アルミナ/ニオブ接合界面組織の高分解電顕観察と 接合機構の考察

王 建義* 須賀唯知** 石田 洋一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 4 (1989), pp. 429-438

High Resolution Electron Microscopy of Alumina/Niobium Joined Interface and Analysis of the Joining Process

Jian-Yih Wang*, Tadatomo Suga** and Yoichi Ishida***

Atomic structure in the diffusion-bonded alumina/niobium was observed by high resolution electron microscopy. A minor impurity calcium was contained in the surface layer of niobium in the form of inclusion particles, which resulted in the formation of hibonite ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) about $0.15 \mu\text{m}$ thick when the joining was performed without removing the surface layer. The hibonite layer served not only as warning to control the minor element but also as a useful marker of the original interface and allowed us to assess the amount of alumina back-precipitated from niobium during cooling of the joined specimen. The back-precipitation is considered responsible for the observed ordering in the structure of the bonded interface. It must be a useful mechanism to relax the thermal stresses which develop at the ceramic/metal interface during the cooling of the joined specimen.

(Received November 1, 1988)

Keywords: diffusion bonding, ceramic/metal joined interface, hibonite, epitaxial, high resolution electron microscopy, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ phase diagram, thermal stress

I. 緒 言

セラミックス/メタル固相接合系のうちアルミナ/ニオブ接合界面は西ドイツのマックス・プランク金属研究所を中心に基礎的な研究が行われている系である。Rühleらの発表した高分解能電子顕微鏡写真はアルミナとニオブが直接接合していることを示しており、セラミックス/メタルの原子配列レベルの解析が今や可能になったことを示した点で画期的であった⁽¹⁾。この結果はしかし国内では非常な疑問をもって迎えられた。界面に NbO_x の層が生成するという報告が通常倍率の電子顕微鏡観察の時代に行なわれていたからである。例えば諸住ら⁽²⁾はアルミナ単結晶とニオブを高温度で接合し、アルミナの底面と NbO_x との間に $(0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (012)_{\text{NbO}_x}$ 、エピタキシー関係が見られたことを報告している。しかし、 NbO_x といっても x は0.15程度でニオブ中に酸素原子が規則的に並んだにすぎず、格子像ではこの相の存在を見逃している可能性が指摘された⁽³⁾。実際ニオブ側の格子像は一般に大きく乱れており、この種

の酸素配列の可能性は否定できないと思われた。これに対してRühleらはアルミナとニオブではスパッタ率が大きい異なるため界面領域の薄膜試料を作製する際アルミナ側が極端に薄くなり、イオンの照射角度によっては、薄膜に段差が生じ、一見界面がもう1つあるように見えることがあり、誤解したのではないかと反論した⁽³⁾。

以上の問題点を明らかにするためにはアルミナ/ニオブの接合を再度行うことが重要と思われた。そこで、不純物としてカルシウムを含んだ多結晶ニオブとそうでない単結晶のニオブの両者を用いて行い、その接合界面組織を高分解能電子顕微鏡で観察した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。直接の動機はこれであるが、本研究は、より基礎的に高分解能電子顕微鏡により接合界面原子配列を解析し、これをもとにしてセラミックス/メタル界面の結合状態の電子論計算を行い、原子配列レベルで接合界面の破壊力学を行おうとするものである。本報告はその第1報であり、上記、相反する観察結果について、著者なりの結論を得たので、これを報告するものである。セラミックス/メタル固相接合の機構に関し、基本的知見が得られたと考える。

* 東京大学大学院生(Graduate Student, University of Tokyo, Tokyo)

** 東京大学工学部(Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

II. 実験方法

1. 接合装置

Fig. 1 に接合に用いた高温圧接装置の真空室内部を模式的に示す。この真空室は引張試験機に組み込まれており、試験機のクロスヘッドを上下することによって、試料を加圧する。加熱法としては Fig. 1 に示すように誘導加熱による間接加熱法を採用している。発熱体としてはモリブデンを使用した。接合温度は PR6-30 (白金-白金ロジウム) 熱電対を試料接合部に直接接合させ測定した。加熱温度は最高 2000 K までである。また、チャンパーと上下圧接軸の温度の上昇を防止するために、各部は水冷されている。真空室の排気系はロータリーポンプおよびターボポンプの 2 つからなっており、真空度は 10^{-5} Pa に達する。

2. 供試材

接合に供したアルミナ単結晶は、ユニオンカーバイド社製の SOS 基板用のサファイヤである。基板は直径 5 mm 厚さ 2 mm で、面方位は反射ラウエ法で (01 $\bar{1}$ 2) 面であることを確認した。一方、使用した多結晶ニオブは厚さ 1 mm の市販のニオブ板 (純度 99.9%) である。主な不純物はアルミニウム、ナトリウムおよびカルシウムであることが 2 次イオン質量分析 (SIMS) により示された。一方、単結晶は高純度 (99.99%) で、ラウエ回折法により、所要の面

Fig. 1 Schematic diagram of the equipment.

方位 (001) を出し、ゴニオメーターごとこれを切断機にセットして 10 mm 角に切り出したものである。ニオブの表面を $0.05 \mu\text{m}$ アルミナ砥粒までバフ研磨したのち、サファイヤ、ニオブ両者をアセトンおよびエチルアルコールでよく洗浄し、2 枚のサファイヤの間に金属のニオブを挟む形で Fig. 1 に示す接合装置にセットした。

3. 接合実験

単結晶ニオブとの接合では、方位および方向を $(10\bar{1}2)_{\text{Al}_2\text{O}_3}/(100)_{\text{Nb}}$, $[2\bar{2}01]_{\text{Al}_2\text{O}_3}/[001]_{\text{Nb}}$ のようにあわせた。 10^{-4} Pa の真空, $1176 \pm 49 \text{ N}$ ($120 \pm 5 \text{ kgf}$) の荷重下で 333 K/ks の加熱速度で徐々に 1873 K まで加熱し、3600 s 保持して固相接合した。これを 333 K/ks の冷却速度で、1073 K まで冷却し、1800 s 保持後、炉冷した。Fig. 2 に接合の各段階における温度、真空度および荷重の変化を示す。

4. 電顕観察

接合した試料を接合界面に垂直に切り出し、ダイヤモンド研磨により約 $80 \mu\text{m}$ まで研磨し、ディンブラで中央部を $50 \mu\text{m}$ 以下薄くした後、イオンミリング (Ar^+ , 3.5 keV) により薄膜とし、電顕観察した。用いた電顕は超高压電顕 JEM-1250, 高分解能電顕 JEM-2000FX および分析電顕 JEM-4000FX である。

III. 実験結果

1. サファイヤ/多結晶ニオブ接合界面の構造

接合試料を接合面に垂直に切り出して、薄膜とし、接合断面を超高压電顕で観察した。界面には Fig. 3 に示すように、サファイヤとニオブの間に約 $0.15 \mu\text{m}$ 位厚さの反応相の存在がみられた。まっすぐな界面のように見えるが、ところどころ階段状のステップが見えた。当然ながらこの反応相は、諸住らが観察した酸化物相ではないかと考えられたが、サファイヤと反応相との界面の回折パターン (Fig. 4) からみて反応相界面方位はサファイヤの (01 $\bar{1}$ 2) 面に平行であることがわかった。一方、ニオブは粗大化して観察

Fig. 2 Parameter change during diffusion bonding of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$.

Fig. 3 Transmission electron micrograph of the interface containing the reaction layer.

Fig. 4 Diffraction pattern taken with the aperture at the alumina/compound interface.

部分は単結晶であるが結晶方位は界面方位に対して特定の方位関係にはない。Fig. 5 に中間相の $\{0002\}$ 反射点とアルミナの $\{01\bar{1}2\}$ $\{11\bar{2}0\}$ $\{10\bar{1}4\}$ の反射点より形成した反応相とサファイヤ界面の高分解電顕写真を示す。また、Fig. 6 にニオブの $\{110\}$ 反射点により形成した反応相とニオブ界面の高分解電顕写真を示す。これらの高分解能像が示すように、反応相の長周期構造はサファイヤの $(01\bar{1}2)$ と平行であるが、ニオブに対して特定の結晶面とは平行になっていない。

反応相を明らかにするため、回折パターンの解析および組成の分析を行った。反応相の長周期構造の法線方向 $[0001]$ を傾斜軸として、試料を -30 度から $+30$ 度まで傾斜し、 30 , 24 , 10 , 0 , -10 , -20 , -30 の各角度で撮った。Fig. 7 に反応相の回折パターンの一例を示す。これら回折パターンの消え方から二重回折に注意して逆格子を推定した。この結果反応相は相子定数 $a_0=0.56$ nm, $c_0=2.20$ nmの稠密六方晶であることが示された。分析電顕(EDXおよびEELS)を用い、各層の組成を分析した結果をFig. 8に示す。サファイヤとニオブの組成は予想どおりであったが、反応相にはニオブは検出されずアルミニウムと酸素以外にカルシウムが検出された。EDXスペクトルは $\text{Al}:\text{Ca}=13:1$ の重量組成比の相であることを示した。 Al_2O_3 - CaO 擬2元系状態図⁽⁹⁾でこれに近い組成の相をさがし、格子定数を比較して、この反応相がニオブの酸化物ではなく、化合物ハイボナイト($\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$)であると判定した。

回折パターンの解析結果により、Fig. 9 に界面に垂直方向からみた反応相とサファイヤ界面の格子パターンマッチングを示す。両者の結晶方位は

Fig. 5 A HREM image of the interface between Al_2O_3 and hibonite.

Fig. 6 A HREM image of the interface between Nb and hibonite.

Fig. 7 Diffraction patterns of the interface obtained by tilting the specimen (-30 to $+30$) about the $[0001]$ axis.

Fig. 8 Calcium analysis of the cross section; (a) alumina, (b) interface and (c) niobium.

なる関係にある。

アルミナの(10 $\bar{1}2$)面の格子定数 0.3479 nm は、ハイボナイトの(0002)面の格子定数 1.0946 nm のほぼ1/3倍である。結晶構造は二者とともに六方晶で、ハイボナイト単位結晶構造⁽⁶⁾の上下の面を除いて、結晶構造が似ているため、アルミナと適合性のよい界面となると思われる。一方、反応相とニオブの界面には明瞭なエピタキシー関係は観察されなかった。この反応相は従って、冷却される際にニオブの表面ではなく、アルミナの表面にエピタキシー析出したものと考えられる。Kingery ら⁽⁷⁾によると、Ca-Al-

Si 酸化物系では、高温から徐冷すると、CaO·6Al₂O₃がアルミナ面上の生成すると報告しており、この結果を支持する。

2. サファイヤ/単結晶ニオブの接合界面の構造

一方、高純度のニオブ単結晶とサファイヤを同様な条件で接合した試料では、界面には Fig. 10 に示すように、ハイボナイト生成は観察されなかった。サファイヤとニオブが直接接合した界面の生成が確認された。微量な不純物の存在が界面生成相の有無に強く影響することが分かる。Fig. 11 にニオブの{200}{110}反射点とサファイヤの{01 $\bar{1}$ 2}{11 $\bar{2}$ 0}{10 $\bar{1}$ 4}反射点により形成した界面の高分解能像を示す。接合界面にはほとんど乱れがなく、かなりよ

Fig. 9 The orientation relationship between alumina and hibonite.

Fig. 10 Transmission electron micrograph of the interface without containing the reaction layer.

いエビタキシ関係が成立していることを示している。

Fig. 12 に界面に垂直方向からみたニオブ/サファイヤ界面における格子の模式図を示す。両者の結晶の方位関係はつぎのとおりである。

$$(10\bar{1}2)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (100)_{\text{Nb}}$$

$$[2\bar{2}01]_{\text{Al}_2\text{O}_3} // [001]_{\text{Nb}}$$

$$[1\bar{2}10]_{\text{Al}_2\text{O}_3} // [031]_{\text{Nb}}$$

サファイヤとニオブの格子は非常によいエビタキシ関係を保っているといえる。Fig. 13 はサファイヤ/ニオブ界面の回折パターンである。

Table 1 にアルミナの(01 $\bar{1}$ 2)および(11 $\bar{2}$ 0)面の格子定数と、ニオブの(100)と(110)面の格子定数を示す。両者の

Table 1 Lattices constants of Al_2O_3 and Nb.

Al_2O_3	(01 $\bar{1}$ 2)	0.3479 nm
	(11 $\bar{2}$ 0)	0.2379 nm
Nb	(100)	0.33066 nm
	(110)	0.23379 nm

エビタキシ関係は非常によい。

3. 接合界面の強度と界面近傍の格子歪

接合強度は測定していないが、電頭試料の薄膜を作製する際に、この接合体の強度は多結晶ニオブとアルミナ接合体より高いことが定性的に示された。また、サファイヤと

Fig. 11 A HREM image of the interface between single crystal Al_2O_3 and single crystal Nb.

Fig. 12 The orientation relationship between alumina and niobium.

多結晶ニオブ接合体の割れはいずれも反応相とニオブの界面に沿って生じた。これはエピタキシーを持つ反応相とサファイヤ界面強度がエピタキシーを持たない反応相とニオブとの界面の強度より高いためと解釈される。Elsnerら⁽⁸⁾によると、面方位(0001)のサファイヤとニオブの接合界面の破壊エネルギーは $[110]_{\text{Nb}}//[11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の場合には 150 Jm^{-2} 以上であるが、 $(11\bar{2}0)$ 面方位のサファイヤとニオブの接合界面は $[001]_{\text{Nb}}//[0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の場合には 75 Jm^{-2} しかない。このようにサファイヤとニオブの接合強

度は接合体の組み合わせる面方位に強く影響されるから反応相とサファイヤの界面が必ずニオブと反応相の界面のそれより高いかどうかは速断できないが、もしこれが正しければ反応相の存在は接合強度の点では問題でなかったことになる。

Fig. 11 に示される界面の格子像をさらに拡大した像を Fig. 14 に示す。界面の近くで、サファイヤとニオブの原子配列が非常によいエピタキシー関係を示しているのに、界面から離れたところで原子配列がずれている。これは、

Fig. 13 Diffraction pattern taken with the aperture at the single alumina/single niobium interface.

Fig. 14 An enlarged HREM image of Fig. 11.

接合する前にサファイヤの結晶方位とニオブの結晶方位とが完全には合っていないため、接合後冷却時に、ニオブ中に固溶したアルミニウムおよび酸素がアルミナとしてサファイヤ上に析出するとき、未析出の元素がニオブ格子中の特定のサイトに配列して正方晶的な格子定数の変化を誘起し、局所的に良好なエピタキシー関係を達成させているためと解釈される。

Ⅳ. 考 察

1. 金属/セラミックス接合における微量不純物元素の役割

多結晶ニオブとサファイヤの接合では、反応相としてハイボナイト ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) の生成が見られた。試料中のカルシウムは微量であり、分析電子顕微鏡に付置されたEDXの検出限の範囲では検出されず、SIMSにより初めて表面から約100 μm 以下のところに200 ppm程度存在することが明らかになった。この分布状態はFig. 15に示されるように不規則な形の寸法の粒状で、表面を少し削るとその密度が減少した。したがって、このカルシウムは多結晶ニオブの表面層に介在物として含まれていたものである可能性が高い。購入した材料のため詳しくは分からないが、ニオブ中の酸素を減らすために添加されたものであろう。このことは諸住らの実験で NbO_x 相が出現した1つの可能性ある理由として彼らのNb材料の酸素が本来高かった場合を想定させる。 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 擬2相状態⁽⁹⁾に示されるように $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ はアルミナに隣接し、共晶関係をもつ安定相である。このように隣接した化合物相の存在により量的に少ない不純物元素でも反応相層構造を持つ接合界面を現出させることは接合界面の設計に際し否定的には勿論肯定的意味でも、注目すべきことである。特に本実験で用いた多結晶ニオブのように表面層に不純物元素が濃縮している場合には局所検出能の低い分析法では検出できないくらいの微量不純物元素でも別種の反応相を接合界面上に生成できる。このことは、イオン注入などにより、接合界面構造を大幅に制御する可能性があることを指摘するからである。

このように薄層ながら接合界面の構造が変わると当然のことながら接合強度や接合温度は大幅に変化しうる。あまり大幅な接合強度の低下は接合体の耐熱性を低下させることに相当するから、得策でないが、一定の引き下げは熱歪を低下させるものとして有効である。生成する相は薄層だから接合後の熱処理により母相への拡散させて消失させることも不可能でない。このように微量不純物元素の制御は金属/セラミックスに接合においても重要な鍵である。高分解能電子顕微鏡はこのような研究を可能にする主要な評

Fig. 15 SEM imaged shows the distribution of Ca inclusions.

価手段として“評価”できよう。

2. 標識としての反応相層の役割

サファイヤ/ニオブ界面は接合時の界面そのままではない。冷却中にニオブ中のアルミニウムや酸素の固溶度が低下するため、一旦侵食によりニオブ中に溶解したこれら元素がニオブ側から戻り析出した結果形成された界面であると理解される。ニオブ側のアルミニウム濃度がアルミナとの界面から $20\ \mu\text{m}$ の範囲で急激に下がっていることはこれを証明する⁽¹⁰⁾。冷却時に生成したアルミナ層ならステップ密度の低い界面を形成して整合性のよい接合界面を形成するであろうことは容易に想像できよう。諸住らが通常倍率の観察で見出した組織、アルミナ側に見られた層を引いた模様はここが冷却時に成長したアルミナの生長層を示す像であるとするば理解できる。諸住らの写真ではこの厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ 。これは本実験において、多結晶ニオブとアルミナの接合界面で観察されたハイボナイトの厚さ $0.15\ \mu\text{m}$ と同程度であり、Ca の存在により構造が少し変わったにせよ析出という点では同様な反応が生じていると考えたと統一的に理解できる。この考えが正しいとすると、アルミナ/ハイボナイト界面は接合時におけるアルミナ/ニオブ界面の位置を示している。化学組成が異なるとはいえ、この相は大部分がアルミナであり、同様な界面移動は Rühle の実験でも生じていたと予想されるが不純物がなかったためこれが認識されていなかった。界面移動の標識として本実験は定性的ながらきめ手になる手がかりを与えたものといえる。より定量的な解析のためにはいうまでもなく、同位元素を用いるタイプの解析、例えばオートラジオグラフィが有効で、ハイボナイトが生じない条件でこのような解析が行わなければならない。接合温度において接合界面が平滑か、アルミナ側にニオブの拡散侵入があるかどうかなど接合反応を理解するうえで必要な情報がここに凍結され収められている。

3. 反応相と界面強度

反応相といっても、ハイボナイトの場合はほとんどアルミナであり微量元素であるカルシウムが底面上 6 原子面おきに挟まれた構造をしているから底面に垂直な方向はともかくとして、底面に平行な方向への熱膨張係数はアルミナのそれとほぼ等しいと予想される。したがって、このようなエピタキシー関係にあるハイボナイト相は熱膨張に関していえば、アルミナと同じように挙動すると考えてよい。純粋なアルミナ/ニオブ界面があるとどのように考えて大差ないとみられる。したがってここが亀裂面にならない可能性が大きい。破壊がハイボナイト相の底面のヘキ開で生じる場合は問題であるが、そうでない場合、例えばハイボナイト/ニオブ界面が亀裂の経路であるときはアルミナ/ニオブ界面と同様な性質をもつと考えてよいと思われる。この界面は一方が金属であるために純粋なアルミナ/

ニオブの界面同様に熱歪みがよく緩和された界面となると期待される。実際、薄膜材料作成時の定性的感触によればこの界面は強固であり、ニオブ側には Rühle や諸住の場合と同様、高密度の転位組織によると思われる格子像の乱れが観察されている。

4. 熱応力緩和の化学的機構

接合界面上に反応相をもたない本接合系は、本来熱応力緩和に金属の延性が利用できるということで注目されたものであるが、今回の実験はこのほかに接合界面に生ずる化学反応が接合に寄与していることを示唆した。今回は定量的に評価するまでには至らなかったが、温度降下にもない一旦ニオブ中に固溶したアルミナの構成成分が、過飽和になり、アルミナ上に戻り析出し、化学的に接合界面上のレッジの移動を活性化し、比較的低い温度領域まで、温度効果により発生する熱歪を緩和しつづける機構が見出された。この化学反応は接合界面に隣接したメタル中の固溶元素量を著しく低下させ、この領域のメタルの延性を高め、熱歪緩和をより完全にする効果をもつ。接合界面の化学反応は熱応力緩和の機構として大きな役割をはたしているものと推察される。

V. 結 言

以上の結果をまとめると、以下のことがいえる。

(1) 本実験においてはサファイヤ/多結晶ニオブ接合界面に約 $0.15\ \mu\text{m}$ 厚さの中間相が生成した。この中間相は回折パターンと分析電顕により、六方晶ハイボナイト ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) であると判定された。

(2) このハイボナイト相はフayヤと良好なエピタキシー関係を持つ。ニオブとの間にはエピタキシー関係は見られなかった。

(3) ハイボナイト相生成の原因となったカルシウムは SIMS 分析により、ニオブ表面層に介在物として存在することが判明した。

(4) この反応相は、接合時ニオブ中に固溶したアルミニウムと酸素が冷却中にアルミナとエピタキシー関係を持ちつつニオブ中のカルシウムと共に析出して形成したものと結論された。この不純物カルシウムが存在する相を除去した接合実験は、アルミナ/ニオブ直接界面が生成することを示した。

(5) 諸住らの接合界面透過電顕写真にみられたアルミナ側の構造はこのような冷却時のアルミナ層生成に由来すると考えられる。Rühle らの報告した接合性の良好なアルミナ/ニオブ界面構造もこのようなニオブ側からのアルミナ析出がもたらした構造として解釈される。

(6) 中間相は有用な指標となった。まず厚さから定性的ながら冷却時のアルミナの戻り析出量が評価できた。接合時の界面の形態やアルミナ側の状況も解析することがで

きた。熱応力の緩和機構として、この析出反応が大きな役割をしていると結論された。

終わりに、反応相の化学組成分析に際してご協力を頂いた工業技術院無機材質研究所の坂東義雄博士および科学技術庁金属材料技術研究所の谷野 満博士、高分解能電顕に際してご協力を頂いた(株)日本電子の鈴木三喜男氏に厚く感謝する次第である。

文 献

- (1) M. Florjancic, W. Mader, M. Rühle and M. Turwitt: *J. de Physique*, C4 (1985), 129.
- (2) S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishino: *J. Material Sci.*, 16(1981), 2137.
- (3) M. Rühle, M. Backhaus-Ricout, K. Burger, W. Mader: *Ceramic Microstructure*, Ed. by J. A. Pask and A. G. Evens, Plenum Press, New York, London, (1986), 295.
- (4) Y. Ishida, J. Y. Wang, H. Ichinose and T. Suga: '87 *Sintering*, (1987), to be published.
- (5) Y. Ishida, J. Y. Wang and T. Suga: *MRS Proceeding*, (1988), to be published.
- (6) K. Kato and H. Saalfeld: *Neues Jb. Miner.*, (1968) 109, 192.
- (7) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, (1976) 381.
- (8) G. Elssner, T. Suga and M. Turwitt: *J. de Physique*, C4(1985), 597.
- (9) R. W. Nurse, J. H. Welch and A. J. Majumdar: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 64(1965), 416.
- (10) R. Burger, W. Mader and M. Rühle: *Ultramicroscopy*, 22(1987), 1.