

## アルミナセラミックス中の不純物元素の拡散

内山 休 男\* ・ 古 澤 誠\*  
杉 元 雅 則\* ・ 小 林 和 夫\*  
羽 坂 雅 之\*

## Diffusion of Heteroatom in Alumina Ceramics

by

Yasuo UCHIYAMA\*, Makoto FURUSAWA\*, Masanori SUGIMOTO\*  
Kazuo KOBAYASHI\* and Masayuki HASAKA\*

Diffusion of silicon atom and titanium atom in alumina ceramics was investigated. Diffusion coefficient of silicon atom or titanium atom in commercial alumina ceramics can be obtained, by measuring concentration of the heteroatoms with SIMS and using Gaussian type solution as the thin film solution. The amount of MgO as sintering additive and grain size did not affect diffusion coefficient of the heteroatoms in alumina ceramics.

## 1. 緒 言

セラミックス中の拡散は、セラミックスの焼結、セラミックス粒子の成長などを支配する重要な現象である。また、セラミックス中の拡散は、セラミックス-金属の接合あるいはセラミックス基板とリード線との関連においても重要な現象である。ところが、金属中における自己拡散あるいは異種元素の拡散に関しては多数のデータが蓄積されているのに対して、セラミックス中の拡散についてはデータの蓄積が金属中の拡散に比して少ない。

拡散現象の研究の場合、拡散種の濃度分布を明らかにするために、従来行われてきた放射性同位元素を用いた化学分析法に加えて、EPMA<sup>1)</sup>、イオンビーム・スパッタリング<sup>2)</sup>、二次イオン質量計(SIMS)<sup>3),4)</sup>などが濃度分布の測定に用いられている。この中でSIMS法では、数 $\mu\text{m}$ の非常に短距離における拡散種の濃度分布を明らかにすることが出来る、すなわち、小さな拡散係数を求めることが出来る。

そこで、本研究では、金属中での拡散現象の解明に

用いられているSIMS法を用いて、代表的セラミックスであるアルミナ中の不純物金属元素の拡散が研究できるか否かを明らかにする。さらに、アルミナセラミックス中へ拡散したSiおよびTi原子の濃度をSIMS法を用いて解析し、アルミナ中でのSiおよびTi元素の拡散挙動を明らかにする。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試料および試験片

市販の直径12mm、高さ12.7mmの円柱状のアルミナ焼結体(日本化学陶業(株)製)から約4mm角に切り出した小片と、研究室で作製したアルミナ焼結体から約5mm角に切り出した小片を試験片として用いた。後者は、以下のようにして作製した。純度:99.9%のアルミナ粉末:200g、焼結助剤のMgO:0.4~1.0g(添加量で0.2, 0.3, 0.4および0.5mass%)とメタノール:500ccをアルミナ製ボールとともに容量:1000ccのプラスチック製容器に入れ、ボールミルで24h混合粉碎した。粉碎後の内容物をアルミナボールとスラリーと

平成8年10月25日受理

\* 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

に分離し、スラリーにバインダーとしてポリエチレングリコール：10g をメタノール：50cc に溶かしたものを加え、マグネットスターラーにて攪拌しながらメタノールを蒸発させた。得られた固形物を 42mesh の篩いを用いて粉末とし、この粉末を金型に入れてプレス圧：500kg・cm<sup>-2</sup> にて予備プレスし、その後プレス圧：1ton・cm<sup>-2</sup> にて静水圧プレスして成形体を得た。成形体を、昇温速度：2°C・min<sup>-1</sup>、焼結温度：1500、1550 および 1600°C、保持時間：1h にて焼成し、焼結体を得た。

市販のアルミナ焼結体の組成と比重を Table 1 に、作製したアルミナ焼結体の MgO 添加量、焼結温度と比重とを Table 2 に示す。

## 2. 2 拡散処理

試験片の一面をダイヤモンドペーストを塗布したバフにて研磨して鏡面に仕上げて拡散面とした。この面上に 10<sup>-5</sup>Torr 以上の真空下で Si または Ti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に蒸着して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si または Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> サンドイッチ試料を作製した。この試料を 700°C から 1500°C の温度範囲の所定温度に真空中で所定時間保持して拡散焼鈍を施した。保持時間は、拡散種の拡散距離が 2~3μm になるように設定した。各拡散処理温度と保持時間の関係を Table 3 に示す。

サンドイッチ試料を作製した目的は、拡散種をアル

Table 1 Chemical composition and density of commercial alumina ceramics.

Element (mass%)					density (g・cm <sup>-3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	
91.0	7.0	0.7	0.4	0.3	3.6

Table 2 Effect of sintering temperature and MgO amount on density (g・cm<sup>-3</sup>) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered compact.

MgO (mass%)	Sintering Temperature (°C)		
	1500	1550	1600
0.2	3.79	3.91	3.95
0.3	3.73	3.90	3.94
0.4	3.69	3.88	3.93
0.5	3.69	3.86	3.89

ミナで挟むことにより拡散種の蒸発を防ぐことができ、しかも拡散種が両アルミナ中へ拡散して、濃度-距離曲線が拡散前に拡散種が存在していた地点にピークを有し、この点に関して左右対称になると期待されるからである。

## 2. 3 濃度分布測定および拡散係数の決定方法

拡散処理後の試料について、SIMS として日立製作所製 IMA-2A 型イオンマイクロアナライザーを用い、一次イオン：O<sub>2</sub><sup>+</sup> イオン、加速電圧：15kV とし、帯電防止のため 50μA のエレクトロンシャワーを行いながら目的元素のイオン強度と全イオン強度とを一定時間ごとに測定した。

Table 3 Diffusion time (h) at each diffusion temperature.

Temperature (°C)	Si	Ti
700	195-200	192
800	170	163
900	145-150	145
1000	100-105	-
1100	96	96
1200	38	30
1300	21	16
1400	14	11
1500	11	8

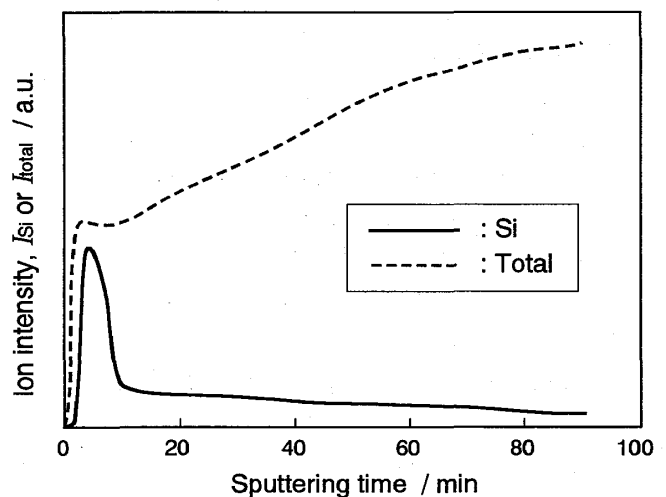


Fig. 1 Schematic diagram of Si<sup>+</sup> ion intensity,  $I_{Si}$  and total ion intensity,  $I_{total}$  with sputtering time of commercial alumina ceramics doped with Si at 700°C.

得られた目的元素のイオン強度  $I_i$  と全イオン強度  $I_{total}$  の一例として、700°C で Si を拡散させた試料から得られた結果を Fig. 1 に示す。全イオン強度は、測定中一定ではなく変動した。そこで、得られた目的元素のイオン強度  $I_i$  を全イオン強度  $I_{total}$  で割ることにより規格化し、一次イオン強度の変動を相殺した。このようにして得られた規格化されたイオン強度(以後相対イオン強度と呼ぶ)は、目的元素の濃度に比例する。拡散種の濃度を、Fick の第 2 法則の解のうち Gaussian 型の解で仮定すると、次式の関係が成り立つ。

$$\frac{I_i}{I_{total}} \propto C_i = \frac{K}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

ここで、 $D$  は拡散係数であり、 $X$  は距離、 $t$  は時間、 $K$  は定数、 $C_i$  は拡散種の濃度である。(1) 式の両辺の対数をとると、次式が得られる。 $K'$  は定数である。

$$\ln\left(\frac{I_i}{I_{total}}\right) = \ln(K') - \frac{X^2}{4Dt} \quad (2)$$

この式より、相対イオン強度—スパッタリング時間曲線において、相対イオン強度の最も高いところを距離  $X$  の原点に取り、平均スパッタ速度から時間を換算して求めた距離  $X$  の 2 乗に対して相対イオン強度の対数をプロットした曲線の直線部の傾きから見掛けの拡散係数  $D_{app}$  を求めることができることが判る。

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 試験片の微細組織

市販の円柱状アルミナ焼結体は数  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$  の大きさの結晶粒より成っており、焼結助剤 MgO の添加量と焼結温度とを変えて作製したアルミナ焼結体は、5  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$  の大きさの結晶粒より成っていた。また、後者のアルミナ焼結体では、焼結助剤 MgO の添加量が多くなるにつれて粒界相の割合が多くなり、焼結温度の上昇とともに結晶粒が成長していた。

#### 3. 2 拡散係数測定の妥当性

##### 3. 2. 1 サンドイッチ試料

拡散種の蒸着がきれいに行われ、サンドイッチ試料が作製できていることを確かめるために、試料への蒸着条件と同じ条件にてガラス基板の上に Si と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とを蒸着し、蒸着したガラス基板を破断した後、破断面を観察した。破断面の組織を Fig. 2 に示す。

破断面を観察すると、下側のガラス特有の破断面を示した基板の上に、二つの形態の異なる破断面を有する物質が緻密に蒸着された様子がうかがえる。蒸着の順序ならびに基板温度の上昇が低いことから、図に記したように、ガラス基板の上に Si が、さらにその上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が蒸着されており、両蒸着物質の混合は起こっていないと考えられる。以上のことから、アルミナ基板に対して Si または Ti と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の蒸着を行った場合にも同じような蒸着が起こり、サンドイッチ試料が形成されていると考えられる。

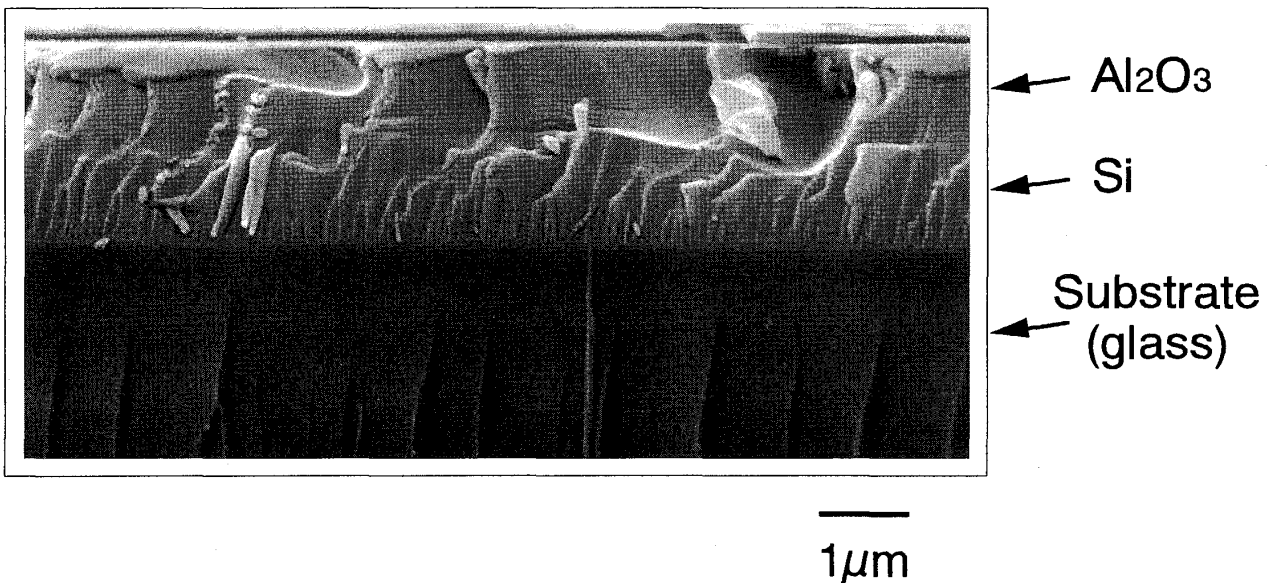


Fig. 2 SEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  cross section deposited on a glass substrate.

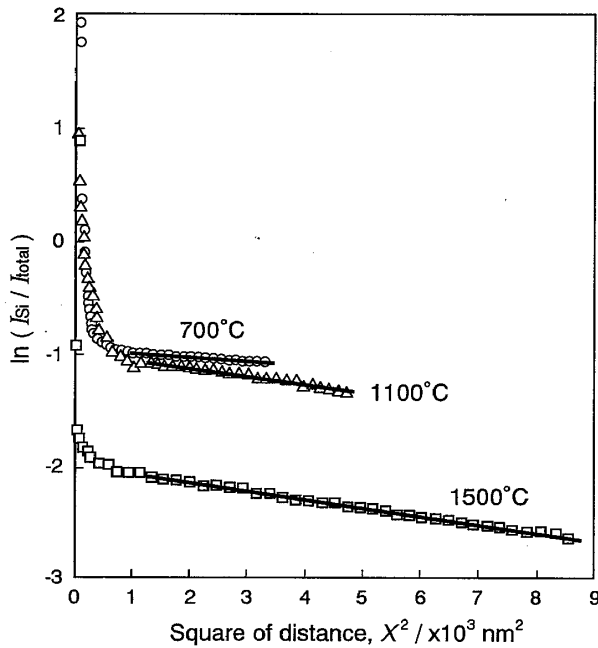


Fig. 3 Relationship between natural logarithm of ion intensity ratio,  $I_{Si}/I_{total}$  and square of distance,  $X^2$ .

### 3. 2. 2 濃度曲線

Si を 3 つの温度で拡散させた場合の  $\ln(I_{Si}/I_{total})$  と  $X^2$  との関係を Fig. 3 に示す。

いずれの温度の場合にも、 $X$  が大きい領域で直線関係が得られており、拡散種の濃度が Gaussian 型の Fick の第 2 法則の解にしたがうことが判る。また、 $X=0$  近くでは、長距離側から予測される相対強度より大きな相対強度値が得られた。この原因として次の 5 つ、1) SIMS の表面効果、2) 外来格子欠陥による促進効果、3) 拡散種の跳ね返り効果、4) 粒界相中での優先拡散効果、5) 表面緩和の効果、が考えられる<sup>5)</sup>。1) ~ 4) のいずれの原因によっても表面近傍で拡散種の濃度が増加し、5) の原因により、拡散焼鈍初期には表面近傍で拡散種の濃度が減少する。これらの原因による試料表面近傍での拡散種の濃度増大が見掛けの拡散係数に与える誤差は、 $X$  を十分に大きく取ることにより回避できる。

以上の他に、Fick の第 2 法則の拡散解の誤適用も見掛けの拡散係数値に誤差を生じる原因となり得る<sup>4)</sup>。たとえば、拡散種の濃度が Gaussian 型の Fick の第 2 法則の解にしたがう代わりに誤差関数型の拡散解であったとした場合の誤差は、 $4Dt/X^2=0.5$  で 25% である。この場合、 $\ln(I_i/I_{total})/X$  と  $X^2$  とが直線関係となるが、本研究では  $\ln(I_{Si}/I_{total})$  と  $X^2$  との間に直線関係が得られていることから、この原因による誤差は考慮から外して構わないと考えられる。

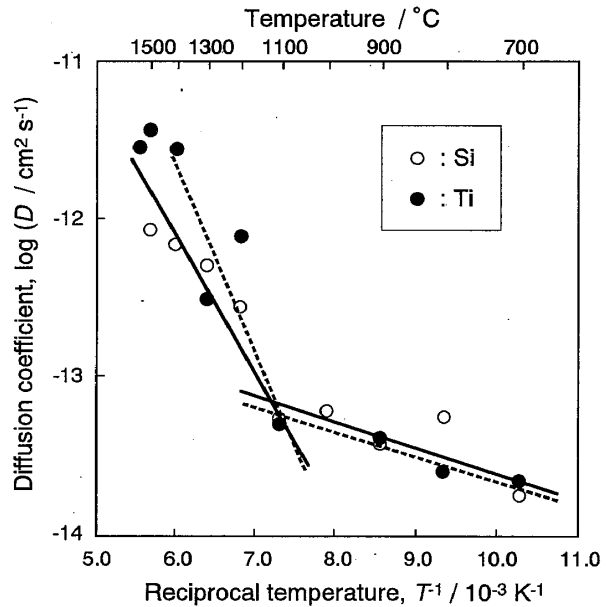


Fig. 4 Arrhenius plot for diffusion coefficient,  $D$  of Si and Ti in commercial alumina ceramics.

3.2 で述べたようにサンドイッチ試料が作製できており、本項で述べたように拡散種の濃度が Gaussian 型の Fick の第 2 法則の解にしたがうと考えて良いことから、Fig. 3 の曲線の直線部の傾きより見掛けの拡散係数  $D_{app}$  を求めた。

### 3. 3 市販のアルミナ焼結体中への Si および Ti 原子の拡散に及ぼす拡散温度の効果

市販のアルミナ焼結体への Si および Ti 原子の拡散に対して得られた見掛けの拡散係数と温度の逆数との関係を Fig. 4 に示す。市販のアルミナ焼結体への Si および Ti 原子の拡散では、1100°C 付近を境として見掛けの拡散係数の温度依存性が異なることが明らかである。Si および Ti の高温度域および低温度域の直線に対する見掛けの拡散係数は、見掛けの活性化エネルギーを  $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$  で表すと以下の通りであった。

[700-1100°C]

$$D_{Si} = 7.60 \cdot 10^{-13} \exp(-28000/RT) \quad (3)$$

[1200-1500°C]

$$D_{Si} = 2.50 \cdot 10^{-10} \exp(-83000/RT) \quad (4)$$

[1100-1500°C]

$$D_{Si} = 1.00 \cdot 10^{-8} \exp(-135000/RT) \quad (5)$$

[700-1100°C]

$$D_{Ti} = 4.97 \cdot 10^{-13} \exp(-25000/RT) \quad (6)$$

[1100-1500°C]

$$D_n = 3.71 \cdot 10^{-6} \exp(-20200/RT) \quad (7)$$

このようなアレニウス・プロットの折れ曲がり、金属の場合には相変態、秩序・無秩序変態あるいは粒界拡散から体拡散への移行に伴って起こることが認められている。また、セラミックスの場合にはイントリンシックな欠陥が寄与した拡散からエクストリンシックな欠陥が寄与した拡散への移行に伴って起こることが知られている<sup>9),10)</sup>。本研究の場合、1100°C付近にはアルミナの相変態および秩序・無秩序変態は存在しない。イントリンシックな欠陥が寄与した拡散からエクストリンシックな欠陥が寄与した拡散への移行に伴うアレニウス・プロットの折れ曲がり、アルミナ中の酸素の自己拡散において見いだされているが、移行が起こる温度は1600°Cと本研究の1100°Cに比して高い<sup>6)</sup>。これらのことから、Fig. 4の折れ曲がり、粒界拡散から体拡散への移行に伴って起こったと考えられる。

アルミナ中の自己拡散および異種元素の拡散についてこれまで得られている結果<sup>9)-10)</sup>と本研究の結果とをあわせてFig. 5に示す。

本研究で得たSiおよびTiの拡散係数は、Lesageら<sup>10)</sup>が得たFeおよびCrの拡散係数より大きな値である。一般に、アルミナ中においては陽イオンの拡散

係数はイオン半径の大きな酸素イオンの自己拡散係数より大きいと言われており、大石ら<sup>6)</sup>が得た酸素の自己拡散より本研究で得られたSiおよびTiの拡散係数の方が図の上に位置していることから、本研究で得た値は妥当であると考えられる。

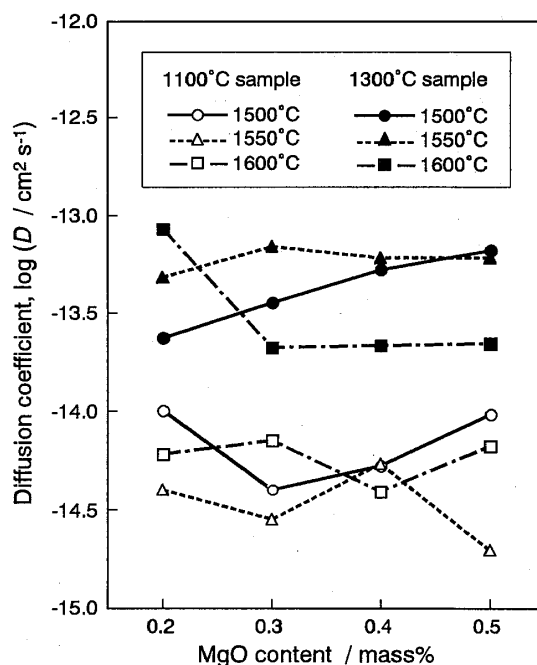


Fig. 6 Relationship between diffusion coefficient,  $D$  of Si in prepared alumina ceramics and MgO content. Sintering was performed at 1500°C, 1550°C and 1600°C. Si was doped at 1100°C or 1300°C.

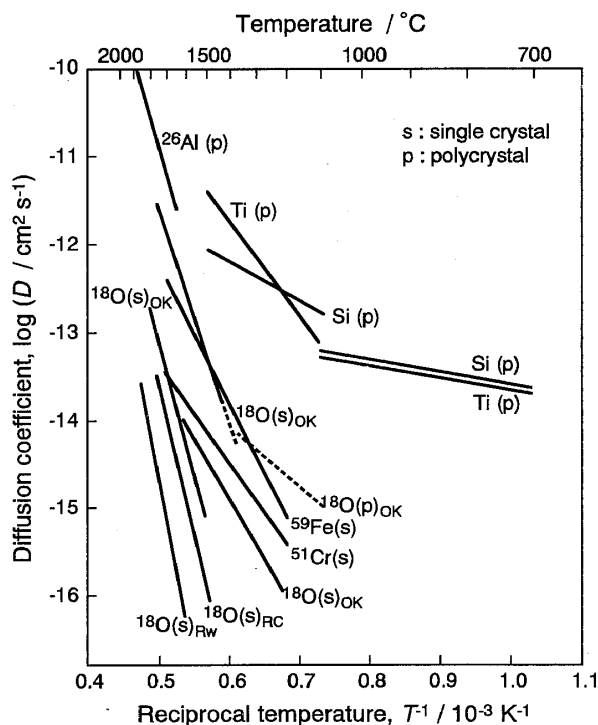


Fig. 5 Arrhenius plot for diffusion coefficient,  $D$  of various elements in commercial alumina.

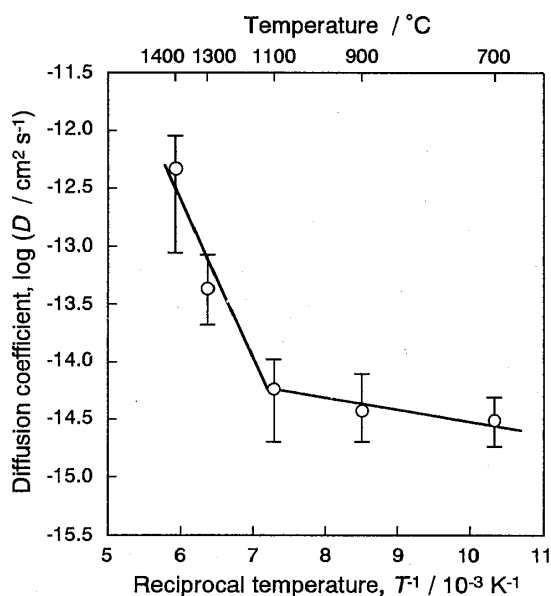


Fig. 7 Arrhenius plot for diffusion coefficient,  $D$  of Si in prepared alumina ceramics.

### 3. 4 作製したアルミナ焼結体中への Si 原子の拡散に及ぼす焼結体の微細組織の効果

MgO の添加量と焼結温度を変えて作製したアルミナ焼結体中への Si 原子の拡散に対して得られた拡散係数と MgO の添加量との関係を、一例として 1300°C 焼結体について得られた結果を Fig. 6 に示す。この焼結体中の Si 原子の拡散は、いずれの焼結温度においても MgO の添加量、すなわち粒界相の割合の増加に対して一義的な関係は認められなかった。また、アルミナの粒度が見掛けの拡散係数に及ぼす影響も明らかではなかった。

そこで、各焼結温度について得られた見かけの拡散係数を平均した値のアレニウス・プロットを Fig. 7 に示す。この場合にも 1100°C を境として拡散係数の温度依存性が変化していた。しかし、拡散係数の値自身は、市販のアルミナ焼結体の場合よりも 1 オーダー低い値であった。拡散係数の高温側および低温側の温度依存性を示すと、次式の通りである。

[700-1100°C]

$$D_{\text{Si}} = 1.18 \cdot 10^{-6} \exp(-7100/RT) \quad (8)$$

[1100-1400°C]

$$D_{\text{Si}} = 1.02 \cdot 10^{-2} \exp(-111000/RT) \quad (9)$$

## 4. 結 言

SIMS を用いてセラミックス中の異種原子の拡散係数を求めることが出来るか否かをアルミナ中の Si および Ti に拡散について調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

1. SIMS を用いて深さ方向の拡散種の濃度を測定することにより、アルミナ中の異種金属原子の不純物拡散に対する見掛けの拡散係数を求め得る。
2. 拡散種の濃度は、試料表面近傍では種々の原因で試料内部から予測される濃度から偏るが、いずれの原因についても、拡散距離が十分に長い領域から拡散係数を求めることにより誤差を回避できる。
3. アルミナ焼結体への Si 原子の拡散は、焼結体中の粒界相の割合や粒径には大きく依存しない傾向が認められた。

## 謝 辞

本研究を行うに当たり、アルミナ焼結体の作製に協力いただくとともに、資金援助を頂いた日本タングステン(株)ならびに同社の関係各位に感謝いたします。また、本研究の基礎となる研究を行ってくれた江島和之氏、山本武氏ならびに IMA 測定にご協力頂きました

中島弘道氏に感謝致します。

## 参考文献

- 1) 例えば、若松良徳、大西正巳、鉄と鋼, **64** (1978), 2215. **68** (1982), 1808.
- 2) 藤川辰一郎：日本金属学会会報, **25** (1986) 608.
- 3) 羽坂雅之、古瀬辰治、渡辺哲也、内山休男、古賀秀人：長崎大学工学部研究報告, **20** (1990) 59.
- 4) 羽坂雅之、内山休男：文部省科学研究費補助金研究報告書, (1992).
- 5) 安藤 健：セラミックス, **23** (1988) 663.
- 6) Y. Oishi and W. D. Kingery : J. Chem. Phys., **33** (1960) 480.
- 7) A. E. Paladino and W. D. Kingery : J. of Chem. Phys., **37** (1962) 957.
- 8) K. P. R. Reddy and A. R. Cooper : Am. Cera. Soc. Bull., **55** (1976) 402.
- 9) D. J. Reed and B. J. Wuensch : J. of the Am. Cera. Soc., **61** (1980) 88.
- 10) B. Lesage and A. M. Huntz : Scripta Met., **14** (1980) 1143.