

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2017

微粒子合成化学・講義

<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/mura/kogi/>

E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

単分散粒子

成長は基本的に、単純な、溶質の直接析出によるもの

凝集機構による成長は極めて稀

⇒ わずかにマグネタイト Fe_3O_4 粒子生成のみ

単分散粒子以外の材料では、凝集機構による成長が一般的であり、混同してはならない

粒子生成は速度論

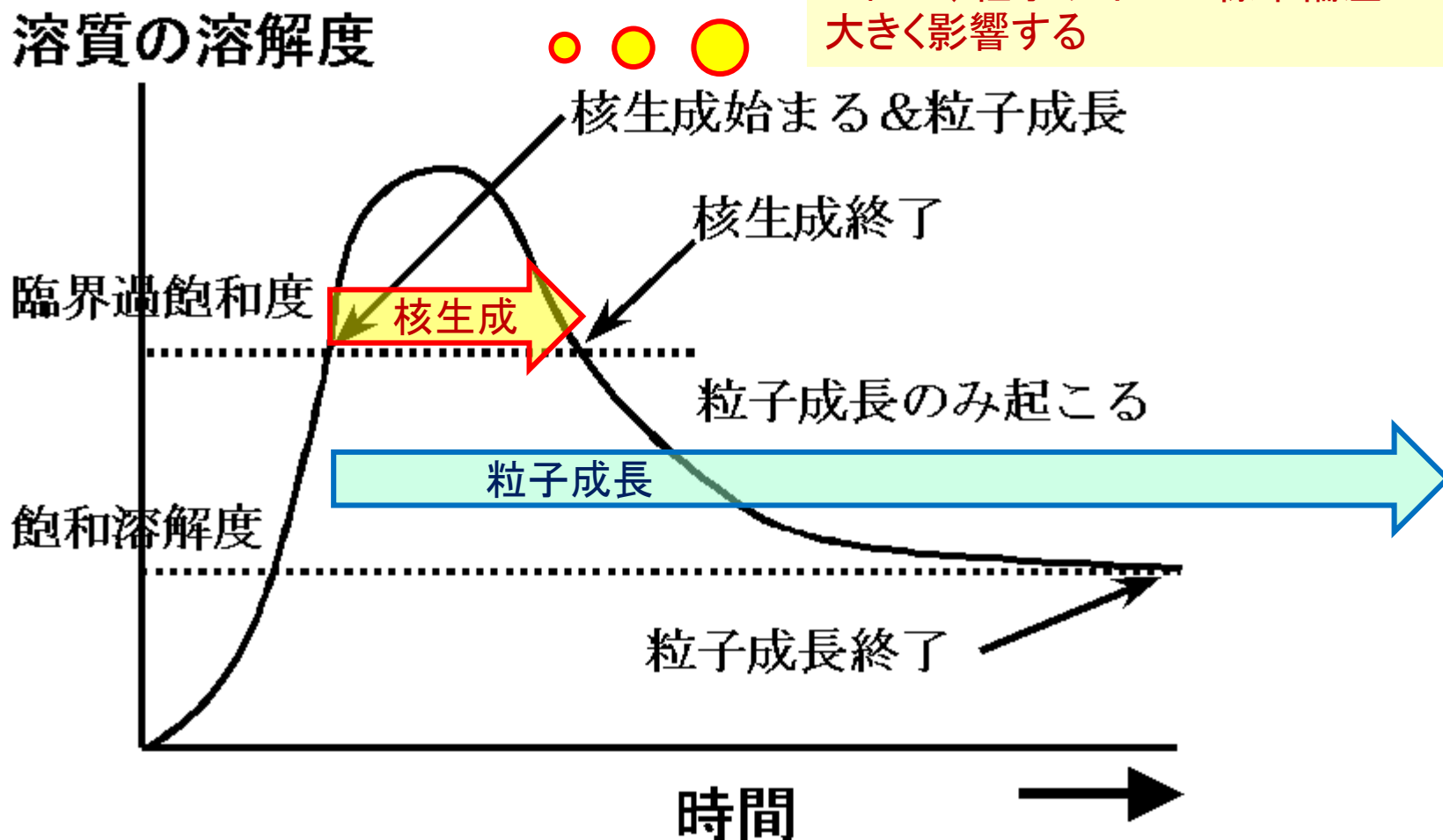
単分散粒子生成機構は、速度論をベースにする
平衡的に生成する組成、構造の材料が、速度論制御
で生成する

制御されるのは固相析出の際の、核生成と成長の過程を経る

これを、LaMerモデルで描くことができる

LaMerモデル

核生成期の最初に析出した核は、後半で析出した核に比較して、大きく成長する。
これが、粒子サイズの標準偏差に大きく影響する



「核生成と粒子成長の分離」

それぞれの時間の差を大きくすることで、見かけ上、分離できる。

過飽和状態

氷の過冷却現象を想像するとよい

水の温度を下げて行っても、 0°C では氷はできない

過冷却されて、はじめて、核生成が始まる

核生成が起こると、凝集的な成長が起こり、一気に氷が生成する

単分散粒子合成ではこれを避けねばならない

核生成

幼核 (embryo) $\Rightarrow$ 不安定核 $\Rightarrow$ 安定核

3つは、不確定性的に発生し、幼核、不安定核はすぐに再溶解する

一定の時間後、安定核が生成し、その後、粒子成長段階に入る

Gibbs-Thomson 効果

溶解度の粒径依存性に対する Gibbs-Thomson 効果は次の式で表される

$$\ln(C_r/C_\infty) = 2\gamma V_M / (rRT)$$

ここで C_r は半径 r の粒子に対する平衡溶質濃度, C_∞ は無限平面に対する平衡溶質濃度 (溶解度), γ は表面自由エネルギー (正確にはこの固体/液体界面における界面自由エネルギー), V_M はモル体積 (物質 1 mol の示す体積, すなわちモル質量/比重), r は粒子半径, R は気体定数, T は温度

大雑把には1 μ m以下程度の微粒子系に Gibbs-Thomson 効果は表れることがわかる. なお, 1 nm では極端に大きな値になるが, そもそもこの大きさでは巨視的な熱力学をそのまま適用すること自体に問題がある.

安定核の大きさ

核生成

幼核(embryo)生成 → 不安定核

安定核生成 【不確定性原理的】

安定核サイズは、溶解度に依存

溶解度が大きい材料の安定核サイズは大きくなる

溶解度が小さいと、サイズは小さくなる

→ この場合、成長できないことが多い

安定核の大きさ

核生成

水溶液系(加水分解)酸化物生成の場合

一般に酸化物の溶解度は大きい

⇒ 安定核は大きくなる ⇒ 1~10 nm

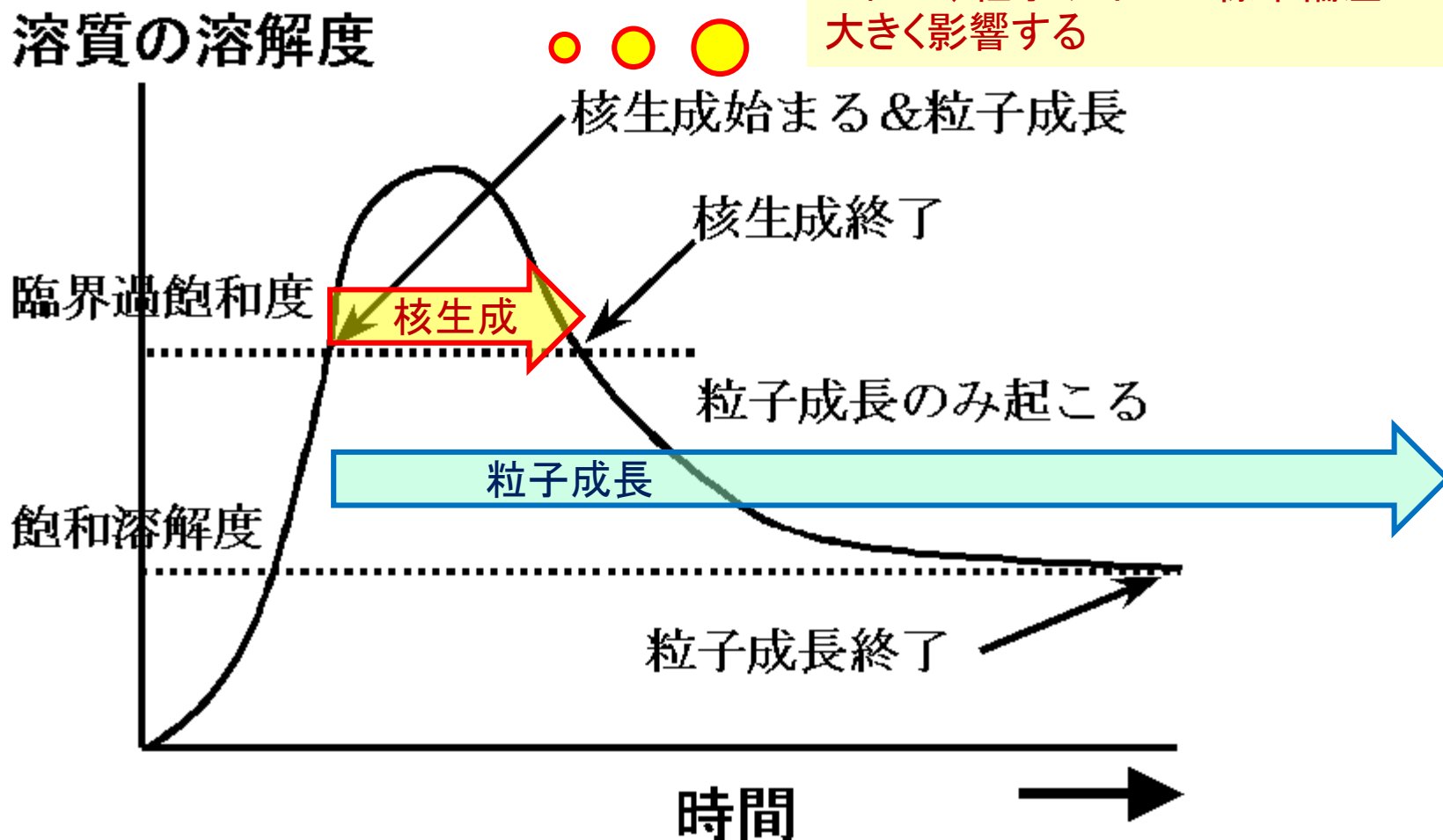
水溶液系の金属粒子生成の場合

一般に金属の溶解は非常に低い

⇒ 安定核は非常に小さくなる ⇒ 0.1~1 nm

LaMerモデル

核生成期の最初に析出した核は、後半で析出した核に比較して、大きく成長する。
これが、粒子サイズの標準偏差に大きく影響する



「核生成と粒子成長の分離」

それぞれの時間の差を大きくすることで、見かけ上、分離できる。

核生成と成長の分離

過飽和度の制御

- 希薄系あるいはリザーバーの存在
- 均一核生成に必要な過飽和度は通常不均一核生成に比べて大きい

核生成期間の制御

- 核生成期を成長期に比べて格段に短くするなど

均一核生成

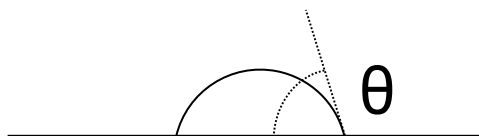
溶液中に n モルの溶質が析出し半径 r の結晶相(固相)が生成したとき(均一核生成)の自由エネルギー変化 $\Delta G(n)$ は

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - n\Delta\mu$$

γ は液固界面エネルギー、 $\Delta\mu$ は1 molあたりの自由エネルギー、 $\Delta\mu$ は過飽和度の関数であり過飽和度が大きくなると $\Delta\mu$ はも大きくなる。析出する結晶相を球形とすれば、結晶相のモル体積を v として次のように書ける。

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - (4\pi r^3 \Delta\mu)/3v$$

不均一核生成



溶質と平面の濡れ角を θ 、曲率半径を r とすれば、析出に伴うエネルギー変化 $\Delta G'(r)$

$$\Delta G'(r) = \left\{ 4\pi r^2 \gamma - (4\pi r^3 \Delta\mu)/3v \right\} \times f(\theta)$$

$$f(\theta) = \left\{ (1 - \cos \theta)(2 - \cos \theta - \cos^2 \theta) \right\} / 4$$

$$\therefore 0 \leq f(\theta) \leq 1$$

r で微分して0に等しいとし、 $\Delta G(r)$ が極大をとる r の値を臨界半径(臨界曲率半径)といい r^* で表す。

$$r^* = 2\gamma\nu/\Delta\mu$$

別の言い方では、安定核のサイズ。

臨界曲率半径が r^* であるならば、その時の析出核の体積は、それぞれ

均一核生成 $(4\pi/3) \times (r^*)^3$

不均一核生成 $(4\pi/3) \times (r^*)^3 \times f(\theta)$

となり、常に不均一核の方が体積は小さい

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度 J は

$$J_{\text{homo}} = N_A \exp(-\Delta G(r^*)/RT)$$

$$J_{\text{hetero}} = N_C \exp(-\Delta G'(r^*)/RT)$$

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度の比は

$$N_A \cong N_C$$

$$\therefore J_{\text{homo}}/J_{\text{hetero}} = \exp[-\Delta G(r^*)\{1 - f(\theta)\}]/RT$$

となり、常に1より小さい。すなわち、不均一核生成の方が速度論的にも有利なのである。

三次元核と二次元核

- 均一核生成と不均一核生成を接触角で整理する方法と、もう一つ、前者を三次元核、後者を二次元核で整理する方法がある
- 定性的には、二次元核の方がコンデンセーションによるエネルギー変化が小さい(三次元でないだけ)ので、安定核のサイズが小さくなり、エネルギー的に有利とされる

凝集防止

溶液条件制御

- pHや溶媒の選択など
 - 豆腐、温泉 など

希薄系

- 塩濃度を低くして電気二重層による静電的反発力で凝集防止
 - 海地獄やビール、日本酒など

保護コロイド

- 粒子表面に吸着させて凝集を防止
 - 牛乳、墨、豆腐 など、たくさんの例あり

粒子固定

- ゲル網などに固定化してブラウン運動を抑制
 - 豆腐、バター など

モノマーの留保

リザーバーの存在

- 酸化物粒子： 酸化物のOは水がリザーバー。故に金属イオンの方を制御する
- 金属： 金属状態は溶解度が非常に低いので成長させるための工夫が必要

外部からの添加

- ハロゲン化銀のようにダブルジェット法などを利用する

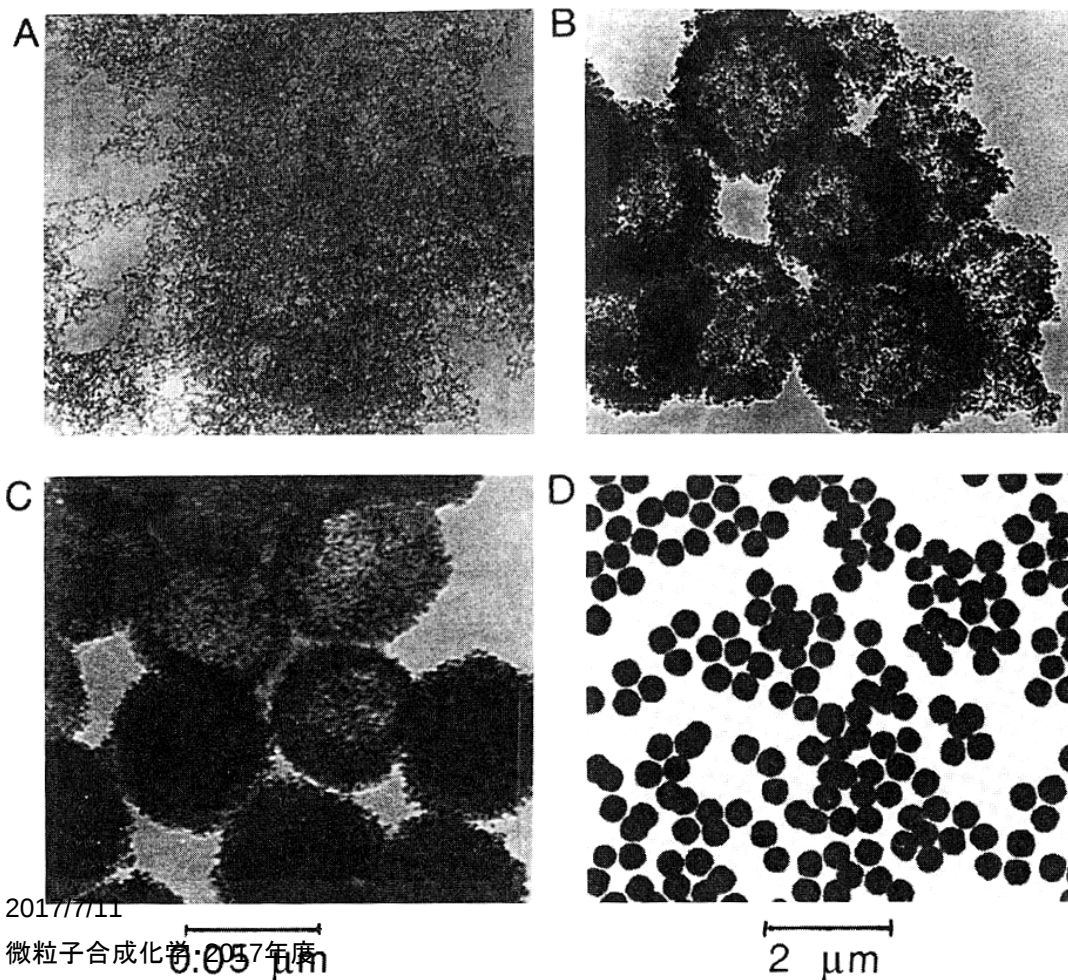
単分散粒子成長機構

単分散粒子はごく一部の例外(磁性粒子)をのぞけば、すべての粒子は、凝集機構ではなく、単純な溶質の析出機構で成長している。

一次粒子の凝集では説明できない物理化学的現象が多い。

ただし、単分散粒子以外の物質の多くは凝集機構である。

CeO₂粒子生成が発端



$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l Ce(SO}_4)_2$
 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$
 90°C

Aは数時間後、B,Cと経過している。
Bでは一次粒子が集まって凝集体を形成しているように見える。

TEM(透過型電子顕微鏡)

黒こげの魚を見て、生きて泳いでいる姿を想像する

これがTEMの限界

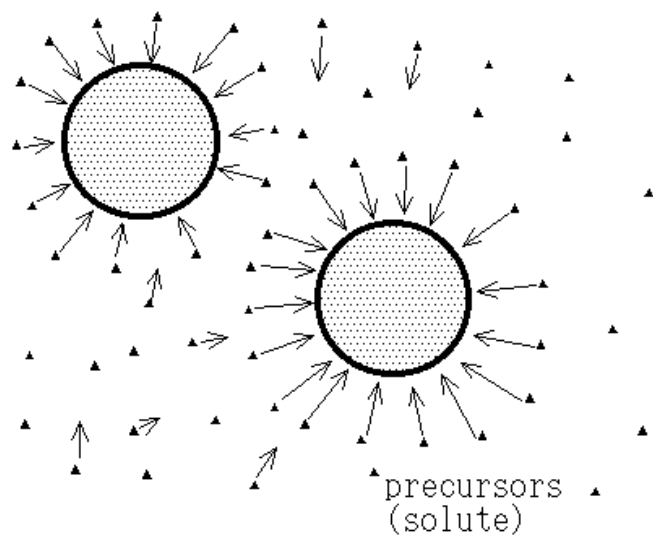
含水酸化物等変化しやすい材料は、TEM中に置くだけで変化する

さらに、強い電子線を浴びて、組成も大きく変化する

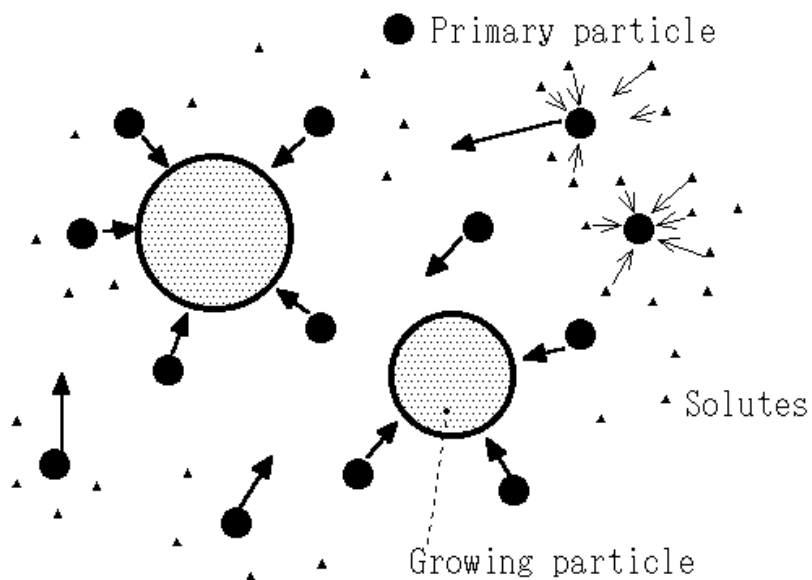
電子顕微鏡を生成機構に使用する場合には厳に気を付けたい

凝集機構との比較

溶質析出によるLaMer機構



凝集機構

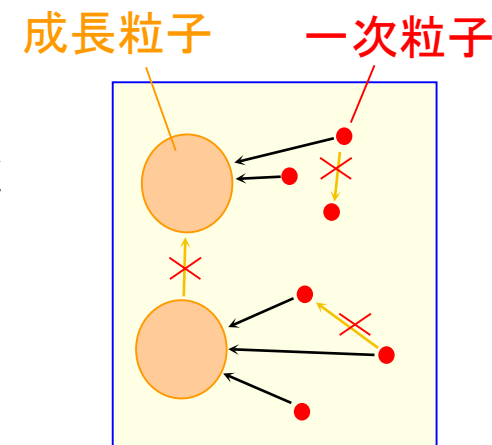


凝集機構の問題点

1. 成長する粒子に選択的に凝集？

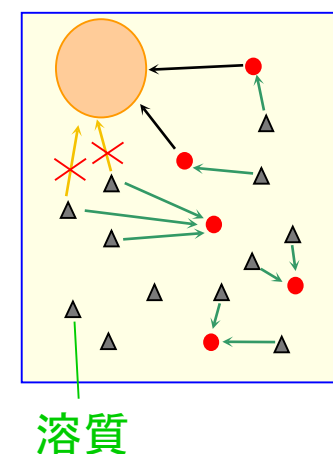
一次粒子同士、成長する粒子同士の凝集はなぜないのか？

(これらの凝集が起これると、単分散粒子は得られない)



2. 一次粒子の生成は溶質の析出では？

一次粒子や核が生成する機構は、溶質の析出であり、成長中一次粒子も生成しているとする、その間は、一次粒子の生成が溶質の析出、粒子成長は凝集で、と機構が分かれて併発しているということになる。



希薄系ヘマタイト生成

合成条件

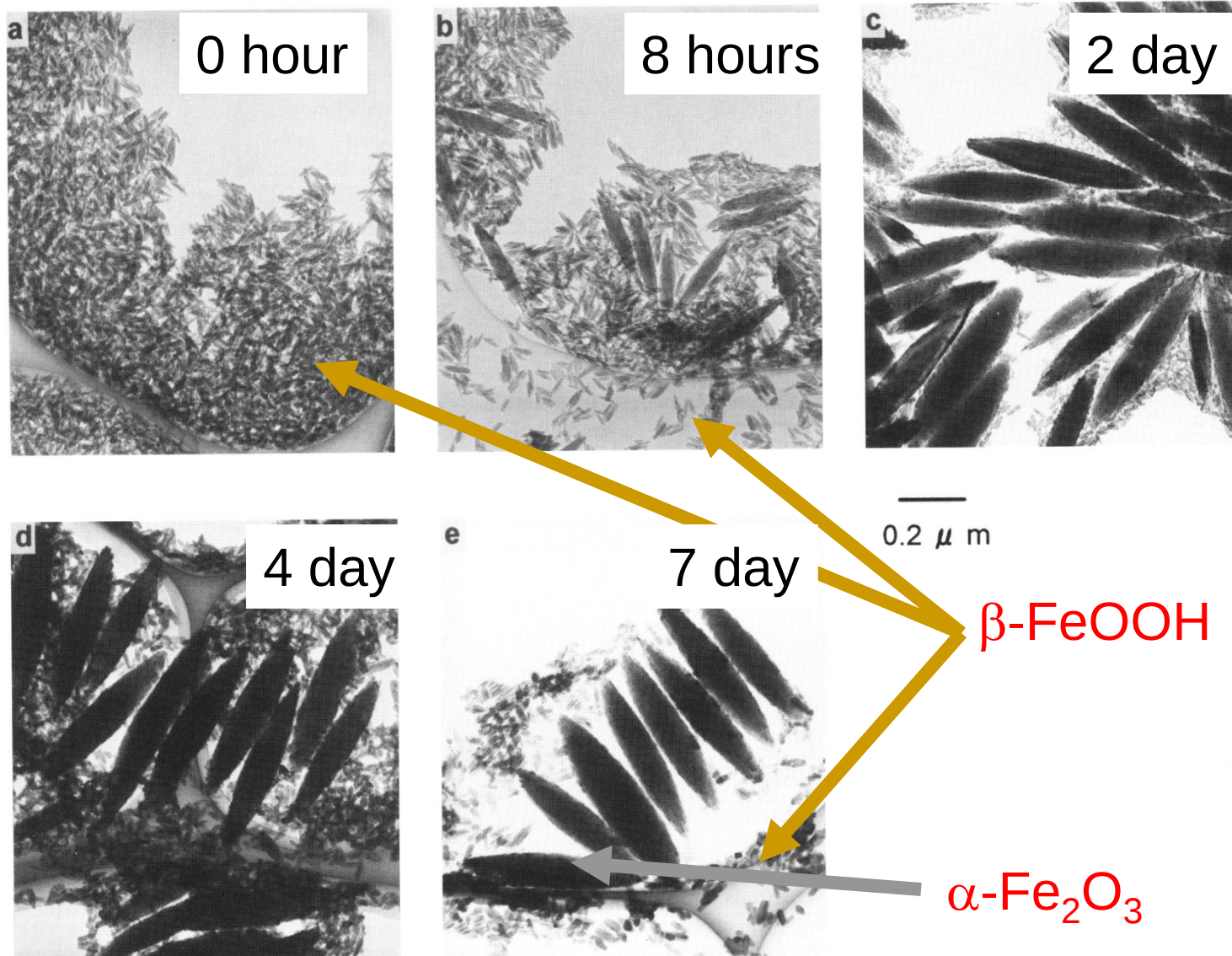
$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3$ and $4.5 \times 10^{-4} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ at 100°C

凝集機構の成長モデルを支持する論文多い

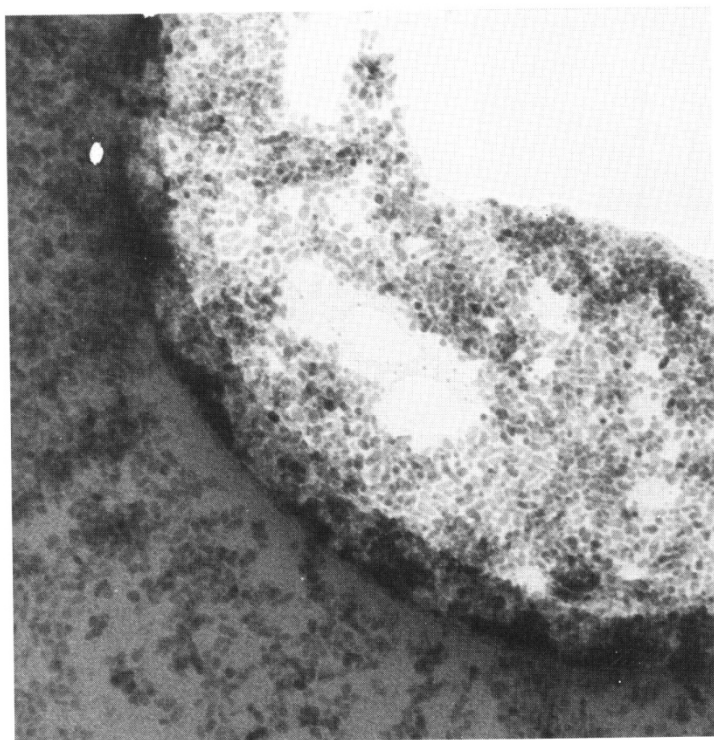
M. Ocana, M. Morales, and C.J. Serna: J. Colloid Interface Sci. 171 (1995) 85.

M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente, C.J. Serna: Adv. Mater. 7 (1995) 212.

生成プロセス



種添加による成長機構の解明



0.1 μm

種添加

- 凝集機構なら全体の反応速度は変化しない。
- なぜなら凝集機構では平衡関係にある一次粒子が粒子成長速度を担っている。
- 溶質の直接析出なら、種添加で全体の表面積が大きくなるので速度は速くなる。
- 添加する種の数に粒子数は依存する。

種添加結果

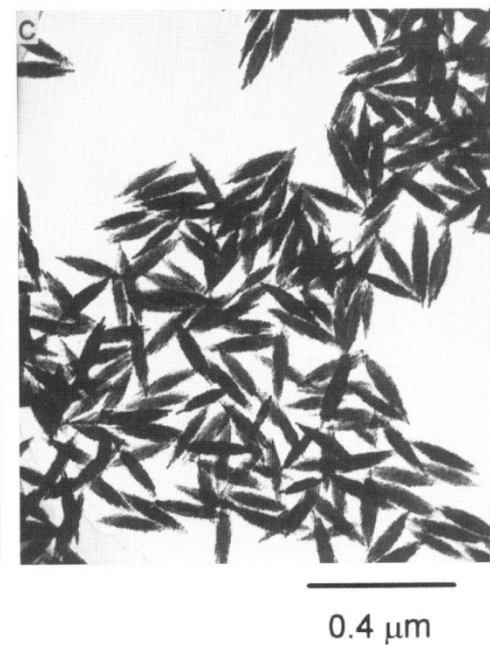
Run 1 種なし



Run2 種量・少



Run3 種量・多



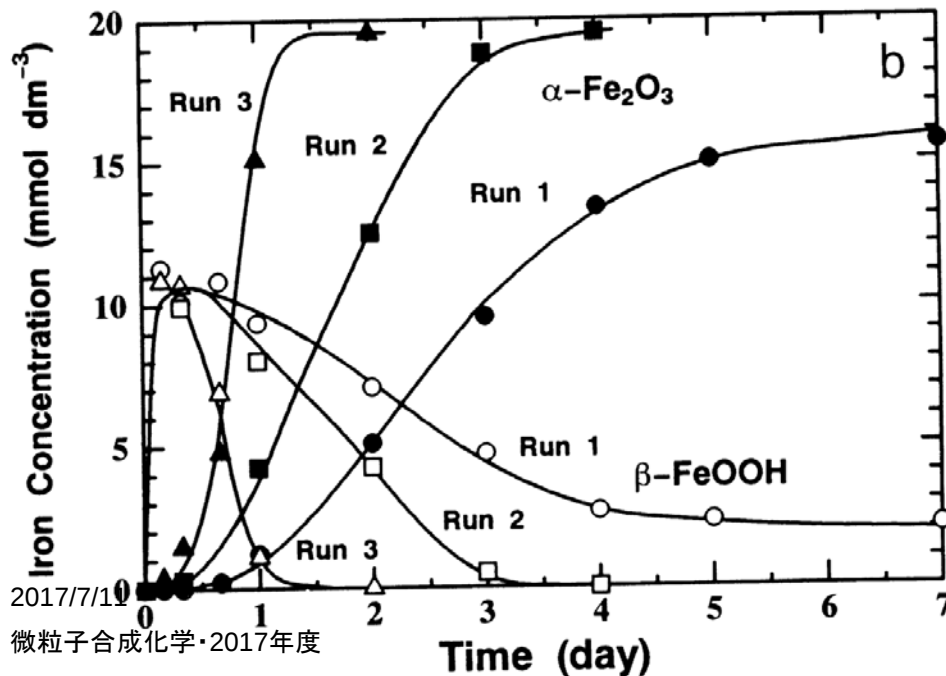
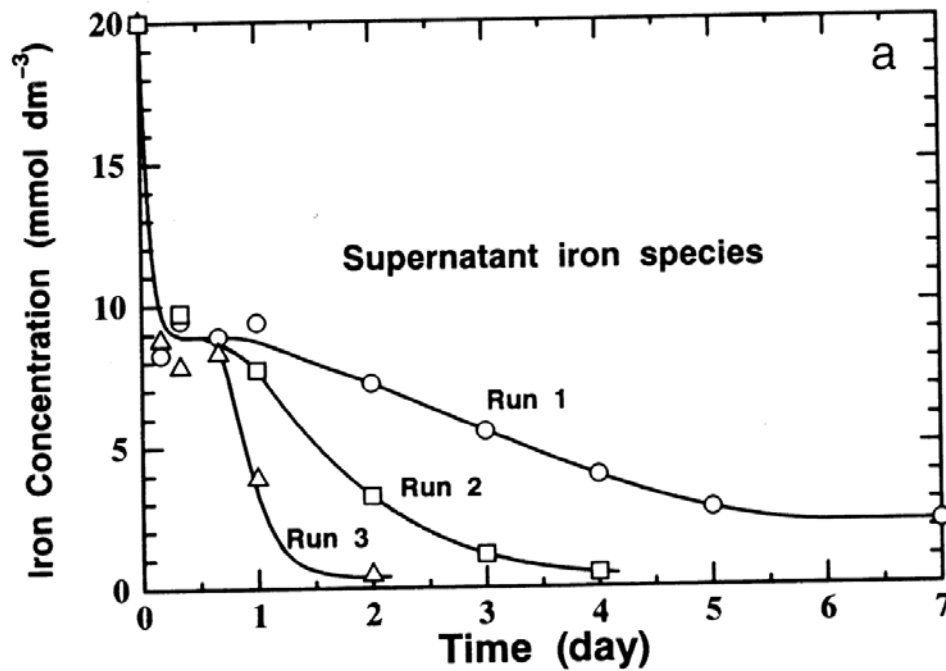
生成速度への効果

種添加量が増すに従い、見かけの生成速度は増大

↓
従って、凝集機構の可能性はない。

加えて、生成物が単結晶であること、生成経路で一次粒子が観察されないこと、などが決めてとなった。

粒子成長＝溶質の直接析出
≠凝集機構



従来、凝集機構といわれた 粒子生成系

CuO粒子合成系は、電子顕微鏡観察の結果から、凝集機構といわれたが、それは違うことが証明されている。

では、Stober法シリカ粒子はどうか。

現在、学会では熱い議論が進んでいる。

粒子の形態

平衡形と成長形

- 平衡論的制御と、速度論的制御

ほとんどの場合は成長形

一部、鉱物などで平衡形が見られる

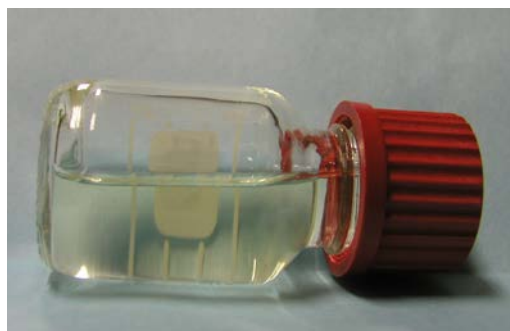
成長形は各面の法線方向への成長速度の差によって生まれる

したがって、成長速度に差をつければ粒子の形態を制御できる。

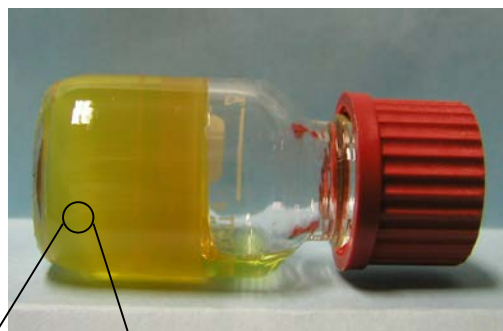
Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO_2 Particles

Gel-Sol Method: Particle Preparation Technique by using Metal Hydroxide Gels

Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO_2 Particles



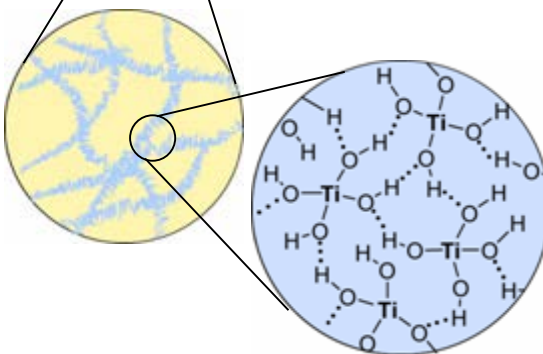
100
°C
24 h



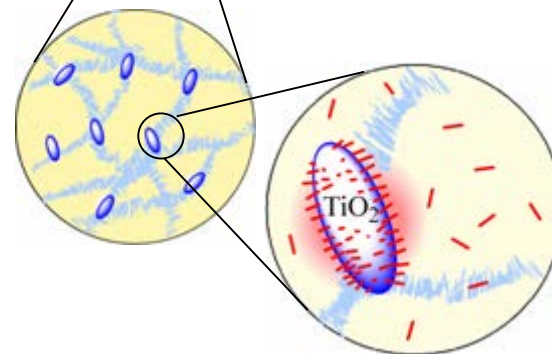
140 °C



- $\text{Ti}(\text{OPr})_4$
- Stabilizer $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)$
- **Shape Controller**
(Amine, Amino Acid)
- pH Controller

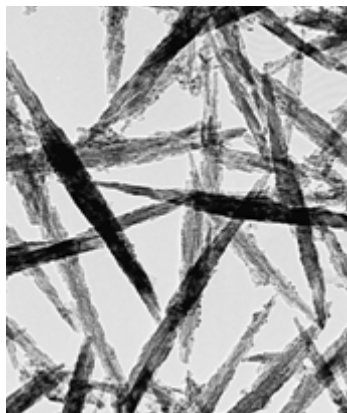


Gel Formation by H-Bonding
Network of $\text{Ti}(\text{OH})_4$

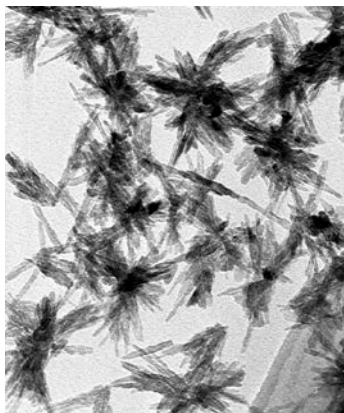


Sol Formation by
Crystal Growth

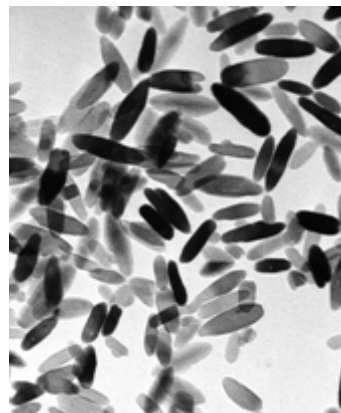
Anisotropic TiO₂ Particles Obtained by the “Gel-Sol” Method



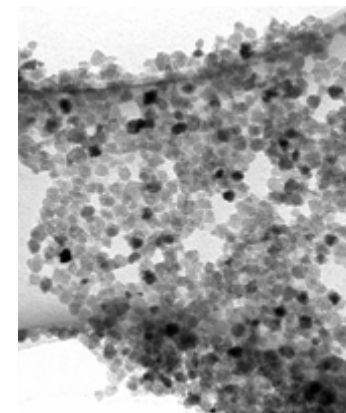
Ethylenediamine
Init pH: 10.5



Ethylenediamine
Init pH: 10.5, Seeds



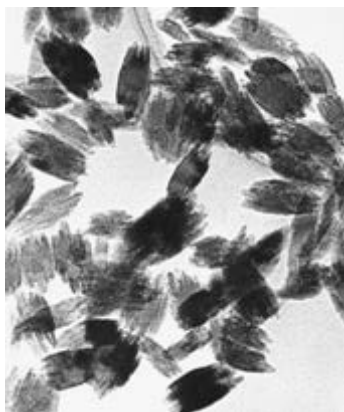
Succinic Acid
Init pH: 10.5



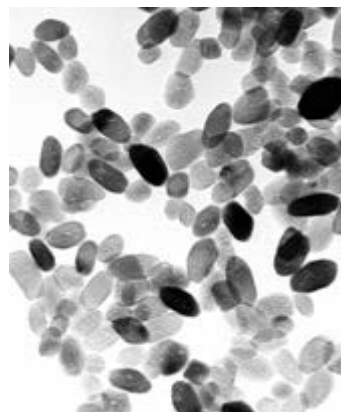
Gluconic Acid
Init pH: 9.5



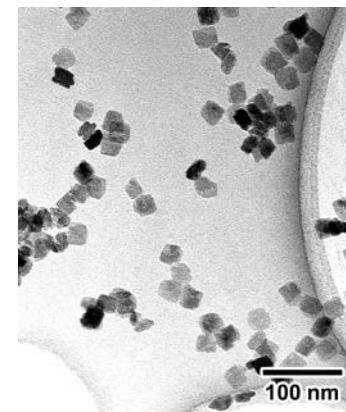
Glutamic Acid
Init pH: 10.5



Oleic Acid
Init pH: 11.5

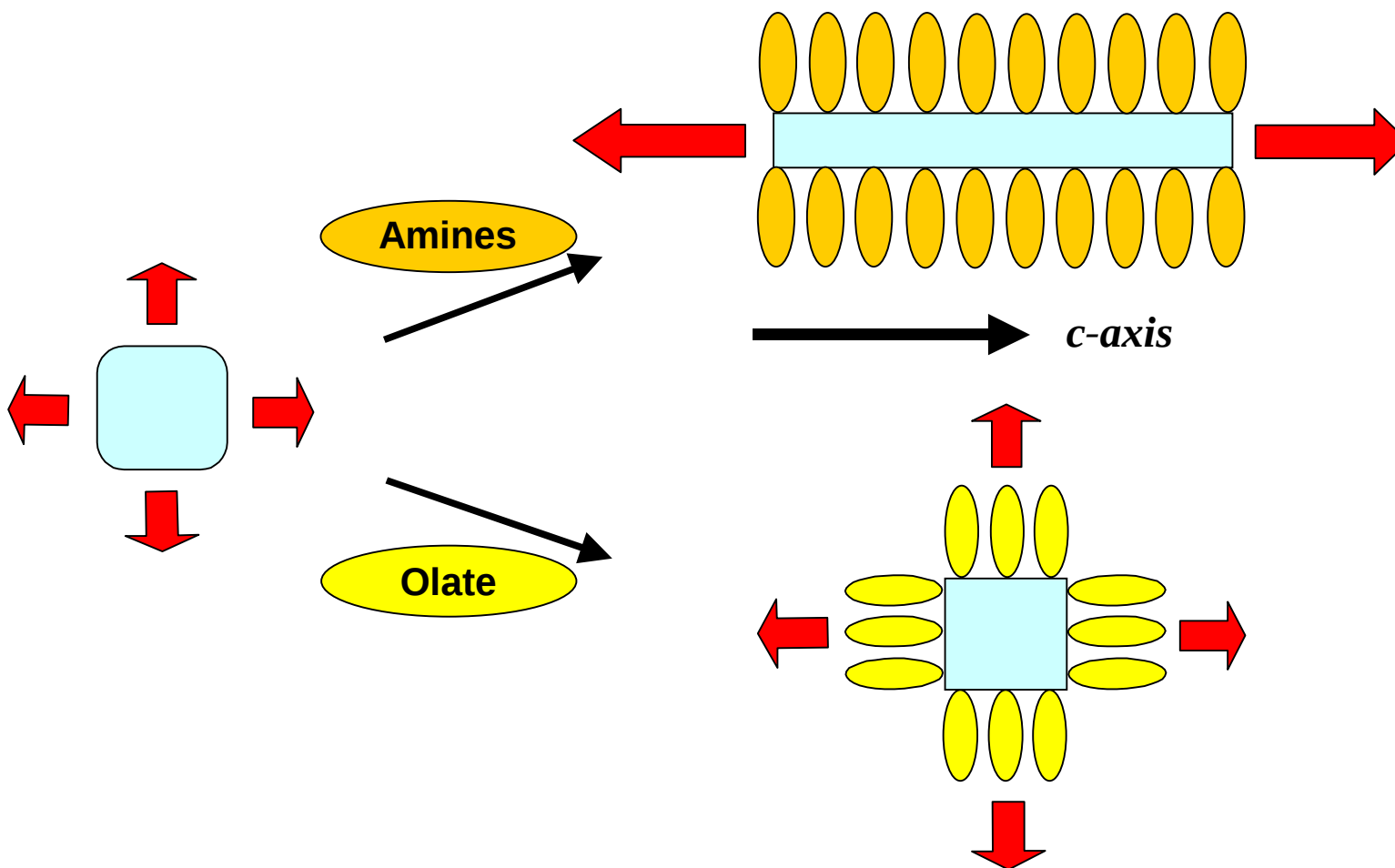


none
Init pH: 10.5



Oleic Acid
Init pH: 9.9

Shape Control by Amines and Oleate



Organic Amines → Adsorb on TiO₂ Surfaces

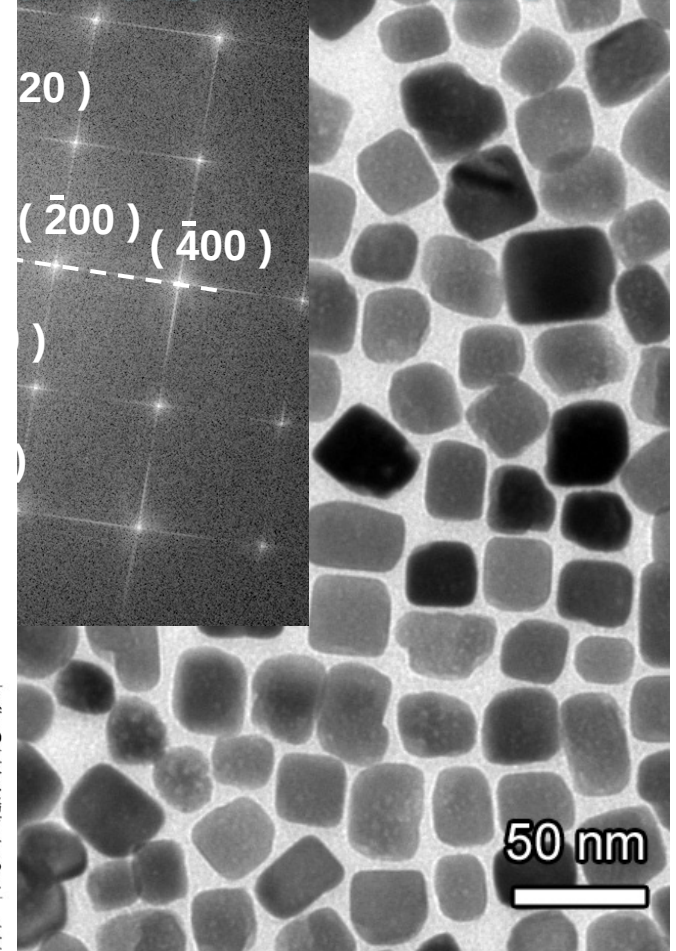
→ Utilization for Organic-Inorganic Hybridization

ITO (スズドーパ酸化インジウム)

2017/7/11

スマホやタブレットPC, 次世代太陽電池に
必要な材料

研で開発したITO粒子



薄型テレビ画面の材料「ITO」

安定微粒子合成に成功

東北大希少金属節約可能に

東北大多元物質科学研究所の村松淳司教授（工業物理化学）のグループはDOWAエレクトロニクス（東京）と共同で、液晶ディスプレイなどの透明導電膜に利用されるインジウム・スズ酸化物（ITO）の安定した微粒子合成に成功した。生成手法は希少金属のインジウム使用量も抑えられ、効率的な塗布成膜法への応用が期待される。

ITOは、液晶やプラズマなど電子ディスプレイの透明導電膜の材料として広く普及。透明導電膜のほとんどのITOは、電子スパッタリング法は導電性に優れた薄い膜ができる一方、基板以外にもITOが付着するなどの難点があり、省インジウム成膜法としてITO微粒子の塗料を使う塗布法が注目されている。従来の塗布法では、十ナノメートルは十億分の二

以下の粒子を使用するところから分散剤が必要となり、塗料の質低下による塗りムラや導電性の維持が課題となっていた。

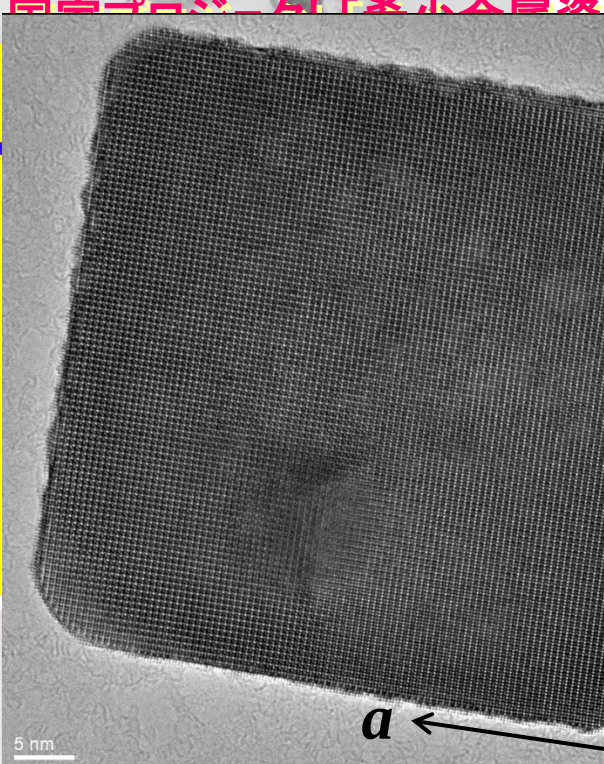
グループは、多元研が開発した単分散粒子合成法「ゲルソール法」を用いて、五十～百ナノメートルITO微粒子の合成を実現した。

粒子のサイズ、形態、構造がそろっているため扱いやすく、水やアルコールなど溶媒への分散性が高いのが特長。基板に薄く均一に塗布できる上、ノズルから塗料を飛ばすインクジェットでも目詰まりしないとい

粒子の表面電位を制御することで導電性も確保し、生成過程ではインジウム含有率を減らすことも可能だとい

中国などからの輸入に依存しているインジウムは、薄型テレビの大型化に伴い需要が急増。将来的には供給不足も懸念さ

れ、消費量の低減や物質の開発が急務とされている。村松教授は「小規模の無駄な実験室規模で、生

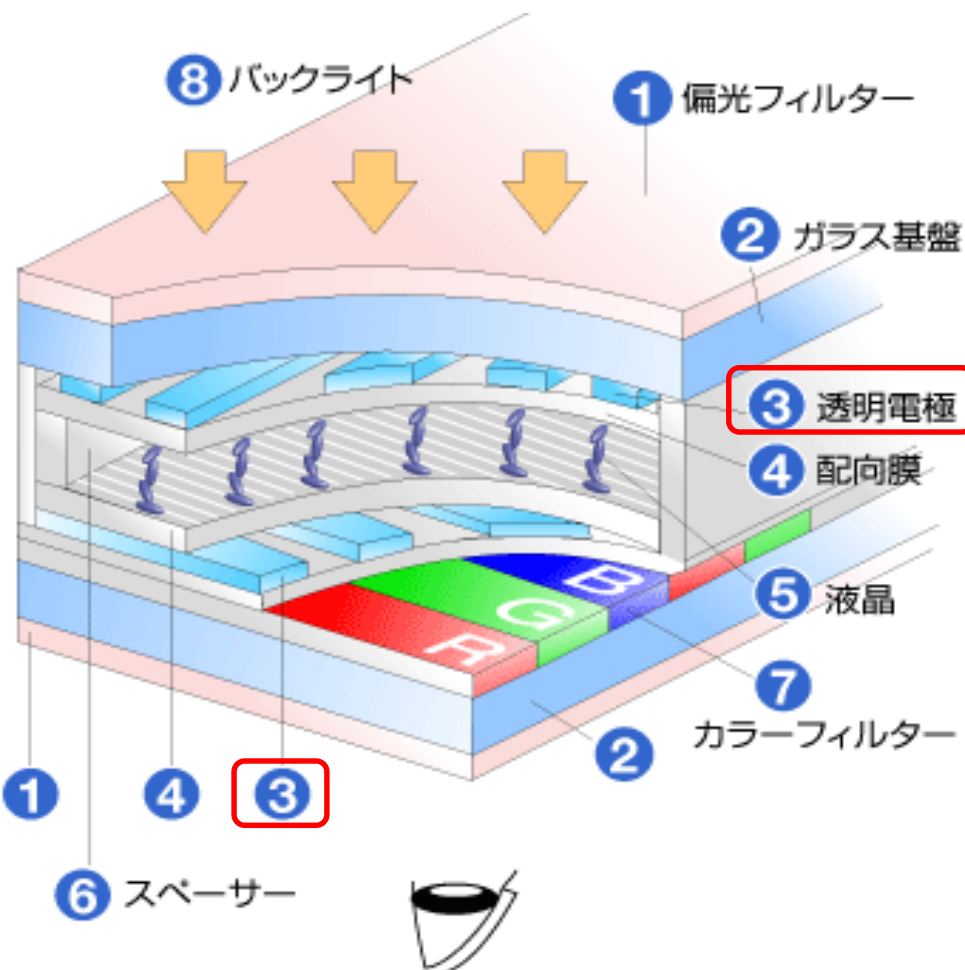


2017/7/11

微粒子合成化学 2017年度

スーパー用ITOナノインク

液晶ディスプレイと透明導電膜



1) 偏光フィルター

出入りする光をコントロールする。

2) ガラス基盤

電極部からの電気がほかの部分に漏れないようにする。

3) 透明電極 透明導電膜

液晶ディスプレイを駆動するための電極。表示の妨げにならないよう透明度の高い材料を使う。

4) 配向膜

液晶の分子を一定方向に並べるための膜。

6) スペース

液晶物質をはさむ2枚のガラス基板に、均一なスペースを確保する。

7) カラーフィルター

RGBのそれぞれのフィルターをかけ、色を表示する。

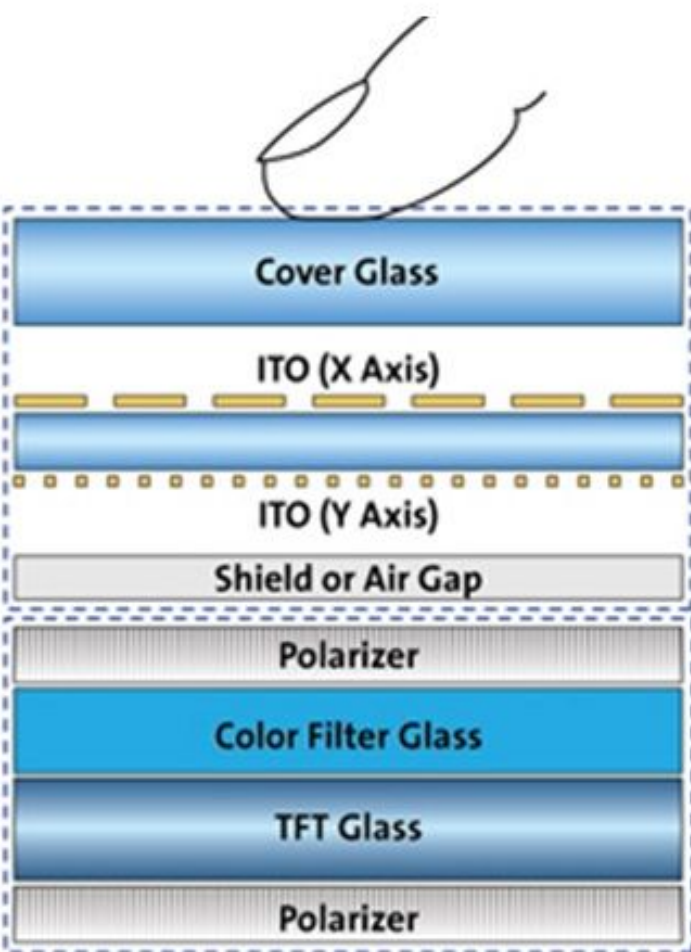
8) バックライト

ディスプレイの背後から光を当て、画面を明るくする。

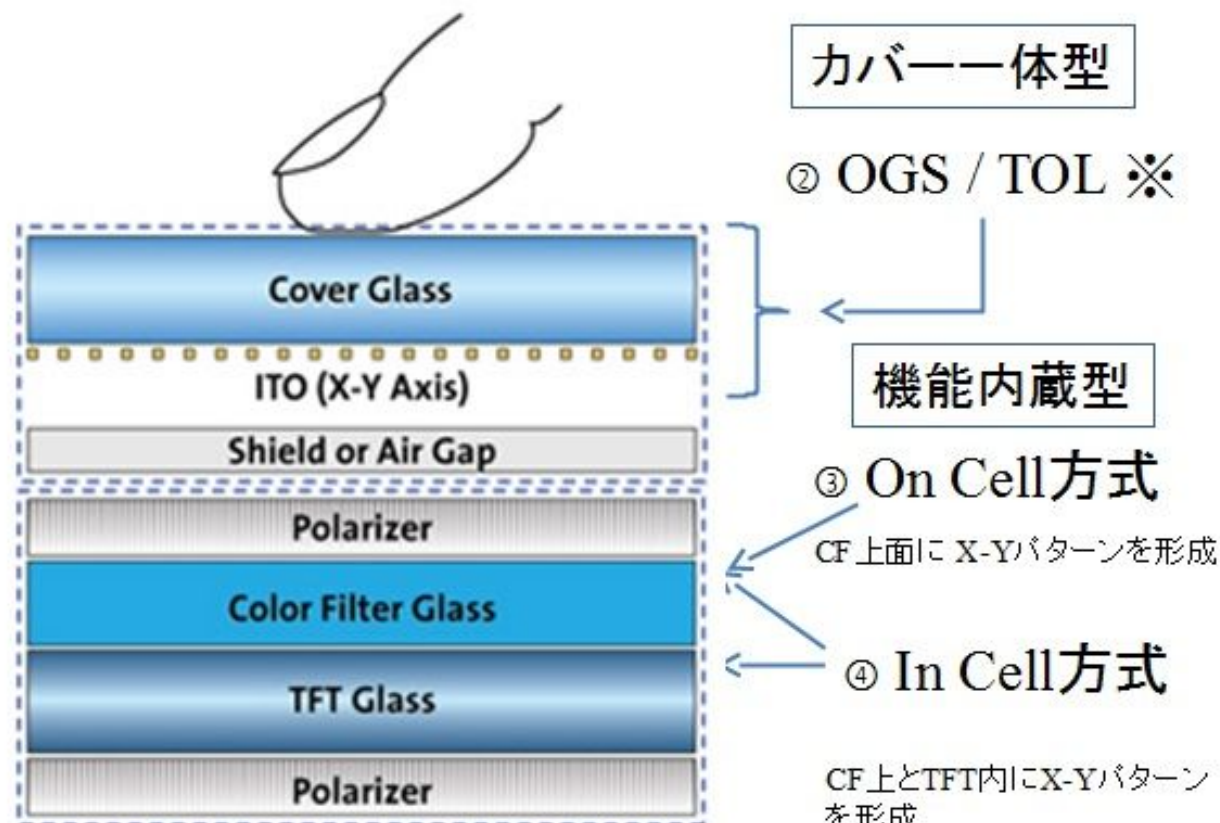
モノクロ表示の液晶ディスプレイでは、これの代わりに「反射板」を使い、自然光で見えるようにしてあるものもある。

タッチパネルの構造バリエーション

スマートフォンの導電性



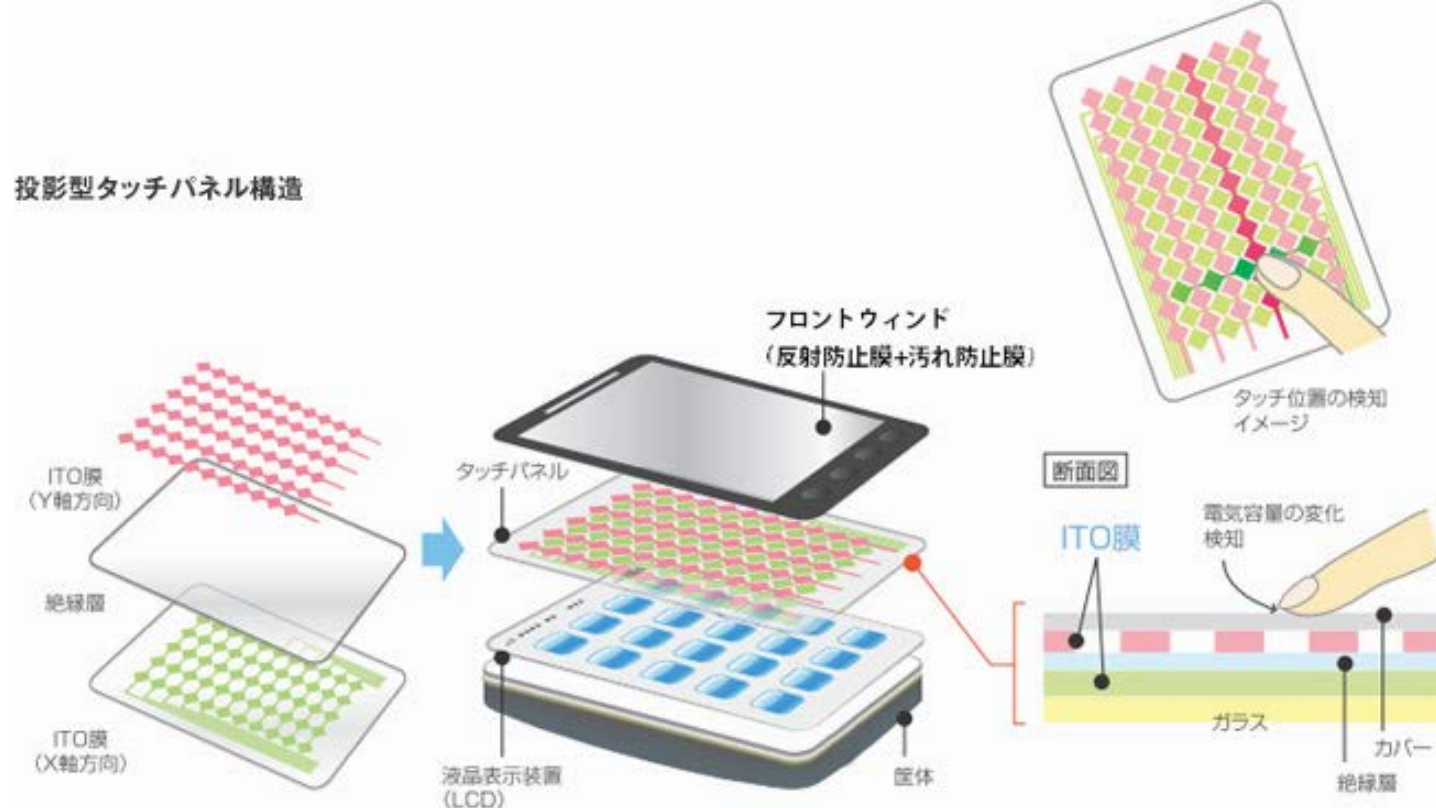
一般的方式



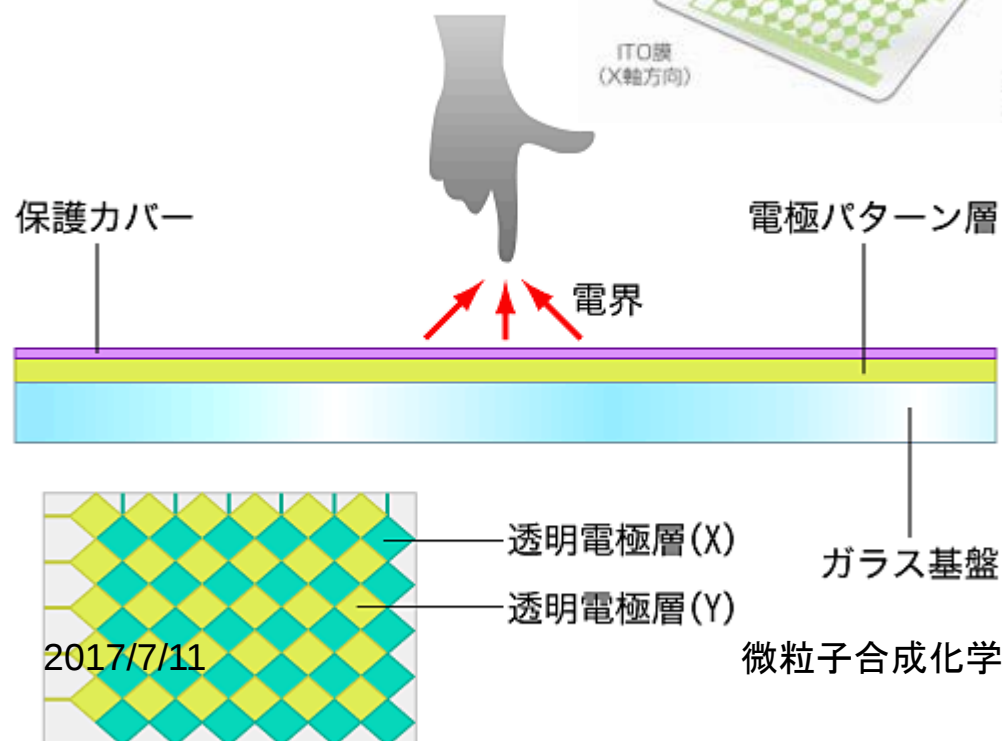
カバーー一体型

タッチパネル機能内蔵型

投影型タッチパネル構造



投影型静電容量方式



2017/7/11

液晶セルの製造プロセス

液晶セルの製造工場

透明電極の形成

透明導電膜をガラス基盤に蒸着し、
フォトリソグラフィによって電極のパターンを描く。

配向膜の形成

液晶分子を一定方向に並べるための細かい溝を作る。

表面処理

スペーサー・シール形成

貼り合わせ

上下のガラス基盤のミクロン単位のパターンをきっちり合わせる。

液晶注入

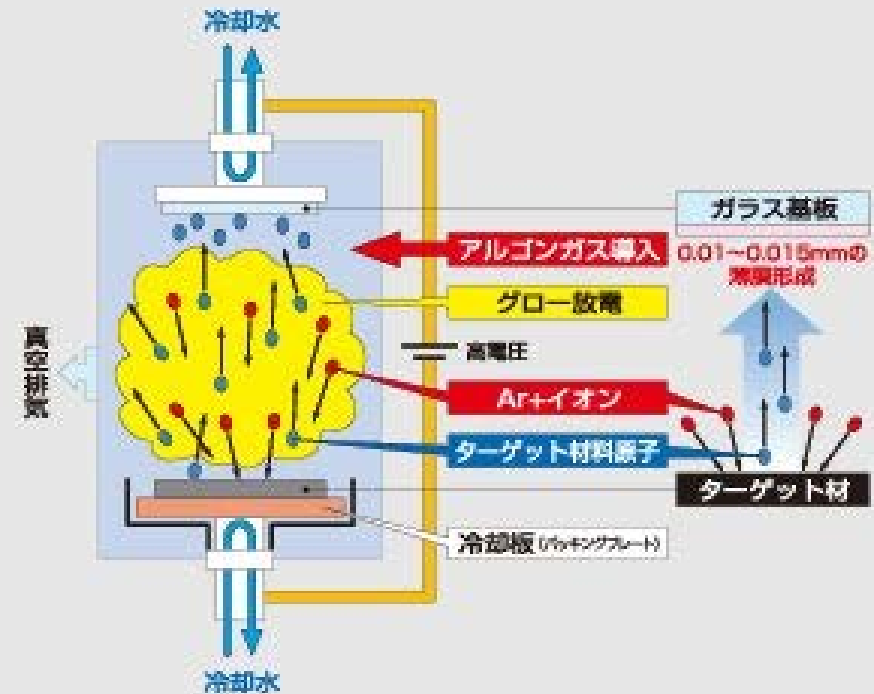
真空を利用して吸引。

封止

偏光フィルター貼付

スパッタリング＝物質蒸着法

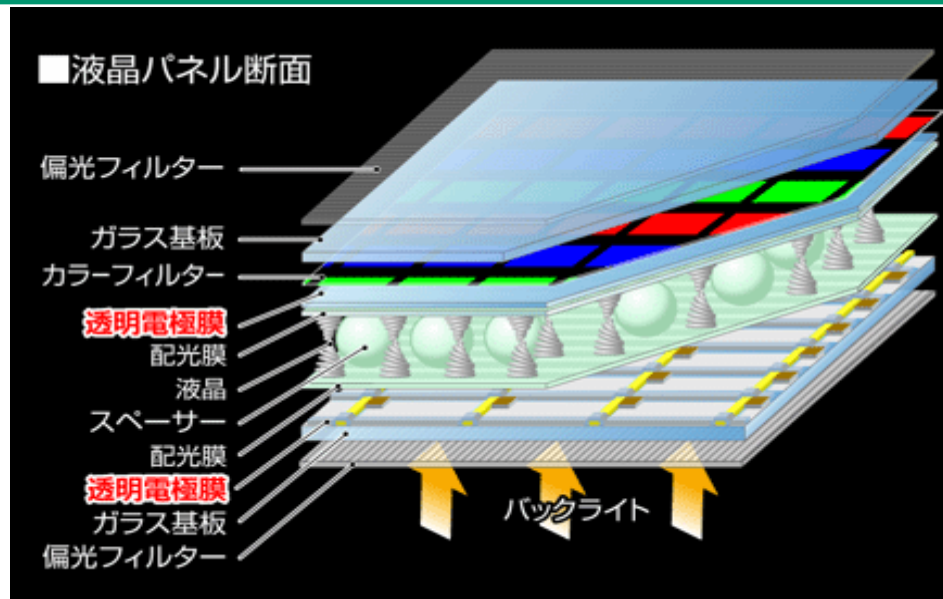
(PVD法:Physical Vapor Deposition)



各透明導電性薄膜の特性と特徴

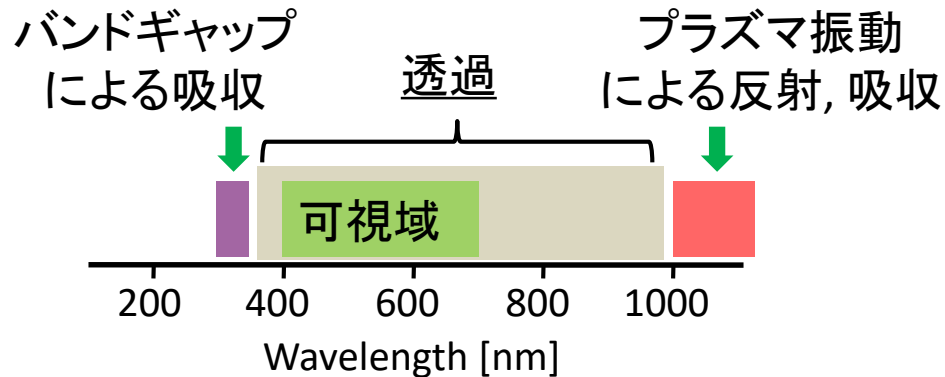
ターゲット	抵抗値	透過度	エッチング特性	耐アルカリ特性	コスト	実績 (FPD)
ITO	◎	○	○	◎	△	◎
IZO	◎	○	○	○	△	○
AZO	○	○	△	×	○	×
ATO	△	○	×	○	○	×

やはりITOが一番



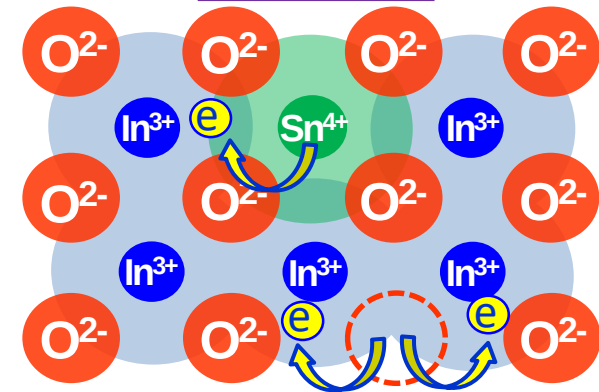
スズドーパ酸化インジウム (ITO) とは

透明性



バンドギャップ = 3.5~4.0 eV (310~350 nm)
 プラズマ振動の波長 = 1000 nm以上

導電性



Sn^{4+} のドーパ、酸素欠陥
 によるキャリアの生成

透明導電材料

... **ITO**、 SnO_2 、 ZnO 、AZO等

薄膜化

ITO

透明電極として
 利用

- ・ フラットパネルディスプレイ
- ・ タッチパネル
- ・ 太陽電池
- ・ 熱線反射ガラス

透明性

導電性

加工性

に最も優れる

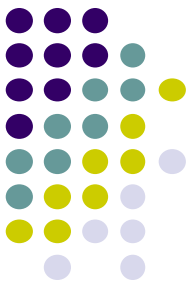
省インジウム

- 平成22 年度におけるインジウムの予想国内需要量： 18年の予想国内供給量の1.86 倍と想定
- インジウムの代替材料開発等に係る施策目標：消費量削減率50%
- 液晶モニタ等の大型化や新規用途開拓が予想以上に進展することもある想定
 - さらに厳しい供給不足に陥ることも予想

スパッタ法の問題点

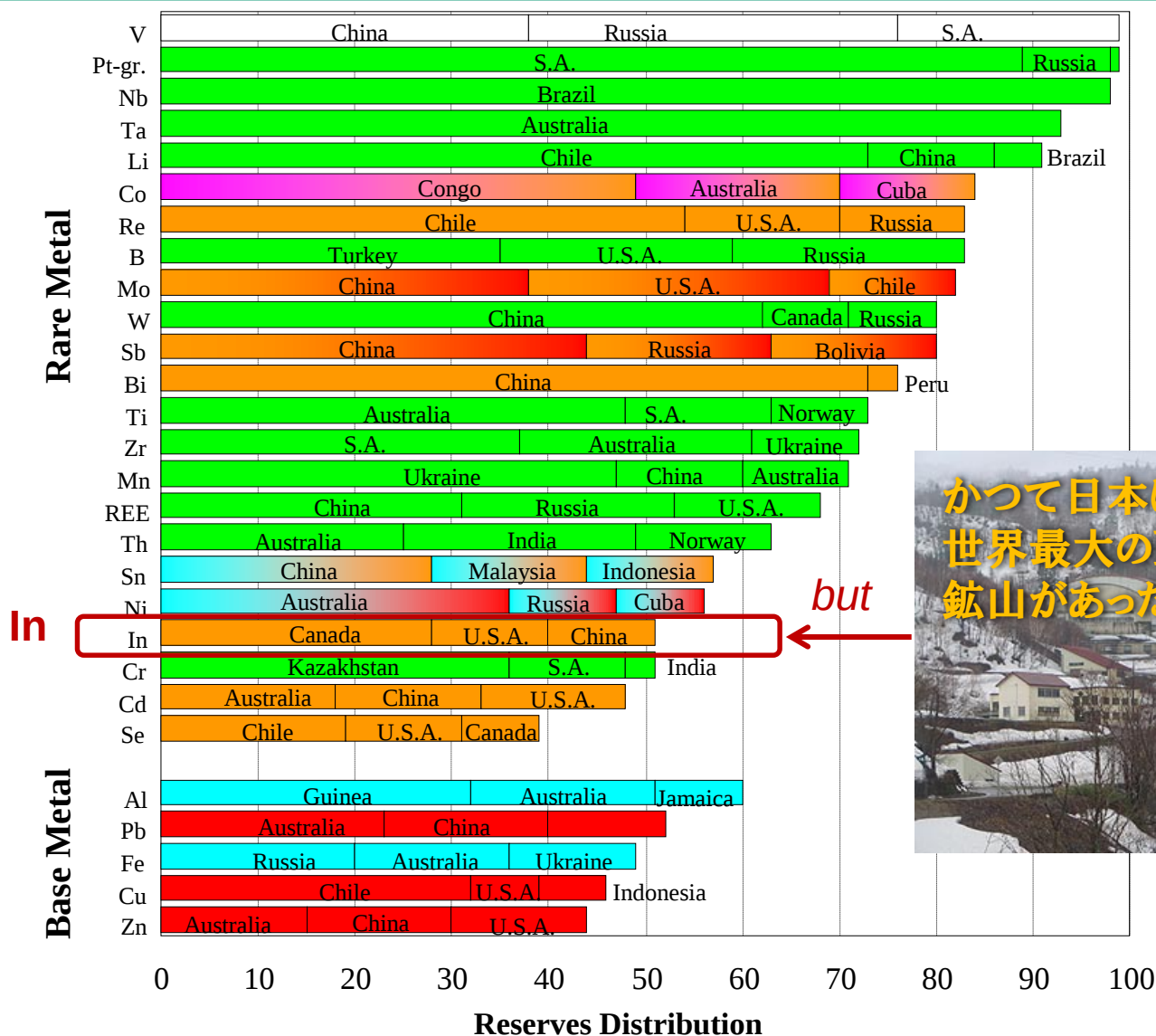
- 現行のスパッタ製膜法： 製膜時のスパッタ装置内への付着ロス、配線形成時のエッチングロス等により、用いたITOターゲットのうち、わずか20%程度のみが実際に透明電極として使用
- のこりのロス分80%： リサイクルにより再資源化されるものの、再資源化には、リードタイムが存在するため、現実的には、実際に配線として使用されるより多くのIn原料の確保が必要
- さらにスパッタ製膜法では、大型薄型テレビの急速な需要拡大にあわせて、その都度ITOターゲット、真空チャンバー等の大型化・更新を必要とするなどの問題を有する
- 現行法に置き換わる根本的な技術革新が緊急の課題

主なレアメタルと 日本消費の世界シェア (2005)



- ニッケル、Ni : ステンレス鋼、耐熱合金、
〔高硬度、高弾性、形状記憶〕 (14.0%)
- タングステン、W : 超硬工具、特殊鋼
〔密度鉄の2.5倍弱、鉄鋼強度増〕 (12.8%)
- コバルト、Co : 携帯電話・デジタルカメラ用リチウムイオン電池の正極材料に
不可欠 (28.3%)
- モリブデン、Mo : ステンレス鋼、触媒
〔熱膨張率小さく熱伝導良好〕 (15.4%)
- チタン、Ti : 航空機エンジン、熱交換器 (29.4%)
- インジウム、In : 液晶テレビのパネル製造 (60.0%)
- 白金、Pt : 自動車の排ガス触媒、燃料電池触媒
〔有害物質除去〕 (20.8%)

インジウムの問題 ～資源の偏在～

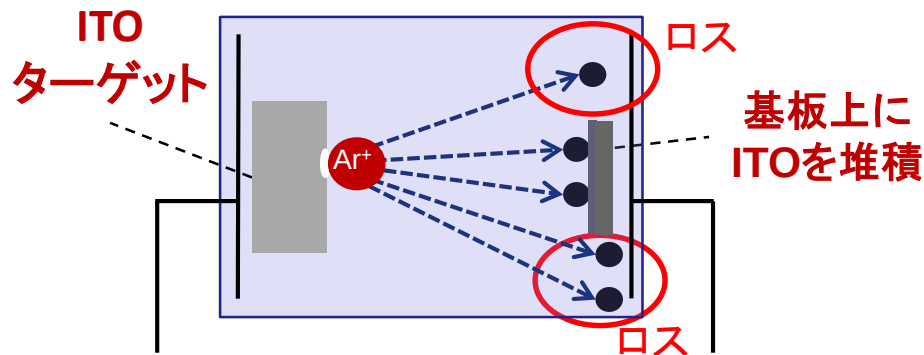


かつて日本には
世界最大のIn産出
鉱山があった...

but

スパッタ法の問題

スパッタ法



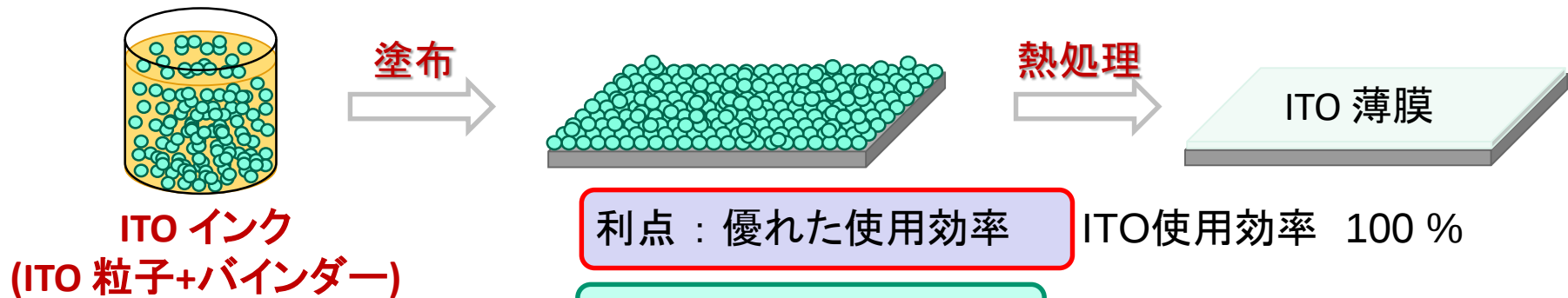
利点：高い導電性、透明性

比抵抗値 $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

問題点：インジウムロスが多い

装置内へのITO付着、エッチングロス
ITO使用効率 10 %

インク塗布法



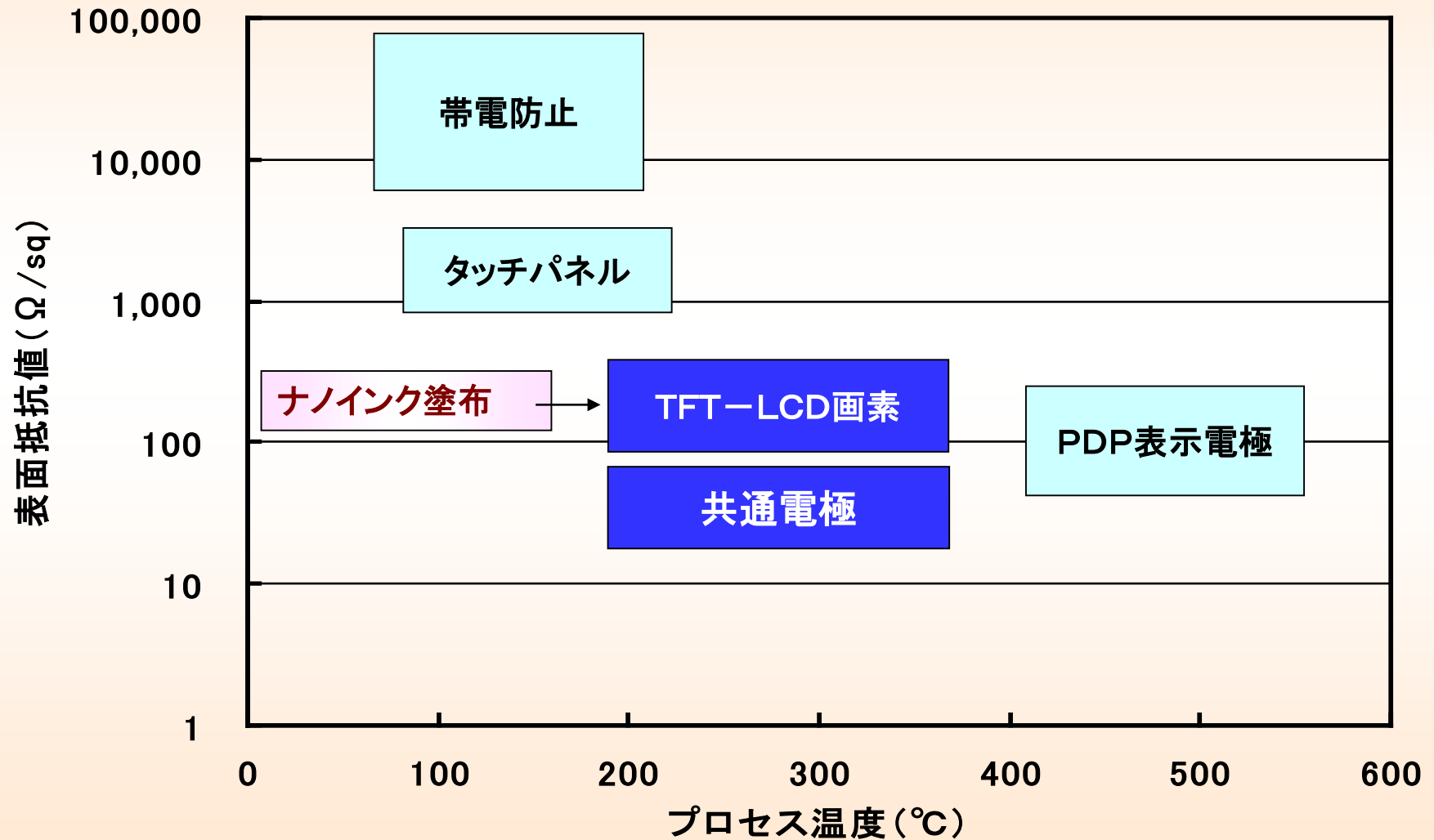
利点：優れた使用効率

ITO使用効率 100 %

問題点：低い導電性

比抵抗値 $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

ITOの用途別プロセス温度



塗布法の問題点

- スパッタ法ITO薄膜同等の導電性が出ない
 - 緻密な膜が形成しない
 - 導電パスがうまく作れない
 - 接触抵抗を低減しないとダメ

技術開発要件 1

● <低抵抗化>

○ITOナノ粒子の接触抵抗・内部抵抗低減が必要

- 塗布用途： 接触抵抗を低減させることが重要
- 粒子の接触面積の増大および接触面積間の化学的な結合を取る必要がある

○粒子の接触面積を増大させる

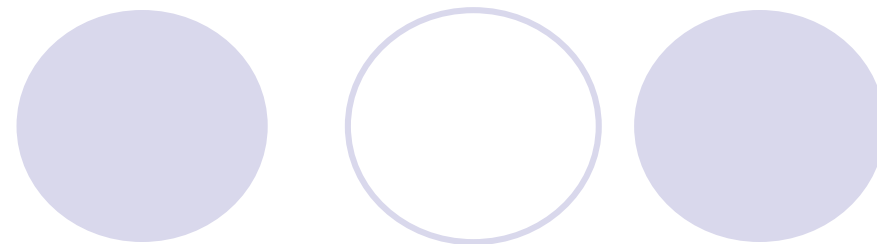
- 粒子の高分散性、最密充填に適した粒度分布の制御、および、接触が容易に得られる形態制御が必要
- 粒子同士が、化学的な結合をもつことが重要
- ガラスや樹脂基板 → 低温焼結性

技術開発要件 2

- ＜高透過率・低濁度（ヘイズ）＞
 - 一次粒子径と、2次粒子径の低減が必要
 - 50nm以上の粗粒子・凝集体を含まないよう粒度分布の精密制御が必要
 - ミリング装置や界面活性剤による分散
 - 粒子表面の結晶性低下や界面活性剤の吸着により、接触抵抗を著しく増加させる

分散性の優れた粒子を直接合成すること必要不可欠

技術開発要件 3



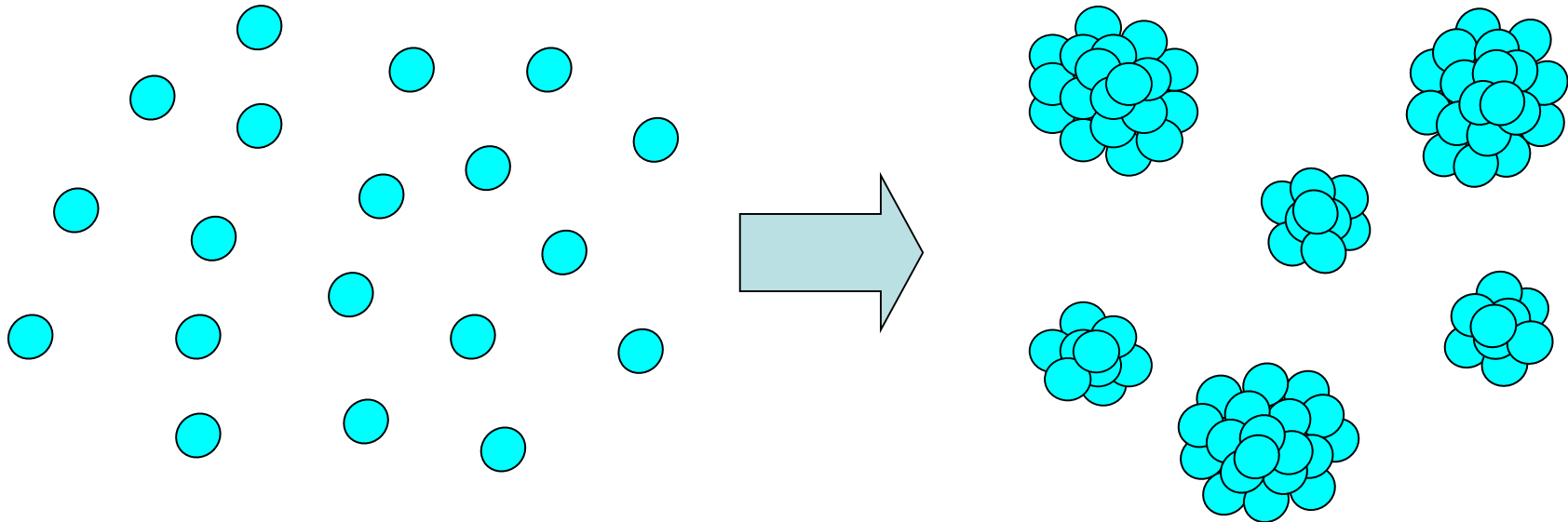
● <大量生産性>

- 高い溶媒分散性を有しかつ単分散・形態制御が原理的に可能な液相合成法が必要
- 大量生産性に適し、かつ環境負荷低減の観点から廃液・エネルギー効率等に配慮をすると、合成系の金属イオン濃度が0.1 mol/L以上となる濃厚系での液相反応法開発が必要

ナノ粒子の問題点

凝集の問題

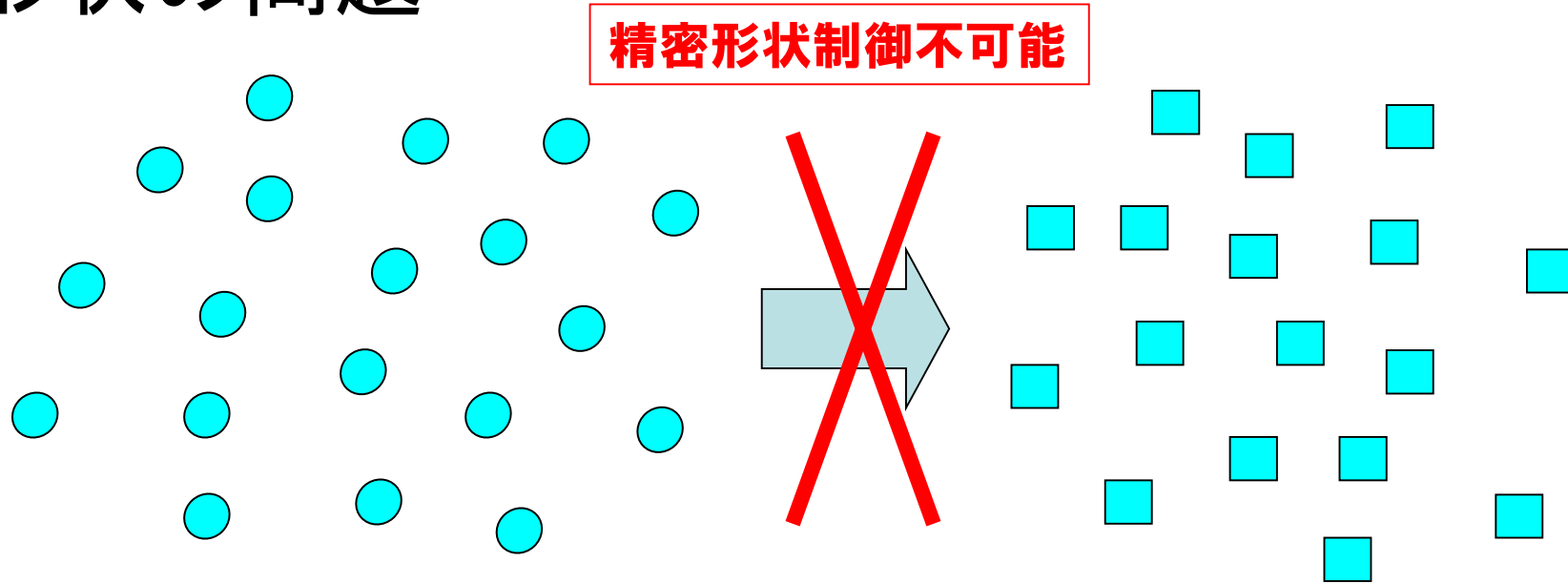
単分散ナノ粒子 → 多分散凝集体



たとえ数nmのITO粒子ができてもし強い凝集を起こしフロック(凝集体)となる
粒子の特性は見かけの粒径で決まるので、フロックの粒径と形状が品位を決める
フロックの粒径や形状の制御は理論上不可能

ナノ粒子の問題点

形状の問題

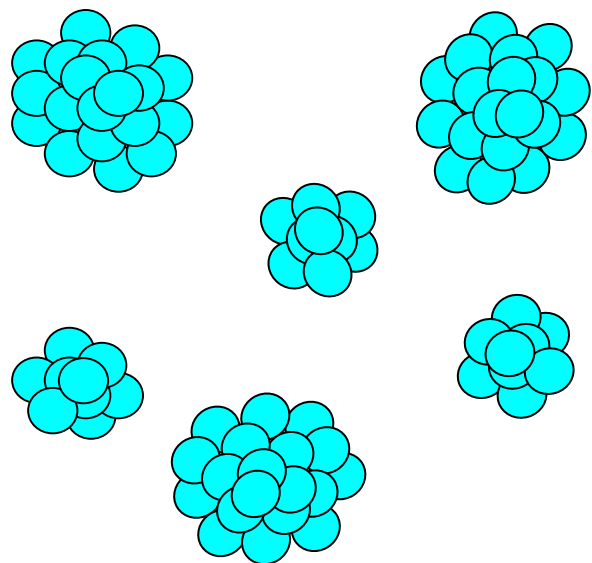


ナノ粒子は高い表面活性のため、頂点がたとえできても緩和されて角がとれる
また生成した核のサイズと変わりが無いためほとんど成長できない

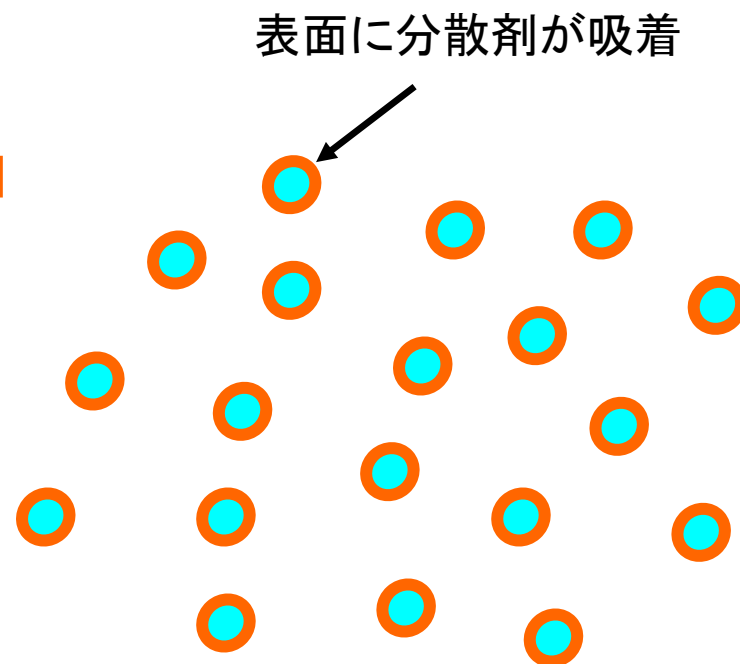
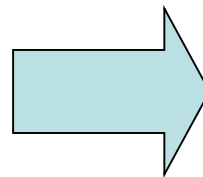
→ 見かけは立方状などができるが精密形態制御は不可能

ナノ粒子の問題点

分散・焼結の問題



分散剤を添加

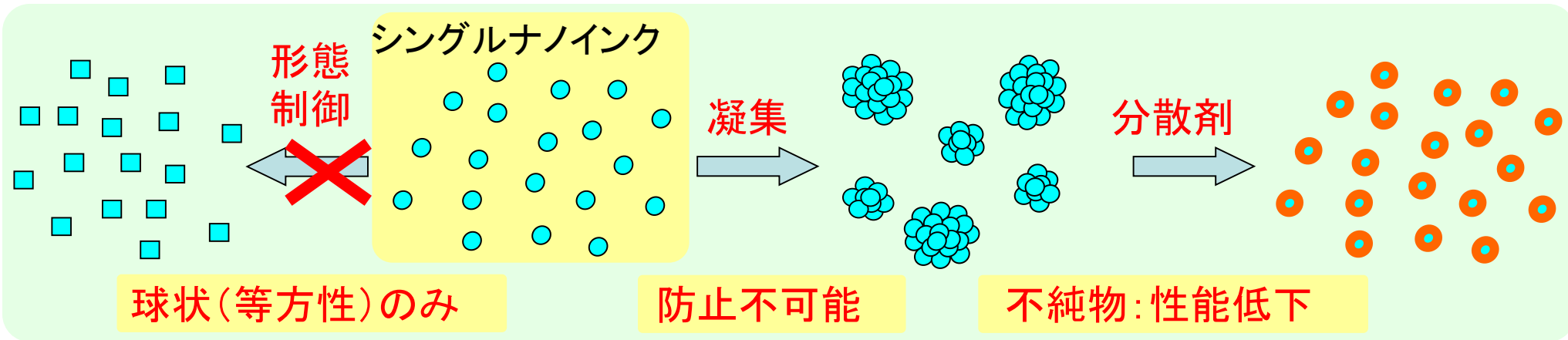


サイズが小さくなるほど多量の分散剤が必要

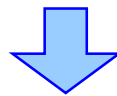
分散剤を添加して、たとえ1粒子毎に分散しても表面には分散剤が強く吸着している
分散剤が表面にあると、焼結後の特性に大きな影響を及ぼす
しかるに、分散剤なくしてナノ粒子の分散は不可能

ナノ粒子の問題点

ナノインクに**シングルナノ粒子**は必要か？



凝集・形態制御・分散剤に問題点
ナノ粒子は不要

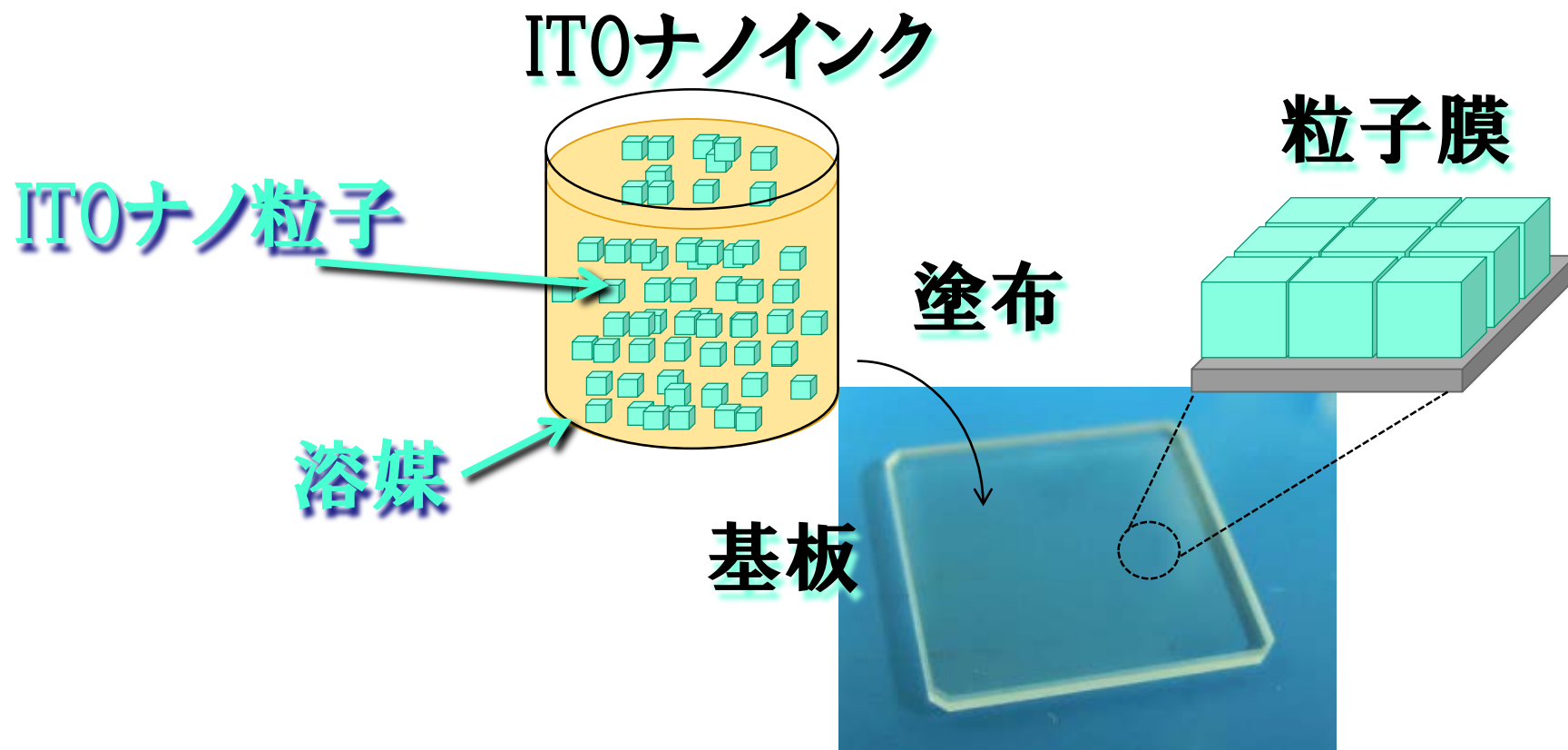


むしろ形態制御された微粒子(10~50nm)が必要

ITOナノインク

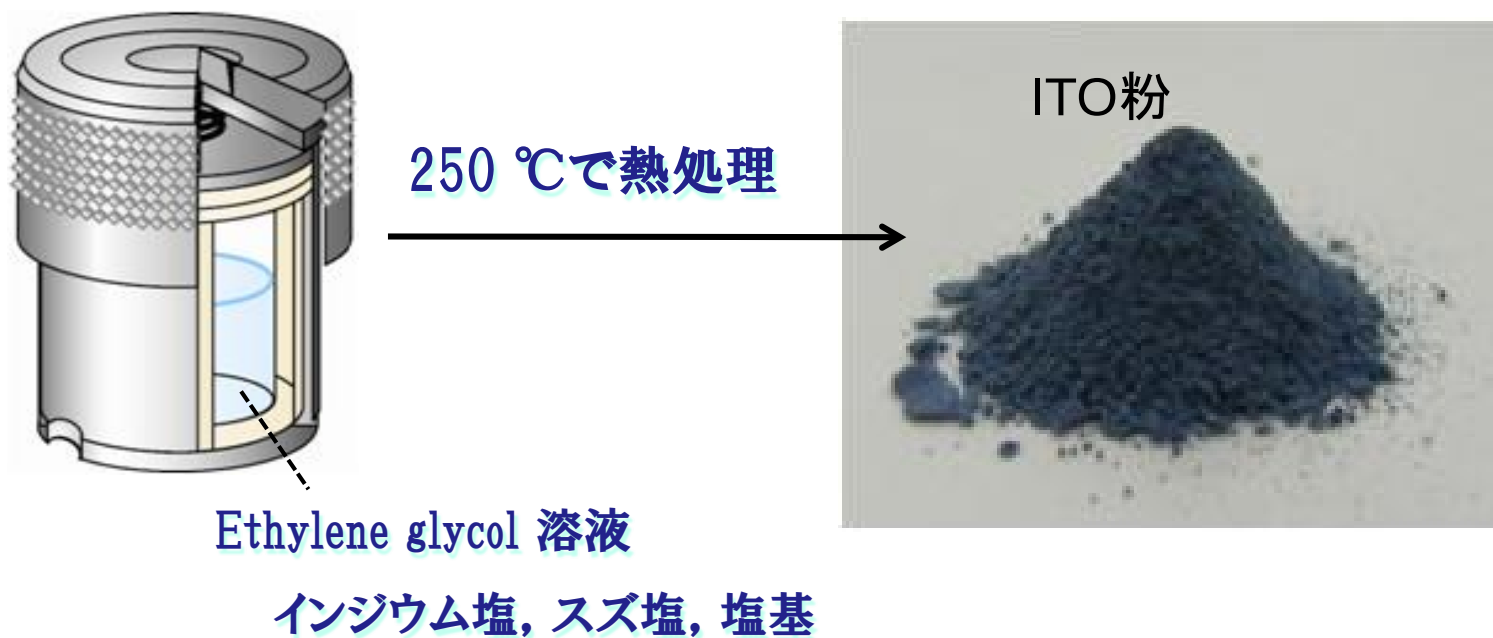
- ITOナノ粒子 (<100nm) を、溶媒中に安定分散したもの
- ITOナノ粒子の単分散性
 - 単分散とは、サイズ、形態、組成、構造が均一なことで、粒子の単分散性とはそれらが揃うことを指す
- 溶媒と分散剤の選択が鍵
 - 粒子同士が凝集すると見かけの粒径が大きくなる他、形態もまちまちになり、単分散粒子を作成しても意味がなくなる

ITOナノインク塗布膜の作成

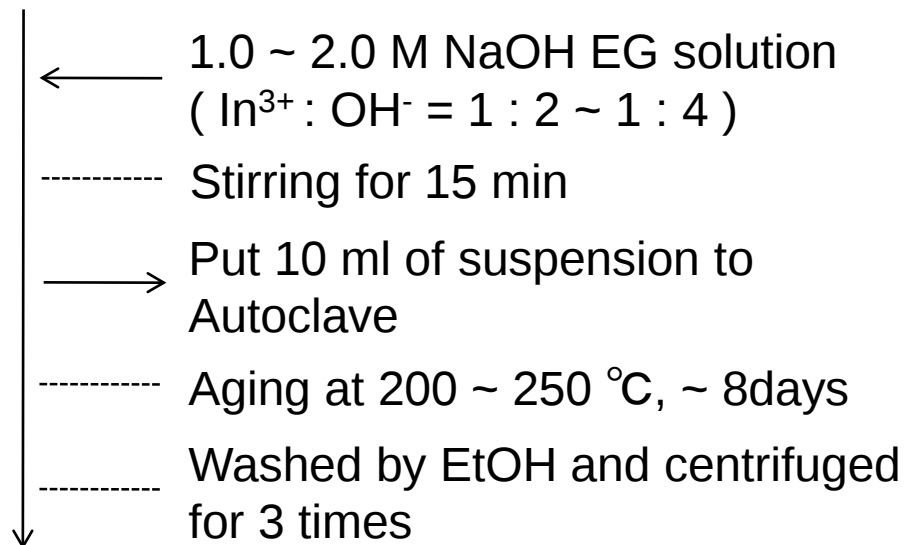


ITOナノ粒子合成

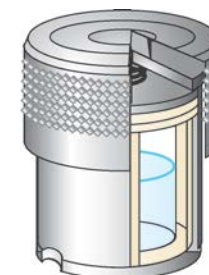
オートクレーブを用いた粒子合成



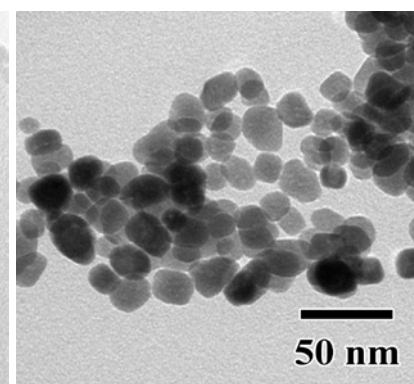
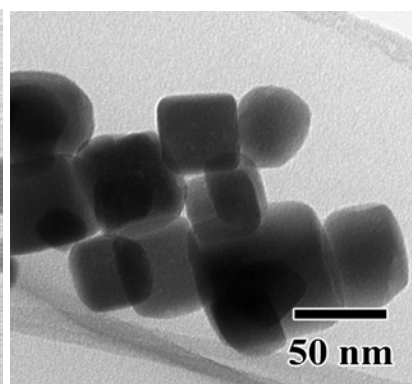
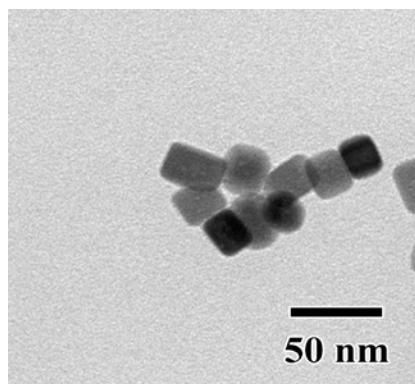
0.50 M InCl_3 &
0.050M SnCl_4 EG solution $[\text{In}^{3+}]_{\text{T}} = 0.25 \text{ M}$



ITO nanoparticles



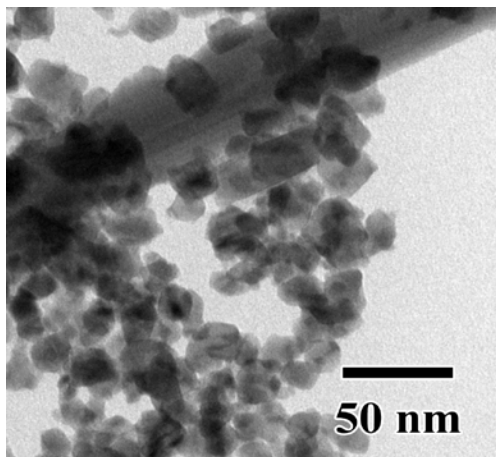
Autoclave



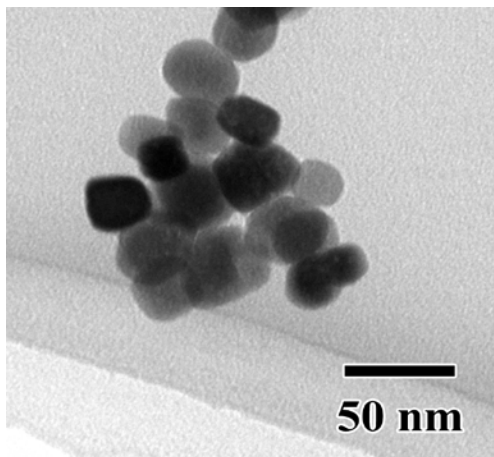
Solvent Effect

溶媒の効果

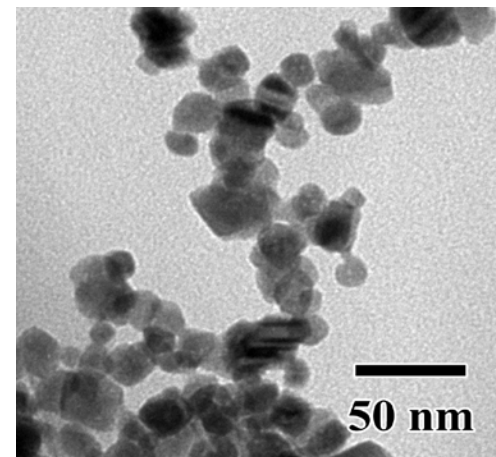
($\text{In}^{3+} : \text{OH}^- = 1 : 3$ 、 250°C 、12 hで合成)



BuOH



DEG

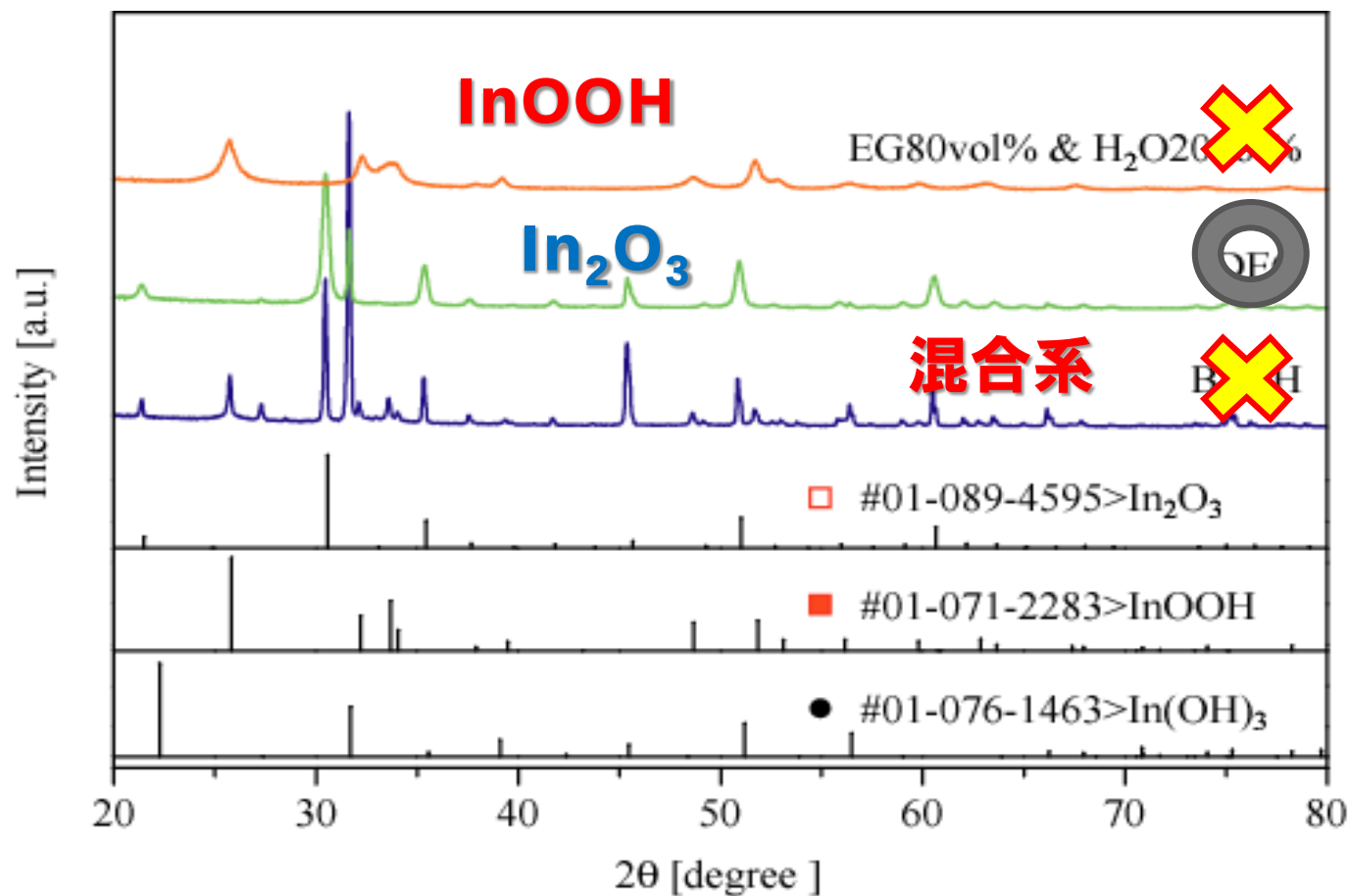


EG 80vol% +
 H_2O 20vol%

Solvent Effect

溶媒の効果

($\text{In}^{3+} : \text{OH}^- = 1 : 3$ 、 250°C 、12 hで合成)



結晶子径 (Å)

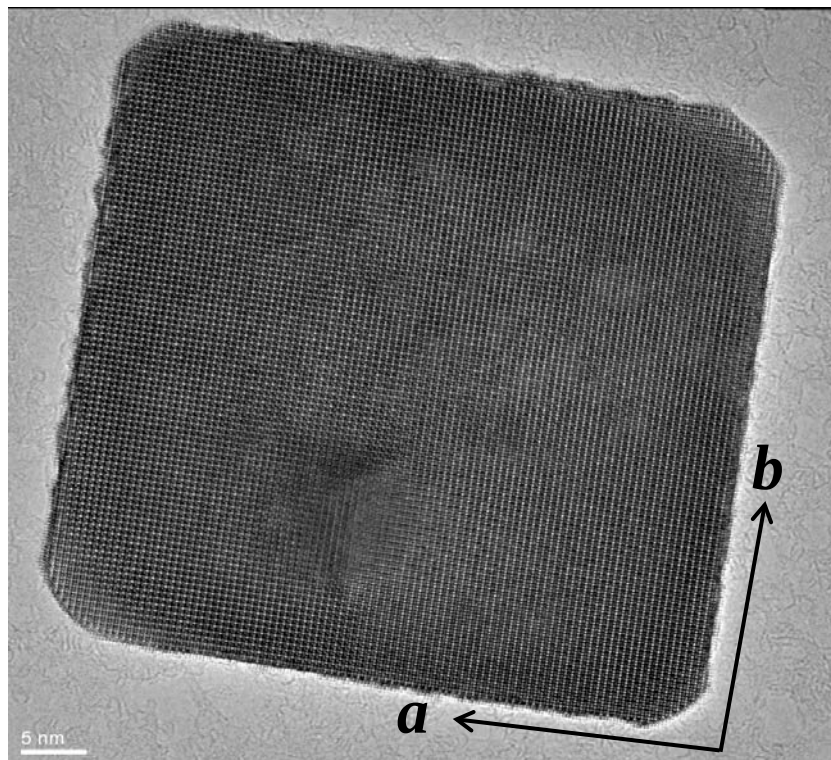
150 (InOOH)

287

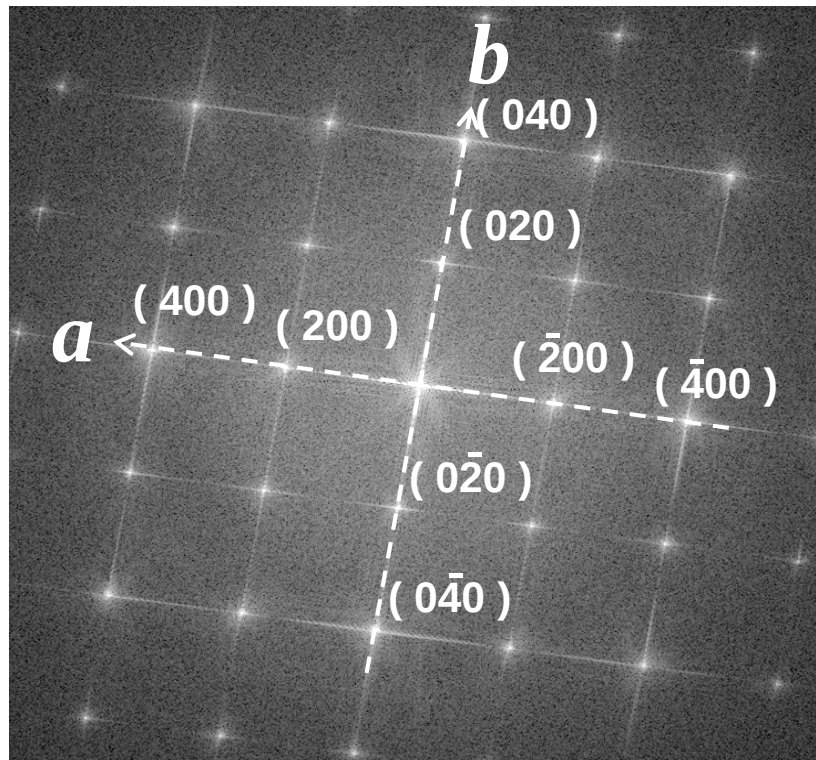
>1000

立方体状ITOナノ粒子の分析

● HR-TEMによる観察



$T = 250^{\circ}\text{C}$, $\text{In}^{3+} : \text{OH}^{-} = 1 : 2$, 96 h の条件で合成
FFT像



HR-TEMにて粒子全体に均一な格子縞を観察
制限視野電子線回折にて方位づけ

⇒ (100)に囲まれた単結晶の
立方体状ITO粒子

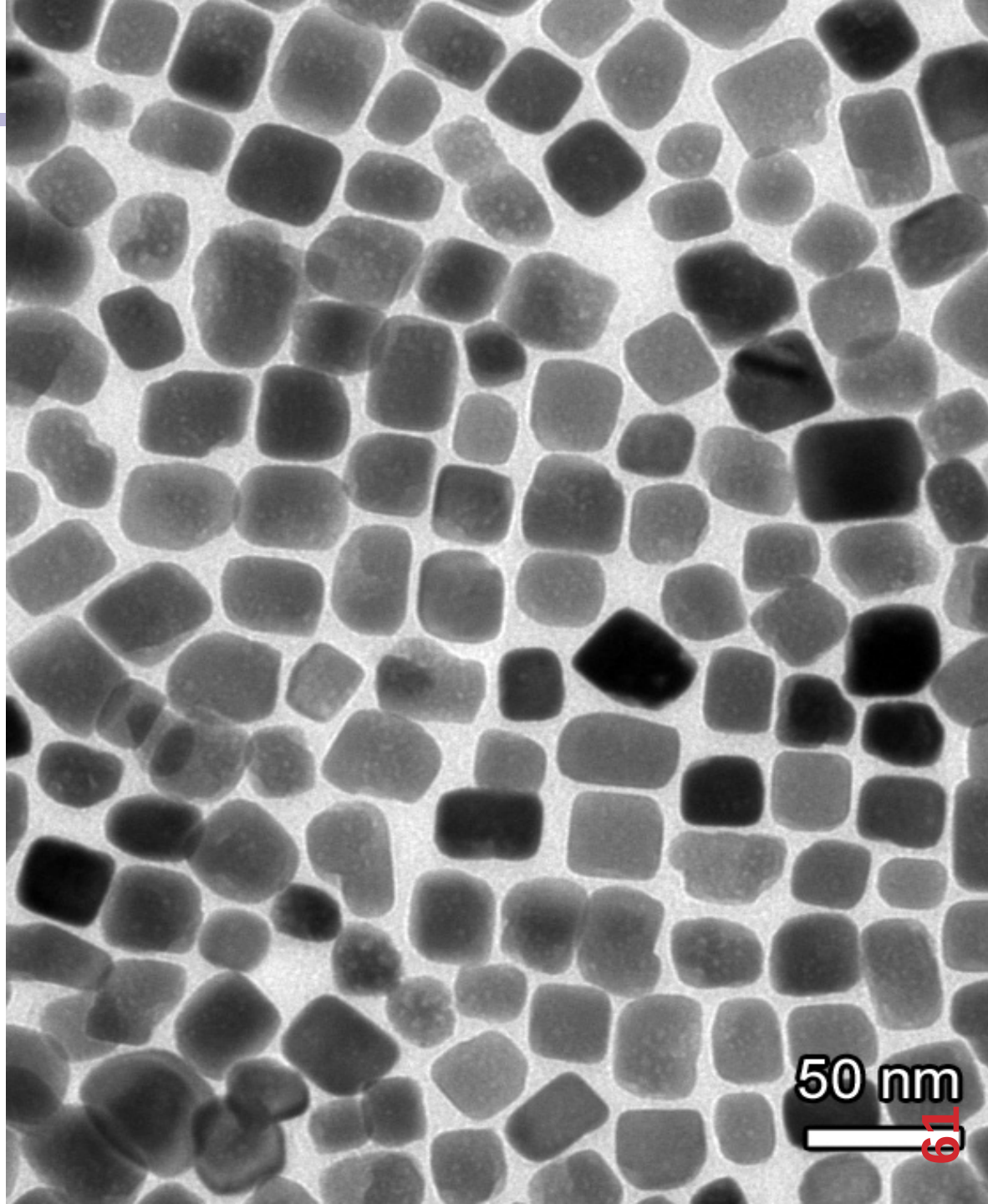
FFT像にてストリークを観察

⇒ Snおよび酸素欠陥が均一に含まれる

2017/7/1 EDSおよびICP分析

⇒ Snを仕込み比通り($\text{In} : \text{Sn} = 1 : 0.1$)に含有

ITO粒子を 単粒子層 に並べる



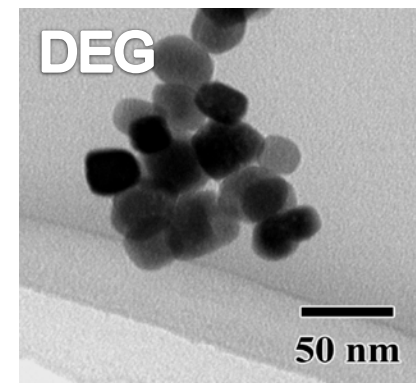
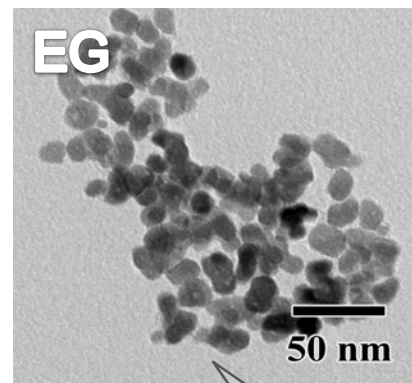
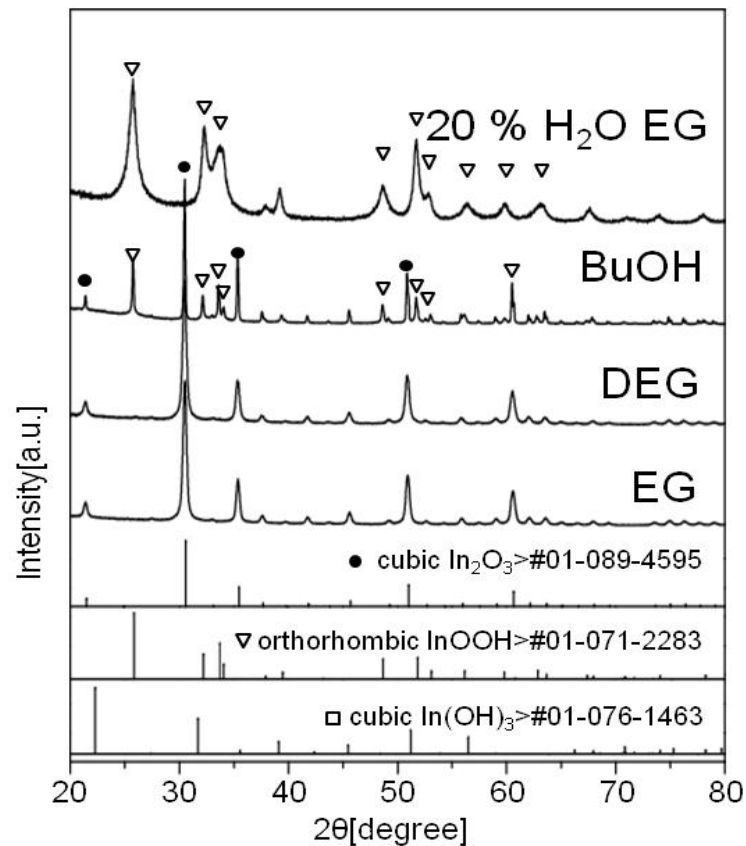
2017/7/11

微粒子合成化学・2017年度

50 nm
19

導電性試験に使用した粒子

● $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{In}^{3+} : \text{OH}^{-} = 1 : 3$, 12 h における合成



H_2O はITOの生成を阻害

EG, DEGで合成したITOは濃い青色

2017/11
微粒子合成化学・2017年度

⇒ EG, DEGの還元性により酸素欠陥生成



ITOナノ粒子の圧粉体

粒子のサイズ・形態が導電性に与える影響

EGを溶媒としたため、粒子表面に有機物が付着(XPSにより確認)

↓ 熱処理

(大気中 300 °C, 30 min
⇒ 1%H₂-N₂中 300 °C, 30 min)

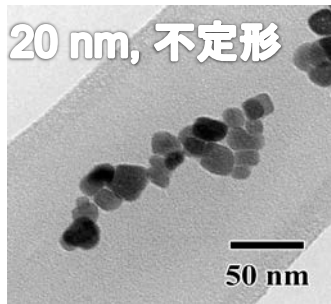
残留有機物を除去し、サイズ・形態が導電性に与える影響を検討

圧粉体抵抗値の測定

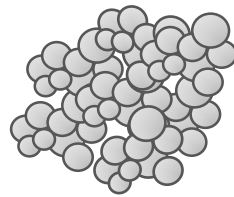
ITOナノ粒子を
1t/cm²でプレスし
ペレットに成型



4端子法により
抵抗値測定

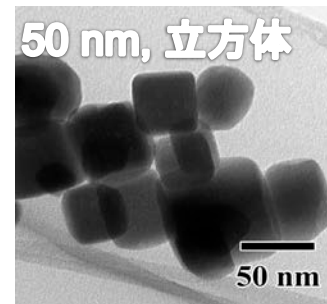


$1.1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

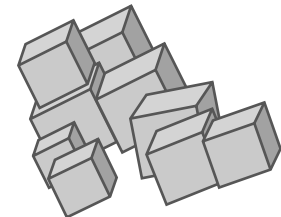


粒子同士が
点で接触

接触面積小



$5.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$



面と面が接触

接触面積大

市販品抵抗値 ($1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) の半分程度

本研究で提唱した50 nm・立方体状のITO粒子が高い導電性を示した

2017/7/11

微粒子合成化学・2017年度

粒子の形態制御によるインク塗布型薄膜の導電性向上

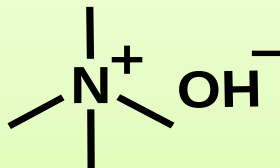
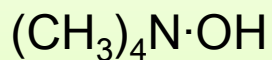
実用化ITOナノ粒子

2012年にサンプル出荷開始した粒子の合成

Experimental Procedure -Solvothermal synthesis-

66

Tetramethylammonium hydroxide
(TMAH)



 OH⁻ ion resource

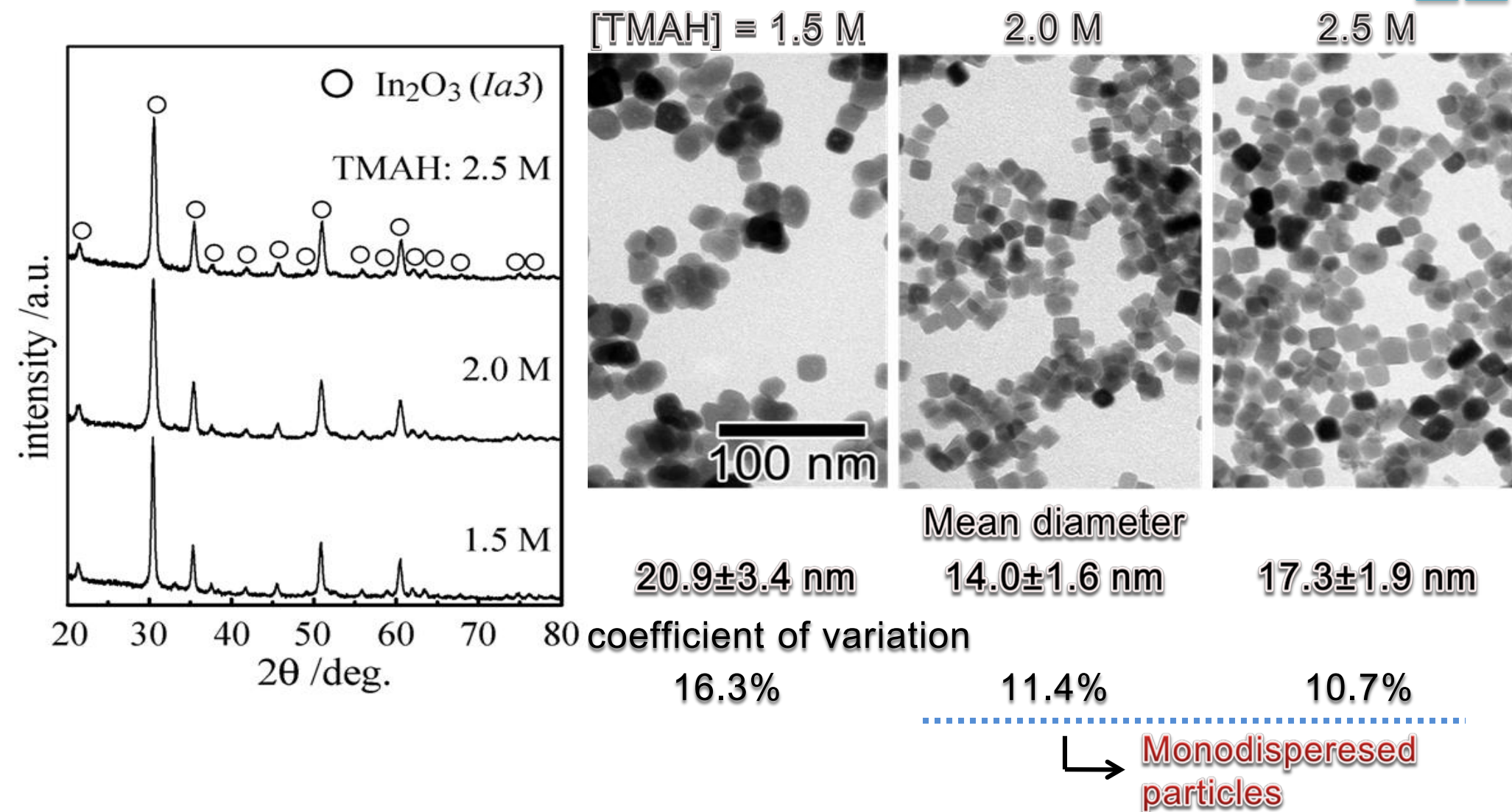
0.50 M InCl₃ &
0.050 M SnCl₄ in Ethylene glycol (EG) solution

- ← Stirred at 0 °C
- ← 1.5 M TMAH in EG solution
([TMAH] = 1.5, 2.0, 2.5)
- ← Stirred for 15 min
- ← Put 10 ml of suspension into
autoclave
- ← Aged at 250 °C, 0 ~ 96 h
- ← Washed by EtOH, H₂O and
centrifuged

Products
(Analysis: XRD, TEM)

Effect of TMAH concentration

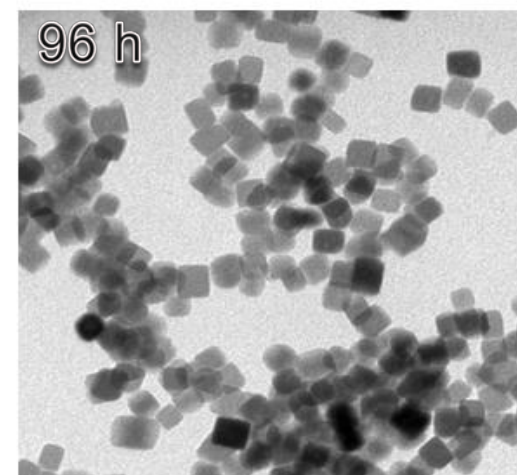
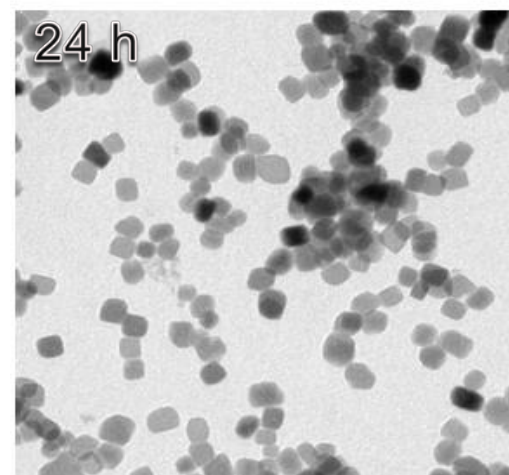
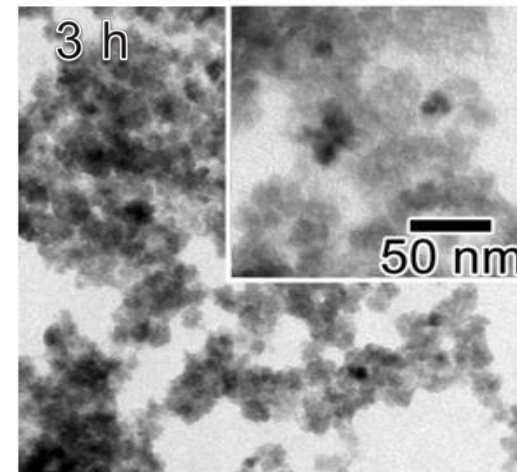
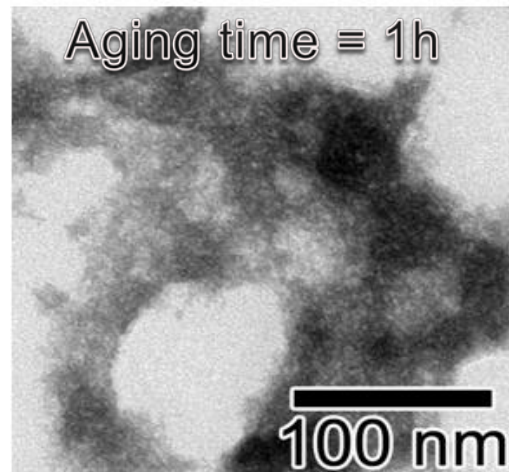
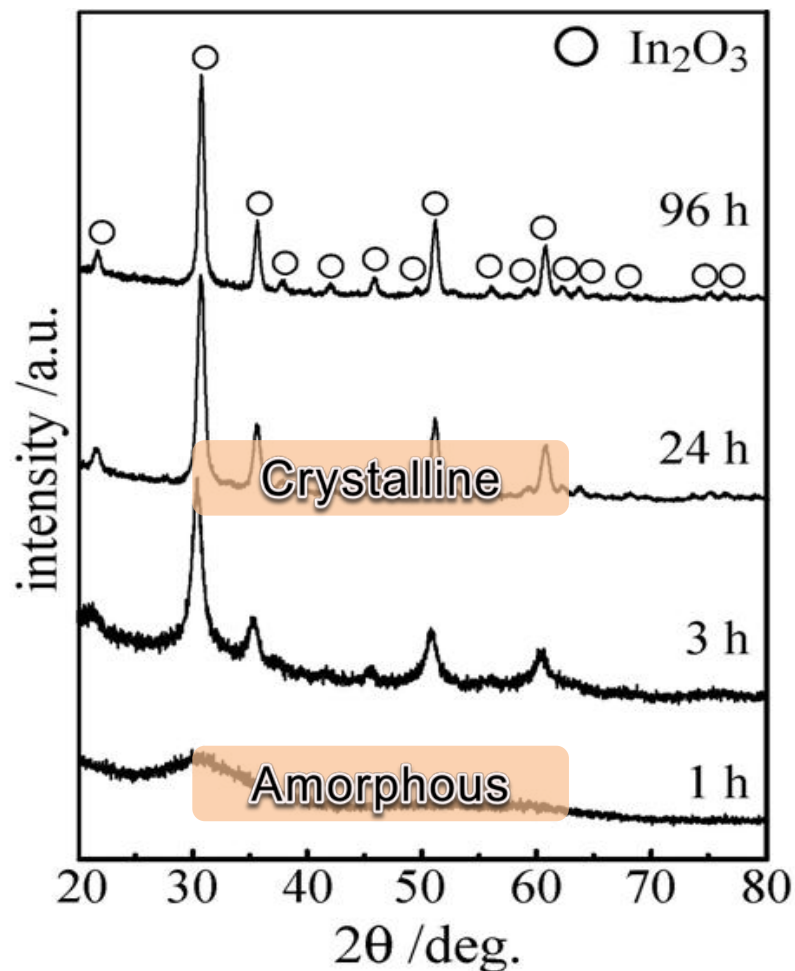
67



$\text{TMAH} \geq 2.0 \text{ M} \Rightarrow \text{Monodispersed ITO nanoparticles of cubic shape}$

Time dependence of particles growth⁶⁸

Reaction condition: TMAH 2.0 M, 250 °C



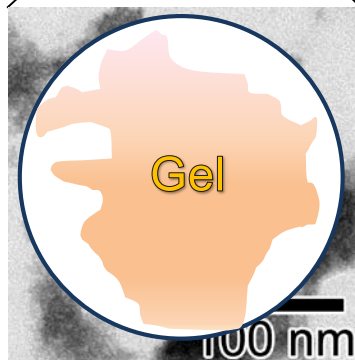
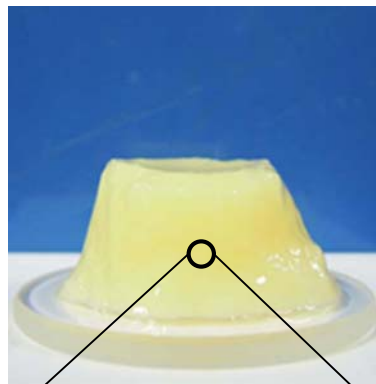
The particles grow at the expense of amorphous products initially formed

合成時の変化

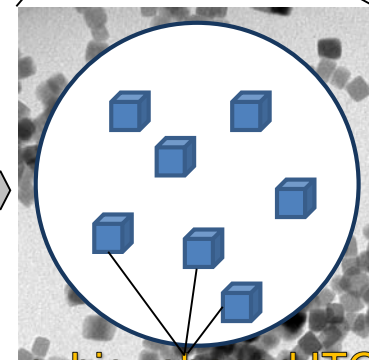
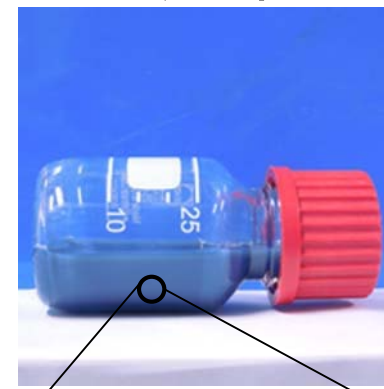
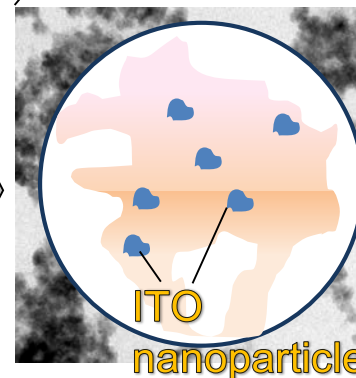
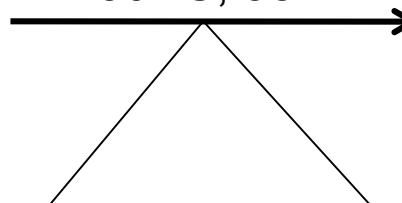
合成条件: TMAH (塩基試薬) 2.0 M, 250 °C
 初期溶液 黄色のゲル形成



250 °C
1 h



250 °C, 95 h



ゲル生成条件

TMAH conc. 2.0, 2.5 M ···○

TMAH conc. 1.5 M ···× NaOH system ···×

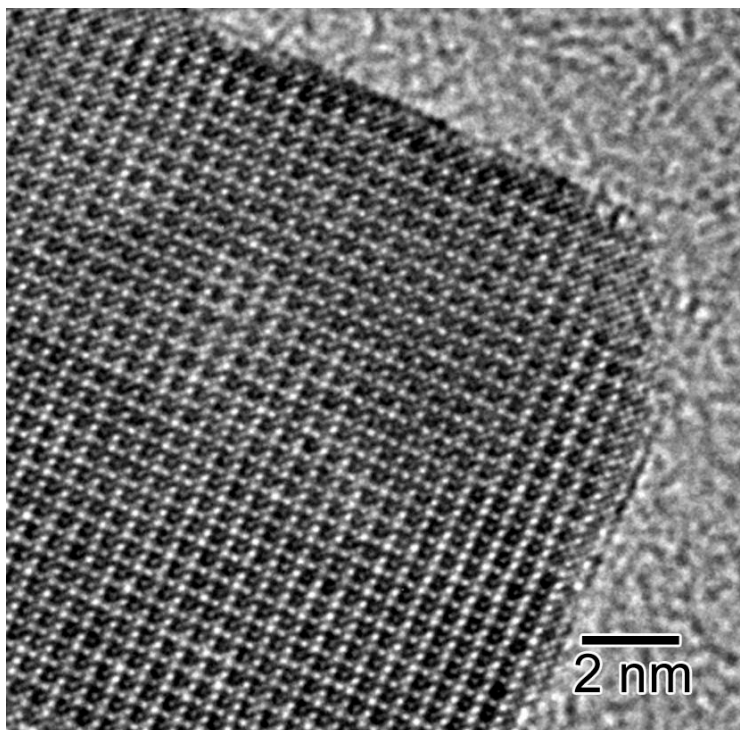
最初のゲル生成が単分散粒子生成の必須条件

高分解能 透過電顕

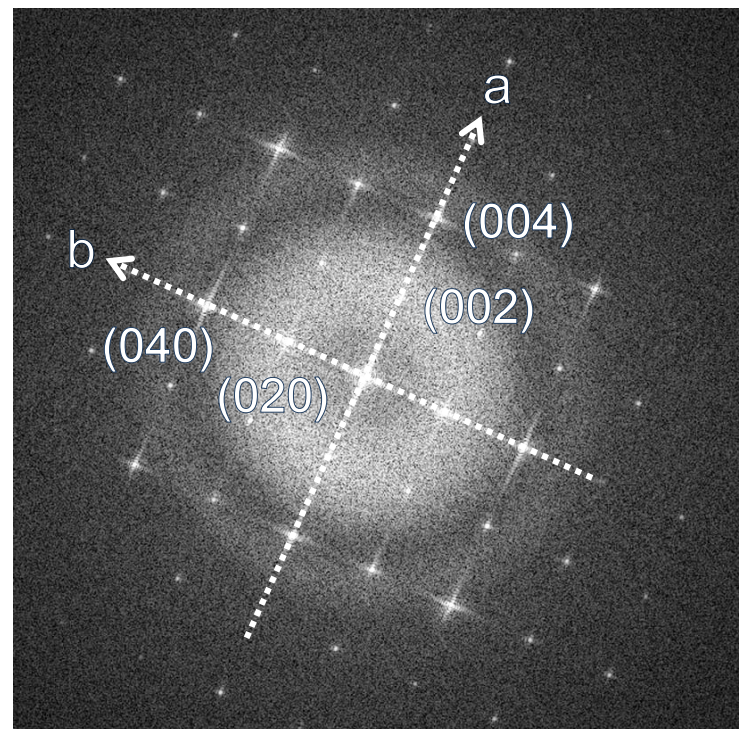
70



HR-TEM image



FT image

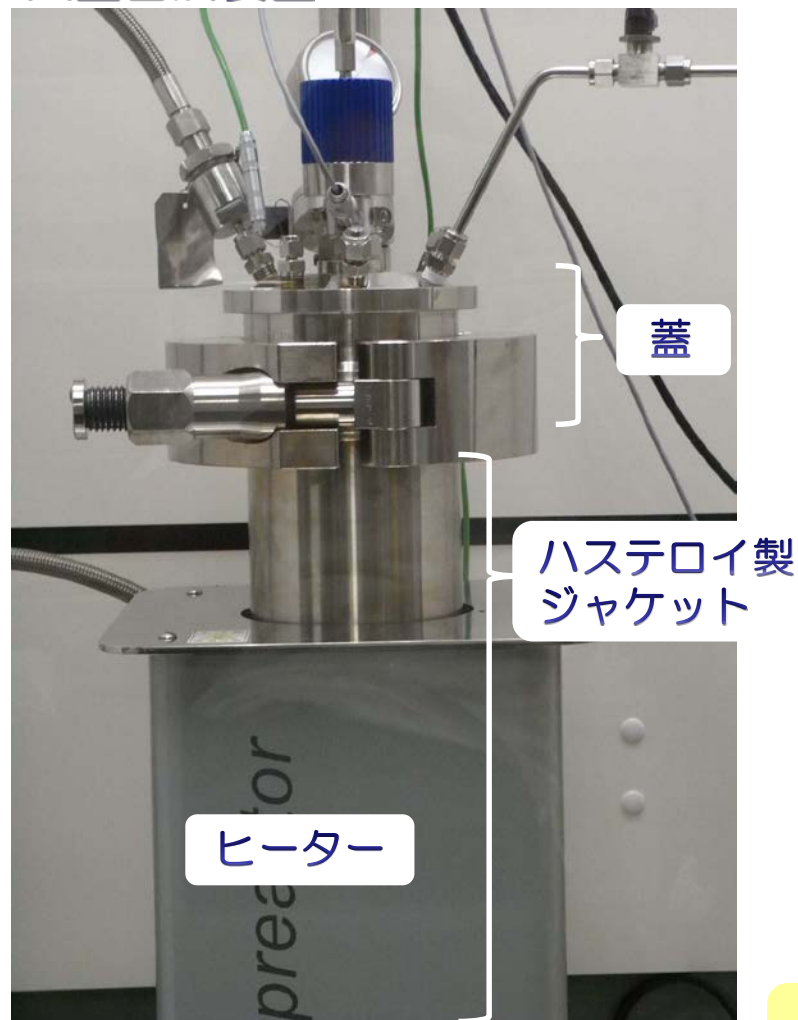


- HR-TEM image ⇨ 粒界が観察されない ⇨ 単結晶
- FT image ⇨ a, b, c 軸方向に成長
ストリーク ⇨ すずドーブあるいは酸素欠陥

{200} 面に囲まれた単結晶ITOナノ粒子

大型リアクターを用いた透明導電性ナノ粒子大量合成

大量合成装置



温度: ~250 °C

耐圧: 100 bar



テフロン内筒
(2000 mL)

合成量: ~30 g

>>

通常リアクタ容量
(23 mL)

合成量: ~0.3 g



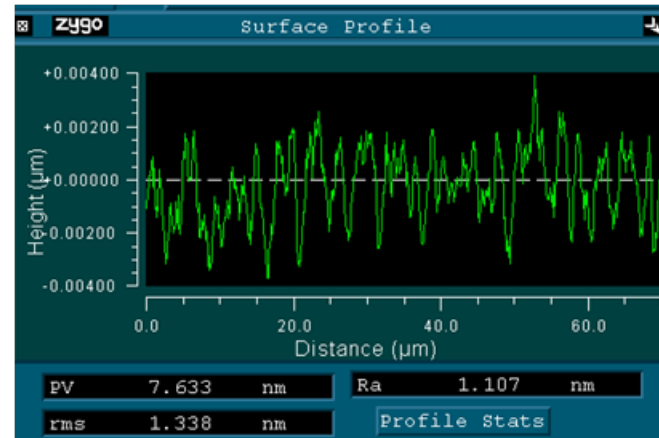
● ラボの 100 倍スケール

→ インク評価可能な ITO ナノ粒子合成

ITO ナノ粒子インク化

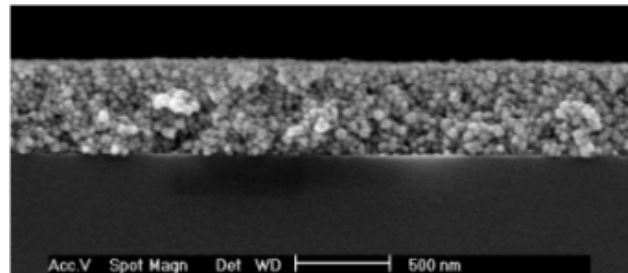


ITO ナノインク

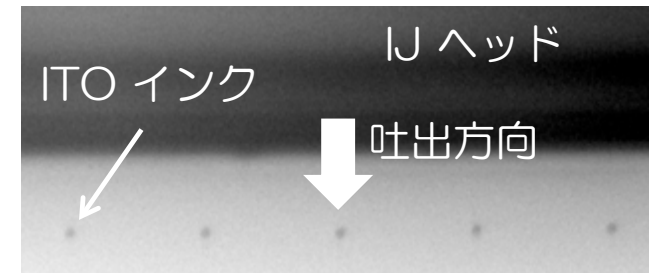


Ra: 1.1 nm

レーザー干渉計による ITO 塗布膜の Ra 測定結果



ITO インク塗布膜断面写真



ITO インク IJ 吐出の様子

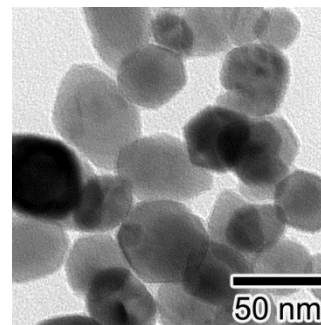
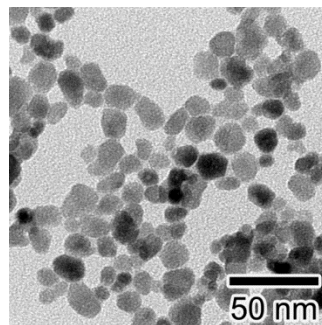
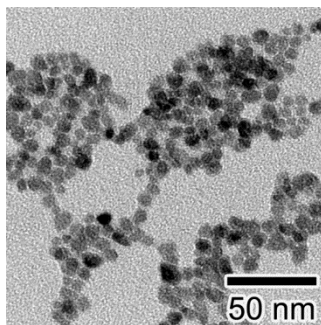
インクジェット塗布用 ITO ナノインク

- 膜厚 100 nm 以下均一塗布
- 透過率 90% 以上
- ヘイズ 1% 以下
- 抵抗値 $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 前半達成

ITO代替ナノインク

ITO代替材料も研究対象

- ▶ AZO = Aluminum doped Zinc Oxide
- ▶ GZO = Gallium doped Zinc Oxide
- ▶ ATO = Antimony doped titanium oxide



透明電極用ITOナノインキ

抵抗値を1ケタ低減

インジウム
使用量10%減
20年めど実用化

東北大学など開発

東北大学、アルバック、三井金属、DOWA エレクトロニクスグループは、従来より1ケタ以上低い抵抗値を示すインジウム・スズ酸化物(ITO)ナノインキを開発した。インクジェット法により低抵抗のITO塗布膜を実現。

ターゲット材を用いる成膜方法と比べてインジウム使用量を10%低減することに成功した。透明性も96%以上を達成している。同グループは液晶パネルやタッチパネル、色素増感型太陽電池の電極として、2020年をめどに実用化を目指す。

同グループでは、原料の分散性を持たせることとなるインジウムやスズの粒子径や結晶形状をコントロール、最適化することで低抵抗、高い結晶性を持った新規のITOナノ粒子の作成に成功。さらに、溶媒中で高

インジウムは、世界生産量がスクラップの再生も含めて1000トンにも満たないレアメタル。一方、ITO透明電極は大型液晶パネル、スマートフォンなどの透明電極と

して使用量が増えており、希少金属であるインジウムの使用量削減に対する研究開発が進められている。

ナノインキによる電極形成は、ターゲット材に

よるスパッタリング法に比べて使用効率が高く、製造時のロスも減らせることからインジウム使用量削減への期待が高い。しかし実用化には低抵抗値化、高い透過率、焼成温度の低減などが課題となっていた。

同グループでは、組成を変えてインジウムを50%削減するターゲット材の開発や、金属膜との複合化によって膜厚を半減する手法の開発も進めており、用途や使用方法によって最適な手法を選択できるように検討を進めていく。