



HOKKAIDO
UNIVERSITY

柔らかくて加工が容易な高性能
分子性強誘電結晶

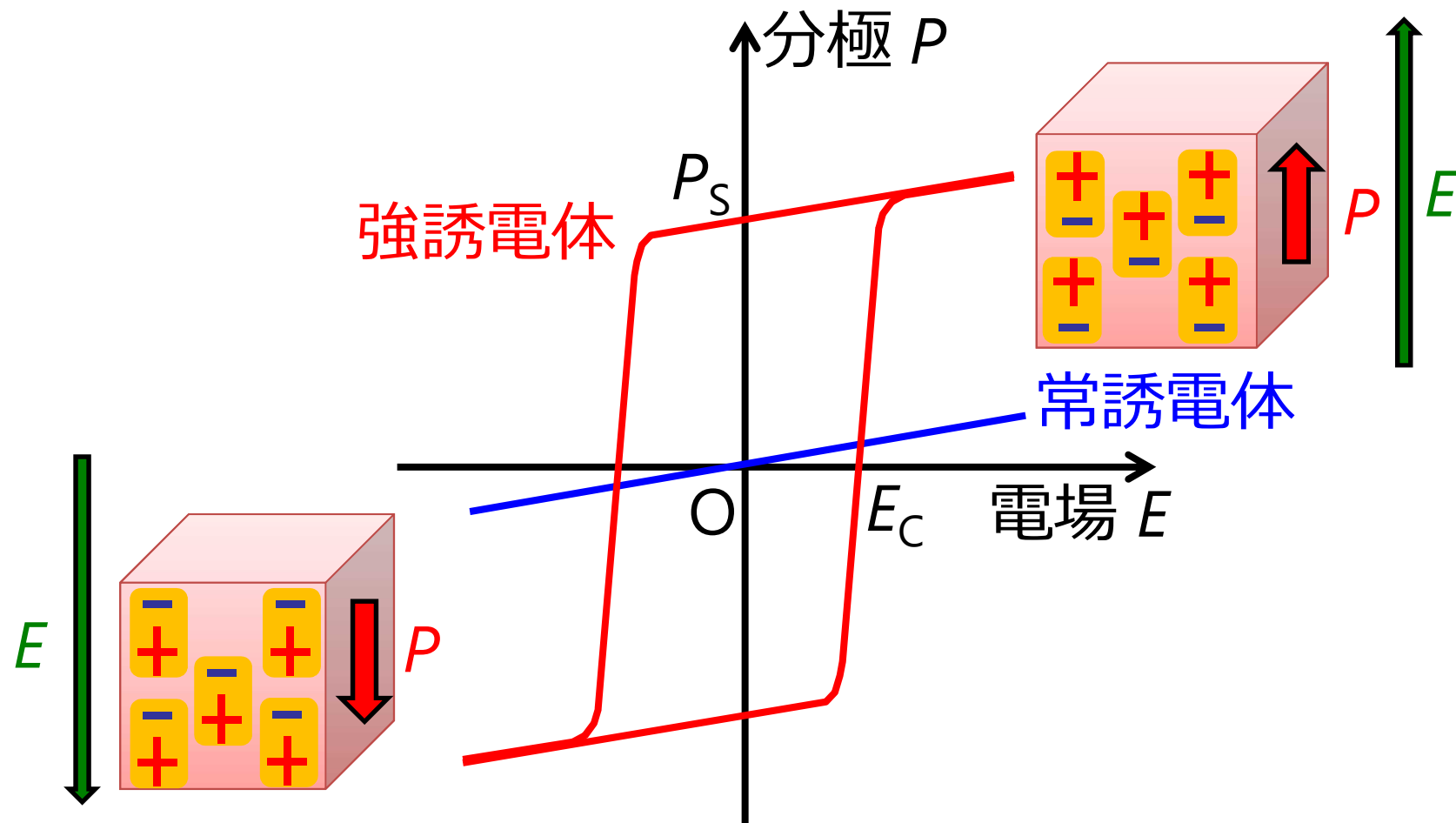
北海道大学

大学院理学研究院 化学部門

准教授 原田 潤

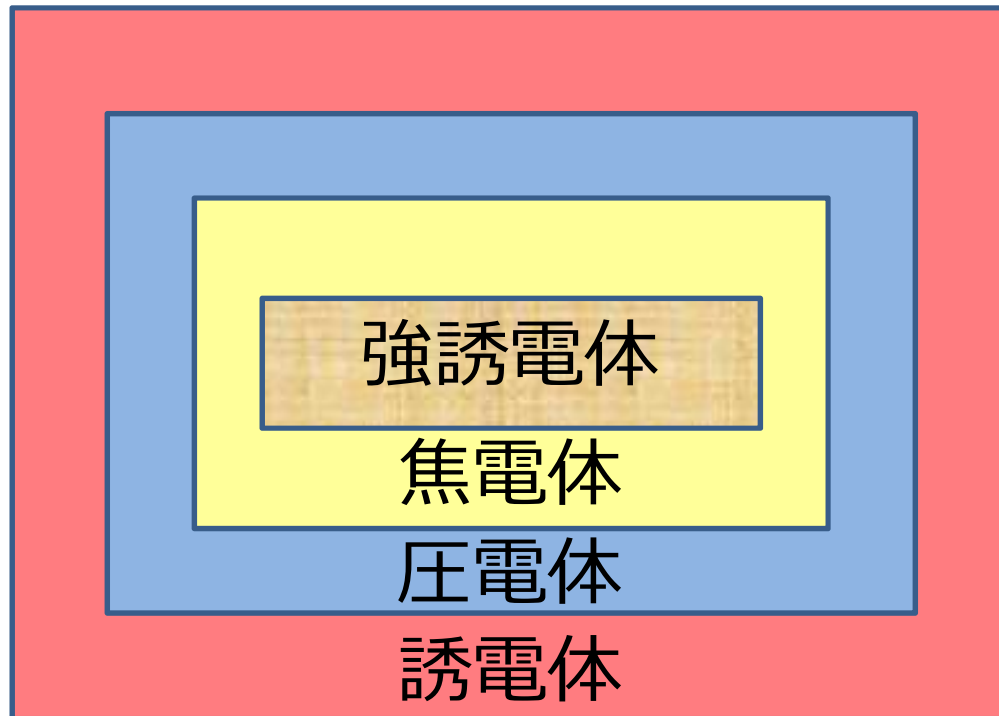
2019年11月21日

強誘電体



- 外部電場なしでも自発的に電気的分極(+と-)。
- 抗電場(E_C)より大きい電場印加で分極が反転。

強誘電体の示す様々な性質



結晶構造の対称性で決まる性質。
強誘電体 \subset 焦電体 \subset 圧電体 \subset 誘電体。

焦電性：温度変化で分極の大きさ変化。

圧電性：圧力印加で分極の大きさ変化。

強誘電体の産業利用

強誘電体として：不揮発メモリーなど.

焦電体として：赤外線センサーなど.

圧電体として：ピエゾ素子など.

誘電体として：コンデンサーなど.

多彩な機能を活かした多様な応用.

主に、チタン酸バリウム(BaTiO_3), チタン酸ジルコン酸鉛($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)などの無機酸化物(セラミクス)が利用されている.

分子性強誘電結晶の特徴

高性能セラミクス強誘電体の多くは有毒な鉛を含むため、その代替として、**分子性強誘電結晶**が注目されている。

分子結晶の特徴：

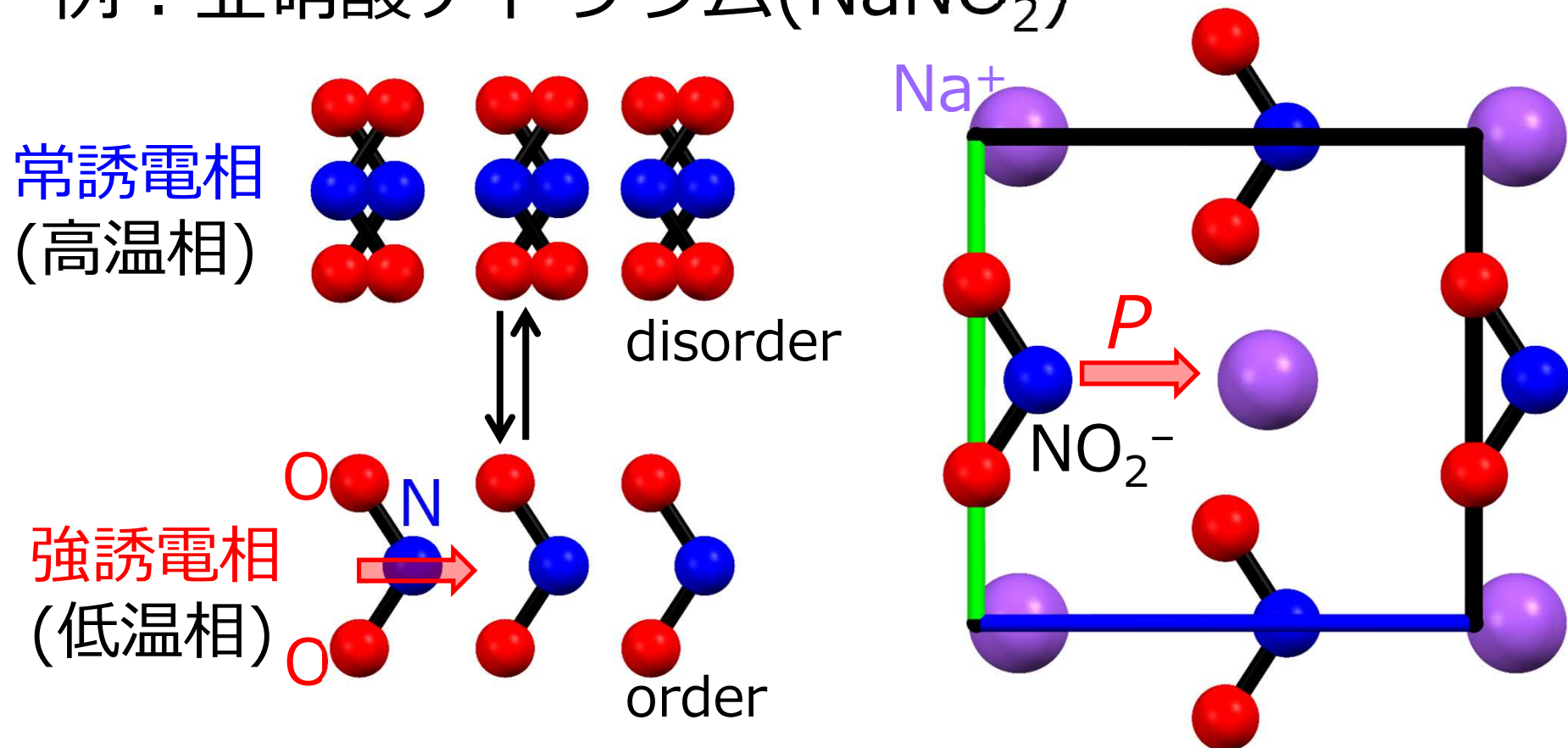
- 分子間力は弱いので、固くない。低融点。
- 溶媒に可溶で、加工が容易(セラミクスのように高温で焼結しなくても良い)。
- 溶液プロセスで、柔らかい基板上に作製可能。

分子性強誘電結晶の問題点：

- 一軸性強誘電体で、**多結晶体では機能しない。**

分子性強誘電結晶

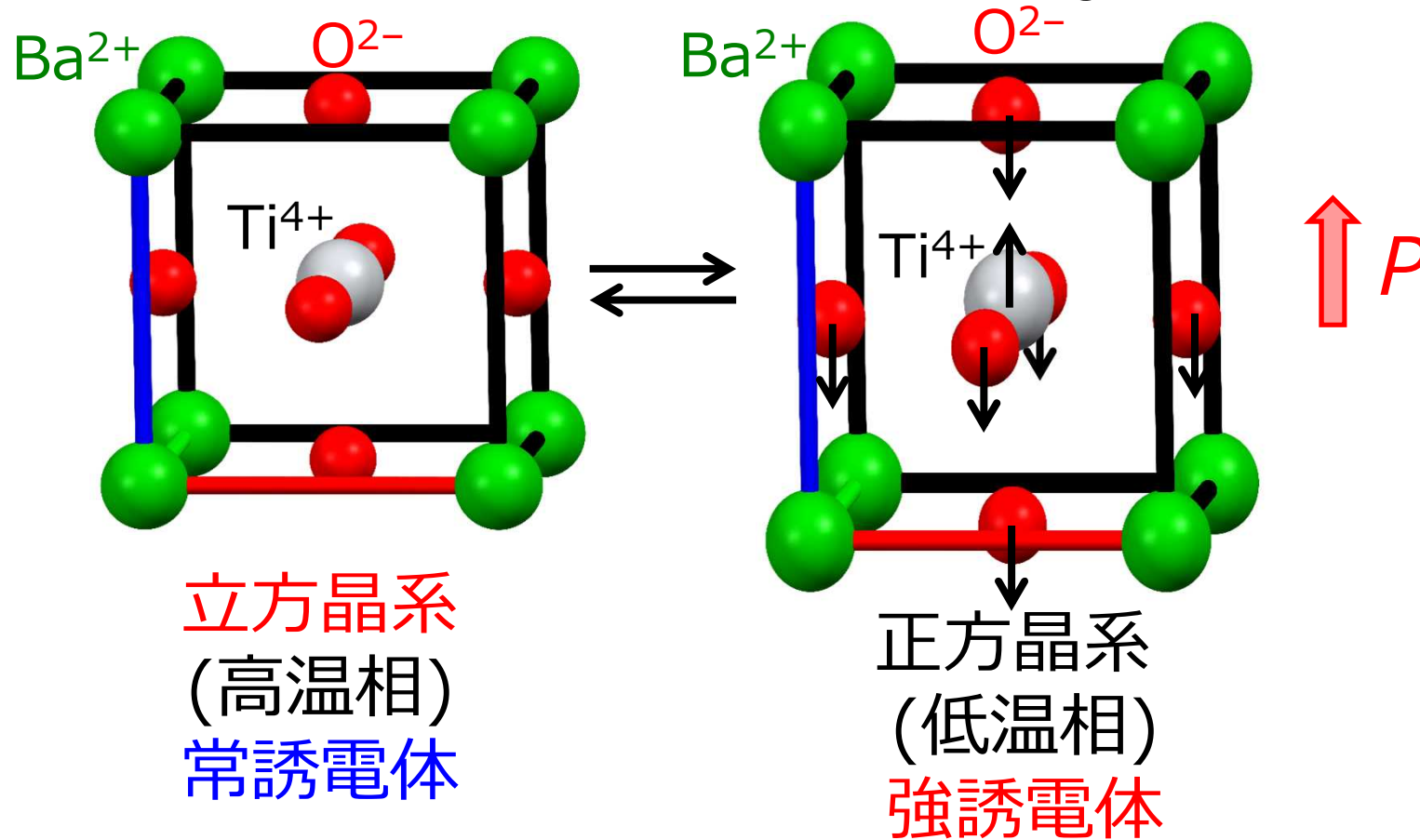
例：亜硝酸ナトリウム(NaNO_2)



極性を持つ分子(NO_2^-)の配向が揃うことで自発分極発生。
 電場印加で分子の向きが 180° 反転。
 従来の分子性強誘電結晶は、ほぼ全て一軸性強誘電体。

無機酸化物強誘電結晶

例：チタン酸バリウム(BaTiO_3)

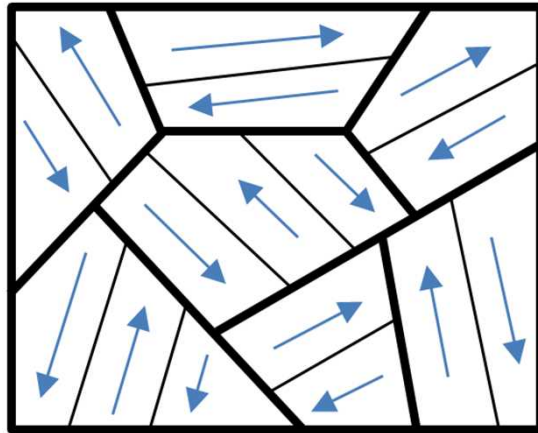


陽イオンと陰イオンが対称的な配列(高温相)から変位する(ずれる)ことで自発分極発生.

電場印加で分極方向が三次元的に変わる**多軸性強誘電体**.

多軸性強誘電体の分極処理

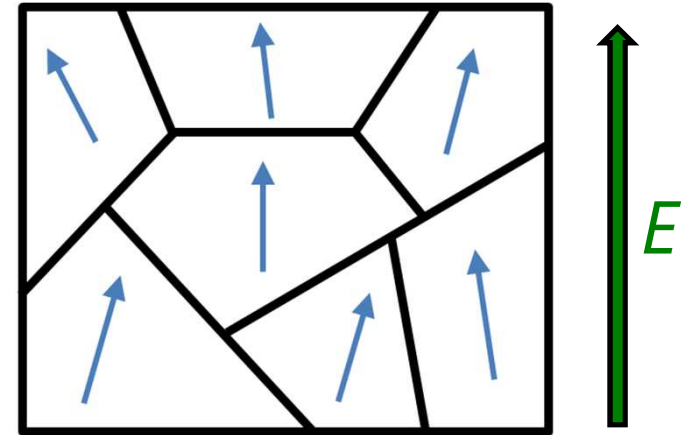
分極処理前



電場印加



分極処理後



高温相が立方晶系の多軸性強誘電体.

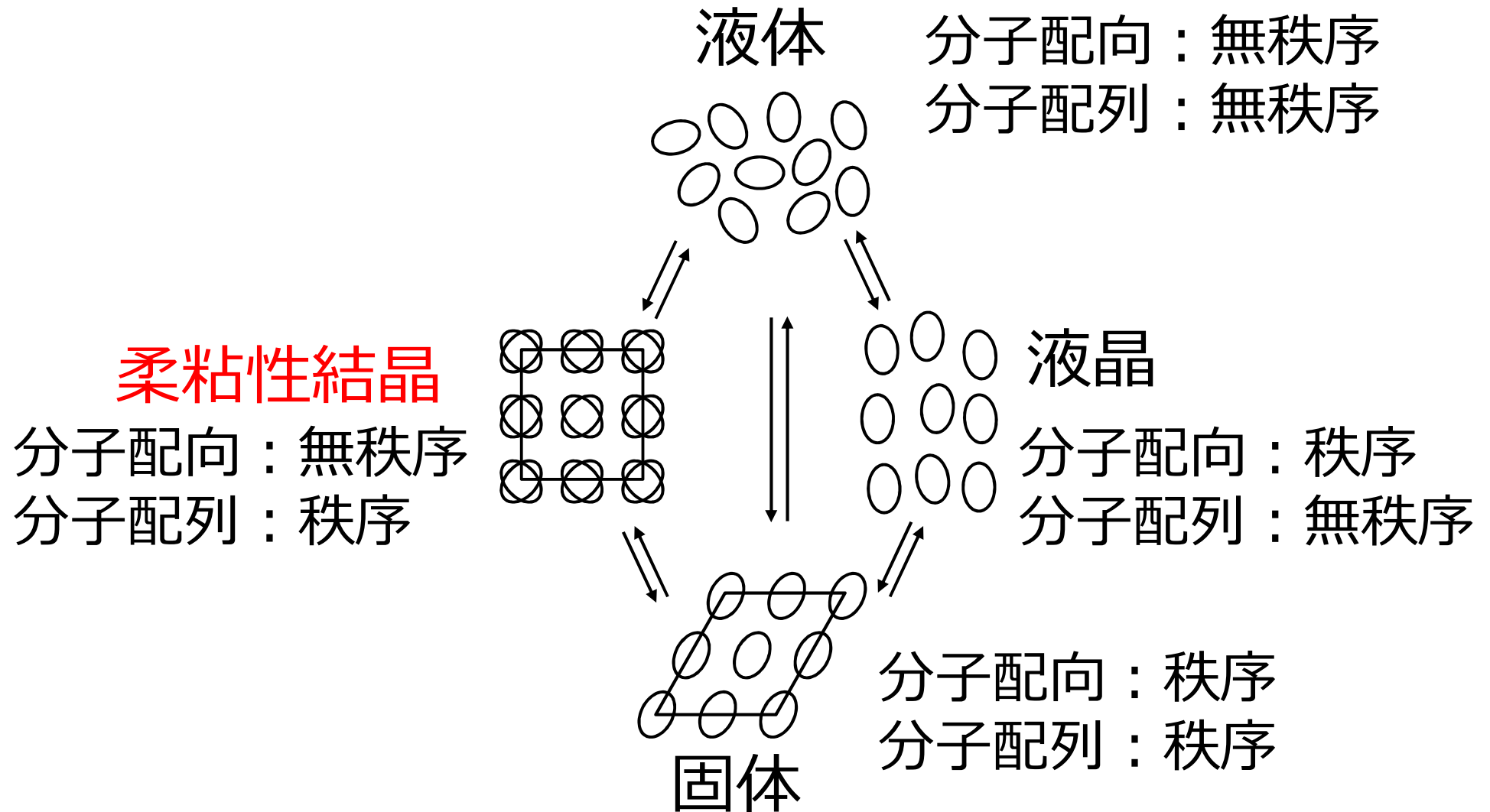
➤ 多結晶体でも、高い電場印加で分極方向がほぼ揃った状態に出来る.

多結晶材料でも強誘電体として機能する.

無機酸化物(多軸性)はセラミクスでも使える.

従来の分子性強誘電結晶(一軸性)では不可能.

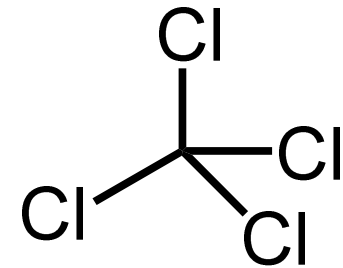
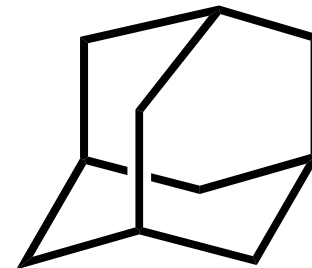
柔粘性結晶 ～固体と液体の中間相～



柔粘性結晶の特徴

- 加圧で伸びて広がる(プラスチック結晶).
- 等方的な分子回転で分子配向はバラバラ.
分子の重心は結晶の周期性を持って配列.

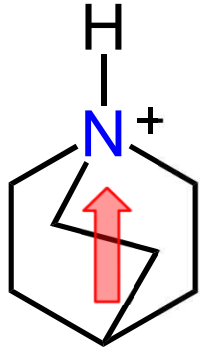
- 球状, 四面体構造の分子.
イオン性分子でもよい.



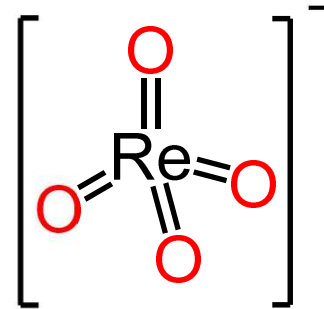
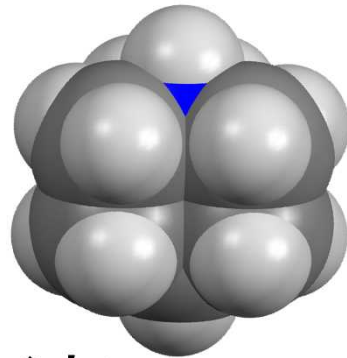
- 高い温度で柔粘性結晶相. 温度低下に伴い,
分子配向が揃った相に相転移.
- 通常, **立方晶系の結晶構造**をとる.

⇒ 分子結晶でも多軸性強誘電体となり得る.

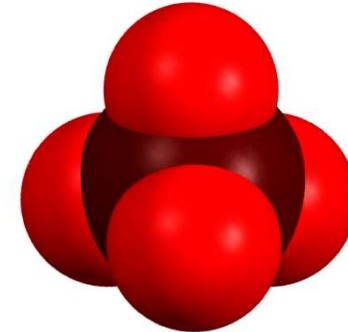
柔粘性/強誘電性結晶



キヌクリジニウムイオン



過レニウム酸イオン



- アミンと強酸の中和で得られる塩.
 - 高温(95°C以上)で柔粘性結晶(立方晶系).
 - 加圧で伸展. 分子回転による配向の乱れ.
 - 95°C以下で配向が揃った極性カチオンの反転による強誘電性.
- 多軸性の強誘電体. 多結晶体でも強誘電性示す.

J. Harada, et al., *Nature Chem.* 8, 946 (2016).

多軸性強誘電分子結晶

球形，四面体型の分子からなる結晶。
多結晶体でも強誘電体として機能する。

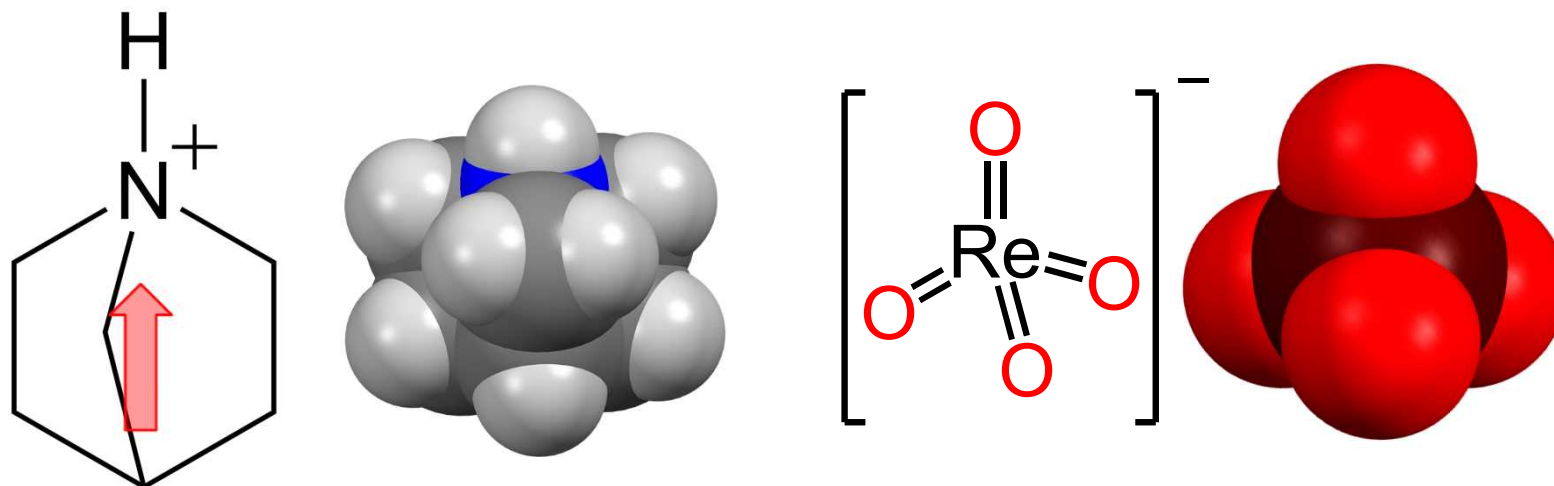
対象となる化合物が非常に多く，すでに，
いくつもの強誘電体が報告されている。

但し，これまで報告されている結晶は，室温の
抗電場が大きく ($>$ 数百kV/cm)，分極反転は薄膜
結晶に限られるものが多い。⇒ 使いにくい。

今回，室温での抗電場が小さく (~ 4 kV/cm)，
非常に使いやすい材料を開発した。

新しい柔粘性/強誘電性結晶AR

1-アザビシクロ[2.2.1]ヘプタンと過レニウム酸との中和で得られる塩.

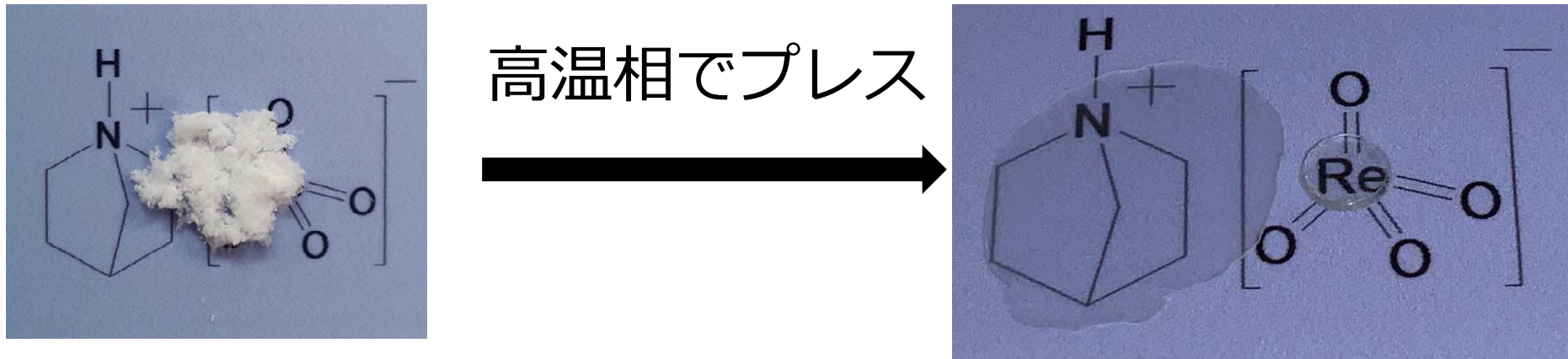


1-**A**zabicyclo[2.2.1]heptane_**ReO**₄(**AR**)

かご状構造の極性分子を用いて, 高性能な柔粘性/強誘電性結晶を開発.

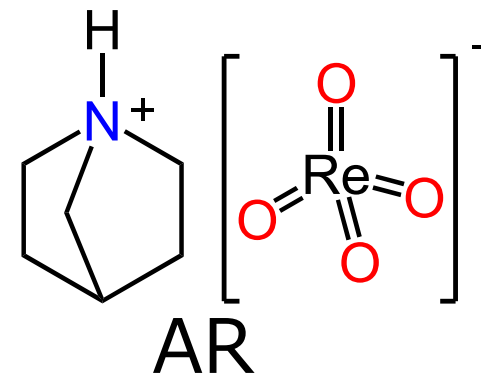
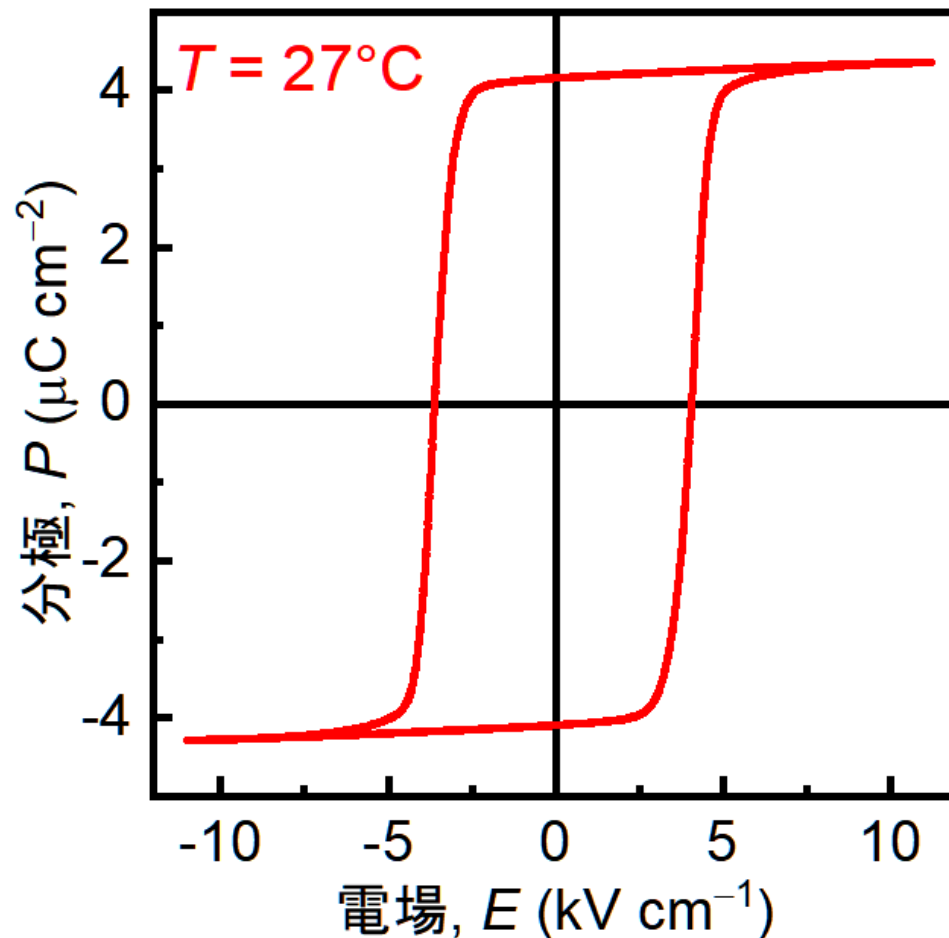
J. Harada, *et al.*, **J. Am. Chem. Soc.** 141, 9349 (2019).

粉末の加圧による多結晶体作製



- 透明な多結晶体(フィルム, ペレット)作製.
- 厚さ数十 μm 程度以上なら, 取扱い容易.

ARの分極－電場相関測定

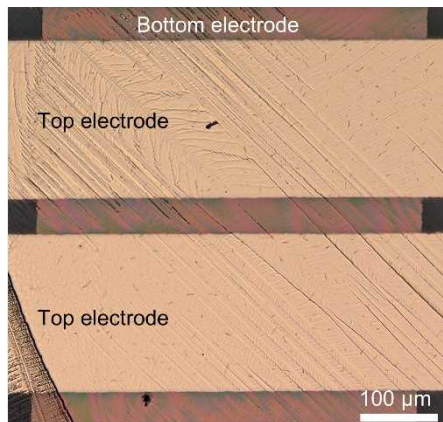
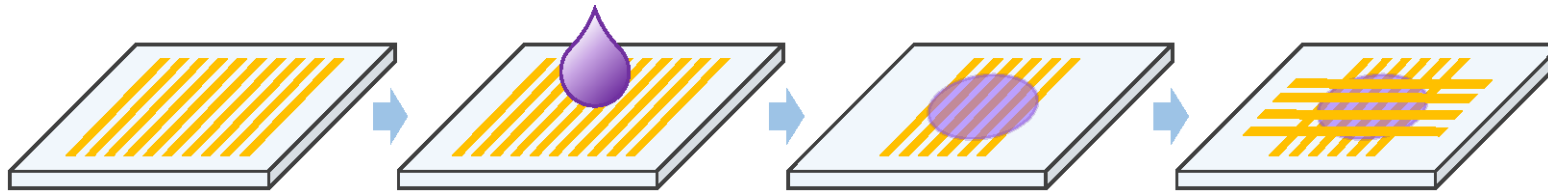


バルク多結晶体(ペレット)
(厚さ: 0.18 mm)

27°C, 10 Hz交流電場
自発分極 $\sim 4 \mu\text{C/cm}^2$
抗電場 $\sim 4 \text{kV/cm}$

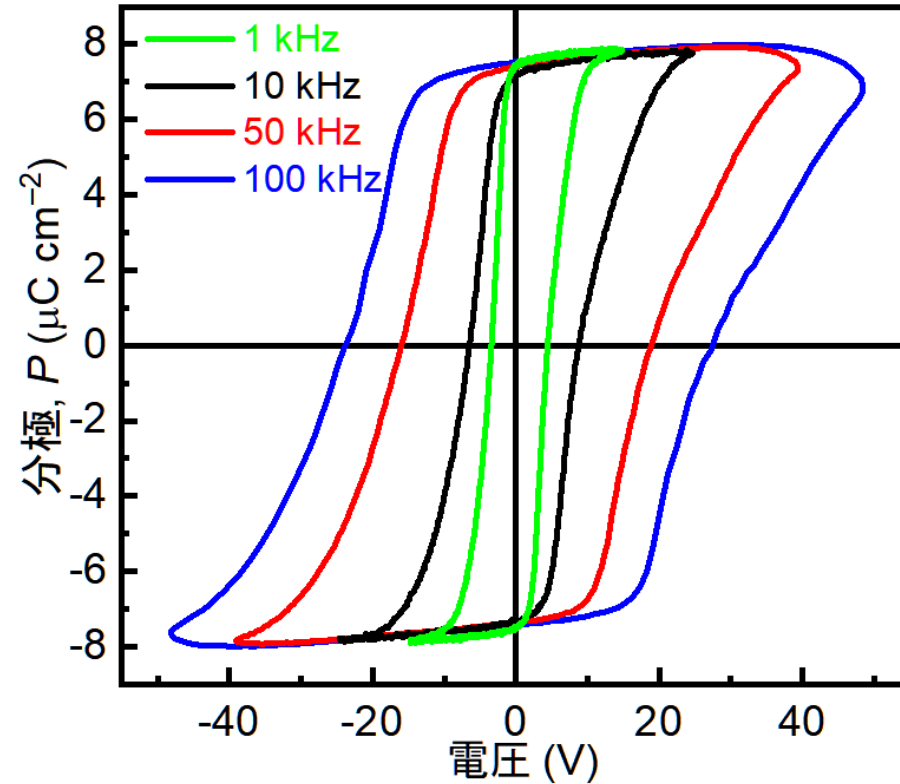
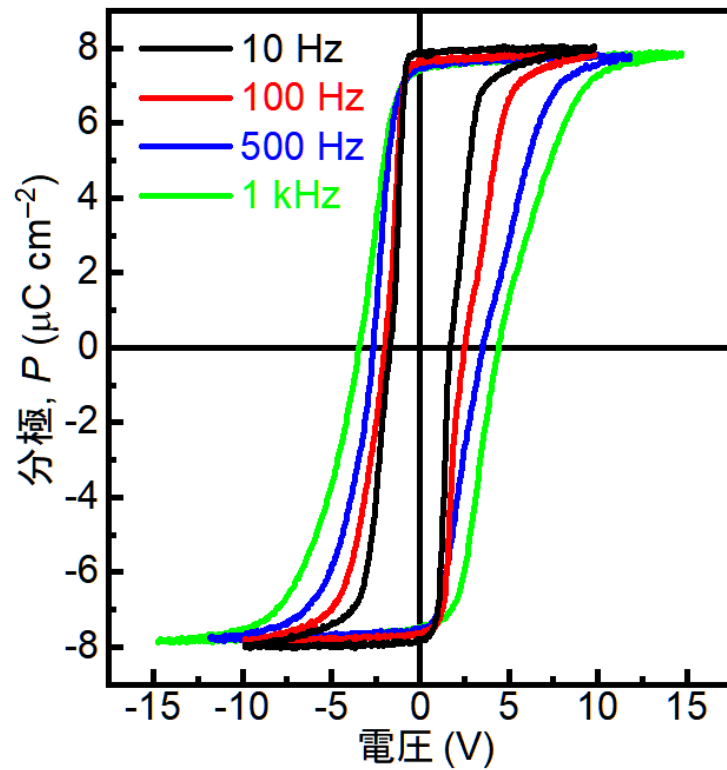
- バルク多結晶体で強誘電性発現.
- **低い電場で分極反転可能.**
- 自発分極に大きな温度依存性(=**大きな焦電性**).

ARの薄膜結晶の作製



ガラス基板(金電極)上にARの水溶液(4.0重量%)一滴を静置して, 70°Cに放置.
薄膜結晶(厚さ $\sim 1 \mu\text{m}$)成長.

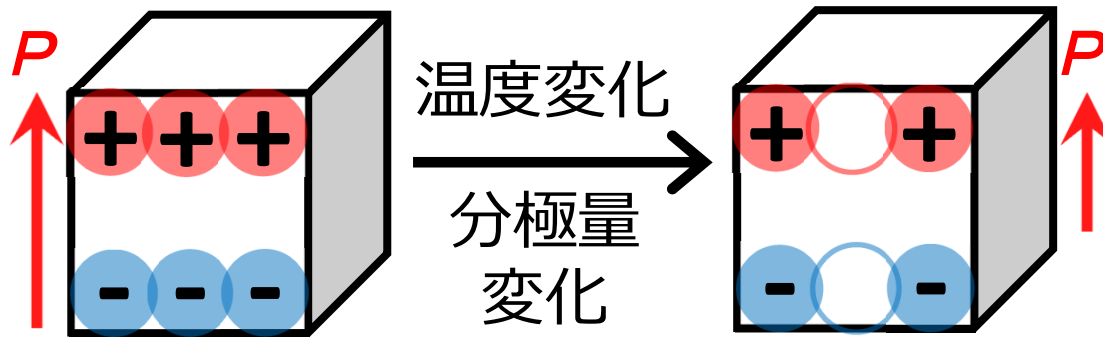
ARの薄膜結晶の分極反転



室温で測定.

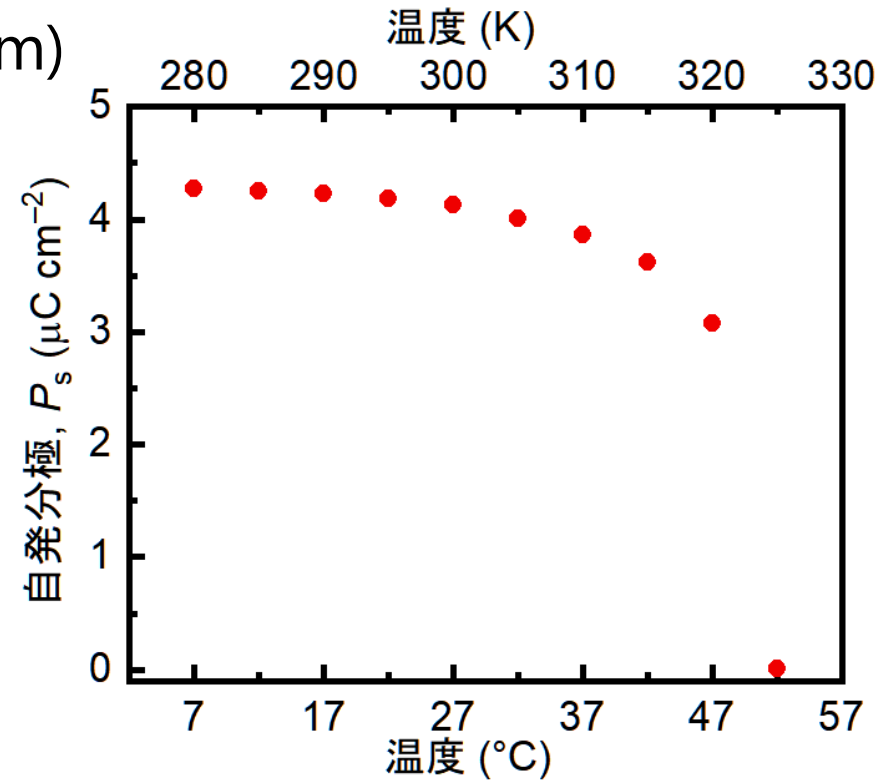
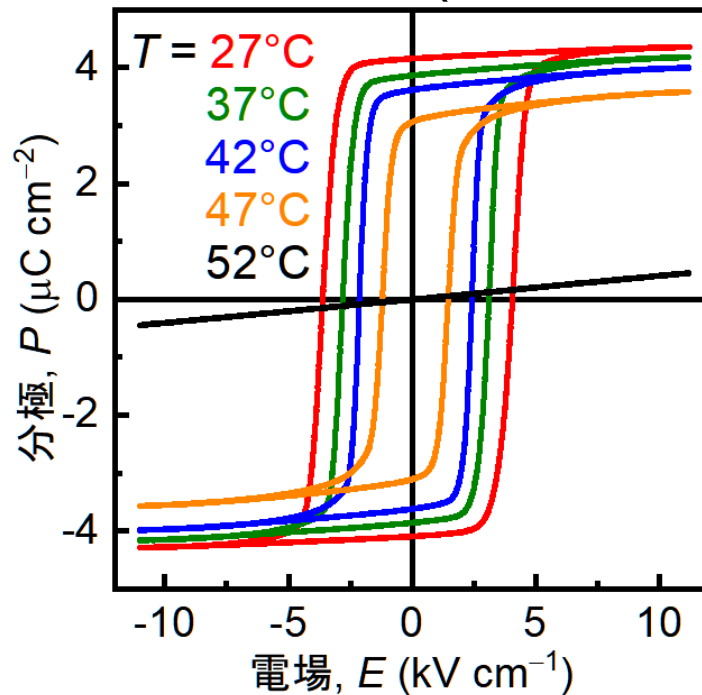
- 低電圧分極反転(抗電圧： $\sim 2 \text{ V}@10 \text{ Hz}$).
- 100 kHzでも分極反転可能.

ARの焦電性



焦電体の用途：
赤外線センサー
サーマルイメージング
廃熱利用発電など

多結晶ペレット(厚さ: 0.18 mm)



温度上昇で分極量減少する焦電性を示す。

ARの焦電係数

多結晶体の室温(25°C)の焦電係数を焦電流測定で決定.

$$p = \frac{dP_s}{dT} \quad (P_s: \text{自発分極}, T: \text{温度})$$

$$= 0.015 \mu\text{C cm}^{-2} \text{K}^{-1}$$

化合物	$-p$ ($\mu\text{C cm}^{-2} \text{K}^{-1}$)室温
AR (多結晶体)	0.015
チタン酸ジルコン酸鉛(セラミクス)	0.038
タンタル酸リチウム (単結晶)	0.018
硫酸トリグリシン (単結晶)	0.028

多結晶体でも大きな焦電係数.

ARの電圧応答焦電性能指数

電圧応答焦電性能指数：
$$F_V = \frac{p}{\rho c_p \epsilon_0 \epsilon'_{33}}$$

p : 焦電係数

ρ : 密度, c_p : 比熱

ϵ_0 : 真空誘電率, ϵ'_{33} : 比誘電率

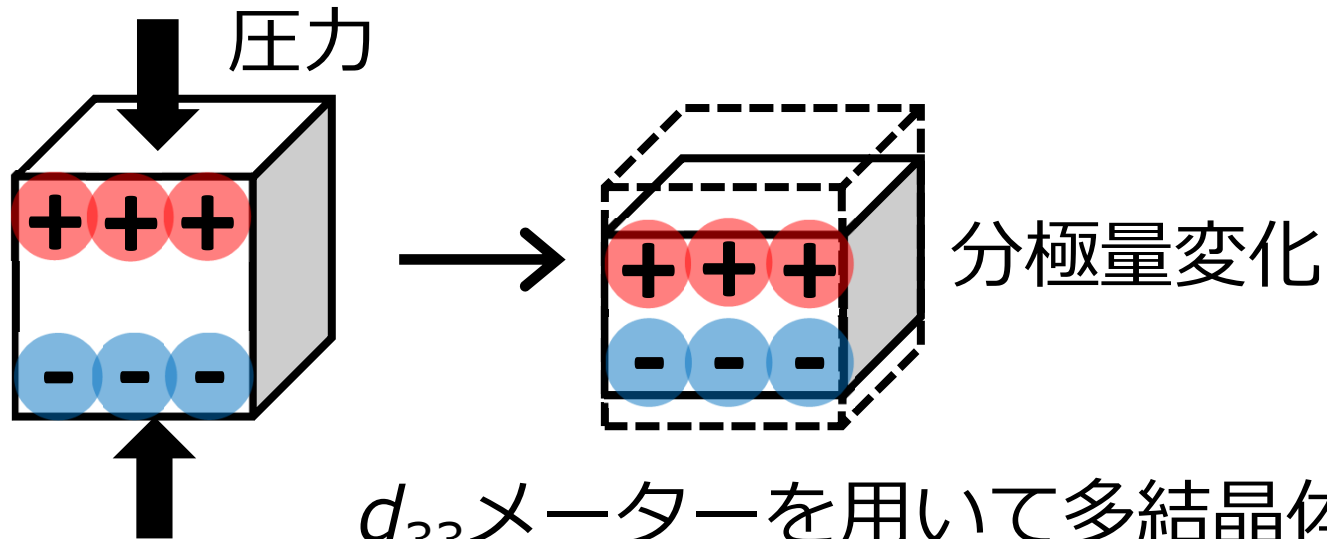
熱エネルギー→(比熱)→温度
上昇→(焦電係数)→分極量
変化→(誘電率)→電圧変化.

化合物	$-F_V$ (m ² /C) 室温
AR (多結晶体)	~0.45
チタン酸ジルコン酸鉛 (セラミクス)	~0.06
タンタル酸リチウム (単結晶)	~0.14
硫酸トリグリシン (単結晶)	~0.36

ARは非常に大きな焦電性能指数を示す.

→赤外線センサ(人体検知センサ)材料などとして期待.

ARの圧電性

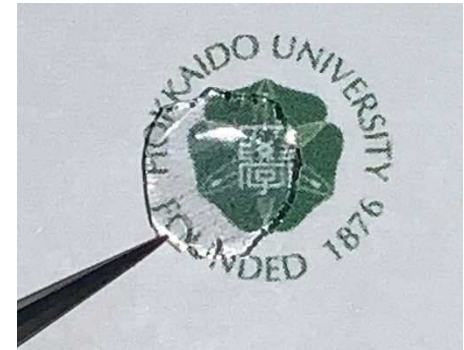


化合物	d_{33} (pC/N)
AR(多結晶体)	~90
チタン酸ジルコン酸鉛(セラミクス)	数百
ポリフッ化ビニリデン(PVDF)類	~35

分子性結晶としては比較的大きな圧電性を示す.

柔粘性/強誘電性結晶ARの特徴

- 多結晶体でも強誘電体として機能する。
- 溶媒に可溶。溶液プロセスでの加工も可能。
- 粉末を加圧すると伸びて拡がり、透明な多結晶体となる。
- 抗電場小さく、様々な形状(厚さ)で活用可能。
- 室温(強誘電結晶相)でも比較的柔らかい。
- 焦電体として非常に高い性能を示す。
- 比較的大きな圧電性を示す。



実用化に向けた課題

- 安価な原料を用いたARの大量合成法確立.
- 材料調製, 加工法の改良.
- 過レニウム酸を含まない化合物の開発.

企業の皆様へ

- 本材料のユニークな性質を利用した，新しい用途に関するご提案を歓迎します。
- デバイス作製・性能評価などを企業が，物質開発・改良などを大学が行う共同研究を希望します。
- 本材料の類縁体は多数あります。用途に適した物質をご提案できるかもしれません。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：
含窒素化合物、多結晶成形体及び
多結晶薄膜
- 出願番号：特願2019-102845
- 出願人：国立大学法人北海道大学
- 発明者：原田 潤

お問い合わせ先

国立大学法人北海道大学

産学・地域協働推進機構

産学推進本部

産学協働マネージャー 岩村相哲

TEL: 011-706-9559

FAX: 011-706-9550

e-mail s-iwamura@mcip.hokudai.ac.jp