

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

氮化鋁與鈦金屬介面反應之微觀結構分析(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-009-017-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人：林健正

計畫參與人員：邱家祥

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 19 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

氮化鋁與鈦金屬介面反應之微觀結構分析

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 92-2216-E-009-027

執行期間：92年08月01日至94年07月31日

計畫主持人：林健正

共同主持人：

計畫參與人員：邱家祥

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：

中 華 民 國 年 月 日

摘要

本實驗主要利用掃描式電子顯微鏡 (SEM/EDS) 與穿透式電子顯微鏡 (TEM/EDS)，觀察氮化鋁與鈦金屬在 900~1500°C、0.5~36hrs 擴散反應之介面微觀結構變化。氮化鈦與鈦金屬在 1000°C 之擴散反應，在介面處 TiN 會先生成，而 Ti₃Al 會在 TiN/Ti 介面處生成。隨熱處理時間增加，Ti₃AlN 與層狀結構 (Ti₃AlN+Ti₃Al) 會在 TiN 晶界處析出，而在層狀結構 Ti₃AlN 與 Ti₃Al 的方位關係為 $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}\bar{3}]_{\text{Ti}_3\text{Al}} // [122]_{\text{Ti}_3\text{AlN}}$ 與 $(\bar{1}010)_{\text{Ti}_3\text{Al}} // (\bar{1}00)_{\text{Ti}_3\text{AlN}}$ 。氮化鋁與鈦金屬在 1300°C 擴散反應下，反應生成物從氮化鋁側依序為 TiN-Ti₃AlN-Ti₂AlN-Ti₃Al- 兩相區 Ti₃Al+Ti。在 1400°C 反應下，並未發現 Ti₃AlN。在 1500°C 反應下，發現 TiAl 與板狀結構 (TiAl+Ti₃Al)。

Abstract

Solid state interactions between AlN and Ti under an argon atmosphere at temperatures ranging 900 to 1500°C in argon atmosphere for 0.5-36 hours have been investigated. The morphology, crystal structures, and chemical compositions of the reaction zones forms at AlN/Ti interfaces were characterized using scanning electron microscopy (SEM/EDS), and analytical transmission electron microscopy (TEM/EDS). Experimental results showed that TiN was first formed at the interfacial reaction zone between AlN and Ti after annealing at an initial stage.

Accompanied with the formation of TiN, Ti₃Al was formed between TiN/Ti. Ti₃AlN and the two-phase lamellar (Ti₃AlN + Ti₃Al) occurred at the grain boundaries of TiN abutting the interface between TiN and Ti₃Al. In the lamellar (Ti₃AlN + Ti₃Al) region, Ti₃AlN and Ti₃Al were found to satisfy the following orientation relationship:

$$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}\bar{3}]_{\text{Ti}_3\text{Al}} // [122]_{\text{Ti}_3\text{AlN}} \quad \text{and} \\ (\bar{1}010)_{\text{Ti}_3\text{Al}} // (\bar{1}00)_{\text{Ti}_3\text{AlN}} .$$

Five reaction products including TiN (cubic, NaCl type), Ti₂AlN (hcp, AlCCr₂ type), Ti₃AlN (cubic, perovskite type), and Ti₃Al (hexagonal, Ni₃Sn type), two-phases region (Ti₃Al+Ti) were observed in sequence from the AlN-side to the Ti-side of the AlN/Ti diffusion couple after reaction at 1300°C/6hours. The Ti₃AlN layer didn't exit after the reaction zone at 1400°C/0.5 hours, while TiAl and lamella layer (TiAl+Ti₃Al) were formed in the reaction zone after reaction 1500°C/0.5 hours.

一.前言

氮化鋁擁有極高的熱傳導度(理論熱傳導度為 320 $\omega/m \cdot l$)、低介電常數(約為 8.8)、高電阻($10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot cm$)，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³⁻⁵，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。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⁶⁻⁸，所以鈦金屬常被用來當作接著層。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介面反應是非常重要的。本研究將探討氮化鋁與鈦金屬在500~1500°C不同時間下進行界面反應，以掃描式電子顯微鏡(SEM)、能量分散儀(EDS)、X-ray繞射儀和穿透式電子顯微鏡(TEM)等分析界面反應的微觀結構。

二.實驗步驟

1.界面反應實驗

氮化鋁與鈦金屬之界面反應，本研究採用高純度氮化鋁(SH-15, Tokuyama Soda Corp., Japan)與商業級鈦金屬切割成5×5×5mm大小，經過研磨拋光，疊成中間鈦金屬上下為氮化鋁，施加5MPa的壓力，在氫氣氣氛下熱處理，熱處理的條件為900~1500°C、0.1~36hr。再佐以儀器分析觀察其界面微觀結構。

2.界面試片製備

以砂輪切割機及慢速切割機沿著垂直於陶瓷/鈦金屬界面的方向切取試片，並以Acrylic powder和Acrylic liquid冷鑲埋之，然後以備製金相試片的標準程序加以研磨拋光。最後並以Kroll reagent (成分為10ml HF+30ml HNO₃+60ml H₂O)腐蝕金相試片。本實驗所用的腐蝕時間為10-35sec。

3.掃描式電子顯微鏡(SEM)&能量散射分析儀(EDS)

利用掃描式電子顯微鏡(Hitach S-2500)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30KV。使用Ion coater，在試片的表面鍍上一層Pt，設定的電流為8mA，濺鍍時間為60sec。

4.X-射線繞射分析

利用X-射線繞射儀(Siemens Modes 5000)，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40KV、電流為30mA，以Cu靶Cu K_α(λ=1.5406Å)產生之射線經Ni-filter濾波後，在試片表面進行10°至90°之掃描，掃描為速度每分鐘2°，每隔2θ=0.02°自動記錄X-ray的強度。掃描出來的圖形再與JCPDS卡相互比對，以判定相別。

3.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)，觀察界面反應之微觀結構與生成相的鑑定並以EDS鑑定各個相的組成元素。

三.結果與討論

圖一為氮化鋁與鈦金屬經過1000°C、0.1hr~36hrs擴散反應之SEM微觀結構圖，由圖(a)中可發現再起使反應只有TiN生成物，隨著Al逐漸擴散至鈦側，於是Ti₃Al開始生成如圖(b)所示。在TiN晶粒中逐漸開始有Ti₃AlN與兩相區(Ti₃AlN+Ti₃Al)生成如圖(c)~(e)。

圖二為AlN/Ti在1000°C/0.1hr熱處理之明視野圖，在圖(a)中可發現只有一層反應物TiN，由圖(b)之EDS光譜

Ti、N為主要的成分，而Al僅固溶約7%，這是由於TiN對於Al的溶解度很低，根據圖(c)的晶體繞射圖形分析TiN的結構為cubic。

圖三(a)為兩相區(Ti₃AlN+Ti₃Al)之明視野像，而圖三(b)為(201)面之暗視野相，由圖中可清楚發現Ti₃AlN與Ti₃Al之分布情形。圖(c)為其擇區繞射圖形，其鑑定分析結果Ti₃AlN為cubic相、Ti₃Al為hcp相，方位關析為 $[\bar{1}2\bar{1}3]_{Ti_3Al} // [122]_{Ti_3AlN}$ 與 $(\bar{1}010)_{Ti_3Al} // (\bar{1}00)_{Ti_3AlN}$ ，圖(d)為圖(c)之示意圖。

圖四為氮化鋁與鈦金屬經過1300°C/6hr擴散反應之SEM微觀結構圖，由圖中可發現有六層反應物，依序以A~F代表。各層反應物厚度約為1~2μm，從圖中可見A與B層其邊界不規則，C~E有規則的邊界，F層與Ti形成交錯的兩相區。

圖五(a)為氮化鋁與鈦金屬經過1300°C/6hr之TEM明視野相，根據圖五(b)的擇區繞射圖鑑定TiN的結構為cubic，計算其繞射圖形其晶格常數為a=0.426nm，與JCPDS的TiN晶格常數相符，處理溫度維持1300°C下反應時間由0.5~36hr，可發現TiN的厚度並不隨時間增加而增加，TiN的平均厚度為1μm，由此可發現TiN並不是由擴散機制所控制。根據EDS成分分析結果，在1300°C/6hr反應層B與C為Ti-Al-N三元化合物，成分比例大約為Ti:Al:N = 2:1:1 與Ti:Al:N = 3:1:1。Ti-Al-N三元化合物Ti₃AlN和Ti₃Al₂N₂。最早被

Schuster和Baueryn所發現，之後Jeitschko又發現另一三元化合物Ti₂AlN。由圖五(c)與(d)擇區繞射圖形鑑定反應層B與C，晶體結構應為hcp-Ti₂AlN與cubic-Ti₃AlN。

圖六(a)與(b)為圖一反應層D與E之明視野相，由圖中可發現圖(a)的晶粒較為規則且均勻，而圖(b)之晶粒則成某方向成長且不規則，因是擴散所造成的應力所造成。更進一步利用擇區繞射圖來分析，可知反應層D與E其晶體結構皆為hcp-Ti₃Al，其zone axis分別為[0001]、 $[\bar{1}100]$ 。由Ti-Al的二元相圖中可發現Ti₃Al的穩定相的溫度1180°C以下，因此在1300°C應該不會有Ti₃Al的存在，所以Ti₃Al應該在降溫過程中所析出的。

圖七(a)為圖四中F層的明視野相，由圖中明顯可知此層為兩相區，經EDS成分分析可知連續相為金屬鈦，不連續相為Ti₃Al。圖四(b)為此區的擇區繞射圖，由圖中計算結果可得α-Ti的晶格常數為a=0.3095nm、c=0.441nm，α₂-Ti₃Al的晶格常數為a=0.605nm、c=0.487nm。由此可知α₂-Ti₃Al晶格常數a值約為α-Ti晶格常數a值的兩倍，從上述結果可知析出物為order的α₂-Ti₃Al與基材disorder的α-Ti。從擇區繞射圖形可知α₂-Ti₃Al與α-Ti滿足下述的方位關析 $[0001]_{\alpha-Ti} // [0001]_{Ti_3Al}$ 。反應生成物由氮化鋁側至鈦側依序為TiN-Ti₃AlN-Ti₂AlN-Ti₃Al-兩相區Ti₃Al+Ti。

圖八為氮化鋁與鈦金屬在

1400°C/0.5hr擴散反應之SEM微觀結構圖，與圖四比較可清楚發現三元相Ti₃AlN已不存在，其餘結果與1300°C/6hr相似。反應生成物由氮化鋁側至鈦側依序為TiN -Ti₂AlN-Ti₃Al-兩相區Ti₃Al+Ti。

圖九為氮化鋁與鈦金屬在1500°C/0.5hr擴散反應之SEM微觀結構圖，與圖八比較可清楚發現在Ti₃AlN與Ti₃Al介面處生成層狀生成物與板狀(lamella)結構化合物。

圖十為層狀生成物之明視野相，根據其擇區繞射圖形鑑定，其為tetragonal結構的TiAl化合物。圖八為板狀結構之明視野相，根據EDS成分分析灰色部分為TiAl，白色部分為Ti₃Al之兩相區。根據Ti-Al二元相圖(圖十一)在冷卻過程中L+α-Ti→α₂-Ti₃Al+γ-TiAl→γ-TiAl，α-Ti會轉變成板狀結構α₂-Ti₃Al+γ-TiAl，接下來隨著固態反應α₂-Ti₃Al+γ-TiAl轉變成γ-TiAl，此時有些α₂-Ti₃Al+γ-TiAl並未完全轉變成γ-TiAl，所以在圖九中可發現γ-TiAl與板狀結構α₂-Ti₃Al+γ-TiAl。反應生成物由氮化鋁側至鈦側依序為TiN -Ti₂AlN-TiAl-板狀結構TiAl + Ti₃Al-Ti₃Al-兩相區Ti₃Al+Ti。

四.結論

1. 氮化鋁與鈦金屬在1000°C之界面擴散起始生成物為TiN，隨著Al原子擴散至Ti側Ti₃Al隨之生成，而Ti₃AlN與兩相區(Ti₃AlN+Ti₃Al)在TiN晶界析出。反應生成物依序為TiN/Ti₃AlN/兩相區(Ti₃AlN+Ti₃Al)/Ti₃Al。

2. 在兩相區Ti₃AlN與Ti₃Al之方位關係析為 $[1\bar{2}1\bar{3}]_{Ti_3Al} // [122]_{Ti_3AlN}$ 與 $(\bar{1}010)_{Ti_3Al} // (\bar{1}00)_{Ti_3AlN}$
3. 1300°C擴散反應下，反應生成物從氮化鋁側依序為TiN/Ti₃AlN/Ti₂AlN/Ti₃Al/兩相區Ti₃Al+Ti。
4. 1400°C擴散反應下，反應生成物從氮化鋁側依序為TiN/Ti₂AlN/TiAl/兩相區(TiAl+Ti₃Al)/Ti₃Al/兩相區Ti₃Al+Ti。
5. 1500°C擴散反應下，反應生成物從氮化鋁側依序為TiN/Ti₂AlN/兩相區(TiAl+Ti₃Al)/Ti₃Al/兩相區Ti₃Al+Ti。

References

- ¹C. A. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity," *J. Phys. Chem. Solids.*, [34] 321-335 (1973).
- ²N. Iwase, K. Anzai and K. Shinozaki, "Aluminum Nitride Substrates Having High Thermal Conductivity," *Toshiba Review.*, [153] 49-53 (1985).
- ³P. A. Janeway, *Ceram. Ind.*, [137] 28-32 (1991).
- ⁴J. A. Chediak, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, [75] 52 (1996).
- ⁵T. B. Jackson, *J. Am. Ceram. Soc.*, [80] 1421-1428 (1997).
- ⁶P. Martineau, R. Pailler, M. Lahaye and R. Naslain, *J. Mater. Sci.*, [19] 2749 (1984).

⁷J. C. Feng, M. Naka and J. C. Schuster,
J. Japan Inst. Metals, [59] 978
(1995).

⁸W. J. Whatley and F. E. Wawner, *J.*
Mater. Sci. Let., [4] 173 (1985).

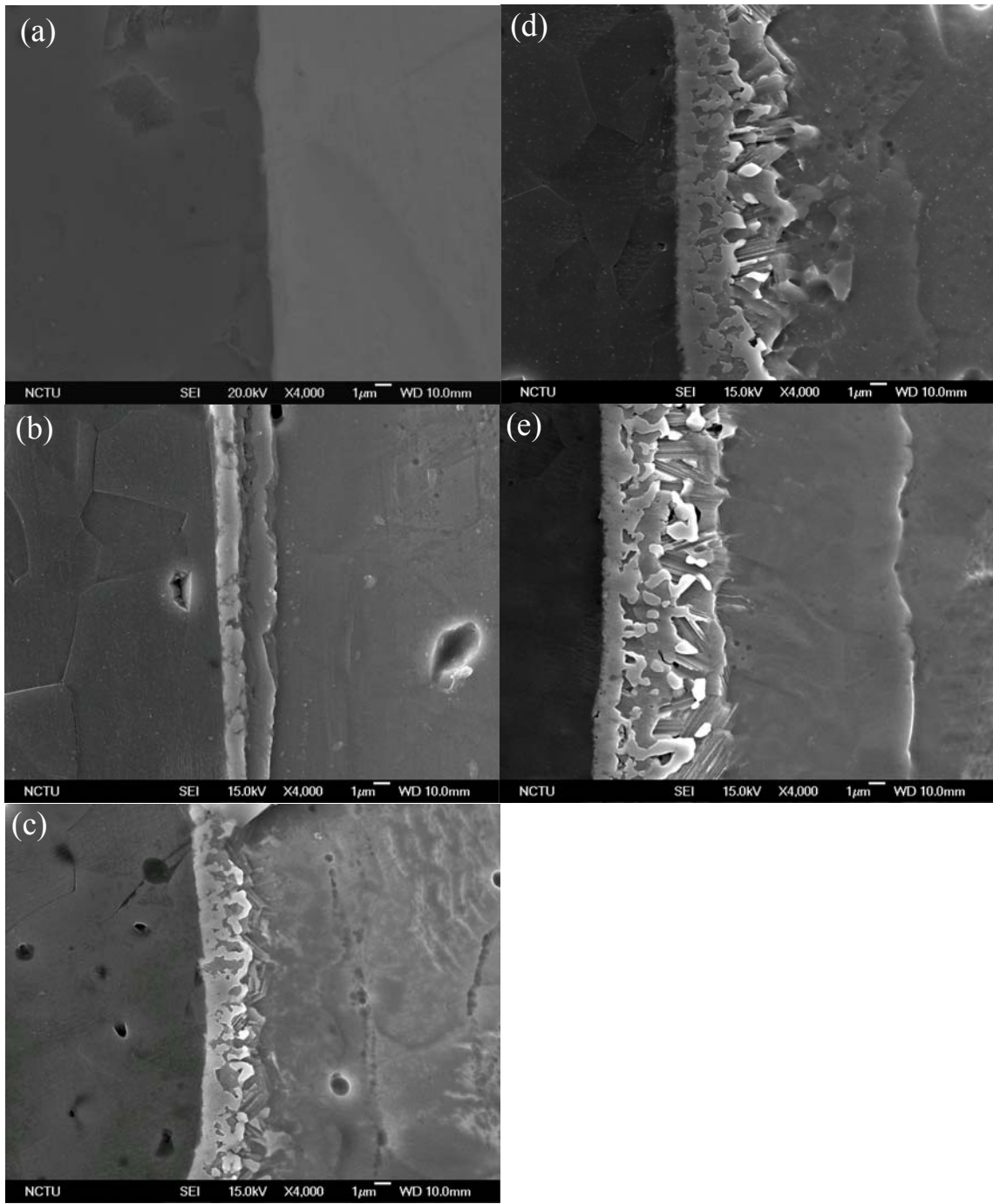


Fig. 1 The SEM micrograph of the interface of the AlN/Ti after annealing: (a) at 1000/0.1h; (b) at 1000°C/0.5h; (c) at 1000°C/3h; (d) at 1000°C/10h; (e) at 1000°C/36h.

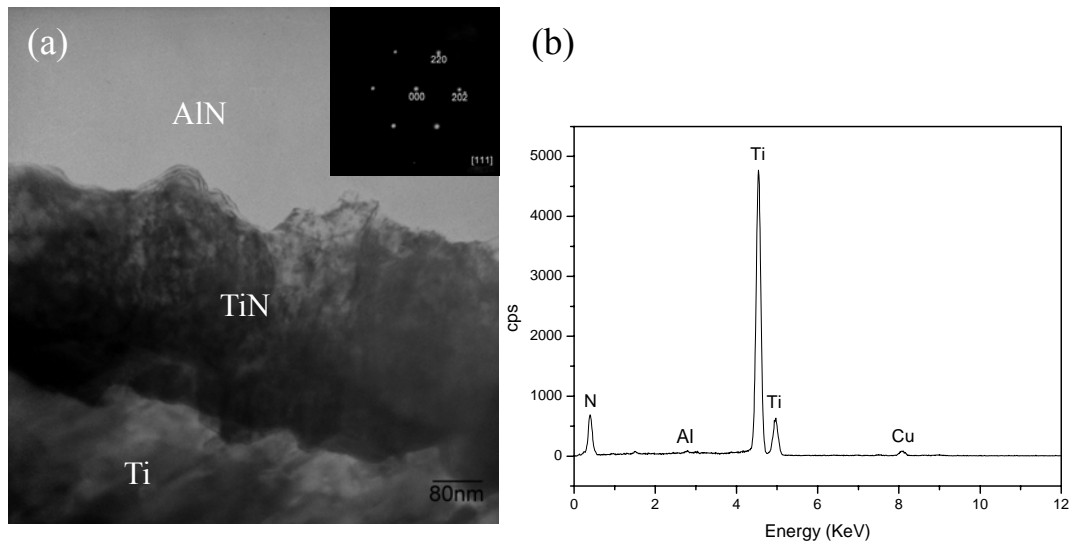


Fig. 2 (a) The BF image of TiN at 1000°C/0.1h; inset in the upper right-hand corner was the diffraction pattern of TiN; (b) EDS of TiN.

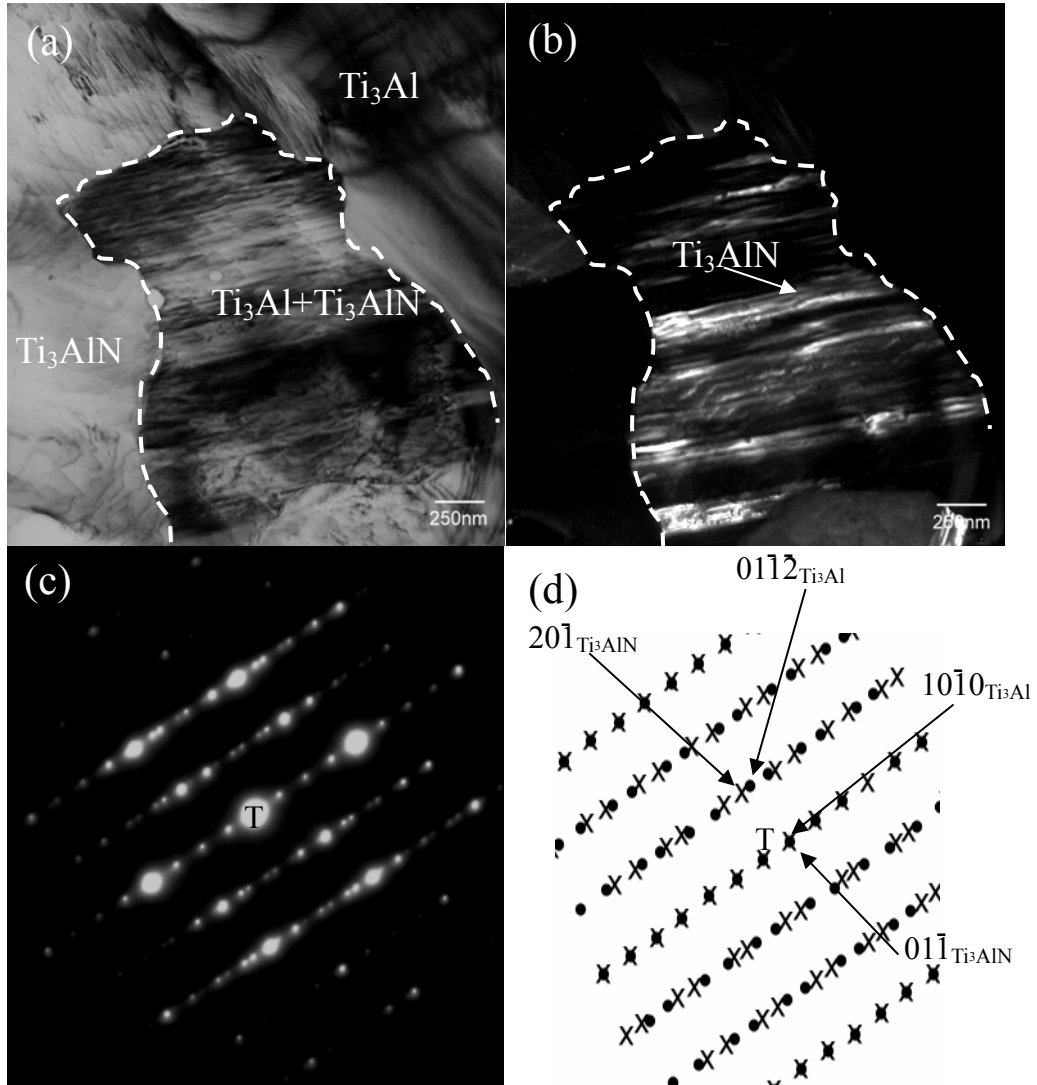


Fig. 3 (a) The BF image of lamellar structure (Ti_3Al+Ti_3AlN) at $1000^{\circ}C/10h$; (b) The Dark filed (DF) image of Ti_3AlN from $(20\bar{1})$ diffraction spot; (c) The lamellar structure orientation relationship are $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}\bar{3}]_{Ti_3Al} // [122]_{Ti_3AlN}$ and $(\bar{1}010)_{Ti_3Al} // (\bar{1}00)_{Ti_3AlN}$; (d) Corresponding diffraction pattern (●: Ti_3Al x: Ti_3AlN).

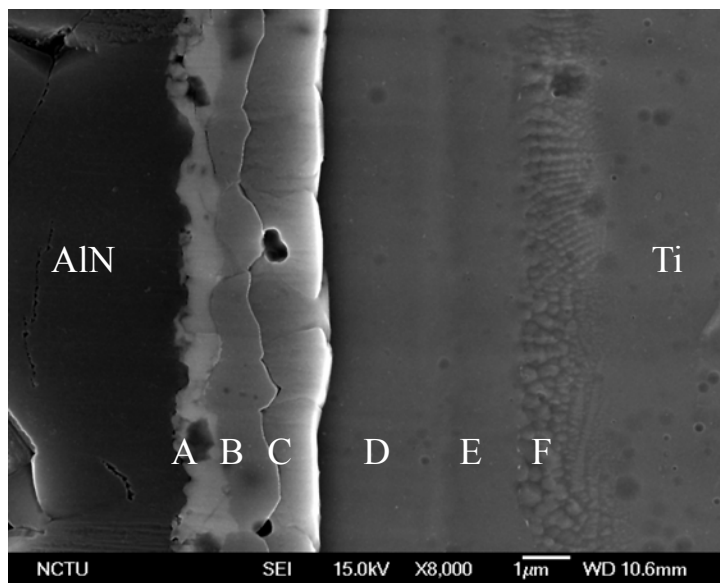


Fig. 4 (a) SEM micrograph of the cross section between Aluminum Nitride and Titanium after reaction at 1300°C for 6 hours.

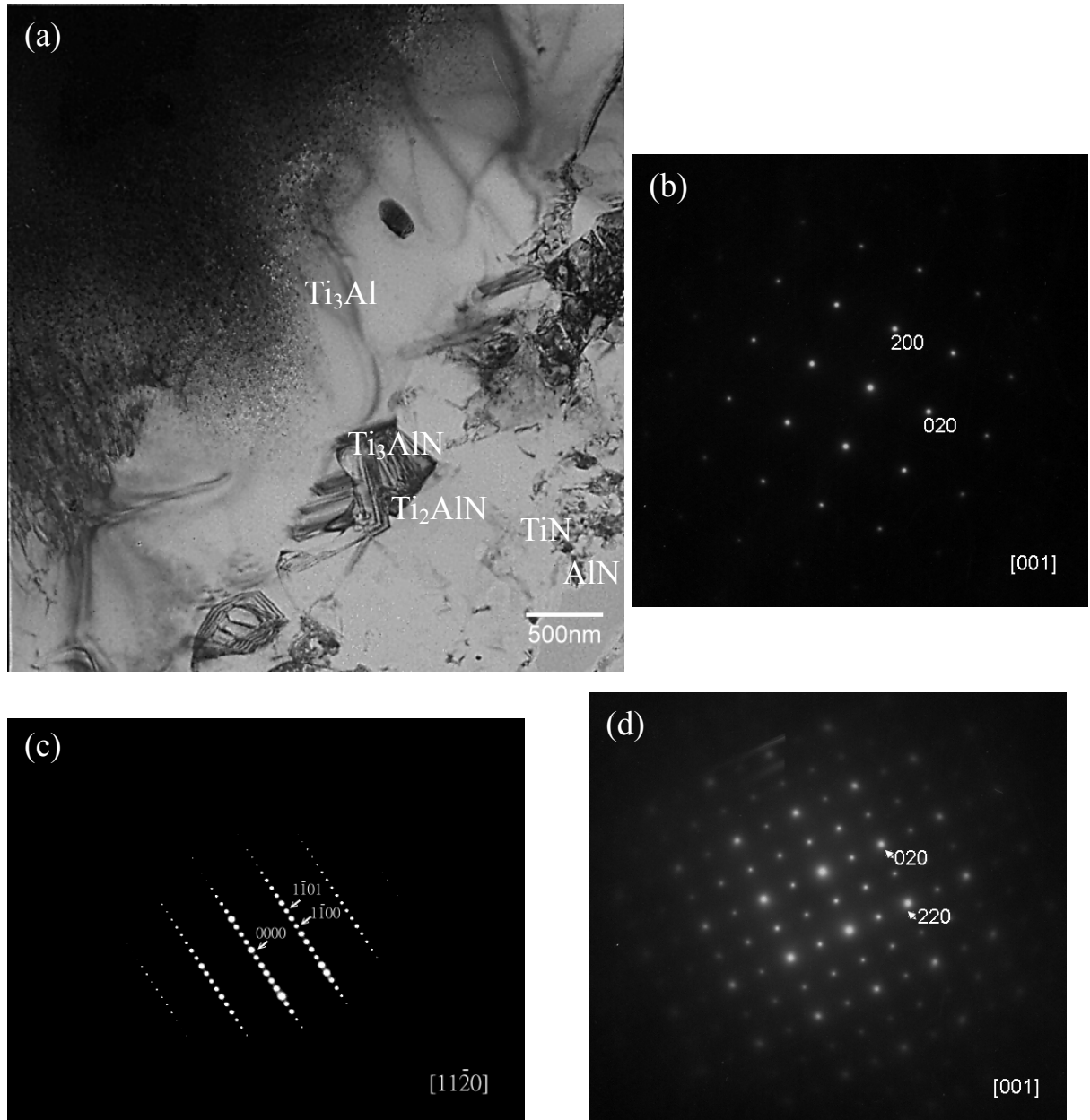


Fig. 5 (a) Bright-field image of AlN/Ti at 1300°C for 6 hours; (b) the SADP of TiN, $Z=[001]$; (c) the SADP of Ti₂AlN, $Z=[11\bar{2}0]$; and (d) the SADP of Ti₃AlN, $Z=[001]$.

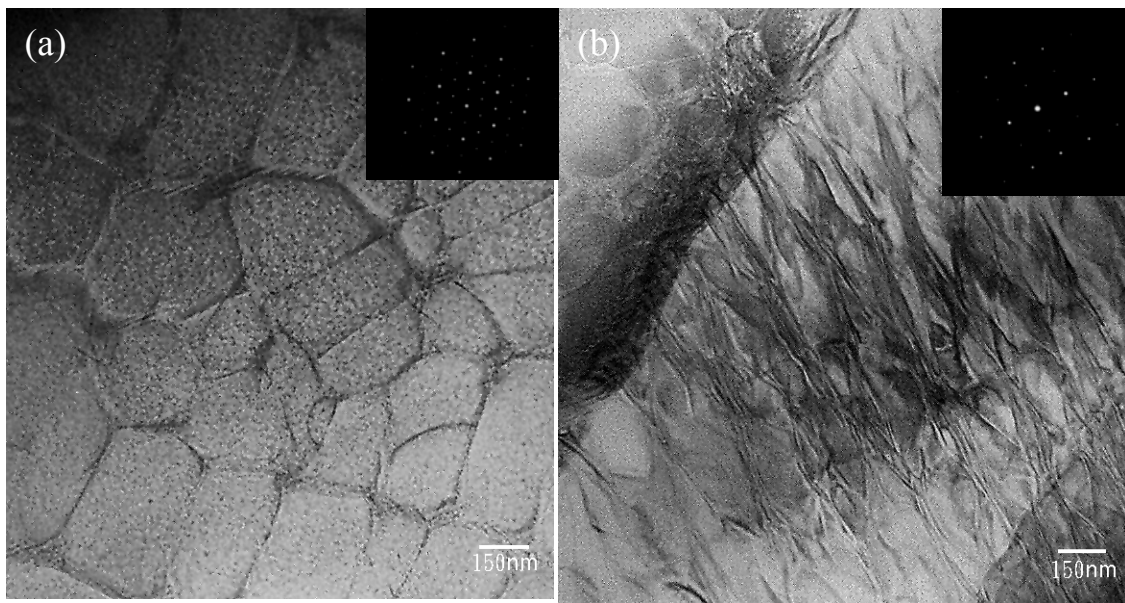


Fig. 6 (a) Bright-field image of Ti_3Al (layer D in Fig. 1.); (b) Bright-field image of Ti_3Al^* (layer E in Fig. 1.).

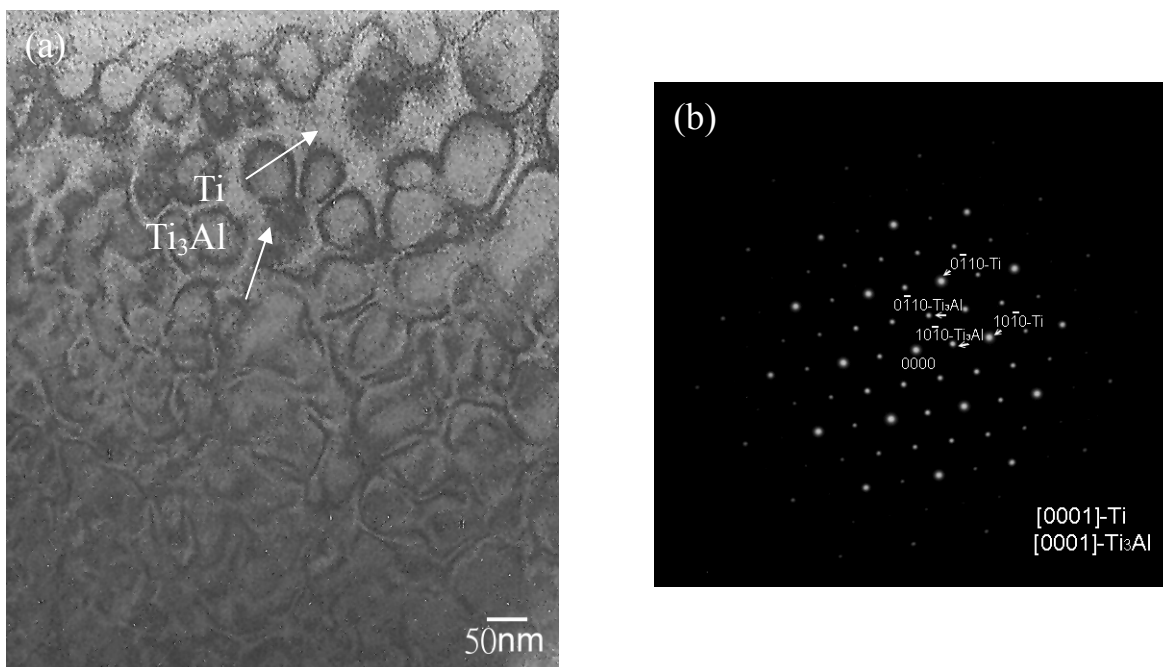


Fig. 7 (a) Bright-field image of $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{Ti}$ (layer F in Fig. 1.); (b) Bright-field image of Ti_3Al (layer E in Fig. 1.).

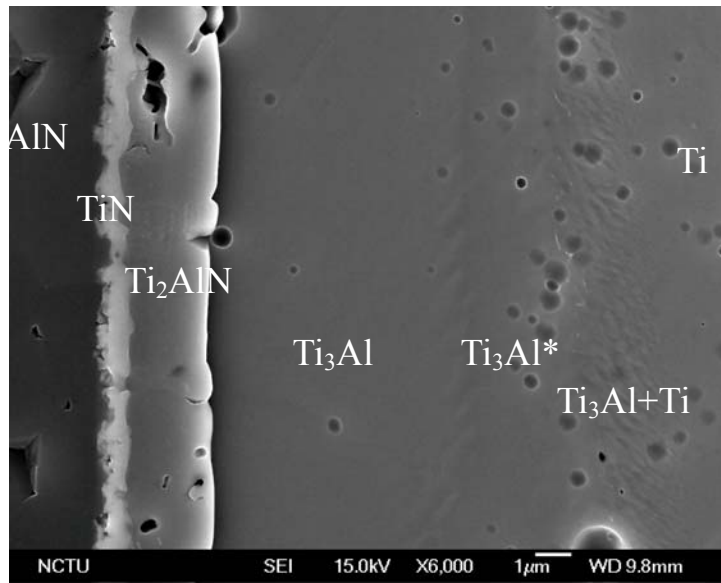


Fig. 8 SEM micrograph of the cross section between Aluminum Nitride and Titanium after reaction at 1400°C for 0.5 hours.

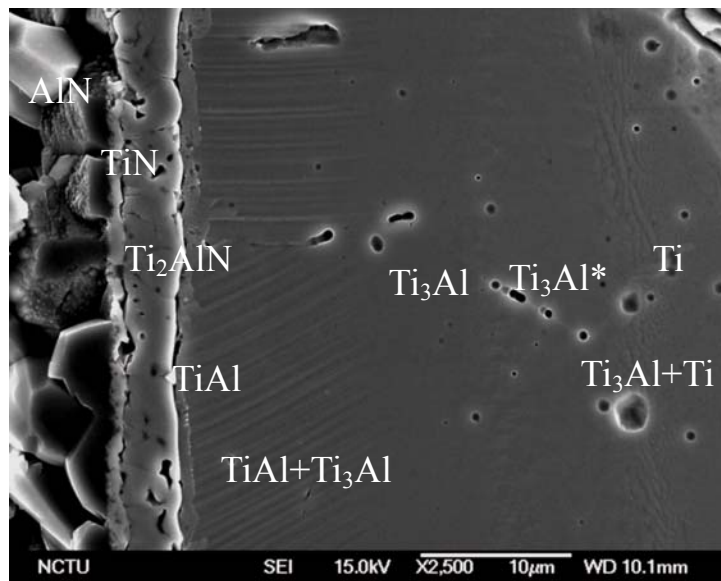


Fig. 9 SEM micrograph of the cross section between Aluminum Nitride and Titanium after reaction at 1500°C for 0.5 hours.

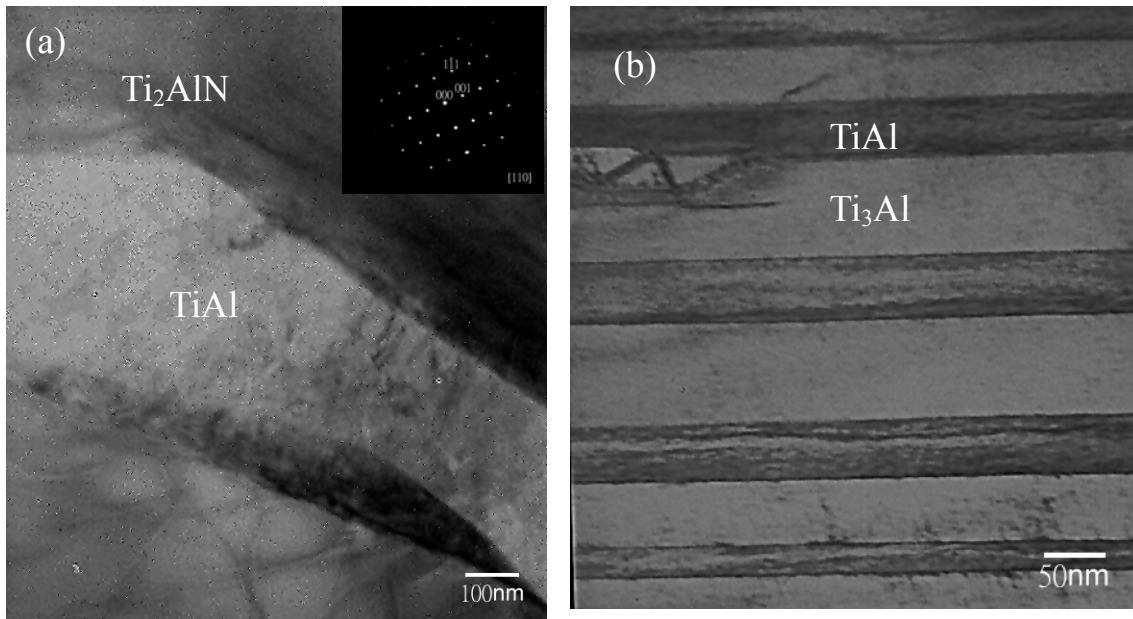


Fig. 10 (a) Bright-field image of TiAl; (b) Bright-field image of TiAl+Ti₃Al two-phase region after reaction at 1500°C/0.5hr.

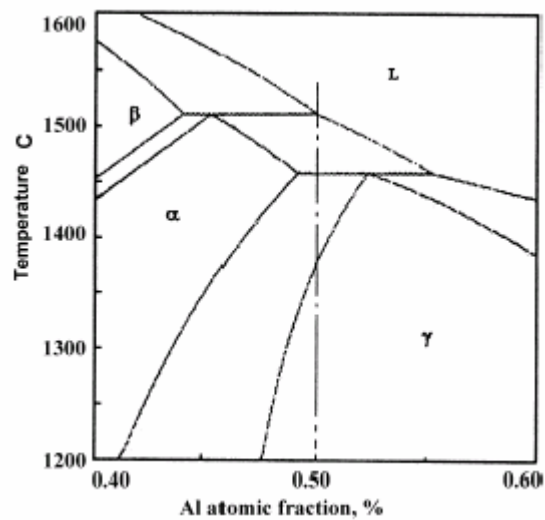


Fig. 11 Partial equilibrium Ti-Al diagram.