

金属／セラミックスの異材レーザーブレイジングにおける 活性金属ろう材酸化挙動の解明

鹿児島県工業技術センター 生産技術部
主任研究員 瀬知 啓久
(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014213)

キーワード：レーザーブレイジング，活性金属ろう材，酸素濃度

1. 研究の目的と背景

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。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²⁾。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³⁾。

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、機械的性質や靱性、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^{4,5)}。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。焼き嵌めや鑄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(ブレイジング)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、母材を熔融することなく、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^{6,7)}。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。

一方、図 1 に示す活性ろう付法では、Ti 等の活性金属

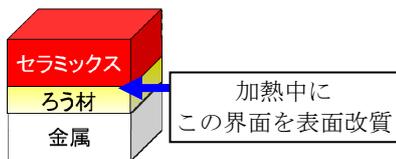


図 1 活性ろう付法の模式図

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⁸⁾。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。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⁹⁾。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熔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。

レーザーブレイジングは、集中熱源であるレーザー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¹⁰⁾。従来法である大型炉での長時間加熱により炉中ろう付法¹¹⁾と比較して、局所的な短時間加熱¹²⁻¹⁴⁾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つ。

したがって、セラミックスと金属の接合にレーザーブレイ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

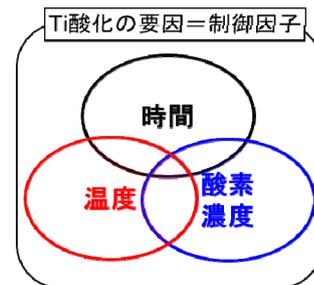


図 2 活性ろう付法における Ti 酸化の要因

れ、接合品質の安定化につながる事が想定される。

さらに近年、高純度の c-BN¹⁹⁾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イ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イジングにおいて、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目指して、より簡便な装置を用いて実現することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 レーザブレイジング雰囲気の酸素濃度測定システムの構築

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、酸素センサーを組み込んだ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)の情報を一元的に測定するシステムを構築した。システム外観を図3に示す。なお、チャンバーの気密について、 10^{-1} Pa 程度を保つように雰囲気制御が可能な設計とした。なお、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可能なこと



図3 レーザブレイジング雰囲気の酸素濃度測定システムの外観

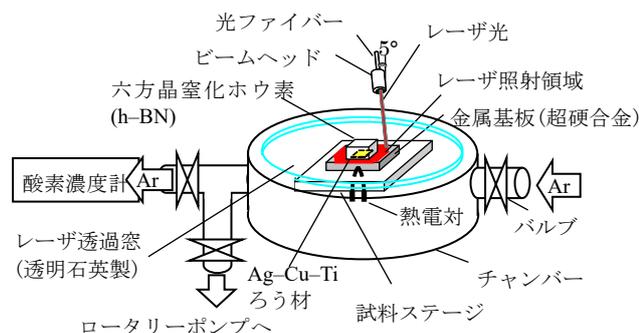


図4 レーザブレイジング装置の模式図

から、水冷等によるチャンバー冷却設備を省略することが可能となっている。

図4に、試料作製の模式図を示す。供試材料には、超硬合金として ISO 使用分類 K10 相当材 93~95WC-4~5Co (mass%)を、窒化ホウ素として高純度 h-BN(相対密度 82.5%, 純度 99 mass%以上, 5 mm × 5 mm × 3.5 mm t)を使用した。ろう材は、活性金属ろう材として一般的に用いられる銀ろう材 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。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/e²))とした。試料作製は、図5に示す手順にて実施した。ロータリーポンプを用いて 10^{-1} Pa オーダーまで真空排気を行った後に純度 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イジングを行った場合と、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イジングを行った場合の計 7 条件を用いた。なお、チャンバー内容積は 145 mL である。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。なお、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。

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
CW LD レーザ波長 (nm)	808
周波数 (Hz)	100
	(1 辺目) 0.6
レーザ走査速度 (mm/s)	(2 辺目) 1.0
	(3 辺目) 1.0
	(4 辺目) 1.0

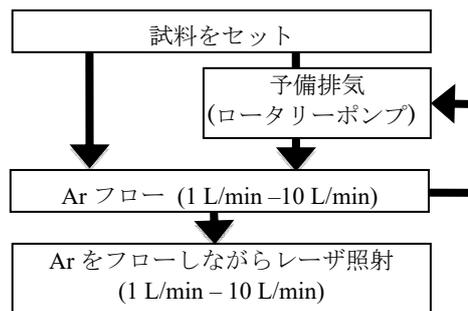


図5 試料作製手順

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)によるろう材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

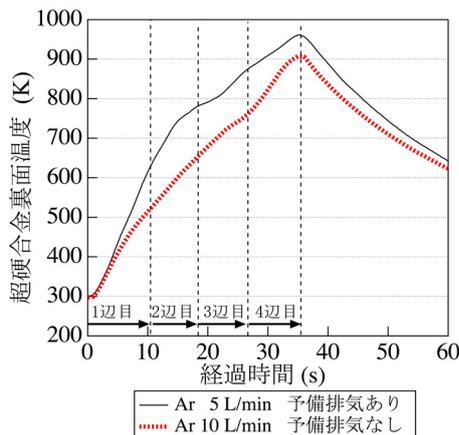


図 6 レーザ加熱中の超合金基板裏側の温度プロファイル

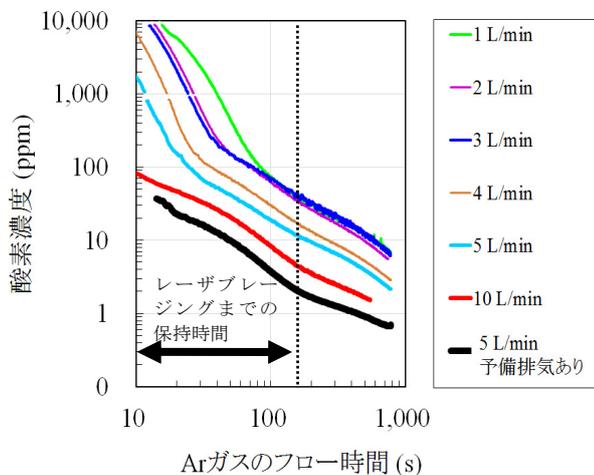


図 7 チャンバー内酸素濃度測定結果

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、熔融状況からもろう材の熔融温度(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 70 K 程度低くなっているものの、同じろう材の熔融を確認しており、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している。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 100 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、加熱前のチャンパ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¹⁶⁾と同様の傾向を示した。Ar ガス流量が 1 L/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 4 L/min～10 L/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、装置の内面積や試料の密度(セラミックスの相対密度が低い場合には、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^{17, 18)}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 1 L/min の場合の酸素濃度は、33 ppm 以上となった。Ar ガス流量を 5 L/min まで増加させた条件では 10 ppm となり、さらに 10 L/min

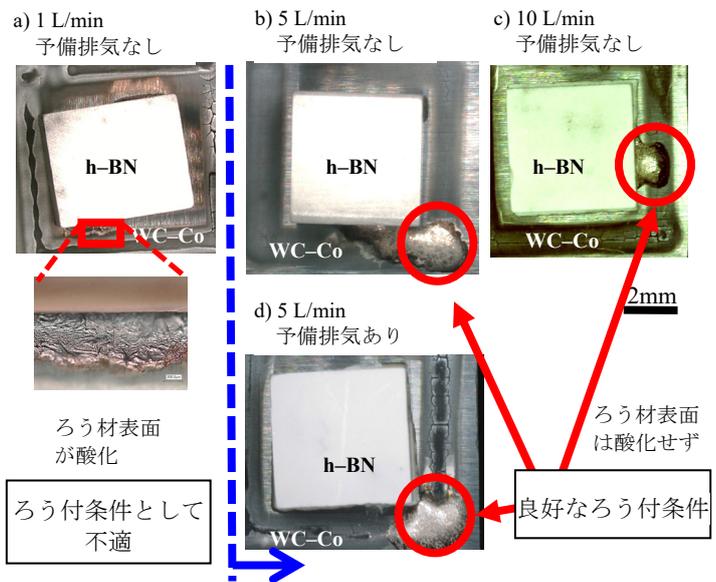


図 8 作製試料の外観と Ar 流量/予備排気有無の影響比較

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 5 L/min とした条件である 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 および予備排気後 5 L/min の場合¹⁷⁾ 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イジング中の 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、Al 製ラジエータのろう付等に多用される Nocolok ろう付に用いる雰囲気中の残留酸素濃度の上限(20~25ppm)^{19, 20)}とも良い一致を示す。Nocolok ろう付は N₂ 雰囲気中で実施され、室温~ろう付温度付近での酸素との反応性は Ti よりも高い。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イジング中の Ti の酸化挙動は、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、ろう材内部の Ti 酸化の有無について確認を行った。

図 9 に予備排気なし・Ar ガス流量 1 L/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。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いる。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。この結果から、ろう材表面に厚さ 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、熔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。この樹脂側の表面は、ろう材熔融時にチャンパ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、レーザブレイジング中に Ti-N の反応層が形成されたことを示す²¹⁾。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¹⁷⁾。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²²⁾。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

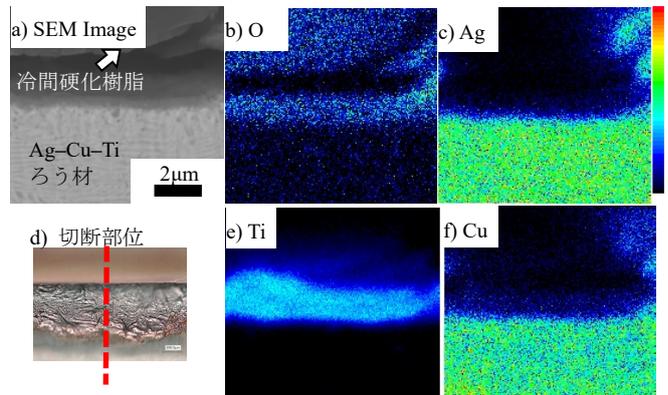


図 9 Ar ガス流量 1 L/min ・予備排気なし の条件にて作製した試料の Ag-Cu-Ti ろう材表層部断面観察・面分析結果

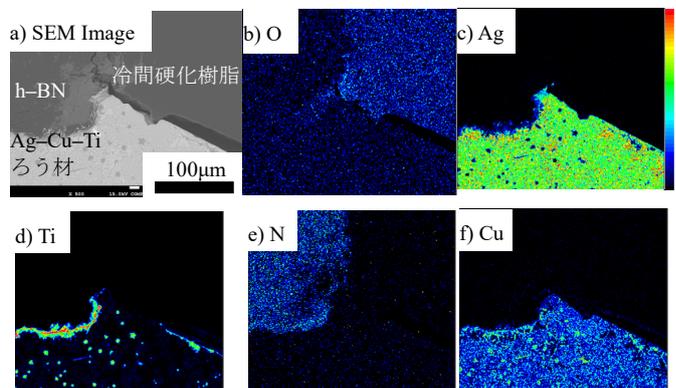


図 10 Ar ガス流量 10 L/min ・予備排気なし の条件で作製した h-BN/Ag-Cu-Ti ろう材界面の断面観察・面分析結果

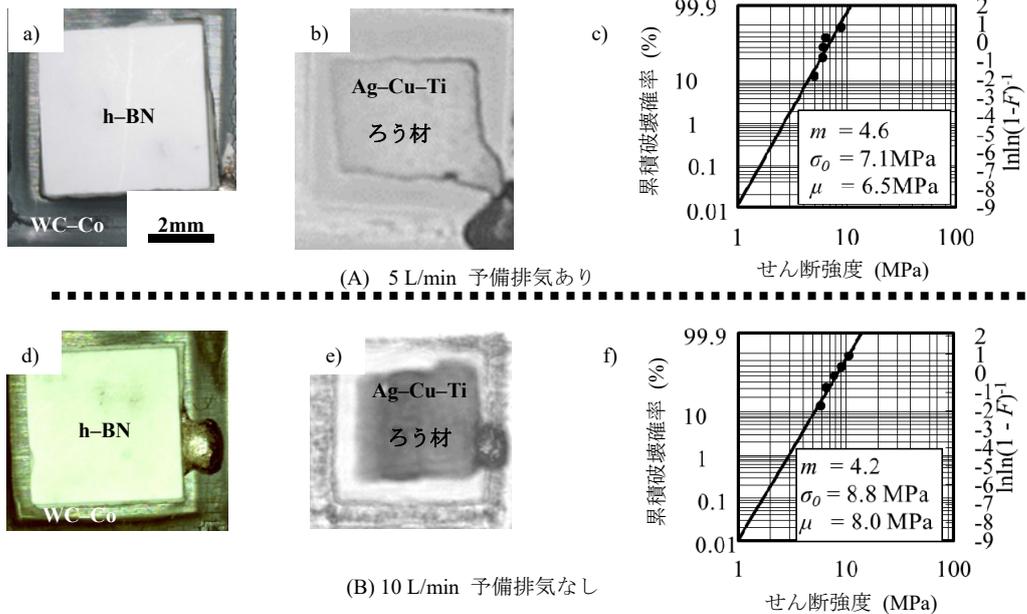


図 11 作製した試料の超音波顕微鏡による界面の密着性評価とせん断強度のワイブルプロット
 (A) Ar ガス流量 5 L/min・予備排気あり (B) Ar ガス流量 10 L/min・予備排気なし

ものと考えられる。レーザブレイジングの場合、ろう材の熔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、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、熔融した 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¹⁸⁾。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¹⁵⁾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。

これらの結果から、Ti を活性材として含む Ag-Cu-Ti ろう材を使用したセラミックスと金属の異材レーザブレイジングにおいて、真空排気工程を省略した場合であっても、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であることが明らかとなった。現在、汎用の CO₂ レーザ加工機等を用い、さらに簡便な接合プロセ

スの構築を図るべく、研究を進めているところである。

4. 結論

内容積 145mL の小型チャンパーを用いたセラミックスと金属の異材レーザブレイジングにおいて、酸素濃度測定システムを構築した。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。

- (1) 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、真空排気工程を省略した条件であっても、セラミックスである h-BN と金属である超硬合金に対して、Ag-Cu-Ti 活性金属ろう材を用いたレーザブレイジングにおいて、十分な接合強度を得られることが明らかとなった。

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).
- 3) H. Yamada: *Journal of Plasma and Fusion Research*, 90-2 (2014), 152.
- 4) 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.
- 6) Y. Nakao, K. Nishimoto and K. Saida: *ISIJ International*, 30-12 (1990), 1142.
- 7) J. Watanabe, N. Ohtake and M. Yoshikawa: *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, 58-5 (1992), 797.
- 8) H. Mizuhara and E. Huebel: *Welding Journal*, 65-10 (1986), 43.
- 9) 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.
- 13) J. Felba, K.P. Friedel, P. Krull, I. L. Pobol and H. Wohlfahrt: *Vacuum*, 62 (2001), 171.
- 14) K. Saida, W. Song and K. Nishimoto: *Materials Science Forum*, 539/543 (2007), 4053.
- 15) R. H. Biddulph: *Proceedings of the 1st European Symposium on Engineering Ceramics*, (1985), 45.
- 16) N. Fukuchi and J. Suhara: *Journal of the Society of Naval Architects of Japan*, 1978 (1978), 296.
- 17) Y. Sechi, T. Tsumura and K. Nakata: *Materials & Design*, 31 (2010), 2071.
- 18) Y. Sechi, K. Nagatsuka, K. Nakata: *Journal of Physics Conference Series*, 379 (2012), 012048.
- 19) 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.
- 21) A. K. Chattopadhyay and H. E. Hintermann: *Journal of Materials Science*, 28 (1993), 5887.
- 22) A. J. Moorhead and H. Kim: *Journal of Materials Science*, 26 (1991), 4067.