技術解説

界面を利用した機能性セラミックスのマイクロアナリシス

延谷宏治* 金丸文一**

1. はじめに

近年における科学技術の目覚しい発達につれて，それを支えている材料の高機能化に対する要望が一層強くなって来ている．これに応え，セラミック材料の分野でも，従来の単一物質の高機能化から，材料の複合化やハイブリッド化など，要求される機能を新しく創出する「機能の人工化」の時代へと，材料開発における新しい流れが急速に拡がりつつある．

言うまでもなく，物質が材料として工業的に利用できるかどうかは，第一にその物質固有の性質が要求される事項に適合するか否かにかかわるわけで，それは構成元素の種類や組み合せ（化学組成），あるいは結合様式や原子・イオンの配列様式など，原子・分子オーダの要因によって決定される．無機化合物が機能性材料として注目されているのは，化学組成の幅広い選択の自由度，ならびにそれに伴う結晶構造や化学結合の多様性によるもので，さらにまた，それらを有機的に活用して，「物質設計」を可能にしている結晶化学や固体物理学の発達に負う所も大きい．

他方，こうした極ミクロ的な要因に加えて，物質の形態とか集合状態など，少しマクロ的な因子によって発現される機能が極めて有用である場合がしばしば実現する．例えば，p－n接合やMOS型半導体，人工格子材料，コバルト被着型γ酸化鉄（$Co\text{-}\gamma\ Fe_2O_3$）磁気記録媒体，粒界制御型バリスタ材料など，微構造の制御，特に異なった性質を持つ異相界面や粒界の制御によって新しい機能が付与され，それらが巧みに利用されているのである．このような材料の開発に当っては，界面や粒界を含む微構造制御が極めて重要であり，界面・粒界における微少領域のキャラクタリゼーションが必要であるが，現時点においては，微構造に関与する諸因子と物性の関係についての理論的取扱いは乏しく，個々の問題として，経験的手法に基づいて試行錯誤的に進められることが多い．

とは言え，分析電子顕微鏡やマイクロオージェ電子分光器をはじめ，電子，イオン，X線，光などのプローブを用いた解析手法の発達は目覚ましく，セラミックスの粒界・異相界面をはじめとする局所の構造解析と同時に，そこにおける元素分析ならびに化学結合の解析も行えるようになり，界面に起因する諸現象を積極的に利用するセラミックス材料の今後の展開が大きく期待されるようになってきている．

2. セラミックスの微構造

セラミックスは，a）多結晶体，b）ガラス（非晶質物質），c）単結晶のいずれかの状態で利用される．多結晶体（焼結体，多結晶膜など）は，結晶粒子（単結晶）とそれらが接触する結晶粒界から成っている．また偏析相や粒間析出相などの副結晶相を含むこともある．粒界は，微視的にはある幅をもって転位群や固溶層を形成し，ときにはアモルファス状態で存在する．通常の単結晶においても，sub grain boundary やモザイク組織を示し，転位や格子欠陥の存在，添加元素を主成分とするクラスターの形成などがみられる．均質であると考えられるガラスにおいても，化学組成のゆらぎや分相組織がみられることもある．こうしてみると，セラミックスは，むしろ製造プロセス処理条件によって大きく左右される不均質な組成・

**延谷宏治（Kohji NOBUGAI），大阪大学産業科学研究所，助手，理学博士，固体化学，無機合成
*金丸文一（Fumikazu KANAMARU），大阪大学産業科学研究所，教授，理学博士，固体化学，無機合成

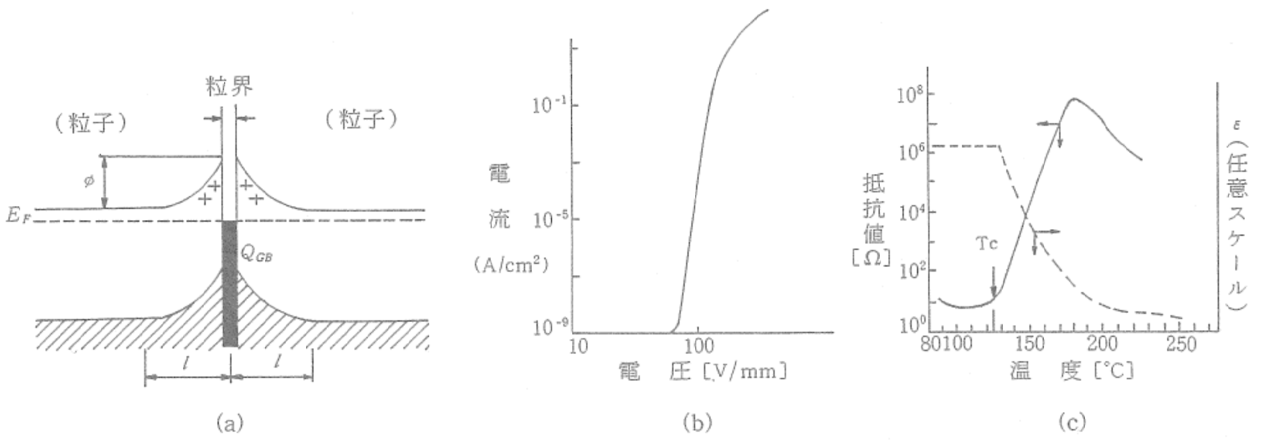


図１　セラミックスの粒界で形成される二重ショットキー障壁(a)と，それに起因するバリスター特性(b)およびPTCサーミスタ特性(c)

構造を有するのが普通であるとも言える．このようなセラミックスをキャラクタライズするからには，望む機能と微構造の関連とともに，合成条件と微構造の関連を明らかにすることが必要であろう．また，微細で不均質な組成と構造を持つセラミックスの状態分析には次のような内容が求められるであろう．

1）局所領域について以下の解析ができること．

2）化学組成分析

3）構成相の同定および構造・組織解析

4）電子状態・化学機能などの状態分析

物質の微細な構造や組織の研究の中で，光学顕微鏡の果たしてきた役割は大きい．また電子顕微鏡の装置とその利用技術の目覚ましい発達は，微構造の研究を目覚しく進展させている．さらにEPMA *1，AEM *2，IMA *3，SIMS *4，AES *5，ESCA *6などの局所解析装置の進歩によって，微細構造を元素分布や結合状態と対応させながら解析できるようになり，セラミックスのマイクロアナリシスは飛躍的に進みつつある．

本稿では，セラミックスの微構造の中でも，特に粒界や異相界面に関連する微構造の観察と局所領域の元素分析を中心に，状態分析の結果と発現する機能とのかかわり合いを，具体的な二三の系について述べてみたい．

3．粒界制御型機能性セラミックス

多結晶体の特徴は粒界の存在であるが，それを積極的に利用することによって，単結晶では現われない新しい機能をセラミックスに付与することが可能である．一般に粒界では，相隣接する粒子の結晶方位が互に異なるため，接合面ならびにその近傍では，原子の規則配列が乱れ，格子欠陥や転位などが粒内部に比較して高レベルで存在し，大きな格子歪も誘起される．この構造の乱れと関係して，粒界近傍における不定比性の増加や不純物元素（時には添加元素）の偏析など，化学組成の乱れも生じ，さらにそれらが，電子やホールの補獲表面準位として働くので，電気的にも不連続層を形成する．図１（a）はn型半導体の粒界に形成される二重ショットキー障壁の模式図で，粒界近傍に電子空乏層と呼ばれる厚さℓの範囲にわたってエネルギーバンドが湾曲し，障壁高さΦが生じる．

$$\Phi = qN_d \ell^2 / 2\varepsilon \qquad (1)$$

ここでN_dはドナー密度，εは誘電率を表わす．障壁高さΦおよびN_dは静電容量Cの印加電圧

---

*1 Electron probe microanalysis, *2 Analytical electron microscopy, *3 Ion microprobe analysis, *4 Secondary ion mass spectroscopy, *5 Auger electron spectroscopy, *6 Electron spectroscopy for chemical analysis.

依存性を測定し，次式を使って求めることができる．

$$(1/C-1/2Co)^2=2(\Phi+V)/qN_d\varepsilon \qquad (2)$$

$$1/2Co=(2\Phi/qN_d\varepsilon)^{1/2} \qquad (3)$$

このような二重ショットキー障壁の形成は多結晶体の特徴で，それを制御・活用することによって，バリスター，PTC*1サーミスタ，高周波用磁性材料などの機能性材料の開発が行われている．

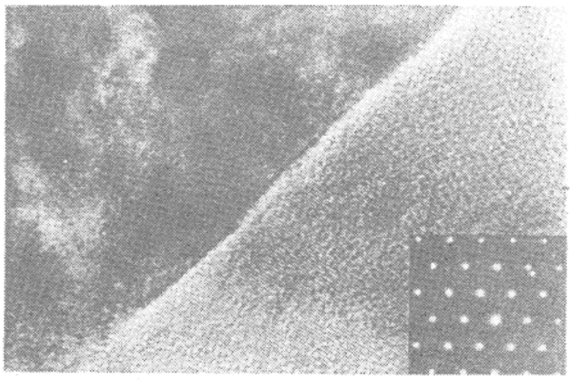


図2　ZnOバリスター（Bi_2O_3　0.5%添加の粒界の高分解能電顕写真[4]）

バリスターは，電圧によって抵抗値が変化する非オーム性抵抗素子の総称で，

$$I=kV^{\alpha} \qquad (4)$$

非直線係数αが大きい程，図1(b)の電流の立ち上り勾配が大きくなる．ZnOバリスターは，α値の大きい材料として既に実用に供せられているが，その特性の発現には，Bi_2O_3[1),2)]やPr_6O_{11}[3)]の添加が必要である．前者では，さらにCoO, MnO, Sb_2O_3などの第3成分が加えられ，特性の向上が行われている．この系では当初ZnO_2粒子界面での高抵抗析出相の存在が考えられたが，図2にみられるように，粒界近傍には明確な析出相は存在しない（存在したとしても2nm以下の厚さ）．現在では，Bi_2O_3添加系，Pr_6O_{11}添加系いづれも，粒界における二重ショットキー障壁の形成と，それを貫通するトンネル効果として考えられている．高誘電率（ε=5200）に加えてバリスタ特性も示す$SrTiO_3$系粒界層コンデンサーでも，格子像や分析電顕の解析結果から，二粒子界面に異種相は存在しないで，粒界の両側～20nmにわたるNaの著しい偏析層のみが見出だされている[5)]．この平衡偏析層ではNaがSrを置換していると考えられるが，電荷の差によってNa席は電子トラップとして働き，上述のような2重ショットキー障壁が形成される．

PTCサーミスタは，半導体化した$BaTiO_3$ベースの焼結体を低い温度で熱処理し，粒界の酸化あるいは添加元素の粒界偏析を行った試料に観測される現象で，図1(c)に示すように強誘電体のキュリー温度以下で低抵抗，それ以上の狭い温度域で急激に抵抗が増加して絶縁体となる．この現象は誘電的性質と2重ショットキー障壁と関係する電気的性質の協力現象として説明される．すなわち，強誘電相では粒界近傍に高電場がかかり，εが非常に大きな値を取るため，Φは小さな値となるが，キュリー温度以上の常誘電相では，εがキュリーワイスの法則に従って減少するので，Φは絶体温度に比例して大きくなり，～10^7もの電気抵抗の変化がキュリー温度直上で現われる．この効果は，強誘電体のキュリー温度を変化させることによって，発現する温度域を選択できる利点があり（室温～400℃），温度補償用サーミスタ，自動温度制御用発熱体などとして広く応用されている．

磁性材料においても微構造制御（粒子径：保磁力と初透磁率，空孔径：初透磁率，一軸配向：飽和磁化）は特性を左右する重要な事項である．高透磁率材料として知られるMn-Znフェライトでは，高周波領域での渦電流損失（μi増加のため導入するFe^{2+}に起因）を少なくするためにCaOとSiO_2の同時添加が行われる．従来，高温での液相焼結を示す$CaO-SiO_2$系化合物が，冷却中に粒界に集中して高抵抗層を形成するといわれていたが，格子像の観察からは，この場合にも2粒子界面には異種相は存在しないと考えられる[6)]．図3は破断面をスパッタエッチングしながらAES分析をした結果で，粒界から3 nm（エッチング速度＝1 nm／min）の深さ以内でCa濃度が特に高くなっていることがわかる[6)]．したがって，粒界近傍において，偏析したCa^{2+}がFe^{2+}の生成を抑えて高

*1 Positive temperature coeficient

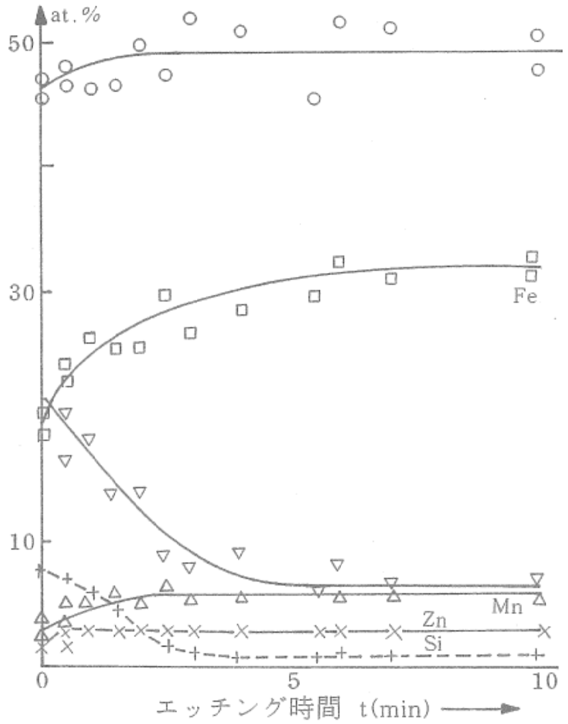


図3 CaO と SiO_2を添加した（Mn, Zn）フェライト焼結体の破断面のオージェ電子分光分析（エッチング速度～1 nm／min）[6]

抵抗層を形成し，それがMn-Znフェライトの高周波特性の向上をもたらしていると考えることができる.

従来，単結晶ではみられず，多結晶体においてのみ発現する性質は，2粒子界面に存在する第2相に由来するものとして片付けられることが多かったが，上述のように，セラミックスの界面現象が粒界における第2相に依るものではなく，特定の元素に関する界面近傍の偏析層に起因すると言う解析など，界面状態の正確な分析結果が蓄積されつつあり，「ナノコンポジット」と呼ばれるセラミック材料の新らしい展開の下地が着実に整えられつつある.

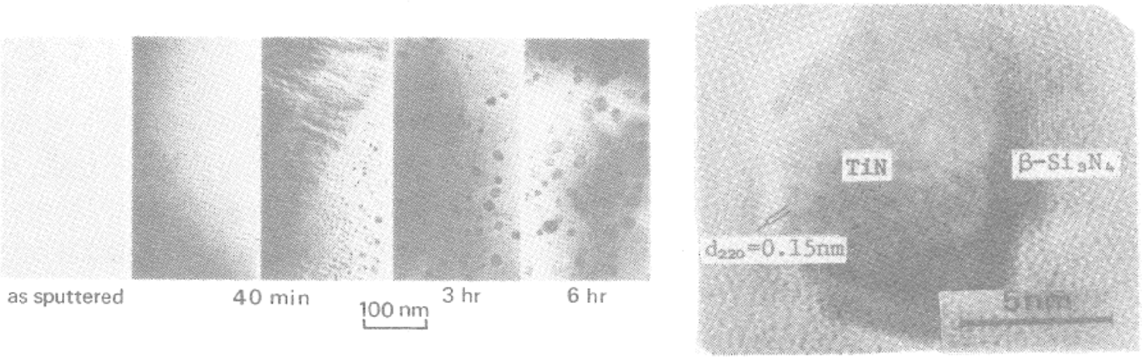
4．セラミック薄膜

界面現象を積極的に利用しようとする材料科学の一つの流れの中で，セラミックスの薄膜化技術が，界面を人工的に制御された状態で創り出す方法として期待される．すなわち，基板物質とセラミック薄膜の組み合わせ，あるいは異種セラミック薄膜（または金属薄膜）の積層によって，所望する界面を2次元的に創り出すことが可能であり，また界面に垂直方向に特定元素の濃度勾配を制御することも比較的容易に行えるので，バルク材料では発現できない機能の創出を薄膜材料に期待することができる．表1はセラミックスを中心とした薄膜材料の応用分野の一例であるが，「物質設計→物質の材料化→デバイス」の過程において，後者の二過程が同時に行われる傾向がとみに強くなっている現況において,薄膜の利用は急速に拡がっている.

前述のように，薄膜の利用に当っては，基板との相互作用は極めて重要な因子となる．すなわち，ZnO表面弾性波デバイスの温度特性は，基板物質の弾性率や熱膨張係数を選択することによって向上させることが可能であり，また磁気バブル素子におけるYIG（$Y_3Fe_5O_{12}$）とGGG（$Gd_3Ga_5O_{12}$）基板との組み合せのように，膜物質と基板物質間における格子整合性の度合が考慮される．さらに，膜と基板の熱膨張差に起因する応力誘起も，常に考慮されねばならない因子である．$BaFe_2O_4$には可逆的に転移する六方晶（高温相）と単斜晶（低温相）が存在するが，基板にシリカガラスを用いた時は低温相の単斜晶，スライドガラスでは六方晶が生成し，膜と基板の熱膨張係数の差の大きい場合には，通常凍結できない高温相が室温でも保たれる[7]．結晶の多形に対する界面の影響について，もう一つの例にふれておきたい．高温高強度材料として期待されている窒化ケイ素，Si_3N_4にはα-型とβ-型の2形があり，そのうちのβ-型焼結体が実用材料として研究されている．Si_3N_4はスパッタ法では非晶質状態で作成されるが，そのSi_3N_4膜を加熱すると1300℃でα-型として結晶化し，その相は1600℃まで安定である．ところが，Tiを添加した非晶質Si_3N_4ではα-型ではなくβ-型Si_3N_4が析出する[8]．図4は15 at％のTiを含む非晶質Si_3N_4の結晶化の過程を示すもので，均質なアズスパッタ膜を1100℃で加熱すると，短時間でTiN微粒子が析出し，それが時間とともに成長する（3時間程度で成長が止る）．従来，Si_3N_4は共有結合性が強くて拡散係数が小さいため難焼結性の化

表1　セラミック薄膜の応用分野の一例

電気的応用	半導体	パッシベーション（Si_3N_4, SiO_2） MOS − IC　（Si） 誘明電極　（In_2O_3, ITO）
	磁性体	磁気バルブル（YIG） 光磁気記録（am − Ln − Tm） 磁気テープ（Fe_2O_3, Co−Ni, $BaFe_{12}O_{19}$）
	誘電体 圧電体	薄膜コンデンサー 表面波デバイス（ZnO, AlN） トランスデューサー（PLZT）
	光電材料	太陽電池（am−Si） EC　（WO_3） EL　（ZnS：Mn）
	超伝導体	ジョセフソン接合（Nb−Ge）
光学的応用	誘過・反射膜	フォトマスク（Si−Ge系ガラス） 選択誘過膜（SnO_2, In_2O_3） 熱反射膜（Au, Ag− ガラス）
	電気光材料	光導波路（$LiNbO_3$, ZnO など）
化学的応用	耐食・耐熱材料	耐腐食被膜（SiC, Al_2O_3） 耐熱被膜（Al_2O_3, TiC, AlN）
機械的応用	潤滑・耐摩耗材料	超硬被膜（TiC, TiN） 耐摩耗被膜（SiC, Ti / TiN）



(a)　(b)

図4　TiN 固溶した非晶質 Si_3N_4膜の結晶化過程[9]：(a)1100℃加熱，(b)1100℃-1 h 加熱後1500℃で短時間再加熱

合物と言われているが，上述の TiN 結晶粒子のコースニングの現象は，非晶質 Si_3N_4中における Ti の拡散が必ずしも小さくないことを示している．さらに，この試料を1500℃に加熱すると非晶質 Si_3N_4は β-型に変化するが，その際 TiN 結晶表面で Si_3N_4が結晶化を開始し，しかも，その過程がトポタキシャルな関係を保ちながら進行することがわかる[9]．このトポタキシィの関係が，結晶化し易い α-型でなく，β-型 Si_3N_4としての結晶化をもたらしている．

薄膜生成過程で重要な因子の他の一つは結晶軸の優先配向の制御である．高密度磁気記録に用いられる垂直磁化膜，SAW デバイス，固体電解質膜など，いづれも対応する物理量の異方

表2　単結晶基板上に気相成長させたセラミック膜の結晶方位

物質	方法	基板		温度	方位
β-Ta_2O_5	3極・化成	CaF_2	(111)	600	(001)//(111)
Al_2O_3	RF	α-Al_2O_3	(001)	300〜550	(001)//(001)
ZrO_2	3極・化成	CaF_2	(111)	600	{〔111〕//(111) $\langle 1\bar{1}0\rangle$//〔$1\bar{1}0$〕
ZnO	グロー	CdS	(001)	300〜550	(001)//(001)
VO_2	グロー 〃	a-Al_2O_3 TiO_2	(001) (001)	400 〃	(100)//(001) (011)//(001)

$TbFeO_3$	RF・化成	a-Al_2O_3
		$MgAl_2O_4$
			(012)
			(110)
				350
				725
					(001)//(012)
					{(010)//(110)
					〔001〕//〔001〕

$LiNbO_3$	RF・化成	Al_2O_3	(001)	500	(001)//(001)

RF：RFスパッタリング

性を考慮し，それぞれ最適な結晶面あるいは結晶軸の優先配向が計られるが，その際にも基板の選択は重要である．表2は，単結晶基板上に気相から析出させたセラミック膜の一例で，それぞれ顕著な優先配向が認められる．他方，非晶質基板でもセラミック膜の優先配向を持たせることができる．$BaFe_{12}O_{19}$（垂直磁化膜）や$Na_2O\cdot 11Al_2O_3$（固体電解質膜）の非晶質膜の結晶化がその一例で，膜厚が1 μm以下の場合に，基板面に対して前者が（110）面[10]，後者が（001）面[11]の非常に顕著な優先配向が観測される．しかし，いづれも膜厚が2 μm以上になると優先配向は生じないので，膜-基板界面における結晶核生成が，優先配向に対して重要な役割をはたしていると考えられる．図5は針状α-Fe_2O_3上に溶液（Co^{2+}：Fe^{2+}＝1：2）からCoを被着した試料の高分解能電顕写真とAEM（位置分解能〜5 nmϕ）による組成分析の結果で，被着は，(i)〜2 nm以下の厚さで(ii)組成は$CoFe_2O_4$，(iii)γ-Fe_2O_3上にエピタキシャル生長していることがわかる[12]．両者の格子整合のため，$CoFe_2O_4$は本来よりも小さな格子定数を，また母相は本来の格子定数より大きな値を取り，それが磁気記録材料として重要な因子である保磁力の増加に一部関与していると考えられる．また，このエピタキシャル成長には，固液界面における酸化還元が重要な役割を演じていることが明らかにされた[13]．

最後に，固体電解質薄膜の音波吸収による評価法についてふれてみたい．固体電解質にアルミナなどの絶縁体の粒子を分散させると，その表面に0.2 μm程度の厚さで高イオン伝導層が形成される[14]と言われているが，これを二次元的にモデル化した電解質薄膜（例えばβ-AgI）でも，室温で2〜3桁も高いイオン伝導性が観測される[15]．このような効果は，勿論100 nmあるいはそれ以下の厚さの固体電解質薄膜で顕著に現われるが，そのオーダの厚さでのイオン拡散機構を調べるのに弾性表面波の利用は大変有効である．その際，(i)圧電結晶と試料薄膜との間にair gapを設け，SAWによって誘起される圧電電界と伝導イオンの相互作用を検出する，(ii)非圧電性基板上に，薄膜試料と一対の薄膜トランスデューサ（ZnO）を蒸着し，弾性歪のみを試料に伝搬させて弾性歪と伝導イオンの相互作用を検出する，など電気的結合と音響的結合をそれぞれ独立に調べることができる．β-アルミナ薄膜では，いづれも強いデバイ型の音波吸収が観測され[16]，その解析結果Wangら[17]のpaired interstitialcy model，すなわ

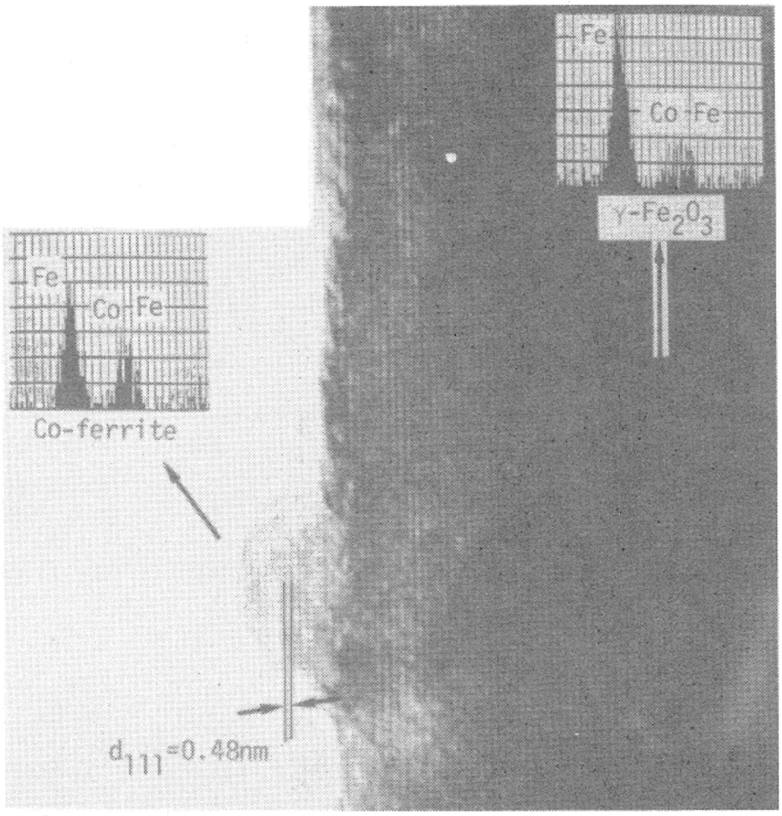


図5　Co 被着$\gamma-Fe_2O_3$の高分解能電顕写真と分析電顕による表面の被着層と母層部分の組成分析[12)]

ち，対をなすNa イオンの協同的なホッピングによってイオン輸送が起ることを示唆している．さらにこの手法の利点は，温度領域や周波数を変化させることによって，バルクと粒界など，複数の拡散機構を分離して解析できることで，積層膜や多相分散系薄膜の評価に有効に利用できる．

4．おわりに

以上のように，界面における局所的なキャラクタリゼーションの手法の発達によって，従来ベールに包まれていた粒界に起因する諸現象を構造化学的に解明できるようになり，セラミックス粒界の設計，制御も可能になりつつある．また一方，人工格子の例にも見られるように，薄膜作成技術の進歩によって，界面を二次元的に，しかも高度に制御された状態で創り出すことも可能となり，界面現象を利用した機能性セラミックスの開発が，今後益々実用面において期待できるようになってきている．

参考文献

1）M. Matsuoka, Suppl. J. Jpn Soc. Appl. Phys., 39, 94（1970）
2）M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys., 19, 409（1980）
3）K. Mukae, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 1361（1977）
4）守吉佐介，三友護，セラミックデータブック　82, 131（1982）
5）M. Fujimoto, Y. M. Chiang, A. Roshko, D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., 68, C－300（1985）
6）P. E. C. Franken, W. T. Stacy, ibid, 63, 315（1980）
7）K. Oda, T. Yoshio, F. Kanamaru, T. Takahashi, Mat. Res. Bull., 15, 525（1980）
8）K. Nobugai, S. Yabe, F. Kanamaru, J. Am. Ceram. Soc., 63, C－146（1984）
9）延谷宏治，金丸文一，表面科学，5，35（1984）
10）K. Takahashi, K. Oda, T. Yoshio, F. Kanamuru. J. Non Cryst. Solids, 42, 157（1980）
11）K. Nobugai, F. Kanamaru, Reactivity of Solids, 8，811（1985）
12），13）Y. Okura, K. Nobugai, F. Kanamaru, 投稿準備中
14）例えば
T. Asai, S. Kawai, Solid State Ionics, 20, 225（1986）
15）K. Shahi, J. B. Wagner. Jr., Solid State Commun., 3／4，295（1981）

16) K. Nobugai, Y. Nakagiri, F. Kanamaru, M. Tokumura, T.Miyazato, "Phonon Scattering in condenced Matter V", ed. by A. C. Anderson and J. P. Wolf, Springer−verlag, p.190 (1986)
17) J. C. Wang, M. Gaffari, Sang−il Choi, J. Chem. Phys., 63, 772 (1975)