

セラミックス材料評価における透過型電子顕微鏡法の活用

Applications of Transmission Electron Microscopy in Material Characterization of Ceramics

松元隆夫^a, 本吉康弘^b
Takao Matsumoto and Yasuhiro Motoyoshi

^a (株)日立製作所中央研究所

^b (株)村田製作所

要 旨 透過電子顕微鏡法はナノメートル領域のセラミックス材料評価において高い空間分解能と時間分解能を併せ持つ極めて有効な手法である。本稿では、セラミックス材料の特性を支配する電気特性と微細構造の評価技術において、透過型電子顕微鏡法を強誘電ドメイン観察、粒界偏析分析、及び焼結過程の動的観察などに活用した例を紹介する。

キーワード: セラミックス, 強誘電体, 粒界, 分極, ドメイン

1. はじめに

近年、ナノ材料・デバイスの開発において材料の微細構造と電磁気特性との関連を高い空間分解能で可視化し評価する計測技術が強く要求されるようになり、特に強誘電体セラミックス評価技術に対する要求が高まっている。強誘電体セラミックス材料は携帯電話やパーソナルコンピュータなどを始めとする、様々な電子デバイスに用いられており、その需要は世界的に拡大している¹⁾。このようなデバイスの高機能化にとって図1に示すような強誘電体のドメイン構造が重要である²⁾。すなわち、チタン酸バリウムの場合、約120°Cのキュリー温度以下で結晶構造が正方晶に相転移し、図中、青色で示された180°ドメインと赤色で示された90°ドメインとが混在する。前者は時間と共に後者へと変化していき、後者が増加することで高周波デバイスの特性を決める誘電損失が増大すると考えられている。また、キュリー温度以上では結晶構造は立方晶となって、ドメインは消失する。

強誘電体のドメイン構造は古くから偏光顕微鏡を使って観察されてきた³⁾。すなわち、90°ドメインはc軸が偏光面に平行か垂直になったときに暗くなり、またドメイン壁は全反射をおこして暗いコントラストを示す。180°ドメインはそのままでは観察できないが、ドメイン壁に電場あるいは機械

的な歪をかけるとコントラストがつき、観察可能となる⁴⁾。この場合、空間分解能は光の波長で決まり、1 μm程度である。最近では、ピエゾ応答力顕微鏡 (Piezoresponse Force Microscope; PFM)⁵⁾ や走査型非線型誘電率顕微鏡 (Scanning Nonlinear Dielectric Microscope; SNDM)⁶⁾ などが開発され、材料表面におけるドメインの可視化技術として用いられている。これらの手法の空間分解能は10 nm程度である。さて、強誘電体のドメインはその結晶構造と強い相関があるために、電子線の回折コントラストを利用して、透過型電子顕微鏡 (TEM/STEM; Transmission Electron Microscope/Scanning Transmission Electron Microscope) の明視野像で90°ドメイン壁を可視化することができる^{7,8)}。また、180°分極壁についても、入射電子線に対する結晶方位を調整して、特定の回

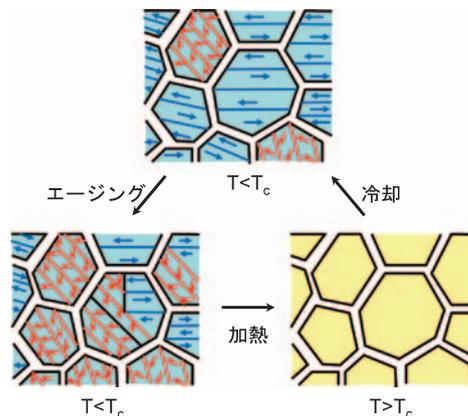


図1 強誘電体中の180°ドメイン(青)と90°ドメイン(赤)。180°ドメインは時間と共に90°ドメインへと変化し、キュリー温度(T_c)以上に加熱するとドメインが消失する。

^a 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪1-280
TEL: 042-323-1111

E-mail: takao.matsumoto.cb@hitachi.com

^b 〒617-8555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
TEL: 075-951-9111

E-mail: motoyosi@murata.co.jp

2008年11月18日受付

折点を選択した暗視野像⁹⁾により可視化できる。さらに電子線の位相情報を利用して電子線ホログラフィー法^{10~13)}などを適用した例もある。このようなTEM/STEMを用いたドメイン観察の特徴はなんと言っても空間分解能が1 nm以下と高いことである。またEDXやEELSといった分析技術と併用することによって、セラミックスで重要とされる粒界部分の不純物分布や電子状態などを明らかにする上で有用な情報が得られる。

本稿ではドメイン観察の手法としてローレンツ微分位相コントラスト走査電子顕微鏡法 (Lorentz Differential Phase Contrast Scanning Transmission Electron Microscope; Lorentz DPC-STEM) 法^{14~16)}の適用例と、セラミックス粒界におけるTEM-EDX法の適用例を紹介する。また、高温その場観察によるセラミックスの焼結過程の観察についても紹介する。

2. Lorentz DPC-STEM法によるドメイン解析

2.1 測定原理

図2はLorentz DPC-STEM法を誘電体中の電場計測に用いる場合の原理を磁性体中の磁場計測との比較で示したものである。一般に電子線が電磁場から受ける力 f は次式で与えられる。

$$f = -eE - ev \times B \quad (1)$$

ここで e は素電荷、 E は電場ベクトル、 v は電子の速度、 B は磁束密度ベクトルである。ここで、式(1)中の第一項で表される試料中の電場による偏向を利用した手法をCoulomb偏向STEM法、また、第二項で表される試料中の磁場による偏向を利用した手法をLorentz偏向STEM法と呼び、それぞれ誘電体及び磁性体の観察に用いている。ちなみに、加速された電子線の薄膜中の一様な直交電場による偏向角 δ は式(2)で与えられる。

$$\delta = \frac{Et}{2V_0} \cdot \frac{1+eV_0/m_0c^2}{1+eV_0/2m_0c^2} \quad (2)$$

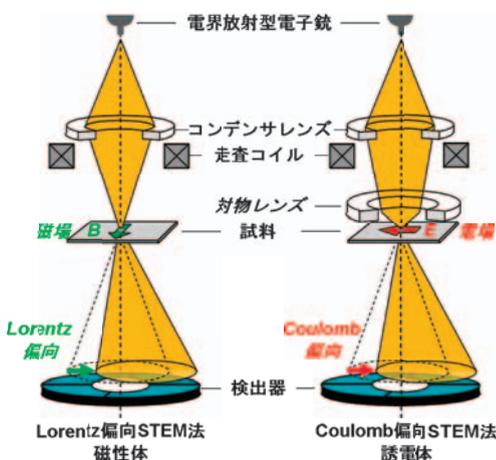


図2 Lorentz DPC-STEM法の原理。磁性体に適用したLorentz偏向STEM法(左)と誘電体に適用したCoulomb偏向STEM法(右)。

ここで E, t, V_0 、及び m_0c^2 はそれぞれ電場強度、薄膜の厚さ、加速電圧、及び電子の静止エネルギーである。電場強度として 10^8 V/mを仮定したときの電子線の偏向角をいくつかの代表的な加速電圧と膜厚の組み合わせに対して計算し、表1にまとめた。

2.2 90°ドメインの観察例

図3はチタン酸バリウムセラミックス薄膜試料の単結晶グレイン中に存在する90°ドメインをCoulomb偏向STEM法を用いて観察した例である。図中各々下を示した矢印の方向に対する偏向像(a, b)を示している。図3(c), (d)はこれらのCoulomb偏向画像をそのまま電場の膜面内成分に変換した結果である。ここで、90°ドメイン壁では異常散乱効果や試料の若干の傾斜などから縞状のコントラストが生じることが知られており、実際には電子線の偏向以外の情報が含まれている。この電子線の回折に由来する情報を除去し、偏向情報のみを抽出するためには各点における電子線の強度で規格化すればよい。最近の第一原理計算によるシミュレーション結果^{17,18)}では90°ドメイン壁において分極が複雑に変化するモデルが提唱されており、局所的な強い電場の存在が示唆されている。現在、この観察に必要な電子線強度規格化のための検出系改良を行なっているところである。

表1 各種条件における電子線の偏向角(単位:ラジアン)。
 V_0 : 加速電圧, t : 膜厚

V_0 \ t	50 nm	100 nm	200 nm	300 nm
100 kV	2.72×10^{-5}	5.45×10^{-5}	1.09×10^{-4}	1.63×10^{-4}
200 kV	1.45×10^{-5}	2.91×10^{-5}	5.82×10^{-5}	8.73×10^{-5}
300 kV	1.02×10^{-5}	2.04×10^{-5}	4.09×10^{-5}	6.13×10^{-5}

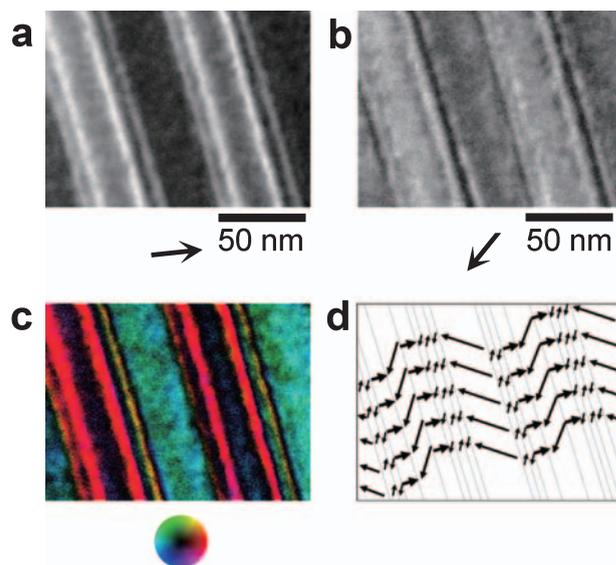


図3 90°ドメインの観察例。a) 及びb) 偏向画像。c) 偏向画像から変換した電場ベクトルマップ(カラー表示)。d) 同(矢印表示)。

2.3 180°ドメインの観察例

一方、180°ドメイン壁は90°ドメイン壁と異なり、極めて薄く、1ユニットセル以下の幅で分極が反転していると考えられている。また、90°ドメイン壁で観察されるような縞状コントラストが生じない。さらにタンタル酸リチウムにおいては180°ドメインのみが存在することが知られており、これをCoulomb偏向STEM法で観察することを試みた例を図4に示す。再生した分極ベクトル(a)と電荷密度分布(b)から、互いに反平行な分極の境界である180°ドメイン壁では局所的な電荷が露出している様子が可視化されている。図4(c)で定義した本分極反転領域における楔の角度 θ は約40°であった。タンタル酸リチウムの結晶構造を考慮すると、本実験条件における180°ドメイン壁における楔状の180°ドメイン壁は1:1で交互に連続した電荷を有するhead-to-head分域壁と、電荷を有しない反平行分域壁とで構成されていると推定される。その様子を図5に模式的に示す。

3. EDXによるセラミックス粒界の分析

セラミック材料は多数の粒子の集合体であり、その多様な電気特性、機械強度や信頼性には粒界が影響を及ぼすことが多い。このため、粒界の解析が重要となる。

図6に積層セラミックコンデンサ用材料として広く利用されているチタン酸バリウム焼結体の粒界のTEM像を示す。写真に見られるように、粒界には明確な2次相は見られない

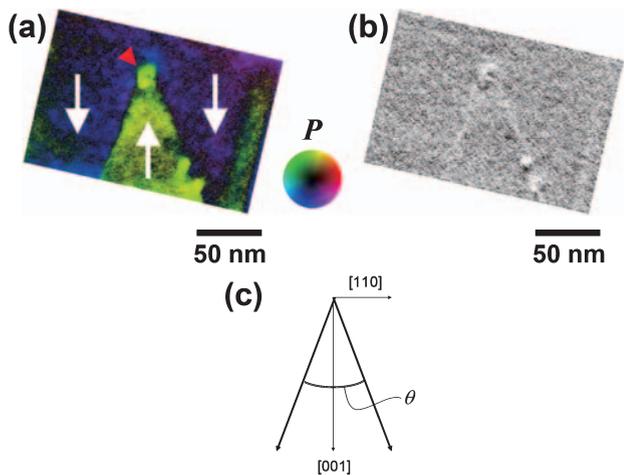


図4 180°ドメインの観察例.

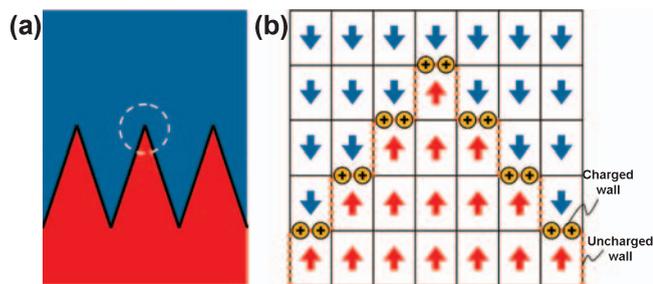


図5 観察した180°ドメインの模式図.

が、このような粒界をEDXにより分析すると、図7に示すように粒界上にはSi, Mg, Mnといった微量添加元素が濃縮していることがわかる。また、これらの添加元素の濃縮は幅2 nm程度の領域で生じていることもわかる。図8にはチタン酸バリウム焼結体のEDXマッピング結果を示す。粒界上で、主成分であるTi, Baの濃度が減少し、Si, Mgが濃縮している様子が捉えられており、添加元素の濃縮は粒界上でおおむね均一に生じていることがわかる。

ここで観察されたような粒界の組成、偏析層幅、さらには電子状態の違いが電気特性の違いに影響しているものと考えられ、材料のマクロな特性と対応付けた解析が重要である。

4. 高温TEMその場観察によるセラミックス焼結挙動観察

図9には粒径が50~100 nmのチタン酸バリウム微粒子をTEM中で加熱しながら観察を行ったときの形態変化を示す。800°C程度の温度でも粒子の変形や物質移動が見られ、写真の中央や右上などで粒子が消失している様子が観察された。また、900°Cになると、多数の粒子が融合して粒成長が進んでいることがわかる。TEM中での加熱観察は、真空中であること、粒子の充填が疎であることなど、実際のセラミックスの焼結とは条件が異なるが、焼結途中の粒成長の挙動を直接見ることができるため、焼結挙動を解析するにあたって非常に有用なデータが得られる。

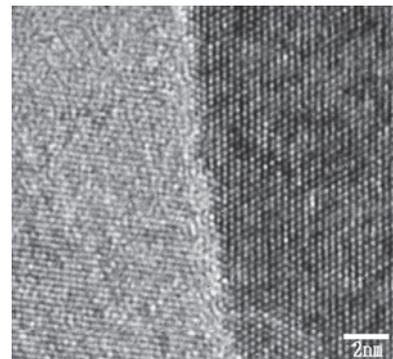


図6 チタン酸バリウム焼結体の粒界のTEM像.

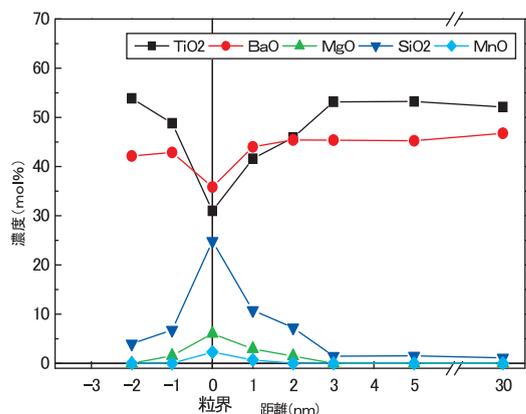


図7 チタン酸バリウム焼結体の粒界のEDX分析結果.

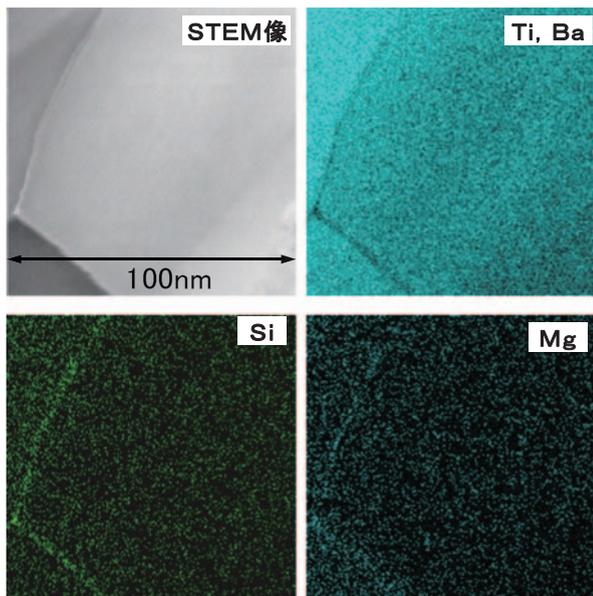


図8 チタン酸バリウム焼結体のEDX マッピング分析結果.

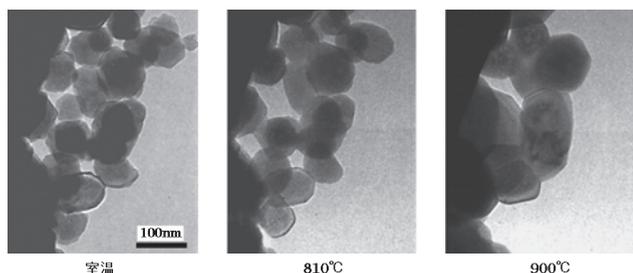


図9 チタン酸バリウム微粒子の焼結挙動.

5. 今後のセラミックス研究における顕微鏡技術への期待

セラミックスは強誘電性だけでなく、焦電性^{*1}、圧電性^{*2}、非線型電気光学特性、さらには半導体特性など様々な特性を有し、これらを利用したデバイスに用いられている。本稿前半では特にその強誘電体としてのふるまいにとって重要となるドメインの解析手法としての顕微鏡法を紹介した。本稿で紹介した手法は加速電圧を下げることによって電子線の偏向角度を大きくし、感度を向上させることが可能である。また、偏向検出器についても改良の余地があると考えており、将来的には、強誘電体中のより小さなドメインの解析が可能となると期待している。さらにセラミックス材料の特性は温度、印加電磁場、応力等多くの物理的パラメータによって影響を受け、極めて複雑なふるまいをする。このために、本稿で紹介したような温度を変化させた動的な観察の他に、電場や応力などを変化させた動的な観察によって有用な情報が得られると期待される。また、本稿後半で紹介したセラミックス粒子における組成、構造、電子状態などの解析に関しても、球

*^{1,2} 熱または歪を加えることによって内部の分極状態が変化し、表面に電圧を生じる性質をそれぞれ焦電性 (pyroelectricity) 及び圧電性 (piezoelectricity) と呼ぶ。

面収差補正による像分解能や分析時の空間分解能の向上、検出器感度の向上などの技術開発により、今後新たな知見が得られることが予想される。これらの知見を活用することによってセラミックス材料の特性向上や新規セラミックス材料の設計に貢献するものと期待される。

最後に、顕微鏡を用いた計測だけでなく、第一原理計算に基づいたシミュレーションとを組み合わせた総合的な解析が今後ますます重要となってくると思われる。誘電体セラミックスに関する、このような総合的な解析は顕微鏡技術と計算機技術の発展に伴って、現在急速に発展しつつあり、今後、同材料に関する深い理解が進むと期待している。

謝 辞

強誘電体全般に関する様々なご助言をいただいた鈴木啓吾氏、西村仁志氏、大野高裕氏、加藤千晴氏、景山恵介氏、和田信之氏、坂部行雄氏 ((株) 村田製作所) に感謝致します。また、Lorentz DPC-STEM 法に関して、ご助言とご指導をいただいた高橋由夫氏 ((株) 日立製作所) 及び矢島祐介氏 (茨城大学) に感謝致します。

文 献

- 1) 村田製作所編:「セラミックコンデンサの基礎と応用」(オーム社, 2003)
- 2) Lines, M.E. and Glass, A.M.: Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials (Clarendon Press, Oxford, 1977)
- 3) Merz, W.J.: *Phys. Rev.*, **88**, 421-422 (1952)
- 4) 田中通義, 本庄五郎: 物性, **4**, 263-279 (1965)
- 5) Kalinin, S.V., Jesse, S., Rodriguez, B.J., Chu, Y.H., Ramesh, R., Eliseev, E.A. and Morozovska, A.N.: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 155703-155706 (2008)
- 6) Sugihara, T. and Cho, Y.: *Nanotechnology*, **17**, S162-S166 (2006)
- 7) Pfisterer, H., Fuchs, E. and Liesk, W.: *Naturwiss.*, **49**, 178-179 (1962)
- 8) Blank, H. and Amelinckx, S.: *Appl. Phys. Lett.*, **2**, 140-142 (1963)
- 9) Tanaka, M. and Honjo, G.: *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 954-970 (1964)
- 10) Tonomura, A.: *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 639-669 (1989)
- 11) Zhang, X., Hashimoto, T. and Joy, D.C.: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 784-786 (1992)
- 12) Lichte, H., Reibold, M. and Brand, K.: *Ultramicroscopy*, **93**, 199-212 (2002)
- 13) Matsumoto, T., Koguchi, M., Suzuki, K., Nishimura, H., Motoyoshi, Y. and Wada, N.: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 072902-072904 (2008)
- 14) Chapman, J.N., McFadyen, I.R. and McVitie, S.: *IEEE Transactions on Magnetics*, **26**, 1506-1511 (1990)
- 15) Takahashi, Y., Yajima, Y. and Ichikawa, M.: *IEEE Transactions on Magnetics*, **31**, 3367-3369 (1995)
- 16) 松元隆夫, 高口雅成, 高橋由夫: 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会予稿集, 2008, p. 140
- 17) Meyer, B. and Vanderbilt, D.: *Phys. Rev. B*, **65**, 104111-104120 (2002)
- 18) Zhang, Q. and Goddard, W.A.: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 182903-182905 (2006)