

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01620

研究課題名（和文）将来MLCCのためのヘテロエピ界面を高密度で持つ超強誘電体の創成

研究課題名（英文）Development of Superferroelectrics with High density Heteroepitaxial Interfaces for Future MLCC Application

研究代表者

和田 智志（Wada, Satoshi）

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：60240545

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究により、2種類の異なる単位格子（ニオブ酸カリウムとチタン酸バリウム）をナノレベルでヘテロエピ接合させ、その界面に大きな構造傾斜領域（SGR）を導入することでその中心対称性を破壊し、しかも強誘電体による本来の自発分極に加えフレクソ効果による電気分極が加わり、より大きな電気分極をSGRに導入できた。これにより、比誘電率が3,000以上と高誘電率を保ちながら、温度依存性フリー（-60～200℃）でかつDCバイアスフリー（100kV/cm以下）という、従来の強誘電体では実現することのできない誘電特性の実現に成功した。これにより材料科学の分野に超強誘電体という新概念を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的には、2種類の異なる単位格子をナノレベルでヘテロエピ接合させ、その界面に大きな構造傾斜領域（SGR）を導入することでその中心対称性を破壊し、しかも強誘電体による本来の自発分極に加えフレクソ効果による電気分極が加わり、より大きな電気分極をSGRに導入することで、従来の強誘電体では実現できない誘電特性を実現できた。この結果、超強誘電体という概念を実証することができ、材料科学の分野に新たなフロンティアを構築できた。また、社会的には高電場下で使用する自動車などの分野でこれまで存在しなかった世界初の高性能誘電材料を創成することができ、我が国の産業発展に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, two different unit lattices (potassium niobate and barium titanate) were heteroepitaxial-junctional at the nano-level and a large structure gradient region (SGR) was introduced at the interface, thereby breaking the central symmetry of the lattice and introducing a larger electric polarization in the SGR by the flexoelectric effect in addition to the intrinsic spontaneous polarization due to ferroelectricity. This resulted in the introduction of a larger electric polarization in the SGRs. As a result, we succeeded in realizing dielectric properties that cannot be realized with conventional ferroelectrics, such as temperature dependence-free (-60 to 200 °C) and DC bias-free (100 kV/cm or less), while maintaining a high dielectric constant of more than 3,000. This has led to the development of a new concept of “super-ferroelectrics” in the field of materials science.

研究分野：電子材料

キーワード：超強誘電体 ヘテロエピ界面 誘電特性 DCバイアス依存性フリー 温度依存性フリー サイズ効果依存性フリー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

理想的な MLCC 材料には、以下の誘電特性(高誘電率、DC バイアスフリー、高温まで使用可、サイズ効果フリー)が求められる。強誘電体 (BaTiO₃, BT など) では電場印加に伴う自発分極反転のため大きな比誘電率を示すが、大きな DC バイアス依存性、キュリー温度以上やサイズ効果により誘電特性は大きく減少する。一方、常誘電体 (SrTiO₃, ST など) は自発分極を持たないため、その誘電特性は DC バイアス、温度、グレインサイズに依存しないものの、その比誘電率は 300 以下と小さく、応用が限定される。従って大きな比誘電率を実現するには自発分極が必要であり、かつ通常の強誘電体とは異なりその自発分極が温度、サイズ効果で変化せず、しかも高 DC 電場でも微小 AC 電場に可逆的に応答できる誘電応答機構を導入しなければ、理想的な MLCC を実現できない。このため意図的に局所内部応力を導入し、自発分極の反転を抑制する必要がある。そこで局所内部応力による自発分極の本来不安定な中間位置での固定化とそこでの十数度の回転による比誘電率の向上が重要である。2 種類の異なる単位格子をヘテロエピ接合すると界面に大きな構造傾斜領域 (Structure Gradient Region, SGR) が生成し、その結果中心対称性が壊れ、新たな電気分極が導入される (フレクソ効果)。しかも強誘電体であれば本来の自発分極に加えフレクソ効果による電気分極が加わり、より大きな電気分極を SGR に導入できる。その電気分極は局所内部応力により結晶学的な安定位置ではなく中間位置で固定でき、高 DC 電場下でも変化しない。ここに外部 AC 電場を印加するとこの電気分極はその平衡位置から最大で十数度回転でき、これにより 5,000 を超える大きな比誘電率とその DC バイアスフリー特性を実現できる。また、ヘテロエピ界面は温度や結晶サイズに独立に存在するため、その比誘電率は温度や結晶サイズに独立で、理想的な誘電体となる。従って、2 種類の構造の異なる強誘電体をヘテロエピ接合できれば、目的の諸特性を満足した世界初の超強誘電体を創成できる。

2. 研究の目的

本研究では将来の MLCC に必要とされる誘電特性 (5,000 以上の比誘電率、DC バイアスフリー、300 まで使用可、サイズ効果フリー) を満足できる誘電体を、界面制御に基づき 2 種類の強誘電体をヘテロエピ接合したコアシェル粒子を創成することで実現する。具体的には BT を KN 上にエピタキシャル被覆したコアシェル粒子を作製し、それを緻密化し、5,000 以上の比誘電率を持ち、かつ比誘電率の DC バイアスフリー特性、300 まで使用可能、サイズ効果フリー特性を実現する。この材料を現在の MLCC プロセスで用いられる BT と置換することで、将来必要となる誘電特性を満足する世界初の MLCC を実現する。これまで BT の発見から現在まで 75 年もの間、多くの研究者が理想的な誘電材料の開発を目指し研究を行ってきたが、その方法は 1 種類の誘電材料への様々なドーパントの導入やチタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O₃, PZT) のような 2 相共存構造を持つ誘電材料の探索などに終始しており、現在まで BT を超える優れた誘電材料は発見されていない。このため自動車用 MLCC では高電場下での使用を満足するため、比誘電率は数百程度と低いものの、DC バイアスフリー特性を持つ常誘電体を使用されているのが現状である。

本研究は、フレクソ効果を積極的に導入し、界面制御により通常の強誘電体を新奇的な超強誘電体に発展させ、本来安定方位に存在する自発分極をヘテロエピ界面応力により不安定な中間位置で固定し、大きな外部 DC 電場下でもその位置はほとんど変化せず、微小 AC 電場印加に対し自発分極がその平衡位置から十数度程度回転でき可逆的な応答を示すことで、BT を超える 5,000 以上の比誘電率を実現し、かつその DC バイアスフリー、高温まで使用、サイズ効果フリー特性を満足させる世界初の材料 (超強誘電体) となる。加えて、本申請の材料作製では、従来のバルク体プロセスとは大きく異なり、薄膜プロセス (薄膜作製技術: 理想的には単結晶基板上に誘電体薄膜をヘテロエピ成長させ膜構造や方位を制御することにより、誘電特性を制御する作製技術の総称) をバルク体プロセスに融合させた新奇プロセスを用いており、この点にも学術的独自性と創造性がある。

3. 研究の方法

本研究では 3 年間で 2 つの逐次的な目的を設定し研究を進める。目的 1 はヘテロエピ接合させた BT / KN 粒子の作製であり、目的 2 は生成した BT / KN 粒子の緻密化である。この 2 つの目的を実現させることで、本研究の最終目的である 5,000 以上の比誘電率、その DC バイアスフリー、300 まで使用可、サイズ効果フリー特性を持つ世界初の超強誘電体を創成する。また本研究は研究代表者 (和田) 学生、非常勤研究員を含むチームで研究を遂行する。

目的 1: ヘテロエピ接合させた BT シェル / KN コア粒子の作製: 申請者はこれまで様々なコアシェル粒子をソルボサーマル固化法により作製してきた。この結果、種々のコア粒子上への異なる物質のヘテロエピ被覆に成功したが、唯一成功していない物質が BT である。これはソルボサーマル条件下での BT の水や有機溶媒への溶解度が高く、この結果 BT の溶液中での濃度が臨界過飽和度を大きく超えてしまい、粒子状 BT が優先的に生成する問題があった。そこで本研究で

はソルボサーマル条件下での BT の溶解度を臨界過飽和度以下に抑制し、KN 単結晶粒子 (200-300 nm) 上へのヘテロエピ成長を実現する最適条件 (臨界過飽和度と飽和溶解度間の準安定領域) の探索が重要となる。また KN コア単結晶粒子上に BT をヘテロエピ成長させるため、立方体形状や自形のある KN 粒子の選択も重要である。その上で低 BT 溶解度を実現するための Ba 塩と有機溶媒の選択および溶液の塩基度制御もまた重要なパラメータとなる。これらのパラメータの最適化にはこれまでの経験から 1 年近い期間が必要となる。そこで研究開始から 1~1.5 年をヘテロエピ接合させた BT シェル/KN コア粒子の作製に当てる。この研究は本研究の根幹であり、研究代表者と学生で対応する。

目的 2: BT シェル/KN コア粒子の緻密化: BT シェル/KN コア粒子の緻密化も困難なチャレンジとなる。これまで様々なコアシェル粒子バルク体をソルボサーマル固化法により作製してきたが、その密度は最大でも 80%程度に留まった。これはソルボサーマル固化法の原理上オープンポアが最後まで存在するためである。そこで本研究では、目的とするコアシェル粒子を作製後、2 種類の異なる方法でデバイス評価に必要な 95 %以上の高密度体を実現する。

緻密化 1: 2016 年に Randall らにより 1 軸プレス下での水熱合成 (水熱ホットプレス法) により 200 で 95 %以上の BT 緻密体の作製が報告された。この手法を応用することで 95 %以上の緻密体を作製し、誘電特性を評価する。この方法の問題点は溶媒がバルク体中に残存することが指摘されており、この改善が重要となる。

緻密化 2: BT/KN 界面構造は 1000 まで安定である。また焼結助剤により 1000 以下での BT の緻密化 (99 %以上の高密度) が報告されている。そこで BT/KN 粒子 (約 300 nm) BT ナノ粒子、焼結助剤のスラリーを用いたスリップキャスト法により相対密度 60~70 %の高密度成形体を作製し、1000 以下での焼成により緻密化させる。焼結助剤は粒界に残存し誘電特性に負の影響を与えるため助剤添加量の最適化が重要となる。

上記 2 種類の手法を用いて、BT/KN 粒子の緻密化を実現する。実験は研究代表者と非常勤研究員で対応する。この結果研究開始 3 年後には、目的とする BT/KN 粒子緻密体を作製し、将来の MLCC に必要とされる誘電特性 (5,000 以上の比誘電率、DC バイアスフリー、300 まで使用可、サイズ効果フリー) を満足する世界初の超強誘電体を創成する。

4. 研究成果

1 年目の研究成果を以下に示す。チタン酸バリウム (BT) をシェルに、ニオブ酸カリウム (KN) をコアにした BT/KN コアシェル粒子のソルボサーマル法を用いた合成を行った。最終的に有機溶媒を用いた第一段階ソルボサーマル処理により KN 単結晶粒子表面に BT をエピタキシャル成長させ、第二段階水熱処理により BT 層を厚く成長させる技術を開発することで、BT/KN コアシェル粒子の合成に成功した。透過型電子顕微鏡観察の結果、生成した BT 層は KN 上にエピタキシャル成長していることを確認した。また同時に、生成したすべての BT が KN 上へのエピタキシャル被覆に消費されたのではなく、ある程度の割合で BT ナノ粒子が同時に生成していることも明らかとなった。このことは XRD 測定結果からも 2 種類の BT の生成が示唆されており、矛盾ない結果を得ることができた。今回開発した 2 段階ソルボサーマル法における問題点は、2 段階での合成になるため、目的コアシェル粒子の他に BT ナノ粒子が副生成物として同時に生成すること、そしてその分離が困難であることが挙げられる。今後は、BT/KN コアシェル粒子の収率を 100%近くまで増大させる必要がある。この研究と並行して、KN をシェルに BT をコアにした KN/BT コアシェル粒子の作成についても検討を行った結果、基板となる BT 単結晶粒子の表面改質をすることで、従来のエタノールではなく水を用いた水熱合成によりほぼ 100%の収率で目的とする KN/BT コアシェル粒子の合成に成功した。

2 年目の研究成果を以下に示す。BT をシェルに、KN をコアにした BT/KN コアシェル粒子の昨年度開発した 2 段階ソルボサーマル法を用いた合成を行い、収率の向上を目指した。合成条件の最適化により収率を向上させることはできたものの収率 100%は現時点で実現できていない。また、2 段階から 1 段階への合成方法の簡素化についても多くの検討を重ねたものの、現時点でも目処は立っていない。そこで、BT/KN コアシェル粒子に加え、副生成物である BT ナノ粒子の共存化で、ソルボサーマル固化法による緻密化を検討した。その結果、バルク体としての相対密度は約 70%と低いものの、誘電特性の評価が可能なバルク体の作製に成功した。比誘電率は 400 程度であり、対数混合則により緻密体として予測される比誘電率は 3,000 以上あり、予想した誘電特性に近い値が得られた。このバルク体には BT ナノ粒子も相当量含まれていることから、BT/KN コアシェル粒子の収率を 100%に改善できれば更なる比誘電率の向上を期待できる。また、このバルク体における DC バイアス依存性を測定した結果、比誘電率は DC バイアスに依存しない DC バイアス特性フリーであることを見出した。更に温度依存性の測定を行った結果、室温から 500 の間でほぼ比誘電率が一定である温度依存性フリーな誘電体材料の開発に成功した。従って、今後は最初の問題である 100%近い収率で、目的粒子である BT/KN コアシェル粒子の合成法の開発を検討する必要がある。一方、KN/BT コアシェル粒子については、従来までの 1 回の合成で最大数 g しか得られなかった水熱法を、装置ごとスケールアップし、その装置での合成条件の最適化を行った結果、数十 g の合成に成功した。

3 年目の研究成果を以下に示す。BT をシェルに、KN をコアにした BT/KN コアシェル粒子の昨年度開発した 2 段階ソルボサーマル法を用いた合成を行い、収率の向上を目指した。合成条件の最適化を行った結果、収率を向上させることができ、最終的に 97%とほぼ収率 100%を実現でき

た。また、KN/BT コアシェル粒子については、従来までの1回の合成で最大数gしか得られなかった水熱法を、装置ごとスケールアップし、その装置での合成条件の最適化を行った結果、数十gの合成に成功した。そこで、BT/KN コアシェル粒子を用いて、通常の固相反応法による緻密化を検討した。その結果、バルク体としての相対密度は約95%と高く、誘電特性の評価が可能なバルク体の作製に成功した。比誘電率は前年度の400程度から本年度は3,000程度まで向上でき、予想した誘電特性に近い値が得られた。また、このバルク体におけるDCバイアス依存性を測定した結果、比誘電率はDCバイアスに依存しないDCバイアス特性フリーであることを見出した。更に温度依存性の測定を行った結果、室温から300の間でほぼ比誘電率が一定である温度依存性フリーな誘電体材料の開発に成功した。従って、本研究の研究目標をある程度は達成することができた。

最終的に、本研究により、2種類の異なる単位格子（ニオブ酸カリウムとチタン酸バリウム）をナノレベルでヘテロエピ接合させ、その界面に大きな構造傾斜領域（SGR）を導入することでその中心対称性を破壊し、しかも強誘電体による本来の自発分極に加えフレクソ効果による電気分極が加わり、より大きな電気分極をSGRに導入できた。これにより、比誘電率が3,000以上と高誘電率を保ちながら、温度依存性フリー（-60 ~ 200）でかつDCバイアスフリー（100kV/cm以下）という、従来の強誘電体では実現することのできない誘電特性の実現に成功した。これにより材料科学の分野に超強誘電体という新概念を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮沢 健史, 上野 慎太郎, 藤井 一郎, 和田 智志
2. 発表標題 ソルボサーマル固化法による温度依存性を低減したKNb03/BaTi03コアシェルセラミックスの作製と誘電特性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------