

室温・短時間合成を可能とする 誘電体ナノ粒子の合成プロセス開拓

東京科学大学 物質理工学院

安原 颯

1. はじめに

無機系の誘電体材料には巨大な誘電率を示す材料が存在し、それらを用いて作製する積層セラミックスコンデンサ(MLCC)は小型の素子でありながら高静電容量を発現できる。その特性を活かし、MLCCは電子回路の受動素子として広く利用されている。最近のMLCCでは素子の小型化に伴い、誘電体層の厚みが数 100 マイクロメートル程度になっている。そのため、誘電体層に用いるための誘電体ナノ粒子の需要が高まっている。

高誘電率材料として、 BaTiO_3 が最も代表的である。 BaTiO_3 のナノ粒子固相反応法を始めとしてシュウ酸法・水熱合成法などさまざまな手法を用いて作製されている[1-3]。しかしながら、既往の合成方法では結晶相形成に 1000 度近い焼成工程を必要としていた。また、高度に粒径制御が可能な水熱合成法は大量生産には不向きなプロセスであり、これら背景から短時間に大量の BaTiO_3 ナノ粒子を合成できる革新的プロセスの台頭が待ち望まれていた。

2. 本研究で注目した合成プロセスと実験手法

我々のグループでは、室温での BaTiO_3 粒子の合成に成功した (図 1)。既往の水熱合成に用いる溶媒を室温にて攪拌していたところ沈殿物の生成を確認した。その結晶構造を調査したところ、無加熱状態にも関わらず結晶質の BaTiO_3 粉末を作製できることがわかった。そこで本研究では、我々が発見した新規 BaTiO_3 合成プロセスについて、さらなる調査を行なった。

合成プロセスは以下の通りである。まず、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ をバリウム源として用い、ターシャリーブチルアミン溶媒に導入した。 NaOH およびエタノールを加えて混合し、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を完全に溶解させた。その後、チタニウムビスアンモニウムラクテートダイハイドロオキシド (TALH) をチタン源として導入した。反応にはガラス製またはプラスチック製容器を用い、磁性スターラーを用いて攪拌しながら大気下・非密閉系にて行なった。7日間攪拌させた後、デカンテーションおよびエタノールを用いた洗浄と遠心分離を数回繰り返して、60度乾燥炉で一晩乾燥させることで試料粉末を得た。得られた粉末に対し、結晶構造評価に X線回折を用いた。作製した粒子の形状評価には電子顕微鏡観察を用いた。

本研究では粉末の反応時間依存性も調査した。前述のプロセスにおいて NaOH 以外の出発原料を導入した溶液を用意し、 NaOH を導入してから任意の時間経過した状態の沈殿物を適宜抽出し、洗浄することで任意の反応時間のサンプルを作製した。

作製した粉末の後処理として、650度での1時間焼成(アフターアニール)に加え、水洗浄を導入した。比較用として、アフターアニールを行わずに水洗浄したサンプルについ

ても作製して評価した。アフターアニール後の粉末を用い、一軸加圧成形にて成形体を作製した。その後、1100 度 2 時間の条件で本焼し、セラミックス試料を得た。得られたセラミックス試料は、両面を研磨した後に Au 電極を形成し、誘電率評価を行なった。

3. 本研究での研究成果

本研究ではまず、得られた粒子に対する評価を行なった。得られた粒子の X 線回折の結果を図 2 に示す。室温合成にもかかわらず、ペロブスカイト型構造に帰属可能なピークが観察された。異相として、ごく少量の BaCO_3 由来のピークが観察されたがほとんど無視できるレベルであった。

続いて、反応時間依存性について評価を行なった。反応時間 10 分の段階で沈殿物が生成していることが目視にて確認された。そこで、反応時間 (10 min, 30 min, 60 min, …) の段階で沈殿物を抽出し、X 線回折測定を行なった。その結果を図 3 左に示す。図 3 より、すべての試料でペロブスカイト型構造に帰属可能なピークが検出された。ピークの形状について評価するために、 BaTiO_3 111 ピークの半値全幅 (FWHM) を反応時間に対してプロットした (図 3 右)。その結果、FWHM の値は反応時間 600 分まで減少してゆき、その後はほとんど一定となることがわかった。FWHM は粉末の粒径と結晶性によって変化することが知られており、粒径性の初期において粒径増大と結晶性の向上が併せて生じているものと理解した。反応時間依存性の結果より、反応時間は室温で 600 分 (10 時間) 以下で十分であることがわかった。本研究では、これ以降の調査では十分な反応時間を経たサンプルを評価することとし、7 日間の反応時間をおいたサンプルについて評価を進めた。

続いて、作製した粉末の電子顕微鏡観察結果を図 4 に示す。得られた粒子の粒径は数 10 ナノメートルオーダーであることがわかった。複数の SEM 画像から粒径を抽出し、その解析結果から求めた平均粒径は 35.8 nm であった。ここで、Dynamic light scattering (DLS) 測定も試したが、溶媒への分散がうまくいかずに適切な評価ができなかった。電子顕微鏡観察に併せた組成分析も行なったところ、粉末内にナトリウム由来の成分が固まって存在している領域を観察した。この結果は洗浄が不十分であることを示しているが、単に洗浄回数を増やしても状況が改善しないため、目的粒子によって取り囲まれたナトリウム由来の不純物成分が存在することが示唆された。この成分を取り除くためには、水洗浄が有効だと考えた。

作製したサンプルに対して、水洗浄を行なった。粉末の乾燥後、X 線回折結果を行なったところ、不純物相として BaCO_3 由来のピークが大量に観察された。この結果は、単純な水洗浄を行なってしまうと、目的相の一部が分解して BaCO_3 が生成してしまうことを示していた。そこで、目的相の分解を阻止し、ナトリウム由来の成分除去を実現するために、アフターアニールと水洗浄を組み合わせることにした。アフターアニールの温度は、示差熱・熱重量測定の結果を元に、650 度と設定した。アフターアニール後の試料を水洗浄し、乾燥させた後のサンプルを回収した。それぞれの粉末の X 線回折の結果を図 5 に示す。水洗浄後にも異相由来のピークは全く観察されず、目的相のみが存在していることが示された。650 度以下のアフターアニールも試したが、600 度でのアニールでは水洗浄後に異相ピークが確認され、不十分であることがわかった。

最後に、室温にて作製した BaTiO₃ 粉末にアフターアニールと水洗浄を行なった後の粉末を用いて作製したセラミックス試料の評価結果を図 6 に示す。1100 度という通常よりは低い焼成温度にもかかわらず、相対密度 91% 程度の緻密体が得られた。電子顕微鏡観察の結果より、平均粒径は 160 nm だとわかった。誘電率測定の結果より、室温での 10 kHz の比誘電率は 1700 であり、誘電損失は 0.1 であった。本プロセスで作製した BaTiO₃ は、通常の固相反応法にて作製した BaTiO₃ と同等の性質を示していることがわかった。



図 1. 反応溶液の写真と沈殿物の写真

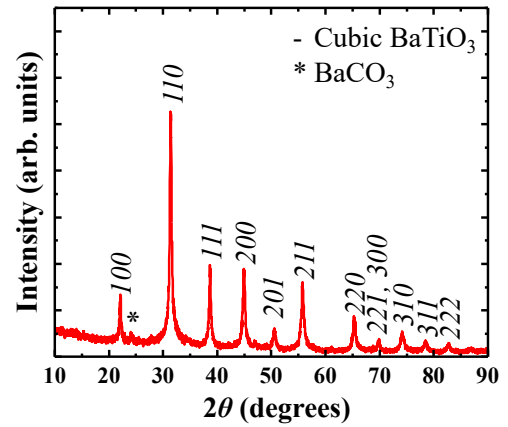


図 2. 作製した粉末の X 線回折結果

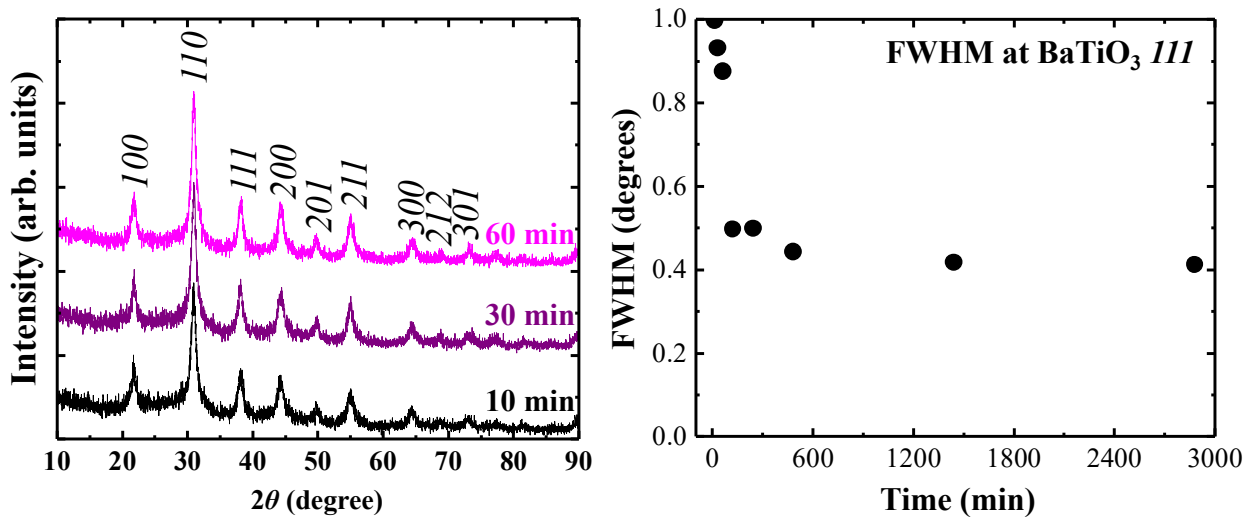


図 3. 反応時間依存性評価の結果, X 線回折測定の結果(左)と 111 ピークの半値全幅(右)

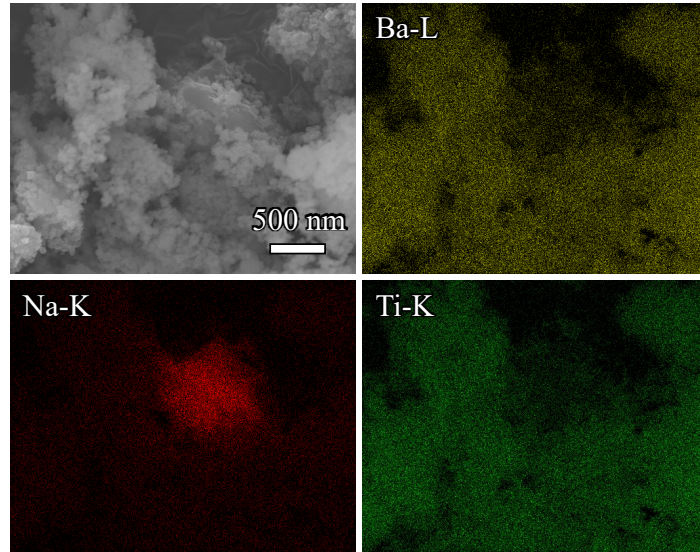


図 4. 作製した粉末の電子顕微鏡観察像，元素マッピングの結果も併せて表示．

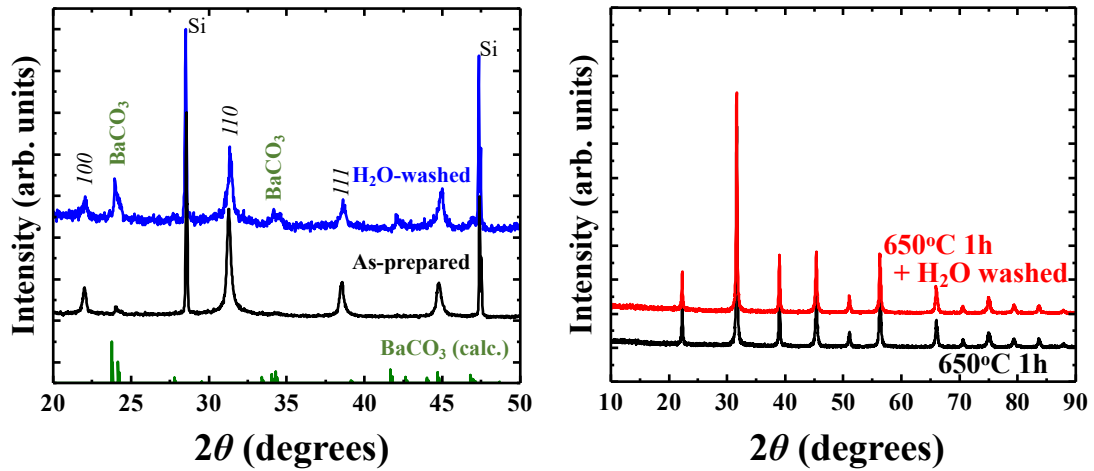


図 5. 水処理を行なったサンプルに関する X 線回折測定結果．左図はアニール無し，右図はアフターアニールを行なった試料に関する評価結果を示している．

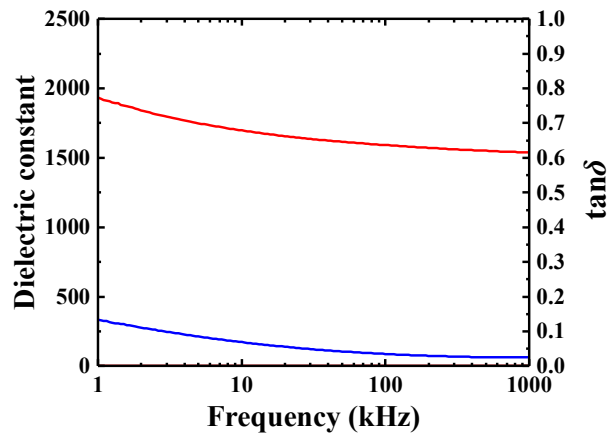


図 6. 本プロセスで作製した粉末を使用して作製したセラミックス試料の誘電特性．

4. まとめ

本研究では、積層セラミックコンデンサの主原料として用いられている BaTiO₃ の新規の合成方法を開拓した。ターシャリーブチルアミンを溶媒として用い、Ba(OH)₂・8 H₂O と TALH を原料として用いるプロセスでは、室温という極めて低い反応温度にもかかわらず、わずか 10 分で目的相であるペロブスカイト型構造を有する BaTiO₃ 粉末が作製できることがわかった。十分な反応時間を与えた試料について評価したところ、平均粒径が 36 nm 程度のナノ粒子であることがわかった。650 度 1 時間のアフターアニールに加えて水洗浄を行うことで、残存していた不純物を除去できることが示された。適切な処理を行った粉末を用いて作製したセラミックスは、従来法で作製したものと同様の誘電性能を示すことがわかった。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) S. Utara *et al.*, *Ultrasonics* **41**, 441–448 (2018).,
- 2) F. A. Rabuffetti *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9475–9487 (2012).,
- 3) X. Wei *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 3774–3780 (2008).