

多層接合における界面の耐酸化性に関する研究

瀬知啓久^{*}, 新村孝善^{*}

Study on Interfacial Oxidation Behavior of Multi-layer Dissimilar Joining

Yoshihisa SECHI and Takayoshi SHINMURA

セラミックスと金属の積層構造体を実現する上で、ろう付は適した接合技術であるが、セラミックスと金属の多層接合の条件が接合部に与える影響について検討する必要がある。このセラミックスと金属の接合には、酸化しやすい成分を含む活性金属ろう材が多く使用されているため、従来は、特殊で高価な真空装置が用いられている。

そこで、Arガス雰囲気中での加熱による接合界面への影響について検討し、多層接合における接合界面の酸化挙動を明らかにした。その結果、比較的低コストの装置でより実用的な多層ろう付が可能となった。

Keyword : 金属, セラミックス, 多層接合, 界面, 酸化, ろう付

1. 緒言

電気・電子、機械など多くの工業分野において、部材のコンパクト化とさらなる高機能化の両立を達成することが求められている。この要求に対応するため、異なる特性を有するセラミックスと金属を組み合わせ^{1),2)},接合することで積層構造体を実現することが必要となっている。

近年、放熱特性や高脆性材料の切削特性に優れる窒化物セラミックスと加工性やコスト面に優れた金属を組み合わせる手法の確立が求められている。特にパワーデバイス関連で多用される高熱伝導セラミックスと金属の接合には、放熱対策のため熱伝達特性や密着性が必要とされている。

ろう付技術はこのような接合を実現するために適した技術であるが、現在、この異材ろう付を行うには、Tiを添加した活性金属ろう材を用いる必要がある。しかしながらこのろう材は、酸化しやすい成分を含むため、 10^{-3} Paオーダーまで到達可能な、特殊で高価な真空装置を用いる必要がある。

さらに、セラミックスと金属を接合した後、さらに別の金属部材に接合する積層構造体を実現する場合にも、活性金属ろう材の酸化を防ぐため、同様に特殊で高価な真空装置が必要となっている。

著者らのこれまでの研究で、セラミックスと金属の接合に活性金属ろう材を用いる場合でも、短時間加熱を適用することで、 10^{-1} Paオーダー程度の比較的低真空の装置を用いて良好な接合が得られることが明らかとなっている³⁾。ところが、多層ろう付を行う際の温度や加熱方法、加熱の際の雰囲気(ガス・真空など)、加熱回数などが異材接合界面に及ぼす影響は明らかとなっていない。

従って多層接合を行う場合においても、このような比較

的低真空の装置を用いることが可能となれば、応用範囲の拡大が期待される。

そこで、セラミックスと金属の多層接合(ろう付)を行う際の温度やろう材の種類、加熱の際の雰囲気(ガス・真空)、加熱回数が界面の組織などに与える影響について検討し、より実用的な製造工程の確立を図った。

2. 実験方法

図1に、積層構造体を実現するために作製した多層ろう付試料の模式図を示す。多層ろう付を行う際、第1段階のろう付と第2段階のろう付を約100℃の温度差とした。これは、第2段階の加熱の際に第1段階のろう材が溶融することを防ぐためである。

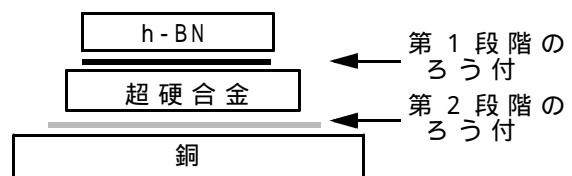


図1 試料の模式図

供試材料には、超硬合金としてISO使用分類K10相当材(93~95mass%WC-4~5mass%Co)を用い、セラミックスとしては窒化ホウ素(以下h-BN)を用い、焼結助剤無添加のホットプレス法にて作製された高純度試料(相対密度82.5%,純度99mass%以上,5mm×5mm×3.5mm t)を使用した。セラミックスの接合には活性材が接合界面の改質や反応に重要な作用を及ぼすことから、活性材として代表的なTiを含有する活性金属ろう材(70.2mass%Ag-28.1mass%Cu-1.7mass%Ti)を用いた。銅としては、リン脱酸銅を使用した。

ろう材には、表1に示す組成のものを用いた。第1段階

^{*}素材開発部(現 企画情報部)

のろう付に活性金属ろう材 を、第2段階のろう付に銀ろう材として A ~ Cの各種ろう材を用いた。これらのろう材のろう付温度範囲は630~750 である。

ベース材と窒化ホウ素の間に厚さ0.1mmの板状ろう材を挟

表1 使用したろう材 (組成:mass%)

名称	Ag	Cu	Zn	Mn	Sn	Cd	Ti	液相線
	70.2	28.1	-	-	-	-	1.7	790
A	45	16	16	-	-	24	-	620
B	49.8	15.9	26.7	4.6	-	-	-	690
C	55.9	22.0	17.0	-	5.0	-	-	650

A : JIS記号 BA_g-1

B : JIS記号 BA_g-7

み, Arガス雰囲気中で表2の条件にて置きろう形式で第1段階のろう付を行い, 試料を作製した。なお, 試料を固定するため, ろう付け面に1.2MPaの応力を印加した。

ろう付部の加熱源としては, 短時間加熱特性に優れたレーザーを用い, レーザの照射条件は表2のとおりとした。良好な加熱特性を得るため, 波長808nmの連続発振半導体レーザーと波長1064nmのNd:YAGパルスレーザーを重畳した同軸照射を用いた。照射径はjust focusより若干under focus側である0.5mm とした。なお, これまでの研究により, 第1段階のろう付条件で良好な接合が得られることを確認している³⁾⁻⁵⁾。

表2 第1段階のろう付条件

雰囲気	Arガス中
温度	800 ~ 850
昇温速度	1600 /min
Pulsed YAG Average Output (kW)	0.134
CW LD Output (kW)	0.02

第1段階のろう付終了後, 超音波顕微鏡を用いた接合界面の密着性評価を行った後, 表3に示す種々の条件で第2段階のろう付を行った。その際, 最高温度で5分間保持した。この段階の加熱には, 昇温速度の制御が容易な赤外線加熱を用いた。Arガス雰囲気中で第2段階のろう付を行う際には, ホウ素化合物及びフッ素化合物系フラックスを使用した。なお, 加熱中の温度は, 超硬合金基板裏面の温度を熱電対により測定した。

表3 第2段階のろう付条件

雰囲気	真空中, Arガス中
温度	650 , 680 , 700
昇温速度	5 ~ 100 /min

作製した試料の各ろう付段階における接合部面積の測定には, 超音波顕微鏡(日立建機ファインテック(株)製 HSAM 220)を用いた。

せん断強度の測定には, 材料試験機(株)島津製作所製

AGS-5kNB)を用い, クロスヘッドスピード0.5 mm/minの条件にて接合界面に荷重を加えた。測定により得られた荷重を接合部面積で除することで単位面積あたりのせん断強度として算出した。

作製した試料について, 低速ダイヤモンド切断砥石で水冷しながら切断し, 冷間硬化樹脂に埋め込み, エメリー紙#120~#800による研磨加工を施した後, 最終的に1 μmダイヤモンド粒子でバフ研磨加工を行い, 断面観察用試料を作製した。

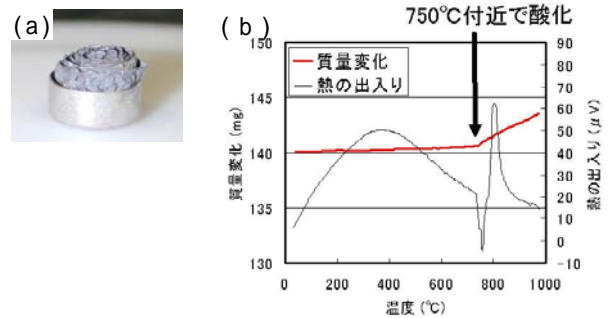
断面の組織観察ならびに元素分析には, 電子線プローブマイクロアナライザ(日本電子(株)製 JXA-8621MX, JXA-8230, 以下EPMA)を用いた。

また結晶相の同定には, X線回折(理学電機(株)製 RAD-B)を, ろう材の質量変化測定には, DTA(理学電機(株)製 TG8110)を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 第1段階のろう付に用いたろう材の酸化挙動

第1段階のろう付に用いたろう材の酸化挙動を調べるために, Arガス雰囲気中で第1段階のろう付に用いるろう材の昇温テストを実施した。その挙動結果を図2に, X線回折結果を図3に示す。



(a) 昇温テスト後のろう材外観 (b) 加熱中の質量変化

図2 ろう材の酸化挙動

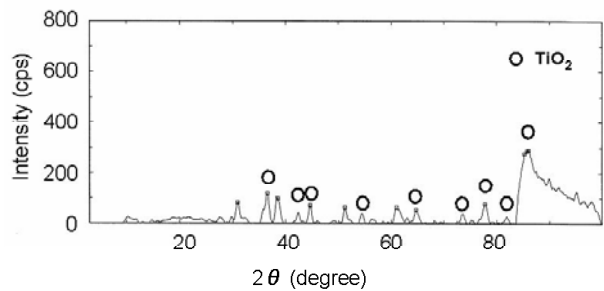


図3 DTA測定後のXRDプロファイル

表1からわかるように, ろう材 は, セラミックスとの直接ろう付を行うため Ag-Cu共晶組成の合金に活性成分としてTiを1.7%含有している。Tiは酸素と容易に反応するため, ろう材の液相線温度付近の800 において, 酸素分圧が

10^{-23} Paであっても下記の酸化反応



が進行する⁶⁾。

図2の結果から、Arガス雰囲気中ではTiの酸化が原因で400 付近からTG(重量変化)が徐々に増加し、750 付近から急激に増加することが確認できた。また、昇温テスト後のろう材のX線回折結果(図3)から、TiO₂に起因するピークが見られた。このことから、第1段階のろう付にろう材を使用する場合、750 以下であれば急激な酸化を抑制出来る可能性が見いだされた。

3.2 多層接合における加熱方法と接合部特性

3.1項の結果を踏まえ、第2段階のろう付を表3に示す条件で実施し、最高温度の接合部特性への影響について検討した。その結果を表4に示す。

試料酸化の影響が最も小さいと思われる真空中(到達真空圧力3Pa)にて、昇温速度50 /min, 最高温度650 ,

表4 最高温度とろう付部の状況(真空中加熱)

温度 ()	雰囲気	昇温速度 (/min)	第1段階のろう付部	第2段階のろう付部
650	真空中	50	酸化見られず	熔融せず
680	"	50	酸化見られず	熔融せず
700	"	50	酸化見られず	熔融

680 ,700 の3条件で加熱を実施したところ、700 まで加熱しても第1段階のろう付部に酸化は見られなかった。また、第2段階のろう付部は700 で熔融が確認された。酸化の影響も考慮すると、第2段階のろう付条件としては最高温度700 が適していると考えられる。

さらに、昇温速度の影響について明らかにするため、表5に示す条件で第2段階のろう付を実施した。

表5 昇温速度とろう付部の状況(真空中加熱)

温度 ()	雰囲気	昇温速度 (/min)	第2段階のろう付部
700	真空中	100	熔融
700	"	50	熔融
700	"	5	熔融せず

昇温速度が遅い5 /minの場合、第2段階のろう材は熔融しなかった。この条件は、大型の真空炉中での昇温環境に相当する。昇温速度が遅い場合、ろう材中に含まれる蒸気圧の高いZnが加熱途中で蒸発し、ろう材組成が変わってしまうため、液相線温度が高くなったと考えられる。このことから、ろう材の液相線温度を低下するために添加しているZnの蒸発を防ぐためには、昇温速度50 /min以上が必要であることが明らかとなった。

図4に、昇温速度50 /min, 最高温度700 の条件にて真

空中で作製した多層接合試料の外観写真を示す。図5に同試料の第2段階加熱前後における第1段階のろう付部の拡大写真を示す。第2段階の加熱前後で、第1段階のろう付

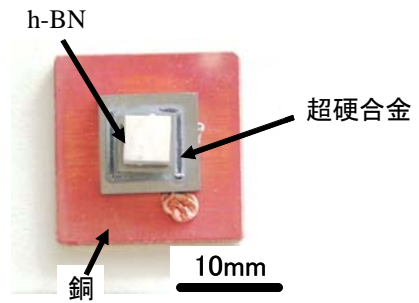
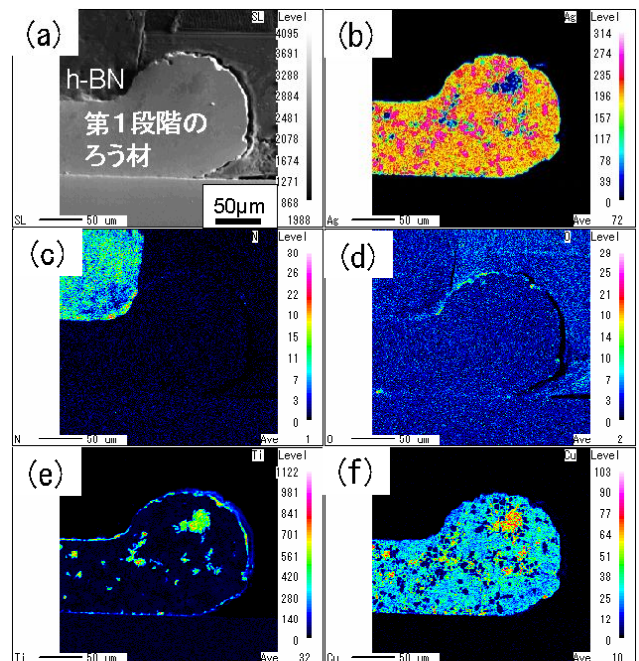


図4 多層接合後試料の外観写真(真空中)



図5 第2段階の加熱前後における第1段階のろう材外観



- (a) SEM写真
- (b) Ag
- (c) N
- (d) O
- (e) Ti
- (f) Cu

図6 真空中で第2段階のろう付を行った試料の第1段階のろう材断面

部外観並びに色調に大きな変化は見られず、金属光沢を呈している。図6に第1段階のろう材が露出した部分のEPMA元素分析結果を、図7に第1段階のろう付部界面のEPMA元素分析結果をそれぞれ示す。図6から、明確な酸化の進行は見られなかった。

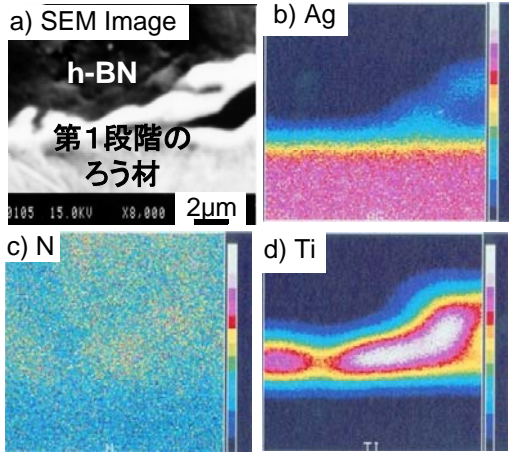


図7 窒化ホウ素/第1段階のろう材界面の元素分析

3.1項に記したように、第1段階のろう材には酸化しやすいTiが含有されており、Tiの酸化は400℃付近から徐々に進行していくと考えられる。しかし、本研究において第1段階のろう材に顕著な酸化が生じている様子は見られない。その理由としては、以下のような可能性が考えられる。

第1段階のろう付を行う際、ろう材に含まれるTiとセラミックス中の窒素(N)が反応し、安定な化合物であるTiNを生成していることが図7からわかる。このとき、Tiはセラミックス側に界面反応層として偏析し、そのほとんどが消費されているものと考えられる。従って、第2段階のろう付を行う際には、反応するTiがあまり残留していなかったのではないかと推察される。

3.3 多層接合における加熱雰囲気と接合部特性

3.2項で得られた加熱条件を基に、加熱の際の雰囲気による接合特性への影響について検討した。

真空中ならびに不活性雰囲気Arガス(純度99.999%)中において、最高温度700℃、昇温速度50℃/minの条件で第2段階のろう付を行った。Arガス中での第2段階のろう付においては、表面酸化物除去のため使用ろう材に対応するホウ素化合物及びフッ素化合物系フラックスを使用した場合

表6 加熱雰囲気とろう付部の状況

温度 (°C)	雰囲気	フラックス	第2段階のろう付部	第2段階の濡れ性
700	Arガス	あり	溶解	
700	"	なし	超硬合金に接合せず	×
700	真空中	なし	溶解	

とフラックスを使用しない場合の2条件で実験を行い、その効果について検証した。結果を表6に示す。なお、真空中でのろう付においては、真空そのものがフラックスの作用をもつことと、フラックスが真空中で揮発するため使用していない。700℃、Arガス雰囲気中で第2段階のろう付け部にフラックスを塗布して作製した試料を図8に示す。

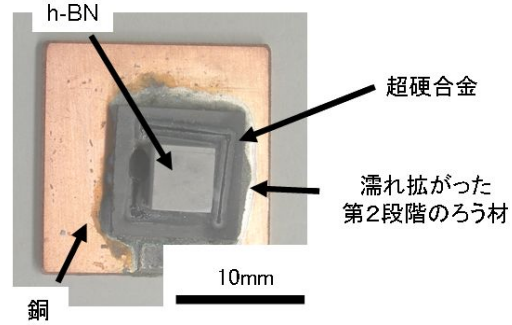
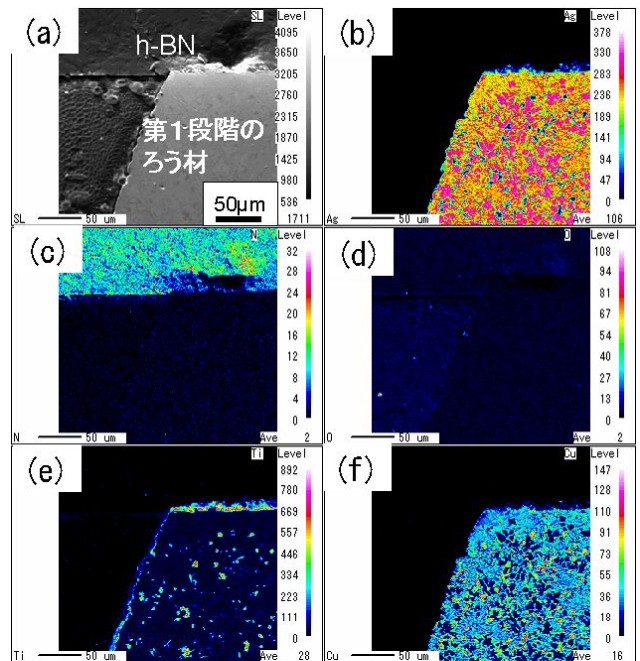


図8 多層接合後試料の外観写真(Ar雰囲気)

700℃、Arガス雰囲気中、第2段階のろう付け部にフラックスを塗布した場合、第2段階のろう付部のろう材は溶解しており、超硬合金と銅の双方に対して良好な濡れ性を示した。一方、700℃、Arガス雰囲気中で第2段階のろう付け部にフラックスを塗布しなかった場合、第2段階のろう材は溶解し、銅に対しては良好な濡れ性を示したものの、超硬合金に対しては良好な接合が得られなかった。700℃、真空中で作製した試料の場合、ろう材は溶解し、超硬合金と銅



(a) SEM写真 (b) Ag
(c) N (d) O
(e) Ti (f) Cu

図9 第2段階のろう付においてArガス雰囲気中でフラックスを使用した試料の第1段階部分のろう材断面

ろう材も接合できていたものの、図4に示すように、第2段階のろう付部からはみ出したろう材表面の形状から、ろう材中に含まれるZnなど、高温で高い蒸気圧を示す成分が揮発したものと考えられ、濡れ性は比較的劣るものと推察される。

700℃、Arガス雰囲気中で第2段階のろう付け部にフラックスを塗布して作製した試料における、第1段階のろう付部断面の元素分析結果を図9に示す。第2段階のろう付にArガス雰囲気を選択した場合においても、第1段階のろう付部は酸化していないことが明らかとなった。ろう材の濡れ性を考慮すると、第2段階のろう付には、Arガス雰囲気を使用し、フラックスを使用することが適切なるろう付を行うために必要であると考えられる。

3.4 各ろう付段階における接合強度

3.3項で得られた加熱条件を基に、接合強度測定用試験片を作製し、各段階の接合界面のせん断強度測定を実施した。第2段階のろう付を行った後の試料における、第1段階の接合部のせん断強度は算術平均で5.3MPaであった。また、破断部位は、いずれの試料も接合界面のh-BN側であった。第2段階のろう付を行わない場合のせん断強度は、6.5MPaである。いずれの場合もh-BN部分で破断している⁴⁾ことから、各ろう付段階におけるせん断強度はh-BNの母材強度のばらつき範囲内にあると考えられる。従って、多層接合を実施することによる接合強度への影響は軽微であると推察される。さらに、第2段階のろう付部分の強度を測定したところ、いずれの試料においても、ろう付部分の破断よりも先に銅が変形する結果となった。このとき、試料に対する実荷重は、2.5kN以上であったことから、第2段階のろう付け部分も十分な強度を有していると考えられる。

3.5 第2段階のろう付でのCdフリーろう材の使用

3.4項までの実験は、従来一般的に用いられている濡れ性が良好な、Cd含有ろう材Aを用いた。一方、環境意識の高まりから、近年ではCdフリーろう材の使用が進んでいる。このCdフリーろう材は、Cd含有ろう材と比較して濡

れ性が劣る等の問題点がある。そのため、Cdフリーろう材を実用に供するためには、接合特性が十分であることを確認する必要がある。そこで、Cdフリー銀ろう材の中から、ろう材B、Cを第2段階のろう付に用いて多層接合テストを実施し、その差異について検討した。

図10(A)はCd含有ろう材であるろう材Aを用いた場合、(B)はCdの代替元素としてMnを添加した銀ろう材Bを用いた場合、(C)はCdの代替元素としてSnを添加したCを用いた場合のそれぞれ第2段階のろう付界面の断面観察結果である。いずれの場合もArガス雰囲気中でホウ素化合物及びフッ素化合物系フラックスを使用し、第2段階のろう材以外の要素は同一としている。図10から分かるように、(B)、(C)は(A)と比較して接合層厚みが厚くなっており、ろう材が溶融した際の流動性に多少の差があると考えられる。しかし、ろう材成分の違いに依存せず、ろう材と超硬合金及びろう材と銅の界面は密着しており、接合部の外観を併せて考慮すると、接合に十分な濡れ性を有していると考えられる。

また、いずれの場合においても、銅側に粗大な結晶粒が分布している。これは、ろう材が溶融した際に銅の表面部分が一部溶融し、その後、凝固する際、銅を多く含む結晶粒が銅との界面から優先的に成長したものと考えられる。

4. 結 言

セラミックスと金属の多層接合(ろう付)を行う際の温度やろう材の種類、加熱雰囲気、加熱回数が界面の組織などに与える影響について検討し、より実用的な製造工程の確立を図った。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1) セラミックスと金属のろう付に活性成分としてTiを含有するAg-Cu共晶ろう材を使用する場合、加熱温度が750℃以下であれば、急激な酸化を抑制出来る。
- (2) セラミックスと金属のろう付後に金属同士をろう付する際、真空排気を用いることで、第1段階のろう材酸化を抑制できる。

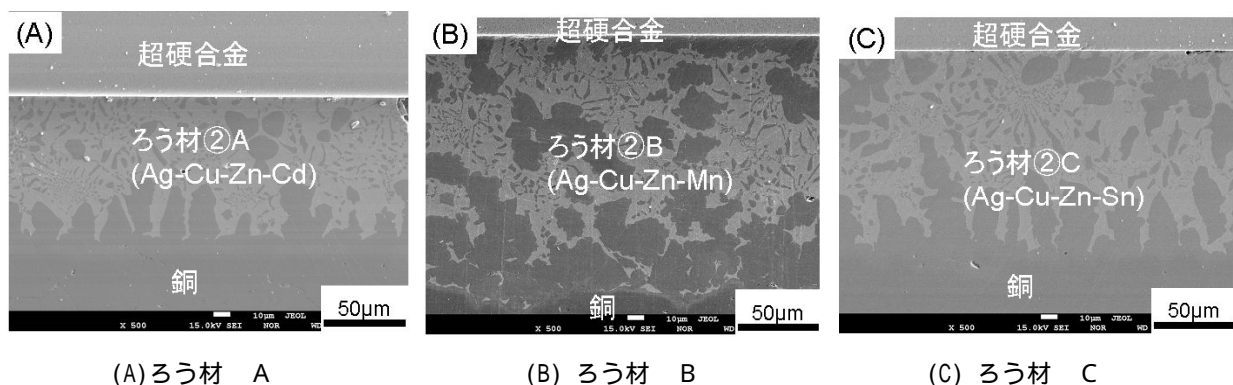


図10 第2段階のろう材断面(Arガス雰囲気中)

(3) セラミックスと金属のろう付後に金属同士をろう付する際、Arガス雰囲気下でフラックスを使用することで、第2段階のろう材の濡れ性は改善し、第1段階のろう材酸化も抑制可能である。

(4) Arガス雰囲気中でのろう付を用いた多層接合において、複数回の加熱を行った場合でも、セラミックスと金属のろう付の接合強度に極端な低下は見られない。

(5) 金属同士をろう付する際、Cd含有ろう材とCdフリーろう材には、その流動性に差異が見られるものの、接合に十分な濡れ性を示すことが確認できた。

以上の結果から、従来必須とされていた高真空の装置を用いることなく、Arガス雰囲気中でろう付を行うことで、比較的低コストの装置を用いたセラミックスと金属の多層ろう付が可能となった。

謝 辞

本研究の一部は、大阪大学接合科学研究所の共同研究員

制度を利用して行った。また、元素分析には、電子線プローブマイクロアナライザ(H21年度(財)JKA補助機器)を用いた。ここに謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) M.G.Nicholas, D.A.Mortimer, L.M.Jones, R.M.Crispin:J.Mater.Sci.,25,2679-2689 (1990)
- 2) S.D.Peteves:Ceramics International,22,527-533 (1996)
- 3) 瀬知啓久,吉村幸雄:鹿児島県工業技術センター研究報告,22,31-34 (2008)
- 4) Y.Sechi, K.Nakata:Materials and Design, 31,2071-2077 (2010)
- 5) Y.Sechi, T.Tsumura, A.Takezaki, K.Nakata: Smart Processing Technology,2,27-30 (2008)
- 6) J.F.Elliott, M.Gleiser:Thermochemistry for Steelmaking, Vol.I (1960), Addison-Wesley