炎溶射法によるチタン酸バリウム半導体 皮膜の構造†

木 村 生 一*

Structure of Semi-conductive BaTiO₃ Coatings Produced by Flame Spraying

Studies of Flame-sprayed Barium Titanate Film Capacitor (Part 12)

Shoichi KIMURA*

The effects of substrate temperature during the flame spraying, addition amount of Nd₂O₃ to BaTiO₃, and heat treatment on the structure of the semi-conductive coatings were investigated by means of X-ray diffraction, X-ray microanalyzer, thermal analyzer, and electron microphotography.

As the results, the difference in the effect of substrate temperature was found between with and without the additive. When the additive was not used, the crystal growth was accelerated and the glassy material content was reduced with the rise in the substrate temperature. On the contrary, when the additive was used, the crystal growth was retarded and the glassy material content was increased with the rise in the temperature.

There was a close relationship between PTC (Positive Temperature Coefficient) and crystal size or amount of glassy material.

1. 緒 言

誘電体としての炎溶射法によるチタン酸バリウム皮膜の電気的、物理的および機械的性質とその構造、および炎溶射法による TiO₂ 系皮膜の半導体的性質とその構造についてはすでに報告した^{1)~11)}。本報は、前報で述べた炎溶射法によるチタン酸バリウム半導体皮膜の電気的性質に関連して、基板温度、Nd₂O₃の添加量、熱処理温度などが皮膜の構造におよぼす影響について解析した結果である。構造解析の手段としてはX線回折、X線マイクロアナライザー、示差熱分析、熱天秤、電子顕微鏡を用いた。その結果、これらのファクターと半導体的性質の密接な関係を確認した。

2. 実験方法

2-1 試料

X線回折、D.T.A. および T.G.A. 用の試料は皮膜を基板よりハク離して、メノールで粉砕してつくった。炎溶

射の条件などはすべて前報¹⁾と同様である。また、マイクロアナライザー用の試料は、前報¹⁰⁾と同様である。電子顕微鏡用試料はレプリカ法を用いてつくった。

2-2 装置および測定条件

X線回折においてはターゲットとして銅、フィルターとしてニッケルを用いた。その他の条件として、電圧は 35 KVP、電流 13 mA、Count Full Scale 8.00 C/s、Time Constant 2 s、Scanning Speed 2°/min、Chart Speed 2 cm/min を用いた。X線マイクロアナライザーの測定条件は、電圧 20 kV、電流 0.028 μ A、ビーム直径 2 μ m、time constant 2 s である。D.T.A. および T.G.A. は、 α -Alumina を標準試料として、感度 $\pm 25 \mu$ V full scale、加熱速度 10°C/min、熱電対 Pt-PtRh の条件で行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 X線回折

基板を加熱した場合、Nd₂O₃の添加量を変えた場合、熱処理した場合などの皮膜の結晶の変化について調べた。まず基板の加熱の影響であるが、基板を加熱しない場合、および 910°C で加熱した場合についての比較を行なった。この場合、添加物 (Nd₂O₃) による影響をさける意味で、まず BaTiO₃ 単独の粉末を用いた。基板を

† 炎溶射法によるチタン酸バリウム皮膜コンデンサの研究 (第12報)

前報 (第11報): 金属表面技術, 21, 327(1970)

* 釜屋電機㈱ (神奈川県大和市下和田)
Kamaya Electric Co., Ltd.

加熱することにより結晶性は良くなり、各面の回折強サも上昇する。またとくに(200)面のピークにシャープな分離が生じ、tetragonalityが上昇したことを示した。また基板を加熱することにより、各面のピークがわずかに高角度側に移行する。ところが、後述するが、2.5 wt % の Nd_2O_3 を含む BaTiO_3 の場合には、基板温度を 910°C にすることにより軸比は大幅に減少した。つぎに Nd_2O_3 の添加量の影響を調べた。添加量としては0, 0.25, 1.5 および 2.5 wt % を用いた。添加量と各面の強サの関係は、一様ではない。まず添加量が 0.25 wt % のとき各面の回折強サは無添加のものに比べて多少上昇する。また各面の回折ピークの分離がよくなり、とくに(103), (310), (301)面と(213), (312), (321)面のピークの分離が良好となる。しかし無添加の場合のピークと比べても、各ピークはほとんど移動していない。ところが添加量が 1.5 wt % となると、各面の強サは、0.25 wt % のときより減少し、しかも各面の回折ピークの分離が悪

くなる。さらに 2.5 wt % となると各面の回折強サは一層減少し、回折ピークの分離も悪くなる。添加物による新たな化合物または相の存在については検出できなかった。以上のことより、添加量が増加するにしたがい、軸比が減少する。さらに 2.5 wt % の Nd_2O_3 を含む皮膜をカーボン中に埋め込み、それぞれ 650°C , 750°C , 850°C で 2 h, 空気中で熱処理したものについて X線回折を行なった。まず 650°C の熱処理により、各面の回折強サは若干低下する。とくに(303), (411), (330)などの面はほとんど消失するが、軸比(c/a)は後述するように上昇する。ピークの移動はほとんど生じない。 650°C 程度の熱処理で無処理の場合より、各面の回折強サが若干低下する原因は不明であるが、皮膜中に 650°C 程度でガラス化が促進されるような物質が含まれているのかもしれない。 750°C で熱処理したものは各面の回折強サはかなり上昇し、無処理の場合より大きくなる。軸比は 650°C の場合とほとんど変わらないが若干大きくなる。この場合、ピークの移動はほとんど生じなかった。さらに、 850°C で熱処理した場合には、各面の強サは大幅に上昇するが、各面の回折ピークの分離は余り良好ではない。それにもかかわらず(220), (202)面の分離が顕著に生じた。しかも軸比も若干上昇した。以上の結果に関連して種々の試料の格子定数をまとめて第1表に示す。第1表より、まず基板温度の影響は添加物の有無により大幅に変化する。すなわち無添加の場合は基板温度が高くなると、軸比は大幅に上昇する。ところが Nd_2O_3 を 2.5 wt % 含む BaTiO_3 の場合は、溶射の際に基板温度を 910°C に上昇させると、軸比は大幅に減少する。無添加では、基板温度の上昇により多少 $\sqrt[3]{V}$ (平均の格子長)が増加するが、 Nd_2O_3 を添加した BaTiO_3 の場合、基板温度を上昇させても $\sqrt[3]{V}$ は変化しない。添加物の影響について、添加量が増えるほど軸比が減少するという点で、Heywang⁽¹²⁾ が磁器 BaTiO_3 半導体の Sb_2O_3 のドーピング効果について調べた結果とよく一致している。また、 $\sqrt[3]{V}$ の変化も比較的少ないという点でもよく一致している。処理温度が高い場合は、軸比におよぼす温度の影響は大きくなるが、 $\sqrt[3]{V}$ は逆に減少する。以上の結果を前報⁽¹¹⁾の比抵抗の測定結果に対応させて考えると、炎溶射法による半導体 BaTiO_3 皮膜に対しては、添加物量(Nd_2O_3)を 2.5 wt % まで上昇させると、比抵抗と軸比は添加量に応じてさがる。一方、熱処理温度を上昇させるほど比抵抗がさがり、軸比は上昇する。すなわち、ある点までは添加量に対しては軸比と比抵抗は比例しているが、熱処理温度に対しては、軸比と比抵抗は逆比例の関係にある。それゆえ軸比と比抵抗の関係を直接にむすびつけることはできない。

以上の結果と比抵抗の関係と対応させて考えると、つ

第1表 格子定数

	試料 番号	試料の作成条件			格 子 定 数
		基板 温度 ($^\circ\text{C}$)	Nd_2O_3 添加量 (wt %)	熱処理 温度 ($^\circ\text{C}$)	
基板 温度 の 影 響	No.2 ⁵⁾	常温	0	0	a : 4.001 c/a : 1.003 c : 4.013 $3\sqrt[3]{V}$: 4.005
	No.5	910	"	"	a : 3.993 c/a : 1.008 c : 4.028 $3\sqrt[3]{V}$: 4.007
	No.6	常温	2.5	0	a : 3.993 c/a : 1.011 c : 4.037 $3\sqrt[3]{V}$: 4.008
	No.7	910	"	"	a : 4.003 c/a : 1.003 c : 4.017 $3\sqrt[3]{V}$: 4.008
添 加 物 の 影 響	No.5	910	0	0	a : 3.997 c/a : 1.008 c : 4.028 $3\sqrt[3]{V}$: 4.007
	No.7	"	2.5	"	a : 4.003 c/a : 1.003 c : 4.017 $3\sqrt[3]{V}$: 4.008
	No.8	"	1.5	"	a : 4.001 c/a : 1.004 c : 4.017 $3\sqrt[3]{V}$: 4.006
	No.9	"	0.25	"	a : 3.995 c/a : 1.008 c : 4.028 $3\sqrt[3]{V}$: 4.006
熱 処 理 温 度 の 影 響	No.7	910	2.5	0	a : 4.003 c/a : 1.003 c : 4.017 $3\sqrt[3]{V}$: 4.008
	No.3	"	"	650	a : 4.002 c/a : 1.005 c : 4.021 $3\sqrt[3]{V}$: 4.008
	No.2	"	"	750	a : 3.999 c/a : 1.005 c : 4.021 $3\sqrt[3]{V}$: 4.006
	No.1	"	"	850	a : 3.997 c/a : 1.006 c : 4.021 $3\sqrt[3]{V}$: 4.005

第1図 基板を820°Cに加熱した場合のラインプロフィール

ぎのことがいえる。基板温度が上昇するにしたがい、添加物の効果とかさなって BaTiO_3 粒子がよりよく溶融し、また溶射による急冷により格子欠陥が増加する。格子欠陥を増加させるという意味では、添加物の量がある程度まで増加した場合の効果も同様である。これによって比抵抗は下がる。それゆえ、軸比の減少と比抵抗の減少は一致する。ところが、熱処理温度を上昇させると比抵抗は減少するにもかかわらず軸比は上昇する。これは熱処理温度の上昇とともに、比抵抗の温度傾斜が変化することより導電機構が変化していることが考えられる。

3-2 マイクロアナライザーによる解析

まず構造に対する基板温度の影響について調べた。 BaTiO_3 単独で基板を加熱せずに溶射した皮膜についてはすでに報告⁶⁾したので、ここでは基板を910°Cに加熱して溶射した BaTiO_3 皮膜についての実験結果から述べる。第1図aは、基板を910°Cに加熱してつくった2.5 wt%の Nd_2O_3 を含む皮膜のラインプロフィールである。bは同じく無添加の場合である。多少基板の鉄がニッケルメッキないしは皮膜中に拡散しているのがみられる。なお、基板を加熱しないで溶射した場合には、 Nd_2O_3 を2.5 wt% 含んだものは、 BaTiO_3 単独の場合とほとんどそのラインプロフィールに差がみられなかった。第1図aよりバリウムとチタンは大体様な分布を示したが、ネオジム元素はその分布に大きな変動を示した。こ

れは分散の不均一に基づくものと思われる。なお、添加した場合(第1図a)は BaTiO_3 単独の場合(第1図b)より酸素元素の変動が大きく酸素欠陥が若干増加していることを示している。つぎに添加量の影響について調べた。それぞれ1.5 wt%, 0.25 wt%の Nd_2O_3 を含む BaTiO_3 皮膜のラインプロフィールと第1図aの2.5 wt%の場合の比較を行ない、添加量の影響を調べた。

バリウムとチタン元素については添加量によりあまり大きな差はないが、ネオジムの分布は添加量が増えるにしたがい、その分布は変動する。酸素欠陥と添加量の間には一定の関係が見られなかった。しかし添加量の多い場合には、わずかに酸素欠陥が少なくなるようである。

つぎに溶射後の熱処理の影響について調べた。それぞれ650°C, 750°C, 850°Cで熱処理した Nd_2O_3 を2.5 wt%含む皮膜のラインプロフィールをとってみた。バリウムとチタンのラインスキャンは熱処理によりあまり影響を受けないようであるが、ネオジムは大きな影響を受けるようである。すなわち、ネオジムは750°Cまでは熱処理温度とともに分布が一樣になるが、850°Cの熱処理で急激に分布が変動する。すなわち偏析が生じたものと思われる。酸素元素の分布には大きな変動はみられないが、酸素欠陥が非常にわずかな場合には、その欠陥をマイクロアナライザーで検出するのは困難と思われる。前報で報告したように、 Nd_2O_3 を添加した皮膜の PTC が850°Cの熱処理により消出したのは、おそらく結晶粒界の減少が主な原因と思われる。

これは Gallagher et al.¹⁴⁾がLaをドーブした BaTiO_3 の場合、焼成温度の上昇とともに抵抗値が減少し、キュリー点付近の PTC の傾斜がゆるやかになったと述べていることと一致している。しかしまた還元度が大きくなると、酸素を仲介とせずに電子が移動できるようになり、半導体は drift 型の傾向を示す。その結果 PTC が消失する¹⁵⁾ので皮膜をカーボン中に埋め込んで、熱処理することによる酸素欠陥の増加による影響も十分考えられるが、後述するように熱処理により粒子の形状が大きく変化するのがみられるので、熱処理による PTC の消失と比抵抗の減少は、結晶粒界の減少と考えたほうがよいように思われる。

3-3 熱分析による解析

まず基板を加熱して溶射した純粋な BaTiO_3 半導体皮膜の示差熱分析(D.T.A.)を行なった。その結果、325°C付近においてわずかな発熱側へのかたよりが認められた。これは皮膜中に混入した鉄またはニッケルの酸化によるものと考えられたので、同一条件で作成した皮膜のうち、多量に鉄スケールを含む試料(皮膜中には多量のスケールが混入しているので、通常はすべての皮膜は基板からハク離後、磁石でスケールを取り除いている。こ

こでは、この磁石によるスケール除去を行っていない試料)のD.T.A.を行なったところ、上記の325°C付近のD.T.A.曲線のかたよりが増大し、ピークらしい形となり、その他の傾向は全く同様であった。このことより、鉄またはニッケルの酸化によるものと考えられる。上記の結果を前報⁶⁾の基板加熱を行なわないBaTiO₃皮膜の結果と比較してみると、前報⁶⁾の場合の大きな500°C付近のD.T.A.曲線の発熱ピークが、本報の場合には全く生じないことがわかった。これはあきらかに基板温度(910°C)の上昇による影響であり、基板温度が高いと500°C付近でガス化する成分が含まれないことを示している。つぎに基板を820°Cに加熱して溶射して作った2.5 wt %のNd₂O₃を含む皮膜のD.T.A.を行なった。その結果、この場合も320°C付近のわずかな発熱ピーク以外に何も認められなかった。このピークは皮膜中に混入した鉄またはニッケルの酸化によるものと推定される。一方、基板を加熱しないで溶射した2.5 wt %のNd₂O₃を含む皮膜も全く同様の結果を示した。つぎに添加量とD.T.A.の関係を調べた。添加量はそれぞれ2.5 wt %, 1.5 wt %, 0.25 wt %であり、いずれも基板温度を910°Cに加熱してつくったBaTiO₃皮膜である。添加量が2.5 wt %の場合についてはすでに述べた。D.T.A.において310°C~330°C付近の発熱ピーク以外は検出できなかった。またNd₂O₃を2.5 wt %

含むBaTiO₃皮膜をカーボン中に埋め込み、それを空气中でそれぞれ650°C, 750°C, 850°Cで2h熱処理を行なった試料についてD.T.A.を行なったが、やはりいずれも320°C付近の発熱ピーク以外はいかなるピークも検出できなかった。

つぎに熱重量分析(T.G.A.)の結果を述べる。各試料の結果を要約して第2表に示す。いずれも1000°Cまで直線的な減量を示した。すなわち、いずれの試料も320°C付近の発熱ピークに相当する増量(鉄またはニッケルの酸化による)は認められなかった。基板温度の影響としては基板温度を上昇させることにより、減量がわずかに少なくなることがわかった。添加物の影響もほとんど一定の関係がみられなかった。T.G.A.における減量に対する熱処理の影響は、650°Cでも750°Cでもあまり大差がないが、850°Cで熱処理した場合には急激に減量しにくくなった。すなわち高温で熱処理するほどT.G.A.において減量しにくくなる。このことは850°Cの熱処理により、温度特性の傾斜が逆方向となったことと密接な関係があると思われる。

3-4 電子顕微鏡による皮膜表面の観察

皮膜表面のレプリカをつくり、電子顕微鏡により自然面の観察を行なった。その結果を写真1(a)~(i)に示す。(a)はNd₂O₃を2.5 wt %含むBaTiO₃を基板を加熱しないで溶射した場合、(b), (c)はそれぞれ基板を350°C, 910°Cで加熱してつくった皮膜の自然面である。(d)は910°Cで基板を加熱して溶射した場合のBaTiO₃皮膜の自然面である。無添加の場合(d)と過去に行なった基板を加熱しないで溶射したBaTiO₃の実験の結果⁵⁾と比較すると、基板加熱を行なったほうが結晶の粒が大きい。しかし(a), (b)および(c)に示すように、Nd₂O₃を添加物として含む場合は逆に基板を加熱するとガラス質が増加し、結晶も小さくなる。すなわち溶射皮膜はガラス質中に結晶が分散しているような構造であるが、添加物を含有することによりBaTiO₃の融点が下がり、溶射時における急冷効果が増え、ガラス質が増加したものと思われる。(e)および(f)は添加物の影響を調べるためそれぞれNd₂O₃を0.25 wt %および1.5 wt %含むBaTiO₃を910°Cに加熱した基板に溶射してつくった皮膜の自然面である。これらを2.5 wt %のNd₂O₃を含む場合の(c)と比較してみると、あきらかに添加量の増加とともに(d), (e), (f), (c)の順にガラス質が増加し、結晶が小さくなることがわかる。(g), (h)および(i)は皮膜の表面の組織におよぼす熱処理の影響を調べるため、(c)と同一の皮膜をカーボン中に埋め込み、空气中でそれぞれ650°C, 750°Cおよび850°Cで2h熱処理した皮膜の表面組織である。これによれば、熱処理温度の増加とともにガラス質が減少し、結晶が大きくなっ

第2表 半導体BaTiO₃皮膜の熱重量分析の結果

	処 理 条 件			減量(wt %) 1000°C まで
	基板温度 (°C)	Nd ₂ O ₃ 添加量 (wt %)	熱処理 温 度 (°C)	
基板温度による影響	常温 ⁵⁾	0	0	500°Cにおける約7% の減量のみ
	910	〃	〃	5.6
	常温	2.5	0	6.6
	910	〃	〃	6.3
添加物の影響	910	0	0	5.6
	〃	0.25	〃	5.9
	〃	1.5	〃	5.6
	〃	2.5	〃	6.3
熱処理温度の影響	910	2.5	0	6.3
	〃	〃	650	5.7
	〃	〃	750	5.9
	〃	〃	850	1.3

写真1 自然面の状態

ていることがわかる。この結晶成長は添加物のないときよりも、かなり低温 (650°C) で始まる。

4. 結 論

炎溶射法により作成したチタン酸バリウム半導体皮膜構造に対する基板温度、 Nd_2O_3 の添加量、および熱処理温度などの影響を調べた結果、つぎの結論を得た。

1. 基板温度の影響は添加物の有無により異なり、添加物のないときには基板温度の上昇は結晶粒を成長させ、ガラス質の減少を促進させる。
2. Nd_2O_3 の添加量は増えるにしたがい結晶を小さくし、ガラス質を増加させる。
3. 熱処理温度の上昇とともに、結晶粒の成長はかなり低温度から始まる。
4. PTCと結晶粒の大きさおよびガラス質の割合は密接な関係がある。

以上の結果を総合すると炎溶射法によるチタン酸バリウム半導体皮膜の導電機構は通常の還元型と原子価制御型の磁器チタン酸バリウム半導体と同様、 BaTiO_3 の Ti^{4+} が Ti^{3+} になるためと考えられるが結晶の大きさ、ガラス質の割合、結晶粒界の性質などが溶射皮膜と磁器

では大幅に異なるので、比抵抗の温度特性などにも差ができるものと思われる。

この研究を遂行するにあたってご指導、ご協力いただいた明治大学 永倉教授、東海大学 内田教授、防衛大岡崎教授、釜屋電機 兼光工場長、野元次長、六車課長を始め、関係諸氏に感謝の意を表する。

(1970-1-5 受理)

文 献

- 1) 木村, 内田, 本誌, **17**, 469 (1966)
- 2) " " **18**, 213 (1967)
- 3) " " **18**, 305 (1967)
- 4) " " **19**, 22 (1968)
- 5) " " **19**, 412 (1968)
- 6) " " **19**, 462 (1968)
- 7) " " **19**, 492 (1968)
- 8) 木村 " **20**, 449 (1969)
- 9) " " **20**, 499 (1969)
- 10) " " **21**, 14 (1970)
- 11) " " **21**, 327 (1970)
- 12) W. Heywang, Papers submitted at the symposium on practical applications of ferroelectrics in the field of electronics and opto-electronics, Geihinkan, Tokyo, Spt., 13 (1969)
- 13) 佐份利治, 物性, 1961年9月号 pp 581-593
- 14) Patrick, K. Gallagher et al., J. Am. Cer. Soc., **46**, 359 (1963)