

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24245039

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Ceramic Processing of Oxynitride Perovskite Dielectrics

研究代表者

吉川 信一 (Kikkawa, Shinichi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10127219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,800,000円

研究成果の概要(和文)：酸窒化物ペロブスカイトSrTaO₂NおよびLaTiO₃では、Bサイトイオン周りのO₄N₂八面体中でN³⁻イオンがシス型に配位し誘電性を発現する源となる可能性のある局所的分極を生じることを、中性子回折法によって明らかにした。それぞれ950 および800 付近から、ペロブスカイト型構造を保ったまま、約30%の窒素を放出した。SrCN₂など高温でSrとNの双方を補充できる焼結助剤が、誘電体セラミックスを作製する上で有効なことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Neutron diffraction revealed that both SrTaO₂N and LaTiO₂N oxynitride perovskites have cis-configuration in O₄N₂ octahedra around B site cation. This coordination leads to local polarity induced dielectric property in these oxynitrides. About 30% of nitrogen is released from them above about 950 and 800 , respectively. Sintering aid such as SrCN₂ is effective to prepare dielectric ceramics of these oxynitrides to compensating both Sr and N together.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸窒化物 セラミックス 誘電性 結晶構造解析 ペロブスカイト 焼結 雰囲気アニール

1. 研究開始当初の背景

強誘電性を示す BaTiO₃、PZT や PLZT は、コンデンサーをはじめとして圧電体や焦電体などに世界中で広く使われている。その使用量が極めて多いところから、廃棄物からの鉛溶出による健康被害の懸念が生じ、非鉛誘電体に関する研究が盛んになっている。しかしこれらの既存材料を凌ぐ特性は、まだ得られていない。またコンデンサーの容量は $c = \epsilon \cdot s / l$ (ϵ : 誘電率、 s : 電極面積、 l : 電極間距離) で表されるところから、大きな誘電率をもつ BaTiO₃ の温度特性を平坦化した材料について、出来る限り大きな s と小さな l をもつように薄膜を積層化した積層コンデンサーに向かって高容量化を目指す研究がこれまで行われてきた。しかし膜厚はもはやサブミクロンの領域に入り、形状を制御する方法での高容量化は限界に達している。

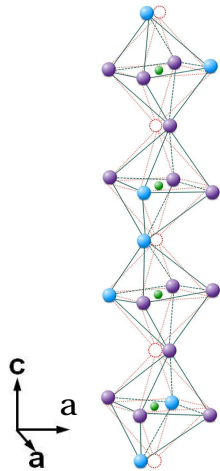


図1 .SrTaO₂Nにおける *cis*-TaO₄N₂ 八面体の連結様式 (青丸: 窒化物、紫丸: 酸化物イオン)

金属酸窒化物は酸化物に比べて共有結合性が大きくバンドギャップの小さいところから、白色LED用の蛍光体や可視光応答性の光触媒などの優れた機能性が注目され始めている。酸窒化物ペロブスカイトである立方晶 BaTaO₂N では数百程度の誘電率が報告されたものの再現性に乏しく、また難焼結性であるところから、真偽のほども疑われていた。我々は二種類の陰イオン席をもつ正方晶 SrTaO₂N に注目して中性子回折による結晶構造の精密化を行い、窒化物/酸化物イオンの 4a および 8h 席占有率が 1/1 および 1/3 であるところから、図1のように *cis*-TaO₄N₂ 八面体を形成することを明らかにした。(J. Ceram. Soc. Jpn., 119, 581-586(2011)) またこの八面体の頂点 4a 席が c 面内で大きく変位しながら連結鎖を形成する歪んだ局所構造をとることが、リラクサー的に大きな誘電率を示す原因であることを明らかにした。

また助剤として SrCO₃ を 5 重量% 添加した褐色の CIP 体を窒素雰囲気中 1200 以上で

焼結すると、相対密度が 90% を越える黒色の焼結体となった。アンモニア雰囲気中 1000 でポストアニールすると元の褐色に戻って絶縁体化し、1500 の焼結体では図2のように 3×10^4 と極めて大きな誘電率を世界に先駆けて観測した。(J. Euro. Ceram. Soc., 32, 1269-1274(2012))

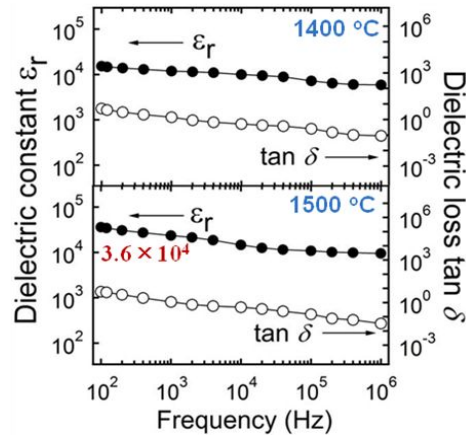


図2 . SrTaO₂N 焼結体の誘電特性

2. 研究の目的

酸窒化物ペロブスカイトでは酸化物イオンと窒化物イオンが共存し、それらが互いどのように配置するかによって結晶構造中に極性をもった局所構造が実現する。これによって誘電性や高調波が発生すると考えられ、次世代の電子セラミックスとして期待されている。しかし焼結プロセス中に窒素を一部分失って半導体化する。

本研究では SrTaO₂N および LaTiO₂N について、半導体の挙動を排除した状態での誘電性を評価するとともに、部分的に窒素を放出する挙動および脱窒素したペロブスカイトの構造と電気物性を評価した。さらに脱窒素せずに焼結体を得る合成プロセスの開発を目指した。

3. 研究の方法

以前の研究では、ゲル化窒化合成した SrTaO₂N 粉体を用いて助剤焼結した。焼結プロセス中で脱窒素した際に生じる不純物として TaC が生成した可能性が見られた。そこで有機成分が合成プロセスに関与しないように、酸化物と炭酸塩を原料とする固相法で得た複金属酸化物をアンモニア窒化して得た SrTaO₂N 粉体を用い、助剤焼結およびアンモニア雰囲気中のポストアニール実験を繰り返して誘電性を再度確認した。

酸窒化物ペロブスカイトからの脱窒素プロセスについて、脱離温度や脱離量など定量的にはほとんど知られていなかった。なるべく高温でも酸化されない雰囲気中での加熱挙動を調べ、加熱生成物の結晶構造における

酸化物および窒化物イオンによる配位構造と電気物性の関係を調べた。

次に焼結しやすい原料粉体を得る合成法を見出し、なるべく低温での焼結を目指した。また焼結プロセス中に Sr と N を失わないように補充しながら焼結できる焼結助剤を開発した。

さらにパラフィン中に SrTaO₂N 粉体をさまざまな割合で分散して、高温での焼結プロセスを経ずに単身の酸窒化物ペロブスカイトの比誘電率を見積もれるか検討した。SrTaO₂N だけでなく LaTiO₂N でも大きな比誘電率をもつと同様な手法で調べた。また中性子回折法を適用して結晶構造を調べ、酸化物および窒化物イオンによる局所構造に関する情報を得た。

4. 研究成果

(1) SrTaO₂N の助剤焼結法の確立

固相法で合成した Sr₂Ta₂O₇ をアンモニア窒化して合成したオレンジ色の SrTaO₂N 粉末を 0.2MPa に加圧した窒素雰囲気中で焼結すると、1100 以上の温度では Sr と窒素をわずかに失って TaO_{0.9} 不純物を生じながら緻密化した。元の色と化学組成を回復するには、SrCO₃ 焼結助剤とアンモニア雰囲気中でのポストアニールが必要であった。相対密度が 95.1% にまでよく緻密化した焼結体では、ポストアニールしても内部は黒色のままの半導体であった。84% 以下の相対密度の場合には、完全に元の状態まで焼き戻せた。83.3% の相対密度の場合には 450 程度の大きな比誘電率と 100Hz で 0.1 以下の小さな誘電損失が図 3 のように見られ、周波数および温度にあまり依存しなかった。

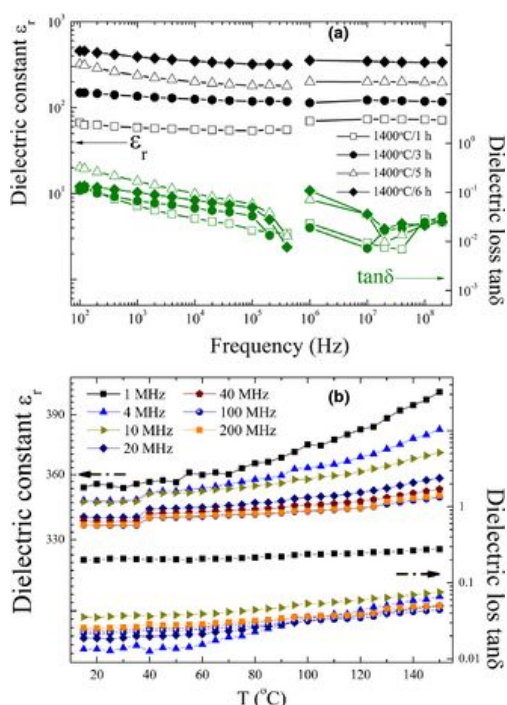


図 3. 1400 で種々の時間焼結した SrTaO₂N の比誘電率と誘電損失の (a) 周波数および (b) 温度依存性

(J. Amer. Ceram. Soc., 97, 1023-1027 (2014))

(2) SrTaO₂N の直接合成

これまで SrTaO₂N は、固相法またはクエン酸を用いたゲル化法で得た酸化物をアンモニア窒化して合成されてきた。本研究では Ta₃N₅ と SrCO₃ を原料として、窒素気流中で直接反応させて合成できた。反応中には CO、CO₂、N₂ ガスの放出される様子が観察された。得られた SrTaO₂N 粉末は粒径が揃って平均粒径が 330nm で、原料の Ta₃N₅ 粉 (図 4(a)) の粒径に依存した。また粒径が揃って焼結しており、焼結性の良い粉体であると考えられる。(図 4(c))

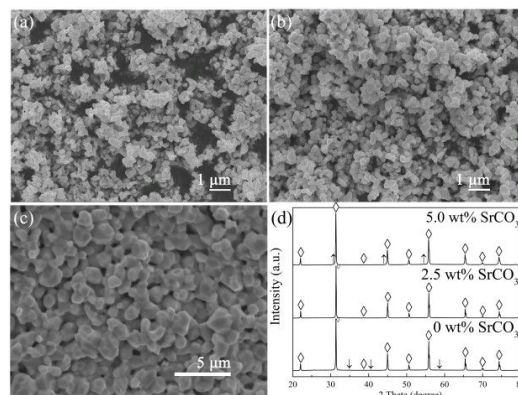


図 4. 原料 Ta₃N₅ 粉 (a)、直接合成した SrTaO₂N 粉 (b)、相対密度 82.8% 焼結体破面 SEM 像 (c) と、1400 で 3 時間焼結した焼結体中の生成相に及ぼす SrCO₃ 焼結助剤量の影響 (d) (J. Euro. Ceram. Soc., 34, 4451-4455 (2014))

(3) 窒素を部分的に放出した SrTaO₂N の結晶構造および電気的性質

SrTaO₂N は加圧窒素雰囲気中で焼結する際に、窒素を部分的に放出して導電化し誘電性を失うことが分かっていた。しかしその放出機構や窒素残存量、その結晶構造および導電性に関する詳細は明らかでなかった。ヘリウム雰囲気中で TG-MAS 測定すると、950 付近から約 30% の窒素を放出するもののペロブスカイト型構造が保持され、その後 1200 以上で Sr_{1.4}Ta_{0.6}O_{2.73}、Ta₂N、Sr₅Ta₄O₁₅ の混合物に分解した。窒素雰囲気中ではこの 2 段階目の分解は抑制された。0.2MPa の加圧窒素中 1500 で合成した SrTaO₂N_{0.7} 中では cis-TaO₄N₂ 配位の存在割合は減少し正方晶の格子定数がやや減少するとともに、それとほぼ同じ格子体積をもつ立方晶との混合物であった。またこの焼結体は、黒色の n 型半導

体であった。

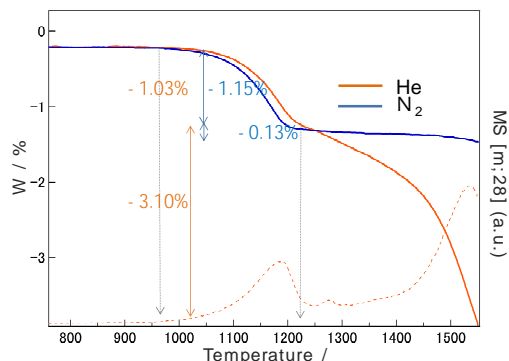


図5 . SrTaO₂N のTG(実線)-MAS(破線)スペクトル
(J. Solid State Science, submitted)

(4) SrCN₂ に関する SrTaO₂N の焼結助剤としての検討

焼結過程において SrTaO₂N は Sr と N を部分的に失って導電化するところから、焼結助剤として SrCN₂ の可能性を検討した。ヘリウム雰囲気中で TG-MAS 測定を行い、1000 付近から窒素が放出され始め、金属 Sr と思われる融解と蒸発が観測された。約 5 モル%の SrCN₂ を助剤として、1350 窒素気流中で 2 時間焼成すると、内部はもとの SrTaO₂N のオレンジ色を保ったまま焼結するものの緻密化せず 50%程度の相対密度であった。0.2MPa の加圧窒素中 1450 まで昇温するだけで、やや茶色っぽく変色し、密度はまだ 60%以下であった。今後はさらに焼結温度および保持時間などを最適化することによって、オレンジ色のままで緻密な焼結体を得ることを目指す。

(5) LaTiO₂N の熱安定性、窒化物イオンの局所構造および(La_{1-x}Sr_x)TiO₂N の電気的性質

ヘリウム気流中で TG-MAS 測定すると、SrTaO₂N よりもやや低い 800 から窒素の部分放出が始まり、1000 以上で LaTiO₃, La₂O₃ と TiN の混合物に熱分解した。また SrTaO₂N の場合とは異なり、窒素雰囲気中でも 2 段階で熱分解した。

中性子回折法によって LaTiO₂N の結晶構造を精密化した。三方晶 I-1 で、 $a = 0.56069(5)$, $b = 0.78679(4)$, $c = 0.55734(2)$ nm, $\beta = 90.211(8)^\circ$, $\gamma = 90.162(10)^\circ$, $\alpha = 89.999(8)^\circ$, $R_{wp} = 5.93\%$, $R_e = 2.81\%$ and $s = 2.11$ と精密化できた。ここで図 6 中(1)~(3)の三種類の陰イオン席の占有率は、0.736(4) / 0.264(4) : 0 / N(1), 0.458(6) / 0.542(6) : 0 / N(2), 0.806(7) / 0.194(7) : 0 / N(3)であった。この占有率は、(2)席をアピカル、(1)および(3)席をエカトリアルとすると、SrTaO₂N の場合と同様に *cis*-TiO₄N₂ 八面体を形成する局所構造を取ることが明らかにな

った。

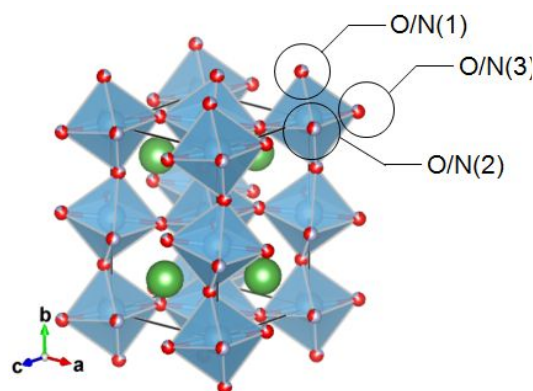


図6 . LaTiO₂N の結晶構造模式図

また(La_{1-x}Sr_x)TiO₂N 粉体をパラフィン中に様々な混合割合で分散して比誘電率を測定した。体積分率が1となるまで値を外挿して、酸窒化物ペロブスカイトの比誘電率を推定した。ストロンチウム含有量 $x=0$ では $\epsilon_r = 1,400$ 程度であったが、 $x=0.2$ では 10,800 程度のさらに大きな値が見積もられた。
(J. Solid State Science, submitted)

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計12件)

Y. Masubuchi, S.-K. Sun, S. Kikkawa, Processing of dielectric oxynitride perovskites for powder, ceramics, compacts and thin films, Dalton Transaction, 査読有, 2015, in press DOI:10.1039/C4DT03811H

S.-K. Sun, Y. Masubuchi, T. Motohashi, S. Kikkawa, Direct Synthesis of nearly single-phase BaTaO₂ON and CaTaO₂N powders, Journal of the European Ceramic Society, 査読有, 2015, in press DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.019

Y. Masubuchi, F. Kawamura, T. Taniguchi, S. Kikkawa, High pressure densification and dielectric properties of perovskite-type oxynitride SrTaO₂N, Journal of the European Ceramic Society, 査読有, 35, 2015, 1191-1197 DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.028

吉川信一、鱒淵友治、複合アニオン化合物

としての酸窒化物の機能性、Journal of the Society of Inorganic Materials Japan、査読有、21、2014、308-313

S.-K. Sun、T. Motohashi、Y. Masubuchi、S. Kikkawa、Direct synthesis of SrTaO₂N from SrCO₃/Ta₃N₅ involving CO evolution Journal of the European Ceramic Society、査読有、34、2014、4451-4455
DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.003

S.-K. Sun、Y.-R. Zhang、Y. Masubuchi、T. Motohashi、S. Kikkawa、Additive Sintering, Postannealing, and Dielectric Properties of SrTaO₂N、Journal of the American Ceramic Society、査読有、97、2014、1023-1027
DOI:10.1111/jace.12806

S. Kikkawa、Nanocrystals of Nitrides and Oxides、Journal of Nano Research、査読有、24、2013、16-25
DOI:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.24.16

本橋輝樹、張 雅茹、孫 世寬、鱒淵友治、吉川信一、タンタル酸窒化物ペロブスカイト SrTaO₂N の結晶構造と誘電特性、セラミックス、48、査読有、2013、503-507
<https://member.ceramic.or.jp/journal/backnumber.html>

Y.-R. Zhang、Y. Masubuchi、T. Motohashi、S. Kikkawa、K. Hirota、Hot isostatic press sintering and dielectric properties of SrTaO₂N ceramics、Ceramics International、査読有、39、2013、3377-3380
DOI:10.1016/j.ceramint.2012.08.063

Y. Masubuchi、Synthesis, structure and properties of new functional oxynitride ceramics、Journal of the Ceramic Society of Japan、査読有、121、2013、142-149
DOI: 10.2109/jcersj2.121.142

Y. Hinuma、H. Moriwake、Y.R. Zhang、T. Motohashi、S. Kikkawa、I. Tanaka、First-principles study on relaxor-type ferroelectric behavior without chemical inhomogeneity in BaTaO₂N and SrTaO₂N、Chemistry of Materials、査読有、24、2012、4343-4349
DOI:10.1021/cm302335q

Y.R. Zhang、T. Motohashi、Y. Masubuchi、S. Kikkawa、Sintering and Dielectric Properties of Perovskite SrTaO₂N Ceramics、Journal of the European

Ceramic Society、査読有、32、2012、1269-1274
DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.001

[学会発表](計21件)

吉川信一、セラミック基礎科学としての無機固体化学 - 酸窒化物を中心として、第53回セラミックス基礎科学討論会、2015.1.8~9、京都テルサ(京都市)

D. Chen、Y. Masubuchi、T. Motohashi、S. Kikkawa、Crystal structure and electrical property of nitrogen deficient oxynitride perovskite SrTa(O,N)_{3-d}、第53回セラミックス基礎科学討論会、2015.1.8~9、京都テルサ(京都市)

土生大樹、鱒淵友治、本橋輝樹、吉川信一、ペロブスカイト型酸窒化物 La_{1-x}Sr_xTiO_{2+x}N_{1-x} の結晶構造と誘電性、第4回CSJ化学フェスタ、2014.10.14~16、タワーホール船堀(東京)

吉川信一、特徴的な構造と組成を生かすセラミックプロセス、日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム、2014.9.9~11、鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島市)

Y. Masubuchi、S. Kikkawa、T. Taniguchi、Effect of high pressure compacts on perovskite-type oxynitrides and their dielectric property、8th International Symposium on Nitrides (ISNT 2014)、2014.8.31~9.5、Wildbad Kreuth,Germany

S.-K. Sun、T. Motohashi、Y. Masubuchi、S. Kikkawa、Direct synthesis of ATaO₂N from ACO₃ and Ta₃N₅ (A=Ca, Sr, and Ba)、8th International Symposium on Nitrides (ISNT 2014)、2014.8.31~9.5、Wildbad Kreuth, Germany

D. Chen、Y. Masubuchi、T. Motohashi、S. Kikkawa、Characterization of partially decomposed SrTaO₂N perovskite 7th NTTH Joint Symposium、2014.7.21~24、北海道大学(札幌市)

土生大樹、鱒淵友治、本橋輝樹、吉川信一、ペロブスカイト型酸窒化物 La_{1-x}Sr_xTiO_{2-x}N_x の合成と誘電性、日本化学会北海道支部2014年夏季研究発表会、2014.7.12、苫小牧工業高等専門学校(苫小牧市)

鱒淵友治、土生大樹、陳黛茜、本橋輝樹、吉川信一、谷口尚、ペロブスカイト型酸窒化物誘電体の安定性と高压成型体の誘電

特性、日本セラミックス協会2014年年会、2014.3.17~19、慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜市)

Shi-Kuan Sun、Yuji Masubuchi、Teruki Motohashi、Shinichi Kikkawa、Additive Sintering, Post-annealing and Dielectric Properties of SrTaO₂N、第52回セラミックス基礎科学討論会、2014.1.9~10、ウインクあいち(名古屋市)

鱒淵友治、本橋輝樹、吉川信一、谷口尚、ペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO₂N における超高压成型の効果、第52回セラミックス基礎科学討論会、2014.1.9~10、ウインクあいち(名古屋市)

陳黛茜、鱒淵友治、本橋輝樹、吉川信一、ペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO₂N 誘電体の雰囲気安定性の評価、平成25年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2013.10.24~25、長岡グランドホテル(長岡市)

吉川信一、複合カチオンおよびアニオン窒化物における特異な局所構造と機能(基調講演)、セラミックス協会第26回秋季シンポジウム、2013.9.4~6、信州大学長野キャンパス(長野市)

S. Kikkawa、Soft Chemical Process for Functional Oxynitrides、12th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCP-12)、2013.8.4~7、Portland、USA

S. KIKKAWA、Y.-R. Zhang、Structural Study and Dielectric Property of SrTaO₂N、The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PacRim10)、2013.6.2~7、San Diego、USA

Shinichi KIKKAWA、Structural Features of Electrical Oxynitrides、E-MRS、2013.5.27~31、Strasbourg、France

S.-K. Sun、Y.-R. Zhang、Y. Masubuchi、T. Motohashi、S. Kikkawa、Fabrication of dielectric SrTaO₂N ceramics、日本セラミックス協会2013年年会、2013.3.17~19、東京工業大学(東京)

Shinichi KIKKAWA、Nanocrystals of Nitrides and Oxides、Nanocon-012、2nd International Conference on Nanotechnology - Innovative Materials, Processes, Products and Applications、2012.10.18~19、Pune、India

鱒淵友治、新規機能性酸窒化物における機

能と結晶構造、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012.9.19~21、名古屋大学東山キャンパス(名古屋市)

Shinichi KIKKAWA、Structural studies on dielectric SrTaO₂N and superconducting (Nb_{0.9}M_{0.1})(N_{0.9}O_{0.1}) where M = Mg, Al or Si、7th International Symposium on Nitrides (ISNT 2012)、2012.6.3~6、Saint Malo、France、

21 鱒淵友治、機能性酸窒化物の創製と機能発現機構の解明、日本セラミックス協会2012年年会、2012.3.19~21、京都大学(京都市)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/strchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
吉川信一 (KIKKAWA, Shinichi)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10127219

(2) 研究分担者
本橋輝樹 (MOTOHASHI, Teruki)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：00323840

(3) 研究分担者
鱒淵友治 (MASUBUCHI, Yuji)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：80466440