

原子レベルでのセラミックスの工学

ブンダリッヒ・ビルフリッド

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Ceramic Processing on atomic level

Wilfried WUNDERLICH

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

Modern ceramic processing in our century concerns with nano-scale dimensions. Until now, the integration of ceramics into semi-conductor or metallic devices has been mainly considered for the thin film deposition on a substrate. Three examples are shown: TEM-observation of Alumina-Iron and Alumina-Chrome interfaces, of buffer layers between Magnesia and Aluminum nitride and simulation of the Barium-Strontium-Titanite interface. These epitaxial interfaces have indeed high strength due to an ordered arrangement of atomic bonds, but the mismatch between both crystalline lattices leads to the formation of misfit dislocations. They can leave the interface and destroy the good electric properties of the thin film. Buffer layers can avoid misfit dislocations at the interface. Three types can be classified, buffer layers reducing the misfit, the stress or the dislocation migration.

The trend of recent development, however, proceeds towards new processing methods, like the deposition of nano-particles or the wet chemical hydrolysis reaction. At these methods solid-gaseous or solid-liquid interfaces the reaction kinetics and the mobility of the interface are becoming more important parameters. The variety of engineering possibilities increases. Additional to segregation, and mono-layer deposition, now polarization, adhesion, surface coating of particles with inorganic molecules or polymers are available. In all cases the chemical bonding at the interface affects these parameters and their understanding is essential. This overview article summarizes research results of different laboratories and shows the main principles of ceramics processing on atomic scale.

Keywords: Nano-composites, Interface structure, Ceramics Integration, Misfit dislocations, Ceramic precursor.

1. 序章 (Introduction)

近年、技術的な部品はますます小型化される傾向がある。そして、新しい応用のために材料の寸法も、ますます小さくなっている。その限界は、ナノ単位あるいはほとんど原子の大きさである。そのために材料はそれが応用される機能の必要性を満たすべきである。この目的を満たすためには、物理的な詳細、例えば原子の縮尺についての現象を知る必要がある¹⁻⁹⁾。

現在の進歩的なセラミックス加工について、ナノ粒子を考える。それは近代的な材料研究のために、特にセラミックスのために4つの重要な目的の1つである。他の

狙いは以下である。a)加工に対して、原料、そして増量されたりサイクル材料を効率的に使う。b)環境問題を考え、焼結温度を下げることによって生産費が節約される。c)環境に関しての新しい応用が、新しい材料を必要とする。d) セラミックスのナノ粒子を考える⁴⁾。

先端材料はほとんどそれは異なった成分、例えば、金属とセラミックス、セラミックスと高分子、あるいは堅い粒子と柔らかい粒子から成り立つ。「ハイブリッド材料」、「複合材料」の表現は、二種類以上の化合物を混合した新しい材料を意味する。この研究の目的は、もっと良い特性を持つ混合された材料を作製することであり、他は「ハーフの化合物から、ダブルの複合物に変化する」

である。複合材料の他の呼び方は「コンポジット材料」である。それぞれの成分は、コンポーネントが異なった化学的な組成と結晶構造を持つ可能性がある。成分の他の呼び方は構成分子である。これらの成分間の界面は、特にその原子間結合、複合材料の特性に強い影響を与える。

この論文では、原子レベルでのセラミックス加工について、他の研究グループの結果も含んで、三つの部分に分けて、一番目は複合材料のエピタキシャル界面、二番目は、ナノ粒子加工、三番目は水溶液と高分子での粉末粒子加工を考える。

2. エピタキシャル界面 (Epitaxial Interfaces)

2.1. 例: $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面 (Example)

次は、複合材料の平面について、三つの例を考える。一つめの例はアルミナの表面の原子構造について。表面科学は物理学の中で独立した知識の分野であり、ナノ・スケール応用のために重要である。例えば、電子器具の中で金属のワイヤーと半導体のボンディング、あるいは焼結加工ため粉末の準備など。空気中の酸素は70%であることから、材料の一番上の表面層は、酸素であると推測する人は多い。しかし、分子動力学計算の結果を考えると、異なる。もし計算の最初で、酸素が表面層にあれば、計算の結果によりアルミニウム原子は結晶の中から浮かんで来る。だからアルミニウムと酸素、両方の原子は材料の表面に存在する。もし計算の最初で、アルミニウムが一番上の表面層にあれば、計算の結果は、酸素の原子も表面に存在し、あるアルミニウム原子は結晶の中に拡散する。この現象の理由は表面の電荷中和の原理である。アルミニウムの電荷は+3、酸素は-2である。

次の例 (Fig. 1) は、合金に含まれている金属とセラミックス間のヘテロ界面について。粒子は金属 Cr、マトリックスはアルミナである。この試料は結晶内部還元という方法で作成した。この固体反応は、飽和された合金が高い温度から冷却される時に行う¹⁰⁻¹²⁾。相図から分かるように、このマトリックスは分離し、金属粒子の

核はセラミックスの中で生成する。その成長した合金は、例えばセラミックスから作った切る道具のために応用する。この場合は金属の粒子が、切る時は潤滑し、磨耗耐性は大きくなり、耐久性が増大する。内部還元の前加工は内部酸化と呼ばれる加工である。その内部酸化では、金属のマトリックスの中にセラミックスの粒子を生成する。これは金属の沈殿硬化になる。

相図に対してこの合金は、アルミナとクロミアの組成を持つ。酸素分圧が減少する間には、アルミナとクロミア間の固相線から外れて、組成に下がる。その還元の結果はセラミックス内に金属粒子が形成される。二成分切断面図ではこの粒子の生成が良く分かる。酸化鉄とアルミナの場合は、ほぼ同じ反応が起こる。生成された粒子は六方形の角柱を持つ。粒子の大きさは加熱処理時間で調整できる。計算超格子と呼ばれる格子は、界面で一番短い周期性で定義されたものである。金属は小さい格子定数を持ち、アルミナは大きい格子定数を持つ。原子レベルで、二つのケースに区別される。アルミナ格子は界面で金属に対して、酸素の層が結合、あるいはアルミニウム層が結合する。

図 (Fig. 1) は実験から撮影した写真とシミュレーションされた画像を示す。この界面で、 $\text{Cr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の二つの合金のコントラストの変化が見える。アルミナ、Cr の界面では、セラミックス側に黒い線があり、金属側に明るい線がある。アルミナ、鉄の界面では反対である。シミュレーションされた画像から原子構造を得る。この方法では実験とシミュレーションされた画像を比べて、原子の位置を変えて、適した位置を探した。その結果はアルミナの酸素と Cr が結合し、鉄の場合は反対に、鉄とアルミニウムが結合する。まとめると、原子界面構造は材料の複合に依存する¹¹⁻¹³⁾。

2.2. 例: MgO 基板上 TiN/GaN 薄膜

(Example: $\text{MgO}/\text{TiN}/\text{GaN}$ Interface)

次の例 (Fig. 2) は、 MgO 基板上に窒素チタンと窒素アルミニウム薄膜が成長した、干渉性を持つ界面である。 MgO と AlN の格子定数の変化は大きすぎるので、

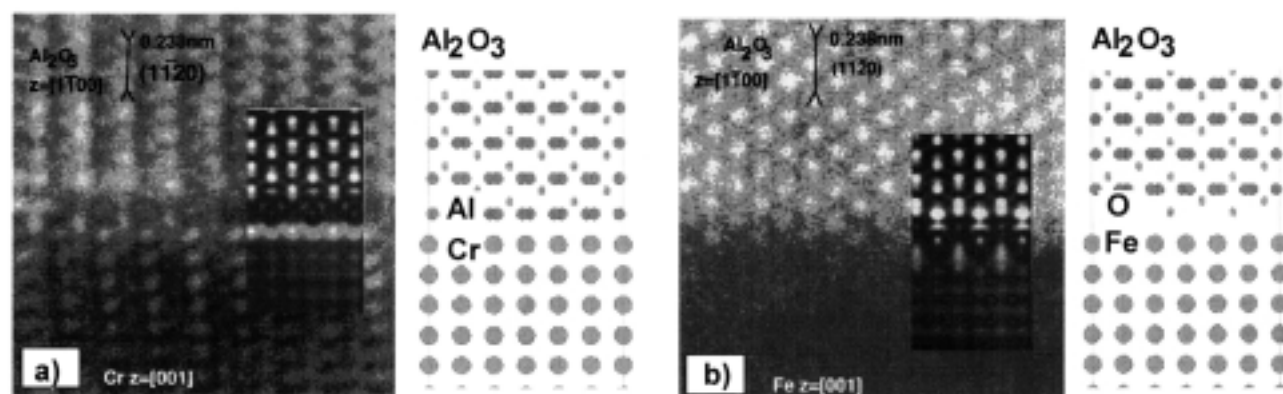


Fig. 1 HRTEM micrograph with fitted image simulation and the atomic structure for a) Alumina-Iron-, b) Alumina-Chromium- interface.

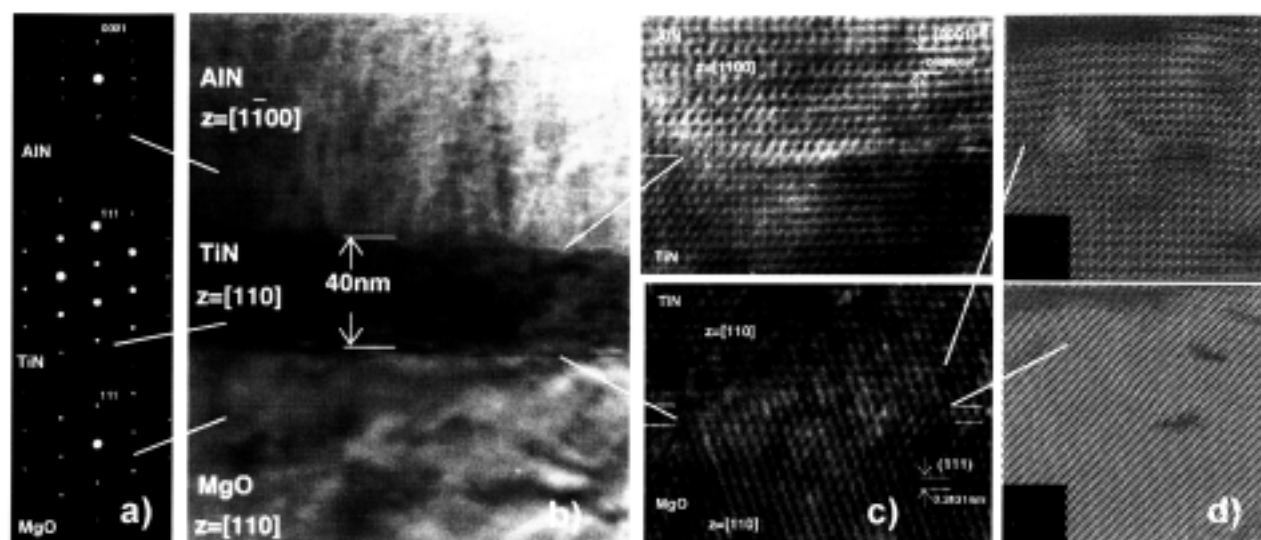


Fig. 2 Interfaces between an AlN thin film on MgO substrate with a TiN buffer layer, a) Diffraction spots, b) low magnification TEM-micrograph, c) HRTEM micrograph, d) Filtering of the computerized image.

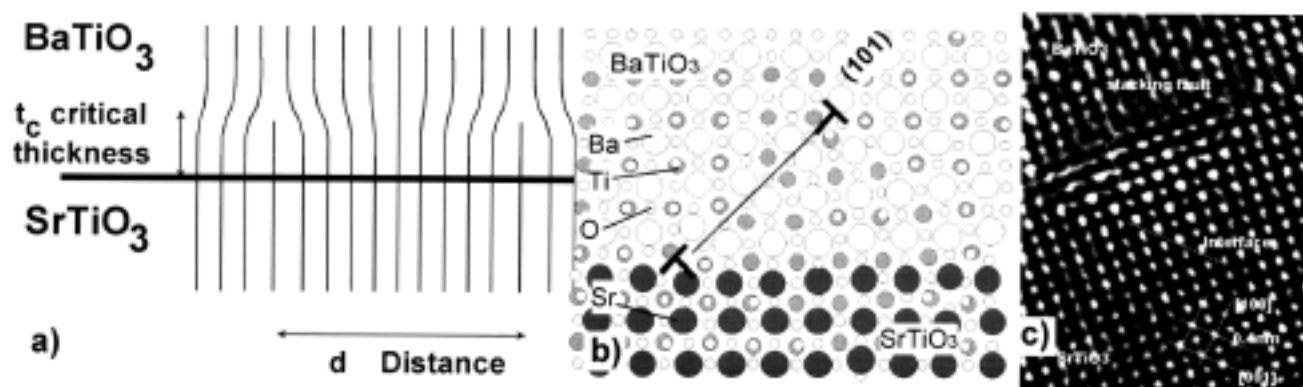


Fig. 3 The BaTiO₃/SrTiO₃ interface a) critical thickness for epitaxial growth, b) MD-calculations of the stacking fault formation, c) HRTEM micrograph of the stacking fault^{15,16)}

強い結合のために中間 TiN 薄膜が最初に成長した¹⁴⁾。その目的のための層は緩衝薄膜と呼ばれる。TiN と MgO は同じ NaCl タイプ結晶構造を持つので、TEM 写真でその間の界面は見えにくい。この三つの相は、チタンの重さから吸収コントラストで区別できる。AlN の六方格子の回折パターンは、他の立方格子に比べて、異なる。原子レベルで MgO、TiN、二つの結晶は同じ品帯軸を持ち、同じコントラストを示す。この特別なケースで、二つの向かい合う格子は同じタイプと方位なので、干渉性を持つ界面に成長した。六方晶 AlN と立方晶 TiN に合っている方位関係は共通関係 (0001)AlN/(111)TiN である。原子レベルでこの界面も干渉性の界面である。窒素チタンは、MgO と比べて同じ結晶構造 (NaCl 構造) を持つので、特にこの界面は HRTEM 写真で理解することが難しい。より詳細に界面を分析するために、画像をろ過する方法が使われる。画像はコンピュータで逆数空間に変換される (Fig. 2)。

2.3. 例：SrTiO₃ 基板上への BaTiO₃ 薄膜

(Example: SrTiO₃ substrate and a thin film of BaTiO₃)

3番目の例 (Fig. 3) は、SrTiO₃ 基板上への BaTiO₃ 薄膜を考える。両方の材料は同じペロフスカイトの結晶タイプを持つ。そして両方の格子は同じ方向を持つ。この特別な方位関係はエピタキジ、エピタキシャル成長、エピタキシャル方位と呼ばれる¹⁵⁻¹⁸⁾。しかし、材料の格子定数は少し異なり、格子定数のミスマッチと呼ばれる。臨界薄膜厚さ以下では、両方の結晶間のミスマッチにより BaTiO₃ 結晶に歪みが発生し、基盤の格子定数を取って、エピタキシャルが成長する。臨界薄膜厚さ以上では、ミスマッチ転位が存在し、セミコヒーレント (半干渉性) 界面構造が成長する。

新しい薄膜成長の加工方法、MBE、PLD、を応用して、加工温度を 1400℃ から、700℃ に下げることができた。しかし、この低い温度を使うので、薄膜はたくさんの欠陥、すなわちミスマッチ転位と積層欠陥を含んでいる。この電子顕微鏡の写真でヘテロ界面にミスマッチ転位が

見える。この研究の目的は、基板上に成長した薄膜の臨界厚さを計算で明らかにすることである。電気特性において、薄膜はできるだけ欠陥が少ない方がよい。この界面構造について、分子動力学法計算の結果は、薄膜の厚さに対する界面エネルギーの値で分かる。歪みを含んでいるモデルでは、界面エネルギーは厚さに対して一定になり、転位を含んでいるモデルでは、厚さに対して減少する。その計算グラフの交点は¹⁵⁻¹⁶⁾臨界薄膜厚さである。それ以下では、結晶が互いに同じ格子面の数を持っているエピタキシャル成長された薄膜が、低い界面エネルギーを持つ。界面で転位が生じた場合は、臨界薄膜厚さ以上において低い界面エネルギーを持つ。この臨界薄膜厚さの値は4単結晶の格子定数（モノレーヤー）である。この値は温度に対して少し減少する。

2.4. 界面原子構造の制御

(Geometric control of epitaxial interfaces)

上記に示した例からの結論は、エピタキシャル成長された結晶界面ではミスマッチ転移が存在するの可能性がある。ミスマッチ転移が形成する原因、a) 界面で面する格子の格子定数の変化は大きい、b) 格子の熱膨張率が違う、c) 薄膜が曲がる可能性がある、d) 転移が薄膜の表面から形成、あわせて4つの原因がある。他の実験的な観察の経験から、ミスマッチ応力を補償するにより転移の数をもっとも多い¹⁸⁻²¹⁾ので、この転移は界面を出発し、薄膜に動き、薄膜の良い電子特性を破壊する。したがって、転移を抑圧するためにたくさんの動力が必要である。

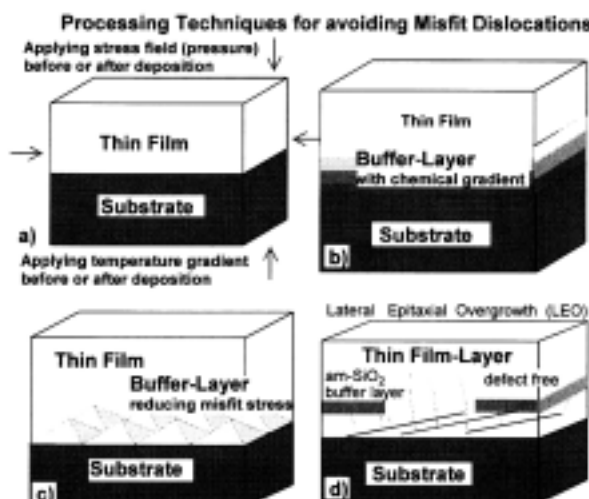


Fig. 4 Avoiding misfit dislocation in thin film substrates for electronic devices

a) Remove the interface stress by applying pressure or a temperature gradient parallel or perpendicular to the substrate, b) In Functional Gradient Materials (FGM) a chemical gradient reduces the misfit stress, c) Artificial facets processed by nano-technology lead to a smooth stress gradient near the interface, d) Amorphous buffer layers (e.g. amorphous Silica) stop the spreading of threading dislocations from the interface into the thin film.

そのために今まで、たくさんの処理方法が考えられた。図 (Fig. 4) で主な4つの方法をまとめる。もし基盤や薄膜が、成長の前、成形中、あるいは後で応力を応用すれば、転移の数は減少する可能性がある。特に、成形前の基盤平面に起こる引っ張り力は、転移形成を抑圧に導く。もし冷却の時に、基盤の頂角方位に起こる圧力を応用すれば、熱膨張の相違を減少し、転移の数も減少することができる。成形後の加熱処理は、界面で行う応力も減少する。他の加工方法では、二つの面する結晶の間に緩衝層、バッファ層を挿入することである。良い結果のため緩衝層の格子定数は、それぞれの格子面距離の間に位置することである。緩衝層のアイデアをもっと詳しく考えながら、固溶体の合金が成り立つセラミックス結晶の格子定数は調整することができる。この現象は、原子のイオン半径は固溶体の格子定数を変えることに基づいている²⁰⁾。

緩衝層のアイデアは、異なる組成を持つたくさんの緩衝層が重なっている傾斜機能材料 (functional gradient material FGM, Fig. 4b) でもっと広がった。これらの層は、溶射法で組成を変えることによって、あるいはそれぞれの前に作成された異なった層が重なる焼結で、二つの作成方法がある。この傾斜機能材料は、界面での応力は少ないです。界面形が傾斜を持つ、錐体形を作る他の緩衝層のアイデア (Fig. 4c) では、普通の界面での界面の平行に行うミスマッチ応力は、傾斜形の層で別の方位に変わり、界面で行う応力は減少し、転移の可能性も減少する。自然に成長した界面でも、この傾斜形を観察した。進歩した加工方法では、例えば MBE 方法を使えば、この原子レベルで必要とされる錐体形を作ることは可能である。最後の概念 (Fig. 4d) では、転移を成長したのに、転移移動を止めることである。この「側エピタキシャル上成長」(lateral epitaxial overgrowth LEO²¹⁾) と呼ばれる方法では、薄い薄膜の上に薄い無定形の Si 層が成長した。この緩衝層は転移を止める。ナノメートルサイズの穴を持つので、続く薄膜の成長はまだエピタキシャル状態で行う。もしこの方法が2回使われれば、この薄膜は無転移の状態である。

3. ナノ結晶の材料 (Nano-size Material)

3.1. ナノ材料の主な考え

(Main idea of Nanocrystals)

セラミックス加工は、工学と物理的な現象を理解することの2つの主要局面を持っている。加工というのは、原料の粉末を混ぜることによって、新しい材料を作り、そしてこの粉末の新しい処理を試みることである⁶⁾。新しい効果が発見されるので、最近研究において、ナノサイズ粉末がよりいっそう重要になった。ナノ結晶、ナノ材料という表現は、特別な多結晶を意味する。この粒子の大きさは10nm以下である。この材料は粒界付近にある原子と結晶の中にある原子の数がほぼ同じである。

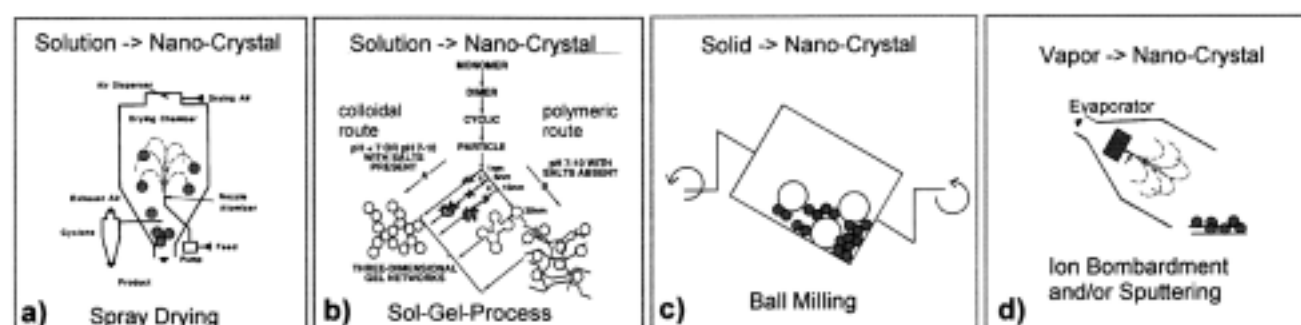


Fig. 5 Most important Processing Techniques for Nano-Ceramics-Materials

粒界の中にある原子のお互いの結合は結晶にある原子に比べてあまり強くないので、普通このナノ材料は多結晶材料に比べて他の特性を持つ²²⁻²³⁾。

多結晶材料に比べて、ナノ結晶材料は4つの主な特有の相違がある。粒界付近での原子の体積分率は50%以上に増加する。小さい半径の粒子は構造単位を不安定にして、そして粒界付近はより広くなる。粉末の場合では、ナノ粒子での格子定数が増加する²⁴⁾。表面緩和のように原子の構造的な緩和は、粒子全体の原子に起こる²⁵⁾。

ナノ結晶材料の物理的な特性は、多結晶材料に比べて異なっている。普通の加工方法では単結晶の物理的な特性は、粒子の半径の数値を下げる時に、ある関数で変化する。ある粒子半径の限界、10 ~ 100nm 以下では、物理的な特性は他の関数で変化する。その限界から、粒子の大きさに対して普通の関数効果より異なったナノ・サイズ効果が起こる可能性、あるいは特別な量サイズの効果が起こる可能性がある²⁴⁾。他の応用に対して、ナノサイズの材料は、高い密度、早い拡散、小さい亀裂など、良い特性を持っている。

3.2. ナノ結晶を作製方法

(Processing Methods for Nano-crystals)

ナノ結晶セラミックス材料を作り出す4つの主な方法がある (Fig. 5)。1) スプレードライイング方法では、溶液は真空乾燥器に高気圧で吹き出す。2) ゾールゲルプロセスではナノ粒子が溶液から分離されることによって成長する。一般的に、もしエネルギー利益とエントロピー利益も高くなれば、どんな化学反応でも粒子を生成する可能性が高い。3) ボールミリングプロセスの間には、粒子は細かく粉砕され、そして最終的にナノ結晶になる。4) スパッタリング機構は、蒸発源と粒子をアクセセルのために機械から成り立つ。

今まで量特性の応用ために、物理研究者が作製したナノ粒子は、同じくクラスターと呼ばれる。クラスターはレーザー蒸発器、あるいは従来の熱蒸発器で作られ、貴ガス凝縮方法において金属ガスの原子は貴ガス分子に凝縮されている。貴ガスはAr, He, Xeである。クラスターサイズは対数的な関数による機械でのガスの圧力に依存する。その方法で粒子の大きさは制御される。

スパッタリング方法で作られたナノ粒子を考える。この方法で、粒子の大きさに対して粒子の数はある特別な半径においてピークを示す。この原子数を持つ粒子は安定な粒子である。なぜなら、この粒子の表面は、原子密度が高い(100), (111) 表面の部分から成り立つ可能性が高い。この粒子の原子の数はマジックの数と呼ばれる。理論的な計算が示したその粒子は、正確な電化密度関数により、ただ特別な粒子だけが他の粒子よりいっそう安定している。この構造は陽イオンと陰イオンの電化比率、結晶的な表面の大きさなどにより影響される。

3.3. 機能的な応用のためのナノ粒子

(Nano-cluster for Functional Application)

ナノ結晶では量効果が示す、特に磁気特性は改善された。例えば、面の50nm 幅の大きさにおいてナノサイズの面形が成り立つ材料での電気抵抗を示す。電気抵抗が普通の状態より異なった勾配で急激的に減少する。同じく熱力学の価値、例えばエンタルピーのように、異なる関数を示す。ナノ粒子ではエンタルピーは、急激的な増加を示す。結果として、溶けている温度、融点は低くなる。同じく原子軌道のエネルギーは増加する。この効果は、いわゆる量子点器具で使われる。これらは少数の原子の大きさを持っている半導体装置である。電子装置の応用のために、ナノサイズの材料が将来最も必要になる。

鉄、コバルトのナノ粒子は、従来の材料よりずっと高い保磁力を持っている。原子の双極子は方位を変えることは難しい。しかし、これらの粒子は安定していない。その金属の粒子は酸化物の薄膜で覆われる必要があり、例えば、CoO-層で覆ったCo粒子はよく作製された²⁶⁾。このナノ粒子の磁気特性が変化する。保磁力はナノ粒子で増加する。

3.4. セラミックスのナノ粒子の焼結活動

(Sintering behavior of Ceramic nanoparticles)

焼結の後で、ナノ粒子が特別な微構造を持ち、普通材料より高い粒界の密度を持っている。セラミックスのナノ粒子粉末の場合では焼結は、より速くて、そして従

来の処理に比べてより低い温度において起こる。例えば $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ の焼結行動で、密度は 1050°C において焼結時間に対して増加する。同じ密度を作るために焼結温度は他の他結晶材料より低い。他の例では、 Al_2O_3 へ金属の銀の付加は破壊靱性、強度、熱電動を増やす^{27,28)}。これらの材料は、共同の電子の分極化のために、特別な光学特性を示す。

3.5. 例：スピネルのナノ粒子の熱力学データ

(Example: Thermodynamic data of Spinel particles)

新しい材料を開発する前には、アイデアがだされ、実現可能かどうかコンピュータでシミュレーションをする。コンピュータシミュレーションがますます安価になり、他方実験はよりいっそう高価になりつつある。この方法で、研究をいっそう経済的にすることができ、物理の方程式を理解しやすくなる。

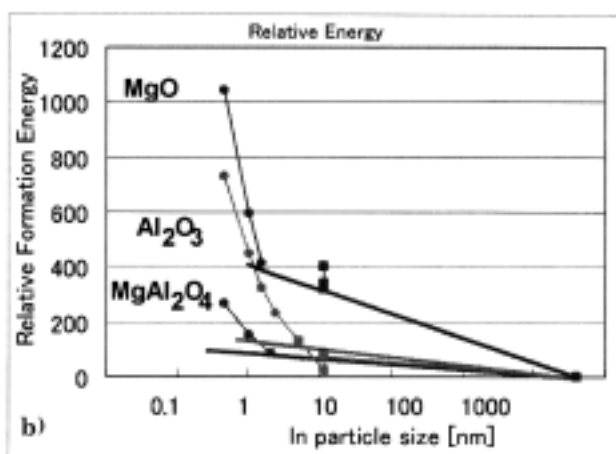
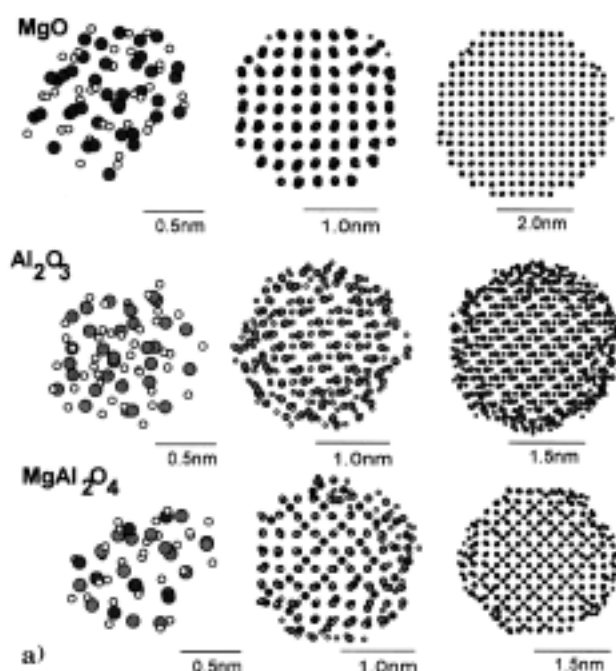


Fig. 6 MD-Simulation of Nano-particles of Magnesia, Alumina, Spinel, a) Surface Relaxations, b) Free Enthalpy as a function of the particle radius

1つの例 (Fig. 6) はナノ粒子において原子の表面緩和である。表面にある原子はそれぞれの格子位置において離れるが、電荷中和の原則を果たすために、表面において配置替える。ナノ粉末での表面緩和は粒子全体に影響を与えることができ、そのうえナノ粒子においては、結晶のような核になり、無定形の殻においては、エネルギー評価は比較的高い。マグネシア、アルミナ、スピネル、合わせて3種類の材料には、粒子の逆半径に対して、計算されたエネルギーがそれぞれ同じぐらい増加する。エネルギー値のそれぞれが、生成エンタルピーの絶対の値から相対的な増加であることを示す。MgOの傾きは緩く、 Al_2O_3 、あるいはスピネルの場合は、傾きは急である (Fig. 6b, ²⁹⁾)。これらの計算結果から、ゾル-ゲルプロセスのための予測は、大きい粒子の場合では、スピネル生成反応が、ナノ粒子では加水分解反応がいっそう有利である。この結果からの結論は、強い原子間イオン結合の場合は、例えばマグネシアは、表面緩和は少ないが、共有結合材料の場合は、表面緩和は多い。異なった傾きが同じく予測され、ナノ材料の場合では相図が正しく直されなければならない。

4. 高分子と水溶液に基づいているソフト加工方法 (Soft ceramics processing)

4.1. レオロジー学 (Rheology)

セラミックス加工は、工学と物理的な現象を理解することの、2つの主な局面を持っている。加工というのは、原料の粉末を混ぜることによって新しい材料を作り、そしてこの粉末の新しい処理を試みることである。セラミックス生成の基本はスラリー液体である (Fig. 7)。それは、原料の混合やセラミック粒子を結合させるための成分、水溶液、イオン、界面活性剤、安定剤、焼結添加物、抑制剤、ポリマー、バインダーなど、さまざまな有機・無機分子を含む液体である。化学的な反応は、固体より液体の反応がもっとも速い速度で行う。

レオロジー学は水溶液においての粒子相互作用の科学である。2つの粒子間の液体が液体固体間の界面エネルギーを低くするので、二つの粒子をお互いに引き張

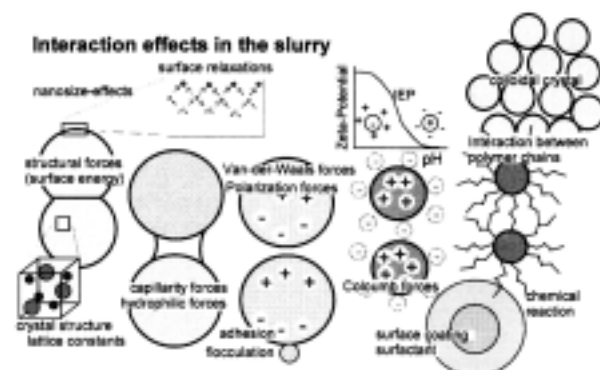


Fig. 7 Interaction effects in the aqueous slurry used for ceramic processing

る毛管力が働く。レオロジー学では、計算のために、分画要素方法が開発された (discrete element method DEM, ²⁹⁾)。この方法の目的は、スラリーで起こる粒子間の相互作用力において、現象的な方式で記述することである。

4.2. 粒子間相好作用

(Particle interactions in the slurry)

最も効率的な強い力が、原子レベルでの相互作用力で粒子の電荷から発生するクーロン力である。分極化効果のために誘発された電荷が起きることがある。スラリーの pH 値は相互作用を調節する。粒子の電荷は酸あるいはアルカリ溶液において同じになる。もし粒子が同じ電荷を持っているなら、それらはお互いを反発させる。もし粒子が違う電荷を持っているなら、それらは結合するが、凝固の現象はあまりいい状態ではない。なぜなら、その後セラミックスを焼結する時に、多孔性の可能性が高い。pH 値の中心の範囲で、粒子は中性の電荷を持ち、引力が起こっている。

等電点 (Iso electric point IEP) と呼ばれる状態では、粒子間に行う電荷の引力と反発力は均衡である。その条件では、粒子はきれいに並び、液体状のゲルから固体のゾルの最密構造の状態に変態する³⁾。この変態は、粒子の分極、材料の軌道励起からの緩和時間、pH 値、溶液組成、温度、時間などに依存する。そのたくさんの加工パラメータによって、材料作製の可能性が多い。そのセラミックス処理の目的は、粒子がコロイド結晶という最密構造の状態に形成されることである。

4.3. ソル・ゲル加工 (Sol-Gel-Process)

コロイドは、非常に小さな粒子 (1..1000nm) を含んだ懸濁液を意味する。その場合は重力の力は無視し、粒子の相互作用力は、ファンデルワールス力あるいは表面電荷から行なう力によって支配される。分散された相の粘性は、それがブラウン運動を示すほど十分小さい。それは、ナノ粒子が重力から独立している任意運動を意味する。異なった小さい粒子タイプが、異なった媒体で区別されることができる。ゾルは液体で固体粒子のコロイド懸濁液である。

ファインセラミックスを作り出すゾルゲルプロセスでこれらのゾルは、接着の添加物を含んでいる溶液と一緒に使われる。いわゆる前駆体、あるいは化合物の調整のために出発化合物が、種々の配位子、側鎖によって取り巻かれている金属あるいは金属相から成り立つ。配位子は反応性結合を持っている通常有機的な分子、モノマー、あるいは高分子である。高分子前駆体は2つの機能を持っている。最初に、セラミックス粒子を、任意の凝固作用を妨げるためにある距離に置いておく。次の合併のステップで、弱く結合ををかけている高分子ネットワークを形成するはずであり、そしてそれは粒子をお互いに結び付ける。

ゾルゲル・プロセスでは2つの異なった処理方法を識別することができ、それはポリマー・ルート、コロイド・ルートと呼ばれる。高分子のルートでは、長い分子の縮合の時は個体の生成に基づいている。分子の大きいネットワークが形成され、セラミックス粒子はその中に横たわる。密集しているネットワークから最終的に焼結された成形体に存在し、空気の大きさは小さい。コロイド・ルートで無機物の塩の分子が使われ、より短いポリマーの鎖で接合している。

4.4. 例: 水系窒化アルミニウムスラリーを用いた低温 鋳込み成形 (Example: Aqueous AlN slurry for slip casting)

現在、環境にやさしい加工のために、2つの主な研究構想がある。他の溶剤の代わりに水溶液を使用する。低い温度において焼結加工をする。これは、より経済的なプロセスとエネルギーの節減を導く。セラミックス処理の応用ために、有機分子は反応的な原子を含んでいる。例えばセバシン酸が窒化アルミニウムを作成するために応用することができた (Fig. 8, ³⁰⁾)。窒化アルミニウムは高い熱伝導率を持つ物質で、しかもシリコンと近い熱膨張係数を持つことから、新しい基板材料として注目されてきた。しかし、窒化アルミニウムは水と反応しやすいため、一般に有機溶媒を用いた成形プロセスで作製される。しかし環境とコストに対する配慮から水系スラリーによる成形法が求められている。そのために、カルボン酸により AlN を水から守り、さらにプロセスの低温化により加水分解反応を抑えることができる。

表面処理を施した AlN を用いて水系スラリー調整条件を検討し、鋳込み成形法の確立を目的とする。さらに焼結も検討し、焼結助剤の表面処理の有無が焼結体の微構造と特性に及ぼす影響を観察した³⁰⁾。AlN の場合は、水に反応して加水分解が起こる。加水分解では、水分子を付け加え、窒素原子からヒドロキシオンに代わる。加水分解を抑制するために、AlN は有機的な分子に結合

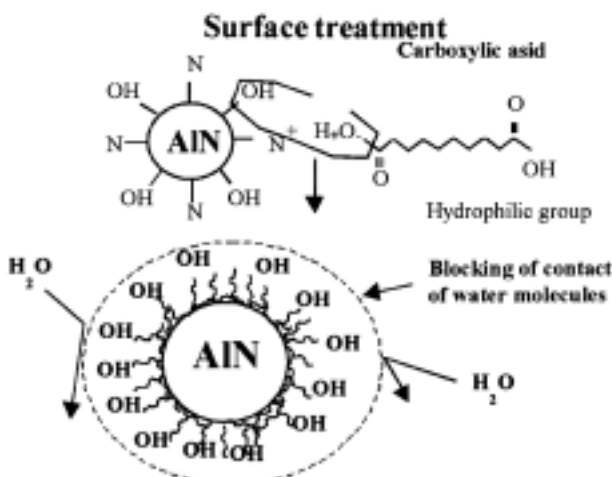


Fig. 8 Aqueous processing of AlN by Surface treatment with Sebacic acid³⁰⁾

される。この分子はアルコキシドに属する。それを前駆体としてよく用いる。AINの溶解の間にアンモニウムが放出される。そのためスラリーのpH値は増加する。抑制剤を使うとより低い温度で加水分解を抑制することができる。処理の後のステップにおいて、反対の反応、凝縮が起こり、ヒドロキシル基であった水素が、水に反応して、そして2つ粒子を結合する。

一般的に加水分解された前駆体は凝縮反応で連結して、モノマーと呼ばれる大きい分子になることができる。もしこの反応が継続するなら、よりさらに大きい分子を形成することができる。このプロセスは重合と呼ばれ、その結果は高分子である。非常に大きい分子に導かれ高分子も巨大分子と呼ばれる。直鎖ポリマーがゾールと呼ばれ、お互いに結合して大きくなることことができる。あるポリマーは、主な鎖と側面鎖から成り立つ。主な鎖の順番はもっと良い特性を得ることに對して有用であり、重合体は硬くなる。しかしながら、側面鎖での順番が、重合体の堅さの要因であろう。それらは硬くなりすぎて、破壊する可能性がある。そして、そのことは最適な特性のために有用ではない。

4.5. 例：セラミックス基板の有機複合材料

(Example: Metal-Organic Compounds on Ceramic substrate)

重合体分子とセラミックスの間の界面は、対称が低く、有機分子が回転する可能性がある。例 (Fig. 9) では、ZnO 基盤の (001) 表面上において有機金属、フタロシアニン (Phthalocyanine Metals PcM) のマクロ分子が結合された。金属アルコキシドは金属有機化合物のグループの一つである。その分子では、有機配位子は金属あるいは金属的な原子と結合される³¹⁾。このPcM分子は、中心に1つの金属の原子があり、窒素原子とそれぞれ4つのベンゾール・リングに囲まれている。これらの高分子では、電気電動と可視光による吸収線の励起、二つの利点があるので、この材

料の応用は、例えばレーザー光線プリンターで、そして最近、進歩した太陽電池の染料で重要になった³²⁻³³⁾。この目的のために PcM 高分子は酸化亜鉛基盤に結合し、光線で励起した電子は、界面で高分子から酸化亜鉛に動き、そして電圧によって取り去ることができる。

酸化亜鉛の基板上では、界面と高分子の間の方位関係による4つの可能性があり (Fig. 9b-e)、特に、表面に對して高分子の頂点、角、小さい側面、あるいは大きい側面は Zn 原子に結合する。それぞれのケースの区別は、PcM 高分子のそれぞれの角に反応的な分子グループ、例えば亜硫酸イオン SO_4^{2-} 、と結び付くことである。この結合助剤の分率によるそれぞれのケースの分子複合を作成することができる。これらの基盤準備、高分子の区別、評価は、まだ研究中であるが、この複合材料の作成は成功であった。PcM 高分子が、単結晶基盤上に自己集合した薄膜で成長する。その基盤上に PcM 高分子が、単結晶を作成することもできた³³⁾。

4.6. 高分子の自己組織化の例：Si 基盤上の TiO_2 薄膜

(Self-Organization of polymer molecules, Example: TiO_2 Film on Si substrate)

有機・生物の高分子の自己組織化は、分子の鎖を整理することを意味する。この現象は、例えば柔らかいファンデルワールス力で行なわれ、自己集合された単分子層 (self-assembled mono-layers SAM, ³⁴⁻³⁶⁾) を作りだすために使われる。その SAM の表現は、分子レベルで行う力によって高分子の鎖の整理と成長を意味する。これらの有機的な分子は2つの機能を持っている：第1) テンプレート、型板として基盤では、さらに他の有機・無機分子を結合する。この型板は平らな基盤の上に、あるいは丸い粒子の場合は、粒子間の距離を保持するためにその粒子表面上に存在する。第2) 有機分子は、直接、前駆体のために使われる。その場合は、加熱時に有機材料は酸化され、炭酸原子鎖はなくなり、無機セラミックスに変化する。

その自己組織化でのセラミックス作成の例は、図 (Fig. 10, ³⁴⁻³⁶⁾) で示される。第1段階は有機体の単分子層の析出である。Si(100) 基盤はトルエン無水溶液の中に液浸しながら、octadecyltrichlorosilane OTS という有機分子は、Si(100) 基盤上に成長する。窒素気体で加水反応が起こり、Si-原子が基盤上に結合される。基盤上に成長した自己組織薄膜はメチル、octadecyl-, あるいは phenyl- 分子から成り立つ。この有機体・無機複合材料は次に第2段階で UV の光で照射され、2時間後に照射された地域では、Si-OH 結合を形成する反応を行なうが、照射されない地域では変化していない。つまりメチル、octadecyl-, あるいは phenyl- 分子はそのまま変化しない。この構造化の加工は、1 μm よりももっとも細かい分解能の限界まで行なうことができる³⁴⁻³⁶⁾。第3段階ではセラミックス前駆体、例えば Titanium-dichloride-di-ethoxide, TDD の析出である。1つの水分

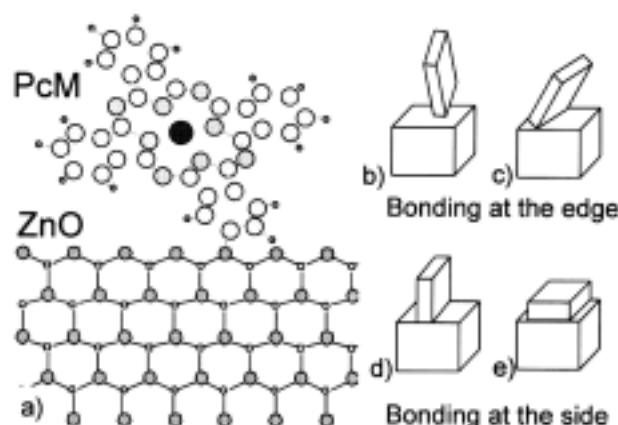


Fig. 9 PcM-ZnO interface, a) atomic model, b-e) structural models with increasing degree of bonding between the macromolecule and the inorganic surface

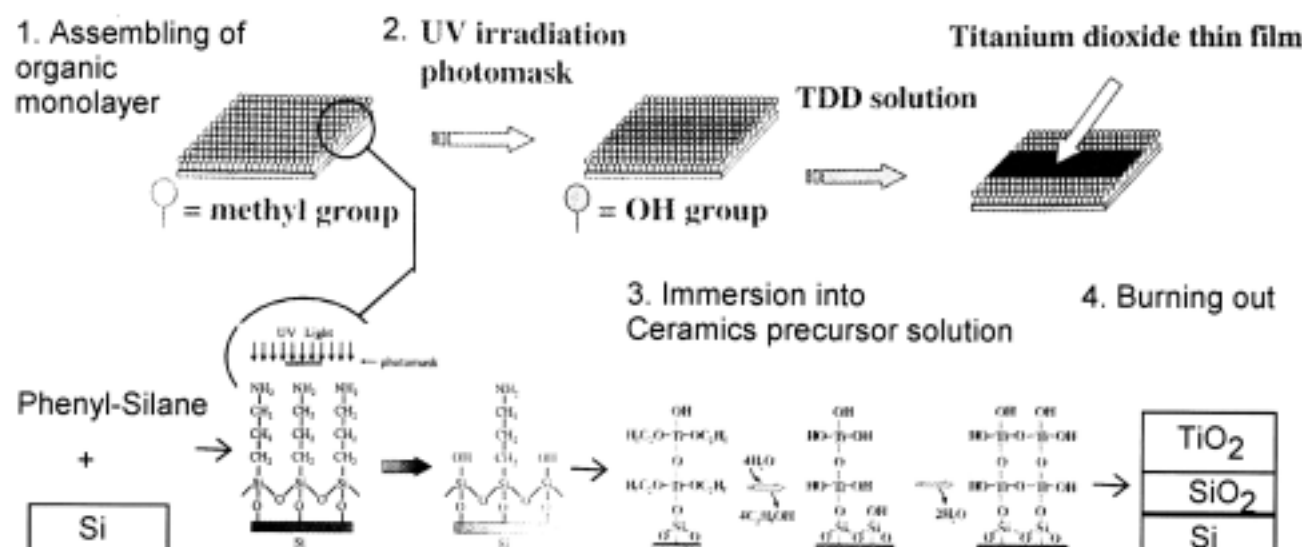


Fig. 10 Scheme for production of structured ceramic layers by using Self-Assembling Monolayers of organic substances on Si-Substrates³⁴⁻³⁶⁾

子を放ちながら、 $(\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})_2)$ 有機無機高分子を生成し基板上に成長する。温度 120°C で、溶液を取り出し、チタン分子と基板上的 Si 高分子の間に化学吸着をし、結合を強くする。第 4 段階では温度 200°C で燃焼し、高分子を排出して有機分子はなくなり、無機セラミックスが残留する。この加工方法で、Si 基板上に $1\mu\text{m}$ 以下非常に細かいパターンを持つ酸化チタンなどのセラミックス薄膜を成長させることができる。

5. まとめ (Summary)

この論文は、新しい材料のデザインと開発についての加工方法の概念を示した。先端材料とは、特別な応用のために、特別な特性を持つ材料を意味する。材料開発について、特別な応用のためにふさわしい材料を開発する傾向が最近でできた。「優秀な材料、インテリジェント材料」の意味は、ある応用のために一番最適な材料を見つけることである。現在まで過去 10 年間の観察技術における急激な展開が原子レベルで起こり、利用可能になった。将来は研究において、加工方法と材料開発に焦点を合わせるようになるだろう。

謝 辞

この論文は 2001 年の名古屋工業大学のセラミックス工学基盤研究センターで行った公開講座と高橋実教授の論議とプロセッシング研究グループのゼミに基づいている。

文献 (References)

- 1) Wolf, D., Yip, S., "Material Interfaces", Chapman&Hall London (1992)
- 2) Sutton, A.P., Balluffi, R.W., "Interfaces in Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford (1995)
- 3) Horn, R.G., J. Am. Ceram. Soc. **73** [5] 1117-1135 (1990)
- 4) Lewis, J.A., "Colloidal processing of Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. **83** 2341-59 (2000)
- 5) Ring, T. A., "Fundamentals of Ceramics Processing and Synthesis", Academic Press, San Diego 1996
- 6) Niihara, K., Journal Cer. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi) **99** 974-982 (1991)
- 7) Ikuhara, Y., Journal Cer. Soc. Japan **109** 110-120 (2001)
- 8) Wunderlich, W., Phys. stat. sol. (a) **170** 99-111 (1998)
- 9) Tanaka, I., "Intergranular Glassy Films in Ceramics", Journal Cer. Soc. Japan **109** 127-134 (2001)
- 10) Backhaus-Ricoult, M., Hagege, S., Peyrot, A., Moreau, P., J. Am. Ceram. Soc. **77** 423-430 (1994)
- 11) Backhaus-Ricoult, M., Peyrot-Chabrol, A., Phil. Mag. A **73** 973-979 (1996)
- 12) Schmalzried, H., Backhaus-Ricoult, M., Progress in Solid State Chem. **22** 1-57 (1993)
- 13) Hu, W., Wunderlich, W., Gottstein, G., Acta. metall. mater., **44** 2383-2396 (1996)
- 14) Shibata, N., Okubo, S., Saito, Y., Wunderlich, W., Ikuhara, Y., Proc. 7th Int. Conf. on Nitride Semiconductors ISCN'1997 Tokushima, ed by. Isamu Akasaki et al., Jpn. Soc. Appl. Phys. 374-375 (1997)

- 15) Wunderlich, W., Fujimoto, M., Ohsato, H., *Thin Solid Films* **375** 9-14 (2000)
- 16) Wunderlich, W., Fujimoto, M., Ohsato, H., *Material Science Engineering, A* **309** 148-151 (2001)
- 17) Ohsato, H., Kato, T., Koketsu, S., Saxena, R.D., Okuda, T., *J. Cryst. Growth* **189/190** 202 (1998)
- 18) Wunderlich, W., Kato, T., Ohsato, H., Takashi Okuda, *IUMRS Conference Beijing* (1999)
- 19) Wunderlich, W., Kremser, T., Frommeyer, G., *Acta Metall. Mater.*, **41** 1791-1799 (1993)
- 20) Ohsato, H., Sugino, J., Komura, A., Nishigaki, S., Okuda, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5625-5628 (1999)
- 21) M. Razeghi, "MOCVD technology and its application", in: Ed. T.S. Moors, "Handbook on semiconductors", Vol.3, Elsevier Publ., 183 (1994)
- 22) Wunderlich, W., Ishida, Y., Maurer, R., *Scripta Met.*, **24** 403-408 (1990)
- 23) Pixius, K., Wunderlich, W., Schilz, J., Amend, W., Meyer, H.J., *Scripta Met. Mat.* **33** 407-413 (1995)
- 24) Tsunekawa, S., Ito, S., Mori, T., Ishikawa, K., Li, K., Kawazoe, Y., *Phys. Review B* **62** 3065-70 (2000)
- 25) Wunderlich, W., 高橋実, 日本セラミックス協会 2001 年度秋季シンポジウム 3K04 273 (2000)
- 26) Peng, D.J., Sumiyama, K., Yamamuro, S., Hihara, T., Konno, T.J., *Appl. Phys. Letters*, **74** 76-78 (1999)
- 27) Liu D.M., Tuan W.H., *Acta mater.* **44** (1996) 813-818
- 28) Prevel B., Lerme J., Gaudy M., Cottain E., Perez A., *Scripta mater.* **44** (2001) 1235-8
- 29) Hong, C.W., *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 2517-24 (1997)
- 30) 片岡裕樹, Chang, S., 大矢正代, 高橋実, 日本セラミックス協会 2000 年度秋季シンポジウム 2F09 148
- 31) Engel, M.K., "Single-Crystal and Solid State Molecular Structures of Phthalocyanine Complexes", Report. Kawamura Institute of Chemical Research, Sakurashi Chiba-ken 11-54 (1997)
- 32) Yoshida, T., Tochimoto, M., Schlettwein, D., Woehrle, D., Sugiura, T., Minoura, H., *Chemistry of Materials*, **11** 2657-2667 (1999)
- 33) Schlettwein, D., Tada, H., Mashiko, S., *Langmuir* **16** 2872-2881 (2000)
- 34) Zhu P.X., Masuda Y., Koumoto K., *Journ. Colloid Interface Science*, Vol. 243 [11] (2001) 31-36
- 35) Masuda Y., Sugiyama T., Lin H., Seo W.S., Koumoto K., *Thin Solid Films* **382** (2001) 153-157
- 36) Masuda Y., Seo W.S., Koumoto K., *Thin Solid Films* **382** (2001) 183-189