

金属・セラミックス接合における活性金属成分の酸化抑制

瀬知啓久*，瀬戸口正和*

Suppression of Oxidation of Active Metal Component in Braze Alloy on Dissimilar Joining of Ceramics and Metals

Yoshihisa SECHI and Masakazu SETOGUCHI

電気・電子，機械など多くの工業分野において，放熱特性や高脆性材料の切削に優れるセラミックスと加工性やコスト面に優れた金属の接合が多用されている。このような接合に利用される活性ろう付は，Tiなどの活性金属成分を含むろう材を用いており，ろう材酸化による劣化抑制のため，炉内を真空等の酸化防止雰囲気にする必要がある。また，ダイヤモンド等は，長時間加熱による材質の劣化も懸念される。そこで本研究では，活性金属ろう材の劣化を抑制する手法について検討を行い，加熱時間の短縮が可能なレーザを熱源とすることで真空排気設備を必要としない新規活性金属接合法を開発した。

Keyword : 金属，セラミックス，レーザブレイジング，活性金属ろう材，酸素濃度，酸化

1. 緒言

セラミックスは，一般的に高融点で硬い材料であり，様々な分野に用いられている¹⁾。従来から多用されてきた構造材料や電子部品用途に加え，近年では，ハイブリッド車や電気自動車のモータ駆動用インバータに用いられるSiCなどパワー半導体用材料としての利用も進んでいる²⁾。さらに，高温動作が可能なダイヤモンドを半導体デバイスとして用いる研究も盛んに進められている³⁾。

このように，構造用材料に限らず電子デバイスとしても魅力的な性質を示すセラミックスを，機械的性質や靱性，加工性に優れた金属材料と接合・一体化することで，その特徴を活かしつつ，それぞれの素材が単一材料では実現できないような優れた特性をもつ高機能部材の作製が可能となる^{4) 5)}。一方，セラミックスと金属は，脆性・延性や熱膨張係数，電気伝導性等の性質が大きく異なるため，その接合は大変困難である。例えば，その融点の高さから溶接の適用は困難であり，機械的締結も広範囲への適用は実現できていない。焼き嵌めや鋳ぐるみ等の手法もあるものの，適用形状には制限が生じる。

このようなセラミックスと金属の接合方法としては，一般にろう付が多用されている。ろう付(ブレイジング)法は，接合する部材(母材)よりも融点の低い合金(ろう)を溶かして接合材として用いることにより，母材を熔融することなく，複数の部材を接合させる方法である。この技術は，他の方法では接合困難な材料や形状に適し，機械的締結よりも高精度な接合が可能である。

ろう付を用いてセラミックスと金属を接合するには，金

属とのぬれ性の悪いセラミックス表面を改質する必要がある^{6) 7)}。そこで，セラミックス表面をメタライズにより予め改質し，ぬれ性を改善した後，大気中で使用可能な金属ろう材を使用する機会が多い。ところが，この方法では工程が複雑となり，製造コスト増加が問題となっている。

一方，図1に示す活性ろう付法では，Ti等の活性金属を添加したろう材(活性金属ろう材)を用いることで，ろう付と表面改質(TiN, TiCなどの生成)を同時に行うことができ，メタライズ工程の省略が可能となる⁸⁾。しかし，この高い活性故に接合時に存在する酸素との反応も進みやすい。酸化物の標準生成自由エネルギー・温度図に見られるように

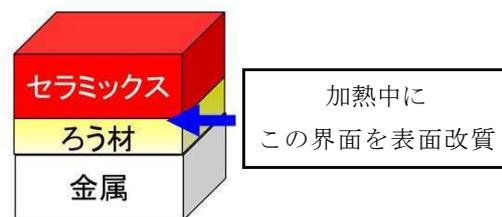


図1 活性ろう付法の模式図

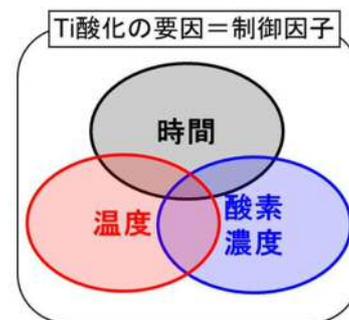


図2 活性ろう付法におけるTi酸化の要因

*生産技術部

融点付近における酸素分圧が 10^{-23} Paと非常に低い場合でも酸化が進行し、その制御は一般に困難である⁹⁾。図2にTiの酸化要因の模式図を示す。このうち、温度についてはろう材の熔融に融点以上の温度が必要となることから、制御因子としては、酸素濃度と高温に曝される時間が挙げられる。従来法では、Tiの酸化抑制に 10^{-3} Pa程度の高真空炉や還元雰囲気炉中での加熱が必要である。特に酸化に弱いダイヤモンドなどの場合、前述のような真空炉の使用において、長時間の加熱に曝されることによる材質の劣化(黒鉛化)が懸念される。また、厚膜の界面反応層が形成されることによる接合強度の低下や、セラミックスと金属の熱膨張係数の差に起因する大きな残留応力およびこれらに起因する割れの発生などの問題が顕著となる。そこで、もう一つの大きな要因である加熱時間を短くできるろう付プロセスの開発が必要とされている。

レーザーブレイジングは、集中熱源であるレーザービームを加熱源として接合する技術で、乗用車のルーフ部分やトランクリッド部といった金属同士の接合に実用化されている¹⁰⁾。従来法である大型炉での長時間加熱により炉中ろう付法¹¹⁾と比較して、局所的な短時間加熱^{12)~14)}を実現でき、長時間の加熱によって劣化する母材に対するろう付適用が可能となる特徴を持つ。

したがって、セラミックスと金属の接合にレーザーブレイジングを適用できれば、母材の材質劣化低減や変形抑制が可能となり、接合性を高度に制御することができるため、接合品質の安定化につながる事が想定される。

さらに近年、高純度のc-BN¹⁵⁾や単結晶ダイヤモンド等を工具に用いることで、高精度切削を実用化する動きが活発となっている。これらの材料は非常に高価であるため、実用化には多品種少量生産に適したレーザーブレイジングの適用が求められている。

加えて、高真空炉や還元雰囲気炉は、装置筐体の温度上昇を防止するため、加熱部分を含む装置筐体を水冷する必要がある。したがって、クーリングタワー等の冷却水関係の付帯設備が必要となり、設備構成が複雑となる。そのため、設置環境の制限も生じ、作業上の自由度が低下する。レーザーブレイジングの場合は、レーザー照射する対象物のみが短時間加熱されることから、石英や無機系多孔質体等の断熱材により、チャンバーへの熱伝達を防止することが容易に可能となる。

そこで本研究では、セラミックスと金属の異材レーザーブレイジングにおいて、活性金属の酸化抑制や良好な接合を実現する雰囲気中の酸素濃度の上限を明確化するとともに、レーザー加熱環境下での酸化防止条件の確立を、冷却装置等が不要となる、より簡便な装置を用いて実現することを目的とした。

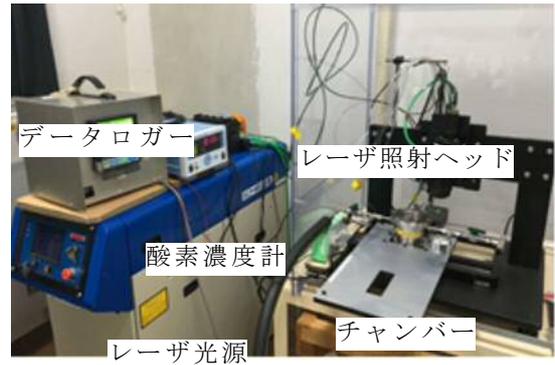


図3 レーザブレイジング雰囲気の酸素濃度測定システムの外観

2. 実験方法

2.1 レーザブレイジング雰囲気の酸素濃度測定システムの構築

本研究では、レーザーを用いた急速加熱中における試料周辺の酸素濃度と試料付近の温度の双方を正確に測定し、実験に際し、レーザー光源を熱源として使い、酸素センサーを組み込んだ加熱チャンバー及び酸素濃度計とその他計測器(熱電対等)の情報を一元的に測定するシステムを構築した。システム外観を図3に示す。なお、チャンバーの気密について、 10^{-1} Pa程度を保つように雰囲気制御が可能ない設計とした。また、このチャンバーでは、レーザー透過窓や試料台に低熱伝導の石英を使用しており、レーザーによる局所加熱で試料のみが効率よく加熱され、短時間のレーザーブレイジング中にはチャンバー本体が加熱されないことから、水冷等によるチャンバー冷却設備を省略することが可能となっている。

図4に、試料作製の模式図を示す。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、窒化ホウ素として高純度h-BN(相対密度82.5%, 純度99mass%以上, 5mm×5mm×3.5mm t)を使用した。ろう材は、活性金属ろう材として一般的に用いられる銀ろう材70.26Ag-28.06Cu-1.68Ti(mass%)を用いた。基材の超硬合金と窒化ホウ素の間にろう材を挟み、Ar雰囲気中にて表1の条件でろう付を行い、試料を作製した。レーザー光は透明石英ガラス板を通して超硬合金基板に対して85°の角度で照射し、チャンバーを載せたX-Yステージを駆動することによりh-BNの周囲を一周するように行った。なお、レーザー光のデフォーカス径は、1.63 mm(w(z) = 1.63 mm (1/e²))とした。

試料作製は、図5に示す手順にて実施した。ロータリーポンプを用いて 10^{-1} Paオーダーまで真空排気を行った後に純度99.999%(5N)のArガスで置換するサイクルを3回繰

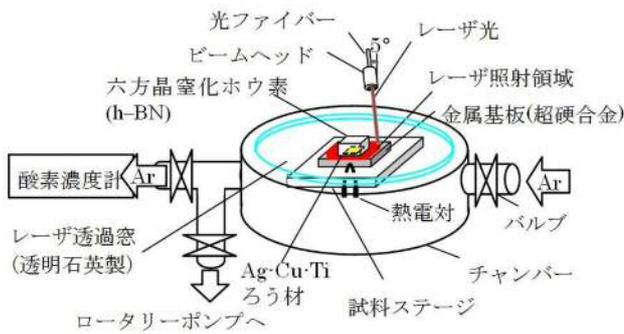


図4 レーザブレイジング装置の模式図

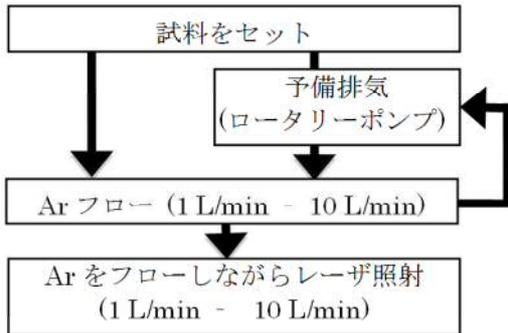


図5 試料作製手順

表1 レーザ照射条件

パルスYAGレーザー 平均出力 (kW)	0.134
パルスYAGレーザー波長 (nm)	1064
CW LDレーザー出力 (kW)	0.02
CW LDレーザー波長 (nm)	808
周波数 (Hz)	100
レーザー走査速度 (mm/s)	(1辺目) 0.6
	(2辺目) 1.0
	(3辺目) 1.0
	(4辺目) 1.0

り返した後、Arガスを5 L/minの流量でフローさせたままレーザーブレイジングを行った場合を基準条件とし、真空排気を行わず、純度99.999% (5N) のArガスを1~10L/minの流量でフローさせたままでレーザーブレイジングを行った場合との比較を行い、計7条件を用いて比較検討を実施した。このときのチャンバーの内容積は145mLである。酸素濃度については、チャンバーからの流出ガスを低濃度ジルコニア式酸素濃度計 (横河電機株式会社製 OX400) により測定した。なお、酸素濃度計の仕様上、チャンバー内の圧力が大気圧に到達した時点から測定を開始した。

2. 2 作製試料の評価

作製した試料について、外観観察ならびにEPMA (日本電子株式会社製JXA-8230) によるろう材断面の元素分析を行った。断面観察用のため、試料の一部を低速ダイヤモンド切断砥石で水冷しながら切断し、冷間硬化樹脂に埋込後、

エメリー紙#120~#800による研磨加工を施し、最終的に1 μmダイヤモンド粒子を用いてバフ研磨加工を行い、観察用試料を作製した。接合界面の密着性評価には、超音波顕微鏡 (日立建機ファインテック株式会社製 HSAM220) を用い、せん断強度測定には、材料試験機 (株式会社島津製作所製 AGS-5kNB) を用いた。接合面積によるせん断強度への影響を防ぐため、せん断試験で得られた応力値を上述の超音波顕微鏡を用いて測定した接合部面積で割った値をせん断強度とした。

3. 実験結果及び考察

図6に加熱の際の代表的な超合金裏面温度プロファイルを示す。温度上昇は、1辺目の加熱開始時から4辺目の加熱終了時までほぼ一定の傾きで上昇した。予備排気あり・Ar流量5 L/minの場合、加熱終了時の最高温度は約970 Kである。この値は熱電対での基板裏面の測定温度であるため、実際の基板上面の温度は一次元の温度近似を行った場合、150~200K高いものと考えられ、熔融状況からろう材の熔融温度 (1,063K) を上回っていることを確認している。予備排気なし・Arガス流量10L/minの場合、ガス流量の増加による試料冷却効果の影響のため、最高温度は900K程度となっているものの、同じくろう材の熔融を確認した。すなわち、最もガス流量が多い条件においても十分に加熱が可能であることを確認した。予備排気なし・Arガス流量1 L/minの場合、ガス流量が少ないことに起因して試料冷却効果が減少することから、最高温度は1,000K程度となった。いずれの条件においても基板上面温度はろ

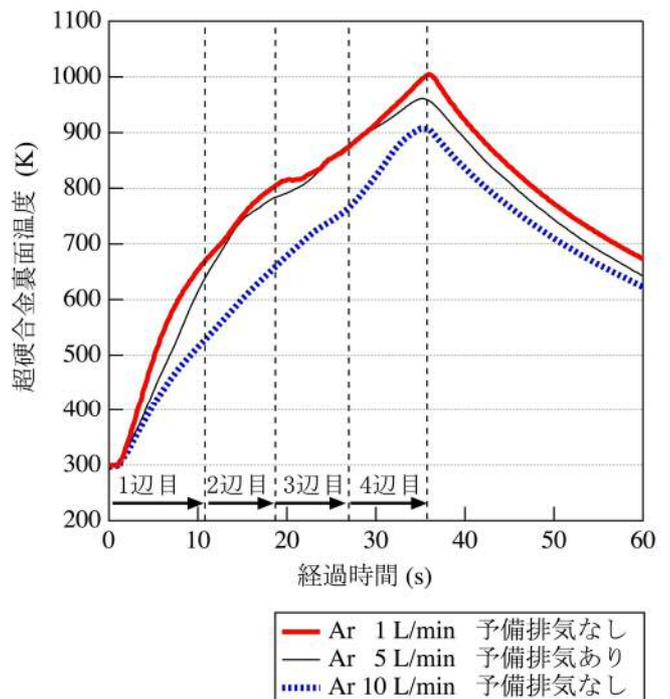


図6 レーザ加熱中の超合金基板裏側の温度プロファイル

ろう材の使用温度範囲内となっており、極端な過昇温とはなっていない。冷却速度に関しては、加熱終了後25秒ほどで673Kにまで温度が低下し、加熱終了後110秒で400K以下まで冷却されており、Arガス流量に依存せず、同様の冷却挙動を示した。したがって、加熱の際に試料が高温に曝される時間は、従来の炉中ろう付（数十分～1時間）と比較して非常に短時間となっている。

図7に、加熱前のチャンバー内酸素濃度測定結果を示す。いずれの条件においても、時間経過とともに酸素濃度は低減した。この低減傾向はガス置換によるタンク内ガス濃度分布モデル¹⁶⁾と同様の傾向を示した。Arガス流量が1～3L/minの場合、バルブ操作等に起因するバラツキ要因の影響が考えられるガスフロー直後を除き、100秒経過後はほぼ同様の酸素濃度低減傾向を示した。一方、Arガス流量が4～10L/minの場合、酸素濃度はガス流量の増加と共に低減傾向を示した。これらの結果から、酸素濃度の低減には、ガス流量による閾値が存在することが分かる。この閾値には、装置の内面積や試料の密度（セラミックスの相対密度が低い場合には、気孔からの残留酸素の放出）等が影響するものと考えられる。

筆者らのこれまでの研究^{17) 18)}において、加熱を開始した180秒付近で比較した場合、Arガス流量1L/minの場合の酸素濃度は、33ppm以上となった。Arガス流量を5L/minまで増加させた条件では10ppmとなり、さらに10L/minとした場合は3.8ppmまで低減した。この値は、真空排気後Arガス流量5L/minとした条件である1.8ppmに近い酸素濃度となった。

図8に、作製試料の外観とAr流量/予備排気有無の影響比較を示す。いずれの試料もArガスフロー開始後180秒後に加熱を開始している。図7の酸素濃度測定結果において酸素濃度の挙動がほぼ同様となった、予備排気なし・Ar流量1L/min～予備排気なし・Ar流量3L/minの場合の代表例として、a)に示す予備排気なし・Ar流量1L/minの場合の

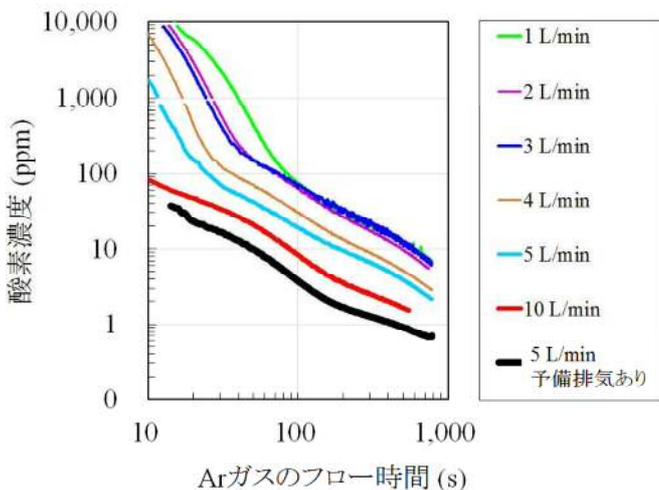


図7 チャンバー内酸素濃度測定結果

結果を示す。ろう材のフィレット部分が金属光沢を失っていることが確認された。この部分に関しては、別途実施した元素分析により酸素が検出されており、ろう材表面が酸化していることが確認できた。一方、酸素濃度測定結果において酸素濃度の挙動がほぼ同様となった、予備排気なし・Ar流量4L/min～予備排気なし・Ar流量5L/minの場合の代表例として、b)に示す予備排気なし・Ar流量5L/minの場合の結果を示す。接合界面からはみ出したろう材表面に明確な酸化は見られなかった。加えて、a)やb)と比較して低い酸素濃度挙動を示した、c)予備排気なし・Ar流量5L/min、10L/minおよびd)予備排気後5L/minの場合¹⁷⁾においても、b)と同様に接合界面からはみ出したろう材表面に明確な酸化は見られなかった。加熱開始時（Arフロー開始後180秒経過時）の酸素濃度は、a):約30ppm, b):約10ppm, c):3.8ppm, d):1.8ppmを示している。このことから、今回の実験結果におけるレーザーブレイジング中のTiの酸化閾値は10～30ppmの間に存在するものと推定される。

さらに、Al製ラジエータのろう付等に多用されるNocolokろう付に用いる雰囲気中の残留酸素濃度の上限（20～25ppm）^{19) 20)}とも良い一致を示す。Nocolokろう付はN₂雰囲気中で実施され、室温～ろう付温度付近での酸素との反応性はTiよりも高い。ろう付温度や加熱時間等はNocolokろう付と異なるものの、今回の実験結果におけるレーザーブレイジング中のTiの酸化挙動は、同様の傾向を示すことが明らかとなった。

図7および図8の結果を踏まえ、ろう付試料の断面観察を行い、ろう材内部のTi酸化の有無について確認を行った。図9に予備排気なし・Arガス流量10L/minで作製したh-BN/Ag-Cu-Tiろう材界面の断面観察・面分析結果を示す。この試料を作製した際の残留酸素濃度は3.8ppmである。a)はSEM像、b)～f)はそれぞれ、O, Ag, Ti, NおよびCuの各元

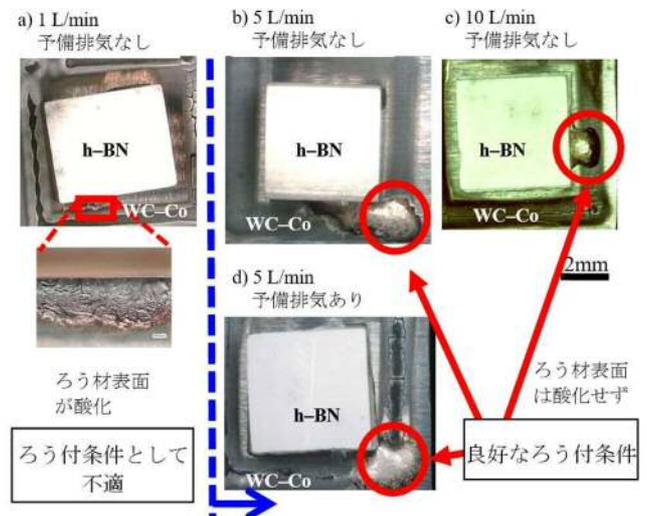
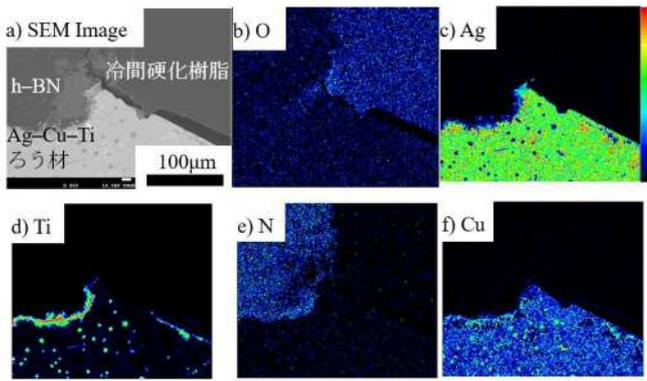


図8 作製試料の外観とAr流量/予備排気有無の影響比較



(作製条件：Arガス流量10L/min・予備排気なし)

図9 h-BN/Ag-Cu-Tiろう材界面の断面観察・面分析結果

素のEPMA元素分析結果である。a)の左上がh-BN,下部の白色を呈している部分がAg-Cu-Tiろう材である。冷間硬化樹脂硬化の際に発生した樹脂の収縮により、ろう材と樹脂との間にはすき間が発生している。今回使用した冷間硬化樹脂は、2成分型液体エポキシ系冷間埋め込み樹脂を用いている。そのため、b)に示すように樹脂部分にも酸素が検出されている。しかしながら、この樹脂とろう材の間に発生したすき間の存在により、ろう材表面に付着した樹脂に起因する、ろう材表面からの酸素検出の可能性は低くなる。加えて、a)のSEM像と比較しても、ろう材表面に樹脂が付着していないことが確認される。ろう材表面は、ろう材熔融時にチャンパー内部の残留酸素を含むArに接している部

分であり、ろう材の酸化が発生した場合、最も顕著に酸素が検出される可能性のある部分である。b)に示すように、酸素の分布は樹脂成分の領域のみ見られ、ろう材表面には明瞭な酸化は確認できなかった。さらに、ろう材に含まれる成分の中で酸素との反応性が最も高いTiの分布領域d)にも、酸素の分布は確認されない。このように、ろう材表面には酸素の濃化領域が存在していないことから、ろう材表面は酸化していないことがわかる。

c)とf)に示されるAgとCuはろう材の主成分を構成しており、共晶組織として分布していた。e)に示されるNはh-BNの領域に分布していた。d)に示されるTiのほとんどは、h-BNとAg-Cu-Tiろう材界面に分布しており、同界面でNと分布が重なっていることが確認された。これは、レーザーブレイジング中にTi-Nの反応層が形成されたことを示す²¹⁾。反応に寄与しなかったTiについては、d)とf)の分布のようろう材母相中のCuと反応し、Cu-Tiとして分布しているものと推察される¹⁷⁾。また、b)及びd)の分布からは、TiとOの分布に重なりは確認されなかった。

このことから、予備排気なし・Arガス流量10L/minの条件で作製された試料のろう材表面の酸化層の存在は確認されないことが明らかとなった。過去の研究事例では、Ar雰囲気中の残留酸素濃度が3ppmの条件下で長時間加熱を行った場合、ろう材の酸化による重量増が確認されたとの報告がある²²⁾。今回の場合、残留酸素濃度が3.8ppmの場合でもろう材の酸化は確認できなかった。この違いは、ろう

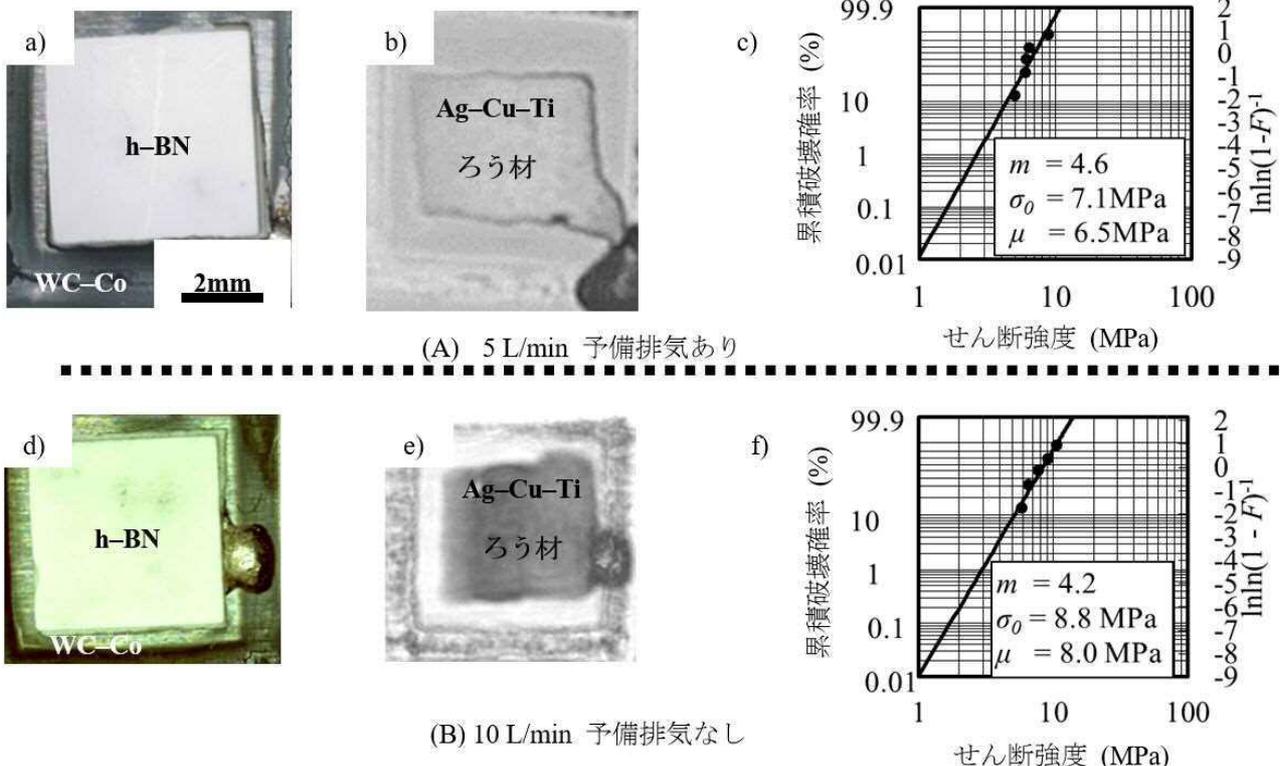


図10 作製した試料の超音波顕微鏡による界面の密着性評価とせん断強度のワイブルプロット

(A) Arガス流量5L/min・予備排気あり (B) Arガス流量10L/min・予備排気なし

材の酸化が顕著に進行する高温に曝される時間の違いによるものと考えられる。レーザーブレイジングの場合、ろう材の熔融温度以上に加熱されるのは数秒程度に限定されるため、ろう材中に含まれるTiの酸化がほとんど進行しないことに起因すると推察される。

これまでの結果を踏まえ、最も残留酸素濃度の低い条件である、(A)予備排気あり・Arガス流量5L/minと、予備排気を行わないグループの中で最も残留酸素濃度の低い条件となった、(B)予備排気なし・Arガス流量10L/minの2条件について、超音波顕微鏡による界面の密着性評価を行うとともに、それぞれの条件におけるせん断強度測定を行った。結果を図10に示す。a), d)が試料外観, b), e)が超音波顕微鏡観察結果, c), f)がせん断強度のワイブルプロットである。b), e)の中央黒色部が、熔融したAg-Cu-Tiろう材である。(A), (B)いずれの条件においても、接合界面に大きな欠陥は見られなかった¹⁸⁾。せん断試験を実施したところ、いずれの試料も接合界面に近いh-BN側で破断が発生した。せん断強度のワイブルプロットは、(A), (B)いずれの条件でも直線的な分布を示しており、単一の破壊モードを示すことが推察される。平均せん断強度 μ は(A)が6.5 MPa, (B)が8.0 MPaであった。セラミックスとして用いたh-BN自体の強度ばらつきがあること¹⁵⁾を考慮すると、得られたせん断強度の差は、ばらつきの範囲内であると考えられる。

これらの結果から、Tiを活性材として含むAg-Cu-Tiろう材を使用したセラミックスと金属の異材レーザーブレイジングにおいて、真空排気工程を省略した場合であっても、不活性ガスであるArの流量を制御することで残留酸素濃度の低減が可能であることが明らかとなった。現在、汎用のCO₂レーザー加工機等を用い、さらに簡便な接合プロセスの構築を図るべく、研究を進めているところである。

4. 結 言

セラミックスと金属の活性金属ろう付において、加熱時のチャンバー内酸素濃度を精密に測定するシステムを構築し、活性金属成分であるTiの酸化を抑制する手法について検討を行った。Tiの酸化に関し、Arガス流量や加熱前の予備排気の有無についての影響を明確にするとともに、加熱時間を短縮可能なレーザを熱源とし、Arガスの流量制御を行うことで、真空排気を省略した条件下でも加熱中のろう材の酸化を抑制することができた。詳細を以下に記す。

- (1) Ar雰囲気中の残留酸素濃度が33ppmにおいて、Ag-Cu-Tiろう材中の活性成分であるTiの酸化が観察された。このときのArフロー条件は、予備排気なし・Ar流量1L/minであった。
- (2) Ar雰囲気中の残留酸素濃度が10ppmまで低下すると、Ag-Cu-Tiろう材中の活性成分であるTiの酸化は確認され

なかった。このときのArフロー条件は、予備排気なし・Ar流量5L/minであった。

- (3) Arフロー条件を10L/minまで増加させると、予備排気を行わない場合であっても、雰囲気中の残留酸素濃度が3.8ppmまで低下した。この値は、従来得られていた予備排気あり・Ar流量5L/minの場合と同等の値である。このときの平均せん断強度 μ は8.0MPaであり、破壊は接合界面近傍のh-BN側で発生した。
- (4) 不活性ガスであるArの流量を制御することで残留酸素濃度の低減が可能となり、真空排気工程を省略した条件であっても、セラミックスであるh-BNと金属である超硬合金のAg-Cu-Ti活性金属ろう材を用いたレーザーブレイジングにおいて、十分な接合強度を実現可能であることが明らかとなった。

謝 辞

本研究の一部は、大阪大学接合科学研究所「接合科学共同利用・共同研究拠点」制度に係る共同研究の一環として行われました。この場を借りて御礼申し上げます。また、(公財)天田財団からの一般研究開発助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 佐久間 健人：“セラミックス材料学” 海文堂 (1990)
- 2) 矢野経済研究所 編：“パワー半導体の世界市場に関する調査結果 2014” 矢野経済研究所 (2014)
- 3) H. Yamada: Journal of Plasma and Fusion Research, **90**(2014), p. 152
- 4) 岩本 信也, 宗宮 重行 編：“金属とセラミックスの接合” 内田老鶴圃 (1990)
- 5) 柴柳 敏哉：溶接学会誌, **79**(7), 27(2010)
- 6) Y. Nakao, K. Nishimoto and K. Saida: ISIJ International, **30**(1990), p. 1142
- 7) J. Watanabe, N. Ohtake and M. Yoshikawa: Journal of the Japan Society for Precision Engineering, **58**(1992), p. 797
- 8) H. Mizuhara and E. Huebel: Welding Journal, **65**(1986), p. 43
- 9) J. F. Elliott, M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I(1960), Addison-Wesley.
- 10) 荒賀 靖：溶接技術, **63**(2), 85(2015)
- 11) 福島 明：溶接学会誌, **76**(1), 26(2007)
- 12) C. E. Witherell and T. J. Ramos: Welding Journal, **59**(1980), p. 267. S
- 13) J. Felba, K.P. Friedel, P. Krull, I. L. Pobel and

- H. Wohlfahrt: *Vacuum*, **62**(2001), p. 171
- 14) K. Saida, W. Song and K. Nishimoto: *Materials Science Forum*, **539/543**(2007), p. 4053
- 15) R. H. Biddulph: *Proceedings of the 1st European Symposium on Engineering Ceramics*, 45(1985)
- 16) N. Fukuchi and J. Suhara: *J. Soc. Nav. Arch. Japan*, **1978**(1978), p. 296
- 17) Y. Sechi, T. Tsumura and K. Nakata: *Materials & Design*, **31**(2010), p. 2071
- 18) Y. Sechi, K. Nagatsuka, K. Nakata: *J. Phy. Conf. Ser.*, **379**(2012), p. 012048
- 19) M. Komura, T. Yoshikawa and K. Matsumoto: *Bull. Inst. Tech.*, **3**(2012), p. 31
- 20) 神田輝一, 渡邊憲一, 柳川裕: 特許第5845189号(2015)
- 21) A. K. Chattopadhyay and H. E. Hintermann: *J. Mat. Sci.*, **28**(1993), p. 5887
- 22) A. J. Moorhead and H. Kim: *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), p. 4067