

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 趙 仲熙

チタン酸バリウム (BaTiO_3) は、コンデンサを始め、サーミスタや圧電体など様々な電子セラミックス材料の主要な成分として用いられている代表的な強誘電体である。 BaTiO_3 はまた、大きな電気光学定数をもつことから電気光学材料としての応用も期待されているが、大きなサイズの単結晶を低コストで得ることは難しく、高品質透明セラミックスの合成法の確立が要望されている。本論文は、高濃度の金属アルコキシド溶液を用いたゾルゲル法（以下、高濃度ゾルゲル法）による透明 BaTiO_3 セラミックスの合成を目的として、透明 BaTiO_3 モノリシックゲルの合成とその微細構造、ゲルの焼成過程におけるセラミックス組織の変化と透明化機構、さらに得られた透光性 BaTiO_3 セラミックスの電気光学特性についての研究を纏めたものであり、全6章よりなる。

第1章は序論である。セラミックス材料の合成法としてのゾルゲル法の概要、及びその特長と問題点を述べた後、一般的に用いられているゾルゲル法と本実験で用いた高濃度ゾルゲル法の相違点及び透明セラミックスを得るための要点について述べた。また、 BaTiO_3 結晶の持つ電気光学効果とその応用例などを含め、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ と $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ の 1 : 1 組成を $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 混合溶媒に溶解した高濃度アルコキシド溶液 (1.1mol/L) を用い、その水蒸気加水分解による透明 BaTiO_3 モノリシックゲルの合成条件 (加水分解温度、添加水量、エージング及び乾燥温度) と得られるゲルの微細構造 (ポア体積、平均細孔径及び結晶子サイズ) について、 N_2 ガス吸着細孔分布測定及び X 線回折測定により検討した結果を述べている。系統的に行った予備実験から、加水分解温度 (0°C)、エージング条件 (30~50°C で一定時間) 及び乾燥温度 (90°C) を固定し、添加水量 ($r_w = \text{H}_2\text{O}/\text{Ba}$; モル比) を 2.5~7.0 の範囲で変えた実験を行い、得られる乾燥ゲルの状態 (亀裂発生の有無) 及び微細構造に及ぼす添加水量の効果を定量的に明らかにしている。これらの実験結果から、透光性 BaTiO_3 セラミックスの合成に適したゲルは、亀裂発生、残留有機物の量、細孔径などの点から、 $r_w = 5.0 \sim 5.7$ の狭い領域でのみ得られることを見出している。

第3章では、 $r_w = 5.0$ 及び 5.7 の条件で得られた透明 BaTiO_3 モノリシックゲル (厚さ 1mm で光透過率 > 70%) の焼成過程におけるセラミックスの微細構造 (細孔体積、細孔サイズ分布、粒子径及び焼結密度) の変化について調べた結果を述べている。酸素気流中、1100°C までの焼成過程において、 $r_w = 5.0$ のゲル (以下、ゲル A) は大きな易焼結性を示し、その焼結密度は 500°C で既に 80% を超え 1100°C で 97% に達した。一方、 $r_w = 5.7$ のゲル (ゲル B) の焼結密度は 700°C までほとんど変化せず 1100°C においても僅か 83% に留まり、その焼結性は非常に低いことが判明し、これらのゲルの焼結挙動

における相違を、自ら提案したゲルの微細構造変化のモデルにより説明している。具体的には、これらのゲル中（調製直後）に存在する細孔は共にほとんど 5nm 以下であるが、その形状はゲル A ではシリンダー型でゲル B ではインクボトル型であり、その焼成過程において、ゲル A 中の細孔サイズは 700°C まで粒成長（50nm 以下）と共に上昇した（15nm 以下）後、700°C 以上で減少に転じ消滅する方向に向かうが、ゲル B 中の細孔は粒成長と共に合体して体積を増し、結果として粒成長を阻害し焼結性を低下させていると説明した。この結果に基づき、ゲル中に存在するポアのサイズと形状がその焼結性に決定的に重要な役割を果たすことを明らかにしている。

第 4 章は、透光性 BaTiO₃ セラミックスの作製とそのセラミックスの組織について述べたものである。透光性 BaTiO₃ セラミックス（厚さ 0.1mm で光透過率>40%）は、ゲル A 及びゲル B のいずれのゲルからも作製可能であるが、ゲル A は 1100°C の焼成で透光性セラミックスになるのに対し、ゲル B では異常粒成長を起こす 1400°C での焼成が必要であることが判明した。これらのセラミックスにおける透明化機構の違いを、加熱顕微鏡装置を用いた焼結過程のその場観察及び FE-SEM による粒子組織の観察結果に基づいて考察している。即ち、ゲル A から得られたセラミックス（粒径<1μm）が、透光体としては高い気孔率（3%）を持つにも拘らず透光性となったのは、その細孔サイズが光散乱の大きな要因にならないほど小さいためであり、また、ゲル B から得られた透光性セラミックス（粒径=50~100μm）については、光散乱の要因となる粒界数が非常に少ないためと説明している。

第 5 章は、作製された透光性 BaTiO₃ セラミックスの光透過率、誘電率-温度特性、D-E ヒステレシス特性及び電気光学効果を測定した結果である。ゲル A から得られた透光性 BaTiO₃ セラミックス（厚さ 0.2mm、光透過率=30%（波長 700nm））は室温で約 1500 の誘電率を示し、また 2μC/cm² と 5kV/cm の残留分極と抗電界を持つ強誘電体であることが確認され、ゲル B から得られた透光性セラミックス（厚さ 0.1mm、光透過率=45%（波長 600nm））も約 2000 の室温誘電率を示し、6μC/cm² と 2.3kV/cm の残留分極と抗電界を持つ強誘電体であることが確認された。また、これらの透光性 BaTiO₃ セラミックスに対して電気光学効果の 1 つである光透過率の電界依存性を測定し、共に明確な電気光学効果を示すことを明らかにした。

第 6 章は本論文の総括である。

以上のように、本論文は、高濃度ゾルゲル法による透明 BaTiO₃ モノリシックゲルの合成及びそのゲルの焼成による透光性 BaTiO₃ セラミックスの作製条件とその透明化機構を明らかにしており、電子セラミックス材料における合成プロセスの進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。