CVD法により製造したアルミニウムをドーブした 酸化亜鉛粒子の形態および電気特性

瀬戸 章文*, 奥山 喜久夫*, 廣田 敦史*

Morphology and Electric Property of Aluminium-doped Zinc Oxide Fine Particles Produced by CVD

by

Takafumi SETO[†], Kikuo OKUYAMA[†] and Atsushi HIROTA[†]

White colored, tetrapod-shaped and conductive fine particles are synthesized by doping aluminium into zinc oxide using the chemical vapor deposition (CVD) method. Particle morphology changes due to precursors, oxidants and vapor concentration are observed by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction method (XRD). The electric resistivity of the particles is measured by the four-point probe method to examine the electric property of generated particles. Morphology and electric resistivity can be controlled by changing the aluminium vapor concentration and the tetrapod-shaped zinc oxide particles with a low resistivity of about 5 Ωm obtained when aluminium acetate is used.

Key Words : Zinc Oxide, Aluminium, Chemical Vapor Deposition, Aerosol Processing, Electric Resistivity

1. 緒 言

酸化亜鉛(ZnO)は白色顔料、触媒、電気・電子材料として重要な物質である。酸化亜鉛粒子は亜鉛蒸気の酸化などの気相化学析出(Chemical Vapor Deposition, CVD)によって工業的規模でも製造されており、これらの粒子はfourlingsと呼ばれるc軸方向に選択成長した4本の針を持つテトラポッド状粒子となることが知られている。桜井ら¹⁾は金属亜鉛蒸気の酸化によって針状の酸化亜鉛粒子を製造し、その針の形状が対数正規分布に従うことを報告した。Suyamaら^{2,3)}は、亜鉛蒸気の酸化反応によって酸化亜鉛粒子を製造し、その形状と結晶性について検討した。しかし、反

応器の操作条件が生成される粒子の形態におよぼす影響については明らかになっていない。

一方、酸化亜鉛は電気的には半導体に属し、顔料や塗料として用いるときに静電気を帯びやすいことが問題となっている。現在、酸化亜鉛に3価のAl, Ga, Inなどを微量ドーブすることで高い導電性を持つ薄膜状のZnOの製造が試みられている^{4,5)}。これらの透明でかつ導電性を持つ薄膜は太陽電池の電極として重要となっている。しかし導電性をもつ酸化亜鉛粒子は白色であるためにその有用性は高いが、製造される粒子の形態(結晶性、形状)や均一性の制御が薄膜と比べ非常に困難であるために、これまで試みられていない。

本研究では、より高機能の粒子を製造するために、粒子の形状や組成を微細に制御することが可能であるCVD法を用いてガス中でAlをドーブし、高い導電性(比抵抗が数 Ωm 程度)を持つテトラポッド状の酸化亜鉛粒子の製造を試みた。具体的には、粒子の製造条件(反応温度、流量、プリカーサーの種類など)が生成さ

1995年 8月 31日受付

粉体工学会第31回夏期シンポジウム(1995年 8月, 函南)にて発表

* 広島大学工学部化学工学講座(〒739 広島市鏡山 1-4-1)

TEL. 0824-24-7716

† Dept. of Chem. Eng., Hiroshima Univ.

(1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi 739)

れる粒子の形態および電気的特性に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験装置および方法

実験装置図をFig. 1に示す。反応器は管外径50 mm, 長さ1mのムライト製外管と, 3本の石英ガラス製の内管および5個の電気炉で構成されている。亜鉛の原料としては金属亜鉛, Alの原料(ドーパント)としてはコストの安い塩化アルミニウムあるいは酢酸アルミニウム粉末を用いた。また酸素源としては酸素および空気を用いた。まず各原料をアルミナ製のポート上で混合比を制御するためにそれぞれ独立に加熱・蒸発し, N_2 をキャリアガスとして一定流量値で輸送した。つぎに混合部では, 生成される粒子の均一性を高めるために亜鉛蒸気とアルミニウムを含む蒸気を仕切板を挿入した混合部により予備混合した。さらにこの混合蒸気を酸化剤と混合後, 910℃の加熱によって酸化しZnOの粒子を製造した。反応器の操作条件をTable 1に示す。Alのドーパ量は, Al原料の蒸発部温度 T_1 によって制御した。また亜鉛の蒸発温度は亜鉛の沸点である910℃で一定とした。Al原料およびZnのキャリアガス流量は, それぞれ30cc/min, 700cc/minで一定とした。酸化剤の流量は10~50cc/minで変化させ, その影響を求めた。

試料を取り扱う際, 塩化アルミニウムは吸湿性が非常に強いので, Al原料として用いる場合にはテフロンバッグにArを充填し, その雰囲気中で試料を取り扱った。また実験前後の原料の重量よりAl:Zn比を求め, 生成される粒子中に含まれるAl含量が2%以下の条件で実験を行った。

Fig. 1 Horizontal CVD reactor used in this study

Table 1 Experimental conditions

	Zn	Al dopant	oxidant
Evaporation temperature (°C)	910	150~850	—
Flow rate of carrier gas (cc/min)	300	20	10~50

生成した粒子は反応器の出口に設置した静電捕集器によって捕集後, 透過型電子顕微鏡(TEM), X線回折(XRD)によって形状, 結晶性を求めた。生成した粒子中のAl含量は試料をHCl水溶液に溶解後, 原子吸光法(波長 309.3nm)によって求めた。また粒子中のAlの一部は酸化して Al_2O_3 になっているため, ろ過の残さを灼熱し, 炭酸カリウムおよび炭酸ナトリウムを加えた後, 加熱融解し Al_2O_3 含量を原子吸光法によって測定した。

生成した粒子の電気特性は4探針法による比抵抗測定によって測定した。まず試料を700kgf/cm²の圧力で圧密しペレット状にした後, I-V特性より電気抵抗を求めた。ここで粒子の比抵抗 $\rho(\Omega \cdot m)$ は次式で与えられる。

$$\rho = RS/t \quad (1)$$

ここで R は試料の抵抗(Ω), S および t はペレットの断面積と厚さを表し, それぞれ133mm²および1mmとした。

以上より生成される粒子の形態および電気特性に及ぼす製造条件の影響について検討した。

3. 結果

3. 1 生成した粒子の形状および結晶性

Fig. 2に生成した粒子のTEM写真を示す。まず何もドーブしないZnOはFig. 2(a)に示すようなテトラポット状あるいは針状の粒子であった。粒子の平均サイズは長さが約0.6 μm , 幅が約0.02 μm であった。酢酸アルミニウムをAlのドーパントとして製造したZnOは, 何もドーブしない粒子と比べ針状化がやや進行したが, 粒子のサイズに関してはほとんど違いが見られずFig. 2(b)のような形状を示した。しかし, 塩化アルミニウムを添加した場合は, Fig. 2(c)に示すように角が丸い粒子となった。これは粒子中に含まれる塩素成分あるいは塩酸によるエッチング効果であると考えられる。すなわち針状粒子の球形化は, 酸化亜鉛と塩素成分との化学反応によって針状粒子の先端部分が溶解あるいは蒸発することによって, 形状変化が生じたためであると考えられる。この生成した粒子の球形化は塩化アルミニウムの蒸発温度 T_1 が高いほど顕著であった。

さらに熱的特性を調べるために, Alをドーブせずに生成した酸化亜鉛粒子をアルミナポート上で2時間再加熱した。結果をFig. 3に示す。図より400℃以上の加熱で粒子同士のネッキングが生じ, さらに800℃ま

Fig. 2 Transmission electron micrograph of generated particles

で加熱すると焼結による緻密化現象によってほぼ球形の粒子となることが明らかになった。よって生成した粒子のテトラポットや針状といった形状を保ったまま熱処理する場合には、400℃以下が望ましいことがわかった。

つぎに生成した粒子のX線回折の結果を**Fig. 4**に示す。まず何もドーピングしないZnOは**Fig. 4(a)**に示すようにウルツ鉱型酸化亜鉛のピークを示した。酢酸アルミニウムをAlのドーパントとして製造したZnOは、**Fig. 4(b)**に示すように何もドーピングしないZnOと同じ、ウルツ鉱型ZnOのXRDピークを示した。またAl成分が非常に微量なため、他のピークは見られなかった。しかし、塩化アルミニウムをドーピングした場合は、**Fig. 4(c)**に示すように絶縁体である $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ のピークとなった。そこで、生成した粒子をボート上で N_2 雰囲気中で再加熱したところ、塩化アルミニウムの蒸発部温度 T_1 が300℃以下の場合では、200℃の再加熱によってZnOのピークとなった。よって塩化アルミニウムを

Fig. 3 Morphology change due to reheating observed by TEM

ドーパントとした場合には、以下の電気抵抗測定の際にはアルミナボート状において200℃で2時間アニールしたものを試料とした。

3. 2 生成した粒子の電気特性

Fig. 5は、酸化剤に酸素を用いたときの、Al原料の蒸発部温度に対する生成した粒子の比抵抗の変化を示す。ここで酸化剤流量は30cc/minとした。まず、酢酸アルミニウムを用いた場合には、Al蒸発部温度が700℃までは、蒸発部温度の増加にともなって比抵抗が減少した。しかしそれ以上Al量を増加させると急激に比抵抗が増加した。これは高抵抗のアルミナや、あるいはアルミニウムと亜鉛の複合酸化物の生成によるものだと考えられる。一般に導電性粉末として用いられる場合には数 $\Omega \cdot \text{m}$ の比抵抗が要求されるのに対し、結果はやや高い抵抗(数十 $\Omega \cdot \text{m}$ オーダー)となったが、Al量の制御によって比抵抗が10 $\Omega \cdot \text{m}$ から10 $^4\Omega$

Fig. 4 XRD patterns of generated particle

・mオーダーまで制御できることが明らかとなった。一方、塩化アルミニウムをAl源として用いた場合には蒸発部の温度にほとんどよらず $10^4 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ オーダーの非常に高い抵抗となった。試料を定量分析したところ、Table 2に示すように塩化アルミニウムをドーパントとした場合には、Al含量は酢酸アルミニウムを用いた場合よりも多いが、ほとんどのAl成分が酸化し Al_2O_3 になっており、また試料中の塩素成分の量もかなり多いことがわかった。これらは塩化アルミニウムの高い吸湿性に起因していると考えられ、反応器の初期段階(混合部以前)においてアルミナが生成しているためであると思われる。これらの結果よりAl含量よりも、むしろAlと Al_2O_3 の比が比抵抗に大きく影響しており、高抵抗のアルミナの生成を抑制することが導

Fig. 5 Effect of evaporation temperature of aluminium dopant, T_1 , on the resistivity of particle. Flow rate of oxygen is 30cc/min

Fig. 6 Effect of flow rate of oxidants on the resistivity of particle

電性粒子の製造において重要であることが明らかになった。

つぎにAl源として酢酸アルミニウムを用い、その蒸発部温度を650℃として、酸化剤中に含まれる酸素成分の流量による比抵抗の変化をFig. 6に示す。図よりデータにばらつきがあるものの酸素成分の流量が低いほど比抵抗が減少する傾向がみられた。また空気(Rh 60%)を酸化剤とすると、数 $\Omega \cdot \text{m}$ の比較的低い値が安定して得られることがわかった。空気中の水分の影響を調べるために空気中の湿度を制御したところ、

Table 2 Al, Al_2O_3 and Cl content in the produced particle

Al dopant, T_1 (°C)	Oxidant, flow rate(cc/min)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{m}$)	Humidity Rh(%)	Al (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	Cl (wt%)	Al/ Al_2O_3 (—)
AlCl_3 (250)	O_2 (30)	3.2×10^5	—	0.13	16.40	15.63	0.008
AlCl_3 (300)	O_2 (30)	8.9×10^4	—	0.20	14.29	16.09	0.014
$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (650)	O_2 (30)	84	—	0.01	0.06	—	0.17
$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (850)	O_2 (30)	6.5×10^5	—	0.013	0.05	—	0.26
$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (650)	air(10)	3.5	60	0.013	0.04	—	0.33
$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (650)	air(30)	2.6	60	0.009	0.03	—	0.3
$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (750)	air(30)	2.6×10^4	<4	0.01	0.05	—	0.2
$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (750)	air(30)	1.6×10^4	60	0.01	0.06	—	0.17
$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (750)	air(30)	1.9×10^3	>99	0.01	0.03	—	0.33

Table 2に示すように空気中の水分の増加によって比抵抗の減少がみられた。またこのときの定量分析結果より(Table 2), 酸化剤として酸素よりも水分を含んだエアーを用いたときの方が Al_2O_3 の生成が抑制されていることがわかった。これらはエアーが酸素よりも弱い酸化剤であることと, 空気中の水分の還元性によるものだと考えられる。またTable 2よりAlと Al_2O_3 の比が0.3以上において, かなり導電性が良くなることが明らかになった。

4. ま と め

以上よりCVDによってガス中でAlをドーブしたZnOの形態変化に対して以下の点が明らかとなった。

1) 酢酸アルミをAlのドーパントとして製造したZnOは, 何もドーブしないZnOと形状はおなじで, Al量によってその電気抵抗を $10\Omega \cdot \text{m}$ から $10^4\Omega \cdot \text{m}$ オーダーまで制御できることがわかった。

2) 塩化アルミニウムをドーパントとして製造したZnOは角が丸くなり, XRDの結果 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ のピークとなった。試料を再加熱するとZnOのピークとなったが, アルミナの生成により比抵抗は非常に高くなった。

3) 酸化剤の種類によって生成される粒子の比抵抗は大きく変化し, 湿潤空気をを用いたときにもっとも低い比抵抗が得られた。

4) 試料の定量分析結果より, Alのドーブ量よりもアルミナの生成を抑制することが導電性酸化亜鉛粒子の製造において重要であることが明らかとなった。

[謝 辞] 試料の分析において三井金属鉱業(株)の林尚夫氏および三池製錬(株)の徳一博之氏に感謝します。

本研究の一部は日本学術振興会特別研究員制度(0075), 文部省科学研究費(0075)およびホソカワ粉体工学振興財団助成金によって行いました。

Nomenclature

R : resistance of pellet	(Ω)	T_3 : temperature of mixing section	($^{\circ}\text{C}$)
S : cross area of pellet	(m^2)	T_4 : reaction temperature	($^{\circ}\text{C}$)
T_1 : evaporation temperature of aluminium dopant	($^{\circ}\text{C}$)	t : thickness of pellet	(m)
T_2 : evaporation temperature of zinc	($^{\circ}\text{C}$)	ρ : electric resistivity	($\Omega \cdot \text{m}$)

References

- 1) Sakurai, O., I. Sawaki, N. Ohkuma, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato : *Nippon Kagaku Kaishi*, No. 6, 837(1984)
- 2) Suyama, Y., T. Takemiya and A. Kato : *Yogyo-Kyokai-Shi*, 93, 105(1985)
- 3) Suyama, Y., Y. Tomokiyo, T. Manabe and E. Tanaka : *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 391(1988)
- 4) Major, S. and K. L. Chopra : *Solar Energy Materials*, 17, 319(1988)
- 5) Minami, T., H. Nanto, S. Shooji and S. Tanaka : *Thin Solid Films*, 111, 167(1984)