

窒化ケイ素・ニッケル接合界面における反応

Si₃N₄-Ni Bonding and Interfacial Reaction

岩 本 知 広*・葛 巻 徹*・森 実*・石 田 洋 一*

Chihiro IWAMOTO, Toru KUZUMAKI, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. は じ め に

窒化ケイ素とニッケルの接合は、靱性の低い窒化ケイ素の用途を拡げる突破口として注目されている。この系では反応相を伴わない直接接合が可能だからである。直接接合界面では接合中に発生する熱応力を金属の延性によって緩和でき、強度の高い接合体とすることができる。

この接合系で反応相が生成しないからといって接合界面で化学反応がないわけではない。むしろ逆で、反応相層が障壁とならないため反応は盛んである。窒化ケイ素の分解、シリコンと窒素のニッケル中への拡散、Si-Ni-N固溶体の形成、などの反応が進行したと考えられている¹⁾。窒化ケイ素の分解時に生成する多量の窒素については、一部ニッケル中に固溶するほかは、界面に沿って真空中に拡散したり、初期界面上に生成するポイド中に捕捉されている、と考えられている²⁾が、確証がなく不明な点が多かった。本来、界面近傍に存在しているポイドの成因については余剰の窒素によるとする説のほか、窒化ケイ素中でのニッケルと窒素の原子占有体積と、それらがニッケル中に固溶する場合の体積差によるとする説³⁾もあり、議論の余地が残っている。

本研究は、窒化ケイ素とニッケルの接合界面をSEMにより詳細に観察することによって、窒化ケイ素分解時の窒素挙動についての知見を得、その接合機構について考察する事を目的としている。

2. 実 験 方 法

窒化ケイ素は東芝製常圧焼β型結窒化ケイ素を用いた。これは焼結助剤としてイットリア系、サイアロン系のものを含んでいる。ニッケルは純度99.9%のものを用いた。接合面をバフ研磨した後、条件(1)接合温度923K、保持時間3.6ks、荷重30MPa(材料A)、条件(2)接合温度1073K、保持時間10.8ks、荷重30MPa(材料B)の、2種類の試料を作製した。接合時の真空度は10⁻⁵Pa程度であ

*東京大学生産技術研究所 第4部

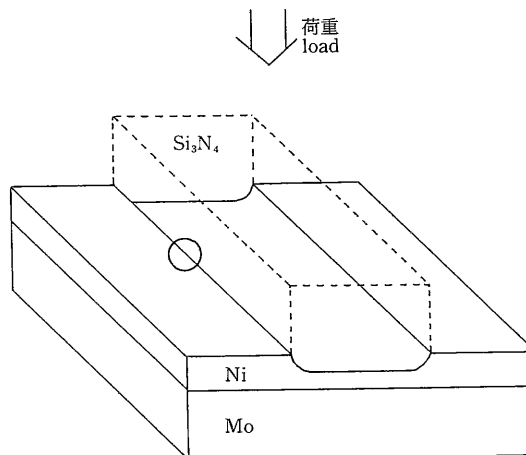


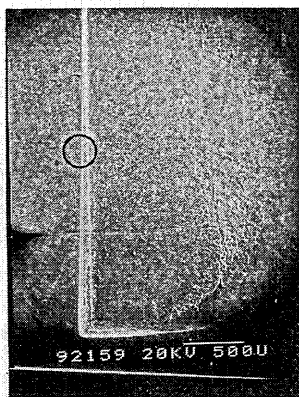
図1 β型窒化ケイ素とニッケル接合体

る。この実験のために試料は特殊な形状で接合している(図1)。接合した後窒化ケイ素をはがし、そのニッケル側の接合面をSEMによって観察した。

3. 実 験 結 果

図2は、窒化ケイ素をはがした後の試料の全体像である。条件(1)で接合したもの(材料A)は、接合面とその周辺ではその結晶粒の大きさにさほど違いは見受けられない。それに対して、条件(2)で接合したものは、接合面の周辺は結晶粒がかなり粗大化しており、また接合面では周辺に比べて細かい結晶粒になっている。これは、高温でいったん粗大化した結晶粒が荷重を加えられることにより、接合面で加工歪が入り、また接合温度が再結晶温度より高いために再結晶により結晶粒の微細化が起こったものと考えられる。

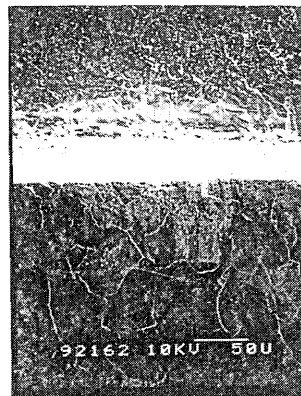
図3は試料Aの接合面とその周辺の境界部分である。上半分が接合面、下半分はその周辺である。この境界の外側の約50μm位の領域に沿って、穴があいているのが観察される。この穴の形状は丸く、ガス状の物質が存在



接合条件 923K 1h 30MPa



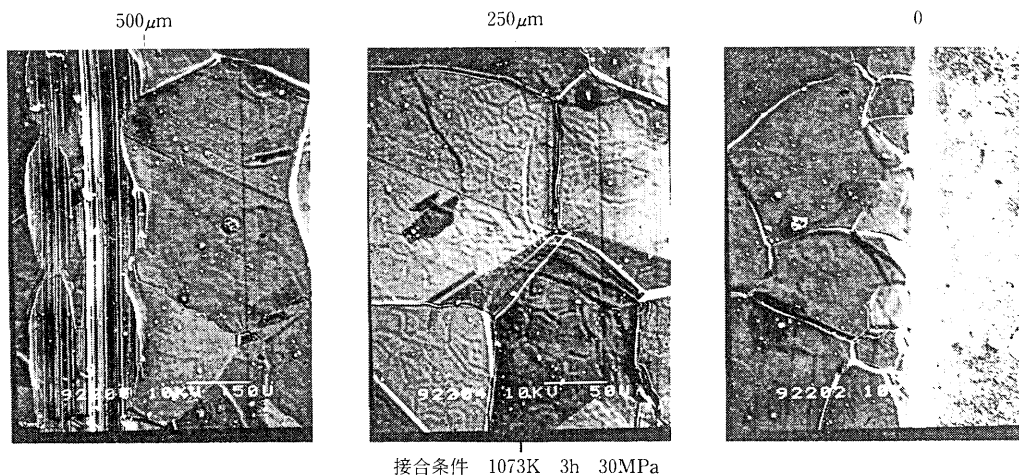
接合条件 1073K 3h 30MPa



接合条件 923K 1h 30MPa

図 2 窒化ケイ素をはがした後のニッケル側の接合表面

図 3 接合面とその周辺部 (図 2 の丸印部分)



接合条件 1073K 3h 30MPa

図 4 (1) 接合面の周辺から外側に向かっての連続写真(1)数字は周辺部分の距離

したことを連想させる。穴は粒界とは全く無関係に存在しており、ガスの集積は粒界拡散より体積拡散の方が支配的だったことがわかる。大きさは数 μm 以下である。

図 4 (1) は試料 B の接合面の周辺の連続写真である。一番右端の写真が接合面とその周辺の境界であり、右半分が接合面、左半分から左側に向かって接合面の周辺から外側に離れていく。この連続写真(1)では、よくみると $1\mu\text{m}$ 以下の非常に小さいポイドが存在しているのがわかる。しかしその分布は図 3 と比べてかなりまばらである。図 4 (2) は境界から外側へ約 $700\mu\text{m}$ 離れたところの写真である。図 3 のポイドより大きい数 μm の大きさのものから、非常に小さいものまで多数のポイドが存在しているのがわかる。この領域でガス状のものが多量に析出したと考えられる。図 3 とは異なり、ポイドの分布

はかなり広い領域に渡っている。

4. 考 察

最近、Ni-Al合金を窒化ケイ素と接合することにより、界面付近のニッケル合金中で AlN の板状結晶が生成しているのが観察された³⁾。これは、窒素の多くがニッケル側に固溶してゆく可能性が大であることを示している。本実験で観察された数多くのポイドも窒化ケイ素が分解した結果生成し、ニッケル中に拡散している窒素によるものではないか、すなわち、接合中にとけ込んだ窒素が冷却中にニッケル中の窒素の固溶度の減少により自由表面に抜けてきたものではないかと考えられる。ポイドの形状、分布はこの考えを支持していると思われる。

アルミナ・ニオブ系の接合では接合体の冷却中に、ニ

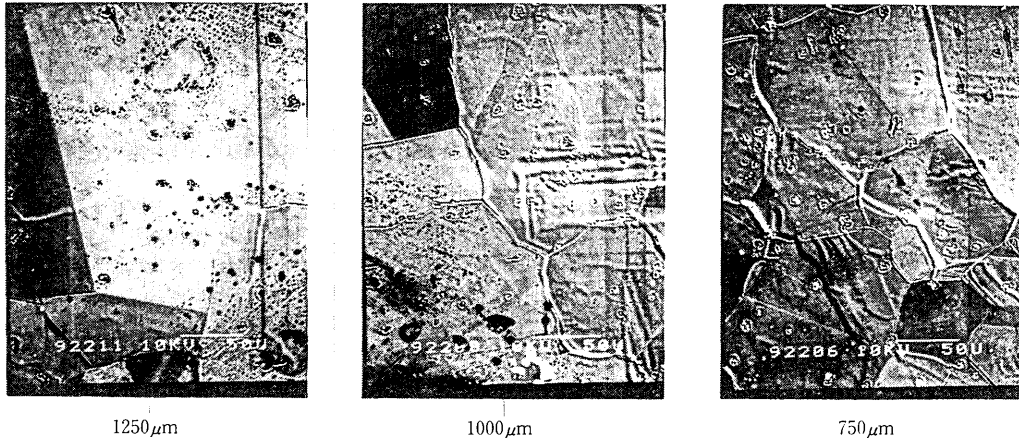


図 4 (2) 連続写真(2)

オブ中にいったん固溶したアルミニウムと酸素がニオブ側から戻り析出していることが知られている。窒化ケイ素・ニッケル系でもこの戻り析出が起こっているのかどうかは現在までよくわからなかった。図 4 によると 1073K で接合した試料では接合面の近くでは窒素ガスの穴はあまり観察されず、700 μ m 離れたところにたくさん存在している。この穴の存在がニッケル中の窒素ガスの分布を表しているとする、これは界面近くの窒素濃度が低くなっていることを意味する。すなわち冷却中にニッケル中に溶けているシリコンと窒素が接合界面に析出した結果、ニッケル中の界面近傍の窒素濃度が低くなった、つまり戻り析出があった可能性を示している

考えられる。

以上をまとめると、窒化ケイ素・ニッケル系における接合機構は次のようになっていると思われる (図 5)。

- 1) 窒化ケイ素とニッケルを接触させ、温度を上げていくと、ニッケルの結晶粒が粗大化する。窒化ケイ素が分解を始め、同時に焼結助剤が界面に侵入してくる。
- 2) 接合温度になったところで荷重を掛けると、ニッケルの結晶粒が再結晶により細粒になる。窒素、シリコンのニッケル中への拡散が促進され、初期界面で、埋まらなかったマイクロポイドがニッケル中に残っていき、空孔などのsinkになり成長してポイドになる。
- 3) 除荷、冷却するとニッケル中のシリコンと窒素の固

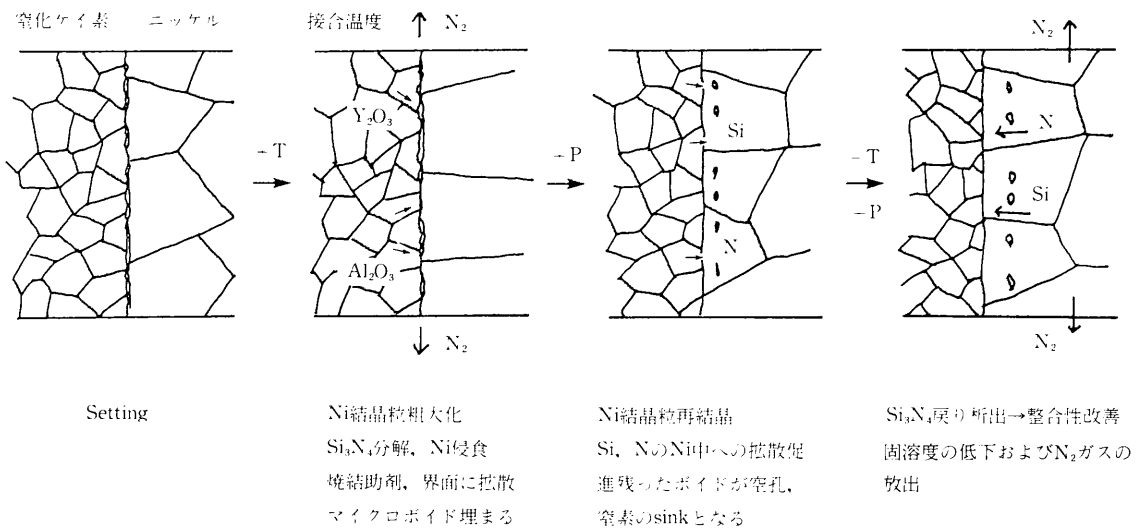


図 5 窒化ケイ素・ニッケル接合機構

研究速報

溶度の減少にともない、窒化ケイ素がニッケルとの界面の整合性を改善しながら戻り析出をする。界面から遠い場所にある窒素は界面までいくことができず、近くの自由表面に抜けていく。

ま と め

以上の結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 窒化ケイ素・ニッケル接合においてその接合面ではニッケルの再結晶による細粒化が起こった。
- (2) 接合時ニッケル中にかなりの量の窒素がとけ込んだことがわかった。この窒素は冷却時にニッケル中の固溶度の減少にともない自由表面に抜けてポイドを作る。

(3) 接合面では戻り析出が起こっており、それによってニッケルと窒化ケイ素の整合性が改善されている可能性が考えられる。
(1992年2月26日受理)

参 考 文 献

- 1) M.E. Brito, 弘津禎彦：日本金属学会会報, 29(1990) 910
- 2) 高島敏行, 山本強, 成田敏夫：日本セラミックス協会学術論文誌, 98 [1] 36-42 (1990)
- 3) 横山秀和, M.E. Brito, 伊藤義郎, 弘津禎彦：日本金属学会講演概要, 1991年秋期大会, p405
- 4) 王建義, 須賀唯知, 石田洋一：日本金属学会誌, 第53巻(1989) 429