

ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の高濃度高分散複合化による 高誘電率透明ポリマーフィルムの開発

九州大学 大学院総合理工学研究院 末松昂一

Transparent Polymer Film with High Dielectric Constant by Highly Dispersed Compositing
of Perovskite-type Oxide Nanoparticles

Koichi Suematsu

Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University

機能性酸化物と高分子の機能を併せ持つ無機-有機複合フィルムが開発が進められている。一般的な酸化物粒子は高温焼成により粒成長するため、フィルムとの複合化そのものが困難であることや、複合化時にフィルムの透明性や柔軟性を喪失することが一般的である。本研究では、 BaTiO_3 (BT) ナノ粒子分散液を合成し、表面に Ti 層及びシランカップリング処理を施すことで高分子フィルム中に高分散添加した機能性透明フィルムを開発した。BT ナノ粒子表面の Ti 量と BT/PMMA 比率を制御した結果、比誘電率が PMMA フィルムの約 1.6 倍かつ、可視光を 80% 以上透過する高機能な BT-PMMA 複合フィルムが開発に成功した。

Inorganic-organic composite films with combine these functions of functional oxide and polymer have been developed. However, it is difficult to maintain the transparency and flexibility of the polymer film when combining the oxide particles due to grain growth under high temperature calcining. In this study, I developed a functional transparent film that BaTiO_3 (BT) nanoparticles that were highly dispersed in the PMMA film by adding the Ti isopropoxide and silane coupling layers on the BT surface. Accordingly, adjusting the Ti amount on the BT surface and BT/PMMA ratio, the BT-PMMA composite film was obtained that the relative permittivity is approximately 1.6 times higher than that of PMMA and transmits the visible light more than 80%.

1. はじめに

タッチパネル用カバーガラスや透明ディスプレイへの応用に向け、強誘電体酸化物である BaTiO_3 (以後 BT) とポリマーフィルムの複合化による高誘電率透明複合フィルムが開発が期待されている。既存の BT 粒子は、 1000°C 以上の高温で焼成するために粒成長が進み、ポリマーフィルムとの高分散複合化が困難である。さらに高温焼成した BT 粒子をフィラーとして利用した複合フィルムでは、粗大な粒子が光を乱反射することによりフィルム自身が白濁化し透明性を喪失する。そこで本研究では直径 10nm 以下の BT ナノ粒子分散液を合成、透明ポリマーフィルムである PMMA (ポリメチルメタクリレート) と高分散複合化することで、BT の高い誘電特性と PMMA フィルムの透明性と柔軟性を併せ持つ、高誘電率透明フィルムを開発する。

これまでに、高濃度の前駆体溶液を出発原料とする高濃度ゾル-ゲル法により、低温でBTナノ粒子を合成できることが報告されている¹。また本手法によるBTナノ粒子の粒子径精密制御や²、アルコール系溶媒への高分散化が可能であることが報告されている³。さらに近年我々は、BTナノ粒子表面にTi層及びシランカップリング層を形成することで、PMMAフィルムへの高分散添加に成功した⁴。そこで本研究では、PMMAへのTi層及びBT粒子量を制御し、透明BT/PMMA複合フィルムの高誘電率化を試みた。

2. 研究方法

本研究ではBT-ポリマー複合フィルムの透明性の担保、つまりは可視光透過性の維持に向け、10nm以下のBTナノ粒子を無機フィラーとして利用した。BTナノ粒子の合成プロセスをFig.1に示す。バリウムエトキシドとチタンイソプロポキシド(Ti-*i*P)を出発原料とし、これらをメタノールと2-メトキシエタノール混合溶液中に溶解させた。得られた溶液を-30°Cに冷却し、H₂O/Ti比が10となるように精製水とメタノールの混合溶液を滴下後、徐々に室温まで昇温した。昇温過程において、加水分解反応が進行することで、BaとTiを混合したゲルを得た。得られたゲルを60°Cで120hエージングすることで脱水縮合を進行させ、モノリシックゲルを得た。モノリシックゲルを取り出し、2-メトキシエタノール中に超音波分散することによりBTナノ粒子分散ゾルを得た。

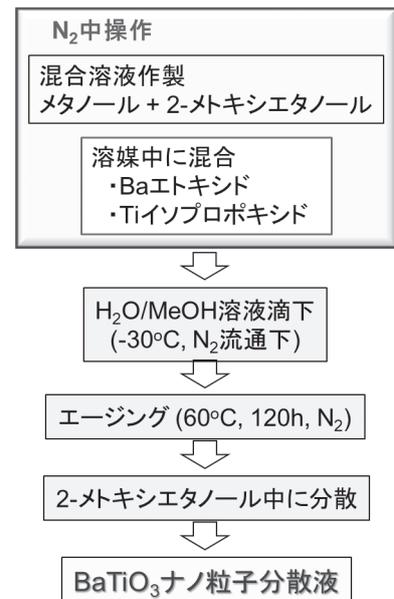


Fig.1 BaTiO₃ ナノ粒子分散ゾルの合成フローチャート

得られたBTナノ粒子をフィラーとして、BT/PMMA複合フィルムの合成プロセスをFig.2に示す。得られたBTナノ粒子分散ゾル中にTi-*i*Pを添加することでBTナノ粒子表面にTi層を形成した。さらに、シランカップリング剤(DTMS: n-デシルトリエトキシシラン、MPTES: 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン)を添加することでシランカップリング層を形成した。表面処理したBTナノ粒子を回収し、MMAモノマーと混合し、フィルム状に成型後、熱硬化することでBTナノ粒子/PMMA複合フィルムを得た。今回調製したフィルムは

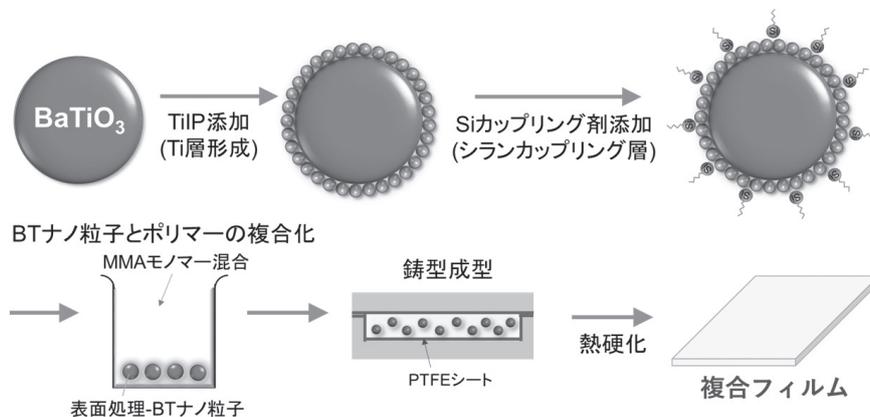


Fig.2 BaTiO₃ ナノ粒子とポリマーの複合化プロセス

Table 1. 各フィルムの名称、Ti-*i*P と BT ナノ粒子の比率および、BT ナノ粒子と MMA モノマーの比率

サンプル名	Ti- <i>i</i> P/BT (mol %)	BT/MMA モノマー (wt%)
Ti10-BT5	10	5
Ti20-BT5	20	5
Ti30-BT5	30	5
Ti40-BT5	40	5
Ti50-BT5	50	5
Ti60-BT5	60	5
Ti10-BT10	10	10
Ti20-BT10	20	10
Ti30-BT10	30	10
Ti40-BT10	40	10
Ti50-BT10	50	10
Ti60-BT10	60	10

Ti 添加量及び BT ナノ粒子と PMMA 比率を調整しており、各条件を Table 1 にまとめた。

得られたフィルムに対し、XRD および FT-IR により BT ナノ粒子とポリマーの複合化を確認した。またフィルムの光透過性を UV-Vis により確認し、各フィルムの誘電特性を評価した。

3. 結果と考察

BT/PMMA 複合フィルム及び比較のために作製した自作の PMMA フィルムの外観写真を Fig.3 に示す。これより、PMMA フィルムは透明性が高く、BT ナノ粒子を複合化することで白色化していることがわかる。BT ナノ粒子の複合化により複合フィルムは全体的に白濁化しているものの、Ti-*i*P を 30~40mol% 添加した BT /PMMA 複合フィルムでは高い透明性を有していることがわかる。また、BT ナノ粒子添加量が増大することで複合フィルムの白濁化が進む一方で、Ti 添加量が 50mol% 以上もしくは 20mol% 以下の際にフィルムが白濁化する結果となった。また、Ti 添加量が 30% 以下の複合フィルムは PMMA フィルムと同様に柔軟性の高いフィルムが得られた。一方で Ti 添加量が増大すると、フィルムの可塑性が高くなり、柔軟性が低く割れやすくなった。これは BT ナノ粒子が凝集し、その凝集粒子が三次元的に接合した領域を形成することで、フィルムの靱性が劣化したためと考えられる。

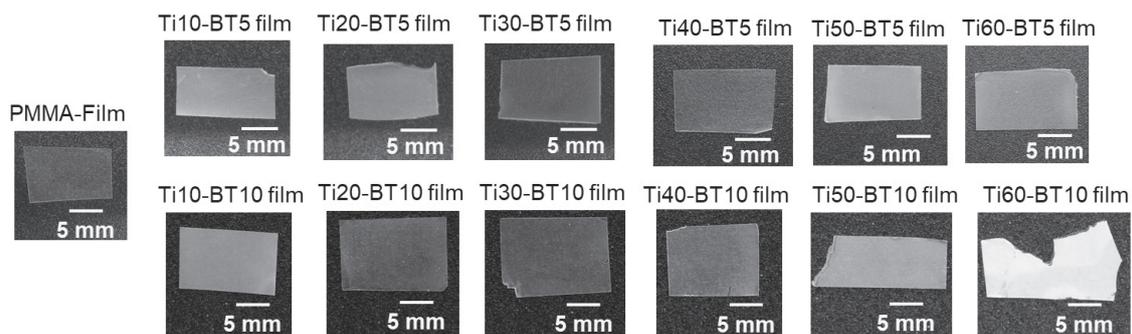


Fig.3 PMMA 及び得られた複合フィルムの外観

得られたPMMAフィルムとBTナノ粒子、代表的な複合フィルムのX線回折パターンをFig.4aに示す。これよりPMMAフィルムでは、高分子特有のブロードな回折パターン(2θ : 10~20 degree)を示した一方、BTナノ粒子では、立方晶系ペロブスカイト型酸化物と一致する回折パターンが得られた。なおX線回折パターンを基にSherrerの式を用いて算出した

平均結晶子径は約10 nmであった。通常粗大なBT粒子は正方晶系ペロブスカイト構造を示す一方、BTナノ粒子の場合にはその比表面積の大きさにより、正方晶系を維持できず立方晶構造を示すとされており⁵、本BTナノ粒子もこれと一致する結果を示した。複合フィルムでは、高分子由来のブロードな回折パターンとBTナノ粒子の回折パターンを併せ持つ回折パターンが得られ、BTナノ粒子と高分子が共存することが確認された。またBT5%とBT10%のフィルムでは高分子由来のピークに対してBTナノ粒子のピーク強度比が増大している。このことからBT添加量が増大していることが確認された。さらにBTナノ粒子のピーク位置や平均結晶子径はPMMAフィルムとの複合化により変化していないことから、複合化によるBTナノ粒子への影響は確認できないレベルであることが確認された。次にPMMAフィルム、Ti30-BT5フィルム、Ti30-BT10フィルムのFT-IRスペクトルをFig.4bに示す。これよりBTナノ粒子複合化の有無によらずFT-IRスペクトルは同様であることから、PMMAフィルムへのBTナノ粒子による影響は小さいことが明らかである。なおBT10%複合化時には 1000cm^{-1} 以下のスペクトル強度が減衰する結果となった。

Figure 5aとbにPMMAフィルム、BT5%フィルム及びBT10%フィルムのUV-Visスペクトルを示す。これにより、各フィルムの光透過性を検証できる。まずPMMAフィルムでは280 nm以上の波長領域で90%以上の光透過率を示すことが確認された。これはフィルムの透明性が高く、中波長紫外線領域から可視光領域の広い波長範囲で光を透過できる

ことを意味している。一方BTナノ粒子を複合化した場合、光透過率が減衰する結果となった。ここでBT5%、BT10%複合化共に、Ti-*i*P30%添加時に最も高い光透過率を示した。これは、Fig.3の外観上の透明性と一致する結果であった。またBTを複合化することで紫外線領域の光を吸収し、波長320 nmからの光を透過する結果となった。また最大光透過率を示したTi30-BT5フィルムでは紫外線領域に当たる波長380 nmで光透過率78%で

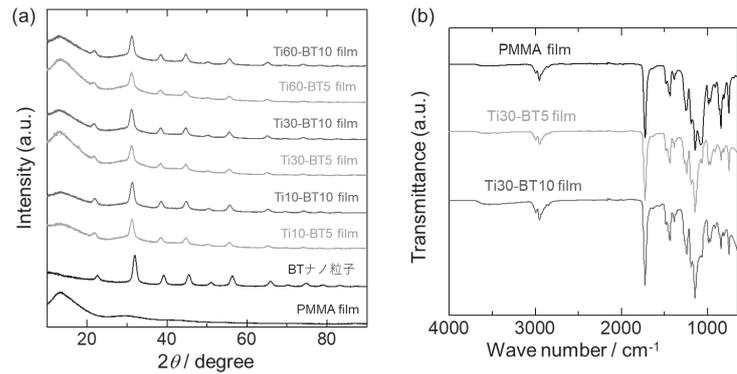


Fig.4 PMMAフィルム、BTナノ粒子、複合フィルムの(a) XRDパターンと(b) BT添加量を変えた複合フィルムのFT-IRスペクトル

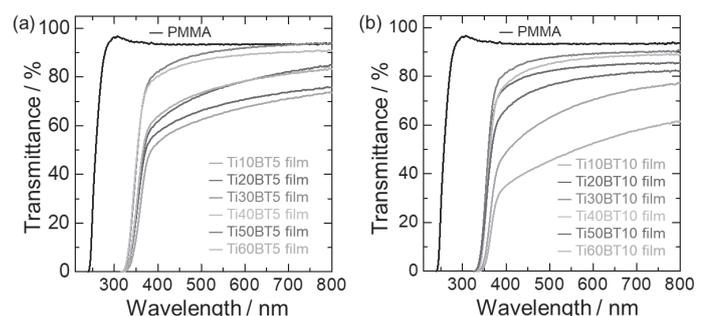


Fig. 5(a) BT5wt%/PMMA 複合フィルムと BT10wt%/PMMA 複合フィルムの光透過率

あり、波長 516 nm 以上で光透過率 90% 以上を示した。以上のように、BT/PMMA 複合フィルムでは紫外線透過を抑制、可視光を主に透過するフィルムであることが明らかとなった。なお光透過率の低いフィルムは BT ナノ粒子の分散性が低く、フィルム内で凝集しているためと考えられる。

次に各フィルムの比誘電率及び誘電損失の Ti-*iP* 添加量依存性を Fig.6a と b に示す。これより比誘電率は BT10% フィルムが BT5% フィルムより高い結果を示し、Ti30-BT10 フィルムで最大比誘電率を示す結果となった。なお BT5% フィルムでは Ti-*iP* 添加量と比誘電率に優位な相関は見られない一方、BT10% フィルム Ti-*iP* 添加量が 10-30% と増大することで比誘電率が増大傾向を示した。ここで BT10% フィルムは BT5% フィルムに比べて光透過率が低く、BT ナノ粒子が凝集しやすい傾向にある。一方で BT10% フィルムでは Ti-*iP* 添加量増大によるフィルム内の BT ナノ粒子分散性が向上、比誘電率への BT ナノ粒子複合化効果が増大したと考えられる。誘電損失については BT10% フィルムが BT5% フィルムに比べて僅かに高い値を示した。なお誘電損失は、誘電体からのエネルギーロスに相当するため、低い値を示すフィルムが誘電体フィルムとして望ましい。このようなエネルギーロスへの影響は PMMA と BT ナノ粒子界面に他成分が残留することにより生じると考えられる。従って、BT ナノ粒子を多量に添加した BT10% フィルムで誘電損失が大きくなったと考えられる。なお Ti-*iP* 添加量は誘電損失に影響しておらず、Ti-*iP* 以外の残留不純物が誘電損失上昇を導いたと考えられる。

以上の結果を基に、Ti30-BT10 フィルムと PMMA フィルムの比誘電率と誘電損失の周波数依存性を Fig.7a と b にそれぞれ示す。これより、Ti30-BT10 フィルムの比誘電率は PMMA フィルムに比べて約 1.6 倍増大し、その効果は $1 \sim 10^4$ kHz の広い範囲で維持されていることが確認された。また誘電損失に関しても、PMMA と同レベルであるが、 10^2 kHz 以上の範囲では Ti30-BT10 フィルムが僅かに高い誘電損失を示した。高温焼成した BT をベースとする従来の積層セラミックコンデンサでは、誘電損失は本結果より 1 桁以上低い値を示す。このため、BT 複合化による誘電損失の増大は BT 複合化時の BT-PMMA 間界面の他成分の残留に由来すると考えられる。特に高周波数領域で誘電損失増大を導くことから、僅かな水分の残留等が考えられる。

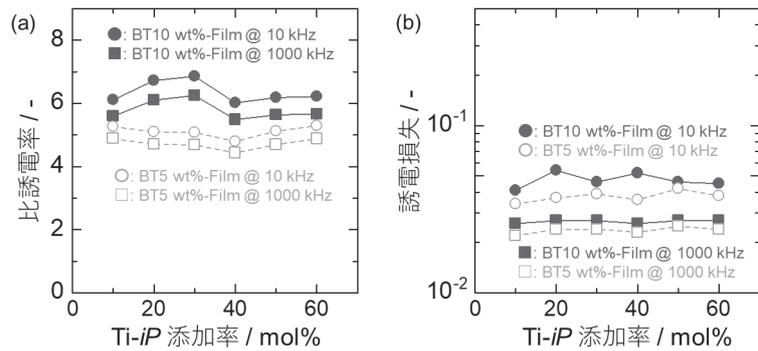


Fig. 6(a) 誘電率及び(b) 誘電損失の Ti-*iP* 添加率依存性

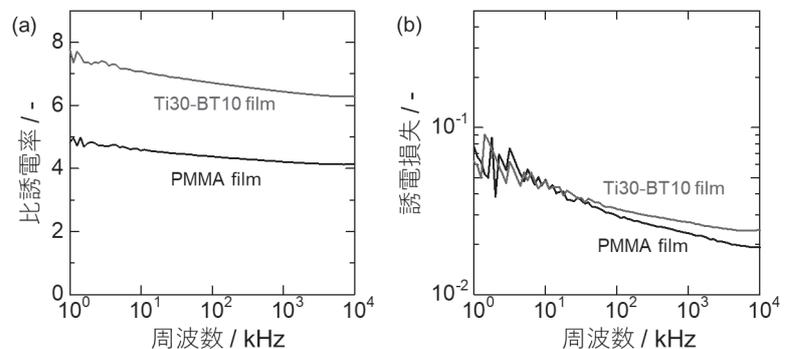


Fig. 7 Ti30-BT10 film 及び PMMA film の (a) 誘電率と (b) 誘電損失の周波数依存性

4. まとめ

本研究ではBTナノ粒子表面のTi層を最適化することでBTナノ粒子のPMMA中への高分散複合化に成功した。BTナノ粒子の高分散化により、複合フィルムの透明性維持と比誘電率増大を同時に達成することに成功した。今後は、透明複合フィルムの比誘電率の更なる増大と誘電損失の低減に向けて、BTナノ粒子とPMMAの界面をより精密設計する計画である。

5. 謝辞

本研究は、2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

1. H. Shimooka, M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2983-2985.
2. K. Suematsu, M. Arimura, N. Uchiyama, S. Saita, T. Makino, *RSC Adv.* **2016**, 6, 20807-20813.
3. Y. Yamashita, N. Kurata, M. Kuwabara, *Solid State Phenomena* **2001**, 78-79, 387-391
4. K. Suematsu, M. Arimura, N. Uchiyama, S. Saita, *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, 1, 2430-2437.
5. M. Han, Y. Rong, Q. Li, X. Xing, L. Kang, *CrystEngComm* **2015**, 351, 976-980.