

Ni-Pロウ材を用いたSi₃N₄の接合

Joining of Silicon Nitride using Ni-P Filler

王 建義*・石田 洋一*・市野瀬 英喜*・田中 俊一郎*

Jian-Yih WANG, Yoichi ISHIDA, Hideki ICHINOSE and Shun-ichiro TANAKA

1. はじめに

構造用セラミックスとして最もその将来が注目されている窒化ケイ素は金属との濡れ性がわるいので、そのままではロウ材金属と接合できない。これは金属側に数%程度、チタンを含ませることにより改善される。チタンがなぜ濡れ性を向上させるかについては、銀ロウによる接合¹⁾と同様にチタンによる窒化ケイ素表面層の除去を考える立場と、生成物である微粒子のTiNやチタンシサイドのロウ材との濡れ性を考える立場とがあつて、必ずしも明らかでないが、いずれにしてもニッケルを金属側とすると、これを他の金属材料と接合するとき有利である。ここではロウ材の融点を下げるためPを加えて共晶組成としチタン箔を間にはさんだ接合を、組織学的に調べた。

2. 実験方法

用いたセラミックスは(株)東芝製の常圧焼結β-Si₃N₄である。焼結助剤としてY₂O₃系、サイアロン系のものを含んでいる。一方、ロウ材であるNi-P共晶合金は急冷でアモルファス化した厚さ35μmの箔である。二個の窒化ケイ素の間に二枚のNi-P箔を入れ、そのまん中に厚さ1μm, 3μm, 10μmの純チタン箔をそれぞれ挟んで10⁻⁵Torrの真空中、1000°C×30minで接合した。接合体はダイヤモンドカッターで厚さ0.2mm位切断し、ディンプレーで中心部を50μmまで研磨して、イオンミリング(4kv, 0.5mA)により、断面電顕観察用の薄膜試料とした。観察は主にJEM1250 HVEMで、また、組成分析はJEM400 FX AEMで、高分解能観察はJEM200CX HREMで、行った。

3. 実験結果

窒化ケイ素/ニッケル接合系はニッケルへのシリコンや窒素の固溶度が高いことから純粋なSi₃N₄/Ni界面が

*東京大学生産技術研究所 第4部

期待される系である。Tiを数%固溶させて窒化ケイ素表面層を除去し表面を活性にする必要がある。一方、ロウ材であるニッケル・燐二元状態²⁾は図1に示すように共晶組成を使えば、接合温度をかなり引き下げることができる。燐は界面偏析も著しい元素なので接合界面にもかなりの影響が期待される。

写真1は窒化ケイ素・ロウ材金属接合界面の低倍率透過電顕組織である。接合界面層のイオン研磨に対する抵抗が大きく、透過観察を難しくしている。それに、ロウ材金属部分には亀裂が多くみられた。亀裂はロウ材にもかかわらず界面にも存在している。写真2は観察可能な接合界面の電顕組織である。回折パターンに示されるように、この界面には反応層が多く、解析がかなり困難であった。したがって、分析電顕により、写真に示すよう

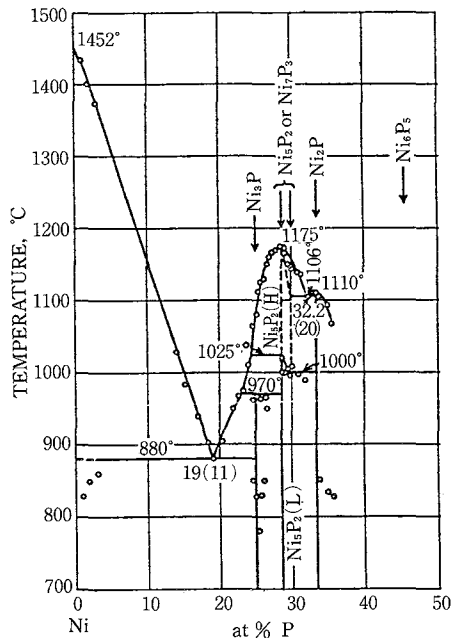


図1 Ni-P二元状態図

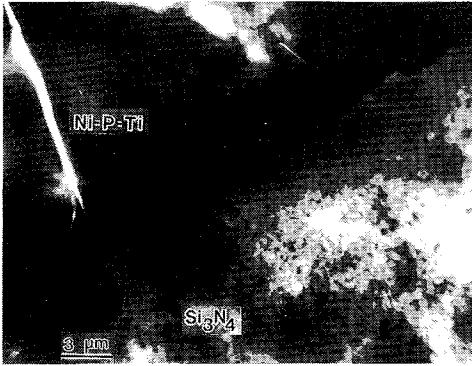


写真 1 接合界面の低倍率組織

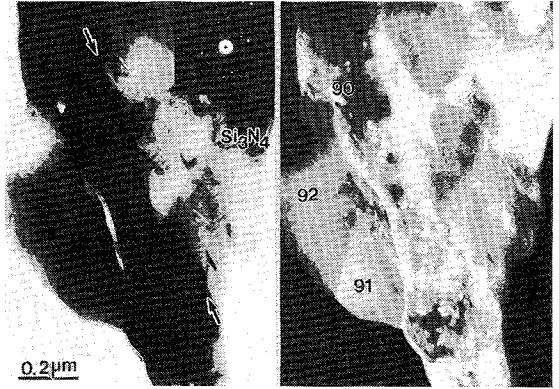


写真 2 界面の明視野、暗視野および回折図形

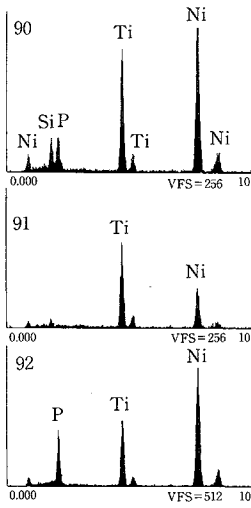


図 2 写真 2 に示す三ヶ所の組成

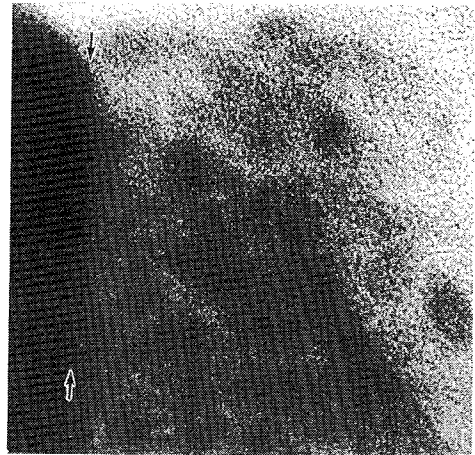


写真 3 接合界面の高分解能像

な90, 91, 92の三ヶ所の組成を分析した。図2はその組成分析結果である。90の部分は Si_3N_4 の中にあるため、Siも検出された。91と92はそれぞれNi-TiおよびNi-Ti-Pの化合物と判定される。界面層の高分解能写真3には微細粒がみられ、EDX組成分析はTiのつよい界面偏析を示し、TiNまたはチタンシリサイドが、この微粒子層の主要部分であることを示した。一方、ロウ材金属部分の組織を調べてみた。写真4に示されるように、共晶組織とおぼしきIsolatedな粗大晶(大きさ約 $1\mu m$)とマトリックスとからなっている。写真5はマトリックスの明視野、暗視野および回折図形である。さらに図3の組成分析に示されるようにNiと Ni_3P の粗大共晶組成で、Ni側にTiが優先的に固溶していることが確認された。低倍率組織と組成分析結果に示されるように、この共晶系ではニッケル側が孤立しているが、そのニッケルは粗大晶 Ni_3P 中のエビ粒子として明らかにされた。本接合はニッケルの

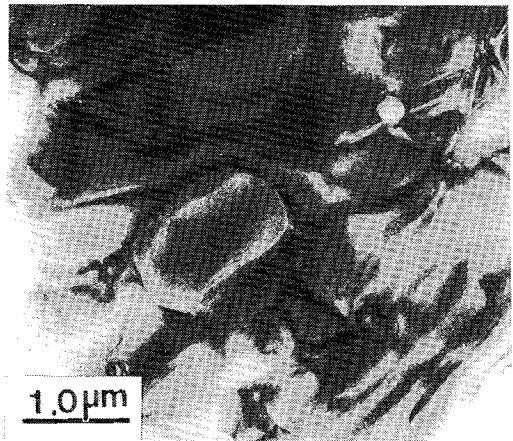


写真 4 ロウ材金属部分の低倍率組織

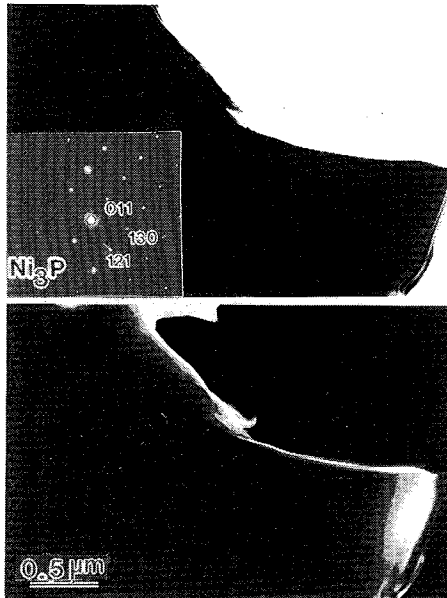


写真5 ロウ材部分マトリックスの明視野、暗視野および回折図形

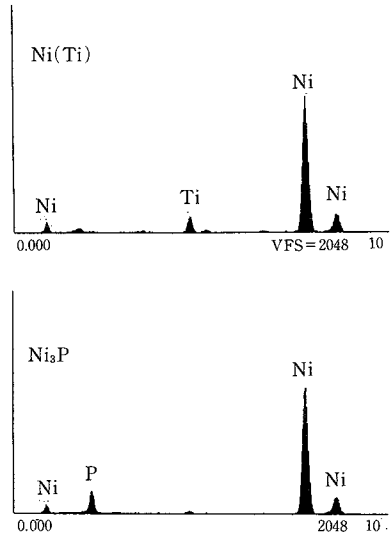


図3 ロウ材部分の組成分析

延性を熱応力緩和に利用することを目的としているので、この組織は都合がわるい。これは Ni_3P -Ni共晶が共晶点で割合2:1となっており、 Ni_3P の多いことが原因であろう。共晶組成中のPを減らし、 Ni_3P 粒子を孤立させることが本接合系では重要である。

4. 考 察

本接合系の強度は接合試料の機械研磨時の性質から示されるようにあまり高くない。組成的にみて薄膜試料の割れは、写真にみられるようにチタンの多い微粒子層、あるいは微粒子層とチタンを含有するNi-Ti-P粗大晶との間で生じている。チタンを含む粗大晶の生成が当面の問題と考えられる。しかし、その先の課題はロウ材の共晶相が、延性のある島状のニッケルを延性のない Ni_3P 相が包まれる組成となっていることである。ニッケルが直接窒化ケイ素あるいはチタンを含んだ微粒子層と接合した組織となるようにするために、本接合系は大幅にロウ材組成を変更する必要があるであろう。

5. 結 論

以上の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1)ロウ材相は Ni_3P とNiの共晶組織で、TiがNi内に優先的に固溶する。一部は界面に集中し、生成物として存在している。
- (2)接合層の生成物は組成的にNi-TiやNi-Ti-PまたはTiNの微粒子であることがわかった。
- (3)電顕で見られた亀裂はいずれも Ni_3P と微粒子層の間に生じることがわかった。これはもろい Ni_3P の存在のため、イオン研磨の際に割れてしまうためと考えられる。
- (4)ロウ材の共晶相は延性のあるニッケルが島状で、延性のない Ni_3P 相に包まれる組織となっている。当然ながらこの組成は都合が悪い。ニッケルが直接窒化ケイ素あるいはチタンを含んだ微粒子層と接合した組織となるようにするために、本接合系は大幅にロウ材組成を変更する必要がある。

謝 辞

本実験の遂行に当たって、無機材質研究所の坂東義雄博士に組成分析を行って頂いた。厚く感謝する次第である。
(1988年3月18日受理)

参 考 文 献

- 1) 石田ら：日本金属秋期大会一般講演概要, 1985, 10, 181
- 2) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys 2nd Edition 1958, 1027