

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

從TiN鋁化、Ti<sub>3</sub>Al氮化及TiN/Ti<sub>3</sub>Al界面反應探討AlN/Ti  
界面生成機構

**Formation Mechanisms of the AlN/Ti Interface Based  
upon Nitrided Ti<sub>3</sub>Al, Aluminized TiN and the  
Interfacial Reaction of TiN/Ti<sub>3</sub>Al**

研究生：顏寧瑤

指導教授：林健正 博士

中華民國九十六年七月

# 從TiN鋁化、Ti<sub>3</sub>Al氮化及TiN/Ti<sub>3</sub>Al界面反應探討AlN/Ti界面生成機構

研究生：顏寧瑤 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

AlN/ $\alpha$ -Ti 的界面反應在經過 1000°C/3 h 熱處理，其生成相依序為  $\delta$ -TiN/ $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN/( $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN +  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al)兩相區/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al。由 AlN/ $\alpha$ -Ti 標記實驗可知原始界面位於 AlN/ $\delta$ -TiN。反應機制為 AlN 分解為 Al 與 N 往  $\alpha$ -Ti 往擴散，先生成  $\delta$ -TiN 與  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al，隨著反應時間增加，後續生成物皆在  $\delta$ -TiN 與  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 界面處發生。為了進一步了解 Al、N 與 Ti 原子在 AlN/ $\alpha$ -Ti 界面的擴散情況，設計  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 界面反應與  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 氮化、 $\delta$ -TiN 鋁化實驗。 $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 界面反應中經過 1000°C/36 h 的熱處理，生成相依序為  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。經過 1000°C/72 h 熱處理，發現 ( $\alpha$ -Ti +  $\delta$ -TiN) 兩相區在  $\delta$ -TiN 與  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的界面生成，兩相的方位關係為  $[0\bar{1}1]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}}$  與  $(111)_{\delta\text{-TiN}} // (0001)_{\alpha\text{-Ti}}$ 。 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經過 1000°C 氮化反應下，初期反應生成  $\delta$ -TiN/ $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。在 1000°C/3 h，生成相依序為  $\delta$ -TiN/ $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN/ $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。在 1000°C/36 h，生成相依序為  $\delta$ -TiN/ $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN/ $\gamma$ -TiAl。在 1000°C/72 h 的  $\delta$ -TiN 鋁化反應生成相依序為 TiAl<sub>3</sub>/AlN/ $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN/ $\delta$ -TiN。在 AlN/Ti 界面反應為 N、Al 原子供應較少的反應，在  $\delta$ -TiN 側受到鋁化生成  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN，在  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 側受到氮化生成  $\delta$ -TiN、 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。在  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的氮化反應中，N 原子供應充足， $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 受到氮化而形成  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN。在  $\delta$ -TiN 鋁化反應中，Al 原子供應充足， $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 受到鋁化而生成  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN。藉由  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 氮化反應與  $\delta$ -TiN 鋁化反應可以證明當氮化與鋁化程度增加時，反應生成相為  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN。

# Formation Mechanisms of the AlN/Ti Interface Based upon Nitrided Ti<sub>3</sub>Al, Aluminized TiN and the Interfacial Reaction of TiN/Ti<sub>3</sub>Al

Student : Nin-Yau Yen      Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

The formation phases were  $\delta$ -TiN/ $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN/two-phase region ( $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN +  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al) / $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al in sequence between AlN and  $\alpha$ -Ti after annealing at 1000°C/3 h. The original interface of AlN/ $\alpha$ -Ti diffusion couples examined by marked experiment at 1000°C/72 h, and the original interface was located between AlN and  $\delta$ -TiN. The formation mechanism was that the Al and N atom decomposed of AlN diffused to  $\alpha$ -Ti.  $\delta$ -TiN and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al formed at first, and then the other phases develop from the interface. The nitrided  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, aluminized  $\delta$ -TiN and  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interfacial reaction were investigated in order to understand the Al, N and Ti atom diffusion. The  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN formed at the  $\delta$ -TiN side and  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN formed at the  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al side between  $\delta$ -TiN and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al diffusion couples after annealing at 1000°C/36h. A two-phase ( $\alpha$ -Ti +  $\delta$ -TiN) was observed after annealing at 1000°C/72h with the relationship of  $[0\bar{1}1]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}}$  and  $(111)_{\delta\text{-TiN}} // (0001)_{\alpha\text{-Ti}}$ . For  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al nitriding at 1000°C,  $\delta$ -TiN and  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN were identified in the beginning. As the time increased,  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN was transformed to  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN and then the Al-rich phase  $\gamma$ -TiAl was formed. The formation phases of nitrided  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al at 1000°C/3 h were  $\delta$ -TiN/ $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN/ $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN in sequence. The formation phases of nitrided

$\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al at 1000°C/36 h were  $\delta$ -TiN/ $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN/ $\gamma$ -TiAl in sequence. The aluminized layer in an aluminization of  $\delta$ -TiN was formed about 20-60  $\mu\text{m}$  after annealing at 1000°C for 0.5 ~ 72h. The TiAl<sub>3</sub>, AlN and  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN was found in aluminized layer after annealing at 1000°C/72h. An intergranular  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN was present in the  $\delta$ -TiN with the orientation relationship  $[110]_{\delta\text{-TiN}} // [1\bar{2}10]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$  and  $(1\bar{1}1)_{\delta\text{-TiN}} // (10\bar{1}2)_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ . By the result of nitrided  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al and aluminized  $\delta$ -TiN, we knew that the formation depended on how the N and Al atom participated in the reaction. We found only  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN formed at AlN/Ti interfacial reaction. If there were more N atoms, the  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN was transformed to  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN could be expected, such as the situation in nitrided  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. In aluminized  $\delta$ -TiN, the  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN was also aluminized to  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN.



## 致謝

畢業前夕，要離開實驗室真的讓人不捨，經過多少待在實驗室圍爐與 PK 大富翁的周末及夜晚，很高興能在實驗室認識這麼多好朋友，林昆霖學長與映霓學姐在生活上的不吝分享，好脾氣的邱家祥學長在看到我的事情一團亂的時候總會悉心的幫我想辦法，背景人物柯宏達學長總是有耐心的處理我問他的問題而且在有活動時總是不可或缺的成員，粗線條的魏伸紘學長總是能提供好玩的新鮮事並幫我把事情簡單化，神出鬼沒的張耀文學長總會製造令人意想不到的笑點，一早陪我到實驗室一起吃早餐看王建民的羅國駿，感謝林健正老師在兩年的研究生活中對我的啟發和鼓勵，親切的周振嘉老師及林坤豐學長在口試的時候對於我的論文提出很棒的想法，謝謝親愛的爸爸媽媽在求學過程中的支持，論文終於到了收尾的時刻，特別感謝的是邱家祥學長在實驗上的細心指導，希望大家在往後的日子順心如意。

# 目錄

	頁次
中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
致謝 .....	IV
目錄 .....	V
表目錄 .....	VII
圖目錄 .....	VIII
一、前言 .....	1
二、實驗步驟 .....	4
2.1 實驗說明 .....	4
2.1.1 AlN與 $\alpha$ -Ti的界面反應實驗 .....	4
2.1.2 AlN與 $\alpha$ -Ti的界面標記實驗 .....	4
2.1.3 $\delta$ -TiN與 $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al界面反應實驗 .....	4
2.1.4 $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al氮化反應實驗 .....	4
2.1.5 $\delta$ -TiN鋁化反應實驗 .....	5
2.2 試片製備 .....	5
2.2.1 AlN/ $\alpha$ -Ti、 $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al界面試片 .....	5
2.2.2 氮化與鋁化試片 .....	5

2.3 分析儀器 .....	5
2.3.1 X-ray 繞射儀分析(XRD).....	5
2.3.2 掃描式電子顯微鏡/能量散射分析儀(SEM/EDS).....	6
2.3.3 電子探針微區分析儀 (EPMA) .....	6
2.3.4 穿透式電子顯微鏡(SEM)&能量散射分析儀(EDS).....	6
三、結果與討論 .....	8
3.1 AlN與 $\alpha$ -Ti界面反應實驗 .....	8
3.2 AlN與 $\alpha$ -Ti標記實驗 .....	13
3.3 $\delta$ -TiN與 $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al界面反應實驗 .....	14
3.4 $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al氮化反應實驗.....	17
3.5 $\delta$ -TiN的鋁化反應實驗.....	24
四、結論 .....	27
五、參考文獻.....	29



## 表目錄

表 3.1.1	AlN/ $\alpha$ -Ti 經 1000°C/3 h 氮化反應 TEM/EDS 成份表 .....	32
表 3.1.2	$\delta$ -TiN 與 $\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN 結構因子計算結果 .....	32
表 3.3.1	$\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 經 1000°C/36 h 反應 SEM/EDS 成份表 .....	33
表 3.3.2	$\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 經 1000°C/72 h 反應 SEM/EDS 成份表 .....	33
表 3.4.1	$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 在 1000°C 經過不同時間氮化反應實驗結果 .....	33
表 3.4.2	$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 經 1000°C/3 h 氮化反應 TEM/EDS 成份表 .....	34
表 3.4.3	$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 經 1000°C/36 h 氮化反應 TEM/EDS 成份表 .....	34
表 3.5.1	$\delta$ -TiN 經 1000°C/72 h 鋁化反應 TEM/EDS 成份表 .....	34



## 圖目錄

圖 1.1 1273K Ti-Al-N 三元平衡相圖在組成接近二元 Ti-N 系統的相平衡圖示 .....	35
圖 1.2 Ti-N 二元平衡相圖 .....	36
圖 2.1 實驗流程圖 .....	37
圖 2.2 夾具示意圖 .....	38
圖 2.3 製作 AlN/Ti 標記實驗之示意圖 .....	39
圖 2.4 (a) 切取試片橫截面；(b) 試片放置於銅網上 .....	40
圖 2.5 氮化試片製備 .....	41
圖 2.6 TEM 試片製備 .....	42
圖 3.1.1 (a) AlN/Ti/AlN 在 1000°C 經過 3 h 持溫反應後的微觀結構圖；(b) (c) 為 Fig (a) 之局部放大影像 (SEM；試片經 Kroll reagent 腐蝕) .....	43
圖 3.1.2 Ti-Al-N 三元平衡相圖在 1273K .....	44
圖 3.1.3 晶格示意圖 (a) $\delta$ -TiN；(b) $Ti_4(AlN_3)(Al_N)$ ；(c) $Ti_4N_3(V_N)$ ；(d) $(Ti_3Al)N_4(Al_{Ti})$ ；(e) $Ti_3N_4(V_{Ti})$ .....	45
圖 3.1.4 晶格示意圖 (a) $\delta$ -TiN；(b) $\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN .....	46
圖 3.1.5 AlN/Ti 經過 1000°C/36 h 熱處理(a)TiN 與 $\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN 的明視野圖；(b) $\delta$ -TiN 的 EDS 成分分析圖譜；(c) $\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN 的的	

EDS 成分分析圖譜；(d) $\delta$ -TiN 的擇區繞射圖型 (SADPs)	
$Z = [111]$ ；(e) $\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN 的擇區繞射圖型 (SADPs) $Z$	
$= [111]$ .....	47
圖 3.2.1 AlN/Ti 在 1000°C 經過 72 h 擴散反應後界面微觀結構圖 .....	48
圖 3.3.1 $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 在 1000°C 分別經過 (a) 36 h；(c) 72 h 持溫	
反應後的微觀結構圖；(b)、(d) 為相對應的局部放大圖.....	49
圖 3.3.2 (a) $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 在 1000°C 經過 36 h 持溫反應後的明視	
野圖；(b) $\delta$ -TiN 的擇區繞射圖譜 $Z = [111]$ ；(c) $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al	
的擇區繞射圖譜 $Z = [\bar{1}2\bar{1}0]$ .....	50
圖 3.3.3 (a) $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 在 1000°C 經過 36 h 持溫反應後 $\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN	
與 $\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN 生成相的明視野圖；(b) $\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN 的擇區繞	
射圖譜 $Z = [0001]$ ；(c) $\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN 的擇區繞射圖譜 $Z =$	
$[011]$ .....	51
圖 3.3.4 (a) $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 在 1000°C 經過 72 h 持溫反應後的明視野圖；	
(b) $\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN 的擇區繞射圖譜型 $Z = [11\bar{2}1]$ ；(c) $\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN	
的擇區繞射圖譜型 $Z = [10\bar{1}]$ 。.....	52
圖 3.3.5 (a) $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 在 1000°C 經過 72 h 持溫反應後兩相區	
( $\delta$ -TiN 與 $\alpha$ -Ti) 的明視野圖；(b) $\delta$ -TiN 與 $\alpha$ -Ti 的擇區	
繞射圖譜型 $[0\bar{1}1]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}}$ ，	
$(111)_{\delta\text{-TiN}} // (0002)_{\alpha\text{-Ti}}$ ；(c) $\delta$ -TiN 的擇區繞射點示意圖	
$Z = [0\bar{1}1]$ ；(d) $\alpha$ -Ti 的擇區繞射點示意圖 $Z = [11\bar{2}0]$ ；	

(e) $[0\bar{1}1]_{\delta\text{-TiN}} // [1\bar{1}20]_{\alpha\text{-Ti}}$ 的擇區繞射點示意圖.....	53
圖 3.3.6 (a) $\delta\text{-TiN}$ 的原子結構圖 $Z=[110]$ ; (b) $\alpha\text{-Ti}$ 的原子結構圖 $Z=[1\bar{1}20]$ .....	54
圖 3.4.1 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 在 $1000^\circ\text{C}$ 經過不同時間氮化反應後的微觀結構圖	
(a) 0.5 h; (b) 3 h; (c) 10 h; (d) 36 h; (e) 72 h.....	55
圖 3.4.2 (a) $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 經 $1000^\circ\text{C}$ 持溫 0.5hr 氮化反應的明視野圖; (b) $\delta\text{-TiN}$ 與 $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$ 的擇區繞射圖譜型	
$[011]_{\delta\text{-TiN}} // [1\bar{1}20]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ , $(1\bar{1}\bar{1})_{\delta\text{-TiN}} // (0006)_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ ; (c) $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}$ 的擇區繞射點示意圖 $Z=[111]$ ; (d) $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 的擇區繞射點示意圖 $Z=[0001]$ .....	56
圖 3.4.3 (a) $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$ 的擇區繞射點示意圖 $Z=[1\bar{1}20]$ ; (b) $\delta\text{-TiN}$ 的擇區繞射點示意圖 $Z=[011]$ ; (c)	
$[011]_{\delta\text{-TiN}} // [1\bar{1}20]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ , $(1\bar{1}\bar{1})_{\delta\text{-TiN}} // (0006)_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ 的擇區繞射點示意圖.....	57
圖 3.4.4 (a) $\delta\text{-TiN}$ 的原子結構圖, $Z=[111]$ ; (b) $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$ 的原子結構圖, $Z=[0001]$ .....	58
圖 3.4.5 (a) $\delta\text{-TiN}$ 的原子結構圖 $Z=[011]$ ; (b) $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$ 的原子結構圖 $Z=[1\bar{1}20]$ .....	59
圖 3.4.6 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 經 $1000^\circ\text{C}$ 持溫 0.5 h 氮化反應的示意圖.....	60

圖 3.4.7 (a) $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 經 1000°C 持溫 3 h 氮化反應的明視野圖; (b) $\delta$ -TiN 的擇區繞射圖譜型 $Z = [001]$ ; (c) $\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN 的擇區繞射圖譜型 $Z = [0001]$ ; (d) $\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN 的擇區繞射圖譜型 $Z = [011]$ ; (e) $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 的擇區繞射圖譜型 $Z = [0\bar{1}1\bar{2}]$ .....	61
圖 3.4.8 $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 經 1000°C 持溫 3 h 氮化反應的示意圖 .....	62
圖 3.4.9 (a) $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 經 1000°C 持溫 36 h 氮化反應的明視野圖; (b) $\delta$ -TiN 的擇區繞射圖譜型 $Z = [001]$ ; (c) $\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN 的擇區繞射圖譜 $Z = [0001]$ ; (d) $\gamma$ -TiAl 的擇區繞射圖譜 $Z = [111]$ .....	63
圖 3.4.10 $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 在 1000°C 經過 36 h 氮化反應後的微觀結構圖與相對應的 EPMA EDS 定性分析結果 .....	64
圖 3.4.11 $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 經 1000°C 持溫 36 h 氮化反應的示意圖 .....	65
圖 3.4.12 在 Ti-Al-N 三元相圖表示 $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al 在 1000°C 持溫不同時間氮化反應的擴散路徑 .....	66
圖 3.5.1 $\delta$ -TiN 在 1000°C 持溫不同時間的微觀結構圖 (a) 0.5 h; (b) 3 h; (c) 36 h; (d) 72 h; (e) 為 (d) 的局部放大圖 .....	67
圖 3.5.2 $\delta$ -TiN 經 1000°C 鋁化反應持溫 72 h 的 XRD 結果.....	68
圖 3.5.3 (a) $\delta$ -TiN 在 1000°C 經過 72 h 鋁化反應後的明視野圖; (b)	

$\delta$ -TiN 與  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的擇區繞射圖譜型：

$$[110]_{\delta\text{-TiN}} // [12\bar{1}0]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}, (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\delta\text{-TiN}} // (10\bar{1}\bar{2})_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}} \dots\dots\dots 69$$

圖 3.5.4 (a)  $\delta$ -TiN 在 1000°C 經過 72 h 鋁化反應後 AlN 析出在 TiAl<sub>3</sub>

中的明視野圖；(b) AlN 的擇區繞射圖譜型  $Z = [12\bar{1}\bar{3}]$ ；

(c) TiAl<sub>3</sub> 的擇區繞射圖譜型  $Z = [1\bar{1}\bar{1}]$ ..... 70

圖 3.5.5 (a)  $\delta$ -TiN 在 1000°C 經過 72 h 鋁化反應後 AlN 析出在 TiAl<sub>3</sub>

中的明視野圖；(b) Al 的的擇區繞射圖譜型  $Z = [110]$ ..... 71

圖 3.5.6 Ti-Al 二元介金屬化合物的生成能與溫度的關係圖..... 72



## 一、前言

氮化鋁擁有極高的熱傳導度（理論熱傳導度為 $320 \text{ W/m}\cdot\text{l}$ ）、低介電常數（約為8.8）、高電阻（ $10^{12} - 10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ ），高溫不易與金屬反應，且其熱膨脹係數與矽相近 [1, 2]，因此在微電子與複合材料方面有很多重要的應用 [3, 4]。為了有效提高氮化鋁的使用，氮化鋁與金屬的接合成為必要的技術。一般在市面上微電子工業最常用的陶瓷基板最常用的材料為氧化鋁，而氮化鋁為共價鍵鍵結且為非氧化物，其與金屬的鍵結程序比氧化物更為困難，因此必須提高氮化鋁與金屬鍵結的可靠度 [5]。

很多研究報告指出鈦金屬有極高的活性且容易與陶瓷反應，所以鈦金屬常被用來當作接著層 [6-8]。因此為了提高氮化鋁與鈦金屬結合的可靠度，所以了解氮化鋁與鈦金屬界面反應是非常重要的 [9-14]。本實驗室過去已研究氮化鋁與鈦金屬在經  $900 \sim 1500^\circ\text{C}$  熱處理後之界面微觀結構反應，並建立起 AlN 與  $\alpha\text{-Ti}$  界面反應生成機制，並與 Ti-Al-N 三元相圖互相配合，了解其微觀結構的變化。但是 AlN/ $\alpha\text{-Ti}$  在  $1000^\circ\text{C}$  經過不同時間(0.5 ~ 72 h)的熱處理 [12, 13]，仍發現許多問題例如：

- (1) AlN/ $\alpha\text{-Ti}$  界面反應的原始界面在何處？
- (2) 當  $\delta\text{-TiN}$  在 AlN/ $\alpha\text{-Ti}$  界面生成後，Ti、Al 與 N 在界面處所扮演的角色是如何、對後續反應層影響是如何？
- (3) 當  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  在 AlN/ $\alpha\text{-Ti}$  的界面生成後，發現後續生成相皆在  $\delta\text{-TiN}$  / $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  界面處生成，仍然有許多疑惑，需要去釐清。

Paransky *et al.* [12, 13, 15] 利用 EPMA( Electron Probe X-Ray Microanalyzer )、SEM/EDS/EBSD( Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Spectrometer/Electron Backscattering Diffraction ) 及

XRD( X-Ray Diffraction )研究 AlN/ $\alpha$ -Ti 擴散偶，在 900 ~ 1100°C (~ 40 h) 的界面反應，其結果指出 AlN/ $\alpha$ -Ti 界面的生成相依序為 AlN/ (  $\delta$ -TiN +  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN ) / $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al/ (  $\alpha$ -Ti )<sub>Al</sub>/ $\alpha$ -Ti。Imanaka [16] 使用 RBS( **Rutherford Backscattering Spectrometer** ) 與 TEM( Transmission Electron Microscope )觀察 AlN/ $\alpha$ -Ti 薄膜在 800-950°C 的界面反應，結果得知在界面處會生成  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，而  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 在 800 - 850°C 的活化能為 224 kJ/mol，其活化能與氮在鈦中的活化能相似，因此相信  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的生成是由氮在鈦中的擴散所控制。

Chang *et al.* [17] 指出在積體電路元件中 Si 基板與鋁膜兩者之間必須沈積一層適當的薄膜材料以抑制擴散行為的發生，而此薄膜通常稱之為擴散阻礙層。一般常用的阻障層為  $\delta$ -TiN， $\delta$ -TiN 和 Al 在 550°C 時因熱應力變得不穩定， $\delta$ -TiN 的分解生成 TiAl<sub>3</sub> 和 AlN，導致阻障層的功能衰退。

Schuster *et al.* [18] 研究 Ti-Al-N 三元相圖在 1273K 熱處理 240-800 h，以 XRD 及電子顯微鏡分析，得到  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的晶格常數  $a = 0.411$  nm； $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的晶格常數  $a = 0.299$  nm、 $c = 1.36$  nm；Ti<sub>3</sub>Al 的晶格常數  $a = 0.296$  nm  $c = 0.476$  nm；指出 AlN 對 Ti 的固容量甚低，在 Ti-N 二元系統中，TiN<sub>1-x</sub> 有很大的變化範圍，但  $\delta$ -TiN 對 Al 的固容量極低 (< 2 at.%)，當 Al 在  $\delta$ -TiN 的含量超過 2 at%， $\delta$ -TiN 並不會以單相存在，如圖 1.1 所示。

Kloosterman *et al.* [19] 使用 HRTEM 觀察在雷射氮化鈦金屬中生成的  $\delta$ -TiN 相，指出在  $\delta$ -TiN 中含有六方晶相 ( $\alpha$ -Ti) 的區域，是因為隨著溫度從 2350°C 降到 1050°C， $\delta$ -TiN 對氮的最小固容量從 28 at % 增加到 30 at %，而  $\alpha$ -Ti 對氮的最大固容量從 20.5 at % 增加到 23 at %，氮的固容量太低而使單相的  $\delta$ -TiN 無法穩定存在，而造成  $\alpha$ -Ti(N) 固溶體析出，如圖 1.2 所

示。

本實驗進一步計畫進行AlN/ $\alpha$ -Ti在1000°C/72 h的標記實驗來了解AlN/ $\alpha$ -Ti界面反應的原始界面在何處，並藉由 $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al界面反應、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al的氮化反應與 $\delta$ -TiN鋁化反應在1000°C進行不同時間(0.5 ~ 72 h)的熱處理，來了解Ti、Al與N在界面處所扮演的角色是如何。經由穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)、掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS)、電子微探分析儀(EPMA)及X-射線繞射儀(XRD)分析界面反應的微觀結構與反應機制。



## 二、實驗步驟

### 2.1 實驗說明

本實驗研究AlN/ $\alpha$ -Ti的界面反應、 $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al界面反應、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al的氮化反應與 $\delta$ -TiN的鋁化反應，在1000°C的擴散反應行為，整個實驗步驟流程如圖2.1所示，包含試片製備、擴散反應、界面試片製作及SEM/TEM觀察鑑定分析。

#### 2.1.1 AlN與 $\alpha$ -Ti界面反應實驗

AlN與 $\alpha$ -Ti (30  $\mu$ m) 之界面反應，本研究採用高純度氮化鋁(SH-15, Tokuyama Soda Corp., Tokyo, Japan) 切割成10×10×5 mm大小，與商業級鈦箔 (99.7 % purity, SDIC, AnaHeim, CA) 切割成10×10×0.03 mm大小，經過研磨拋光，使兩側為AlN中間夾 $\alpha$ -Ti，如圖2.2所示，在氫氣氣氛下熱處理，熱處理的條件為1000°C、0.5 ~ 72 h。再佐以儀器分析觀察其界面微觀結構。



#### 2.1.2 AlN 與 $\alpha$ -Ti 界面標記實驗

為了確切得知AlN與 $\alpha$ -Ti擴散初始反應界面的移動方向，在本實驗中，使用慢速切割機在氮化鋁製造切痕，實驗示意圖如圖2.3所示。使用有切痕的AlN和厚度30  $\mu$ m的 $\alpha$ -Ti，在1000°C經過72 h在Ar保護氣氛下擴散反應，由反應與未反應的 $\alpha$ -Ti邊界來標記原始界面，可以判斷生成相在擴散中的移動方向。

#### 2.1.3 $\delta$ -TiN與 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al界面反應實驗

$\delta$ -TiN與 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al切割成10×10×3 mm大小，經過研磨拋光，使用夾具將 $\delta$ -TiN與 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al夾緊，在氫氣氣氛下熱處理，熱處理的條件為1000°C、36 ~ 72 h。再佐以儀器分析觀察其界面微觀結構。

#### 2.1.4 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al氮化反應實驗

$\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al切割成10×10×3 mm大小，經過標準金相研磨程序之後，置於管形爐中，管形爐經過三次重複抽真空和通入氫氣，當管形爐被加熱到目標溫度1000°C時，再次將氫氣抽出，通入無水ammonia氣氛，經過0.5 ~ 36 h持溫熱處理後，再次將氣體抽出，通入氫氣氣氛，使爐冷至室溫，再佐以儀器分析觀察其界面微觀結構。

#### 2.1.5 $\delta$ -TiN的鋁化反應實驗

盛裝鋁化粉末的不銹鋼容器置於850°C保護氣氛Ar中持溫10h，鋁化粉末成份為Al = 10 wt %，AlF<sub>3</sub> = 1.5 wt %， $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 88.5 wt %，目的為將保護氣氛爐內壁及不銹鋼容器先充分鋁化，避免影響實驗結果(調質處理)。其後，將 $\delta$ -TiN切割成10×10×3 mm大小，經過研磨拋光之後，將鋁化粉末填滿不銹鋼容器，將 $\delta$ -TiN埋入，置於管形爐中，管形爐經過三次重複抽真空和通入氫氣，當管形爐被加熱到目標溫度1000°C時，經過0.5 ~ 72 h持溫熱處理後，使爐冷至室溫；再佐以儀器分析觀察其界面微觀結構。

### 2.2 試片製備

#### 2.2.1 AlN/ $\alpha$ -Ti、 $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al界面試片

界面試片以acrylic powder 和acrylic liquid 冷鑲埋之，再以慢速切割機沿著垂直於陶瓷/金屬界面的方向切取試片，然後用製備金相試片的標準程序研磨拋光，使用Kroll reagent (成分為10 ml HF + 30 ml HNO<sub>3</sub> + 60 ml H<sub>2</sub>O) 腐蝕金相試片，腐蝕時間為3 ~ 10秒。TEM試片使用聚焦離子束與電子束顯微鏡 (Nova 200, FEI) 製備，電子束為場發射式電子源，離子束為Ga液態金屬離子源，使用加速電壓 5 kV，切取界面試片橫截面，

如圖2.4 (a) 所示，試片薄區寬度約 $5\mu\text{m}$ ，再將試片放置於銅網上，如圖2.4 (b) 所示。

### 2.2.2 氮化與鋁化試片

在經過氮化與鋁化反應試片的表面均勻塗佈G1膠，使用夾子將其夾緊，在 $100^{\circ}\text{C}$ 加熱30 min，使其對黏，再經由研磨拋光處理，最後，使用Kroll reagent腐蝕金相試片，腐蝕時間為3~10秒，如圖2.5所示；TEM試片製備流程如圖2.6所示。

## 2.3 分析儀器

### 2.3.1 X-ray 繞射儀分析(XRD)

利用 X-ray 繞射儀 (Model 5000, Siemens)，對陶瓷試片表面作繞射分析，以鑑定結晶相之相別。設定電壓為 40 kV、電流為 30 mA，以 Cu 靶  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) 產生之射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行 10 度至 90 度之掃描，掃描為速度每分鐘 3 度，每隔  $2\theta = 0.01$  度自動記錄 X-Ray 的強度。分別對純鈦金屬、氮化鋁及其界面表面作繞射分析以鑑定結晶相，掃描出來的圖形再與 JCPDS 卡相互比對，以判定相別。

### 2.3.2 掃描式電子顯微鏡/能量散射分析儀(SEM/EDS)

利用掃描式電子顯微鏡 (Model JSM-6500, JEOL, Tokyo, Japan) 之二次電子成像，觀察陶瓷/鈦金屬的界面的微觀組織並以 EDS 鑑定各個相的組成元素，以 line scan 或 mapping 模式進行成分半定性分析。SEM 的操作電壓為 15 KV。使用 Ion coater，在試片的表面鍍上一層 Pt，設定的電流為 10 mA，濺鍍時間為 60 sec。

### 2.3.3 電子探針微區分析儀 (EPMA)

利用電子探針微區分析儀 (JXA-8200, JEOL, Tokyo, Japan) 透過對試樣放射出來的X-射線的量測與分析，可從事試樣極微體積內化學成分的定性與定量的鑑定。工作原理實際上與掃描式電子顯微鏡相似，經由偵測器分別接收不同之放射信號，藉以分析試片之成分含量，以line scan 或 x-ray mapping 模式進行成分定性分析及波長散佈分析儀 (WDS) 對試片進行定量分析。在EPMA分析前試片需研磨拋光至1  $\mu\text{m}$  以下，且除非必要避免腐蝕以確保其表面之平整。分析前鍍上碳膜，避免放電的現象。在分析盡量遠離坑洞且避免分析相之邊緣，以避免雜訊之干擾。

#### 2.3.4 穿透式電子顯微鏡(SEM)&能量散射分析儀(EDS)

利用穿透式電子顯微鏡 (Model 2000Fx, JEOL, Tokyo, Japan) ，以明視野像 (Bright Field Image, BFI) 觀察界面反應之微觀結構及擇區繞射 (Selected Area Diffraction Pattern, SADP) 作生成相的鑑定，並以能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 鑑定各個相的組成元素。另外，使用軟體 CaRIne crystallography，輸入 Space group、晶格常數、原子之相對位置及其相關之晶體資料，可模擬分析晶體結構的繞射圖形，與實際繞射圖形相互比對鑑定。以上資料可藉由 Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phase 查知 [20]。

### 三、結果與討論

#### 3.1 AlN/ $\alpha$ -Ti 界面反應實驗

圖 3.1.1 (a) 為 AlN/ $\alpha$ -Ti 在 1000°C/3 h 熱處理之 SEM 微觀結構圖，(b) 與 (c) 為圖 3.1.1 (a) 之局部放大影像圖中可清楚發現其生成物依序為  $\delta$ -TiN、 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN、( $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN+ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al) 兩相區與  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al，其生成機制為 AlN 受到 Ti 的影響而分解成 Al 與 N，而 Ti 與 N 的親和性較高 [21, 22]，所以先生成  $\delta$ -TiN。當  $\delta$ -TiN 生成時，雖然 Al 在  $\delta$ -TiN 的擴散速率慢，但是  $\delta$ -TiN 對 N 有極高的溶解度 [18]，故降低了 N 擴散至 Ti 的速率，因此隨著 Al 擴散至 Ti 側時，在  $\delta$ -TiN 與  $\alpha$ -Ti 界面處開始產生  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al。其反應生成式如下所示：



隨著 Al 逐漸累積在  $\delta$ -TiN 側，於是在  $\delta$ -TiN 中逐漸開始生成  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。如圖 3.1.1 (c) 所示，可以清楚的發現，在  $\delta$ -TiN 層中生成  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。其反應生成式如下所示：



根據 Schuster and Bauer [18] 提出，在 1000°C 的 Ti-Al-N 三元相圖(圖 3.1.2)， $\delta$ -TiN 的 N 固容量範圍相當大(30~55 at.)，然而 Al 在  $\delta$ -TiN 的固容量極低 (<2 at.)。當 Al 在  $\delta$ -TiN 的含量超過 2 at.%， $\delta$ -TiN 並不會以單相存在。為了瞭解  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 在  $\delta$ -TiN 的生成機構，因此需要瞭解當 Al 原子進入  $\delta$ -TiN 中的情況。Teng *et al.* [23] 指出當 Al 原子進入  $\delta$ -TiN 在不改變其晶體結構 (cubic) 的前提下，有四種可能的情況如圖 3.1.3 所示：(1) 當 Al 取代 N 的位置 (記做  $Al_N$ ) 而形成 Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>，如圖 3.1.3

(b) 所示；(2) 在 N 位置形成空缺（記做  $V_N$ ）而形成  $Ti_4N_3$ ，如圖 3.1.3 (c) 所示；(3) 當 Al 取代 Ti 的位置（記做  $Al_{Ti}$ ）而形成  $Ti_3AlN_4$ ，如圖 3.1.3 (d) 所示；(4) 在 Ti 位置形成空缺（記做  $V_{Ti}$ ）而形成  $Ti_3N_4$ ，如圖 3.1.3 (e) 所示。因此可以判斷當 Al 擴散進入  $\delta$ -TiN 中，Al 是取代  $\delta$ -TiN 晶體中 Ti 的位置，形成  $Ti_3AlN_4$ ，另外釋出三個氮原子，而形成  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$ 。

NaCl 結構的  $\delta$ -TiN，如圖 3.1.4 (a) 所示，當  $\delta$ -TiN 中 Ti 被 Al 取代而形成  $Ti_3AlN_4$ ，由於 Ti 與 Al 的原子大小的差異（Ti 的原子半徑  $r = 2.00 \text{ \AA}$ ；Al 的原子半徑  $r = 1.82 \text{ \AA}$ ）， $\delta$ -TiN 晶格產生收縮應變，為了降低晶格應變能，釋出三個氮原子，形成 Pervoskite 結構的  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$ ，如圖 3.1.4 (b) 所示，因為  $\delta$ -TiN 與  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  都是立方晶系，所以晶格常數並不會變化太大。（文獻值  $\delta$ -TiN 的晶格常數  $a = 0.4241 \text{ nm}$ ； $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  的晶格常數  $a = 0.4112 \text{ nm}$ ） [18]。

圖 3.1.5 (a) 為  $\delta$ -TiN 與  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  的明視野圖，可發現在  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  中仍有  $\delta$ -TiN 的存在。可進一步研判  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  是在  $\delta$ -TiN 中生成。由  $\delta$ -TiN 和  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  的 EDS 成分分析圖譜，如圖 3.1.5 (b) 與 (c)，配合表 3.1.1 的 TEM/EDS 分析結果可以得知  $\delta$ -TiN 固溶非常少量的 Al 原子，而  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  卻可固溶將近 20 at.% Al。圖 3.1.5 (d) 為  $\delta$ -TiN 的擇區繞射圖形 (SADPs)， $Z=[111]$  與圖 3.1.5 (e)  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  的擇區繞射圖形 (SADPs)， $Z=[111]$ 。計算  $\delta$ -TiN 的晶格常數  $a = 0.427 \text{ nm}$ ，與文獻值相近，符合上述所述。由  $\delta$ -TiN 與  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  繞射圖形可發現其差異處，在於  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  的擇區繞射圖有超晶格點 (superlattices) 的產生。為了瞭解其繞射圖形的差異，計算  $\delta$ -TiN 與  $\tau_1$ - $Ti_3AlN$  的結構因子，結果如表 3.1.2 所示，詳細計算過程如下所列：

對於  $\delta$ -TiN (NaCl 結構) 而言， $\delta$ -TiN 晶體為單位晶格含有四個 Ti 原子和四個 N 原子的立方晶，其中，四個 Ti 原子分別位在  $000$ ;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ;  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ；四個 N 原子分別位在  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;  $00\frac{1}{2}$ ;  $0\frac{1}{2}0$ ;  $\frac{1}{2}00$ 。

將上列位置代入結構因子 (記做F) 的計算中，列出下式

$$F = f_{\text{Ti}} [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}] + f_{\text{N}} [e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] \quad (3.1.3)$$

$$= [f_{\text{Ti}} + f_{\text{N}}e^{i\pi(h+k+l)}][1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}] \quad (3.1.4)$$

由上列式子可得到以下結論，就  $\delta$ -TiN (FCC 晶格) 而言，

對於  $(hkl)$  為奇偶混合，則  $F=0$ 。

對於  $(hkl)$  為全奇，則  $F=4(f_{\text{Ti}} - f_{\text{N}})$ 。

對於  $(hkl)$  為全偶，則  $F=4(f_{\text{Ti}} + f_{\text{N}})$ 。

藉由結構因子的計算結果，可知 $\delta$ -TiN在  $(hkl)$  為全奇或全偶時，會產生繞射點，如圖3.1.4 (d)  $\delta$ -TiN的擇區繞射圖形 (SADPs) 所示。

對於  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN (Pervoskite 結構) 而言， $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 是空間群為  $Pm\bar{3}m$  的立方晶，其中，三個 Ti 原子分別位在  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ;  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ，一個 Al 原子位在  $000$ ，一個 N 原子位在  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 。

將上列位置代入結構因子 (記做F) 的計算中，列出下式

$$F = f_{\text{Ti}} [e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}] + f_{\text{Al}} + f_{\text{N}} e^{i\pi(h+k+l)} \quad (3.1.5)$$

由上列式子可得到以下結論，就 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN（FCC晶格）而言，

對於（h k l）為奇偶混合，則  $F = f_{Al} - f_{Ti} - f_N$ 。

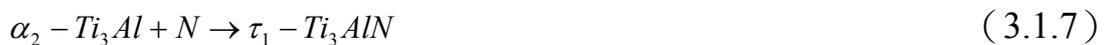
對於（h k l）為全偶，則  $F = 3f_{Ti} + f_{Al} + f_N$ 。

對於（h k l）為全奇，則  $F = 3f_{Ti} + f_{Al} - f_N$ 。

藉由結構因子的計算結果，可知 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN在（h k l）為全奇或全偶時，會產生繞射點，另外，若 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN為有序排列（ordered），則在（h k l）為奇偶混合時，會有強度較弱的超晶格繞射點，如圖3.1.4（e）顯示的（10 $\bar{1}$ ）和（01 $\bar{1}$ ）。

在 $\delta$ -TiN側的反應為Al原子進入 $\delta$ -TiN，由圖3.1.2所示的Ti-Al-N在1273 K三元平衡相圖，可知可能的生成物有 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN和 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，其生成能為 $\Delta^f G(\tau_1)_{1273K} = -360.0 \text{ kJ/mol}$  與 $\Delta^f G(\tau_2)_{1273K} = -323.3 \text{ kJ/mol}$  [24]。可以得知因 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN有較低的生成能，會有利於生成，且由方程式（3.1.2）可知，隨著 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN的生成會有多餘的N原子產生，而與 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al反應。

伴隨著 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN在 $\delta$ -TiN生成，所釋放的N擴散進入 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al。因此在接近 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al側發現（ $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN +  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al）兩相區與 $\delta$ -TiN的生成，研判應該是N進入 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al，與 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al反應生成的如方程式（3.1.6）與（3.1.7）所示。



由方程式(3.1.6)可知在  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  側會生成  $\delta\text{-TiN}$  並釋出 Al 原子，隨著 Al 原子進入 Ti 側生成  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ ，使  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  繼續生長。

由上述結果可知在  $\text{AlN}/\alpha\text{-Ti}$  界面初期反應所生成的  $\delta\text{-TiN}$  與  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ ，隨著反應時間增加，可能分別在  $\delta\text{-TiN}$  與  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  發生鋁化反應與氮化反應。為了進一步瞭解 Al、N 與 Ti 原子在  $\text{AlN}/\alpha\text{-Ti}$  所扮演的角色，因此分別進行  $\delta\text{-TiN}$  與  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  的鋁化與氮化反應機構探討。



### 3.2 AlN 與 $\alpha$ -Ti 標記實驗

為了確切得知 AlN 與  $\alpha$ -Ti 擴散初始反應界面的位置，將有切痕的 AlN 和厚度 30  $\mu\text{m}$  鈦箔在 1000°C/72 h 在 Ar 保護氣氛下擴散反應，藉由反應與未反應的鈦側邊界來標記原始界面，判斷生成相在擴散中的移動方向。

為了使反應層更加明顯化，因此將試片做 1000°C/72 h 長時間的固態擴散實驗，以慢速切割機沿著垂直界面方向切取反應試片，觀察分析界面微觀區域，結果如圖 3.2.1 (a) 所示；未與氮化鋁反應的鈦箔可以清楚標記原始界面的位置，鈦箔和氮化鋁反應區域厚度約 10  $\mu\text{m}$ ，經相鑑定可知為  $\delta$ -TiN、 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al，藉由與標記原始界面的相對位置與鈦箔厚度維持 30  $\mu\text{m}$ ，可以判定界面反應層是在鈦側生成；這樣的擴散實驗結果，顯示經 1000°C/72 h 的擴散，界面反應層會朝向鈦側移動，因為在擴散過程中，氮化鋁釋放出鋁原子以及氮原子，再經由擴散進入鈦金屬中，由於鋁原子在鈦金屬中的擴散速率 ( $D_{\text{Al}}^{\alpha\text{-Ti}}_{1273\text{K}} = 2.76 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  [25]) 與氮原子在鈦金屬中的擴散速率 ( $D_{\text{N}}^{\alpha\text{-Ti}}_{1273\text{K}} = 1.95 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  [26]) 遠大於鈦原子在氮化鋁中的擴散速率 ( $D_{\text{Ti}}^{\text{AlN}}_{1273\text{K}} = 4.37 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  [27])，即每單位時間通過橫截面之鋁原子與氮原子多於鈦原子，迫使界面反應層在鈦側生成，如圖 3.2.1 (b) 所示。

### 3.3 $\delta$ -TiN與 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al界面反應實驗

圖 3.3.1 (a) 為  $\delta$ -TiN 和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 持溫反應 36 h 的微觀結構圖，整體界面生成物厚度約為 1  $\mu\text{m}$ ，圖 3.3.1 (b) 為圖 3.3.1 (a) 的局部放大，經 SEM/EDS 分析 (如表 3.3.1 所列)，可知生成相依序為  $\delta$ -TiN、 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN、 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al。圖 3.3.1 (c) 為持溫反應 72 h 的微觀結構圖，整體界面生成物厚度約為 2  $\mu\text{m}$ ，圖 3.3.1 (d) 為圖 3.3.1 (c) 的局部放大，經 SEM/EDS 分析 (如表 3.3.2 所列)，可知生成相依序為  $\delta$ -TiN、 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al。

圖 3.3.2 (a) 為 TiN/Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過 36 h 持溫反應後的明視野圖。可發現  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 生成在 TiN/Ti<sub>3</sub>Al 界面處。圖 3.3.2 (b)  $\delta$ -TiN 的擇區繞射圖譜  $Z = [111]$ ，其晶格常數為  $a = 0.422 \text{ nm}$ ；圖 3.3.2 (c)  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的擇區繞射圖譜  $Z = [\bar{1}210]$ ，其晶格常數為  $a = 0.577 \text{ nm}$ ， $c = 0.477 \text{ nm}$ 。

圖 3.3.3 (a) 生成相  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的明視野圖， $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 之 TEM/EDS 分析定量結果為 46.9 at.% Ti、21.1 at.% Al 及 32.0 at.% N， $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 之 TEM/EDS 分析定量結果為 50.5 at.% Ti、14.5 at.% Al 及 35.0 at.% N。圖 3.3.3 (b) 為  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 選擇區域繞射圖型  $Z = [0001]$ ，其晶格常數  $a = 0.299 \text{ nm}$ ， $c = 1.37 \text{ nm}$ ，與文獻  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的晶格常數  $a = 0.2994 \text{ nm}$ 、 $c = 1.361 \text{ nm}$  相近[18]，由 TEM/EDS 與 SADPs 的分析結果可知其結構應為六方晶相的  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN；圖 3.3.3 (c) 為  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 選擇區域繞射圖型  $Z = [011]$ ，其晶格常數  $a = 0.423 \text{ nm}$ ，與文獻  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的晶格常數  $a = 0.4112 \text{ nm}$  相近[18]，由 TEM/EDS 與 SADPs 的分析結果可知其結構應為立方晶相的  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。

圖 3.3.4 (a) 為  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過 72 h 持溫反應後的明視野圖，生成物依序為 ( $\delta$ -TiN+ $\alpha$ -Ti) 兩相區、 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。圖 3.3.4 (b) 為  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的擇區繞射圖譜  $Z = [11\bar{2}1]$ ，計算晶格常數為  $a = 0.301 \text{ nm}$ ， $c = 1.41 \text{ nm}$ 。圖 3.3.4 (c) 為  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的擇區繞射圖譜  $Z = [10\bar{1}]$ ，計算晶格常數為  $a = 0.430 \text{ nm}$ 。

圖 3.3.5 (a) 為 ( $\delta$ -TiN+ $\alpha$ -Ti) 兩相區的 TEM 明視野圖，圖 3.3.5 (b) 為相對應的擇區繞射圖譜，由  $\delta$ -TiN 與  $\alpha$ -Ti 的擇區繞射圖形可看到有 streaking 現象，形成原因為  $\delta$ -TiN 與  $\alpha$ -Ti 為層狀 (lamellae) 造成。圖 3.3.5 (c) 與 (d) 為  $\delta$ -TiN 與  $\alpha$ -Ti 的電腦模擬繞射圖形 ( $Z = [0\bar{1}1]_{\delta\text{-TiN}}$ 、 $Z = [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}}$ )。將這兩種晶體導晶格點的重疊，如圖 3.3.5 (e) 所示，可得知此兩晶體的方位關係為： $[0\bar{1}1]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}}$  與  $(111)_{\delta\text{-TiN}} // (0002)_{\alpha\text{-Ti}}$ 。 $(\delta$ -TiN+ $\alpha$ -Ti) 兩相區在  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 界面反應中生成，經長時間的熱處理下，由於  $\delta$ -TiN 的 N 原子持續往  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 側擴散，部分  $\delta$ -TiN 中 N 的固容量過低，而使單相的  $\delta$ -TiN 無法穩定存在 [19]，造成  $\alpha$ -Ti 在  $\delta$ -TiN 中的析出。

在  $\delta$ -TiN 和  $\alpha$ -Ti 的擇區繞射圖譜中，經由計算可以得到  $\delta$ -TiN 其晶格常數  $a = 0.427 \text{ nm}$ ，與文獻  $\delta$ -TiN 的晶格常數  $a = 0.4241 \text{ nm}$  相近[18]， $\alpha$ -Ti 其晶格常數  $a = 0.299 \text{ nm}$ 、 $c = 0.497 \text{ nm}$ ，與文獻  $\alpha$ -Ti 的晶格常數  $a = 0.2951 \text{ nm}$ 、 $c = 0.468 \text{ nm}$  相近[28]，由 SADPs 的分析結果可知其結構應為立方晶相的  $\delta$ -TiN 與六方晶相的  $\alpha$ -Ti 的層狀兩相區。

圖 3.3.6 (a) 與 (b) 為  $\delta$ -TiN 與  $\alpha$ -Ti 的原子結構，分別從  $[110]_{\delta\text{-TiN}}$  與

$[11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}}$  方向觀察。由原子結構示意圖明顯可以看出，在六方晶相  $\alpha\text{-Ti}$  中的 Ti 原子為 ABAB... 堆疊，而立方晶相  $\delta\text{-TiN}$  的 Ti 原子為 ABCABC... 堆疊，N 原子則排列在間隙位置。此種堆積情況與  $\delta\text{-TiN}/\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$  和  $\gamma\text{-TiAl}/\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$  相似，皆是 Ti、Al 與 N 層沿著最密堆積平面堆積，只是堆積順序不同。



### 3.4 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 氮化反應實驗

$\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過不同反應時間 (0.5 ~ 72 h) 的氮化反應實驗結果如表 3.4.1 所示。結果顯示在反應時間為 0.5 ~ 3 h，其生成物由表面至  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al，依序為  $\delta$ -TiN、 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。當反應時間增加至 10 h 以上， $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 消失，取而代之的是  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，並生成  $\gamma$ -TiAl 相。

圖 3.4.1 為  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 持溫 0.5、3、10、36、72 h 氮化反應後的微觀結構圖，試片表面使用 G1 膠對黏，以慢速切割機切取橫截面，經過研磨拋光再以 Kroll reagent 腐蝕。圖 3.4.1 (a) 為  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 持溫 0.5 h 氮化反應後的試片，觀察其 SEM 影像發現因為短時間的持溫，僅見到一層緻密的生成物，圖中最左側為 G1 膠，再往右側依序為  $\delta$ -TiN 的生成物，及原始基材  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al，其中生成物  $\delta$ -TiN 的厚度 250 nm，在此實驗條件下，只見到 N 原子進入  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 會先形成  $\delta$ -TiN，這是由於 N 與 Ti 的親和性優於 N 與 Al，所以會優先形成  $\delta$ -TiN [21, 22]。而  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 在 SEM 分析並未發現，這是由於反應層太小而無法輕易發現，而在後續的 TEM 分析有詳細的敘述。

將持溫時間增加為 3 h，如圖 3.4.1 (b) 所示，可以見到有兩層生成物，依序為  $\delta$ -TiN、 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，及原始基材  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al，其中生成物  $\delta$ -TiN 厚度約 300 nm， $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 約 400 nm。

將持溫時間再拉長為 10 h，如圖 3.4.1 (c) 所示，可以見到有三層生成物，圖中最左側為排列為  $\delta$ -TiN、 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN、 $\gamma$ -TiAl 的生成物，及原始基材  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al，發現隨持溫時間的增加，生成物  $\delta$ -TiN 厚度維持 300 nm，沒有明顯增加。這是由於  $\delta$ -TiN 為非計量化合物且對 N 的固容量高，造成  $\delta$ -TiN<sub>1-x</sub> 的反應層生長緩慢[9]，所以隨持溫時間增加厚度隨之遞增的

情況並不明顯；第二層生成物  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 厚度約略增加為 500 nm。根據文獻[18]表示  $\delta$ -TiN 對 Al 元原子的固容量很低，因此隨著氮化物的生成造成過多的鋁原子往基材  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 擴散，當  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 固溶過多的鋁原子相轉換成  $\gamma$ -TiAl。

當持溫時間為 36 h，如圖 3.4.1 (d) 所示，由微觀影像中發現 36 h 的表面氮化反應生成物分布情形與 10 h 相似，反應生成物厚度隨持溫時間增長而增加，其中生成物  $\delta$ -TiN 厚度約 1.5  $\mu\text{m}$ ， $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 約 800 nm， $\gamma$ -TiAl 約 1  $\mu\text{m}$ 。當持溫時間為 72 h，如圖 3.4.1 (e) 所示，生成物分布情況與 10 h 相似。

在 1000°C 的  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 氮化反應中，以 1000°C/0.5 h 為例說明 ( $\delta$ -TiN+ $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN) 兩相區和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 生成相。圖 3.4.2 (a) 為  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C 持溫 0.5 h 氮化反應後之橫截面明視野圖，在圖中顯示反應區內生成物分佈型態，使用 TEM/EDS 分析光譜與選擇區域繞射圖型來判斷各相的晶體結構與組成。

圖3.4.2 (a) 為 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al經1000°C持溫0.5 h氮化反應的TEM明視野圖，發現在 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al的表面生成( $\delta$ -TiN +  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN)兩相區與 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。圖3.4.3 (b) 為 ( $\delta$ -TiN +  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN) 兩相區的擇區繞射圖譜，從圖譜分析結果可知其結構應為六方晶相的 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN與立方晶相的 $\delta$ -TiN的層狀兩相區，並可得到其方位關係為： $[011]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$  與  $(111)_{\delta\text{-TiN}} // (0001)_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ 。 $(\delta\text{-TiN} + \tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN})$  兩相區的擇區繞射圖形可看到有 streaking 現象，形成原因為  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 與  $\delta$ -TiN 為層狀 (lamellae) 造成。

圖3.4.3 (a) 與 (b) 分別為 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN與 $\delta$ -TiN的繞射圖形示意圖，將這兩個繞射圖形重疊可得知此兩晶體的方位關係，如圖3.4.3 (c) 所示。經由 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN的繞射圖形計算可以得到其晶格常數為 $a = 0.303 \text{ nm}$ 、 $c = 1.48 \text{ nm}$ ，與文獻 [18] $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN的晶格常數 $a = 0.2994 \text{ nm}$ 、 $c = 1.361 \text{ nm}$ 相近， $\delta$ -TiN其晶格常數為 $a = 0.427 \text{ nm}$ ，與文獻[18] $\delta$ -TiN的晶格常數 $a = 0.4241 \text{ nm}$ 相近。

圖3.4.4 (a) 與 (b) 為 $\delta$ -TiN與 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN的原子結構，分別從最密堆積  $[111]_{\delta\text{-TiN}}$  與  $[0001]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$  的方向觀察，由原子結構示意圖明顯可以看出，在 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN中Ti和N的原子堆疊狀況與 $\delta$ -TiN相同。圖3.4.5 (a) 與 (b) 為分別從  $[011]_{\delta\text{-TiN}}$  與  $[11\bar{2}0]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$  方向觀察，可以明顯看出兩相的差異處，其差異為Ti、Al與N層沿著最密堆積平面方向的順序不同。立方晶相 $\delta$ -TiN的Ti原子為 ABCABC...堆疊，其中A、B、C皆為Ti原子，而N佔據 $\delta$ -TiN的間隙位置； $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN則為 AB'ABA'B...堆疊，N原子佔據間隙位置，A、B為Ti原子，A'為Al取代原來的A位置的Ti原子，B'為Al取代原來的B位置的Ti原子。

圖 3.4.6 為  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C 持溫 0.5 h 氮化反應的示意圖，如圖 3.4.6 (a) 所示，將  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 做氮化處理時，氣氛中的 N 原子經擴散進入  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 中，發生的反應如方程式 (3.4.1) 所述：



由於 Ti 原子和 N 原子的化學親和性比 Ti 原子和 Al 原子來的大，所以  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 會釋出 Ti 原子與 N 原子反應，形成 Ti-N 二元化合物  $\delta$ -TiN，完整的反應式如方程式 (3.4.2) 所述：



Schuster and Bauer [18]根據 Ti-Al-N 三元相圖在 1000°C，指出  $\delta$ -TiN 對 Al 的固容量極低 (< 2at.%)，因此造成 Al 原子往  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 內側擴散形成  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 富鋁區 (Al-rich Zone)，如圖 3.4.6 (b) 所示；隨著 N 原子持續進入  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al， $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 受到氮化生成  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN，如圖 3.4.6 (c) 所示，其反應如方程式 (3.4.3) 所列：



$\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C 持溫 0.5 h 氮化反應結果，短時間持溫造成  $\delta$ -TiN 中有過飽和的 Al，在冷卻過程中，在  $\delta$ -TiN 中析出  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，如圖 3.4.6 (c) 所示；Lu [29] 指出當 Al 含量過飽和時會使產生相變化，在  $\delta$ -TiN 中形成  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN。

圖 3.4.7 (a) 為  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C 持溫 3 h 氮化反應後之橫截面明視野圖 (BFI)，可明顯看出反應層的顯微結構分佈，生成物依序為  $\delta$ -TiN、 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN、 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN。使用選擇區域繞射圖型 (SADPs) 以及表 3.4.2 的 TEM/EDS 分析結果，來判斷各相的晶體結構與組成。圖 3.4.8 為  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C 持溫 3h 氮化反應的示意圖，其中  $\delta$ -TiN、 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的生成如方程式 (3.4.1) (3.4.2) 所列，隨著時間增加，N 原子持續進入  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN，使部分  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 氮化生成  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，如圖 3.4.8 所示，其反應如方程式 (3.4.4) 所列：



圖 3.4.9 (a) 為  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C 持溫 36 h 氮化反應後之橫截面明視野圖 (BFI)，可明顯看出反應層的反应物與生成物分佈情形及其生成的型態，使用表 3.4.3 的 TEM/EDS 分析結果與選擇區域繞射圖型 (SADPs) 來判斷各相的晶體結構與組成。圖 3.4.9 (b) 為  $\delta$ -TiN 選擇區域繞射圖型的  $Z = [001]$ ；其晶格常數  $a = 0.423$  nm，與文獻[18] $\delta$ -TiN 的晶格常數  $a = 0.4241$  nm 相近， $\delta$ -TiN 之 TEM/EDS 定量結果為 50.3 at.% Ti、0.2 at.% Al 及 49.6 at.% N，結果顯示  $\delta$ -TiN 幾乎不固溶 Al 原子。此外由於  $\delta$ -TiN 為非計量化合物，其固溶 N 的含量範圍相當大 ( $\delta$ -TiN<sub>1-x</sub>， $x < 0.5$ )，部份  $\delta$ -TiN 固溶 N 原子，達到 63.9 at.% 的 N 原子；由 SADPs 與 TEM/EDS 的分析結果可知其結構應為立方晶相的  $\delta$ -TiN。圖 3.4.9 (c) 為  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 選擇區域繞射圖型的晶帶軸 (zone axis)  $Z = [0001]$ ；其晶格常數  $a = 0.304$  nm、 $c = 1.33$  nm，與文獻[18] $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的晶格常數  $a = 0.2994$  nm、 $c = 1.361$  nm 相近， $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的 TEM/EDS 定量結果為 55.1 at.% Ti、20.4 at.% Al 及 24.5 at.% N；由 SADPs 與 TEM/EDS 的分析結果可知其結構應為六方晶相的  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN。圖 3.4.9 (d) 為  $\gamma$ -TiAl 之選擇區域繞射圖型  $Z = [111]$ ，其晶格常數  $a = 0.394$  nm、 $c = 0.407$  nm，與文獻[30] $\gamma$ -TiAl 的晶格常數  $a = 0.3976$  nm、 $c = 0.4049$  nm 相近， $\gamma$ -TiAl 的 TEM/EDS 定量結果為 43.0 at.% Ti、39.7 at.% Al 及 17.3 at.% N；由 SADPs 與 TEM/EDS 的分析結果可知其結構應為正方晶相 (Tetragonal) 的  $\gamma$ -TiAl。

圖 3.4.10 為  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過 36 h 氮化反應後的微觀結構圖與相對應的 EPMA 成份分佈圖，由 Al 的成分分布情形可發現  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在靠近界面處有一個富 Al 區。這個結果可以證明當氮化層 ( $\delta$ -TiN) 生成時 Al 是向  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 側擴散。由 Ti-Al 二元相圖可知  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 是非計量化合物(固

溶 Al 含量為 22 ~ 39 at.%)，因此當過多的 Al 原子擴散進入  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ ，而造成富鋁區  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  的產生。

圖 3.4.11 為  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  經 1000°C 持溫 36 h 氮化反應的示意圖，由於  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  釋出 Ti 原子和 N 原子反應形成  $\delta\text{-TiN}$ ，氮化層的形成產生多餘的 Al 原子，如方程式 (3.4.2) 所列，使得 Al 原子只能往  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  側移動，形成富鋁區 (Al-rich Zone)，經由 EPMA 的定性分析結果可以得到證據，如圖 3.4.10 所示；隨著氮原子持續進入基材，基材受到氮化生成  $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}$ ，如方程式 (3.4.3) 所列，當持溫時間持續增加， $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}$  受到氮化生成  $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$ ，如方程式 (3.4.4) 所列，在 1000°C/36 h 的試片中，已經沒有發現  $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}$  的存在，顯示  $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}$  已經完全變成  $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$ 。由於 Al 原子在  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  中固容量為 22 ~ 39 at.%，所以，當在  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  側的 Al 原子含量超過 39 at.% 時，過飽和的  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  產生了相轉變，開始在  $\delta\text{-TiN}$  與  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  界面處形成新 Ti-Al 二元化合物  $\gamma\text{-TiAl}$ ，如方程式 (3.4.5) 所列：



此外，隨著反應時間增加，N 原子逐漸擴散進入  $\gamma\text{-TiAl}$  中，生成  $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$ ，如方程式 (3.4.6) 所示：



Zhao *et al.* [31] 指出由於 N 原子持續進入試片內部，使生成的  $\gamma\text{-TiAl}$  固溶飽和的 N，生成  $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$ ，如方程式 (3.4.6) 所列。此時，由於氮化物對 Al 原子的固容量較低，氮化層的形成產生多餘的 Al 原子持續往試

片內部擴散，並不會堆積在  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 和  $\gamma$ -TiAl 界面，因為  $\gamma$ -TiAl 在 1000°C 時對 Al 原子的固容量範圍很廣，為 48 ~ 56 at.%，所以，富鋁區的產生導致  $\gamma$ -TiAl 的生成，且藉由  $\gamma$ -TiAl 繼續受到 N 原子的影響， $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 層繼續成長。

圖 3.4.12 為使用 Ti-Al-N 三元平衡相圖顯示  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C 持溫不同時間氮化反應的擴散路徑，由 0.5 h 的擴散路徑可知生成物有  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN、 $\delta$ -TiN。3 h 的擴散路徑從基材  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 往高氮濃度方向移動，經過  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN、 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，進入  $\delta$ -TiN 相區。36 h 的擴散路徑經由高鋁濃度的  $\gamma$ -TiAl 相區，接著，沿著 tie-line 經過  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，進入  $\delta$ -TiN 相區。由氮化反應時間增長，可知擴散路徑有往高鋁濃度方向移動的趨勢。



### 3.5 $\delta$ -TiN的鋁化反應實驗

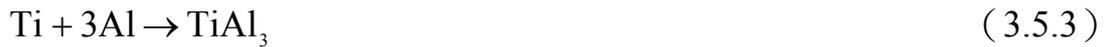
圖 3.5.1 (a) - (d) 為  $\delta$ -TiN 在 1000°C 持溫不同時間的微觀結構圖，0.5 ~ 36 h 的鋁化層厚度為 20 ~ 30  $\mu\text{m}$ ，72 h 的鋁化層厚度約為 60  $\mu\text{m}$ ，隨熱處理時間增長，鋁化層的厚度也會增加。圖 3.5.1 (e) 為圖 3.5.1 (d) 靠近  $\delta$ -TiN 側鋁化層的局部放大圖，經 SEM/EDS 分析可知其  $\text{TiAl}_3$  與  $\text{AlN}$  的分布情形。

圖 3.5.2 為  $\delta$ -TiN 經 1000°C 鋁化反應持溫不同時間的 XRD 比較，在不同時間的試片中均存在 Al、 $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\tau_2$ - $\text{Ti}_2\text{AlN}$  和  $\delta$ -TiN 相。但是在 SEM/EDS 並未發現  $\tau_2$ - $\text{Ti}_2\text{AlN}$  和 Al，所以利用 TEM/EDS 來觀察，配合表 3.5.1 可得到結果如下所述。

圖 3.5.3 (a) 為  $\delta$ -TiN 在 1000°C 經過 72 h 鋁化反應後的明視野圖，可以發現靠近  $\delta$ -TiN，有一層  $\tau_2$ - $\text{Ti}_2\text{AlN}$  生成。由  $\delta$ -TiN 與  $\tau_2$ - $\text{Ti}_2\text{AlN}$  的擇區繞射圖型分析可知其方位關係為： $[110]_{\delta\text{-TiN}} // [\bar{1}210]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$  與  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\delta\text{-TiN}} // (10\bar{1}\bar{2})_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ 。根據圖 3.4.2 (a)  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  經 1000°C 持溫 0.5 h 氮化反應中 ( $\delta$ -TiN +  $\tau_2$ - $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ) 兩相區的分析結果研判。在此處生成的  $\tau_2$ - $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ，研判應該是由於 Al 原子擴散進入  $\delta$ -TiN 側而生成。

由以上結果可知，當 Al 和  $\delta$ -TiN 反應時，產生  $\tau_2$ - $\text{Ti}_2\text{AlN}$ 、 $\text{AlN}$  和  $\text{TiAl}_3$ ，其反應方程式 (3.5.1) (3.5.2) (3.5.3) (3.5.4) 所列：





在 $\delta$ -TiN側，當Al進入 $\delta$ -TiN，Al取代N原子而生成 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，如反應方程式(3.5.1)所示。由於Al在 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN的擴散緩慢[32]，另外，文獻[32]指出在 $\gamma$ -TiAl長時間氮化反應下，當鈦或富鈦相的氮化物( $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN)生成時，會造成富鋁相(如TiAl<sub>2</sub>或 $\alpha$ -TiAl<sub>3</sub>)的產生。大部分的Al原子會累積在 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN側，由於無法穿越 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN與 $\delta$ -TiN繼續反應，造成 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN的生長緩慢，因此我們在SEM中並沒有發現 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN的生成，只在TEM的明視野圖中才見到厚度僅150 nm的 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN。

圖3.5.4 (a) 為 $\delta$ -TiN經過1000°C/72 h鋁化反應後的明視野圖，靠近 $\delta$ -TiN側的鋁化層中發現在TiAl<sub>3</sub>中析出AlN。由圖3.5.4 (b) 與 (c) 的AlN與TiAl<sub>3</sub>的擇區繞射圖譜分析，可得知其晶體結構為Hcp與Tetragonal。

Chang *et al.* [17]指出當 $\delta$ -TiN與Al在高溫下反應， $\delta$ -TiN成現不穩定狀態，易分解成Ti與N原子如反應方程式(3.5.2)所示，而易與鋁化層形成AlN與Ti-Al的介金屬化合物，可能形成的Ti-Al的介金屬化合物有TiAl<sub>3</sub>，Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>，TiAl<sub>2</sub>和 $\gamma$ -TiAl如反應方程式(3.5.3)(3.5.4)所示，文獻[32]指出在熱處理反應過程中，過多鋁原子的存在導致一些富鈦的化合物，如 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al和 $\gamma$ -TiAl，在反應中無法生成，且由於TiAl<sub>2</sub>和Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>的生成為透過以 $\gamma$ -TiAl為起始相的一連串固態/液態反應，排除TiAl<sub>2</sub>和Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>的生成的可能性，另外，從熱力學觀點，與 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al和 $\gamma$ -TiAl相較之下，TiAl<sub>3</sub>有較低的自由能，如圖3.5.6所示，由以上可以了解在Ti與Al的反應中優先形成TiAl<sub>3</sub>。

圖3.5.5(a)為 $\delta$ -TiN經過 $1000^{\circ}\text{C}/72\text{ h}$ 鋁化反應後的明視野圖，在遠離 $\delta$ -TiN鋁化層中發現純Al相與 $\text{TiAl}_3$ 共存。根據圖3.5.5 (b) Al的擇區繞射圖譜分析，計算晶格常數為 $a = 0.395\text{ nm}$ ，其結構為立方晶相。

在 $\delta$ -TiN的鋁化反應中，生成 $\text{TiAl}_3$ 、AlN和 $\tau_2$ - $\text{Ti}_2\text{AlN}$ 。Al原子進入 $\delta$ -TiN側生成 $\tau_2$ - $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ，而 $\text{TiAl}_3$ 與AlN是由於 $\delta$ -TiN分解進入鋁化層所產生的。



#### 四、結論

在 AlN/ $\alpha$ -Ti 的界面反應中，生成相依序為  $\delta$ -TiN、兩相區 ( $\delta$ -TiN+ $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN)、 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN、 $\delta$ -TiN、兩相區 ( $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN+ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al) 與  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al。經由標記實驗可知原始界面位於 AlN/ $\delta$ -TiN 之間，因此可知後續的生成物皆在  $\alpha$ -Ti 側生成。

在  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 界面反應中，生成 ( $\delta$ -TiN+ $\alpha$ -Ti) 兩相區、 $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 及  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN，顯示當反應時間增加， $\delta$ -TiN 中的 N 原子往  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 側移動。而使在  $\delta$ -TiN 本身 N 的固容量太低而無法穩定存在，而造成  $\alpha$ -Ti<sub>(N)</sub> 固溶體析出，而形成兩相區 ( $\delta$ -TiN+ $\alpha$ -Ti)。由其擇區繞射圖譜型可得到兩相的方位關係為  $[0\bar{1}1]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}}$  與  $(111)_{\delta\text{-TiN}} // (0001)_{\alpha\text{-Ti}}$ 。

在  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的氮化反應中，初期先生成  $\delta$ -TiN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN，隨著氮化反應時間增加， $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 完全形成  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN，並在  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 與  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 之間產生富鋁相  $\gamma$ -TiAl。在 1000°C/0.5 h 的  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的氮化試片表面發現 ( $\delta$ -TiN+ $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN) 兩相區，兩相的方位關係為  $[011]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$  與  $(111)_{\delta\text{-TiN}} // (0001)_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ 。

在  $\delta$ -TiN 的鋁化反應中，生成 TiAl<sub>3</sub>、AlN 和  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN。Al 原子進入  $\delta$ -TiN 側而取代  $\delta$ -TiN 中 Ti 原子的位置使生成  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN，隨著反應時間增加， $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 會慢慢轉變成  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN。因此可了解在 AlN/ $\alpha$ -Ti 的界面反應中，兩相區 ( $\delta$ -TiN+ $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN)、 $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 是由於  $\delta$ -TiN 受到鋁化所產生的。在 1000°C/72 h 的  $\delta$ -TiN 的鋁化反應中， $\delta$ -TiN 與生成相  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的方位關係為  $[110]_{\delta\text{-TiN}} // [1\bar{2}10]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$  與  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\delta\text{-TiN}} // (10\bar{1}\bar{2})_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ 。

由  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  的氮化的結果，可瞭解在  $\text{AlN}/\alpha\text{-Ti}$  的界面反應中， $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  主要受到 N 的作用而生成  $\delta\text{-TiN}$  與  $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}$ 。雖然在  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  的氮化反應還有生成  $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$  與  $\gamma\text{-TiAl}$ ，這是由於  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  氮化反應有比較多的 N 原子擴散進入造成氮化物  $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$  的生成。而釋放的 Al 原子擴散進入  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  而造成富鋁相  $\gamma\text{-TiAl}$  的生成。因此可證明  $\text{AlN}/\alpha\text{-Ti}$  的界面反應中， $\delta\text{-TiN}$ +兩相區( $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}+\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ )的生成，是由於  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  受到氮化反應而生成  $\delta\text{-TiN}$  與  $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}$ ，而釋放的 Al 原子持續擴散進入 Ti，而造成鋁化層  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  的生成厚度隨熱處理時間增加而成長。



## 五、参考文献

- [1] C. A. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity," *J. Phys. Chem. Solids*, **34** 321-35 (1973).
- [2] N. Iwase, K. Anzai, and K. Shinozaki, "Aluminum Nitride Substrates Having High Thermal Conductivity," *Toshiba Review*, **153** 49-53 (1985).
- [3] Tsuneo Ito S. Lawrence Selvaraj, Yutaka Terada, and Takashi Egawa, "AlN/AlGaIn/GaN metal-insulator-semiconductor high-electron-mobility transistor on 4 in. silicon substrate for high breakdown characteristics," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **90** 173506 (2007).
- [4] N. V. Lityuga V. S. Tsyganenko, T. V. Dubovik, G. K. Kozina, A. A. Rogozinskaya, and V. M. Panashenko, "Influence of additives of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on properties of aluminum nitride-based ceramic " *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **45** [9-10] 441-44 (2007).
- [5] D. Travessa and M. Ferrante, "The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Titanium Adhesion in the View of the Diffusion Bonding Process," *J. Mater. Sci.*, **37** 4385-90 (2002).
- [6] J. C. Feng, M. Naka, and J. C. Schuster, "Reaction Mechanism between SiC Ceramic and Titanium Foil in Solid State Bonding," *J. Japan Inst. Metals*, **59** 978-83 (1995).
- [7] R. Yue, Y. Wang, C. Chen, and C. Xu, "Interface Reaction of Ti and Mullite Ceramic Substrate," *Appl. Surf. Sci.*, **126** 255-64 (1998).
- [8] E. Faran, I. Gotman, and E. Y. Gutmanas, "Experimental Study of the Reaction Zone at Boron Nitride Ceramic-Ti Metal Interface," *Mater. Sci. Eng.*, **A288** 66-74 (2000).
- [9] M. H. El-Sayed, M. Naka, and J. C. Schuster, "Interfacial Structure and Reaction Mechanism of AlN/Ti Joints," *J. Mater. Sci.*, **32** 2715-21 (1997).
- [10] X. He, Si-Ze Yang, K. Tao, and Y. Fan, "Investigation of the Interface Reactions of Ti Thin Films with AlN Substrate," *J. Mater. Res.*, **12** [3] 846-51 (1997).
- [11] R. Yue, Y. Wang, Y. Wang, and C. Chen, "Study on Interfacial Reaction of Ti/AlN by SIMS, RBS and XRD," *Surf. Interface Anal.*, **27** 98-102 (1999).
- [12] Y. Paransky, I. Gotman, and E. Y. Gutmanas, "Reactive Phase Formation at AlN-Ti and AlN-TiAl Interfaces," *Mater. Sci. Eng.*, **A277** 83-94 (2000).
- [13] Y. M. Paransky, A. I. Berner, I. Y. Gotman, and E. Y. Gutmanas, "Phase Recognition in AlN-Ti System by Energy Dispersive Spectroscopy and Electron Backscatter Diffraction," *Mikrochim. Acta*, **134** 171-77 (2000).
- [14] M. Pinkas, N. Frage, N. Froumin, J. Pelleg, and M. P. Dariel, "Early Stages of Interface Reactions between AlN and Ti Thin Films," *J. Vac. Sci.*

*Technol.*, **20** [3] 887-96 (2002).

[15]Y. Paransky, L. Klinger, and I. Gotman, "Kinetics of Two-Phase Layer Growth during Reactive Diffusion," *Mater. Sci. Eng.*, **A270** 231-36 (1999).

[16]Y. Imanaka and M. R. Notis, "Interfacial Reaction between Titanium Thin Films and Aluminum Nitride Substrates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [6] 1547-52 (1999).

[17]L. Chang Holin Chang, Fu-Rong Chen, J. J. Kai, Eugene Tzov, Jianming Fu, Zheng Xu, J. Egermeier and Fu-Sen Chen, "High Resolution And Energy Filtering TEM Study Of Interfacial Structure And Reaction In Advanced Materials Processing," *Acta Material.*, **46** [7] 2431-39 (1998).

[18]J. C. Schuster and J. Bauer, "The Ternary System Titanium-Aluminum-Nitrogen," *J. Solid State Chem.*, **53** [2] 260-65 (1984).

[19]Annejan Bernard Kloosterman, "Surface modification of titanium with lasers," *chapter 4 Laser nitriding of titanium*, 13 (1998).

[20]P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of crystallographic Data for Intermetallic Phase*, 2nd. Materials Park, OH/ASM International, 1991.

[21]Jian Sun Bin Zhao , Jian Sheng Wu, Zhao Xin Yuan, "Gas nitriding behavior of TiAl based alloys in an ammonia atmosphere," *Scripta Materialia*, **46** 581-86 (2002).

[22]S.K. Wu C.L. Chu, "Ion nitriding of titanium aluminides with 25-53 at.% AlI: Nitriding parameters and microstructure characterization," *Surface and Coatings Technology*, **78** 211-18 (1996).

[23]Y. Teng, S. Zhu, F. Zhang, M. Li, F. Wang, and W. Wu, "Electronic Structure, Lattice Constant, Optical and Mechanical Properties for NaCl-structured Ti-Al-N by Density Functional Theory," *Physica*, **B358** 77-85 (2005).

[24]Y. S. Han, K. B. Kalmykov, S. F. Dunaev, and A. I. Zaitsev, "Phase Equilibria in the Ti-Al-N System at 1273K," *Dok. Phy. Chem.*, **396** [2] 134-37 (2004).

[25]J. Raisanen, A. Anttila, and J. Keinonen, "Diffusion of Aluminum in Ion-Implanted a-Ti," *J. Appl. Phys.*, **57** [2] 613-14 (1985).

[26]F. W. Wood and O. G. Paasche, "Dubious details of nitrogen diffusion in nitrided titanium," *Thin Solid Films*, **40** 131-37 (1977).

[27]L. Hultman, "Thermal Stability of Nitride Thin Films," *Vacuum*, **57** 1-30 (2000).

[28]J. L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, Metals part, Ohio, 1987.

- [29]C.L. Chen W. Lu, F.H. Wang, J.P. Lin, G.L. Chend and L.L. He, "Phase transformation in the nitride layer during the oxidation of TiAl-based alloy," *Scripta Materialia*, **56** 773-76 (2007).
- [30]X. P. Song W. Z. Chen, K. W. Qian, H. C. Gu, "The lamellar microstructure and fracture behavior of  $\gamma$ -based TiAl alloy produced by centrifugal spray deposition," *Mater. Sci. and Eng*, **A247** 126-34 (1998).
- [31]B. Zhao, J. Sun, J. S. Wu, and Z. X. Yuan, "Gas Nitriding Behavior of TiAl Based Alloys in an Ammonia Atmosphere," *Scripta Mater.*, **46** 581-86 (2002).
- [32]J.H. Wang L.M. Peng, H. Li, J.H. Zhao, L.H. He, "Synthesis and microstructural characterization of Ti–Al<sub>3</sub>Ti metal–intermetallic laminate (MIL) composites," *Scripta Materialia*, **52** 243-48 (2005).



表 3.1.1 AlN/  $\alpha$ -Ti 經 1000°C/3 h 氮化反應 TEM/EDS 成份表

生成相 \ 元素	Ti	Al	N
$\delta$ -TiN	50.3	2.1	47.6
$\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN	59.9	21.2	18.1

表 3.1.2  $\delta$ -TiN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 結構因子計算結果

compound	Reflection Possibly Present	Reflection Necessarily Absent
$\delta$ -TiN	h, k, and l unmixed	h, k, and l mixed
$\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN	h, k, and l unmixed (Fundamental) h, k, and l mixed (Supperllatice)	none

表 3.3.1  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C/36 h 反應 SEM/EDS 成份表

生成相	Ti	Al	N
$\delta$ -TiN	55.9	2.7	41.4
$\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN	52.3	17.6	30.1
$\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN	59.6	18.9	21.6
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al	71.2	27.4	1.4

表 3.3.2  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C/72 h 反應 SEM/EDS 成份表

生成相	Ti	Al	N
$\delta$ -TiN	53.9	0.2	45.9
$\delta$ -TiN	61.7	2.6	35.7
$\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN	62.8	15.5	21.7
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al	71.9	22.4	5.7

表 3.4.1  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過不同時間氮化反應實驗結果

反應時間 \ 生成相	$\delta$ -TiN	$\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN	$\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN	$\gamma$ -TiAl
0.5 h	√	√	√	×
3 h	√	√	√	×
10 h	√	√	×	√
36 h	√	√	×	√
72 h	√	√	×	√

√有此相存在 ×無此相存在

表 3.4.2  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C/3 h 氮化反應 TEM/EDS 成份表

生成相 \ 元素	Ti	Al	N
$\delta$ -TiN	34.9	5.8	59.4
$\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN	42.1	20.6	37.3
$\tau_1$ -Ti <sub>3</sub> AlN	49.5	17.4	33.1
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al	54.2	17.4	28.5

表 3.4.3  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C/36 h 氮化反應 TEM/EDS 成份表

生成相 \ 元素	Ti	Al	N
$\delta$ -TiN	50.2	0.2	49.6
$\delta$ -TiN(N-rich)	35.9	0.2	63.9
$\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN	55.1	20.4	24.5
$\gamma$ -TiAl	43.0	39.7	17.3
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al	71.1	28.9	

表 3.5.1  $\delta$ -TiN 經 1000°C/72 h 鋁化反應 TEM/EDS 成份表

生成相 \ 元素	Ti	Al	N
$\delta$ -TiN	48.7	0.2	51.1
$\tau_2$ -Ti <sub>2</sub> AlN	38.2	14.9	46.9
AlN	4.8	55.8	39.4
TiAl <sub>3</sub>	19.7	60.8	19.6
Al	1.1	83.7	15.2

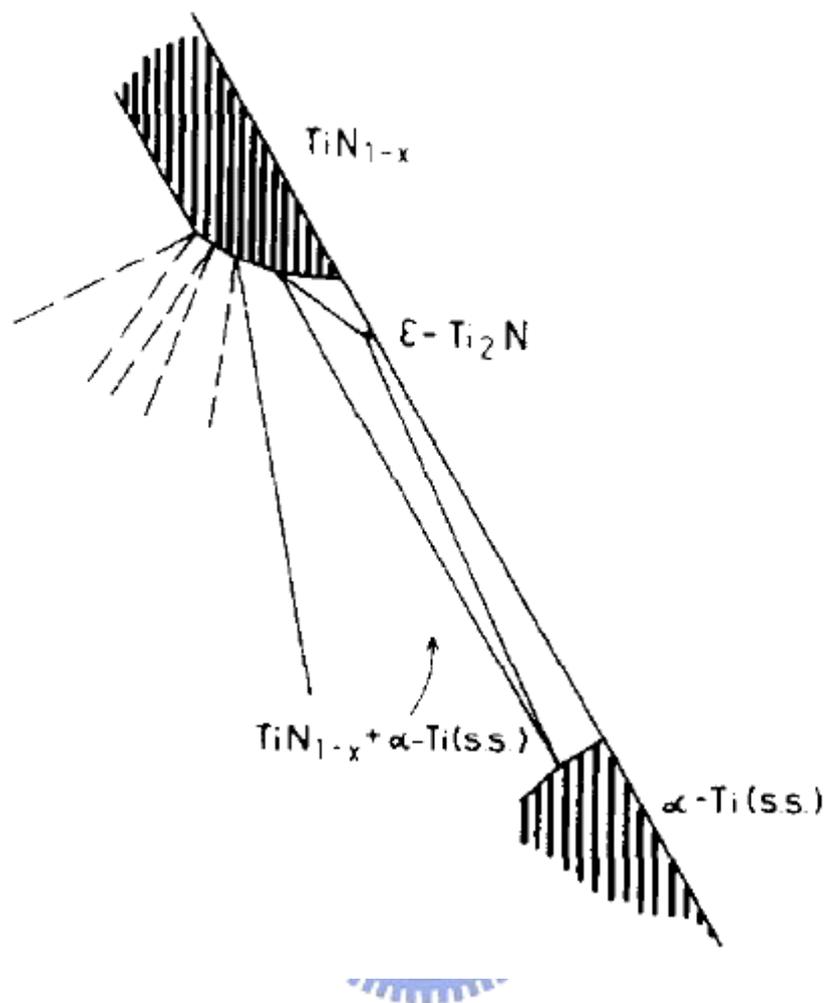


圖 1.1 1273K Ti-Al-N 三元平衡相圖在組成接近二元 Ti-N 系統的相平衡圖示。

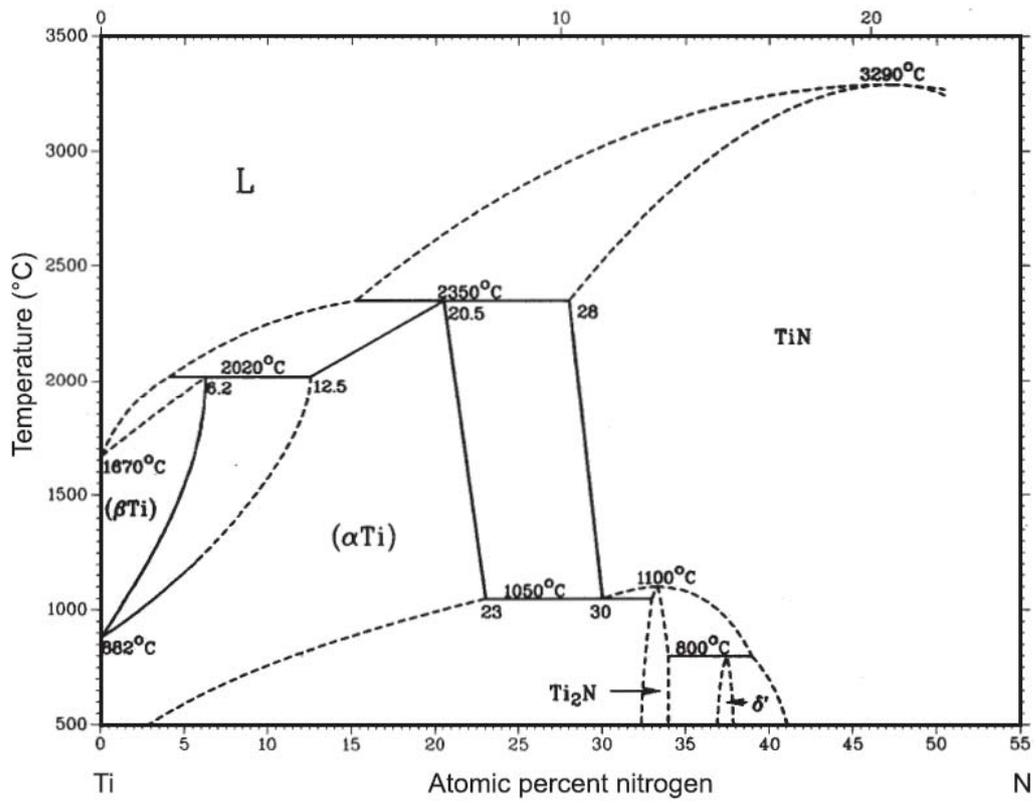


圖 1.2 Ti-N 二元平衡相圖。



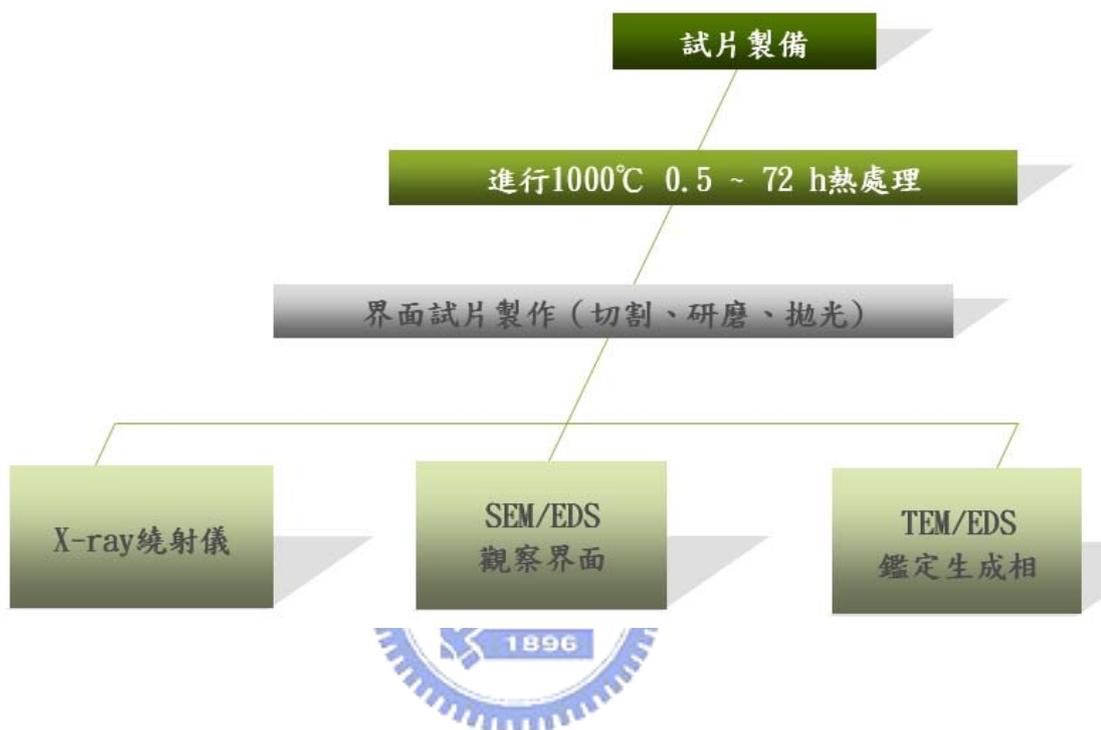


圖 2.1 實驗流程圖。

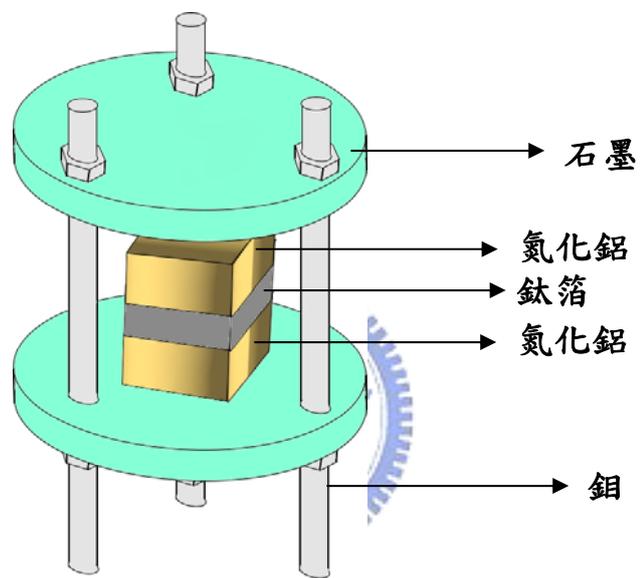


圖 2.2 夾具示意圖。

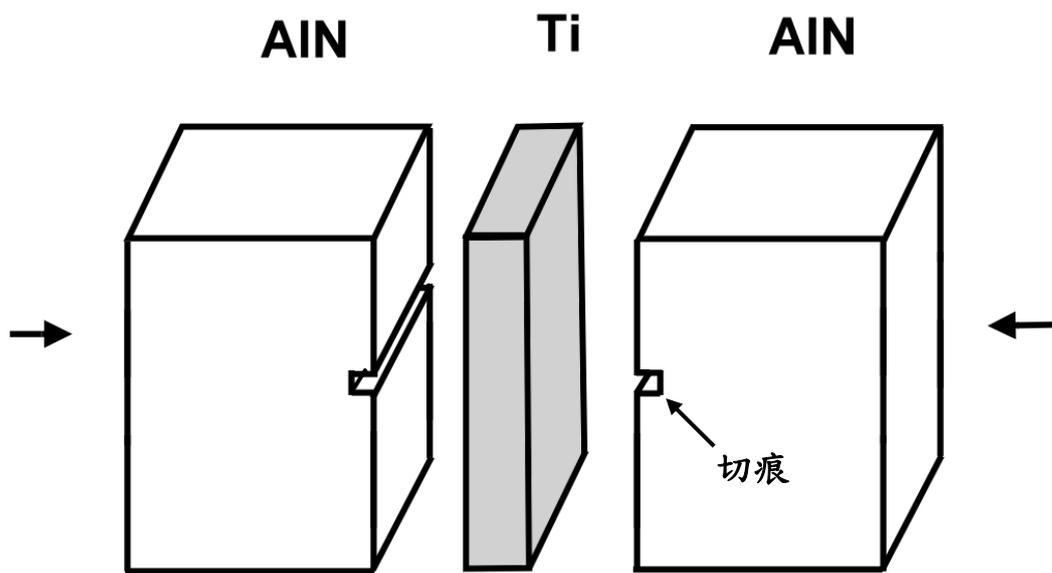


圖 2.3 製作 AIN/Ti 標記實驗之示意圖。

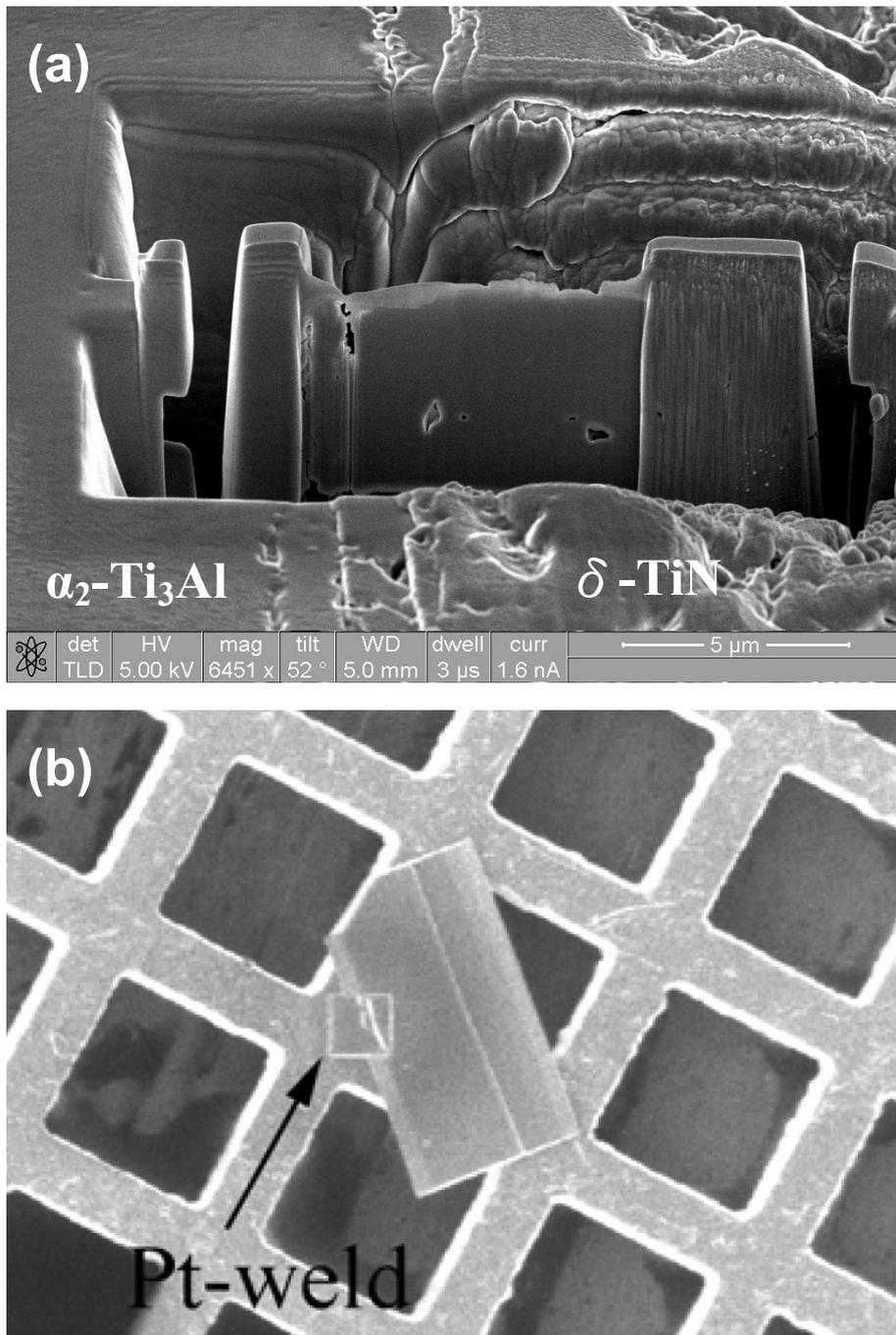


圖 2.4 使用 FIB 製備 TEM 試片。

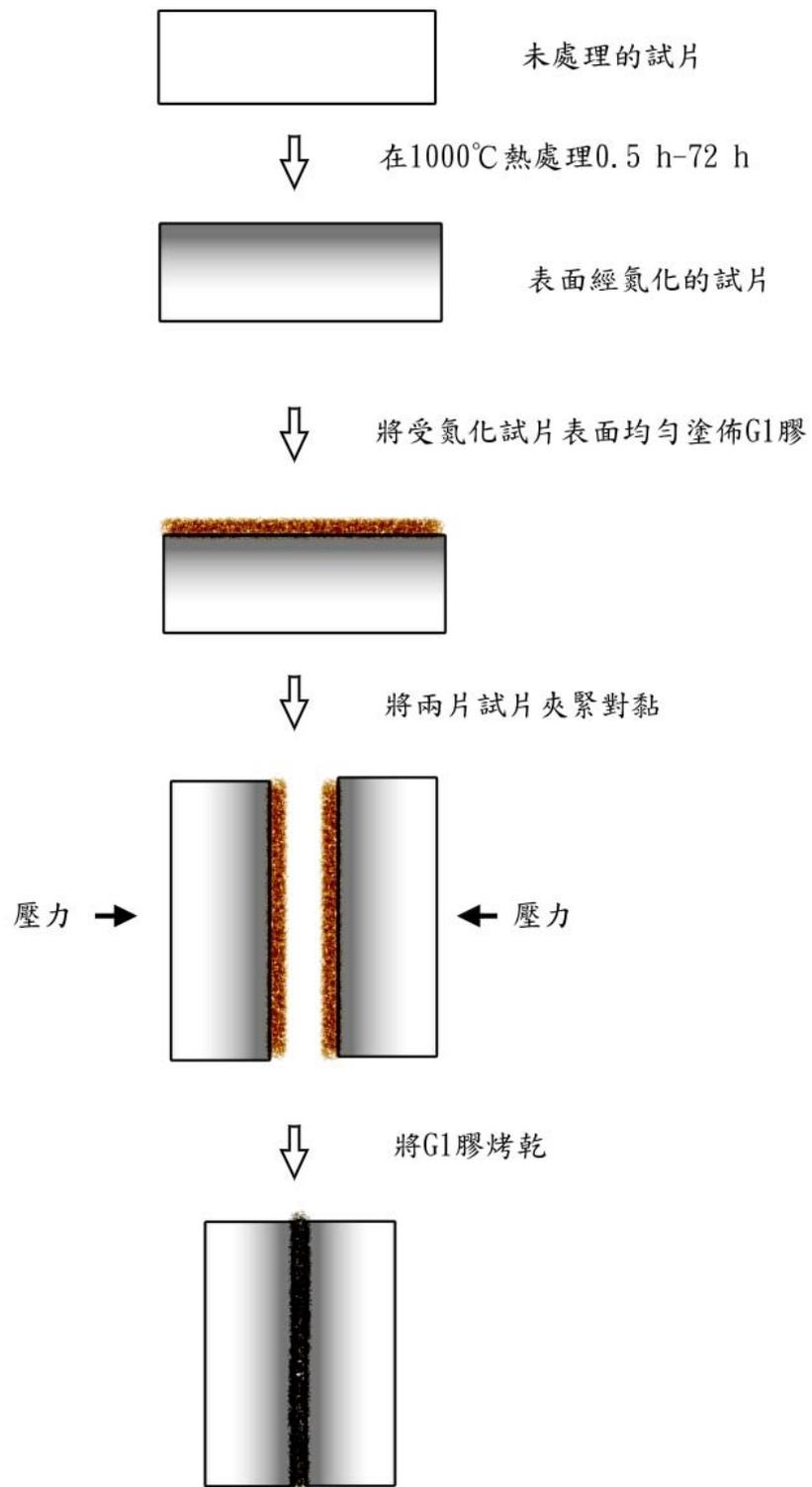
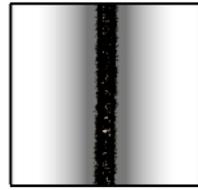


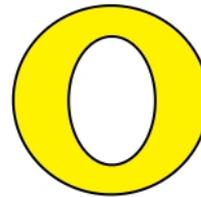
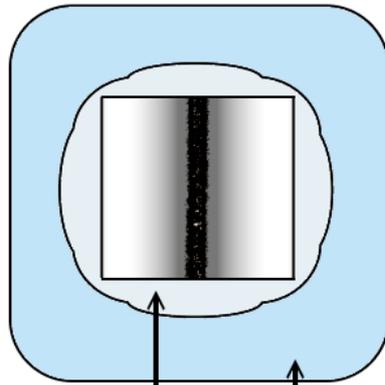
圖 2.5 氮化試片製備。



使用慢速切割機切取試片  
試片大小為 3x3x1mm



使用熱熔膠將試片黏於載玻片上  
進行機械研磨後貼上銅環

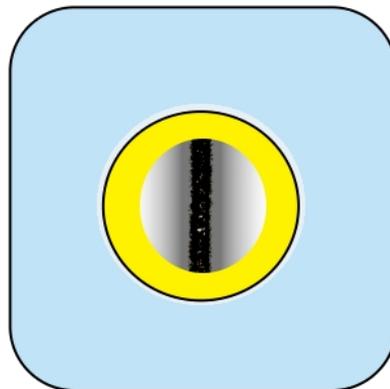


銅網

熱熔膠 載玻片



將玻片浸泡丙酮將試片取下



使用離子減薄機減薄試片



圖 2.6 TEM 試片製備。

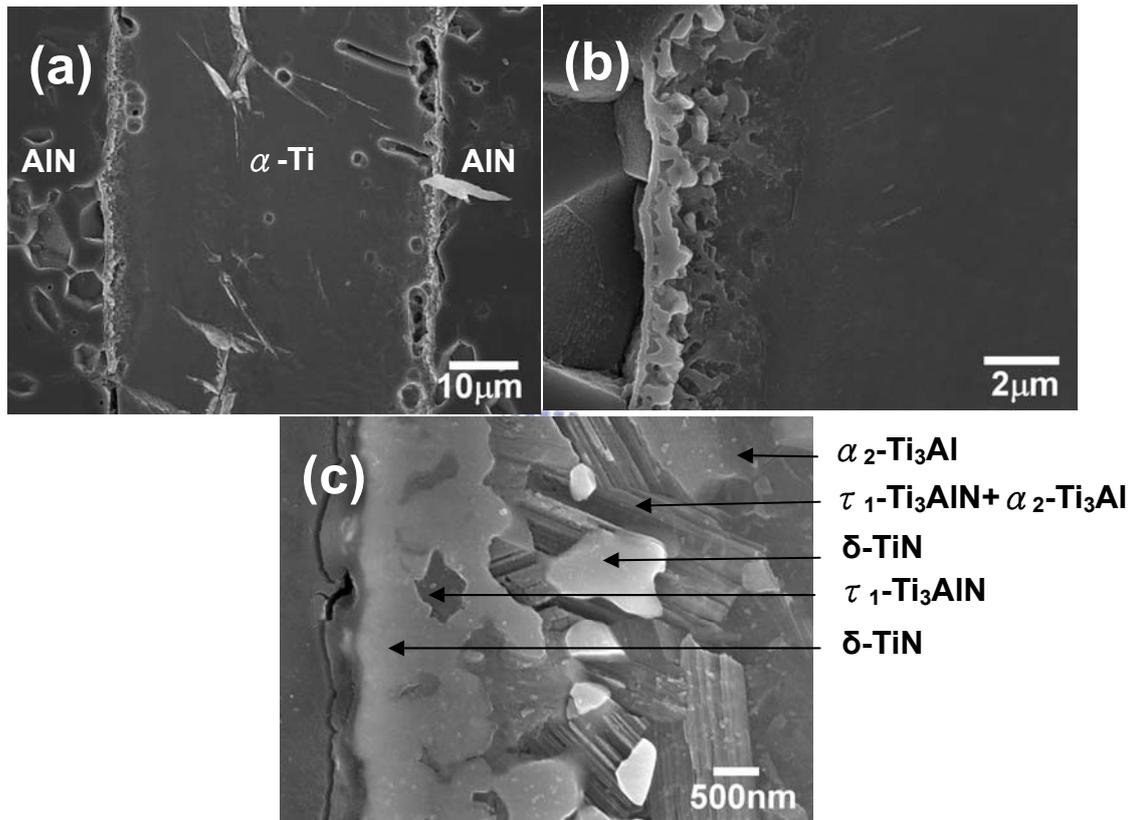


圖 3.1.1 (a) AlN/Ti/AlN 在 1000°C 經過 3 h 持溫反應後的微觀結構圖；(b)(c) 為 Fig (a) 之局部放大影像 (SEM；試片經 Kroll reagent 腐蝕)。

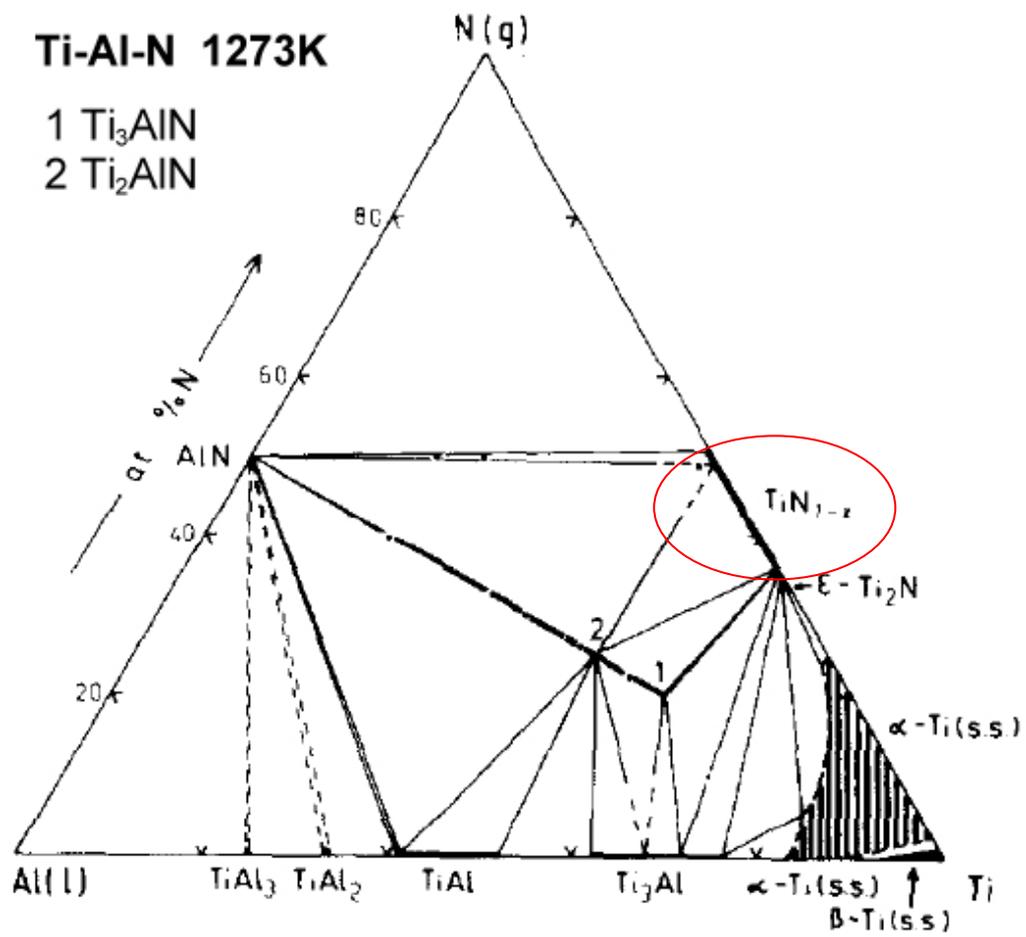


圖 3.1.2 Ti-Al-N 三元平衡相圖在 1273K。

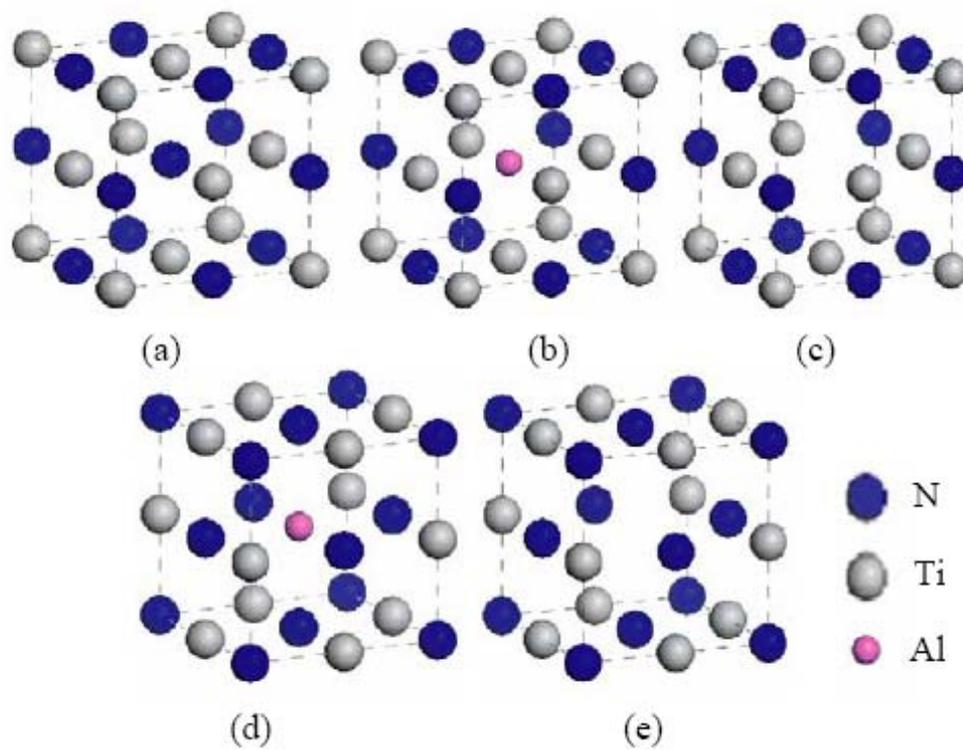


圖 3.1.3 晶格示意圖 (a) $\delta$ -TiN ; (b) $\text{Ti}_4(\text{AlN}_3)(\text{Al}_N)$  ; (c) $\text{Ti}_4\text{N}_3(v_N)$  ; (d) $(\text{Ti}_3\text{Al})\text{N}_4(\text{Al}_{\text{Ti}})$  ; (e) $\text{Ti}_3\text{N}_4(v_{\text{Ti}})$ 。

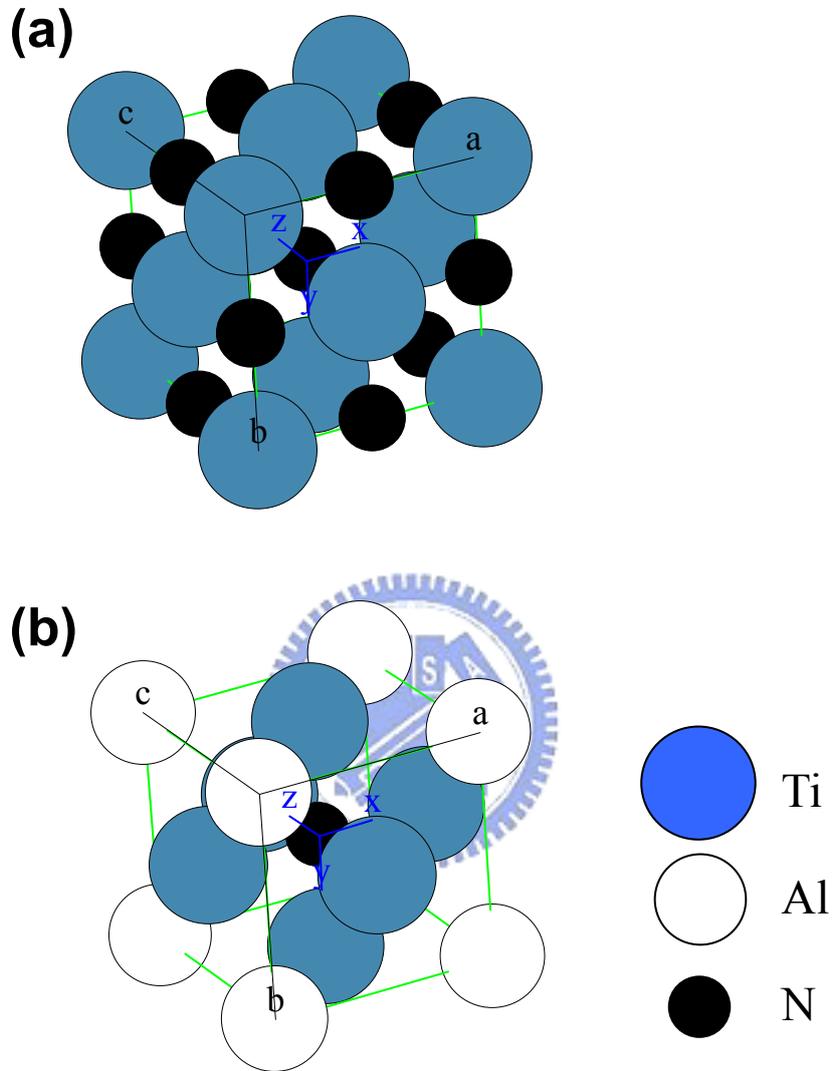


圖 3.1.4 晶格示意圖 (a)  $\delta$ -TiN ; (b)  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN

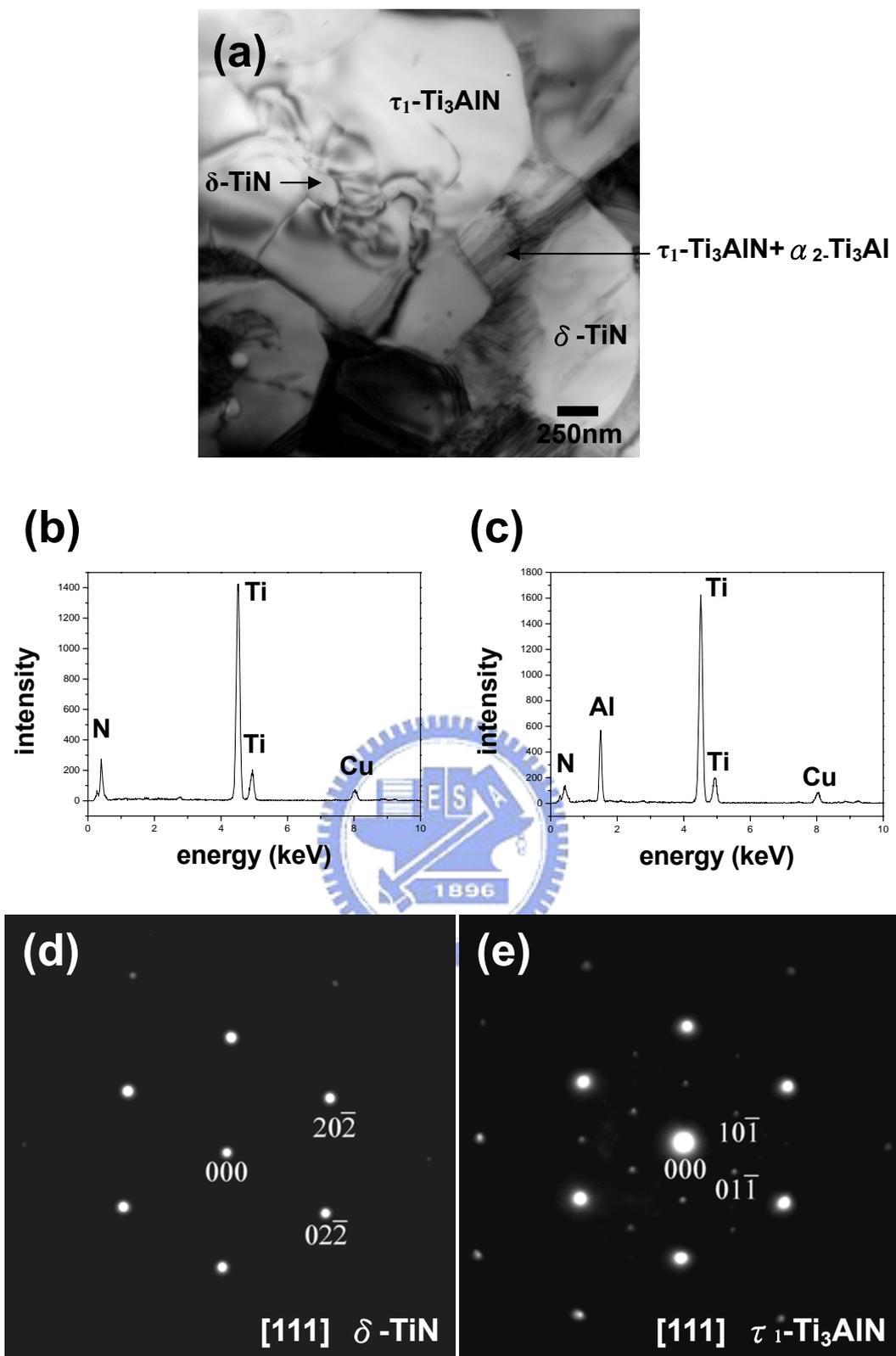


圖 3.1.5 AlN/Ti 經過 1000°C/36 h 熱處理 (a) TiN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的明視野圖; (b)  $\delta$ -TiN 的 EDS 成分分析圖譜; (c)  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的 EDS 成分分析圖譜; (d)  $\delta$ -TiN 的擇區繞射圖型 (SADPs)  $Z = [111]$ ; (e)  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的擇區繞射圖型 (SADPs)  $Z = [111]$ 。

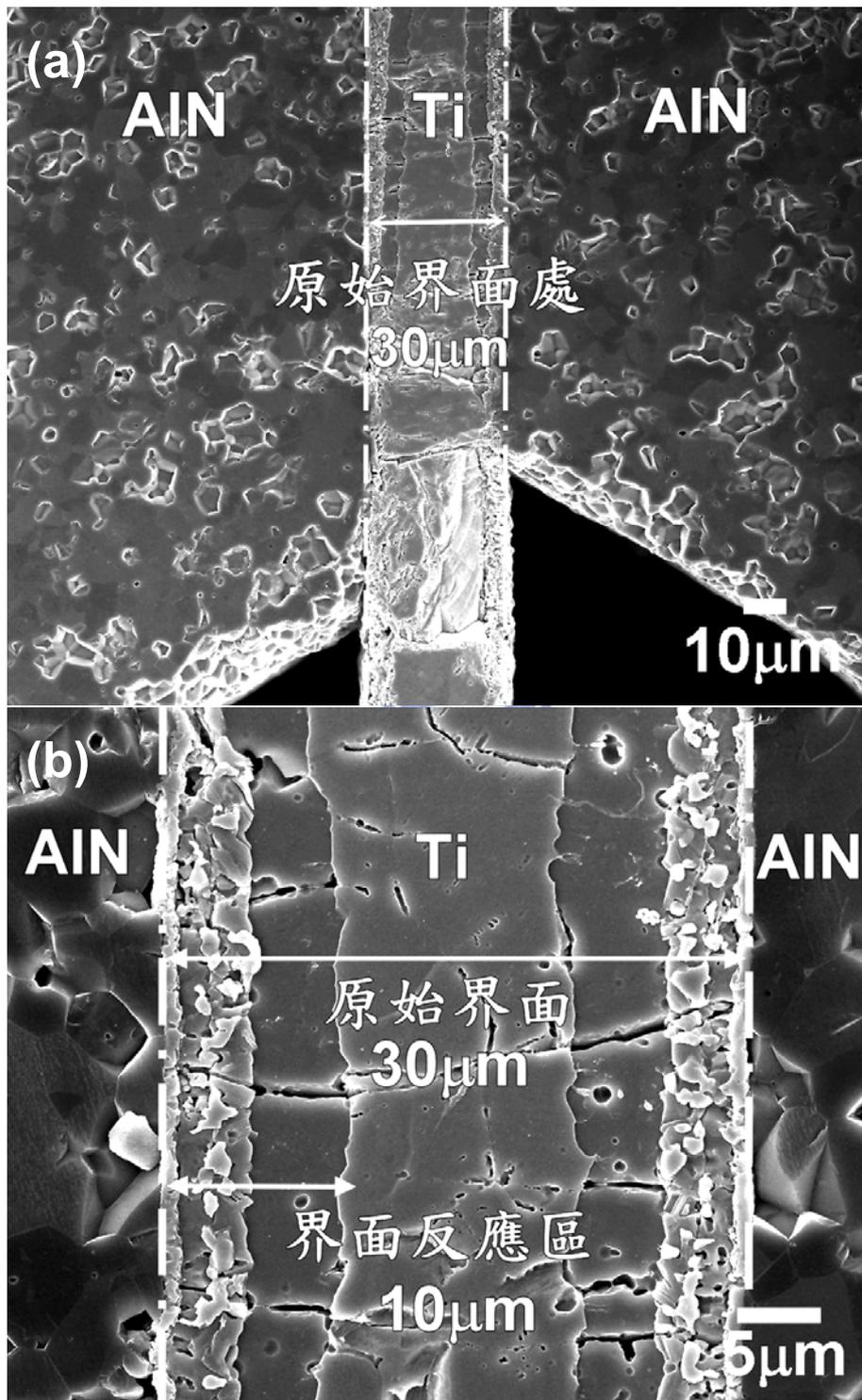


圖 3.2.1 AlN/Ti 在 1000°C 經過 72 h 擴散反應後界面微觀結構圖 (SEI; 試片經 Kroll reagent 腐蝕)。

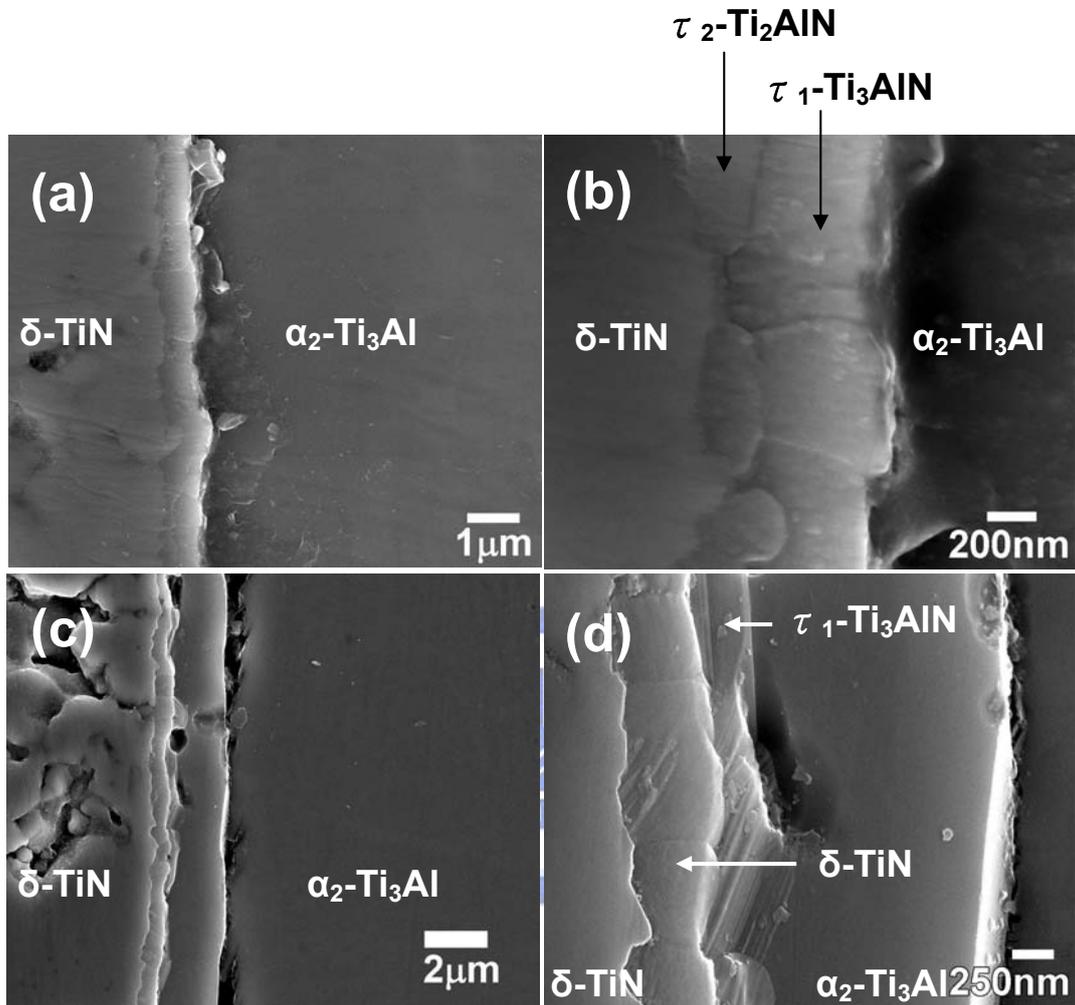


圖 3.3.1  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 分別經過 (a) 36 h ; (c) 72 h 持溫反應後的微觀結構圖 ; (b)、(d) 為相對應的局部放大圖 (SEM ; 試片經 Kroll reagent 腐蝕)。

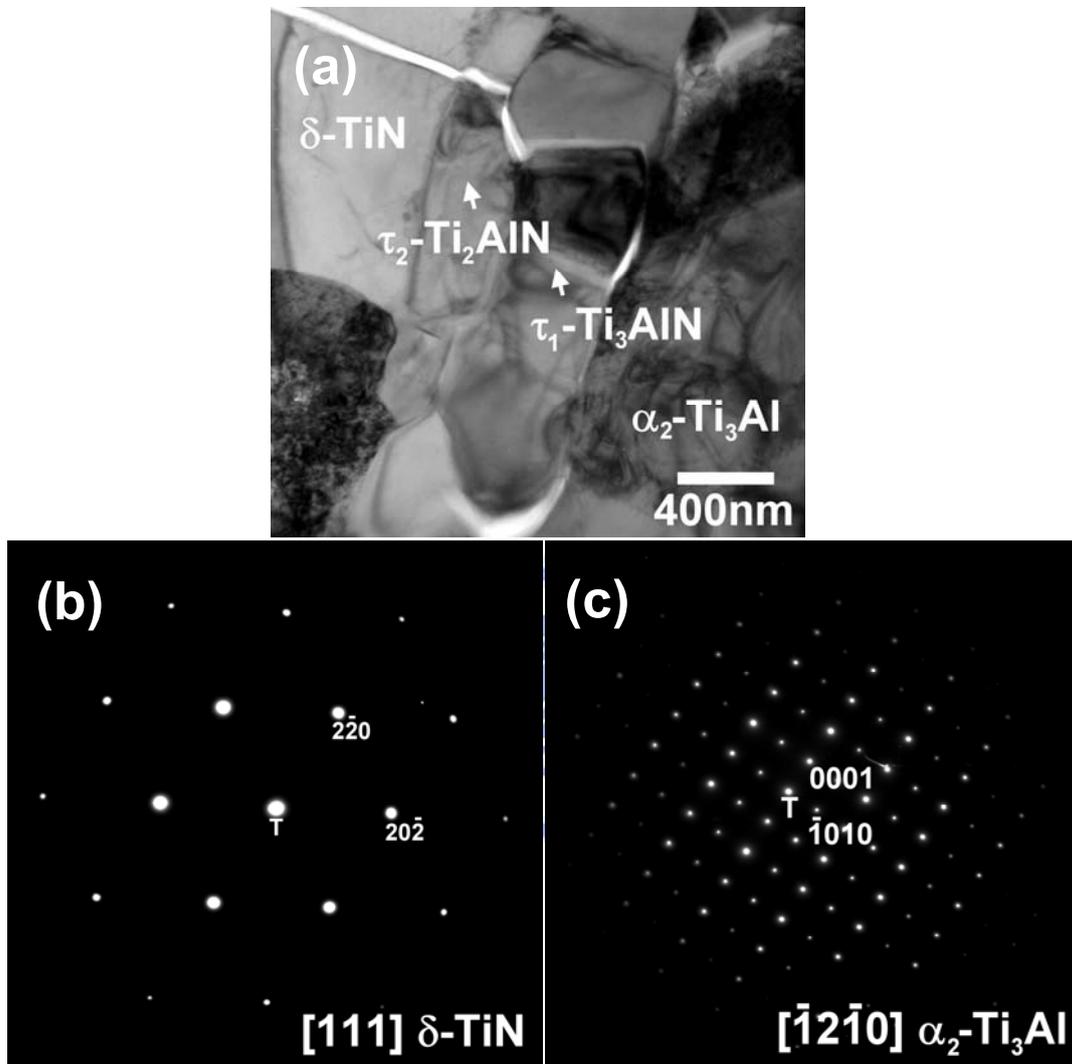


圖 3.3.2 (a)  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過 36 h 持溫反應後的明視野圖；(b)  $\delta$ -TiN 的擇區繞射圖譜  $Z=[111]$ ；(c)  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的擇區繞射圖譜  $Z=[\bar{1}2\bar{1}0]$ 。

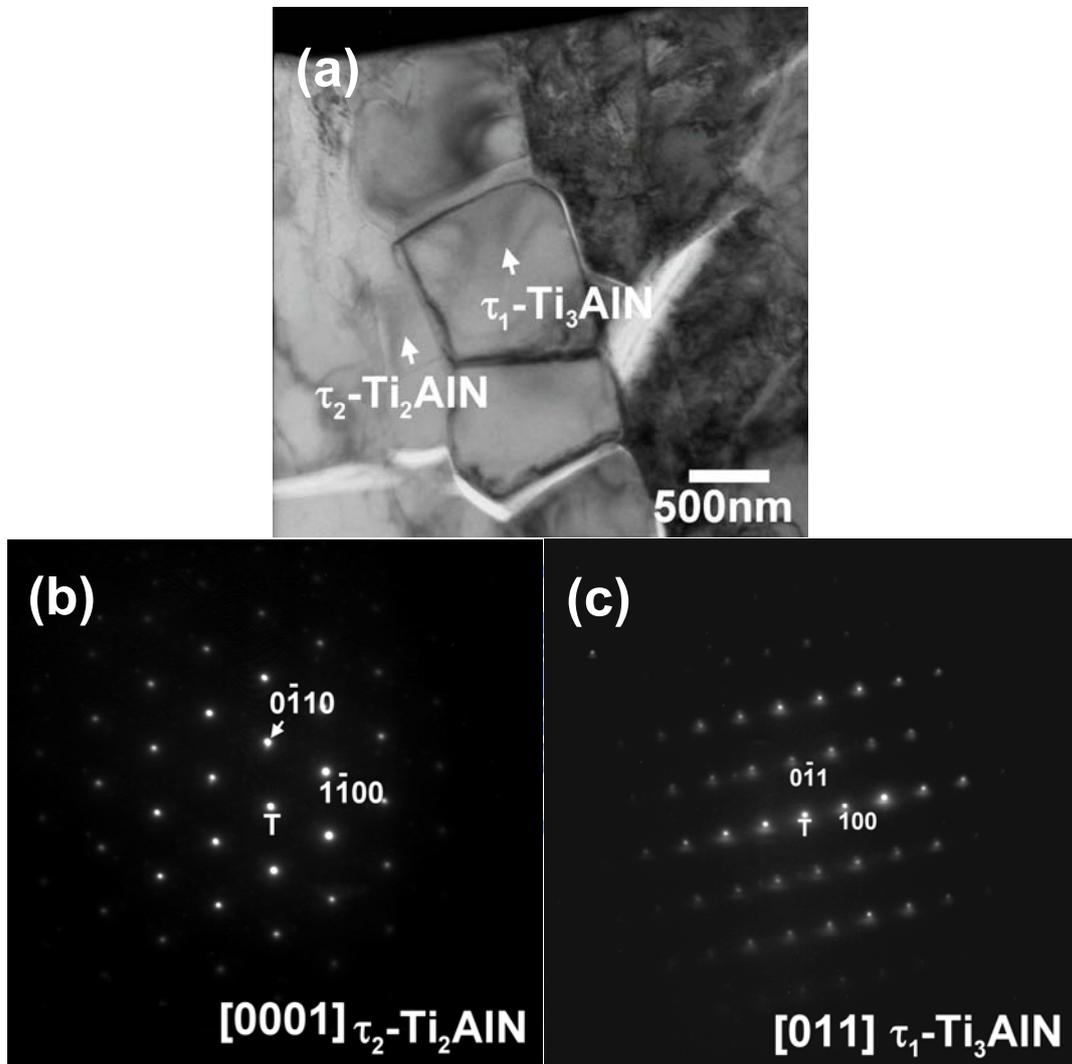


圖 3.3.3 (a)  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過 36 h 持溫反應後  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 與  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 生成相的明視野圖；(b)  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的擇區繞射圖譜  $Z = [0001]$ ；(c)  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的擇區繞射圖譜  $Z = [011]$ 。

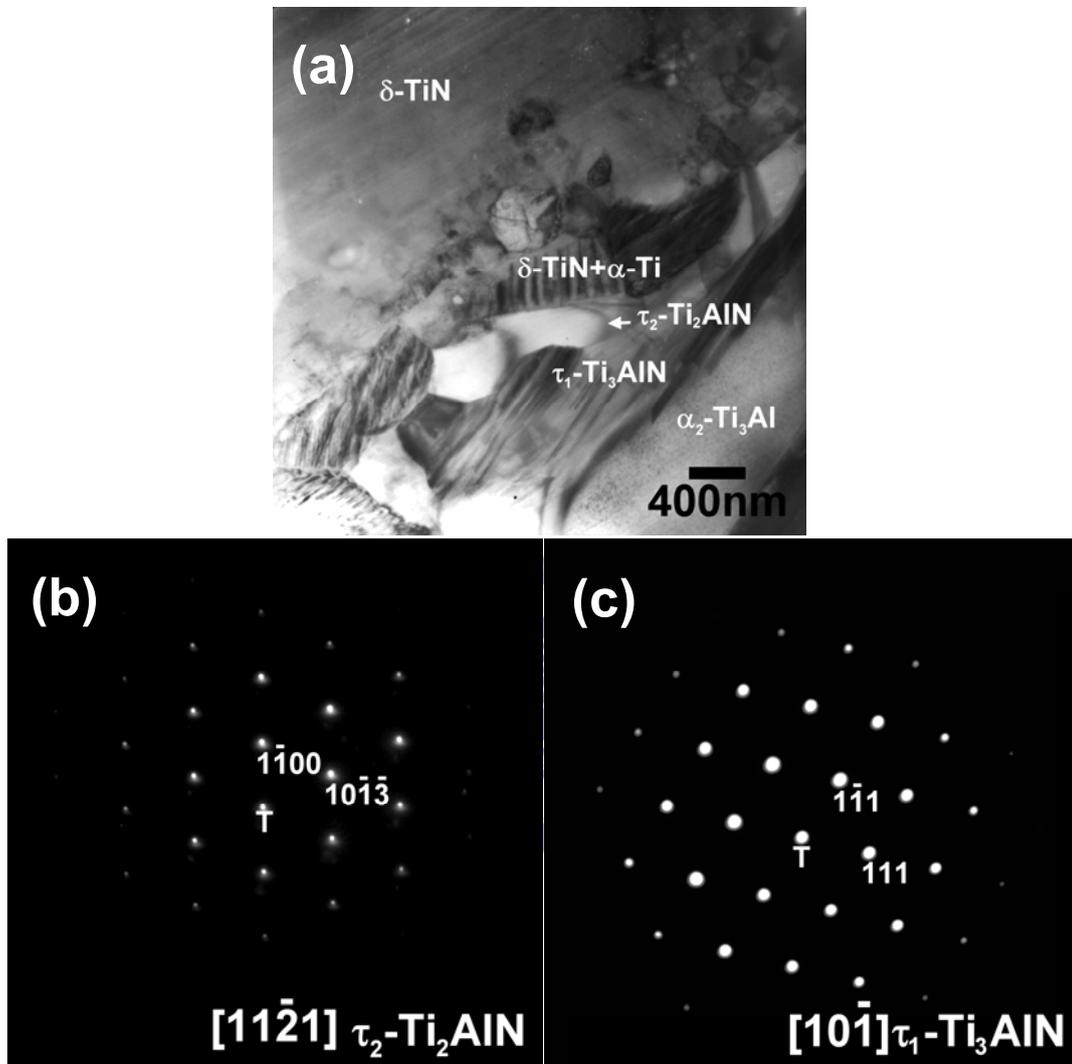


圖 3.3.4 (a)  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過 72 h 持溫反應後的明視野圖；(b)  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的擇區繞射圖譜型  $Z = [11\bar{2}1]$ ；(c)  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的擇區繞射圖譜型  $Z = [10\bar{1}]$ 。

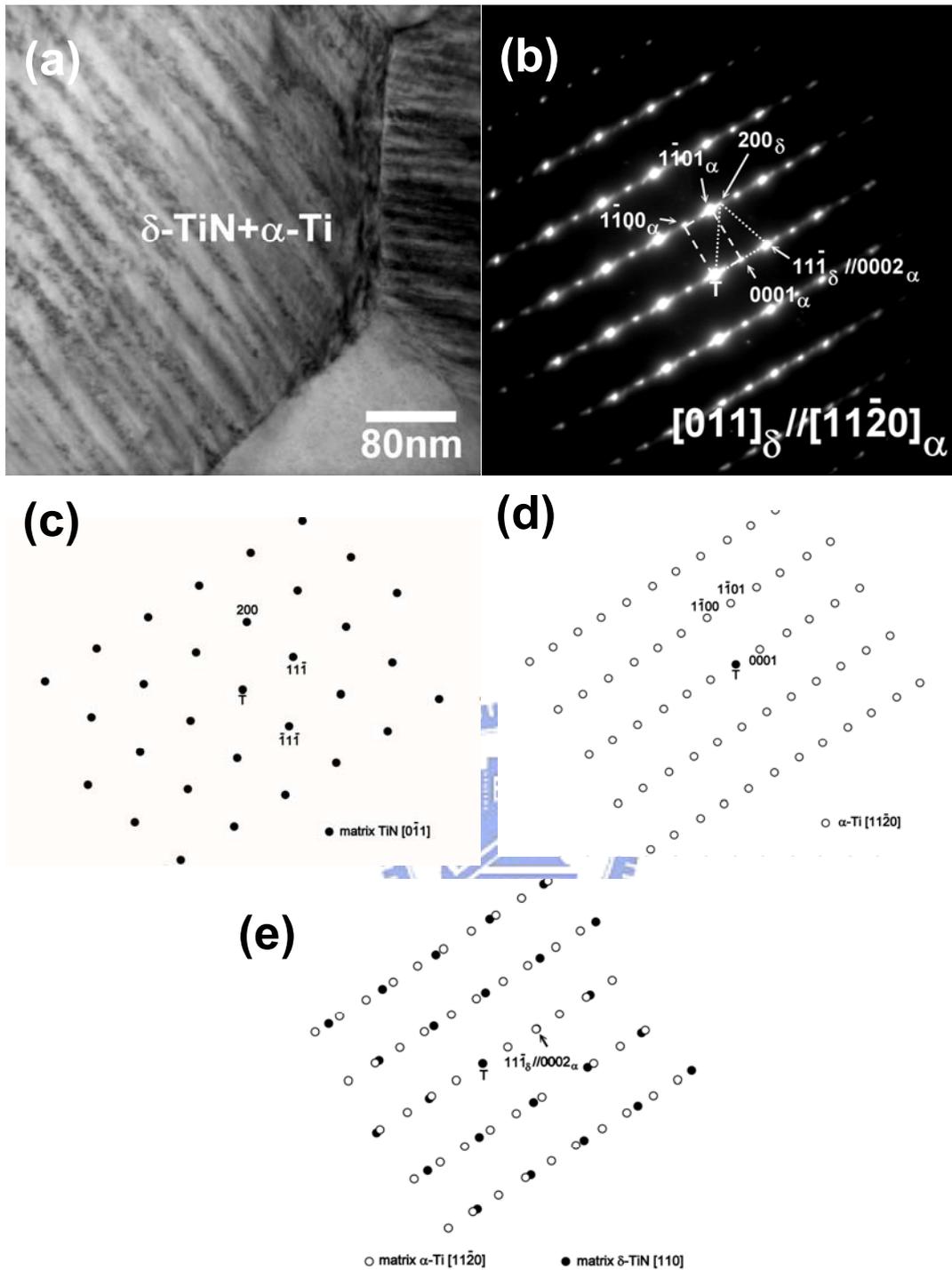


圖 3.3.5 (a)  $\delta$ -TiN/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過 72 h 持溫反應後兩相區 ( $\delta$ -TiN 與  $\alpha$ -Ti) 的明視野圖；(b)  $\delta$ -TiN 與  $\alpha$ -Ti 的擇區繞射圖譜型  $[0\bar{1}1]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}}$ ， $(111)_{\delta\text{-TiN}} // (0002)_{\alpha\text{-Ti}}$ ；(c)  $\delta$ -TiN 的擇區繞射點示意圖  $Z = [0\bar{1}1]$ ；(d)  $\alpha$ -Ti 的擇區繞射點示意圖  $Z = [11\bar{2}0]$ ；(e)  $[0\bar{1}1]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}}$  的擇區繞射點示意圖。

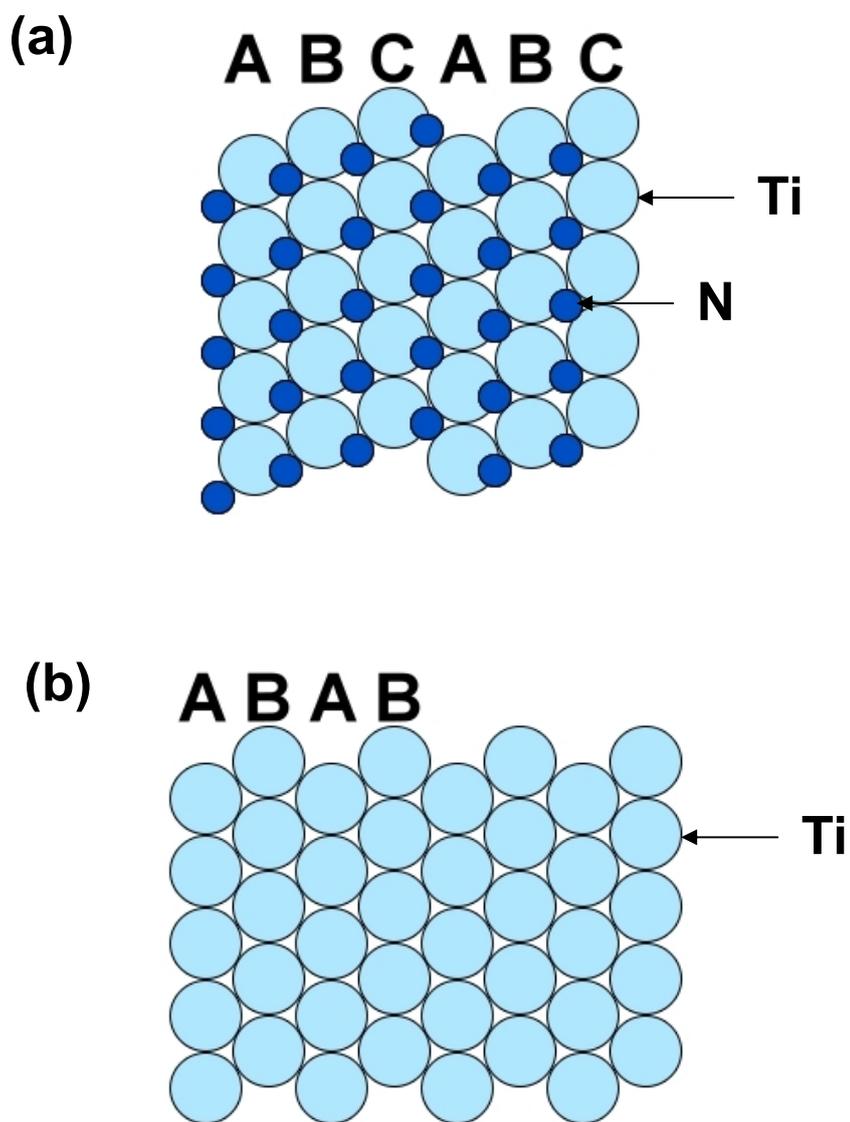


圖 3.3.6 (a)  $\delta$ -TiN 的原子結構圖  $Z = [110]$  ; (b)  $\alpha$ -Ti 的原子結構圖  $Z = [11\bar{2}0]$  。

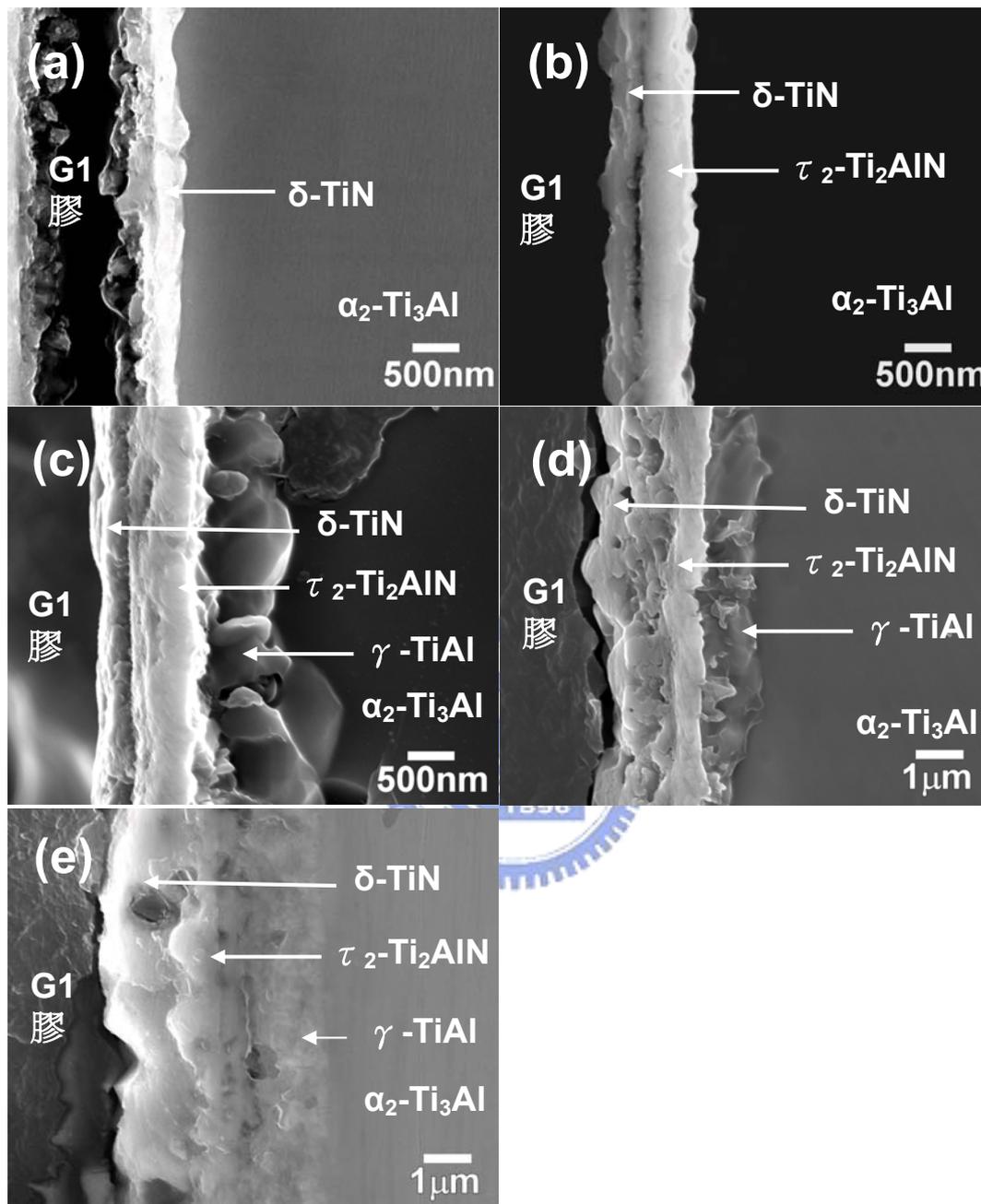


圖 3.4.1  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  在  $1000^\circ\text{C}$  經過不同時間氮化反應後的微觀結構圖 (a) 0.5 h ; (b) 3 h ; (c) 10 h ; (d) 36 h ; (e) 72 h (SEM ; 試片經 Kroll reagent 腐蝕)。

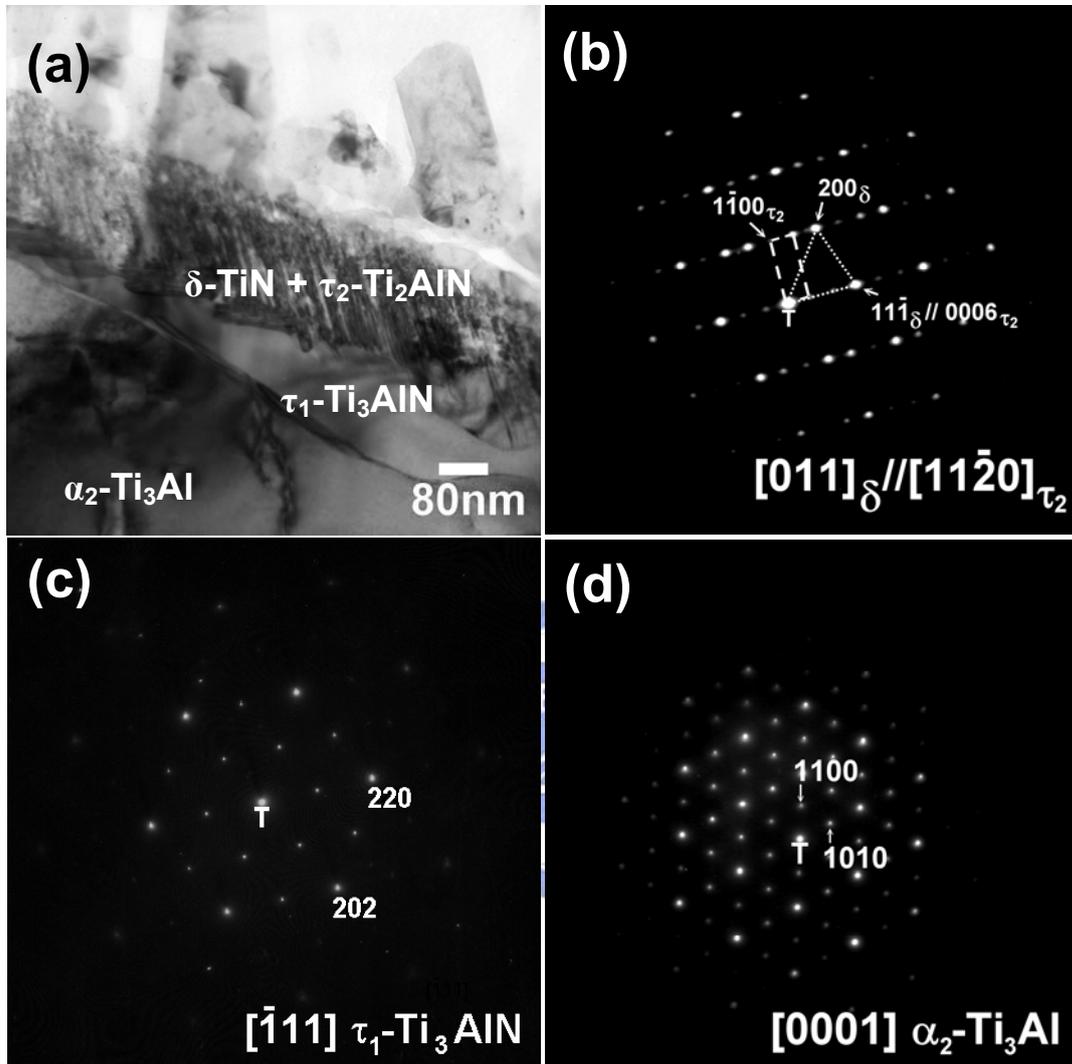


圖 3.4.2 (a)  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  經  $1000^\circ\text{C}$  持溫 0.5 h 氮化反應的明視野圖；(b)  $\delta\text{-TiN}$  與  $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$  的擇區繞射圖譜型  $[011]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ ， $(11\bar{1})_{\delta\text{-TiN}} // (0006)_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ ；(c)  $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}$  的擇區繞射點示意圖  $Z = [\bar{1}11]$ ；(d)  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  的擇區繞射點示意圖  $Z = [0001]$ 。

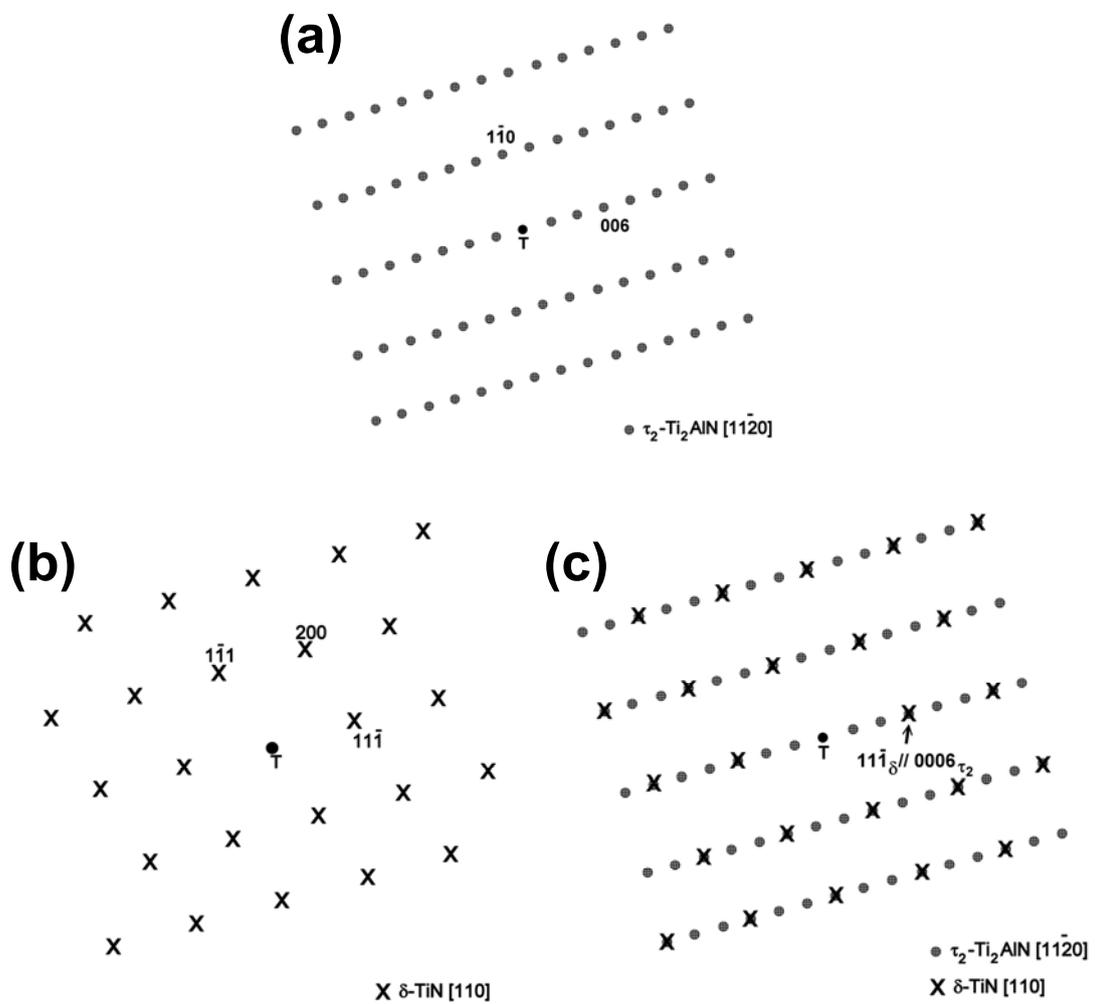
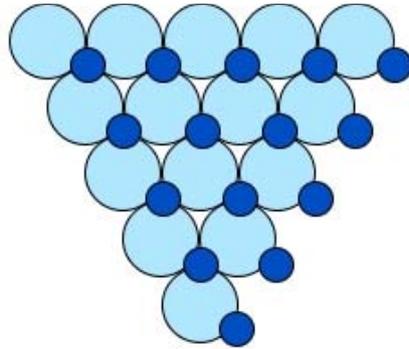


圖 3.4.3 (a)  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的擇區繞射點示意圖  $Z = [11\bar{2}0]$ ；(b)  $\delta$ -TiN 的擇區繞射點示意圖  $Z = [011]$ ；(c)  $[011]_{\delta\text{-TiN}} // [11\bar{2}0]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ ， $(11\bar{1})_{\delta\text{-TiN}} // (0006)_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$  的擇區繞射點示意圖。

(a)      ○ Al   ● N   ● Ti



(b)

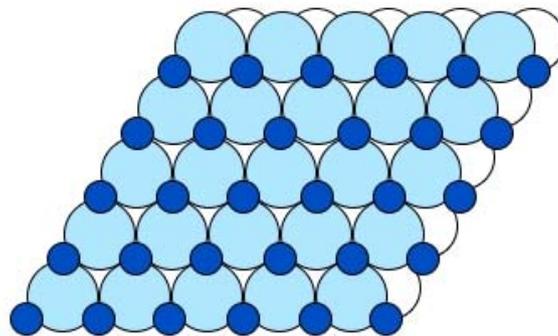


圖 3.4.4 (a) $\delta$ -TiN 的原子結構圖， $Z=[111]$ ；(b) $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的原子結構圖， $Z=[0001]$ 。

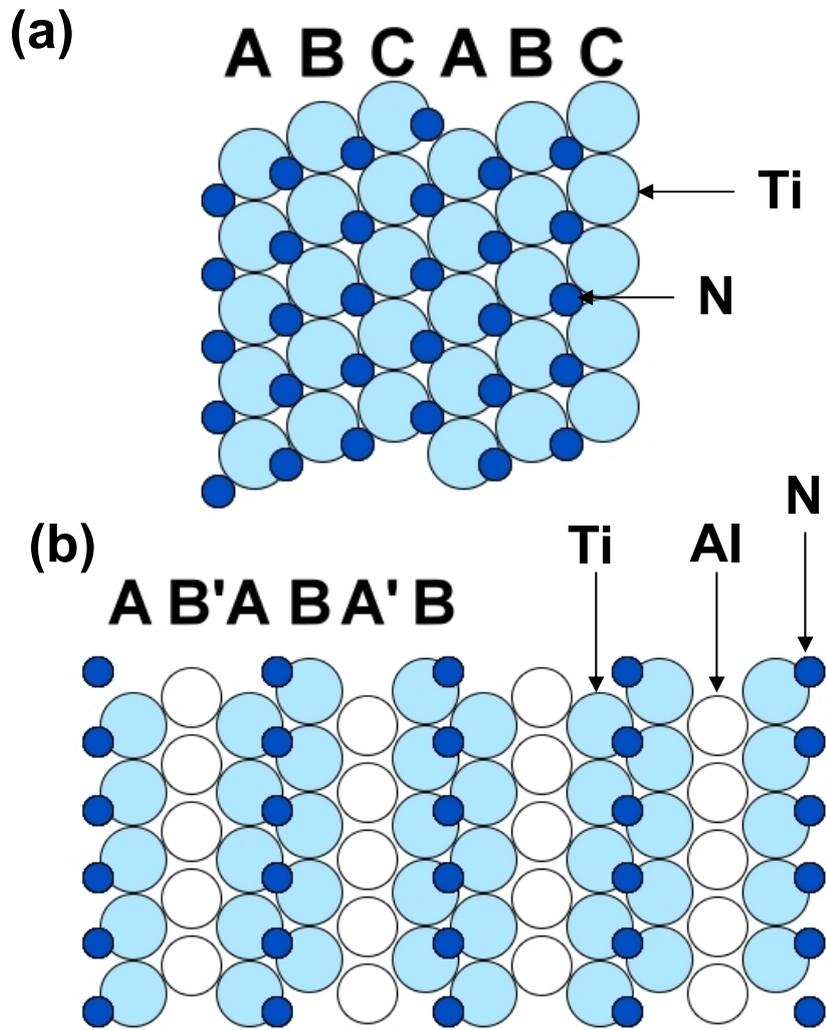


圖 3.4.5 (a)  $\delta$ -TiN 的原子結構圖  $Z = [011]$ ; (b)  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的原子結構圖  $Z = [11\bar{2}0]$ 。

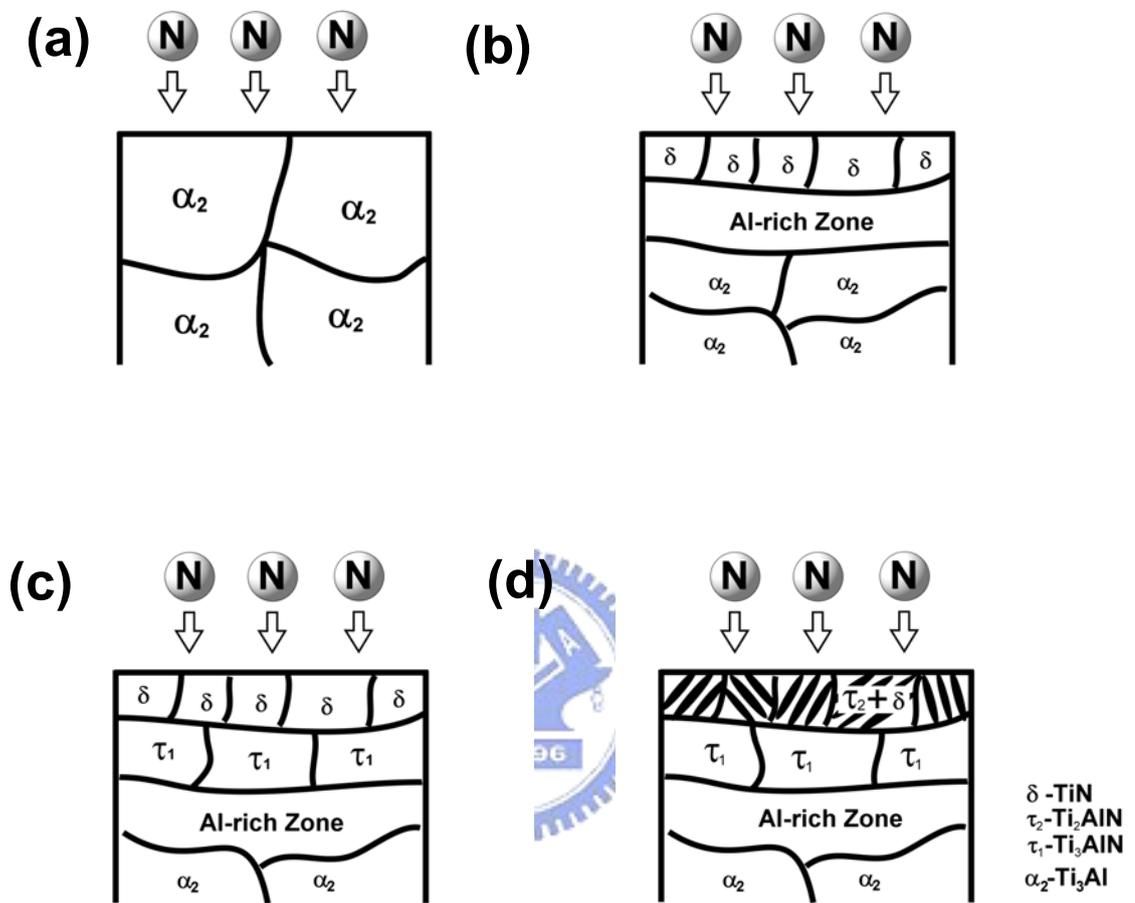


圖 3.4.6  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  經  $1000^\circ\text{C}$  持溫 0.5 h 氮化反應的示意圖。

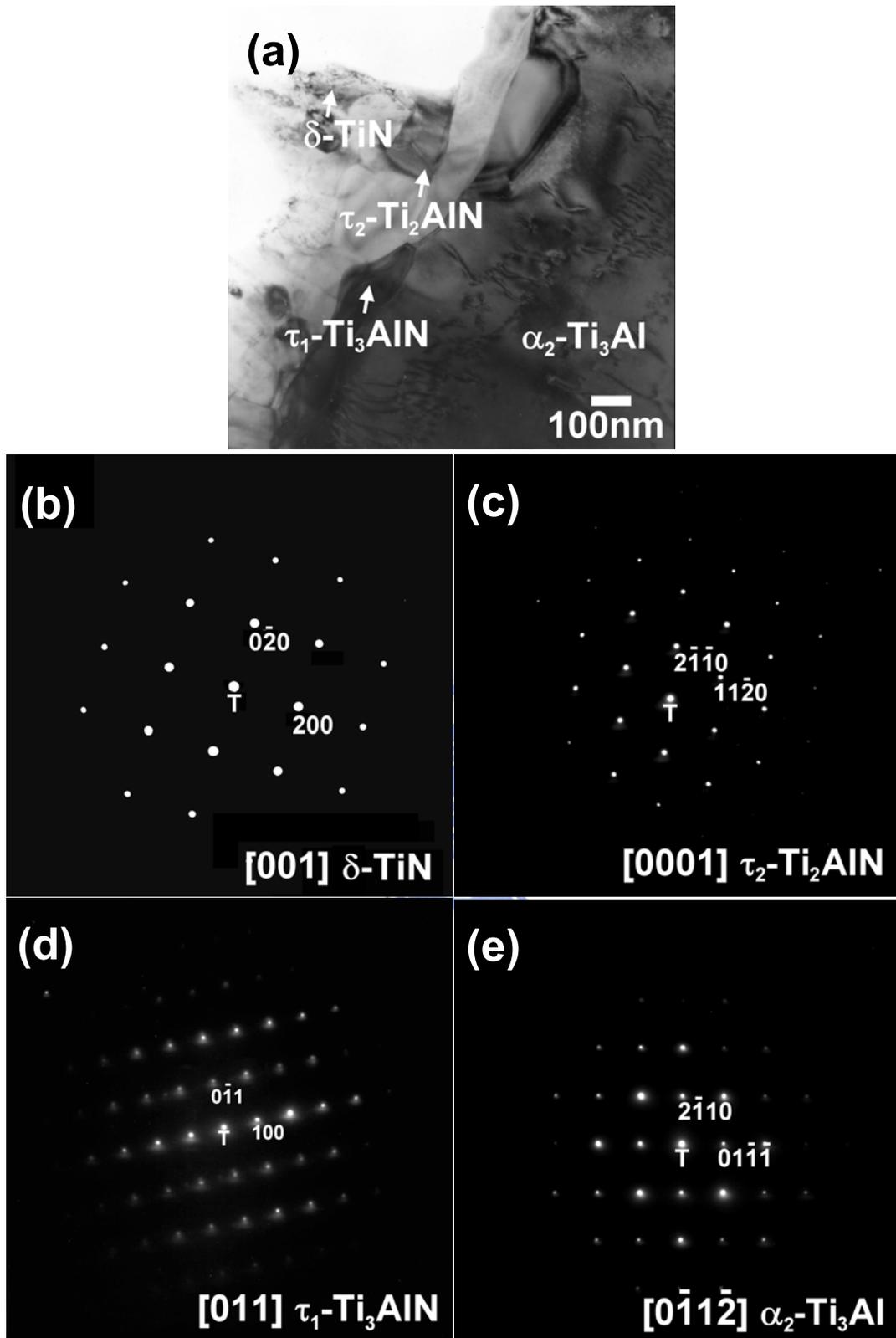


圖 3.4.7 (a)  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  經  $1000^\circ\text{C}$  持溫 3 h 氮化反應的明視野圖; (b)  $\delta\text{-TiN}$  的擇區繞射圖譜型  $Z = [001]$ ; (c)  $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}$  的擇區繞射圖譜型  $Z = [0001]$ ; (d)  $\tau_1\text{-Ti}_3\text{AlN}$  的擇區繞射圖譜型  $Z = [011]$ ; (e)  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  的擇區繞射圖譜型  $Z = [0\bar{1}1\bar{2}]$ 。

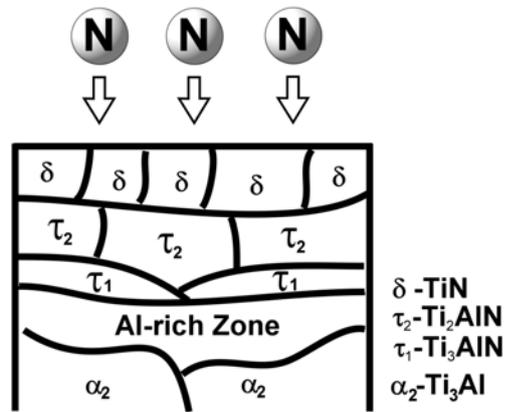


圖 3.4.8  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  經  $1000^\circ\text{C}$  持溫 3 h 氮化反應的示意圖。



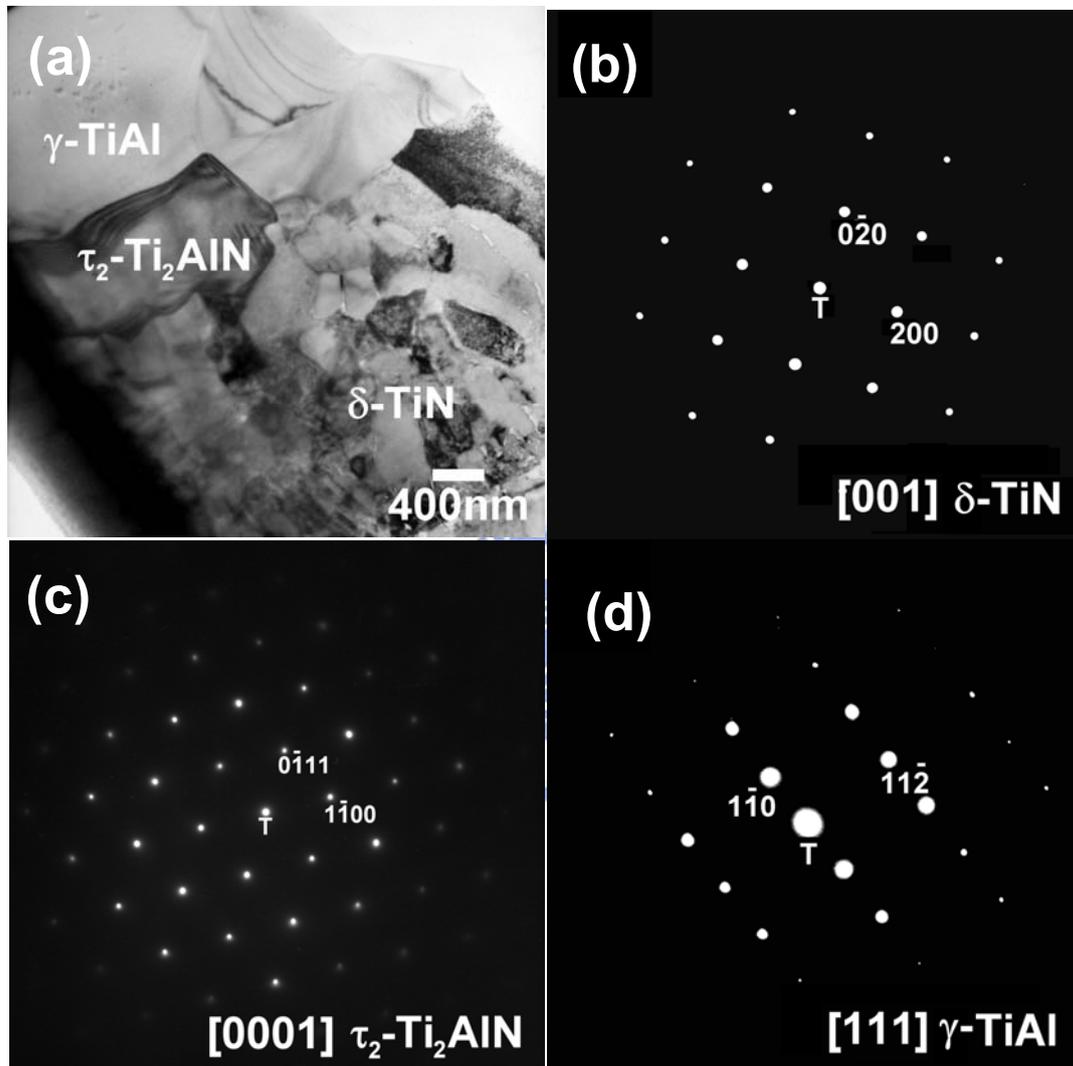


圖 3.4.9 (a)  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 經 1000°C 持溫 36 h 氮化反應的明視野圖；(b)  $\delta$ -TiN 的擇區繞射圖譜型  $Z=[001]$ ；(c)  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的擇區繞射圖譜  $Z=[0001]$ ；(d)  $\gamma$ -TiAl 的擇區繞射圖譜  $Z=[111]$ 。

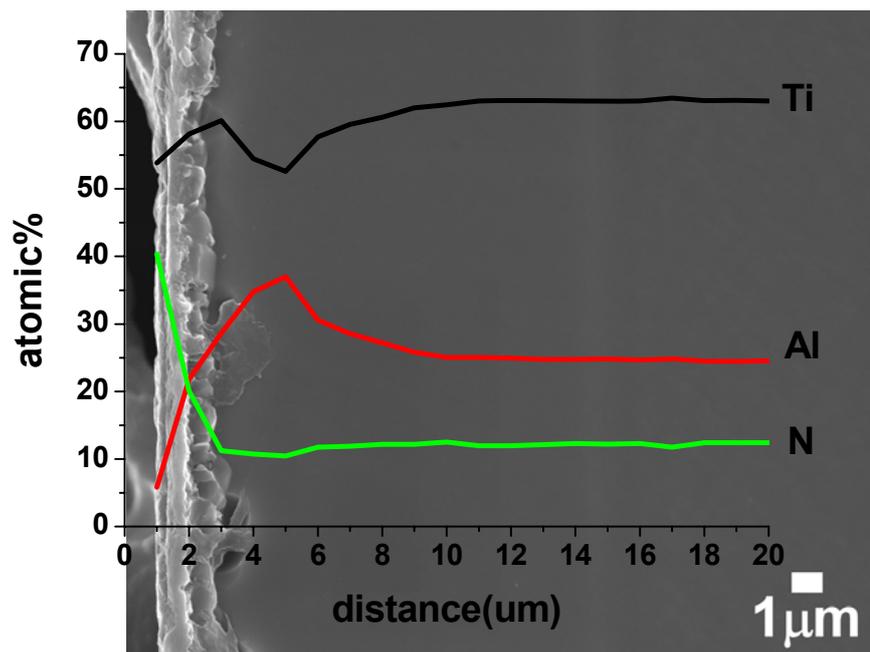


圖 3.4.10  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 在 1000°C 經過 36 h 氮化反應後的微觀結構圖與相對應的 EPMA EDS 定性分析結果。

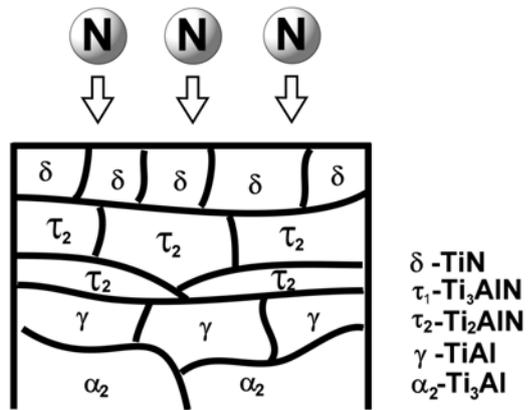
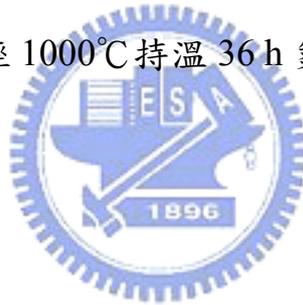


圖 3.4.11  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  經  $1000^\circ\text{C}$  持溫 36 h 氮化反應的示意圖。



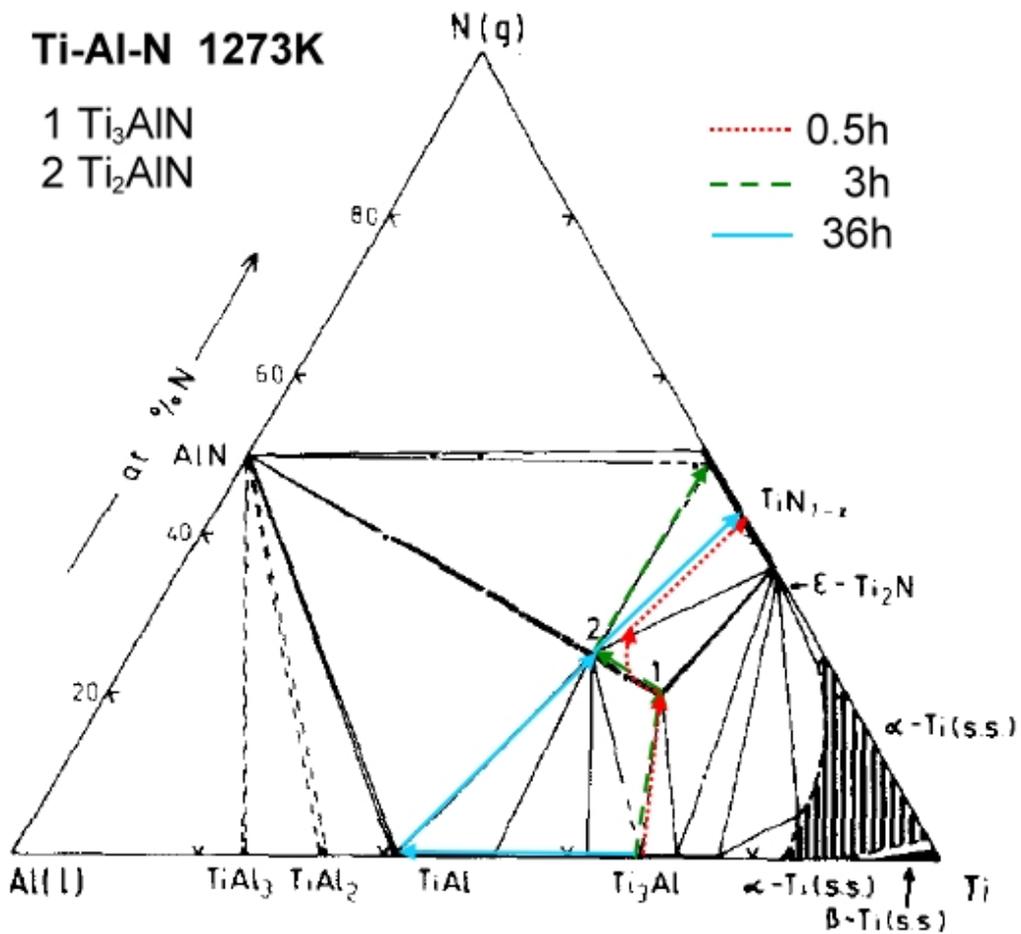


圖 3.4.12 在 Ti-Al-N 三元相圖表示  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  在  $1000^\circ\text{C}$  持溫不同時間氮化反應的擴散路徑。

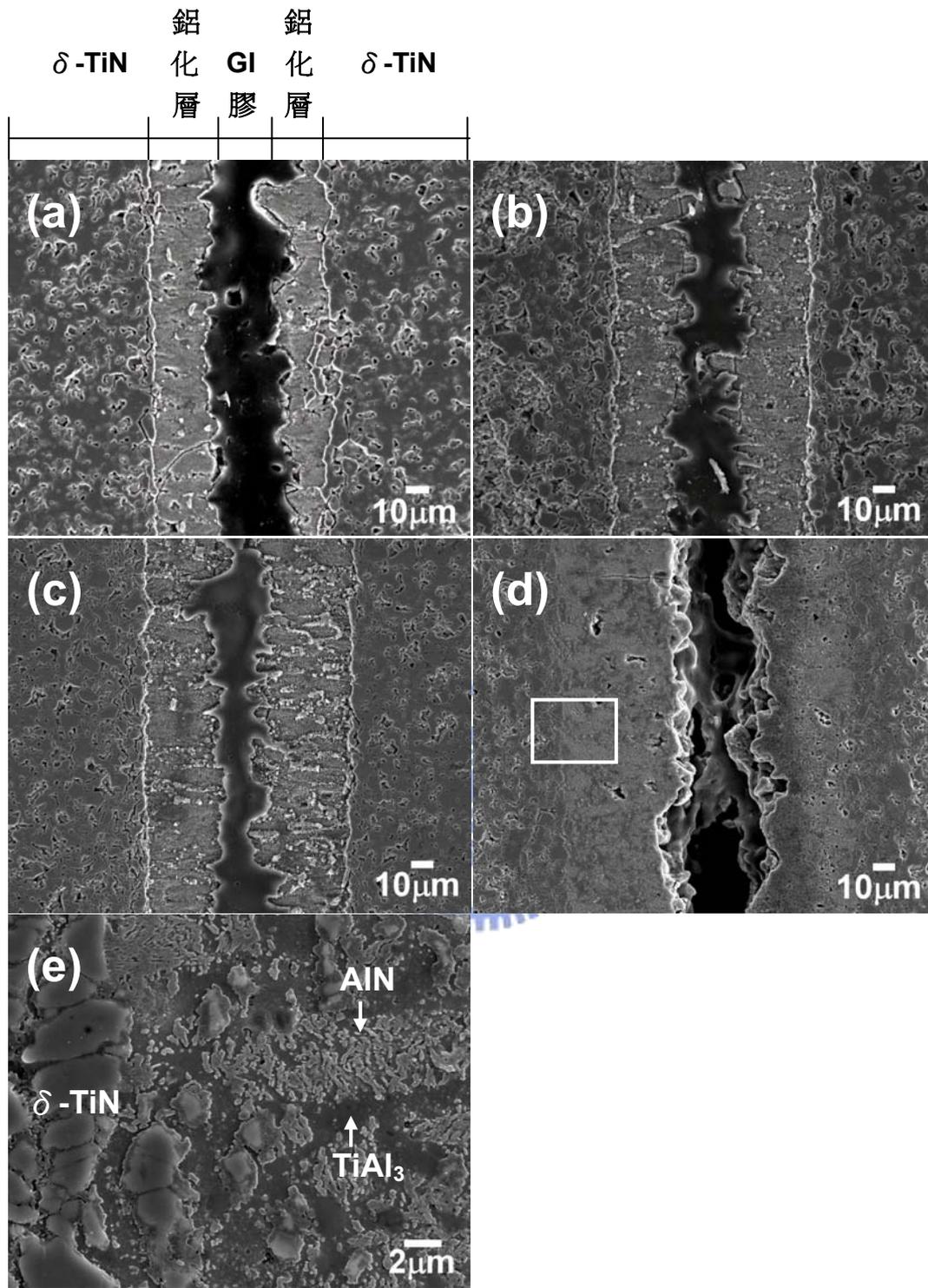


圖 3.5.1  $\delta$ -TiN 在 1000°C 持溫不同時間的微觀結構圖 (a) 0.5 h; (b) 3 h; (c) 36 h; (d) 72 h; (e) 為 (d) 的局部放大圖。

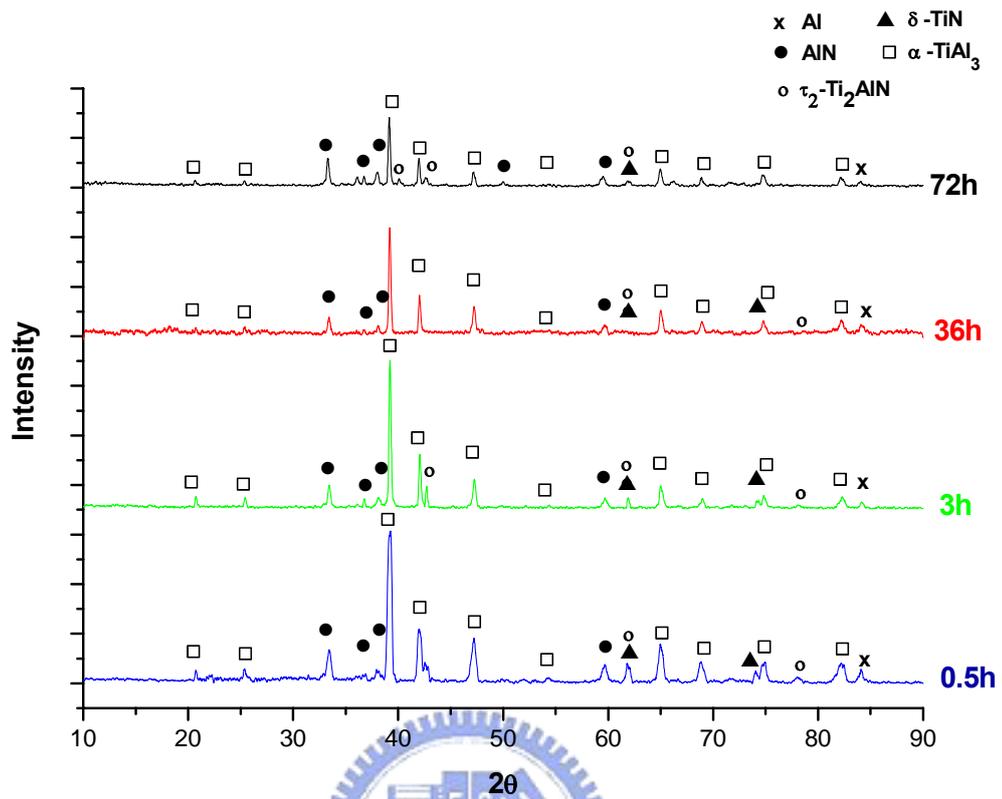


圖 3.5.2  $\delta$ -TiN 經  $1000^{\circ}\text{C}$  鋁化反應持溫不同時間的 XRD 結果。

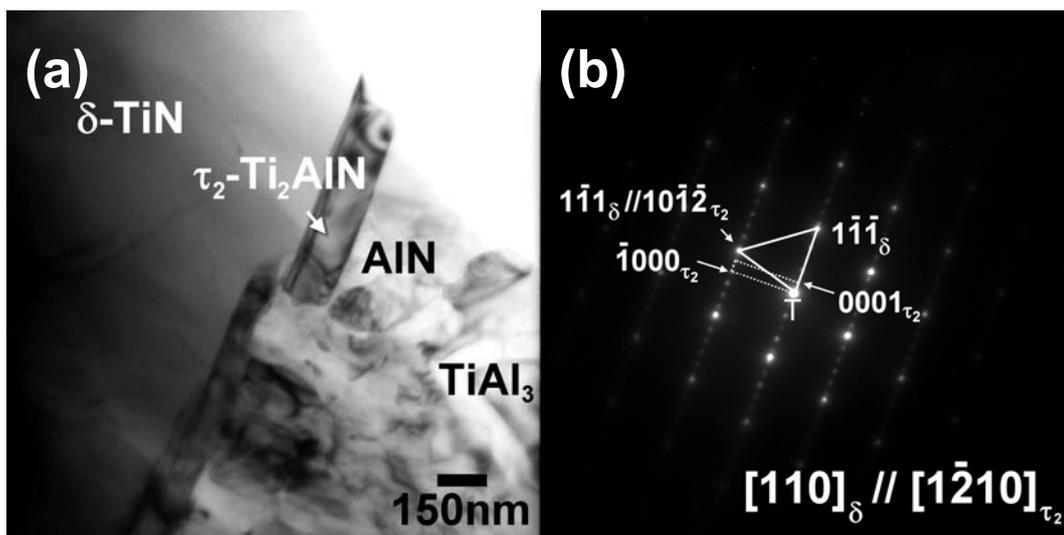


圖 3.5.3 (a)  $\delta$ -TiN 在  $1000^{\circ}\text{C}$  經過 72 h 鋁化反應後的明視野圖；(b)  $\delta$ -TiN 與  $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的擇區繞射圖譜型：  
 $[110]_{\delta\text{-TiN}} // [1\bar{2}10]_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ ， $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\delta\text{-TiN}} // (10\bar{1}\bar{2})_{\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlN}}$ 。

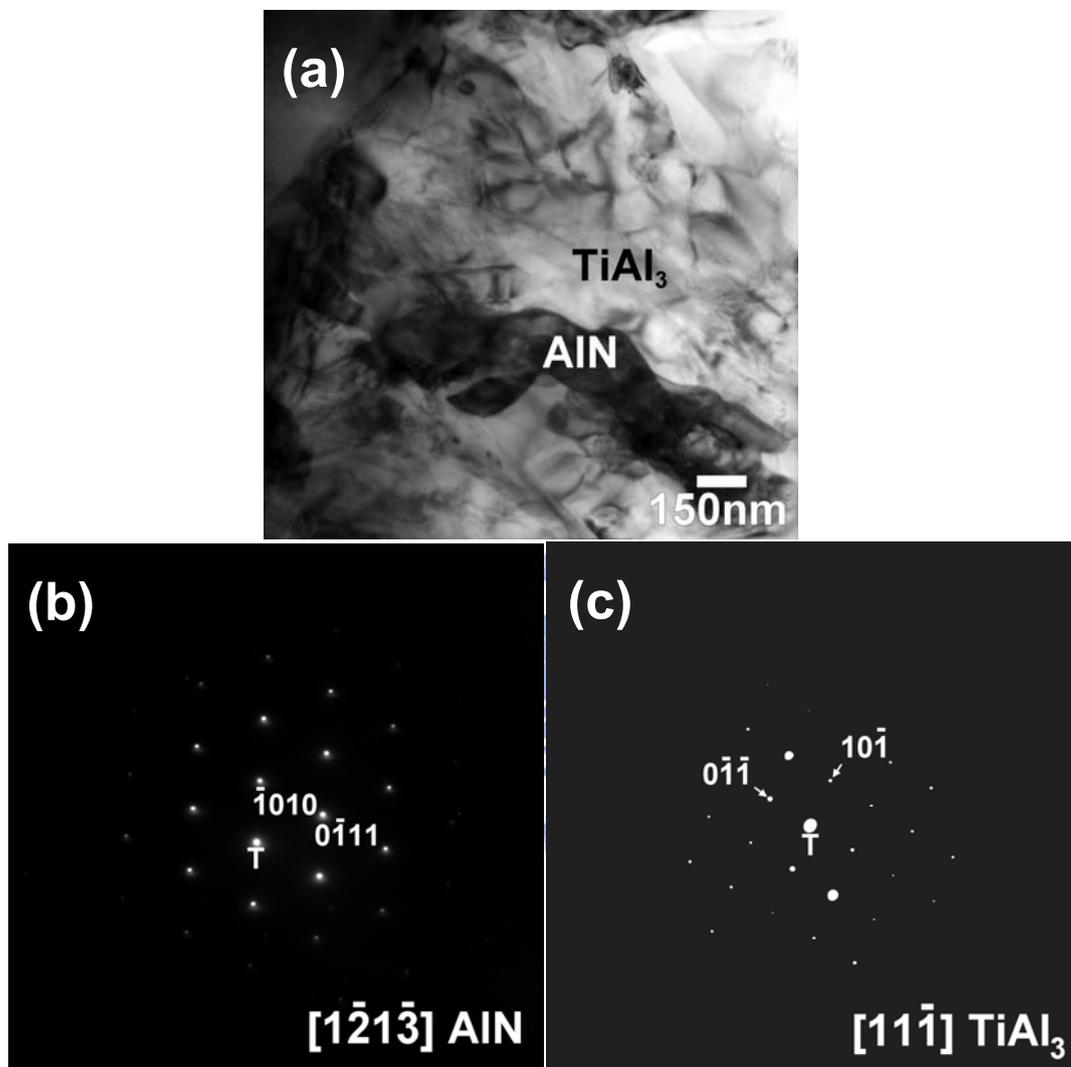


圖 3.5.4 (a)  $\delta$ -TiN 在  $1000^\circ\text{C}$  經過 72 h 鋁化反應後  $\text{AlN}$  析出在  $\text{TiAl}_3$  中的明視野圖；(b)  $\text{AlN}$  的擇區繞射圖譜型  $Z = [1\bar{2}1\bar{3}]$ ；(c)  $\text{TiAl}_3$  的擇區繞射圖譜型  $Z = [11\bar{1}]$ 。

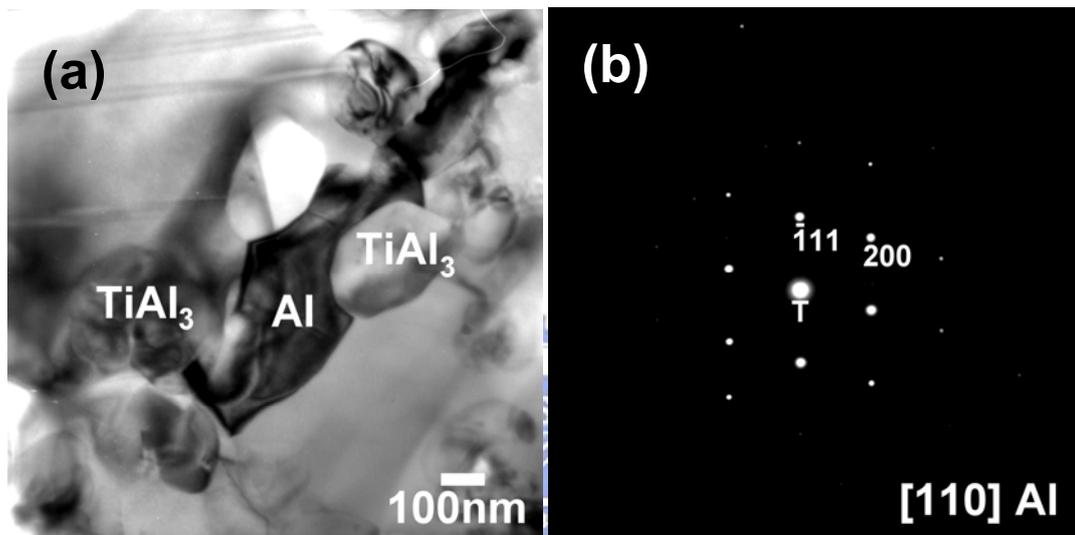


圖 3.5.5 (a)  $\delta\text{-TiN}$  在  $1000^\circ\text{C}$  經過 72 h 鋁化反應後  $\text{AlN}$  析出在  $\text{TiAl}_3$  中的明視野圖；(b)  $\text{Al}$  的的擇區繞射圖譜型  $Z = [110]$ 。

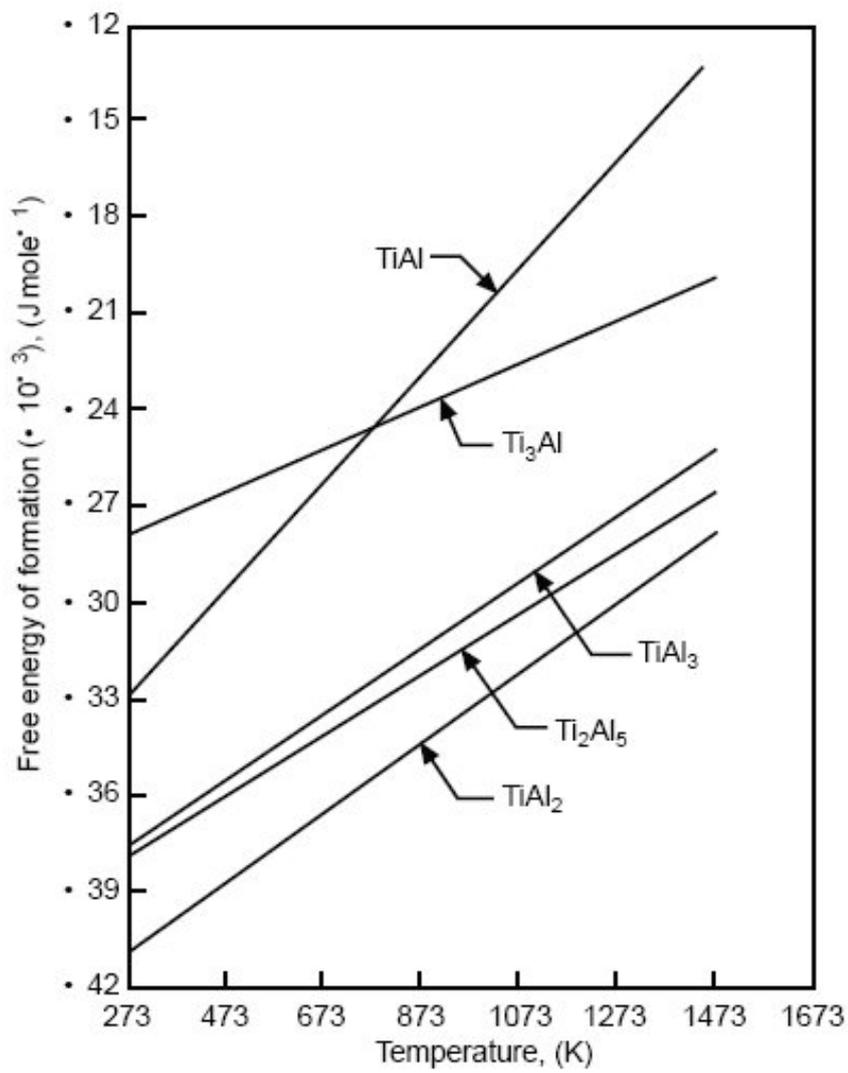


圖 3.5.6 Ti-Al 二元介金屬化合物的生成能與溫度的關係圖