金属アルコキシドの熱分解による ZnSe の合成

馬場則弘・服部 滋・川崎兼司・尾崎義治

成蹊大学工学部工業化学科, 180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

Preparation of ZnSe by Thermal Decomposition of Metal Alkoxide

Norihiro BABA, Sigeru HATTORI, Kenji KAWASAKI and Yoshiharu OZAKI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Seikei University, 3-3-1, Kichijoji-kitamachi, Musashino-shi, Tokyo 180

Zinc selenide (ZnSe) was synthesized by thermal decomposition of metal alkoxide at temperatures as low as 400°C. The influences of alkoxide species and their decomposing atmosphere have been investigated. Thermal decomposition was carried out in three different atmospheres: Air, N₂ and CO (CO/N₂=1/4). Zn-Se double alkoxides, which were prepared by the reaction of Na-Zn alkoxide with selenium tetrachloride, produced a phase of ZnSe of zinc-blend structure by its thermal decomposition in CO atmosphere. The resulting ZnSe particles were needlelike shape and had lengths from 3 to 10 μm. When the Zn-Se double alkoxides were decomposed in Air or N₂ atmosphere, ZnO was obtained with traces of Na₂SeO₄. Thermal decomposition of mixture of Na-Zn alkoxide and Se alkoxide in CO atmosphere did not produce ZnSe. The formation of ZnSe was discussed based on thermodynamic data. [Received January 22, 1997; Accepted April 1, 1997]

Key-words : Zinc selenide, Metal alkoxide, Double alkoxide, Thermal decomposition, Thermodynamic data

1. 緒 言

IIb-VIb 族の化合物半導体である ZnSe は、室温でバンドギャップが 2.67 eV と広いため青色を中心とした発光材料への応用が期待され¹⁾、最近特に青色半導体レーザー用の材料として開発され、実用化への研究がなされている^{2),3)}。

一般に ZnSe は、Zn と Se の直接反応あるいは、Zn 又は ZnCl₂ に H₂Se を通じて合成される⁴⁾。H₂Se は毒性が非常に高いため、その取り扱いには十分な注意が必要である。近年、有機金属熱分解法 (MOCVD) や分子線エピタキシー法 (MBE) といった、新しい結晶成長法により高品質な ZnSe 薄膜が作られているが、気相反応による製造には高価な真空機器や装置が必要とするため、量産性が要求される。

金属アルコキシドを原料として、加水分解沈殿法やゾル-ゲル法によりファインセラミックスが合成されている^{5)~8)}。金属アルコキシドは、その大半が一般の有機化合物のように蒸留や再結晶で容易に精製することができる。更に均一溶液から目的とする金属化合物を合成するため、化学量論比の制御が容易であり、高純度、高均一、低温焼結などを特徴とした材料設計を可能にすると思われる。本研究では、分子・原子レベルでの材料複合を実現するために、金属アルコキシドを熱処理して ZnSe を得る新しい合成方法を検討した。

2. 実 験

出発原料には金属ナトリウム (Na) (和光純薬工業製, 98.0%), 塩化亜鉛 (ZnCl₂; 和光純薬工業製, 99.9%), 四塩化セレン (SeCl₄; 和光純薬工業製, 98.0%), メタノール (和光純薬工業製, 99.0%), エタノール (信和アルコール産業製, 99.0%), ノルマルブタノール (和光純薬工業製, 99.0%), 及びトルエン (和光純薬工業製, 99.0%) を用いた。溶媒はすべてモレキュラーシーブで 24h 以上脱水したのち使用した。四塩化セレンはアルコールに不溶のためトルエンに溶解させ 0.027 mol/l の溶液にした。金属アルコキシドの合成操作はすべて乾燥窒素雰囲気中で行った。熱処理される亜鉛とセレンのアルコキシド合成方法として (a) 亜鉛アルコキシド溶液中でセレンアルコキシドを合成する方法 (以下連続法) と (b) 亜鉛アルコキシドとセレンアルコキシドを別々に合成し混合する方法 (以下

混合法) の 2 種類の手法を検討した。

2.1 連続法による金属アルコキシドの合成

図 1 に連続法の合成フローシートを示す。金属ナトリウム 0.060 mol をエタノール 150 ml に加え、2h かくはん還流してナトリウムエトキシドを調製した。ここへエタノール 100 ml に溶解した塩化亜鉛 0.010 mol を加え 1h かくはん還流を行った。更に四塩化セレンのトルエン溶液 370 ml (SeCl₄: 0.010 mol) を加え、1h かくはん還流を行った。ドレン管を用いて、トルエン・エタノールの混合溶媒からエタノールを除去してトルエン単一溶媒とした。室温まで冷却した後、9000 rpm, 15 min で遠心分離を行い、溶液から NaCl を分離した。またエタノールの代わりにメタノール及びノルマルブタノールを用いた系での亜鉛とセレンのアルコキシド合成も同様に行った。

2.2 混合法による金属アルコキシドの合成

金属ナトリウム 0.040 mol をエタノール 100 ml に加え、2h かくはん還流してナトリウムエトキシドを調製した。ここへ四

Fig. 1. Flow sheet for the consecutive preparation of ZnSe.

塩化セレンのトルエン溶液370 ml (SeCl_4 : 0.010 mol) を加え、2h かくはん還流を行った。ドレン管を用いて、トルエン・エタノールの混合溶媒からエタノールを除去してトルエン単一溶媒とした。室温まで冷却した後、溶液と沈殿をデカンテーションによって分離した。この溶液3.0 ml をるつばに分取し、約10 ml の蒸留水で加水分解し、100°Cで乾燥し200°Cで1h 仮焼し、重量を計算することでセレンエトキシドの濃度を決定した。このとき加水分解物はXRD分析により SeO_2 と同定された。

同様に、金属ナトリウム0.10 mol をエタノール150 ml に加え、2h かくはん還流してナトリウムエトキシドを調製した。ここへエタノール150 ml に溶解した塩化亜鉛0.049 mol を加え、2h かくはん還流を行った。ドレン管を用いて、トルエン・エタノールの混合溶媒からエタノールを除去してトルエン単一溶媒とした。室温まで冷却した後、9000 rpm, 15 min で遠心分離を行い、溶液から沈殿を分離した。この溶液3.0 ml を分取し、約10 ml の蒸留水を加え加水分解した。生成した白色沈殿を濾取し、100°Cで乾燥し400°Cで1h 仮焼し、重量を計算することで亜鉛エトキシド濃度を決定した。このとき加水分解物はXRD分析により ZnO と同定された。

合成したセレンエトキシドのトルエン溶液 (0.021 mol/l) 40 ml と亜鉛エトキシドのトルエン溶液 (0.093 mol/l) 9 ml を混合し2h 加熱かくはん還流を行った。

2.3 金属アルコキシドの熱処理

合成した亜鉛とセレンのアルコキシドのトルエン溶液をエバポレーターを用いて濃縮した。得られた溶液を大気雰囲気、 N_2 雰囲気及び CO 雰囲気 ($\text{CO}/\text{N}_2=1/4$ の混合ガス) 中で、それぞれ熱処理した。 CO 雰囲気は還元ガスとして工業的に使用される発生炉ガスの組成に近い市販の混合ガスを用いた。図2に熱処理装置の概略を示す。容器は容量約80 ml のガラス製で、1回の熱処理に濃縮溶液を10 ml 使用した。雰囲気ガスを流量0.2 l/min で通じながら、常温から5°C/min で昇温し100°Cで30 min 保持した後、10°C/min で昇温し400°Cで1h 保持した。その後、反応生成物を容器中それぞれの雰囲気中で室温まで冷却した。

2.4 評価

熱処理して得られた粉末の結晶相を、X線回折 (XRD) を

用いて同定した。粉末の形態観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって行った。

3. 実験結果

3.1 亜鉛とセレンのアルコキシドの熱処理

混合法ならびに連続法より合成した亜鉛とセレンのアルコキシドを400°Cで熱処理して得られた粉末のX線回折結果を図3、図4に示す。混合法 (図3) の熱処理ではいずれの雰囲気においても ZnSe のピークは認められず、 ZnO と Na_2SeO_4 の回折ピークが認められた。連続法より合成した亜鉛とセレンのアルコキシドの熱処理 (図4) においても、大気雰囲気及び N_2 雰囲気では ZnO と Na_2SeO_4 の回折ピークのみが観察されたが、 CO 雰囲気では ZnSe (閃亜鉛鉱型) の回折パターンが認められた。またエタノールの代わりにメタノール及びノルマルブタノールを用いた系での亜鉛とセレンのアルコキシドを熱処理して得られた粉末のX線回折結果を図5、図6に示す。図5のメタノールではエタノールの場合と同様に、大気雰囲気及び N_2 雰囲気では ZnSe は生成せず ZnO と Na_2SeO_4 の回折ピークのみが、 CO 雰囲気では ZnSe が観察された。エタノールに比較するとピークは鋭く大きくなっており、結晶化が進行していることを示している。なお、メトキシド、エトキシドいずれの場合も30~40°付近に ZnO と思われるピークがわずかに観察された。図6のノルマルブタノールを用いた場合では CO 雰囲気だけでなく N_2 雰囲気でも ZnSe の生成が認められた。そしてメトキシド、エトキシドで観察された30~40°付近の ZnO ピークは明確でなかった。

Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of Zn-ethoxide and Se-ethoxide mixtures prepared at 400°C in (A) Air, (B) N_2 and (C) CO atmosphere. $\diamond$ ZnO , ∇ Na_2SeO_4

Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns of Zn·Se-ethoxide prepared at 400°C in (A) Air, (B) N_2 and (C) CO atmosphere. $\star$ ZnSe , $\diamond$ ZnO , ∇ Na_2SeO_4

Fig. 2. Schematic illustration of heating apparatus.

Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of Zn·Se-methoxide prepared at 400°C in (A) Air, (B) N₂ and (C) CO atmosphere. ★ ZnSe, ◇ ZnO, ▽ Na₂SeO₄

Fig. 8. Powder X-ray diffraction patterns of Se-ethoxide prepared at 200°C in (A) Air, (B) N₂ and (C) CO atmosphere. ● Se, ○ SeO₂

Fig. 6. Powder X-ray diffraction patterns of Zn·Se-butoxide prepared at 400°C in (A) Air, (B) N₂ and (C) CO atmosphere. ★ ZnSe, ◇ ZnO, ▽ Na₂SeO₄

Fig. 9. Powder X-ray diffraction patterns of Zn-ethoxide prepared at 400°C in (A) Air, (B) N₂ and (C) CO atmosphere. ◇ ZnO, △ Na₂CO₃

X線回折で ZnSe と同定された粉末の SEM 写真を図 7 に示す。各粉末ともに 3~10 μm の大きさの針状結晶が観察され、更にエタノールを用いた系の熱処理後の試料の写真 (図 7 (B)) では 1 μm 以下の粒子が固まった不定形体が多く観察された。

3.2 成分金属アルコキシドの熱処理

合成した亜鉛とセレンのアルコキシドの熱分解挙動を調査するため、2.2節で得られた各成分の金属アルコキシドの熱処理

を行った。熱処理は2.3節と同じ条件で行った。図 8, 図 9 にセレンアルコキシドならびに亜鉛アルコキシドを熱処理して得られた粉末の X 線回折結果を示す。ここで二酸化セレンは 315°C で昇華するため⁹⁾セレンエトキシドの熱処理は 200°C で、亜鉛アルコキシドの熱処理は 400°C で行った。セレンエトキシドの熱処理 (図 8) において大気及び N₂ 雰囲気では SeO₂ の回折パターンが認められ、CO 雰囲気では Se の回折パターン

Fig. 7. SEM micrographs of ZnSe powders obtained from (A) ZnSe-methoxide, (B) ZnSe-ethoxide, (C) ZnSe-butoxide.

が認められた。亜鉛エトキシドの熱処理（図9）ではいずれの雰囲気においてもZnOの回折パターンが認められた。N₂雰囲気中で得られた粉末は他の雰囲気中の粉末よりZnOの結晶性が高く、更にNa₂CO₃の結晶相がわずかに観察された。

4. 考 察

金属アルコキシドの種類と熱分解生成物との関係について以下に考察する。

4.1 複合金属アルコキシド

一般に亜鉛のアルコキシドは有機溶媒に難溶な化合物として広く知られている^{10),11)}。しかし、本実験で合成した亜鉛のアルコキシドはトルエン・アルコールの混合溶媒ならびにトルエンに可溶であった。ベリリウムや亜鉛などの金属ハロゲン化物と強塩基のアルカリ金属アルコキシドとの反応により分子中に2種類の金属元素を含む複合金属アルコキシドの形成が報告されている¹²⁾。

亜鉛エトキシドの熱処理（3.2節）において、N₂雰囲気中ではZnOのほかにNa₂CO₃の結晶相がわずかに観察された。この結果は、亜鉛エトキシドの溶液相への移行を示しているとともに、この移行にNaイオンが寄与していることを示している。すなわち、本実験における亜鉛エトキシドの合成において、ナトリウムアルコキシドと塩化亜鉛の反応では何らかのNa-Zn複合アルコキシドの生成が考えられ、この方法による純粋な亜鉛エトキシドの合成は困難であると考えられる。

また金属ハロゲン化物を使って複合金属アルコキシド中の陽性金属元素を陽性度の低い金属元素で置換する反応が報告されている¹³⁾。

連続法による亜鉛とセレンのアルコキシドの合成において、使用したZnCl₂とSeCl₄中のClはNaClとして90%の高収率で回収されたことから、以下の(5)式と(6)式の反応が進行して、Zn-Se複合アルコキシドが合成されたと考えられる。

しかし、この方法によって合成した亜鉛とセレンのアルコキシド（Zn-Se複合アルコキシド）の大気及びN₂雰囲気での熱処理においてZnOとNa₂SeO₄が認められた。これは合成されたZn-Se複合アルコキシドのトルエン溶液中に未反応のNaOEtが存在していたためと考えられる。

一方、セレンエトキシドと亜鉛エトキシドの単純混合による混合法からは大気、N₂、COいずれの雰囲気においてもZnSeの生成は認められなかった。これは単純混合法ではZnSe生成の前駆体であるZn-Se複合アルコキシド生成反応(7)が進行しなかったためであると考えられる。

この反応を進行させるためには(7)式において生成物であるZnSe(OEt)₆あるいはNaOEtを反応系から除去する適切な方法を見出すことである。ナトリウムアルコキシドは有機溶媒に極めて易溶であることから、本実験では亜鉛成分を不溶性の固体として分離することを意図した。しかし、不溶性のZn-Se複合アルコキシドを得ることはできなかった。本実験だけ

からZnSeの生成と前駆体アルコキシドの間の明確な関係を結論付けることは困難であるが、成分アルコキシド、混合法、そして連続法アルコキシドの熱分解生成物と雰囲気との関係を熱力学的に検討することによってある程度の知見を得ることができる。以下でこれを簡単に議論する。

4.2 熱力学的検討

Na₂O、ZnO及びSeO₂の安定度を平衡酸素分圧とCOガスによる被還元性について比較し、ZnSeの生成条件を検討する。各酸化物の生成反応式と標準自由エネルギー変化(ΔG°/J)の温度(T/K)変化をそれぞれ以下に示す¹⁴⁾。

$$\Delta G^\circ = -838800 + 289.62T$$

$$\Delta G^\circ = -706260 + 213.96T$$

$$\Delta G^\circ = -224880 + 17987T \quad (T=298\sim493)$$

$$\Delta G^\circ = -229870 + 189.74T \quad (T=493\sim601)$$

$$\Delta G^\circ = -120420 + 7.07T \quad (T=601\sim958)$$

$$\Delta G^\circ = -564840 + 173.3T$$

これらの関係を図10に示す。同時にT=0K(-273.15°C)、ΔG°=0になる点を基点とするP_{O₂}=10⁻⁴Pa(10⁻⁹atm)の温度に対するRTlnP_{O₂}を示す。この結果、比較的ΔG°の高いSeO₂がSeに還元されるには673K(400°C)においてP_{O₂}<10⁻⁴Paの酸素分圧が必要になる。本実験で使用した窒素ガスは市販のボンベガス(JIS K1107純度1級品99.9999%)を脱酸素操作なしで使用しているため、本実験の大気雰囲気及びN₂雰囲気ではこれらの金属はすべて酸化物になると予想される。生成したNa₂OとSeO₂は更に反応してNa₂SeO₃やNa₂SeO₄になると考えられる。

次にNa₂O、ZnO及びSeO₂のCOガスによる還元反応を考える。(10)式においてP_{CO}/P_{CO₂}=1/10¹²あるいはP_{CO}/P_{CO₂}=10⁴/1なる混合比のガスのRTlnP_{O₂}=ΔG°-RTln(P_{CO₂}/P_{CO})²を図10に示す。これらの結果より、SeO₂はP_{CO}/P_{CO₂}<1/10¹²なる混合比ガスにおいて673K(400°C)以下で容易に還元されることが分かる。またZnOあるいはNa₂Oが還元されるにはP_{CO}/P_{CO₂}>10⁴/1なる混合比ガスが必要であることが分かる。本実験のCO雰囲気においてSe、ZnO、Na₂O(Na₂CO₃)が

Fig. 10. Plot of $RT \ln P_{\text{O}_2}$ against temperature for the reactions $4\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}$, $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$, $\text{Se} + \text{O}_2 = \text{SeO}_2$, and for the reaction $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ at $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 1/10^{12}$, $1/1$ and $10^4/1$.

生成したことから、本実験の CO 雰囲気は $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} < 10^4/1$ であり ZnO は還元されない雰囲気であると考えられる。

以上の検討より、セレンエトキシドと亜鉛エトキシドを単純に混合した（混合法）金属アルコキシドの熱処理では、 Na_2O 、 ZnO 、 Se が生成し、 Se は Na_2O と更に反応して Na_2SeO_4 になると考えられる。これに対して連続法より合成した Zn-Se 複合アルコキシドの熱処理において ZnSe が生成したことから、Zn-Se 複合アルコキシド中の亜鉛とセレンの間にはなんらかの結合が生じていると考えることができ、加熱時に ZnSe を形成して熱分解すると思われる。

高橋らはチタン酸アルキルエステル $[(\text{RO})_4\text{Ti}]$ の熱分解から TiO_2 膜を得る研究において、 N_2 雰囲気中 $400\sim 500^\circ\text{C}$ の熱分解で生成した有機物の分析を行っている¹⁵⁾。これによるとエチル体からはエタノール、エーテル、及びアセトアルデヒドが生成し、 n -ブチル体からはブテンが生成し、時にはブチルアルデヒドが得られると報告している。宇津木らはブタノールで表面処理したシリカゲルの熱分解を He 中 $350\sim 500^\circ\text{C}$ で行い、主生成物はオレフィン（ブテン）であることを報告している¹⁶⁾。有機物の炭素化においてオレフィン類は Diels-Alder 反応により容易に環化し炭素前駆体の芳香族化合物を生成し、金属又は金属酸化物が存在するときは 350°C から炭素化あるいは炭素前駆体の生成が可能である^{17), 18)}。本系においてノルマルブタノールの Zn-Se 複合アルコキシドを熱処理した場合、CO 雰囲気だけでなく N_2 雰囲気でも ZnSe の回折パターンが認められたのは、熱分解物が容易に炭素化あるいは炭素前駆体となりこれらが酸化されて CO 雰囲気になったためと思われる。

5. 結 論

Zn と Se のアルコキシドを 400°C で熱処理して ZnSe を合成する方法を試みた。金属アルコキシドの種類と熱分解する雰囲気の影響について検討し、以下の知見を得た。

(1) Zn-Se 複合アルコキシドを CO 雰囲気中で熱分解することによって ZnSe が得られた。大気及び N_2 雰囲気では ZnSe は得られず、 ZnO と Na_2SeO_4 が生成した。

(2) Se エトキシドと Zn エトキシドを混合した金属アルコキシドの熱分解では、いずれの雰囲気においても ZnSe は得られず、 ZnO と Na_2SeO_4 が生成した。

(3) Se エトキシドを大気及び N_2 雰囲気中で熱分解すると

SeO_2 が生成し、CO 雰囲気では Se が生成した。

(4) Zn エトキシドではいずれの雰囲気でも熱分解しても ZnO が生成し、これに Zn エトキシドに含まれる Na 不純物にもとづく Na_2CO_3 が認められた。

複合金属アルコキシドの熱処理という今回の合成方法は経済的で分子、原子レベルでの材料複合を実現し、他の金属間化合物や化合物半導体も容易に合成できると思われる。しかし、今回合成した亜鉛とセレンのアルコキシドがどのような分子種を形成しているか、今のところ明瞭でない。今後 Zn-Se 複合アルコキシドの構造の解明、ならびに不純物であるナトリウムの除去方法を検討していく必要がある。

文 献

- 1) 小長井 誠, “半導体超格子入門”, 培風館 (1993) pp. 81-117.
- 2) 田口常正, 電気学会論文誌 C, 114, 1215-21 (1994).
- 3) 池田昌夫, 石橋 晃, 電気学会論文誌 C, 114, 1222-27 (1994).
- 4) ファインセラミックス事典編集委員会編, “ファインセラミックス事典”, 技報堂出版 (1987) p. 779.
- 5) 尾崎義治, 工業材料, 29, 85-89 (1985).
- 6) 尾崎義治, 工業材料, 29, 101-06 (1985).
- 7) 加藤石生, 吉本哲夫, エレクトロニクス・セラミクス, 16, 41-47 (1985).
- 8) 山根正之, “ゾル・ゲル法によるガラス・セラミックスの製造技術とその応用”, 応用技術出版 (1989) pp. 95-140.
- 9) 玉虫文一他編, “理化学辞典 第3版”, 岩波書店 (1986) p. 975.
- 10) M. Horn and U. Horns, “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th ed.,” Ed. by J. L. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York (1992) p. 36.
- 11) 砂金孝志, 園部素直, 大川原敏一, 砂山英樹, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 1052-55 (1996).
- 12) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, “Metal Alkoxide,” Academic Press (1978) p. 306.
- 13) 山根正之 監者, “ゾル・ゲル法によるガラス・セラミックスの製造技術とその応用”, 応用技術出版 (1986) p. 47.
- 14) 不破 祐, “非鉄金属精錬”, 日本金属学会 (1980) pp. 315-21.
- 15) 高橋康隆, 若山 聡, 小木曾昭文, 杉山幸三, 金属表面技術, 35, 584-89 (1983).
- 16) 宇津木 弘, 遠藤 敦, 岡本昭男, 小松忠一, 深水 功, 大貝正人, 粉体および粉末冶金, 28, 183-95 (1981).
- 17) 山下安正, “改訂 炭素材料入門”, 炭素材料学会 (1984) pp. 13-27.
- 18) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, “炭素繊維”, 近代編集社 (1983) pp. 23-33.