

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15039

研究課題名(和文) オパール構造膜を利用した大容量複合誘電体ナノキューブ配向集積セラミックスの開発

研究課題名(英文) Development of high-capacitance dielectric nanocube textured ceramics by using opal-structure templates

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：大容量複合誘電体セラミックスの構成要素であるBaTiO₃ (core)-KNbO₃ (shell)複合ナノキューブ粒子は、“濃厚溶液系”での合成により得られる均一な非修飾BaTiO₃ナノキューブに対し、KNbO₃ shell層をエピタキシャルに液相成長させ調製した。オパール構造膜による集積では一部で配向したナノキューブが観察されたが、凝集が課題となったため、相分離を利用した集積法を確立し、相対密度が75%以上の集積体を得ることに成功した。またBaTiO₃-KNbO₃複合ナノキューブ集積体は、BaTiO₃ナノキューブ単独の集積体に比べ2倍以上の比誘電率を示すことも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当該研究課題は新規大容量セラミックキャパシタ材料を開発することであり、既存の高比誘電率材料がエピタキシャル界面を介して接合したBaTiO₃ (core)-KNbO₃ (shell)複合ナノキューブの合成法を実現し、そのエピタキシャル界面で高い誘電特性が発現することを明らかにした。また新たに確立した相分離による集積法は、これまでにない高い相対密度の集積体の作製を可能とし、常温下で緻密なセラミックスの作製に繋がる成果が得られた。もしこの低温緻密化技術が発展すれば、セラミックス産業における大規模な省エネルギー化や低炭素化に貢献できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The BaTiO₃ (core)-KNbO₃ (shell) composite nanocube particles, which are the building blocks of high-capacity composite dielectric ceramics, were prepared by epitaxial growth of KNbO₃ shell layers on uniform BaTiO₃ nanocubes under the optimal solvothermal conditions. These BaTiO₃-KNbO₃ nanocube assemblies, which were prepared on the opal-structured films by the simple precipitation, showed the partial crystallographic orientation, though the aggregation of nanocubes prevented the formation of highly-oriented assemblies. Therefore, the BaTiO₃-KNbO₃ composite nanocubes were assembled by the more promising technique utilizing phase-separation of liquids, and the high relative-density assemblies (>75%) could be obtained. Moreover, it was found that the dielectric constant of the BaTiO₃-KNbO₃ composite nanocube assembly was more than twice that of the BaTiO₃ nanocube assembly.

研究分野：無機材料科学

キーワード：ナノ結晶 誘電材料 形態制御 ソルボサーマル法 複合材料 コア-シェル構造

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

BaTiO₃は代表的な誘電材料であり、これを主成分とする誘電体層と、金属電極層とを薄く交互に積層した積層セラミックコンデンサ(MLCC)の開発は、電子機器の小型化・高性能化を押し進め、日本のエレクトロニクス産業を支える基幹材料となっている。現在 MLCC 開発では、大容量化のため誘電体層のサブミクロンオーダーでの薄層化が試みられているが、BaTiO₃などの強誘電体はナノサイズ化することで結晶構造が変化し、比誘電率が低下することが知られており(サイズ効果)、粒径数の増加(=粒径の減少)による高信頼性と両立が不可能になっている。今後到来する高度なセンシング・超高速大容量通信社会におけるニーズに対し、さらにセラミックコンデンサの高性能化を追求するためには、サイズ効果を克服しサブミクロンサイズでも高い比誘電率を保持する誘電材料を開発する必要がある。一方、2次元超格子薄膜の研究例では[1]、ナノオーダーの複合誘電体層の整合界面に生じる「歪」に起因した巨大な容量取得が可能であることに着目し、本研究ではこの機構を3次的に効率良く利用できる、3次元超格子様構造の配向集積セラミックスを提案する(Figure 1)。

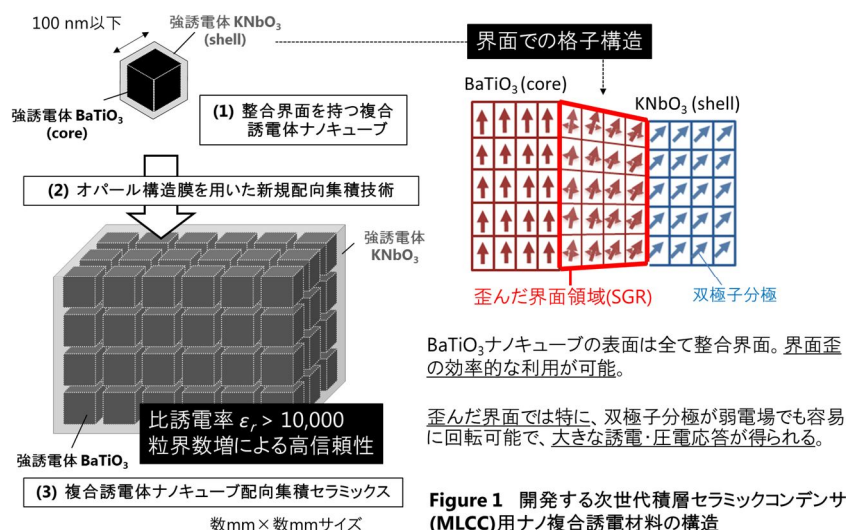


Figure 1 開発する次世代積層セラミックコンデンサ (MLCC)用ナノ複合誘電材料の構造

ここでは BaTiO₃ (core)-KNbO₃ (shell)複合誘電体ナノキューブ粒子が構成単位となっており、core-shell 間に導入した整合界面では、格子ミスマッチによる応力が結晶構造の歪んだ領域 (SGR) を生じ、この「歪」に起因した巨大な誘電応答の発現が期待できる[2]。こうした歪による効果はナノ領域から生じるため、サイズ効果の影響を受けない可能性がある。またキャパシタはナノ粒子から構成されることになり、信頼性を担保する粒径数も十分に確保できる。この3次元の高密度整合界面における歪の効果を検証し、新たな複合誘電材料開発に繋げることが本研究の主眼であるが、材料の誘電特性を正確に評価するためには十分に緻密なバルク体を作製する必要があるため、幾何学的な特徴を有するナノ粒子を配向集積させる新たなプロセスを確立しなければならない。もし3次元超格子構造を導入し、かつ比較的緻密な複合セラミックスの作製が可能となる手法を確立することができれば、サイズ効果の制約にとらわれない高性能コンデンサの開発に繋がり、巨大な誘電体市場の開拓を通して日本のエレクトロニクス産業へと貢献することができる。配向集積技術は、種々の幾何学的特徴を有するナノ粒子へと展開可能で、3次元の界面や秩序構造の利用を狙う新規材料創製に繋がるほか、低温緻密化技術が発展すれば、セラミックス産業における大規模な省エネルギー化や低炭素化に貢献できるものと考えられる。

2. 研究の目的

比誘電率 10,000 以上、サブミクロンオーダーで薄層化しても高い信頼性を持つことが期待される複合誘電体ナノキューブ配向集積セラミックスを作製し、誘電特性と3次元の界面構造の関係性を明らかにする。すなわち学術的には2次元超格子誘電薄膜に倣い設計した、3次元超格子様構造を有する複合誘電体ナノキューブセラミックスにおいて、大面積の整合界面に生じる歪の効果を利用した誘電特性の改善は可能かを、精密構造解析等も併用して検証することを目的としている。そのために誘電特性を正確に評価することのできる相対密度 80%以上の緻密な複合ナノキューブ集積セラミックスを作製する必要がある。

3. 研究の方法

目的となる試料を作製するためには、1) BaTiO₃ (core)-KNbO₃ (shell) ナノキューブ粒子の均一化と微構造制御、2) 複合誘電体ナノキューブの配向集積技術の確立をそれぞれ達成する必要があると考えられる。

1) の BaTiO₃ (core)-KNbO₃ (shell) ナノキューブ粒子の合成には、まず当研究室が考案した“濃厚溶液系”でのソルボサーマル処理を用いて、均一かつ高分散性の BaTiO₃ ナノキューブを表面修飾剤フリーの条件下で合成することから始め、次にこれらの BaTiO₃ ナノキューブと Nb₂O₅ を混合し KOH 溶液中でソルボサーマル処理することによって、KNbO₃ shell 層を BaTiO₃ ナノキューブ表面にエピタキシャル成長させた。

2) の配向集積技術に関しては、目的である相対密度 80% 以上の緻密な複合ナノキューブ集積セラミックスを、その特殊な界面構造を保持したまま作製する手法として、Figure 2 に示すような常温下で実施可能な配向鑄型を用いたナノキューブの配向集積法を考案し、緻密なナノキューブ集積体の作製が可能かを検討した。

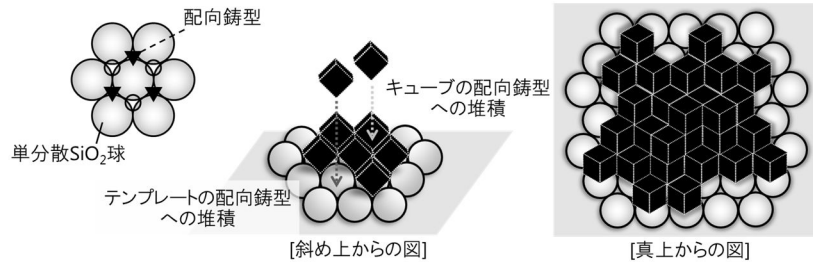


Figure 2 オパール構造膜上の配向鑄型を利用したキューブ粒子の新規配向集積手法の提案

4. 研究成果

均一かつ高分散性の BaTiO₃ ナノキューブの合成に用いる“濃厚溶液系”とは、Ba 源に Ba(OH)₂·8H₂O を使い、Ba/Ti 比を 10 以上とした混合原料粉に少量の溶媒を添加した濃厚な溶液で行う合成法である。このとき、Ba(OH)₂·8H₂O が 90 程度で融解し TiO₂ と急激に反応することで BaTiO₃ の生成反応が促進され、少量の溶液中で BaTiO₃ 濃度が急激に変化するため、核生成速度が極めて高くなるため、均一かつ凝集の少ない BaTiO₃ ナノキューブが得られている (Figure 3a)。さらにこのときに添加する溶媒の組成はサイズや粒度分布に影響を与え、水/アルコール混合溶媒を用いた場合、直鎖アルコールの炭素鎖が伸びるほど BaTiO₃ ナノキューブの平均粒径も大きくなるのが分かった。ただし枝分かれアルコールについてはこの傾向から外れることが多い。溶媒組成と平均粒径の関係は、BaTiO₃ の溶解度 (核生成速度に関係する) という観点から考察することができ、アルコールの比誘電率と蒸気圧が溶解度に関連する因子となっていることが示唆された。またこれらの検討の結果、2-プロパノールを添加した試料で、最も粒度分布の狭い BaTiO₃ ナノキューブが得られることが分かった。一方で BaTiO₃ ナノキューブの粒径は、原料の TiO₂ 粒子の粒径に依存することを見出し、様々な粒径の TiO₂ ナノ粒子を合成して濃厚溶液系での反応に用いることで、BaTiO₃ ナノキューブの粒径が 30–150 nm の間で制御可能になった。

こうして得られた表面非修飾の BaTiO₃ ナノキューブに対し、KNbO₃ 層をソルボサーマル反応により析出させると、Figure 3b のように 100 面同士による KNbO₃/BaTiO₃ エピタキシャル界面が形成される。なお KNbO₃ shell 層の厚みは、Nb₂O₅ 原料粉の添加量と KOH 濃度によって制御することが可能である。これらの BaTiO₃ (core)-KNbO₃ (shell) ナノキューブ粒子に対し、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 ラインにて XRD 解析を行うと、XRD プロファイル中に KNbO₃/BaTiO₃ エピタキシャル界面に起因する 002/200 回折ピークのブリッジングが見られ、BaTiO₃ (core)-KNbO₃ (shell) ナノキューブ粒子に歪が導入されていることが示唆される結果となった。

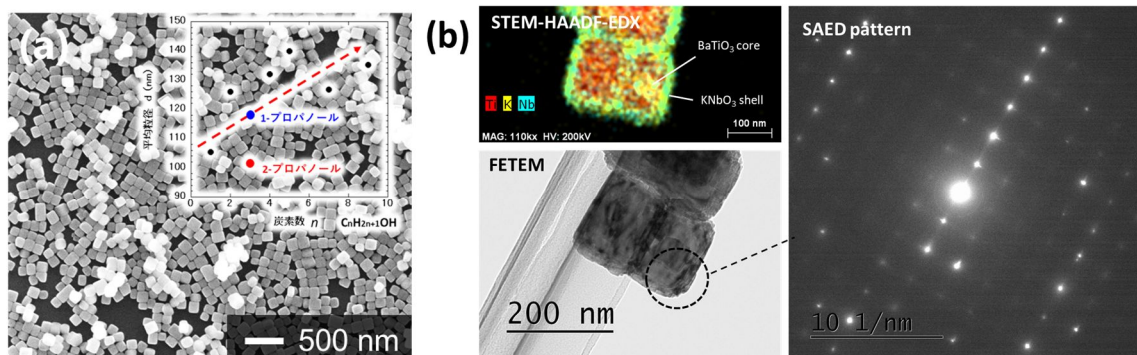


Figure 3 (a) ソルボサーマル合成した表面修飾フリー BaTiO₃ ナノキューブと (b) 表面への KNbO₃ エピタキシャル層の形成

次にこれらの BaTiO_3 (core)- KNbO_3 (shell) ナノキューブ粒子を、Figure 2 に示すオパール構造膜上に存在する配向鑄型を利用し、集積することを試みた。オパール構造膜は粒径 100、300 nm 単分散 SiO_2 球状粒子をディップコートによってガラス板上に集積することで作製し、その後ナノキューブ粒子分散液を滴下、乾燥させることで集積体を得た。一部の配向鑄型中に 111 方向に配向したナノキューブ粒子が観察されたが、ナノキューブ粒子の分散液中で部分的に凝集が起っており、この影響によって緻密な配向集積体は得られなかった。そこで Figure 4a に示すような、液体の相分離現象を利用した集積法を実施した。ここで重要な点は、誘電体ナノキューブ粒子が親水性溶媒には良好な分散性を示すが、疎水性溶媒に全く分散しないことである。それによりナノキューブ粒子は親水性溶媒相に閉じ込められ、親水性溶媒の拡散・蒸発によって体積が収縮すると、ナノキューブ粒子もそれに合わせて集合し、やがてナノキューブ粒子間に働く横毛細管力によって配向集積が起こる。最終的には Figure 4b のような数 mm サイズのナノキューブ粒子集積体を得られ、それを SEM で観察すると、部分的に規則集積している様子が観察される。この手法で得られるナノキューブ粒子集積体の相対密度の平均は、同一のナノキューブ粒子を一軸加圧により作製した成形体より 10% 程度高い約 65% であったが、中には相対密度が 80% を超える集積体も得られることが分かった。この数値は、均一な球状粒子を最密充填した場合、相対密度が 74% であることを考えると、ナノキューブ粒子という幾何学的な特徴が緻密化に有利に働いていることを示している。常温下で、ある程度緻密な mm サイズのセラミックスが得られたという事実は非常に重要な知見であり、今後のセラミックス産業においてフロンティアとなり得る次世代低温（常温）焼結技術に結び付く成果と言える。

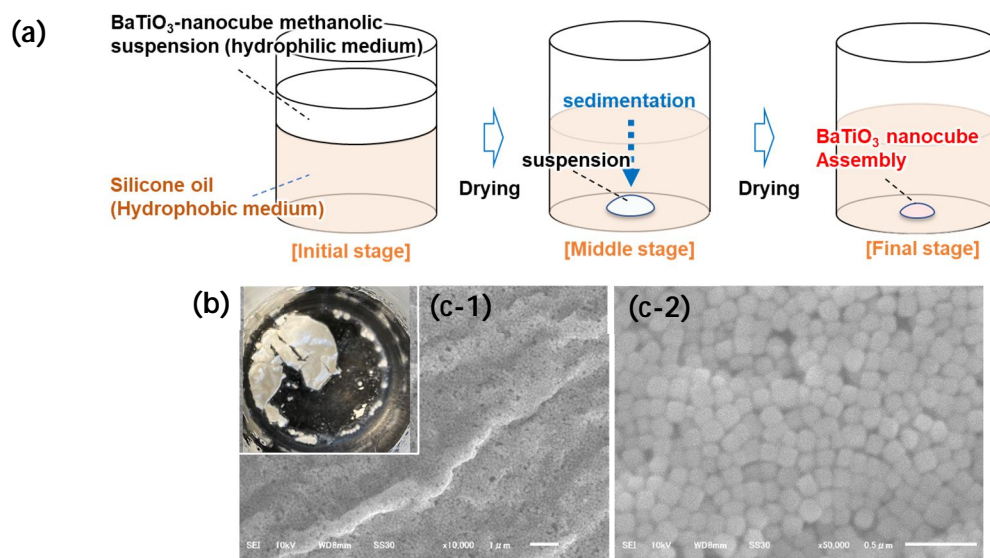


Figure 4 (a)液体の相分離を利用したナノ粒子集積法の模式図と実際に作製したナノキューブ集積体の(b)写真及び(c)SEM 像

また BaTiO_3 (core)- KNbO_3 (shell) ナノキューブ粒子の集積体と、同じ相対密度の BaTiO_3 ナノキューブ粒子単独の集積体の比誘電率を測定し比較したところ、 BaTiO_3 (core)- KNbO_3 (shell) ナノキューブ粒子の集積体の方が 2 倍以上の比誘電率を示すことが明らかとなった。一般に、 KNbO_3 の方が BaTiO_3 よりも比誘電率が低いことを加味すると、 BaTiO_3 (core)- KNbO_3 (shell) ナノキューブ粒子集積体の比誘電率が高いのは、 $\text{KNbO}_3/\text{BaTiO}_3$ エピタキシャル界面に起因した効果によるものと考えられ、3 次元超格子様構造の複合誘電体ナノキューブセラミックスは、大面積の整合界面に生じる歪の効果を利用することで、高い誘電率を示す材料の開発に繋がると考えられる。

< 引用文献 >

- [1] T. Tsurumi, T. Suzuki, M. Yamane, M. Daimon, *Jpn J. Appl. Phys.*, 33, 5192-5195 (1994).
- [2] I. Fujii, S. Shimizu, K. Yamashita, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Fujikawa, D. Tanaka, M. Furukawa, and S. Wada, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 202902 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuma Yamada, Piyush Sapkota, Hyunwook Nam, Erika Yamaga, Ryoichi Kunisada, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Ichiro Fujii, Satoshi Wada and Shintaro Ueno	4. 巻 -
2. 論文標題 Solvothermal Synthesis of Dispersible Homogeneous KNbO ₃ Nanocubes from K ₄ Nb ₆ O ₁₇ Microsheets	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 3件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山田 湧麻, 上野 慎太郎, 藤井 一郎, 和田 智志
2. 発表標題 層状ニオブ酸塩K ₄ Nb ₆ O ₁₇ を原料とする高分散KNbO ₃ ナノキューブ粒子のソルボサーマル合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水 陽向, 上野 慎太郎, 藤井 一郎, 和田 智志
2. 発表標題 Ti源の反応性の違いを利用した3次元規則集積に適した形態を有するBaTiO ₃ ナノキューブ合成の検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上野 慎太郎, 服部 雅輝, 三澤 克也, 村上 涼子, 藤井 一郎, 和田 智志
2. 発表標題 ソルボサーマル固化法を用いた BaTiO ₃ 系複合誘電セラミックスの低温作製に関する検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Ueno, Y. Yamada, I. Fujii, S. Wada
2. 発表標題 Solvothermal Synthesis of Dispersible KNbO ₃ Nanocubes from K ₄ Nb ₆ O ₁₇ Precursor Particles
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Ueno, I. Fujii, S. Wada
2. 発表標題 Low-temperature Wet Chemical Processes for Barium-Titanate-related Dielectric Ceramics and Dielectric Composites
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上野慎太郎、畠山朔弥、長田和希、藤井一郎、和田智志
2. 発表標題 誘電体ナノキューブ集積体の作製法の検討およびその誘電特性
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shintaro Ueno, Ichiro Fujii, and Satoshi Wada
2. 発表標題 Low-temperature Wet Chemical Processes for Barium-Titanate-related Dielectric Ceramics and Dielectric Composites
3. 学会等名 PACRIM 14 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shintaro Ueno, Yuma Yamada, Ichiro Fujii, and Satoshi Wada
2. 発表標題 Solvothermal Synthesis of Dispersible KNbO ₃ Nanocubes from K ₄ Nb ₆ O ₁₇ Precursor Particles
3. 学会等名 PACRIM 14
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田湧麻、SAPKOTA Piyush、NAM Hyunwook、藤井一郎、和田智志、上野慎太郎
2. 発表標題 マイクロ波加熱ソルボサーマル法による層状ニオブ酸塩を原料とした高分散KNbO ₃ ナノキューブ粒子の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上野慎太郎、清水陽向、NAM Hyunwook、SAPKOTA Piyush、則武七海、藤井一郎、和田智志
2. 発表標題 ソルボサーマル法による BaTiO ₃ ナノキューブ粒子の粒径制御と複合誘電材料作製手法の検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shintaro Ueno, Yuma Yamada, Piyush Sapkota, Hyunwook Nam, Ichiro Fujii, Satoshi Wada
2. 発表標題 Solvothermal Synthesis of Perovskite Alkaline-Niobates Nanocubes from Tailored Precursors for High-Performance Composite Dielectrics
3. 学会等名 2022 US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

ユビキタスナノ材料創成研究室 Ueno Laboratory
<https://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~sueno/index.html>

Wada Laboratory
<https://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~swada/lab/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------