

## セラミック・メタル接合界面原子構造の三次元高分解能電子顕微鏡解析

Three Dimensional High Resolution Electron Microscopy of Atomic Structures in Ceramic/Metal Joined Interface

王 建 義\*・森 実\*\*・石 田 洋 一\*\*

Jian-Yih WANG, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

高分解能電子顕微鏡にとって三次元解析がいかに重要な課題であり技術的に難しいかをセラミック・メタル接合界面の原子的構造の解析例を用いて解説した。アルミナとニオブの単結晶を固相接合した界面に生成する原子的階段構造は、この接合体で両者の熱膨張係数の差に由来して生ずる熱応力を緩和する機構として多様な役割をはたしており、三次元解析によるその形状の把握が大切である。

## 1. はじめに

原子的構造の観察を使命とする高分解能電子顕微鏡のもつ宿命的な難点のひとつに三次元解析でないという問題がある。試料の厚さは小さいとはいえ数十原子の重なりがあり、像は二次元的には原子・分子レベルの分解能があっても電子ビームの方向にはこれを平均化したような形になっている。最近発展の著しい走査型トンネル効果顕微鏡のように個々の原子を観ているわけではない。走査型トンネル効果顕微鏡は観察している（表面に露出した）原子の位置が母相のそれと異なっている可能性があるからここでは比較の対象とならないが、高分解能電子顕微鏡で三次元解析を行うことは原子・分子レベルの構造制御を必要とする最近の材料研究が強く要求する課題となっている。ここでは最近、著者らが行った三次元解析を実例として、高分解能電子顕微鏡の三次元化に関し問題点を整理することにする。

## 2. 高分解能電子顕微鏡観察の限界

最近、高分解能化の著しい電子顕微鏡は格子像が鮮明になっただけでなく、少々方位がずれた結晶に対しても一応の格子像を与えるコントラストのたかい装置となっている。これは電子顕微鏡としての安定度がさまざまな意味で向上したからで、ナノ結晶材料のように方位の異なる結晶が集合した組織の観察には極めて有効であるが、高次の格子面の像が見えているわけではない。これは電子顕微鏡の対物レンズの収差により大きな角度で回折した高次の回折波の焦点位置が透過波のそれと合わなくなってしまうため、超伝導レンズなど球面収差の小さい対物レンズが開発されるまでは早急な発展は望

めない課題である。原子・分子レベルの三次元解析はこのような高次の回折が利用できないため〔110〕,〔001〕など限られた方向からの観察を組み合わせたものになっている。電子線回折など、逆格子空間の領域ではこのような収差の問題はないから収束電子像回折など入射ビームをわざと広い角度から収束させたり、あるいは平行ビームを走査させて広い角度から同一の場所に電子ビームが入射するようにして回折像を得て、結晶構造など逆格子空間の三次元情報が得られるようになってきているのは対蹠的である。電子ビームは固定しておいて代わりに試料を傾斜しては撮像し、重ね合わせると同様に三次元情報が得られるが、この場合は傾斜により試料位置が移動し、どこが元の位置であったかわからなくなってしまうことが問題を難しくしている。倍率が低いときは位置合わせは比較的容易で、実際、同じ回折面を使用し、これとの法線方向を傾斜軸として暗視野弱ビーム増を撮影し、重ね合わせて、肉眼で三次元観察できる立体写真を作成したことがある<sup>1)</sup>。高分解能像は本来干渉像ではあるし、数十nmというごく薄い試料でないといえどもこれが見えないから、このような三次元観察にはむいていない。ここではむしろ試料の切り出し方向を選んで、それぞれ別個の断面格子像を撮影し、重ね合わせてレジジなど界面の巨視的な原子構造を解析した結果を示すことにする。

## 3. セラミック・メタル界面の構造的課題

最近の新材料研究は目まぐるしく主役が交代しているが、その一方の担い手であったファインセラミックスはもろいという結合の本質を反映した性質の改善がはかばかしくなく問題である。セラミック・メタル接合はセラミックのこのような欠点を、メタルとはり合わせて使用することでしのごうというものであるが、これがまた簡単にはゆかなかつた。両者は一般に熱膨張係数が異なり、

\*中国（台湾）工業材料研究所（元大学院学生）

\*\*東京大学生産技術研究所 第4部

このため高温で接合しても、冷却する過程で界面に熱応力が集積して、レンズ状にセラミックを残したかたちで、セラミック側が割れてしまうことがわかった。接合強度が低い場合は、この辺の微小変形が熱応力を緩和して割れることはなかったのが、接合強度を向上させようとすると、熱応力も大きくなってセラミックが耐え切れなくなって割れてしまう。この割れを防ぐために傾斜機能など、間に熱膨張係数が中間的な材料を何度もはさんで、熱応力をボカしてしまおうという試みなどが行われている。メタル側の努力としてはセラミック・メタル直接界面の実現と、その界面の構造を制御することによる熱応力の緩和の試みをあげることができる。直接界面が実現すればメタルの延性により熱応力の緩和が期待されるからである。セラミックとメタルでは一般に、化学反応が生じ、反応相が界面に生成する。いったん、反応相が生ずると、反応相は通常メタルのような延性を示さないから、反応相/セラミック境界では熱応力の緩和がなく、ここで高い熱応力が発生して割れが生ずる。いったん割れると、この先端には応力が集中するから、これがセラミックにつき当たったところでセラミックの強度が低下し、接合体の強度を低下させる。メタルとの直接界面の実現は金属基繊維強化複合材料でも同じで、基本的課題となっている。最近のRühleらによるアルミナ・ニオブ接合境界の観察が注目された<sup>2)</sup>工業的理由はこれである。筆者らはこの原理を窒化ケイ素・ニッケル基超合金系に適用することを考えて研究を進めた<sup>3)</sup>が、基礎系であるアルミナ・ニオブ系についても研究を行った。単に直接接合界面を得るというだけでなく、その界面構造を制御して熱応力の緩和を容易にしようというねらいである。

すなわち、1種のエピ界面が生成するようにセラミックとメタルの方位関係を選んで接合体を作成し、エピ界面上に生成するミスフィット転位のすべり運動により、熱応力を直接緩和しようという考えである。転位運動は

それが移動し去ったあとには良好な結合が再生することを前提としているから、メタルが延性を示しながら強度低下しないのとおなじ理由で界面に延性を付与する可能性があると考えたわけである。

#### 4. アルミナ/ニオブ界面のエピ構造

Fig. 1はこのように考えて作成した接合界面の高分解能電顕像の1例である。エピ界面としては稠密結晶面が望ましいので、体心立方晶のニオブとしては $\{111\}$ や $\{200\}$ を、アルミナとしては $\{0001\}$ が候補となるがFig. 1はニオブの第2稠密面の $\{200\}$ を選び、アルミナは $\{1\bar{1}02\}$ 面を選んだ。この面はR面と呼称され、シリコンをエピ生長させる基板として量産されており入手しやすいからである。Fig. 2はこの界面の原子配列を示したものであるが、観察方向である $(001)_{Nb} // [2\bar{2}01]_{Al_2O_3}$ に対して、エピ関係の比較的良好に見える界面となっている。いずれにしてもFig. 1に示されたようになんかなり平滑な界面となっており、ミスフィット転位のすべり運動として記述できる、界面に沿った応力緩和が生じやすい構造になっている。同様なエピ関係をニオブの最稠密面である $\{110\}_{Nb}$ とアルミナの柱面である $\{1\bar{1}20\}_{Al_2O_3}$ に対して選んだのがFig. 3である。格子間隔の違いはこれ程度しかないのだからかなり良好なエピ関係が期待される。ただし、これは $(1\bar{1}00)_{Al_2O_3} // (1\bar{1}\bar{2})_{Nb}$ 方向に対してであって、これに垂直な $(0001)_{Al_2O_3} // (1\bar{1}\bar{1})_{Nb}$ 方向にはエピ関係はよくない (Fig. 3b)。全く関係のない2つの結晶を接合させるときのエピ関係とは、いずれもこの程度のものであって、あまり整合性がよいとはいえないわけで、このような面でのミスフィット転位の挙動を考えることになる。Fig. 4は、この界面の格子像の1例である。両者ともに六方構造をしており、格子定数が2%しか違わないから、界面の位置すら明瞭ではないが、どうやら原子のサイズの階段 (レッジ構造) を組んでいることがわかる。エピ

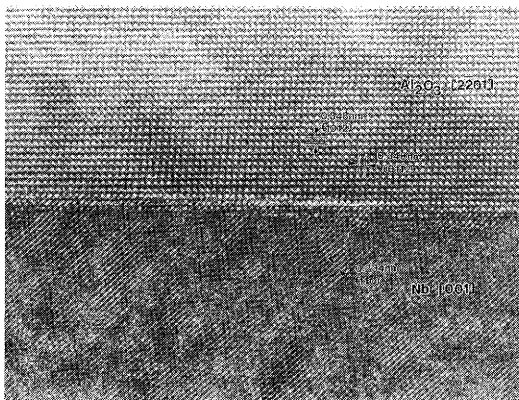


Fig. 1 A HREM image of the interface between single crystal  $Al_2O_3$  and single crystal Nb

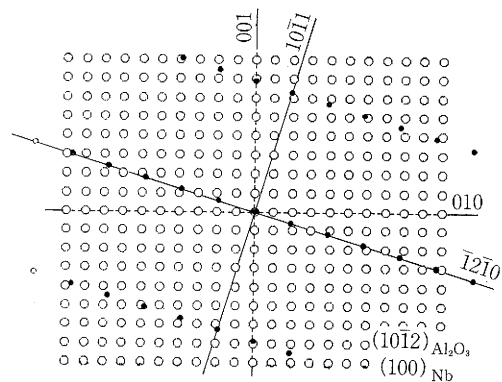


Fig. 2 The orientation relationship between the  $Al_2O_3$  and Nb

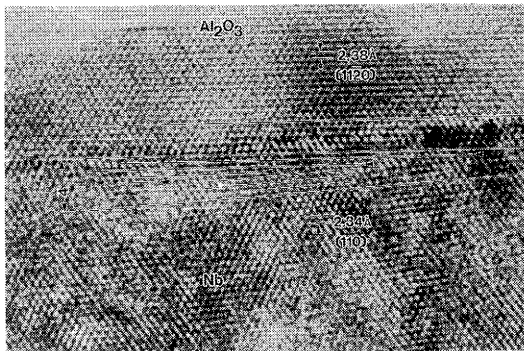
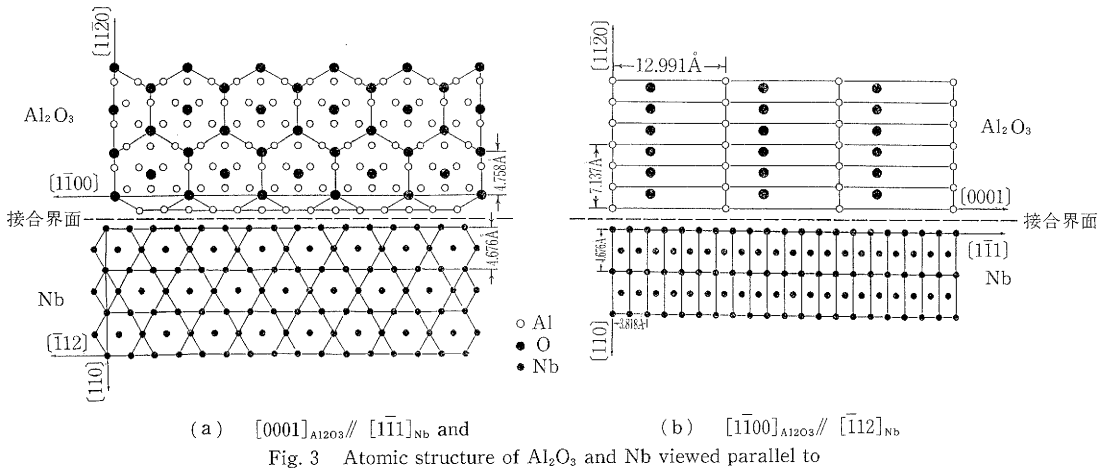


Fig. 4 Lattice image of  $(0001)_{Al_2O_3} // (111)_{Nb}$  with stepped structures

界面上をミスフィット転位がすべり運動する機構を考えていた筆者らには都合の悪い構造となっている。ここではアルミナの  $(11\bar{2}0)$  原子面がとぎれてニオブの  $(110)$  原子面が始まる構造 (Fig. 5) となっている。レッジ構造は後述するように、熱応力緩和の本来の機構であるニオブ側への格子転位の核生成サイトとして働く可能性がある。したがってその形状は重要な意味を持つ。三次元解析が望まれるゆえんである。

5.  $(11\bar{2}0)_{Al_2O_3} // (110)_{Nb}$ ,  $(0001)_{Al_2O_3} // (111)_{Nb}$  接合界面  
レッジ構造の三次元高分解能解析

Fig. 6は高分解能電子顕微鏡写真を組み合わせて、この界面レッジ構造を三次元解析した1例である。同じ接合試料から垂直方向に断面観察用試料を切り出し、それぞれイオン研磨により薄膜として格子像を撮り4角な箱の表面にはりつけて再撮影したものである。レッジが  $[0001]_{Al_2O_3} // [111]_{Nb}$  方向に並んでいることが両者を比較することによりわかるようになっていいる。このように比

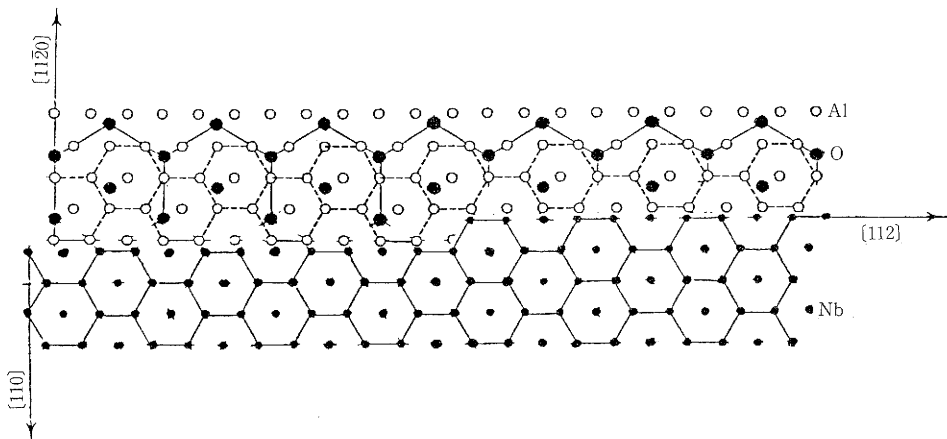


Fig. 5 Atomistic representation of a ledge structure of figure 4

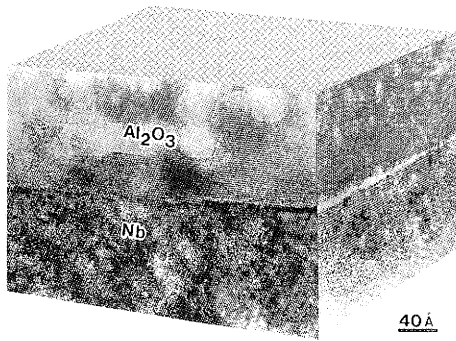


Fig. 6 Three dimensional representation of ledge structures in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb Joined interface by combining HR

較的直線性よく、ニオブのくり面である{110}に平行にレッジ構造があればニオブ中への格子転位の放出は比較的容易と考えられ、一部に集中せずにこれが生ずることにより接合体の強度を維持できると解釈される。

#### 6. 接合界面レッジ構造の化学的役割と応力緩和

このレッジ構造は接合時、アルミナがニオブに浸蝕され、ニオブ中に固溶される段階でアルミナ側からみれば後退を続けていた構造であろうが、接合後、冷却によりニオブ中のアルミニウムや酸素の固溶度が低下して過飽和になるに従い、アルミナの戻り析出のサイトとなり、前進し始めると推論される。アルミナ・ニオブ界面は酸素の固溶量が十分低いニオブを使用する限りNbO<sub>x</sub>のような反応相を生じないで直接接合界面となっていることが示されているが、反応相がないからといって広義の化学反応が生じないというわけではなく、このようなアルミナのメタルへの溶融、戻り析出という化学的反応が生

じていて、これが駆動力となってレッジ構造の生長が比較的低い温度まで活性であることが判明している。このレッジ挙動は上述の、ミスフィット転位のすべり変形とは違いAlやOの拡散を駆動力とした非保存的運動であるが、熱応力を緩和するという点では同じ働きが期待される。EDSによる界面近傍のAl組成の局所分析は、このような析出挙動によるAl組成の急激な低下を見いだしており、この析出機構の実存を証明している。このAl組成の界面近傍での低下は、金属側の延性による熱応力緩和の機構に対しても有力な示唆を与える。固溶濃度の低下は通常、メタルの延性を向上させるからである。数μmにわたる固溶不純物濃度の低い領域の存在は、この界面からの格子転位のニオブ中での放出を容易にし、メタルの延性の効果をより顕著にすると予想される。

#### 7. おわりに

アルミナ・ニオブ接合を例にとって三次元高分解能電子顕微鏡解析への努力の一端を示した。三次元像技術とはとてもいえないレベルの研究であるが、これは高分解能観察が現在も極限の技術であるため、あまり手を加える余裕がない。むしろ問題のありかと技術の現状を明確にするための稿とみなして容赦、お願いする次第である。

(1989年8月18日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 濱崎襄二, 石田洋一, 岡田三男:放射線像研究 (1982) 12, 1, 24~29.
- 2) M. Ruhle, K. Burger, W. Mader and A.G. Evans; in "Fundamentals of Diffusion Bonding" Edited by Y. Ishida, Elsevier, (1987) p. 43-70.
- 3) 王建義・須賀唯知・石田洋一:日本金属学会誌, 53, (1989) 429-438.