

博士学位論文

種結晶添加法による低温結晶化アルミナの  
作製法の開発

平成 26 年 3 月

茨城大学大学院理工学研究科

物質科学専攻

井上 和浩

## 要旨

本研究は、均一沈殿法による沈殿作製を行い、この沈殿を用いたゾル-ゲル法によるアルミナ作製、および、その諸特性に関するものである。

アルミナは様々な分野で最も多く利用されているセラミックスの一つである。透明な薄膜として作製することで、光学フィルタや反射防止膜など光エレクトロニクス分野で広く利用されている。また、アルミナは様々な結晶構造を持つ。その中で  $\alpha$ -型は電気絶縁性を示し、絶縁層として利用することにより各種素子を微細化できる素材として期待されている。しばしば用いられる  $\alpha$ -アルミナの作製方法は高温での焼成が必要でありエネルギーを多く消費する。 $\alpha$ -アルミナを作製するための低温プロセスの開発により、エネルギーの節約、さらに、絶縁層作製過程において基板や素子への負荷低減が期待できる。

薄膜の作製法は、真空内で気体を原料として作製する方法と大気圧中で液体を原料とする方法に大別できる。前者の例として化学気相成長法（CVD）や物理気相成長法（PVD）などがあるが、これらの方法では大掛かりな装置が必要である。後者の一例としてゾル-ゲル法が挙げられる。ゾル-ゲル法は、溶液を出発物質として調製したゾルをゲル化させることにより材料を作製する低温合成法である。また、様々なコーティング方法を用いることにより厚みが制御された薄膜が作製可能であるため工業的に非常に有用な方法である。

現在、ゾル-ゲル法を用いたアルミナ薄膜作製の研究においてはアルミニウムアルコキシドを出発材料として用いられる方法が主流である。アルミニウムアルコキシドは高価であり、加水分解で生じたアルコールが生成膜内に残存してしまう可能性がある。その他の研究としては、アルミニウム源として無機塩を用い、ゾルの前駆体とする沈殿の作製に塩基を加える方法が報告されている。この方法で作製した沈殿粒子はサイズが比較的大きく不均一である。

一方、微細で均一な沈殿の作製法として均一沈殿法がよく知られている。本研究ではこの均一沈殿法に注目した。一般的に膜を構成する粒子は小さい方が、光の散乱が少なくなり透過性は高くなる。また、粒子サイズの違いは熱などから受ける影響の違いを生むと考えられる。そのため、アルミナ薄膜の透明性向上、および、 $\alpha$ -アルミナを作製するための低温プロセスの可能性もある。均一沈殿法を用いて調製した沈殿からゾルを作製し、ゾル-ゲル法によりアルミナを作製した。ゾルの作製条件を検討することにより、透明薄膜作製法を確立するとともに、ゾルに種結晶を添加することによる結晶性の評価により  $\alpha$ -アルミナ低温合成の可能性も検討した。

本研究は五章で構成されている。各章ごとの概要を以下に示す。

第一章では、諸論として本研究における背景および目的を示した。

第二章では、既往の研究として本研究に関連する既往の研究を紹介し、本研究の課題を明らかにした。

第三章では、均一沈殿法により作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を用い、ゾル-ゲル法による透明アルミナ薄膜の作製について述べた。調製条件を検討した結果、水溶媒使用、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  濃度 0.2 M、尿素濃度 5 M、反応時間 8 h の条件で沈殿を生成し、沈殿熟成時間 12 h、酢酸による解膠時間 12 h という条件が透過率 98% の透明アルミナゾルを作製するのに最適であることを見出した。さらにこの透明アルミナゾルを用いることにより透過率 80% 以上の薄膜が作製できることがわかった。

第四章では、第三章で作製したアルミナゾルに種結晶を添加することにより  $\alpha$ -アルミナの作製を行い、種結晶添加によるアルミナゾルの結晶性への影響について検討を行った。種結晶の添加により、通常 1000°C 以上の加熱が必要な  $\alpha$ -アルミナへの返還温度を 700°C 程度まで下げることが可能とした。添加する種結晶は粒径が小さいほど、また、種結晶添加量が多い

ほど  $\alpha$ -アルミナへの結晶化に有利であることがわかった。

第五章では、実験で得られた結果を総括するとともに、今後の課題を述べた。均一沈殿法により作製される微細で均一な沈殿により得られるアルミナゾルおよびアルミナ薄膜は透明で、ゾルの解膠において、加熱を必要としないことがわかった。さらに、アルミナゾルに種結晶を添加することにより、通常の温度よりも低い焼成温度において  $\alpha$ -アルミナへの結晶化が確認された。この結果は  $\alpha$ -アルミナ作製の低温合成の可能性を示した。しかしながら、現在までの実験において、種結晶添加アルミナゾルからの均一な薄膜の作製には至っていない。薄膜作成においては粒子の性状が成膜性に影響を与えられ、そこで、本材料に実用化には、アルミナゾル作製条件の再検討や薄膜作製条件の検討が必要と考えられ、これらの遂行とそれにより得られる結果を踏まえて各作製条件を確立することが今後の課題である。

## Abstract

In this study, alumina that was crystallized at low temperatures was fabricated by a sol-gel method using precipitate produced with a homogeneous precipitation method as a precursor.

Alumina is one of representative ceramics that are used in various fields. Its transparent thin films are available for fabricating materials applied to various optoelectronic materials such as an optical filter and an antireflection film.

There are various crystal structures in the alumina. Among them, alumina that exhibits electric-insulation is  $\alpha$ -type. Alumina is expected to be used as insulation layer for reducing sizes of various electric elements.

Common methods for fabricating  $\alpha$ -alumina need annealing at high temperature, which brings about much consumption of energy. Low temperature processes for producing  $\alpha$ -alumina are desired for saving energy and reducing thermal load to the substrate and the element during the fabrication of insulation layer.

The methods for fabricating thin films can be roughly classified into two methods. One is a method using gas as a raw material in vacuum. The other is a method using liquid or solution as a raw material at atmospheric pressure. The former example is chemical vapor deposition and physical vapor deposition. These methods need large scale apparatus. A

sol-gel method is an example of the latter method. It is a low-temperature synthesis method that fabricates a film by gelation of sol prepared from a solution containing starting materials. In addition, it is very useful industrially, because film thickness can be easily controlled by varying coating conditions.

Most sol-gel methods for fabricating alumina use alkoxide as a starting material. Alkoxide is expensive, and alcohol produced by hydrolysis may remain in the fabricated film. A method using an inorganic salt as a starting material is another candidate for fabricating the alumina, in which precipitate that is a precursor of the sol is usually produced by adding base to aluminum salt solution. The precipitate obtained in this method is large in size and heterogeneous in its composition. A homogeneous precipitation method is well known as a method for preparing fine and homogeneous precipitate. The present work focused on the homogeneous precipitation method. In general, as particles constituting a film are made smaller, scattering of light is more reduced, which increases transparency of the film. When the particle size is widely distributed, an effect of received heat on the film is not uniform in the film, which provides generation of temperature distribution in the film. Accordingly, to increase transparency of the alumina thin film and realize a low temperature process for producing  $\alpha$ -alumina, the alumina was fabricated by the sol-gel method using the sol, which was prepared by using precipitate produced by the homogeneous precipitation method. Fabrication of transparent thin films was attempted by investigating effect of preparation

conditions on properties the sol and the film. Moreover, effect of  $\alpha$ -alumina-seeding on crystallization of alumina was also studied.

This doctoral dissertation is composed of five chapters. The outline is as follows.

Chapter 1 is the introduction that includes background and purpose of this study.

Chapter 2 is the previous works that are related to this study, and explains problems to be solved in this study.

Chapter 3 describes a process for fabricating transparent alumina thin films with the sol-gel method by using  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipitate produced by the homogeneous precipitation method, and its Results and Discussion. A starting aqueous solution contained 0.2 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  and 5 M urea. The precipitate was produced by stirring the solution for 8 h at 80°C, aged for 12 h, and then peptized with acetic acid for 12 h at room temperature. These conditions provided production of an alumina sol with a transmittance of 98%. A thin film with a transmittance over 80% was fabricated by using the alumina sol.

Chapter 4 describes a process for fabricating the  $\alpha$ -alumina by adding  $\alpha$ -alumina particles to the alumina sol, which was produced in the chapter 3, and its Results and Discussion. Effect of  $\alpha$ -alumina-seeding on crystallization of alumina was also studied. Usually, crystallization of amorphous alumina to  $\alpha$ -alumina requires the amorphous alumina to be annealed above 1000°C. In contrast, the crystallization took place at an annealing temperature of 700°C for the seeded alumina. The crystallization was promoted by

decreasing the  $\alpha$ -alumina particle size and increasing the amount of  $\alpha$ -alumina-seeds.

In chapter 5, the conclusions obtained in this study are summarized, and problems on this study and future works are described. The precipitate prepared by homogeneous precipitation method was peptized with no heating, and then the precipitate was transformed to the transparent alumina sol. The  $\alpha$ -alumina-seeding lowered the crystallization temperature of alumina to  $\alpha$ -alumina down to 700°C. Successful fabrication of uniform thin films from the  $\alpha$ -alumina-seeded sol has not been achieved at the moment. Morphology of films are expected to be affected by morphology of particles composing of film. Optimization of conditions on preparations of precipitate and alumina sol,  $\alpha$ -alumina-seeding, and coating of alumina sol for production of alumina film is required to be performed in a future work.



# 目次

第 1 章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	2
1.3 本論文の構成	2
1.4 参考文献	3
第 2 章 既往の研究	5
2.1 本章の概要	5
2.2 薄膜の特性	5
2.2.1 光透過性	5
2.2.2 電気絶縁性	6
2.3 薄膜の作製法	7
2.3.1 気相法による薄膜作製	7
2.3.2 ゼル-ゲル法による薄膜作製	8
2.4 均一沈殿法	11
2.5 $\alpha$ -アルミナ	12
2.5.1 $\alpha$ -アルミナの作製法	12
2.5.2 $\alpha$ -アルミナの低温合成技術	14
2.6 本章のまとめ	15
2.7 参考文献	16
第 3 章 均一沈殿法を利用したゼル-ゲル法による透明アルミナ薄膜の作製	17
3.1 本章の目的	17
3.2 実験	17
3.2.1 試薬	17
3.2.2 実験操作	19
3.2.3 実験操作詳細	21
3.2.4 評価	22
3.3 結果と考察	24
3.3.1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沈殿	24
3.3.1.1 均一沈殿法による沈殿作製における Urea 濃度の影響	24
3.3.1.2 アンモニア添加法および均一沈殿法で作製した $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沈殿の比較	25
3.3.2 アルミナゾル調製条件の検討	28
3.3.2.1 沈殿熟成時間の影響	28
3.3.2.2 解膠剤種および解膠剤添加量の影響	30
3.3.2.3 解膠温度および解膠時間の影響	31

3.3.3 アルミナゲル粉体の特性評価 .....	32
3.3.3.1 熱重量 / 示差熱分析 (TG-DTA) .....	32
3.3.3.2 X線回折 (XRD) .....	33
3.3.4 透明アルミナ薄膜 .....	34
3.4 本章のまとめ .....	35
3.5 参考文献 .....	36
 <b>第4章 アルミナゾルへの種結晶添加によるアルミナ粉体の結晶性の促進効果</b> .....	<b>37</b>
4.1 本章の目的 .....	37
4.2 実験 .....	37
4.2.1 試薬 .....	37
4.2.2 実験操作 .....	39
4.2.3 実験操作詳細 .....	40
4.2.4 評価 .....	41
4.3 結果と考察 .....	42
4.3.1 均一沈殿法アルミナゾルへの種結晶添加による結晶性 .....	42
4.3.1.1 種結晶添加による結晶性への影響 .....	42
4.3.1.2 種結晶サイズの影響 .....	45
4.3.1.3 種結晶添加量の影響 .....	47
4.3.2 熱処理時間の影響 .....	51
4.3.3 種結晶添加アルミナ薄膜 .....	55
4.4 本章のまとめ .....	56
4.5 参考文献 .....	57
 <b>第5章 総括</b> .....	<b>58</b>
5.1 本論文のまとめ .....	58
5.2 今後の課題 .....	59

謝辞

## 第1章 緒論

### 1.1 研究背景

アルミナは最も多く利用されているセラミックスの一つである。アルミナは耐摩耗性をもち研磨剤や切削工具に利用されているほか、熱伝導性および電気絶縁性に優れ、レーザー素子として使用した際に耐熱性を向上できる。また、透明薄膜とすることにより光学フィルタや反射防止膜など光エレクトロニクス分野で広く利用が期待されている。さらに、素子内で絶縁層として利用することにより素子を微細化できる素材としても期待されている。<sup>1)</sup>

アルミナには様々な結晶構造がある。様々な結晶構造の中で、電気絶縁性を示すのは $\alpha$ -型である。 $\alpha$ -アルミナの作製法は1000℃以上の高い温度でアルミニウム塩または鉱物由来の水酸化物アルミニウムを焼成する方法がある。<sup>2)-5)</sup> また、沈殿およびゾル-ゲル法などの液相法を用いた方法で非晶質アルミナを作製した後、高温で焼成することによっても作製できる。<sup>6)-8)</sup> これらの方法は高温を必要とするため多くのエネルギーが消費される。そのため、 $\alpha$ -アルミナを作製するための低温プロセスはエネルギーの節約、さらに、絶縁層作製過程において基板、および、素子への負荷低減が期待できる。

薄膜の作製法は、真空内で気体を原料として作製する方法と大気圧中で液体を原料とする方法に大別できる。前者の例として化学気相成長法（CVD）や物理気相成長法（PVD）などがあるが、これらの方法では大掛かりな装置が必要である。後者の例としてゾル-ゲル法や塗布法などが挙げられる。<sup>9)</sup> ゾル-ゲル法は、溶液を出発物質として調製したゾルをゲル化させることにより材料を作製する低温合成法である。この方法では、均一なゾルを様々な手法により基板上にコーティングすることにより膜厚が制御された薄膜の作製が可能になる。そのため、工業的に非常に有用な方法であり、実用化されている。<sup>10)</sup>

ゾル-ゲル法を用いたアルミナ薄膜作製の研究においてはアルミニウムアルコキシドを出発材料として用いられる方法が主流である。アルミニウムアルコキシドは高価であり、

加水分解で生じたアルコールが生成膜内に残存してしまい、膜の特性を損なう可能性がある。その他の研究としてはアルミニウム源として無機塩を用い、ゾルの前駆体とする沈殿の作製に塩基を加える方法が報告されている。<sup>11)</sup> この方法では、加えられた塩基の近傍において急激に塩基濃度が増大するので、得られる沈殿粒子はサイズが比較的大きく不均一である。一方、微細で均一な沈殿の作製法として、沈殿剤のゆっくりとした分解を利用する方法である均一沈殿法が良く知られており、各種結晶の作製に利用されている。

また、粒子前駆体に種結晶を添加すると種結晶表面にてエピタキシャル的に結晶成長が起こることが知られている。この方法を利用すると、結晶成長が促進されるので、結晶化温度の低下が図られると予想される。

## 1.2 研究目的

前節で述べたとおり、均一沈殿法により得られる粒子は微細で均一であることが知られている。一般的に膜を構成する粒子は小さい方が、光の散乱が少なくなり透過性は高くなる。また、粒子サイズの違いは熱などから受ける影響の違いを生むと考えられる。そのため、アルミナ薄膜の透明性向上、および、低温での  $\alpha$ -アルミナ作製に期待できる。 $\alpha$ -アルミナを作製するためには、低温プロセスが有効であり、求められている方法の一つである。本研究ではこの均一沈殿法に注目した。均一沈殿法により作製した沈殿を用いてゾルを調製し、ゾル-ゲル法によりアルミナを作製した。アルミナゾルの作製条件が膜の性質に与える影響について調査することにより、透明薄膜の作製を試みるとともに、アルミナゾルへの種結晶添加による  $\alpha$ -アルミナの低温合成を検討した。

## 1.3 本論文の構成

本論文は第 1 章から第 5 章で構成されている。各章ごとの概要を以下に示す。

### 第 1 章 緒論

本研究における背景および目的を示した。

## 第2章 既往の研究

本研究に関連する既往の研究を紹介し、本研究の課題を明らかにした。

## 第3章 均一沈殿法を利用したゾル・ゲル法による透明アルミナ薄膜の作製

均一沈殿法により作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿の作製条件の検討、および、特性評価を行った。

さらに、アルミナゾル調製条件の検討、および、アルミナゾルと透明アルミナ薄膜の特性評価について述べた。

## 第4章 アルミナゾルへの種結晶添加によるアルミナ粉体の結晶性の促進効果

第3章において検討し、作製したアルミナゾルに種結晶を添加することにより  $\alpha$ -アルミナ作製を行い、種結晶添加によるアルミナゾルの結晶性への影響、および薄膜の成膜性について述べた。

## 第5章 総括

本研究で得られた結果を総括するとともに、今後の課題を述べた。

## 1.4 参考文献

- 1) Y. Kurokawa, Y. Kobayashi, S. Nakata, *Hetero. Chem. Rev.*, **1** (1994) 309-328. "Preparation of Transparent Alumina Films by the Sol-Gel Process and its Application to Photo-Functional Films"
- 2) V. Isupov, L. Chupakhina, G. Kryukova, S. Tsybulya, *Solid State Ionics*, **141-142** (2001) 471-478. "Fine  $\alpha$ -alumina with low alkali: new approach for preparation"
- 3) I.N. Bhattacharya, P.K. Gochhayat, P.S. Mukherjee, S. Paul, P.K. Mitra, *Mater. Chem. Phys.*, **88** (2004) 32-40. "Thermal decomposition of precipitated low bulk density basic aluminium sulfate"
- 4) E. Ryshkewitch, "Oxide Ceramics", Academic Press, New York, pp.116-117, 1960.
- 5) J. S. Reed, "Principles of Ceramics Processing, 2nd Ed.", Wiley-Interscience, New York, pp.

40-41, 1995.

- 6) M. Shojaie-Bahaabad, E. Taheri-Nassaj, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 3364–3366. “Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol–gel method”
- 7) F. Mirjalili, M. Hasmaliza, L.C. Abdullah, *Ceram. Int.*, **36** (2010) 1253-1257. “Size-controlled synthesis of nano $\alpha$ -alumina particles through the sol–gel method”
- 8) Q. Fu, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, *Thin Solid Films*, **348** (1999) 99-102. “Preparation of alumina films from a new sol–gel route”
- 9) 草野英二, (株) 工業調査会 (2006). 「はじめての薄膜作製技術」
- 10) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編, (株) オーム社 (2008). 「薄膜ハンドブック」
- 11) Y. Kobayashi, T. Ishizaka, Y. Kurokawa, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 263-283. “Preparation of alumina films by the sol-gel method”

## 第2章 既往の研究

### 2.1 本章の概要

ゾル-ゲル法を用いた粉体あるいは薄膜作製に関する様々な研究が行われているが、出発物質の調製に均一沈殿法を用いた報告例は多くない。本章では従来の研究をまとめることにより、本研究の位置づけを確認し課題を明らかにする。

### 2.2 薄膜の特性

薄膜は材質や作製法等により特性が大きく変化する。本節では光透過性および電気絶縁性に関する研究例を紹介する。

#### 2.2.1 光透過性

光透過性は光が試料を通過する割合で表され、この割合が高いほど透明に見える。薄膜の光透過性は薄膜材料の粒子サイズによっても変化する。図 2.2.1 にナノ材料およびマイクロ材料に対する光線の透過の模式図を示す。ナノ材料の場合は光線の大部分が偏向することなくナノ粒子の配列を透過するため透明に見える。一方、同じ材料でも粒子サイズが大きくなると光線は散乱し半透明になる。<sup>1)</sup>

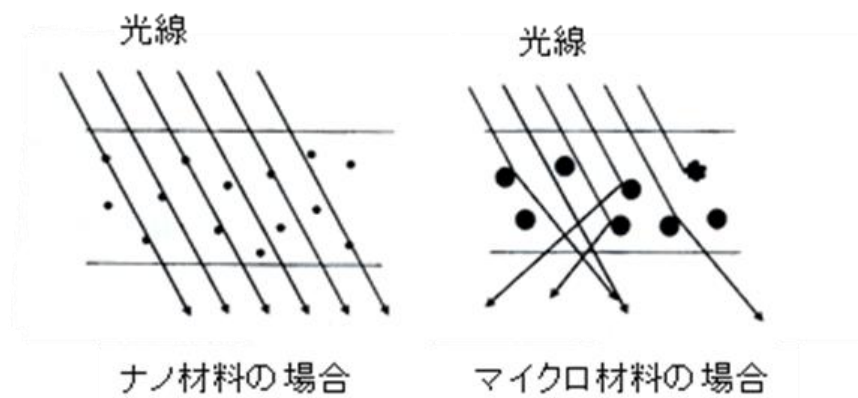


図 2.2.1 ナノ材料およびマイクロ材料に対する光線の透過の模式図

### 2.2.2 電気絶縁性

電気絶縁性とは電気を通さない性質である。現代社会において電気は様々な分野で利用されている。電気を利用するには電気を通す材料が必要なことはもちろんであるが、電気絶縁性を持つ材料も必要である。絶縁材料として代表的なものにゴム、ガラス、セラミックスおよびプラスチックなどが挙げられる。セラミックスの一つであるアルミナを一例に挙げると、アルミナは熱伝導性および電気絶縁性に優れていることから、薄膜レーザー素子として利用した場合、レーザー素子の熱劣化の防止や、素子内の絶縁層として利用することによる素子の微細化が期待されている。<sup>2)</sup>

Nakai ら<sup>3)</sup> は  $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_2)_3)_3$  を  $120^\circ\text{C}$  での加熱により蒸気とし Ar ガスと共にチャンバーに導入し、同時に、基板に対し入射角  $30\sim 60^\circ$  でイオンビームを照射すること（イオンビームアシストプラズマ（IB-PCVD））により薄膜を作製した。図 2.2.2 に種々の気相法における電気抵抗と熱処理温度の関係を示す。これにより IB-PCVD で作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜は熱処理温度  $800^\circ\text{C}$  においても  $10\text{ M}\Omega$  以上の高い絶縁性を有することが確認された。

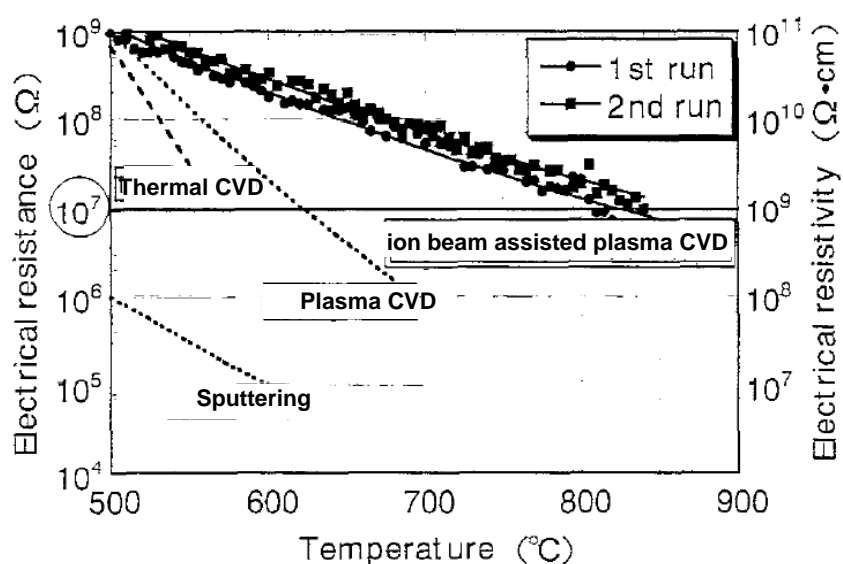


図 2.2.2 種々の気相法における電気抵抗と熱処理温度の関係



## 2.3 薄膜の作製法

薄膜の作製法は、真空内で気体を原料として作製する気相法と大気圧中で液体を原料とする液相法に大別することができる。

### 2.3.1 気相法による薄膜作製

気相法による薄膜作製には化学気相成長法（CVD）や物理気相成長法（PVD）などがある。次に述べる研究は CVD の一種である触媒化学気相成長法（Cat-CVD）という手法を用いている。Cat-CVD は減圧した反応容器内において加熱した触媒体に原料ガスを接触させ、触媒表面での分解反応により分解し、分解種を基板上に堆積させて膜を形成する方法である。

Ogita ら<sup>4)</sup> は、Cat-CVD を用いて様々な温度下で Si 基板上にアルミナ膜を作製し、その電気的特性を調査した。界面トラップ密度は  $10^9 \sim 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  であった(図 2.3.1)。また、27および100℃の基板温度で堆積させた膜と基板の境界面における角度分解 XPS 測定によりアルミナと Si の直接接合の形成が示された(図 2.3.2)。以上より、この研究において Cat-CVD により低温での膜作製が可能であること、および、得られた膜は優れた電気的特性を有することがわかった。

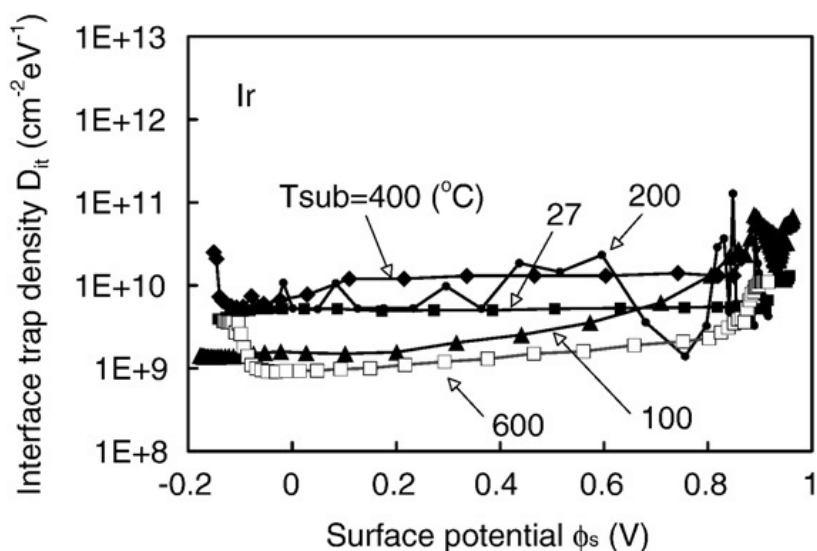


図 2.3.1 表面電位と界面トラップ密度の関係

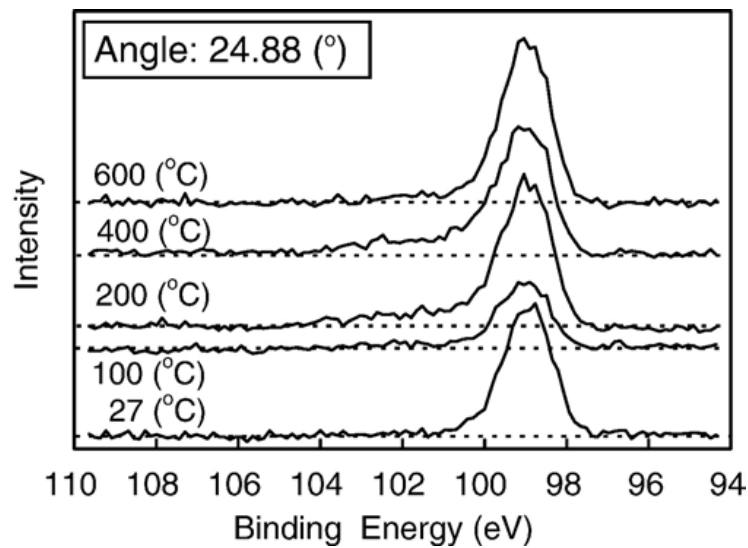


図 2.3.2 Alumina / Si 界面における角度分解 XPS スペクトル

### 2.3.2 ゼル-ゲル法による薄膜作製

液相法による薄膜作製の一つにゾル-ゲル法がある。ゾル-ゲル法とは、金属の有機または無機化合物の溶液を出発物質として金属酸化物あるいは水酸化物のゾルを調製し、これをゲル化させることにより材料を作製する方法である。この方法の利点は、低温合成が可能であることや均一なゾルを基板上にコーティングすることにより薄膜が作製できること等が挙げられる。<sup>5)</sup>

はじめに、ゾル-ゲル法による薄膜作製の研究において、現在、主流である金属アルコキシドを出発物質とした研究について述べる。Vanbesien ら<sup>6)</sup>は、金属アルコキシドの一つであるアルミニウムイソプロポキシド ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ) を Al 源として用い、二重絶縁体型発光性薄膜 (TEFL-device、図 2.3.3) を作製した。薄膜作製手順は、 $\text{HNO}_3$  と蒸留水の混合溶液に  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  を加え、加熱により加水分解し、次に  $\text{HNO}_3$  を加えて透明なゾルを得た。これを基板上にディップコーティングして薄膜を作製した (図 2.3.4)。

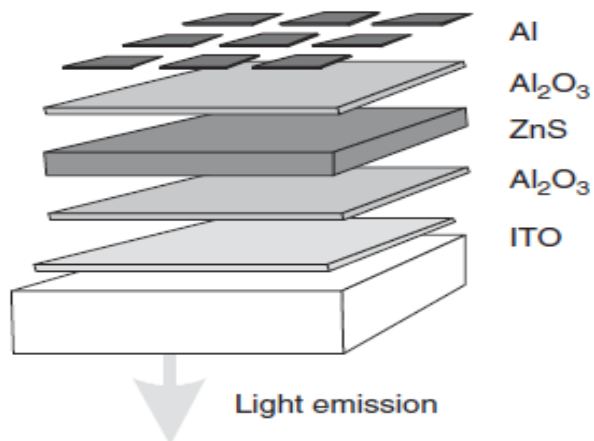


図 2.3.3 TFEL-device の模式図

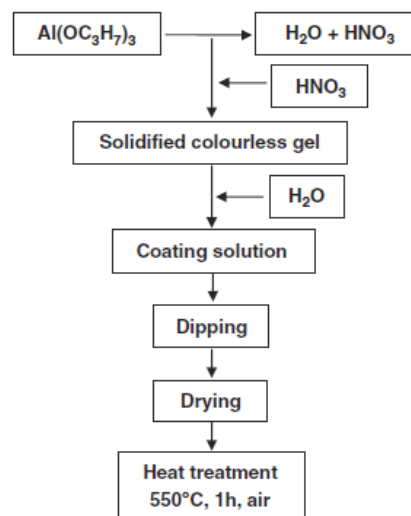


図 2.3.4 アルミナ薄膜作製の手順

次に、無機塩を出発物質として用いたゾル-ゲル法による薄膜作製に関する研究について述べる。Kobayashi ら<sup>7)</sup>は無機塩である  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を出発物質としてアルミナゾルおよびアルミナ膜を作製し、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  を出発物質とするものとの比較を行った。図 2.3.5 に無機塩由来アルミナゾルと種々の温度で熱処理したアルミナ膜の写真を示す。非常に透明なゾルが本法により得られた。また、熱処理温度が  $1000^\circ\text{C}$  までは透明性が保たれ、それを超えると白色化した。図 2.3.6 に種々の温度で熱処理したアルミナ膜の透過率を示す。両出発物質の膜とも、測定した波長域 ( $200 \sim 900 \text{ nm}$ ) において透過率は高かった。熱処理温度が  $1000^\circ\text{C}$  を超えると透過率は低下したが、その透過率の低下は無機塩由来膜の方が小さかった。図 2.3.7 に種々の温度で熱処理したアルミナ膜の XRD パターンを示す。 $1100^\circ\text{C}$  以上において  $\alpha$ -アルミナのピークが検出された、すなわち  $\alpha$ -アルミナが生成することがわかった。

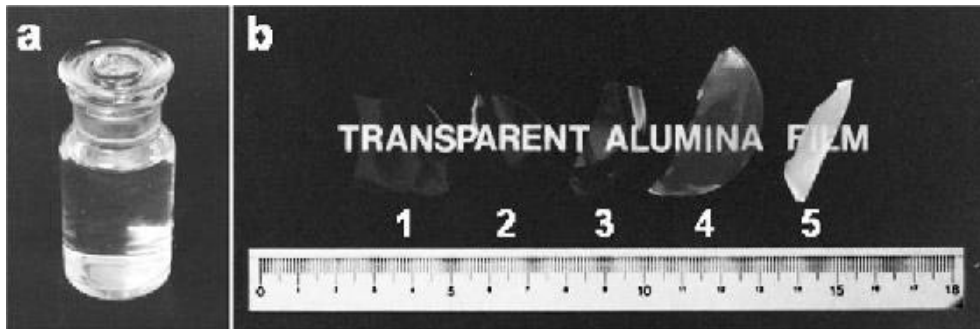


図 2.3.5 アルミナゾルと種々の温度で熱処理したアルミナ膜の写真

(a) アルミナゾル, (b) アルミナ膜

出発物質:  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

熱処理温度: (1)  $25^\circ\text{C}$  (熱処理無し), (2)  $600^\circ\text{C}$ , (3)  $800^\circ\text{C}$ , (4)  $1000^\circ\text{C}$ , (5)  $1200^\circ\text{C}$ .

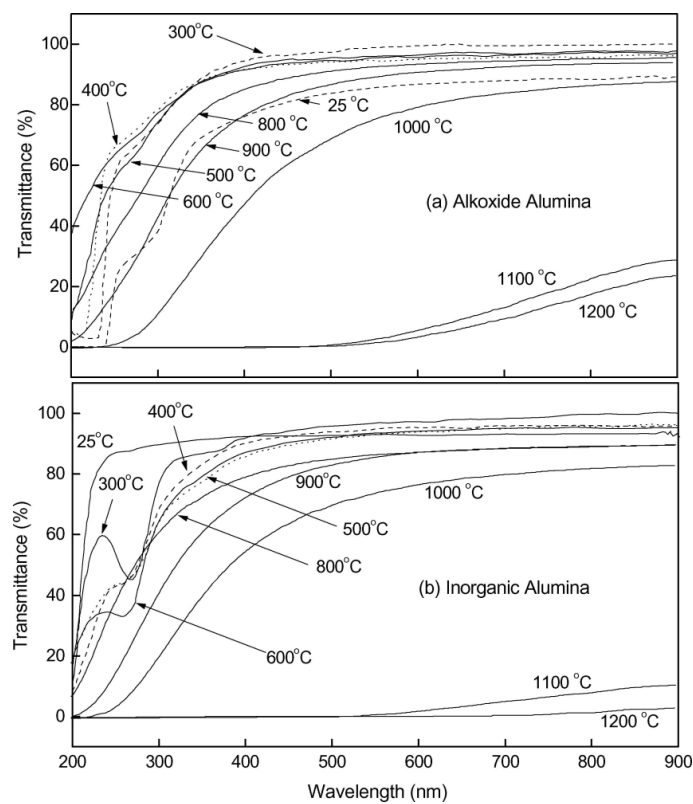


図 2.3.6 種々の温度で熱処理したアルミナ膜の透過率

出発物質: (a)  $\text{Al}(\text{iPr})_3$ , (b)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

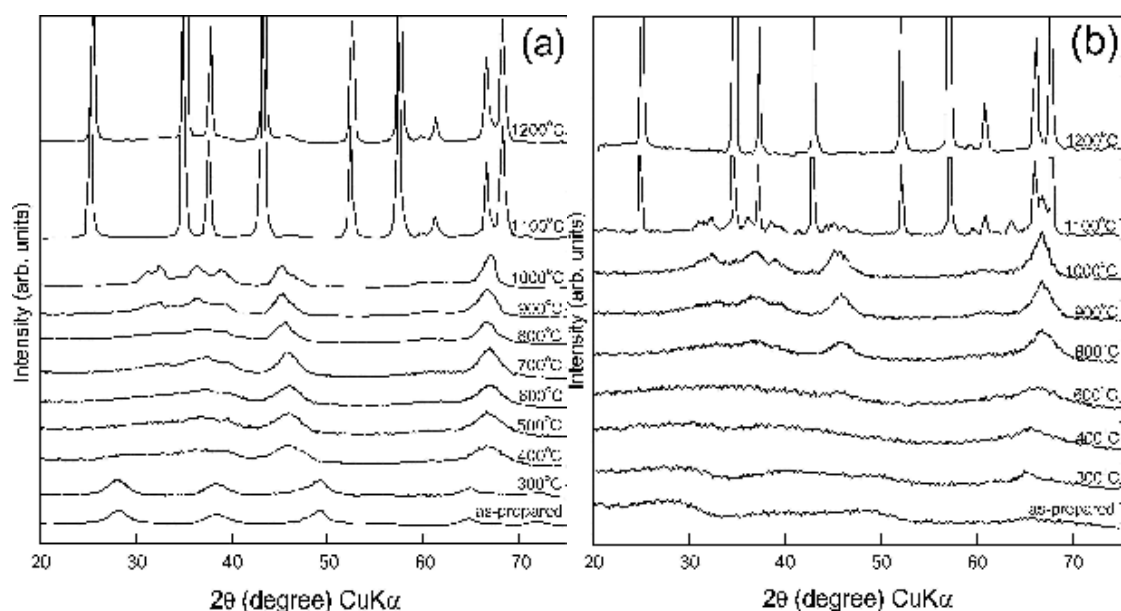
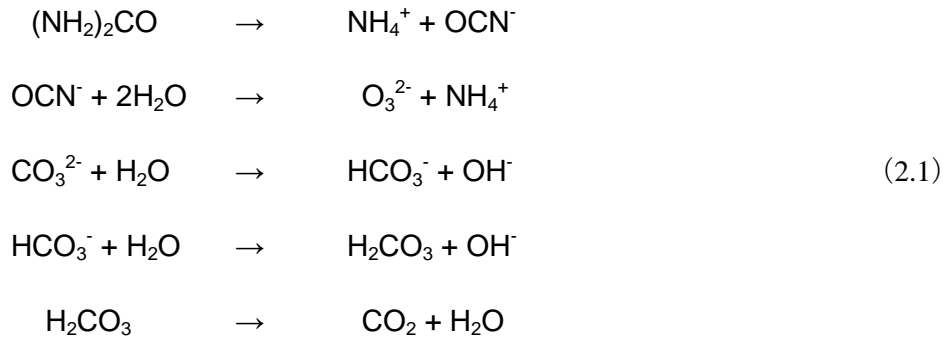


図 2.3.7 種々の温度で熱処理したアルミナ膜の XRD パターン

出発物質：(a)  $\text{Al}(\text{iPr})_3$ , (b)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.4 均一沈殿法

沈殿の作製法の一つに沈殿剤添加による方法がある。この方法でより純粋な沈殿を得るには、添加する沈殿剤の濃度を低くして少量ずつ加える必要がある。なぜならば、沈殿剤濃度が高いと、沈殿剤濃度が沈殿原料付近において局所的に高まって沈殿が急激に成長するため、沈殿剤を不純物として取り込んでしまう可能性があるからである。この欠点を回避する方法として、均一沈殿法がある。反応系内にあらかじめ沈殿剤生成試薬を加えておき、この沈殿剤生成試薬を徐々に分解する。これにより、沈殿剤が徐々に生成し、沈殿がゆるやかに生成する。分解により徐々に生成した沈殿剤は沈殿生成に消費されるため反応系内の沈殿剤の濃度は終始低い状態に維持される。そのため、沈殿への沈殿剤の混入を避けることができ、純度の高い沈殿を作製できる。<sup>8)</sup> 均一沈殿法に用いられる沈殿剤生成試薬の一つに、Urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) がある。Urea は  $\text{H}_2\text{O}$  によく溶け、安価で入手しやすいため、広く利用されている。Urea の加水分解反応は次のように表される。



Urea は 70℃以上の加熱により分解し、pH を最大 9.3 まで変化させることが可能である。

さらに、加熱を停止して冷却することにより pH の上昇を停止することも可能である。

## 2.5 α-アルミナ

### 2.5.1 α-アルミナの作製法

様々な結晶型を持つアルミナが電気絶縁性を有するためには α 型への結晶化が必要である。α-アルミナの主要な工業的製法は Bayer 法である。Bayer 法とは、はじめに原料であるボーキサイトを水酸化ナトリウム熱溶液に溶解し  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  とする。ろ過により不純物を取り除いた後、冷却すると水酸化アルミニウムが得られる。最後に 1200℃以上で焼成することにより α-アルミナを得る方法である。

α-アルミナ作製に関する他の研究例として、S-Bahaabad ら<sup>9)</sup> は、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Al 粉末、および HCl を用いて、ゾル-ゲル法により α-アルミナ粉末を作製した。図 2.5.1 および図 2.5.2 にそれぞれ種々の温度で熱処理したアルミナゲルの XRD パターンおよびアルミナ粉末(熱処理温度 1200℃) の SEM 像を示す。熱処理温度が 1100℃において α-アルミナへの結晶化が起こり、1200℃の熱処理により粒径が 32~100 nm である球形の α-アルミナ粒子が生成した。

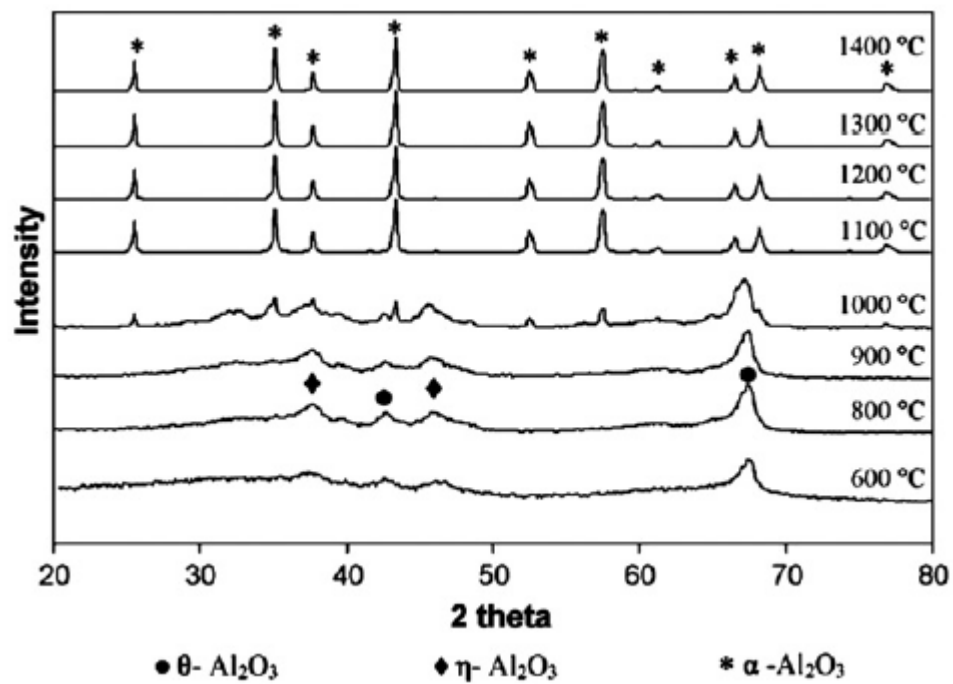


図 2.5.1 種々の温度で熱処理したアルミナゲルの XRD パターン

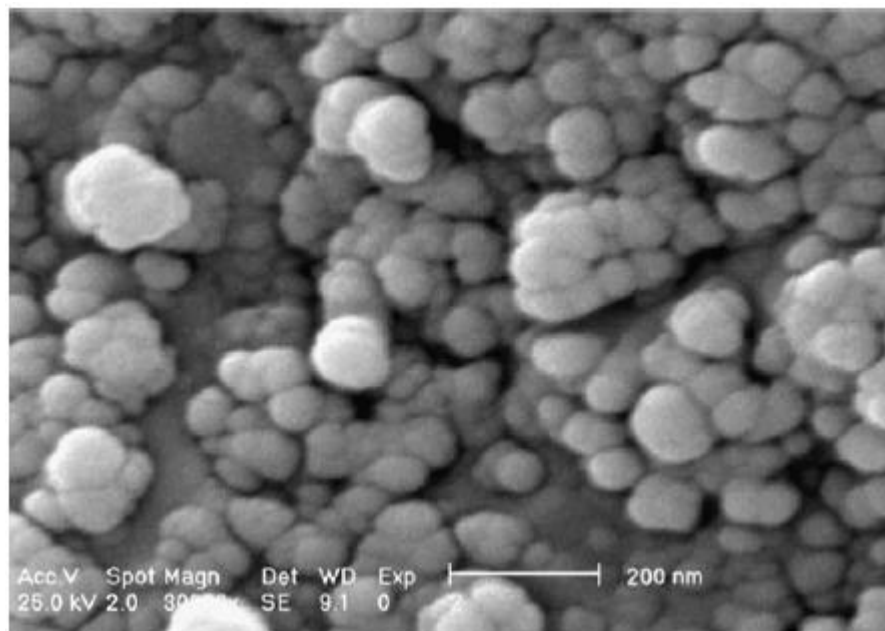


図 2.5.2 熱処理後のアルミナ粉末の SEM 像

熱処理温度：1200°C.

### 2.5.2 $\alpha$ -アルミナの低温合成技術

$\alpha$ -アルミナの合成には通常 1000℃以上の焼成が必要である。低温での  $\alpha$ -アルミナの作製プロセスの開発により、エネルギーの節約や作製過程における基板および素子への熱負荷の低減が期待できる。しかしながら、その報告例は多くない。本節では  $\alpha$ -アルミナの低温合成に関する研究について述べる。

Li ら<sup>10)</sup> は、硝酸アルミニウムとクエン酸を出発物質とするゾル-ゲル法により得られた前駆体を熱処理することにより  $\alpha$ -アルミナ粉末を作製した。XRD 測定により 950℃での  $\alpha$ -アルミナの生成が確認された (図 2.5.3)。各試薬濃度と熱処理温度の最適化により、クエン酸 (mol) / 硝酸アルミニウム (mol) = 1、熱処理温度 1000℃において超微細な  $\alpha$ -アルミナを作製することができた (図 2.5.4)。しかしながら、この方法ではクエン酸の添加量が比較的多く、不純物混入による材料の特性への影響が懸念される。さらに 950℃の作製温度は依然として目的温度には達しておらず、更なる低温合成プロセスが望まれる。

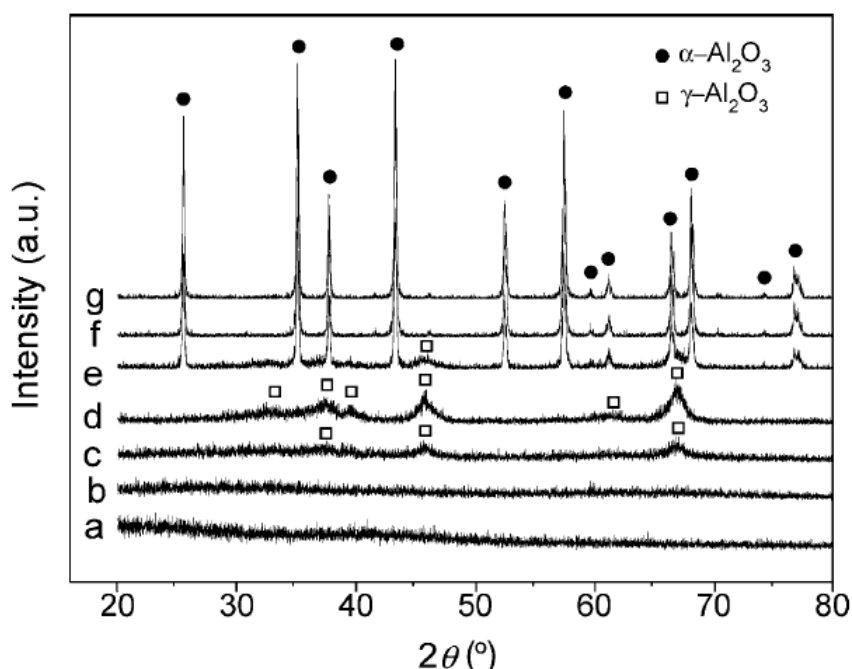


図 2.5.3 種々の熱処理温度で作製したアルミナ粉体の XRD パターン

(a) 200℃, (b) 600℃, (c) 800℃, (d) 900℃, (e) 950℃, (f) 1000℃, (g) 1100℃.  
(クエン酸 / 硝酸アルミニウム = 1)



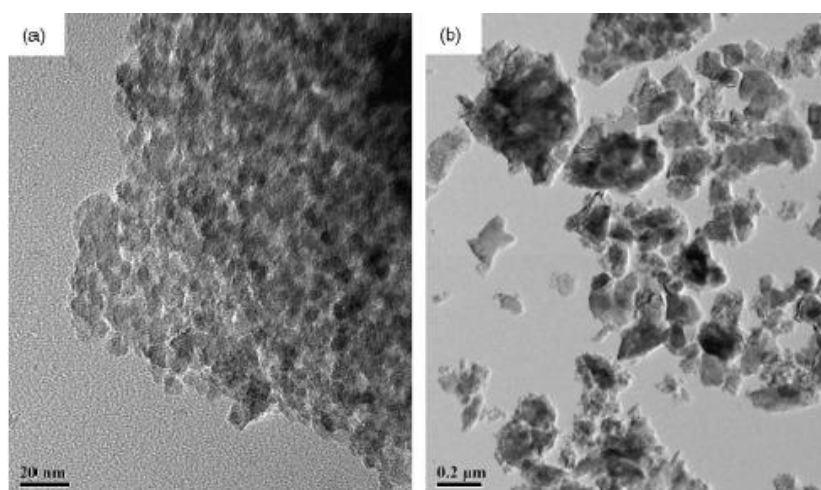


図 2.5.4 種々の熱処理温度で作製したアルミナ粉体の FETEM 像

(a) 950°C, (b) 1000°C. (クエン酸 / 硝酸アルミニウム = 1)

## 2.6 本章のまとめ

薄膜作製において光の透過性の向上のために微細な沈殿を用いることは有効である。したがって、沈殿生成に均一沈殿法を用いることは有力な選択肢と考えられる。また、薄膜作製において液相法のゾル-ゲル法を用いることは、気相法と比べ製造工程における設備が簡便で済むこととなりコストを抑えることが可能である。以上のことから均一沈殿法による沈殿を用いたゾル-ゲル法による薄膜作製は工業的に有力な方法と考えられる。現在、 $\alpha$ -アルミナの作製には約 1000°C 以上の高温での熱処理が必要である。この熱処理温度を下げることは、エネルギーの節約および製造工程における基板などへの影響を考えると非常に重要な技術である。低温合成プロセスの報告はいくつかあるが、作製方法に懸念すべき点があり、検討が十分とは言えない。以上の点において改善が求められている。

## 2.7 参考文献

- 1) M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse 著, 小菌井薫訳 (株) エヌ・ティー・エス (2003). 「ナノテクノロジーの基礎科学」
- 2) Y. Kurokawa, Y. Kobayashi, S. Nakata, *Hetero. Chem. Rev.*, **1** (1994) 309-328. "Preparation of Transparent Alumina Films by the Sol-Gel Process and its Application to Photo-Functional Films"
- 3) H. Nakai, O. Harasaki, J. Shinohara, *Mater. Chem. Phys.*, **54** (1998) 131-134. "Preparation of electrical insulating films for high temperature devices by ion beam assisted plasma CVD"
- 4) Y. Ogita, S. Ohson, T. Kudou, F. Sakamoto, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 836-838. "Electrical properties of alumina films grown on Si at low temperature using catalytic CVD"
- 5) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編, (株) オーム社 (2008). 「薄膜ハンドブック」
- 6) K. Vanbesien, P. Visschre, P.F. Smet, D. Poelman, *Thin Solid Films*, **514** (2006) 323-328. "Electrical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films for TFEL-devices made with sol-gel technology"
- 7) Y. Kobayashi, T. Ishizaka, Y. Kurokawa, *J. Mater. Sci.*, **40** (2005) 263-283. "Preparation of alumina films by the sol-gel method,"
- 8) 化学大辞典編集委員会編, (株) 共立出版 (1963) 「化学大辞典」
- 9) M. S-Bahaabad, E. T-Nassaj, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 3364-3366. "Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method"
- 10) J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, J. Guo, *Ceram. Inter.*, **32** (2006) 587-591. "Low temperature synthesis of ultrafine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder by a simple aqueous sol-gel process"

## 第3章 均一沈殿法を利用したゾル-ゲル法による透明アルミナ薄膜の作製

### 3.1 本章の目的

本章では、アルミニウム無機塩を出発物質として、均一沈殿法により作製した沈殿を前駆体とする透明アルミナゾルの作製を目指した。さらに、ゾル-ゲル法によりこの透明アルミナゾルから透明アルミナ薄膜の作製を試みた。均一沈殿法で得られる沈殿の評価を行うとともに、ゾルの調製条件が透明性に与える影響について評価した。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 試薬

<distilled water ( $\text{H}_2\text{O}$ )>

本実験では溶媒や器具洗浄において蒸留水を使用した。蒸留水は、水道水を Yamato 社製、WG-250 によりイオン交換し、その後蒸留して調製した。

<Aluminium nitrate enneahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )>

アルミニウム源として、市販の試薬（98.0%、特級、関東化学株式会社）をそのまま使用した。

<Ammonia solution ( $\text{NH}_3$ )>

アンモニア添加法において  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を作製する際の沈殿剤として、市販の試薬（28.0~30.0%、特級、関東化学株式会社）をそのまま使用した。

<Urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ )>

均一沈殿法における沈殿剤（ $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ）の供給源として、市販の試薬（99.0 %、特級、

関東化学株式会社) をそのまま使用した。

<Acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )>

均一沈殿法を用いて作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿の解膠剤として、市販の試薬 (99.7 %、特級、関東化学株式会社) をそのまま使用した。

<Nitric acid ( $\text{HNO}_3$ )>

均一沈殿法を用いて作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿の解膠剤として、市販の試薬 (69~70 %、特級、関東化学株式会社) をそのまま使用した。

<Hydrochloric acid ( $\text{HCl}$ )>

均一沈殿法を用いて作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿の解膠剤として、市販の試薬 (35~37 %、特級、関東化学株式会社) をそのまま使用した。

<Sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )>

アルミナ薄膜を作製する基板を洗浄するための溶液を調製するため、市販の試薬 (96.0 %、特級、関東化学株式会社) をそのまま使用した。

<Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )>

アルミナ薄膜を作製する基板を洗浄するための溶液を調製するため、市販の試薬 (30.0 ~35.5 %、特級、関東化学株式会社) をそのまま使用した。

<ホウケイ酸ガラス製カバーガラス>

薄膜の基板として、市販のホウケイ酸製カバーガラス (18 mm×18 mm×0.12~0.17 mm、松浪社製) を前処理 (後述) して使用した。

### <石英製カバーガラス>

薄膜の基板として、市販の石英製カバーガラス（18 mm×18 mm×0.3 mm、東京硝子器械株式会社）を前処理（後述）して使用した。

### 3.2.2 実験操作

#### <アルミナゾル調製>

図 3.2.1 に均一沈殿法により得られた沈殿を前駆体とするアルミナゾルの調製手順を示す。蒸留水に  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を溶かし、8 M Urea 水溶液を加えた。混合溶液をウォーターバス中 80°C で 8 h 撹拌した。生成した沈殿を 25°C（室温）で静置熟成し、その後、遠心洗浄を 3 回行い、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を取り出した。この沈殿物に  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{Al}^{3+}$ （mol 比）=0.15 となるよう加え、25°C での静置による解膠によりアルミナゾルを得た。検討した調製条件を表 3.2.1 に示す。

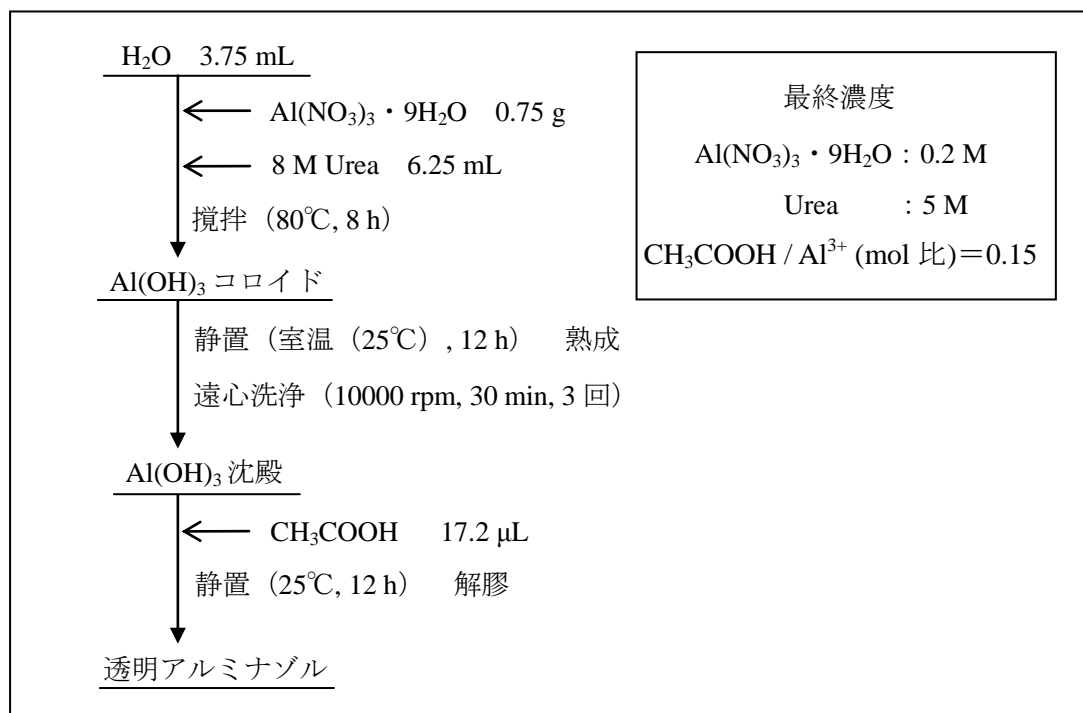


図 3.2.1 均一沈殿法を利用したアルミナゾルの調製手順

表 3.2.1 沈殿作製とアルミナゾル調製における検討条件と範囲

検討条件	検討範囲
Urea 濃度	2～7 M
沈殿の熟成時間	0～7 day
解膠剤種	CH <sub>3</sub> COOH、HNO <sub>3</sub> 、HCl
解膠剤添加量	解膠剤 (mol) / Al <sup>3+</sup> (mol) = 0～0.25
解膠温度	25～80℃
解膠時間	0～12 h

<アンモニア添加法による Al(OH)<sub>3</sub> 沈殿作製>

図 3.2.2 にアンモニア添加法による Al(OH)<sub>3</sub> 沈殿の作製手順を示す。水 10 mL に Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O (0.750 g、2 mmol) を溶かし室温で攪拌した。これに試薬の NH<sub>3</sub> 水を pH が 6.4 付近に達するまで滴下することにより沈殿を生成させた。この沈殿を 12 h 熟成させた後、遠心洗浄を 3 回行って Al(OH)<sub>3</sub> 沈殿を取り出した。

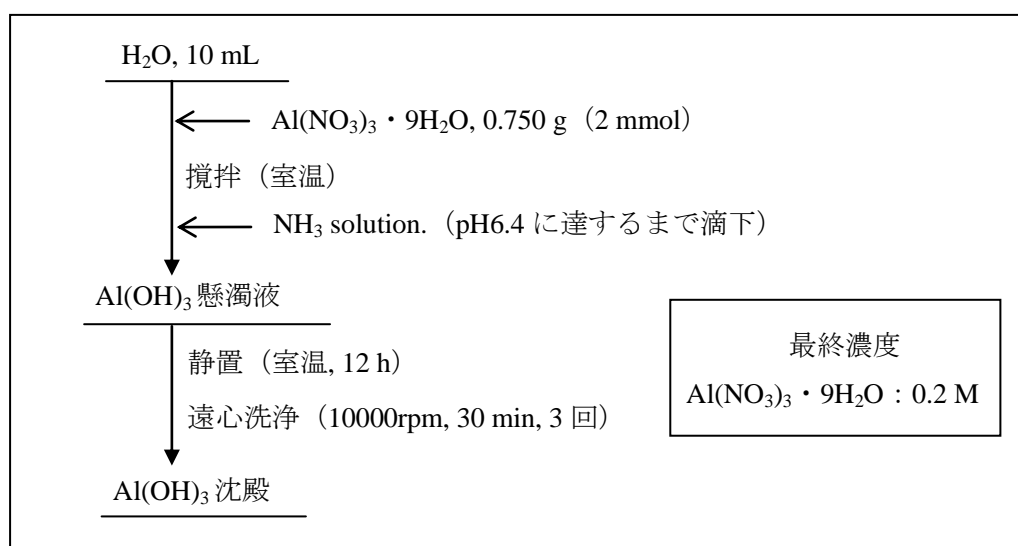


図 3.2.2 アンモニア添加法による沈殿作製の手順

#### <アルミナゲル粉体制製>

アルミナゾルをシャーレに移し、室温で乾燥しゲル化した後、メノウ乳鉢ですり潰しアルミナゲル粉体制製した。また、このアルミナゲル粉体は種々の温度で熱処理した。

#### <透明アルミナ薄膜作製>

ホウケイ酸ガラスおよび石英ガラス製カバーガラスを洗浄液に 30 min 浸漬した後、蒸留水で洗浄、乾燥し基板とした。この基板に調製したアルミナゾルを滴下し、スピンコーターにより成膜した。その後、大気中にて 500℃および 900℃で熱処理した。

### 3.2.3 実験操作詳細

#### <遠心洗浄>

$\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を回収および溶媒置換するために行った遠心洗浄は、遠心分離機 (TOMY、Suprema 21 または Suprema 23) により行った。遠心の条件は 10000 rpm, 30 min とした。

#### <沈殿の分散操作>

遠心によって得られた沈殿物を再分散させるため自転・公転ミキサー (THINKY, ARE-310) および超音波洗浄機 (BRANSON (YAMATO), 2510J-DTH) を用いた。超音波による分散は沈殿粒子の形態に影響を与える可能性があるため、最長でも 20 min 以内とした。

#### <ガラス基板の洗浄液の調製>

透明アルミナ薄膜を作製する基板の洗浄液は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を体積比で 7 : 3 となるように混合した。洗浄液は長時間放置することで活性を失うため使用する直前に調製した。

#### <スピンコート>

透明アルミナ薄膜作製のためスピンコーター (MIKASA、1H-D7) を用いた。薄膜作製

条件は加速度を 400 rpm / s、回転数を 4000 rpm、保持時間を 30 s とした。

#### <乾燥>

アルミナゲル粉体作製時のアルミナゾルの乾燥においては、予備乾燥として大気中で室温乾燥を行った後、真空ポンプにより減圧したデシケーター中で最終乾燥を行った。

#### <熱処理>

アルミナゲル粉体および薄膜の熱による影響を調べるため電気炉（Yamato, Muffle Furnace FO 100）により熱処理を行った。薄膜の熱処理条件を空气中、2 h、500℃および900℃とした。アルミナゲル粉体の熱処理条件を空气中、2 h、未処理～900℃、処理温度までの昇温速度 10℃/min とした。

### 3.2.4 評価

#### <均一沈殿による沈殿作製時における溶液の評価>

均一沈殿法による反応溶液の pH 経時変化は pH 電極（HORIBA, 9669）を使用し、pH メーター（HORIBA, D-52）により測定した。

#### <Al(OH)<sub>3</sub> 沈殿の評価>

アンモニア添加法および均一沈殿法で作製した沈殿は、走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子、JEOL JSM-5600LV）およびゼータ電位計（Malvern, ゼータサイザーナノ, ZS90）による動的光散乱（DLS）測定により、形状および粒径を評価した。

#### <アルミナゾルの評価>

アルミナゾルは、紫外可視近赤外分光光度計（島津製作所、UV-3101PC）およびゼータ電位計（Malvern, ゼータサイザーナノ, ZS90）による DLS 測定により、透光性および粒径



を評価した。

#### ＜アルミナ粉体の評価＞

アルミナゲル粉体は、熱重量 / 示差熱分析装置（TG-DTA、理学電機、TG8120）および X 線回折装置（XRD）により特性評価を行った。X 線発生装置、および検出器の広角ゴニオメーターには（理学電機, Ultima IV）を使用した。試料台にはシリコン無反射試料板（オーバーシーズ・エックスレイサービス社）を用いた。出力は  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  線で 1.2 kW（40 kV, 30 mA）とし、測定角（ $2\theta$ ）を 10 ~ 80 deg に設定して測定した。スリットは 0.5 deg の規格のものを用い、スキャン速度は 4 deg/min とした。

#### ＜透明アルミナ薄膜の評価＞

透明アルミナ薄膜は、紫外可視近赤外分光光度計（島津製作所、UV-3101PC）および走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子、JEOL JSM-5600LV）により透光性および成膜性を評価した。SEM 用試料は金をスパッタリングして観察した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沈殿

##### 3.3.1.1 均一沈殿法による沈殿作製における Urea 濃度の影響

図 3.3.1 に Urea 濃度を変化させて調製した反応溶液の写真を示す。Urea 濃度が 2 M では溶液は透明のままであり、沈殿の生成は見られなかった。5 および 7 M では溶液が白濁した。これら白濁液を室温で 12 h 静置するとわずかに沈降した。5 M と 7 M を比較した場合、5 M の方が沈降量は少なく分散性が良かった。図 3.3.2 に各 Urea 濃度における反応溶液の pH の経時変化を示す。2 M では pH が 3 程度で 10 h 経過しても変化は見られなかった。一方、5 および 7 M では 2 h を経過した頃から pH の上昇がみられ 10 h では pH が 7 程度に達した。pH の上昇速度は 7 M の方が大きかった。均一沈殿法では Urea の分解がゆっくりと起こるので溶液のイオン強度は急激に上昇しない。イオン強度が小さいと電気二重層厚が大きくなるため生成粒子核の衝突とそれにとまなう凝集が抑制されて粒子成長が抑制される。一方、核生成は起こるため微細な粒子が多く生成することとなる。pH の上昇速度が 7 M より緩やかな 5 M の方がこの効果が強く現れたため微細な粒子が多く生成し分散性が良好であったと思われる。この結果より微細な沈殿を得るには沈殿作製条件において Urea 濃度 5 M が適していることがわかった。

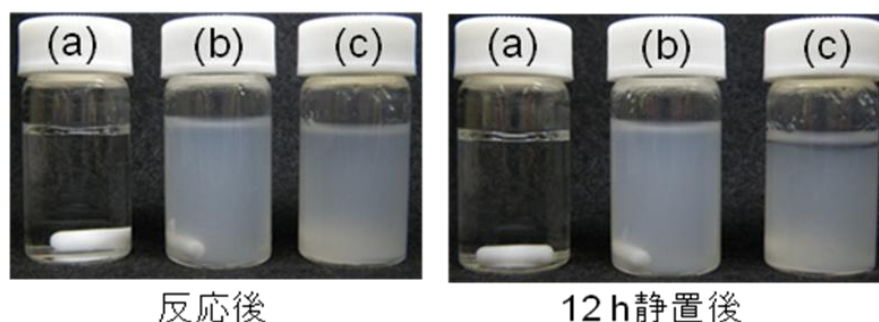


図 3.3.1 均一沈殿法により得られた反応溶液の写真

Urea 濃度 : (a) 2 M, (b) 5 M, (c) 7 M.

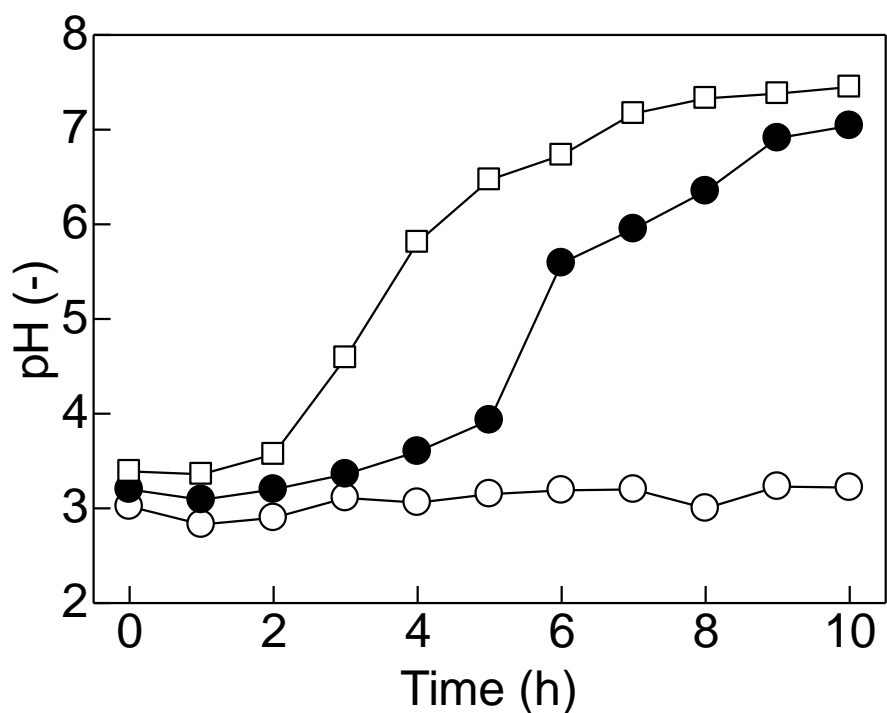


図 3.3.2 均一沈殿法における反応溶液の pH の経時変化

Urea 濃度：(○) 2 M, (●) 5 M, (□) 7 M.

### 3.3.1.2 アンモニア添加法および均一沈殿法で作製した $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沈殿の比較

図 3.3.3 にアンモニア添加法および均一沈殿法により得られた  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の XRD パターンを示す。いずれの沈殿物においても  $20^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $45^\circ$ 、および、 $60^\circ$  付近にブロードなピークが見られたが、明確なピークは見られず、また、ほぼ同じパターンであった。Violante ら<sup>1)</sup>によると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿粒子は熟成するにつれてアモルファスから擬ベーマイトへと結晶化する。本研究で作製した沈殿においても、熟成により擬ベーマイトへの結晶化は進行すると予想された。しかしながら、明確なピークが見られなかったことから、完全には進行しなかったと考えられる。また、両者がほぼ同じパターンであったことから、アンモニア添加法と均一沈殿法で作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿はほぼ同様の構造を持つと推察できる。

図 3.3.4 に各  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿の SEM 像を示す。アンモニア添加法により作製した沈殿は粒径がおよそ  $10\sim15\ \mu\text{m}$  の楕円形であった。一方、均一沈殿法により得られた沈殿では、非常に微細な粒子からなる凝集物が観察された。

図 3.3.5 および図 3.3.6 にそれぞれ均一沈殿法により得られた沈殿分散液およびこの沈殿を用いて調製したアルミナゾルの DLS 測定結果を示す。沈殿分散液では最大分布を示す粒径は約  $1\ \mu\text{m}$  であるのに対し、アルミナゾルでは  $3.6\ \text{nm}$  であった。アンモニア添加法により生成する沈殿に関する報告<sup>2)</sup>によると、沈殿熟成時に水酸化物オリゴマーの形成を経て Keggin 構造が構築され、解膠により Keggin 構造は崩されアルミニウム水酸化物モノマーおよびオリゴマーが形成され、それらが複合化して粒径約  $30\ \text{nm}$  の微細粒子が生成する。XRD 測定結果から示されたように、アンモニア添加法とほぼ同様の構造が形成された。したがって、均一沈殿法では、アンモニア添加法と同様の過程を経て、微細な粒子が生成したと考えられる。アンモニア添加法と比べると、均一沈殿法により作製した沈殿粒子および解膠後の粒子の粒径は非常に小さく均一なものであった。薄膜材料は微細な粒子の方が光の散乱は小さくなり、透過性が良くなる。そのため、均一沈殿法で作製した沈殿を用いる方が、得られる膜の透明度は良好であることが予想される。

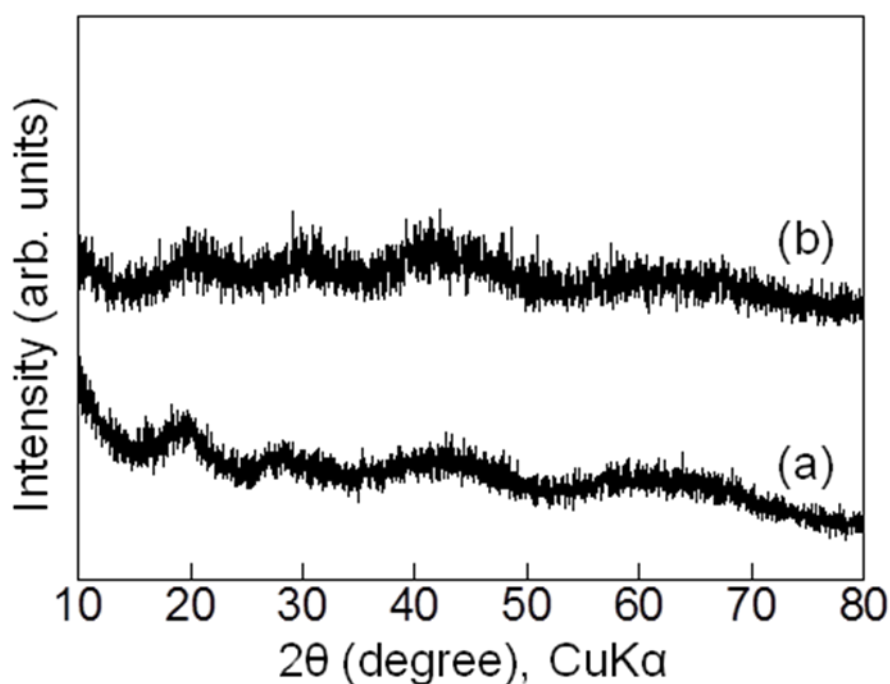


図 3.3.3 各  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿の XRD パターン

(a) アンモニア添加法, (b) 均一沈殿法.

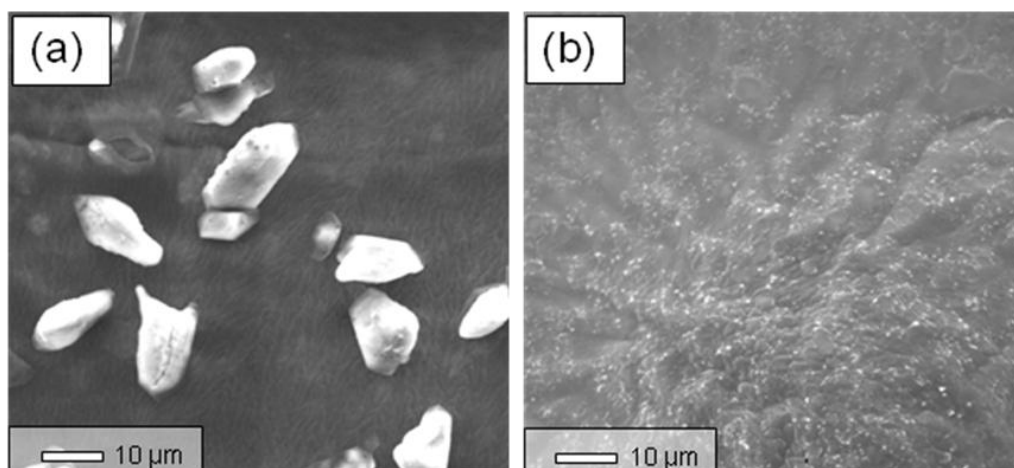


図 3.3.4 各  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿の SEM 像

(a) アンモニア添加法、(b) 均一沈殿法.

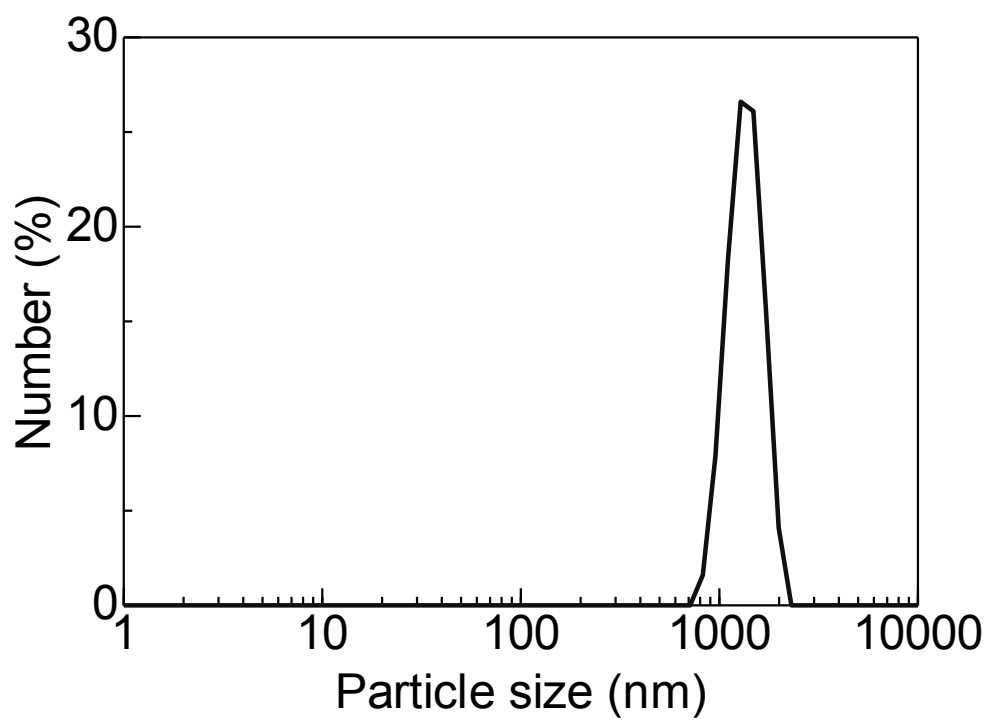


図 3.3.5 均一沈殿法により得られた沈殿の粒径分布

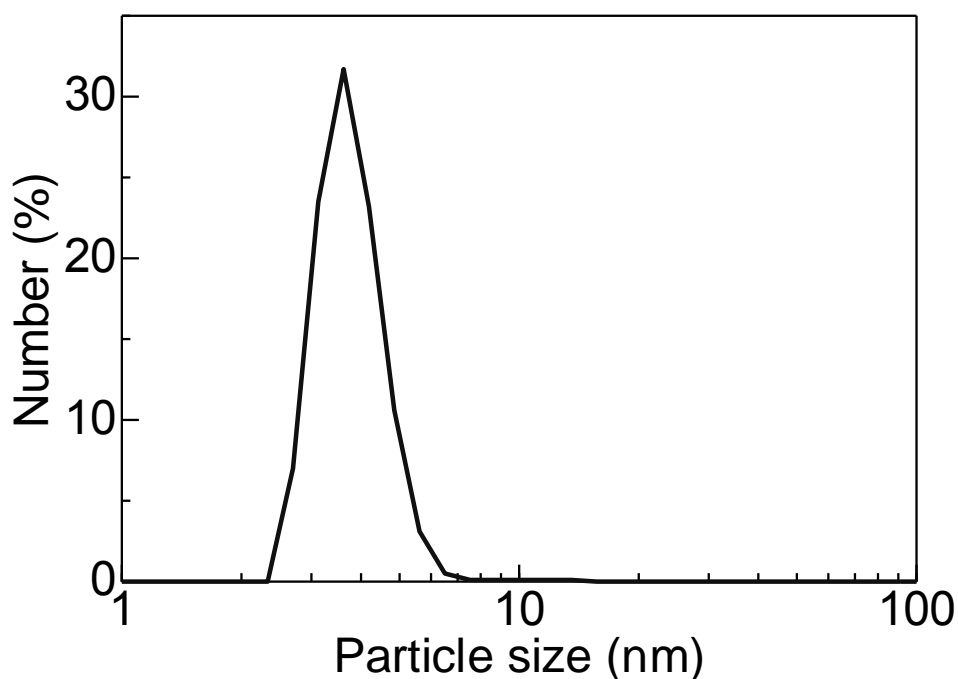


図 3.3.6 均一沈殿法により得られた沈殿から調製したアルミナゾルの粒径分布

### 3.3.2 アルミナゾル調製条件の検討

#### 3.3.2.1 沈殿熟成時間の影響

図 3.3.7 に種々の熟成時間において調製したアルミナゾルの透過率を示す。熟成を行わずに解膠させた場合の透過率は 79.5 % であった。熟成時間を 12 h にすると透過率は 98.2 % となった。熟成なしのときには、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿はアモルファスであったため、解膠が不均一に進行して粒径の大きな粒子も生成したと考えられる。そのため、ゾルの透過率は熟成時間 12 h のものより低かったと考えられる。12 h を超えると、熟成期間を長くするほど透過率は低下し、7 day のときには 85.1 % であった。(3.3.1.2) で述べたとおり、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿粒子は熟成するにつれてアモルファスから擬ベーマイトへと結晶化する。<sup>1)</sup> 本研究で調製した沈殿においても、熟成の長期化によりアモルファスから擬ベーマイトへの結晶構造変化が進行したと推測される。12 h 熟成後の  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿溶液の pH は 7.2 であり、7 day

熟成することにより pH は 7.3 に上昇した。擬ベーマイトの等電点は 9.0 である。<sup>3)</sup> したがって、熟成時間を長くするにつれて pH が擬ベーマイトの等電点 9.0 に近づいた。すなわち  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿粒子の表面電荷が小さくなり、このため、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿粒子は凝集が促進されたと考えられる。また、凝集が進行するにつれて、その凝集体の解膠が困難になることは容易に予想される。そのため、熟成時間が増加するにつれて、解膠剤添加量 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  /  $\text{Al}^{3+}$  (モル比) = 0.15) が不十分になって解膠が不完全となり、透過率が低下したと思われる。

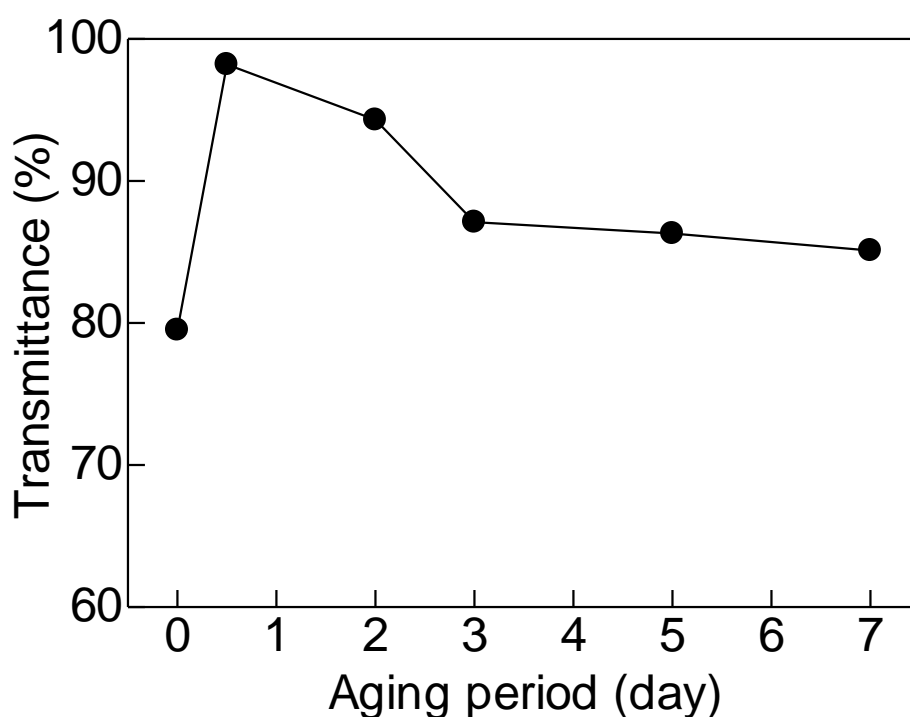


図 3.3.7 種々の沈殿熟成時間において調製したアルミナゾルの透過率

調製条件：Urea 濃度 5 M, 解膠剤  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 解膠剤量 0.15, 解膠温度  $25^\circ\text{C}$ .

測定波長：500 nm.

### 3.3.2.2 解膠剤種および解膠剤添加量の影響

解膠剤として  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{HCl}$  および  $\text{HNO}_3$  を用いて調製したアルミナゾルの透過率を比較したところ、大きな差は見られなかったが、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  を用いた場合にわずかに高い値を示した。したがって、より透明なアルミナゾルを調製するためには、解膠剤として  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が適しているとみなした。図 3.3.8 に、解膠剤未添加および種々の解膠剤添加量において調製したアルミナゾルの透過率を示す。 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Al}^{3+}$  (モル比) = 0.05 以下では解膠せず透過率はほぼ 0 %であった。0.10 以上とするとほぼ透明になった。よって、解膠を十分に完了させるにはモル比を 0.10 以上にする必要があることがわかった。透過率はモル比増大にともなって増し、モル比 0.20 のときに透過率は 96.4%に達し、それ以上ではほぼ一定となった。

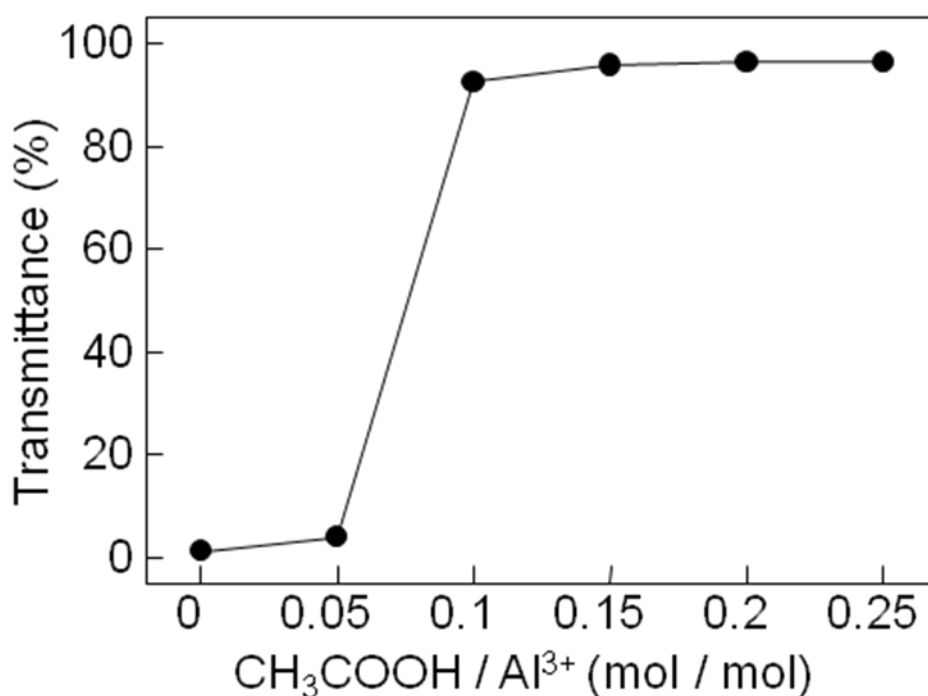


図 3.3.8 種々の解膠剤添加量において調製したアルミナゾルの透過率

調製条件：Urea 濃度 5 M, 熟成時間 12 h, 解膠剤  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 解膠温度  $25^\circ\text{C}$ .

測定波長：500 nm.



### 3.3.2.3 解膠温度および解膠時間の影響

図 3.3.9 に種々の解膠温度で調製したアルミナゾルの透過率を示す。25℃では透過率は12.5 %であった。解膠温度の上昇に伴って透過率は上昇し、80℃のときに94.3 %となった。図 3.3.10 にアルミナゾル（解膠温度：25℃）の透過率の経時変化を示す。解膠時間3 h においては透過率が12.5 %であった。解膠時間を長くするにつれて透過率は増大し、12 h 後には透過率が98.2 %に達した。一般的な透明アルミナゾル調製法では、80℃で還流することにより解膠が行われる。<sup>4)-5)</sup> 本法では加熱を行わなくても透過率の高いアルミナゾルが得られた。これは均一沈殿法により作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粒子が微細であり、その表面は正に帯電しているため、解膠を促進する加熱工程を必要としなかったと考えられる。

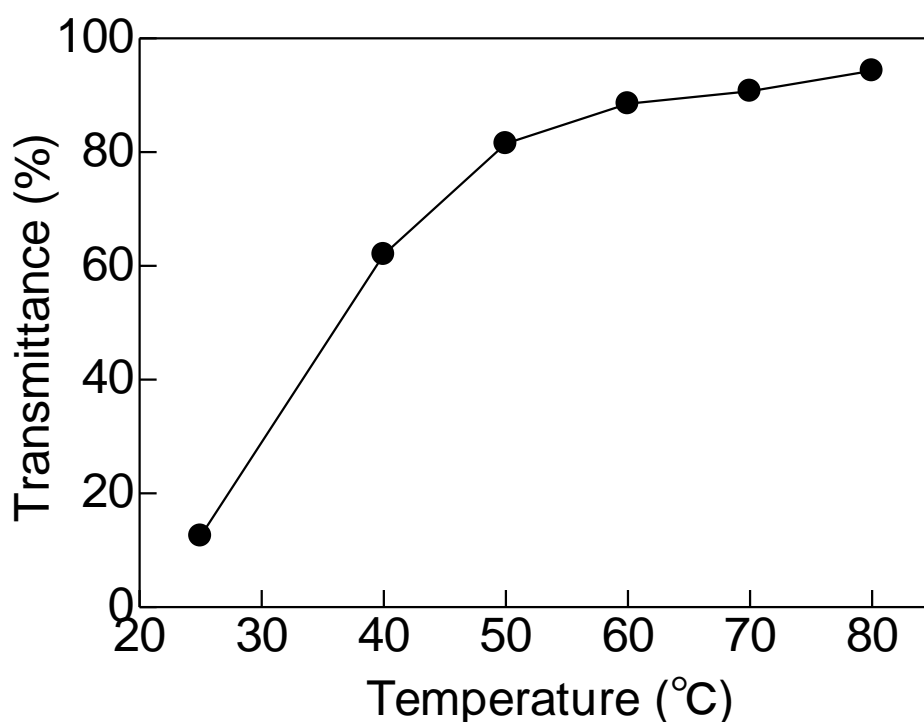


図 3.3.9 種々の温度により解膠したアルミナゾルの透過率

調製条件：Urea 濃度 5 M, 熟成時間 12 h, 解膠剤  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 解膠剤量 0.15, 解膠時間 3 h.  
測定波長：500 nm.

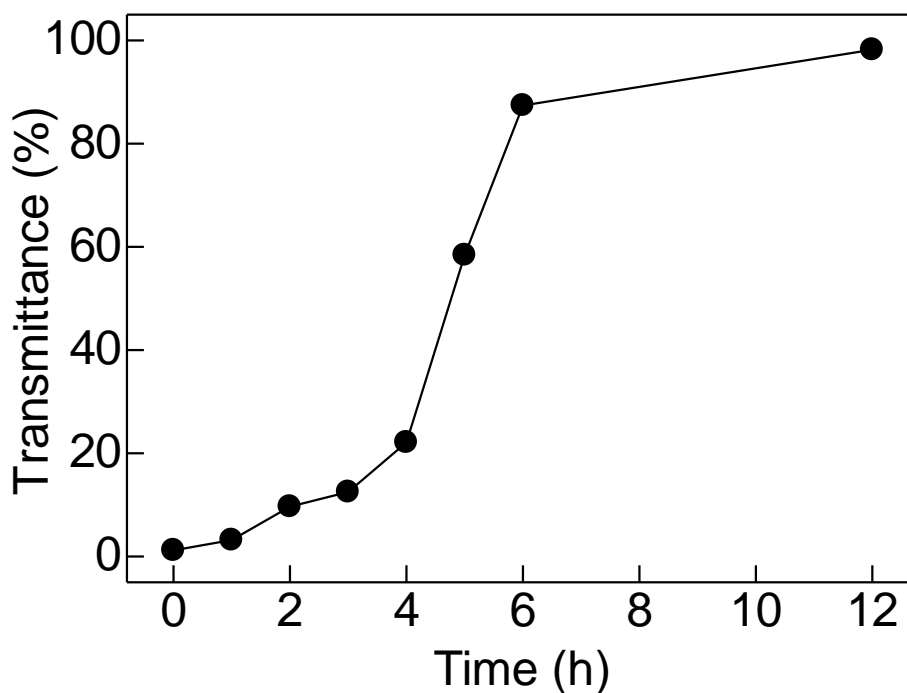


図 3.3.10 アルミナゾルの透過率の解膠時間依存性

調製条件: Urea 濃度 5 M, 熟成時間 12 h, 解膠剤  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 解膠剤量 0.15, 解膠温度  $25^\circ\text{C}$ .  
測定波長: 500 nm.

### 3.3.3 アルミナゲル粉体の特性評価

#### 3.3.3.1 熱重量 / 示差熱分析 (TG-DTA)

図 3.3.11 にアルミナゾルを乾燥ゲル化して得られた粉体の TG-DTA 結果を示す。100°C 付近に吸熱ピークが見られ重量が減少した。これは物理吸着水の蒸発によるものである。また、220°C 付近には重量減少をともなう吸熱ピークが観測された。これは  $\text{Al}(\text{OH})_3$  からの  $\text{H}_2\text{O}$  の脱離によるものである。<sup>6)</sup> 320°C 付近および 880°C 付近では発熱ピークが観測された。それぞれ重量減少をともなうものおよびともなわないものであった。文献<sup>7)</sup> から、これらはそれぞれ解膠剤に用いた  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の分解、および擬ベーマイトまたはアモルファスから  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶構造の変化によるものと帰属された。

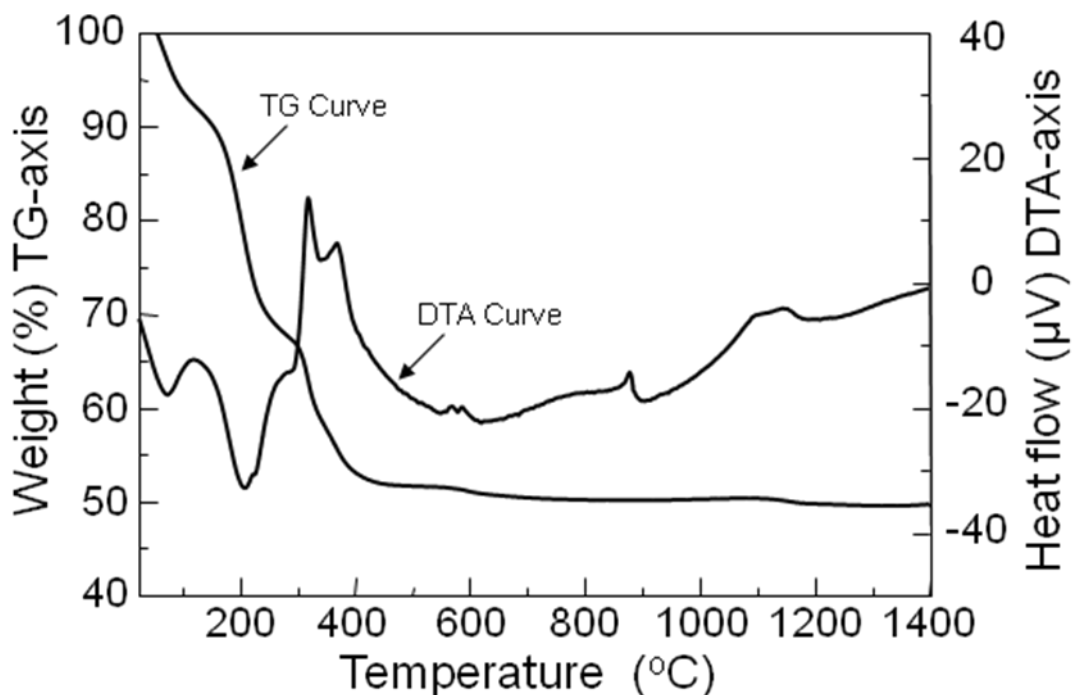


図 3.3.11 アルミナゲル粉体の TG-DTA

### 3.3.3.2 X 線回折 (XRD)

図 3.3.12 に種々の温度により熱処理したアルミナゲル粉体の XRD パターンを示す。

3.3.1.2 においても述べたが、25°C（熱処理前）においては 20、30、45、および 60° 付近にブロードなピークが見られた。500 および 600°Cでは顕著なピークは見られず、擬ベーマイトまたはアモルファスに近い構造であると考えられる。700°C以上においては  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS card #29-0063) に帰属されるピークが観測された。このことから、600~700°Cにおいて擬ベーマイトまたはアモルファスから  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  への構造変化が起きることが示された。この温度は熱重量分析で示された  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  への構造変化が起こる温度より若干低温であった。XRD に用いた試料は熱処理を 2 h 行ったものである。これに対して、熱重量分析では昇温と分析を同時に行うので、速度が遅い変化は高温側で検出される。このため、本研究でも両分析法において若干の差異がみられたと考えられる。

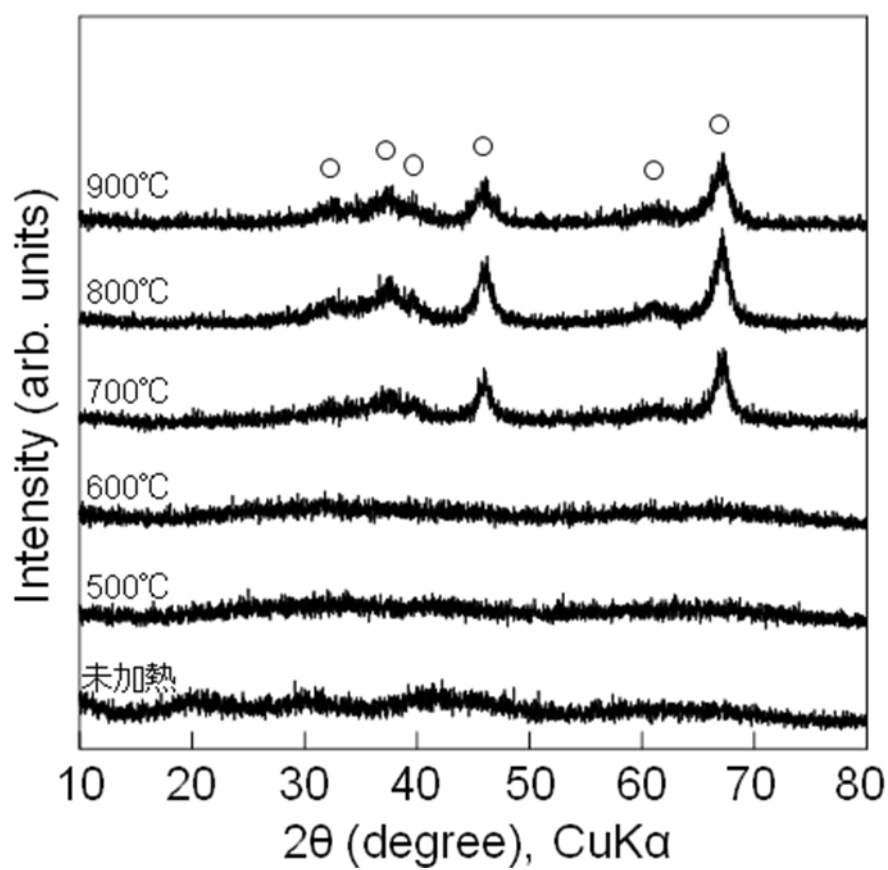


図 3.3.12 種々の温度において熱処理したアルミナゲル粉体の XRD パターン

(○)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.3.4 透明アルミナ薄膜

図 3.3.13 にホウケイ酸ガラスおよび石英ガラス基板上にスピコートした透明アルミナ薄膜の写真を示す。ホウケイ酸ガラス基板の場合には 25℃での乾燥ゲル化およびその後の 500℃での熱処理後においても薄膜の剥離は起こらなかった。両者ともわずかに放射状の縞模様が観測された。可視光での透過率は、両者ともほぼ 100 %であった。また、石英ガラス基板の場合では、900℃での熱処理後も透過率はほぼ 100 %であった。

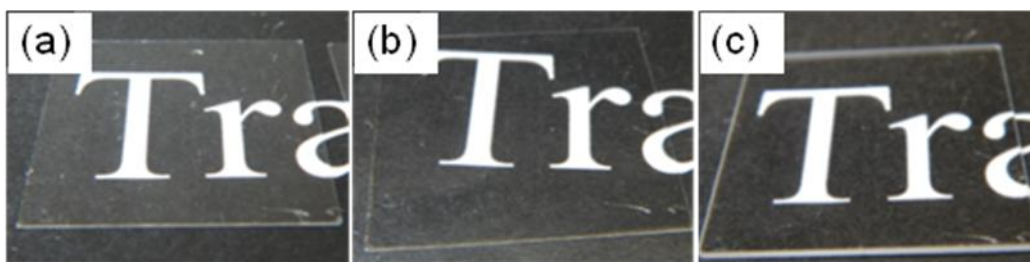


図 3.3.13 ガラス基板上にスピコートした透明アルミナ薄膜の写真

(a) 熱処理前, (b) 500°C熱処理後, (c) 900°C熱処理後.

基板 : (a) , (b) ホウケイ酸ガラス, (c) 石英ガラス.

### 3.4 本章のまとめ

アンモニア添加法および均一沈殿法による沈殿生成、均一沈殿法により作製した沈殿を用いたアルミナゾル調製条件の検討、アルミナゲル粉体およびアルミナ薄膜の特性評価等により、以下の知見を得た。

- (1) 均一沈殿法による  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿作製においては Urea の濃度が 5 M において特に良好な結果が得られた。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿はアンモニア添加法に比べて微細で均一であり、解膠後のゾルの粒径は 3.6 nm であった。
- (2) 透明なアルミナゾルを調製するためには、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を熟成によって若干結晶化させることが必要であり、熟成時間は 12 h が最適であることが示された。
- (3) 均一沈殿法で作製した沈殿を用いることにより、微量な  $\text{CH}_3\text{COOH}$  添加量で、しかも 25°C で解膠が可能であり、透明アルミナゾル調製の工程を簡略化することができた。
- (4) アルミナゲル粉体は焼処理により擬ベーマイトあるいはアモルファスから  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  へと構造変化することがわかった。
- (5) 検討により得られたアルミナゾル、および、スピコートによりガラス基板上に作製したアルミナ薄膜は熱処理前後ともに可視光領域において透過率がほぼ 100% であった。

### 3.5 参考文献

- 1) A. Violante, P. M. Huang, *Clays Clay Miner.*, **41** (1993) 590-597. “Formation mechanism of aluminum hydroxide polymorphs”
- 2) 小林芳男, 東北大学博士学位論文 (1993). 「ゾル-ゲル法による透明アルミナ薄膜の作製と光電子材料への応用」
- 3) S. Music, D. Dragcevic, S Popovic, N Vdovic, *Mater. Chem. Phys.*, **59** (1999) 12-19. “Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from  $\text{AlCl}_3$  solutions in alkaline medium”
- 4) Y. Kobayashi, T. Ishizaka, Y. Kurokawa, *J. Mater. Sci.*, **40** (2005) 263-283. “Preparation of alumina films by the sol-gel method”
- 5) T. Wang, J. Pu, C. Bo, L. Jian, *Fusion Engineering and Design*, **85** (2010) 1068-1072. “Sol-gel prepared  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings for the application as tritium permeation barrier”
- 6) H.C. Park, Y.J. Park, R. Stevens, *Mater. Sci. Eng. A*, **367** (2004) 166-170. “Synthesis of alumina from high purity alum derived from coal fly ash”
- 7) Y. Kurokawa, T. Ishizaka, T. Ikoma, S.T.-Kubota, *Chem. Phys. Lett.*, **287** (1998) 737-741. “Photo-properties of rare earth ion ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ )-doped alumina films prepared by the sol-gel method”

## 第4章 アルミナゾルへの種結晶添加によるアルミナ粉体の結晶性の促進効果

### 4.1 本章の目的

第3章において均一沈殿法により作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿は微細で均一なものであることが確認された。また、調製条件を検討することにより、透明アルミナゾルおよび透明アルミナ薄膜の作製に成功した。本章では、 $\alpha$ -アルミナの低温合成を目的とし、均一沈殿法により作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を用いたアルミナゾルに種結晶を添加し、結晶性への影響を調査した。さらに、種結晶添加アルミナゾルを用いた薄膜の成膜性を調査した。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 試薬

< distilled water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) > < Aluminium nitrate enneahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) > < Urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) > < Acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) > < Sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) > < Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) > < ホウケイ酸ガラス製カバーガラス > < 石英製カバーガラス >

これらは第3章 (3.2.1) に示した方法で精製したもの、および同じ試薬を使用した。

< Aluminium oxide ( $\alpha$ - type), particle size 35-50  $\mu\text{m}$  >

アルミナゾルに添加する種結晶として、市販の粉体< Aluminium oxide ( $\alpha$ - type) > (particle size 35-50  $\mu\text{m}$ , > 99.0%, 特級, 関東化学株式会社)をそのまま使用した。図 4.2.1 にその SEM 像を示す。SEM 像より粒径を計測すると  $43.7 \pm 10.3 \mu\text{m}$  であった。本論文ではこの粉体の粒径を 50  $\mu\text{m}$  として扱い、以降マイクロ種結晶と表記する。

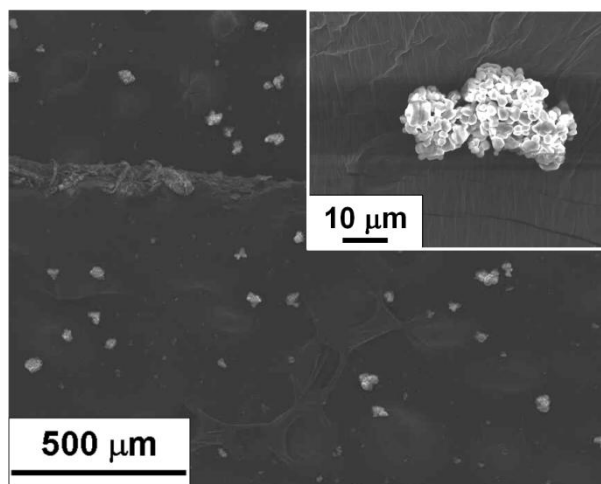


図 4.2.1 <Aluminium oxide ( $\alpha$ -type), particle size 35-50  $\mu\text{m}$ > の SEM 像

<Aluminium oxide, powder ( $\alpha$ -type), particle abt. 150 nm>

アルミナゾルに添加する種結晶として、市販の粉体<Aluminium oxide, powder ( $\alpha$ -type)> (particle abt. 150 nm, 99.85%, IoLiTec GmbH, NO-0008-HP-0025) をそのまま使用した。図 4.2.2 にその TEM 像を示す。TEM 像より粒径を計測すると  $389 \pm 128 \text{ nm}$  であった。本論文ではこの粉体の粒径を 400 nm として扱い、以降ナノ種結晶と表記する。

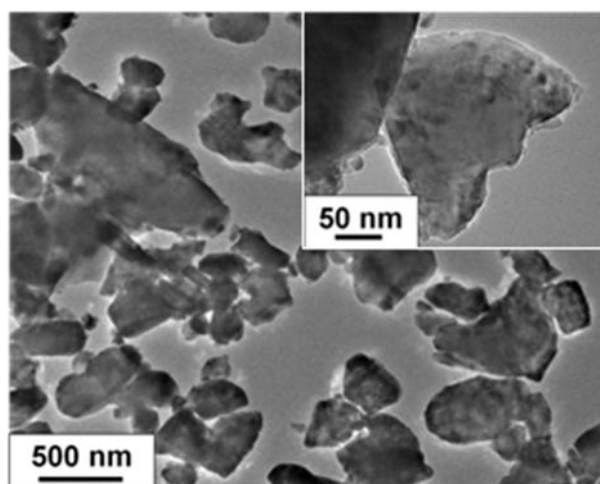


図 4.2.2 <Aluminium oxide, powder ( $\alpha$ -type), particle abt. 150 nm> の TEM 像



#### 4.2.2 実験操作

##### <種結晶添加アルミナゾルの調製>

種結晶を添加するアルミナゾルの調製手順は第3章(3.2.2) <アルミナゾル調製>と同様である。蒸留水に  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  と Urea を溶解し、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  濃度が 0.2 M、Urea 濃度が 5 M となるように調製した。これを、ウォーターバス中  $80^\circ\text{C}$  で 8 h 攪拌した。生成した沈殿を  $25^\circ\text{C}$  で 12 h 静置熟成し、その後、遠心洗浄を 3 回行い、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を取り出した。この沈殿物に解膠剤 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) を  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Al}^{3+}$  (モル比) = 0.15 となるよう加え、 $25^\circ\text{C}$  で 12 h 静置し、アルミナゾルを得た。このアルミナゾルに種結晶としてマイクロ種結晶、または、ナノ種結晶を、種結晶重量 / ゾル中アルミナ重量 (種結晶を含む) が 1 / 100 (1 %)、3 / 100 (3 %)、または、5 / 100 (5 %) となるよう加え、超音波分散した。

##### <種結晶添加アルミナゲルの粉体作製>

種々の条件で種結晶を添加した種結晶添加アルミナゾルをシャーレに展開し、乾燥ゲル化した後、メノウ乳鉢ですり潰して種結晶添加アルミナゲル粉体を作製した。また、この種結晶添加アルミナゲル粉体は空気中にて種々の温度および時間で熱処理した。

##### <種結晶添加アルミナ薄膜作製>

ホウケイ酸ガラス製および石英ガラス製カバーガラスを洗浄液に 30 min 浸漬した後、蒸留水で洗浄し、最後に乾燥したものを基板とした。この基板にナノ種結晶を 1 % 添加した種結晶添加アルミナゾルを滴下し、スピncerコートにより種結晶添加アルミナ薄膜を作製した。その後、大気中にて  $900^\circ\text{C}$  で熱処理した。

### 4.2.3 実験操作詳細

＜沈殿の分散操作＞ ＜遠心洗浄＞ ＜ガラス基板の洗浄液の調製＞ ＜スピコート＞

これらの操作は、第3章（3.2.3）に示した装置および手法を用いた。

＜熱処理＞

種結晶添加アルミナゲル粉体および種結晶添加アルミナ薄膜の熱による影響を調査するため電気炉（Yamato, Muffle Furnace FO 100）により熱処理を行った。種結晶添加アルミナゲル粉体の処理条件は空気中で昇温速度  $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 、処理温度を未処理 $\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、時間を2 $\sim 12$  h とした。種結晶添加アルミナ薄膜の処理条件は空気中で昇温速度  $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 、処理温度を  $900^{\circ}\text{C}$ 、時間を 2 h とした。

＜種結晶の分散操作＞

アルミナゾルに添加した種結晶を分散させるため超音波洗浄機（BRANSON (YAMATO), 2510J-DTH）を用いた。超音波洗機による分散は、水温が極度に上がらないようにするため、最大でも 5 min 以内とした。

＜乾燥＞

種結晶添加アルミナゲル粉体作製時の種結晶添加アルミナゾルの乾燥においては、予備乾燥として大気中で室温乾燥を行った後、真空ポンプにより減圧したデシケーター中で最終乾燥を行った。

#### 4.2.4 評価

##### ＜試薬の粒径＞

種結晶として用いる  $\alpha$ -アルミナ試薬の粒径は走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子、JEOL JSM-5600LV）、および透過型電子顕微鏡（TEM、日本電子、JEM-2100）像よりノギス（Mitutoyo、CD-15CX）を用いて計測した。

##### ＜アルミナ粉体の評価＞

アルミナゲル粉体および種結晶添加アルミナゲル粉体は熱重量 / 示差熱分析装置（TG-DTA、理学電機、TG8120）、および X 線回折装置（XRD、理学電機、Ultima IV）により評価した。

##### ＜種結晶添加アルミナ薄膜の評価＞

種結晶添加アルミナ薄膜は、走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子、JEOL JSM-5600LV）により成膜性を評価した。試料は金をスパッタリングして観察した。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 均一沈殿法アルミナゾルへの種結晶添加による結晶性

#### 4.3.1.1 種結晶添加による結晶性への影響

図 4.3.1 に種々の温度で熱処理した種結晶無添加のアルミナ粉体の XRD パターンを示す。第 3 章 (3.3.3.2) で述べたとおり、種結晶無添加のアルミナ粉体においては熱処理前および 600°C 以下の熱処理温度では顕著なピークは見られず擬ベーマイトあるいはアモルファスであると推察される。700°C 以上で熱処理したアルミナ粉体において  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS card #29-0063) に帰属されるピークが観測された。種結晶を添加しない場合には本研究のアルミナ粉体は熱処理温度 900°C 以下において  $\alpha$ -アルミナへの結晶化は起こらないことが確認された。

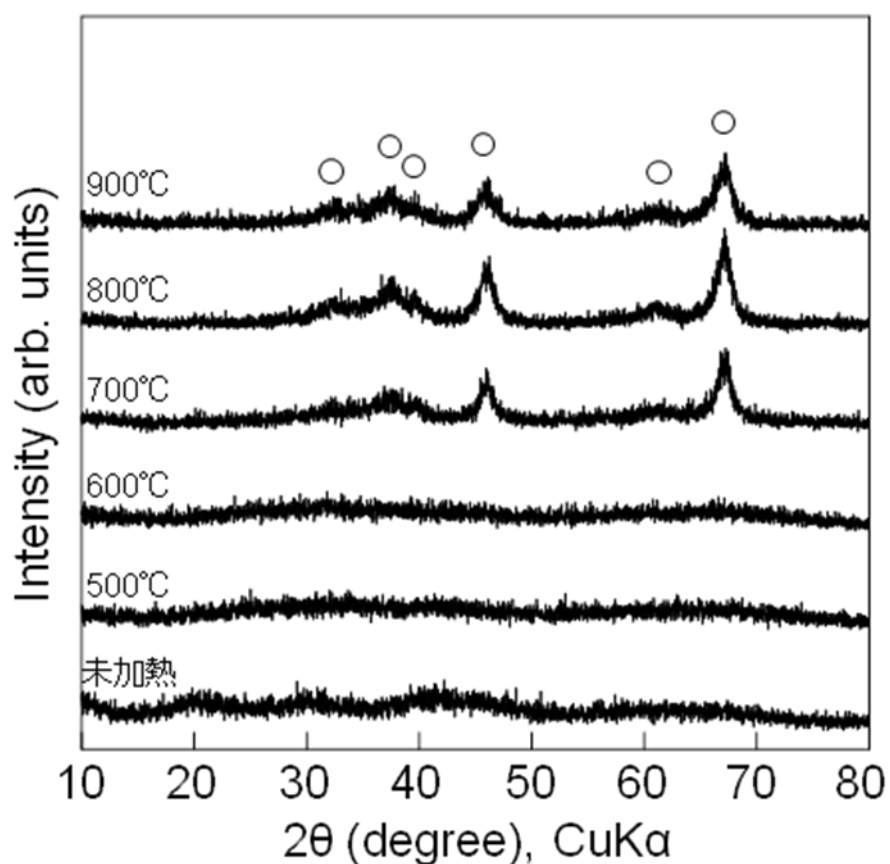


図 4.3.1 種々の温度により熱処理した種結晶無添加アルミナ粉体の XRD パターン

(○)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

図 4.3.2 に種々の温度により熱処理したマイクロ種結晶添加アルミナ粉体の XRD パターンを示す。種結晶添加量は 1 % である。マイクロ種結晶添加アルミナ粉体においても無添加と同様に熱処理温度 700℃ 以上で  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが見られた。加えて 900℃ で  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS card #42-1468) に帰属されるピークが観測された。同量の種結晶を添加し熱処理していない種結晶添加アルミナ粉体においてはこのピークは観測されなかったことから、このピークは種結晶によるものではなく、アルミナ粉体中の粒子が  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  へと結晶化したことにより観測されたものと考えられる。他の研究例<sup>1)-2)</sup> では  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  への結晶化は 1100℃ 程度であることが報告されている。したがって、種結晶添加によりアルミナ粉体の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  への結晶化温度は 200℃ 程度低下することがわかった。種結晶を添加すると種結晶表面にてエピタキシャル的に結晶成長が起こるとの報告がある。<sup>3)-6)</sup> 本研究においても種結晶の添加により、種結晶粒子表面が結晶化の起点となり結晶成長が促進されたことが原因と推察される。図 4.3.3 に本研究における結晶成長の模式図を示す。

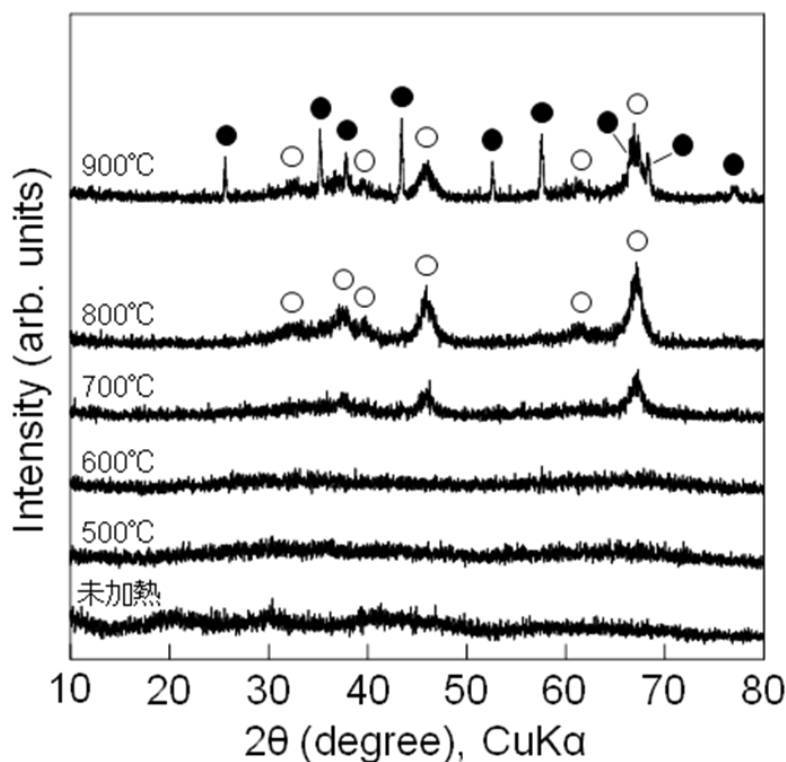


図 4.3.2 種々の温度により熱処理したマイクロ種結晶添加アルミナ粉体の XRD パターン

(○)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (●)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . マイクロ種結晶添加 1 %.

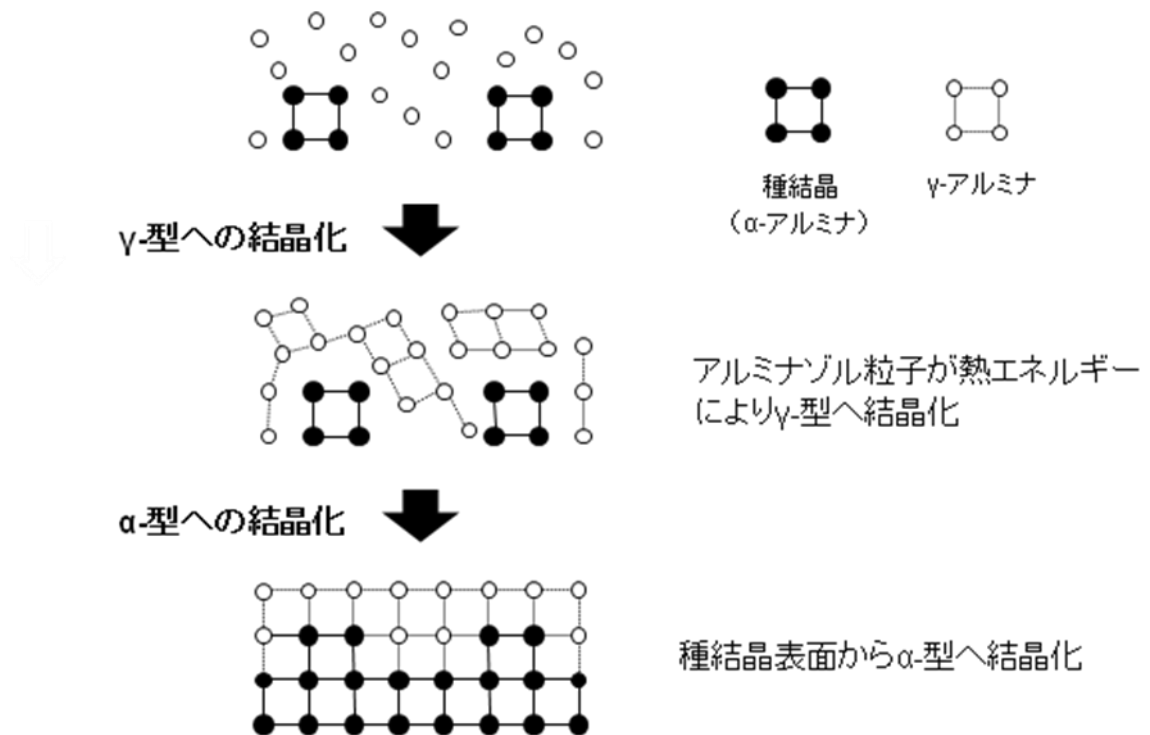


図 4.3.3 種結晶添加による結晶成長の模式図

#### 4.3.1.2 種結晶サイズの影響

図 4.3.4 に種々の温度で熱処理したナノ種結晶添加アルミナ粉体の XRD パターンを示す。熱処理温度 700℃以上で  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが現れた。800℃において  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが見られ、900℃ではその強度がさらに増した。マイクロ種結晶添加時には、800℃において  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが検出されなかったことから、添加する種結晶の粒径は結晶化温度に影響を与えることがわかった。

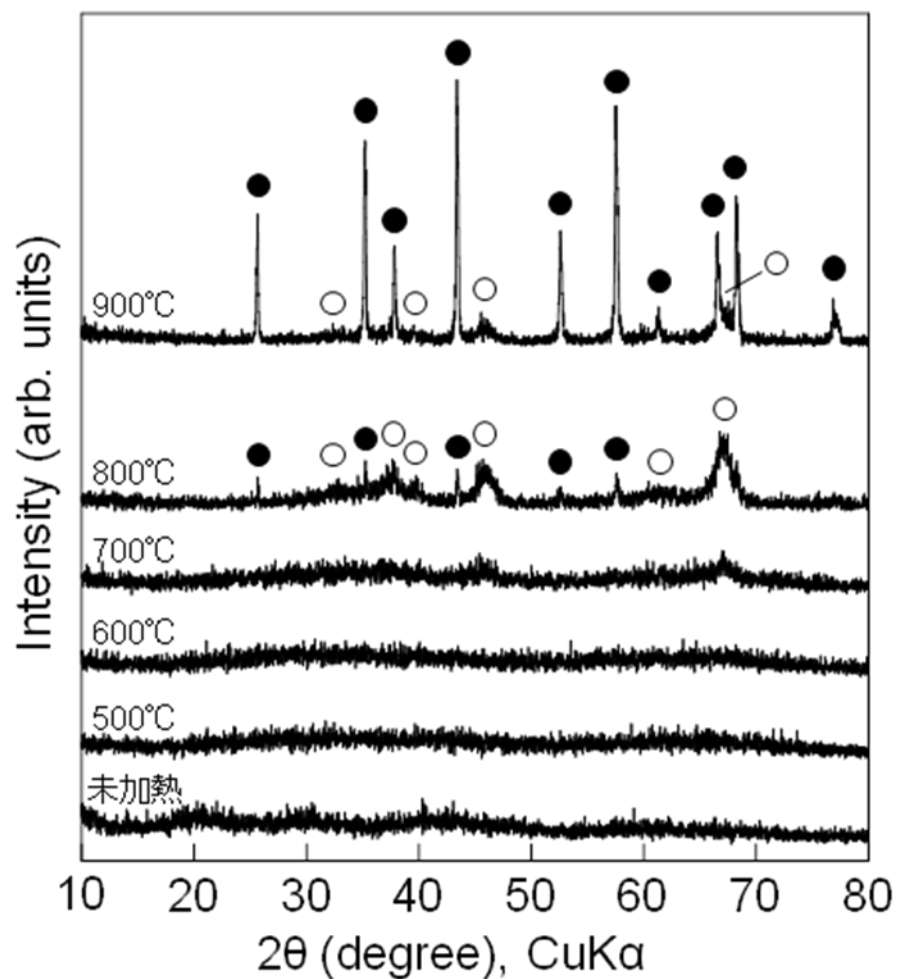


図 4.3.4 種々の温度により熱処理したナノ種結晶添加アルミナ粉体の XRD パターン

(○)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (●)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ナノ種結晶添加 1 %.

図 4.3.5 に種結晶無添加および各種結晶添加アルミナ粉体のピーク強度比 ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の熱処理温度依存性を示す。ピーク強度比の計算に用いたピークは  $2\theta = 43.4^\circ$  ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) および  $45.8^\circ$  ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) である。種結晶無添加アルミナ粉体では  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが見られなかったため、ピーク強度比は全熱処理温度域において 0 であった。一方、マイクロ種結晶添加系では、ピーク強度比は熱処理温度  $900^\circ\text{C}$  のときに 0.39 であった。また、ナノ種結晶添加系では、 $800^\circ\text{C}$  のときに 0.12 であった。処理温度を  $900^\circ\text{C}$  に上昇させると 3.19 に増大した。ナノ種結晶添加系の方がピーク強度比が大きかったことから、添加する種結晶のサイズが小さい方が  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  への低温結晶化に有利であることが示された。小粒径の種結晶による結晶化促進の理由として、一つには比表面積の増加により、種結晶に接するアルミナ粉体粒子の数が増えることが挙げられる。

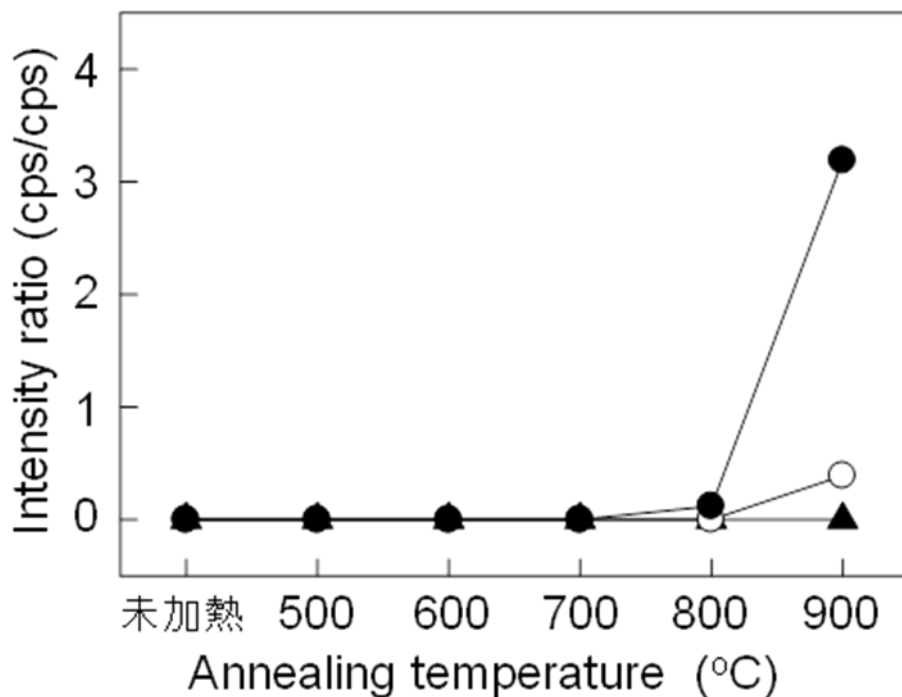


図 4.3.5 種々の熱処理温度におけるアルミナ粉体のピーク強度比 ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

(▲) 種結晶無添加, (○) マイクロ種結晶添加, (●) ナノ種結晶添加.  
種結晶添加量 1 %.



#### 4.3.1.3 種結晶添加量の影響

図 4.3.6 および図 4.3.7 にそれぞれ添加量を 3 および 5 % として作製したナノ種結晶添加アルミナ粉体の XRD パターンを示す。どちらも熱処理温度 600°C において  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークがわずかに観測された。1 % ではこの温度で  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークは観測されなかった。500°C 以下では  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークは観測されなかったことから、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークはアルミナゲル粉体の結晶化を意味するといえる。図 4.3.8 に各ナノ種結晶添加アルミナ粉体のピーク強度比 ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の熱処理温度依存性を示す。熱処理温度 900°C においては、種結晶添加量の増加につれてピーク強度比が大きくなった。種結晶添加量の増加により結晶化の起点が増加したため結晶化が促進されたものと考えられる。図 4.3.9 に熱処理温度と結晶子径の関係を示す。種結晶添加量 3 および 5 % のいずれの場合も熱処理温度の上昇とともに結晶子径が増大した。熱処理温度の上昇にしたがって結晶が成長したためと考えられる。図 4.3.10 に結晶子径のナノ種結晶添加量依存性（熱処理温度 900°C）を示す。種結晶添加量を 1、3 および 5 % としたとき、結晶子径はそれぞれ、38.7、38.2 および 34.2 nm となり、添加量の増加に対し、結晶子径はわずかであるが減少する傾向が見られた。種結晶添加系ではいずれも熱処理温度 900°C で大部分の  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  へと結晶構造が変化した。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶は種結晶を起点とし、種結晶周辺の  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を消費しながら成長していくと考えられる。添加量が多い場合には、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  種結晶に対する周辺の  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量が小さいので、結晶成長が抑制されたと推測した。

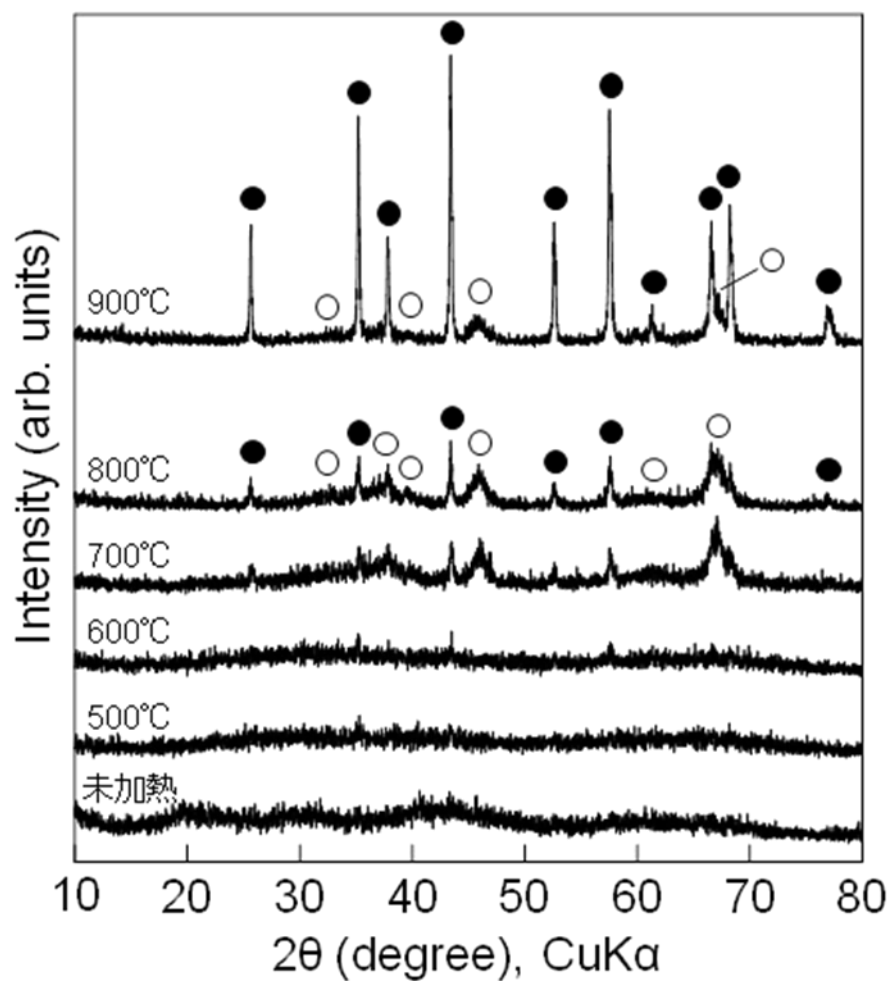


図 4.3.6 種々の温度により熱処理したナノ種結晶添加アルミナ粉体の XRD パターン

(○)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (●)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ナノ種結晶添加量 3 %.

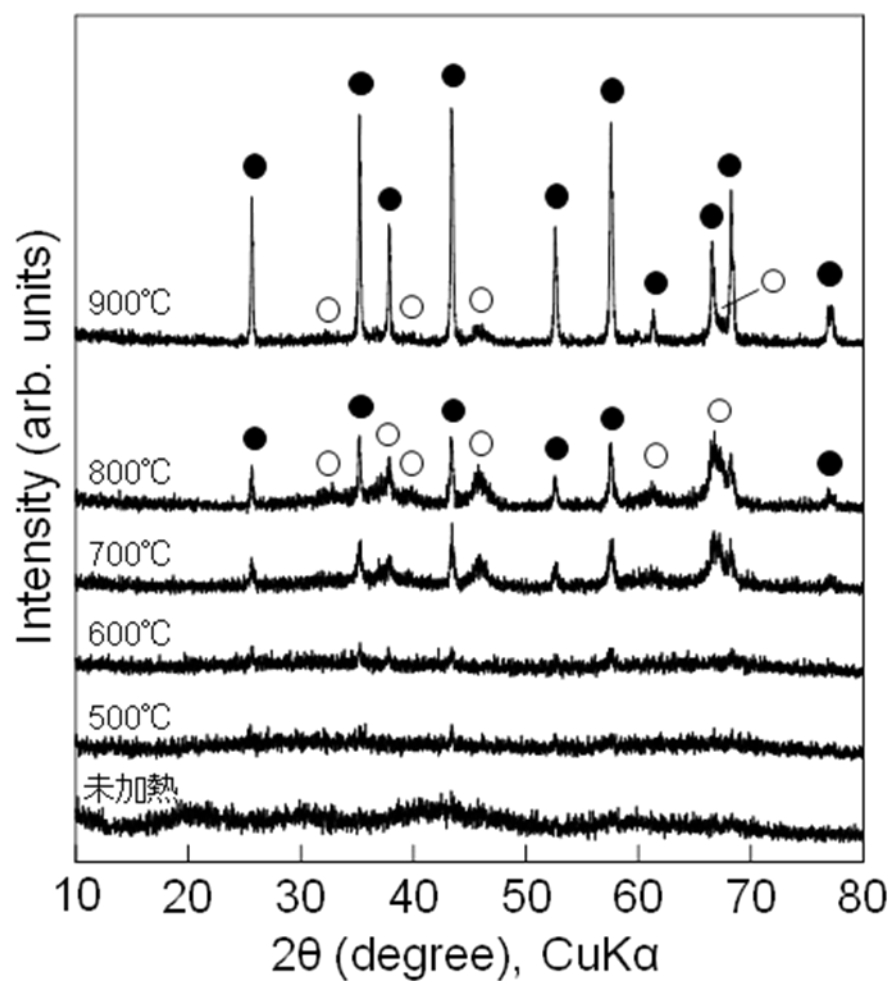


図 4.3.7 種々の温度により熱処理したナノ種結晶添加アルミナ粉体の XRD パターン

(○)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (●)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ナノ種結晶添加量 5 %.

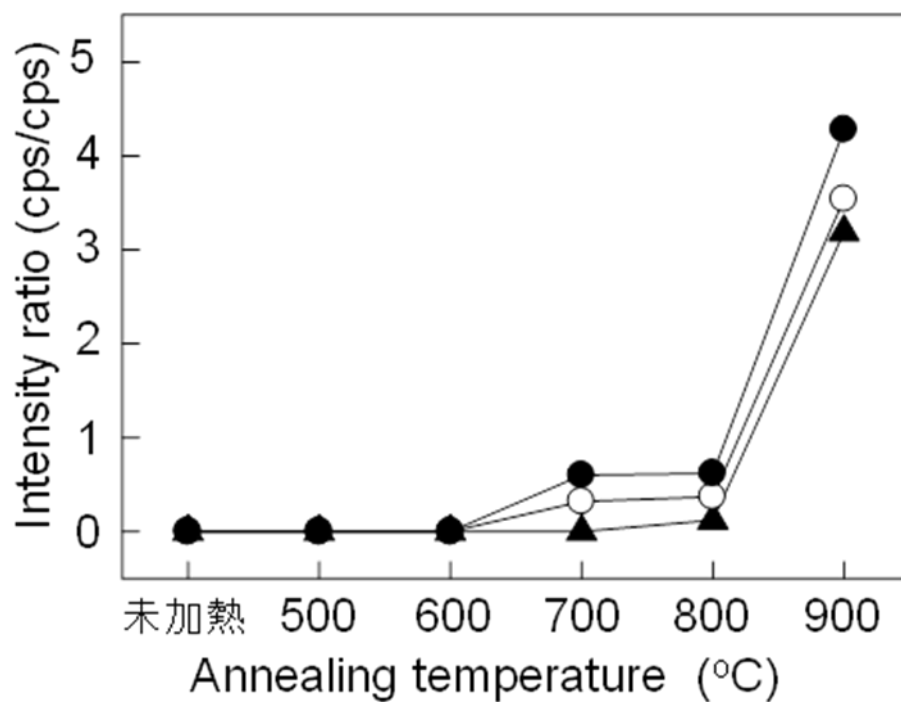


図 4.3.8 各ナノ種結晶添加アルミナ粉体のピーク強度比の熱処理温度依存性

種結晶添加量：(▲) 1%，(○) 3%，(●) 5%.

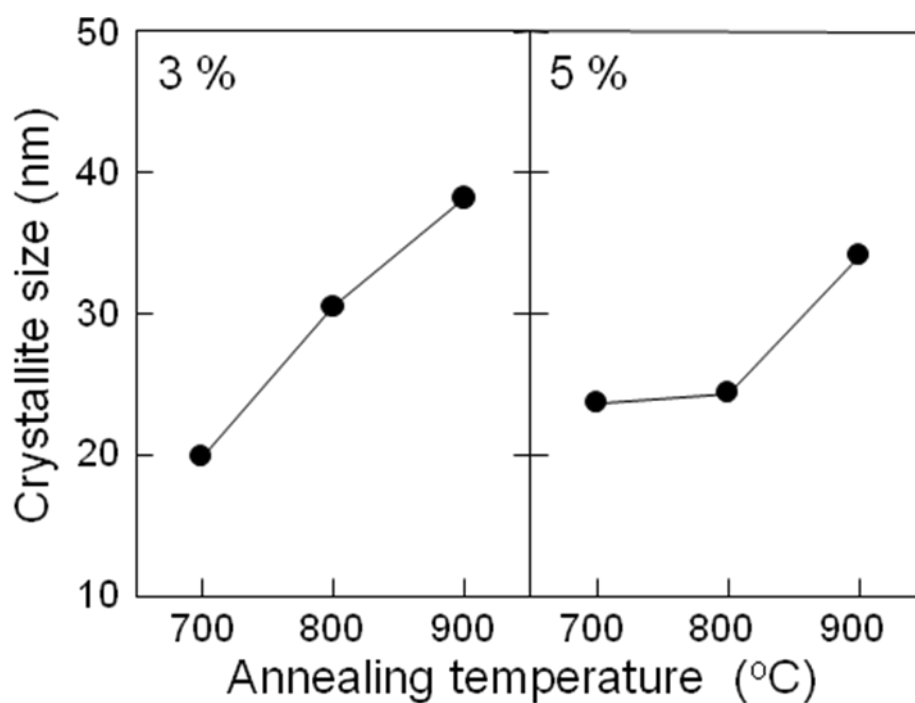


図 4.3.9 結晶子径の熱処理温度依存性

用いた試料は図 4.3.5 と図 4.3.6 と同様である。

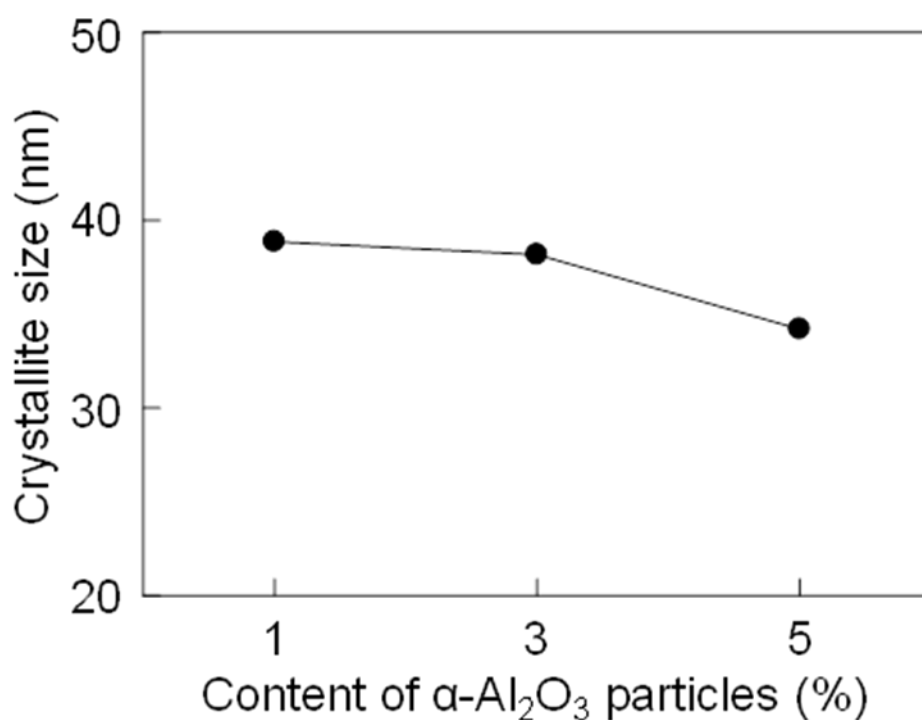


図 4.3.10 結晶子径の種結晶添加量依存性

処理条件：ナノ種結晶添加，熱処理温度 900℃.

#### 4.3.2 熱処理時間の影響

図 4.3.11 および図 4.3.12 にそれぞれ種結晶無添加およびナノ種結晶添加アルミナ粉体の TG-DTA を示す。種結晶無添加および種結晶添加アルミナ粉体の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化に帰属されるピークはそれぞれ 879 および 866℃に現れた。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化に起因するピークはそれぞれ 1130 および 1046℃で検出された。これらの結果から、種結晶添加が  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化温度の低下を引き起こした。これらの結晶化の温度域は XRD から得られた結晶化温度域（4.3.1.2 参照）よりも高温であった。XRD においては 2 h の熱処理を行った試料を用いたが、熱重量分析では昇温と分析を同時に行った。すなわち、3 章（3.3.3.2）XRD でも述べたように、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化の速度が遅い可能性があり、そのため熱重量分析ではその結晶化温度が XRD の場合と比べて高温側に移動したものと推測した。そこで、熱処理時間の結晶化への影響を調査した。

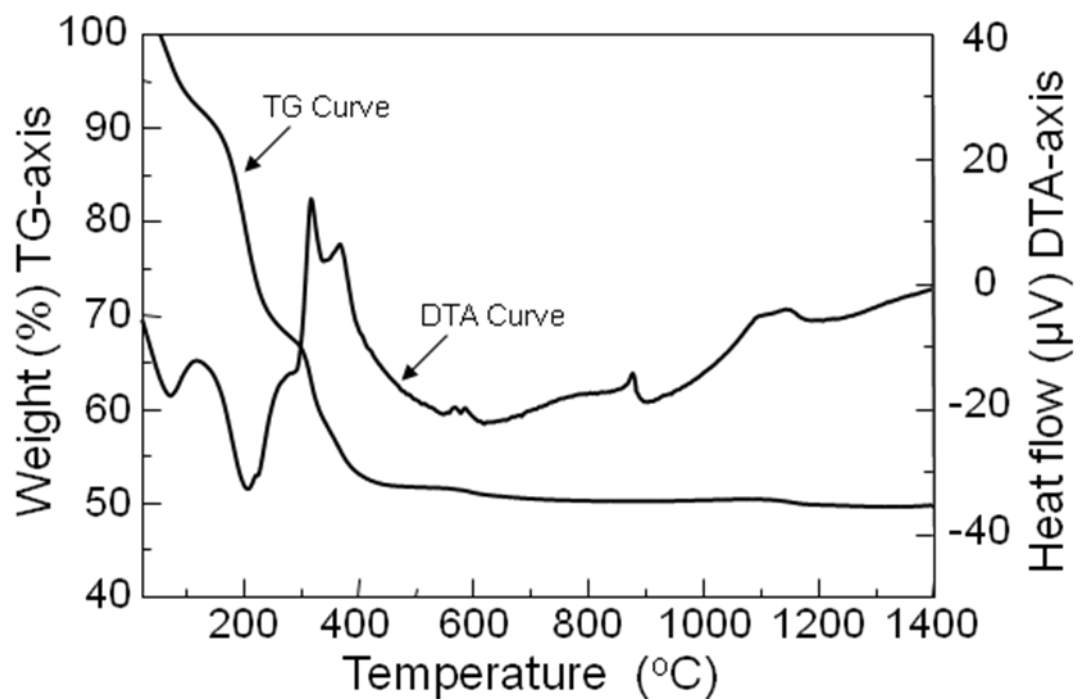


図 4.3.11 種結晶無添加アルミナ粉体の TG-DTA

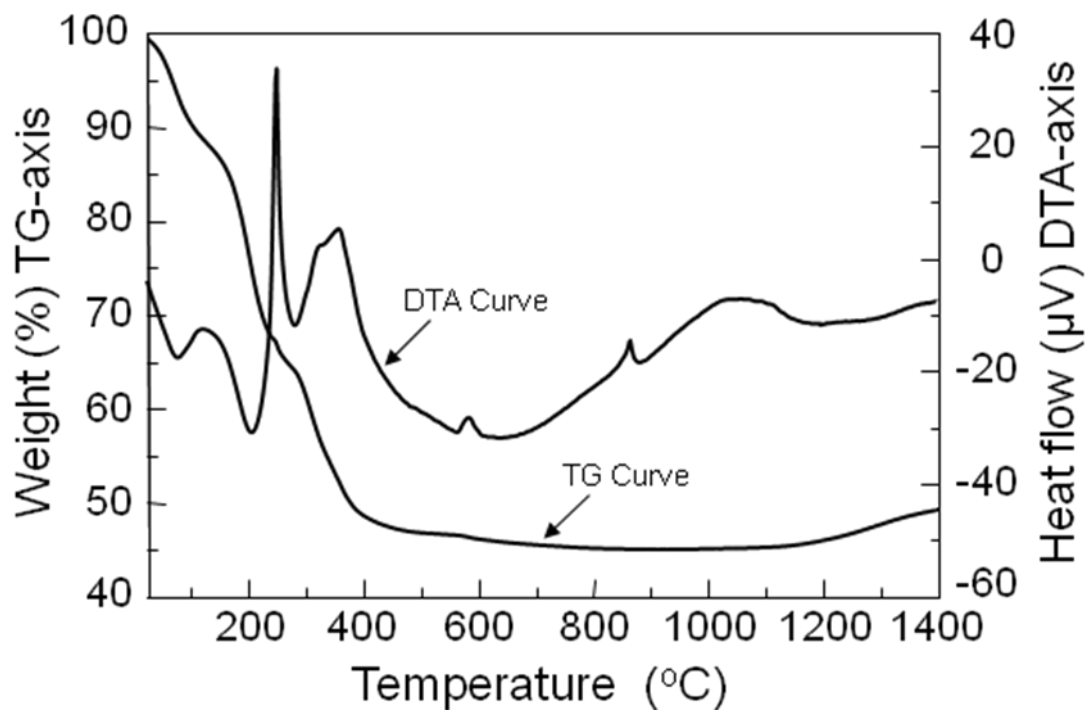


図 4.3.12 ナノ種結晶添加アルミナ粉体の TG-DTA

種結晶添加量：1%.

図 4.3.13 に種結晶無添加アルミナ粉体の XRD パターンを示す。熱処理温度を 800℃とした。いずれの熱処理時間においても  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが観測されたが  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークは観測されなかった。したがって、本アルミナ粉体は 800℃では  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  に変化しなかったといえる。図 4.3.14 および図 4.3.15 にそれぞれナノ種結晶添加アルミナ粉体の XRD パターンおよびピーク強度比 ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の熱処理時間依存性を示す。同様に熱処理温度を 800℃とした。ナノ種結晶の添加量は 1%とした。いずれの XRD パターンにおいても  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが観測された。ピーク強度比は 2、4 および 12 h において、それぞれ、0.12、0.11 および 0.22 であった。2 h と 4 h の間では大きな差異は見られなかったが、12 h に延長するとピーク強度比が増加した。したがって、種結晶を添加した場合には熱処理時間を長くすることにより  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  への結晶化が進行することが実証された。すなわち、結晶化にはある程度の熱処理時間を要することが確認された。

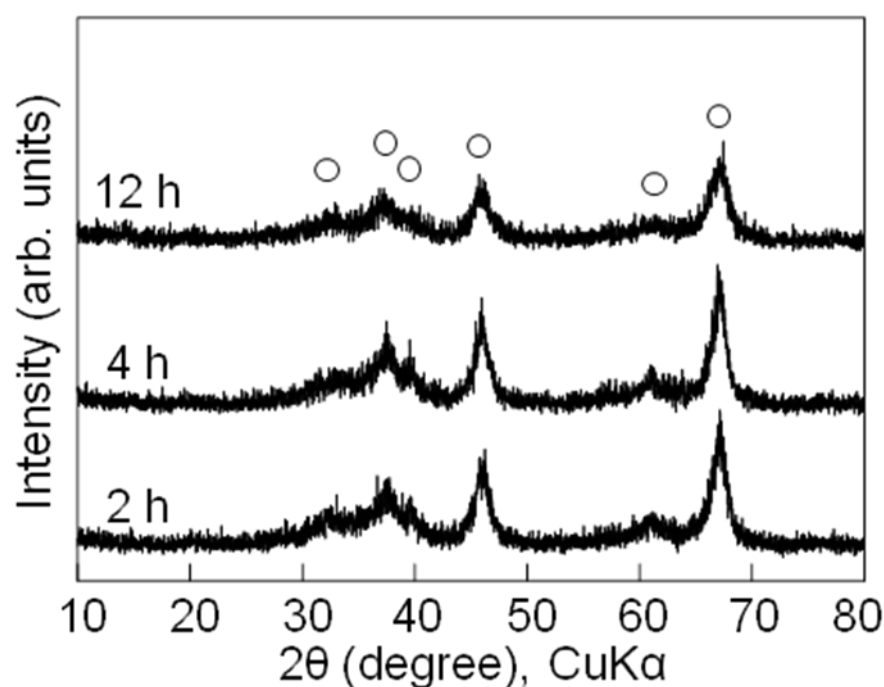


図 4.3.13 種々の時間により熱処理した種結晶無添加アルミナ粉体の XRD パターン

(○)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 作製条件：熱処理温度 800℃.

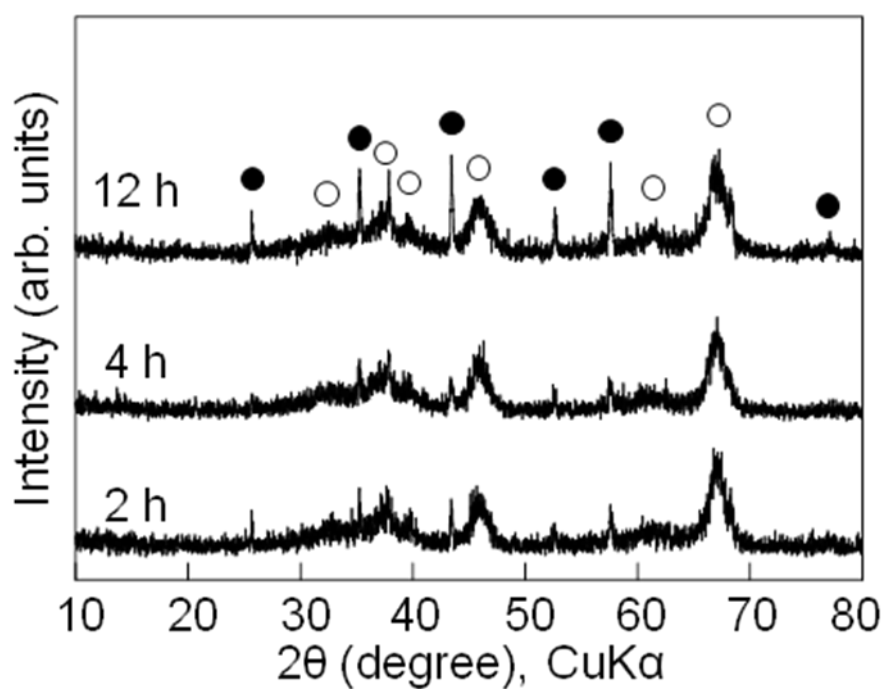


図 4.3.14 種々の時間により熱処理したナノ種結晶添加アルミナ粉体の XRD パターン

(○)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (●)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 作製条件：ナノ種結晶添加量 1 %, 熱処理温度 800°C.

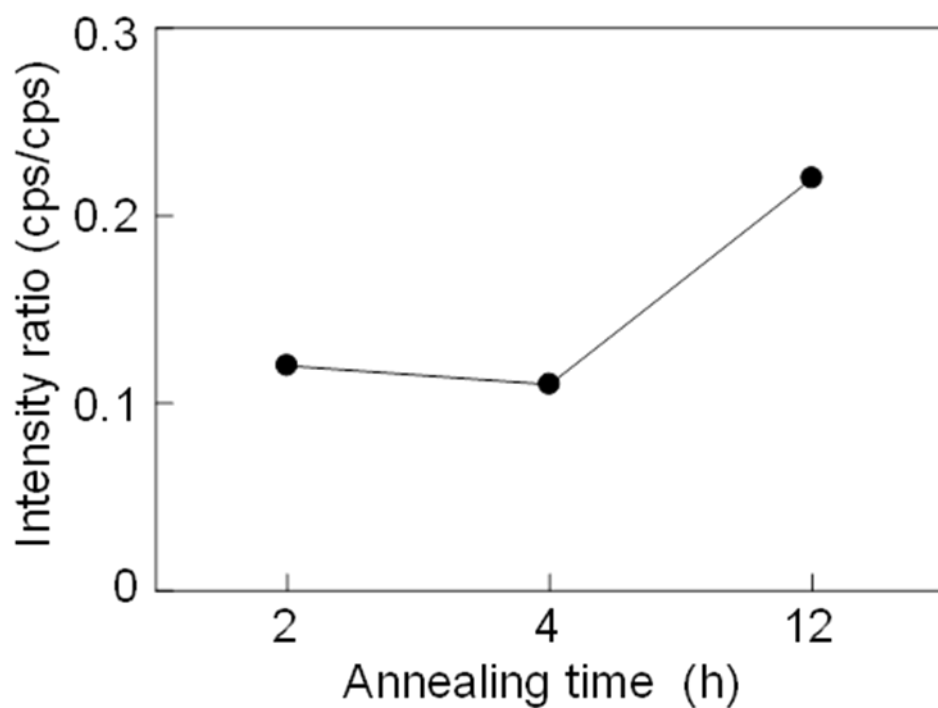


図 4.3.15 種々の熱処理時間におけるナノ種結晶添加アルミナ粉体のピーク強度比

( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

作製条件：ナノ種結晶添加量 1 %, 熱処理温度 800°C.



### 4.3.3 種結晶添加アルミナ薄膜

図 4.3.16 に種結晶添加アルミナゾルを用いて作製した種結晶添加アルミナ薄膜の写真を示す。スピncコートにより石英ガラス基板の上に、熱処理前および後において、比較的成膜性の良好な種結晶添加アルミナ薄膜を作製することができた。しかし、3 章において作製した透明アルミナ薄膜と比較し、細かな粒子の様なものも多く見られた。図 4.3.17 に種結晶添加アルミナ薄膜の SEM 像を示す。熱処理前および後の薄膜において、20  $\mu\text{m}$  程度以下の様々な粒径をもつ粒子が観察された。この粒子は種結晶として加えたナノ種結晶由来の物と考えられるが、種結晶の粒径と比べ大きなことから凝集したことが推察される。凝集物の周りには亀裂が観察された。大きな凝集物の周りには特に多くの亀裂が見られた。大きな凝集物の周辺においては乾燥の際に、大きな応力が生じるためと考えられる。均一な膜の作製には種結晶の凝集を抑えるような作製条件の検討が必要である。

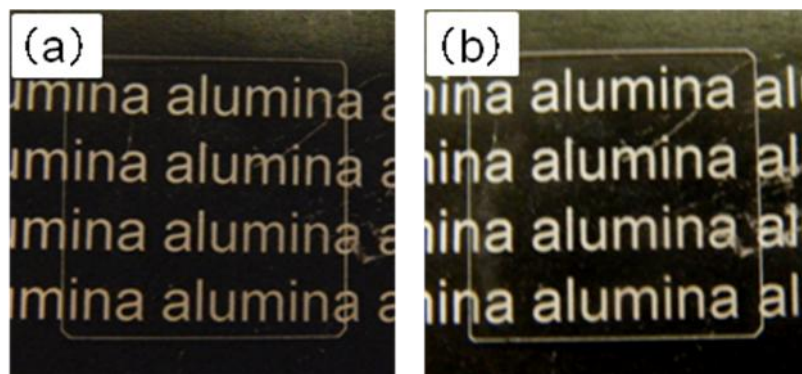


図 4.3.16 基板の上にスピncコートした種結晶添加アルミナ薄膜の写真

(a) 熱処理前, (b) 熱処理後.

基板：石英ガラス, 熱処理温度：900℃, 種結晶：ナノ種結晶, 1%.

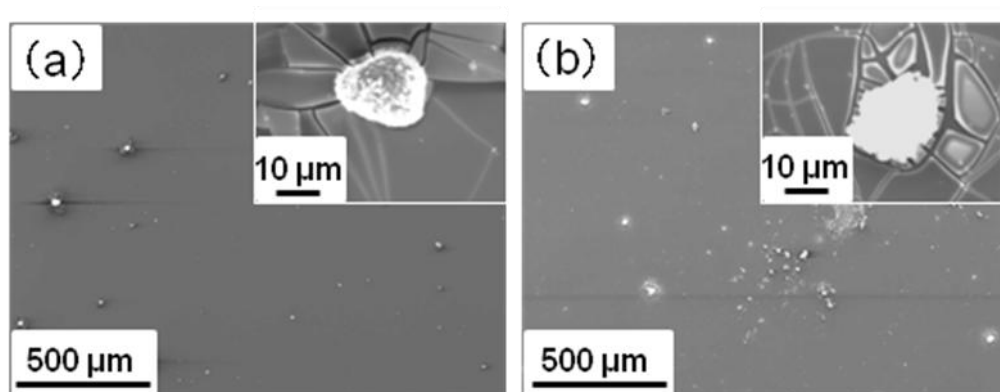


図 4.3.17 基板上にスピンコートした種結晶添加アルミナ薄膜の SEM 像

(a) 熱処理前, (b) 熱処理後.

基板: (a) ホウケイ酸ガラス, (b) 石英ガラス, 熱処理温度: 900°C,

種結晶: ナノ種結晶, 1%.

#### 4.4 本章のまとめ

均一沈殿法により作製した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を用いて調製したアルミナゾルに種結晶を添加し、結晶性への影響を調査することにより、以下の知見が得られた。

- (1) アルミナ粉体は 700°C 以上の熱処理により  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  へと結晶化した。しかし、種結晶を添加しない場合、900°C 以下では  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化は起こらなかった。
- (2) 種結晶添加により  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化温度を下げる事ができた。添加する種結晶は粒径が小さいほど、また、添加量が多いほど  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の低温合成に有利であった。さらに、熱処理時間の延長によっても結晶化が進むことがわかった。
- (3) 各条件の最適化を行った結果、種結晶の添加条件を種結晶粒径 400 nm、添加量 5 % とすることにより  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化温度を 700°C とすることができた。また、600°C での  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化の可能性が示された。
- (4) 種結晶添加アルミナゾルを用いたスピンコートによる薄膜作製において、種結晶の凝集により成膜性が低下することがわかった。

#### 4.5 参考文献

- 1) Y. Kobayashi, T. Ishizaka, Y. Kurokawa, *J. Mater. Sci.*, **40** (2005) 263-283. "Preparation of alumina films by the sol-gel method"
- 2) M. S-Bahaabad, E. T-Nassaj, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 3364-3366. "Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method"
- 3) T. Tanase, A. Nishikata, Y. Iizuka, Y. Kobayashi, M. Konno, T. Miwa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **110** (2002) 911-915. "Low-temperature synthesis of single-phase lead zirconate titanate thin film with a nm-seeding technique"
- 4) T. Tanase, Y. Kobayashi, T. Miwa, and M. Konno, **784** (2004) 151-156, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*, "Lowtemperature synthesis and dielectric properties of single-phase lead zirconate titanate thin film with a nano particle seeding technique"
- 5) T. Tanase, Y. Kobayashi, T. Nabatame, T. Miwa, M. Konno, *Thin Solid Films*, **471** (2005) 71-75. "Dielectric properties of lead zirconate titanate thin films seeded with barium strontium titanate nanoparticles"
- 6) Y. Kobayashi, Y. Iizuka, T. Tanase, and M. Konno, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **33**, (2005) 315-321. "Lowtemperature synthesis of single-phase barium strontium titanate thin film with a nm-seeding technique and its dielectric properties"

## 第5章 総括

### 5.1 本論文のまとめ

本研究では均一沈殿法により作製した沈殿を用いてアルミナゾルを調製し、さらにゾル-ゲル法によりアルミナを作製した。アルミナゾルの調製条件が膜の性質に与える影響を調査するとともに、アルミナゾルへの種結晶添加による  $\alpha$ -アルミナの低温合成を試み、以下の知見を得た。

第3章ではアンモニア添加法および均一沈殿法による  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿の調査、均一沈殿法により作製した沈殿を用いたアルミナゾル調製条件の検討や、アルミナゲル粉体およびアルミナ薄膜の特性評価を行うことにより、次に述べる結果を得た。均一沈殿法により得られた  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿はアンモニア添加法に比べて微細で均一であり、解膠後のゾルの粒径は 3.6 nm であった。透明なアルミナゾルを調製するためには、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を熟成によって結晶化をある程度進行させることが必要であり、熟成時間は 12 h が最適であることが示された。均一沈殿法で作製した沈殿を用いることにより、微量な  $\text{CH}_3\text{COOH}$  添加量で、しかも 25°C で解膠が可能であり、透明アルミナゾル調製の工程を簡略化することができた。アルミナゾルを乾燥して作製したアルミナゲル粉体は焼処理により擬ベーマイトあるいはアモルファスから  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  へと構造変化することがわかった。スピンコートにより熱処理前後ともに可視光領域において透過率がほぼ 100% の透明アルミナ薄膜をガラス基板上に作製することができた。

第4章では均一沈殿法により得られた  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿を用いて調製したアルミナゾルに種結晶を添加することにより  $\alpha$ -アルミナの低温合成を試み、次のような知見が得られた。アルミナ粉体は、700°C 以上の熱処理により  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  へと結晶化した。種結晶を添加しない場合には 900°C 以下では  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化は起こらなかった。これとは対照的に、種結晶を添加すると  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への結晶化温度が低下した。添加する種結晶は粒径が小さいほど、また、添加量が多いほど  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の低温合成に有効であった。さらに、熱処理時間を長く

することによっても結晶化を進行させることができることがわかった。種結晶粒径を 400 nm、添加量を 5 % とすることにより  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  への結晶化温度を 700°C とすることを可能とし、さらに、600°C での  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  への結晶化の可能性が示された。種結晶添加アルミナゾルを用いてスピコートにより薄膜作製を試みたが、種結晶の凝集により成膜性が低下することがわかった。

## 5.2 今後の課題

本研究では、均一沈殿法により作製した沈殿を用いるゾルゲル法により、光透過性の高いアルミナゾルおよびアルミナ薄膜の作製に成功した。さらに、種結晶添加による検討により熱処理温度が 700°C において  $\alpha$ -アルミナへの結晶化に成功した。本研究において結晶化温度の低下を検討したアルミナの形態は粉体である。ゾル-ゲル法は膜作製可能な方法であるが、種結晶添加アルミナゾルからの均質なアルミナ膜の作製に成功していない。アルミナ膜の応用の一つに絶縁材料への利用が挙げられる。低温結晶性アルミナ膜の作製が実現できれば用途が拡大されと考えられる。また、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈殿の熟成時に起こる現象およびアルミナゲル粉体の熱処理温度における構造変化において不明な点が多く、詳細な機構の解明を行う必要がある。これらの知見を得ることは  $\alpha$ -アルミナの合成温度の低下だけでなく、実用化においても有用であると考えられる。

## 謝辞

本論文は国立大学法人茨城大学大学院理工学研究科物質科学専攻博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。

小林芳男教授（国立大学法人茨城大学）には本研究を進めるにあたり懇切丁寧な御指導、御助言をして頂きました。また、日常生活においても貴重な御助言を頂きました。深く感謝の意を表します。これからも変わらぬ御指導をお願いいたします。

阿部修実教授（国立大学法人茨城大学）、久保田俊夫教授（同大学）、高橋東之教授（同大学）、および鈴木徹也教授（同大学）には本論文作成にあたり貴重な御指導および御助力を頂きました。心より感謝申し上げます。

守田俊章博士（株式会社日立製作所電子材料研究部主任研究員）、および保田雄亮博士（同研究員）には本研究に関する助言等で大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

佐藤義典博士（国立大学法人茨城大学工学部技術専門員）には公私共にわたりお世話になりました。心より感謝申し上げます。

本研究は小林研究室の皆様の御援助により遂行できました。深く感謝いたします。

最後に、研究生生活を支えてくれた家族に深く感謝いたします。

平成 26 年 3 月

井上 和浩