活性金属を用いた窒化ケイ素と金属との接合界面の解析

志 智 雄 之・有 田 雅 晴・松 清 健 二・松 長 正 治

(日産自動車(株)中央研究所材料研究所, 237 横須賀市夏島町1)

Study of Joining Interface between Si_3N_4 and Metal by Active Metal

Yushi SHICHI, Masaharu ARITA, Kenji MATSUKIYO and Masaji MATSUNAGA

(Material Laboratory, Central Engineering Laboratories, Nissan Motor Co., Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka 237)

Surface analysis of the joining interface between silicon nitride(Si_3N_4) and metal with an active metal foil was carried out by XPS, SEM-EDX to make clear joining mechanism and action of brazing metals. The reaction product layer of the specimen which contained brazing metal was constituted two layers, and was about $5\mu\text{m}$ thick. Layer I facing Si_3N_4 was composed of titanium nitride (TiN), and layer II facing brazing metals was composed of TiN and titanium silicide (Ti_5Si_3). The reaction product layer of a specimen without brazing metal was about $0.4\mu\text{m}$ thick and composed of TiN , Ti_5Si_3 and elemental silicon(Si). On the basis of the data obtained by this analysis, it was considered that;

(a) During the initial stage of joining, Si_3N_4 reacts with titanium at the interface to produce TiN and Si according to reaction (1).

(b) At a system contained brazing metals, diffusion of Si into the inside was accelerated to react with non-reacted Ti and from Ti_5Si_3 according to reaction (2).

(c) Action of brazing metals accelerates the diffusions of Si , TiN , Ti_5Si_3 and Ti , and products wide reaction layer.

[Received April 5, 1989; Accepted June 23, 1989]

Key-words : Joining, Interface, Reaction layer, SEM, EDX, XPS, Si_3N_4 , Ti , Ag-Cu alloy, TiN , Ti_5Si_3 , Si

1. 緒 言

セラミックスと金属との接合技術は構造部材など多岐の分野へのセラミックスの適用を広げるうえで重要な技術であり、各種接合技術が開発されてきている^{1)~3)}。このうち、活性金属とろう材を用いる化学的接合法はセラミックス側接合界面付近に拡散層や反応生成物を形成させることにより高い接合強度が得られるため窒化ケイ素や炭化ケイ素などの構造用セラミックスの接合に適用されつつある^{4),5)}。そして、高強度の接合体の開発するに際しては、セラミックス側接合界面に生成する層の詳細な解析が必要不可欠のものと考えられている^{6)~15)}。

著者らは、先の報告において活性金属とろう材を用いた窒化ケイ素と金属の接合界面の解析を行い、この系においては接合により二つの反応生成物層が約 $3\mu\text{m}$ にわたって生成し高強度の接合が起こっていることを報告している¹⁰⁾。この結果では、接合により生成した反応生成物層にはろう材成分である銀や銅はほとんど認められないためろう材成分の接合機構に対する寄与については不明のままであった。

本報告では、活性金属としてチタンを用いた窒化ケイ素と金属との接合において、ろう材の有無による接合界面生成物の差異を明らかにし、ろう材作用を明確にする

と同時に接合機構についても考察を下したので、その結果を報告する。

2. 実 験

2.1 接合試料

実験に用いた試料は、セラミックスとして酸化イットリウムと酸化アルミニウムを助剤とした常圧焼結窒化ケイ素、金属として SNCM 鋼を用い、活性金属としてチタン ($t=10\mu\text{m}$) を用いて接合したもの(試料1)、及びこれにろう材として JIS-BAg 8 (Ag/Cu=72/28) 銀ろう材を加えてろう付けした接合体(試料2)の二種類を供試体とした。

また、接合は真空中、 900°C 、1時間の条件で行った。なお、試料2は接合強度(常温引張試験)が約200MPaと良好な接合体が得られたのに対して試料1は接合後の取り出しときにはく離し接合できなかった。ただし、セラミックス側はく離面にも金属光沢をもつ層が観察された。

2.2 接合界面の SEM-EDX 分析

接合試料の接合界面を切り出し、機械研磨し、セラミックス側接合界面を主体に走査型電子顕微鏡(SEM)(日立製作所;X-550)による観察及びエネルギー分散型X

線分析装置 (EDX) (堀場製作所; EMAX-2200) による元素分析を行った。

2.3 接合界面の XPS 分析

セラミックス側接合界面付近の生成物分布を分析するため, X線光電子分光分析計 (XPS) (VG; ESCALAB MK II) による深さ方向分析を行った。XPS 測定条件は, Mg $K\alpha$ 線: 15 kV, 20 mA である。スパッター条件は, Ar ガス圧: 5×10^{-6} mbar, 加速電圧: 5 kV, イオン電流: 20 μ A である。

2.4 粉末反応実験

ろう材成分が接合界面反応にどのように作用しているかについて検討するため, 窒化ケイ素, チタン粉末にろう材粉末を添加した物としない物を各種温度で反応させた後の試料を X線回折装置 (XRD) (理学電機; RAD-B) を用いて同定した。XRD 分析条件は Cu 管球; 50 kV, 150 mA である。

3. 結果と考察

3.1 SEM-EDX 分析

図1にろう材のない系での接合界面の SEM 像と各元素の線分析像を示す。セラミックスと活性金属層の間にわずかに反応生成物層らしきものが観察され, 線分析からもチタンとシリコンが混在している可能性があること

Fig.1. SEM micrograph (upper) and Ti and Si distributions across the interface. (Si_3N_4 -Ti)

を示している。

図2にろう材のある系についての SEM-EDX 分析結果を示す。セラミックスとろう材との間に微量のシリコンを含んだ約 5 μ m の反応生成物層が見られる。チタンは, この層に高濃度で存在している。

また, ろう材の一成分である銅は反応生成物層に微量検出されたが, 銀はこの層には検出されずろう材層のみ高濃度で検出された。

3.2 XPS 分析

更に詳しく接合界面の生成物分布を解析するため, 接合界面を X線光電子分光法により解析を行った。

図3にろう材のない系でのセラミックスと反応生成物層間の構成元素についての表面からの深さ方向分析結果を示す。ろう材のない系では, 反応生成物層内でチタンが急激に増加し, セラミックス層界面から約 400 nm 以上離れた所からは, ほとんどチタンを主体とする層と

Fig.2. SEM micrograph (upper) and Ti and Si distributions across the interface. (Si_3N_4 -Ag-Cu-Ti)

Fig. 3. XPS elemental depth profile from the interface. (Si_3N_4 -Ti)

Fig. 5. XPS elemental depth profile from the interface. (Si_3N_4 -Ag-Cu-Ti)

Fig. 4. XPS depth profile of metallic components and compounds from the interface. (Si_3N_4 -Ti)

Fig. 6. XPS depth profile of metallic components and compounds from the interface. (Si_3N_4 -Ag-Cu-Ti)

なっている。また、シリコンは界面付近で一旦高濃度になりその後急激に減少しているのに対して、窒素は界面から徐々に減少している。

化学結合エネルギーから各位置に形成される化合物に関して解析した結果を図4に示す。

接合界面には窒化チタンが約30 at%の濃度で生成しており、界面から深さ200 nm近傍を中心にしてシリコンやチタンケイ化物も同時に生成されていることがわかる。

これまでの研究においては、接合界面において3.4節に示す(1)式に従って窒化ケイ素と金属チタンが反応するといわれていたが^{(10), (15)}、従来からこのシリコンの存在を確認した報告はなかったが、本結果から接合界面にシリコンが生成することが確認できた。

また、400 nmから深部は、金属チタンを主体とする層から成り立つことが明らかになった。

以上の結果から、ろう材のない系での接合界面には反応生成物層が約400 nm形成されており、その層の構成成分としては窒化チタンとチタンケイ化物及びシリコンが認められると同時に未反応の金属チタンも存在することがわかった。

これに対して、ろう材のある系について同様に元素分布分析及び状態分析を行った結果をそれぞれ図5、図6に示す。

元素分布については、セラミックスと反応生成物層の界面でシリコンが存在しない層が約400 nmにわたって存在し、その後再びシリコンのある層が現れてくる。

この反応生成物層中のチタン濃度は、ろう材のない系に比べて少なく界面付近で約40 at%で界面から離れるに従い徐々に増加してくる傾向にある。

また、ろう材の一成分である銅が反応生成物層中に微量存在しているが、銀は検出限界以下で確認できなかった。

次に、生成物に関しては、界面付近には窒化チタンを主体として生成し、界面から約400 nm離れたところからは窒化チタンとともにチタンケイ化物が生成し、金属チタンも残存していることがわかった。

この結果からろう材を用いた接合界面には、前報で報告したと同様に二層の反応生成物層が存在しており、このうちセラミックス側には窒化チタン主体の層(反応生成物層第I層)が約400 nmにわたって存在し、400 nm以降には窒化チタンとチタンケイ化物の共存する層(第

Table 1. Result of XRD analysis of product from powder reaction.

		700℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
Si ₃ N ₄ -Ti	Si ₃ N ₄	●	●	●	●	●	●
	TiO ₂	●	●	●	●	●	●
	Ti ₃ Si ₂	—	●	●	●	●	●
	TiN	—	○	●	●	●	●
Si ₃ N ₄ -Ti -Ag -Cu	Si ₃ N ₄	●	●	●	●	●	●
	TiO ₂	●	●	●	●	●	●
	Ag	●	●	●	●	●	●
	Cu	●	●	●	●	●	●
	Ti ₃ Si ₂	—	●	●	●	●	●
	TiN	—	●	●	●	●	●

—: not detect quantity: ● > ● > ● > ● > ●

II層)が生成していることが今回の試料からも確認できた。

3.3 粉末反応実験

表1に粉末反応実験結果を示す。接合温度である900℃では両試料とも窒化チタン及びチタンケイ化物を生成しているが、ろう材が存在しなくても窒化ケイ素と金属チタンとが反応することが確認できた。また、窒化チタン及びチタンケイ化物の生成量はろう材のある系の方が無い系に比べて多くなっていることが確認でき、このことはろう材成分が反応性を向上させる効果をもっていることを示している。そしてこの効果はろう材の共晶温度である780℃以上において確認されることからろう材の液化がこの効果に関係していると推定される。

3.4 接合機構及びろう材作用の推定

以上の結果をまとめることにより接合機構を考察すると以下ようになる。

ろう材のない系でシリコンが検出されたことから活性金属(チタン)を用いた窒化ケイ素接合界面では、(1)式に従い窒化ケイ素と金属チタンが反応して窒化チタンとシリコンを生成する。

$$\Delta G = -132 \text{ kcal (at } 900^\circ\text{C)}$$

ここで、ろう材のある系においては、接合温度以下の温度でろう材が液化することにより、金属チタンを溶解しセラミックス界面での反応を促進すると同時に接合界面に生成したシリコンの拡散をも促進し、界面から少し離れたところで未反応のチタンと拡散したシリコンが(2)式の反応を起こしチタンケイ化物を生成する。

$$\Delta G = -49 \text{ kcal (at } 900^\circ\text{C)}$$

また、接合界面で生成した窒化チタンの一部も拡散し、チタンケイ化物とともに反応生成物層第二層を形成するものと考えられる。

これに対してろう材のない系においては、(1)式の

反応により生成したシリコンの拡散が起こりにくいため接合界面付近に残留し、接合強度が低下する原因の一つになっていると推定される。また、接合界面での金属チタンや反応生成物の拡散が起こりにくいため、反応生成物層の生成が少なく接合強度を更に減少させていると考えられる。

したがって、ろう材の作用は、窒化ケイ素と金属チタンの界面反応により生成した窒化チタン及びシリコンの拡散を促進すると同時に金属チタンの拡散も促進し、幅広い反応生成物層を作り出し高強度の接合体の生成に寄与していると考えられる。

4. 結 論

ろう材を用いた系と用いない系でのセラミックスと活性金属(チタン)との接合界面の解析を行うことにより以下の知見が得られた。

- (1) セラミックス接合界面では窒化ケイ素とチタンとの反応により窒化チタンが生成し良好な接合が起こっている。
- (2) ろう材はセラミックス側接合界面で生成した窒化チタン、シリコンの拡散及び未反応金属チタンの拡散を促進し幅広い反応生成物層を作りだし接合強度を向上させる。

文 献

- 1) M. Taguchi, *Advanced Ceramic Materials*, 2, 754-62 (1987).
- 2) M. G. Nicholas and D. A. Mortimer, *Materials Science and Technology*, 1, 657-65 (1985).
- 3) 田中俊一郎, FC Report, 4, 13-19 (1986).
- 4) K. Katayama, T. Watanabe, K. Matoba and N. Katoh, SAE Paper, 861128 (1986).
- 5) 矢野豊彦, 高田直弘, 井関孝善, 窯協, 95, 357-62 (1987).
- 6) 幾原雄一, 小林正典, 吉永日出雄, 窯協, 95, 921-28 (1987).
- 7) 山崎 繁, 北川 満, 高津勝美, 末広好伸, 窯協, 94, 112-17 (1986).
- 8) K. Matoba, K. Katayama, M. Kawamura and T. Mizuno, SAE Paper, 880702 (1988).
- 9) 竹田博光, 中橋昌子, 白兼 誠, 日本金属学会報, 25, 432 (1986).
- 10) 志智雄之, 有田雅晴, 松長正治, セラミックス論文誌, 96, 930-34 (1988).
- 11) 石田洋一, セラミックス, 21, 490 (1986).
- 12) 石田洋一, 市野瀬英喜, 材料科学, 22, 77 (1986).
- 13) G. Petzow, T. Suga, G. Elssner and M. Turwitt, "Sintered Metal-Ceramic Composites", Ed. by G. S. Upadhyaya, Elsevier, Amsterdam (1984) pp. 3-18.
- 14) M. Naka, K. Sampath, I. Okamoto and Y. Arata, Reprinted with permission from Joining of Metal, April, 15-18 (1984) pp. 168-72.
- 15) R. E. Loehman and A. P. Tomsia, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67, 375 (1988).