

平成21年6月15日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19360305
 研究課題名（和文）酸素欠損型六方晶 BaTiO₃における巨大誘電応答のメカニズム解明と制御
 研究課題名（英文） Study of the Mechanism of Giant Permittivity in Oxygen-Deficient Hexagonal BaTiO₃ Single Crystals
 研究代表者
 余野 建定（JIANDING YU）
 独立行政法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部・主幹研究員
 研究者番号：40358750

研究成果の概要：

酸素欠損型六方晶 BaTiO₃の巨大誘電率発生のメカニズムを解明するため、酸素欠損以外の方法で、Ba²⁺を一部 La³⁺で置換する方法で Ti³⁺を生成させるアプローチにより、巨大誘電率を有する六方晶 Ba_{1-x}La_xBaTiO₃単結晶の作製に成功した。Ti³⁺の量は La³⁺の添加量により正確に規定されるため、巨大誘電応答と Ti³⁺量との定量的相関関係を明らかにした。さらに、実用化に向けた誘電率制御のプロセスを確立するため、酸素拡散率の温度依存性を測定した

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2008年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：誘電体

1. 研究開始当初の背景

コンピューターや携帯電話など携帯情報通信電子機器の小型・軽量・高性能の進歩につれて、コンデンサの小型大容量化は不可欠であり、高誘電率、低損失かつ優れた温度安定性を示す誘電体材料が要求されている。現在小型積層セラミックスコンデンサに使われている（酸化物材料の誘電率は最高約 6000、損失は 10%程度である。積層コンデンサの誘電容量を増加させるため、積層層間の簿層化と多層化が追究されている。現状 1~2 μm 層

間距離は数年以内に 0.5~1 μm に進展すると予測されている。しかし、製造技術やコストの観点から、簿層化・多層化は限界に来ており、次世代の超小型大容量コンデンサを低コストで製造するためには、巨大誘電率材料の開発と実用化が必要となっている。

われわれは、静電力により空間に溶融を浮遊させる技術を用いて、巨大誘電率を有する六方晶系 BaTiO₃結晶の開発に成功した。この結晶は僅かな素欠損（1%以下）を持ち、室温での誘電率が 10 万以上、損失が約 5%で、

上述の実用材より遥かに高い誘電特性を有している。更にこの誘電率特性は、室温から100Kの範囲でほぼ一定であり、優れた温度安定性を示している。この巨大誘電率材料を用いて積層コンデンサを実用化すれば、積層コンデンサのサイズと容量を飛躍的に向上できると期待される。

2. 研究の目的

酸素欠損型六方晶 BaTiO_3 の巨大誘電率発生メカニズムは従来の強誘電体のメカニズムと異なり、構造相転移に関連していないことがこれまでの研究で明らかになってきている。

本研究目的としては

(1) 六方晶 BaTiO_3 の巨大誘電率発生メカニズムを解明し、これに基づいて誘電率特性の精密制御の構築及び新規の巨大誘電率物質の探索指針とする。

(2) 実用化に向けた誘電率制御のプロセスを確立する。

3. 研究の方法

(1) 六方晶 BaTiO_3 の巨大誘電率発生メカニズムの解明については、酸素欠損と元素置換により Ti^{3+} を生成させる二手法で巨大誘電率単結晶を作製し、Ti の価数と巨大誘電率の関連性を確認する。

(2) 実用化に向けた誘電率制御のプロセスについては、キャリア濃度と誘電率特性を定量的に制御するため、酸素拡散率の温度依存性の精密測定を行う。

4. 研究成果

(1) 六方晶 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.0-0.005$) 単結晶の巨大誘電率。

六方晶系 BaTiO_3 (*h*- BaTiO_3) 単結晶が酸素欠損により、室温で10万以上の巨大誘電応答を示すことを見出した。そこで本研究では、*h*- BaTiO_3 において伝導性を担うのが Ti^{3+} であることに着目し、酸素欠損以外の方法で Ti^{3+} を生成させるアプローチとして、 Ba^{2+} を一部 La^{3+} で置換する方法を試みた。この手法では、 Ti^{3+} の量は La^{3+} の添加量により正確に規定されるため、誘電応答と Ti^{3+} 量との定量的相関関係を明らかにすることができ、結果として

巨大誘電応答の精密制御が可能になると考えられる。

BaCO_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 を化学量論比で混合した後、FZ法で六方晶 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.001, 0.003, 0.005$) 単結晶を育成した。図1に示したように全て試料は巨大誘電率応答が示されました。しかし、FZ法で育成した $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{BaTiO}_3$ 単結晶では、酸素欠損と La^{3+} イオンのトープ効果が同時に存在するため、巨大誘電率を生じる理由は明確することができない。そのため、育成した単結晶を空气中1273 K、200時間以上の高温アニールにより酸化させ、酸素欠損の影響を除き、 La^{3+} の効果を確認する。図2に示したように、アニールした $x = 0.001$ 単結晶の室温での誘電率は1000以下に低下したが、 $x = 0.003, 0.005$ の単結晶では、室温での誘電率は10万以上であり、巨大誘電応答が保持されている。この結果から、 La^{3+} の置換によってTiの価数を制御することで、巨大誘電応答が得られることを確認した。

この結果から、六方晶 BaTiO_3 の巨大誘電率発生の起源は Ti^{3+} イオンと関連することを

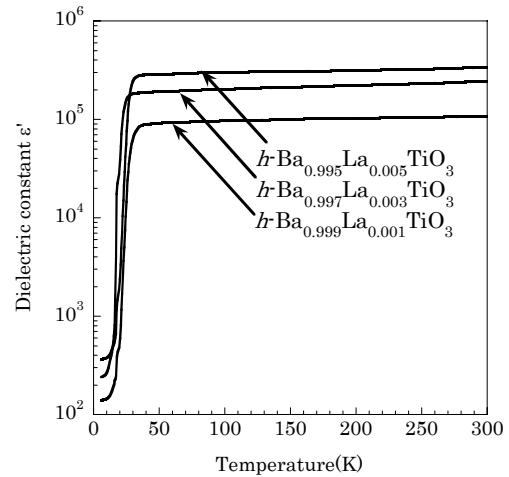


図1 アニール前の $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{BaTiO}_3$ 単結晶の誘電率の温度依存性

確認した。これまでは、微量の酸素欠損量を分析と制御することが非常に困難であるが、 Ti^{3+} の量は La^{3+} の添加量により正確に規定されるため、誘電応答と Ti^{3+} 量との定量的相関関係を明らかにすることができ、巨大誘電応答の精密制御が可能になることが明にした。

(2) 六方晶 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.0-0.005$)

単結晶の酸素拡散率の測定。

六方晶 $Ba_{1-x}La_xBaTiO_3$ 系の巨大誘電率発生のメカニズムは従来の強誘電体のメカニズムと異なり、構造相転移に関連していない、酸素欠損と元素置換により生じるキャリアと Ti^{3+} イオン濃度に依存している。

この巨大誘電率材料を用いて実用化積層コンデンサを作製するため、高温のキャリア濃度を制御することが不可欠である。そのため、酸素拡散率の温度依存性を精密測定した。

同位体置換用電気炉を用いて、酸素 018 雰囲気下で六方晶 $Ba_{1-x}La_xBaTiO_3$ 単結晶を 1173K までに加熱して、同位体置換を行った。質量分析装置 (SIMS) により、同位体置換した試料の酸素 018 の濃度分布の測定に成功した。1173K における六方晶 $BaTiO_3$ 単結晶の (0001) 結晶面と (1000) 結晶面の拡散係数はそれぞれ $D_v=6.28 \times 10^{-11}$ [cm^2/s] と $D_v=7.18 \times 10^{-11}$ [cm^2/s] である。これから、SIMS 測定法により 973-1273K 温度範囲における六方晶 $BaTiO_3$ 単結晶の酸素拡散率を確定すると共に、最適酸素濃度分布を達成するための熱処理方法を明らかとし、最適製造方法設計法を開発する。

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 8 件)

- ① J. Yu, S. Kohara, S. Nozawa, K. Itoh, S. Miyoshi, Y. Arai, A. Masuno, H. Taniguchi, M. Itoh, M. Takata, T.

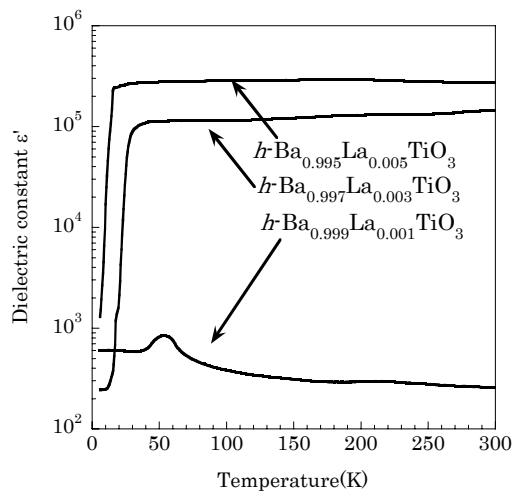


図 2 200 時間でアニール前の $Ba_{1-x}La_xBaTiO_3$ 単の誘電率の温度依存性

Fukunaga, S. Koshihara, Y. Kuroiwa, and S. Yoda “Comprehensive Structural Study of Glassy and Metastable Crystalline $BaTi_2O_5$ ”, Chem. Matter. 21, 259-263 (2009). 査読(有)

- ② Y. Arai, K. Itoh, S. Kohara, and J. Yu, “Refractive Index Calculation using the Structural Properties of $La_4Ti_9O_{24}$ Glass”, J. Appl. Phys., 103, 094905-6 (2008). 査読(有)
- ③ H. Taniguchi, J. Yu, Y. Arai, D. Fu, T. Yagi, and M. Itoh, “Successive Crystallization of Ferroelectric-based $BaTi_2O_5$ Bulk Glass Studied by Raman Scattering” Materials Science & Engineering B, 148, 48-52 (2008) 査読(有)
- ④ Masuno, Y. Arai J. Yu, “In situ observation of containerless solidification from undercooled Lu_2O_3 and Y_2O_3 melts” Phase Transitions, 81, 553 - 559 (2008) 査読(有)
- ⑤ A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai, F. Otsubo Thermal stability and optical properties of Er^{3+} doped $BaTi_2O_5$ glasses, Advanced Materials Research, 39-40, 243-246 (2008) 査読(有)
- ⑥ 増野敦信, 荒井康智, 余野建定, 井上博之 “ガス浮遊炉を用いた無容器プロセスによる新物質探索” 化学装置9月号 (2008) 査読(有)
- ⑦ 石川毅彦, 余野建定 “静電浮遊法の開発と物性・結晶工学への応用 OYO BUTURI, Vol. 76, No. 10, p. 1129-1134 (2007) 査読(有)
- ⑧ 谷口博基, 伊藤 満, 余野建定 “その場観測ラマン散乱を用いた強誘電体ガラスの結晶化過程の研究” New Glass 22, 57-63, (2007) 査読(有)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 余野建定、 $BaTi_2O_5$ のガラス及び準安定相構造、日本物理学会第64回年次大会、立教学院池袋キャンパス、2009/3/30
- ② 余野建定、“無容器凝固により作製した結晶・ガラスの特性” 日本電子材料技術協会第86回金属材料研究会、NIMS千現地区、2009/1/23

- ③ 余野建定、“BaTi₂O₅ガラスの構造相転移”、2009年日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、東京大学本郷キャンパス、2009/1/11
- ④ 余野建定、“Novel properties of La Doped γ -Hexagonal BaTiO₃ Single Crystal”、Seventh China-Japan Workshop on Microgravity Sciences、Hangzhou, China、2008/8/26
- ⑤ 余野建定、“Dielectric Properties of Oxygen Deficient-Hexagonal BaTiO₃ Single Crystal Grown by FZ method”、RCBJSF-9、Vilnius, Lithuania、2008/6/15
- ⑥ 増野敦信、“Structure and Physical Properties of Metastable Hexagonal LuFeO₃”、RCBJSF-9、Vilnius, Lithuania、2008/6/15
- ⑦ 増野敦信、“Optical properties of glassy BaTi₂O₅ synthesized with containerless processing”、ESG Conference 2008、Trencin, Slovakia、2008/6/22
- ⑧ 増野敦信、“Optical properties of BaTi₂O₅ glasses”、ESG Conference 2008、Trencin, Slovakia、2008/6/22
- ⑨ 余野建定、“Metastable Phase Transitions of BaTi₂O₅ Glass-Ceramics”、EMF-2007、Bled, Slovenia、2007/9/3
- ⑩ 余野建定、“希土類元素をドーブした六方晶BaTi₂O₅単結晶の巨大誘電応答”、物理学会大会、近畿大学、2008/3/23

〔図書〕(計1件)

- ① 余野建定、増野敦信、谷口博基 “強誘電体のガラス” ガラスの加工技術と製品応用 第1章第5節(2009)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

- ① 名称：誘電体磁器組成物
 発明者：余野建定、増野敦信、依田眞一、夏井 秀定
 権利者：宇宙航空研究開発機構
 種類：特許権
 番号：PCT/JP2008/58653
 出願年月日：2008/5/9
 国内外の別PCTルート

○取得状況(計2件)

- ① 名称：無容器凝固法によるバリウムチタン酸化物セラミックス材料の製造方法
 発明者：余野建定、ポール ソランソフワ パラデイ、石川毅彦、依田眞一
 権利者：独立行政法人宇宙航空研究開発機構
 種類：特許権
 番号：特願 2003-284855
 取得年月日：2007/4/13
 国内外の別：国内
- ② 名称：無容器凝固法によるバリウムチタン酸化物単結晶材料片の製造方法
 発明者：余野建定、ポール ソランソフワ パラデイ、石川毅彦、依田眞一
 権利者：独立行政法人宇宙航空研究開発機構
 種類：特許権
 番号：特願 2004-020798
 取得年月日：2007/9/21
 国内外の別：国内

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

余野 建定 (JIANDING YU)
 独立行政法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部・主幹研究員
 研究者番号：40358750

(2) 研究分担者 2007-2008

- ① 増野 敦信 (MASUNO ATSUNOBU)
 東京大学・生産技術研究所・助教
 研究者番号：00378879
- ② 武貞 正樹 (MASAKI TAKESADA)
 北海道大学・理学(系)研究科・講師
 研究者番号：30311434
- ③ 黒岩 芳弘 (YOSHIHIRO KUROIWA)
 広島大学・理学(系)研究科・教授
 研究者番号：40281068
- ④ 重松 宏武 (HIROTAKE SHIGEMATSU)
 島根大学・教育学部・准教授
 研究者番号：40281068
- ⑤ 依田 眞一 (SHINICHI YODA)
 独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・教授
 研究者番号：00344276

(3) 連携研究者 2008-2009

- ① 増野 敦信 (MASUNO ATSUNOBU)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号：00378879
- ② 武貞 正樹 (MASAKI TAKESADA)
北海道大学・理学(系)研究科・講師
研究者番号：30311434
- ③ 黒岩 芳弘 (YOSHIHIRO KUROIWA)
広島大学・理学(系)研究科・教授
研究者番号：40281068
- ④ 重松 宏武 (HIROTAKE SHIGEMATSU)
島根大学・教育学部・准教授
研究者番号：40281068
- ⑤ 依田 眞一 (SHINICHI YODA)
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・教授
研究者番号：00344276