

スパッタリング法による Cu - Ti 複合粉末の作製と応用

宮腰 康樹, 片山 直樹, 赤沼 正信

Development and Application of Cu-Ti Composite Particles by Sputter Coating .

Yasuki MIYAKOSHI, Naoki KATAYAMA, Masanobu AKANUMA

抄 録

スパッタリング法により Cu 粉末の周りに Ti 薄膜を形成した複合粉末を作製し、金属とセラミックスとの接合を試みた。その結果、各接合界面は冶金学的に結合し、組織的にも強度的にも満足される接合体が得られた。

1. 緒 言

工業技術の急速な発展に伴い、新しい機能を有する複合材料の開発が盛んに行われており、新技術として粉末段階での複合化に関する研究も多く行われるようになってきた^{1) -3)}。

複合粉末の作製方法としては、めっき法、メカノケミカル法、スパッタリング法などがある。この内、スパッタリング法は、乾式で処理ができ、高純度のコーティング皮膜が得られ、雰囲気制御も容易に行えることから、Ti などの活性金属をコーティングするのに適している。

一方、金属とセラミックスとの接合技術に関しては多くの方法が報告されており^{4) -9)}、一般には、ろう付、拡散接合などが主流となっている。この際考慮しなければならない問題は、接合時に生じる熱応力の緩和および極めて安定なセラミックスとの反応性の促進の2つであり、これらは軟質材料および活性金属の併用によりある程度解決されている。しかし、従来の接合法では、ろう材部に箔を用いている場合が多く、接合体の寸法、形状などに制約を受け、処理も煩雑となっている。

本研究では、ろう材に相当する部分に複合粉末を用いることで、接合体の形状に対する自由度の拡大および処理の簡便化を図ることを目的とした。ここでは、スパッタリング法により、軟質材料である Cu 粉末の周りに活性金属の Ti 薄膜を形成し、得られた複合粉末を利用して金属とセラミックスとの接合を試みた。接合体については、組織観察、強度試験などの基礎的性状を調べ、本複合粉末の接合への適用性について検討した。

2. 実験方法

2.1 実験フロー

図 1 に、本研究における実験フローを示す。

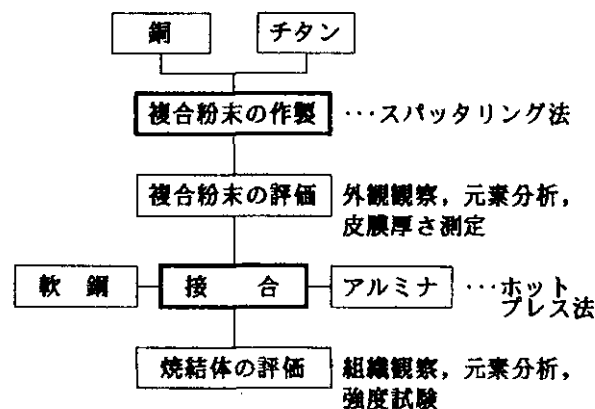


図 1 実験フロー

2.2 スパッタリング法の原理および装置

高いエネルギーを持った粒子がターゲットに衝突したとき、ターゲットから原子または分子が叩き出される現象をスパッタリングという。ターゲットを陰極として、 10^{-2} Torr (1.33 Pa) 台の Ar 雰囲気中で高電圧を印加すると、陰極近傍の Ar ガスがイオン化して Ar^+ になり陰極に衝突する。そのイオン衝突によって叩き出された原子または分子が基板に叩きつけられて堆積し、薄膜が形成される^{10) -11)}。図 2 にスパッタリング法の原理を模式図にして示す。

本研究では、日電アネルバ(株)製の高周波二極スパッタリング装置に、独自で考案した攪拌装置を組み込んだものを用いた。攪拌装置は、粉末を入れる容器をターゲットの真下にセットし、その容器をモーターの正転、反転の繰り返しによって揺動させる構造とした。写真 1 に攪拌装置の外観を示す。

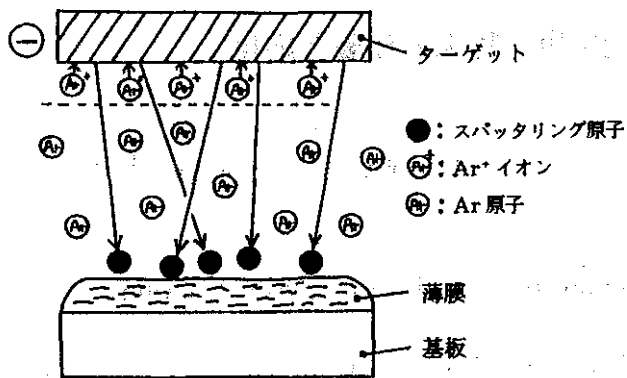


図2 スパッタリング法の原理

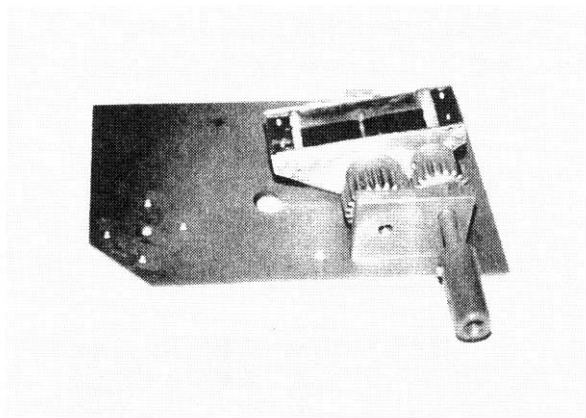


写真1 攪拌装置の外観

2.3 銅/チタン複合粉末の作製および評価方法

2.3.1 供試粉末および複合化方法

供試粉末には、粉末の流動性を考慮し、平均粒径約 50 μm に分級した球状の純 Cu を用いた。この粉末表面にスパッタリング法により Ti 薄膜を形成することで、複合粉末を作製した。スパッタリング条件は、電力 300W, Ar ガス圧 3.0Pa で一定とし、スパッタリング時間を 3.6~10.8ks にすることで Cu 粒子上の Ti 膜厚さを変化させた。この際、1 回の複合化処理につき Cu 粉末 10g を投入した。

2.3.2 複合粉末の評価

複合化の状態は、実体顕微鏡による外観観察、XMA による元素分析にて評価し、皮膜厚さはオージェ電子分光装置による複合粉末表面から深さ方向への元素プロファイルにより測定した。

2.4 接合体の作製および評価方法

2.4.1 供試材料

接合用母材には、セラミックスとして純度 98.5wt% の焼結アルミナ、金属として軟鋼(SS400)の各々 φ11×20mm の丸棒を使用した。表 1 に各母材の化学成分を示す。

表 1 接合用母材の化学成分

母材	化学成分 (wt%)					
	C	Si	Mn	P	S	Fe
軟鋼	0.19	0.20	0.43	0.01	0.03	Bal.

母材	化学成分 (wt%)			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	MgF ₂
アルミナ	98.5	0.5	0.5	0.5

2.4.2 接合方法

接合体の作製は、図 3 に示すように、黒鉛製のダイス中でアルミナと軟鋼との間に複合粉末を介在させ、粉末の焼結と両母材との接合を同時に行う方法(焼結接合法と称す)で行った。焼結接合は、真空ホットプレス装置を用い、接合条件を加熱温度 1073~1273K, 保持時間 3.6ks, 加圧力 13.4MPa とした。この際の粉末充填量は 0.2 ~ 3.0g の範囲とした。

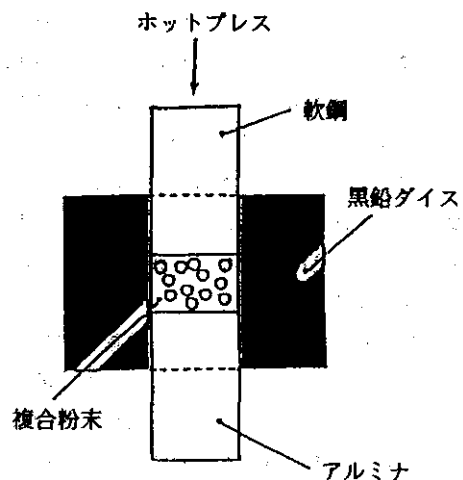


図3 接合方法

2.4.3 接合体の評価

接合体の評価は、接合部の断面組織観察, XMA による元素分析および 4 点曲げ試験による強度測定にて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 複合粉末の評価

粉末の外観を観察すると、スパッタリング前の純 Cu 粉末は銅色であるが、スパッタリング後の粉末は灰色となり、表面の Ti コーティング層の存在がわかった。写真 2 に、スパッタリング後の粉末(複合粉末)表面における元素分析結果を示す。表面全体に Ti の特性 X 線が検出され、スパッタリングにより Cu 粉末の周りに Ti 皮膜が形成されていることが認められる。

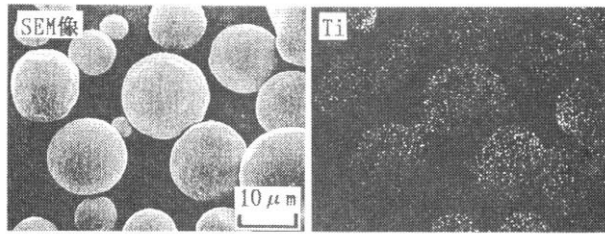


写真2 粉末表面における元素分析結果

図4に、スパッタリング時間とTi膜厚さとの関係を示す。Ti膜厚さは、オージェ電子分光装置により試料表面を一定速度でArイオンスパッタリングエッチングしながら深さ方向に分析したときの元素プロファイルより、CuとTiの相対濃度が50%となった時点でのエッチング時間から求めた。スパッタリング時間の増加とともに、Ti膜厚さが大きくなる傾向を示している。スパッタリング時間が3.6ksと短い場合および10.8ksと長い場合には、膜厚のばらつきが大きくなっている。この理由としてスパッタリング時間の短い側で皮膜形成が不十分であり、長時間側では粉末の凝集により攪拌が不十分となり不均一なコーティング状態となったことが考えられる。

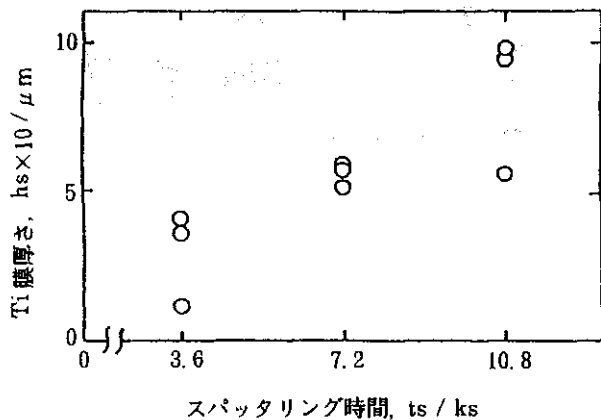


図4 スパッタリング時間とTi膜厚さとの関係

図5に、複合粉末の表面からの距離とTi, Cu, O濃度との関係を示す。この際の粉末はスパッタリング時間3.6ksのものである。各元素の分布は、表面側でO濃度が高く、皮膜内部ではTi濃度が高くOが減少し、皮膜とCu粉末との界面付近で再びO濃度が高くなる傾向を示している。皮膜表面でO濃度が高くなっている理由は、Tiが大気に触れ酸化したた

めと考えられ、皮膜とCu粉末との界面付近でOが多く含まれているのはCu粉末が処理前の段階ですでに酸化していたためと考えられる。

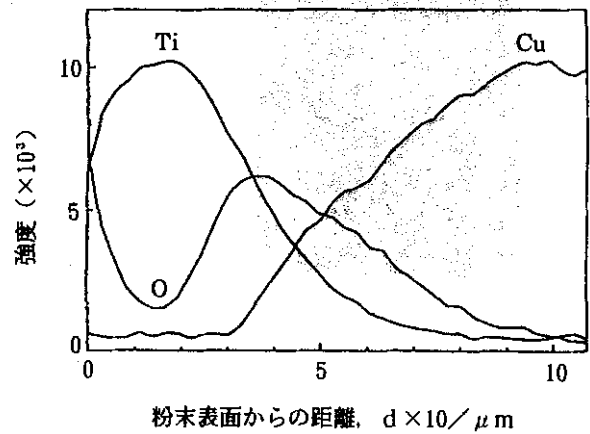


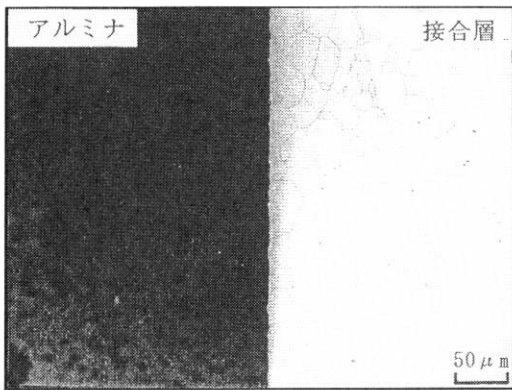
図5 粉末表面における主要元素の分布状態

以上のことから、スパッタリング法によりCu粉末の周りをTiの薄膜でコーティングした複合粉末を作製できることがわかった。粉末最表面での酸化は、活性金属のTiをコーティングしていることもあり、防止するのは極めて困難であるが、その取扱い、保存に際しては十分に配慮する必要があることが認められた。

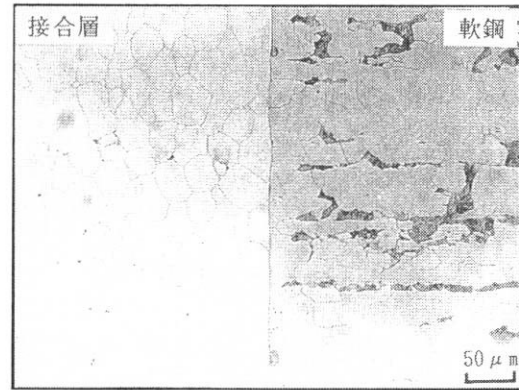
3.2 接合体の性状

3.2.1 接合体の組織および元素の分布状態

写真3に、スパッタリング時間7.2ksの粉末を用いて接合した試料のアルミナ/複合粉末焼結層（以下、接合層と称す）および接合層/軟鋼の界面近傍の断面組織を示す（接合温度1173K, 保持時間3.6ks）。粉末充填部は、緻密に焼結されており大きなポア、割れなどの欠陥は認められない。写真4に、各接合界面をXMAによりライン分析した結果を示す。アルミナ/接合層ではAlとCuが、接合層/軟鋼ではFeとCuが相互に拡散して反応層を形成していることが認められる。本接合法におけるアルミナ/接合層界面での反応は、始めに複合粉末の最表面がCu-Tiの共晶反応により液相となりアルミナとの濡れが起こり、これと同時にTiがアルミナからOを奪いTiOあるいはTiO₂などの酸化物を生成するためにAlとCuとの相互拡散が進行し、強固に接合するものと思われる。

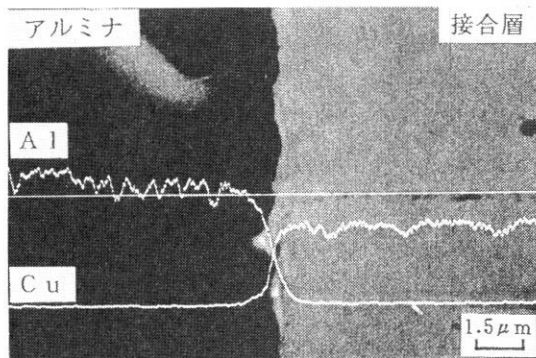


(a) アルミナ側界面

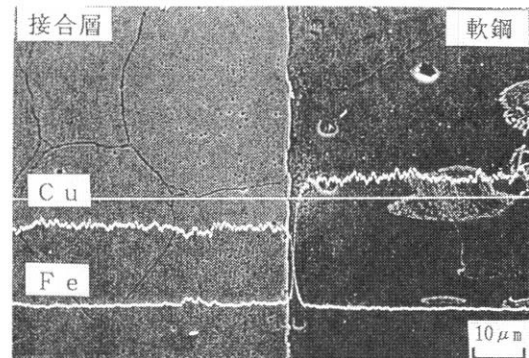


(b) 軟鋼側界面

写真3 接合体の断面組織



(a) アルミナ側界面



(b) 軟鋼側界面

写真4 接合界面における分析

3.2.2 接合体の強度

(a) スパッタリング時間の影響

図6に、スパッタリング時間と接合強さとの関係を示す。接合条件は接合温度 1173K，保持時間 3.6ks，加圧力 13.4 MPa，粉末充填量 3.0g とした。スパッタリング時間の短い場合、接合強さは小さくばらつきも大きいが、スパッタリング時間 7.2ks 以上で接合強さはほぼ一定となり、接合強さは約 129MPa となった。純 Cu 粉末(スパッタリング時間 0.0ks) を充填して接合した場合は接合強度が得られず、Ti 皮膜が存在しなければこの条件では接合されないことがわかった。破断はスパッタリング時間 3.6ks でアルミナ/接合層界面で起こり、スパッタリング時間 7.2ks 以降はほとんど接合層で起こった。これより粉末へのスパッタリング時間は 7.2ks 以上行えば十分であり、スパッタリング過程での粉末の流動性悪化を考慮すると、スパッタリング時間は 7.2ks が適当と思われた。

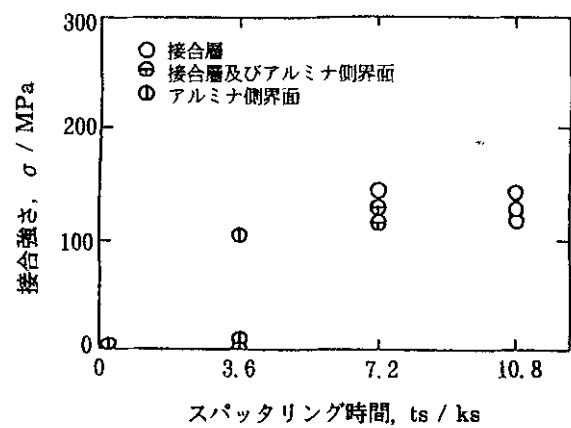


図6 スパッタリング時間と接合強さとの関係

(b) 接合層厚さの影響

図7に接合層の厚さと接合強さとの関係を示す。接合条件はスパッタリング時間 7.2ks の粉末を用い、接合温度 1173K，保持時間 3.6ks，加圧力 13.4MPa とした。粉末充填量は

0.2~3.0gとしたが、そのときの膜厚は0.2~3.5mmとなった。

接合強さは約1.0mmのときに最大(平均198MPa)となり、その前後で強度の低下が認められた。1.0mm以下ではCu層が薄くなったために熱応力の緩和が不完全だったと思われる、1.0mmより厚い場合は加圧が不十分となる可能性があり、これにより不完全焼結部が生じたため強度が低下したと考えられる。

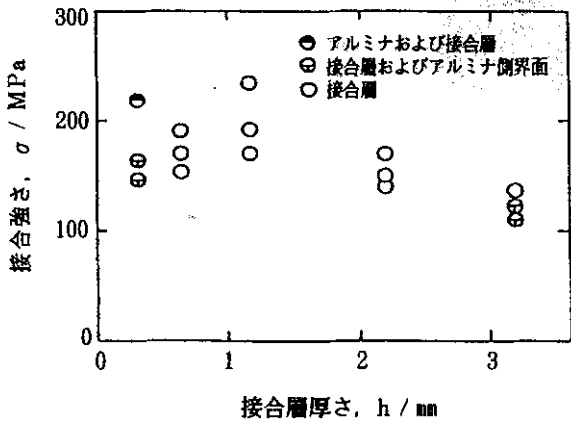


図7 接合層厚さと接合強さとの関係

(c) 接合温度の影響

図8に接合温度と接合強さとの関係を示す。接合条件は、保持時間3.6ks, 加圧力13.4MPa, 複合粉末充填量1.0g(皮膜厚さ:約1.1mm)とした。この際、複合粉末はスパッタリング時間7.2ksのものを使用した。接合強さはCu-Ti系の共晶点(1143K)よりわずかに高い1173Kで最高となり、その前後で低くなる傾向となった。これらの破断箇所は、低温側でアルミナ/接合層界面での破断なのに対し、高温側ではアルミナ母材で破断した。この理由として以下のことが考えられる。1073Kでは共晶点以下の温度であるため液相が生じず、界面での濡れ性が悪くなり、アルミナとの反応がほとんど行われず、接合強さが低くなったと思われる。一方、1273Kの高温側では温度上昇のため熱応力が大きくなり、アルミナの強度が低下したと推定される。

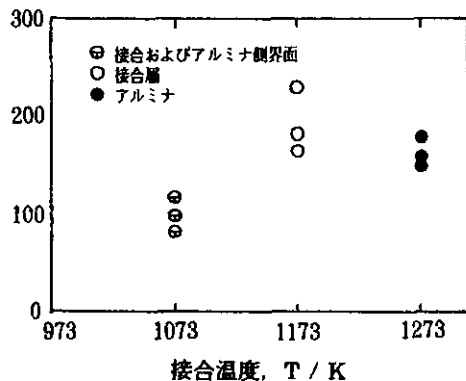


図8 接合温度と接合強さとの関係

以上より、最適な接合条件においては約200MPa程度の接合強さが得られ、複合粉末の酸化による悪影響も本実験範囲では認められなかった。したがって、スパッタリング法により作製した複合粉末の利用は、金属/セラミックスの接合において極めて有効な手段であると思われる。

3.2.3 母材へのスパッタリングを利用した接合

Tiの効果をさらに詳細に調べる目的で、アルミナの端面(接合面)にTiスパッタリングを施し、純Cu粉末を介在させた軟鋼との接合を試みた。この際、アルミナへのスパッタリング時間は9.0ksとし、接合温度1173K, 保持時間3.6ks, 加圧力13.4MPa, Cu粉末充填量3.0gとして接合した。

写真5にアルミナ側の接合界面近傍の断面組織を示す。本界面には、Ti層あるいは反応層と思われる8 μ m程度の白色層が確認できる。写真6に、接合部近傍のライン分析結果を示す。SEM像より前記の白色層は三層に分かれているのが確認でき、Cu層側でTiとCu, アルミナ側でTiとAlが互いに傾斜して分布し、中心部でTiの濃度が高くなっている。

本試料における接合強さは105MPaであった。抗折試験後の破断面をXMAにより検証した結果、破断は3層に分かれた白色層の最もアルミナ側の層と中央のTi濃度の高い層との界面で起こっていることが認められた。

以上より、アルミナへのTiスパッタリングを利用すると100MPa程度の強度が得られることがわかった。しかしこの値は、複合粉末を用いて接合したときの約1/2であり、複合粉末を利用することの優位性が認められた。このような結果となった理由は、アルミナとの界面に形成される反応層がAl-Ti系, Al-Cu系のいずれに支配されるかに起因すると思われる。すなわち、Al-Ti系よりもAl-Cu系の反応層の方が強度が高いと推定される。したがって、複合粉末におけるTi皮膜の厚さはある程度小さい方が高強度の接合体が得られ、このことから、金属/セラミックスの接合用粉末の作製にスパッタリング法を利用することは、極めて有効な手段であると思われる。

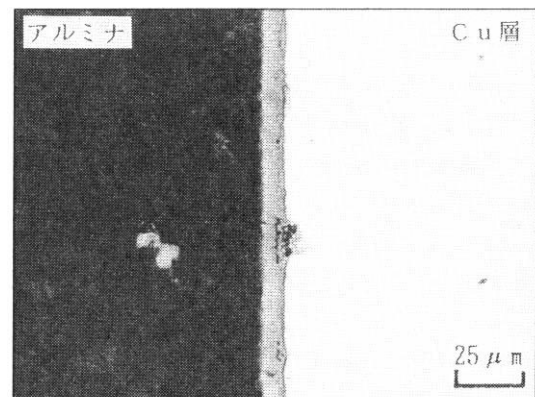
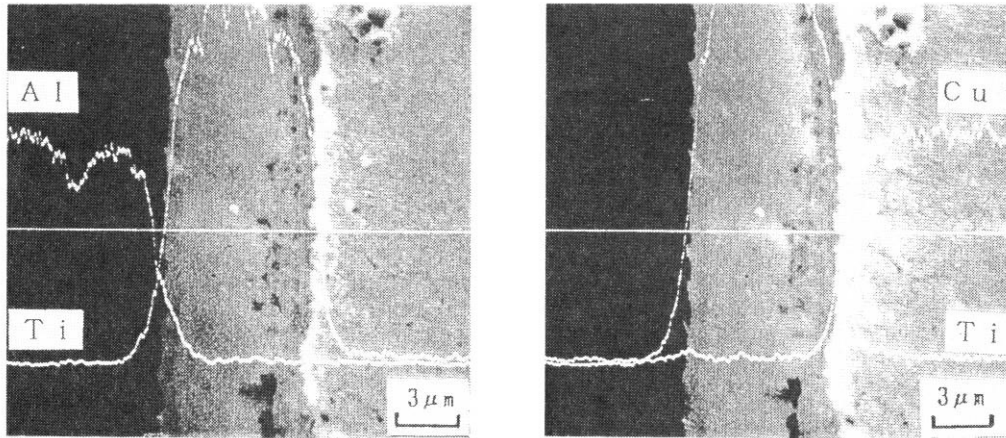


写真5 アルミナ側界面近傍の断面組織



(a) Al, Ti の分布

(b) Cu, Ti の分布

写真6 アルミナ側界面におけるライン分析

4. 結 言

- 1) スパッタリング法の利用により, Cu 粉末の周りを Ti でコーティングした複合粉末が作製できた。
- 2) 本粉末を用いて金属とセラミックスとの接合を行ったところ, 割れ, ポアなどの欠陥のない良好な組織が得られた。各界面は, 元素の拡散により強固に結合していた。
- 3) 接合体の強度は, スパッタリング時間 7.2ks 以上の粉末を用いて, 接合層厚さ 1.1mm 前後とし, Cu-Ti 系の共晶温度 (1143K) よりわずかに高い 1173K で接合した場合が最も高い値となった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり, 多大な御協力を頂いた北海道立工業技術センターの加賀 壽氏, 菅原智明氏に感謝の意を表します。また, 実験を進める上で, 多くの御協力を頂いた当時北海道工業大学学生八木野 修君に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 新野正之, 平井敏雄, 渡辺龍三: 日本複合材料学会誌, 13 (1987) 257.
- 2) 渡辺龍三: 粉碎, 33 (1989) 76.
- 3) 丹野浩一: 日本複合材料学会誌, 13 (1987) 81.
- 4) 竹島鋭機, 五ノ井薫, 藤井孝治, 坂倉昭: 表面技術, 41 (1990), 538.
- 5) 星加洋, 松村嘉高, 岡田明: 鋳物, 63 (1991) 20.
- 6) 奈賀正明, 広野豊, 岡本郁男: 溶接学会論文集, 5 (1987) 379.
- 7) 成田敏夫, 三枝利紀, 石川達雄: 日本金属学会誌, 54 (1990) 328.
- 8) 奈賀正明, 浅見勝彦, 岡本邦男: 溶接学会論文集,

4 (1986) 321.

9) 岡本平: 鋳鍛造と熱処理, 7 (1989) 1.

10) 中橋昌子, 白兼誠: 日本複合材料学会誌, 12 (1986) 223.

11) 小林春洋: スパッタ薄膜, 日刊工業新聞社刊, (1993) 53.