

文章编号: CN31-1363(2000)03-0504-07

## 熔盐热析出反应金属化 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 与 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的连接

陈 健, 潘 伟, 郑仕远, 黄 勇

(清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 在采用熔盐热析出反应在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷表面沉积钛金属膜的基础上, 对 CuAg 合金在金属化表面的润湿性进行了研究, 结果表明, CuAg 合金能对采用该方法金属化的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷实现良好润湿. 在此基础上, 成功实现了钛金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的连接并对连接工艺进行了系统研究. 连接界面的 TEM 研究发现, 界面上广泛存在 Ti-Cu-Si-N 相并对这种相对连接强度的影响进行了讨论.

**关 键 词:** 钛; 金属化; 氮化硅; 连接; 界面结构

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

$\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷由于耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优点而在高温结构材料领域中占有特殊的地位. 但由于其脆性大、延性低、难以变形和切削加工等缺点, 使  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的进一步应用受到了限制. 若将  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷与金属连接起来, 则可以发挥各自的优点, 弥补彼此的不足, 因此  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷与金属、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的连接, 作为高科技重大项目, 近年来的研究十分活跃.

对于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷来说, 钎焊法是目前最为常用的方法. 其中, 钎焊法又可分为直接钎焊和间接钎焊两种, 前者主要是用含有如 Ti、Zr、Hf 等活性元素的钎料在真空或惰性气氛下实现陶瓷/金属或陶瓷/陶瓷连接. 间接钎焊法则是先对陶瓷表面进行金属化处理, 然后再进行钎焊连接. 直接钎焊法虽然工艺比较简单, 但是由于钎料中含有活性成分, 因此钎料本身的制备比较复杂, 容易受到制备环境的污染. 而目前在间接钎焊法中采用的表面金属化的方法不是工艺过于复杂(如 Mo-Mn 法), 质量不易控制, 就是成本过于昂贵(如 CVD 法), 难以形成工业应用. 在以前进行的研究中<sup>[1,2]</sup>, 我们利用钛在熔盐浴中的歧化反应, 成功实现了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面的 Ti 金属化. 该方法具有简便易行, 成本低廉, 金属化层厚度较易控制等特点, 为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷表面改性提供了一条新途径. 在以下将要进行的工作中, 我们将对 CuAg 合金在 Ti 金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面的润湿性, Ti 金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的连接工艺及界面结构进行研究.

### 2 实验过程

实验用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料为自制的添加  $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  热压  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷(三点弯曲强度为 800~900

收稿日期: 1999-06-22, 收到修改稿日期: 1999-08-09

基金项目: 国家自然科学基金资助重点项目(59632090)

作者简介: 陈 健, 男, 1966 年生, 博士, 讲师

MPa), 润湿及焊接用的 Ti 金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷在  $1000^\circ\text{C}$  熔盐浴中处理 1h 制得, 具体方法可参见相关文献 [1].

润湿实验在高温显微镜 (Model HM-4, Union Optical, Japan) 中进行. 具体步骤为: 将预先制备好的 CuAg 合金立方块试样放置在 Ti 金属化的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板中央, 再将基板置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  托板上, 然后将托板小心地放入 Ta 发热体炉腔内的支架上, 支架为中空  $\text{Al}_2\text{O}_3$  管, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  托板底下用铂铑铂热电偶进行测温. 调整视场, 使 CuAg 合金样连同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板位于投影屏的中央, 然后抽真空至  $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ , 待真空度达到后升温, 升温速率在温度超过  $250^\circ\text{C}$  之后控制为  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ . 达到实验所需温度后, 用相机对金属试样的润湿变化进行拍照, 并记录下时间间隔. 实验结束后, 用光学显微镜对底片上金属熔化样的底座宽 (润湿直径) 和高进行测量, 并按下式将其换算成相应的润湿角:

$$\theta = 2\arctan(y/x) \quad (\text{当 } \theta < 90^\circ \text{ 时}) \quad (1)$$

式中  $x$ 、 $y$  分别为冠状液滴底座宽和高.

焊接件的尺寸分别为  $5\text{mm} \times 6\text{mm} \times 4\text{mm}$ ,  $5\text{mm} \times 4\text{mm} \times 4\text{mm}$ , 焊接材料为 0.1mm 厚的 CuAg 合金片材 (Cu28Ag72, 北京有色金属研究总院制). 在焊接实验进行前, 先将尺寸为  $5\text{mm} \times 4\text{mm} \times 4\text{mm}$  的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  试样在  $1000^\circ\text{C}$  熔盐浴中金属化处理 1h, 将金属化处理后的试样超声清洗干净, 放入干燥器中备用.

焊接实验在自制真空炉中进行. 升温速率为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 真空度为  $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ . 将待连接的试样按上述升温速率升至所需温度后, 保温, 待达到所需保温时间之后, 关闭电源, 试样随炉冷却. 剪切实验采用专门的夹具, 剪切速率为  $1\text{mm}/\text{min}$ . 采用 SEM (Model CSM950, Opton, Germany) 和 TEM (Model H-800, Hitachi, Japan) 对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件界面结构进行分析. 界面的物相分析则采用 X 射线衍射法 (Model Rigaku/MAX III, Japan) 进行.

### 3 结果和讨论

图 1 示出了当温度为  $800^\circ\text{C}$  时 CuAg 合金润湿角随时间的变化情况, 从图中可以看出, 在开始的 10s 内, 润湿角发生急剧变化, 从开始的  $92.2^\circ$  快速下降到  $25.3^\circ$ , 然后变化相对平缓, 至 52s 时, 润湿角为  $0^\circ$ , 显示出 CuAg 合金对金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的良好润湿性.

由于 CuAg 合金在  $800^\circ\text{C}$  即完全润湿 Ti 金属化的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷, 据此, 我们确定其为连接实验的温度起点. 表 1 列出了不同温度的金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  连接强度数据及断裂发生的位置.

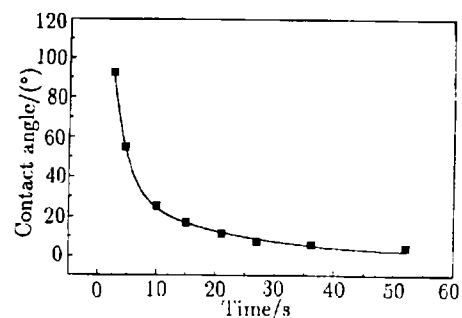


图 1  $800^\circ\text{C}$  时 CuAg 合金对 Ti 金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$  润湿角随时间变化关系

Fig. 1 Variation of contact angle of CuAg alloy with time on titanium metallized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  substrate

表 1 不同连接温度, 15min  $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件的剪切强度

Table 1 Shear strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  joints joining at different temperatures for 15 min

Samples	Joining temp./ $^{\circ}\text{C}$	Shear strength/MPa	Fracture occurred
JSS1	800	$39.1\pm 8.8$	Interface, Unmetallized $\text{Si}_3\text{N}_4$ side
JSS2	900	$93.6\pm 5.1$	Interface, Unmetallized $\text{Si}_3\text{N}_4$ side
JSS3	1000	$135.2\pm 12.7$	Interface, Metallized $\text{Si}_3\text{N}_4$ side

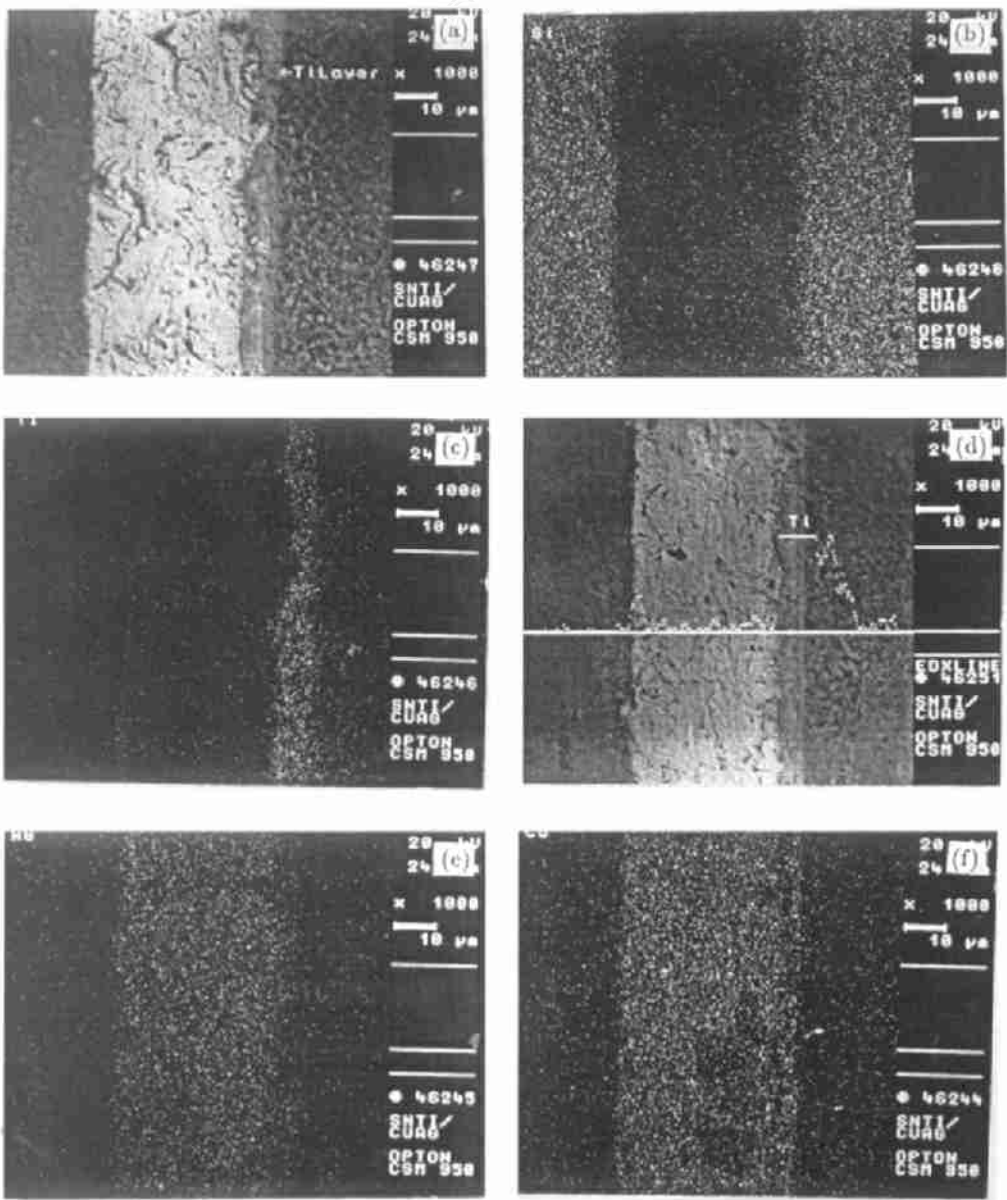


图 2  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件的界面形貌及成分分布

Fig. 2 Microstructure and composition maps of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  joints interface(800 $^{\circ}\text{C}$ , 15min)

(a) SEI; (b) Si map; (c) Ti map; (d) Ti map(line scale); (e) Ag map; (f) Cu map

从表 1 中可以看到, 当温度为  $800^\circ\text{C}$  时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件的剪切强度仅为  $39.1\text{MPa}$ , 此时断裂发生在未金属化的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  侧. 对这一侧的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  试样用硝酸进行处理, 以除去界面上可能存在的  $\text{CuAg}$  钎料, 最后所得的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面呈金黄色, 显然为反应生成的  $\text{TiN}$ , 但 XRD 分析发现除  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之外, 没有其它物相, 说明生成的  $\text{TiN}$  层非常薄, 超出了 X 射线的分辨率. 图 2 示出了  $800^\circ\text{C}$  时钛金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /钎料/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  界面的背散射 BSI 照片. 从图中可以看出, 在  $\text{CuAg}$  合金与钛金属化处理的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之间有一层十分明显的 Ti 金属层, Ti 成分分布证明了这一点. 然而, 在焊料与另一侧未金属化处理的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之间, 却没有发现 Ti 层的存在 (图 2 之 Ti map), 只是在提高了分辨率的 Ti 的线性扫描中, 才在此界面上发现了十分微弱的 Ti 的信号. 这与上面的 XRD 的结果相吻合, 说明在连接过程中, Ti 金属化层的 Ti 只有少量溶入  $\text{CuAg}$  钎料中, 并在另一侧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与  $\text{CuAg}$  钎料的界面处富集且与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  发生反应. 上述结果表明, 过薄的界面反应层显然不足以形成强的界面结合. 这与高盐治男<sup>[3]</sup>提出的界面上实现强连接的必要条件即要在界面上形成一层足够厚度的相互溶解、扩散层的要求是相一致的.

从表 1 中还可以发现, 随着连接温度的升高,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件的剪切强度上升, 当连接温度升至  $1000^\circ\text{C}$  时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的剪切强度最高达  $144\text{MPa}$ . 图 3 示出了  $1000^\circ\text{C}$ 、 $15\text{min}$  条件下金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$  界面形貌和 Ti 成分分布. 与 JSS1 相比, 在  $\text{CuAg}$  焊料与未金属化的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之间, 已经有了一层厚约  $2.4\mu\text{m}$  的 Ti 富集层. 我们知道, Fick 定律的基本出发点是将浓度梯度视为扩散的驱动力, 这一观点虽然能解释许多现象, 但并不严格. 严格的说, 扩散的驱动力是化学位梯度. 从 S.Sambasivan<sup>[4]</sup> 计算出的 Ti-Si-N 体系化学位-组成相图中可以看到, Ti 在 TiN 中的活度要远低于单质 Ti 的活度, 亦即 Ti 在单质 Ti 中的化学位要大于其在 TiN 的化学位. 而我们已知, Ti 与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应首先生成的化合物正是  $\text{TiN}$ <sup>[2]</sup>, 因此显然正是由于从单质 Ti 到 TiN 存在着较大的化学位梯度, 才使得 Ti 能不断向 TiN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  界面扩散, 形成 Ti 的富集, 并且随着温度的升高而增加. 因此不难理解, 当连接温度从  $800^\circ\text{C}$  升至  $1000^\circ\text{C}$  时, 在  $\text{CuAg}$  钎料与未金属化的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  界面之间, 出现了一层明显的 Ti 富集层. 随着 Ti 富集量的增加, 界面反应物层增厚, 界面连接强度增加, 连接件剪切强度上升.

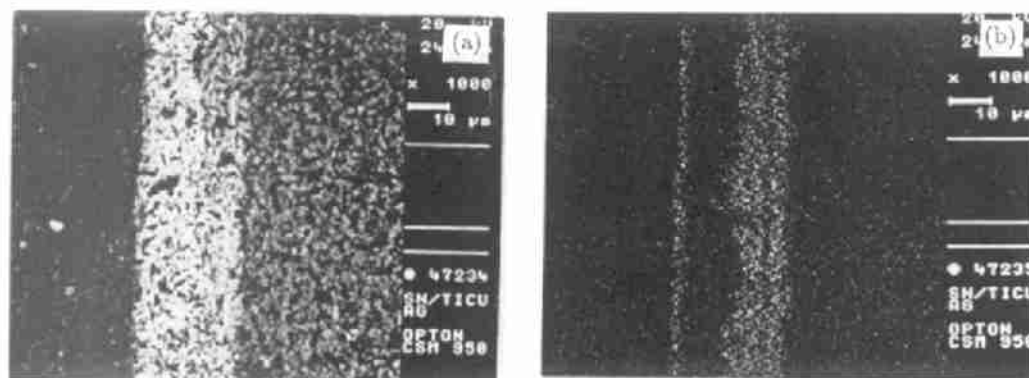


图 3  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件界面形貌及成分分布

Fig. 3 Micrograph and composition map of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$  joints treated at  $1000^\circ\text{C}$  for  $15\text{min}$   
(a) SEI; (b) Ti map

表 2 列出了连接温度为  $900^\circ\text{C}$  时不同连接时间对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接强度的影响. 不难看出, 随着连接时间的延长,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的剪切强度也呈上升趋势, 当连接时间为  $30\text{min}$  时, 剪切强度最

高达 109.8MPa.

表 2 900°C 下不同连接时间  $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件的剪切强度

Table 2 Shear strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  joints joining at 900°C for different time

Samples	Joining time/min	Shear strength/MPa	Fracture occurred
JSS3	5	65.1±8.3	Interface, Unmetallized $\text{Si}_3\text{N}_4$ side
JSS2	15	93.6±5.1	Interface, Unmetallized $\text{Si}_3\text{N}_4$ side
JSS4	30	109.8±7.8	Interface, Unmetallized $\text{Si}_3\text{N}_4$ side

从表 2 中可以看出, 尽管在 900°C 保温时间达到了 30min, 但是断裂面还是发生在未金属化的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  侧, 说明金属化层与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的结合强度是比较好的. 对熔盐法制备的钛金属沉积层与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  界面结构的研究发现<sup>[2]</sup>, 在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒的周围, 存在许多微晶 TiN, 这些微晶与表面的连续微晶 TiN 层形成所谓的“交连结构”, 这种结构强化了 Ti 金属层与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体的结合强度, 因此在相当大的温度范围内能保证足够的结合强度. Kurokawa 等人<sup>[5]</sup>在 AlN/W 的界面也发现了类似的结构. A.H.Carim<sup>[6]</sup>在研究 AlN/Ag-Cu-Ti 的界面结构时也发现了 TiN 微晶进入 AlN 晶界并将 AlN 晶粒包裹, 他认为这对消除热失配和提高界面结合力十分有益. 由此可以看出, 熔融热析出反应制备的 Ti 金属层与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体形成的交连结构, 有利于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接强度的提高.

图 4 是 900°C, 30min 连接的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 钎料界面的显微结构, 从图中可以看出, 在界面上存在许多长柱状的晶粒. 对其中的晶粒 A 进行 EDAX 分析, 发现这个晶粒中 Ti 的含量很高, 而 Si 含量则较低. 从成分来看, 应属于一种含 Cu 和 Ti 的硅化物晶粒. M.Paulasto<sup>[7]</sup>在研究  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Ag-Cu-Ti 界面时发现, 在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与钎料的界面反应层中, 存在一种 Ti-Cu-Si-N 柱状晶反应层, 并且发现这种晶粒的成分与 CuAg 钎料的成分关系不大, 由于我们所使用 H-800 型电镜的 EDAX 无法对轻元素 N 进行测定, 且 Ag 含量非常低, 因此只考虑上述成分中的 Ti、Si、Cu, 并将分析结果与 Paulasto 等人的结果进行对比, 如表 3 所示.

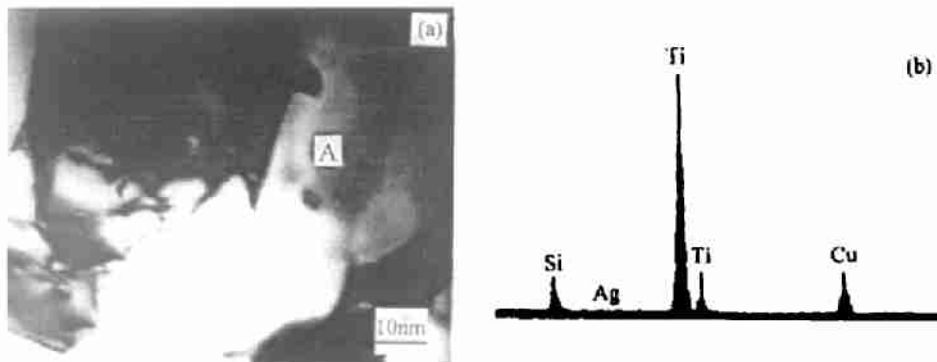


图 4  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 钎料界面结构 (a) 及 A 晶粒的 EDAX(b)

Fig. 4 Interfacial microstructure (a) of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /solder and EDAX (b) of grain A

从表 3 可以看出, Paulasto 等人的分析结果与我们的符合得很好, 因此我们可以初步认为在界面结构中发现的长柱状晶体为 Ti-Cu-Si-N 晶粒. 图 5 是这个晶粒的衍射花样, 对其进行标定, 显示该晶粒属六方密堆晶体结构, 晶胞常数  $a$  为 7.5Å,  $c$  为 10.6Å.

表 3 Ti-Cu-Si-N 柱状晶成分对比

Table 3 Compositions comparison of Ti-Cu-Si-N phase

Composition	Joining temp. and time	Composition/at%					Composition/at%		
		Ti	Si	Cu	Ag	N	Ti	Si	Cu
Ag75Cu25	950°C/5min	58.8	10.0	10.4	2.8	18	74.2	12.6	13.2
Ag25Cu75	950°C/5min	55.0	10.0	9.0	1.0	25	74.3	13.5	12.2
Ag50Cu50	950°C/5min	57.0	8.0	10.0	3.0	22	76.0	16.7	13.3
Ag50Cu50	950°C/30min	52.0	13.0	8.0	2.0	25	71.2	17.8	11.0
Ag72Cu28*	900°C/30min	73.6	9.9	15.0	1.5	-	74.7	10.1	15.2

\* this study

A.H.Carim<sup>[8]</sup> 在研究  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的 Ag-Cu-Ti 钎焊时, 在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与 Ag-Cu-Ti 钎料的界面反应层中, 曾发现过斜方、正方和六方的 Ti-Cu-Si-N 晶粒. 表 4 列出了他所发现的 Ti-Cu-Si-N 晶粒的晶胞参数.

表 4 Ti-Cu-Si-N 晶粒晶胞参数<sup>[8]</sup>

Table 4 Lattice parameters of Ti-Cu-Si-N phases

Phase	System	Lattice parameters
Ti-Cu-Si-N	Orthorhombic, C-centered	$a=1.64\text{nm}$ , $b, c=1.06\text{nm}$
$(\text{Ti}, \text{Si}, \text{Cu})_3\text{N}$	Cubic, face-centered	$a=1.13\text{nm}$
Ti-Cu-Si-N	Hexagonal	$a=0.75\text{nm}$ , $c=1.06\text{nm}$

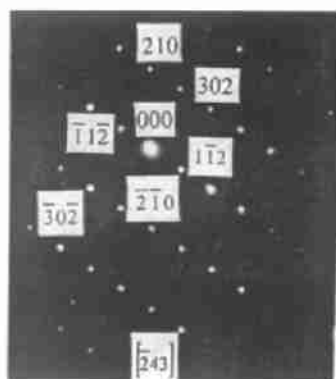


图 5 Ti-Cu-Si-N 晶粒的衍射花样

Fig. 5 Diffraction pattern of Ti-Cu-Si-N grains

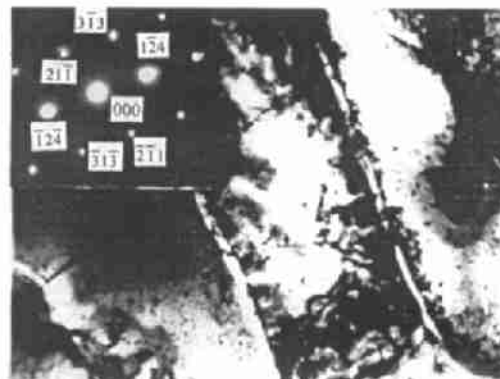


图 6 连接界面中晶粒形貌及衍射花样

Fig. 6 Micrograph of grains at the joint and their diffraction patterns

从表 4 看出, 我们所发现的 Ti-Cu-Si-N 晶粒的晶体学数据与表中的最后一个完全一致. 因此可以完全确定我们所发现的晶粒为 Ti-Cu-Si-N 晶粒.

图 6 是在离  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 钎料界面更近的另一区域的显微结构, 对图中左下角的晶粒进行选区衍射, 其显微结构及衍射花样如图所示. 分析表明, 该晶粒仍属六方晶系, 晶胞常数  $a=7.3\text{\AA}$ , 考虑到该晶粒所处的位置远离  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及 Ti/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  界面反应层, 可以首先排除存在

晶胞参数与其相近的  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  的可能性, 而现有的 Cu-Ti、Cu-Ag 及 Cu-Ti-Si 化合物的晶胞参数均远  $<7.3$ , 因此可以认为, 该晶粒与图 6 中的晶粒都属同一 Ti-Cu-Si-N 类型. 在研究中我们发现, 这种六方晶型的 Ti-Cu-Si-N 化合物在界面中分布较广, 而不象 Carim 所认为的那样只存在于个别区域<sup>[8]</sup>, 而且成分也有所变化. 从 Ti-Cu-Si-N 与钎料的分布情况可以看出, 这些晶相与钎料相互穿插, 互相咬合, 有利于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与钎料间良好的机械结合力, 从而有利于连接件剪切强度的提高, 这也正是 JSS4 剪切强度较高的原因.

## 4 结论

1. CuAg 合金可在熔盐法在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面沉积的 Ti 金属膜上完全润湿.
2. 在实验的温度范围内, 当连接温度较低时, 由于 Ti 从金属化层中溶入 CuAg 合金钎料中的量较少, 且在未金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /钎料界面富集且与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  发生反应生成的界面层较薄, 导致金属化  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件剪切强度较低. 随着温度的提高, Ti 溶入量增加, 扩散传质加快, 界面层增厚, 剪切强度上升. 时间对连接件剪切强度的影响与此相类似.
3. 对  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /钎料界面的 TEM 观察发现, 在界面上广泛存在 Ti-Cu-Si-N 六方晶相, 这些晶相与 CuAg 钎料相互咬合, 有利于连接件剪切强度的提高.

## 参考文献:

- [1] Chen Jian, Pan Wei, Huang Yong. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, (16): 745-746.
- [2] Chen Jian, Pan Wei, Huang Yong. *Mater. Lett.*, 1998, (35): 90-94.
- [3] 岩本信也, 须贺唯知. セラミックス接合工学. 东京: 日刊工业新闻社, 1990. 121-134.
- [4] Sambasivan S, Petuskey W T. *J. Mater. Res.*, 1994, (9): 2362-2369.
- [5] Kurokawa Y, Toy C, and Scott W D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, (72): 612-616.
- [6] Carim A H. *J. Mater. Res.*, 1990, (7): 1527.
- [7] Paulasto M, Kivilagti J K. *Scripta Metall. et Mater.*, 1995, (32): 1209-1214.
- [8] Carim A H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, (73): 2764-2766.

## Joining of Molten Salt Reaction Metallized $\text{Si}_3\text{N}_4$ to $\text{Si}_3\text{N}_4$

CHEN Jian, PAN Wei, ZHENG Shi-Yuan, HUANG Yong

(State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Dept of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Based on the deposition of titanium films on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  surface by molten salt reactions, the wetting behavior of a liquid CuAg eutectic alloy on the titanium metallized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was studied, it was found that, the metallized sample can be fully wetted by the eutectic alloy. Based on this result, the joining of metallized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was successfully obtained and the joining technique was systematically studied. TEM observation on the interfacial structure of the joints found that Ti-Cu-Si-N phases widely existed at the interface and their possible effects on the shear strength of the joints were also discussed.

**Key words** titanium; metallization;  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; joining; interfacial structure