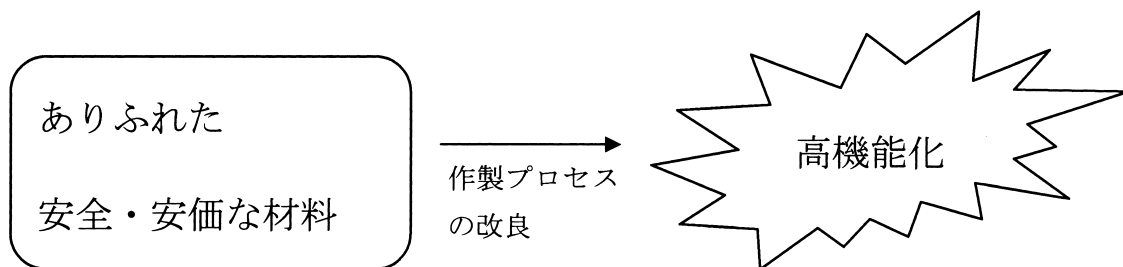


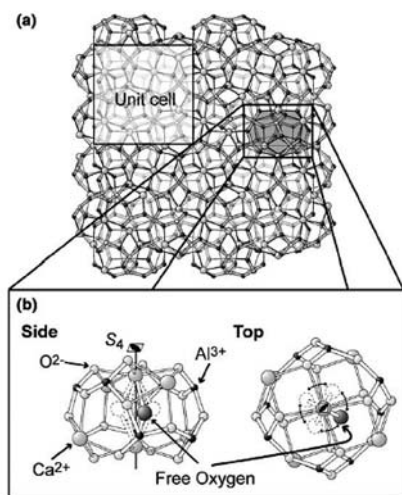
結晶構造の変調による陰イオン巨大電導効果の発現

静岡大学工学部物質工学科
坂元 尚紀
tnsakam@ipc.shizuoka.ac.jp



1. はじめに

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) はカルシウムアルミネート系の化合物の一つであり、アルミナセメントの構成成分であることが知られている。C12A7の結晶構造は図1aに示すように立方晶系であり ($a = 11.98 \text{ \AA}$)、その単位胞は2分子で構成され、直径約0.4 nmの12個のケージから成る骨格構造 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ と、その骨格構造中の2つのケージの中に緩く酸素イオン (自由酸素イオン) が包接している構造をとる (図1) [1]。この包接されている自由酸素イオンは活性酸素種 $\text{O}^- \cdot \text{O}_2^-$, OH^- , e^- , F^- などの他のアニオン種で置換することにより高い電気伝導性や触媒活性などの目覚ましい特性を示すことが近年報告され、注目を集めている。さらに、C12A7はカルシウム、アルミニウム、酸素といった地球上に多く存在するありふれた元素から形成されており、環境調和性も良い。そのため、液晶ディスプレイの透明電極などに使われているITOなどの希少金属を代替する材料としての応用も期待できる。



- C12A7:O⁻+O₂⁻**
不安定なO⁻を安定に包接
↳ 高酸化力：酸化触媒、O⁻イオン銃
- C12A7:H⁺**
絶縁体 → 透明導電体 ($\sim 1 \text{ Scm}^{-1}$)
↳ 透明導電体：透明電極、透明電子回路
- C12A7:e⁻**
金属的な電気伝導性 ($\sim 1500 \text{ Scm}^{-1}$)
↳ 常温安定なエレクトライド：FED、有機EL

図1 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) の結晶構造 (左) [1] と各種陰イオン置換による特性と応用

2. 本研究の目的

前項で述べたような応用のためには、C12A7を微粒子化・薄膜化することが重要である。特に薄膜化は電子デバイスなどの応用のために極めて重要である。C12A7薄膜の作製例としては、現在までに気相法（PLD法）による報告があるが、これは環境負荷が高く、また収率も低いために実用的なプロセスとは言い難い。一方で、薄膜を大面積に容易に作製する方法の一つとして化学溶液法が挙げられるが、溶液法でのC12A7合成例は極端に少ない。この理由としてはアルミニウム原料に対する加水分解の影響などのため、前駆体調製が困難であることが考えられる。そこで本研究では、C12A7の実用化に向けて化学溶液法による成膜プロセスの確立を行うこと、および薄膜化することによる基板と薄膜との応力に起因する陰イオン巨大電導効果の発現を目指した。

3. 前駆体溶液の調整と薄膜化

本研究ではC12A7薄膜を化学溶液法（ゾル-ゲル法）による作製を試み、焼成条件・製膜方法・製膜条件などが、結晶構造・形態などに与える影響を検討した。前駆体として種々のCa, Al原料、および溶媒、焼成温度や雰囲気などについて検討を行った結果、図2のフローチャートに示す手法でC12A7結晶の薄膜を作製することに成功した。

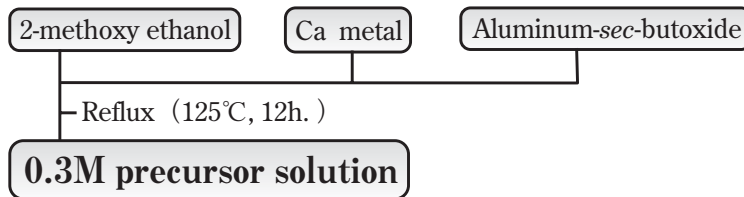


図2 C12A7薄膜作製のための前駆体溶液調整方法

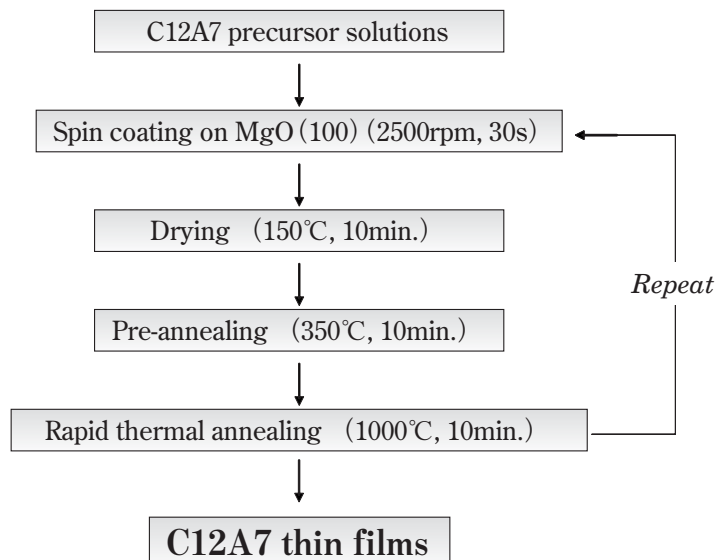


図3 前駆体溶液からのC12A7薄膜作製方法

4. 得られたC12A7薄膜の物性評価

化学溶液法によって作製されたC12A7薄膜のX線回折法による結晶構造解析の結果を図4aに示す。基板として用いたMgOの他にはC12A7の結晶構造に由来するピークのみが現れており、単相のC12A7結晶薄膜であることが確認された。薄膜の微構造は図4bに示すように粒径約 $1\mu\text{m}$ 程度の多結晶から構成されていることが分かった。化学溶液法によってC12A7薄膜が作製された例は初めてのことであり、この成果はJournal of the American Ceramic Society（研究発表（1））に報告された。

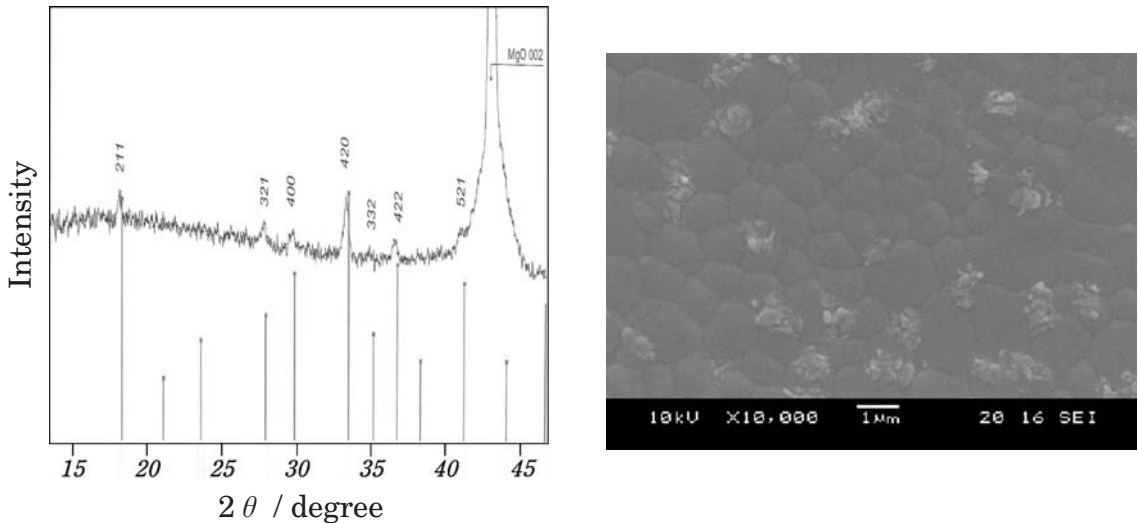


図4 (a) C12A7薄膜のX線回折パターン。C12A7標準試料のピーク位置と強度を棒線で示した。観察されたピークと標準ピークと完全に一致しており、単相のC12A7薄膜を溶液法により作製できた。
(b) C12A7薄膜の表面微構造観察。およそ $1\mu\text{m}$ 程度の粒径を持つ多結晶薄膜であることが分かる。

5. まとめと今後の課題

本研究の目的の一つである、化学溶液法によるC12A7薄膜の作製について、各種原料や調製方法を検討することにより前駆体溶液を調製し、C12A7薄膜を作製することに成功した。しかしながら、もう一つの目的であった基板と薄膜との間に作用する応力による巨大イオン電導効果の発現までには至らなかった。この原因として、C12A7薄膜は予想以上に強く基板からの拘束力を受けているために、MgO以外の基板を使用した際にはC12A7薄膜の結晶化が阻害される作用があることが挙げられる。今後の課題として薄膜と基板の界面における結晶核発生のメカニズムや成長条件の検討が必要である。

引用文献

[1] Y.kohama et al., Chem. Phys. Lett. 421, 558-561 (2006)

研究発表

(1) “Oxygen-Enhanced Crystallization of Solution-Derived $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, Naonori Sakamoto, Masahito Hori, Yuki Matsuyama, Naoki Wakiya and Hisao Suzuki, J. Am. Ceram. Soc., 92(2009) S189-191.