界面現象と状態図

長谷部 光 弘*

1. はじめに

マイクロエレクトロニクスの分野に限らず、材料は性質の異なるものを組合せて使われることが多い。これらは非平衡状態にあり、最終的にどのような状態になるのかは平衡状態図を見ることで知ることができる。それは状態図(相図, Phase Diagram)が、ある条件(温度・圧力)下において材料が最終的にどのような相から構成され、それぞれの相がどのような組成を有するののかという平衡状態を示すものだからである。ただし、非平衡状態にある材料が途中どのような状態を経由して最終状態になるかということは速度論の問題であって、残念ながら状態図だけでは分からない。しかし、どのような状態になろうとしているのかを知ることは、接合界面で生じる現象を考える第一歩である。また状態図の持つ熱力学的情報を理解することによって、平衡状態へ至る過程についてもある程度考察することができる。ここではいくつかのモデル的接合を取り上げ、状態図を用いた考え方を説明する。

2. 2成分系の接合界面

まず Ag-Au 2 成分系について考えてみよう。この合金系は常圧下において Ag と Au の両融点間を除けば、液相(L)はもちろんのこと固相(FCC)状態でも全組成領域で互いに固溶し合うという相図としてはもっとも単純な全率固溶型と呼ばれる形を示す⁽¹⁾。今 0.5 mol の Ag 試片と、同じく 0.5 mol の Au 試片とを理想的に接合し、1000 K に加熱したとする。接合試片(拡散対)を外界との物質の出入りのない独

立した系と考えれば、これは全体として組成が Ag-50 mol% Au の合金であるから、相図から最終的にはすべてが Ag-50 mol% Au の固相(FCC)になることが分かる。また、そこに至るまでには Ag と Au は互いに位置交換をしながら Ag は Au 側へ、Au は Ag 側へ拡散浸透して行き、ある時間経過後には図 1 に示すような単調に増加あるいは減少する濃度-距離曲線となることは、熱力学的情報を使うまでもなく理解できる。このことは固液 2 相領域が極小点を持つことを除けば Ag-Au 系とほぼ同様の相図を示す Au-Cu 系⁽²⁾でも言える。

つぎに 0.5 mole の Ag 試片と 0.5 mole の Cu 試片を接合

図1 Ag-Au 系の濃度-距離曲線。

* 九州工業大学助教授；工学部材料工学教室(〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1)

Interfacial Phenomena and Phase Diagram; Mitsuhiro Hasebe (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

Keywords: phase diagram, potential diagram, diffusion couple, interface

1996年2月6日受理

した場合はどうであろうか？ 図2にAg-Cu 2成分系の相図を示す⁽³⁾。Ag-Au系と同様1000 Kで考えると、図2よりAgとCuの間ではお互いに固溶し合う量に限界があり、最終的にはAg-10.3 mol% CuのAgに富む固相(FCC)とAg-96.6 mol% CuのCuに富む固相(FCC)の2相が共存し、全体としての組成がAg-50 mol% Cuの合金となることが分かる。また合金中のCuの濃度と両相中のCuの濃度との関係からAg基相とCu基相の存在比率はモル比で0.54:0.46となることも分かる。つまりAg側に流れ溶け込むCuの量がCu側へ溶け込むAgより多いため、Ag基相の量が増えることになる。この途中の濃度-距離曲線は図3に示すように、2相間の界面で濃度の不連続はあるものの、それを除けば図1と同様に単調に増加あるいは減少する曲線となる。

このように2成分系では接合初期の非平衡状態から平衡

図2 Ag-Cu 2成分系の状態図。

図3 Ag-Cu系の濃度-距離曲線。

状態へ変化するとき、原子の流れは濃度勾配に対応して生じる。このことは接合する2つの合金組成の間に化合物など中間相が現れる場合でも同じようになる。

なお相図に加えて原子の拡散の情報があれば濃度-距離曲線の時間変化も計算できる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

3. 3成分系の接合界面

3成分系ではどのようなのであろうか？

図4はCu-Ni-O 3成分系の1273 Kにおける等温状態図である。Rappら⁽⁶⁾はこの3成分系についてCu₂OとNiを接合し、1273 Kで拡散実験を行った。その結果は図5(a)に示すように、はじめのCu₂OとNiの間にCuに富むFCC相とNiOが新しく形成されて、Cu₂O/(Cu)/NiO/(Ni)という4層状態が観察された。このことから酸素の濃度-距離曲線は図5(b)のようになっていなければならない。最初の状態を考えれば、当然酸素はCu₂OからNiへ流れるのであるから、(Cu)→NiOの部分では酸素濃度の低い方から高い方へと流れることになる。このような濃度勾配に逆らって生じる拡散はUphill Diffusionと呼ばれている。この現象は2章で考えたような2成分系の拡散対では起きることはない。

3成分系でUphill Diffusionが起きるのは、原子の拡散は濃度勾配によって起きるのではなく、化学ポテンシャル(または活量)の勾配によって起きるからである⁽⁷⁾。図6に示すAg-Cu系のように2成分系では、破線の不安定状態を除けば濃度が高くなれば必ずその成分の化学ポテンシャルも大きくなる。しかし、3成分系においては第3成分の濃度によっては必ずしもこの関係が成り立たない。このことは3成分系以上の多成分系で常に言えることである。

Hillertら⁽⁸⁾は炭素鋼にCrを拡散浸透させるクロマイジングでの組織形成の考察において、相図ではなく成分のポテン

図4 Cu-Ni-O 3成分系の等温状態図(1273 K)。

図5 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}$ 拡散対における(a) 層の構成と(b) 酸素の濃度-距離曲線および(c) 酸素のポテンシャル-距離曲線(模式図)。

図6 Ag-Cu 系のポテンシャル(組成-活量線)図(1000 K)。

シャルで考えるべきであることを指摘している。つまり $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{Cu})/\text{NiO}/(\text{Ni})$ においても酸素の化学ポテンシャルを考えれば、図5(c)のように単調に変化する曲線となるように現象は進まなければならない。

しかし実際には相図(Phase Diagram)だけから各成分のポテンシャルを推定することは難しい。

4. ポテンシャル図

2章および3章では状態図として相図(Phase Diagram)のみを考えてきた。しかし相図は濃度あるいは濃度と温度を変数として表した状態図(State Diagram)のごく一部にすぎない。濃度や温度以外の状態変数でもそれらを軸として描いたものはすべて状態図である。その中でも化学ポテンシャル(あるいは活量や分圧)を軸として描いたものをポテンシャル図と呼んでいる。

最近稲場⁽⁹⁾は3章で述べた $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}$ など多成分系における拡散対の問題に Yokokawa ら⁽¹⁰⁾の提唱したポテンシャル図を適用し、拡散経路の説明を試みている。

これまでによく用いられているポテンシャル図は計算を簡単にするために、ガス相以外の凝縮相については構成成分間の相互溶解を無視している場合が多い。しかし、近年多成分多相間平衡計算ソフトウェアの開発と合金状態図の熱力学的解析が進むにつれて⁽¹¹⁾、構成成分間の相互溶解を考慮したポテンシャル図の計算も容易になっている。

図7はCu-Ni-O系についてCuとNiの相互固溶およびNiOへのCuOの固溶を考慮して、常圧下1273 Kでのポテンシャル図を計算したもので、稲場の表記と同じ縦軸に $a_{\text{Cu}}/a_{\text{Ni}}$ 、横軸に p_{O_2} をとっている。2成分系のときと同様に、拡散の途中経路を計算するには、状態図に加えて各成分の拡散係数が必要で⁽⁴⁾⁽⁵⁾、ポテンシャル図だけから予測することはできない。しかし、いずれの成分についてもその化学ポテンシャル(あるいは活量)は距離に対して単調に増加あるいは

図7 Cu-Ni-O 系のポテンシャル図(1273 K)。

図8 Fe-Cr-C 3成分系の等温状態図(1373 K).

図9 Fe-Cr-C系のポテンシャル図(1373 K).

減少していなければならない。つまり図7のポテンシャル図においても単調に変化するような拡散経路を取る。以上の点を考慮すればポテンシャル図だけを用いても可能な拡散経路はある程度限定することができる。図中の一点鎖線はこのような拡散経路のうちの一つを描いたもので、Rappらの実験をよく説明できる。

このような多成分系拡散対における濃度変化だけから考えると異常と思われる事例は、多く報告されているが、炭素鋼へのクロマイジング⁽⁸⁾についても考えてみよう。この場合はFe-Cr-C 3成分系で考えることができる。この系の1373 Kにおけるは等温状態図は図8に示すとおりで、Yokokawa

式のポテンシャル図は図9のように計算できる。図9では左側がFe-C系を、右側がCr-C系また下方がFe-Cr系となる。したがって、炭素鋼の炭素濃度によって拡散経路としては、図中の一点鎖線のようなものが考えられる。つまり(a)では $\gamma(\text{FCC})/\alpha(\text{BCC})/\text{M}_{23}\text{C}_6/\alpha$ と α に挟まれた M_{23}C_6 が形成され、また(b)では $\gamma/\text{M}_{23}\text{C}_6/\text{M}_7\text{C}_3/\text{M}_{23}\text{C}_6/\alpha$ と M_{23}C_6 に挟まれた形で M_7C_3 が形成される場合があることが示される。これらを図8の相図上でみると炭素濃度が激しく増減する一見異常な経路となる。

5. おわりに

状態図は材料を扱う者にとって有用な情報を多く提供してくれる。しかし残念ながら状態図の持つ本当の情報を十二分に活用しているとは思われない。それは状態図を必要とする研究者が必ずしも状態図の本質、特に熱力学的側面を十分に理解していないことに原因がある。

もう一つの理由は4成分系以上の多成分系になると、定量的な情報を持った状態図を描くことができないなど、研究者の要求に応えられるだけの状態図がないことであろう。本稿においても簡単のため、合金系としては2成分系と3成分系に限った。しかし、近年CALPHAD(CALculation of PHase Diagrams)法による状態図の解析および計算が進んでいるので、ここで述べた問題もより多成分系にも広く適用できるようになってきている。また原子拡散の情報と組み合わせることで、かなり複雑な多相系の相変態過程もシミュレーション可能で⁽⁴⁾⁽⁵⁾、今後大いに状態図を活用されることを期待したい。

文 献

- (1) S. Hassam, M. Gambino, M. Gaune-Escard, J. P. Bros and J. Ågren: Metall. Trans. A, **19A**(1988), 409.
- (2) T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, OH, (1986).
- (3) F. H. Hayes, H. L. Lukas, G. Effenberg and G. Petzow: Z. Metallkde, **77**(1986), 749.
- (4) J. -O. Andersson, L. Höglund, B. Jönsson and J. Ågren: *Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion*, Ed. by G. R. Purdy, Pergamon Press, New York, (1990), 153.
- (5) A. Engström, L. Höglund and J. Ågren: Metall. Mater. Trans. A, **25A**(1994), 1127.
- (6) R. A. Rapp, A. Ezis and G. J. Yurek: Metall. Trans., **4**(1973), 1283.
- (7) L. S. Darken: Trans. Metall. Soc. AIME, **180**(1949), 430.
- (8) L. Zancheva, M. Hillert, N. Lange, S. Seetharaman and L. -I. Staffansson: Metall. Trans. A, **9A**(1978), 909.
- (9) 稲場秀明: 日本金属学会春期大会講演概要, (1994), 367.
- (10) H. Yokokawa: J. Electrochem. Soc., **138**(1991), 2719.
- (11) B. Sundman, B. Jansson and J. -O. Andersson: Calphad, **9**(1985), 153.