

超臨界水中における透明酸化物半導体 CuAlO_2 の連続反応晶析

日大生産工(院) ○上野 貴史

日大生産工 佐藤 敏幸, 日秋俊彦

1. 緒言

近年, 透明酸化物半導体(TOCs)は液晶ディスプレイ, 光触媒能を有する燃料デバイスおよび透明トランジスタなど様々な用途で用いられている。1997年にKawazoe ら¹⁾によって発見された CuAlO_2 は他の金属のドーピングを必要としないp型透明金属酸化物半導体であり, 次世代の産業基盤を担うと期待される高機能性材料の一つとして注目されている。 CuAlO_2 の合成は主に固相法や液相法などで行われているが, 反応が高温($>1000^\circ\text{C}$)かつ長時間($>10\text{ h}$)であり, かつ有機溶媒の使用や粒径・結晶の制御性が低いといった課題を残すため, さらなる工業的普及にむけて安価な原料で粒径などの粒子特性を制御可能な環境調和型の新規合成法の開発が望まれている。そこで, 温度や圧力条件の拡張により密度および誘電率等の物性を高制御し, 酸化物の溶解度低下による高過飽和を反応場に提供可能な超臨界水が注目されている。

Satoら²⁾は, 超臨界水を反応溶媒に用いて, 反応時間および溶解度調整剤に用いるアルカリ溶液の濃度を操作因子として回分法による CuAlO_2 の合成を行った結果, 従来法と比較して比較的低温, 短時間で高結晶性 CuAlO_2 の合成を報告している。しかし, 昇温時に反応器内で温度分布が生じることから, 反応時間によって生成相が異なり, さらに副反応や不均質な粒子が生成することから, 粒径や組成の制御性が低いといった課題を有していた。

そこで本研究では, 超臨界水を反応溶媒とし, 原料金属塩水溶液の急速混合および昇温が達成可能な流通式反応装置を用いて CuAlO_2 の連続反応晶析を目的とする。具体的には, 原料金属塩水溶液と超臨界水の混合状態(Re数)反応温度および溶解度調整剤(NaOH)の濃度等を操作因子として実験を行い, CuAlO_2 の単一相での晶析条件のみならず, 粒径や組成など均質な粒子特性を有する CuAlO_2 の生成条件について検討した。

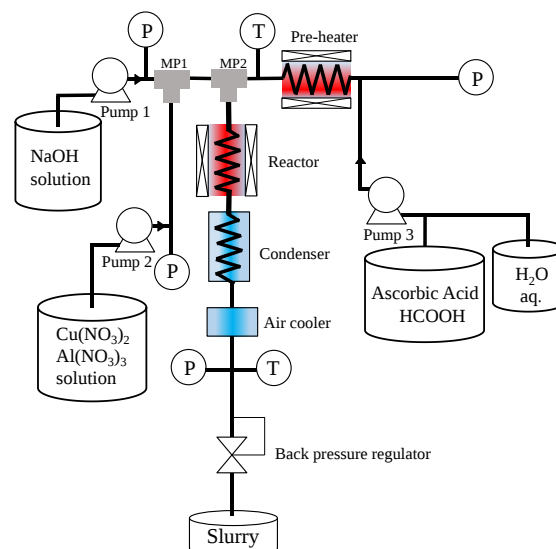


図1 流通式反応装置の概略図

2. 実験方法および分析方法

実験には, 図1に示す流通式反応装置を用いた。まず, 原料金属塩水溶液とNaOH水溶液をポンプ1および2を用いてそれぞれ送液し, T型マイクロミキサ(MP1)で混合後, 別ラインからポンプ3から送液した高温高压アスコルビン酸水溶液(Cuの還元剤)とT型マイクロミキサ(MP2)内で急速混合および急速昇温させること反応を開始させた。所定の滞在時間経過後, コンデンサおよびエアクーラーにより反応液を急速冷却することで反応を停止させ, 背圧弁を通じてスラリーとして生成物を回収した。系内圧力は背圧弁により調整した。スラリー中の生成物は, メンブレンフィルタ(孔径25 nm)を用いて減圧ろ過により回収後, 60°C に設定した乾燥器により12 h以上乾燥させた。実験は反応温度 $400\sim 430^\circ\text{C}$, 反応圧力30 MPa, 滞在時間1.0 sで行った。原料金属塩水溶液の濃度は, MP2でそれぞれ0.01 mol/kg(Cu:Al=1:1)になるように調整した。また, NaOH水溶液およびアスコルビン酸水溶液は, MP2でそれぞれ

Continuous Reactive Crystallization for Transparent Oxide Semiconductors CuAlO_2
in Supercritical Water

Takafumi UENO, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

0.01~0.04 mol/kgおよび0.05 mol/kgになるように調整した。乾燥後の生成物は、XRDにより相同定を行った。

3 結果および考察

実験では、各種原料溶液の濃度がMP2において0.01 mol/kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ および $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の混合溶液、0.01~0.04 mol/kg NaOH水溶液(溶解度調整剤)および0.05 mol/kg アスコルビン酸水溶液(Cu 価数制御)になるようにそれぞれ調整した。各溶液の混合には流路内径1.3 mm T型マイクロミキサをMP1およびMP2にそれぞれ用いた。また、 CuAlO_2 の生成に Al_2O_3 の生成が不可欠であることから、Noguchiら³⁾の報告を参考に決定し、反応温度およびNaOHの濃度変化が生成相に及ぼす影響について検討した。

図2および図3に反応温度420 °Cおよび430 °Cにおける各NaOH濃度添加時に得られた生成物のXRDパターンをそれぞれ示す。

まず、図2において反応温度420 °Cでは、NaOH濃度を添加無しから0.01, 0.03および0.04 mol/kgに設定した結果、すべての条件において目的生成物である CuAlO_2 の生成を確認できたが、生成相は CuO , Cu_2O または AlOOH との混相であり、主生成物は CuO および Cu_2O であることがわかった。また、一部条件においては未同定の生成物が存在することがわかった。これらの結果からNaOH濃度を高く設定すると Cu_2O の溶解度が低下する傾向を示すのに対し、NaOHを低濃度に設定すると CuAlO_2 のピーク強度が強くなる傾向を示したことから、NaOH濃度を0.01 mol/kg程度に設定することで Cu_2O および Al_2O_3 の溶解度をより同程度にできることがわかった。

次に、図3において反応温度430 °Cでは、NaOH濃度を添加無しと0.01 mol/kgに設定した結果、反応温度420 °Cにおける結果と同様に、目的生成物である CuAlO_2 の生成を確認したが、生成相は CuO および Cu_2O との混相であり、いずれの条件においても主生成物は CuO および Cu_2O であった。

以上の結果より、 Cu_2O および Al_2O_3 の溶解度調整についてはNaOHを低濃度に設定するとともに原料金属塩水溶液とNaOH水溶液の混合を促進させることで CuAlO_2 の生成が期待できることがわかった。今後は流路内径の小さいT型マイクロミキサの使用のみならず、反応温度および滞在時間等を操作因子として CuAlO_2 の最適条件を決定していくとともに、粒径や組成などの粒子特性の制御について検討を進めていく。

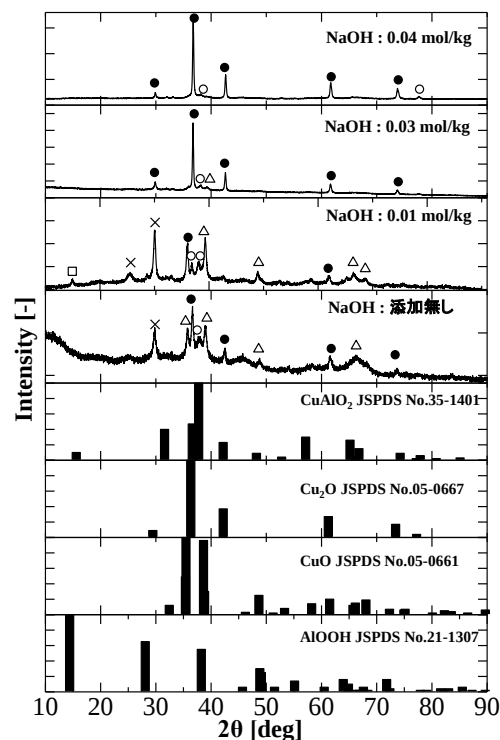


図2 反応温度420 °Cにおける生成物のXRDパターン(○: CuAlO_2 , ●: Cu_2O , △: CuO , □: AlOOH ×:未同定)

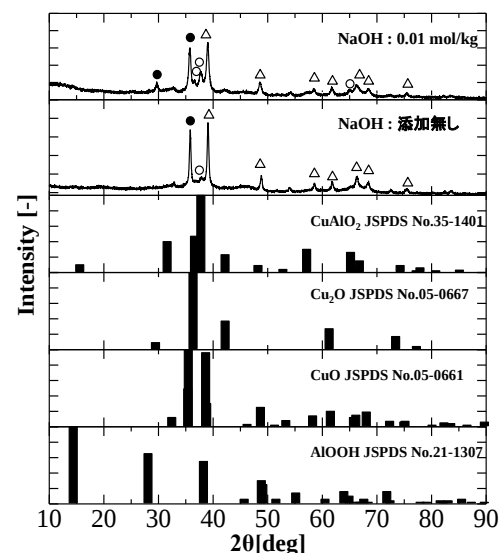


図3 反応温度430 °Cにおける生成物のXRDパターン(○: CuAlO_2 , ●: Cu_2O , △: CuO , □: AlOOH)

参考文献

- 1) H.Kawazoe *et al.*, *Nature*, 389, 939-942, 1997.
- 2) T.Sato *et al.*, *J. Supercrit Fluids*, 46, 173-177, 2008.
- 3) T.Noguchi *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, 46, 129-136, 2008.