



酸窒化物セラミックスではじめて強誘電性を発見

研究成果のポイント

- ・酸窒化物¹セラミックスの強誘電性²を世界で初めて発見。
- ・酸窒化物ペロブスカイト³誘電体の高密度焼結に成功。
- ・環境に無害な非鉛新誘電体の製造及び活用の進展に期待。

研究成果の概要

酸窒化物ペロブスカイト SrTaO_2N では、低密度な焼結体が大きな誘電率を示すものの、化学組成を保ったままでの高密度化が困難でした。今回、高密度な酸窒化物セラミックス焼結体の作製に成功するとともに、強誘電性を示すことを世界で初めて明らかにしました。

本研究は、独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究（A）「巨大誘電率をもつ酸窒化物ペロブスカイトにおける機能化プロセッシング」（#24245039）の研究成果をもとに、TDK 株式会社との共同研究契約によって発展させたものです。

論文発表の概要

研究論文名：Ferroelectric Response Induced in *Cis*-type Anion Ordered SrTaO_2N Oxynitride Perovskite (シス型に陰イオンが秩序配列した SrTaO_2N 酸窒化物ペロブスカイトにおける強誘電応答)

著者：吉川信一¹⁾，孫世寛¹⁾，鱒淵友治¹⁾，永峰佑起²⁾，芝原 豪²⁾（1 北海道大学大学院工学研究院，2 TDK 株式会社）

公表雑誌：Chemistry of Materials

公表日：米国東部時間 2016 年 2 月 17 日（水）（オンライン公開）

研究成果の概要

（背景）

スマートフォンや携帯電話をはじめとする多種類の電子機器には、誘電体としてジルコニウム・チタン酸鉛 PZT セラミックスが無数に使われています。その市場は、2017 年には年商 400 億ドルになると言われています。ジルコニウム・チタン酸鉛 PZT セラミックスの製造には 600 トンの鉛が使われますが、使用後に放置すると鉛が溶出してしまい、健康被害が懸念されています。PZT に替わる非鉛誘電体としてニオブ酸アルカリなどが検討されているものの、新たな強誘電体の候補として酸窒化物ペロブスカイトが注目され始めています。

（研究手法）

セラミックスとして焼き固める焼結では、圧粉体を 1000℃以上の高温で焼成します。酸窒化物ペロブスカイトは 1000℃付近で窒素の一部分を放出し、導電化して誘電性を失います。そこで高温を必要としない薄膜合成と物性評価や、粉体の中性子回折法⁴による誘電性の発現機構に関する研究が行われてきました。新たな焼結及びポストアニール⁵手法の開発に加えて、圧電応答顕微鏡による焼結体表面の観察を通して、酸窒化物ペロブスカイトの焼結体セラミックスに強誘電性が発現することを見出しました。

（研究成果）

加圧窒素雰囲気中、1450℃で 3 時間焼結して得たセラミックス（相対密度 95%以上）を、アンモニア気流中 950℃で 20 時間ポストアニールしました。ポストアニールにより定比組成を回復した表面層に±10V の電圧パターンを印加して分極処理⁶すると、分極パターンに相当する表面層の凹凸が圧電応答顕微鏡⁷で観察され、薄膜では不均一であった応答が試料全面で見られ、試料全体が強誘電体化したことが確認されました。

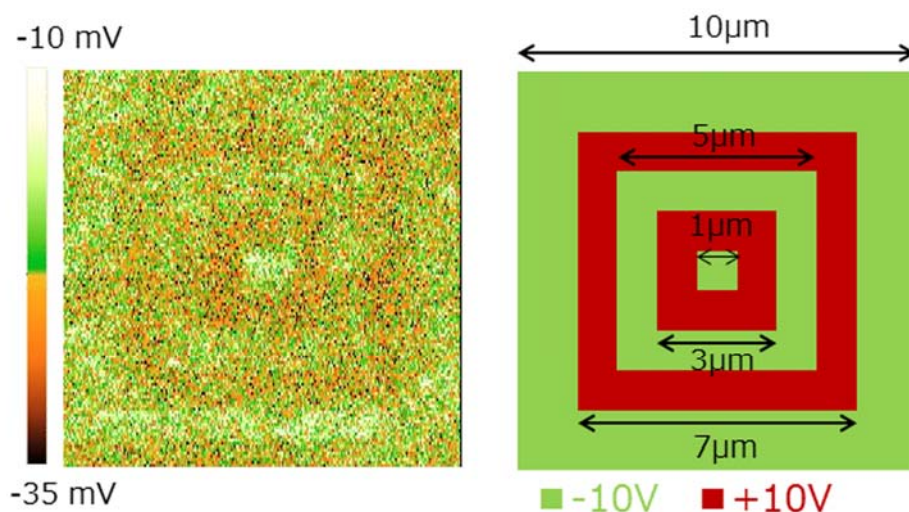


図 アンモニア気流中でポストアニールした酸窒化物ペロブスカイト SrTaO₂N セラミックス表面を、右の電極パターン±10V で分極したのちに観察された圧電応答顕微鏡像（左）

（今後への期待）

この圧電応答の大きさ及び微小な電極を形成しての印加電圧に対して生じる電荷の大きさから、酸

窒化物ペロブスカイト SrTaO_2N は数千の大きな誘電率をもつと期待されます。酸化物において広く使われている強誘電—常誘電相間での相転移⁸ 温度において見られる大きな誘電率に比べて、酸窒化物の強誘電性では温度変化が小さくて温度による容量変化が少なく、かつ大容量であり使いやすいと思われれます。Sr や Ta の元素置換や、合成プロセスを改良することによって、厚さ数マイクロメートルの酸化物誘電体薄層を積み重ねた既存の積層セラミックキャパシタ⁹ を遥かに凌駕した電子セラミックスとなり、既存の温度補償用やフィルタ回路に使われている低誘電率系、及び平滑回路やカップリング回路に使われている高誘電率系キャパシタを高機能化するのみならず、リチウムイオン電池よりも安全性が遥かに高い新しい蓄電デバイスや高温部位でも使える車載用キャパシタなどの新たな用途も期待されます。

お問い合わせ先

所属・職・氏名：北海道大学大学院工学研究院 特任教授 吉川 信一（きっかわ しんいち），
准教授 鱒渕 友治（ますぶち ゆうじ）

TEL：011-706-6739 FAX：011-706-6739 E-mail：kikkawa@eng.hokudai.ac.jp（吉川）

E-mail：yuji-mas@eng.hokudai.ac.jp（鱒渕）

ホームページ：<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/strchem/>

<用語解説>

1. 酸窒化物

従来からのセラミックス系の無機材料は金属酸化物であり、酸素とともに窒素も含む金属化合物が酸窒化物である。白色 LED 用の蛍光体や可視光応答性の光触媒など、粉体としての用途が開発されつつある。

2. 強誘電性

電場を印加すると化合物中にある正負の電荷が、電場方向に少し分離することによって電荷を蓄えることができる現象を誘電性という。キャパシタ、弾性表面波フィルター、圧電ブザー、スピーカー、超音波洗浄機、魚群探知機、インクジェットプリンター、自動ドア用センサーなどに用いられている。そのうち電場を取り去っても大きな電荷が残る強誘電性は、マイクロ波フィルター、アンテナ、ノイズ除去など広い用途をもつコンデンサとして、各種の電子機器に無限に利用されている。

3. ペロブスカイト

天然鉱物 CaTiO_3 の名称。 ABX_3 の化学組成をもち、類似した結晶構造をもつ化合物群の総称。 BaTiO_3 を例にすると、等方的でない正方晶に歪むと TiO_6 八面体の中心から Ti^{4+} イオンの位置がずれるために、強誘電性が現れる。現在広く利用されている強誘電体は、 BaTiO_3 と通称 PZT と呼ばれる $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ のペロブスカイトである。

4. 中性子回折法

酸化物イオンと窒化物イオンは周期表の上で隣り合っており、電子数が1つしか異なるので、X 線回折法では両者を識別できない。中性子線は X 線とは異なり原子核で散乱されるところから、

隣接元素でも識別でき、酸窒化物の結晶構造を調べる上では必須の研究手段である。

5. ポストアニール

セラミック焼結体を作製したのちの熱処理、いわゆる焼鈍であり、本件の場合にはこの過程において安定な化学組成に焼き戻している。

6. 分極処理

強誘電体に対して一定以上の電圧を印加して、結晶中に生じた電荷の偏りが電場を外しても残るようにする操作。

7. 圧電応答顕微鏡

原子間力顕微鏡の一種であり、平板状の誘電体に電場を印加したときに、電場に応答して試料サイズがわずかに変わる圧電性によって生じる試料表面の凹凸を、試料表面全体にわたって測定する手法。

8. 強誘電—常誘電相転移

誘電性を発現する極性のない等方的な結晶構造から、異方的で極性のある結晶構造へ変わる相転移現象。これに伴って誘電率が理論上は無限大に大きいことから、この大きな誘電率が利用されてきた。しかしわずかな温度の違いで誘電率が大きく変化し、また使用目的に応じた動作温度の調節が容易ではない。

9. 積層セラミックキャパシタ

貯めることができる電荷量は、次式のように表される。 $Q = \epsilon (V/l)S$ ここで ϵ : 誘電率, V : 印加電圧, l : 電極間距離, S : 電極面積。できる限り多くの電荷を貯められるように、誘電体セラミックスをミクロンオーダーまで薄く、かつ大面積化して積層したキャパシタ。