

学 位 論 文 題 名

Preparation and Characterization of Nano/Submicro
Size Boron Nitride Materials with Controllable
Morphology from Borazine and Ammonia Borane

(ボラジンとアンモニアボレインから形態制御した
ナノ・サブミクロン窒化ホウ素材料の作製と特性)

学位論文内容の要旨

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) は、低誘電率、高熱伝導率、高温化学安定性、高い耐腐食性など多くの優れた性質を持つ材料で、構造材料や電気絶縁材、金型、潤滑剤などの産業分野で使用されている。ここ数十年間、チューブ状、バンブー状、ウィスカー状、コーン状、球状など様々な形態を持つナノ/サブミクロンサイズの h-BN の作製が注目され、この材料の先端電子材料・光学材料への応用も期待されていることから、今後、h-BN の形態制御やサイズ制御がますます重要となる。

カーボンナノチューブと比較すると、形態を制御したナノ/サブミクロンの h-BN の作製とその特性評価についての研究は少ない。様々な形態を持つナノ/サブミクロン h-BN は、アーク放電法、レーザアブレーション法、炭素熱還元法、金属触媒を使った化学気相成長法などの方法で作製されているが、いずれの方法も高価な装置と厳しい作製条件を必要し、酸素含有したホウ酸や B-N-O 前駆体を出発原料として使用するなどの問題点がある。従って、簡便な方法で炭素、酸素などの不純物を含まない高結晶性・高品質なナノ/サブミクロンサイズで形態制御が可能な h-BN 作製プロセス開発が望まれる。

本論文ではホウ素、窒素、水素のみから成るボラジン ($B_3N_3H_6$) とアンモニアボレイン (BH_3NH_3) を出発原料として選び、様々な雰囲気でも段階熱処理することでチューブ状、バンブー状、ファイバー状、球状、中空球状など多様な形態を有するナノ/サブミクロンサイズの h-BN 作製とその特性を記述したものである。

第一章は序論であり、h-BN の結晶構造とその特性をまとめ、現在まで報告されているナノ/サブミクロンサイズの h-BN の作製法を説明し、このことを踏まえて本研究の位置づけと新規性および重要性について概説した。

第二章では、出発原料のボラジンを窒素中で加熱して、ボラジンオリゴマーへ変換し多孔質アルミナ (PAA) テンプレート内部へ浸透させることで、その内壁に h-BN 前駆体を析出させた。この浸透時間を 24, 40 時間、2 週間と変化させて、オリゴマーの析出量を制御し、続いて、 N_2 中、600/1200 $^{\circ}C$ で二段階熱処理し h-BN を結晶化させた。その後、テンプレートを除去すると、長さ 15-20 μm の高結晶性 h-BN ナノチューブ、ナノバンブー、ナノファイバーが得られた。TEM/SEM の微構造観察から、ナノチューブの直径は 100-300 nm、壁厚は 10-20 nm で、バンブー状 BN の節間隔は 0.5-1 μm と一定で、ナノファイバーには h-BN 微結晶 (約 5 nm) が含まれていた。

第三章では、内径の異なる 2 種類の PAA テンプレートを用いて、独立に温度制御した 2 台の電気炉内を使い、低温部でアンモニアボレインの気相分解を行い、高温部でテンプレート内壁にアモルファス BN(a-BN) を析出させ、熱処理することによってチューブ直径の異なる 2 種類の高品質 BN ナノチューブ (BNNT) を作製した。この BNNT を NH_3 中、1300-1700 °C で熱処理すると、熱処理温度が高くなるにつれ h-BN の結晶化が促進され、最終的に直径 200-300 nm × 長さ 60 μm と直径 70-80 nm × 長さ 40 μm の 2 種類の BNNT を作製した。特に、高温度 (≥ 1700 °C) で熱処理すると、BN 結晶の層間距離 (0.34 nm) に近い高結晶性 BNNT が得られた。また、テンプレート内でアンモニアボレインを気相分解・析出プロセスを繰り返すことで、プロセス回数に応じて壁を厚くできた。第四章では、アンモニアボレインを N_2 気流中で連続的に二段階熱処理し、アモルファス球状 BN 粒子 (a-BNS) の生成と、続いて、多段階高温熱処理による h-BN 球状粒子 (h-BNS) 作製、及びその TEM 観察について詳述している。アンモニアボレインを 100-250 °C で加熱し、生成するオリゴマー液滴を 500 °C の温度領域に上昇させると a-BNS が生成した。この a-BNS を NH_3 中 1300-1700 °C で多段階熱処理すると、表面層が結晶化し内部がアモルファスなコアシェル構造を持つ BNS(コアシェル型 BNS) が得られた。さらに、a-BNS を窒素中高温で処理すると球状全体にわたってランダム配向した針状粒子から成る h-BNS が生成し、Ar 中では球全体にわたって均一に結晶化したナノ微粒子から成る h-BNS が生成した。a-BNS を NH_3 中で高温処理すると、h-BNS 内部にアモルファス相が残るのは、 NH_3 の分解生成物である H-含有化合物が BN と反応して N-H 結合を作り、この結合が BN の結晶化を阻害するためと考察した。さらに、二段階熱処理温度までの昇温速度を 1, 5, 10 °C min^{-1} と大きくすると a-BNS 粒径が 400 から 900 nm へと大きくなることが分かった。以上、雰囲気制御することによって BNS の結晶化制御、液滴発生における昇温速度を制御することによって a-BNS の粒径制御が可能であることを明らかにした。

第五章では、第四章で作製したコアシェル型 BNS を熱水処理すると、内部のアモルファス部分だけが溶解除去され中空球状粒子 (HBNS) が生成すること、この中空球状 BN 粒子は初めての作製例であることを記述している。すなわち、a-BNS を 1300 °C でアンモニア処理して得たコアシェル型 BNS を 90 °C で熱水処理すると、アモルファス部分が溶解し、結晶化した厚さ 30-50 nm の表面層が残る内部が空洞となった HBNS が得られた。粒径の異なるコアシェル型 BNS を処理すると、サイズに依存して、中空、内部に微小球 (外径:50-150 nm) が残った中空、さらに、ダブルシェル構造を持つ球状粒子が生成した。

第六章は総括である。本論文では高純度ボラジン、アンモニアボレインを鋳型多孔質アルミナテンプレート内壁に析出させることで h-BN ナノチューブ、ナノバンパー、ナノファイバーを作製し、異なる雰囲気アンモニアボレイン液滴を多段階高温処理することで h-BNS 結晶粒子、コアシェル型 h-BNS、さらに、中空球状 h-BNS を作製できることを示した。以上、雰囲気や熱処理温度を制御することで様々な形態を有するナノ/サブマイクロサイズ h-BN の生成が可能であることを明らかにできた。以上の成果から、この作製プロセスが様々な形態を有する h-BN 作製に有望な技術であることを明示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 嶋 田 志 郎

副 査 教 授 吉 川 信 一

副 査 教 授 高 橋 順 一

学 位 論 文 題 名

Preparation and Characterization of Nano/Submicro Size Boron Nitride Materials with Controllable Morphology from Borazine and Ammonia Borane

(ボラジンとアンモニアボレインから形態制御した
ナノ・サブミクロン窒化ホウ素材料の作製と特性)

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) は、構造材料や電気絶縁材、金型、潤滑剤などの産業分野に使用されている。ここ数十年間、チューブ状、バンブー状、ウィスカー状、コーン状、球状など様々な形態を持つナノ/サブミクロンサイズの h-BN 作製が注目されているが、カーボンナノチューブと比較すると、形態を制御したナノ/サブミクロンの h-BN の作製とその特性評価に関する研究は少ない。様々な形態を持つナノ/サブミクロン h-BN は、アーク放電法、レーザアブレーション法、炭素熱還元法、金属触媒を使った化学気相成長法などの方法で作製されているが、いずれの方法も高価な装置と厳しい作製条件を必要とし、酸素含有したホウ酸や B-N-O 前駆体などを出発原料として使用することで BN へ酸素、炭素などの不純物が混入する。従って、簡便な方法で炭素、酸素などの不純物を含まない高結晶性・高品質なナノ/サブミクロンサイズで形態制御が可能な h-BN 作製プロセス開発が望まれる。

本論文ではホウ素、窒素、水素のみから成るボラジン ($B_3N_3H_6$) とアンモニアボレイン (BH_3NH_3) を出発原料として選び、様々な雰囲気でも段階熱処理することでチューブ状、バンブー状、ファイバー状、球状、中空球状など多様な形態を有するナノ/サブミクロンサイズの h-BN 作製とその特性を記述したものである。

第 1 章は序論であり、h-BN の結晶構造とその特性をまとめ、現在まで報告されているナノ/サブミクロンサイズの h-BN の作製法を説明し、このことを踏まえて本研究の位置づけと目的を概説した。

第 2 章では、ボラジンを窒素中で加熱してボラジンオリゴマーへ変換し、多孔質アルミナ (PAA) テンプレート内部へ浸透させることで、その内壁に h-BN 前駆体を析出させた。この浸透時間を変化させて、オリゴマーの析出量を制御し、 N_2 中、600/1200 °C で二段階熱処理し h-BN を結晶化させた。その結果、長さ 15 - 20 μm の高結晶性 h-BN ナノチューブ、ナノバンブー、ナノファイバーを得た。TEM/SEM による微構造観察から、ナノチューブの直径は 100 - 300 nm、壁厚は 10 - 20 nm

で、バンブー状 BN の節間隔は $0.5 - 1 \mu\text{m}$ と一定で、ナノファイバーには h-BN 微結晶 (約 5 nm) が含まれていた。

第 3 章では、独立に温度制御した 2 台の電気炉を使い、低温部でアンモニアボレインの気相分解を行い、高温部でテンプレート内壁にアモルファス BN (a-BN) を析出させ、この a-BN を熱処理することで高品質 BN ナノチューブ (BNNT) を作製した。この BNNT を NH_3 中、 $1300 - 1700^\circ\text{C}$ で熱処理すると、熱処理温度が高くなるにつれ h-BN の結晶性が促進され、最終的に直径 $200 - 300 \text{ nm}$ x 長さ $60 \mu\text{m}$ の BNNT を作製した。特に、高温度 ($\geq 1700^\circ\text{C}$) で熱処理すると、BN 結晶の層間距離 (0.34 nm) に近い高結晶性 BNNT が得られた。また、テンプレート内でアンモニアボレインを気相分解・析出プロセスを繰り返すことで、プロセス回数に応じて壁厚を厚くすることが可能となった。第 4 章では、h-BN 球状粒子 (h-BNS) 作製とその TEM 観察について詳述している。アンモニアボレインを $100 - 250^\circ\text{C}$ で加熱し、生成するオリゴマー液滴を 500°C の温度領域に上昇させるとアモルファス BN 球状粒子 (a-BNS) が生成した。この a-BNS を NH_3 中 $1300 - 1700^\circ\text{C}$ で多段階熱処理すると、球状表面層が結晶化し内部がアモルファスなコアシェル構造を持つ BNS (コアシェル型 BNS) が得られた。a-BNS を窒素中で処理すると球状全体にわたってランダム配向した針状粒子から成る h-BNS が生成し、Ar 中熱処理では球全体にわたって均一に結晶化したナノ微粒子から成る h-BNS が生成した。 NH_3 雰囲気中で処理すると、h-BNS 内部にアモルファス相が残るのは、 NH_3 の分解生成物である H-含有化合物が BN と反応して N-H 結合を作り、この結合が BN の結晶化を阻害するためと考察した。以上、雰囲気を制御することで BNS の結晶化制御、液滴発生における昇温速度制御によって a-BNS 粒径制御が可能であることを明らかにした。

第 5 章では、第 4 章で作製したコアシェル型 BNS を熱水処理し、内部のアモルファス部分を溶解除去することで初めて中空球状粒子 (HBNS) 作製に成功している。すなわち、a-BNS を 1300°C でアンモニア処理して得たコアシェル型 BNS を熱水処理すると、アモルファス部分が溶解し、結晶化した厚さ $30 - 50 \text{ nm}$ の表面層が残り内部が空洞となった HBNS が得られた。粒径の異なるコアシェル型 BNS を処理すると、サイズに依存して、中空、内部に微小球 (外径: $50 - 150 \text{ nm}$) が残った中空、さらに、ダブルシェル構造を持つ中空球状粒子が生成した。

第 6 章では本論文を総括した。

これを要するに、著者は、高純度ボラジンとアンモニアボレインから雰囲気や熱処理を制御することで、多様な形態を有する高純度ナノ/サブマイクン h-BN を生成できることを明らかにし、これらの成果は、形態制御された高純度 h-BN 作製プロセスを新たに拓くものであり、さらに、この h-BN は先端電子材料、光学材料、触媒担体への応用も期待されることから、実用上貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。