

平成30年6月18日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18221

研究課題名(和文)3次元エピタキシャル界面を導入した次世代ナノ複合セラミックコンデンサの開発

研究課題名(英文)Development of next-generation nanocomposite ceramic capacitors with three-dimensional epitaxial interfaces

研究代表者

上野 慎太郎(UENO, Shintaro)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：40647062

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):まず粒界絶縁型構造を持つ導電体/絶縁体複合コンデンサのモデルとして、チタン金属/チタン酸バリウム複合材料を、独自に開発した低温液相プロセスにより作製した。構造の微細化及び均一化により、10000を超える有効比誘電率と5%以下の低い誘電損失を広い周波数範囲で実現した。更に導電体/絶縁体間にエピタキシャル界面を導入するため、ニッケル酸ランタン(導電性ペロブスカイト)、およびチタン酸ビスマスカリウムなどの絶縁性ペロブスカイトからなるcore-shell粒子を作製し、エピタキシャル界面の導入を確認した。更に低温液相プロセスにより粒界絶縁型導電体/絶縁体複合セラミックコンデンサの作製に至った。

研究成果の概要(英文):To develop high-capacitance capacitors, we have focused on boundary layer (BL) ceramic capacitors which commonly exhibit a high dielectric constant. We have proposed the novel low-temperature processes, and actually the titanium metal/barium titanate (Ti/BT) composites consisting of Ti metal grains and BT boundary nanolayers were successfully prepared. The resultant Ti/BT composite capacitors achieved the high effective dielectric constant over 10000 and low tangent loss less than 5% in a wide frequency range by constructing homogeneous fine microstructures. We also fabricated the BL-type conductive perovskite oxide/insulating perovskite oxide composite ceramic capacitors with an epitaxial interface by the hydrothermal method to enhance dielectric breakdown strength.

研究分野：工学

キーワード：誘電材料 複合材料 セラミックス材料 ソルボサーマル法 エピタキシャル界面 コアシェル構造

### 1. 研究開始当初の背景

あらゆる電子機器を小型化・高性能化するために、セラミックコンデンサの大容量化は必須の要件である。現状ではチップ積層セラミックコンデンサ(MLCC)が主力であるが、信頼性を維持しつつこれ以上の大容量化を進めるのが構造上困難になりつつある。そこで粒界絶縁型(BL)コンデンサが持つ3次元の導電層/絶縁層複合構造に着目した。BLコンデンサは半導体結晶粒界で静電容量を取得して100000以上の高い見かけの比誘電率を示すが、半導体のグレインを含むため必然的に誘電特性が温度や周波数に著しく依存し、絶縁についても粒界に偏在する欠陥等の影響を受けるため、必ずしも信頼性は高くない。このコンデンサを構成する半導体グレインを、金属伝導を示す導電性粒子で置き換えることができれば、1MHz程度までのレンジで周波数依存性フリー、すなわち高速応答可能で、かつ100000以上の巨大な見かけの比誘電率を示す、大容量で信頼性の高いコンデンサを作製できると考えられる。さらにBLコンデンサを構成する導電体及び絶縁体に共通の結晶構造(ペロブスカイト構造)を持つ酸化物を使用すれば、結晶方位の揃ったエピタキシャル界面を導入することが可能となり、リークパスを与え得る絶縁層の粒界を排除することができる(図1参照)。以上のような3次元導電体/絶縁体エピタキシャル界面という構造的な特徴を有する導電体/絶縁体複合誘電材料を開発することができれば、高比誘電率を示しながら比較的高い信頼性を有するコンデンサの開発に繋がりと、エレクトロニクス産業に貢献することができると考え、本研究課題を提案するに至った。

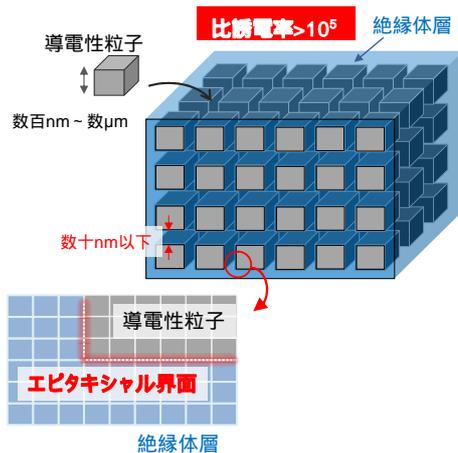


図1 導電性酸化物/絶縁性酸化物ナノ複合セラミックコンデンサの概略図

### 2. 研究の目的

(1) 1MHz程度まで周波数依存がなく、100,000以上の巨大な有効比誘電率を示す信頼性の高い導電体/絶縁体ナノ複合セラミックコンデンサを、湿式法を用いた低エネルギー条件下で作製する。半導体/絶縁体の複合構造からなるBLコンデンサは100,000以上の

比誘電率を示すが、半導体に由来する誘電特性の強い周波数依存性が課題であった。そこでまずモデルとして半導体層に金属伝導を示す卑金属を用いた、BL構造を持つ金属/絶縁体複合セラミックコンデンサの作製を目標とし、低温で該当の微構造を有する複合キャパシタを作製する手法の確立すること、及びその微構造と誘電特性の関係の調査を行い、最適な微構造設計の指針を得ることを第一の目的とした。

(2) 次にBL構造を有する導電体/絶縁体複合セラミックキャパシタの、導電層及び絶縁層に共通の結晶構造を有するペロブスカイト型酸化物を用いることで、エピタキシャル界面の導入を試みた。導電体/絶縁体間にエピタキシャル界面を導入することで、粒界がなく欠陥の少ない絶縁層が形成され、コンデンサの信頼性向上に繋がることを期待した。導電性ペロブスカイト酸化物にはニッケル酸ランタン(LaNiO<sub>3</sub>)を、絶縁性ペロブスカイト酸化物にはチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)やチタン酸ピスマスカリウム[(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>]、ニオブ酸カリウムナトリウム[(Na,K)NbO<sub>3</sub>]などを選定し、LaNiO<sub>3</sub>を絶縁性ペロブスカイト酸化物層がエピタキシャルに被覆し、かつLaNiO<sub>3</sub>粒子がこれらの絶縁層を隔てて高密度で充填された成型体をソルボサーマル法によって作製し、BLコンデンサ様構造を持つ次世代の高性能コンデンサを創成することを第二の目的とした。

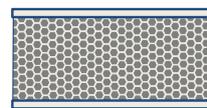
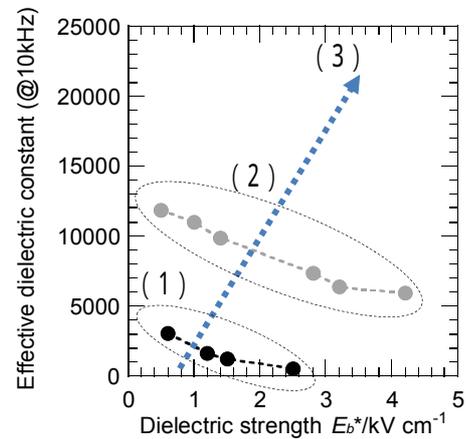
### 3. 研究の方法

BL構造を有する導電体/絶縁体複合キャパシタの持つ構造において、一つの導電体グレインに着目すると素子全体は導電体-絶縁体のコアシェル粒子の集合体と見なすことができるので、コアシェル粒子同士を低温で接合させるプロセスを開発すれば、目的とする構造を有する複合キャパシタを作製することができると考えられる。モデル材料であるTi/BaTiO<sub>3</sub>コアシェル粒子は、Ti金属を水酸化バリウム水溶液中にて水熱処理することにより合成し、このコアシェル粒子を一軸加圧により成型し、再度水酸化バリウム水溶液中にて水熱処理を施すことによって、コアシェル粒子同士が密に接合した複合セラミックスを得た。水熱条件を調整することでBaTiO<sub>3</sub>シェル層(後の絶縁層)の厚さを制御することが可能であり、金属層の粒径、絶縁層の厚さなどの微構造に関する、誘電特性への影響について調査を行った。また類似の方法で、LaNiO<sub>3</sub>を絶縁性ペロブスカイト酸化物で被覆する際にも、LaNiO<sub>3</sub>粒子を他の原料と混合して水熱処理を行うことで、導電体-絶縁体コアシェル粒子を合成し、これをソルボサーマル固化法というソルボサーマル反応を利用した緻密化によって複合セラミックスを作製し、微構造の観察や誘電特性の調査を行った。

#### 4. 研究成果

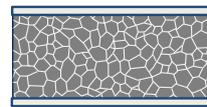
まず導電体/絶縁体複合コンデンサのモデル実験として実施している Ti/BaTiO<sub>3</sub> 複合コンデンサについての結果を述べる。Ti/BaTiO<sub>3</sub> コア/シェル粒子を基に、低温で Ti/BaTiO<sub>3</sub> 複合コンデンサを作製し、この微細構造と誘電特性の関係性について調査を行った。結果として、そのコンポーネントである Ti/BaTiO<sub>3</sub> コア/シェル粒子の BaTiO<sub>3</sub> シェル層の厚さを 500 nm 程度から 100 nm 程度に薄くしていくと、有効比誘電率が増大し、反対に絶縁破壊電場には低下が見られることが分かった。また、Ti 金属の平均粒径を数十マイクロメートルから数マイクロメートルへと微小化することによって、有効比誘電率が 100Hz ~ 100kHz の範囲で 10,000 以上、誘電損失が約 5% 以下であり、絶縁性も改善された試料を作製することができた(図 2 参照)。また温度依存性についても比較的良好である。絶縁層の厚さを調整することで、最高 40,000 程度の有効比誘電率を得ることに成功した。このモデル実験から得られた設計指針から、本研究課題の目的である導電体/絶縁体複合コンデンサの理想的な微構造を作り込むためには、(1)導電体層をサブミクロン程度に微小化し、(2)その表面に絶縁層を数十 nm 程度の厚さでエピタキシャル成長させ粒界絶縁層とすることが挙げられる(図 2 参照)。

この複合コンデンサの微構造デザインを基に、導電体/絶縁体間にエピタキシャル界面を導入することで更なる特性の改善を行った。導電性ペロブスカイト酸化物である LaNiO<sub>3</sub> および絶縁性ペロブスカイト酸化物である BaTiO<sub>3</sub>、(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>、(Na,K)NbO<sub>3</sub> などを選定し、水熱法によって core-shell 粒子を作製した。電子顕微鏡観察等から、LaNiO<sub>3</sub> ナノ粒子が(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>、(Na,K)NbO<sub>3</sub> により比較的均一に覆われており、一部の化合物においてはエピタキシャル界面の導入にも成功した。放射光施設を利用した実験からは、LaNiO<sub>3</sub> 表面にエピタキシャル成長した誘電層が歪んで生成しており、通常とは異なる誘電特性を示す可能性が示唆された。この core-shell 粒子を基に、低温液相プロセスにより core-shell 粒子の集合体の接合・緻密化を行い、最終目的である BL 型導電体/絶縁体複合セラミックコンデンサの作製に至った。こうした BL 型導電体/絶縁体複合セラミックの緻密化にはいまだ課題が残るが、BL 構造の形成に起因する有効比誘電率の増加と、絶縁破壊電場の改善は一部の試料において観察された。本研究課題の遂行によって、今後、作製プロセスを更に改善することで、高比誘電率を示しながら比較的高い信頼性を有するコンデンサの開発を期待することのできる結果が得られたと考えている。



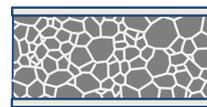
(3) 理想的な構造

導電体粒径: 0.1  $\mu\text{m}$   
絶縁層厚さ: 10 nm 以下



(2) 第二段階

導電体粒径: 2 - 15  $\mu\text{m}$   
絶縁層厚さ: 50 nm 以下



(1) 第一段階

導電体粒径: 2 - 60  $\mu\text{m}$   
絶縁層厚さ: 50 - 150 nm

図 2 導電体/絶縁体複合セラミックコンデンサの構造と有効比誘電率および絶縁破壊電場の関係

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 3 件)

Yuya Hattori, Ichiro Fujii, Shirou Ootsuki, Masahito Furukawa, Satoshi Wada, and Shintaro Ueno, Synthesis of LaNiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> core-shell nanoparticles with epitaxial interface by hydrothermal method to use for boundary layer capacitors, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 126, 2018, pp. 306-310, <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17245>

上野 慎太郎, 坂本 康直, 垣内 博行, 中島 光一, 和田 智志, 金属/絶縁体ナノ複合セラミックキャパシタの開発, キャパシタ技術, 査読無, Vol. 23, 2016, pp. 21-30

Yasunao Sakamoto, Shintaro Ueno, Hideto Kawashima, Kouichi Nakashima, Satoshi Wada, Preparation of Insulator/Conductor Composite Ceramics by Hydrothermal Method and Their Dielectric Properties, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, Vol. 40, 2015, pp. 291-294, <https://doi.org/10.14723/tmrsj.40.291>

Shintaro Ueno, Yasunao Sakamoto, Hiroya

Taguchi, Kouichi Nakashima, Satoshi Wada, Electrical Properties of Ti/BaTiO<sub>3</sub> Composite Capacitors with Nanostructured Core-Shell Particles, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有、Vol. 40、2015、pp. 267-270、<https://doi.org/10.14723/tmrj.40.267>

Shintaro Ueno, Yasunao Sakamoto, Hiroyuki Kakiuchi, Kouichi Nakashima, Satoshi Wada, Preparation of titanium metal/barium titanate composites with boundary layer structure by hydrothermal method and their dielectric properties, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、Vol. 54、2015、pp. 10NB07、<https://doi.org/10.7567/JJAP.54.10NB07>

Shintaro Ueno, Yasunao Sakamoto, Hiroya Taguchi, Kouichi Nakashima, Satoshi Wada, Microstructures of lanthanum nickel oxide particles with crystal facets synthesized in molten chlorides, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有、Vol. 123、2015、pp. 351-354、<https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.351>

〔学会発表〕(計 23 件)

上野 慎太郎、導電体/絶縁体複合キャパシタの微構造と誘電特性、第 37 回エレクトロセラミックス研究討論会、2017

Shintaro Ueno、Microstructural Design and Dielectric Properties of Conductor/Insulator Nanocomposite Materials、PACRIM12、2017

上野 慎太郎、低温プロセスによる導電体/絶縁体 ファインコンポジットの開発、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016

上野 慎太郎、金属/絶縁体ナノ複合セラミックキャパシタの開発、キャパシタ技術委員会 平成 28 年度・第 1 回研究会、2016

Shintaro Ueno、Dielectric properties of metal/insulator composite capacitors prepared by wet chemical approach、The 17th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics、2015

上野 慎太郎、粒界絶縁型構造を持つ Ti/BaTiO<sub>3</sub> 複合材料の湿式作製とその誘電特性、第 32 回強誘電体応用会議、2015

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

山梨大学 コピキタスナノ材料創成研究室  
<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~sueno/index.html>

(2) 山梨大学 和田研究室  
<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~swada/lab/index.html>

(3) 山梨大学 Off-Grid マテリアルケミストリー研究ユニット  
<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~offgrid/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

上野 慎太郎 (UENO, Shintaro)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：40647062