高分子テンプレート法を用いた新規球状 BST 粒子合成法の検討

Synthesis of Spherical BST Powder via Polymer Templating Method

柴本 真治^{a, b}, 木下 暢^b

Shinji Shibamoto, Tooru Kinoshita

Received 9 January 2004 ; Accepted 31 March 2004

Synthesis of BST ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$) spherical particles by polymer templating method was investigated. N-Vinylpyrrolidone-co-styrene polymer was used for polymer templates. Macromolecular metal-complex of Ba, Sr and Ti was selected as BST precursor. BST precursor was introduced to the polymer templates by an ultrasonic mixing technique. Templates filled with BST precursor were heated at 600, 700, 800, and 900 °C in the air. Crystalline phase, particle size and morphology of BST particles were characterized by FE-SEM and XRD. FE-SEM and XRD analysis showed the formation of spherical particles composed of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystalline in cubic phase. When BST precursor was heated without templates, BST particles were irregular in shape.

By using this method, spherical BST particles having lower crystallization temperature and higher homogeneity in composition were successfully synthesized in a simple process.

Keywords : Polymer template method, Barium Strontium Titanate, Spherical powder, Dielectric material, Perovskite structure

1. はじめに

近年、携帯電話、PDA等の電子デバイスの著しい小型化、高機能化に伴い、構成材料に関しても微細化、高純度化が要求されている。こういった背景のもと、誘電体材料に関しても、粒子の形状が制御されていることや、凝集が無く、結晶性が高く、高純度であることが、電子デバイスの性能向上、信頼性向上に要求されている。チタン酸バリウムストロンチウム ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ 。以下 BST) は、高い誘電率を持ち^{1, 2)}、センサー、メモリー、キャパシター等、様々

な用途が期待されている材料であり³⁾、均一な組成を有した粒子の合成を目指して、種々の手法が研究されている^{4~10)}。

代表的なものの一つにゾルゲル法が挙げられる。ゾルゲル法は低温で粒子合成ができる反面、原料である金属アルコキシドが高価であったり、アルコキシドの反応性の高さゆえに、水分を含まないドライ雰囲気下で前駆体調製を行われなければならない、また、溶媒として用いるアルコールなどに含まれる水分の含有量に関しても注意を払わなければならない等の問題があった。

また、共沈法は金属塩を共通の溶媒に溶解させ、粒子化の際、複合金属の塩や水酸化物として析出させる方法であり、以前から盛んに研究されている。この場合、金属塩の種類ごとに溶解度が大きく異なると組成に偏りが生じるため、組成を合わせるために過剰の金属塩を加える必要があり組成制御が難しいといった問題があった。

こういった中、金属のポリエステル錯体を熱分解させる方法が数多く提唱されている。Pechini 法¹¹⁾の場

a 財団法人 化学技術戦略推進機構
「ナノ粒子」プロジェクト広島集中研究室
(〒739-8530 広島県東広島市鏡山1-3-1) TEL 0824-24-5547
Hiroshima Joint research Center for Nanotechnology
Particle Project, Japan Chemical Innovation Institute
(1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8530)
b 住友大阪セメント(株)新規技術研究所 新材料研究グループ
(〒274-8601 千葉県船橋市豊富町585) TEL 047-457-0742
Advanced Material Research G.,
New Technology Research Laboratory, Sumitomo Osaka
Cement Co., Ltd.

Fig. 1 Outline of this process

合、比較的均一な組成を有した粒子ができる反面、加熱時間に数十時間を要している¹²⁾等の課題があった。また、これらの方法では粒子の形状制御といった点からは十分なものではなかった。

そこで本研究では、粒子の組成均一性と形状のコントロールの両方を期待して、高分子テンプレート中に前駆体金属源を選択的にドーピングさせ、規則的に金属源が配列した状態を形成したのち、加熱により粒子を合成する新規なプロセス、高分子テンプレート法¹³⁾について検討した。

2. 実験

本プロセスの概要を Fig. 1 に示す。テンプレート①に BST 原料②をドーピング③し、加熱することによりテンプレートを分解除去して、テンプレートの形状を保ちつつ粒子化することを目的とした。

2.1 原料

BST 原料として、Ba : Sr : Ti 比が 0.50 : 0.50 : 1.00 (モル比) である、各金属のアセチルアセトナート錯体の重合体 (住友大阪セメント製) をエチレングリコール (関東化学製) 中に溶解させた (以下、BST 前駆体と表記)。

テンプレートとしては、ビニルピロリドン-スチレン共重合体 (住友大阪セメント製) を用いた。

2.2 BST 前駆体の評価

本研究で用いる BST 前駆体の熱特製を評価するため、示差熱重量分析装置 (DTA-TG, EXSTAR600, Seiko Instruments) を用いて昇温速度 10 °C/min, Air フロー (200 ml/min) の条件下、1000 °C まで加熱した。また、電気炉 (KDP-90G, デンケン) を用い 900 °C, Air フロー (5 l/min) 条件にて 1 時間加熱

Fig. 2 Processing method

した BST 前駆体を、X線回折装置 (XRD, Rint2200, Rigaku) を用い結晶構造を測定した。さらに、電界放射形走査電子顕微鏡 (SEM, S-5200, Hitachi) を用い加熱物の形態観察を行った。

2.3 BST 前駆体のテンプレートへのドーピング

テンプレート (スチレン-ビニルピロリドン共重合体) のビニルピロリドン部位に BST 前駆体をドーピングするために、BST 前駆体とテンプレートを混合した。BST 前駆体の金属源とビニルピロリドンが錯形成されることを想定し、前駆体の各金属原子とビニルピロリドンの比が Ba : Sr : Ti : Vp = 0.50 : 0.50 : 1.0 : 6.0 (モル比。Vp : ビニルピロリドンのモノマー単位) となるように配合比を決定した。

BST 前駆体がテンプレート内にドーピングされるのを促進するために、30 °C に保持した容器内に超音波 (38 kHz, 80 W) を照射し、1 時間撹拌を行った。Fig. 2 に装置の概略図を示す。その後、得られた BST 前駆体がドーピングされたテンプレートを、遠心分離機を用い回収した。

2.4 テンプレート加熱実験および評価

2.3 で得られた BST 前駆体を含むテンプレートを、示差熱重量分析装置を用いて昇温速度 10 °C/min, Air フロー (200 ml/min) の条件下、1000 °C まで加熱した。さらに、電気炉を用い、Air 流量 5 l/min にて、600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C の各温度にて 1 時間加熱処理を行い、BST 粒子を合成した。得られた BST 粒子を、X線回折装置を用い結晶構造を測定した。

また、FE-SEM を用いて粒子の形状観察を行った。粒子の元素組成分析には、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES, ICPS8100, Shimadzu) を用いた。

Fig. 3 SEM photograph of templates

3. 実験結果および考察

3. 1 前駆体の評価

テンプレートを真空乾燥処理し、FE-SEMによる微細構造の観察を行った結果を Fig. 3 に示す。写真より、テンプレートは 100nm 程度の球状の領域が連続した構造をしていることが分かる。球状内部に前駆体を導入することにより、テンプレートを反映した微細な粒子の合成が期待できる。

BST 前駆体の DTA-TG 曲線を Fig. 4 に示した。700℃ までなだらかな重量減少が確認され、有機物の分解反応が徐々に進行していることが推測される。500℃ 付近に見られる DTA 発熱ピークは、BST の結晶化に伴うものであると考えられた。大気雰囲気下 600℃ で加熱した前駆体の XRD 測定結果 (Fig. 5) より、600℃ より立方晶 (cubic) の $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ の生成が示され、結晶化が起きていることが確認された。しかしながら、 $2\theta = 15 \sim 40^\circ$ 付近にハローピークが確認され、BST の結晶化が不十分であると思われる。さらに、900℃ で加熱した BST 前駆体におい

Fig. 4 DTA-TG curves of BST precursor

Fig. 5 XRD patterns of calcined BST precursor.
(a) calcined at 600℃,
(b) calcined at 900℃

ても $2\theta = 15 \sim 40^\circ$ 付近にハローピークが確認された。900℃ で加熱した BST 前駆体の粒子形状を SEM により観察した結果、数十 nm の一次粒子が凝集した数 μm ～数十 μm の不定形な粒子の存在が確認された (Fig. 6)。

上記の結果より、

- BST 前駆体を加熱することにより 600℃ で立方晶 (cubic) の $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ の生成が始まる。
- 粒子径数十 nm の一次粒子が凝集し不定形な形状の二次粒子を形成している。

3. 2 BST 前駆体のテンプレートへのドーピングおよびテンプレート加熱実験

BST 前駆体を導入したテンプレートの DTA-TG 曲線を Fig. 7 に示す。429℃ に結晶化ピークが現れ、重量減少はこの温度でほぼ停止し、600℃ 以降は変

Fig. 6 SEM photograph of BST precursor calcined at 900℃

Fig. 7 DTA-TG curves of templates with BST precursor

化が見られなかった。Fig. 4の結果と比較して、およそ70℃結晶化ピーク温度の低下がみられた。これは、BST前駆体の金属原子(Ba, Sr, Ti)とテンプレート内のビニルピロリドン部位との間で結合(錯形成)が起こったためであると思われる。粒子化のための加熱過程において、結合の存在が金属原子の熱による拡散を抑え、金属原子の組成比が均一に保たれた中で核生成、粒成長が進むことにより、BST前駆体を単独で加熱したときと比較して、より低温でBST粒子の結晶化が進んだと考えられた。

また、Fig. 8は各温度で加熱したXRDの結果である。加熱温度の上昇に伴い結晶性の向上が確認できる。BST前駆体のみで900℃で加熱処理したBSTの(110)ピーク強度が1105cpsであるのに対し、テン

Fig. 8 XRD patterns of BST particles obtained under the following conditions: calcined templates at (a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃, and (d) 900℃ for 1h

Fig. 9 Crystallite sizes calculated by the broadening of XRD main peak profile utilizing Scherrer equation

プレートにBST前駆体をドーブし600℃、900℃で加熱処理した場合、BSTの(110)ピーク強度はそれぞれ1390cps、2388cpsとなっていた。

また、(110)ピークの半値幅を用いてDebye-Scherrerの式¹⁴⁾より結晶子径を算出した結果(Fig. 9)、BST前駆体をドーブしたテンプレートの結晶子径は、18nm(600℃)→32nm(900℃)と変化し、粒成長が起きていると推測される。BST前駆体単独で加熱(900℃)した場合の結晶子径は、25nmであった。さらに、Fig. 8の結果は、Fig. 5に見られ

Fig. 10 SEM photographs of BST particles obtained under the following conditions: calcined at 700℃

Fig. 11 SEM photographs of BST particles obtained under the following conditions : calcined at 800 °C

るような $2\theta = 15 \sim 40^\circ$ にかけてのハローピークは見られなかった。

以上より、BST 前駆体をテンプレートにドーブし、その後加熱処理を行なうことにより、BST 前駆体をそのまま加熱処理するよりも、結晶化の促進が期待できると思われる。

SEM による生成粒子の観察結果を Figs. 10～12 に示す。20～50nm 程度の一次粒子径を有する立方体形状の粒子が観察され、Debye-Scherrer の式より求めた結晶子サイズの結果とおおむね一致する。

また、Fig. 6 と比較して明らかなように、ドーブされたテンプレートを加熱した場合は、前駆体単独で加熱した場合と違い、二次粒子の形状が球状粒子へと変化していることが分かる。このメカニズムについては、以下のように考えた。BST 前駆体がドーブされたおよそ直径 100nm の球状テンプレートを加熱すると、溶媒の蒸発とともにテンプレート内で BST 粒子核の生成と粒成長が起こり、その結果、テンプレート内の前駆体量に相当する粒子径 20～50nm 程度の BST 一次粒子が生成すると考えられる。同時に、加熱によるテンプレートの溶融に伴い、テンプレート同

Fig. 12 SEM photograph of BST particles obtained under the following conditions : calcined at 900 °C

士が二次的に塊を形成し、直径 100～500nm 程度の球状 BST 粒子集合体が形成できたのだと推測される。球状生成がテンプレートの溶融によって引き起こされるため、テンプレートが熱分解した後は、加熱温度を高くしても二次粒子の形状に際立った変化はなく、球状を保持したままであることが観察により分かった。一次粒子に関しては加熱温度の増加による結晶成長に伴い、立方体形状に成長していくと考えられる。なお、一次粒子の粒子径にばらつきがあるのは、テンプレートへの BST 前駆体のドーブにばらつきがあったものであると考えられる。BST 前駆体の濃度、導入時間を変更し検討を行なったが、大幅な改善は見られなかった。改善には、BST 前駆体のテンプレートへの相溶性を向上させる等の検討が必要であると考えられ、今後の研究課題である。

また、粒子組成の均一性について検討した結果を Table 1 に示す。それぞれ、(a) 非加熱の BST 前駆体、(b) 前駆体を 900 °C で加熱処理した粒子、および (c) テンプレートに BST 前駆体をドーブし、900 °C で加熱処理した球状粒子の ICP-AES による元素分析の結果である。比較のため、各々に含まれる Ti 元素

Table 1 ICP-AES analysis of BST precursor and BST particles

Material	Molar ratio		
	Ba	Sr	Ti
(a) BST Precursor	0.50	0.50	1.00
(b) BST Precursor (calcined at 900 °C)	0.47	0.51	1.00
(c) BST Particle (calcined at 900 °C)	0.49	0.50	1.00

を1としたときのモル比（相対比）で表した。テンプレート合成法で合成したBST球状粒子は、BST前駆体の元素比を良く再現しており、BST前駆体自体が重合体であることによる組成均一性効果に加え、BST前駆体の金属原子とテンプレート内のビニルピロリドン部位との間で錯形成が生じたため、粒子化のための加熱過程において、金属原子の熱による拡散がBST前駆体単独の場合より抑えられ、金属原子の組成比が均一に保たれたのではないかと考えている。

4. 結 言

高分子テンプレート法という新規なプロセスを用いて、BST粒子の合成を試みた。その結果、

- 1) アセチルアセトナート錯体はビニルピロリドン-スチレン共重合体からなる球状のポリマードメインにドーブさせることが可能で、その結果、20~50 nm程度の大きさの一次粒子が集合した直径100~500nmの球状粒子を合成することができた。
- 2) 本法により、より低温の加熱処理条件で、BST

粒子の結晶性を向上させることが可能である。

- 3) また、単に前駆体を加熱するよりも、BST粒子組成の均一性向上が期待できる。

本法で合成したBST球状粒子は、二次粒子が直径100~500nmの比較的小さい球状粒子であるため、高充填率や高流動性が要求されるポリマーコンポジットのフィラー用途等に適用が期待できる。

また、テンプレートのポリマーの溶融による二次凝集により球状粒子が合成できるため、ドーブする前駆体を変更することにより、BST以外の粒子種にも適用¹³⁾が期待できる。また、テンプレートの種類を変更することにより、様々な粒子形への幅広い応用¹³⁾が予想され、今後のさらなる研究が望まれる。

〔謝辞〕本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のナノテクノロジープログラム（ナノマテリアル・プロセス技術）「ナノ粒子の合成と機能化技術」プロジェクトの一環として実施しているものである。

References

- 1) Bethe, K. and F. Welz: "Preparation and properties of (Ba, Sr) TiO₃ single crystals.", *Material Research Bulliten*, **6**, 209 (1971)
- 2) Li, X., F. Qiu, K. Guo, B. Zou, J. Gu, J. Wang and B. Xu: "Synthesis and humidity sensitive properties of nanocrystalline Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thick films.", *Materials Chem. and Phys.*, **50**, 227 (1997)
- 3) Yoon D. -S., J. S. Roh, H. K. Baik and S. -M. Lee: "Future Direction for a Diffusion Barrier in Future High-Density Volatile and Nonvolatile Memory Devices", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **27**, 143 (2002)
- 4) Bech HP, H. P., W. Eiser and R. Haberkorn: "Pitfalls in the synthesis of nanoscaled perovskite type compounds. Part II: Influence of different sol-gel preparation methods and characterization of nanoscaled mixed crystals of the type Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 1).", *J. Eur. Ceramics Soc.*, **21**, 2319 (2001)
- 5) Itoh, Y. and K. Okuyama: "Preparation of Agglomerate-free and Highly Crystalline (Ba_{0.5}, Sr_{0.5}) TiO₃ Nanoparticles by Salt-Assisted Spray Pyrolysis.", *J. Ceramic Soc. of Japan*, **111**, 815 (2003)
- 6) Kholam, Y. B. et al.: "Simple chemical route for the quantitative precipitation of barium-strontium titanyl oxalate precursor leading to Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ powders.", *Material letters*, **57**, 1871 (2003)
- 7) Selvam, I. P. et al.: "Synthesis of nanopowders of (Ba_{1-x}Sr_x) TiO₃.", *Materials letters*, **56**, 1089 (2002)
- 8) Roeder, R. K. and B. S. Elliott: "Stoichiometry Control and Phase Selection in Hydrothermally Derived (Ba_{1-x}Sr_x) TiO₃ Powders.", *J. Am. Ceramics Soc.*, **82**, 1665 (1999)
- 9) Chen, X., W. Lu, W. Zhu, S. Y. Lim and S. A. Akbar: "Structural and thermal analyses on phase evolution of sol-gel (Ba, Sr) TiO₃ thin films.", *Surface and Coatings Technol.*, **167**, 203 (2003)
- 10) Zhang, T. and H. Ni: "Pyroelectric and dielectric properties of sol-gel derived barium-strontium-titanate (Ba_{0.64}Sr_{0.36}TiO₃) thin films.", *Sensors and Actuators A: Physical*, **100**, 252 (2002)
- 11) Pechini, M. P.: U. S. PATENT No. 3330697 (1967)
- 12) Ries, A. et al.: "Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method.", *Materials Characterization*, **50**, 217 (2003)
- 13) Shibamoto, S. and T. Kinoshita: "Japan Patent", 2003-405698 (2003)
- 14) Klug, H. and L. Alexander: "X-ray Diffraction Procedures.", p. 125 Wiley, New York (1962)