

アルミナ・ニオブ接合界面の構造

Structure of Diffusion-bonded Alumina · Niobium Interface

王 建 義*・石 田 洋 一*・市野瀬 英 喜*・須 賀 唯 知**

Jian-Yih WANG, Yoichi ISHIDA, Hideki ICHINOSE and Tadatomo SUGA

1. は じ め に

サファイヤとニオブは熱膨張係数がほぼ等しく、良好な接合体が得られることがよく知られている。しかし、この接合構造とメカニズムはまだはっきりわかっていない。接合界面組織についての研究はあるが、その結果はあまり一致していない。諸住ら¹⁾はAl₂O₃単結晶(サファイヤ)とNbを高温で接合し、界面を透過電顕で観察し、界面にNbO_xという酸化物の生成を報告したが、Rühleら²⁾は界面にはなにも生成せずに、NbとAl₂O₃は良好なエピ関係の界面構造をもつことを観察している。本研究では、固相接合法により、サファイヤとニオブの接合界面を観察し、この接合メカニズムの疑点を解明することを目的として研究を行った。

2. 実 験 方 法

接合に供した材料は、Union Carbide社製のSOS用基

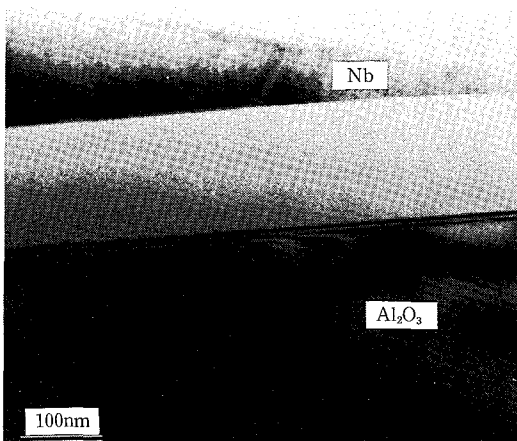


Photo 1 Transmission electron micrograph of the interface

*東京大学生産技術研究所 第4部

**東京大学 工学部

板 (Silicon on Sapphire), 直径 2 インチ厚さ 2 mm のサファイヤ板 (単結晶Al₂O₃, 面方位 (011̄2) と厚さ 1 mm の市販のニオブ板 (純度99.9%) であり、それぞれ10mm 角に切り出し、表面をバフ研磨してから、10⁻⁶torrの真空、120±5 kgfの荷重下で1600°C、1hr保持して固相接合した。これを20°C/minの冷却速度で、800°Cまで冷却

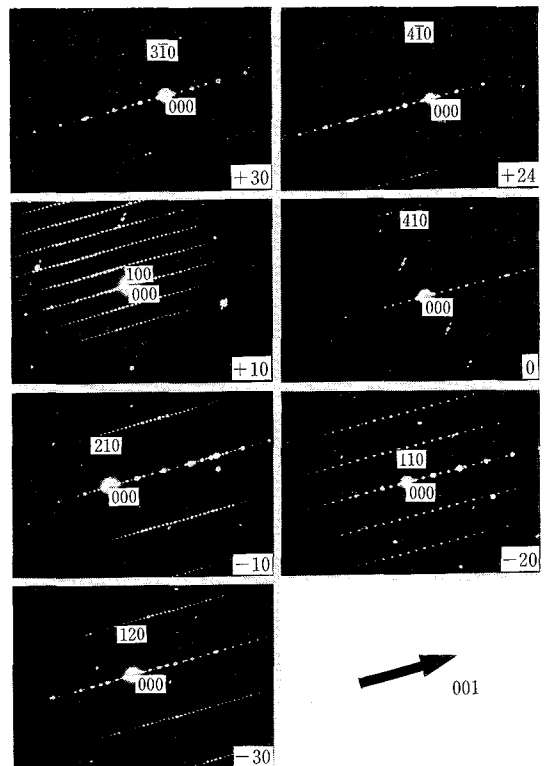


Photo 2 Diffraction patterns of the interface phase obtained by tilting the specimen (-30° to +30°) about {0001} axis

研 究 速 報

し、30min保持後、炉冷した。

接合した試料を切り出し、ダイヤモンド研磨により80 μm まで研磨し、ディンプラで20 μm 程度にした後、イオンミリング(Ar^+ , 3.5Kev)し、電顕で観察した。使用した電顕はJEM-1250超高圧電子顕微鏡, JEM-400FX分析電顕およびJEM-200CX高分解能電子顕微鏡である。

3. 実 験 結 果

接合界面には写真1に示すように、サファイヤとニオブの間に0.15 μm 厚さの中間相の存在が明らかにみられた。回折パターンからみて界面方位はアルミナの板面(01 $\bar{1}2$)に平行、ニオブの粒子は粗大化して観察部分は単結晶であるが結晶方位はアルミナに対して特定の方位関係にはない。そこで、この中間相を解析パターンにより分析した。写真2には試料を-30度から+30度まで傾斜

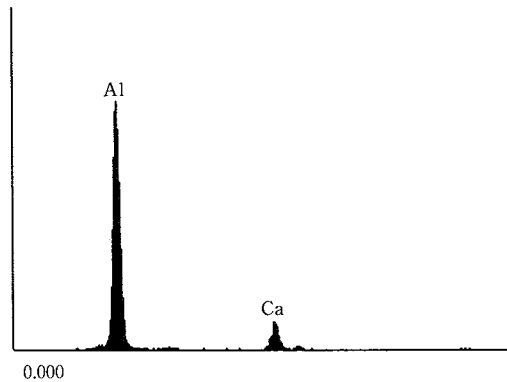


Fig. 1 A EDAX spectrum of the interface layer

させながら、得たいろいろな角度で撮った中間相の回折パターンが示されている。合成した逆格子はこれが格子定数 $a_0=5.6\text{\AA}$, $c_0=22.0\text{\AA}$ の最密六方晶であることを示した。一方、分析電顕は、図1に示すようにAlとO以外にCaも検出された。EDXスペクトルはAl:Ca=13:1の重量組成比の相であることを示し、両者つきあわせて、この中間相が $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (Hibonite)であると判定された。各層間のエピタキシー関係を調べるために高分解能電顕により界面組織を観察した。写真3、4はそれぞれ $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ と Al_2O_3 および $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ とNbとの界面組織である。

4. 考 察

(1) 中間相の構造と界面の性質

中間相として予期しなかった $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成したが、CaはEDXの検出限の範囲でアルミナにもニオブ側にも検出されていない。ニオブの純度はあまり高くなく、表面層には200ppm程度のCaがSIMSにより検出されたところからみて、多結晶体ニオブ中の不純物としてCaSなどの形で含まれていた可能性が高い。

$\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 擬2相状態図(図2)に示されるように $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ はアルミナに隣接し、共晶関係をもつ安定相である。これまでの観察から中間相の生成のようすをモデル化してみた。図3に示すように加熱すると界面近くのアルミナがAlとOの原子となってNb中に拡散し、一方Nb偏析しているCaが界面に集まる。そして界面にAl, O, Caの多い層ができて、冷却中にこれらが Al_2O_3 面上に析出して、 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成されると考えられる。

(2) 標識としての中間相の役割

厚さ0.15 μm の中間相は接合時、接合温度における界

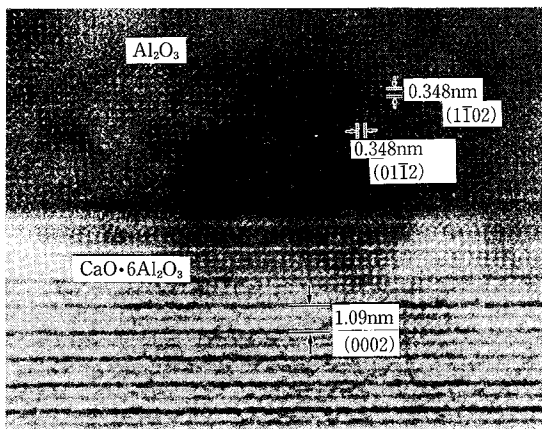


Photo 3 A HREM image of the interface between the Al_2O_3 and interface layer

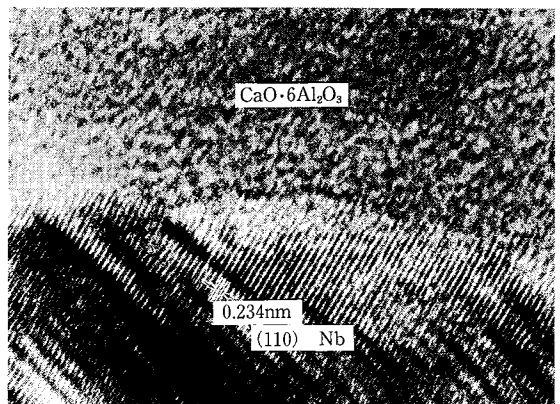


Photo 4 A HREM image of the interface between Nb and interface layer

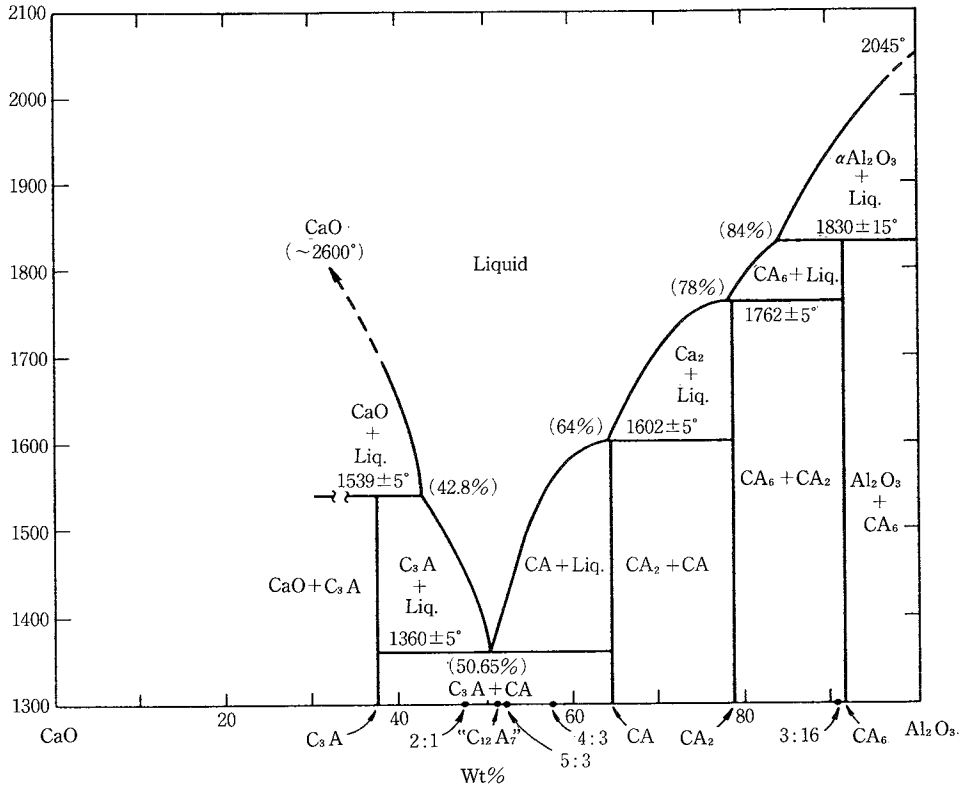


Fig. 2 Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system⁹⁾. A=Al₂O₃, C=CaO

面の位置を示している点で重要な意味をもつ。化学組成が異なるとはいえ、この相は大部分がアルミナだから同様な界面移動はRühleの実験でも生じていたと予想される。実際、諸住らの実験でもアルミナ側にみられた尾を引いた構造はその幅が0.1 μ m程度であり、これと一致する整合性の良好さで注目されたRühleのアルミナ・ニオブ界面は接合時の界面そのままではなく、このような析出プロセスを通じて整理された界面であると考えると理解しやすい。界面移動の標識として本実験は重要な手がかりを与えるものといえよう。

(3) 熱応力の緩和機構

この場合のように長周期で底面が界面に平行なときは、ほとんどアルミナと同様な熱膨張係数をもつと予想される。もしそうならこれはアルミナ側が成長したと同様な効果を持ち、ここがキレツ面とならない可能性が大きい。その場合、もう1つの界面であるCaO \cdot 6Al₂O₃とニオブ界面は一方が金属であるためにRühleの界面同様に熱歪みがよく緩和された界面となると期待される。実際、こ

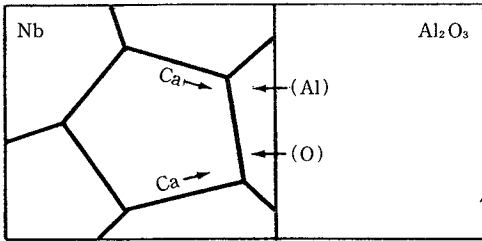
の界面は強固であり、ニオブ側にはRühleや諸住の場合と同様、高密度の転位組織と思われる像が観察されている。微量のCaでも、このような界面層の変化をひきおこすのは接合界面相のひとつの特徴と考えられる。接合界面の制御をむずかしくする反面、微量でも大幅にこれを変えられることは将来の界面設計を考えるうえで有り難いことである。熱応力緩和には動的な機構も予想される。たとえば温度降下時に連続的に成長する熱歪みを連続的に緩和する機構として、この界面成長はかなり大きな役割をはたしていると予想される。

5. 結 論

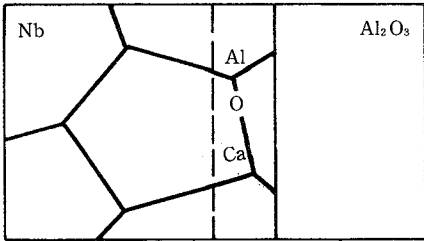
以上の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) Al₂O₃・Nbの接合界面に0.15 μ m厚さの中間相が見られた。
- (2) この中間相は回折パターンと分析電顕により、最密六方晶CaO \cdot 6Al₂O₃であることがわかった。
- (3) CaO \cdot 6Al₂O₃はAl₂O₃とのエピタキシー関係がよい

(a) Heating



(b) Bonding



(c) Cooling

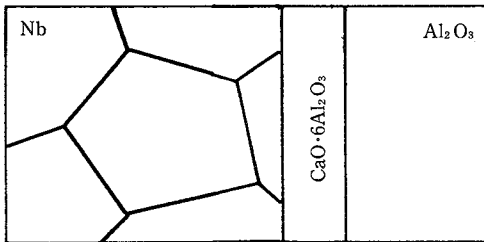


Fig. 3 Schematic model of the bonding process

が、金属のNbとのエピタキシー関係は良くない。

- (4) $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ のCaはSIMSの分析により、Nb中の不純物であることがわかった。
- (5) Nb内に固溶したAlやOが冷却途中にNb内のCaと一緒に界面エピ関係を持って析出したと考えられる。また、この不純物であるCaがなければ、 $\text{Nb} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 直接界面が存在すると考えられる。
- (6) 諸住らの写真にみられたアルミナ側の構造はこのような冷却時の析出に由来すると考えられる。Rühleらの報告した規則性の良好なアルミナ・ニオブ界面構造もこのようなニオブ側からのアルミナ析出がもたらしたものと解釈される。(1987年9月22日受理)

参考文献

- 1) S. Morozumi, M. Kikuchi, T. Nishino; J. Material Sci. 16(1981), 2137-2144
- 2) M. Florjancic, W. Mader, M. Rühle, M. Turwitt; J. de Physique C4-1985, 129-133
- 3) R. W. Nurse, J. H. Welch, A. J. Majumdar; Trans. Brit. Ceram. Soc. 64 [9] (1965), 416