

流通法による透明酸化物半導体 CuAlO_2 の反応晶析

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、半導体や太陽電池などの原材料となる高機能性ナノ材料が注目されており、中でも 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ることから、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。しかし、 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、高温 (> 1000 °C) かつ長時間 (> 10 h) 反応で高エネルギー消費であることや高濃度の有機溶媒を使用しているが粒径・結晶性の制御性が低いといった課題を残すことから、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。

超臨界水は、温度圧力操作によって密度および誘電率を連続的に変化させることができ、金属酸化物の溶解度(過飽和度)や水熱反応速度の制御性が高い。そのため、金属酸化物の合成において超臨界水を反応溶媒として用いた場合、反応場に高過飽和度を付与することが可能となるため、高結晶性のナノ粒子を均一核発生させることが原理的に可能となる。さらに H_2 などの無機ガスと均一相を形成することが可能である。そのため還元剤の水熱分解により発生した H_2 による金属イオンの価数制御が期待できる。

既に反応溶媒に超臨界水を用いた CuAlO_2 の合成は検討されている。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、回分法の場合、昇温・冷却過程の制御性が低く、その間に核生成、粒子表

面の溶解・再析出が進行するため、粒径分布の狭い微粒子合成が困難であるという課題が明らかとなった。そのため、単一相の CuAlO_2 ナノ粒子を得るため、回分法と比較して原料金属塩水溶液を急速昇温・急速冷却および反応時間の厳密制御が可能である流通式水熱合成法に注目した。さらに T 型マイクロミキサを組み込むことで、微小空間内で不均一核発生や粒子成長を制御したナノ粒子合成が期待できる。

本研究では、超臨界水を反応溶媒とし、流通式反応装置を用いた 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を行った。

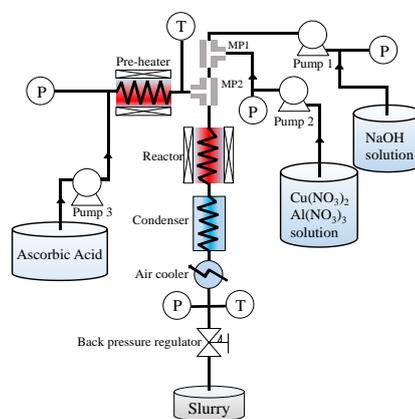


図1 流通式反応装置の概略図

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、原料金属塩水溶液である $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,

Reaction crystallization of transparent oxide semiconductor CuAlO_2
by flow method

Takafumi UENO, Toshiyuki SATO and Toshihiko Hiaki

Al(NO₃)₃そしてNaOH水溶液(溶解度調整剤)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)内で混合後、ポンプ3により別ライン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)を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で反応を開始させた。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24 h以上乾燥させた。実験は反応温度420, 430 °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/L(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0.01~0.04 mol/Lおよび0.05 mol/Lになるように調整した。また、各溶液の混合は、MP1では流路内径1.3 mm, MP2では1.3および1.7 mmのマイクロミキサをそれぞれ用いた。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

CuAlO₂を得るためには、Al₂O₃の生成が不可欠であることから、Al₂O₃の合成条件³⁾を参考に反応温度および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に反応温度420 °Cおよび430 °Cにおける生成物のXRDパターンを示す。本条件において目的生成物であるCuAlO₂の生成をいずれの条件において確認したが、生成相はCuO, Cu₂OまたはAlOOHとの混相であった。以上より、NaOH濃度を高く設定するとCu₂O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CuAlO₂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/L程度に設定することでCu₂OおよびAl₂O₃の溶解度をより同程度にできることがわかった。

次に、CuAlO₂合成において安定相生成領域の決定には、結晶化反応を高速で進行させる必要があり、原料溶液の急速昇温や原料金属塩水溶液と超臨界水を混合する反応開始点の混合効率の向上を目指すことが最適であると考えられる。そこで、マイクロミキサの流路形状および内径を操作因子として実験を行った。図3に、反応温度420 °Cおよび430 °Cにおける、流路内径1.3および1.7 mmのマイクロミキサを用いた場合の生成物のXRDパターンを示す。結果よ

り、生成物は図2と同様な結果を示した。また、流路内径が小さく、混合部におけるRe数が高い場合の方が、目的生成物であるCuAlO₂のピーク強度が強くなる傾向を示した。以上の結果より、流路内径を小さくすることで、混合効率が向上しCuAlO₂の生成が期待できることがわかった。

今後は、流路閉塞を回避しつつ高Re数を維持できる流路を持つマイクロミキサの使用のみならず、滞在時間等を操作因子として検討を進めていく。

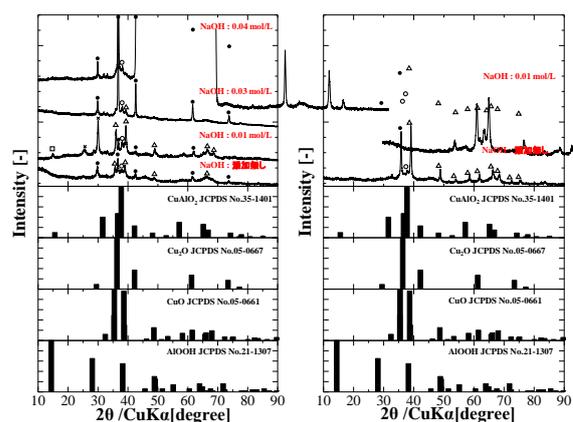


図2 反応温度420および430 °Cにおける生成物のXRDパターン
(○: CuAlO₂, ●: Cu₂O, △: CuO, □: AlOOH)

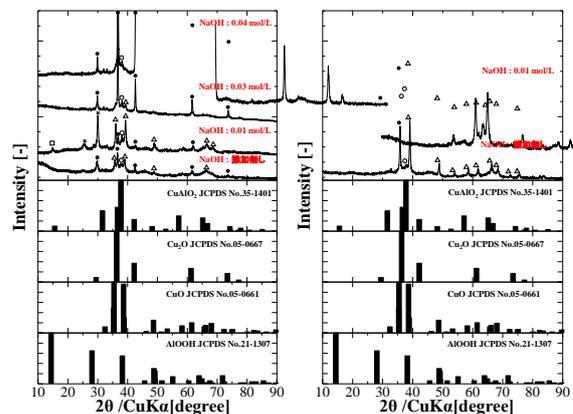


図3 1.3および1.7 mm のマイクロミキサを用いた場合の生成物のXRDパターン
(○: CuAlO₂, ●: Cu₂O, △: CuO, □: AlOOH)

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.