ボールミル処理による半導性粉末の 調製とキャラクタリゼーション†

中 村 雅 彦* 衣 田 幸 司** 荒 川 正 文*

Preparation of Semiconducting Powder by Ball-milling and Its Characterization

by

Masahiko NAKAMURA*, Koji KINUTA** and Masafumi ARAKAWA*

By aiming at the development of a semiconducting composite in which semiconducting SnO_2 particles are uniformly dispersed in glass matrix, fine semiconducting powder was prepared by ball-milling SnO_2 powder with a small amount of Sb_2O_3 . Several kinds of ball-milled powder were characterized by the measurement of specific surface area by B. E. T. method, thermal gravimetry, X-ray powder diffraction analysis, X-ray photo spectroscopy and the measurement of DC electric resistance.

Key words : Ball-milling, Mechano-chemical, Semiconducting powder, Sb_2O_3 -doped SnO_2 , Microstructure, Composite

1 緒 言

ガラスマトリックス中に分散する SnO_2 系半導性粒子の周囲に形成される低抵抗層の3次元的な連結による導電経路を有する半導性複合材料は、厚膜 IC ベーストや超高電圧送電用碍子釉などに用いられているが、今後更に多くの工業的利用が期待される素材である。本素材の電気抵抗値の精密な調節や安定した品質管理を行ったり、各種の汚染環境下での長期的な電気的あるいは化学的耐久性を高めるためには、できる限り均質な微構造を有する複合物とすることが有効である。上述の均質微構造を有する半導性 SnO_2 系複合材料の作製を目指し、本研究はドーパント剤となる Sb_2O_3 粉末を SnO_2 粉末に少量添加した混合粉末をボールミル処理を行うことにより微細な半導性 SnO_2 粉末の調製を試みることに、および得られたボールミル処理粉末の電気的並びに物理的諸特性を評価することを目的とした。

2 実験方法

2・1 試料粉末の調整

平均粒子径（遠心沈降法）が $1.8 \mu\text{m}$ の SnO_2 （試薬特級）および $2.5 \mu\text{m}$ の Sb_2O_3 （試薬特級）を出発原料粉末として用いた。内径 80 mm、深さ 90 mm の Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 ポットおよびポットと同素材の直径 10 mm のボール（115 個）を準備し、ポット内へ SnO_2 粉（8.757 g）および Sb_2O_3 粉（0.243 g）を

ボールと共に充てんしグローブボックス中でポット内の空気を乾燥 N_2 ガスで置換後蓋をした。ボールミル処理は回転数 62 r. p. m. で 1 日間、2 日間および 4 日間連続して行った。また、 SnO_2 粉末および Sb_2O_3 粉末単味に対して上述の混合粉末と同条件のボールミル処理を実施し比較用試料とした。

2・2 ボールミル処理粉末の特性評価

2・2・1 比表面積の測定 ボールミル処理日数の相異により試料粉末の微細度がどのように変化するかわかるために、各試料粉末に対して N_2 ガス吸着による B. E. T. — 1 点法を用いて比表面積を測定した。

2・2・2 粉末 X 線回折法による回折強度および格子定数の測定 ボールミル処理中に Sb_2O_3 粒子が SnO_2 粒子と機械的な応力下で接触が起る。上述の接触過程中に起る SnO_2 粒子への Sb_2O_3 の固溶現象を確認すること、および X 線のみにみた非晶質化の程度がどの程度起るかを定性的に吟味する目的で以下の条件で粉末 X 線回折分析を行った。ボールミル処理日数の異なる試料の SnO_2 の格子定数の変化は、35 kV、15 mA で発生させた $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、(2 2 2)、(3 2 1)、(3 0 1)、(1 1 2)、(3 1 0)、(2 2 0)、(1 0 1) および (1 1 0) の合計 8 種の回折ピークを対象に測定した。各回折面からの回折角度を正確に求める目的で 2θ ステップスキャン法と Si 粉末を内部標準物質とする内部標準法とを併用した。得られた回折

† 原稿受理 昭和63年2月10日 Received Feb. 10, 1988

* 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

** 京都工芸繊維大学工学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

角度を UNICS 格子定数精密化プログラム (RLC-3) を用いて SnO_2 (正方晶) の a 軸および c 軸の格子定数の平均値を求めた。また、混合粉末試料を対象に X 線的な非晶質化の程度の比較は、 SnO_2 の相対強度 (I/I_0)=100 の最大ピークを回折する (1 0 1) 面からのピーク強度 ($2\theta=26.5^\circ$) を用いて行った。

2.2.3 光電子分光法による分析 ボールミル処理中における SnO_2 粒子中への Sb_2O_3 の固溶現象を確認する目的で、 SnO_2 および Sb_2O_3 の両粉末混合物のボールミル処理粉並びに各酸化物粉末単味の試料を対象に光電子分光分析を行った。測定結果の検討は Sn および Sb 元素の各 3d 電子のピークの半値幅がボールミル処理日数の違いによってどの様に変化するかを上述の各試料間で比較することにより行った。測定は 15 kV, 20 mA で発生させた $\text{MgK}\alpha$ 線を用い、試料はすべて Ar^+ エッチングを 10 分間行った後に実施した。走査速度は 0.05 eV/sec とし、結合エネルギーの補正は C_{1s} ピークを用いて行った。

2.2.4 圧粉体の電気抵抗測定 各試料粉末に対して、Fig. 1 に示す装置を用いて加圧条件のもとで直流電気抵抗を測定した。各試料粉末を上下の金属電極ではさみ、一軸加圧条件下で 200 kg/cm² から 1000 kg/cm² の範囲内の 9 種の圧力下で電子テスターを用いて直流 50 mV 印加し、30 秒後の平衡抵抗値を読み取った。

Fig. 1. The experimental apparatus schema for the measurement of DC electric resistance of powder compact.

2.2.5 熱重量分析 本研究で用いた Sb_2O_3 の単味粉末は 5 °C/min の加熱速度の条件下で 1000 °C から 1300 °C の温度範囲で 70 wt% が蒸発するために重量減少を示し、 SnO_2 単味粉末はほとんど重量減少を示さないという結果を本研究の予備実験において得ている。予備実験結果を参考にして、ボールミル処理日数の異なる試料を対象に上述の予備実験の場合と同一の条件で熱重量分析を行い、ボールミル処理中に

SnO_2 粒子中に固溶する Sb_2O_3 の量的変化を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 比表面積測定の結果

Fig. 2 にボールミル処理日数と B. E. T. 比表面積との関係を示す。比表面積は粉碎日数の増加と共に増加する傾向が認められる。Fig. 2 中には、特に長期間 (8 日間) ボールミル処理を行った試料の比表面積値を参考に挿入しているが、4 日間処理付近から比表面積の増加傾向は低下し、4 日間処理でほぼ粉碎限界に近い状態に達していることがわかる。

Fig. 2. The relationship between grinding time and specific surface area.

3.2 粉末 X 線回折による回折強度および格子定数測定の結果

ボールミル処理日数の増加による SnO_2 結晶の最大相対強度を示す (1 0 1) 面からの回折ピーク高さの変化を未処理試料のピーク高さに対する各試料のピーク高さの低下率として表わして Fig. 3 に示す。処理日数が増すと回折ピーク高さの低下率は増大し、比表面積の変化を示す Fig. 2 とほぼ同様に 4 日間処理でピーク高さの低下率も限界に近づくことがわかる。回折ピ

Fig. 3. The change of peak intensity with grinding time.

Fig. 4. The change of lattice parameter with grinding time.

ーク高さの低下は、粒子の微細化と粒子表面から X 線的な非晶質化によるものと考えられる⁴⁾。

ボールミル処理日数を変えた場合の SnO_2 結晶粒子の格子定数の変化を Fig. 4 に示す。 SnO_2 結晶は正方晶系に属するため Fig. 4 には a 軸および c 軸の各格子定数値を示すが、各測定値の偏差の範囲を考慮すると処理日数の違いにより著しい格子定数値の変化は現われないことがわかる。 Fig. 4 の結果は以下の光電子分光分析の結果と合わせて後に検討する。

3・3 光電子分光法による分析結果

SnO_2 および Sb_2O_3 の単味粉末および混合粉末の処理日数の異なる各試料に対する光電子分光分析結果のうち、ボールミル処理の有無の違いや処理単味粉と混合処理粉の相異によって Sn 元素および Sb 元素の 3d スペクトルのピーク頂点に相当する結合エネルギー値には顕著な変化はみられなかった。しかし、結合エネルギー値が 540 eV および 531 eV の Sb 3d スペクトルと結合エネルギー値が 487 eV と 495 eV の Sn 3d スペクトルの各ピークの半価幅の値に Table I に示すような顕著な差異が認められた。 Table I に示した半価幅の変化率は、未処理粉の各結合エネルギー値で現われるピークの半価幅に対する処理粉の各元素のピーク半価幅の増加率の平均値として表わした値である。 Table I から明らかなように、両酸化物単味の粉末は処理日数が増加してもピーク半価幅は変化しないことがわかる。他方、混合粉末の場合は、Sn ピークの半価幅は 1 日間処理で 12% の増加率を示し 4 日

間の処理後でも同じ増加率を保っている。また、Sb ピークの半価幅には処理日数の増加と共に増大傾向が認められる。光電子分光スペクトルピークの半価幅の増大は各酸化物の粒子表面近傍に存在する原子の結合エネルギーの分布状態が広がる現象に対応することを参考に Table I の結果を以下に考察する。両酸化物の単味粉末のボールミル処理による粒子表面近傍での格子ひずみの発生や非晶質化による Sn および Sb 両元素の結合エネルギーの変化はほとんど検出できない程度であるが、混合状態では両元素の結合エネルギー値には著しい変化が認められることから判断して、混合粉末のボールミル処理中に SnO_2 粒子と Sb_2O_3 粒子との衝突や摩擦による機械的応力下および両粒子の接触部分に発生する熱の影響下で両酸化物粒子間に固溶現象が進行すると考えられる。両酸化物の混合粉末を 1000°C 以上の高温で加熱すると、 Sb_2O_3 が SnO_2 側に固溶し SnO_2 が原子価制御の原理にしたがって半導性化する実験事実と後述するように処理粉の電気抵抗値が大きく低下することや処理粉中の遊離 Sb_2O_3 量の熱重量分析による定量結果を総合して考えると、上述の固溶現象は SnO_2 粒子側に Sb_2O_3 が固溶すると考えられる。

光電子分光分析から SnO_2 粒子への Sb_2O_3 の固溶が起っていることを裏付ける結果が得られたが、Fig. 4 に示した粉末 X 線回折分析の結果では顕著な格子定数値の変化は認められていない。粉末 X 線回折分析は各試料粉末のバルク部分からの情報を主に反映し、光電子分光分析のように粒子表面近傍からの情報を検出する分析法であり、情報を得る試料の分析部位に違いがある。したがって、Table I および Fig. 4 の両結果を比較して判断すると、本実験のボールミル処理条件下で起る両酸化物粒子間の固溶現象は粒子表面部分で起っていることが推定される。

3・4 圧粉体の電気抵抗測定の結果

各処理試料粉末の圧粉体とし空けき率 (P) を測定し、圧粉体の見掛けの直流電気抵抗 (R) から次式により空けき率を含まない固相の電気伝導度 (σ) を算出した。

$$\sigma = \frac{L(1+0.5P)}{RS(1-P)^{2/3}}$$

ここで、 L および S は圧粉体の厚さおよび断面積に相当する。電気伝導度と圧粉体成形圧力との関係を混合粉末および各酸化物の単味粉末について Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 に処理日数をパラメータとして示す。 Fig. 7 には Sb_2O_3 単味の未処理試料の電気伝導度は、本実験で用いた電気抵抗測定装置（電子テスター）で測定不可能な程度の高抵抗 ($R > 10^7 \Omega$) であったので図中には表示していない。 Fig. 6 および Fig. 7 に示すように、 SnO_2 や Sb_2O_3 の各単味粉はボールミ

Table I. Comparison of half-width change in XPS peaks of grinding expressed in percentage on the basis of the value of no grinding sample.

Sample (grinding time)	Sn (3 d)		Sb (3 d)	
	$\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	SnO_2	$\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	Sb_2O_3
1 day	12%	0%	8%	0%
2 days	12%	0%	11%	0%
4 days	12%	0%	19%	0%

Fig. 5. Pressure dependence of DC electrical conductivity for mixed powder ($\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$). Grinding time was specified below each curve.

Fig. 6. Pressure dependence of DC electrical conductivity for SnO_2 powder. Grinding time was specified below each curve.

ル処理の日数の増加と共に電気伝導度は増大する傾向を示すが、Fig. 5 に示す混合粉末の場合には単味の処理粉末に比較して少くとも1けた以上の電気伝導度の増大が認められる。混合粉末のボールミル処理による著しい電気伝導度の増大は、光電子分光分析の結果 (Table I) や粉末 X 線回折分析の結果 (Fig. 3) を参考にすると、両酸化物粉末の非晶質化と両酸化物粉末粒子間の固溶化の両効果によると考えられる。

3・5 熱重量分析の結果

ボールミル処理日数の異なる混合粉末中の Sb_2O_5 成分の加熱時蒸発量と処理日数との関係を Fig. 8 に示す。Fig. 8 から Sb_2O_5 成分の蒸発は、処理日数が2日間までの期間で急激に低下し、2日間処理以後の粉末では減少率はほぼ一定となることがわかる。Fig. 8 に

Fig. 7. Pressure dependence of DC electrical conductivity for Sb_2O_5 powder. Grinding time was specified below each curve.

Fig. 8. The relationship between grinding time and evaporation loss of Sb_2O_5 during heating up to 1300°C .

において、 SnO_2 への Sb_2O_5 の固溶が4日間処理により平衡状態になることより、以下の討論から本実験条件下での処理による SnO_2 への Sb_2O_5 の固溶限界濃度を算出することができる。すなわち、混合粉の未処理試料中の Sb_2O_5 が $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲での熱重量分析時に蒸発する量は Fig. 8 から 2.4 wt% であることがわかる。処理前の混合試料中の Sb_2O_5 は初期配合率 2.7 wt% であるから両者の差、 $2.7 - 2.4 = 0.3$ wt% が熱重量分析時に SnO_2 中に加熱により固溶する Sb_2O_5 濃度である。4日間処理粉の Sb_2O_5 蒸発量は Fig. 8 より 0.9 wt% であるから、上述の加熱時の Sb_2O_5 固溶量 (0.3 wt%) を加え初期配合率 2.7 wt% から減算して得られる 1.5 wt% がボールミル処理によって達成される SnO_2 への Sb_2O_5 の固溶限界

濃度と算出される。Sb₂O₅粉末をSnO₂粉末に混合し、1300°Cで3時間保持することによるSnO₂へのSb₂O₅の固溶限界濃度が1.9 wt%であるから¹⁾、本方法を採用することにより高温加熱下での固体拡散の場合とほぼ同程度の固溶限界濃度までSnO₂をSb₂O₅によって半導性化できることが明らかになった。

4 結 論

SnO₂粉末に少量のSb₂O₅粉を混合した試料をボールミル処理することによりSnO₂にSb₂O₅が固溶して半導性を示す粉末を調製できることを実験的に示した。本方法によれば高温加熱下でSnO₂中にSb₂O₅を固体拡散させてSnO₂を半導性化する場合とほぼ同程度の固溶限界濃度にSb₂O₅を固溶させられること

がわかった。

(昭和62年9月24日 粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 中村雅彦, 塩見治久, 奥田 進, 長野利雄, 窯業協会誌, **93** [4], 170-74 (1985).
- 2) K. Nakajima, M. Nakamura, T. Nagano and M. Arakawa, 窯業協会誌, **95** [3], 365-68 (1987).
- 3) M. Nakamura, M. Kamino, T. Nagano and M. Arakawa, 窯業協会誌, **95** [5], 562-66 (1987).
- 4) 久保輝一郎, “無機物のメカノケミストリー”, p. 123-27 (1986) 総合技術出版.
- 5) R. E. Carter and W. L. Roth, General Electric Res. Lab. Tech. Inform. Ser., No. 63-RL-3479M, 6 (1963).

書 評

“Ceramics in Clinical Applications”

P. Vincenzini (編)

(1987年, Elsevier Science Pub. 発行, 25×17 cm, 476ページ, Dfl. 350)

イタリアのミラノ市で1986年に開催されたバイオセラミックスに関する国際シンポジウムのプロシーディングである。このシンポジウムは第6回の現代セラミックス技術に関する国際会議(6th CIMTEC)のサテライトシンポジウムとして組織され、日本の生体材料学会も参画している。

内容はA編:材料とその評価, B編:歯科と整顔への応用, C編:整形外科への応用, D編:医用セラミックス器機の4編に分かれている。始めのセラミックスの臨床応用に関するHulbertらの過去, 現在, 未来に関する概説が歴史的展望を得るのに役立つ。A編の材料の製造で取扱われている材料は, アルミナ, アルミン酸塩, リン酸カルシウム塩, アパタイト, ガラスセラミックス, 炭素およびそれらのコーティング材であり, 製造法と粒径や微視組織あるいは強度, 密度など性能との関係が議論されている。金属とセラミックの接合, コーティング法に関する新しい技術が述べられている。性能評価の項では整形移植材の強度, 腰関節の耐摩耗性, 化学的安定性, 生体適合性, 耐毒性等の評価法が検討されている。

B編では, 臨床応用例として歯, 耳, 鼻, のど, あごの移植や補てつ材としてのセラミックスの利用が紹介されている。ついで生体内実験としてサル, 犬, ネズミ等での報告で, 歯のアルミナ被覆, 中耳用セラミックス, 歯の水酸化アパタイトによる補てつ, カルシウムリン酸塩の骨との生体活性等の報告がある。

C編の整形外科への臨床応用例では, 腰関節代用セラミックスの使用結果, 移植体と組織との相互作用, 骨化用物等の成果が述べられている。また生体実験として外科における水酸化アパタイトによる移植体の被覆, 骨とガラス-セラミックスとの界面の研究, 多孔質アパタイトに対する筋組織の反応などの組織学的研究が述べられている。

最後のD編では医用器機におけるセラミックスで, 神経外科での超音波診断学, 光ファイバーによる温度センサー, ピエゾ圧電セラミックスセンサー等が報告されている。総じて最近の医用材料, 生体材料としてのセラミックスの応用例が多く含まれているので, 生体セラミックスの製造や科学に興味を持っている各位や, 生体セラミックスを使用している外科医等に役立つ内容である。

(京都大学工学部 田中 啓介)