

学位論文 博士（工学）

湿式化学合成プロセスによる  
チタン酸ナノ結晶の合成と  
電子デバイスへの応用

2013 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

竹澤 洋子

# 目次

|                             |          |
|-----------------------------|----------|
| <b>第1章 緒言</b>               | <b>1</b> |
| 1.1 背景                      | 2        |
| 1.2 セラミックスの液相合成             | 3        |
| 1.2.1 液相合成法の位置付け            |          |
| 1.2.2 液相合成法による結晶形成メカニズム     |          |
| 1.2.3 液相合成法による結晶形態制御        |          |
| 1.3 高分子ゲルを反応場とした結晶成長        | 9        |
| 1.3.1 高分子ゲルの性質と反応場としての可能性   |          |
| 1.3.2 ゲルマトリクスを用いた結晶成長に関する研究 |          |
| 1.4 二酸化チタン                  | 14       |
| 1.4.1 二酸化チタンの構造と物性          |          |
| 1.4.2 二酸化チタンの合成方法           |          |
| 1.4.3 二酸化チタンの実用化に向けた応用      |          |
| 1.4.4 二酸化チタンの形態制御           |          |
| 1.5 チタン酸                    | 20       |
| 1.5.1 チタン酸の構造とその特徴を活かした形態制御 |          |
| 1.5.2 各種デバイスへの応用            |          |
| 1.6 チタン酸バリウム                | 22       |
| 1.6.1 チタン酸バリウムの構造と物性        |          |
| 1.6.2 チタン酸バリウムナノ結晶の合成方法     |          |
| 1.6.3 MLCC 材料としてのチタン酸バリウム結晶 |          |
| 1.7 チタン酸バリウム誘電体薄膜           | 26       |
| 1.7.1 誘電体薄膜の形成方法と現状         |          |
| 1.7.2 ナノ粒子堆積法を用いた誘電体薄膜の形成   |          |

|               |    |
|---------------|----|
| 1.8 本研究の概要と意義 | 32 |
| 1.9 本研究の構成    | 34 |
| 参考文献          | 36 |

## **第2章 寒天ゲルを用いた層状チタン酸の合成** **40**

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 2.1 はじめに                         | 41 |
| 2.2 実験方法                         | 42 |
| 2.2.1 原料                         |    |
| 2.2.2 実験手順                       |    |
| 2.2.3 評価                         |    |
| 2.3 実験結果と考察                      | 44 |
| 2.3.1 寒天ゲル内に得られるマクロな形態への影響       |    |
| 2.3.2 寒天ゲル内に得られるチタン酸のミクロな形態への影響  |    |
| 2.3.3 新規チタン酸ナノシートの構造解析           |    |
| 2.3.4 チタン酸ナノシート層間への有機色素の導入       |    |
| 2.3.5 熱処理によるチタン酸ナノシートの構造変化       |    |
| 2.3.6 チタン酸ナノシートを使用したチタン酸バリウムへの転換 |    |
| 2.4 結論                           | 62 |
| 参考文献                             | 63 |

## **第3章 溶解度制御による層状チタン酸の形態コントロール** **64**

|          |    |
|----------|----|
| 3.1 はじめに | 65 |
| 3.2 実験方法 | 66 |
| 3.2.1 原料 |    |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 3.2.2      | 実験手順                                     |           |
| 3.2.3      | 評価                                       |           |
| 3.3        | 実験結果と考察                                  | 68        |
| 3.3.1      | アンモニアを用いた場合                              |           |
| 3.3.2      | 水酸化ナトリウムを用いた場合                           |           |
| 3.3.3      | ヘキサメチレンテトラミンを用いた場合                       |           |
| 3.3.4      | 尿素を用いた場合                                 |           |
| 3.3.5      | まとめ                                      |           |
| 3.4        | 結論                                       | 76        |
|            | 参考文献                                     | 77        |
| <b>第4章</b> | <b>ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノ結晶の合成</b>           | <b>78</b> |
| 4.1        | はじめに                                     | 79        |
| 4.1.1      | 高濃度ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノ粒子の合成               |           |
| 4.1.2      | 高濃度ゾルゲル法による<br>チタン酸バリウムナノクリスタル形成メカニズムの解明 |           |
| 4.1.3      | 高濃度ゾルゲル法で得られるチタン酸バリウムナノ粒子の特長             |           |
| 4.1.4      | メカニズムから予想される安価な合成法の可能性                   |           |
| 4.2        | 実験方法                                     | 84        |
| 4.2.1      | 原料                                       |           |
| 4.2.2      | 実験手順                                     |           |
| 4.2.3      | 評価                                       |           |
| 4.3        | 実験結果と考察                                  | 87        |
| 4.3.1      | バリウム後添加による生成物への影響                        |           |
| 4.3.2      | チタン源の変更による生成物への影響                        |           |
| 4.3.3      | バリウム源の変更による生成物への影響                       |           |
| 4.4        | 結論                                       | 96        |

|      |    |
|------|----|
| 参考文献 | 97 |
|------|----|

## 第5章 Mn 添加チタン酸バリウムナノ結晶から 作製した誘電体薄膜の微細構造および特性評価 **98**

|          |    |
|----------|----|
| 5.1 はじめに | 99 |
|----------|----|

|          |     |
|----------|-----|
| 5.2 実験方法 | 102 |
|----------|-----|

5.2.1 原料

5.2.2 実験手順

5.2.3 評価

|             |     |
|-------------|-----|
| 5.3 実験結果と考察 | 105 |
|-------------|-----|

5.3.1 Mn 添加チタン酸バリウムナノ結晶のキャラクタリゼーション

5.3.2 Pt 電極上における Mn 添加チタン酸バリウム薄膜の構造と誘電特性

5.3.3 Cu 電極上における Mn 添加チタン酸バリウム薄膜の構造と誘電特性

|        |     |
|--------|-----|
| 5.4 結論 | 125 |
|--------|-----|

|      |     |
|------|-----|
| 参考文献 | 126 |
|------|-----|

## 第6章 チタン酸バリウムナノ結晶から作製した 誘電体薄膜のホウ素添加による微細構造制御 および特性評価 **127**

|          |     |
|----------|-----|
| 6.1 はじめに | 128 |
|----------|-----|

6.1.1 スピンコート回転数・スラリー濃度に着目した Cu 変形の抑制検討

6.1.2 焼結助剤の添加による粒成長の促進と Cu 変形の抑制

|          |     |
|----------|-----|
| 6.2 実験方法 | 134 |
|----------|-----|

6.2.1 原料

6.2.2 実験手順

6.2.3 評価

|   |            |
|---|------------|
| 6.3 実験結果と考察   | 137        |
| 6.3.1 ホウ素同時添加チタン酸バリウムナノクリスタルの<br>キャラクターゼーションおよび薄膜形成 |            |
| 6.3.2 ホウ素-Mn 添加チタン酸バリウム薄膜形成                         |            |
| 6.4 結論  | 152        |
| 参考文献  | 153        |
| <br>  |            |
| <b>第7章 結言</b>                                       | <b>154</b> |
| 7.1 本研究で得られた成果                                      | 155        |
| 7.2 今後の課題と展望  | 159        |
| <br>  |            |
| <b>本研究に関連する論文</b>                                   | <b>161</b> |
| <br>  |            |
| <b>謝辞</b>   | <b>162</b> |

# 第 1 章

## 緒言

# 第1章 緒言

## 1.1 背景

近年、「ナノテクノロジー」は現実のものとして我々の生活を豊かにしている。テレビやパソコンの薄型化、携帯電話の小型化・高機能化など、ナノテクノロジーが果たした功績は計り知れない。材料合成分野においても同様に、サイズや形態が自在に制御されたナノ物質を合成する技術が確立し、サイズ効果や表面積の効果による材料機能強化が図られている。しかしながら、目的のものさえ製造できれば良いという時代は終わり、ますます進む環境破壊を抑制しつつ、さらに高機能化されたナノ材料を合成する技術が求められている。

ここで、自然界に存在する骨や歯、貝殻などの生物に着目する。これらは、温和な環境下で自己組織化を基礎としたボトムアップアプローチにより無機物質を形成している。さらに形態に目を向けると、ナノスケールからマクロスケールに渡って緻密に制御された階層的構造を取っており、それぞれの形態特有の優れた機能を発現することが確認されている。こうした生物の形態形成プロセスを模倣して無機材料合成を行い、新たな機能性材料を構築しようと、「バイオミメティック材料プロセス」が見出された。この方法は、常温・常圧という温和な条件下での反応を基礎とすることから、環境調和型プロセスとして、さらには、3次元に渡る緻密な構造体形成プロセスとして注目されている。多数の科学者によるこれまでの研究から、バイオミメティックプロセスを用いることにより炭酸塩やリン酸塩などのバイオミネラル類似体を人工的に作製することに成功し、さらに、形態形成メカニズムが解明されつつある。こうして得られたメカニズムを基に、バイオミネラルを超えた各種機能性材料への応用、実用化が期待される段階にまで研究は達した。

本研究では、バイオミメティック材料合成法のひとつとして、溶液プロセスによる機能性無機材料の合成に着目し、検討を進めている。溶液プロセスによる無機材料合成に関しては古くから研究が行われているが、近年、ナノスケールにおける形態制御が可能な合成法として発展が期待されている。実際に、反応場や溶解度を制御することで、金属酸化物のナノ構造がコントロールされ、その構造特有の機能が発現されるなど、実用性の高さが示されている。本研究では、研究対象の材料として、二酸化チタン・チタン酸・チタン酸バリウムを掲げた。いずれも優れた無機材料であり、光触媒やコンデンサーなど、多方面で実用化されている。これらの材料に関して、特に、合成における反応場や原料種類・原料濃度などが与える形態への寄与を明らかにすることで、溶液プロセスによるこれら材料の形態形成メカニズムの確立を試みた。また、得られた材料のデバイス評価を行うことで、本研究の実用性の高さを示したいと考えている。



## 1.2 セラミックスの液相合成

### 1.2.1 液相合成法の位置付け

様々なセラミックスが、多様な合成方法を用いることにより得られている。セラミックス粒子の合成法は、固相法、液相法、気相法に分類される。固相法は、安価に合成できる手法として工業的にも利用されているが、微細化には限りがあり、現状では数十 nm オーダーが限界である。これに対し、粒子径の揃ったナノオーダーの粒子合成には、ボトムアッププロセスである気相法や液相法が有利である。気相法は、高純度かつ小粒径粒子が作製できることから、広く使われている。しかしながら、生成粒子が凝集体であることや、化学的に均一な多成分系材料の合成には原料の選択が難しいなどの問題点がある。一方、液相法は、多成分系材料を合成する際の原料を溶液中で調整できるので、分子レベルで原料の混合が可能であるばかりでなく、サイズや形態の制御が容易に行えるというメリットを有する。液相法は、使用する溶媒や原料、合成段階における熱や圧の掛け方により、水溶液からの結晶成長法やゾルゲル法、ソルボサーマル法、水熱法、超臨界水熱法など、多様な方法に分類される(Table 1-1)。それぞれの合成法により、得られる粒子の特徴が異なる。例えば、水溶液からの結晶成長法は、自然界に存在するバイオミネラルと同様に、高温での熱処理を必要とせずに目的の粒子を得る方法であり、バイオミメティック合成法として最も優れた合成法と言える。低温で結晶成長が行われるため、形態制御のための有機添加剤などの分解を抑制することができ、合成段階における形態制御が容易に達成される。また、ゾルゲル法は、原料のコストとしては問題点を有するが、粒子形成のメカニズムが確立されており、近年では高濃度ゾルゲル法という新たな手法が見出されるなど、いまだ魅力的な合成法として研究が進められている。高濃度ゾルゲル法を用いることにより、熱処理を必要とすることなく、シングルナノスケールの高結晶粒子が得られるなど、その結晶成長メカニズムに学ぶことは多い。以上のように、液相法は、ナノメートルオーダーでの粒子径・粒子形態制御が可能な材料合成法として、非常に期待される合成法である。

**Table 1-1.** Solution phase syntheses of several metal oxide.

| Synthesis methods                             | Title  | References |
|---|--|------------|
| Low temperature synthesis in aqueous solution | •Crystal phase control for metal oxide films grown in aqueous solution   | 1.1        |
|   | •Biomimetic approach for exact control of TiO <sub>2</sub> periodic microstructures  | 1.2        |
|   | •Growth of Submicrometer-Scale Rectangular Parallelepiped Rutile TiO <sub>2</sub> Films in Aqueous TiCl <sub>3</sub> Solutions under Hydrothermal Conditions | 1.3        |
|   | •Crystal phase control for titanium dioxide films by direct deposition in aqueous solutions  | 1.4        |
| Sol-gel synthesis                             | •Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO <sub>2</sub> by a modified sol-gel method  | 1.5        |
|   | •Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide  | 1.6        |
|   | •Microstructure of nanosized TiO <sub>2</sub> obtained by sol-gel synthesis  | 1.7        |
|   | •Sol-gel synthesis of barium titanate powders using barium acetate and titanium(IV) isopropoxide   | 1.8        |
| Solvothermal synthesis                        | •Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials   | 1.9        |
|   | •Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide   | 1.10       |
|   | •Synthesis of nanocrystalline TiO <sub>2</sub> in toluene by a solvothermal route  | 1.11       |
|   | •Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: crystallisation of functional oxides under mild conditions   | 1.12       |
| Hydrothermal synthesis                        | •The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry   | 1.13       |
|   | •Hydrothermal synthesis of fine oxide powders  | 1.14       |
|   | •Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders  | 1.15       |
|   | •Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application  | 1.16       |
| Supercritical hydrothermal synthesis          | •Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water  | 1.17       |
|   | •Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions  | 1.18       |
|   | •Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions   | 1.19       |
|   | •Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water   | 1.20       |

## 1.2.2 液相合成法による結晶形成メカニズム

結晶が形成され成長するためには、駆動力が必要である。液相合成法における結晶形成の駆動力は、過飽和度  $\sigma$  である。圧力一定の場合、物質の飽和濃度は温度とともに増加し、Figure 1-1 に示すように各物質固有の溶解度曲線に従って溶解度が決まる。結晶を析出させるためには、溶解している溶液の温度を下げるなどして、溶解度曲線よりも濃度が高い状態にする必要がある。ただし、溶解度曲線のすぐ下側には準安定領域が存在し、この領域では結晶核は形成されず、過飽和曲線を超えて濃度を上げなければならない。ある温度における溶液の濃度を  $C$ 、その溶液の溶解度を  $C^*$  とすると、過飽和度  $\sigma$  は  $\sigma = (C - C^*)/C^*$  で表され、この値が大きいほど、結晶形成の駆動力が大きいということになる。

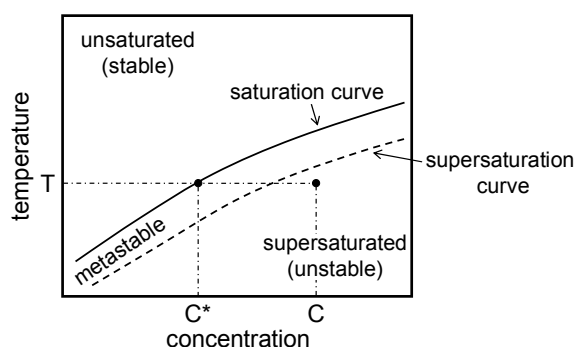


Figure 1-1. Saturation curve and supersaturation curve.

過飽和溶液中に溶質分子が形成されると、それらが凝縮と離脱を繰り返し、クラスターと呼ばれる会合体が得られる。さらに凝縮と離脱を繰り返し、ある半径  $r^*$  (臨界半径) 以上に大きなクラスターが形成されて初めて核形成が起こったとみなせる。臨界半径以上の大きさにまで到達した核があると、それは、自由エネルギーが減少する方向に成長し続ける。このときの系の自由エネルギー変化は次式で表され、Figure 1-2 に示すような曲線で表される。ここで、 $v$  はクラスター中の分子の体積、 $\Delta\mu$  は溶液と結晶の化学ポテンシャルの差、 $\gamma$  は固液間における界面エネルギーを示している。

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3v} \Delta\mu + 4\pi r^2 \gamma$$

上式の第一項は核生成によるバルク自由エネルギーの利得、第二項は表面自由エネルギーの不利を表す。つまり、過飽和溶液中に生成したクラスターの自由エネルギー変化は、クラスターの体積に比例し、クラスターの表面積に反比例して安定化の方向に進む。二つの項のせめぎ合いにより、ある半径で系の自由エネルギー変化量は最大値を取り、この半径を臨界半径  $r^*$  と呼ぶ。臨界半径以下のクラスターは再溶解し、臨界半径以上のクラスターは粒成長へと進む。

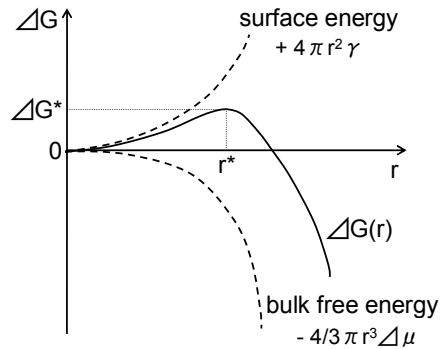


Figure 1-2. Free energy change  $\Delta G$  at nucleation.

上述した核形成理論は、異物の無い様な環境相の中で核形成が起こる場合に限り成立する。これを均一核形成と呼ぶ。これに対し、異物質の助けを借りた核形成を不均一核形成と言う。不均一核形成は、あらかじめ異物質粒子が溶液内に存在する場合や、容器の壁など平らな下地固体の上で核形成が起こる場合などに成り立つ。いずれも、均一核形成よりも自由エネルギーは小さい。つまり、溶液内の異物粒子に分子が凝結すれば、自由エネルギー変化の山は初めから越えていることになり容易に核形成が起こる。また、器壁と核の接触部分の分子の相互作用の結果、核の表面エネルギー不利の一部が現象し、自由エネルギーの山が均一核形成時よりも小さくなるため核形成が容易に起こる。

上述したように、均一核形成、不均一核形成いずれも、表面エネルギーの不利分を乗り越えて臨界半径以上の大きさになった結晶核は、表面エネルギーの不利は感じずに成長をし続ける。この段階が結晶成長に当たる。結晶と溶液の間の界面で、原子・分子が結晶相に取り込まれていく具体的な機構は、着目した界面の構造に依存する。また、界面の構造は結晶表面の方位、温度、溶液の種類によって異なるので、成長機構には様々なパターンがある。しかしながら、基本的には、いずれの種類成長においても、結晶成長は、物質移動過程、表面集積過程、伝熱過程の三つの速度過程で構成されている。溶質分子は、まず溶液から結晶の表面に移動し(物質移動過程)、続いて結晶の表面で結晶格子に組み込まれる(表面集積)、最後にこの相変化に対応する結晶化熱が結晶表面から過飽和溶液に移動する(伝熱)。いずれも推進力は、溶液-結晶間の溶質の濃度差や温度差であり、核生成と同様に、結晶成長過程においても制御するためには濃度・温度制御が重要であることが分かる。

最後に、結晶の形態がどのように決まるのか考える。結晶の形は、成長過程の差異により、平衡形と成長形の二つに大別される。平衡形は、球状結晶に見られ、表面積エネルギーを最小にすべく丸くなり形が定まる。ただし、結晶は異方性を持つため、球形になることは少なく実現しにくい。通常は、成長速度が結晶面によって異なることにより結晶の形態が決まる。つまり、成長の遅い結晶面は発達するが、成長の速い結晶面は小さくなるか消滅してしまう。このような面成長速度の差で定まる形態を成長形という。さらに、成長形において、結晶面の大小関係が変化する場合を晶癖変化(Crystal habit; Tracht)といい、

新たな面の出現や既存の面の消滅が見られる場合を晶相変化(Crystal habit; Habitus)という (Figure 1-3)。ただし、成長形を決める要因は面成長速度だけではなく、結晶構造にも大きく依存する。

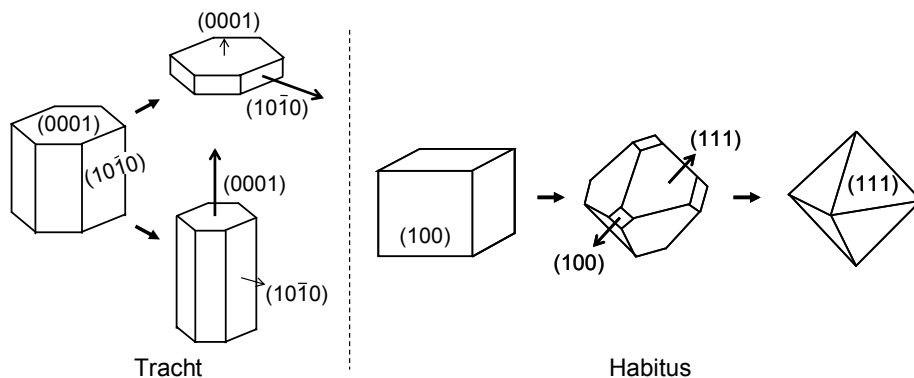


Figure 1-3. Crystal morphology formation.

さらに、過飽和度の高い溶液中での結晶成長の場合、結晶の界面は不安定な状態になり、結晶の稜や角が優先的に伸び始め、多面体が維持できなくなって骸晶や針状結晶、樹枝状結晶などが出現する。また、溶液中では、結晶表面は溶質分子の吸い込み口として働くので、過飽和度は結晶から遠ざかるほど高い。したがって、多面体結晶の表面に沿って過飽和度を見た場合、溶液側に一番深く突き出た部分である結晶の角の過飽和度が最も高く、界面の中央の過飽和度が最も低くなる (Figure 1-4)。このような過飽和度の不均一によっても、結晶形態の複雑化が進行する。

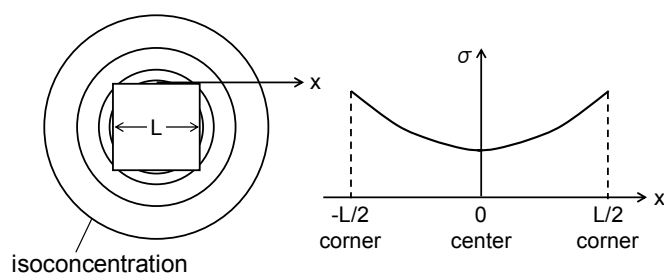


Figure 1-4. Heterogeneity of supersaturation ratio depended on crystal surface.

以上のように、液相合成法においては、溶液の過飽和度が非常に重要なパラメータとなり、核形成から結晶成長、形態決定にまで深く関わっている。つまり、過飽和度を如何に制御するかが、結晶成長をコントロールするための支柱となることが、ここまでの結晶形成メカニズムからわかる。

### 1.2.3 液相合成法による結晶形態制御

上述したように、液相合成法においては、溶液の過飽和度制御が重要なパラメータとなり、結晶形態が決まる。たとえば球状粒子の析出に関して言えば、温度や溶解度をどれくらいスピードで下げるかにより、粒子径や粒度分布に大きな影響を与える。Figure 1-5 に示すように、溶解度を緩やかに低下させることで過飽和度は緩やかに増加する。過飽和度を越えた条件で結晶が核形成され、時間の経過とともに核形成と結晶成長が併発する。結果的に、粒度分布が広く、平均粒子径が大きな粒子が得られることになる。それに対し、溶解度を急速に低下させると、瞬時に極めて高い過飽和度が得られる。それにより、溶液中に含まれる溶質の大半が結晶として多量に核形成される。したがって、溶質がほとんど残らないため、結晶成長が進行せず、粒度分布が狭く、平均粒子径が小さな粒子が得られる。以上のように過飽和度の制御により、得られる結晶の粒子径や粒度分布をコントロールすることが可能である。

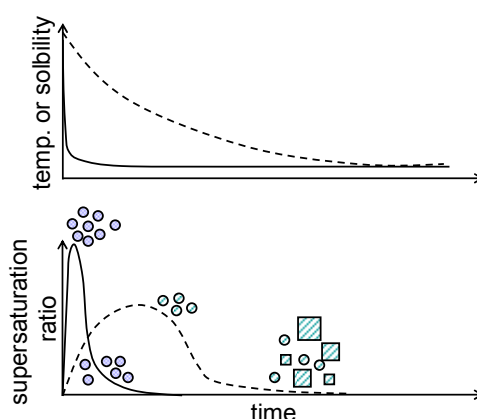


Figure 1-5. Dependence of crystal size and distribution on down speed of temperature or solubility.

また、Oaki らは、結晶形態の制御方法として、高分子ゲルを拡散制御の場として使用することで、成長する結晶形態が多面体から分岐構造へ系統的に変化することを見出した<sup>[1,21]</sup>。ゲル化剤の密度を増加させることで拡散を抑制し、駆動力(過飽和度)を増加させたときと同等の形態変化が実現可能となる。さらに、過飽和度制御だけでなく、外部因子(不純物)を使用することによる形態制御も可能である。つまり、結晶の特異面にのみ吸着する分子を溶液内に共存させることで、結晶の異方成長を促す。この方法を用いることで、結晶のナノスケールでの形態制御ばかりでなく、集合状態のデザインも可能になるなど、実用性が増す<sup>[1,22,23]</sup>。

以上のように、様々な方法を用いることで、溶液の過飽和度制御・成長面制御が可能であり、結晶形態のコントロールが実現する。本研究では、Oaki らの研究を基に、高分子ゲルを反応場として用いることでセラミックス粒子の形態制御を試みている。

## 1.3 高分子ゲルを反応場とした結晶成長

### 1.3.1 高分子ゲルの性質と反応場としての可能性

「ゲル」とは、高分子鎖同士が物理的・化学的に結合することでネットワーク構造を形成し、溶媒を吸収して一定の堆積に膨潤したものを言う。一般的には、「あらゆる溶媒に不溶で、三次元網目構造を有する高分子およびその膨潤体」と定義される。我々の身近には、ゼリーやこんにゃく、寒天などの天然高分子に由来するゲルや、紙おむつや保冷剤、芳香・消臭剤などに用いられている合成高分子に由来するゲルなどがあり、日常生活のあらゆる場面で使用されている。

一方で、材料合成分野においては、高分子ゲルは複雑な構造を有するため、「反応場」として用いられることがある。例として、イオン拡散現象を利用した材料合成技術が挙げられる。ゲルの両端からカチオンとアニオンを浸透させ、両者が出会った場所でイオン性結晶を得るという方法である(Figure 1-6)。さらに、ゲルを反応場として用いることで、ゲル内の物質の拡散を制御できるだけでなく、ゲルを構成する分子との相互作用が関与することで、粒子の形状までも制御できるなどのメリットがある。本研究では、ゲルのこれらの性質を利用して無機材料の合成を試みる。

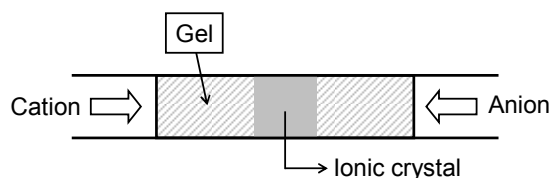


Figure 1-6. Ionic diffusion phenomenon.

研究室レベルの実験では、天然高分子のゼラチンや寒天、合成高分子のポリアクリルアミドやポリアクリル酸などが、反応場として多用される。その中で、本研究では、寒天を反応場として用いた。その理由として、合成条件における寒天の耐性、反応への関与の乏しさが挙げられる。合成高分子は、合成条件により多種多様な形・大きさを取り得るが、これを反応場として用いて無機材料の合成を行う場合、アミド基やカルボキシル基を官能基として持つため、目的の結晶成長に大きく関与してしまう可能性がある。また、天然高分子のゼラチンは、10 °C以下の低温に保持しないとゲル状態を保持できない。それに対し、寒天は、高温や低 pH には弱いだが、本研究において使用する範囲内ではゲル状態を保持することが可能であり、反応場として適切に機能するため、最も適していると考えた。以下に、寒天の構造と性質をまとめる。

寒天(agar agar)とは、紅藻類から抽出した親水性の凝固物質を乾燥したものである<sup>[1-24, 25]</sup>。寒天の成分はガラクトースを基本骨格とした多糖類からなり、アガロースと呼ばれる中性

多糖(Figure 1-7)とアガロペクチンと呼ばれるイオン性多糖に分類される。分子量は一般的に数千～数万と考えられている。アガロースは水溶液中において、高温ではランダムコイル状で存在しているが、低温ではダブルヘリックス構造の三次元ネットワークを形成し、ゾルからゲルへと転移する(Figure 1-8)。熱可逆性を有するが、一度ゲルになった状態から再度水溶液にするためには、より高い温度まで上げる必要があるという特徴を有する。

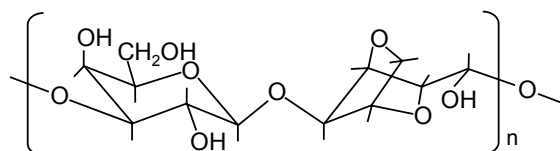


Figure 1-7. Chemical structural formula of agarose.

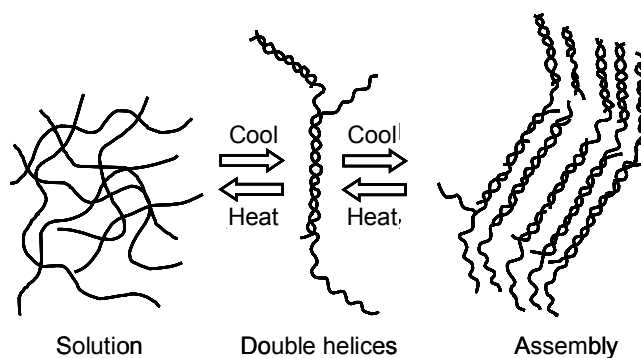


Figure 1-8. Gelation mechanism of agar.

また寒天は pH による影響を受けやすく、酸により分解されて溶解してしまう。特に pH 3 以下ではゲル状態を持続できない (Figure 1-9)。逆に、アルカリ処理をすることでゲルの強度は増す。上述したように、寒天はアガロースとアガロペクチンという 2 種の多糖によって成り立っている。このうちアガロペクチンはアガロースと同じ結合様式の骨格に硫酸エステル、ピルビン酸、メトキシルなどのイオン基を含む。そのためアガロペクチンはゲル化能を持たない。しかし、アルカリ処理することにより硫酸基が抜けてイオン性が失われゲル化する (Figure 1-10)。これらのことより、高 pH では、寒天は安定なゲルとして存在する。



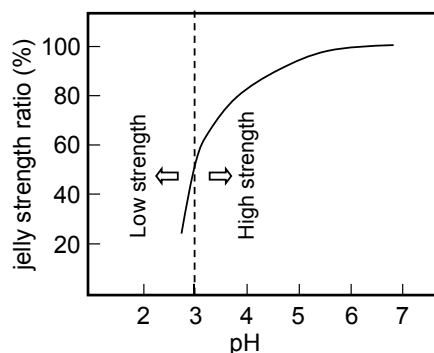


Figure 1-9. Relationship of jelly strength ratio of agar to pH.

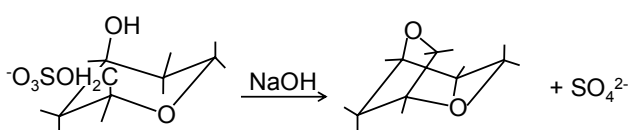


Figure 1-10. Desulfuration by alkali treatment.

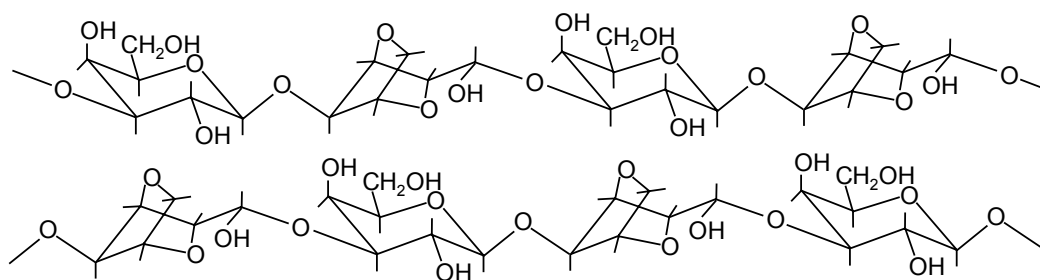


Figure 1-11. Hydrogen bond formation by desulfuration.

### 1.3.3 ゲルマトリクスを用いた結晶成長に関する研究

高分子ゲルマトリクスを結晶成長の反応場として用いた研究例として代表的なものに、リーゼガングバンドと呼ばれる周期沈殿構造形成に関するものが挙げられる<sup>[1,26-28]</sup>。溶液を過飽和にすると結晶化が起こり、沈殿が生じる。沈殿は通常多くの結晶粒子よりなる。リーゼガングバンド(Liesegang Band)とは、この結晶粒子の集合体が形成する周期的な沈殿構造のことである。例えば、ニクロム酸カリウムを含有するゼラチンを平らなガラス板の表面に塗り、その中央へ数滴の硝酸銀水溶液を滴下すると両試薬は反応して赤褐色のクロム酸銀の沈殿を生じるが、その際滴下点を中心として同心円形の環紋となる。また、同様のことを直立した試験管を用いて行くと、試験管内に上下に層状となって現れる。リーゼガングバンドの生成機構は古くから研究されており、過飽和理論や凝集理論などさまざまな理論が打ち出されてきたが、それらはどれも未だ確立していない。以下では、その中でも

オストワルドの過飽和理論に着目し、リーゼガングバンド生成のメカニズムについてまとめる。

クロム酸銀( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ )の生成を例にリーゼガングバンド形成機構について考える。まず、高濃度の銀イオン( $\text{Ag}^+$ )を含んだゼラチン溶液を上、比較的low濃度のクロム酸イオン( $\text{CrO}_4^{2-}$ )を含んだゼラチン溶液を下に準備する。高濃度の銀イオンが下の溶液に拡散し、「 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 」の反応によって周期沈殿( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ )を形成する。連続的な沈殿が生じず不連続な沈殿構造となる原因は、 $\text{Ag}^+$ と $\text{CrO}_4^{2-}$ の接触面での濃度積が関係する。Figure 1-12を基に考える。 $\text{Ag}^+$ と $\text{CrO}_4^{2-}$ は二つの溶液の接触界面( $X_0$ )でその濃度積 $K$ が最大となって平衡積 $K_c$ を大きく超える。したがって $X_0$ で核生成・成長が始まり、沈殿が生じる。このとき $\text{CrO}_4^{2-}$ はlow濃度のため、周囲の $\text{CrO}_4^{2-}$ を吸収し $X_0$ での結晶成長に使用される。すると $X_0$ のすぐ下方の $\text{CrO}_4^{2-}$ 濃度が減少し、 $K < K_c$ となるので、この部分では核生成が起こらない。しかし、 $\text{CrO}_4^{2-}$ に比べて高濃度の $\text{Ag}^+$ は $X$ 方向に拡散することができ、ある距離を隔てて $\text{CrO}_4^{2-}$ が十分に存在する $X_1$ で $K > K_c$ となり、再び核生成・成長が始まる。このプロセスが繰り返されることによって、不連続な場所でのみ沈殿が生じ、リーゼガングバンドの形成に至る(Figure 1-13)。

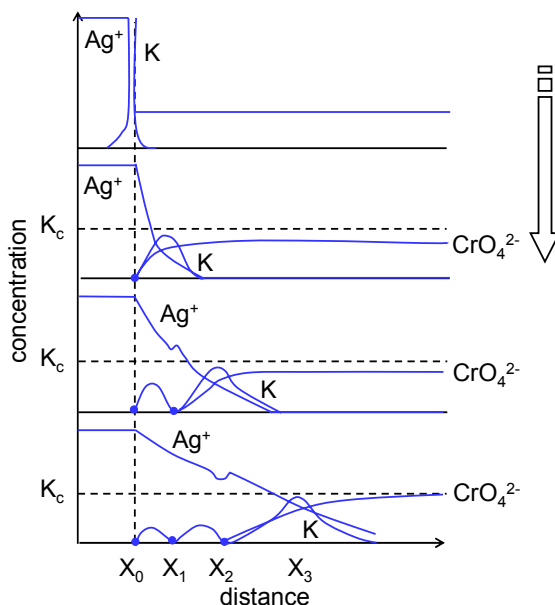


Figure 1-12. Supersaturation theory of Ostwald.

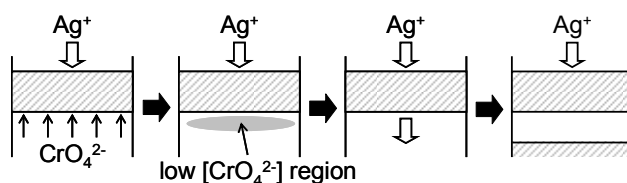


Figure 1-13. Model figure of liesegang band formation.

以上のように、高分子ゲルを反応場として用いることで、反応物の拡散が制御され、マクロ構造に特徴的な影響を与えることがわかっている。その他に、高分子ゲルのマトリクス密度を制御することで、無機結晶のマクロ形態を多面体から骸晶を経て樹枝状へと形態コントロールできること、対称性の低い結晶を高分子ゲル内で成長させることで、らせん状形態を誘導できることなどが Oaki らにより解明されている<sup>[1,29, 30]</sup>。また、生成物のマクロ構造だけでなく、高分子ゲルの網目構造を使用することで、ミクロ構造にまで影響を与えることが可能であるなど、高分子ゲルは、多大な可能性を持った反応場として機能し得る。

## 1.4 二酸化チタン

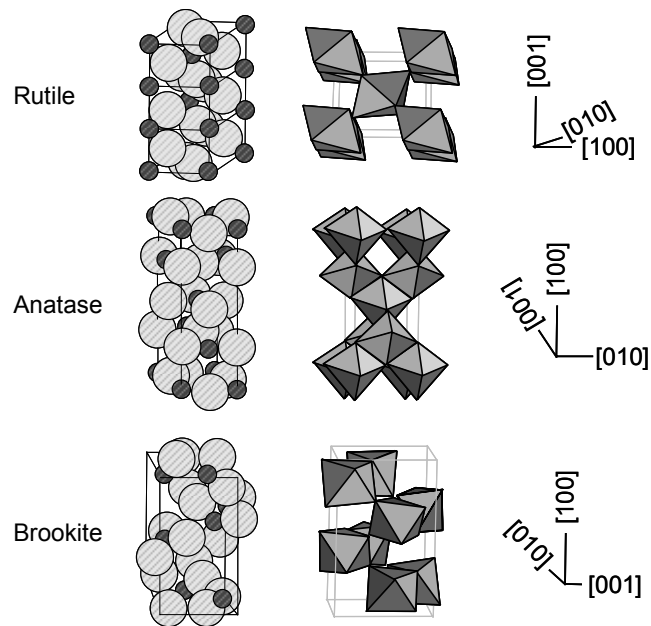
### 1.4.1 二酸化チタンの構造と物性

本研究では、対象とする無機材料として、二酸化チタン、チタン酸、チタン酸バリウムを掲げる。以下、それぞれの物性や応用分野などをまとめる。

二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の結晶形には、アナターゼ(anatase)・ルチル(rutile)・ブルッカイト(brookite)の三種類が存在する。熱力学的にはルチルが全温度領域で安定相であり、酸化チタンを高温下で熱処理すると、すべてルチル型の結晶になる。また、ブルッカイトはほかに比べて不安定であり、純粋な結晶を合成することは難しい。二酸化チタンの結晶構造は、1原子のチタンに6個の酸素原子が配位した八面体( $\text{TiO}_6$ )を基本骨格として表される。アナターゼは基本単位の八面体の8つの稜(辺)のうち4稜を共有した構造を取っている。ブルッカイトでは、この基本単位が3稜を共有している。ルチルは、基本単位の2稜を共有してc軸方向に順次伸長して鎖状の結晶構造を取っている。

**Table 1-2.** Physical properties of titanium dioxide.

|   | Rutile                           | Anatase              | Brookite             |
|---|----------------------------------|----------------------|----------------------|
| density (g/cm <sup>3</sup> )                                | 4.250                            | 3.894                | 4.133                |
| specific heat (J°C <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )       | 55.06                            | 55.52                |                      |
| Mohs hardness   | 7.0 ~ 7.5                        | 5.5 ~ 6.0            | 5.5 ~ 6.0            |
| melting point (°C)  | 1870 (decomposition)             | transition to rutile | transition to rutile |
| refractive index (nD) E//c                                  | 2.616                            | 2.554                | 2.63                 |
| (589nm) E⊥c   | 2.903                            | 2.493                | 2.63                 |
| relative permittivity                                       | 167 (//c)                        |                      |                      |
|   | 86 (⊥c)                          | 48                   | 78 (//a)             |
| bandgap (eV)  | 3.06 (direct)<br>3.01 (indirect) | 3.2                  | 3.2                  |
| effective mass (hole)                                       | 20                               | 1                    |                      |
| mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | 1                                | 4 ~ 20               |                      |
| isoelectric point   | 5.6                              |                      |                      |



**Figure 1-14.** Crystal structure of titanium dioxide.

#### 1.4.2 二酸化チタンの合成方法

二酸化チタンは、固相法や気相法、液相法など様々な手法を用いることで合成されている。いずれの方法においても、各種デバイスとしての期待値の高い二酸化チタンを、ナノレベルで形態・粒径制御し、高機能性材料として最適化することが求められている。固相法として代表的なものに金属窒化物の酸化がある。例えば、窒化チタン (TiN) を 800 °C 程度

の温度で焼成することで二酸化チタンが得られる<sup>[1.31]</sup>。熱処理に際し、添加物を加えることで結晶形の組成を制御することも可能となる。また、気相法としては、化学気相析出法(CVD法)<sup>[1.32-35]</sup>や物理気相析出法(PVD法)<sup>[1.36]</sup>が挙げられる。本研究では、液相法、特に「水溶液からの結晶成長法」を採用することにより、二酸化チタン結晶の合成を行った。液相法には、水溶液からの結晶成長法を始め、ゾルゲル法、マイクロエマルジョン法などの特徴的かつ独創的な合成法が多数存在し、非常に盛んな研究分野である。以下、液相法として代表的なものをいくつか紹介する。

#### <ゾルゲル法<sup>[1.39]</sup>>

微粒子二酸化チタンの合成法の代表的なものとして「ゾルゲル法」が挙げられる。金属の有機化合物を出発原料として、溶液中の化合物の加水分解・重合反応によって、溶媒に金属の酸化物あるいは水酸化物の微粒子が分散したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化してできた非晶質である多孔質ゲルを加熱して結晶体を作る。二酸化チタン合成の際には、チタンアルコキシドが金属化合物として用いられる。一般的に用いられているアルコキシド $Ti(OR)_n$ には、 $Ti(OCH_3)_4$ や $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(i-OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ などが挙げられるが、Rの種類により、加水分解特性や重縮合特性、安定性が異なる。これらのチタンアルコキシドを加水分解反応・重縮合反応により水酸化物にし、熱処理を施して結晶性二酸化チタンを得る。

#### <水熱反応法<sup>[1.40-42]</sup>>

加水分解反応を100℃以上で行う方法で、溶解度の低い結晶を高温、高圧下でいったん溶解し、その溶液から改めて溶解度の低い結晶粒子を析出させる。水熱反応によって作製された結晶粒子の特徴は、反応条件によって粒子の大きさや形が制御できること、特に大きさや形のそろった微粒子が得られ、しかも結晶性がよく、格子ひずみが無いことなどが挙げられる。

#### <逆ミセル法(マイクロエマルジョン法)<sup>[1.43-46]</sup>>

サイズ分布の狭い粒子を、凝集せずに孤立・分散した状態で大量に生成することが出来る方法として逆ミセル法が挙げられる。親油性溶媒に少量の水と界面活性剤を添加することで、ナノ粒子を自己形成し、また、逆相ミセルの大きさや数等も含水率、界面活性剤濃度、有機溶媒濃度等により容易に調節できる。さらに、逆相ミセル内部に形成されるマイクロメートルオーダーの水相(分散相)は各種の水溶性物質を溶解し、生成したナノ粒子を、単純に逆相ミセルを破壊して回収しようとするとは凝集する可能性が高い。凝集を抑制するにはポリマーや無機物質のマトリックスを添加して安定化または固定化する必要がある。

#### <金属アルコキシド法<sup>[1.47-49]</sup>>

金属のアルコキシドを有機溶媒に溶解させ、これをオートクレーブ中で加熱することによって金属酸化物を得ることができる。酸化チタンについては、HyCOM (Hydrothermal Crystallization in Organic Media)法<sup>[1.47]</sup>、TD (Thermal Decomposition)法<sup>[1.48]</sup>、THyCA (Transfer Hydrolytic Crystallization in Alcohols) 法<sup>[1.49]</sup>の3種類がある。それぞれ反応原理が異なる。HyCOM法では、トルエンなどの有機溶媒にチタンアルコキシドを溶解し、これをオートクレーブ内のガラス容器に入れ、ガラス容器とオートクレーブの隙間に水を入れる。内部を窒素で置換してから、125~300 °Cに加熱する。加熱により、水は高圧の水蒸気となり、トルエン中に少量溶解し、アルコキシドを加水分解させる。周りを高温のトルエンによって囲まれているため、水酸化物にはならず、脱水されて酸化チタンの微粒子となる。HyCOM法では、水を入れずに加熱すると何も反応が起こらないが、アルコキシドとしてtert-ブトキシドを使うと、加熱により酸化チタンが生成する。この方法がTD (Thermal Decomposition) 法<sup>[1.48]</sup>である。酸化チタンの生成は、アルコキシドの熱分解によるもので、HyCOM法と同様に、高結晶性のアナターゼ微粒子が得られる。また、HyCOM法において、トルエンの代わりに、2-ブタノールや2-プロパノールなどのアルコールを使い、水を使わずに加熱する方法が、THyCA (Transfer Hydrolytic Crystallization in Alcohols) 法<sup>[1.49]</sup>である。この方法では、アルコールをオートクレーブ中で加熱すると、脱水反応が起こってオレフィンが生成する。この際に遊離する水を使ってアルコキシドを加水分解することで、酸化チタンが得られる。

#### <水溶液からの結晶成長法<sup>[1.4,50,51]</sup>>

最後に、本研究に最も関係が深い方法である、水溶液からの結晶成長法による二酸化チタンの合成についてまとめる。水溶液からの結晶成長法は、前駆体溶液のpHや過飽和度を調整することによって液相から固相への不均一核生成を引き起こし目的の金属酸化物を得る方法である (Figure 1-15,16)。この合成方法は、常温・常圧下で行うことが可能であり、環境に優しい合成法として期待される手法である。二酸化チタン合成の際の前駆体としては硫酸チタニル (TiOSO<sub>4</sub>) や四フッ化チタン (TiF<sub>4</sub>) などが挙げられる。これらを原料として二酸化チタン結晶を析出させる研究は、Imaiらにより確立された。pH<sub>i</sub> (原料を入れる前の水溶液のpH) とチタンの濃度を調整することで、析出する結晶をアナターゼ型、ルチル型と作り分けることが出来る。Figure 1-15, Figure 1-16に、横軸にpH<sub>i</sub>、縦軸にlog c<sub>Ti</sub> (チタン濃度の対数) を取ったときの各結晶形の生成条件を示した図を示す。

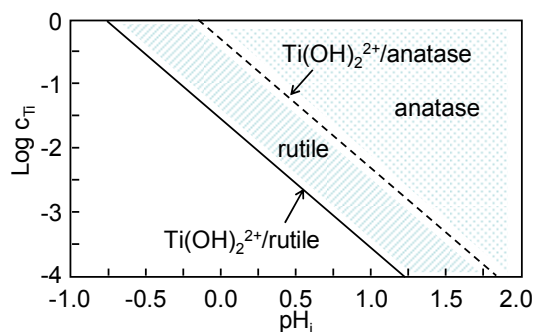


Figure 1-15. Titanium dioxide precipitation region in case of using  $\text{TiOSO}_4$  as precursor<sup>[1.4]</sup>.

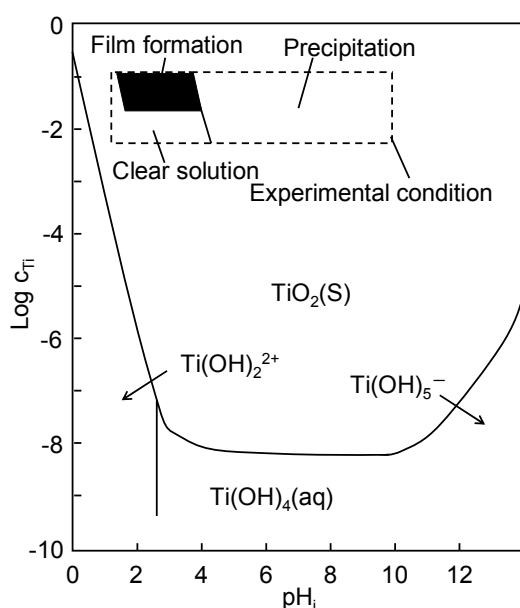


Figure 1-16. Titanium dioxide precipitation region in case of using  $\text{TiF}_4$  as precursor<sup>[1.50, 51]</sup>.

### 1.4.3 二酸化チタンの実用化に向けた応用

二酸化チタンは、化学的・物理的に安定・無害な物質であり、身近では白色顔料や食品添加物、歯磨き粉の原料として使用されている。また、最近では光触媒としての作用が注目されており、各種電子デバイスへの応用・実用化が期待される。以下に、二酸化チタンの作用および実用例をいくつか挙げる。

#### <酸化分解作用>

光触媒作用のひとつとして酸化分解作用が挙げられる。光触媒である二酸化チタンにバンドギャップ（アナターゼ: 3.2eV, ルチル: 3.0eV）以上の光を照射することで電子と正孔を生成する。正孔は強い酸化力を持ち、大気中にあるOHなどから電子を奪う。このとき電子



を奪われたOHは非常に不安定な状態のOHラジカルになる。このOHラジカルは強力な酸化力を持つために近くの有機物から電子を奪い、自分自身を安定化させる。このようにして電子を奪われた有機物は結合が分解され、最終的には二酸化炭素や水になり、大気中に発散していく。この作用を用いることにより、二酸化チタンは環境浄化材料として非常に注目されている。

#### <超親水化作用>

二酸化チタンは、光酸化力のほかに超親水性という性質を併せ持つ。二酸化チタン表面では、TiとTiを酸素が架橋して安定化している。この状態では、二酸化チタンの表面は疎水性である。しかし、この表面に紫外線を照射すると、一部の架橋酸素が離脱して酸素欠陥が生じる。この酸素欠陥に空気中の湿分が結合し、化学吸着水（表面水酸基）が生成し、親水的になる。超親水性機能を応用した代表的な例は、自動車ガラス・光触媒タイルなどが挙げられる。

#### <色素増感太陽電池電極>

さらに、二酸化チタンの、色素増感太陽電池電極材料としての特性も大変注目されている。二酸化チタンは現在用いられている半導体金属酸化物の中で最も優れた特性を示す材料として知られている。

### 1.4.4 二酸化チタンの形態制御

二酸化チタンの形態制御に関する研究は、これまでに数多く報告されている。特に、ナノスケールにおける低次元構造体についての研究が多い。これは、低次元化に伴う比表面積の増加や粒子サイズの低下が、各種デバイスへの応用に有利に働くことが知られているからだと考えられる。これまでの研究より、二酸化チタンナノロッド<sup>[1.52]</sup>やナノワイヤー<sup>[1.53]</sup>などの各種形態が得られており、それぞれ独自の特性を発現している。低次元酸化チタン構造体として、ナノシート、ナノチューブも挙げられる。その代表例として、1998年に Kasuga らによって二酸化チタンナノチューブ発見の報告がなされた<sup>[1.54]</sup>。しかしその後、得られたチューブ状の物質は二酸化チタンではなく、チタン酸という層状物質ではないかと考えられるようになり、チタン酸への注目度が高まるようになる。また、一方でチタン酸ナノシートに関する研究が Sasaki らによってなされ、多層の層状構造を有するチタン酸を層間剥離することにより、単層シートの合成に成功した<sup>[1.55]</sup>。これらの形態は、いずれも材料として非常に期待される形態であり、二酸化チタンの結晶形態制御と同様にチタン酸への期待も高まるようになっていった。

## 1.5 チタン酸

### 1.5.1 チタン酸の構造とその特徴を活かした形態制御

チタン酸化合物の中で代表的なものに、チタン酸アルカリ土類金属のペロブスカイト型結晶構造があるが、ほかにも、チタン酸アルカリ金属に見られる $\text{TiO}_6$ 八面体や $\text{TiO}_5$ 三角両錐体が稜線を共有しながら連結した層状構造やトンネル構造が存在する。特に、 $\text{TiO}_6$ 八面体構造を有する層状チタン酸は、基本的骨格がアナターゼ型二酸化チタンと同じであり、上述したように、初期の研究では二酸化チタンと考えられていた。

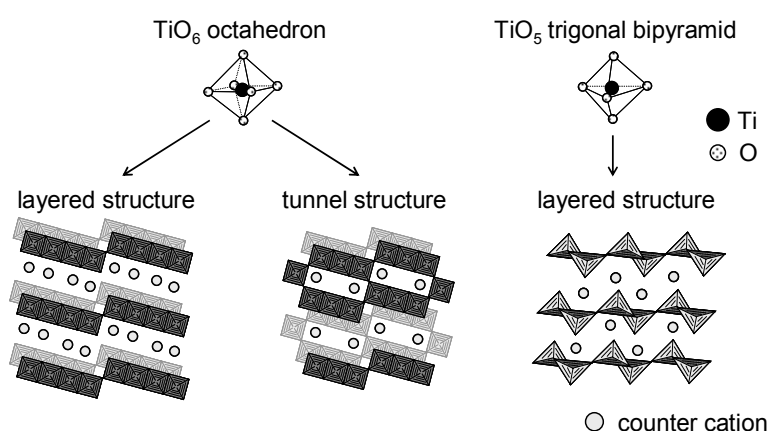


Figure 1-17. Crystal structures of titanate.

チタン酸の形態制御に関する研究の第一人者として、物質・材料研究機構の佐々木らが挙げられる<sup>[1.56-61]</sup>。彼らは、層間にセシウムイオンを含む層状構造を有するチタン酸を出発原料とし、塩酸で層間のセシウムイオンをプロトンとイオン交換して $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.7$ ;  $\square$ , vacancy) を作製し、これをアルキルアンモニウムイオン(例えば、 $\text{TBA}^+$ )水溶液で処理すると、特定の濃度領域で積層構造が単層にまで分離され、ナノシートのコロイド溶液が得られることを発見した。さらに、得られたナノシートを、各種カチオン性物質と積層させることで、様々な形態の酸化チタンへとデザインし、実材料への応用を図っている。例えば、高分子陽イオンを共役イオンに、LB膜法に類似する交互積層膜法を用いることで、酸化チタンナノシートと酸化マンガンナノシートとの交互積層膜を作製することができる。この積層膜は、積層数により光吸収スペクトルの吸収ピークに強度変化が見られ、光学材料として期待される。また、チタン酸ナノシートが分散したゾル溶液を、 $150-400^\circ\text{C}$ に保持された乾燥炉内に噴霧することで、微細化された液滴の内部で急激に水分の気化が起こり、これに伴って液滴が膨らみ、最終的には薄い殻を有した中空状の酸化チタンバルーンを作製することができる<sup>[1.62]</sup>。粒子の大きさは、マイクロメートルオーダーから数百マイクロメートルオーダーと、従来の酸化チタン微粉末より大きい。殻の厚みはゾル溶液濃度

を変化させることで数十ナノメートルにまで薄くコントロールできる。さらに、このバルーン状酸化チタンを粉砕することによって薄片状酸化チタンに加工することができ、実材料への応用が期待される。

一方、上述したように、1998年にKasugaらによってチタン酸ナノチューブの合成に成功したことが報告された<sup>[1.54]</sup>。彼らは、二酸化チタン粉末を高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に加え、水熱処理を施すことでチューブ状の構造体を得た。二酸化チタンは、実材料として広く応用が利き非常に注目されている物質であり、ナノチューブが合成できたことで更なる可能性に期待が高まった。その後、他の研究者による報告から、Kasugaらが作製したナノチューブは、実はチタン酸で構成されているのではないかという疑問が生じた。実際、同様の実験方法を用いることでナノチューブ合成を試みると、同様の形態は観察されたものの、結晶形は二酸化チタンではなく層状チタン酸であることが確認された。現在においても、チタン酸ナノチューブ合成方法としては春日らが用いたものと同様で、水酸化ナトリウム水溶液に二酸化チタンを加えて水熱処理することで得るというものが一般的である。ナノチューブ形態は、ナノシートがスクロールすることで成り立っており、シート層間には、合成環境に応じてナトリウムイオンとオキソニウムイオンが存在する。シート層間の各種イオンとナノシート表面とが静電的相互作用を介して結合しているが、その結合状態の安定性を取るためにスクロールしてチューブ形態になると考えられている<sup>[1.62]</sup>。現在においても、ナノシートからナノチューブへの形態変化に関する確固たる理論は得られておらず、今後の研究に期待が高まる。

## 1.5.2 各種デバイスへの応用

チタン酸は、二酸化チタンと同様に半導体としての性質を有する。これまでに、電子デバイスや光学素子などへの応用がいくつか報告されており<sup>[1.63-65]</sup>、非常に期待される物質である。さらに現在ではチタン酸ナノシートやナノチューブなどの層状構造をうまく活かし、リチウムイオン二次電池への応用も試みられている<sup>[1.66-68]</sup>。一般的なりチウムイオン二次電池は、負極として層状グラファイトを、正極としてコバルト酸リチウムを用いている。層状グラファイト同様にリチウムイオンの貯蔵能を有する層状チタン酸を負極として使用することにより、優れた特性を有する電池材料の作製が期待されている。一方、Osadaらは、チタン・ニオブ層状酸化物を合成し、室温での化学処理により、層状酸化物を層1枚にまで剥離し、厚み1 nm、横サイズ約5  $\mu\text{m}$  のペロブスカイトナノシートを得て、究極の誘電体薄膜を作製することに成功した<sup>[1.69]</sup>。この誘電体薄膜は、膜厚5 - 10 nmで320という高い比誘電率に加え、周波数特性、温度安定性、絶縁特性なども自在に制御できるなど、実用化の近いナノシートとして期待されている。

## 1.6 チタン酸バリウム

### 1.6.1 チタン酸バリウムの構造と物性

チタン酸酸化物の中でも特に代表的なものとして、チタン酸バリウムが挙げられる。チタン酸バリウムは上述したように、ペロブスカイト型結晶構造を有し、その特徴的な構造から、誘電体材料として広く実用化されている。ペロブスカイト型結晶構造は、低温から高温に向かい、菱面体晶・斜方晶・正方晶・立方晶と転移する。この、室温で安定な正方晶と、120 °C以上で安定な立方晶が実用上重要になる。正方晶では、横より縦が1%程度長くなっており、中心のチタンの周辺の酸素がわずかにずれた位置で安定することで強誘電体となっている(Figure 1-18)。一方、温度を120 °C以上に上げて立方晶にすると、位置のずれが解消してしまい、常誘電体となる。強誘電体から常誘電体になる温度(キュリー点)で比誘電率は20,000以上の高い値を示す(Figure 1-19)<sup>[1.70]</sup>。この高い比誘電率を活かし、積層セラミックコンデンサやPTCサーミスタなど、様々な電子部品の材料として使用されている。

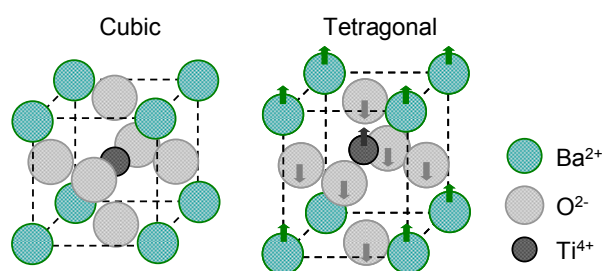


Figure 1-18. Crystal structure of barium titanate.

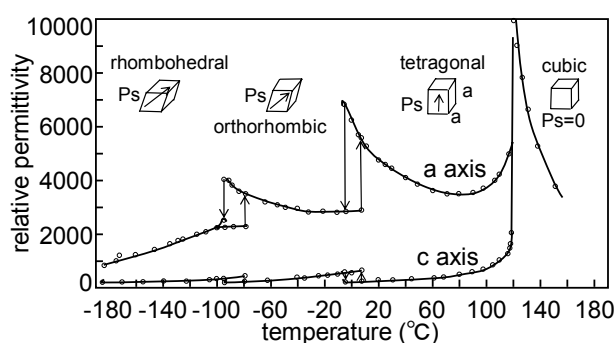


Figure 1-19. Dielectric constants of barium titanate as a function of temperature<sup>[1.70]</sup>.

## 1.6.2 チタン酸バリウムナノ結晶の合成方法

電子部品の小型化に伴い、材料として使用されるチタン酸バリウム粒子に求められる粒子径が年々小さくなっている。特に、積層セラミックコンデンサでは、数十 nm オーダーの粒子が実用化されているなど、確実にナノサイズ化が進んでいる。チタン酸バリウムの合成法としては、固相法が最も多用されていたが、近年では、こうしたナノサイズ化の動向に従って、液相法で合成されたチタン酸バリウムナノ結晶が実用化されるなど、液相合成法が研究レベルではなく、実用化レベルで使用されるようになってきている。ただし、固相法においても、原料粒子の微細化技術が進むことにより、結晶性の高い数十 nm の粒子を合成することが可能である。以下には、今後ますます需要が進むであろう、液相合成法に着目し、有望な合成法と得られるナノ粒子の特徴をいくつかまとめる。

### <ゾルゲル法<sup>[1.71-73]</sup>>

一般的に、ゾルゲル法では、金属アルコキシドを加水分解・縮重合させることでメタロキサン結合が得られ、アモルファス状のゲル体が形成される。これを熱処理することで目的の金属酸化物を得る。チタン酸バリウムでも同様に、テトライソプロポキシチタンやバリウムエトキシドなどのアルコキシドを原料に用い、アルコールを溶媒として、加水分解・縮重合を経てアモルファスを合成したのち、熱処理することでチタン酸バリウム結晶を作製する。アルコールを溶媒とするため、結晶内に水酸基を取り込みやすく、熱処理後のポアの形成が抑制され、結晶性の高い粉末が得られるが、原料として用いるアルコキシドが高価であり、実用化には課題が残る。一方で、Kuwabara らは、上述した一般的なゾルゲル法において、前駆体溶液の高濃度化とゲル形成後のエージング時間の確保により、ゲル乾燥・熱処理の工程を経ずに結晶性の小粒径チタン酸バリウムナノ粒子を合成することに成功した<sup>[4.1]</sup>。このナノ粒子は、有機溶媒中ではほぼ単分散の状態を保持することが可能であり、高い価値を有する分散液として、実用化が進められている。Kuwabara らの研究詳細については、「第 4 章 ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノ結晶の合成」にまとめる。

### <水熱反応法<sup>[1.74-78]</sup>>

水熱合成法では、一般的に、水酸化バリウム八水和物をバリウム源に、二酸化チタン微粒子をチタン源に用い、水を溶媒として、オートクレーブ内にて 100–200 °C 程度の熱を掛けることで合成する。広く研究されている合成法であり、原料の微粒子化や添加するアルカリ濃度の調整、低温水熱や二段階水熱の採用により、小粒径・高結晶性が達成されている。しかしながら、水を溶媒として用いるため、合成時に格子内に水酸基が欠陥として取り込まれ、得られた粒子を熱処理することで水酸基が水として脱離し、粒子内にポアが形成され、結晶性の低下の原因となることが確認されている。

### <超臨界水熱反応法<sup>[1.79-84]</sup>>

水熱法での欠点を克服し、更なる小粒径化・高結晶化の達成が期待される合成法が超臨界水熱法である。水の臨界点は 374 °C、22.1 MPa であり、これ以上の温度・圧力領域に存在する水を超臨界水と呼ぶ。超臨界点以上では、水の分子間ポテンシャルエネルギーに対して運動エネルギーが大きくなり、圧縮しても液化せず、臨界圧力以上では水は高密度のガス状態になる。この状態下で合成を行うことで、超臨界水ならではの物性が発現し、ナノ粒子合成に有利となる。まず、超臨界水では、水密度が圧力によって大きく左右される。たとえば、400 °Cにて圧力を 10 MPa から 50 MPa に変化させた場合、水密度は気体に近い 0.04 g/cm<sup>3</sup> から液体に近い 0.58 g/cm<sup>3</sup> まで変化する。水密度を自在に操作できるため、水熱法におけるチタン酸バリウム合成に際しては、チタン酸バリウム粒子周囲の水の存在割合を変更することができ、特に水熱粒子で問題点として挙げられているチタン酸バリウム結晶内へのポア形成は、水酸基の導入が原因であるため、水密度の低い領域で合成を行うことで、ポアの形成を抑制できるのではないかと考えられる。また、常温常圧下では 78 である水の比誘電率は、374 °Cの超臨界水では 10 程度と、極性の小さな有機溶媒並みの値を示す。さらに高温まで上げると、水は無極性有機溶媒に近くなる。その結果、超臨界水は有機物によく溶けるが、無機物はほとんど溶けないという、通常の水とは逆の性質を示す。この性質により、超臨界水による酸化物の合成の際には、合成反応はソルボサーマル反応に極めて近い挙動を示し、酸化物の溶解度を低い値にすることが可能であるため、小粒径粒子合成が達成されうる。以上のような特性を有するため、均一粒度分布を有する小粒径チタン酸バリウムを、結晶性の高い状態で得ることが可能であると考えられ、非常に期待される合成法として研究が進められている。実際に、超臨界水熱法を用いることで、シングルナノオーダーのチタン酸バリウム粒子の合成が達成されている<sup>[1.81]</sup>。

### 1.6.3 MLCC 材料としてのチタン酸バリウム結晶

高い比誘電率を有するチタン酸バリウムは、各種電子材料に用いられているが、特に積層セラミックコンデンサの誘電体材料として重要である。積層セラミックコンデンサ (Multi-Layer Ceramic Capacitor; MLCC) は、誘電体と金属電極を多層化することで小型・大容量化を図ったコンデンサである。近年の電子部品の小型・多機能化に伴い、MLCC 誘電体層の薄層化・多積層化が進み、現在では誘電体層の厚みが 1 $\mu$ m 以下となっている。誘電体層を薄層化するため、誘電体材料であるチタン酸バリウムの粒子径を小さくする必要があり、合成技術や粉碎技術、分散技術など、様々な分野でチタン酸バリウムに関する研究が進められた。MLCC 用途では、チタン酸バリウムは主に固相法で合成される。固相法は、量産性・結晶性の高さなど多くの面でメリットを有する。しかしながら、MLCC の小型化に伴い、固相法では合成が難しい小粒径チタン酸バリウムが求められるようになり、近年では液相法での量産が実現してきている。しかしながら、上述したように、液相法で得られるチタ

ン酸バリウムは、小粒径は容易に達成されるものの、固相法で得られるチタン酸バリウム粒子に比べ、結晶性が低く、粒子内にポアが形成されてしまうなど、いまだ発展段階にある。

## 1.7 チタン酸バリウム誘電体薄膜

### 1.7.1 誘電体薄膜の形成方法と現状

MLCCの小型・多機能化が進む一方で、基板上に直接キャパシタやインダクタなどを積層する集積型パッシブデバイス技術(IPD; Integrated passive device)が開発されている<sup>[1.85]</sup>。電子機器の小型化・高性能化がますます進む中で、こうした薄膜技術を使用することで、高密度化による高信頼性・小型化が実現できるだけでなく、高周波化も達成されるなど、期待値は大きい。誘電体薄膜の作製方法として代表的なものに物理気相成長法(PVD; Physical Vapor Deposition)<sup>[1.86,87]</sup>や化学気相成長法(CVD; Chemical Vapor Deposition)<sup>[1.88,89]</sup>、化学溶液堆積法(CSD; Chemical Solution Deposition)<sup>[1.90,91]</sup>が挙げられる。PVD法やCVD法により得られる誘電体薄膜は、結晶性が高く、エピタキシャル成長や配向制御が可能であるため魅力的な方法だが、コストが高いことや薄膜形成時の雰囲気制御が必要であることなどが実用化の障壁になっている。これに対し、CSD法は、電極基板上に、金属アルコキシド前駆体溶液をスピコート法により塗布し、熱処理することで誘電体膜が形成されるため、PVD法やCVD法に比べて低コストで誘電体薄膜が作製できる。そのコスト安と簡便さから、これまで多くの研究が成されてきた。しかしながら、金属アルコキシド前駆体溶液には有機分が多く含有されており、基板上に塗布して熱処理した際に残渣として残り、高結晶な膜を形成するのが困難と考えられている。また、現状ではいずれの誘電体薄膜も電極基板としてPtを用いているが、低コスト化を図るため、CuやNiなどの卑金属への変更が今後必須になると考えられる。卑金属電極への変更にあたり、薄膜の熱処理は還元雰囲気で行う必要がある。PVD法やCVD法で得られた誘電体薄膜は、成膜にあたり高温での熱処理を必要とするため、耐熱性の低いCu電極上での形成は難しい。また、真空中での膜形成を必要とするため、誘電体薄膜に欠陥が形成されやすく、リーク特性が悪化してしまう。さらに、CSD法で得られた誘電体薄膜は、上述したように、熱処理後の有機残渣が問題となっているが、卑金属電極上での薄膜形成のために還元雰囲気での熱処理を行うことにより、有機残渣がさらに抜けにくくなってしまう。以上の理由から、薄膜形成による電極基板の低コスト化がなかなか進まない状況が続いた。

そこで、Kuwabaraらは、CSD法における有機残渣の問題点を克服し、また、卑金属電極基板上での膜形成を容易にするため、高濃度ゾルゲル法により合成したチタン酸バリウムナノ粒子を分散液中に分散させてコーティング溶液を作製し、これを塗布することによって誘電体薄膜を作製する方法を試みた<sup>[1.92]</sup>。この方法は、あらかじめ結晶性の誘電体粒子を合成し、これを電極基板上に敷き詰めるため、CSD法で問題となっている有機残渣の影響が無く、高い結晶性を有する誘電体薄膜が形成できると期待される。また、結晶性の粒子は、熱処理時の雰囲気による影響を受けにくいいため、PVD法やCVD法、CSD法では達成することが困難であった卑金属電極基板の使用を可能にし、薄膜形成の低コスト化が達成



される可能性が極めて高い。

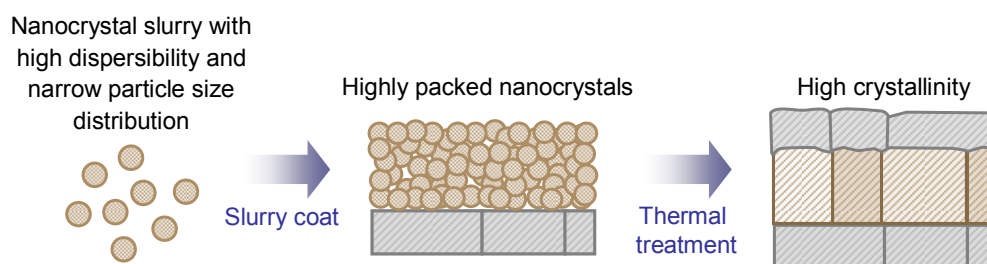
以上のように、誘電体薄膜は、コストや結晶性・誘電率などに折り合いを付けるため、様々な作製方法を模索しながら開発が進められている。現状では、MLCC で得られるような高誘電率を有するキャパシタの形成を薄膜技術で得ることは難しいが、ますます進む電子部品の小型化が MLCC に限界をもたらすことは防ぎようのない事実である。そのような中、さまざまな誘電体薄膜作製技術が開発され、現状ではコストや誘電率などの特性において MLCC のそれには及ばない状況であるが、今後さらに研究が進み、低コスト・高品質な誘電体薄膜が MLCC に代わるキャパシタとして実用化される日も近いと考えられる。

### 1.7.2 ナノ粒子堆積法を用いた誘電体薄膜の形成

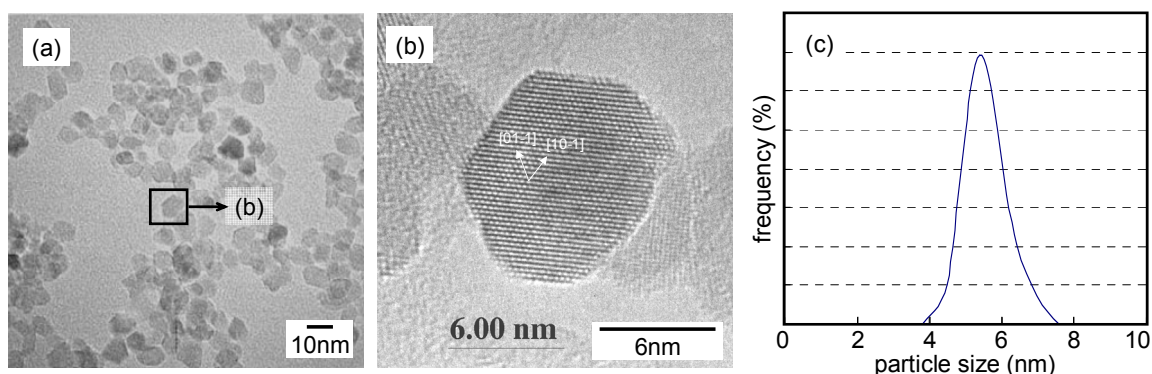
本研究では、誘電体薄膜の形成法として、Kuwabara らの方法<sup>[1.92]</sup>を参考に、ナノ粒子を電極基板上に堆積し、熱処理することで焼結・緻密化を促すナノ粒子堆積法を採用している<sup>[1.93,94]</sup>。上述したように、この方法の最大のメリットは、あらかじめ結晶化した誘電体ナノ粒子を合成し、これを基板上に堆積し熱処理することにある。CSD 法と異なり、有機分の残留が少なく、高い結晶性を有する誘電体薄膜の形成が可能であり、結果的に高誘電率な薄膜が得られる可能性を有する。現状では、PVD 法や CVD 法などで作製した誘電体薄膜で得られる誘電率には及ばない特性であるが、上述したように、ナノ粒子堆積法は熱処理時の雰囲気制御を必要としないため、今後開発のポイントとなる電極基板の低コスト化にも対応し、また材料設計を進めることで、良好な特性を有するチタン酸バリウム誘電体薄膜の作製が達成されるものと期待している。以下には、これまでの研究で得られた知見をまとめる。

ナノ粒子堆積法により誘電体薄膜を形成する際のポイントは、高結晶・高分散の誘電体ナノ結晶(ナノクリスタル)を用いることにある。高結晶・高分散のナノクリスタルを、電極基板上に高密度で堆積させ、熱処理による基盤界面からの粒成長を促すことで、高い結晶性と緻密性を有する誘電体薄膜が形成されると考えられる(Figure 1-20)。本研究では、高結晶・高分散のナノクリスタルの合成方法として、Kuwabara が見出した高濃度ゾルゲル法を参考にしている<sup>[1.92]</sup>。Kuwabara らの方法を手本に、加水分解温度やエージング時間・温度などの最適化を行うことで、5 nm 程度のチタン酸バリウムナノクリスタルを単分散状態でスラリー化することに成功した(Figure 1-21)<sup>[1.93,94]</sup>。加水分解温度やエージング温度を変えることで、10 nm, 20 nm 程度のチタン酸バリウムナノクリスタルを作製することも可能であるが、これらの粒子を用いてナノ粒子堆積法による薄膜形成を試みた場合には、熱処理による粒子同士の焼結は起こりやすいが、基板界面からの粒成長を得ることが難しい。5 nm 程度のナノクリスタルを用いることにより、電極基板の配向性の影響を受けて配向したチタン酸バリウム結晶核が形成されることが重要である。また、アモルファス状の粒子を用いた場合には、アモルファス粒子中に OH 基が取り込まれていることや Ba/Ti 比が 1 からずれてし

まっている可能性が高いことなどから、熱処理による基板界面からの粒成長が進んだとしても、欠陥や  $Ba/Ti \neq 1$  のチタン酸バリウム形成が懸念されるため、結晶化した粒子を用いた場合のような高結晶性薄膜の形成には至らないと予想される。実際に、アモルファス粒子の使用に近い誘電体薄膜形成方法が CSD(Chemical Solution Deposition)法であると言える。CSD 法では、バリウム・チタンアルコキシドを有機溶剤中に溶解させて、これを前駆体溶液として基板に塗布し、熱処理することで結晶化させる方法を取る。この方法の問題点として、有機分が残渣として残り、結果的に得られる薄膜の結晶性を低下させてしまうことが挙げられている。これらのことから、結晶化したチタン酸バリウムナノクリスタルを用いることが、高い結晶性を有する誘電体薄膜形成に重要であり、5 nm 程度の大きさのものを使用することにより、容易に電極基板界面からの粒成長が促進され、基板の配向の影響を受けた誘電体薄膜が形成されると考えられる。高濃度ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノクリスタルの合成についての詳細は、第 4 章にまとめる。



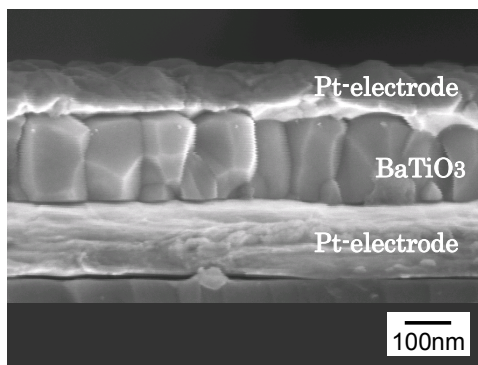
**Figure 1-20.** Illustration of nanocrystals sintering process.



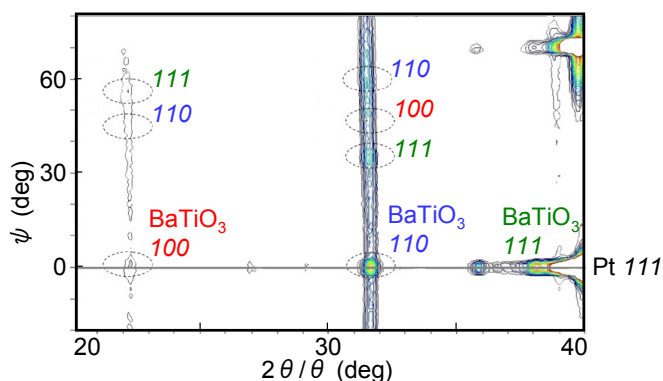
**Figure 1-21.** (a), (b) TEM images and (c) particle size distribution of 5 nm barium titanate nanocrystal slurry.

単分散チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを、Pt 電極基板上にスピコート法により塗布し、500 °Cに加熱したホットプレート上で乾燥させた。これを 5 回繰り返したのち、800 °Cで 10 分間熱処理を行った。以上の工程を 6 回繰り返すことで、合計 30 層のチタン酸バリウム層を作製した。得られたチタン酸バリウム薄膜は、Figure 1-22 に示すように、

270 nm 程度の膜厚を持ち、5 nm のチタン酸バリウムナノクリスタルは粒成長することで柱状構造を有する緻密膜を形成していた。一次元 X 線回折逆格子マッピング測定により膜の配向性を調べたところ、無配向結晶が多く存在するものの、(110)、(111) 配向に対応するピークが見られることから、一部分で配向していることがわかった(Figure 1-23)。

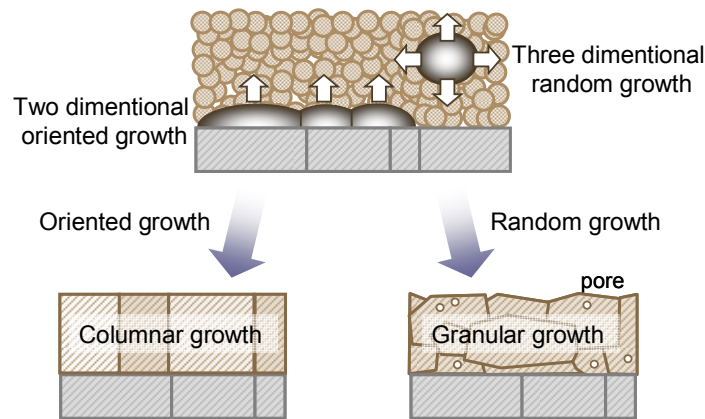


**Figure 1-22.** Cross-sectional SEM image of barium titanate thin film of 5 nm nanocrystals sintered at 800 °C.



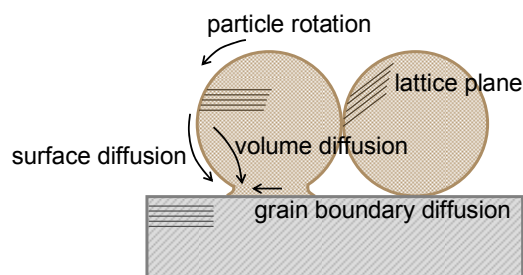
**Figure 1-23.** Two-dimensional reciprocal space map of barium titanate thin film of 5 nm nanocrystals sintered at 800 °C.

ここで、配向した柱状構造を有する薄膜の形成機構を考察する<sup>[1,95]</sup>。薄膜形成に用いたナノクリスタルは、5 nm と非常に小さく、高い比表面積を有する。熱処理により、ナノクリスタルは表面エネルギーを最小にするために緻密化・粒成長を繰り返し、隣接粒子を取り込みながらオストワルド成長するものと考えられる。電極基板が平坦であり、なおかつ薄膜と電極基板との格子整合性が高く界面エネルギーが低い場合には、基板界面からの核形成・粒成長が優勢となり、柱状構造を有する膜が得られる(Figure 1-24)。しかしながら、ナノクリスタルが充填した薄膜内において粒成長がランダムに生じると粒状構造となり、粒内ポアを取り込んだ異常粒成長やクラック形成が生じやすくなる。



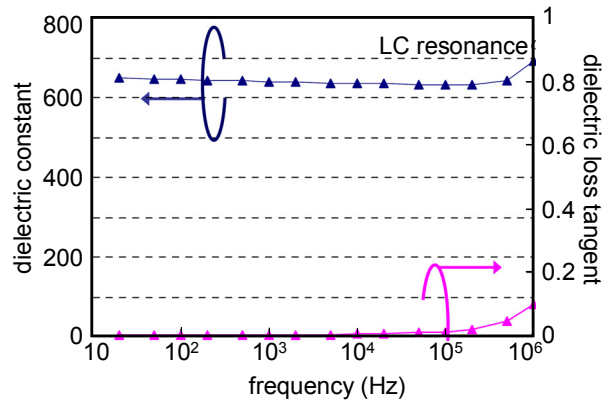
**Figure 1-24.** Crystal growth behavior of filled nanocrystals at high temperature.

この現象を焼結理論と対応させて考察すると以下のようなになる(Figure 1-25)。基板の結晶方位と粒子の結晶方位が一致する場合、界面エネルギーは極小となり、粒子-粒子間と基板-粒子間との接点での曲率の違いから、基板-粒子間で優先的に成長が進む。これが核となり、オストワルド成長していくと考えられる。基板方位と粒子の結晶方位が一致する確率は低い、成長の初期段階ではナノクリスタルの弱いファンデルワールス力により、粒子の回転による再配列が生じていると予想される。以上のように、基板界面から粒成長が進行することで、薄膜に配向性が付与されるだけでなく、膜面内での収縮が抑制され、膜厚方向の収縮が優先となるため、クラックや誘電率低下の一因となる面内引っ張り応力を低減できる。



**Figure 1-25.** Nanocrystals sintering behavior at the substrate interface.

また、この薄膜上に上部電極を成膜し、測定プローブを当てて電機特性を評価した結果、10kHzにおける比誘電率は635、誘電損失は0.7%であり、良好な特性を示した(Figure 1-26)。



**Figure 1-26.** Frequency dependence of permittivity and dielectric loss tangent.

以上のように、ナノ粒子堆積法を用いることにより、電極基板界面からの粒成長が促されて一部配向を有する高結晶薄膜が得られ、結果的に良好な電気特性を有することが確認された。あらかじめ結晶化させた単分散ナノクリスタルスラリーを電極基板上に塗布したため、熱処理による粒成長が容易に起こり、上述したような高結晶な薄膜が得られたものと考えられる。今後、安価なナノクリスタルの合成法の確立、誘電体薄膜用途のための粒子設計を行うことで、さらに実用性の高い優れた特性を有する薄膜が開発されることと期待される。

## 1.8 本研究の概要と意義

本研究は、上述した背景を元に、実用性の高い材料として注目されているチタン酸結晶の合成検討に関するものである。光触媒材料や色素増感太陽電池電極材料として有用なアナターゼ型二酸化チタン、リチウムイオン二次電池の負極材料として期待の高まるチタン酸ナノシート、MLCC 材料として括弧たる実績のあるチタン酸バリウムナノ結晶をターゲットとした。これらの物質を、水溶液からの結晶成長法やゾルゲル法を用いることで、ボトムアップ的に結晶成長を進行させ、シングルナノメートルスケールで形態制御された各種粒子を得ることに成功した。特に、水溶液の結晶成長法では、高分子ゲルを反応場として用いる、反応物の種類や濃度を調整することで、過飽和度の非常に高い状況下で結晶成長が進み、ナノメートルオーダーで緻密に制御された形態が得られた。また、ゾルゲル法では、これまで問題点とされていた原料のコスト高を解消すべく、ゾルゲル法による粒子形成メカニズムを基に、原料の変更を試み、分散度の高いシングルナノメートルオーダーの粒子を得ることが可能になった。各種材料合成法がある中で、実用性に関して言及すれば湿式合成法は未だ開発段階にあると言えるが、本研究で得られたようなシングルナノスケールで制御された形態を量産体制で得ることが可能になれば、付加価値の高い材料として必ずや実用化されることになることと確信している。

また、本研究では、ナノ結晶の材料としての価値を定めるべく、得られたチタン酸バリウムナノ結晶の誘電体薄膜への応用を試みている。電子機器の小型化・高周波化が進む中で、部品の小型化・大容量化・低ESL (Equivalent Series Inductance)化が求められ、高い誘電率を有する誘電体薄膜への注目が高まっている。誘電体薄膜の作製法としてCVD (Chemical Vapor Deposition)法やPVD (Physical Vapor Deposition)法、CSD (Chemical Solution Deposition)法などが挙げられるが、設備や原料のコストが高いこと、結果的に得られる薄膜の結晶性が低く低誘電率の薄膜になってしまうことなどが問題点となっている。また、これらの方法は、成膜や結晶化の際に行う熱処理に雰囲気制御を必要とするため、酸化防止のために還元雰囲気での熱処理を必要とするCu電極の使用は困難である。そこで、本研究では、上述した湿式化学合成法を用いることで誘電体粒子を合成し、これを中間体として用いることで目的の構造を有する誘電体薄膜を作製しようと、ナノ粒子堆積法に着目した。シングルナノメートルスケールの結晶を中間体として用いることで、800°Cという比較的低温での熱処理により、電極基板の結晶配向の影響を受けた状態で周囲のナノ結晶を取り込みながら粒成長し、結果的に高い結晶性・誘電率を有する誘電体薄膜が得られることが確認された。現状では、PVD法やCVD法、CSD法により形成される誘電体薄膜で得られる特性には及ばない状況であるが、あらかじめ結晶化させた誘電体粒子を用いているため、熱処理時の雰囲気に制限がなく、Cu電極基板上での薄膜形成が可能である。さらに本研究を通して材料設計を進めることにより、より高い特性を有する薄膜が形成されるものと考えられ、薄膜作製

技術のひとつとして確立されることになると期待している。

以上のように、湿式化学合成プロセスを用いることで各種材料の合成方法を模索し、ナノメートルスケールで形態制御された結晶の作製法を確立することで、様々な方向からデバイス応用が可能な材料が得られると期待される。つまり、ナノ結晶を直接使用することで究極的に小型化されたデバイスが作製できるだけでなく、現状で量産されているデバイスを、より小型化・高性能化するための中間材料としても用いることが可能である。本研究により、様々なデバイスが小型化・高性能化されることを望む。

## 1.9 本研究の構成

本論文は、全7章から構成されている。各章の内容を以下に示す。

### 第1章 緒言

第1章では、湿式合成法による結晶成長について、メカニズムとこれまでの研究動向をまとめる。また、チタン酸系材料、特に、二酸化チタン、チタン酸ナノシート、チタン酸バリウムナノ結晶の特徴と合成方法、応用例を述べ、本研究の背景および目的を概説する。

### 第2章 寒天ゲルを用いた層状チタン酸の合成

第2章では、高分子ゲルマトリクスを反応場としたチタン酸ナノ結晶の作製と形態制御について論じる。高分子ゲルを原料の拡散律速場として用いることで、ナノからマイクロスケールまで高次に渡って構造が制御されたチタン酸ナノシートの合成に成功した。ナノシート層間には、原料由来のアンモニウムイオンの存在が示唆され、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$  で示される新規チタン酸ナノシートと言える。また、このナノシート層間には、アンモニウムイオンとのイオン交換によるカチオン性有機色素の導入が可能であった。さらに、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ と比較的低温な熱処理で、ナノシート形態を保持した状態でチタン酸からアナターゼ型二酸化チタンへの結晶転移が可能であった。

### 第3章 溶解度制御による層状チタン酸の形態制御

第3章では、第2章で得られたチタン酸ナノシートの合成条件を基に、層状チタン酸とアナターゼ型二酸化チタンの選択的合成について論じる。本研究では、溶液のpHとカウンターカチオンの種類を変えることで、層状チタン酸の結晶構造や形態に影響を与えることを見出した。カチオン種の濃度によって層状チタン酸とアナターゼ型に酸化チタンとの選択的合成が可能になり、さらに、カチオン種の種類により層状チタン酸の形態が決定されることが確認された。

### 第4章 ゴルゲル法によるチタン酸バリウムナノ結晶の合成

第4章では、高濃度ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノ結晶の合成について論じる。高濃度ゾルゲル法は、高結晶・高分散・小粒径ナノ粒子の合成法として、非常に有効な合成方法である。しかしながら原料の高コストが問題となり、実用性に乏しい。そこで、本章では、高濃度ゾルゲル法におけるチタン酸バリウムナノ結晶合成についてこれまでの研究をまとめ、そこから考えられる合成メカニズムの妥当性を実験により検証した。



## 第 5 章 Mn イオン添加チタン酸バリウムナノ結晶から作製した誘電体薄膜の微細構造および特性評価

第 5 章では、高濃度ゾルゲル法で得られたチタン酸バリウムナノ結晶の誘電体薄膜への応用について論じる。これまでの研究より、得られたチタン酸バリウムナノ結晶を用いることで、部分的に配向した柱状構造を有する緻密な誘電体薄膜を作製することに成功している。この薄膜は、比誘電率 635、誘電損失 0.7%と、良好な特性を示すことが確認されている。そこで、本章では、更なる実用化を目指し、誘電体薄膜への耐還元性付与のため、Mn イオンを添加したチタン酸バリウムナノ結晶を合成し、薄膜形成を試みた。その結果、チタン酸バリウムナノ結晶は、熱処理により大きく粒成長し、Mn イオンはチタン酸バリウム格子内でアクセプターとして機能することが確認された。

## 第 6 章 チタン酸バリウムナノ結晶から作製した誘電体薄膜のホウ素添加による微細構造制御および特性評価

第 6 章では、第 5 章で得られた誘電体薄膜の更なる材料設計について論じる。第 5 章で、Mn イオンがアクセプターとして機能することが確認されたことにより、耐還元性の付与に成功したため、使用する電極基板を、これまで使用していた Pt から Cu へと変更することでコストダウンが可能である。しかしながら、Cu は熱処理耐性が弱く、容易に変形してしまう。そこで、ホウ素を焼結助剤としてチタン酸バリウムナノ結晶に添加し、これを用いて誘電体薄膜を形成した。その結果、ホウ素添加によりチタン酸バリウムナノ結晶の粒成長温度を 50 °C 程度低温化することに成功した。さらに、粒成長が促進されたことで、基板界面からの粒成長が促進され、面内配向を有する高結晶薄膜が得られ、高い特性を有することが確認された。

## 第 7 章 結言

第 7 章では、本研究で得られた知見を総括している。

## 参考文献

- [1.1] S. Yamabi, H. Imai, *Transaction of the Materials Research Society of Japan* **2003**, 28, 329-332.
- [1.2] S. Yamabi, H. Imai, K. Awazu, *Chem. Let.* **2002**, 714-715.
- [1.3] E. Hosono, S. Fujihara, K. Kakiuchi, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7790-7791.
- [1.4] S. Yamabi, H. Imai, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 609-614.
- [1.5] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 34, 2014-2017.
- [1.6] C. Su, B. Y. Hong, C. M. Tseng, *Catal. Today* **2004**, 96, 119-126.
- [1.7] M. Gotic, M. Ivanda, A. Sekulic, S. Music, S. Popovic, A. Turkovic, K. Furic, *Mater. Lett.* **1996**, 28, 225-229.
- [1.8] P. P. Phule, S. H. Risbud, *Adv. Ceram. Mater.* **1988**, 32, 183-185.
- [1.9] R. I. Walton, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 230-238.
- [1.10] R. C. Xie, J. K. Shang, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 6583-6589.
- [1.11] C. S. Kim, B. K. Moon, J. H. Park, S. T. Chung, S. M. Son, *J. Cryst. Growth* **2003**, 254, 405-410.
- [1.12] D. R. Modeshia, R. I. Walton, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4303-4325.
- [1.13] A. Rabenau, *Chem. Soc. Rev.* 2010, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 24, 1026-1040.
- [1.14] S. Somiya, R. Roy, *Bull. Mater. Sci.* **2000**, 23, 453-460.
- [1.15] W. L. Suchanek, R. E. Riman, *Adv. Sci. Tech.* **2006**, 45, 184-193.
- [1.16] H. H. Ou, S. L. Lo, *Separ. Purif. Tech.* **2007**, 58, 179-191.
- [1.17] H. Hayashi, Y. Hakuta, *Materials* **2010**, 3, 3794-3817.
- [1.18] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4901-4907.
- [1.19] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai, *Journal of Nanoparticle Research* **2001**, 3, 227-235.
- [1.20] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 1019-1022.
- [1.21] Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3, 711-716.
- [1.22] Y. Oaki, H. Imai, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1407-1414.
- [1.23] Y. Oaki, H. Imai, *Chem. Commun.* **2005**, 48, 6011-6013.
- [1.24] Y. Maibashi, K. Nishinari, *Food Food Ingredients Journal*, **2003**, 208, 791-800.
- [1.25] K. T. Nijenhuis, *Advances in Polymer Science*, **1997**, 130, 194-202.
- [1.26] S. Kai, *Nagare*, **1984**, 3, 215-228. (in Japanese)
- [1.27] S. Kai, *Ouyobutsuri*, **1985**, 54, 19-27. (in Japanese)
- [1.28] S. Kai, *Hyomen*, **1997**, 35, 109-116.
- [1.29] Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3, 711-716.
- [1.30] Y. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1363-1368.
- [1.31] S. M. Oh, J. G. Li, T. Ishigaki, *J. Mater. Res.* **2005**, 20, 529-537.
- [1.32] K. Kamata, K. Maruyama, S. Amano, H. Fukazawa, *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, 9, 316-319.

- [1.33] H. Y. Ha, S. W. Nam, T. H. Lim, I. H. Oh, S. A. Hong, *J. Membr. Sci.* **1996**, *111*, 81-92.
- [1.34] Z. Ding, X. J. Hu, G. Q. Lu, P. L. Yue, P. F. Greenfield, *Langmuir* **2000**, *16*, 6216-6222.
- [1.35] A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, R. J. Clark, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *151*, 171-179.
- [1.36] S. I. Pyun, Y. G. Yoon, E. Lugscheider, R. Mathesius, *Surf. Coat. Technol.* **1993**, *61*, 233-237.
- [1.37] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2014-2017.
- [1.38] H. Lin, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* **1998**, *315*, 111-117.
- [1.39] T. Nishide, F. Mizukami, *Thin Solid Films* **1999**, *353*, 67-71.
- [1.40] T. R. N. Kutty, M. Avudaithai, *Res. Bull.* **1988**, *23*, 725-734.
- [1.41] M. M. Wu, G. Lin, D. H. Chen, G. G. Wang, D. He, S. H. Feng, R. R. Xu, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1974-1980.
- [1.42] O. H. Zhang, L. Gao, *Langmuir* **2003**, *19*, 967-971.
- [1.43] L. Feng, Y. Chu, J. L. Liu, W. D. Sun, L. Jiang, *Chem. J. Chinese. U.* **2002**, *23*, 1567-1569.
- [1.44] K. T. Lim, H. S. Hwang, W. Ryoo, *Johnston, K.P. Langmuir*, **2004**, *20*, 2466-2471.
- [1.45] E. Stathatos, P. Lianos, F. DelMonte, D. Levy, D. Tsiouvas, *Langmuir*, **1997**, *13*, 4295-4300.
- [1.46] M. Yoshida, M. Lal, N. D. Kumar, P. N. Prasad, *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 4047-4051.
- [1.247] H. Kominami, Y. Takada, H. Yamagiwa, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, *15*, 197-198.
- [1.48] H. Kominami, J. Kato, Y. Takada, Y. Doushi, B. Ohtani, *Catal. Lett.* **1997**, *46*, 235-240.
- [1.49] H. Kominami, J. Kato, S. Murakami, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani, *J. Mol. Catal., A. Chem.* **1999**, *144*, 165-171.
- [1.50] K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma, *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 220-224.
- [1.51] J. Schmidt, W. Vogelsberger, *J. Solution Chem.* **2009**, *38*, 1267-1282.
- [1.52] X. Peng, A. Chen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2542-2548.
- [1.53] Y. Lei, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, X. Y. Zhang, C. H. Liang, W. Chen, S. X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1125-1127.
- [1.54] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3160-3163.
- [1.55] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 6116-6121.
- [1.56] T. Sasaki, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4682-4689.
- [1.57] T. Sasaki, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 10159 -10161.
- [1.58] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 6116-6121.
- [1.59] T. Tanaka, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 872-875.
- [1.60] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8329 -8335.

- [1.61] T. Sasaki, F. Kooli, M. Iida, Y. Michiue, S. Takenouchi, Y. Yajima, F. Izumi, B. C. Chakoumakos, M. Watanabe, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4123-4128.
- [1.62] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807-2824.
- [1.63] Y. Matsumoto, A. Funatsu, D. Matsuo, U. Unal, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10893-10899.
- [1.64] L. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, T. Sasaki, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2873-2878.
- [1.65] H. Tokudome, M. Miyauchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1974-1977.
- [1.66] B. L. Wang, Q. Chen, J. Hu, H. Li, Y. F. Hu, L. M. Peng, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *406*, 95-100.
- [1.67] Y. Hao, Q. Lai, Z. Xu, X. Liu, X. Ji, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1201-1206.
- [1.68] J. Li, Z. Tang, Z. Zhang, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 62-67.
- [1.69] M. Osada, G. Takanashi, B. Li, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Ono, H. Funakubo, K. Takada, T. Sasaki, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *22*, 3482-3487.
- [1.70] W. J. Metz, *Phys. Rev.* **1949**, *76*, 1221-1225.
- [1.71] P. P. Phule, S. H. Risbud, *Adv. Ceram. Mater.* **1988**, *3*, 183-185.
- [1.72] G. Pfaff, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 591-594.
- [1.73] C. Lemoine, B. Gilbert, B. Michaux, J. P. Pirard, A. Lecloux, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *175*, 1-13.
- [1.74] D. F. K. Hennings, S. Schremacher, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1992**, *9*, 41-46.
- [1.75] S. W. Lu, B. I. Lee, Z. L. Wang, W. D. Samuels, *J. Crystal Growth* **2000**, *219*, 269-276.
- [1.76] H. J. Chen, Y. W. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 473-483.
- [1.77] E. C. M. N. Rahaman, M. Shumsky, *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 4875-4882.
- [1.78] I. J. Clark, T. Taleuchi, N. Ohtori, C. Sinclair, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 83-91.
- [1.79] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 1387-1390.
- [1.80] M. Atashfaraz, M. S. Niassar, S. Ohara, K. Minami, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, *Fluid Phase Equil.* **2007**, *257*, 233-237.
- [1.81] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 840-846.
- [1.82] J. F. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *57*, 273-280.
- [1.83] H. Reveron, C. Aymonier, A. L. Serani, C. Elissalde, M. Maglione, F. Cansell, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1137-1143.
- [1.84] K. Matsui, T. Noguchi, N. M. Islam, Y. Hakuta, H. Hayashi, *J. Crystal Growth* **2008**, *310*, 2584-2589.
- [1.85] T. Suzuki, K. Morito, Y. Iwazaki, *Integrated Ferroelectrics* **2005**, *76*, 47-57.
- [1.86] D. J. McClure, J. R. Crowe, *J. Vac. Sci. Tech.* **1979**, *16*, 311-314.
- [1.87] I. H. Pratt, S. Firestone, *J. Vac. Sci. Tech.* **1971**, *8*, 256-260.
- [1.88] B. S. Kwak, K. Zhang, E. P. Boyd, A. Erbil, B. J. Wilkens, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 767-772.

- [1.89] L. A. Wills, B. W. Wessels, D. S. Richeson, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 41-43.
- [1.90] F. F. Lange, *Science* **1996**, *273*, 903-909.
- [1.91] W. S. Robert, *Chem, Mater.* **1997**, *9*, 2325-2340.
- [1.92] M. Kuwabara, N. Kurata, M. Ogata, Y. Yamashita, M. Arimura, *Ceramics* **2001**, *36*, 415-416.
- [1.93] F. Nakasone, K. Kobayashi, T. Suzuki, Y. Mizuno, H. Chazono, H. Imai, *J. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 8518-8524.
- [1.94] F. Nakasone, T. Suzuki, K. Kobayashi, K. Kawamura, Y. Mizuno, H. Kishi, H. Chazono, H. Imai, *Proceedings of Materials Science and Technology* **2008**, 254-261.
- [1.95] T. Suzuki, Y. Takezawa, F. Nakasone, *Material Integration* **2010**, *23*, 12.

## 第 2 章

寒天ゲルを用いた層状チタン酸の合成

## 第2章 寒天ゲルを用いた層状チタン酸の合成

### 2.1 はじめに

第2章、第3章では、高分子ゲルマトリクスを反応場としたチタン酸ナノ結晶の作製と形態制御について論じる。二酸化チタンをはじめとするチタン酸化物やチタン酸塩の実用性の高さは第1章で述べたとおりであるが、いずれの材料においても、ナノスケールでの形態制御は必要不可欠であり、現在までに数多くの研究が成されている<sup>[2.1-6]</sup>。Imaiらはこれまで、モデルケースとして、高分子ゲルを原料の拡散律速場として用いることで、ナノからマイクロスケールまで高次に渡って構造が制御された各種結晶の合成に成功している。高分子ゲルにより原料の拡散が抑制されて結晶の溶解度制御が容易になることや、高分子の編み目構造による結晶成長の抑制によりナノスケールで形態制御された結晶が得られたものと考えられる。この反応原理を用いることで、新たな材料合成技術の確立が達成され、様々な材料のナノスケールにおける形態制御が容易かつ安価に実現できるものと考え、本研究を進めている。

本章では、寒天ゲルを反応場として用いることで得られる高次階層構造を有するチタン酸ナノシートの合成について詳細をまとめる。チタン酸ナノシートは、リチウムイオン二次電池の負極材料や誘電体薄膜としての実用化が期待される物質であるが、これまでのチタン酸ナノシートの合成法は、層状チタン酸の層間剥離が主だった<sup>[2.7-11]</sup>。この方法はトップダウン的な合成法と言える。それに対し、本研究では、イオンから組み上げたボトムアップアプローチによりチタン酸ナノシートの合成に成功した。ボトムアップアプローチを用いることで、より緻密な形態制御が可能であり、各種デバイスへの応用の際に、目的に応じた形態の合成が可能であるなど、本研究方法で得られたチタン酸ナノシートの価値は大きい。また、得られたチタン酸ナノシートに、比較的低温での熱処理を施すことにより、ナノシート形態を保持した状態でのアナターゼ型二酸化チタンへの構造転移を試みた。さらに、チタン酸塩の代表としてチタン酸バリウムに着目し、チタン酸バリウムナノシートの合成の可能性について検討を行った。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 原料

Table 2-1. に本実験で用いた試薬を示す。

**Table 2-1.** List of reagents used in this chapter.

| Material                     | Chemical formula   | Purity   | Manufacturer                              |
|------------------------------|--|----------|---|
| Titanium(IV) fluoride        | TiF <sub>4</sub>   |          | Sigma-Aldrich corp.                       |
| Ammonia solution             | NH <sub>4</sub> OH   | 28 %     | Junsei Chemical Co., Ltd.                 |
| Agar powder                  |  |          | Junsei Chemical Co., Ltd.                 |
| Barium chloride dihydrate    | BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O                                 | > 98.5 % | Kanto Chemical                            |
| Ethanol (dehydrated)         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                                     | > 99.5 % | Kanto Chemical                            |
| Barium hydroxide octahydrate | Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O                               | > 98.0 % | Kanto Chemical                            |
| Toluidine Blue               | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> SCI                   |          | Waldeck GmbH & Co. KG.<br>Division Chroma |
| Methylene Blue               | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> CIS·3H <sub>2</sub> O |          | Yoneyama Yakuhin<br>Kogyo Co., Ltd.       |

### 2.2.2 実験手順

ポリプロピレン製 50 cm<sup>3</sup> 容器に純水 10 cm<sup>3</sup>、フッ化チタン 0.4 – 2.0 g (0.3 – 1.6 mol/dm<sup>3</sup>) を加えて 2 時間攪拌した。別容器に作製したゾル状寒天水溶液（寒天粉末 3.0 g / 純水 100 cm<sup>3</sup>）10 g にフッ化チタン水溶液を加え、1 分間攪拌し、4 °C で一晩静置した。得られたチタン酸前駆体含有ゲルを、pH 調整したアンモニア水溶液 450 cm<sup>3</sup>（ポリスチレン製 600 cm<sup>3</sup> 容器）に浸漬し、25 °C で 1 週間静置した。ゲル内に得られた生成物を取り出すため、温水中で寒天を再溶解させた。その後、ろ過し、60 °C で乾燥させることで生成物を得た。

### 2.2.3 評価

得られた粒子の評価を以下に示す方法により行った。

#### 1) X 線回折

得られた粉末試料の生成相および結晶性の評価は、粉末 X 線回折装置 RAD-C(RAD-C, CN-2013, 株式会社リガク)により行った。測定条件は、線源 CuK $\alpha$ 、電圧 50 kV、電流 150 mA、発散スリット・散乱スリット 1/6 deg.、測定 2 $\theta$  範囲 5 – 70°とした。



## 2) 形態観察

粒子の形態観察は、走査型電子顕微鏡(FE-SEM, 日立 S-4700, FEI-SIRION, FEI)と透過型電子顕微鏡(FE-TEM, TECNAI F20, FEI)を用いて評価した。SEM 観察を行う前処理として、真空蒸着器(E-1010, 日立製作所)による Au-Pt 合金のイオンスパッタリング、あるいは、オスミウムプラズマコーティング装置(HPC-1S, 真空デバイス)によるオスミウムコートを行った。また、TEM 観察を行う際には、乾燥させた試料をメノウ乳鉢で粉碎し、純水に少量加えて十分に分散させ、これをコロジオン膜付銅メッシュに滴下し、常温で乾燥させることでサンプルとした。

## 3) 細孔径分布・比表面積測定

脱気装置(VacPrep061, Micromeritics)により、試料を 160 °C で 2 時間脱気処理した後、窒素吸着機(Tristar3000, Micromeritics)を用いて細孔径分布、比表面積を測定した。0.01 – 0.99 ままで相対圧を変化させることで吸着等温線を作成し、得られたデータをもとに BET 法を用いることで比表面積、BJH 法を用いることで細孔容積を求め、細孔径分布および積算細孔容積曲線を作成した。

## 4) 赤外線透過率測定

粉末試料を KBr の粉末と混合、加圧してペレットを作製し、赤外分光光度計(FT-IR, FTS-60A/896, 日立製作所)を用いて、領域 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  の赤外線透過率を測定した。

## 5) 拡散反射スペクトル測定

粉末状の試料に対して、紫外可視スペクトルを得るため、紫外可視分光光度計(JASCO V-560, 日本分光)を用いることでスペクトルを得た。

## 2.3 実験結果と考察

### 2.3.1 寒天ゲル内に得られるマクロな形態への影響

チタン前駆体を含有した寒天ゲルを、アンモニア水溶液中に約 1 週間浸漬すると、ゲル内に白色物質が析出した。フッ化チタン濃度・アンモニア水溶液の pH の変化により、ゲル内に得られる白色物質のマクロ構造は Figure 2-1 に示すような各種形態を取った。反応後のアンモニア水溶液の pH と生成物の関係を調べたところ、反応後に pH11.0 以上の高いアルカリ性を保持した場合は白色物質が得られることが確認された。一般的に、チタン含有水溶液内での反応においては、pH と濃度を変化させることによって、Figure 2-2 の相図に示すようにチタン酸化物系物質が析出する(化学溶液成長法)。寒天ゲル内においても、この相図の  $\text{TiO}_2(\text{s})$  の析出領域に達した領域で白色物質が得られており、反応場を寒天ゲルに変更しても、化学溶液成長法と同様に沈殿物が形成されたと考えられる。

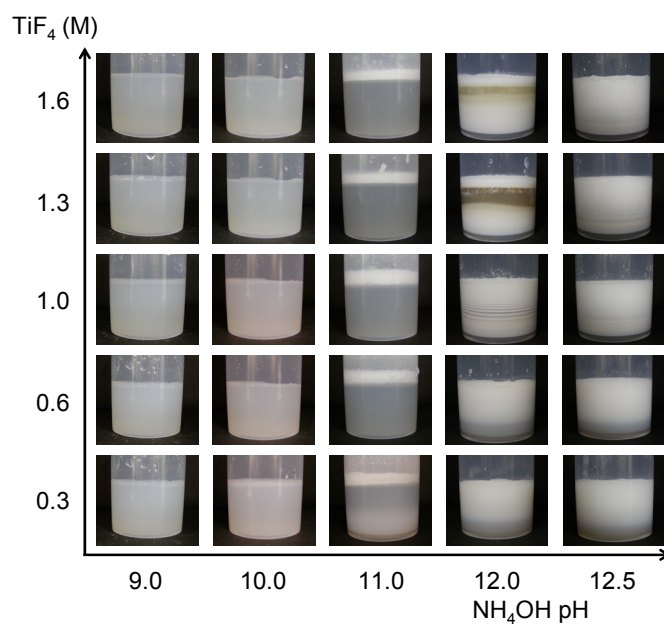
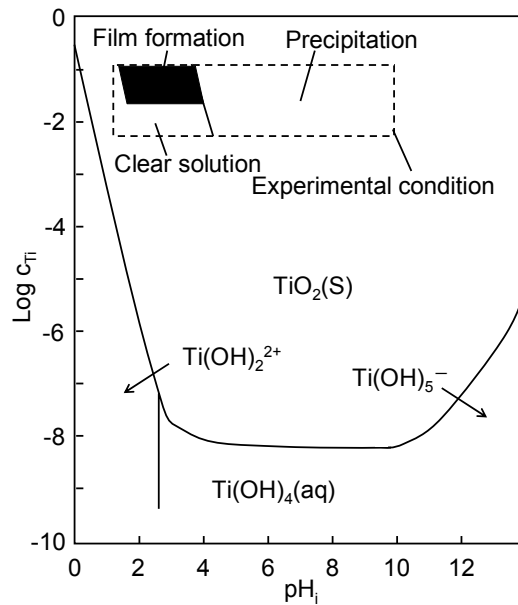
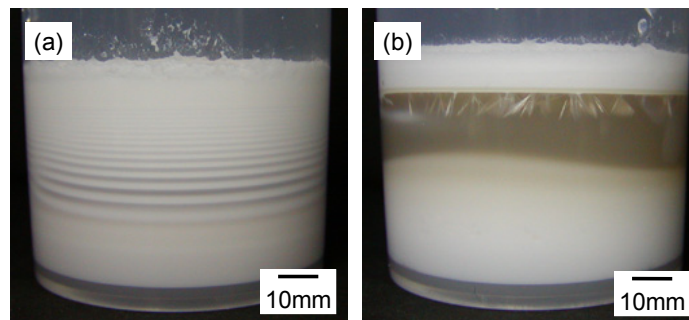


Figure 2-1. Several macro morphologies of products obtained in agar gel.



**Figure 2-2.**  $\text{TiO}_2$  precipitation region in case of using  $\text{TiF}_4$  as precursor.

さらに、寒天ゲル内の白色物質は、Figure 2-3に見られるように、いくつかの特徴的なマクロ形態を取っていた。特に、アンモニア水溶液の初期 pH が 11.0 以上の試料では、多少の差異があるものの、リーゼガングバンド<sup>[2,12]</sup>と呼ばれる周期沈殿構造を有する白色層が観察された。



**Figure 2-3.** Characteristic structures of; (a) Liesegang band obtained in case of  $\text{TiF}_4$   $1.0 \text{ mol/dm}^3$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$  pH 12.0, and (b) needle structure obtained in case of  $\text{TiF}_4$   $1.3 \text{ mol/dm}^3$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$  pH 12.0

以下に、これらの構造体の生成メカニズムを考察する。チタン含有寒天ゲル上部からアンモニア水を浸透させると、ゲル内の pH が上昇し、Figure 2-2 に示した相図においてチタン酸化物の安定相に移行する。pH が十分に上昇したゲル最上部において結晶化が始まり、そのすぐ下方に存在するチタン溶解種も結晶に取り込まれて結晶領域が成長する。ゲル最上部で結晶成長が進んでいる間にも、アンモニア水はゲル下方に浸透し、ゲル下方の pH が

上昇する。しかし、1層目の結晶成長に下方のチタン溶解種が取り込まれたため、チタン溶解種の低濃度領域が形成され、pHが十分に上昇しても、部分的に結晶が析出しない。さらにゲル下方の、チタン溶解種が十分に存在する領域にアンモニア水が到達してpHが上昇した場所ですら次回の結晶析出が始まる。つまり、ゲル最上部の第1層と第2層との間に間隔が生じる(Figure 2-4)。これが、リーゼガングバンドの形成メカニズムと考えられる。

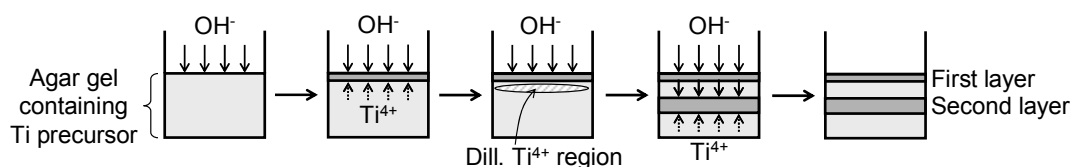


Figure 2-4. Mechanism for the formation of white precipitate.

チタン溶解種の濃度が低い試料や、アンモニア水のpHが低い試料では、第1層のみが生成した。第1層、第2層ともに形成されたのは、アンモニア水の初期pHがpH12.0以上の試料すべてと、pH11.0・フッ化チタン濃度  $0.3 \text{ mol/dm}^3$  の試料だった。このことは、チタン溶解種濃度が高ければ第2層まで析出するのではなく、チタン溶解種濃度とアンモニア水pHとのバランスが重要であることを示している。また、第2層が形成された後もゲル内のpHはさらに上昇し、第1層と第2層の間に少量残存したチタン溶解種が、針状や層状の白色物質を形成するものも存在した。

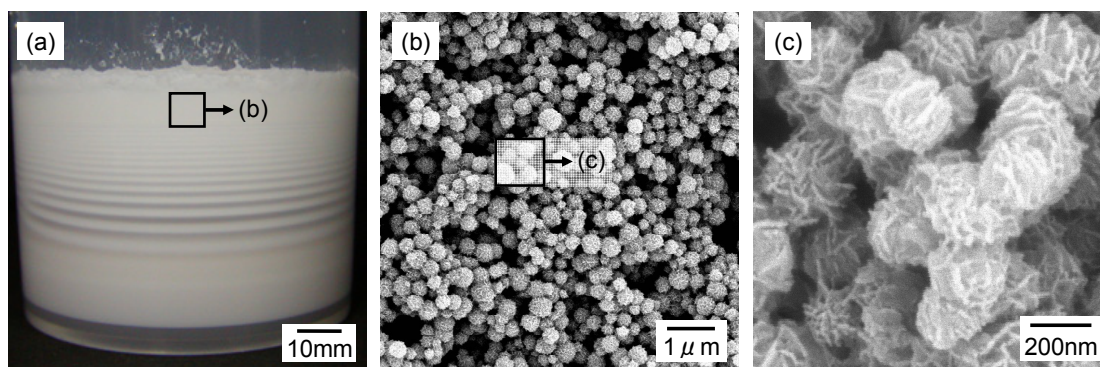
### 2.3.2 寒天ゲル内に得られるマイクロな形態への影響

次に、寒天ゲル内で得られた白色物質を取り出し、FE-SEMによりマイクロ形態を調べた。その結果、フッ化チタン濃度、アンモニア水の初期pH、ゲル内における沈殿物の生成箇所によって異なる形態を有する、数百nmスケールの様々構造体が形成されていることが確認された(Figure 2-5 – 2-8)。

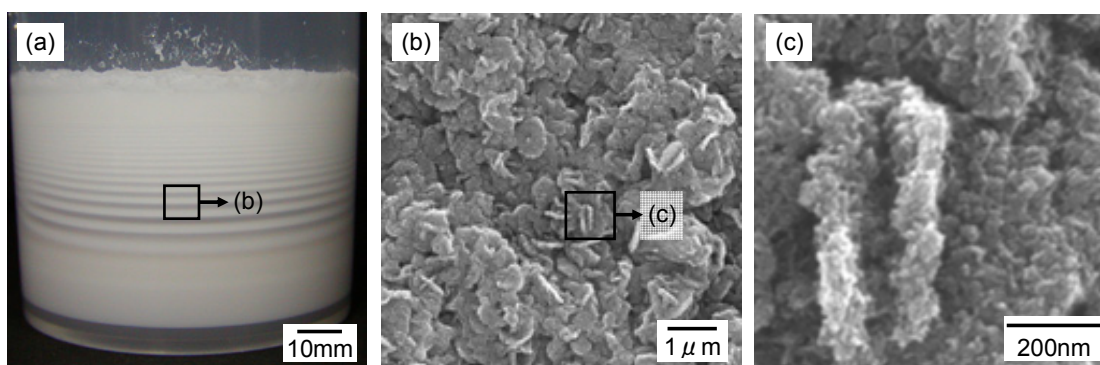
OH<sup>-</sup>の拡散によりリーゼガングバンドが得られた、フッ化チタン濃度  $0.6 - 1.0 \text{ mol/dm}^3$ 、アンモニア水の初期pH12.0の試料では、ゲル最上部に300 – 500 nmの球状粒子が多数観察された(Figure 2-5)。また、リーゼガングバンドの中央部では、500 – 600 nmの板状物質が(Figure 2-6)、ゲル最下部には不定形ながら微小な物質から構成されている形態が(Figure 2-7)観察された。さらに、フッ化チタン濃度  $1.0 - 1.3 \text{ mol/dm}^3$ 、アンモニア水の初期pH12.5の試料では、直径1 – 5  $\mu\text{m}$ 、長さ数mmの中空針状物質が得られた(Figure 2-8)。これらの構造体は、いずれも10 nm程度の厚さを有するシート状の形態から構成されていた。以上のような様々な高次階層構造は、チタン種やOH<sup>-</sup>の拡散が制限された寒天ゲルマトリクス内という特殊な環境下で、自己組織化的に成長して得られたと考えられる。球状粒子や板状物質は、比較的高い過飽和状態下にある寒天ゲル上部で得られており、10 nm程度のシート状の物質

が各形態に放射状に成長することにより形成されたものと予想される。さらに、球や板の大きさは、寒天ゲルネットワークのポアサイズに相当するため、各構造体表面に寒天の有機分子が関与して成長が制限されたと考えられる。一方、中空針状物質は、テンプレート物質が存在した状態で、10 nm 程度のシート状の物質が自己組織化により成長して針状形態が得られ、テンプレート部分が再溶解したのではないかと推測される。今回得られた中空針状物質に似た研究例が、中空シリカファイバーの形成で報告されている<sup>[2,13]</sup>。しかしながら、中空針状物質が得られた原因説明については、更なる研究が必要である。

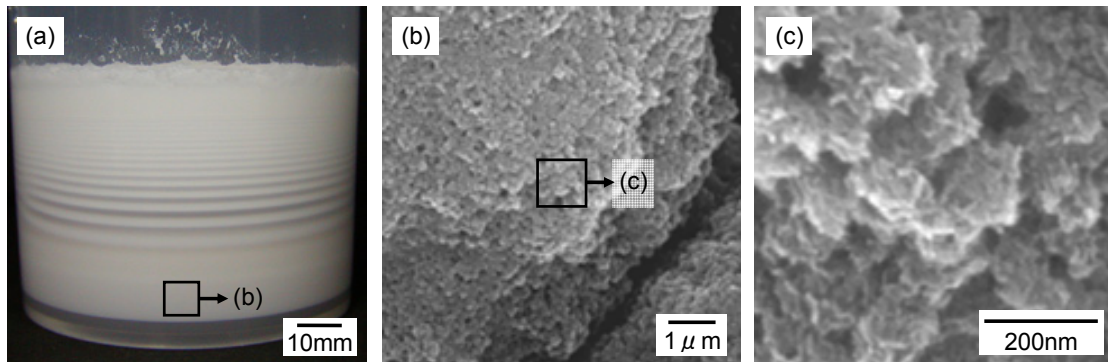
以上のように、フッ化チタン濃度とアンモニア水の初期 pH によって、寒天ゲル内で得られたマクロな構造のみならず、数百 nm 単位のミクロな形態まで、様々な構造体を得られることが確認された。いずれも、10 nm 程度の厚さのシート状の物質から構成されており、シート物質の更なる解析が期待される。そこで、「2.3.3 新規チタン酸ナノシートの構造解析」では、フッ化チタン濃度 1.0 mol/dm<sup>3</sup>、アンモニア水初期 pH12.0 の条件で得られた球状粒子を例に、シート物質の構造解析を行った結果を示す。



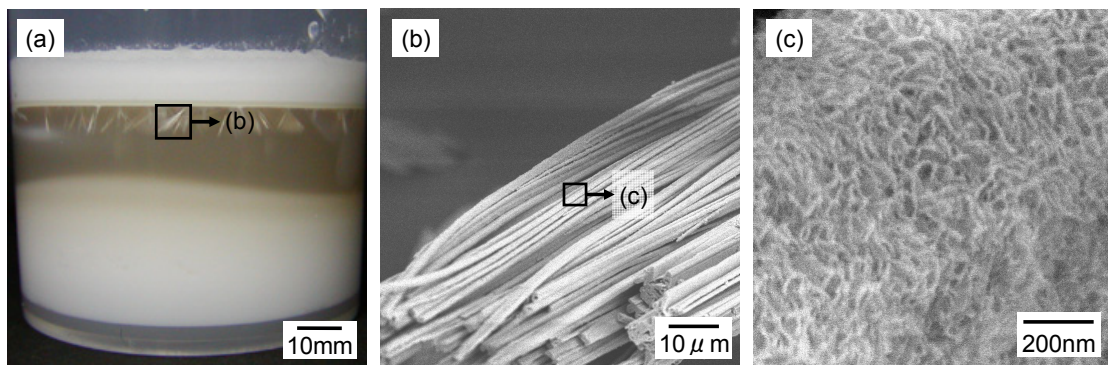
**Figure 2-5.** Photograph (a) and FESEM images (b, c) of higher-order morphologies of spherical particles.



**Figure 2-6.** Photograph (a) and FESEM images (b, c) of higher-order morphologies of plate particles.



**Figure 2-7.** Photograph (a) and FESEM images (b, c) of higher-order morphologies of infinite particles.

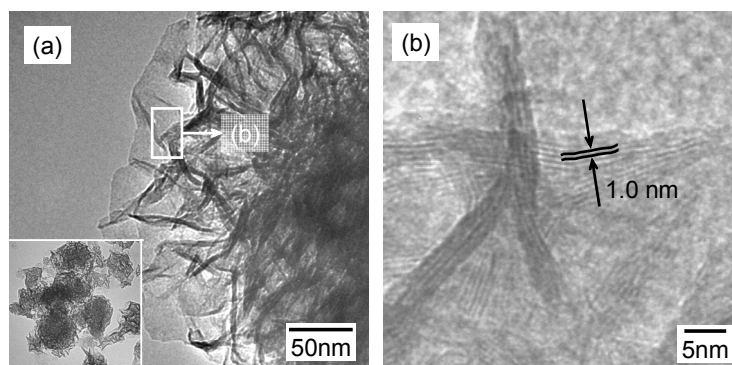


**Figure 2-8.** Photograph (a) and FESEM images (b, c) of higher-order morphologies of hollow fibers.

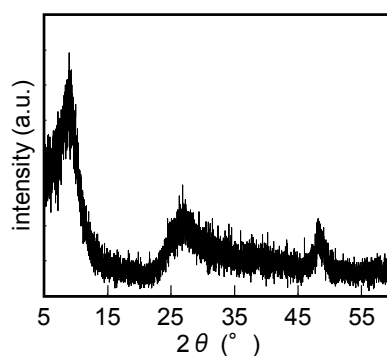
### 2.3.3 新規チタン酸ナノシートの構造解析

寒天ゲル内に得られた白色物質を取り出して寒天を溶かしたのち観察したマイクロ構造は、場所によって異なる形態を有していた(Figure 2-5-2-8)が、いずれも 5–10 nm 程度の厚さのシート状物質から構成されていた。フッ化チタン濃度  $1.0 \text{ mol/dm}^3$ 、アンモニア水初期 pH12.0 の条件で得られた 300–500 nm の球状粒子を例に、5–10 nm のナノシートの構造解析を行った結果を示す。

TEM 観察より、このシートは約 1 nm の隙間を有する層状構造を取っていることが確認された(Figure 2-9)。XRD パターンにおける低角側のピークからも、TEM 観察結果と同様に、層状構造を取ることが示された(Figure 2-10)。また、高角側に得られたブロードなピークより、このシート状物質は、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  で示されるチタン酸ナノチューブと同じパターンを有する物質であると予想された<sup>[2-14]</sup>。第 1 章で述べたように、ナノシート状のチタン酸としては、佐々木らにより作製された単層剥離チタン酸ナノシートが知られているが<sup>[2-7]</sup>、XRD 測定結果から、佐々木らの剥離シートとは異なり、 $\text{TiO}_6$  モノレイヤーの単層構造ではないことが確認された。

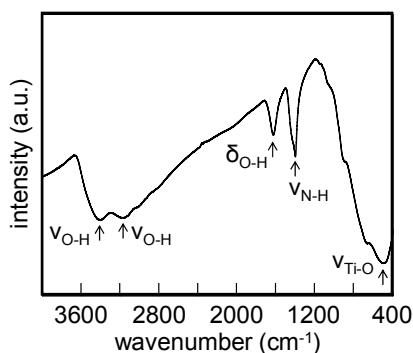


**Figure 2-9.** FETEM images of layered titanate nanosheets; (a) overall image of 5 – 10 nm nanosheets; (b) cross-sectional image showing an interlayer spacing of about 1 nm.

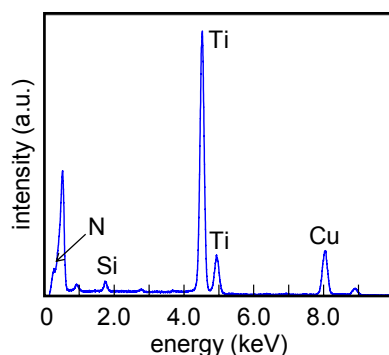


**Figure 2-10.** XRD pattern of titanate nanosheets produced in agar gel.

得られた粉末の比表面積は、 $420 \text{ m}^2/\text{g}$  と非常に高く、Kasuga らの報告にあるチタン酸ナノチューブの比表面積  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  と同程度であり<sup>[24]</sup>、この点からもチタン酸ナノチューブの特徴と良く似ていた。高い比表面積が計測される理由として、Figure 2-9(b)にも見られるように、窒素分子が入り込むのに十分な約 1 nm の隙間がナノシート層間に存在することが考えられる。FTIR スペクトルの結果より、 $1400 \text{ cm}^{-1}$  に N-H 伸縮振動に由来する吸収ピークが得られており、アンモニウムイオンの存在が示唆された(Figure 2-11)。エネルギー分散型 X 線分析(EDX)測定からも、チタニウムイオンと同程度のモル数の窒素分子が検出されており、これらの結果から、負に帯電しているチタン酸ナノシートの層間に、カウンターカチオンとしてアンモニウムイオンが存在すると考えられる。

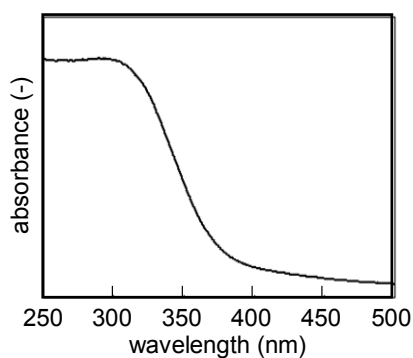


**Figure 2-11.** FT-IR spectrum of titanate nanosheets in agar gel.



**Figure 2-12.** EDX spectrum of titanate nanosheets in agar gel.

得られたチタン酸ナノシート粉末の拡散反射スペクトル(DSR)において、吸収端は約 350 nm に存在した(Figure 2-13)。この吸収端位置は、バルク状のカチオン性層状チタン酸 ( $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (□: 空孔))で得られるものとほぼ同様だった。一方で、層間剥離されて得られた佐々木らのチタン酸単層ナノシートのコロイド懸濁液では、量子サイズ効果の影響で、300 nm 以下の波数に吸収端が観察される<sup>[2,15]</sup>。これらのことから、本研究で作製したチタン酸ナノシートは、単層化がなされていないと考えられる。



**Figure 2-13.** DSR spectrum of titanate nanosheets in agar gel.



以上の構造解析結果より、本研究では、ピラーにより安定化された層状粘土物質<sup>[2.16]</sup>のような高い比表面積を有する多孔質構造体として、層間にアンモニウムイオンを有する新規チタン酸ナノシートの合成が達成された。上述したように、二酸化チタンを水酸化ナトリウム中で水熱処理することで得られるチタン酸ナノチューブ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ )と同じような XRD パターンを有する物質であったことから<sup>[2.14]</sup>、本研究で作製されたチタン酸ナノシートは、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  や  $(\text{H},\text{NH}_4)_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  で示され、チタン酸アンモニウムと命名することができるのではないかと考察される。このナノシートは、 $\text{TiO}_6$  八面体が連なることで構成される、アニオニックな表面を有するチタン酸単層シートが、アンモニウムイオンをカウンターカチオンとして層間に挟みこみ、数層重なることで 10 nm 以下のナノシートとして安定した状態で存在していると考えられる。剥離されたチタン酸単層シートの集合体により、 $251 \text{ m}^2/\text{g}$  程度の比表面積を有する層状チタン酸の形成に関する研究結果が報告されている<sup>[2.15]</sup>。しかしながら、この研究では、一度剥離したものを再び数層重ねることで、目的のチタン酸を作製しており、トップダウンプロセスの使用により合成したと言える。今回の研究のように、ボトムアッププロセスを用いることでチタン酸単層シートが数層重なったナノシートを作製したことは極めて新規性の高い結果であり、高い比表面積を有する高次階層性形態を持つ優れた構造体の合成が可能になった。

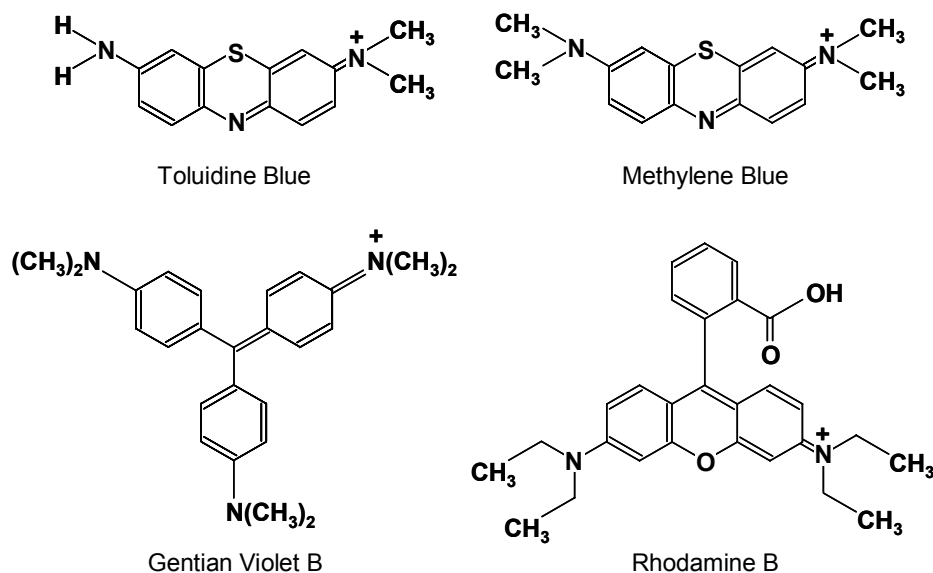
### 2.3.4 チタン酸ナノシート層間への有機色素の導入

新規チタン酸ナノシートの構造解析の一環として、シート層間への有機色素の導入を試みた。チタン酸ナノシートは、アニオニックな表面を有する構造を取っており、カチオン性有機色素とチタン酸ナノシートが静電的に作用することで、シート層間への有機色素の導入が可能であると考えられる。

有機色素の導入に用いるチタン酸ナノシートには、300–500 nm の球状粒子部の粉末を用いた。粉末試料 0.2 g を  $30 \text{ cm}^3$  スチレン容器の底に敷き詰め、メチレンブルー、トルイジンブルーの水溶液  $30 \text{ cm}^3$  を加えて 25 °C の恒温槽内で 4 日間静置した。有機色素が導入されたチタン酸ナノシートを取り出すため、上澄みの有機色素水溶液部分を取り除き、純水で洗浄したのち 60 °C で乾燥して粉末化した。

実験の結果、チタン酸ナノシート層間には、多量のカチオン性有機色素の導入が可能であることが確認された。チタン酸ナノシート粉末 1 g に対して、メチレンブルーは 75 mg、トルイジンブルーは 76 mg と、非常に多量の色素が導入された。約 1 nm のチタン酸ナノシート層間にすべての色素分子が導入されたと仮定すると、チタン酸ナノシート層間を色素分子が占める割合は、メチレンブルーで約 14 %、トルイジンブルーで約 16 % である。ほかにも、ゲンチアナバイオレット B、ローダミン B などのカチオン性有機色素も導入できることが確認されたが、メチレンブルーやトルイジンブルーほどの量を導入することが出来なかった。その原因として、各色素分子の構造によるものと考えられる。つまり、色素分

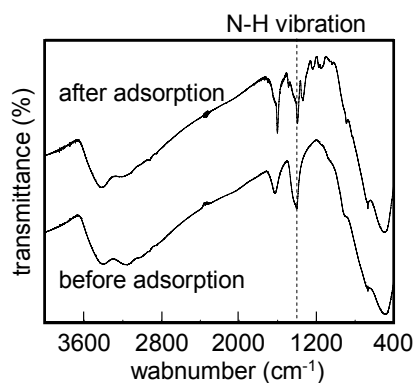
子の表面積と導入量は反比例の関係にあり、比較的小さな構造を有するメチレンブルーやトルイジンブルーは多量に導入されたが、大きな平面構造を有するゲンチアナバイオレット B や、芳香環部分が 3 次元的に回転できる構造を取るローダミン B では、導入量が限定されてしまったと考えられる(Figure 2-14)。



**Figure 2-14.** Molecular structure of several organic dyes.

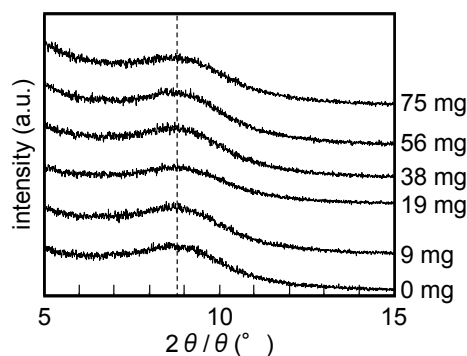
多量の導入が可能だったメチレンブルー、トルイジンブルーの、チタン酸ナノシート層間における存在状態を調べるため、各種構造解析を行った結果を以下に示す。一例として、メチレンブルーについて記述する。

FTIR スペクトルを取得したところ、メチレンブルーの導入量を増やすことによって、800 – 1600  $\text{cm}^{-1}$  の指紋領域に見られるメチレンブルー特有の吸収ピークがはっきりと確認できるようになった(Figure 2-15; 点線部分)。それに対し、1400  $\text{cm}^{-1}$  の N-H 伸縮振動に由来する吸収ピークが相対的に小さくなった。また、チタン酸粉末の表面に物理吸着した色素を取り除くため、純水およびエタノールにより色素導入後のチタン酸粉末を洗浄したが、色素の脱離が起こらなかった。以上の結果より、カチオン性有機色素であるメチレンブルー分子は、アニオニックな表面を有するチタン酸ナノシート層間に存在するアンモニウムイオンとイオン交換することで層間に導入されたと考えられる。



**Figure 2-15.** FT-IR spectra of before and after adsorption of methylene blue molecules into titanate nanosheets.

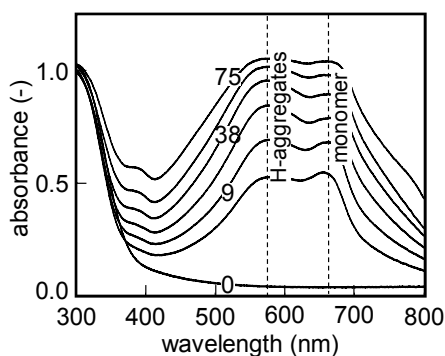
層状チタン酸へのカチオン性分子のインターカレーションについては過去に研究例が報告されている<sup>[2,17]</sup>。その報告によると、一般的に、導入する分子の大きさによってチタン酸層間のスペースは拡張する。しかしながら、メチレンブルー導入前後での粉末の XRD パターンを測定したところ、作製されたチタン酸ナノシートに関しては、色素分子の導入を行っても、層間の間隔は変わらなかった(Figure 2-16)。これは、メチレンブルー色素分子に限らず、トルイジンブルー、ゲンチアナバイオレット B、ローダミン B でも同様の結果が得られた。



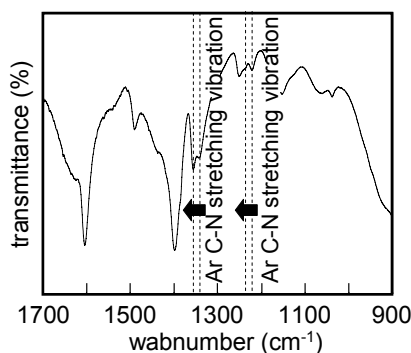
**Figure 2-16.** XRD patterns of titanate nanosheets in which interlayer methylene blue is intercalated with respective amounts (mg).

また、メチレンブルー分子を導入したチタン酸ナノシート粉末の拡散反射スペクトルを測定したところ、メチレンブルーの導入量が増えるにつれ、モノマーとして存在していたメチレンブルー分子は、H 会合体という特殊な会合状態を取ることがわかった(Figure 2-17)<sup>[2,17]</sup>。この会合状態は、指紋領域における FTIR スペクトルを見ることによっても確認することが出来る(Figure 2-18)。メチレンブルー分子を限界量含有したチタン酸ナノシート

粉末の FTIR スペクトルでは、芳香環の炭素 C と窒素 N との結合の伸縮振動に由来する吸収ピークが、本来メチレンブルー粉末を測定したときに現れるはずである  $1341\text{ cm}^{-1}$ 、 $1191\text{ cm}^{-1}$ に加えて、これらがブルーシフトした  $1350\text{ cm}^{-1}$ 、 $1220\text{ cm}^{-1}$ にも同様の振動に由来するであろう吸収ピークが見られた。このことは、メチレンブルー分子内でカチオン性を帯びている窒素原子部分が、チタン酸ナノシートのマイナスと相互作用を起こしていることを示唆している。以上の結果から、本研究により作製されたチタン酸ナノシートは、通常の層状物質と異なり、層間が固定されているため、ガス分子や色素分子の吸収や導入が容易に行えたのではないかと考えられる。つまり、シート層間が  $\text{TiO}_6$  ユニットによって一部連結しており、そのためシート間隔が変化することなく、多孔質構造を保持するものと予想される。



**Figure 2-17.** UV-vis spectra of titanate nanosheets in which interlayer methylene blue is intercalated with respective amounts (mg).



**Figure 2-18.** FTIR spectrum of titanate nanosheet containing methylene blue 75 mg.

### 2.3.5 熱処理によるチタン酸ナノシートの構造変化

次に、チタン酸とアナターゼ型に酸化チタンとの構造の類似性に着目し、熱処理によるチタン酸からアナターゼ型に酸化チタンへの転移を試みた。チタン酸はチタンに対して酸

素が六配位した八面体が二次元方向に連なることで層状構造を形成するのに対し、アナターゼ型二酸化チタンでは、チタンに対して酸素が六配位した八面体が基本構造である点はチタン酸と同様で、この八面体が三次元方向に連なる構造を取る(Figure 2-19, 2-20)。

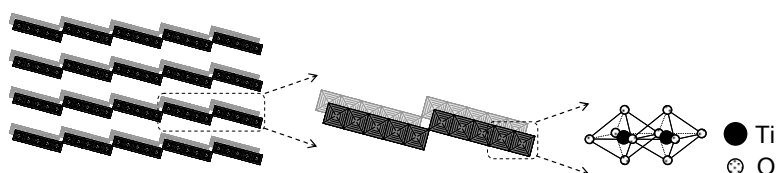


Figure 2-19. Crystal structure of titanate.

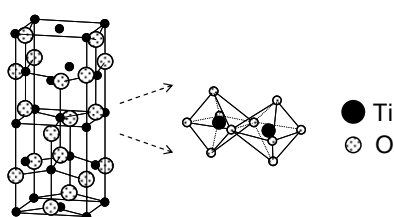
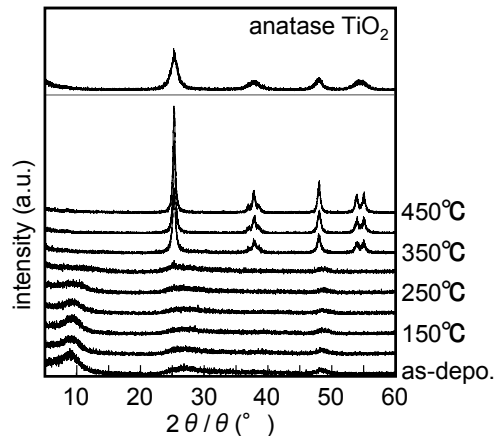


Figure 2-20. Crystal structure of anatase phase titanium dioxide.

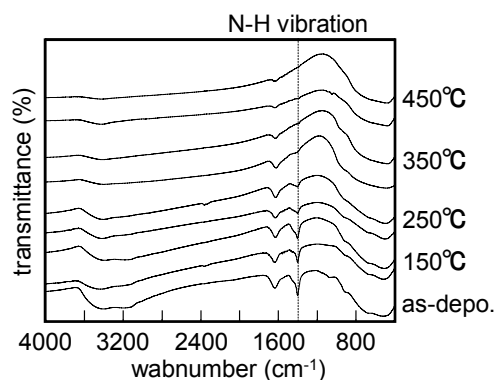
チタン酸ナノシート粉末を、100–450 °Cまで各温度に設定した電気炉で2時間熱処理したところ、生成物は Figure 2-21 に示すように、チタン酸からアナターゼ型二酸化チタンへと構造転移した。この結果より、350 °Cと、比較的低温でチタン酸からアナターゼへの結晶形の転移が起こったことが確認された。この構造転移は、以下の2つの特徴を持って起こったと考えられる。

まず、一つ目の特徴として、熱処理なしから300 °Cまでのパターンの中で、チタン酸の層間距離を示す  $2\theta=9^\circ$  のピークが、熱処理温度の上昇とともに高角側にシフトしていることがわかる。これは、はじめ約1.0 nmだった層間が、熱処理とともに狭まったことを示している。さらに、二つ目の特徴として、300 °Cにおけるチタン酸のXRDパターンから、350 °Cのアナターゼ型二酸化チタンのXRDパターンへの変化が急激であることが挙げられる。これは、二次元的な広がりを持ったチタン酸の層間が狭くなり、TiO<sub>6</sub> 八面体ユニット同士が接近することで、一気に三次元的に大きなアナターゼ型二酸化チタンの結晶が生成したためであると考えられる。



**Figure 2-21.** XRD patterns of titanate nanosheets calcined by several temperature.

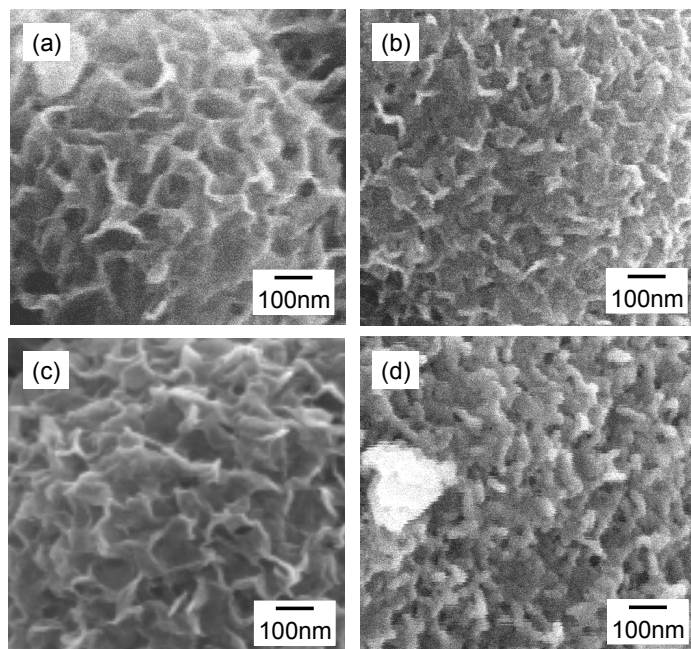
以上の結果より、当初の予想どおり、チタン酸の層間隔が狭小化することにより、容易にアナターゼ型二酸化チタンへの構造転移が達成されることが確認された。このことは、FTIR 測定結果からもサポートできる。つまり、Figure 2-22 に示すように、300 °Cまでのチタン酸では、 $1400\text{ cm}^{-1}$  の N-H 伸縮振動に由来する吸収ピークがはっきりと確認できるのに対し、350 °C以上のアナターゼ型二酸化チタンに転移した後の試料では、吸収ピークがかなり縮小していることがわかる。これは、N-H 伸縮振動が、層間のアンモニウムイオンに相当しており、チタン酸ナノシートの層間隔が狭まることでアナターゼ型二酸化チタンに構造転移する際に層間から脱離したためであると考えられる。



**Figure 2-22.** FTIR spectra of titanate nanosheets calcined by several temperature.

また、熱処理後のマイクロ形態は、温度の上昇とともに変化した。Figure 2-23 に示すように、350 °Cまではシート構造が保持されているが、それ以上の熱処理では、シートが凝集した構造が観察された。また、350 °C熱処理後のシートに関しては、20 nm以上にまで厚くなっているにもかかわらず、比表面積は  $150\text{ m}^2/\text{g}$  以上の高い値を示したことから、一部でチタン

酸ナノシートの層間の固定により隙間が保持され、多孔質状態が保たれたのではないかと推測される。



**Figure 2-23.** SEM images of nanosheets powder calcined by several temperature;  
(a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C, and (d) 450 °C.

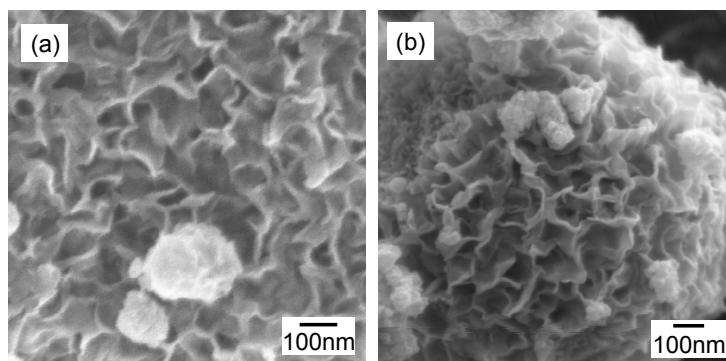
### 2.3.6 チタン酸ナノシートを使用したチタン酸バリウムへの転換

「1.5.3 ナノ粒子堆積法を用いた誘電体薄膜の作製」に述べたとおり、ナノ粒子堆積法を用いることにより、高い性能を有するチタン酸バリウム誘電体薄膜が形成されることが確認されている。これまでの研究では、ゾルゲル法を用いることで5 nm程度の高結晶化ナノ粒子のチタン酸バリウムを合成し、単分散スラリー化して電極基板上に塗布・熱処理を繰り返すことで一定の膜厚を有する誘電体薄膜を形成した。得られた薄膜は、下部電極基板に対して結晶学的に配向する方位を向いたものが隣接の粒子を取り囲みながら優先的に成長し、部分的に配向した柱状構造を有する緻密膜として得られた。本研究では、さらに容易かつ簡便に高い性能を有する誘電体薄膜の形成を志しており、その一端としてチタン酸バリウムナノシートのシード層としての使用が極めて有効なのではないかと考えている。つまり、チタン酸バリウムナノ粒子を用いて基板上で配向膜を形成するに当たり、同じ結晶型を有するチタン酸バリウムナノシートを電極基板上に敷き詰めておくことにより、これが一方向に配向したシード層として機能し、チタン酸バリウムナノ粒子を塗布・熱処理した際に、粒子の成長がスムーズに進み、より低温での配向緻密膜の形成が可能になるものと予想している。また、これまで、ナノ粒子堆積法には5 nm程度のチタン酸バリウムナ

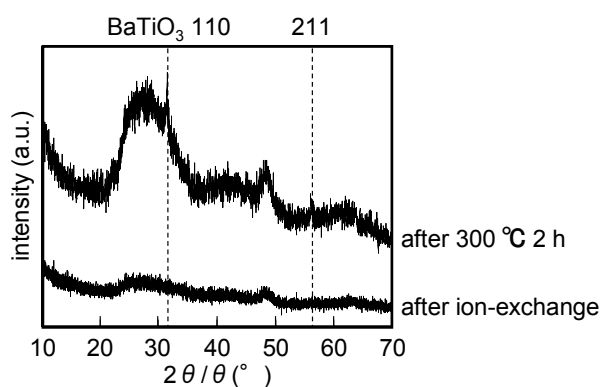
ノ粒子を用いていたが、シード層が加わることにより、基板上での配向成長が容易に起こるため、10 nm 程度まで粒子径を上げて、これまでと同様の、高い配向性・特性を有する誘電体薄膜の形成につながるのではないかと期待している。以上のことから、誘電体薄膜のシード層としての使用を目的に、本研究では、寒天ゲル内で得られた新規チタン酸ナノシートの、チタン酸バリウムナノシートへの変換を試みた。過去に、層状チタン酸を用いることでチタン酸バリウムへの変換を試みた研究例がいくつか存在する<sup>[2,18-21]</sup>。これらの研究では、いずれも水熱法を用いており、バリウムイオンがイオン交換により層状チタン酸の層間に入り込み、低温での水熱処理によってチタン酸バリウムに構造転移することが確認されている。しかしながら、得られたチタン酸バリウムの形態は板状や粒子状であり、ナノシート形態が得られたとの報告はなされていない。本研究においても、過去の研究例<sup>[2,9-2,12]</sup>に倣い、チタン酸ナノシート層間のイオン交換、チタン酸ナノシートの水熱法・ソルボサーマル法によりチタン酸バリウムナノシートの形成を試みた。

まず、チタン酸ナノシート層間のイオン交換によるチタン酸バリウムナノシートへの変換について述べる。チタン酸ナノシート層間にバリウムイオンを挿入し、熱処理によりシート形態を保持した状態でチタン酸バリウムに転移するか否か検討を行った。バリウム源には、塩化バリウムを用いた。チタン酸ナノシート粉末 0.49 g と塩化バリウム 3.66 g (0.3 mol/dm<sup>3</sup>) を純水 50 cm<sup>3</sup> に加えて攪拌し、室温で 12 時間静置した。得られた懸濁液を水洗浄して、60 °C で乾燥し、300 °C で 2 時間熱処理することで目的の粉末を得た。得られた粉末の形態を SEM により観察したところ、イオン交換直後、350 °C での熱処理後ともにナノシート形態が保持されていた(Figure 2-24)。また、XRD パターンより、イオン交換直後には結晶型はチタン酸だったものの、300 °C での熱処理後には、チタン酸のブロードなパターンの中に、チタン酸バリウムのピークが確認された(Figure 2-25)。チタン酸とチタン酸バリウムの混在であることから、Figure 2-24 で示したナノシート部分がチタン酸バリウムであるとの実験的証拠は現在のところ無いが、得られた粉末の 90 % 以上がナノシート形態を取っていることから、一部チタン酸バリウムナノシートが得られたのではないかと考えられる。イオン交換時に使用するバリウム源の種類や量、また熱処理の条件を詰めることによって、高い確率でチタン酸バリウムナノシートが形成されるものと予想される。



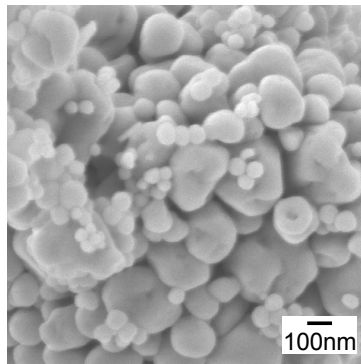


**Figure 2-24.** SEM images of obtained powders; (a) after ion exchange, (b) after thermal treatment at 300 °C.

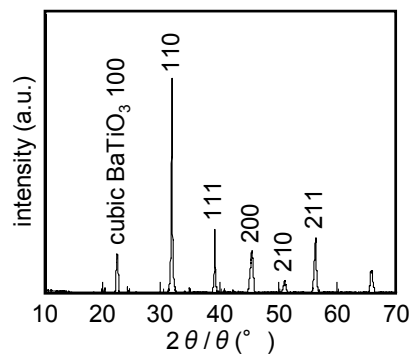


**Figure 2-25.** XRD patterns of obtained powders.

次に、チタン酸ナノシートをバリウム源とともに水熱処理することで、チタン酸バリウムに変換可能か否かの検討を行った。バリウム源には、水酸化バリウム八水和物を用いた。チタン酸ナノシート粉末 0.49 g と水酸化バリウム八水和物 4.73 g ( $0.3 \text{ mol/dm}^3$ ) を純水  $50 \text{ cm}^3$  に加えて攪拌し、テフロン製オートクレーブに移し変えて 200 °C で 12 時間水熱処理した。得られた懸濁液を水洗浄し、60 °C で乾燥することで目的の粉末を得た。得られた粉末は、イオン交換後と異なりナノシート形態が保持されておらず、200 – 300 nm の球状粒子で構成されていた(Figure 2-26)。結晶型を確認したところ、完全にチタン酸バリウムに転移しており、溶解再析出により反応が進行したものと考えられる(Figure 2-27)。

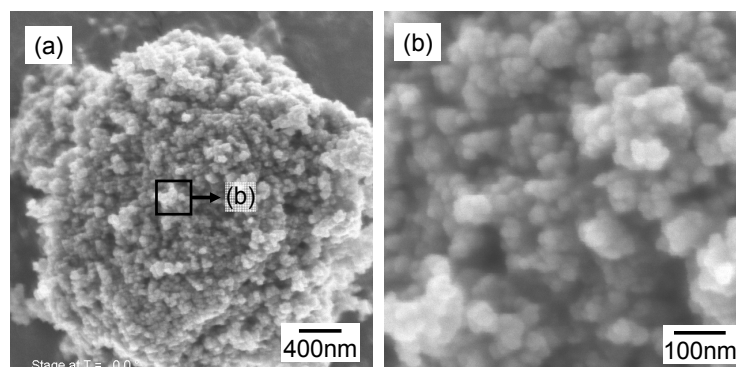


**Figure 2-26.** SEM image of obtained powder after hydrothermal treatment at 200 °C for 12 h.

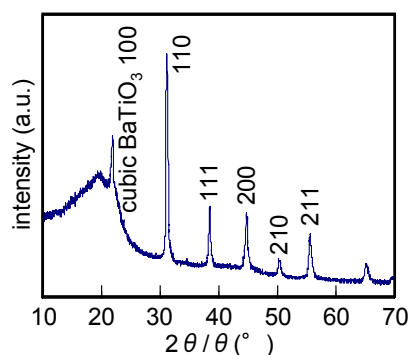


**Figure 2-27.** XRD pattern of obtained powder after hydrothermal treatment at 200 °C for 12 h.

さらに、溶媒にエタノールを加えて、ソルボサーマル法により、チタン酸バリウムへの転換を試みた。バリウム源には、水酸化バリウム八水和物を用いた。チタン酸ナノシート粉末 0.49 g と水酸化バリウム八水和物 4.73 g ( $0.3 \text{ mol/dm}^3$ ) を純水  $25 \text{ cm}^3$  とエタノール  $10 \text{ cm}^3$  の混合溶媒に加えて攪拌し、テフロン製オートクレーブに移し変えて  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  で 9 時間熱処理を行った。得られた懸濁液を水洗浄し、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$  で乾燥することで目的の粉末を得た。水溶媒を用いた反応では、溶解再析出が起きてしまい、ナノシート形態を保持できなかったが、有機溶媒を用いても同様にナノシートは観察されなかった(Figure 2-28)。しかしながら、エタノールを加えたことで、反応性が低下し、一次粒子径 20 – 30 nm の微粒子から構成される数百 nm の球状粒子が得られた。また、XRD パターンより、これらの粒子はチタン酸バリウムに転移していることが確認された。



**Figure 2-28.** SEM images of obtained powder after solvothermal treatment at 150 °C for 9 h.



**Figure 2-29.** XRD pattern of obtained powder after solvothermal treatment at 150 °C for 9 h.

以上の結果より、チタン酸バリウムへの転換は、水熱法やソルボサーマル法を用いることで、容易に結晶型の転移自体は行えるものの、ナノシート形態を保持することが困難であることが確認された。第 4 章で論じているように、液相法によるチタン酸バリウムの合成に関しては、ゾルゲル法の原料を変換するに当たり、固相法のようにチタン骨格の内部にバリウム源が侵入することで反応が進むことが確認された。ただし、このようなトポタキシャル的反応が進むのは、限られた合成条件に限ると考えられ、原料の高濃度化・低温でのエージング時間の確保などが重要と予想される。チタン酸バリウムナノシートの合成に関しても同様に、バリウムの層間への進入と結晶構造の変換は、限られた条件でのみ成立するものと考えられる。第 4 章での実験条件に倣い、さらに検証を進めることで、チタン酸バリウムナノシートの水熱法・ソルボサーマル法による合成が達成されるものと期待される。一方で、イオン交換を用いることで、ナノシート形態を保持した状態で一部チタン酸バリウムに転移しており、こちらに関してもナノシート化が達成されると考えられる。

## 2.4 結論

寒天ゲルを反応場として用いることで、マクロからマイクロに渡り多様な形態を有するチタン酸の合成が可能になった。いずれも、5–10 nm のナノシートから構成されており、ナノシートの集合体が球状や板状、針状などの二次形態を有していた。各種構造解析の結果、ナノシートは、 $\text{TiO}_6$  八面体が 2 次元方向に成長した単層シートが、数層重なることで形成されており、シート層間には原料由来のアンモニウムイオンの存在が示唆され、新規チタン酸ナノシートの合成に成功したと言える。

得られたチタン酸ナノシート層間には、アンモニウムイオンとのイオン交換により各種カチオン性有機色素の導入が可能だった。特に、メチレンブルーやトルイジンブルーなどの色素分子は、ナノシート層間でH会合体という特殊な会合状態を取ることが確認された。多量の色素導入後にも、層間隔の変化が見られなかったことから、シート層間が  $\text{TiO}_6$  ユニットのよって一部連結しており、多孔質構造が保持されているものと考えられた。

350 °C と比較的低温な熱処理で、ナノシート形態を保持したままチタン酸からアナターゼ型二酸化チタンへの結晶転移が可能だった。どちらも、結晶の基本構造が  $\text{TiO}_6$  八面体ユニットの連結により構成されているため、チタン酸ナノシートの層間のアンモニウムイオンが熱により抜けることで層間隔が狭まり、結晶型が変わったものと考えられる。また、層間のイオン交換により、ナノシート形態を保持した状態でのチタン酸バリウムへの構造転移が可能であることが確認された。

## 参考文献

- [2.1] Y. V. Kolenko, K. A. Kovnir, A. I. Gavrilov, A. V. Garshev, J. Frantti, O. I. Lebedev, B. R. Churagulov, G. V. Tendeloo, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4030-4038.
- [2.2] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1423403.
- [2.3] P. Hoyer, *Langmuir* **1996**, *12*, 1411-1413.
- [2.4] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3160-3163.
- [2.5] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 6116-6121.
- [2.6] L. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, T. Sasaki, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2873-2878.
- [2.7] T. Sasaki, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4682-4689.
- [2.8] T. Sasaki, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 10159 -10161.
- [2.9] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 6116-6121.
- [2.10] T. Tanaka, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 872-875.
- [2.11] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8329 -8335.
- [2.12] R. E. Liesegang, *Naturwiss. Wochenschr.* **1896**, *11*, 353-362.
- [2.13] N. Kaneko, N. Lyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita, K. Kitamura, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3417-3427.
- [2.14] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L.-M. Peng, *Acta Crystallogr. B* **2002**, *58*, 587-593.
- [2.15] N. Kaneko, N. Lyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, K. Kitamura, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1486-1487.
- [2.16] J. Bujdak, N. Lyi, T. Fujita, *Clay Miner.* **2002**, *37*, 121-133.
- [2.17] T. Nakato, Y. Iwata, K. Kuroda, C. Kato, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *13*, 249-256.
- [2.18] Q. Feng, M. Hirasawa, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 640-645.
- [2.19] Q. Feng, M. Hirasawa, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 1415-1420.
- [2.20] Q. Feng, M. Hirasawa, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, *J. Ceram. Soc. JPN.* **2007**, *115*, 165-168.
- [2.21] Q. Feng, M. Hirasawa, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 290-296.

## 第 3 章

溶解度制御による層状チタン酸の形態コントロール

## 第3章 溶解度制御による層状チタン酸の形態コントロール

### 3.1 はじめに

第2章で論じたように、寒天ゲルマトリクスを反応場として用いることで、ボトムアップアプローチにより新規チタン酸ナノシートの合成が可能になった。このナノシートは、 $\text{TiO}_6$  八面体構造を有するチタン酸単層シートが、カウンターカチオンとしてのアンモニウムイオンと静電的に相互作用しながら組みあがることで、5–10 nmの薄さで安定化していた。一般的に、チタン酸ナノシートは、ナノチューブ<sup>[3.1,2]</sup>やナノワイヤー<sup>[3.3]</sup>、ナノベルト<sup>[3.4,5]</sup>などの中間体として得られ、準安定状態にあると言われている<sup>[3.6,7]</sup>。これらの構造体は、水熱処理により合成でき、合成条件により形態コントロールが可能であるが、複雑な溶解再析出機構を含むため、形態形成メカニズムの解明には至っていない。一方で、アナターゼ型二酸化チタンは、水溶液からの結晶成長法にて酸性条件下での合成が確認されており、水溶液のpHを制御することで、アナターゼ型とルチル型とを選択的に作製することが可能である<sup>[3.8,9]</sup>。また、前章で述べたように、層状チタン酸とアナターゼ型二酸化チタンの結晶構造は、 $\text{TiO}_6$  八面体の連結により構成されている点で類似している<sup>[3.10,11]</sup>。そこで、層状チタン酸の合成条件範囲を、水溶液からの結晶成長法における二酸化チタンの合成制御のように、反応系内のpHや濃度により制御することが可能であるか検証することを第3章の目的とした。実験の結果、分子やイオンを前駆体としたボトムアップアプローチでの層状チタン酸の合成を試みる中で、溶液のpHとカウンターカチオンの種類によって、層状チタン酸の結晶構造や形態に影響を与えることを見出した。つまり、カチオン種の濃度によって層状チタン酸とアナターゼ型二酸化チタンとの選択的合成が可能となったこと、カチオン種の種類により層状チタン酸の形態が決定されることが確認された。本章では、これらの選択的合成について詳細を述べる。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 原料

Table 3-1. に本実験で用いた試薬を示す。

**Table 3-1.** List of reagents used in this chapter.

| Material               | Chemical formula                              | Purity | Manufacturer              |
|------------------------|---|--------|---------------------------|
| Titanium(IV) fluoride  | TiF <sub>4</sub>                              |        | Sigma-Aldrich corp.       |
| Ammonia solution       | NH <sub>4</sub> OH                            | 28 %   | Junsei Chemical Co., Ltd. |
| Sodium Hydroxide       | NaOH  | 96.0 % | Junsei Chemical Co., Ltd. |
| Hexamethylenetetramine | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> | 99.0 % | Kanto Chemical            |
| Urea                   | NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>             |        | Junsei Chemical Co., Ltd. |
| Agar powder            |   |        | Junsei Chemical Co., Ltd. |

### 3.2.2 実験手順

ポリプロピレン製 50 cm<sup>3</sup> 容器に純水 10 cm<sup>3</sup>、フッ化チタン 0.4 – 2.0 g (0.3 – 1.6 mol/dm<sup>3</sup>) を加えて 2 時間攪拌した。別容器に作製したゾル状寒天水溶液（寒天粉末 3.0 g / 純水 100 cm<sup>3</sup>）10 g にフッ化チタン水溶液を加え、1 分間攪拌し、4 °C で一晩静置した。得られたチタン酸前駆体含有ゲルを、pH 調整した各種アルカリ水溶液 450 cm<sup>3</sup>（ポリスチレン製 600 cm<sup>3</sup> 容器）に浸漬し、25 °C で 1 週間静置した。ゲル内に得られた生成物を取り出すため、温水中で寒天を再溶解させた。その後、ろ過し、60 °C で乾燥させることで生成物を得た。

### 3.2.3 評価

得られた粒子の評価を以下に示す方法により行った。

#### 1) X 線回折

得られた粉末試料の生成相および結晶性の評価は、粉末 X 線回折装置 RAD-C(RAD-C, CN-2013, 株式会社リガク)により行った。測定条件は、線源 CuK $\alpha$ 、電圧 50 kV、電流 150 mA、発散スリット・散乱スリット 1/6 deg.、測定 2 $\theta$  範囲 5 – 70°とした。

#### 2) 形態観察

粒子の形態観察は、走査型電子顕微鏡(FE-SEM, 日立 S-4700, FEI-SIRION, FEI)と透過型電



子顕微鏡(FE-TEM, TECNAI F20, FEI)を用いて評価した。SEM 観察を行う前処理として、真空蒸着器(E-1010, 日立製作所)による Au-Pt 合金のイオンスパッタリング、あるいは、オスミウムプラズマコーティング装置(HPC-1S, 真空デバイス)によるオスミウムコートを行った。また、TEM 観察を行う際には、乾燥させた試料をメノウ乳鉢で粉碎し、純水に少量加えて十分に分散させ、これをコロジオン膜付銅メッシュに滴下し、常温で乾燥させることでサンプルとした。また、組成分析を、FESEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)にて行った。

### 3) 細孔径分布・比表面積測定

脱気装置(VacPrep061, Micromeritics)により、試料を 160 °C で 2 時間脱気処理した後、窒素吸着機(Tristar3000, Micromeritics)を用いて細孔径分布、比表面積を測定した。0.01 – 0.99 までは相対圧を変化させることで吸着等温線を作成し、得られたデータをもとに BET 法を用いることで比表面積、BJH 法を用いることで細孔容積を求め、細孔径分布および積算細孔容積曲線を作成した。

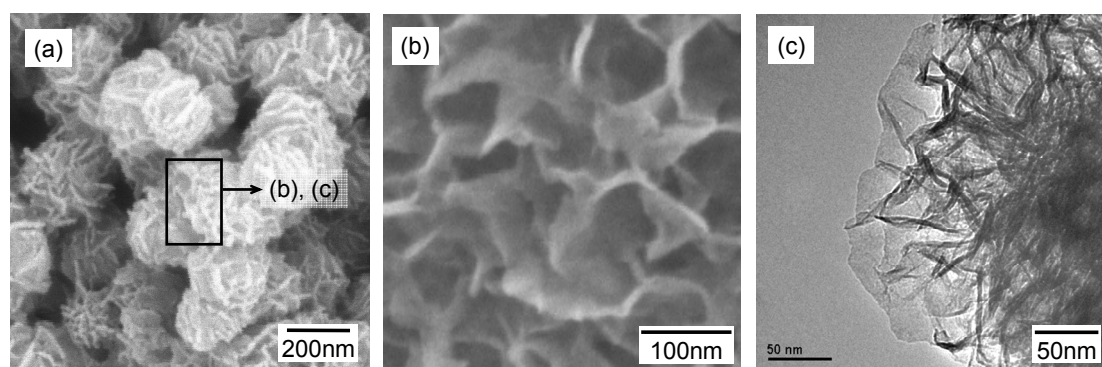
### 4) 赤外線透過率測定

粉末試料を KBr の粉末と混合、加圧してペレットを作製し、赤外分光光度計(FT-IR, FTS-60A/896, 日立製作所)を用いて、領域 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  の赤外線透過率を測定した。

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 アンモニアを用いた場合

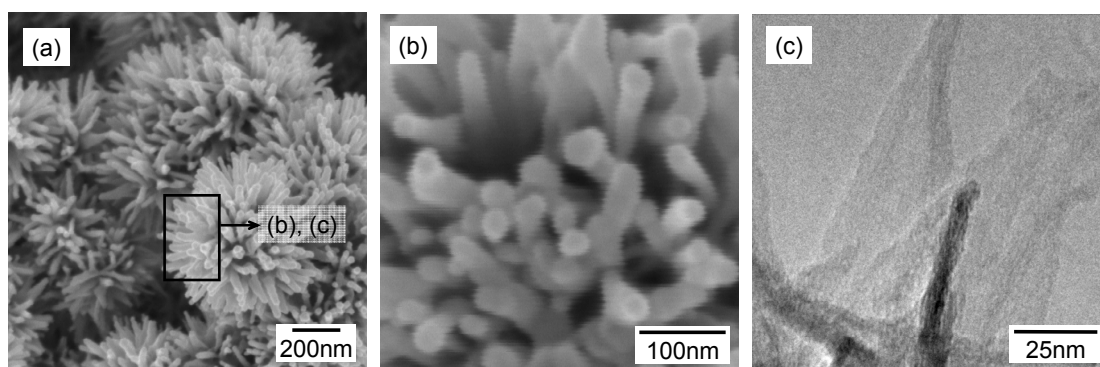
アルカリとしてアンモニアを用いた場合、第2章で述べたように、寒天ゲル内にはチタン酸ナノシートが得られた。このナノシートは、5–10 nm の薄さで安定しており、ナノシートの集合体として 300–500 nm の球状粒子形態を取っていた(Figure 3-1)。ナノシートの層間には、アルカリとして用いたアンモニア由来の  $\text{NH}_4^+$  の存在が示唆された。詳細な構造解析結果については、「2.3.3 新規チタン酸ナノシートの構造解析」を参照のこと。



**Figure 3-1.** Flaky forms of titanate prepared in  $\text{TiF}_4$  0.5 mol/dm<sup>3</sup> and  $\text{NH}_4\text{OH}$  3.6 mol/dm<sup>3</sup>; (a, b) FESEM images, and (c) FETEM image.

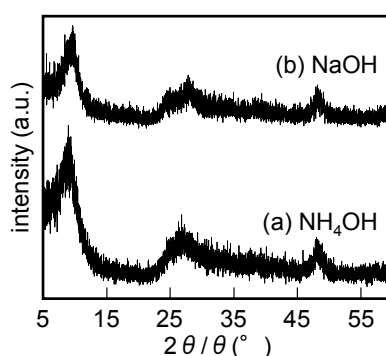
#### 3.3.2 水酸化ナトリウムを用いた場合

アルカリとして水酸化ナトリウムを用いた場合、生成物のマイクロ形態はアンモニアの場合と大きく異なり、20 nm 程度の直径を有する針状の構造体が放射状に伸びることで 250–300 nm の球状粒子を構成していた(Figure 3-2)。



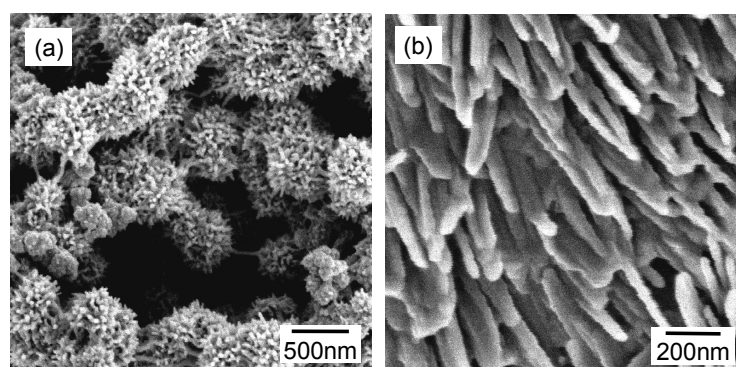
**Figure 3-2.** Rolled forms of titanate prepared in  $\text{TiF}_4$   $0.7 \text{ mol/dm}^3$  and  $\text{NaOH}$   $5.8 \text{ mol/dm}^3$ ; (a, b) FE-SEM images, and (c) FE-TEM image.

得られた針状粒子の XRD パターンを測定したところ、Figure 3-3 に示すように、アルカリとしてアンモニア水を用いた場合とほぼ同様に、レピドクロサイト型の層状チタン酸であると同定された。しかしながら、チタン酸の層間を示す  $2\theta=10^\circ$  付近の回折ピーク位置に差異が見られた。つまり、アンモニアで得られたナノシートでは層間隔は  $1.0 \text{ nm}$  程度だったのに対し、水酸化ナトリウムで得られた針状粒子では  $0.9 \text{ nm}$  程度であり、層間隔が広がった。その理由として、層間に存在するカウンターカチオンの種類によるものと考えられる。上述したように、アンモニアを用いた場合、ナノシート層間にはアンモニウムイオンの存在が示唆された。一方で、水酸化ナトリウムを用いた場合には、EDX 測定結果から、ナトリウムを多量に含有することが確認された。測定に使用した試料は、寒天ゲル内から取り出された後、純水にて十分に洗浄し、表面に物理付着したアルカリ成分やゲル成分は除去している。そのため、EDX で検出されたナトリウムは、表面に付着したものであるとは考えにくく、アニオニックな単層チタン酸のカウンターカチオンとして層間に存在するものと予想される。



**Figure 3-3.** XRD patterns of (a) flaky forms of titanate (prepared on condition of  $\text{TiF}_4$   $0.5 \text{ mol/dm}^3$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$   $3.6 \text{ mol/dm}^3$ ) and (b) rolled forms of titanate (prepared on condition of  $\text{TiF}_4$   $0.5 \text{ mol/dm}^3$  and  $\text{NaOH}$   $5.8 \text{ mol/dm}^3$ ).

以上の結果より、生成物の形態は、チタン酸層間に存在するカチオンの種類により決定され、層間にアンモニウムイオンが存在する場合はナノシート形態を、ナトリウムイオンが存在する場合は針状形態を取ることがわかった。一般的に、チタン酸ナノチューブは、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いた高アルカリ条件下にて水熱処理を行うことで合成されている。ナノチューブ形態は、チタン酸表面層の水素が一部脱離することで表面圧力が変化してナノシート状に剥がれたのち、チューブ状に丸まることで得られる<sup>[3.6]</sup>。その際、ナトリウムイオンが層間に存在することで、チューブ形態の安定性が増すと考えられている<sup>[3.7]</sup>。我々の実験結果もこの考察をサポートしており、ナトリウムイオンの共存により、チタン酸ナノシートのスクロールが促進されるものと予想される。ゲル内に得られた針状粒子は、250–300 nm の球状粒子の中心部からの成長により形成されており、球状粒子の根元付近はシート状だった。したがって、ナノシートが放射状に成長しながら丸まることで、Figure 3-3 のような構造体を得られたものと考えられる。また、球状粒子の大きさは、アンモニアを用いた場合と同様に、寒天ゲルマトリクスの網目構造の大きさに大よそ一致するため、250–300 nm のサイズに留まったと考えられる。比較実験として、反応場として使用している寒天ゲルをゾル状に変更し合成を試みた。ゾル状の寒天にフッ化チタン水溶液を加え、これを水酸化ナトリウム水溶液中に入れて室温で静置したところ、水酸化ナトリウム水溶液内に、白色の沈殿物が形成された。マイクロ形態を観察すると、ゲル状の寒天を用いた場合と同様に、250–300 nm の球状粒子から構成されており、球状粒子は針状形態の集合体だった(Figure 3-4(a))。一方で、XRD 測定により、生成物はチタン酸であることが確認された。一方で、寒天を用いずに、フッ化チタン水溶液をそのまま水酸化ナトリウム水溶液中に加えたところ、Figure 3-4(b)に示すように、針状粒子は形成されたものの、250–300 nm の球状形態は観察されず、針状粒子がバラバラに解れた状態で得られた。さらに、XRD 測定より、寒天を用いない場合には生成物は結晶化しておらず、水酸化物が形成されたものと考えられる。以上のように、寒天は、その網目構造に起因した球状形態を得るために、また、チタン酸結晶を得るために必要不可欠であることがわかった。一般的に、ナノチューブ状のチタン酸を形成するためには、二酸化チタンを高濃度の水酸化ナトリウム水溶液中で水熱処理する必要がある、分子レベルの原料を使用して室温付近でチタン酸結晶を得ることは難しいと予想される。本研究において寒天ゲル内にフッ化チタンを含有させることで室温にてチタン酸ナノシートが形成された理由として、寒天ゲルを反応場として用いることにより、溶液では困難であったチタン酸形成のための準安定状態を保持することが可能になったためと考えられる。



**Figure 3-4.** FESEM images of rod forms titanate prepared in; (a) agar sol and (b) no agar.

次に、層状チタン酸ナノシートが得られる条件について考える。上述したように、アルカリの種類は、ナノシート形態を保持するか、ナノチューブ状に丸まるかに多大な影響を与えることがわかった。さらに、本研究により、アルカリ濃度・カチオン濃度の影響を受け、生成物が変わることを見出した。第2章では、アンモニア水溶液を用いた場合の層状チタン酸の合成について議論したが、その際はアルカリの濃度表記として、フッ化チタン含有寒天ゲルを浸漬する前の pH を用いていた。アンモニアでは、pH11.0 以上の高濃度の水溶液を用いることで、ゲル内に白色物質が得られた。それに対し、水酸化ナトリウム水溶液をアルカリとして用いた場合、pH11.0 に調製した水溶液ではゲル内に析出物は得られなかった。その原因として、各アルカリの電離度が異なるためと考えられる。アンモニアの電離度は 0.0017 であるのに対し、水酸化ナトリウムは 0.84 と高い値を示す。アンモニアを用いて pH12.0 に調整した場合と水酸化ナトリウムを用いて pH12.0 に調整した場合とを比較すると、pH が同じでも水溶液内全体に存在する OH<sup>-</sup> (電離している OH<sup>-</sup> + 電離していない OH<sup>-</sup>) の量は、明らかにアンモニアの方が多い。ここで、フッ化チタンを含有する寒天ゲルは強酸性を帯びており、これを各アルカリ水溶液内に浸漬するとアルカリは完全に電離するものと考えられる。したがって、ゲルを浸漬する前の pH による調整のみでは、各アルカリ溶液間での比較が困難である。そこで、本研究では、フッ化チタン含有寒天ゲルに浸漬して 1 週間経過した反応後のアルカリの pH を測定することで、完全に電離された OH<sup>-</sup> の濃度測定が可能であると考え、各アルカリで比較検討した。その結果、最終的なアルカリの pH が 8 以上の場合、白色の析出物が寒天ゲル内に得られることが確認された。このときの析出物は、XRD 測定結果よりチタン酸であると同定された。しかしながら、生成物は、最終的な pH のみに依存するのではなく、カウンターカチオンの濃度も重要だった。層状チタン酸は、アニオン性な TiO<sub>6</sub> 八面体とカウンターカチオンのスタッキングにより形成されている。理論的には、層状構造内のチタンに対するカチオンのモル比として、ほぼ同量がチタン酸の構成に必要である。一方、各濃度のアルカリ水溶液を用いて実験を行った結果、0.5 mol/dm<sup>3</sup> 程度のチタン濃度に対し、3.6 mol/dm<sup>3</sup> 以上の多量のカチオンを含んだアルカリ水溶液が必要であることがわかった。このように、多量のアンモニウムイオンやナトリウムイオンを

系内に導入しておくことにより、寒天ゲルマトリクス中に十分な量のカチオン種が入るのを促進しているのではないかと考えられる。以上の結果より、寒天ゲル内に層状チタン酸を形成するためには、アルカリの pH とカチオン濃度を一定以上に調製する必要があることが確認された。比較実験として、アルカリとしてアンモニアを用い、塩化アンモニウムを加えることで  $3.6 \text{ mol/dm}^3$  以上のアンモニウムイオン濃度にした場合、アナターゼ型二酸化チタンが形成された。このとき、系内の液性は酸性だった。つまり、カウンターカチオンが多量に存在することだけが必要なのではなく、カチオン濃度とアルカリの pH が同時に一定量を超えることで初めて層状チタン酸が得られるものと予想される。

### 3.3.3 ヘキサメチレンテトラミンを用いた場合

ヘキサメチレンテトラミン( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )は、酸性条件下においてホルムアルデヒドとアンモニアに分解し、水 1 リットルに 50 g 溶けて pH 7.8–8.8 のアルカリ性を示す。これまでのアンモニアや水酸化ナトリウムをアルカリとして使用した場合の実験結果と照らし合わせると、pH の値がチタン酸形成には不十分であると考えられる。ヘキサメチレンテトラミンをアルカリ溶液として使用した場合、フッ化チタン含有寒天ゲルを、ヘキサメチレンテトラミン水溶液 ( $2.6 \text{ mol/H}_2\text{O } 450 \text{ dm}^3$ ) に浸漬して 1 週間静置した。反応後のアルカリ溶液の pH は 7.0 程度であり、pH の上昇は、チタン酸が形成される pH 9 には及ばなかった。しかしながら、ゲル内には白色物質が得られた。XRD により生成物を同定したところ、生成物は主にアナターゼ型二酸化チタンだった(Figure 3-5)。また、マイクロ形態は、30–50 nm の粒子状だった(Figure 3-6)。

以上の結果より、ヘキサメチレンテトラミンをアルカリ性試薬として使用すると、アンモニアは発生するものの、最終的な pH がチタン酸形成に充分でなく、アナターゼ型二酸化チタンの形成に留まった。アンモニアや水酸化ナトリウムの使用で予想された「反応後の pH 9 以上がチタン酸形成に必須」という条件が、ヘキサメチレンテトラミンの使用によりサポートされた。

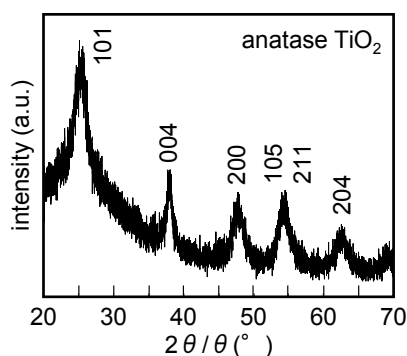
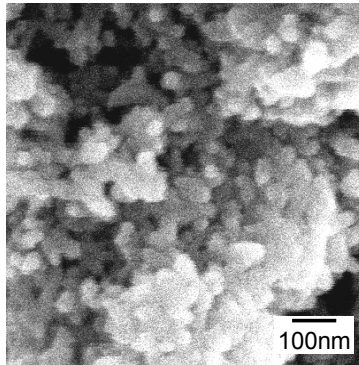


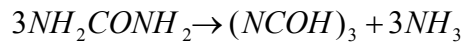
Figure 3-5. XRD patterns of titania nanoparticles prepared in hexamethylenetetramine.



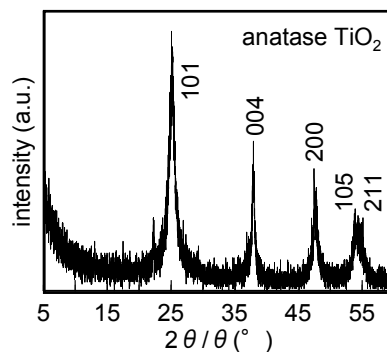
**Figure 3-6.** FESEM image of titania nanoparticles prepared in hexamethylenetetramine.

### 3.3.4 尿素を用いた場合

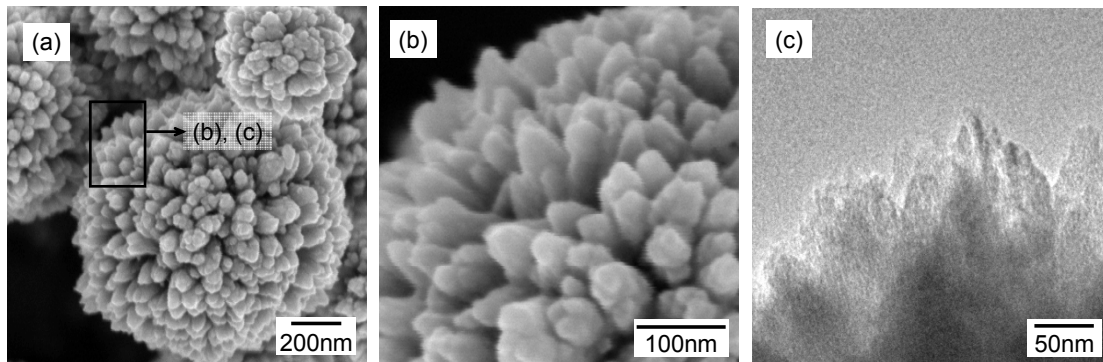
尿素( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )は、加熱することによって以下のような反応を起こしてアンモニアを形成する。



$\text{TiF}_4$  を含有したゲル状の寒天を、 $2.5 \text{ mol/dm}^3$  の尿素水溶液  $450 \text{ cm}^3$  に入れて  $60^\circ\text{C}$  の恒温槽で静置することで  $\text{NH}_3$  を発生させ、ゲル内の pH を上昇させた。得られた析出物は、ヘキサメチレンテトラミンと同様にアナターゼ型二酸化チタンだった(Figure 3-7)。温度上昇によりアンモニアは発生するものの、pH の上昇が充分でないためにチタン酸の析出に至らなかったものと考えられる。また、生成物は、 $0.5 - 1.0 \mu\text{m}$  程度の球状形態だった(Figure 3-8(a))。さらに、球状粒子の中には直径約  $10 \text{ nm}$  の針状粒子が集まることで直径  $50 - 80 \text{ nm}$  の針状形態を取り、これがひとつの単位として観察された(Figure 3-8(b, c))。XRD パターンの回折ピークの半値幅を用いてシェラーの式から結晶サイズを導き出したところ、 $[001]$  方向には  $32 \text{ nm}$  であるのに対し、 $[200]$  方向には  $10 \text{ nm}$  であり、 $c$  軸方向に成長していることが確認された。



**Figure 3-7.** XRD patterns of anatase-type titania prepared on condition of  $\text{TiF}_4$   $0.5 \text{ mol/dm}^3$  and urea  $5.8 \text{ mol/dm}^3$ .

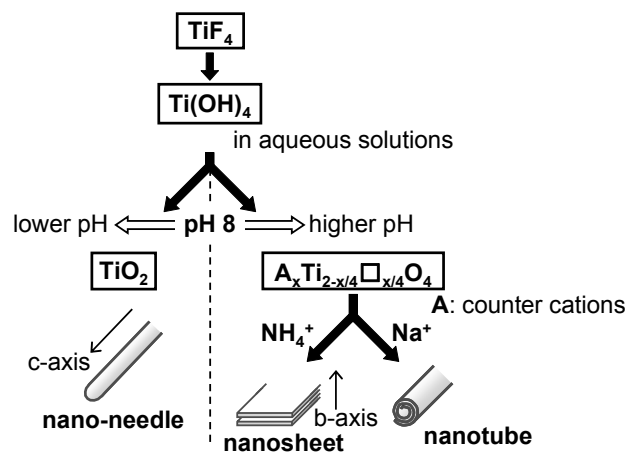


**Figure 3-8.** Nanospines of anatase-type titania prepared in  $\text{TiF}_4$   $0.5 \text{ mol/dm}^3$  and urea  $5.8 \text{ mol/dm}^3$ ; (a, b) FE-SEM images, and (c) FE-TEM image.

### 3.3.5 まとめ

4種類のアルカリ水溶液をゲル上部から拡散させてチタン酸の合成を試みた結果、アルカリのpHとカウンターカチオンの濃度がチタン酸形成に重要であることがわかった。つまり、反応後のアルカリ水溶液のpHは9以上が必要であり、かつ、 $3.6 \text{ mol/dm}^3$ 以上のカウンターカチオン濃度が必要だった。ただし、ヘキサメチレンテトラミンや尿素をアルカリとして用いた場合、脱離前の水酸化物イオン濃度としてはアンモニアや水酸化ナトリウムと同量であっても、反応過程の中で徐々にアルカリが形成され、チタン酸形成には至らなかった。また、フッ化チタンとアンモニアや水酸化ナトリウムを直接混ぜた場合も、アモルファス状の物質が形成され、チタン酸は得られなかった。これらのことから、層状チタン酸は、室温で1週間掛けてエージングすることで、ゲル内に適度な量のアルカリが浸漬して反応が進み、チタン酸結晶が析出するものと考えられる。さらに、層状チタン酸の形態は、カウンターカチオンの種類により決定されることがわかった。アンモニアを用いた場合にはシート状、水酸化ナトリウムを用いた場合にはチューブ状の形態を取った。解析の結果、チタン酸の層間には、各アルカリに由来するカチオンがカウンターイオンとして存在することが確認され、カチオン種により、チタン酸シートの安定性が変化し、それぞれの形態に落ち着いたものと考えられる。以上の結果を模式図として Figure 3-9 に示す。





**Figure 3-9.** Schematic representation of the relationship between the products and the final pH (pH<sub>f</sub>) or the concentration of alkaline agent.

### 3.4 結論

寒天ゲルを反応場としたチタン酸合成において、チタン前駆体含有寒天ゲル内に拡散させるアルカリ水溶液の種類を変えることにより、得られる結晶の種類・形態に大きな差異が見られることが確認された。チタン酸を得るためには、反応後の pH が 9 以上のアルカリ水溶液を、さらに、チタン酸層間にカウンターイオンとして組み込まれるカチオンを多量に共存させる必要があった。

チタン酸が形成される条件においては、カウンターカチオンの種類により、層状チタン酸の形態が異なった。アンモニア水溶液を用いた場合、チタン酸層間にはアンモニウムイオンが存在し、5 – 10 nm のナノシート形態を取ることが確認された。また、水酸化ナトリウムを用いた場合、チタン酸層間にはナトリウムイオンが存在し、直径 20 nm 程度の針状形態を取った。層間に存在するカウンターカチオンの種類により、シート状で安定するもの・丸まって針状になり安定化するものに分かれたものと考えられる。

チタン前駆体含有寒天ゲル内の pH の上昇が充分でない場合、ゲル内にはアナターゼ型二酸化チタンが形成された。しかし、寒天ゲルという、拡散の制限された反応場での生成により、特定の結晶面の成長が促され針状形態を有するなど、特異的な構造体が形成された。

## 参考文献

- [3.1] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **1998**, *14*, 3160-3163.
- [3.2] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1307- 1311.
- [3.3] Z. Y. Yuan, B. L. Su, *Colloids Surf. A* **2004**, *241*, 173-183.
- [3.4] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6210-6214.
- [3.5] R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2179-2185.
- [3.6] S. Zhang, L. M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson, W. Z. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 256103.
- [3.7] S. Zhang, Q. Chen, L. M. Peng, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 014104.
- [3.8] S. Yamabi, H. Imai, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 609-614.
- [3.9] K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma, *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 220-224.
- [3.10] H. Zhu, X. Gao, Y. Lan, D. Song, Y. Xi, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8380-8381.
- [3.11] Y. Mao, S. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8217-8226.

## 第4章

ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノ結晶の合成

## 第4章 ゼルゲル法によるチタン酸バリウムナノ結晶の 合成

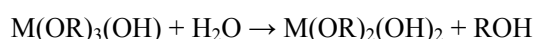
### 4.1 はじめに

第1章「1.5.3 ナノ粒子堆積法を用いた誘電体薄膜の形成」で述べたように、ゼルゲル法にて合成した高結晶・高分散のチタン酸バリウムナノクリスタルを用いることにより、電極基板上に高密度でこれを堆積させ、熱処理により基板界面からの粒成長を促すことで、高い結晶性と緻密性を有する誘電体薄膜を作製できることが確認されている。ナノ粒子堆積法による薄膜形成において重要なポイントは、高結晶性・高分散性のナノクリスタルスラリーを使用することであり、本研究では、ナノクリスタル合成法としてゼルゲル法を用いている。一般的に、ゼルゲル法は、原料となる金属アルコキシドを加水分解・縮重合させたのちに熱処理を行うことで、目的の酸化物を得る方法である。桑原らは、従来のゼルゲル法を改良し、高濃度ゼルゲル法という独自の手法を用いることで、数十 nm のチタン酸バリウムナノクリスタルが粒径制御性良く合成できることを見出した<sup>[4.1]</sup>。本研究でチタン酸バリウム誘電体薄膜形成に用いているナノクリスタルは、Kuwabara らの高濃度ゼルゲル法を基本に合成されている。ただし、いずれにしても、ゼルゲル法の原料は金属アルコキシドであり、実用化を考えた際には原料費の高さが問題となる。そこで、ゼルゲル法に代わる合成法の確立が求められるが、高結晶・高分散・小粒径ナノ粒子の合成法としてゼルゲル法に勝る方法はなかなか見つからない。そこで、本章では、将来的に高濃度ゼルゲル法に代わる安価なチタン酸バリウムナノクリスタルの合成法を見出すため、高濃度ゼルゲル法におけるチタン酸バリウムナノクリスタル合成についてこれまでの研究をまとめ、また、そこから考えられる合成メカニズムの妥当性を検証した。

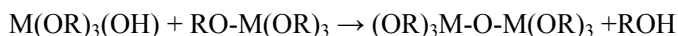
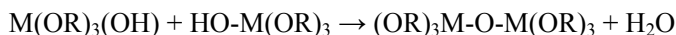
#### 4.1.1 高濃度ゼルゲル法によるチタン酸バリウムナノ粒子の合成

一般的なゼルゲル法では、下記の式に示すような金属アルコキシドの加水分解と縮重合を経てメタロキサン結合が得られ、アモルファス状のゲル体が形成される。これを熱処理することで目的の金属酸化物を得る。

<加水分解>



<縮重合>



Kuwabara らは、上述した一般的なゾルゲル法において、前駆体溶液の高濃度化とゲル形成後のエージング時間の確保により、ゲル乾燥・熱処理の工程を経ずに結晶性の小粒径チタン酸バリウムナノ粒子を合成することに成功した<sup>[4.1]</sup>。この高濃度ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノ粒子の形成について、Kuwabara らが考察したメカニズムをまとめる。

まず、Kuwabara らは、Ba 源としてバリウムエトキシドを、Ti 源としてテトライソプロポキシチタンを用い、これらをメタノール/2-メトキシエタノール混合溶媒に溶解し、前駆体溶液を 0 °C に保持した状態で加水分解を行った。加水分解により前駆体溶液はゲル化した。このゲルを 30 °C でエージングして生成物を得た。この実験工程中の各ポイントで生成物を取り出して、結晶性を調べたところ、加水分解直後・ゲル化直後の生成物は結晶化していないことを確認した。得られたゲルをエージングすることで、離液収縮が起こり、有機成分が除去され、初めて結晶性チタン酸バリウムが得られることが明らかになった<sup>[4.2]</sup>。エージング過程で起こる離液収縮は、ゲル骨格とゲル細孔内液体間の表面エネルギーを最小にするために起こるゲル骨格の自発的な液体排出である。排出の程度は、ゲル細孔内外での圧力差により決まる。しかしながら、細孔が小さいと、固体・液体間で発生する摩擦が大きいため、摩擦力に打ち勝って液体を排出するためにはかなりの圧力勾配が必要となる。同様に、希薄な前駆体溶液を加水分解して得られた低密度なゲルでは、多量の液体をゲル内部に含有するため、液体の排出には高い圧力を必要とする。このため、希薄な前駆体溶液を用いた場合には、エージング過程での離液収縮を得ることが難しく、結果的にアモルファス状の生成物が得られるに留まる。一方で、高濃度な前駆体溶液を用いることで、液体の排出力が強く離液収縮が起こりやすいため、有機成分が除去されやすく、結晶化が容易であると考えられている。Kuwabara らの実験では、チタン酸バリウムの合成には  $1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$  程度の高濃度アルコキシドを用いたため、エージングによるチタン酸バリウムの結晶化が可能になった。以上のメカニズムにより、前駆体溶液の高濃度化が、加水分解後のエージング過程における結晶化のしやすさに起因するものと考えられる。

#### 4.1.2 高濃度ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノクリスタル形成メカニズムの解明

次に、Shimooka らは、X 線吸収微細構造(XAFS)解析によりゲルの結晶化が進むエージング過程における局所構造を調べ、チタン酸バリウム結晶の生成機構を検討した<sup>[4.3,4]</sup>。上述した Kuwabara らの実験方法により、バリウムエトキシドとテトライソプロポキシチタンの混合前駆体溶液を加水分解し、30 °C でのエージング時間を 0 h, 1 h, 8 h, 120 h と変化させて、

ゲルの結晶状態を調べた<sup>[4,3,4]</sup>。まず、ゲル密度の上昇に伴う化学量論性と結晶化度の変化を調べたところ、チタンは離液収縮で排出された溶液中にほとんど存在せず、チタンが非晶質ゲルの骨格を形成する基本的構成元素であること、一方、バリウムは排出溶液中に若干溶解することが示された。また、エージング時間 1h の非晶質湿潤ゲルを母溶媒で洗浄したときの、洗浄回数に対するゲルの化学量論の値の変化を調べた結果、洗浄によりゲル中のバリウムは溶出するが、洗浄回数を重ねてもゲル中に残存するバリウムが多く、バリウムの大部分がかなり強くゲル骨格に結合または吸着していることが推測された。以上の実験結果より、ゲル化直後の非晶質ゲルは、チタンを基本的構成元素として 3 次元骨格を形成し、これに多くのバリウムが結合した構造を取っていることが示唆された。

次に、上記の実験結果を基に、非晶質ゲルにおけるバリウム、チタン周辺の局所構造を調べるために XAFS 解析を行った。XAFS は、X 線照射により内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルであり、着目元素ごとの情報を得ることが出来る。また、エネルギー範囲および励起過程の違いにより、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) および EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) に分けられる。XANES は、非占有軌道への励起に起因し、着目元素の価数や配位構造などに依存したスペクトル構造であるのに対し、EXAFS は、励起電子と近傍原子からの散乱電子の相互作用に起因して得られる振動構造であり、フーリエ変換により得られる動径分布関数は、着目元素の局所構造(周囲の原子種、配位原子の数、原子間距離)に関する情報を含んでいる。Shimooka らは、Technos 社の EXAC 800 を用いることにより測定を行った。

まず、チタン周辺の局所構造を調べるため、Ti K 端の XANES スペクトルを取得した。一般的に、4970 eV 付近に現れるピークは、チタン周辺の酸素配位状態について示しており、TiO<sub>4</sub> や TiO<sub>5</sub> では強い吸収が 1 本現れ、TiO<sub>6</sub> 八面体では弱い 3 本のピークが現れると言われている<sup>[4,5-8]</sup>。得られたスペクトルより、エージング時間の増加とともに、このピークは減少し、吸収端の形も BaTiO<sub>3</sub> のスペクトルに近づくことが確認された。ゲル化直後の非晶質ゲルで見られたピークも、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> などの TiO<sub>4</sub> 四面体のみが存在する場合と比べるとはるかに小さかった。これらのことから、得られたゲルのチタンは、大部分が周囲に酸素を 6 配位させた構造を形成しており、一部に TiO<sub>4</sub> や TiO<sub>5</sub>、あるいは歪んだ TiO<sub>6</sub> 八面体を形成しているものと考えられた。次に、バリウム周辺の局所構造を、EXAFS 解析により行った。エージング時間による乾燥ゲルの Ba L<sub>III</sub> 端(5.246 eV)の  $k^2\chi(k)$  の変化を調べたところ、エージング時間が短いほど振幅が小さく、高波数になるにつれて急激に減衰することが確認された。このことは、ゲル化直後の非晶質ゲルではデバイ-ワラー因子が大きく、バリウム原子配置の乱れが大きいことを示している。デバイ-ワラー因子とは、EXAFS で吸収原子からある原子までの距離を観測したときに、その原子がどれほど揺らいでいるかを表す物理量であり、デバイ-ワラー因子が小さいほどその原子間距離にバラつきが無く、逆に大きければ実際の原子間距離に様々な値が存在し、その平均値を観測していることになる。以上の結果より、エージング時間の増加とともに、縮合反応が進行して TiO<sub>6</sub> 八面体の連結が進み、バリウム

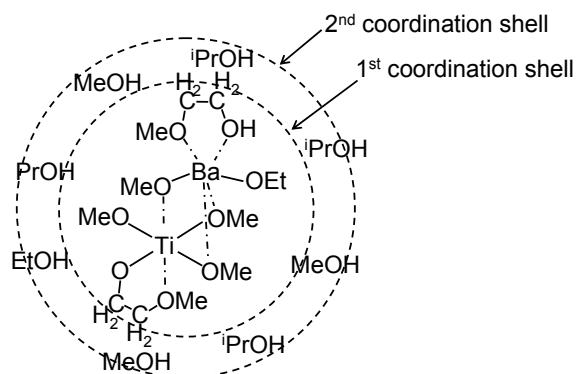
原子のゲル骨格への固定が強固になり、バリウムへの  $\text{TiO}_6$  八面体の配位数が増加するものと考えられる。また、このとき、バリウムと酸素との結合はイオン結合性が強いものと考えられる。

以上、XAFS を用いたチタン、バリウム周辺の局所構造の解析により、エージング中に起こる結晶化について次のようなモデルが推測された。つまり、ゲル化直後の非晶質ゲル骨格は  $\text{Ba-TiO}_6$  八面体クラスターで構成されており、エージング時間の増加とともに縮合反応によりこれらが連結してバリウム周囲の酸素配位数が増加し、チタン酸バリウムナノ結晶が形成されるものと考えられる。

#### 4.1.3 高濃度ゾルゲル法で得られるチタン酸バリウムナノ粒子の特長

上述したように、高濃度ゾルゲル法は、通常では結晶化に熱処理を必要とする一般的なゾルゲル法とは結晶化メカニズムが異なり、低温でのエージングにより  $\text{Ba-TiO}_6$  八面体の連結により結晶化が進むと考えられている。このメカニズムにより、20 nm 程度の小粒径のチタン酸バリウムが、高い分散性を持って形成されることが Kuwabara らにより見出された。一般的に、粒子表面には拡散電気二重層による静電反発力と、ファンデルワールス力による引力が働き、DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理論に従いポテンシャルエネルギー曲線を描くことができ分散・凝集機構が決まる。この曲線におけるポテンシャル障壁のピーク値が大きいほど分散安定化に向かうが、微粒子になるほど、ポテンシャル障壁が小さくなり、凝集しやすくなる。このため、高濃度ゾルゲル法により得られるナノメートルスケールの粒子が高い分散性を有する状態で得られることは極めて特異的である。この分散性の高さは、合成に際して溶媒として用いる 2-メトキシエタノールが影響するためと考えられる。バリウム・チタンアルコキシドを、メタノール・2-メトキシエタノール混合溶媒に加えて反応を進めるが、その際、バリウム・チタンはそれぞれ 2-メトキシエタノールのメトキシ基とキレートを形成することが確認されている<sup>[4.5]</sup>。Figure 4-1 に示すようなヘテロ二金属アルコキシドを形成し、安定化している。このヘテロ二金属アルコキシドの形成により、高濃度の Ba、Ti アルコキシド溶液中では溶質に束縛されない第二配位圏の分子が少なく、溶質間の平均距離が非常に近くなるため、希薄溶液では無視しうる溶質-溶質間の相互作用による溶質の配列などの効果が期待できると考えられている<sup>[4.6]</sup>。また、エージングによる結晶化後のチタン酸バリウムナノ結晶にも同様に配位し、各結晶粒子間の凝集が抑制されているものと考えられる。





**Figure 4-1.** Structural model of a precursor in a high-concentration of Ba and Ti alkoxide solution.

また、高い分散性を有するという特長のほかにも、小粒径であるにもかかわらず高い結晶性の粒子が得られるという点も確認されている。一般的なゾルゲル法では、原料中に含まれる未反応 OH 基の残留により、400-500 °C の熱処理でポイドが形成される。また、原料中に含まれる未反応 OR 基の残留により、オキシ炭酸塩が生成してコアシェル構造を形成する。これらが原因となって結晶性は低い。しかし、前駆体濃度を高濃度にするにより、OH 基や OR 基が生成しにくくなり、不純物の混入を防ぐことができるため、高結晶性の粒子の生成が可能となることが Kuwabara らにより確認されている。

以上の理由から、高濃度ゾルゲル法を用いることにより、数十 nm 程度の小粒径ナノ粒子を高分散・高結晶な状態で得ることが可能である。

#### 4.1.4 安価な合成法の可能性

高濃度ゾルゲル法を用いることにより、高結晶・高分散のナノ粒子が粒径制御性良く生成することが、Kuwabara・Shimooka らの研究により示された<sup>[4.1-4]</sup>。また、この方法により得られたナノ粒子を用いることで、良好な特性を有する誘電体薄膜を形成することも確認できている。しかしながら、ゾルゲル法の原料として用いる金属アルコキシドは一般的に高価であり、誘電体薄膜用原料として量産には向かない。そこで、Kuwabara・Shimooka らが見出した高濃度ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノ粒子の形成メカニズムをヒントにし、得られるチタン酸バリウムナノ粒子の特長をそのまま原料を安価なものに変更することは可能か否かを実験により考察した。具体的には、原料の添加タイミング、溶媒種、チタン源、バリウム源の変更による生成物への影響を調査することで、チタン酸バリウムの形成メカニズムの理解を行うとともに、安価な原料への変更を検討した。これらの実験を通し、高濃度ゾルゲル法で得られる高結晶性のチタン酸バリウムナノ粒子を、安価な原料かつ容易な手法により合成できることが期待される。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 原料

Table 4-1 に本実験で用いた試薬を示す。

Table 4-1. List of reagents used in this chapter.

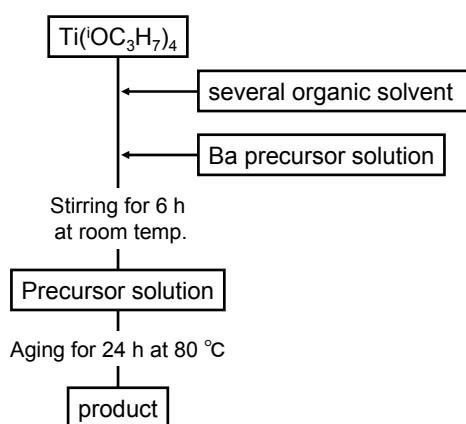
| Material                     | Chemical formula                                    | Purity   | Manufacturer          |
|------------------------------|---|----------|-----------------------|
| Barium diethoxide            | Ba(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>    | > 99 %   | Kojundo Chemical Lab. |
| Titanium tetra-iso-propoxide | Ti(O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> | 99 %     | Kojundo Chemical Lab. |
| Titanium dioxide             | TiO <sub>2</sub> (anatase)                          |          | Ishihara Sangyo       |
| Barium acetate               | Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                | > 99.0 % | Kanto Chemical        |
| Barium hydroxide octahydrate | Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O              | > 98.0 % | Kanto Chemical        |
| Ethanol (dehydrated)         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                    | > 99.5 % | Kanto Chemical        |
| 2-Methoxyethanol             | CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | > 99 %   | Kanto Chemical        |
| 2-Propanol                   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH                | > 99.7 % | Kanto Chemical        |
| Benzyl alcohol               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH    | > 99.0 % | Kanto Chemical        |

### 4.2.2 実験手順

高濃度ゾルゲル法による基本的なチタン酸バリウムナノクリスタルの合成法を示す。バリウムエトキシドとテトライソプロポキシチタンを等モル量で秤量し、エタノール 25 cm<sup>3</sup> と 2-メトキシエタノール 6 cm<sup>3</sup> の混合溶液中に溶解させ、0.5 mol/dm<sup>3</sup> の濃度の前駆体溶液を作製した。得られた前駆体溶液を室温下で 16 時間攪拌させることで各試薬を完全に溶解させた。ここまでの作業は、各アルコキシドの水分との反応を避けるため、N<sub>2</sub> 置換されたグローブボックス内にて行われた。得られた前駆体溶液に、-20 °C に保持した状態でエタノールと水の混合溶液を滴下し、加水分解を行ったのち、50 °C のオイルバス中でエージングを 1 日間行った。加水分解により、重合反応が進み前駆体溶液は完全にゲル化し、50 °C でのエージングにより、ゲル内から水分が吐き出されてゲルの収縮が起こり、結晶化が完了した。

「4.3.3 バリウム源の変更による生成物への影響」では、上述した上記方法で得られる 10 nm 程度のチタン酸バリウムナノクリスタルの合成法を基本としてバリウム源のみを変更した。バリウム源として、酢酸バリウムと水酸化バリウム八水和物(関東化学製)を用いた。チタン源にはテトライソプロポキシチタンを用いた。チタン源、バリウム源を Ba/Ti=1 の割合で 0.5 mol/dm<sup>3</sup> の濃度で用意した。このとき、バリウム源は溶解性を考慮して水溶液の状態、また、チタン源には各種有機溶剤を溶媒として用いた。Songhak Yoon らは、チタン源にテト

ライソプロポキシチタンを、バリウム源に水酸化バリウム八水和物を、溶媒に2-プロパノールを用いて、80 °Cでの合成を行うことで、シングルナノオーダーのチタン酸バリウムナノ粒子が高結晶状態で得られることを見出している<sup>[4,9]</sup>。バリウム・チタン原料は本検討と同様であることから、ここでは溶媒の種類による影響も同時に調べるため、数種の組み合わせで溶媒を変更した。また、チタンアルコキシドは、バリウム源に含まれる水により加水分解が行われるものと考えられ、通常の高濃度ゾルゲル法の加水分解工程として加える水/エタノール混合溶媒は省略した。チタン源とバリウム源を混合し、室温で6時間攪拌した。これを80°Cでエージングすることで生成物を得た(Figure 4-1)。



**Figure 4-1.** Experimental scheme of BaTiO<sub>3</sub> synthesis procedure using several Ba precursor solution.

### 4.2.3 評価

得られた粒子、薄膜の評価を以下に示す方法により行った。

#### 1) X線回折

得られた粉末試料の生成相および結晶性の評価は、粉末 X 線回折装置(XRD, リガク RINT2500)により行った。測定条件は、線源 CuK $\alpha$ 、電圧 50 kV、電流 100 mA、ステップ角 0.02°、測定 2 $\theta$  範囲 20–90°とした。

#### 2) 形態観察

粒子および薄膜の形態観察は、走査型電子顕微鏡(FE-SEM, 日立 S-4500, ZEISS SUPRA35VP)と透過型電子顕微鏡(FE-TEM, 日本電子 3000F, 日本電子 2100F)を用いて評価した。

### 3) 粒度分布測定

ナノクリスタルスラリーの粒度分布は、あらかじめ超音波で十分に分散させた後、ナノトラック粒度分布測定装置(UPA, 日機装 UPA-EX150)を用いることにより、動的光散乱法を測定原理として測定した。

## 4.3 実験結果と考察

### 4.3.1 Ba 後添加による生成物への影響

上述したように、Kuwabara・Shimookaらの研究により、高濃度ゾルゲル法によるチタン酸バリウム形成メカニズムとして、エージング過程でのBa-TiO<sub>6</sub>八面体の形成と、その連結による結晶化が明らかとなった。彼らの実験結果からは、縮合反応によりTiO<sub>6</sub>が強固に結合しているのに対し、エージング初期段階ではバリウムは溶媒中に溶出しやすく、ゲル骨格(TiO<sub>6</sub>)とはイオン結合程度の弱い結合を形成していることが推測された。我々は、この結果から、高濃度ゾルゲル法において、TiO<sub>6</sub>八面体の縮合に伴う連結を先に行い、完全にゲル化したのちにバリウム源をゲル内に拡散させることで、同様の構造体が形成されるのではないかと考えた。そこで、第一の実験として、チタンアルコキシドの加水分解ののちに、バリウムアルコキシドを添加し、生成物への影響を調べた。

実験方法としては、以下のとおりである(Figure 4-2)。通常の10 nmチタン酸バリウム合成手順は、「4.2 実験方法」に示したとおり、あらかじめチタンアルコキシドとバリウムアルコキシドを同時に混合して前駆体溶液とし、-20 °Cでの加水分解と50 °Cでのエージングを経て10 nm程度のチタン酸バリウムナノクリスタルを合成する(Figure 4-2(a))。一方で、バリウム後添加での合成手順は、Figure 4-2(b)に示すように、チタンアルコキシドを加水分解させたのちに、バリウムアルコキシド溶液を滴下して加え、50 °Cでのエージングを行い、生成物を得た。いずれの場合も、前駆体溶液の濃度は0.5 mol/dm<sup>3</sup>とし、バリウム源の添加タイミングを除いて、他の工程は基本的な合成法と同様に行った。

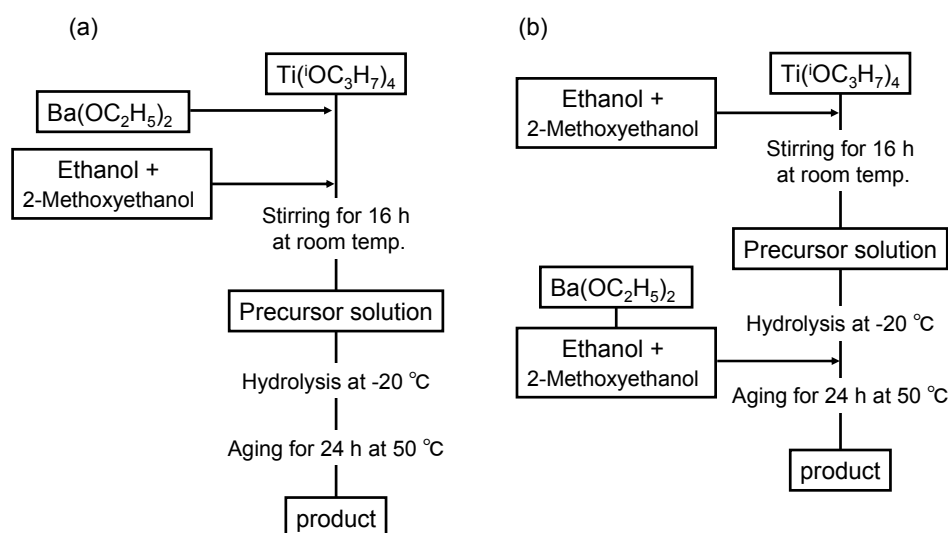


Figure 4-2. Experimental schemes; (a) basic 10 nm BaTiO<sub>3</sub> synthesis procedure and (b) case of adding Ba alkoxide after hydrolysis of Ti alkoxide.

通常の10 nmチタン酸バリウム合成時には、加水分解により重縮合反応が起こってゲル化が進行し、エージング過程中に離液収縮によりチタン酸バリウムの収縮ゲルが得られる。一方で、Figure 4-2(b)に示した方法で合成した場合、チタンアルコキシドの加水分解後はゲル化が起こらず白濁溶液が得られ、バリウム前駆体溶液を滴下した後も白濁状態は変わらず、エージングののちに白濁物質が沈殿して生成物として得られた。通常の10 nmチタン酸バリウム合成工程では、エージング時間の経過とともにチタン酸バリウムの結晶化が進むことが確認されているが、バリウム源を後添加した場合は、バリウムがどのように作用しているのか、各段階での生成物を取り出し、XRD測定を行った結果をFigure 4-3に示す。この結果より、バリウム源を後添加した場合も、エージング24時間後にはチタン酸バリウムが形成され、一方でエージング直後の白濁物質はアモルファスであることが確認された。つまり、バリウム源の添加のタイミングによらず、バリウム添加後のエージング過程中にチタン酸バリウムの結晶化が起こることがわかった。また、各段階で得られた生成物の形態はFigure 4-4に示すとおりであり、チタンアルコキシドの加水分解直後、バリウム前駆体溶液添加直後はどちらも数 $\mu\text{m}$ の不定形物質が得られているのに対し、バリウム前駆体を添加して50  $^{\circ}\text{C}$ で24時間エージングしたのちには、比表面積81  $\text{m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径約10 nmの粒子が形成されており、当初の予想通り、バリウム添加のタイミングによらず、チタン骨格が先に形成され、骨格の中にバリウムがイオンのように導入されていくメカニズムが妥当であると考えられた。しかしながら、最終的に得られたチタン酸バリウム粒子のXRF測定結果より、通常の高濃度ゾルゲル法ではほぼBa/Ti=1だったのに対し、バリウム後添加ではBa/Ti=0.93と、バリウムが骨格内に完全にいった状態ではないことが確認された。

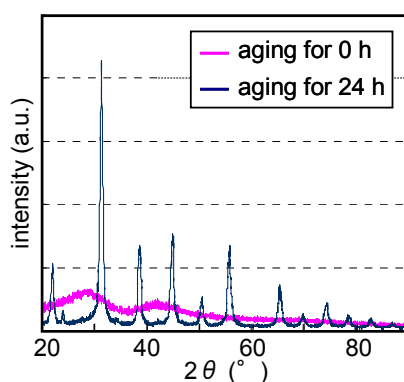
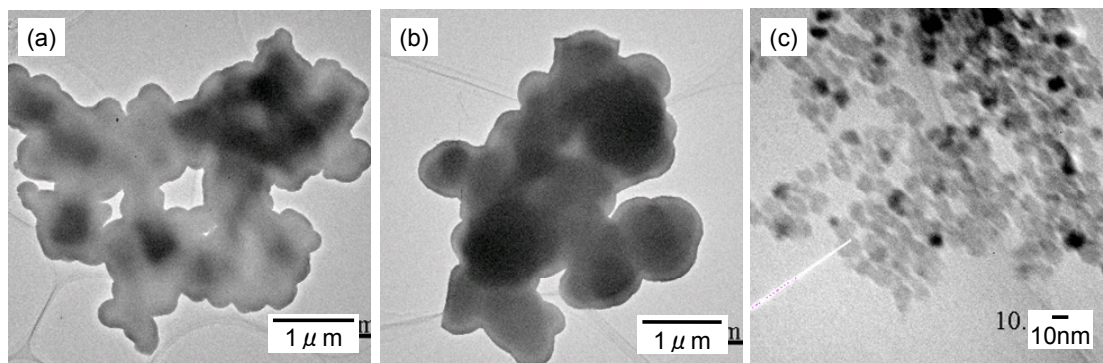
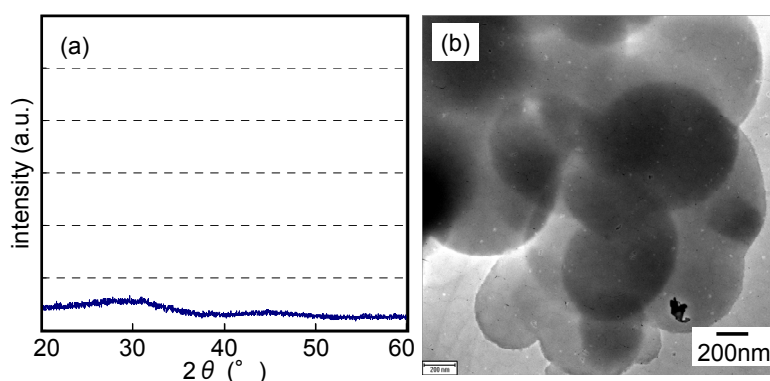


Figure 4-3. XRD patterns of products after adding Ba precursor.



**Figure 4-4.** TEM images of products at each process; (a) moments after hydrolysis of Ti alkoxide, (b) moments after adding Ba precursor, and (c) after aging for 24 h.

比較実験として、チタンアルコキシドの加水分解後に、バリウム前駆体溶液の添加をせずに50 °Cでのエージングを24時間行った際に得られる生成物の形態・結晶型を確認した。その結果、Figure 4-5に示すように、チタンアルコキシドのみでは、エージング後も加水分解直後と同様に、数 $\mu\text{m}$ のアモルファス状の物質が得られるのみであり、バリウム添加時のような10 nmの粒子は確認されなかった。以上の比較実験結果より、バリウム源を加えることが駆動力となりチタン酸バリウムの結晶化が進むことは確かであり、粒子径もバリウムとの結合による結晶化の際に決まると考えられる。



**Figure 4-5.** (a) XRD pattern and (b) TEM image of product after hydrolysis and aging of Ti alkoxide only.

また、加水分解温度を-20 °C, 0 °C, 25 °Cと変化させた場合、生成物の粒子径が変化するとの結果が出ている。加水分解温度-20 °Cでは約10 nm、加水分解温度0 °Cでは約8.5 nm、加水分解温度25 °Cでは約5 nmのチタン酸バリウム粒子が得られている。この差異の理由として考えられることは、加水分解時のチタン骨格の形成度によると推測される。加水分解を行った後の状態は、温度により異なる。つまり、-20 °Cでの加水分解時には液体状態が保持されているが、25 °Cでの加水分解時には加水分解中からゲル化が始まっている。これは、

25 °Cではチタン骨格がほぼ100%形成されており、その骨格内にはある単位でのクラスターが寄り集まっているのに対し、-20 °Cではチタン骨格の形成が不十分であり、エージング時にゲル化(クラスターの形成)と結晶化が同時に起こる。そのため、粒成長が進みやすく、約10nmに成長した粒子が得られたのではないかと考えられる。

以上の結果も踏まえると、バリウムとの結合の際のチタン骨格の形成度と、バリウムの拡散により、チタン酸バリウムの結晶化が進むものと考えられ、このメカニズムは、固相法などで見られる二酸化チタンへのバリウムイオンのトポタキシャル的な拡散による結晶化メカニズムと類似している<sup>[4,10,11]</sup>。つまり、高濃度ゾルゲル法は、加水分解により得られるチタン骨格の大きさや均一性が小粒径粒子を形成するために適しているのであって、同じような状態を作り出すことが出来れば、他の原料で代用することは充分可能であると予想される。

### 4.3.2 チタン源の変更による生成物への影響

上述したように、高濃度ゾルゲル法においても、チタン骨格形成ののちにバリウムイオンの拡散によりチタン酸バリウムが結晶化するというメカニズムが推測された。そこで、チタン源を、アルコキシドの加水分解による TiO<sub>6</sub> 八面体クラスターの形成により供給するのではなく、微粒子二酸化チタンを用いた場合に生成物にどのような影響が現れるのかを調べた。実験方法は以下のとおりである。

チタン源として、石原産業製の比表面積 350 m<sup>2</sup>/g、粒子径 5-7nm のアナターゼ型二酸化チタン LU234 を用いた(Figure 4-6)。バリウム源にはバリウムエトキシドを用いた。チタン源、バリウム源を Ba/Ti=1 の割合で 0.5 mol/dm<sup>3</sup> の濃度で用意し、エタノール/2-メトキシエタノール混合溶媒に加え、室温で 16 時間攪拌した。これを-20 °Cで加水分解、50 °Cでエージングすることで生成物を得た(Figure 4-7)。

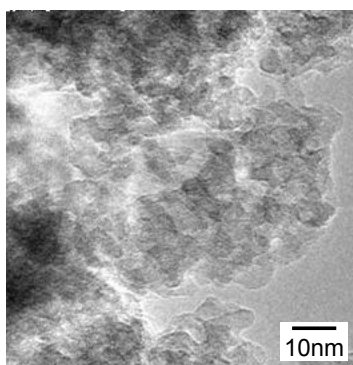
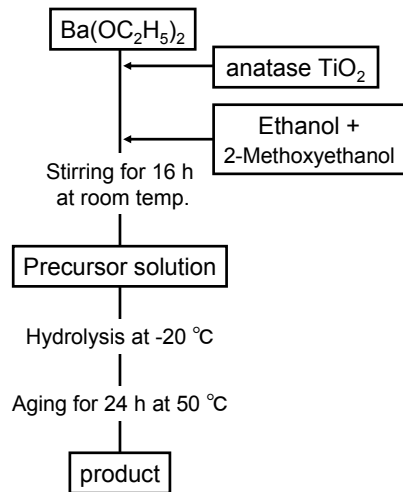


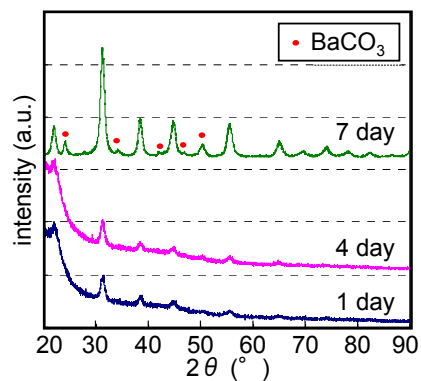
Figure 4-6. TEM image of anatase phase TiO<sub>2</sub> used as Ti precursor.



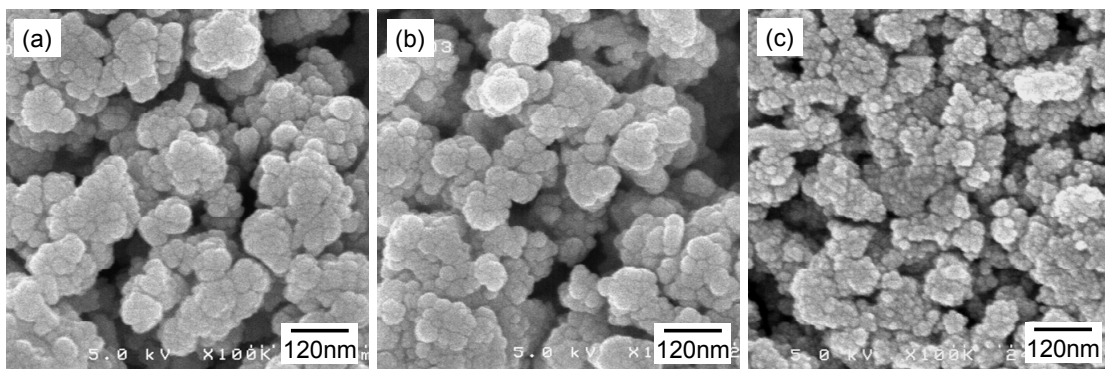


**Figure 4-7.** Experimental scheme of BaTiO<sub>3</sub> synthesis procedure using anatase TiO<sub>2</sub> as Ti precursor.

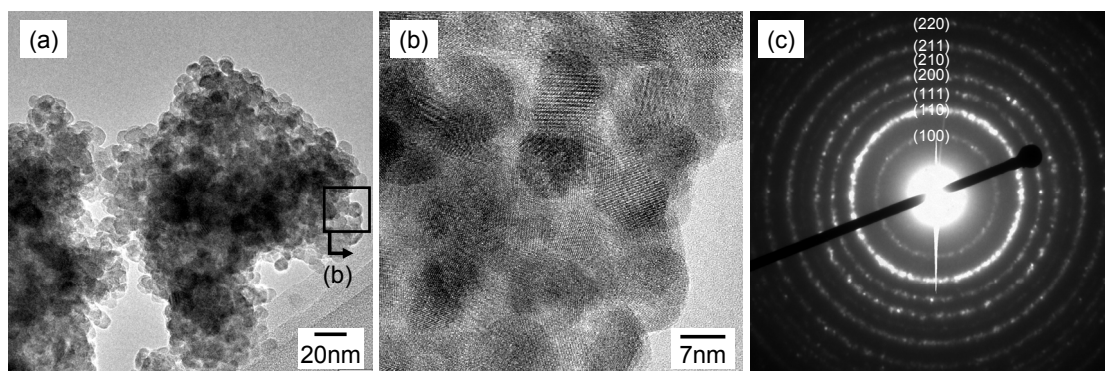
50 °Cでのエージング時間を1, 4, 7日間と変化させた場合の生成物の結晶形をXRDにより測定した(Figure 4-8)。その結果、1, 4日間のエージングではアモルファス状のハローの中にも立方晶チタン酸バリウムのパターンがブロードながら得られ、7日間のエージングを行うことで、結晶化の進んだチタン酸バリウムが得られたことが確認された。ただし、炭酸バリウムが二次相として形成されていた。各生成物の粒子状態をSEM観察により確認したところ、Figure 4-9に示すように、凝集状態はエージング1, 4日間と7日間で異なっているものの、凝集体の中の1次粒子は、いずれもナノ粒子から構成されていることがわかった。7日間エージングを行うことで得られた粒子をTEM観察したところ、アルコキシドをチタン源とした場合より分散性は低いものの、粒子径は10 nm程度で均一であり、高分解TEM像からは格子像も各粒子に観察されるなど結晶性の高いチタン酸バリウムが得られていることが確認された(Figure 4-10)。



**Figure 4-8.** XRD patterns of Experimental schemes of BaTiO<sub>3</sub> synthesis procedure using anatase TiO<sub>2</sub> as Ti precursor.



**Figure 4-9.** SEM images of BaTiO<sub>3</sub> particles prepared by several aging times; (a) 1 day, (b) 4 days, and (c) 7 days.



**Figure 4-10.** (a) and (b) TEM images of BaTiO<sub>3</sub> particles prepared by 7 days aging, and (c) electron diffraction pattern of prepared particles.

以上の結果より、当初の予想通り、チタン骨格形成ののちにバリウムイオンの侵入によりチタン酸バリウムが結晶化するというメカニズムの確からしさが示され、チタン源とし

では、アルコキシドの加水分解による $\text{TiO}_6$ 八面体クラスターの形成による供給でなく、微粒子二酸化チタンを用いた場合でも同様に、チタン源の大きさとほぼ同様の粒子径を有するチタン酸バリウムナノ粒子が形成されることが確認された。ただし、粉末のチタン源を使用することで、原料の高分散性が確保されず、生成したチタン酸バリウム粒子の分散性も低い状態で得られた。比較実験として、粒子径がほぼ同程度で、凝集状態が異なる二酸化チタン粉末(石原産業製; LU234, LU211)をチタン原料として、Figure 4-7の工程と同様のスキームにて合成を試みた。分散性の高い二酸化チタン(LU211)を用いた場合には、10 nm程度の1次粒子が単分散状態で得られている箇所が多数観察され、原料の分散状態が、生成するチタン酸バリウムの分散度に影響を与えることが確認された。

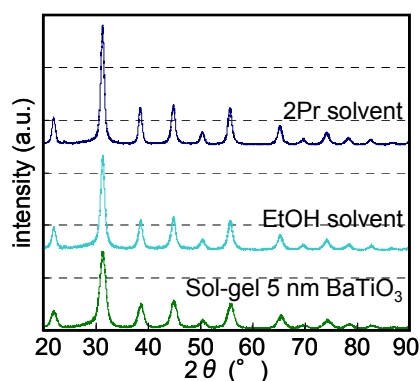
### 4.3.3 バリウム源の変更による生成物への影響

次の検討として、本研究では、バリウム源に着目した。ここまでの検討では、いずれもバリウム源としてバリウムエトキシドを用いている。Kuwabara・Shimookaらも同様にバリウムエトキシドをバリウム源として高濃度ゾルゲル法のメカニズム解明を試みており、XAFS解析などから、バリウムはチタン骨格内にイオンのように導入され、結晶化すると推測した。ここで、バリウム源として用いるアルコキシドは意味を持つのか、他のバリウム源を用いることで同様の反応を試み、得られる生成物への影響を調べた。

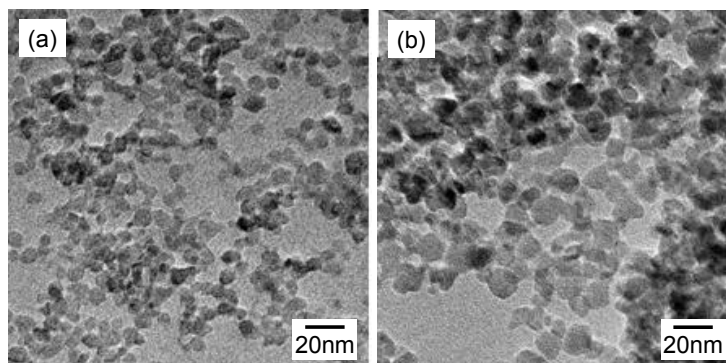
まず、バリウム源として酢酸バリウムを用いた場合の結果を示す。このとき、チタンアルコキシドの溶媒にはエタノール/2-メトキシエタノール混合溶媒を用いた。エージング後の反応容器内には白色の沈殿が生成していた。結晶型の同定をXRD測定により行ったところ、チタン酸バリウムは検出されず、帰属の難しい複数のピークが見られた。この結果より、どんなバリウム源でもイオンとしてチタン骨格中に導入されるわけではないことが確認され、チタン酸バリウムを合成するためには、ある一定の環境が必要であると推測される。

次に、バリウム源として水酸化バリウム八水和物を用いた。上述したように、S. Yoonらは、KOHによりpH11~14に調製した水酸化バリウム八水和物溶液中に、テトライソプロポキシチタンを滴下し、80 °Cで一時間反応させることで、約7.5nmの高い正方晶性を有するチタン酸バリウムナノ粒子を合成することに成功している<sup>[4.11]</sup>。このとき、溶媒には2-プロパノールを用いている。彼らの報告によると、必要以上の水を反応系に用いずに水酸化バリウム八水和物由来の水和水のみを用い、さらに、反応系のpHを制御することにより、チタン源の $\text{TiO}_2$ 化を防いで、 $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ を直接形成し、バリウムイオンとの反応による結晶化を低温で実現させることが可能となり、高結晶性シングルナノ粒子が得られたと考えられている。一般的に、チタン酸バリウムは、水溶液系での合成において、溶解度曲線に従って、熱力学的に安定な相として得られる<sup>[4.12]</sup>。つまり、高いpHの溶液中ほどチタン酸バリウムの形成が容易に進む。自らが高pHを示す水酸化バリウム八水和物をバリウム源として用いる

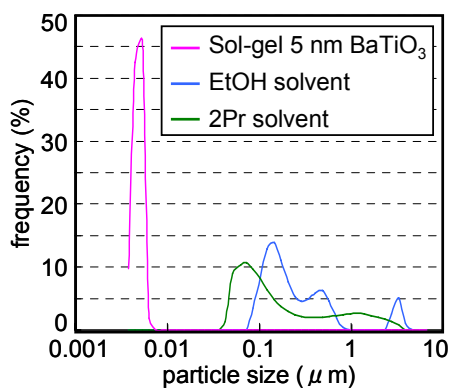
ことにより、速い速度で反応が起こり、より小粒径のチタン酸バリウム結晶を得ることができる。また、水酸化バリウムは溶解度が高く、イオンとして安定に存在できることも利点として挙げられる。今回使用している溶媒は水ではなくエタノールや2-プロパノールであるが、どちらも高い極性を有する溶媒であり(溶解度パラメータ $\delta$ ;  $\delta_{\text{エタノール}}=10.2$ ,  $\delta_{\text{2プロパノール}}=11.2$ )、水溶媒と同様に前駆体物質がイオンに解離しやすく、高いOH濃度中での反応が可能である。また、チタン酸バリウムの水熱合成においては、水由来のOH基による粒内ポアの形成がしばしば問題となっているが、有機溶媒を用いることによりポアの形成を最小限にとどめることが可能である。実際に、エタノール、2プロパノールを溶媒として用い、水酸化バリウム八水和物をバリウム源に、上述した合成スキーム(Figure 4-1)によりチタン酸バリウムの合成を試みた。このとき、それぞれの溶媒に、2-メトキシエタノールを25:6の割合で加えて混合溶媒とした。2-メトキシエタノールはアルコキシドの溶解に適しているために用いた。その結果、Figure 4-11に示すように、どちらを溶媒として用いた場合にもチタン酸バリウムが単相で形成されていることが確認された。(111)ピークの比較により、エタノールを溶媒として用いたほうがピークがブロードであり、より小粒径のチタン酸バリウムが得られたことが推測される。TEMによる形状観察の結果(Figure 4-12)、エタノールを溶媒に用いた場合には7-10 nmの粒子が、2プロパノールを溶媒に用いた場合には10-15 nmの粒子が観察されており、XRD測定結果と同様の傾向が得られた。いずれにしても、水酸化バリウム八水和物をバリウム源とした場合にも、10 nm程度のチタン酸バリウム粒子が形成可能であることが示された。ただし、動的光散乱による粒度分布測定を、得られたチタン酸バリウムスラリーに対して行ったところ、Figure 4-13に示すように、ゾルゲル法で得られた5 nmのチタン酸バリウムスラリーの単分散状態を模倣することは出来ず、凝集が形成されてしまうことが問題点として残った。なお、粒度分布測定は、合成直後に得られた生成物を溶媒とともに取り出して測定を行ったため、溶媒やスラリーのpH、希釈率などを一定に定められていない。これらの条件を最適化することで、スラリーの分散状態を良好にすることも可能であると考えられる。



**Figure 4-11.** XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> powders synthesized by using barium hydroxide octahydrate as Ba precursor and several solvents.



**Figure 4-12.** TEM images of BaTiO<sub>3</sub> powders synthesized by using barium hydroxide octahydrate as Ba precursor and, (a) ethanol solvent and (b) 2propanol solvent.



**Figure 4-13.** Particle size distribution of obtained BaTiO<sub>3</sub> slurries.

以上のように、溶解度パラメータの高い有機溶媒を用いることにより、前駆体として使用した水酸化バリウム八水和物のバリウムイオンへの解離が容易に起こり、シングルナノレベルの小粒径チタン酸バリウムが形成されることが確認された。ただし、バリウム源の選択も合わせて重要であり、溶媒中でのバリウムイオンへの解離が容易に起こりやすい物質(水酸化バリウム八水和物)を使用することにより、バリウムアルコキシドを用いた場合のような小粒径のチタン酸バリウムが形成されることが考えられる。

## 4.4 結論

Kuwabara らの研究結果と同様に、高濃度ゾルゲル法におけるチタン酸バリウム合成時には、あらかじめ形成された  $\text{TiO}_6$  八面体構造中にバリウムが拡散することにより結晶化することが確認された。実際に、チタンアルコキシドを加水分解させた後に系内にバリウム源を加えてもチタン酸バリウムが形成されること、チタン源として、石原産業製の比表面積  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒子径  $5\text{-}7\text{nm}$  のアナターゼ型二酸化チタン LU234 を用いても、チタン酸バリウムが形成されることなどからも、妥当なメカニズムと考えられる。また、バリウム源の変更を試みたところ、水酸化バリウム八水和物を用いることで、バリウムアルコキシドを用いた場合と同様に  $10 \text{ nm}$  程度の小粒径粒子が得られることが確認された。ただし、溶媒内での解離が難しい酢酸バリウムを用いた場合にはチタン酸バリウムが得られなかったことから、バリウム源の選択も重要であることが示唆された。以上のように、チタン源、バリウム源としてアルコキシド以外の安価な物質を用いた場合でも、種類の選択により、シングルナノレベルの小粒径チタン酸バリウムが形成されることが確認された。しかしながら、いずれの場合にも、分散性が課題として残っており、アルコキシドを用いた高濃度ゾルゲル法で得られるチタン酸バリウムスラリーと同程度のものであるには至らなかった。今後の研究方針として、二つのアプローチが考えられる。ひとつは、チタン源の更なる改良により、 $\text{TiO}_6$  八面体の構造の最適化を行い、バリウム源の入りやすい(反応が起こりやすい)状態を作り、得られるチタン酸バリウムの分散性への寄与を調べることである。もうひとつは、現在までの実験結果で得られた分散性が充分でない小粒径チタン酸バリウムを、少量の分散剤を用いることで高分散化させることである。これらの実験により、高濃度ゾルゲル法に匹敵する、高結晶・高分散・小粒径のチタン酸バリウムナノ粒子の合成法が確立するものと期待される。

## 参考文献

- [4.1] 桑原誠, 倉田奈津子, 緒方道子, 山下洋子, 有村雅司, セラミックス, **2001**, 36, 412-416.
- [4.2] 高橋誠治, 大村英毅, 三木健嗣, 下岡弘和, 桑原誠, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1994**, 102, 1182-1184.
- [4.3] 下岡弘和, 桑原誠, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1997**, 9, 811-814.
- [4.4] H. Shimooka and M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78, 2849-2852.
- [4.5] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, J. C. Huffman, *Chem. Commun.* **1990**, 21, 1498-1499.
- [4.6] H. Shimooka, S. Kohiki, M. Kuwabara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2001**, 109, 60-65.
- [4.5] R. B. Gregor, F. W. Lytle, D. R. Sandstrom, J. Wong, and P. Schultz, *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, 55, 27-43.
- [4.6] Z. Liu and R. J. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1253-1261.
- [4.7] F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, and M. Verdager, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3166-3172.
- [4.8] J. A. Tossell, D. J. Vaughan, and K. H. Johnson, *Am. Mineral.* **1974**, 59, 319-334.
- [4.9] Y Songhak and B Sunggi, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 1816-1821.
- [4.10] K. Kobayashi, T. Suzuki, and Y. Mizuno, *Appl. Phys. Express* **2008**, 1, 041602.
- [4.11] T. T. Lee, C. Y. Huang, C. Y. Chang, S. P. Lin, C. Y. Su, C. T. Lee, and M. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, 50, 091502.
- [4.12] M. M. Kncka and R. E. Riman, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 61-70.

## 第 5 章

Mn 添加チタン酸バリウムナノ結晶から作製した  
誘電体薄膜の微細構造および特性評価



## 第5章 Mn 添加チタン酸バリウムナノ結晶から作製した

### 誘電体薄膜の微細構造および特性評価

#### 5.1 はじめに

第4章まででは、チタン酸ナノ結晶の合成に着目した。今後のデバイス応用への期待が高まるナノシート構造体の形成を達成するため、寒天ゲルマトリクスを反応場として用いることで、新規かつ低コストな合成方法を見出した。また、デバイス応用に理想的な小粒径・高結晶・高分散性のチタン酸塩合成法としてゾルゲル法に着目し、ナノ粒子の形成メカニズムを解明した。

本章と第6章では、チタン酸ナノシートのデバイス応用を視野に、適用先として最も可能性が高いと考えられる誘電体薄膜に着目し、検討を進めた。「1.5.3 ナノ粒子堆積法を用いた誘電体薄膜の形成」に述べたとおり、本研究では、誘電体薄膜の形成法としてナノ粒子堆積法を高く評価しており、ナノシートに代表される各種ナノ結晶の薄膜化が容易かつ高品質で達成されるものと確信している。

これまでの研究より、ゾルゲル法を用いることで5nm程度の高結晶化ナノ粒子(ナノクリスタル)のチタン酸バリウムを形成し、単分散スラリー化して電極基板上で塗布・熱処理を繰り返すことで一定の膜厚を有する誘電体薄膜が形成された<sup>[5.1.2]</sup>。得られた薄膜は、下部電極基板に対して結晶学的に配向する方位を向いたものが隣接の粒子を取り囲みながら優先的に成長し、部分的に配向した柱状構造を有する緻密膜となっていた。また、この薄膜上に上部電極を成膜し、測定プローブを当てて電機特性を評価した結果、10 kHzにおける比誘電率は635、誘電損失は0.7%であり、良好な特性を示した。

以上の結果を受け、ナノ粒子堆積法による誘電体薄膜の形成と実用化を目指し、検討を進めてきたが、現在、一般的に薄膜キャパシタの電極として用いられているPtは高価であり、実用化への障害になる(Figure 5-1)。一方で、NiやCuはMLCCの電極材料として用いられている実績があり、地殻内存在量が多く価格も低い金属である。また、これらの金属は低い抵抗率を有し、高周波応用への期待が持たれる薄膜キャパシタの電極材料として代替されることが期待される。しかしながら、NiやCuは酸化しやすく、酸素分圧の低い雰囲気下での熱処理が必要となる<sup>[5.3]</sup>。低酸素分圧下での熱処理は、誘電体層として用いるチタン酸バリウムの還元を容易にし、結果的に高いリーク電流密度やショートの原因となりうる。そこで、誘電体層に耐還元性を付与する目的で、アクセプターを添加する必要がある<sup>[5.4-7]</sup>。本章では、耐還元性付与のための添加剤としてMnイオンを添加したチタン酸バリウムナノクリスタルの作製と、誘電体薄膜形成ののちの構造、誘電特性評価を行った結果

を示す。その際、電極として Pt、Cu を用い、それぞれについて得られた薄膜の特徴を述べる。

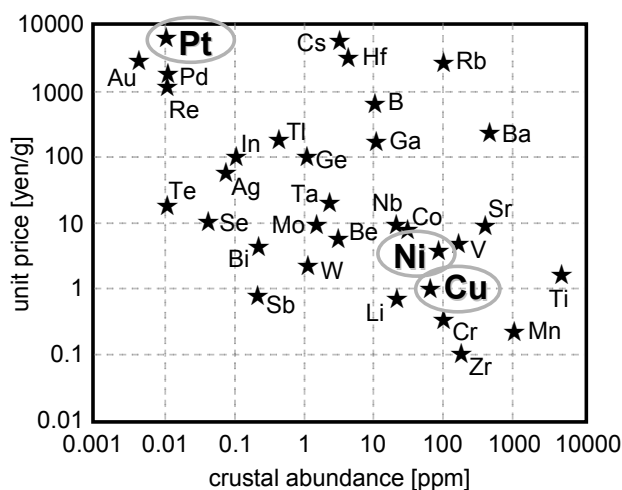
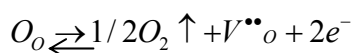
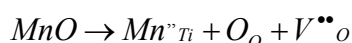


Figure 5-1. Abundance and unit price of rare metal.

ここで、Mn イオンの添加効果について考察する。Mn イオンは、2 価、3 価、4 価の価数を取りうる物質であり、チタン酸バリウムペロブスカイト格子内に添加することで、Ti サイトに優先的に導入されることが知られている<sup>[5,4-7]</sup>。Ti サイトに 2 価の Mn イオンを置換することで、以下のように酸素空孔  $V^{**}_o$  が形成される。酸素空孔  $V^{**}_o$  を導入しておくことで、酸素が還元されにくくなり、コンデンサーにとってリーク源のひとつである電子  $e^-$  の生成を抑制することが出来る。Mn イオン 1 at% 添加薄膜でリーク特性が向上した理由は、以上の効果から説明できる。



このような Mn イオンの添加効果について、過去に報告された研究論文を紹介する。

#### <Effects of Mn dopant on the leakage current properties in SrTiO3 thin films.<sup>[5,5]</sup>>

Morito らは、RF スパッタリングにより 100 – 200 nm の  $Sr(Ti_{1-x}Mn_x)O_y$  ( $x = 0, 0.002, 0.01, \text{ and } 0.05$ ) 多結晶薄膜を形成し、Mn イオンの添加効果について考察している。Mn イオンは Ti サイトに低い価数で置換しており、高濃度で添加するほど高電界領域におけるリーク電流特性の向上が見られることが明らかになった。さらに、Mn イオンの添加により、電子伝導メカニズムが二つのモデルに分類されることがわかった。Mn イオンの濃度が  $x = 0.01$  以下の低濃度領域では、表層において熱電子放出によるショットキー効果が有効になり、Mn イ

オンの濃度が  $x = 0.05$  と高濃度の場合に限り、空間電荷制限電流モードが有効であることが確認された。これらのメカニズムの変化は、 $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_y$  薄膜の絶縁特性の向上によるものであり、Mn イオンをアクセプターとしてドーピングすることにより形成された酸素空孔の補償によるのではないかと考えられる。

<Large dielectric tunability and microwave properties of Mn-doped (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films. [5.6]>

Yuan らは、(001)配向 MgO 基板上にパルスレーザーデポジションによって Mn イオンを 2 % 添加した  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  薄膜を形成し、Mn イオンの添加効果を考察している。得られた薄膜は c 軸方向にエピタキシャル成長しており、急峻な界面を形成することが XRD, TEM 測定により確認された。周波数 1 MHz における室温の誘電特性を評価した結果、40 KV/cm において 80 % と非常に高いチューナビリティを示し、比誘電率 3800、誘電損失 0.001 と優れた特性を有することが確認された。10 – 30 GHz の高周波数における測定でも、比誘電率の高さと誘電損失の低さが示された。

以上のように、Mn イオンを添加することで、チタン酸バリウムの還元性を抑制することが可能であるため、Cu 電極使用時など還元雰囲気での熱処理が必要な際に、チタン酸バリウムの組成設計に使用される。その他にも、ペロブスカイト型チタン酸バリウムの耐還元性付与に用いられる添加物として、Table 5-1 のような元素が用いられ、アクセプターとして機能することが知られている。その中でも、Mn イオンは上述したように 2 価、3 価、4 価を取りうる物質であり、自己制御的機能を有するため、ペロブスカイト格子内に安定した状態で入りやすいと考えられている。

**Table 5-1.** acceptor dopants available for BaTiO<sub>3</sub> perovskite.

| acceptor dopants |   |
|------------------|---|
| Ti site          | Al (Al <sup>3+</sup> ), Mg (Mg <sup>2+</sup> ), transition metals (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , etc.) |
| Ba site          | alkali metals (Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , etc.)   |

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 原料

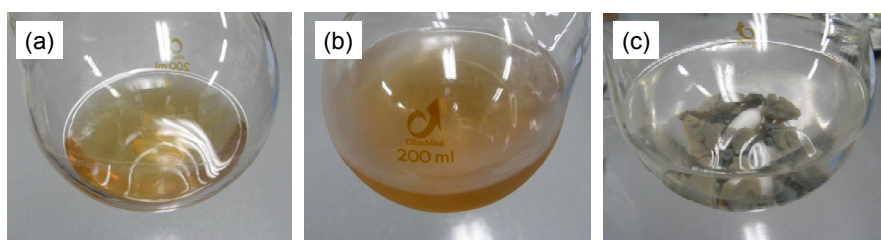
Table 5-2 に本実験で用いた試薬を示す。

**Table 5-2.** List of reagents used in this chapter.

| Material                     | Chemical formula                              | Purity   | Manufacturer          |
|------------------------------|---|----------|-----------------------|
| Barium diethoxide            | $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$          | > 99 %   | Kojundo Chemical Lab. |
| Titanium tetra-iso-propoxide | $\text{Ti}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$       | 99 %     | Kojundo Chemical Lab. |
| Manganese di-iso-propoxide   | $\text{Mn}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_2$       | 99 %     | Kojundo Chemical Lab. |
| Ethanol (dehydrated)         | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$               | > 99.5 % | Kanto Chemical        |
| 2-Methoxyethanol             | $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | > 99 %   | Kanto Chemical        |

### 5.2.2 実験手順

まず、ナノ粒子堆積法に用いるチタン酸バリウムナノクリスタルの合成手順を示す。5 nm 程度の結晶性粒子を有機溶媒中に単分散状態で存在させることが可能なゾルゲル法により、Mn イオン添加チタン酸バリウムナノクリスタルを合成した。バリウムエトキシドとテトライソプロポキシチタンを等モル量で秤量し、エタノール 25 cm<sup>3</sup> と 2 メトキシエタノール 6 cm<sup>3</sup> の混合溶液中に溶解させ、0.5 mol/dm<sup>3</sup> の濃度の前駆体溶液を作製した。これに、チタン源に対して所定の濃度でマンガンジイソプロポキシドを混合し、室温下で 16 時間攪拌させることで 3 種類の試薬を完全に溶解させた。ここまでの作業は、各アルコキシドの水分との反応を避けるため、N<sub>2</sub> 置換されたグローブボックス内にて行った。得られた前駆体溶液に、25 °C に保持した状態でエタノールと水の混合溶液を滴下し、加水分解を行ったのち、50 °C のオイルバス中でエージングを 1 日間行った。加水分解により、重合反応が進み前駆体溶液は完全にゲル化し、50 °C でのエージングにより、ゲル内から水分が吐き出されてゲルの収縮が起こり、結晶化が完了する(Figure 5-2)。以上の工程により、Mn イオン添加チタン酸バリウムナノクリスタルを合成した。



**Figure 5-2.** States of precursor solution; (a) before hydrolysis, (b) after hydrolysis and (c) after aging at 50 °C.

得られたゲルを溶媒から取り出し、3 wt%の濃度で2-メトキシエタノール中に加え、90分間超音波照射を行うことで、ゲルを解してナノクリスタルが分散した透明溶液を得た。これをナノ粒子堆積法による薄膜形成に用いるチタン酸バリウムナノクリスタルスラリーとした。

次に、チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを用いた薄膜形成手順を示す。

基板には、(0001)一軸配向性のサファイア基板を用いた。また、下部電極に使用する金属としてPtとCuを選定した。Ptを下部電極として用いる場合は、あらかじめサファイア基板上にTiO<sub>2</sub>アモルファス相を2 nm程度でスパッタリングにより成膜してバリア層とした。この上に、アルゴン雰囲気中において250 nmの厚みでPtをスパッタリングにより成膜し、Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>下部電極を作製した。また、Cuを下部電極として用いる場合は、サファイア基板上にスパッタリング法により250 nmの厚みで直接Cuを成膜し、Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>下部電極基板とした。

得られた下部電極基板上にチタン酸バリウムナノクリスタルスラリーをスピニングにより塗布した。スピニングは1000 rpmで30秒間行った。その後500 °Cに加熱したホットプレート上に基板を乗せて溶剤の乾燥を行い、スピニング・乾燥を5回繰り返した。Pt下部電極基板を用いた場合は、スピニング・乾燥工程は大気雰囲気下で行ったが、Cu下部電極基板を用いた場合は、Cuの酸化を抑制するために500 °Cでの乾燥処理はN<sub>2</sub>置換されたグローブボックス内で行った。スピニング・乾燥工程を5回繰り返したのち、熱処理を行った。Pt下部電極基板を用いた場合は、大気雰囲気下で800 °C10分間、Cu下部電極基板を用いた場合は、1.5 %H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で850 °C2時間の処理を行った。以上の工程を5~6回繰り返し、合計25~30層のMnイオン添加チタン酸バリウム誘電体薄膜を得た。特性評価の際には、Mnイオン添加チタン酸バリウム誘電体膜上に上部電極としてPtを200 nmの厚さでスパッタリング法により成膜した。

### 5.2.3 評価

得られた粒子、薄膜の評価を以下に示す方法により行った。

### 1) X線回折

得られた粉末試料の生成相および結晶性の評価は、粉末 X 線回折装置(XRD, リガク RINT2500)により行った。測定条件は、線源 CuK $\alpha$ 、電圧 50 kV、電流 100 mA、ステップ角 0.02°、測定 2 $\theta$  範囲 20 – 90°とした。また、作製した誘電体薄膜の結晶相および結晶配向の評価は、薄膜 X 線回折装置(MRD, PANalytical X'pert)により行った。測定条件は、線源 CuK $\alpha$ 、電圧 45 kV、電流 40 mA、ステップ角 0.001°、測定 2 $\theta$ - $\omega$  範囲 20 – 90°とした。誘電体薄膜の結晶配向評価は、X 線極点測定により行った。ある結晶の 2 $\theta$ - $\omega$  ピークに対して、psi と phi をスキャンすることでポールフィギュアを取得した。

### 2) 形態観察

粒子および薄膜の形態観察は、走査型電子顕微鏡(FE-SEM, 日立 S-4500, ZEISS SUPRA35VP)と透過型電子顕微鏡(FE-TEM, 日本電子 3000F, 日本電子 2100F)を用いて評価した。観察を伴う組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いた。

### 3) 粒度分布測定

ナノクリスタルスラリーの粒度分布は、あらかじめ超音波で十分に分散させた後、ナノトラック粒度分布測定装置(UPA, 日機装 UPA-EX150)を用いることにより、動的光散乱法を測定原理として測定した。

### 4) 定性・定量分析

ゲルやスラリー内に含まれる成分の定性・定量分析には、ICP 発光分光分析装置(Thermo Fisher Scientific K. K., iCAP6500)を用いた。前処理として、ホットプレート上にて試料を蒸発乾固させ、塩酸、硝酸を加えて加熱溶解させたのち測定を行った。

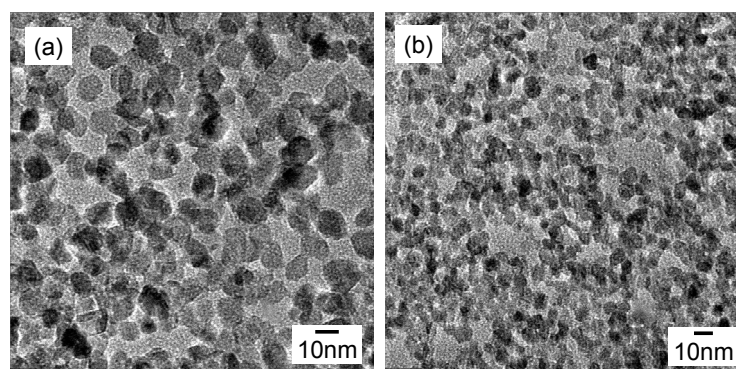
### 5) 電気特性評価

0.5 mm $\phi$  の Pt を誘電体薄膜上にスパッタリングにより成膜し、上部電極とした。リーク電流特性は、40 °C に基板を温め、R6246pA(Advantest)により各電圧に印加したのち 1 秒後の値を読み取った。誘電率評価は、HP4284A LCR(Agilent Technologies)により周波数 10 kHz、振幅 100 mV、印加電圧 0 V として AC シグナルを読み取った。

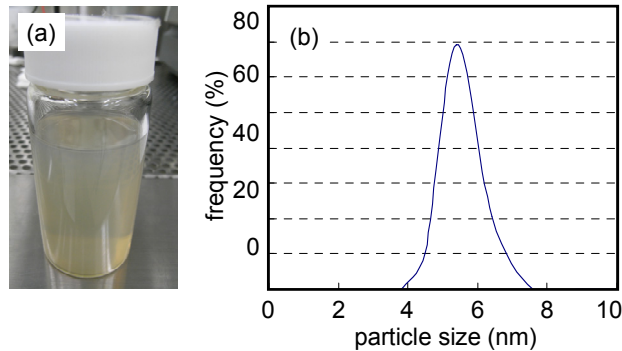
## 5.3 実験結果と考察

### 5.3.1 Mn イオン添加チタン酸バリウムナノクリスタルのキャラクタリゼーション

ゾルゲル法により Mn イオン添加チタン酸バリウムナノクリスタルを合成した。第 4 章で述べたように、加水分解温度を調整することにより、5 nm と 10 nm のチタン酸バリウムを作り分けることが可能であることまで確認できている。本章では、ナノ粒子堆積法による誘電体薄膜形成のための誘電体材料として 5 nm のチタン酸バリウムナノクリスタルのみを用いるが、Mn イオンを添加した際のゾルゲル反応の挙動の Mn イオン無添加時との差異を調べるため、5 nm と 10 nm の合成条件それぞれで Mn イオン添加チタン酸バリウムを合成した(5 nm 合成条件; 加水分解温度 25 °C、10 nm 合成条件; 加水分解温度-20 °C)。なお、Mn イオンは Ti 源に対して 1 at% の濃度で加えた。その結果、Figure 5-3 に示すように、Mn イオン無添加時と同様に、それぞれの合成条件で 5 nm, 10 nm 粒子の作り分けが可能であることが確認された。また、得られたナノクリスタルスラリーは Mn イオン無添加時と同程度の高い分散性を有することが示された(Figure 5-4)。

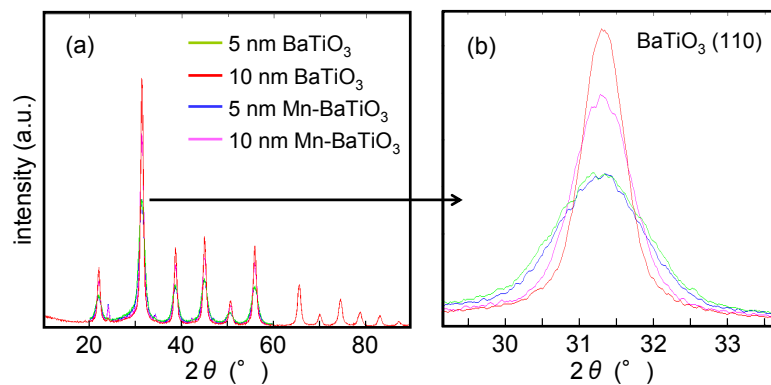


**Figure 5-3.** TEM images of Mn-doped BaTiO<sub>3</sub>; (a) 10 nm crystals and (b) 5 nm crystals.



**Figure 5-4.** (a) 5 nm crystal slurry after ultrasonication and (b) particle size distribution of 5 nm crystal slurry measured by UPA.

それぞれの合成条件により作製したゲルを乾燥させて粉末状にし、粉末 X 線回折にて結晶型の同定を行ったところ、Figure 5-5 に示すように、いずれも立方晶チタン酸バリウムであることが確認された。チタン酸バリウム(110)ピーク位置を比較すると、Mn イオンの有無によらずほぼ同様であり、Mn イオンの添加による格子の膨張・収縮などが起こらなかったことを示している。また、若干のピーク強度の差異は見られたものの、明らかな結晶性の低下も見られなかった。



**Figure 5-5.** XRD patterns of 5 nm and 10 nm Mn-doped BaTiO<sub>3</sub> powders.

以上のように、ゾルゲル法を用いることで、Mn イオン添加の有無によらず、5 nm, 10 nm のチタン酸バリウムが作り分けられることが確認されたが、Mn イオンの存在箇所が明確になっていない。そこで、ゾルゲル反応後(50°Cでのエージング後)の生成物をゲルと溶媒とに分け、それぞれの成分を ICP 分析により測定した。その結果、Mn イオン成分のうち 99.1 % がゲル内に存在することが確認され、上述した 5 nm, 10 nm で得られたチタン酸バリウム粒子が何らかの形で Mn イオン成分を含有することが推定された。また、乾燥ゲルを 800°C で 1 時間熱処理したのちもチタン酸バリウム単相で存在しており、Mn イオン成分が単独で異



相を形成することが無かったことから(Figure 5-6)、Mn イオンはチタン酸バリウム格子内に固溶しているものと考えられる。

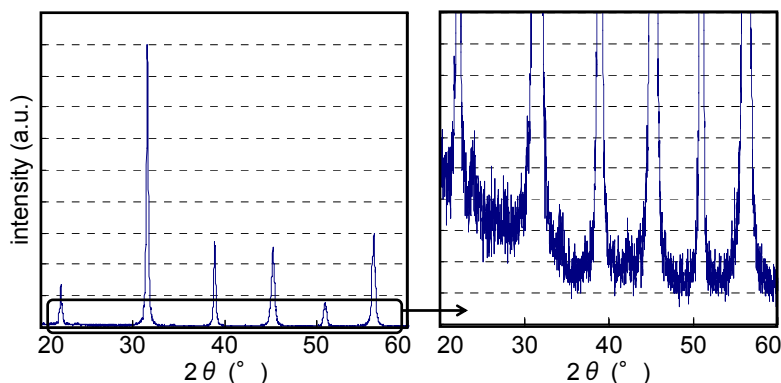
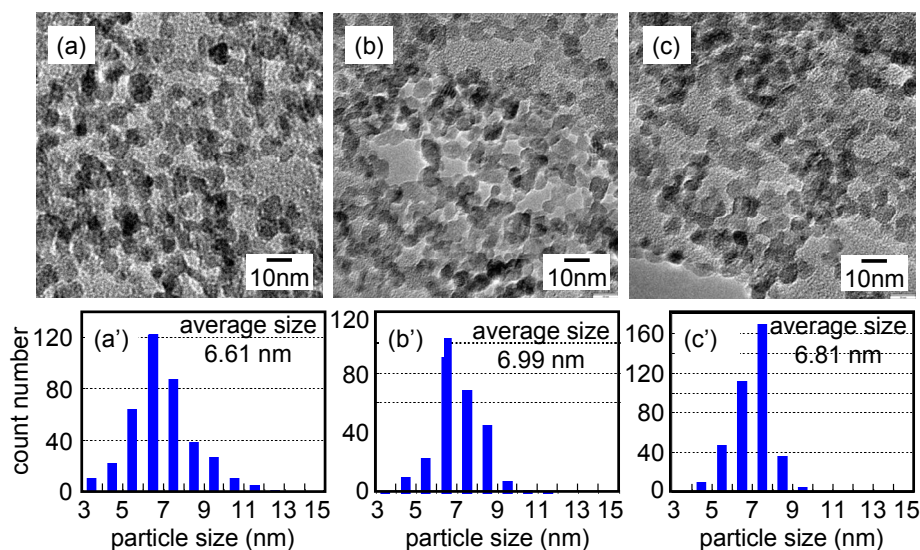


Figure 5-6. XRD patterns 5 nm BaTiO<sub>3</sub> gel after annealed by 800 °C.

次に、Mn イオンの添加量による生成物への影響を調べた。Mn イオンを、Ti 源に対して 1.0, 2.0, 10.0 at%の割合で加え、ゾルゲル反応によりゲルを得た。生成したゲルは、Mn イオンの添加量が増すにつれて濃い灰色になり、また反応後の溶媒はいずれのサンプルにおいても無色透明であったことから、Mn イオンがゲル内に存在するものと考えられる。ICP 分析結果からも、溶媒内には Mn イオン成分がほとんど残存していないことが確認されている。乾燥ゲルを粉末化して XRD 測定を行ったところ、いずれも立方晶チタン酸バリウムパターンが得られ、添加量によらずチタン酸バリウムが単相で生成することがわかった。また、乾燥ゲルを粉砕し、比表面積を BET 法により測定したところ、いずれの試料も 120–130 m<sup>2</sup>/g であり、Mn イオン無添加の 5 nm 粒子と同程度であった。湿潤ゲルを 2-メトキシエタノールに分散させたそれぞれのスラリーを、TEM 観察用グリッドに乗せて乾燥させ、TEM 観察を行ったところ、5–6 nm 程度の一次粒子が分散した状態が観察された(Figure 5-7)。800 °C での熱処理ののちもチタン酸バリウム単相を保持しており、1 at%添加時と同様に、Mn イオン添加量を 10 at%まで上昇させても、生成するチタン酸バリウム内に Mn イオンは固溶するものと考えられる。



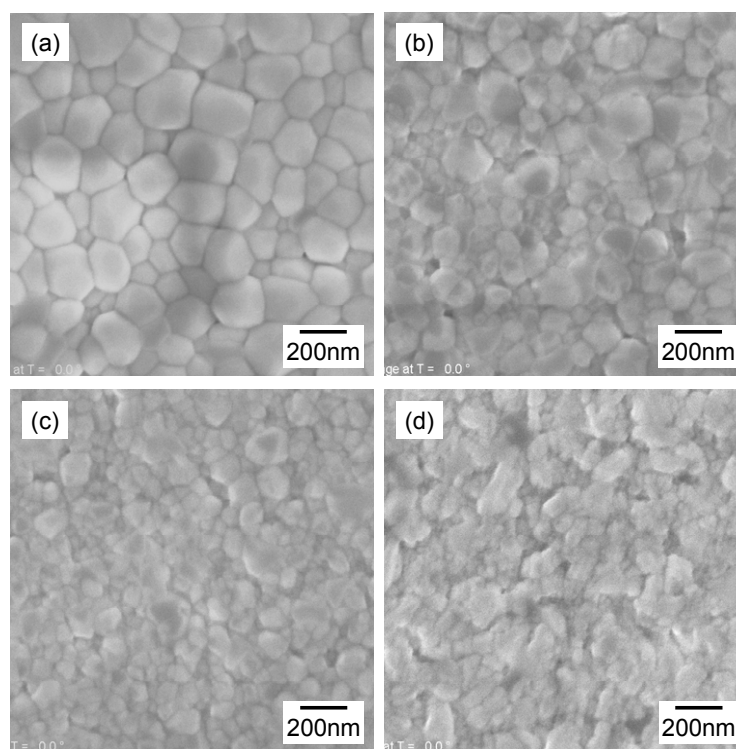
**Figure 5-7.** TEM images and particle size distribution; (a) Mn 1at%, (b) Mn 2 at%, and (c) Mn 10 at%.

### 5.3.2 Pt 電極上における Mn イオン添加チタン酸バリウム薄膜の構造と誘電特性

5.3.1 に示したように、ゾルゲル法によりチタン酸バリウムナノクリスタルを合成する際に Mn イオンを添加した場合も、無添加の場合と同様に、5 nm, 10 nm の高い結晶性を有するチタン酸バリウムが単分散状態で得られることが確認された。また、Mn イオンは、確認した限りでは最大で 10 at%までチタン酸バリウム格子内に固溶しているであろうことが推測された。そこで、Mn イオン添加チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを用いて、実際に誘電体薄膜を形成し、薄膜のマイクロ・マクロな構造への影響を調べた。Mn イオン添加の意義として安価な Cu や Ni 電極への応用を掲げているが、第一段階の検討として、これまで下部電極として用いていた Pt 上での構造・特性を見極めるため、Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に薄膜を形成した。

まず、5.3.1 で合成した Mn イオン添加量 1.0, 2.0, 10.0 at%のチタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを、実験手順で示した方法により、Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に塗布・乾燥・熱処理を行うことにより合計 25 層のチタン酸バリウム薄膜を形成した。その結果、いずれの 5 nm 粒子も熱処理により粒成長こそするものの、Figure 5-8 に示すように、Mn イオン無添加時のような粒成長挙動を示さず、Mn イオン添加量を増やすほど成長が抑制され、Mn イオン 10 at%添加薄膜では、いびつな細長い形状を取っていた。偏光解析法により膜厚および充填率を測定したところ、SEM 観察結果と同様に、Mn イオン添加量の増大とともに粒成長が抑制され、膜厚変化率が減少する傾向にあった。しかし、Mn イオン 10 at%添加薄膜では、粒成長の仕方が他と異なるためか、膜厚・充填率ともに Mn イオン無添加薄膜程度の値を示し

た(Table 5-3)。



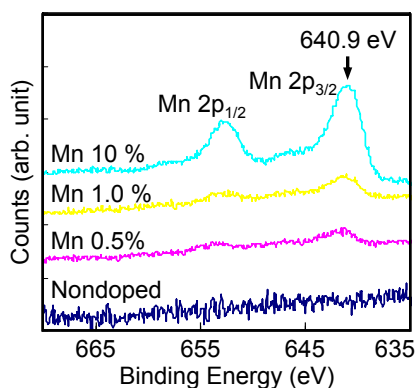
**Figure 5-8.** SEM images of BaTiO<sub>3</sub> thin films surface; (a) non-doped, (b) Mn 1 at% doped, (c) Mn 2 at% doped, (d) Mn 10 at% doped.

**Table 5-3.** thickness and filling rate of BaTiO<sub>3</sub> thin films.

|                  | concentration of Mn additive (at%) |     |     |      |
|------------------|------------------------------------|-----|-----|------|
|                  | 0                                  | 1.0 | 2.0 | 10.0 |
| thickness (nm)   | 270                                | 219 | 181 | 262  |
| filling rate (%) | 96                                 | 66  | 23  | 96   |

上述したように、ICP 分析結果や熱処理後の粉末 XRD 測定結果より、本研究で作製した Mn イオン添加チタン酸バリウムナノクリスタルは、Mn イオンをペロブスカイト格子内に含有することが示唆された。そこで、次に、このナノクリスタルを用いて薄膜を形成したのち、Mn はペロブスカイト格子内で何価のイオンとして存在しているのかを調べるため、X 線光電子分光法(XPS; ULVAC-PHI Quantera SXM)により、得られた薄膜の価数評価を行った。XPS スペクトルでは、イオンの存在状態(価数)によりピーク位置が異なるため、価数評価を行うことが可能である。Mn は、2 価で 640.7 eV、3 価で 641.6 eV、4 価で 642.6 eV にピークを有する。測定の結果、Figure 5-9 に示すように Mn<sup>2+</sup>に由来するピークが検出され、い

ずれの添加量の場合も、Mn は主に 2 価で存在することが示唆された。したがって、当初の狙い通り、チタン酸バリウム薄膜内において、 $Mn^{2+}$  はアクセプターとして耐還元性付与に寄与すると考えられる。



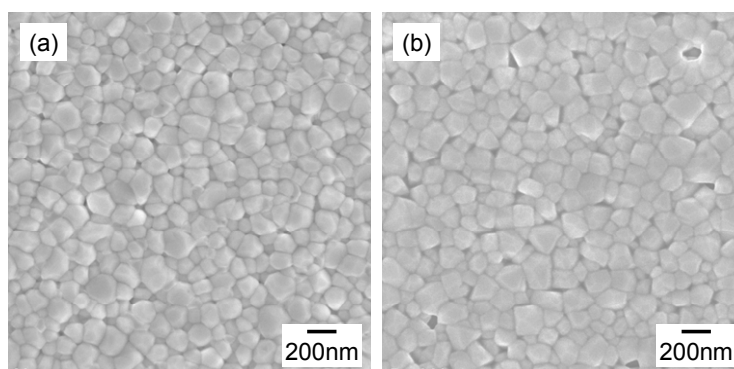
**Figure 5-9.** XPS spectra corresponding to the Mn  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  binding energies of Mn-doped and nondoped  $BaTiO_3$  thin films.

得られた Mn イオン添加チタン酸バリウム薄膜上に、 $0.5\text{ mm}\phi$  の Pt を  $200\text{ nm}$  程度の厚みでスパッタリングにより成膜して上部電極とし、上部電極と誘電体層の密着性を上げるために  $450\text{ }^\circ\text{C}$  で 30 分間熱処理したのちに電気特性評価を行った。その結果、23% と充填率が非常に低かった Mn イオン 2 at% 添加薄膜ではすべて短絡してしまっており、特性評価が出来なかった。また、第 1 章で述べたとおり、Mn イオン無添加薄膜は耐電圧が低く、5V 程度の印加で短絡してしまった。このときの比誘電率は 300 程度だった(なお、第 1 章では同じ組成の薄膜が比誘電率 635 を示すと述べたが、膜厚が今回よりも厚く設定されている)。これに対し、Mn イオン 1 at% 添加薄膜では、印加電圧 12 V 付近が耐電圧であり、比誘電率は 600 程度だった。これらの薄膜の結果より、Mn イオンの添加により、確かにリーク特性が改善されたことがわかる。しかしながら、Mn イオン 10 at% 添加薄膜では、耐電圧が 5V 程度にまで低下しており、10 at% 程度まで過剰に添加すると、逆にリーク特性が低下することが確認された。これは、添加した Mn イオンの余剰分が、チタン酸バリウム粒界に存在し、リークパスとして作用したためと考えられる。

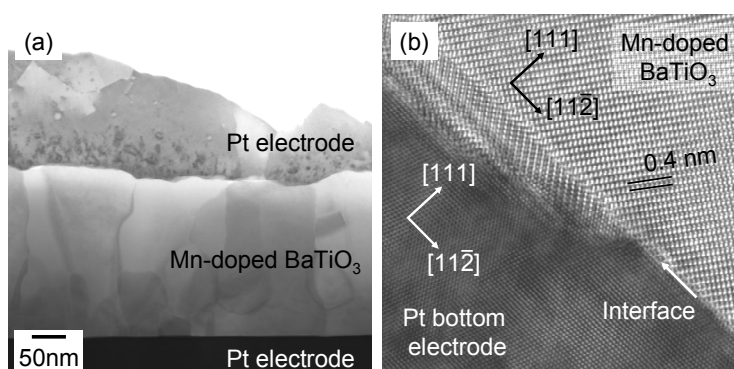
以上のように、Mn イオン添加量 1.0 at% でリーク特性が向上することが確認されたが、Figure 5-8 で示したように、Mn イオンの添加によってチタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長は抑制され、高結晶化とそれに伴う高誘電率化が阻害されることがわかった。そこで、さらに添加量の最適化を進めたところ、Ti に対して Mn イオン添加量を 0.5 at% とすることで、リーク特性の向上と結晶成長抑制の最小限化が同時に叶い、高い誘電率を有する薄膜が得られることを見出した。以下、Mn イオン添加量 0.5 at% で作製したチタン酸バリウム誘電体薄膜の微細構造・特性評価結果を示す。

Figure 5-10 (b) に薄膜形成ののちの表面 SEM 像を示す。Mn イオン無添加時の薄膜表面と

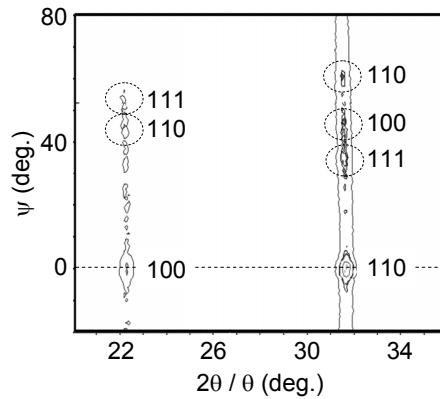
比較すると、5 nm 程度だったナノクリスタルが、どちらの薄膜においても平均 150 nm にまで粒成長し、緻密な粒界を形成していることが確認され、Mn イオン 0.5 at% の添加であれば、粒成長阻害には大きな支障を来さないことが示された。また、得られた薄膜の断面を TEM 観察したところ、表面 SEM 像に見られたのと同様に、緻密な膜を形成しており、Mn イオン無添加時のような柱状構造を形成して緻密化していることが確認された(Figure 5-11(a))。さらに詳細な断面構造を高分解 TEM 像にて確認したところ、Figure 5-11(b)に示すように、下地として用いた Pt 電極の配向の影響を受け、柱状のチタン酸バリウムは[111]方向に優先的に配向していることがわかった。しかしながら、XRD 逆格子マッピング像より、チタン酸バリウムの配向状態を評価したところ、(111)配向が優勢であることには変わりなかったが、(100)や(110)配向も存在しており、すべての柱状粒子が同一方向に配向しているわけではなかった(Figure 5-12)。いずれにしても、(111)への優先配向の傾向も Mn イオン無添加薄膜と同様であり、Mn イオン添加量 0.5 at% であれば、5 nm ナノクリスタルの粒成長・微細構造への影響は現れないことが確認された。



**Figure 5-10.** SEM images of surface structure of BaTiO<sub>3</sub> thin films; (a) nondoped and (b) Mn 0.5 at% doped.

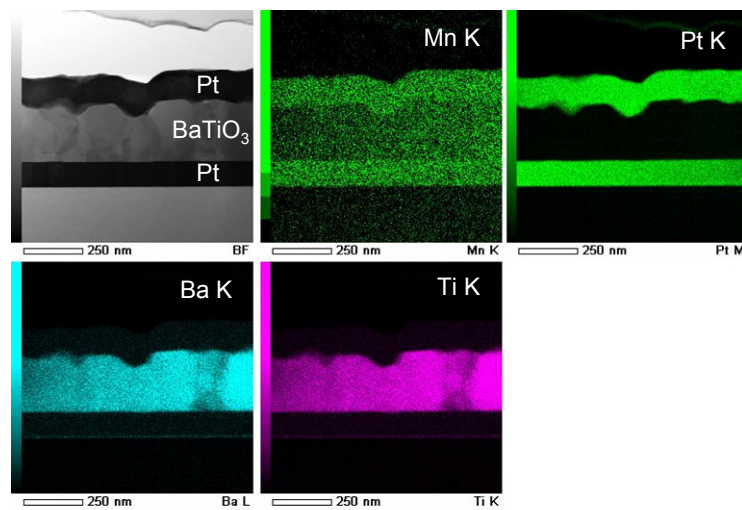


**Figure 5-11.** Cross-sectional TEM images of the Mn 0.5 at% doped BaTiO<sub>3</sub> thin film; (a) bright-field and (b) high-resolution images of the interface between the BaTiO<sub>3</sub> and Pt layers.



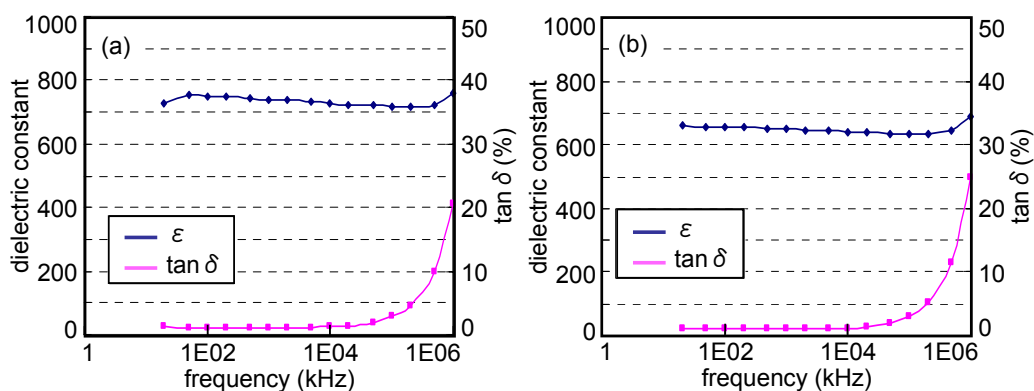
**Figure 5-12.** Two-dimensional X-ray reciprocal space map of the Mn 0.5 at% doped BaTiO<sub>3</sub> thin film.

次に、薄膜内における Mn イオンの存在箇所を同定するため、断面 STEM 像を用いて EDS マッピングを行った(Figure5-13)。その結果、Mn イオンの添加量は 0.5 at%と非常に少ないため、測定に使用した EDS の分解能の問題で、ノイズ程度にしか検出できなかったものの、Mn イオンは薄膜全体に渡って均一に検出され、偏析箇所は見受けられなかった。したがって、5 nm ナノクリスタルの状態で予想された結果と同様に、薄膜形成ののちも Mn イオンはチタン酸バリウム格子内に分布しているであろうことが示唆された。なお、Figure 5-13 の Mn K の EDS マッピング像において、電極である Pt 膜部分にも Mn が分布しているように表現されているが、EDS スペクトル上の Mn と Pt のピーク位置が一部重なる部分があるためにこのような像が得られたのであり、実際には Pt 電極への Mn の拡散などは起こっていないことを TEM 構造解析から確認している。

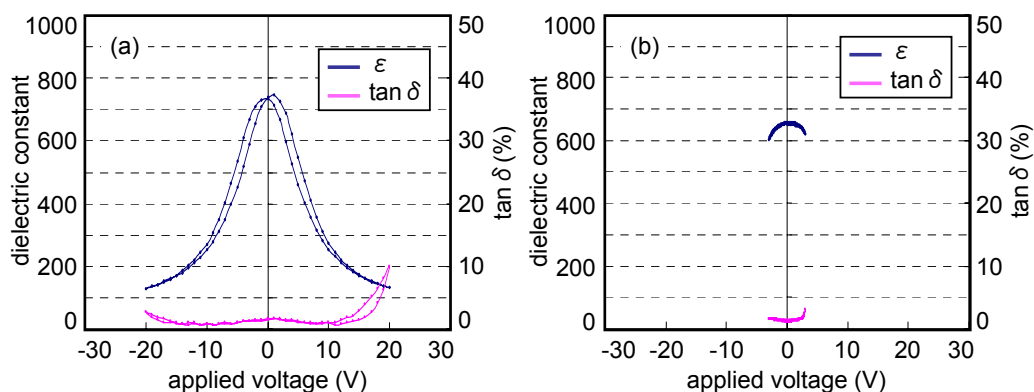


**Figure 5-13.** EDS elemental distribution maps of the cross section of Mn 0.5 at% doped BaTiO<sub>3</sub> thin film using Mn K, Pt K, Ba K, and Ti K lines, and the corresponding STEM image.

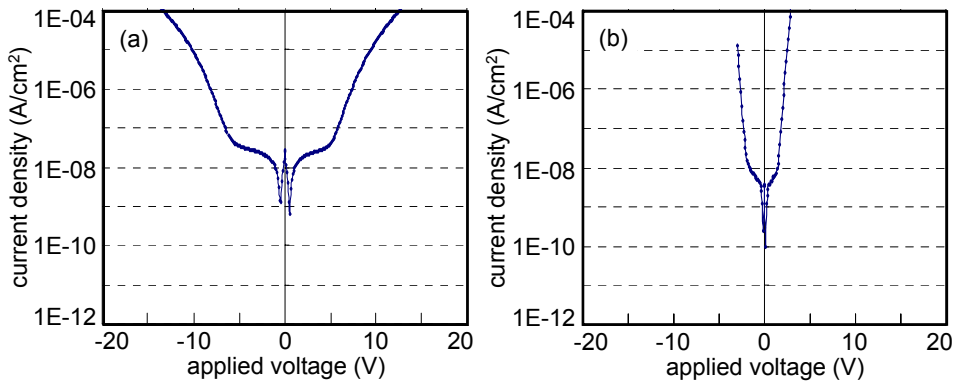
以上のような微細構造・配向特性を有する Mn イオン 0.5 at% 添加チタン酸バリウム薄膜の誘電特性評価を行った。Figure 5-14 に比誘電率の周波数依存性、Figure 5-15 に 10 kHz における C-V 特性を示す。10 kHz における比誘電率・誘電損失は、Mn イオン無添加薄膜で  $\epsilon$  635、 $\tan\delta$  0.7% だったのに対し、Mn イオン 0.5 at% 薄膜で  $\epsilon$  728、 $\tan\delta$  1.3% を有し、比誘電率が向上したことが確認された。また、C-V 特性、Figure 5-16 に示した I-V 特性より、Mn イオンを 0.5 at% 添加することで大幅にリーク特性が向上し、Mn イオン無添加で耐電圧が  $\pm 3$  V 程度だったのに対し、Mn イオンを添加することで  $\pm 20$  V 程度にまで上昇した。ただし、印加電圧 0 V 付近での  $\tan\delta$ ・電流密度が低下した。その原因として、Mn イオンを添加することで酸素空孔が形成され、電子のトラップサイトが増えたためと考えられる<sup>[5-8]</sup>。



**Figure 5-14.** Frequency dependence of permittivity and dielectric loss tangent; (a) Mn 0.5 at% doped BaTiO<sub>3</sub> thin film and (b) nondoped BaTiO<sub>3</sub> thin film.



**Figure 5-15.** Dielectric constant and dielectric loss tangent; (a) Mn 0.5 at% doped BaTiO<sub>3</sub> thin film and (b) nondoped BaTiO<sub>3</sub> thin film.



**Figure 5-16.** Leakage current density; (a) Mn 0.5 at% doped BaTiO<sub>3</sub> thin film and (b) nondoped BaTiO<sub>3</sub> thin film.

以上の特性評価結果より、Mn イオンを 0.5 at% 添加することで、チタン酸バリウム薄膜の特性は大幅に向上し、リーク特性の向上のみならず、比誘電率も改善されることが確認された。比誘電率が向上した原因を探るため、チタン酸バリウム層に掛かる残留応力を測定した。応力評価は、XRD 測定により行った。結晶薄膜に応力が作用すると、結晶格子面間隔が変化する。試料面法線と格子面法線のなす角度をプサイ角といい、結晶に応力が作用しているとき、プサイ角を変化させたときに格子面間隔に変化が見られる。結晶薄膜に引張応力が作用している場合は、プサイ角が大きくなるほど格子面間隔が広くなるため、回折角  $2\theta$  は小さくなる。一方、圧縮応力が作用している場合は、 $2\theta$  は大きくなる。実際、Mn イオン 0.5 at% 添加チタン酸バリウム薄膜の(110)ピーク部に合わせ、プサイ角 0, 15, 30, 45, 60°と変化させて XRD 測定したところ、Figure5-17 に示すようにプサイ角が大きくなるほど格子面間隔は大きくなっており、薄膜には残留応力として引張応力が作用していることが確認された。薄膜に作用する残留応力の値  $\sigma$  は、等方弾性体における Hook の法則に基づき、以下に示す式により導くことが出来る。

$$\sigma = \frac{E}{(1+\nu)\sin^2\psi} \times \frac{d_0 - d_n}{d_n}$$

※E; 弾性定数(チタン酸バリウムは 100)、 $\nu$ ; ポアソン比(=0.23) [5-9]

この式を基に算出したところ、Mn イオン 0.5 at% 薄膜で約 0.4 GPa の引張応力、Mn イオン無添加薄膜で約 0.6 GPa の引張応力がそれぞれ加わっていた。Mn イオン有無による比誘電率の値の差異は、この面内応力差による電歪効果によるものと考えられる。擬似立方晶チタン酸バリウムの電歪定数  $Q_{12}$  は、 $-3 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$  であり、残留応力  $\sigma$  と応力フリーの膜の比誘電率  $\epsilon_u$ 、任意の応力を有する膜の比誘電率  $\epsilon_f$  との間には以下のような式が成り立つ [5-10]。

$$\frac{1}{\epsilon_f} = \frac{1}{\epsilon_u} - 4Q_{12}\sigma$$

上式より、残留応力差 0.2 GPa を当てはめると、二つの膜の誘電率差は 100 程度と算出さ



れ、Mn イオン 0.5 at%薄膜と Mn イオン無添加薄膜の比誘電率差 93 (=728 – 635)にほぼ一致する。したがって、Mn イオン有無による比誘電率の差異は、Mn イオン添加により薄膜に掛かる応力が変化したためと考えられる。Mn イオン添加により引張応力の値が小さくなった理由は、Mn と Ti のイオン半径の差異にあると考えられる。Mn<sup>2+</sup>のイオン半径は 0.081 nm であり、Mn<sup>2+</sup>に置換されたと考えられる Ti<sup>4+</sup>のイオン半径は 0.0745 nm である。Ti<sup>4+</sup>よりもサイズの大きい Mn<sup>2+</sup>に置き換わったことで、格子体積が膨張してチタン酸バリウム粒子の粒成長挙動が変化し、薄膜に掛かる残留応力の緩和に寄与したと推測される。

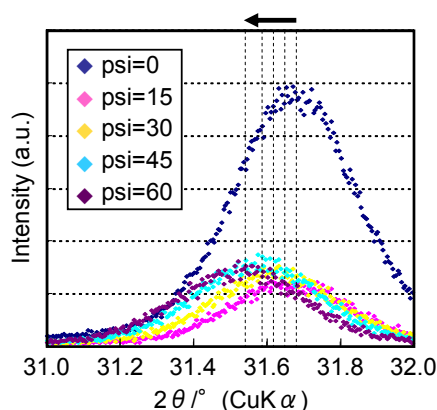


Figure 5-17. BaTiO<sub>3</sub> (110) peak measured by XRD; psi = 0, 15, 30, 45, 60°

### 5.3.3 Cu 電極上における Mn イオン添加チタン酸バリウム薄膜の構造と誘電特性

5.3.2 では、下部電極として Pt を用い、Mn イオンを 0.5 at% 添加したチタン酸バリウム薄膜をナノ粒子堆積法により成膜し熱処理を行うことで、5 nm 程度のチタン酸バリウムナノクリスタルが 150 nm 程度にまで粒成長し、緻密な柱状構造を有する薄膜が形成されることが確認された。また、Mn イオンを添加することで、リーク特性の大幅な向上、応力緩和による比誘電率の向上など、誘電特性が改善されることも明らかになった。

「5.1 はじめに」に述べたとおり、Mn イオン添加の目的は、安価な電極 Cu や Ni の使用に伴い、熱処理を還元雰囲気で行う必要が生じるため、チタン酸バリウム層に耐還元性を付与することにあつた。実際、5.3.2 に述べたとおり、Mn<sup>2+</sup>は Ti<sup>4+</sup>サイトに置換されてアクセプターとして機能しているであろうことが示唆された。そこで、5.3.3 では、Mn イオン 0.5 at% 添加チタン酸バリウム薄膜を Cu 電極基板上に形成し、構造・特性への影響を調べることを目的とした。

まず、下部電極基板として用いた Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の構造について示す。Cu はスパッタリング法を用いることで、室温下・Ar 雰囲気において成膜した。成膜直後の膜表面は、Figure 5-18 に示すように平坦な状態を保持しており、XRD 測定結果からは Cu(111)に強く配向した状態

であることが確認された(Figure 5-19)。Cu と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の配向関係を調べるため、pole figure 像を取得したところ、Figure 5-20 に示すように、Cu は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対してエピタキシャル成長し、電極基板に対して[111]に配向していることがわかった。Cu(111)と  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ の格子ミスフィットは11%程度であり、十分にエピタキシャル成長できる格子整合性である。

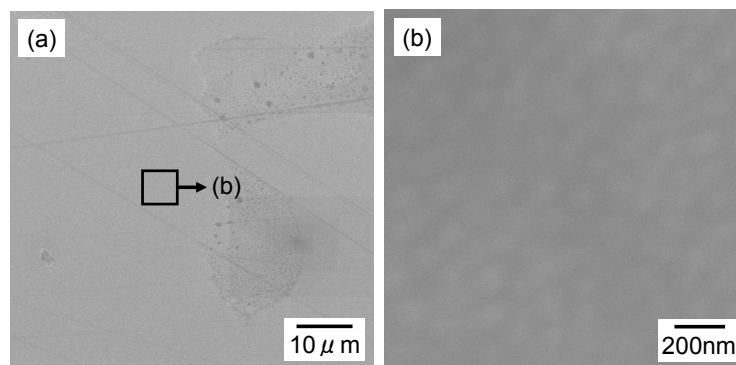


Figure 5-18. SEM image of Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface structure.

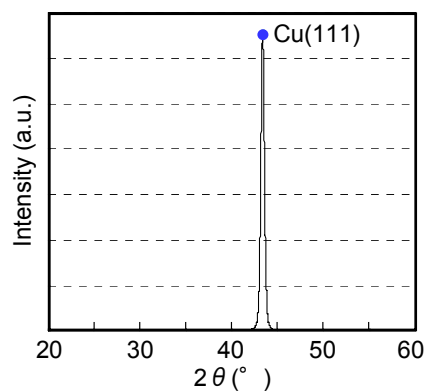
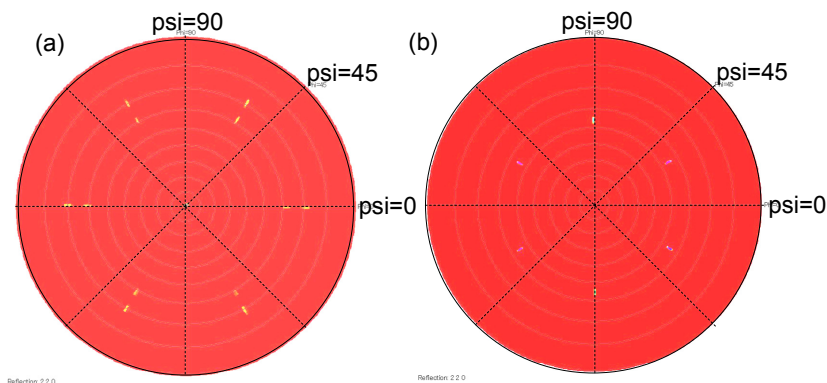
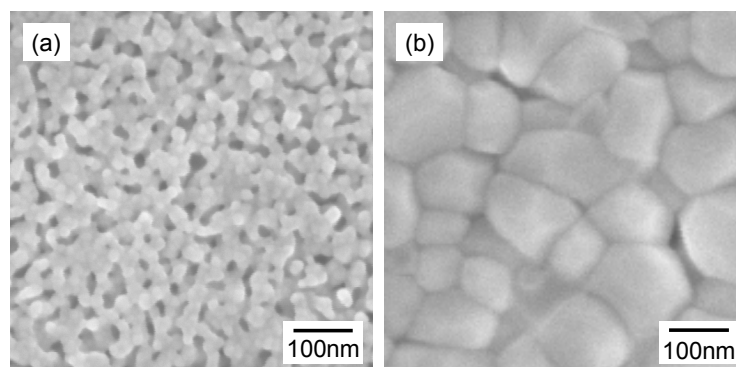


Figure 5-19. XRD pattern of Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure 5-20.** pole figures; (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001) and (b) Cu (111).

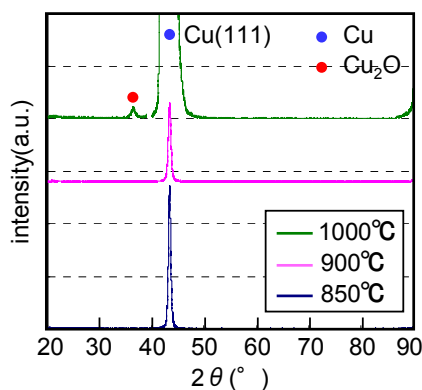
次に、上記 Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板を用いて薄膜を形成した。Mn イオン 0.5 at% 添加のチタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを、「5.2.2 実験手順」に示す方法にて作製した。これを、スパッタリングにより形成した Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上にスピコート法により塗布し、500 °C での乾燥を行い、数回繰り返したのちに真空中にて 800 °C で 30 分間熱処理を行ったところ、Figure 5-21 に示すように、5 nm のチタン酸バリウムナノクリスタルは、Pt 電極基板のような粒成長挙動を示さず、20 nm 程度の粒成長に留まってしまった。



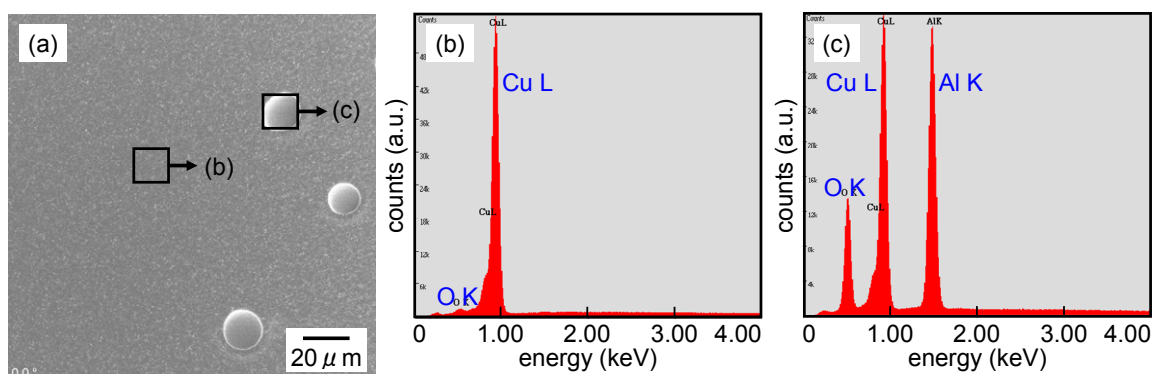
**Figure 5-21.** SEM images of thin films surface structure; (a) case of Cu electrode and (b) case of Pt electrode.

そこで、熱処理温度をさらに上げてチタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長を促進させることとした。その前段階の検討として、Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板を 850 °C, 900 °C, 1000 °C にて 2 時間熱処理し、Cu 電極基板の熱耐久性を確かめた。熱処理時の雰囲気は 1.5 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガスとした。熱処理後の基板の XRD 測定結果を Figure 5-22 に示す。850 °C, 900 °C 熱処理後では Cu は (111) ピークのみが検出され、SEM 観察結果からも平坦な膜形態を保持していることが確認された。それに対し、1000 °C 熱処理後には、Cu(111) ピークに加え、 $\text{Cu}_2\text{O}$  も析出しており、膜の表面形態を確認したところ、数  $\mu\text{m}$ ~数十  $\mu\text{m}$  の析出物が観察された(Figure 5-23)。析出部と平坦部とでそれぞれ EDS 測定を行ったところ、XRD 測定結果に一致するように球

状の析出物が Cu の酸化物であることが示唆された。以上の結果より、Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の状態を保持するためには、1.5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス雰囲気での熱処理において、上限 900 °C が有効であると言える。Cu の融点は 1080 °C であることから、1000 °C での熱処理では Cu が一部溶融し、周囲のわずかな酸素または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸素を引き抜くことで酸化物を形成し安定化するものと考えられる。



**Figure 5-22.** XRD patterns of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after annealing at 850 °C, 900 °C, 1000 °C.



**Figure 5-23.** (a) SEM image of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after annealing at 1000 °C, (b) and (c) EDS spectra of SEM images square parts.

Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の耐熱性を考慮し、850 °C での熱処理により、5 nm チタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長・緻密化を試みた。「5.2.2 実験手順」に示したとおり、1000 rpm, 30 秒間のスピコーティングにより 5 nm ナノクリスタルスラリーを塗布し、500 °C での乾燥を行ったのち、スピコート・乾燥を 5 回繰り返す、1.5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 雰囲気下にて 850 °C 2 時間の熱処理を行った(この状態を 1 セット成膜後とする)。その結果、800 °C 熱処理時のような粒成長阻害こそ無く、粒界を隔てるように緻密化していくことは確認されたが、Figure 5-24 に示すように、緻密に粒成長した部分 Figure 5-24(b) と、粒径自体は大きく成長するものの周囲の粒子を取り込んでしまい下地の Cu が露出してしまった部分 Figure 5-24(b) とが観察され、Pt

電極使用時のような 5 nm 粒子がほぼ均一な大きさに粒成長し緻密な膜を形成することは無かった。2 セット目まで成膜を進めることで、緻密化・粒成長は 1 セット目と比較して促進されたが、Pt 電極上のように 200 nm 程度までの粒成長は見られなかった。その原因は、Pt、Cu のチタン酸バリウムスラリーとの濡れ性の差にあると考えられる(Cu のほうが濡れ性が悪い)。そこで、チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーの塗布時のスピンの回転数を、1000 rpm から 1500 rpm にまで上げ、余分な液だまりを飛ばし、熱処理による均一な粒成長促進を試みた。850 °Cでの熱処理後、Figure 5-25(b)に示すように、1000 rpm でのスピンの回転数と比較して粒径の均一性が増し、Cu をほぼ覆うほど緻密な膜となっている。以上の結果より、Cu 電極上での 5 nm チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーの塗布は、Cu とスラリーとの濡れ性を考慮し、1500 rpm でのスピンの回転数が望ましいと言える。

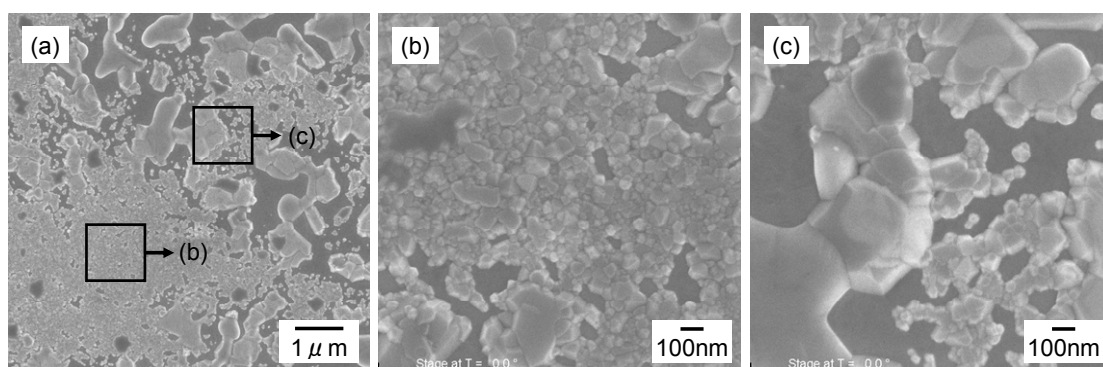


Figure 5-24. SEM images of 1 set BaTiO<sub>3</sub> surface structure.

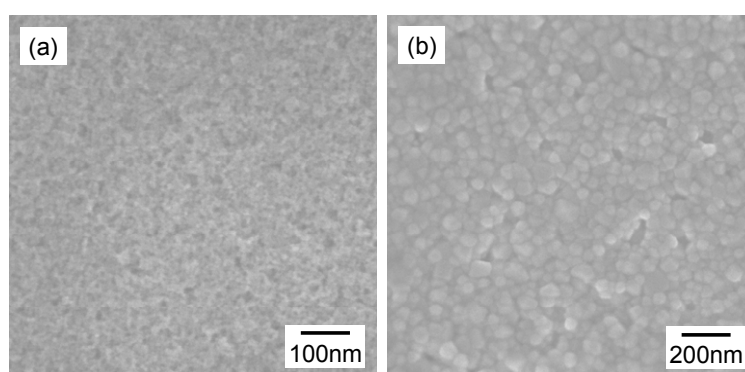


Figure 5-25. SEM images BaTiO<sub>3</sub> thin film surface structure;  
(a) before annealing and (b) after annealing at 850 °C.

1500 rpm スピンの回転数・500 °C乾燥を 5 回繰り返して 850 °Cでの熱処理を行う工程を 1 セットとし、6 セットまで成膜を続けたところ、チタン酸バリウムナノクリスタルは、大きく粒成長し、最終的に、Pt 電極基板上で見られた 200 nm 程度の緻密な形態とほぼ同様の表面構造を有する薄膜が得られた(Figure 5-26)。ただし、Figure 5-26(a)に示すように、膜表面には

部分的にクラックが見られ、特性評価に影響を与えるものと考えられる。また、スピンドルの回転数を 1500 rpm に上げたため、最終的に得られた薄膜の膜厚は、170 – 180 nm に留まり、Pt 電極上で 1000 rpm の回転数にて 6 セット成膜した場合に得られる膜厚 250 – 300 nm に比べると薄い膜となった。断面構造を TEM 観察したところ、Pt 電極基板上で得られたチタン酸バリウム層のように、5 nm のチタン酸バリウムナノクリスタルが粒成長し、柱状構造を有する緻密な膜を形成していることが確認された(Figure 5-27)。

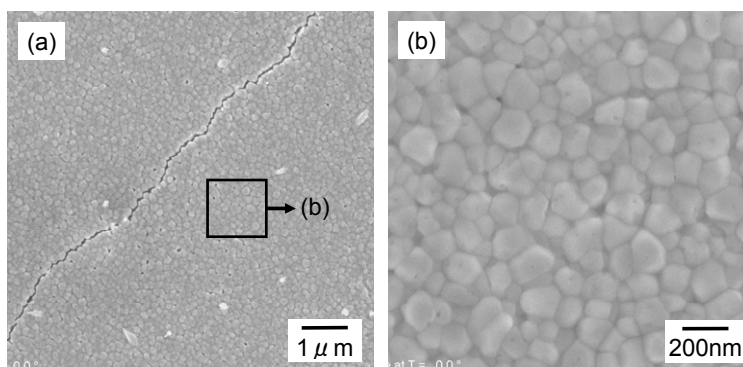


Figure 5-26. SEM images of 6 set BaTiO<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface structure.

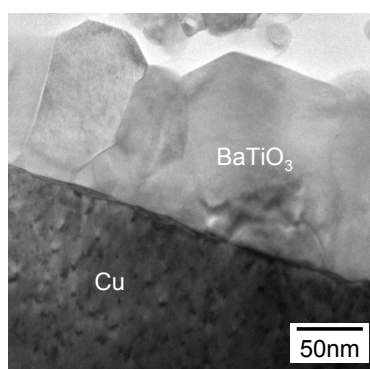
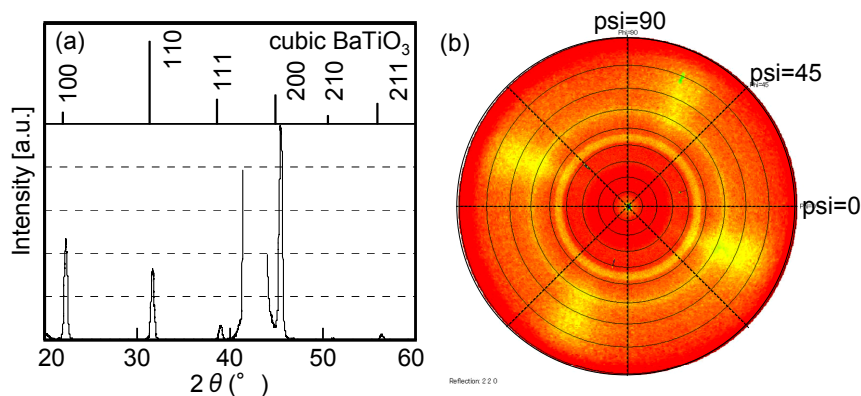


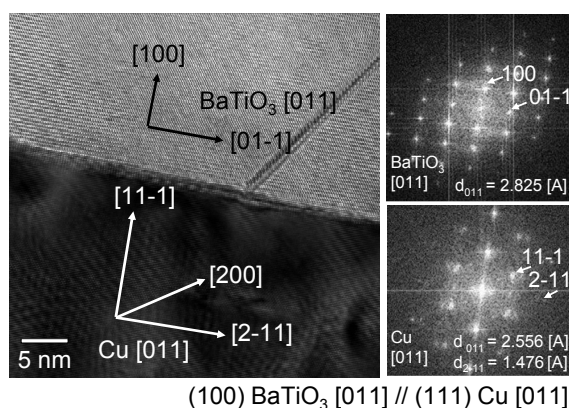
Figure 5-27. TEM image of BaTiO<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

次に、得られた薄膜の結晶型を同定するため、XRD 測定を行った結果を Figure 5-28 に示す。チタン酸バリウム層は立方晶で検出された。ただし、Figure 5-28(a)を見ても明らかなように、ICDD のチタン酸バリウムパターンのピーク強度比と比較して、本研究で得られたチタン酸バリウム層は(100)、(200)ピークが強く検出されており、ポールフィギュア像を確認したところ、チタン酸バリウムは(100)に一軸配向している部分が存在することがわかった。Pt 電極基板上では、チタン酸バリウムは優先配向に留まっており、(111)Cu 電極上のほうが、より結晶配向しやすいことが示唆された。高分解能 TEM 像(Figure 5-29)より、Cu 層とチタン酸バリウム層の界面付近の結晶状態を観察したところ、XRD 結果と同様に、[100]方向に配向した柱状粒子が数多く存在することが確認された。また、BaTiO<sub>3</sub>/Cu 界面は急峻であり、

チタン酸バリウムナノクリスタルが、Cu の結晶配向状態の影響を受け、[100]方向に粒成長したことがわかる。



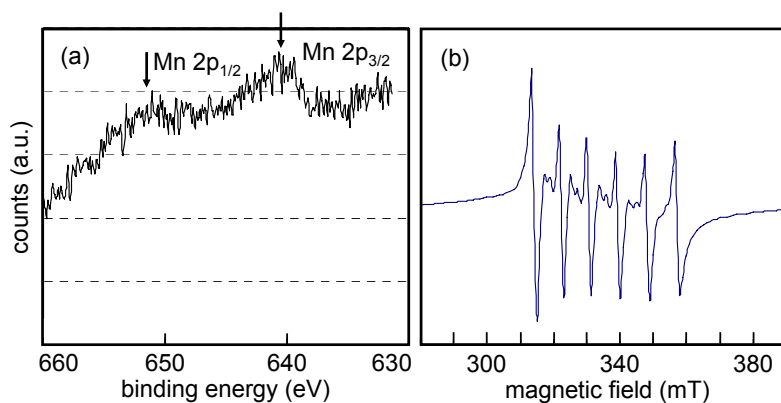
**Figure 5-28.** (a) XRD pattern of  $\text{Mn}^{2+}$  0.5 at% doped  $\text{BaTiO}_3/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b) pole figure of  $\text{BaTiO}_3$  (100).



**Figure 5-29.** High-resolution cross-sectional TEM image of  $\text{Mn}^{2+}$  0.5 at% doped  $\text{BaTiO}_3/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

以上のように、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を電極基板として使用した場合も、基板への濡れ性や雰囲気の違いによる粒成長温度の違いに多少の変化が見られたものの、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上と同様にチタン酸バリウムナノクリスタルは大きく粒成長し、電極の配向状態に合わせて、特定の面から優先的に柱状構造を取ることが確認された。ここで、Cu 電極上に形成されたチタン酸バリウム層内における Mn イオンの存在状態を明らかにする。Pt 電極上では、XPS 測定結果から Mn は主に 2 価のイオンとして存在しているであろうことが示唆された(Figure 5-9)。Cu 電極上でも、Figure 5-30(a)に示すように主に 2 価での存在が示唆されたが、Mn イオン添加量が 0.5 at% と少ないため、明確なピークとして得られなかった。そこで、さらにチタン酸バリウム層内の Mn の価数を調べるため、ESR 測定(日本電子 JES-FR80S)を行った(Figure 5-30(b))。

ESR(電子スピン共鳴)は NMR と同様の原理を有し、不対電子の有無や、不対電子の濃度、電子のエネルギー状態を測定することが出来る。また、電子軌道内の d 軌道にひとつ以上の不対電子を持つ遷移金属( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ )なども ESR で検出が可能である<sup>[5.11]</sup>。ペロブスカイト格子内(チタン酸バリウム格子内)における Mn の存在状態を ESR スペクトルにて調べた論文<sup>[5.12]</sup>によると、Mn は 2 価で存在する場合、 $\text{Mn}^{2+}$  の核スピン  $I=5/2$  による超微細構造由来の 6 本のピーク(hfs と呼ぶ)と、禁制遷移による 2 つのサブピークを有する。得られたチタン酸バリウム薄膜の ESR スペクトルより、6 本のメインピークと 2 本のサブピークを有することは明らかであり、XPS, ESR いずれの結果からも、Cu 電極基板上においても、Mn はチタン酸バリウム薄膜内に 2 価で存在することが示された。



**Figure 5-30.** (a) XPS spectrum and (b) ESR spectrum of  $\text{Mn}^{2+}$  0.5 at% doped  $\text{BaTiO}_3$  thin film on  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

また、ESR スペクトルからは、超微細結合定数  $A$  の測定により、Mn イオンの存在状態を示すことが可能である。上述したように、分子中の不対電子の存在している近辺に核スピン  $I$  を持つ原子核が存在すると、その微小磁場により、電子スピンのエネルギー準位がさらに  $2I+1$  本に分離し、これを hfs と呼ぶ。この hfs の間隔を超微細結合定数  $A$  と言い、不対電子が非局在化して分子中にどのように分布しているかを示す指標になる。すなわち、hfs の分裂の大きさは、その核の上に存在する不対電子の密度に比例し、間隔が小さいほど、周囲の Mn イオンが固体内において分散していることを示す。また、hfs 間隔のほかにも、hfs ピークのブロード化の状態により、Mn イオンの存在状態を予想することも可能である。hfs ピークのブロード化は、イオン間の双極子相互作用により起こるため、イオンがクラスターなどを形成して凝集した場合に見られる。これらのことを考慮することで、 $\text{Mn}^{2+}$  の  $\text{BaTiO}_3$  内における存在状態を考察する。まず、得られた ESR スペクトルにおいて超微細結合定数  $A$  を測定した結果、Figure 5-31 に示すように、平均 8.5 mT であることがわかった。一般的に、6 個の同じ配位子が原点  $O$  の周りに正八面体を形作るように配位する場合を  $O_h$  対称場



(正八面体対称場)と言う。O<sub>h</sub>対称場において、中心金属イオンの ESR スペクトルにおける A 値は、平均的に 8.7 mT 程度である<sup>[5.11]</sup>。また、チタン酸バリウム格子内における Mn<sup>2+</sup>の分布状態を ESR により調べた研究報告によると、Mn<sup>2+</sup>をチタン酸バリウムの Ti サイトに置換した試料の ESR の A 値は、8.5 – 9.0 mT に分布している<sup>[5.12-15]</sup>。今回測定した Mn<sup>2+</sup>の A 値は約 8.5 mT であり、O<sub>h</sub>対称場における中心金属イオンの A 値と近く、Mn<sup>2+</sup>が Ti<sup>4+</sup>サイトに置換し、O<sub>h</sub>対称場の中心に存在することが示唆される。また、そのピーク形状は、上述したように 6 本のメインピークに加えて禁制遷移に由来する 2 本のピークも見られること、ピークが非常にシャープであることなどから、凝集体を形成することなく、チタン酸バリウム格子内に均一に分布することが示唆された。以上の結果から、チタン酸バリウム格子内において、Mn<sup>2+</sup>は Ti サイトに置換された状態で存在し、アクセプターとして機能していることが示唆された。

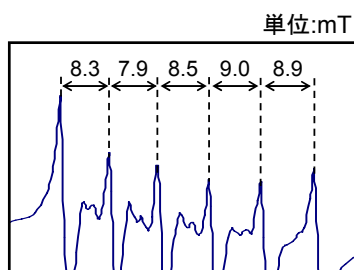
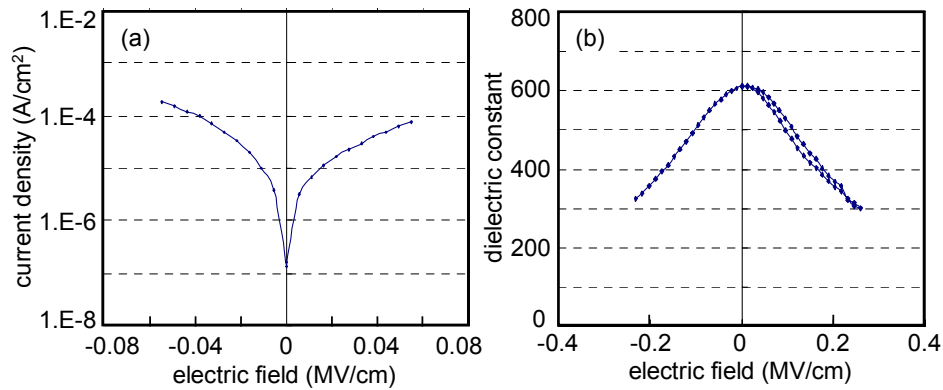


Figure 5-31. Hyperfine coupling constant A of Mn<sup>2+</sup>-BaTiO<sub>3</sub> ESR spectrum.

最後に、得られたチタン酸バリウム薄膜上にスパッタリングにて Pt を上部電極として塗布し、電気特性評価を行った結果を示す。Figure 5-32 に周波数 10 kHz における I-V 特性、C-V 特性を示す。Cu 電極上においても、比誘電率自体は 611 と比較的良好な値を有するのに対し、リーク特性と誘電損失は低下しており、誘電損失は 4.1 %を有していた。その原因として、第一に、熱処理時の雰囲気(1.5 %H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 雰囲気)に合わせた Mn イオン添加量の最適化が充分でないため、チタン酸バリウム層への耐還元性が足りなかったことが考えられる。また、第二に、電極そのものの性質によると考えられる。すなわち、Pt と Cu の仕事関数の差異がリーク特性に影響を与えうる。室温における Pt の仕事関数は 5.67 eV、それに対し、Cu の仕事関数は 4.2 eV 程度である。Pt は仕事関数が Cu に比べて大きいため、BaTiO<sub>3</sub>/Pt 界面に高いバリア層を形成する。それに対し、Cu の仕事関数は小さいため、バリア層が形成されにくく、リーク特性の悪化を引き起こしたのではないかと考えられる。いずれにしても、チタン酸バリウム層の絶縁性に問題があることは確かであり、Mn イオン添加量を皮切りに Cu 電極上における組成設計をしない必要がある。



**Figure 5-32.** (a) Leakage current density of  $\text{Mn}^{2+}$  0.5 at% doped  $\text{BaTiO}_3$  thin film and (b) dielectric constant of  $\text{Mn}^{2+}$  0.5 at% doped  $\text{BaTiO}_3$  thin film.

以上の結果より、Cu 電極上においても、チタン酸バリウムナノクリスタルをナノ粒子堆積法により堆積させて熱処理を行うことで、粒成長が促進され、下地の配向性に合わせて一部配向した柱状構造を有するチタン酸バリウム薄膜を形成することが可能になった。組成検討が充分でなくリーク特性そのものは悪いが、比誘電率・チューナビリティは Pt 上と同程度の値が出ることを確認された。これまでに、Cu 電極上でのチタン酸バリウム薄膜の特性に関する論文は数報あり、いずれも高い誘電率を有することが報告されているが、今回のケースのように、Cu 電極上でのチタン酸バリウム粒子の配向性に言及しているものは無く<sup>[5,16-18]</sup>、この薄膜形成法独自の膜構造であることは確かである。本結晶配向技術を使用することで、他の手法では得ることの出来ない高い結晶性を有するペロブスカイト誘電体薄膜が形成されると期待され、今後の検討に期待が持たれる。

## 5.4 結論

ゾルゲル法を用いることで、Mn イオン添加 5 nm, 10 nm のチタン酸バリウムナノクリスタルが、粒径制御性良く合成できることが確認された。Mn イオンは最大で Ti 源に対して 10 at%までチタン酸バリウム格子内に固溶していることが示唆された。

Mn イオン添加チタン酸バリウム薄膜をナノ粒子堆積法により作製したところ、Mn イオンを 1.0 at%以下の添加量とすることで、チタン酸バリウムナノクリスタルは熱処理により大きく粒成長し、一部結晶配向した柱状構造を有する薄膜を形成した。Mn はチタン酸バリウム格子内にて 2 価で存在し、アクセプターとしての機能が示唆され、実際に Mn イオン 0.5, 1.0 at%添加チタン酸バリウム薄膜はリーク特性が大幅に改善されていた。また、Mn イオンの添加により比誘電率も向上していたが、その理由として、薄膜に掛かる残留応力が緩和されたためと考えられる。

(111)一軸配向 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 電極基板上においても、Mn イオン 0.5 at%チタン酸バリウムナノクリスタルは、熱処理により大きく粒成長し、一部一軸配向結晶した柱状構造を有する薄膜が得られた。Cu 上でも Mn は 2 価でチタン酸バリウム格子内に存在することが示され、アクセプターとしての機能が示唆された。ただし、Mn イオン添加量の検討が充分でなく、Cu 電極上でのリーク特性向上には至らず、今後の課題として残った。

## 参考文献

- [5.1] F. Nakasone, K. Kobayashi, T. Suzuki, Y. Mizuno, H. Chazono, and H. Imai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 8518-8524.
- [5.2] F. Nakasone, T. Suzuki, K. Kobayashi, K. Kawamura, Y. Mizuno, H. Kishi, H. Chazono, and H. Imai, *Proceedings of Materials Science and Technology* **2008**, 254-261.
- [5.3] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 051606.
- [5.4] C.-J. Peng and H.-Y. Lu, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, C44-C46.
- [5.5] K. Morito, T. Suzuki, and M. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 5493-5496.
- [5.6] Z. Yuan, Y. Lin, J. Weaver, X. Chen, and C. L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 152901.
- [5.7] X. H. Zhu, D. N. Zheng, W. Peng, J. Li, and Y. F. Chen, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1224-1228.
- [5.8] A. K. Jonscher, *J. Phys. D* **1999**, *32*, R57-R70.
- [5.9] W. G. Jiang, X. Q. Feng, G. Yang, Z. X. Yue, and C. W. Nan, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 104117-104121.
- [5.10] K. Morito and T. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 104107.
- [5.11] 大矢博昭, 山内淳『電子スピン共鳴 素材のマイクロキャラクターゼーション』講談社, **1989**, 207-228.
- [5.12] A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, V. A. Mikheev, O. A. Frenkel, V. D. Tkachenko, and E. P. Garmash, *Condensed Matter Physics*, **2003**, *6*, 237-244.
- [5.13] R. N. Schwartz, B. A. Wechsler, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 7057-7069.
- [5.14] X. Tong, Y. H. Lin, S. Zhang, Y. Wang, C. W. Nan, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 066108.
- [5.15] H. Ikushima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *23*, 540-545.
- [5.16] J. Ihlefeld, B. Laughlin, A. Hunt-Lowery, W. Borland, A. Kingon, and J. P. Maria, *Journal of Electroceramics*, **2005**, *14*, 95-102.
- [5.17] P. Gonon and F. El Kamel, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 073901.
- [5.18] C. L. Chen, W. H. Lee, and W. C. Wei, *Journal of Electroceramics*, **2005**, *14*, 25-36.

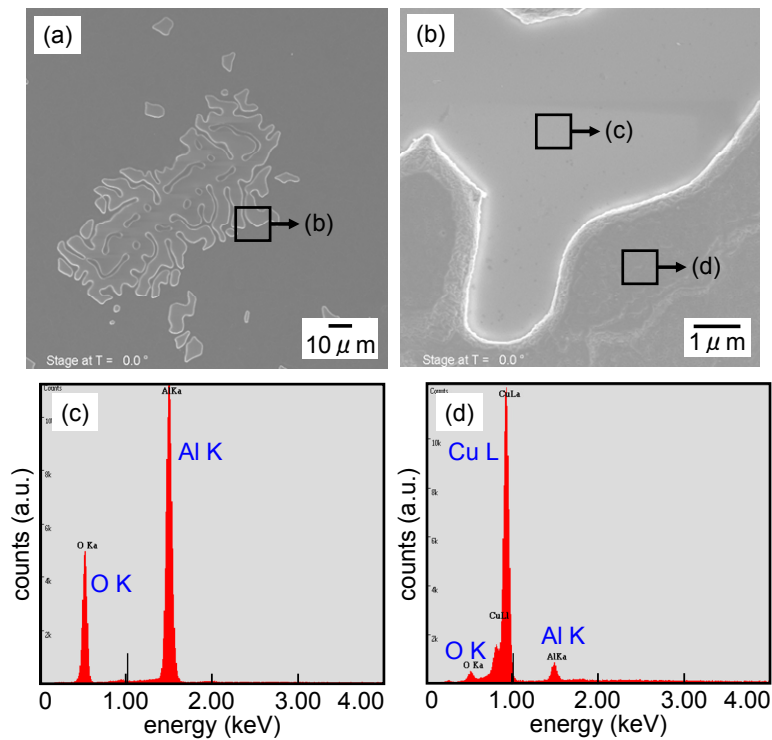
## 第 6 章

チタン酸バリウムナノ結晶から作製した誘電体薄膜  
のホウ素添加による微細構造制御および特性評価

## 第 6 章 チタン酸バリウムナノ結晶から作製した誘電体薄膜のホウ素添加による微細構造制御および特性評価

### 6.1 はじめに

第 5 章では、下部電極として Cu を用いるために、低酸素分圧下での熱処理に対応可能な、チタン酸バリウム誘電体層への耐還元性の付与を目的として、Mn イオンを Ti サイトに置換し、アクセプターとしての効果を確認した。Mn イオンの添加により、リーク特性は大幅に向上することが確認され、さらに、チタン酸バリウムナノ結晶の粒成長挙動に影響を与えて膜に生じる応力を緩和して比誘電率が向上することもわかった。Cu 電極上においても、チタン酸バリウムナノ結晶は大きく粒成長し、Pt 電極上と同程度の比誘電率を有することが確認された。しかしながら、下部電極基板として用いた Cu 層は、スパッタリング法により成膜した 250 nm 程度の薄膜であり、1.5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 還元ガス雰囲気での熱処理により酸化は抑制できるものの、熱処理により膜状態を保持できず、容易に変形する場合が生じることが問題点として残った。Figure 6-1 に、熱処理後の Cu 層の SEM 像と EDS 分析結果を示す。Figure 6-1(a), (b)に見られるように、熱処理後の Cu 表面はフラットな状態を保持できず、EDS 分析により、Cu が変形して下地の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が露出していることが確認された(Figure 6-1 (c), (d))。そこで、本章では、まず、Cu 薄膜の変形を抑制するため、予備実験として、第 5 章と同様の手順により薄膜を形成するに当たり、チタン酸バリウムスラリーを Cu 下部電極基板上に塗布する際のスピコート回転数とチタン酸バリウムスラリーの濃度に着目し、検討を行った(「6.1.1 スピコート回転数・スラリー濃度に着目した Cu 変形の抑制検討」)。いずれの検討も、Cu 下部電極上部に成膜するチタン酸バリウムナノ結晶スラリーに着目し、Cu 上部に十分な量のチタン酸バリウムスラリーを塗布すれば、Cu への熱耐性を付与できるとの仮説に基づいている。予備実験ののち、チタン酸バリウムスラリーへの焼結助剤の添加による粒成長の促進と Cu の変形の抑制を試みた。焼結助剤としてはホウ素を用いた。



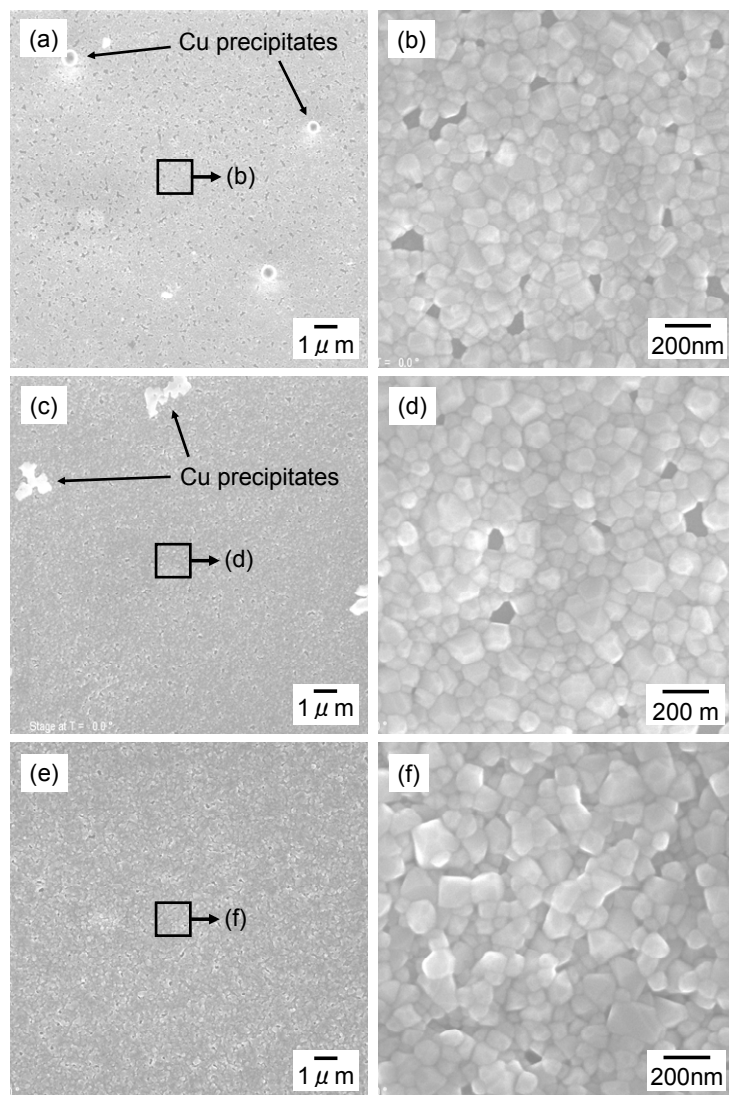
**Figure 6-1.** (a) and (b) SEM images of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface structure after 850 °C annealing, (c) and (d) EDS spectra of square parts of (c) image.

### 6.1.1 スピンコート回転数・スラリー濃度に着目した Cu 変形の抑制検討

まず、第5章に示したように、チタン酸バリウムスラリーを Cu 電極上に滴下してスピニングにより成膜するが、その際のスピニング回転数に着目した。スピニング回転数を 1000, 1500, 2000 rpm と変化させたが、Cu 層とチタン酸バリウムスラリーの濡れ性が低く、Pt 電極上での最適回転数 1000 rpm では液溜まりが生じることが確認され、1500 rpm 以上での成膜が必要であることがわかった。ただし、回転数を上げるとは、一度に塗布できるチタン酸バリウム層の膜厚が減少することにつながるため、Cu 層に付与される熱が増大する。このため、Cu の変形が起りやすい条件となり、その他の方法での改善策が望まれる。

そこで次の検討として、チタン酸バリウムスラリーの濃度を上げて、一度に塗布できるチタン酸バリウム層の厚みを増加させ、熱処理時に Cu に与えられる熱量を減少させることを試みた。その結果、Figure 6-2 に示すように、標準条件であるチタン酸バリウムスラリー濃度 3 wt% で生じる Cu の変形が、6 wt%, 9 wt% と濃度を上げることで抑制できることが確認された。しかしながら、Cu 薄膜の変形を抑えるまでに濃度を上げてチタン酸バリウム層の厚さを増大させると、これまでのように、下部電極の配向に影響された基板界面からの粒成長の促進が達成されず、ランダムに粒成長することがわかった。下地の配向の影

響を受けての高結晶化は、本成膜手法の特徴であり、これにより高誘電率が付与されるものと考えているため、チタン酸バリウムスラリーの高濃度化は回避せざるを得ない。



**Figure 6-2.** SEM images of BaTiO<sub>3</sub> surface structure; (a), (b) 3 wt% slurry, (c), (d) 6wt % slurry, and (e), (f) 9 wt% slurry.

### 6.1.2 焼結助剤の添加による粒成長の促進と Cu 変形の抑制

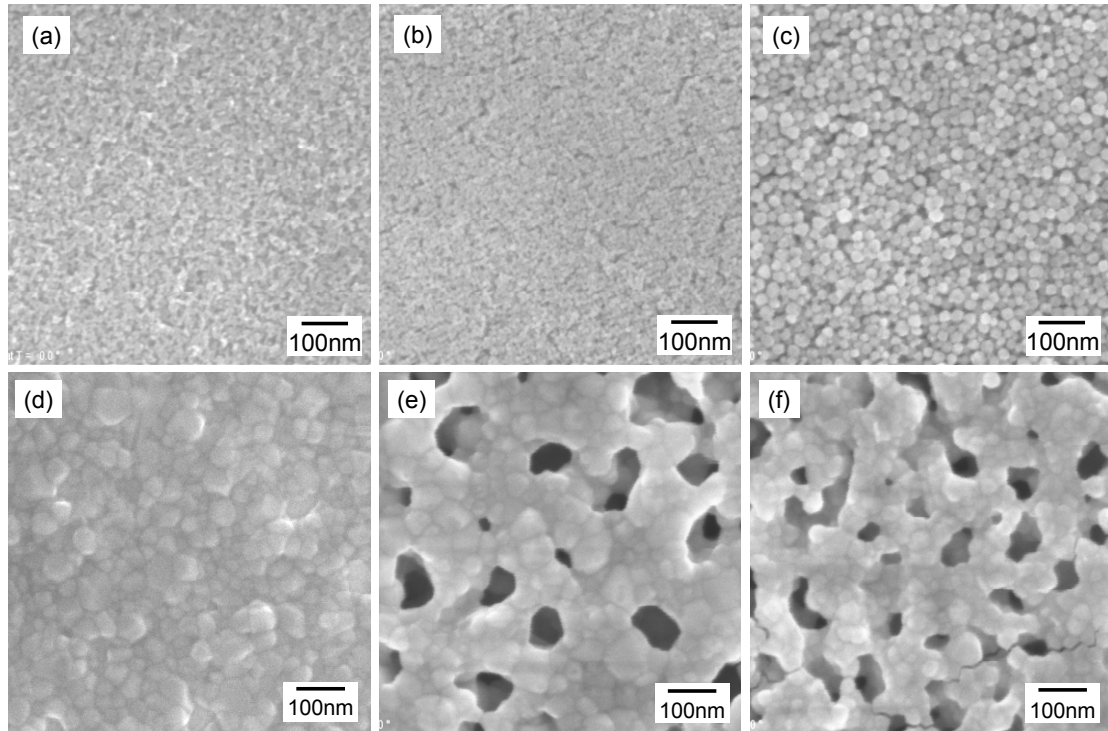
6.1.1 に示したように、Cu 電極薄膜の変形を阻止するために、チタン酸バリウムナノクリスタルスラリー成膜時のスピコート回転数、スラリー濃度に着目し、検討を進めたが、得られるチタン酸バリウム薄膜の構造を損なうことなく Cu 変形を回避することは難しいことがわかった。そこで、Cu 変形を抑制するための次なる検討として、「熱処理温度の低温化」を掲げることとした。しかしながら、熱処理温度を低温化することで、Cu の変形を抑制す



ることは可能になるが、チタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長も抑制されてしまい、緻密な柱状構造体薄膜を得ることが困難になる。そこで、チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーに添加剤を加えることで、チタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長を促進させ、低温化しても十分に所望の構造体を得ることを目的とした。本章では、チタン酸バリウムナノクリスタルの焼結助剤としてホウ素アルコキシドを選んだ。チタン酸バリウムに対するホウ素の焼結助剤としての効果は過去に研究されており、いずれもチタン酸バリウムの粒成長促進、高結晶化による比誘電率の向上に効果を発揮すると報告されている。以下に数報の論文を紹介する<sup>[6.2-5]</sup>。

#### <チタン酸バリウムナノ粒子を用いた誘電体薄膜の低温作製<sup>[6.2]</sup>>

本研究における成膜方法と同様の方法を用いることで、誘電体薄膜の低温調製を試みている。ただし、本研究では5 nmのナノクリスタルを用いているのに対し、10 nm, 20 nmのチタン酸バリウムナノ粒子を用いている点で異なる。どちらもゾルゲル法を用いることでナノ粒子を合成している。10 nm, 20 nmのナノ粒子を基板上に塗布して800 °C程度での熱処理を行うと、5 nmのナノ粒子を用いる場合と異なり、表面活性が低いため粒成長が進まず、基板上での緻密化が難しいことがわかっている。Figure 6-3に5 nm, 10 nm, 20 nmそれぞれのチタン酸バリウムスラリーを、同一条件でスピコートにより基板上に塗布した直後と800 °Cでの熱処理を行った後のSEM像を示す。(SEM像は、トレース実験を行い得られた試料を本研究内において観察したものである。)



**Figure 6-3.** SEM images; (a), (b) and (c) 5, 10, 20 nm films before anneal, (d), (e) and (f) 5, 10, 20 nm films after 800 °C anneal.

以上の結果を鑑み、焼結密度の向上を求めてホウ素、アルミニウムを焼結助剤として 2-メトキシエタノール中に加え、ここに 10 nm, 20 nm チタン酸バリウムを所定の濃度で添加してチタン酸バリウムスラリーを得た。これらのスラリーを基板の上に塗布し、800 °Cでの熱処理を行った結果、アルミニウムはチタン酸バリウムナノ粒子の焼結性を阻害するのに対し、ホウ素は促進させることが確認された。また、ホウ素を  $0.02 \text{ mol/dm}^3$  まで添加することで、誘電率の向上が見られ、最大で 100 kHz において 240 まで上昇した。それ以上の添加量では、上部電極と下部電極の間の絶縁性が不十分となり、特性評価に至らなかった。アルミニウム添加では、粒成長の阻害が見られたため、誘電率も大幅に減少した。ただし、いずれの添加薄膜も、粒子径に対する誘電率をグラフ化すると誘電率は低くなっており、添加元素が原因で誘電率を低下させている可能性が示唆された。

#### <Enhanced Dielectric and Crystalline Properties in Ferroelectric Barium Titanate Thin films.<sup>[6.3]</sup>>

化学溶液堆積法を用いることでチタン酸バリウム薄膜を形成している。テトライソプロポキシチタンを Ti 源、酢酸バリウムを Ba 源とし、2,4-ペンタンジオン(アセチルアセトン)とジエタノールアミンの混合溶媒中に加えた。ここに、トリエチルボロンをホウ素源として所定濃度に加え、前駆体溶液とした。スピコーティングにより基板の上に前駆体溶液を塗

布し、250 °Cのホットプレート上で7.5分間乾燥させる工程を5回繰り返したのち、900 °Cで30分間熱処理することで薄膜を得た。得られた薄膜のXRD測定を行ったところ、チタン酸バリウムと基板のCuのピークのみから構成されており、ホウ素由来の異相は検出されなかった。このことから、ホウ素はアモルファス状で酸化しているものと考えられる。ホウ素0-2.5%までは、添加量の増加とともにチタン酸バリウムの粒子径が大きくなっていることが確認された。それに対し、3%以上の添加では、明らかに粒子形状が異なっていた。2.5%までの添加で見られたチタン酸バリウム粒子に加え、500 nm以上の粒子径を有するものの割合が、ホウ素の添加割合を増やすごとに増加していた。このことから、この粒子はXRDで検出されなかったアモルファス状のホウ素酸化物であると考えられる。次に、ホウ素添加量0-2%で得られたチタン酸バリウム薄膜の温度に対する誘電特性を評価した。表面像で見られたように、2%を最大とするホウ素濃度の増量に従ってチタン酸バリウムの粒子径の増大が確認され、XRD測定結果からは、粒子径の増大に従いチタン酸バリウムのピークのスプリットが見られ、正方晶性が増すことがわかった。これにより、ホウ素無添加では1000程度だった比誘電率が、ホウ素2%添加により、最大で3000以上を示すほどになり、誘電率の大幅な増加が確認された。

#### <Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vapor.<sup>[6.4]</sup>>

あらかじめチタン酸バリウムナノ粒子粉末を用意し、酸化ホウ素とともに熱処理することで気化したホウ素をチタン酸バリウム格子内に拡散させる方法を取っている。チタン酸バリウム粉末を1 mm厚のペレット状に成型し、アルミナ坩堝に入れて1250 °Cにて2時間熱処理を行った。その際、アルミナ坩堝の底に0.25 mol%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を加えることでホウ素を添加させた。ホウ素添加の効果として第一にキュリー点の増加が挙げられた。ホウ素無添加時に128 °Cだったキュリー点、ホウ素添加により130 °Cに若干ではあるが上昇した。第二に、XRDパターンにおいてチタン酸バリウムのピークシフトが挙げられた。ホウ素がチタン酸バリウム格子内にドーピングされることで、格子の膨張が見られ、全体的にピーク位置が低角側にシフトしたことが確認された。ホウ素はイオン半径がTiやBaに比べて小さいため、格子の膨張が見られたということは、TiサイトやBaサイトに置換されたというよりも、格子内にプラスアルファで入ったものと考えられる。

以上のように、ホウ素を添加することで、チタン酸バリウムの粒成長挙動に明らかに変化を与え、誘電率やキュリー点などに影響を与えることが各種論文にて示されている<sup>[6.2-4]</sup>。

第6章では、上記文献を参考に、ホウ素の添加によるチタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長促進について検討した。最終的には、熱処理温度の低温化を達成させ、Cu下部電極薄膜の変形を抑制できるほどの熱処理温度でもチタン酸バリウムナノクリスタルが粒成長し緻密膜を形成するか否かを確認した。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 原料

Table 6-1 に本実験で用いた試薬を示す。

Table 6-1. List of reagents used in this chapter.

| Material                     | Chemical formula                                    | Purity   | Manufacturer          |
|------------------------------|---|----------|-----------------------|
| Barium diethoxide            | Ba(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>    | > 99 %   | Kojundo Chemical Lab. |
| Titanium tetra-iso-propoxide | Ti(O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> | 99 %     | Kojundo Chemical Lab. |
| Manganese di-iso-propoxide   | Mn(O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> | 99 %     | Kojundo Chemical Lab. |
| Boron triethoxide            | B(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>     | > 99.9 % | Kojundo Chemical Lab. |
| Ethanol (dehydrated)         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                    | > 99.5 % | Kanto Chemical        |
| 2-Methoxyethanol             | CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | > 99 %   | Kanto Chemical        |

### 6.2.2 実験手順

第5章と同様に、ゾルゲル法により5 nm程度のチタン酸バリウムナノクリスタルを合成し、ナノ粒子堆積法による薄膜形成に必要なチタン酸バリウムスラリーを作製した。ただし、ホウ素の添加方法として、Ba源、Ti源などとの同時添加の場合と、チタン酸バリウムナノクリスタルを合成したのちのスラリー化の際に添加する場合(後添加)との二つの方法により得られるスラリーの差異を比べた。以下に、それぞれの場合のチタン酸バリウムスラリーの作製方法を示す。

#### ① ホウ素同時添加の場合

バリウムジエトキシドとテトライソプロポキシチタンを等モル量で秤量し、エタノール25 cm<sup>3</sup>と2メトキシエタノール6 cm<sup>3</sup>の混合溶液中に溶解させ、0.5 mol/dm<sup>3</sup>の濃度の前駆体溶液を作製した。さらに、トリエトキシホウ素をチタン源に対して所定の濃度で加えた。また、薄膜作製時には、前駆体溶液にチタン源に対して0.25 at%の濃度でマンガンジソプロポキシドを混合しリーク特性の向上を図った。得られた前駆体溶液を室温下で16時間攪拌させることで各試薬を完全に溶解させた。ここまでの作業は、各アルコキシドの水分との反応を避けるため、N<sub>2</sub>置換されたグローブボックス内にて行った。得られた前駆体溶液に、25 °Cに保持した状態でエタノールと水の混合溶液を滴下し、加水分解を行ったのち、50 °Cのオイルバス中でエージングを1日間行った。加水分解により、重合反応が進み前駆体溶液は完全にゲル化し、50 °Cでのエージングにより、ゲル内から水分が吐き出されてゲ

ルの収縮が起こり、結晶化が完了する。以上の工程により、ホウ素添加チタン酸バリウムナノクリスタルまたはホウ素-Mn イオン添加チタン酸バリウムナノクリスタルを合成した。

得られたゲルを溶媒から取り出し、3 wt%の濃度で2 メトキシエタノール中に加え、90 分間超音波照射を行うことで、ゲルを解してナノクリスタルが分散した透明溶液を得た。これを、ホウ素同時添加チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーとした。

## ② ホウ素後添加の場合

ゾルゲル法によるチタン酸バリウムゲルを得る工程までは第 5 章と同様である。バリウムジエトキシドとテトライソプロポキシチタンを等モル量で秤量し、エタノール 25 cm<sup>3</sup> と 2 メトキシエタノール 6 cm<sup>3</sup> の混合溶液中に溶解させ、0.5 mol/dm<sup>3</sup> の濃度の前駆体溶液を作製した。また、薄膜作製時には、前駆体溶液にチタン源に対して 0.25 at% の濃度でマンガンジソプロポキシドを混合しリーク特性の向上を図った。得られた前駆体溶液を室温下で 16 時間攪拌させることで各試薬を完全に溶解させた。ここまでの作業は、各アルコキシドの水分との反応を避けるため、N<sub>2</sub> 置換されたグローブボックス内にて行った。得られた前駆体溶液に、25 °C に保持した状態でエタノールと水の混合溶液を滴下し、加水分解を行ったのち、50 °C のオイルバス中でエージングを 1 日間行った。加水分解により、重合反応が進み前駆体溶液は完全にゲル化し、50 °C でのエージングにより、ゲル内から水分が吐き出されてゲルの収縮が起こり、結晶化が完了する。以上の工程により、チタン酸バリウムナノクリスタルまたは Mn イオン添加チタン酸バリウムナノクリスタルを合成した。

あらかじめ、トリエトキシホウ素をチタン源に対して所定濃度分計り取り、2 メトキシエタノールに加えて攪拌し、溶解させた。ホウ素源が溶解された 2 メトキシエタノールに 3 wt% の濃度でチタン酸バリウムゲルを加え、90 分間超音波照射を行うことで、ゲルを解してナノクリスタルが分散した透明溶液を得た。これを、ホウ素後添加チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーとした。

次に、チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを用いた薄膜形成手順を示す。

基板には、(0001)一軸配向性のサファイア基板を用いた。また、下部電極に使用する金属として Pt を選定した。あらかじめサファイア基板上に TiO<sub>2</sub> アモルファス相を 2 nm 程度でスパッタリングにより成膜してバリア層とし、この上に、アルゴン雰囲気において 250 nm の厚みで Pt をスパッタリングにより成膜し、Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 下部電極を作製した。

得られた下部電極基板に各チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーをスピncerコーティングにより塗布した。スピncerコーティングは 1000 rpm で 30 秒間行った。その後 500 °C に加熱したホットプレート上に基板を乗せて溶剤の乾燥を行い、スピncerコート・乾燥を 5 回繰り返した。スピncerコート・乾燥工程を 5 回繰り返したのち、大気雰囲気下で 800 °C 10 分間熱処理を行った。以上の工程を 5~6 回繰り返す、合計 25~30 層のチタン酸バリウム誘電体薄膜を得た。特性評価の際には、Mn イオン添加チタン酸バリウム誘電体膜上に上部電極として Pt を 200 nm の厚さでスパッタリング法により成膜した。

### 6.2.3 評価

得られた粒子、薄膜の評価を以下に示す方法により行った。

#### 1) X線回折

得られた粉末試料の生成相および結晶性の評価は、粉末 X 線回折装置(XRD, リガク RINT2500)により行った。測定条件は、線源 CuK $\alpha$ 、電圧 50 kV、電流 100 mA、ステップ角 0.02°、測定 2 $\theta$  範囲 20 – 90°とした。また、作製した誘電体薄膜の結晶相および結晶配向の評価は、薄膜 X 線回折装置(MRD, PANalytical X'pert)により行った。測定条件は、線源 CuK $\alpha$ 、電圧 45 kV、電流 40 mA、ステップ角 0.001°、測定 2 $\theta$ - $\omega$  範囲 20 – 90°とした。誘電体薄膜の結晶配向評価は、X 線極点測定により行った。ある結晶の 2 $\theta$ - $\omega$  ピークに対して、psi と phi をスキャンすることで pole figure を取得した。

#### 2) 形態観察

粒子および薄膜の形態観察は、走査型電子顕微鏡(FE-SEM, 日立 S-4500, ZEISS SUPRA35VP)と透過型電子顕微鏡(FE-TEM, 日本電子 3000F, 日本電子 2100F)を用いて評価した。観察を伴う組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いた。

#### 3) 粒度分布測定

ナノクリスタルスラリーの粒度分布は、あらかじめ超音波で十分に分散させた後、ナノトラック粒度分布測定装置(UPA, 日機装 UPA-EX150)を用いることにより、動的光散乱法を測定原理として測定した。

#### 4) 電気特性評価

0.5 mm $\phi$  の Pt を誘電体薄膜上にスパッタリングにより成膜し、上部電極とした。リーク電流特性は、40 $\square$ に基板を温め、R6246pA(Advantest)により各電圧に印加したのち 1 秒後の値を読み取った。誘電率評価は、HP4284A LCR(Agilent Technologies)により周波数 10 kHz、振幅 100 mV、印加電圧 0 V として AC シグナルを読み取った。

## 6.3 実験結果と考察

### 6.3.1 ホウ素同時添加チタン酸バリウムナノクリスタルのキャラクタリゼーションおよび薄膜形成

ゾルゲル法によりチタン酸バリウムナノクリスタルを合成する際に、原料と同時にホウ素を添加した場合に得られる生成物の同定を行った。ホウ素は、チタン源に対して 10 mol% 添加した。この添加量は、「6.1.2 焼結助剤の添加による粒成長の促進と Cu 変形の抑制」内に述べた福岡工業技術センターで報告されているホウ素添加チタン酸バリウム薄膜の検討において、誘電率の向上が見られた添加量である。ホウ素を添加してもゾルゲル工程中の溶液の状態変化は無添加時と同様であり、加水分解による縮重合によるゲル化、離液収縮による液とゲルの分離などを経て、生成物が得られた。得られたゲルをエタノール中に加えて超音波を照射することで分散させ、TEM 観察用グリッドに滴下して TEM により生成物の形態観察を行った結果を Figure 6-4 に示す。ホウ素無添加時と同様の 5 nm 程度の粒子が分散性良く得られており、高分解能像(Figure 6-4(b))からは格子縞が明確に見られる結晶性の高いナノクリスタルが観察された。また、ゾルゲル法により合成したゲルを乾燥させて粉末状にし、XRD 測定を行った結果を Figure 6-5 に示す。これより、生成物は立方晶チタン酸バリウム単相で得られており、ホウ素を添加することで二次相が形成されることは無かった。

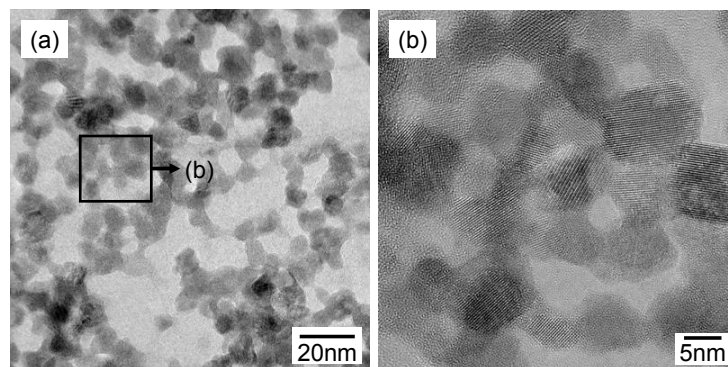
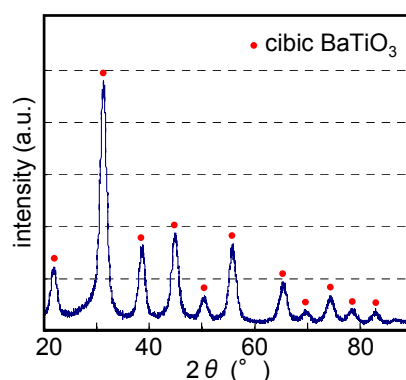
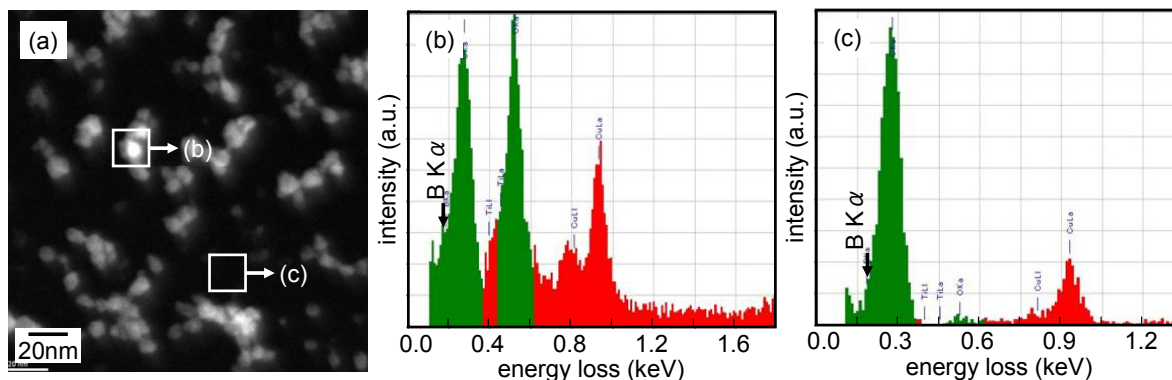


Figure 6-4. SEM images of boron added BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals.



**Figure 6-5.** XRD pattern of boron added BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals.

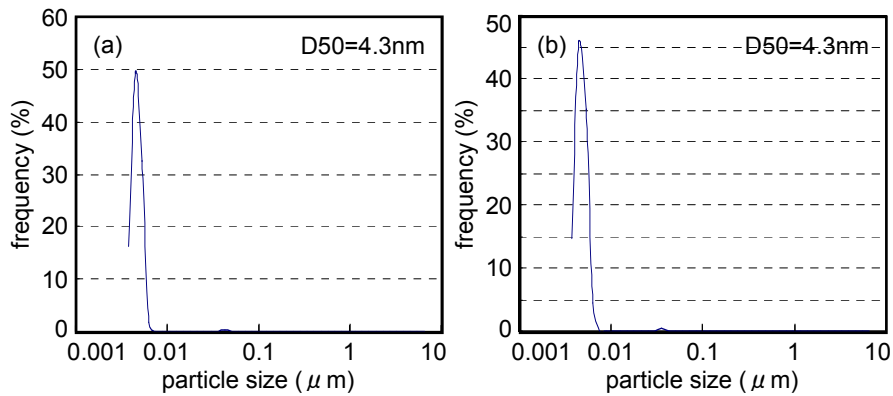
次に、ホウ素添加チタン酸バリウムナノクリスタル内にホウ素が存在するか否かを同定するため、電子エネルギー損失分光法(EELS; Gatan co. Ltd., GIF Tridiem)により測定を行った (Figure 6-6)。その結果、ナノクリスタル存在箇所においては、カーボンの K $\alpha$  ピークの左端にホウ素ピークに由来すると考えられる肩が見られたのに対し、ナノクリスタルが存在していない箇所では、カーボンの K $\alpha$  ピークは左右対称であり、ホウ素の存在は認められなかった。以上の結果より、ホウ素はチタン酸バリウムナノクリスタルの結晶格子内もしくは結晶表面にイオンやガラス相などとして存在することが示唆された。



**Figure 6-6.** (a) STEM image of boron added BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals, (b) and (c) EELS spectra of square parts of (a).

以上のように、ホウ素をゾルゲル合成時に同時添加しても、5 nm 程度のチタン酸バリウムナノクリスタルが得られることが確認された。このナノクリスタルを 2-メトキシエタノールに加えて超音波照射して分散液を作製したところ、UPA による粒度分布測定結果から、ホウ素の有無に関わらず、5 nm のチタン酸バリウムは単分散の状態を保持していることがわかった。

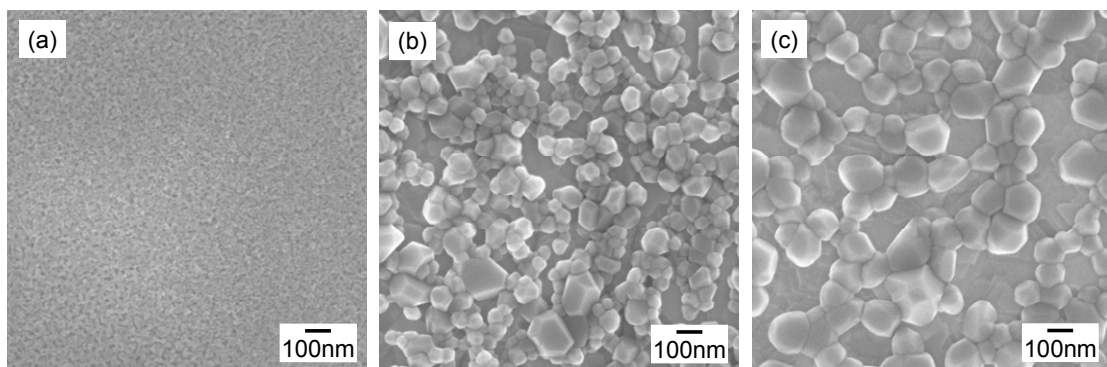




**Figure 6-7.** Particle size distribution of BaTiO<sub>3</sub> nanocrystal slurry measured by UPA; (a) non-doped BaTiO<sub>3</sub> 5 nm slurry and (b) boron doped BaTiO<sub>3</sub> 5 nm slurry.

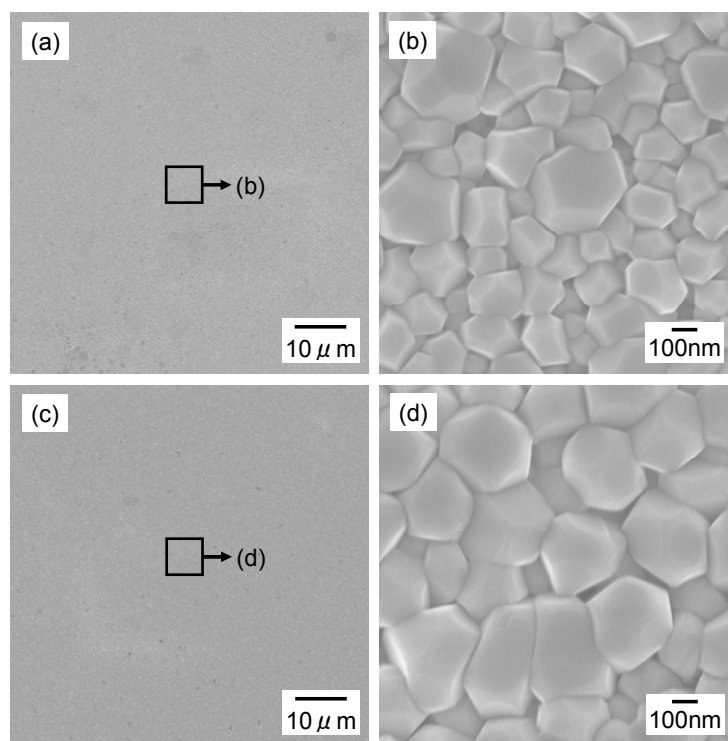
ホウ素同時添加 5 nm チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを、実験手順に示した方法で Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に塗布・乾燥・熱処理を行い、薄膜を形成した結果を以下に示す。

ホウ素の添加有無によって、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上での 5 nm 粒子の粒成長挙動が異なっていた。Figure 6-8 にホウ素添加有無、熱処理温度変化による薄膜表面の SEM 像を示す(1 セット成膜後)。ホウ素添加無しのチタン酸バリウムスラリーを用いた場合は、Figure 6-8(c)に示すように 800 °C 以上での熱処理によりナノクリスタルの粒成長が進み、それ以下の熱処理では 5 nm 粒子から 10 nm 程度への若干の粒成長はあるものの、Figure 6-8(a)に示すように所望の下地基板界面からの粒成長は適わなかった。それに対し、ホウ素同時添加チタン酸バリウムスラリーを用いた場合は、ホウ素無しで成長しなかった 750 °C での熱処理により粒成長が確認された(Figure 6-8(b))。以上の結果より、ホウ素の添加により、50 °C 程度の粒成長温度の低温化が達成された。



**Figure 6-8.** SEM images of BaTiO<sub>3</sub> thin film surface; (a) non-doped BaTiO<sub>3</sub> after annealed at 750 °C, (b) boron doped BaTiO<sub>3</sub> after annealed at 750 °C, and (c) non-doped BaTiO<sub>3</sub> after annealed 800 °C.

ホウ素添加有無のスラリーを用いて、成膜・乾燥・800 °Cでの熱処理を 1 セットとして繰り返し、6セット合計 30 層のチタン酸バリウム層を形成して薄膜を作製した。表面の SEM 像からは、ホウ素の有無によらず 5 nm のチタン酸バリウムナノクリスタルが大きく粒成長し、150 – 200 nm 程度の粒子が緻密に詰まった薄膜が形成されていた(Figure 6-9)。表面像から異相の形成は確認されず、薄膜の XRD 測定を行った結果からも、チタン酸バリウム単相が確認された(Figure 6-10)。チタン酸バリウムの(110)ピークの半値幅を比較すると、ホウ素添加無しで 0.3637°、ホウ素添加有りで 0.3651°であり、若干格子の膨張が見られた。このことから、薄膜形成後には、ホウ素はチタン酸バリウム格子内に存在し、異相の形成などには寄与しないことが示唆された。



**Figure 6-9.** SEM images of 6 set formed films surfaces; (a) and (b) boron-doped BaTiO<sub>3</sub> thin film, (c) and (d) non-doped BaTiO<sub>3</sub> thin film.

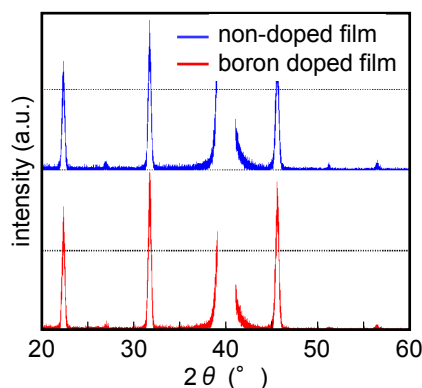


Figure 6-10. XRD patterns of 6set formed BaTiO<sub>3</sub> thin films.

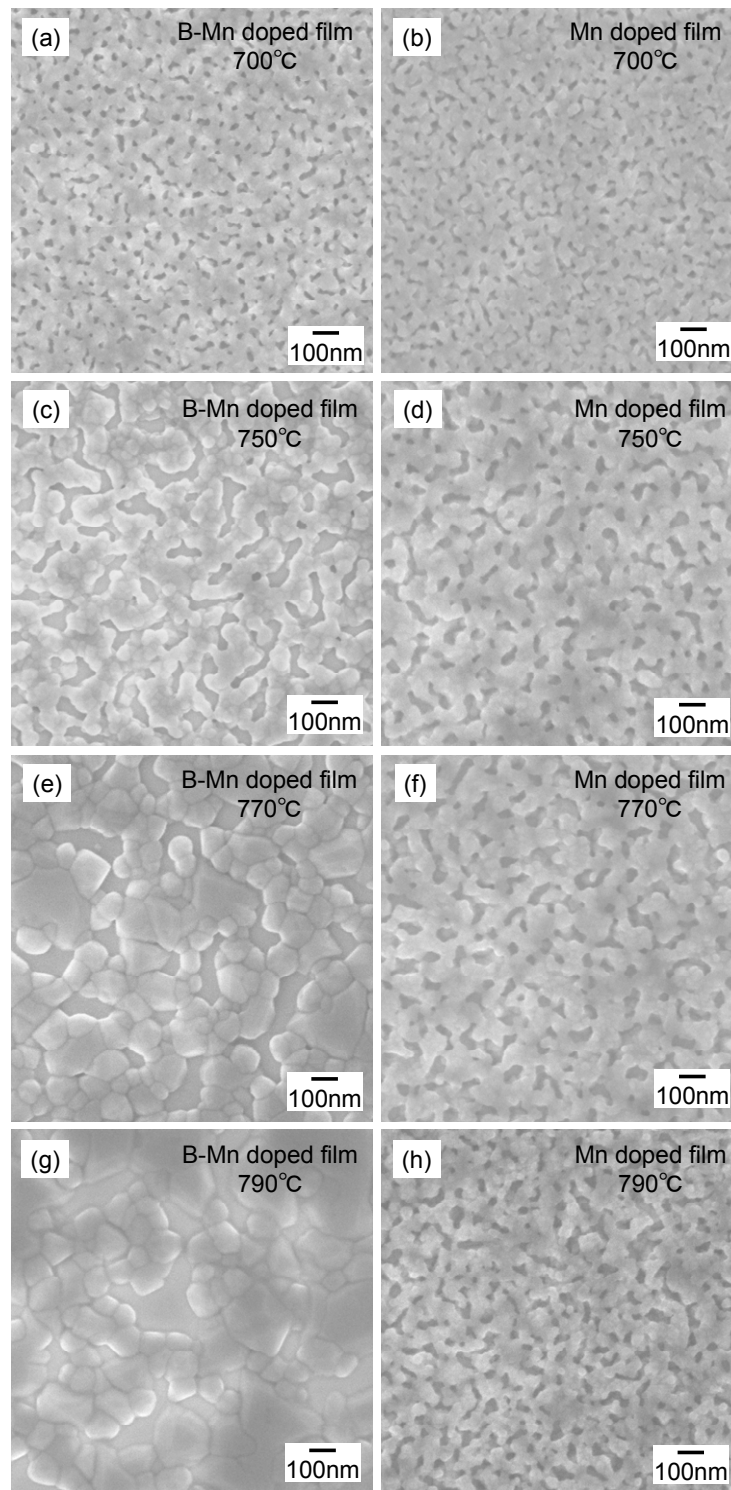
以上の薄膜上に Pt を上部電極として成膜し、誘電特性評価を行ったところ、ホウ素添加有りの薄膜では、素子がすべて短絡してしまい、評価に至らなかった。その原因として、ホウ素添加量が多すぎることが原因と考えられる。今回は、ゾルゲル合成時にホウ素を添加したが、得られた 5 nm ナノクリスタルの同定から、ホウ素がチタン酸バリウム格子内に存在することが示唆された。したがって、ホウ素がチタン酸バリウム格子内での不純物として働き、チタン酸バリウム層の絶縁性の低下を引き起こしたと考えられる。ホウ素の同時添加により粒成長温度の低温化を達成することは出来たが、チタン酸バリウム層の絶縁性への影響を考慮すると、ホウ素同時添加における添加量の最適化を行うことよりも、添加タイミングの変更により、ホウ素がチタン酸バリウムの絶縁性に影響を与えない状況を作り出すことのほうが先決と考え、ホウ素同時添加の検討は一旦保留とし、次の検討に進むこととする。

### 6.3.2 ホウ素-Mn 添加チタン酸バリウム薄膜形成

実験手順に示したように、あらかじめゾルゲル法により 5 nm チタン酸バリウムナノクリスタルゲルを合成し、2-メトキシエタノールにゲルを加える段階でトリエトキシホウ素を添加し、ホウ素後添加チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを作製した。得られたスラリーは、沈殿を生じることも無く、5 nm チタン酸バリウムが単分散に分散した状態を保持していた。このスラリーを用いて Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に成膜し、薄膜を形成した。ホウ素の添加量は、文献<sup>[6.3-7]</sup>を参考に、チタン酸バリウムに対して 0.25 mol%とした。また、薄膜形成ののちのリーク特性を向上させるために、第 5 章で述べた Mn イオン添加チタン酸バリウムナノクリスタルを用いた。スピコート・500 °Cホットプレート上での乾燥を 5 回繰り返したのち(1 セット成膜後)、700 °C, 750 °C, 770 °C, 790 °Cの各温度で熱処理を行った。その結果、Figure 6-11 に示すように、ホウ素の添加有無により、5 nm チタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長挙動に変化が見られた。6.3.1 で示したホウ素同時添加 5 nm チタン酸バリウムナ

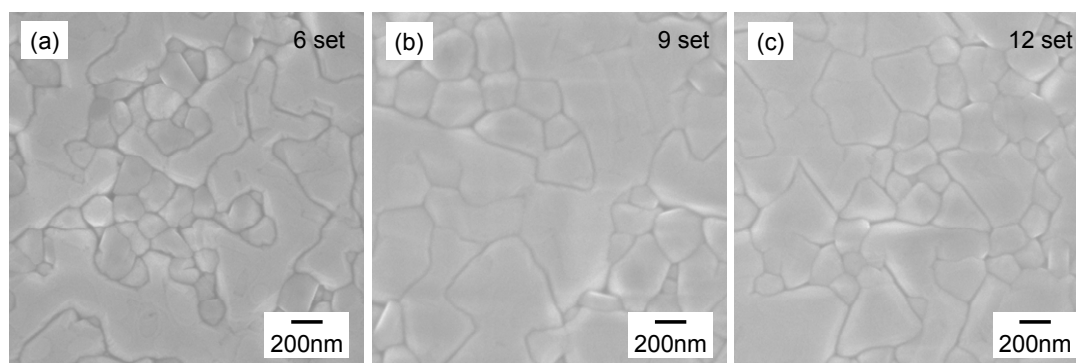
ノクリスタルの粒成長挙動と同様に、ホウ素を添加したスラリーを用いた薄膜は、750 °C 以上での熱処理で粒成長し始めることが確認された。Mn イオンのみを添加した薄膜では、いずれの温度で熱処理しても、50 nm 程度の粒成長に留まり、基板界面からの粒成長は叶わなかったが、ホウ素を添加した薄膜においては、770 °C 以上の熱処理で 200 nm 以上の粒子も観察され、基板上で緻密化していることがわかった。

以上の結果より、熱処理温度低下を目指したホウ素添加は、その効果を発揮することが確認され、今後、Cu 下部電極基板を用いて、750 °C 程度での熱処理を行い、Cu 電極薄膜の変形を受けることなく緻密なチタン酸バリウム薄膜を形成することが可能と考えられる。本章においては、Cu 電極基板上でのチタン酸バリウム薄膜の形成についてではなく、ホウ素-Mn イオン添加チタン酸バリウム薄膜の微細構造・特性への影響を調べるため、熱処理温度はこれまでと同様の 800 °C とし、電極基板として Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて、第 5 章で論述した Mn イオン添加チタン酸バリウム薄膜との比較を行うこととした。以下には、ホウ素-Mn イオン添加チタン酸バリウム薄膜を所定の成膜回数で形成し、各種評価を行った結果を示す。



**Figure 6-11.** SEM images of; (a), (c), (e), and (g) boron and Mn doped and (b), (d), (f), and (h) Mn doped BaTiO<sub>3</sub> thin films annealed at each temperature of 700 – 790 °C.

ホウ素 0.25 mol% 添加チタン酸バリウムスラリーを Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に塗布して 500 °C での乾燥を 5 回繰り返したのち、800 °C で熱処理を行う工程を 1 セットとし、6 セット、9 セット、12 セットの 3 種類のチタン酸バリウム薄膜を形成した。その結果、Figure 6-12 に示すように、チタン酸バリウムは大きく粒成長し、特に 9 セット以上の熱処理では、下地基板の結晶配向の影響を受けたと考えられる三角形の形状を取った 300 nm 以上の粒子が多く観察されており、高い結晶性のチタン酸バリウム薄膜が形成されたものと予想された。6 セット薄膜ではところどころ粒界に沿ってクラックが入っていたが、9 セット、12 セット薄膜にはクラックがほとんど見られず、300 nm 以上の大粒子の隙間に 150 – 200 nm 程度の比較的小さな粒子が埋まり緻密膜を形成していることが確認された。最終的に得られた薄膜の膜厚と充填率を Table 6-2 にまとめた。充填率は、ホウ素無添加時と同様に約 90% 以上と非常に高い値を保持していた。ただし、膜厚はホウ素無添加時と異なり、ホウ素無添加で 6 セット成膜したチタン酸バリウム薄膜では、260 nm 程度の厚さだったが、ホウ素を添加することで 211 nm にまで低下していた。これは、ホウ素添加によりチタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長が促進されて緻密化が進み、ホウ素無添加時よりも密に詰まった薄膜が形成されたためと考えられる。



**Figure 6-12.** SEM images of boron-Mn added BaTiO<sub>3</sub> thin films surface structure of; (a) 6 set formed, (b) 9 set formed, and (c) 12 set formed films.

**Table 6-2.** Film thickness and filling rate of each film.

| Formed set number | Film thickness (nm) | Filling rate (%) |
|-------------------|---------------------|------------------|
| 6 set             | 211                 | 94.6             |
| 9 set             | 338                 | 89.4             |
| 12 set            | 412                 | 97.7             |

得られた薄膜の結晶型を同定するため、XRD 測定を行った。Figure 6-13 に 12 セット終了後の薄膜の XRD 測定結果を示す。この結果より、得られた薄膜は立方晶のチタン酸バリウム単相で存在することが確認された。特に、(110)と(111)のピークが強く、ホウ素を添加す

ることで、結晶性の増大のみならず、結晶配向性も強くなっていることが示唆される。なお、6セット、9セット薄膜もほぼ同様の XRD パターンとして得られた。また、チタン酸バリウム(111)ピーク位置を、ホウ素添加有無により比較した結果を Figure 6-14 に示す。ホウ素の有無・膜厚の変化によらず、ピーク位置はほとんど変わらず、ホウ素がチタン酸バリウム結晶格子に対して格子の膨張・縮小などの影響を与えていないことが確認された。

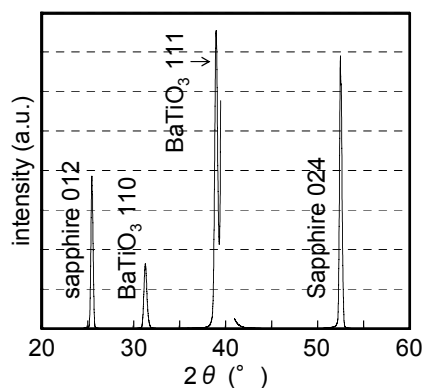


Figure 6-13. XRD pattern of boron-Mn added BaTiO<sub>3</sub> thin film.

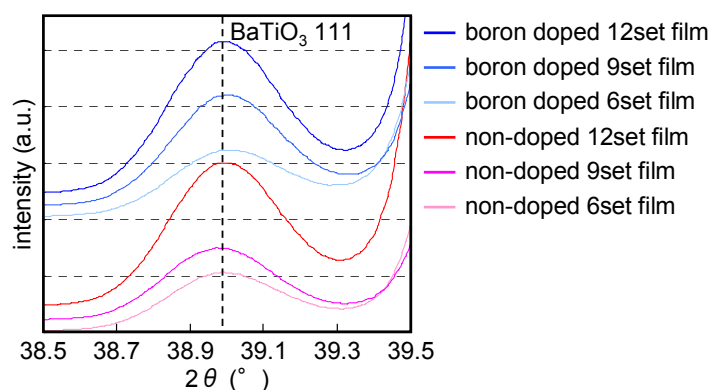
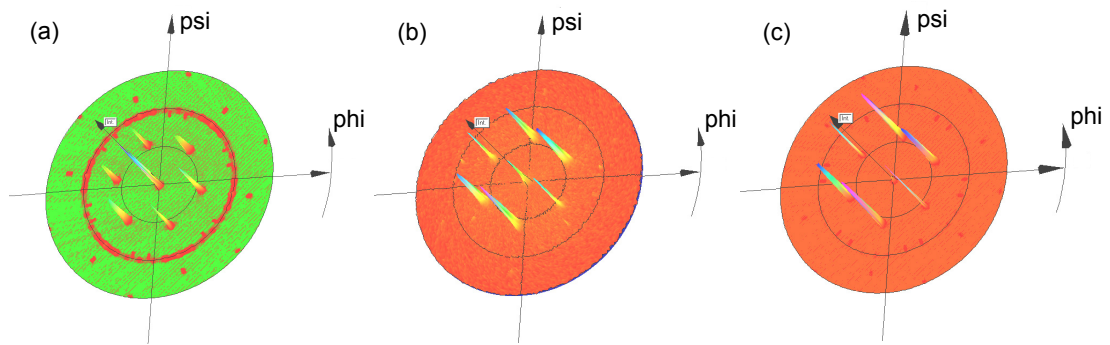


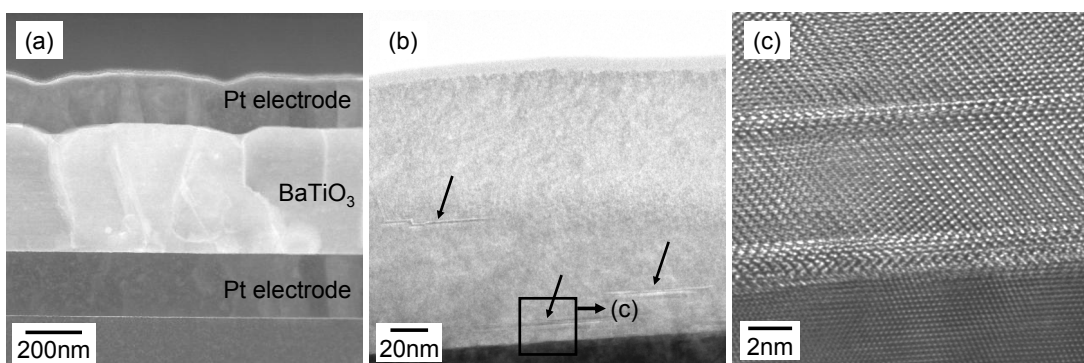
Figure 6-14. BaTiO<sub>3</sub> (111) peaks measured by XRD.

次に、結晶配向を調べるため、XRD 測定により極点図形を取得したところ、Figure 6-15 に示すように、いずれの薄膜も基板に対して垂直方向の配向のみならず、面内配向も揃っていることが確認された。ホウ素無添加薄膜では、Mn イオンの添加有無に関わらず、Pt 基板に対して垂直方向に(110)と(111)に優先配向していたものの、面内の配向については、規則性を持たず、ランダムな配向を示したのに対し、ホウ素を添加することで、基板上での粒成長が促進され、面内の配向が揃ったものと考えられる。



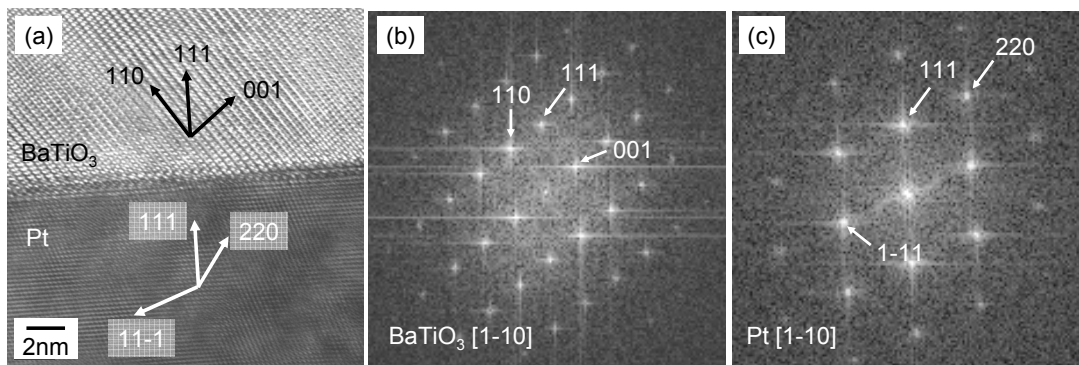
**Figure 6-15.** Pole-figures of boron-Mn added BaTiO<sub>3</sub> (110) peak;  
(a) 6set, (b) 9 set, and (c) 12 set.

ここまでの結果より、ホウ素添加チタン酸バリウム薄膜が高い配向性を有することが確認された。以下には、薄膜の断面微細構造を TEM 構造解析した結果を示す。まず、低倍にて薄膜の全体像を撮影したところ(Figure 6-16(a))、チタン酸バリウム層はホウ素無添加時と同様に、1層1粒子状に柱状構造を取った緻密な膜を形成していることが確認された。チタン酸バリウム層部分を拡大すると、Figure 6-16(b)に示すように、基板に対して水平方向に欠陥(ナノツイン)が入っていることがわかる。このような欠陥は、ホウ素無添加薄膜では観察されたことが無かった。欠陥は、結晶性の高い薄膜などによく見受けられることから、XRD 測定結果と同様に、ホウ素添加薄膜でいかに結晶性の高い薄膜が得られたかがわかる。また、BaTiO<sub>3</sub>/Pt 界面付近の高分解能 TEM 像より、Pt 層とチタン酸バリウム層の結晶方位を調べたところ、XRD 測定結果と同様に、Pt の配向の影響を受け、[111]方向に配向している様子が確認された(Figure 6-17)。



**Figure 6-16.** Cross-sectional TEM image of boron-Mn added BaTiO<sub>3</sub> thin film.





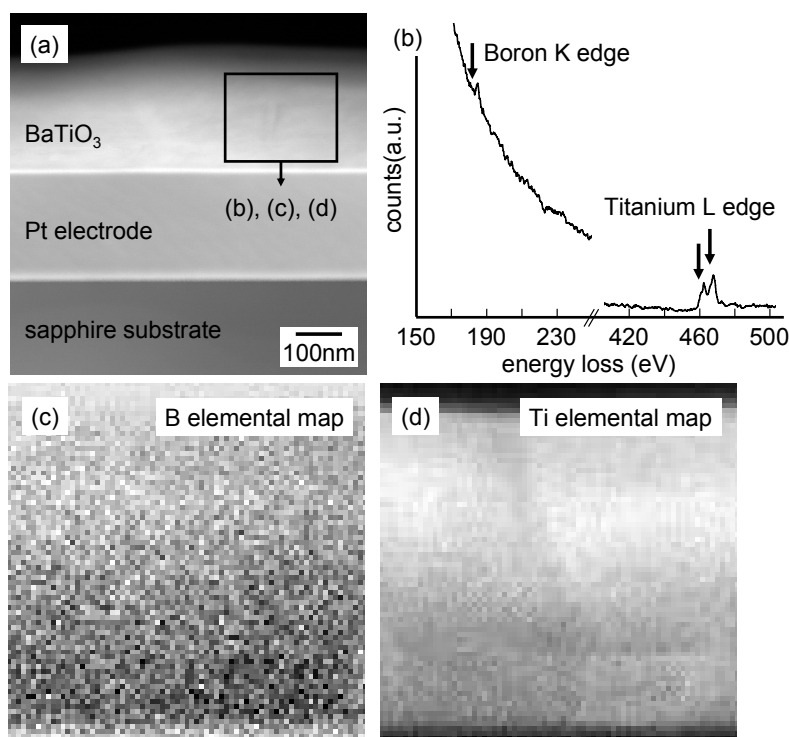
**Figure 6-17.** High resolution TEM image of the interface between BaTiO<sub>3</sub> and the Pt layers.

ホウ素の存在状態を調べるため、STEM-EELS 元素マップにより、ホウ素の分布を同定した(Figure 6-18)。Figure 6-18(b)に示すように、確かにチタン酸バリウム層からホウ素のロスピークが検出された。また、元素マップ(Figure 6-18(c))からは、薄膜下部ほど膜厚が増加するため、プラズモンピークが強く、ホウ素のロスピークが弱くなってしまっているが、おおよそホウ素が均一に分布していることがわかった。このことから、ホウ素は偏析することなく、チタン酸バリウム層に均一に分布しているものと考えられる。ただし、ホウ素の吸収端位置を見ると、純粋なものでは 188 eV にロスピークを有するが、今回の薄膜では 181 eV にロスピークが検出された。同時に測定を行ったチタンのロスピークのピークシフトに比べてシフトが大きいので、測定時の誤差とは言い切れない。一般的に EELS におけるピークシフトの要因として、以下の 2 つが考えられる。

1. 酸化数が増加すると化合物の金属イオンから価電子が取り去られ、核の遮蔽を減少させる。遮蔽が弱くなると原子核の有効核電荷が増加し、内殻準位は収縮する。したがって、内殻準位の束縛エネルギーが増加し、吸収端のエネルギーも増加する。
2. 内殻電子励起によって内殻準位に正孔が作られると、価電子は正孔を遮蔽するために核のほうに引っ張られる。したがって、フェルミレベルが低エネルギー側にシフトし、吸収端のエネルギーが減少する。

以上の理由から、原子の価数変化により内殻電子のエネルギー準位が変化するためにロスピークの化学シフトが起こることがわかる。ホウ素は、価電子を 3 個持ち、他の原子と共有結合することで化合物を形成する。このとき、ホウ素は最外殻に 6 個しか電子を持たず、閉殻構造を取ることができない。この空の部分に酸素や窒素などの非共有電子対が配位結合することでホウ素は閉殻し安定化する。本研究により作製したホウ素添加チタン酸バリウム誘電体薄膜においても、ホウ素はチタン酸バリウム結晶中の酸素と弱い結合力で配位

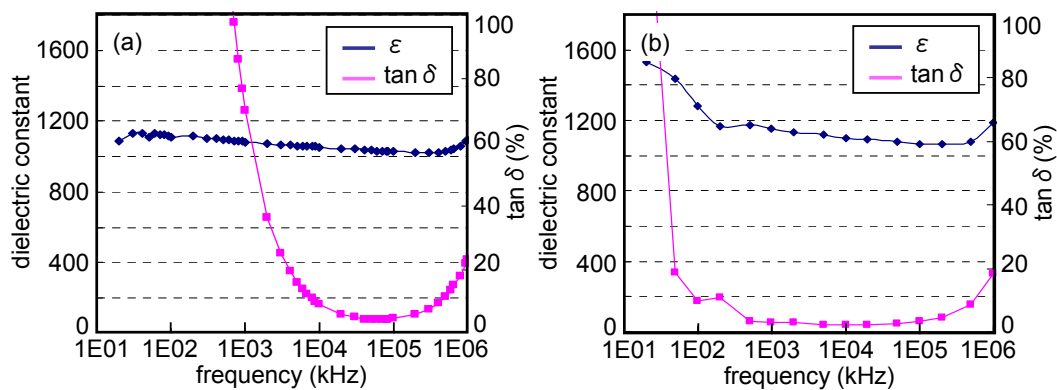
しており、閉殻構造を取っているのではないかと予想される。ホウ素が酸素などと配位結合することにより、内殻電子が原子核に引き寄せられる力は弱くなり、内殻準位と伝導帯の底のエネルギー差が小さくなる。その結果、EELSの内殻電子励起スペクトルの立ち上がりエネルギーは低エネルギー側にシフトする。Figure 6-18(b)に見られたホウ素の吸収端位置の低エネルギー側へのシフトも、以上の理由で生じたのではないかと考えられる。以上の考察より、ホウ素は偏析することなくチタン酸バリウム結晶に配位し、熱処理によるチタン酸バリウムナノクリスタルの結晶成長を促進させたと考えられる。



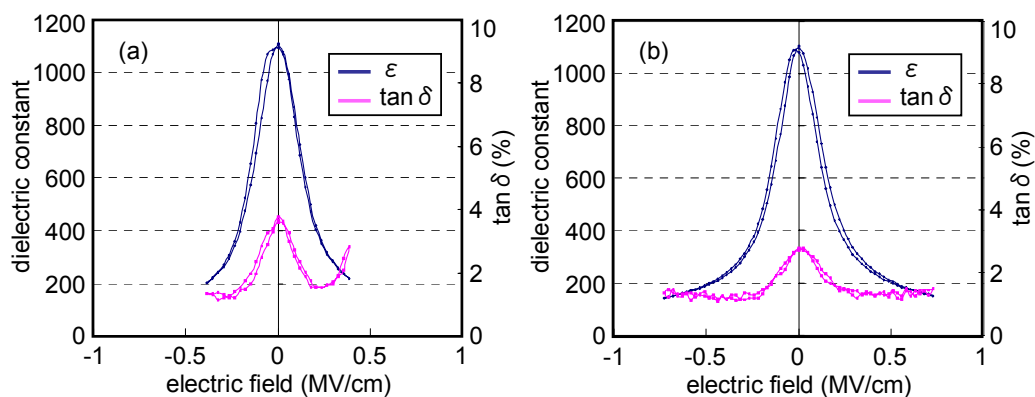
**Figure 6-18.** (a) STEM image of the BaTiO<sub>3</sub> thin film, (b) EELS spectrum of the square in (a), (c) elemental map of the boron K and (d) elemental map of the titanium L.

次に、得られたホウ素-Mnイオン添加チタン酸バリウム誘電体薄膜の電気特性を評価した結果を示す。6セット薄膜では、素子すべてで短絡してしまい、誘電特性を測るに至らなかった。粒界からのリークパスが原因と考えられる。Figure 6-19に比誘電率の周波数依存性、Figure 6-20に10 kHzにおけるC-V特性を示す。10 kHzにおける比誘電率・誘電損失は、9セット薄膜で $\epsilon 1107$ 、 $\tan\delta 3.4\%$ であったのに対し、12 set薄膜で $\epsilon 1100$ 、 $\tan\delta 2.7\%$ であった。比誘電率は膜厚の変化によらずほぼ同様であったが、誘電損失は膜厚増加に伴い減少した。その原因としては、粒界リークが膜厚増加により抑制されたためと考えられる。Figure 6-21に示したI-V特性からも、膜厚増加によりリーク特性が向上されたことが確認され、12セット薄膜では耐電圧が $\pm 30\text{V}$ と非常に良好な値を示すことがわかった。ホウ素無添加(Mnイオン添

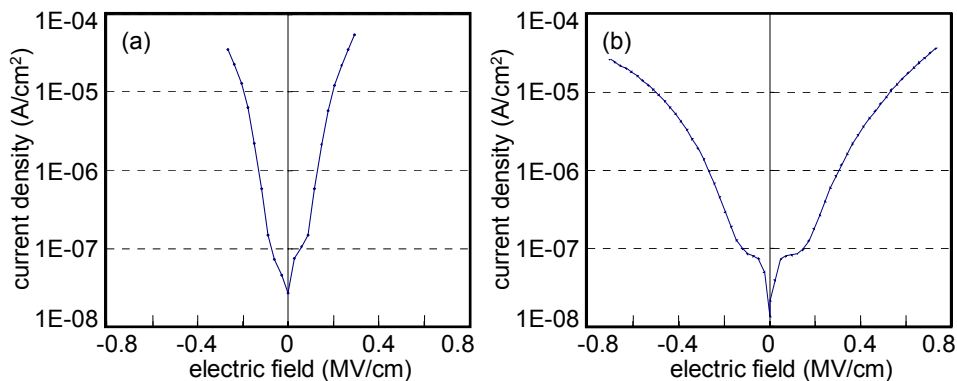
加)薄膜では耐電圧は±20V程度だったため、ホウ素添加によりさらに向上したことになる。また、比誘電率についても、Mnイオン添加チタン酸バリウム薄膜では $\epsilon$ 728であり、ホウ素添加により300近くも向上することが確認された。



**Figure 6-19.** Frequency dependence of permittivity and dielectric loss tangent; (a) boron-Mn doped 9 set BaTiO<sub>3</sub> thin film and (b) boron-Mn doped 12 set BaTiO<sub>3</sub> thin film.

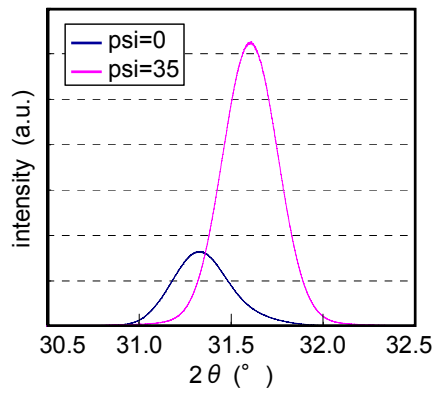


**Figure 6-20.** Dielectric constant and dielectric loss tangent; (a) boron-Mn doped 9 set BaTiO<sub>3</sub> thin film and (b) boron-Mn doped 12 set BaTiO<sub>3</sub> thin film.



**Figure 6-21.** Leakage current density; (a) boron-Mn doped 9 set BaTiO<sub>3</sub> thin film and (b) boron-Mn doped 12 set BaTiO<sub>3</sub> thin film.

ホウ素添加により誘電率が向上した原因として二点が考えられる。ひとつは、ホウ素添加によりチタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長が促進され、熱処理後に得られるチタン酸バリウムのグレインサイズが400 nm以上と非常に大きくなり結晶性が増大したこと、また、Figure 6-22に示したように、Pt基板界面からの粒成長が促進され、非常に高い配向性を有する薄膜が得られたことなどが挙げられる。もうひとつの原因として考えられることは、チタン酸バリウム薄膜に生じる応力の緩和である。Figure 6-22に、12セット薄膜に対してXRD測定を行った際、チタン酸バリウム(110)ピーク部に合わせ、ブサイ角0, 35°と変化させた場合の結果を示す。ブサイ角が大きくなるほど格子面間隔は小さくなっており、薄膜には残留応力として圧縮応力が掛かっていた。第5章で述べたように、Mnイオン添加チタン酸バリウム薄膜では引張応力が掛かっていたのに対し、ホウ素を添加した薄膜では圧縮応力に変化しており、比誘電率が増加した原因として、面内応力差による電歪効果によるものと考えられる。なお、電歪効果については第5章に詳細を述べた。ホウ素無添加では引張応力が掛かっていた薄膜だったにも関わらず、ホウ素添加により圧縮応力へ変わった原因として、ホウ素の液相としての効果が考えられる。つまり、ホウ素添加により低い温度での熱処理によりチタン酸バリウムの粒成長が起こることを述べたが、熱処理後の降温時も同様に比較的低い温度までチタン酸バリウム相に流動性が残ると推測される。これにより、下地基板の熱膨張による影響を受けにくくなり、チタン酸バリウム層に掛かる残留応力が変化したものと考えられる。



**Figure 6-22.** BaTiO<sub>3</sub> (110) peak measured by XRD; psi=0, 35°.

## 6.4 結論

Cu 薄膜を下部電極として使用すると、熱処理により変形が生じる。チタン酸バリウムスラリーの成膜方法に着目し、スピコート回転数やスラリー濃度を変化させることで熱処理後の Cu 変形抑制を試みたが、基板からの粒成長と Cu 変形抑制を両立させて達成することは困難であった。そこで、Cu 変形抑制のため、チタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長温度を低下させることを目的に、焼結助剤としてチタン酸バリウムにホウ素を添加した。添加方法として、第一に、ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノクリスタル合成時に同時添加を行ったところ、無添加時と同様に 5 nm 程度の粒子が単分散性を有した状態で得られ、ホウ素の偏析なども見られなかった。薄膜形成後に熱処理を行ったところ、ホウ素添加薄膜では、チタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長温度は、50 °C 程度低温化できることが確認された。ホウ素添加方法として、5 nm チタン酸バリウムナノクリスタル合成後にスラリー中に添加した場合も同様に、薄膜形成後の熱処理による粒成長温度は 50 °C 程度低温化できることがわかった。また、粒成長が促進されたことで、基板界面からの粒成長が促進され、面内配向を有する高結晶性の薄膜が得られることが確認された。結晶性の増大と、チタン酸バリウム粒子の流動性の上昇による応力緩和により、薄膜の比誘電率は  $\epsilon 1100$  程度と、無添加時と比較して 300 程度向上することが確認された。

今後の展開として、ホウ素添加チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを Cu 電極基板上に塗布して低温での熱処理を行い、Cu 変形の抑制とチタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長を両立させ、Cu 電極基板上で安定した薄膜形成を行うことが挙げられる。

## 参考文献

- [6.1] 柳田博明『微粒子工学大系<第1巻>基本技術』フジ・テクノシステム, **2001**, 135-138.
- [6.2] 有村雅司, 牧野晃久, 藤吉国孝, 山下洋子, 福岡工業技術センター成果報告書, **2003**.
- [6.3] J. F. Ihlefeld, W. J. Borland, and J. P. Maria, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1199-1203.
- [6.4] J. Q. Qi, W. P. Chen, Y. Wang, H. L. W. Chan, and L. T. Li, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 6937-6940.
- [6.5] S. I. Jang and H. M. Jang, *Thin Solid Films* **1998**, *330*, 89-95.
- [6.6] I. C. Ho, *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 829-832.
- [6.7] J. Q. Qi, Y. Wang, W. P. Chen, and H. L. W. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L1516-L1518.

# 第 7 章

結言



## 第7章 結言

### 7.1 本研究で得られた成果

以上のように、6章にわたり、湿式合成法によるチタン酸ナノ結晶の合成と応用について検討を行った。本研究で得られた成果を以下にまとめる。

第1章では、研究背景として、溶液からの結晶成長法によるナノ結晶の形成メカニズムについて概説し、結晶の形態が決定されるまでのプロセスをまとめた。結晶成長から形態決定に至るまで、溶液の過飽和度が重要なパラメータとなり、過飽和度を制御することにより結晶形態までも制御できる。この事実を基に、高分子ゲルを拡散律速場として使用することの意義を説明し、結晶成長の場としての可能性を考察した。さらに、対象とする材料に、二酸化チタン、チタン酸ナノシート、チタン酸バリウムナノ結晶を掲げ、これらの物性と、材料としての可能性、液相合成法による合成例をまとめた。液相合成法には、水溶液からの結晶成長法のほかにも、ゾルゲル法や水熱法、ソルボサーマル法など様々な手法が存在する。中でも、ゾルゲル法は結晶形成メカニズムが確立されており、特に高濃度ゾルゲル法によりシングルナノスケールの高結晶粒子が得られるなど、その結晶成長メカニズムに学ぶことが多い。このため、高濃度ゾルゲル法により合成したチタン酸バリウムナノ結晶を用い、誘電体薄膜への応用について検討したこれまでの研究結果を概説して、本研究の意義を述べた。

第2章では、高分子ゲルマトリクスを反応場としたチタン酸ナノ結晶の合成について論じた。寒天ゲルを反応場として用いることで、マクロからマイクロに渡り、多様な形態を有するチタン酸の合成に成功した。いずれも、5–10 nm のナノシートから構成されており、ナノシートの集合体が球状や板状、針状などの二次形態を有していた。各種構造解析の結果、ナノシートは、 $\text{TiO}_6$  八面体が2次元方向に成長した単層シートが、数層重なることで形成されており、シート層間には原料由来のアンモニウムイオンの存在が示唆され、チタン酸アンモニウムと称される新規チタン酸ナノシートの合成に成功した。層状チタン酸塩の層間剥離によるチタン酸ナノシートの作製に関する研究は、これまで報告されていたが、本研究結果のように、イオン・分子からのボトムアップアプローチにより得られたチタン酸ナノシートは極めて新規性の高い物質と言える。また、得られたチタン酸ナノシート層間には、アンモニウムイオンとのイオン交換により各種カチオン性有機色素の導入が可能だった。特に、メチレンブルーやトルイジンブルーなどの色素分子は、ナノシート層間でH会合体という特殊な会合状態を取ることが確認された。多量の色素導入後にも、層間隔の

変化が見られなかったことから、シート層間が  $\text{TiO}_6$  ユニットによって一部連結しており、多孔質構造が保持されているものと考えられた。さらに、 $350\text{ }^\circ\text{C}$  と比較的低温な熱処理で、ナノシート形態を保持したままチタン酸からアナターゼ型二酸化チタンへの結晶転移が可能だった。どちらも、結晶の基本構造が  $\text{TiO}_6$  八面体ユニットの連結により構成されているため、チタン酸ナノシートの層間のアンモニウムイオンが熱により抜けることで層間隔が狭まり、結晶型が変わったものと考えられる。また、層間のイオン交換により、ナノシート形態を保持した状態でのチタン酸バリウムへの構造転移が可能であることが確認された。

第 3 章では、第 2 章で見出した寒天ゲルマトリクスを反応場としたチタン酸ナノシートの合成に関する研究をさらに進め、アナターゼ型二酸化チタンと層状チタン酸の選択的合成、さらに層状チタン酸の結晶形態制御について論じた。アルカリ溶液の pH とカウンターカチオンの種類によって、層状チタン酸の結晶構造や形態に影響を与えることを見出した。まず、チタン酸を得るためには、反応後の pH が 9 以上になるように高 pH のアルカリを、さらに、チタン酸層間にカウンターイオンとして組み込まれるカチオンを多量に共存させる必要があった。さらに、チタン酸が形成される条件においては、カウンターカチオンの種類により、層状チタン酸の形態が異なった。アンモニア水溶液をアルカリとして用いた場合、チタン酸層間にはアンモニウムイオンが存在し、 $5 - 10\text{ nm}$  のナノシート形態を取ることが確認された。また、水酸化ナトリウムを用いた場合、チタン酸層間にはナトリウムイオンが存在し、直径  $20\text{ nm}$  程度の針状形態を取った。層間に存在するカウンターカチオンの種類により、シートに掛かる圧力が変化し、シート状で安定するもの・丸まって針状になり安定化するものに分かれたものと考えられる。また、チタン前駆体含有寒天ゲル内の pH の上昇が充分でない場合、ゲル内にはアナターゼ型二酸化チタンが形成された。しかし、寒天ゲルという、拡散の制限された反応場での生成により、特定の結晶面の成長が促され針状形態を有する二酸化チタンが得られるなど、特異的な構造体が形成された。

第 4 章では、高濃度ゾルゲル法におけるチタン酸バリウムナノクリスタル合成についてこれまでの研究をまとめ、また、そこから考えられる合成メカニズムの妥当性を実験により検証した。その結果、高濃度ゾルゲル法におけるチタン酸バリウム合成時には、あらかじめ形成された  $\text{TiO}_6$  八面体構造中にバリウムが拡散することにより結晶化することが確認された。実際に、チタンアルコキシドを加水分解させた後に系内にバリウム源を加えてもチタン酸バリウムが形成されること、チタン源として小粒径の二酸化チタンを用いてもチタン酸バリウムが形成されることなどからも、妥当なメカニズムと考えられる。また、バリウム源の変更を試みたところ、水酸化バリウム八水和物を用いることで、バリウムアルコキシドと同程度の小粒径粒子が得られることが確認された。ただし、溶媒内での解離が難しい酢酸バリウムを用いた場合にはチタン酸バリウムが得られなかったことから、バリウム源の選択も重要であることが示唆された。以上のように、チタン源、バリウム源とし

てアルコキシド以外の安価な物質を用いた場合でも、種類の選択により、シングルナノレベルの小粒径チタン酸バリウムが形成されることが確認された。しかしながら、いずれの場合にも、分散性が課題として残っており、高濃度ゾルゲル法で得られるチタン酸バリウムスラリーと同程度のものであるに至らなかった。

また、第2章から第4章までの研究結果から、いずれの結晶成長においても、TiO<sub>2</sub>骨格にカチオンが関与することにより各結晶が形成されていることがわかった。第2,3章では水溶液からの結晶成長法を基に、第4章ではゾルゲル法を基に、層状チタン酸や二酸化チタン、チタン酸バリウムナノ結晶の作製について検討しており、合成方法には差異があるものの、いずれの結晶もアニオニックなTiO<sub>2</sub>骨格を形成したのちに、限られた合成条件範囲内においてNa<sup>+</sup>やNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup>がTiO<sub>2</sub>骨格内に侵入することで各結晶が得られた。限られた合成条件範囲とは、第2,3章では、寒天ゲルを反応場として用いることによりゲル内のpH制御が可能になったことを指し、このpH制御によって、水酸化物の形成を抑制してチタン酸を得ることが可能になり、チタン酸構造内にNa<sup>+</sup>が入り込むことでナノチューブ形態が、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が入り込むことでナノシート形態となった。おそらく、Na<sup>+</sup>やNH<sub>4</sub><sup>+</sup>に代わりプロトンH<sup>+</sup>を作用させた場合には、チタン酸構造中和されることにより水酸化物、条件によっては二酸化チタンが形成されるものと予想される。また、第4章では、ゾルゲル法での合成時に原料濃度を高濃度化することで、高い過飽和状態を作り出したことを指し、この状態で加水分解・縮重合が行われることで、TiO<sub>2</sub>クラスターの形成とその中へのBa<sup>2+</sup>の侵入によるチタン酸バリウム結晶化が、シングルナノメートルスケールで行われることになった。以上のように、本研究において様々な合成方法を用いることでチタン酸結晶の合成に関して検証を進めた結果、いずれの結晶についても、アニオニックなTiO<sub>2</sub>骨格へのカチオンの関与が示され、溶媒や反応場・原料などに違いがあっても、核形成・結晶成長の骨格は変わらないということがわかった。

第5章では、チタン酸ナノシートのデバイス応用を視野に、適用先として最も可能性が高いと考えられる誘電体薄膜に着目し、検討した結果を論じた。これまでの研究により、高濃度ゾルゲル法から得られる5 nm程度の高分散性チタン酸バリウムナノクリスタルスラリーを用い、電極基板上で塗布・熱処理を繰り返すことで、一定の膜厚を有する誘電体薄膜が形成された。この薄膜は、下部電極基板に対して結晶学的に配向する方位を向いたものが隣接の粒子を取り囲みながら優先的に成長し、部分的に配向した柱状構造を有する緻密膜となった。また、この薄膜は、10 kHzにおける比誘電率は635、誘電損失は0.7%と、良好な特性を有することが確認された。以上の結果を受け、本研究では、この誘電体膜の実用化を図るため、下部電極基板のPtからCuへの変更を試みるべく、誘電体層に耐還元性を付与することを目的とし、Mnイオンを添加したチタン酸バリウムナノクリスタルの作製と、誘電体薄膜の形成を行った。その結果、ゾルゲル法を用いることで、Mnイオン添加5 nm,

10 nm のチタン酸バリウムナノクリスタルが、粒径制御性良く合成できることが確認された。Mn イオンは最大で Ti 源に対して 10 at%までチタン酸バリウム格子内に固溶していることが示唆された。また、Mn イオン添加チタン酸バリウム薄膜をナノ粒子堆積法により作製したところ、Mn イオンを 1.0 at%以下の添加量とすることで、チタン酸バリウムナノクリスタルは熱処理により大きく粒成長し、一部結晶配向した柱状構造を有する薄膜を形成した。Mn イオンはチタン酸バリウム格子内にて 2 価で存在し、アクセプターとしての機能が示唆され、実際に Mn イオン 0.5, 1.0 at%添加チタン酸バリウム薄膜はリーク特性が大幅に改善されていた。また、Mn イオンの添加により比誘電率も向上していたが、その理由として、薄膜に掛かる残留応力が緩和されたためと考えられる。また、(111)一軸配向 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 電極基板上においても、Mn イオン 0.5 at%チタン酸バリウムナノクリスタルは、熱処理により大きく粒成長し、一部一軸配向結晶した柱状構造を有する薄膜が得られた。Cu 上でも Mn は 2 価でチタン酸バリウム格子内に存在することが示され、アクセプターとしての機能が示唆された。ただし、Mn イオン添加量の検討が充分でなく、Cu 電極上でのリーク特性向上には至らず、今後の課題として残った。

第 6 章では、第 5 章で得られた誘電体薄膜をさらに材料設計することで、高い電気特性を有するチタン酸バリウム誘電体薄膜の作製に成功した事項について論じた。下部電極基板として Cu を用いる際、Cu の熱耐性の低さのため、熱処理により薄膜状態を保持できず、容易に変形してしまう場合が生じることが問題点として残る。そこで、Cu 薄膜の変形を抑制するため、まず、チタン酸バリウムスラリーの成膜方法に着目し、スピコート回転数やスラリー濃度を変化させることで熱処理後の Cu 変形抑制を試みたが、基板からの粒成長と Cu 変形抑制を両立させて達成することは困難だった。次に、Cu 変形抑制のため、チタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長温度を低下させることを目的に、焼結助剤としてチタン酸バリウムにホウ素を添加した。添加方法として、第一に、ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノクリスタル合成時に同時添加を行ったところ、無添加時と同様に 5 nm 程度の粒子が単分散性を有した状態で得られ、ホウ素の偏析なども見られなかった。薄膜形成後に熱処理を行ったところ、ホウ素添加薄膜では、チタン酸バリウムナノクリスタルの粒成長温度は、50℃程度低温化できることが確認された。ホウ素添加方法として、5 nm チタン酸バリウムナノクリスタル合成後にスラリー中に添加した場合も同様に、薄膜形成後の熱処理による粒成長温度は 50℃程度低温化できることがわかった。また、粒成長が促進されたことで、基板界面からの粒成長が促進され、ホウ素無添加では優先配向に留まっていた配向性が、ホウ素添加により面内配向を有する高結晶性の薄膜が得られることが確認された。結晶性の増大と、チタン酸バリウム粒子の流動性の上昇による応力緩和により、薄膜の比誘電率は  $\epsilon_{1100}$  程度と、無添加時と比較して 300 程度向上することが確認された。

## 7.2 今後の課題と展望

以上のように、チタン酸ナノ結晶の合成と応用について、6章に渡って論じた。いずれの項目も、最終目的である実用化には至っていないが、今後、本研究で得られた知見を基に、実用化の足がかりが出来れば幸いである。以下に、各章で得られた成果に対する課題と今後の展望を示す。

まず、第2章、第3章で得られたチタン酸・二酸化チタンの高分子ゲルをマトリクスとした合成に関しては、付加価値の非常に高い構造体の形成に成功したと言えるが、いずれも実験室レベルでの合成である。高分子ゲル内での合成、高分子ゲルの溶かし出しなど、手間と時間の掛かる本方法は、実用化には難しい。しかしながら、本研究で得られたエッセンスを用いれば、寒天ゲル内で得られた環境と同様の合成条件を作り出すことが可能となり、チタン酸ナノシートの溶液内でのボトムアップ合成が達成されるものと期待している。また、チタン酸バリウムナノシートの合成に関しては、未達の状態である。第5,6章で論じたチタン酸バリウム誘電体薄膜の形成に際して、チタン酸バリウムナノシートはシード層として必ずや高いポテンシャルを発揮することになると考えている。一日も早い実現が待たれる。

次に、第4章で得られた高濃度ゾルゲル法によるチタン酸バリウムナノ結晶の合成に関しては、これまでに報告されているチタン酸バリウムの合成メカニズムをサポートする形になった。より安価な材料で同程度のナノ結晶を合成するために、いくつかの検証を行った。その結果、バリウム源、チタン源を変更しても、高濃度ゾルゲル法と同レベルの小粒径チタン酸バリウムナノ結晶が得られることが明らかになった。今後は、分散性の改善を目指し、分散剤の添加などの検討を行う必要がある。

また、第2章から第4章までの研究を通して、様々なチタン酸ナノ結晶の合成を試みたが、いずれもTiO骨格へのカチオンの関与が示され、この基本を押さえることにより、様々なチタン酸結晶のナノスケールでの合成・形態制御が可能になるのではないかと期待される。

最後に、第5章、第6章では、高濃度ゾルゲル法で得られたチタン酸バリウムナノ結晶を用いて誘電体薄膜を形成した。電極基板の低コスト化を目指し、誘電体層の材料設計を行ったが、いずれも予想通りに添加物が機能し、Cu電極基板の使用が現実味を帯びてきた。また、副次効果として、誘電体層の高結晶化による電気特性の向上も見られ、今後ますます本方法により形成した誘電体薄膜に期待が高まる。現状では、PVD法やCVD法、CSD法により形成される誘電体薄膜で得られる特性には及ばない状況であるが、これらの方法では、成膜や結晶化の際に行う熱処理に雰囲気制御を必要とするため、酸化防止のために還元雰囲気での熱処理を必要とするCu電極の使用は困難である。これに対し、本研究により、ナノ粒子堆積法を用いることによるCu電極基板上での薄膜形成の可能性を示すことができ、今後必要となる薄膜作製技術の低コスト化に関しては、他の薄膜作製法に一步リードして

いると言える。今後さらに材料設計を進めることにより、高い特性を有する薄膜が形成されるものと考えられ、薄膜作製技術のひとつとして確立されることになると期待している。

上述した課題点を各項目に対して実践していくことで、実用性の高いチタン酸ナノ結晶の合成に関する技術構築が進み、さらに、ナノ粒子堆積法で得られた誘電体薄膜の実用化が達成されるものと考えられる。

## 本研究に関連する論文

### 【本論文に関連する原著論文】

- (1) Takezawa, Y. and Imai, H., “Bottom-up synthesis of titanate nanosheets with hierarchical structures and a high specific surface area”, *Small*, Vol.2, pp. 390-393, (2006).
- (2) Takezawa, Y. and Imai, H., “Structural control on crystal growth of titanate in aqueous system: Selective production of nanostructures of layered titanate and anatase-type titania”, *J. Cryst. Growth*, Vol.308, pp. 117-121, (2007).
- (3) Takezawa, Y., Kobayashi, K., Nakasone, F., Suzuki, T., Mizuno, Y. and Imai, H., “Mn-doped BaTiO<sub>3</sub> thin film sintered using nanocrystals and its dielectric properties”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.48, pp. 111408, (2009).
- (4) Takezawa, Y., Ryu, M., Iwazaki, Y., Suzuki, T., Mizuno, Y. and Imai, H., “Effect of a boron additive on the microstructure and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films formed by nanocrystal deposition”, *Key Engineering Materials*, Vol.22, pp. 277-280, (2013).
- (5) Imai, H., Ohgi, H., Takezawa, Y. and Yahiro, J., “Control of nanoscale morphology of oxide crystals using aqueous solution systems”, *Key Engineering Materials*, Vol.301, pp. 211-214, (2006).

### 【その他の論文】

- (1) Imai, H., Tochimoto, N., Nishino, Y., Takezawa, Y. and Oaki, Y., “Oriented nanocrystal mosaic in monodispersed CaCO<sub>3</sub> microspheres with functional organic molecules”, *Crystal Growth and Design*, Vol.12, pp. 876-882, (2012).

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、私自身の至らなさのため、非常に長い年月を掛けてしまいました。その間、いつも変わらず見守り、的確なご指導・ご指摘を下さった今井宏明教授に深く感謝致します。ありがとうございました。また、本研究をまとめるにあたり、ご多忙中にもかかわらず副査を引き受けてくださり、貴重なご意見を下さいました応用化学科の磯部徹彦教授、藤原忍教授、緒明佑哉助教、化学科の栄長泰明教授に深く感謝致します。

本研究を進める機会を作ってくださった太陽誘電株式会社の茶園広一執行役員、水野洋一部長、鈴木利昌課長に厚くお礼申し上げます。特に、誘電体薄膜に関する専門知識の乏しかった私に、たくさんの知識を与えてくださった鈴木利昌課長に深く感謝しております。

また、実験を進めるにあたり、数々のご協力ご助言をくださいました太陽誘電株式会社の岩崎誉志紀さん、川村知栄さん、谷口文さん、小林圭介さん、龍穰さんに厚くお礼申し上げます。皆さんのご協力により、実験や解析が効率的に進められ、本研究を進展させることができました。

最後になりますが、育児中にも関わらず、このような機会を与えてくれた夫、夫の両親、母親、姉に深く感謝致します。祐太、美佳、母ちゃん頑張ったよ！

平成 25 年 7 月 30 日

竹澤 洋子