

AFM による絶縁性粉体の表面形状観察[†]

中野 寧・杉山 和夫・竹内 康・松田 常雄

埼玉大学工学部 338 浦和市下大久保 255

(1993年3月9日受付, 1993年5月6日掲載決定)

AFM Observation of the Surface Structure of Insulating Powders

Yasushi NAKANO, Kazuo SUGIYAMA,
Yasushi TAKEUCHI and Tsuneo MATSUDAFaculty of Engineering, Saitama University
255 Shimo-okubo, Urawa 338

(Received March 9, 1993: Accepted May 6, 1993)

A new method for the observation of surface morphology of insulating ceramic powders by means of atomic force microscopy (AFM) has been proposed. Several parameters for the measurements, such as the fixation methods of powders on a steel holder, the removing effect of static electricity and the influence of scan rates in AFM operation were examined. The quality of AFM images depended on how the powders were supported. In particular, a clear image was obtained when the powder was rigidly fixed on the holder by use of commercially available epoxy-type adhesives having Shore hardness values of 85 or above. Removal of static electricity by the combined use of an ion-blower and a conductive tip and also by slow-moving scanning of a probe led to a better clarity of the image. A detailed surface morphology (30nm×30nm) of silica fine powder could be obtained with a high resolution under the optimized operative conditions for AFM observation.

1. はじめに

1982年に Binnig と Rohrer によって開発された走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; STM) は、原子スケールで固体の表面構造を観察できる装置であり、多方面にわたり利用が急速に拡大している¹⁻³⁾。STM では、試料と探針間に流れるトンネル電流を検知し、表面トポグラフを描くことができる。現在では高い分解能を生かし、半導体材料や磁気ディスクなどの表面観察に大きな役割を果たしている。しかし、STM が利用できるのは導電性材料であり、絶縁性の試料を観察することは困難である。この問題を解決するために原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) が開発された^{4,5)}。AFM の原理は、片持ち梁 (カンチレバー) に装着した探針を試料表面に近づけ、そのときに発生する原子間力を検知するものである。STM 同

等の空間分解能をもち、絶縁性の高分子⁶⁾や生体関連試料^{7,8)}をはじめ、セラミックスの薄膜^{9,10)}や劈開面^{11,12)}などの表面観察に威力を発揮している。最近では、パラジウムをマイカ上に蒸着担持した触媒の観察例もある¹³⁾。しかし、これまで AFM で観察された絶縁材料の形状は薄片状のものが大部分であり、粉体を直接測定した例はない。貝を粉砕し、ペレット状に成型加工して、粉体観察を検討した Friedbacher らの報告例¹⁴⁾が見られる程度である。

ところで、粉体を加圧しペレット加工した場合、試料粒子は微視的に損傷を受けることも考えられる。したがって粉体を加工せずそのまま観察することが望ましい。現在のところ、そのような手法はまだ報告されていない。

そこで本研究では、粉体を加工せずそのまま AFM 観察するために必要な測定技法を確立することを目的とし、測定環境や動作条件など各種のパラメータについて検討した。その結果、画像は試料を固定する下地の接着剤の硬度の影響を強く受けることを見出した。本報で

† 第12回表面科学講演大会 (1992年12月15~17日) にて発表

は、シリカ粉体を観察試料として用いて検討した絶縁性粉体の AFM 観察方法の詳細について述べる。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

粉体を損傷させずに測定試料を作製するために、試料固定盤（スチール製、直径 12 mm）に接着剤を塗布したのち粉体を散布し付着させた。48 時間アセタ中にて接着剤を硬化させたものを測定試料とした。測定前にプロアーを用いて接着されていない粉体試料を除去した。比表面積の異なる 2 種類のシリカ粉体を測定試料とした。ひとつは、シリカゾル（触媒化成工業製）を 700°C 4 時間、真空加熱にて調製したシリカ粉体（比表面積 191 m²/g、粒子径 250~840 μm）であり、もうひとつは市販の溶融シリカ粉体（和光純薬工業製、比表面積 <1 m²/g、粒子径 250~840 μm）を用いた。試料の固定には、市販のエポキシ系接着剤（セメダイン社製；EP 001, EP 1565, EP 20, EP 30）を使用した。接着剤のショア硬度をショア硬さ試験法（JIS Z2240）により決定した。ここで用いたショア硬度は、接着剤の硬化後の硬度を示す尺度として常用される指数である。接着剤の粘度調整はメチルエチルケトンを加えて行った。

2.2 AFM の測定

AFM 測定を Nano Scope III（Digital Instruments 社製）により行った。1 次粒子の表面形状を観察する場合は最大走査範囲が 0.7 μm のスキャナを選択した。雲母の原子像が得られることを確認できた絶縁性探針（Si₃N₄ 製）と導電性探針（Cr 蒸着 Si₃N₄ 製）を用いた。4 種類の異なるばね定数（0.06, 0.12, 0.38, 0.58 N/m）をもつカンチレバーを用いた。測定モードには力可変と力一定の両モードがあり、ここではフィードバック制御可能な力一定モードを用いた。触圧と走査速度、ゲインを調整しながら最適条件を決め、走査範囲を縮小して拡大像を得た。測定中、探針に異物が付着した場合は、カンチレバーの洗浄もしくは交換を行った。

2.3 画像の解像度の評価

観察中にノイズが発生した場合、画像を断面モードにより解析してノイズの定量化を行った。まず像の任意の位置で断面をとり曲線 $f(x)$ を得る。一定区間 L の表面平均粗さ (Ra) を $1/L \int_0^L |f(x)| dx$ 式により計算した。表面粗さ値は任意の 5 ヲ所の断面における平均値とした。断面曲線の形により Z 信号の異常変動を調べ、表面粗さの値を解像度の尺度として代用した。

2.4 物性の測定

窒素吸着法（BET 法）により粉体の比表面積を測定した。粉体の粒径の観察に走査型電子顕微鏡（日立製作

所製、S-2400）を用いた。粉体の表面分析を X 線光電子分光装置（アルバックフェイ Model 558 UP）により行った。

3. 結果および考察

3.1 粉体の形状観察のための AFM パラメータ

AFM 測定のパラメータとして、試料の調製法、試料の固定法、振動や静電気などの測定環境、触圧や走査速度などの AFM 動作条件について検討した。特に、測定に与える影響が大きいと予測される粉体試料の固定法、静電気の除去、プローブ走査速度の 3 種を選択し、それぞれについて詳細に検討した。

3.1.1 粉体試料の固定

粉体を損傷させずにそのまま固定する方法として粘着材と接着剤の使用を検討した。観察用試料として 2 種類のシリカ粉体を用いた。ばね定数 0.12 N/m のカンチレバーに絶縁性探針（Si₃N₄ 製）を装着したものをを用い、AFM 動作条件は走査速度を 10 Hz、接触圧を約 30 nN とした。500 nm の走査範囲で観察した。測定開始前にイオンプロアーにより絶縁性試料に帯電する静電気を除去した。空調の風や建物の振動の影響がでないように留意した。

まず、両面テープを用いて粉体試料を試料固定盤に固定した。この方法は、粉体の XPS 測定の際によく用いられる手法である。測定の結果、カンチレバーの Z 軸信号波形が安定せず、表示画面の全体にノイズが発生した。測定条件を変えても信号波形は収束せず、粉体形状の観察はできなかった。これは、テープの粘着剤の粘度が柔らかいため試料の固定が十分でなかったものと考えられる。AFM では、試料と探針間には数十 nN の原子間力が働いている。この力はカンチレバーをたわませるだけでなく粉体にも作用し、ナノスケールでの観察では無視できないほどの振動を誘発するものと考えられる。したがって、粉体を AFM 観察する場合、より高い硬度をもつ接着剤に固定し、振動の影響の出ないようにすることが重要と思われる。

そこで、容易に入手できる瞬間接着剤を試料の固定に用いた。その結果、Z 軸信号波形の変動が減少し、ノイズの改善が見られた。しかし、瞬間接着剤を用いた場合、二つの問題が発生した。ひとつは、接着面の起伏が大きかったためにカンチレバーが接着剤と接触し測定が中断することがあった。そこで接着剤表面の凹凸をなくすために、試料固定盤を毎分 200 回転で回転させながら接着剤を滴下したところ、平滑な下地を形成できた。このようなスピニング法を用いて作製した試料では、カンチレバーが接着剤に接触することはなくな

た。以後は、この方法により接着剤面を作製することとした。

二つめの問題点としては、瞬間接着剤の粘度が低いためか接着剤に沈降する粉体の割合が多かったことである。試料表面が接着剤で覆われる可能性が考えられ、粘度調整の必要性が生じた。そこで、粘度の調整が容易であるエポキシ系接着剤を用いて試料固定の検討をした。まず、接着剤の粘度を 10 ポイズ程度に調整し、回転させた固定盤上に滴下して平滑な接着面を作製した。この面に粉体試料を分散させたところ、適度な深さに粉体粒

子を固定できた。作製した試料表面に接着剤が付着していないことを確認するため、XPS にて表面分析をした。その結果、284.5 eV にピークをもつ対称性スペクトルが得られた。この束縛エネルギー値は遊離炭素の C1s に帰属されるものであり、接着剤のエポキシ基の炭素に由来する C1s スペクトルは見られなかった。このことより、粉体の表面に接着剤は存在していないといえる。

3.1.2 接着剤の硬度

接着剤の硬度の影響について検討した。硬度を表わす尺度としてショア硬度を使用した。ショア硬度とは接着剤の弾性回復に関連した物性値で、数値が大きいほど硬化後の硬度が高いことを示す。本実験では、それぞれショア硬度 39 (製品名; EP 001), 72 (EP 1565), 85 (EP 20), 91 (EP 30) をもつ 4 種類のエポキシ系接着剤を用いた。Fig. 1 に得られた画像を示す。ショア硬度 39 (図中A) や 72 (図中B) の接着剤を試料固定に用いても、画像にノイズが多く表面形状は認識できない。一方、ショア硬度 85 (図中C) と 91 の接着剤を用いた場合には、画面の解像度が向上し、粒子の形状を観察することができた。

シリカ粉体以外の試料、たとえば熔融シリカ粉体のように表面積の小さい試料でも、ショア硬度 85 以上の接着剤を用いることで解像度の高い AFM 画像を得ることができた。Fig. 2 は、Z 軸方向の曲線変動の目安となる表面平均粗さ (R_a) とショア硬度との関係を表わしたものである。接着剤の硬度が 72 以下では Z 方向にカンチレバーの変動と見られるノイズがあり、粗さは大きくなっている。ショア硬度 85 以上では、Z 方向の異常な変動はなくなり、粉体の粒子形状の凹凸を反映した断

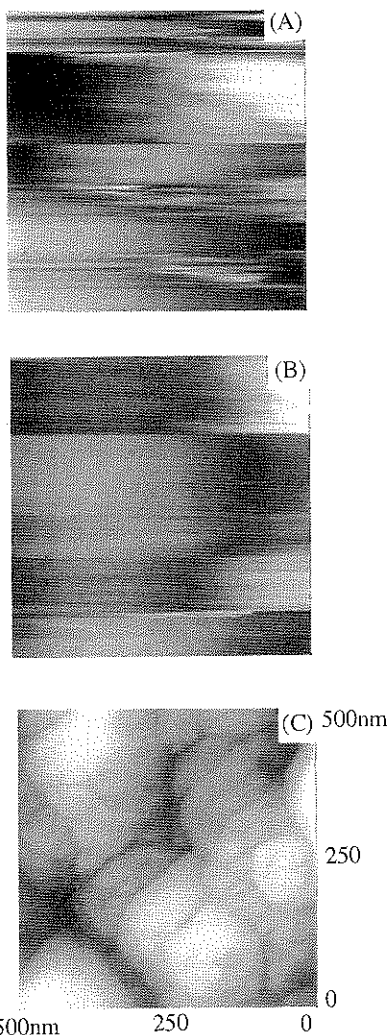


Fig. 1 AFM images of silica powder sample supported with adhesives having several values of Shore hardness, (A)39, (B)72, and (C)85 respectively. Scan area, 500×500 nm; height scale, 150 nm; scan rate, 10.2 Hz;

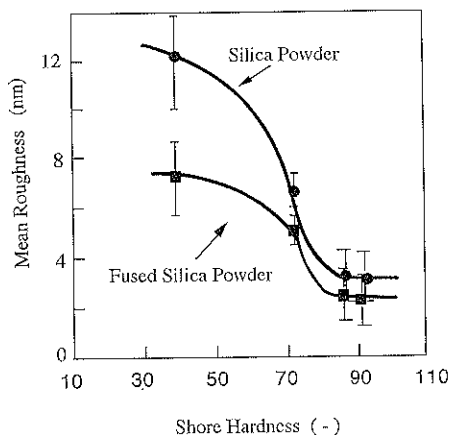


Fig. 2 Relationship between values of Shore hardness of supporting adhesives and mean roughness of silica powder and fused silica powder.

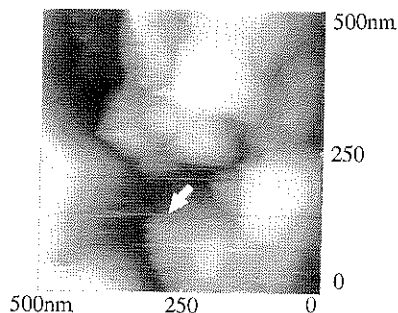


Fig. 3 AFM image of silica powder sample using the nonconductive tip at 30 minutes after start of measurements. Scan area, 500×500 nm; height scale, 150 nm; scan rate, 10.2 Hz. Several line-like noises were observed on the image.

面曲線が観察された。

3.1.3 静電気除去の効果

高い硬度をもち、かつ平滑な接着剤面に粉体を固定することによって、粉体形状の AFM 観察が可能になった。しかし、30 分程度 AFM 測定を続けていると、**Fig. 3** に見られるような創傷痕のように見えるノイズが画像中に現れ、観察が中断されることもあった。この現象は、探針に試料が接触もしくは附着することにより誘因されたものと推測され、探針と粉体試料間に作用する静電引力がその推進力になっているものと思われる。そこで、静電気の影響について調べた。

通常、測定前にイオンブローアにより試料の静電気除去作業を行っている。除電をせずに測定したところ、多くのノイズが画面中に見られた。測定に与える静電気の影響が大きいことが明らかとなったので、クロム蒸着した導電性探針を用いて測定してみた。その結果、イオンブローアを併用して除電すると、30 分以上連続して測定しても画面にノイズは現れず、長時間の連続測定が可能となった。**Table 1** に表面平均粗さ値を尺度とする静電気除去の効果をまとめた。イオンブローア処理だけの場合、測定開始後 30 分でノイズが発生したため表面粗さ

Table 1 Effect on the removing conditions of static electricity.

Condition	Measurement time (min)	Mean roughness (nm)
Nontreatment	30	9.0±1.5
	5	2.9±0.9
Ionblower	30	4.0±1.1
	5	2.6±0.7
Ionblower and Conductive tip	30	2.6±0.7
	5	2.6±0.7

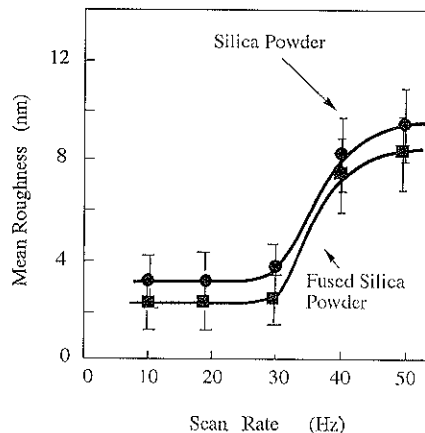


Fig. 4 Relationship between scan rates and mean roughness for silica powder and fused silica powder.

が 4 nm に増加した。イオンブローア処理と導電性探針を併用した場合、表面粗さは最小となった。

3.1.4 走査速度の影響

劈開面など平坦な試料面を AFM 測定する場合には、ドリフトや低周波数の振動の影響を避けるために 40~60 Hz の走査速度で測定されている。しかし、粉体の場合試料表面に凹凸が多く、速い走査速度では探針が形状に追従できず、測定は困難である。実際、2 種類のシリカ粉体を用いて走査速度の最適値を検討したところ、**Fig. 4** に示すように 25 Hz 以下の走査速度で測定すると平均粗さの値が 3 nm 程度の値に低下し、解像度のよい画像が得られた。

3.2 最適条件における粉体表面のナノメータ観察

上述の最適化された測定条件に基づきシリカ粉体の表面微細構造を観察したところ、30 nm の走査範囲まで鮮明な AFM 画像が得られた。

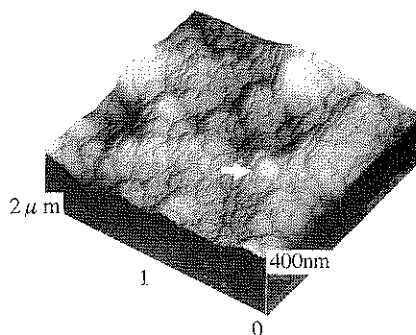


Fig. 5 AFM image of silica powder. Scan area, 2×2 μm; height scale, 400 nm; scan rate, 10.2 Hz.

Yamaguchi⁶⁾ と A. W. Nicol⁷⁾ は, MgO 単結晶および TiO₂ 単結晶を接合させてスピネル単結晶を生成している。Hesse^{8,9)} は MgO(100) 単結晶上に TiO₂ (アナターゼ) を蒸着して Mg₂TiO₄ 薄膜を合成している。また Hultman^{10,11)} は TiN/MgO 界面においても界面固相反応が起こり, スピネルが生成すると報告している。

最近われわれは, MgO(100) 単結晶基板上に, パルス分子線交互蒸着法によって酸化マグネシウム/酸化チタンセラミックス超格子薄膜を合成することに成功した^{12,13)}。これまでに金属-金属多層薄膜における相互拡散については数多くの研究がされているが^{14~17)}, われわれの知る限り, セラミックス多層薄膜の界面固相反応が研究された例はなかった。空气中加熱による酸化マグネシウム/酸化チタンセラミックス超格子の固相反応について検討した結果, 超格子の界面で起こるものと, 薄膜の表面から起こるものの二種類があることがわかったので報告する。

2. 実 験

超格子薄膜の合成は, 全ステンレス製多元電子銃高真空蒸着装置を用いて, 空气中でへき開した単結晶 MgO(100) 基板上に, 酸化チタン層と酸化マグネシウム層を交互に積層させて合成した¹²⁾。酸化チタン層は, 電子銃より蒸発したチタンが基板上に一原子層蒸着するごとに, 酸素をパルス状に照射して合成した。このときチタンと酸素が基板上で表面反応することにより合成される酸化チタンを, 1 ユニットと定義した。本研究では酸化チタン 1 ユニットの厚さは 0.326 nm であった。12 ユニットの酸化チタン層を合成後, 酸化チタン層上に, 別の電子銃より 2.0 nm の酸化マグネシウムを蒸着した。この [酸化マグネシウム層/酸化チタン層] を 1 周期として, 本実験では 30 周期の超格子薄膜を合成した。1 周期の合成にかかる時間は約 150 秒間である。薄膜の成長過程は反射高速電子線回折 (RHEED) によりモニターした。酸化チタン, 酸化マグネシウムは共にエピタキシャル成長した。合成後の薄膜の表面構造および超格子の周期性については, 原子間力顕微鏡 (AFM),

X線回折 (XRD) を用いて評価した。一般にセラミックスのような高融点絶縁体を電子銃によって蒸発させる場合, 電子ビームの照射された一部分のみから蒸発が生じるため, 個々のターゲットについて均一な蒸着効率を維持することが難しい。そのためわれわれは酸化マグネシウムの蒸着膜厚を, 薄膜合成後の XRD より求めた超格子周期と酸化チタン層厚の差をとることにより定めた。本研究で使用了薄膜の組成は Table 1 に記載した。合成した薄膜は, 暗青色透明であった。すべての超格子薄膜の低角領域の XRD において, 超格子周期に由来する 6~7 次の回折線を観察することができた。また MgO(200), MgO(400) 回折線の近傍にも超格子周期に由来する高次回折線を観察することができ, 良好な超格子構造が形成されていることがわかった。薄膜の加熱構造変化は, 空气中所定温度 (525, 550, 575, 600°C) で処理後, XRD, 高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) を用いて観察した。

3. 結果および考察

3.1 超格子界面における固相反応

空气中 600°C で加熱処理した超格子薄膜の加熱処理時間による XRD パターンの変化を Fig. 1 に示す。個々のピーク強度は MgO (200) 回折線強度を用いて標準化してある。超格子周期に由来する高次回折線強度は加熱時間につれて指数関数的に減少し¹⁸⁾, また回折角度は加熱につれて低角側, すなわち超格子周期が増加する方向へシフトすることがわかった (Fig. 2)。この超格子周期の増加は, 酸化マグネシウムと酸化チタンの相互拡散によって界面で複合酸化物相が形成されたことに起因すると考えられる。これまでに酸化マグネシウムと二酸化チタンの界面固相反応により, Mg₂TiO₄ (逆スピネル)^{8,9)}, MgTi₂O₄ (正スピネル)¹⁹⁾, MgTiO₃^{4,5)} の, 三種の化合物が生成することが報告されている。これら三種の化合物の密度を用いて, 界面反応による体積変化について計算することができる。たとえば単位面積 (1.0 cm²) の酸化チタン-酸化マグネシウム接合界面に膜厚 1.0 nm の Mg₂TiO₄ が生成すると仮定した場合, 生成物に含まれるチタン原子数 (A_{Ti}/atom), マグネシウム

Table 1 Composition of the as-grown magnesium oxide/titanium oxide superlattices.

Specimen	annealing-Temp. /°C	Periodicity /nm	Thickness of MgO /nm	Mg/Ti mole ratio
A	525	5.966	2.054	0.868
B	550	5.889	1.977	0.836
C	575	5.848	1.936	0.818
D	600	5.781	1.869	0.790

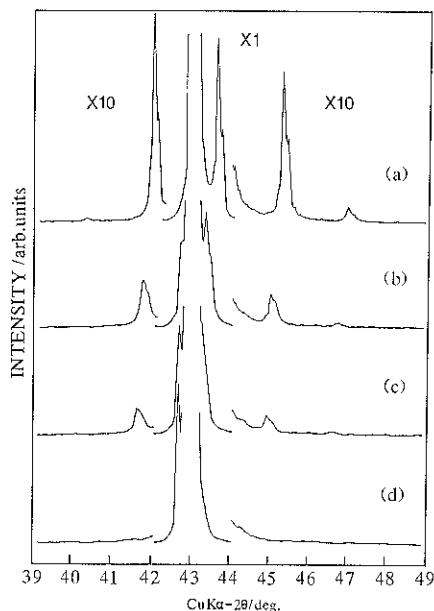


Fig. 1 Changes of XRD diffraction pattern from a magnesium oxide/titanium oxide superlattice thin film with annealing time at 600°C: (a) as-deposited; (b) 40 minutes; (c) 80 minutes; (d) 320 minutes.

原子数 ($A_{Mg}/atom$) はそれぞれ,

$$A_{Ti} = 10 \times 10^{-8} \times D_{Mg_2TiO_4} \times L / MW_{Mg_2TiO_4}$$

$$A_{Mg} = 2 \times A_{Ti}$$

で表わされる。

ここで, L はアボガドロ数, $D_{Mg_2TiO_4}$, $MW_{Mg_2TiO_4}$ はそれぞれ Mg_2TiO_4 の密度 ($g \cdot cm^{-3}$) および分子量 ($g \cdot mol^{-1}$) である。

またこの膜厚 1.0 nm の Mg_2TiO_4 生成に必要な酸化チタン (V_{TiO_2}/cm^3), 酸化マグネシウム (V_{MgO}/cm^3) の体積はそれぞれ,

$$V_{TiO_2} = MW_{TiO_2} \times A_{Ti} / L / D_{TiO_2}$$

$$V_{MgO} = MW_{MgO} \times A_{Mg} / L / D_{MgO}$$

で表わされる。

Table 2 Relative volume change by the interfacial reaction between magnesium oxide and titanium oxide. Volumes of titanium oxide (V_{TiO_2}) and magnesium oxide (V_{MgO}) were calculated by using the number of titanium atoms and magnesium atoms in $10 \times 10^{-8} cm^3$ of magnesium titanate, respectively. The $10 \times 10^{-8} cm^3$ of magnesium titanate was formed by the reaction between the titanium oxide (V_{TiO_2}) and the magnesium oxide (V_{MgO}).

Crystal	Density/ $g \cdot cm^{-3}$	V_{TiO_2} / $10^{-8} cm^3$	V_{MgO} / $10^{-8} cm^3$	Relative change of volume/% ($10 \times 10^{-8} / (V_{TiO_2} + V_{MgO}) \times 100$)
Mg_2TiO_4	3.52	4.501	4.944	+5.55
$MgTi_2O_4$	4.05	11.536	3.168	-47.04
$MgTiO_3$	3.91	6.676	3.667	-3.43

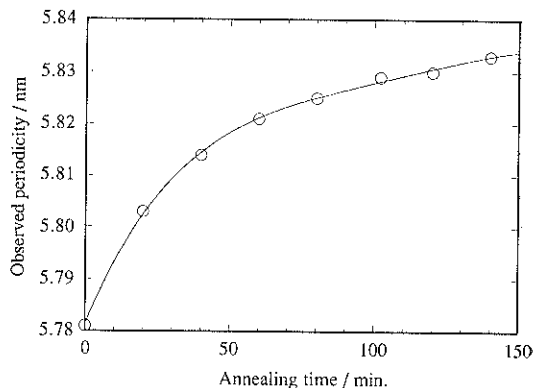


Fig. 2 Changes of periodicity of a magnesium oxide/titanium oxide superlattice thin film with annealing time at 600°C.

ここで D_{TiO_2} , MW_{TiO_2} , D_{MgO} , MW_{MgO} はそれぞれアナターゼ型二酸化チタンの密度 ($g \cdot cm^{-3}$), 分子量 ($g \cdot mol^{-1}$) および酸化マグネシウムの密度 ($g \cdot cm^{-3}$), 分子量 ($g \cdot mol^{-1}$) である。

$MgTi_2O_4$ (正スピネル), $MgTiO_3$ についても同様な計算を行い, 結果を Table 2 に示した。このような計算の結果, Mg_2TiO_4 の生成は体積の増加をもたらすのに対して, $MgTi_2O_4$, $MgTiO_3$ の生成はいずれも体積が減少する。つまり, 界面反応生成物は Mg_2TiO_4 であると特定された。この結果は酸化マグネシウムとスピネルは共に立方晶系に属し, しかも格子定数のミスマッチは 2.8% 以下であるのに対し, $MgTiO_3$ は六方晶系の菱面体構造をしているため $MgO(100)$ 単結晶上には生成し難いと考えられることから支持される。また $MgO-TiO_2$ の固相反応生成物が Mg_2TiO_4 であるとした Hesse ら^{8,9)} の報告とも一致する。本実験では最大 600°C で 320 分間の加熱処理を行ったが, 超格子周期のシフトから見積ったときの界面生成物は 150 分間の加熱処理後で 0.16 nm, 320 分後でも 0.20 nm 程度であり, 各層間の界面反応の速度はきわめて遅いことがわかった (Fig. 2)。HRTEM 観察の結果, 加熱前は, 酸化チタン層上の酸

化マグネシウムは酸化マグネシウム層上の酸化チタンに比較して凹凸の激しい界面構造を形成していた。ところが加熱後は、相互拡散の進行により、どちらの界面も0.2~0.5 nm程度の凹凸をもつ乱れた構造となっていることがわかった。

3.2 超格子表層における固相反応

薄膜を550, 575, 600°Cの温度でそれぞれ240, 120, 40分間加熱すると、 $2\theta=42.6^\circ$ 付近に新たなピークが成長してくることが認められた (Fig. 1)。このピークは正スピネル ($a=0.8474$ nm), 逆スピネル ($a=0.8409$ nm) いずれかの (400) 回折線に相当すると考えられる²⁰⁾。またこのピークは、いずれの温度においても加熱時間が長くなるにつれてピーク強度が増大する傾向を示し、高温で長時間加熱処理した薄膜ほど顕著に認めることができた。つまり加熱によって薄膜に、XRDに強い回折線を与えるほどの量の構造変化が生じたと考えられる。575°Cで180分間加熱処理した薄膜をHRTEMで観察した結果、超格子表面から13層目(約76 nm)まで超格子周期が失われ、均質な膜が形成されていることがわかった (Fig. 3)。このときの格子像は、酸化チタン層、酸化マグネシウム層、新たに生成した膜、いずれも下地のMgO(100)格子像ときれいに整合していた。XRDに鋭い回折線を与えたのはこの膜物質と考えられ、EDS (エネルギー分散型X線分光) によって新たに生成した膜の元素定量分析を行った結果、Mg原子49.37%, Ti原子50.63%であった。つまりこれらXRD, EDSの測定結果より、薄膜表面から正スピネル、逆スピネルのい

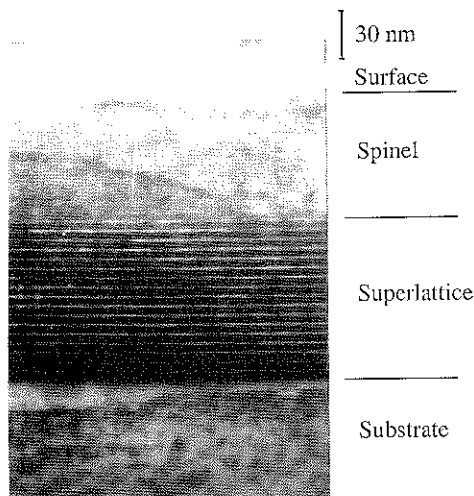


Fig. 3 Cross-sectional transmission electron micrograph of a magnesium oxide/titanium oxide superlattice thin film annealed at 575°C for 180 minutes. Solid state reaction occurs at the surface of the film.

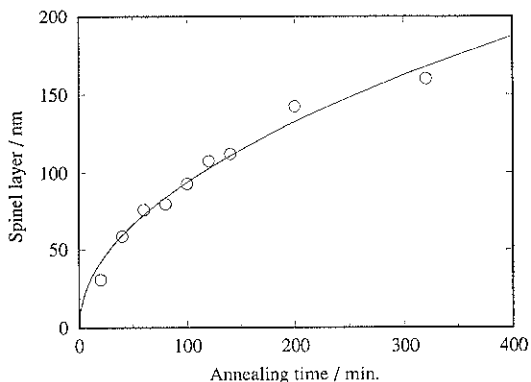


Fig. 4 Changes of Spinel (400) diffraction integral intensity with annealing time at 600°C. Solid line indicates the parabolic equation fitted on experimental results (open circles).

ずれか、あるいは両者の混合物が生成した可能性が高いと考えられる。

600°C加熱処理後のXRD図から基板のピークをコンピュータ処理によって取り除き、スピネル(400)回折線の積分強度を時間に対してプロットすると、スピネルは時間に対して放物線的に成長していくことがわかった (Fig. 4)。なお縦軸は、HRTEM測定に使用した575°Cで180分間加熱処理したサンプルのスピネルピーク積分強度と、600°Cで加熱処理サンプルの積分強度を比較し、600°Cでは60分間で76 nmのスピネル層が生成すると推察して定めた。

HRTEMの観察結果より、スピネルは薄膜表面から生成していくことが明らかであり、これは金属における液相の存在しない条件下での腐食、すなわち乾食とほぼ同じメカニズムで進行していると考えられる。乾食皮膜の成長にはいくつかの酸化法則が知られており、それらのうち最もよく観測されるのは放物線則^{21,22)}である。放物線則は緻密な厚い皮膜が成長し、しかも皮膜中の拡散が律速である場合に現れ、

$$x^2 = 2k_p t$$

で表わされる。ここで x は皮膜の厚さ、 t は時間、 k_p は速度定数である。この式を用いて実験データにカーブフィットさせると、非常によい対応をすることがわかった。このときの放物線速度定数 k_p は $7.35 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

一般にセラミックスにおける固相反応では粒界における反応が知られているが、われわれの知る限り、本研究のように薄膜表面からの固相反応について報告されたことはない。この薄膜表面からのスピネル生成のメカニズムについてはさらに検討する必要があるが、現段階で

は、本研究で合成された酸化チタンは酸素欠陥を含むためスピネル生成には酸素を必要とし、超格子表面からの固相反応が進行したのではないかと考えられる。このことは、合成直後の薄膜が酸素欠陥により暗青色透明であったのが、加熱処理によって無色透明へと変化したことから示唆される。

4. ま と め

酸化マグネシウム／酸化チタンセラミックス超格子薄膜におけるスピネル生成反応について研究を行った。XRD による超格子周期に由来する高次回折線のシフトより、酸化マグネシウム-酸化チタン界面で固相反応が起こり、逆スピネル (Mg_2TiO_4) が生成することを明らかにした。また HRTEM, XRD の結果より、超格子表面からも固相反応が進行し、スピネル (Mg_2TiO_4 あるいは MgTi_2O_4) が生成することがわかった。これらの二種類のスピネル生成反応において、表面での固相反応は、界面での反応に比較してきわめて速いことを見出した。

文 献

- 1) H. Haefke, H. P. Lang, R. Sum, H.-J. Guntherodt, L. Berthold and D. Hesse: *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2359 (1992).
- 2) T. J. Cogle, C. A. S. Mateus, J. H. Binks and J. T. S. Irvine: *J. Mater. Chem.* **1**, 289 (1991).
- 3) P. Hautefeuille: *Ann. Chim. Phys.* **4**, 169 (1865).
- 4) W. Jander and K. Bunde: *Z. Anorg. Allgen. Chim.* **293**, 418 (1938).
- 5) Y. Tanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **16**, 428 (1943).
- 6) G. Yamaguchi and T. Tokuda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 843 (1967).
- 7) A. W. Nicol and R. Roy: *J. Mater. Sci.* **5**, 1038 (1970).
- 8) D. Hesse and H. Bethge: *J. Cryst. Growth* **52**, 875 (1981).
- 9) D. Hesse: *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (4), 1696 (1987).
- 10) L. Hultman, S. A. Barnett and J. E. Sundgren: *J. Cryst. Growth* **92**, 639 (1988).
- 11) L. Hultman, J. E. Sundgren and D. Hesse: *J. Mater. Res.* **4** (5), 1266 (1989).
- 12) F. Imai, H. Kuramochi, K. Kunimori, T. Uchijima, H. Kondoh, H. Shindo, C. Nishihara and H. Nozoye: *J. Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 770 (1992).
- 13) 今井文一, 倉持宏実, 国森公夫, 内島俊雄, 近藤寛, 新藤 斎, 野副尚一: *表面科学* **13**, 266 (1992).
- 14) H. E. Cook and J. E. Hilliard: *J. Appl. Phys.* **40**, 2191 (1969).
- 15) E. M. Philofsky and J. E. Hilliard: *J. Appl. Phys.* **40**, 2198 (1969).
- 16) W. M. Paulson and J. E. Hillard: *J. Appl. Phys.* **48**, 2117 (1977).
- 17) H. Nakajima, H. Fujimori and M. Koiwa: *J. Appl. Phys.* **63**, 1046 (1988).
- 18) F. Imai, K. Kunimori and H. Nozoye: *Appl. Phys. Lett.*, submitted.
- 19) A. Lecerf: *Compt. Rend.* **252**, 3253 (1961).
- 20) JCPDS 16-215 and 25-1157.
- 21) C. Wagner: *Z. Phys. Chem. (B)* **21**, 25 (1932).
- 22) C. Wagner: *Z. Phys. Chem. (B)* **32**, 447 (1936).