

柔らかくて高性能な強誘電分子結晶の開発に成功

～環境に優しい非鉛センサー材料として期待～

ポイント

- ・小さな電場で分極反転可能で、柔らかくて押すと伸びて広がる新しい柔粘性/強誘電性結晶を開発。
- ・粉末を加圧することで、透明なフィルムやペレットなど様々な形状に加工可能。
- ・温度変化で分極量が大きく変化する特性を生かし、高性能な赤外線センサーとしての活用に期待。

概要

北海道大学大学院理学研究院の原田 潤准教授らの研究グループは、2016年7月に発表した、高温で柔らかい結晶相となり、室温で強誘電性を示す機能材料「柔粘性/強誘電性結晶」を改良し、小さな電場で分極反転可能で、柔らかくて押すと伸びて広がる新しい柔粘性/強誘電性結晶を開発しました。

柔粘性/強誘電性結晶は、従来の分子強誘電体と違って、電場をかけることで強誘電体の分極方向を3次的にほぼ自由に変更でき、粉末を固めた材料でも強誘電体として機能します。このタイプの強誘電体は、現在広く用いられているセラミクス強誘電体とは異なり、溶液加工も容易で、また、粉末を加圧することで透明な強誘電性フィルムやディスクを簡単に作ることができます。

さらに、同結晶は、室温付近で焦電体としての性能指数が多結晶材料として最高の値を示します。このため、人体検知に広く使われている赤外線センサーとして応用でき、また、分極反転に必要な電場が小さいため低電圧で駆動するデバイス材料としても利用できるほか、分子材料としては非常に高い圧電性を示す多結晶フィルムを作製することもできます。

今後、柔粘性/強誘電性結晶の多彩な機能とユニークな加工性は、フレキシブルなエレクトロニクスデバイス素子など、様々な用途での活用が期待されます。

なお、本研究成果は、2019年6月4日（火）公開の Journal of the American Chemical Society 誌に掲載されました。



今回開発した柔粘性/強誘電性結晶（透明に見える物質）

【背景】

強誘電体は、外部電場を切った状態でも自発的な電気分極（プラスとマイナス）を持ち、ある大きさの電場（抗電場）より大きい電場がかかると、その分極の向きが反転する物質です（図1）。強誘電体は大きな誘電率を示し、また、温度の変化や力を加えることで、分極の大きさが変化する焦電性や圧電性などの多彩な機能を併せ持つ重要な電子材料です。特に、チタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛など無機酸化物のセラミクス強誘電体は、コンデンサー、不揮発性メモリ、赤外線センサー、圧電素子などの材料として幅広く産業利用されています。

このセラミクス強誘電体は、現代のテクノロジーにとって不可欠な機能材料ですが、高性能材料の多くは有毒な鉛を含むという問題を抱えています。近年、無毒で高い加工性をもつ分子性結晶の強誘電体が注目されていますが、そのほとんどは結晶構造が異方的なため、単結晶でしか強誘電体として機能しません。このため、多結晶のセラミクスで活用できる無機酸化物強誘電体と異なり、強誘電性分子結晶の産業利用には大きな制約がありました。

原田准教授らの研究グループは、2016年7月に、高温で柔粘性結晶相となり、室温で強誘電性を示す新しいタイプの機能材料「柔粘性/強誘電性結晶」を開発し、強誘電性分子結晶の大きな欠点を克服できることを発表しました。この化合物は、柔粘性結晶相が金属や岩塩のような対称性の高い結晶構造をとるため、セラミクス強誘電体のように粉末を固めた材料でも強誘電体として機能します。

しかし、これまでの柔粘性/強誘電性結晶は、室温での分極反転に必要な電場が大きく、その産業利用は難しいものでした。

【研究成果】

本研究では、2016年7月に発表した柔粘性/強誘電性結晶を改良し、小さな電場で分極反転可能な新しい柔粘性/強誘電性結晶を開発しました。同結晶の多結晶フィルムは、室温で焦電体として非常に高い性能を示します。

同結晶は、球状の分子構造をもつ有機アミンである1-アザピシクロ[2.2.1]ヘプタンと過レニウム酸との中和で得られる塩（強誘電体**1**）（図2）で、室温では強誘電相となり、50°C以上で柔粘性結晶となることがわかりました。この結晶は、加圧により伸びて広がる柔粘性を示し、粉末試料を100°Cで加圧することで、様々な厚さや大きさの透明なフィルムやペレットが簡単に得られました（図3）。このフィルムは強誘電性を示し、その分極反転に必要な電場（抗電場）は室温で4 kV/cm程度と非常に小さく、また、基板上に作製した厚さ1 μm程度の薄膜結晶は、2 V程度の抗電圧で分極反転が起こることがわかりました。この特徴から、強誘電体**1**は、低電圧で駆動するデバイス材料としての活用が期待されます。

また、強誘電性を示すこのフィルムは、温度で分極量が大きく変化する焦電性を示しました（図4）。焦電体は、人体検知の赤外線センサーとして広く利用されていますが、そのような用途における性能は、電圧応答焦電性能指数 F_V で評価できます。強誘電体**1**の多結晶フィルムの F_V は、室温で0.45 m²/Cであり、赤外線センサー材料として広く用いられているチタン酸ジルコン酸鉛（0.06 m²/C）の約8倍と非常に大きなものでした。また、この値は、高感度センサーに利用されている単結晶のタンタル酸リチウム（0.14 m²/C）や硫酸トリグリシン（0.36 m²/C）よりも大きいものです。強誘電体**1**が単結晶ではなく、多結晶フィルムで大きな F_V を示したことから、この新しい材料が焦電体として極めて高い性能を持っていることがわかります。

また、強誘電体**1**の強誘電性フィルムの圧電係数 d_{33} 値は90 pC/N程度で、組成を最適化したチタン酸ジルコン酸鉛のセラミクス（数百 pC/N）には及びませんが、圧電ポリマーとして市販されているポリフッ化ビニリデン類（35 pC/N）よりも大きな圧電性を示すことがわかりました。

【今後への期待】

今回開発した柔粘性/強誘電性結晶は、焦電体としての性能が高く、有毒な鉛も含まないため、赤外線センサー素子としての活用が大いに期待されます。また、柔らかく、粉末を押し固めると透明なフィルムとなるという、これまでの強誘電体にはない特性をもっています。

この材料が示す低電圧駆動の分極反転、圧電性などの多彩な機能も活用することで、従来の材料では不可能であった課題を解決する新たな糸口となることが期待されます。

論文情報

論文名	Plastic/Ferroelectric Crystals with Easily Switchable Polarization: Low-Voltage Operation, Unprecedentedly High Pyroelectric Performance, and Large Piezoelectric Effect in Polycrystalline Forms (分極反転が容易な柔粘性/強誘電性結晶：多結晶体での低電圧動作・最高の焦電性能・高い圧電効果)
著者名	原田 潤 ¹ , 川村勇人 ² , 高橋幸裕 ¹ , 上村洋平 ³ , 長谷川達生 ³ , 谷口博樹 ⁴ , 丸山広司 ⁴ (¹ 北海道大学大学院理学研究院, ² 北海道大学大学院総合化学院, ³ 東京大学大学院工学系研究科, ⁴ 名古屋大学大学院理学研究科)
雑誌名	Journal of the American Chemical Society (化学の専門誌)
DOI	10.1021/jacs.9b03369
公表日	2019年6月4日(火)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 准教授 原田 潤 (はらだじゅん)

T E L 011-706-3563 F A X 011-706-3563 メール junharada@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~kotai/new/Welcome.html>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

【参考図】

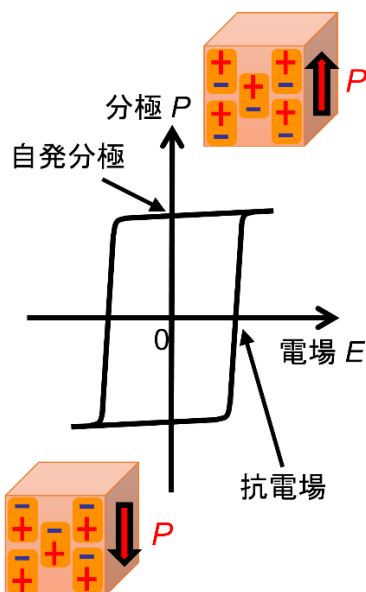


図 1. 強誘電体の分極反転

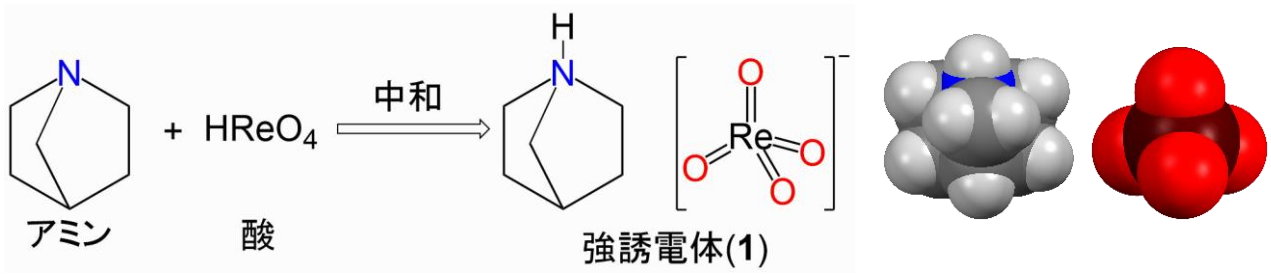


図 2. 柔粘性/強誘電性結晶の合成方法

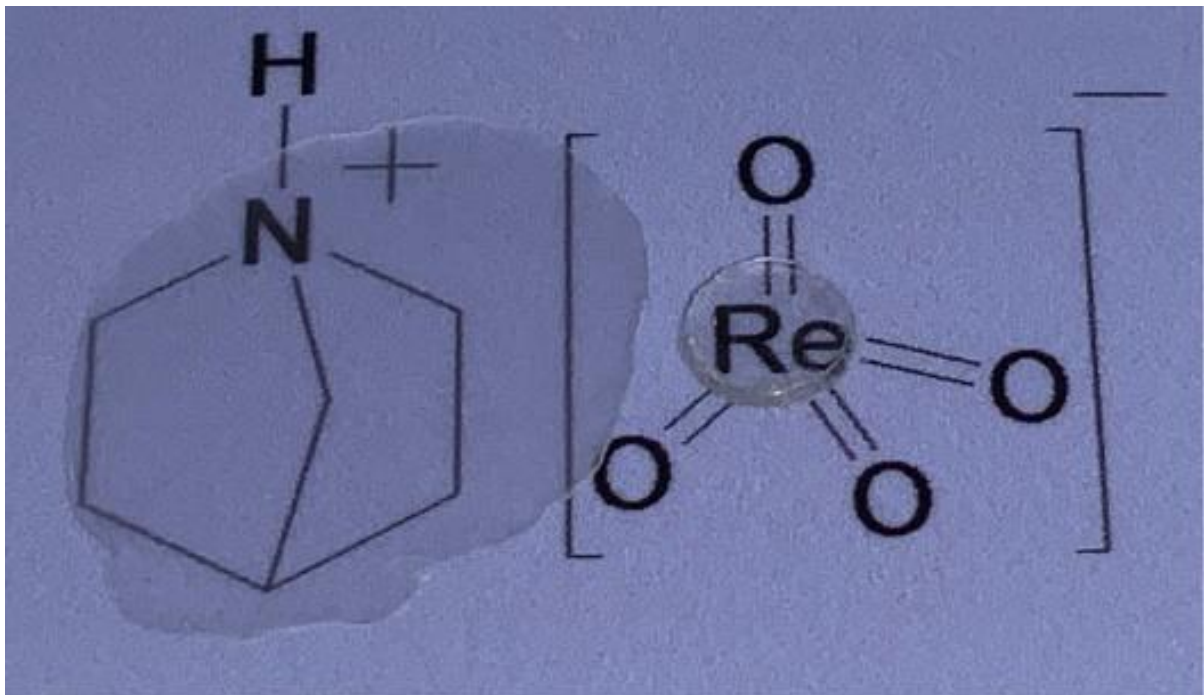


図 3. 柔粘性/強誘電性結晶の多結晶フィルム（左，厚さ：0.08 mm，幅：約 1 cm）とペレット（右，厚さ：0.38 mm，直径：3 mm）

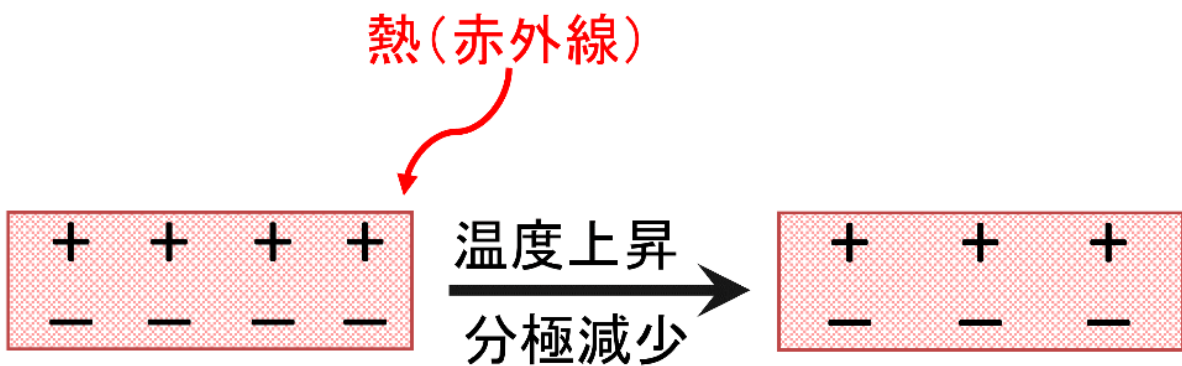


図 4. 強誘電体の示す焦電性