

リ キンキ

氏 名	李 金輝
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1137号
学位授与の日付	平成30年9月5日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Highly Dispersible Nanoparticle BaTiO ₃ Synthesis and Dispersion Mechanism (高分散性ナノチタン酸バリウムの合成とその分散メカニズム)

論文審査委員	主査	教授	申 ウソク
		教授	中山 将伸
		准教授	白井 孝

論文内容の要旨

本研究は強誘電体材料として広く電子部品に使われている高分散性ナノ粒子チタン酸バリウムの合成および分散特性について纏めたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、電子部品の小型化の背景に、強誘電材料チタン酸バリウムのナノ化の重要性について説明した。更に ナノ粒子のサイズ効果、実用化の問題についても述べ、本研究の目的、高分散性ナノ粒子の合成を示した。

第2章 これまで既に TiCl₄, BaCl₂, KOH, ポリビニルピロリドン(PVP)を原料として 300nm の高分散球状 BT 粒子の合成が低温常圧法により成功している。しかしより小さく高分散性の粒子を得るために、反応温度、時間、原料(TiCl₄, BaCl₂, KOH, PVP)濃度、PVP 分子量など影響因子を詳しく調べた。その結果、反応温度と反応時間が高くなると粒径が大きくなる。原料の濃度が高くなると粒径が小さくなり、分散が悪くなる。特に KOH の濃度の変化により、粒子径サイズだけでなく、吸着された分散剤の量も影響し、間接的に粒子の分散にも影響することが分かった。また PVP 分子量は低濃度 PVP の溶液中 BT-PVP の粒径、分散性に影響しないことが分かった。これらの影響因子を制御することで、目標の高分散立方晶ナノ BT-PVP 粒子の合成ができるようになった。さらに、BT-PVP 粒子の分散特性の評価により、分散剤 PVP が粒子成長とともに粒子の中に取り込まれ、表面に吸着された PVP が高分子の立体効果により高分散性が実現していることが分かった。

第3章 低温常圧法は立方晶高分散性 BT-PVP の合成に限定されている。より機能性が高い高分散性正方晶の BT-PVP を得るために、水熱合成が行った。反応温度と反応時間の両面から粒子合成への影響を評価した。その結果、温度と時間により粒子の結晶相は立方晶から正方単結晶に変化する。粒形はドーナツ状からキューブ状へ、粒径は大きくなる。さらに結晶性が高い TiO_2 と液体 TiCl_4 で合成した BT-PVP が比較しながら、粒成長メカニズム観点から、 TiO_2 で原料として合成した BT-PVP が高い正方晶性が得られることが分かった。同時に BT-PVP の分散特性の評価により分散剤 PVP は時間と温度により分解するが、静電反発により分散を維持することが明らかになった。分散剤は粒子表面に吸着し、粒子がコア(BT)–セル(分散剤)の構造になっている。PVP の濃度により BT-PVP の粒径が小さくなる。

第4章 低温法と水熱法で合成した異なる結晶相を有する高分散 BT-PVP ナノ粒子を用い、200~300 nm 緻密な薄膜がバーコーダで簡単に得られた。市販の BT で作成した薄膜と比較しながら、PVP は成膜の乾燥中 BT 粒子の凝集を抑制し、均一な緻密な膜に寄与していることが明らかになった。粒子サイズ、結晶相が合成段階で制御できるため、製膜後の高温熱処理は不要である。

第5章 低温常圧法と水熱法による合成した BT-PVP は粒子成長と分散を異なることを比較しながら、全文を纏めた。

第6,7章 総括であり、本研究の成果を纏め、論文と発表をリストし、謝辞を述べた。

論文審査結果の要旨

申請者の提出した本論文では強誘電体材料として広く電子部品に使われているチタン酸バリウム (BT) について、高分散性ナノ粒子を作製する新しい粒子合成およびそのナノ粒子の分散特性が論じられた。

第1章では、強誘電材料としてのチタン酸バリウムにおいて、電子部品の小型化及び高集積化のニーズに対する粒子のナノ化の重要性を紹介し、ナノ粒子でのサイズ効果とその実用化のための課題を述べた上で、研究の目的と高分散性ナノ粒子合成の概要を説明した。

第2章では、 TiCl_4 , BaCl_2 , KOH , ポリビニルピロリドン(PVP)を原料とした高分散ナノ粒子のBT-PVPの合成について、反応温度、時間、原料濃度、PVP分子量など因子が及ぼす、粒子径及び分散状態への影響について詳細な解析結果を示し、議論がなされた。

第3章では、高分散性正方晶のBT-PVP を得るために水熱合成が行い、その反応温度と反応時間の両面から粒子合成への影響を評価し解析した。粒子成長とともに結晶相が立方晶から正方晶に変化するメカニズムについて議論がなされた。さらに、異なるTi原料として TiCl_4 と TiO_2 を用いた合成実験を実施し、得られた材料の結晶相と分散特性の違いを議論した。

第4章では、得られた高分散BT-PVP ナノ粒子を用いた薄膜プロセスを行うことで、粒子凝集が少ない、サブミクロン膜厚の新規の塗膜材料が得られることを報告した。このような材料の工業的応用について、その優位性を定量的に論じた。

以上のように、申請者は、酸化物粒子表面にポリビニルピロリドンの高分子を修飾した分散性に優れたチタン酸バリウム (BT) ナノ粒子を合成し、その粒子成長メカニズムを明らかにするとともに、結晶相を制御しながら分散状態を保つプロセスを提案した。当該学位論文は、近年のIoT技術を支える電子部品の小型化及び高集積化の技術背景に、関連分社の科学技術の発展に寄与できる重要な内容である。

申請者は本論文の内容を5編の査読つき論文として公開しており、審査委員会は本論文の内容を精査すると共に、申請者の業績に鑑みて本論文の内容を博士(工学)の学位授与に値するものと認めた。また、審査委員会は、申請者に対して、当該論文およびその周辺の内容に関する試問の形で公聴会を行った。その結果、申請者は当該分野およびその周辺に関して十分な知識と理解力および研究遂行能力を有していると判断した。