

論文の内容の要旨

論文題目 中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子の作製と低誘電率複合材料への応用

氏名 宇都野 正史

本論文は、中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子の作製し、低誘電率複合材料への応用を目的としたものである。まず、Al ナノ粒子の巨視的な酸化挙動を明らかにし、 Al_2O_3 中空構造の形成過程を調べた。その結果をもとに、中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子を作製した。中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子分散エポキシマトリクス複合材料を作製し、その誘電特性を測定し、中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子の低誘電率複合材料としての可能性について検討した。

第1章

近年開発されたナノ粒子は、同じ種類のバルク状材料とは異なる特性が発現することが知られている。例えば、Al ナノ粒子を 20vol%含む圧粉体が 18~30GHz の電磁波に対して、80~95%の電波を透過し、極めて低い誘電率を示すことが明らかとなっている。この Al ナノ粒子は、厚さ数 nm のアモルファス状の Al_2O_3 の殻で覆われた構造をしている。Al ナノ粒子における低誘電率特性は、このようなナノ構造に起因していると考えられている。

Al_2O_3 の殻のみで構成される中空構造ナノ粒子が作製し、複合材料の分散粒子として利用できれば、中空構造を有する粒子に比べ、誘電率をさらに下げることができる可能性がある。しかし、中空構造ナノ粒子の構造を制御して作製する方法や、中空構造ナノ粒子が誘電率に及ぼす影響は明らかになっていない。

第1章では、既存の中空構造セラミックス粒子の作製法について整理し、その問題点を明らかにした。ついで、中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子を作製するために検討すべき課題を整理し、本研究の目的を明確にした。

第2章

第2章では、大気雰囲気中における Al ナノ粒子の巨視的な酸化挙動について調べた。酸化実験には、20~200nm の粒子径分布をもつ Al ナノ粒子を用いた。まず、示差熱重量分析(TG-DTA)装置を用いて、酸化に伴う重量増加および示差熱重量分析を行った。TG 曲線には、815 および 1015K 付近で 2 段階にわたって急激な重量増加が観察され、1373K で重量増加が終了した。DTA 曲線にも TG 曲線に対応して、815 および 1015K 付近にて発熱ピークが検出された。また 930K において、Al の融点に対応した吸熱ピークが現われた。この値は、固体状態 Al の大気雰囲気下における融点と比較して 3K ほど低い融点であることが明らかになった。

ついで、酸化に伴う Al ナノ粒子の外観変化について調べた。773K において加熱した Al ナノ粒子は、加熱前と同じ黒色を呈していた。加熱温度が 993K 以上では灰色を呈するが、加熱温度が高くなると白色に近い灰色になる傾向を示した。1373K に加熱した場合、白色を呈していた。

加熱酸化した Al ナノ粒子の X 線回折測定を行った。973K まで加熱を行った場合には、Al から

のピークに加え、弱い γ - Al_2O_3 のピークが検出された。加熱温度を 1273K まで上げた場合には、Al および γ - Al_2O_3 のピークに加え、 α - Al_2O_3 および θ - Al_2O_3 ピークが検出された。さらに、1373K にて加熱すると、 α - Al_2O_3 のピーク強度が、1273K の場合よりも強くなる傾向を示した。一方、Al のピーク強度は温度の増加に伴い、弱くなる傾向を示した。

Al ナノ粒子のマクロな酸化挙動を調べた結果、Al ナノ粒子が加熱により酸化され、 Al_2O_3 に変化することが明らかになった。

第3章

本章では、Al ナノ粒子の形状や酸化膜厚さについて詳細に調べることを目的とした。前章と同様の Al を用いて、TG-DTA 装置を用いて、大気中で加熱を行った。加熱後の Al ナノ粒子の TEM 観察を行った。

大気中で 797K まで加熱した Al ナノ粒子では、酸化膜層に囲まれた Al 中に部分的に中空構造となっている部分が見られた。加熱温度が高くなるに従い、内部の金属 Al の部分が減少し、中空部分の体積が増大する傾向を示した。酸化膜厚は、加熱前の Al ナノ粒子が 2~3nm であるのに対して、1373K まで加熱酸化した Al ナノ粒子では、6~40nm の範囲にあり平均膜厚は 17nm であった。加熱温度が高くなるに従い、酸化膜厚のバラツキも大きくなる傾向を示した。

ついで、1373K の加熱温度の場合の中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子について TEM を用いて詳細に調べた。粒子の外径分布は、40~300nm の範囲に存在し、平均粒子直径はおおよそ 120nm であった。一方、中空部分の内径分布は、20~250nm であり、平均径は 83nm であった。

これらの結果より、Al ナノ粒子を高温大気雰囲気下で酸化することによって、中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子が形成することを明らかになった。

第4章

第4章では、第3章で得られた知見を基に中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子を作製し、その電波反射率、透過率および誘電特性を調べた。中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子をポリメタクリル酸メチル樹脂製 (PMMA) のボックスに充填し、18~30GHz の周波数にて、電波透過率、反射率および有効誘電率を、自由空間法を用いて測定した。また、比較のため、中実構造を示す γ - Al_2O_3 ナノ粒子についても同様に測定を行った。その結果、中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子は 0.2~0.7%と極めて低い反射率を示した。一方、 γ - Al_2O_3 ナノ粒子は、体積率 2.5vol%で 0.7~0.9%と中空構造ナノ粒子より高い反射率を示した。各粒子とも粒子体積率の増加に伴い、有効誘電率の実部が増加する傾向が認められた。中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子は 1.5~2.8vol%の粒子体積率の範囲において、有効誘電率の実部が 1.1~1.3 を示し、同程度の体積率の γ - Al_2O_3 ナノ粒子と比較して、0.1~0.15 程度低い値であった。中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子において、有効誘電率の虚部 ϵ'' は 0.02~0.06 であった。一方、 γ - Al_2O_3 の場合、0.18~0.3 と中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子と比較して、1 桁大きい値を示した。これらの結果より、本研究で作製した中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子は、 Al_2O_3 ナノ粒子と比較して、誘電率の小さな材料であることが明らかとなった。

第5章

第5章では、低誘電率を有するナノ粒子分散複合材料実現の可能性について検討することを目的とした。第4章で誘電率を測定した中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子を用いて粒子分散エポキシ複合材料を作製し、その誘電特性を測定した。比較のため、低誘電率を示すことが報告されている Al ナノ粒

子および中実構造を示す Al_2O_3 ナノ粒子を分散したエポキシ複合材料も作製した。これらの複合材料の電波透過率、反射率および有効誘電率を、自由空間法を用いて 18~30GHz の周波数で測定した。その結果、すべての複合材料で粒子体積率が増加するに従って、有効誘電率が増加する傾向を示した。中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子分散エポキシ複合材料では、粒子体積率 9.5vol% で有効誘電率の実部が 2.95 を示した。一方、同程度の粒子体積率の中実構造を示す Al_2O_3 ナノ粒子を分散したエポキシ複合材料および Al ナノ粒子分散エポキシ複合材料の誘電率はそれぞれ、3.15 および 3.4 であった。これらの結果より、中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子を複合材料の分散粒子として使用した場合、中実構造を示す Al_2O_3 ナノ粒子や Al ナノ粒子と比べ、低誘電率を示すことが明らかとなった。

第 6 章

本論文の結果を総括し、以下の結論を得た。

- (1) Al ナノ粒子の酸化挙動と中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子の形成過程について調べ、中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子を得るための条件を明らかにした。
- (2) 中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子が Al ナノ粒子や中実構造を呈する Al_2O_3 ナノ粒子を分散した複合材料と比較して、低誘電率を示すことを明らかにした。

以上のように、Al ナノ粒子の酸化挙動を利用することで、容易に中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子を作製する方法を確立し、中空構造 Al_2O_3 ナノ粒子の低誘電率材料への応用の可能性を示した。