

Ti インサート金属を用いた SiC と Cu との パルス通電接合*

西本 明生¹ 中尾 和禎¹ 赤松 勝也¹ 池内 建二²

¹関西大学工学部先端マテリアル工学科

²大阪大学接合科学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 9 (2003), pp. 432-435

© 2003 The Japan Institute of Metals

Pulsed Electric-Current Bonding of SiC to Cu with Ti Intermediate Layer

Akio Nishimoto¹, Kazuyoshi Nakao¹, Katsuya Akamatsu¹ and Kenji Ikeuchi²

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

²Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki 567-0047

The bonding of SiC (pressureless-sintered silicon carbide) and Cu (oxygen-free copper) with a Ti intermediate layer was carried out using pulsed electric-current sintering. The influences of the intermediate layer on the bond strength and the microstructure of the joint were then investigated by SEM and TEM observations. The bonding conditions were varied between 923-1173 K for 1.8-3.6 ks under a constant bonding pressure of 24 MPa. The bond strength of SiC to Cu with a Ti intermediate layer showed marked improvement, whereas the direct bonding without an intermediate layer resulted in the separation of SiC from the Cu specimen immediately after the bonding operation without any application of external load. TEM observations of the joint interface with the Ti intermediate layer revealed that a TiC layer ~300 nm thick and a Cu solid-solution layer ~70 nm thick had covered most of the interface, with the Cu layer formed between the TiC layer and the SiC matrix.

(Received April 24, 2003; Accepted June 23, 2003)

Keywords: interfacial microstructure, transmission electron microscopy, reactive metal, pulsed electric-current sintering, bonding, silicon carbide, titanium

1. 緒 言

セラミックスと金属の接合についてはこれまで拡散接合やろう付の研究が数多く報告されている¹⁻⁶⁾。そこで得られたもっとも重要な成果の一つは、インサート材あるいはろう材として活性金属あるいはそれを含む合金を用いることによって、接合強さが著しく改善することである。この活性金属による接合強さの改善機構としては、活性金属とセラミックスとの反応によって反応層が形成され、これが接合媒体として作用するためであると説明されている⁷⁾。

最近、パルス通電焼結(以後 PECS と略す)法を接合法に応用する研究が報告されている。PECS 法は、10 年ほど前に開発されて以来、新しい傾斜機能材料や複合材料の作製法として注目される。従来法に比べ低温度域、短時間での焼結を可能とするユニークな合成加工法である⁸⁾。しかし、この PECS 法の接合法への応用については、同種金属あるいは異種金属の接合に適用した研究はわずかに報告されている⁹⁻¹¹⁾、セラミックスと金属との接合に関する報告は未だほとんどなされていない¹²⁾。

本研究では、セラミックスと金属との接合を PECS 法に

よって行い、この方法がセラミックスと金属との接合に対して適用可能か否かを検討することにした。具体的には電子顕微鏡による界面微細組織の観察を行うとともに、継手のせん断試験を行うことにより、界面微細組織が接合強さに与える影響を明らかにする。

2. 実験方法

本研究で用いたセラミックス試片は、耐熱衝撃性および靱性に優れている炭化ケイ素(以後 SiC と略す)である。この SiC は、数%の Al₂O₃ および Er₂O₃ を助剤として常圧焼結したものである(日本タングステン(株)製, NPS)。一方、金属側試片としては、無酸素銅(以後 Cu と略す)を用いた。またセラミックスと金属との熱膨張係数の差により、接合後の冷却中に生じる残留応力を緩和するため、Cu 試片は 773 K で 3.6 ks 保持することによって焼鈍軟化した後用いた。SiC および Cu の接合用試片の形状はいずれも直径 16 mm、厚さ 5 mm である。SiC 試片および Cu 試片のいずれの接合表面も研磨により鏡面に仕上げた。用いたインサート金属は、チタン(Ti)の市販箔(厚さ 0.1 mm)である。接合用試片およびインサート金属の接合表面は接合直前にアセトンで脱脂洗浄した。

本研究に使用した接合装置は、放電プラズマ焼結装置(住

* 2003 年 3 月 27 日日本金属学会春期大会において発表

友石炭鋳業株式会社製、型式 SPS-1020)である。SiC および Cu の研磨面間に Ti 箔を挟んだ試料を内径 16 mm のグラファイト製ダイスに装填し、上下パンチを介して電極間に挟み込んだ。その後真空中に排気し、油圧プレスにより所定の加圧力 (24 MPa) で保持しながら、パルス電流を印加することにより加熱を行った。接合は 4×10^{-3} Pa の真空中で行い、接合温度 923~1173 K で 5 水準、保持時間を 1.8 および 3.6 ks と変化させて行った。

接合部の組織の観察は、走査電子顕微鏡(以後 SEM と略す)および透過電子顕微鏡(以後 TEM と略す)を用いて行った。TEM 観察用の薄膜試片の作製は、前報¹³⁾と同様である。TEM 観察は加速電圧 200 kV にて行った。接合部の強度評価は、接合継手を後加工すること無く、そのまま治具に取付けてせん断試験により評価した。

3. 結 果

今回の接合条件下では PECS 法による SiC と Cu との接合は Ti インサート金属なしには起こらなかった。一方、Ti インサート金属を用いるといずれの接合条件でも接合が可能で、そのせん断強さは 20~43 MPa であった。そのせん断破断位置はいずれも接合界面ではなく、SiC 中である。すなわち破断経路は、試験片の側表面上では、接合界面の外側に沿い、軸中心に向かうにつれて SiC 中へ進展していた。この破断経路は、セラミックスと金属との熱膨張係数の差に起因する残留熱応力の影響を受けて、セラミックス中を割れが進展する場合に典型的なものである¹⁾。

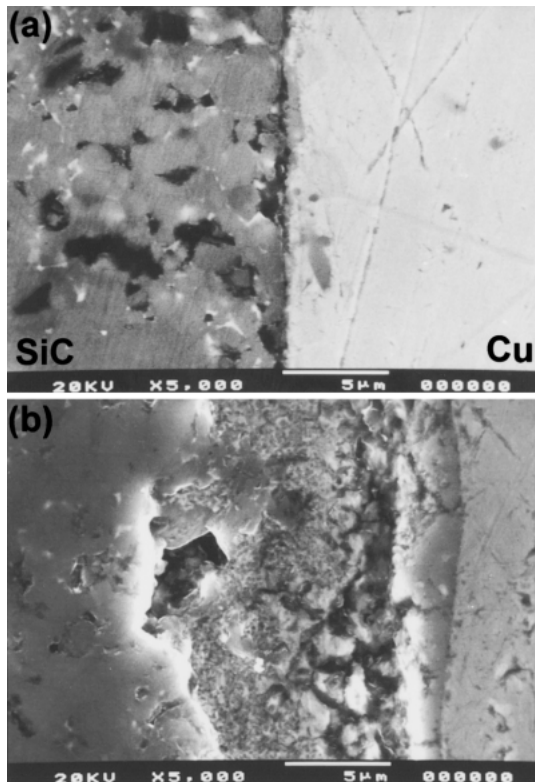


Fig. 1 SEM micrographs of SiC/Cu joints pulsed electric-current bonded with the Ti intermediate layer: (a) 973 K-3.6 ks and (b) 1173 K-3.6 ks.

界面近傍における SEM による組織観察の結果を Fig. 1 に示す。接合条件 923 K, 3.6 ks の試料においては、未反応の Ti が厚く残った。Fig. 1 より接合温度 973 K 以上では未反応の Ti はなくなり、接合温度の増加とともに界面層の厚さの増加が確認できた。

つぎに、界面部における元素分布を調べるために EDX により面分析した結果を Fig. 2 に示す。接合条件 1073 K, 3.6 ks の試料では、界面部に Ti の濃化した層が存在する。この層は接合温度の増加とともに厚くなり、Fig. 2 に示すように、1173 K では Ti 濃化層とともに、SiC 母相に隣接して SiC を浸食するような形で厚さ約 10 μm の Cu の濃化層が認められた。以上に述べてきた SEM による観察結果をまとめると、Ti インサート金属を用いた SiC と Cu の接合界面では、Cu 濃化層と Ti 濃化層の 2 重の界面層が形成されていることがわかる。ただし、これらの層の構成原子の定量化までには至らなかった。

TEM 観察を行うと、界面近傍の反応層の形成が明瞭に確認できる。Fig. 3 に示すように、Ti インサート金属を用いた継手の界面部においては、SiC 母相と Cu 母相との間の厚さ約 500 nm の領域に、2 層から成る界面層が観察される。これらの層の Cu 母相側からの制限視野電子線回折法 (SAD)

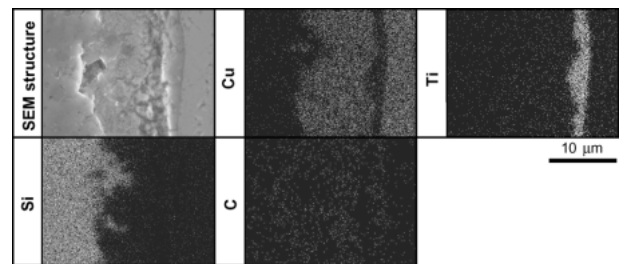


Fig. 2 SEM micrograph and EDX images of SiC/Cu joints bonded for 3.6 ks at 1173 K with the Ti intermediate layer.

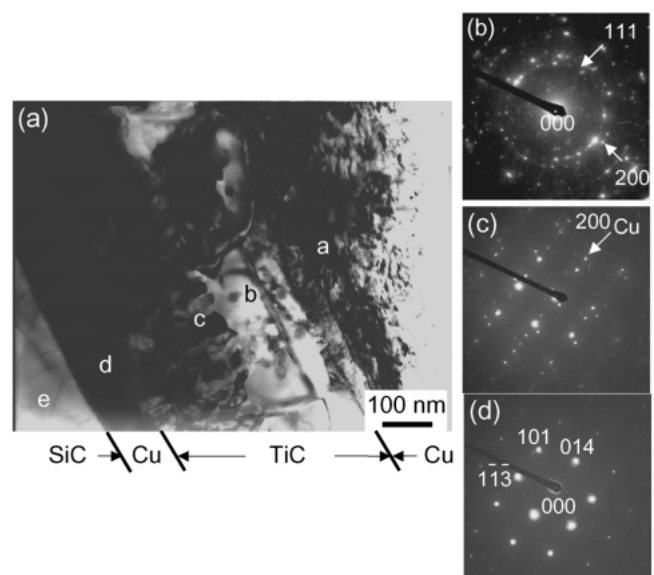


Fig. 3 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded for 3.6 ks at 1123 K with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) SAD pattern from the TiC layer, (c) SAD pattern from the Cu layer, and (d) SAD pattern from the SiC matrix.

による回折図形を Fig. 3(b) に示す. この回折図形を解析した結果, この層は TiC と指数付けできる. さらに Fig. 3(c) に示す SiC 母相に隣接した層からの SAD 図形では, Cu の回折スポットが認められた. また, Fig. 4 に示す EDX 分析結果より, これらの層のうちの SiC 側が Si を固溶した銅固溶体層(以後, Cu 層と略す)であり (Fig. 3(a) に d で示す), Cu 側が TiC 層(同じく b および c で示す)であることがわかる.

さらに別の視野の観察結果を Fig. 5 に示す. Fig. 5(a) に示すように, 厚さ 250~300 nm の反応層が界面に沿って観察された. この界面層の存在する領域について SAD を行っ

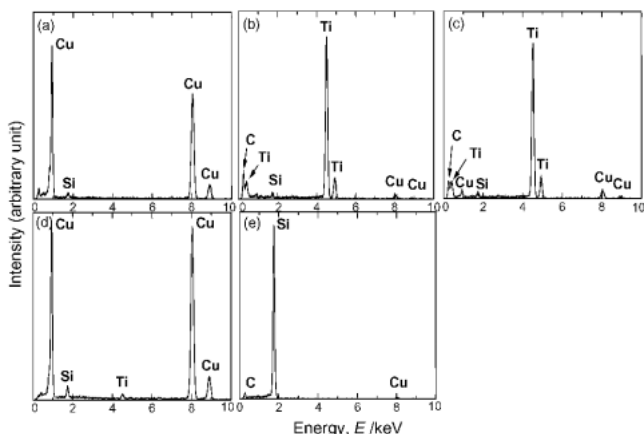


Fig. 4 EDX spectra from spots represented by the corresponding letters in Fig. 3(a).

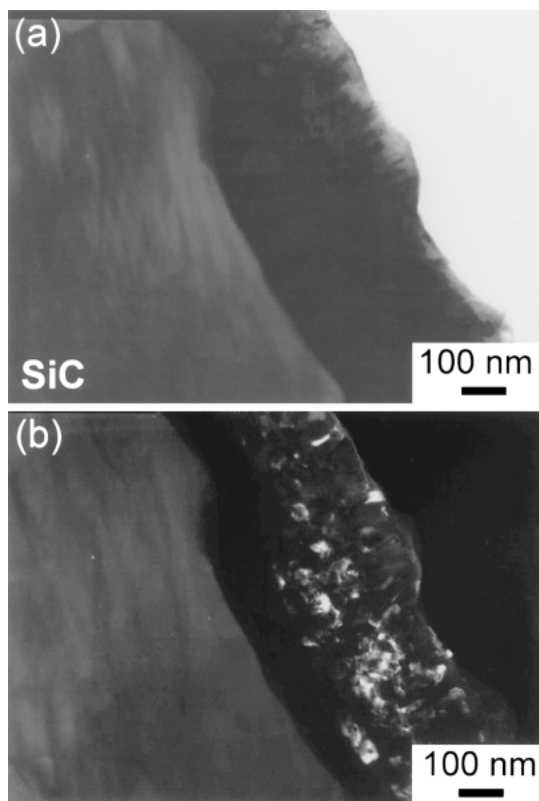


Fig. 5 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded for 3.6 ks at 1123 K with the Ti intermediate layer: (a) bright field image and (b) dark field image.

た結果, この反応層は TiC から成るものと同定できた. Fig. 5(b) に示す暗視野像より, これらの TiC の平均粒径は 30 nm 以下と非常に微細なものであることがわかる. また, この暗視野像より TiC は Cu 母相に隣接して形成しており, SiC 母相には隣接していないことがわかる. また, TiC 層と SiC 母相の間の領域で EDX 分析した結果, 高強度の Cu の特性 X 線が検出できた. このような TiC-Cu 2 重層は, 界面のほぼ全面にわたって観察できた. これらの結果から, Ti インサート金属を用いた場合の界面構造は SiC 母相/Cu 層/TiC 層/Cu 母相となることがわかる.

4. 考 察

本研究において観察した界面構造は, ほぼ全域にわたって, SiC 母相/Cu 層/TiC 層/Cu 母相で構成され, SiC 母相に接するのは Cu 層である. SiC に隣接して Cu 層や銅ケイ化物層など, TiC 以外の反応層が形成するのを観察し, その界面微細組織と接合強さとの関係を調べた報告例がいくつかある¹³⁻¹⁷. 加藤ら¹⁴は, Ag-Cu-Ti 合金ろうと SiC とのろう付界面を観察し, SiC 母相に隣接して Cu 層そして TiC 層, Ti_5Si_3 層を形成している. また Cu 層の形成(厚さ 0.5 μm)によって界面破断し, 継手強さが低下すると報告している. また, SiC と Cu-Ti 合金ろうとの界面を調べた玉井, 奈賀の報告¹⁵によると, 継手強さに対する Cu 層の影響はその厚さに依存し, Cu 層が厚いほど(5 μm 以上)強度が低下する(破断位置は Cu 層の厚さによらず界面)ことが示されている. また, Lee and Lee¹⁶は, Cu-5 at%Ti 合金ろうを用いて SiC 同士の接合を行い, SiC 母相側から, 銅ケイ化物とグラファイトの混合層, TiC と銅ケイ化物の混合層および Ti_5Si_3 となる界面構造を観察により明らかにした. 曲げ試験を行うと, SiC と銅ケイ物との界面で破断している. Nishimoto ら¹³による Ti インサート金属を用いた SiC と Cu との摩擦圧接界面 TEM 観察結果は, 20 nm 以下と非常に薄い Cu 層の形成を確認しているが, この層は継手強さに悪影響を及ぼしておらず, 破断は SiC 中で生じている. また, 熔融銅と SiC との界面反応¹⁷によって形成する組織の観察では, SiC に接して Si 固溶銅層を形成し, その銅母材側にリボン状カーボンが形成すること, またこのカーボンの部分にクラックが入り, この部分の強度が低いことを報告している. しかし, この場合も SiC と銅層との界面の接合強さが特に低いことを示す現象は認められていない. 本研究ではせん断試験を行い, 破断はいずれも界面ではなく SiC 中で生じていた. したがって界面の接合強さはより高いものと推察できる. Nishimoto ら¹³は, 摩擦圧接ではインサート材として用いた Ti の SiC 表面酸化皮膜の除去効果により, SiC と Cu の接合が達成されると報告している. 本研究においてはパルス通電により Ti が SiC 表面酸化皮膜を還元する効果があり, SiC と Cu-Ti 合金の清浄表面同士の接合が達成されることにより, SiC/Cu 界面の接合強さの低下を示さなかったと考えられる.

SiC 母相に隣接して Cu 層が形成することについては, 773 K 以上の温度で Cu により SiC の分解反応が生じうるこ

とが, Nishimoto ら¹⁸⁾により熱力学的な説明がなされている。したがって, 本研究においても SiC の分解反応が進行することにより Cu 層が形成され, Cu 中に固溶できない C は Ti と反応することにより TiC 層を形成したと考えられる。

5. 結 言

Ti インサート金属を用いて炭化ケイ素と無酸素銅とのパルス通電接合を行い, 継手強さおよび界面微細組織を調べることによって, 界面の接合強さに及ぼす Ti インサート金属の効果に関して, 特に界面に形成される反応層に注目して検討を加えた。その結果, SiC と Cu との接合は, Ti インサート金属によって可能となった。したがって, PECS 法によってもセラミックスと金属の接合が可能であることがわかった。また界面構造は, SiC 母相/Cu 層/TiC 層/Cu 母相であった。

本研究の一部は, 平成 14 年度関西大学学術研究助成基金(奨励研究)によって行ったものであり, 記して謝意を表します。また, 実験に協力していただいた戸田義久学士(現: 関西大学大学院)に厚く感謝します。

文 献

- 1) K. Hamada, M. Kureishi, M. Ueda, T. Enjo and K. Ikeuchi: Quarterly Journal of JWS **3**(1985) 483-490.
- 2) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima: J. Mater. Sci. **20**(1985) 3976-3982.
- 3) Y. Nakao, K. Nishimoto K. Saida and K. Katada: Quarterly Journal of JWS **5**(1987) 54-59.
- 4) T. Yano, H. Suematsu and T. Iseki: J. Mater. Sci. **23**(1988) 3362-3366.
- 5) M. Naka, J. C. Feng and J. C. Schuster: Metall. Mater. Trans. A **28A**(1997) 1385-1390.
- 6) C. Iwamoto, H. Ichinose and S. I. Tanaka: Philos. Mag. A **79**(1999) 85-95.
- 7) S. Morozumi: Bull. Japan Inst. Metals **29**(1990) 880-881.
- 8) M. Tokita: J. Soc. Powder Technol. Jpn. **30**(1993) 790-804.
- 9) K. Nishimoto, K. Saida and R. Tsuduki: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 288-297.
- 10) K. Nishimoto, K. Saida and R. Tsuduki: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 756-765.
- 11) O. Ohashi, N. Yamaguchi and Y. Kayanuma: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy **48**(2001) 1000-1005.
- 12) Y. Fukaya, Y. Okumoto, A. Ikuta, H. Kuroki, K. Shinozaki and T. Kobayashi: Quarterly Journal of JWS **19**(2001) 336-344.
- 13) A. Nishimoto, M. Ando, M. Takahashi, M. Aritoshi and K. Ikeuchi: Mater. Trans. JIM **41**(2000) 1636-1645.
- 14) S. Kato, T. Yano and T. Iseki: J. Ceram. Soc. Jpn. **101**(1993) 325-330.
- 15) F. Tamai and M. Naka: Quarterly Journal of JWS **14**(1996) 333-337.
- 16) H.K. Lee and J. Y. Lee: J. Mater. Sci. **31**(1996) 4133-4140.
- 17) K. Saganuma and K. Nogi: J. Japan Inst. Metals **59**(1995) 1292-1298.
- 18) A. Nishimoto, M. Ando, M. Takahashi, M. Aritoshi and K. Ikeuchi: Mater. Trans. JIM **40**(1999) 953-956.