

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2013年10月3日(03.10.2013)

WIPO | PCT

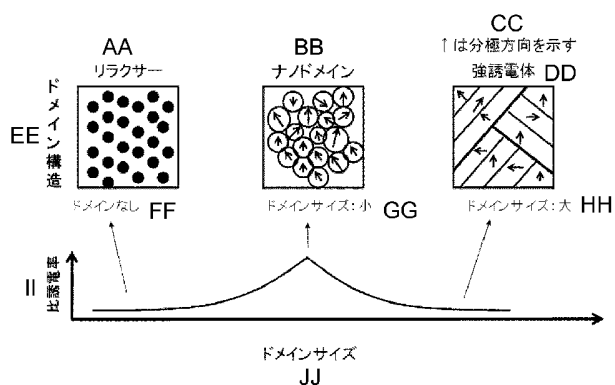
(10) 国際公開番号

WO 2013/146303 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/468 (2006.01) H01G 4/12 (2006.01)
C04B 35/475 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057221
 - (22) 国際出願日: 2013年3月14日(14.03.2013)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2012-068870 2012年3月26日(26.03.2012) JP
 - (71) 出願人: 国立大学法人山梨大学 (UNIVERSITY OF YAMANASHI) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 Yamanashi (JP).
 - (72) 発明者: 和田 智志 (WADA, Satoshi); 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP).
 - (74) 代理人: S K特許業務法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500034 東京都渋谷区代官山町14番24号 ワイエム代官山5階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, UG, ZM, ZW), ユーロシェン (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DIELECTRIC MATERIAL, DIELECTRIC ELEMENT, CAPACITOR, MULTILAYER CAPACITOR, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 誘電材料、誘電素子、コンデンサ、積層コンデンサ及び蓄電装置



(57) Abstract: Provided is a dielectric material having high relative permittivity even at a high temperature, and also provided are a dielectric element, a multilayer capacitor, and a power storage device in which that dielectric material is used. This dielectric material is characterized in that the dielectric material is provided with a domain (hereafter referred to as a domain) having uniform spontaneous polarization orientation, and in that the size of the domain is 1 nm or more and 50 nm or less.

(57) 要約: 高温でも高い比誘電率を有する誘電材料を提供すること、またその誘電材料を用いた誘電素子、コンデンサ、積層コンデンサ及び蓄電装置を提供する。本発明の誘電材料は、自発分極方位がそろった分域 (以下ドメインという) を備え、前記ドメインの大きさが1 nm以上、50 nm以下であることを特徴とする。

- AA Relaxer
- BB Nano-domain
- CC ↑ indicates polarization direction
- DD Ferroelectric body
- EE Domain structure
- FF No domain
- GG Domain size: small
- HH Domain size: large
- II Relative permittivity
- JJ Domain size

WO 2013/146303 A1

明 細 書

発明の名称：

誘電材料、誘電素子、コンデンサ、積層コンデンサ及び蓄電装置

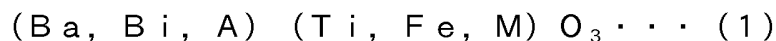
技術分野

[0001] 本発明は、誘電材料に関するものであり、特に大容量のコンデンサを得るために誘電特性を向上させた誘電材料に関する。また、その誘電材料を用いた誘電素子、コンデンサ、積層コンデンサ及び蓄電装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、誘電材料としてチタン酸バリウムが主に用いられ、誘電素子、コンデンサ、積層コンデンサなどに応用されている。

[0003] 一方、特許文献1には、



A, MはPbを除く金属元素

式(1)で表されるペロブスカイト型酸化物からなる誘電材料が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、下記一般式(3)で表されるペロブスカイト型酸化物からなる焼結体から構成される圧電材料であって、その焼結体に含まれているグレインの平均粒径が $0.5 \mu m$ 以上 $10 \mu m$ 以下であり、かつその焼結体は多結晶体である圧電材料が開示されている。

一般式(3)



(式中、 x は $0.17 \leq x \leq 0.8$ を表す。)

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-242229号公報

特許文献2：特開2010-235442号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、上述したチタン酸バリウムは、室温での比誘電率は1000を超えるが、キュリー温度が130℃と低く、130℃を超える高温での比誘電率が低いという問題があった。このような問題はチタン酸バリウムに固有の問題ではなく、すべての強誘電体に共通な現象である。常誘電体にはこのような問題はないが、もともと比誘電率が低いため、容量の大きいコンデンサ等への適用は困難である。
- [0007] また、特許文献1の実施例で得られた誘電材料は、 BiMnO_3 の比率が0.05と非常に小さく、それに対して BiFeO_3 および BaTiO_3 の比率が併せて0.95であるため、後述する本願発明の実施例のようにナノドメインが形成されることはなく、後述する本願発明の実施例に示すような高温でも高い比誘電率を有する優れた特性を有してはいない。
- [0008] また、特許文献2の実施例で得られた誘電材料は、第三成分として BiFeO_3 を含まないため、後述する本願発明の実施例のようにナノドメインが形成されることはなく、後述する本願発明の実施例に示すような高温でも高い比誘電率を有する優れた特性を有してはいない。
- [0009] 本発明はこのような課題を解決するためのものであり、高温でも高い比誘電率を有する誘電材料を提供すること、またその誘電材料を用いた誘電素子、コンデンサ、積層コンデンサ及び蓄電装置を提供する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明によれば、多結晶体または単結晶体を含む誘電材料が提供される。ここで、上記の多結晶体または上述の単結晶体に含まれる結晶は、自発分極方位がそろった分域（以下ドメインという）を備える。そして、上述のドメインの長径は、1nm以上、50nm以下である。
- [0011] あるいは、上述のドメインは、異なる自発分極方位を持つ複数の上述のドメイン同士の境界近傍において分極方位が元の自発分極方位から変化する有限の厚さを有する部分（以下ドメイン壁という）をそれぞれ含んでもよ

い。この場合、上述のドメインの体積に占める上記のドメイン壁の体積分率が20%以上である。

[0012] また、本発明によれば、上述のいずれかの誘電材料を備える誘電素子が提供される。この誘電素子は、上述の誘電材料に印加された電界により上述の誘電材料の表面に電荷が誘起されることを特徴とする。

[0013] また、本発明によれば、上述のいずれかの誘電材料と、第1の電極及び第2の電極を備えるコンデンサが提供される。このコンデンサは、上述の誘電材料を、上述の第1の電極と上述の第2の電極の間に配置したことを特徴とする。

[0014] また、本発明によれば、上述のいずれかの誘電材料と、第1の電極及び第2の電極を備える積層コンデンサが提供される。この積層コンデンサは、上述の第1の電極と上述の第2の電極が、上述の誘電材料を間に配して交互に積層されたことを特徴とする。

[0015] また、本発明によれば、上述の積層コンデンサを備える蓄電装置が提供される。この蓄電装置は、上述の第1の電極と、上述の第2の電極の間に加えられた電圧により、電荷を蓄えることを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、高温でも高い比誘電率を有した誘電材料を提供することができる。またその誘電材料を用いることにより、多量の電荷を誘起できる誘電素子、多量の電荷を蓄えられるコンデンサ、大容量の積層コンデンサ及び大容量の蓄電装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]は、実効的ドメインサイズに対する比誘電率を示す模式的なグラフである。

[図2a]は、均一なドメインサイズのモデルにおいて、ドメイン壁厚で規格化したドメインサイズに対するドメイン壁体積分率をプロットしたものである。

[図2b]は、実効的ドメインサイズに対するドメイン壁体積分率およびドメイ

ン壁格子の歪みの変化が比誘電率にどのような影響をあたえるかをプロットしたものである。

[図3]は、本発明による誘電材料を用いた、誘電素子の例としてのコンデンサの俯瞰図である。

[図4]は、本発明による誘電材料を用いた積層コンデンサの断面図である。

[図5]は、本発明の実施例である $BaTiO_3 - Bi(Mg, Ti)O_3 - BiFeO_3$ の組成図であり、検討した組成比の点を記したものである。

[図6]は、本発明の実施例の XRD 測定の結果を示したものである。

[図7]は、本発明の実施例の TEM 観察結果から得たドメイン構造を示したものである。

[図8]は、本発明の実施例の室温における誘電率を示したものである。

[図9]は、本発明の実施例の室温における誘電損失を示したものである。

[図10]は、本発明の実施例のキュリー温度 T_c を示したものである。

[図11]は、本発明の実施例の点 F、E、Q における TEM 写真と、比誘電率と誘電損失の温度依存性を、リラクサー、ナノドメイン構造、通常の強誘電体の構造の代表例として示したものである。

[図12]は、F、E、Q それぞれの点の室温における比誘電率とキュリー温度の関係を示したものであり。比較のために既存の誘電材料における点もあわせてプロットした。

[図13]は、点 E における誘電材料の分極-電界 (P-E) 曲線を示したものである。

発明を実施するための形態

[0018] <用語の説明>

誘電材料には、自発分極 (P_s) を有し、電界の印加によってその方向が反転する材料が存在する。このような誘電材料には、多結晶体または単結晶体のものが存在するが、いずれの場合にも、結晶中に互いに方位の異なる分極ベクトルをもつ複数の領域 (分域 (以下、ドメインという)) を有する場合がある。この場合、そのドメインの内側では、自発分極方位が略同一の方

向にそろっている。

[0019] また、このようなドメインには、異なる自発分極方位を持つ複数の上記ドメイン同士の境界近傍において分極方位が元の自発分極方位から変化する有限の厚さを有する部分（分域境界（以下ドメイン壁という））が含まれている。すなわち、ドメイン壁は、ドメインの一部を構成している。別の観点から言えば、ドメインは、ドメイン壁およびドメイン壁に囲まれた領域を含む。

[0020] そして、このような誘電材料に含まれる結晶中に形成されるドメイン同士の境界近傍に形成されるドメイン壁は、例えば、偏光顕微鏡、透過型電子顕微鏡（TEM）、圧電応答顕微鏡（PFM）、原子間力顕微鏡（AFM）などを用いて観察することができる。すなわち、これらの顕微鏡観察によって確認されるドメイン壁およびドメイン壁に囲まれた領域がドメインということになる。

[0021] 一般に、誘電体表面の酸に対する溶解速度は、表面での分極の向きと大きさに依存することが知られている。このことを利用すれば、エッチングによって、誘電体表面のドメイン壁の構造を凹凸として表すことが可能になる。この凹凸の高さは、pHやエッチング時間で簡単に制御できるので、通常の透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた観察でドメイン壁の構造を確認することができる。この方法を用いれば、TEMによってドメイン壁の構造を簡単に可視化することができる。

[0022] 以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

[0023] <誘電材料>

本発明の誘電材料は、多結晶体または単結晶体を含む。そして、この多結晶体またはこの単結晶体に含まれる結晶は、自発分極方位がそろった分域であるドメインを複数備える。そして、このドメインの大きさが1 nm以上、50 nm以下であることが好ましい。なぜなら、このドメインの大きさが1 nm～50 nmの範囲内であれば、後述する実施例で示すように、高温でも

高い比誘電率を有した誘電材料が得られるからである。

[0024] ここで、ドメインの大きさとは、上記のTEMを用いた観察法で確認されるドメインの長径によって定義することができる。この長径を測定するには、例えばTEMで画像を撮影して、TEM画像中のドメインの長径を測定すればよい。もっとも、この観察方法、測定方法に限定するわけではなく、他にも適切な方法があれば他の方法でドメインの大きさを求めてもよい。

[0025] また、このドメインの大きさは、1 nm～50 nmの範囲に限定されるわけではなく、例えば、1～40 nmの範囲内であればより好ましく、1 nm～30 nmの範囲内であればさらに好ましい。また、このドメインの大きさは、1 nm、2 nm、3 nm、4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、35 nm、40 nm、45 nm、50 nmのいずれか2つの値の範囲内であってもよい。

[0026] 以下、大きさが1 nm以上、50 nm以下であるようなドメインをナノドメインと称する。ナノドメインは、リラクサーの起源である自発分極の等価な位置間での揺らぎを持つ分極ナノ領域 (polar nanoregion, PNR) とは異なり、自発分極が固定化された強誘電体である。しかし、そのサイズが1 nm以上、50 nm以下と小さいため、ドメインの境界において自発分極方位がドメイン内部の分極方位から変化する有限の厚さを有する部分であるドメイン壁の、ドメインに対する体積分率が高い。ドメイン壁は結晶格子が歪んだ構造であり、この歪み構造が高密度で材料中に存在する場合には、印加された電界による応力が加わっても、このドメイン壁の歪み内で吸収され、ドメイン反転を生じることはない。一方で、ドメイン壁は歪が傾斜している構造であり、自発分極が徐々に回転した状態で歪により固定された状態であるため、外部から印加された電界による応力が加わると、エネルギー的に不安定なドメイン壁中の自発分極が大きく変化し、その結果、外部から印加された電界に応じた線形な誘電特性が発現する。従って、比誘電率は印加される電界には依存しない。

[0027] ほとんどのドメインがナノドメインでありドメインサイズに依存する諸特性においてナノドメインが支配的であるような構造（以下、ナノドメイン構造と称する）においては、高い比誘電率を持つドメイン壁が高密度で存在し、かつドメイン壁は電極間に連続したネットワークを形成することができる。この結果、非常に高い誘電特性と、比誘電率が印加電界に依存しないDCバイアス・フリーな誘電特性を得ることができる。

[0028] 図1はドメイン構造の支配的なドメインサイズ、つまり実効的ドメインサイズに対する比誘電率を示す模式的なグラフである。ドメインサイズ大の領域では、ドメイン壁が少なく比誘電率は小さい。徐々にドメインサイズが小さくなるとドメイン壁の体積分率が増加し、比誘電率は大きくなる。ドメイン壁の体積分率が100%に近くなる点で比誘電率がピークとなり、さらにドメインサイズが小さくなると、小さなドメインとPNRが混在することになり、比誘電率は低下する。最後にはPNRのみが存在し、リラクサーとなる。図1には模式的なドメイン構造の図をあわせて記す。

[0029] 図2aは均一なドメインサイズのモデルにおいて、ドメイン壁厚で規格化したドメインサイズに対するドメイン壁体積分率をプロットしたものである。ドメインサイズがドメイン壁の25倍の点で約20%であるが、ドメインサイズが小さくなるにつれ増加し、6倍では、70%、2倍で100%となる。ドメイン壁は十数層の原子層程度と考えられ、考えうる元素がどのようなものであれ、約2nm程度と想定できる。そのため、実効的なドメインサイズが50nm程度で、体積分率が20%を超え比誘電率の増加が顕著になる。

[0030] 一方、図2bは実効的ドメインサイズに対するドメイン壁体積分率およびドメイン壁格子の歪みの変化が比誘電率にどのような影響をあたえるかをプロットしたものである。この図を見て分かる通り、ドメインサイズが小さくなればなるほど、図2aで説明したとおりドメイン壁体積分率が大きくなって比誘電率を高めるには好ましい。しかしながら、ドメインサイズが小さくなればなるほどドメイン壁の格子歪は逆に小さくなってしまいうために比誘電

率を高めるには不利になってしまう。その結果、ある所定のドメインサイズにおいて比誘電率が極大になることになるので、ドメインサイズは小さければ小さいほどよいわけではないことがわかる。

[0031] したがって、上述の複数のドメインの体積に占める上記のドメイン壁の平均体積分率は、20%以上であることが好ましく、30%以上であればより好ましく、40%以上であればさらに好ましい。実効的なナノドメインサイズが1 nm～50 nm、ナノドメイン体積分率にして20%程度以上で大きな比誘電率を得ることができる。具体的には、実効的なナノドメインサイズが20 nm～30 nmの範囲内である場合に最も大きな比誘電率を得ることができると考えられるため好ましい。

[0032] ナノドメイン構造は、緩和型誘電特性を示す強誘電体（以下リラクサー強誘電体という）と、緩和型誘電特性を示さない通常の強誘電体を固溶体として組み合わせることにより得ることができるが、それぞれキュリー温度が高い材料を選択することにより高いキュリー温度となり、高温での比誘電率が高い誘電材料が得られる。

[0033] また、比誘電率はナノドメインで決まるため、ナノドメインよりも大きなサイズの構造であるグレイン構造には依存しない。そのためグレインサイズ・フリーな誘電特性を得ることができる。また、ナノドメイン構造は散漫相転移を示すため、広い温度範囲において、比誘電率の温度依存性はフラット化することができるという効果もある。さらに、ビスマスのような酸素との共有結合性が強い元素を選択すれば、還元雰囲気中で焼結しても酸素欠陥があまり生じないため、リーク電流の軽減が可能となる。

[0034] <誘電素子、コンデンサ、積層コンデンサ及び蓄電装置>

また、本発明による誘電素子は、上述の前記誘電材料を備える。この誘電素子は、誘電材料に印加された電界により上述の誘電材料の表面に電荷が誘起されることを特徴とする。

[0035] また、本発明によるコンデンサは、上述の誘電材料と、第1の電極及び第2の電極を備える。このコンデンサは、上述の誘電材料を、上述の第1の電

極と上述の第2の電極の間に配置したことを特徴とする。

[0036] 図3に本発明による誘電材料を用いた、誘電素子の例としてのコンデンサを示す。本発明による誘電材料1を平板状に成形し、両面に第1の電極2、第2の電極3を設けたものである。ここでは、銀電極を用いている。誘電材料の形状は問わないが、蓄えうる電荷量を考慮すれば平板状であることがのぞましい。また電極の材料も導電性を示す材料であればよく、金属であるかドーパされた半導体であるかなどは問わないため、誘電素子としては、DRAM (Dynamic Random Access Memory) のキャパシタセルのようなものでもよい。さらに、キャパシタ構造や印加バイアスを変化させることにより容量を変えることが出来る可変容量素子のようなものでもよい。

[0037] 電極2、3間に電圧を印加すると、誘電材料中に生じる電界に応じて誘電材料のドメイン壁の自発分極が変化し、電極との界面における誘電材料の表面にそれぞれ正負の電荷が誘起される。本発明による誘電材料は上述したように線形な誘電特性を示すため、容量が大きく、容量が電界により変化しない線形特性を有する誘電素子としてのコンデンサが得られる。線形特性を要求されるアナログ増幅器やスイッチ回路等への応用に適している。

[0038] また、本発明による積層コンデンサは、上述の誘電材料と、第1の電極及び第2の電極を備える。この積層コンデンサは、成就聳第1の電極と上述の第2の電極が、上述の誘電材料を間に配して交互に積層されたことを特徴とする。

[0039] 図4に本発明による誘電材料を用いた積層コンデンサの断面図を示す。本発明による誘電材料1を多層シート状に形成し、それぞれの層間に第1の電極2と第2の電極3を交互に設けている。第1の電極と第2の電極はそれぞれ、外部の回路と接続が可能のように、外部電極4、5を備えている。電極間に印加された電圧に応じて電荷が蓄えられるが、高い比誘電率を持つ誘電材料であるため、面積の削減、積層数の削減が可能となり、装置の小型化に寄与する。