

セラミックスの電磁氣的・光学的性質

Electromagnetic and Optical Properties of Ceramics

セラミックスの電磁氣的・光学的性質 小委員会

委員長

一ノ瀬 昇 早稲田大学

副委員長

向江 和郎 湘南工科大学

委員

大橋 直樹 (独) 物質・材料研究機構

河本 邦仁 名古屋大学

後藤 孝 東北大学

高田 雅介 長岡技術科学大学

竹中 正 東京理科大学

鶴見 敬章 東京工業大学

平塚 信之 埼玉大学

藤本 正之 静岡大学

細野 秀雄 東京工業大学

宮山 勝 東京大学

山崎陽太郎 東京工業大学

執筆者

安藤 陽 (株) 村田製作所材料統括部

石橋 善弘 愛知淑徳大学ビジネス学部

一ノ瀬 昇 早稲田大学

岩田 真 名古屋工業大学大学院工学研究科

大瀧 倫卓 九州大学大学院総合理工学研究院
エネルギー物質科学部門

岡元智一郎 長岡技術科学大学

梶原 浩一 (独) 科学技術振興機構 ERATO-SORST
細野透明電子活性プロジェクト

加藤 一実 (独) 産業技術総合研究所
先進製造プロセス研究部門
テーラードリキッド集積研究グループ

神谷 利夫 東京工業大学応用セラミックス研究所

小椎八重 航 仙台電波工業高等専門学校

下山 淳一 東京大学大学院工学系研究科

瀬川勇三郎 (独) 理化学研究所
励起子工学研究グループ

高田 雅介 長岡技術科学大学

高山 良一 松下電器産業 (株)
先行デバイス開発センター

竹中 正 東京理科大学理工学部
電気電子情報工学科

寺崎 一郎 早稲田大学理工学部応用物理学科

中村 新男 名古屋大学工学研究科
マテリアル理工学専攻応用物理学分野

根崎 大 長岡技術科学大学

野村 武史 TDK (株) 磁性製品ビジネスグループ
(独) 物質・材料研究機構

菱田 俊一 埼玉大学大学院理工学研究科
物質科学研究部門

平塚 信之 静岡大学
イノベーション共同研究センター

藤本 正之 東京工業大学
フロンティア創造共同研究センター

細野 秀雄 早稲田大学理工学総合研究センター

法橋 滋郎 東北大学多元物質科学研究所

水崎純一郎 函館工業高等専門学校

湊 賢一 湘南工科大学マテリアル工学科

向江 和郎 (独) 産業技術総合研究所企画本部

村山 宣光 東京工科大学バイオニクス学部

山元 明 明治大学・理工学部

山元 洋 東京工業大学大学院応用化学専攻

脇原 将孝

(所属：2006年4月現在)

出版委員会「セラミックスの電磁氣的・光学的性質」WG

主査

眞岩 宏司 湘南工科大学マテリアル工学科

委員

熊田 伸弘 山梨大学大学院医学工学総合研究部

“セラミックスの電磁氣的・光学的性質”刊行に当たって

セラミックスに代表される無機新素材は、金属材料、有機材料には見られない独特の優れた機能や特性を持つ素材であり、これまで多くの産業の発展や国民生活の向上に大きな貢献をはたしてきた。

21世紀においては、情報・通信機器の高度化、グローバルな環境エネルギー問題、高齢化の発展など、重要かつ複雑困難な課題が山積しており、セラミックスによる小型・高性能電子部品、耐熱・耐食性に優れた材料、有害物質の分離・浄化用材料、生体機能を補完する人工生体材料など、QOL向上に対応できる各種材料が開発されつつあり、セラミックスなどの無機新素材技術の発展が21世紀のわが国の多くの産業を支える中核的基盤技術であるという認識が広く認められるところとなっている。

また、わが国のセラミックスなどの無機新素材産業の技術力は、産官学の協力によるところもあり、現時点では、強い国際競争力を有しているといえる。しかし、欧米主要国でも、産業の基盤となる材料技術を重視し、その研究開発を強力に推進し始めており、今後ともわが国が優位を保てるかどうか、予断を許さない状況である。

21世紀においても、わが国が国際競争力を維持し、さらにリードしていくためには、平成13年度に日本ファインセラミックス協会で策定された技術戦略に記述されているとおり、技術革新阻害要因を取り除き、重点技術課題については、推進すべき施策とその方向性を明確にして研究開発を効率的に推進することが必要である。

日本セラミックス協会の第7次基礎工学講座では、セラミックスの中でも特に機能性を有する機能性セラミックスを取り上げた。その理由は講座開催の発足の経緯でも述べたように、現在、機能性セラミックスがセラミックス製品の中でも大きな市場を確保しているにも拘らず過去の基礎工学講座では取り上げられなかったからである。

基礎工学講座は28回をもってすでに終了したが、当初からの目標であった講座で取扱われた「セラミックスの電磁氣的・光学的性質」を母体に単行本の計画が進行した。かつて、構造用セラミックスに係わる研究者が「セラミックスの機械的性質」の本がバイブルとして愛用されたように本書が機能性セラミックスの研究・開発に携わる人たちのバイブルになるよう願っている。

最後に、本書出版のため全面的な御支援を頂いた編集委員会の諸委員と、出版を快く御許可くださった協会関係者に厚く感謝申し上げる次第である。なお、各担当部分を分担頂き、本書の完成に努力された執筆者各位と日本セラミックス協会編集事務局にも心から感謝の意を表して、本書刊行の辞に代えたい。

セラミックスの電磁氣的・光学的性質小委員会
委員長 一ノ瀬 昇

セラミックスの電磁氣的・光学的性質

目 次

第1章 序論

1.1 セラミックスの電磁氣的・光学的特性～序論～	一ノ瀬 昇	1
---------------------------	-------	---

第2章 基礎

2.1 電子物性の基礎	寺崎 一郎	4
2.2 電子状態の理解はセラミックスの研究にどう役立つか ～酸化半導体のバンドラインナップを例として～	細野 秀雄・神谷 利夫	11

第3章 導電的性質

3.1 電子導電セラミックスの多様性—絶縁体, 半導体, 金属的導電体—	村山 宣光	18
3.2 粒界, 界面現象とその応用	向江 和郎	24
3.3 イオンの拡散とイオン導電率	水崎純一郎	31
3.4 リチウム二次電池と燃料電池 (1) リチウム二次電池	脇原 将孝	39
(2) 燃料電池	水崎純一郎	42
3.5 高温超伝導体における固体化学と基礎物性	下山 淳一	46
3.6 高温超伝導材料の特性と応用	下山 淳一	53

第4章 磁氣的性質

4.1 軟磁氣的性質	平塚 信之	60
4.2 硬磁氣的性質	山元 洋	67
4.3 磁気記録	法橋 滋郎	73
4.4 積層・薄膜インダクタ	藤本 正之	79

第5章 誘電的性質

5.1 誘電性	竹中 正	86
5.2 強誘電性セラミックスの相転移	岩田 真・石橋 善弘	92
5.3 圧電性	安藤 陽	98
5.4 焦電性	高山 良一	105

第6章 熱電性

6.1 セラミックスの熱電的性質とその測定法	大瀧 倫卓	111
6.2 熱起電力の物理	小権八重 航	119

第7章 光学的性質

7.1 代表的酸化物と光との相互作用: SiO_2 を例として	梶原 浩一・細野 秀雄	124
7.2 励起子とその光物性: 酸化亜鉛を例として	瀬川勇三郎	131
7.3 発光イオンと蛍光特性	山元 明	139
7.4 非線形光学と物性	中村 新男	148

第8章 プロセス

8.1 粉末成形と厚膜積層成形	野村 武史	154
8.2 薄膜プロセス ①物理的手法	菱田 俊一	162
8.3 薄膜プロセス ②化学的手法	加藤 一実	168
8.4 新規プロセス — 通電加熱法	湊 賢一・根崎 大・岡元智一郎・高田 雅介	174

索引	181
----	-----

セラミックス誌連載 2003 年 8 月～2005 年 10 月. 本文中の年代等の記述については掲載当時のままとしております.

第1章 序論

1.1 セラミックスの電磁氣的・光学的性質 ～序論～

一ノ瀬 昇

1. 本講座発足の経緯と項目内容

日本セラミックス協会では過去に表1に示すような連載講座の実績を有している。この表の中で「セラミストのためのパソコン講座」に次ぐ次期の連載講座として当時のセラミックス編集委員会（委員長 安藤元英氏）はテーマ募集を行い、それらの中から要望の多かった「セラミックスの電磁氣的・光学的性質」を第7次講座として提案した。提案の理由は支持者が多いことのほかに次の2点を挙げている。

- ① 機能性セラミックスがセラミックス製品の中で大きな市場を確保しているにもかかわらず、過去の基礎工学講座に取り上げられていないこと。
- ② 講座小委員会の編成、執筆者の選定、複数年にわたる継続性の観点から問題点が少ないこと。

上記のようなセラミックス編集委員会の要請を受けて、平成14年7月8日に表2に示す講座小委員会が発足した。講座小委員会では3回にわたる検討を行い、表3に示す項目の決定を行った。

執筆者には、セラミックス編集委員会から下記の要望を添えて執筆依頼することにした。

イ. 1980年代の構造用セラミックスに係わる研究者が「セラミックスの機械的性質」の本をバイブルにしたようにこのシリーズもセラミックス研究者のバイブルになるようにして欲しい。

ロ. 大学、高専用の教科書になるようにして欲しい。

ハ. 本文で数式が出てくる場合は、セラミストに分かりやすく、実務に役立つように説明して欲しい。

要するに、本講座内容は一般教養程度の基礎知識を有していれば、初心者でもセラミックスの電磁氣的・光学的の内容が十分理解できる平易な記述で執筆をお願いしている。

2. 機能性セラミックスの特徴¹⁾

セラミックスは、金属やプラスチックに比べ耐熱性が高く、硬質で耐食性に優れているといわれている。しかし、あらゆるセラミックスがこの性質を持つわけではない。セラミックスを構成する化学結合様式としては、アルミナ (Al_2O_3)、マグネシア (MgO) のようにイオン結合を主体とするものと、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、ダイヤモンドのような共有結合性の強い物質、さらには、マイカや黒鉛のようなファン・デル・ワール

表1 連載講座の掲載実績

講座名称	連載期間
基礎工学講座	
第1次講座 セラミックスの機械的性質	1976.1 ~ 78.3
第2次講座 セラミックスの化学—現象から原理へ—	1978.6 ~ 81.3
第3次講座 セラミックスの製造プロセス—粉末調製と成形—	1981.4 ~ 84.3
第4次講座 セラミックスのキャラクタリゼーション	1984.5 ~ 87.1
第5次講座 セラミックスの評価法	1987.5 ~ 91.11
第6次講座 複合化の科学と技術	1992.4 ~ 95.12
第7次講座 セラミックスの電磁氣的・光学的性質	2003.8 ~ 2005.10
セラミックス実験技術講座	1996.10 ~ 98.9
セラミストのためのパソコン講座	2000.4 ~ 2002.7

表2 本講座小委員会委員

委員長	一ノ瀬 昇	早稲田大学
副委員長	向江 和郎	元・(株)富士電機総合研究所
委員	大橋 直樹	物質・材料研究機構
	河本 邦仁	名古屋大学
	後藤 孝	東北大学
	高田 雅介	長岡技術科学大学
	竹中 正	東京理科大学
	鶴見 敬章	東京工業大学
	平塚 信之	埼玉大学
	藤本 正之	太陽誘電(株)
	細野 秀雄	東京工業大学
	宮山 勝	東京大学
	山崎 陽太郎	東京工業大学

表3 本講座大項目

I. 序論
II. 基礎
III. 導電的性質
IV. 磁氣的性質
V. 誘電的性質
VI. 熱電的性質
VII. 光学的性質
VIII. プロセス

ス結合によるものなど様々であるが、高い強度は共有結合性物質に多く存在する。これらは、耐熱性、耐食性、耐摩耗性にも優れた利点を持っているので、機械的機能性セラミックスとして注目されている。

一方、セラミックスの機能は、表4に示すように電気・電子的、光学的、熱的、生化学的機能など多岐にわたり、セラミックスの特徴を生かして活用されている。これらの機能を持つセラミックスを機能性セラミックスというのが、JIS R1600では「セラミックスの機械的、熱的、化学的、光学的、電気的、生体的などの性質を利用した高度な機能を発現するセラミックス」と定義されている。機能性セラミックスがニューセラミックスの中核であるといっても差し支えないだろう。表4では、非金属の種類によって酸化物と非酸化物に分けている。

3. ナノ材料と機能性発現

近年、材料工学のみに限らず、電気電子工学、機械工学、化学やバイオ工学などあらゆる工学分野でナノがキーワードになり、様々な研究が行われている。さらに、ここ数年は産学官を巻き込んだ大規模プロジェクトの始動が世界的に進行している。「ナノ」という語はこれま

表4 セラミックスにおける機能-材料-応用の関連表

機能大分類	酸化物セラミックス			非酸化物セラミックス		
	機能	材料	応用 ^{*1}	機能	材料	応用 ^{*1}
電気・電子的機能	絶縁性	Al ₂ O ₃ , BeO	基板	絶縁性	C, SiC, AlN	基板
	誘電性	BaTiO ₃ , TiO ₂	キャパシター	導電性	SiC, MoSi ₂	発熱体
	圧電性	Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ , ZnO, SiO ₂ ,	発振子, 着火素子, 表面弾性波遅延素子	半導性	SiC	バリスター, 避雷器
	磁性	Zn _{1-x} Mn _x Fe ₂ O ₄	記憶・演算素子, 磁心	電子放射線	LaB ₆	電子銃用熱陰極
半導性	SnO ₂ , ZnO-Bi ₂ O ₃ , BaTiO ₃	ガスセンサー, バリスター, 抵抗素子				
	イオン導電性	β-Al ₂ O ₃ , 安定化 ZrO ₂	NaS 電池, 酸素センサー			
機械的機能	耐摩耗性	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	研磨剤, 砥石, 切削工具	耐摩耗性,	B ₄ C, ダイヤモンド,	耐摩耗材, 砥石, 切削工具
	切削性			切削性	c-BN ^{*3} , TiC, WC, TiN	エンジン, 耐熱・耐食材料, 離型材
強度機能				強度機能	Si ₃ N ₄ , SiC, サイアロン ^{*5}	
				潤滑機能	C, MoS ₂ , h-BN ^{*4}	
光学的機能	蛍光性	Y ₂ O ₃	蛍光性	透光性	AlON, N含有ガラス	窓材
	透光性	Al ₂ O ₃	ナトリウムランプ, 外套管	光反射性	TiN	集光材
	偏光性	PLZT ^{*2}	光学偏光素子			
導光性	SiO ₂ , 多成分系ガラス	光通信ファイバー				
熱的機能	耐熱性	Al ₂ O ₃	断熱構造材	耐熱性	SiC, Si ₃ B ₄ , h-BN ^{*4}	各種断熱材
	断熱性	K ₂ O·nTiO ₂	断熱材	断熱性	C	各種断熱材
	伝熱性	CaO·nSiO ₂ , ZrO ₂ , BeO		伝熱性	C, SiC, AlN	基板
	熱電性	NaCo ₂ O ₄	エネルギー変換素子	熱電性	FeSi ₂	エネルギー変換素子
生化学的機能	歯骨材	Al ₂ O ₃	人工歯骨	耐食性	h-BN ^{*4} , TiB ₂	蓄熱容器
	材担体性	Ca ₅ (F, Cl)P ₃ O ₁₂	触媒担体		Si ₃ N ₄ , サイアロン ^{*5}	ポンプ材, ほか各種耐食部材
		SiO ₂ , Al ₂ O ₃			C, SiC	

*1 応用: 開発中のものも含む, *2 PLZT: (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O₃, *3 c-BN: 立方晶-BN, *4 h-BN: 六方晶-BN, *5 サイアロン: Si-Al-O-N

でほとんど一般に知られていなかった。ナノとは通常1から100nm (1 nm=10⁻⁹m) の領域を示し、ナノテクノロジーは原子1個から数百個程度を意図的に扱うということになる。

ナノ材料研究の黎明期においては、材料の基礎的コンセプトの提案と創製、構造の解析と基礎物性の調査が主であったが、1980年代後半から90年代に入るとその研究は一気に拡大し、様々の材料系、作製手法におけるナノ構造材料の作製と構造・機能評価が行われ、その領域も物理学、材料工学、半導体工学にとどまらず、有機化学やバイオ化学など広範囲に及ぶとともに、工学的な応用研究も盛んに行われるようになった。上記のような底辺の拡大にともない、「ナノ」さらには「ナノ材料」というキーワードは社会的にも受け入れられつつあり、21世紀のキーテクノロジーとして認知されつつある²⁾。

上記のように、21世紀はナノテクノロジーの時代であり、セラミックスの分野でも多くのナノ材料が期待されるが、ここでは一例として最近話題となっているナノ発光材料を紹介しよう。

固体物質の大きさが数nm以下の超微粒子(以下ナノ粒子と呼ぶ)になると、比表面積が非常に大きくなることで、固体でありながら気体あるいは液体との界面が極端に大きくなるため、表面の特性が固体物質の特性に大きな影響を与える。また、粒子サイズが光の波長より小さくなること、磁性体の磁区よりも小さくなることなどから、同じ物質のバルク状態とは異なる特異な電子的、光学的、磁氣的、化学的、機械的特性などを発揮する。これを一般に量子サイズ効果と呼んでいる³⁾。半導体結晶における量子サイズ効果を示すと図1のようになる⁴⁾。すなわち、粒径が小さくなるとバンドギャップE_gが増大する。右端のバルク体に比べて、左側へ向かってナノ結晶、クラスター、分子、原子と構成原子数が減るにつれてバンドギャップが広がり短波長の光のみを吸収するようになる。今回対象としているナノ結晶は、原子数が

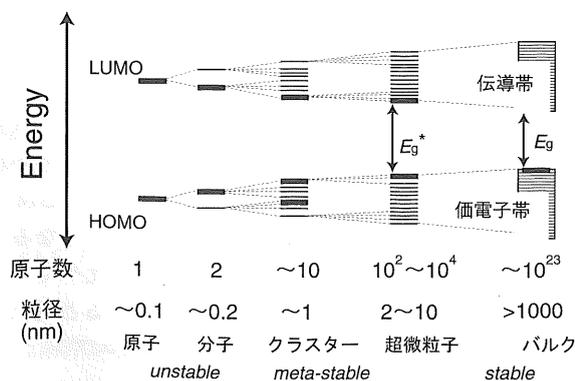


図1 粒子の大きさとバンドギャップの関係

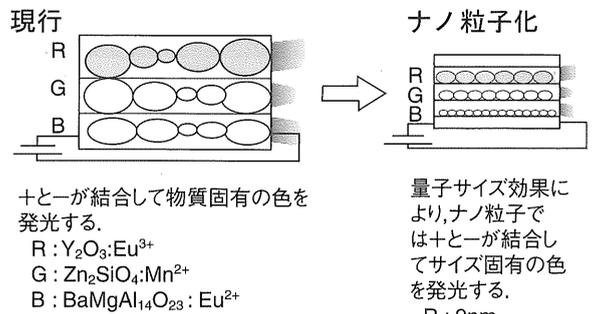


図2 粒子サイズによる発光色の制御と発光

10² ~ 10⁴ 個、粒径にして2 ~ 10nmの範囲の大きさである。CdTe, ZnSなどII-IV族半導体の多くはこの範囲でちょうど可視光の発光を示し、粒径が小さいほど発光色は青色側にシフトする。ナノ粒子化による発光のモデル図を図2に示す。ディスプレイなどに用いられる蛍光体は現行の製品では、光の三原色として各々別々の蛍光体を用いているが、ナノ粒子を用いると、粒子サイズによる量子サイズ効果により発光色が異なり、単一物質により三原色の光を発光させることが可能である。

ナノ粒子は、量子サイズ効果以外に、材料として用いる際の充填特性の向上などが期待できることから、新しいデバイス用の原料材料として、将来重要になると考えられている。

4. 本講座に期待するもの

セラミックスの電磁氣的・光学的特性について書かれた成書⁵⁾やハンドブック類⁶⁾は数多くある。しかし、大学や高専で教科書として利用できるものは数えるほどしかない。ここで、冒頭に述べたようにセラミックス編集委員会からの要請で講座終了後は一冊の本とし、機能性セラミックス研究者のバイブルになり、若い研究者の教科書になることが期待されている。執筆担当の方々には是非期待に応えるような講座にして頂けるよう切にお願いしたい。

文 献

- 1) 一ノ瀬昇, 機械の研究, 54 [12] 25-33 (2002).
- 2) 一ノ瀬昇, 照明学会誌, 87, 232-38 (2003).
- 3) R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 80, 4464-69 (1984).
- 4) 村瀬至生, "ナノマテリアル最前線", 平尾一之編著, 化学同人社 (2002) p.173.
- 5) 例えば, 日本化学会論, "機能性セラミックスの設計", 学会出版センター (1982).
- 6) 例えば, 日本セラミックス協会編, "セラミック工学ハンドブック", 技報堂出版 (2002).

<お試し版はここまで>
ご購入お申し込みお待ちしております