

新しい高温対応コンデンサ用材料の開発に成功 ～ガラスからの結晶化が特性制御のカギ～

1. 発表者：

増野 敦信（東京大学生産技術研究所 助教）
森吉 千佳子（広島大学大学院理学研究科 准教授）
溝口 照康（東京大学生産技術研究所 准教授）
岡島 敏浩（九州シンクロトロン光研究センター 主任研究員）
黒岩 芳弘（広島大学大学院理学研究科 教授）
井上 博之（東京大学生産技術研究所 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆始めにガラスを作製し、その後結晶化させる（*1）ことで、誘電率（*2）が最大となる特性温度を幅広くコントロールできる新しい材料の開発に成功した。
- ◆特性温度をコントロールできるメカニズムを、実験と計算を組み合わせた構造解析によって、原子レベルで明らかにした。
- ◆既存のセラミックスコンデンサが使えないような高温環境でも優れた特性を発揮できるため、次世代自動車（スマートカー）に搭載される電子制御機器などへの利用が期待される。

3. 発表概要：

電気をためる性質を持っているコンデンサは、私たちの身の回りにある電気製品や電子機器を動作させるためには必須の電子部品です。コンデンサには、強誘電体チタン酸バリウム（ BaTiO_3 、Ba：バリウム、Ti：チタン、O：酸素）をベースとするセラミックスコンデンサがあり、その電気特性が優れているためとくに広い分野で使われています。しかし BaTiO_3 の特性は、約 120°C 以上では急速に劣化してしまうため、使用可能な温度範囲は室温から 100°C 程度に限定されていました。現在開発が進められている高度に IT 制御された自動車（スマートカー）では、エンジンルーム内部でも動作可能な電子制御機器が必要ですが、こうした高温環境では BaTiO_3 ベースのコンデンサが使えなくなるという問題が指摘されています。そのため、数百度の高温でも使用可能な新しいコンデンサ用材料の開発が求められています。

東京大学生産技術研究所の増野敦信助教、溝口照康准教授、広島大学大学院理学研究科の森吉千佳子准教授、黒岩芳弘教授、九州シンクロトロン光研究センターの岡島敏浩主任研究員らは、ガラスを加熱して結晶化させるという簡便な手法を用いて、カルシウム（Ca）を高濃度に含む新しい強誘電体 $(\text{Ba,Ca})\text{Ti}_2\text{O}_5$ の合成に成功しました。強誘電体に含まれる Ca 濃度を幅広く調整することが可能となった結果、誘電率が最大となる特性温度を $220\sim 470^\circ\text{C}$ まで自在にコントロールできるようになりました。また、実験と理論計算を組み合わせた詳細な局所構造解析により、 $(\text{Ba,Ca})\text{Ti}_2\text{O}_5$ ガラスを作製し結晶化することで Ca を高濃度に含む $(\text{Ba,Ca})\text{Ti}_2\text{O}_5$ が得られるメカニズムを、原子レベルで明らかにしました。

本研究の成果は、今後市場が大きく拡大すると予想される車載電子機器に応用できる、新しいコンデンサ用材料開発研究において、大きな進歩として期待されます。

4. 発表内容：

「研究の背景」

コンデンサは電気をためる性質をもつ素子で、身の回りのあらゆる電子機器の中に使われています。代表的なセラミックスコンデンサ用材料として、 BaTiO_3 （チタン酸バリウム、いわゆるチタバリ）が知られています。 BaTiO_3 は強誘電体の一つで、大きな誘電率と、強誘電転移温度と呼ばれる特性温度において誘電率がピークをもつ、という特徴があります。 BaTiO_3 の強誘電転移温度は約 120°C ですが、Ba（バリウム）やTi（チタン）、あるいはO（酸素）をさまざまな元素で置換することによって、その温度を変化させることができます。そのため BaTiO_3 を使ったコンデンサの動作温度範囲は、室温から 120°C まで幅広く設定することができます。ただし、 120°C 以上になると特性が急速に劣化してしまうため、数百 $^\circ\text{C}$ の高温での使用は本質的に不可能です。

現在、先進的なIT技術により高度に電子制御された未来型自動車、スマートカーの開発が進められています。自動車の動作機構を精密にコントロールするためには、エンジンルーム内部への電子制御機器の設置が必要となりますが、必然的に高温環境となるため、 BaTiO_3 をベースとした従来型のセラミックスコンデンサでは対応できない恐れが指摘されています。そのため、数百 $^\circ\text{C}$ になる高温領域でも用いることができるような、新しいコンデンサ用材料の開発が強く求められています。

BaTi_2O_5 （二チタン酸バリウム）は、2003年に日本の研究者らによって強誘電体であることが発見された比較的新しい材料です。 BaTi_2O_5 の最大の特徴は 470°C という高い強誘電転移温度です。そのため当初は高温対応コンデンサ用材料として最適であると期待されました。しかしながら実際には、 BaTi_2O_5 の良質な試料の合成は難しく、その結果、元素を一部置換して特性を制御する研究はほとんど進められていませんでした。加えて、 BaTi_2O_5 系強誘電体の実用化への取り組みはここ数年間停滞している状況にありました。

「研究内容」

東京大学生産技術研究所の増野敦信助教、溝口照康准教授、広島大学大学院理学研究科の森吉千佳子准教授、黒岩芳弘教授、九州シンクロトロン光研究センターの岡島敏浩主任研究員らは、ガラスを加熱して結晶化させるという簡便な手法（ガラス結晶化法）を用いて、 $(\text{Ba,Ca})\text{Ti}_2\text{O}_5$ という新しい強誘電体の合成に成功しました。原料粉末を混合して焼結させる一般的な手法と比べて、ガラス結晶化法は、Caの含有濃度を4倍以上にも引き上げることができました。これによりCa濃度を大幅に調整することが可能となり、結果として誘電率が最大となる特性温度（強誘電転移温度）を 470°C から 220°C まで連続的に変化させることができました（図1）。

新しい強誘電体の開発に先立ち、本共同研究チームが着目したのは、無容器浮遊法（*3、図2）を用いることで、Caを高濃度に含む $(\text{Ba,Ca})\text{Ti}_2\text{O}_5$ ガラスを作製できることでした。このガラスを数分間所定の温度で加熱して結晶化させたところ、極めて良質な強誘電体 $(\text{Ba,Ca})\text{Ti}_2\text{O}_5$ が得られました。結晶化した $(\text{Ba,Ca})\text{Ti}_2\text{O}_5$ の加熱実験の結果、化学組成を $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ とすると、 $0 \leq x < 0.07$ では安定相、 $0.10 \leq x < 0.40$ では準安定相であること、つまり、Ca濃度によって熱力学的な相安定性が変化していることがわかりました。この起源を探るため、放射光（*4）X線を用いた実験と理論計算（*5）を組み合わせた結晶構造解析を行いました。その結果、 BaTi_2O_5 結晶中のBaが存在する2種類の場所（Ba1サイト、Ba2サイト）のうち、安定相ではCaはひとつのサイト（Ba1サイト）のみに入っていたのに対して、準安定相ではBa1サイトだけでなくBa2のサイトにも入っていることを突き止めました。

これにより、通常の合成方法ではわずかな量しか Ba を Ca に置換できないのは、Ca が Ba1 サイトにのみ入ることで、急速に周囲の構造にゆがみを生じさせてしまい、結晶を保てなくなるからであることがわかりました。それに対して、ガラスという熱力学的に非平衡な状態からの結晶化により、本来は入るはずのない Ba2 のサイトにも Ca が入るようになっていました。そのため、Ca を入れたときの構造のゆがみが抑制され、結果として Ca 濃度を大幅に増大させることにつながりました（図 3）。本研究により、BaTi₂O₅ 結晶中の局所構造と相の安定性との直接的な相関が、原子レベルで明確になりました。BaTi₂O₅ の特性のさらなる制御に向けて、Ca 以外の元素の利用を検討する際の物質設計指針にも活かされる成果です。

「社会的意義・今後の予定」

もはや使うのは難しいと諦められていた材料でも、新しい方向からアプローチすることで、実用材料としての道を一気に切り開くことができます場合があります。今回は、ガラスという形態をいったん経由するという迂回ルートが、そのためのカギでした。本研究の成果は、単に新しいコンデンサ用材料の合成に成功したというだけにとどまりません。ガラスから結晶化させるとなぜこうした相が得られたのか、という相生成メカニズムを原子レベルで明らかにした点で、基礎科学的観点からも非常に興味深いと言えます。

今回合成した材料は熱力学的には準安定相と分類されますが、500°C 程度では分解しません。そのため、車載用電子機器だけでなく、発電所や製鉄所などのより高い温度の環境でも使用できる可能性があります。今後は、さまざまな企業との共同研究を進め、日本発の新素材として、基礎研究段階から製品化プロセスへの速やかな移行が求められます。

なお、本研究は科研費（19750174, 23750236, 25410236, 21550185, 19053001, 22686059, 23656395, 25106003）の支援を受けました。また、放射光 X 線を用いた回折実験は、SPring-8 BL02B2（課題番号 2008B0096, 2008B1040, 2009A0084）において、また吸収分光実験は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）BL11（課題番号 100999PT）において行われました。理論計算の一部は東京大学物性研究所のスーパーコンピュータを用いて行われました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：

英国 Nature Publishing Group 発行のオープンアクセスジャーナル「Scientific Reports」オンライン版 10 月 22 日午前 10 時

論文タイトル：

Stabilization of metastable ferroelectric Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅ by breaking Ca-site selectivity via crystallization from glass

著者：

Atsunobu Masuno*, Chikako Moriyoshi, Teruyasu Mizoguchi, Toshihiro Okajima, Yoshihiro Kuroiwa, Yasutomo Arai, Jianding Yu, Hiroyuki Inoue, Yasuhiro Watanabe

DOI 番号：10.1038/srep03010

6. 注意事項：

日本時間 10 月 22 日（火）午後 6 時以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先： 東京大学生産技術研究所 助教 増野敦信

Tel : 03-5452-6317

携帯 : 090-9305-7955

FAX : 03-5452-6316

メール : masuno@iis.u-tokyo.ac.jp

8. 用語解説：

* 1 結晶とガラス

結晶とガラスはいずれも固体である点は共通している。結晶は規則的な構造が周期的に配列しているが、一方ガラスは構造が不規則である点で異なる。

* 2 誘電率

誘電性とは、電圧をかけるとその物質の内部が分極（プラスとマイナスに分かれる）し、電気を蓄積する性質をいう。誘電率とは、誘電性を示す割合。

* 3 無容器浮遊法

一般的なガラス合成法において、ガラス化を阻み結晶化を促進する最大の要因は、容器壁面から結晶の核が生成することである。無容器浮遊法では物質を空間に浮かせた状態で合成を進めるため、壁面から結晶の核が生成することが極限まで抑制される。その結果、ガラスになりにくい組成でも比較的容易にガラス化することができる。無容器状態を実現するために今回はガス浮遊炉（図 2 参照）を用いた。円錐形のノズルから試料に対して下から鉛直方向にガスを吹き付けることで、試料を浮遊させたまま保持し、CO₂（二酸化酸素）レーザーを照射して試料を溶融する。BaTi₂O₅は無容器浮遊法を用いることによるのみバルクガラス化する。

* 4 放射光

電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石のつくる磁場によって進行方向を曲げた時に発生する指向性の高い強力な電磁波のことを放射光と呼ぶ。本研究では兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す研究施設 SPring-8 において X 線回折実験を、佐賀県鳥栖市にある佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターにおいて X 線吸収分光実験を行った。

* 5 理論計算

本研究では第一原理計算と呼ばれる電子状態計算を用い、Ca の固溶エネルギーと X 線吸収分光スペクトルの計算を行った。

9. 添付資料 :

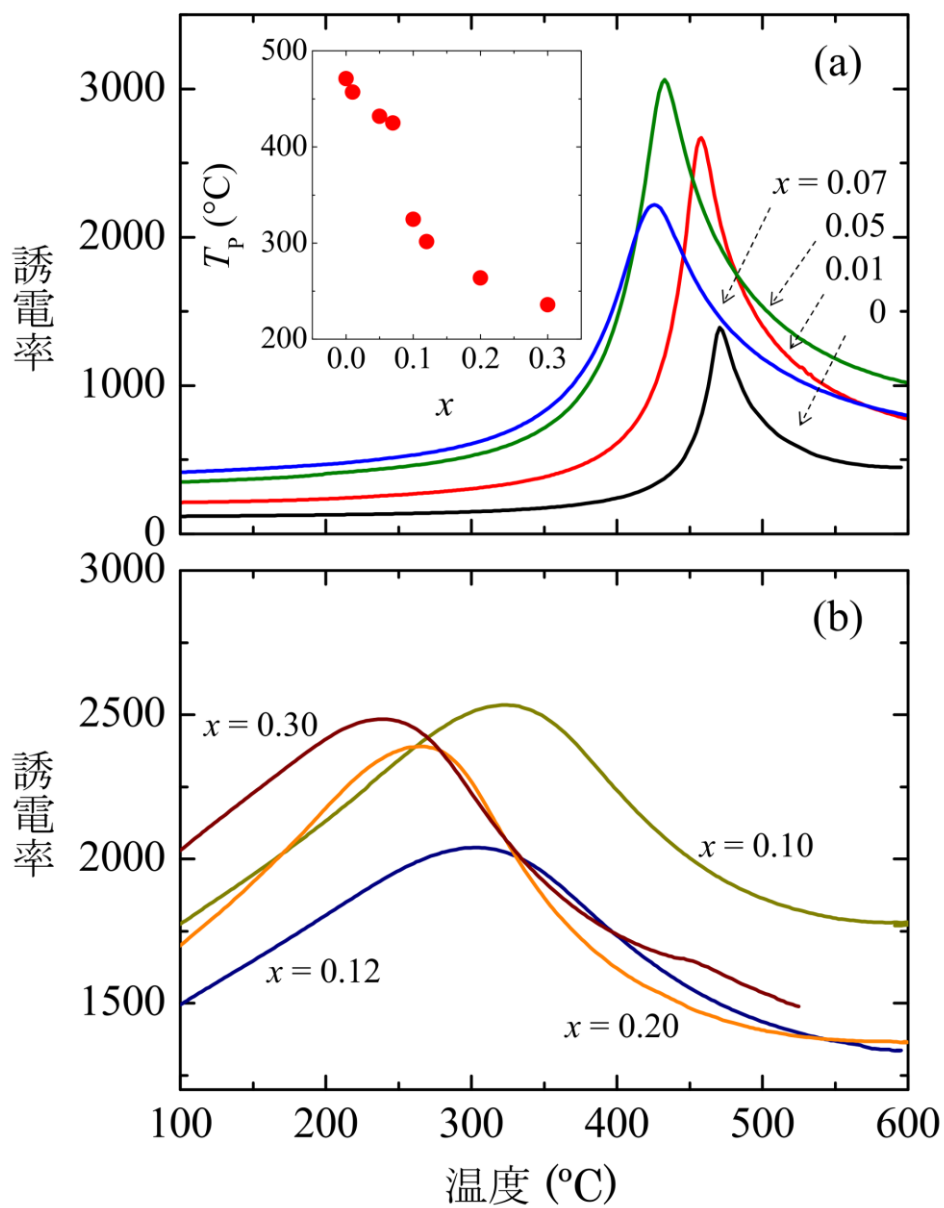


図1. $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ の誘電率の温度依存性。(a)は安定相領域、(b)は準安定相領域のデータ。(a)の挿入図は、誘電率が最大となるピーク温度 T_p の組成依存性を示す。 T_p が470°Cから220°Cまで変化していることがわかる。

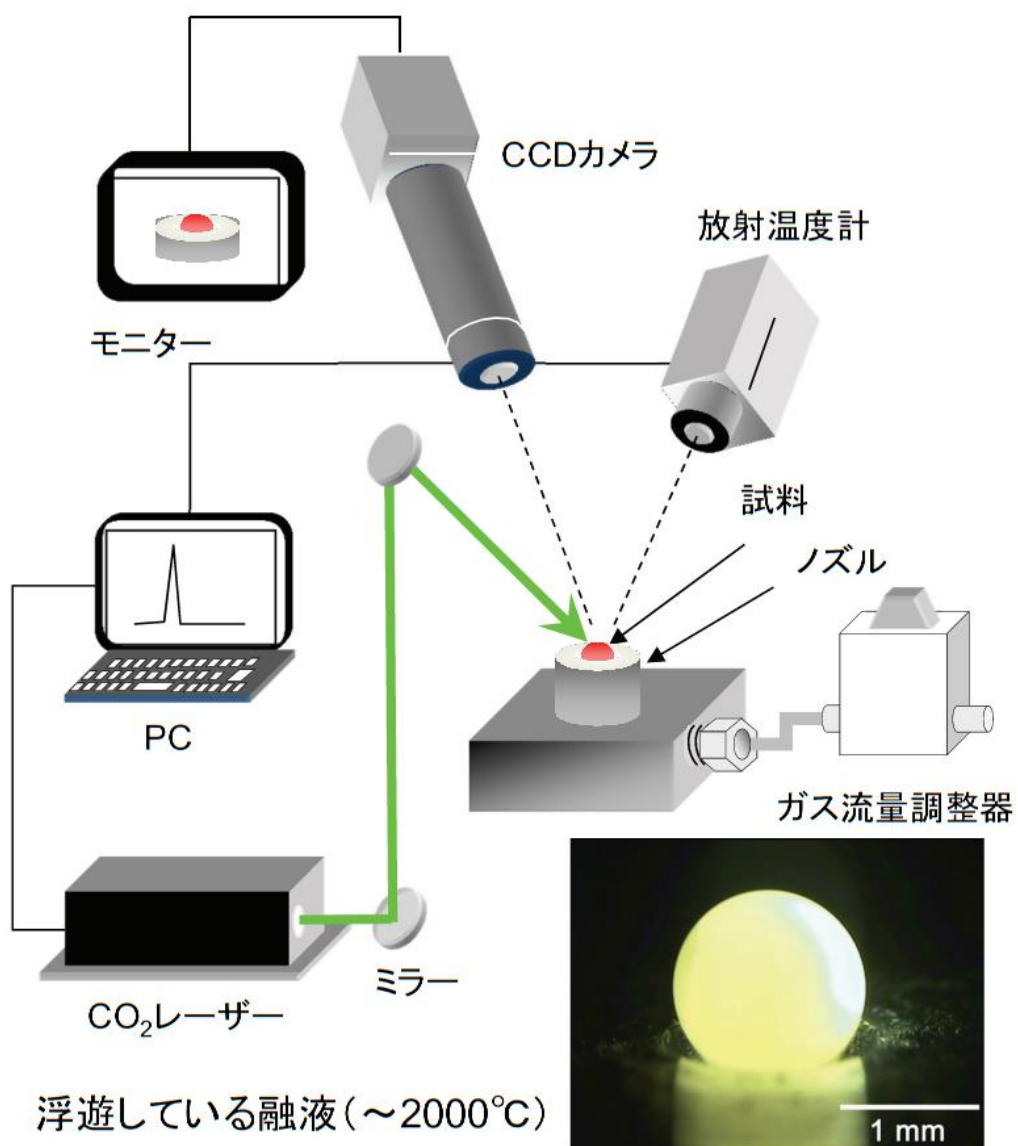


図2：無容器法を用いたガラス作製装置

試料は円錐ノズルから吹き出るガスにより浮遊し CO₂ レーザーで加熱融解される。写真は浮遊している高温酸化物融体。この手法により Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅ ガラスを合成することができる。

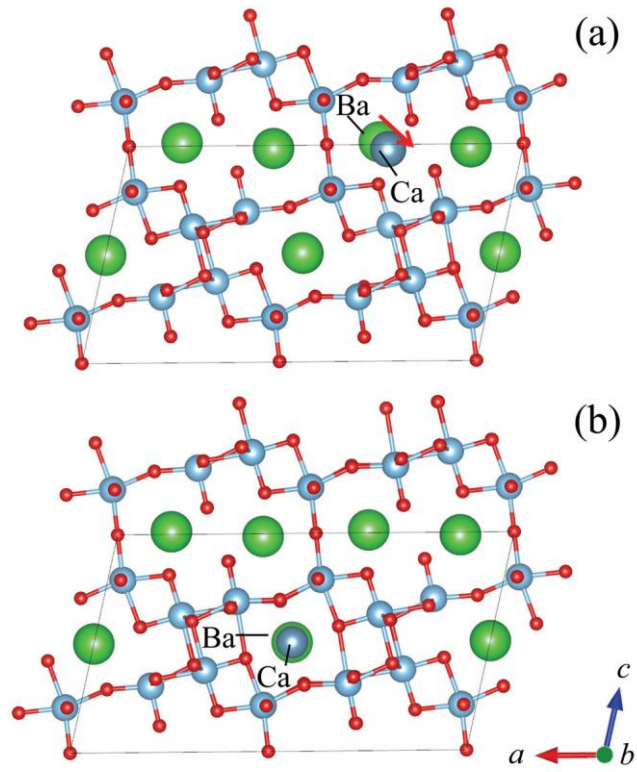


図3. 理論計算から明らかになった BaTi₂O₅ の Ba を Ca で置換した場合の結晶構造への影響。(a) Ba に換わり Ca が Ba1 サイトに入ったときの様子 (通常の合成法を用いた場合)。Ca の場所が置換される前に Ba があった場所からずれている。(b) は Ba2 サイトに Ca が入ったときの様子 (ガラス結晶化法を用いた場合)。