金属・セラミック接合の化学的問題

岩 本 信 也*

1. はじめに

金属-セラミック接合は、旧くから歯科材料としての金属と磁器の接合、ほうろう鉄器の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ と鉄、真空封管での金属体を W から Pt, Pt クラッド細線, Ni-Fe, Fe-Ni-Co と変遷してきたが、それらと Al_2O_3 の接合、ガス・タービンの応用、ラジオ波誘導窓材の製作、マグネトロン、マイクロ波電子管の真空窓から高圧 Na ランプ (HPS) 用密封 Al_2O_3 アーク管、整流器やサイリスタの組立て応用から、酸素電池、燃料電池の接合などその応用例は限らない。

このような多目的利用の中で、高腐食下での高温、熱サイクルでの昇温・急冷却繰返しに耐え得る接合体の製作には、現在の我々の技術では満足できないものと考ええる。

そこで、物理的・化学的・力学的のおおのの立場から、接合技術を再考察することが必要と考えるが、本稿では化学的な面からどのように接合工学の整理がなされてきたかを述べてみたい。

2. 接合強度の化学的整理

従来から、提出されてきた Al_2O_3 と各種金属の接合強度が、化学的整理から説明ができるかどうかをふり返ってみる。

最初の論文として、McDonald と Eberhart は、 Al_2O_3 <0001> 面上に置かれた金属の結合方式として、金属同士の化学結合とファン・デア・ワールス結合をとるものと考えた⁽¹⁾。Nicholas は、この説明をわかり易くするため図 1 に示すようなモデルを与えた⁽²⁾。

文献(1)の整理での問題点として、

(1) 界面で生ずるマクロの化学相互作用に基づく相構造変化を勘定に入れていない。

(2) 付着仕事値が、酸化物生成自由エネルギーと同じように、温度上昇に伴って減少するとしているが、実際には

図1 文献(1)の結合様式の簡略図⁽²⁾。

増加する場合も示されている。

(3) 金属-金属間の牽引力の寄与を無視している。などが指摘された。15種の元素に就いて、付着仕事の実験値と酸化物生成エンタルピーを対比し混合エントロピーを考慮した整理による結果を図 2 に示す⁽³⁾。この結果から、Pb, In, Sn, Ga の値が極端に背離することが示されている。これらの金属の酸化物生成エンタルピーは、Fe, Ce, Ni と略等しい値をもつが、金属と Al の混合エンタルピーが、前者のグループの場合正に、後者のグループの場合負となる。この数値を式(1)のように表わす。

$$W = 1/\Omega_{\text{Me}} (\alpha \cdot \Delta H_{\text{Me-O}} + \beta \cdot \Delta H_{\text{Me-Al}}) \quad (1)$$

ここで、 α, β は定数、 Ω_{Me} は熔融金属の界面モル占有面積、

図2 Al_2O_3 上の金属融体の付着仕事と酸化物生成エンタルピーの対比⁽²⁾。

* 大阪大学教授；溶接工学研究所所長
Chemical Problems on Metal-Ceramic Joining; Nobuya Iwamoto (Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki)

Keywords: joining, metal, ceramics, chemical reaction, interface, electronic structure

1990年1月29日受理

図3 式(1)を用いて計算した付着仕事値と実験値の対比⁽³⁾.

図4 0.9 T_m での〈0001〉単結晶 Al_2O_3 面上の固相金属の付着仕事と引張強度の関係⁽⁶⁾.

ΔH は金属と酸素、金属と Al の生成エンタルピーを指すが、この式(1)に各数値を導入することにより図3に示すように実測値・計算値共に良い一致を示すとしている。

Pt が Al_2O_3 、 ZrO_2 などと良好な接合強度を示すことが報ぜられているが⁽⁴⁾⁽⁵⁾、図4に単結晶 Al_2O_3 の(0001)面上に各種金属を接合させたときの付着仕事値と引張強度値の良い対応が示される⁽⁶⁾。この説明として、Pt-Al 間の生成エンタルピーの値の大きいことによるとしている。

3. 分子軌道モデル

単結晶 Al_2O_3 の構造は比較対称性が低いし、単位細胞当たりの原子数が多いためにバンド理論を適用するのは好ましくないとされたが、 SiO_2 、 TiO_2 と貴金属の組合せに適

用された自己無撞着場 X_α SW 法[†]を適用してみた。その結果、Fe, Ni, Cu, Ag の順に金属-単結晶 Al_2O_3 の反結合軌道占有が増大するために、正味の金属- Al_2O_3 化学結合強度を減少させる結果を示し、接合強度減少の事実と良い一致を示すとしている⁽⁷⁾。

4. 電子間結合の取り扱い

図5に各種炭化物に対する溶融 Cu の接触角と炭化物生成自由エネルギーを対比している⁽⁸⁾。この結果、次の結論が引き出される。

- (1) 炭化物が安定であればある程、溶融金属に濡れにくい。
- (2) d 殻電子をまったくもたないか、完全に充填されている金属から構成される炭化物は濡れにくい。
- (3) XPS C_{1s} エネルギーのシフト大(イオン化度大)であると濡れ性が減少する。この理由として、d 殻電子が C_{2p} レベルに侵入し、炭化物を安定化させることによる。
- (4) 高い結合電子数をもつ金属炭化物は、その低い安定度のために濡れ易くなる。

一方、電子比熱係数が大である程、濡れ易い結果を示す⁽⁹⁾。

各種窒化物に対する溶融金属の濡れ挙動を生成自由エネルギーと対比しても、炭化物の濡れ傾向と良い一致を示す。

SiC は、異常な濡れ挙動を示すが、 Si_3N_4 は、傾向と一致するようである。

一方、炭化物の化学量論値の違いとの対比からは、 $\text{Ti}_{2p\ 2/3}$ のシフトの測定から、炭素量を増大するとイオン性が増大し、濡れ性が減少する。この原因として、金属の d 電子が C_{2p} レベルに入るため、d-2p 牽引力により炭化物の結合を強めることによる⁽¹⁰⁾。

図5 各種炭化物の溶融 Cu に対する濡れ挙動⁽⁸⁾.

† SW 法：散乱波法。

図6 Nb(0001)Al₂O₃ のNb 皮膜厚さを変化させた場合のNb_{3d}とO_{1s}エネルギー値の対比⁽¹⁵⁾: 1: 0.3 ML, 2: 0.9 ML, 3: 1.4 ML, 4: 2.3 ML, 5: 3.1 ML, 6: 4.9 ML, 7: 5.7 ML (ML: 単分子層)。

5. 高真空下の接合からの情報

文 献

Si₃N₄とNi⁽¹¹⁾, Al₂O₃とNb⁽¹²⁾, Al₂O₃-Pt-H₂⁽¹²⁾など界面反応の有無の考察を熱力学的に取り扱った論文も多いが、実験事実と必ずしも一致しない例が多い。先の論文でのAl₂O₃と熔融金属の濡れ挙動にさいしても、含有不純物が表面活性に効く場合、実験結果として違った傾向を示すことが多い。

このため、Al·(001)SiC⁽¹³⁾やNi·(001)SiC⁽¹⁴⁾の界面情報を高真空中で研究する試みなどがなされている。

Ohuchiは⁽¹⁵⁾ Nbを(0001)Al₂O₃上に蒸着し、Nb皮膜の厚さを変えていった。図6に示すようにNbの厚みが1.4 ML(ML: 単分子層)を越えると金属Nbのスペクトルを示す。一方、正のエネルギーシフトはNb³⁺の状態生成を示す。酸素のピーク強度は、膜厚の増大と共に減少を示し85.044 aJ(530.80 eV)の値を示す。このことは、Nb-O結合が新しく生成してきたことを意味するとしている。ただしNb-Alの間の化学結合の証拠は示していない。

6. ま と め

金属-セラミック結合の化学的諸問題を、Al₂O₃について、金属酸化物の生成自由エネルギーあるいは生成エンタルピーを用いての付着仕事値の相関、分子軌道法の適用、炭化物・窒化物の電子論的取り扱い、高真空中でのXPSによる結合状態の決定などを述べてみた。今後は、このような物理・化学手段を用いた、情報の整理が望まれる。Ag-Cu-TiのTiの活量係数に及ぼすSnの添加効果など明らかにすべき問題はなお多いものと考えている。

- (1) J. E. McDonald and J. G. Eberhart: Trans. AIME, **233**(1965), 512.
- (2) M. G. Nicholas: in "Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials", Eds. by L-C Dufour, C. Monty and G.P. Evans: Kuwer Acad. Publ., Dordrecht, (1989), 393.
- (3) D. Chatain, I. Rivollet and N. Eusthopoulos: J. Chim. Physique, **83**(1986), 561.
- (4) R. V. Allen and W. E. Borbidge: J. Mat. Sci., **18**(1983), 2835.
- (5) R. V. Allen, W. E. Borbidge and P. T. Whelan: in "Science and Technology of Zirconia II", Adv. in Ceramics, vol. 12, Eds. by N. Claussen, M. Rühle and A. Heuer, Amer. Ceram. Soc., Columbus, (1984), 537.
- (6) J. T. Klomp: in "Designing Interfaces for Technological Applications, Ceramic-Ceramic, Ceramic-Metal Joining", Ed. by S. D. Peteves, Elsevier Appl. Sci., N. Y., (1989), 127.
- (7) K. H. Johnson and S. V. Petter: J. Appl. Phys., **53**(1982), 6634.
- (8) L. Ramqvist: Int'l J. Powder Met., **1**(1965), 2.
- (9) 岩本信也: 表面機能化を用いた金属セラミックス接合, 先端材料力学性質の向上シンポジウム, 平成2年1月31日, 京都.
- (10) L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman and C. Nordling: J. Phys. Chem. Solids, **30**(1969), 1835.
- (11) J. T. Klomp: *Joining Ceramics, Glass and Metal*, DGM, Oberursel, (1989), p. 55.
- (12) J. T. Klomp: in "Fundamentals of Diffusion Bonding", Ed. by Y. Ishida, Elsevier, Tokyo, (1987), 3.
- (13) V. M. Bermudez: J. Appl. Phys., **63**(1988), 4951.
- (14) W. F. J. Shijkerman, A. E. M. J. Fischer, J. F. van der Veen, I. Ohdomari, S. Yoshida and S. Misawa: J. Appl. Phys., **66**(1989), 666.
- (15) F. S. Ohuchi: Proc. SAMPE, The Nikkan Kogyo Shim-bun LTD., Tokyo, Nov. 28-Dec. 1 (1989), 1404.