

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/056237

発行日 令和1年8月8日 (2019. 8. 8)

(43) 国際公開日 平成30年3月29日 (2018. 3. 29)

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
H01C	7/04	(2006.01)	H01C	7/04	4H048
C07F	19/00	(2006.01)	C07F	19/00	4H050
C07F	9/50	(2006.01)	C07F	9/50	5E034
C07F	1/12	(2006.01)	C07F	1/12	
C07F	15/00	(2006.01)	C07F	15/00	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

出願番号 特願2018-541057 (P2018-541057)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2017/033629
 (22) 国際出願日 平成29年9月19日 (2017. 9. 19)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-182562 (P2016-182562)
 (32) 優先日 平成28年9月20日 (2016. 9. 20)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)

(71) 出願人 503360115
 国立研究開発法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 110000084
 特許業務法人アルガ特許事務所
 (72) 発明者 今野 巧
 大阪府豊中市待兼山町1-1 国立大学法人
 大阪大学大学院理学研究科内
 (72) 発明者 山下 智史
 大阪府豊中市待兼山町1-1 国立大学法人
 大阪大学大学院理学研究科内
 Fターム(参考) 4H048 AA03 AB91 VA20 VA30 VA40
 VA45 VA58 VB10
 4H050 AA03 AB91
 5E034 BA09 BC20

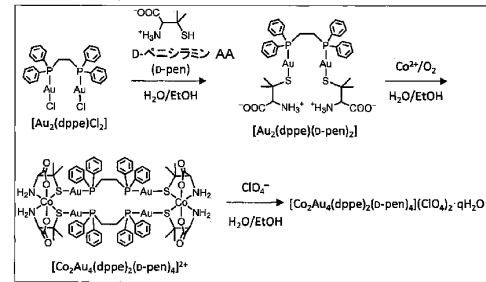
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規誘電材料

(57) 【要約】

新たな誘電材料及び電歪材料の提供。

金属元素と配位子からなる錯体カチオンが集積してチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが最密充填構造に配列し、その空孔にアニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体を含有する誘電材料又は電歪材料。



AA D-penicillamine

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属元素と配位子からなる錯体カチオンが集積してカチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが最密充填構造に配列し、その空孔にアニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体を含有する誘電材料。

【請求項 2】

前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、2種類の金属元素と2種類の配位子からなる多核の錯体カチオンが集積してカチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが面心立方体に配列し、その四面体孔に対アニオンである無機アニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体である請求項 1 記載の誘電材料。

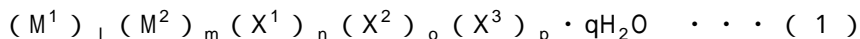
10

【請求項 3】

前記カチオンクラスターが、10族及び11族から選ばれる元素(M^1)と、6族、9族及び13族から選ばれる元素(M^2)とが2種の配位子(X^1 及び X^2)を介して結合した M^1M^2 六～十核錯体カチオンクラスターである請求項 1 又は 2 記載の誘電材料。

【請求項 4】

前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、一般式(1)



(式中、 M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示し；

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示し；

X^1 は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示し；

X^2 は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子を示し；

X^3 は、アニオンを示し；

l 及び m は、それぞれ 2～6 の数であって、合計が 6～10 になる数を示し；

n は 1～2 の数を示し；o は 2～6 の数を示し；p 及び q は、それぞれ 1～16 の数を示す。)

で表される電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体である請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の誘電材料。

20

【請求項 5】

X^1 が、少なくとも2個のジアリールホスフィノ基を有する配位子である請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の誘電材料。

30

【請求項 6】

X^2 が、チオール基とカルボキシル基以外に水素結合性官能基を有する配位子である請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の誘電材料。

【請求項 7】

前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、100K から 450K の温度変化で電気抵抗値が $1/100000$ 以下に低下するものである請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の誘電材料。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の誘電材料を用いた温度計。

40

【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の誘電材料を用いたサーミスタ。

【請求項 10】

請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の誘電材料を用いたサーモスタットを含む、温度上昇で作動する装置保護回路。

【請求項 11】

金属元素と配位子からなる錯体カチオンが集積してカチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが最密充填構造に配列し、その空孔にアニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体を含有する電歪

50

材料。

【請求項 1 2】

前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、2種類の金属元素と2種類の配位子からなる多核の錯体カチオンが集積してカチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが面心立方体に配列し、その四面体孔に対アニオンである無機アニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体である請求項 1 1 記載の電歪材料。

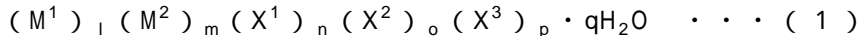
【請求項 1 3】

前記カチオンクラスターが、10族及び11族から選ばれる元素(M^1)と、6族、9族及び13族から選ばれる元素(M^2)とが2種の配位子(X^1 及び X^2)を介して結合した M^1M^2 六～十核錯体カチオンクラスターである請求項 1 1 又は 1 2 記載の電歪材料。

10

【請求項 1 4】

前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、一般式(1)



(式中、 M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示し；

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示し；

X^1 は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示し；

X^2 は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子を示し；

X^3 は、アニオンを示し；

l 及び m は、それぞれ 2～6 の数であって、合計が 6～10 になる数を示し；

20

n は 1～2 の数を示し；o は 2～6 の数を示し；p 及び q は、それぞれ 1～16 の数を示す。)

で表される電荷分離型の非クーロン力支配型電荷分離型イオン性固体である請求項 1 1～1 3 のいずれか 1 項記載の電歪材料。

【請求項 1 5】

X^1 が、少なくとも2個のジアリールホスフィノ基を有する配位子である請求項 1 1～1 4 のいずれか 1 項記載の電歪材料。

【請求項 1 6】

X^2 が、チオール基とカルボキシル基以外に水素結合性官能基を有する配位子である請求項 1 1～1 5 のいずれか 1 項記載の電歪材料。

30

【請求項 1 7】

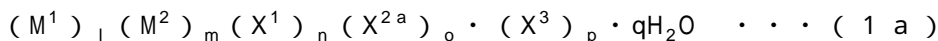
前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、電圧印加により等方的に収縮するものである請求項 1 1～1 6 のいずれか 1 項記載の電歪材料。

【請求項 1 8】

請求項 1 1～1 7 のいずれか 1 項記載の電歪材料を有するアクチュエータ。

【請求項 1 9】

一般式(1a)



(式中、 M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示し；

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示し；

40

X^1 は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示し；

X^{2a} は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子(ペニシラミンを除く)を示し；

X^3 は、アニオンを示し；

l 及び m は、それぞれ 2～6 の数であって、合計が 6～10 になる数を示し；

n は 1～2 の数を示し；o は 3～6 の数を示し；p 及び q は、それぞれ 1～16 の数を示す。)

で表される多核金属錯体。

【請求項 2 0】

X^1 が、少なくとも2個のジアリールホスフィノ基を有する配位子である請求項 1 9 記

50

載の多核金属錯体。

【請求項 2 1】

X^{2a} が、チオール基とカルボキシル基以外に、水素結合性官能基を有する配位子である請求項 1 9 又は 2 0 記載の多核金属錯体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、新規な誘電材料及び電歪材料に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

誘電体は、コンデンサ、半導体素子、光ファイバー等に広く応用されている。例えば、ペロブスカイト構造を有するチタン酸バリウムは、極めて高い比誘電率を有することからセラミック積層コンデンサの誘電材料として広く使用されている。

【0 0 0 3】

また、温度の上昇に従って電気抵抗が低下するサーミスタとしては、温度の上昇とともにゆるやかに電気抵抗が低下する NTC (negative temperature coefficient) サーミスタ、及びある温度を超えると急激に抵抗が減少する CTR (critical temperature resistor) サーミスタがある。NTC サーミスタとしては、ニッケル、マンガン、鉄などの酸化物の焼結体が用いられる。CTR サーミスタとしては、バナジウムの酸化物に添加物を加えて焼結したものが用いられる。

しかしながら、NTC サーミスタは、温度の上昇に対して電気抵抗の減少がゆるやかであることから利用分野が限定されている。一方、現在用いられている CTR サーミスタは、初期電気抵抗値が十分に高くないものが一般的であり、種類も少ないため回路の抵抗値によっては動作せず、使用方法が限定的である。また、温度上昇に伴う電気抵抗率の変化は 10^3 倍程度であり、サーモスタット等の制御回路としての性能が低い等の問題がある。さらに、これらのサーミスタを温度計として使用する場合、NTC サーミスタは電気抵抗の減少が緩やかであることから精密な温度検出が十分にできず、CTR サーミスタはせまい温度領域で急激な抵抗変化をするため、ある特定の温度領域以外では温度計としての感度が著しく低下するという問題がある。

【0 0 0 4】

また、誘電材料の一種である圧電材料は、電場を与えたときに歪みを生じる逆圧電型の電歪材料であり、電気-機械エネルギー変換のアクチュエータなどに広く使用されている。そのような電歪材料としては、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 等が使用されている (非特許文献 1)。従来開発されてきた逆圧電型を含む典型的な電歪材料では、電圧印加方向と駆動方向が同方向であり、その他の方向に対して動作させるためにはギア等を組み込む必要があった。

【0 0 0 5】

一方、本発明者は、全く新しい機能を有するイオン性固体を製造すべく種々検討し、 $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](ClO_4)_2 \cdot qH_2O$ の創製に成功した。このイオン性固体は、自然界に存在するイオン性固体とは相違し、イオンが対になっているのではなく、イオン性クラスターを形成した非クーロン力により固体になっている電荷分離型イオン性固体であることを見出した (非特許文献 2)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0 0 0 6】

【非特許文献 1】機械工学雑誌, 53 / 5 / 1987, p 686 - 688

【非特許文献 2】Bull. Chem. Soc. Jpn., 2013, 86, 908-920, CrystEngComm, 2012, 14, 1936-1938

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

従来の誘電材料や電歪材料は、初期電気抵抗値が高くない、電気抵抗の変化が小さい、電気抵抗が大きく変化する温度域が狭すぎる、機械的变化が小さい、動作方向に制限がある等の欠点があり、更に優れた誘電材料、電歪材料の開発が望まれている。

従って、本発明の課題は、新たな誘電材料及び電歪材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

そこで本発明者は、機能についてはほとんど知られていない前述の電荷分離型イオン性固体の特性及び応用について種々検討したところ、100 Kから450 Kにかけて極めて大きな誘電率変化を示し、低温電気抵抗率が極めて高く、特に室温付近から400 - 450 K程度にかけて電気抵抗率が1 / 100000以下に低下するという極めて優れた特性を有し、優れた誘電材料であることを見出した。さらに、このイオン性固体は、従来の電歪材料のように電圧印加により結晶の電圧印加方向が伸縮し、それに伴うポアソン効果により電圧印加方向に直交する方向だけが収縮するのではなく、電圧印加により結晶全体が等方的に収縮するという優れた電歪特性も有することも見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 9 】

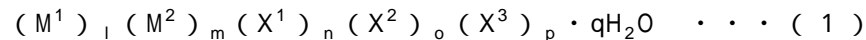
従って、本発明は、以下の〔1〕～〔21〕を提供するものである。

〔1〕金属元素と配位子からなる錯体カチオンが集積してカチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが最密充填構造に配列し、その空孔にアニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体を含有する誘電材料。

〔2〕前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、2種類の金属元素と2種類の配位子からなる多核の錯体カチオンが集積してカチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが面心立方体に配列し、その四面体孔に対アニオンである無機アニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体である〔1〕記載の誘電材料。

〔3〕前記カチオンクラスターが、10族及び11族から選ばれる元素(M^1)と、6族、9族及び13族から選ばれる元素(M^2)とが2種の配位子(X^1 及び X^2)を介して結合した M^1M^2 六～十核錯体カチオンクラスターである〔1〕又は〔2〕記載の誘電材料。

〔4〕前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、一般式(1)



(式中、 M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示し；

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示し；

X^1 は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示し；

X^2 は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子を示し；

X^3 は、アニオンを示し；

l及びmは、それぞれ2～6の数であって、合計が6～10になる数を示し；

nは1～2の数を示し；oは2～6の数を示し；p及びqは、それぞれ1～16の数を示す。)

で表される電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の誘電材料。

〔5〕 X^1 が、少なくとも2個のジアリールホスフィノ基を有する配位子である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の誘電材料。

〔6〕 X^2 が、チオール基とカルボキシル基以外に水素結合性官能基を有する配位子である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の誘電材料。

〔7〕前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、100 Kから450 Kの温度変化で電気抵抗値が1 / 100000以下に低下するものである〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の誘電材料。

〔8〕〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の誘電材料を用いた温度計。

〔9〕〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の誘電材料を用いたサーミスタ。

〔10〕〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の誘電材料を用いたサーモスタットを含む、温度上昇で作動する装置保護回路。

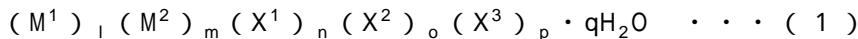
〔11〕金属元素と配位子からなる錯体カチオンが集積してカチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが最密充填構造に配列し、その空孔にアニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体を含有する電歪材料。

〔12〕前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、2種類の金属元素と2種類の配位子からなる多核の錯体カチオンが集積してカチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが面心立方体に配列し、その四面体孔に対アニオンである無機アニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体である〔11〕記載の電歪材料。

10

〔13〕前記カチオンクラスターが、10族及び11族から選ばれる元素(M^1)と、6族、9族及び13族から選ばれる元素(M^2)とが2種の配位子(X^1 及び X^2)を介して結合した M^1M^2 六～十核錯体カチオンクラスターである〔11〕～〔12〕記載の電歪材料。

〔14〕前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、一般式(1)



(式中、 M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示し；

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示し；

X^1 は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示し；

X^2 は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子を示し；

X^3 は、アニオンを示し；

l及びmは、それぞれ2～6の数であって、合計が6～10になる数を示し；

nは1～2の数を示し；oは2～6の数を示し；p及びqは、それぞれ1～16の数を示す。)

20

で表される電荷分離型の非クーロン力支配型電荷分離型イオン性固体である〔11〕～〔13〕のいずれかに記載の電歪材料。

〔15〕 X^1 が、少なくとも2個のジアリーールホスフィノ基を有する配位子である〔11〕～〔14〕のいずれかに記載の電歪材料。

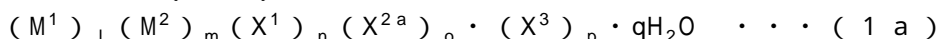
〔16〕 X^2 が、チオール基とカルボキシル基以外に水素結合性官能基を有する配位子である〔11〕～〔15〕のいずれかに記載の電歪材料。

30

〔17〕前記電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が、電圧印加により等方的に収縮するものである〔11〕～〔16〕のいずれかに記載の電歪材料。

〔18〕〔11〕～〔17〕のいずれかに記載の電歪材料を有するアクチュエータ。

〔19〕一般式(1a)



(式中、 M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示し；

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示し；

X^1 は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示し；

X^{2a} は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子(ペニシラミンを除く)を示し；

X^3 は、アニオンを示し；

l及びmは、それぞれ2～6の数であって、合計が6～10になる数を示し；

nは1～2の数を示し；oは3～6の数を示し；p及びqは、それぞれ1～16の数を示す。)

40

で表される多核金属錯体。

〔20〕 X^1 が、少なくとも2個のジアリーールホスフィノ基を有する配位子である〔19〕記載の多核金属錯体。

〔21〕 X^{2a} が、チオール基とカルボキシル基以外に、水素結合性官能基を有する配位子である〔19〕又は〔20〕記載の多核金属錯体。

50

【発明の効果】

【0010】

本発明の誘電材料又は電歪材料に用いられる電荷分離型イオン性固体は、100 Kから450 Kにかけて大きな誘電率変化を示し、誘電材料として有用であり、誘電率変化に対応して100 Kにおける抵抗率 $R(100 K)$ に比して450 Kにおける電気抵抗率 $R(450 K)$ の比 $R(450 K)/R(100 K)$ が $1/10^5$ 以下であるという大きな電気抵抗変化特性を有し、サーモスタットを含む温度上昇で作動する装置保護回路やCTRサーミスタ、温度計などに応用できる。

また、前記の電荷分離型イオン性固体は、従来のチタン酸ジルコン酸鉛等とは全く異なり、電圧印加により結晶全体が等方的に収縮するという特性を有し、新たな電歪材料として有用であり、アクチュエータ等に応用できる。

また、一般式(1a)で表される電荷分離型イオン性固体は、新規化合物である。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1の反応を示す図である。

【図2】実施例1で得られた電荷分離型イオン性固体の結晶構造を示す図である。

【図3】電荷分離型イオン性固体の誘電率の変化を示す図である。

【図4】電荷分離型イオン性固体の誘電損失成分の変化を示す図である。

【図5】電荷分離型イオン性固体の交流インピーダンスの温度依存性を示す図である。

【図6】電荷分離型イオン性固体のI-V特性を示す図である。

【図7】電荷分離型イオン性固体のI-V特性を示す図である。

【図8】電荷分離型イオン性固体のI-V特性を示す図である。

【図9】電荷分離型イオン性固体のI-V特性を示す図である。

【図10】電荷分離型イオン性固体のI-V特性を示す図である。

【図11】電荷分離型イオン性固体の電圧印加による結晶の収縮を示す図である。

【図12】電荷分離型イオン性固体の結晶の全方位収縮を示す図である。

【図13】電歪物質の設計装置の例を示す図である。

【図14】電歪物質の電極位置の例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の誘電材料又は電歪材料に用いられる成分は、金属元素と配位子からなる錯体カチオンが集積してカチオンクラスターを形成し、当該カチオンクラスターが最密充填構造に配列し、その空孔にアニオンが集積してアニオンクラスターが形成されている電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体である。以下、これを電荷分離型イオン性固体と記載する場合がある。

【0013】

従来知られているイオン性固体は、カチオンとアニオンがクーロン力によって直接、近距離で隣接して引き合うことで対になって結合して形成されていることからいわゆるクーロン力支配型の固体と言えるが、本発明の電荷分離型イオン性固体はカチオン部分とアニオン部分がそれぞれカチオンクラスターとアニオンクラスターを形成しており、正負の電荷が互いに隔てられて分離し、主として非クーロン力によって固体が形成されるイオン性固体である。

【0014】

前記カチオンクラスターは、金属元素と配位子からなる錯体カチオンが集積して形成されている。錯体カチオンは、2種類の金属元素と2種類の配位子からなる多核の有機錯体化合物から得られる。本発明の有機錯体化合物は、金属元素の種類と配位子を変えることで多核の有機錯体化合物の会合状態を変化させることができる。さらに、後述するアニオンを選択した場合において、本発明の錯体カチオンを生成することができる。本発明の錯体カチオンは、集積してカチオンクラスターを形成し、結晶構造においてはカチオンクラスターは最密充填構造に配列する。アニオンはアニオンクラスターを形成し、アニオンク

10

20

30

40

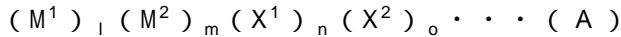
50

ラスタは空孔に集積する。これにより本発明で用いられる電荷分離型イオン性固体を製造することができる。

より好ましいカチオンラスタは、2個の10族及び11族元素から選ばれる元素 (M^1) と、2個の6族、9族及び13族から選ばれる元素 (M^2) とが、2種の配位子 (X^1 及び X^2) を介して結合した M^1M^2 六～十核錯体カチオンラスタである。ここで、 X^1 は少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子が好ましい。 X^2 は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子が好ましい。

【0015】

M^1M^2 六～十核錯体の例としては、一般式 (A)



(式中、 M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示し；

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示し；

X^1 は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示し；

X^2 は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子を示し；

l 及び m は、それぞれ2～6の数であって、合計が6～10になる数を示し；

n は1～2の数を示し；o は2～6の数を示す。)

で表される錯体が挙げられる。

【0016】

また、電荷分離型イオン性固体中において、前記のカチオンラスタは、最密充填構造に配列しており、好ましくは面心立方体に配列している。

【0017】

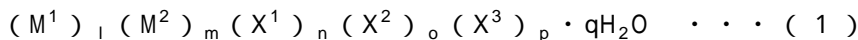
前記電荷分離型イオン性固体において、アニオンラスタは、カチオンラスタが最密充填構造に配列することにより形成された空孔に、対アニオンが集積して形成されている。このアニオンとしては、無機アニオンが好ましい。アニオンラスタは、カチオンラスタが面心立方体に配列し、その四面体孔に、無機アニオンが集積して形成されているのが好ましい。

【0018】

本発明電荷分離型イオン性固体中の M^1M^2 六～十核錯体カチオンラスタの一例 ($[Au_4Co_2(dppe)_2(d-pen)_4]^{2+}$ ；実施例1) の分子構造、及びこのカチオンラスタが面心立方体構造を形成している状態を図1に示す。 M^1M^2 六～十核錯体カチオンラスタが面心立方体を形成していることがわかる。アニオンラスタは、この八面体孔に含まれる。

【0019】

本発明に用いられる電荷分離型イオン性固体の好ましい例としては、下記一般式 (1)



(式中、 M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示し；

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示し；

X^1 は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示し；

X^2 は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子を示し；

X^3 は、アニオンを示し；

l 及び m は、それぞれ2～6の数であって、合計が6～10になる数を示し；

n は1～2の数を示し；o は2～6の数を示し；p 及び q は、それぞれ1～16の数を示す。)

で表される電荷分離型の非クーロン力支配型イオン性固体が挙げられる。

【0020】

M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示す。 M^1 の具体例としては、Au、Ag、Cu、Pt、Pd、Ni が挙げられるが、このうち Au、Ag、Cu が好ましく、Au、Ag がより好ましく、Au がさらに好ましい。

【0021】

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示す。 M^2 の具体例としては、Co、

10

20

30

40

50

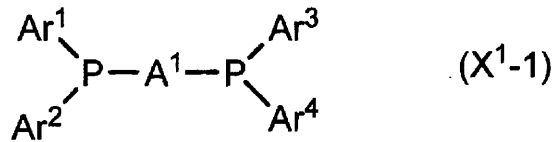
Rh、Ir、Cr、Mo、W、B、Al、Ga、In、Tlが挙げられるが、このうちCo、Cr、Ga、Inが好ましく、Co、Crがより好ましく、Coがさらに好ましい。

【0022】

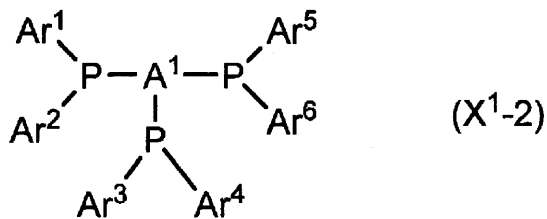
X¹は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示す。このようなホスフィノ基含有配位子としては、ジフェニルホスフィノ基に代表されるジアリールホスフィノ基を2~4個有する配位子が挙げられる。X¹で示される配位子の例としては、次の態様が挙げられる。

【0023】

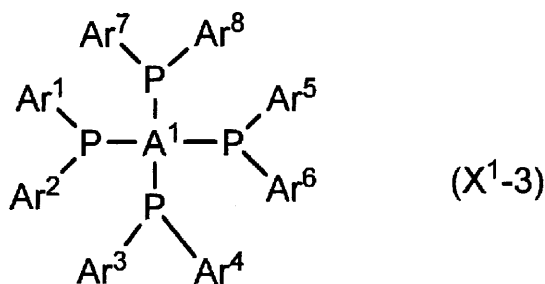
【化1】



10



20



30

【0024】

(式中、Ar¹~Ar⁸は、同一又は異なってアリール基を示し、A¹は炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖のアルキレン又はアルケニレン基、炭素数6~24のアリーレン基、炭素数2~10のアルキレンアミノアルキレン基、炭素数2~10のアルキレンオキシアルキレン基又は炭素数2~10のアルキレンチオアルキレン基を示す。)

40

【0025】

Ar¹~Ar⁸で示されるアリール基としては、炭素数6~24のアリール基が挙げられ、フェニル基、アルキル置換フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。A¹で示される炭素数6~24のアリーレン基としては、ビスフェニレン、ビスナフチレン等が挙げられる。炭素数1~10のアルキレン又はアルケニレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ビニレン基等が挙げられる。炭素数2~10のアルキレンアミノアルキレン基としては、-CH₂-N(CH₃)-CH₂-、-(CH₂)₂-N(CH₃)-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-N(CH₃)-(CH₂)₂-等が挙げられる。炭素数2~10のアルキレンオキシアルキレン基、アルキレンチオアルキレン基としては、-CH₂OCH₂-、-CH₂SCH₂-、-(CH₂)₂O(CH₂)₂-、-(CH₂)₂S(CH₂)₂-等が挙げ

50

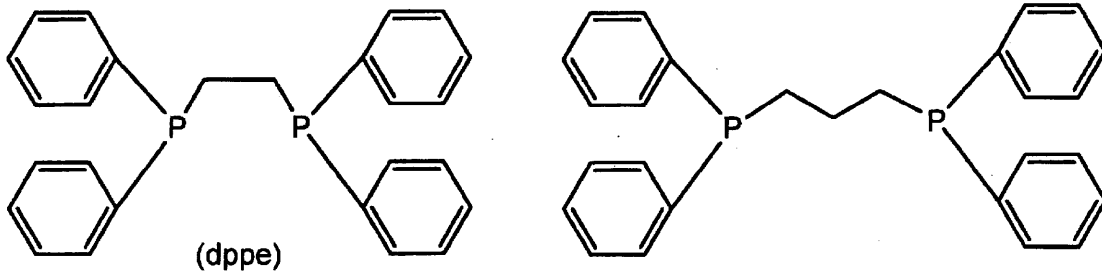
られる。

【0026】

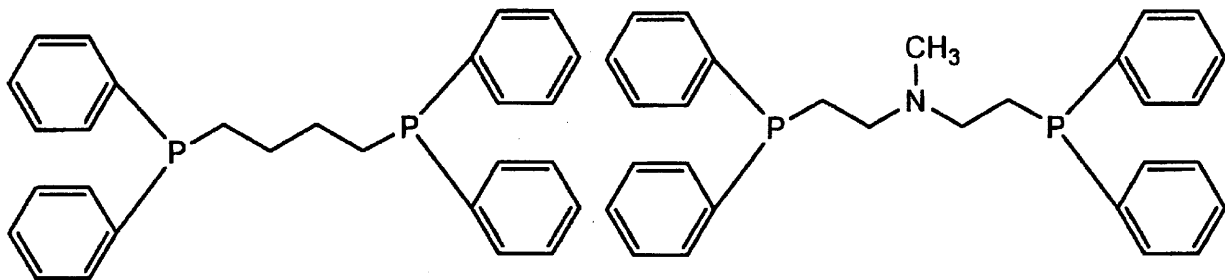
X¹で示される配位子の具体例としては、次の化合物が挙げられる。

【0027】

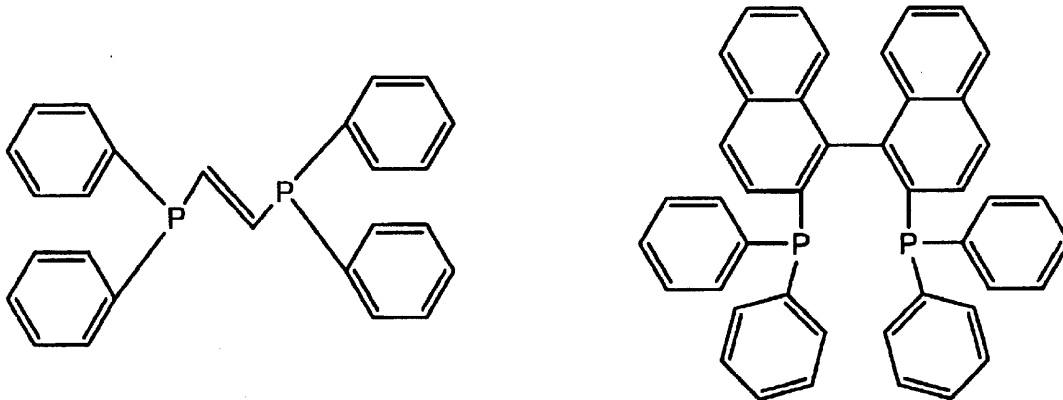
【化2】



10



20



30

【0028】

X²は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子を示す。X²で示される配位子は、チオール基とカルボキシル基とを有する有機化合物であればよいが、さらに水素結合性官能基を有するのが好ましい。ここで、チオール基とカルボキシル基以外の水素結合性官能基としては、アミノ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキルアミノ基等が挙げられる。

40

X²で示される配位子としては、炭素数2~18のチオール基含有カルボン酸、炭素数2~18のチオール基含有アミノ酸、炭素数2~18のチオール基含有ヒドロキシ酸が挙げられる。具体例としては、システイン、ペニシラミン(D-pen)、N-メチルシステイン、N-メチルペニシラミン、N,N'-エチレンビスシステイン、N,N'-エチレンビスペニシラミン(D-epen)等が挙げられる。

【0029】

X³はアニオンを示す。アニオンとしては、特に限定されないが、ハロゲンイオン、N₃⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、SIF₆²⁻、SO₄²⁻、PF₆⁻及びIO₃⁻から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

50

【0030】

1及びmは、それぞれ2～6の数であって、合計が6～10になる数を示す。例えば1 = 2、m = 4である。

【0031】

nは1～2の数を示し、oは2～6の数を示し、p及びqはそれぞれ1～16の数を示す。

【0032】

一般式(1)で表される電荷分離型イオン性固体の好ましい例としては、 $Au_2Co_4(X^1)_n(X^2)_o(X^3)_p \cdot qH_2O$ 、 $Au_2Cr_4(X^1)_n(X^2)_o(X^3)_p \cdot qH_2O$ 、 $Au_2Ga_4(X^1)_n(X^2)_o(X^3)_p \cdot qH_2O$ 、 $Au_2In_4(X^1)_n(X^2)_o(X^3)_p \cdot qH_2O$ 等が挙げられる。

10

【0033】

本発明に用いられる電荷分離型イオン性固体は、例えば X^1 配位子に M^1 ハロゲン化物を反応させ、次に X^2 配位子を反応させた後、 M^2 ハロゲン化物等を反応させることにより得られる。

X^1 配位子と M^1 ハロゲン化物との反応は、例えばアルコール類あるいはハロゲン系溶媒中の攪拌操作により行うことができる。次に得られた化合物と X^2 配位子との反応は、塩基存在下でのアルコール/水混合溶媒中の攪拌操作により行うことができる。さらに、得られた化合物と M^2 ハロゲン化物等との反応は、塩基存在下でのアルコール/水混合溶媒中の攪拌操作により行うことができる。

【0034】

20

本発明に用いられる電荷分離型イオン性固体は、非特許文献2に記載のように、自然界に存在するイオン性固体とは相違し、イオンが対になっているのではなく、イオン性クラスターを形成した非クーロンカにより固体になっている電荷分離型イオン性固体である。しかし、この電荷分離型イオン性固体が優れた誘電率変化特性を有すること、電歪特性を有することは全く知られていない。本発明者は、今般電荷分離型イオン性固体が、誘電材料として有用であり、誘電率変化に対応して100Kにおける電気抵抗率 $R(100K)$ に比して450Kにおける電気抵抗率 $R(450K)$ の比 $R(450K)/R(100K)$ が $1/10^5$ 以下であるという大きな電気抵抗変化特性を有し、サーモスタットを含む温度上昇で作動する装置保護回路や温度計、サーミスタなどに応用できることを見出した。

30

【0035】

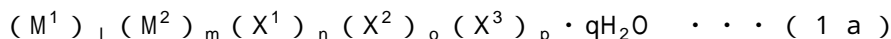
また、この電荷分離型イオン性固体は、従来のチタン酸ジルコニウム鉛等とは全く異なり、電圧印加により結晶全体が等方的に収縮するという特性を有し、電圧印加方向とは異なる方向に動作可能であり、新たな電歪材料として有用であり、アクチュエータ等に応用できることを見出した。

【0036】

一般式(1)で表される電荷分離型イオン性固体のうち、一般式(1a)で表される電荷分離型イオン性固体は、非特許文献2に記載のない新規物質である。

【0037】

40



(式中、 M^1 は、10族及び11族から選ばれる元素を示し；

M^2 は、6族、9族及び13族から選ばれる元素を示し；

X^1 は、少なくとも2個のホスフィノ基を有する配位子を示し；

X^2 は、少なくとも1個のチオール基とカルボキシル基を有する配位子(ペニシラミンを除く)を示し；

X^3 は、アニオンを示し；

l及びmは、それぞれ2～6の数であって、合計が6～10になる数を示し；

nは1～2の数を示し；oは3～6の数を示し；p及びqは、それぞれ1～16の数を示す。)

【0038】

50

一般式(1a)においても M^1 、 M^2 、 X^1 、 X^{2a} 、 X^3 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q は、前記一般式(1)の場合と同様である。これらの元素、配位子の好ましい範囲も、前記一般式(1)の場合と同様である。

【0039】

本発明に用いられる電荷分離型イオン性固体は、100Kから450Kにかけて大きな誘電率変化、 $\epsilon = 2$ から $\epsilon =$ 数万程度の誘電率変化を示す。また、誘電率変化に対応して、 $0.7\text{ mm} \times 0.7\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ の大きさ程度の単結晶の交流抵抗(交流インピーダンス)も、数T(10^{12})から10M(10^7)オーダーへと温度上昇とともに大きく変化するという特性を有する。特に、250Kから450Kの温度変化で250Kにおけるインピーダンス値 $Z(250\text{ K})$ に比して450Kにおけるインピーダンス値 $Z(450\text{ K})$ の比 $Z(450\text{ K})/Z(250\text{ K})$ が 10^5 分の1以下に、特に交流インピーダンスの低周波極限に対応する直流抵抗に関しては電気抵抗率が $10^6 \sim 10^8$ 分の1に変化するという特性は、交流インピーダンスの温度変化という観点において既存の誘電材料に比べて特に優れている。また、電荷分離型イオン性固体は、CTRサーミスタとして動作させる際などの初期の抵抗率である低温電気抵抗率が極めて高い点においても既存の誘電材料に比べて優れている。

10

【0040】

本発明に用いられる電荷分離型イオン性固体は、カチオンが作る結晶格子中に、水分子(2~16個)を含むアニオンクラスターが存在する。このクラスター中のアニオンと水分子が、格子振動と連動して、電場により結晶中で変位、配向変化することにより、温度変化に依存した誘電率の大きな変化を示すと考えられる。

20

【0041】

電荷分離型イオン性固体を用いた温度センサー、サーモスタットとしては、電荷分離型イオン性固体(1)を誘電体・抵抗体又はCTRサーミスタとする温度計、サーモスタットが挙げられる。すなわち、電荷分離型イオン性固体では、図5に示した断面積 $0.7\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ 厚み 0.5 mm の結晶の抵抗値から計算されるように 0.1 Hz (1 V/mm)の交流インピーダンスの値や実効抵抗率は室温で 10^{15} / m程度であるが(0.01 Hz , 100 V/mm では 10^{16-18} / m程度)、450Kでは 10^{10} / m程度まで急激に減少する。この変化は温度に対して連続的であり、相転移挙動では説明できない状態であり、様々な温度に対応できることを示している。また、急激に抵抗率が減少する特性を有することから、CTRサーミスタとして有用であるが、低温や室温付近での抵抗率が非常に高いため、回路の電気抵抗値を高くして、省エネルギー化を目指した回路に対しても用いることができる。

30

また、前記の電気抵抗率の温度変化は、そのまま室温付近を含めた広い温度範囲に適用出来る超高感度温度計として利用することができ、また、高い再現性を有していることから、電子機器の管理等における超高抵抗・高感度温度計としても利用できる。

【0042】

電荷分離型イオン性固体を用いたサーモスタットを含む、温度上昇で作動する装置保護回路としては、例えば電荷分離型イオン性固体を用いた回路を用いれば、25以下では抵抗率が 10^{15} / m以上となり、100以上では抵抗値が 10^{10} / m以下となるように調整することができ、装置を温度変化から保護することができる。

40

【0043】

電荷分離型イオン性固体は、 100 v/mm 程度の電圧印加により、結晶全体が等方的に収縮する。その収縮率は、 0.07% にも達する。この電歪特性は、広く使用されているチタン酸ジルコン酸鉛($\text{PbZr}(\text{TiO}_4)$)の収縮率 $0.02 \sim 0.04\%$ に比べて極めて大きな収縮率である。また、既存の電歪材料は、電場印加方向に伸長し、電場直交方向はポアソン効果により僅かに収縮するのに対し、本発明の電歪材料は電場を印加すると全ての方向が等方的に収縮するという特性を有する。このような、全方向に等方的に収縮するという特性は、電極や配線を自由な方向に取れるため、装置設計上、有利となる(例として図13、図14)。また、体積収縮という特性は他の誘電材料には無い特性で

50

あるため、アクチュエータ等を介さずに動作方向を設定出来るという特性を持っている。これらの特性は、 piezo素子等に代表されるような電気駆動型の伸縮素子の応用範囲を広げることが可能であり、装置設計や小型化を後押しする技術となる。

本発明に用いられる電荷分離型イオン性固体は、等方的な立方晶格子をもつ結晶である。この結晶中では、陽イオンが面心立方配列を取り、その空孔に水分子(2~16個)を含む陰イオンクラスターが存在する。このクラスター中の陰イオンと水分子が電場に応答して変位、配向変化をすることにより、等方的な体積収縮を起こすと考えられる。

【0044】

電荷分離型イオン性固体を用いたアクチュエータは、電荷分離型イオン性固体を電圧印加により収縮する電歪材料として利用したアクチュエータである。具体的には、モノモルフ、バイモルフ、積層型等の形態とすることができ、原子間力顕微鏡(AFM)などの駆動素子等として利用することができる。

10

【実施例】

【0045】

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は何らこれに限定されるものではない。

【0046】

実施例1 ($Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4(ClO_4)_2 \cdot qH_2O$ の合成)

(1) (合成)

1gの $[(AuCl)_2(dppe)]$ を120 mLのエタノールに懸濁させ、これに0.36gのD-ペニシラミン(D-pen)を24 mLの0.1 M KOH水溶液に溶解させたものを添加し、2時間室温で攪拌すると、無色溶液が得られた。この溶液を濃縮乾固し、残渣をエタノール/水(1:1)混合溶媒に溶かして数日自然濃縮することにより、無色結晶として $[Au_2(dppe)(D-pen)_2] \cdot 8H_2O$ を得た。単離収率は80%であった。

20

次に、50 mgの $[Au_2(dppe)(D-pen)_2] \cdot 8H_2O$ を6 mLのエタノール/水(1:1)混合溶媒に溶かし、10 mgの酢酸コバルト(II)と100 mgの酸化鉛(IV)を添加した後、2時間水中で攪拌した。得られた反応混合物から未反応の酸化鉛(IV)をろ別し、ろ液に対して1.2 mLの0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液を添加して室温で数日自然濃縮すると、紫色結晶として、目的物質を得た(図1)。単離収率は92%であった。

【0047】

30

(2) 結晶構造解析

(1)の良質単結晶に対して、リガク社製のR-AXIS-RAPIDにより単結晶X線回折を実施した。結晶中、D-pen配位子の硫黄原子が金イオンに連結した $[Au(D-pen)]^+$ ユニット2つがジホスフィン配位子dppeに架橋された構造をもつ金二核錯体ユニット($[Au_2(dppe)(D-pen)_2]^{2+}$)が形成されており、さらにこの金二核錯体ユニット2つが、D-pen部位を用いて2つの八面体型コバルト(III)イオンに架橋し、 Au_4Co_2 六核錯体カチオン($[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4]^{2+}$)を形成していた。この六核錯体カチオンは、分子間のNH---O水素結合とCH---相互作用により六量体を形成していた(図2)。このカチオンの六量体は、中心部に1つの過塩素酸イオンを包摂していた。さらに、このカチオンの六量体は面心立方格子構造に配列しており、四面体孔に10個の過塩素酸イオンが集積したアニオンクラスターを、八面体孔に1個の過塩素酸イオンをそれぞれ含んでいることが確認された。アニオンクラスター内部あるいは結晶中にあるその他の空間は水分子で満たされていた。

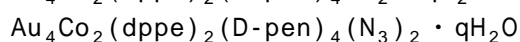
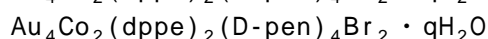
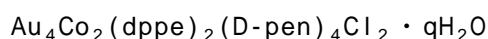
40

【0048】

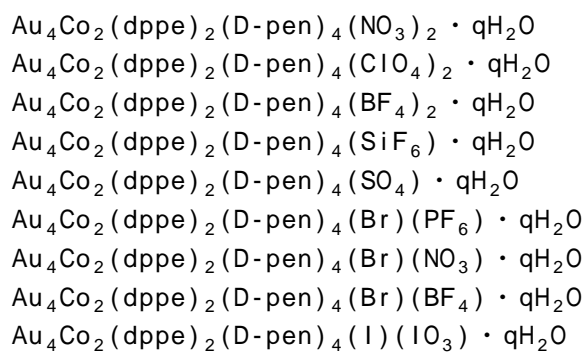
実施例2

$Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4$ の各種アニオン付加体の合成

実施例1において、過塩素酸ナトリウム水溶液に代えて、各種アニオンのナトリウム塩水溶液を用いて次の電荷分離型イオン性固体を合成した。



50

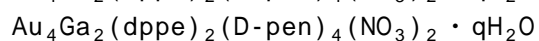
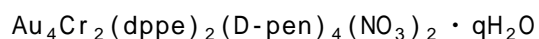


【 0 0 4 9 】

10

実施例 3

実施例 1 において、C o を C r 又は G a に代えて、次の電荷分離型イオン性固体を合成した。



【 0 0 5 0 】

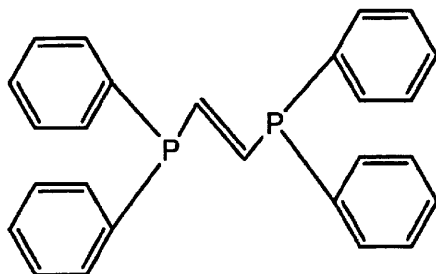
実施例 4

実施例 1 において、1, 2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(d p p e)に代えて、次の化合物を用いて、電荷分離型イオン性固体を合成した。

【 0 0 5 1 】

20

【 化 3 】



30

【 0 0 5 2 】

実施例 5

実施例 1 において、D - ペニシラミン(D - p e n)をN, N' - エチレンビスペニシラミン(D - e p e n)に代えて電荷分離型イオン性固体を合成した。

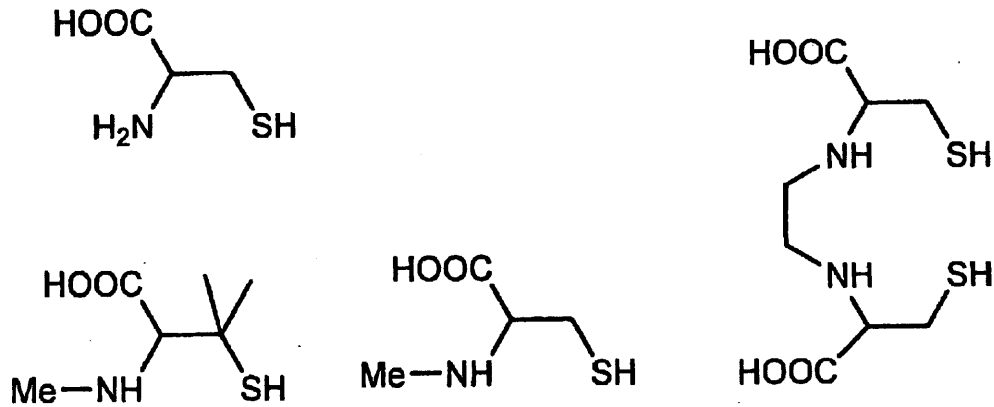
【 0 0 5 3 】

実施例 6

実施例 5 と同様に、次の化合物を用いて電荷分離型イオン性固体を合成した。

【 0 0 5 4 】

【化 4】



10

【 0 0 5 5】

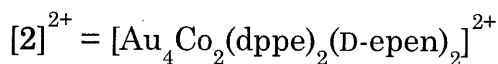
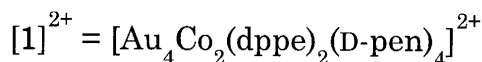
実施例 1 及び実施例 5 で合成したイオン性固体の分子構造を示す数値を表 1 に示す。

【 0 0 5 6】

【表 1】

	カチオンクラスタのサイズ(Å)	カチオンの集積数	カチオンの構成原子数	カチオンクラスタの構成原子数	アニオンクラスタのサイズ(Å)	アニオンの集積数	アニオンの構成原子数	アニオンクラスタの構成原子数	総原子数密度(水を除く)(個/cm ³)
[1]Cl ₂	33.3	6	182	1092	11.8	10	1	10	8.2 × 10 ²²
[1](ClO ₄) ₂	32.7	6	182	1092	12.2	10	5	50	8.7 × 10 ²²
[1](NO ₃) ₂	33.2	6	182	1092	13.7	10	4	40	8.3 × 10 ²²
[1](SO ₄) ₂	33.2	6	182	1092	11.1	6	5	30	8.2 × 10 ²²
[2](NO ₃) ₂	34.1	6	190	1140	11.8	6	4	24	8.4 × 10 ²²
[2]Cl ₂	33.3	6	190	1140	10.8	6	1	6	8.4 × 10 ²²

20



30

【 0 0 5 7】

表 1 より、本発明に用いられる電荷分離型イオン性固体 (M¹M²六～十核錯体) のカチオンクラスタのサイズは 30 ~ 35 であり、カチオンの集積数は 6 であり、カチオンの構成原子数は 182 ~ 190 であり、カチオンクラスタの構成原子数は 1092 ~ 1140 であり、アニオンクラスタのサイズは 10 ~ 15 であり、アニオンの集積数は 6 ~ 10 であり、アニオンの構成原子数は 1 ~ 5 であり、アニオンクラスタの構成原子数は 6 ~ 50 であることが判明した。また、総原子数密度 (水を除く) は、8 × 10²² ~ 9 × 10²² 個 / cm³ であった。

40

なお、カチオンクラスタおよびアニオンクラスタのサイズは、おのおののクラスタにおいて最も遠いもの同士の距離を測定した。また、カチオンの集積数は錯体カチオンの金属の集積数を表し、アニオンの集積数はアニオンそのものの集積数を表す。

【 0 0 5 8】

実施例 7

(1) 誘電率・交流インピーダンスの変化

(方法)

断面積 0.7 mm × 0.7 mm 厚み 0.5 mm 程度の電荷分離型イオン性固体の単結晶

50

上にグラファイトペーストによって電極を形成し金線を同じくグラファイトペーストによって接着させた後に H_2O の脱離を低減することを目的とした樹脂による厚み約0.2mmのコーティングを施し、一般式(1)に含まれ、 $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4]$ とアニオンで形成される電荷分離型イオン性固体の単結晶の誘電率およびインピーダンス特性をSolartron社製Solartron1260および1296を用いた交流インピーダンス測定によって調べた。測定に使用したプローブは、IWATANI社製の無冷媒型冷凍機に組み込み、100Kから450Kの温度範囲において、100Hzから0.1Hzまでの周波数の周期電圧を用いて、誘電率およびインピーダンス特性の温度依存性および周波数特性を調べた。

【0059】

10

(結果)

結果を図3~5に示す。図3は、本発明の電荷分離型イオン性固体の誘電率特性を代表する化合物としての $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ の誘電率の温度依存性である。100Kにおける誘電率は、ガラスと同程度の1.7程度であり周波数依存性もほとんどみられないが、320K以上の温度領域において主として100Hz以下の誘電率が急激に上昇し、450K、0.1Hzにおいては70100にまで上昇することを確認した。

また、図4は、本発明の電荷分離型イオン性固体の誘電率特性を代表する化合物としての $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ の誘電損失の温度依存性である。直流電気抵抗値に反比例する誘電損失は、100Kにおいては小さい値であるが、320K以上の温度領域において急上昇することを確認した。

20

温度と抵抗値の対応から温度測定を行う抵抗型温度計の感度は、検出系の精度の高さと抵抗値の温度依存性の大きさによって決定される。また、温度上昇により抵抗値が急激に減少するCTRサーミスタの特性は、温度上昇に伴う抵抗値の減少度合いが高い方が好ましい。本発明の電荷分離型イオン性固体の温度計やCTRサーミスタとしての動作について説明するため、図5に誘電率特性を代表する化合物としての $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ の各周波数における交流インピーダンスの温度依存性を示した。0.1Hz(1V/mm)の交流インピーダンスは、 10^{12} 程度以上であるが、450Kでは 10^7 程度まで連続的かつ急激に減少することを確認した。また、10~100Hzにおいても、100Kから450Kへの温度変化で $1/10^3 \sim 1/10^4$ に連続的に交流インピーダンスが低下することを確認した。本発明の物質の温度変化による抵抗値の変化の連続性と大きさは高感度な抵抗型温度計として使用する場合に十分な性能である。また、抵抗変化率は温度差の範囲を典型的なバナジウム系のCTRサーミスタの作動温度範囲である50Kに限ってもCTRサーミスタとして使用出来る大きさである。

30

【0060】

(2) I-V特性

(方法)断面積0.7mm×0.7mm厚み0.5mmの電荷分離型イオン性固体の単結晶上に実施例6に記載の方法で配線を施した一般式(1)に含まれ、 $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4]$ とアニオンで形成される電荷分離型イオン性固体の単結晶のI-V特性を東陽テクニカ社製FCE測定装置を用いて0.1Hzから100Hzの周期で電圧をスイープしながら測定した。

40

【0061】

(結果)

図6に420Kにおいて±100Vの電圧を0.1Hzの周期でスイープしながら測定したI-V特性を示す。図6に代表されるように0.1Hzから100Hzの範囲で±100V以下の電圧スイープでは、常にオームの法則に従ったI-V特性が得られた。図7には380Kにおいて、±300Vの電圧を1Hzの周期でスイープしながら測定したI-V特性を示す。高温・低周波・高電圧領域では、I-V特性に従わない挙動が見られることもあったが、1Hz以上かつ±300V以下の電圧スイープにおいては、オームの法則に従った挙動が見られた。図5に示した本発明のインピーダンス特性の温度依存性およ

50

び周波数特性と併せて、家庭用電源の交流100V、60Hz、50Hzの条件においても抵抗型温度計としての使用が可能である。また、大きな電気抵抗率の変化が幅広い温度領域において生じ、温度計としての感度が最大となる直流駆働による使用も問題とならない。

【0062】

実施例8

(1) 電歪特性 (I - V 特性から)

(方法)

断面積1mm×1mm厚み0.8mm程度の電荷分離型イオン性固体の単結晶上にグラファイトペーストによって電極を形成し、金線と同じくグラファイトペーストによって接着させた後にH₂Oの脱離を低減することを目的とした樹脂による厚み約0.2mmのコーティングを施し、一般式(1)に含まれ、 $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4]$ とアニオンで形成される電荷分離型イオン性固体の単結晶のI - V特性を東陽テクニカ社製FCE測定装置を用いて測定した。測定プローブに取り付けたヒーターと温度計により温度コントロールを行い300K, 380K, 420Kにおいて、等電圧スイープ速度で電圧を25秒間の間に0Vから400Vへ上昇させ、次の50秒間の間に400Vから-400Vへ変化させ、25秒間の間に-400Vから0Vへと電圧を変化させ、その間電流値Iを測定することによりI - V特性カーブを測定した。以下において、このような電圧変化を10mHzでの電圧スイープと記述する。

【0063】

(結果)

結果を図8～図10に示す。

図8は、本発明の電荷分離型イオン性固体の誘電特性を代表する化合物としての $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](NO_3)_2 \cdot qH_2O$ の300K, 380Kおよび420Kにおける10mHzでの電圧スイープによるI - V特性である。300KのI - V特性は、380K, 420Kに比べてIが低い、すなわち高抵抗であり、また、拡大してもオームの法則に従う挙動しか観測されなかった。一方、380Kでは、Iの値が高い、すなわち低抵抗でありダブルヒステリシス挙動が観測され、420Kでは、ダブルヒステリシス挙動がより明確となった。I - V特性においては、オームの法則に従う電流値I特性は、実電荷の移動に該当する実電流と理解され、この実電流の仮定に対して、電圧スイープに対して正負に振動する電流値I特性は分極によって生じる分極電流と理解される。図中の線で示した仮想実電流値との差を求めることにより得られた分極電流の電圧依存性(図8右側図)は、電流値Iが0である点を中心としたダブルヒステリシス構造を示したことより、I - V特性におけるヒステリシス構造は誘電特性に由来するものであり、本物質が電圧印加によって大きく歪む電歪現象を示す可能性を示唆している。

【0064】

また図9及び図10は、それぞれ、本発明の電荷分離型イオン性固体の誘電特性を代表する化合物としての $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ の300K, 380K, 420Kにおける10mHzでの電圧スイープにおけるI - V特性および420Kにおける $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ と $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](NO_3)_2 \cdot qH_2O$ の比較である。図9に示した $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ のI - V特性においても380Kおよび420Kにおいてダブルヒステリシスは観測された。図10に示した420Kにおける $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ と $[Au_4Co_2(dppe)_2(D-pen)_4](NO_3)_2 \cdot qH_2O$ の比較では、誘電特性、インピーダンス特性と同じく前者の物質のI値が高いすなわち電気抵抗値が低い結果を得られたが、定性的には両者のI - V特性は一致していることを確認した。

【0065】

(2) 電歪特性 (原子間力顕微鏡・共焦点顕微鏡から)

(方法)

本発明の電荷分離型イオン性固体の誘電特性を代表する化合物としての $[Au_4Co_2(dppe)$

$2(D\text{-pen})_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ の電圧印加による歪みを測定するため、グラファイトペーストによって断面積 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 厚み 1 mm 程度の本物質の単結晶上に電極を形成し金線と同じくグラファイトペーストによって接着させた後に H_2O の脱離を低減することを目的とした厚み 0.2 mm 程度の樹脂によるコーティングを施し、電圧印加および加熱を行えるように加工した試料に原子間力顕微鏡 (AFM) の探針をあて変位を測定しながら最大 320 V の電圧スイープを 10 mHz の周波数で行った。また、断面積 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 厚み 1 mm 程度の本物質の単結晶の形状において対面した最も大きな単結晶試料の面のうち、片側をITO皮膜を施したガラス板にグラファイトペーストを用いて接着し、反対側をグラファイトペーストによって本物質の単結晶上に電極を形成し金線と同じくグラファイトペーストによって接着させた後に H_2O の脱離を低減することを目的とした樹脂によるコーティングを施し電圧印加および加熱を行えるように加工した試料を共焦点型顕微鏡により観察しながら、電圧を印加した。

10

【0066】

(結果)

結果を図11及び図12に示す。

図11は、本発明の電荷分離型イオン性固体の電歪特性を代表する化合物としての $[Au_4Co_2(dppe)_2(D\text{-pen})_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ に対して 420 K において最大 320 V を 10 mHz での電圧スイープを行った際のAFM探針の変位量である。AFM探針の変位は負の値を示し、最大値と最小値の差は $0.7\text{ }\mu\text{m}$ となった。結晶における電極間の厚みは 1 mm であったことから収縮率に換算すると 0.07% となり、代表的な誘電材料であり広く使用されているチタン酸ジルコン酸鉛 ($PbZr(TiO_4)$) の収縮率 $0.02 \sim 0.04\%$ に比べて極めて大きな変化であり、また変化方向も逆である。

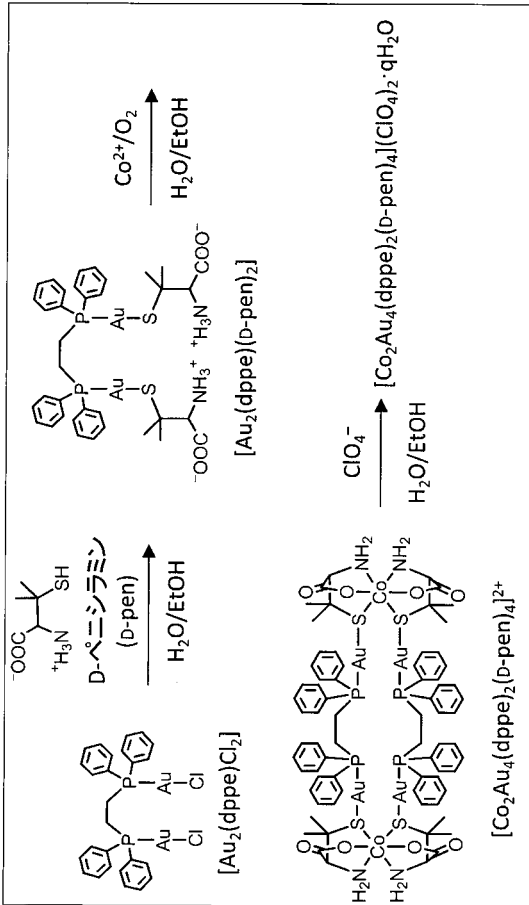
20

【0067】

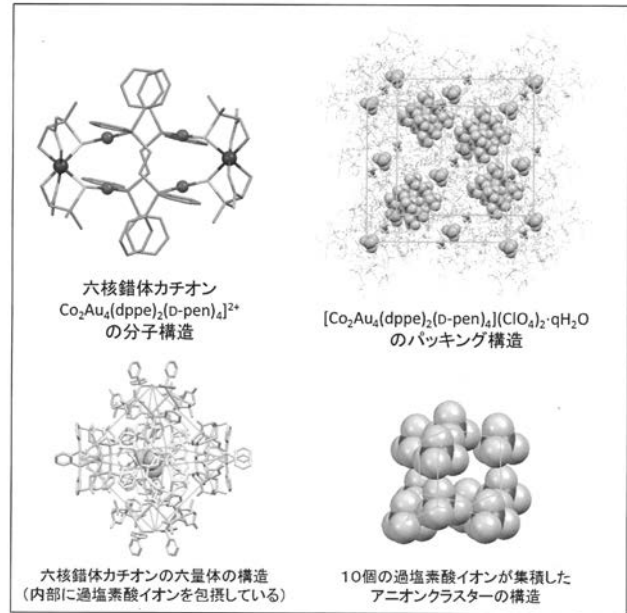
図12は、本発明の電荷分離型イオン性固体の電歪特性を代表する化合物としての $[Au_4Co_2(dppe)_2(D\text{-pen})_4](Cl)_2 \cdot qH_2O$ に対して 420 K において、電圧を印加しながら共焦点顕微鏡によって観測した結晶の状態である。図中の赤線上の結晶の高さを下図に示している。本測定では、結晶の高さ方向が電圧の印加方向に該当するが、高さ方向ならびに直行する面方向の両方向に関して収縮が観測された。これは、本物質が電圧印加によって全方向に対して等方的に収縮していることを示し、既存の電圧の2乗に比例して電圧印加方向に延びる電歪現象とは異なった挙動であることを意味しており、本物質が既存の物質とは異なった電歪材料として振る舞っていることを示す代表的な観測結果である。

30

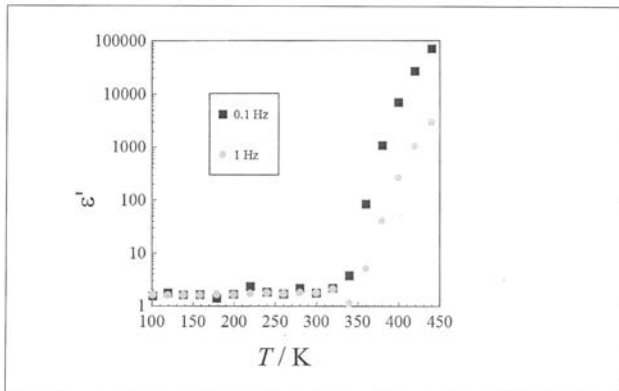
【 図 1 】



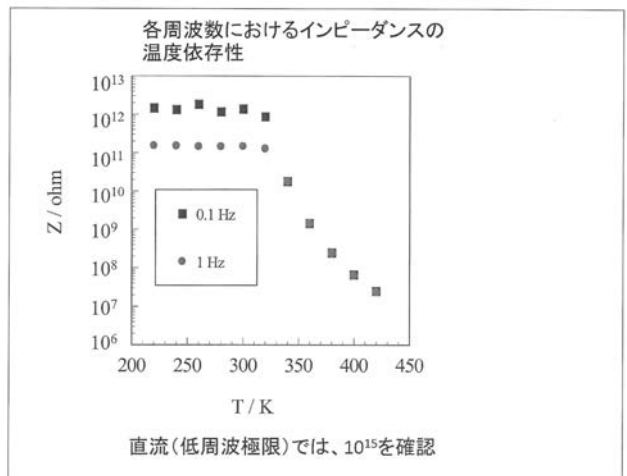
【 図 2 】



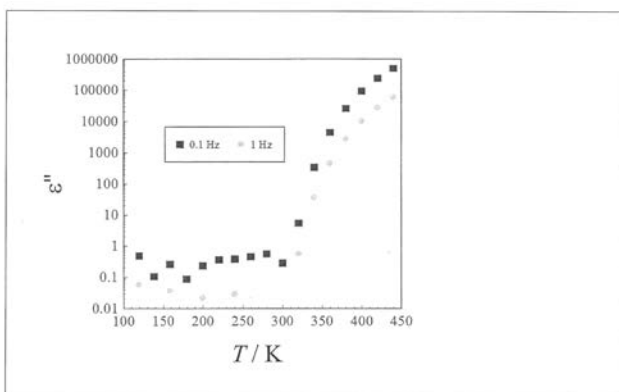
【 図 3 】



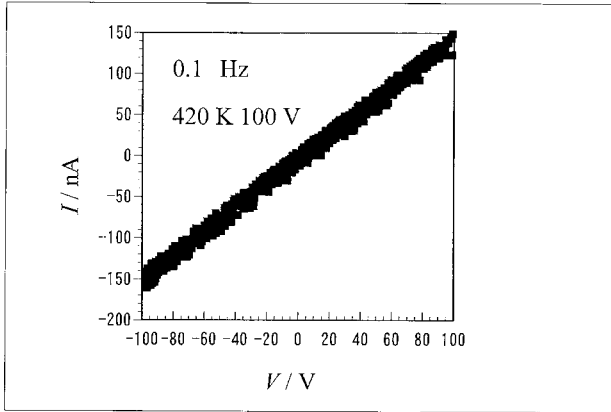
【 図 5 】



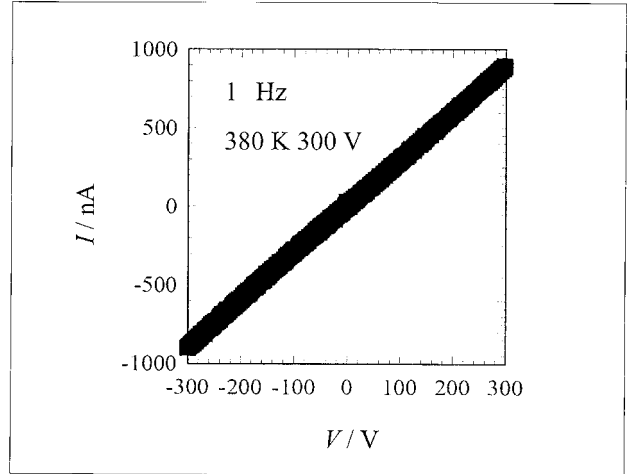
【 図 4 】



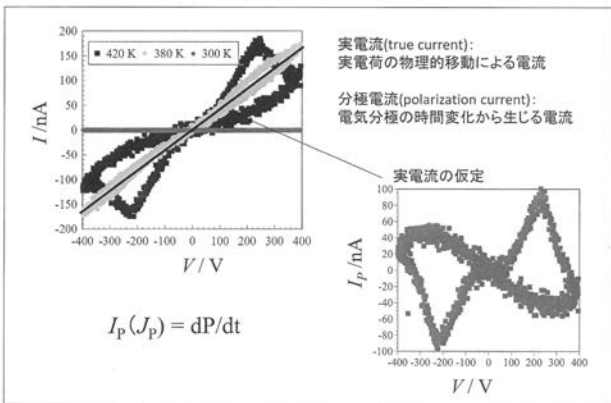
【 図 6 】



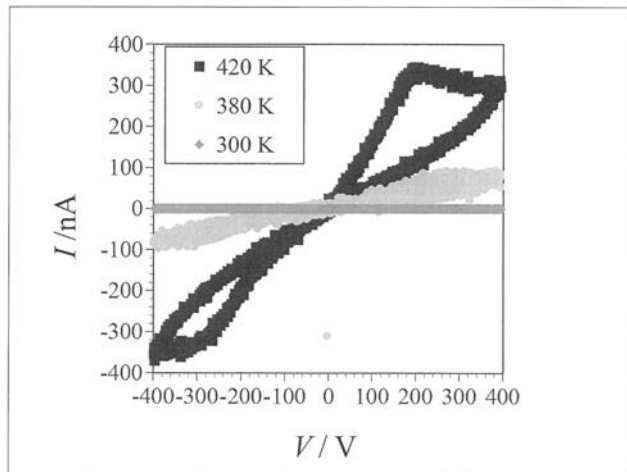
【 図 7 】



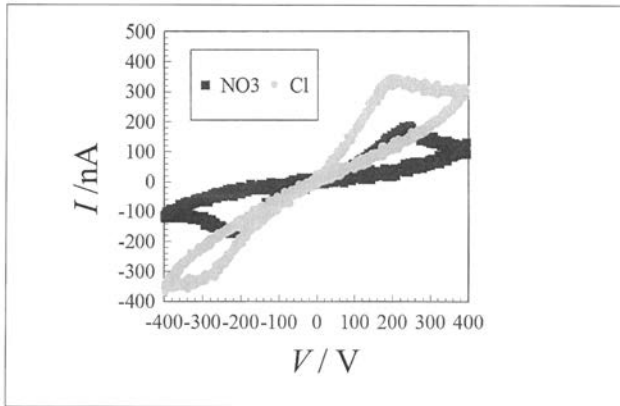
【 図 8 】



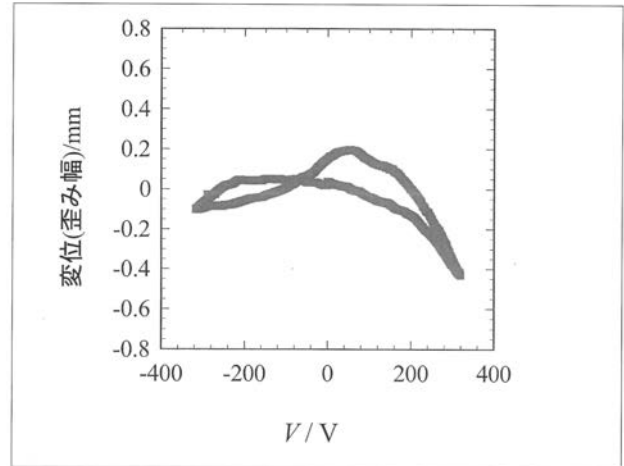
【 図 9 】



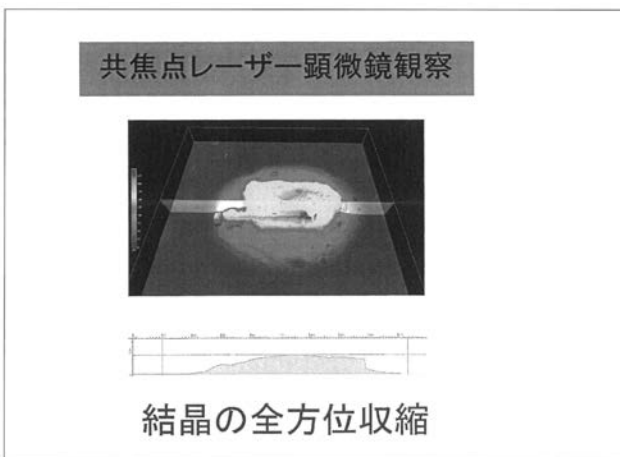
【図 1 0】



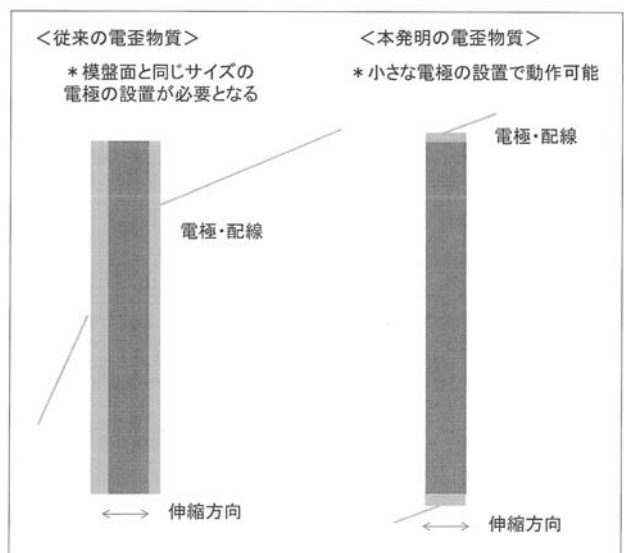
【図 1 1】



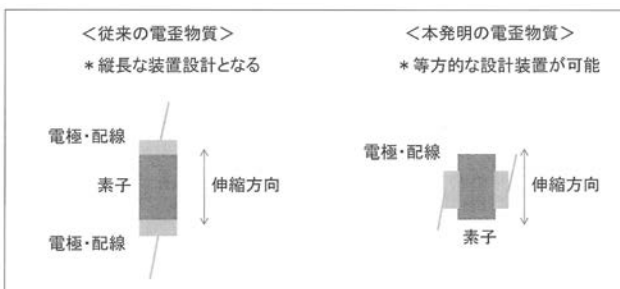
【図 1 2】



【図 1 4】



【図 1 3】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/033629
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01C7/04 (2006.01) i, C07C323/58 (2006.01) i, C07F1/12 (2006.01) i, C07F9/50 (2006.01) i, H01G4/06 (2006.01) i, H01L41/09 (2006.01) i, H01L41/193 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01C7/04, C07C323/58, C07F1/12, C07F9/50, H01G4/06, H01L41/09, H01L41/193 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017 Registered utility model specifications of Japan 1996-2017 Published registered utility model applications of Japan 1994-2017 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/148336 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 25 September 2014, & US 2016/0284790 A1 & CN 105103277 A	1-21
A	WO 2014/125527 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 21 August 2014, & US 2016/0005974 A1 & EP 2958148 A1 & CN 104956490 A	1-21
A	JP 2012-240939 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 10 December 2012, (Family: none)	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 December 2017 (01.12.2017)		Date of mailing of the international search report 12 December 2017 (12.12.2017)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-19775 A (RIKEN, JAPAN) 27 January 1988, (Family: none)	1-21
A	JP 2016-138056 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 04 August 2016, (Family: none)	1-21

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 3 3 6 2 9	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01C7/04(2006.01)i, C07C323/58(2006.01)i, C07F1/12(2006.01)i, C07F9/50(2006.01)i, H01G4/06(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/193(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01C7/04, C07C323/58, C07F1/12, C07F9/50, H01G4/06, H01L41/09, H01L41/193			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	WO 2014/148336 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 2014.09.25, & US 2016/0284790 A1 & CN 105103277 A	1-21	
A	WO 2014/125527 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 2014.08.21, & US 2016/0005974 A1 & EP 2958148 A1 & CN 104956490 A	1-21	
A	JP 2012-240939 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.12.10, (ファミリーなし)	1-21	
☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 01.12.2017		国際調査報告の発送日 12.12.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 田中 晃洋	5D 3800
		電話番号 03-3581-1101 内線 3551	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 3 3 6 2 9
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 63-19775 A (理化学研究所) 1988.01.27, (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2016-138056 A (トヨタ自動車株式会社) 2016.08.04, (ファミリーなし)	1-21

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。