

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 93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 周家政

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

## 中文摘要

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 1300~1500°C 0.5~36hrs 擴散反應之介面微觀結構變化。結果顯示氮化鋁與鈦金屬在 1300 °C/6hours 擴散反應下，反應生成物從氮化鋁側依序為 TiN-Ti<sub>3</sub>AlN-Ti<sub>2</sub>AlN-Ti<sub>3</sub>Al- 兩相區 Ti<sub>3</sub>Al+Ti。在 1400 °C/0.5 反應下，並未發現 Ti<sub>3</sub>AlN。在 1500 °C/0.5 反應下，發現 TiAl 與板狀結構(TiAl+Ti<sub>3</sub>Al)。

## Abstract

Solid state interactions between AlN and Ti under an argon atmosphere at temperatures ranging 1300 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). Five reaction products including TiN (cubic, NaCl type), Ti<sub>2</sub>AlN (hcp, AlCCr<sub>2</sub> type), Ti<sub>3</sub>AlN (cubic, perovskite type), and Ti<sub>3</sub>Al (hexagonal, Ni<sub>3</sub>Sn type), two-phases region(Ti<sub>3</sub>Al+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 Ti<sub>3</sub>AlN layer didn't exit after the reaction zone at 1400 °C/0.5 hours, while TiAl and lamella layer(TiAl+Ti<sub>3</sub>Al) 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 w/m·l)、低介電常數(約為 8.8)、高電阻(10<sup>12</sup> ~ 10<sup>14</sup> Ω·cm)，高溫不易與金屬反應，且其熱膨脹係數與矽相近<sup>1,2</sup>。因此在微電子與複合材料方面有很多重要的應用<sup>3-5</sup>，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<sup>6-8</sup>，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

500~1500°C、0.5~36hr。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 HNO<sub>3</sub>+60ml H<sub>2</sub>O) 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 (  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  ) 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  $2\theta = 0.02^\circ$  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 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 1~2  $\mu\text{m}$ ，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。表一為氮化鋁與鈦金屬介面反應各反應層之 EDS 分析結果，由表中可知圖一最左側反應層為固溶少量 Al 的 TiN，圖二(a)為氮化鋁與鈦金屬經過 1300°C/6hr 之 TEM 明視野相，根據圖二(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  $a = 0.426 \text{ nm}$ ，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 1  $\mu\text{m}$ ，由此可發現 TiN 並不是由擴散機制所控制。根據表一在 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 Ti<sub>3</sub>AlN 和 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 最早被 Schuster 和 Baueryn 所發現，之後 Jeitschko 又發現另一三元化合物 Ti<sub>2</sub>AlN。由圖二(c)與(d)擇區繞射圖形鑑定反應層 B 與 C，晶體結構應為 hcp-Ti<sub>2</sub>AlN 與 cubic-Ti<sub>3</sub>AlN。圖三(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，由表一中的成分分析可知 D、E 層中 Ti-Al 比例成份相近約為 3:1，而氮在 E 層的含量約為

D 層的兩倍，所以應為氮含量不同導致其型態的改變。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-Ti<sub>3</sub>Al，其 zone axis 分別為 [0001]、 $[\bar{1}100]$ 。因此研判其導致晶相不同的原因為晶粒成長的時期不同。由 Ti-Al 的二元相圖中可發現 Ti<sub>3</sub>Al 的穩定相的溫度 1180°C 以下，因此在 1300°C 應該不會有 Ti<sub>3</sub>Al 的存在，所以 Ti<sub>3</sub>Al 應該在降溫過程中所析出的。另一個原因應該是在升溫時經由擴散反應所造成，比較在 1300°C 下不同時間下可發現 D 層的厚度隨時間增加而增加，而 E 層並不隨時間增加而增加，因此研判 D 層是經由降溫過程而析出，而 E 層是經由升溫過程而生成。圖四(a)為圖一中 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 Ti<sub>3</sub>Al。圖四(b)為此區的擇區繞射圖，由圖中計算結果可得  $\alpha$ -Ti 的晶格常數為 a=0.3095nm、c=0.441nm， $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al 的晶格常數為 a=0.605nm、c=0.487nm。由此可知  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al 晶格常數 a 值約為  $\alpha$ -Ti 晶格常數 a 值的兩倍，從上述結果可知析出物為 order 的  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al 與基材 disorder 的  $\alpha$ -Ti。從擇區繞射圖形可知  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al 與  $\alpha$ -Ti 滿足下述的方位關析  $[0001]_{\alpha-Ti} // [0001]_{\beta-Ti_3Al}$ 。反應生成物由氮化鋁側至鈦側依序為 TiN-Ti<sub>3</sub>AlN-Ti<sub>2</sub>AlN-Ti<sub>3</sub>Al- 兩相區 Ti<sub>3</sub>Al+Ti。

圖五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

Ti<sub>3</sub>AlN 以不存在，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 -Ti<sub>2</sub>AlN-Ti<sub>3</sub>Al- 兩相區 Ti<sub>3</sub>Al+Ti。

圖六為氮化鋁與鈦金屬在 1500°C/0.5hr 擴散反應之 SEM 微觀結構圖，與圖五比較可清楚發現在 Ti<sub>3</sub>AlN 與 Ti<sub>3</sub>Al 介面處生成層狀生成物與板狀(lamella)結構化合物。圖七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 Ti<sub>3</sub>Al 之兩相區。根據 Ti-Al 二元相圖(圖八)在冷卻過程中 L+  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al+  $\alpha$ -TiAl  $\rightarrow$   $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al+  $\alpha$ -TiAl， $\alpha$ -Ti 會轉變成板狀結構  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al+  $\alpha$ -TiAl，接下來隨著固態反應  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al+  $\alpha$ -TiAl 轉變成為  $\alpha$ -TiAl，此時有些  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al+  $\alpha$ -TiAl 並未完全轉變成  $\alpha$ -TiAl，所以在圖六中可發現  $\alpha$ -TiAl 與板狀結構  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Al+  $\alpha$ -TiAl。反應生成物由氮化鋁側至鈦側依序為 TiN -Ti<sub>2</sub>AlN-TiAl-板狀結構 TiAl + Ti<sub>3</sub>Al-Ti<sub>3</sub>Al-兩相區 Ti<sub>3</sub>Al+Ti。

#### 四. 結論

本年度研究計劃之實驗進度已完成 900~1500°C 之擴散實驗及部份試片分析，並已獲得初步實驗結果。下年度研究計劃之進度為：

1. 完成氮化鋁與鈦金屬在 900~1500°C 之擴散實驗分析，與反應機構的探討。
2. 研究氮化鋁與鈦金屬在 900°C 以下之擴散實驗分析，與反應機構的探

討。

#### References

<sup>1</sup>C. A. Slack, “Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity,” *J. Phys. Chem. Solids.*, [34] 321-335 (1973).

<sup>2</sup>N. Iwase, K. Anzai and K. Shinozaki, “Aluminum Nitride Substrates Having High Thermal Conductivity,” *Toshiba Review.*, [153] 49-53 (1985).

<sup>3</sup>P. A. Janeway, *Ceram. Ind.*, [137] 28-32 (1991).

<sup>4</sup>J. A. Chediak, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, [75] 52 (1996).

<sup>5</sup>T. B. Jackson, *J. Am. Ceram. Soc.*, [80] 1421-1428 (1997).

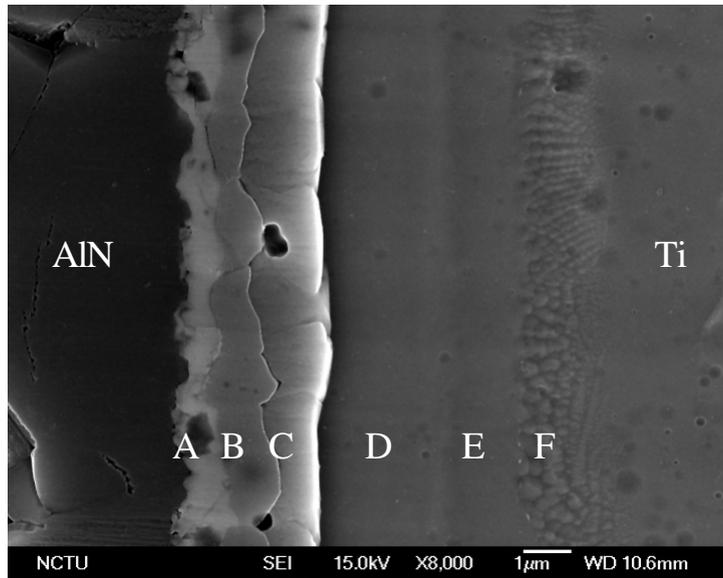
<sup>6</sup>P. Martineau, R. Pailler, M. Lahaye and R. Naslain, *J. Mater. Sci.*, [19] 2749 (1984).

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

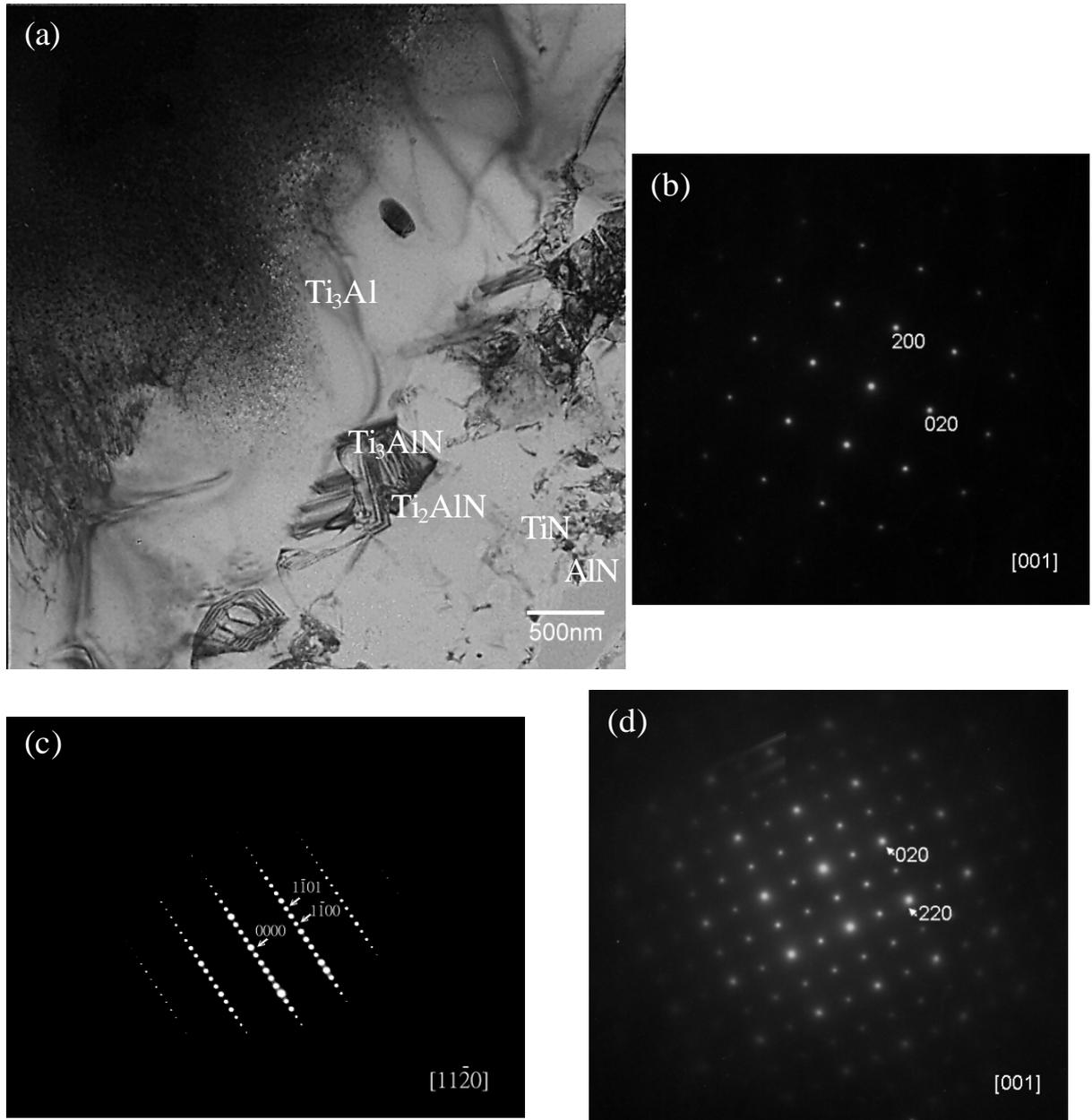
<sup>8</sup>W. J. Whatley and F. E. Wawner, *J. Mater. Sci. Let.*, [4] 173 (1985).

Table. 1 Results of the SEM/EDS and TEM analysis of Ti/AlN diffusion couples at 1300~1500

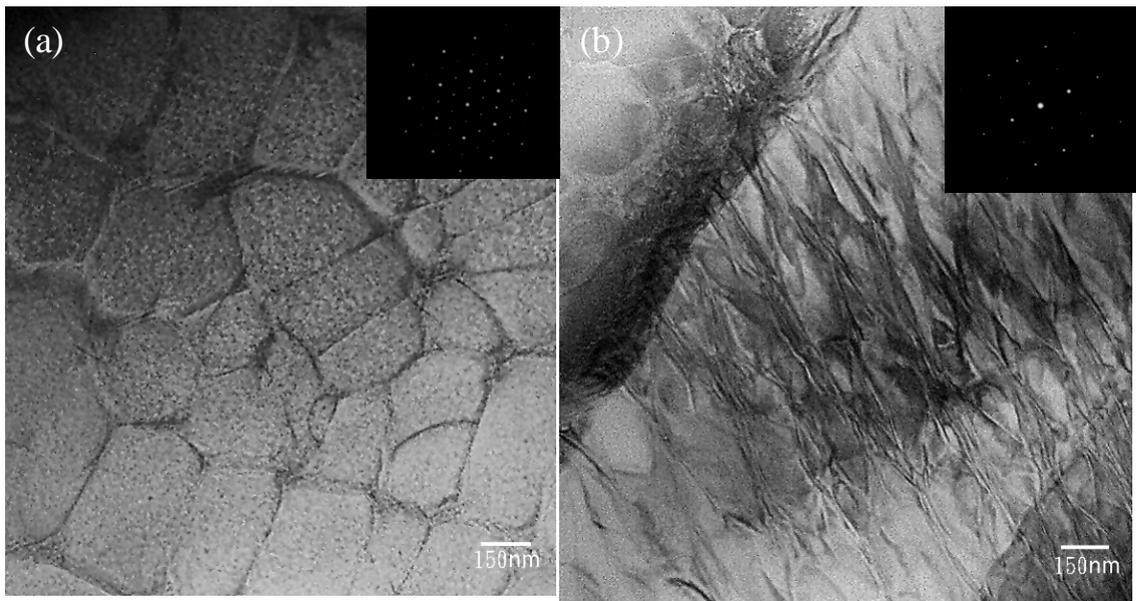
		SEM/EDS			TEM	
		alyer	Composite (at. %)			Crystal structure
			Ti	Al	N	
1300 /3hr	A		50.18	8.2	41.62	TiN, cubic
	B		48.36	22.9	28.73	Ti <sub>2</sub> AlN, hcp
	C		55.33	22.77	28.73	Ti <sub>3</sub> AlN, cubic
	D		66.9	25.07	8.03	Ti <sub>3</sub> Al, hcp
	E		62.21	23.42	14.37	Ti <sub>3</sub> Al, hcp
	F		71.08	26.11	2.82	Ti <sub>3</sub> Al+Ti, hcp
1400/0.5hr	TiN		45.24	2.51	52.26	TiN, cubic
	Ti <sub>2</sub> AlN		46.76	25.50	27.74	Ti <sub>2</sub> AlN, hcp
	Ti <sub>3</sub> Al		53.13	46.73	0.14	Ti <sub>3</sub> Al, hcp
	Ti <sub>3</sub> Al*		54.75	42.90	2.35	Ti <sub>3</sub> Al, hcp
1500/0.5hr	TiN		45.24	2.51	52.26	TiN, cubic
	Ti <sub>2</sub> AlN		46.76	25.50	27.74	Ti <sub>2</sub> AlN, hcp
	TiAl		53.13	46.73	0.14	TiAl, tetragonal
	Ti <sub>3</sub> Al		67.79	30.44	1.77	Ti <sub>3</sub> Al, hcp
	Ti <sub>3</sub> Al*		72.47	25.87	1.66	Ti <sub>3</sub> Al, hcp



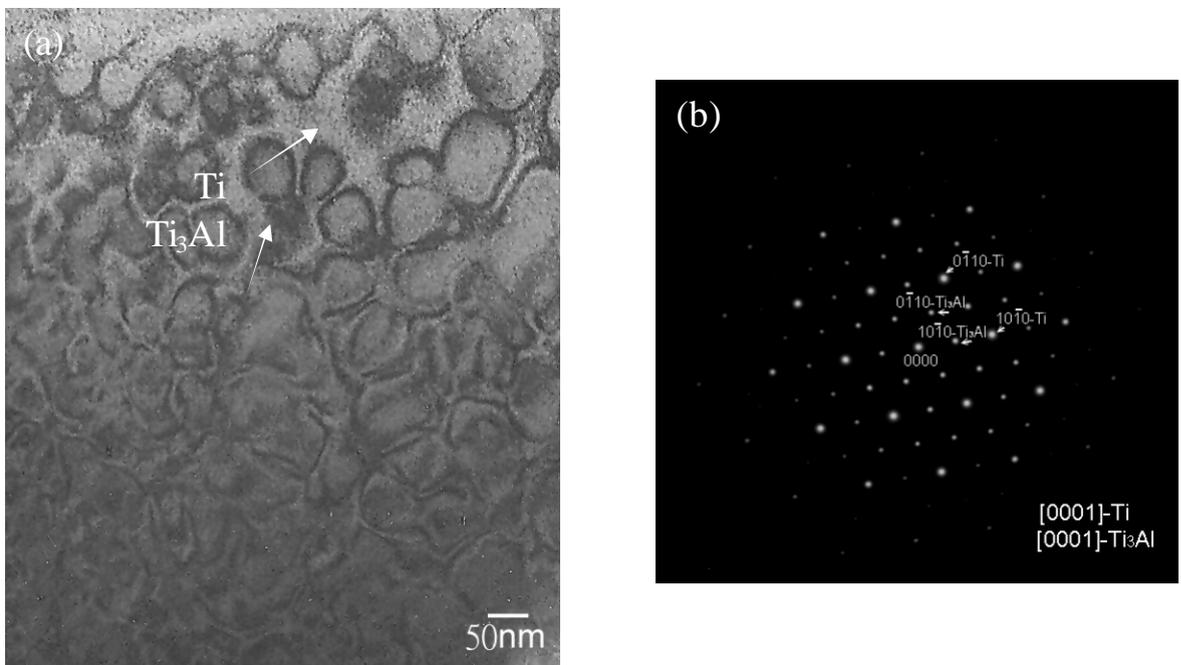
圖一 (a) SEM micrograph of the cross section between Aluminum Nitride and Titanium after reaction at 1300°C for 6 hours.



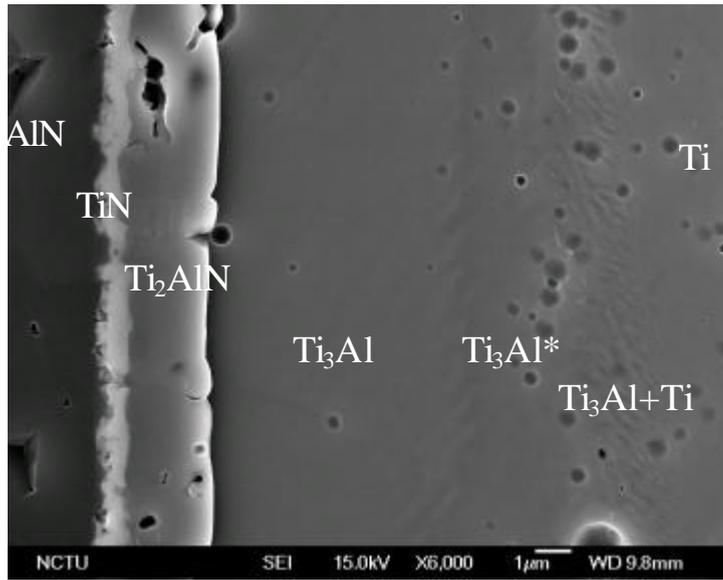
圖二 (a) Bright-field image of AlN/Ti at 1300°C for 6 hours; (b) the SADP of TiN, Z=[001]; (c) the SADP of Ti<sub>2</sub>AlN, Z=[1120]; and (d) the SADP of Ti<sub>3</sub>AlN, Z=[001].



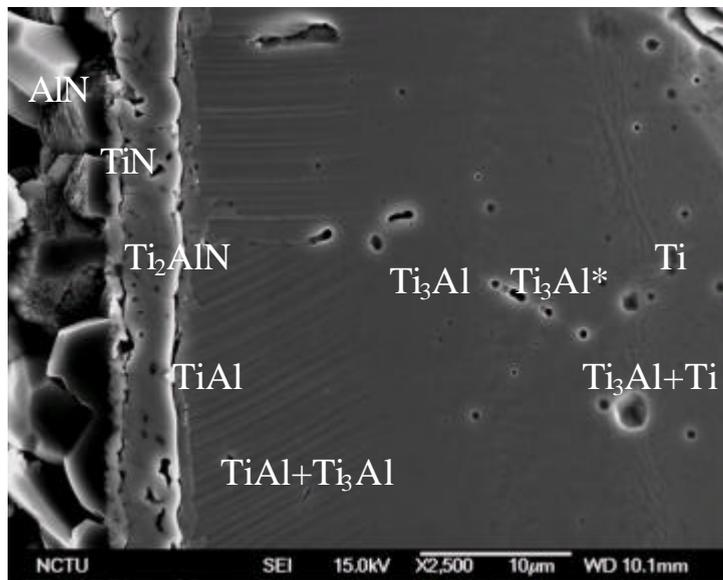
圖三 (a) Bright-field image of  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (layer D in Fig. 1.); (b) Bright-field image of  $\text{Ti}_3\text{Al}^*$  (layer E in Fig. 1.).



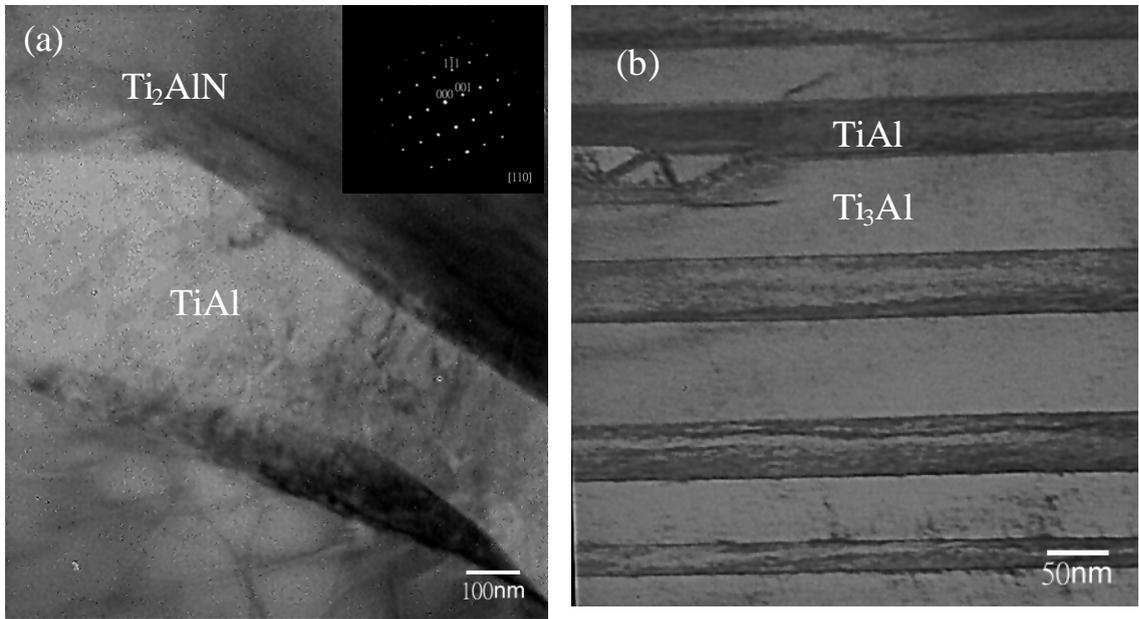
圖四 (a) Bright-field image of  $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{Ti}$  (layer F in Fig. 1.); (b) Bright-field image of  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (layer E in Fig. 1.).



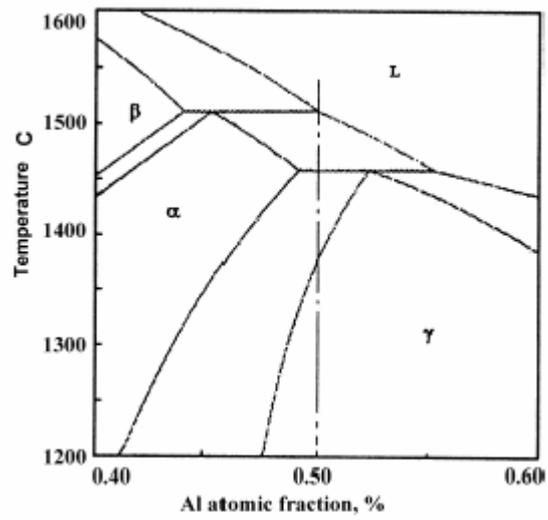
圖五 (a) SEM micrograph of the cross section between Aluminum Nitride and Titanium after reaction at 1400°C for 0.5 hours.



圖六 (a) SEM micrograph of the cross section between Aluminum Nitride and Titanium after reaction at 1500°C for 0.5 hours.



圖七 (a) Bright-field image of TiAl; (b) Bright-field image of TiAl+Ti<sub>3</sub>Al two-phase region after reaction at 1500°C/0.5hr.



圖八 Partial equilibrium Ti-Al diagram.