窒化ケイ素セラミックスのメタライズ法

江畑儀弘・玉利信幸・木下 実・速水諒三

(大阪工業技術試験所)

(1983年10月3日受付)

Metallizing Technique for Silicon Nitride Ceramics

Yoshihiro EBATA, Nobuyuki TAMARI, Makoto KINOSHITA and Ryoza HAYAMI

(Government Industrial Research Institute, Osaka)
(Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563)

[Received October 3, 1983]

Key-words: Metallizing, Cupric sulfide, Silicon nitride

1. 緒 言

窒化ケイ素や炭化ケイ素等の非酸化物セラミックスは高強度であるとともに、耐熱性、耐磨耗性に優れているため、ガスタービンや自動車エンジンなどの高温構造材としてクローズアップされている。これらのセラミックスを各種の装置や機械に活用しようとする場合、セラミックス自体の成形加工の制約から、単純な形に成形された部材から、より複雑な形の部材に組み立てる必要があり、セラミックス材料の接着技術の確立が望まれる。

著者らは、従来から酸化物セラミックスのメタライズについて研究を進め、硫化銅 (CuS) とカオリンの混合物を大気中で加熱するだけでセラミックス表面にメタライズできることを報告してきたが^{1)~4)}、今回、同様な方法により Si_3N_4 のメタライズが可能であることが認められたのでここに報告する。

2. 実 験

用いた窒化ケイ素は常圧焼結品 (日本特殊陶業社製, Al_2O_3 などを 10 wt% 含む, 気孔率 1%) で、試料の寸法は $13 \times 13 \times 7 \text{ mm}^3$ である。接着剤成分の硫化銅は試薬 1 級を、カオリンは市販の関白カオリンを用いた。硫化銅とカオリンを粘結剤 (スクリーンオイル) と一緒に十分に混練してペースト状にした。表 1 に硫化銅とカオリンの混合比を示す。このペーストを試料表面に 0.2 mm 厚に塗布した後、乾燥し、 1100°C の電気炉に入れ、空气中で 15~30 分加熱して焼きつけた。これを 300°C ~ 500°C にしてエチルアルコール中に投入し、表面を還元して金属銅にした。

これに銅板を高融点はんだを用いてろう接し、更に銅

Table 1. Mixing ratio between CuS and kaolin (wt%).

Sample	1	2	3	4	5
CuS	100	95	90	80	50
Kaolin	0	5	10	20	50

ホルダーをはんだ付けて引張り強度を測定した (引張り速度: 5 mm/min)。また、試料断面の顕微鏡及び EPMA 観察を行った。別に接着剤ペレットを窒化ケイ素板に重ねて加熱したものについて表面から削り取りながら X 線回折を行った。

3. 結果と考察

上記試料について引張り強度を測定した結果、全体として強度は 8~13 MPa であり、カオリンの量の多い方が強度が大きくなる傾向が認められた。このようにカオリン量が多いほど強度が大きくなるのは、カオリンを混入することによりガラス化する量が増えるので窒化ケイ素に対する接着剤の濡れ性が良くなるためと考えられる。また、破壊箇所は必ずしも一定せず、接着剤層とろう接層の界面あるいは接着剤層と窒化ケイ素基板の界面ではなく離したり、たまには接着剤層内部から破壊した。次に、接着剤表面の電気抵抗値を測定した。加熱して焼き付けたままの状態では $2 \times 10^8 \Omega$ 程度であったが、エチルアルコールで還元後はいずれの試料でもほぼ 0 になった。

試料 1 及び 3 の組成成分を径 10 mm、厚さ 1 mm のペレット状にし、窒化ケイ素板上に置いて加熱したものについて、ペレット表面、中間、窒化ケイ素界面と順に研

Table 2. X-ray diffraction of metallized layer above Si_3N_4 substrate.

Sample	Surface of metallized layer	Metallized layer	Interface between metallized layer and Si_3N_4
1, 3	Cu_2O , CuO	Cu_2O , Cu CuO	(SN), SiO_2 cryst. $\text{Cu}_2\text{O} \approx \text{CuO}$

削した試料の X 線回折結果を表 2 に示す。量的に多いと思われるものから順に並べてある。試料 3 と試料 1 で生成相に差異は見られず、カオリン添加による別種の結晶の析出は検出されなかった。なお、硫化銅は加熱処理により酸化銅 (CuO , Cu_2O) 及び金属銅に変化していることを認めた。

図 1 に試料 1 及び試料 3 の接着剤層断面の光学顕微鏡写真を示す。両試料とも窒化ケイ素基板には透明な層があり、接着剤層内部には樹枝状の結晶が成長している。また、大きな結晶の間に小さな結晶も多数見られる。試料 1 の場合、窒化ケイ素と接着剤の間に気泡が多数存在するが、試料 3 については気泡が少ない。この結果からもカオリン添加は濡れ性の改善に役立っていることが分かる。図 2 に試料 3 の接着剤層の EPMA 観察の結果を

Fig. 1. Optical micrographs of sections of metallized layer.

示す。試料 1 でもほぼ同じ結果が得られた。Cu は接着剤中の結晶部で強度が高く、最高強度は金属銅の強度と同じである。Si, O 及び Al は接着剤層中で Cu と逆の変化を示す。試料 1 の場合 (カオリン無添加) にも Si 及び Al が相当検出された。S は検出されなかった。透明層では Si, 高濃度の O 及び微量の Cu が見られ、Al はほとんどない。

以上の観察から、基板直上の透明層はクリストバライト、接着剤層中の大きな結晶は金属銅、微細な結晶は金属銅が酸化銅、マトリックス部は Si-Al-(Cu)-O よりなる非晶質物であると考えられる。

また、接着剤焼き付け中に起こる変化は次のように推定される。硫化銅のみの場合、熔融と同時に分解して酸化銅になるが、発生する SO_2 ガスの還元作用により、

Fig. 2. EPMA trace of metallized layer of sample 3. The right hand is Si_3N_4 substrate. The range of bar shows the transparent layer.

部分的に金属銅になる。窒化ケイ素基板は酸化して、 SiO_2 及び Al_2O_3 は接着剤中に溶け込むが、界面に SiO_2 層を形成する。基板の酸化により発生するガスは抜けにくく、界面に残る。カオリンを添加した場合は、カオリンがフラックス的に働き、基板と接着剤との濡れを良くし、発生したガスも比較的良く抜ける。それ以外は硫化銅のみの場合とほぼ同じである。

以上のごとく、本メタライズ法は空気中における加熱及びそれに引き続く簡単な還元処理のみからなることを特徴としており、窒化ケイ素セラミックスの利用に際して十分に役立つものと思われる。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、X 線回折を担当された当所第 4 部・門田正胤技官及び EPMA を担当された同若林 肇技官に感謝いたします。

文 献

- 1) 江畑儀弘, 門田正胤, 坂田 真, 大工試季報, 16, 57-60 (1965).
- 2) 江畑儀弘, 木下 実, 門田正胤, 北岡猛志, *ibid.*, 19, 51-56 (1968).
- 3) 江畑儀弘, 樋端保夫, 植月倫夫, 小瀬三郎, 片岡長正, *ibid.*, 30, 9-14 (1979).
- 4) 江畑儀弘, 速水諒三, 木下 実, 工業材料, 30, 85-93 (1983).