どこまで界面を制御できるか

界面の評価と制御—セラミックス—

桑 原 誠

九州工業大学自然科学科 〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

(1985年5月14日 受理)

Evaluation and Control of the Interfaces in Ceramics

Makoto KUWABARA

Kyushu Institute of Technology,
1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu 804

(Received May 14, 1985)

The importance of evaluation and control of the interfaces in ceramics to produce ceramic materials with high performance electronic functions attributed to the grain boundary properties is reviewed. Ceramic interfaces, which here mean grain boundaries, play a decisive role in determining the electronic properties in ceramic materials. A double Schottky-type barrier and an SIS-type barrier, which are likely to form at grain boundaries in semiconducting ceramics, are used to demonstrate how the grain boundary resistivity and capacitance are formulated using parameters such as the height and width of the potential barriers and densities of the donor states and the surface acceptor states. In this review, grain boundary properties in ZnO varistors, semiconducting barium titanate PTCR thermistors and barrier layer capacitors are taken as appropriate ones, with which the relationship between the type of energy band structures and associated grain boundary properties are examined.

1. はじめに

セラミックスにおける諸物性は構成粒子内 (bulk) の単結晶的性質のみではなく、その粒界や粒子の空間的配置等に関する、いわゆる“組織”に大きく依存する。アルミナ (Al_2O_3) 等の単一組成セラミックスにおいても、そのセラミックスとしての諸物性は少なくとも粒内と粒界物性が合成されたものとなっている。セラミックスにおける物性は電磁氣的物性を始め、機械的、光学的 (透光性セラミックスの場合)、熱的物性その他、ほとんどのものが粒界の影響を強く受けるが、ここでは更にその顕著なものとして電子物性を取り上げ、粒界電子物性の形態の評価とその制御について解説する。

2. セラミックスにおける組織と電気的等価回路

従来の概念におけるセラミックスの構造、組織は構成

粒子の粒径、形状の不均一、不純物の混入等による組成の不均質、意図しない空隙や粒界2次相の存在等により、非常に複雑なものであり、再現性のないもののように考えられてきたが、近年のセラミックス製造技術は格段に飛躍し、その純度、組織が十分に制御されたセラミックスが製造されるようになってきた。それらをいわゆる“ファインセラミックス”と呼んでいるが、そのようなファインセラミックスは、本来単純な組織をとっており、その組織の概念図を Fig. 1(a) に示す。

セラミックスの電子物性を理解するには、電気的等価回路 (以下、等価回路) を用いるのが好都合である。等価回路としては、第1近似として同図(b) に示したように書くことができる。ここで、 R_b , C_b は粒内の抵抗と容量を、 R_{gb} , C_{gb} は粒界の抵抗と容量を表わす。粒子の表面層の物性は粒内や粒界のそれとは一般に異っており、本来別に考えるべきところであるが、ここでは簡単のために粒界物性に含めてある。

Fig. 1 (a) A schematic microstructure and (b) an equivalent circuit for a ceramic material.

ここで、一般に等価回路は必ずしも物質の組織と対応した電気的特性を示すとは限らないことに注意しなければならない。セラミックス内で異なる電気的定数をもつ部分が存在すれば、等価回路的に抵抗と容量の並列結合回路ユニット（以下、回路ユニット）の数が2つあるいはそれ以上結合したものとして表わされることになるが、このとき各回路ユニットの R と C の積として与えられる定数 $\tau (=RC)$ (s) を時定数（又は緩和定数）と呼ぶ。例えば、Fig. 1(b) の等価回路では、 $\tau_b = R_b C_b$ 、 $\tau_{gb} = R_{gb} C_{gb}$ がそれぞれ粒内及び粒界の時定数を与える。この時定数 τ はそれぞれの相の電気的特性を測定上分離する上で非常に重要な意味をもっている。即ち、 τ_b と τ_{gb} が大きく異なると、電気的測定上粒内と粒界の特性は明確に分離されて求まるが、それらがほぼ同じ値をとるとそれらの特性は分離されず、単一相的特性として

求まる。等価回路による解析にとって最も簡便な方法は、複素インピーダンスの Cole-Cole プロットを行うことである^{1,2)}。これにより、個々の相の τ が大きく異なっている場合はそれぞれの相の R 及び C を分離して求めることが可能となる³⁾。

3. 粒界のエネルギーバンドモデル

セラミックスにおける界面は粒界である、それが問題となるのは粒界の物性が全体の物性を決定している場合である。セラミックスの電子物性における界面の評価と制御は、その粒界物性を粒界のエネルギーバンドモデルを用いて理解し、それを基にその粒界物性を制御することに等しい。そこでまず、粒界の抵抗と容量がエネルギーバンド図から具体的にどのように表わされるのかを知る必要がある。**Fig. 2** に粒界に形成される可能な2種の障壁層に対するエネルギーバンドの模式図を示す。

Fig. 2(a) に示したのは二重ショットキ障壁層（又は拡散障壁層）に対するバンドモデル図である。ここで、 E_c, E_v, E_f, E_d, E_s はそれぞれ伝導帯の下端、価電子帯の上端、フェルミ準位、ドナー準位、および粒界に存在すると考えられる表面準位（アクセプタ準位）である。又、 $e\phi_0, N_d, 2N_s$ はそれぞれ熱平衡状態での粒界障壁層の高さ、ドナー単位密度および粒界でのアクセプタの面密度（片側面密度 $= N_s$ ）を表わす。 b は粒子表面に形成される電子空乏層の厚さで、 N_d は全てイオン化し、 N_s は全て電子を捕獲しているものとして $b = N_s / N_d$ で与えられる。同図(b)には、粒界に高絶縁層が入った状態を示しており、 t は絶縁層の厚さ、 χ は絶縁層と半導体相との間の電子親和力の差を表わす。

4. 粒界の抵抗と容量

Fig. 2 の粒界のバンドモデル図を用いて計算される

Fig. 2 Schematic energy band diagrams for (a) a double Schottky type barrier and (b) a semiconductor-insulator-semiconductor (SIS) type barrier.

Table 1 Various types of Electronic currents in a thin insulating film and their dependences on temperature, electrical field and the film thickness¹⁰⁾

LIMITING MECHANISM	TYPE OF CURRENT	TEMP.	FIELD	THICKNESS*
Space-charge-limited	with traps	$T^{-1}\exp(-A/T)$	E^2	t^{-3}
	without traps	complicated	$E^k, \exp(E)$ and so on	complicated
trap-limited	Frenkel-Pool	$T^2 \exp(-A/T)$	$E \exp(B\sqrt{E})$	$t^{-1} \exp(C/\sqrt{t})$
	tunnelling from traps	0	$E^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right)$	$t^{-2} \exp(-Ct)$
	hopping	$T^{-1} \exp(-A/T)$	E	t^{-1}

* at constant voltage.

A, B and C are constants, and t denotes the thickness of an insulating film.

粒界1枚当りの抵抗 R_{gb} は二重ショットキ障壁層に対しては、印加電圧 V が非常に小さい ($eV \ll kT$) 範囲で近似的に次のように与えられる^{4,5)}。即ち、

$$R_{gb} = \frac{kT}{\sigma_0 e \phi_0} \exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) \frac{b}{S_{gb}} \quad [\text{ohm}] \quad (1)$$

また、容量 C_{gb} は次式で与えられる⁶⁾。

$$C_{gb} = \frac{S_{gb}}{2} \left(\frac{e \epsilon_r \epsilon_0 N_d}{2\phi_0} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S_{gb}}{b} \quad [\text{farad}] \quad (2)$$

ここで、 σ_0 は粒内の導電率、 S_{gb} は粒界の断面積、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は空乏層での相対誘電率を表わす。

一方、Fig. 2(b) の SIS (半導体-絶縁層-半導体) 型障壁層の場合については、絶縁層の厚さ t が $t < \lambda$ (λ : 電子の平均自由行程) であるときは、(a) の型の障壁層と同じものとして取り扱えるが、 $t \gg \lambda$ の場合は、 R_{gb} 及び C_{gb} は、 $R_{gb} = t/\sigma_i S_{gb}$ 、 $1/C_{gb} = 2/C_s + 1/C_i$ で与えられる。ここで、 σ_i 及び C_i は絶縁層の導電率及び容量、 C_s は半導体側の空乏層容量を表わす。これらの R_{gb} 、 C_{gb} あるいは $e\phi_0$ の値はそのセラミックスの組織が単純なものであれば、試料の電流-電圧、容量-周波数、容量-電圧特性の解析から求めることが通常可能である。

また、試料内の粒界障壁が Fig. 2(a), (b) のいずれの型に近いかわかるには、その試料の電流 (I)-電圧 (V) 特性を求めるのが簡便な方法である。(a) の型の障壁層を流れる電流 (拡散電流) は、 $eV/kT \gg 1$ のとき、一般に $I = I_0 \exp(eV/kT)$ で表わされ (I_0 は定数)、(b) の型の場合はその絶縁体層中を流れる電流形式によって異なる。

それゆえ、絶縁体薄膜中を流れる電流の形式を知ることとは粒界物性の評価に不可欠のものである。その電流の温度、電界、膜厚依存性の形態を Table 1 に示す。これらの粒界の抵抗と容量の電圧あるいは周波数依存性等の検討から、その電子構造との関連を解明することができれば、その粒界物性を十分に評価しえたことになる。

5. 粒界物性の評価と制御の実例

粒界の電子物性を応用した機能性電子材料セラミックスの代表例としては、ZnO-Bi₂O₃ 系バリスタ、半導性チタン酸バリウム系 PTCR サーミスタ及び BL コンデンサ材料がある。これらの材料における粒界物性の評価は完全ではないにしても十分に評価され、またその製造においても十分に制御されており、既に極限に近い機能をもつ材料が得られている。

5.1 ZnO 系バリスタ

良好な導電性 ($\sigma \approx 1 \sim 0.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を示す ZnO 半導体セラミックスの粒界に、Bi₂O₃ を主成分とする高絶縁層を介在させた ZnO-Bi₂O₃ 複合焼結体は、その電流-電圧 (I - V) 特性において非常に大きな非直線性 (バリスタ特性) を示すことが見出され、避雷器等のサージ・アブソーバとして広く用いられている。その I - V 特性は通常、

$$I = (V/C)^\alpha \quad (3)$$

の式を用いて表わされる。ここで、 C はバリスタ電圧、 α は非線形指数と呼ばれる定数であるが、 α は電流値と共に大きく変化する。

バリスタとしては大きな α 値をもつものが優れているわけであるが、典型的なバリスタの組成とその I - V 特性及びその α 値の電流依存性の例を Fig. 3 に示す。バリスタ機構が完全に解明されない限り、 α の極限値は不明であるが、現在では既に α が 60~80 のものまで製造されており⁹⁾、バリスタ特性の限界に近づいていると考えられる。また、Fig. 4 に ZnO 系バリスタの組織の模式図を示し、Table 2 にバリスタ特性を説明するものとして提案されているモデルのいくつかを示す。ここで Fig. 4 における Bi₂O₃ 粒界相が高絶縁体層として、その厚さが厚い場合、バンドモデルは Fig. 2(b) のようになり、Table 2 の障壁層モデルでは Intergranular

Table 2 Typical Barrier Models for ZnO Varistors⁷⁾

MODEL	ENERGY BAND MODEL	CONSISTENT PHENOMENA
intergranular barrier	SCLC, tunnelling	SCLC: effect of additives, α , tunnelling: V-I curve
double Schottky barrier	tunnelling	α , V-I curve, dielectric properties
Schottky barrier-intergranular barrier-Schottky barrier	tunnelling	α , V-I curve, dielectric properties, transient conduction, degradation

Fig. 3 A typical I-V characteristic in ZnO varistors and its current dependence of the non-linear exponent α (inset)⁸⁾.

Fig. 4 A schematic microstructure for ZnO varistors.

Barrier 型となり、その厚さが非常に薄い、ほとんど無い場合 (Bi_2O_3 は 3 粒子境界点に存在する) は Fig. 2 (a) のようなバンドモデルが考えられ、Table 2 では第 2, 第 3 番目に示したモデルが対応する。現在、バリスタのモデルとしては後者の方が実験事実上妥当と考えら

れている。

5.2 半導性チタン酸バリウム系 PTCR サーミスタ

ペロブスカイト型化合物の代表である BaTiO_3 は約 120°C (キュリー点) 以下で強誘電性を示す強誘電体であり、純粋なものは室温で 10^{12} ohm cm 程度の抵抗率を示す絶縁体でもある。これに微量 (0.1~0.2 at %) の希土類元素や Sb, Bi, Nb, Ta 等の元素を Ba あるいは Ti 位置に添加すると、 BaTiO_3 は容易に半導体化され、室温で $10 \sim 10^2 \text{ ohm cm}$ 程度の抵抗率を示すようになる。セラミックスの場合は、またそのキュリー点以上で大きな正の抵抗温度係数 (PTCR) を示すものが得られる。Fig. 5 に半導性 BaTiO_3 セラミックスに見られる PTCR 特性の典型例を示す。図には Sr あるいは Pb を添加し、そのキュリー点を低温側あるいは高温側へ移動したものの PTCR 特性も同時に示してある。

この PTCR 効果は粒子内特性に起因するものではなく、粒界特性に起因するものであることが半明しており、その機構は基本的に Heywang¹²⁾ による粒界障壁

Fig. 5 The PTCT characteristics observed in porous semiconducting barium titanate ceramics with various Curie points¹¹⁾.

層モデルによって理解されることが認められている。その境界障壁層のバンドモデルは Fig. 2(a) のそれと基本的に同じものである。障壁の高さ $e\phi_0$ は、

$$e\phi_0 = \frac{e^2 N_{ab}^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{e^2 N_s^2}{2\epsilon_r \epsilon_0 N_d} \quad (4)$$

で与えられ、粒界層の誘電率 ϵ_r がキュリー点以上で Curie-Weiss 則に従い急激に減少することから、 $e\phi_0$ は急激に上昇し、それにより PTCT 効果が現われるとするものである。キュリー点以下での低い抵抗率は自発分極の存在下での大振幅誘電率の上昇によって説明されている¹³⁾。実際 Fig. 5 に見られるような非常に大きな PTCT 効果を示す多孔質半導性チタン酸バリウムセラミックスにおける PTCT 特性は、Heywang の理論を用いてほぼ完全に説明されることが示された¹⁴⁾。そこでは N_s の本性及び濃度、更に $e\phi_0$ の大きさが温度の変化に対して定量的に決定されている。PTCT 効果の大きさについては、ほぼ 10 桁程度の大きさの抵抗率上昇が限界と考えられているが、既に 9 桁に近い特性が得られており、PTCT 特性についてもほぼ限界に近いものが得られていると言える。

5.3 BL コンデンサ

回路の小型化に伴い、小型容量のコンデンサが要求されている。コンデンサの電気容量 C は

Fig. 6 SEM microstructure observed in a SrTiO₃ base barrier layer (BL) capacitor¹⁵⁾.

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (5)$$

で与えられ、これを大きくするには ϵ_r の大きな材料を開発するか、形状因子 S/d を大きくとるかのいずれかである。 S と d はコンデンサの電極面積と電極間距離であり、後者の方法により C を大きくする方法が積層チップコンデンサのアイデアである。一方、セラミックスの組織を使って、見掛け上の ϵ_r を大きくしたものが BL コンデンサのアイデアである。例えば、 d/n の厚みのコンデンサを n 枚重ねて厚さ d とした（電極面積は nS となる）積層コンデンサの場合、その容量は $C = \epsilon_r \epsilon_0 (S/(d/n)) \times n = n^2 \epsilon_r \epsilon_0 (S/d)$ となり、BL コンデンサの場合は近似的に $C = \epsilon_r \epsilon_0 (S/t)(r/d) = \epsilon_r \epsilon_0 (r/t)(S/d)$ とすることができる（ r は平均粒径）。これより、それぞれの見掛け上の誘電率は、前者の場合 $n^2 \epsilon_r$ 、後者の場合 $\epsilon_r r/t$ となる（(6)式参照）。

BL コンデンサ材料のセラミックスの SEM 組織像を Fig. 6 に示す。この組織は模式的には ZnO 系バリスタのそれと同じものである。即ち、SrTiO₃ 系 BL コンデンサを例にとれば、ZnO 系バリスタにおける ZnO 半導体粒子と粒界の Bi₂O₃ 絶縁層は、BL コンデンサにおける SrTiO₃ 半導体粒子及び PbO-Bi₂O₃ 系粒界絶縁層に対応している。それ故、ZnO 系バリスタも BL コンデンサ的機能を持つと考えられるが、実際には材料本体の誘電率が小さいことと、粒界絶縁層中のアクセプタ準位に起因する誘電損等の問題があり、そのままではコンデンサ材料としては用いられない。

Fig. 6 に示した組織の模式図と等価回路から、粒内の抵抗率 ρ_b を非常に小さくすることができれば、粒内の容量性 ϵ_b は無視され、見掛けの誘電率 ϵ_r' は ϵ_{rgb} （粒界の誘電率）と粒径 r 及び粒界厚み t を用いて、

$$\epsilon_r' = \epsilon_{rgb} \frac{r}{t} \quad (6)$$

で表わされるようになる。実際、SrTiO₃ 系 BL コンデンサの場合、 $\rho_b \approx 0.5 \sim 2 \text{ ohm cm}$ 、 $\rho_{gb} > 10^{10} \sim 10^{11} \text{ ohm}$

cm, $\epsilon_{rgb} \approx 300$, $r \approx 20 \sim 50 \mu\text{m}$, $t \approx 0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ として, $\epsilon_r' \approx 20000 \sim 60000$ 程度のものが得られている¹⁵⁾。

BL コンデンサにおける粒界の評価と制御の成否は, 得られるその材料の誘電率と誘電損の大きさにより一層明白となる。そこでは, Fig. 2(b)に示した SIS 型構造のエネルギーバンド図において, ①介在する絶縁層はできるだけアクセプタ準位を含まない完全に近い絶縁体で, その厚み t は $t > \lambda$ であって, かつできるだけ薄いこと。②絶縁層と半導体の間の界面では, できるだけシャープな組成の変化 (即ち, 組成の不連続的变化) を示し, 半導体側の空乏層の厚さ b ができるだけ小さいこと, の 2 点が要請される。この点で, BL コンデンサ材料の製造は粒界物性及び組織の評価と制御の具体的なテーマとして最適のものと言える。

6. セラミックスにおける粒界の設計と制御

以上の粒界物性を用いた機能性電子材料セラミックスの具体例においても理解されるように, 粒界物性を効果的に用いるにはその粒界の電子構造と物性の関連を十分によく把握しておく必要がある。更にセラミックスにおける粒界物性の評価と制御にはセラミックス特有の組織が与える物性への寄与についても考慮する必要がある。即ち, セラミックスにおける組成及び組織は一般に均一ではなく, 統計的にある分布をとっており, そこから生じる物性は真に統計的なものである。それ故, セラミックス全体としての物性は各部分の物性の単なる相加平均ではなく, その物性のもつ特有の平均操作によって求まる平均値であり, 一般に期待しない方に近い物性が得られることが多い。顕微鏡組織学的に明確な粒界が必ずしも電子構造的には明確な粒界構造を取り得ない場合 (例えば, Fig. 1(b)の等価回路において $R_b \approx R_{gb}$, あるいは $\tau_g \approx \tau_{gb}$ となるようなこと) もあり, 組織と物性の関連については特に電子構造 (エネルギーバンドモデル) についての詳細な考察が要求される。

以上のことから, 機能的に優れた粒界物性をもつセラミックスを製造するには, その物性を発現させるのに最適な粒界の電子構造と組織を設計し, 制御する必要がある。その設計と制御において, 一般に次のような事柄が重要と思われる。

1) 目的とする粒界物性は Fig. 2 の (a), (b) のいずれの型の粒界電子構造から発現するのか。また, そのとき粒界障壁層の厚み及び層中に, 存在すべきアクセプタ準位のエネルギー位置と密度はどの程度であるべきかについての理論的考察を行う。

2) セラミックスにおける粒界の形成法としては, 大別して①粒界に第 2 相を形成するような物質を何も添加

せず, 粒子同士の焼結のみによって Fig. 2(a) の型の粒界を形成する (例, 多孔質 BaTiO₃ PTCR サーマスタ), ②焼結過程で液相を形成し, 冷却過程でそれを粒界相として析出させる (例, ZnO-Bi₂O₃ 系バリスタ), ③一旦焼結したセラミックスの表面に粒界形成物質を塗布し, 2 度目の焼成により, その物質を粒界に拡散させる 2 段焼成法 (例, SrTiO₃ 系 BL コンデンサ), ④微量の粒界形成元素を添加し, 焼結過程では固溶体を形成し, その冷却過程を制御することにより, その特定元素を選択的に拡散析出させる方法 (例, 高誘電率 TiO₂ セラミックス¹⁶⁾) があり, これらの中のどの手法を適用すべきかについて検討を行う。

3) 粒界部における組成の変化は一般に不連続的であることが, 粒界物性の効果的発現に好都合であると考えられる。即ち, 粒界に第 2 相を形成させて粒界絶縁層とする場合, その粒界相物質が粒子本体の物質とできるだけ固溶体を形成しないような系を選択することが重要となる。いずれにしても相図を用いた考察が不可欠である。

これらのことを考慮し, 粒界の設計及び制御を行えば, 更に高機能で多様な粒界物性をもつ電子材料セラミックスが製造されるものと期待される。

文 献

- 岡 小天, 中田 修: “固体誘電体論”, (岩波書店, 1968) p. 179.
- M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez and E. Schouler: “Science and Technology of Zirconia”, ed. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, *Advances in Ceramics* Vol. 3 (Am. Ceram. Soc., 1981) p. 310.
- 桑原 誠: 日工マテリアル, 2, 48 (1984).
- G. H. Jonker: “Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics”, ed. L. M. Levinson, *Advances in Ceramics* Vol. 1 (Am. Ceram. Soc., 1981) p. 155.
- G. T. Mallick, Jr. and P. R. Emtage: *J. Appl. Phys.* **39**, 3088 (1968).
- S. M. Sze: “Physics of Semiconductor Devices”, (Wiley Interscience, New York, 1968) p. 371.
- 菅野卓雄, 小野員正, 垂井康夫: “MOS 効果トランジスタ”, (日刊工業, 1970) p. 255.
- L. M. Levinson and H. R. Philipp: *J. Appl. Phys.* **46**, 1332 (1975).
- 丸山 哲, 津田孝一, 向江和郎, 永沢郁郎: “第 2 回電子材料研究討論会予稿集”, (窯業協会, 1982) p. 33.
- M. Matsuoka: “Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics”, ed. L. M. Levinson, *Advances in Ceramics* Vol. 1 (Am. Ceram. Soc., 1981) p. 310.

- 11) M. Kuwabara and K. Kumamoto: J. Am. Ceram. Soc. **66**, C-214 (1983).
- 12) W. Heywang: J. Am. Ceram. Soc. **47**, 484 (1964).
- 13) G.H. Jonker: Solid State Electron. **7**, 895 (1964).
- 14) M. Kuwabara: Solid State Electron. **27**, 929 (1984).
- 15) R. Wernicke: "Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics", ed. L.M. Levinson, Advances in Ceramics Vol. 1 (Am. Ceram. Soc., 1981) p. 272.
- 16) M.F. Yan and W.W. Rhodes: "Additives and Interfaces in Electronic Ceramics", ed. M.F. Yan and A.H. Heuer, Advances in Ceramics Vol. 7 (Am. Ceram. Soc., 1983) p. 226.