トピックス (14)

超微粒子を用いたセラミックスの接合

近藤 均・川村裕明・稲川幸之助・伊藤 昭夫・阿部 哲也*・村上 義夫*

日本真空技術(株)超材料研究所 〒289-12 千葉県山武郡山武町横田 523

* 日本原子力研究所 〒311-02 茨城県那珂郡那珂町大字向山 801-1

(1987年7月4日受理)

Ceramics Bonding by Using Ultrafine Particles

Hitoshi KONDOH, Hiroaki KAWAMURA, Kounosuke INAGAWA,
Akio ITOH, Tetsuya ABE* and Yoshio MURAKAMI*Institute for Super Materials, ULVAC Corporation
523 Yokota, Sanbu-cho, Sanbu-gun, Chiba 289-12* Japan Atomic Energy Research Institute
801-1 Ooazamukaiyama, Naka-machi, Ibaraki-ken 311-02

(Received July 4, 1987)

A technique for ceramics bonding was developed by using ULTRAFINE PARTICLES (UFP) which makes the ceramic surface smooth and increases the contact area of the surface. The technique enabled the solid-state bonding of ceramics to metals or ceramics to ceramics to be achieved at lower temperature and pressures compared with those in conventional methods. Al_2O_3 was bonded to SUS 304 at a temperature of 1200°C with a layer of Nb UFP, prepared by the gas evaporation method. The tensile strength of the bonded specimen was 46 MPa. Si_3N_4 ceramic was also bonded to Si_3N_4 ceramic at a temperature of 1500°C and a pressure of 15 MPa with the Si_3N_4 UFP layer. The tensile strength of the bonded specimen was 70 MPa, and the value was five times as large as that of the bonded specimen without the UFP layer.

1. はじめに

セラミックスは耐熱性、耐摩耗性、耐食性などの点で優れた特性を有する反面、脆く、加工性が悪いという欠点を持っている。そのため大型複雑形状のものを作製するのが困難であり、セラミックスの利用範囲を著しく狭くしている。こうした欠点を克服し、セラミックスを広範囲に使用するためには、小型単純形状のものを複数つなぎ合わせて所望の形状とする“セラミックス同志の接合技術”あるいは必要な部分のみを金属からセラミックスに置きかえる“金属とセラミックスの接合技術”の開発が急務である。

セラミックスの接合方法として現在有望視されているのは、ろう接法と固相接合法である。ろう接法は液体金属あるいはガラスなどの酸化物をろう材として母材間に挿入して、加熱する方法である。この方法では母材間の接触がろうとのぬれによって保持されるので、ぬれ性を

よくするための工夫が必要である¹⁾。それには、セラミックス表面をメタライズ処理する²⁾とか、Tiなどの活性金属をろうに添加する³⁾などの方法がとられている。耐熱性等は用いるろうの物性に支配され、一般に母材よりは劣っている。固相接合法は母材同志を直接接触させて圧力と温度を加えることによって固相拡散させる方法である。この方法は母材間に異種物質が介在していないので、母材に匹敵する強度や耐熱性を得ることも可能である⁴⁾。その反面、有効に固相拡散を行うためには、母材間の接触面積を大きくすることが不可欠であり、そのためにHIP等の装置を用いる必要があり⁵⁾、コストが高くなるという欠点がある。

筆者らは、固相接合の持つ利点を生かしながら、その欠点を克服する手段として、母材間に超微粒子(粒径10 nm程度)から成る層を挿入する方法を見出した。ここでは、アルミナとSUS 304の接合への応用例を中心に述べ、さらに窒化ケイ素同志の接合についても簡単に

ふれる。

2. 基本的な考え方

母材同士を直接接合させると、両者の表面粗さのために隙間が生じ、そのままでは接触面積は極めて小さい。従来の固相接合では、高温下で加圧することによって両者を変形させ、強制的に接触面積を増やす方法がとられている。この際、母材の一方または両方がセラミックスの場合には変形させるのに高い圧力（通常 100 MPa 程度）を必要とするので、HIP のような高温高压発生装置を用いなければならない。母材間に両者の表面粗さに比して十分に小さい粒径を持つ超微粒子を挿入すれば、表面粗さに起因する隙間を埋め、接触面積を増やすことができる。したがって、セラミックスを変形させるのに要するような高压を必要とせず、従来法より低圧で接合できると考えられる。さらに超微粒子の活性を利用することによって、処理温度を低くできる可能性もある。

3. アルミナと SUS 304 の接合への応用

3.1 実験方法

作製した接合体の断面図を Fig. 1 に示す。全体の形状は引張強度試験に適したものとした。アルミナ (Al_2O_3) は純度 99.5% の焼結体で、接合面を $R_a=0.5\sim1\ \mu\text{m}$ ($R_{\text{max}}=4\sim8\ \mu\text{m}$) 程度となるように研磨した。超微粒子 (UFP) 層はガス中蒸発法^{6,7)}によって生成した UFP をその場で Al_2O_3 表面に堆積させる方法で形成した。用いる UFP には酸素と結合しやすい金属、たとえば、Ti, Zr, Nb 等がよいと考えられるが、熱膨張係数や応力緩和材との組み合わせ等を考慮して Nb を選んだ。応力緩和材は Al_2O_3 と SUS 304 の熱膨張係数差 (Al_2O_3

が $8.1\times10^{-6}\text{K}^{-1}$, SUS 304 が $17.3\times10^{-6}\text{K}^{-1}$) によって生じる残留応力を緩和するためのもので、Nb 単層あるいは Nb/Mo の積層とした。厚さは 0 から 2 mm とした。Nb は熱膨張係数が Al_2O_3 とほぼ等しく、Mo はそれより小さい。有限要素法による内部応力の計算結果から上記の組み合わせが応力緩和材として適しているという報告があり⁸⁾、本実験においてもそれを採用した。SUS 430 は Nb と Ni (SUS 304 に含まれる) の共晶反応を防ぐ目的で挿入した。厚さは $50\ \mu\text{m}$ とした。Nb は Fe あるいは Cr と共晶反応を起こすが、本実験の処理条件下 (1250°C 以下) では考慮する必要はない。用いた金属材料はいずれも接合面を 1500 番のエメリーペーパーで研磨した。各供試材を図のごとく重ね合わせたのち、ホットプレス処理することによって接合体を得た。

Al_2O_3 の表面に Nb UFP 層を形成するための装置の概略図を Fig. 2 に示す。全圧 $10\text{ k}\sim20\text{ kPa}$ の Ar+ H_2 混合ガス中でタングステン電極と原料 Nb 間にアーク放電を発生させることによって、Nb UFP を発生させた。Nb UFP はプラズマフレームに乗って指向性のよい流れを作り、対向した Al_2O_3 基板上に付着堆積する。 Al_2O_3 基板は主としてプラズマフレームによって加熱され、UFP 堆積中一定温度に保持される。UFP 束の断面積はプラズマフレームのそれより大きいため、蒸発源の温度が一定の時、基板位置を上下させることによって、UFP の堆積速度を変えることなく基板温度を変えることができた。UFP の堆積速度の制御は、 H_2 分圧もしくはアーク放電出力を変化させることにより行った。以上の組み合わせによって、任意の堆積速度及び基板温度を得ることができた。

Nb UFP の代表的な TEM 像を Fig. 3 に示す。これ

Fig. 1 Cross-sectional view of bonded specimen.

Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus for Nb UFP layer preparation.

Fig. 3 Transmission electron micrograph of typical Nb UFP. $P_T = 14$ kPa, $Q_{H_2/Ar} = 0.4$

Fig. 4 Diagram illustrating the variation of temperature and pressure in hot-pressing.

は Fig. 2 の装置で Al_2O_3 基板の位置に水冷銅板を置いて捕集したものである。作製条件は全圧が 14 kPa, Ar と H_2 の流量比が 1 : 0.4, 放電出力が 3.5 kW である。粒径 10 nm 以下の均一な粒子が生成していることがわかる。 H_2 の流量を減少させると粒径がやや増大する傾向が認められた。

ホットプレス処理の加熱加圧スケジュールを Fig. 4 に示す。毎時 350°C で昇温し、1100°C で 10 分間プレボンディングを行った。これは主として接合体構成材料のうちの金属同志を接合する目的で行った。次に接合温度 (1100°C ~ 1250°C) まで昇温し、30 分間保持したのち降温した。一方圧力は最初 12 MPa となるように荷重をかけると、金属の軟化にともなって 900°C 付近から低下しはじめる。1100°C まで自然低下にまかせたのち、1100°C 以上では無加圧とした。圧力が初期の値を維持するように荷重を増してゆくと SUS 304 が著しく変形してしまうので、それを避けるため上述のようなスケジュール

Fig. 5 Dependence of tensile strength on relaxation material of thermal stress. The bonded specimens without a relaxation material of a thermal stress or with that of 1 mm thick were fractured within the Al_2O_3 ceramics, and the specimens with that of 2 mm thick were fractured along the Al_2O_3 /Nb interface.

を設定した。この処理は 10^{-3} Pa 台の真空中で行った。

接合体の強度は引張試験機を用いて調べた。引張強度は試料の破断荷重を破断部の面積で除した値で示す。この場合、クロスヘッド速度は 0.5 mm/min で行った。

3.2 結果と考察

Fig. 5 に熱応力緩和材の種類及び厚さと引張強度の関係を示す。UFP 堆積時の基板温度 (T_S) は 1150°C, UFP 層の厚さ (d) は 5~8 μm , 接合温度 (T_B) は 1100°C である。応力緩和材の厚さの増加にともなって強度が増加していることがわかる。破断の様子を見ると、厚さが 0 及び 1 mm の時には Al_2O_3 内で破断が起っており、充分に応力が緩和されていないことがわかる。なお、1 mm の時は Nb 単層よりも緩和効果の大きい Nb/Mo 積層 (各々の厚さは 0.5 mm) 構造とした⁸⁾。厚さ 2 mm の Nb を単独で用いた時には破断は Al_2O_3 と Nb (UFP 層) の界面で起っており、応力が緩和されていることがわかる。Mo との積層構造にすることによって、全厚を 2 mm より薄く (ただし 1 mm より厚い) することも可能と思われるが、本実験の目的からはずれるので、これ以降の実験では応力緩和材として厚さ 2 mm の Nb を単独で挿入することにした。

Fig. 6 に Nb UFP 層の厚さと引張強度の関係を示す。基板温度は 950~1050°C, 接合温度は 1200°C であ

Fig. 6 Tensile strength as a function of Nb UFP layer thickness.

る。厚さは付着重量を比重と付着部の面積の積で除した値で示している。いかえれば、充填率を 100% とした時の Al_2O_3 表面から Nb UFP 層表面までの平均の距離を表わしている。厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると急激に強度が高くなり、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上で飽和する傾向が見られる。簡単なモデルを考えてみるとわかるように、 Al_2O_3 の表面粗さによる突起が Nb UFP によって完全におおいつくされるには R_{max} の $1/2$ の厚さが必要である。実験に用いた Al_2O_3 の R_{max} は $4\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ であることから、 Al_2O_3 の表面粗さによる突起が Nb UFP によっておおいつくされた時高強度になると考えられる。

Fig. 7 に Nb UFP 堆積時の Al_2O_3 基板温度と引張強度の関係を示す。UFP 層の厚さは $5\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 、接合温度は 1250°C である。基板温度が 750°C 以上になると急激に強度が高くなり、 800°C 以上では飽和する傾向が見られる。堆積した UFP 層を目視観察すると、基板温度が 800°C 以上では連続膜状、それ以下では粉状を呈していた。このことから、堆積時に充分焼結していない粉状の UFP 層は大気中では酸化しやすく、そのため活性を失って、UFP 層として用いた接合体の強度が低くなるものと思われる。なお、通常の方法で作製し、表面に酸化層を形成して安定化した Nb UFP を Al_2O_3 の接合面に塗布することによって UFP 層を形成したものは、同一処理条件下において全く接合がなされなかった。このことから UFP 層の酸化状態は接合強度に大きく影響していると考えられる。

Fig. 8 に Nb UFP の堆積速度と引張強度の関係を示す。基板温度は $950\sim 1050^\circ\text{C}$ 、UFP 層の厚さは $5\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ である。接合温度が 1100°C の時には強度は低く、堆積速度には依存しない。接合温度が 1200°C 及び 1250°C

Fig. 7 Tensile strength as a function of substrate temperature.

Fig. 8 Tensile strength as a function of Nb UFP deposition rate.

$^\circ\text{C}$ の時には堆積速度に対して強度が最大値をもつような曲線となっている。この理由については明らかではないが、Nb UFP 層の酸化状態と関係があるのではないかと考えている。Nb がわずかに酸化している NbO_x という相は Al_2O_3 との格子整合性がよいという報告がある⁹⁾。最終的にこのような相が生じるためには Nb UFP 層が適当な酸化状態になっていることが必要で、酸化の度合いが大きすぎても小さすぎてもよくないと考えられる。Nb UFP 層が酸化する要因としては、気相中での残留酸素との衝突及び堆積後の Al_2O_3 基板からの酸素の拡散が考えられるが、いずれも堆積速度が遅い

ほど酸化を進行させる方向に働く。したがって適当な堆積速度の時に最も強度が高くなると考えられる。なお、接合温度が 1200℃ と 1250℃ では強度に差はなく、得られた最大強度は 46 MPa であった。これは、HIP を用いて 1300℃、100 MPa で接合した (UFP 層を用いない) 試料で得られた値 (60 MPa)⁹⁾ に匹敵する。

以上のように、Nb UFP を Al_2O_3 の接合面にその場で堆積させる方法で接着層を形成することによって、SUS 304 との固相接合が 1200℃、無加圧 (ただし、900℃までは 12 MPa) 下の処理でできた。接合強度は UFP 堆積時の基板温度及び堆積速度に大きく依存し、UFP 層の酸化状態と関係があることが示唆された。

4. その他の応用

Al_2O_3 と SUS 304 の固相接合において、UFP 層を挿入することの有効性が認められた。現在、他のセラミックスと金属あるいはセラミックス同志の接合への応用を試みているが、ここでは窒化ケイ素 (Si_3N_4) 同志の接合についてこれまでに得られている結果を簡単に述べる。

Si_3N_4 は耐熱性構造材として期待されるセラミックスであるが¹⁰⁾、母材並の強度、耐熱性を有する接合体を得るには、接合層の主成分が Si_3N_4 であることが必要である。

作製した接合体の断面図を Fig. 9 に示す。 Si_3N_4 は Al_2O_3 と MgO を焼結助剤とした常圧焼結体である。UFP 層は、ガス中蒸発法で作製した Si_3N_4 UFP をアセトン中に分散し、それを塗布、乾燥させることによって形成した。接合は、1 気圧の N_2 雰囲気中で、15 MPa の加圧下、1500℃ の温度で 30 分間保持することによって行った。これは Si_3N_4 母材が変形しない上限の条件であった。

Fig. 10 に Si_3N_4 UFP 作製装置の概略図を示す。作製方法はアーク放電を利用した反応性ガス中蒸発法である。放電ガスは Ar と H_2 の混合ガスで、反応ガスとして NH_3 を捕集板付近に流した。捕集板温度は 500

℃ に保持した。蒸発源には Si-Mo 合金を用い、蒸気圧差によって Si のみを蒸発させた。全圧を 45 kPa、Ar、 H_2 及び NH_3 の流量をそれぞれ 2 l/min、1 l/min 及び 2 l/min とし、アーク放電出力を 3.5 kW とした。EPMA による組成分析の結果、UFP 中の窒素含有量は化学量論比に対して 90% 以上であり、また 5 wt% 前後の酸素を含むことがわかった。TEM 像から、平均粒径は 30 nm と判定された。

接合体の引張強度は 70 MPa であった。比較のために、同一処理条件下で、母材間に何も挿入しないもの及び市販の Si_3N_4 微粉末 (平均粒径 200 nm、酸素含有量 2 wt%) を挿入したものを作製したが、それらの引張強度はいずれも 15 MPa であった。

Fig. 11 に EPMA で測定した接合界面近傍の元素濃度変化を示す。測定は分析径 1 μm 、加速電圧 20 kV で行った。接合層で Al 及び Mg の濃度が高くなって

Fig. 10 Schematic diagram of the apparatus for Si_3N_4 UFP preparation.

Fig. 9 Cross-sectional view of bonded specimen.

Fig. 11 Concentration profile across the bonded interface of specimen measured by EPMA.

おり、 Si_3N_4 母材中の助剤成分が拡散したものと思われる。この処理条件 (1500°C, 15 MPa) 下では通常 Si_3N_4 は単味では焼結せず、焼結助剤が必要である。本実験では、UFP 層に母材からその焼結助剤成分が拡散することによって、低温下での焼結と接合が可能となったものと思われる。

以上のように、 Si_3N_4 の接合においても UFP 層を挿入することは効果があることがわかったが、接合強度はまだ充分とはいえず、今後の課題である。

5. おわりに

超微粒子の持つサイズ効果、表面活性をセラミックスの接合に利用すると、従来考えられなかった低温低圧下での固相接合が可能となる。一方、その表面活性ゆえに利用するには特別な工夫が必要となる場合がある。Nb UFP では、加熱された Al_2O_3 の接合面にその場で堆積することによってはじめて本来の特性が発現できている。

セラミックスの利用分野は今後ますます広がってゆくものと思われる。そのキーテクノロジーが接合技術だといわれている。ここで示された方法はその原理から、あ

らゆるセラミックスと金属あるいはセラミックス同志の接合に応用可能であり、今後の展開が期待される。

文 献

- 1) 大森 明: 材料技術 **3**, 87 (1985).
- 2) 佐谷野顕生, 田中俊一郎, 池田和男: 窯業協会誌 **94**, 108 (1986).
- 3) R. J. Bondley: "Metal-Ceramic Brazed Seals", *Electronics* **20**, 97 (1947).
- 4) 西川友三, 青木延之, 谷本信之, 西田俊彦, 岡本泰則: 第23回窯業基礎討論会講演要旨集 79 (1985, 1).
- 5) 岡本 平, 菅沼克昭: *IONICS* **7** (1985, 7).
- 6) S. Kashu, M. Nagase, C. Hayashi, E. Kamijo and T. Nishimoto: *Proc. 4th Vacuum Metallurgy Conf.* 269 (1975).
- 7) H. Kondo, T. Funayama and A. Itoh: *Proc. Intern. Ion Engineering Cong.* 1407 (1983).
- 8) K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi and M. Shimada: *J. Nucl. Mater.* **133 & 134**, 773 (1985).
- 9) S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishino: *J. Mater. Sci.* **16**, 2137 (1981).
- 10) 林 安茂, 今井吉彦: 金属 **56** (7), 33 (1986).