圧電体セラミックスと液体金属との濡れ性と界面

杉 原 淳* 岡 崎 清**

1. はじめに

電子セラミックスである BaTiO_3 や $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ が電子部品において、Ag, Cu, Pb, Ni, Zn, Bi, Sb などの金属と如何に濡れるかは、電極と金属の接合性の観点からも重要な課題である。ところが、上記の電子セラミックスは一般的な電極である Ag あるいは Ag-Pd 合金らによつては濡れない。したがって、実用的には金属あるいは合金にガラスフリットを添加して濡れ性を改善し、電子部品を構成していることが多い。

ガラスと金属の濡れ性については数多くの研究が行われている。例えば、Tomsia らは貴金属とナトリウムガラスについて⁽¹⁾、また Nagesh らはホウケイ酸鉛ガラス⁽²⁾との濡れ性を検討し、熱力学的観点から議論している。さらに、電子部品の基板としてのセラミックスである Al_2O_3 についても多くの研究がなされている。最近龍内らは溶鉄とアルミナとの濡れ性を溶鉄の表面張力と酸素の影響の観点から検討している⁽³⁾。また Klomp らは Pt-AlN 系に対して、Pt-Al 固溶体作成の可能性を熱力学的に議論している⁽⁴⁾。著者らは、高温酸化物超電導体の一つである $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ と Ag との濡れ性について、界面での Ag 酸化物が寄与していることを報告した⁽⁵⁾。また $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (BSCCO) と Ag や Sb などとの濡れ性においては、Sb が BSCCO 中へ若干、拡散していることを見いだした。しかし、Sb が拡散することによって、超電導の臨界温度は特に変化はしなかった⁽⁶⁾。

基板が電子セラミックスの場合の金属との濡れ性についての研究は、まだ少ないのが現状である。杉原らは、強誘電体の一つである BaTiO_3 および半導体コンデンサのセラミックスと Ag, Cu などの電極金属の濡れ性および界面についての実験を行い、表面酸化物の濡れ性への影響、とく

に半導体コンデンサの表面酸素量との濡れ性の関係について報告した⁽⁷⁾。

本研究では、圧電体である $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (以下、PZT) について、各種の電極金属との濡れ性とそれらの界面を、 BaTiO_3 (以下 BT) の場合と比較しながら検討した。この過程で、濡れ性の機構が金属の表面張力および酸化物の生成に結びついていることを解明し、濡れ性の主な要因である界面張力のバランスを液体/固体/気体間における金属の濃度変化と関連づけることができた。

2. 使用した材料と実験方法

PZT 粉末(富士チタン社製)を 196 MPa で成形し、1503 K で 7.2 ks 焼結して、濡れ実験に供した。寸法は直径が約 13 mm、厚さ 0.945 mm のディスク状であり、平均の表面粗さは $0.5 \mu\text{Ra}$ 、焼結密度は理論密度比で約 95% である。また金属は Ag, Cu, Pb, Bi, Sn, Al などを使用した。それらの大きさは 3~4 mm 程度の塊で純度は 4~5 ナインのものである。金属の大きさや形状は、本研究で使用する基板に載せることが出来る範囲の寸法であれば、濡れ性や金属/セラミックスの付着性に影響するものではない。さらにガラスフリットとしては、40 質量% のホウケイ酸鉛ガラスを Ag と混合したものもディスク状にした後、所定の大きさの塊にカットして、セラミックスの上に載せて濡れ実験に供した。

濡れ実験装置は高温界面張力測定装置(東京工業社製)を使用し、ディスク状の PZT の上に金属の塊を載せて、所定の温度まで上げ、各温度ごとの接触角を写真から求めた。雰囲気は真空($(4\sim6) \times 10^{-3} \text{ Pa}$)と Ar ガス(10^5 Pa)である。また、ガラスフリットを添加した Ag については、濡れ実験後に基板の表面の元素分布を走査型電子顕微鏡(SEM-日立製)の線分析および点分析によって調べた。金属とセラミックスの界面における元素の拡散状態については、SEM と電子線マイクロアナライザ(EPMA-島津製)を用いて解析した。

3. 濡れ性の機構

(1) 金属サイドからみた界面反応

セラミックスの表面状態は、濡れ性にとって重要な因子

* 湘南工科大学助教授；材料工学科

** 湘南工科大学教授；材料工学科
Wetting Properties of Piezoelectric Ceramics by Metals and Interfaces; Sunao Sugihara, Kiyoshi Okazaki (Material Science and Ceramic Technology, Shonan Institute of Technology, Fujisawa)
Keywords: wetting property, interface, contact angle, surface tension, oxidation potential, lead zirconate titanate ceramics

1991年9月5日受理

である。例えば表面粗さや表面の酸化物も含めた表面の清浄性、さらにセラミックスの焼結密度などがある。しかし、試料が電子セラミックスの製品としてのグレードのものにおいて、濡れ性を比較するならば、濡れ性はもっと基本的な点である金属およびセラミックスの固有の性質と深く関わっているものと考えられる。その一つが金属の表面張力であり、第二に金属とセラミックスの相互作用、あるいは化学反応性である。

まず、上記の第一と第二の因子から濡れ性を考察する。金属の表面張力⁽⁸⁾を γ 、金属の酸化ポテンシャル⁽⁹⁾を E_m とする。ここで、金属の酸化ポテンシャルは次のように定義される。

ここで、 γ/E_m を濡れ性の一つの目安とする。今回取上げた金属の酸化ポテンシャル(V)を表1にまとめた。図1は横軸に $\gamma/E_m(\text{N/m} \cdot \text{V})$ 、縦軸に金属/PZT系の濡れ実験における接触角をとり、プロットしたものである。また図2は、金属/BT系に関する結果を比較のために示したものである。この結果を見ると、一般に金属の表面張力が大きいほど、セラミックス基板の濡れ性は大きいと言える。しかし、図1, 2から明かなように、Alのように表面張力の大きい金属においても濡れ性が小さいものもある。この傾向は基板がPZT, BTともに同様であった。酸化ポテンシャルが小さい、つまり酸化され易い金属でも γ/E_m が正と負の両方があり、正の金属がPb, Al, Snであり、負の

表1 金属の酸化ポテンシャル。

Ag	-0.80 V	Pb	0.13 V
Cu	-0.34 V	Al	1.66 V
Bi	-0.23 V	Sn	0.14 V

図1 金属の(表面張力/酸化ポテンシャル)比に対する、真空中における金属/Pb($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$)系の接触角の変化。雰囲気。○：真空，◐：Ar。

図2 金属の(表面張力/酸化ポテンシャル)比に対する、真空中における金属/ BaTiO_3 系の接触角の変化。

ものがAg, Cu, Biである。ここで金属の酸化物生成自由エネルギー変化⁽⁸⁾を例えば1170 Kで比較すると、Cu(CuO)は約-105 kJ, Pb(PbO)では、約-209 kJ, Sn(SnO)では、約-293 kJ, Ti(TiO_2)が約-732 kJ, またAl(Al_2O_3)では約-1050 kJである。これらの結果から熱力学的に比較的不安定な酸化物を生成する、AgやCuのような金属が濡れ性は大きいと言える。brazing alloyに酸素親和性の高い金属(Ti, Zrなど)を添加して使用しているのは、これらの金属が酸素のゲッターとして働き、合金の酸化を比較的少なくし、合金の濡れ性を改善するのではないかと考えられる。また、金属の酸化物が一時的に生成されても不安定であると、温度の上昇とともに分解していき、新たな金属の表面が出ることによって、熔融金属は動きやすくなり、濡れる方向へいくと考えられる。図1, 2からBTとPZTのいずれにおいても、接触角に大小の差はあるが、濡れ性にある傾向が見られる。このことは濡れ性が金属の物理的な表面張力だけではなく、金属の化学的な反応性にも関連していることを裏付けるものと考えられる。またこの結果は新谷らがNi/MgO系において述べているように⁽¹⁰⁾、金属と異種材料の接合性の点から見ても金属と基板の間で、一時的に酸化物を生成させて固溶体を成長させることが接合に有効であるということとも結びつく。

本研究において議論する反応性は、濡れ性という点では必ずしも界面での生成物が安定に存在しなければならないというものではない。つまり、界面反応あるいは、熱力学的に不安定な生成物が介在することによって、その瞬間に、界面張力のバランスが決まり、その結果として、濡れ性が決定されることが考えられる。ただ異なる系の濡れ性を評価するのに、接触角は濡れ性の表現として不適当という見解もある。しかし、接触角は同じ系の濡れ現象において

は、今のところ付着の仕事とともに、測定可能な物理量である。熔融金属とセラミックス、またその界面に一時的に存在する生成物によって、界面張力がどのようにして生じるか、またバランスがどう決まるかについては後述する。

(2) 熔融金属とセラミックスとの反応

本節では、熔融金属とセラミックスとの界面での反応に焦点を当て、液体と固体が接していると考え、特に金属のイオン半径にも注目した。これによって濡れ性に関する法則性を見だす糸口になると考える。

金属の酸化ポテンシャル(E_m)と、セラミックスを構成する原子の中のいずれかの原子の酸化ポテンシャル(E)との差(ΔE)が化学反応性に影響すると考えて、熔融金属とセラミックスとの反応について以下に考察する。

セラミックスの中のどの原子を選ぶかは、基本的には構成原子の内、イオン化エネルギーの小さい原子を考えれば良い。例えば、BT では Ba のイオン化エネルギーが 0.835 aJ (5.21 eV), Ti のそれは 1.096 aJ (6.84 eV) である。さらに、ここで両原子の電子配置も見必要がある。Ba の基底項は $^1S_0(6s^2)$ であり、Ti は $^3F_2(3d^24s^2)$ であるので、Ba に電子は取込まれない。一方、Ti は雰囲気によって、 $Ti^{4+} \rightleftharpoons Ti^{3+}$ の変化が可能である。

したがって、BT の場合の酸化ポテンシャルの差は、

$$\Delta E = E_{Ti} - E_m \text{ と定義することができる。}$$

また、セラミックス上の金属が溶融したとき、その反応性は金属イオン半径(R_m)とも関連する。これらのことから、熔融金属/セラミックス系の反応性の指標としてパラメータ P を導入し、次の式で表す。

$$P = \Delta E / R_m = (E_{Ti} - E_m) / R_m \quad (1)$$

この P に対して、BT の場合に各金属ごとの接触角の変化を図 3 に示す。一方、熔融金属/PZT 系について見ると、イオン化エネルギーは Ti, Zr, Pb の順に 1.096, 1.114, 1.189 aJ (6.84, 6.95, 7.42 eV) である。また Ti と Zr の基底項と電子配置は Ti が $^3F_2(3d^24s^2)$ で、Zr が $^3F_2(4d^25s^2)$ である。このことから、金属とセラミックスとの反応性指標 P は式(1)と同様に表される。PZT の場合の各金属ごとの P に対する接触角の変化を図 4 に示す。PZT の方が BT よりもきれいに曲線に載ることから、反応性の影響が顕著に現れていると言える。Bi は Ti と同様に多価性であり、その電子配置は $6s^26p^3$ であることから基板との関係において、5 価も取り易く活性であることが予想される。また一般的に、 P の値が大きいことは界面での反応が大きいことを意味してと考えられるが、このことは必ずしも、界面で安定な金属酸化物が存在することを意味してはいない。つまり、酸化物の中でも容易に分解するものもあり、酸化物によって覆われていた熔融金属は、酸化物が分解することによって基板上へ広がりが易くなる。そのために、固体/気体間界面張力、 $\gamma_{sg} \approx$ 固体/液体間界面張力、 γ_{sl} の力関係を引き起こす。したがって、 Ag_2O や CuO の

図 3 金属/BaTiO₃ 系における、(Ti と金属の酸化ポテンシャルの差/金属のイオン半径)に対する接触角の変化。雰囲気/真空(Δ: Sn, Cu は文献(10), Fe は文献(11)から接触角を引用した)。

図 4 金属/Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O₃ 系における (Ti と金属の酸化ポテンシャルの差/金属のイオン半径)に対する接触角の変化。雰囲気-真空。

ように比較的不安定な酸化物は PbO, SnO, Al₂O₃ のように安定な酸化物に比べて接触角が小さくなる(濡れ性が)大傾向がある。

次にパラメータ P の考えを、他のセラミックスに適用して考察を加えた。電子部品の基板として利用されている Al₂O₃ と 2, 3 の金属の例を示す。本実験において得られた各金属の融点における真空度と、ほぼ同じ真空状態でのデータを比較する。横田らによると⁽¹¹⁾, 5×10^{-2} Pa において Sn/Al₂O₃ 系では、その接触角は約 130° である。この時の P の値は 22.1 GV/m と計算される。また、 3×10^{-1} Pa における、Cu/Al₂O₃ 系では、接触角は約 100° であり、

P は 35.2 GV/m となる。一方瀧内らの $\text{Fe-O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系での濡れ性の研究⁽¹²⁾では0.02質量%の酸素濃度において、接触角は約 140° を呈している。これらの P の値と接触角の値を図3の中に△印で示した。また、金属の表面張力/酸化ポテンシャル(γ/E_m)についても、図1や図2に示したBTとPZTの基板の場合と同様の傾向になる。FeやSnは γ/V が約 $4 \text{ N/m} \cdot \text{V}$ となり、安定な酸化物の部類に入り、接触角は 130° 以上の鈍角になる。以上から Al_2O_3 の例のように雰囲気中の酸素をコントロールしている場合と本研究のように基板からの酸素が影響すると考えられるものの違いはあるが、基板が酸化物であれば、反応性指標 P を導入することによって、濡れ性のある程度予測できると考える。

図5 金属/ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 系におけるSEMによる基板中の金属の線分析。
(a) Ag, (b) Cu, (c) Al.

4. 金属/PZTの界面における金属の拡散性

図5に例として、Ag/PZT系、Al/PZT系、Cu/PZT系のSEMによる線分析結果を示す。金属は断面切断時に割がれたため、これらの図においては、PZTの部分のみが分析の対象となっている。また分析は図中の白線(カットの中の点線)に沿って走査して行った。この図からAg, AlともにPZTへの拡散は認められなかった。また、Cu/PZT系においては、基板の表面がCuの色を呈していた。この系の図中の左端(表面)から約 $150 \mu\text{m}$ の点(a)、および基板のほぼ中央(b)において点分析を行った結果を図6に示す。このX線分析結果からも、Cuがセラミックス中へ、僅かに拡散していることが分かるが、中央部では認められなかった。酸化物層が生成されているかどうかは不明であるが、どの金属もPZTから比較的割がれ易かった理由は熱膨張係数の差よりも、基板との界面反応による試料の脆化ではないかと考えられる。ちなみに、付着の仕事に関するYoungの式

図6 図5における線上でのSEMによる点分析。
(a)表面から基板中へ約 $150 \mu\text{m}$ の点a。(b)約 $450 \mu\text{m}$ の点b.

表2 金属/RZT系における、接触角と付着の仕事.

金属	接触角	付着の仕事 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)
Ag	102°	0.731
Cu	71°	1.745
Bi	116°	0.211
Pb	137°	0.126
Al	145°	0.165
Sn	130°	0.194

$$W = \gamma(1 + \cos \theta)$$

を使って(γ は文献(8)より引用), 本実験で得た接触角から W を求めると, 表 2 に示したように, Cu の場合のように接触角が 70° と濡れた状態であり, かつ PZT 中への拡散が認められた系でも, 界面で固溶体のような生成物が存在しない限り, 強度な接合は困難であると考えられる。

5. ガラスフリットの影響

(1) 濡れ性と基板表面での元素分布

Ag+40質量%ガラスフリット/PZT の系では, PZT の表面の色は Ag と 40質量%ガラスフリットの混合物を中心に同心円状に変化していた。ガラスフリットが存在する場合は, 杉原らが以前に報告したように⁽¹³⁾, 断面から判断してセラミックス上で濡れているのはガラスであり, 実際には接触角はガラスとセラミックスとの角度になる。

図 7 はガラスを含む系の真空中での濡れ性について, ガラスを含まない Ag/PZT 系の濡れ性(Ar および真空中)と比較して示した。ガラスを含む場合の接触角は上述の事情はあるが, この図から $45^\circ \sim 47^\circ$ である。ガラスを含まない Ag では真空中において 90° であり, Ar 中では 129° であった。一方, ガラス混合の Ag について, その表面を SEM で分析した結果を図 8 に示す。横軸は上記の混合物の中心から, 表面上の一方方向への距離であり, 縦軸は各元素の相対的な強度である。また, 図中の右上のカットはこの系の断面図(上)と平面図(下)を示した。Si が $a_0 \sim a_1$ 間に認められ, この領域は基板表面の色が変化していた部分と一致していた。また $a_1 \sim a_2$ では Si は認められなかった。これらのことから, ガラスが a_1 まで拡散したことが分かる。さらにこの図から Ag は a_0 以外には平面的にも拡散していないことが分かった。

(2) 界面での反応

図 9 は上記と同じ系の断面を EPMA による分析結果の写真から模写によって示した。横軸は Ag+ガラス混合物/PZT の系において, その界面を 0 として金属+ガラス側とセラミックス側に分けて, それぞれの距離を μm で表した。Ag と記した $150 \mu\text{m}$ 近辺からセラミックスとの界面である, $0 \mu\text{m}$ の所まで, Si, Pb が検出されたことから, この領域がガラス層であると判断した。また Zr と Ti がガラス層の方へ拡散していることが認められ, Zr の方が

図 7 Ag/PZT 系の濡れ性の変化。(a)真空中, (b) Ar 中, (c)真空中での Ag+40% ガラス/PZT 系。

図 8 Ag+ガラス/PZT 系の濡れ性実験後のセラミック表面上における, 各元素の分布と相対的強度($a_0 \sim a_1$: ガラスの拡散した層)。

Ti よりも広い拡散範囲であることが分かった。これは, PZT を構成している化合物の中で, PbZrO_3 が PbTiO_3 よりも分解しやすいこと⁽¹⁴⁾に原因があると考えられる。すなわち, 真空中において PZT の表面近くでは, 次のような反応が起こっていると推測される。

まず, PbZrO_3 が表面で分解する。一方, 界面においてはガラスから PbO が供給され, PbZrO_3 が再合成される。また Ti の拡散についても同様の反応が考えられるが, 基板が PZT の場合は, 上述の理由によって PbZrO_3 に関する反応が優先的に起こっていると考えられるから, Zr の拡散の方が広い範囲にわたっていたものと推定される。基板が BT の場合の Ag+ガラス混合物系においても, 杉原

図 9 Ag+ガラス/PZT 系の断面の EPMA 分析による元素の分布(EPMA 写真からの模写)。

らはTiが基板からガラス層の方へ拡散していることを以前に報告した⁽⁵⁾。

6. 界面張力と接触角

熔融金属, セラミックス基板, その系を含む空間の三つの要素において, その金属の濃度差が界面張力の原因になると仮定し, 互いに力を及ぼし合うのは, ごく近辺で原子あるいは分子レベルのオーダーであると考ええる。したがって, 界面張力に関係するはずの熔融金属の濃度とそれの蒸気の濃度はほとんど同じであると仮定する。また, 基板と液体, 基板と蒸気のそれぞれの界面張力の関係は図10のように表される。

まず, 熔融した金属とセラミックス基板へ拡散した金属の濃度差は

$$\rho_m(\text{liq}) - \rho_m(\text{base}) = \Delta\rho_1 \quad (2)$$

ここで, $\rho_m(\text{liq})$ は基板上の熔融した金属の濃度, また $\rho_m(\text{base})$ は熔融した金属の基板中における濃度を表す。熔融した金属の蒸気が基板に吸着されたとなると,

$$\rho_m(\text{vap}) - \rho_m(\text{base}) = \Delta\rho_2 \quad (3)$$

金属が基板中へ拡散しないと, 式(2)において,

$$\rho_m(\text{base}) = 0$$

であり, 基板上での金属の吸着がないと式(3)において

$$\rho_m(\text{base}) = 0.$$

さらに, 熔融金属と蒸気の平衡状態においては,

$$\rho_m(\text{liq}) = \rho_m(\text{vap}).$$

したがって, 式(2), (3)から $\Delta\rho_1 = \Delta\rho_2$ 。

これによって, 液体/固体(基板)間の界面張力 ρ_{sl} と気体/固体間の界面張力 ρ_{sv} がバランスし, $\gamma_{sl} = \gamma_{sv}$ となり, 接触角はほぼ90°になる。

一方, 界面に酸化物層あるいは拡散層が生成された場合, それらの界面には, 或る濃度の金属が存在することになる。まず, 界面生成物を金属酸化物として, 基板と酸化物層との界面を考え, 酸化物が安定な場合と不安定な場合に分けて考える。その基本的なモデルは図11に示した模式図のようになる。さらに, 液体-固体-気体を考慮した濃度関係を図12の模式図に示す。

(a) 安定酸化物の場合

$\rho_{mox}(\text{liq})$ を熔融状態の界面での酸化物中の金属濃度と定義し, $\rho_m(\text{base})$ は上記と同じとすると, 基板と液体との界面での濃度変化は,

$$\rho_m(\text{liq}) - \rho_{mox}(\text{liq}) - \rho_m(\text{base}) = \Delta\rho_3 \quad (4)$$

図10 液体, 固体, 気体間の界面張力の関係。

(a) 酸化物が存在する場合

(b) 酸化物がない場合

図11 金属/セラミックスの界面状態の模式図。

図12 金属/セラミックス界面における液体-固体-気体中の金属濃度の模式的関係(斜線部分: 界面層)。

また, $\rho_{mox}(\text{vap})$ を酸化物の蒸気中の金属濃度とすると, 基板と蒸気の界面では,

$$\rho_{mox}(\text{vap}) - \rho_m(\text{base}) = \Delta\rho_4 \quad (5)$$

図12(a)に示すように, 安定な酸化物が基板の上に吸着していると考ええる。液体-固体-気体の界面において酸化物層を基板とみなすことによって, $\rho_{mox}(\text{vap}) = \rho_{(base)}$ と近似されると仮定すると, $\Delta\rho_4 = 0$ が成り立つ。つまり, 液体-固体間の界面張力 γ_{sl} の項のみとなり, 接触角は鈍角となり, 濡れ性は悪い。

(b) 不安定酸化物の場合

液体と基板の界面で酸化物が生成しても, $\text{MeO} \rightarrow \text{蒸気} \rightarrow \text{Me} + \text{O}$ (Me: 金属) の反応が極めて短時間の間に起こっているという仮定に立つと, 図12(b)のように, $\rho_m(\text{liq}) = \rho_{mox}(\text{vap})$ と近似でき, また基板での吸着がないので, $\rho_m(\text{base}) = 0$ が成り立つ。すなわち, 式(4)から

$$\rho_m(\text{liq}) - \rho_{mox}(\text{liq}) = \Delta\rho_3 \quad (4')$$

となり, 式(5)から

$$\rho_{mox}(\text{vap}) = \Delta\rho_4 \quad (5')$$

一方平衡状態においては,

$$\rho_m(\text{liq}) = \rho_{mox}(\text{vap}) (= \Delta\rho_4)$$

と仮定すると, 式(4')から,

$$\Delta\rho_4 = \Delta\rho_3 + \rho_{mox}(\text{liq}).$$

したがって,

$$\Delta\rho_4 \geq \Delta\rho_3 \quad (6)$$

基板と液体の界面張力よりも基板と蒸気の界面張力が大きくなる。つまり $\gamma_{sl} < \gamma_{sv}$ の力関係から不安定酸化物が極めて短い時間でも生成されることは, 濡れる方向にあることを意味すると言える。

(c) 界面生成物が固溶体の場合

図12(c)に示すように, $\rho_m(\text{ss})$ を固溶体中の金属濃度とす

ると、次の式が成り立つ、

$$\rho_m(\text{liq}) - \rho_m(\text{ss}) - \rho_m(\text{base}) = \Delta\rho_5 \quad (7)$$

$$\rho_m(\text{vap}) - \rho_m(\text{base}) = \Delta\rho_6 \quad (8)$$

基板の中のバルクの部分では、 $\rho_m(\text{base}) = 0$ と仮定し、また平衡状態では、 $\rho_m(\text{liq}) = \rho_m(\text{vap})$ ($\Delta\rho_6$) と仮定すると、式(7)から

$$\Delta\rho_6 = \Delta\rho_5 + \rho_m(\text{ss}) \quad (7')$$

$$\text{したがって、} \Delta\rho_6 \geq \Delta\rho_5. \quad (9)$$

以上より、 $\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl}$ が成り立ち、濡れる方向になる。

7. Ar 中では、接触角はなぜ鈍角の傾向を示すか

界面張力のバランスを考えると、一般的に金属が溶融する初期の段階に酸化物が介在すると、図10において $\gamma_{sl} \leq \gamma_{sv}$ となり、その結果濡れる方向へ力が働くことになる。逆に酸化物が介在しないと、 $\gamma_{sl} \geq \gamma_{sv}$ の関係が予想されるので、 $\theta \geq 90^\circ$ となる。Ar と真空中の濡れ性の違いとして考えられることは、第一に基板等からの酸素の散逸量、あるいは酸化物の生成確率は真空中の方が高いこと、つまり酸素分圧の相違になる。第二に基板への生成物等の吸着確率は Ar 中の方が高いことである。例えば、Al/PZT 系では Al_2O_3 の界面等での存在は確認はされていないが、十分考えられる。しかし、約 1220 K まで温度を上げると、それ以下のときよりも、接触角は依然鈍角 (115°) であるが、濡れる方向にある。このことは表面や界面の酸素が部分的に取れて、平衡接触角に近づいていくためと考えられる。このことから、瀧内らのデータ⁽³⁾において、1823 K で接触角は約 90° まで減少していることが説明できる。すなわち、安定な酸化物が存在したとき、Ar 中では真空中よりも基板に吸着している確率が高いと考えられ、上記の(a)の場合に相当する。また、Ar 中で不安定酸化物が存在した時、基板に吸着されている確率は真空中よりも高く、上記(b)において必ずしも平衡状態は成り立たず、 $\rho_m(\text{liq}) = \rho_{\text{mox}}(\text{vap})$ と近似できない可能性がある。第三番目に、試料の体積減少が真空中では、Ar 中よりも大きいと考えられるが、真空中では体積減少は、約 0.03～0.05% 程度である。これが濡れ性にどの程度影響するのかは、今の所不明である。以上のような議論から、Ar 中では多くの場合、接触角は真空中よりも鈍角になるものと推定される。

8. お わ り に

各種の電極金属と圧電性セラミックスである Pb(Zr, Ti) O_3 との濡れ性について、界面や表面の解析からその機構を基礎的に解明していく糸口がつかめた。ここでは、濡れ性の評価として接触角をとりあげ、金属の表面張力および金属とセラミックスの反応性に注目した。その中で、ま

ず金属の表面張力が大きい方が濡れ性には良い。一方、酸化ポテンシャルとの関係もあり、Cu や Ag のように酸化ポテンシャルの小さいものが、濡れ性が大きく、Al のように、酸化ポテンシャルが大きいと濡れ性は悪くなる。

次に基板サイドの影響も考慮するため、金属とセラミックスとの反応性指標 $P = (E_{\text{Ti}} - E_{\text{m}})/R_{\text{m}}$ を導入した。P の値が大きいほど濡れ性は大きいことが分かった。さらにこの指標は基板が Al_2O_3 の例を示して、酸化物であれば、他のセラミックスにも適用できるものと考えた。

界面張力と接触角については、界面も含めて溶融金属の濃度変化として捕らえるモデルを考え、雰囲気 gas が Ar の場合に接触角が鈍角になる原因も説明することができた。また、金属-ガラス-セラミックスの複合系の界面では基板からガラスへの原子の拡散が認められ、金属は必ずしも、セラミックスを濡らしていないことが分かった。

セラミックスが金属によって濡れる、あるいは濡れない統一的条件を見いだすことは、電極材料としての応用面のみならず、接合や濡れ性の基礎的な機構解明のためにも重要な課題である。そのためには、まず基板ごとに整理をしていく必要があると考える。

文 献

- (1) A. P. Tomsia and J. A. Pask: Dent. Mater., **2**(1986), 10.
- (2) V. K. Nagesh, A. P. Tomsia and J. A. Pask: J. Mater. Sci., **18**(1986), 2173.
- (3) 瀧内直祐, 谷口貴之, 篠崎信也, 向井楠宏: 日本金属学会誌, **55**(1991), 44.
- (4) J. T. Klomp, A. J. L. Van de Ven and H. Monneraye: Coll. de Phys., **51**(1990), 745.
- (5) 杉原 淳, 岡崎 清: 粉体および粉末冶金, **37**(1990), 1052.
- (6) S. Sugihara and K. Okazaki: Ceramic Trans., **20**(1991), 463.
- (7) 杉原 淳, 岡崎 清: 粉体および粉末冶金, **38**(1991), 749.
- (8) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1990), 59.
- (9) 電気化学協会編: 電気化学便覧, 丸善, (1985), 71.
- (10) 新谷光二, 黒川一哉, 長崎隆吉: 日本金属学会誌, **50**(1986), 752.
- (11) 横田 勝, 藤井孝浩, 永井 宏, 庄司啓一郎: 粉体および粉末冶金, **35**(1988), 543.
- (12) 瀧内直祐, 谷口貴之, 篠崎信也, 向井楠宏: 日本金属学会誌, **55**(1991), 180.
- (13) 杉原 淳: エレクトロニク・セラミックス, **22**, 105号(1991), 45.
- (14) 岡崎 清: セラミック誘電体工学, 学献社, (1983), 147.

略 号

SEM: scanning electron microscope, 走査型電子顕微鏡.
EPMA: electron probe micro analyzer, 電子線マイクロアナライザ.