

# 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急速加熱冷却条件下での溶融挙動の明確化ならびに凝固時の組織制御

鹿児島県工業技術センター 生産技術部  
研究専門員 瀬知 啓久  
(2018 年度一般研究開発助成 AF-2018213-B2)

キーワード：レーザーブレイジング，溶融挙動，組織制御

## 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するとともに優れた電気特性を示すものもあり、工具や耐磨耗性が必要な部品、コンデンサや圧電素子等の様々な分野に用いられている<sup>1)</sup>。近年では、ハイブリッド車や電気自動車、鉄道車両等のモータ駆動用インバータなどのパワー半導体デバイスとして炭化ケイ素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<sup>3)</sup>、機能性に優れたセラミックスと加工性や放熱特性、コスト面に優れた金属の接合手法の確立が求められている。

一方、セラミックスと金属は、脆性・延性や融点、熱膨張係数、電気伝導性等の性質が大きく異なることから、一般的な溶融溶接は困難であり、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、その適用形状には制限が生じる。これらの理由から、セラミックスと金属の接合には一般にろう付（ブレイジング）が多用されている。

ろう付法は、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ぬれやすい状態に改質する必要がある<sup>4,5)</sup>。表面改質手法のうち、ろう材中に含まれる Ti などの活性金属成分でろう付と表面改質を同時に行う活性ろう付法（図 1）は、セラミックスの表面改質と同時にろう付を実現出来ることから、メタライズなどの前処理工程が不要でコストダウンに寄与できる。

しかしながら従来の活性ろう付法では、ろう材中に含まれる Ti などの活性金属成分の酸化を防ぐために、 $10^{-3}$ Pa 以下の真空中または高純度不活性/還元性ガス雰囲気が必要

条件となっている。現在、工具製造等に用いられる異材接合には高真空を用いた真空炉中での長時間加熱／冷却が行われているが、長時間の加熱に起因する材質の劣化や、残留応力の発生等が懸念されている。

また、接合に用いられる市販の活性金属ろう材については、現在のところ加熱冷却に時間を要する従来の炉中ろう付を想定したものが提供されているのみである。加えて、固相線と液相線が離れた組成でゆっくり加熱冷却した場合には“溶け分かれ”（注：加熱時に半溶融状態となった際、固相と液相が分離して液相のみぬれ拡がり、空隙等の接合欠陥の発生要因となる現象）の発生が懸念される。

この課題に対し、筆者らは局所的かつ短時間に加熱するために金属に対して高い吸収率を有するレーザーを熱源に用いたレーザーブレイジングを研究開発している<sup>6)</sup>。これまでに、 $10^{-1}$ Pa 程度の低真空排気を伴う Ar ガス置換を用いたチャンパー中での接合（ろう付）により、接合時の母材の材質劣化が抑制可能なことを確認している。

レーザーブレイジングは昇温速度が速く、短時間でろう材が完全溶融するため“溶け分かれ”が発生しにくく、従来は利用が困難であった材料組成の活用が可能となる。また、高温保持時間が短いことから、金属間化合物の生成抑制や活性金属成分の過剰添加が不要になるなどの利点が生まれる。一方、ろう材組織には溶融時の保持時間や冷却条件によって差異が生じ、接合部の強度に影響することが想定される。そのため、レーザーブレイジング時の各種活性金属ろう材の溶融挙動や凝固時の組織制御が求められている。

そこで本研究では、レーザー急速加熱による活性金属ろう材の溶融挙動の明確化ならびに冷却過程の制御によるろう材組織の制御を行い、ろう材組成と凝固組織の相関を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置の概要

図 2 に、実験装置の模式図を示す。供試材料には、セラミックスとして窒化ケイ素（ $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.32\text{ mm t}$ ,  $R_a = 0.54\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用し、ろう材として、Ag-Cu 共晶ろう材（72 mass% Ag-28 mass% Cu）の Ag の一部を In で置換し融点を低下させた Ag-Cu-In-Ti ろう材（58.8 mass% Ag-27.4 mass% Cu-12.6 mass% In-1.21 mass% Ti; No.1）ならびに Ag-Cu 共晶ろう材に活性金属成分として Ti を添加したる

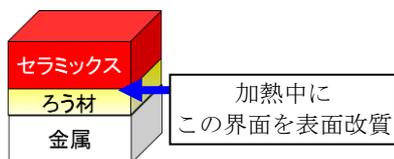


図 1 活性ろう付法の模式図

ろう材 (No. 2~5) を用いた。ろう材組成を表 1 に示す。いずれも 0.1mm t の溶製材である。窒化ケイ素基板は、レーザー導光用の穴を有する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製の試料ステージ上に設置した。レーザー光源には、村谷機械製作所製半導体レーザー (FAM-MBDL-150-WF) を用いた。真空ポンプによりチャンパー (内容積 27.5 L) 内を 2 Pa 未満まで排気し、3N グレードの Ar ガス置換を 3 回行った後にガス流量 5 L/min で表 2 の照射条件にて基板裏側からレーザー加熱を行った。

表 1 使用したろう材組成

No.	Ag	Cu	In	Ti	融点(°C)
1	58.8	27.4	12.6	1.21	710
2	71.5	28.1		0.41	780
3	71.2	27.9		0.85	
4	70.3	28.1		1.68	
5	69.6	27.6		2.80	

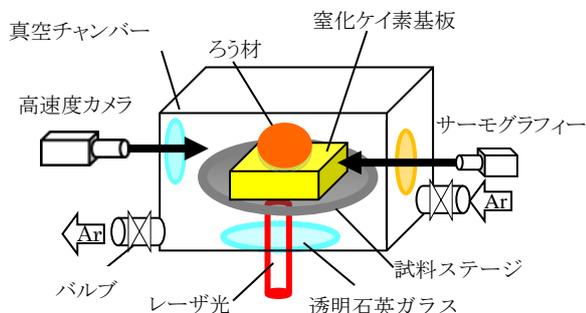


図 2 実験装置模式図

表 2 レーザ照射条件

CW レーザ出力 (W)	30~40
波長 (nm)	915
ビーム径 (mm)	3
雰囲気	Ar

ろう材の形状観察はチャンパー側面に設けた透過窓を通し、高速度カメラならびに赤外線サーモグラフィカメラ (FLIR 製 T1050sc) を用いて行った。温度測定は K 熱電対を用いた窒化ケイ素基板上面の直接測定と、赤外線サーモグラフィカメラによる非接触測定を併用した。

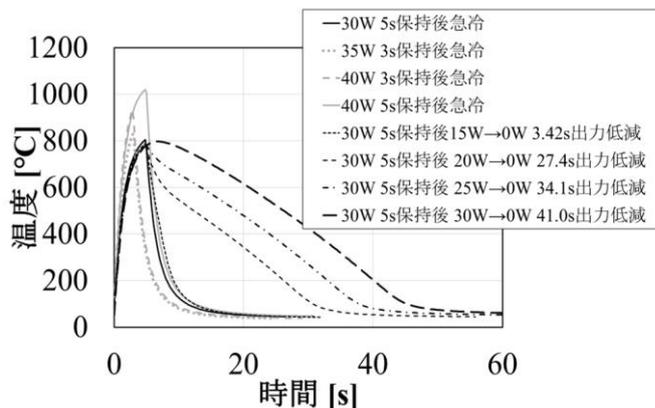
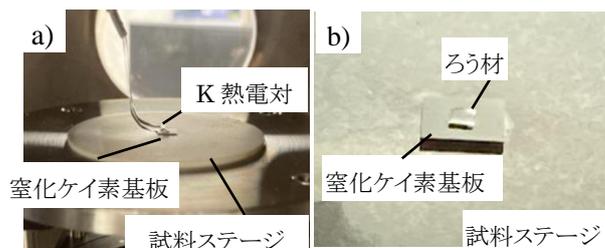
## 2・2 作製試料の評価

作製した試料について、外観観察ならびに電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer, 以下 EPMA; 日本電子製 JXA-8230) による試料断面の元素分析を行った。作製した試料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にエメリー紙 #120~#4000 による研磨加工を施し、最終的に 0.3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を用いてバフ研磨加工を行って断面観察用試料を作製した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3・1 冷却過程の制御によるろう材組織の制御

図 3 a) に加熱の際の K 熱電対による窒化ケイ素基板上



a) 温度測定状況 b) ろう材セット状況  
c) 温度測定プロファイル

図 3 温度測定状況と温度測定プロファイル

面の温度測定状況, b) にろう材セット状況, c) に温度測定プロファイルを示す。

図 3 a) と b) に示すように、窒化ケイ素基板上面にセットしたろう材部分に相当する位置の温度を K 熱電対にて測定した。なお、温度測定はろう材を載せない状態で実施した。c) に示す温度測定プロファイルから、レーザー出力を上げることで、最高到達温度が上昇することを確認した。レーザー出力 30W の場合、5 秒保持で 785°C に到達し、40W 3 秒とすることで 935°C に到達した。さらに保持時間を 5 秒とした場合、1021°C まで加熱された。最高温度到達後にレーザー出力を OFF にした場合、3 秒、5 秒保持のいずれの場合も加熱開始後 10 秒以内に 200°C 以下まで急冷された。

また、冷却速度を緩やかにするため、30W 5 秒保持後に徐々に出力を低減させる制御を行った。15W から 0W まで 3.42 秒で出力低減した場合では、急冷の場合とほぼ同等の冷却挙動となった。20W から 0W までを 27.4 秒で出力低減した場合、Ag-Cu-In-Ti ろう材 (No. 1) の融点に近い 700°C 付近までは急冷と同様の挙動を示したが、その後は徐冷となった。出力低減の傾きを同一とし、冷却開始時のレーザー出力を 25W、30W とした場合は、最高到達温度 (785~795°C) から一定の傾きで室温付近まで徐冷された。

図 4 に、図 3 c) の加熱冷却条件にて作製した Ag-Cu-In-Ti ろう材 (No. 1) 試料の断面 SEM (反射電子像) 観察結果を示す。さらに図 5 および図 6 に Ag-Cu-In-Ti (No. 1) ろう材を用い、30W 5s 加熱後急冷した試料断面の EPMA による面分析結果を示す。図 6 は、図 4 点線枠部分に対応する高倍率の分析結果である。

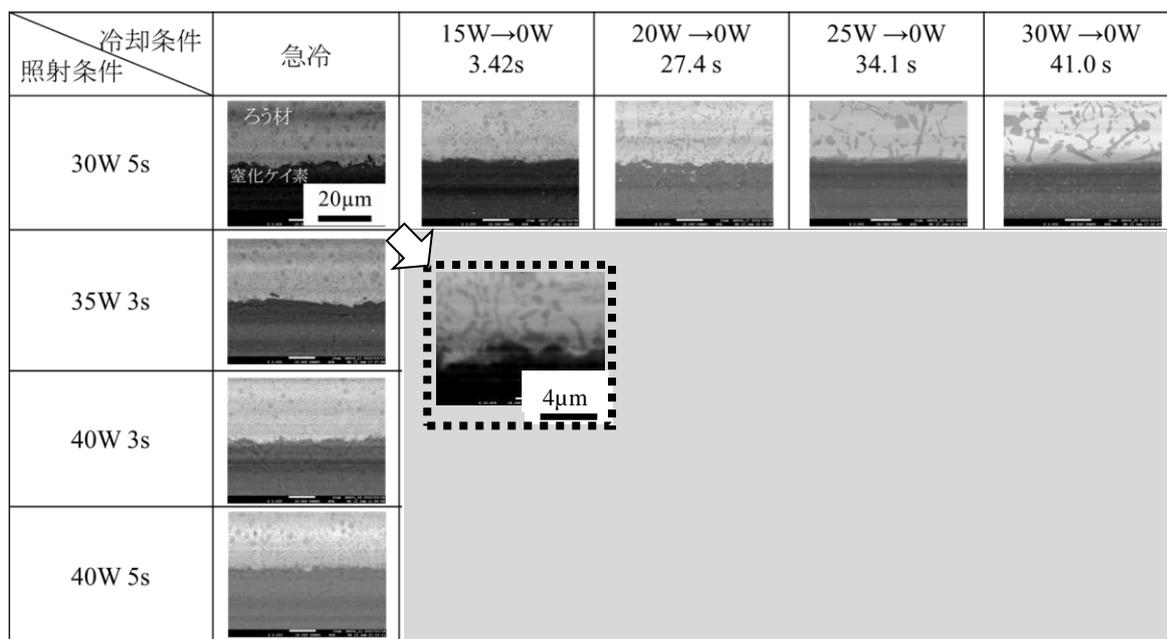
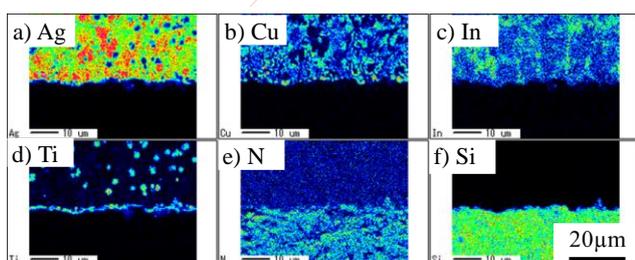


図4 Ag-Cu-In-Ti (No. 1) の断面 SEM 観察結果(反射電子像)



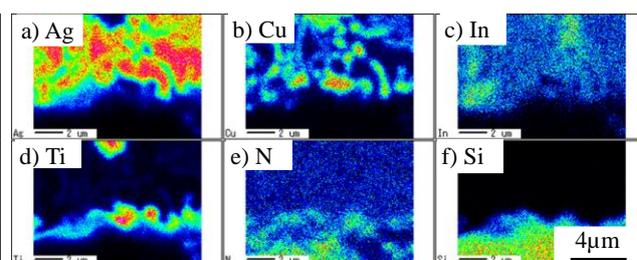
a) Ag b) Cu c) In d) Ti e) N f) Si

図5 Ag-Cu-In-Ti (No. 1) 30W 5s 加熱後急冷試料断面の EPMA 面分析結果

図4の30W 5s加熱後急冷した試料断面上半分のろう材部分には、微細な共晶組織の中に球状の暗いコントラスト部分が多数存在していた。図5に示す同視野のEPMA面分析結果から、母相の主な組織はAg-In-Cuであり、InについてはAgの濃度が少し低い部分に網目状に分布していた。また、母相中に分布している球状の部分はCuならびにTiが濃化している領域であることが分かった。この部分はCu-Tiの金属間化合物(以下IMC)であると推察される<sup>7)</sup>。IMCが球状となっている理由は、IMCの融点が母相の融点よりも高温であるため、IMCが先に晶出することが原因と考えられる。

窒化ケイ素との接合界面には、Tiが層状に連続分布していた。図6d)およびe)に示すように、このTi層状分布部はNの分布と重なっており、窒化ケイ素とろう材の界面にはTiNが形成されていることが分かった<sup>7)</sup>。

図3c)の温度測定プロファイルから、同試料のろう材が融点(710℃)以上に加熱された時間は1.8秒程度であったことがわかる。このことから、2秒未満の短時間の熔融状態であっても窒化ケイ素との界面にTiNの界面反応層



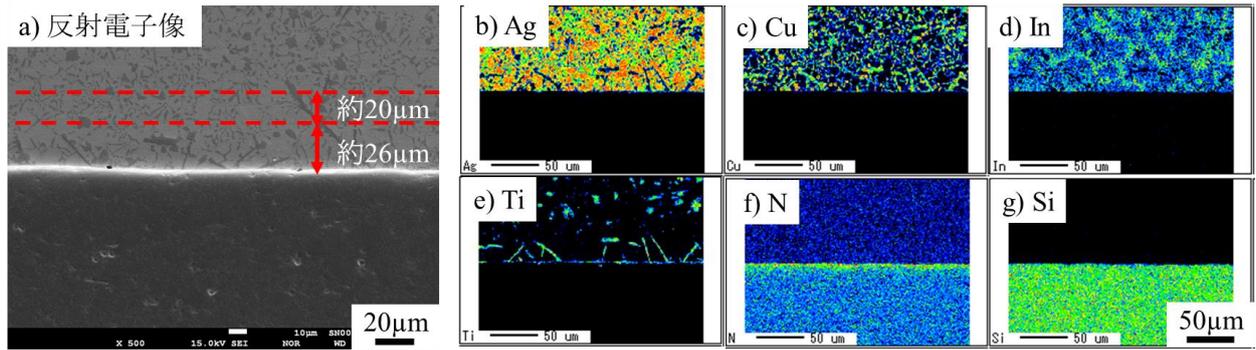
a) Ag b) Cu c) In d) Ti e) N f) Si

図6 Ag-Cu-In-Ti (No. 1) 30W 5s 加熱後急冷試料断面の EPMA 面分析結果 (高倍率)

が連続して生成することが確認できた。

また、図6b)およびd)に示すように界面反応層(TiN)のろう材側には部分的にTiおよびCuが凝集している部分が見られた。これは、窒化ケイ素との反応に寄与しなかった過剰のTiがCuと反応し、Cu-TiのIMCを形成したものと推察される。

ろう材母相中に存在する球状のCu-TiのIMCは、界面から7μmくらいの距離には存在していない。この原因としては、ろう材熔融時の界面へのTi供給速度が影響しているものと推察される。上述のようにろう材熔融時間が短い場合は、界面付近に存在するTiが窒化ケイ素中のNと反応し、界面反応層(TiN)を形成するものの、界面から離れた母相中のTiが界面まで流動供給される時間的余裕がなかったことが原因と考えられる。このため、反応に寄与しないTiが母相中に残存する結果となった。図4に示すように、レーザ出力を上げた40W 5sの場合では、IMC欠乏層は10μm程度となっている。これは高温まで加熱されたろう材の粘度が低下し、また熔融状態が4秒程度継続したために界面部分へのTi供給量が増加したものと推察さ



a) 反射電子像 b) Ag c) Cu d) In e) Ti f) N g) Si

図7 Ag-Cu-In-Ti (No. 1) 30W 5s 加熱後 30W→0W 41.0s 冷却試料断面の EPMA 面分析結果

れる. 35W 3s (溶融状態 1.2 秒, IMC 欠乏層約 7 $\mu$ m), 40W 3s (溶融状態 2 秒, IMC 欠乏層約 10 $\mu$ m) の場合も同様に, ろう材の溶融状態や溶融継続時間によって界面への Ti の供給量が増加したものと考えられる.

図4上段に示す 30W 5s のレーザー照射後, 徐冷した場合の組織については, 冷却速度が緩やかになるに従って, ろう材母相の結晶粒が粗大化するとともに界面反応層に隣接する Cu-Ti が針状に成長する傾向が見られた. 図7に示す冷却時間が最も長い 30W→0W 41.0s の場合, 界面から約 26 $\mu$ m まで伸びており, IMC 欠乏層は 20 $\mu$ m となっていた. これは溶融状態が 11.2 秒継続し, 界面付近への Ti 供給が増加したことが原因と考えられる.

ろう材が溶融した状態で窒化ケイ素との界面近傍に Ti が存在すると界面に TiN が晶出する. この晶出より N のろう材側への拡散が抑制される<sup>8)</sup>ため, TiN の厚さは 1 $\mu$ m 程度から成長せず, 界面付近に到達した Ti は Cu と反応し, Cu-Ti の IMC である Cu<sub>3</sub>Ti が形成し, 針状結晶が成長したものと推察される<sup>7)</sup>.

また, 今回実験に用いたいずれの加熱/冷却条件においても, ろう材母相の溶け分けは観察されなかった. これは, レーザブレイジングの昇温速度や冷却速度が炉中ろう付に比べて速いことに起因しており, レーザブレイジングでは幅広いろう材組成選択が可能であることを示唆している.

### 3・2 ろう材組成と凝固組織の相関

前節で, 加熱冷却条件によってろう材中の Ti 残存状況に差が生じることがわかった. そこで, ろう材組成と凝固組織の相関を明らかにするため, 溶融温度と凝固温度が同じとなる Ag-Cu 共晶組成に対して種々の Ti 添加率のろう材を作製し, 加熱冷却条件を変更することでろう材組成と凝固組織の相関を明らかにすることとした.

図8に, Ti 添加率 0.4mass%~2.8mass% の Ag-Cu-Ti ろう材の加熱冷却に用いた温度測定プロファイルを示す. レーザ出力 35W の場合, 3 秒保持で 791 $^{\circ}$ C, 5 秒保持で 921 $^{\circ}$ C に到達した. 最高温度到達後にレーザー出力を OFF にした場合, 3 秒保持, 5 秒保持のいずれの場合も加熱開始後 10 秒以内に 200 $^{\circ}$ C 以下まで急冷された. 融点以上に保持される時間は, 0.2 秒程度の非常に短時間であった.

また, 冷却速度を緩やかにするため, 35W 3 秒保持後に, 15W から 0W まで 3.42 秒で徐々に出力を低減させる制御を行った場合では, 最高到達温度 (795 $^{\circ}$ C) から 200 $^{\circ}$ C までの冷却に 4.4 秒を要した. 急冷の場合 (791 $^{\circ}$ C, 3.4 秒) と比べると 1 秒長くなっており, グラフからも冷却が遅くなっていることが分かる. なお, 融点以上に保持される時間は, 2.6 秒であった. 冷却時の傾きは, 他の試料の場合と比べて最も急となった. 30W 5 秒保持後に, 15W から 0W まで 3.42 秒で徐々に出力を低減させる制御を行った場合では, 最高到達温度 (785 $^{\circ}$ C) から 200 $^{\circ}$ C までの冷却に 4.6 秒を要した. グラフからも冷却が遅くなっていることが分かる.

図9に, 図8の加熱冷却条件にて作製した Ag-Cu-Ti ろう材試料 (No.2~5) の断面 SEM (反射電子像) 観察結果を示す. Ti 添加率 0.4% の場合, 35W 3s, 5s, 35W 3s 加熱後 15W→0W 3.42s の出力低下を行ったところ, 母相の Ag-Cu は非常に微細な共晶組織を呈した. 30W 5s 加熱後 15W→0W 3.42s の出力低下を行った場合には, 共晶組織の粗大化がみられた. これは, 加熱時のレーザー出力が 30W と低かったため, ろう材中の Ti が界面での反応で消費しきれずに母相中に残存して Cu-Ti の IMC が生成した結果, 母相中の Ag/Cu 比が共晶組成からずれた可能性が考えられる.

Ti 添加率 0.8% の場合, いずれの加熱条件でもろう材母相は非常に微細な共晶組織を呈した. これは, ろう材中のほぼ全ての Ti が界面反応層形成に消費されたことを示す.

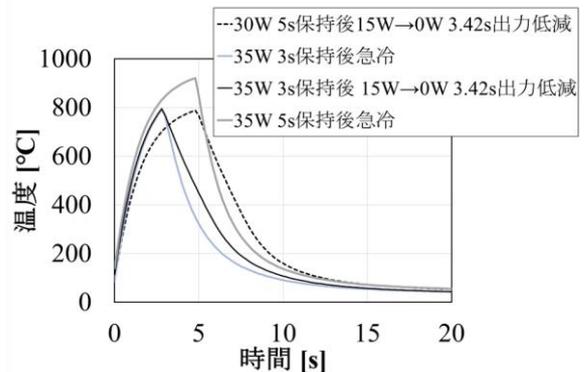


図8 Ag-Cu-Ti ろう材の温度測定プロファイル

Ti 添加率 照射条件	冷却条件	0.4%	0.8%	1.68%	2.8%
		30W 5s	15W→0W 3.42s		
35W 3s	急冷				
35W 3s	15W→0W 3.42s				
35W 5s	急冷				

図9 Ag-Cu-Ti (No. 2~5) の断面 SEM 観察結果(反射電子像)

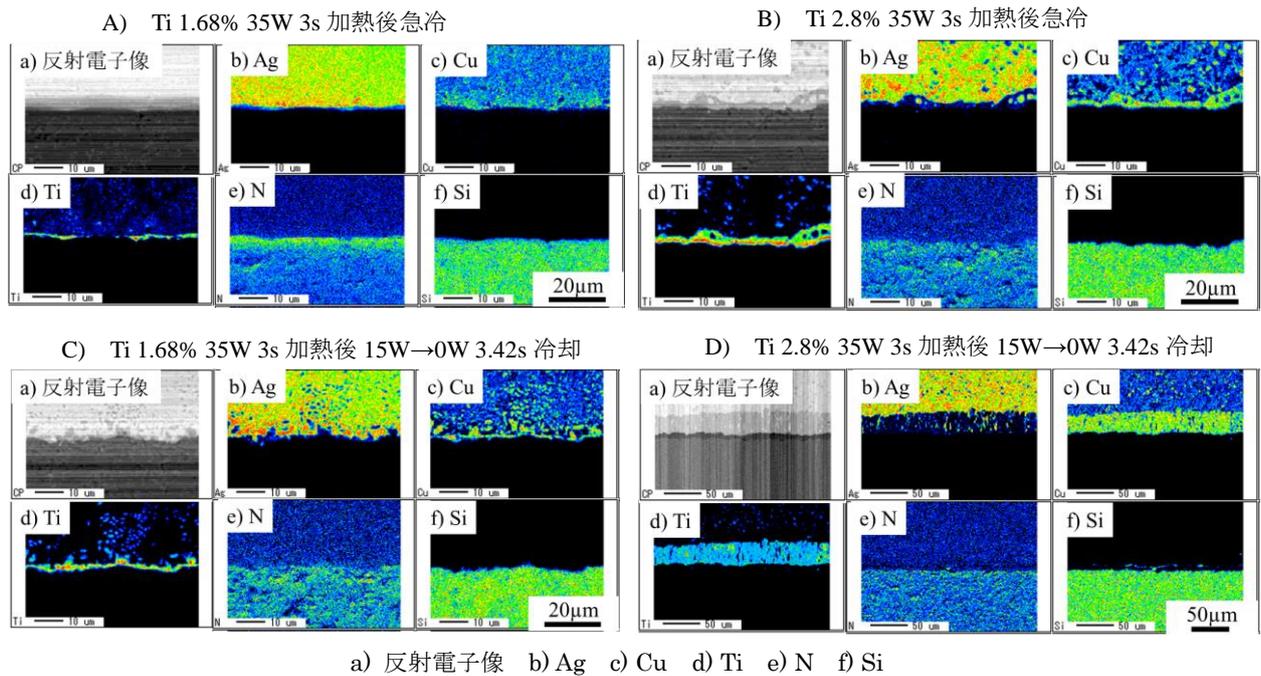


図10 Ag-Cu-Ti (No. 4, 5)の断面 EPMA 面分析結果

なお、35W 5s 急冷試料については、試料切断時に基板から剥離したため、断面観察を行っていない。

Ti 添加率 1.68% の場合、0.8% の場合と比べていずれの加熱条件でもろう材母相の結晶粒が大きくなった。特に窒化ケイ素との界面部分に黒いコントラストの結晶粒の成長が観察された。Ti 添加率 2.8% の場合、いずれの加熱条件でも他のろう材組成と比べてろう材母相の結晶粒が粗大化した。特に 35W 3s, 5s, 35W 3s 加熱後 15W→0W 3.42s の出力低下を行った場合、柱状組織が窒化ケイ素との界面部分からろう材母相側に成長している部分が観察された。

図10に、35W 3s, 35W 3s 加熱後 15W→0W 3.42s の出力低下を行った Ag-Cu-Ti (No. 4, 5) の断面 EPMA 面分析結果を示す。A) に示す Ti 1.68% 35W 3s 加熱後急冷の場合、Ti および N の分布状況から界面に連続した界面反応層(厚さ約 1.4 $\mu$ m) が形成していた。これは TiN と考えられる。C) に示す Ti 1.68% 35W 3s 加熱後 15W→0W 3.42s の出力低下を行った場合、TiN 界面反応層の厚みについては約 2.4 $\mu$ m と急冷の場合と大きな差は見られなかった。一方、TiN のろう材側に Cu-Ti の IMC<sup>7)</sup> と見られる島状の Cu および Ti の濃化領域が観察された。この部分は、図9にお

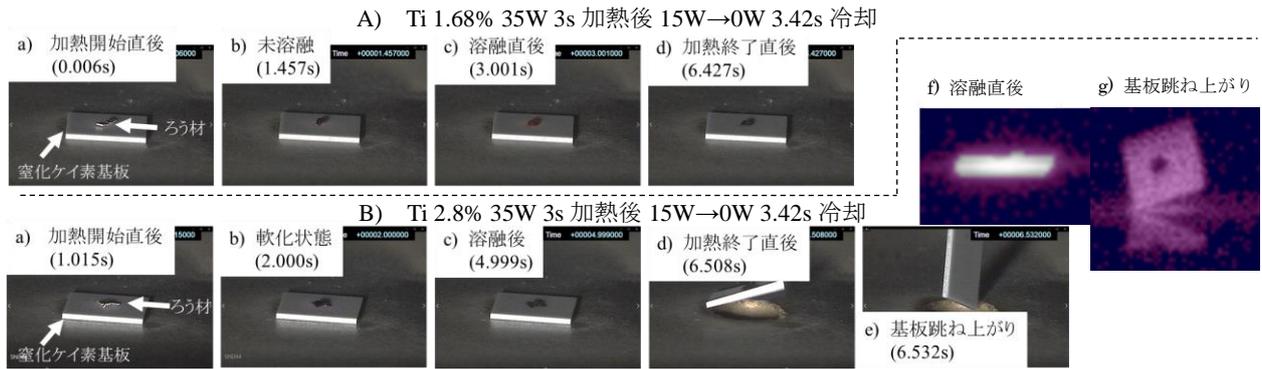


図 11 Ag-Cu-Ti (No. 4, 5) の高速度カメラ・サーモグラフィーによる溶融状況観察結果

ける黒いコントラストの結晶粒に対応する。A) との比較から、Cu-Ti の IMC は徐冷時に成長したと考えられる。

ろう材中の Ti 添加率が最も高い 2.8% の場合、Cu-Ti の IMC の生成状況はさらに顕著となった。TiN 界面反応層の厚さは 2 $\mu\text{m}$  程度と冷却条件で大きな差は見られなかった。一方、B) に示す Ti 2.8% 35W 3s 加熱後急冷の場合でも、TiN のろう材側に Cu-Ti の IMC<sup>7)</sup> と見られる島状の Cu および Ti の濃化領域が部分的に隣接する領域とつながっており、D) に示す 15W $\rightarrow$ 0W 3.42s の出力低下を行った場合は Cu-Ti の IMC<sup>7)</sup> 層の厚さは約 30 $\mu\text{m}$  まで増大し、ろう材側に柱状に成長していることが確認された。また、ろう材母相には、約 16 $\mu\text{m}$  の Ti 欠乏層が確認された。

Cu-Ti の IMC<sup>7)</sup> 層が成長すると、界面の応力分布に影響を与え、強度低下につながるものが想定される。試料を製作中、冷却過程でろう材が窒化ケイ素から剥離した事例も見られた。過剰な Ti 添加は接合特性の低下につながるため、Ti が界面反応層形成に過不足なく消費される程度の適切な Ti 添加率を選択することが重要となる。

図 11 に、35W 3s 加熱後 15W $\rightarrow$ 0W 3.42s の出力低下を行った Ag-Cu-Ti (No. 4, 5) の高速度カメラならびにサーモグラフィーによる溶融状況観察結果を示す。Ti 添加率 1.68% の場合は冷却時に基板が動かなかったが、Ti 添加率 2.8% の場合は基板が跳ね上がる現象が観察された。図中 f) 及び g) は跳ね上がる前後のサーモグラフィー観察結果である。これは、Ti 添加率 2.8% の場合に生成した厚い Cu-Ti IMC 層が原因でろう材と窒化ケイ素基板の熱膨張係数差による反りが発生し、その後に亀裂が進展した際の変形復元が原因と考えられる。

#### 4. 結論

レーザー急速加熱による活性金属ろう材の溶融挙動・冷却過程と、ろう材組成・凝固組織の相関は以下の通りである。

- (1) Ag-Cu-In-Ti ろう材と窒化ケイ素基板のレーザー急速加熱により、数秒程度の短時間加熱であっても接合界面に厚さ数  $\mu\text{m}$  の TiN の界面反応層が形成される。
- (2) 加熱終了後の急冷により Ag-Cu-In-Ti ろう材の母相組織は微細化し、冷却速度が遅くなると、母相組織が粗大化するとともに TiN の界面反応層のろう材側

に生成する Cu-Ti IMC 相が針状に成長する。

- (3) Ag-Cu-Ti ろう材と窒化ケイ素基板のレーザー急速加熱においてろう材中の Ti 添加率が多くなると、TiN の界面反応層に隣接して Cu-Ti IMC 相が成長し、過剰な Ti はろう材中にも IMC として残存する。
- (4) 過剰な Ti 添加と徐冷により界面近傍に生成する厚さ数十  $\mu\text{m}$  の Cu-Ti IMC 相は、残留応力の発生源となり得る。

#### 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。本研究の遂行にあたり熱心なご指導を賜りました、同研究所教授塚本雅裕先生、並びに准教授 佐藤雄二先生に深く感謝申し上げます。また、実験に際し多大なご協力を賜りました特任研究員 竹中啓輔様、博士後期課程 牧野嶋和貴様はじめ塚本研究室の皆様は厚く御礼申し上げます。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、同財団に深く感謝申し上げます。

#### 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) Y. Nakao, K. Nishimoto and K. Saida: ISIJ International, 30-12 (1990), 1142.
- 5) J. Watanabe, N. Ohtake and M. Yoshikawa: Journal of the Japan Society for Precision Engineering, 58-5 (1992), 797.
- 6) Y. Sechi, T. Tsumura and K. Nakata: Materials & Design, 31 (2010), 2071.
- 7) 永塚公彬，瀬知啓久，中田一博：スマートプロセス学会誌，3 (2014)，10.
- 8) 楠見和久，瀬沼武秀，杉山昌章，末広正芳，野崎雅子：新日鉄技報，381 (2004)，70.