

学位論文題名

Study on preparation and dielectric property of
perovskite oxynitride SrTaO_2N (ペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO_2N の合成と誘電性に関する研究)

学位論文内容の要旨

誘電体電子セラミックスにはコンデンサーやキャパシターとして、共振器、アンテナ、ノイズフィルターなど様々な用途がある。広く利用されてきたチタン酸鉛(PbTiO_3)やPZT($\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$)強誘電体材料に加えて、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ などのリラクサーも重要性が増している。そのペロブスカイト型の結晶格子が対称心を持たないために自発分極する前者に対し、後者では分極を持つ局所構造が平均化した結晶格子をもつ。しかしいずれも化学組成に鉛を含有するところから、大量に使用される電子セラミックスによる環境汚染が懸念され始めている。

白色LED用蛍光体などの機能性無機材料としても注目されている金属酸窒化物のうち、立方晶 BaTaO_2N や正方晶 SrTaO_2N は、ペロブスカイト型の結晶構造をとる。焼結が困難なところから50%程度しか相対密度のない試料で既に数千程度の誘電率が報告されていたものの、その信憑性が疑われていた。本研究では酸化物および窒化物陰イオンの占有するサイトが二種類あり、それらの占有様式を明らかにすることによって局所構造を明らかにできる SrTaO_2N に着目し、中性子線回折法によって結晶構造を精密化して誘電性が出現する機構を明らかにするとともに、より緻密な焼結体を得るプロセスを開発することを研究目的とした。

第一章では、酸窒化物ペロブスカイト BaTaO_2N および SrTaO_2N に関する結晶構造と誘電性に関する研究の現状を整理して、酸化物および窒化物イオンの配置様式によるタンタル周りの六配位多面体の歪を明らかにする必要性、さらには誘電特性を改善するために不可欠である緻密な焼結体を得る焼結法について述べた。

第二章では、酸窒化物ペロブスカイト SrTaO_2N をアンモニア窒化して合成する際に、固相混合物を原料とした場合とソフト溶液法で調整した酸化物を用いた場合における、結晶構造における差異を論じた。本研究で合成した酸窒化物では従来の報告と比べかなり平衡に近い生成物が得られ、空間群 $I4/mcm$ 、 $a = 0.5702(3)\text{nm}$ 、 $c = 0.8078(6)\text{nm}$ であった。酸化物/窒化物イオンのサイト占有率は、 $4a$ で約0.50/0.50、 $8h$ で約0.75/0.25であったところから、シス- TaO_4N_2 八面体を形成して Ta^{5+} イオンの周りには大きな分極を生じることが明らかになった。さらにこの $8h$ サイトの異方性温度因子は c 面内で極めて大きく、 c 軸方向に伸びた TaO_4N_2 八面体は互いに大きくチルトしながら連結しており、この変位が誘電率を大きくしている可能性を示した。その状況は Ta^{5+} イオンが配位八面体の中心から変位していると報告されてきた BaTaO_2N とは異なっていた。

第三章では、酸窒化物ペロブスカイト SrTaO_2N の焼結法を開発した。合成する際と同じアンモニア気流中で焼結した既報では、焼結密度が極めて低かった。原料粉の均一性を保つとともに微粒子であることが焼結を促進するうえで重要なことから、本研究ではソフト溶液法で調整した SrTaO_2N 微粉体を焼結原料とした。0.2 MPaの加圧窒素雰囲気中、1400℃で3時間焼結したところ、 TaC が不純物として生じた。しかし原料粉に5重量%の SrCO_3 および La_2O_3 を焼結助剤として添加したところ、X線回折法では不純物を含まず緻密な SrTaO_2N 焼結体が得られた。高温で

焼結する際に SrO が部分的に蒸発するとともに、再度助剤を結晶格子中へ取り込む双方の反応によって緻密化が促進されることが分かった。しかし焼結後には元の粉体の赤褐色とは異なり黒色化していた。格子定数がやや小さくなり、焼結過程において SrTaO₂N が微量の窒素を失い不定比組成となっていた。アンモニア気流中 1000 °C で 12 時間雰囲気焼成するとともに赤褐色に戻った。焼結助剤として SrCO₃ および La₂O₃ を用いた場合には、ポストアニール後でそれぞれ 92.7% および 90.1% の相対密度であった。これらの焼結体は 10²~10⁶Hz の周波数域では、周波数に依らず 1.7 × 10⁴ の大きな誘電率を示し、0.04 程度の誘電損失が見られた。

第四章では、焼結温度が緻密化、微細組織および誘電性に及ぼす影響について調べた。焼結助剤を添加しない場合には、焼結温度が上昇するにつれて TaC、TaON および Ta₃N₅ 不純物の量が増えて SrO が揮発した。SrCO₃ を添加すると、1200 °C では微量の Sr₂TaO₃N が不純物として現れるものの、1360~1600 °C までの温度域では SrTaO₂N 単一相であった。La₂O₃ を添加した場合には、1200 °C では助剤は未反応であったが、1360~1600 °C までの温度域では単一相であった。焼結温度とともに SrO 欠損を埋める反応により緻密化が進んだ。しかし SrCO₃ を添加した場合には 1500 °C 以上では炭酸ガスの揮発を伴うためか緻密化が進まず、開気孔をもつ破断面が走査電子顕微鏡で観察された。このため高温焼結した焼結体でもアンモニア気流中でのポストアニールが可能で赤褐色の絶縁体になり、1500~1800 °C で大きな誘電率が観測された。

第五章では、熱間静水圧焼結法 (HIP) による無添加焼結について調べた。焼結助剤を添加しない冷間静水圧圧縮した SrTaO₂N 錠剤をパイレックスガラス管中に封入したのち、196MPa で 1400 °C に達したのち 3 時間保持する HIP を試みた。六方晶 BN 粉末中に錠剤を直接に包み封入したのち HIP すると、X 線回折では不純物は見られないものの、黒色に還元して相対密度 92% まで緻密化が進んだ。アンモニア雰囲気中でアニールしても、緻密なために元の赤褐色までは戻らなかった。しかし白金箔で包んだのち、六方晶 BN またはアルミナ粉を充填してガラス管に封入して HIP した試料では、相対密度は 80% 程度であり、アンモニア雰囲気中でのアニールが可能であった。その誘電率は 0.8 × 10⁴ 程度、損失は 10 程度であった。

第六章では、SrTaO₂N 誘電体セラミックスの耐熱性について調べた。銀ペーストを電極として、350 °C および 500 °C で 1 時間加熱したのち電気特性を測定したが、顕著な特性変化は見られず 500 °C までは大気中で使用できることがわかった。

第七章では、第一章から第六章までを総括し、助剤を添加する反応焼結法によって得られる約 90% の相対密度をもつ SrTaO₂N の緻密な焼結体が、アンモニア雰囲気中でポストアニールして大きな誘電率を示すことを確認した。さらに既存の誘電体に比した長所を議論し、将来展望を示した。

最後に、本研究では酸窒化物ペロブスカイト SrTaO₂N について、緻密な焼結体を得る作製法を確立し、周波数に依らず 10⁴ にも及ぶ大きな誘電率を実測するとともに、結晶構造の精密化からも大きな誘電率を示すことを確認し、新たな非鉛誘電体として極めて有用であることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 吉 川 信 一
副 査 教 授 高 橋 順 一
副 査 教 授 島 田 敏 宏

学位論文題名

Study on preparation and dielectric property of perovskite oxynitride SrTaO₂N

(ペロブスカイト型酸窒化物SrTaO₂Nの合成と誘電性に関する研究)

誘電体電子セラミックスにはコンデンサーやキャパシターとして、共振器、アンテナ、ノイズフィルターなど様々な用途がある。広く利用されてきたチタン酸鉛 (PbTiO₃) や PZT(PbZrO₃ - PbTiO₃) 強誘電体材料に加えて、PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ などのリラクサーも重要性が増している。そのペロブスカイト型の結晶格子が対称心を持たないために自発分極する前者に対し、後者では分極を持つ局所構造が平均化した結晶格子をもつ。しかしいずれも化学組成に鉛を含有するところから、大量に使用される電子セラミックスによる環境汚染が懸念され始めている。

白色 LED 用蛍光体などの機能性無機材料としても注目されている金属酸窒化物のうち、立方晶 BaTaO₂N や正方晶 SrTaO₂N は、ペロブスカイト型の結晶構造をとる。焼結が困難なところから 50% 程度しか相対密度のない試料で既に数千程度の誘電率が報告されていたものの、その信憑性が疑われていた。本研究では酸化物および窒化物陰イオンの占有するサイトが二種類あり、それらの占有様式を明らかにすることによって局所構造を明らかにできる SrTaO₂N に着目し、中性子線回折法によって結晶構造を精密化して誘電性が出現する機構を明らかにするとともに、より緻密な焼結体を得るプロセスを開発することを研究目的とした。

本論文では、酸窒化物ペロブスカイト SrTaO₂N をアンモニア窒化して合成する際に、ソフト溶液法で調整した酸化物を用い従来の報告と比べかなり平衡に近い生成物が得られ、酸化物/窒化物イオンのサイト占有率は、4a で約 0.50/0.50、8h で約 0.75/0.25 であったところから、シス-TaO₄N₂ 八面体を形成して Ta⁵⁺ イオンの周りには大きな分極を生じることが明らかになった。さらにこの 8h サイトの異方性温度因子は c 面内で極めて大きく、c 軸方向に伸びた TaO₄N₂ 八面体は互いに大きくチルトしながら連結しており、この変位が誘電率を大きくしている可能性を示した。

さらにソフト溶液法で調整した SrTaO₂N 微粉体を焼結原料とし、5 重量 % の SrCO₃ および La₂O₃ を焼結助剤として添加して 0.2 MPa の加圧窒素雰囲気中、1400 °C で 3 時間焼結したところ、不純物を含まず緻密な SrTaO₂N 焼結体を得られた。高温で焼結する際に SrO が部分的に蒸発する

とともに、再度助剤を結晶格子中へ取り込む双方の反応によって緻密化が促進されることが分かった。焼結過程において SrTaO₂N が微量の窒素を失い不定比組成となるものの、アンモニア気流中 1000 °C で 12 時間雰囲気焼成するとともにの化学組成をもつ赤褐色試料に戻った。焼結助剤として SrCO₃ および La₂O₃ を用いた場合には、ポストアニール後でそれぞれ 92.7% および 90.1% の相対密度であった。これらの焼結体は 10²~10⁶Hz の周波数域では、周波数に依らず 1.7x10⁴ の大きな誘電率を示し、0.04 程度の誘電損失が見られた。

また焼結温度が緻密化、微細組織および誘電性に及ぼす影響について調べた。SrCO₃ を助剤として添加すると、1200 °C では微量の Sr₂TaO₃N が不純物として現れるものの、1360~1600 °C までの温度域では SrTaO₂N 単一相であった。La₂O₃ を添加した場合には、1200 °C では助剤は未反応であったが、1360~1600 °C までの温度域では単一相であった。焼結温度とともに SrO 欠損を埋める反応により緻密化が進んだ。しかし SrCO₃ を添加した場合には 1500 °C 以上では炭酸ガスの揮発を伴うためか緻密化が進まず、開気孔をもつ破断面が走査電子顕微鏡で観察された。このため高温焼結した焼結体でもアンモニア気流中でのポストアニールが可能で赤褐色の絶縁体になり、1500~1800 °C で大きな誘電率が観測された。助剤無添加で熱間静水圧焼結してもある程度は緻密化し、相対密度は 80% 程度であり、アンモニア雰囲気中でのアニールが可能であった。その誘電率は 0.8x10⁴ 程度、損失は 10 程度であった。

これを要するに、著者は酸窒化物ペロブスカイト SrTaO₂N の誘電性について、その緻密な焼結体を得る作製法を確立して大きな誘電率を見出すとともに、結晶構造の精密化からその原因を明らかにし、無機材料化学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。