酸化亜鉛焼結体中の空孔発生源物質の同定及び分析

渡辺光義・生川 章

日本ガイシ(株)研究開発本部基礎研究所, 467-8530 名古屋市瑞穂区須田町 2-56

Analysis of Trace Impurities Causing Cavitation in Sintered Zinc Oxide

Mitsuyoshi WATANABE and Akira NARUKAWA

Materials Research Laboratory, Corporate R & D Group, NGK Insulators, Ltd., 2-56, Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya-shi 467-8530

Cavities in the sintered zinc oxide is caused by silicon and aluminum carbides which were included as impurities in the zinc oxide powder. The frequency of cavity occurrence is linearly correlated with the X-ray fluorescence intensity of silicon and/or aluminum in the residue after dissolving the raw powder with hydrochloric acid. Therefore, by analyzing these elements in raw material powder, it is possible to predict cavity formation rate before sintering.

[Received February 24, 2000; Accepted July 19, 2000]

Key-words: Zinc oxide powder, Cavity, Silicon, Aluminum, Acid insoluble residue, XRF

1. 緒 言

酸化亜鉛を主成分とする酸化亜鉛焼結体は、電流/電圧特性に非直線性を有することから電子部品用セラミックスとして使用され、この焼結体には緻密体であることが要求される。

本研究は酸化亜鉛焼結体中の空孔発原因を明らかにすることを目的とし、金属亜鉛蒸気の気相酸化(フランス法¹⁾)により製造される酸化亜鉛原料中の微量不純物の同定を行い、空孔発生率との相関性について検討した。

2. 実 験

2.1 試料, 器具及び装置

空孔発生率の異なる市販の酸化亜鉛粉末(A~D)を試料とし、その溶解に塩酸(和光純薬工業製, 試薬特級)と蒸留水を用いた。塩酸は濃塩酸及び(1+4)塩酸を用いた。塩酸不溶解物は、ミリポア製滅菌圧濾器(Millipore Sterific Aseptic System XX1104700)と直径47 mmのセルロースフィルター(0.22 μm , Millipore GSWP04700)を用いて汙別した。

塩酸不溶解物解析に走査型電子顕微鏡(SEM; 日本電子製, T-300型), エネルギー分散型X線分析装置(EDS; Philips製, EDAX PV9100型), 微小部X線回折装置(XRD; 理学電機製, RAD-rVX型)及び波長分散型蛍光X線分析装置(XRF; Philips製, PW1600型)を用いた。また塩酸溶解試料の元素分析は高周波プラズマ発光分析装置(ICP-AES; 日本ジャーレル・アッシュ製, ICAP-575型)を、炭素分析は堀場製作所製 EMIA-110型を用いた。

2.2 酸化亜鉛焼結体中の空孔検査方法

酸化亜鉛焼結体中の空孔検査は超音波探傷器を使用し、安定して超音波を伝搬させるため全没水浸法²⁾を用いて測定した。

2.3 酸化亜鉛原料粉末の分析

酸化亜鉛原料粉末0.5 gを100 mlの1 M塩酸に溶解し、金属元素をICP-AESにより、又別試料で炭素を測定した。ケイ素、アルミニウムについては、酸化亜鉛原料粉末1 gを炭酸ナトリウム2 gで融解後、100 mlの1 M塩酸に溶解した溶液についてもICP-AESで測定した。

2.4 酸化亜鉛原料粉末中の塩酸不溶解物の分析

酸化亜鉛原料粉末100 gを(1+4)塩酸1250 mlに加温溶解、不溶解物を汉別、温水洗浄した後に乾燥し、セルロースフィルターごとXRF用ホルダーにセットして、ケイ素とアルミニウ

ムの蛍光X線強度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 酸化亜鉛焼結体中の空孔検査

酸化亜鉛焼結体中の空孔を超音波探傷器を用いて全没水浸法で測定した結果、縦長亀裂状の空孔が検出された。幅1 mm以上の空孔が1個以上検出された場合を空孔有りとして、4種類(A~D)の酸化亜鉛原料ロットでそれぞれ数百個以上作製した酸化亜鉛焼結体中の空孔を全数検査した結果、空孔の発生率は酸化亜鉛原料ロットにより変動することが判明した。4種類の酸化亜鉛原料ロットを用いて焼結体を作製したときの空孔発生率は、それぞれ原料ロットAが<1%, Bが2.5%, Cが15%, Dが35%であった。

3.2 酸化亜鉛原料粉末の分析

3.1節で用いた4種類(A~D)の酸化亜鉛原料中の金属不純物及び炭素を測定した。JIS法³⁾では酸化亜鉛(亜鉛華)の金属不純物測定元素は鉛とカドミウムに限られているが、空孔発生源として考えられるケイ素、アルミニウム、鉄、炭素を追加して定量した結果及び3.1節で得た空孔発生率を表1に示した。

金属不純物は試料を塩酸に溶解後200倍(0.5 g/100 ml)に希釈したこと、炭素は装置の感度不足のため、原料により空孔発生率にかなりの差があるにもかかわらず、これら元素の分析値と空孔発生率に因果関係は認められなかった。また、ケイ素とアルミニウムは炭酸ナトリウム融解後塩酸溶解液(1.0 g/100 ml)についてICP-AES測定したが、先の塩酸溶解液とはほぼ同様の結果であった。これらの結果から、通常の不純物分析では空孔発原因の解明は難しいと思われた。

3.3 塩酸不溶解物とその分析

空孔発生率の高い酸化亜鉛原料(D)のみ、その50 gを塩酸に溶解した場合、黒色の不溶解物が明らかに目視できたので、これをSEM, EDS及びXRDにより観察し、その結果を図1~図3に示した。酸不溶解物の粒径は約10 μm であり(図1)、ケイ素とアルミニウム(金は測定のための蒸着膜)が含まれ(図2)、XRDパターンから炭化ケイ素及び炭素である(図3)ことが分かった。

空孔発生率の低い酸化亜鉛原料(B, C)にも塩酸不溶解物が目視でわずかに確認できたが、微量であったためSEM,

Table 1. Results of Chemical Analysis for Zinc oxide Powders

Zinc oxide powders	A	B	C	D
Si (mass%)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Al (mass%)	0.001	0.002	0.002	0.001
Fe (mass%)	0.001	0.001	0.001	0.001
Cd (mass%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb (mass%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
C (mass%)	0.006	0.008	0.007	0.007
cavity* (%)	<1	2.5	15	35

*:Cavity in sintered zinc oxide

EDS 及び XRD 観察は実施しなかった.

3.4 塩酸不溶解物中のケイ素及びアルミニウムの蛍光 X 線分析

空孔発生率の異なる酸化亜鉛原料粉末 (A~D) より, 前述の方法 (2.4節) で得た酸不溶解物のケイ素及びアルミニウムの蛍光 X 線強度と空孔発生率の関係を図 4 に示した. 両元素

とも空孔発生率と蛍光 X 線強度には高い相関性があるので, 塩酸不溶解物の XRF 測定から, 焼結体の製造前に空孔発生率の予測が可能である.

3.5 酸不溶解物の混入原因

酸不溶解物はケイ素とアルミニウムを含む炭化ケイ素及び炭素であり (3.3節), 酸化亜鉛の製造工程におけるこれらの混入原因を調査した. フランス法では溶解鍋で加熱溶解した亜鉛融液を蒸発炉へ移し空気酸化して酸化亜鉛とするが, 鍋はケイ素

Fig. 1. SEM photograph of the residue.

Fig. 2. EDS of the residue.

Fig. 3. XRD of the residue.

Fig. 4. Correlation of Si and Al intensities by XRF and percentage of cavity.

とアルミニウムの炭化物製であり、溶解中に鍋滓がわずかながら亜鉛融液に混入し、更に鍋の劣化に従って鍋滓の混入が多くなることも分かった。

3.6 塩酸不溶解物及び溶解鍋滓を添加した酸化亜鉛焼結体
空孔発生率が高い酸化亜鉛原料 (D) の15 kgを100 gずつ

に分けて塩酸に溶解し、得られた計27 mgの不溶解物から2.5 mgを分取し、空孔を発生しない酸化亜鉛原料 (A) 500 gに添加・混合した後、従来と同様に酸化物の添加剤を加えて焼結し、3個の焼結体を作製した。また酸化亜鉛原料製造工程より採取した溶解鍋滓を添加し3個の焼結体を作製した。

酸化亜鉛焼結体中の空孔検査 (2.2節) により6個の焼結体のすべてに1 mm以上の空孔が検出され、塩酸不溶解物及び溶解鍋滓が空孔発生の原因物質であることが明らかとなった。原料中に混入した溶解鍋成分のうち、主に炭化ケイ素が焼成時に燃焼して、二酸化ケイ素と二酸化炭素になり、この二酸化炭素が空孔を発生させると考えられる。

4. まとめ

酸化亜鉛焼結体に発生する空孔の原因を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 空孔発生率の高い酸化亜鉛原料を塩酸に溶解すると、黒色残渣が確認された。
- (2) 塩酸不溶解物はケイ素とアルミニウムを含む炭化ケイ素及び炭素であり、金属亜鉛を溶解する鍋の成分と一致した。
- (3) 塩酸不溶解物中のケイ素及びアルミニウムの蛍光X線強度と空孔発生率には高い相関性が見られた。
- (4) 空孔を発生しない酸化亜鉛原料に、塩酸不溶解物あるいはフランス法で用いる溶解鍋滓を添加して焼結体を作製すると、すべての焼結体に空孔ができ、溶解鍋の成分の混入が空孔の原因であることが確認された。

文 献

- 1) "Seizo Kotei-Zu Zenshu (Collection of Illustrated Manufacturing Process)," Vol. 1, Kagaku Kogyosha (1968) [in Japanese].
- 2) T. Fuji, *Hihakaikensa*, 37, 919 (1988) [in Japanese].
- 3) JIS K 1410-1962.