金属箔による窒化珪素の接合

諸住正太郎* 浜口和彦** 岩崎昌昭***
菊地迪夫**** 箕西靖秀****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 12 (1990), pp. 1392-1400

Joining of Silicon Nitride with Metal Foils

Shotaro Morozumi*, Kazuhiko Hamaguchi**, Masaaki Iwasaki***,
Michio Kikuchi**** and Yasuhide Minonishi****

Using two kinds of PLS-Si₃N₄ and CVD-Si₃N₄ joints, bonded with Al, Ni, Ti and Zr foils, and Al/Ti/Al, Al/Ni/Al and Ni/Ti/Ni three-layer foils, respectively, at 1073-1673 K in a vacuum or ambient atmosphere in three different furnaces, examinations have been made on the structure of the reaction layer by optical microscopy, EPMA and the X-ray powder method, and the bond strength of the joints, bonded with Al and Al/Ni/Al foils, by the four-point bend test.

The results obtained are as follows: (1) Since silicon nitride may decompose in a vacuum over the bonding temperature range, the composition and structure of the reaction layer are largely dependent on the atmosphere around the specimens. (2) The composition of the reaction layer is also dependent on the state and property of silicon nitride itself. (3) As the highest bond strength of about 200 MPa has been obtained in the joints bonded with Al foil and Al/Ni/Al three layer foils, it is considered that the fused aluminum phase may have an important role for the joining.

(Received June 8, 1990)

Keywords: silicon nitride, joining, brazing, aluminum, bond strength, reaction layer

I. 緒 言

窒化珪素は軽量であり、耐熱衝撃性がよいという非常にすぐれた特性をもつので、将来その用途の発展が期待されている。しかし、実用にあたっては、大型または複雑形状の部品の製造、金属等異種材料との複合化などのため、接合技術の確立が大きな課題である。その接合には、従来から用いられているセラミックス用各種接合技法を適用できるが、最近では、とくに金属による接合に大きな関心がもたれている。

本研究では、Al, Ni, Ti, Zr などの各種金属箔とそれらを組み合わせた3層箔を用いて窒化珪素を接合し、接合界面において生成した反応層の組成、形態、接合強度などについて調べ、箔の種類、接合時の雰囲気などの反応層の性状へ及ぼす影響について知見が得られたので、その結果について報告する。

II. 実 験 方 法

1. 供試材料

用いた窒化珪素は、常圧焼結(Pressureless Sintered, 略して PLS)した2種類のSi₃N₄、すなわちSi₃N₄-IおよびSi₃N₄-IIとCVD法により作製したほぼ単結晶のCVD-Si₃N₄の合計3種類である。これらの組成等をTable 1に示す。Si₃N₄-Iは、焼結助剤としてAl₂O₃およびMgOを

Table 1 Chemical composition of Si₃N₄ specimens.

Specimen	Chemical composition (mass%)*				
	Al ₂ O ₃	MgO	Li	Si	N
Si ₃ N ₄ -I	2.7	1.6	0.001	57	37.5
Si ₃ N ₄ -II	15	2	—	—	—
CVD-Si ₃ N ₄	—	—	—	60 [#]	40 [#]

* Unknown, # Theoretical value

* 東北大学金属材料研究所, 現在: 東北大学名誉教授(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. Present situation: Professor Emeritus, Tohoku University)

** 東北大学大学院生, 現在: 三菱原子燃料(株)(Graduate student, Tohoku University. Present address: Mitsubishi Nuclear Fuel Corporation, Tokai)

*** 東北大学工学部, 現在: トヨタ自動車(株)(Faculty of Engineering, Tohoku University. Present address: Toyota Motor Corporation, Toyota)

**** 東北大学金属材料研究所(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

含む β 型窒化珪素であり、直径 8 mm、長さ 20 mm の円柱状素材を入手し、接合組織観察用として用いた。 Si_3N_4 -II は、同系統のものであるが、焼結助剤である Al_2O_3 の含有量が多く、5 mm 角、長さ約 100 mm の素材を接合強度測定のための 4 点曲げ試験に用いた。CVD- Si_3N_4 は接合組織観察に用いたが、その素材は厚さ 1 mm で約 1 cm 平方の α 型窒化珪素である。

接合に用いた金属箔は、Al, Ni, Ti, Zr など、それらはいずれも 99.5% 以上の純度をもち、それぞれ、15, 10 または 50, 20, 20 μm の各厚さのものである。ただし、Zr は Hf を含んだ純度である。

2. 接合方法

組織観察用としては、素材から切り出した厚さ 5 mm の円板状と 1 辺が 5 mm の立方体との 2 種類の Si_3N_4 -I 素片、および 2.8 mm 平方に切り出した CVD- Si_3N_4 素片を用いた。また、曲げ試験用としては、10 mm 長さに切断した 5 mm 角の Si_3N_4 -II 素片である。これらの素片の接合面は最終研磨をダイヤモンドペーストで行い、洗浄した所要の金属箔を 1 枚またはそれ以上挟み、所定の加熱炉内において所定の荷重と温度下で所定の時間保持してから炉冷した。

加熱に高周波炉を用いたときは、 5.2×10^{-2} Pa の真空中において、組織観察試料(直径 8 mm)では 0.34 MPa、曲げ試験試料(5 mm 角)では 0.68 MPa の圧縮応力下、1073~1673 K (800~1400°C) 3.6 ks (1 h) の加熱を行った。赤外線イメージ炉の場合は、 1.3×10^{-2} Pa の真空中、 Si_3N_4 -I では 0.21 MPa、CVD- Si_3N_4 では 0.68 MPa の圧縮応力下で加熱を行った。また、3 層箔接合試料の一部は、カンタル炉において空気中加熱により作製したが、その際、3 層箔中の中央箔は両側のアルミニウムまたはニッケル箔で包み、直接空気に接しないようにし、それを Si_3N_4 素片間に挟んだ。荷重は高周波炉のときと同じく 0.34 または 0.68 MPa の圧縮応力となるようにした。

各試料を固定する治具の詳細図については省略するが、高周波炉では、透明石英管内の黒鉛製管状試料保持具に試料を入れ、その上部孔、重錘保持用アルミ中空棒さらに重錘の中心孔を通して炉上部覗き穴からでてくる試料からの発熱光を光高温計により測定して温度を計った。赤外線炉では、二重の透明石英管の外から赤外線により加熱し、試料に付した Pt/Pt-13Rh 熱電対により測温し、荷重はアルミナ球を介して垂錘により加えた。また、カンタル炉では、矢形の SiC 棒を介して荷重を加えたが、試料温度は試料に接して付けたアルメル/クロメル熱電対により測定した。

試料を設置するときは瞬間接着剤により接着して炉内に固定した。接着剤は加熱のとき低温において分解し、一時真空度を低下させるが、その後それぞれの前述の真空度に到達した。

3. 観察・測定法

組織観察用試料は、接合処理後接合面に垂直に切断し、その断面を研磨して光学顕微鏡観察を行った。次いで、X 線マイクロアナライザー (EPMA) により分析を行ったが、その際、定量分析に当たっては、標準試料として Al, Si, Ti は純度 99.9% 以上のもの、酸素は Al_2O_3 を用い、窒素については、後述のように、AlN を選定した。また、必要に応じて、粉末試料を採取して Cu-K α 特性線による X 線粉末法測定を行い、得られた回折線を JCPDS カードをもとに解析し、生成相の同定を行った。

4. 曲げ試験法

接合界面の強度を測定するために、四点曲げ試験を行った。すなわち、5 mm 角の接合試験片について上スパンを 8 mm、下スパンを 16 mm とし、インストロン試験機により 0.5 mm/min のクロスヘッド速度で行った。このとき、試験片の下面はエメリー紙 #1000 で研磨して仕上げた。

III. 実験結果

1. 組織観察・EPMA

(1) Al 箔による接合

この接合系では、きわめて重要な知見が得られた。すなわち、高周波炉と赤外線炉のそれぞれにより接合処理した Si_3N_4 -I 接合体について得られた界面組織の間に明確な差異がみられた。高周波炉中 1273 K で接合した界面付近の EPMA による面分析の結果を Fig. 1 に示す。この図から Si_3N_4 地に比べて、界面層の組成は Si と窒素の量が少なく、Al と酸素の量が多いことが分かる。同様に、この組成の変化は Fig. 2 の線分析の結果にも示されている。この界面層は、接合処理時に Al が一度熔融してから凝固したため、かなり薄くなっているが、Al, Si, 窒素、酸素などから構成されていることが分かる。それに反して、赤外線炉中同じ温度で接合した界面層 (Fig. 3) は、Al と窒素のみから成っており、EPMA 線分析結果 (Fig. 4) から分かるように、高周波炉による接合界面とは組成が異なっている。一方、CVD- Si_3N_4 の接合界面の組成は、Fig. 5 (組織写真および EPMA 面分析) と Fig. 6 (線分析) に示すように、同じく赤外線炉で接合した Si_3N_4 -I の場合よりも Si 量が多く、窒素量が少ない。次に、これら界面層の構成について考える。

高周波炉で接合した Si_3N_4 -I 試料の接合界面層から採取した粉末試料についての X 線回折線より格子面間隔を求めた結果を Table 2 に示す。同表に併記した JCPDS カード値を参考にして、試料採集箇所は Si_3N_4 、 SiO_2 、 $\text{Si}_3\text{Al}_{2.67}\text{N}_4\text{O}_4$ より構成されていると判定された。 Si_3N_4 は素材よりのものであるが、 SiO_2 と $\text{Si}_3\text{Al}_{2.67}\text{N}_4\text{O}_4$ の存在

Fig. 1 EPMA micrographs of the reaction layer in Si_3N_4 -I joint bonded with Al foil at 1273 K for 1 h in a vacuum of 5.3×10^{-2} Pa in the high frequency induction furnace: (a) secondary electron image; (b) Al- K_α image; (c) Si- K_α image; (d) O- K_α image; and (e) N- K_α image.

0.1334 nm の強い回折線が得られたことから判定した。この判定は EPMA の結果とも矛盾しない。

一方、赤外線炉により接合した Si_3N_4 -I での界面層の組成は、EPMA 定量分析によると、窒素の標準試料として BN を用いたときは、Al:50.0, N:48.0, Si:0.6, O:1.4 mass% であり、AlN を用いたときは、Al:65.0, N:32.0, Si:1.0, O:2.0 mass% であった。AlN の理論組成は質量比で Al/N=65.83/34.17 であるから、前者ではそれより窒素の数量がかなり高く、後者ではわずかに小さく測定されている。脚注に示すように[†]、窒素の測定値が標準試料の採り方により変わってくるので、ここでは界面層は事実上 AlN に相当するものと判断し、AlN を窒素の標準試料とした。CVD- Si_3N_4 の場合は、接合層は約 4 μm とかなり薄くなったが、これは加圧力が大きいためと思われる。窒素の標準試料として AlN を用いたとき、その組成は Al:64.4, N:30.3, Si:5.3 mass% となった。これは Si_3N_4 -I

Fig. 2 EPMA line profiles of the specimen in Fig. 1.

は、それぞれ $d=0.4114$ nm の強い回折線が検出されたことおよび弱い Si_3N_4 の (321) 回折線に相当するところに

[†] EPMA による窒素の定量分析にあたっては、まず標準試料として AlN, BN, Si_3N_4 の 3 種類について行った。これらの窒化物における窒素の理論質量分率は、それぞれ 0.3417, 0.5644, 0.3994 であるから、それら

Fig. 3 Optical and EPMA micrographs of the reaction layer in Si_3N_4 -I joint bonded with Al foil at 1273 K for 1 h in a vacuum of 1.3×10^{-2} Pa in the infrared image furnace: (a) optical micrograph; (b) secondary electron image; (c) Al- K_α image; (d) Si- K_α image; (e) N- K_α image; (f) O- K_α image.

の場合に比して Si 量が多く、窒素の量が少ない。このことについても後に考察する。

の窒化物について N- K_α 線による測定を行えば、これらの分率に応じたカウント数が計数されるはずである。しかし、実際に測定したところ、それぞれ 2 s あたり 788, 503, 383 カウントと計数され、これらの数を質量分率で割ると、2306, 891, 956 となった。BN と Si_3N_4 の値はほぼ同じとみられるが、AlN の値は他のものの 2 倍以上となっている。その理由として Al- K_β 線が影響を与えていると考えられた。本実験では AlN 組成付近での組成変化を調べることを目的としており、得られた結果も合理的な値を示しているので、AlN を標準試料としたデータを採用した。

(2) Ni 箔による接合

Ni 箔の厚さが 10 μm のものは高周波炉により、また 50 μm のものは赤外線炉により 1473 K において接合した。得られた結果は Al 箔の場合のように使用した炉の差による影響をうけたところもあるが、両者の結果が比較的良好一致をみたので、50 μm の結果を中心に検討を行い、両者の差が現われているところでは補足説明を加えることとする。

Si_3N_4 -I を 50 μm の Ni 箔により接合したときの接合界面付近の光学顕微鏡組織および EPMA 線分析結果を Fig. 7 に示す。これより、 Si_3N_4 が分解し、Si が Ni 中に拡散するとともに、Ni もまた Si_3N_4 の方へ侵入している

のが分かる．また，Ni と Si_3N_4 との境界および移動した Ni 相中にみられる黒色斑点状の介在物には，非常に多量の酸素と同時に Al が検出された．これは， Si_3N_4 の焼成

時に添加された Al_2O_3 の一部で境界に凝集しているものによるとみられる．この試料の接合界面部分から採取した粉末についての X 線回折線に Ni_3Si の存在が認められた．

Fig. 4 EPMA line profiles of the specimen in Fig. 3.

Fig. 6 EPMA line profiles of the specimen in Fig. 5.

Fig. 5 Optical and EPMA micrographs of the reaction layer in CVD- Si_3N_4 joint bonded with Al foil at 1273 K for 1 h in a vacuum of 1.3×10^{-2} Pa in the infrared image furnace: (a) optical micrograph; (b) secondary electron image; (c) Al- K_α image; (d) Si- K_α image; (e) N- K_α image.

Table 2 Observed lattice spacings (d) of reaction layer in the Si_3N_4 -I/Al/ Si_3N_4 -I joint, measured by X-ray powder method, with reference values of JCPDS, X-ray powder data file.

Observed value		Reference value					
Spacing		$\beta\text{Si}_3\text{N}_4$		SiO_2		$\text{Si}_3\text{Al}_{2.67}\text{N}_4\text{O}_4$	
d/nm	Intensity*	d/nm	Plane	d/nm	Plane	d/nm	Plane
0.6586	M	0.658	(100)	0.411	(111)	0.665	(100)
0.4114	S						
0.3725	S	0.380	(110)			0.384	(110)
0.3264	S	0.329	(200)			0.332	(200)
0.2642	S	0.266	(101)			0.2714	(101)
0.2475	S	0.249	(210)			0.2513	(210)
0.2169	M	0.218	(201)			0.2216	(201)
0.1752	S	0.1753	(301)			0.1777	(301)
0.1584	M	0.1592	(221)			0.1612	(221)
0.1504	M	0.1511	(320)			0.1525	(320)
0.1449	M	0.1455	(002)			0.1487	(002)
0.1334	S	0.1341	(321)			0.1357	(321)
0.1313	W	0.1318	(500)			0.1330	(500)
0.1283	M	0.1289	(411)			0.1304	(411)
0.1250	M	0.1257	(212)			0.1279	(212)

* Intensity: S-Strong; M-Medium; W-Weak

この化合物と Ni との共晶温度は接合温度よりも低い 1425 K であることから、この凝集現象は Ni が一部溶解した状態で進行したものと考えられる。なお、高周波炉加熱のものには SiO_2 の存在も認められた。

CVD- Si_3N_4 の接合の組織には、Ni 箔との間に結合に関与するとみられる層は存在せず、接合強度はきわめて低く、Fig. 8 に示すように、Ni 箔自身が非常に脆くなっていた。この脆化は、粉末焼結体に比べてはるかに緩慢な CVD- Si_3N_4 の分解による Si の Ni への拡散により、Ni と Si との化合物が生成したためと考えられる。

Ni 箔を用いた接合においても、高周波炉と赤外線炉との雰囲気の違いが界面層中の窒素量に影響を与えた。すなわち、Al 箔接合のときと同様、前者の炉による接合では界面層にはほとんど窒素が存在しないが、後者での界面層にはかなりの窒素量が含まれている。この様相は、後述の Al/Ti/Al などの 3 層箔による接合の場合にも認められる。

(3) Ti または Zr 箔による接合

活性金属である Ti および Zr 箔をそれぞれ用いて、1073, 1423, 1673 K において接合させたところ、1073 K での Ti 箔による接合以外は、剝離を起こし接合強度がきわめて低いことが分かった。1073 K での Ti 箔による接合断面を X 線回折および EPMA 線分析により観察したところ、TiN の生成が認められた。Zr 箔についても ZrN の生成が観察されたが、高周波炉加熱試料においては、そのほかこれらの金属の低次酸化物が X 線回折により検出されている。

(4) Al/Ti/Al 3 層箔による接合

Al/Ti/Al 3 層箔によるセラミックスの接合はすでに SiC に対して試みられている⁽¹⁾。その場合、高融点の Al_3Ti

Fig. 7 Optical micrograph and EPMA line profiles of Si_3N_4 -I joint bonded with Ni foil at 1473 K for 1 h in a vacuum of 1.3×10^{-2} Pa in the infrared image furnace.

Fig. 8 Optical micrograph of CVD- Si_3N_4 joint bonded with Ni foil at 1473 K for 1 h in a vacuum of 1.3×10^{-2} Pa in the infrared image furnace.

が生成し、残余の Al が SiC に接して存在し、その中を通過して Ti が Al_3Ti 側から SiC へ拡散し、SiC と反応して TiC を形成して接合に寄与している。その結果としてかなり高い室温接合強度が得られている。しかし、この Al 相が存在すると、 Si_3N_4 の場合も、高温強度は低下するので、高温での使用には適さない。そこで、本実験では、相

対的に Ti 箔の厚さを増して接合させ、残留 Al の量を減ずるよう試みたが、かえって接合性は悪くなり、接合強度が低下した。したがって、SiC の場合と同じく、20 μm 厚さの Ti 箔と 15 μm 厚さの Al 箔とを組合せて、 Si_3N_4 -I の接合を 1273 K で行った。その際、前述のような高周波炉と赤外線炉との雰囲気との差異によるとみられる影響が、カンタル炉と赤外線炉との間にもみられ、両者での接合体では、接合界面層中の窒素量が異なる。カンタル炉による接合界面層は主に Al_3Ti から構成されているが、Al が残留しており、この Al 相が Si_3N_4 との接合に関与している。一方、赤外線炉接合では窒素を含む Al_3Ti とともに AlN が生成しているが、 Si_3N_4 との間には約 2 μm の薄い層が存在している。

Ti と類似の性質をもつ Zr を用い、Al/Zr/Al 3 層箔で同様な実験をカンタル炉により行ったところ、生成相としては Al_3Zr のほか、 ZrO , ZrO_2 , SiO_2 などの酸化物が X 線回折により検出された。

(5) Al/Ni/Al 3 層箔による接合

Al/Ti/Al と同様に、Al/Ni/Al 3 層箔による接合を試みた。その際、カンタル炉では 1073 K で Si_3N_4 -I を Al/Ni (10 μm)/Al 3 層箔により、また赤外線炉では 1473 K で Si_3N_4 -I と CVD- Si_3N_4 をそれぞれ Al/Ni (50 μm)/Al 3 層箔により接合した。Ni 箔の厚さにより生成された界面層の組成が異なった。すなわち、カンタル炉での薄い Ni 箔による Si_3N_4 -I 接合界面層は Al_3Ni の地に Al と Al_3Ni_2 が混在した組織を示したが、赤外線炉での厚い Ni 箔による Si_3N_4 -I 接合界面層には、Fig. 9 に示すように、 AlNi と AlNi_3 が生成し、CVD- Si_3N_4 接合界面層には、Fig. 10 に示すように、 AlNi 相および Si_3N_4 との境界に AlN が生成している。この場合も、赤外線炉による接合界面層、とくに CVD- Si_3N_4 の場合には窒素量が多い。

(6) Ni/Ti/Ni 3 層箔による接合

この 3 層箔は、Al/Ti/Al の Al の代わりに Ni を用いたものであるが、Al の場合と異なり、1073 K の接合温度では Ni は Ti と化合物を生成せずに接合を行う。しかし、接合強度は低い。その理由は、 Si_3N_4 の分解により生成した窒素が Ni 箔を通して Ti 内に多量吸収され、おそらく TiN を形成して界面層を脆化させるためと思われる。

2. 曲げ試験

予備的な強度試験の結果、単一箔により接合した Si_3N_4 -II の接合強度は、Al 箔によるものが最も高い値を示した。また、3 層箔では Al/Ti/Al や Al/Ni/Al がよい強度を示したので、Al および Al/Ni/Al により 1273 K において接合したものについて曲げ試験を行った。得られた接合強度は、Fig. 11 に示すように、Al 箔では 190~220 MPa、Al/Ni/Al 3 層箔では 210 MPa であった。この試験法による Si_3N_4 -II の曲げ強度は 380 MPa であるから、高い接合強度が得られたことになったが、界面に Al 相が存在する

Fig. 9 Optical micrograph and EPMA line profiles of Si_3N_4 -I joint bonded with Al/Ni/Al three layer foils at 1473 K for 1 h in a vacuum of 1.3×10^{-2} Pa in the infrared image furnace.

ため、673 K 以上での高温強度は大きく減少した。

V. 考 察

1. 雰囲気の影響

本実験では、高周波炉、赤外線炉およびカンタル炉の 3 種の異なった加熱方式で接合を行った。前二者は真空中で行われたが、その真空度に差があり、後者は大気雰囲気中である。さらに、それぞれの試料設置の状況から加熱時の実際の試料回りの雰囲気に大きな差異が生じたとみなされた。

既報の結果⁽²⁾によれば、

の分解反応により発生する窒素の平衡圧力 (p/atm) は、

$$2.3 \log_{10} p = 19.75 - 44,500/T$$

と表わされる。ここで、 T は絶対温度 (K) である。したがって、本実験での主接合温度である 1273 K では、 2.48×10^{-2} Pa の分解圧をもつことになる。一方、高周波炉と赤外線炉における接合試料の置かれた環境をみると、前者では真空度が 5.3×10^{-2} Pa と低く、漏入する酸化性の外気が試料の周辺の雰囲気に大きな影響を与えているとみられ、後者では真空度が 1.3×10^{-2} Pa でその圧力は分解圧

Fig. 10 Optical micrograph and EPMA line profiles of CVD-Si₃N₄ joint bonded with Al/Ni/Al three layer foils at 1473 K for 1 h in a vacuum of 1.3×10^{-2} Pa in the infrared image furnace.

Fig. 11 Temperature dependence of bend strength of Si₃N₄-II joints bonded with Al and Al/Ni/Al three layer foils.

よりも低い、試料とそれに接する石英内管との間がきわめて狭く、排気が速やかに行われなため、試料回りに窒素雰囲気形成されたものと考えた。結論的にいえば、高周波炉での加熱環境は低真空でわずかながら酸化が進みやすい環境であるのに対して、赤外線炉では、試料の回りに

かなり高い窒素分圧が保持されていたと考えられる。カンタル炉の場合は、酸化性窒素雰囲気と思われるが、3層箔の中央箔は両側の Al または Ni 箔で包んだ形になっている。

たとえば、Si₃N₄-Ni の反応におけるように、Si₃N₄ と金属との反応に対して窒素の分圧が大きく影響を与えることが報告されている⁽³⁾。また、Al を用いた接合では、雰囲気によって接合界面に β' サイアロンが生成することが電子顕微鏡組織観察等により確認されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。本実験でも、得られた結果は、窒素および酸素の存在が金属箔と Si₃N₄ との反応に大きく影響することを示唆しており、接合時の試料の置かれた環境を上記のように判断した。

2. 素材の差による界面層組成の変化

本実験では2種類の PLS-Si₃N₄ (I および II) と CVD-Si₃N₄ を使用した。それらのうち、Si₃N₄-I と CVD-Si₃N₄ について、界面層組織観察を行った。前者は、工業製品として用いられている焼結材の1つであり、内部に Al₂O₃ などの焼結助剤と気孔を含むが、後者はほぼ単結晶とみられるものである。したがって、たとえば前者は同一体積での表面積つまり比表面積が大きいので、式(1)により分解する Si₃N₄ の量は、同一接合条件下では、後者よりも多いものと思われる。しかし、得られた界面層の組成をみると、前述のように、前者 (N:32.0 mass%) に比べて後者 (N:30.3 mass%) ではわずかながら窒素が少ないのに反して、Si (前者では1.0, 後者では5.3 mass%) がかなり多く含まれている。その理由として、Si₃N₄-I での分解量は多いが、分解で生成した Si の一部は AlN 相に混合されず、焼結体内の気孔中などに拡散していったものと考えた。一方、CVD-Si₃N₄ ではそのような気孔が存在しないため、Al 箔との境界面で分解した Si₃N₄ からの Si は強制的に AlN 中に混入させられるため、Si の含有量が多くなるものと考えた。

3. 単一箔による接合

たとえば Al₂O₃ の接合に Nb 箔を用いる⁽⁶⁾など金属箔によるセラミックスの接合は古くから行われてきた。本実験で用いた Al, Ni, Ti, Zr 等の箔は、Al は Al₂O₃⁽⁷⁾, SiC⁽⁸⁾, Si₃N₄⁽⁴⁾⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾ など, Ni は SiC⁽¹²⁾, Si₃N₄⁽¹²⁾ など, また Ti や Zr は SiC⁽¹¹⁾ などの接合の研究に用いられてきたが、Ti などの活性金属は単体箔またはこれらを含む Ag 基, Cu 基などのろう材として窒化物セラミックスの接合に用いられており⁽¹³⁾, ろう材の添加元素として重要な効果をもっている⁽¹⁴⁾。

本実験では、Al と Ni の箔をそれぞれ用いて接合したときにより接合性が得られた。Al 箔を用いたときは窒素の存在が界面層の組成に大きく影響を与えた。このことは、熱分解性の高い Si₃N₄ の接合において雰囲気制御の重要性を示しており、この件に関して熱力学的な検討が必要であ

る。さらに、この雰囲気制御によって、界面層の諸性質がどのように変化するかなどについて、今後詳細な研究を進めることが必要であろう。また、 Si_3N_4 の分解挙動は、たとえば珪化物の生成にも影響し、引いては接合強度に影響を与えるものと思われる。

Al による反応焼結 Si_3N_4 の接合では、界面に AlN 系サイアロンが生成すると報告されている⁽¹¹⁾。本実験でも、Al 側に $\text{Si}_3\text{Al}_{2.67}\text{N}_4\text{O}_4$ または AlN が生成していると判断されたが、それらと Si_3N_4 との結晶整合性が重要な接合性の因子の 1 つと考える。 $\text{Si}_3\text{Al}_{2.67}\text{N}_4\text{O}_4$ は結晶構造が $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ と同じく六方構造であり、後者の格子定数が $a:0.7603$, $c:0.2909$ nm であるのに対して、前者は $a:0.7676$, $c:0.2973$ nm と非常に近い値をもっているため、両者間の結晶整合性は非常によいと考えられる。一方、AlN は同じ六方構造であるが、 $a:0.31114$, $c:0.49792$ nm であり、 a, c 方向での整合性はよくないが、 Si_3N_4 と AlN との各結晶面の間にそれぞれ、たとえば $\{101\}$ (0.2668 nm) と $\{100\}$ (0.2695 nm), $\{210\}$ (0.2492 nm) と $\{002\}$ (0.2490 nm), $\{111\}$ (0.2312 nm) と $\{101\}$ (0.2371 nm) といったように、近い面間隔のものがあ、両者間に結晶整合性が保たれる可能性が示唆される。なお、 $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ の場合は、 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ に比べて a が約 2% 大きく、 c は約 1.93 倍であるから、同様な結晶整合性が考えられよう。これらの結晶学的な整合性については今後の研究にまかされる。

4. 3 層箔による接合

3 層箔を用いることの利点は、各種の箔を組み合わせて接合時に所要の組成のろう材が容易に得られること、および Al/Ti/Al 3 層箔による SiC の接合にみられるように、多量に合金化するのがむずかしい元素(Ti)を含む合金系(Al-Ti)ろう材において、接合時にその元素の効果を大きく活用することが期待できることなどである。本実験では、とくに後者の利点に注目した。

すなわち、Al/Ti/Al 3 層箔を用いると、 Si_3N_4 の場合も、界面層には主として Al_3Ti が形成し、それと Si_3N_4 との間に Al 相が存在するので、この Al 相を介して Ti が移動し Si_3N_4 との界面において反応し TiN を形成するものと思われる。本実験ではこの TiN 相を同定できなかったが、このような機構により Al 相は結合に関与していると思われる。この Al 相は低融点であるから、この接合材は高温使用には適さない。しかし、この Al 相を無くするために Al 箔の厚さを相対的に減少させると、接合処理の時の昇温中に反応が進み化合物の形成が優先的に行われ、良好な接合が望めない。

Al/Ni/Al の場合も Al 量を多くすると良好な接合が得られるが、接合強度は Al 単一箔のときと同程度である。一方、Ni/Ti/Ni の場合は固相接合であるが、窒素の優先拡散による TiN の生成のため脆化が起り、強度的にはさほど期待できない。

V. 結 言

常圧焼結(PLS)製 2 種、CVD 製 1 種の Si_3N_4 について、3 種類の加熱炉を用い 1073~1673 K において、Al, Ni, Zr などの金属箔およびそれらの 3 層箔、Al/Ti/Al, Al/Ni/Al, Ni/Ti/Ni, などを用いて接合し、その接合界面反応層の組成および組織を調べるとともに、接合強度を測定した。得られた結果は次の通りである。

(1) Si_3N_4 は、接合温度範囲においては熱分解により窒素を発生するため、用いた加熱炉での試料の置かれた状態によって試料回りの雰囲気に差を生じ、それによって反応層の組成が変化した。

(2) Si_3N_4 素材の性状の違いによっても反応層の組成に変化がみられた。

(3) 4 点曲げ試験による接合強度は、単一金属箔を用いたものでは、Al 箔を用いて接合したものが、最も高く、その値は約 200 MPa を示した。また、3 層箔では、Al 箔を両側に配したものがよい接合性を示した。これらのことから、接合時に熔融状態にあった Al 相が接合性に重要な役割を果たしていると思われる。

終りに、本実験を遂行するにあたり CVD 試料を提供して頂いた東北大学金属材料研究所平井研究室 新原皓一氏(現大阪大学教授)および EPMA 分析にご協力頂いた同所我妻文彦氏に謝意を表す。

文 献

- (1) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima: J. Mater. Sci., **20**(1985), 3976.
- (2) W. B. Hinckle and L. R. Brantley: J. Amer. Chem. Soc., **52**(1930), 48.
- (3) E. H. Andrews, W. Bonfield, C. K. Davis and A. J. Marham: J. Mater. Sci., **7**(1972), 1003.
- (4) X. S. Ning, K. Suganuma, M. Morita and T. Okamoto: Phil. Mag. Letter, **55**(1987), 93.
- (5) X. S. Ning, K. Suganuma, T. Okamoto, A. Koreeda and Y. Miyamoto: J. Mater. Sci., **24**(1989), 2879.
- (6) G. Elssner and G. Petzow: Z. Metallk., **64**(1973), 280.
- (7) T. Iseki and M. G. Nicholas: J. Mater. Sci., **14**(1979), 687.
- (8) T. Iseki, T. Maruyama and T. Kameda: Proc. Brit. Ceram. Soc., **34**(1984), 241.
- (9) K. Suganuma, T. Okamoto and M. Koizumi: J. Mater. Sci., **22**(1987), 1359.
- (10) M. Naka, M. Kubo and I. Okamoto: J. Mater. Sci., **22**(1987), 4417.
- (11) 幾原雄一, 小林正典, 吉永日出男: 窯業協会誌, **95**(1987), 921.
- (12) M. E. Brito: Doctor of Eng. Thesis, Nagaoka University of Technology, (1989).
- (13) 中橋昌子, 白兼 誠, 竹田博光: 表面, **24**(1986), 595.
- (14) R. E. Loeman and A. P. Tomsia: Amer. Ceram. Soc. Bull., **67**(1988), 375.