金属・セラミック接合界面における 活性金属の電界誘起偏析

峯岸 知弘* 諸住 正太郎* 桜井 健夫**

1. ま え が き

活性金属を含むろう材は、金属/セラミックスの接合に有効なことが知られている。その際、セラミックス界面に活性金属が偏析し、これが接合に有効に機能していると考えられている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。しかしながら、この活性金属偏析の機構については、活性金属の窒化物、硼化物などと、母相セラミックスのそれとの標準生成自由エネルギーの差などから説明されているが、生成の難易を論じることではできても、生成量を論ずるにはいたらず、十分に解明されているとは言い難いようである。

また表面エネルギーや、濡れ性の問題⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾などからも論じられているが、成分の偏析の成因については説明するに至っていない。著者らは、ろう接にあたって、ろう材中のTi, Zr, Hfなどの活性成分の、Mo, WやAlN, ZrB₂などの接合界面へ偏析することと、その機構について発表してきた⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。この中で、活性金属偏析の駆動力が、セラミックス側にあるとして説明すると、その偏析を理解しやすいことを指摘した。それが電界誘起偏析であって、ろう中の活性金属が、セラミックス界面に偏析する機構を調べている過程で、セラミックスが分極し、電界を発生し、これが偏析に深く関わっていると考えられたからである。

本稿は、著者らの行なった実験の中から、含Ti銅ろうによるAlN, ZrB₂接合を利用して、電界誘起偏析現象の解説を試みたものである。

2. 実験法の概要

(1) 試料と装置

使用したセラミックスAlN, ZrB₂は、いずれも旭硝子(株)製の焼結体である。Cu基ろう材は、各種厚さの純金属箔を使用し、活性成分が10質量%になるように調整して用いた。

実験に用いた加熱装置は、図1に示すようなもので、輻射型高温炉を用い、100 Paの真空中で、1273~1473 Kに加熱した。所定温度までの加熱には、0.6 ks、ろう付け温度には、1.2 ks保持した。ろう材は、図2(a)のような構成で、中心に10 μmのTi, Zr, Hf箔を置き、熔融後、これらが10質量%になるように、厚さを調整したCuの箔で挟み、セラミックスに挟んでろう付した。処理後、ろう付面に直角に切断し、光学顕微鏡、EPMA, X線によって、接合界面の解析を行なった。

(2) 熱衝撃電流(TSC)の測定および電界付加法

後述するTSC(Thermally Stimulated Current)の測定は、図1の試料部分を、図2(b)のようにセラミックス/ろ

図1 加熱装置の概要。

* 千葉工業大学教授；金属工学科

** (株)神戸製鋼所研究員・真岡研究室

The Segregation of Active Metal in Braze Alloy to Joining Interface of Metal/Ceramics by Induced Electric Field; Tomoya Minegishi*, Shotaro Morozumi*, Takeo Sakurai** (*Chiba Institute of Technology, Narashino. **Kobe Steel Ltd.)

Keywords: joining, brazing, active metal, interface segregation, induced electric field electrotransport, copper-titanium brazing alloy, aluminum nitride, zirconium boride

1990年2月19日受理

図2 (a) ろう接の試料構成. (b) TSC 測定試料の構成.

う構成金属対を作り，電位を W 線により取り出し，記録計にて記録した．外部電界は，図 2(a) のような対を W 線で挟み，一方を陰極として電界を与えた．電界と電流は，定電流電源より供給した．

3. 電界誘起偏析現象とその成因

(1) 界面へのろう中の活性金属の偏析

Cu-Ti ろうを用い，AlN を 1373 K, 1.2 ks で接合した界面の SEM 組織と，EPMA による面，線分析の結果を図 3 に示した．AlN 界面に Ti の偏析組織がある．Zr, Hf 含有ろうの場合も同様に，それぞれの元素の偏析組織が認められた．

これらの層の厚さを測定すると， $\text{Hf} < \text{Zr} < \text{Ti}$ の順序に

図3 AlN/Cu-Ti/AlN 系接合部の (a) SEM 像，(b) Ti $K\alpha$ image (1273 K, 1.2 ks 保持).

厚く，平均厚さは，それぞれ 2.0, 3.5, 6.0 μm で，標準生成自由エネルギーの大きさの順序にはなっていなかった．

同条件で，Cu-Ti ろうを用い ZrB_2 を接合した場合の界面組織を図 4 に示す．AlN の場合のように，Ti の偏析層が認められる．同様に，Zr, Hf ろうについても偏析が認められ，その平均厚さは，5.0, 3.0, 2.0 μm と Ti, Zr, Hf の順に薄くなっていた．

界面で反応が生じることは，生成自由エネルギーから説明できるが，起こりにくいはずの Ti の層が一番厚く，Hf が最も薄い．また反応の初期の過程では，生成自由エ

図4 $\text{ZrB}_2/\text{Cu-Ti}/\text{ZrB}_2$ 系接合部の (a) SEM 組織，(b) Ti $K\alpha$ image, (c) Zr $L\alpha$ image, (d) line profile (1273 K, 1.2 ks 保持).

エネルギーの母相との差によるとしても、層の成長を促す、駆動力については説明しにくい。

(2) ろう材中の活性成分の電界偏倚

高温で固相中の合金の成分元素が、電界によって偏倚する現象は、electrotransport⁽¹²⁾であるが、融体中でも電界により、荷電粒子は、電荷の方向に移動するはずである。金属の場合、電荷は正とすると、陰極の方向に移動するはずである。

合金もしくは合金融体のように、同一系中に同種電荷の粒子が、複数種存在している場合、イオン易動度、イオン強度、イオン径などの因子に依存して、電導度の大きい荷電粒子が、電荷の方向に選択的に移動したとしても矛盾しない。溶融ろう材のように多種のイオンの共存が考えられる場合、選択的電界移動があると考え、ろう材を直接電解することを試みた。そこで、パイプ状 Mo 電極中に、W 線の中心電極をおき、図 2(a)のように、この Mo と W の間に積層箔の状態でろう材を入れ、Mo を陰極、W を陽極として、電界を与え、ろう付温度 1373 K に加熱、1.2 ks 保持した試料の断面の組織が、図 5 である。電界による電流の大きさは、図 3 の AlN 上の Ti 偏析層の平均厚さ 6 μm を参考に決定した。この層が、1 価の Ti イオンとして、電界移動するため必要な電気量を、Faraday 則によ

て求めると、5.4 C となる。ろう付時間 1.2 ks だけ電界移動したものとすると、この間の電気量は、5 mA で 6 C であるから、電流を 5 mA に制御すれば良いことになる。

図 5 のように、ろう材中の Ti は、電界の方向である陰極側に偏倚し、層が厚く、逆に陽極側では著しく薄く、電界の方向への偏倚が認められる。同様、電界の方向を逆転しても、電界の方向に Ti の電界移動が認められた。

これによって活性成分であるろう材中の Ti は、電界によって偏倚するという有力な根拠が得られたことになる。偏倚の原因となる帯電の電荷は、勿論正であり、イオンとしての易動度は、Cu のそれより大きいものと考えられる。

(3) セラミックスにおける TSC

ろう材中の Ti は、荷電粒子として挙動をするが、ろう付過程で電界が発生しなければ、セラミックス界面での Ti 偏析層の形成を説明できない。そこで、セラミックス/ろう材の間で、熱的要因による起電力の発生を考え、図 2(b)のように、セラミックス/ろう材構成金属との対を作り、W 線を集電電極として、ろう付の際と同じ熱サイクルで、1373 K まで加熱し、対の起電力を測定した。AlN、ZrB₂ についての結果を、図 6、7 に示す。

AlN の起電力は、対となる金属の種類に係わらず、900

図 5 +W/Cu-Ti/Mo-系の電界による Ti の偏析(5 mA, 1273 K, 1.2 ks 保持)。

図6 AlN/金属系の TSC 分極と分極の経時変化.

図7 ZrB₂/金属系の TSC 分極と分極の経時変化.

K 付近よりセラミックス側が負に帯電し、1000 K 以上の温度で、鋭いピークを有する分極が生じ、ろう付に使用する温度付近で、AlN が負となる電界が生ずることが分かった。また AlN に比べ、電導度の著しく高い ZrB₂ は、ピークを生ずるが、曲線は滑らかである。起電力は小さいが、500 K 付近から負に帯電し、AlN と同様な分極が生じてくる。起電曲線から、この起電現象が、単純な熱起電力であるとするには無理なようである。

加熱という条件と、電荷にかかわる変化であることを考慮して、既知の現象を調べたところ、曲線の形状は、高分子絶縁材料について良く研究されている熱衝撃電流 (Thermally Stimulated Current = TSC) 曲線⁽¹³⁾と酷似している。

高分子材料の TSC 現象は、予備分極させ、これを Sub-Zero からの加熱過程で観察されている。成因については、熱によって誘起される物質の電子レベルの構造変化により、急激な電流放出を伴う、その物質固有の現象である、と説明されている。研究が高分子材料に集中しており、無機化合物とりわけセラミックスについての研究は、ほとんどない。SiO₂⁽¹⁴⁾の例によれば、TSC が発生するようである。

この研究で行なった加熱曲線は、予備分極させていない

図8 加熱過程における AlN, ZrB₂ の電気抵抗変化率 (R : 室温における電気抵抗, R_t : 温度 t における電気抵抗)。

も係わらず、電位-温度曲線には、TSC 曲線に類似した電位ピークが表われた。

厳格には TSC と異なると考えられるが、加熱が原因となつての分極の発生という点から、TSC と呼ぶことにした。セラミックスの熱的特性として、今後詳細に検討する必要があると思われる。

この変化が、熱によって誘起される電気的現象であることから、電気的特性の代表である電導度の温度変化を調べてみた。2 端子法によって、電導度の温度変化を調べてみたところ、図 8 に示すような結果が得られた。この電導度の温度変化が著しくなる温度と TSC 開始点とはほぼ一致していた。以上の結果、電荷に係わる構造変化が、これらセラミックスの TSC 型分極の成因ではないかと考えている。ピーク位置が、組み合わせ金属によって異なっているが、これは高分子材料の TSC において、電極材料によって、ピーク位置が異なるとの事実⁽¹³⁾と一致している。

これらの分極は、セラミックスが原因となり、組み合わせられる金属との界面で誘起された分極によって、電界を誘起し、ろう材中の活性成分の、電界移動の駆動力となることを予測した。

(4) 外部電界による活性成分の偏倚

前述の結果をもとに、AlN/Cu·Ti·Cu/AlN, ZrB₂/Cu·Ti·Cu/ZrB₂ の対称な接合対を作り、W 線を介して一方を正、他方を負にして電界を加えた。電流は、5 mA、温度 1373 K、時間 1.2 ks である。結果を、図 9, 10 に示す。

この結果、いずれの場合も陰極側に、Ti の偏析相が厚く生成しており、陽極側は、偏析相が著しく少なくなることが分かった。このことから、Cu-Ti ろう材中の Ti は荷電粒子として挙動し、外部電界によって移動し、陰極に放

図9 +AlN/Cu-Ti/AlN系の電界による偏析。
(a) SEM 像, (b) Ti $K\alpha$ image, (c) line profile
(電流 5 mA, 1273 K, 1.2 ks 保持)。

電、偏析したものと考えられる。実際のろう付の際、AlN, ZrB_2 は TSC 分極によって負に分極するから、ろう材は正になり、それぞれろう材との間に正電界が生じ、ろう材中の活性成分 Ti, Zr, Hf はセラミックス界面に外部電界なしで移動偏析する、と考えると無理なく偏析現象を説明できる。結果として、セラミックスの熱によって誘起される分極が原因となって、金属/セラミックス界面に生ずる電界により、ろう中の活性成分が界面に偏析するものと考えられ、この現象を電界誘起偏析と呼ぶことにした。

図11は、ろう付過程での偏析相の成長の時間変化である。この図のように、偏析層厚さは、ろう付時間の経過とともに増大する。その関係は、良い直線性を示している。これは、ろう付中 TSC 分極が維持され、一定の電解電流が維持されるならば、ろう中の活性金属は、正の荷電粒子として、陰極部であるセラミックス界面に移動し、その移動量は、Faraday の法則に従い、直線関係になっても矛盾がないのではなかろうか。

図10 + ZrB_2 /Cu-Ti/ ZrB_2 系の電界による偏析。
(a) SEM 像, (b) Ti $K\alpha$ image, (c) Zr $L\alpha$ image, (d) line profile (電流 5 mA, 1273 K, 1.2 ks 保持)。

4. む す び

ろう材中の活性成分のセラミックス界面に偏析する現象を、電界誘起偏析として、著者らの実験結果をもとに説明をしてみた。まとめると

Cu-Ti ろう材に、ろう付温度で、電界を加えると、ろう材中の Ti は、陽イオンとみられる挙動をし、僅かな電気量で、陰極となった金属電極の方に、電界偏析する。

図11 ZrB₂/Cu-Ti/ZrB₂系におけるTi偏析の経時変化(ろう付温度 1273 K)。

AlN, ZrB₂を電極とした電解においても同様、僅かな電流量で、陰極となったセラミックス側界面に、Tiが電界偏析する。これらのことから、ろう材中の活性成分が、電界移動することが理解できる。

その他のろう材についても、合金融体の構成元素の電界移動の観点から、検討を加えておくことが必要だと考える。

一方、AlNと金属との対を組み、熱衝撃電流(TSC)を測定したところ、電導度が急増する温度付近より、熱衝撃電流(TSC)が発生し、AlNが負に帯電分極する。ZrB₂も同様に、TSCが発生し、負に帯電分極することが分かった。分極の発生は、電導度の急増とあいまって、ろう材成分の電界移動の駆動力となると考えられる。

ここでセラミックスのTSCは、セラミックスの固有の熱的特性として位置づけられるものか、セラミックスの結晶の結合様式と関係づけて、更に詳細に調べておく必要がある。また、実用的な意味において、セラミックスのTSCとろう材の種類、ろう付温度の間の因果関係については、接合強度を含め、今後調べておくべき重要な事項で

あろう。

AlN, ZrB₂/ろう材(Ti, Zr, Hfなどを含む)の接合界面で、活性金属の接合界面に対する偏析は、セラミックスがTSC分極し、負に帯電し、ろう材との間に電界を生じ、この電界が駆動力となり、ろう材中の活性成分Tiなどが、正の荷電粒子として挙動し、界面に移動偏析すると考えると、現象を説明しやすい。しかしながら、ろう付中の金属/セラミックス対に、界面を通る電解電流を生ずるためには、対の表面を含む系内で、閉回路の成立が電解電流発生必須条件となる。この観点から、系の表面に生ずる現象の解明も、今後の検討の課題であろうと考える。

セラミックス/ろう材接合界面へのろう材中の活性成分の偏析を、電界誘起偏析として説明してきたが、未知の部分も多く、意を尽くしたとは思えない。諸賢のご検討をお願いしたい。

文 献

- (1) R. D. Loehmen and A. P. Tomsia: Amer. Ceram. Bull., 7(2) (1988), 375.
- (2) S. Morozumi, M. Endo and M. Kikuchi: J. Mater. Sci., 20(1985), 9976.
- (3) J. K. Boadi, T. Yano and T. Iseki: J. Mater. Sci., 22(1987), 2431.
- (4) 中橋昌子, 白兼 誠, 竹田博光: 日本金属学会誌, 53(1989), 1153.
- (5) 長 隆郎, 沖 猛雄: 日本金属学会会報, 28(1989), 285.
- (6) R. Kaplan: J. Appl. Phys., 58(1985), 321.
- (7) L. Ramgist: Int. J. Powder Met., 1(1965), 2.
- (8) 奈賀正明, 岡本邦男: 高温学会誌, 11(1985), 148.
- (9) 諸住正太郎, 桜井健夫, 峯岸知弘: 日本金属学会会報, 28(1989), 507.
- (10) 諸住正太郎, 桜井健夫, 峯岸知弘: 日本金属学会会報, 28(1989), 144, 144, 149; 日本金属学会誌投稿中.
- (11) 峯岸知弘, 高坂泰郎, 桜井健夫, 諸住正太郎: 日本金属学会会報, 28(1989), 700, 701; J. Mater. Sci. 投稿中.
- (12) J. N. Pratt and R. G. Sellor: *Electrotransport in Metals and Alloys*, Trans. Tech. Publ., (1973).
- (13) 絶縁材料の熱刺激電流と空間電荷調査専門委員会(電気学会): 電気学会技術報告第194号(1985).
- (14) T. Hino, K. Suzuki and K. Yamashita: Japan J. Appl. Phys., 12(1973), 651.

編集後記

日本金属学会会報には編集後記はつかない。それにもかかわらず、空欄を利用して特集後記を書かせていただくのは、本特集の小記事がロウ接を研究課題とする研究者に偏ったことへのおおびである。これは金属・セラミック接合の第2部としてのロウ接の特集企画が当初考えたように進行していないためである。そこで、第2部の執筆者として予定した方々に、小記事で接合に関する意見を述べていただくことにした。最近の春秋の学会発表ではロウ接の発表が増加している。これは接合研究が多様化し、電子部

品実装への応用研究が本格化したためと感ぜられる。接合研究の、この新しい方向に注目するとともに、この分野を盛り込みそこねたことを本特集の企画者としておわびする次第である。

終りに、企画者の勝手なお願いに協力して下さった本特集号の執筆者の方々、および査読に協力した田中俊一郎博士に感謝し、後記とさせていただきます。

(東京大学生産技術研究所 石田洋一)