高性能キャパシタのためのエピタキシャル界面を有する絶縁性/導電性酸化物複合セラミックスの作製

Fabrication of Insulating/Conductive Oxide Composite Ceramics with Epitaxial Interfaces for High-performance Capacitors

山梨大院 [1]　○(M2)服部 優哉 [1]，上野 慎太郎 [1]，藤井 一郎 [1]，和田 智志 [1]

Univ. of Yamanashi [1], ○Yuya Hattori[1], Shintaro Ueno[1], Ichiro Fujii[1], Satoshi Wada[1]

E-mail: sueno@yamanashi.ac.jp

【緒論】我々は半導体粒子間の薄い粒界層において大容量を取得することのできる粒界絶縁型(BL)構造に注目し、半導体を導電体に置き換えることで広い周波数に対応できる高比誘電率材料の開発を試みている。この BL キャパシタは、言わば導電体–絶縁体のコア–シェル粒子の高密度集合体であり、コアにペロブスカイト型構造の導電性酸化物、シェルに格子定数の近いペロブスカイト型絶縁性酸化物を用いれば、グレインと粒界層間にエピタキシャル界面を導入することができると考えられる。もし均一で粒界のない薄いエピタキシャル絶縁層を導入できれば、高い有効比誘電率と高い絶縁破壊電場を併せ持つ複合キャパシタを作製することが可能になる。本研究ではコアに $LaNiO_3$(LN)、シェルに$(Bi_{0.5},K_{0.5})TiO_3$(BKT)などを選定しコアーシェル粒子の合成を行い、ソルボサーマル固化法による複合キャパシタの作製を試みた。

【実験方法】ここでは BKT/LN の系について述べる。コアとなる LN ナノ粒子 はゾル–ゲル法により合成した。次に、$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ をモル比で Bi : Ti = 1 : 2 となるように秤量し、純水 5mL を加え超音波処理を行った。その後、KOH を溶液の濃度が 14.4M になるように調製し再び超音波処理を行った。この溶液中に LN ナノ粒子と TiO_2 ナノ粒子をモル比 La : Ti = 3 : 1 でボールミル混合した混合粉を加え、160℃、6 時間の水熱処理を行い、得られた粒子を洗浄・乾燥させることで、BKT/LN コアーシェルナノ粒子を得た。結晶相同定のために XRD 測定、コアーシェルナノ粒子の微細構造を観察するために、SEM、HRTEM、STEM-EDX での詳細な観察を行った。また、得られた BKT/LN コアーシェルナノ粒子と TiO_2 ナノ粒子の圧粉体を成型し、溶媒を純水、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノールの 4 種類用意し、それぞれの溶媒でソルボサーマル固化法により複合セラミックスを作成した。その後、研磨、電極付け、切断を行い、加工した試料に対して電気特性の測定を行った。

【結果及び考察】XRD 測定結果から、ゾル–ゲル法により合成したナノ粒子は LN が主成分であり、その後の水熱処理により合成したコアーシェルナノ粒子は、LN と BKT の二相が主成分であることを確認した。この BKT/LN 複合ナノ粒子の HRTEM 及び STEM-EDX 観察から、LN の表面に BKT 層がエピタキシャル成長している様子を確認でき、目的とする BKT/LN コア–シェル粒子が生成していることを確認した[1]。通常 LN は塩基性水溶液中での水熱処理により、NiO と $La(OH)_3$ に分解するが、BKT のコーティング層形成速度がそれを上回り、LN 表面を保護するため分解が抑制されたと考えられる。最後にソルボサーマル固化法により合成した複合セラミックスの XRD を Fig.1 に示す。水溶媒を用いた(b),(c)では LN と BKT の二相のみが主成分としてみられたが、有機溶媒の(d),(e),(f)では、LN と BKT 以外の相が確認された。得られたセラミックスの中で最も相対密度が高かったものが(b)の試料で相対密度 63.7%の BKT/BKT/LN 複合セラミックスが得られた。

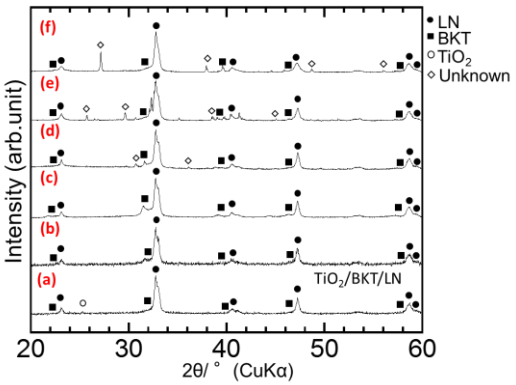

Fig.1 XRD patterns of the (a) the TiO_2/BKT/LN green compact and (b-f) the BKT/BKT/LN composites prepared by the solvothermal method at 160°C for 6h in the different solvents; (b) water 5mL, (c) water 2.5mL, (d) methanol 5mL, (e) ethanol 5mL, and (f) 2-propanol 5mL.

【参考文献】

[1] Y. Hattori, *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 126, 306-310 (2018).