

モリブデン固溶型酸化亜鉛粉末の合成と電気的特性評価

井上幸司*, 村山正樹*, 庄山昌志*, 河合 真*

Synthesis and Electrical Properties of Partially MoO₃-Substituted ZnO Powders using KCl flux

Koji INOUE, Masaki MURAYAMA, Masashi SHOYAMA and Makoto KAWAI

Recently, the development of new thermoelectric materials with high efficiency is urgently needed for thermoelectric devices which can convert heat into electricity. The fabrication for hexagonal Mo - ZnO solid solution and the effect of partially substituted MoO₃ on the electrical resistance were investigated in this research. A limited range of Mo - ZnO solid solution was prepared using flux of KCl. The solubility of Mo in ZnO was estimated to be ca. 5 mol% under heating 1373K. In the samples annealed at 1373 K in a reduced atmosphere, electrical resistance of $1.16 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ was observed.

Key words : Thermoelectric conversion, ZnO, MoO₃, Electrical resistance

1. はじめに

酸化亜鉛は、陶磁器工業において釉薬用の成分として用いられ、明治期に西洋より日本に導入された人工材料である。しかし、近代以降での酸化亜鉛の用途は陶磁器釉薬に限られず、ゴムに対する加硫促進助剤、ガラスの脱泡剤、フェライト原料、バリスタ原料等多岐にわたる。特に、近年はその特性から触媒、蛍光体、電子写真用感光体、ガスセンサー、透明導電膜、紫外線レーザー等のエレクトロニクス材料への応用が検討され、一部では実際に実用化研究が着々と進んでおり、今後の開発が待たれている^{1),2)}。

このように、酸化亜鉛材料が私たちの生活の中で一般的なものとなった要因として、その多様な特性と市場への安定的な供給が可能であることが挙げられる。原料鉱物である閃亜鉛鉱は、日本の神岡鉱山、豊羽鉱山、小坂鉱山、花岡鉱山や海外ではアメリカ、オーストラリアが世界有数の産出鉱床であり、小規模から中規模の鉱山も含めると

世界中に産出地は分布しており、精錬も容易なことから安定的な供給が可能となっている³⁾。

また、酸化亜鉛の基本特性は、表1に示すとおりであるが、特に結晶系 c 軸方向に圧電性を持つこと、格子間亜鉛イオン又は酸素空孔により n 型半導体となること、電子線照射時の電子侵入深さが深いこと、イオンドーピングにより体積電気抵抗率を $10^{-4} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ にわたり制御することができるなど、エレクトロニクス材料として注目すべき特徴を持っている。

実際、その特性を活かして、液晶ディスプレイに欠かすことのできない構成部材の一つである透明導電膜 (ITO) の代替材料や半導性酸化物材料として注目されており、大学や公的試験研究機関等で活発に研究されている。

そこで本研究では、高温でも使用可能となる酸化物で構成された熱電変換素子に注目し、電気伝導の優れたモリブデンを固溶させることによって熱電変換性能の向上を目指した酸化亜鉛の電気的特性の影響について調査した。

* 電子・機械研究課

表1 酸化亜鉛の基本特性

Parameter	Value
Molecular weight	81.39
Melting point [K]	2248
Vapor pressure [Pa]	1600(1773K) $1.0 \times 10^5(2223K)$
Specific heat capacity [J/K·mol]	40.3(298K)
Thermal conductivity [W/m·K]	54(300K)
Thermal expansion [/K]	$2.92 \times 10^{-6}(a \text{ // } c, 300K)$ $4.75 \times 10^{-6}(a \perp c, 300K)$
Density [g/cm ³]	5.676

2. 実験方法

2.1 フラックス法

本実験ではフラックス法によって酸化亜鉛系物質の合成を行った。フラックス法とは、高温で溶解している溶媒(フラックス)に溶質を溶解させ、徐冷などによる溶解度の減少を利用して、過飽和液からセラミックス粉末や単結晶を育成する方法である^{4,5)}。この方法は比較的簡便な装置と操作でセラミックス合成が可能である。

フラックス法の最大の特徴は、物質の融点よりもはるかに低い温度で粉末を合成できることである。したがって、高融点の物質、分解溶解する物質や多形転移がある物質の合成に有用である。

フラックス法による合成操作の中で最も重要なのがフラックスの選択と焼成条件の管理である。特にフラックスの選択は合成される粉末の結晶系や焼成温度にも影響を与える。一般的なフラックスとしては、ハロゲン化物 (KF, PbF₂ など) や塩化物 (KCl, CaCl₂, NaCl など), 酸化物 (Li₂O, Na₂O, B₂O₃, PbO, BiO₃, V₂O₅, WO₃ など) が単独又は組み合わせて用いられており^{5) - 8)}, ハロゲン化物, 塩化物, 酸化物の順にフラックスとしての反応性が高い。フラックスからの粉末合成は溶解-析出のプロセスを利用したものであり、フラックス選択の際にはイオン半径, 融点, 化学結合のイオン性や酸・塩基性度などの特性がフラックスとしての適正を決定する。

2.2 出発原料

出発原料として塩化カリウム (純度 99.5 mass%), 三酸化モリブデン (純度 99.5 mass%), 酸化亜鉛 (純度 99.9 mass%) を採用した。

2.3 混合

出発原料である三酸化モリブデンと酸化亜鉛および塩化カリウムを三酸化モリブデン : 酸化亜鉛 : 塩化カリウム = 0 : 1 : 1 ~ 10 : 7 : 10 (mol%) の比になるように秤量した。秤量した粉末を同体積のエタノールと共にアルミナ乳鉢に入れてアルミナ乳棒にて 20 分程度混合し, 混合粉末を得た。ただし, 混合時にエタノールが揮発して混合が十分に行えない場合は順次揮発した分のエタノールを追加する。最後に, エタノールを完全に揮発させるため粉末を白熱灯にて 1 時間乾燥させた。

2.4 焼成

得られた混合粉末は内径 42mm, 高さ 36mm のアルミナ坩堝に入れ, 坩堝の蓋を少しずらした状態でかぶせた (図 1 参照)。

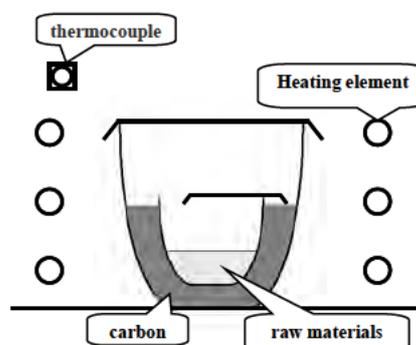


図1 焼成状況の概略図

これは焼成時に少量発生する塩素ガスの抜け道を作るためである。次に, アルミナ坩堝を電気炉に入れ, 図 2 に示すとおり, 昇温速度 5°C/min にて 1000-1200°C まで加熱し, 3 時間保持させた。その後, 降温速度 5°C/min にて室温まで冷却し, 合成粉末を得た。

2.5 不純物除去

冷却後合成粉末を取り出し, アルミナ乳鉢及び乳棒にて 20 分程度試料を粉砕した。粉砕した合成粉末は蒸留水を注ぎ, スタラーにて温度を 70-80°C に保ちながら 1 時間攪拌してフラックスを溶解した。その後攪拌を止め, 合成粉末が沈殿するのを待ち上澄み液を捨ててフラックスを除去, 再度蒸留水を注いだ。これを 2 回繰り返す。最後に吸引ろ過により合成粉末のみを得て, 100°C の乾燥機にて 1 時間乾燥させることで三酸化モリブデン添加酸化亜鉛試料を得た。

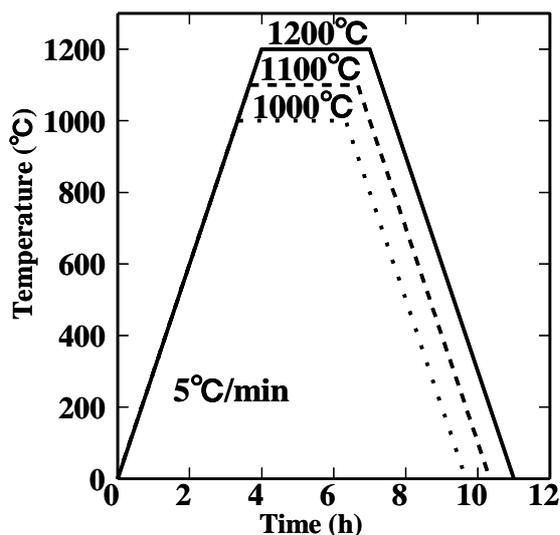


図 2 焼成プログラム

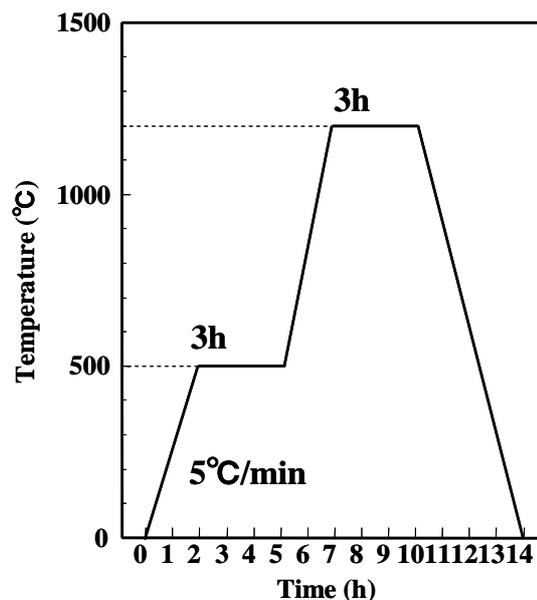


図 3 焼結プログラム

2. 6 成形・焼結

合成粉末の成形助剤として、あらかじめキシダ化学製のポリビニールアルコール（重合度 500）を重量比で三倍の蒸留水に溶かし、ポリビニールアルコール溶液を作製した。得られたポリビニールアルコール溶液を合成した粉末に、ポリビニールアルコール溶液：酸化亜鉛試料 = 1：100（重量比）となるように秤量し、アルミナ乳鉢にて約 20 分混合した。その後、得られた混合粉末を直径 15mm の空洞を持つ円柱形の金型に入れた。混合粉末を充填した後、一軸加圧を 50MPa で 3 分加圧し、その後冷間等方加圧（CIP）にて 100MPa の等方圧力で 10 分間保持した。

CIP 後、成形体を電気炉にて図 3 に示すように大気雰囲気中、500°C でポリビニールアルコールを分解、1200°C で焼結させる 2 段階保持の温度プログラムで常圧焼結した。

2. 7 特性評価

2. 7. 1 結晶相同定

合成した粉末の結晶相同定を X 線回折（X-ray Diffraction：XRD）装置により行った。

2. 7. 2 固溶量測定

歪みのない結晶格子に何らかのイオンが固溶すると、格子定数が増加し、それに伴い結晶相同定結果のピーク位置も変位する。そこで、以下に示すブラッグの式及び六方晶系の結晶構造における面間隔と格子定数の関係式を用いて結晶相回折結果から格子定数を求め、試料の固溶量の限界値を明らかにした。

$$\text{ブラッグの式} : d = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

- d : 面間隔
- n : 整数 (n = 1, 2, 3, …)
- λ : 入射 X 線波長
- θ : 回折角度

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

- d : 面間隔
- a, c : 結晶の格子定数
- h, k, l : ミラー指数

2. 7. 3 微細構造観察

試料の粒子形態について走査型電子顕微鏡（SEM）により微細構造観察を行った。本実験では、前処理として粉末を黄銅製の試料台にカーボン製の粘着シートにより付着させて固定した。導体化のため、観察面にはイオンスパッタ法により白金（Pt）粒子をコーティングした。

2. 7. 4 体積電気抵抗率測定

体積電気抵抗率測定は、熱電特性測定装置を用いて四端子法にて行った。試験片は、常圧焼結に

より得られた円柱形焼結体をダイヤモンドカッターを用いて 3×4×10mm のサイズになるよう切り出し、導電線には直径 0.2mm 白金線を用いた。表 2 に体積電気抵抗率測定の実験条件を示す。

表 2 体積電気抵抗率測定条件

Sample configuration	Rectangular solid
Wide	3.0 [mm] ^{*1)}
Tall	4.0 [mm] ^{*1)}
Long	10 [mm] ^{*1)}
Measurement count	5
Temperature	25 [°C]
Delay time	1 [s]
r value	1.00
Repeat count	1

*1) Wide, Tall, Long=3,4,10(cm) is indication values. In fact, sample dimension was exactly measured.

3. 結果と考察

3. 1 結晶相同定

三酸化モリブデン、酸化亜鉛、塩化カリウムフラックスを原料として、三酸化モリブデンの添加量を 1mol%-10mol% の範囲で変化させ、焼成温度 1000-1200°C でフラックス法にて合成した粉末の結晶相同定結果を図 4 に示す。

この結果より、すべての焼成条件において六方晶系の酸化亜鉛の結晶相が確認された。しかし、三酸化モリブデンを 4-10mol% 添加して 1000°C で焼成した合成粉末、6-10mol% 添加して 1100°C で焼成した合成粉末、5-10mol% 添加して 1200°C で焼成した合成粉末において斜方晶の三酸化モリブデンの回折ピークが確認された。これは三酸化モリブデンが固溶限界を超えて酸化亜鉛に添加されたことにより、合成粉末中に残留したためである。

図 5 に XRD 測定結果から、式 (1)、(2) を用いて算出した六方晶系酸化亜鉛の c 軸格子定数と三酸化モリブデンの添加量の関係を示す。この結果より、1000°C で焼成した試料では三酸化モリブデンを 4mol% 添加した時点で c 軸格子定数の増加は飽和に達しているが、1100°C で焼成した試料では 5mol% 添加した時点で c 軸格子定数の増加が飽和に達しており、焼成温度を 1000°C から 1100°C に上昇させることで酸化亜鉛に固溶する三酸化モリブデン量が増えることが確認できる。

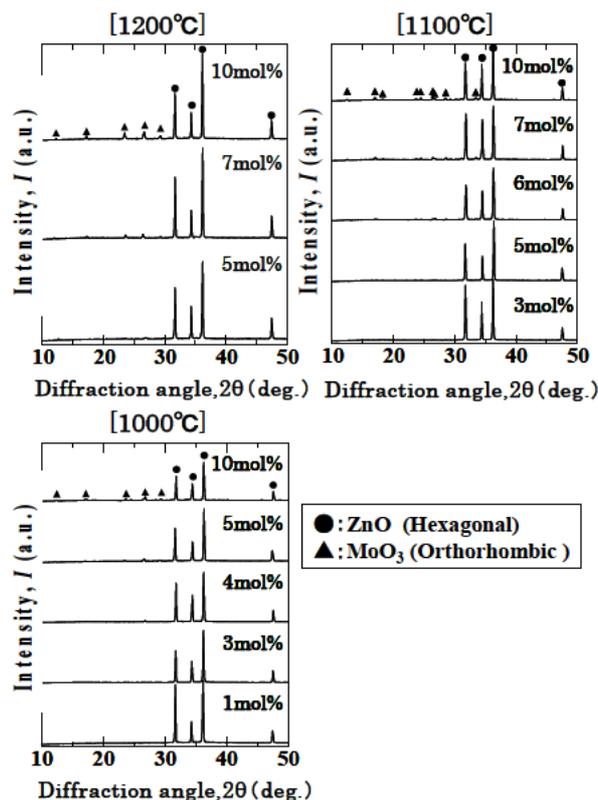


図 4 1000~1200°C で焼成した MoO₃-ZnO 混合粉末の粉末 XRD パターン

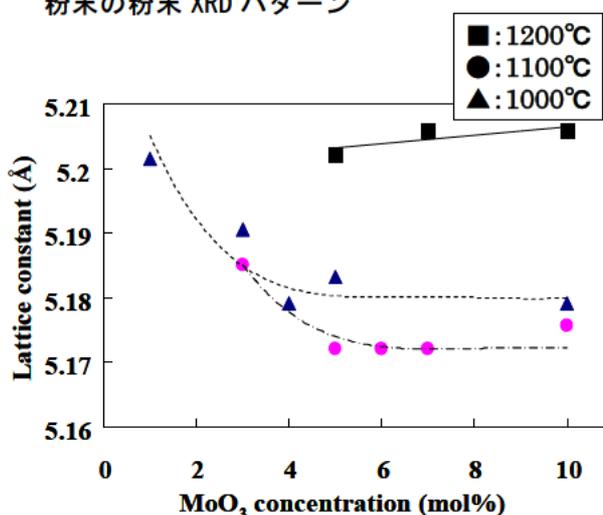


図 5 1000~1200°C で焼成した MoO₃-ZnO 粉末における MoO₃ 添加量に対する c 軸長の変化

しかし、1200°C で焼成した試料では、1000°C、1100°C で焼成した合成粉末に比べて急激な固溶量の低下が確認されなかった。これは、1200°C で焼成した試料はフラックスである塩化カリウムと原料の三酸化モリブデンが反応して三酸化モリブデンの酸化亜鉛への固溶が阻害されたためであると考えられる。なお、合成した全ての試料の中で、1100°C で焼成した試料が最も酸化亜鉛結晶の c 軸

格子定数の変化が大きかったことがわかる。この結果より、1100℃での焼成が三酸化モリブデンを最も酸化亜鉛に多く固溶させることのできる焼成温度であると言える。

3. 2 微細構造観察

三酸化モリブデンの添加量を 1-10mol%とし、三酸化モリブデン、酸化亜鉛、塩化カリウムフラックスの出発原料を焼成温度 1000-1200℃で焼成した試料の微細構造観察結果を図 6, 7, 8 に示す。この結果によると 1000℃で焼成した合成粉末は平均粒子径がおよそ 3 μm, 1100℃で焼成した合成粉末は平均粒子径がおよそ 6 μm, 1200℃で焼成した合成粉末では平均粒子径がおよそ 13 μm の酸化亜鉛の粒子が確認され、1000℃から 1200℃の範囲で焼成温度を上昇させることによって酸化亜鉛の結晶粒子径が増加することが確認された。また、1200℃で焼成した合成粉末の例で見られるように、合成粉末中には球状に近い丸みを帯びた粒子が多く確認された。これは、焼成時に融解した塩化カリウムフラックスと固体である酸化亜鉛結晶の界面において、固液界面の物質移動が活発になり、酸化亜鉛表面の原子が表面エネルギーを小さくするように分散したためである⁶⁾。

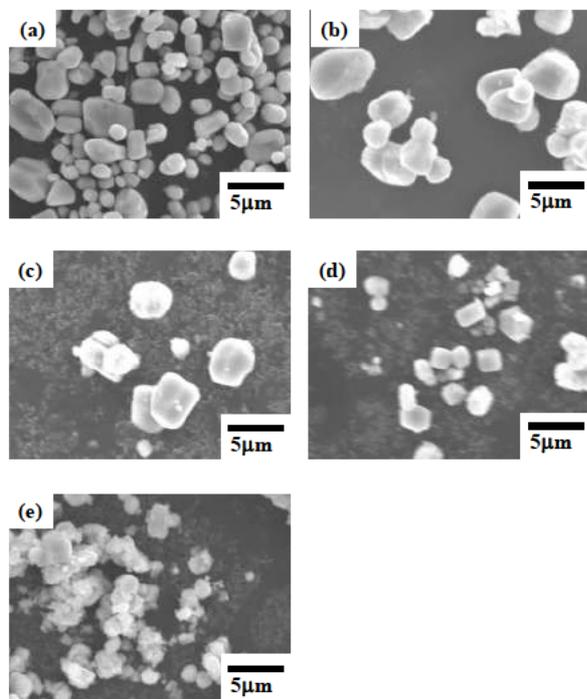


図 6 1000℃で焼成した MoO₃-ZnO 粉末の SEM 写真 ((a) MoO₃ 1mol%, (b) MoO₃ 3mol%, (c) MoO₃ 4mol%, (d) MoO₃ 5mol%, (e) MoO₃ 10mol%)

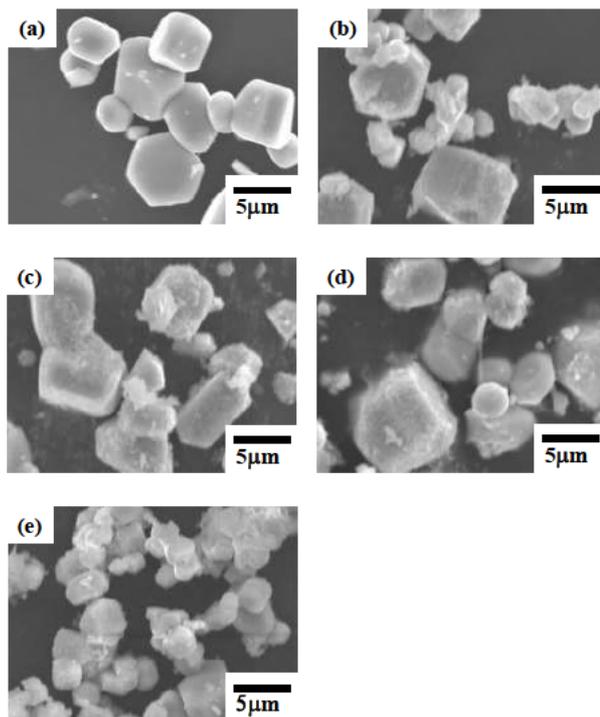


図 7 1100℃で焼成した MoO₃-ZnO 粉末の SEM 写真 ((a) MoO₃ 1mol%, (b) MoO₃ 5mol%, (c) MoO₃ 6mol%, (d) MoO₃ 7mol%, (e) MoO₃ 10mol%)

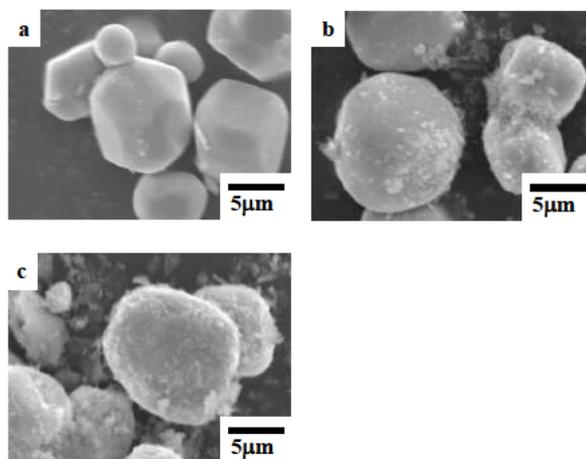


図 8 1200℃で焼成した MoO₃-ZnO 粉末の SEM 写真 ((a) MoO₃ 1mol%, (b) MoO₃ 7mol%, (c) MoO₃ 10mol%)

3. 3 体積電気抵抗率測定

図 9 に三酸化モリブデン添加量及び焼成温度別の体積電気抵抗率測定結果を示す。この結果によると、全ての三酸化モリブデン固溶条件の中で、1100℃で焼成した試料の体積電気抵抗率が最も

低くなる結果となった。また、三酸化モリブデンの固溶量別に比較すると 1100℃焼成条件では 5mol%, 1000℃では 4mol%の各温度の三酸化モリブデン固溶限界に達するまでは三酸化モリブデン添加量を増やすにつれて体積電気抵抗率も低下した。これは、電気伝導率がキャリア密度に比例するためである。本実験の場合は三酸化モリブデンが酸化亜鉛に固溶することで Zn^{2+} イオンに Mo^{6+} イオンが置換して電子が過剰な状態となる。それゆえ、三酸化モリブデンの固溶量が増加するにつれてキャリア（電子）密度が増加し、電気伝導度が向上した。一方で、三酸化モリブデンの固溶限界を超えて添加した場合、添加量を増加させるにつれて体積電気抵抗率が増加した。これは、四端子法によって体積電気抵抗率を測定するために試料粉末を焼結した際に母体の酸化亜鉛に固溶せず単体の結晶相として残留した三酸化モリブデンが粒界に偏析して、焼結体試料中の電荷の伝達を阻害したためであると考えられる。

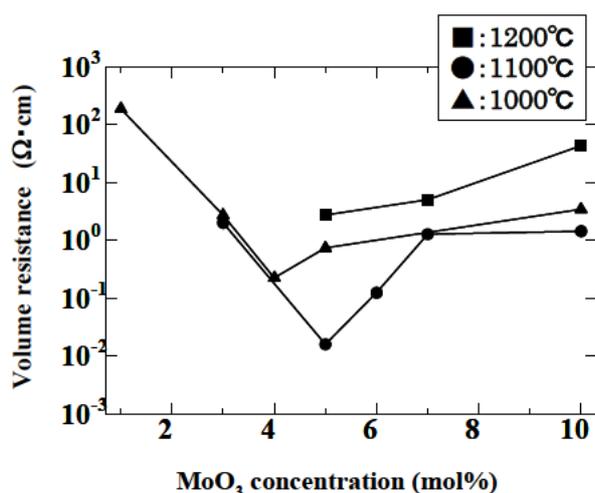


図 9 MoO₃ 添加に対する MoO₃-ZnO 焼結体の体積電気抵抗率の変化

4. まとめ

実験ではフラックス法により三酸化モリブデンを固溶した酸化亜鉛を合成し、その電気的特性の評価を行った。

- (1) フラックス法により三酸化モリブデンを酸化亜鉛に固溶させることにより 1000℃の焼成温度で最大 4mol%, 1100℃の焼成温度で最大 5mol%三酸化モリブデンを固溶させることができた。
- (2) 微細構造観察結果より 1000℃で焼成した試料は平均粒子径がおよそ 3 μm, 1100℃で焼成した試料は平均粒子径がおよそ 6 μm, 1200℃で焼成した試料では平均粒子径がおよそ 13 μm のアスペクト比が 1 に近い球状の酸化亜鉛の粉末を確認した。
- (3) 得られた三酸化モリブデン固溶酸化亜鉛試料を CIP 処理後常圧焼結 1200℃により焼結し、四端子法により体積電気抵抗率を測定したところ、三酸化モリブデンを 5mol% 添加して 1100℃で焼成した酸化亜鉛試料にて 1.16×10^{-2} (Ω·cm) の体積電気抵抗率を得た。

参考文献

- 1) 竹内学：“表面技術”. 56(5), p252-254(2005)
- 2) 長祥隆ほか：“セラミック工学ハンドブック【第2版】[応用]”. 日本セラミックス協会, p99-100 (2002)
- 3) 山口ほか：“鉱業便覧 平成 14 年度版” 財団法人経済産業調査会. p134-135 (2003)
- 4) 牧ほか：“結晶工学ハンドブック”. 結晶工学ハンドブック委員会, p730-748 (1971)
- 5) 長祥隆ほか：“セラミックス工学ハンドブック【第2版】[基礎]”. 日本セラミックス協会. p252-256 (2002)
- 6) 橋本忍：“セラミックスパウダーの形状制御に関する研究” 新東技報 No.20, p67-71 (2002)
- 7) Ernest M. Levin et al. : “Phase diagrams for Ceramists”. Am. Ceram. Soc., Fig.2067, 4149 (1969)
- 8) A. Ohtomo et al. : “Structure and optical properties of ZnO/Mg_{0.2}Zn_{0.8} superlattices.”. Appl. Phys. Lett., 75, p980-982 (1999)