産学官の連携が創り出した セラミックスナノシートの新たな展開

New Development of Ceramic Nanosheets by joint research among the industrial, government and academic sectors

平成18年2月21日

株式会社 アート科学

研究開発部　長谷川 良雄

1. はじめに

－セラミックスの形態制御による新機能材料の合成－

ゾル-ゲル法による酸化物セラミックスの形態制御

セラミックス前駆体無機ポリマーの分子設計

↓

形態付与

一次元材料：紡糸法

三次元材料：有機-無機ハイブリッド法

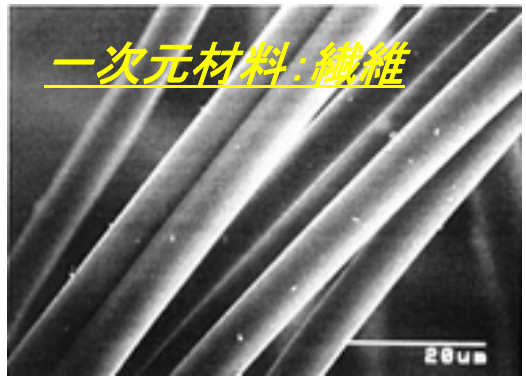
（二次元材料：流動界面ゾルーゲル法）

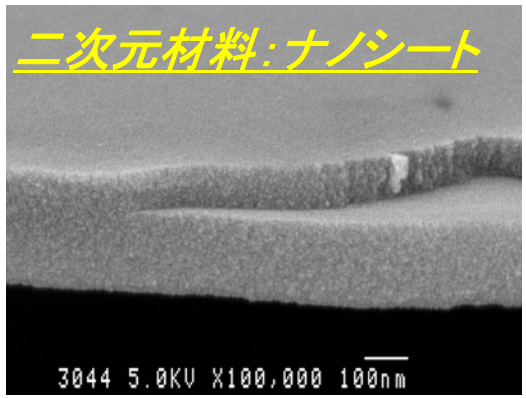
↓

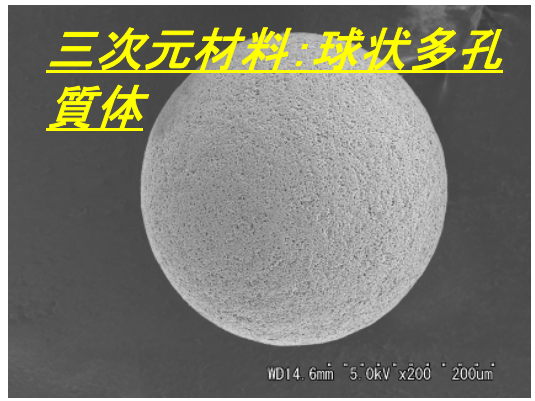
ゲル化

↓

焼成







研究体制

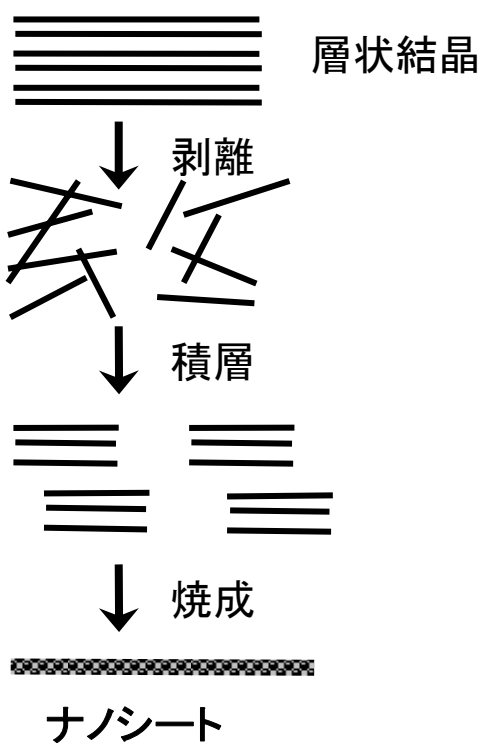
アドバイザー
日本ケミコン(株)基礎研究センター
英和(株)
東北大学金属材料研究所
東京理科大学理工学部
日立地区産業支援センター
茨城大学工学部
エフシー開発(株)
(株)アート科学
ひたちなかテクノセンター
茨城大学理学部
平沼産業(株)
茨城県工業技術センター
(独)物質・材料研究機構
材料研究所
(独)産業技術総合研究所
西事業所
(独)物質・材料研究機構
物質研究所

2. セラミックスナノシートの創製

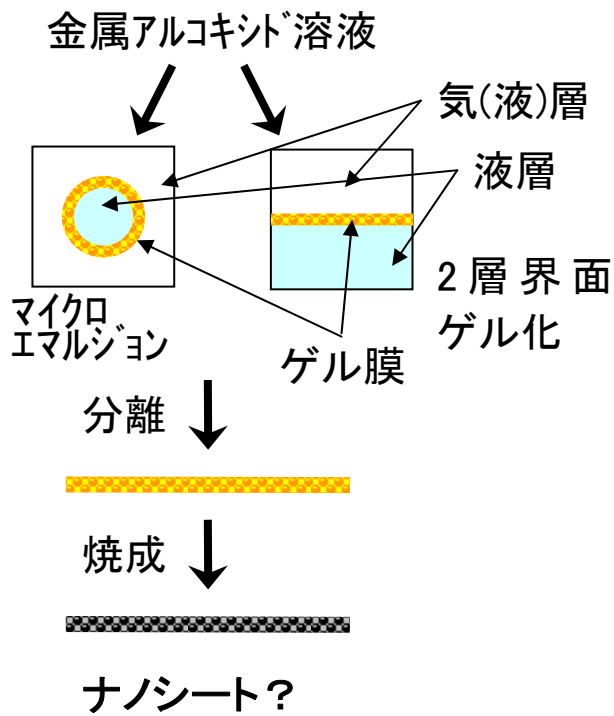
(平成15、16年度地域新生コンソーシアム研究開発事業)

1) セラミックスナノシート製造の従来技術

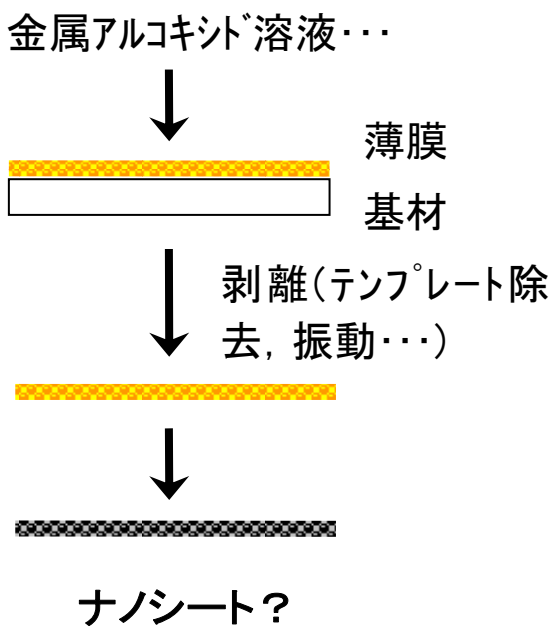
層状結晶剥離法



ゾルーゲル法

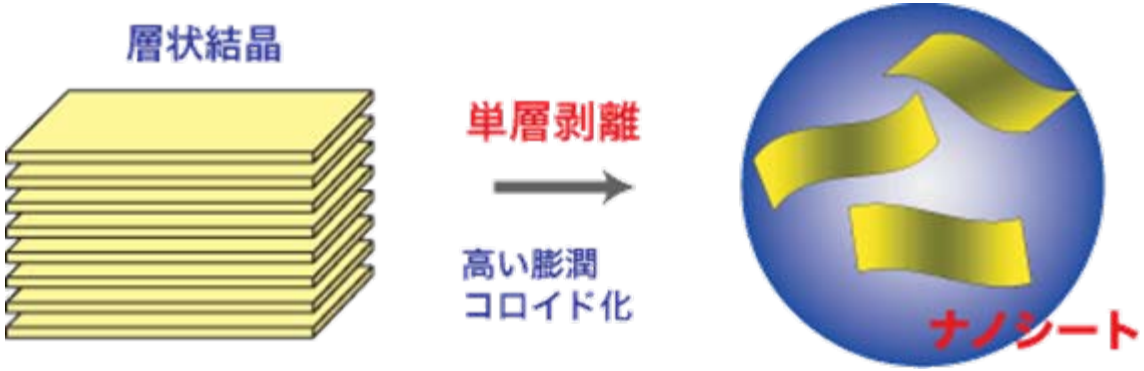


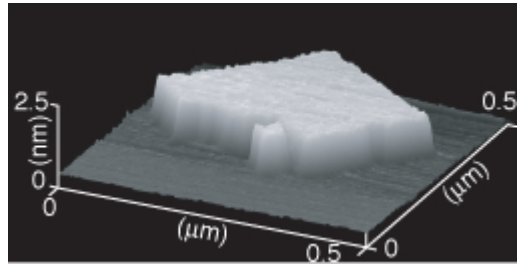
テンプレート法



それぞれの方法に課題があり、工業的に大量生産に至っていない。

層状結晶剥離法の概要





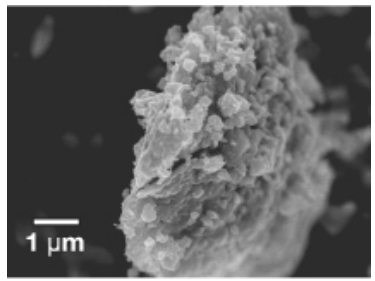
AFM像

- 分子的な厚み(~1nm)
- ミクロンサイズの横幅
- 単結晶
- コロイド
- 特異な物性

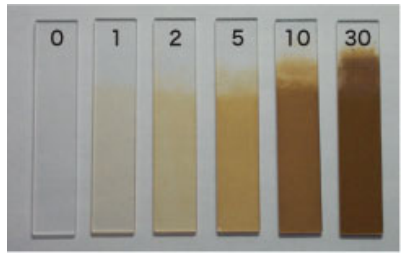
考えられている応用は類似

- 電極材料
- 光触媒材料

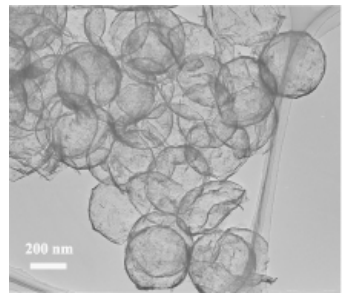
⋮



ナノシート再凝集体



ナノ薄膜



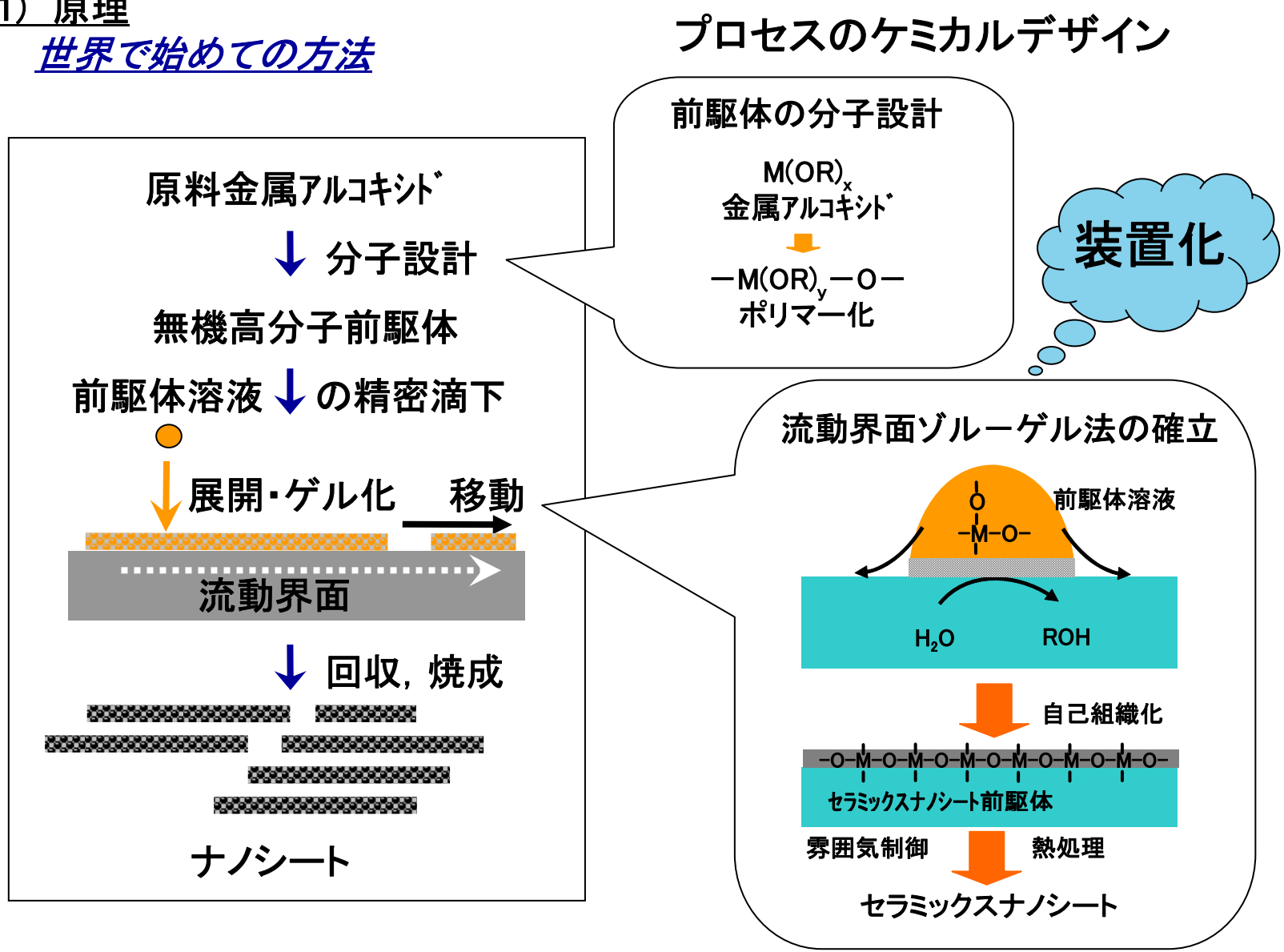
中空シェル

(独)物質・材料研究機構 物質研究所ソフト化学グループホームページより
http://www.nims.go.jp/softchem/index.html

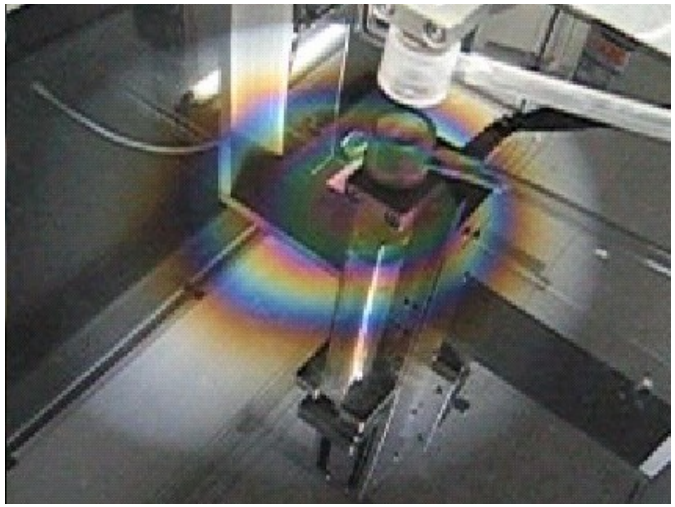
2）流動界面ゾルーゲル法

2-1）原理

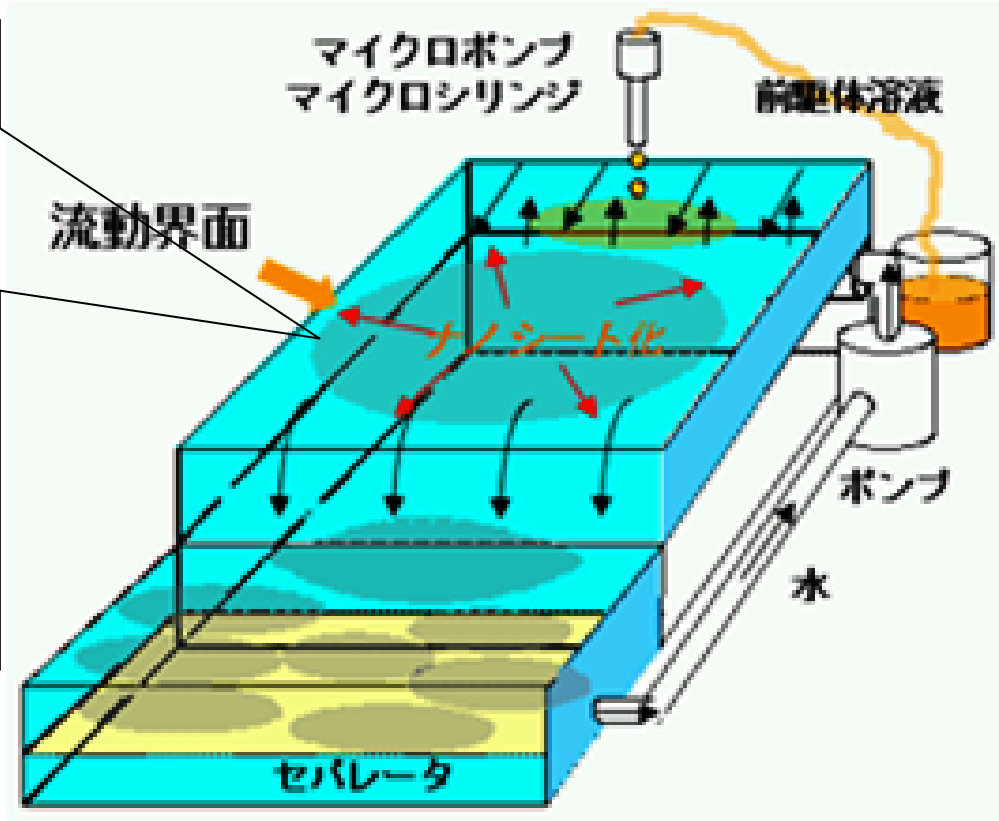
世界で始めての方法



2-2）ナノシート製造装置



流動界面でゲルナノシートの
連続製造

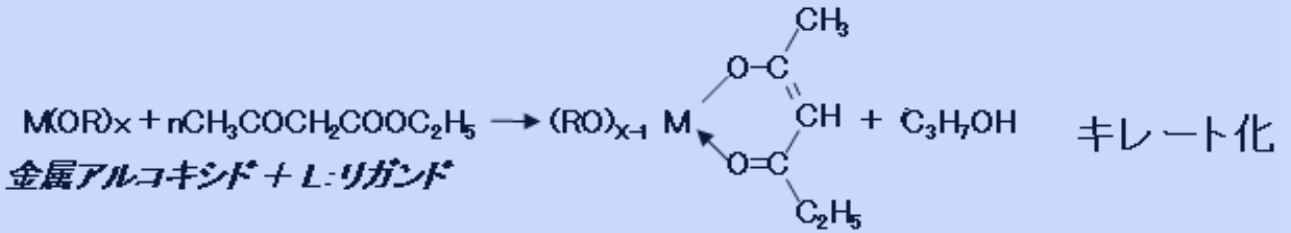


概念設計

2-3） プロセスのケミカルデザイン

組成･構造を任意に制御する分子設計の体系化

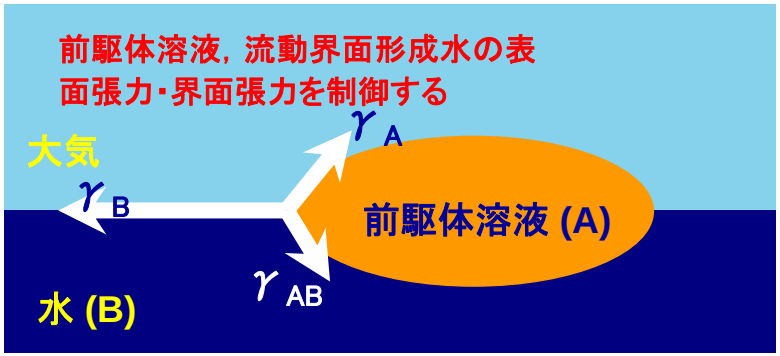
基本的な概念：金属アルコキシドの加水分解速度を制御する分子設計。

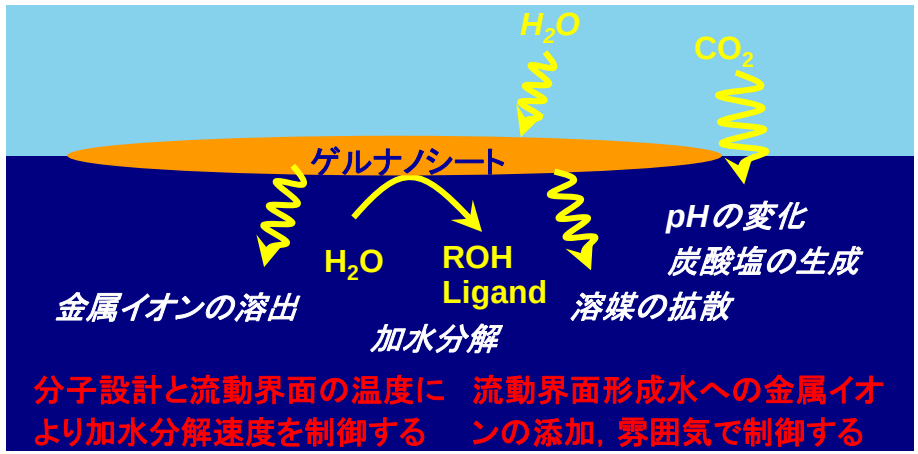


＋

膜厚を制御するプロセスの最適化

膜厚を制御するプロセスのケミカルデザイン

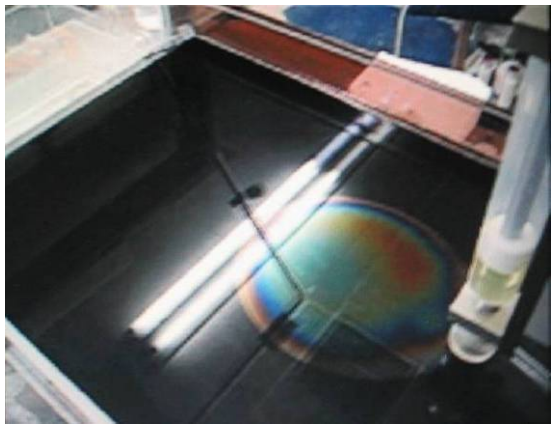


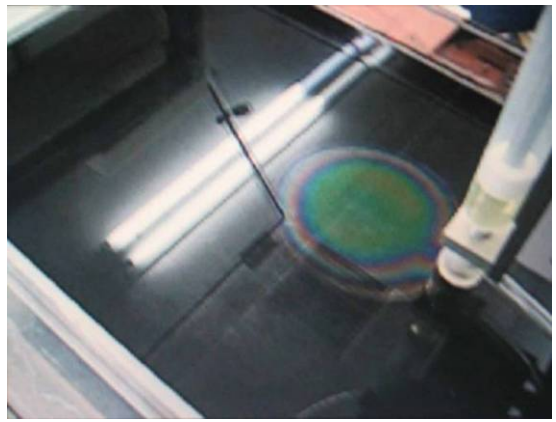


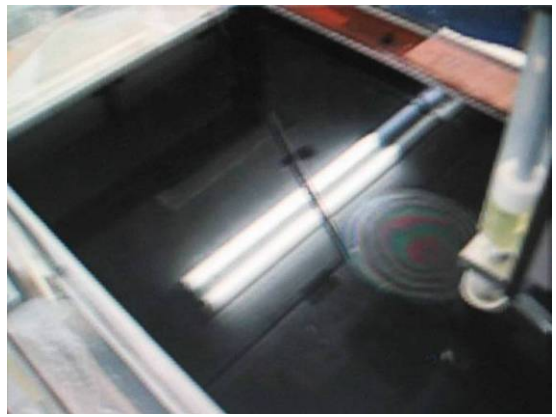
プロセスのケミカルデザインにより厳密に膜厚制御されたTa2O5ナノシート

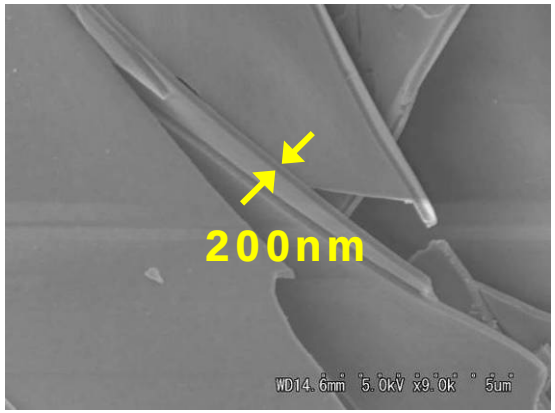
50～500nmで制御可能

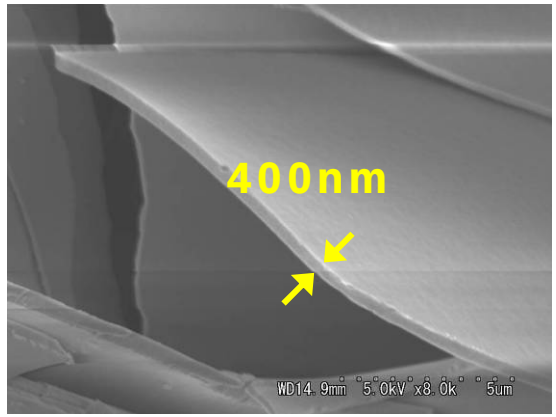
水温 27℃ (Rgel=8.4cm)	水温 32℃ (Rgel=5.6cm)	水温 34℃ (Rgel=4.2cm)

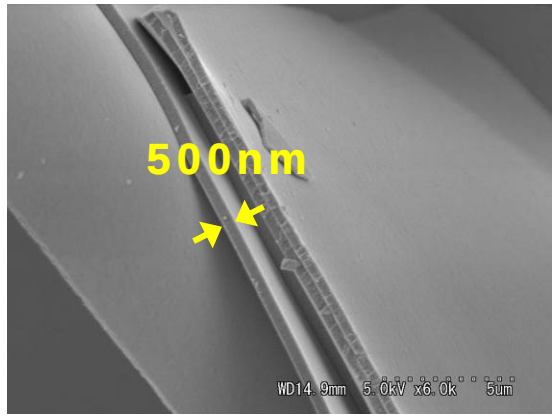






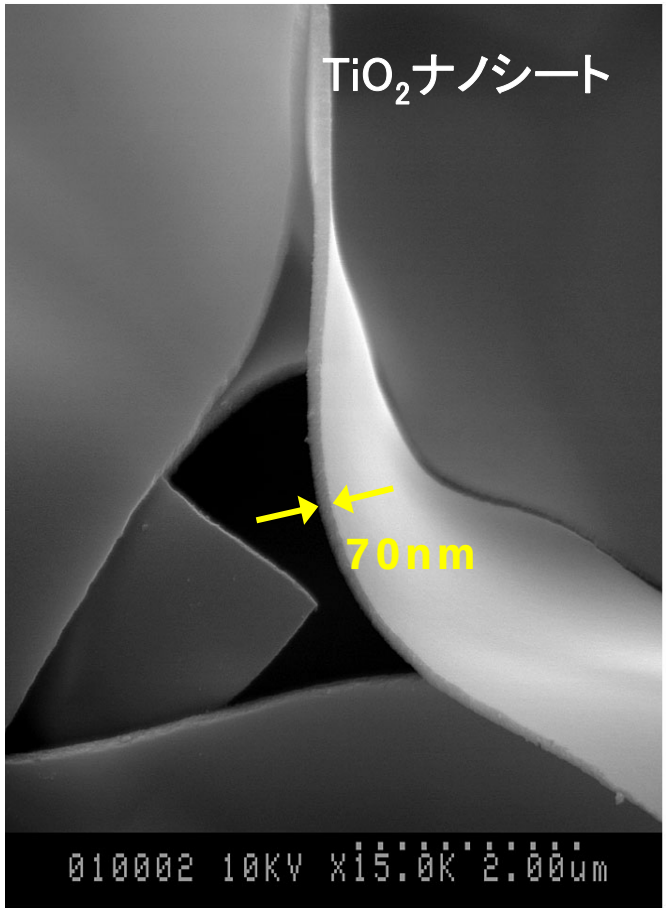


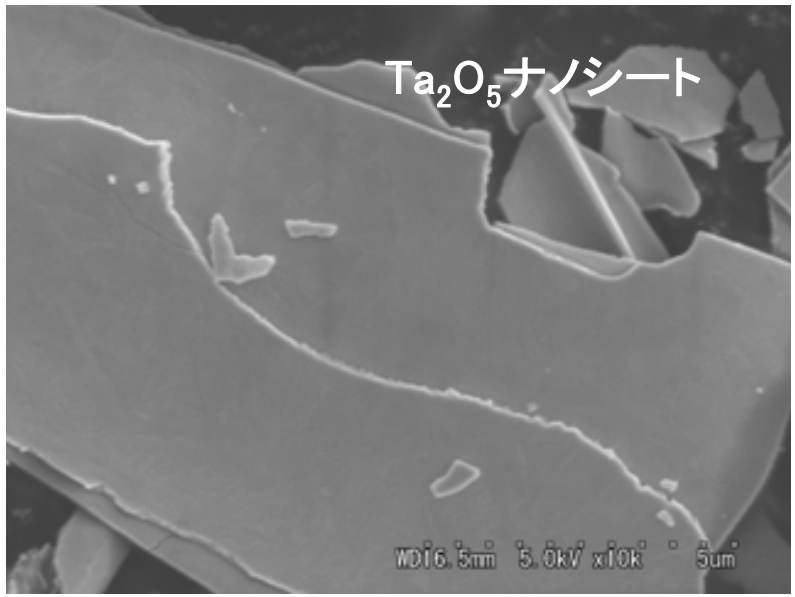




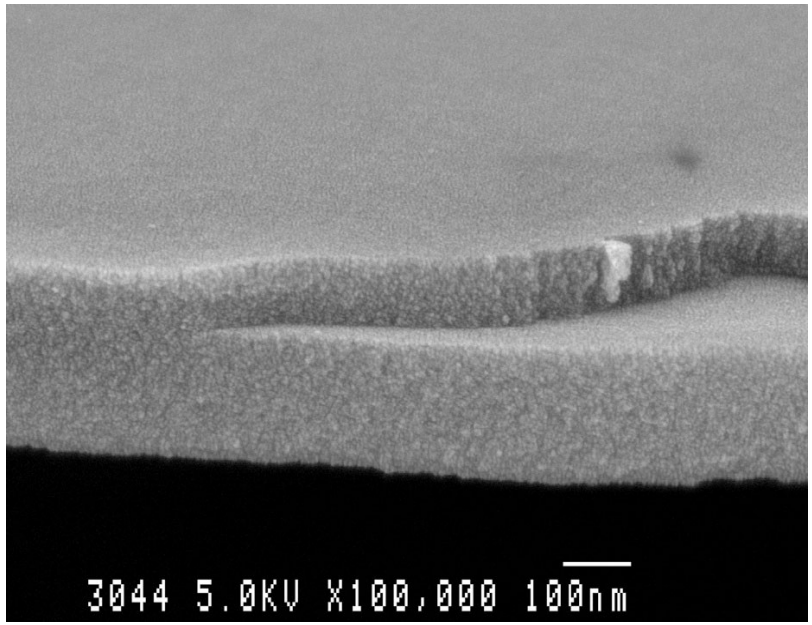
3）構造と特性

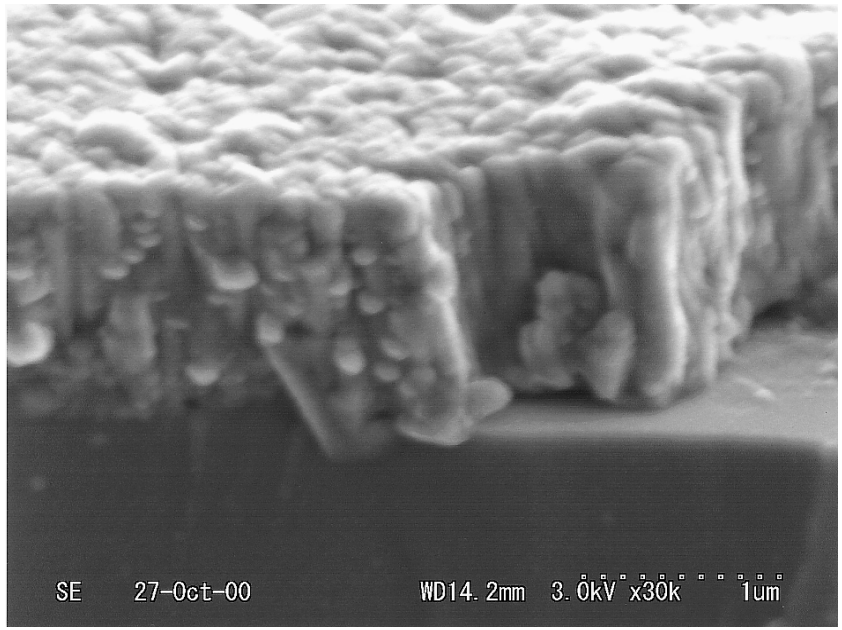
代表的な酸化物セラミックスナノシート





3-1）粒子サイズ

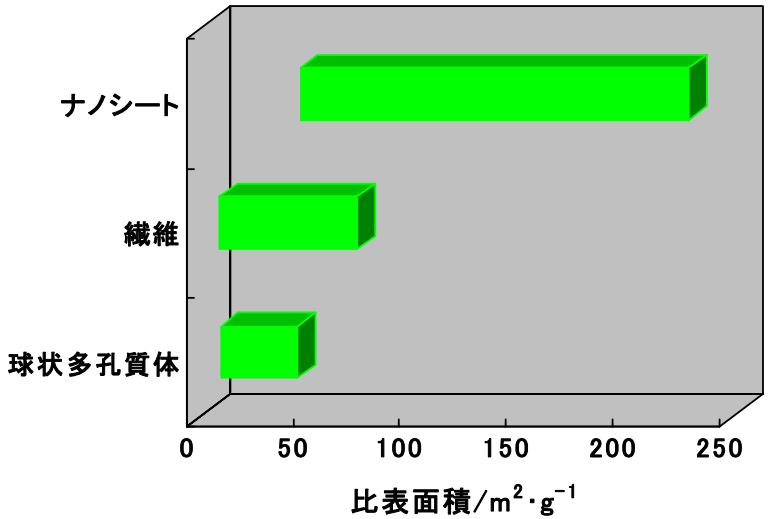




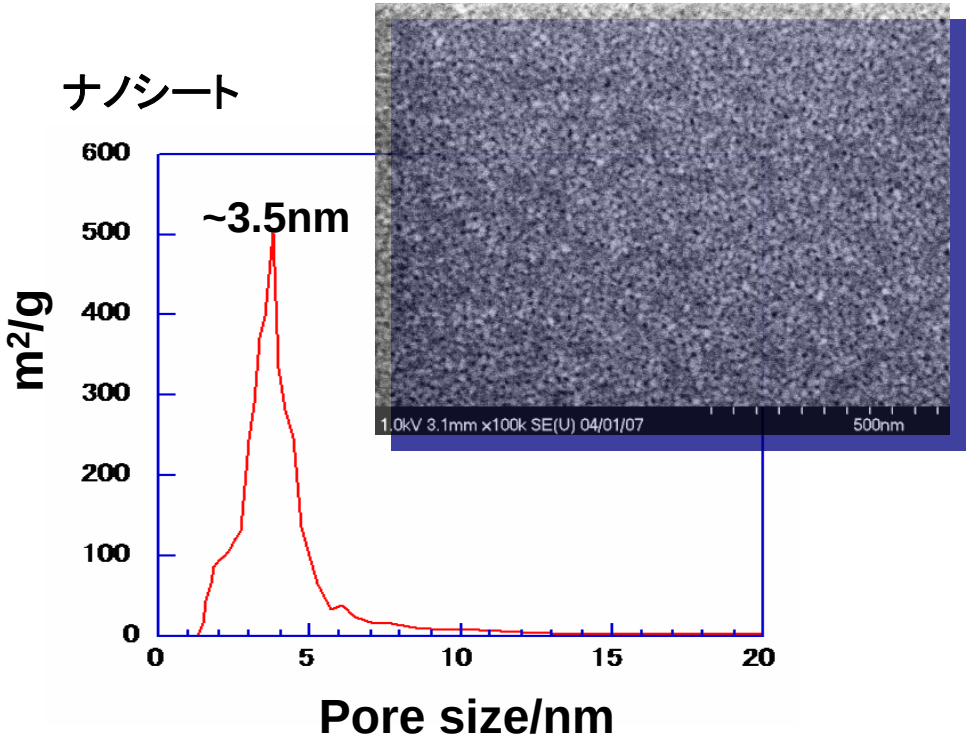
CNS　　スパッター膜

CNSとスパッター膜中の粒子サイズの違い

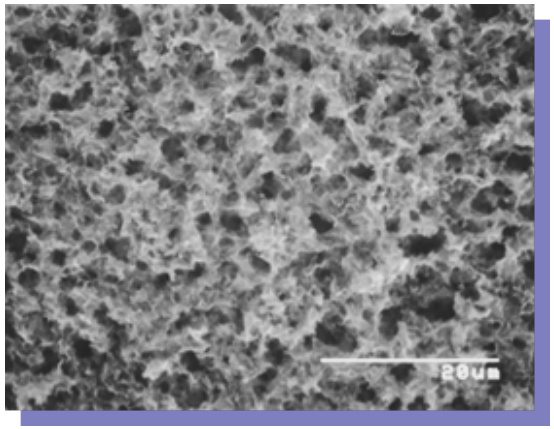
3-2）チタニアの形態と比表面積

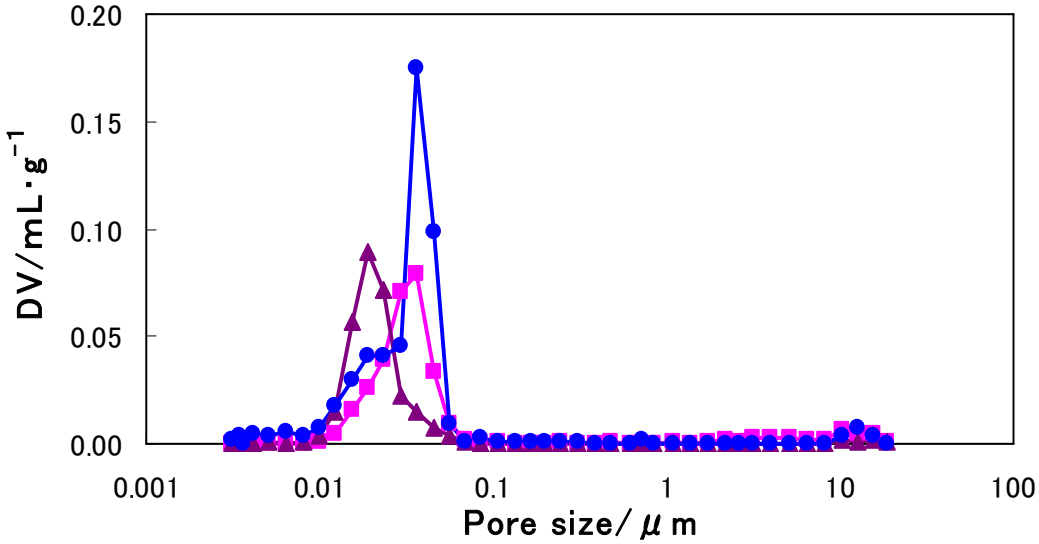


ナノシート



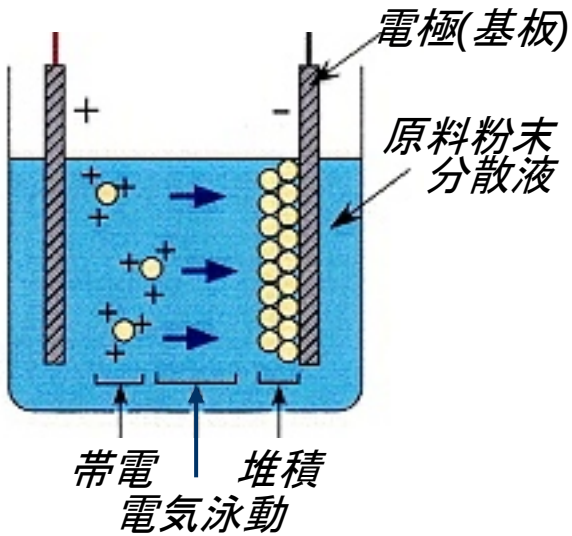
球状多孔質体

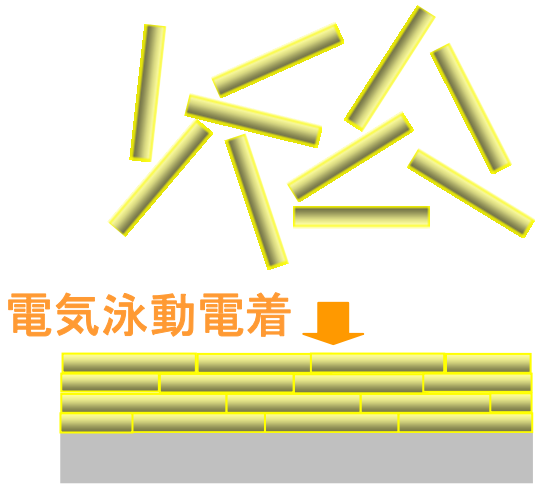




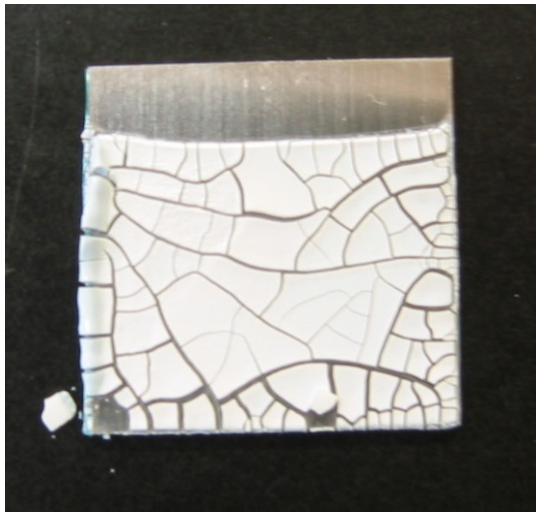
3-3) 薄膜、成形体形成能

電気泳動電着





ナノシートの配向した積層膜

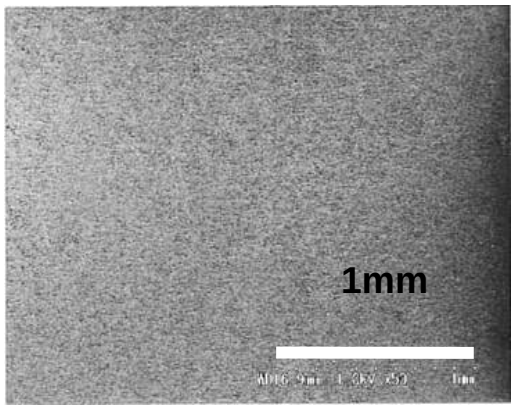


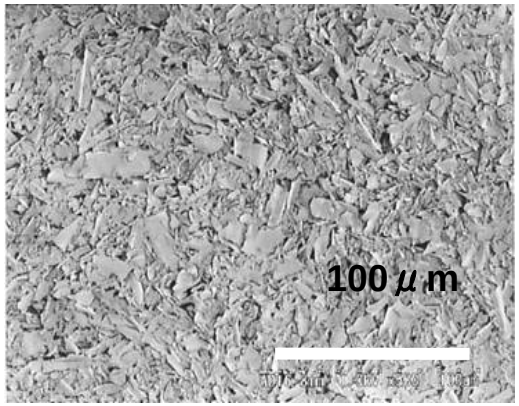
P-25 (～30nmの微粒子)の場合

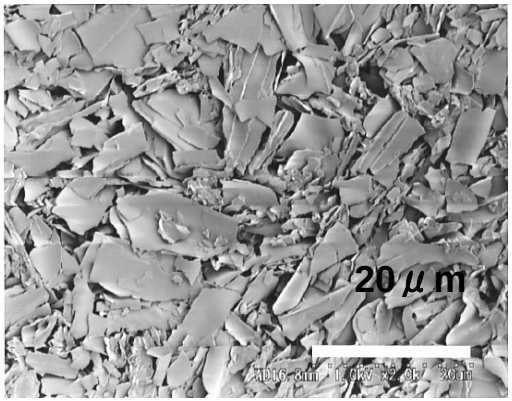
TiO_2ナノシートの場合

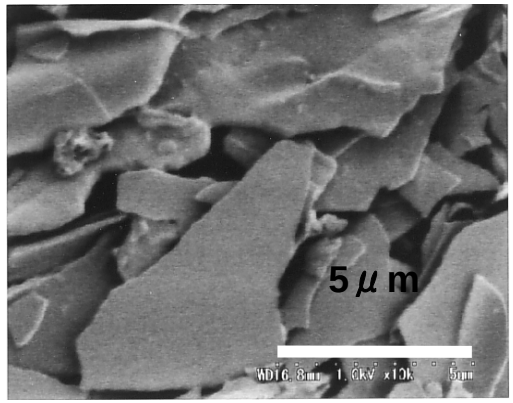
電気泳動電着によるナノシートの配向

EPD積層膜



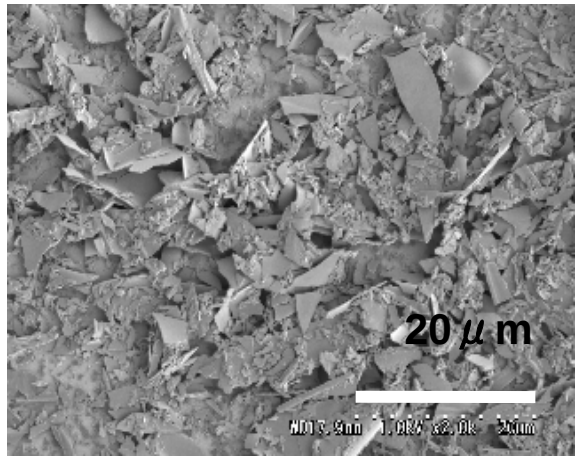






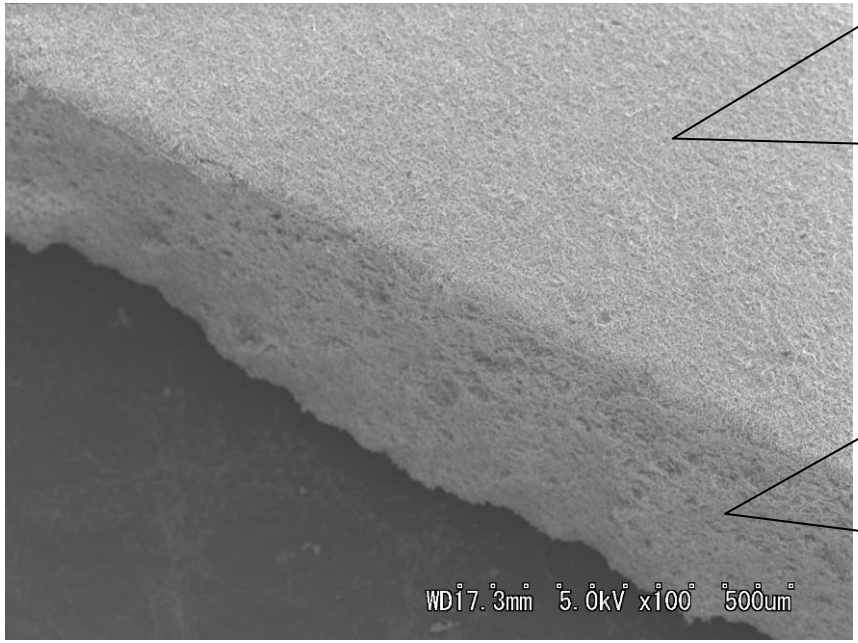
歴然とした差異

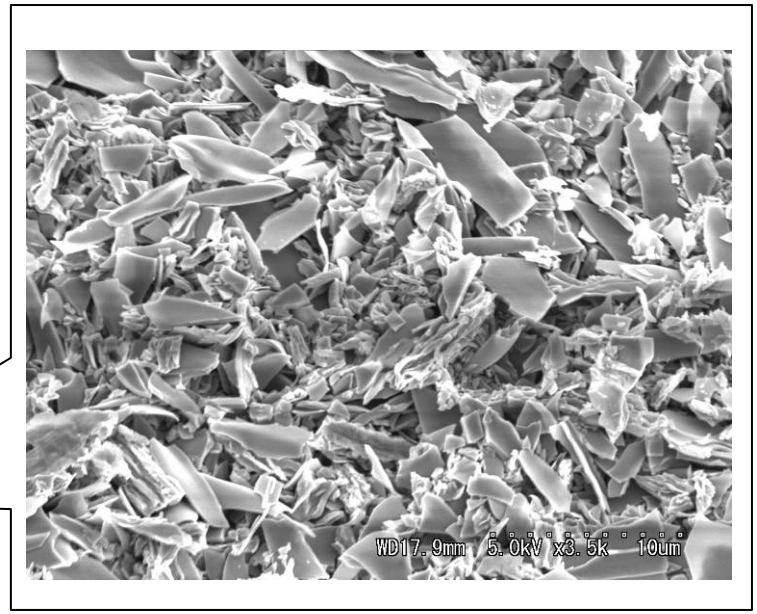
DIP積層膜

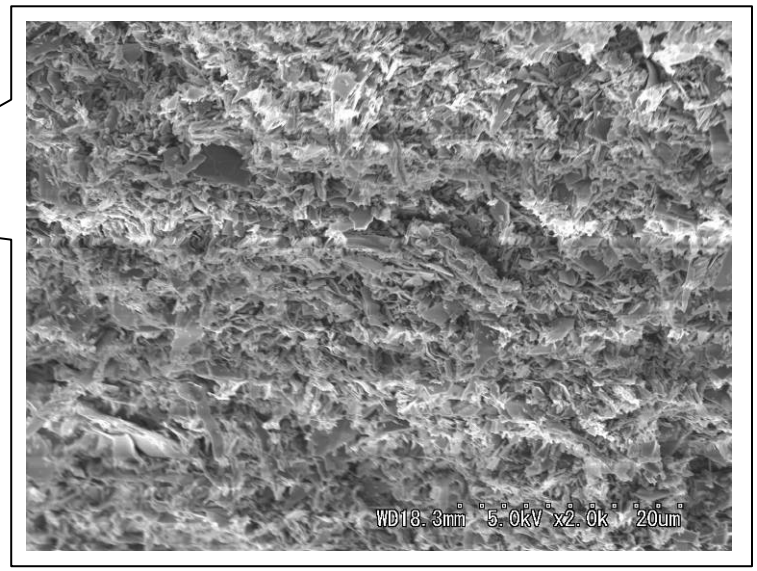


超多孔質成型体

ナノーミクロポアのハイブリッド構造を有する新規超多孔性材料



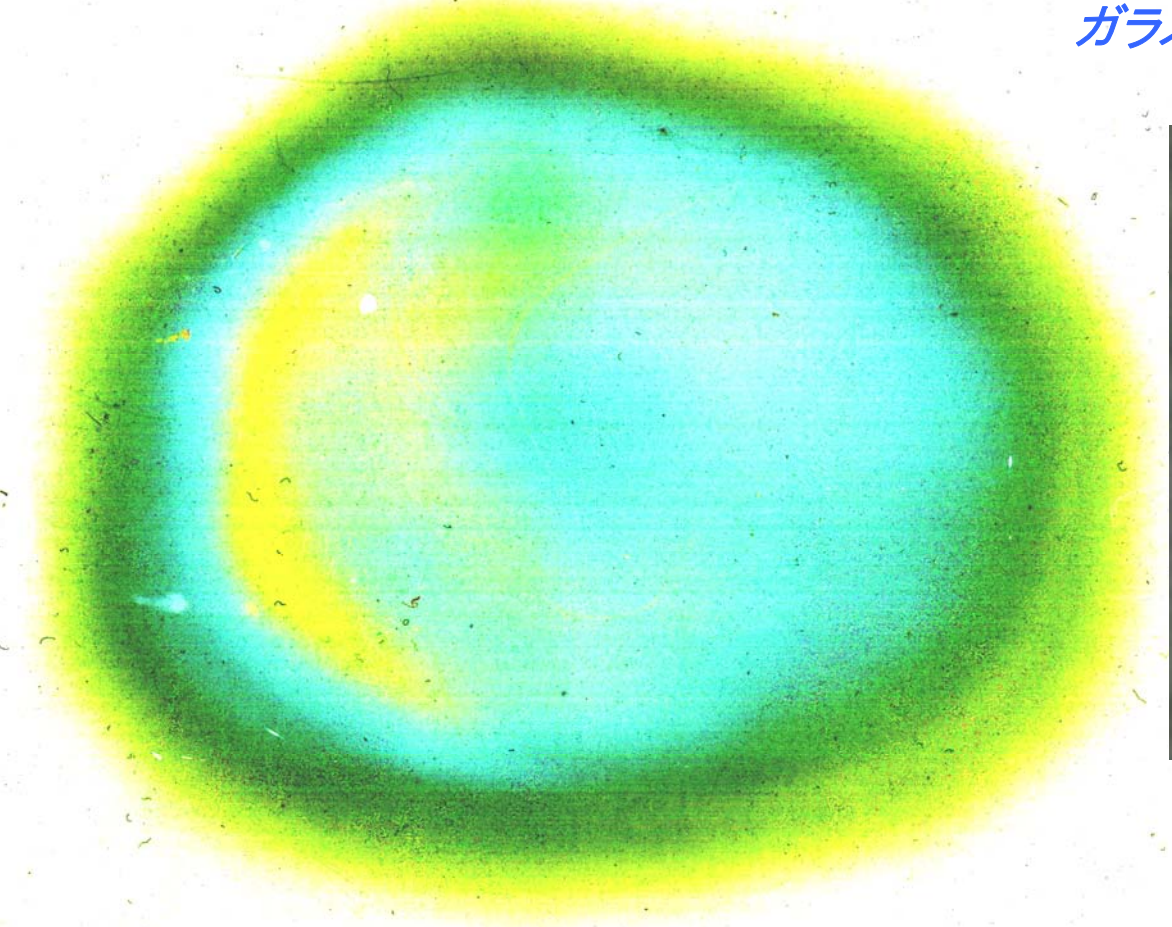




超多孔質酸化チタンプレート

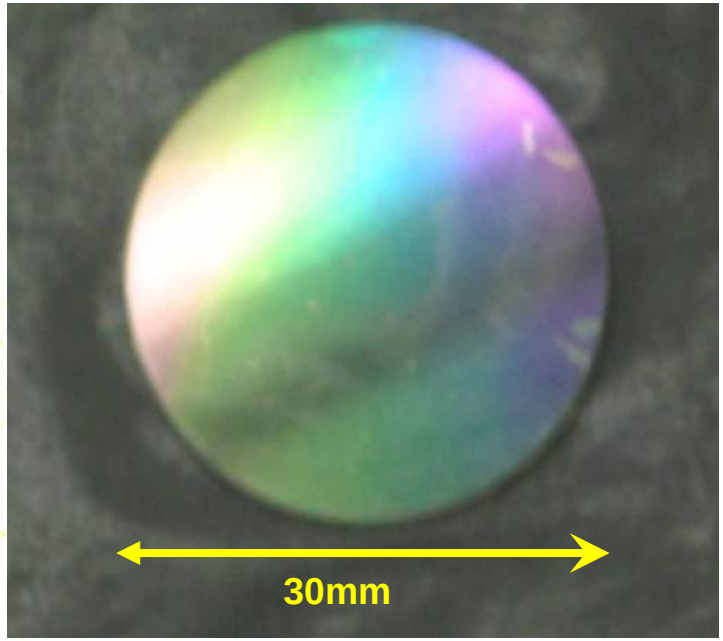
3-4）大面積･無欠陥ゲルナノシート

PETフィルム上の酸化タンタルゲルシート
（膜厚100nm、直径～20cm、1層）



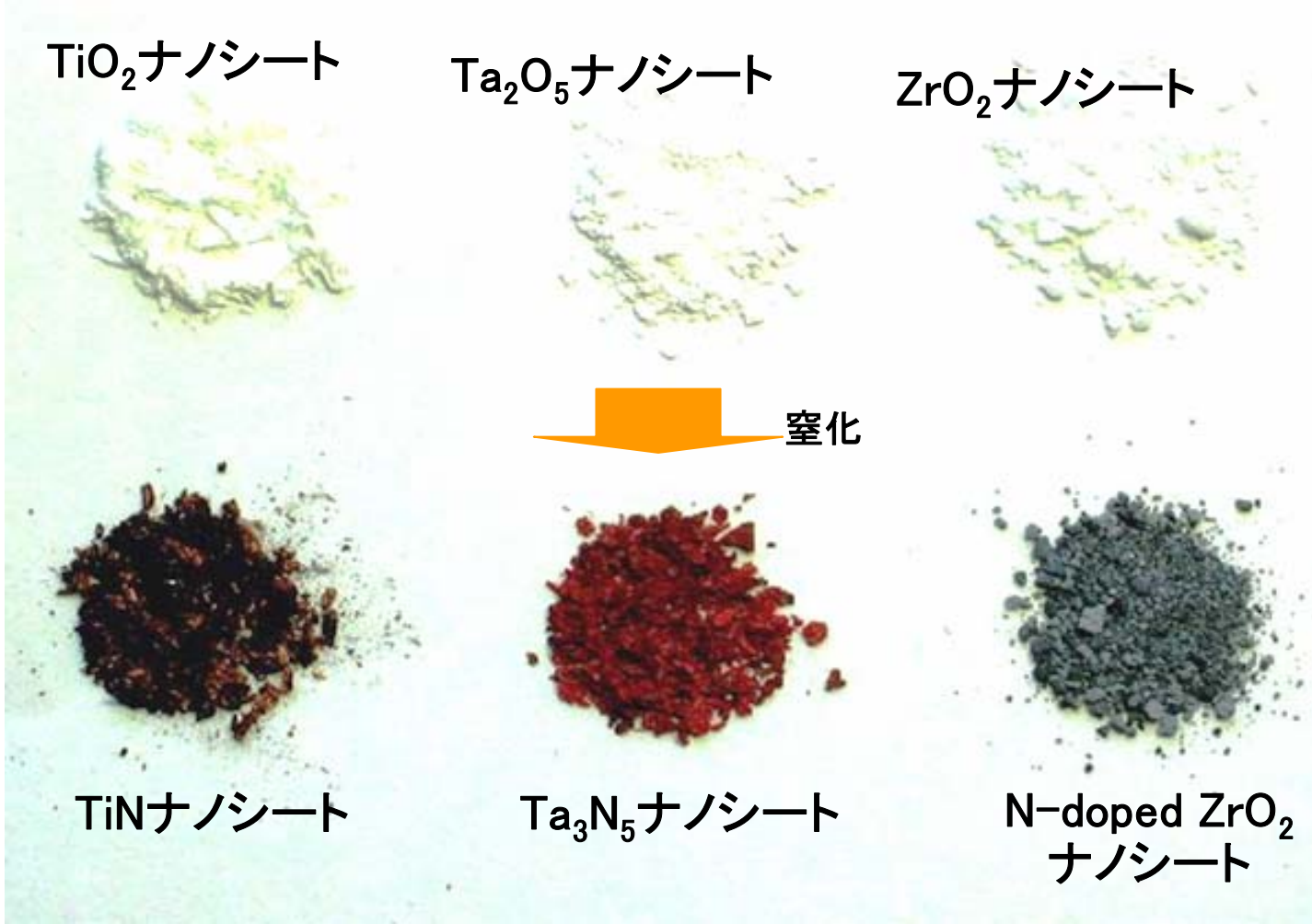
（膜の色は強調してある）

ガラス基板上のチタニアゲルナノシート
(1層)



3-5）組成変換

酸窒化物、窒化物系セラミックスナノシートへの転換



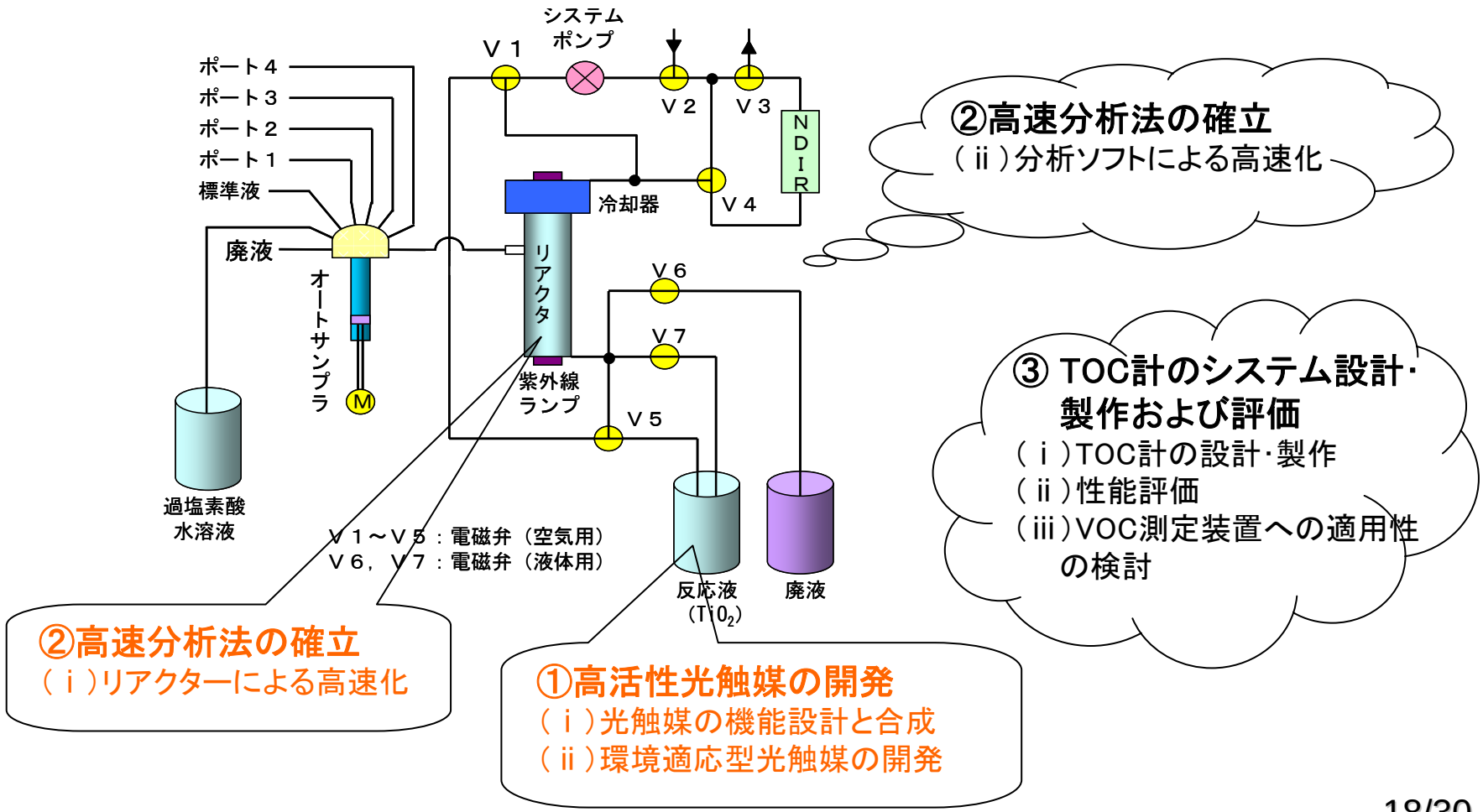
3. 応用

1) ナノ設計された光触媒を用いる次世代全有機炭素分析装置の開発

（平成15、16年度地域新生コンソーシアム研究開発事業）

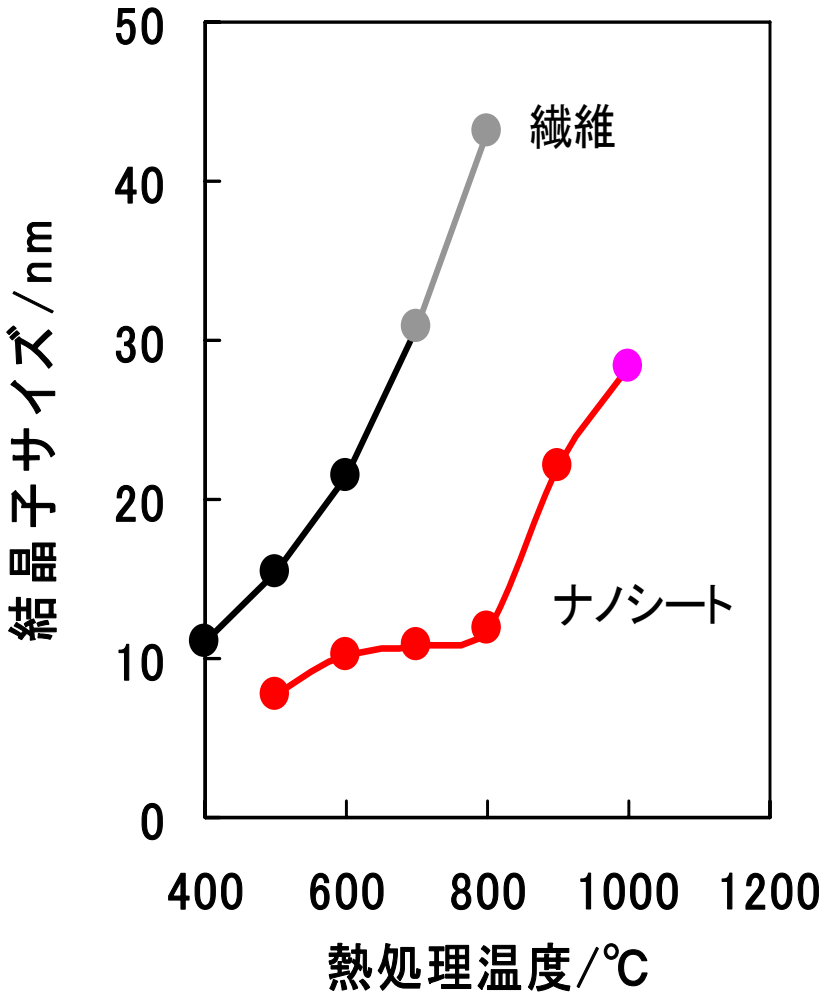
目的:分析の高速化を実現し、燃焼方式を凌駕するCODへの適用可能な次世代TOC計を開発する。

目標:連続オンライン分析に適用できる軽量で低環境負荷型のTOC計を開発する。

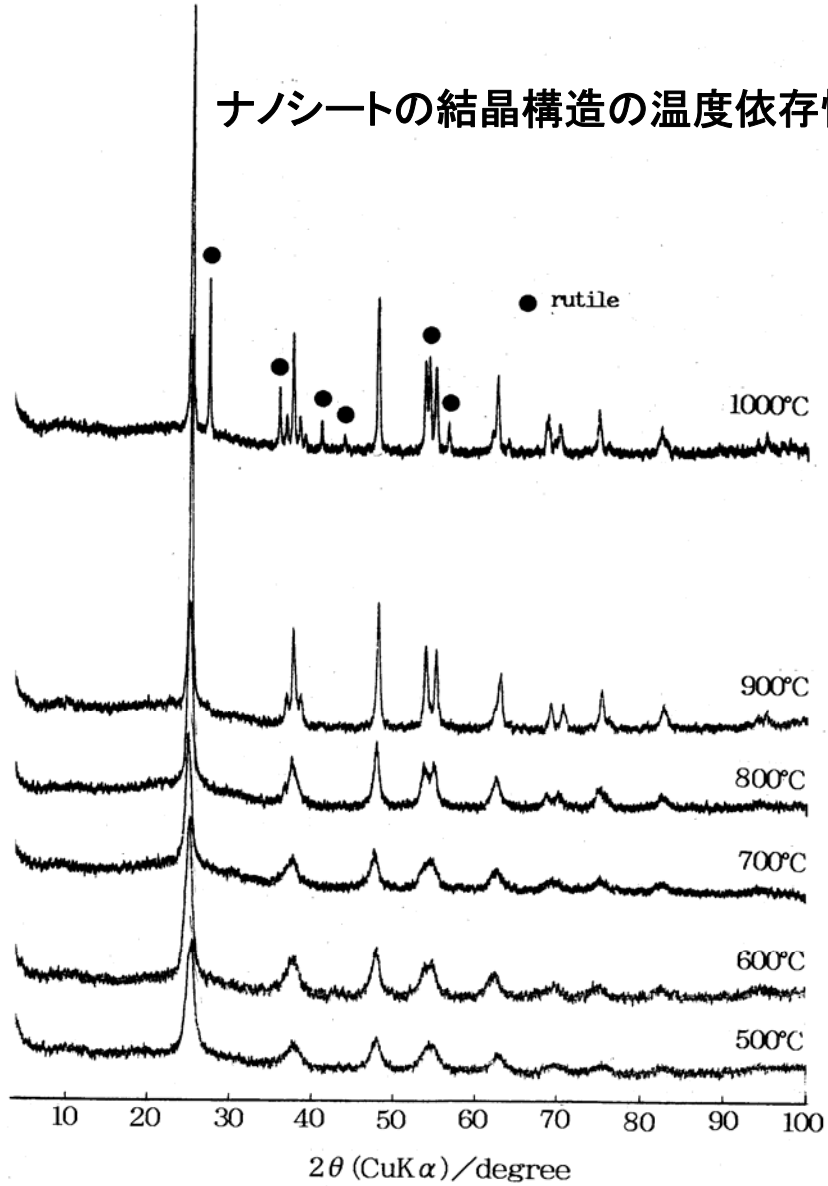


アナターゼ微結晶の維持

チタニア光触媒の高機能化が期待される。



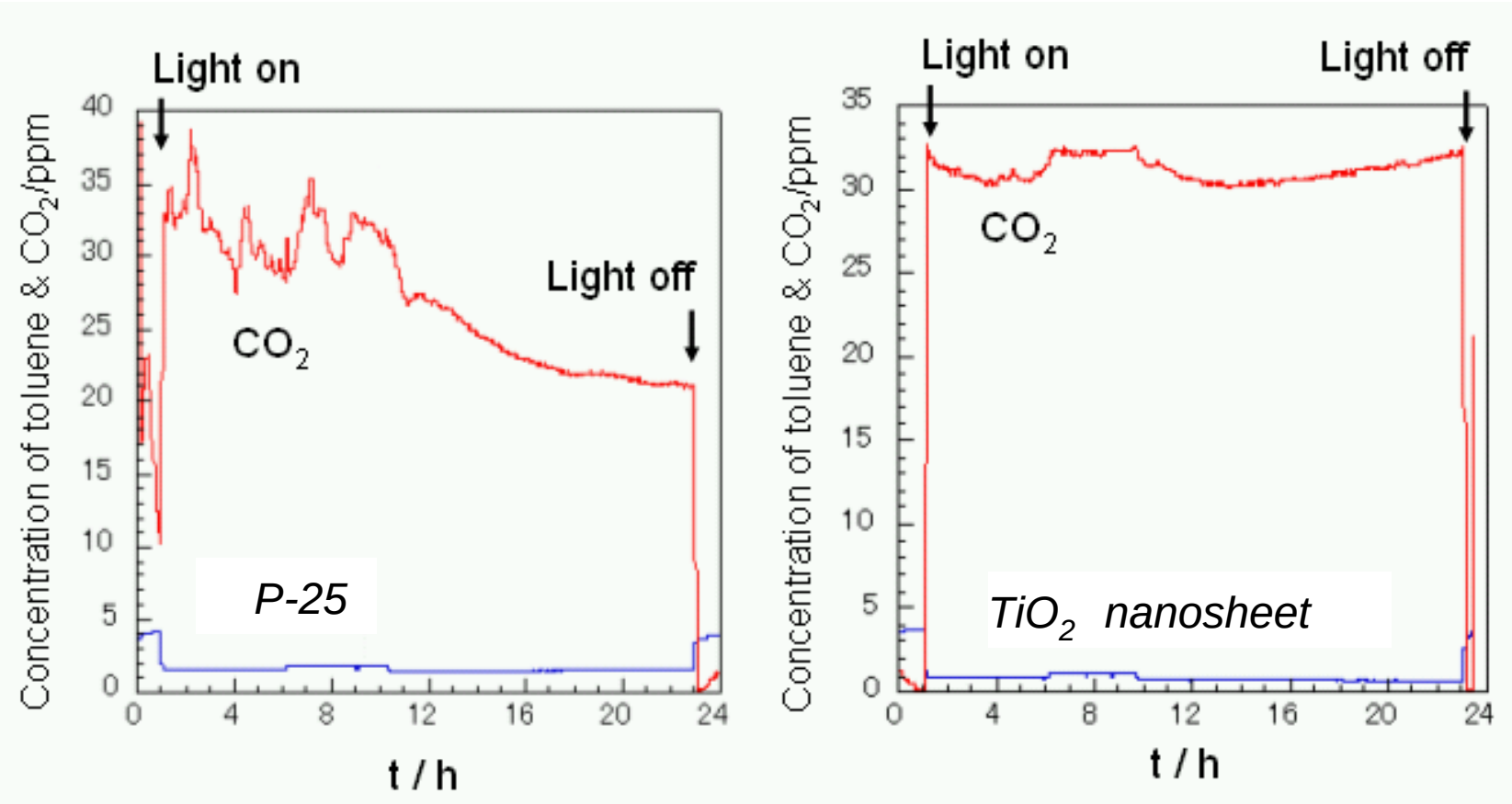
ナノシートの結晶構造の温度依存性



光触媒特性

気相系で高活性な新規光触媒であることを確認。

チタニアナノシートは、トルエンをP-25より高速に、しかも完全分解型で分解する。

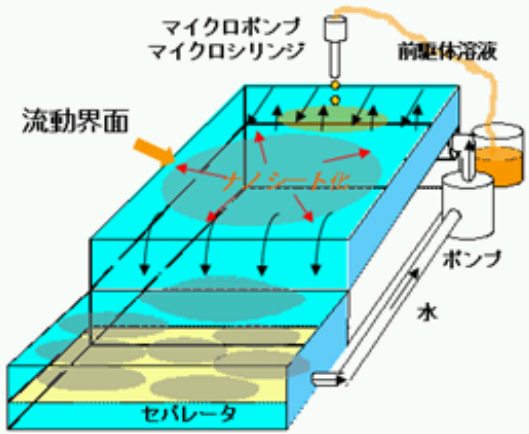


2) 革新的電子デバイス製造プロセスの開発

新コンソーシアムによる「次世代コンデンサデバイスを目指した連続セラミックスナノシート製造プロセスの研究開発」

次世代コンデンサデバイス開発の課題

① 連続CNS 製造プロセスの開発



流動界面ゾルーゲルユニット(開発済)

(ii) 微量成分制御プロセスの開発

(iii) 結晶・細孔構造制御プロセスの開発

(i) 連続CNS 製造プロセスのプラント化

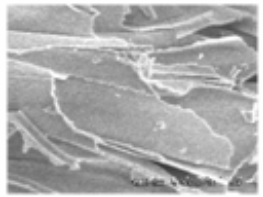
② 材料の構造・特性評価

(i) 添加物制御と状態分析

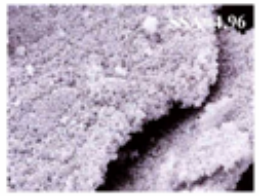
(ii) 構造解析と電気的特性

③ 次世代コンデンサの試作

(i) コンデンサ用高性能原料の量産

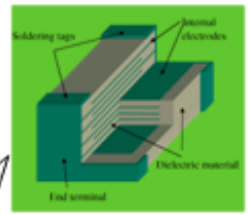


$BaTiO_3$ ナノシート

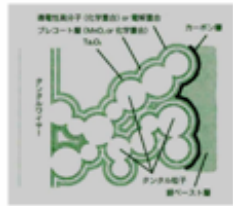


Ta ナノシート

(iii) コンデンサの試作・評価



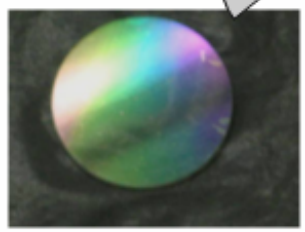
MLCC



Ta コンデンサ

コンデンサデバイスの MLCC 化

③ (ii)大面積・無欠陥 CNS の試作・評価



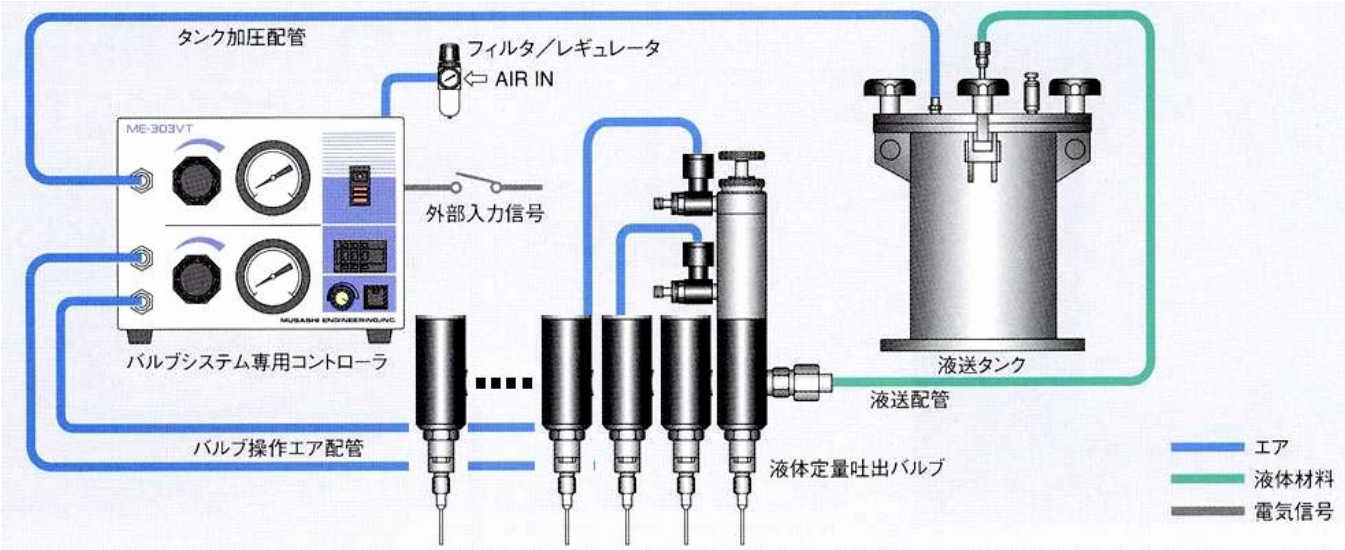
大面積ゲルナノシート

最終目標

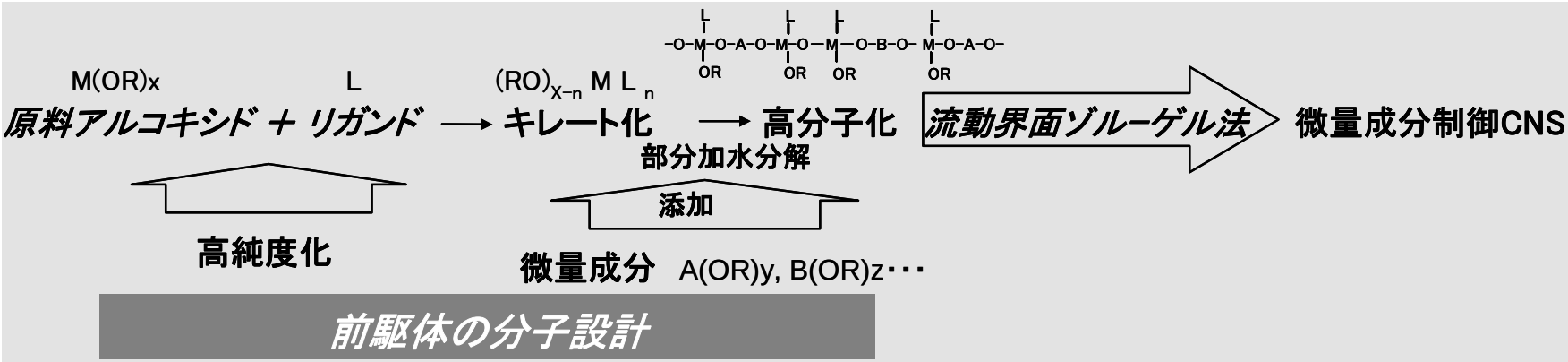
次世代コンデンサの実証

CNS：セラミックスナノシート

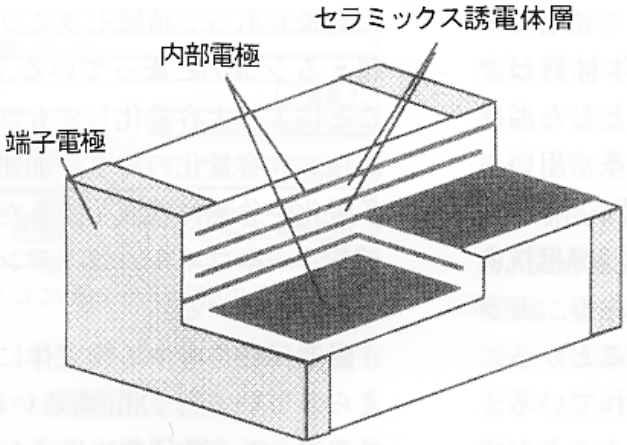
連続CNS製造プラントの概念図



先進湿式プロセスの概念



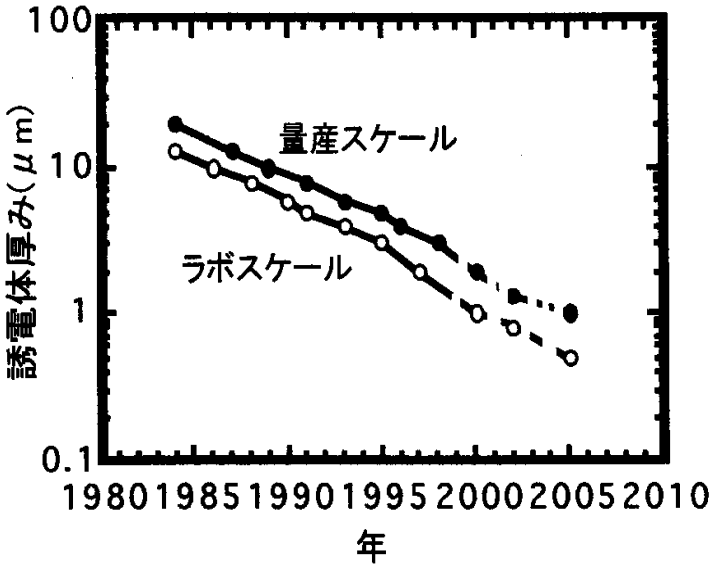
積層セラミックコンデンサ(MLCC)



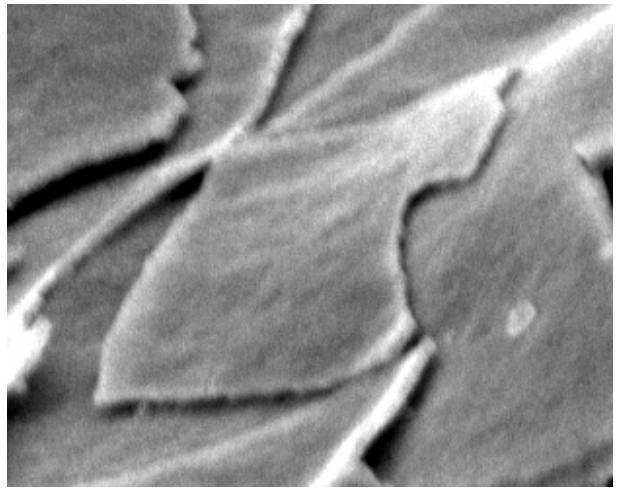
$C=\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot n \cdot S/d$

C:容量
ε_0:真空の誘電率
ε_s:比誘電率
n:積層数
S:電極重なり面積
d:誘電体層厚み

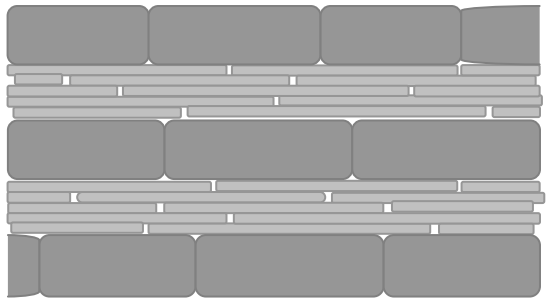
積層セラミックコンデンサーの構造模式図



微粉末を用いる誘電体層厚みの推移



膜厚50nmのセラミックスナノシート



誘電体層の高密度化

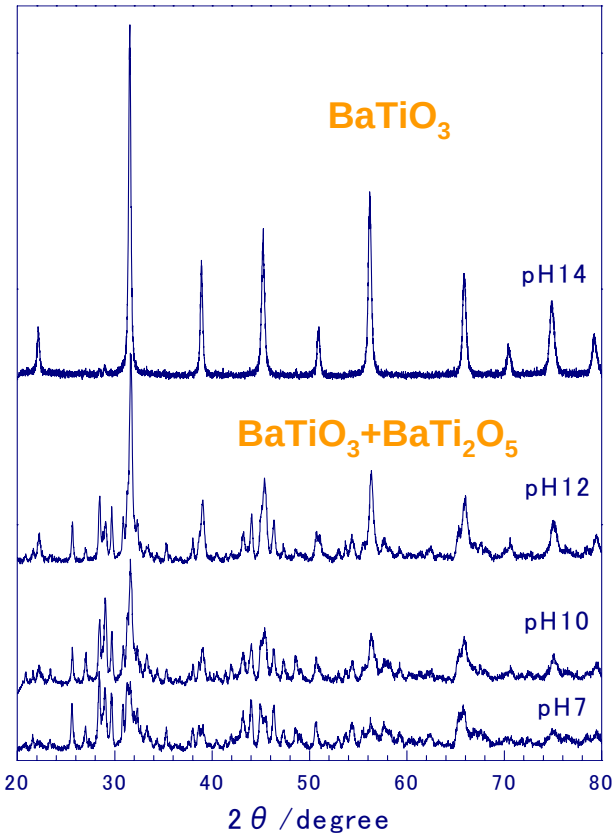
Ni電極

0.5μm以下の誘電体層→多層化→小型大容量化

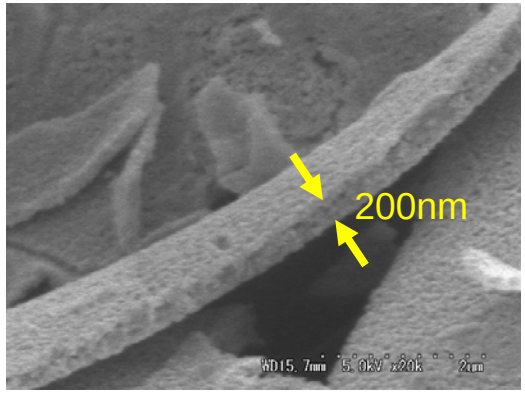
既存の工程が利用できる

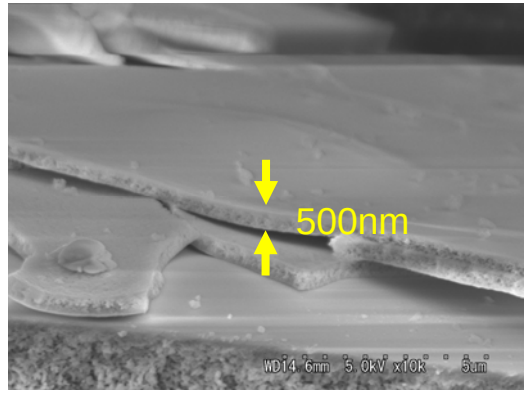
BaTiO3ナノシート

テトラゴナル(?)$BaTiO_3$ナノシートの合成が実現

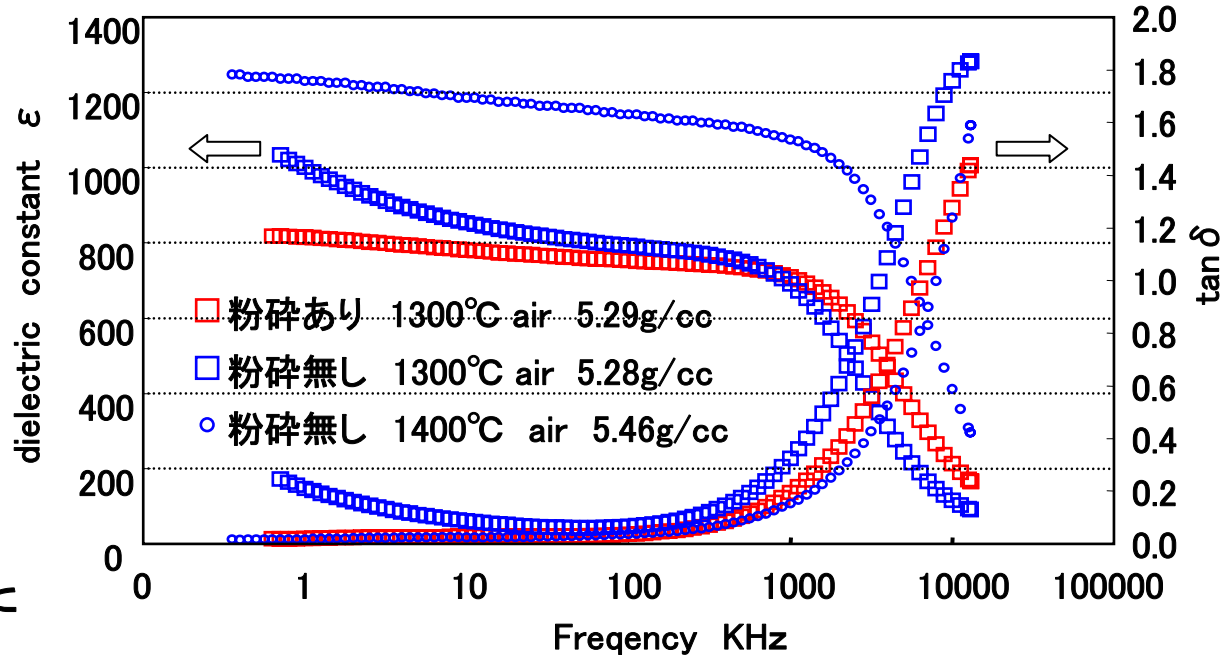


乾燥空気中1000℃で焼成した$BaTiO_3$のXRD





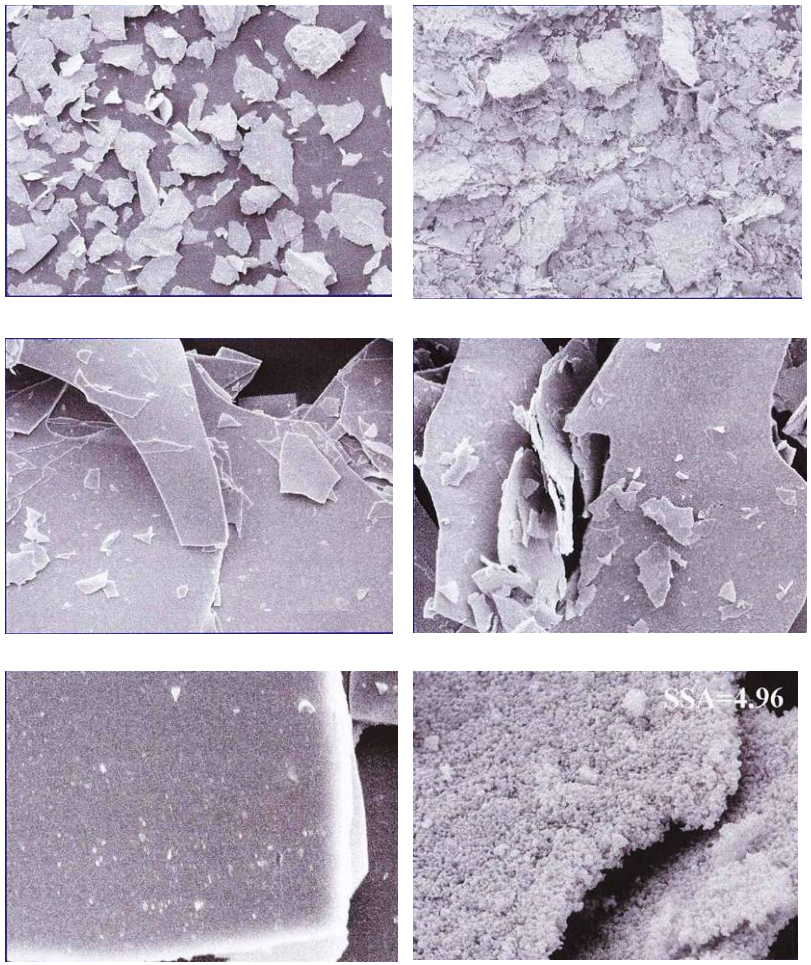
チタン酸バリウムナノシートの誘電率の周波数分散評価



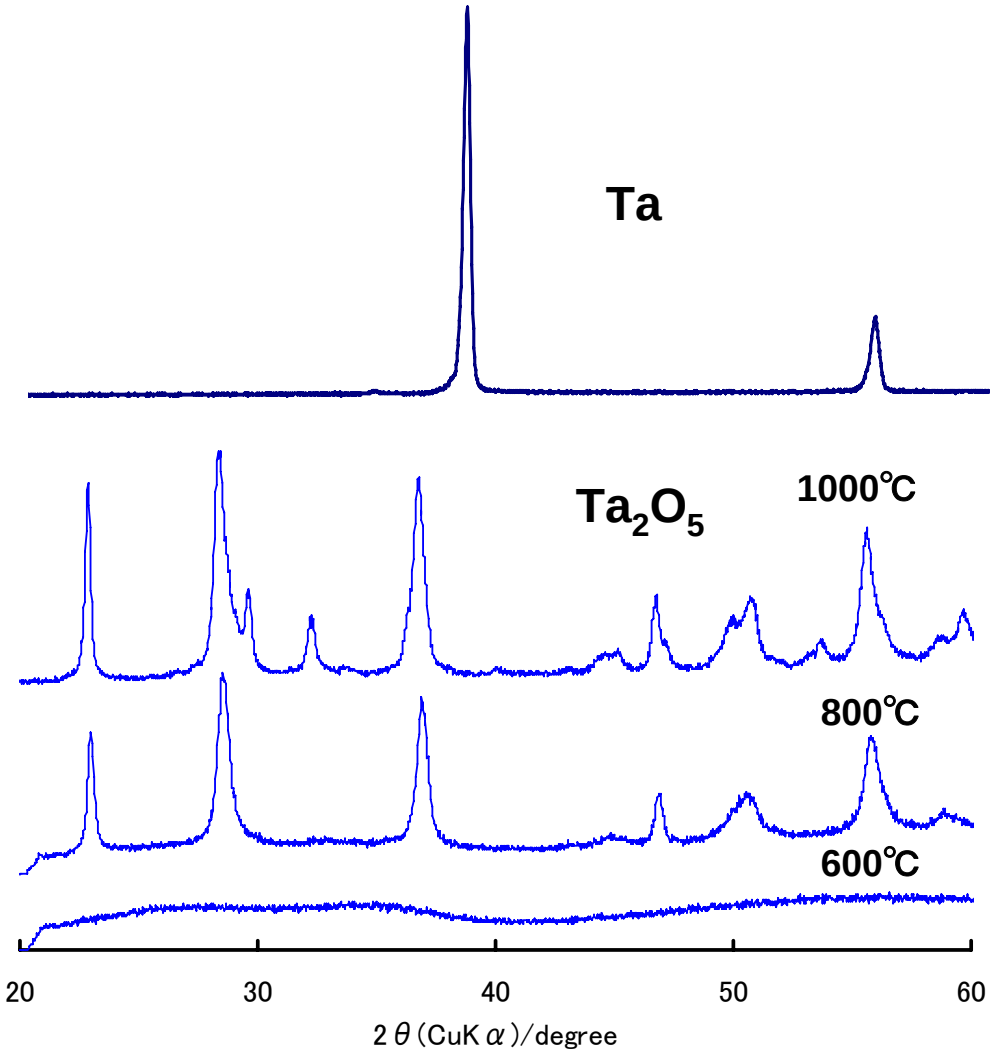
Taコンデンサ

形態を保持して金属Taナノシートに転換する

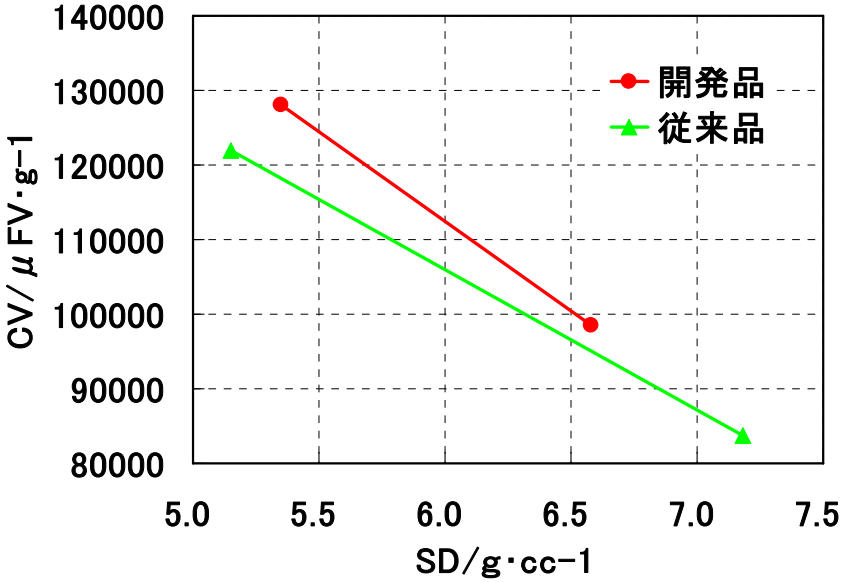
Ta_2O_5 + 5Mg ➡ 2Ta + 5MgO

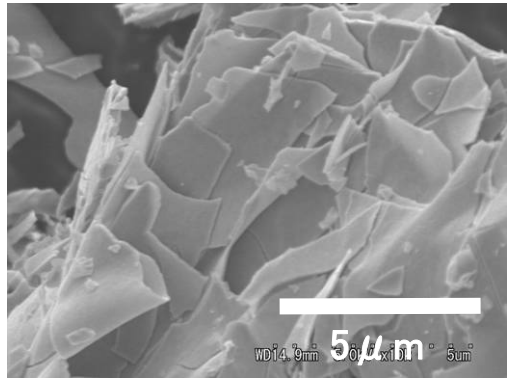


Ta_2O_5ナノシート　　*Taナノシート*

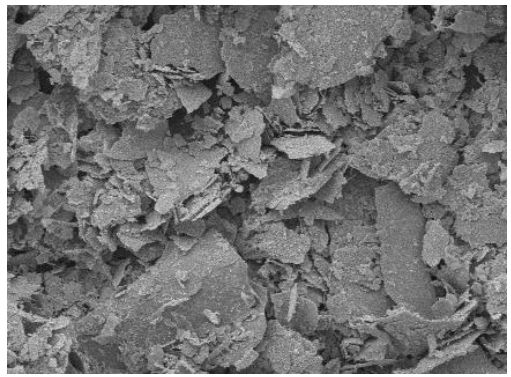


Taコンデンサ用粉末特性

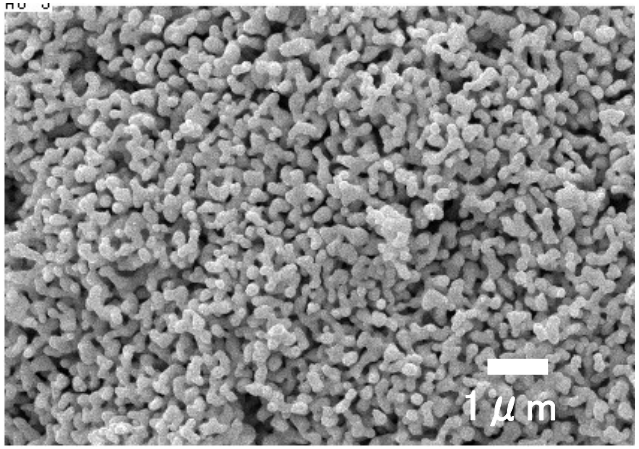




Ta_2O_5



Ta



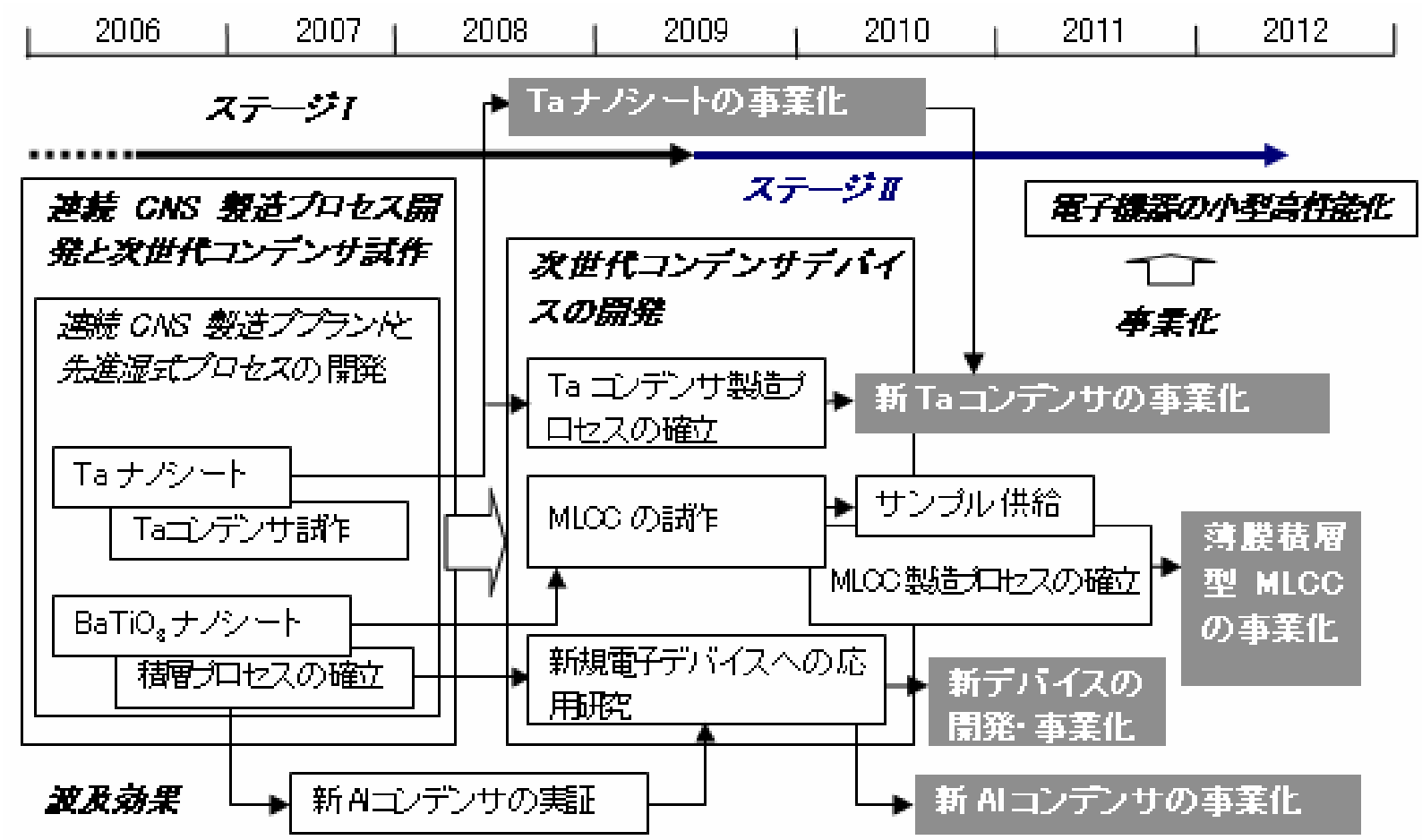
高容量(120000CV)Taコンデンサー用の従来のTa金属粉末

ブレークスルー

次世代Taコンデンサーの実現

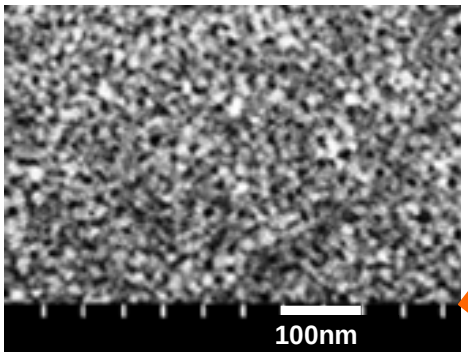
次世代コンデンサデバイス開発スキーム

経済産業省が示すナノテクロードマップに対して5年程度先行することを目指す。

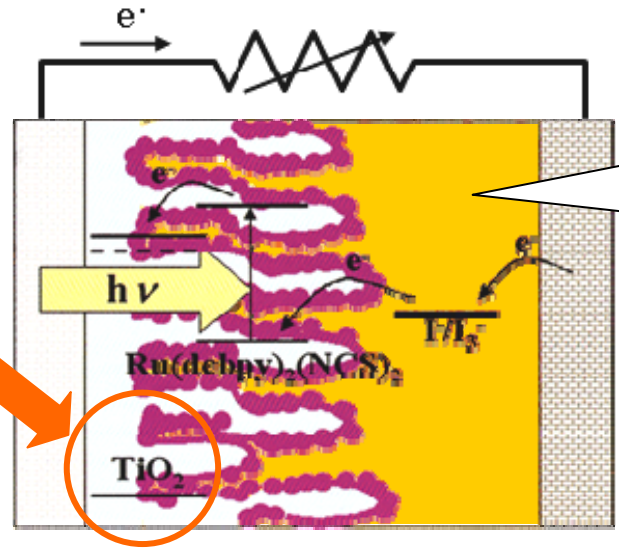


3) 超多孔質チタニアナノシートの転写技術

新コンソーシアムによる「超多孔質チタニアナノシートによる高性能色素増感太陽電池の開発」



超多孔質で高比表面積のナノシート積層電極
(>200m2·g-1)



多糖類による擬固体化(効率の低下なし)

電解液漏れなし

セル化

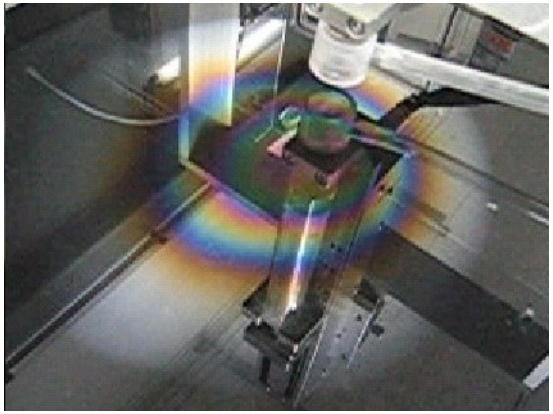
光電変換効率：短絡光電流
通常の液体型の1.5倍

評価用標準セルの試作と供給
(事業化)

目　標

(1) 多孔質チタニア電極による光電変換効率アップ
(2) 多糖類固体化によるセルの長寿命化
(3) ゲルナノシート転写プロセスによる電極のスケールアップと量産化

積層ゲルナノシートの特性



チタニアゲルナノシート

積層

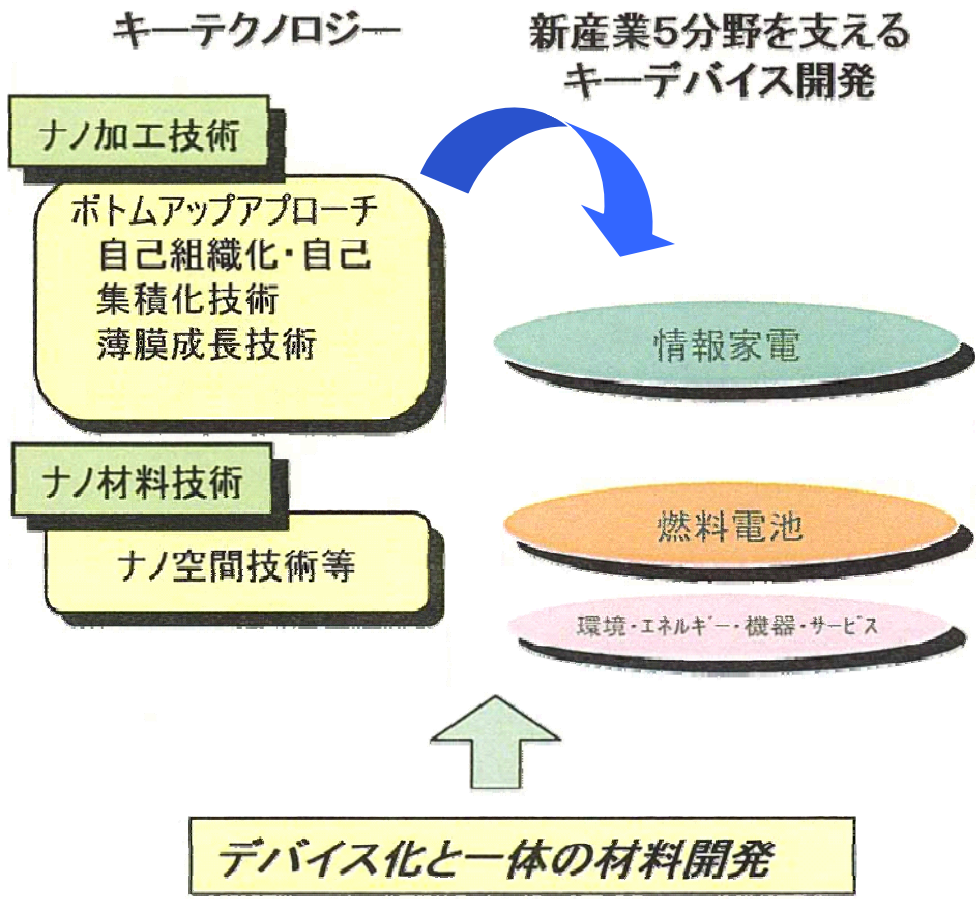
1層

積層

チタニアナノシート(10層)/
ガラス基板

焼成

- ゲルナノシートは連続で積層できる
- 数μm以上の圧膜に極短時間で積層できる
- 多孔性の制御が可能
- 焼成により剥離しない密着性の高い膜になる

4. 今後の展開

本技術が有する革新的ナノテクと利用分野の展開を促進する戦略