

# 金属/セラミックスの 異材レーザブレージングにおける 活性金属ろう材酸化挙動の解明

瀬知 啓久\*

Y. Sechi

## 1. まえがき

セラミックスは、一般的に高融点で硬い特徴を有し、 様々な分野に用いられている<sup>1)</sup>. 従来から多用されてきた 構造材料や電子部品用途に加え、近年では、ハイブリッド 車や電気自動車のモータ駆動用インバータなどのパワー 半導体用材料として SiC の利用も進んでいる<sup>2)</sup>. さらに、 ダイヤモンドを半導体デバイスとして用いる研究も盛ん に進められている<sup>3)</sup>.

このように、構造用材料に限らず電子デバイスとしても 魅力的な性質を示すセラミックスを、機械的性質や靭性、 加工性に優れた金属材料と接合・一体化することで、その 特徴を活かしつつ、それぞれの素材が単一材料では実現で きないような優れた特性をもつ高機能部材の作製が可能 となる<sup>4,5)</sup>.一方、セラミックスと金属は、脆性・延性や 熱膨張係数、電気伝導性等の性質が大きく異なるため、そ の接合は大変困難である.例えば、その融点の高さから溶 接の適用は困難であり、機械的締結も広範囲への適用は実 現できていない.焼き嵌めや鋳ぐるみ等の手法もあるもの の、適用形状には制限が生じる.

このようなセラミックスと金属の接合方法としては, 一 般にろう付が多用されている.ろう付(ブレージング)法は, 接合する部材(母材)よりも融点の低い合金(ろう)を溶かし て接合材として用いることにより, 母材を溶融することな く, 複数の部材を接合させる方法である.この技術は, 他 の方法では接合困難な材料や形状に適し, 機械的締結より も高精度な接合が可能である.

ろう付を用いてセラミックスと金属を接合するには、金 属とのぬれ性の悪いセラミックス表面を改質する必要が ある<sup>6,7)</sup>.そこで、セラミックス表面をメタライズにより 予め改質し、ぬれ性を改善した後、大気中で使用可能な金 属ろう材を使用する場合が多い.ところが、この方法では 工程が複雑となり、製造コスト増加が問題となっている.



図1 活性ろう付法の模式図

一方,図1に示す活性ろう付法では,Ti等の活性金属 を添加したろう材(活性金属ろう材)を用いることで、ろう 付と表面改質(TiN, TiC などの生成)を同時に行うことがで き、メタライズ工程の省略が可能となる<sup>8)</sup>.一方、この高 い活性故に接合時に存在する酸素との反応も進みやすい. このような活性金属成分は,酸化物の標準生成自由エネル ギー・温度図に見られるように融点付近における酸素分圧 が10-23 Paと非常に低い場合でも酸化が進行し、その制御 は一般に困難である<sup>9)</sup>. 図 2 に Ti の酸化要因の模式図を 示す. このうち, 温度についてはろう材の溶融に融点以上 の温度が必要となることから、制御因子としては、酸素濃 度と高温に曝される時間が挙げられる.従来法では、Ti の酸化抑制に 10-3 Pa 程度の高真空炉や還元雰囲気炉中で の加熱が必要である.特に酸化に弱いダイヤモンドなどの 場合,前述のような真空炉の使用において,長時間の加熱 に曝されることによる材質の劣化(黒鉛化)が懸念される. また,厚膜の界面反応層が形成されることによる接合強度 の低下や,セラミックスと金属の熱膨張係数の差に起因す る大きな残留応力およびこれらに起因する割れの発生な どの問題が顕著となる. そこで、もう一つの大きな要因で ある加熱時間を短くできるろう付プロセスの開発が必要 とされている.

レーザブレージングは,集中熱源であるレーザビームを 加熱源として接合する技術で,乗用車のルーフ部分やトラ ンクリッド部といった金属同士の接合に実用化されてい る<sup>10)</sup>.従来法である大型炉での長時間加熱による炉中ろ う付法<sup>11)</sup>と比較して,局所的な短時間加熱<sup>12-14)</sup>を実現で き,長時間の加熱によって劣化する母材に対するろう付適 用が可能となる特徴を持ち,ろう付プロセスの高度化を実 現できる.



図2 活性ろう付法における Ti 酸化の要因

<sup>\*</sup> 鹿児島県工業技術センター 生産技術部 主任研究員

したがって、セラミックスと金属の接合にレーザブレー ジングを適用することで、Ti の酸化要因に対して高度な 制御が可能となり,母材の材質劣化低減や変形抑制が図ら れ, 接合品質の安定化につながることが想定される.

さらに近年,高純度の c-BN<sup>15)</sup>や単結晶ダイヤモンド等 を工具に用いることで,高精度切削を実用化する動きが活 発となっている.これらの材料は非常に高価であるため、 実用化には多品種少量生産に適したレーザブレージング の適用が求められている.

そこで本研究では、セラミックスと金属の異材レーザブ レージングにおいて,活性金属の酸化防止や良好な接合を 実現する雰囲気中の酸素濃度の上限を明確化するととも に、レーザ加熱環境下での酸化抑制条件の確立をより簡便 な構成の装置を用いて実現し,異材レーザブレージングの 高度化を図ることを目的とした.

## 2. 実験方法

#### 2.1 レーザブレージング装置と酸素濃度測定系の構成

本研究では、レーザを用いた急速加熱中における試料周 辺の酸素濃度と試料付近の温度の双方を正確に計測する ために、加熱チャンバー及び酸素濃度計とその他計測器 (熱電対等)の情報を一元的にデータ収集可能な装置を構 築した.装置外観を図3に示す.

なお, チャンバーの気密については, 10<sup>-1</sup> Pa 程度を実現



図 3 レーザブレージング装置と酸素濃度測定系の 外観



図4 レーザブレージング装置の模式図

## 表1 レーザ照射条件

パルス YAG レーザ 平均出力 (kW)		0.134
パルス YAG レーザ波長 (nm)		1064
CW LD レーザ出力 (kW)		0.02
CWLDレーザ波長 (nm)		808
周波数 (Hz)		100
レーザ走査速度 (mm/s)	(1辺目)	0.6
	(2辺目)	1.0
	(3辺目)	1.0
	(4辺目)	1.0

するとともに雰囲気制御が可能な設計とした. なお、通常 の加熱装置では水冷等を用いた炉体の冷却が必要となっ ているが、このチャンバーでは、レーザによる局所加熱で 試料のみが加熱されるため、チャンバー冷却設備の省略が 可能となり、装置の簡略化を実現している.

図4に、レーザブレージング装置の模式図を示す.供試 材料には、金属材料として超硬合金(ISO 使用分類 K10 相 当材: 93~95WC-4~5Co(mass%))を選択した.これは、 セラミックスとの熱膨張係数差が小さく,残留応力を低減 できるためである. セラミックスとしては, 高純度窒化ホ ウ素(相対密度 82.5%, 純度 99 mass%以上, 5 mm × 5 mm × 3.5 mm t, 以下 h-BN と表記)を使用した. h-BN の選択理 由は以下の通りである.h-BN はセラミックスの中でも金 属とのぬれ性が低い.したがって、h-BN のろう付条件を 見出すことができれば、他のセラミックス材料への応用展 開が円滑に進められるためである.ろう材には、活性金属 ろう材として一般的に用いられる市販の銀ろう材 70.26Ag-28.06Cu-1.68Ti (mass%)を用いた.

基材の超硬合金と窒化ホウ素の間にろう材を挟み、Ar 雰囲気中で表1の条件にてろう付を行い, 試料を作製した. 試料作製は、図5に示す手順にて実施した. 今回新たに試 みる,真空排気を行わずに純度 99.999 %(5N)の Ar ガスを 1~10 L/min でフローさせてからレーザブレージングを 行った場合(6条件)と、比較条件として、これまでの研究 <sup>16,17)</sup>で確立された条件である, ロータリーポンプを用いて 10<sup>-1</sup> Pa オーダーまで真空排気を行った後に純度



図5 試料作製手順

99.999 %(5N)の Ar ガスを置換するサイクルを3回繰り返 した後, Ar ガスをフローさせてレーザブレージングを 行った場合(1条件)の,計7条件を用いた.なお,チャン バー内容積は145 mL とコンパクトなものである.レーザ 光は透明石英ガラス板を通して超硬合金基板に対して85° の角度で照射し,チャンバーを載せた X-Y ステージを駆 動することにより h-BN の周囲を一周するように行った. なお,レーザ光のデフォーカス径は1.63 mm (w(z) = 1.63 mm (1/e<sup>2</sup>))とした.酸素濃度については,チャンバーから の流出ガスを低濃度ジルコニア式酸素濃度計(横河電機株 式会社製 OX400)により測定した.測定に際しては,酸素 濃度計の仕様上,チャンバー内の圧力が大気圧に到達した 時点から測定を開始した.

#### 2.2 作製試料の評価

作製した試料について,外観観察ならびに EPMA(日本 電子株式会社製 JXA-8230)による断面の元素分析を行っ た.断面観察用のため,試料の一部を低速ダイヤモンド切 断砥石で水冷しながら切断し,冷間硬化樹脂に埋込後,エ メリー紙#120~#800 による研磨加工を施し,最終的に 1 µm ダイヤモンド粒子を用いてバフ研磨加工を行い,観察 用試料を作製した.接合界面の密着性評価には,超音波顕 微鏡(日立建機ファインテック株式会社製 HSAM220)を用 い,せん断強度測定には,材料試験機(株式会社島津製作 所製 AGS-5kNB)を用いた.接合面積によるせん断強度へ の影響を防ぐため,せん断試験で得られた応力値を上述の 超音波顕微鏡を用いて測定した接合部面積で割った値を せん断強度とした.

### 3. 実験結果及び考察

図 6 に加熱の際の代表的な超硬合金裏面温度プロファ イルを示す.温度上昇は、1辺目の加熱開始時から4辺目





の加熱終了時までほぼ一定の傾きで上昇した.予備排気あ り・Ar 流量 5 L/min の場合,加熱終了時の最高温度は約 970K である. この値は熱電対での基板裏面の測定温度で あるため、実際の基板上面の温度は一次元の温度近似を 行った場合, 150~200K 高いものと考えられ, 溶融状況か らもろう材の溶融温度(1063K)を上回っていることを確認 している.予備排気なし・Ar ガス流量 10 L/min の場合, ガス流量の増加による試料冷却効果の影響で最高温度は 約70K程度低くなっているものの,同じくろう材の溶融 を確認した. すなわち, 最もガス流量が多い条件において も十分に加熱が可能であることを確認できた.予備排気な し・Ar ガス流量1L/min の場合,ガス流量が少ないことに 起因して試料冷却効果が減少することから, 基板裏面の最 高温度は1,000K程度となった.いずれの条件においても, 基板上面温度はろう材の使用温度範囲内となっており,極 端な過昇温とはなっていない.

冷却速度に関しては,加熱終了後25秒ほどで673 Kに まで温度が低下し,加熱終了後110秒で400 K以下まで冷 却された.したがって,加熱の際に試料が高温に曝される 時間は,従来の炉中ろう付(数十分~1時間)と比較して非 常に短時間となっている.

図7に、加熱前のチャンバー内酸素濃度測定結果を示す. いずれの条件においても、時間経過と共に酸素濃度は低減 した.この低減傾向はガス置換によるタンク内ガス濃度分 布モデル<sup>18)</sup>と同様の傾向を示した.Arガス流量が1L/min ~3 L/minの場合,バルブ操作等に起因するバラツキ要因 の影響が考えられるガスフロー直後を除き,100秒経過後 はほぼ同様の酸素濃度低減傾向を示した.一方,Arガス 流量が4L/min~10L/minの場合,酸素濃度はガス流量の 増加と共に低減傾向を示した.これらの結果から,酸素濃 度の低減には、ガス流量による閾値が存在することが分か る.この閾値には、残留酸素の吸着に影響すると考えられ







図8 作製試料の外観とAr 流量/予備排気有無の影響比較

る,装置の内面積や試料の密度(セラミックスの開気孔からの残留酸素の放出)等が影響するものと考えられる.

筆者らのこれまでの研究<sup>16,17</sup>において加熱を開始した
180秒付近で比較した場合,Arガス流量1L/minの場合の
酸素濃度は,33 ppm以上となった.Arガス流量を5L/min まで増加させた条件では10 ppmとなり,さらに10L/min とした場合は3.8 ppmまで低減した.この値は,真空排気 後Arガス流量5L/minとした比較条件における値(1.8 ppm)に近い酸素濃度となった.

図 8 に,作製試料の外観と Ar 流量/予備排気有無の影響 比較を示す. いずれの試料も Ar ガスフロー開始後 180 秒 後に加熱を開始している. a)に示す予備排気なし・Ar 流 量 1 L/min の場合,ろう材のフィレット部分が酸化して いることが確認できた. 一方,b)~d)に示す予備排気な し・Ar 流量 5 L/min, 10 L/min および予備排気あり・5 L/min の場合 <sup>10</sup>には,接合界面からはみ出したろう材表 面に明確な酸化は見られなかった.したがって,今回の実 験結果におけるレーザブレージング中の Ti の酸化閾値は 10 ppm ~30 ppm の間に存在すると推定される.これらの 結果は,図 7 の酸素濃度測定結果と一致する.

さらにこれらの結果は、Al 製ラジエータのろう付等に 多用される Nocolok ろう付に用いられる雰囲気中の残留 酸素濃度の上限(20~25 ppm)<sup>19,20)</sup>とも良い一致を示す. 酸 化物の標準生成自由エネルギー・温度図<sup>9</sup>で比較すると、 室温~ろう付温度付近でのAlと酸素との反応性はTiより も高い. Nocolok ろう付は N<sub>2</sub>雰囲気中で実施されており、 本研究におけるろう付温度や加熱時間等は Nocolok ろう 付と異なるものの、今回の実験結果におけるレーザブレー ジング中の Ti の酸化挙動と残留酸素濃度上限との相関は 同様の傾向を示すことが明らかとなった.

図7および8の結果を踏まえ,ろう付試料の断面観察を 行い,ろう材表層部および内部のTi酸化の有無について 元素分析を行った.

図9に予備排気なし・Arガス流量1L/minで作製した試 料の Ag-Cu-Ti ろう材表層部の断面観察・面分析結果を示 す.この試料を作製した際の加熱開始時の残留酸素濃度は 33 ppm である. a)は SEM 像, b), c), e)及び f)はそれぞれ, O, Ag, Ti および Cu の各元素の EPMA 元素分析結果である. d)に試料の切断部位を示す.なお,a)の上部の冷間硬化樹 脂とろう材の間には、硬化時に発生した収縮によりすき間 が発生しており、ろう材表層部分には冷間硬化樹脂は付着 していない.ろう材表面には、b)に示すように酸素が存在 し、その分布はd)に示すTiと重なっていることが分かる. 上述の理由により、ろう材表層から検出される酸素は、冷 間硬化樹脂由来のものではないと考えられる.したがって, ろう材表層に厚さ2μm程度のTiの酸化物が生成している ことが分かった. また, Ti はろう材表層のみに存在して おり,ろう材母相中に Ti は見られない.このことから, 溶融したろう材に含まれる Ti の酸化は短時間で進行し, 未反応の Ti はほとんど存在しないものと推察される.

図 10 に予備排気なし・Ar ガス流量 10 L/min で作製した h-BN/Ag-Cu-Ti ろう材界面の断面観察・面分析結果を示



図9 Ar ガス流量1L/min・予備排気なしの条件にて作製 した試料のAg-Cu-Tiろう材表層部断面観察・面分 析結果



 図 10 Ar ガス流量 10 L/min・予備排気なし の条件で作 製した h-BN/Ag-Cu-Ti ろう材界面の断面観察・ 面分析結果





す.この試料を作製した際の残留酸素濃度は3.8 ppm であ る. a)は SEM 像, b)~f)はそれぞれ O, Ag, Ti, N および Cu の各元素の EPMA 元素分析結果である. a)の左上が h-BN、 下部の白色を呈している部分が Ag-Cu-Ti ろう材である. 冷間硬化樹脂硬化の際に発生した収縮により,ろう材との 間にはすき間が発生している.この表面は、ろう材溶融時 にチャンバー内部の残留酸素を含む Ar に接している部分 である.b)から,酸素の分布は樹脂成分の領域にのみ見ら れ、ろう材表面には明瞭な酸化は確認できなかった.これ は、上述のように冷間硬化樹脂とろう材の間にすき間があ ることからも裏付けられる. c)と f)に示される Ag と Cu はろう材の主成分を構成しており,共晶組織として分布し ていた. e)に示される N は h-BN の領域に分布していた. d)に示される Ti のほとんどは、h-BN と Ag-Cu-Ti ろう材 界面に分布しており、同界面にて N と分布が重なってい ることが確認された.これは、レーザブレージング中に Ti-Nの反応層が形成されたことを示す<sup>21)</sup>.反応に寄与し なかった Ti については, d)と f)の分布のようにろう材母 相中の Cu と反応し、Cu-Ti の金属間化合物として分布し ているものと推察される<sup>10</sup>. また, b)及び d)の分布からは, TiとOの分布に重なりは確認されなかった.このことか ら,予備排気なし・Ar ガス流量 10 L/min にて作製された 試料のろう材表面における酸化層の存在は確認されない ことが明らかとなった.

図9と図10の結果を比較すると、加熱時のAr雰囲気中 の残留酸素のppmオーダーの違いが、レーザを熱源とし た短時間加熱においてもろう材の酸化挙動に大きく影響 することが分かった.過去の研究事例では、Ar雰囲気中 の残留酸素濃度が3 ppmの条件下で長時間加熱を行った 場合,ろう材の酸化による重量増が確認されたとの報告が ある<sup>22)</sup>. 今回の場合,残留酸素濃度が3.8 ppmの場合でも ろう材の酸化は確認できなかった.この違いは,ろう材の 酸化が顕著に進行する高温に曝される時間の違いによる ものと考えられる.レーザブレージングの場合,ろう材の 溶融温度以上に加熱されるのは数秒程度に限定されるた め,数 ppm 程度の残留酸素濃度では,ろう材中に含まれ る Ti の酸化がほとんど進行しないことに起因すると推察 される.

これまでの結果を踏まえ,最も残留酸素濃度の低い条件 である, (A)予備排気あり・Ar ガス流量 5 L/min と,予備 排気を行わないグループの中で最も残留酸素濃度の低い 条件となった,(B)予備排気なし・Ar ガス流量 10 L/min の 2条件について、超音波顕微鏡による界面の密着性評価を 行うと共に、それぞれの条件におけるせん断強度測定を 行った. 結果を図 11 に示す. a), d)が試料外観, b), e)が超 音波顕微鏡観察結果, c), f)がせん断強度のワイブルプロッ トである. b), e)の中央黒色部が, 溶融した Ag-Cu-Ti ろう 材である. (A), (B)いずれの条件においても, 接合界面に 大きな欠陥は見られなかった <sup>17)</sup>. せん断試験を実施した ところ,いずれの試料も接合界面に近い h-BN 側で破断が 発生した. せん断強度のワイブルプロットは, (A), (B)い ずれの条件でも直線的な分布を示しており、単一の破壊 モードを示すことが推察される. 平均せん断強度 µ は(A) が 6.5 MPa, (B)が 8.0 MPa であった. セラミックスとして 用いた h-BN 自体の強度ばらつきがあること <sup>15)</sup>を考慮す ると、得られたせん断強度の差は、ばらつきの範囲内であ ると考えられる.

## 4. まとめ

内容積145 mLの小型チャンバーを用いたセラミックス と金属の異材レーザブレージングにおいて,酸素濃度測定 を実施した.波長分散型検出器を有する EPMA を用い, ろう材中に活性成分として含まれる Ti の酸化に関し, Ar ガス流量や予備排気の有無についての影響を明確にした. 詳細を以下に記す.

- Ar 雰囲気中の残留酸素濃度が 33 ppm において, Ag-Cu-Ti ろう材中の活性成分である Ti の酸化が観 察された.このときの Ar フロー条件は、予備排気な し・Ar 流量 1 L/min であった.
- (2) Ar 雰囲気中の残留酸素濃度が 10 ppm まで低下すると、Ag-Cu-Ti ろう材中の活性成分である Ti の酸化は確認されなかった.このときの Ar フロー条件は、予備排気なし・Ar 流量 5 L/min であった.
- (3) Ar フロー条件を 10 L/min まで増加させると、予備排 気を行わない場合であっても、雰囲気中の残留酸素 濃度が 3.8 ppm まで低下した.この値は、従来得ら れていた予備排気あり・Ar 流量 5 L/min の場合と同 等の値である.このときの平均せん断強度 μ は 8.0 MPa であり、破壊は接合界面近傍の h-BN 側で発生 した.
- (4) 不活性ガスである Ar の流量を制御することで残留 酸素濃度の低減が可能となり、活性成分である Ti の 酸化が抑制された。真空排気工程を省略した条件で あっても、Ag-Cu-Ti 活性金属ろう材を用いた h-BN と超硬合金のレーザブレージングにおいて、十分な 接合強度を得られることが明らかとなった。

本研究で用いたような内容積の小さなチャンバーであ れば,活性材の酸化防止に必要となる不活性ガスの使用量 も抑制可能となるため,上述の手法を用いることで,より 経済的な接合が実現できる.

現在,汎用のレーザ加工機等を用い,より簡便な接合プロセスの構築を図り,レーザブレージング技術のさらなる 高度化を実現すべく,研究開発を進めているところである.

#### 謝 辞

本研究の一部は,大阪大学接合科学研究所「接合科学共 同利用・共同研究拠点」制度に係る共同研究の一環として 行われました.この場を借りて御礼申し上げます.また, 公益財団法人天田財団からの一般研究開発助成により実 施した研究に基づいていることを付記するとともに,同財 団に深く感謝致します.

## 参考文献

- 1) 佐久間 健人:セラミックス材料学,海文堂 (1990).
- 2) 矢野経済研究所 編:パワー半導体の世界市場に関する 調査結果 2014, 矢野経済研究所(2014).
- H. Yamada: Journal of Plasma and Fusion Research, 90-2 (2014), 152.
- 岩本 信也, 宗宮 重行 編: 金属とセラミックスの接合, 内田老鶴圃 (1990).
- 5) 柴柳 敏哉:溶接学会誌, 79-7 (2010), 27.
- Y. Nakao, K. Nishimoto and K. Saida: ISIJ International, 30-12 (1990), 1142.
- J. Watanabe, N. Ohtake and M. Yoshikawa: Journal of the Japan Society for Precision Engineering, 58-5 (1992), 797.
- H. Mizuhara and E. Huebel: Welding Journal, 65-10 (1986), 43.
- J. F. Elliott, M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I (1960), Addison-Wesley.
- 10) 荒賀靖:溶接技術, 63-2 (2015), 85.
- 11) 福島 明:溶接学会誌, 76-1 (2007), 26.
- 12) C. E. Witherell and T. J. Ramos: Welding Journal, 59-10 (1980), 267.S.
- J. Felba, K.P. Friedel, P. Krull, I. L. Pobol and H. Wohlfahrt: Vacuum, 62 (2001), 171.
- K. Saida, W. Song and K. Nishimoto: Materials Science Forum, 539/543 (2007), 4053.
- R. H. Biddulph: Proceedings of the 1st European Symposium on Engineering Ceramics, (1985), 45.
- Y. Sechi, T. Tsumura and K. Nakata: Materials & Design, 31 (2010), 2071.
- Y. Sechi, K. Nagatsuka, K. Nakata: Journal of Physics Conference Series, 379 (2012), 012048.
- N. Fukuchi and J. Suhara: Journal of the Society of Naval Architects of Japan, 1978 (1978), 296.
- M. Komura, T. Yoshikawa and K. Matsumoto: The Bulletin of Institute of Technologists, 3 (2012), 31.
- 20) K. Kanda, K. Watanabe, Y. Yanagawa: JP Patent 5845189.
- A. K. Chattopadhyay and H. E. Hintermann: Journal of Materials Science, 28 (1993), 5887.
- A. J. Moorhead and H. Kim: Journal of Materials Science, 26 (1991), 4067.