

## 中間層を介した窒化ケイ素とニッケルの固相接合

Solid State Bonding of Silicon Nitride Inserting a Third Layer

王 建 義\*・須 賀 唯 知\*\*・石 田 洋 一\*

Jian-Yih WANG, Tadatomo SUGA and Yoichi ISHIDA

## 1. 目 的

窒化ケイ素とニッケルとの接合は窒化ケイ素の応用を拡大できるため、非常に注目されている。しかし、窒化ケイ素とニッケルを接合するとき、界面に金属間化合物からなるもろい反応層<sup>1)</sup>あるいは非晶質相<sup>2)</sup>を形成してしまい、所要の接合強度が得られないことがわかった。したがって、本研究ではニオブやアルミナ/ニオブを窒化ケイ素とニッケル間にインサート材として接合に用いる。これはニオブやアルミナ/ニオブが窒化ケイ素の拡散障壁としての役割を果たすと予想できるためである。本研究はこの効果を明らかにすることを目的としている。

ニオブ/ニッケル接合部分はメタル/メタル接合なので、厚い反応相が生じない接合条件に注意さえすれば、十分接合強度を上げられると期待され問題でない。ニオブは窒化ケイ素に対して活性化作用があるので、窒化ケイ素/ニオブの良好な界面が期待される。

本来、ニオブはアルミナと相性がよく、反応相のない接合界面を生じ、高い接合強度が得られることが知られている<sup>3)</sup>。したがって、アルミナ/ニオブを中間層にすれば、窒化ケイ素とニッケルを固相接合することはできるはずである。窒化ケイ素はアルミニウムを酸素とともに固溶する。高温(2000°C)では、Si-Al-O-N系固溶体となる。サイアロン(Sialon)と総称され、耐食性、耐熱性に優れている。だから窒化ケイ素とアルミナの界面は問題ではない。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 ニオブを介した窒化ケイ素の固相接合

窒化ケイ素、ニオブおよびニッケルをFig. 1(a)に示すような配列にセットする。使用した試料は(株)東芝製トスナイト窒化ケイ素と市販純金属ニオブ(厚さ1mm)である。ニオブとニッケルの接合はメタル同士の接合なの

で、問題にはならないため、ここでニッケルを使用せず、窒化ケイ素とニオブを直接接合した。接合条件は1573K×1時間で、真空は $10^{-3}$ Pa以上、荷重は20Mpaである。接合した試料をEPMAで分析し、X線回折を行った。

## 2.2 アルミナ/ニオブインサート材を介した窒化ケイ素の固相接合

窒化ケイ素、アルミナ、ニオブおよびニッケルをFig. 1(b)に示すような配列にセットする。使用した試料は日本陶業(株)製の焼結体窒化ケイ素と市販純金属ニオブである。前述のようにニッケルを省略し、窒化ケイ素はアルミナ/ニオブと接合した。実際の接合はまず、窒化ケイ素の表面にCVD法により、0.9 $\mu$ m厚さのアルミナをコーティングし、さらにニオブと接合した。接合条件は $10^{-3}$ Paの真空、350Kgfの荷重下で1573K×2hrで固相接合した。接合した試料をEPMAおよび電顕で観察した。

## 3. 実験結果および考察

## 3.1 ニオブを介した窒化ケイ素の固相接合

窒化ケイ素とニオブの直接接合体は接合強度が非常に弱いことが判明した。いくつかの接合した試料は電顕観察用の薄膜試料にする際に界面から割れてしまった。Fig. 2に示すのは幸い断面観察できた接合界面のSEM像およびEPMA面分析結果である。ニオブ側に約28 $\mu$ m程度のシリコンの拡散層あるいはニオブのシリサイド反応相が明瞭にみられた。透過電子顕微鏡による観察ができ

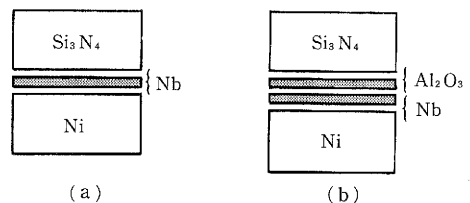


Fig. 1 接合試料の配列を示す模式図

\*東京大学生産技術研究所 第4部

\*\*東京大学 工学部

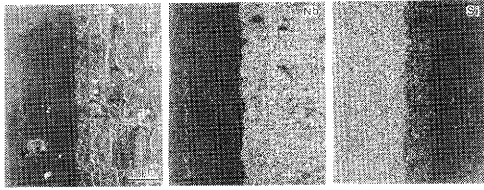


Fig. 2 ニオブを介した窒化ケイ素接合界面のSEM像およびEPMA面分析結果

ないため、界面に沿って割れた試料の割れ面のX線回折による分析を行った。ニオブ側の割れ面にはニオブと窒化ケイ素以外に反応相も検出された。この反応相は量が少なく、そのためにピークが顕著に現れず明確に同定できなかったが、 $Nb_3Si$ にきわめて近い値が得られた。この結果から接合界面には反応相が形成され、それが $Nb_3Si$ であると推測された。Fig. 3(a)(b)はそれぞれニオブ側と窒化ケイ素側のX線回折結果である。また、窒化ケイ素側の割れ面からは $Nb_3Si$ のピークは見当たらなかった。このことから、破壊はこの反応相と窒化ケイ素の間で発生したと推察できる。

EPMA面分析結果により、窒化ケイ素とニオブの接合界面に、窒化ケイ素中のシリコン原子がニオブ中に拡散した結果形成された $28\mu m$ の反応相が観察された。金属との反応相である故にある程度の強度が期待されたが、それにもかかわらず、この接合強度は非常に低いものであった。これは、透過電顕で観察できなかったが、界面に形成された反応相がもろいものであるためと解釈された。X線回折分析の結果、この反応相は $Nb_3Si$ であることがわかった。反応相と窒化ケイ素はともにもろいため、界面の残留応力を緩和することができず、破壊はいずれもこの $Nb_3Si$ と窒化ケイ素の界面に沿って進行したと考えられる。

### 3.2 アルミナ/ニオブインサート材を介した窒化ケイ素の固相接合

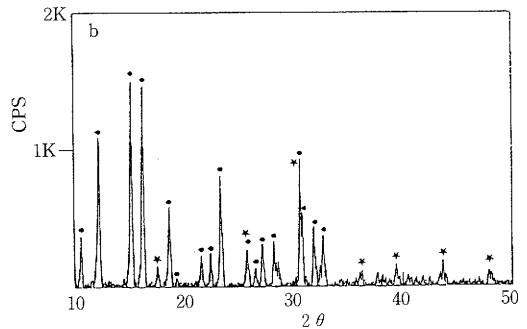
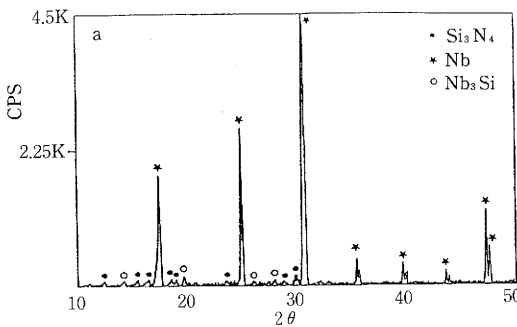


Fig. 3 割れた界面の(a)ニオブ側(b)窒化ケイ素側のX線回折結果

接合した試料は約300MPaの曲げ強度を有した。これは、十分ではないがこれまで示した窒化ケイ素とニオブの接合強度が非常に低いものであることを考慮すれば、本接合方法が有効であることを示していると言える。Fig. 4はアルミナを介した窒化ケイ素とニオブの接合界面のEPMA面分析および線分析結果である。前述したニオブを介した窒化ケイ素の接合界面において、窒化ケイ素中のシリコン原子がニオブ中へ約 $28\mu m$ 拡散している様子と比較すると、アルミナ/ニオブを介した窒化ケイ素の接合界面では、シリコンの拡散がほとんど見られなかった。さらに、試料をある程度イオン研磨し、接合界面組織を透過電子顕微鏡で観察してみた結果がFig. 5である。窒化ケイ素はアルミナやニオブよりイオン研磨に対する抵抗が弱いため、ほとんどなくなってしまった。

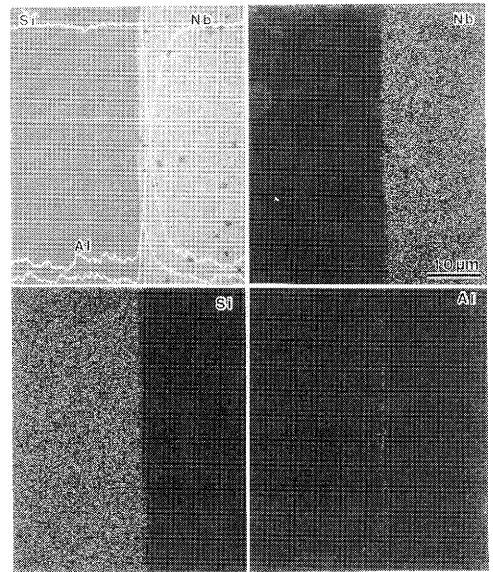


Fig. 4 アルミナ/ニオブを介した窒化ケイ素の接合界面のSEM像およびEPMA面分析結果

研究速報

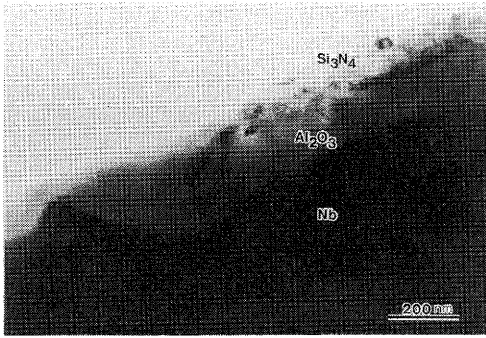


Fig. 5 アルミナ/ニオブを介した窒化ケイ素の接合界面のTEM像

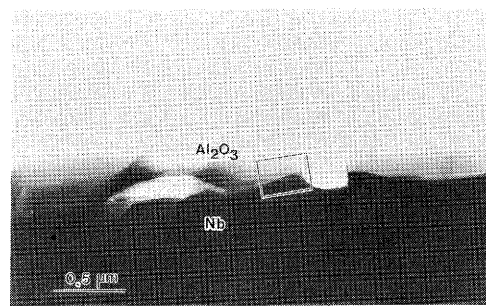


Fig. 6 窒化ケイ素がイオン研磨によって消失し、残ったアルミナ/ニオブの界面組織

写真の左上はもともと窒化ケイ素があったところであり、研磨されて消失してしまった場所である。写真の右下はニオブで、厚い。その間にアルミナの層がある。写真に見られるようにアルミナ層は均一な厚さではない。これは、窒化ケイ素の表面にアルミナをCVDでコーティングするとき、厚さの制御が困難であり、均一な層が得られないことによるものである。また、窒化ケイ素とアルミナの界面には数10nmの大きさの粒子がみられた。この微粒子と窒化ケイ素の界面関係は高分解能電顕観察によると非常によい。格子像の格子間隔からこの微粒子はサイアロンかあるいは窒化ケイ素であると推測される。いずれにせよ、この微粒子は界面に悪影響を与えず、むしろこの微粒子が窒化ケイ素とアルミナの界面に存在することにより、熱応力が緩和され強度が向上したものと思われる。接合した試料を強くイオン研磨した界面にはFig. 6に示すように窒化ケイ素が研磨によりすべてなくなり、アルミナとニオブの界面のみが残留した。アルミナとニオブは予測どおり非常に接合がよい。この界面でもRuhleら<sup>3)</sup>やIshidaら<sup>4)</sup>の報告した結果と同様にアルミナとニオブの直接界面が得られた。

Fig. 7に示すようにニオブと窒化ケイ素はイオン研磨に対する抵抗が大幅に違うため、電顕薄膜を作製中に段差が生じ、長時間イオン研磨すると、ニオブ側が厚く窒化ケイ素側が薄くなり (Fig. 7中の(b)), 次第にこの階段状の境界にあるアルミナがエッジ効果のためなくなってしまった (Fig. 7中の(c)). Fig. 8にこのような

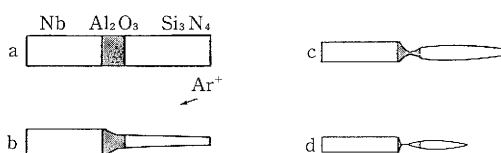


Fig. 7 接合界面のイオン研磨における各段階の様子

界面組織を示す。窒化ケイ素とニオブの間のアルミナが上述の効果で消失し穴ができた様子がみられた。写真に示すいくつかの場所の組成を分析した。その結果をFig. 9に示す。1は窒化ケイ素で、2はアルミナである。その中間に窒化ケイ素とアルミナの界面がある。3にはアルミナとニオブのピークが同時に現れた。それ故にこの分析領域がちょうどアルミナとニオブの界面であると考えられる。4のところより6まではニオブ側である。5の組成はニオブシリサイドであるが、Fig. 8を詳しく見ると、はっきりした界面がなく、したがってもともと界面にあったものではなく、ほかの場所からイオン研磨のくずとして飛んできたものと考えられる。このことから、どこか他所にニオブシリサイドが形成されている界面があるものと推測される。このような界面の組成分析結果により、この界面にニオブを介した窒化ケイ素の接合同様に窒化ケイ素とニオブの反応による弱い反応相が見いだされた。この界面はアルミナがコーティングされていない部分であるといえる。以上のことから、アルミナは界面にもろい反応層が形成するのを防ぎ、拡散障壁の働きをすることが確認された。

アルミナ/ニオブを介して窒化ケイ素の固相接合をす

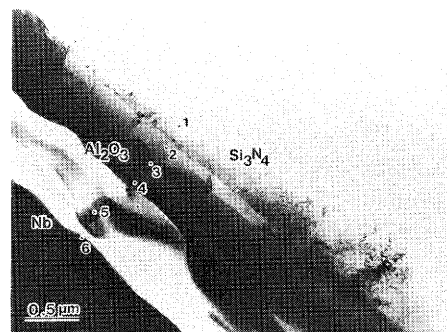


Fig. 8 アルミナ/ニオブを介した窒化ケイ素の接合界面の透過電顕像

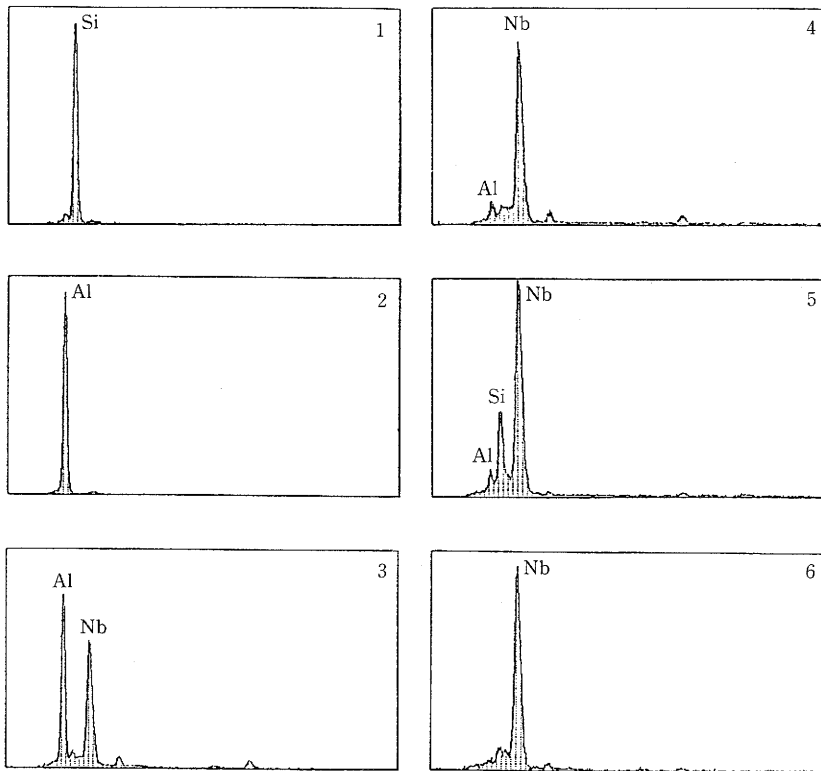


Fig. 9 Fig. 7に示した接合界面の組成分析結果

ると、高い接合強度が得られた。これはアルミナが拡散障壁として窒化ケイ素とニオブの反応をおさえるためであると考えられる。しかし、接合強度のばらつきは大きかった。電顕で観察した結果、アルミナのコーティング膜が $0.9\mu\text{m}$ と、薄く、かつ均一でなく、コーティングされていない部分のあることが観察された。このアルミナのコーティングされていない部分には、シリコンとニオブが反応し弱い反応層が形成される。これが大きな強度のばらつきを生じる原因であると判明した。窒化ケイ素の表面に均厚なアルミナコーティング層を作ることが今後ひとつの課題であろう。

#### 4. ま と め

以上の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) 窒化ケイ素とニオブの直接接合は、 $28\mu\text{m}$ の反応相を生成し、強度が弱い。これは生成した反応相がもろい $\text{Nb}_3\text{Si}$ であり、しかも窒化ケイ素ももろい相であるため、熱応力を緩和する働きがないからであると推論される。
- (2) アルミナ／ニオブインサート材を介した窒化ケイ素

の固相接合は高い強度が得られ、良好な接合であった。アルミナは窒化ケイ素の拡散障壁としての働きをすることが確認された。しかし、本実験に使用した試料はアルミナのコーティング層が均一でなく、界面にアルミナの無いところがあり、そこに弱い反応相ができ、そのために強度に大きなばらつきが生じてしまった。

(3) アルミナを介した窒化ケイ素とニオブの接合の成功は、将来プラズマ溶射などの技術を用い、窒化ケイ素の表面にさらにアルミナを厚く均一にコーティングした後、ニオブと接合する方法により、より高い接合強度が期待できることを示している。 (1989年1月27日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 中橋, 白兼, 竹田; 表面, 24, 10 (1986) 595
- 2) 王, 石田, 市野瀬, 板東; 日本金属学会春期大会一般講演概要, (1988) 624
- 3) M. Florjancianca, W. Mader, M. Ruhle, M. Turwitt; J. de Physique (1985) C4-129
- 4) Y. Ishida, J.Y. Wang, T. Suga; MRS Proceeding, (1988)