

単結晶アルミナと単結晶ニオブの固相接合

Solid State Bonding of Alumina and Niobium Single Crystals

王 建 義*・須 賀 唯 知**・石 田 洋 一*

Jian-Yih WANG, Tadatomo SUGA and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

最近のセラミックス/金属接合研究の焦点は接合界面に別種の相を生成しない直接接合系にある。基礎科学の立場からは金属結合と共有結合性の大きいセラミックスとがどのようにして隣接できるかが興味の対象であるが、材料工学の立場からは両者を接合するとき界面上に発生しがちな熱応力を緩和する機構として金属側の延性を利用することが一つの目的となる。高分解能電子顕微鏡は接合界面の局所構造を直接観察できる。この手順の発展により接合界面に関し、原子配列レベルの情報が得られるようになった。

アルミナとニオブの接合はこのような直接接合の存在が最初に証明された接合系として盛んに研究されている¹⁾²⁾。サファイヤ(単結晶アルミナ)と多結晶ニオブの固相接合では、ニオブ中のわずかの不純物元素が界面組織を著しくかえることがわかった³⁾。もし不純物元素がなければ、原子レベルで反応生成物のない直接接合した界面が得られるであろうと推測した。そこで、高純度な単結晶同士を使用し、結晶方位によるちがいを原子レベルで調べるため、各種面方位を組み合わせて接合実験をした。ここでは、接合界面における反応相の有無はいうまでもないが、アルミナとニオブの接合界面における原子配列形態を原子レベルで調べることを目的とした。

2. 実験方法

用いた単結晶ニオブは高純度(99.99%)であり、ラウエ回折法により、所定の面方位(001)および(110)に並行に研磨し、ゴニオメーターごとこれを切断機にセットして10mm角、1mmの厚さに切り出したものである。一方、サファイヤはユニオンカーバイト社製のSOS基板用サファイヤで、面方位は(01 $\bar{1}$ 2)である。また、ベルヌー法で製造された面方位(11 $\bar{2}$ 0)サファイヤ(信光社

製)も用いた。サファイヤの不純物はSi 5ppm, Mg 2ppm, Ca 2ppm, Cl 1ppm, Cr 1ppmである。接合した両単結晶の接合面方位および結晶方位をFig. 1(a)(b)に示す。

$$(10\bar{1}2)_{A1203} \parallel (100)_{Nb}, [2\bar{2}01]_{A1203} \parallel [001]_{Nb} \\ [\bar{1}2\bar{1}0]_{A1203} \parallel [010]_{Nb}$$

または

$$(11\bar{2}0)_{A1203} \parallel (110)_{Nb}, [0001]_{A1203} \parallel [1\bar{1}1]_{Nb} \\ [1\bar{1}00]_{A1203} \parallel [1\bar{1}\bar{2}]_{Nb}$$

接合条件は10⁻⁶Torrの真空中で、1827K×1hrで固相接合した。接合した試料を電顕用の薄膜にし、JEM-2000EX高分解能電顕を用い、観察した。

3. 実験結果

3.1 面方位(01 $\bar{1}$ 2)サファイヤと面方位(100)ニオブの接合界面組織

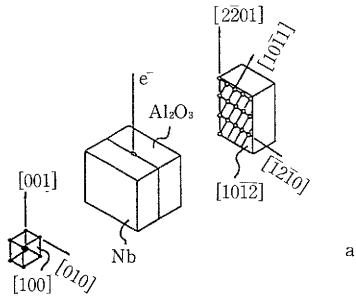
高純度のニオブ単結晶とサファイヤをFig. 1(a)に示すような配置にセットし固相接合した。接合した試料では、界面にはFig. 2に示すように、予測どおり反応生成物の生成は観察されなかった。サファイヤとニオブが直接接合した界面の生成が確認された。Fig. 3にニオブの{200}{110}回折波とサファイヤの{01 $\bar{1}$ 2}{11 $\bar{2}$ 0}{10 $\bar{1}$ 4}回折波の干渉により形成した接合界面断面の高分解能電顕像を示す。接合界面にはほとんど乱れがなく、かなりよいエピタキシー関係が成立していることを示している。Fig. 4に界面に垂直方向からみたサファイヤとニオブ界面における格子の模式図を示す。両者の結晶の方位関係はつぎのとおりである。

$$(10\bar{1}2)_{A1203} \parallel (100)_{Nb} \\ [2\bar{2}01]_{A1203} \parallel [001]_{Nb} \\ [1\bar{2}10]_{A1203} \parallel [0\bar{3}1]_{Nb}$$

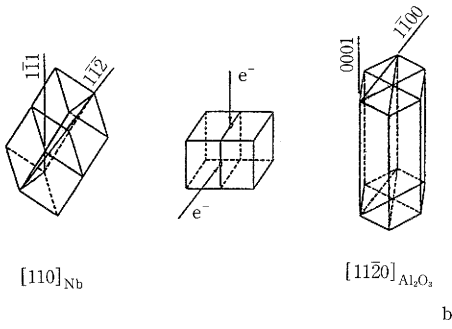
サファイヤとニオブの格子は非常によいエピタキシー関係を保っているといえる。Fig. 5はサファイヤとニオブ界面の回折パターンである。

*東京大学生産技術研究所 第4部

**東京大学工学部



a



b

Fig. 1 接合の際の単結晶同士の方位合わせ方法

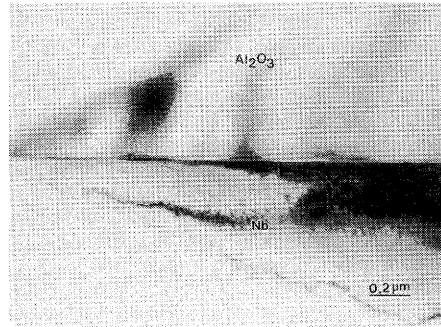


Fig. 2 サファイヤと単結晶ニオブの接合界面の低倍率断面TEM像

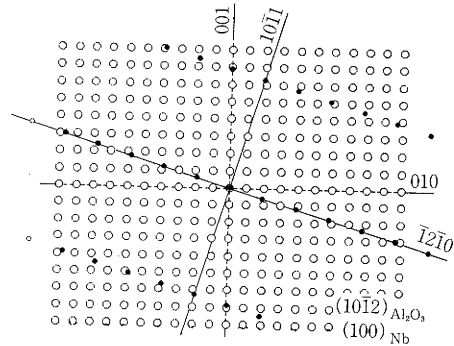


Fig. 4 サファイヤと単結晶ニオブの格子パターンマッチング

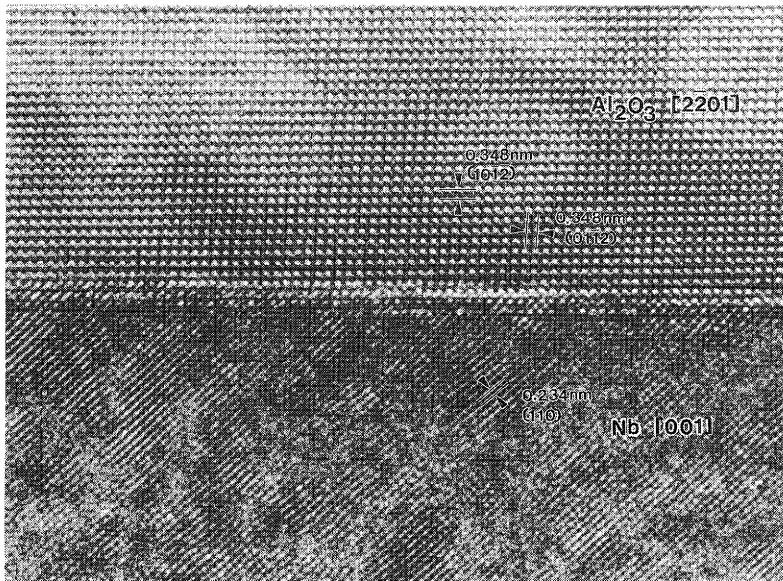


Fig. 3 サファイヤと単結晶ニオブの接合界面の高分解能像

Table 1 アルミナとニオブの格子定数

Al ₂ O ₃	(01 $\bar{1}$ 2)	3.479 Å
	(1120)	2.379 Å
Nb	(100)	3.3066 Å
	(110)	2.3379 Å

Table 1にアルミナの (01 $\bar{1}$ 2) および (11 $\bar{2}$ 0) 面の格子定数と、ニオブの (100) と (110) 面の格子定数を示す。両者の格子定数は非常に近いので、エピタキシー関係に寄与すると考えられる。

3.2 面方位 (1120) サファイヤと面方位 (110) ニオブの接合界面組織

面方位をFig. 1(b)に示すように合わせてサファイヤとニオブの接合を行った。Fig. 6およびFig. 7に示すのはそれぞれの異なった観察方向からみた界面の高分解能電顕写真である。お互いに垂直な関係にある。

Fig. 6にアルミナの {11 $\bar{2}$ 0} 回折波とニオブの {110} 回折波の干渉により形成した界面の高分解能電顕像を示

す。非常によくエピタキシー関係を持つ。これはアルミナの (11 $\bar{2}$ 0) 面とアルミナ (110) 面の格子定数がTable 1に示すように非常に似ているからであろう。回折パターン (Fig. 8) により、アルミナ (11 $\bar{2}$ 0) とニオブ (110) とは平行になっているが、4°位ずれている。これは接合する前にサファイヤとニオブを肉眼で合わせ、完全に方位を合わせられないためと解釈される。アルミナはニオブより格子強度が高いし、共有結合であるアルミナは金属結合のニオブより、応力下ですべり変形しにくいいため、ニオブ側だけに転位が生じたものと解釈される。界面には数原子間に転位が一本入って、小角粒界の界面のように見える (Fig. 6に矢印が転位を示す)。また、これに垂直になっている界面をFig. 7に示す。これはアルミナの {0003} と {11 $\bar{2}$ 0} 回折波とニオブの {110} の回折波の干渉により形成した界面の高分解能電顕像である。Fig. 9は界面の回折パターンである。界面では原子配列がきちんとになっていないため、転位が見当たらなかった。これは界面の転位はこの面と垂直になり、転位のバーガース

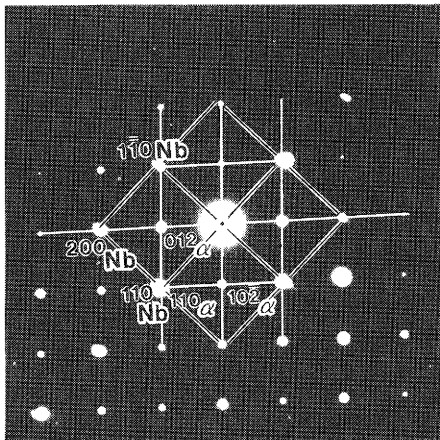


Fig. 5 サファイヤと単結晶ニオブの回折パターン

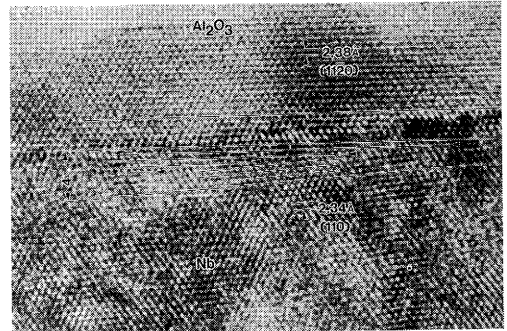


Fig. 6 [0001]方向からみたサファイヤと単結晶ニオブの高分解能像

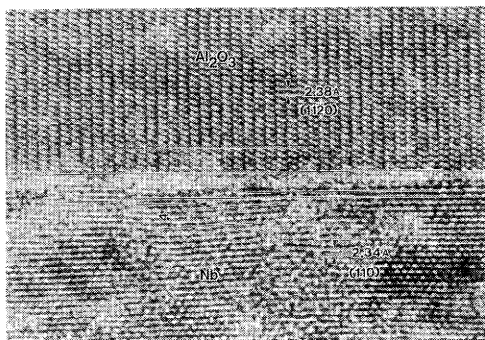


Fig. 7 [1100] 方向からみたサファイヤと単結晶ニオブの高分解能像

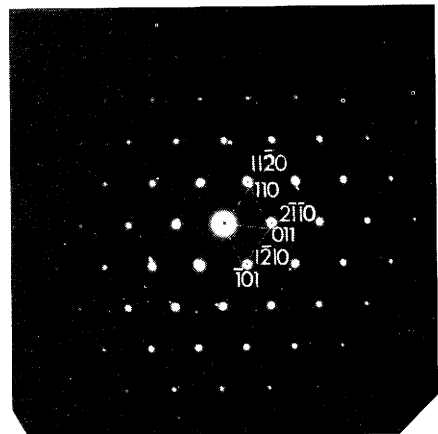


Fig. 8 Fig. 6の回折パターン

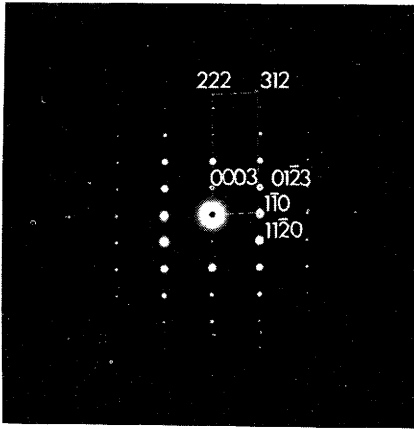


Fig. 9 Fig. 7の回折パターン

ベクトルはニオブ (112) 面と垂直をなすためと考えられる。界面の近くに転位があるため、原子が重なりきちんとした格子像が得られない。

4. 考 察

4.1 接合界面の強度

接合強度は本研究では測定していないが、電顕試料の薄膜を作製する際の破断挙動から、サファイヤ (1120) とニオブ (110) の接合体の強度はサファイヤ (0112) とニオブ (100) のそれより高いことがわかっている。試料を作製するときにデインプラに対する強さが違うからである。これは界面の面方位関係が界面強度に影響するというElssnerら⁴⁾の結果を支持する。すなわち、界面の整合性がよければ、界面強度の上昇に寄与すると考えられる。

4.2 界面近傍の格子歪

Fig. 3に示される界面の格子像をさらに拡大した像をFig. 10に示す。界面の近くでは、アルミとニオブの原子配列が非常によくエピタキシー関係を示しているのに、界面から離れたところでは原子配列がずれている。これは、接合する前にサファイヤの結晶方位とニオブの結晶方位とが完全には合わなかったため、接合する際に、ニオブ中に固溶したアルミニウムおよび酸素がアルミナ上に析出する一方、未析出の酸素が特定の並び方を界面近傍で実現して局所的に良好なエピタキシー関係を達成させたためと考えられる。

また、Fig. 7に示すように、ニオブ側の界面から離れたところどころに (111) の面方位が現れた。もともとニオブは方位が (112) であり、なおかつ (112) と (111) の面間角度が19度位もあるのに、(111) 方位が現れることから、単結晶ニオブの結晶変形がかなり激しいことがうかがわれた。界面一般原子層ではとくにニオブの像が良

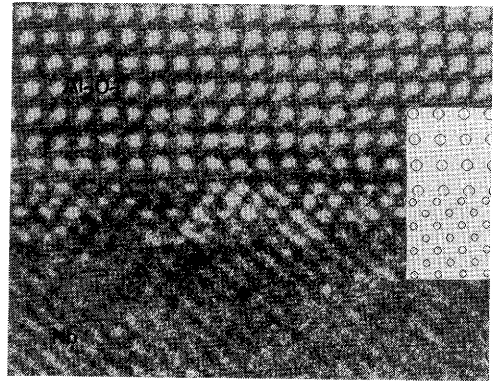


Fig. 10 Fig. 3に示す界面の拡大写真

好である。これは結晶変形がここでは小さいことを示す。界面上のニオブ原子が再析出したアルミナに対して、エピタキシー関係を持っているためと考えられる。

5. ま と め

以上の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) アルミナとニオブ直接界面が存在することを高純度サファイヤとニオブ単結晶同志の固相接合により、確認した。ニオブ側では転位が多くみられ結晶の変形も激しい。これは単結晶ニオブのほうがかたいため、接合時と冷却時に外力および熱応力を緩和するために、形成したものである。
- (2) 接合界面の近くでは、アルミとニオブの原子配列がきちんとなっている。これは接合する際にニオブ中に固溶したアルミと酸素がアルミナ上に析出する一方、未析出の酸素が特定の並び方を界面近傍で実現し、良好なエピタキシー関係を達成させたためである。
- (3) 単結晶アルミナと単結晶ニオブの接合体では反応相のない直接界面が生成した。とくに、

$$(11\bar{2}0)_{Al_2O_3} \parallel (110)_{Nb}, [0001]_{Al_2O_3} \parallel [1\bar{1}1]_{Nb}$$

$$[\bar{1}\bar{1}00]_{Al_2O_3} \parallel [1\bar{1}\bar{2}]_{Nb}$$

の方位関係は格子のマッチングが非常によく、高い接合強度を持つものと推測された。(1989年1月30日受理)

参 考 文 献

- 1) S. Morozumi, M. Kikuchi, T. Nishino; J. Material Sci. 16 (1981) 2137
- 2) M. Florjancic, W. Mader, M. Rühle, M. Turwitt; J. de Physique (1985) C4-129
- 3) Y. Ishida, J.Y. Wang, H. Ichinose, T. Suga; MRS Proceeding (1988)
- 4) G. Elssner, T. Suga, M. Turwitt; J. de Physique (1985) C4-228