

# 高温高压水中を反応場としたガリウム添加酸化亜鉛ナノ粒子の連続反応晶析および晶癖の制御

日大生産工(院)  
日大生産工

○菅原 宏太  
佐藤 敏幸 岡田 昌樹 日秋 俊彦

## 1. 緒言

近年の電子産業の発展に伴い、多くの電子機器が普及した。特にスマートフォンや液晶テレビなどは私たちの生活に無くてはならない物となった。これらの電子機器には透明導電膜としてスズ添加酸化インジウム(以下ITO)が用いられている。しかしITO透明導電膜は2つの理由により高価である事が知られている。

1つ目の理由はITOの主原料であるインジウム価格の問題である。インジウムは先に述べた電子機器の普及に伴い2003年頃からの需要が爆発的に増加し、それに比例し価格もまた上昇した。2002年では\$61/kgであった輸入価格はピーク時の2005年には\$924/kgとなった。2013年現在では\$519/kgと比較的落ち着いたものの、依然として高い水準を保ったままである。またインジウムの国内需要は2013年現在、937tであり、その内ITO製造としての用途が86%を占める<sup>1)</sup>。従って成長産業の安定化および国際競争力の増強の為に非インジウム系透明導電体の開発が急務であり、その筆頭候補としてガリウム添加酸化亜鉛(以下GZO)が注目されている。

2つ目の問題は透明導電膜の製造法の問題である。現在、多くの透明導電膜はスパッタ法によって製造されている。スパッタ法では、高品質な透明導電膜の量産が可能であるという利点がある一方で、装置が非常に精密、大型、高価であるという問題を抱えている。またスパッタ法では用いられるITOターゲットの20%程度が消費されたところで膜特性の低下が見られる為、ターゲットを新しいものと交換し、残りの80%は使用せずリサイクルを行う<sup>2)</sup>。更にスパッタ法の原理上、装置内へのITOの付着や製膜されたITOのパターニングの為にエッチングを行うが、このITOのリサイクルは実用化されておらず、スパッタ法のITO利用効率は高いとは言い難い。

そこで低コストかつ資源の利用効率の高い製膜法としてインクジェット法が注目されている。インクジェット法は、透明導電体ナノ粒子を分散媒中に均一に分散させたナノインクをインクジェットプリンタによって基板に印刷する方式である。この方法では成膜装置に既存のインクジェットプリンタを流用出来る為、低コストであり、また回路パターンを描画可能である為エッチングの必要がなく資源の利用率が高い。従って、スパッタ法のコストパフォーマンスおよび資源利用率を改善できると考えられる。

しかし、インクジェット法の実現には多くの課題が累積している。その一つとしてナノインクに適したナノ粒子の製造が困難である点があげられる。これまで多くの方法によってナノ粒子が合成されてきたが、これらの方法では、環境や人体に負荷の大きい試薬用いる、また合成されたナノ粒子の粒径および晶癖が不均一であるなど、ナノインクに応用する際の要求を満たせていないなどの課題があった。

そこで、環境調和型溶媒である高温高压水を用いたナノ粒子の合成が注目されている。高温高压水とは水の臨界点(22.1 MPa, 374 °C)近傍にある亜臨界水および超臨界水の事である。高温高压水は温度、圧力操作によって、密度や誘電率を自在に制御する事が可能であり、常温の水の誘電率が81であるのに対し、高温高压水はメタノールと同程度の30からヘキサンと同程度の2まで幅広い値を示す<sup>3)</sup>。つまり無機塩を僅かに溶解する状態からほとんど溶解しない状態まで自在に制御する事が可能である事を意味している。この性質から、無機塩を溶解した常温水を急激に高温高压状態まで昇温する事によって、溶液に高い過飽和度を付与する事が可能となり、粒径の均一なナノ粒子の合成が可能となる。また、この時の温度、圧力、金属溶液濃度などを操作する事で、任意の大きさのナノ粒子を合成する事が可能となる。

既往の研究<sup>4)</sup>では、室温から高温高压状態まで急速な昇温が可能流通式反応装置を用い高温高压水中にてGZOの連続反応晶析を行ったが、反応時間が2秒未満において副生成物の生成が確認され、2秒ではGZO単一相の合成に成功した。しかし、得られた粒子は球状の粒子と棒状の粒子が混在したものであった。この原因として、ミキサー内での不均一核発生あるいは混合が不十分だった為だと考えられる。本手法で棒状の粒子を抑制しようとした場合、反応時間を短くするのが一般的であるが、本系では副生成物の影響によりそれが出来ない。

そこで本研究では反応時間を2秒以上として高温高压水中での非インジウム系透明導電体であるGZOの連続反応晶析および晶癖を制御しナノインクに適したGZOナノ粒子を合成する事を目的とする。

Study of Continuous Reactive Crystallization and Crystal Habit Control of Ga Doped ZnO Particles in Hot-Compressed Water

Kota SUGAWARA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

## 2. 実験

本研究に用いた流通式反応装置の概略図をFig.1に示す。本装置は常温の溶液と高温高压水を直接混合する事で急速な昇温を達成している。

原料として硝酸亜鉛・六水和物および硝酸ガリウム・n水和物を、溶解度の調整の為に水酸化カリウムを各々用いた。初めにPump1によってKOH水溶液を送液し、同時にPump2によって送液された高温高压水とMP1にて混合した。そして高温高压となったKOH水溶液をMP2にて室温の金属溶液と混合、急速昇温し反応を開始させた。任意の時間400℃で反応させた後に、冷却し反応を停止させた。この間、装置内圧は背圧弁によって30 MPaに保たれていた。装置より流出してきたスラリーは濾別し、生成粒子の相同定にXRDを、粒子の観察、平均粒径および変動係数の算出にTEMをそれぞれ用いた。

実験条件をTable1に示す。実験は金属溶液、アルカリ溶液および超臨界水の流速ならびに混合方法、混合部内径、KOH濃度を操作因子として、粒径および晶癖に与える影響の検討を行った。混合方法は装置図内の点線内の箇所を入れ替え、①KOH水溶液と高温高压水を混合した後に、金属溶液と混合、②金属溶液と高温高压水を混合した後に、KOH水溶液と混合、③KOH水溶液と金属溶液を混合した後に、高温高压水と混合の3種類の混合方法を検討した。

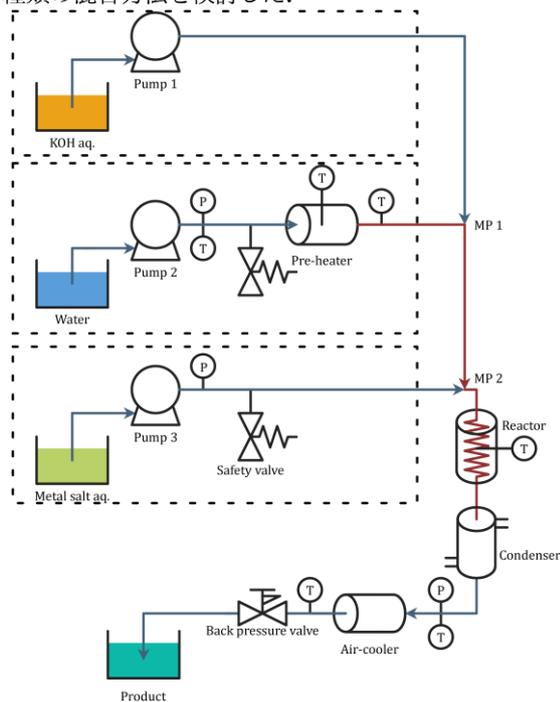


Fig. 1. Schematic diagram of Flow-through apparatus.

Table 1. Summary of experiment conditions.

Run	Mixing	Concentration [mol/kg]		I.D. [mm]		Flow rate [g/min]		
		Metal	KOH	MP 1	MP 2	HCW	KOH	Metal
1	1	$2.50 \times 10^{-3}$	$5.00 \times 10^{-3}$	0.33	1.3	80.0	10.0	10.0
2	2	$2.50 \times 10^{-3}$	$5.00 \times 10^{-3}$	0.33	1.3	80.0	10.0	10.0
3	3	$2.50 \times 10^{-3}$	$5.00 \times 10^{-3}$	0.33	1.3	80.0	10.0	10.0
4	1	$2.50 \times 10^{-3}$	0	0.33	1.3	80.0	10.0	10.0
5	1	$2.50 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-3}$	0.33	1.3	80.0	10.0	10.0
6	1	$2.50 \times 10^{-3}$	$7.50 \times 10^{-3}$	0.33	1.3	80.0	10.0	10.0
7	1	$2.50 \times 10^{-3}$	$5.00 \times 10^{-3}$	0.33	0.33	80.0	10.0	10.0
8	1	$2.50 \times 10^{-3}$	$5.00 \times 10^{-3}$	0.33	2.3	80.0	10.0	10.0
9	1	$2.50 \times 10^{-3}$	$5.00 \times 10^{-3}$	0.33	1.3	40.0	5.00	5.00

## 3. 結果及び考察

実験の結果、Run 4および5では粒子を得る事が出来なかった。Palmerらは高温高压水中においてpHの増加に伴い、ニッケルおよび銅の溶解度が低下することを報告している<sup>5)</sup>。この事からKOH濃度が薄かった事によって、亜鉛溶解度が十分に低下しなかった為、粒子を得る事が出来なかったと考えられる。

実験によって得られた生成粒子のXRDパターンから粒子は全てウルツ鉱型の酸化亜鉛である事が確認された。またガリウム由来のピークが見られなかった。加えてXRDパターンの $2\theta = 30 - 38^\circ$ の範囲を拡大したものをFig. 2. に示したが、この図から $2\theta = 34.3^\circ$ 付近のピークが高角側へシフトしている事が分かる。Hjiriらの報告では酸化亜鉛へのガリウム添加によってピークが高角側へシフトする事が報告されている<sup>6)</sup>。これらの事から酸化亜鉛中にガリウムが添加され、GZOが生成された事が示唆された。

Fig. 4. に例としてRun 3および8の生成粒子のTEM像を示す。TEMによる生成粒子の観察の結果、全てのサンプルにおいて粒子は凝集しており、また球状と棒状の粒子が混在している事が確認された。しかし、Run 3で得られた粒子は平均粒径20.4 nm、変動係数0.198であり、他のサンプルと比較して棒状の粒子が少なく、全体の2%程度であった。以上の事から、混合方法③において更なる改良を加える事によって棒状粒子を完全に抑制する事が出来ると考えられる。

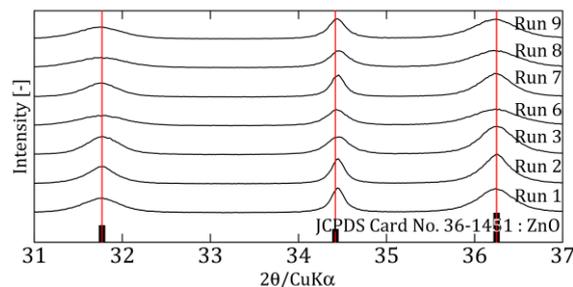


Fig. 2. XRD profiles of the products synthesized at Run 1, 2, 3, 6, 7, 8 and 9. ( $2\theta = 30 - 38$ )

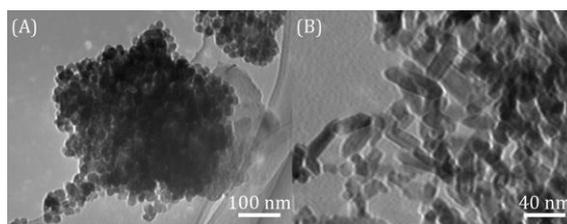


Fig. 3. TEM images of the products synthesis by (A) Run 3 and (B) Run 8.

### 【参考文献】

- 1) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 鉱物資源マテリアルフロー2014, 2014, p. 136 - 142.
- 2) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会 編, 透明導電膜の技術 改訂2版, 改訂2版, 2010, p. 242.
- 3) 荒井 康彦 監修, 超臨界流体のすべて, 初版, 2002, p. 12.
- 4) 菅原 宏太ら, 日本大学生産工学部第47回学術講演会講演概要 P-44, 2014.
- 5) D. A. Palmer *et al.* *J. Sol. Chem.* 40 (2011) 680 - 702.
- 6) M. Hjiri *et al.* *J. Alloy. Comp.* 634 (2015) 187 - 192.