

有機物性化学 第10回

誘電性

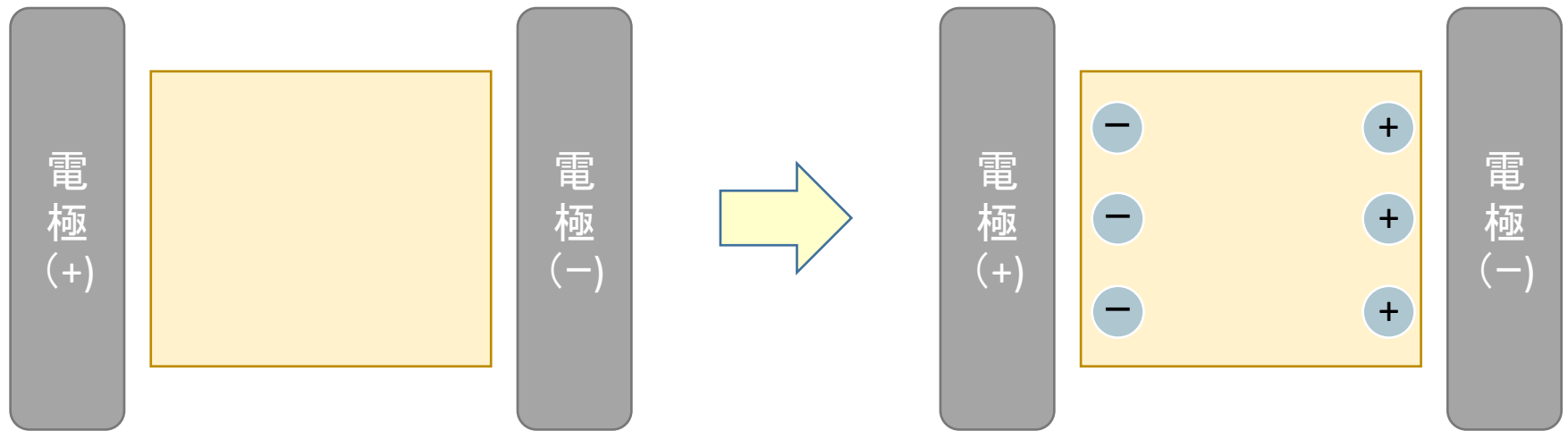
有機分子の中には、分子のもつ電気的な正負(これは結合の分極によるものや、分子内でのイオンの分布により生じる)が同一方向に揃い、固体全体で強い分極を生じるような物質などが存在する。

今回は、こういった分子の「電気的な分極」が関係する現象を見ていこう。

1. 誘電現象

物体に対し外部から電場をかけたとき、(大小の差はあれ)ほとんどの物体では表面に誘導された電荷(誘導分極)が現れる。

このような「電場に対する応答」が誘電現象である。



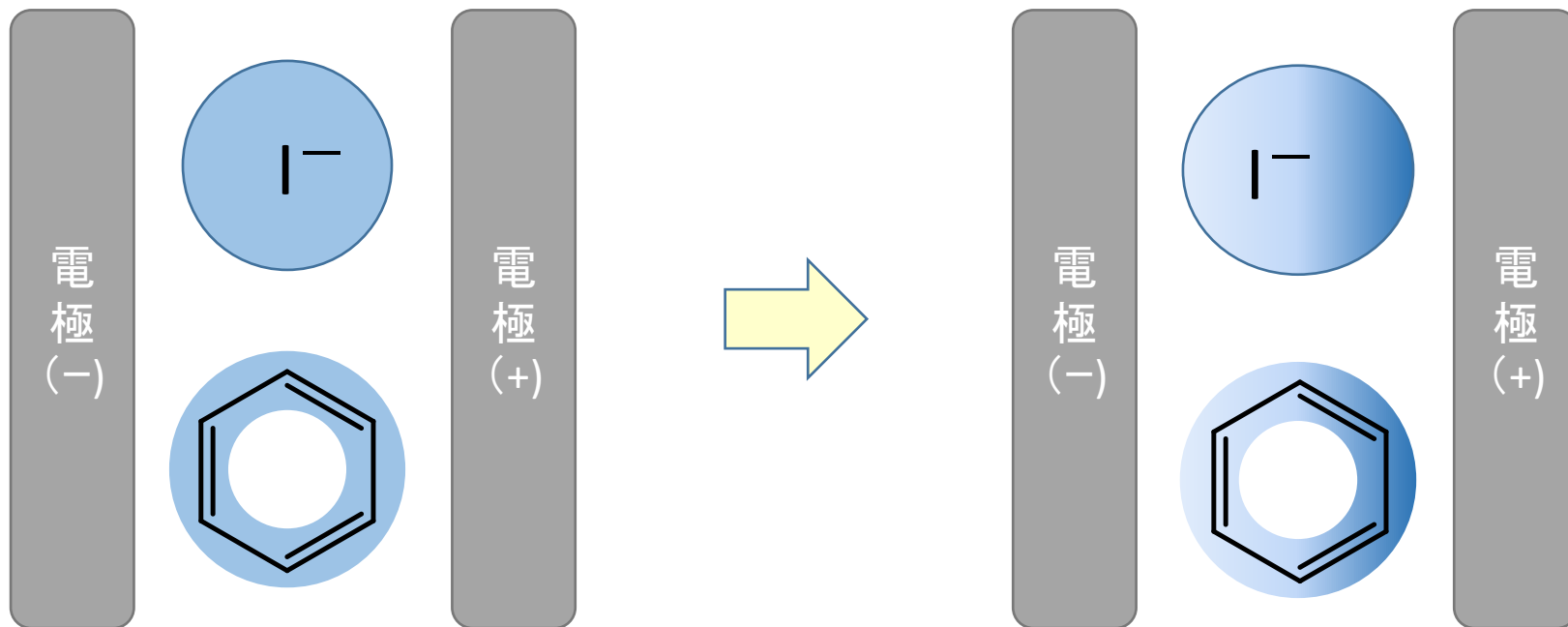
なお、外部電場で容易に大きな電荷を誘起できる物質を「誘電体」と呼ぶ。

この誘電分極はなにが原因で起こるのだろうか？
主に、以下の4つの原因で発生する.

1. 電子分極(かなり速い. 紫外相当(10^{15} Hzあたり))
原子・分子内の電子が外部電場に引っ張られ, その位置がズれる事で分極を生じる.
2. イオン分極(速い. 赤外相当(10^{13} Hzあたり))
固体中のイオンが電場によってズレ, 分極を生じる
3. 配向分極(遅め. マイクロ波領域($10^6 \sim 10^9$ Hz))
双極子をもつ分子が電場により回転し, 分極を生じる
4. 空間電荷分極(かなり遅い. 可聴域(10^4 Hzあたり))
イオンが大きく移動し分布を変え, 分極を生じる

1. 電子分極

原子や分子の中の電子が，外部電場により微妙に位置を変える事で分極する。



- ・全ての物質が(大きさはともかく)この種の誘電性を示す
- ・軽い電子の移動だけなので，分極の変化が非常に速い
- ・ π 系分子，重原子で多少大きい

通常，有機物においては電子分極による誘電率は，それほど大きくない（軽原子が多く，分極率が低い）。

無極性分子の比誘電率（真空の何倍の誘電率をもつか）

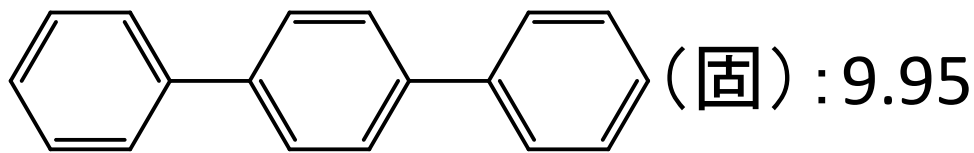
シクロヘキサン(液):2.0

ベンゼン(液):2.3

トルエン(液):2.4

メタン(液, -173°C):1.7

ナフタレン(固):2.85



テフロン(固):2.1

ポリエチレン(固):2.25

無極性分子ではそれほど大きな値ではない。無機物などではもっと大きい物質も多い（例： I_2 :4.0, P:3.6, S:4 他）。

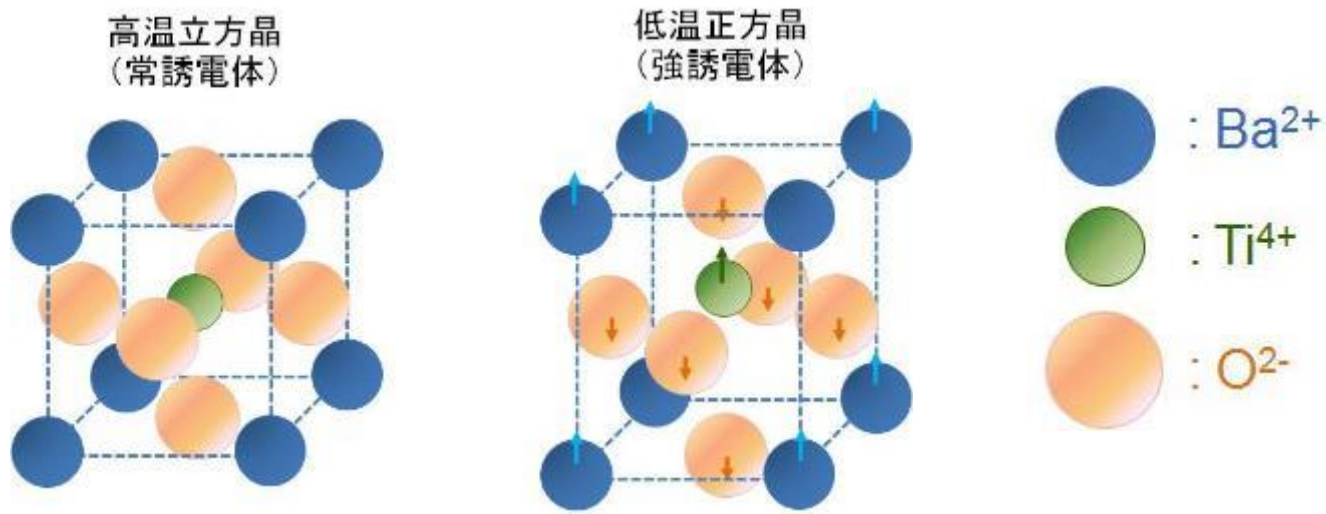
なお，極性分子になるとこれより若干高い値を示す事が多い(例えば $C^{\delta+}-Cl^{\delta-} \leftrightarrow C-Cl$ ，という感じでの電子移動が多少容易になったりするため)。

ただし，極性分子の場合，あとで示す配向分極の効果も効いてくるため，それらの効果と分離しないと電子分極の効果がどの程度化の判定は難しい。

2. イオン分極

固体中でイオンが位置を微妙に変える事により, 正負の電荷の重心がズレ, 固体に大きな分極が生じる.

例: 無機の代表的な誘電体であるチタン酸バリウム

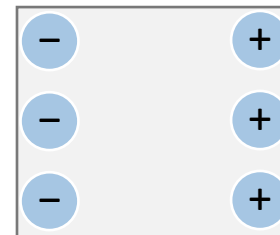
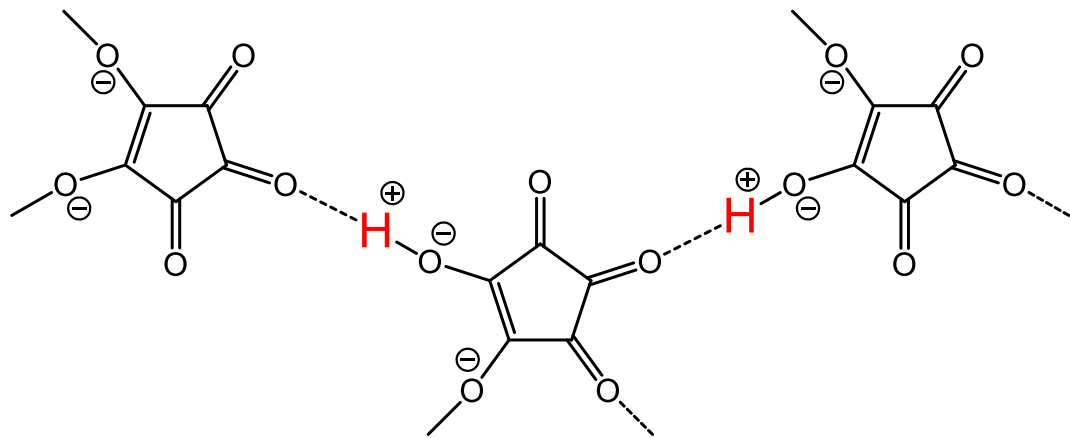


図はWikipediaのチタン酸バリウムの項より

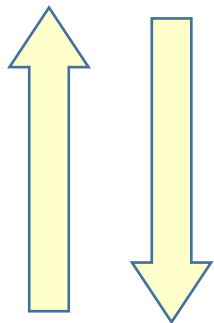
正電荷をもつBa²⁺とTi⁴⁺が上に, 負電荷を持つO²⁻が下に移動すると, 結晶全体で大きな双極子(分極)を生じる.

有機物では、水素結合を介した H^+ の移動などがある。

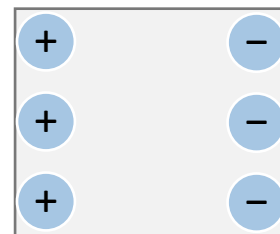
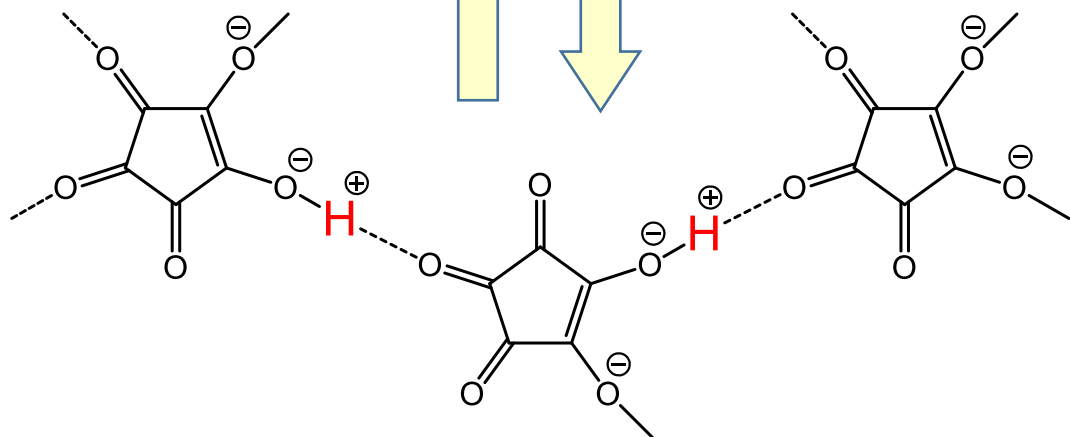
例：クロコン酸（五角酸）



H^+ は右,
 e^- は左に



H^+ は左,
 e^- は右に

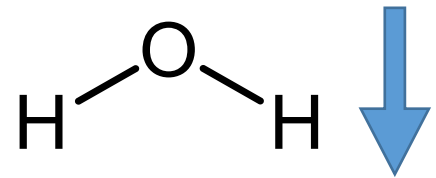
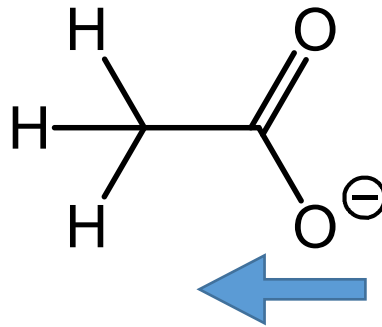
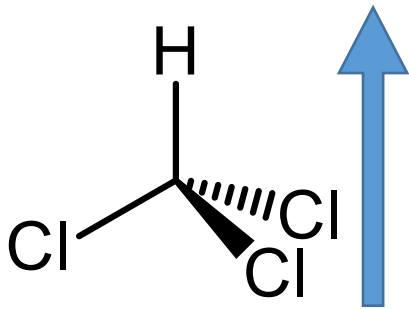


近年, クロコン酸などの有機酸やアニリン・ピリジン系の有機塩基を用いた誘電体の開発が盛んに行われており, 各種の有機強誘電体が報告されている.
※強誘電体に関してはもう少しあとで説明する.

3. 配向分極

この講義の最初の頃にやったように、分子の多くは分極をもっている(分極=正負の電荷の偏り).

特に、ハロゲンや酸素(結合電子を非常に強く引きつける)と炭素の結合は、炭素が $\delta+$ に、ハロゲンや酸素が $\delta-$ へと強く分極し、大きな電気双極子を発生する.

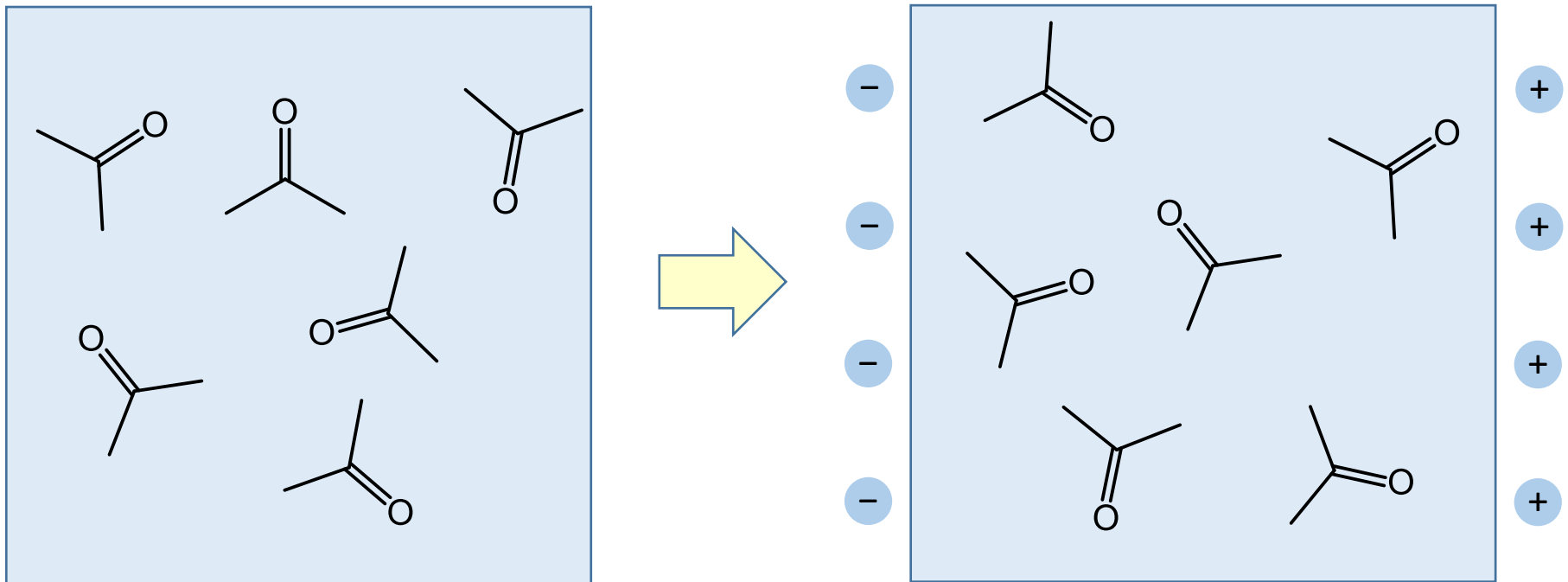


こういった「分極をもつ分子」の向き(配向)が外部電場によって揃うと、物体全体として非常に大きな分極が生じる。

この効果は、特に液体で非常に大きく効く(分子の配向が自由に変わる)。高分子の固体だと、ガラス転移温度以上で高分子鎖がある程度自由に動ける場合に効いてくる。

(なお、電子レンジがマイクロ波で励起しているのもこの分極)

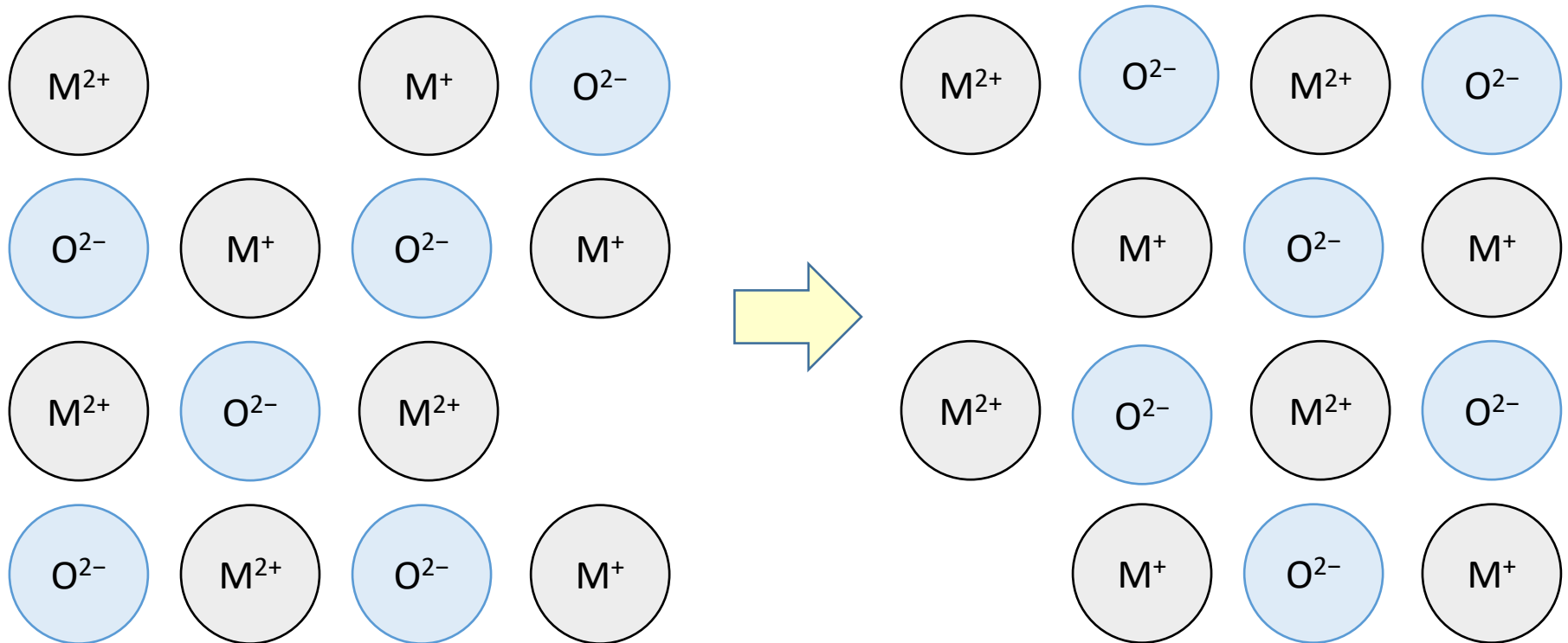
例: アセトンの場合(アセトンの誘電率: 19.5, ベンゼン: 2.3)



4. 空間電荷分極

無機系の酸化物(の一部)やイオン伝導体など, 固体中で電荷をもったイオンなどが移動できる場合に発生する. 電場によりイオンが移動し, 電荷の不均一が生じる系.

例: 格子欠陥(原子の抜け)のある酸化物



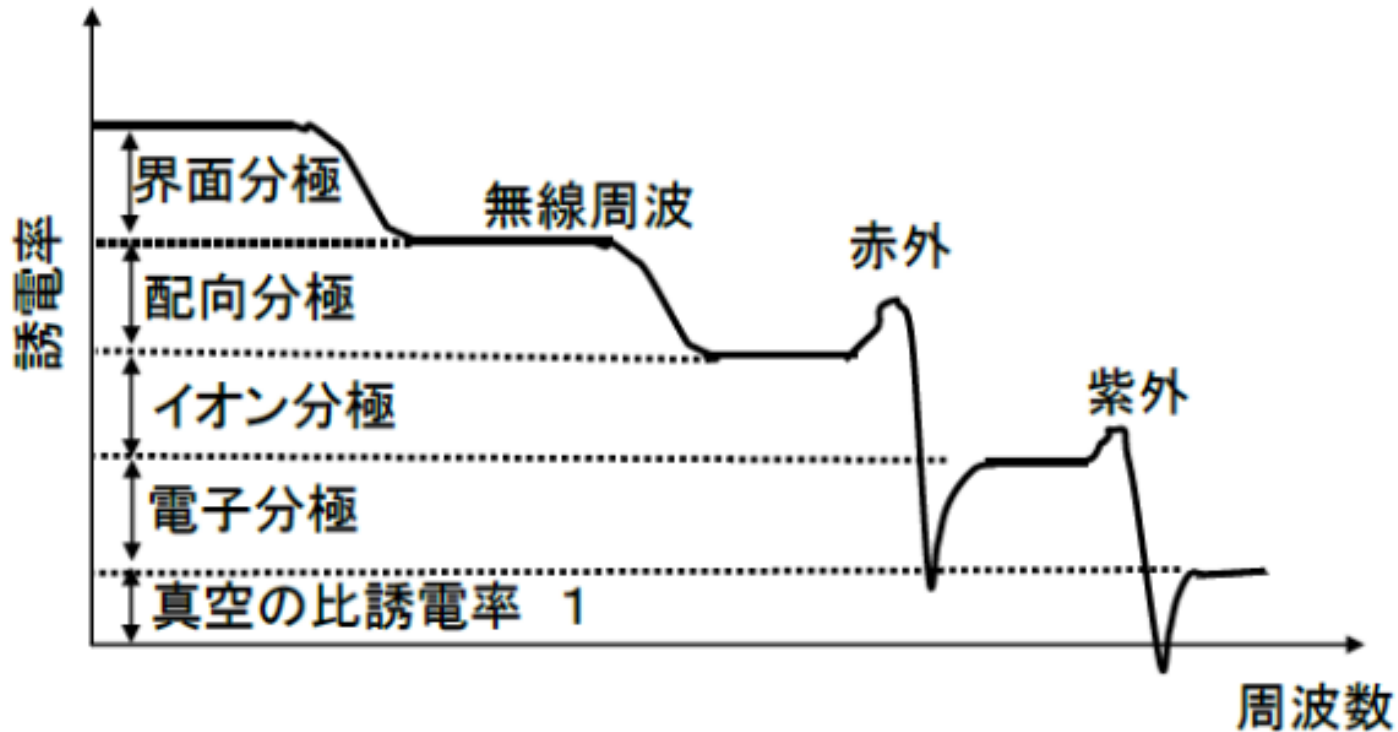


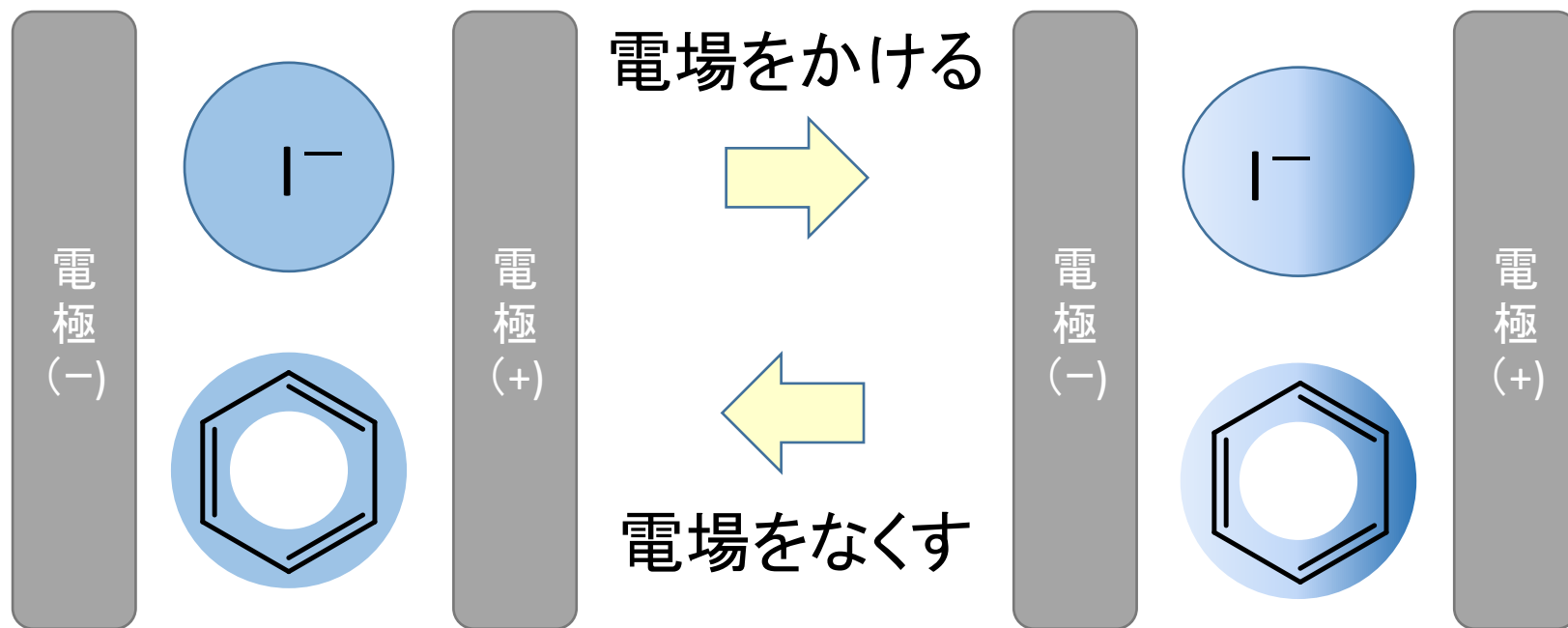
図 1・7 誘電体の誘電率の周波数依存性

電子情報通信学会『知識の森』9 群1編より

外部から印加する交流電場の振動速度を上げていくと、動きの遅い成分から次第に追従できなくなり、誘電率に寄与できなくなっていく。

2. 強誘電

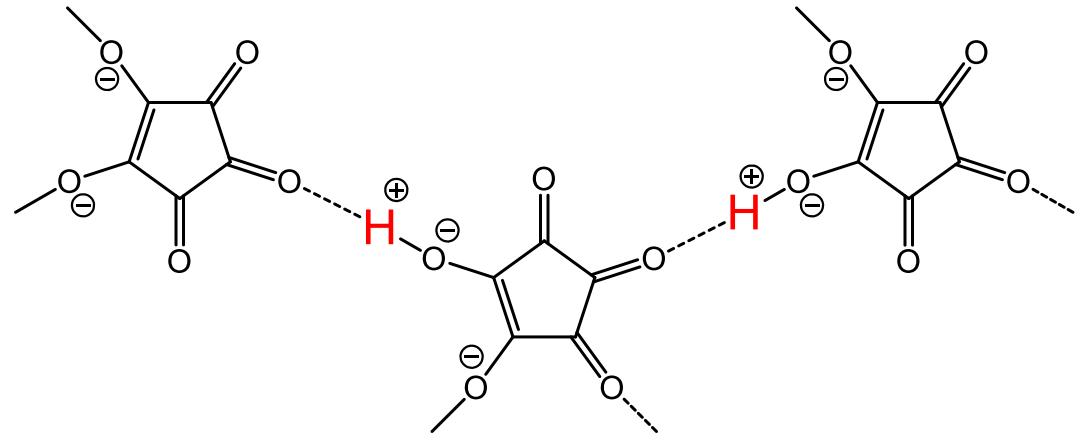
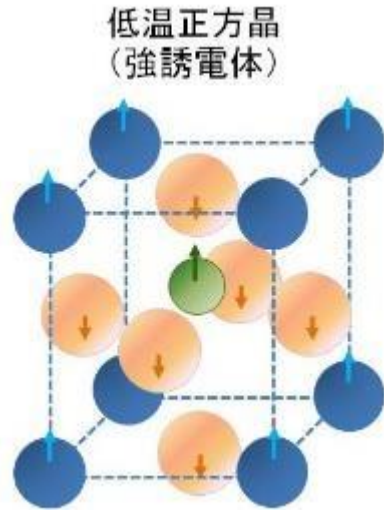
多くの誘電体では，外部からの電場の印加により生じた分極は電場を取り去ると元に戻ってしまう。



※分極が戻る時にエネルギーの山が無かったり，熱エネルギーにより超えられる程度の低い山の場合にこうなっている。

一方, 生じた分極の向きを変えるためにかなりエネルギーが高い状態を超える必要がある物質も少量ながら存在する.

例: 先ほど例で出したチタン酸バリウムやクロコン酸など



チタン酸バリウム: Ti^{4+} イオンが O^{2-} とくっついた状態が安定.

クロコン酸: H^+ が R-O^- にくっついて安定化.

→ いずれも, 逆方向に分極させようとするとき, くっついているイオンを一度引き剥す必要がある(エネルギーの山)

こういった物質では、

「分極の向きを変えるのに必要なエネルギー」
が、

「室温でランダムに与えられる熱エネルギー」
よりも十分大きい。つまり、熱により勝手に分極が消えたりする
ことが無い。

そのため、これらの物質では「一度電場で分極を発生させると、
外部電場を取り除いても分極が残る」という性質がある。

この性質を、「強誘電(性)」, 強誘電を示す物質を「強誘電体」
と呼ぶ。

誘電性とよく似た磁力で言うなら.....

- 普通の誘電体(常誘電体)

 - 電場を無くすと分極が消える.

- 常磁性体の軟鉄(炭素の少ない鉄)

 - 磁石にくっつけている間は磁力を持つが, 磁石を外すと磁力を持たないタダの鉄に戻る.

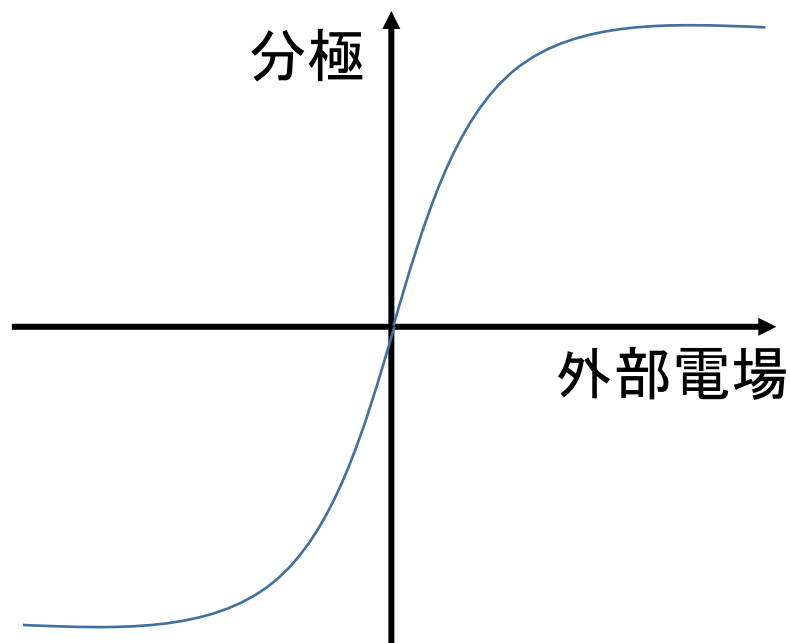
- 強誘電体

 - 電場を無くしても分極が残る.

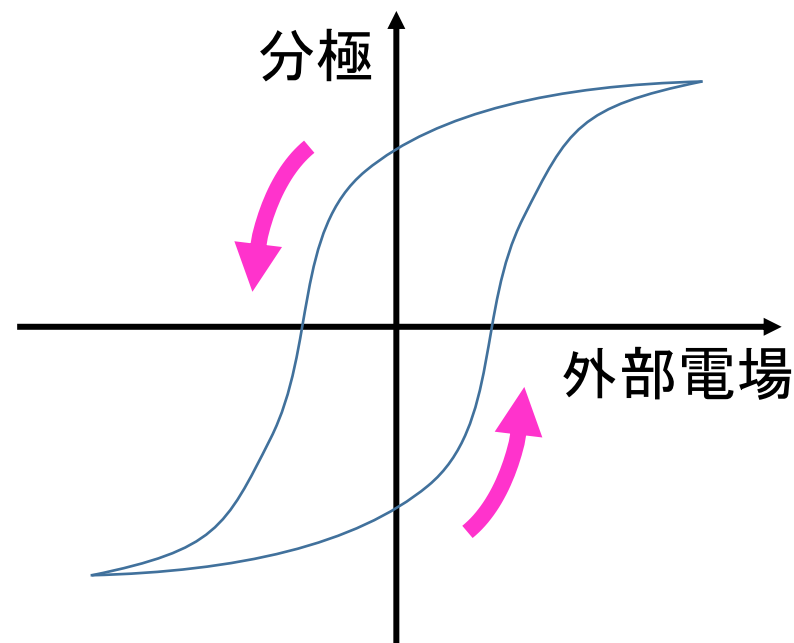
- 強磁性体である鋼(針や刃物など, 炭素の多い鉄)

 - 強い磁石で磁化すると磁力が残り, 磁石になる.

常誘電体と強誘電体の，外部電場と発生する分極の関係



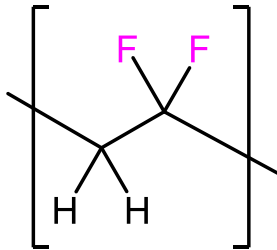
常誘電体



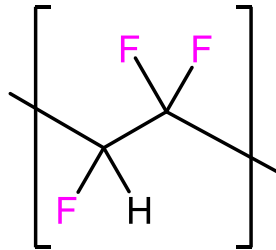
強誘電体

有機物の強誘電体にはどんなものがあるのか？

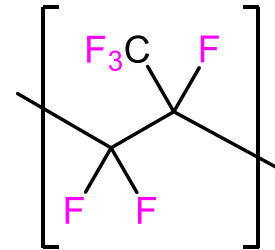
PVDF系：代表的な強誘電体で歴史が長い。PVDFを基本とし、特性調節のためTrFEやHFP等を共重合させる。



PVDF



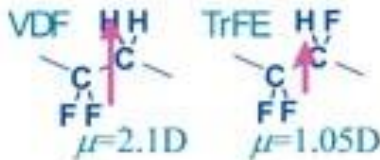
PTrFE



PHFP

F部分が負，H部分が正になり，しかも分子鎖内でFの位置が同一方向に揃えば，分子鎖全体で大きな分極を生じる。

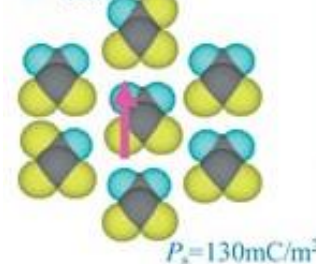
1. モノマー



2. 分子鎖



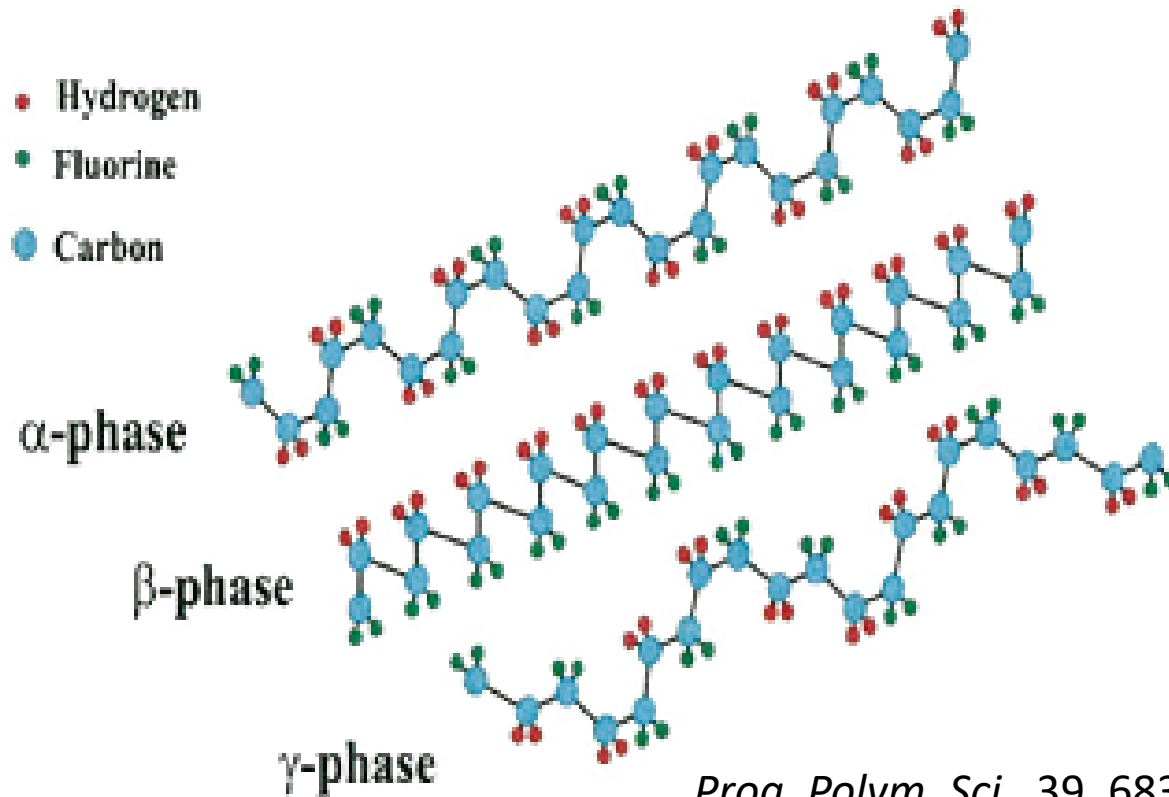
3. 結晶



図： http://www.kobayasi-riken.or.jp/news/No109/109_2.htmより

溶融したPVDFに強電場をかけると分子鎖の向きが揃い，固体全体でも強い分極を生じるようになる。

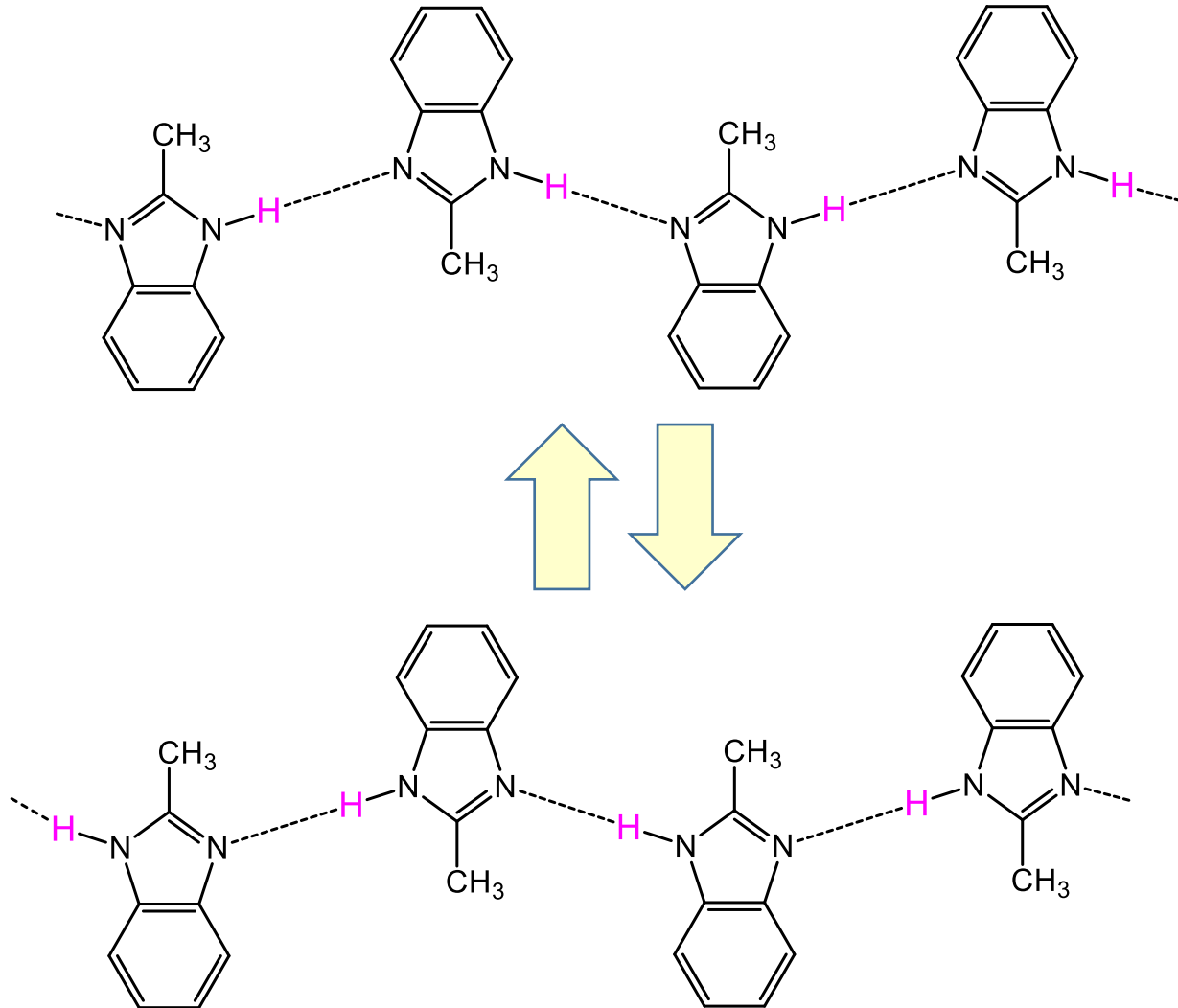
なお、PVDFだけだとフッ素の方向が揃っていない分子鎖となる結晶構造(α 相)をとりやすい。



Prog. Polym. Sci., 39, 683-706 (2014) より

TrFE(等)を共重合させると β 相になりやすくなるため、各社ともさまざまな共重合体を開発している。

先ほど紹介したクロコン酸やメチルベンゾイミダゾールなど、水素結合を利用した強誘電体の開発が最近では活発になってきている(実用化はまだ先だが)。

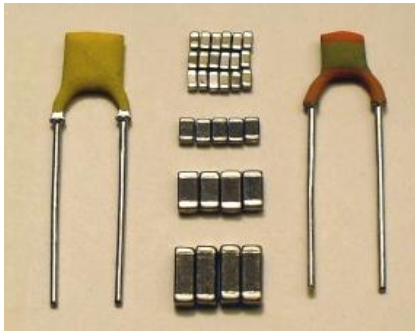


3. 誘電体と強誘電体の応用

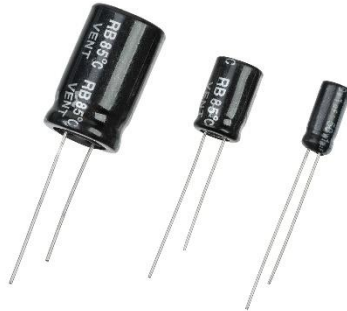
これら強誘電体(と, 単なる誘電体)は何に使えるのだろうか？

コンデンサ(常誘電体の利用)

コンデンサ(キャパシタ)とは, 少量の電気を貯めておける電子部品である.



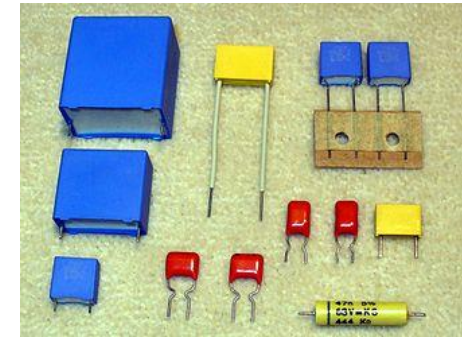
<https://en.wikipedia.org/wiki/Capacitor>



<https://industrial.panasonic.com/jp/products/pt/os-con>



https://en.wikipedia.org/wiki/Film_capacitor



セラミックコンデンサ
※無機誘電体使用
高耐圧・小容量
周波数特性良
温度変化大きい

電解コンデンサ
※電解液を使用
低耐圧・大容量
周波数特性悪い
高温に弱い

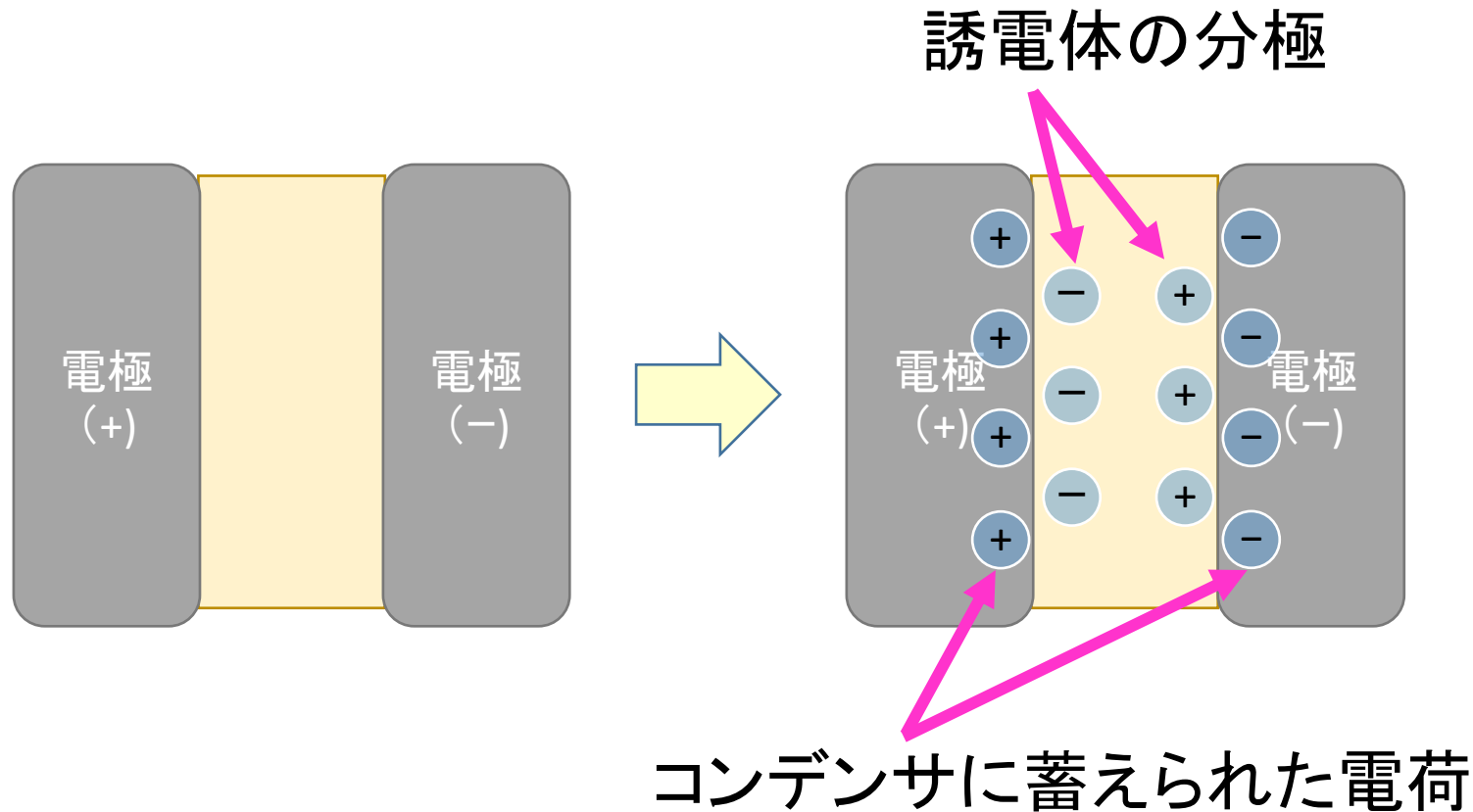
OS-CON
有機半導体や
導電性高分子を使用
※今は亡きSANYOが開発
周波数特性比較的良い
(Panasonicが引き取る)

フィルムコンデンサ
※有機誘電体使用
比較的高耐圧
周波数特性比較的良い

何を誘電体に使うかによって, 特性(容量, 耐電圧性, 周波数特性等)が大きく違うので, 回路の場所ごとに色々使用.

基本原理は全部同じ.

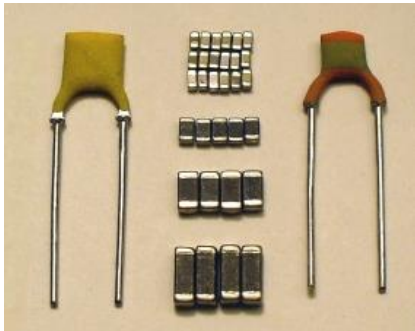
「二枚の電極で誘電体を挟んで電圧をかけると、電荷が溜まる」



誘電体の分極と蓄えられた電荷が引き合う事で、電荷を安定化して蓄えている.

コンデンサ(常誘電体の利用)

コンデンサ(キャパシタ)とは, 少量の電気を貯めておける電子部品である.



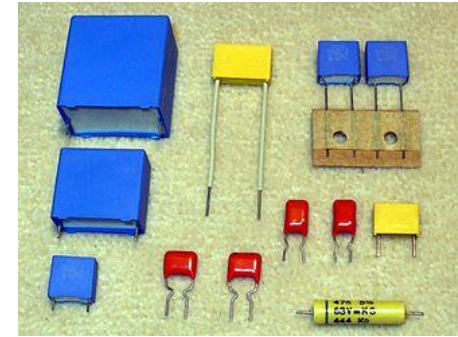
<https://en.wikipedia.org/wiki/Capacitor>



<https://industrial.panasonic.com/jp/products/pt/os-con>



https://en.wikipedia.org/wiki/Film_capacitor



セラミックコンデンサ
※無機誘電体使用
高耐圧・小容量
周波数特性良
温度変化大きい

電解コンデンサ
※電解液を使用
低耐圧・大容量
周波数特性悪い
高温に弱い

OS-CON
有機半導体や
導電性高分子を使用
※今は亡きSANYOが開発
周波数特性比較的良い
(Panasonicが引き取る)

フィルムコンデンサ
※有機誘電体使用
比較的高耐圧
周波数特性比較的良い

何を誘電体に使うかによって, 特性(容量, 耐電圧性, 周波数特性等)が大きく違うので, 回路の場所ごとに色々使用.

コンデンサに蓄えられる電荷の量Q

$$Q = \frac{\epsilon S}{d} V$$

ϵ : 誘電率

S: 極板面積

d: 極板間隔

V: 印加電圧

誘電率が高い材料だと、大量の電荷を蓄えられる。

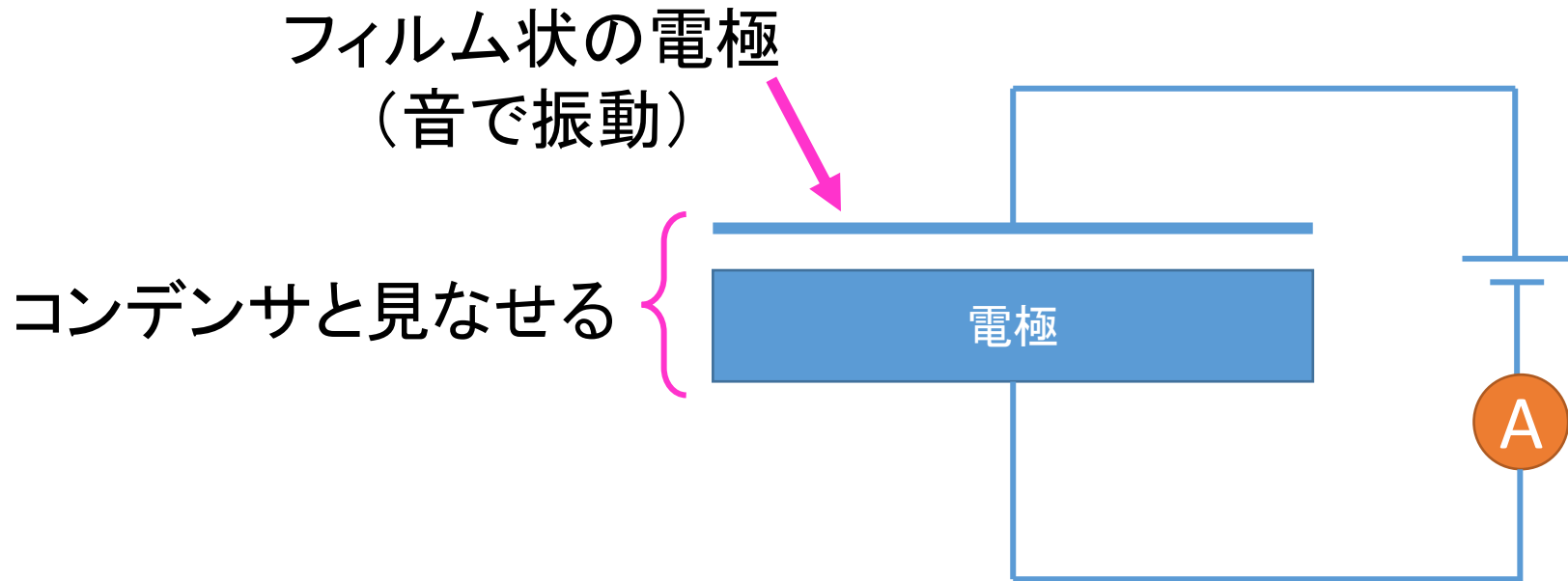
なぜフィルムコンデンサでは有機物を使うのか？

誘電率は小さい(これは不利)が、以下のような長所がある。

- ・有機物は薄く均一な膜が作りやすい → 極板間隔dが小さく
さらに、均一に作れるので精度が高い(ばらつきが小さい)
- ・絶縁性が高い → 薄くても絶縁(dを小さく出来る)
- ・電子分極なので比較的高周波数まで利用可能

マイク(エレクトレットコンデンサマイク)

マイクを作る際の手法の一つとして、コンデンサを利用するものがある(コンデンサマイク).



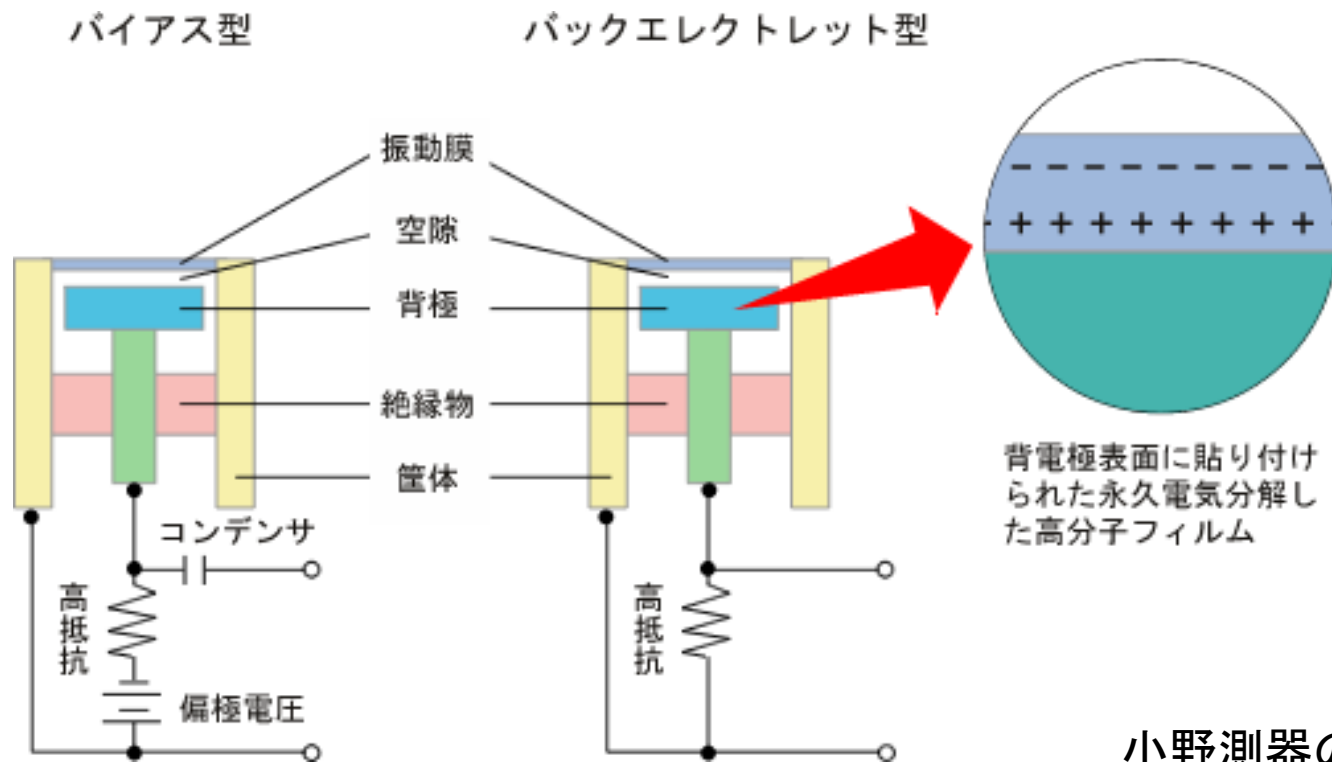
極板間隔が音の振動で $d \rightarrow d/2$ になった時に流れる電流:

$$\Delta Q = \epsilon S V / d$$

$\therefore V$ が大きい方が電流が大きく、感度が高い.

しかし、マイクに高電圧をかけるのは危険で、稀に感電事故が起こる事もあるし、高電圧の回路を組む必要もある。
(小型機器では利用できない)

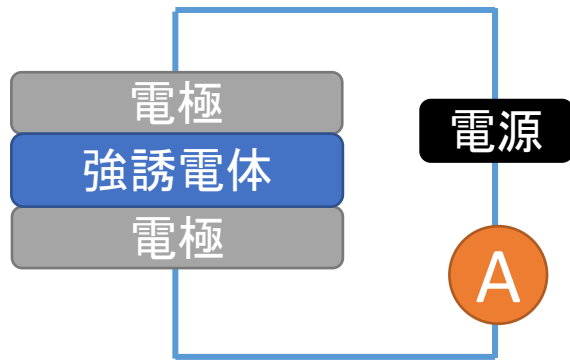
解決策：強誘電体の表面に発生している電荷を、高電圧のかわりに使用する。



小野測器のページより

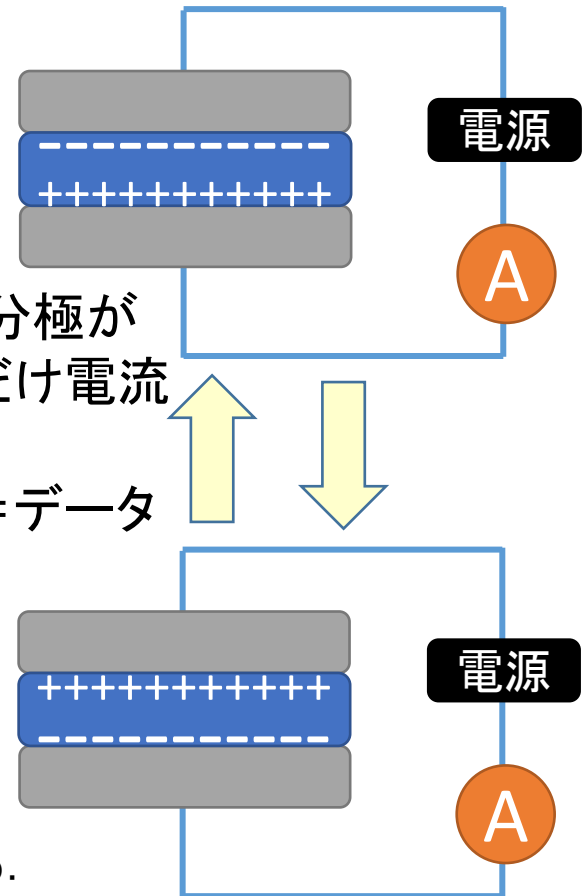
強誘電体メモリ (FeRAM: Ferroelectric Random Access Memory)

- ・不揮発・高速な次世代メモリの候補の一つ。
- ・電源を切っても消えない & 現在のメモリに近い高速性
(フラッシュメモリは消えないが遅い, DRAMは速いが消える)
- ・Felica (Suica等) のメモリとして実用化 (ただし無機強誘電体)



データを, 強誘電体の分極の向きとして記録.

電圧をかけて分極が反転するときだけ電流が流れる。
(分極の向き=データがわかる)



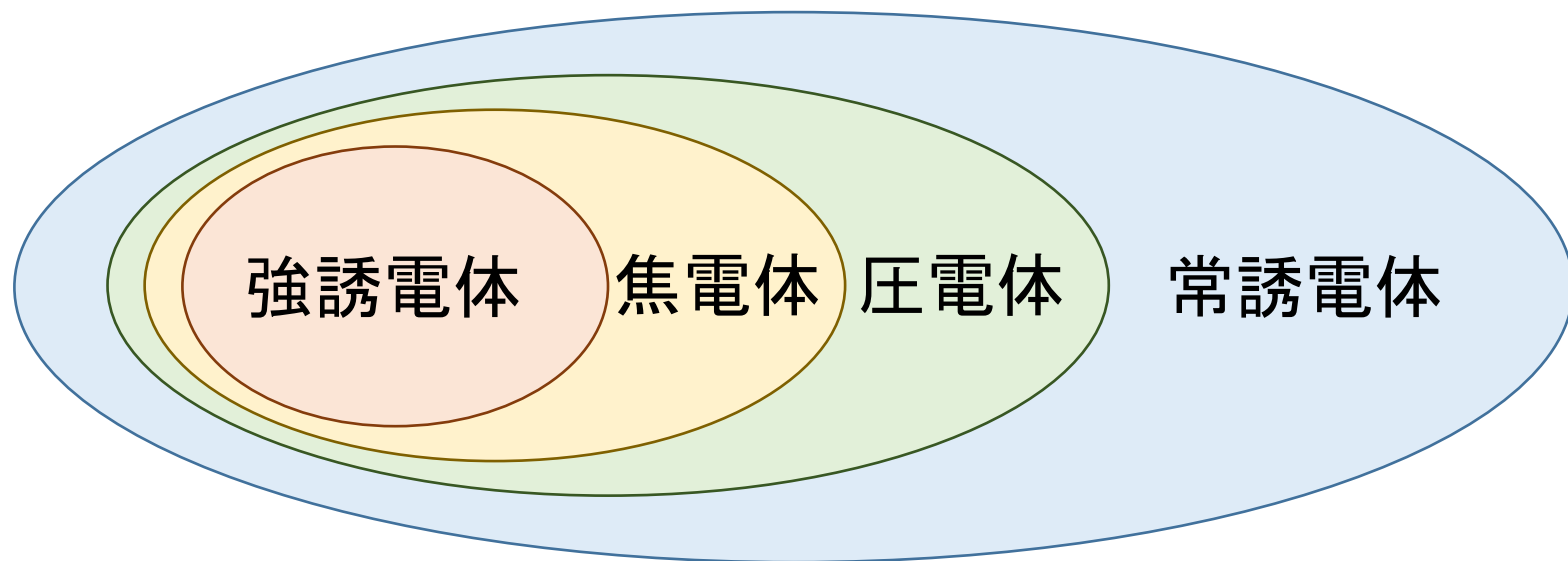
※これ以外にも数種類の異なる構造が提案されている。

こういった強誘電体メモリを有機物で作れると、フレキシブルな曲げられる回路, などを作る事が出来る.

例えば皮膚に貼り付けたり体内に埋め込むようなタイプの回路が研究されているが, そういった部分での使用が可能になる.

4. 圧電性とその応用

強誘電体は、同時に圧電性や焦電性といった性質も示す。



常誘電体：電場をかけたときだけ分極。普通の物質。

圧電体：変形すると分極を生じる。逆に電圧をかけると変形。

焦電体：温度変化すると分極が生じる。焦電体は圧電性も示す。

強誘電体：生じた分極が外場を除いても維持される。

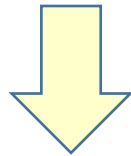
強い外場で分極の向きを反転できる。

強誘電体は焦電性や圧電性も示す。

圧電性(ピエゾ効果)

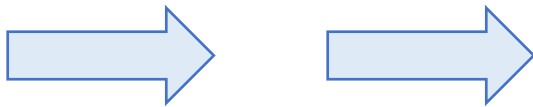
例えば, イオンの変位による分極を考えると.....

.....  等間隔: 分極がない

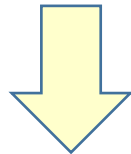


外場でイオンを移動(+を右に, -を左に)

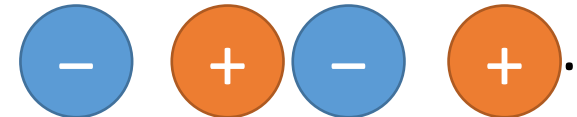

.....  分極が発生(強誘電)



※分極の大きさはイオンの変位(ズレた量)に比例



圧力をかけ無理矢理圧縮

..... 


構造がつぶれて変位が減る
= 分極が小さく(圧電効果)

強誘電体(や, 単なる圧電体)の圧電効果を活かし,

- ・大きな圧力をかける事で分極を発生 or 小さく出来る
→ 力を電圧に変換できる
古いガスコンロや風呂釜・ライターの点火, 圧力センサ
- ・逆に電圧で変形を引き起こせる
→ 電圧を圧力や振動に変換
アクチュエーター, 超音波振動子, 圧電スピーカー,
EPSONのインクジェットのヘッド, STM・AFM, 水晶振動子,
一部の自動車の燃料噴射装置(ピエゾインジェクター)

と多種多様な応用がなされている(ただしほとんど全てが無機の圧電素子を使用).

有機圧電体の利点

現状，ほとんどの圧電材料は無機物である．これは無機物の方が良い特性を示すからなのだが，有機物には以下のような良さがあり，一部で実用化がされている．

- ・変形しやすい
→ 弱い力でも変形して，分極を生じる（センサーに有利）
- ・透明で均一の膜が作れる．塗布で作製でき，大面積化も容易．
→ フィルム状の発音素子が作れる．ディスプレイ表面と一体化したスピーカーや，薄型のヘッドフォンなど．
超音波探針素子（建築物の内部探査）としての利用もある．
- ・柔らかい圧電素子．曲げられ，破損もしにくい．
→ 医療用途：心音マイク，脈拍センサ，血圧計，血流計，
超音波診断（人体と硬さが近く，音波の反射が少ない）等

5. 焦電性とその応用

温度変化により分極の変化を生じる材料を、焦電体と呼ぶ。

もともと、強誘電体の分極は温度が上がると減少する。
(熱運動により、配向やイオンの位置がランダムに向かうため)

このため、強誘電体などの表面に現れる分極(電圧)を測定する事で、温度の変化を検出する事が出来る。

焦電体の主な応用: 赤外線センサ

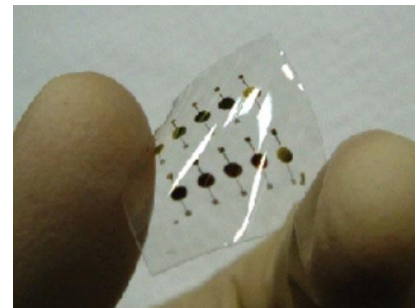
赤外線が当たる → 微妙に温度が上がる → 分極(電圧)変化
使用例: 自動ドア, トイレ, 屋外の照明などの人感センサ,
一部の放射温度計(非接触型の温度計)

現状のほとんどの素子はセラミック製.
有機物を使うと, 大面積化やフレキシブルなフィルム化が可能
(広い面積を一つの曲げたセンサで検出可能, 薄型化, 等)



<https://www.murata.com/ja-jp/products/>

[sensor/overview/item/ira_ims1series](https://www.murata.com/ja-jp/products/sensor/overview/item/ira_ims1series)



<https://www.jst.go.jp/pr/info/info796/index.html>

現行の素子例
(村田製作所)

有機焦電体素子
(センサーズ・アンド・ワークス)