

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	鉛の特殊性に着目した機能性酸化物の研究
Title(English)	
著者(和文)	西村 浩輔
Author(English)	Kousuke Nishimura
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9410号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:東 正樹,吉本 護,舟窪 浩,中村 一隆,笹川 崇男
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9410号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

鉛の特殊性に着目した
機能性酸化物の研究

東京工業大学

総合理工学研究科

物質科学創造専攻

西村 浩輔

指導教員：東 正樹 教授

副指導教員：舟窪 浩 教授

第 1 章 序論	
1.1 鉛の特殊性.....	1
1.2 鉛の基礎物性.....	2
1.3 鉛を含む機能性酸化物	4
1.3.1 圧電体	4
1.3.2 強磁性強誘電体.....	7
1.3.3 抵抗体	11
1.3.4 ガラスフリット.....	20
1.4 本研究の目的.....	24
参考文献.....	25
第 2 章 実験手法	
2.1 高圧合成法.....	28
2.2 放射光 X 線粉末回折測定および解析手法.....	31
2.3 SQUID による磁化率測定	33
2.4 電気抵抗率測定	34
参考文献.....	35
第 3 章 $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ – 鉛による強誘電性と Fe/Re 規則配列によるフェリ磁性の共有の試み	
3.1 背景.....	36
3.2 実験方法	39
3.3 結晶構造解析	39
3.4 磁化測定および磁気構造の考察.....	45
3.5 電気抵抗および磁気抵抗の測定.....	47
3.6 まとめ	49
参考文献.....	50
第 4 章 BaVO_3 – 非鉛圧電体合成の試みと鉛の特殊性の検証	
4.1 背景.....	51
4.2 実験方法	55
4.3 結晶構造解析	55
4.4 磁化率および電気抵抗率の測定.....	58
4.5 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ の検討	60
4.6 まとめ	63
参考文献.....	64

第 5 章 PbO 系ガラス - RuO ₂ 系抵抗体	
5.1 背景.....	65
5.1.1 ガラスの熱物性.....	66
5.1.2 厚膜抵抗器の構造と評価.....	71
5.2 実験手法.....	73
5.2.1 ガラスの作製.....	74
5.2.2 ガラスの分析.....	74
5.2.3 RuO ₂ 膜上でのガラスの濡れ角測定.....	77
5.2.4 厚膜抵抗器の試作と評価.....	78
5.2.5 SEM による断面観察.....	79
5.2.6 TEM による断面観察.....	80
5.3 ガラスの T _g , T _s と濡れ角.....	81
5.4 厚膜抵抗器の電気的特性.....	88
5.4.1 シート抵抗と TCR.....	88
5.4.2 SEM による分散性の観察.....	89
5.5 RuO ₂ /ガラス反応層の観察.....	99
5.5.1 RuO ₂ on ガラス板の TEM 観察.....	99
5.5.2 TEM による分散性の解析.....	100
5.6 まとめ.....	102
参考文献.....	103
第 6 章 総括.....	104

業績リスト

謝辞

第 1 章 序論

1.1 鉛の特殊性

鉛を含む製品は、古くから我々の生活に身近な物であった。酸化鉛を主成分とするガラスは、その融点の低さとガラス化の容易さから 2000 年以上も前から使われ、近年まで鉛クリスタルガラスと呼ばれる比重が重く透明度が高いガラスが、装飾的価値から重宝されていた。また、白色顔料(PbO)や赤色顔料(Pb_3O_4)としても知られ、絵画における着色、陶磁器における釉薬として、今日でも多くの作品を見る事ができる。鉛が使われる理由として、精錬が容易で入手しやすいこと、比重が重い常温で安定に存在できること、などの特徴が挙げられる。

鉛は電子デバイスにも多く使われる。自動車のバッテリーなどに多く使われる鉛蓄電池は、 Pb が取る価数が 2 価を中心に 0 価 \leftrightarrow 2 価 \leftrightarrow 4 価と絶妙なバランスを取る事を利用して、安定な充放電を行なう。また、電子基板に部品を電氣的に接着するためにハンダが使われるが、つい最近まで Pb-Sn 合金が大量に使われていた。これは、融点の低下、他金属との密着性向上などの点で鉛が有効であったためである。さらに、電子デバイスの中でも特に鉛の特殊性が強くみられるのが、圧電体であろう。 PbZrO_3 と PbTiO_3 の相境界を利用した $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)は最も一般的である。 Pb^{2+} が特殊な電子構造を取る事により、高い圧電性発現の一端を担っている。

一方で、鉛の毒性が問題となっている。白色顔料（おしろい等）や鉛金属器による鉛の経口摂取、ガソリン精製時に発生するアルキル鉛やガラス熔融時のヒューム状鉛などの吸引などにより、鉛中毒の危険があることはよく知られ、世間一般に対して鉛の毒性を強く印象付けている。そのため、日本国内では鉛中毒予防規則などが定められ、安全への配慮が義務付けられる。加えて、環境問題を鑑みて製品に対する規制が強く求められている。特に、EU によって出された WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) 指令、RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令は、電子機器に含まれる鉛について厳しく規制している。

こういった規制の是非はさておき、鉛の特殊性を理解することは 2 つの有意義な側面を持っている。1 つは、鉛の特殊性から導き出される知見を利用して、機能をさらに引き出す発見をする事である。もう 1 つは、鉛代替の観点で鉛の特殊性を考えることによって、非鉛化あるいは鉛使用量の低減に繋がる技術を創造する事である。

1.2 鉛の基礎物性

鉛元素は、原子番号82で最外殻電子が $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ であり、2価($4f^{14}5d^{10}6s^2$)と4価($4f^{14}5d^{10}$)を取りやすい。原子半径は 1.75\AA 、Shannonによるイオン半径は2価6配位で 1.19\AA 、4価6配位で 0.78\AA となり、2価6配位のイオン半径のみを見るとSrに近い。周期律表では両隣にTlとBiがあり、 Tl^+ と Bi^{3+} は Pb^{2+} と同じ電子配置を取るため、化学的性質が近い。

鉛金属は、常温常圧では最表面に酸化被膜を作る事で安定している金属であり、融点が 327°C 、比重が 11.34g/cm^3 と、低融点・高比重であることが特徴的である。また、製錬が容易で、柔らかく加工しやすい。代表的な鉛製品として、Pb-Sn合金からなる鉛ハンダがある。Pb-Snの相図を図1-1に示す。Pbが26at%、 183°C に共晶点があり、低融点ハンダとしての用途は広い。

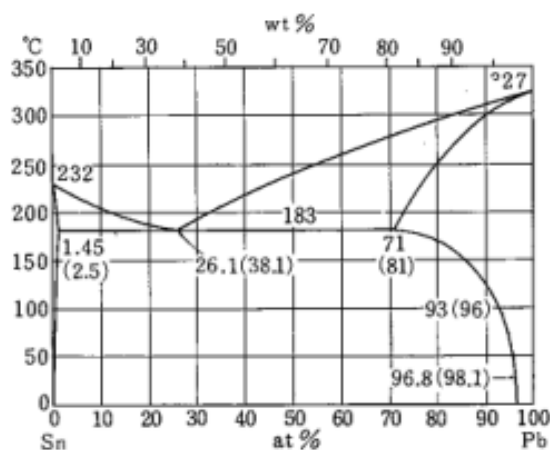


図 1-1. Pb-Sn 相図[1]

二元系化合物としての鉛酸化物は、 PbO と PbO_2 が知られる。 PbO は α 型と β 型が知られ、 α 型は密陀僧またはリサージと呼ばれ、 β 型は金密陀またはマシコートと呼ばれる。 α - PbO は赤色正方晶系結晶で、図 1-2 のような特異な層状構造を持つ。 Pb 原子は4個のOを底面とする PbO_4 正方錐の頂点に位置し、 c 面方向に層を作っている。 β - PbO も PbO_4 正方錐の歪みがあるものの、類似の層状構造を取る。 Pb^{2+} が持つ $6s^2$ 孤立電子対が立体障害となって働くことに加え、 $Pb-O$ の共有結合性が影響していると考えられる。層間は弱い結合で繋がっているが、これも $6s^2$ 孤立電子対が分極して配列することに起因する。Oをカルコゲン元素(S, Se, Te)に変えた時、 PbS , $PbSe$, $PbTe$ は岩塩構造を取ることを考えると、 Pb^{2+} の分極構造や $Pb-O$ の共有結合性が層状構造に強く関連していると推測できる。なお、 PbO の孤立電子対位置にOを配置させると、六方稠密構造の α - PbO_2 となる (図 1-3)。

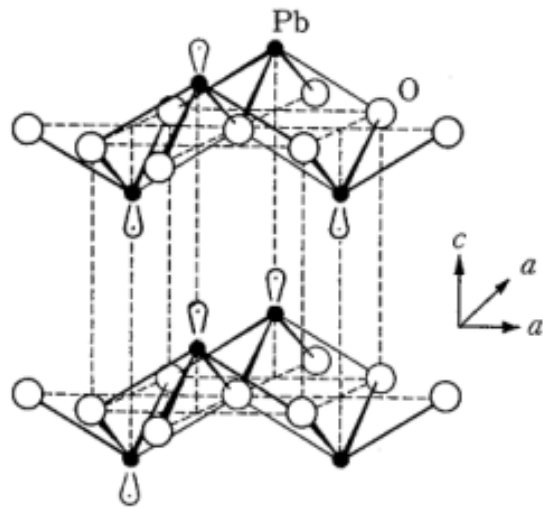


図 1-2. α -PbO の結晶構造[2]

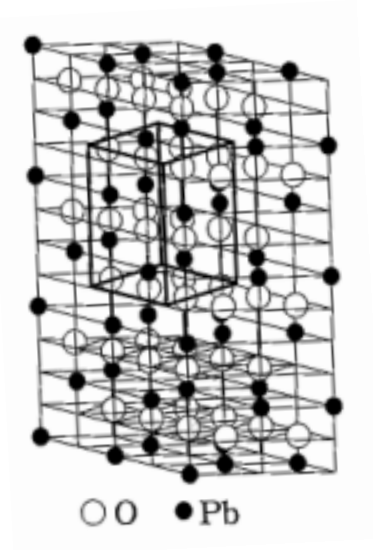


図 1-3. α -PbO₂ の結晶構造[2]

1.3 鉛を含む機能性酸化物

1.3.1 圧電体

応力を加えた時、電圧や電流を生じる物質を圧電体と言う。逆に、圧電体に電圧を加えると変位が生じるため、強誘電体はすべて圧電体である。応力が一定とすると、この圧電体の電気変位 D は、

$$D = \epsilon_T \cdot E + d \cdot T$$

で表される。ここで、応力を T [Nm^{-2}]、圧電定数を d 、応力一定時の誘電率を ϵ_T 、電界を E とする。これは、電界による電気変位と圧力の電気変位を加算した式となっている。圧電体を圧力センサーとして用いる場合、圧力による電気変位が大きい方が優れたセンサーとして機能する。すなわち、圧電定数が大きい物が好まれる。

一方、一定の電圧を加えた状態で生じる歪み S は、

$$S = d \cdot E + s_E \cdot T$$

で表される。ここで、電界一定時の弾性コンプライアンスを s_E とする。電圧による振動を利用した圧電素子などに用いる場合、電圧にたいして大きい歪みを生じるものが優れている。これは、圧力センサーの時と同様に、圧電定数が大きい事が求められる。

強誘電体において自発分極が発生する要因は、永久双極子の配向またはイオン分極である。前者によるものは秩序型強誘電体、後者によるものは変位型強誘電体と呼ばれる。秩序型強誘電体の場合、低温ではエントロピーよりもエンタルピーの影響が大きいため永久双極子が秩序配向する。高温では、エントロピーの増大によって無秩序な配向となって自発分極はゼロとなる。自発分極が現れない状態を常誘電体と呼ぶ。変位型強誘電体でも同様に、温度によって分極状態が変化する。低温ではイオンが平衡位置からずれた配置となって電気双極子を作って強誘電体となる。高温では、格子振動によってイオンが平衡位置に戻る事で自発分極は消滅して常誘電体となる。強誘電と常誘電の相転移温度をキュリー温度 (T_c) と呼ぶ。

現在、最も実用的な圧電体として $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)が挙げられる。圧電定数が大きいのみならず、使用温度領域が広い事や高いカスタマイズ性から多用されている。 PbZrO_3 は斜方晶構造の反強誘電体、 PbTiO_3 は正方晶構造の強誘電体である。 PbTiO_3 は代表的な変位型強誘電体であり、図 1-4 のような構造を取る。O 原子にフォーカスすると、 Pb^{2+} の持つ $6s^2$ 孤立電子対が立体障害となって O 原子を物理的に遠ざけている。一方で、孤立電子対が無い側の Pb とは共有結合性が強い Pb-O 結合によって近づこうとする。これは、エネルギー準位の低くなった dxy 軌道のみを占有する軌道秩序が存在するためと考えられる。 Ti^{4+} は、偏った O^{2-} イオンとの電荷補償のために O 原子とは反対方向に変位する。結果として、c 軸方向に大きな変位を生じる事になる。

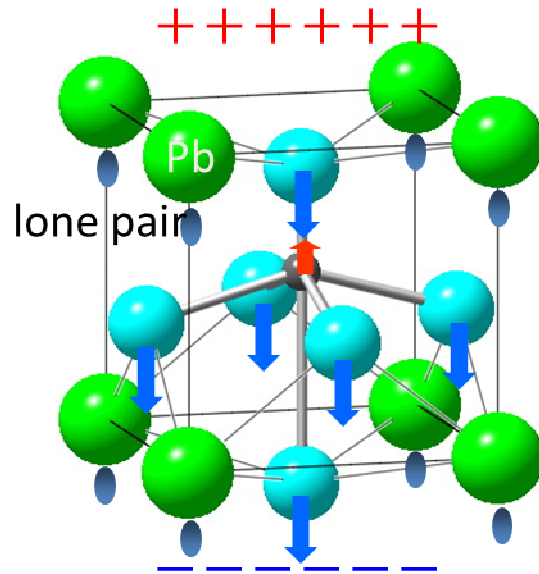


図 1-4. 変位型強誘電体における Pb の効果

PbTiO₃ の圧電特性を結晶相境界 (MPB, Morphotropic Phase Boundary) でさらに有効に用いた物質が PZT である。PbZrO₃-PbTiO₃ の旧来相図と MPB 領域での 3 つの構造を図 1-5 に示す[3]。PbZrO₃ と PbTiO₃ が 1:1 となる付近に菱面体晶と正方晶の 2 つの結晶相の境界があり、この領域で圧電特性が上がることは経験的に知られていたものの、長らくメカニズムは謎のままであった。最近、低温において MPB 領域で、菱面体晶と正方晶に加えて、単斜晶相の存在が確認された[4, 5]。分極ベクトルの方向を見ると、菱面体晶では[1 1 1]に、正方晶では[0 0 1]にベクトルが向いているわけだが、単斜晶ではこれらの間を向いていることがわかった。この発見により、PZT の高い圧電特性は電場による結晶中の分極回転によるものとして説明された[6, 7]。同じ結晶構造である単斜晶 BiCo_{1-x}Fe_xO₃ において、実験的に分極回転を観測できたこともあり、MPB 付近の結晶の振る舞いが徐々に明らかになっている[8]。

実際のデバイスでは、圧電定数や使用温度範囲を調整するために PZT 以外の成分を入れたりして、現状に則した利用がされている。焼結性を高めるために少量のバインダーを配合したものや、MPB の効果を高めるために Pb(Nb,Ni)O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ (PNN-PZT) や Pb(Mg,Nb)O₃-PbTiO₃, (PMN-PT)、Pb(Zn,Nb)O₃-PbTiO₃ (PZN-PT) などの複雑系としたものが実用化されている。非鉛圧電体としては、圧電体である LiNbO₃ と反強誘電体である NaNbO₃ をベースとして、PZT と同様の MPB を利用したものが有力とされるが、実用には至っていない。

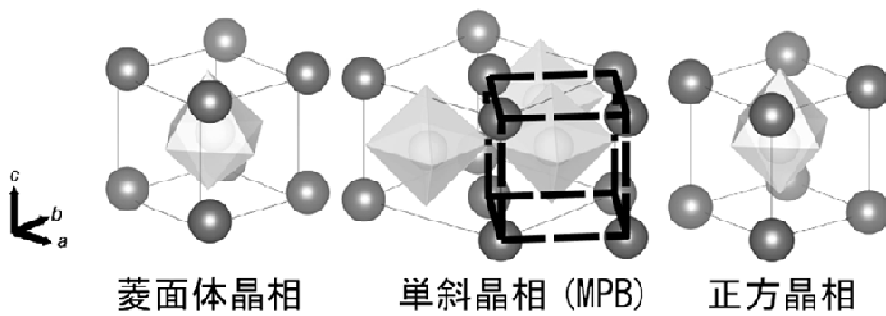
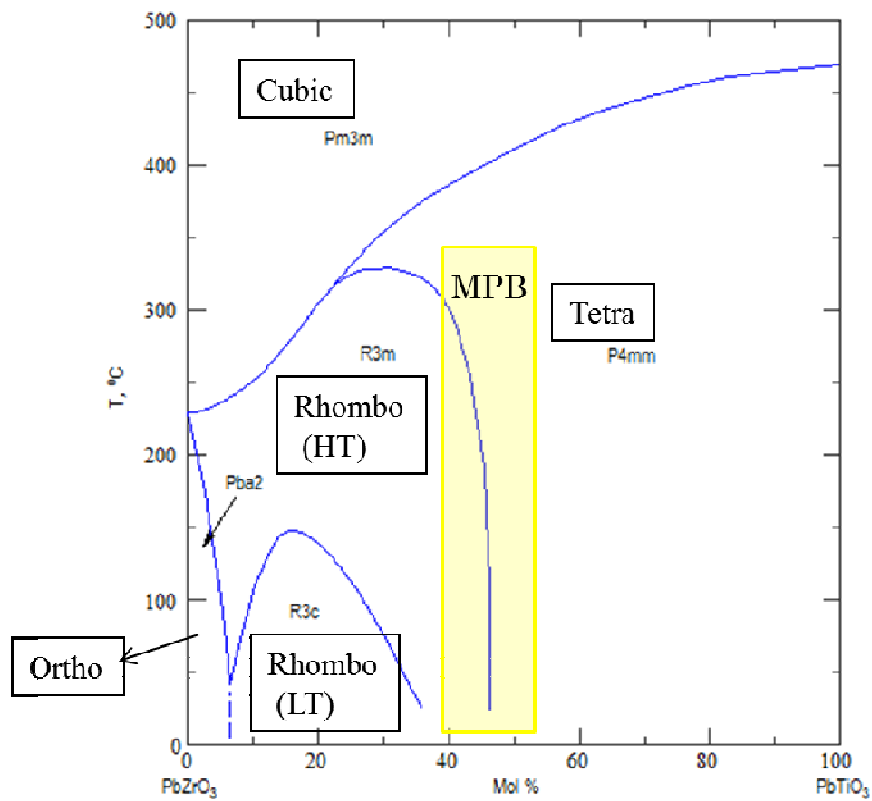


図 1-5. PbZrO_3 - PbTiO_3 の相図[3]と MPB に共存する 3 つの相の結晶構造

1.3.2 強磁性強誘電体

固体において、外場に対する応答として、磁場によって誘起される磁化、電場によって誘起される電気分極、応力によって誘起される歪みが挙げられる。これらの応答は結晶構造における長距離秩序化と捉えることができるが、外場の無い状態で既に秩序化している場合をそれぞれ、強磁性、強誘電性、強弾性と呼ぶ。これらの中から 2 つ以上の秩序状態を同時に発現する物質はマルチフェロイクスと呼ばれる。強磁性と強誘電性との結合が十分に強ければ、磁場による電気分極の制御と電場による磁化の制御を相関的に行なえる可能性を秘めているため、盛んに研究されている。

マルチフェロイクスでは、2 つの異なる物性を共存させるために物質設計が必須である。構造からのアプローチが有効で、ペロブスカイト構造から開始するのが考えやすい。例えば、 BiMnO_3 は 760K 付近で強誘電転移し、100K 以下で強磁性を示す単斜晶（空間群 $C2$ ）の強磁性強誘電体である（図 1-6）。強誘電性の発現は、1.3.1 の圧電体と同じく Bi^{3+} が持つ $6s^2$ 孤立電子対が担っている。強磁性の発現は、 Mn^{3+} (d^4) が担っており、Jahn-Teller 効果によって MnO_6 八面体がチルトした結果、180 度結合を保てなくなった Mn-O-Mn が強磁性秩序を安定化させている。よって、100K 以下では図 1-7 のようにマグネトキャパシタンスが観測される[9]。

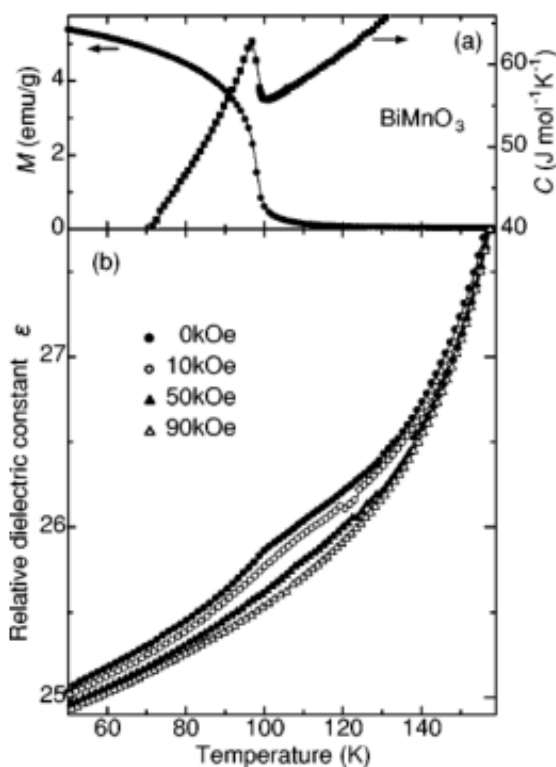


図 1-6. BiMnO_3 における (a)磁化率の温度依存性と比熱 (b)誘電率の温度依存性[9]

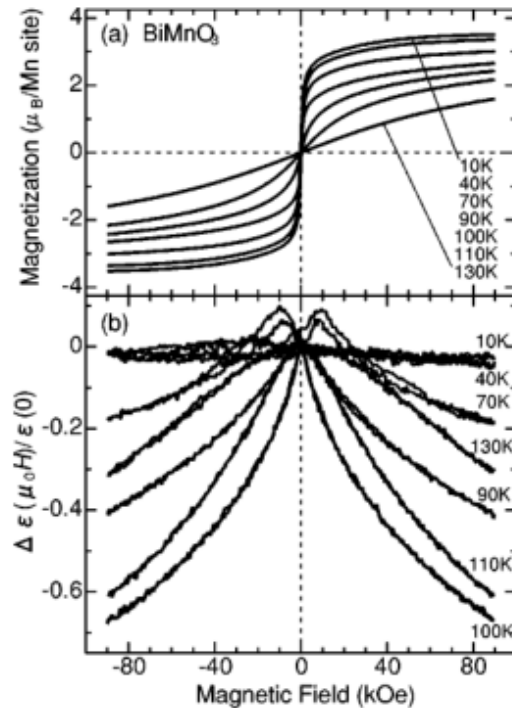


図 1-7. BiMnO₃ における (a)磁化曲線 (b)誘電率の磁場依存[9]

ペロブスカイト ABO_3 の場合 B サイトが磁性を担うわけだが、異種遷移金属の組合せで強磁性の発現を狙う方法としてダブルペロブスカイトの利用が考えられる。ペロブスカイトの B サイトが秩序化したダブルペロブスカイト $A_2B'B''O_6$ は、 $B'O_6$ 八面体と $B''O_6$ 八面体が岩塩型に配列した構造を持っており、 B' と B'' の組合せ次第で磁性制御が可能である (図 1-8)。 $B'-O-B''$ の結合はほぼ直線になっているため、金森-Goodenough 則に従うことで狙った磁性の発現が期待できる。

実際、 e_g 電子を持つ Ni^{2+} または Co^{2+} と e_g 電子を持たない Mn^{4+} の組合せが強磁性相互作用であることを利用し、 La_2NiMnO_6 や La_2CoMnO_6 といった強磁性・絶縁体の報告がある[10-13]。一方、強誘電性の発現には、 Pb^{2+} や Bi^{3+} の利用が考えられる。 La_2NiMnO_6 において、 La^{3+} の代わりに Bi^{3+} を使う事で、 Bi^{3+} が持つ $6s^2$ 孤立電子対による立体障害と共有結合性の強い $Bi-O$ 結合によって、反転対称性の無い構造が安定化する可能性が高い。そうして設計・合成された Bi_2NiMnO_6 は強磁性・強誘電体であった[14]。図 1-9 および図 1-10 に示すように、磁気転移温度は 140K、強誘電転移温度は 485K である。しかしながら、マルチフェロイクスの本来の目的である磁気・電気相互作用を実現するためには、磁気転移温度が室温以上であることが望ましい。

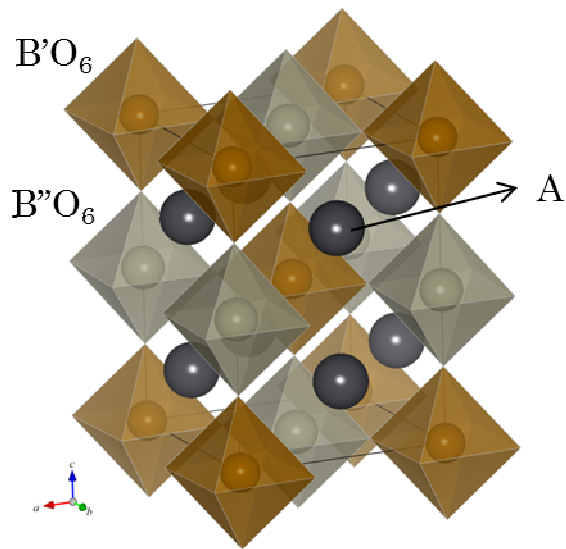


図 1-8. ダブルペロブスカイト $A_2B'B''O_6$ の構造

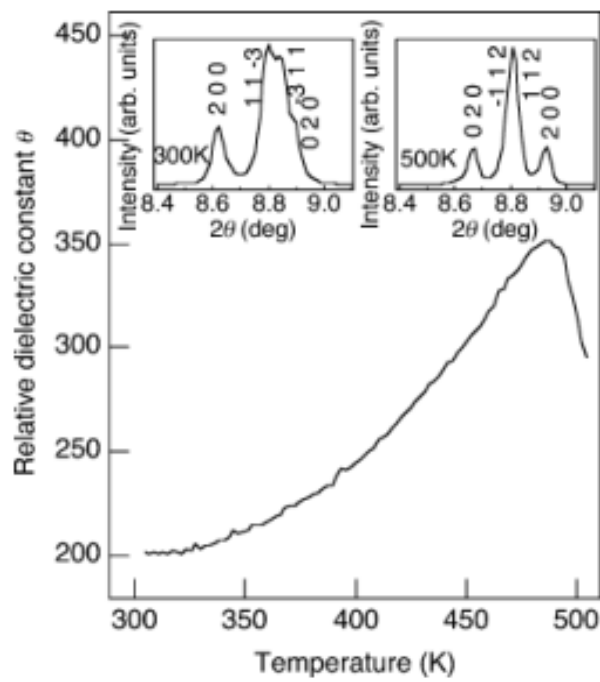


図 1-9. Bi_2NiMnO_6 における比誘電率の温度依存性[14]
挿入図は 300K と 500K の XRD パターンの変化

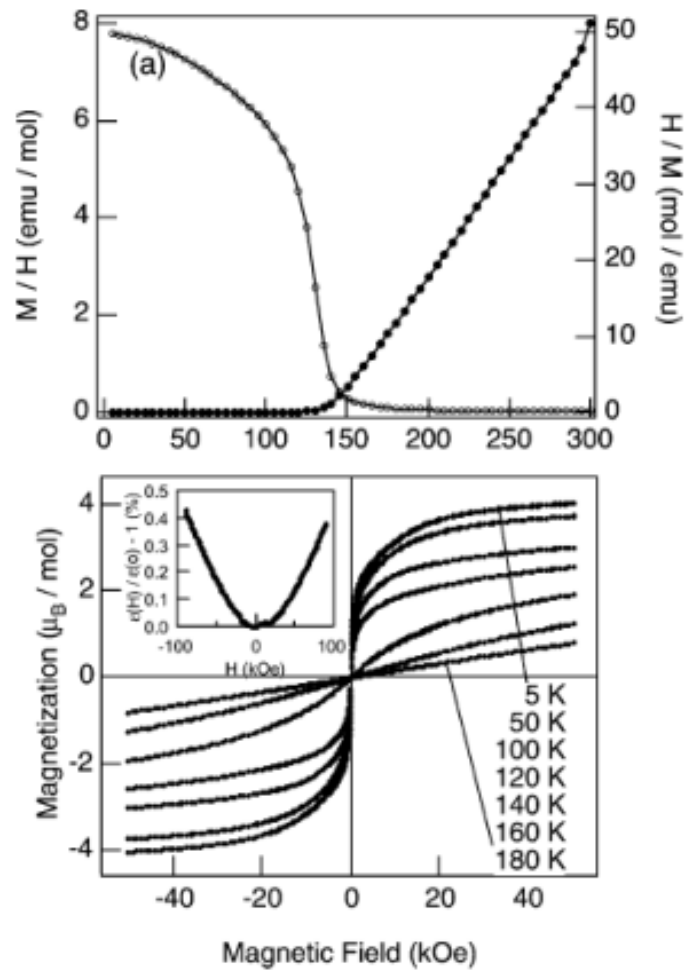


図 1-10. (a) $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ における磁化率の温度依存性とその逆数
 (b) $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の各温度での磁化率。挿入図は 140K, 10kHz での誘電率の磁場依存性[14]

1.3.3 抵抗体

電気回路を構成する受動部品として、コンデンサーやインダクターと並んで重要な製品に抵抗器がある。抵抗器は、材料別で大別すると金属系、炭素系、混合物系などに分類される。金属系の中でも、材料を膜状にした金属膜抵抗器は、高精度で電流雑音が小さく、安定した温度係数（抵抗値の温度依存性）を示す。さらに、金属膜抵抗器の一種であるメタルグレーズ系と呼ばれる厚膜抵抗器は、抵抗範囲が広く、小型化に適するため、抵抗器の主流となっている。メタルグレーズとは、金属や金属酸化物、ガラスを混合して焼結させた状態を言う。このタイプには、金属として Ag や Ag-Pd、金属酸化物として RuO_2 や $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ 、ガラスとして主にホウケイ酸鉛系ガラスが用いられている。

厚膜抵抗器の歴史を紐解くと、1958年に D. Edward らによって Ag-Cu/Glass 抵抗体が提示され、次いで1960年に D'Andrea らによって Ag-Pd/Glass 抵抗体が提示されたことに始まった[15-17]。大型コンピュータの発達とともに、集積化の容易な厚膜抵抗器の必要性は必然的に高まり、1963年には RuO_2 /Glass 抵抗体が登場した[18]。 RuO_2 系は Ag-Pd系よりも高温の化学的安定性に優れ、焼成条件の依存性が小さいため、Ag-Pd系に置き換わって使用されることになった[19]。特に、Ag-Pd系は焼成温度に対する依存性が大きいため、 RuO_2 系で達成できない低抵抗領域以外はほぼすべて RuO_2 系へと置き換えられた。Ru は高価な貴金属であるにも関わらず、その特性が抜きん出ているため、現在に至るまで RuO_2 系を代替できるような導電材料は見つかっていない。

RuO_2 系の中でも、1968年に発表された $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ および $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は、抵抗体の温度特性を飛躍的に向上させた[20]。特に $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ は、抵抗体の特性を維持するうえで今日でも欠かせない材料となっている。 RuO_2 は図 1-11 のようなルチル型の結晶構造であり、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ は図 1-12 のような $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ パイロクロアから特定の位置の酸素が抜けた構造を持っている。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ が抵抗体特性を向上させる理由の1つとして、電気伝導の仕組みが特殊である可能性が考えられる。図 1-13 のように、バンド計算によって Pb 2p と Ru 4d で電気伝導しているであろうことが報告されている[21]。Pb が織りなす特殊なバンド構造のため、同じくパイロクロア構造を持つ $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (絶縁体) や $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (金属伝導) よりも $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ は高い電気伝導を示す[22, 23]。また、Pb が特殊な電子雲を形成しているとする報告もあり、Pb の特殊な効果によるものと推察できる[24]。

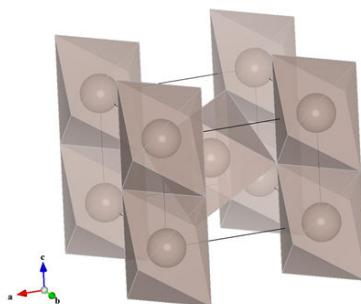


図 1-11 ルチル型 RuO_2 の結晶構造

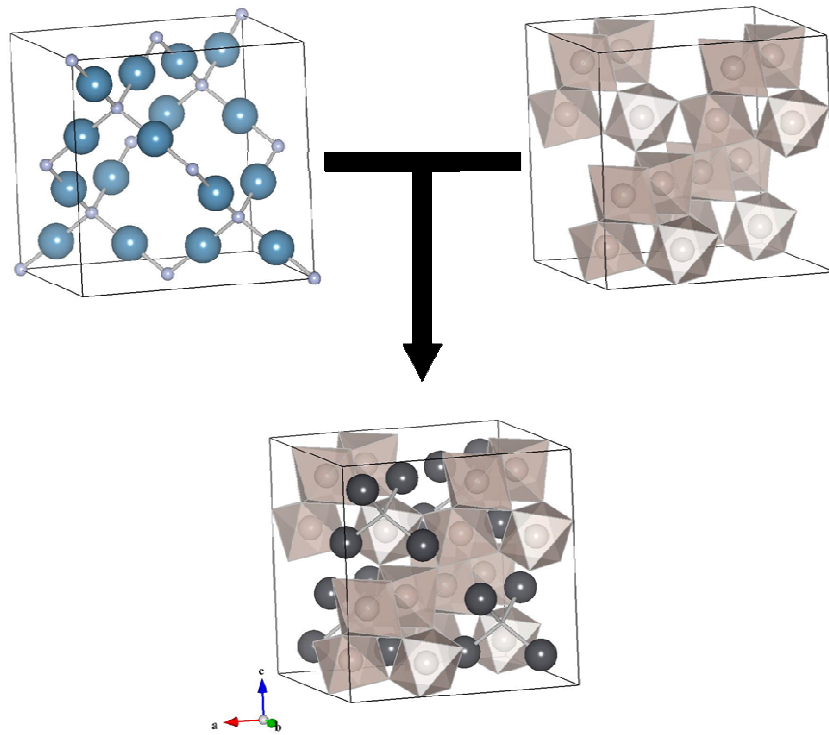


図 1-12. パイロクロア型 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ の結晶構造

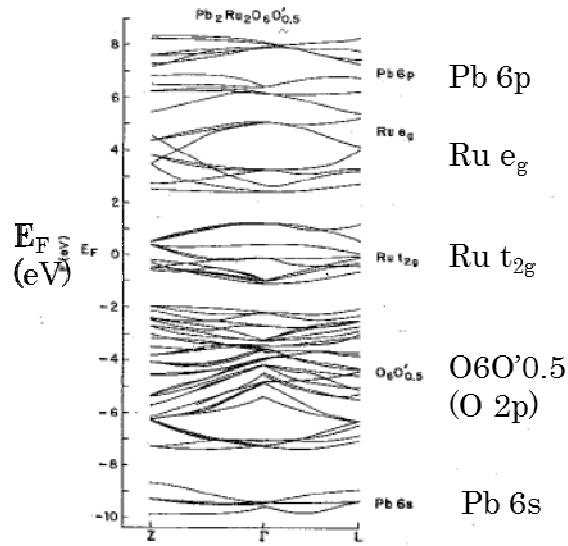


FIG. 1. Band structure of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ at Γ , X , and L and along Δ and Ω directions. For clarity the ΓX distance is expanded by a factor of 2.

図 1-13. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ のバンド計算[21]

厚膜抵抗器では、一般に離散的な抵抗値を持つ材料をシリーズ化して販売するのが通例である。そして、任意の抵抗値を得るために、ある抵抗値グレードを持つ抵抗体ペーストをブレンドして使用する事が日常的に行なわれる。この抵抗値グレードはシート抵抗で $1\Omega \sim 10M\Omega$ の広い範囲に渡っており、ブレンド性を考慮して同系統の素材によって構成される。すなわち、導電材料として RuO_2 と $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ 、絶縁材料としてホウケイ酸鉛系のガラスである。ここで、シート抵抗は

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} = R_s \frac{L}{W}$$

R : 抵抗値、 ρ : 電気抵抗率、 L : 試料長さ、 A : 試料断面積、 W : 試料幅、 t : 試料厚み、 R_s : シート抵抗

で定義される。単位は Ω/\square または $\Omega/sq.$ で表す。定性的な理解としては、各抵抗値グレードにおける導電材料と絶縁材料の比率をリニアに振ることによって、目的の抵抗体ペーストを設計する。

RuO_2 の体積分率と抵抗率について、綿密な仮定を行なってシミュレーションした報告がある[25]。図 1-14 のようにガラス中に均一に分散する RuO_2 粒子を仮定し、それらが作る直列回路の抵抗値の積分を取って計算している。さらに、抵抗体の焼成によって発生する歪の効果も取り入れた結果、

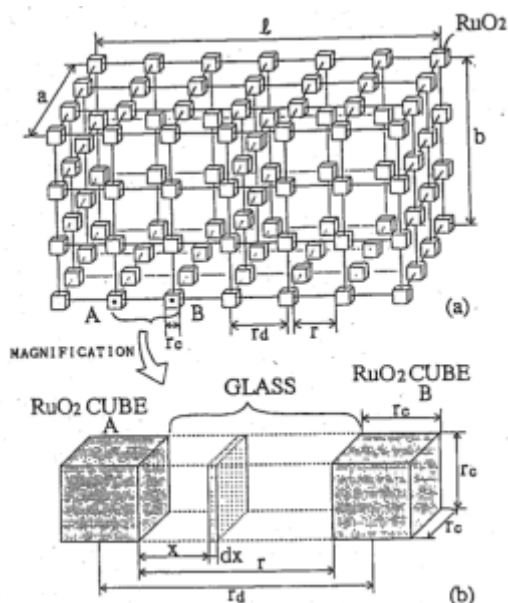


図 1-14. ガラス中への RuO_2 の分散モデル[25]

$$R = \frac{r_d}{b} \left[\begin{aligned} & \frac{\rho_c}{r_c} \{1 - A_{RuO_2} \cdot (\alpha_{sub} - \alpha_{re}) \cdot (T_{soft} - T_{work})\} \\ & + \frac{Q\sqrt{\pi Dt}}{r_c^2 C_0} \{1 - A_{glass} \cdot (\alpha_{sub} - \alpha_{re}) \cdot (T_{soft} - T_{work})\} \int_0^{\frac{r_d - r_c}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx \end{aligned} \right]$$

ρ_c : RuO₂ の抵抗率、 A_{RuO_2} , A_{glass} : RuO₂, ガラスの歪抵抗係数、 α_{sub} , α_{re} : 基板, 抵抗体の熱

膨張係数、 T_{soft} : ガラスの軟化点、 T_{work} : 抵抗体の動作温度、 D : 拡散係数

の式を提示している。しかし、RuO₂ サイズに対する傾向は一致するものの、体積分率に対する抵抗値の変化は実験値と最大で 1 桁以上のずれがある (図 1-15)。RuO₂/Glass が直列結合した回路が並列に組み合わせられていると仮定したところに問題があり、実際の抵抗体はさらに複雑な回路となっているからであろうと推論されている。

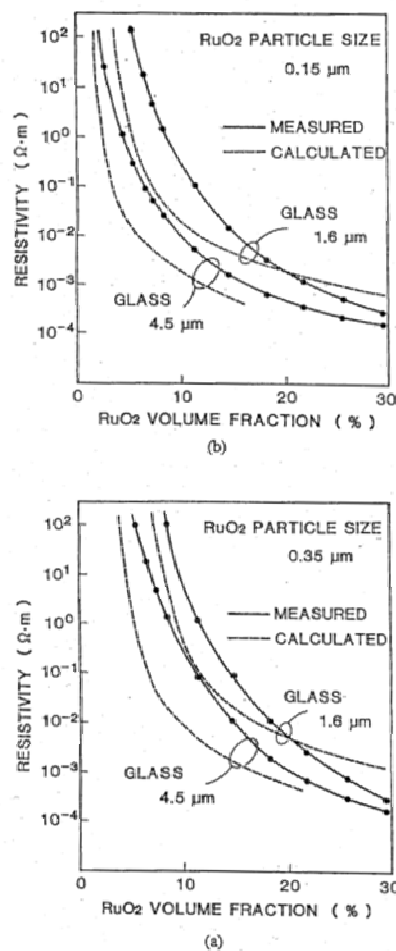


図 1-15. RuO₂ 体積分率のシミュレーションと実験の比較[25]

RuO₂ の配列に関するシミュレーションは、統計学的アプローチとして、パーコレーション理論や有効媒質理論からの計算が試みられてきた[26, 27]。最も単純なパーコレーションモデルは、金属球と絶縁球がランダムに容器に入ったモデルである。この場合、金属球が容器の端から端まで繋がるためには、体積分率で 16%が必須となる[28]。しかし、実際の抵抗体では導電材料の体積分率は 16%よりはるかに低い場合がある。そこで、RuO₂ の凝集や再結合を繰り返した計算が報告されている[29]。この方法によると、体積分率 3.2%でもパーレートできる計算となる。ホウケイ酸ガラスとホウケイ酸鉛ガラスの 2 種類について、シミュレーションと実験結果を比較したところ、ホウケイ酸ガラスの実測値とよく一致している。一方、ホウケイ酸鉛ガラスの場合にはかなりの隔たりがあり、鉛が何らかの影響を与えていることは間違いない。シミュレーションの仮定の中に、化学的な反応や量子論的な効果を敢えて考慮していないため、これらの影響を強く受けているとも考えられる。

そもそも、絶縁材料中への導電材料の分散が不均一であることは既に指摘されている[30, 31]。SEM 観察から導かれた焼成による膜構造の変化を模写した見取図が図 1-16 である。シート抵抗の変化はガラスの粒子径・形状に依存し、特に高抵抗領域で依存性が高くなる。また、粒子径が大きい場合に電流雑音が増大することも測定されており、電流雑音が一般に材料の不均一性に由来する場合がほとんどであることを考えると、分散不均一のモデルを裏付ける結果となっている。体積分率と抵抗値の関係については、これらのモデルで多くの疑問が解決されることとなった。

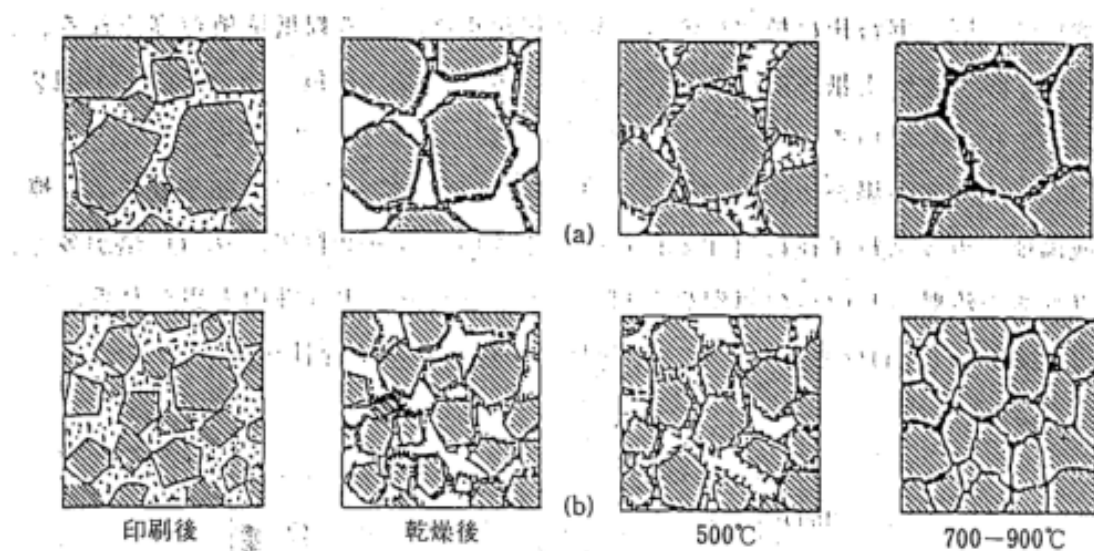


図 1-16. 焼成による膜構造の変化[30]

次に、抵抗値の温度依存性について考察してみる。金属とガラスの混合物である抵抗体では電気伝導を担う材料は金属だけであるので、抵抗値の温度依存性は正となり、その絶対値は金属の物性によってのみ決まるはずである。ところが、実際には金属/ガラスの比率によって抵抗値の温度依存性は変化し、一般にガラス比率が上がると正の傾き（金属的性質）から負の傾き（半導体的性質）へ連続的に変わっていく。導電材料と絶縁材料の分散性だけでは、この現象を説明しつくすことはできない。そこで提唱された仮説の1つが、ガラス比率の増加にともなって半導体的成分が生成しているというものである。導電材料と絶縁材料の境界に反応層ができる仮説は、これらの現象の多くを説明できている[32]。ガラスと反応を起こさないであろう Au 粒子と、RuO₂ 粒子の比較において、導電粒子の体積分率に対するシート抵抗を比較すると、図 1-17 のように明確な差が得られ、反応層の存在を示唆する結果となっている。

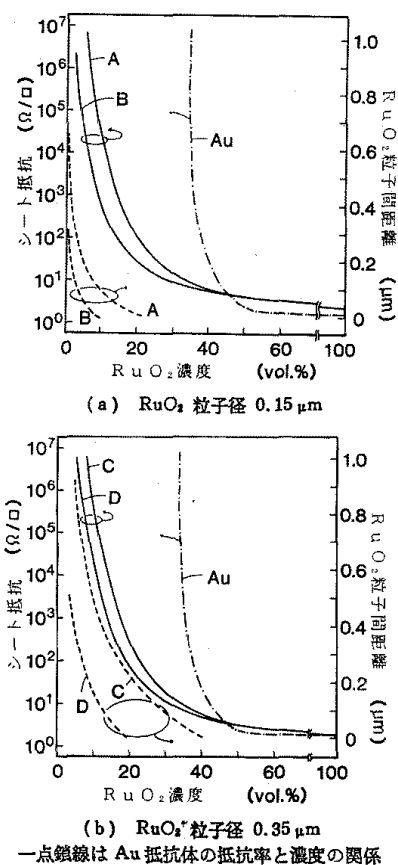


図 1-17. Au 粒子と RuO₂ 粒子の比較[32]

金属的伝導と半導体的な反応層の伝導の和を仮定した近似式

$$R = R_m(1 + bT) + R_0 \exp(A/T)$$

R_m , b : 鎖状導電路の $T=0$ における抵抗値とその温度係数、 R_0 : 反応層の $T=\infty$ における抵抗値、 A : 定数

は、図 1-18 のように抵抗値の実測値によく一致している。これまで提唱された不純物伝導モデル、トンネル伝導モデル、ホッピング伝導モデル、コンビネーションモデル、鎖状導電路伝導モデルと比較しても精度が良い[33-37]。

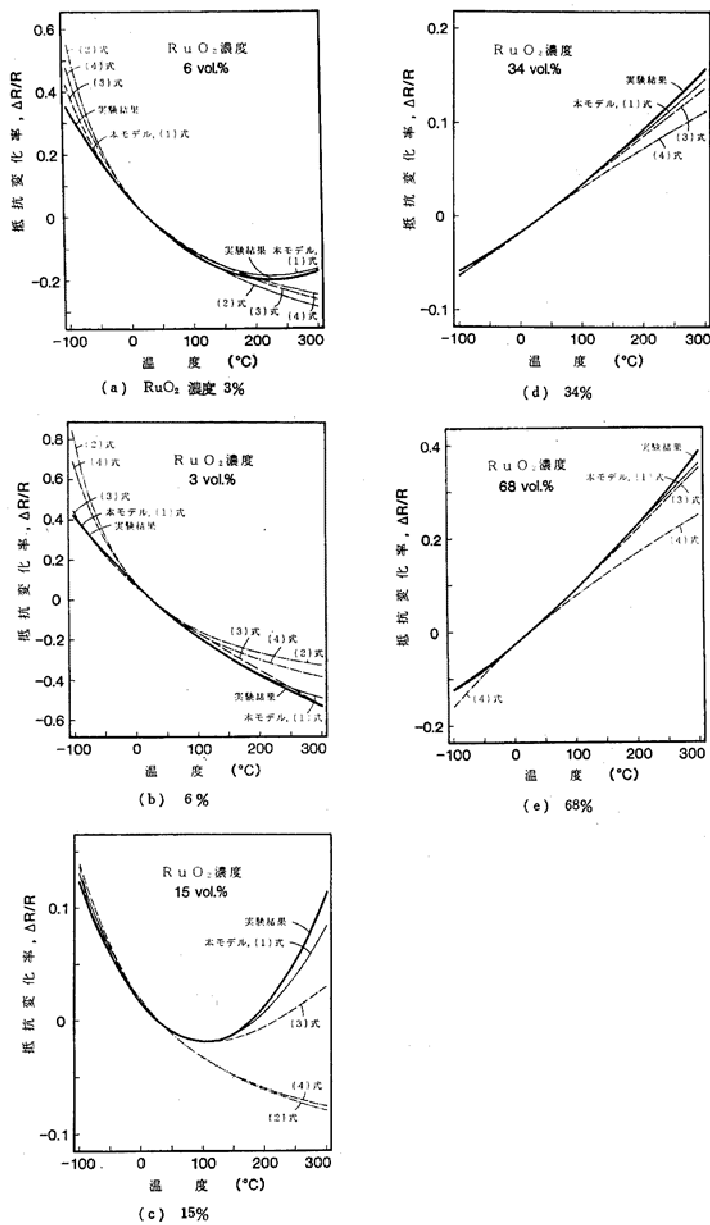


図 1-18. 導電モデルと実測値の比較[32]

この報告の問題点として、反応層の存在を X 線マイクロアナライザー (XMA) とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で示していることが挙げられる。ガラス板上に $50\mu\text{m}$ の RuO_2 をスクリーン印刷し、 850°C で 10 分焼成した後、XMA 像と EDX の線分析によって RuO_2 /ガラス反応層の存在を確認している (図 1-19)。しかし、XMA の解像度はせいぜい $1\mu\text{m}$ と思われ、EDX の検出領域は XMA の解像度に依存する。抵抗体の実際の膜厚は $10\mu\text{m}$ 程度であり、導電粒子の大きさが数十 nm であることを考えると、EDX の検出精度不足のため、反応層と断定するには証拠に乏しいと思われる。反応層の確認は、分析機器の性能向上が望まれるところである。

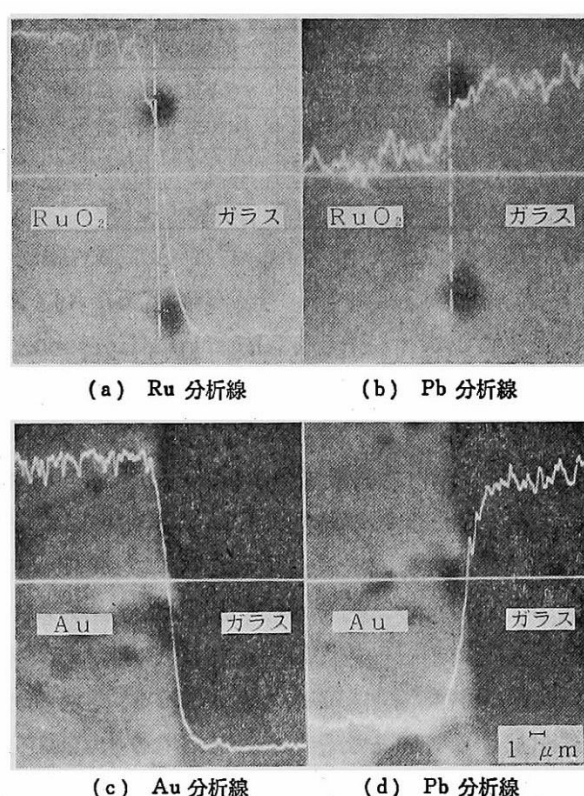


図 1-19. RuO_2 または Au とガラスの界面の XMA 像および EDX 線分析[32]

(a) (b) RuO_2 /ガラス界面、(c) (d) Au/ガラス界面

鉛含有ガラスも、抵抗体に不可欠の材料となっている[31]。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ を分解させず、また低融点にも関わらず適度な粘性を広い範囲で保つことができるガラスとして、鉛含有ガラスが経験的に扱いやすく、特に疑いを持たずに使われてきたのが現状である。しかし、鉛の毒性がクローズアップされる時代となり、鉛フリー化への手がかりとして、ガラス中の鉛が抵抗体に対して果たしている役割を明らかにする必要が出てきた。過去にもガラスの特性に着目した研究として、ガラスの粒径や粘度と抵抗体特性についての報告がいくつかあるが、すべて鉛含有ガラス間の比較であるため、鉛そのものの役割は明らかになって

いない[30, 38, 39]。近年、鉛フリー化に関する研究がいくつかあるが、鉛フリーガラスを用いた場合に得られる抵抗体特性についてのみ言及している内容となっており、ガラス中の鉛の有無が抵抗体特性に及ぼす影響について深く追及している研究は無い[40-42]。さらに、これらの鉛フリーガラスを用いた抵抗体において、鉛含有ガラスを用いた場合を上回るような特性を示す抵抗体は見つかっていない。

以上のように、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ と鉛含有ガラスという2つのキーマテリアルのために、現行の抵抗体では鉛が必要不可欠となっている。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ に代わる導電粒子の探索と、ガラスに必要な物性を特定することが、鉛フリー化への第一歩である。

1.3.4 ガラスフリット

ガラスを粉砕して紛体にしたものを、ガラスフリットと言う。数十 μm の粗粒から、サブ μm の微粉までを総括した名称である。用途としては、焼き物の釉薬として直接使われたり、セラミックの焼結用バインダーとして混ぜ込まれたり、素体接着用にインクやペーストの材料として使われたりする。鉛含有ガラスフリットは、電子部品に必要な不可欠の材料となっている。先述の抵抗体のみならず、ガラス/金属間の封着材や電極ペーストでも一部で鉛含有ガラスフリットが使われている。これは、鉛含有ガラスが、低融点、ガラス化の容易さ、基板との高い密着性、最適な粘性、高透明度といった数多の特長を有するからである。特に、ホウケイ酸鉛ガラスは、ホウケイ酸ガラスが持つ高信頼性と、鉛ガラスが持つ低融性を兼ね備えているため、用途は広い。例えば、抵抗体と回路の導通を取るための電極、アクチュエーターに電圧をかけるための電極など、鉛含有ガラスを使用している電極も少なくない。抵抗体やアクチュエーターは素体に鉛が含まれるため、電極のみを敢えて非鉛化するメリットが低いとも言えるが、それを差し引いても鉛ガラスは特性と信頼性の面で非鉛ガラスより現状では優位である。

ガラス形成能と構造の関係は、Zachariasen や Sun による仮説や考察が一般に支持されているが、鉛ガラスのガラス形成能はこれらの仮説・考察で説明しきれない。Zachariasen は、酸化物ガラスの構造について、金属原子 M と酸素原子 O とが作る M-O 結合が、不規則な 3 次元網目を形成することで安定したガラス構造を取る事ができるという仮説を立てた[43]。この仮説に対して、結晶化学的アプローチを行ない、ガラス化の条件として以下の 4 つを挙げた。

- (1) 酸化物 M_xO_y の酸素原子と結合する M 原子の数は 2 個以下である。
- (2) 原子 M の酸素配位数は小さい。
- (3) 原子 M を囲む酸素多面体は互いに頂点を共有し、稜や面は共有しない。
- (4) 酸素多面体は 3 次的に架橋する。

酸化物の化学式のみを考えた時、これらを満たすものは、3 配位の M_2O_3 、4 配位の MO_2 と M_2O_5 である。単独でガラス化する酸化物は、Doremus によって B_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 Tl_2O_3 、 SnO_2 、 PbO_2 、 SeO_2 が報告されており[44]、Zachariasen の仮定から導かれた結果とよく一致する。しかし、 PbO や PbO_2 は(3)、(4)を満たさないにも関わらず、ガラス化は容易であり、特殊性を窺わせる。一方、Sun は $\text{MO}_{y/x}$ の単結合強度によってガラス成分を分類した[45]。1mol の酸化物 $\text{MO}_{y/x}$ をバラバラにするのに必要な解離エネルギーを E_D (kcal) とし、M 原子の酸素配位数を n としたとき、単結合強度 (ε) を

$$\varepsilon = \frac{E_D}{n} \text{ (kcal/mol)}$$

と定義した。 ε が 80 kcal/mol 以上の酸化物は単独で 3 次元網目を形成できる網目形成酸化物 (Network former, NWF)、 ε が 60kcal/mol 以下の酸化物は 3 次元網目中に入って性質に影

響を及ぼす修飾酸化物 (Network modifier, NWM) と呼んだ。中間の 60~80 kcal/mol のものは中間酸化物 (Intermediate) と呼ばれ、NWF と NWM の両方を補う役割を果たすとされる。この分類も Doremus の報告とよく一致する。しかし、PbO は $\epsilon = 73$ (kcal/mol) の中間酸化物、PbO₂ は $\epsilon = 39$ (kcal/mol) の修飾酸化物であり、ガラスとしてのネットワーク形成は困難なはずである。こうした点でも、鉛がガラス形成能に対して特殊な作用をしていると考えられる。

ガラス中で鉛が果たす役割については、ガラス構造と物性の関係が数多く論じられてきた[46]。Pb²⁺の高い分極能がガラス形成能を高めている事は指摘されており[47]、実際、PbO リッチな PbO-SiO₂系ガラスでは図 1-20 に示すような構造モデルが示されている[48]。Pb²⁺の孤立電子対の効果によって、偏った方向への Pb-O 配位を強制され、その結果複雑な三次元網目構造を形成している。これらの構造モデルは、赤外分光・ラマン分光や XRD による動径分布解析、XPS といった手法で裏付けがなされている[49-51]。一方、構造と融点の関係を考えると、SiO₂系ガラスの場合、強い Si-O 共有結合のために高融点となるが、PbO-SiO₂系ガラスの場合、Si-O-Si の間に Si よりイオン半径が大きな Pb が入り込んで Si-O-Pb-O-Si といった緩い結合に変わる事で低融点となる。よって、鉛含有ガラスのガラス化安定性や低融性は、Pb²⁺孤立電子対や大きなイオン半径に由来している。

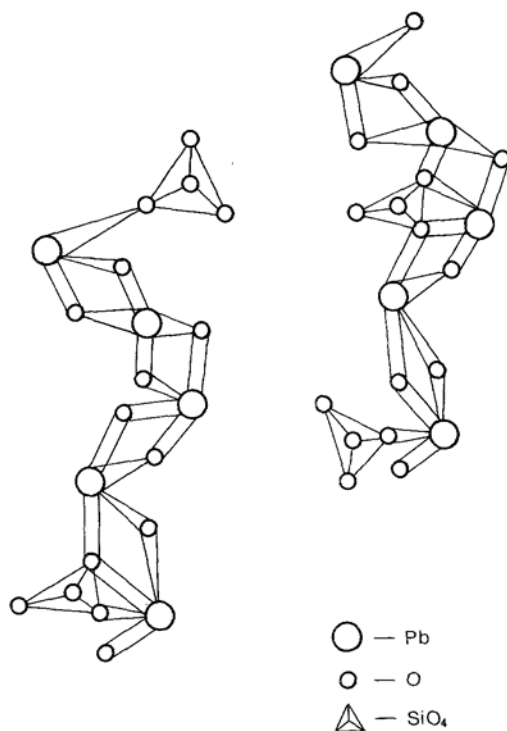


図 1-20. PbO リッチな PbO-SiO₂系ガラスにおける Pb-O-Pb の配置[48]

ガラスの粘度についても、鉛ガラスは特異である。商業的に用いられるガラスとして、いくつか代表的なものの粘度を図 1-21 に示す。

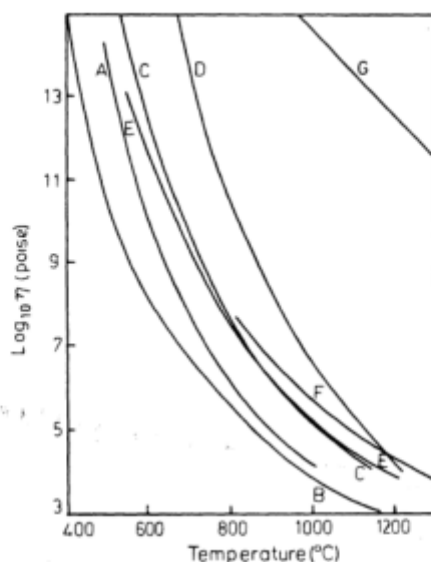


Fig. 4.20 Viscosity-temperature relations for some commercial glasses.

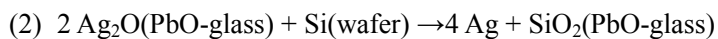
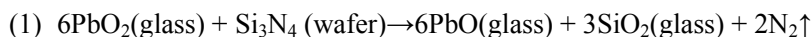
- (A) SiO_2 70.5, Al_2O_3 1.8, CaO 6.7, MgO 3.4, Na_2O 16.7 and K_2O 0.8 wt. % (lamp bulb).
- (B) SiO_2 56.5, Al_2O_3 1.5, PbO 29.0, CaO 0.3, MgO 0.6, Na_2O 5.6 and K_2O 6.6 wt. % (vacuum seals).
- (C) SiO_2 71.6, Al_2O_3 5.7, B_2O_3 11.0, CaO 3.6, MgO 0.6, Na_2O 3.5 and K_2O 3.9 wt. % (high voltage lamp bulb).
- (D) SiO_2 54.5, Al_2O_3 21.1, B_2O_3 7.4, CaO 13.5 and BaO 3.5 wt. % (Hg-vapour lamp).
- (E) SiO_2 71.0, Al_2O_3 7.4, B_2O_3 13.7, CaO 0.3, Na_2O 5.3 and K_2O 2.4 wt. % (high voltage lamp bulb).
- (F) SiO_2 80.1, Al_2O_3 3.0, B_2O_3 12.0, CaO 0.2, Na_2O 3.9 and K_2O 0.3 wt. % (pyrex).
- (G) SiO_2 100 wt. % (fused silica).

図 1-21. 代表的な商用ガラスにおける粘度の温度依存性[52]

SiO_2 が多いFやGのガラスは、温度に対する粘度変化が緩やかである反面、粘度曲線は高温寄りであり、融点が高い事を示す。アルカリ成分が多いAやCのガラスは、融点は低いものの、温度に対する粘度変化は急峻である。ところが、Bの鉛ガラスは、融点が低いにもかかわらず、温度に対する粘度変化は緩やかである。これは、ガラスフリットとして用いた場合に、広い焼成ウィンドウで使用可能であることを示しており、鉛ガラスが好んで使用されてきた一因である。

鉛ガラス自体が持つ物理的特性のみならず、その化学的特性を利用したガラスフリットもある。結晶シリコン太陽電池においては、一部で鉛含有ガラスフリットが用いられており、特に受光面に使用される銀電極は鉛ガラスが果たす役割が大きい。銀電極の焼成過程では、シリコン表面の反射防止膜(Si_3N_4)を突き破り、かつシリコンにオーミックコンタクト

する必要がある。反応の過程としては、



の式が提案されており、反射防止膜との反応(1)、およびシリコン表面への銀の輸送(2)を担うのはガラスとされる[53]。図 1-22 に結晶シリコン太陽電池における受光面電極がシリコンにオーミックコンタクトしている様子を、SEMにて断面観察した様子を示す[54]。Spectrum1 は上部の銀電極中に取り残された鉛含有ガラスを、Spectrum2 は銀電極とシリコン基板の境界に存在するガラスを示している。鉛含有ガラスが Si_3N_4 層と反応して反射防止膜を突き破り、シリコン界面付近に球状の銀を析出させていると考えられる。鉛含有ガラスは、こういったメカニズムを達成できるほぼ唯一のガラスとなっている。なお、鉛フリーガラスとしては、 Bi_2O_3 や TeO_2 を利用したガラスの検討が進んでいるが、今のところ電気特性や信頼性は現行品に及んでいない[55]。

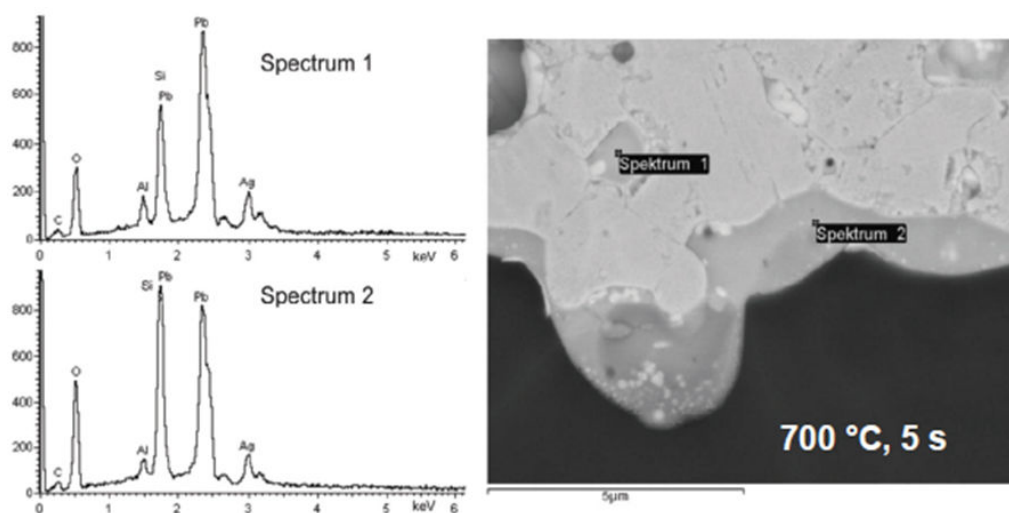


図 1-22. 結晶シリコン太陽電池の受光面電極とシリコンの界面 SEM[54]

1.4 本研究の目的

鉛を含む材料は多く、その特殊性がそれぞれの材料中で果たす役割も多岐にわたっていると考えられる。本研究では、機能性酸化物中の鉛の役割について 3 つの物質系に注目して研究を行なった。

第 3 章では、反転対称性のない強誘電歪みを安定化する性質に着目し、ダブルペロブスカイトを利用したマルチフェロイクスの設計を行なった。 Bi^{3+} と同じ電子配置を持つ Pb^{2+} は強誘電性発現の可能性を秘めており、強磁性を発現するよう設計されたダブルペロブスカイト $A_2B'B''O_6$ の A サイトを Pb とすることで、マルチフェロイクスの創製を目指した。

第 4 章では、非鉛圧電体に向けての研究を行なった。 ATiO_3 のペロブスカイトでは、 $A = \text{Ba}$, Pb の時に正方晶構造を持つ強誘電体となるのに対して、 AVO_3 のペロブスカイトでは $A = \text{Ba}$ のペロブスカイト構造は知られていない。高压合成によって、ペロブスカイト BaVO_3 の合成と圧電性の発現を狙うと同時に、 ATiO_3 と AVO_3 との比較によって $A = \text{Pb}$ の場合の特殊性について考察した。

第 5 章では、抵抗体に含まれる鉛の役割を考察し、非鉛抵抗体に向けた基礎研究を行なった。現行の抵抗体には必ず鉛含有ガラスが含まれる。鉛の有無のみならず、様々な組成のガラスに対して、 RuO_2 系抵抗体がどのような特性を示すかについて研究した。抵抗体特性がガラスのどのようなパラメーターで決まるか、特にガラス中への RuO_2 の分散性という観点で研究を行なった。また、これまで明らかになっていない RuO_2 /ガラス界面での反応層生成について、反応層の有無を TEM で確認することを試みた。

これらの物質において、鉛が果たす役割の共通点を見出すことで、電子デバイスに必要な特性と鉛の持つ特殊な物性の関連性を、統括的に考察することを最終的な目的とする。

参考文献

1.2

- 「金属データブック」改訂3版、日本金属学会編、丸善
「金属便覧」改訂6版、日本金属学会編、丸善
「化学大辞典」、化学大辞典編集委員会編、共立出版
「理化学辞典」第5版、長倉三郎 他、岩波書店

1.3.1, 1.3.2

- 「絶縁・誘電セラミックスの応用技術」、塩寄忠、シーエムシー出版
「機能性セラミックス化学」、掛川一幸 他、朝倉書店
“Piezoelectric Ceramics”, B. Jaffe, W. R. Cook Jr. and H. Jaffe, Academic Press London and New York.
「固体化学」、田中勝久、東京化学同人
「セラミストのための電気物性入門」、内野研二、内田老鶴圃

1.3.3

- 「よくわかるチップ型電子部品のできるまで」、相良岩男、日刊工業新聞社
「電気伝導性酸化物」改訂版、津田惟雄 他、裳華房
「RuO₂/ガラス抵抗体の研究」、猪熊敏夫、大阪大学大学院 博士論文 第7913号、1987年11月30日

1.3.4

- 「ガラスの百科事典」朝倉書店
「ガラスハンドブック」、作花濟夫 他、朝倉書店
「セラミックス機能化ハンドブック」、NTS
「半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術」第2版、S. M. ジイー、産業図書

- [1] 日本金属学会編: 「金属データブック 改訂3版」, 丸善, p.581, (1993).
[2] 庄野安彦, 床次正安: 「入門 結晶化学」, 内田老鶴圃, p.172, (2002).
[3] V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov, and E. G. Fesenko: *Sov. Phys. - Solid State (Engl. Transl.)*, **31** (6), 1002-1005, (1989).
[4] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross and S. E. Park: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2059-2061, (1999).
[5] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S. E. Park, D. E. Cox and G. Shirane: *Phys. Rev. B*, **61**, 8687-8695, (2000).
[6] L. Bellaiche, A. García, and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5427-5430, (2000).
[7] D. Vanderbilt and M. H. Cohen: *Phys. Rev. B*, **63**, 094108, (2001).
[8] K. Oka, T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori, Y. Shimakawa and M. Azuma: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**,

- 7977-7980, (2012).
- [9] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura: *Phys. Rev. B*, **67**, 180401(R), (2003).
- [10] G. Blasse: *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1969-1971, (1965).
- [11] C. L. Bull, D. Gleeson, and K. S. Knight: *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 4927-4936, (2003).
- [12] R. I. Dass and J. B. Goodenough: *Phys. Rev. B*, **67**, 014401, (2003).
- [13] R. I. Dass, J. -Q. Yan, and J. B. Goodenough: *Phys. Rev. B*, **68**, 064415, (2003).
- [14] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, and M. Takano: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8889-8892, (2005).
- [15] D. Edward, US Pat. No.2837487, (1958).
- [16] J. B. D'Andrea, US Pat. No.2924540, (1960).
- [17] K. H. Ballard: *Proc. Am. Cer. Soc.*, Meeting, 22 (1960).
- [18] W. M. Faber, US Pat. No.3304199, (1963).
- [19] J. W. Pierce, D. W. Kutty, and J. R. Larry: *Solid State Technology*, Oct., 85-93, (1982).
- [20] L. C. Hoffman, US Pat. No.3553109, (1968).
- [21] W. Y. Hsu and R. V. Kasowski: *Appl. Phys. Lett.*, **52(10)**, 792-794, (1987).
- [22] M. Tachibana, H. Kawaji, and T. Atake: *Phys. Rev. B*, **71**, 060402, (2005).
- [23] M. Avdeev, M. K. Haas, J. D. Jorgensen, and R. J. Cava: *J. Solid State Chem.*, **169**, 24-34, (2002).
- [24] 石澤伸夫, ドポーレイダグラス, 須田勝美, 赤澤亜美, 勝又哲裕, 稲熊宜之: セラミックス基盤工学研究センター年報, **Vol. 6**, 19-22, (2006).
- [25] 阿部治, 武田義章, 原留美吉: *電気化学*, **57(2)**, 157-161, (1989).
- [26] S. Kirkpatrick: *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574-588, (1973).
- [27] F. Yonezawa and M. H. Cohen: *J. Appl. Phys.*, **54**, 2895-2899, (1983).
- [28] H. Scher and R. Zallen: *J. Chem. Phys.*, **53**, 3759-3761, (1970).
- [29] R. W. Vest: *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **14(2)**, 396-406, (1991).
- [30] T. Inokuma, Y. Taketa, and M. Haradome: *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-7**, 166-175, (1984).
- [31] 猪熊敏夫, 「RuO₂/ガラス抵抗体の研究」, 大阪大学大学院 博士論文 第 7913 号, 1987 年 11 月 30 日, 第 2 章.
- [32] 阿部治, 武田義章, 原留美吉: *電学論 A*, **109(3)**, 111-118, (1989).
- [33] C. C. Sartain : *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 55-65, (1970).
- [34] G. E. Pike and C. H. Seager: *J. Appl. Phys.*, **48**, 5152-5169, (1977).
- [35] M. Prudenziati: *Electrocompon. Sci. & Tech.*, **10**, 285, (1983).
- [36] R. W. Vest: Final Technical Rport, ARPA Order, No.1642 (1975)
- [37] R. M. Scarisbrick: *J. Phys. D (Appl. Phys.)*, **6**, 2098-2110, (1973).

- [38] T. Inokuma, Y. Taketa, and M. Haradome: *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-8**, 372-373, (1985).
- [39] 阿部治, 武田義章, 原留美吉: *電気化学*, **56(1)**, 22-27, (1988).
- [40] B. Morten, G. Ruffi, F. Sirotti, A. Tombesi, and L. Moro : *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*,**2**, 46-53, (1991).
- [41] M. Prudenziati, F. Zanardi, and B. Morten: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*,**13**, 31-37, (2002).
- [42] S. Rane, M. Prudenziati, and B. Morten : *Mater. Lett.*, **61**, 595-599, (2007).
- [43] W. H. Zachariasen: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841-3851, (1932).
- [44] R. H. Doremus, “Glass Science”, Wiley, p.11, (1973).
- [45] K. H. Sun: *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 277-281, (1947).
- [46] E. M. Rabinovich: *J. Mater. Sci.*, **11**, 925-948, (1976).
- [47] K. Fajans and N. J. Kreidl: *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 105-114, (1948).
- [48] M. F. Mydler, N. J. Kreidl, J. K. Hendren, and G. T. Clayton: *Phys. Chem. Glasses*, **11**, 196, (1970).
- [49] T. Furukawa, S. A. Brawer, and W. B. White: *J. Mater. Sci.*, **13**, 268-282, (1978).
- [50] M. Imaoka, H. Hasegawa, and I. Yasui: *J. Non-Cryst. Solids*, **85**, 393-412, (1986).
- [51] P. W. Wang and L. Zhang: *J. Non-Cryst. Solids*, **194**, 129-134, (1996).
- [52] A. Paul: “Chemistry of glasses” second edition, Chapman and Hall, p.113, (1990).
- [53] G. Schubert, “Thick Film Metallisation of Crystalline Silicon Solar Cells, Mechanisms, Models and Applications.”, Dissertation, Universität Konstanz, Fachbereich Physik, (2006).
- [54] M. Eberstein, H. Falk-Windisch, M. Peschel, J. Schilm, T. Seuthe, M. Wenzel, C. Kretzschmar, and U. Partsch: *Energy Procedia*, **27**, 522-530 (2012).
- [55] 特許第 5 0 1 1 4 2 8 号, (2010).

第2章 実験手法

2.1 高圧合成法

高圧合成法は、高い圧力を印加することで常圧では合成できないような物質を合成する手法である。状態図において高圧下でしか存在し得ない相を合成することができ、常圧に戻した場合も準安定に存在できる物質も少なくない。特に、体積密度が高い物質は高圧下で存在できる可能性が高く、高圧合成法が有効である。

キュービックアンビル型高圧合成装置は、立方体の圧力媒体を6方向からアンビルによって加圧することによって静水圧に近い圧力を発生させる装置である(図2-1)。圧力媒体にはパイロフィライト($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、アンビルには炭化タングステン超硬合金(WC+Co)が主に用いられる。本研究では、図2-2に断面図を示すように、圧力媒体には円柱の穴を空け、加熱用の電極(Mo箔およびグラファイトチューブ)と金または白金のカプセルに封入した試料を入れた。同時に、圧力媒体側面を貫通する形で熱電対を通して、側面のアンビルと接するようにした。試料は上下のアンビルを通して加熱され、側面のアンビルを通して熱電対で測温した。別の側面のアンビル表面に密着させた熱電対を、圧力媒体に通した熱電対と直列につなぐことでアンビル表面の温度上昇を補償し、さらに加熱温度の精度を上げた。

アンビルを用いた高圧合成においてより高い圧力を実現するためには、プレス圧力を高くする必要がある。しかし、プレス圧力を高くすると圧力媒体とアンビルの接面変動が大きくなるために、いずれ圧力限界が来る。キュービックアンビル型装置では、装置の安全性などの面から考えても、およそ10GPaが限界と言われている。

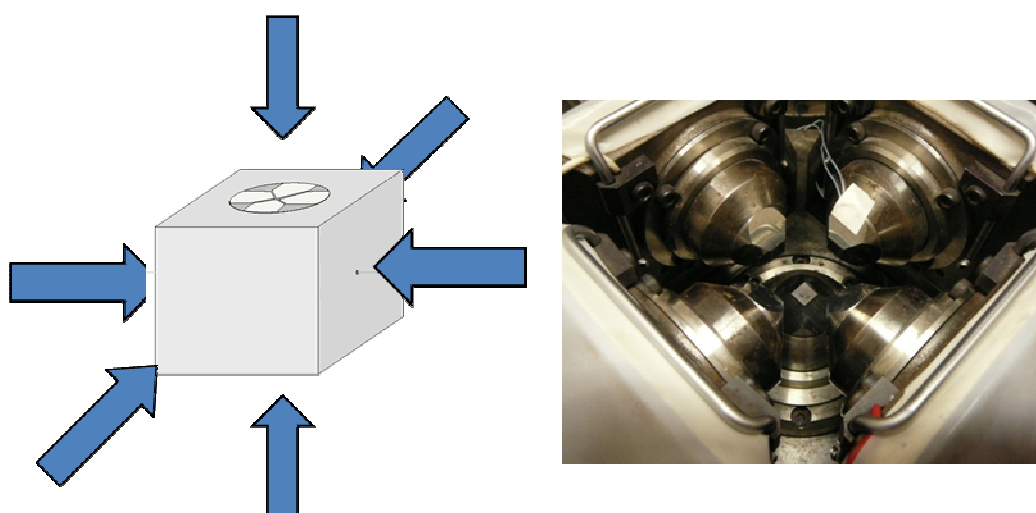


図2-1. キュービックアンビル型高圧合成装置
(左) 加圧のイメージ (右) 外観

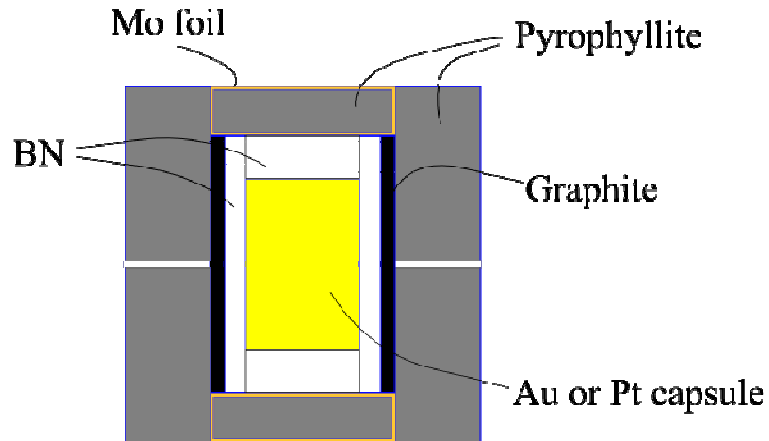


図 2-2. 圧力媒体の断面図

さらに高い圧力を実現する方法として、川井式高圧合成装置がある。この高圧合成装置は、キュービックアンビル型装置の中にさらに図 2-3 のようなアンビルを組み込んだ、2 段階圧縮式の高圧合成装置である。中に組み込まれるアンビルは 8 個の立方体超硬材料から成り、それぞれの角が(111)面で切り落とされ、正八面体の圧力媒体を加圧できている。本研究では、図 2-4 のように、圧力媒体には MgO を用い、白金カプセル周辺には断熱および絶縁材として CaO 安定化 ZrO_2 と BN を用いた。熱電対が圧力媒体を貫通する形で取り付けられ、圧力媒体表面と試料直近の温度差を、アンビルを通して測定した。圧力媒体を保持するために、2 段目のアンビル同士の間にはパイロフィライトのガスケットが取り付けられ、そのすぐ外側に熱電対を取り付けて圧力媒体の熱電対と直列にし、アンビル表面の温度上昇を補償して測温精度を高めた。



図 2-3. 川井式高圧合成装置の 2 段階アンビルの構成

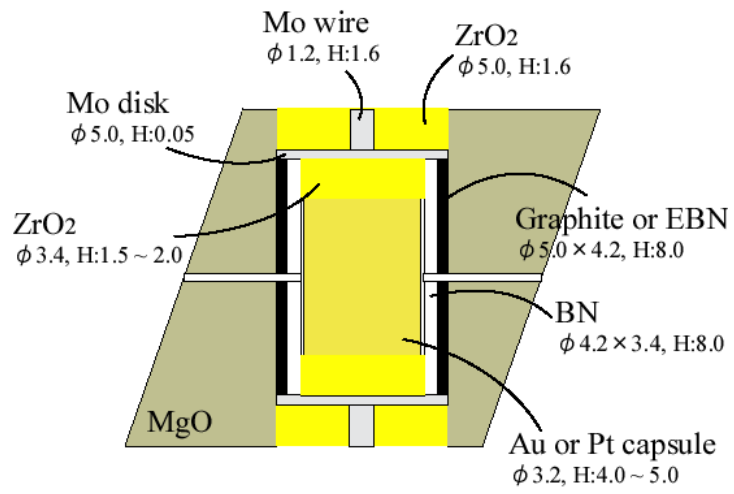


図 2-4. 2 段目アンビル内の圧力媒体の断面図

2.2 放射光 X 線粉末回折測定および解析手法

X 線回折とは、結晶にある波長の X 線を照射した時に、周期的に並んだ原子が作る格子面で X 線が反射し、それらが干渉によって強め合う現象である。回折が起こる条件は、ブラッグの条件で

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

となる。ただし、 n は整数、 λ は X 線の波長、 d は格子面間距離、 θ は X 線の格子面に対する入射角である。粉末 X 線回折では無数の結晶子に対するこうした回折が観測される。

シンクロトロンでは高輝度・高強度で直線性の高い X 線を利用できるため、結晶構造解析に適した X 線回折データを得る事ができる。SPring-8 の BL02B2 ビームラインでは、図 2-5 に示すように、大型のデバイシェラーカメラを備えてあり、ガラスキャピラリーとイメージングプレートにより、少量の試料でも高精度の測定が可能である。

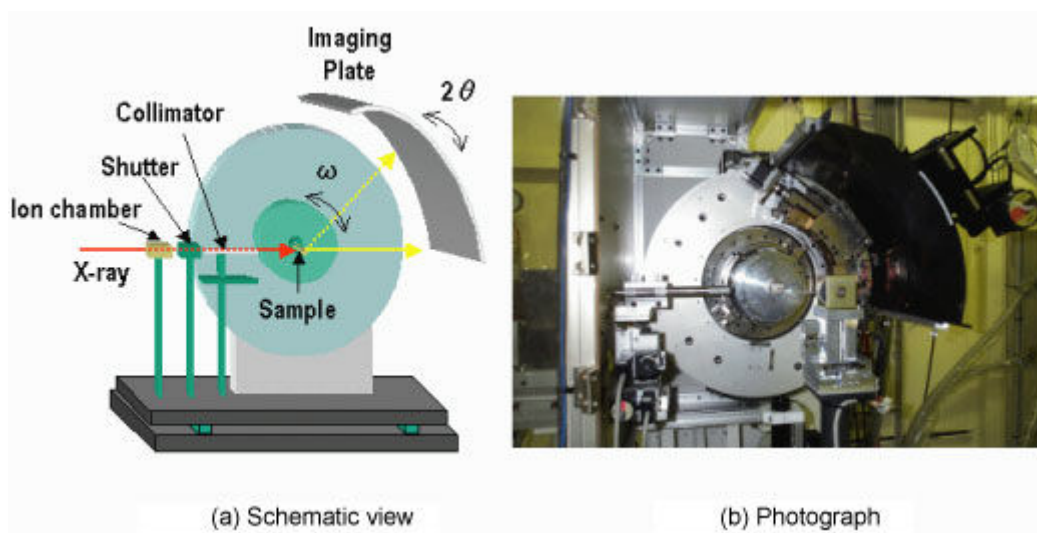


図 2-5 . SPring-8 BL02B2 の大型デバイシェラーカメラ[1]

低温 XRD には、実験室系にて出力 12kW の X 線源(Cu-K α 線)を使い、ヘリウム圧縮冷凍機を用いて極低温での測定を行なった。

結晶構造解析は、リートベルト法にて行なった[2]。リートベルト法は、測定データと近似構造モデルを出発点とし、構造パラメーターを動かしては測定データと近づける操作を繰り返して精密化していく方法である。すなわち、重み付き残差二乗和

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2$$

$f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$: i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する計算強度

$w_i (= 1/y_i)$: 統計的重み

を最小とする 1 組の可変パラメーター \mathbf{x} を最小二乗法により精密化する[3]。解析には RIETAN-2000 または RIETAN-FP を用いた[4, 5]。

各イオンの価数は、リートベルト法によって決定された結晶構造パラメーターを用いて、Bond Valence Sum (BVS) によって決定した[6]。BVS は、原子間の結合長から金属の酸化状態を計算する。陰イオン j とそれに隣接する陽イオンを i とした時、bond valence (s_{ij}) を

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{(l_0 - l_{ij})}{0.37}\right)$$

と定義する。 l_0 は Brese と O'keefe のデータ[7]を用い、 l_{ij} はイオン i とイオン j の実測結合距離である。この時、

$$V_i = \sum_j s_{ij}$$

は bond valence sum と呼ばれ、陽イオン i の実効的な酸化数とみなせる。

2.3 SQUID による磁化率測定

磁性体に磁場 H を印加した時の磁化を M とすると、 $M = \chi H$ で表せる。この時、 χ を磁化率という。

磁化測定には、超伝導量子干渉素子(SQUID, Superconducting QUantum Interference Device)を用いた。SQUID はジョセフソン接合を 2 か所含んだ超伝導リングで構成される(図 2-6)。

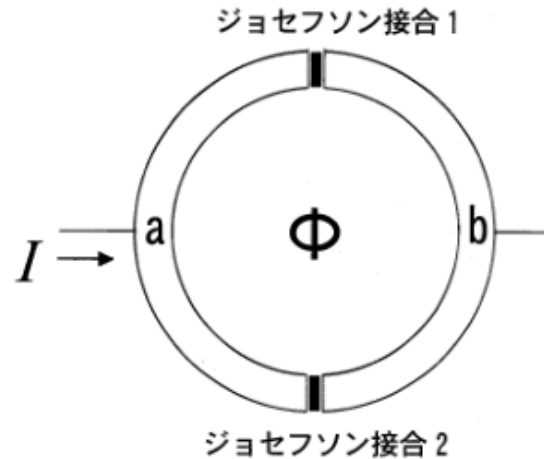


図 2-6. SQUID 素子の概念図

この SQUID に定常電流 I を流した時、超伝導体 a の接合 j_1, j_2 における位相を θ_{a1}, θ_{a2} とし、b も同様に定義すると、

$$I = I_0 \{ \sin(\theta_{a1} - \theta_{b1}) - \sin(\theta_{a2} - \theta_{b2}) \}$$

となる。超伝導体 a の表面でも内部でも磁場 $B=0$ とすると、

$$\theta_{a2} - \theta_{a1} = \frac{2e}{\hbar c} \int_{j_1}^{j_2} A \cdot dl$$

超伝導 b も同様となり、

$$\theta_{a1} - \theta_{b1} - (\theta_{a2} - \theta_{b2}) = \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}$$

となる。ここで、 Φ はリングを貫く磁束、 Φ_0 は磁束量子である。よって、

$$|I| \leq I_{\max} = 2I_0 \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right|$$

となり、 Φ について Φ_0 で振動する。 I_{\max} の測定により、 Φ が感度良く測定できる[8]。MPMS では、 $1 \times 10^{-8} \text{emu} \sim 5 \text{emu}$ の広範囲で磁化測定が可能である。

2.4 電気抵抗率測定

電気抵抗率の測定は、直流四端子法によって行なった。四端子法は、電流測定用電極の内側に電圧測定用電極を配置することで、接触抵抗による影響を少なくした測定法である。焼結体をほぼ直方体となるように整形し、電極端子として金線を常温乾燥型銀ペーストによって取り付けた。焼結体の大きさが小さく四端子つけられない場合は、二端子にて測定した。

参考文献

- [1] http://www.spring8.or.jp/wkg/BL02B2/instrument/lang/INS-0000000410/instrument_summary_view/
- [2] H. M. Rietveld: *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65, (1969).
- [3] 中井泉, 泉富士夫: 「粉末 X 線解析の実際」 第 2 版, 朝倉書店, (2009).
- [4] F. Izumi, T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum*, **198**, 321-324, (2000).
- [5] F. Izumi and K. Momma: *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20, (2007).
- [6] I. D. Brown and D. Altermatt: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 244, (1985).
- [7] N. E. Brese and M. O'Keefe: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **47**, 192, (1991).
- [8] 斯波弘行: 「固体の電子論」, 丸善, (1996).

第3章 Pb₂FeReO₆ – 鉛による強誘電性と Fe/Re 規則配列による

フェリ磁性の共有の試み

3.1 背景

マルチフェロイクスの設計にダブルペロブスカイト構造を利用する設計指針は、1.3.2 で述べた。Bi₂NiMnO₆ は磁気転移温度が 140K、強誘電転移温度が 485K であり、室温以上の磁気転移温度が望まれた。また、Bi³⁺は 6s² 孤立電子対を持っており、Pb²⁺も同じ電子配置を持つ。そこで、磁気転移温度の高いものを設計の出発点とし、かつ Pb²⁺による強誘電性発現を狙って探索を行なった。

Sr₂MReO₆ の組成式を持つものの中には、表 3-1 に示すように、室温より高い磁気転移温度を示すペロブスカイト酸化物(M = Cr, Fe)がある[1-4]。これらは、Bi₂NiMnO₆ と同様に、ペロブスカイト (ABO₃) 構造の、A サイトに Sr、B サイトに M と Re が岩塩型に規則配列したダブルペロブスカイト構造である。いずれも M イオンと Re イオンのスピンの向きが反対向きに揃うフェリ磁性体であり、M = Cr, Fe のそれぞれについて、転移温度はそれぞれ 635K, 400K で、5K, 5T における磁気モーメントは 0.3μB, 2.5μB と報告されている (図 3-1、図 3-2)。そこで、磁気モーメントの大きい Sr₂FeReO₆ について、Sr²⁺を Bi³⁺と同様に 6s² 孤立電子対を持つ Pb²⁺に置き換えることにより、強誘電性を実現できないかと考えた。なお、Pb₂MReO₆ のダブルペロブスカイト構造を持つ物質は、M = Mn のみが報告されているが、反転対称性のある P21/n 空間群を持ち、磁気転移温度は約 100K、室温で約 100Ωcm の半導体である[5]。

表 3-1. Sr₂MReO₆ の飽和磁化、電気抵抗率、および磁気転移温度[1-4]

M	M _{S5T} (μB)	ρ _{300K} (Ωcm)	磁気転移 温度 (K)
Cr	0.3	0.02	635
Mn	2.2	200	120
Fe	2.5	0.01	400
Ni	1.0	2000	18

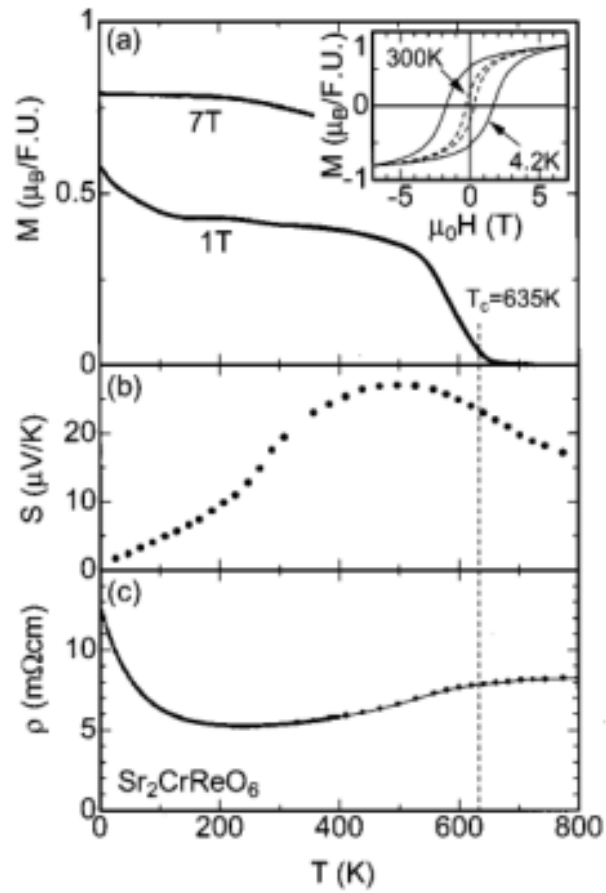


図 3-1. $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ の物性

- (a) 磁化率の温度依存性 (挿入図は磁化曲線)
- (b) ゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性[2]

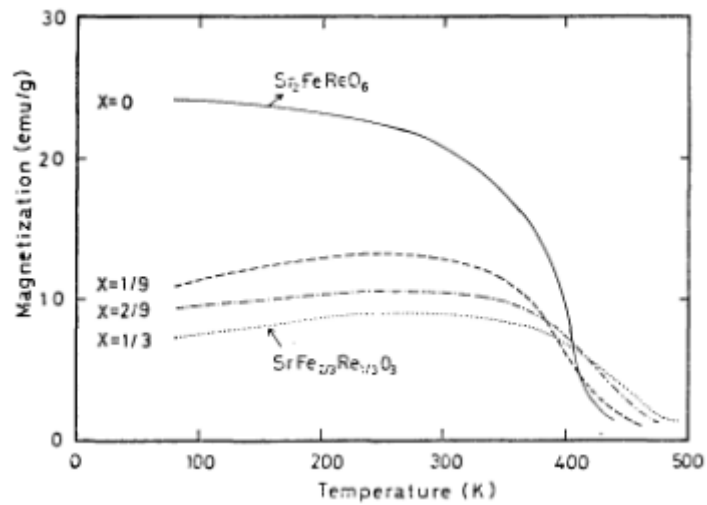


図 3-2. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_6$ における磁化率の温度依存性[1]

$\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の組成式を持った物質は、酸素欠損したパイロクロア（図 3-3）として報告されており、図 3-4 のように 125K 付近で磁気転移を起こす[6]。この物質は、Ar ガス気流中で 550°C、12 時間の条件で合成される。本研究では、高圧下での合成により、パイロクロアよりも密度が高く、先述した $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ と同じダブルペロブスカイト構造の $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の合成に成功したことを報告する。また、合成条件により飽和磁化に差が見られたことから、異なる条件で合成した試料の構造、物性の関係について調べた。

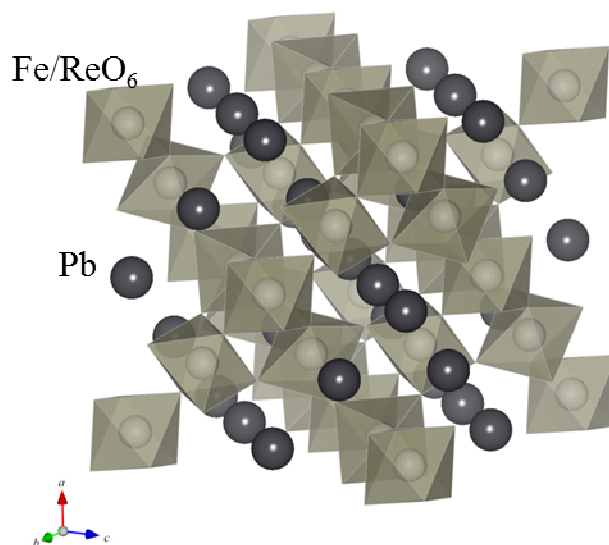


図 3-3. 酸素欠損したパイロクロア $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の構造

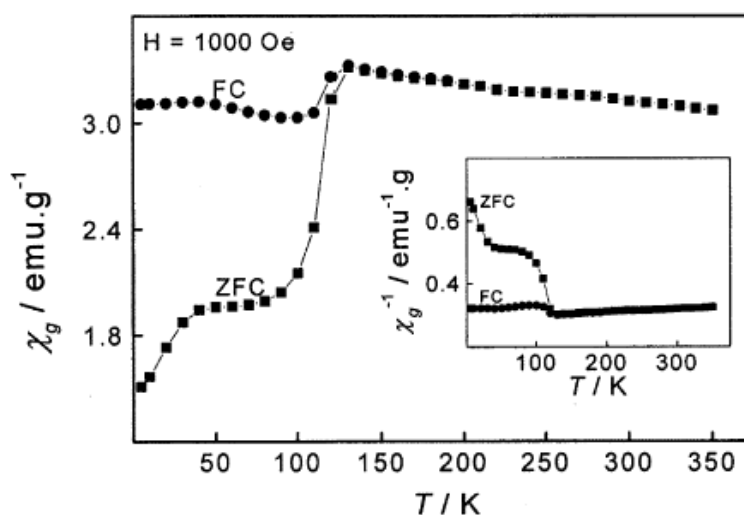


図 3-4. 酸素欠損パイロクロア構造の $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ における磁化率の温度依存性[6]

3.2 実験方法

PbO (99.9%), ReO₃ (99.9%), Fe₂O₃ (99.999%), Fe (99.99%) を化学量論比で混合し、金カプセルに封入した。キュービックアンビル型高压合成装置 (2.1 参照) を用いて 6GPa の圧力を加え、そのまま 1000°C に加熱して、30 分間保持した。この後の熱処理の違いにより、4 つの試料を準備した。1000°C から 800°C まで 1, 4, 8 時間で徐冷した試料と、室温まで急冷した試料である。圧力は、熱処理後に 1 時間半かけて常圧まで減圧した。

8 時間で徐冷した試料 (徐冷試料) と急冷した試料 (急冷試料) について、放射光 X 線粉末回折 (SXR, Synchrotron X-Ray powder Diffraction) を SPring-8 の BL02B2 ビームラインにて、デバイシェラー法で測定した。結晶構造解析は、RIETAN-2000 を用いてリートベルト法にて行った [7]。低温での X 線回折は、RINT2500 (Rigaku) を用いて、出力 12kW の Cu-K α 線にて、23~293K の範囲で測定した。磁化率の温度依存性は、MPMS (Quantum design) を用いて、外部磁場を 100Oe 印加し、300~560K の範囲で測定した。磁化曲線は、5K にて磁場を -5~5T で変化させながら測定した。電気抵抗および磁気抵抗測定は、5~300K の範囲、および 5K, -5~5T の範囲で、四端子法にて PPMS (Quantum design) を用いて測定した。

3.3 結晶構造解析

8 時間徐冷した試料 (徐冷試料) と急冷した試料 (急冷試料) について、SXR のデータからリートベルト解析にて結晶構造を決定した。フィッティングの結果を図 3-5 に、構造パラメータを表 3-2 に示す。徐冷試料、急冷試料ともに、Pb₂FeReO₆ のほぼ単相試料が得られた。不純物として、徐冷試料には ReO₂ (0.08%), ReO₃ (0.40%), 急冷試料には ReO₂ (2.9%), ReO₃ (0.57%), Pb(ReO₄)₂ (0.60%) が含まれていた。Pb の効果で強誘電体となることを期待したが、結果は Sr₂FeReO₆ と同様に、空間群: *I4/m* のダブルペロブスカイト構造となり、反転対称性を持つ構造であった。尤も、Pb を A サイトに持つペロブスカイトすべてが強誘電体となるわけではなく、Pb₂MReO₆ 組成式を持つ Pb₂MnReO₆ は空間群: *P21/n* で反転対称性を持ち、PbCrO₃ や PbMnO₃ のような単純なペロブスカイトも反転対称性を持つ [5, 8, 9]。徐冷試料の格子定数は $a = 5.6159(1)\text{\AA}$, $c = 7.9455(3)\text{\AA}$ 、急冷試料は $a = 5.6180(1)\text{\AA}$, $c = 7.9458(2)\text{\AA}$ である。なお、PbZrO₃ で行われた方法に基づき、Pb の原子座標を *z* 軸方向に分割したモデルを仮定することでフィッティングの精度を大幅に向上することができたが、Pb 原子自体が特定の方向に偏っているわけではない [10]。Pb²⁺ の効果で *z* 軸方向に変位している事が考えられ、この変位が特定方向に秩序化するような要因を加えることができれば、強誘電性が実現できるかもしれない可能性を示唆している。

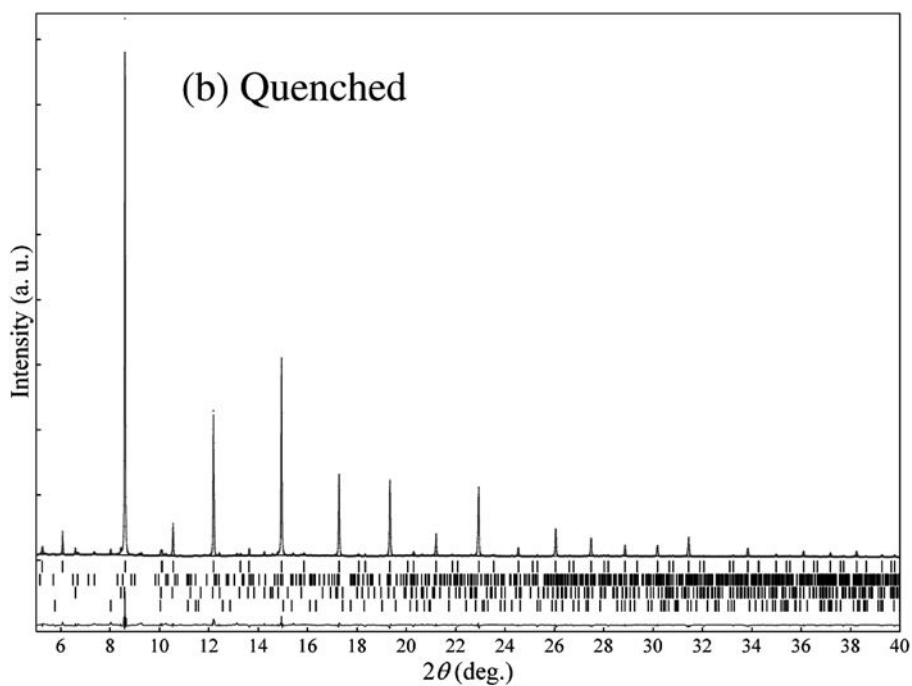
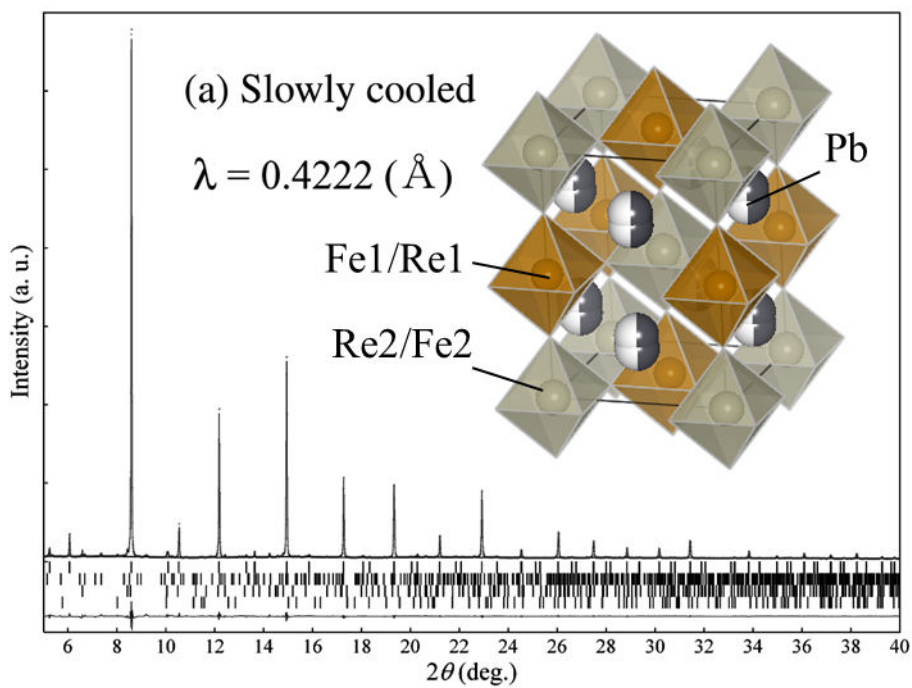


図 3-5. $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ のリートベルト解析結果

(a) 徐冷試料

(b) 急冷試料

表 3-2. $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の結晶構造パラメーター

(a) 徐冷試料

Atom	Site	g	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Pb	8g	0.5	0	0.5	0.2244(1)	0.8
Fe1	2a	0.897(1)	0	0	0	0.5
Re1	2a	0.103	0	0	0	0.5
Re2	2b	0.897	0	0	0.5	0.5
Fe2	2b	0.103	0	0	0.5	0.5
O1	8h	1	0.246(15)	0.252(11)	0	1
O2	4e	1	0	0	0.247(17)	1

空間群: $I4/m$, $a = 5.6180(2) \text{\AA}$, $c = 7.9413(1) \text{\AA}$, $R_{\text{wp}} = 4.81\%$, $R_1 = 1.37$ 。

(b) 急冷試料

Atom	Site	g	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Pb	8g	0.5	0	0.5	0.2232(1)	0.8
Fe1	2a	0.704(2)	0	0	0	0.5
Re1	2a	0.296	0	0	0	0.5
Re2	2b	0.704	0	0	0.5	0.5
Fe2	2b	0.296	0	0	0.5	0.5
O1	8h	1	0.252(19)	0.258(15)	0	1
O2	4e	1	0	0	0.235(5)	1

空間群: $I4/m$, $a = 5.6180(1) \text{\AA}$, $c = 7.9458(2) \text{\AA}$, $R_{\text{wp}} = 6.45\%$, $R_1 = 5.73$ 。

ダブルペロブスカイト構造においては、 B サイトは Fe のサイトと Re のサイトに分かれている。この物質では、 Fe サイトに Re が、 Re サイトに Fe が混入していることが疑われたので、それぞれのサイトの Fe/Re の占有率を精密化した。線形制約条件は、 $g_{\text{Fe}1} + g_{\text{Re}1} = g_{\text{Re}2} + g_{\text{Fe}2} = 1$ and $g_{\text{Fe}1} = g_{\text{Re}2}$ とした。この際、熱振動パラメーター B は占有率 g との相関が大きいため、 B を固定して解析した。その結果、徐冷試料と急冷試料について、 Fe/Re の占有率に明確な差が見られた。表 3-2 に示すように、 Fe サイト($\text{Fe}1/\text{Re}1$)について、徐冷試料では $\text{Fe}:\text{Re} = 0.897:0.103$ 、急冷試料では $\text{Fe}:\text{Re} = 0.704:0.296$ の割合であった。このことは、合成時の冷却速度により B サイトイオンの秩序度が大きく異なることを示している。

結晶構造パラメーターより導かれる $\text{Fe}-\text{O}$ および $\text{Re}-\text{O}$ の結合長と、 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Re}$ の結合角を表 3-3 に示す。Bond Valence Sum[11]により Fe と Re の価数を計算したところ、徐冷試料について $\text{Fe}; 3.24$ 、 $\text{Re}; 4.27$ を得た。この計算は Fe/Re の完全な秩序配列を仮定した結果であり、 Fe^{3+} のイオン半径 (0.645\AA) が Re^{5+} のイオン半径 (0.58\AA) よりも大きい事を考慮すると、 Fe は Re の価数に、 Re は Fe の価数に近づいているように見え、 Fe は 3 価、 Re は 5 価というモデルが妥当と思われる。

表 3-3. $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の結合長 (\AA) と結合角 ($^\circ$)

(a) 徐冷試料	(b) 急冷試料
$\text{Fe}1\text{O}_6$ octahedra	$\text{Fe}1\text{O}_6$ octahedra
$\text{Fe}1 - \text{O}1 (\times 4) = 1.98(7)$	$\text{Fe}1 - \text{O}1 (\times 4) = 2.0(2)$
$\text{Fe}1 - \text{O}2 (\times 2) = 1.96(14)$	$\text{Fe}1 - \text{O}2 (\times 2) = 1.87(4)$
$\text{Re}2\text{O}_6$ octahedra	$\text{Re}2\text{O}_6$ octahedra
$\text{Re}2 - \text{O}1 (\times 4) = 1.99(7)$	$\text{Re}2 - \text{O}1 (\times 4) = 1.9(2)$
$\text{Re}2 - \text{O}2 (\times 2) = 2.01(14)$	$\text{Re}2 - \text{O}2 (\times 2) = 2.10(4)$
$\text{Fe}1 - \text{O}1 - \text{Re}2 = 178.6(8)$	$\text{Fe}1 - \text{O}1 - \text{Re}2 (\times 4) = 179(1)$
$\text{Fe}1 - \text{O}2 - \text{Re}2 = 180$	$\text{Fe}1 - \text{O}2 - \text{Re}2 (\times 2) = 180$

上記のように、室温での SXR D から導かれた結晶構造は、反転対称を持つ構造であった。室温より低い領域で強誘電転移が起こっている可能性も考え、徐冷試料について低温 XRD を測定した。結果を図 3-6 に示す。23K まで回折ピークに明確な変化は見られなかった。図 3-7 に格子定数の温度依存性を示すが、単調に変化しており、強誘電体への構造変化を示すような格子定数の飛びは見られなかった。

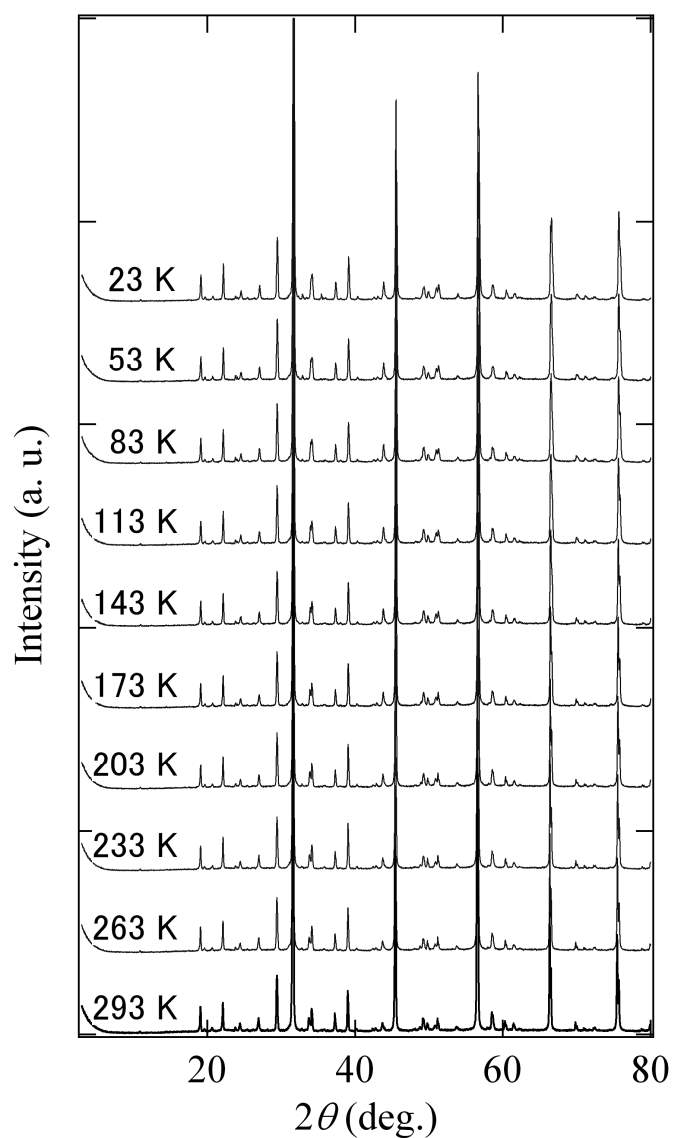


図 3-6. $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ 徐冷試料の低温での XRD

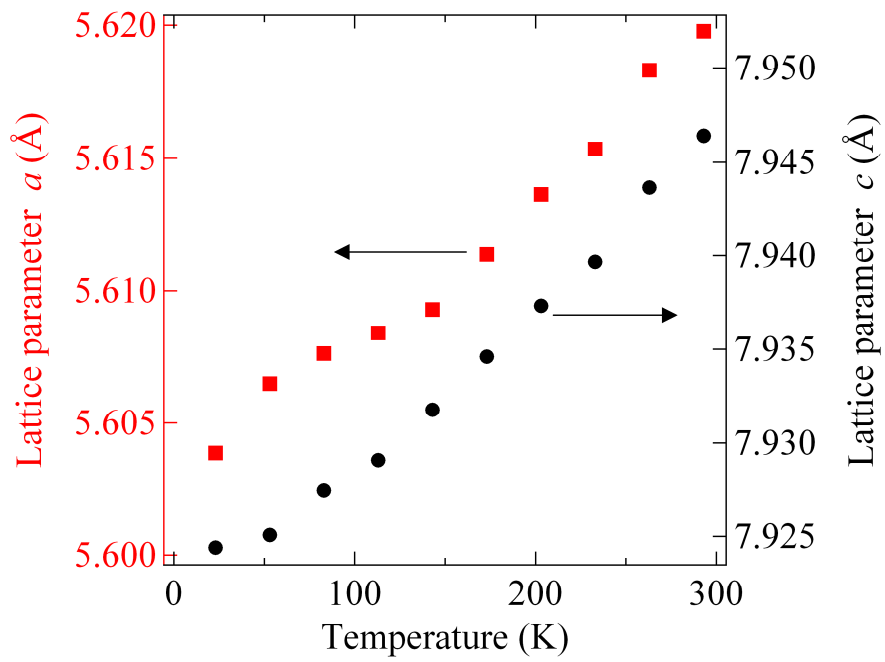


図 3-7. $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の格子定数の温度依存性

3.4 磁化測定および磁気構造の考察

徐冷試料と急冷試料について、300~560Kでの磁化率の温度依存性を図3-8に示す。強磁性的な磁化率の立ち上がりが見られ、徐冷試料では420K付近に、急冷試料では410K付近に見られる。室温よりも高い温度で磁気転移を起こす物質が設計できたことになる。磁気転移温度の違いは、3.3で明らかになったBサイトの秩序度の違いに起因すると考えられる。

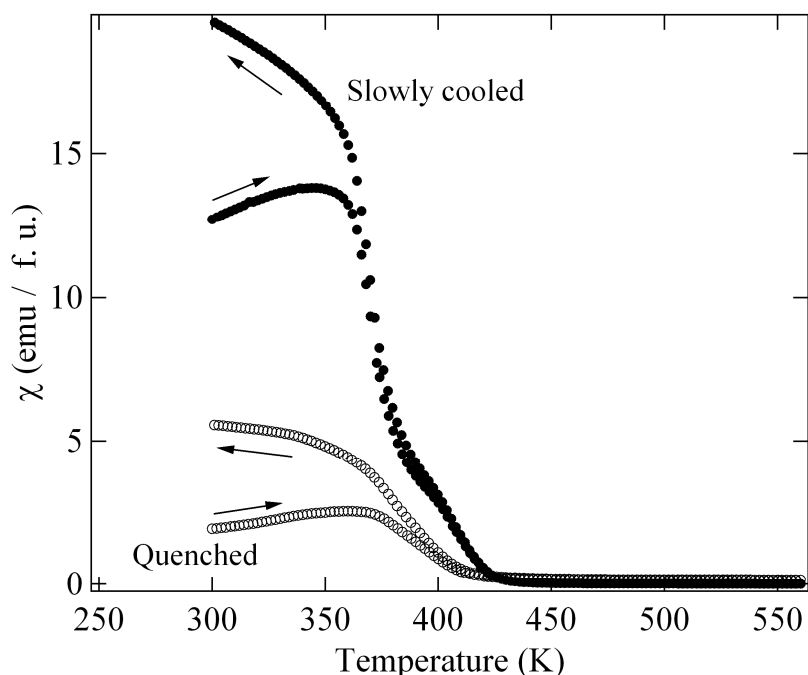


図 3-8. $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の磁化率の温度依存性

ここで、徐冷時間の異なる試料4点（急冷、1時間、4時間、8時間）の磁化の違いについて議論する。それぞれの5Kにおける磁化曲線を図3-9に示す。いずれの試料も5Tでほぼ飽和している。急冷試料と1時間徐冷の試料はほとんど同じ飽和磁化を示して $1.2\mu\text{B}/\text{f.u.}$ 、4時間徐冷の試料は $2.1\mu\text{B}/\text{f.u.}$ 、8時間徐冷の試料の飽和磁化は $2.4\mu\text{B}/\text{f.u.}$ と見積もられた。徐冷時間が長くなるにつれ、飽和磁化が大きくなっている。ここで、急冷した試料（急冷試料）と8時間徐冷した試料（徐冷試料）について、3.3において考察したFeとReの価数を元にして、結晶構造パラメーターから期待される飽和磁化を計算する。Feが3価で $S=5/2$ 、Reが5価で $S=1$ であるから、それぞれ $5\mu\text{B}$ 、 $2\mu\text{B}$ の磁気モーメントを持つ。表3-2のFe1/Re1、Fe2/Re2両サイトの占有率を考慮すると、徐冷試料について、

$$\text{Fe1/Re1 サイト} \cdots 5 \times 0.103 + 2 \times 0.897 = 2.309$$

$$\text{Re2/Fe2 サイト} \cdots 5 \times 0.897 + 2 \times 0.103 = 4.691$$

の磁気モーメントが期待される。それぞれのサイトのスピンの反強磁性的に規則配列していると考えると、飽和磁化は $4.691 - 2.309 = 2.382$ (μ_B)と算出される。同様の計算を急冷試料について行なうと、 $1.224(\mu_B)$ が得られる。これらの計算結果は、実験結果 (図 3-9) と非常によく一致しており、 $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ が Fe^{3+} と Re^{5+} の酸化状態を持つフェリ磁性体であることを裏付けている。

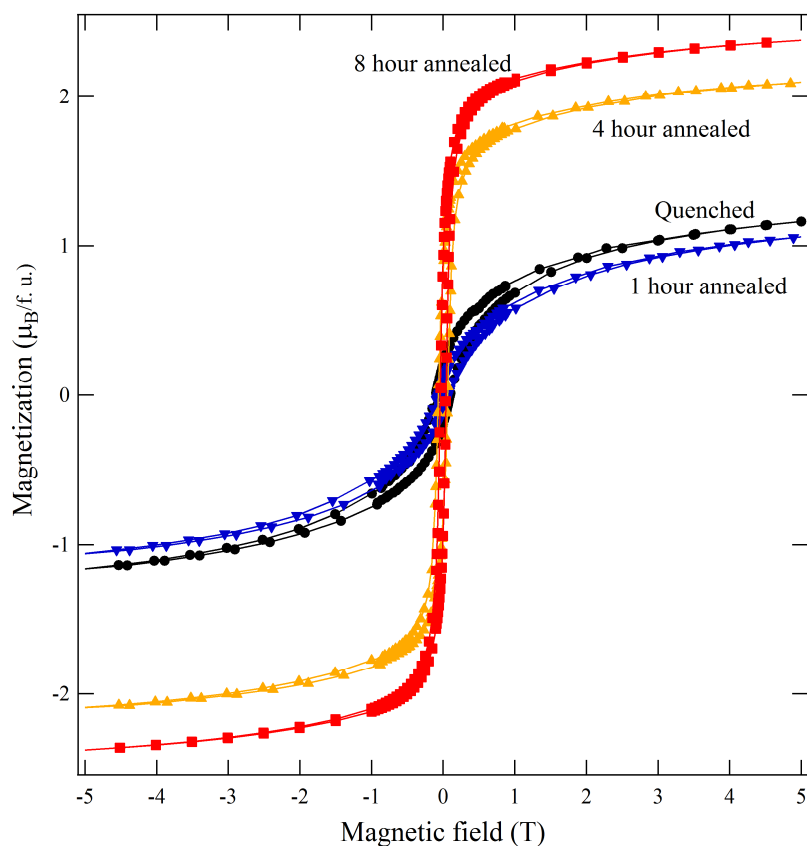


図 3-9. $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の磁化曲線

- : 8 時間徐冷 (徐冷試料)、▲ : 4 時間徐冷
- ▼ : 1 時間徐冷、● : 急冷 (急冷試料)

3.5 電気抵抗および磁気抵抗の測定

徐冷試料の電気抵抗の測定結果を図 3-10 に示す。絶縁体の強誘電体を期待した設計であったが狙い通りとはならず、室温で約 $0.07\Omega\text{cm}$ で、半導体的振る舞いをする。急冷試料についても同様であった。これは $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ に見られる振る舞いとよく一致している[12]。 $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ は、図 3-11 のように、バンド計算から Fe^{3+} と Re^{5+} が秩序配列することでハーフメタルとなることが示されているが、 $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ についても結晶構造が同じことから同様の機構が考えられる。

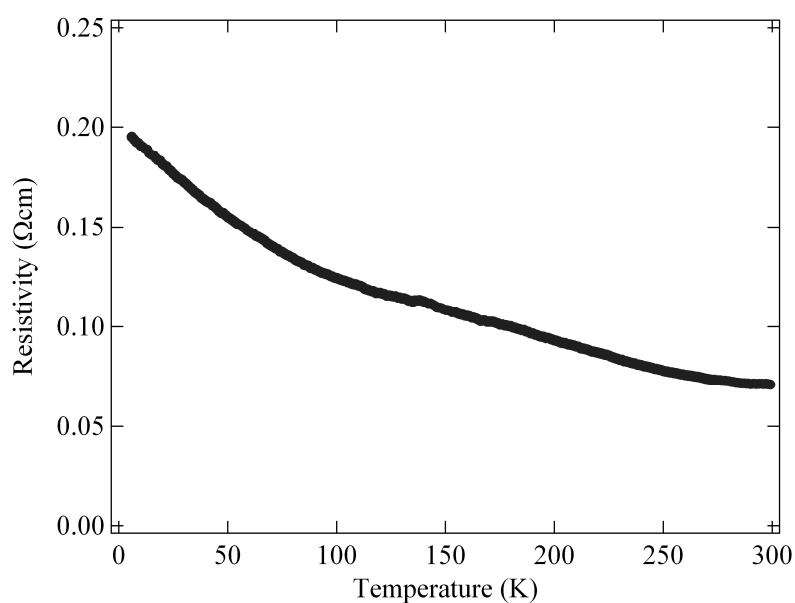


図 3-10. $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ 徐冷試料の電気抵抗率の温度依存性

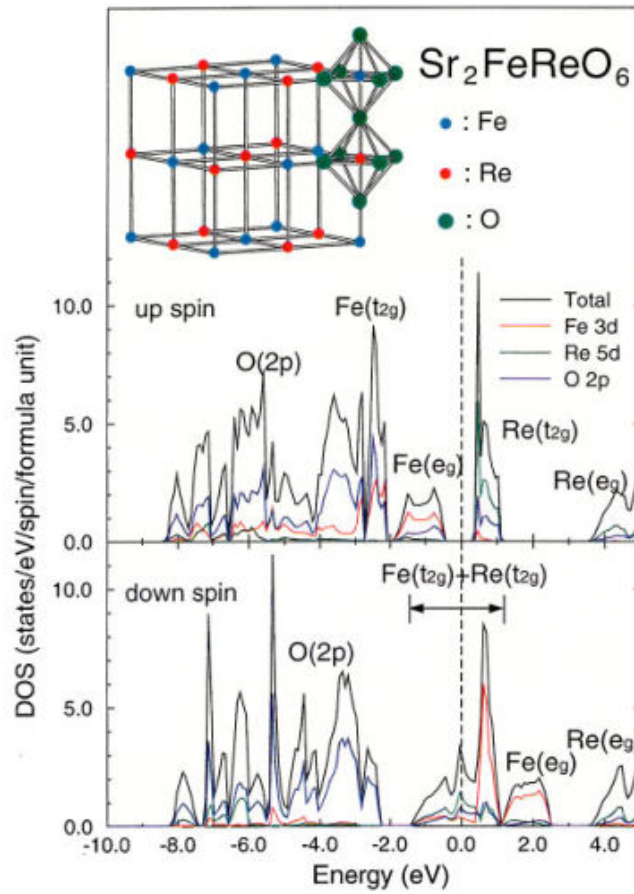


図 3-11. $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ のバンド計算[12]

磁気抵抗の測定結果を図 3-12 に示す。徐冷試料、急冷試料ともに、5K の時、5T で約 2% の磁気抵抗を示す。ハーフメタルである $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ の磁気抵抗が約 15% であるのに対し[12]、かなり小さな磁気抵抗となっているのは、 $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ のスピン偏極度が $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ほど高くない事を示唆している。

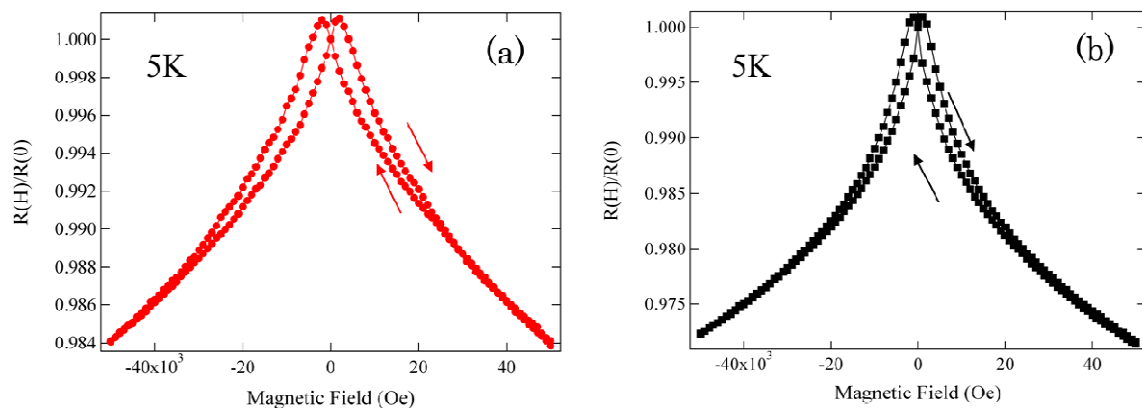


図 3-12. $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の磁気抵抗 (a)徐冷試料 (b) 急冷試料

3.6 まとめ

強誘電・強磁性のマルチフェロイクスを狙って、ダブルペロブスカイト構造を利用した設計を行なった。高圧下での合成により、ダブルペロブスカイト構造の $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の合成に成功した。しかし、空間群は反転対称性のある $I4/m$ で、期待した強誘電相ではなかった。また、23~293Kにおいても構造の転移は見られなかった。

冷却条件が異なる徐冷試料と急冷試料を作ったところ、磁化曲線から見積もられる飽和磁化に差が見られた。リートベルト解析により、その差は Fe^{3+} と Re^{5+} の秩序配列の度合いの違いによるものとわかった。いずれも約 420K でフェリ磁性体へと磁気転移し、電気抵抗は半導体的振る舞いであり、5K, 5T で約 2% の磁気抵抗を示した。

リートベルト法による結晶構造解析の結果、Pb サイトを z 軸方向に分割することで構造フィッティングを向上させることに成功した。これは、 Pb^{2+} が z 軸方向への構造歪みを誘起している事を示しており、鉛特有の効果である。本物質の場合には特定方向への変位には至らなかったが、さらなる要因が加わる事で強誘電性を誘起できる可能性もあり、今後のマルチフェロイクス設計に一つの可能性を示せた。

参考文献

- [1] M. Abe, T. Nakagawa, S. Nomura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35**, 1360-1365, (1973).
- [2] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki, Y. Tokura: *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 328-330, (2002).
- [3] G. Popov, M. V. Lobanov, E. V. Tsiper, M. Greenblatt, E. N. Caspi, A. Borissov, V. Kiryukhin, and J. W. Lynn: *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 135-145, (2004).
- [4] M. Retuerto, M. J. Martínez-Lope, M. García-Hernández, M. T. Fernández-Díaz, and J. A. Alonso: *J. A. Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 588-595, (2008).
- [5] K. Ramesha, L. Sebastian, B. Eichhorn, and J. Gopalakrishnan: *Chem. Mater.*, **15**, 668-674, (2003).
- [6] K. Ramesha, L. Sebastian, B. Eichhorn, and J. Gopalakrishnan: *Mater. Chem.*, **13**, 2011-2014, (2003).
- [7] F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum*, **198**, 321-324, (2000).
- [8] Á. M. Arévalo-López and M. Á. Alario-Franco: *J. Solid State Chem.*, **180**, 3271-3279, (2007).
- [9] K. Oka, M. Azuma, S. Hirai, A. A. Belik, H. Kojitani, M. Akaogi, M. Takano, Y. Shimakawa: *Inorg. Chem.*, **48**, 2285-2288, (2009).
- [10] Y. Kuroiwa, Y. Terado, S. J. Kim, A. Sawada, Y. Yamamura, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, and M. Takata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 7151-7155, (2005).
- [11] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B*, **41**, 244-247, (1985).
- [12] K. -I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura: *Phys. Rev. B*, **59**, 11159-11162, (1999).

第4章 BaVO₃ – 非鉛圧電体合成の試みと鉛の特殊性の検証

4.1 背景

BaTiO₃ や PbTiO₃ は、電子産業の中で非常に重要な位置を占める材料である。いずれも空間群：*P4mm* の正方晶で、反転対称性を持たない結晶構造のため、自発分極を起こす変位型強誘電体である。

ABO₃ で表されるペロブスカイトの許容因子 (*t*, tolerance factor [1]) を

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

r_A, r_B, r_O ; *A, B, O* のイオン半径[2]

で定義する。BaTiO₃, PbTiO₃ はそれぞれ、許容因子が 1.062, 1.019 であり、*A* サイトイオンが大きいために B₄O₁₂ の立方中心に収まりきれない構造であることを示している。その結果、*c* 軸方向に格子定数を伸ばして *A* サイトが変位することで構造の整合性を取っている。例として、SrTiO₃ は許容因子が約 1 の立方晶の常誘電体であるのに対し、BaTiO₃ は正方晶の強誘電体となることが挙げられる[3]。Ba²⁺ より大きなイオン半径を持つアルカリ土類金属は Ra²⁺ しか無く、Ra は放射性元素のため実用的ではないことから、ATiO₃ タイプにおいて許容因子の上でさらに歪んだ構造を設計するのは難しい。

Pb の利用は、こういった設計限界に対する打開策の一つである。BaTiO₃ と PbTiO₃ の正方晶歪みを *c/a* で表した場合、それぞれ 1.010, 1.043 となる。許容因子の上では大きな違いは見られないにもかかわらず、実際の *c/a* に差が出た原因として、Pb²⁺ の持つ特殊性が挙げられる。Pb²⁺ は最外殻に 6s² 孤立電子対を持っており、これが立体障害となって働くと同時に、Pb-O の共有結合によって Pb はさらに O サイトに引き寄せられる (図 1-4)。これらの効果により、Pb は *c* 軸方向に大きく偏り、PbTiO₃ は BaTiO₃ より大きな飽和分極と高い Tc を示す。

一方、*B* サイトに *d*¹ の V⁴⁺ を配したペロブスカイトに着目すると、SrVO₃ は立方晶であることが知られており、PbVO₃ は PbTiO₃ と同型の正方晶構造を持つ[4, 5]。PbVO₃ の結晶構造を図 4-1 に示す。PbVO₃ の正方晶歪み(*c/a*)は 1.23 であり、PbTiO₃ の 1.043 と比べても突出している。PbVO₃ の結晶構造が大きく歪む原因は、Pb²⁺ が持つ孤立電子対が立体障害となって働くことに加え、V⁴⁺ の持つ *d*¹ 電子が、ピラミッド型配位によって縮退が解けてエネルギー準位の低くなった *d*_{xy} 軌道に入るためであると考えられる (図 4-2)。実際、V⁴⁺ がピラミッド型配置を取る物質としては、(VO)₂P₂O₇, CaV₄O₉, TeVO₄ などが挙げられる [6-11]。PbVO₃ の正方晶歪みに Pb²⁺ よりも V⁴⁺ が大きく寄与しているならば、BaVO₃ も正方晶となる可能性が高い。

表 4-1. $ATiO_3$ と AVO_3 の比較

	$CaTiO_3$	$SrTiO_3$	$BaTiO_3$	$PbTiO_3$
結晶系 (RT)	斜方晶	立方晶	正方晶 (強誘電)	正方晶 (強誘電)
c/a	—	1.00	1.01	1.07
t	0.966	1.002	1.062	1.019
	$CaVO_3$	$SrVO_3$	$BaVO_3$	$PbVO_3$
結晶系 (RT)	斜方晶	立方晶	?	正方晶
c/a	—	1.00	?	1.23
t	0.979	1.014	1.075	1.032
A サイトの イオン半径 (Å)	1.34	1.44	1.61	1.49

$BaVO_3$ の組成を持つ化合物は常圧および 6~6.5GPa での合成が報告されている。図 4-3 のように、空間群 $P-3m1$ の 5H-layer 構造のヘキサゴナルペロブスカイトで、若干の酸素欠損を含む組成である[12-15]。一方、ヘキサゴナルペロブスカイト構造は、高圧になるに従ってキュービックペロブスカイト構造へ近づいていく事が報告されている[16] (図 4-4)。ヘキサゴナル相では、 BO_6 同士が面を共有して B_nO_{3n+1} ユニットの形作り、それらのユニットが頂点共有しているが、高圧下では密度の高い状態を好むため、すべての BO_6 が頂点共有することで 3C 相へと構造相転移することで安定化する。例えば、6H ヘキサゴナル相の $PbMnO_3$ は 15GPa, 1273K の条件で 3C 相となる[17]。また、 $BaMnO_3$ や $SrMnO_3$ は圧力印加にともなうて 2H-9R-4H-6H-3C と構造を変える。最近、 $Sr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ において、浮遊帯法(FZ 法)によって酸素欠損を持つ単結晶を合成した後 6.5GPa の圧力下で酸素導入することで、強誘電性を示す正方晶ペロブスカイトとなることも報告されている[18]。

本章では、非鉛圧電体を狙ってペロブスカイト $BaVO_3$ の合成を試みた。また、 $ATiO_3$ と AVO_3 ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$)を比較する事で、 $PbVO_3$ が異常に大きな正方晶歪を持つことについて、鉛の役割について考察した。

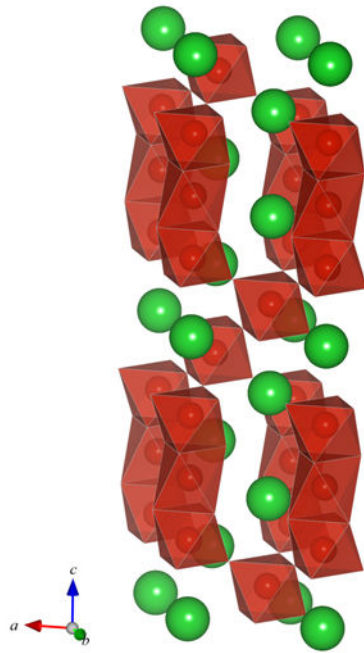


図 4-3. 5H-layer 構造の BaVO₃ [15]

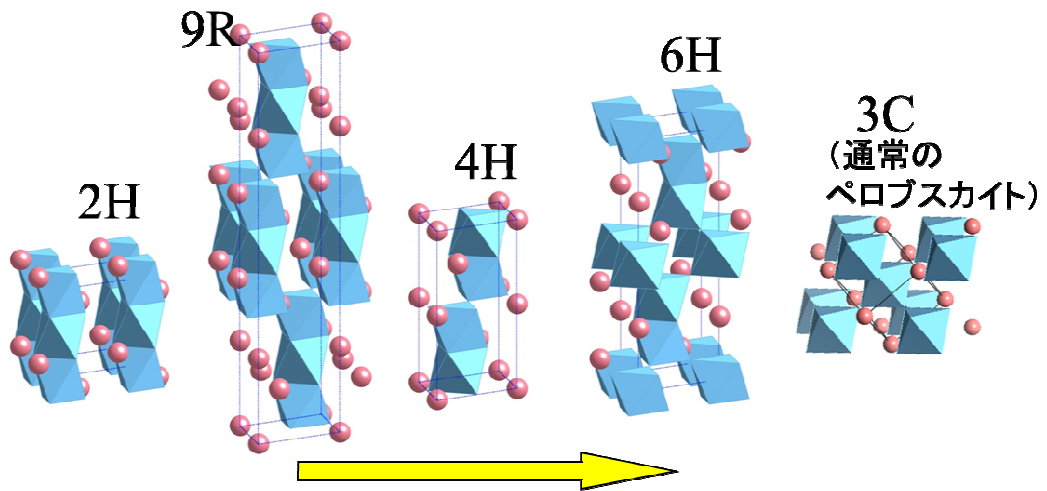


図 4-4. 高圧では右に行くほど安定化[16]

4.2 実験方法

Ar で満たしたグローブボックス内で BaO (99.99%), V₂O₃ (99.9%), V₂O₅ (99.99%)を化学量論比で混合し、白金カプセルに封入した。キュービックアンビル型高圧合成装置、または川井式高圧合成装置(2.1 参照)を用いて 4GPa または 15GPa の圧力を加え、そのまま 1350~1400°Cに加熱して、30 分間保持した。室温まで急冷した後、数時間かけて常圧まで減圧した。

15GPa, 1350°Cで合成した試料について、放射光 X 線粉末回折(SXRD)を SPring-8 の BL02B2 ビームラインにて、デバイシェラー法で測定した。その他の試料については、Ultima (Rigaku) を用いて測定し、Jade (Light Stone) にて定性分析を行なった。結晶構造解析は、RIETAN-FP を用いてリートベルト法にて行った[19]。低温での X 線回折は、RINT2500 (Rigaku) を用いて 23~273K の範囲で測定した。電気抵抗測定は、試料が小さかったため二端子法にて行ない、34972A (Agilent)を用いて 5~300K の範囲で測定した。磁化率の温度依存性は、MPMS(Quantum design)を用いて、外部磁場を 1000Oe 印加し、5~200K の範囲で測定した。

4.3 結晶構造解析

15GPa, 1350°Cの合成条件で、立方晶ペロブスカイト構造を持つ、多結晶の BaVO₃ が単相で合成できた。SXRD による測定データを用いてリートベルト解析を行なったフィッティングの結果を図 4-5 に、結晶構造パラメーターを表 4-2 に示す。期待していた正方晶構造とはならず、SrVO₃ と同じく空間群 *Pm-3m* の立方晶構造となった。格子定数は $a = 3.94288(3) \text{ \AA}$ で、SrVO₃ の格子定数 3.8425 \AA より大きく、これは Ba のイオン半径が Sr より大きい事を反映している[2, 20]。また、格子定数 $a = 3.94288(3) \text{ \AA}$ は B サイトに V⁴⁺が入り得る大きさである。V の価数について bond valence sum を計算すると、BaVO₃ では 3.62 で、SrVO₃ では 4.13 となった[21]。これは、 $A^{2+}V^{4+}O_3$ の価数状態を持っていると考えてよい。最近の研究で、第一原理計算によって、BaVO₃ が強誘電とはならない事を理論的に導いている報告がある[22]。今回の結果は、この理論予想を裏付ける実験結果となった。

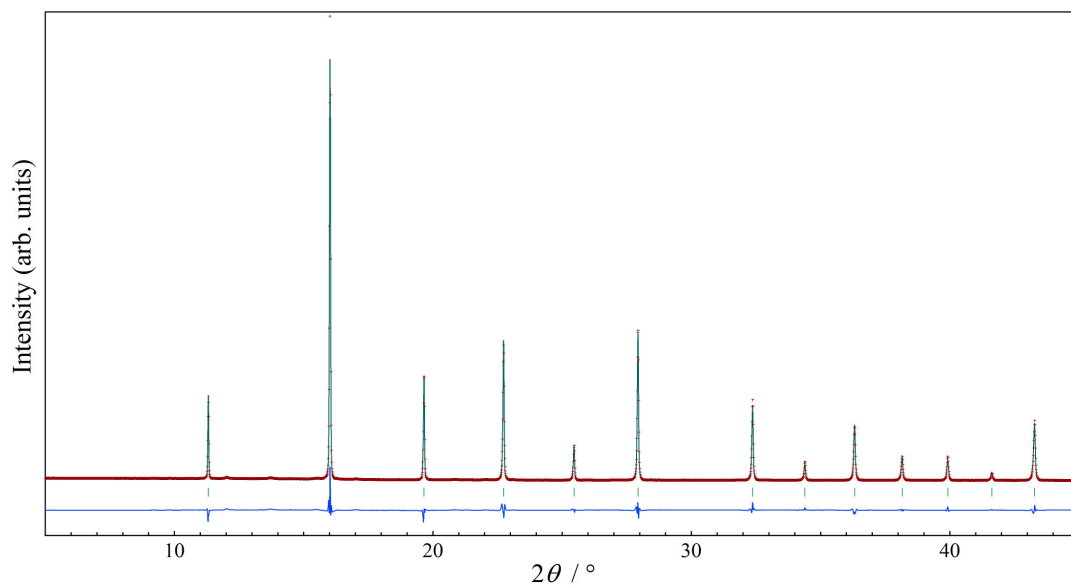


図 4-5. BaVO₃ のリートベルト解析結果

表 4-2. BaVO₃ の結晶構造パラメーター

Atom	Site	x	y	z	$B (\text{Å}^2)$
Ba	1a	0	0	0	0.173(18)
V	1b	1/2	1/2	1/2	0.177(33)
O	3c	1/2	0	1/2	0.326(70)

Space group: $Pm\bar{3}m$, $a = 3.94288(3) \text{ \AA}$, $R_{wp} = 8.89\%$, $R_B = 4.04\%$

一方、BaVO₃ と SrVO₃ の許容因子がそれぞれ 1.075 と 1.014 であるのに対して、BaTiO₃ と SrTiO₃ は 1.058 と 1.002 である。これは、ペロブスカイトの立方晶安定領域を考えた時、BaVO₃ が安定領域ぎりぎりに位置していることを示唆している。そこで、低温で構造相転移して強誘電性を発現しないかと考え、低温 XRD を測定した。格子定数の変化を図 4-6 に示す。XRD パターンにおいて、23K まで対称性の低下によるピークの分離は見られなかった。格子定数は、温度の低下にともなって単調に減少し、少なくとも 23K 以上では強誘電転移は起こらなかった。

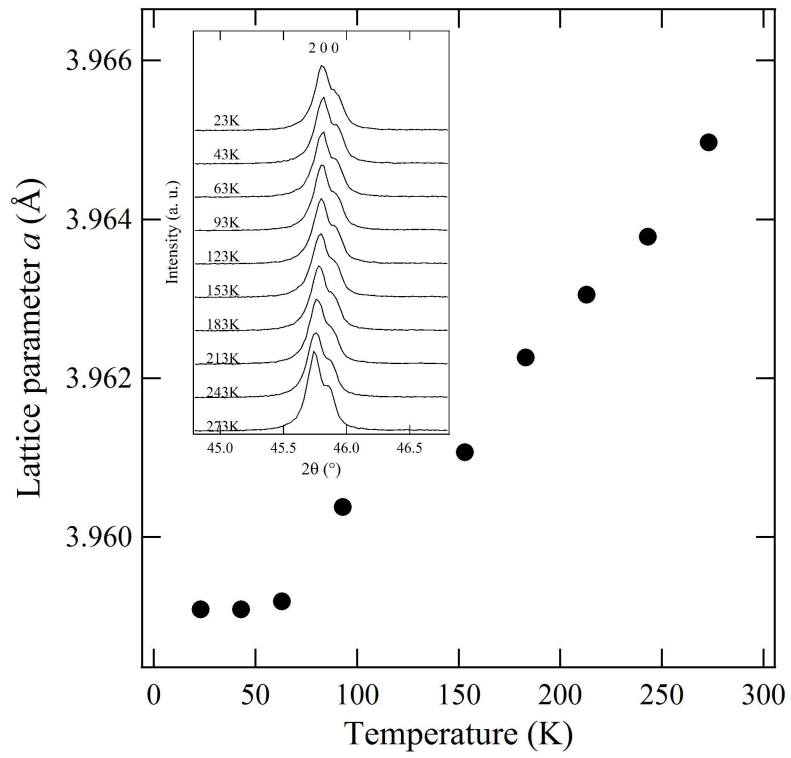


図 4-6. BaVO₃ の格子定数の温度変化 (挿入図は 200 での XRD ピーク)

4.4 磁化率および電気抵抗率の測定

図 4-7 に磁化率の温度依存性を示す。20K 以上では、ほぼ一定の 1.3×10^{-4} emu/mol の磁化率を持ち、BaVO₃ が本質的にパウリ常磁性であることを示唆している。20K 以下で磁化率の増加が見られるが、これは構造欠陥などによる微量の常磁性スピンの影響と考えられる。

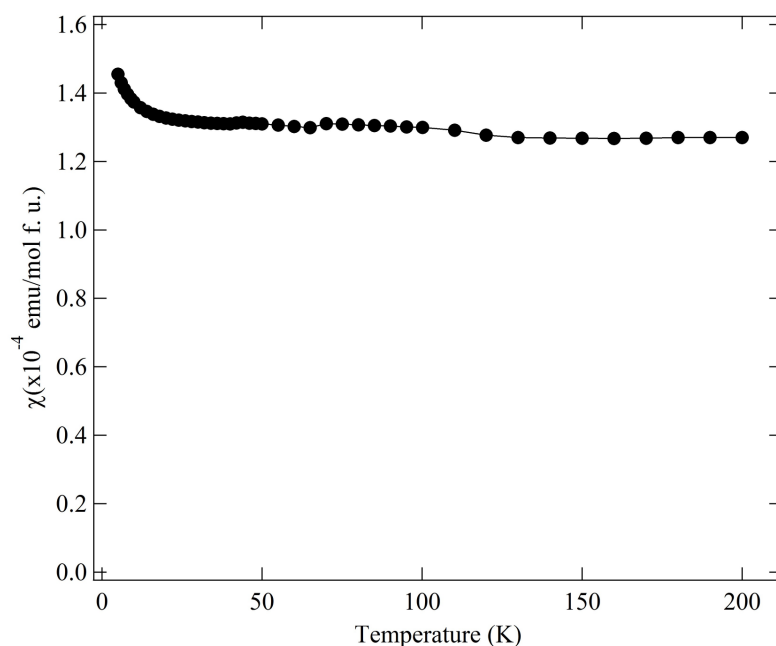


図 4-7. BaVO₃ の磁化率の温度依存性

図 4-8 に電気抵抗率の温度依存性を示す。SrVO₃ の挙動とよく似ており、温度の低下にともなって電気抵抗率は徐々に減少し、金属的なふるまいを示す。室温で $6.8 \Omega \text{cm}$ 、15K で $4.0 \Omega \text{cm}$ の抵抗率となり、これは SrVO₃ に比べて 2 ケタ程高い値である。これは、BaVO₃ が金属-絶縁体転移に近い領域にあることを示しているのかもしれない。フェルミ流体論によると、強相関金属系における電子-電子相互作用を考慮した時、抵抗率は T^2 に比例する。 $\rho = \rho_0 + AT^2$ に従って回帰分析すると、 $\rho_0 = 4.07 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $A = 3.17 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ となり、 T^2 則によく従うことがわかった。

パウリ常磁性と抵抗率が T^2 則に従う事を合わせて考えると、BaVO₃ はフェルミ流体的金属である。

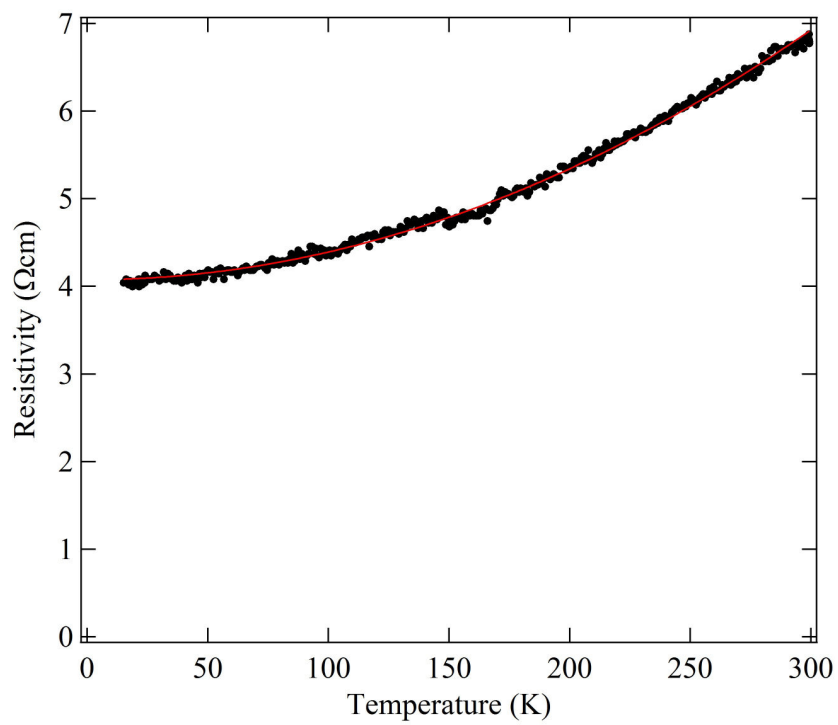


図 4-8. BaVO₃ の電気抵抗の温度依存性 (曲線は $\rho = \rho_0 + AT^2$ フィッティング)

4.5 Ba_{1-x}Ca_xVO₃ の検討

PbVO₃ が大きな正方晶歪みを持つのは、V⁴⁺の d^1 が縮退の解けた d_{xy} 軌道に入ってピラミッド型配置を取るためであった。この配置を取るための駆動力として、A サイトになんらかの不均化が必要と考えられる。PbVO₃ の場合には Pb²⁺ の効果であろう。一方、BaVO₃ の場合には、立方晶ペロブスカイトとしては大きな格子定数を持つこと、電気抵抗率がかなり高いことから、A サイトの不均化が Pb²⁺ と同様の効果を与える可能性を考えた。そこで、Ba サイトの一部を他元素に置換することで、構造相転移を誘起できる可能性を検討した。

Ba_{1-x}Sr_xVO₃ ($x = 0.5, 0.75$) は 4GPa, 1400°C にて合成できるが、立方晶ペロブスカイト構造であった。XRD パターンを図 4-9 に示す。Ba_{1-x}Sr_xVO₃ の格子定数は $a = 3.8937 \text{ \AA}$ ($x = 0.5$) および 3.8728 \AA ($x = 0.75$) で、立方晶ペロブスカイトの SrVO₃ および BaVO₃ の格子定数 $a = 3.8450 \text{ \AA}$ および 3.9439 \AA の中間の値となった。Ba サイトを Sr で置換する場合には全率固溶の立方晶ペロブスカイトになると考えられ、狙った正方晶歪みを誘起することはできないと考える。

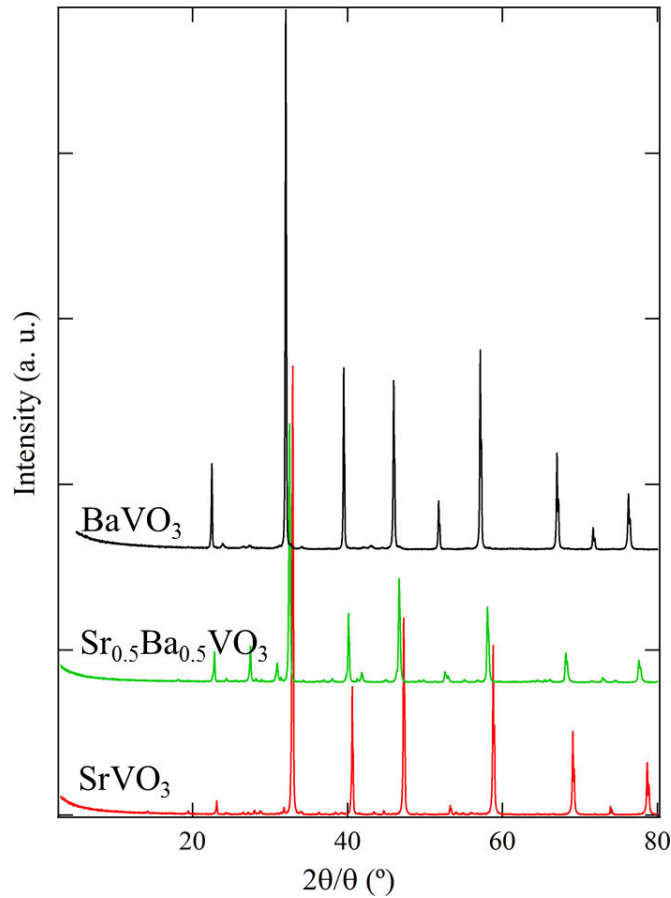


図 4-9. Ba_{1-x}Sr_xVO₃ ($x = 0, 0.5, 1$) の XRD パターン

一方、BaTiO₃において、Ba サイトに Ca を 7%置換する事で電場に対する歪が大きくなる事が報告されている (図 4-10) [23]。Ba サイトを極端にイオン半径の異なる Ca で置換する事で、正方晶歪みを誘起できる可能性がある。そこで、Ba_{1-x}Ca_xVO₃ (x = 0.1, 0.2)を 15GPa, 1350°Cの条件で合成した。Ba_{0.9}Ca_{0.1}VO₃について、90K と 285K の SXR D パターンを図 4-11 に示す。いずれも立方晶ペロブスカイト構造で、Ca は Ba サイトに固溶していると思われるが、90K においても正方晶への転移を示すピークの変化は見られなかった。Ba_{0.8}Ca_{0.2}VO₃についても a = 3.920 (Å) の立方晶ペロブスカイトとなり、Ba サイトへの Ca 置換では正方晶歪みは誘起されなかった。

AVO₃において、A サイトのイオン半径を様々に変えて正方晶歪みの誘起を試みた。A = Ca, Sr, Ba の固溶による効果では、イオン半径の大きい Ba の割合が多いほど格子定数が大きくなったが、正方晶歪みの誘起には至らず、立方晶を保ったままである。

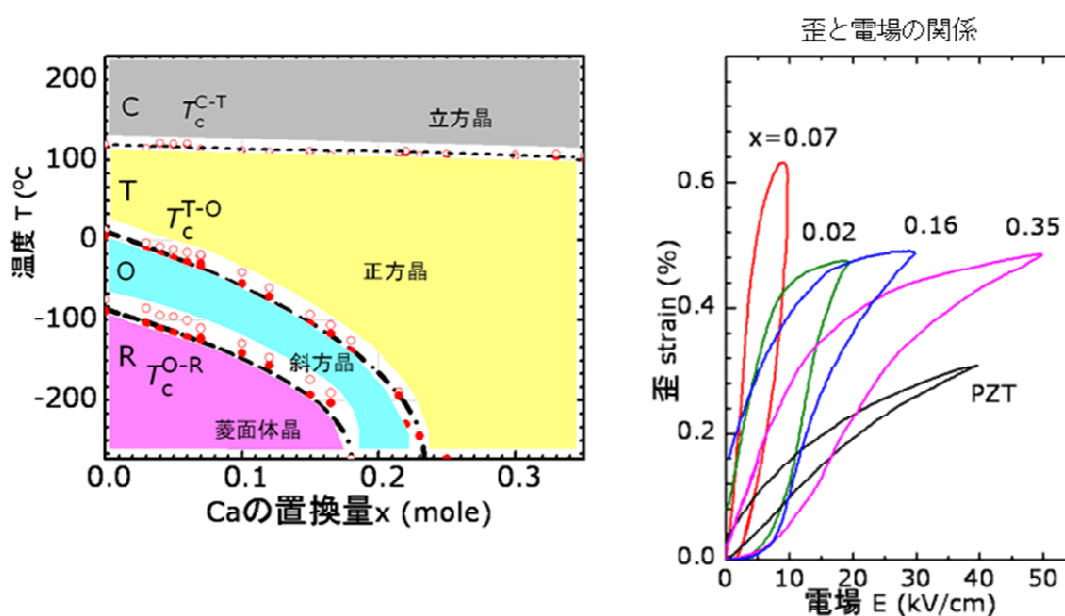


図 4-10. Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ [23]
 (左) Ca 量と温度による相図
 (右) 歪と電場の関係

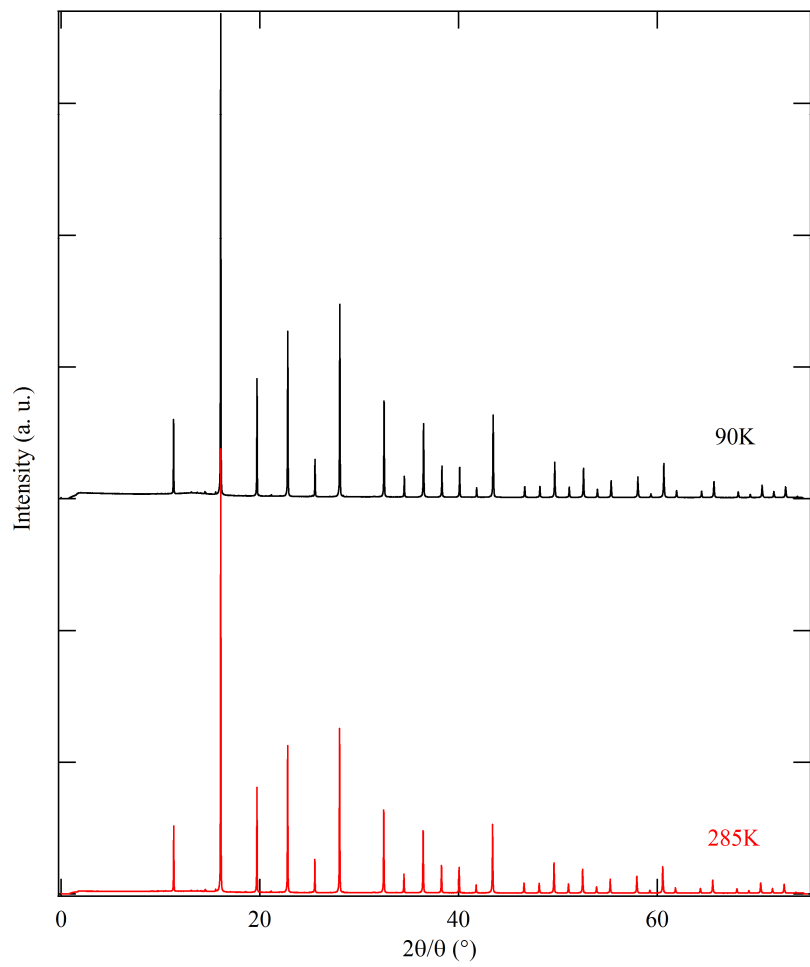


図 4-11. $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_3$ の SXR D パターン

4.6 まとめ

非鉛圧電体の探索を目的に、 BaVO_3 の合成を行なった。15 GPa, 1350 °Cの高圧・高温下で、空間群 $Pm-3m$ の立方晶ペロブスカイト BaVO_3 が合成できた。 $A\text{TiO}_3$ シリーズと $A\text{VO}_3$ シリーズの対比から、 BaVO_3 が正方晶構造の圧電体となることを期待したが、反転対称性のある構造となり、23 Kにおいても構造の歪みは見られなかった。磁性はパウリ常磁性を示し、電気抵抗は金属的振る舞いである。BaサイトをSrで置換した $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ ($x = 0.5, 0.75$) や、BaサイトをCaで置換した $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ ($x = 0.1, 0.2$) も、 BaVO_3 と同じく立方晶ペロブスカイトとなり、構造の歪みを誘起する事はできなかった。

ペロブスカイト BaVO_3 が合成できたことにより、 $A\text{TiO}_3$ と $A\text{VO}_3$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$) の比較が可能になった。こうして比較すると、 Pb^{2+} の効果によって $A = \text{Pb}$ において正方晶歪みが大きい事が説明できるが、 PbVO_3 の歪みは極端に大きい。これは VO_6 のピラミッド型配置に起因するのであろうが、この配置を誘起するのにPbが大きな役割を果たしていると考えられる。ペロブスカイト $A\text{VO}_3$ の場合、 $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ では正方晶歪みの発現には至らないために VO_6 ピラミッド型配置を取れなかったが、 $A = \text{Pb}$ では Pb^{2+} が正方晶歪みを誘起した結果、 VO_6 ピラミッド型配置を取れるようになって相乗効果を生み、非常に大きな cla を持つと考えられる。

参考文献

- [1] V. M. Goldschmidt, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mat. –Naturv. Klasse* (1927), Vol. Date 1926, (No.8), 7-156.
- [2] R. D. Shannon: *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751, (1976).
- [3] P. Goudochnikov and A. J. Bell: *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 176201, (2007).
- [4] Y. C. Lan, X. L. Chen, and M. He: *J. Alloys Compd.*, **354**, 95-98, (2003).
- [5] K. Oka, I. Yamada, M. Azuma, S. Takeshita, K. H. Satoh, A. Koda, R. Kadono, M. Takano, and Y. Shimakawa: *Inorg. Chem.*, **46**, 7355-7359, (2008).
- [6] D. C. Johnston, J. W. Johnson, D. P. Goshorn, and A. J. Jacobson: *Phys. Rev. B*, **35**, 219-222, (1987).
- [7] Z. Hiroi, M. Azuma, Y. Fujishiro, T. Saito, and M. Takano: *J. Solid State Chem.*, **146**, 369-379, (1999).
- [8] M. Azuma, T. Saito, Y. Fujishiro, F. Izumi, T. Kamiyama, T. Ikeda, Y. Narumi, and K. Kindo: *Phys. Rev. B*, **60**, 10145-10149, (1999).
- [9] J. C. Bouloux and J. Galy: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 1335-1338, (1973).
- [10] G. Meunier, J. Darriet, and J. Galy: *J. Solid State Chem.*, **5**, 314-320, (1972).
- [11] G. Meunier, J. Darriet, and J. Galy: *J. Solid State Chem.*, **6**, 67-73, (1973).
- [12] B. L. Chamberland and P. S. Danielson: *J. Solid State Chem.*, **3**, 243, (1971).
- [13] A. Feltz and S. Schmalfluss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **417**, 130-136, (1975).
- [14] T. Palanisamy, J. Gopalakrishnan, and M. V. C. Sastri: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 415 (1975) 275.
- [15] G. Liu and J. E. Greedan: *J. Solid State Chem.*, **110**, 274-289, (1994).
- [16] Y. Syono, S. Akimoto, and K. Kohn: *J. Phys. Soc. Jpn*, **26**, 993-999, (1963).
- [17] K. Oka, M. Azuma, S. Hirai, A. A. Belik, H. Kojitani, M. Akaogi, M. Takano, and Y. Shimakawa: *Inorg. Chem.*, **48**, 2285-2288, (2009).
- [18] H. Sakai, J. Fujioka, T. Fukuda, D. Okuyama, D. Hashizume, F. Kagawa, H. Nakao, Y. Murakami, T. Arima, A. Q. R. Baron, Y. Taguchi, and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 137601, (2011).
- [19] F. Izumi and K. Momma: *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20, (2007).
- [20] T. Yamanaka, N. Hirai, and Y. Komatsu: *Am. Mineral.*, **87** 1183-1189, (2002).
- [21] I. D. Brown and D. Altermatt: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 244, (1985).
- [22] Y. Shu-yao, X. Ying, L. Tao, and Y. Hai-tao: *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 125501, (2010).
- [23] D. Fu, M. Itoh, S. Koshihara, T. Kosugi, and S. Tsuneyuki: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 227601, (2008).

第5章 PbO系ガラス – RuO₂系抵抗体

5.1 背景

現行の RuO₂系抵抗体には、導電材料の Pb₂Ru₂O_{6.5} と、絶縁材料の PbO 系ガラスが必須となっている。特に、PbO 系ガラスは Pb₂Ru₂O_{6.5} の使用以前から使われており、RuO₂系抵抗体に対して必要な特性を備えていると言われる。しかし、PbO 系ガラスの役割についての研究は少ない。RuO₂系抵抗体の導電機構については 1.3.3 に述べた通りであり、抵抗体の電気的特性を、RuO₂ の分散シミュレーションから説明しようという試みが数々なされたが、完全な解明には至っていない。導電機構解明に向けてのキーワードは、やはり分散性と反応性であろう。

そこで、2つの疑問点を解決すべく研究を行なった。すなわち

1. 分散性を制御するパラメーターは、材料の粒径・形状以外に考えられないか。
2. 半導体的反応層の存在を確認できないか。

の2点である。

分散性の制御パラメーターとしては、材料の種類はもちろんのこと、材料の粒径、混合処理方法、焼成プロファイル、印刷方法が重要である。しかし、混合処理から印刷に至るまでの条件は、抵抗器を作るプロセスとして確立しており、改善の余地は少ない。また、材料の粒径についての研究は既に成されている。そこで、PbO の有無も含めて、材料の種類に立ち返って研究を行なった。特に、これまで感覚的にしか理解されていなかった RuO₂ とガラスの濡れ性に着目した。

半導体的反応層の存在は、抵抗値の温度依存性を議論する時に必ず話題に上がるテーマである。反応層が実際に存在し、意図的に利用する事が可能となれば、抵抗値の温度依存性をさらに制御でき、抵抗器の特性は飛躍的に上がる。インピーダンス解析などによって誘電体のコア/シェル構造などを解析する手法もあるが、抵抗体においては分散のモデルが明らかでないこと、ガラスの絶縁性が高いことなどから、解析は困難である。そこで、反応層の有無を直接的に観察する研究を行なった。

厚膜抵抗体の特性を発現するマトリックスとして、Pb₂Ru₂O_{6.5} や鉛含有ガラスは欠かせないと考えられてきた。本研究は、そういった RuO₂系抵抗体における導電機構で未だ明らかになっていない疑問点について、実験と考察を行ない、鉛フリー化へ向けての基礎研究とするものである。

5.1.1 ガラスの熱物性

絶縁材料であるガラスは数百℃の広い温度範囲で、 $10^{14} \sim 10^1 \text{dPa}\cdot\text{s}$ に及ぶゆっくりとした粘度変化を示す。特定の焼成温度でのガラスの粘度を考えた時、瞬間的な化学反応や混合とは異なり、ガラス中への導電材料の分散速度は粘度が高ければ高いほど遅くなる。粘度は時間に対してマクロに作用するパラメーターと捉える事が出来る。

ガラスの粘度を η とした時、 η の温度依存性の近似式としては、経験式としての Vogel-Fulcher-Tamman の式 (VFT の式) が知られ、

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

A, B : 定数、 T : 絶対温度、 T_0 : 定数 (温度)

と表される[1]。 T_0 は一般にガラス転移点より低い温度で、粘度が無限大に発散する温度である。一般に液体の粘度はアレニウス型の式

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

A : 定数、 T : 絶対温度、 R : 気体定数、 E : 活性化エネルギー

で表されるが、温度が低くなり粘度が高くなってくると、この式から次第にずれる。VFT の式はこのずれを表している。Doolittle は自由体積理論を提唱し、

$$\eta = A \exp\left(\frac{Bv_0}{v_f}\right)$$

v_0, v_f : 流動単位 1 つの体積, 流動単位当たりの自由体積

を示した[2]。VFT の式は経験式であるが、熱膨張係数を α とした時、自由体積理論において

$v_f = \alpha(T - T_0)$ とした式に一致する[3]。

ガラスの粘度の温度依存性は、温度範囲、粘度範囲ともに広範囲に渡るため、現実的には別の特性点を測る事で粘度の温度依存性の代用とする場合が多い。代表的な特性点を列挙する[3-5]。

➤ 作業点

粘度が $10^{3-4} \text{dPa}\cdot\text{s}$ となる温度。ガラス成形作業に適する温度。

➤ ガラス転移点 (Tg, glass transition point)

過冷却液体からガラス状態に転移する温度。エンタルピー変化が二次転移であるため、

比熱や熱膨張率の変化点で定義する場合が多い。粘度が約 10^{14} dPa·s となる温度とされている。

➤ 軟化点 (Ts, softening point)

1. 熱膨張係数の測定で現れる屈伏点。

2. リトルトン点。粘度が約 $10^{7.6}$ dPa·s となる温度。直径 0.7mm、長さ 200mm のファイバーを電気炉内に吊るし、一定速度で昇温した時、毎分 1mm で伸びている温度に相当する。

➤ 徐冷点 (annealing point)

粘度が $10^{13-13.5}$ dPa·s となる温度。ガラス中の歪を取り除く際の上限温度で、15分で内部歪がほぼ除去される。

➤ 歪点 (strain point)

粘度が $10^{14.5}$ dPa·s となる温度。この温度以下では粘性流動は事実上起こらず、急冷しても歪は生じない。

これらの特性点のうち、図 5-1 のように軟化点 ($\log \eta = 7.6$) から作業点 ($\log \eta = 4.0$) を作業温度範囲と呼ぶ[6]。この温度範囲が広いガラスはロングなガラスと呼ばれ、ガラス成形をする上で扱いやすいガラスという事になる。逆に、作業温度範囲が狭いガラスはショートなガラスと呼ぶ。

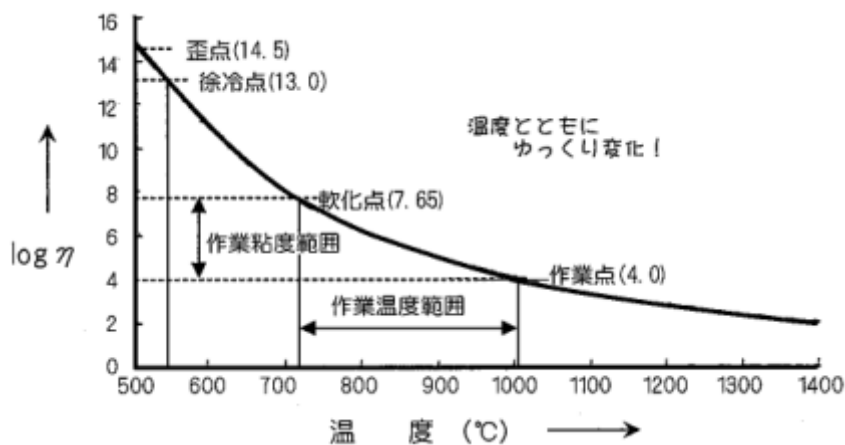


図 5-1. ガラスの温度と粘性[6]

ガラスがロングかショートかは、ガラスの中距離的な構造に関係していると思われる。Angellによると、 $8\sim 50\text{\AA}$ の距離を中距離範囲と呼んでおり、ガラスの諸現象・特性に密接に関係するとされている[7, 8]。ガラスの中距離構造の違いは、ガラスの粘度変化の差として顕著に現れる。Angellは、 T_g 以上の粘度を図 5-2 のように $\log \eta$ を T_g/T に対してプロットする事で、Strong liquid と Fragile liquid という概念を導入し、ストレンクス (Strength) また

はフラジリティ (Fragility) と表現した。T = T_g での傾きは、フラジリティの良い指標となる。本研究では、T_g と T_s が粘度で規定されることを利用して、この T = T_g の傾きの近似パラメーターとしてフラジリティ T_g/T_s (ともに絶対温度) を導入した。T_g/T_s が低い場合は Strong なガラス、T_g/T_s が高い場合は Fragile なガラスと言える。

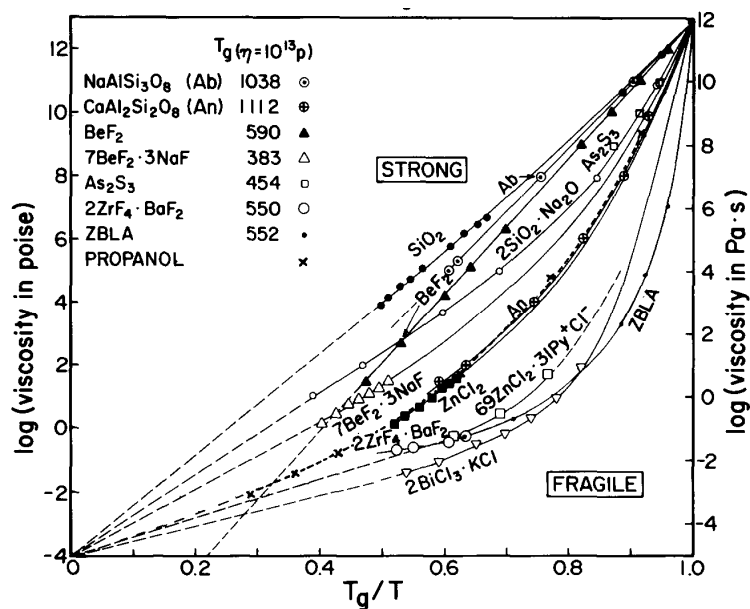


図 5-2. ガラスの粘度と T_g/T の関係[7]

ガラスの粘度と厚膜抵抗体の電気特性の関係については、既に報告がある[9]。この報告では ASTM 規格を挙げており、ガラスの粘度 η と物性の対応は表 5-1 に示すように規定されている。

表 5-1. ガラスの粘度(η)と物性の対応 (ASTM 規格)

Symbol	Charateristics	log η
t _s	Strain point	14.5
t _g	Transformation temperature	13.3
t _a	Annealing point	13.0
M _g	Point of incipient deformation	11.0
t _{soft}	Littleton's softening point	7.6
t _{sint}	Sintering temperature	6.0
t _f	Flow point by Little	5.0
t _w	Working point	4.0

これらの特性点のうち、軟化点(t_{soft})~流動点(t_f)の違いが抵抗体の電気的特性の違いとなって表れるが、その他の特性点の違いでは電気的特性の違いは見られなかったと結論付けられている。しかし、ガラスの種類は組成が近い鉛含有ガラス3種類に限定されており、ガラス全般に対して一般に言える結論かどうかは定かではない。

粘度は分散の速さを決定する温度因子の一つであるが、同じ粘度でも異なる分散性を示す材料があり、その要因の一つに濡れ性が挙げられる。固体と液体の濡れ性は接触角で議論される。接触角 θ は図5-3のように図示される角度で、界面自由エネルギーを用いた Young の式より

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} + \gamma_{SL} \cos \theta$$

γ_{SV} : 固体表面の自由エネルギー、 γ_{LV} : 液体表面の自由エネルギー、 γ_{SL} : 固-液界面の自由エネルギー

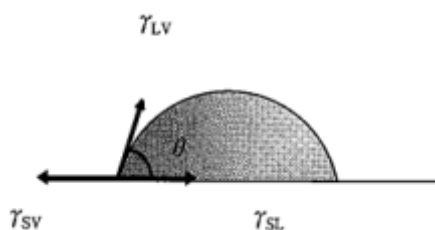


図 5-3. 表面張力の釣り合い[10]

で定義される角度 θ である。 γ_{SL} は一般に表面張力と呼ばれる力である。付着仕事を W_A とすると、界面自由エネルギーとの関係は Dupre の式が知られ、

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - W_A$$

で定義される。Young の式と Dupre の式を合わせた Young-Dupre の式は、

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = W_A$$

となり、接触角が大きくなると付着仕事が小さくなる、すなわち固体表面は濡れにくくなることを示している。熱力学的に考えると、界面自由エネルギーは、

$$-S' = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P$$

S' : 単位面積当たりのエントロピー

と書ける[10, 11]。温度が上がれば、エントロピーの増大にともなって界面自由エネルギーは減少する。すなわち、固体表面は濡れやすくなる。

抵抗体は、焼成温度と焼成時間によって特性が左右される準安定な材料である。導電材料と絶縁材料の分散性を議論するとき、分散の時間を決める粘度と分散の度合いを決める濡れ性は重要なパラメーターとなると考えられる。これまで厚膜抵抗器の製造においては、分散性は抽象的な概念として扱われてきたように思われる。先述した、ガラス中への RuO_2 の分散シミュレーション、SEM 観察、粘度と電気的特性の関係性などは粘度と濡れ性に関連する分析ではあるが、粘度と濡れ性の両方を考慮した分析は行われていない。

そこで、本研究では、導電材料は RuO_2 に固定して、主成分が大きく異なるガラスについて、 RuO_2 とガラスの濡れ性と粘度に着目して、抵抗体の電気特性との関連性を調べた。ガラスの濡れ性は、理想的には界面自由エネルギー（表面張力）で定義するのが良い。しかし、ガラスと特定の材料の表面張力を測定する技術は確立されていない。また、粘度についても測定は困難で、特にガラスフリットの粘度は測定方法が無い。そこで、濡れ性については、 RuO_2 膜上でガラスがどの程度濡れるかを、濡れ角として定量化した。粘度は、熱分析によって測定した T_g , T_s から近似的なフラジリティー T_g/T_s を定義し、一部のガラスについて詳細な粘度測定を行なうことで、フラジリティーを T_g/T_s と近似することの妥当性を確認するに留めた。

5.1.2 厚膜抵抗器の構造と評価

厚膜回路は、一般にスクリーン印刷法によって基板に印刷される。スクリーン印刷に用いるインクは、無機材料としての金属やガラス、添加物の微粉末 (数十 nm~数 μm)と、有機材料としての樹脂や溶剤が入っており、ロール混練によって適切に分散したペーストとなっている。材料の配合によって、印刷に適正な粘性を得る。

RuO_2 系抵抗体の基本構造を図 5-4 に示す。最初に電極ペーストを印刷・焼成し、次に抵抗ペーストを印刷・焼成する。焼成温度は 850°C 付近が一般的である。焼成の際に有機成分は燃焼し、抵抗膜には RuO_2 、ガラス、添加物のみが残る。膜強度と基板接着はガラスによって成される。

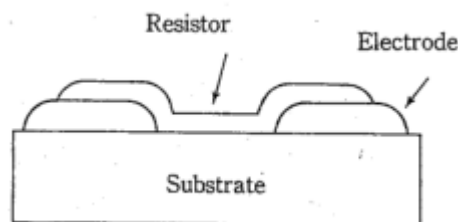


図 5-4. 抵抗体の基本構造

厚膜抵抗器の抵抗値は、1.3.3 で述べたようにシート抵抗で表される。 -55°C 、 25°C 、 125°C の各温度のシート抵抗を R_{-55} 、 R_{25} 、 R_{125} とすると、TCR (Temperature Coefficient of Resistance) は、

$$TCR_{hot} = \frac{R_{125} - R_{25}}{R_{25} \times 100} \times 10^6$$

$$TCR_{cold} = \frac{R_{25} - R_{-55}}{R_{25} \times 80} \times 10^6$$

で定義される。単位は $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ である。すなわち、TCR とは抵抗値の温度依存性を簡易的に表した数値である。厚膜抵抗器に関するこうした規格は、アメリカ国防総省が定める MIL 規格に準拠する場合が多く、本項目も MIL-STD-202 に記載されている。

厚膜抵抗器においては、一般にシリーズ全体に渡って TCR の絶対値が低い (少なくとも $200\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下) ことが求められる。各抵抗値グレードで、ブレンド性を損なわずに TCR の低い製品を作るために、導電材料/絶縁材料の比率のちがいによる抵抗値 vs TCR 図を描いて評価する。この評価方法は、図 5-5 のように 2 つ材料系の抵抗値 vs TCR 図を描くと、 $\text{TCR} = 0$ となるような混合比が推測できるため便利である。図 5-5 は絶縁材料 (ガラス) を固定して、導電材料を RuO_2 または $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ とした 2 本の線を描いているが、逆に、導電材料

を RuO₂ に固定してガラスの種類を変えた場合にもそれぞれで異なる特徴的な線となる事は、既に報告されている[12, 13]。

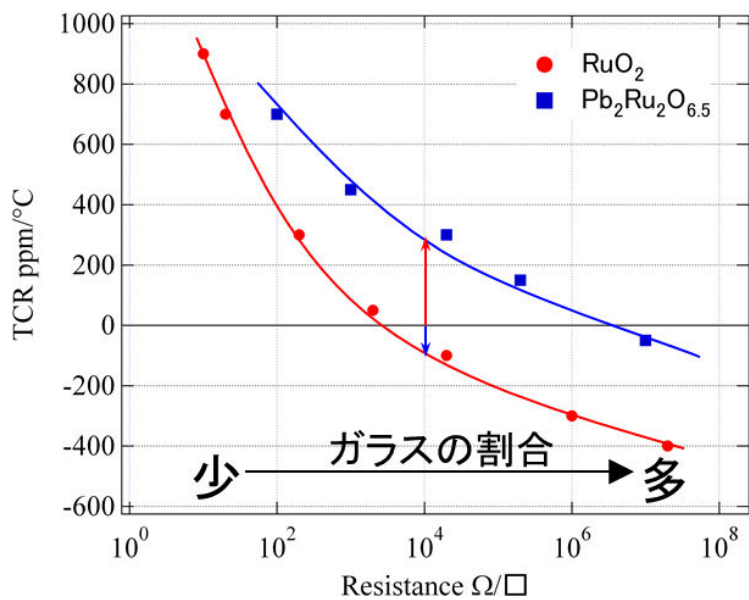


図 5-5. RuO₂ と Pb₂Ru₂O_{6.5} を用いた抵抗体それぞれの抵抗値 vsTCR 図

5.2 実験手法

本研究での実験フローを図 5-6 に示す。フロー中の各実験に対応する項番号を付した。前半は抵抗体中の RuO_2 の分散性とガラスの熱物性を比較するための実験フローであり、後半は RuO_2 とガラスの半導体的反応層の有無を確認するための実験フローである。

84 組成についてガラスの溶融を行ない、ガラスフリットとした後、ガラス転移点 (Tg)、軟化点 (Ts)、密度を測定した。Tg, Ts と粘度の関係を明らかにするため、84 組成の中から Tg, Ts が異なる 4 組成のガラスを選択し、ガラス成形体を作り、粘度測定を行なった。一方、84 組成の中からガラス主成分が異なるものと Tg, Ts が異なる物として 30 組成のガラスを選択し、ガラスフリットから圧粉体を作って濡れ角を測定した。濡れ角測定用の基板は、石英ガラス上に RuO_2 を成膜した物を使った。濡れ角が測定できた 26 組成の中からさらに 9 組成のガラス絞り込んで、厚膜抵抗器を試作した。濡れ角が測定できなかったガラスの中からも 3 組成選択し、厚膜抵抗器を試作した。

厚膜抵抗器を試作した 12 組成の中から、抵抗体の電気的特性が良好であった抵抗体のガラスを選択し、ガラス板を作製した。そのガラス板上に RuO_2 を成膜し、断面 TEM 観察を行なった。次に、抵抗体そのものの断面 TEM 観察を行ない、 RuO_2 /ガラス反応層の有無について考察した。

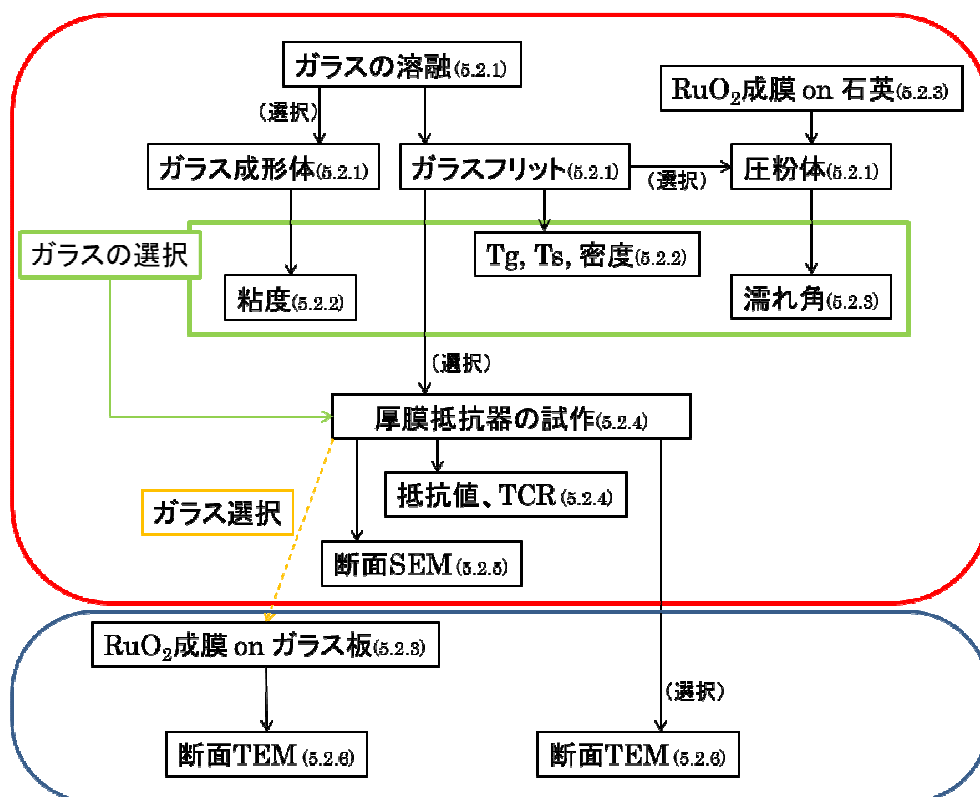


図 5-6. 実験フロー

5.2.1 ガラスの作製

原料は、純度 99%以上の酸化物または水酸化物、炭酸塩を用いた。主成分として $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ 系を中心に、計 84 組成について、乳鉢を用いて化学量論比で混合し、アルミナるつぼまたは白金るつぼを用いて熔融した。熔融温度は組成によって異なり、 $1000^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲である。熔融物は流し出しによって急冷・ガラス化させ、スタンプミル（日陶、ANS-143PL）にて粗粉碎し、ガラスフリットとした。また、粘度分析用試料は、流し出しの際に所定のカーボン型に流し込み、徐冷点以上で熱処理を行なった後に放冷し、切削・研磨によって円柱状に加工した。

5.2.2 ガラスの分析

ガラスフリットのガラス転移点(T_g)および軟化点(T_s)は、熱重量示差熱分析 (Netzsch、TG-DTA-2000SR) にて測定した。図 5-7 に示すように、最初の吸熱をガラス転移点 (T_g) とし、ベースラインに戻る箇所を軟化点 (T_s) とした。ガラスの密度は、乾式密度計 (島津製作所、AccuPyc1330) を用いてガラスフリットを直接測定した。一部のガラスについてはガラスの粘度を測定した。粘度分析用試料 ($\phi 10\text{mm}$, $H:5\text{mm}$) を広範囲粘度計 (モトヤマ、MS-1729) にて測定した。

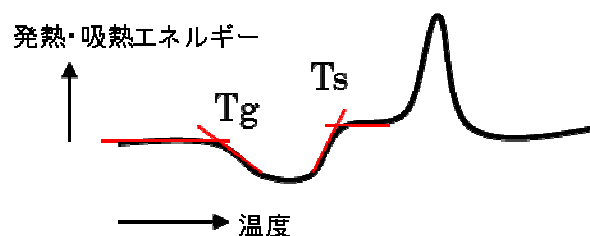


図 5-7. ガラス転移点 (T_g) と軟化点 (T_s)

熱重量示差熱分析とは、温度を変化させながら重量の変化と熱量の変化を同時に測定する装置である。図 5-8 のように、標準試料と測定試料の両方を電気炉で加熱しながら、下部の天秤で重量変化を測定し、同時に試料ホルダーに組み込まれた熱電対で試料の温度を測温して参照試料との示差熱を読み取る仕組みである。

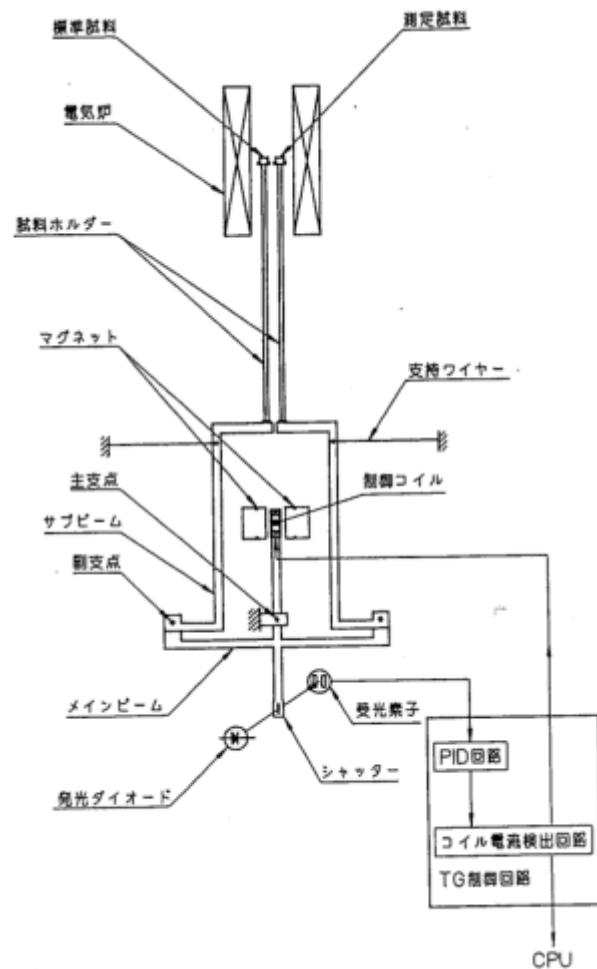


図 5-8. 熱重量示差熱分析装置の原理

乾式密度計は、試料室を He 置換することによって試料の体積を測定し、あらかじめ測定しておいた試料重量から密度を計算する装置である。図 5-9 のように試料室と膨張室からなり、

$$V_{smp} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{(P_1 - P_a) / (P_2 - P_a)^{-1}}$$

V_{smp} : 試料体積、 V_{cell} : 試料室容積 (試料体積含む)、 V_{exp} : 膨張室容積、

P_1 : 試料室にかけた圧力、 P_a : 膨張室の圧力、 P_2 : バルブを開けた後の圧力の基本計算式に従って試料体積が算出される。

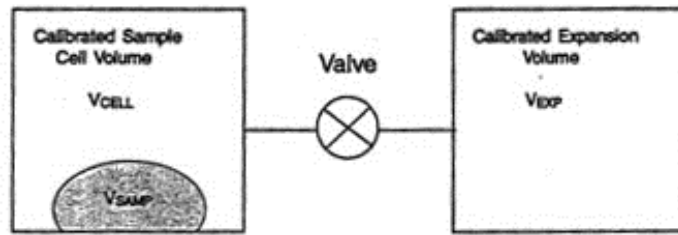


図 5-9. 乾式密度計の概略図

広範囲粘度計は、 $10^{12} \sim 10^2 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ の広範囲にわたる粘度を測定できる。図 5-10 に示すように、貫入法→平行板法→平行板回転法の 3 つの手法を連続して測定する[14]。貫入法は $10^{12} \sim 10^9 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 、平行板法は $10^9 \sim 10^5 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 、平行板回転法は $10^5 \sim 10^2 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ の範囲を測定する。

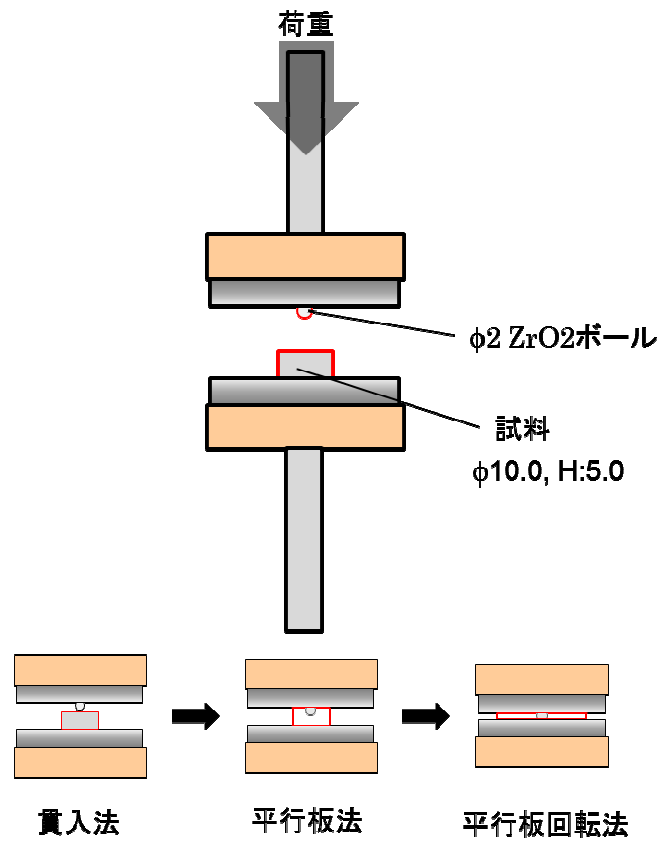


図 5-10. 広範囲粘度計の測定方法

5.2.3 RuO₂ 膜上でのガラスの濡れ角測定

濡れ角測定用のためには、平坦な RuO₂ 膜が必要である。そこで、石英基板上にスピコートにて RuO₂ 膜を形成した。石英は歪点が 1120°C のため、1000°C 以下では反応や変形を起こしにくく、かつ平滑性が高いため基板として最適である。コート液は Ru-03-P (RuCl₃·nH₂O + EtOH 系、高純度化学) を用い、純水洗浄とエタノール洗浄を行なった石英基板を、スピコーターにて 2000rpm で回転させ、その上からコート液を 0.2μm のフィルターを通して注射器で静かに滴下することで成膜した後、120°C で乾燥させた。成膜と乾燥を 3 回繰り返して膜厚を厚くした後、高温観察装置 (山陽精工、SP-8000DS) の赤外炉を用いて Air 中で 550°C 10 分間熱処理した。SEM (日立ハイテク、SEMEDX TypeN) にて断面観察 (5.2.5 参照) を行ない、X 線回折装置 (Rigaku、SmartLab) にて RuO₂ の生成を確認した。

濡れ角の測定には、高温観察装置 (山陽精工、SP-8000DS) の斜視観察モードを用いた。石英上に成膜した RuO₂ 膜の上にガラスフリットをハンドプレスでペレット化した φ5mm の圧粉体を乗せ、750°C まで 500°C/min.、さらに 850°C まで 100°C/min. で昇温し、850°C で 5 分間キープした後の濡れ角を測定した。ここでいう濡れ角とは、図 5-11 で示すように、RuO₂ 膜と溶けたガラスのなす角度である。ガラスフリットは、組成系が異なるものの中から T_g、T_s が異なるように 30 組成を選択した。この観察では同時に 850°C でのガラス熔融状態を見る事ができるため、熔融性の確認も行なえた。

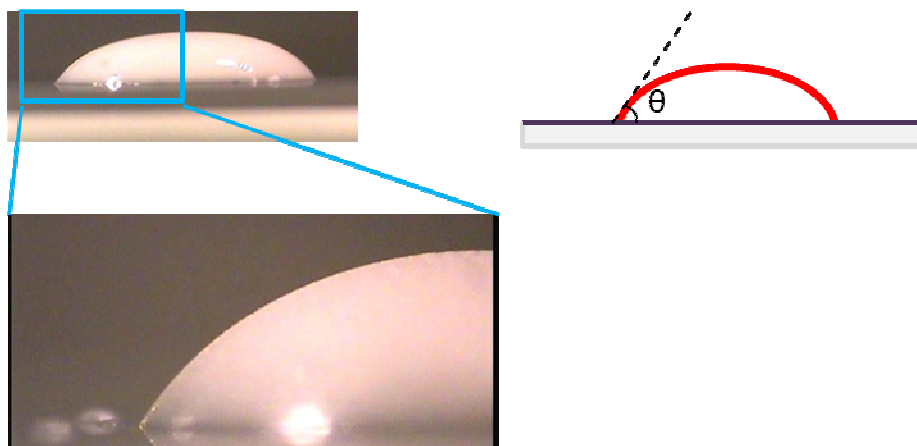


図 5-11. 濡れ角の測定

5.2.4 厚膜抵抗器の試作と評価

無機材料として、導電材料は RuO_2 、絶縁材料は 12 組成のガラスを用いた。5.2.3 で選択した 30 組成のガラスからさらに 12 組成に絞り込んだものである。有機材料として、エチルセルロースおよびターピネオールを用いた。 RuO_2 は比表面積で $15\text{m}^2/\text{g}$ の Ru-109（昭栄化学）を用いた。ガラスフリットは遊星ボールミル（Fritsch、P-5）で粉砕し、粒度分布を体積平均径 D_{50} : $1.6\sim 2.4\mu\text{m}$ に揃えた。

導電材料と絶縁材料は、重量で 50/50, 30/70, 10/90 の比で秤量し、印刷に適した粘度となるようにエチルセルロースとターピネオールを加えて混練した。混練には 3 本ロールミルを用いた。端子電極には、H-4566 ペースト（Ag-Pd 電極、昭栄化学）を用いた。

印刷はスクリーン印刷法により、所定の評価パターンにてアルミナ基板（96%アルミナ、京セラ）上に印刷した。まず、端子電極を印刷・乾燥・焼成した後、電極にまたがる形で抵抗体を印刷・乾燥・焼成した。焼成後の膜厚が約 $10\mu\text{m}$ となるように、印刷条件を調整している。

焼成した抵抗体の膜厚は、表面粗さ計（東京精密、480B-12）を用いて測定した。抵抗体の電極にリード線をハンダ付けした後、恒温槽に入れて -55°C 、 25°C 、 125°C の各温度で電気抵抗測定し、各 5 点の平均値を抵抗値とした。抵抗値を膜厚で $10\mu\text{m}$ 相当に規格化し、シート抵抗とした。

粒度分布測定には、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（HORIBA、LA-920）を用い、屈折率 1.4~1.8 で測定した。装置構成は図 5-12 のようになっており、フローセルを通った粒子は、レーザー光を回折・散乱させ、その光はディテクタにて検出される。回折・散乱の分布は粒径に依存するため、光の分布を解析することで粒径が逆算される。

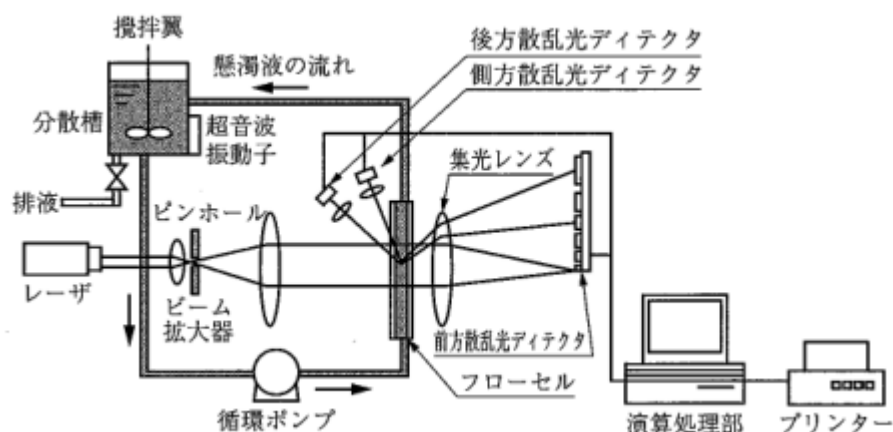


図 5-12. レーザー回折散乱式粒度分布計の構成[15]

5.2.5 SEMによる断面観察

抵抗体のシート抵抗を測定した試料 12 点について、走査電子顕微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope)による観察を行なった。SEMの概略図を図 5-13 に示す。観察した試料は、RuO₂/ガラス重量比が 10/90 の抵抗体である。アルミナ基板に印刷・焼成された抵抗体を破断し、断面をイオンミリング（日立ハイテク、IM-4000）で加工した。断面にはカーボンコートを施し、チャージアップを抑制した。観察には SEM（日立ハイテク、SU8020）の反射電子を用いた。

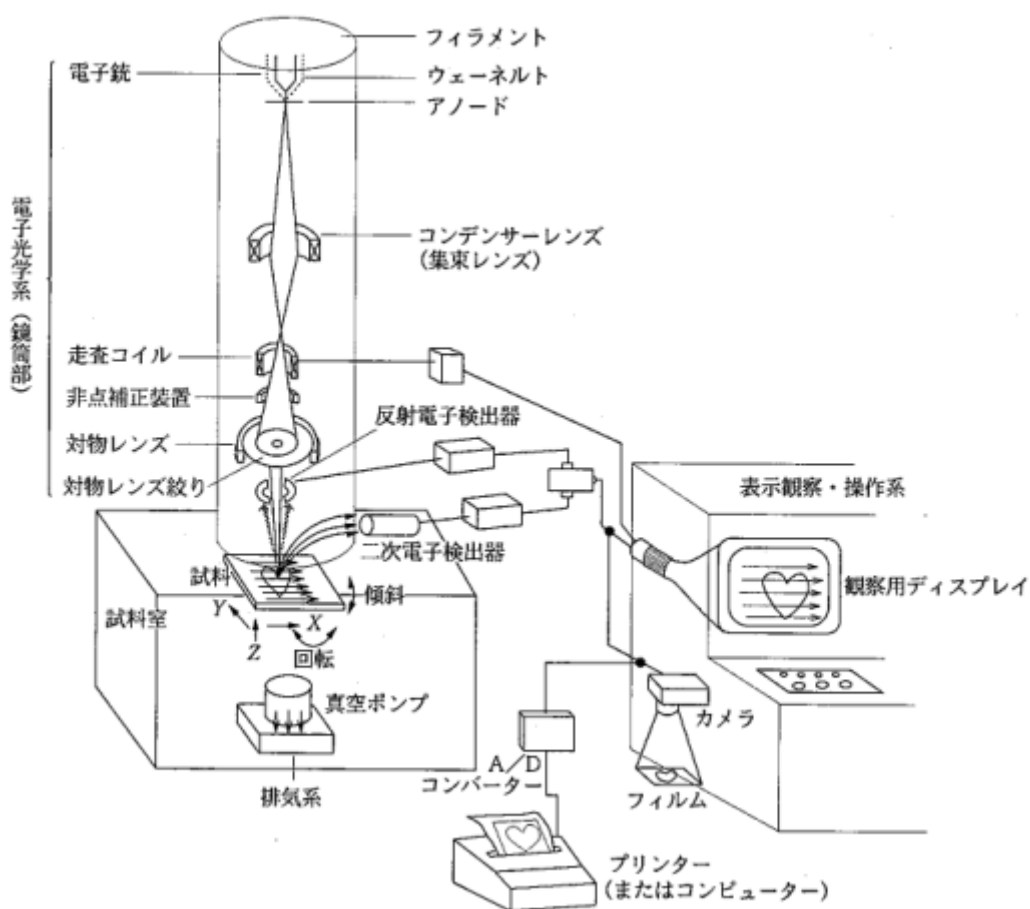


図 5-13. SEM の概略図[16]

5.2.6 TEMによる断面観察

透過型電子顕微鏡(TEM, Transmission Electron Microscope) は、試料を薄く加工し、透過電子によって試料観察を行なう。SEMでは観察表面近傍の情報を断片的に得るのみであったが、TEMでは透過電子線上のすべての情報を得ることができる。RuO₂/ガラス界面の情報を得るために、2つの実験を行なった。1つは、RuO₂とガラスが平滑に接合したシンプルなモデルを作って観察する実験である。もう1つは、実際の抵抗体を観察する実験である。

RuO₂とガラスの平滑な接合面を作るために、ガラス板上にRuO₂を成膜した。ガラス板に用いたガラスは、検討した84組成のガラスの中から選んだNo.046のガラスである。No.046ガラスフリットを白金ルツボで1300°Cにて熔融し、所定のカーボン型に流し込み、徐冷点以上で熱処理を行なった後に、直径25mm、高さ1mmのガラス円板に切削した。片面を紙やすりで粗研磨した後、研磨機(Struers, LaboPol)にて鏡面研磨した。研磨面を純水とエタノールで洗浄し、Ru-03-P(高純度化学)をスピコーターにて2000rpmの回転数でスピコートした後、120°Cで乾燥させ、赤外炉を用いて550°C10分間熱処理した。RuO₂がガラス基板表面に作製されていることをXRDと断面SEMで確認した。作製したRuO₂膜 on ガラス板を、電気炉で850°Cにて10分間焼成した。

図5-14のように、850°Cで焼成したRuO₂膜 on ガラス板の試料のRuO₂面同士をエポキシ樹脂で張り合わせ、手研磨の後、ディンプルおよびイオンミリングにて薄片に加工した。

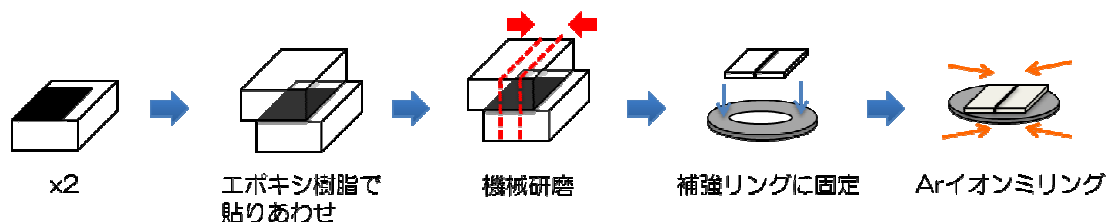


図 5-14. 断面 TEM 観察用の試料加工

加工試料は、TEM (JEOL, JEM-2100F) を用いて、明視野像 (BF 像, Bright Field Image) および制限視野電子線回折 (SAED, Selected Area Electron Diffraction)を観察した。

次に、実際に厚膜抵抗器として作製した抵抗体の中から、S-TR046の断面TEM観察を行なった。観察した試料は、RuO₂/ガラス=10/90の試料である。断面の加工は図5-14と同じく、ディンプルおよびイオンミリングによる方法で行なった。観察は、高角度環状暗視野像(HAADF像, High Angle Annular Dark Field image)とエネルギー分散型X線分光(EDS, Energy Dispersive x-ray Spectrometry)マッピングを行なった。HAADF像は、原子番号の2乗に比例するコントラストが得られる像であり、ガラスに比べて原子番号が大きいRuを観察するのに適している。EDSマッピングは、C-K α , Si-K α , Al-K α , Pb-L α , Ru-K α で行なった。強度が強いピークはPb-M α , Ru-L α であるが、2つのピークは重なっているため、Pb-L α , Ru-K α を用いた。

5.3 ガラスの Tg, Ts と濡れ角

試作した 84 組成のガラスフリットについて、TG-DTA により、ガラス転移点 (T_g , °C) と軟化点 (T_s , °C) を測定した。図 5-15 に T_s に対して T_g/T_s (絶対温度で計算) をプロットした。 T_g/T_s はガラスのフラジリティの近似値である。ガラス系によって違いが見られたため、シンボルと色分けで分類を明らかにした。ガラス系は、ガラスの成分を酸化物換算の mol% で表した時、最も多い成分から 3 成分を抜き出して表した。第 3 成分が 10mol% に満たない場合は 2 成分で表した。なお、グラフ中では、酸化物中のカチオンだけを抜き出して書いている。例えば、Si-B-Zn と書いた場合には、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系の省略である。また、AEO はアルカリ土類金属酸化物 (CaO, SrO, BaO) を表し、 $A_2\text{O}$ はアルカリ金属酸化物 (Na_2O , K_2O) を表す。

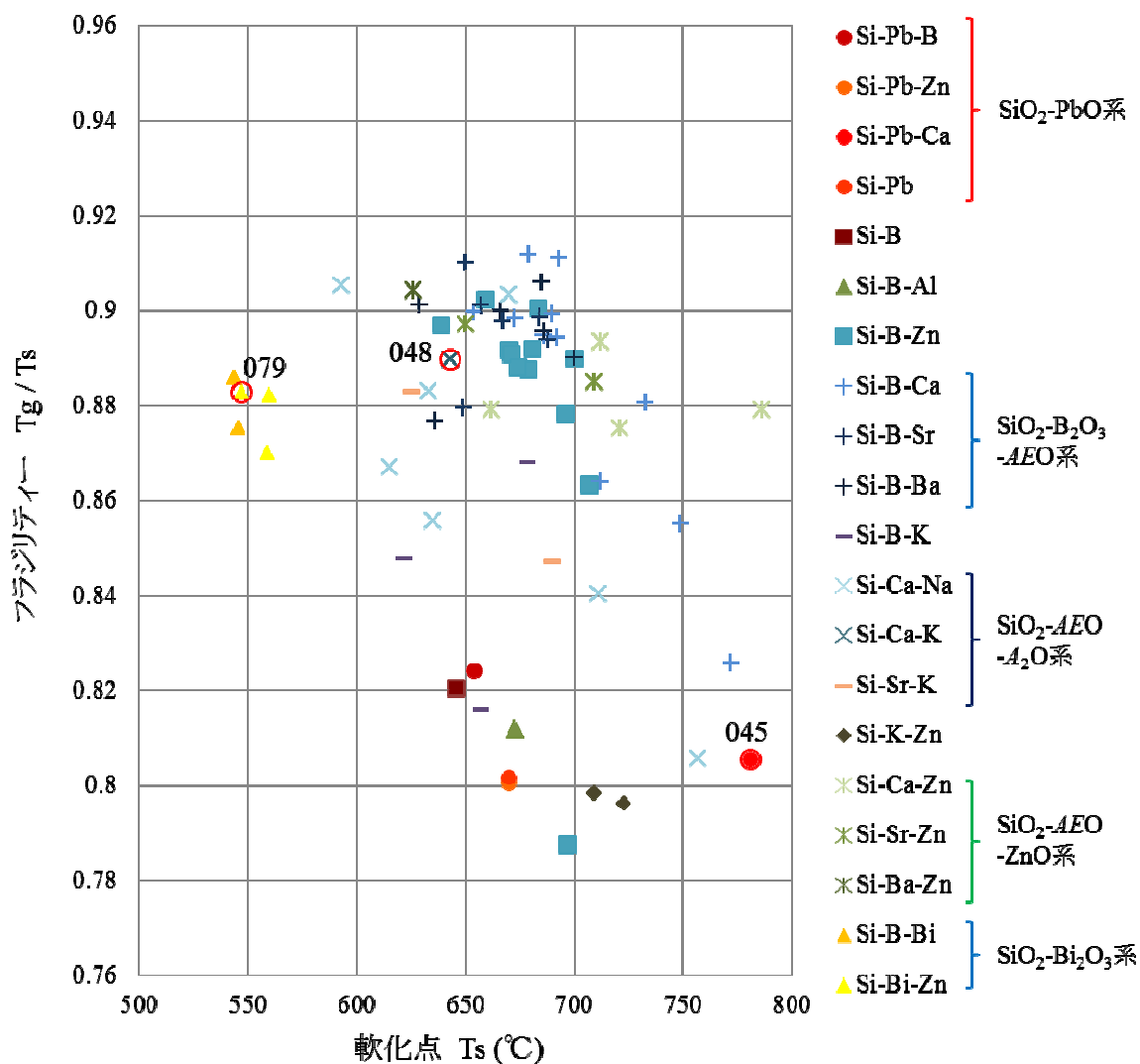


図 5-15. ガラス系の違いによる T_s に対する T_g/T_s

この結果から、次のような3通りに分類できた。

1. SiO₂-PbO 系, SiO₂-B₂O₃ 系, SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃ 系, SiO₂-K₂O-ZnO 系は、T_g/T_s が 0.79~0.83 と低く、Strong なガラスと言える。SiO₂ を多く含むガラスは一般に Strong なガラスとなり、そこに B₂O₃ が入ることで T_s を下げながら Strong なガラスを保つことはよく知られている。SiO₂-B₂O₃ 系, SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃ 系については自然な振る舞いである。一方、SiO₂-PbO 系で Strong なガラスが保たれているのは PbO の特徴と考えられる。SiO₂-K₂O-ZnO 系にはそういった知見がないため、このガラス系に関する新たな研究が望まれる。
2. SiO₂-B₂O₃-ZnO 系, SiO₂-AEO-ZnO 系, SiO₂-B₂O₃-AEO 系, SiO₂-Bi₂O₃ 系は、T_g/T_s が 0.86~0.91 と高く、Fragile なガラスと言える。アルカリ土類金属が多い SiO₂-B₂O₃-AEO 系や SiO₂-AEO-ZnO 系、Bi₂O₃ が多い SiO₂-Bi₂O₃ 系では、一般に Fragile なガラスとなることは周知である。SiO₂-B₂O₃-ZnO 系については、SiO₂-K₂O-ZnO 系の T_g/T_s が低いことを考えると、ZnO がフラジリティーに複雑に寄与していることが示唆され、結論を急ぐべきではない。
3. SiO₂-AEO-A₂O 系は、A₂O の量に比例して T_s が低くなり、T_g/T_s は大きくなる傾向である。これは、アルカリ金属の特徴として広く理解されている。

T_g/T_s を本当にフラジリティーの近似値として良いか、ガラスの粘度を測定する事で確かめた。ガラスの粘度測定結果を図 5-16 に示す。測定環境に依存する異常点は予め除いてある。ガラスの粘度は VFT の式に従うと仮定して、粘度曲線をフィッティングした。VFT の式、

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

の各係数は表 5-2 のようになった。各ガラスの TG-DTA から求めたガラス転移点、軟化点、T_g/T_s と、広範囲粘度計から求めたガラス転移点、軟化点、T_g/T_s を表 5-3 にて比較した。ここで、ガラス転移点の粘度を log η = 14、軟化点の粘度を log η = 7.6 として粘度曲線のフィッティングから算出した。TG-DTA から求めた近似的フラジリティー T_g/T_s と、実際の粘度測定から求めた T_g/T_s を比較すると、No.081 で 0.4 ほどのずれを生じるものの、他の 3 組成では一致している。No.081 のずれは、一つには軟化点付近でのマイクロな結晶化、もう一つは主成分の ZnO の影響が考えられる。こういった特殊な例を除けば、T_g/T_s でフラジリティーの近似値として良いと思われる。

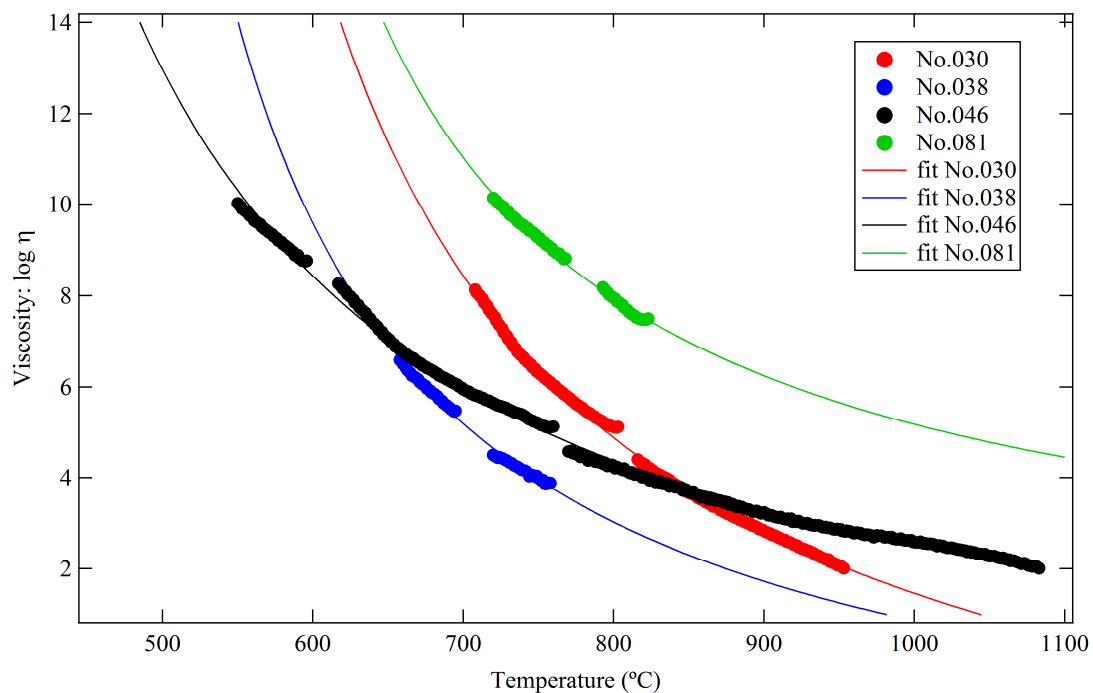


図 5-16. ガラスの粘度の温度依存性

表 5-2. VFT の式に対するフィッティング係数

ガラス No.	A	B	T ₀
030	-5.013	3748	421.3
038	-3.404	2543	404.3
046	-2.552	3755	258.2
081	0.4921	2534	459.6

表 5-3. TG-DTA と広範囲粘度計の T_g, T_s 比較とフラジリティ

ガラス No.	TG-DTA			広範囲粘度計		
	T _g	T _s	T _g /T _s	T _g	T _s	T _g /T _s
030	593	690	0.899	619	720	0.898
038	572	666	0.900	550	637	0.904
046	491	654	0.824	484	631	0.837
081	658	786	0.879	645	821	0.839

次に、濡れ性測定の結果について考察する。石英基板上にスピコートした RuO₂ 膜の断面 SEM を図 5-17 に、X 線回折パターンを図 5-18 に示す。膜厚は約 200nm で、平滑性の高い多結晶膜の生成が確認できた。さらに、X 線回折パターンの定性分析より、RuO₂ のピークを確認できた。

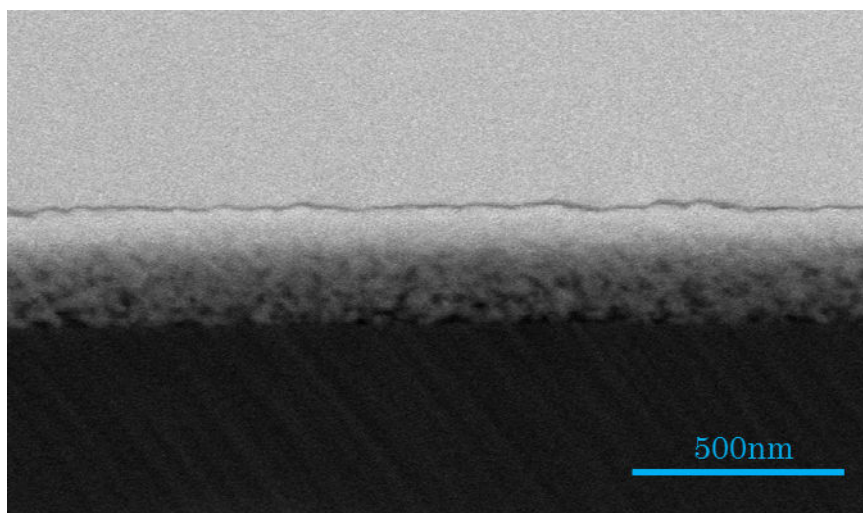


図 5-17. 石英基板上に生成した RuO₂ 膜の断面 SEM

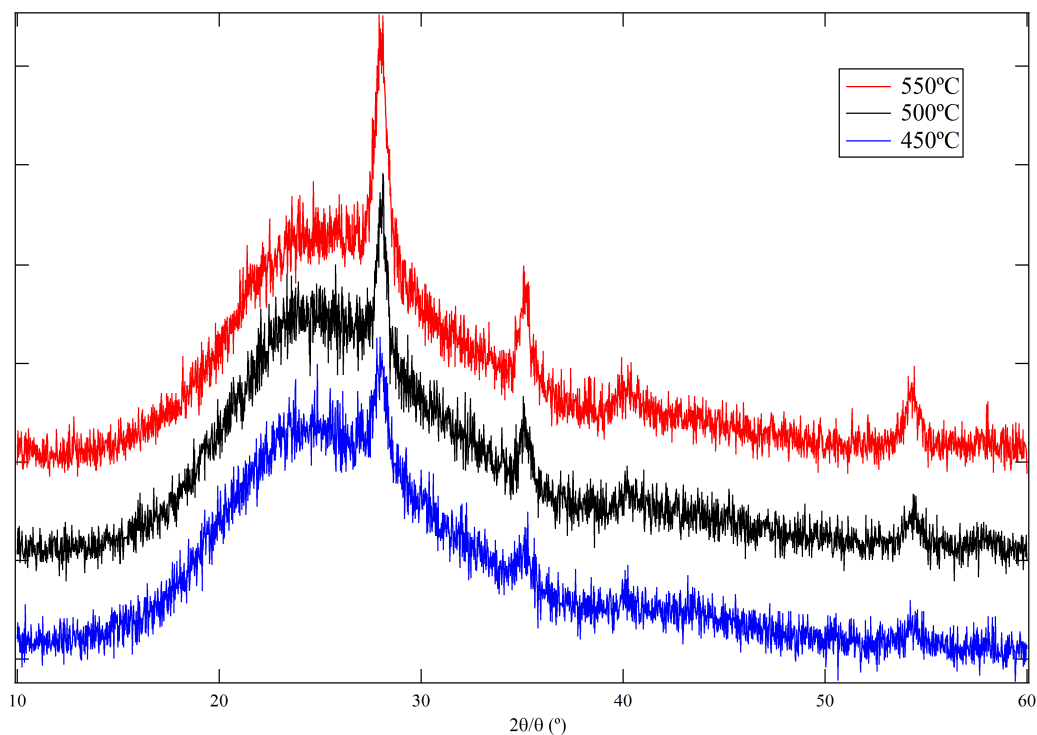


図 5-18. RuO₂ 膜の X 線回折パターン

この RuO₂ 膜に対して、各種ガラスの 850℃での濡れ角を測定した。結果は、図 5-19 に濡れ角の Ts に対する依存性としてプロットした。図 5-15 と比較しやすいよう、横軸の範囲を揃えてある。ガラス系ごとに分類して見ると、640~710℃の狭い範囲でありながら、濡れ角は Ts の増加とともに大きくなる傾向が見える。SiO₂-AEO-ZnO 系では例外的な挙動を示し、Ts に対する明確な依存性は見えない。例外的な SiO₂-AEO-ZnO 系を除くと、Ts のわずかな差が、濡れ性に影響を与えていることを示している。よって、濡れ性を考慮してガラスを設計する際には、Ts の調整に細心の注意を払わなければならない。

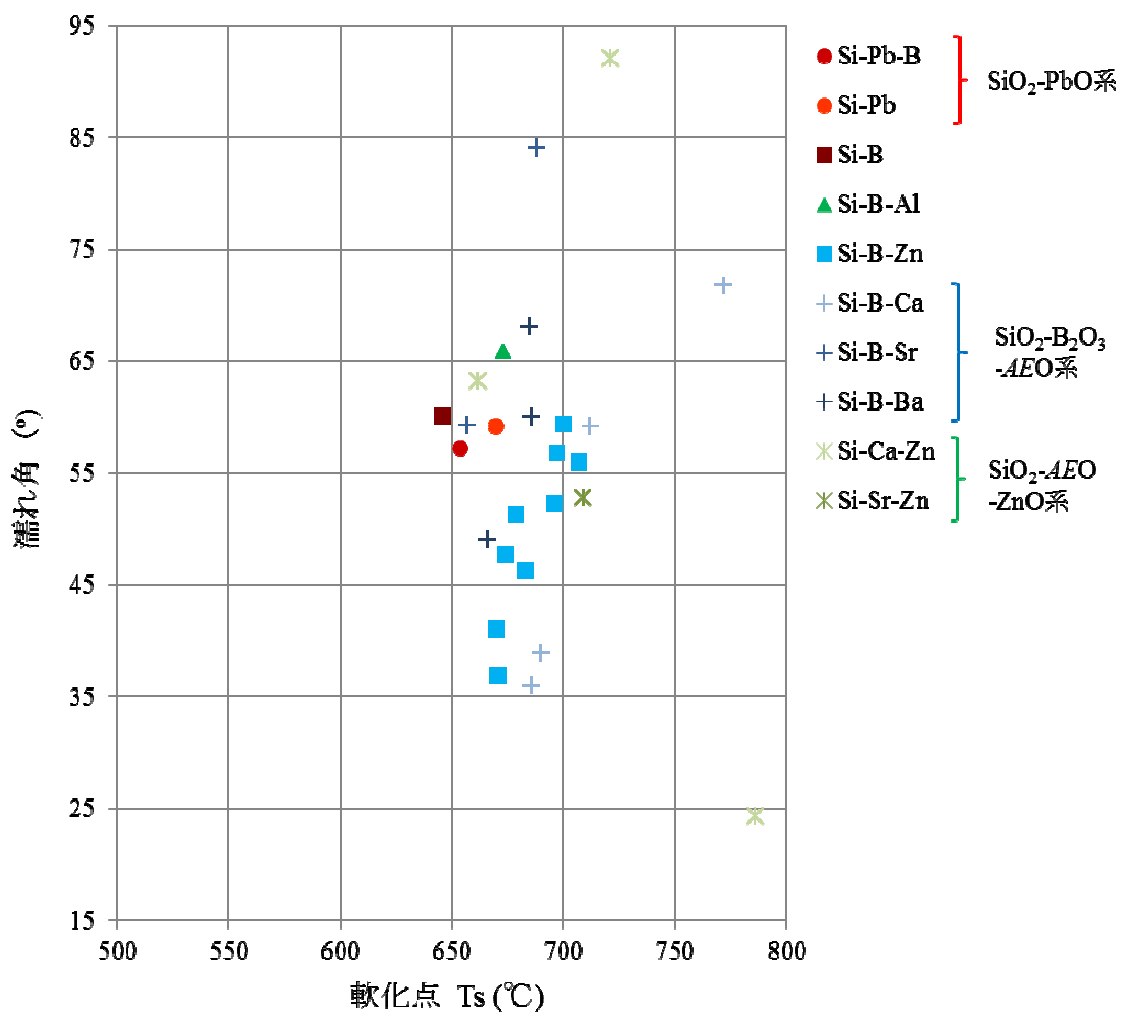


図 5-19. 濡れ角の Ts に対する依存性

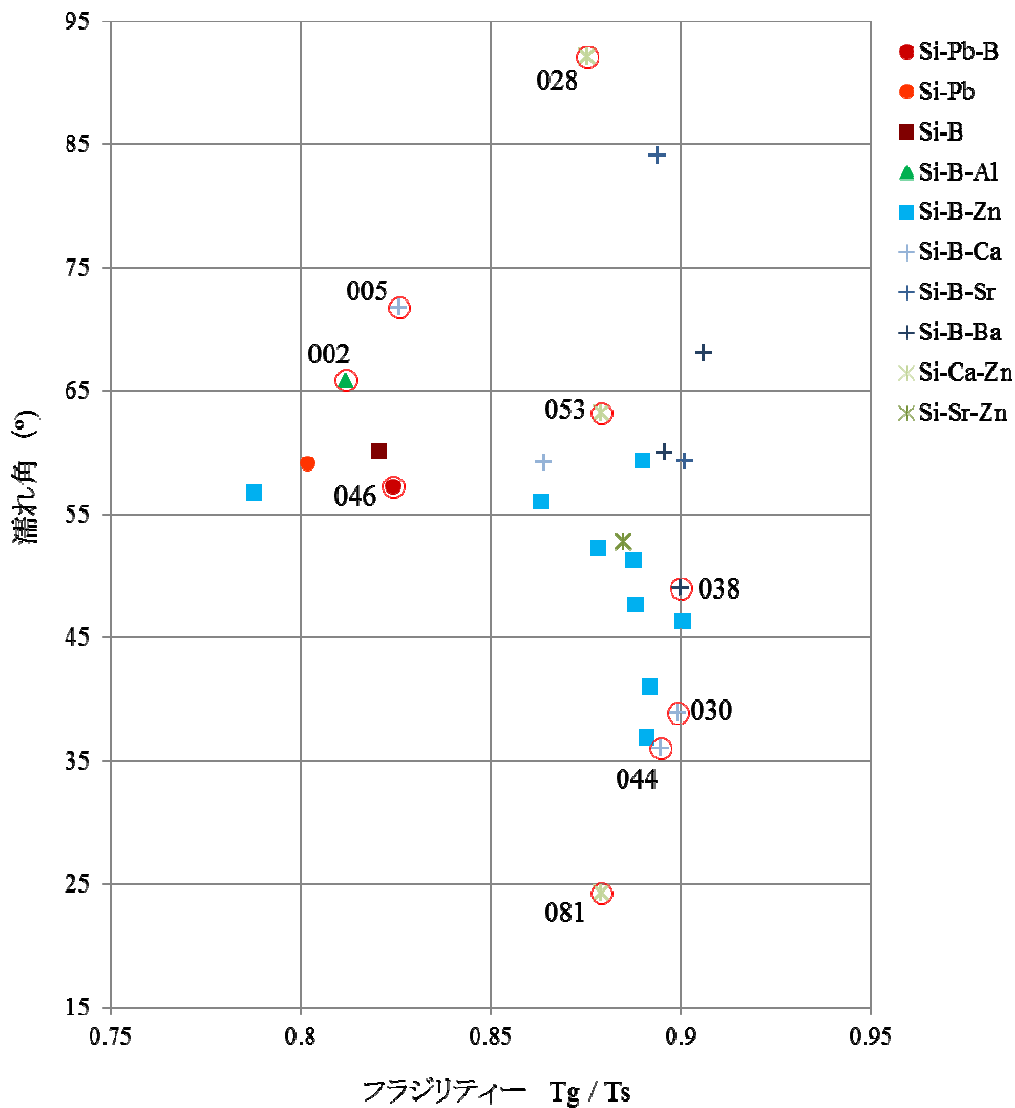


図 5-20. 濡れ角と Tg/Ts の関係

次に、フラジリティ Tg/Ts と濡れ角に関連がないか、濡れ角の Tg/Ts 依存性をプロットした。図 5-20 に示すように、2 つの数値には関連性がないように思える。フラジリティと濡れ角は、それぞれが独立したパラメーターである可能性が高い。

これらの結果からさらにガラスを絞り込んで、抵抗体特性を調べた。絞り込んだガラスは、図 5-15 (3 組成) および図 5-20 (9 組成) にて番号を記入して、赤で囲った点のガラスである。それらの組成を表 5-4 に、物性を表 5-5 に示す。045, 048, 079 は発泡や結晶化の影響で濡れ角を測定できなかったが、熱物性と組成の面で興味深かったため、抵抗体特性の測定に残した。なお、045, 046 は鉛含有ガラス、他は非鉛ガラスである。

表 5-4. 厚膜抵抗器の試作に用いたガラスの組成 (mol%)

ガラス No.	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZnO	BaO	PbO	Bi ₂ O ₃	合計
002	30	-	15	45	7	3	-	-	-	-	100
005	20	-	5	35	-	40	-	-	-	-	100
028	10	-	-	40	-	20	30	-	-	-	100
030	20	-	-	30	-	30	20	-	-	-	100
038	30	-	10	20	-	-	-	40	-	-	100
044	30	-	-	40	10	20	-	-	-	-	100
045	3	-	4	62	-	12	-	-	19	-	100
046	12	-	2	55	-	5	-	-	26	-	100
048	10	-	-	50	20	20	-	-	-	-	100
053	20	-	-	20	-	30	30	-	-	-	100
079	10	-	-	40	-	-	20	-	-	30	100
081	-	-	5	45	-	10	40	-	-	-	100

表 5-5. 厚膜抵抗器の試作に用いたガラスの物性

ガラス No.	濡れ角 (°)	ガラス転移点 T _g (°C)	軟化点 T _s (°C)	密度 (g/cm ³)
002	66	495	673	2.42
005	72	651	772	3.10
028	92	597	721	3.23
030	39	593	690	3.13
038	49	572	666	3.77
044	36	585	686	2.52
045	-	576	781	3.76
046	57	491	654	4.12
048	-	542	643	2.56
053	63	549	662	3.37
079	-	451	547	6.03
081	24	658	786	3.51

5.4 厚膜抵抗器の電気的特性

ガラスの違いによって抵抗体の特性が異なることは周知の事実である。5.3 ではフラスコと濡れ角に注目して 12 組成のガラスを抽出した。それらのガラスと RuO₂ を用いて厚膜抵抗器を試作し、電気的特性の評価を行なった。

5.4.1 シート抵抗と TCR

RuO₂ と選択したガラスの比率の違いによる、シート抵抗 vs TCR 図の違いを図 5-21 に示す。ガラス No. に S-TR の接頭をつけることで、抵抗体の試作名とした。TCR の hot と cold に本質的な差は見られなかったため、TCR_{hot} (TCR H) のみをプロットしている。

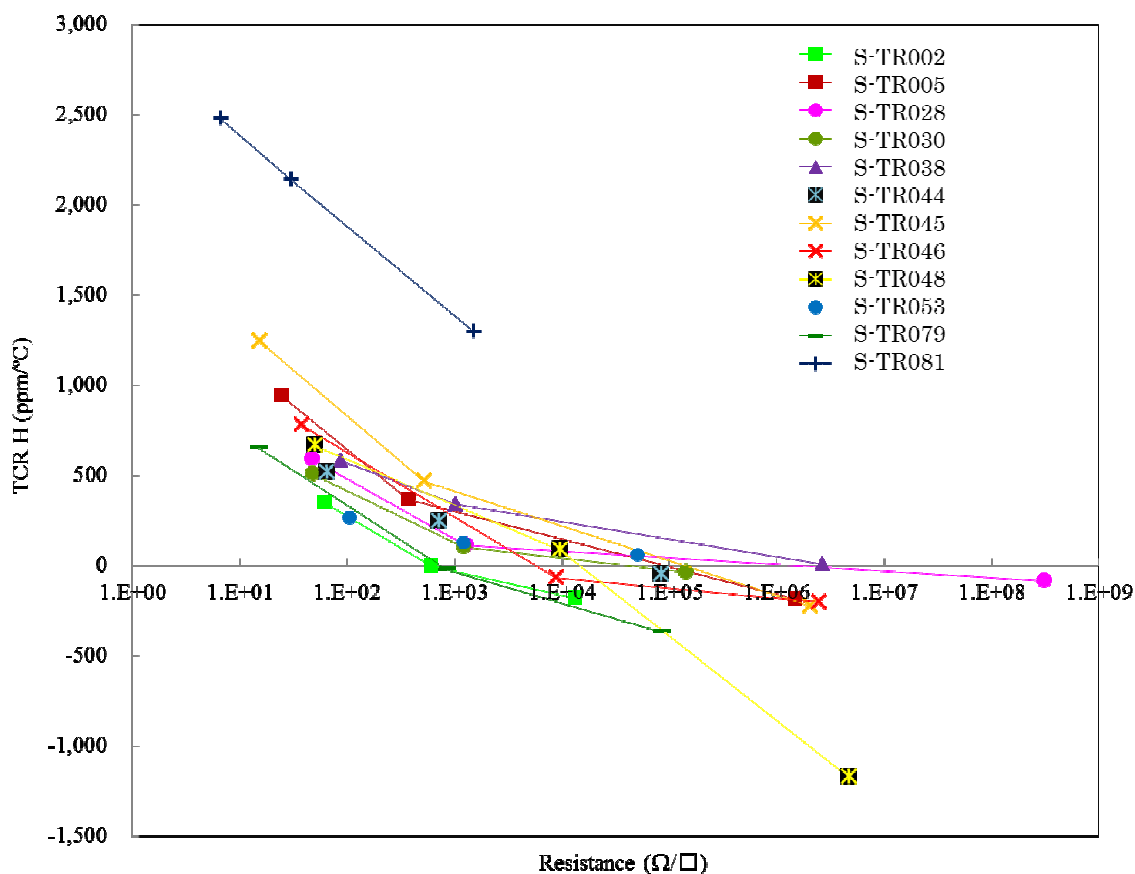


図 5-21. シート抵抗 vs TCR 図

低抵抗から順に、RuO₂/ガラス = 50/50, 30/70, 10/90 であり、便宜的に直線で結んだ。本来は曲線上にプロットされるはずである。

図 5-21 から、次に示す(A)~(D)の 4 種類に分類した。

- (A) 導電材料比率の減少に従って、抵抗値が大きくなり、TCR はやや下がる。
→S-TR005, 028, 038, 045, 046
- (B) 抵抗値が低く、TCR が全体に高い。
→S-TR081
- (C) 導電材料比率が減少しても、抵抗値が低く、かつ TCR はやや下がる。
→S-TR002, 030, 044, 053, 079
- (D) 導電材料比率が低い時に、抵抗値オーバーレンジまたは高い抵抗値を示し、かつ TCR が極端に低い。
→S-TR048

5.3 で行ったガラスの熱物性解析結果と、これらの分類を比較した。

(A)は抵抗体を作る上では好ましい傾向と言える。高抵抗値を作ることができる上に、TCR が下がりにくい設計しやすい。鉛含有の 045, 046 が分類されており、鉛の特殊性が伺える。しかし、ガラスの熱物性と比較した時、5 組成のガラスは、濡れ角は 49.1~92.1 度と広範囲に分布しており、フラジリティも 0.824~0.900 で関連性が見えてこない。

(B)は金属的傾向が強く見られる。No.081 のガラスは、Ts が最も高いにも関わらず、濡れ角が小さい。Ts の高さを反映して、濡れ角測定時の熔融状態は図 5-11 のようなドーム型ではなく、円柱の形状をやや保ちつつ極端に濡れた、特殊な形状である。

(C)は抵抗体に不向きである。少量の RuO₂ であっても高抵抗値を得られないためである。(A)のガラスと同じく、ガラスの熱物性との関連性が見えてこない。濡れ角は 36.0~65.9 度、フラジリティは 0.812~0.899 と広範囲に分布している。

(D)も、TCR が高抵抗領域で急激に低くなるため、抵抗体に不向きである。抵抗値がオーバーレンジを起こしやすくなり、TCR が下がる現象は、導電粒子がパーコレートしにくくなった場合に発生すると考えられる。048 は発泡のために濡れ性が調べられなかったガラスだが、Ts = 643°C, Tg = 542°C となり熱物性の上では特殊なガラスとは言い難い。熱物性とは別の要因が考えられる。

このように、Tg, Ts, 濡れ角といったパラメーターからは、抵抗体特性の違いを分類することは困難であった。粘度と濡れ性への着目は、抵抗体での導電材料の分散性を議論するためであるので、実際にどのように分散しているかを調べる事にした。

5.4.2 SEM による分散性の観察

5.4.1 で抵抗体特性を測定した試料 12 組成について、SEM による断面観察を行なった。観察した試料は、RuO₂/ガラス = 10/90 の試料である。分散状態がよくわかるように、2500 倍で撮影した画像を膜方向に繋げた写真を図 5-22~33 (pp.90~92)に示す。

5.4.1 における分類が(A)の抵抗体

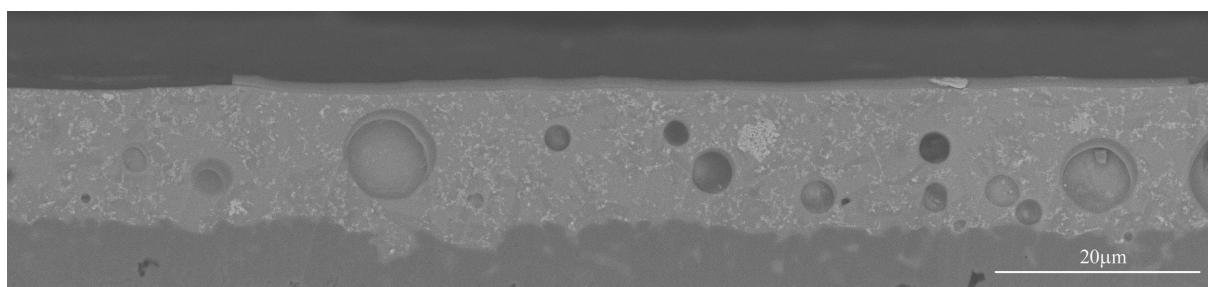


図 5-22. 抵抗体 S-TR005 の断面 SEM

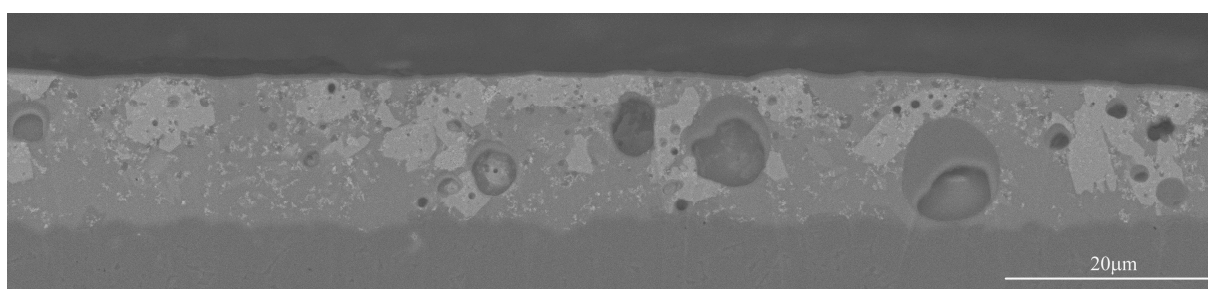


図 5-23. 抵抗体 S-TR028 の断面 SEM

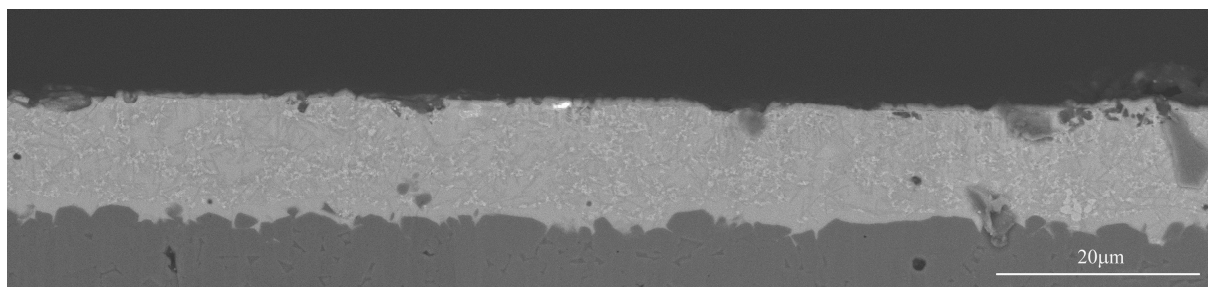


図 5-24. 抵抗体 S-TR038 の断面 SEM

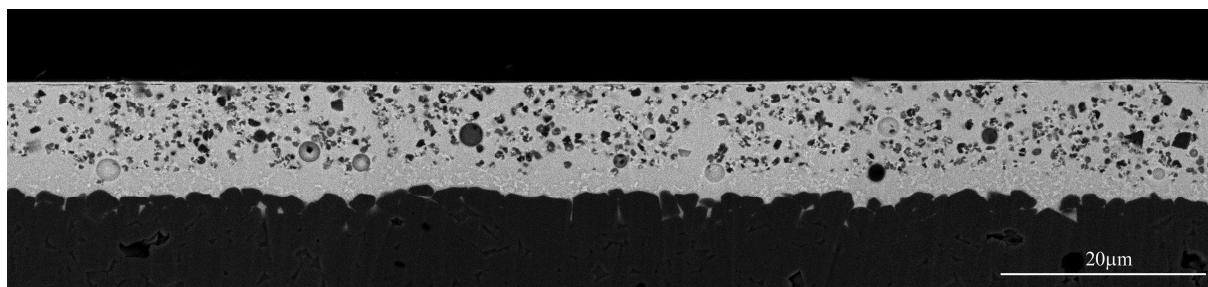


図 5-25. 抵抗体 S-TR045 の断面 SEM

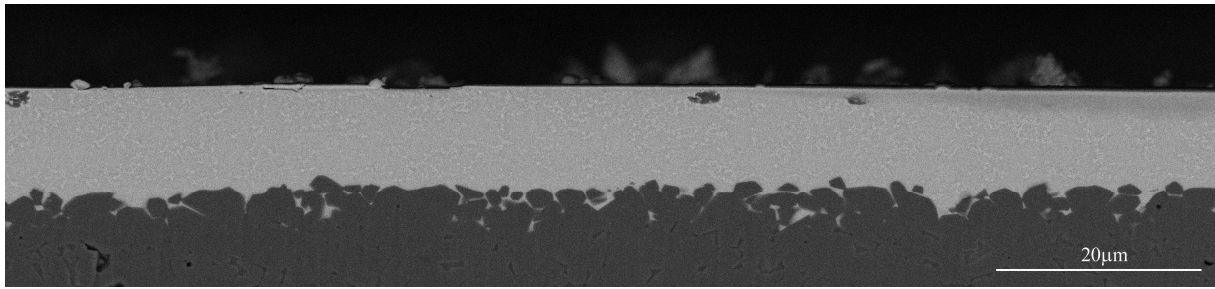


図 5-26. 抗体 S-TR048 の断面 SEM

5.4.1 における分類が(B)の抗体

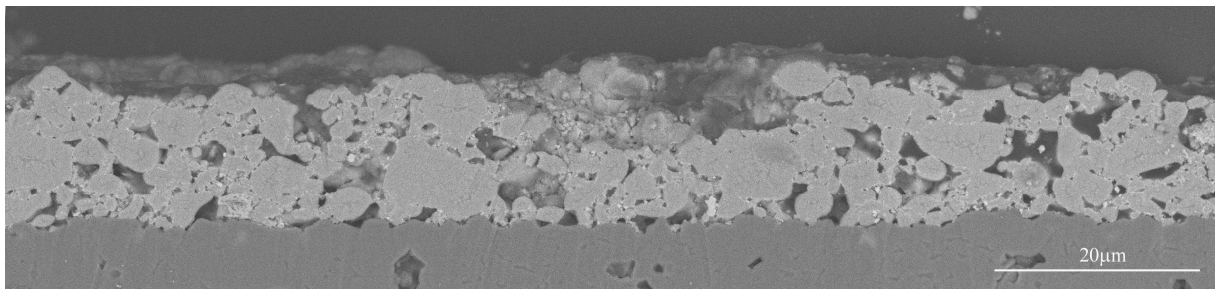


図 5-27. 抗体 S-TR081 の断面 SEM

5.4.1 における分類が(C)の抗体

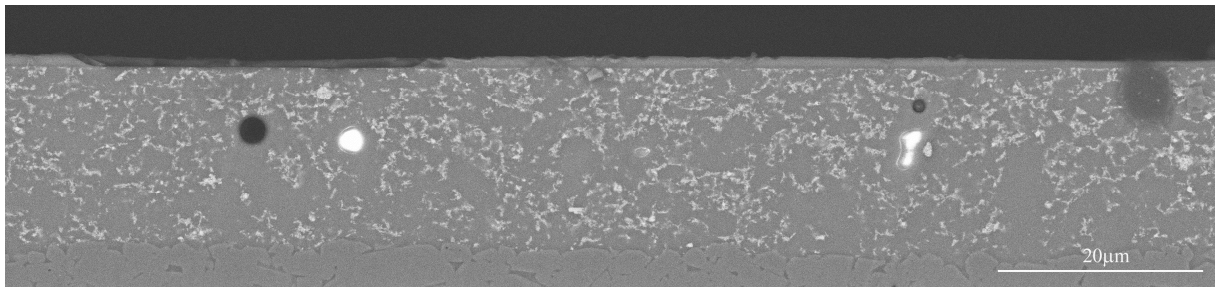


図 5-28. 抗体 S-TR002 の断面 SEM

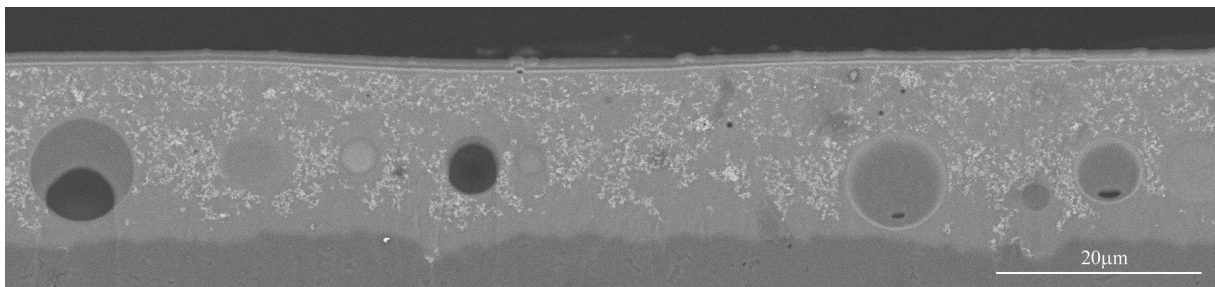


図 5-29. 抗体 S-TR030 の断面 SEM

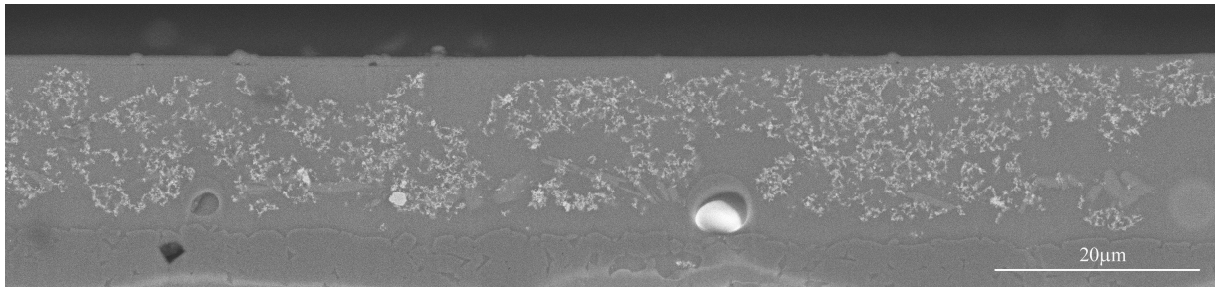


図 5-30. 抵抗体 S-TR044 の断面 SEM

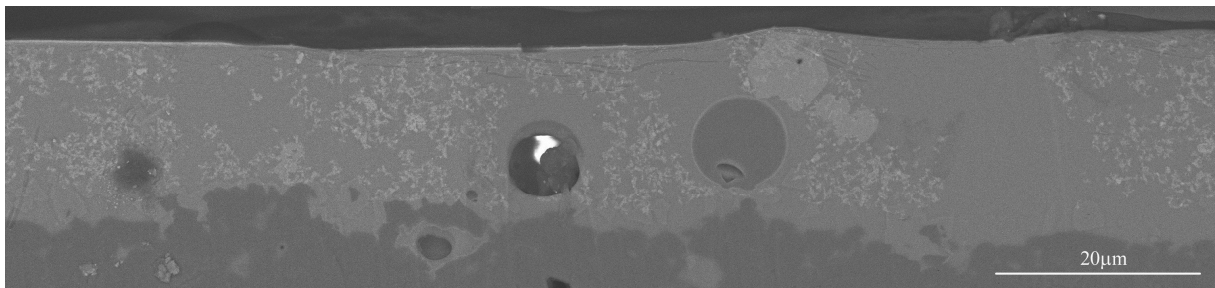


図 5-31. 抵抗体 S-TR053 の断面 SEM

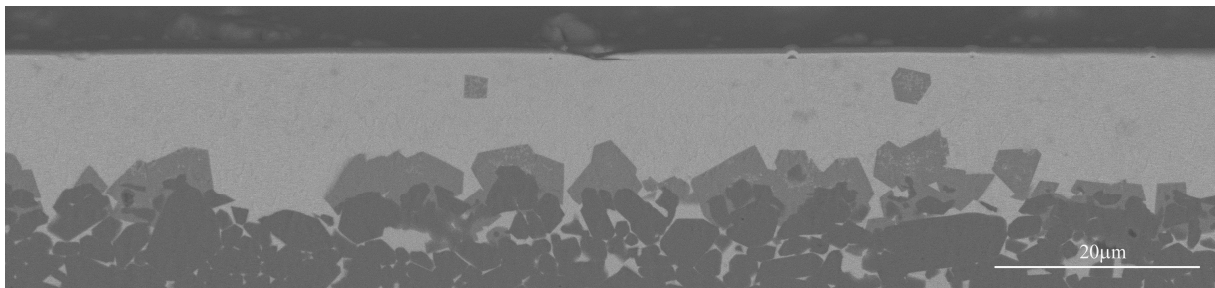


図 5-32. 抵抗体 S-TR079 の断面 SEM

5.4.1 における分類が(D)の抵抗体

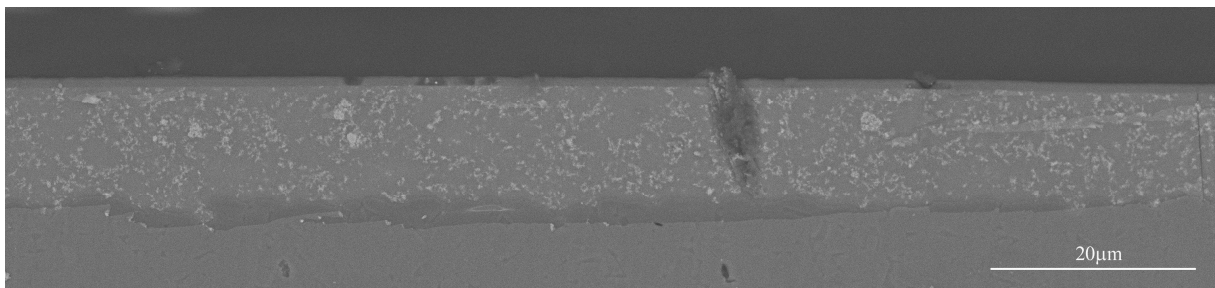


図 5-33. 抵抗体 S-TR048 の断面 SEM

厚み方向の反射電子情報を考えた時、試料形状と電子線の性質上、100nm~1 μ m の情報を見ている可能性が高いが、RuO₂の分散状態を見積もれる画像を得る事ができた。この画像で見られる分散状態は1 μ m スケールでの分散性である。

5.4.1(A)~(C)で分類した試料については差が見られた。

(A) RuO₂が膜全体に比較的均一に分散。

均一な分散は、RuO₂同士の凝集箇所を分散させ、抵抗値が上がる傾向となることは、定性的に理解できる。抵抗値 vs TCR 図とは矛盾しない。

(B) ガラスが溶けず、膜化していない。

ガラスが溶けないことで、ガラス境界に RuO₂が凝集することになり、RuO₂による金属的な電気伝導が顕著に現れる。抵抗値 vs TCR 図で高い TCR を示すのも、金属伝導の特徴である。

(C) RuO₂が凝集し、ガラスのみの空間が多い。

RuO₂がある程度凝集することで、多くの RuO₂が結合し、結果として抵抗値は下がる。TCR が金属的とならない理由は凝集だけでは説明がつかない。

S-TR045, 046 は鉛含有ガラスのために、RuO₂、ガラスともに反射電子を多く検出してしまい、コントラストの差がつきにくい。これは、ガラスの密度が高いことから明らかである。そのため、大きくコントラストを変えて観察した。非鉛ガラスを用いた抵抗体にはボイド（気泡）が多くみられるのに対し、鉛含有ガラスを用いた抵抗体にはボイドが少ないことも特徴的である。ボイドの生成には、2つの過程が考えられる。1つは、図 5-34 のように、焼成前に RuO₂やガラスの隙間に残っていた気体が、焼成時に抜け切れない場合である。この現象は焼成時にガラスの粘度が高い場合に起こりやすいが、鉛含有ガラスは低融点・低粘度を実現できるガラスであるため有利である。Pb²⁺の孤立電子対が柔軟な三次元網目構造を安定化させていることに起因する。もう1つは、焼成過程での酸化還元反応によって発生した O₂ガスが残る場合である。この点でも、PbO と PbO₂の2つの酸化状態で存在できる鉛含有ガラスは、O₂を吸収することができるために有利である。

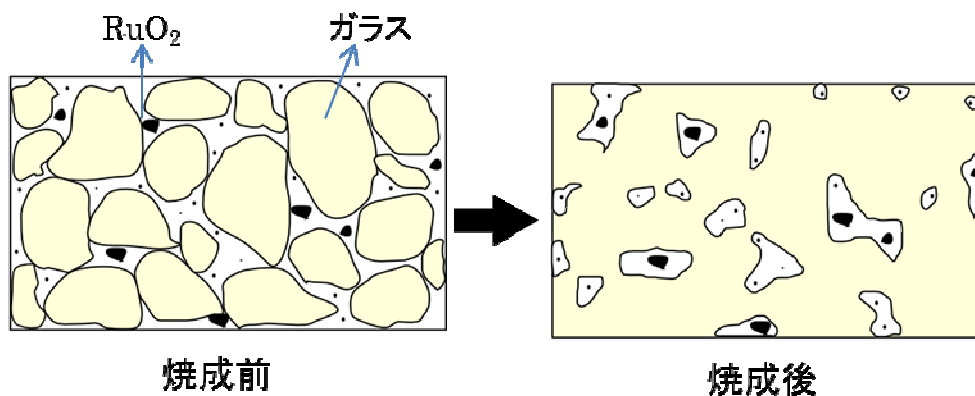


図 5-34. ボイド発生イメージ

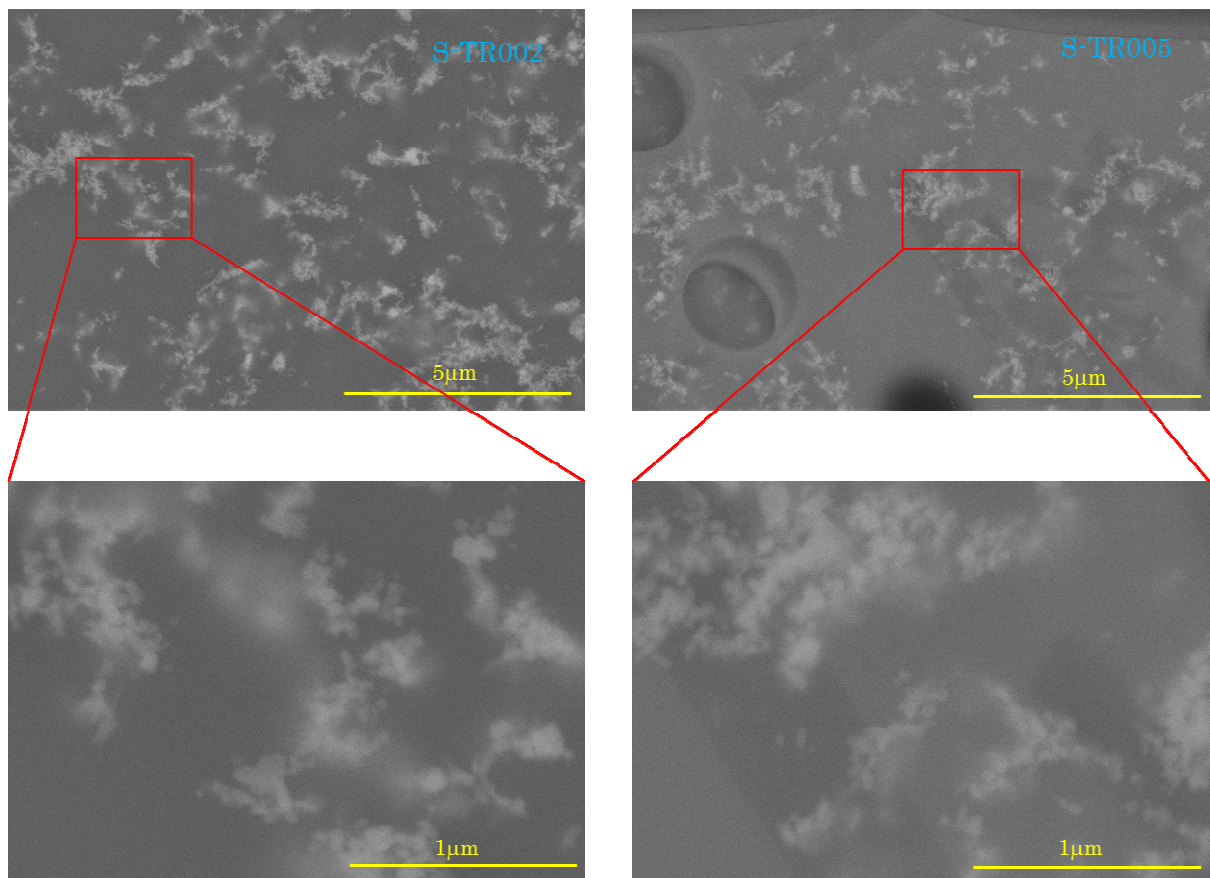


図 5-35. RuO₂ の凝集状態の断面 SEM 拡大図
(左) 抗体 S-TR002、(右) 抗体 S-TR005

他に、S-TR028, 038, 044, 045, 079 では結晶化が見られた。S-TR045 の結晶はガラス中に均一に発生した結晶と考えられる。S-TR079 の結晶は、アルミナ基板を激しく浸食した後、ガラス中に取り込んだアルミナを成分の一部として析出させたものとわかった。また、S-TR079 で分散状態がほとんど見えないのは、ガラス成分に Bi_2O_3 が多く含まれるために反射電子強度が増し、 RuO_2 の強度とほとんど同じとなったためである。 RuO_2 の密度は文献値で 6.89 g/cm^3 であり、No.079 ガラスの密度は 6.03 g/cm^3 と他のガラスに比べてもかなり大きい。 Bi^{3+} は Pb^{2+} と同じ電子配置を持つが、単純に Pb を Bi に置き換える事ができないのは、価数の違いのみならず、反応性制御の困難さも一因となっている。

(D)については、分散性は(A)と同等にもかかわらず、高抵抗領域ではオーバーレンジとなる場合があったが、 T_g , T_s , 濡れ角, SEM による分析では違いを明らかにできなかった。ただ、ガラス組成を見ると、 K_2O が 20mol% であり、ガラスとしてはかなり多い。 K_2O が何らかの影響を及ぼしている可能性が高い。

(A)に分類した S-TR005 と、(C)に分類した S-TR002 について、 RuO_2 部分をさらに拡大して、1 万倍と 5 万倍にて観察した (図 5-35)。100nm スケールで見た時、凝集状態に大きな違いは見られない。1 次粒子の粒径と凝集後の粒径についても大きな差が見出せない。

結晶化の影響がどの程度あるのか興味があるところであるが、本実験では議論できる程の情報が得られなかったため、今後の課題である。1 μm スケールでは分散状態が異なる様子がわかったが、100nm スケールでの違いは見られなかった。これは、導電材料の分散性だけで抵抗体の電気的特性を考える時には、1 μm スケールの分散状態を議論すれば十分であることを示唆している。

5.5 RuO₂/ガラス反応層の観察

ここまでで明らかにした抵抗値と TCR の関係から、RuO₂ とガラスの界面に反応層が存在する可能性が高いと考えられる。反応層についての研究が行なわれていた 20 年前に比べ、分析機器の性能は上がり、電子顕微鏡は原子レベルの観察も行なえるようになった。そこで、特定のガラス基板の上に成膜した RuO₂ を用い、加熱により反応層が生成するかどうかを、透過型電子顕微鏡(TEM, Transmission Electron Microscope) で検証した。

5.5.1 RuO₂ on ガラス板の TEM 観察

鉛含有ガラスである No.046 をガラス板に加工し、その板上に RuO₂ 膜を生成させたものについて、TEM (JEOL, JEM-2100F) にて断面の明視野像 (BF 像, Bright Field Image) および制限視野電子線回折 (SAED, Selected Area Electron Diffraction) を観察した結果を図 5-36 に示す。RuO₂ 膜は多結晶性で膜を作っており、有限の RuO₂ 粒子が SAED で斑点模様として観測された。この斑点はデバイ-シェラー環上に乗っており、RuO₂ のルチル構造から矛盾なく指数付けできる。また、ガラスのハローを示すぼやけた輪郭も見られる。TEM-BF 像では、ガラス中に RuO₂ が入り込んだように見える。この現象は、ペレットとガラスで行ったマクロな実験結果と一致する[17]。

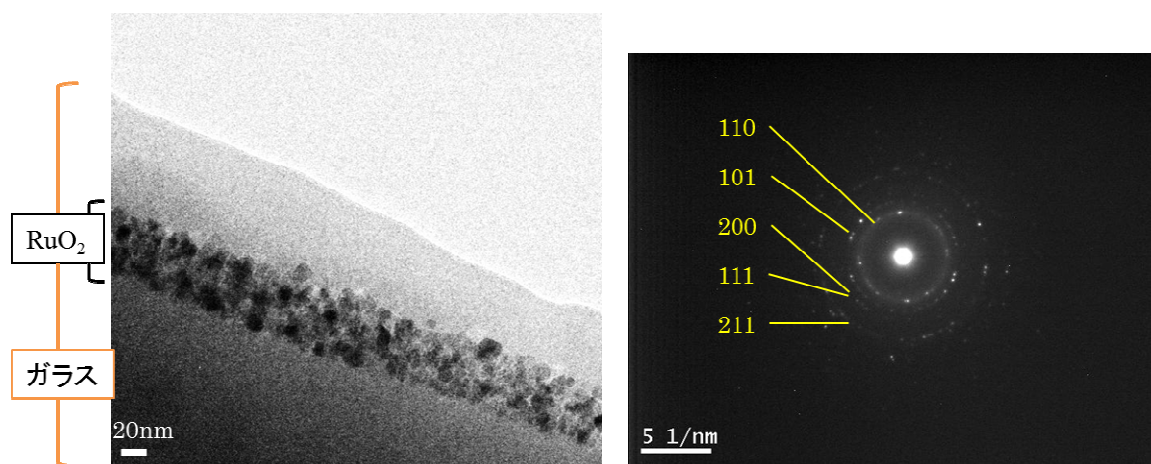


図 5-36. 850℃焼成した RuO₂/ガラス試料

(左) TEM-BFI (右) SAED

当初の予想は、RuO₂ がガラス方向に Fick の拡散則に従って広く拡散していくモデルであった。しかし予想に反し、RuO₂ は多結晶性の膜構造を保ったままガラスの中へ潜り込んでいるように見える。RuO₂ がガラスと簡単に反応層を作るのであれば、このような現象は考えにくい。10nm のスケールでは Ru の拡散は起こっていない可能性が高い。

5.5.2 TEMによる分散性の解析

反応層が見られなかった原因として、シンプルなモデルを目指して RuO₂ 膜とガラス板のみの構造を作ったが、RuO₂ とガラスが分散した抵抗体内とは全く異なる状況を作ってしまった可能性が考えられる。特に、RuO₂ はコート液から低温 (550°C) で多結晶化させているため、高温 (800°C以上) で焼結させて作っている抵抗体中の RuO₂ とは反応性に違いがあること、ガラスフリットではなく熱処理したガラス板を用いていることなどの影響が疑われた。

そこで、5.4.1 にて試作した S-TR046 抵抗体そのものを TEM で断面観察した。図 5-37 に高角度環状暗視野像(HAADF 像) とエネルギー分散型 X 線分光 (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectrometry) マッピングの結果を示す。抵抗体の加工方法は、RuO₂ 膜 on ガラス板の試料と同じである。

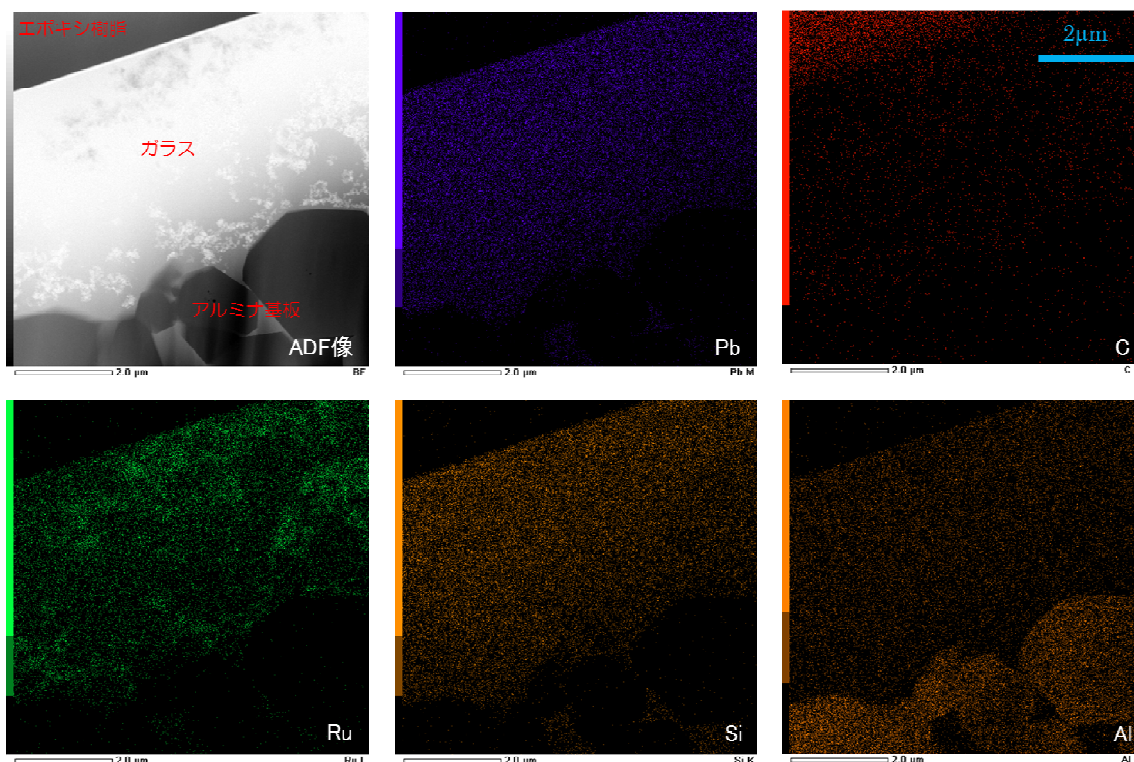


図 5-37. 抵抗体 S-TR046 の断面 TEM と EDS マッピング

加工厚みは数十 nm であり、RuO₂ 粒子も 10nm のスケールであることを考えると、RuO₂ は断面に沿って確実に凝集体を作っている。3 次元方向に視野を拡大すれば、RuO₂ 同士が凝集体を通して繋がっている可能性も十分にありうる。

EDS の結果は、Pb が不鮮明に見える。これは、Ru-L α 線と Pb-M α 線の重なりのためと考えられるため、以降は Pb-L α 線と Ru-K α 線で EDS マッピングを行なった。RuO₂ とガラスが

反応層を作るとすると、ガラス中の Pb に何らかの変化が表れるはずである。RuO₂/ガラス界面にフォーカスし、10~20nm の領域を観察し、EDS マッピングを行なった (図 5-38)。

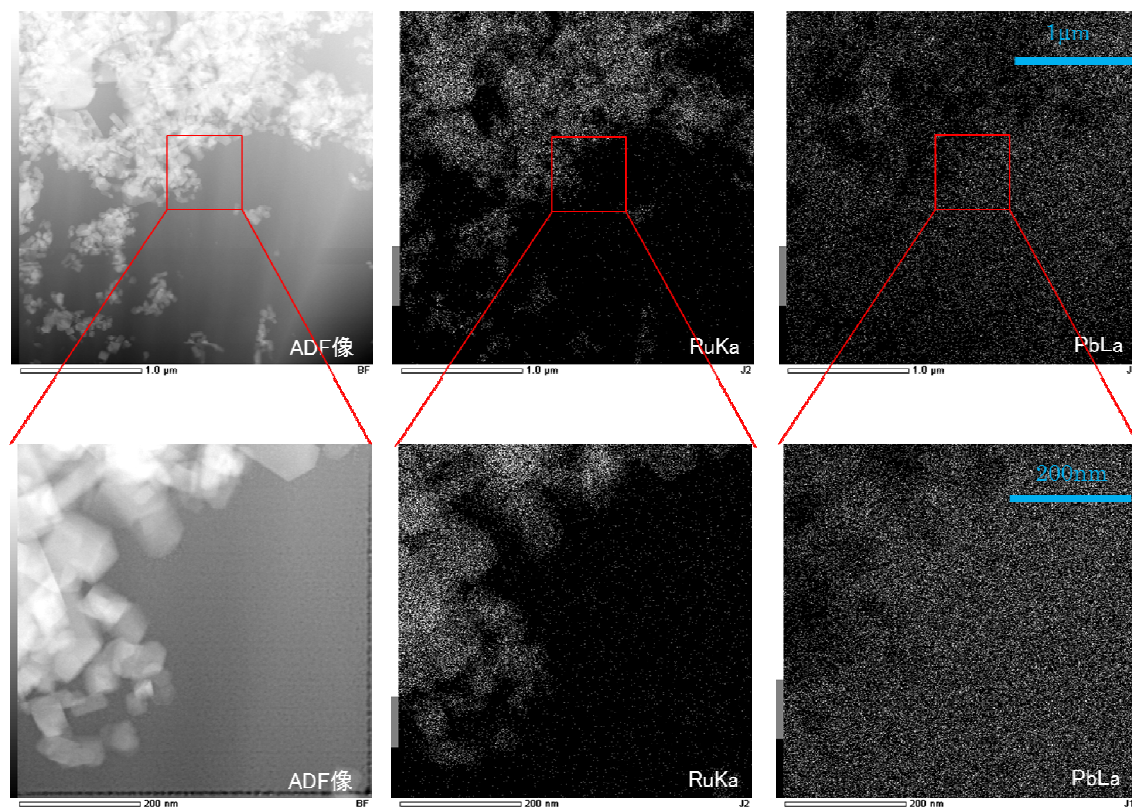


図 5-38. 抵抗体 S-TR046 の断面 TEM と Pb と Ru の EDS マッピング (拡大)

HAADF 像は RuO₂ の結晶粒をはっきりと捉えており、RuO₂ の溶出が起きているようには見えない。また、Ru がガラス中に拡散、あるいはガラスと反応しているならば、Ru のマッピングと ADF 像に差が見られるはずであるが、決定的な差は無い。10nm 以下の領域で起きている事は議論できないが、RuO₂ 膜/ガラス板の場合と同じく、10nm スケールでの反応層生成は見られない。RuO₂ 膜/ガラス板の場合と抵抗体の場合とで、RuO₂ の状態が異なる予想を立てたが、RuO₂ の凝集体内での分散状態は、RuO₂ 膜の状態に似ているように見える。ガラス板上に RuO₂ 膜を成膜するモデル実験は、抵抗体中のガラスと RuO₂ の界面を知るためのシンプルなモデルが構築できたと考えて良いだろう。

反応層の有無を断言できるような証拠は得られなかったが、RuO₂ 凝集体中での RuO₂ 分散状態と 10nm 以上のスケールでの反応層が無いことは確認できた。10nm 以下での反応層の有無を確認する事は、今後の課題であり、最終的には原子レベルの観察を目指す。

5.6 まとめ

ガラスの種類の違いによるフラジリティーの違いと、濡れ角の違いを明らかにした。主成分でガラスを分類した時、1. フラジリティーが高いガラス、2. フラジリティーが低いガラス、3. 軟化点によってフラジリティーが変化するガラスに分類できた。特に、鉛含有ガラスは低軟化点にもかかわらず 2. に分類される特徴を持つ。また、濡れ角は軟化点の上昇に比例して大きくなるが、その傾きはガラスの主成分によって変わる。フラジリティーも濡れ角もガラスの熱物性であるが、フラジリティーと濡れ角の間に明確な関連性は見いだせなかった。

抵抗値 vs TCR 図は、4つの傾向が見られ、ガラスの種類の違いによる RuO_2 の分散性の違いに起因することがわかった。鉛含有ガラスの場合、 RuO_2 の分散性は非常に良好であり、断面にボイドも見られない。これらの特徴を併せ持つのは、鉛含有ガラスのみであった。ガラスの流動性やボイドの生成要因を考えた時、 Pb^{2+} の孤立電子対や大きいイオン半径に起因する低融性・ガラス安定化が影響していると考えられる。抵抗体の断面 SEM では、 $1\mu\text{m}$ スケールでは RuO_2 が分散するガラスと凝集するガラスが存在し、抵抗値と TCR の振る舞いと関連性がある事がわかった。 100nm スケールでの RuO_2 の分散状態の違いは見られない。ガラスのフラジリティーと濡れ角は、こういった分散性に直接の関連性はなく、ガラスの組成系が分散性に大きく影響していることがわかった。しかし、フラジリティー、濡れ角、分散性のいずれもが、ガラスの組成系と関連していることから、それぞれを関連付ける何らかのパラメーターが存在する可能性がある。

RuO_2 /ガラス界面での半導体的反応層の有無を明らかにするためには、 10nm 以下のスケールに絞り込んでさらなる研究を行なう必要がある。 RuO_2 凝集体の中での RuO_2 の分散性は、 RuO_2 膜/ガラス板と抵抗体とで同様であった。 RuO_2 /ガラス界面の基礎研究として、 RuO_2 膜/ガラス板は良いモデルとなる。導電材料側からのアプローチとして、 RuO_2 膜を変更する事で様々なモデル実験を行なえるであろう。今後、TEM の分解能向上やサンプルの作製技術が向上すれば、 10nm 以下のスケールでの観察が可能となり、 RuO_2 /ガラス界面の研究も進み、鉛含有ガラスが RuO_2 の分散性向上にどのように寄与しているのかが解明されると期待する。

参考文献

- [1] M. L. Williams, R. E. Landel, and J. D. Ferry: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 3701-3707, (1955).
- [2] A. K. Doolittle: *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471, (1951).
- [3] 山根正之 他: 「ガラス工学ハンドブック」, 朝倉書店, (1999).
- [4] 山根正之, 「はじめてガラスを作る人のために」, 内田老鶴圃, (1989).
- [5] 作花濟夫 他, 「ガラスハンドブック」, 朝倉書店
- [6] 加藤紘一, 「アートなガラスの材料学」, 里文出版
- [7] C. A. Angell: *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 1-17, (1985).
- [8] C. A. Angell: *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 863-871, (1988).
- [9] 阿部治, 武田義章, 原留美吉: *電気化学*, **56 (1)**, 22-27, (1988).
- [10] 中島章: 「固体表面の濡れ制御」, 内田老鶴圃
- [11] ドウジェンヌ 他: 「表面張力の物理学」, 吉岡書店
- [12] T. Inokuma, Y. Taketa, and M. Haradome: *Active and Passive Electric Components*, **12**, 155, (1987).
- [13] 猪熊敏夫, 「RuO₂/ガラス抵抗体の研究」, 大阪大学大学院 博士論文 第 7913 号, 1987 年 11 月 30 日.
- [14] Y. Shiraishi, S. Nagasaki, and M. Yamashiro: *J. Japan Inst. Metals*, **60 (2)**, 184-191, (1996).
- [15] 椿淳一郎, 早川修, 「現場で役立つ粒子径計測技術」, 日刊工業新聞社
- [16] 堀内繁雄 他, 「電子顕微鏡 Q&A」, アグネ承風社
- [17] 阿部治, 武田義章, 原留美吉: *電学論 A*, **109(3)**, 111-118, (1989).

第6章 総括

本論文では、鉛の特殊性に着目して、3つの物質系を取り上げた。すなわち、 $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ 、 AVO_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$)、 PbO 系ガラスを含む RuO_2 系抵抗体である。鉛の果たす役割を理解する事で、新規機能性酸化物を探索すること、鉛フリー化または低減化への糸口とすることが目的である。

$\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ では、ダブルペロブスカイト構造を設計の出発点として、マルチフェロイクスの創製を狙った。高圧合成によって、密度の高いペロブスカイト構造が安定化する事を利用し、6GPaの高圧下でダブルペロブスカイト $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ を合成した。 Pb^{2+} の効果で強誘電性を、 Fe-O-Re の相互作用で磁性を発現することで、強磁性強誘電体を期待したが、結果は反転対称性のある空間群 $I4/m$ で、強誘電体とはならなかった。23Kの低温でも構造の変化は無い。しかし、 Pb サイトの z 座標をスプリットさせることでリートベルト解析のフィッティングを向上でき、 Pb^{2+} の孤立電子対が活性であることが示唆された。また、 Fe-O-Re の効果でフェリ磁性を発現させることには成功した。 Fe と Re はそれぞれ3価と5価であり、合成後の熱処理条件を変える事で、この Fe と Re の秩序配列度合いを制御できることがわかり、リートベルト解析と飽和磁化から裏付けられた。マルチフェロイクス設計に対する Pb^{2+} の可能性やフェリ磁性制御の実現が示せたであろう。

AVO_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$)では、非鉛圧電体を目指して、 ATiO_3 シリーズと AVO_3 シリーズのペロブスカイトの許容因子の比較を行ない、 Pb^{2+} や V^{4+} の効果に着目した研究を行なった。ペロブスカイト構造の報告が無かった BaVO_3 について、15GPaの高圧下で、ペロブスカイト構造を持った新規物質を合成できたものの、 BaTiO_3 型の正方晶構造となる期待に反して立方晶であった。23Kの低温でも構造の変化は無い。 Ba サイトを Ca に置換して構造の歪みを誘起しようと、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ ($x = 0.1, 0.2$)を合成したが、いずれも立方晶ペロブスカイトであった。磁化測定と電気抵抗測定から、 BaVO_3 はフェルミ流体的金属とわかった。 PbVO_3 が大きな正方晶歪を持つのは V^{4+} による VO_6 ピラミッド型配置に起因すると説明されるが、 BaVO_3 の構造と物性がわかったことで、ピラミッド型配置を誘起するために Pb が重要であることが示唆された。すなわち、ペロブスカイト AVO_3 の場合、 $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ では正方晶歪みの発現には至らないために VO_6 ピラミッド型配置を取れなかったが、 $A = \text{Pb}$ では Pb^{2+} が正方晶歪みを誘起した結果、 VO_6 ピラミッド型配置が安定となり、相乗効果によって大きな c/a を持つと考えられる。

RuO_2 系抵抗体では、 PbO の有無も含めて広いガラス組成範囲で研究を行ない、粘度と濡れ性の観点から、ガラス中への RuO_2 の分散性が制御できないか研究した。粘度をフラジリティー Tg/Ts で規定し、濡れ性を濡れ角で規定した。粘度も濡れ性も、ガラス組成に強く依存していることが示唆されたが、直接的に粘度と濡れ性の間に関連性を見出すことはできなかった。鉛含有ガラスはフラジリティーに特徴が見られ、低融点にもかかわらず低いフ

ラジリティーを実現できる。抵抗体断面の SEM 観察では分散性に差が見られ、特定のガラス組成が分散性に影響している可能性も示された。鉛含有ガラスでは、良好な分散性とボイドの無い均質なガラス膜形成が両立できており、これは非鉛ガラスでは実現できなかったことである。Pb²⁺の孤立電子対と大きなイオン半径によって、低融点の安定した三次元網目構造を取る事ができる、鉛含有ガラスの特長と言える。本研究では、分散性-粘度-濡れ性の中に直接的な関連を見出すことはできなかったが、いずれもガラス組成の影響が見られるため、それぞれを間接的に関連付ける別のパラメーターが存在するかもしれない。また、一部で結晶化が見られたが、その影響を評価する事はできず、今後の課題である。抵抗体の SEM 観察によると、RuO₂の分散は、1μm スケールで起こっており、その違いは抵抗体の電気的特性と関連がある。しかし、100nm スケールで見た時に RuO₂の分散・凝集の程度に違いは無い。分散状態の評価は 1μm スケールで行えば十分であることがわかった。RuO₂/ガラス界面の半導体的反応層の有無について、TEM による観察を行なった。目的の組成のガラス板の上にスピコートを行なう事で、RuO₂/ガラスの理想的な界面を作れることがわかった。観察の結果、10nm スケールで反応層は確認できなかった。今後は、10nm 以下のスケールで反応層の有無を確認する必要がある。本研究ではスピコートに RuO₂ コート液を使用したがる、目的とする導電材料によってコート液を変更する事によって、様々なモデル実験が行なえるであろう。分析機器の精度向上が進み、10nm 以下のスケールでも容易に観察が行なえるようになれば、分散性良好な鉛含有ガラスについて、RuO₂/ガラス界面の構造が明らかになると期待している。

3つ物質系について鉛の特殊性に着目した時、共通しているのは比較的大きなイオン半径の効果や Pb²⁺が持つ孤立電子対と Pb-O の共有結合性の効果である。これらの特徴は、第3章と第4章で取り上げたような機能性酸化物においては強誘電性や圧電性の起源となり得るし、第5章で取り上げたようなガラスにおいては、ガラスの安定性や低融性につながる。鉛の毒性がクローズアップされ、非鉛化が叫ばれる時代が来ている。鉛の特殊性について正しい理論を得る事ができれば、非鉛化や低鉛化だけではなく、機能性酸化物の特性を飛躍的に向上させることにも繋がり、電子産業は益々発展していくことができると確信している。

業績リスト

【論文リスト】

第3章関連論文

1. **西村 浩輔**, 東 正樹, 高野 幹夫, 島川 祐一, *粉体および粉末冶金*, **2008**, 55, 137, 「ダブルペロブスカイト $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の合成と物性」.
2. **K. Nishimura**, M. Azuma, S. Hirai, M. Takano, Y. Shimakawa, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 5962-5966, "Synthesis and physical properties of double perovskite $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ ".

第4章関連論文

3. **K. Nishimura**, I. Yamada, K. Oka, Y. Shimakawa, M. Azuma, "High-pressure synthesis of BaVO_3 : A new cubic perovskite", in press to *J. Phys. Chem. Solids* (2014).

第5章関連論文

4. **K. Nishimura**, M. Azuma, "The microstructure of RuO_2 thick film resistors and influence of Glass wettability and viscosity", in preparation (2014).

その他の論文

5. N. Souda, W. Zhang, T. Sakurai, S. Okubo, H. Ohta, **K. Nishimura**, Y. Sakurai, K. Yoshimura, E. Takayama-Muromachi, *J. Mag. Mag. Mater.*, 2007, 310, 1829-1831, "High field ESR studies of layered manganese oxides $\text{A}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ (A = Ba, Sr)".
6. **K. Nishimura**, H. Sakurai, K. Yoshimura, E. Takayama-Muromachi, *J. Mag. Mag. Mater.*, 2007, 310, 1832-1834, "Synthesis and magnetic properties of $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ".

【学会発表】

<口頭発表>

1. **西村 浩輔**, 東 正樹, 高野 幹夫, 島川 祐一, 「ダブルペロブスカイト $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の合成と物性」、*粉体粉末冶金協会 99 回講演大会*, 早稲田, June. 6 (2007).
2. **西村 浩輔**, 東 正樹, 高野 幹夫, 島川 祐一, 「ダブルペロブスカイト $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ の合成と物性」、*日本物理学会 2007 年秋季大会*, 札幌市, Sep. 21 (2007).
3. **K. Nishimura**, M. Azuma, M. Takano, and Y. Shimakawa, "Synthesis and physical properties of double perovskite $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ ", *American Physical Society, March Meeting 2008*, New Orleans, USA, Mar. 12 (2008).
4. **西村 浩輔**, 東 正樹, 島川 祐一, 「立方晶ペロブスカイト BaVO_3 の合成と物性」、*日本物理学会春季大会*, 東大阪市, Mar. 26 (2008).

<ポスター発表>

1. **西村 浩輔**、櫻井 裕也、室町 英治、“ $A_4Mn_3O_{10}$ (A = Ca, Sr, Ba)の合成と物性”、*日本物理学会 2005 年秋季大会*, 京田辺市, Sep. 22(2005)
2. **K. Nishimura**, Y. Sakurai, K. Yoshimura, E. Muromachi, “Synthesis and magnetic properties of $Sr_{4-x}Ba_xMn_3O_{10}$ ”, *17th International Conference on Magnetism 2006*, Kyoto, Aug. 20-25 (2006)

【特許出願】

1. **西村 浩輔**、大山 朝美、新藤 直人、「導電性ペースト」、特願 2011-94667

謝辞

指導教官である東正樹教授には、東京工業大学でのご指導のみならず、京都大学時代にも多くのご助言とご教示を賜りました。装置の使用や学会発表、論文の投稿に至るまで、並々ならぬご心配をおかけしたにも関わらず、多大な尽力をいただき感謝に耐えません。

岡研吾助教には、京都大学でも東京工業大学でも、数々のご協力とご助言をいただきました。北條元助教には、TEM 観察で大変お世話になりました。東研究室のみなさまにも、感謝いたします。

論文前半の実験と考察では、京都大学の島川祐一教授、齊藤高志助教には、きめ細かなご指導をいただき感謝しています。また、良質な試料の合成に御協力いただいた大阪府立大学の山田幾也氏に深く感謝します。

論文後半では、昭栄化学工業株式会社の秋本裕二専務、山添幹夫氏には、多くの知識と経験を伝えていただき、大変感謝しています。技術部のみなさまにも、データ収集と論文執筆では大変お世話になりました。

最後に、仕事や私生活の面で力強く励まし、支えてくれた家族と友人に感謝します。