

複合界面構造設計による新機能創製

—マテリアル・インターコネクション—

Creation of New Functional Materials by the Structural Design of Composite Interfaces

—Materials Interconnection—

石 田 洋 一*

Yoichi ISHIDA

異物質間界面構造研究の立場から複合界面に原子レベルの細工を加えて複合体としての新機能を創製する。あるいは新機能とは言えないまでも、先端材料の弱点を複合化することにより補って実用化に役立てる。マテリアルインターコネクションという造語で代表されるこれらの研究を解説し、実例として著者らのセラミック・メタル接合を紹介した。

1 はじめに

材料の複合化は最近注目の先端材料が共通して課題としている靱性の不足、その他、材料として基本的な課題を、他の材料と組み合わせる使用することにより、複合体としてこれを回避させることをねらってはじめられた研究であるが、最近はより積極的に、構造のよく制御された界面を創製することにより今までなかった機能をもたせる、あるいはこれまでの機能を大幅に上回った複合体としようという、量的・質的に勇氣ある試みがされるようになった。マテリアル・インターコネクションという最近科学技術庁の新しいプロジェクト研究に採用されることが決まった異材料複合研究の概念がこれである。

複合化の相手としては一方は先端材料で他方は、従来材料、とくに靱性・延性のような材料として欠かせない性質を備えた金属材料が選ばれることが多いが、複合化が期待する物性はなにも力学的物性に限られるわけではない。電気伝導性などさまざまな伝導特性もまたその対象となる。このときは複合する相手も、機能材料でなければいけないことが多い。本特集の趣旨にしたがい、ここでは基礎にたちかえて複合によってもたらされる機能をまず考え、このような機能を発現させるために必要な複合界面の構造を考える。そして最後に、このような構造によって発現された物性の実例を最近の著者の経験をもとに説明する。ナノレベルの界面構造制御は各種異材料界面、炭素繊維・金属マトリックス界面、炭素微粒子・ポリマーマトリックス界面、超伝導セラミックス・金属接合界面などで話題になっているが、実例により、どのような機能がこの方法でもたらされたか、この分野のもつひろがり意外に大きいことを理解していただく。

*東京大学生産技術研究所 第4部

2 マテリアル・インターコネクション

マテリアルインターコネクションは造語である。新しい研究は新しい言葉で始めたほうがよいということで電子デバイス分野の言葉を借用して、そこにマテリアルという内容を示す言葉を冠したものである。接合・接着と言ってしまうばよいではないか、という声は直ちに聞こえてくる課題であるが、これでは溶接、ろう接、圧着、ノリ付けなどすでに確立した技術の枠にしばられてしまう。これまで分野を異にしてきた研究者の参入を必要とする内容的に新しい学問領域であることがわかってもらえない。図1に示すように機能をもつ材料同士を重ね合わせる際に、これまでのように温度を上げたり、圧力を加えたりして行うのではなく、両材料の表面の組成、構造や形状を分子、原子レベルで高度に制御して、両者の原子間力による自発的な接合を促そうという考えである。

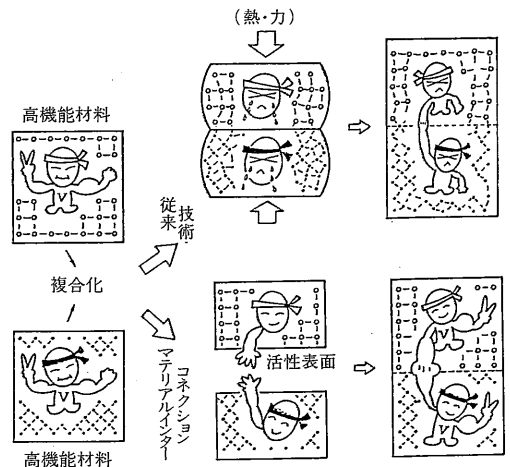


図1 マテリアルインターコネクション概念図¹⁾

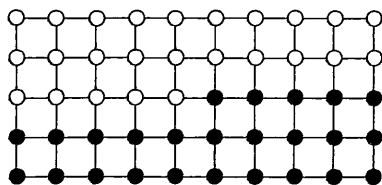
このような材料複合化により高機能材料の熱や圧力による劣化を防ぎ、両材料の機能を同時に合わせ持つことで有用なだけでなく、よく制御された複合界面を持つことで新しい機能を期待しようというものである。図ではスーパーマンが描いてあるが、これは昔ならさしずめマクスウェルのデーモンである。今や材料学者がこれになって分子・原子レベルで手を加えることによりこのような複合を行おうというものである。ナノレベルで行うという最近の材料開発の流れに即した技術である。

このような機能発現の1例として図2に模式的に複合界面の構造と物性との関係を基礎的に説明する。従来の複合界面は分子・原子レベルでは決して平滑でない表面をもつ2つの材料を押しつけて接合している。このため、加熱して界面に沿って分子・原子を拡散させたりして、すき間を埋める必要がある。材料は上手に選ぶと反応相が生成しなくて直接の、しかしかなり平滑な界面が拡散により達成されるが、完全に平坦ではないから、分子・原子レベルでみると図2(a)のように一方の結晶の原子面が終端して、他方の原子面が始まるという、界面構造研究者がレッジ構造と通称している原子レベルの階段の生成が避けられない。これは接合界面上の線状の構造であり、これがあると2つの材料を界面に沿ってせん断変形させるとき障害になる。接合の際に両者が全く平坦なときは両者の格子定数のちがいを反映してミスフィット転位が一定の間隔で並んだ構造となっていて、これがすべり運動すると図2(b)に示すように界面に沿ったせん断変形が可能である。転位の運動とは、運動したあとに結合を再生させるという性格があるから界面の結合強度が維持される。2つの異種材料を複合した場合、両者は一般に熱膨張係数が異なるから、温度を上下させるだけ

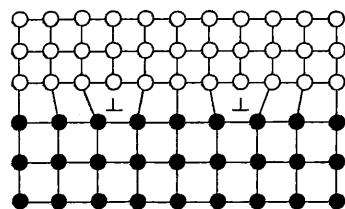
で界面に熱応力が生じ、これがせつかくいったん接合した試料を破断させてしまう原因となるが、歪みとしては小さいからミスフィット転位が少し動くだけで、このような熱応力の緩和が可能である。レッジ構造ではこうはゆかない。応力が集中する。これは熱応力緩和の例であるが、接合界面の機能としてはさまざまなものがある。表1にこれらの性質と関係する界面の性格、構造および接合プロセスの制御因子を例示した。界面構造としてはそれほど多種類ではないにもかかわらず、界面の性格・機能としては実はさまざまなものが期待されていることがわかる。最後の欄に示された制御因子が材料設計上注目されるが、すでに述べた圧力と強度以外に、複合に要する時間、試料の大きさの問題、など今後課題となる因子が多い。時間因子としては単に複合するときだけでなく、はがしたいときに即座にはがせることもまた重要な因子で、これも複合化の基礎課題として今後考える必要がある。

ところで、はたしてこのような高度な界面制御が実際にできるか、とくに図2に示したような分子・原子レベルで平滑な表面が現実に行えるのか、疑問に思う向きが実は一般であろう。最近の技術発展は、しかしながら、このような超平滑表面を実現しはじめている。

たとえば10cm×10cmの広さにわたって10Å以下の凸凹しかない表面をつくるのが可能になっている²⁾。水に砥粒を懸濁させておき、ポリウレタンのボールを回転させて、水流を材料表面に沿って励起し、砥粒が材料表面に衝突することで研磨させるものである²⁾(図3)。圧力は加えてないし、でき上がった表面層には加工歪みがみられないのがこの研磨法の特徴である。加工歪みが表面層に入っていたら表1に示される機能の多くは損なわれるし、だいいち超平滑表面とならない。



(a) レッジ構造



(b) ミスフィット転位

図2 結晶性物質複合界面の原子的構造

表1 界面の構造と性格、期待される界面の性能と注目される制御因子¹⁾

| 界面構造 | 界面の性格 | 界面性能 | 新機能材料例 | プロセスの制御因子 |
|-----------------------|-------|---------|---------|------------------|
| 急峻界面 (1~5Å) | 整合性 | 強度 | ガス選択分離材 | 圧力 (低加圧化) |
| | 急峻性 | すべり性 | 微小力変換材料 | |
| | 無欠陥性 | 電気伝導性 | 超伝導回路 | 強度 (常温化) |
| 反応界面 (5~数+Å) | 無歪性 | 熱伝導性 | 有機太陽電池 | 時間 (高速化, 可逆化) |
| | 平滑性 | 光電変換性 | 三次元素子 | |
| 遷移層界面 (数+~ 数千Å) | 規則性 | 熱電変換性 | | 次元 (大面積化) |
| | 配向性 | 絶縁性 | | |
| | | 光反射性 | | |
| | | 電子移動性 | | 雰囲気 |
| | | フォノン伝達性 | | 分子場 |

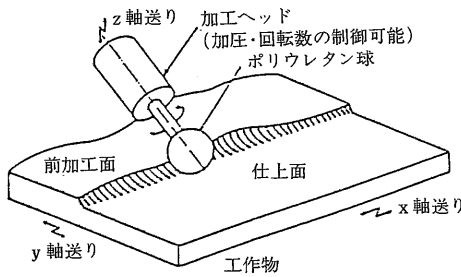


図3 超精密平板作成装置²⁾

ねらいとする表面は超平滑表面だけでない。化学組成的に清浄、あるいは意図的に修飾した表面として複合することも期待される。マテリアル・インターコネクションはあくまで界面構造に執着して物性の発現をはかる技術として特徴がある。この点、界面をボカシ界面問題を避けたことに対応するのが先行している傾斜機能材料の研究である。

3 セラミック・メタル接合

複合界面の実例として、セラミック・メタル接合をとりあげる。金属・セラミック接合がどうして問題なのか、もっと一般的にいて、異物質を金属と接合することがどうしてむずかしいのか、こういう分野外の質問が専門家にとって一番恐ろしい質問である。予想もされなかった多くの課題が発生するからである。これらの課題のうちでユニークなものとしてここでとりあげるのは、熱応力の問題である。

金属材料という、結晶でありながら変形できる物質、結晶であるために温度の広い範囲での性質が維持されるという得難い性質をもつ物質として、人類に尊重されてきた金属は新材料、とくにセラミックスやカーボンファイバーのような硬いがモロイ材料を実用に供する際に補強の役割をはたす信頼のおける従来材料として、重視されているが、金属同士の接合では問題にならなかったようなさまざまな問題とくに熱膨張係数の差によって生ずる熱応力がその実用化を左右する課題として深刻化している。いったん、接合しても接合体の温度をかえると、接合界面に沿って熱応力が発生し、せっかくできた接合体が割れてしまうという問題である。この現象は、接合体の耐熱性を高めれば高めるほど、接合体の強度を上げればあげるほど、また接合体が大型になればなるほど、苛酷化する傾向にある。熱応力は金属・セラミックス界面に限らず、金属・半導体界面、金属基繊維強化複合材料界面など、モロい物質を金属と積層するとき常に問題となる共通の現象であり、これを緩和する技術は補強材として金属を引き続いて使用してゆくために不可欠な基本的項目として整理しておく必要がある。図4は、金属

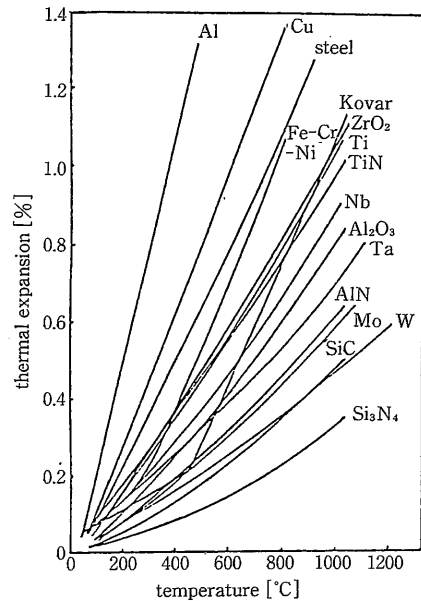


図4 主な金属、セラミックスの熱膨張

とセラミックスに関し熱膨張の様子を示したものである。熱膨張係数は温度の関数であり、とくにインバー合金は、これが大幅に変化する。これは室温付近の熱膨張を磁性により抑えていたため、この効果が消える高温になると熱膨張は逆に著しくなってしまう。この温度範囲で別種の緩和機構を必要とする。熱膨張差の問題は使用する金属とセラミックスが決まっているときどうしても避けて通れない問題であり、基礎的立場からこれは対応しておくことが要請されている。

熱応力の問題に対処する第一の方法は設計によりこれ

表2 熱応力の軽減³⁾

| | |
|----|------------------------------|
| 1. | 低温、常温での接合： ΔT |
| 2. | 熱膨張係数のマッチング： $\Delta \alpha$ |
| | ①中間熱膨張係数材料の介在 |
| | ②低熱膨張金属の介在 |
| | ③熱膨張係数の段階的、連続的变化 |
| 3. | 低弾性材料介在： E^* |
| | 軟質金属、多孔質セラミックス、複合材料 |
| 4. | 熱ひずみの局所化 |
| | ①接合部形状の工夫 |
| | ②局部加熱による接合：接合時の熱衝撃 |
| 5. | 接合部の離散化：絶対強度の低下、気密性の問題 |
| | ①部分的接合媒体 |
| | ②接合面へのスリット導入 |
| | ③接合反応生成物の制御 |
| 6. | 接合部への応力集中および引張負荷の回避 |
| | ①接合部形状の工夫 |
| | ②応力集中へのコーティング |

を軽減する方法である。表2はこれを示したもので、さまざまな方法でこれが企てられてきた³⁾。分類すると、まず第一は温度差 ΔT を大きくしないような接合法を開発することである。これは使用中温度を大幅に変えないで済むことが前提となる。第2は熱膨張係数差が大きくなるように中間的熱膨張係数をもった薄層を重ね合わせるもので、最近、傾斜機能と呼称されているものはこの項に含まれる。熱応力をなくするのではなく、厚い層の間に分散させ、ボカしてしまおう、という単純な思想である。引っ張り応力が集中する場所に熱膨張係数の小さい金属の薄板を介在させる方法もこの中に含まれる。要はセラミック内につよい引っ張り応力が生じなければよいという思想である。接合体各部の経験する応力履歴は接合体の形状によって温度分布が生ずるとき複雑に変化するから、どこに金属体を介在させるかは有限要素法計算をもとにした接合体設計を必要とする工学的課題となっている。第3は加熱方法を工夫するもので、局部表面層を急速に加熱して接合する方法がこれに含まれる。あまり急激にして熱衝撃の効果が生じないように配慮する必要がある。第4は接合部を離散化することである。これは微視的にみて接合面積を小さくしていることに相当する。すき間が沢山できていから気密性や伝導性が問題で、強度もまた一般にあまり高くはならない。このほかにも、熱応力自体は減らせないが、これが重畳して低い印加応力で破壊が生じないように接合部形状を工夫する方法など、熱応力の影響を軽減するさまざまな技術が考えられている。いずれもマクロ設計的な対応策である。もっとマイクロに、できたら原子レベルに応力を緩和する機能の界面組織設計が試みられてよいはずである。最近、インテリジェント・マテリアルと呼ばれている機能材のマイクロ設計思想がこれに相当しよう。熱応力を緩和するインテリジェント接合界面の設計、これが我々の課題である。

金属・セラミック接合界面の熱応力を緩和する機構としては次のようなものが考えられる⁴⁾(表3)。その第1は反応相のない直接接合界面の形成である。金属の延性を熱応力緩和に利用しようという思想である。反応相の層がなければこれができる。いったん反応相ができる

と反応相は一般に金属のような延性をもたないから、反応相・セラミック界面で熱応力が緩和されずに集積し、ここで破壊が起こる。いったん破壊が生ずると、これが反応相の側へ生じたとしても、その先端の一方はセラミックにつき当たっているから、ここに応力集中が生じ、接合体の強度低下の原因となる。積極的に延性に富む金属箔を間に挿入する方法もある。反応相が生じないように金属箔の種類を選ぶことができるから、これは一般性のある方式といえる。しかし延性に富む金属は一般に融点がひくいし、あまり強度をかせげないことが多い。これに対して極微細粒層の介在は細粒超組成を伴っているとすれば比較的低い温度まで熱応力を緩和するだけでなく、その後界面に沿った応力集中を分散し、界面に沿った変形に対する強度を引き上げる構造として注目されている。この例と思われるケースを次節に述べる。その次の相変態はその温度範囲が限られているとはいえ、可能な変態モードのうち熱応力を緩和する方向のものが選択的に活動して局所歪みを緩和できる。同様な効果をもつ例として、方向制御されたマイクロクラックの発生がある。マイクロクラックが界面に垂直でかつ細かいとき、形状から云えば、これは前節で述べた接合部の離散化と同じ効果をもつからである。その次の低弾性率方位の利用は立方晶でさえも示す数倍程度の異方性を利用するものである。面心立方晶も体心立方晶も[001]方向にはイオンが接していないから、[001]方向にはヤング率が小さい。これが立方集合組織を板状試料に生じやすい原因となっている。熱膨張係数差といえども数倍の範囲にあるから、やはり数倍のヤング率の差は十分効果をもつと予想されている。そういう金属箔を挿入することも効果があろう。最後の2項は整合性のある界面における応力緩和である。図2に示すようにミスフィット転位は、これがすべり変形により移動するとき、いったんこわれた結合が再生するから界面の接合性が維持される。原子拡散を必要としないすべり保存運動が前提となるが、異相界面ではセラミック成分のメタルへの溶解・析出反応が温度の上下により生じて、これが非保存的にレッジ構造(図2)の移動をひき起こす場合がある。レッジ構造は比較的稠密な原子面が一对平行な異相界面に生じがちな構造である。後述するようにこの移動が熱応力を緩和して、直接界面上で熱応力緩和をひきおこす。保存運動は界面が完全に平坦でないところから起こらないが非保存運動のほうは温度さえ十分たかければ界面に凹凸があっても進行するから一般的機構である。ニオブ・アルミナ界面を例にとって後述する。

組織の微細化が材料の力学的性質を改善する効果をもつことはひろく知られたことであるが、接合界面においては2種類の効果が複合する。第一は通常の応力集中を緩和する効果で、強度の粒径依存性としてふるくから知

表3 熱歪みの緩和方法

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 延性に富む金属箔の挿入 2. 両者の粉を混合した中間層の挿入 3. セラミックと似た熱膨張係数をもつ金属層を挿入 4. 非晶質または極微細粒層の形成 5. 相変態の利用 6. エピ界面ミスフィット転位のすべり運動 7. エピ界面レッジ構造の非保存運動 |
|--|

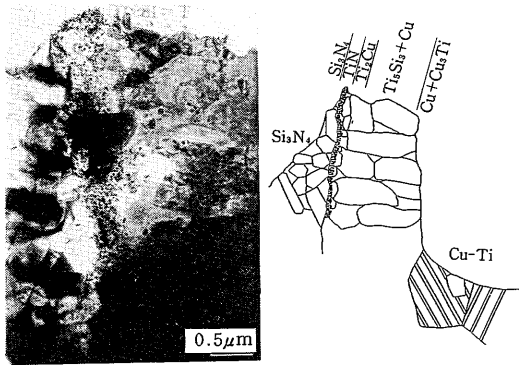


図5 窒化ケイ素/Cu-Ti接合界面⁹⁾
断面の透過電顕像(a)と説明図(b)

られたHall-Petchの式はこれと関係が深い。しかしここで問題としている応力緩和には延性の粒径依存性のほうが大切で、細粒超塑性として知られている拡散誘起変形の寄与が注目される。図5(a),(b)はこのような効果があったのではないかと推察されている窒化ケイ素・Cu-Tiロウ材との接合界面の透過電顕写真である⁹⁾。中央部[2]で指示されている微細粒の左方は窒化ケイ素、右方[3]はTi₅Si₃を主体とする界面反応相、それより右方端部に、Cu-Tiの共晶が顔を出している。写真ではわかりにくいので(b)にこれが図示してある。チタンを含むロウ材はCu-Ti共晶系、チタンを含む銀ロウ系など、いずれも窒化ケイ素との界面にTiNの微粒子層を含むのが特徴で、この系の良好な強度は、この微細粒子層の存在にあると筆者らは考えている。立方晶系で金属性がつよく、かつ非化学量論組成なTiN微粒子層は超組成変形的拡散機構により、界面に沿った歪み緩和を起しやすい構造にあるからである。もしこの層が存在しないと、窒化ケイ素と粗大晶チタンシリサイドとの界面ではどちらにも延性が期待されないから熱応力が緩和されず、通常の実験相・セラミック界面と同様に低い強度の接合界面となるものと考えられている。粗大晶の生成は液相を伴うロウ接が一般にもつ難点である。窒化チタンがなぜ細粒でチタンシリサイドがなぜ粗粒であるかは、はっきりしないが、この接合はTiにより窒化ケイ素の表面層が分解されて進行し、分解生成物のうち窒素は気体で気泡となって真空中に放出される過程で、窒素の分圧が急激に低下する過程を経るためにTiNが大きく成長し難いのだと推定されている。金属・セラミック接合界面上に極微細粒層を生成させる技法は接合界面設計の1つの重要な項目である。

反応相が生成せず金属とセラミックが直接接触した界面を達成するのは容易でない。焼結助剤や金属に微量に含まれる第三元素が接合界面に反応相を生成しやすいからである。固相接合の場合、融点の低い相が微量にでき

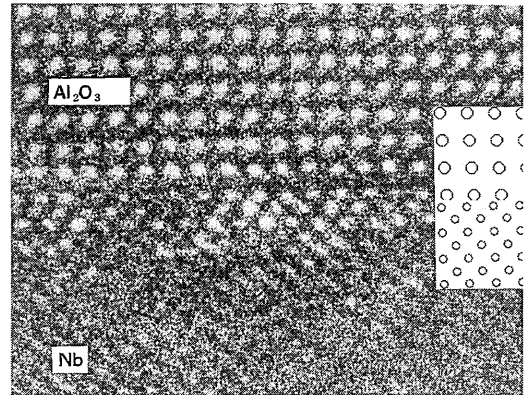


図6 アルミナ/ニオブ接合界面上の数原子層の構造⁹⁾

るとこれが接合を加速するというのもあって、成功したと思われた接合の界面には原子配列レベルで反応相が存在している場合がある。図6はニオブ・アルミナ接合界面の高分解能電顕像の例である⁹⁾が、界面上数原子層にわたってニオブ母相のように乱れのない層がみられている。このように薄い層の化学組成同定は容易でないが、これまでの研究はニオブ中に介在物として含まれるカルシウムが界面に偏析する傾向を示している。量が多くてハイボナイト(CaO・6Al₂O₃)として、この写真と同様、アルミナに対してエピ関係をもった析出相を形成した場面も見いだされた⁷⁾。

このような不純物元素に由来する相でなくて、NbO_xのように構成元素間で生ずる反応相の問題もある⁹⁾。この場合Nb-Al-O三相平衡状態図が基本的で、酸素分圧をひくく制御することによりこれを避けることができる(図7)。同様なことがニッケル・窒化ケイ素系で報告されている⁹⁾。窒素分圧の維持によりニッケルシリサイドの生成を防ぎ、直接接合界面を達成できる可能性がある。

このようにして達成された直接接合界面では化学反応

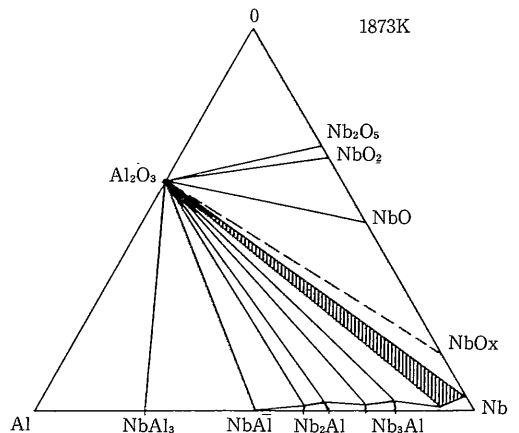
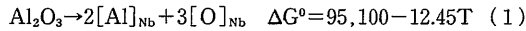


図7 Nb-Al-O三元平衡状態図⁹⁾(1873K)

が生じていないかという決してそうではない。ニオブ中のAlとOの固溶度は温度依存性をもつから、接合体の温度を上下すると固相ではあるがニオブ・アルミナ界面でアルミナのニオブ中への溶解あるいはニオブ中のアルミニウムと酸素のアルミナ表面への析出がある。このような反応の温度依存性は図8に示される濃度分布からも証明されている。Klompによると¹¹⁾、その平衡は次式で表示される。



この式に温度依存性があるために温度の上下により可逆的な反応が生じ、表面層の成長・縮退が生ずる。この反応は図2のレッジ構造にとって左右への移動に相当する。この際、レッジが通過した直後の界面は熱応力が除去された状態になると想定される。温度上下により生成する熱応力は、レッジ構造が次から次へと移動してゆく過程で、くりかえし緩和され続けていることになる。この種の化学的熱応力緩和機構は筆者が知るかぎりこれまで論じられたことのない機構である。レッジ構造はミスフィット転位同様、周囲に応力場をもつ線状欠陥であるから、熱応力を緩和するために転位がメタル中に放出される時、その核生成サイトとして働くとき期待されてきたが、それより高温側で非保存的に移動して熱応力緩和を行うというわけである。この挙動は図8に示すように界面近傍で金属中のセラミック成分の濃度を引き下げる。金属の延性は一般に合金成分の濃度が低下すると向上するから、レッジから金属中への転位放出は容易になり熱応力緩和をより効率的に行う効果をもつと期待される。このようなレッジ構造の直接、間接の応力緩和効果は金属・セラミック直接接合界面の設計をきわめて魅力的なものにしている。

4 ま と め

異材料複合の界面工学という大げさなタイトルを示しながら、実例としてはセラミック・メタル接合に絞ったが、界面構造は材料複合化の基礎理論を体系化する際に不可欠な事項だから統一的な見方ができるよう、全体を見通すよう心がけた。セラミック・メタル接合はマテリアルインターコネクションというひろい概念を説明する

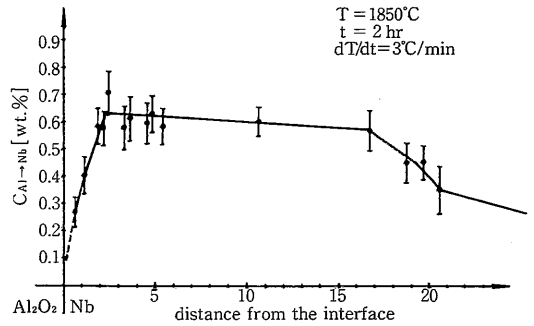


図8 アルミナ・ニオブ接合界面付近のニオブ中のアルミニウムの濃度勾配、分析電子顕微鏡により測定したもの¹⁰⁾

例としては必ずしも適例ではないが、うまれたばかりの概念であり、応用例がまだあまりないので筆者の体験を中心としたものに絞った。(1990年6月12日受理)

参 考 文 献

- 1) 平成元年度科学技術振興調整費「革新的な機能を有する物質・材料創製のための基盤的技術に関する調査」中間報告書(平成元年11月)
- 2) 森勇蔵, 山内和人: 精密機械, 51(1)11-18 (1985)
- 3) 須賀唯知: セラミック・メタル接合の基礎, 生産技術研究奨励会セミナーテキスト, コース136, p 82 (昭和63年11月)
- 4) 石田洋一: 同上, p 34
- 5) 王建義, 石田洋一, 田中俊一郎: 生産研究, 41(6)544-547 (1989. 6)
- 6) 王建義, 須賀唯知, 石田洋一: 生産研究, 41(7)599-602 (1989. 7)
- 7) 王建義, 石田洋一, 市野瀬英喜, 須賀唯知: 生産研究, 39(2)513-516 (1987.12)
- 8) S. Morozumi, M. Kikuchi, T. Nishio: J. Material Sci. 16, 2137-2144 (1981)
- 9) M. Brito, 石川照久, 井上靖秀, 武蔵睦治, 弘津禎彦: 日本金属学会1989年秋期大会講演概要, 102-103 (1989)
- 10) K. Burger: Ph.D. Thesis, Universitat Stuttgart (1987).
- 11) J.T. Klomp: Fundamentals of Diffusion Bonding, Ed. Y. Ishida, Elsevier, Amsterdam (1987) p 3-41.