

無機材研ニュース

第32号

昭和50年4月

アルミノ珪酸塩ガラスの研究

第9研究グループ

研究対象としての珪酸塩ガラス

非酸化物ガラスとしてのカルコゲン（化物）ガラス研究に5年間従事した後、今回は2価の金属酸化物にアルカリとシリカを加えた $RO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラス、アルミノ珪酸塩ガラスの研究に5年間取組むことになった。

珪酸塩ガラスはガラスのいわば立役である。古代の容器ガラスとして用いられ始めてからでも5000年の歴史をもち、 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系ガラスはソーダ石灰ガラスとも呼ばれ、現在世界のガラス全生産量の95%を占めている。しかし皮肉なことに、このガラスの組成は5000年前のものとはほとんど同じである。

ガラスの研究を行う場合の難点は、ガラスの定義が不明確なことである。すなわちこれは構造の不明確さにもつながる問題でもある。広範に使用されている実用ガラスの多くは複雑な組成をもつ多成分系であり、これらの物性を説明するに足る普遍的、かつ妥当なガラス構造説は1930年代より多く提案され、ふるいにかけられて来た。珪酸塩ガラスについては Zachariazen - Warren の不規則網目構造説が最も広く認められている現状である。

5年間という限定された期間内にある成果を期待してガラスの研究を行う場合、研究目標をかなり絞る必要がある。以下に述べるような計画のもとに実施する予定である。

研究の目標

耐アルカリ性ガラスと高温用ガラスへの応用を期待し、耐アルカリ性ガラス創製を中心にガラス形成過程、ガラス状態、ガラスの耐アルカリ性などについて研究する。

研究計画の概要

(1)ガラス形成過程に関する研究

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ の3成分系ガラスを先づ取り上げ、これの融液からの冷却によるガラス形成過程を、出発原料の検討、溶融、融液の均質化、融液の冷却、徐冷及び分析について研究する。

(2)ガラス状態の研究

(1)の研究で得られたガラス試料について、温度依存性を含めて物性の測定を中心に、ガラス状態の研究を行う。

(3)ガラス構造に関する研究

(1)の研究で得られた試料以外に PbO を含む成分系ガラスについて、X線及び超高压電子顕微鏡により構造解析を行うと共に、耐アルカリ性試験を行った試料について、表面層の構造変化などの研究も行う。

(4)ガラスの耐アルカリ性に関する研究

(1)の研究で得られた試料について、アルカリ水溶液の種類とガラス組成との関係、耐アルカリ性の温度依存性、アルカリによるガラス侵食機構及び耐アルカリ性ガラスとして具備すべき条件について研究を行う。

ガラス形成過程に関する研究は研究活動前半の要であり、各テーマで使用する試料の作製も含まれていること以外に、この成果如何により他の研究テーマの内容は大いに左右される。また、冷却条件などは逆にガラス状態に関する研究における物性測定からフィードバックされた情報で決められる。

珪酸塩ガラスがアルカリ水溶液に弱いことは良く知られている事実である。フッ化水素酸と共にアルカリ水溶液によりガラス構造の骨骸を形成している $Si-O$ の結合が切断されることによるといわれ、耐アルカリ性ガラスとして具備すべき条件に、ミクロ的観察と共に構造解析による情報をも加えて従来に見られなかった飛躍した研究成果を加えたいと考えている。

窒化物薄膜について

AlN, Si₃N₄, BN 等の窒化物は高融点物質であり、化学的耐性にも優れ、また電気的には良い絶縁体である。これらの諸特性からみて、質の良い薄膜が得られれば、電子材料としての応用性が極めて高いと思われる。事実、最近になって、窒化物薄膜の研究は活発に行われるようになってきた。しかし従来研究されてきた酸化物の薄膜に比べ、窒化物薄膜は一般に作製が困難であり、研究の絶対量もはるかに少ない。特にSi₃N₄, BN では、かなり高温で作製した膜でなければ(約1,000℃以上)、一般に非晶質であり、結晶性が良く、電気的にも優れた特性を示す薄膜が得られたという報告は、ほとんど見当たらない。AlNに関しては、Si, SiC, サファイア等の基板にエピタキシャル成長した単結晶膜が、化学輸送、化成スパッタリング、化成蒸着等の方法により、得られるようになったということが報告されている。ここでは、当研究所で行ったAlN薄膜の作製法と、得られた膜の構造について述べ、最後にその電気的特性について簡単にふれることにする。

我々は非常に薄くて(数百Å程度)、一様性の良い良質の絶縁膜を得るという目的で、グロー放電による作製法を採用した。この方法の幾何学的配置が図1に示されている。この方法で一番問題になるのは、不純物としての酸素の混入である。新鮮なAlの蒸着面は、非常に化学的に活性であり、特に酸素又は水蒸気と反応して非晶質のAl₂O₃膜を作りやすい。そのため、残留ガス及び導入窒素中の酸素と水蒸気の分圧を特に注意して低くする必要があり、我々は到達真空が10⁻⁹Torr領域まで可能であり、ベルジャ内を空気にさらすことなく、基板、マスク等が回転できる超高真空蒸着装置を用いた。導入する窒素ガスに関しても、液体窒素から気化した高純度の

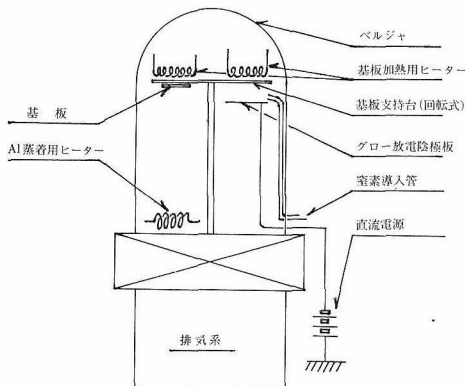


図1 装置の幾何学的構成

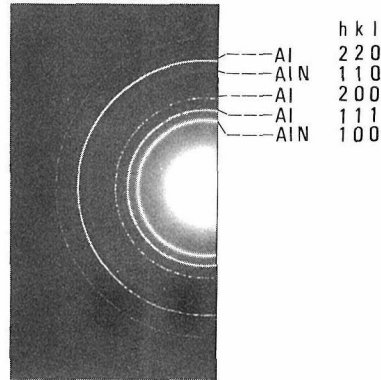


図2 多結晶体のAlとAlN膜の電子回折像

作製温度: Al = 室温, AlN = 400℃

ものを使用した。そして、一様性が良く、極めて薄い数十Å程度の膜であっても、電気的に絶縁性の良いAlN膜を作ること成功した。このグロー放電法によれば、ピンホールのほとんどない一様性の良いAlN膜が得られるが、一方、その形成速度が約4 Å/min程度と、非常に小さく、厚い膜を得ようとする、かなりの時間がかかってしまう。このようにして得られた薄膜の構造に関しては、100kVの電子顕微鏡を用いて、透過の電子線回折によって調べた。その結果、最初にAlを蒸着するときの下地温度が室温だと、その膜は多結晶膜になる。この膜の上にAlNを作製する場合、下地温度が室温でも、400℃まで加熱しても、得られたAlN膜の構造には変化がなく、多結晶膜であった(図2)。このAlNの結晶粒の大きさは約50Å程度であり、結晶構造はバルクと同じウルツ鉱型、格子定数の値も、バルクの値と良く一致している。一方、Alを蒸着するとき下地温度を270℃程度まで上昇させると、配向した蒸着膜が得られる。その方向はAlの最密充填面が膜面に平行となっている。このように配向したAl膜の表面に約300℃以上でAlN膜を作製すると、結晶化が進んだ配向した膜が得られる。その一例が図3に示されている。方向はAlNのC-面が、やはり膜面に平行となっている。AlN膜の結晶性は、下地Al膜の結晶性に強く影響されているのがわかる。そこでAlNの単結晶性の良い膜を得るためには、下地Al膜の結晶性を良くする必要があると思われる。

他の窒化物薄膜、例えばSi₃N₄に関しては、非晶質の場合に限って電気的に絶縁性の良い膜が得られており、すでに実用化の段階に至っているようである。ただし、作製温度を高温にして結晶化を試みるとα型のSi₃N₄

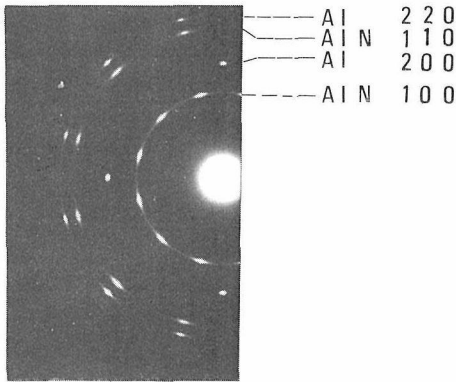


図3 配向したAlとAlN膜の電子回折像

作製温度; Al=270℃, AlN=370℃

に結晶化するが、電気的に絶縁性が悪くなってしまうということが報告されている。またBNについては、室温でやはり非晶質であり、高温でグラファイト型の層状構造に結晶化するらしいが、未だ研究報告も少なく、種々の興味ある問題が残されている。

最後に、このようにして得られた窒化物薄膜の電気的性質について簡単に述べる。AlN膜の場合、下地になっているAlを一方の電極とし、反対側から金属(例えばAu, Ag, Al等)を真空蒸着して、もう一方の電極とすれば、金属—絶縁膜—金属の型のダイオードが得られる。これは、平行板型のコンデンサーでもあり、実際印加電圧が低いとき(AlN膜の厚さによって当然異なるが、ほぼ1ボルト以下)、誘電損失の小さい良質のコンデンサーである。ところが印加電圧が約5ボルトを越えると、突然絶縁破壊が起る。しかし上部電極がAu, Ag等の場合、この破壊は完全には進行しないで、ある状態にとまる。続いて、印加電圧を0に戻す途中で、電流に極大が表われる。引き続いての操作からは、このダイオードは電圧制御型の負性抵抗現象を示す(図4)。これはエサキダイオードと

良く似たN型の負性抵抗現象であるが、空气中、低温(約-100℃以下)、速い電圧掃引速度(約 10^2 ボルト/秒)では消えてしまう。この現象は最初、 Al_2O_3 の薄膜サンドイッチ型素子で発見され、その後種々の酸化物、あるいはハロゲン化物の絶縁薄膜で見つかっているが、窒化物に関する報告は見当たらない。我々はAlNに関しても負性抵抗現象が、安定性と繰返し良く得られることを確認した。現在、この現象が生ずる原因として、絶縁膜の不均一性が重要な役割りを演じているのではないかとされている。AlN等の多結晶膜の場合は、結晶粒界に不純物が偏在したり、また非晶質でも、場所により不純物濃度が異なるであろうことは当然予想される。現在、この負性抵抗の伝導機構に関しては、種々のモデルが提唱されている段階であり、定説はない。この特性の実用化の可能性をはっきりさせるためには、ぜひ伝導機構を明らかにする必要がある。

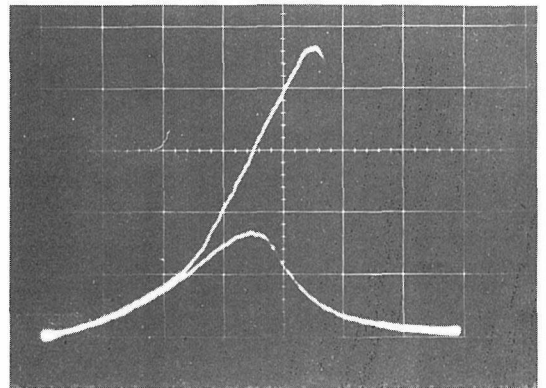


図4 Al—AlN—Au 素子の負性抵抗現象

縦軸: 電流 = 20 mA/div , 横軸: 電圧 = 1 volt/div , AlNの膜厚 = 420 \AA

上部曲線: 電圧上昇時, 下部曲線: 電圧下降時

昭和50年度研究題目

当研究所では昨年度までに14研究グループを設け、研究を行ってきたが、昭和50年度においては、既存研究グループの一部編成変えと、1研究グループの新設を行い計15研究グループによって研究を行うこととなった。

第1研究グループ(酸化マグネシウム: MgO)

- (1) 焼結に関する研究

- (2) 酸素の拡散に関する研究
- (3) 粉末表面に関する研究
- (4) クリープ及び加圧焼結に関する研究
- (5) 遷移元素酸化物との反応に関する研究

第2研究グループ(複合バナジウム硫化物: MV_2S_4)

- (1) 相平衡に関する研究
- (2) 化学輸送法による結晶育成に関する研究
- (3) 結晶化学的性質に関する研究

第3研究グループ (窒化けい素: Si_3N_4)

- (1) 気相反応法による Si_3N_4 の合成に関する研究
- (2) 焼結に関する研究
- (3) 真空蒸着法による窒化物薄膜の育成とその物性に関する研究
- (4) 結晶構造並びに多形に関する研究
- (5) 高温特性に関する研究

第4研究グループ (酸化アルミニウム: Al_2O_3)

- (1) 合成法に関する研究
- (2) アルミナの化学的性質に関する研究
- (3) アルミナを中心とした固体反応の研究
- (4) アルミナ結晶の電磁特性に関する研究
- (5) 研磨材としてのアルミナの研究
- (6) コランダム結晶成長及び誘電構造に関する研究
- (7) 太陽光線吸収板としてのアルマイトの研究

第5研究グループ

(ペロブスカイト型化合物: $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 物性に関する研究
- (3) 超高压力の発生及び超高压力下での合成に関する研究

第6研究グループ (窒化ほう素: BN)

- (1) 合成及び単結晶の育成に関する研究
- (2) 高压力下におけるBNの合成及び焼結に関する研究
- (3) 薄膜に関する研究
- (4) 光物性に関する研究

第7研究グループ (酸化チタン: TiO_2)

- (1) TiO_2 の合成及び結晶成長に関する研究
- (2) TiO_2 相の安定性に関する研究
- (3) TiO_2 水和物の生成機構に関する研究
- (4) TiO_2 の物性に関する研究

第8研究グループ (ダイヤモンド: C)

- (1) 高压力下における単結晶育成に関する研究
- (2) ダイヤモンドの表面化学に関する研究
- (3) ダイヤモンド薄膜に関する研究

第9研究グループ

(アルミノ珪酸塩ガラス: $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass)

- (1) ガラス形成過程に関する研究
- (2) ガラス状態の研究
- (3) ガラス構造に関する研究
- (4) ガラスの耐アルカリ性に関する研究

第10研究グループ (複合ビスマス酸化物: $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{RmO}_n$)

- (1) イオン置換による系統的物質開発
- (2) 固相-液相平衡の研究
- (3) 結晶成長の研究
- (4) 融体の構造のX線散乱測定による研究
- (5) 結晶構造及び固相転移の研究

第11研究グループ (酸化けい素: SiO_2)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 相転移に関する研究
- (3) 欠陥構造に関する研究
- (4) 無定形シリカの構造に関する研究

第12研究グループ (硼化ランタン: LaB_6)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 分析に関する研究
- (3) 単結晶に関する研究
- (4) 物性に関する研究
- (5) 表面及び電子放射の研究

第13研究グループ

(イットリウムガーネット: $\text{Y}_3\text{X}_5\text{O}_{12}$)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 結晶成長機構の研究
- (3) キャラクターゼーションに関する研究
- (4) 物性に関する研究

第14研究グループ (酸化レニウム: ReO_3)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 酸素-レニウム系の相図の作製
- (3) レニウム等遷移元素を含む新しい化合物の合成
- (4) 界面物性及び触媒の研究
- (5) キャラクターゼーションに関する研究
- (6) 電氣的・磁氣的性質に関する研究
- (7) 結合電子の電子状態に関する研究

第15研究グループ

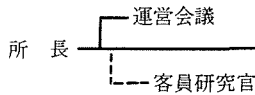
(硫酸・磷酸カルシウム: $\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$)

- (1) 合成法に関する研究
- (2) 化学的性質に関する研究
- (3) 物性に関する研究

予算 12億1,430万円(原子力予算2,134万円を含む)

定員 168名(内研究職107名)

無機材質研究所機構



- 第1研究グループ 酸化マグネシウム (MgO) (9)
- 第2研究グループ 複合バナジウム硫化物 (MV₂S₄) (8)
- 第3研究グループ 窒化けい素 (Si₃N₄) (8)
- 第4研究グループ 酸化アルミニウム (Al₂O₃) (8)
- 第5研究グループ ペロブスカイト型化合物 (Pb_{1-x}TiO_{3-x}) (8)
- 第6研究グループ 窒化ほう素 (BN) (8)
- 第7研究グループ 酸化チタン (TiO₂) (8)
- 第8研究グループ ダイヤモンド(C) (8)
- 第9研究グループ アルミノ珪酸塩ガラス (RO-Al₂O₃-SiO₂ Glass) (8)
- 第10研究グループ 複合ビスマス酸化物 (Bi₂O₃·R_mO_n) (9)
- 第11研究グループ 酸化けい素 (SiO₂) (9)
- 第12研究グループ 硼化ランタン (LaB₆) (9)
- 第13研究グループ イットリウムガーネット (Y₃X₅O₁₂) (9)
- 第14研究グループ 酸化レニウム (ReO₃) (9)
- 第15研究グループ 硫酸・燐酸カルシウム (Ca-SO₄-PO₄-H₂O) (9)
- 企画課 (12)
 - 技術室
- 総務課 (28)

()内の数字は定員

— 外部発表 —

※ 投 稿

表 題	発 表 者	掲 載 誌 等
酸化ニオブ中の点欠陥の直接観察 Lattice Image of Nb ₁₂ O ₂₉ Observed by a 1000-kV Electron Microscope	木村茂行 堀内繁雄・村松国孝 内田裕二	日本物理学会誌 29 9 781 (1974) J. Appl. Phys. 45 7 3199 (1974)
Flux Growth and Surface Observations of ZrO ₂ Single Crystals	藤木良規・鈴木淑夫	J. Cryst. Growth 24/ 25 661 (1974)
Crystal Growth of Nonstoichiometric V ₅ S ₈ by Chemical Transport	佐伯昌宣・中野みつ子 中平光興	J. Cryst. Growth 24/25 154 (1974)
A Series of New Compounds A ³⁺ Fe ₂ O ₄ (A=Ho, Er, Tm, Yb and Lu)	君塚 昇・竹内章郎 笹田義夫・桂 敬	Solid State Commun. 15 8 1321 (1974)
Morphology and Imperfection of Hydrothermally Synthesized Greigite(Fe ₃ S ₄)	堀内繁雄・和田弘昭 毛利尚彦	J. Cryst. Growth 24/25 624 (1974)
Growth Mechanism of Flux-Grown YAG	小松 啓・本間 茂 木村茂行・宮沢靖人 進藤 勇	J. Cryst. Growth 24/25 633 (1974)
Preparation of Silicon Nitride Single Crystals by Chemical Vapor Deposition	木島弋倫・瀬高信雄 田中広吉	J. Cryst. Growth 24/25 183 (1974)
Anisotropy in the Angular Correlation Curves of NiO Crystal Growth of Alkaline Earth Hexaborides	千葉利信・津田惟雄 村中重利・河合七雄	Appl. Phys. 5 37 (1974) J. Cryst. Growth 26 165 (1974)
Lattice Images of Nb ₂₂ O ₅₄ and V ₆ O ₁₃ in the 1000kV Electron Microscope	堀内繁雄・松井良夫	Philos. Mag. 30 4 777 (1974)
Temperature Dependence of Fine Structure of Mn ²⁺ Ions in SrMoO ₄	内田吉茂・月岡正至 児島弘直	J. Phys. Soc. Japan 37 1709 (1974)
ヒ素-イオウ系カルコゲン化合物ガラス中のヒ素、イオウの けい光X線分析	大庭茂樹	分析化学 23 12 1517 (1974)
最近のセラミックスの研究動向	白崎信一	電気評論
Fe ₂ S ₃ of the Spinel Type Structure with Lattice Defect	山口成人・和田弘昭	Kristall und Technik 8 9 1017
ESCA Study of Electronic Structure of SmB ₆	青野正和・河合七雄 河野省三・奥沢 誠 佐川 敬・竹花洋一	Solid state Commun. 16 1 13 (1974)

Electrical Properties and Phase Transformation of ZrO_2 Single Crystals	石沢芳夫・小野 晃 藤木良規	Japan. J. Appl. Phys. 13 12 2053 (1974)
The Hydrothermal Solubility of Beryllium Oxide in NaOH Solutions	進藤 勇・鈴木弘茂	窯業協会誌 83 1 28 (1975)
Effect of Oxygen Partial Pressure on the Growth Charater of $\alpha-Si_3N_4$	木島弋倫	窯業協会誌 83 1 46 (1975)
Oxidation Resistant Si-Impregnated Surface Layer of Reaction Sintered Nitride Articles	猪股吉三	窯業協会誌 83 1 9 (1975)
Hydrothermal Growth of Anatase(TiO_2) Crystals	泉富士夫・藤木良規	Chem. Lett. 77 (1975)
英国におけるセラミック研究	三友 護	セラミックス 10 1 24 (1975)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
シリコン粉末の窒化過程	猪股 吉三	窯業基礎討論会	1月29日
テナールブルー(CoO, Al_2O_3)の合成と構造の研究	毛利 尚彦	窯業基礎討論会	1月29日
透光性MgOの酸素拡散特性	松田 伸一・白崎 信一 小松 優・池上 隆康	窯業基礎討論会	1月29日
MgOの酸素拡散に及ぼす不純物の添加効果	小松 優・松田 伸一 白崎 信一	窯業基礎討論会	1月29日
MgO- V_2O_3 系固相反応	大島 弘歳	窯業基礎討論会	1月29日
MgO- V_2O_3 - V_2O_4 系におけるスピネル領域	大島 弘歳	窯業基礎討論会	1月29日
MgOの焼結に及ぼす有機溶媒の効果	松田 伸一・池上 隆康 小松 優・鈴木 弘茂	窯業基礎討論会	1月30日
Ba-La-Ti-O系の物性	白崎 信一・山村 博 高橋紘一郎・掛川 一幸	窯業基礎討論会	1月30日
欠陥Laオルソフェライトの磁性	山村 博・白崎 信一 高橋紘一郎・掛川 一幸	窯業基礎討論会	1月30日
組成変動のないPZTの特性	掛川 一幸・渡辺 潔 毛利 純一・山村 博 白崎 信一・高橋紘一郎	窯業基礎討論会	1月30日
非晶質のX線散乱強度測定におけるコンプトン成分の実験的除去	渡辺 昭輝・島津 正司	物性研短期研究会	2月4日
MgOグループの研究動向	白崎 信一	学術振興会 124 委員会	2月7日

★ M E M O ★

研究会

アルミナ研究会(第5回), 1月13日, 「電子線の散漫散乱一理論と応用について」の議題で, ノルウェー・オスロ大学Dr. J. k. Gjønnesを招いて講演が行われた。

ガラス状態研究会(第8回), 1月14日, 「高温時における材料の塑性変形」の議題で開催された。

高圧合成研究会(第1回), 1月17日, 「高圧合成の現状について」の議題で開催され, 討論が行われた。

結晶成長研究会(第3回), 1月22日, 「単結晶引上

法における形制御」の議題で開催された。

結合状態研究会(第1回), 2月17日, 「酸化物の電気伝導について」の議題で開催され, 討論が行われた。

科学技術週間

科学技術週間(4月14日~4月20日)に伴い当研究所は4月17日(木), 午前10時から午後4時まで所内を一般に公開します。なお, 当日は映画会, 講演等の行事もあり, また常磐線土浦駅より路線バス及び送迎用マイクロバスの便があります。

発行日	昭和50年4月1日	第32号
編集・発行	科学技術庁 無機材質研究所 NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS 〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛 電 話 0298-57-3351	