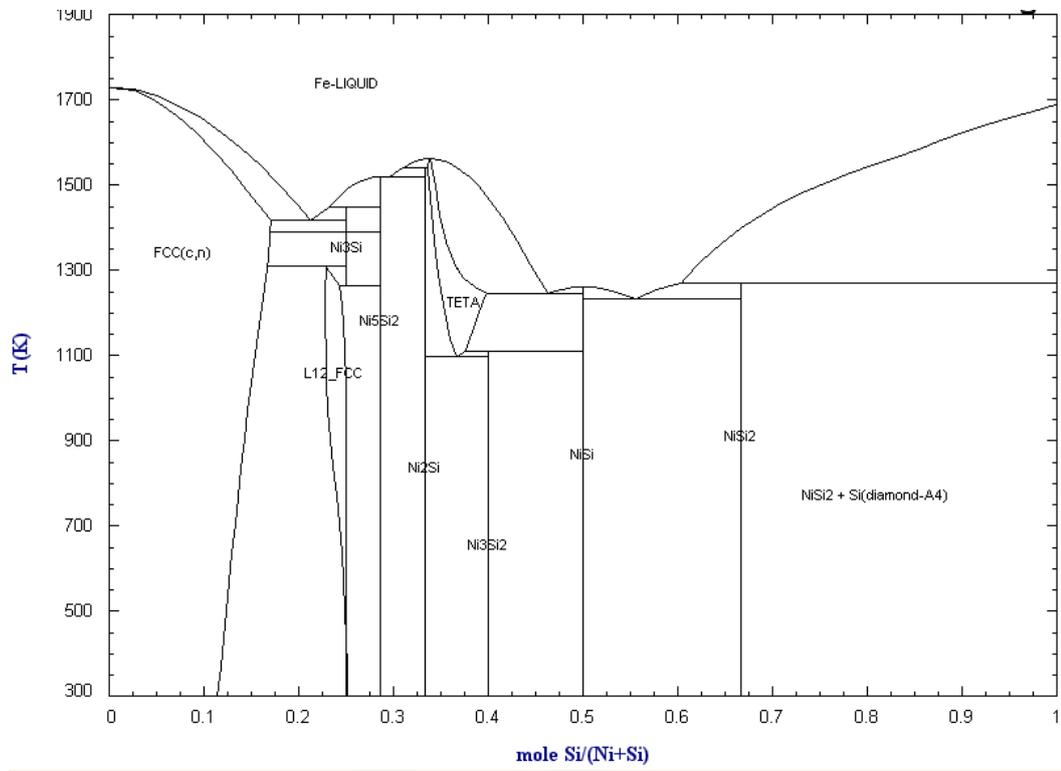


圖 4-13 Ni-Si 二元相圖

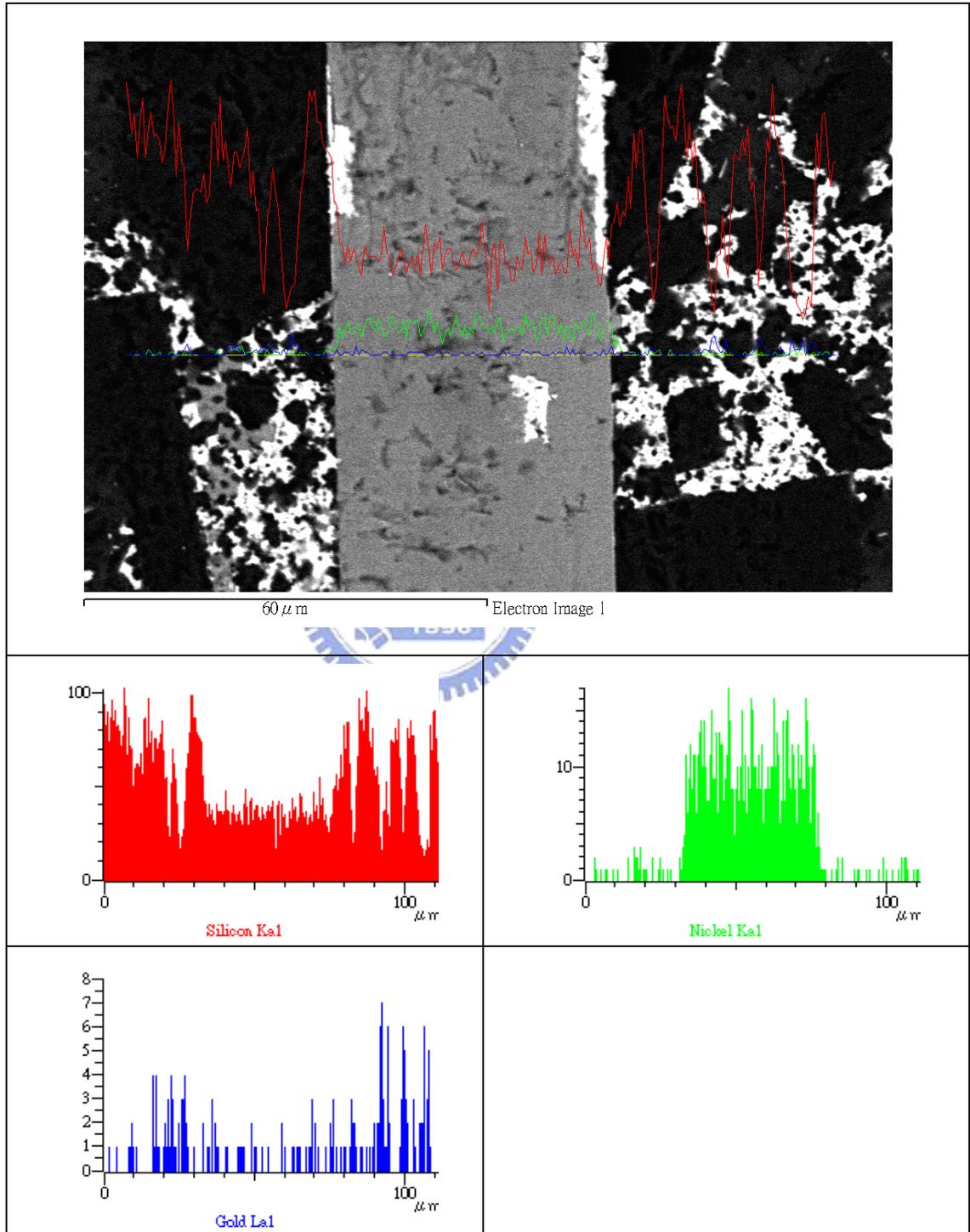


圖 4-14 Au-18Ni 錫料接合 SiC-U 陶瓷之 EDS-linescan 圖

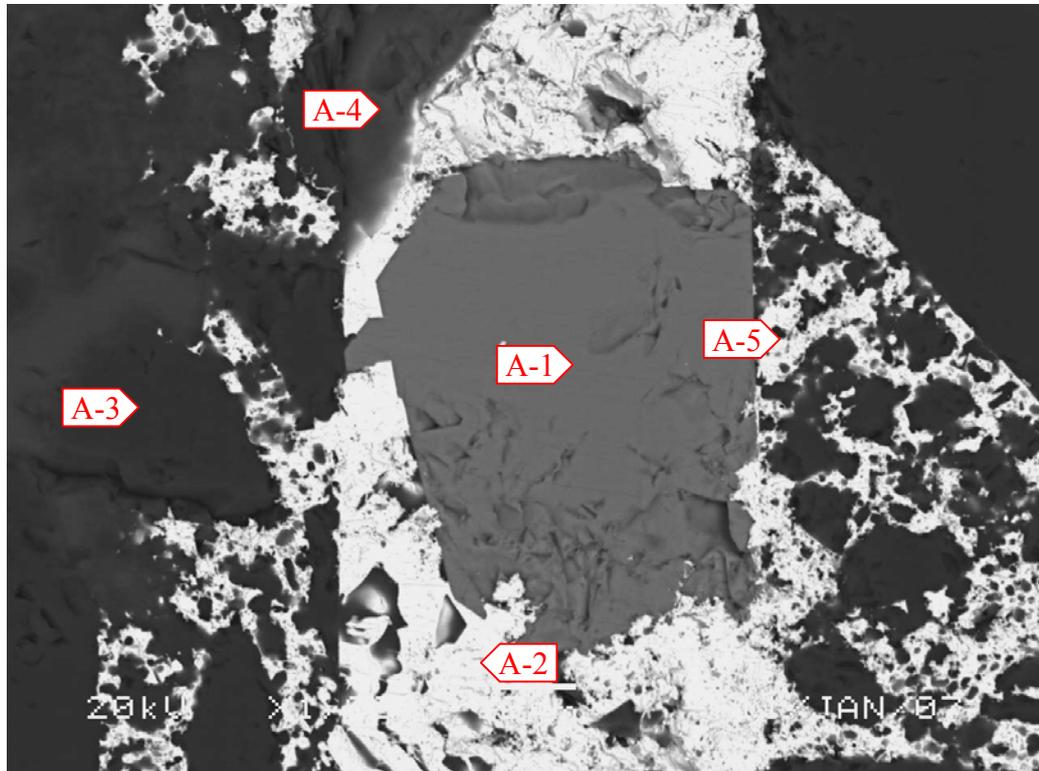


圖 4-15 Au-3Ni-0.6Ti 錫料接合 SiC-U 陶瓷 SEM 金相圖

表 4-3 Au-3Ni-0.6Ti 錫料接合 SiC-U 陶瓷 EDS 分析結果

測試點	at(%)				
	Si	C*	Au	Ni	Ti
A-1	51.36			22.39	26.25
A-2	36.15		63.85		
A-3	26.91	73.09			
A-4	33	67			
A-5	19.27		80.73		
*C 成份分析結果為參考用					

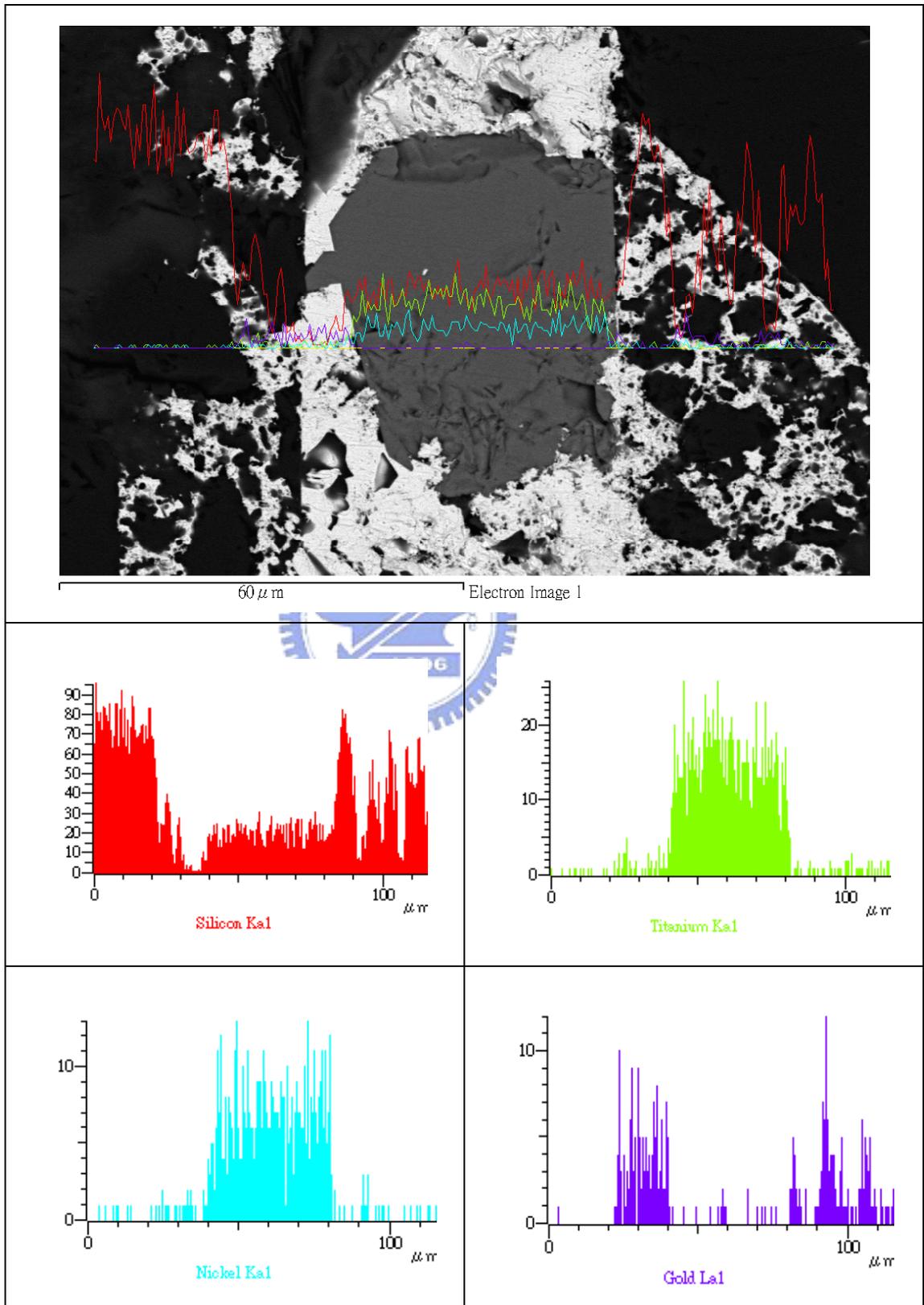


圖 4-16 Au-3Ni-0.6Ti 錫料接合 SiC-U 陶瓷之 EDS-linescan 圖

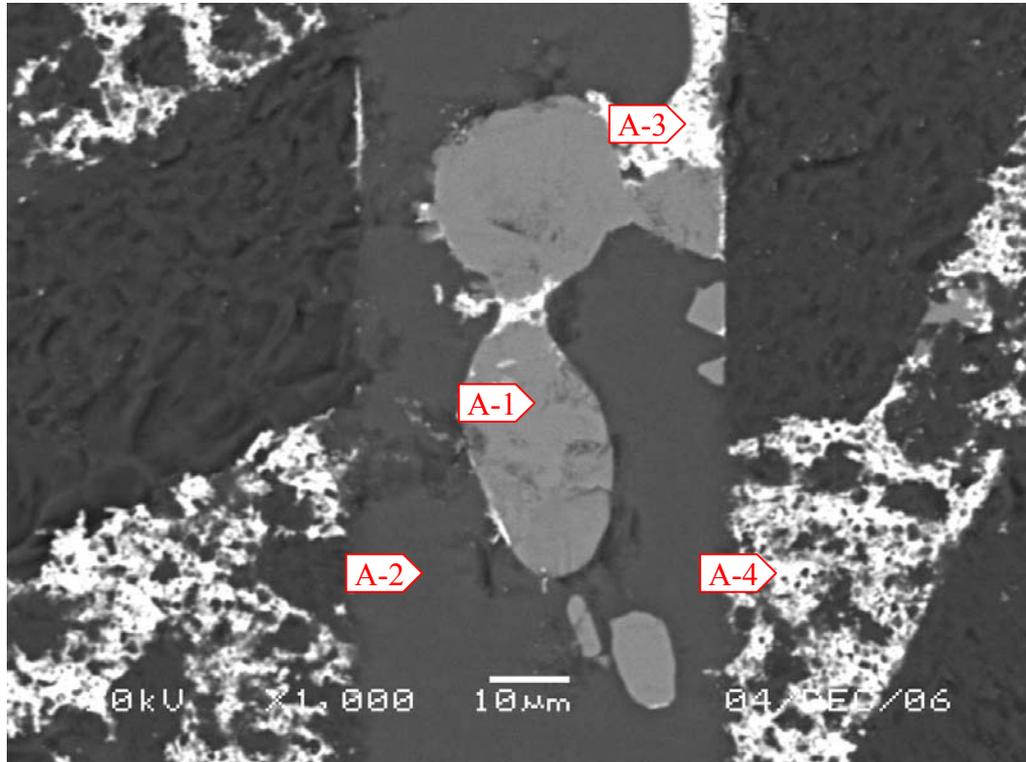


圖 4-17 Au-0.75Ni-1.75V 錫料接合 SiC-U 陶瓷 SEM 金相圖

表 4-4 Au-0.75Ni-1.75V 錫料接合 SiC-U 陶瓷 EDS 分析結果

測試點	at(%)				
	Si	C*	Au	Ni	V
A-1	67.42			28.56	4.02
A-2	33	67			
A-3	36.15		63.85		
A-4	19.24		80.76		

\*C 成份分析結果為參考用

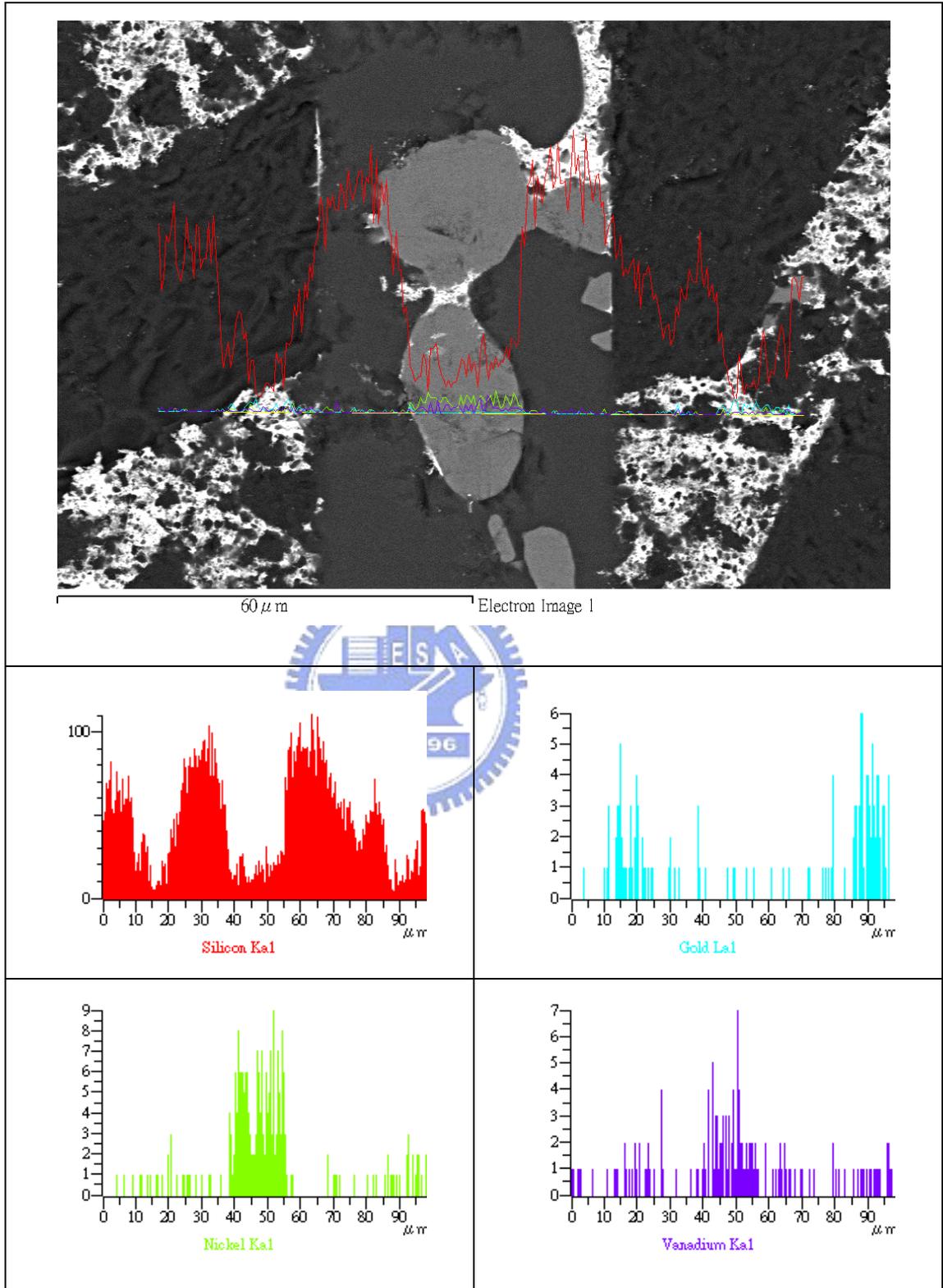


圖 4-18 Au-0.75Ni-1.75V 錫料接合 SiC-U 陶瓷之 EDS-linescan 圖

### 4.3.2 化學氣相沉積 CVD-SiC 陶瓷銲接界面分析

本研究以 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種合金銲料對化學氣相沉積製程之 CVD-SiC 陶瓷進行銲接實驗，並以 SEM 及 EDS 分析銲料成份對 CVD-SiC 陶瓷之界面反應狀態。

#### (1) Au-18Ni 銲料

圖 4-19 係以 Au-18Ni 銲料銲接 CVD-SiC 陶瓷之 SEM 背向電子金相圖，由圖中可知，銲料與 SiC-U 陶瓷接合界面具有明顯之接合界面反應層，如圖 4-19(b)之灰色區域所示，而銲道中則具有島嶼狀化合物。銲接件經 SEM 附設之 EDS 進行成份分析結果如表 4-5 所示，其中，銲道中成份以富 Au 相組織為主(如圖中標示 A-1 及 B-1)，而銲道中島嶼狀化合物經分析其成份為 Ni-Si 化合物，且其成份比例接近 Ni<sub>2</sub>Si 相。在銲料與陶瓷間之接合界面可觀察到兩種不同之界面層，靠近銲道端經成份分析可知為(Ni,Au)<sub>2</sub>Si 相(如圖中標示 A-3)，靠近 SiC 陶瓷端則為 Ni<sub>2</sub>Si 相(如圖中標示 A-4 及 A-5)，此點類似其他學者以純 Ni 對 SiC 陶瓷接合所形成之界面反應層。而遠離界面反應層之 SiC 母材則未觀察得銲料金屬成份(如圖中標示 A-6)。此外，以 EDS 進行 linescan 分析亦可觀察到上述現象(如圖 4-20 所示)。

整體而言，以 Au-18Ni 銲料銲接 CVD-SiC 陶瓷，其銲道由富 Au 相及島嶼狀 Ni<sub>2</sub>Si 相所構成，界面反應層則依與銲道距離的不同可分為靠近銲道端的(Ni,Au)<sub>2</sub>Si 相及靠近 SiC 陶瓷端之 Ni<sub>2</sub>Si 相。與熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷最大不同處為銲料中之 Au 元素並未觀察到向陶瓷滲

透的現象，主要原因為氣相沉積之 CVD-SiC 陶瓷結構緻密，無足夠空隙讓 Au 元素滲透，因此，Au 元素可大量保留在鐳道中凝固。而鐳道中之 Ni 元素及陶瓷中之 Si 元素則以擴散方式產生反應而形成介金屬化合物。

## (2)Au-3Ni-0.6Ti 鐳料

圖 4-21 係以 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料鐳接 CVD-SiC 陶瓷之 SEM 背向電子金相圖，由圖中可知，鐳料與 SiC-U 陶瓷接合界面具有明顯之接合界面反應層，如圖 4-21(b)之灰色區域所示，而鐳道中則具有島嶼狀及網狀組織，如圖 4-21(c)。表 4-6 為鐳接件以 SEM 附設之 EDS 進行成份分析結果，圖 4-22 係以 EDS 對陶瓷母材及鐳道進行 linescan 之分析圖。分析結果顯示，陶瓷側的界面反應層可觀察到 Ti 及 C 化合物，參考其他學者之研究結果應為 TiC 相，此外，反應層其他部分則由 Au-Si-Ti 所構成之富 Au 相。以 EDS 分析鐳道組織顯示標示 A-5 處為富 Au 相，島嶼狀組織則為 Ni<sub>2</sub>Si 相。此外，鐳道邊緣(如圖中標示 A-3)及中央處(標示 B-1)之網狀組織，經分析顯示係由 Au 及 Si 元素所構成，參考 Au-Si 二元相圖(如圖 4-23)，在 Au-20at%Si 處為 Au-Si 二元合金之共晶點，其共晶溫度僅 632°K(約 359°C)，由此可判斷網狀組織應為 Au-Si 共晶組織。

整體而言，以 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料鐳接 CVD-SiC 陶瓷，其鐳道由富 Au 相、島嶼狀 Ni<sub>2</sub>Si 相以及網狀 Au-Si 共晶組織所構成，界面反應層則依與鐳道距離的不同可分為靠近鐳道端的 Au-Si-Ti 相及靠近 SiC 陶瓷端之 TiC 相，此點與熱壓燒結 SiC 陶瓷接合時不同，由於

CVD-SiC 陶瓷結構緻密，Au 元素僅以擴散反應形成界面反應層，而鐳道中仍具有較高含量之 Au，因此，相對降低鐳道中 Ni 元素含量，亦降少 Ni 元素對 Ti 元素活性的影響，使得鐳料中之 Ti 元素得以與陶瓷以擴散方式產生反應。

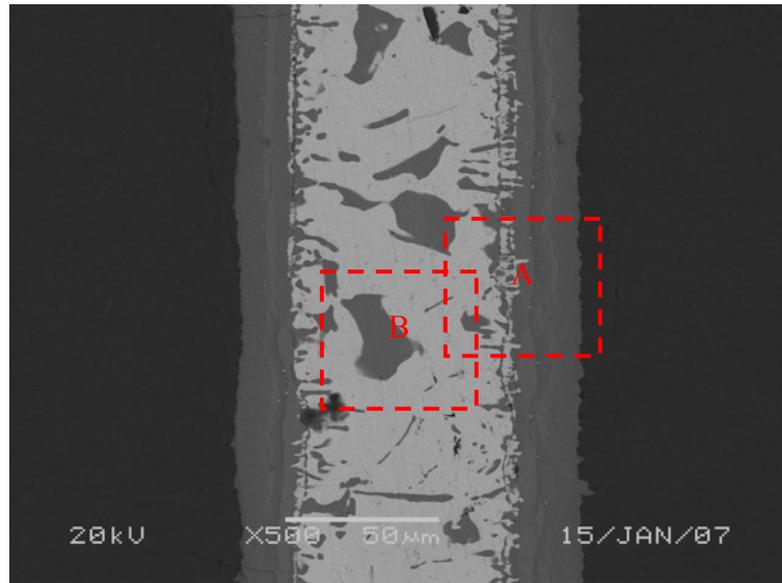
### (3)Au-0.75Ni-1.75v 鐳料

圖 4-24 係以 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料鐳接 CVD-SiC 陶瓷之 SEM 背向電子金相圖，由圖中可知，其整體鐳接面形態與使用 Au-3Ni-0.6Ti 合金鐳料進行接合之形態極為相似。鐳道與陶瓷間具有明顯之接合界面反應層，如圖 4-24(b)之灰色區域所示，而鐳道中則具有島嶼狀及網狀組織，如圖 4-24(c)。研究中以 SEM 附設之 EDS 進行對鐳道及接合界面進行成份分析，分析結果如表 4-7 所示，圖 4-25 係 EDS 進行 linescan 之分析圖。

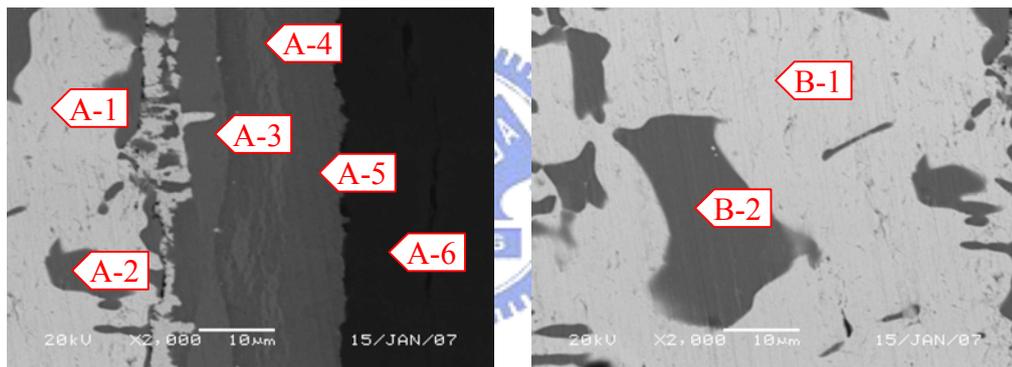
分析結果顯示，在界面反應層靠近陶瓷側(如圖中標示 A-4)可以觀察到 Au-V 化合物，而反應層其他部分則為 Au-Si-V 所構成之富 Au 相(如圖中標示 A-3)。在鐳道組織成份分析方面，鐳道中基地組織(如圖中標示 A-2)為富 Au 相所構成，島嶼狀組織(如圖中標示 A-1)則為 Ni<sub>2</sub>Si 相。此外，鐳道邊緣及中央處之網狀組織，經分析為 Au 及 Si 元素所構成，此點應與使用 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料進行接合者相同為 Au-Si 共晶組織。

整體而言，以 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料鐳接 CVD-SiC 陶瓷，其鐳道由富 Au 相、島嶼狀 Ni<sub>2</sub>Si 相以及網狀 Au-Si 共晶組織所構成，與使用 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料進行接合者均相同，惟在界面反應層中，其結構

係由靠近鐳道端的 Au-Si-V 相及靠近 SiC 陶瓷端之 Au-V 相所構成。



(a)



(b)

(c)

圖 4-19 Au-18Ni 鐳料接合 CVD-SiC 陶瓷 SEM 金相圖

(a)500x；(b)A 區域；(c)B 區域

表 4-5 Au-18Ni 鐳料接合 CVD-SiC 陶瓷 EDS 分析結果

測試點	at(%)			
	Si	C	Au	Ni
A-1			96.44	3.56
A-2	38.11		1.63	60.21
A-3	34.72		14.67	50.62
A-4	39.17			60.83
A-5	41.61			58.39
A-6	23.15	76.85		
B-1			95.93	4.07
B-2	38.25			61.75

\*C 成份分析結果為參考用

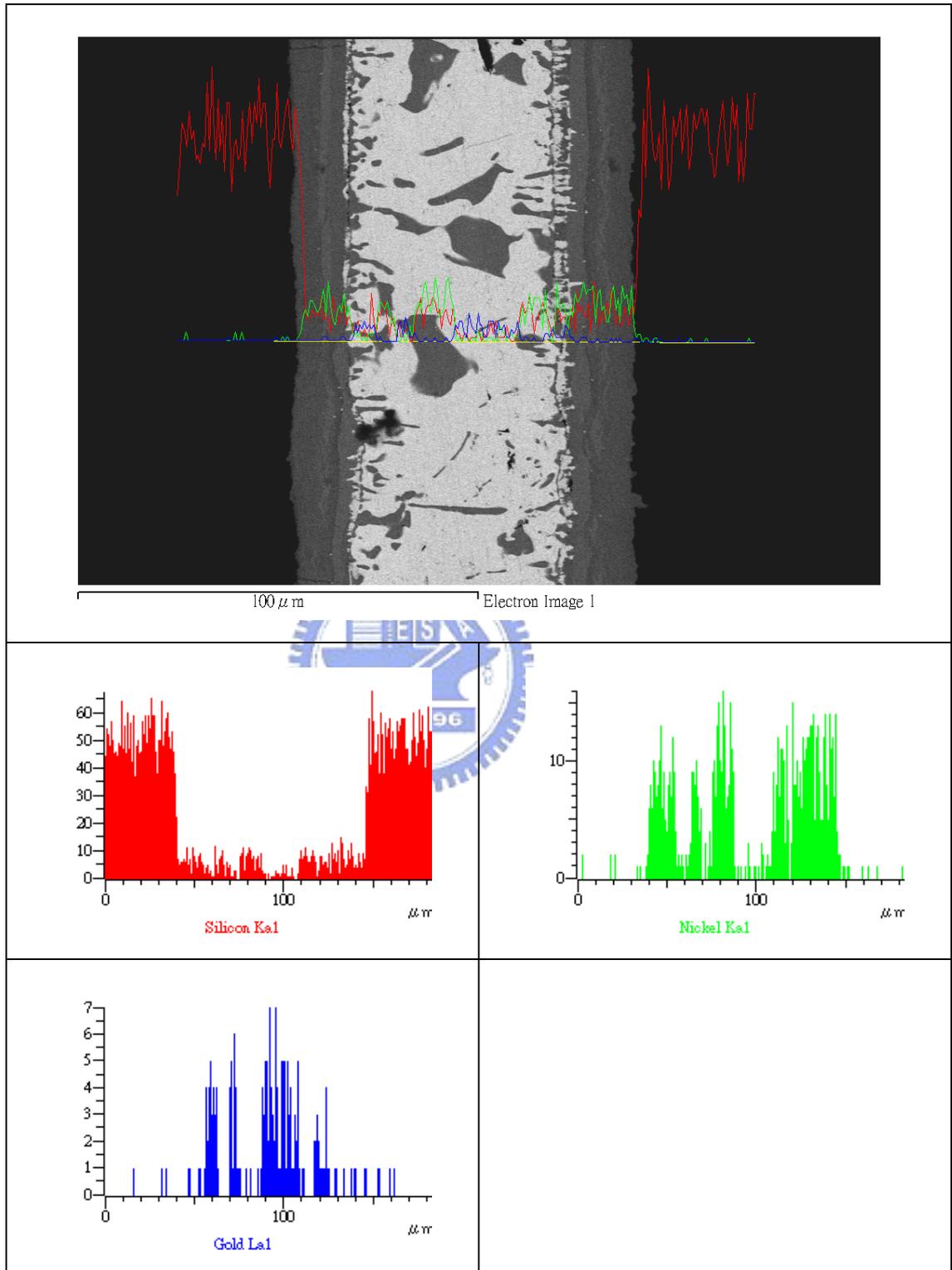
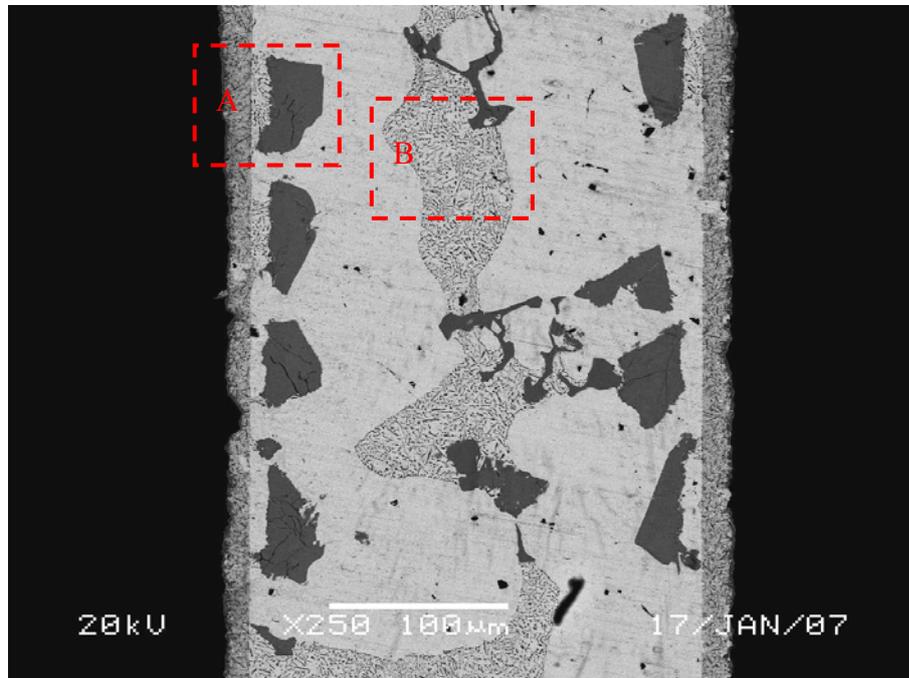
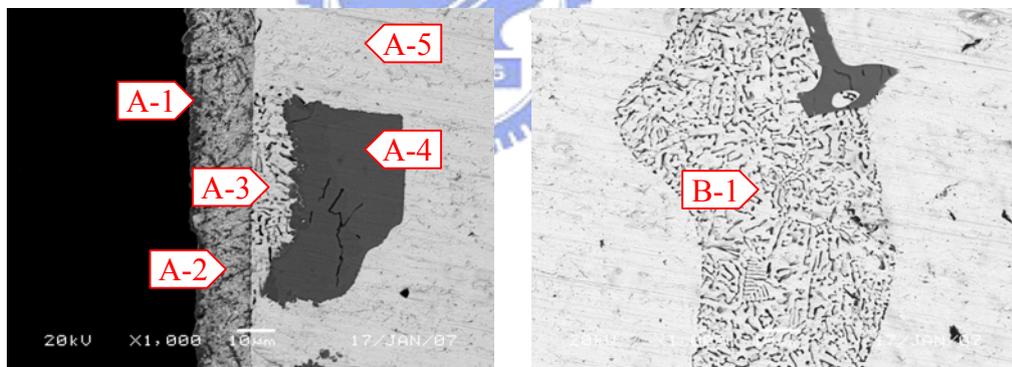


圖 4-20 Au-18Ni 錫料接合 CVD-SiC 陶瓷之 EDS-linescan 圖



(a)



(b)

(c)

圖 4-21 Au-3Ni-0.6Ti 銲料接合 CVD-SiC 陶瓷 SEM 金相圖

(a)250x ; (b)A 區域 ; (c)B 區域

表 4-6 Au-3Ni-0.6Ti 銲料接合 CVD-SiC 陶瓷 EDS 分析結果

測試點	at(%)				
	Si	C*	Au	Ni	Ti
A-1		84.07			15.93
A-2	20.90		76.05		3.05
A-3	37.78		62.22		
A-4	39.01			60.99	

A-5			100		
B-1	38.75		61.25		
*C 成份分析結果為參考用					

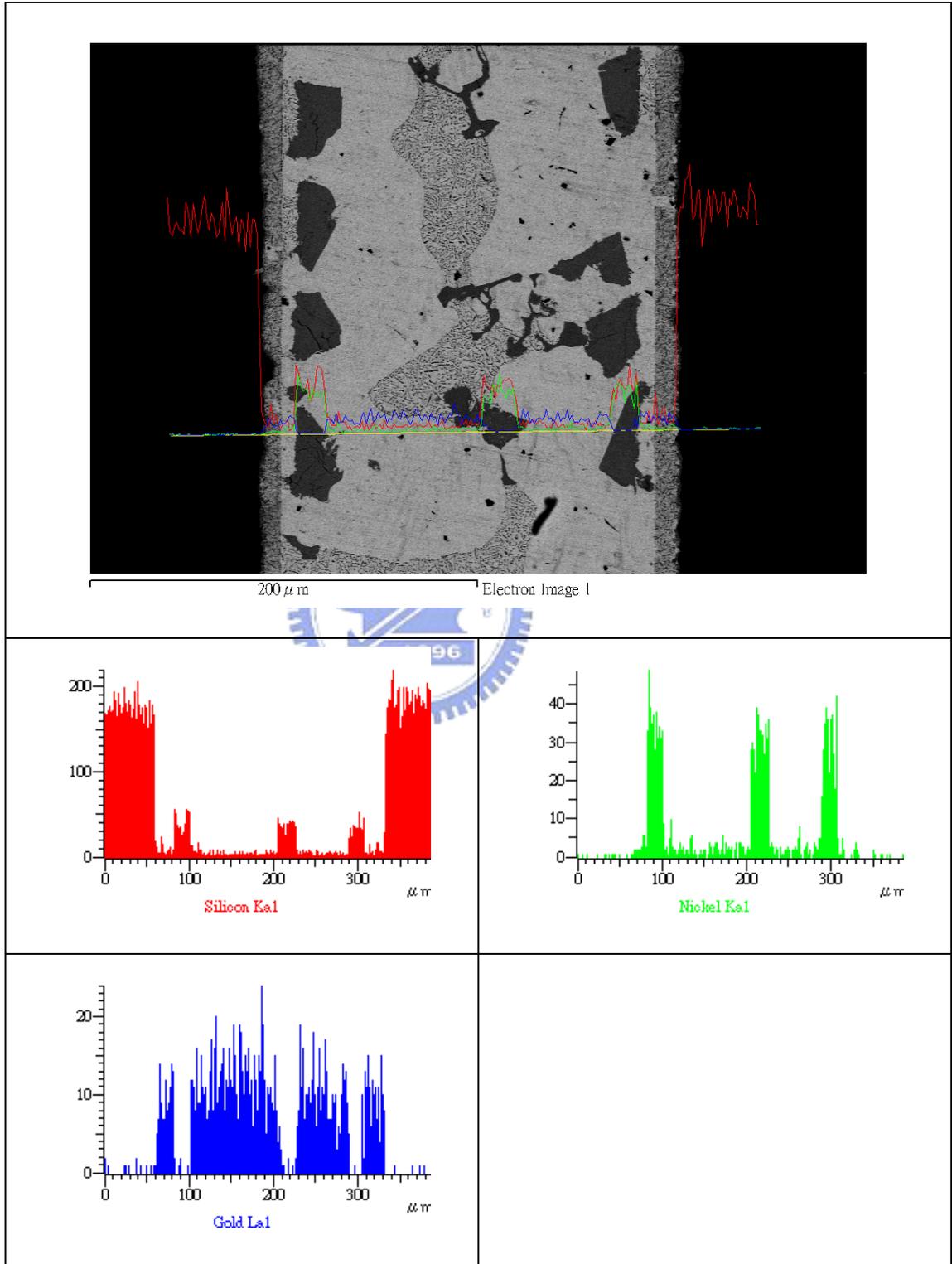


圖 4-22 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 CVD-SiC 陶瓷之 EDS-linescan 圖

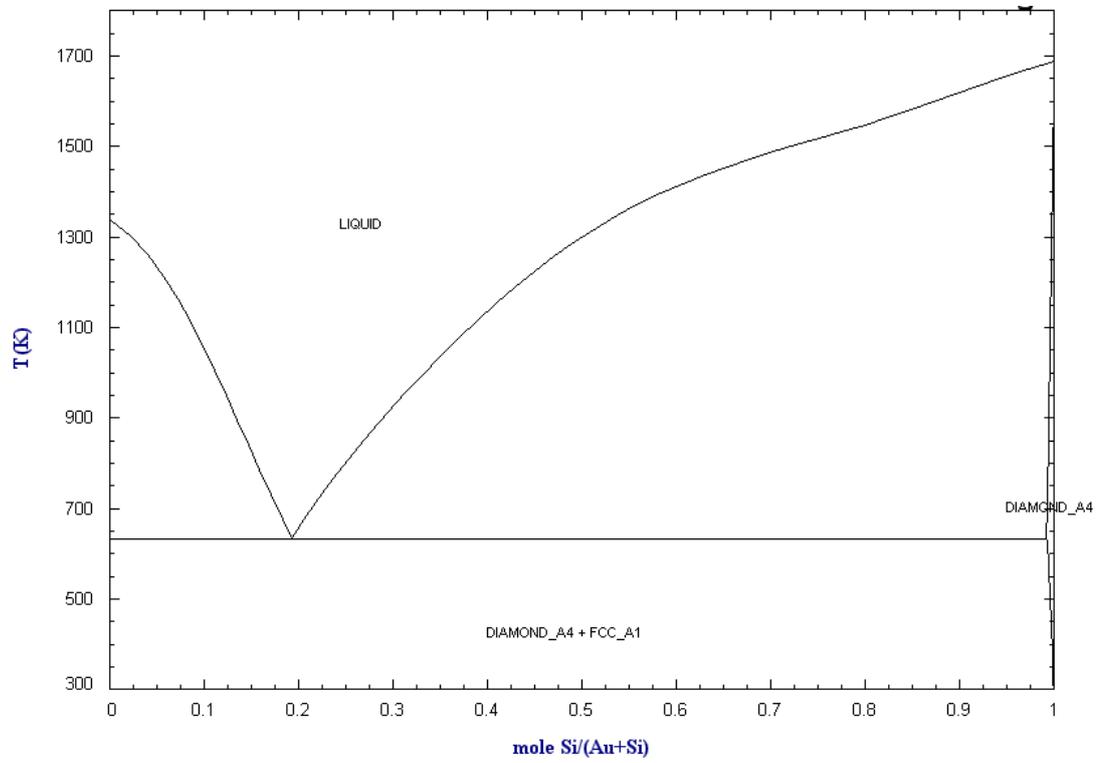
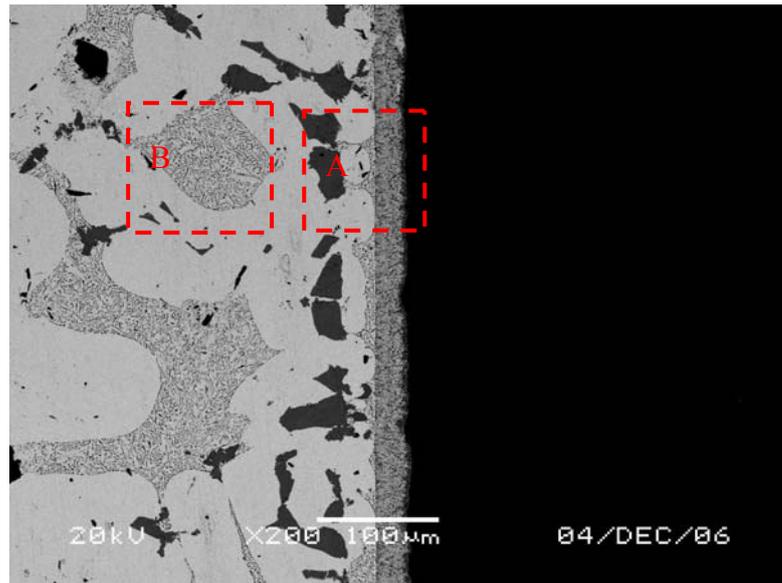
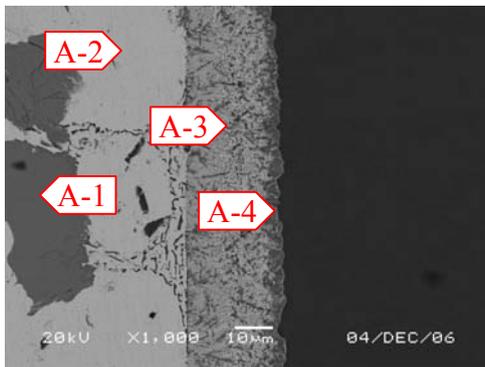


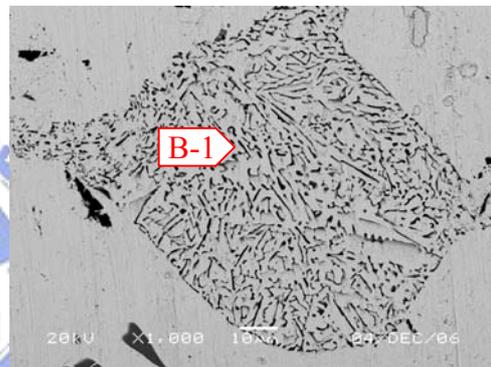
圖 4-23 Au-Si 二元相圖[20]



(a)



(b)



(c)

圖 4-24 Au-0.75Ni-1.75V 錫料接合 CVD-SiC 陶瓷 SEM 金相圖

(a)200x ; (b)A 區域 ; (c)B 區域

表 4-7 Au-0.75Ni-1.75V 錫料接合 CVD-SiC 陶瓷 EDS 分析結果

測試點	at(%)				
	Si	C*	Au	Ni	V
A-1	30.84			69.16	
A-2			100		
A-3	17.58		80.65		1.77
A-4			55.5		44.4
B-1	30.65		69.35		

\*C 成份分析結果為參考用

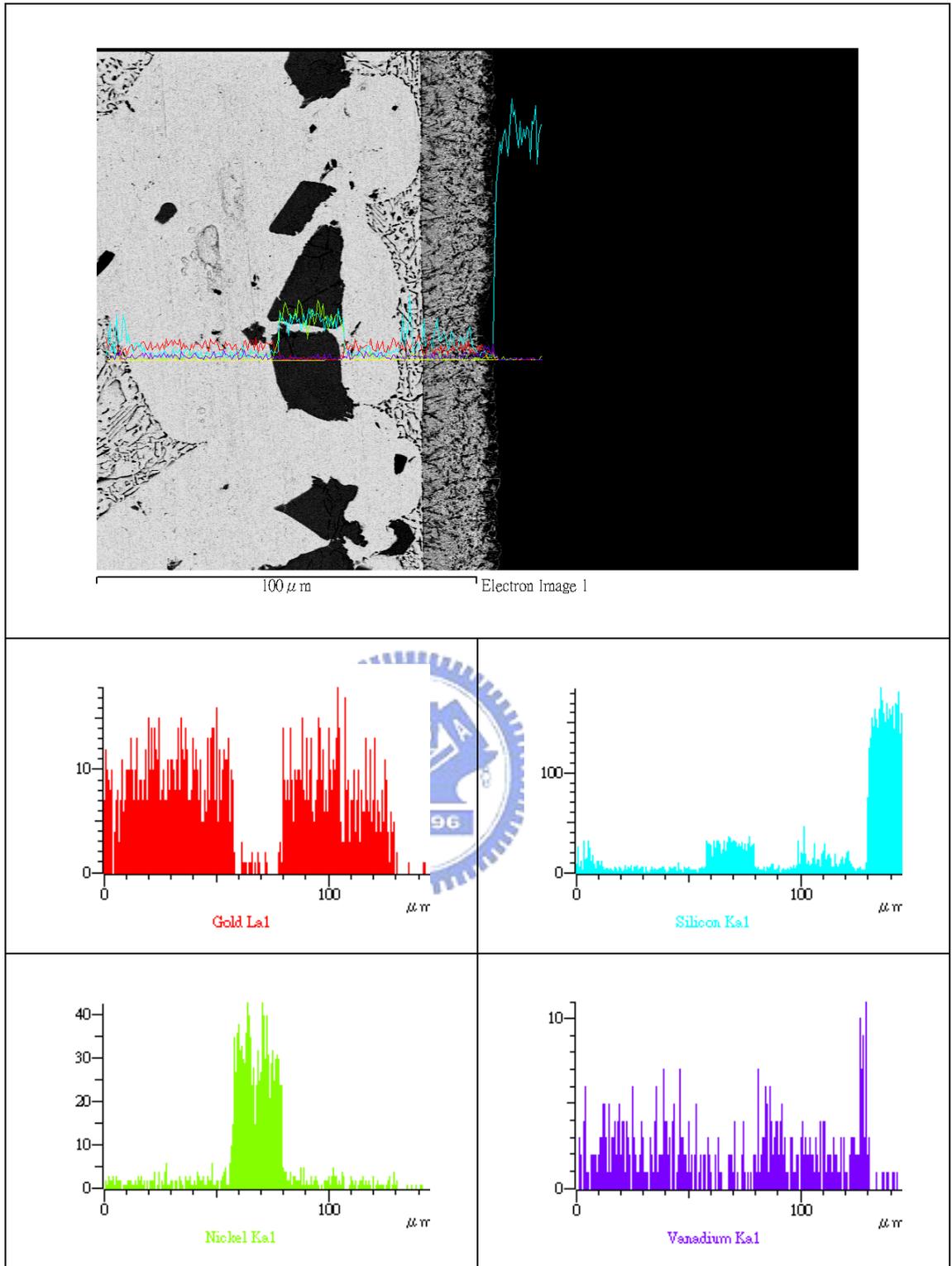


圖 4-25 Au-0.75Ni-1.75V 銲料接合 CVD-SiC 陶瓷之 EDS-linescan 圖

### 4.3.3 綜合討論

本研究中以三種 Au 基鐳料對熱壓燒結 SiC 陶瓷及化學氣相沉積 SiC 陶瓷進行鐳接界面反應分析，分析結果整理如表 4-8 所示。其中，熱壓燒結製程之 SiC-U 陶瓷使用金基鐳料在鐳接過程中，鐳料中之 Au 元素大量向 SiC 顆粒的間隙滲透，並凝固形成 Au-Si 組織，而鐳道中組織由於 Au 元素滲透進入陶瓷間隙，導致鐳道中 Au 元素含量下降，且陶瓷中的 Si 元素向鐳道中擴散，因此，鐳道基地組織以含 Si 之化合物為主。使用含有活性元素之 Au-3Ni-0.6Ti 及 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料對 SiC-U 陶瓷進行時，由於鐳道中 Au 元素向陶瓷滲透，整體含量下降，相對使 Ni 元素含量上升，因此鐳料中之活性元素 Ti 及 V 優先在鐳道中與 Ni 元素反應形成化合物，而未與 SiC 陶瓷進行界面反應。

當使用化學氣相沉積製程之 CVD-SiC 陶瓷進行鐳接時，由於 CVD-SiC 陶瓷結構緻密，在鐳接過程中未觀察到滲透現象，因此鐳道之基地結構以富 Au 相為主，而且使用含有 Ti 或 V 活性元素之鐳料進行接合時，活性元素得以進行長程擴散與陶瓷成份進行界面反應。

表 4-8 Au 基銲料對 SiC 陶瓷接合之銲道及界面反層組織

母材	銲料	銲道組織	界面反應組織
SiC-U	Au-18Ni	Si-Au-Ni 相 (Ni,Au)Si <sub>2</sub> 相	Au-Si-Ni 相(滲透)
	Au-3Ni-0.6Ti	Au-Si 相 (Ni,Ti)Si <sub>2</sub> 相	Au-Si 相(滲透)
	Au-0.75Ni-1.75V	富 Si 相 (Ni,V)Si <sub>2</sub> 相	Au-Si 相(滲透)
CVD-SiC	Au-18Ni	富 Au 相 Ni <sub>2</sub> Si 相	(Ni,Au) <sub>2</sub> Si 相 Ni <sub>2</sub> Si 相
	Au-3Ni-0.6Ti	富 Au 相 Ni <sub>2</sub> Si 相 Au-Si 共晶	TiC 相 Au-Si-Ti 相
	Au-0.75Ni-1.75V	富 Au 相 Ni <sub>2</sub> Si 相 Au-Si 共晶	Au-V 相 Au-Si-V 相



#### 4.4 Au 基鐳料對 Kovar 合金鐳接界面分析

本研究以 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種合金鐳料對 Kovar 合金進行鐳接實驗，並以 SEM 及 EDS 分析鐳料成份對合金接合界面反應狀態。

##### (1) Au-18Ni 鐳料

圖 4-26 係以 Au-18Ni 鐳料接合 Kovar 合金之 SEM 背向電子金相圖，表 4-9 則為使用 SEM 附設之 EDS 對鐳道及接合界面進行成份之分析結果。由分析結果可知在 Kovar 合金母材靠近鐳道處(圖 4-26(b)標示 A-3)，有鐳料成份向母材擴散之反應，其組織係由 Fe-Ni-Co-Au 所構成，在母材與鐳道之交界處(如圖中標示 A-2)，其組織則為 Ni-Fe-Au-Co 所構成之富 Ni 組織，此點應為本實驗中合金母材及鐳料均含有 Ni 成份，鐳接過程中母材及鐳料成份交互擴散，使得兩者交界處具有最高之 Ni 元素含量。此外，分析鐳道靠近母材(如圖中標示 A-1)以及中央處(圖 4-26(c)標示 B)之成份分佈，其鐳道成份組成則以 Au-Ni-Fe-Co 為主。圖 4-27 係鐳件以 EDS 進行 linescan 分析之結果，由圖中可以發現 Fe 及 Co 元素成份分佈呈現在母材處為最高，向鐳道中心呈現逐漸下降的趨勢；Au 元素成份分佈則與 Fe 及 Co 元素分佈狀況相反，以鐳道中心為最高。

由 SEM 顯微組織觀察及 EDS 成份分析結果可以明確發現，以 Au-18Ni 鐳料接合 Kovar 合金時，在鐳接過程中，母材與鐳料中之元素會有交互擴散現象。

## (2)Au-3Ni-0.6Ti 鐸料

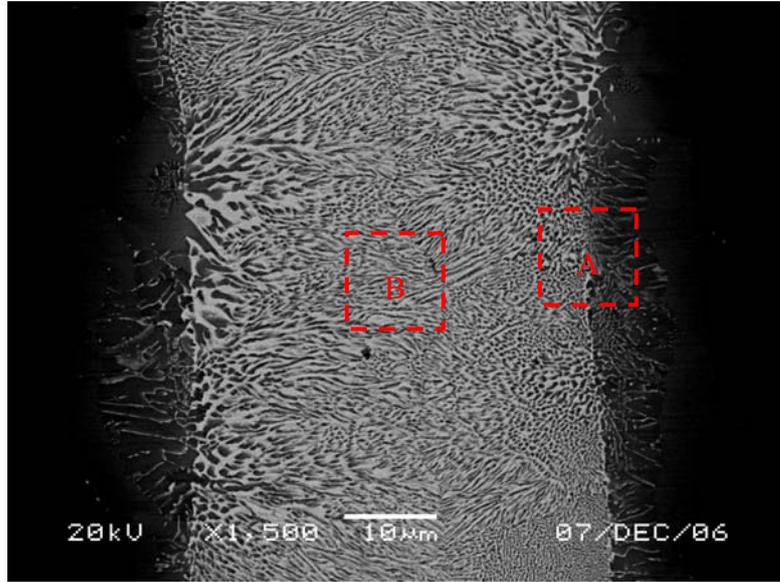
圖 4-28 係以 Au-3Ni-0.6Ti 鐸料接合 Kovar 合金之 SEM 背向電子金相圖，表 4-10 則為使用 SEM 附設之 EDS 對鐸道及接合界面進行成份之分析結果。分析結果顯示，在母材靠近鐸道邊界處(如圖中標示 A-4)之成份組成為 Fe-Ni-Co-Au，與使用 Au-18Ni 鐸料接合之結果相同，主要為鐸料中之 Au 元素向母材擴散所致。標示 A-3 則為鐸料與母材之接合界面，其成份為 Au-Fe-Ni-Co-Ti，此點與使用 Au-18Ni 鐸料接合之結果明顯不同，主要為 Au-3Ni-0.6Ti 鐸料之 Ni 元素含量較低，且在鐸接過程中母材成份向鐸道中擴散，因此界面層以 Au-Fe 相為主。此外，分析鐸道之成份分佈顯示，鐸道之樹枝狀結構(如圖中標示 A-1 及標示 B-1)由富 Au 相結構所組成，樹枝間組織(如圖中標示 A-2 及標示 B-2)則由富 Fe 相所組成，此點應為鐸道在凝固過程中因為成份偏析所致。圖 4-29 係鐸件以 EDS 進行 linescan 分析之結果，由圖中可以發現 Fe、Co、Au 元素均有明顯擴散現象，與使用 Au-18Ni 鐸料接合之結果相同。

此外，觀察鐸道中 Ti 元素的分佈狀況，結果顯示 Ti 元素均勻分佈在鐸道組織中，此點與使用 Au-3Ni-0.6Ti 鐸料對 SiC 陶瓷接合之結果不同，圖 4-30 及圖 4-31 分別為 Au-Ti 及 Fe-Ti 二元相圖，由二元相圖中可知，當 Ti 含量 $<10\text{at}\%$ 時，在 Au 及 Fe 中均有相當的溶解度因此，在鐸接過程中，Fe 元素向鐸道擴散，有助於 Ti 元素溶入鐸道組成。

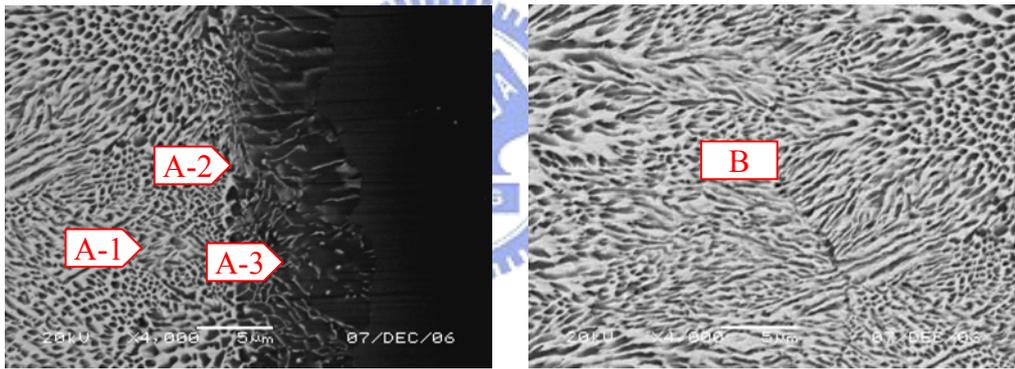
### (3)Au-0.75Ni-1.75V 鐸料

圖 4-32 係以 Au-0.75Ni-1.75V 鐸料接合 Kovar 合金之 SEM 背向電子金相圖，表 4-11 則為使用 SEM 附設之 EDS 對鐸道及接合界面進行成份之分析結果。分析結果顯示，使用 Au-0.75Ni-1.75V 鐸料接合 Kovar 合金之顯微組織與使用 Au-3Ni-0.6Ti 者極為相似。在母材靠近鐸道邊界處(如圖中標示 A-4)由於鐸料中之 Au 元素向母材擴散，其成份組成為 Fe-Ni-Co-Au。鐸料與母材接合界面，則為 Au-Fe-Ni-Co 組成之 Au-Fe 相為主(如圖中標示 A-3)。此外，分析鐸道之成份分佈顯示，由於在鐸接過程中母材元素向鐸道擴散，如圖 4-33 之 EDS-linescan 分析結果，以及凝固過程中成份的偏析，因此鐸道由富 Au 相結構(如圖中標示 A-1 及標示 B-1)以及富 Fe 相(如圖中標示 A-2 及標示 B-2)則由所組成。

本研究中，觀察鐸料中 V 元素在鐸道組織的分佈狀況，分析結果顯示，以 EDS 進行成份分析無法檢測到 V 元素的存在，此點應為 V 元素在 Fe 中有非常大的溶解度如圖 4-34 係 Fe-V 二元相圖，因此在鐸接過程中溶解在鐸道中，且含量較低無法以 EDS 測得其分佈。



(a)



(b)

(c)

圖 4-26 Au-18Ni 錫料接合 Kovar 合金之 SEM 金相圖

(a)1500x ; (b)A 區域 ; (c)B 區域

表 4-9 Au-18Ni 錫料接合 Kovar 合金之 EDS 分析結果

測試點	at(%)			
	Fe	Co	Ni	Au
A-1	17.55	3.22	33.19	46.05
A-2	25.86	9.41	42.92	21.81
A-3	35.18	14.44	39.88	10.50
B	17.35	4.33	32.75	45.58

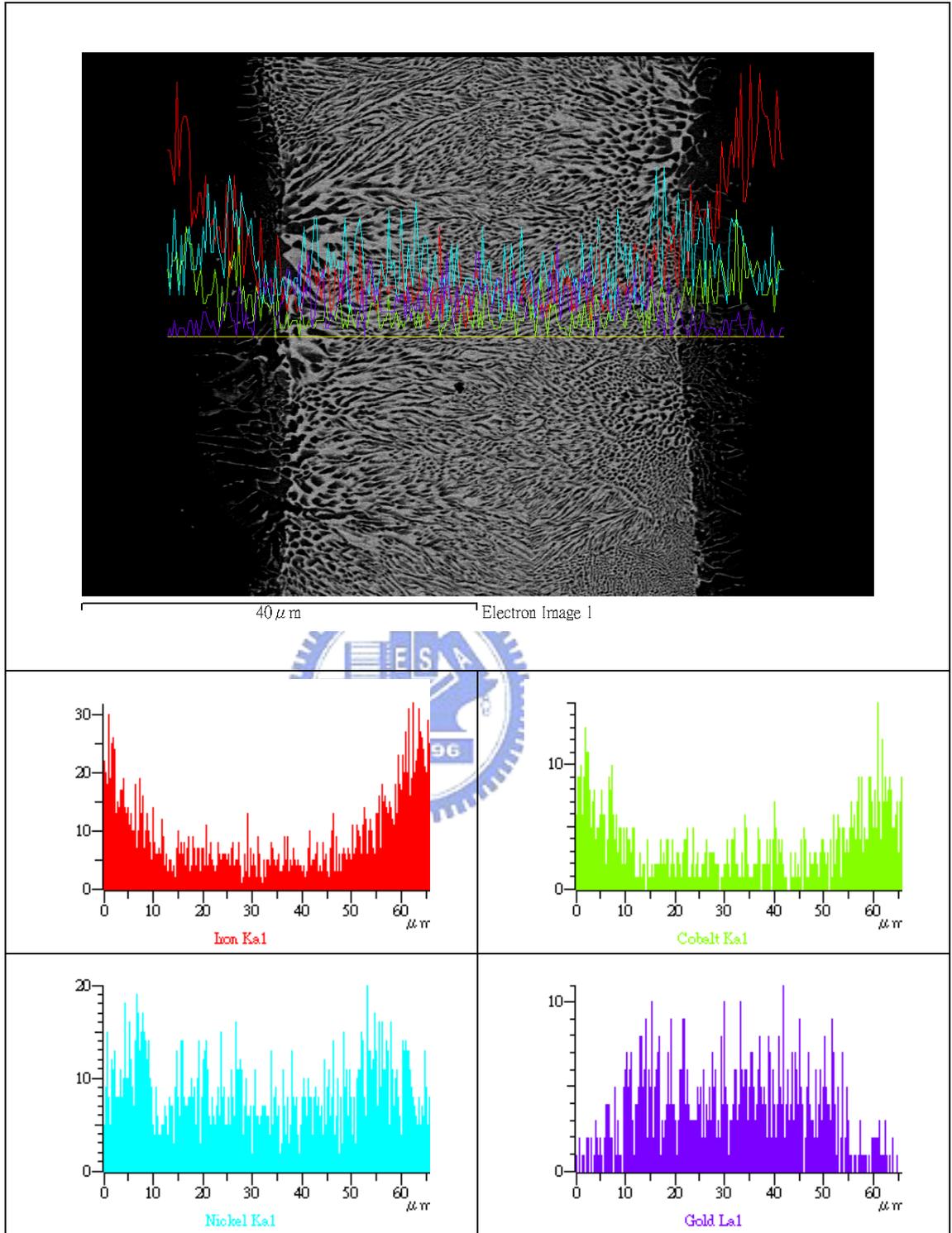
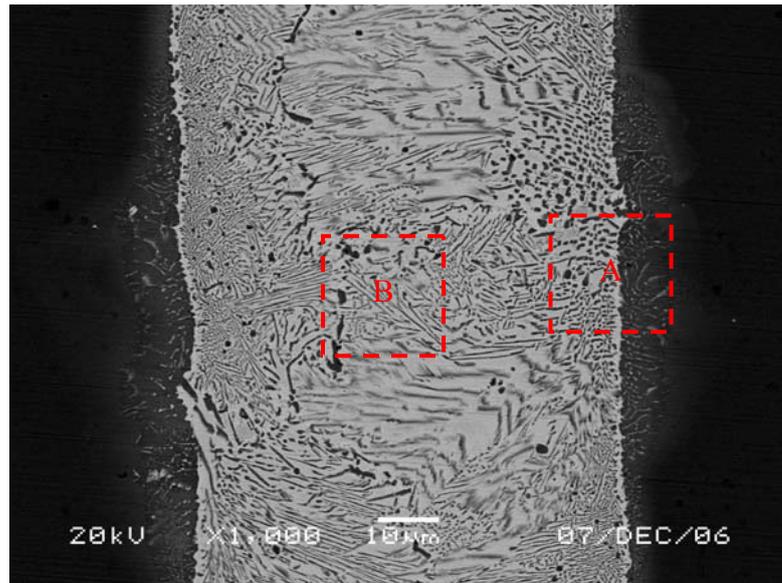
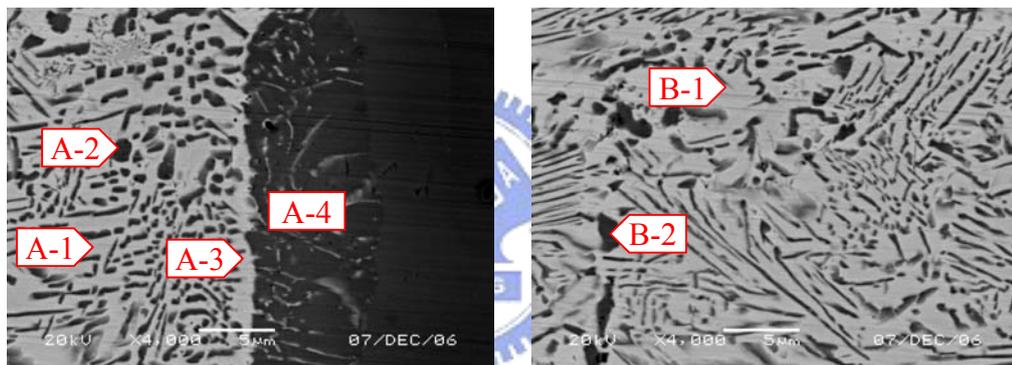


圖 4-27 Au-18Ni 錫料接合 Kovar 合金之 EDS-linescan 圖



(a)



(a)

(b)

圖 4-28 Au-3Ni-0.6Ti 錫料接合 Kovar 合金之 SEM 金相圖

(a)1000x ; (b)A 區域 ; (c)B 區域

表 4-10 Au-3Ni-0.6Ti 錫料接合 Kovar 合金之 EDS 分析結果

測試點	at%				
	Fe	Co	Ni	Au	Ti
A-1	21.99	4.35	12.82	58.81	2.03
A-2	36.04	14.81	24.01	24.47	0.67
A-3	22.96	3.52	12.13	60.77	0.61
A-4	43.36	17.82	29.24	9.59	
B-1	16.46		6.81	75.48	1.25
B-2	35.92	15.40	26.11	22.12	0.46

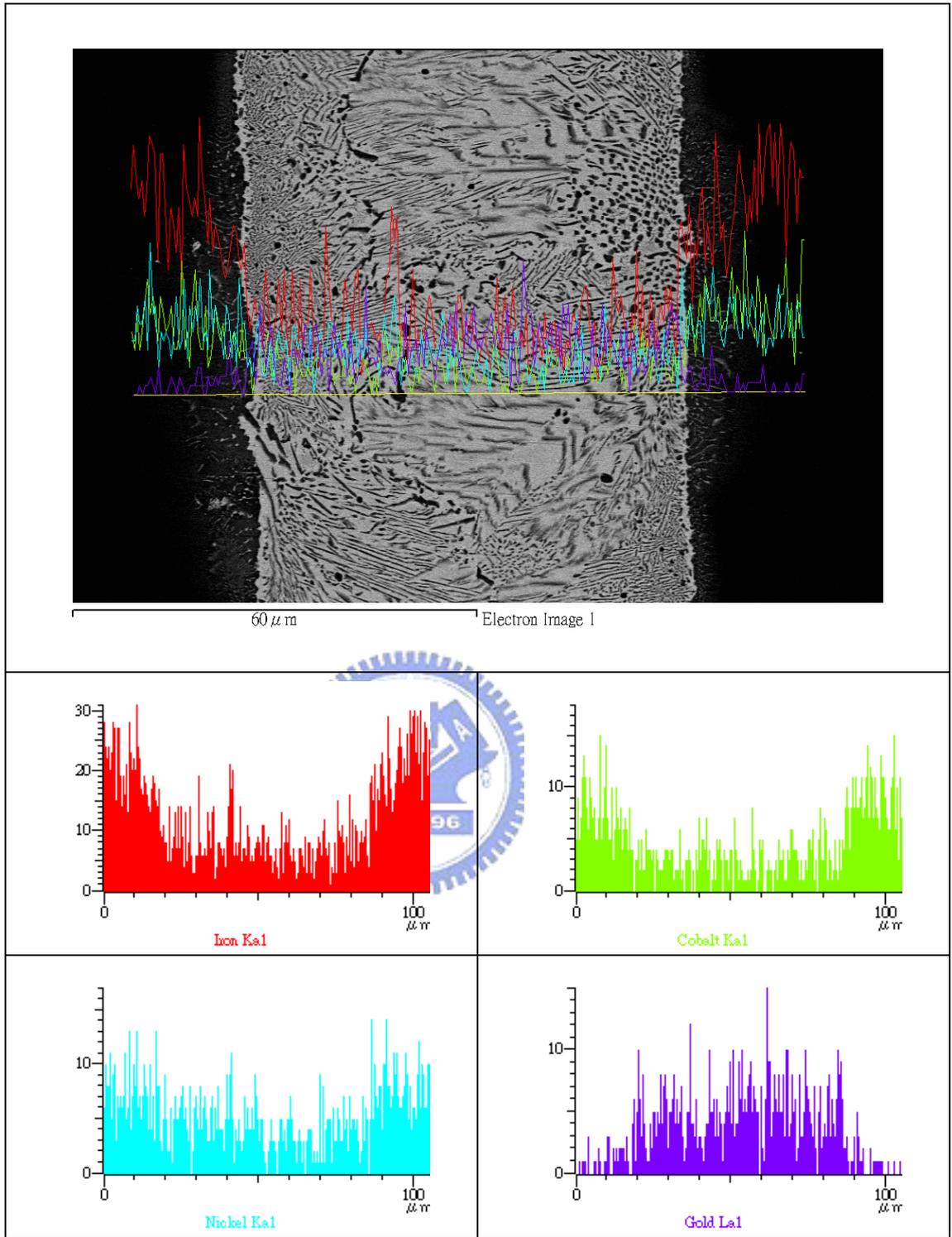


圖 4-29 Au-3Ni-0.6Ti 錫料接合 Kovar 合金之 EDS-linescan 圖

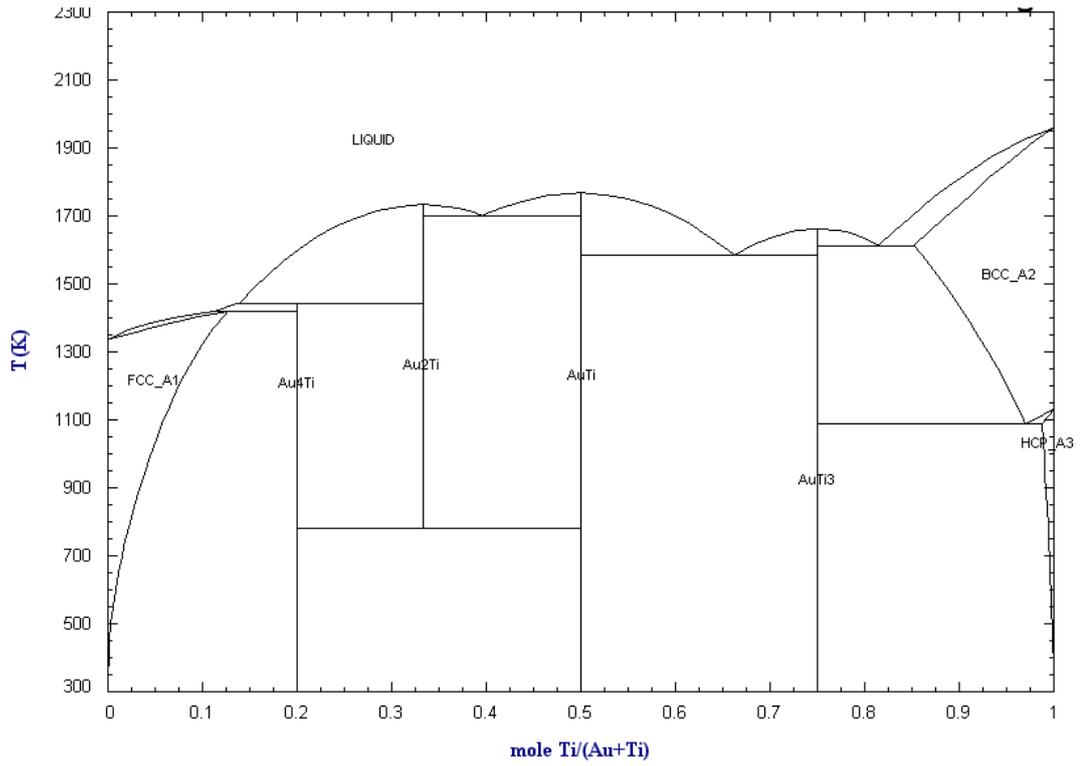


圖 4-30 Au-Ti 二元相圖[20]

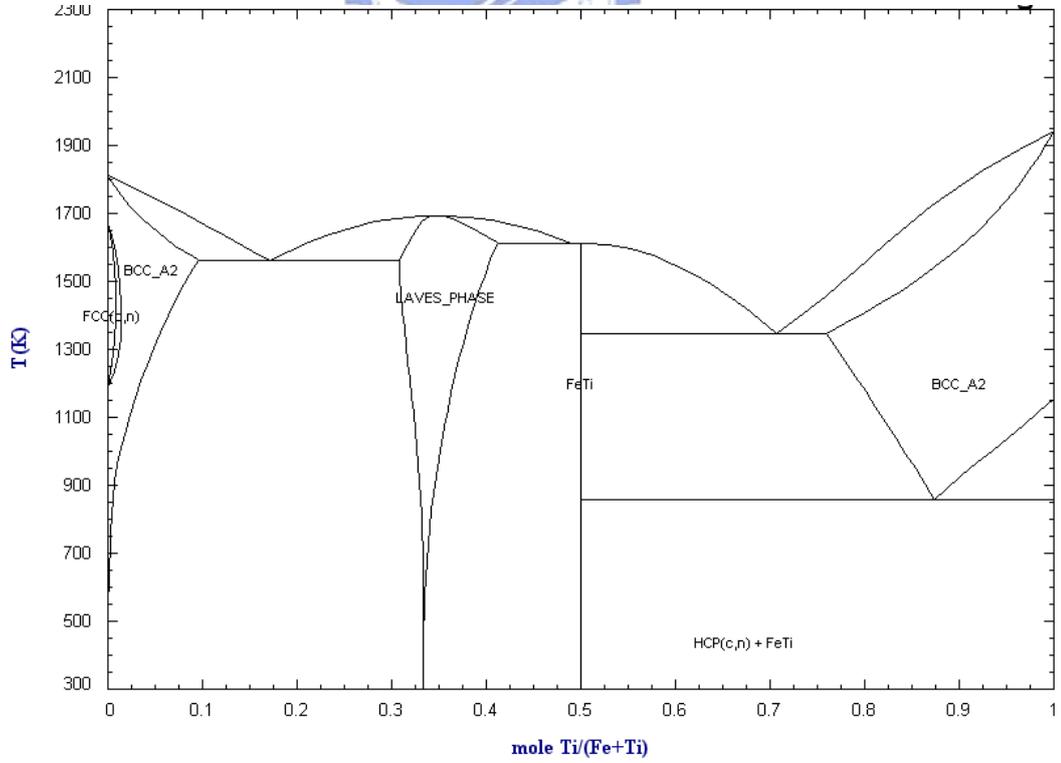
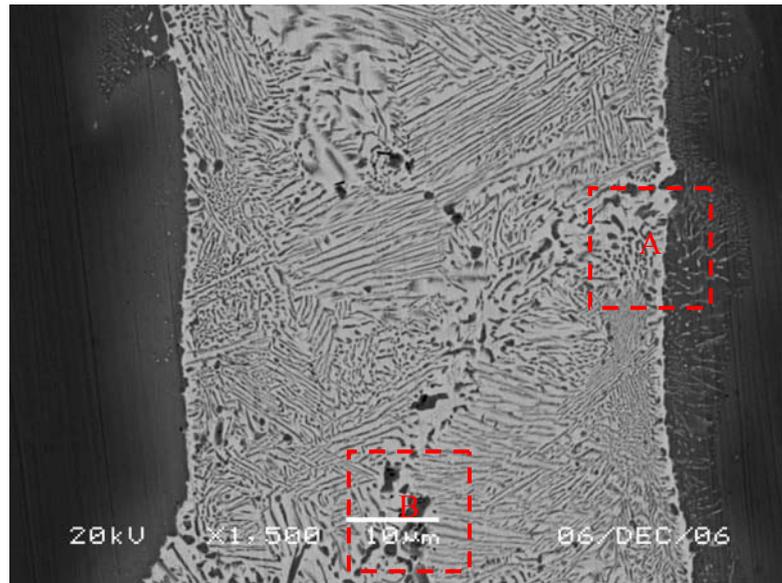
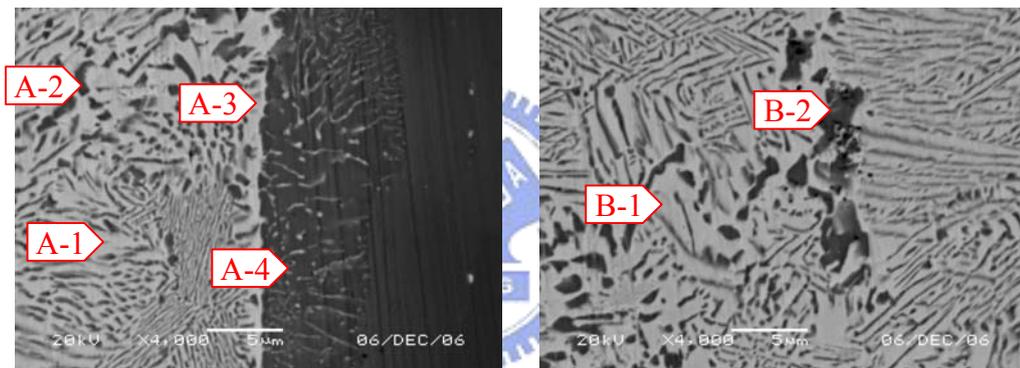


圖 4-31 Fe-Ti 二元相圖[20]



(a)



(b)

(c)

圖 4-32 Au-0.75Ni-1.75V 錫料接合 Kovar 合金之 SEM 金相圖

(a)1500x ; (b)A 區域 ; (c)B 區域

表 4-11 Au-0.75Ni-1.75V 錫料接合 Kovar 合金之 EDS 分析結果

測試點	at(%)			
	Fe	Co	Ni	Au
A-1	20.95	5.08	10.65	63.32
A-2	36.08	12.64	24.55	26.73
A-3	28.19	6.42	13.04	52.35
A-4	45.59	16.18	28.56	10.67
B-1	21.76	4.40	12.23	61.61
B-2	39.95	16.64	27.30	16.11

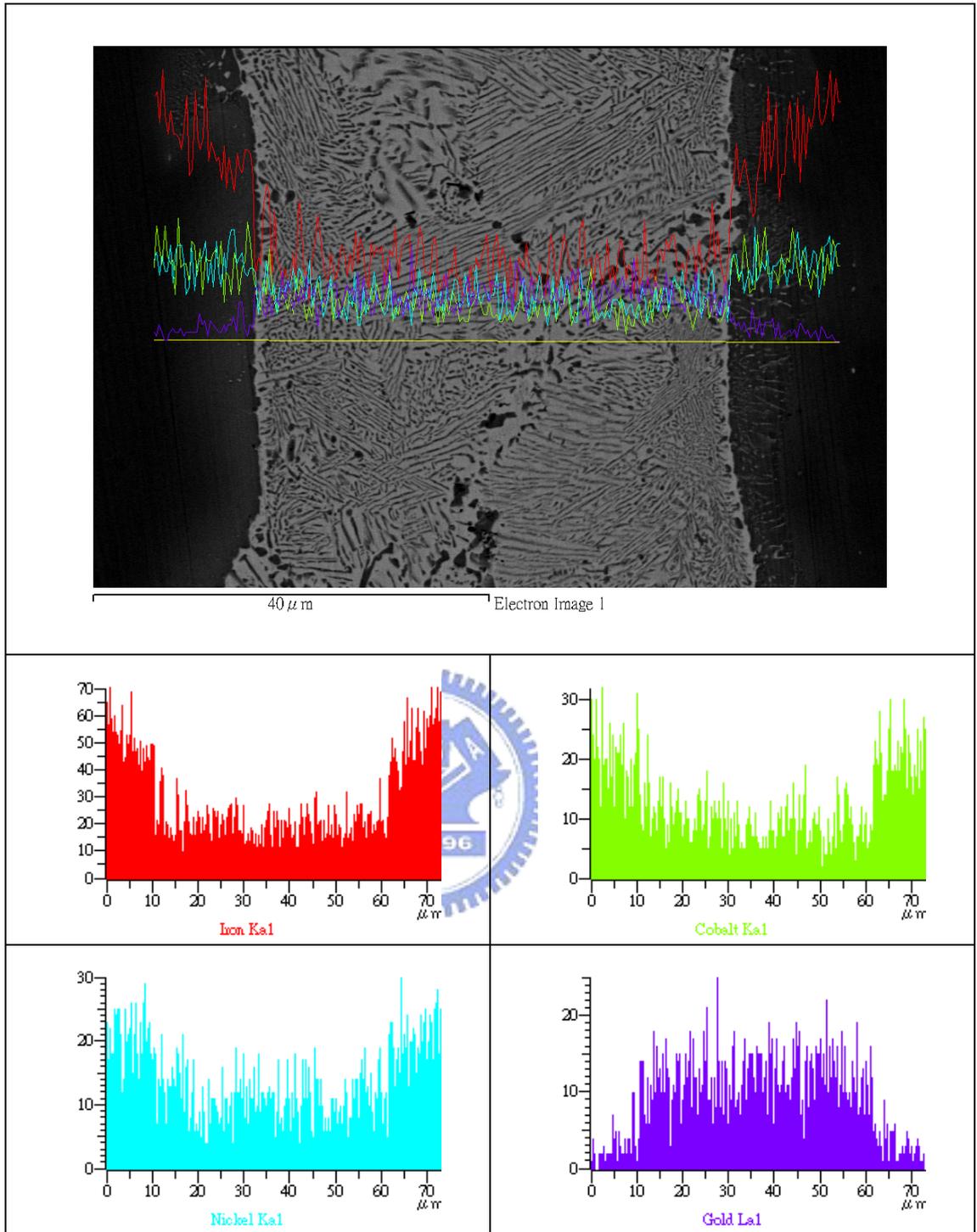


圖 4-33 Au-0.75Ni-1.75V 錫料接合 Kovar 合金之 EDS-linescan 圖

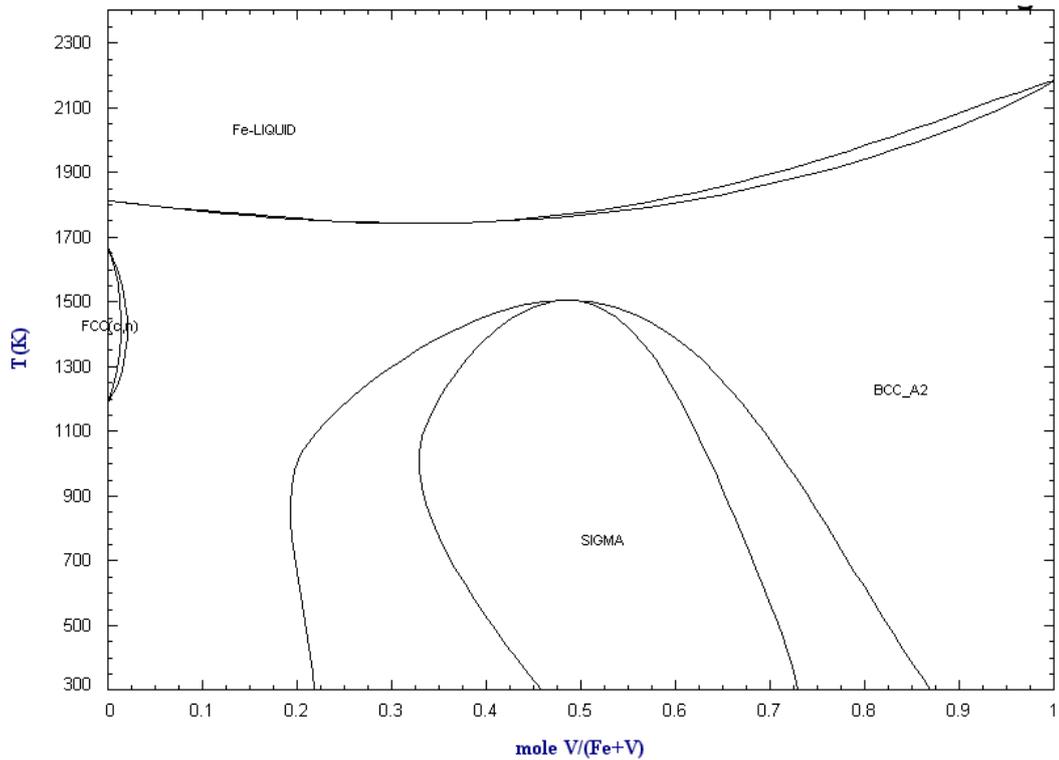


圖 4-34 Fe-V 二元相圖[20]



#### 4.5 熱壓燒結 SiC-U 陶瓷與 Kovar 合金異種接合界面分析

本研究以 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種合金錒料對熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷與 Kovar 合金進行異種接合實驗，並以 SEM 及 EDS 分析錒料成份對合金接合界面反應狀態。

##### (1) Au 基錒料異種接合

研究結果顯示，以本研究使用的三種 Au 基錒料進行異種接合實驗，試片在錒接後冷卻至室溫即發生斷裂或局部裂縫現象。圖 4-35 係使用 Au-18Ni 合金進行異種接合之顯微組織金相圖，由圖中即可明顯觀察到裂縫。其顯微組織經 EDS 分析可以觀察到在 SiC-U 陶瓷間隙中有 Au 元素滲透現象(如圖中標示 A-1)，此點與 SiC-U 陶瓷接合

之結果相同，表 4-12 則為 EDS 分析結果表。在陶瓷與鐳道交界(如圖中標示 A-2)處形成 Si-Ni-Fe-Co 化合物，其成份組成與 $(\text{Ni,Fe,Co})\text{Si}_2$ 相近，此點顯示在 SiC 陶瓷與 Kovar 合金異種接合時，Kovar 合金中之合金元素可藉由長程擴散與 SiC 陶瓷產生反應。分析鐳道之成份分佈狀況則顯示，鐳道由 Au-Fe 化合物之富 Au 相(如圖中標示 A-3)以及 Fe-Si-Ni-Co 化合物(如圖中標示 A-4)所共同組成，其中 Fe-Si-Ni-Co 化合物之組成與 Fe-Si 二元相圖(如圖 4-36)中之  $\text{Fe}_2\text{Si}$  相相近，應為  $(\text{Fe,Ni,Co})_2\text{Si}$  相。Kovar 合金與鐳道交界處(如圖中標示 A-5)經分析則為 Au-Fe 化合物。使用 Au-3Ni-0.6Ti 和 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料進行異種接合之結果則與使用 Au-18Ni 合金鐳料進行接合之結果相近。

圖 4-37 為異種鐳接後，試片破裂之破斷面 SEM 分析金相圖，其破斷位置為靠近 SiC-U 陶瓷側，研究中分別以二次電子及背向電子進行掃描，以觀察破斷面實際型態和成份分佈狀態，並以 EDS 分析其成份。其中標示 A-1 處呈現金屬凝固組織狀態，經 EDS 分析其組成 Si-Ni-Fe(如表 4-13)，與上述顯微組織觀察中，SiC 側之界面反應之組成相近。此外，標示 A-2 處為 Au-Si 化合物，標示 A-3 處則為 SiC，顯示 A-2 處之 Au-Si 化合物應為 Au 元素滲入 SiC 顆粒間隙之反應化合物。觀察標示 A-2 及 A-3 之破斷型態呈現較平整的破斷。

整體而言，SiC-U 陶瓷與 KOVAR 合金異種接合中發生之破裂現象應為「凝固熱裂」所致，亦即在凝固過程中，較慢凝固的組織表面形成連續的液態薄膜，薄膜間被狹窄且已凝固之固體連橋(solid bridges)所分隔，此類液態膜缺乏承受應力的能力，此外，由於陶瓷、

Kovar 合金以及鐳道中之各組成的膨脹係數均不同，因此，在異種接合試片凝固冷卻過程中，形成相當大的熱應力，故容易受破壞，而導致裂縫產生，如圖 4-38 所示。在本研究中標示 A-1 處之 Si-Ni-Fe 化合物即為較慢凝固之組織，故其呈現凝固組織狀，在冷卻過程中受到熱應力作用而成為破裂起源，導致破裂成長而使試片在冷卻後即破斷。

## (2)Au 基鐳料異種接合改善

本研究中，以 Au 基鐳料進行異種接合實驗時，試片在鐳接後冷卻至室溫過程中即因為「凝固熱裂」而發生斷裂或局部裂縫現象。為改善此一「凝固熱裂」所造成的破斷問題，研究中嘗試先以物理氣相沉積技術於熱壓燒結製程的 SiC-U 陶瓷表面沉積  $2\ \mu\text{m}$  的 Ti 層[26,27] 後，再使用 Au-18Ni 鐳料進行異種接合。圖 4-39 係其顯微組織的 SEM 觀察金相圖，表 4-14 則為以 EDS 進行鐳道及界面反應之成份分析結果表。分析結果顯示：在 Kovar 合金靠近鐳道側有鐳料元素擴散反應，形成 Ni-Fe-Co-Au 化合物之富 Ni 反應層(如圖中標示 A-1)。在 Kovar 合金與鐳道交界處形成含有島狀化合物之反應層，經分析可知島狀化合物組成為 Ni-Fe-Au-Co-Si 化合物之富 Ni 相(如圖中標示 A-2)，而基地相則為 Au-Ni-Fe-CO 所組成之富 Au 相(如圖中標示 A-3)。此外，觀察 SiC 陶瓷母材側之界面反應可以發現 SiC 陶瓷表面進行 Ti 表面處理後再進行異種接合可以減少鐳料元素向 SiC 陶瓷間隙的滲透現象，而在 SiC 顆粒間形成 Si-Ni-Au 化合物(如圖中標示 B-4)，其中 Si:Ni=4:1(at%)。在 SiC 陶瓷與鐳道交界則形成 Si-Ni-Fe-Ti

的富 Si 反應層。此外，富 Si 反應層向鐳道中延伸則形成 Ni-Si-Fe-Co 化合物(標示 B-1)及少量的 Au-Fe-Co 化合物(如圖中標示 B-2)，此富 Ni 相主要分佈在鐳道靠近 SiC 陶瓷側，其餘鐳道區域則以 Au-Fe-Ni 化合物所構成的富 Au 相為主(如圖中標示 A-4)。

### (3)綜合討論

本研究以 Au 基鐳料對熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷及 Kovar 合金進行異種接合時，所發生之「凝固熱裂」現象可以在接合前於 SiC 陶瓷表面進行 Ti 表面處理而獲得改善。觀察兩種接合方式形成的鐳道組織可以發現未進行表面處理之異種接合鐳道以  $\text{Fe}_2\text{Si}$  相及富 Au 相為主；而在接合前進行 Ti 表面處理後，其鐳道組成以富 Au 相和富 Ni 相為主，此點顯示在 SiC 陶瓷表面進行 Ti 表面處理除可減少鐳道元素向陶瓷間隙滲透外，亦可阻礙 Si 元素向鐳道擴散。而在本研究中觀察異種接合「凝固熱裂」之破斷面中發現，破裂起源之凝固組織狀組織的成份組成即為 Si-Ni-Fe。因此，在 SiC 陶瓷進行 Ti 表面處理後進行異種接合可阻礙 Si 元素向鐳道擴散形成 Si-Fe 化合物而改善「凝固熱裂」現象的發生。

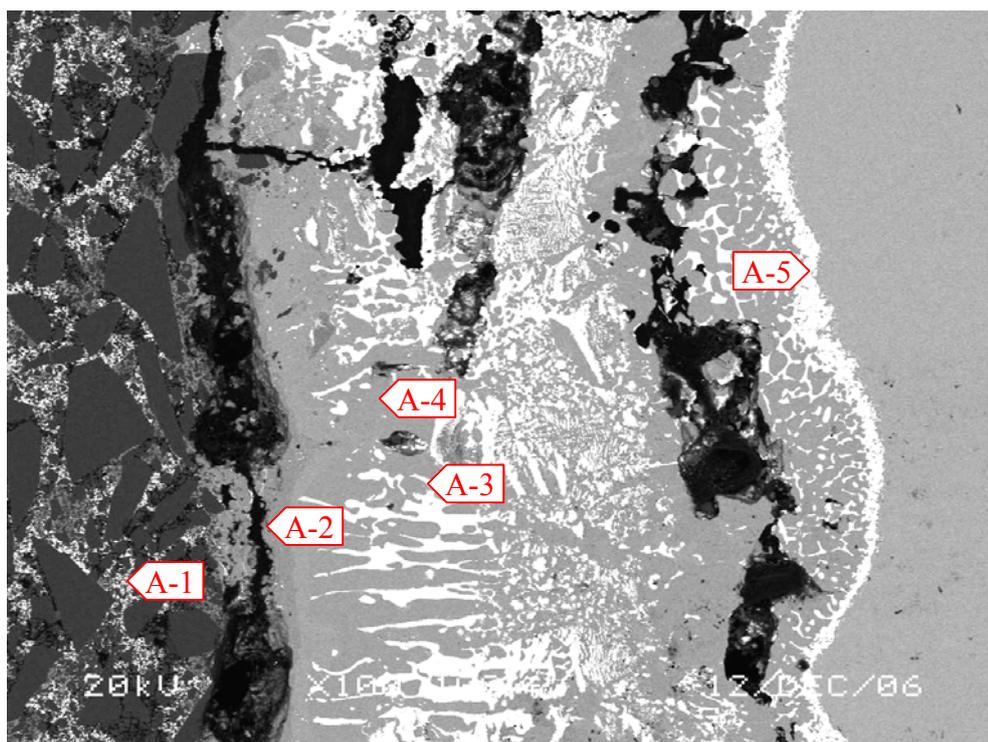


圖 4-35 Au-18Ni 錫料對 SiC-U 及 Kovar 異種接合 SEM 金相圖

表 4-12 Au-18Ni 錫料對 SiC-U 及 Kovar 異種接合 EDS 分析表

測試點	at(%)					
	Fe	Co	Ni	Au	Si	C*
A-1			3.15	89.15	7.31	
A-2	10.89	4.41	20.88		63.81	
A-3	16.38			83.62		
A-4	45.77	12.6	12.58		29.06	
A-5	19.49			80.51		

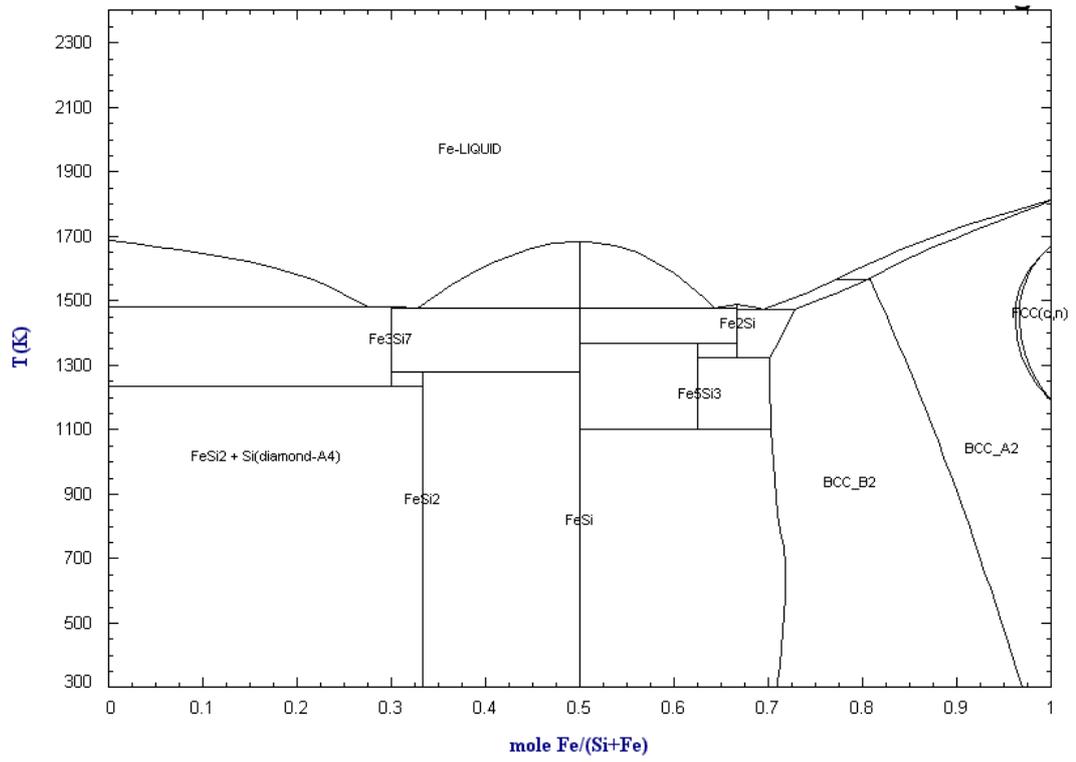
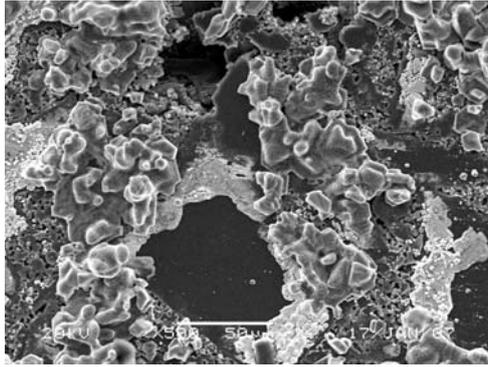
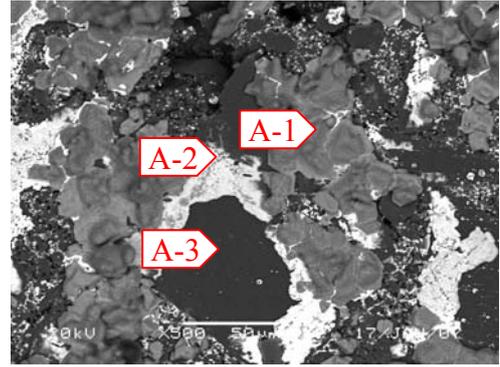


圖 4-36 Fe-Si 二元相圖[20]





(a)



(b)

圖 4-37 SiC-U 陶瓷側之斷裂面 SEM 金相圖(a)二次電子；(b)背向電子

表 4-13 SiC-U 陶瓷側之斷裂面 EDS 分析表

測試點	at(%)					
	Fe	Co	Ni	Au	Si	C
A-1	14.78		17.96		67.26	
A-2				54.68	45.32	
A-3					44.72	55.28

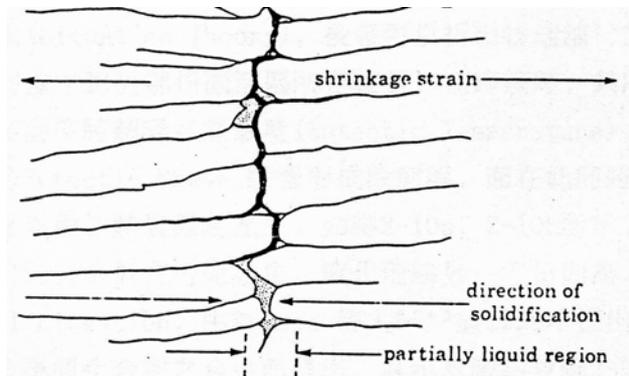
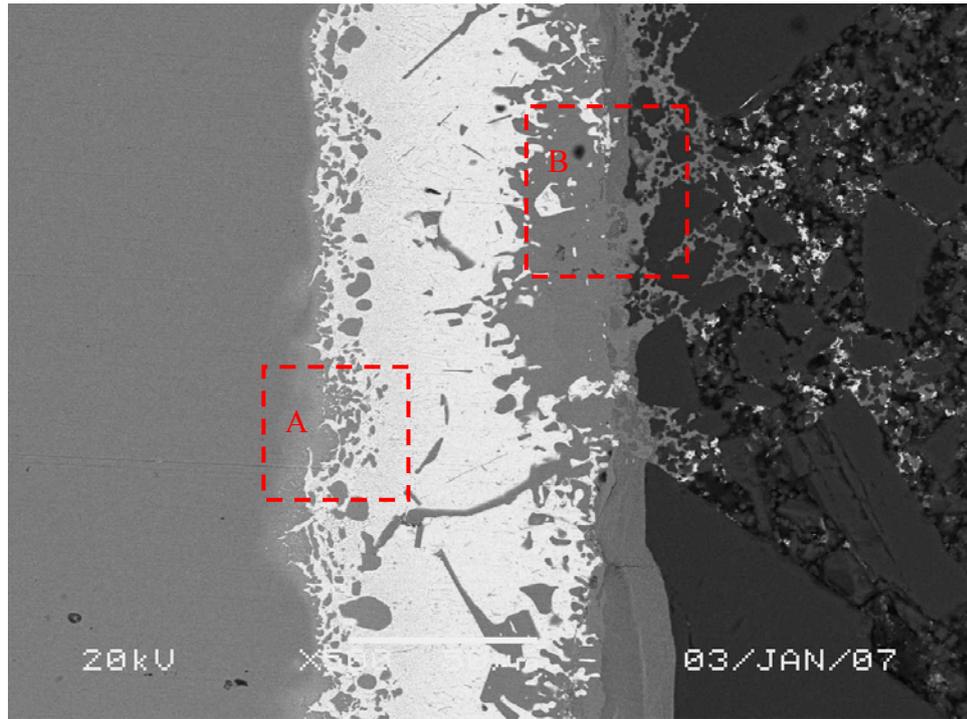
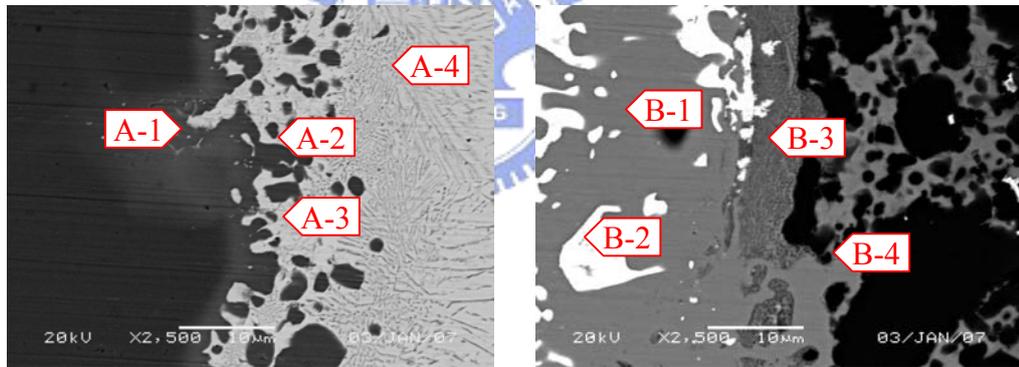


圖 4-38 凝固熱裂示意圖



(a)



(b)

(c)

圖 4-39 Au-18Ni 錫料接合 SiC-U 鍍 Ti 及 Kovar 合金之 SEM 金相圖

(a)500x ; (b)A 區域 ; (c)B 區域

表 4-14 Au-18Ni 銲料接合 SiC-U 鍍 Ti 及 Kovar 合金之 EDS 分析表

測試點	at(%)					
	Fe	Co	Ni	Au	Ti	Si
A-1	29.14	13.66	51.69	5.52		
A-2	23.59	9.64	40.88	21.26		4.62
A-3	17.06	3.79	21.56	57.59		
A-4	16.90		11.86	71.24		
B-1	2.56	4.71	54.43			38.29
B-2	14.75	10.83		74.41		
B-3	6.67		24.94		0.42	67.97
B-4			19.73	4.11		76.15

## 4.6 化學氣相沉積 CVD-SiC 陶瓷與 Kovar 合金異種接合界面分析

本研究以 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種合金鐳料對化學氣相沉積製程之 CVD-SiC 陶瓷與 Kovar 合金進行異種接合實驗，並以 SEM 及 EDS 分析鐳料成份對合金接合界面反應狀態。

### (1) Au-18Ni 鐳料

圖 4-40 係使用 Au-18Ni 鐳料進行異種接合之顯微組織，經 EDS 分析結果顯示(如表 4-15)，在靠近 CVD-SiC 陶瓷側(如圖中標示 A-1)之接合界面形成 Si-Ni-Fe 化合物，鐳道中則形成島狀(如圖中標示 A-2 及 A-3)之 Ni-Si-Fe 化合物，而鐳道之基地組織(如圖中標示 A-4 及 B-1)則為 Au-Fe 化合物。由其顯微組織之組成分佈可知，其鐳道主要由 Ni-Si-Fe 化合物及 Au-Fe 化合物所構成，而島狀之 Ni-Si-Fe 化合物主要分佈在靠近 CVD-SiC 陶瓷側。

此外，分析 KOVAR 合金與鐳道之界面反應可得其成份係由 Fe-Ni-Co-Au-Si 成份所組成，顯示在接合過程中鐳料之 Au 元素及陶瓷中之 SiC 元素亦向 KOVAR 合金擴散。

### (2) Au-3Ni-0.6Ti 鐳料

圖 4-41 係使用 Au-3Ni-0.6Ti 對 CVD-SiC 陶瓷及 Kovar 合金進行異種接合之顯微組織，由表 4-16 之 EDS 分析結果可知在 CVD-SiC 陶瓷中可觀察到 Au-Fe 化合物(如圖中標示 A-1)與 SiC 形成之界面反應層，而與鐳道交界處形成厚度較薄之 Au-Fe-Ti 化合物界面層(如圖中標示 A-2)。在鐳道組成份佈分析則顯示，鐳道主要由島狀 Fe-Ni-Si-Co

化合物(如圖中標示 A-3 及 B-1)以及 Au-Fe-Ni 化合物的富 Au 相基地所共同組成，且島狀 Fe-Ni-Si-Co 化合物呈現均勻分佈於富 Au 相基地中。

### (3)Au-0.75Ni-1.75V 鐳料

圖 4-42 係使用 Au-0.75Ni-1.75V 對 CVD-SiC 陶瓷及 Kovar 合金進行異種接合之 SEM 金相圖，經 EDS 分析結果顯示，在 CVD-SiC 陶瓷側交界處由於 Au 及 Fe 擴散，因此形成 Au-Fe 化合物(如圖中標示 A-1)與 SiC 形成之界面反應層，而與鐳道交界處形成 Au-Fe-Co-V 化合物反應層(如圖中標示 A-2)。

此外，觀察鐳道之組成分佈由表 4-17 可以發現與使用 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料進行異種鐳接時極為相似，由島狀 Fe-Ni-Si-Co 化合物(如圖中標示 A-3 及 B-1)的富 Fe 相及 Au-Fe 化合物(如圖中標示 A-4 及 B-2)的富 Au 相基地所組成，但使用 Au-0.75Ni-1.75V 鐳料進行異種接合時，島狀 Fe-Ni-Si-Co 化合物的富 Fe 相占有比例明顯較使用 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料異種接合之試片為多。

### (4)綜合討論

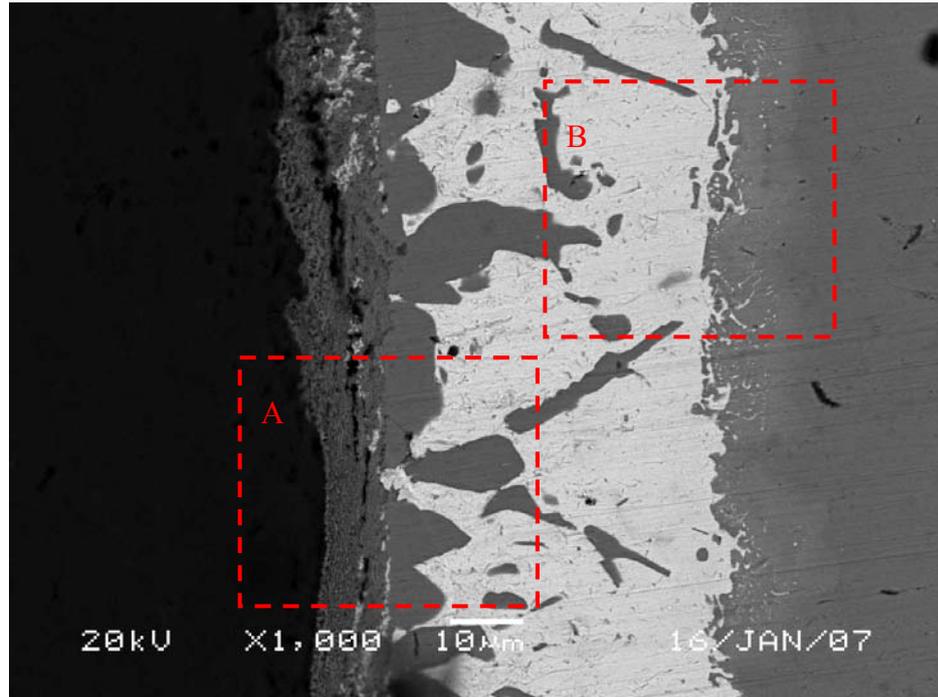
本研究中以三種 Au 基鐳料對化學氣相沉積之 CVD-SiC 陶瓷及 Kovar 合金進行異種接合界面反應分析，分析結果整理如表 4-18 所示。其中，使用 Au-18Ni 鐳料進行異種接合時，與 CVD-SiC 陶瓷側的界面反應以 Si-Ni-Fe 化合物為主，顯示鐳料中之 Au 元素未直接與陶瓷進行接合反應。

而使用 Au-3Ni-0.6Ti 進行接合時，陶瓷側之界面則形成

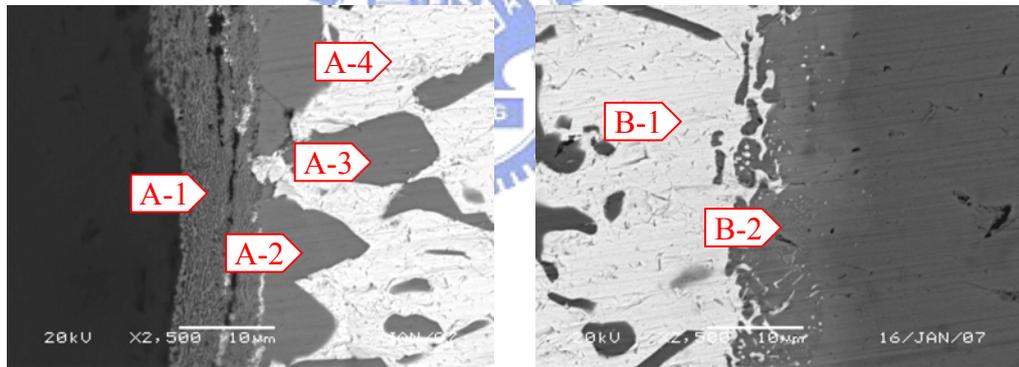
Au-Fe+SiC 反應層及 Au-Fe-Ti 反應層；使用 Au-0.75Ni-1.75V 鐸料，界面則形成 Au-Fe+SiC 反應層及 Au-Fe-Co-V 反應層，顯示使用含有 Ti 及 V 活性元素之鐸料有助於鐸料中之 Au 元素與 SiC 陶瓷進行界面。

在異種接合件鐸道組成方面，三種 Au 基鐸料所形成之鐸道均為雙相組織，其中，使用 Au-18Ni 鐸料之鐸道為島狀 Ni-Si-Fe 及 Au-Fe 基地；使用 Au-3Ni-0.6Ti 鐸料為島狀 Fe-Ni-Si-Co 及 Au-Fe-Ni 基地；使用 Au-0.75Ni-1.75V 鐸料則為島狀 Fe-Ni-Si-Co 及 Au-Fe 基地。但在顯微組織分佈方面，使用 Au-18Ni 鐸料之進行接合時，鐸道中島狀結構分佈以靠近陶瓷側為主，而使用 Au-3Ni-0.6Ti 鐸料及 Au-0.75Ni-1.75V 鐸料時，其島狀結構則呈現均勻分佈在富 Au 相基地中。





(a)



(b)

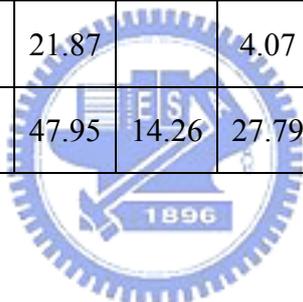
(c)

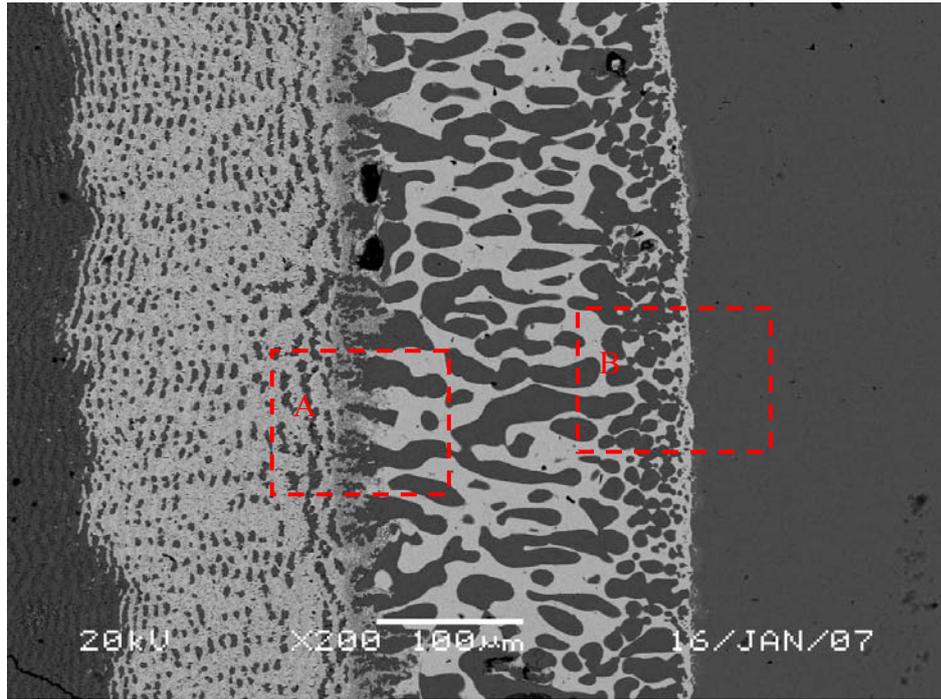
圖 4-40 Au-18Ni 錫料接合 CVD-SiC 及 Kovar 合金之 SEM 金相圖

(a) 1000x ; (b)A 區域 ; (c)B 區域

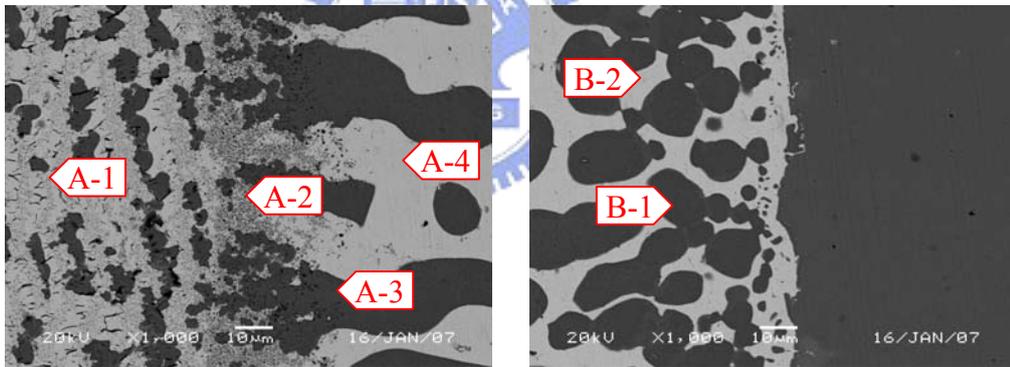
表 4-15 Au-18Ni 鐸料接合 CVD-SiC 及 Kovar 合金之 EDS 分析表

測試點	at(%)					
	Fe	Co	Ni	Au	Si	C
A-1	15.32		38.82		45.85	
A-2	14.98		45.67		39.34	
A-3	14.48		46.64		38.88	
A-4	13.97			86.03		
B-1	21.87		4.07	74.06		
B-2	47.95	14.26	27.79	6.22	3.78	





(a)



(b)

(c)

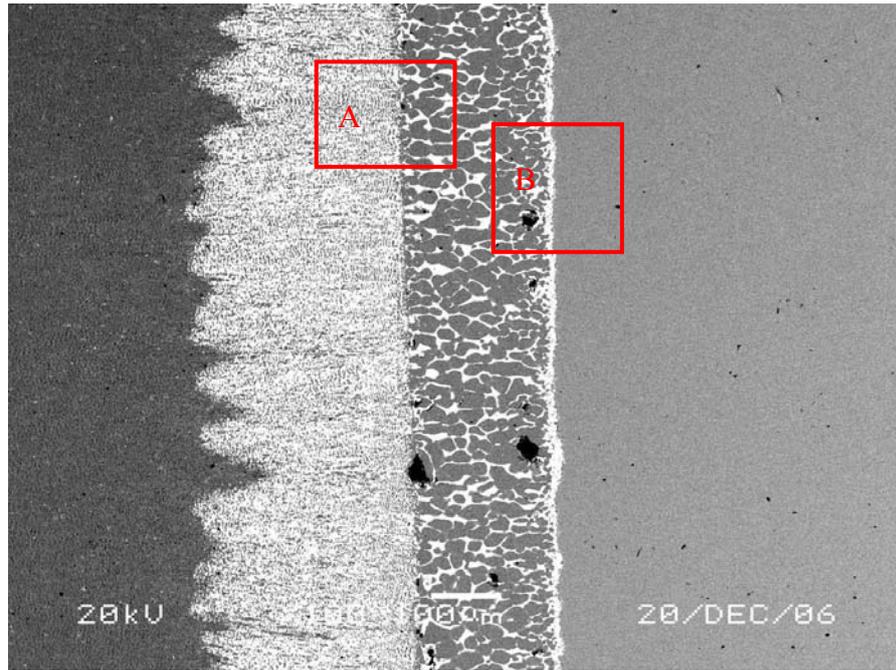
圖 4-41 Au-3Ni-0.6Ti 銲料接合 CVD-SiC 及 Kovar 合金之 SEM 金相圖

(a) 200x ; (b) A 區域 ; (c) B 區域

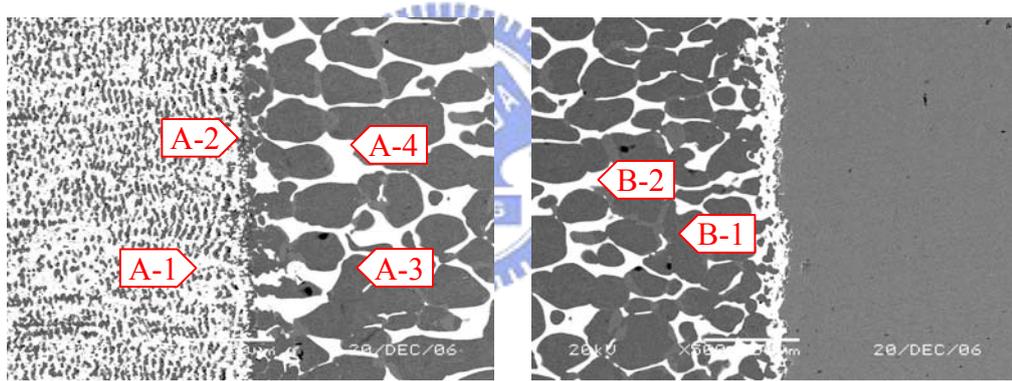
表 4-16 Au-3Ni-0.6Ti 鐳料接合 CVD-SiC 及 Kovar 之 EDS 分析表

測試點	at(%)					
	Fe	Co	Ni	Au	Si	Ti
A-1	21.56			78.44		
A-2	13.74			59.05		27.21
A-3	37.03	13.11	23.46		26.40	
A-4	20.89		4.40	74.70		
B-1	39.53	14.36	19.00		27.11	
B-2	19.93		4.82	75.25		





(a)



(b)

(c)

圖 4-42 Au-0.75Ni-1.75V 銲料接合 CVD-SiC 及 Kovar 合金 SEM 金相

圖

(a) 100x ; (b)A 區域 ; (c)B 區域

表 4-17 Au-0.75Ni-1.75V 銲料接合 CVD-SiC 及 Kovar 之 EDS 分析表

測試點	at(%)					
	Fe	Co	Ni	Au	V	Si
A-1	16.51			83.49		
A-2	16.57	5.00		77.98	0.45	
A-3	40.05	11.82	18.70			29.43
A-4	16.16			83.84		
B-1	39.57	12.18	18.56			29.69
B-2	18.71		4.50	76.79		

表 4-18 CVD-SiC 及 Kovar 異種接合之銲道及界面反應組織

母材	銲料	銲道組織	陶瓷側界面反應組織
CVD-SiC/ Kovar	Au-18Ni	Ni-Si-Fe Au-Fe	Si-Ni-Fe
	Au-3Ni-0.6Ti	Fe-Ni-Si-Co Au-Fe-Ni	Au-Fe+SiC Au-Fe-Ti
	Au-0.75Ni-1.75V	Fe-Ni-Si-Co Au-Fe	Au-Fe+SiC Au-Fe-Co-V

#### 4.7 異種接合抗彎強度分析

本研究以三點抗彎強度試驗進行 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種合金鉚料對 SiC 陶瓷與 Kovar 合金異種接合強度測試。研究中由於熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷與 Kovar 合金異種接合時即因「凝固熱裂」而發生破斷現象，因此在抗彎強度測試時不進行試驗，而改以 SiC-U 陶瓷進行鍍 Ti 表面處理後以 Au-18Ni 鉚料異種接合件進行測試。

圖 4-43 係 SiC 陶瓷與 Kovar 合金異種接合後進行三點抗彎強度試驗之比較圖，其中，比較化學氣相沉積製程的 CVD-SiC 陶瓷使用三種不同 Au 基鉚料進行異種接合可以發現以 Au-3Ni-0.6Ti 鉚料可以獲得最佳之接合抗彎強度 (12.02Mpa)，而使用 Au-18Ni 和 Au-0.75Ni-1.75V 鉚料之接合強度則差異不大，顯示含有 Ti 活性元素之 Au 基鉚料可提供較佳之接合強度。

此外，比較熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷表面鍍 Ti 後以 Au-18Ni 鉚料進行異種接合與 CVD-SiC 陶瓷異種接合件之接合強度，可以發現 SiC-U 陶瓷表面鍍 Ti 之試片可以獲得最大的接合抗彎強度 (16.37Mpa)，此點除可證明 Ti 元素可提高接合強度外，亦顯示鉚料中之含 Ti 元素在鉚接過程中需藉由長程擴散方能為陶瓷表面產生反應，而在陶瓷表面直接鍍 Ti 則不需擴散反應，即可直接與陶瓷產生界面反應，而可獲得較佳的接合強度。

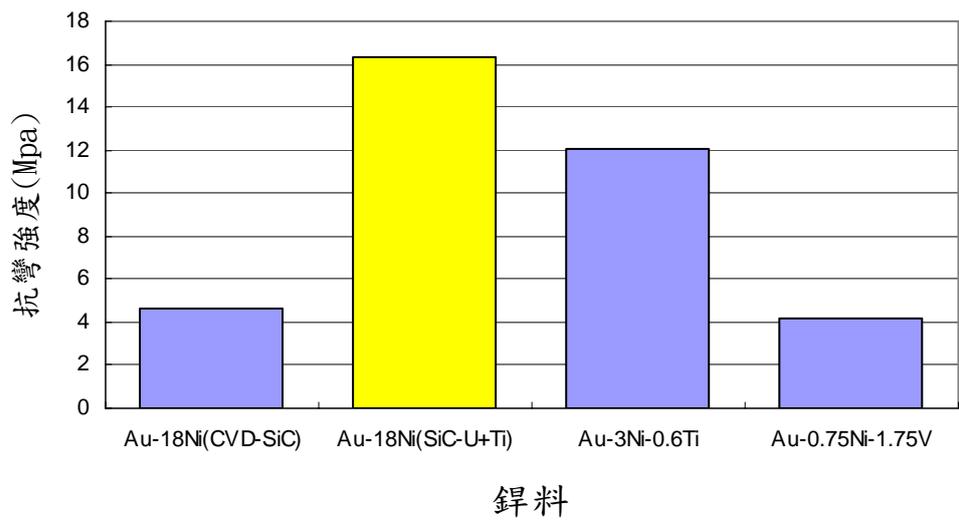


圖 4-43 異種接合抗彎強度比較圖



## 五、結論

本研究以 Au-18Ni、Au-3Ni-0.6Ti 以及 Au-0.75Ni-1.75V 等三種 Au 基合金鐸料對熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷、化學氣相沉積 CVD-SiC 陶瓷以及 KOVAR 合金進行同種及異種接合實驗，並探討其接合界面反應及接合抗彎強度。研究結論如下：

1. 使用熱壓燒結之 SiC-U 陶瓷進行接合時，由於 SiC-U 陶瓷之結構鬆散且 SiC 顆粒尺寸差異大，在接合過程中，鐸料成份 Au 元素大量向 SiC-U 陶瓷間隙中滲透，使得鐸道組成以富 Ni 相或 Ni-Si 化合物為主，與鐸料原始成份明顯變化。
2. 使用化學氣相沉積 CVD-SiC 陶瓷進行接合時，由於陶瓷結構緻密，鐸道組成以富 Au 相為主，且使用含有活性元素之 Au-3Ni-0.6Ti 及 Au-0.75Ni-1.75V 進行接合時，活性元素可與陶瓷界面形成界面反應層，有助於鐸料對陶瓷之潤濕及接合強度的提升。
3. SiC-U 陶瓷及 KOVAR 合金異種接合時，試片於鐸接冷卻過程易產生裂縫或斷裂現象，經分析後為「凝固熱裂」現象，主要為在鐸接過程中，SiC-U 陶瓷及 KOVAR 合金母材成份向鐸道擴散形成 Si-Ni-Fe 化合物，而在凝固過程中，較慢凝固且於組織表面形成連續的液態薄膜，而無法承受應力作用導致裂縫產生。
4. 熱壓燒結 SiC-U 陶瓷表面進行鍍 Ti 表面處理後施以異種接合，除可減少鐸道元素向陶瓷間隙滲透外，亦可阻礙 Si 元素向鐸道擴散形 Si-Ni-Fe 化合物，以改善「凝固熱裂」現象。
5. 使用 Au-3Ni-0.6Ti 進行 CVD-SiC 陶瓷及 KOVAR 合金異種接合可

獲得最佳之接合抗彎強度。

6. 熱壓燒結 SiC-U 陶瓷表面鍍 Ti 後以 Au-18Ni 銲料進行異種接合後，其接合抗彎強度優於 CVD-SiC 陶瓷及 KOVAR 合金以 Au-3Ni-0.6Ti 進行異種接合者，顯示在陶瓷表面直接鍍 Ti 則不需擴散反應，即可直接與陶瓷產生界面反應，而獲得較佳的接合強度。



## 六、參考文獻

- [1]莊東漢、吳學位，陶瓷與超合金接合熱應力緩衝層設計，國科會成果報告，NEC 80-0405-E002-33，1992。
- [2]劉國雄、林樹均、李勝隆、鄭晃忠，工程材料科學，全華圖書，p626，1992。
- [3]莊東漢、曾明仁、吳學位，陶瓷硬焊填料之開發研究，國科會成果報告，NEC 79-0405-E002-28，1991。
- [4]Michael, L.S., Joseph, A.H. and Joining, J.P., Microstructure of Alumina Brazed with a Silver-Copper-Titanium Alloy, J. Am. Ceram. Soc., 73[6], 1785-87, 1990.
- [5]Selverian, J.H., Ohuch, F.S. and Notis, M.R., Microstructures and Kinetics of the Interface Reaction Between Titanium Thin Films and (ITZ) Sapphire Substrates, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 167, 353-360, 1990.
- [6]Carim, A.H., Transitional Phases at Ceramic-Metal Interfaces: Orthorhombic, Cubic, and Hexagonal Ti-Si-Cu-N Compounds, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, 2764-2766, 1990.
- [7]Mel M. Schwartz, Ceramics Joining, Material Park, Ohio, ASM International, 1985.
- [8]蘇裕超，預金屬化和活性硬鋸法製程對 SiC/SiC 接合件之強度與微結構研究，交大碩士論文，1990。

- [9]A. E. Martinelli, Diffusion bonding of silicon carbide and silicon nitride to molybdenum. PhD Thesis, McGill University, Montreal, Canada 1996.
- [10] M. Boretius, E. Lugscheider, W. Tillmann, Fügen von Hochleistungskeramik: Verfahren-Auslegung-Prüfung-Anwendung. VDI- Verlag GmbH, Dusseldorf in German, 1995.
- [11]R. M. do Nascimento; A. E. Martinelli; A. J. A. Buschinelli Recent Advances In Metal-Ceramic Brazing., Ceramica vol.49 no.312 Sao Paulo Oct./Dec. 2003.
- [12]American Welding Society, Welding Handbook, 7th Ed., Vol. 2 1978.
- [13]DIN 8505 Standard T1 Loten, Allgemeines, Begriffe und DIN 8505 T2 Loten, Einteilung der Verfahren, Begriffe, German, 1979.
- [14]莊東漢，陶瓷與金屬接合技術及應用，陶業季刊，1998。
- [15]李榮久，陶瓷與金屬複合材料，第二版， p191，冶金工業出版社，中國，2004。
- [16]周長彬、蘇程裕、吳柏成、劉茂賢，真空硬鋸的原理與應用，工業材料，1996。
- [17]Mattox,D.M. and Smith,H.D., Role of Manganese in the Metallization of Hight Alumina Ceramics., Ceram Bull, Vol64(No.10), 1361-67, 1985.
- [18]Nolte, H.J., Method of Metallizing a Ceramics Member, US. Patent

2,667,427, 1954.

[19] Nolte, H.J., Metallizing Ceramic, US. Patent 2,667,432, 1954.

[20] <http://www.factsage.com/>

[21] G. Humpston and D. M. Jacobson, Principles of Soldering and Brazing, ASM International, New York, 1993.

[22] R.A. Swalin Thermodynamics of Solids, 180~182, New York, 1970.

[23] 林博文，精密陶瓷製程技術論文集科技研究發展專案計劃碳化矽材料與製程，經濟部，1996。

[24] S.D. Peteves, M. Paulasto, G. Ceccone and V. Stamos The Reactive Route To Ceramic Joining Fabrication, Interfacial Chemistry And Joint Properties., Acta mater, Vol46(No.7), 2407-2414, 1998.

[25] 鄒家生等人，銲接技術，第31卷，第2期，第12頁，中國，2002。

[26] E. Lugscheider., W. Tillmann, “Methods for brazing ceramic and metal-ceramic joints.” Materials & Manufacturing Processes., 8(2), 219-238, 1993.

[27] E.M.Dunn., J.H.Selverion and H.J.Kim., Ceramic Bulletin, Vol 68, No.9, p1608, 1989.