

窒化ケイ素とニッケルの固相接合

Solid State Bonding of Silicon Nitride and Nickel

王 建 義*・石 田 洋 一*・須 賀 唯 知**

Jian-Yih Wang, Yoichi Ishida and Tadatomo Suga

1. 目 的

セラミックスと金属の接合の将来は実用上魅力ある窒化ケイ素とニッケルの接合にかかっているといても過言でない。窒化ケイ素とニッケルの接合はニッケルへのシリコンや窒素の固溶度が比較的に高いことから、アルミナ/ニオブ系とよく似た反応生成物のない純粋な接合界面が期待される応用系として基礎的に興味もたれている¹⁾。

このため、窒化ケイ素とニッケルの接合についての研究は最近非常にさかんにようになってきた²⁾³⁾。しかし、接合界面に生成する組織についての研究はいまのところまだ定説がない。中橋ら²⁾は窒化ケイ素とニッケルの間でのNi₃Siの生成を示唆している。また、接合界面にまったく反応相を生じなく、反応生成物のない純粋な界面となったとの報告もある³⁾。これに対して、著者らは窒化ケイ素とニッケルの界面を透過電顕で観察した結果、界面に非晶質相が存在していると報告した¹⁾。窒化ケイ素は高温で分解され、生成したシリコンや窒素はニッケル側へ拡散し、ニッケルに固溶すると予想される。ふたたび冷却されると、ニッケルへのシリコンや窒素の固溶度の低下に伴い、界面に再析出すると考えられる。しかし、窒化ケイ素は焼結助剤を含まなければ、焼結体が得られないから、アルミナやイットリヤを焼結助剤として含んでいる。したがって、接合の際に窒化ケイ素の分解に伴って、焼結助剤または不純物元素が接合界面に集中し、接合後の冷却過程で界面組織になんらかの影響を及ぼすと考えられる。本研究では実用系である窒化ケイ素とニッケルの固相接合を行い、接合界面の組織および接合機構を調べようというものである。

2. 実 験 方 法

用いた窒化ケイ素は東芝製常圧焼結窒化ケイ素 (12×

*東京大学生産技術研究所 第4部

**東京大学 工学部

12×5 mm)である。焼結助剤であるY₂O₃やAl₂O₃などを添加した。純ニッケルは市販されているものであり、厚さ1 mmで、純度は99.9%である。ニッケルを二枚の窒化ケイ素の間にはさみ、荷重は12MPaで、圧接する。温度は1223Kで、1時間保持したのち、炉冷した。真空は10⁻³ Pa以上であった。接合した試料を切り出し、ダイヤモンド研磨により100μm以下に薄くした後、4 KeVのAr⁺でイオン研磨し、電顕で観察した。用いた電顕はJEM-1250超高压電顕、JEM-2000EX高分解能電顕およびJEM-4000FX組成分析電顕である。

3. 実 験 結 果

接合体の室温接合強度は約200MPa(四点曲げ強度)を有する。窒化ケイ素とニッケルの接合体としてはかなりよい接合体である。しかし、まだ実用できる水準(400 MPa位)までに達していない。

Fig. 1は接合界面の低倍率透過電顕写真である。ニッケルは窒化ケイ素よりイオン研磨に対して弱いので、残ったのは大部分窒化ケイ素である。弘津ら³⁾の報告と同じようにニッケル側にボイドが見られた。これはニ

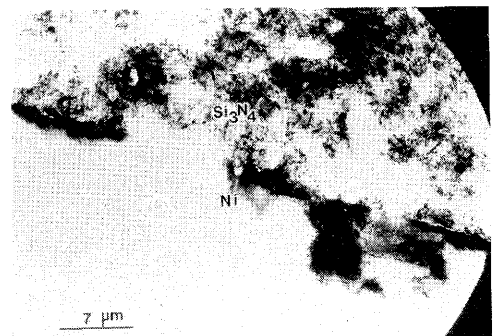


Fig. 1 窒化ケイ素/ニッケルの固相接合界面の低倍率TEM像

研 究 速 報

ケルとシリコンの拡散速度が異なっており、このためのカーケンドール効果と考えられる。しかし、接合界面は弘津らの見た単純な反応相のない直接界面と違って、非晶質相らしい界面と反応相のない直接界面が複合したものである。この非晶質相らしい層は場所によって幅の広

さが違っていた。Fig. 2に示すのは反応相のない直接界面の一例である。この界面は弘津ら³⁾の観察した単純な反応相のない直接界面と同じ、窒化ケイ素とニッケルが非常によいエピタキシーを持つものである。Fig. 3はこの界面の高分解能電顕写真である。また、Fig. 4に非晶質らしい界面の一例を示す。この界面には窒化ケイ素とニッケルの間に非晶質相が見られた。Fig. 5にこの界面領域の制限視野回折パターンを示す。窒化ケイ素、ニッケルの回折パターンと非晶質のハローパターンが含まれている。Fig. 4の左側に直接界面らしい界面領域がみら

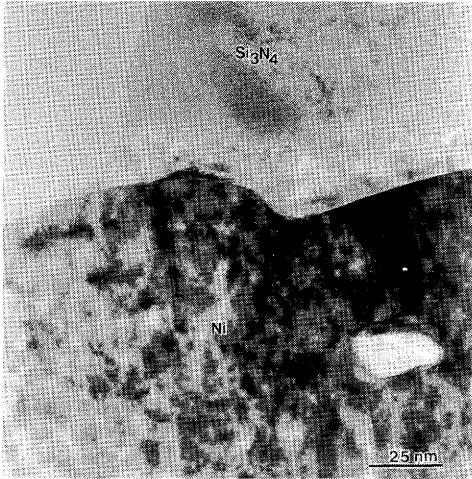


Fig. 2 反応相のない純粋な窒化ケイ素とニッケルの直接界面組織



Fig. 4 非晶質相を含む窒化ケイ素とニッケルの界面組織

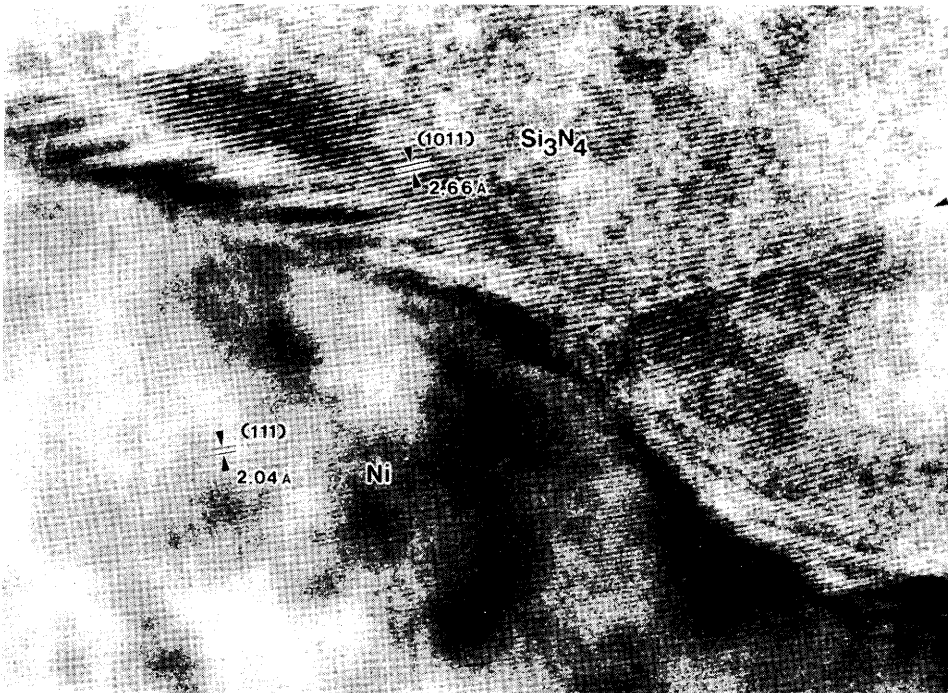


Fig. 3 反応相のない純粋な直接界面の高分解能写真、矢印は窒化ケイ素の小角粒界

研 究 速 報

れるが、高分解能写真を撮ると、Fig. 6に示すように界面上に非晶質相あるいは非常に微細な粒子が見られた。Fig. 7はFig. 4に示す接合界面の組成分析結果であり、上と下に示す組成はそれぞれ窒化ケイ素とニッケルの組成である。その中間の非晶質相にはSi, Ni, Al, O, Cが検出された。窒素はほとんど入っていない。酸素が多量に検出されたことから、この相はSiO₂, Al₂O₃, 酸化ニッケルなどの固溶体であると考えられる。炭素も検出されているが、このような非晶質相の観察時によく現れるという報告がある⁴⁾。

4. 考 察

ニッケルと窒化ケイ素の接合界面には反応相のない直接界面と非晶質相を含む界面とが見られた。これは、接合界面に焼結助剤が集まったところと集まっていないところが生じるためであると考えられる。接合し窒化ケイ素が侵食される際に窒化ケイ素の粒界にある焼結助剤が接合界面に集まる。それと同時に窒化ケイ素が分解して、

生成したシリコンの一部分は雰囲気中あるいは焼結助剤の酸素と反応しSiO₂となる。一部分がニッケルの中に拡散する。一般にSiO₂はガラス相であり、組織は非晶質である。これが非晶質相の生成した原因であると考えられる。これに対して、窒化ケイ素の粒界ではないところがニッケルと接触すると、焼結助剤を含んでいないので反応相のない直接界面となる。また、焼結助剤は界面に沿って拡散し、Fig. 6に示すような非常に薄い非晶質相をなす場合もあると考えられる。組成分析の結果、非晶質相の大部分がシリコンであったことから、非晶質相はSiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, 酸化ニッケルなどの固溶体であるといえる。

弘津らが観察した結果では、反応相のない直接界面しかなかった。これは、窒化ケイ素の含有する焼結助剤がさらに少なかったためと考えられる。あるいは、電顕用薄膜試料を作製するときに、非晶質相が反応相のない直接界面より研磨されやすいため、結局観察されたのが直接接合界面のみになったものと考えられる。中橋ら²⁾は

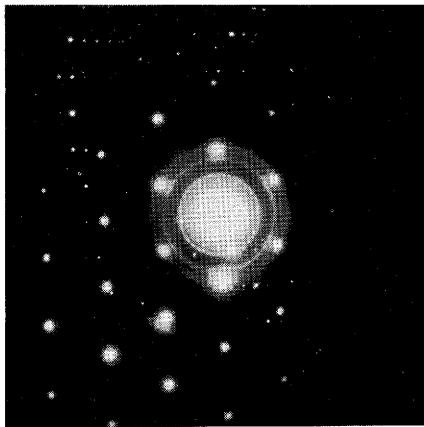


Fig. 5 非晶質相を含む界面の回折パターン

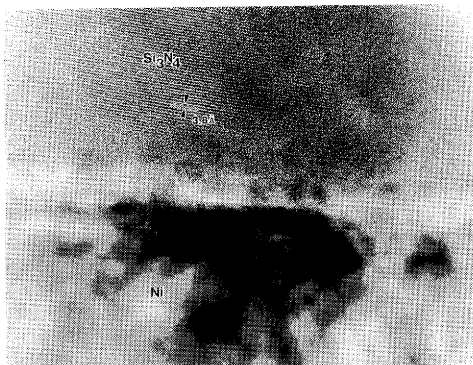


Fig. 6 微粒子相を含む窒化ケイ素とニッケルの界面組織

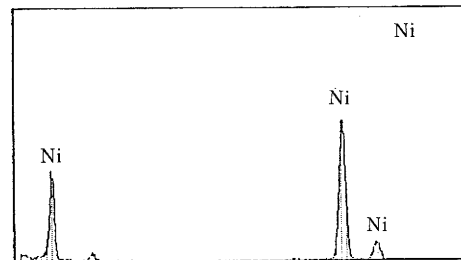
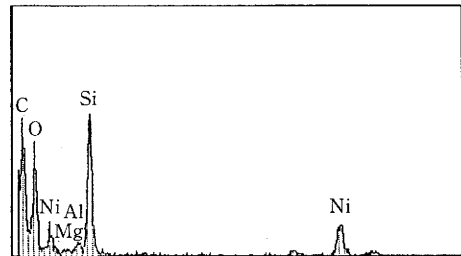
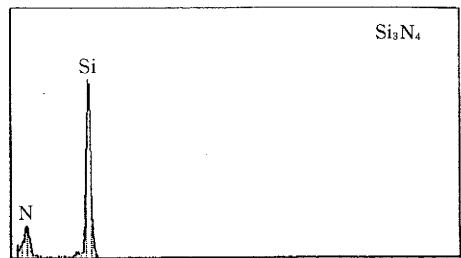


Fig. 7 窒化ケイ素/ニッケルの固相接合界面の組成分析結果

研究速報

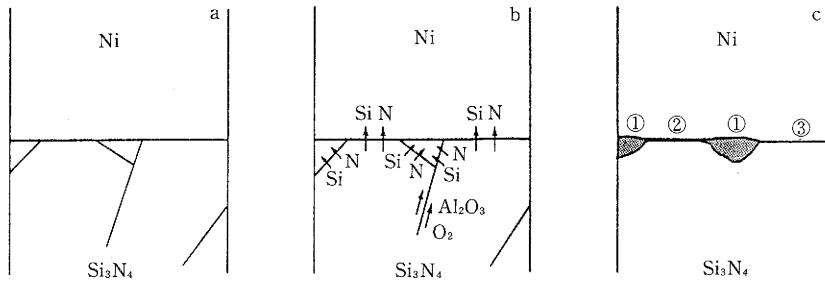


Fig. 8 窒化ケイ素/ニッケルの固相接合のモデル図

窒化ケイ素の表面にCVD法により、ニッケルをコーティングした接合を行っているが、この場合には温度が高いため窒化ケイ素がニッケルと共晶反応した組織となった。本実験の接合温度は中橋らのそれより400Kも低いので、共晶反応が起こっていないと考えられる。

いずれも薄膜を作製するときに、イオン研磨された穴が非晶質相のところにあることから、非晶質相がイオン研磨により生成した可能性が指摘されるが、組成分析の結果によると、ガラス相が SiO_2 を組成の主成分とすることから、非晶質相がイオン研磨されるまえの組織であると判明した。

また、著者らの報告したニッケルを介した窒化ケイ素とNimonic80Aの接合界面では、非晶質相が常に存在し、反応相のない直接界面が見られなかった。この非晶質相の組成は窒化ケイ素とニッケルの直接界面にある非晶質相の組成と同様であることから、同じものと考えられる。両方の異なった真空度は違った界面組織の原因であるが、もう一つの接合条件は接合温度が両方とも1220Kであるが、保持時間が違っている。これも界面の組織に影響すると考えられる。すなわち、接合温度の保持時間が長くなると、焼結助剤が接合界面に沿って全体にわたって拡散する。これがニッケルを介した窒化ケイ素とNimonic80Aの接合界面に非晶質相のみの見られた理由の一つであると考えられる。

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) 窒化ケイ素とニッケルの接合界面組織は、窒化ケイ素の焼結助剤に強く影響されることがわかった。

(2) 窒化ケイ素とニッケルの直接接合においては、界面に反応相のない直接界面と非晶質界面の両方が形成された。焼結助剤がないところに反応相のない直接界面が、

焼結助剤があるところに非晶質な界面が形成されたと推測される。

(3) 本研究の結果から、次のような窒化ケイ素とニッケルの固相接合過程が推察できる。

窒化ケイ素とニッケルを接合の状態にセットする。Fig. 8(a)にこの状態を示す。加圧、加熱の段階でFig. 8(b)に示すように、窒化ケイ素から分解したシリコンや窒素がニッケルおよび界面近傍の焼結助剤の中に拡散し固溶する。一方、粒界にある焼結助剤や酸素などがこの段階で粒界に沿って拡散し、界面に集中する。また、界面近傍の焼結助剤は窒化ケイ素とニッケルの界面に沿って拡散侵入する。ニッケルに固溶した元素は冷却過程において、ニッケルへの固溶度の減少にともない、Fig. 8(c)に示すように界面に析出し、焼結助剤がないところでは窒化ケイ素の表面に再析出する(Fig. 8(c)に示す③)が、焼結助剤のあるところが焼結助剤と一緒に非晶質(Fig. 8(c)中の①)を形成する。

このように加熱時間が長いこと、接合の雰囲気は真空度であること、焼結助剤(酸素)の量が多いことは、窒化ケイ素とニッケルの界面に全体にわたって焼結助剤の拡散侵入を促進するため、このような条件下では直接界面の部分がなくなり、その個所に薄い非晶質相の層(Fig. 8(c)中の②)が形成されることになる。

(1989年1月27日受理)

参 考 文 献

- 1) 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
- 2) 中橋, 白兼, 竹田; 表面, 24, 10 (1986) 595
- 3) 弘津, Brito; 日本金属学会シンポジウム予稿集, (1988) 33
- 4) 板東; 私信