

研究成果展開事業

研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)

産業ニーズ対応タイプ

技術テーマ

「セラミックスの高機能化と製造プロセス革新」

完了報告書

研究課題名「非鉛圧電配向体の焼結しない低温作製法の確立

～ IoT センサーおよびエネルギーハーベスター応用に向けて ～」

令和3年3月31日

プロジェクトリーダー

機関名:東京工業大学

氏 名:舟窪 浩

I. 研究計画の概要

1. 研究の目標

1) 目標

本研究の目的は、IoT社会構築に向けて、非鉛圧電体の圧電特性を飛躍的に向上させる配向体を、水熱法を用いることで焼結することなく低温で作製する方法を確立することである。

具体的な数値目標を以下にまとめた。

{	圧電体層 配向度：	95%以上
	材料特性：	圧電定数 $d_{33}=100$ pm/V
	圧電体層 厚さ：	μm ～サブミリ領域（H30 年度末）→ ～ミリ領域（R2 年度末）
	プロセス温度：	600°C 以下

2) センサーおよびハーベスター用途の非鉛圧電体の重要性

インターネットにセンサーを接続したセンサーネットワークは、安全安心社会構築に向けた次世代の最も重要な IoT (Internet of Things) 技術であり、少子高齢化が進む日本で特に重要である。圧電体は、対象物の運動・位置等多様なセンサーに応用できるだけでなく、振動発電によりバッテリーレスも実現可能なセンサーネットワーク構築のキーデバイスである。

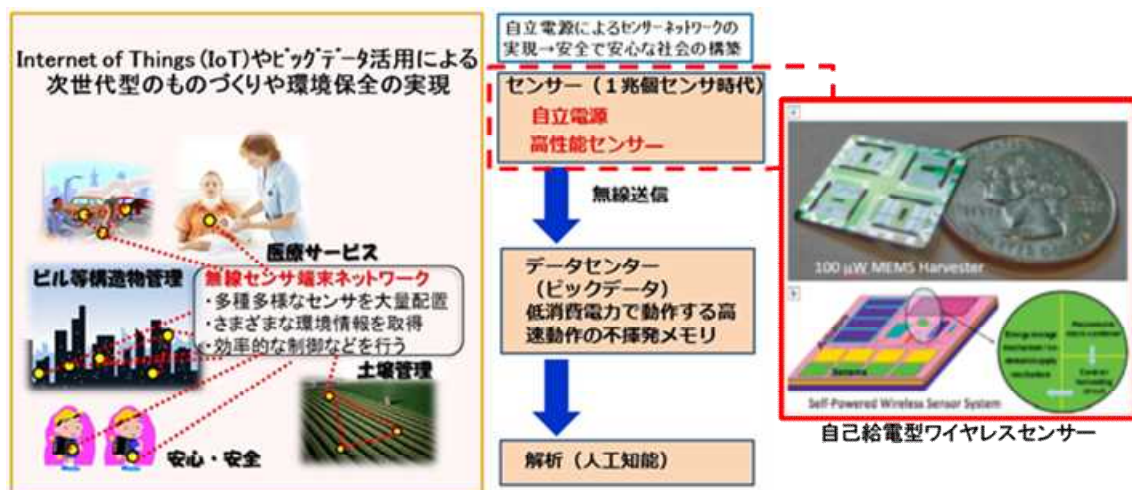


図1-1 IoT社会とセンサーネットワーク。

センサーデバイスは環境に多量に配置（1兆個との試算もある、トリリオンセンサー）されることを考慮すると、現在実用化されている毒性元素を使った鉛系圧電体の使用は不

可能であり、環境適用性が高い非鉛圧電体への“ゲームチェンジ”は不可欠である。また、従来は、アクチュエータ応用に向けて高い圧電性のみが要求されていたのに対し、センサーやハーベスターの応用では、大きな圧電性と小さな比誘電率のバランスで性能指数が決まるため、材料設計指針は大きく異なる。従って、比誘電率が低い非鉛圧電体はIoT応用において、優れた圧電性と比誘電率を有した鉛系圧電体より有利である。

3) 非鉛圧電体の問題点とその解決法

しかし、非鉛圧電体には本質的に解決すべき2つの問題点がある。

- ✓ K や Na といった揮発元素を含むため難焼結性であること
- ✓ 本質的な圧電性が足りないこと

本研究ではプロジェクトリーダーが行った水熱法による非鉛圧電体の研究を基に以下の提案を行う(図 1-1 - 1-2、表 1-1)。

- ✓ 難焼結性： 水熱法では 250℃以下で高い結晶性の材料を支持体（基板上）に育成可能であり、サブミリ厚さの高密度体を作製できることを用いて、“焼結しない”ことで解決する。
- ✓ 低い圧電性： 基板上では配向制御した緻密体を作製できることを用いて、バッファ層を用いた配向制御による“飛躍的な特性向上”を行う。

表1-1 各種プロセスでの非鉛圧電体製造の“低温化”と“配向制御”の可能性。

必要条件	目的	焼結法	エアロゾルデポジション法	水熱合成法
① 低温化	・ K, Na等の揮発を抑制し 高密度体を作製するため	✗ (1000~1200℃)	△ (700~1000℃) ・室温で緻密体が得られるが、 特性確保には熱処理が必要	○ 200~600℃ ・250℃以下で作製可能(焼結不要) ・600℃以下の熱処理で特性向上
② 配向制御	・ Pb系圧電体と比較して 圧電特性が低いため	✗	✗ ・原料粒子の結晶異方性によつては△	○ ・バッファ層の導入により 配向制御可能

4) 本研究の意義

IoT 用ハードウェアの分野で日本が世界的に圧倒的なシェアを持つため、世界に先んじた非鉛圧電体を用いたセンサーおよびハーベスターの開発は“負けられない研究開発分野”である。これまでの延長である“低温で焼結する”という研究開発では根本的な解決は難しいと考え、“焼かない配向体作製”をここに提案する。本研究成果は圧電体に限らず、広いセラミックスに応用できるため、非常に意味のある研究である。

	現状	H30年度末	R2度末
		中間評価	最終目標
配向度	95%以上		
厚さ	マイクロ～サブミリ領域		ミリ領域
プロセス温度	250℃以下 [600℃以下]		250℃以下

材料特性:

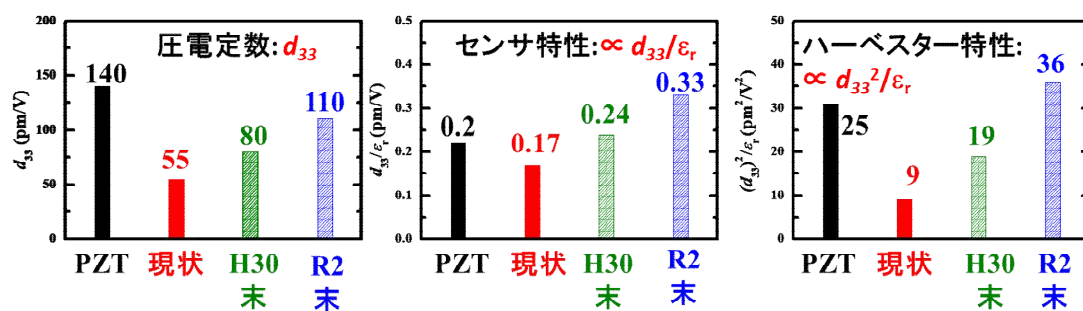


図 1-2 研究開発チェックポイント.

2. 研究実施予定表 非公開

3. 研究費 非公開

4. II. 研究成果の創出状況

5. マイルストーンの達成状況

(1) 研究開発項目：高品質材料の製造を目的とする水熱合成プロセスの開発 (Ⅲ2. (2) -①関連)
<GP1> 水熱およびアルコール系溶媒を利用したソルボサーマル合成プロセスにより非鉛含有圧電材料の低温合成が達成されることを確認。〔達成期日平成 30 年 3 月〕

[達成状況の概要]

- [1] 従来の結晶質ニオブ原料に代わって、非晶質ニオブ原料を用いることで、
(1) 粉末の量の抑制による、原料の配向体への変換効率の増加を達成。 [(I)に記述]
(2) 同じ原料量からの成長厚さの増加を達成。 [(I)に記述]
(3) 容器サイズ等に依存しない汎用性の高い作製条件を見出した。
[2] ニオブ原料の種類に寄らずほぼ同等の結晶構造と強誘電性を有する配向体の作製に成功。 [(II)に記述]
[3] 非晶質ニオブ原料を用いた水熱合成プロセスを繰り返すことでサブミリ (120 μm) の配向体の作製に成功。 [(III)に記述]

[成果の詳細]

(I) ニオブ原料の選択による析出量の増加

合成温度を低下させると(K,Na)NbO₃ 配向体の堆積量が低減することが予想されるため、基材上での堆積量をこれまでよりも増大させる必要がある。

そこで、水熱合成における基材上への堆積量増加を目指して、ニオブの出発原料の検討を行った。原料として、KOH と NaOH の混合溶液とニオブ原料を用いて配向体作製を行った。その際に、従来から用いている結晶質ニオブ原料に加えて、非晶質ニオブ原料を検討した。図 4-(1)-1 に装置の概要と実験条件を示した。

6 mol/L と 7 mol/L の (KOH+NaOH) 混合溶液を用いて、結晶質および非晶質ニオブ原料の投入量を 0.25 g とした際、基材上に堆積する配向体厚みの作製時間依存性を調べた (図 4-(1)-2 参照)。すべての条件において、作製時間に対して配向体厚みがほぼ直線に増加し、その後一定値を取ることが分かる。どちらの濃度条件においても、非晶質ニオブ原料を用いた方が作製時間に対して、配向体厚みが増加する時間が長く、結果として基材に堆積する量が増加することが分かった(図 4-(1)-3 参照)。

ニオブ原料の結晶性が基材上への堆積量に大きな影響を及ぼしているかを明らかにするために、非晶質ニオブ原料の熱処理を行った。その結果、非晶質ニオブ原料は、400°C の熱処理では結晶化しないものの、700°C では結晶化することが確認された(図 4-(1)-4(a)参照)。示差熱分析(Differential Thermal Analysis)で調べた結晶化温度は約 550°C であり、この結果は XRD の結果と一致している。これらの原料を用いて、作製した配向体の厚みを測定した (図 4-(1)-4(b)参照)。また、図中には、DTA で見積もった結晶化温度を点線で示している。同じ非晶質ニオブ原料から出発しても、原料の結晶性が向上することによって配向体厚みが減

少することが明らかになった。この結果は、ニオブ原料の結晶性が、基材上で得られる配向体の堆積量に大きな影響を及ぼしていることを示している。

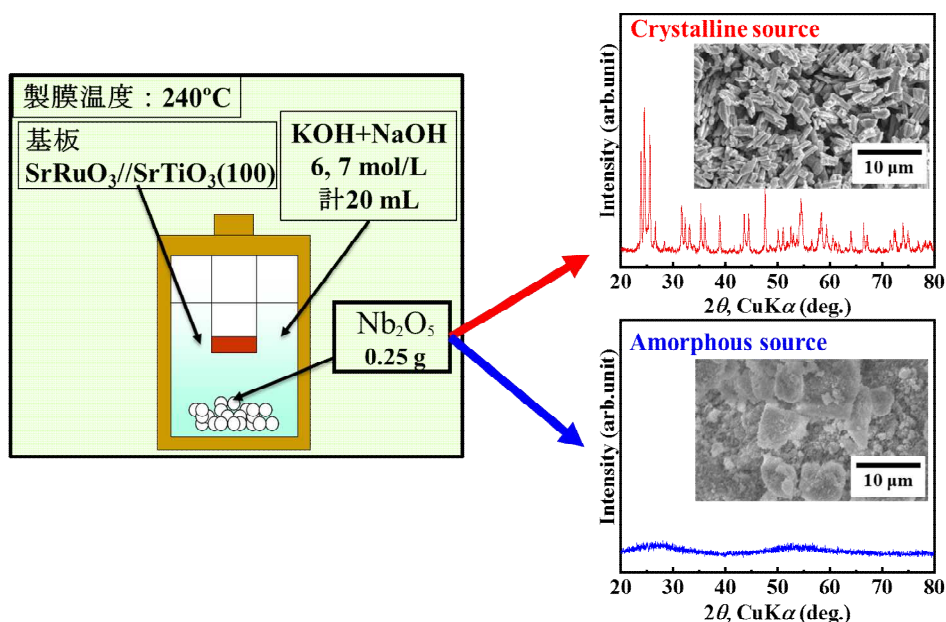


図 4-(1)-1 代表的な実験条件と固体出発原料の XRD 2θ-θ 回折図形および SEM 像.

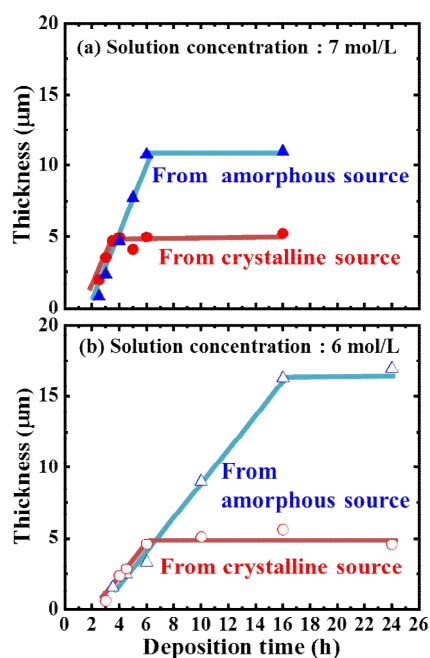


図 4-(1)-2 (a)7 mol/L および(b) 6 mol/L の (KOH+NaOH) 溶液を用いて、非晶質および結晶質ニオブ原料を用いた際に得られた配向体厚みと作製時間の関係.

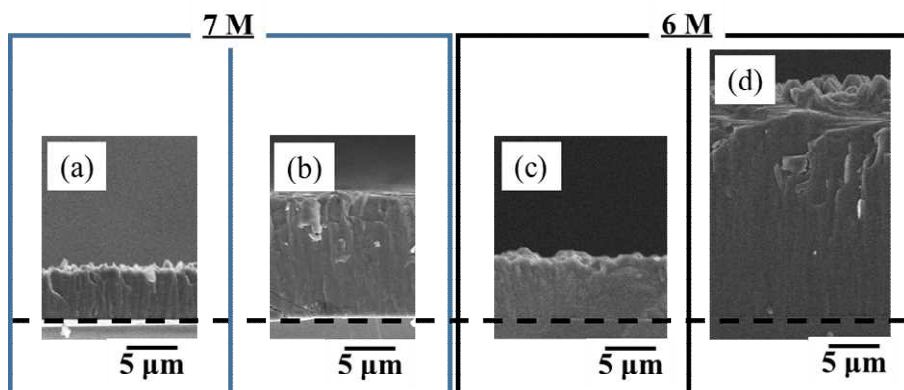


図 4-(1)-3 図 4-(1)-2 で時間に対して配向体厚みが飽和した配向体の断面 SEM 像,
KOH+NaOH の溶液濃度 : (a, b) 7 mol/L および(c, d) 6 mol/L,
ニオブ原料 : (a, c) 結晶質および(b, d)非晶質ニオブ原料.

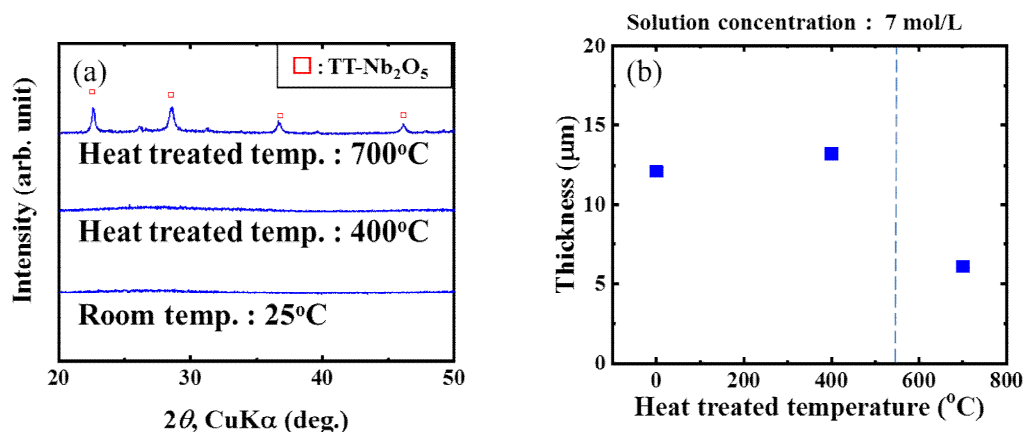


図 4-(1)-4 (a) 非晶質ニオブ原料の熱処理温度による XRD 2θ - θ 回折図形の変化と、
(b) 非晶質ニオブ原料の熱処理温度による得られた配向体の配向体厚みの変化
((b)の点線は、DTA で見積もった結晶化温度).

図 4-(1)-2 に示したニオブの出発原料種によって堆積した配向体の厚さが異なる原因を明らかにするため、図 4-(1)-2 の実験で回収した生成粉末の XRD 回折強度の作製時間依存性を調べた (図 4-(1)-5 参照)。また、図 4-(1)-5 で得られた構成相の回折強度の作製時間による変化を図 4-(1)-6 に示した。図 4-(1)-5 と図 4-(1)-6 において、(K,Na)NbO₃ 以外の相が検出されている時間では、図 4-(1)-2 で配向体の厚さは増加していることが分かった。このことは、原料が配向体と粉末の(K,Na)NbO₃ になりニオブ原料が消費されてしまうと、配向体の析出が停止することを意味している。つまり、非晶質ニオブ原料では、粉末の(K,Na)NbO₃ の生成が抑制され、ニオブ原料が消費されるまでの時間が長いため、配向体厚みの増加が長時間続き、結果的に配向体厚みが厚くなることを示唆している。

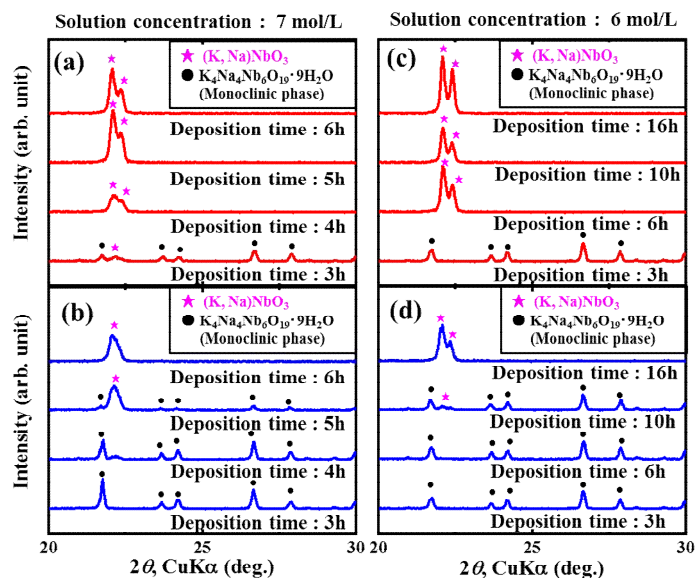


図 4-1-5 図 4-1-2 の実験で回収された残留粉末の XRD 2θ - θ 回折図形の作製時間による変化,
ニオブ原料: (a, c): 結晶質ニオブ原料、(b, d): 非晶質ニオブ原料,
KOH と NaOH の混合溶液 : (a, b): 7 mol/L, (c, d): 6 mol/L.

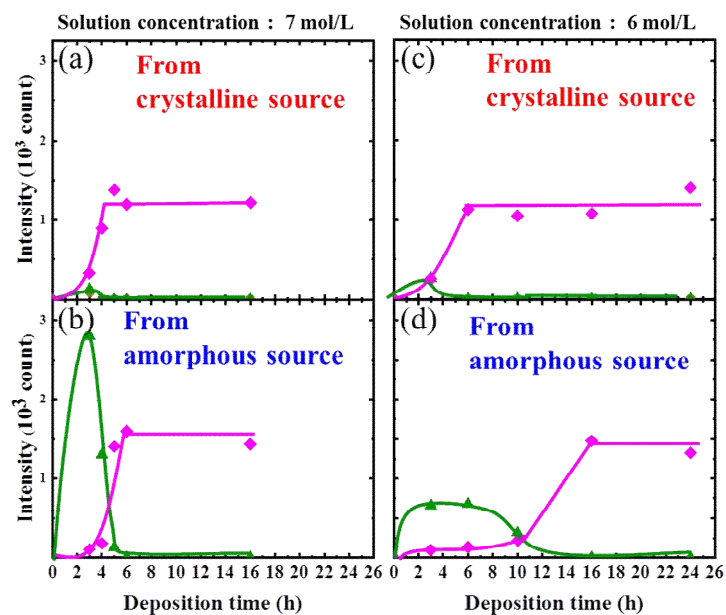


図 4-1-6 図 4-1-5 の粉末の XRD 回折強度の作製時間依存性,
ニオブ原料 : (a, c): 結晶質ニオブ原料、(b, d): 非晶質ニオブ原料,
KOH と NaOH の混合溶液: (a, b): 7 mol/L, (c, d): 6 mol/L.

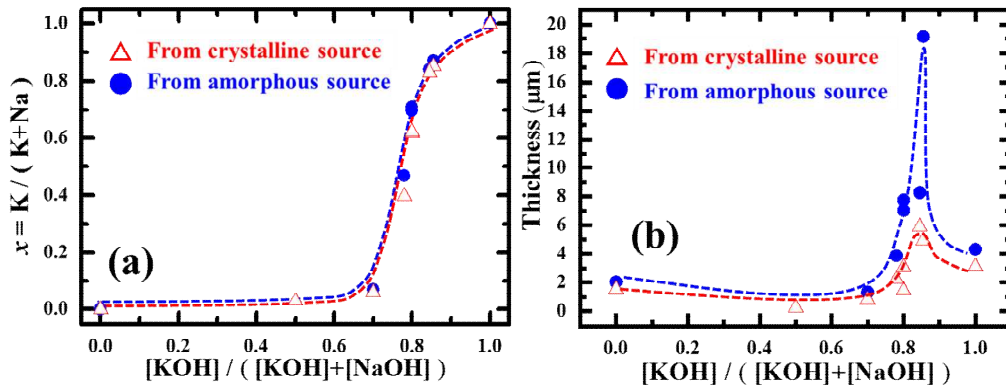


図 4-(1)-7 2 種類のニオブ原料から作製した配向体の(a) K/(K+Na)比と(b)配向体厚みの $[KOH] / \{ [KOH] + [NaOH] \}$ 依存性.

ここまでは、 $[KOH] / \{ [KOH] + [NaOH] \}$ を 0.9 に固定した場合の結果を示したが、2 種類のニオブ原料から種々の $[KOH] / \{ [KOH] + [NaOH] \}$ 比で作製した配向体中の K/(K+Na)比と配向体厚みを調べた (図 4-(1)-7 参照)。K/(K+Na)比は、ニオブ原料の違いによって大きな変化が見られないものの、得られる配向体の厚みは、測定したすべての $[KOH] / \{ [KOH] + [NaOH] \}$ 比で非晶質ニオブ原料から作製した方が、厚くなることが明らかになった。この結果は、非晶質ニオブ原料を用いると、 $[KOH] / \{ [KOH] + [NaOH] \}$ 比によらず、配向体が厚くなることを示している。

非晶質ニオブ原料の投入量と得られた配向体厚みの関係を調べた (図 4-(1)-8 参照)。非晶質ニオブ原料では、投入量を 1/4 に減少させても得られる配向体厚みは一定であり、0.52 mmol で最大厚さ 20 μm を示した。また、図中にはフィルタで回収した生成粉末の写真を示した。この写真から、原料投入量の減少は、粉末の生成を抑え、原料の配向体への使用効率を向上させていることがわかる。しかしながら、原料投入量の減少を続けると、逆に配向体厚みの減少を促した。これは、合成容器の壁面で核生成が起きたためと考えられる。そのため、配向体厚みが減少した箇所で、テフロン製の壁面と溶液の接触面を低下させるため、溶液量を低下させ作成をし、溶液量と配向体厚みの関係を調べた (図 4-(1)-9 参照)。溶液量の低下とともに配向体厚みは増加していき、15 μm で飽和していることから、他の投入量のものと同程度まで、配向体厚みが増加することを見出した。

これらの投入量および溶液量で得られた配向体厚みを、投入したニオブ原料量および溶液の濃度の比をプロットした (図 4-(1)-10 参照)。これらの結果から、配向体厚みが最大になる比が存在することが見いだされた。この値は、固体原料と溶液の比のため、大型容器で合成する場合においても、この条件が適応可能と考えられる。

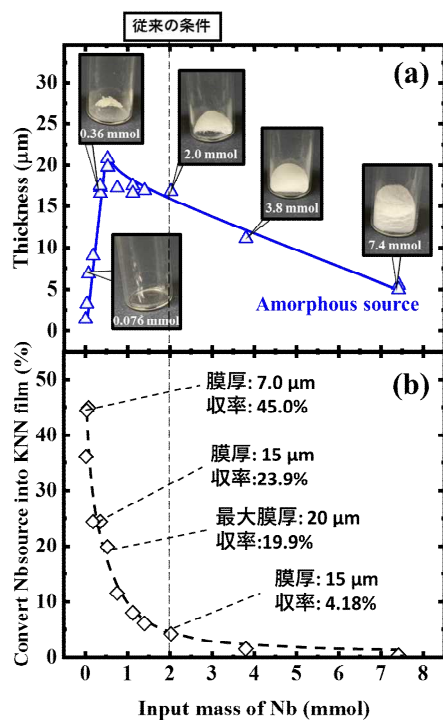


図 4-(1)-8 2 種類のニオブ原料の投入量と得られた配向体の厚みおよび回収した生成粉末の写真, KOH と NaOH の混合溶液: 7 mol/L, $[\text{KOH}]/\{[\text{KOH}]+[\text{NaOH}]\}=0.9$, 作製時間: 20 時間.

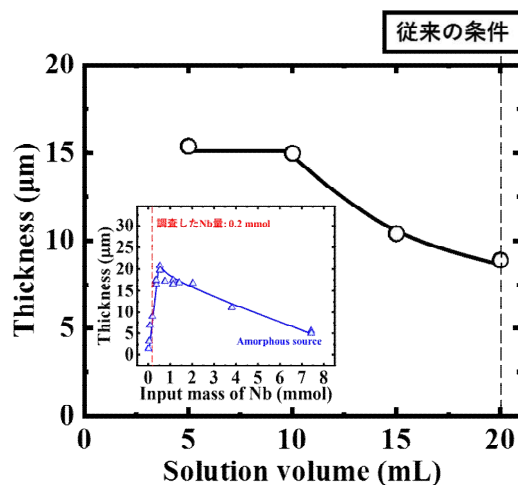


図 4-(1)-9 非晶質ニオブ原料 0.2 mmol の条件下での溶液量と配向体厚みの関係.

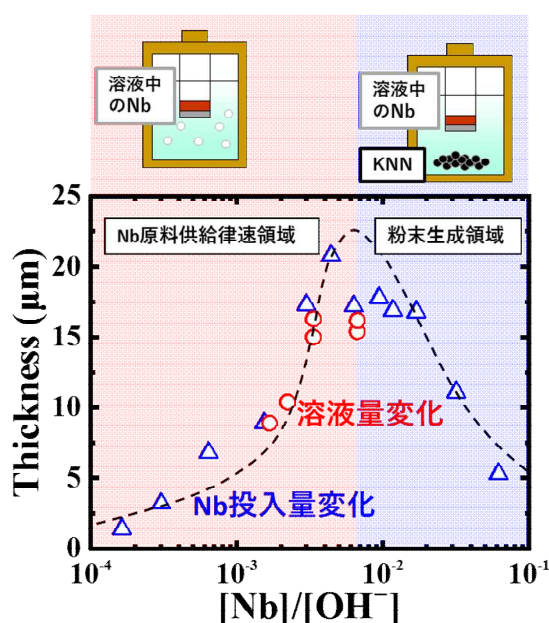


図 4-(1)-10 固体原料と溶液比と配向体厚みの関係

(II) 2 種類のニオブ原料より作製した配向体の特性

次に、結晶質および非晶質ニオブ原料を出発原料として作製した $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ 配向体の結晶構造と特性の比較を行った。

2 種類のニオブ原料を用いて、作製した $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の結晶構造を XRD で調べた。図 4-(1)-11 は、XRD θ - 2θ 回折図形および X 線極点図を示した。どちらの測定結果においても、異相や異配向は観測されず、基材の配向に従った $\{100\}_c$ $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体を得られている。また、X 線極点図から $\{110\}_c$ 面の四回対称のスポットが得られていることから、エピタキシャル成長している配向体であることがわかり、得られた配向体の構造は、ニオブ原料種に関わらず同じであった。

図 4-(1)-12(a)および(b)は、それぞれ結晶質および非晶質ニオブ原料から作製した $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の分極—電界(P - E)特性を示した。図 4-(1)-12(c)および(d)は、それぞれユニポーラおよびバイポーラ電界で測定した電界誘起歪—電界(S - E)特性を示している。これらの結果から、強誘電体特性および圧電特性に原料種の依存性は認められなかった。

以上の結果から、得られた配向体の結晶構造、強誘電性ならびに圧電性には、ニオブ原料種による大きな差は無いことが明らかとなり、非晶質ニオブ原料に変化させることによって、特性を維持した状態で、配向体厚みを上昇させることが可能であることが示された。

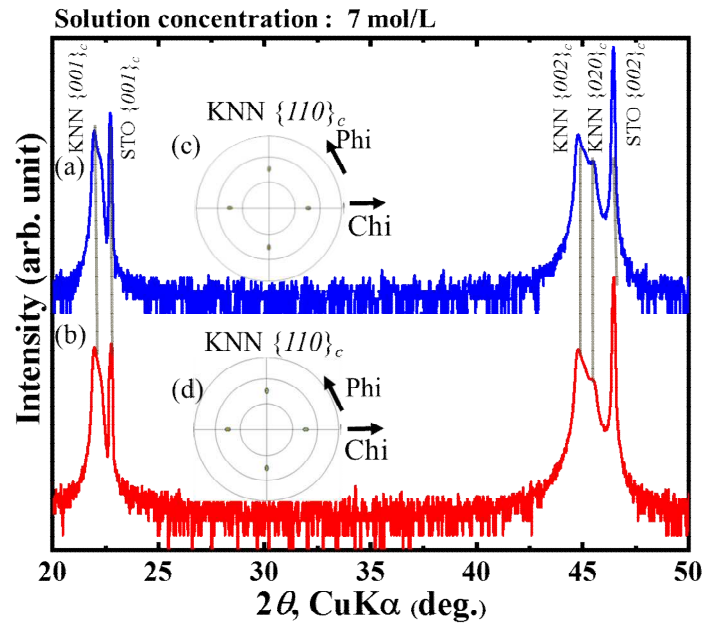


図 4-(1)-11 結晶質および非晶質ニオブ原料から作製した $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の XRD 回折図形,
 (a, b) XRD θ - 2θ 回折図形、(c, d) X 線極点図形(2θ は $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ の $\{110\}_c$ 面で固定)
 ニオブ原料 : (a, c): 結晶質ニオブ原料、(b, d): 非晶質ニオブ原料.

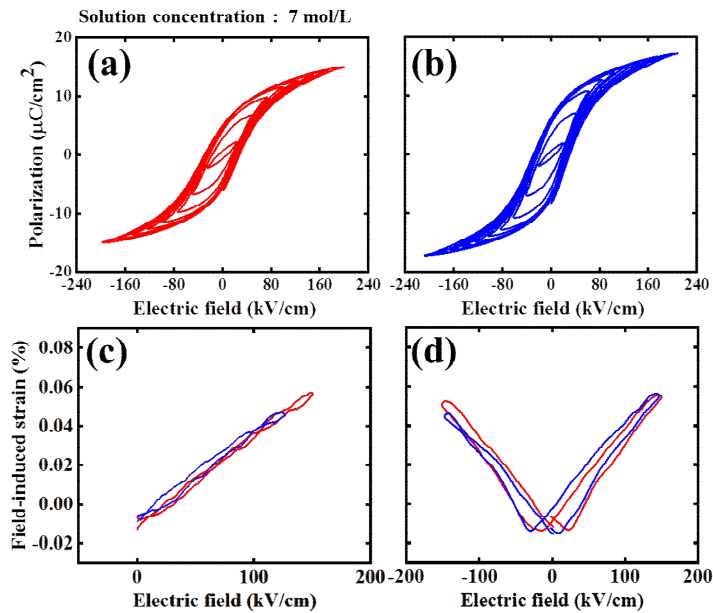


図 4-(1)-12 結晶質および非晶質ニオブ原料から作製した $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ の(a)(b)分極—電界(P - E)特性、(c)ユニポーラおよび(b)バイポーラ電界による電界誘起歪—電界(S - E)特性(赤が結晶質ニオブ原料による合成、青が非晶質ニオブ原料より合成).

(III) 厚い配向体の検討

次に水熱条件でどのくらい厚い配向体を作製できるかを検討した。厚い配向体の作製はこれまで KNbO_3 では、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上が作製可能なことを確認している。今回は、これまでの圧電定数と比誘電率の組成依存性から、最も優れたセンサおよび発電特性が期待できるサブミリオオーダーの $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の検討をおこなった。

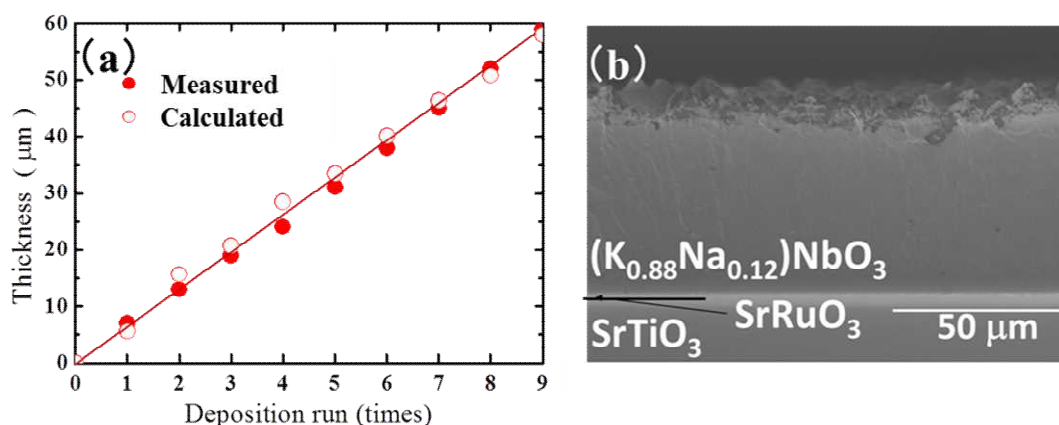


図 4-(1)-13 (a)水熱プロセスの回数と実測の配向体厚み (measured) の関係 (図中には単位面積当たりの重さの変化から配向体の密度を 100%と仮定して計算した値を示した(calculated)) および(b)水熱プロセスを 9 回繰り返すことで作製した配向体の断面 SEM 像.

図 4-(1)-13 は、結晶質ニオブ原料から作製した $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の結果を示した。バッチ合成における水熱プロセスの回数とともに、配向体の厚みは増加し、その厚みは単位面積当たりの重さの変化から配向体の密度を 100%と仮定した値とほぼ一致し、緻密な配向体の合成が確認できた (図 4-(1)-13(a)参照)。実際 SEM 観察によって、緻密な厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の配向体であることが確認された (図 4-(1)-13(b)参照)。

図 4-(1)-14 は、出発原料に非晶質ニオブ原料を用いた場合の繰り返し合成の結果を示した。得られた配向体の配向体厚みは、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ を達成するのに、従来は水熱プロセスを 9 回繰り返していたが、3 回の操作で達成され、現在までに非晶質ニオブ原料を用いた場合、7 回の操作で $130\text{ }\mu\text{m}$ 厚みの配向体作製に成功している。このことから、非晶質ニオブ原料を用いると、サブミリオオーダーの配向体の作製についても合成が容易になることが見出された。また、マイクロオーダーの配向体と同様に、分極処理をしない状態でも圧電効果に由来する変位が観測されたことからサブミリオオーダーにおいても自己分極は保持されていることが見出された (図 4-(1)-15 参照)。

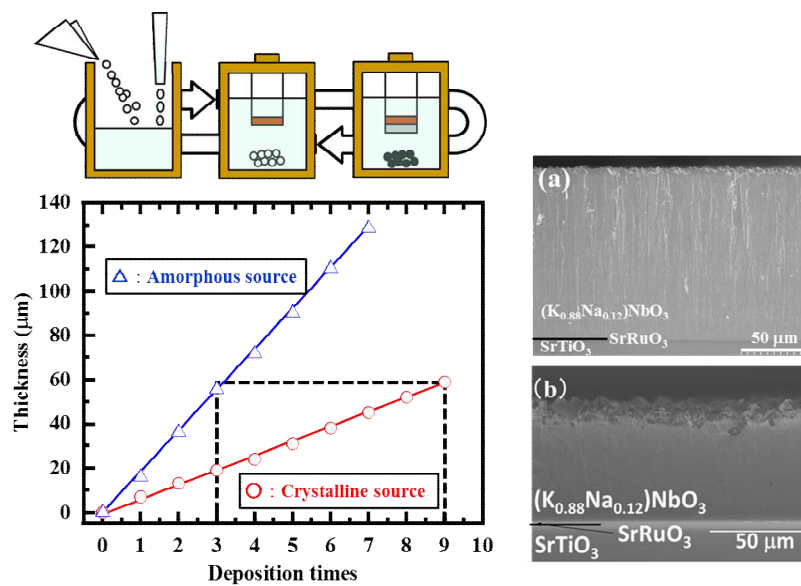


図 4-(1)-14 水熱プロセスにおける配向体の厚みの結晶質および非晶質ニオブ原料の違い(a)非晶質ニオブ原料を用いた配向体の断面 SEM 像および(b)結晶質ニオブ原料を用いた配向体の断面 SEM 像

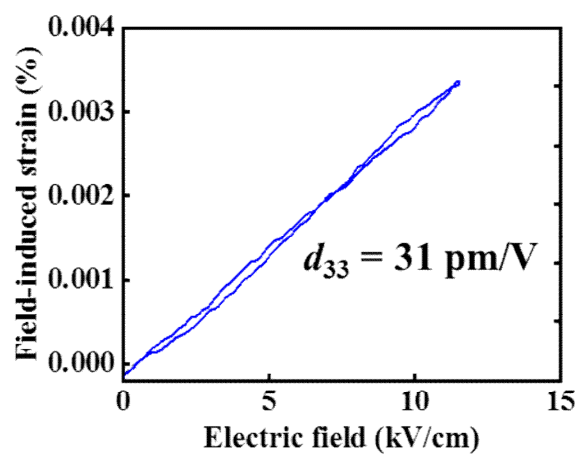


図 4-(1)-15 130 μm 配向体厚みの未分極処理でのユニポーラによる電界誘起歪一電界($S - E$)特性

＜CP4＞ 不純物 OH⁻の含有を抑制可能な水熱合成パラメータ（合成条件および原料系の最適化）が確定されることを確認。〔達成期日平成 30 年 3 月〕

[達成状況の概要]

[1]水-アルコール混合溶媒を用いたソルボサーマル合成による(K,Na)NbO₃材料の作製

(I) (K,Na)NbO₃ 配向体および粉体の格子内 OH 含有量を低減することに成功 〔(I)に記述〕

[成果の詳細]

(I) ソルボサーマル法による(K,Na)NbO₃ 粉体及び配向体の合成

水熱合成由来の金属酸化物材料の実用に際して最も懸念される事項として、強アルカリ由来の OH⁻イオンの結晶格子内への混入と、その電荷補償による金属イオン欠陥の生成が挙げられる。産業応用可能な技術の開発を目指した本研究課題において、その解決手法を示すことは必須であると判断される。

水熱合成プロセスにおける不純物 OH⁻の結晶格子内への取り込みを抑制することを目的として水-アルコール混合溶媒を用いたソルボサーマル合成による(K,Na)NbO₃ 材料の製造を試みた。ソルボサーマル合成の概略を図 4-(1)-16 に示した。混合溶媒用のアルコールとして水との混和性が高い 2-プロパノールおよびエタノールを使用した。その他の実験条件ならびに合成装置は通常の水熱合成プロセスと同様のものを採用した。これらの条件で合成された(K,Na)NbO₃ 粉体および配向体はいずれもペロブスカイト単相であり、単結晶基板上に作製された配向体試料はいずれも基板面方位に対して(100)_c選択配向性を有していた。

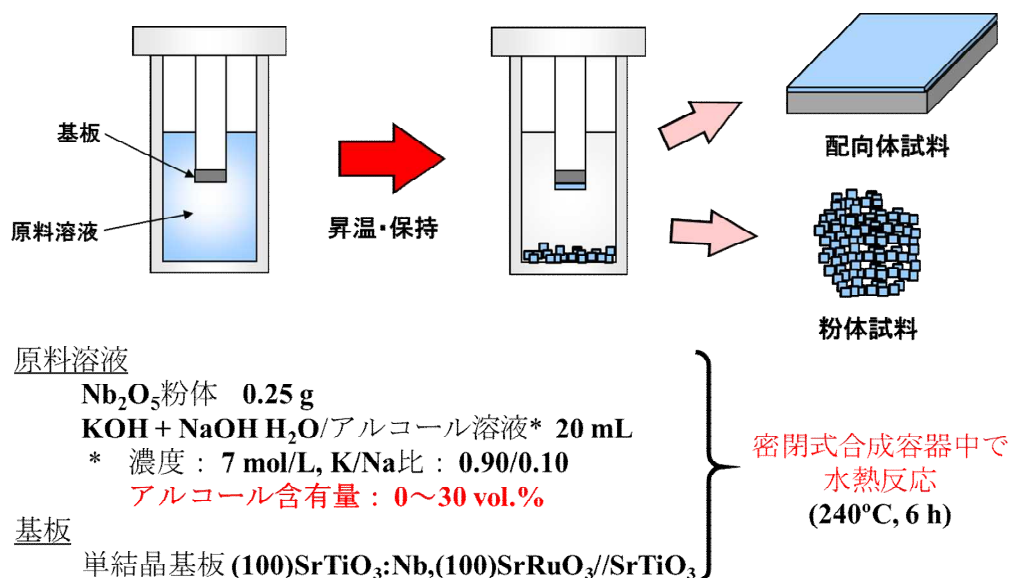


図 4-(1)-16 ソルボサーマル法による(K,Na)NbO₃ 粉体および配向体の合成条件.

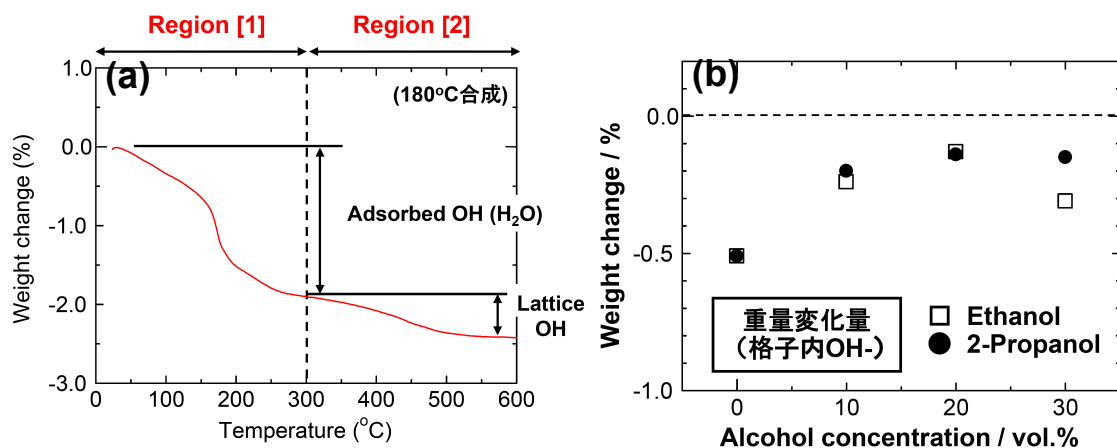
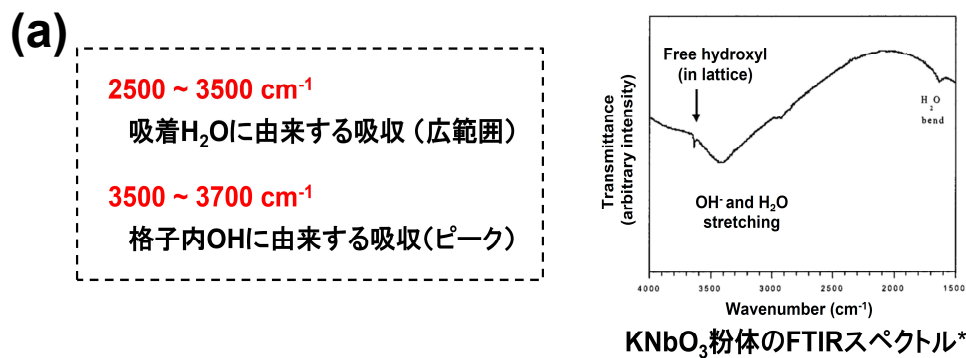


図 4-(1)-17 ソルボサーマル合成($\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12}\text{NbO}_3$) 粉体の熱分析結果,
(a)熱重量(TG)曲線、(b)格子内 OH-量とアルコール濃度の関係。



KNbO₃粉体のFTIRスペクトル*

* Goh, et al., J. Mater. Res. Soc., **18** (2003) 338-345.

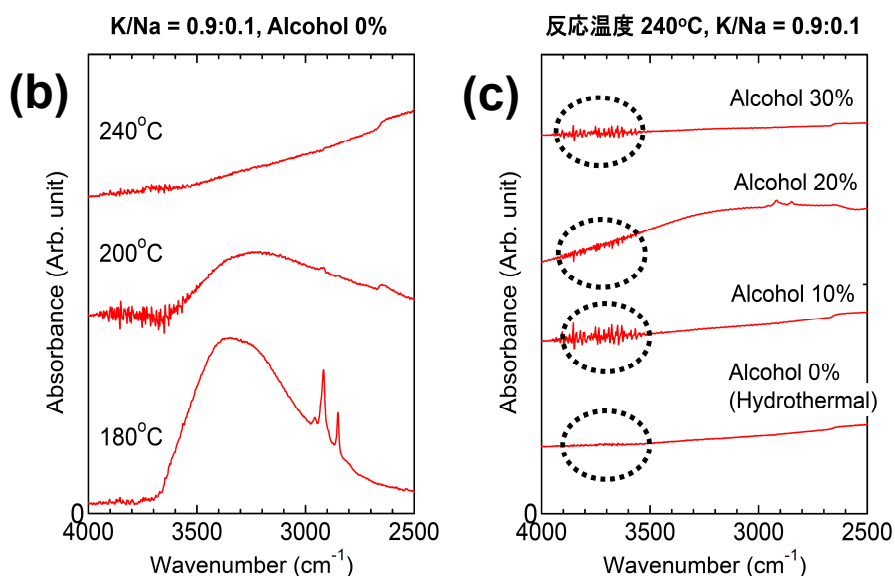


図 4-(1)-18 ($\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12}\text{NbO}_3$) 配向体における O-H 官能基の分析 (FT-IR スペクトル)
(a) 吸収帯の解釈 (b) 反応温度の影響 (水熱合成)
(c) アルコール添加量の影響 (ソルボサーマル合成)

まず、合成粉体中の不純物を定量評価するために熱重量分析(Thermogravimetry)を実施した。TG 測定結果の一例と、それらの結果から導出した格子内 OH-含有量を図 4-(1)-17 に示した。格子内 OH-含有量は、TG 曲線における 300℃ 以上の温度範囲(図 4-(1)-17(b)、Region[2])での重量減少を指標として定量評価した。その結果、溶媒中のアルコール濃度を増大させることにより格子内 OH-の含有量は低減することが確認された。アルコール種に由来する格子内 OH-量の相違は特に認められなかった。これらのデータの換算より、アルコール未使用の水熱合成で得られた KNN 試料では O²⁻サイトの約 4%が格子内 OH-で置換されているが、ソルボサーマル合成により置換量を 1%未満(約 0.9%)まで低減されたと予想される。

続いて、本研究の主なターゲットとなる配向体試料における不純物評価を実施した。まず、赤外分光分析 (FT-IR、反射式) による O-H 官能基の評価を図 4-(1)-18 に示す。既往報告より FTIR スペクトルの吸収帯の波数より吸着 H₂O や格子内 OH-などに由来する O-H 官能基の存在を同定可能であることが判明している(図 4-(1)-18(a))。異なる反応温度での水熱合成実験の結果(図 4-(1)-18(b))より、高い反応温度を採用することにより配向体への O-H 官能基の取込を抑制可能であることが分った。その一方、粉体試料では格子内 OH-の存在が確認されたが、配向体試料の FTIR 分析ではそれらの存在は認められず、またソルボサーマル合成により得られた配向体でも格子内 OH-含有量の増減と関連した測定結果の変動は観察されなかった。これらの結果は配向体の格子内 OH-含有量は粉体試料で算出された値よりも大幅に低いことを示唆する。

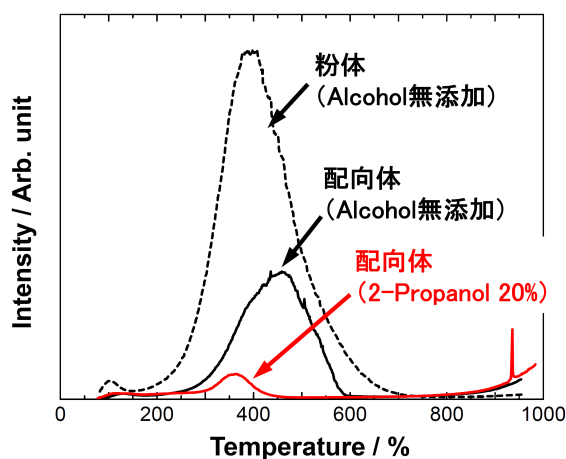


図 4-(1)-19 各種手法により合成した($K_{0.88}Na_{0.12}$)NbO₃ 配向体および粉体の昇温脱ガス分析結果
[縦軸：脱ガス量(任意目盛)、試料重量により Normalize 済] .

図 4-(1)-18 の結果では不純物の存在は認められなかったが、FT-IR 分析の検出限界よりも低濃度での不純物の存在を考慮し、より検出精度の高い昇温脱ガス分析(TDS)による配向体試料の評価を実施した。各種の手法により合成した($K_{0.88}Na_{0.12}$)NbO₃ 配向体および粉体の TDS 分析結果を図 4-(1)-19 に示した。粉体の熱分析結果(図 4-(1)-17(a))に倣い、300℃以

上の温度範囲での脱ガス（質量数 $m/z=18$ ）を格子内 OH の定量指標とした。それらの結果は、まず、配向体試料中の格子内 OH 含有量は粉体試料中の含有量よりも少ないことを示唆しており、配向体での OH による O^{2-} サイト置換量は粉体で予想される値（図 4-(1)-17 参照）よりも低いと推察される。更に、ソルボサーマル合成された配向体の格子内 OH 量は水熱合成された試料よりも低濃度であることが判明し、ソルボサーマル合成による不純物低減に関する優位性を確認することができた。

しかしながら一方で、混合溶媒を用いたソルボサーマル合成は配向体の堆積挙動にも影響を及ぼすことが確認された。電子顕微鏡により観察されたソルボサーマル合成 ($K_{0.88}Na_{0.12}$)NbO₃ 配向体の断面微細構造を図 4-(1)-20 に示した。ソルボサーマル合成（アルコール 10~20%）により得られた配向体厚みは、水熱合成（アルコール 0%）で作製された試料と比較して低減した。ソルボサーマル合成による材料合成では混合溶媒中の H₂O に由来する OH の格子内への侵入を抑制する一方、堆積反応速度が低下することをこれらの結果は示唆している。このような問題点について、非晶質ニオブ原料の利用やマイクロ波加熱の導入など、他の研究課題項目で検討を進める堆積促進に係る技術を採用することで問題解決に到ることを期待する。

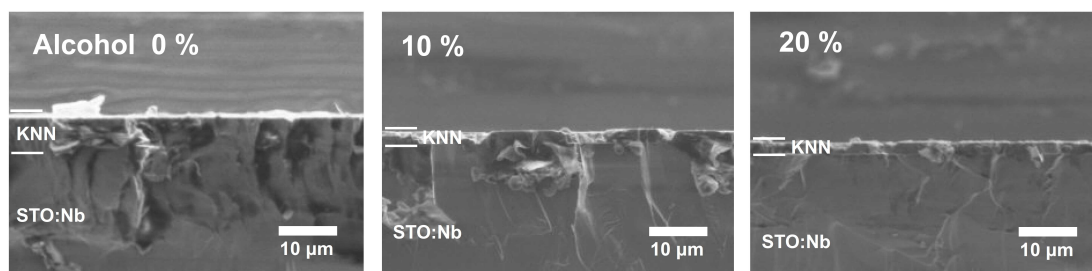


図 4-(1)-20 ソルボサーマル合成された($K_{0.88}Na_{0.12}$)NbO₃ 配向体の断面微細構造 (SEM)
(240°C, 6 h, 水-2-プロパノール混合溶媒) .

＜CP7＞ マイクロ波加熱の利用により、従来と同品質材料を分(min)オーダーで合成可能であることを確認。[達成期日令和元年 9 月]

産学共創の場で提案があった、作製時間を短縮する方法であるマイクロ波加熱を取り入れた研究を＜CP7＞として追加した。

[達成状況の概要]

[1] マイクロ波加熱式水熱合成プロセスの構築

- (1) 1時間以内に厚さ数 μm の材料を製造することに成功。
- (2) 従来の水熱合成プロセスと同様、原料溶液の調整に基づく材料組成の制御が可能であることを確認
[(I)に記述]
- (3) 製造されたKN配向体が従来材料と同様の結晶配向性と材料特性を有することを確認。
[(II)に記述]

[成果の詳細]

(I) マイクロ波加熱式水熱合成による(K,Na)NbO₃配向体の合成

従来の水熱合成では数時間～数十時間のプロセス時間を所要する一方、材料量産プロセスにおいてはそれらの大幅短縮が強く求められる。配向体材料の高速製造を目指し、本項ではマイクロ波加熱技術の導入に水熱合成時間の短縮を試みた。

図 4-(1)-21 にマイクロ波加熱式水熱合成装置の概要と、合成装置の昇温プロファイルを示した。通常の水熱合成では空気の熱対流ならびに金属およびテフロン容器の熱伝導を通じて反応系が加熱されるため昇温に 2 時間以上を所要するが、マイクロ波加熱では水溶液中の水分子の振動・回転運動を直接励起するため高速昇温が可能となり、反応温度 240℃ まで 10 分以内に到達することができた。

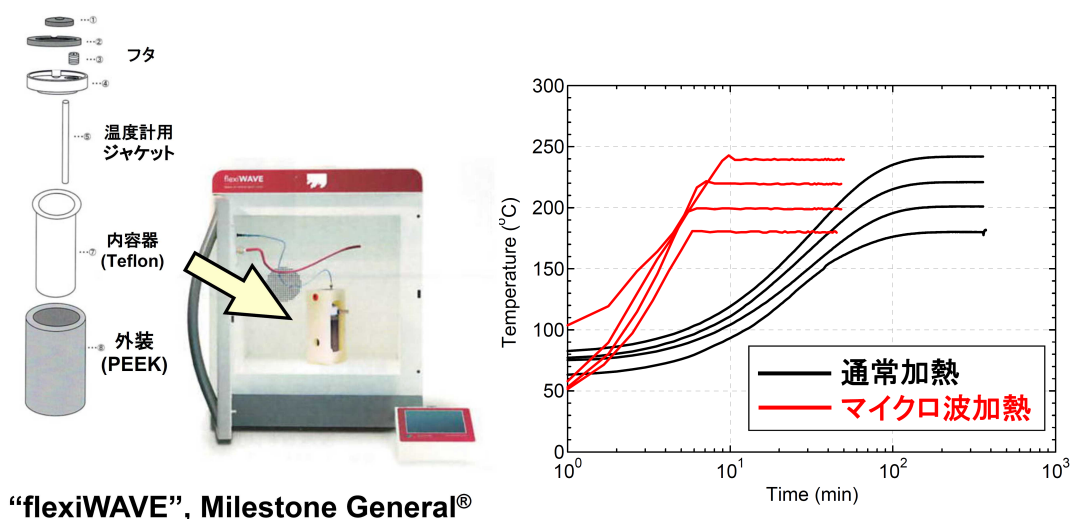


図 4-(1)-21 マイクロ波加熱式水熱合成装置の概要（左）と昇温プロファイル（右）。

この反応容器内に原料（7 mol/L (KOH+NaOH)溶液、結晶質ニオブ原料）と基板 [(100)SrTiO₃:Nb] を導入し、密閉状態でマイクロ波加熱を行なうことで合成反応を進行させたところ、基板表面に堆積物を得ることに成功した。配向体厚みと反応時間の関係を図 4-(1)-22 に示した。従来の水熱合成では厚さ数μm の堆積物を形成するために 2 h 以上の反応時間を所要した一方、マイクロ波加熱式水熱合成では数分の反応時間で堆積物の形成が開始し、反応時間 1 h で厚さ約 10 μm の堆積物を得ることに成功した。

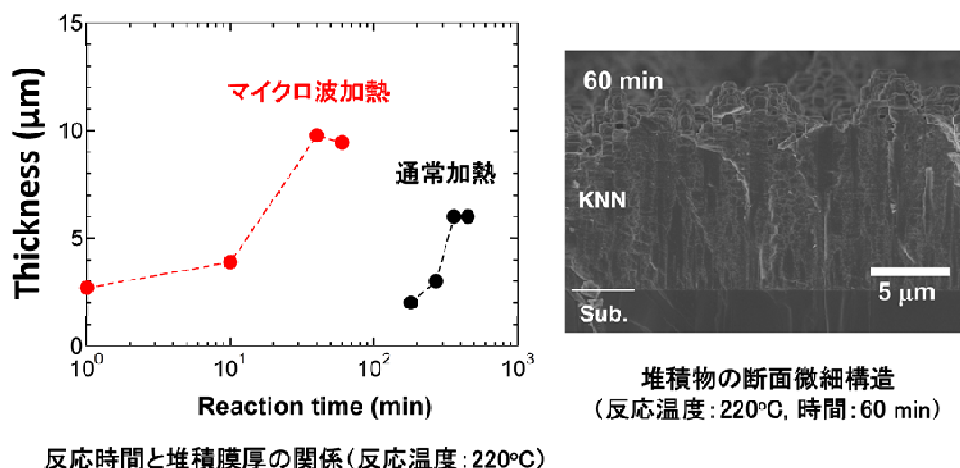


図 4-(1)-22 マイクロ波加熱式水熱合成による(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 堆積物の形成挙動.

プロセスに由来する金属不純物の混入について検証するため、(K,Na)NbO₃ 配向体に含まれる微量金属イオンを ICP-MS により分析した。分析結果を表 4-(1)-1 に示した。当初、反応容器シール部分の金属部品からの金属イオン(Ni,Cr 等)の混入などが従来の水熱合成では懸念されたが、それらの存在は認められなかった。同じく、シール部分をテフロン部品で工作したマイクロ波加熱水熱合成のプロセスにおいても不純物金属イオンの混入は認められなかった。

(K,Na)NbO₃ は KNbO₃ と NaNbO₃ の全率固溶体系であるため、原料導入量などの調整による組成制御性の可否が材料合成において非常に重要となる。マイクロ波加熱を導入した本プロセスにおいても前駆体となる水溶液 (KOH-NaOH) の溶液組成に基づく化学組成の制御を試みた。堆積物中の K/Na 含有量ならびに配向体厚みと溶液組成の関係を図 4-(1)-23 に示した。溶液組成の変化に伴った K/Na 含有量の変動は総じて通常の水熱合成プロセスと同様な非線形の挙動を示し、K 含有量（あるいは Na 含有量）0~100%までの全組成範囲での堆積物を得ることに成功した。また、配向体厚みが最大となる組成 ([KOH]/([KOH]+[NaOH]))=0.90) も通常の水熱合成と同様となり、溶液組成の制御に関連した材料の堆積挙動については通常の水熱合成プロセスと大きな相違点は見出されなかった。

表 4-(1)-1 ICP-MS による $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 配向体の微量元素分析,
* K+Na に対する質量比 (検出下限:1000 ppm).

元素	金属イオン濃度 (ppm)*	
	従来法	マイクロ波加熱
Li	—	—
Be	—	—
Al	—	—
V	—	—
Cr	—	—
Mn	—	—
Co	—	—
Ni	—	—
Cu	—	—
Ga	—	—
Y	—	—
Zr	—	—
Mo	—	—
Cd	—	—
In	—	—
Sb	—	—
Hf	—	—
Ta	—	—
W	—	—
Tl	—	—

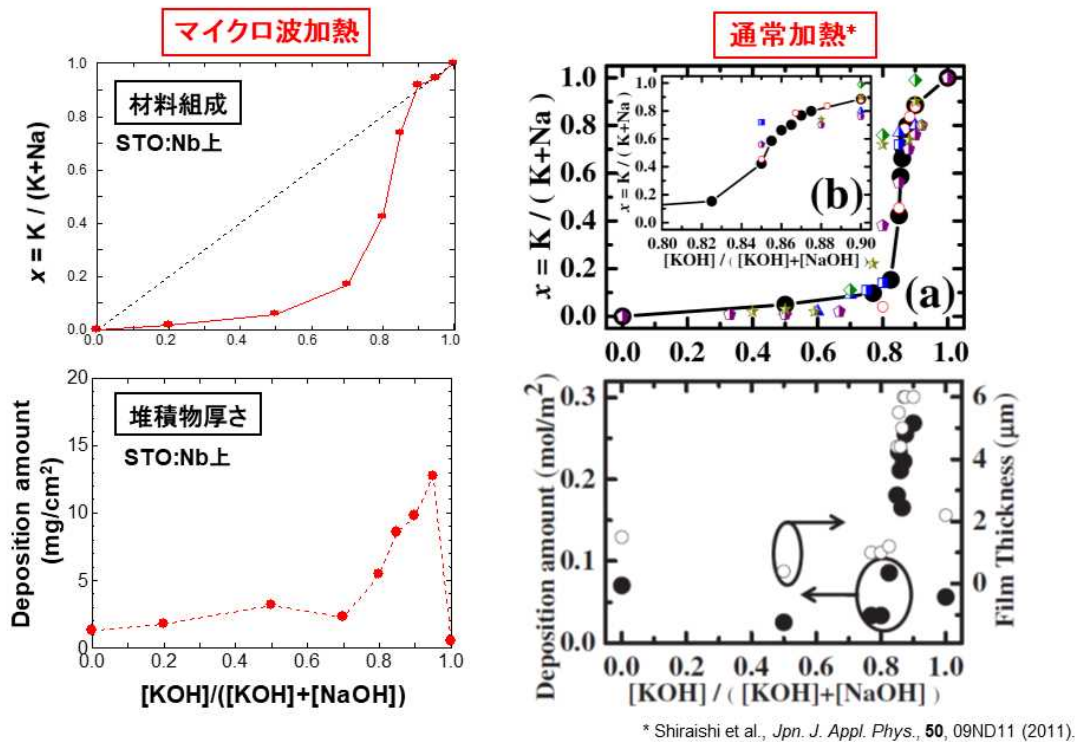


図 4-(1)-23 堆積物の K/Na 含有量および配向体厚みと溶液組成の関係,
(マイクロ波加熱と通常加熱*の比較) .

更に、今回新たに提案されたプロセスの汎用性を実証するため、チタン酸バリウム (BaTiO_3) およびその固溶体を対象とした材料製造についても試験を実施した。幾つかの既報において BaTiO_3 配向体の水熱合成が試みられているが、それらはいずれも Ti 金属箔や TiO_2 層を犠牲層とした材料合成様式であり、結晶配向性制御などの問題点が未解消であることから、それらの解決が本プロセス採用の主な動機となる。マイクロ波加熱を導入した水熱合成プロセスによる BaTiO_3 配向体の合成を試みた結果の代表データを図 4-(1)-24 に示す。反応条件 220°C , 40 min での材料堆積が確認され、KN 基材料の実験で認められた低温かつ短時間での材料合成といった特徴は他材料でも継承されることが判明した。また、 $(100)\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ 単結晶上における目的材料のエピタキシャル成長についても同様の挙動が認められ、 BaTiO_3 基材料の配向体製造も問題無く実施可能であることが確認できた。

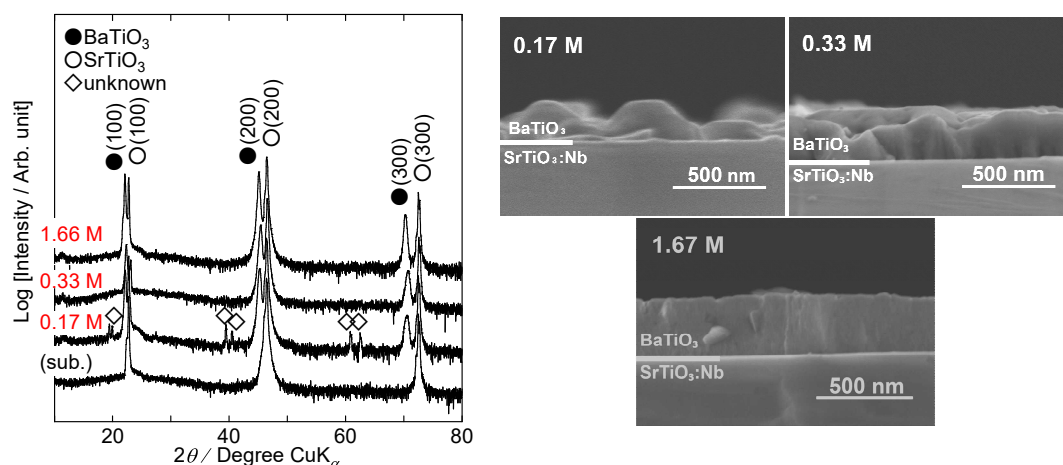


図 4-(1)-24 マイクロ波水熱合成による BaTiO_3 配向体の作製
(反応条件： 220°C , 40 min、前駆体濃度：0.17-1.67 mol/L)。

(II) マイクロ波加熱式水熱合成により得られた $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 配向体の特性評価

マイクロ波加熱式水熱合成により作製された $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の結晶配向性を XRD により評価した結果を図 4-(1)-25 に示した。通常の水熱合成と同じく、マイクロ波加熱式水熱合成により $(100)\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ 単結晶基板上に堆積された $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体は基板面方向に対する選択配向性を有する (図 4-(1)-25(a)) と同時に、基板面内方向にも結晶配向性を有する (図 4-(1)-25(b)) ことが確認されており、本プロセスにおいても単結晶基板上でのヘテロエピタキシャル成長が進行したことが示唆される。

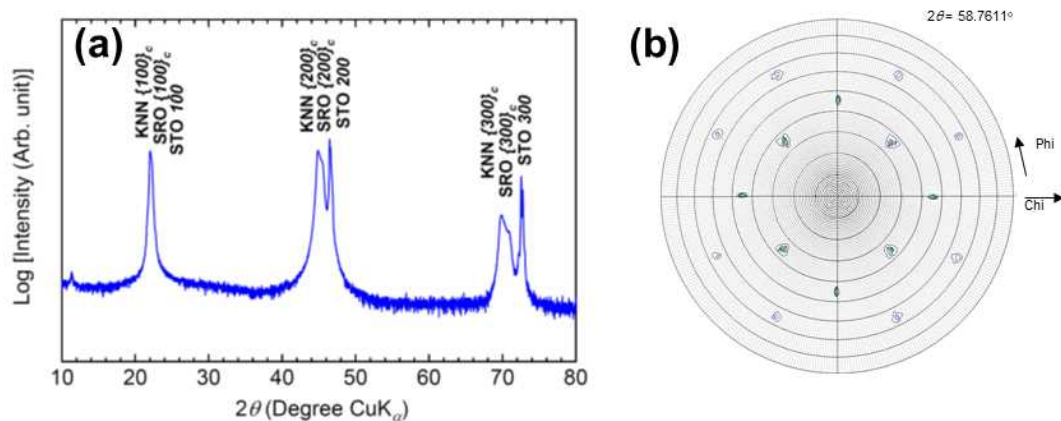


図 4-1-25 マイクロ波加熱式水熱合成により作製した $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 配向体の XRD 回折図形,
(a) XRD θ - 2θ 回折図形 [(100)SrRuO₃/(100)SrTiO₃ 基板上] ,
(b) X 線極点図形 [(100)SrTiO₃:Nb 基板上] .

得られた $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 配向体材料の各種材料特性を図 4-1-26 に示した。材料合成したままの材料 (As-deposited)、ならびに 600°C でポストアニールされた材料(Annealed)の両者で $\epsilon_r = 500$ を越える高い誘電率が計測された。更に、ポストアニール後の材料では強誘電特性の発現を示す飽和した P - E 特性が確認され、従来の水熱合成プロセスと同様に強誘電性を持つ材料が合成できること (図 4-1-12(a)参照) が実証できた。

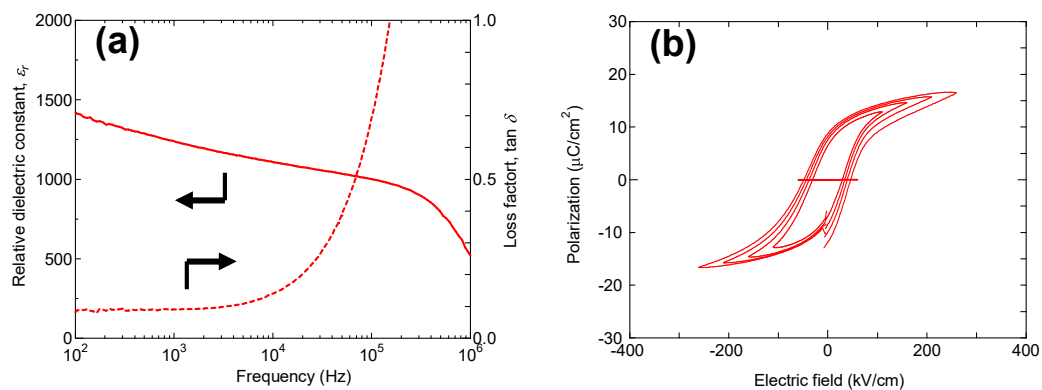


図 4-1-26 マイクロ波加熱式水熱合成により作製した $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 配向体の材料特性,
(a) 比誘電率—周波数(ϵ_r - f)特性 [(100)SrRuO₃/(100)SrTiO₃ 基板上] ,
(b) 分極—電界(P - E)特性 [(100)SrRuO₃/(100)SrTiO₃ 基板上] .

<CP9> マイクロ波加熱の利用により、各種基板上でサブミリサイズの配向体が合成可能であることを確認。{達成期日 令和2年7月}

産学共創の場で提案があった、作製時間を短縮する方法であるマイクロ波加熱を取り入れた研究を<CP7>として追加した。

[達成状況の概要]

[1] KNbO_3 材料の低温合成

(1) 反応条件 150°C , 2 h での材料合成に成功。 [(I)に記述]

[2] プラスチック基板上での $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 材料の形成。

(1) 反応温度 150°C (マイクロ波加熱) において累積反応時間約 1 h から $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 材料の形成を確認。 [(II)に記述]

[3] マイクロ波加熱の利用によるサブミリサイズ KNbO_3 基配向体の形成。

(1) 反応温度 150°C (マイクロ波加熱) において累積反応時間 10 h 以内でサブミリサイズ KNbO_3 配向体の形成を確認。

[成果の詳細]

(I) KNbO_3 材料の低温合成

プラスチック基板上での材料合成を実現するためには、素材となるプラスチックの軟化点よりも低い温度での材料堆積反応を進める必要がある、今回、プラスチック基板の素材として使用するポリサルフォンの軟化温度は約 180°C であるため、この温度未満での材料堆積挙動に注目する。

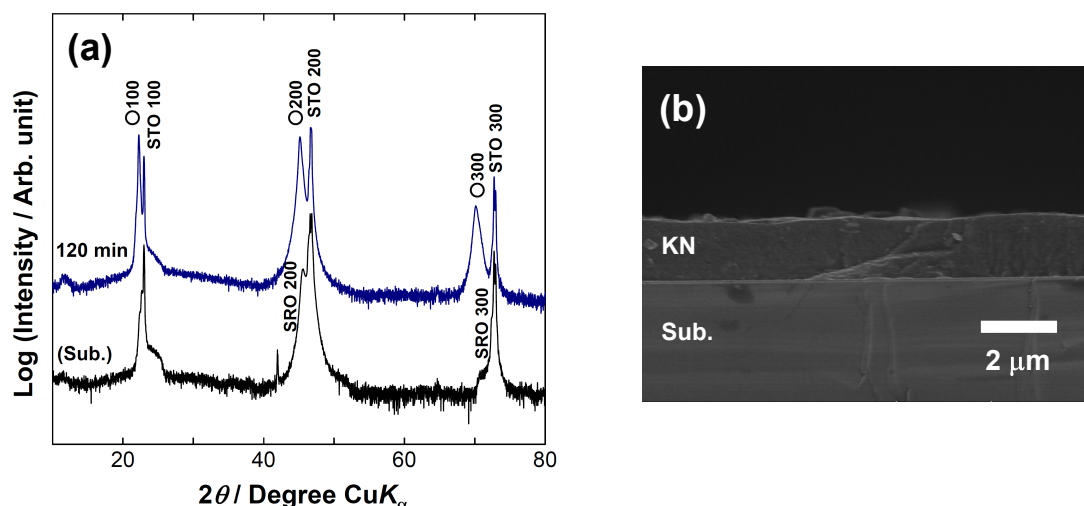


図 4-(1)-27 反応温度 150°C で作製された KNbO_3 配向体 [(100) SrRuO_3 /(100) SrTiO_3 上]

(a) XRD θ - 2θ 回折図形, (b) 断面 SEM 像.

反応温度 150°C のマイクロ波加熱式水熱合成では、反応時間 2 h において KNbO_3 配向体を合成することに成功した。作製した配向体材料の XRD θ - 2θ 回折図形を図 4-(1)-27 に示し

た。堆積物は基板面方位に選択配向性を有したペロブスカイト型結晶の配向体であることが確認され、その配向体厚みは約 $2\ \mu\text{m}$ であった。また、反応温度 160°C の合成では反応時間約 1.3 h (80 min) から材料形成することを確認した。

(II) プラスチック基板上での材料形成

プラスチック基板上での材料合成を実現するためのもう一つの条件として、基板表面に導電性ペロブスカイト型結晶のバッファー層を導入することが求められる。今回の実験では、プラスチック基板（ポリサルフォン）の表面に Ti 密着層を介して Pt 電極層を形成し、その直上に(100)自己配向性を有する LaNiO_3 を堆積した多層構造バッファー層を用意した。この積層構造の概要および結晶配向性の評価結果を図 4-(1)-28 に示した。これらの積層構造はいずれも室温スパッタにより形成された。

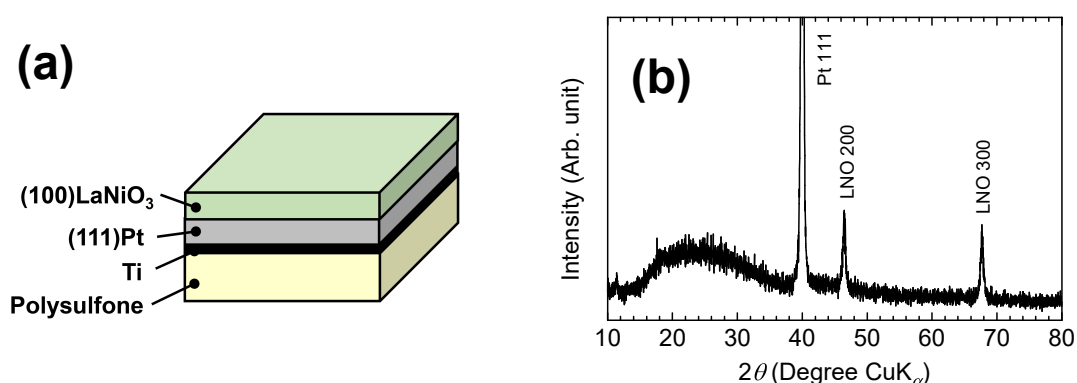


図 4-(1)-28 バッファー層付プラスチック基板

(a) 多層構造バッファー層の概要(模式図), (b) 基板の XRD θ - 2θ 回折図形.

バッファー層付プラスチック基板への $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 材料の堆積を反応温度 150°C のマイクロ波加熱式水熱合成により実施した。マイクロ波照射装置の過熱を防ぐため、1 サイクルの反応時間は 2 h に設定し、このサイクルを繰り返すことにより堆積量の増大を狙った。結果として得られた試料の XRD 分析結果と外観を図 4-(1)-29 に示した。累積反応時間 10 h からペロブスカイト型結晶の結晶の形成が確認され、反応時間の延伸に伴い堆積物の量が増大した。通常加熱式の水熱合成では反応時間 30 h の材料合成において基板上に $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ の堆積が認められなかったことから、本実験ではマイクロ波加熱が材料堆積に対して優位に働いたと推察される。しかしながら、堆積物は特定の結晶配向性を有さないランダム配向体であり、(100) LaNiO_3 バッファー層による結晶配向性制御に係る効果が不足しているものと推察される。 KNbO_3 系材料と格子定数の大きさが近く格子整合性の高いバッファー層の導入が有効であると予想されるため、条件と合致するバッファー層材料の探索が今後必要と判断される。

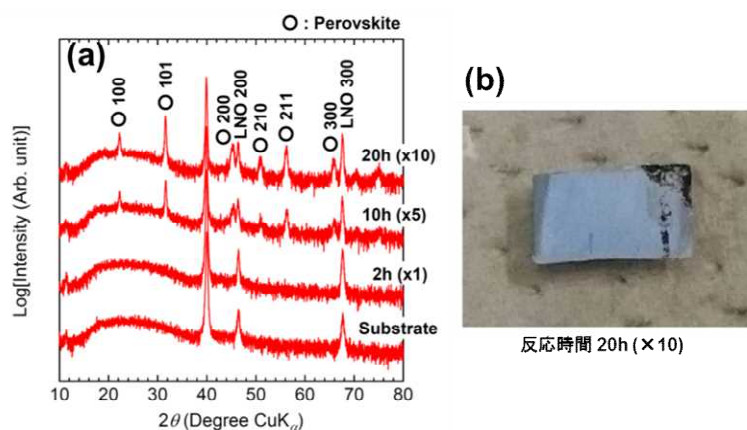


図 4-1-29 プラスチック基板で水熱合成された $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 材料,
[反応温度 150°C (マイクロ波加熱)、溶液 : 12 M KOH-NaOH (0.9:0.1)] ,
(a) XRD θ -2 θ 回折図形, (b) 試料外観.

このような反応温度約 150°C 付近の低温での材料合成は反応条件を調整することで更に反応促進が可能であると推察される。一例として、系内の KOH 濃度を変動させた際の材料の堆積挙動を図 4-1-30 に示す。反応温度の低下とともに材料の堆積速度は低減され、180°C 以下での材料堆積は殆ど進行しないが、KOH 濃度を高濃度側へと調整することにより低温領域での堆積反応を促進することが可能であり、プラスチック基板上において 150°C 付近の反応温度でも約 1 h の比較的短時間で堆積物を得ることができることが判明している。

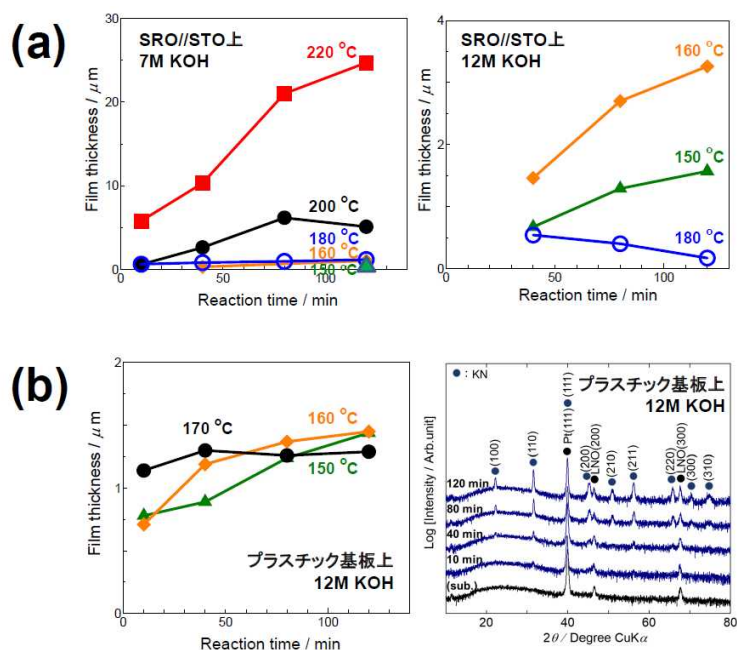


図 4-1-30 KNbO₃ 材料の堆積に及ぼす KOH 濃度の影響,
(a) 配向体厚さおよび反応温度との関係
(b) プラスチック基板上での材料堆積.

(III) マイクロ波加熱の利用によるサブミリサイズ KNbO_3 基配向体の形成

＜CP7＞においてマイクロ波加熱の導入により $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 配向体の高速製造が可能であることが確認されたことを受け、更なる試みとして、製造に長時間を要するサブミリサイズ配向体の形成を実施した。

先述した図 4-(1)-30(a)の報告より、1 回の材料合成で最大約 $25\text{ }\mu\text{m}$ （反応条件： 220°C , 40 min, 7 M KOH）の厚さを持つ配向体を製造可能であることが判明しており、4 回の合成を繰り返すことで厚さ約 0.1 mm のサブミリ配向体を形成できるものと予想して配向体の製造を試みた。結果として得られた配向体材料の概要を図 4-(1)-31 に示す。

マイクロ波加熱式水熱合成を繰り返すことにより単結晶基板上に厚さ 0.1 mm を越える KNbO_3 配向体を製造することに成功し、反応時間の累積は約 6 h、原料調製から試料の後処理（洗浄・乾燥）を含めたプロセス時間の総和も 10 h 以内に収めることができた。断面微細構造は比較的緻密であり亀裂や空隙の存在はほぼ認められず、単結晶基板上に付着した状態では基板色（濃黒灰色）が視認できる程度の透光性が確保された。更に、基板より剥離した配向体はピンセット等で容易にハンドリング可能なサイズであり、剥離物を圧電デバイス製造用の素子として利用する可能性も十分に期待できる。

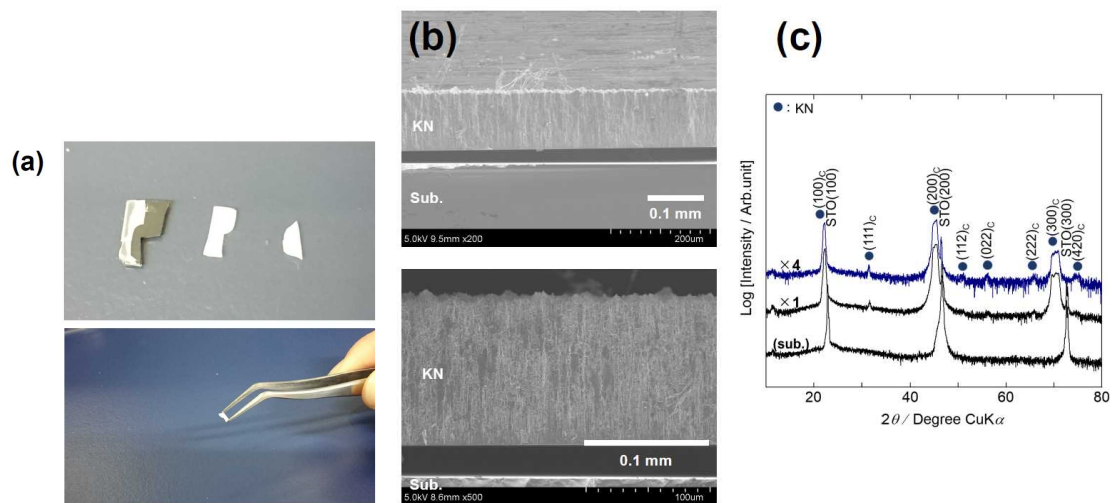


図 4-(1)-31 マイクロ波加熱式水熱合成の繰り返しにより得られた KNbO_3 配向体，
(a) 試料外観，(b) 断面微細構造，(c) XRD θ - 2θ 回折図形。

(2)研究開発項目：バッファ層導入による結晶配向性制御（Ⅲ2. (2)－②関連）

＜CP2＞ 非鉛含有圧電材料の{100}方位への結晶高配向のためのバッファ層が確定されることを確認。[達成期日平成 30 年 3 月]

＜CP5＞ 圧電材料の{110}および{111}方位への結晶配向成長のバッファ層が確定されることを確認。[達成期日平成 31 年 3 月]

産学共創の場で指摘を受けた、実用に則した圧電特性の評価法と、新規デバイス特性の検討を行った。

[達成状況の概要]

- [1] {100}, {110}, {111}に配向したエピタキシャル(K, Na)NbO₃配向体の作製に成功。[(I)に記述]
 - (1) {100}配向体が最も成長速度が速いことを確認。
 - (2) 結晶方位によらず良好な強誘電性および圧電性が得られることを確認。
- [2] 金属板上に{100}および{111}配向体の作製に成功。[(II)に記述]
 - (1) {100}自己配向性を示すLaNiO₃バッファ層を用いることで{100}配向体の作製に成功し、堆積量の増加とともにその配向性は向上。
 - (2) {111}自己配向性を有するPtバッファ層を用い、析出速度を減少させることで、{111}配向体の作製に成功。
- [3] 配向制御された配向体の組織評価に成功。[(III)に記述]
 - (1) 空孔(マイクロポア、ナノポア)がない緻密な配向体であることを確認。
 - (2) 組成分布のない均一な配向体であることを確認し、ドメイン構造の解明に成功。
- [4] (100)配向体材料を素子センサーデバイスの設計 [(IV)に記述]
 - (1) デバイス設計に欠かせない材料定数 $e_{31,f}$ の正圧電と逆圧電の同時評価方法を確立。
 - (2) 新規デバイスの提案とデモンストレーション。

[成果の詳細]

(I) {100}, {110}, {111}に配向したエピタキシャル(K, Na)NbO₃配向体の作製と評価

(K,Na)NbO₃配向体の配向依存性を調査するため、(100), (110)および(111)SrTiO₃基板上にスパッタ法で導電性バッファ層であるSrRuO₃を作製し、その上に(K,Na)NbO₃配向体を作製した。配向体厚みの作製時間、KOHとNaOHの混合溶液の濃度およびNb₂O₅投入量（作製時間：6時間固定）の依存性を調査した結果、作製条件に関わらず、配向体厚みは{100}, {110}, {111}の順に大きくなることを見出された（図4-(2)-1(a)参照）。また、図4-(2)-2は、図4-(2)-1に示した(111)SrTiO₃上にSrRuO₃を作製した基板上に(K,Na)NbO₃配向体の配向体厚みと(100)および(110)SrTiO₃上にSrRuO₃を作製した基板上に作製した配向体の配向体厚みの関係を示す。図中の点線は、(111)上と他の2方位の配向体厚みが同じであった時を示しているが、(100), (110), (111)の順で配向体厚みが厚くなっていることがここでも確認された。

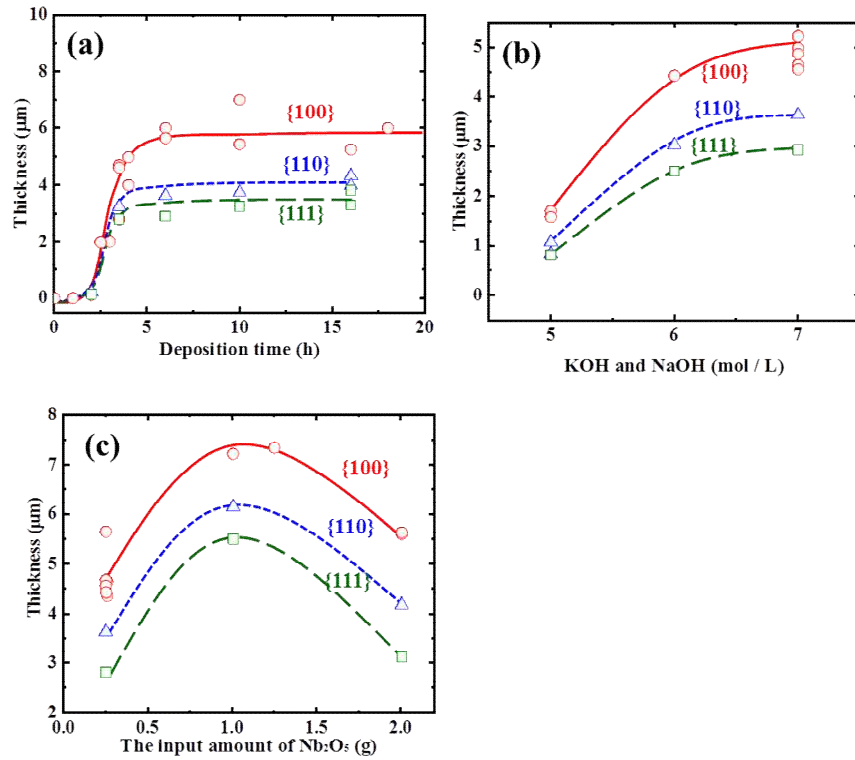


図 4-2-1 (100), (110)および(111)SrTiO₃上に SrRuO₃を作製した基板の上に(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃配向体の (a) 作製時間依存性、6 時間での(b)KOH と NaOH の混合溶液の濃度および(b)Nb₂O₅ 投入量の配向体厚み依存性(240°C, [(a) Nb₂O₅ : 0.25g, (b) {KOH+NaOH}=7 mol/L]).

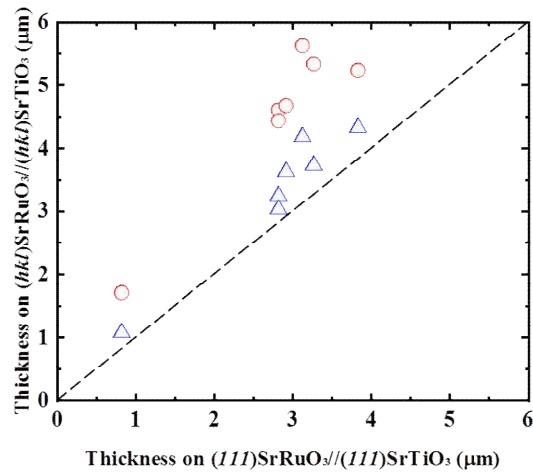


図 4-2-2 図 4-1-1 に示した(111)SrTiO₃上に SrRuO₃を作製した基板の上に(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃配向体の配向体厚みと(100)および(110)SrTiO₃上に SrRuO₃を作製した基板の上に作製した配向体の配向体厚みの関係 (240°C, [(a) Nb₂O₅ : 0.25g, (b) {KOH+NaOH} = 7 mol/L]).

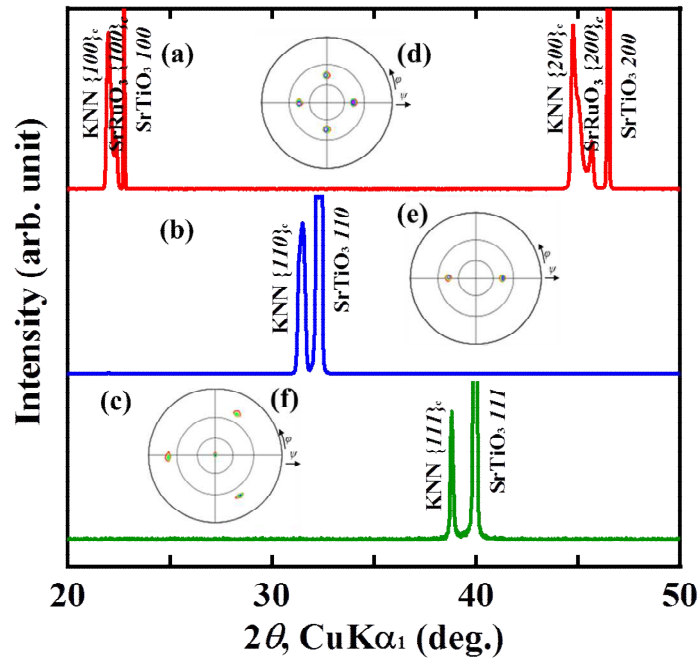


図 4-(2)-3 (a, d) $(100)_c\text{SrRuO}_3/(100)\text{SrTiO}_3$, (b, e) $(110)_c\text{SrRuO}_3/(110)\text{SrTiO}_3$ および (c, f) $(111)_c\text{SrRuO}_3/(111)\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製した $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の XRD 回折図形((a-c) θ - 2θ スキャンと(d-f)極点図形)

図 4-(2)-3 は、得られた配向体の XRD 回折結果を示した。得られた配向体は基板の配向に従い、基板面垂直方向に配向しており、X 線極点図形の結果から、面内の配向も確認できたことから、エピタキシャル成長していた。

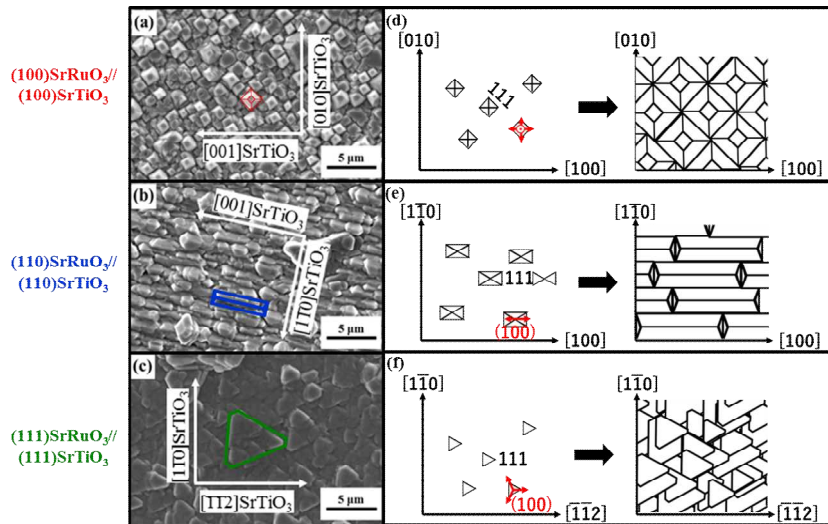


図 4-(2)-4 (a, d) $(100)_c\text{SrRuO}_3/(100)\text{SrTiO}_3$, (b, e) $(110)_c\text{SrRuO}_3/(110)\text{SrTiO}_3$ および (c, f) $(111)_c\text{SrRuO}_3/(111)\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製した $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の表面 SEM 像。

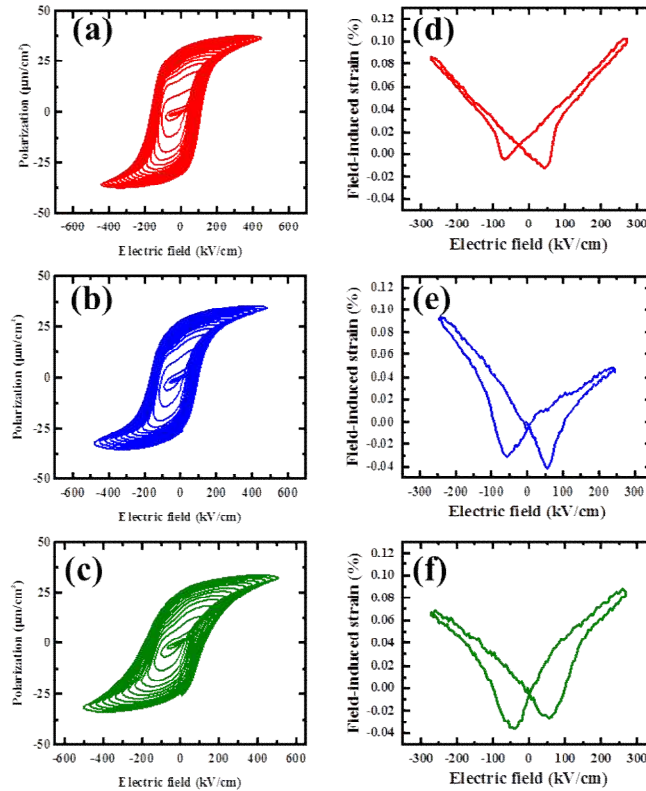


図 4-2-5 (100)_cSrRuO₃/(100)SrTiO₃, (110)_cSrRuO₃/(110)SrTiO₃ および (111)_cSrRuO₃/(111)SrTiO₃ 基板上に作製した(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体の(a-c) 分極—電界($P-E$)特性および(d-f)ユニポーラによる電界誘起歪—電界($S-E$)特性。

また、SEMの表面像から、各結晶方位で、特有の粒構造が確認された(図4-2-4(d-f)参照)。得られた配向体について強誘電特性および圧電特性を調査するため、分極—電界($P-E$)特性評価および電界誘起歪—電界($S-E$)特性評価を行ったところ、結晶方位による大きな違いは認められなかった(図4-2-5 参照)。

これらの結果から、いずれの方位の基材上に作製した(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体は、基材の方位に従ったエピタキシャル成長し、方位制御させ配向体を合成することが可能であることを見出し、かつ得られる配向体厚みは{100}_c>{110}_c>{111}_cの順で変化することが見出された。また、これら三つの方位に明確な特性の違いが得られなかったことから、もっとも配向体厚みが得られる{100}_c基材および{100}_cを成長させるバッファ層の作製に積極的に取り組む基礎データが得られた。

(II) 金属板および有機基材上での配向体の作製

本研究では、基材の種類に関係なく、種々の方位の配向体を作製すべく、図 4-(2)-6 に示したバッファ層の検討を行うこととした。

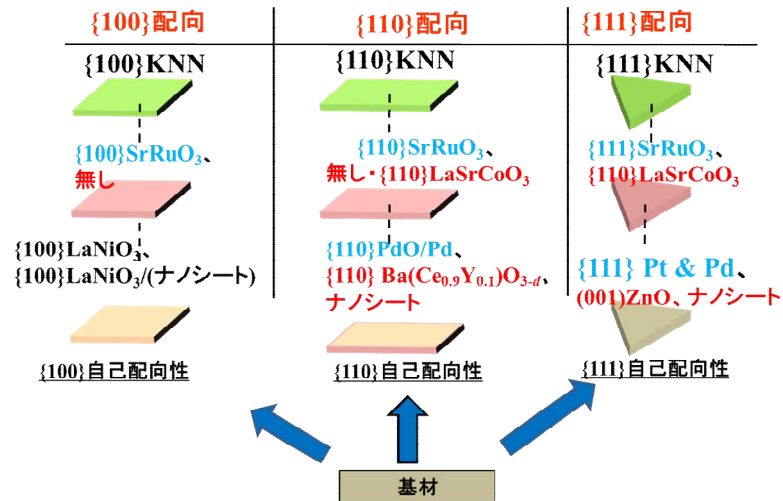


図 4-(2)-6 種々の基材上での配向制御を可能にするバッファ層の候補。

(II-1) {100}配向体作製のためのバッファ層

まず、単結晶基板上にエピタキシャル成長させた配向体において、最も堆積量が得られる {100} 配向体の作製検討を行った。(100) 配向を実現するためには、導電性を有するペロブスカイト構造体で、下部基材に関わらず {100} に自己配向性を有する LaNiO₃ を検討した。

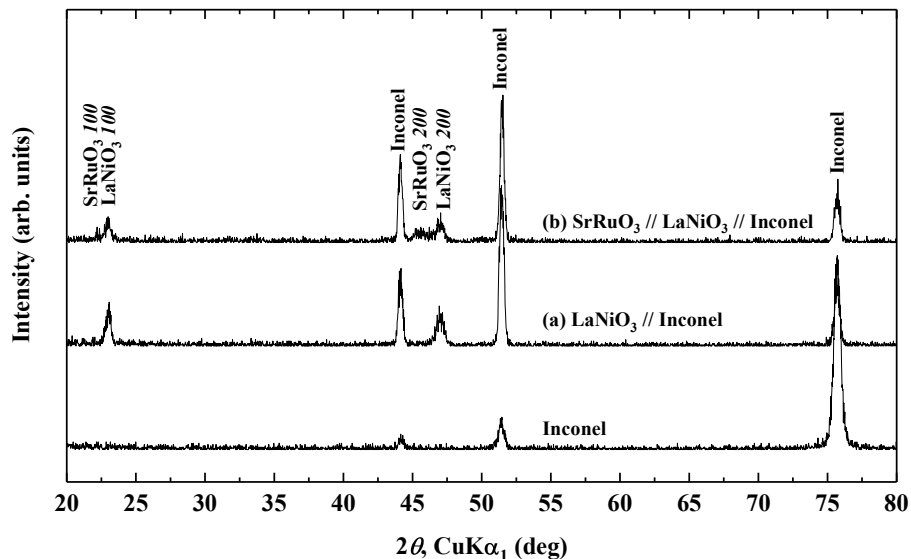


図 4-(2)-7 インコネル基板上に作製した (a) LaNiO₃, (b) SrRuO₃ バッファ層の XRD 2θ-θ 回折測定結果。

Ni 基の金属板であるインコネルの基材上に、350°C で RF マグネトロンスパッタ法を用いて LaNiO_3 層の作製を行い、結晶性を向上させるため、800°C で熱処理を行った。図 4-(2)-7(a) より、 $\{100\}$ に配向した LaNiO_3 層が得られているのが分かる。 LaNiO_3 は水熱条件下での安定性が低いため、より安定性が高い SrRuO_3 を LaNiO_3 層の上に作製した。 SrRuO_3 の電気伝導度は、 LaNiO_3 より高く、 $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ の堆積量の増加が期待できる。図 4-(2)-7(b) より、 SrRuO_3 層も $\{100\}$ 配向していることが確認できた。作製したバッファ層上に $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体を作製した。作製した配向体は $\{100\}$ に強く配向しており、堆積回数が増えるほど、より強く配向しているのが確認できる (図 4-(2)-8 と 4-(2)-9 参照)。また、配向体は面内が無配向だが、面直方向には $\{100\}$ に強く配向した一軸配向体であった。

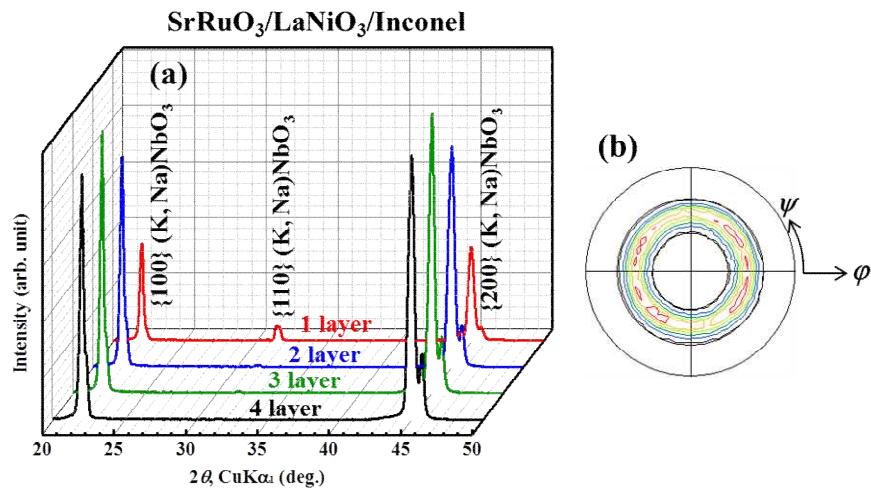


図 4-(2)-8 (a)積層回数による XRD θ - 2θ 回折図形の変化と(b) 4 回作製した後の X 線極点図形.

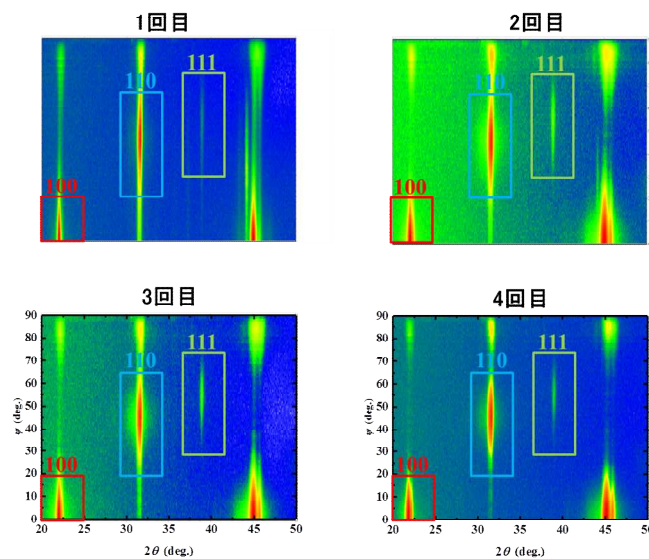


図 4-(2)-9 種々の積層回数で作製した配向体のあおり角(ψ)と 2θ の XRD 回折図形.

図 4-(2)-10(a)に種々の積層回数で SrRuO₃/LaNiO₃/インコネル基板上に作製した{110}の回折の ψ 角度依存性とその回折の半価幅の積層回数依存性 (SrRuO₃/インコネル基板上のデータも合わせて示した。) このピークは{100}の配向度を示しており、積層回数を増やすごとに配向性が向上しているのが分かる。比較のために LaNiO₃ バッファーが無い場合のデータも図 4-(2)-10(b)に示したが、LaNiO₃ によって、{100}の配向性が向上していることが分かる。

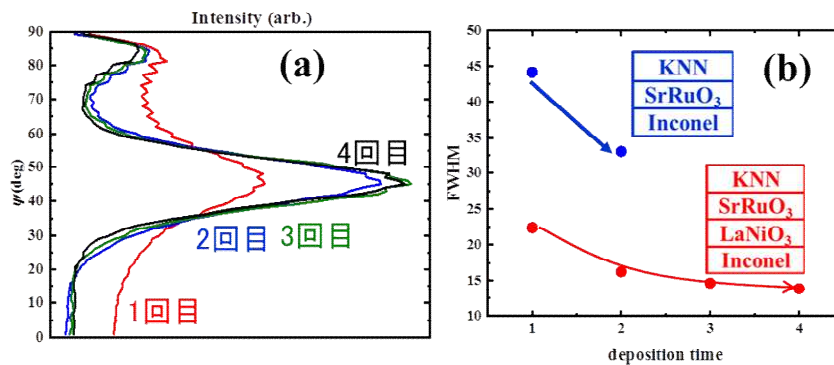


図 4-(2)-10 (a)種々の積層回数で SrRuO₃/LaNiO₃/インコネル基板上に作製した{110}の回折の ψ 角度依存性と(b) (a)の回折の半価幅の積層回数依存性 (SrRuO₃/インコネル基板上のデータも合わせて示した) .

繰り返し合成によって SrRuO₃/LaNiO₃/インコネル基板上に作製した配向体の厚さは、SrRuO₃/SrTiO₃ 基板上に作製したエピタキシャル成長させた配向体と、ほぼ同じであることが確認された (図 4-(2)-11(a)参照)。また得られた配向体表面の微構造もほぼ同じであった (図 4-(2)-11(b)参照)。

さらに、強誘電特性にも顕著な差は認められなかった (図 4-(2)-12)。また、SrRuO₃/LaNiO₃/インコネル基板上に作製した 11 μm の配向体は $d_{33} = 35 \text{ pm/V}$ の圧電性を示した(図 4-(2)-13 参照)。金属板上への(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体は、これまで厚みが 5 μm 程度までであったが、厚みをより厚くしても同等な値が出るということが認められた。このことから、金属板上においては、配向体を厚くすることで、{100}の配向性は向上し、特性を維持したままサブミリオーダーの配向体の作製の可能性が認められた。また、SrRuO₃/LaNiO₃/インコネル基板上に作製した配向体の Lotgering 配向度は、99.8%であった。

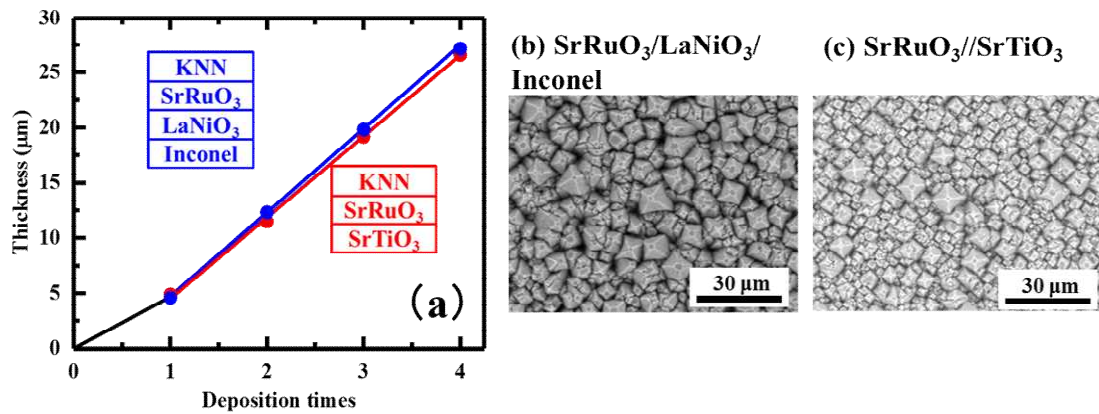


図 4-(2)-11 配向体厚みの積層回数依存性と 4 回積層で得られた配向体の表面 SEM 写真.

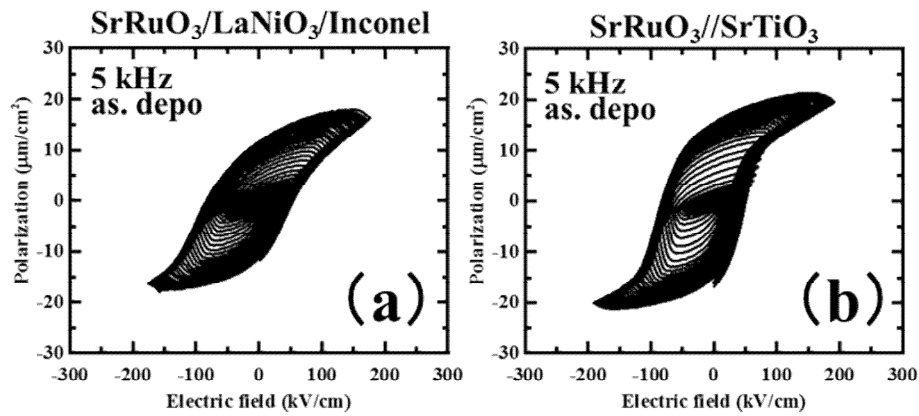


図 4-(2)-12 (a) SrRuO₃/LaNiO₃/インコネル基板上および(b) SrRuO₃//SrTiO₃ 基板上に作製した配向体の分極—電界(P - E)特性.

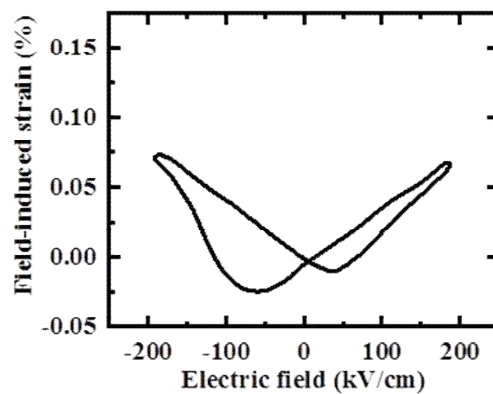


図 4-(2)-13 SrRuO₃/LaNiO₃/ インコネル基板上に作製した (K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体の歪—電界(S - E)特性.

(II-2) {111}および{110}配向体作製のためのバッファー層

{111}配向を作製する場合、バッファー層としては、(111)に自己配向性を有する Pt を用いて、SrRuO₃/Pt/インコネルの基板で検討した。Pt は(111)に自己配向し(図 4-(2)-14(a)参照)、その上の SrRuO₃層も(111)に単一配向していることが確認できた (図 4-(2)-14(b)参照)。

SrRuO₃/Pt/インコネル基板上に(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体を作製した。厚さ 250 nm では、(111)に強く配向した配向体を得られ(図 4-(2)-15(a)参照)、約 1 μm まで厚さを増加させても(111)の配向性は維持できることが確認された(図 4-(2)-15(b)参照)。

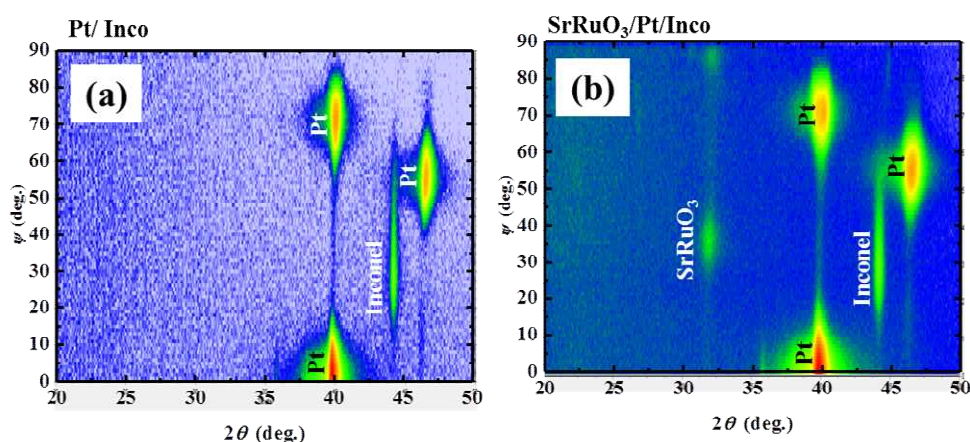


図 4-(2)-14 インコネル基板上に作製した(a)Pt 層および(b)SrRuO₃/Pt 層のあおり角(ψ)と 2θ の XRD 回折図形。

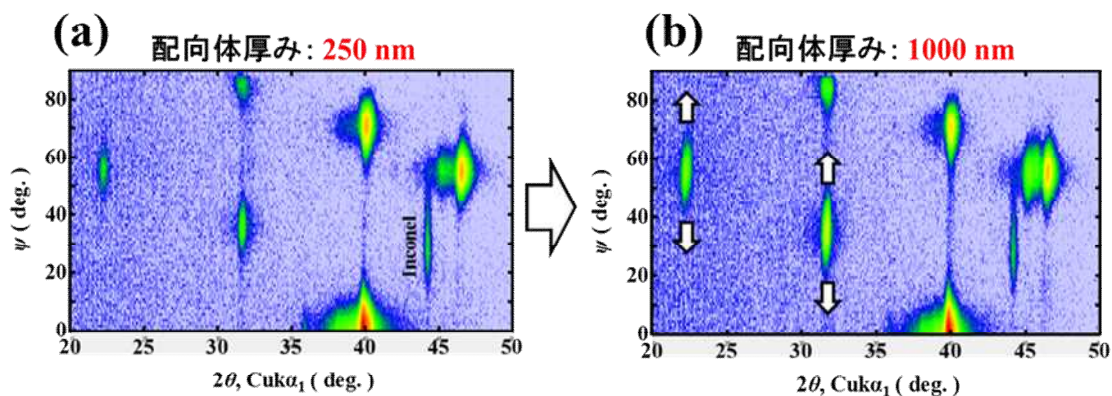


図 4-(2)-15 SrRuO₃/Pt/インコネル基板上に作製した配向体厚みが(a) 250 nm および(b) 1000 nm の(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体のあおり角(ψ)と 2θ の XRD 回折図形。

(III) 配向制御された KN 基試料の微細構造およびドメイン構造の評価

優れた配向体を作製するには、マクロスコピックな評価のみならず、ミクロスコピックな評価も重要である。特に、ドメイン構造を理解することは、圧電特性をデザインするための設計指針の一つとなる。そこで、上記で作製した水熱合成(K,Na)NbO₃ 配向体に対して、透過型電子顕微鏡(TEM)による微細組織観察を行った。図 4-(2)-16 は(100)(K,Na)NbO₃ 配向体に対して、断面方向から TEM 観察した結果である。これより、基材直上から表面まで緻密な配向体が堆積しており、空孔（ナノポアやマクロポア）は観察されなかった。また、配向体は基板直上から柱状成長していることが分かった。これは、基板表面で生成された核が成長する過程でぶつかり合うためだと考えられる。



図 4-(2)-16 TEM による(100)KNN の配向体の断面観察像.

図 4-(2)-17 は、STEM を用いた EDS マッピングによる組成分布調査の結果である。これより、2つの元素は組織の界面に依存することなく均一に分布していることが分かった。これは、水熱合成法により多成分系圧電材料の組成制御が可能であることを示唆した結果である。

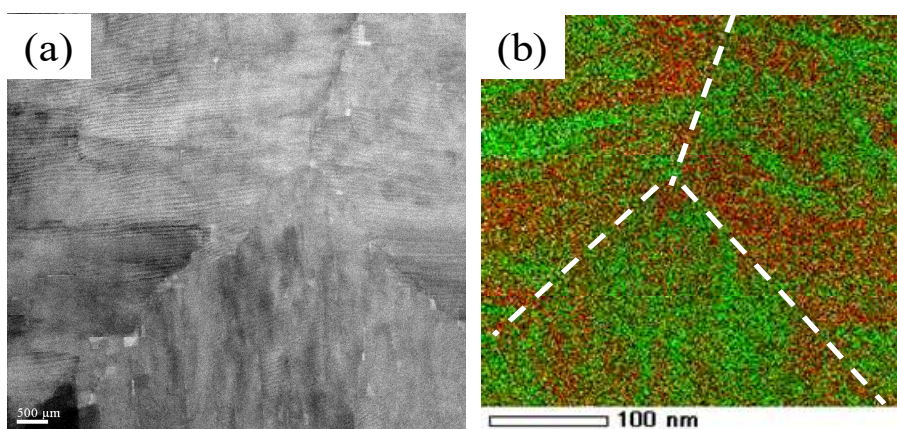


図 4-(2)-17 TEM による(a)試料像
(b)組成マッピング像 (赤色 : K 元素、緑色 : Na 元素).

図 4-(2)-18 は TEM により基材直上と配向体表面でのドメイン構造を観察した結果を示している。どちらのドメインも基板に対して約 46° の角度を有して形成されており、 90° ドメインの可能性もある。また、基板直上と配向体表面ではドメイン密度が異なっており、表面の方が細かいドメインが密に存在していることが分かった。ドメイン密度は、圧電特性に大きく寄与することから、水熱合成(K,Na)NbO₃ 配向体における重要な知見が得られた。

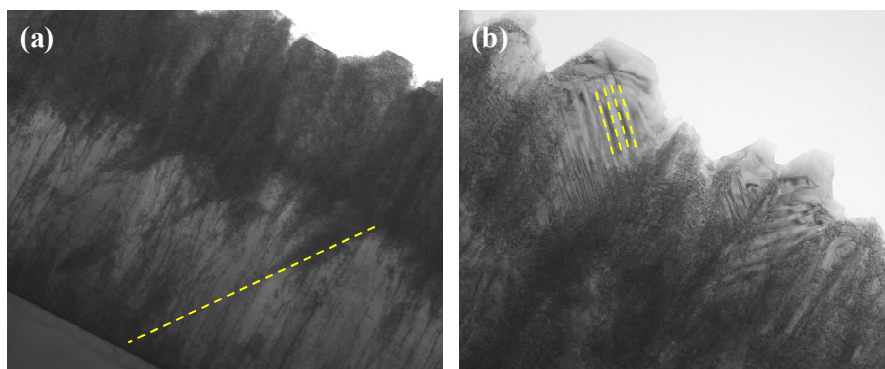


図 4-(2)-18 TEM により観察した(K,Na)NbO₃ 配向体のドメイン構造,
(a)基板直上, (b)配向体表面, 点線：ドメイン方向.

図 4-(2)-19 は(111)SrTiO₃ 単結晶基板上に、(111)エピタキシャル成長した(K,Na)NbO₃ 配向体に対して STEM による配向体断面の観察を行った結果を示している。図 4-(2)-19(a)より、非常に緻密な配向体が堆積しており、空孔（ナノポアやマクロポア）は観察されなかった。本結果では、ドメインを明瞭に観察できなかったが、図 4-(2)-19(b-d)に示す EDS マッピングの結果より、方位制御された(K,Na)NbO₃ 配向体の組成は均一であることが分かった。これより、方位制御による組成変化は生じず、安定して方位制御された(K,Na)NbO₃ 配向体が作製可能であると期待できる。

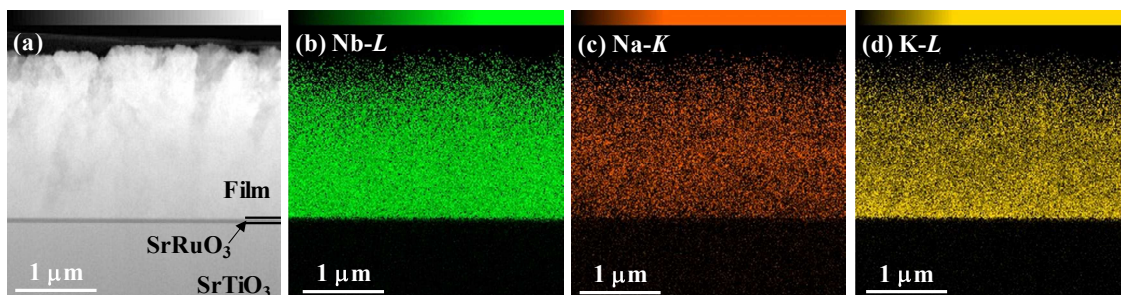


図 4-(2)-19 STEM による(K,Na)NbO₃ 配向体の(a)断面像と(b-d)組成マッピング像.

(IV) (100)配向体材料を素子とするセンサーデバイスの設計

・評価方法の確立

材料の特性評価について、センサおよびハーベスタとしての性能指数の評価に必要な圧電定数を測定するために、圧電横効果における圧電定数(d_{31} あるいは $e_{31,f}$)を測定するためのカンチレバー型の治具を製作し、交流電圧を印加した際に逆圧電効果によって生じる振動変位をレーザードップラー振動計により測定する実験系を準備した (図 4-(2)-20(a)参照)。この装置を用いて測定した $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ の $e_{31,f}$ の分極電界依存性とその値の既往の報告との比較を図 4-(2)-20(b)および(c)に示した。

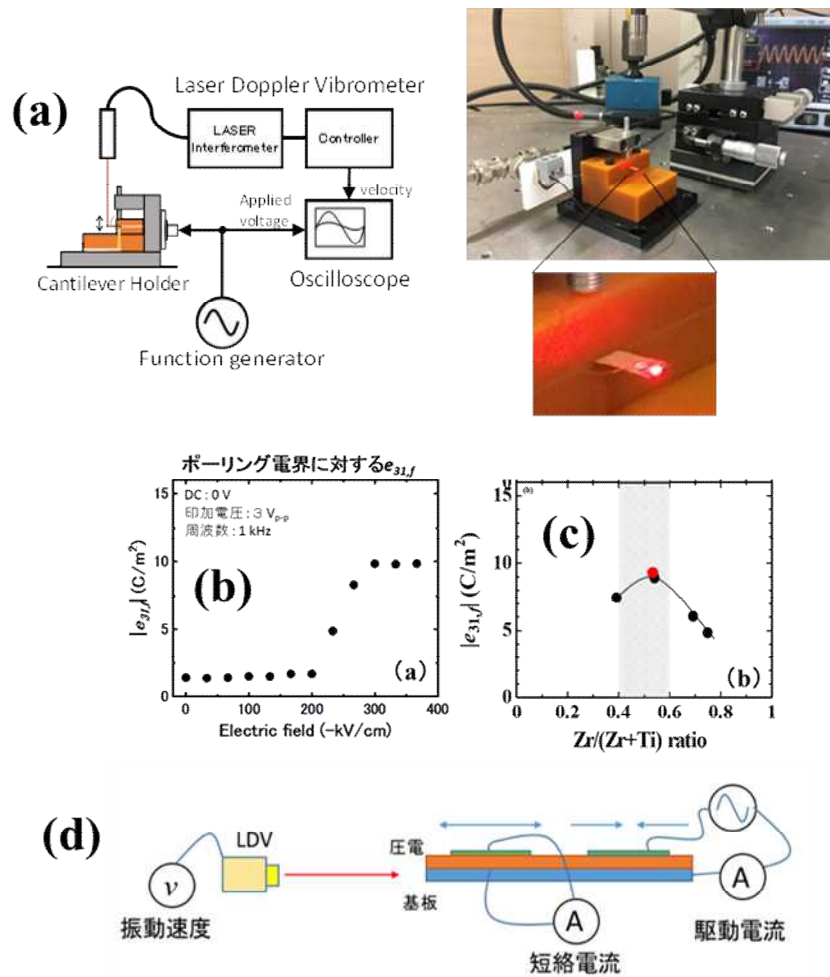


図 4-(2)-20 (a)圧電横効果の圧電定数測定実験系治具と、それを用いて測定した $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ の(b) $e_{31,f}$ の分極電界依存性と(c)その値の既往の報告との比較、(d) 縦振動を用いた正逆圧電定数の同時測定法。

分極に従って、 $e_{31,f}$ が大きくなるのが確認され（図 4-(2)-20(b)）、分極後に得られた値は、これまで報告されている値とほぼ一致することが確認された（図 4-(2)-20(c)）。このことから、測定系が完成できたことがわかる。また、バースト駆動時の過渡応答振動変位の測定から、正圧電効果での圧電定数を評価する方法について新たに考案した。

たわみ振動を用いた測定では固定端の境界条件が厳しく、計測精度に問題の恐れがある。そこで、縦振動共振を用いた新たな測定法を考案した（図 4-(2)-20(d)参照）。この方式では、2つの素子が組み込まれており、片方がアクチュエータ、他方がセンサとして機能し、正逆の圧電定数（ $e_{31,f}$ ）を同時に計測することが可能である。

短冊形状の縦振動共振子を作製し、片方がアクチュエータ、他方がセンサとして機能するように電極を配置して、正逆の圧電定数（ $e_{31,f}$ ）を同時に計測することを試みた。試作した振動子及び測定治具と振動子の構造を図 4-(2)-21 に示す。振動子は左側が加振用アクチュエータ、右側がセンシング用の素子となっている。振動子は縦振動の節となる中央部で保持され、振動を妨げる事無く安定的に固定される。縦振動子の詳細を図 4-(2)-22 に示す。

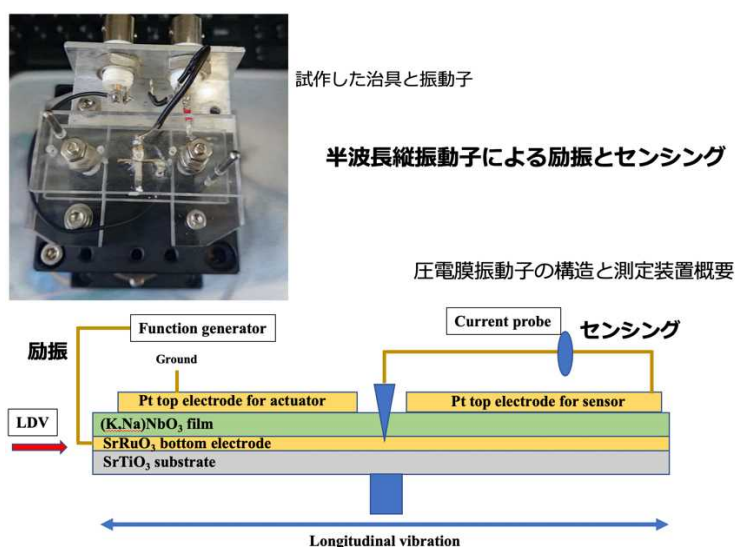


図 4-(2)-21 正逆圧電定数同時測定用の治具及び振動子（左上）と振動子の構造（下）。

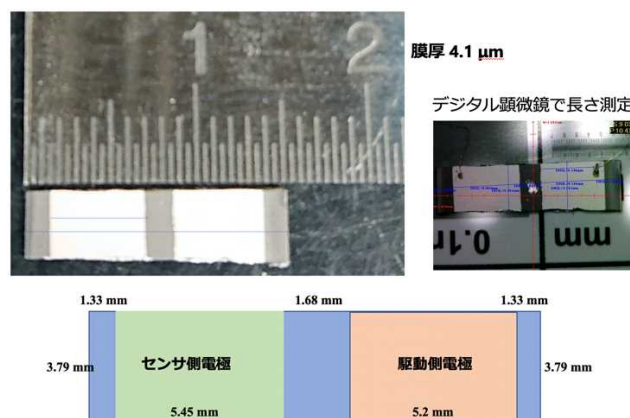


図 4-(2)-22 試作した水熱合成圧電配向体による縦振動子（上）とその寸法（下）。

圧電基本式と縦振動の運動方程式より、図 4-(2)-23 に示す関係から、振動分布と内部応力分布を積分することにより、縦振動子の電気機械等価回路モデルを導くことができる。この等価回路は図 4-(2)-24 に示すような集中定数型の等価回路で表すことができる。振動子の振動速度とセンシング電流の関係から、電気機械の変換係数となる力係数 A の値が求まり、これらの値より圧電定数 $e_{31,f}$ を求めることができる。

縦振動子の形状と、LDV に依る振動速度計測およびセンシング素子電極の短絡電流計測から、駆動側の圧電係数とセンシング側の圧電計数が算出される。駆動側の圧電定数は逆圧電定数、センシング側の圧電定数は正圧電定数となる。実測結果より、正圧電定数 $e_{31,f}$ は -5.39 C/m^2 となった。また、逆圧電定数 $e_{31,f}$ は -5.3 C/m^2 となった。両者はよく一致しており、正逆圧電定数の同時測定を精度良く行えることを示した。

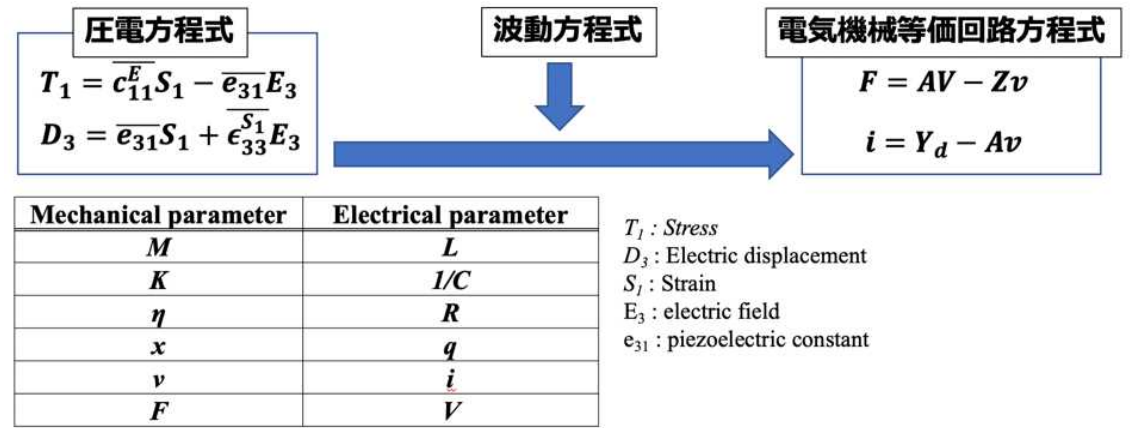


図 4-(2)-23 圧電基本式と電気機械等価回路方程式および定数の関係。

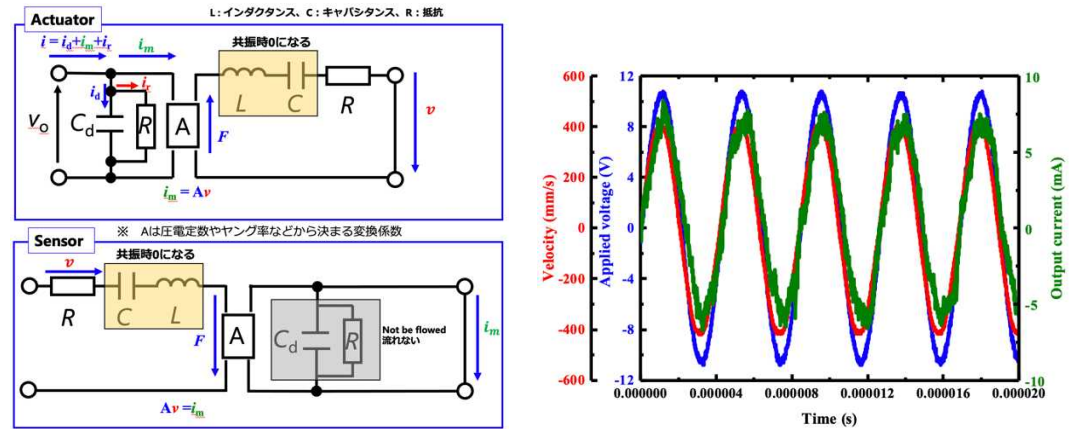


図 4-(2)-24 アクチュエータおよびセンサの電気機械等価回路と電流、速度、電圧の関係(左)と実測による電圧、電流、振動速度の関係 (右)。

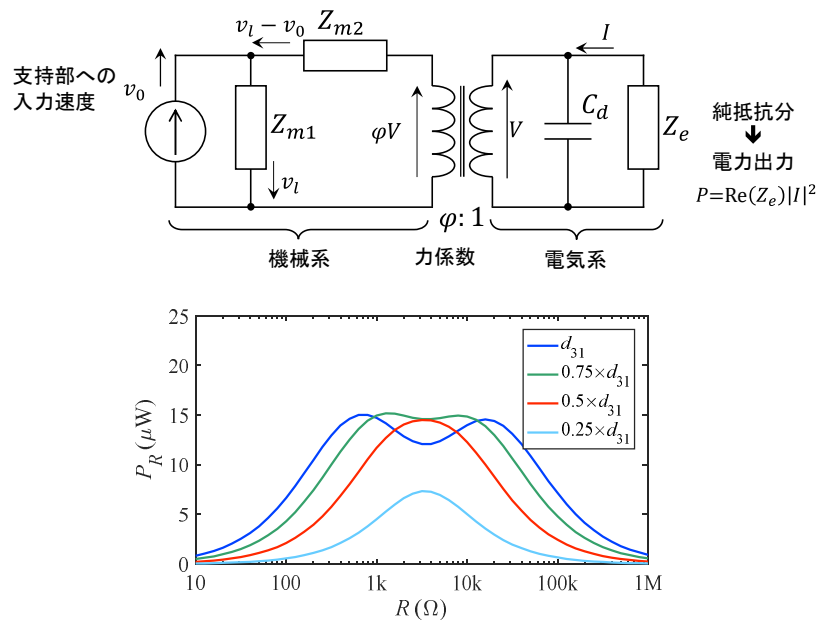


図 4-(2)-25 バイモルフによる圧電振動ハーベスタの周波数領域等価回路（上）とモデル解析による振動発電量の圧電定数による違い（下）。

センサおよびハーベスタのデバイスの設計については、本課題の目指す非鉛圧電配向体の特徴に合わせたデバイス設計を行うために必要な、カンチレバー型デバイスの物理モデルの理論的検討とそれによる基礎的な解析を行った。カンチレバーのたわみ振動を厳密に解くことによって得られる線形解より、圧電材料の圧電定数や機械損が含まれた形で振動ハーベスタの周波数領域等価回路（図 4-(2)-25（上））を導出した。これによって単純形状のデバイスについては任意の周波数でハーベスタの発電量が算出できるため、より現実的で複雑な形状についての応用を進めている。導出した理論解析モデルに基づく周波数領域等価回路により、振動発電特性をシミュレーションにより求めた（図 4-(2)-25（下））。これらのシミュレーションにより、デバイスの動作状態や、デバイスを構成する圧電材料の圧電特性がデバイス特性に及ぼす影響を解析することができる。

一般に、圧電素子を高精度に解析する等価回路モデルとして、**Mason** の等価回路手法が広く知られている。片持ち梁素子についても **Mason** の等価回路手法を用いることで、広い周波数帯域に渡り周波数応答を解析することが可能となる。また、素子先端に負荷質量を装加した場合には質量により応力分布が変わるので、応力分布を正しく算出して素子応答を正確に解析する必要があり、**Mason** の等価回路を作製する必要がある。普通用いられる集中定数系の等価モデルでは、解析対象とする共振周波数付近でしか解析できないので、解析範囲が極めて狭い範囲に限られてしまう。本研究では、解析の汎用性を高める目的と、素子の挙動解析の自由度を増すため、例えば電極が素子全面ではなく一部に分布しているような場合でも解析を行えるように、**Mason** の分布定数型等価回路を導出し、基本的な応答としては正しいモデルとなっていることを確認した（図 4-(2)-26 および図 4-(2)-27）。

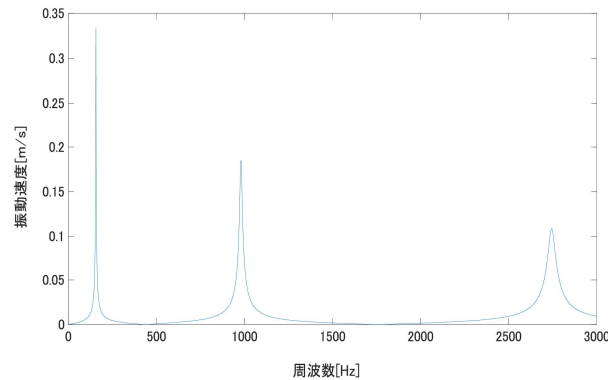


図 4-(2)-26 分布定数型等価回路から計算した片持ち梁素子の周波数応答：駆動電圧 1 V での先端振動速度.

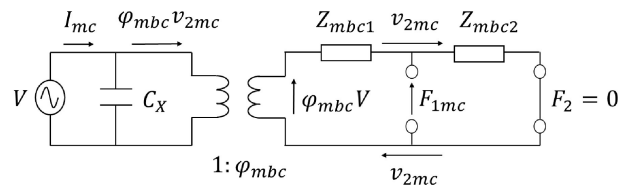


図 4-(2)-27 片持ち梁素子の分布定数型等価回路.

圧電バイモルフ振動子の発電特性について、等価回路モデルを用いた解析を行った。発電量を高めるために、振動子をもつ多くのパラメータの中で、どの圧電特性が特性に大きな影響を持つかという観点について特に注目して解析を実施した。その結果、図 4-(2)-28 に示すように、振動子の Q 値が高い方が発電量は高くなるが、圧電定数 d_{31} に注目してみると、 Q 値の高い方が低い d_{31} の値に対して発電量が飽和してしまうことが分かった。この結果から推察すると、 Q 値は高い方が高い発電量を得ることが可能である一方、圧電定数に関してはある程度高い値であれば、それ以上に高い圧電定数値は必ずしも必要とされないことが考えられる。図 4-(2)-28 のグラフでは、右端が PZT の値であるが、 Q 値が 240 の場合で見るとその 1/3 の値でも、同等の発電量が得られていることが分かる。ある程度高い d_{31} の値であれば、 Q 値を高くすることが重要であることが明らかとなった。そして、発電力の限界値は、圧電配向体のハイパワー特性（振動速度限界）で制限されることになるので、ハイパワー特性に優れた水熱合成配向体が、ハーベスタ用振動子の圧電体として優れた特性が発揮できることが示された。

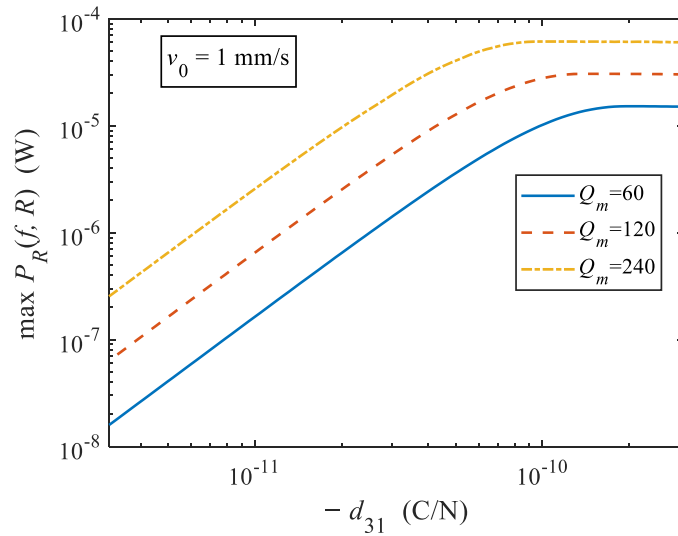


図 4-(2)-28 圧電定数 d_{31} の変化に対する最大発電量の変化.

・応用デバイスの考案

水熱合成法による圧電体材料の特徴として、高振幅での動作が可能という報告をこれまでにしている。この特徴を活かした応用デバイスとして、流体中での自走型アクチュエータへの応用を考案した。超音波振動による放射圧を利用した自走式アクチュエータは、最近我々のグループにより考案され、実験により動作が実証されているが、実験に用いられた素子はニオブ酸リチウム結晶基板を用いた弾性表面波素子である。この素子は高振幅特性が可能であることから、アクチュエータ動作を実現している。これまでに、移動速度 10 cm/s、推進力 0.25 N を実現している。一方、我々の研究グループの石河は、実験的に水熱法による圧電配向体素子が高振幅動作可能であることを示している。

これら2つの研究成果を元に、図 4-(2)-29 に示す液体中自走式アクチュエータを考案した。図 4-(2)-29 は、音響放射圧を用いた水中アクチュエータの原理と構成を示す。空気となる面は容器により密閉されている。水中への放射圧により、アクチュエータは左方向へ推進力を得ることができる。水熱法による圧電体により、マイクロ化が図られ医療・バイオ関係への応用が期待される。図 4-(2)-30 は、音響流も利用した水中アクチュエータの構成図を示す。円板状圧電素子近くのスカート部分に配置した吸込み口から水が入り音響流による噴射が推力としても作用する構造であり、より高速化が期待できる。

水熱法による数 10 μm の圧電配向体であれば、数 10 MHz での厚み振動励振が可能である。また、振動速度としては 3 m/s 程度を得ることができる。この程度の強力な超音波振動であれば、十分な放射圧を発生させることから、液中アクチュエータとしての動作を実現できると考えられる。アクチュエータの移動速度としては、10 cm/s～30 cm/s 程度が期待できる。寸法的には cm～mm サイズが期待でき、この領域の自走アクチュエータとしては高速

である。また、現在ある技術では、このようなマイクロサイズの自走式液中アクチュエータの技術はほとんど無く、動力源を素子内部に持つものは見当たらない。

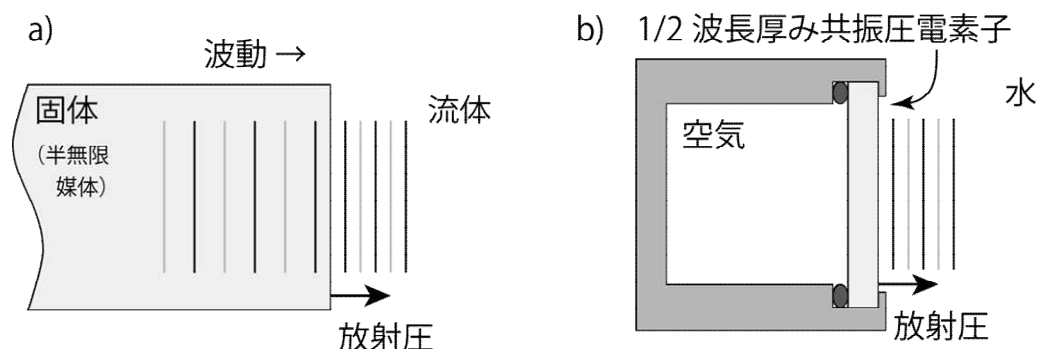


図 4-(2)-29 音響放射圧を用いた水中アクチュエータの原理と構成; a)固体中を伝搬する超音波が端面で流体中に放射するとき放射面に働く放射圧, b)円板状圧電素子の半波長厚み共振振動により水中に超音波が放射する際に発生する音響放射圧.

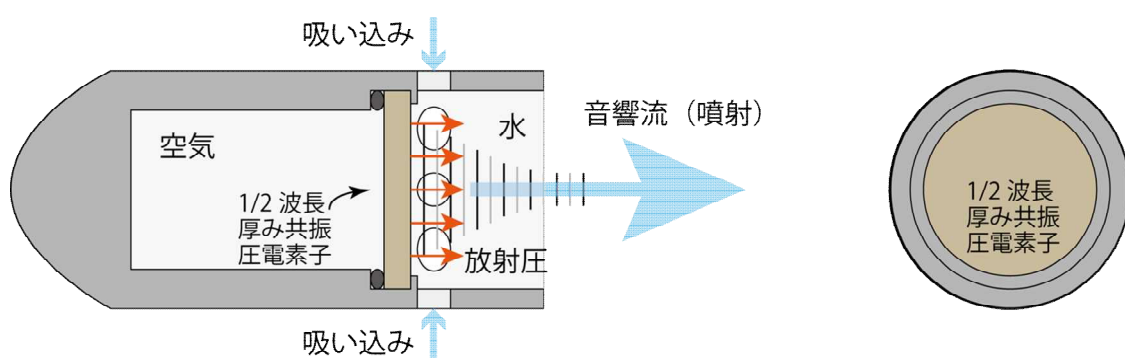


図 4-(2)-30 音響流も利用した水中アクチュエータの構成図.

音響放射圧を駆動力源とする新たに考案した液中アクチュエータについて推進力測定を行うとともに、推進力を定量的に算出する手法について検討を行った。固体中を伝搬する音響波動が液体中に放射する際、放射面には非線形効果により放射圧として知られる直流的な力が作用することが知られているが、既存の理論では、水中に伝搬する超音波が固体面に反射するときには発生する放射力について検討されており、固体中からの放射についてはこの理論の援用では実測値と一致しないようである。そこで、まずは微小な力を測定することになるので、正確にアクチュエータの推進力を測定する方法を検討した。

力センサを用いた液中アクチュエータの推力測定に用いた素子を図 4-(2)-31 に示す。左側が試作機の写真で、右側がアクチュエータに用いた圧電素子の諸元である。推進力測定には様々な試行錯誤をした結果、図 4-(2)-32 に示すような素子と力センサの配置で、安定的に推進力を測定することができた。力センサを鉛直に配置し、その下部に液中アクチュエー

タを配置して、垂直上向きの力を測定するように配置されている。このような構成において、液中アクチュエータの推進力を測定した結果を図 4-(2)-32 右側に示す。駆動電圧の二乗となる推進力特性となっており、音圧の二乗で推力が大きくなる様子がわかる。一般に安価に市販されているフォースゲージでは最小分解能が 1 mN であるので、力センシングシステムを自作して測定している。

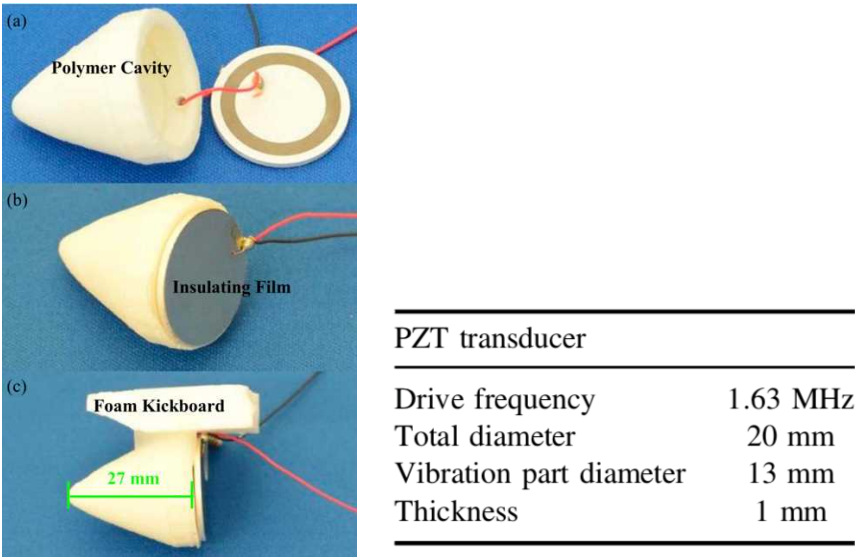


図 4-(2)-31 圧電トランスデューサを用いた液中アクチュエータ(左)と圧電トランスデューサの諸元(右).

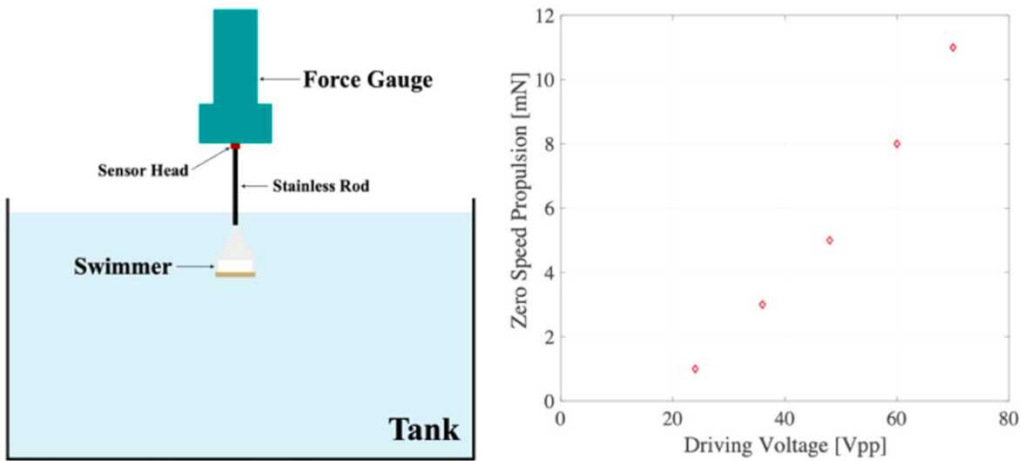


図 4-(2)-32 液中アクチュエータの推力測定(左)と推力の測定結果(右).

水熱合成法による圧電配向体を用いた圧電トランスデューサを採用した、図 4-(2)-33 に示す液中アクチュエータも作製している。実際に駆動したところ、アクチュエータのロコモーションが観察され、音響放射力の発生が確認された。水熱性圧電配向体により、微少な液中アクチュエータを実現できる見通しを得た。また、ハイパワー特性に優れた水熱合成圧電配向体が、本液中アクチュエータを構成する圧電体に適していることが分かった。

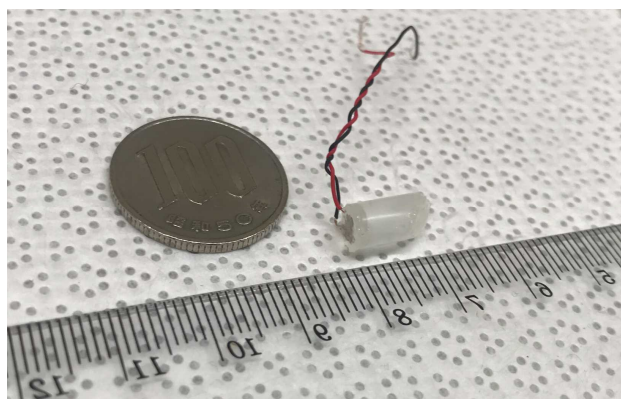
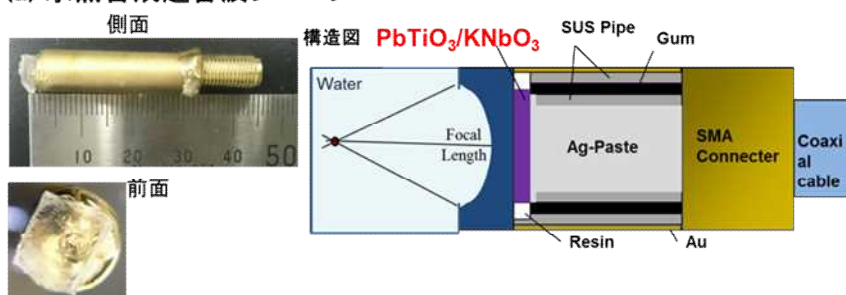


図 4-(2)-33 水熱合成法で作製した圧電トランスデューサによる液中アクチュエータ試作例。

図 4-(2)-34(a)には、水熱合成した PbTiO_3 と KNbO_3 の各 $50\text{ }\mu\text{m}$ の $\{100\}$ 配向体の積層構造を用いた超音波顕微鏡のヘッドの構造を示した。 $(100)\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したのち、剥離してプローブヘッドに用いている。図 4-(2)-34(b) は、図 4-(2)-34(a)で示したヘッドを用いて観察した 500 円玉と肝臓の像を示した。高い分解能の像が得られていることが分かる。

本研究の結果は、配向した配向体を積層でき、低温プロセスのため、各層が拡散していない特徴が生かされた応用である。

(a) 水熱合成超音波プローブ



(b) センシング例

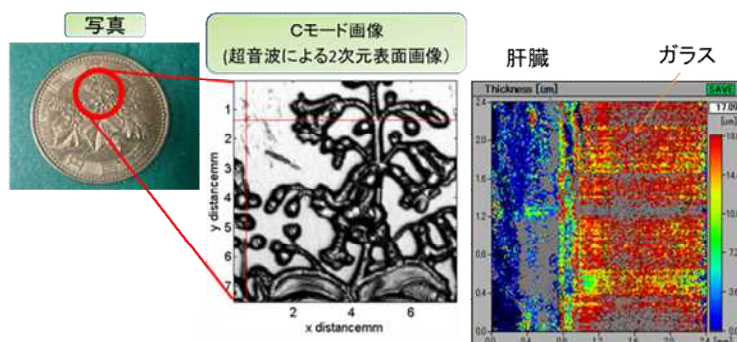


図 4-(2)-34 (a)超音波顕微鏡の構造と(b)その測定例。

水熱合成法により作製した KNbO_3 配向体を用いて、水中において高音圧超音波を発生するトランスデューサを試作し、評価実験を行った。試作したトランスデューサは図 4-(2)-35 に示す構造で振動面がフラットなタイプと、振動面が凹面となったタイプの 2 種類である。いずれもバックキングは空気としている。試作したデバイスの例を図 4-(2)-36 に示す。圧電配向体の厚さを $100\ \mu\text{m}$ とすることで共振周波数が $20\ \text{MHz}$ 程度となるトランスデューサとしている。

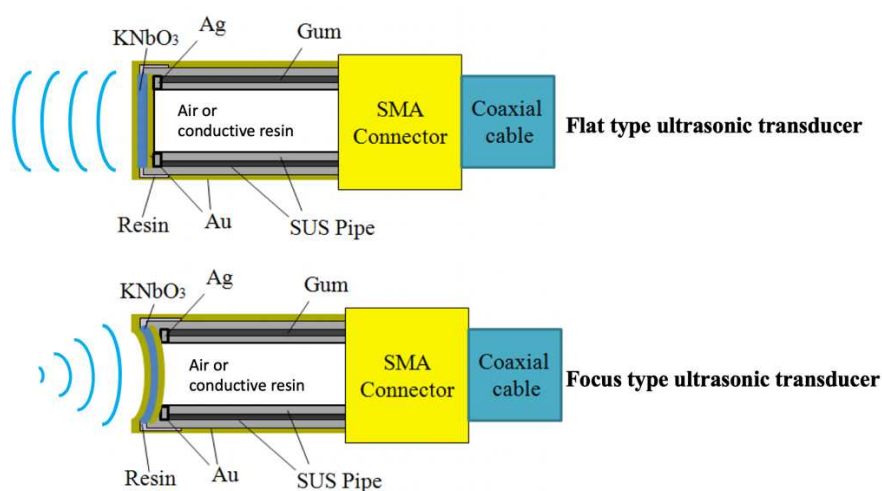


図 4-(2)-35 試作した圧電厚配向体トランスデューサの構造：平面型（上）と凹面型（下）。



図 4-(2)-36 試作したトランスデューサの例.

試作トランスデューサの評価システムと測定諸元を図 4-(2)-37 に示す。トランスデューサを水中に設置し、対向面にハイドロフォンを置き、音圧測定をおこなった。音圧測定の結果を図 4-(2)-38 に示す。トランスデューサ振動面を凹面とすることで、平面型よりも低い電圧で高い音圧を発生させられることがわかる。音圧の最大値はいずれも 4 MPa であった。また、図 4-(2)-38 右に示す周波数特性からは、平面型の方がややブロードであることがわかる。

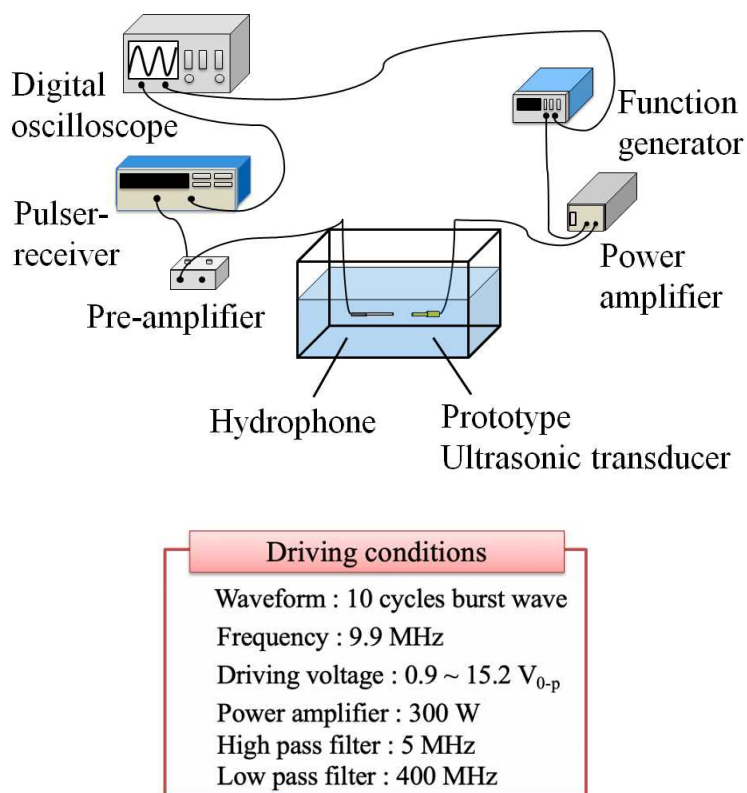


図 4-(2)-37 トランスデューサの評価システムと諸元.

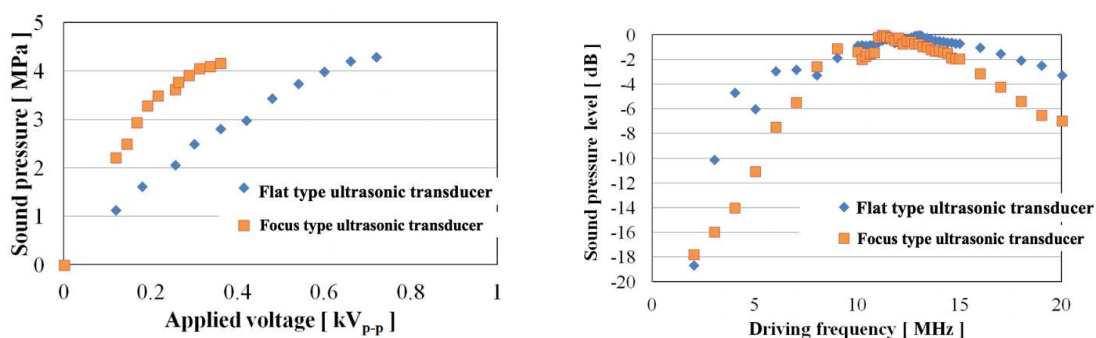


図 4-(2)-38 平面型と凹面型トランスデューサの音圧測定比較：駆動電圧に対する音圧（左）と音圧の周波数特性（右）。

アコースティック・ストリーミング発生の実験系と観測結果を図 4-(2)-39 に示す。水面下から下方に向かってハイインテンシティー超音波を放射し、横方向からレーザー光線を照射すると、キャビテーション気泡がアコースティック・ストリーミングによって下方へと流されていく様子が観測できる。図 4-(2)-39 の右上にキャビテーション気泡が流されていく様子を捉えた写真を示す。以上の観察から、試作した水熱合成圧電配向体によるトランスデューサが、非常に強力な超音波放射を実現していることがわかる。放射超音波の周波数パワースペクトラムを図 4-(2)-40 に示す。12 次までの高調波成分を含んでおり、強い非線形現象を生じるほどに、強力な超音波放射を実現していることがわかる。以上の実験結果から、水熱合成圧電配向体がハイパワー特性に優れた圧電体であることが示された。

Acoustic streaming

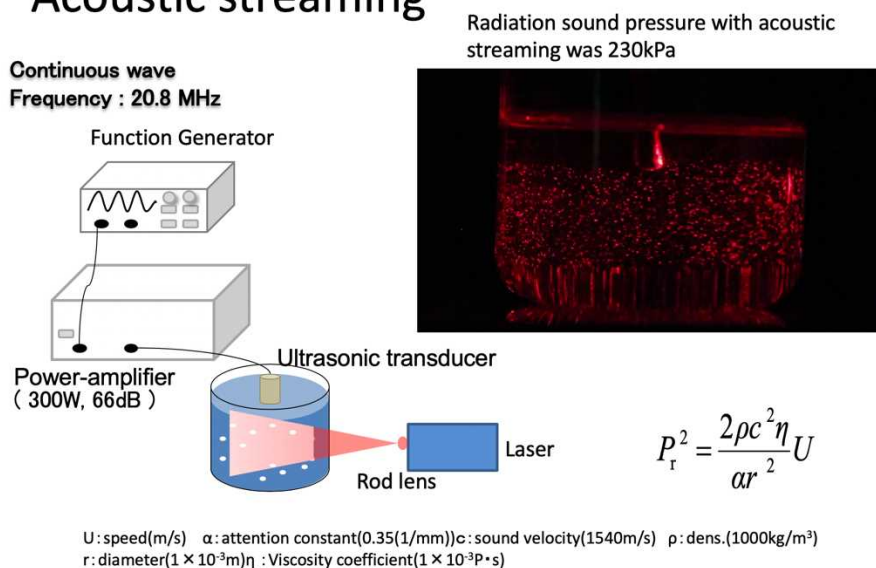


図 4-(2)-39 強力超音波発生によるアコースティック・ストリーミング発生；
観測システム（左）と放射圧によるストリーミングの様子（右）。

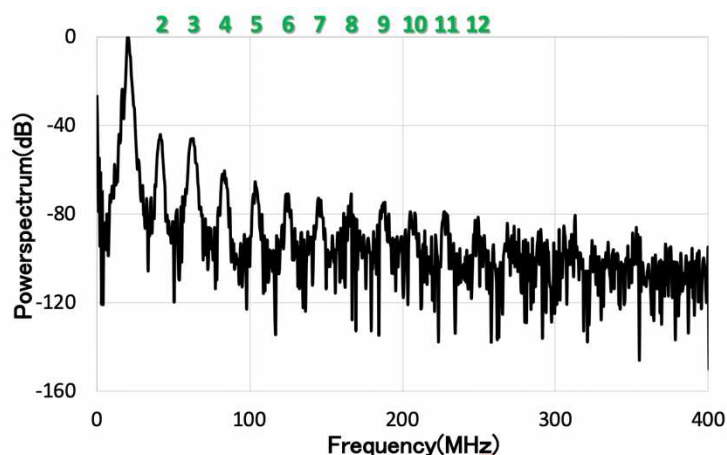


図 4-(2)-40 放射音圧のパワースペクトラム。

水熱合成圧電配向体が、高い超音波周波数帯域で強力な機械振動を励振できる特徴を生かして、バイオプリンティングでの有用性を示す実験を行った。前述したような 20 MHz を駆動周波数とする超音波振動子を用い、図 4-(2)-41（上）に示す実験系により、振動子上部に設置したガラス面に、生きたイースト菌を塗布した。イースト菌は培養液とともに超音波振動子の振動面に供給され、強力な超音波振動により液体表面より微細な粒子として飛翔し、振動子上部に設置したガラス表面に塗布された。超音波による液体噴霧は、温度上昇に因らないプロセスであることから、イースト菌を生きたままプリンティングすることが期待された。

塗布プロセスの温度上昇を測定したところ、最大で摂氏 55℃ となり、イースト菌が死滅しない温度であることを確認した。イースト菌塗布後のプリンティング面を観察したところ、図 4-(2)-41（下）に示す結果となった。塗布後 30 分で CO₂ 領域の拡大を示す画像が得られ、イースト菌を生きたままプリンティングできたことを確認した。この結果から、水熱合成法による圧電配向体を用いることで、数 10 MHz という高周波域で強力な超音波振動励振が可能となり、新たなバイオプリンティング技術として有望であることを示した。

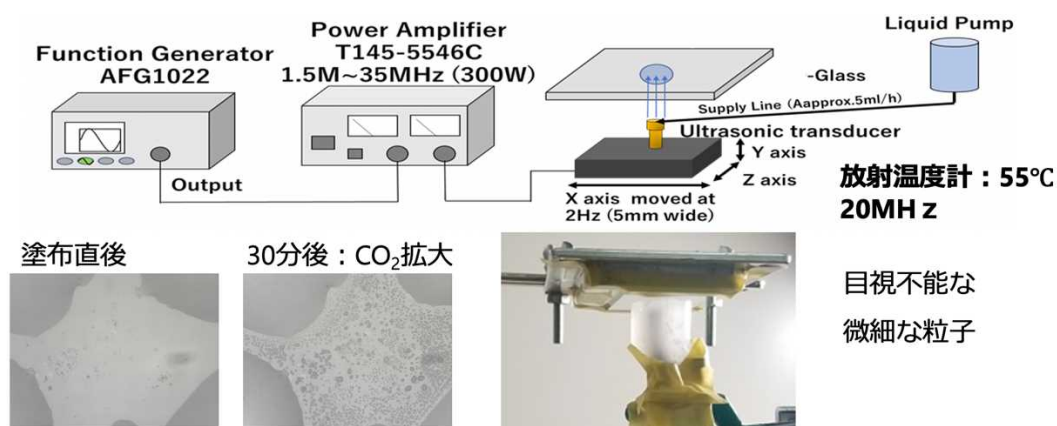


図 4-(2)-41 イースト菌を用いたバイオプリンティング ; 20 MHz 水熱合成圧電振動を用いたプリンティング装置(上), 塗布実験の結果 (下) : 30 分後にイースト菌が生きたまま塗布されたことを示す CO₂ 領域拡大の様子 (写真中) .

(3) 研究開発項目：材料組成制御による最適組成探索 (Ⅲ2. (2)－②関連)

＜CP3＞ 材料の化学組成比を任意に調整することのできる実験パラメータ（水熱合成条件）を確定し、(K, Na)NbO₃の化学組成からなる固溶体材料の合成が達成されることを確認。〔達成期日平成30年9月〕

産学共創の場で指摘を受けた、信頼性のテストを、会社のアドバイザーの方にご指導いただき、研究計画に取り入れた。特に、産学での対話において提案されたデバイス応用で欠かせない材料定数である $e_{31,f}$ の測定を行った。また、圧電特性向上を狙った組成拡張において、目標値としていた $d_{33} = 100$ pm/V を越える特性値の発現に成功した。

[達成状況の概要]

[1] 特性評価法の確立

[(I), (II)に記述]

- (1) $e_{31,f}$ 評価法を確立。
- (2) 熱処理しない配向体では分極処理無で圧電特性が発現できることを確認
高い圧電特性と低い比誘電率を有し、結果として高いセンサ性能指数を示すことを確認

[2] 長期信頼性についての評価法を確立

[(III)に記述]

[3] 組成拡張法の確立。

[(IV), (V)に記述]

[3-1] (K, Na) (Nb, Ta) O₃ 配向体

- (1) 緻密でエピタキシャル成長した (K, Na) (Nb, Ta) O₃ 配向体の作製に成功。
- (2) 原料粉末比を変えることで精密な組成制御に成功。
- (3) 組成変化による配向体の相転移温度の制御に成功
- (4) Ta 置換による表面平滑性の向上という新たな効果を発見。
- (5) ドメイン構造の観測に成功。
- (6) Ta 置換による圧電特性の向上に成功。

[3-2] (K, Na, Li) NbO₃ 配向体

- (1) 緻密でエピタキシャル成長した (K, Na, Li) NbO₃ 配向体の作製に成功。
- (2) 原料溶液比を変えることで組成制御に成功し、微細組織が変化することを発見。
- (3) 全ての元素が配向体中に均一に存在していることを確認。
- (4) Li 置換による強誘電性の大幅な向上に成功。
- (5) Li 置換による圧電性を確認

[成果の詳細]

(I) (100) 配向した(K, Na)NbO₃ 配向体の特性評価

SrRuO₃/SrTiO₃ 基板上に作製した後に、600℃ で熱処理をした配向体厚み 2 μm の (K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体の変位の周波数特性と $e_{31,f}$ の振幅電圧依存性を調べた。分極後の測

定では、基材の共振点を確認し、配向体の特性のみが発現する周波数を見積った（図 4-(3)-1(a)参照）。また、大きな振幅電圧依存性が見られなかった（図 4-(3)-1(b)）。振幅依存性が小さいことは、十分な分極ができた良好な配向体が作製できていることを意味している。

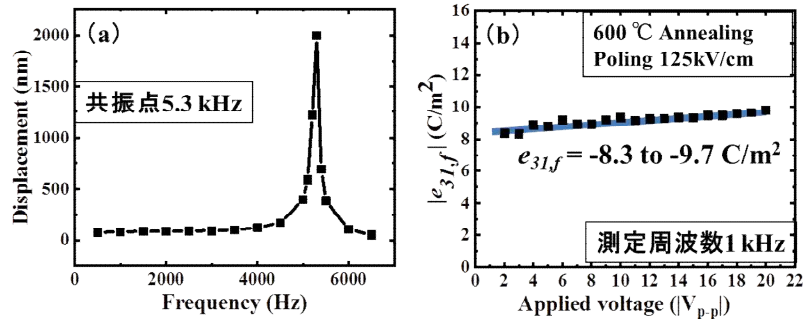


図 4-(3)-1 SrRuO₃//SrTiO₃ 基板上に作製し、600°C で熱処理をした配向体厚み 2 μ m の (K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体の(a)変位の周波数特性と(b) $e_{31,f}$ の振幅電圧依存性。

次に、図 4-(3)-2 は種々の温度で熱処理した(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体の $e_{31,f}$ の分極電界依存性を示した。作製したままの配向体では、分極処理をせずとも $e_{31,f}$ の値が得られることが分かった。アニール温度を上げていると分極処理が必要になり、その電界熱処理温度の上昇にしたがって大きくなっていくことが明らかになった。また、一定の分極電界を超えると一定になることもわかる。

次に、 $e_{31,f}$ の熱処理温度依存性を調べた（図 4-(3)-3 参照）。これらの $e_{31,f}$ 値は、熱処理後に、分極処理を行ったものをプロットしている。熱処理を行うことによって、 $e_{31,f}$ 値は、増加する傾向が得られた。しかしながら、これらの結果は、逆圧電効果を利用した測定法であり、つまり電圧を印加し、変位量を測定する手法であり、本質的な振動発電を利用したハーベスタ利用として $e_{31,f}$ 値とはいえない。それらの正圧電効果を利用して測定した結果は、後述し、これらの $e_{31,f}$ 値の熱処理によって変化する原因の調査を行った。

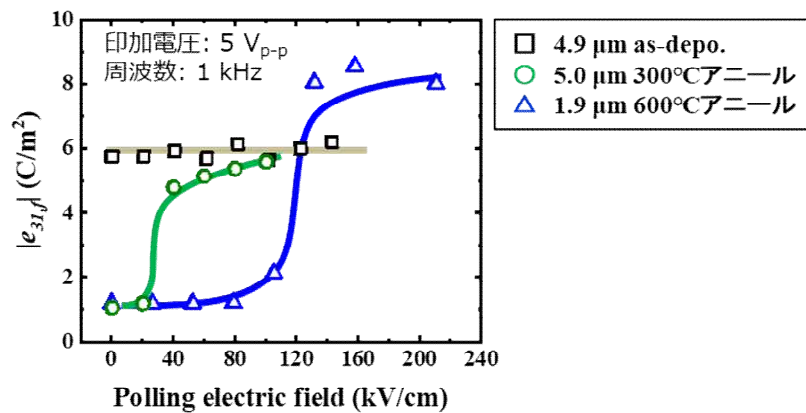


図 4-(3)-2 種々の温度で後処理した配向体の $e_{31,f}$ の分極電界依存性。

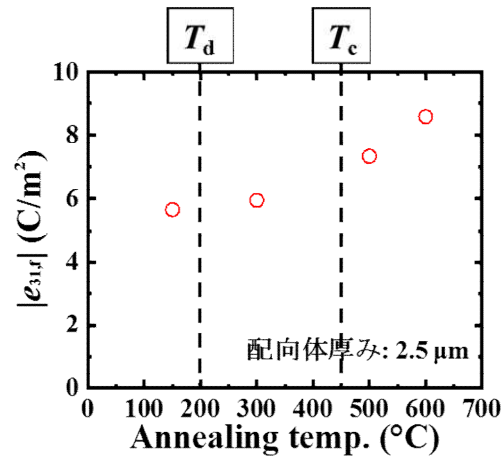


図 4-(3)-3 $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の $e_{31,f}$ の熱処理温度依存性.

図 4-(3)-3 の挙動を理解するために、脱ガス測定 (TDS) による水の分子量に対応する質量数 18 の強度変化と HT-XRD から求めた面外面間隔の変化を調べた。図 4-(3)-4(b) から、作製した $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体は、240°C で正方晶に相転移し、450°C で立方晶に相転移することがわかった。水熱法の場合は、低温合成のため、室温で安定な強誘電相の直方晶が作製時からできている可能性が考えられる。相転移を伴った後に、この配向体厚みでは、室温に戻しても特性が劣化していないことがわかる。一方、図 4-(3)-4(a) から、最大の圧電特性が得られる温度は、配向体中の OH^- が完全に除去され、常誘電相に相転移した後の 600°C であることが示されている。600°C の熱処理では、キュリー温度を越えているため分極処理が必要になる、つまり図 4-(3)-2 で示した自己分極性は失われている。

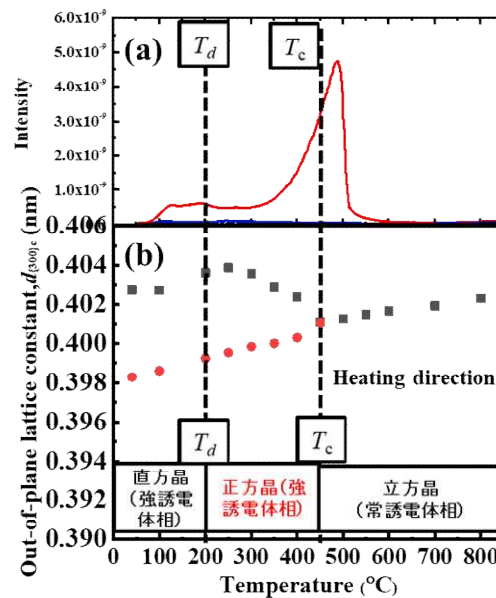


図 4-(3)-4 熱処理温度による(a)脱ガス測定の質量数 18 の強度変化と
(b)XRD から求めた面外面間隔の変化.

得られた配向体の特性について、図 4-(3)-5 で、分極処理を行わない作製時の配向体と 600°C で処理を行い分極処理を行った配向体の特性の値をこれまでの報告された値と比較した。また、図 4-(3)-5 で定義された振動発電の FOM も合わせて示した。今回得られた値は、非鉛圧電体ではかなり高い値であり、本方法の有効性を示しているといえる。

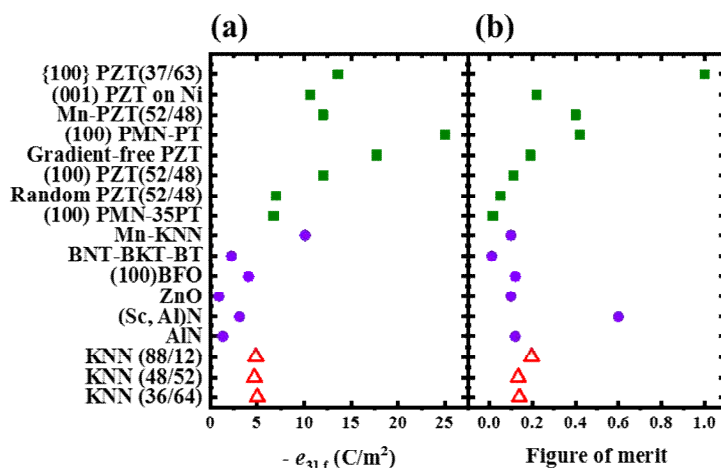


図 4-(3)-5 得られた $e_{31,f}$ および FOM の他の物質との比較. (MRS Bull., 43(3) (2018)206) .

図 4-(3)-6 に種々の x の値を有する厚さ 2-3 μm の $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ 配向体の分極—電界(P - E)特性を示した。広い組成範囲で、良く飽和した強誘電性が確認できた。また組成によらず、ヒステリシスループはすべてマイナス電界側にシフトしているのが確認できた。このことは、組成によらず自己分極している可能性を示唆している。

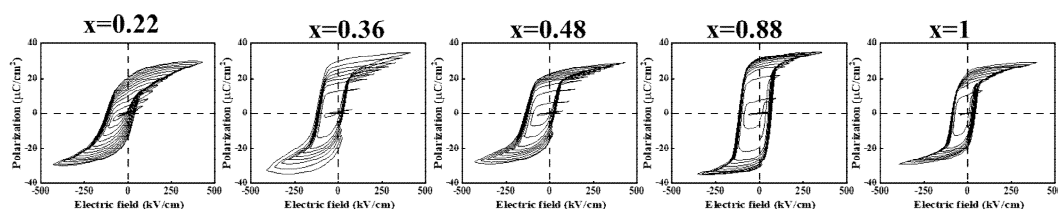


図 4-(3)-6 種々の x の値の厚さ 2-3 μm の $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ 配向体の分極—電界(P - E)特性.

次に得られた配向体について逆圧電測定（電界による歪み測定）を行った。測定には図 4-(3)-7 に示したカンチレバー法を用いた。図 4-(3)-8(a)に示した電界印加方法で測定した結果が図 4-(3)-8 (b)および(c)である。図 4-(3)-8(b)よりすべての配向体で強誘電性に基づく圧電性が確認された。図 4-(3)-8(c)には、最大印可電界による残留 $e_{31,f}$ の変化を示した。すべての配向体は、抗電界以下の電界印加でも抗電界以上の時とほぼ同じ残留 $e_{31,f}$ が得られていることがわかる。このことは組成によらず配向体は、自己分極しており、その値は、分極後と大きく変わらないことを示している。

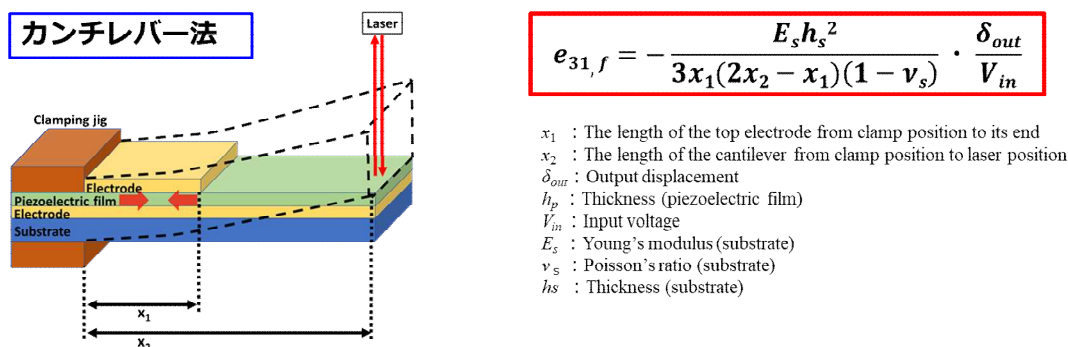


図 4-(3)-7 逆圧電性の測定手法の概要.

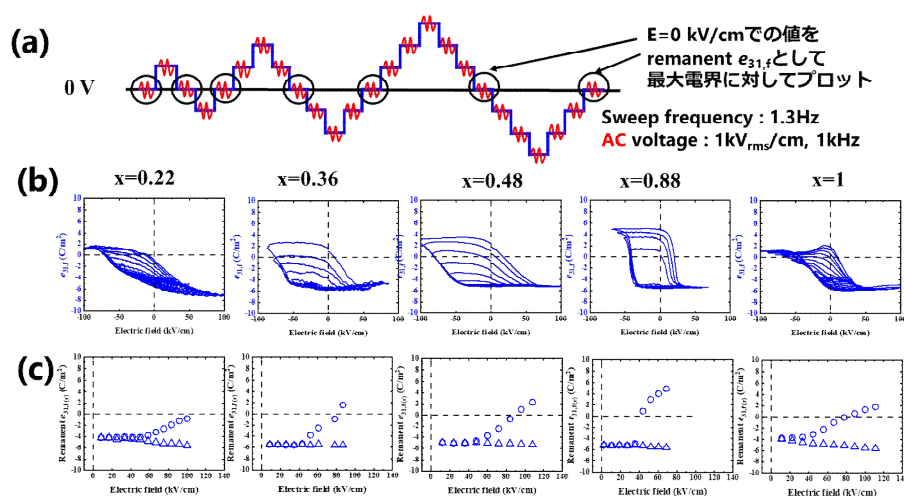


図 4-(3)-8 (a)逆圧電の測定に用いた電界印可方法、(b)各組成の配向体の $e_{31,f}$ - E の関係、および(c)最大印可電界による残留 $e_{31,f}$ の変化.

次に、振動発電やセンサ特性として重要な正圧電測定（歪みによる電圧測定）を行った。測定には図 4-(3)-9 に示した方法を用いた。図 4-(3)-10(a)に示した方法で測定した結果が図 4-(3)-10(b)である。図 4-(3)-10(b)より、すべての配向体で圧電性が確認された。また、すべての配向体で抗電界(E_c)以下の電界印加でも、抗電界以上の時とほぼ同じ残留 $e_{31,f}$ が得られていることがわかる。このことは正および逆圧電とも配向体組成に依存せず配向体は自己分極しており、その値は分極後と大きく変わらないことを示している。

これまでに報告されている (K,Na)NbO₃ の $e_{31,f}$ について組成[K/(K+Na)]と熱処理温度による比較をおこなった (図 4-(3)-11 参照)。図中には、作製時のままの配向体と 600°C で熱処理した配向体の両方の結果を示している。図 4-(3)-11(a)に示した $e_{31,f}$ の組成依存性のデータから、本研究の結果は、これまで報告されてきた(K,Na)NbO₃ 報告の中でもかなり高い値を示していることがわかる。一方、図 4-(3)-11(b)に示した $e_{31,f}$ の処理温度依存性の図を見ると、本研究の結果は、低温の熱処理であるにもかかわらず、比較的高い値が得られていることがわかり、本研究の長所が良くわかる。

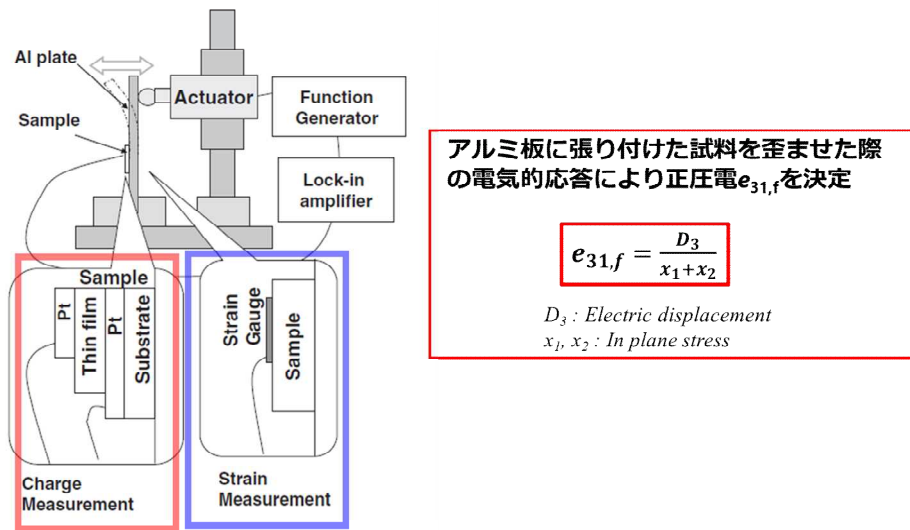


図 4-(3)-9 逆圧電性の測定手法の概要.

(T. Yoshimura, et al. , *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 021501 (2010).)

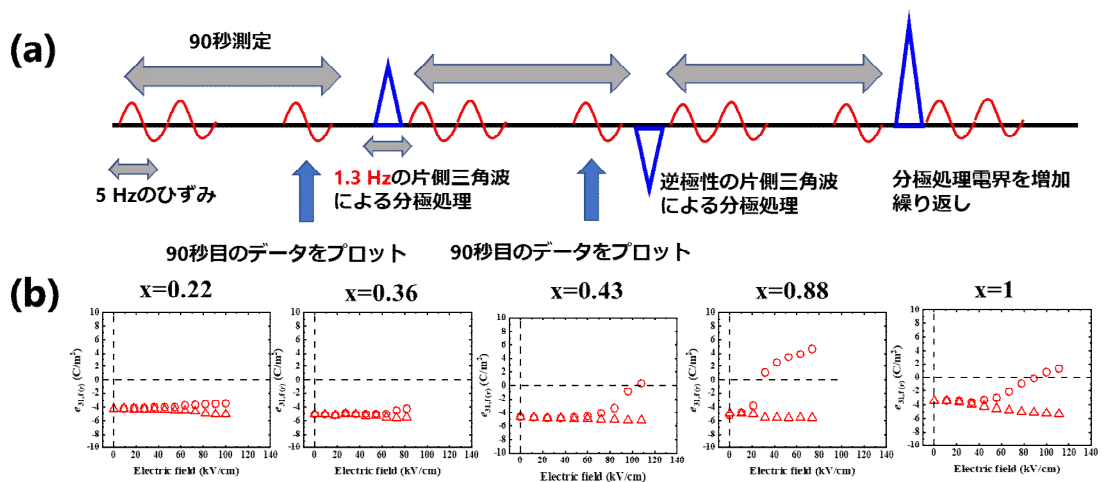


図 4-(3)-10 (a)正逆圧電測法と(b)各組成の配向体の最大印加電界による残留 $e_{31,f}$ の変化.

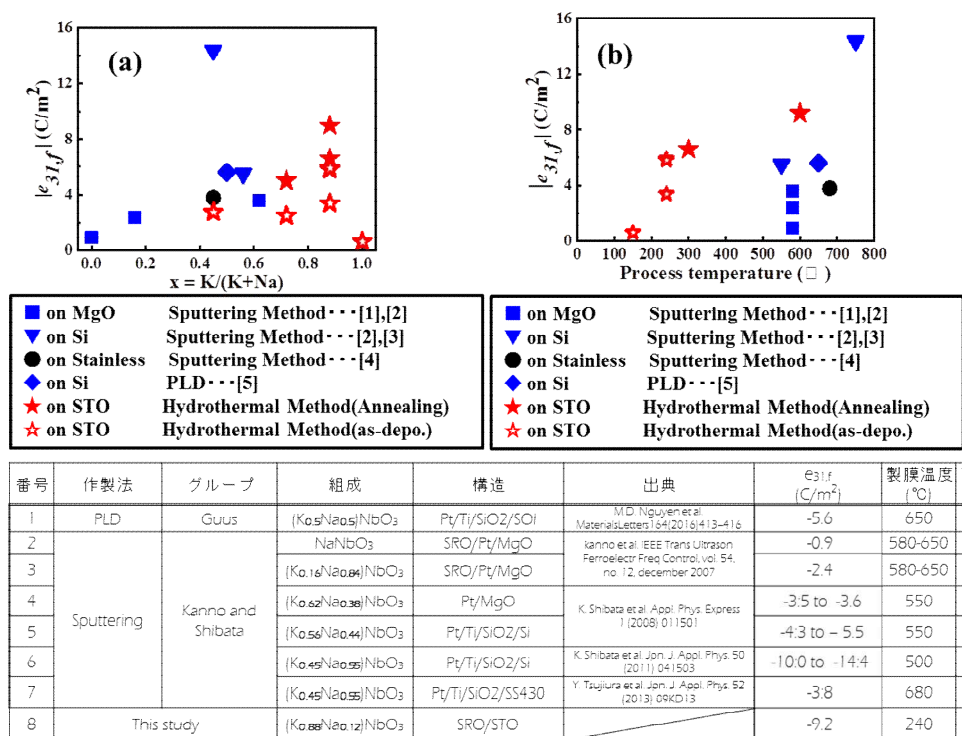


図 4-(3)-11 (K,Na)NbO₃ の e_{31f} の (a) 組成 $[K/(K+Na)]$ と (b) 熱処理温度依存性。

[★: 本研究の作製したままの配向体の結果、☆: 本研究の 600℃ 熱処理後の配向体の結果]

図 4-(3)-12(a, b) に示した as-depo. および 600℃ 熱処理後の配向体の逆圧電 $e_{31f}E$ 測定結果から、as-depo. および 600℃ 熱処理後の配向体は、ともに強誘電性に基づく圧電性が確認された。両者を比較すると、熱処理によって、 e_{31f} の値は、大きくなり、 E_c の値は小さくなることを確認された。また、図 4-(3)-12(c, d) に示した残留 e_{31f} の最大印加電界による変化から、熱処理した配向体では、 E_c 以下の最大電界では圧電性はほとんど発現せず、 E_c 以上の電界印加が必要であることがわかる。

図 4-(3)-13(a, b) は、as-depo. および 600℃ 熱処理後の配向体の $e_{31f}E$ 、比誘電率 (ϵ_r)- E を示した。熱処理によって配向体の比誘電率は、その絶対値が大きくなるとともに電界による変化率も大きくなることがわかった。図 4-(3)-13(c, d) は、 FOM の電界依存性を示す。as-depo の配向体では、 e_{31f} の値は低いものの、比誘電率 (ϵ_r) も小さいことから、大きな FOM が得られることがわかる。さらに、ヒステリシスのシフトから、最大の FOM は、電界が 0 kV/cm 付近で得られることがわかる。このことから as-depo 配向体は、すぐれた振動発電およびセンサ特性を有することを示している。

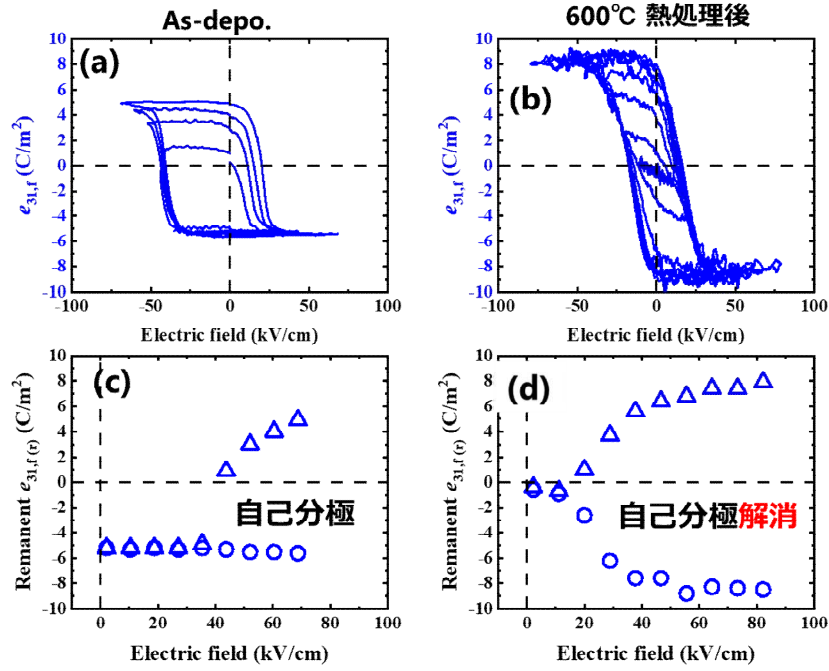


図 4-3-12 (a, c) as-depo.および(b, d)600°C熱処理後の配向体の (a, b) 逆圧電 $e_{31,f}$ - E および (c, d) 残留 $e_{31,f}$ の最大印加電界による変化.

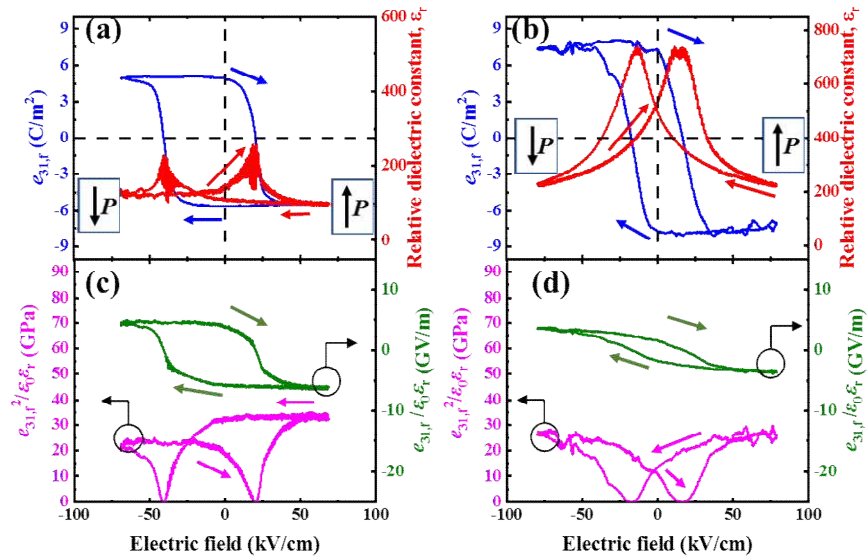


図 4-3-13 (a, c) as-depo.および(b, d)600°C熱処理後の配向体の (a, b) $e_{31,f}$ - E 、比誘電率(ϵ_r)- E および(c, d) $e_{31,f}/\epsilon_0\epsilon_r$ (FoM sensor)と $e_{31,f}^2/\epsilon_0\epsilon_r$ (FoM harvester)の電界依存性.

図 4-(3)-14(a, b)は、as depo.での $e_{31,f}$ - E の配向体厚み依存性と as-depo.および 600°C熱処理後の配向体の印加電界 $E = 0$ kV/cm のときの $e_{31,f}$ の配向体厚み依存性を示す。600°C の熱処理を行った場合、7 μm の配向体厚みで、割れが確認され特性が低下することが確認された。しかしながら、水熱合成後に熱処理を行わない場合、これまで調査した 22 μm の配向体厚みまで、特性は一定であり、低温合成を用いることによって基材と配向体の熱膨張率の違いによる熱歪みの影響を低下させることができた結果といえる。

図 4-(3)-15(a)は、as depo.の $(\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.12})\text{NbO}_3$ 配向体の正圧電および逆圧電効果を用いて測定した圧電定数 $e_{31,f}$ ($E = 0$ kV/cm)のポーリング電圧依存性を示す。正圧電および逆圧電ともに分極処理に必要な電界以下で、特性が発現し、その値は、分極処理後の値と同じである。また、図 4-(3)-15 (b)は、圧電電圧係数 g_{31} の他の物質との比較を示す。圧電電圧係数 g_{31} は、加えられた機械応力に対して生成された電界の比率を表すものである。0.073 Vm/N という高い値を示し、窒化物材料の圧電体での最高値を達成し、この値は、窒化物材料では世界最高値である Sc 置換窒化アルミニウム (AlN) の値に匹敵することが明らかになった。

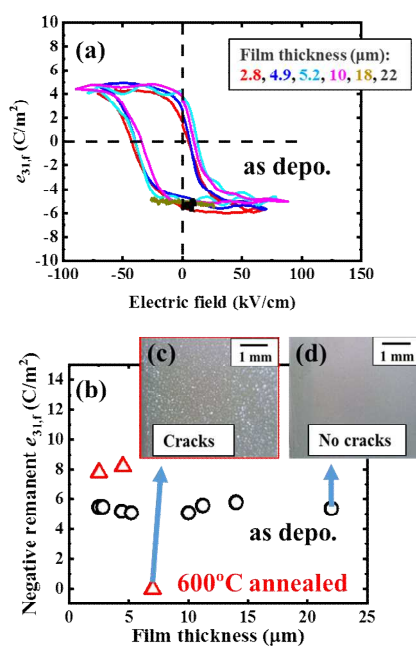


図 4-(3)-14 (a) as depo.での $e_{31,f}$ - E の配向体厚み依存性 (b) as-depo.および 600°C熱処理後の配向体の印加電界 $E = 0$ kV/cm のときの $e_{31,f}$ の配向体厚み依存性.

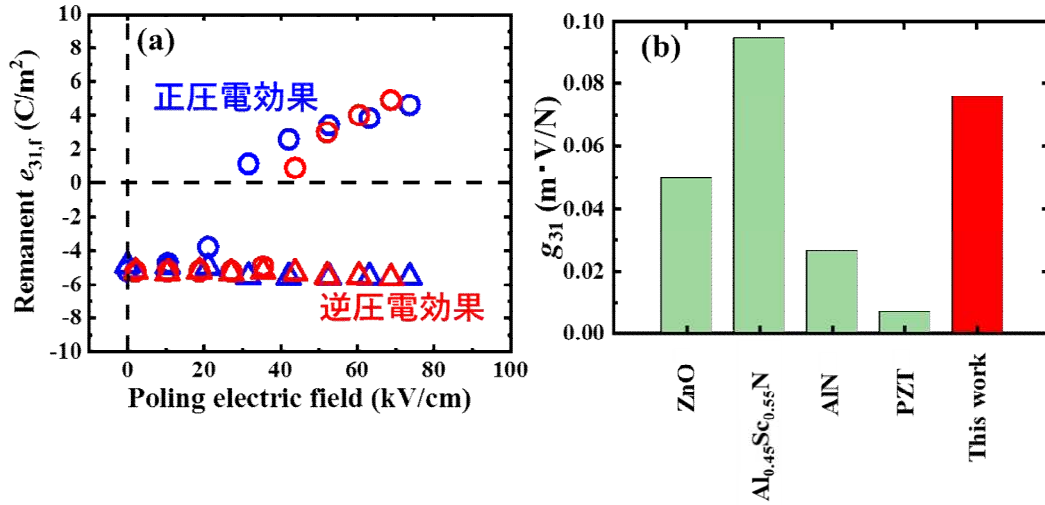


図 4-(3)-15(a) as depo. の $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 配向体の正圧電および逆圧電効果を用いて測定した圧電定数 $e_{31,f}$ ($E = 0$ kV/cm) のポーリング電圧依存. (b) 圧電電圧係数 g_{31} の他の物質との比較.

(II) (100) 配向したエピタキシャル $(K,Na)NbO_3$ 配向体の特性評価

次に金属板上 (SRO/インコネル) に作製した配向体厚み約 $6 \mu m$ の $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 配向体の $e_{31,f}$ の評価を行った。この配向体においても、作製時の配向体、つまり分極処理を行っていない状態で測定を行った。分極後の測定では、基材の共振点を確認し、配向体の特性のみが発現する周波数を見積った (図 4-(3)-16(a) 参照)。また、大きな振幅電圧依存性が見られなかった (図 4-(3)-16(b))。今後、配向性を向上させ、金属基材上に作製した配向体の特性評価を行う予定である。

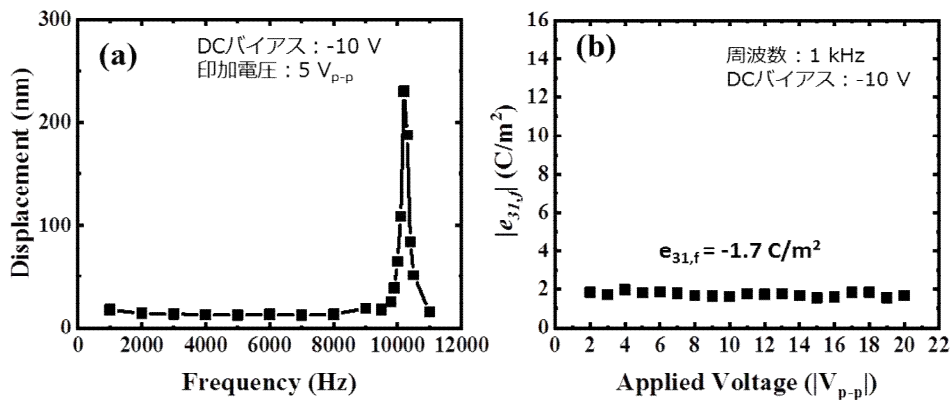


図 4-(3)-16 SrRuO₃/Inconel 基板上に作製した配向体厚み約 $6 \mu m$ の $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 配向体の (a) 変位の周波数特性と (b) $e_{31,f}$ の振幅電圧依存性.

(III) 長期信頼性の評価

(K,Na)NbO₃ は、焼結法で作製する場合は、揮発を補うために過剰に使用した K や Na が粒界等に残留し、長期信頼性が低いとの指摘があった。そこで、本方法で作製した配向体について、長期間の安定性の評価を行った。SrRuO₃//SrTiO₃ 基板上に作成し、600°C で熱処理をした、配向厚み 2 μm の(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体の比誘電率と強誘電特性の時間依存性を調べたところ、大きな劣化は認められなかった（図 4-(3)-17 参照）。

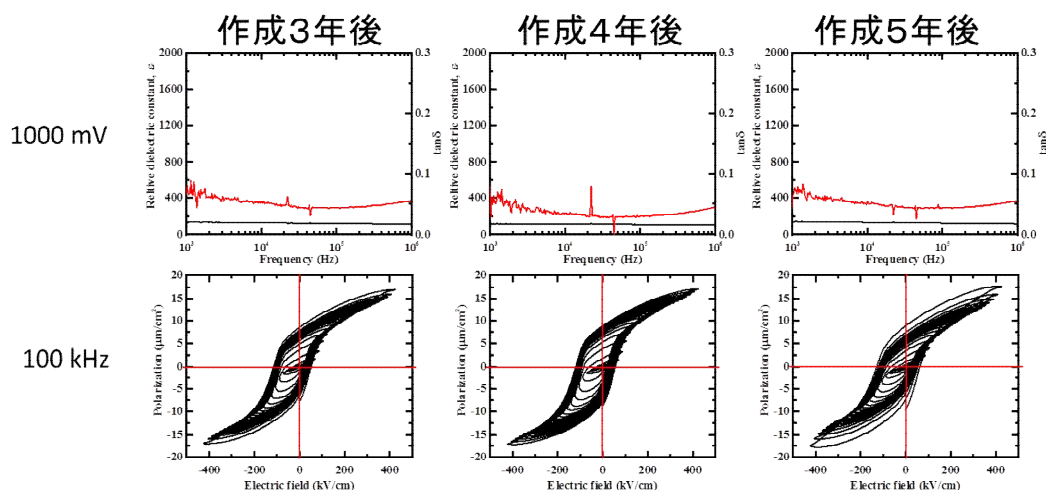


図 4-(3)-17 SrRuO₃//SrTiO₃ 基板上に作製し、600°C で熱処理をした、配向厚み 2 μm の (K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体の比誘電率—周波数($\epsilon_r - f$)特性と分極—電界($P - E$)特性の作製後から経時劣化評価。

次に、種々の厚みの配向体を作製し、処理条件を変えたカンチレバーを作製し、振動回数による $e_{31,f}$ の変化を調べた（図 4-(3)-18(a)参照）。300°C 以上で熱処理した(K_{0.88}Na_{0.12})NbO₃ 配向体では、10⁸ 回まで大きな劣化は見られなかった。また、高温に対する特性劣化について検討を行った。300°C で熱処理を行った配向体について、10⁸ 回振動させた後、240°C（配向体作製時の温度）で 1 時間放置した後、分極処理を行わずに再度特性評価を行った。配向体の $e_{31,f}$ は、構造相転移温度を越えたにも関わらず、大きな劣化は確認されなかった（図 4-(3)-18(b)参照）。

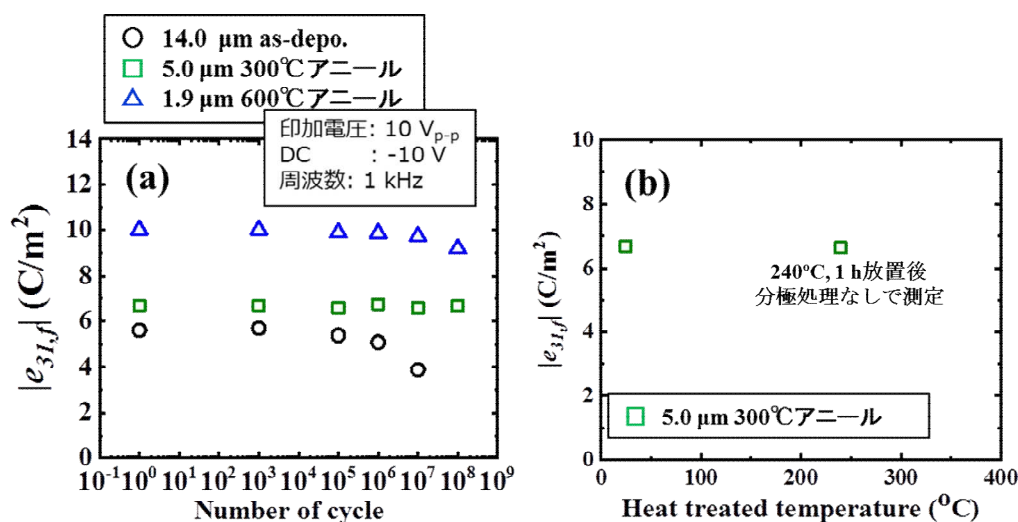


図 4-(3)-18 (a)種々の配向厚み、処理条件で作製したカンチレバーの振動回数による $e_{31,f}$ の変化と(b)分極処理後に高温保持した配向体の $e_{31,f}$ の評価.

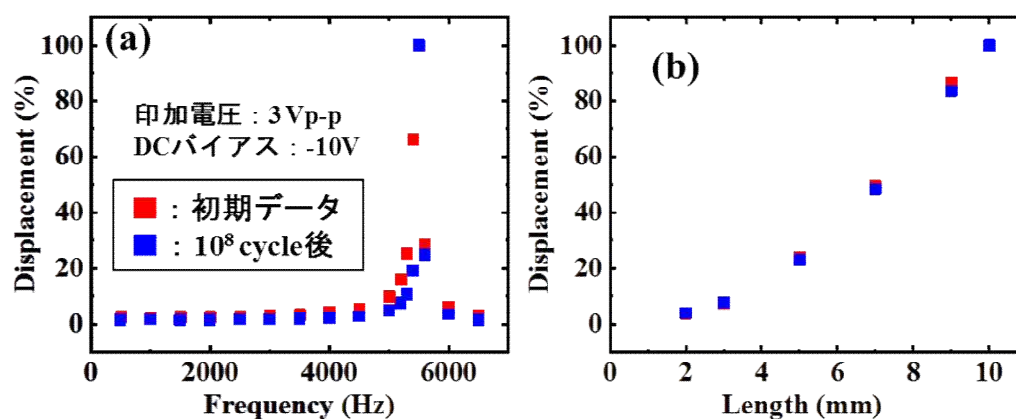


図 4-(3)-19 配向体厚み 1.9 μm で 300°C で熱処理した $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 配向体の変位の周波数特性と初期と 10⁸ 回振動後におけるカンチレバーの位置による変位量の比較.

また、配向厚み 1.9 μm で 300°C で熱処理を行った配向体を $(K_{0.88}Na_{0.12})NbO_3$ 配向体について、変位の周波数特性とカンチレバーの場所による変位の初期と 10⁸ 回振動させた後を調べた (図 4-(3)-19 参照)。10⁸ 回の振動による変化はほとんど認められず、配向体の特性が安定していることが明らかになった。上記結果から、本研究で作製している $(K,Na)NbO_3$ 配向体は比較的高い信頼性を有していることが明らかになった。

(IV) (K,Na)(Nb,Ta)O₃ 配向体の作製手法の確立

本項では圧電特性の向上に向けて、(K,Na)NbO₃ の Nb サイトに Ta を置換した (K,Na)(Nb,Ta)O₃ (以下、KNNT) を水熱合成法により(100)SrTiO₃ 基板上に作製することで、組成拡張の可能性と基礎物性調査を行った。

図 4-(3)-20 は、原料粉末の仕込み比 $C (=Nb_2O_5/(Nb_2O_5 + Ta_2O_5))$ に対する配向体組成の変化を示している。これより、仕込み比 C を変えても、配向体中の K と Na 比は変化しておらず、狙い通りの比率となることが分かった。一方、配向体中の Nb と Ta 比は線形変化しており、精密な組成制御が可能であることが明らかとなった。これは、水熱合成法により組成拡張を行う上で、最も重要な知見である。

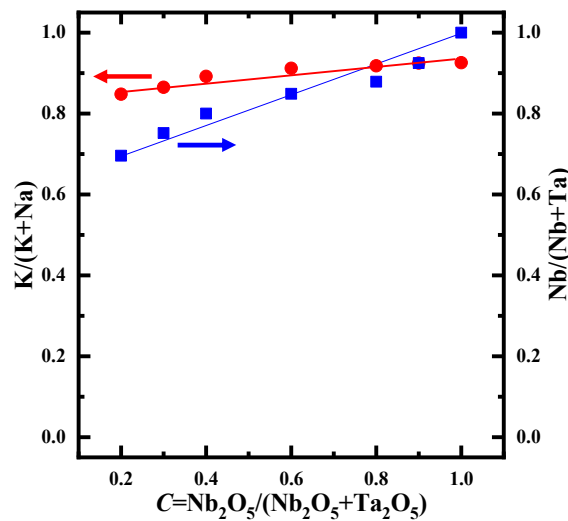


図 4-(3)-20 粉末原料の仕込み比 C と配向体組成の関係.

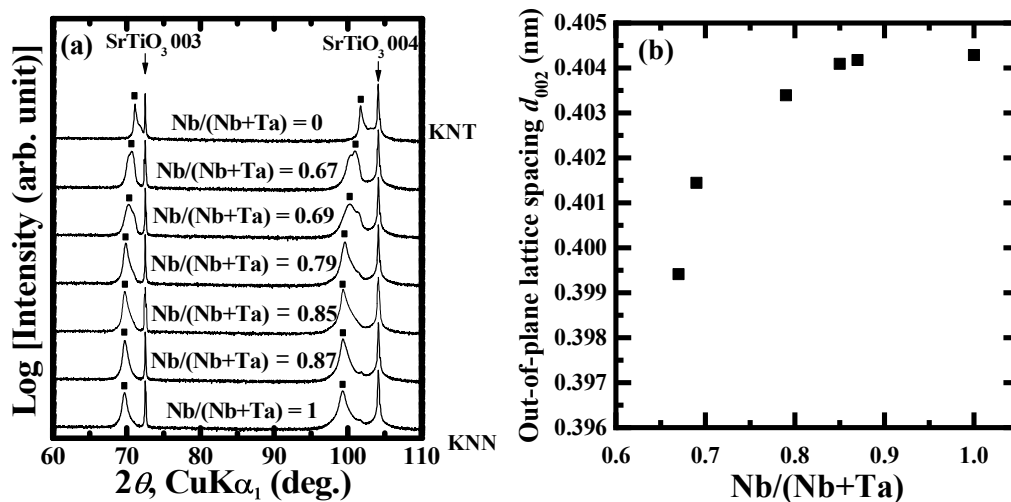


図 4-(3)-21 各組成に対する X 線回折図形(a) θ - 2θ 回折図形と(b)面外格子面間隔.

図 4-(3)-21(a)は各組成の X 線回折図形の結果を示している。全ての組成で異相や異配向に

起因した回折ピークは観測されず、(001)エピタキシャル成長した配向体であることが分かった。図 4-(3)-21(b)は面外格子面間隔と配向体組成の関係を示している。配向体中の Nb 濃度の増加に伴い、格子面間隔が増加していることから、作製した配向体は KNNT 固溶配向体であることが分かった。以上より、水熱合成法により Nb サイトの組成拡張に成功した。

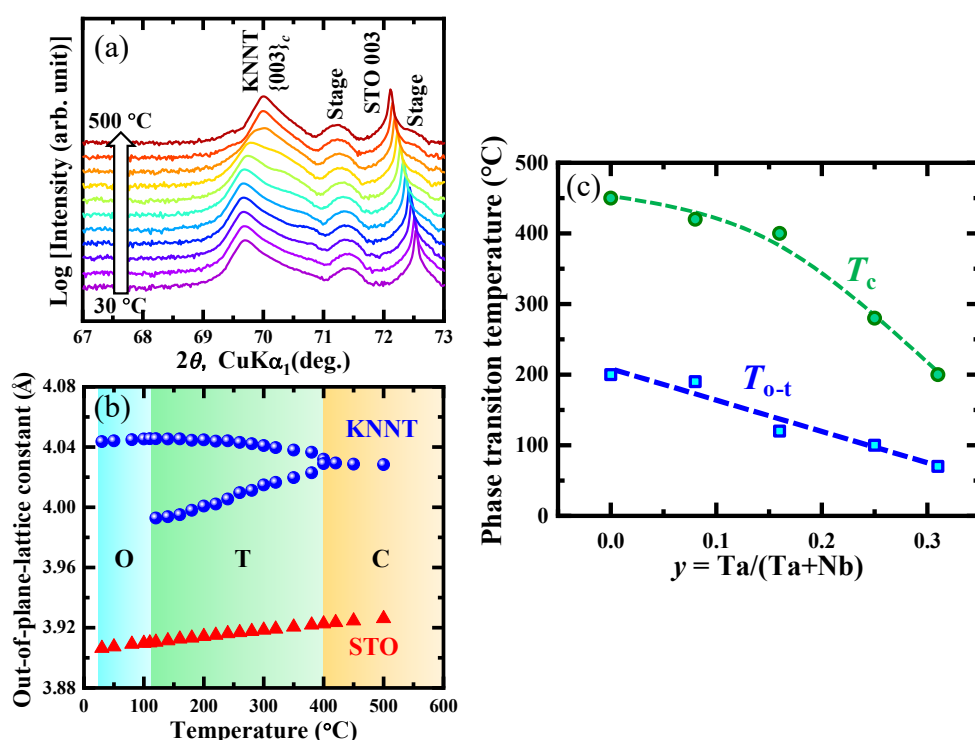


図 4-(3)-22 KNNT 配向体の高温 X 線回折図形(a) θ - 2θ 回折図形と(b)面外格子面間隔.(c)相転移温度と Ta 置換量の関係.

図 4-(3)-22(a)は KNNT 配向体の高温 X 線回折図形の結果を示している。これより、温度上昇に伴い、回折ピーク位置が大きく変化していることが分かった。また、基板由来の回折ピーク位置は直線的に変化していることが確認できた。図 4-(3)-22(b)は面外格子面間隔と温度の関係を示している。これより、130°C 近傍で直方晶相から正方晶相へと相転移しており、立方晶相に相転移するキュリー温度は 400°C 近傍であることが明らかとなった。そこで、Ta 置換と相転移温度の関係 (図 4-(3)-22(b)) を調査した。これより、Ta 置換量の増加に伴い、各相転移温度が低温化していることが分かった。これは、バルク体で報告されている現象と同じであり、低温合成した配向体でも同様の現象が生じている、つまり相転移温度の制御が可能であることを明らかにした。相転移温度を利用した圧電性の向上は重要な物性制御手法の一つであるため、本配向体でも同じ効果が期待できる。

図 4-(3)-23 は SEM を用いて $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ 配向体と KNNT 配向体を断面方向から観察した結果を示している。KNN 配向体の表面 (図 4-(3)-23(a)) は非常に粗く、柱状成長した組織が観察される。一方、KNNT 配向体の表面 (図 4-(3)-23(b)) は非常に平滑であることが分かった。この現象は、Ta を少量置換した配向体においても観察されている。配向体表面の平滑性は、優れた電氣的性質を得るためには不可欠であることから、Ta 置換の新たな有効性を見出した。

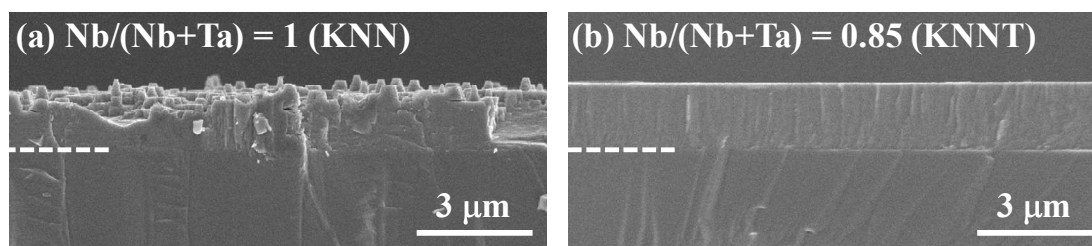


図 4-(3)-23 SEM 観察による(a) $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN)配向体と(b)KNNT 配向体の断面像.

図 4-(3)-24 は KNNT 配向体の STEM 観察の結果を示している。図 4-(3)-24(a)より、配向体は非常に緻密であり、空孔は観察されなかった。基板直上から表面まで垂直に貫いて観察された白いコントラストは貫通転位を表しており、大よそ $10^{10}/\text{cm}^2$ 程度の密度で存在していた。さらに、約 46° の角度でドメインに起因した回折コントラストも観察され、水熱合成法により低温で作製された KNNT 配向体においても 90° ドメインの存在を明らかにした。図 4-(3)-24(b)より、配向体と基板の界面は原子レベルで急峻な界面を形成しており、弾性緩和に伴うミスフィット転移も観察された。ミスフィット転移を伴う要因としては、配向体と基板の格子定数差であると考えられる。

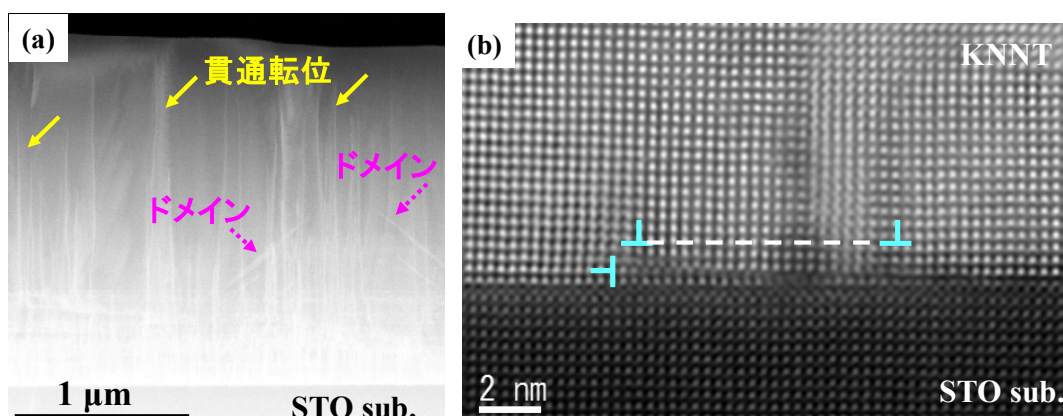


図 4-(3)-24 STEM 観察による(a)KNNT 配向体の断面像と(b)配向体-基板の界面像.

図 4-(3)-25(a)は KNNT 配向体の分極—電界(P - E)特性を示している。KNN 配向体と比較して Ta 置換の方が優れた強誘電性を示すことが分かった。図 4-(3)-25(b)はヒステリシスループから見積もった残留分極値と配向体組成の関係を示している。 $\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ta})=0.87$ 近傍において最も優れた強誘電性を示すことが分かった。これより、バルク体と同様に、水熱合成(K, Na)NbO₃ 配向体においても、Ta 置換による特性向上に成功した。

図 4-(3)-26 は最も強誘電性に優れていた $\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ta})=0.87$ の KNNT 配向体における電界誘起歪—電界(S - E)特性の結果を示している。見積もられる圧電定数は 70 pm/V であり、KNN 配向体の 55 pm/V よりも増加していることが分かった。これより、Nb サイトの組成拡張により圧電特性の向上に成功した。

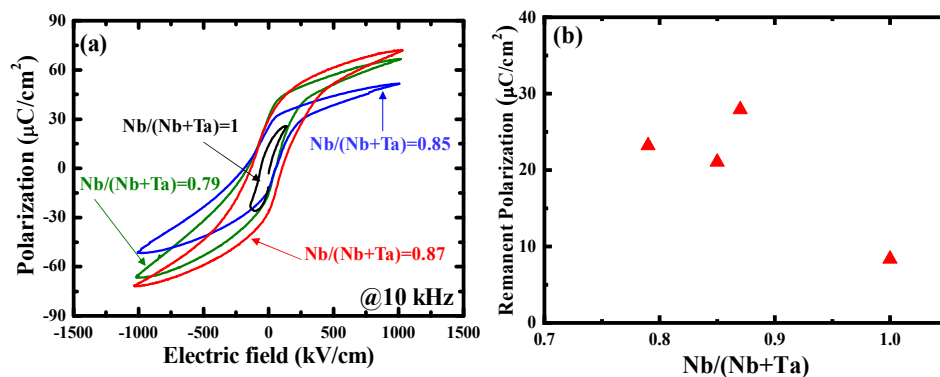


図 4-(3)-25 配向体組成に対する(a) 分極—電界(P - E)特性と(b)残留分極値(P_r)の関係.

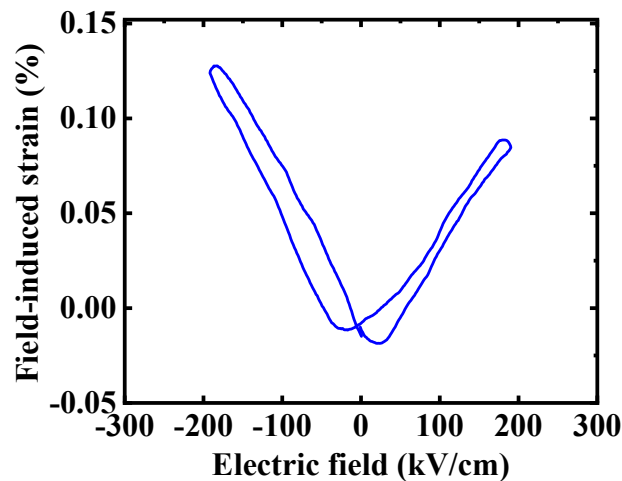


図 4-(3)-26 KNNT 配向体 [$\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ta})=0.87$]のバイポーラによる電界誘起歪-電界(S - E)特性.

(V) (K,Na,Li)NbO₃ 配向体の作製法の確立

本項では圧電特性の向上に向けて、KNN の(K,Na)サイトに Li を置換した(K,Na,Li)NbO₃ (以下、KNLN)を水熱合成法により(100)SrTiO₃ 基板上に作製することで、組成拡張の可能性と基礎物性調査を行った。

図 4-(3)-27(a)は LiOH 溶液の混合比 A ($A = [\text{LiOH}] / ([\text{KOH}] + [\text{NaOH}] + [\text{LiOH}])$) の異なる原料溶液を用いて作製した配向体に対する XRD θ - 2θ 回折図形の結果を示している。混合比 A の増加に伴い、配向体に起因する回折ピークの位置と形状が変化していることから、KNLN 固溶配向体の作製に成功した。また、図 4-(3)-27(b)に示す X 線極点図形の結果より、(001) エピタキシャル成長した配向体であることが分かった。しかし、 $A = 0.05 - 0.1$ の混合比領域では、異相に起因したピークが観測され、KNLN 単相配向体でないことが分かった。

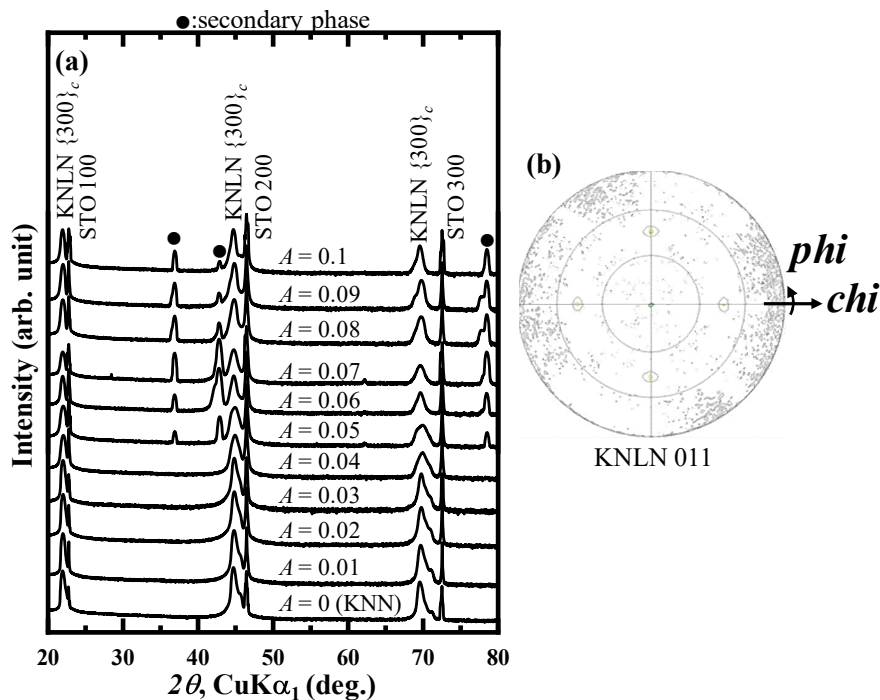


図 4-(3)-27 KNLN 配向体の XRD 回折図形(a) XRD θ - 2θ 回折図形と(b)X 線極点図形.

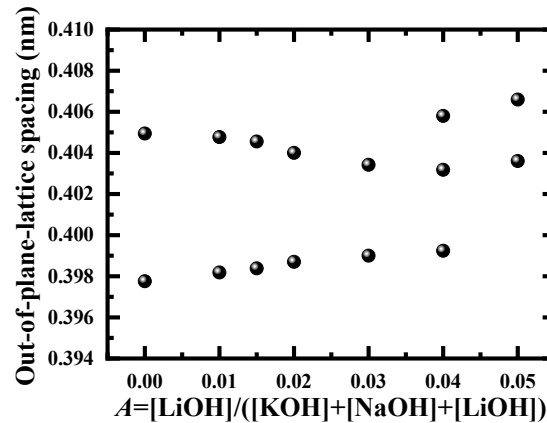


図 4-(3)-28 混合比 A ($A = [\text{LiOH}] / ([\text{KOH}] + [\text{NaOH}] + [\text{LiOH}])$) と面外格子面間隔.

図 4-(3)-28 は混合比 A に対する面外格子面間隔の変化を示している。混合比に対して面間隔が連続的に変化していることから、作製した配向体は KNLN 固溶体であることが明らかとなった。また、 $A = 0.04$ 近傍で面間隔が大きく変化していることも分かった。バルク体での既往研究と比較すると、結晶相が変化している可能性がある。

図 4-(3)-29(a-d) は SEM を用いて KNLN 配向体を断面方向から観察した結果を示しており、基板上に緻密な配向体が堆積していることが分かった。また、図 4-(3)-29(e-h) は配向体表面の SEM 像を示す。これより、 $A = 0.01$ を境に表面形状が変化していることがわかった。これは、観察された組織のサイズが $A = 0.01$ を境に小さくなったことに関係していると推測される。図 4-(3)-29(i) は混合比 A と厚さの関係を示している。これより、 A の増加に伴い配向体厚みは大きく減少することが分かった。サブミリオーダーの配向体を作製するためには、得られる配向体厚みが大きいことが望ましい。しかし、これについては原料粉末の選定（非晶質ニオブ原料など）により十分に改善可能であると考えている。

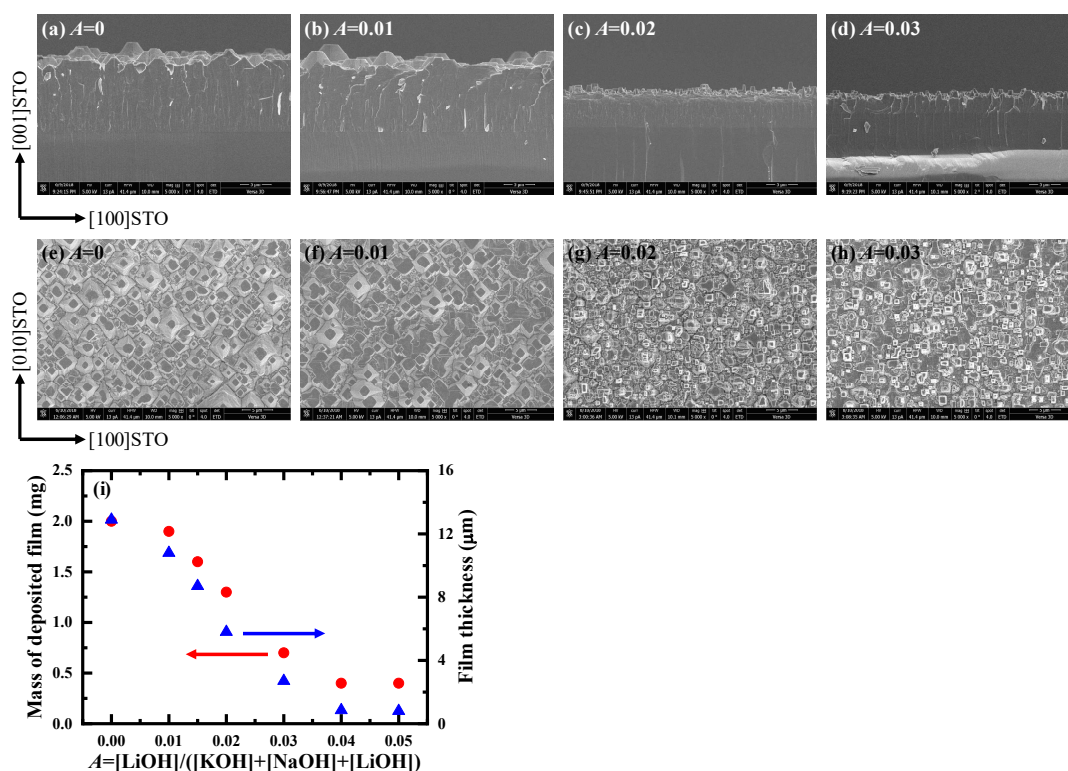


図 4-(3)-29 SEM 観察による KNLN 配向体の(a-d)断面像、(e-h)表面像および(i)混合比 A と厚さの関係。

図 4-(3)-30 は STEM による EDS マッピングの結果を示している。これより、KNLN 配向体内に K, Na, Nb が均一に存在していることが分かった。また、EDS では観測できない Li が、配向体中に存在していることを明らかにするために、STEM による EELS 測定を行った。

(図 4-(3)-31)。これより、Li-K に起因したピークを観測したことから、(K,Na)サイトに Li が置換していると考えられる。これら、組成に関する結果は、水熱合成法により精密な組成制御が可能であり、多成分系への拡張が可能な手法であることを裏付けたものである。

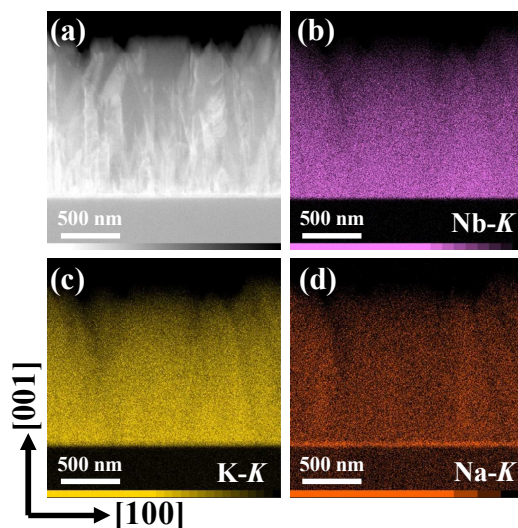


図 4-(3)-30 STEM による KNLN 配向体の(a)断面像と(b-d)組成マッピング像.

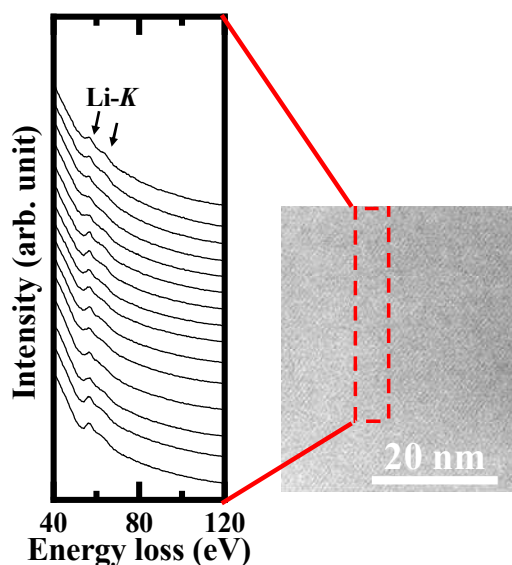


図 4-(3)-31 STEM による KNLN 配向体の EELS スペクトル.

図 4-(3)-32(a)は KNLN 配向体の分極－電界(P - E)特性を示している。これより、単相配向体の領域（混合比 $A = 0 - 0.03$ ）において、強誘電性に起因した分極－電界(P - E)特性を観測した。図 4-(3)-32(b)はヒステリシスループから見積もった残留分極値と混合比 A の関係を示している。これより、 $A = 0.01$ 近傍において最も優れた強誘電性を示すことが明らかとなった。図 4-(3)-32(c)は印加電界に対する残留分極値の変化を示している。これより、分極反転

が生じる抗電界は、KNN 配向体($A = 0$)と比較して KNLN 配向体の方が 30 – 40 kV/cm 程度大きいことも明らかとなった。

以上より、水熱合成 KNN 配向体に Li 置換することで、強誘電性の向上に成功し、高い圧電特性が期待できる最適組成を見出した。

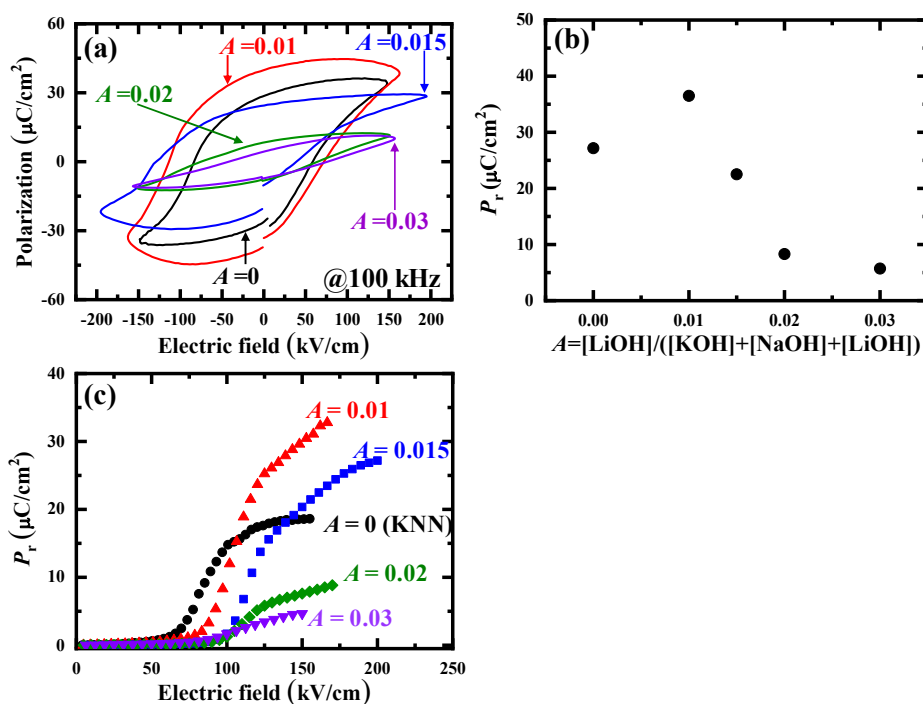


図 4-3-32 KNLN 配向体の(a)強誘電性ヒステリシスループと(b)残留分極値に対する混合比 A ,および(c) 残留分極値と印加電界の関係.

図 4-3-33 は最も強誘電性に優れていた $A = 0.01$ の KNLN 配向体における電界誘起歪—電界($S - E$)特性の結果を示している。見積もられる圧電定数は 52 pm/V であり、KNN 配向体の 55 pm/V と同程度であった。大幅な増加ではなかったが、Li 置換によって圧電性を観測することに成功した。

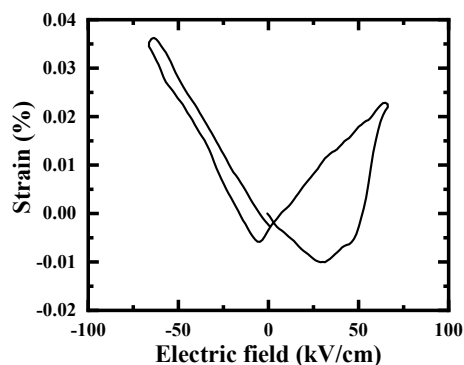


図 4-3-33 KNLN 配向体($A = 0.01$)のバイポーラによる電界誘起歪—電界($S - E$)特性.

＜CP8＞CP3 よりも更に多成分の化学組成の調整に着手し、 $(\text{K, Na})(\text{Nb, X})\text{O}_3$ 固溶体材料の合成が達成されることを確認。〔達成期日令和2年3月〕

〔達成状況の概要〕

〔1〕 $(\text{K, Na, Li})(\text{Nb, Ta})\text{O}_3$ 配向体の作製

〔(I)に記述〕

- (1) 5成分系までの作製に目途。
- (2) 目標を上回る圧電特性の発現を確認。

〔2〕 水熱合成法の特徴を活かした材料探索

〔(II)に記述〕

- (1) 分極軸配向した非鉛正方晶ペロブスカイト $(\text{Bi, K})\text{TiO}_3$ 配向体の合成に成功。
- (2) 100°C 以下の合成温度で、特性発現を確認。
- (3) $(\text{Bi, K})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi, Na})\text{TiO}_3$ 固溶体の広い組成で単一配向体の合成に成功。

〔成果の詳細〕

〔I〕 $(\text{K, Na, Li})(\text{Nb, Ta})\text{O}_3$ 配向体の作製手法の確立

本項では、これまでの組成拡張で得られた成果を基に、KNN 配向体に対して Li と Ta の両方を置換した $(\text{K, Na, Li})(\text{Nb, Ta})\text{O}_3$ (以下、KNLNT) を水熱合成法により $(100)\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製することで、その基礎物性を調査した。置換量は、これまでの研究成果から $A = [\text{LiOH}]/([\text{KOH}]+[\text{NaOH}]+[\text{LiOH}]) = 0.01$, $C = \text{Nb}_2\text{O}_5/(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5) = 0.8$ を主軸とした。

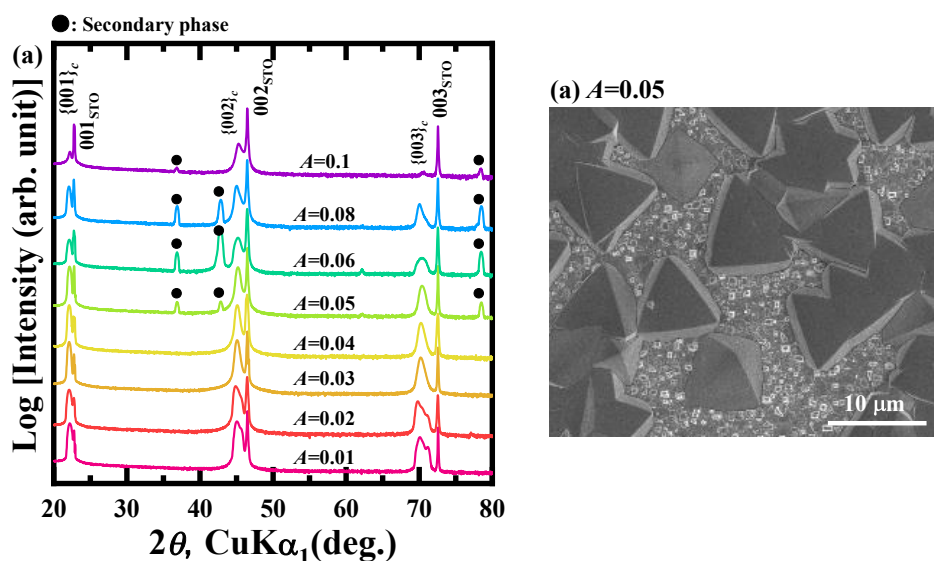


図 4-(3)-34 KNLNT 配向体の(a)XRD θ - 2θ 回折図形と(b)表面 SEM 像。

図 4-(3)-34 は、作製した配向体の X 線回折測定の結果を示す。 $0.01 < A < 0.04$ の範囲では、異相や異配向は観測されず、 (001) エピタキシャル成長したペロブスカイト単相配向体であることが分かった。また、LiOH 混合比 A を増加させると、配向体に起因した回折ピークの位置が低角側にシフトしていることから、KNLNT 固溶体の作製に成功した。しかしながら、 $A \geq 0.05$ において異相に起因したピークが観測され、KNLN 配向体で得られた結果と一致す

ることを確認した。つまり、現行の合成条件では、Li の置換量に限界が存在することが明らかとなった。表面 SEM 像より、三角形の異相が形成されていると分かり、 $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ をベースとした材料が堆積していると考えられる。そこで、 $A \geq 0.05$ の領域において、ペロブスカイト単相の配向体を得るためには、合成温度と溶液原料の濃度をさらに調整する必要がある。

図4-(3)-35はKNLNT配向体 ($A = 0.01$) の厚みと合成時間の関係および断面SEM像を示している。これより、時間の増加に伴い厚みも増加し、3.5 hで約10 μm に到達した。これより、広い範囲での厚み制御と配向体の作製が可能であることが分かった。また、断面SEM像より緻密な配向体が堆積しており、空孔は観察されなかった。また、配向体表面は非常に平滑であり、Ta置換の効果が表れていることを確認した。

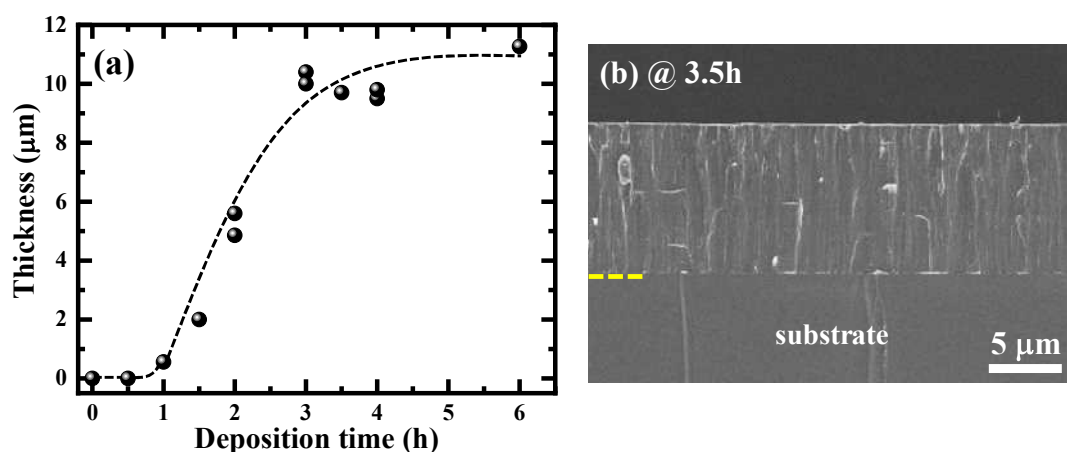


図4-(3)-35 KNLNT配向体の(a)厚みと合成時間の関係および(b)断面SEM像。

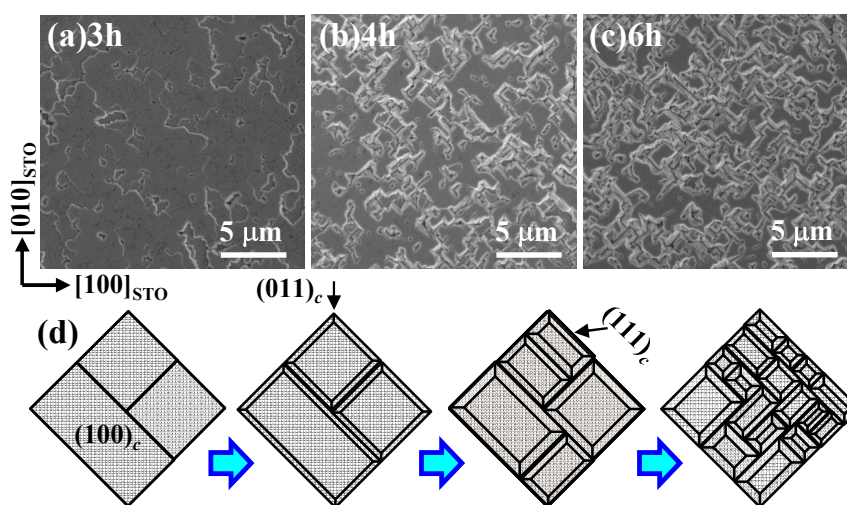


図4-(3)-36 KNLNT配向体の(a-c)表面SEM像および(d)時間変化のモデル図。

図4-(3)-36は合成時間の異なるKNLNT配向体 ($A = 0.01$) の表面SEMと表面変化のモデルを示している。これより、合成時間が3時間では平滑な表面を有しているのに対し、それ以上の合成時間では表面荒れが増加していることが分かった。3時間以上では厚みの増加は止まっているため、配向体表面がアルカリ溶液によってエッチングされていると考えられる。また、考えられるモデルより、 $(111)_c$ 面が優先的にエッチングされていると考えられた。これより、配向体を得るための最適時間が存在していることが明らかとなった。

図4-(3)-37は2 μm 厚のKNLNT配向体 ($A = 0.01$) におけるToF-SIMSの結果を示している。これより、全ての元素が配向体内に均一に含まれていることが分かった。また、配向体/基板界面近傍では、組成変動が生じており、合成初期段階では組成が変動することが分かった。

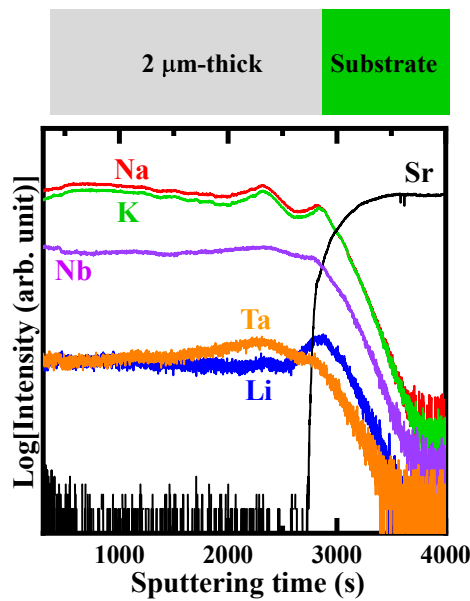


図4-(3)-37 KNLNT配向体のToF-SIMS.

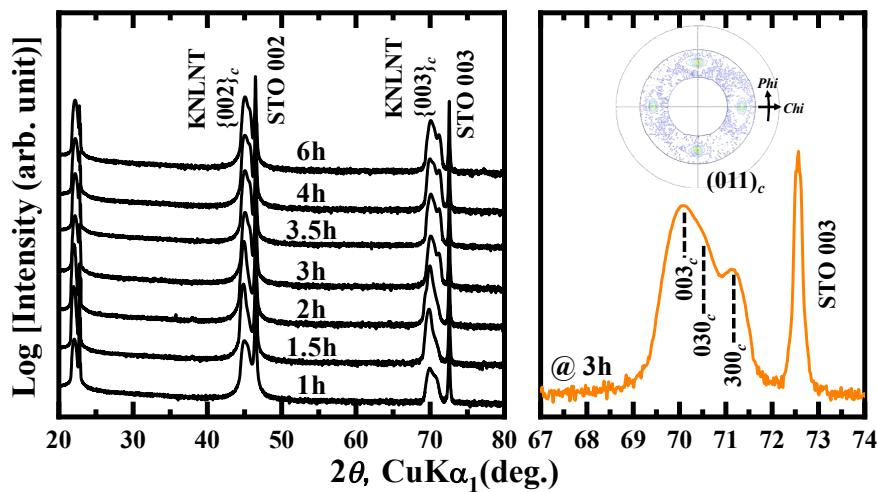


図4-(3)-38 KNLNT配向体のXRD θ - 2θ 回折図形.

図4-(3)-38は合成時間の異なるKNLNT配向体 ($A = 0.01$) のX線回折測定の結果を示している。これより、全ての時間でエピタキシャル成長したペロブスカイト単相の配向体であることが分かった。また、 $\{300\}_c$ 近傍の回折ピークを観察すると、直方晶相に起因した三つの回折ピークが観察され、ドメイン構造を形成していることが分かった。

図4-(3)-39はKNLNT配向体 ($A = 0.01$) の高温X線回折測定の結果を示している。これより、温度の上昇に伴い回折ピークの位置が変化していることが観察された。また、回折ピークから見積もられた格子定数の温度依存の結果より、 150°C および 400°C 近傍に相転移温度が存在していることが分かった。これは、無置換である $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 配向体の相転移温度よりも低いことから、多元素置換によって相転移温度が制御可能であることが明らかとなった。そのため、圧電特性の向上が期待される。

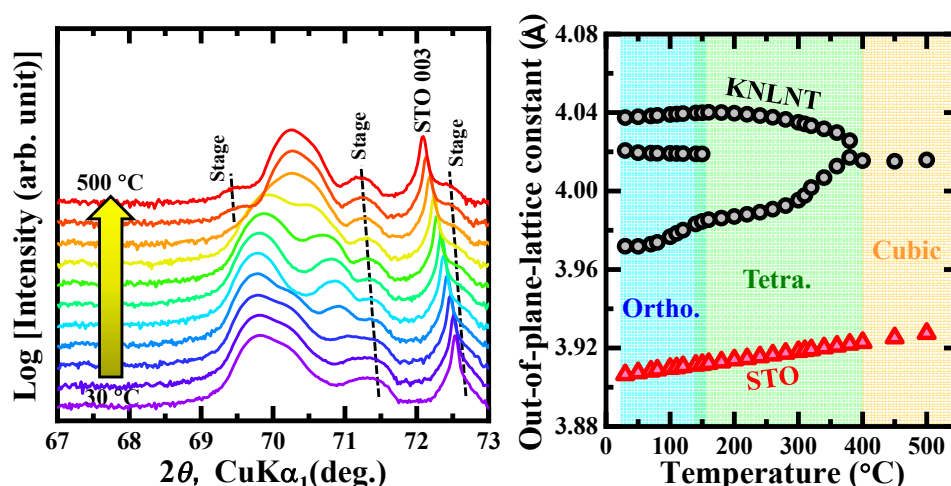


図4-(3)-39 KNLNT配向体の高温XRD θ - 2θ 回折図形と格子定数の温度依存.

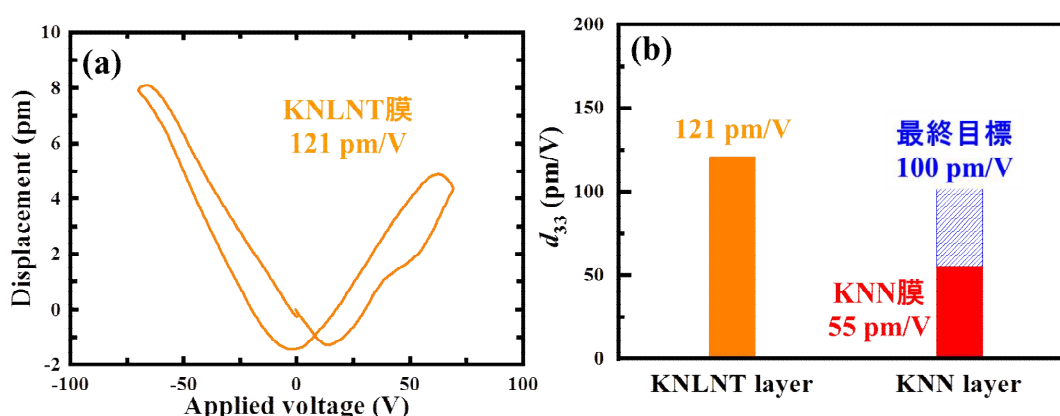


図4-(3)-40 KNLNT配向体の(a)バイポーラによる電界誘起歪—電界(S - E)特性と(b)本研究の目標値との関係

図4-(3)-40(a)はKNLNT配向体における S - E カーブの結果を示している。見積もられる圧電定数は 121 pm/V であり、KNN配向体 (55 pm/V)の2倍以上の圧電定数が観測された。図

4-(3)-40(b)は圧電定数における本研究の最終目標を示している。これより、KNLNT配向体で得られた圧電定数は、最終目標に匹敵する物性値であり、組成制御により目標達成が可能であることを見出した。

図 4-(3)-41 は KNLNT 配向体の断面 HAADF-STEM 象を示している。これより、配向体全体に白と黒の領域から成るストライプパターンが形成されていることが明らかとなった。拡大図より、ストライプパターンは $[101]_{\text{STO}}$ および $[-101]_{\text{STO}}$ に平行な方向に伸びており、ストライプ幅は数十 nm であることが分かった。さらに、各領域は原子レベルで整合しており、界面は存在しなかった。

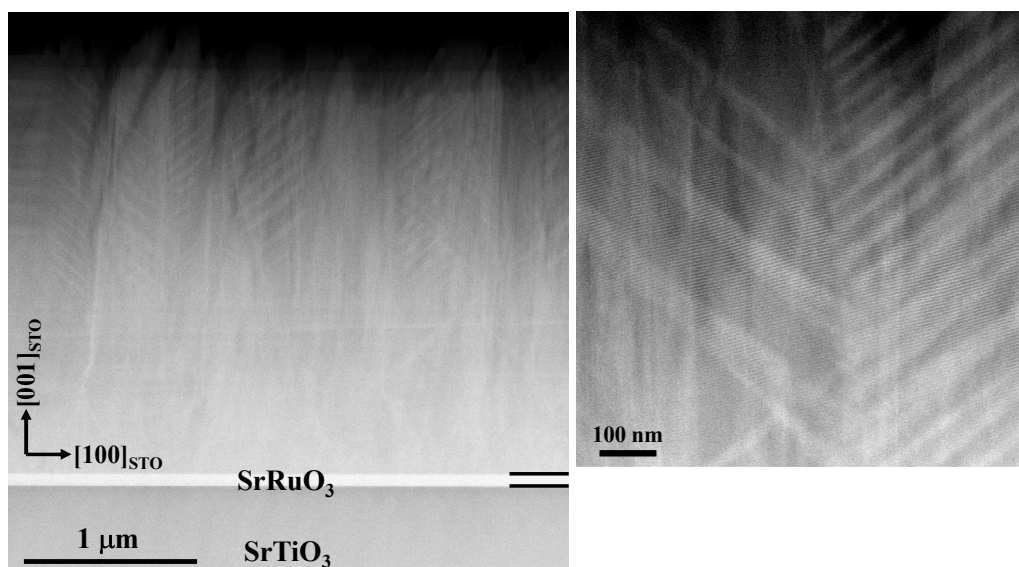


図 4-(3)-41 KNLNT 配向体の断面 HAADF-STEM 像

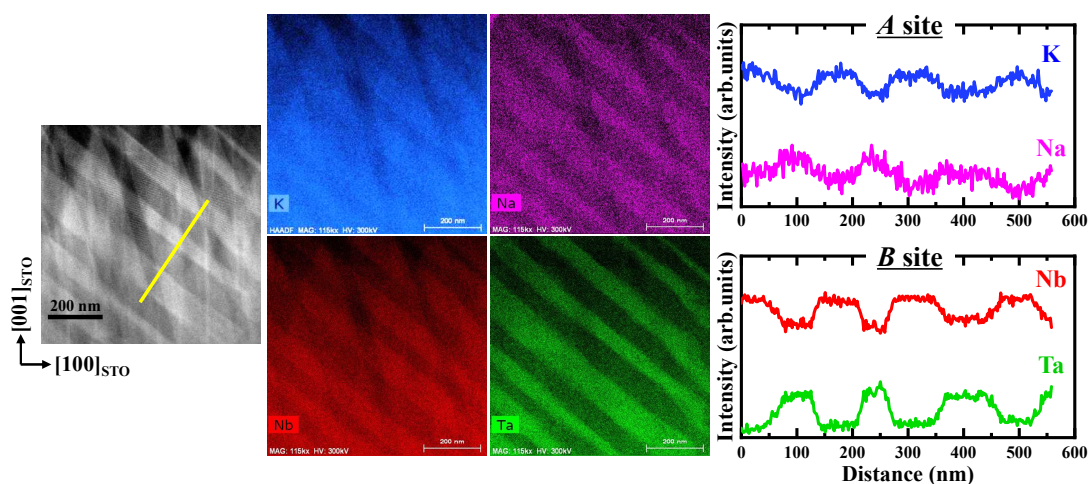


図4(3)-42 ストライプパターンにおける STEM-EDS マッピング

図 4-(3)-42 はストライプパターン領域で測定した STEM-EDS マッピングの結果を示している。これより、白と黒の領域で各元素の濃度が異なっていることが分かった。また、ラ

インプロファイルから、変調構造であることが明らかとなった。注目すべきは、K と Nb および Na と Ta が組みとなって変調している点である。これより、元素間に結合選択性が存在していることが示唆された。これは、他の KNN 基配向体では観察されていない点、粉末・バルク体・単結晶において同様の現象が観察されていない点から、水熱法ならではの合成結果であることを見出した。

図 4-(3)-43 はストライプパターン領域で測定した STEM-EELS の結果を示している。これより、どちらの領域でも Li-K のピークが観察され、強度マッピングの結果から Li も変調していることが明らかとなった。これより、変調構造に対するモデルを提案するに至った。

透過電子顕微鏡を用いた組織観察の結果より、結晶相に起因したドメイン構造のみならず、組成変調に起因した構造も内包していることが明らかとなった。これら構造によって、圧電特性が大幅に向上し、最終目標に匹敵する圧電定数の達成に至ったと推測している。そこで、積極的に二つの構造を導入・制御することが“低温なのに優れた圧電配向体を作製するための材料設計指針”であると考えている。

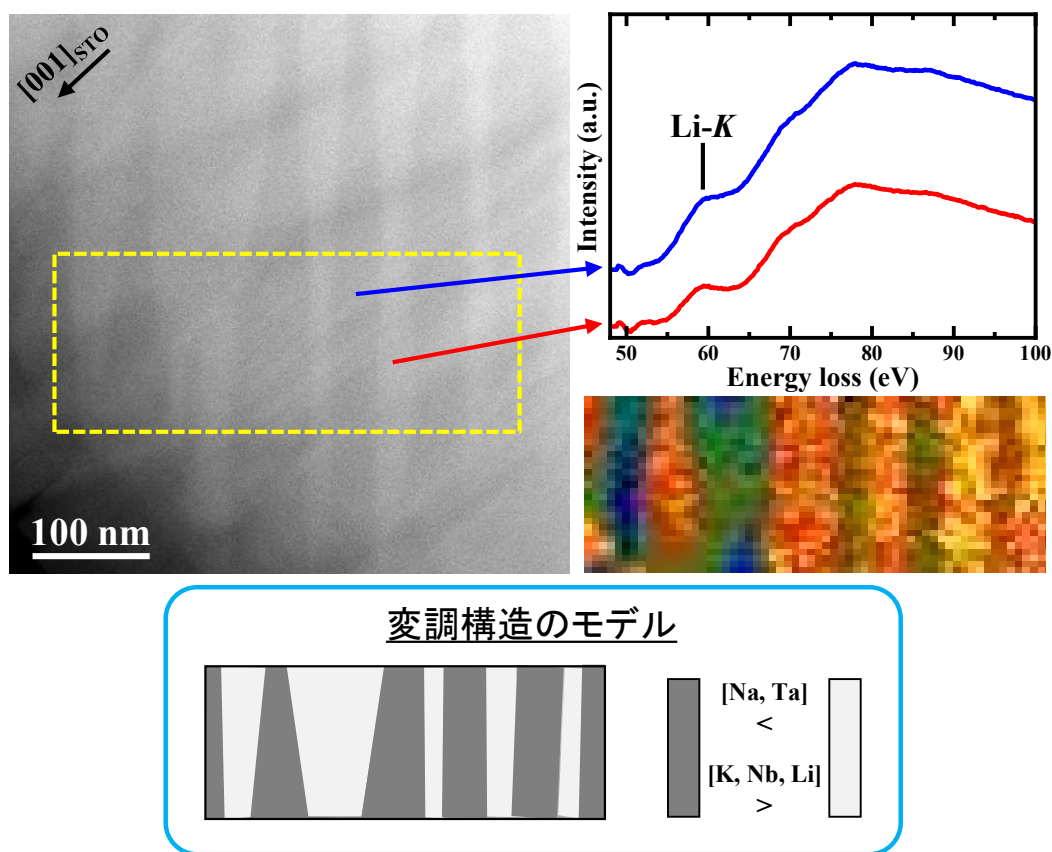


図4(3)-43 ストライプパターンにおける STEM-EDS マッピング。

(II) 水熱合成法の特徴を活かした材料探索

本項では、これまでの水熱合成法を用いた KNbO_3 基合成で得られた知見、低温合成手法による揮発性元素制御、エピタキシャル成長による高配向体の合成を用いて、基材と成長層との格子整合性を限りなく一致する材料に着目をおいた。これは、低温合成による基材と成長層の熱膨張率を小さくでき、同格子定数による核生成エネルギーの低下による更なる低温化を可能にする水熱合成のメリットを組み合わせた材料設計の新たな指針として挙げる。本研究で着目した $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ は、非鉛強誘電体材料の中でも正方晶を取りうる材料であり、 BaTiO_3 よりも高い正方晶性を有する材料である。これまでの報告を調査した限り、単相配向体の報告はなく、これは、高温真空下による合成法によって Bi , K などの揮発性元素の制御が困難なことが挙げられる。水熱合成法を用いて導電層バッファ層 SrRuO_3 を作製した単結晶基材 SrTiO_3 上合成した $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 配向体の XRD 測定結果を図 4-(3)-44 に示す。基板の配向性に従った、 (100) 配向した $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 配向体であることが示された。また、内挿図として、 $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ の (101) 面の回折を 360° 回転させ測定した極点図から基材の配向に従ったエピタキシャル成長していることが示された。また、異相として代表的な $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ や $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に帰属されるピークは観測されなかったため、単相の $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 配向体が得られた。

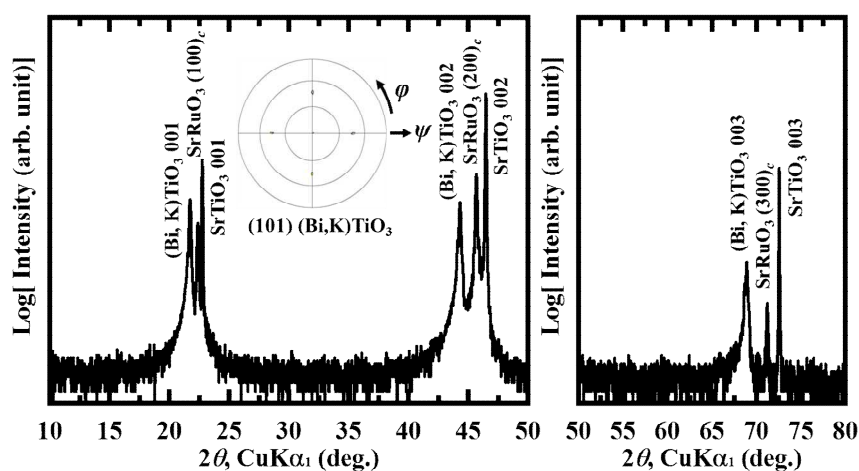


図 4-(3)-44 水熱合成法で作製した $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 配向体の XRD 測定結果と極点図.

また、図 4-(3)-45 は、対称面である (003) および非対称面である (-103) の逆格子マッピング測定結果を示す。この結果より、 SrTiO_3 単結晶基板およびバッファ層である SrRuO_3 と整合したエピタキシャル配向体であった。対称面および非対称面から見積もった格子定数は $a = 0.3905 \text{ nm}$, $c = 0.4081 \text{ nm}$ であった。見積もった格子定数から高い正方晶 ($c/a = 1.045$) を有する $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 配向体であることがわかり、 c 軸方向つまり分極軸方向に配向した配向体を得られた。

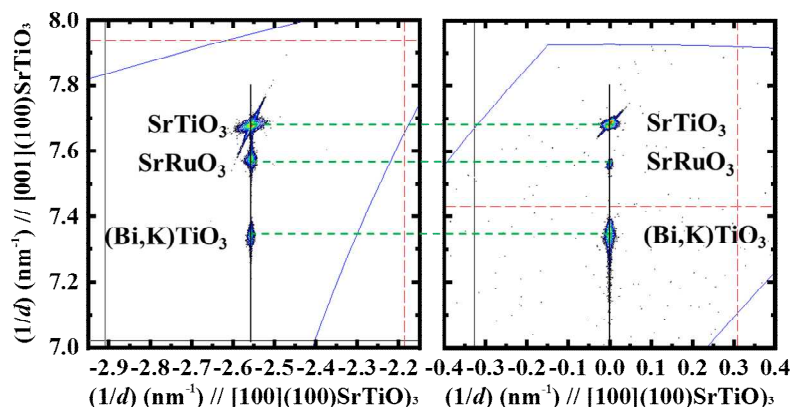


図 4-(3)-45 水熱合成法で作製した(Bi,K)TiO₃ 配向体の逆格子マッピング測定結果.

図 4-(3)-46 は、水熱合成法で作製した(Bi,K)TiO₃ 配向体の TEM 測定結果を示す。XRD で得られた結果同様であり、基材とバッファ層と整合しており、BKT および SRO で明確な接合界面が観測されエッチングや拡散の影響は少ないと考えられる。これは、水熱合成法の低温合成による利点といえる。

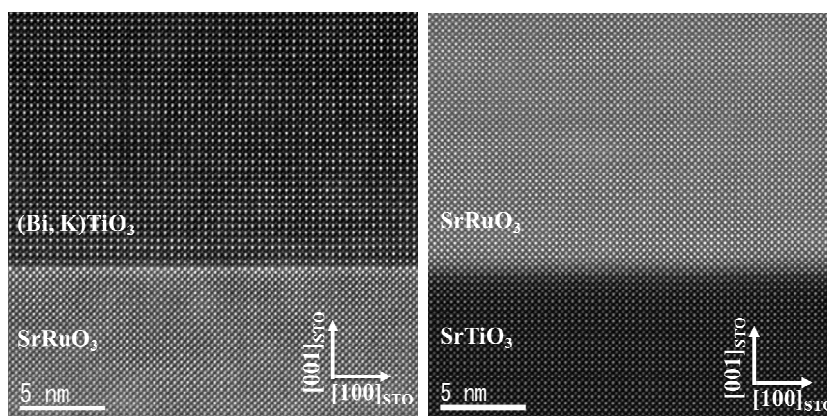


図 4-(3)-46 水熱合成法で作製した(Bi,K)TiO₃ 配向体の逆格子マッピング測定結果.

図 4-(3)-47 は、作製した(Bi,K)TiO₃ 配向体の比誘電率および誘電損失の周波数依存および分極-電界(P - E)特性を示す。分極軸配向し、高い正方晶性に起因する低い比誘電率および誘電損失を示し、 $P_r = 82 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という高残留分極値を有し、従来報告されてきたセラミックスでの報告値 $P_r = 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ より高い値を示し、これまで報告されてきた分極軸配向した PZT 配向体の $P_r = 80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に匹敵する値であった。これらの特性は、特別な熱処理せずに、合成後、140°C で 10 分間乾燥させた配向体の特性である。

図 4-(3)-48 は、水熱合成法で作製した(Bi,K)TiO₃ 配向体のユニポーラによる電界誘起歪-電界(S - E)特性および未分極処理における電界誘起歪みの印加電界依存性を示す。これらの結果から、未分極処理の状態においても、 P - E ヒステリシスループが飽和した後の電界歪み

の傾きと変わらないことから、一方向に分極がそろった状態つまり自己分極性を有した配向体であることが示された。このことから、自己分極性は、 KNbO_3 基だけによるものではなく、水熱合成法を用いて合成した材料に付与される特性である可能性が高い。

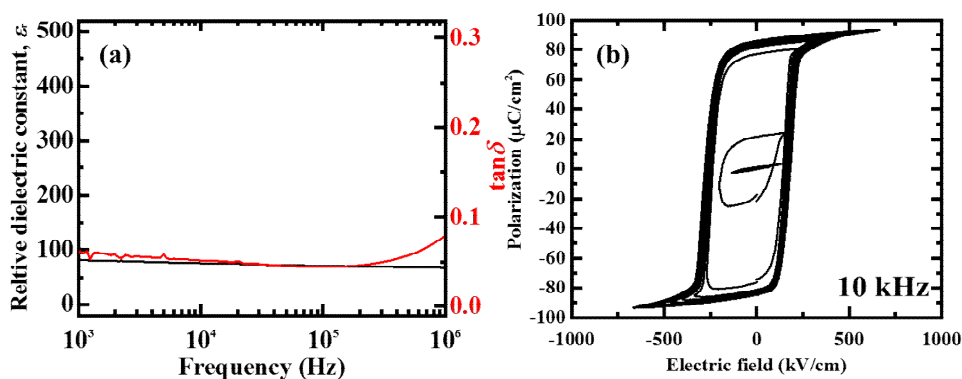


図 4-(3)-47 水熱合成法で作製した $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 配向体の(a)比誘電率および誘電損失の周波数依存および(b)分極-電界(P - E)ヒステリシス特性.

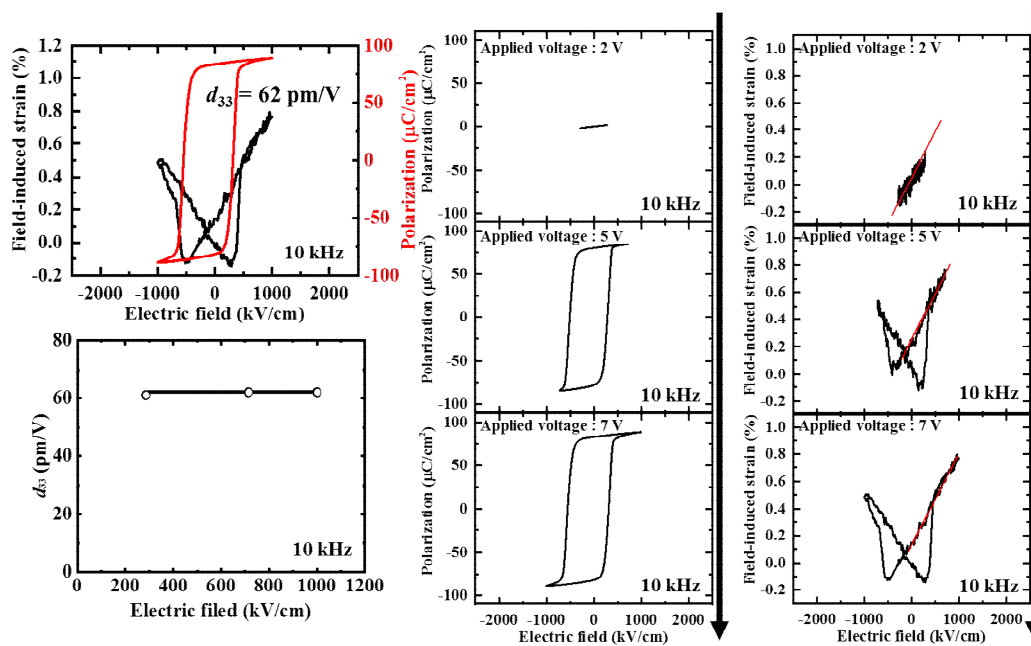


図 4-(3)-48 水熱合成法で作製した $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 配向体のユニポーラによる電界誘起歪—電界(S - E)特性および未分極処理における電界誘起歪みの印加電界依存性.

次に、(Bi,K)TiO₃ 配向体の熱処理温度による変化を調査した。水熱合成で作製した配向体は、管状炉を用いて酸素気流中で、600-800°C で熱処理を行った。図 4-(3)-49 は、as depo. と 600-800 °C で熱処理を行った後の配向体の XRD 測定結果および蛍光 X 線による元素分析による定量測定結果を規格化した結果を示す。700°C までの熱処理温度において、異相の存在及び構成元素の揮発は確認されなかった。また、800°C の熱処理においては、構成元素の揮発が起こり、それに伴い、XRD 測定結果に TiO₂ のピークが確認された。図 4-(3)-50 は、熱処理温度に伴う強誘電体及び圧電体特性の特性を示す。700°C までの熱処理温度では、特性はほとんど変化せず、興味深いことに自己分極性が失われていないことから、キュリー温度を越えていない可能性がある。このことは、従来から報告されてきたセラミックスの BKT のキュリー温度 380°C と比べて格段にキュリー温度が上昇したことが示唆される。

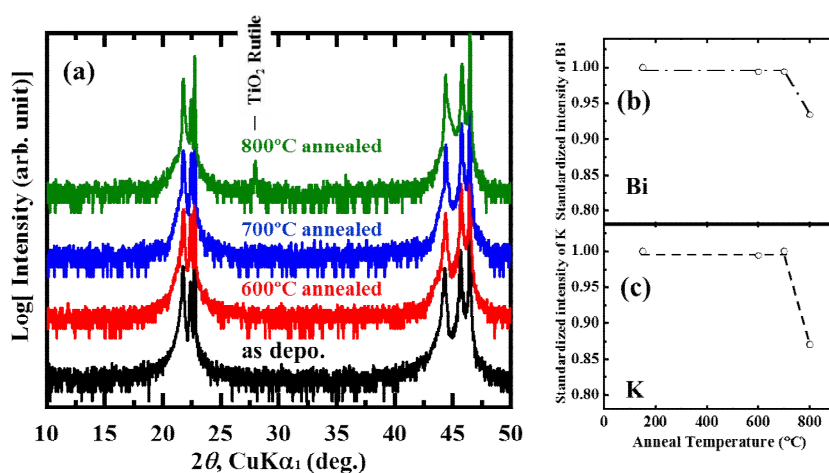


図 4-(3)-49 (a)作成時と各温度で熱処理した配向体の XRD 測定結果および蛍光 X 線分析による作成時と各温度で熱処理した配向体の(b) Bi, (c) K の定量分析結果。

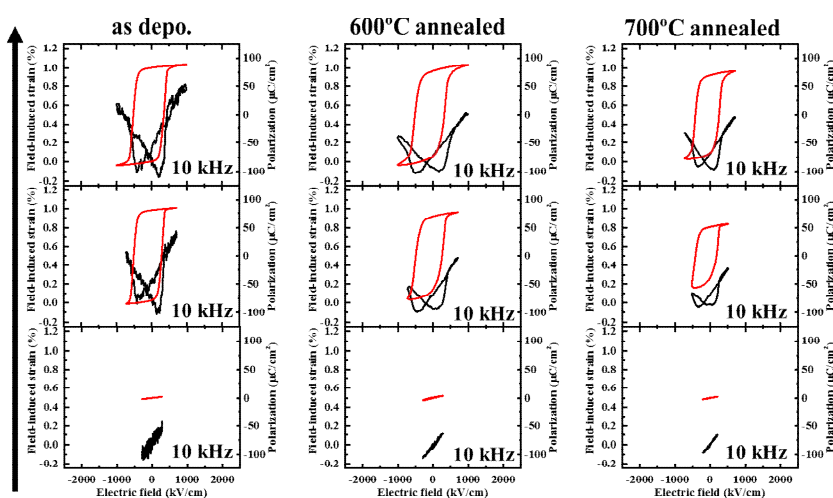


図 4-(3)-50 各温度で熱処理した(Bi,K)TiO₃ 配向体の最大印加電界を変えた場合のユニポーラ電界誘起歪一電界(*S* - *E*)特性。

次に、作製温度の低温化の検討を行い、図 4-(3)-51 は、70°C および 100°C で作製した (Bi,K)TiO₃ 配向体の電界誘起歪—電界($S-E$)特性を示し、また各温度で作製した配向体の圧電定数 $d_{33,f}$ および 600°C で熱処理した時の配向体の圧電定数 $d_{33,f}$ をプロットした。各温度で作製した配向体の特性は、ほとんど変化なく、低温で作製した配向体も高温処理を行っても特性に変化ないことが確認された。

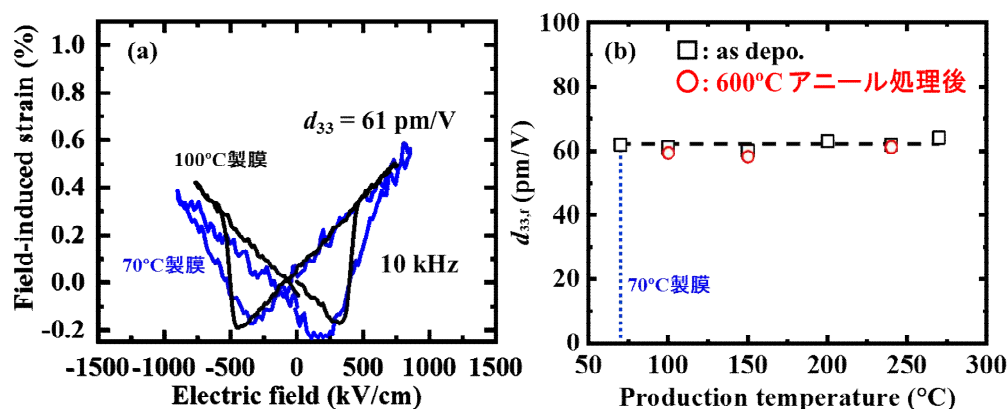


図 4-(3)-51 (a) 70°C および 100°C で作製した (Bi,K)TiO₃ 配向体の電界誘起歪—電界($S-E$)特性, (b) 各温度で作製した配向体の圧電定数 $d_{33,f}$ および 600°C で熱処理した時の配向体の圧電定数 $d_{33,f}$.

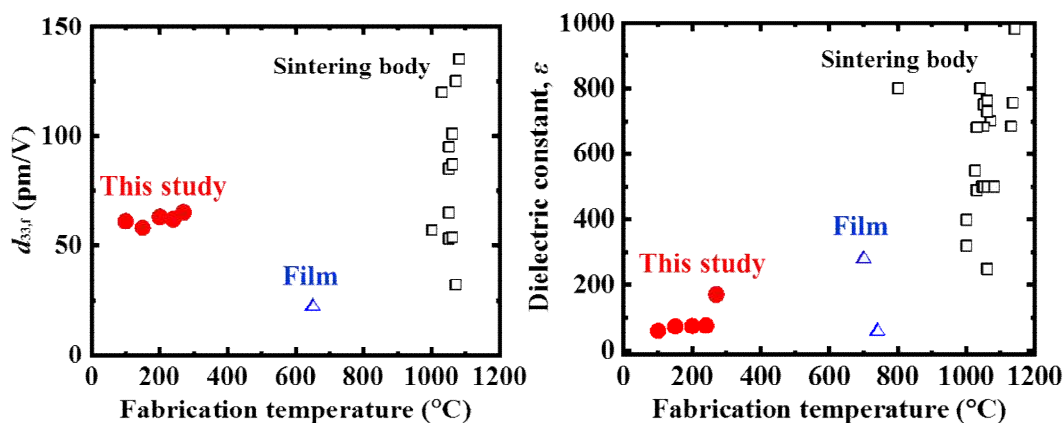


図 4-(3)-52 種々の方法で作製された (Bi,K)TiO₃ の圧電定数と比誘電率の合成温度依存.

また、図 4-(3)-52 は、種々の方法（焼結法、PLD 法など）で作製された (Bi,K)TiO₃ の圧電定数と比誘電率を示す。圧電定数は、従来の結果と比べて中央値をとり、比誘電率は、最も低い値をとることが示された。これは分極軸配向した配向体が得られたためと考えられる。また、他材料物質と比較し、ハーベスタ特性は、大変高い値を取った（図 4-(3)-53 参照）

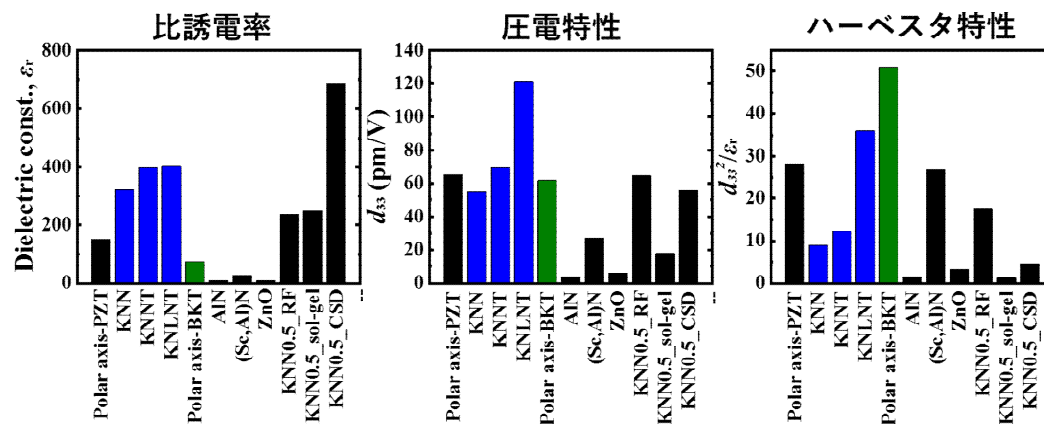


図 4-(3)-53 様々な材料の比誘電率、圧電定数とハーベスタ特性.

次に、 $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ と固溶体をとる $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ の作製および $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体の合成を試みた。合成手法は、KNN 基配向体の合成から KOH および NaOH の濃度を $[\text{KOH}]/\{[\text{KOH}]+[\text{NaOH}]\}$ の比として、溶液の混合比から得られた配向体の組成を調査し、各組成の $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体を行った。図 4-(3)-54 は、溶液比と配向体の組成および得られた配向体厚みの関係をプロットした。これらは、合成時間を 3 時間で固定したときの結果である。得られた配向体厚みは、 $x = 0.2$ でピークを持ち、これは KNN 基と異なる領域ピークをもつことが確認された。また、図 4-(3)-55 は、得られた $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体の XRD 測定結果を示す。全組成において、異相や異配向は観測されないことから単相の $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体を各組成で得られた。

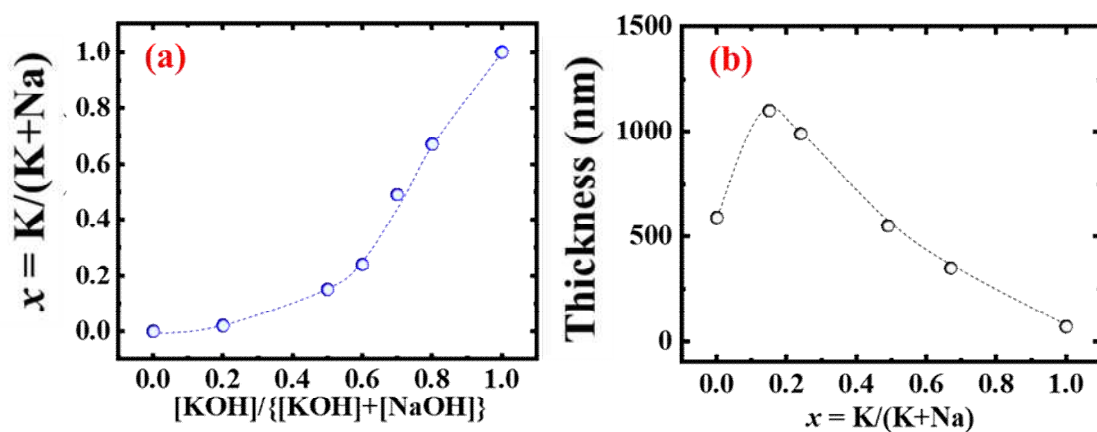


図 4-(3)-54 溶液比と $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体の組成および配向体厚みの関係.

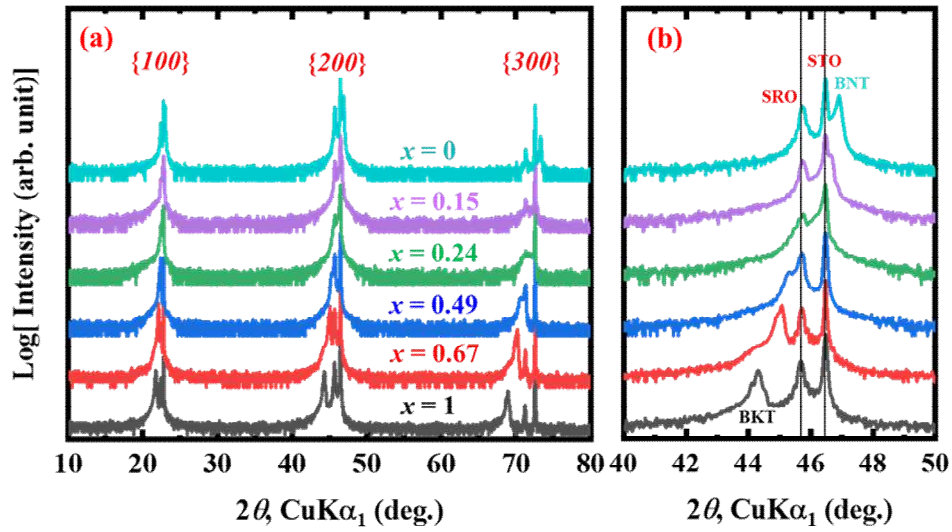


図 4-3-55 (Bi,K)TiO₃-(Bi,Na)TiO₃ 配向体の XRD 測定結果.

図 4-3-56 は、逆格子マッピング測定で得られた(Bi,K)TiO₃-(Bi,Na)TiO₃ 配向体の面外(c lattice parameter)および面内(a lattice parameter)格子定数を示す。(Bi,Na)TiO₃ 配向体側では、セラミックスの報告値とほとんど変化ないが、(Bi,K)TiO₃ 配向体側では、面外つまり c 軸長の格子定数が大きいことがわかり、これらの格子定数の変化に伴い比誘電率の上昇が得られている(図 4-3-57 参照)。BaTiO₃ の報告を参考にする、 c 軸長に配向するより、 a 軸に配向した配向体になるにつれて比誘電率が増加することから、(Bi,K)TiO₃-(Bi,Na)TiO₃ 配向体においてでも同様な結果が得られたと考えられる。

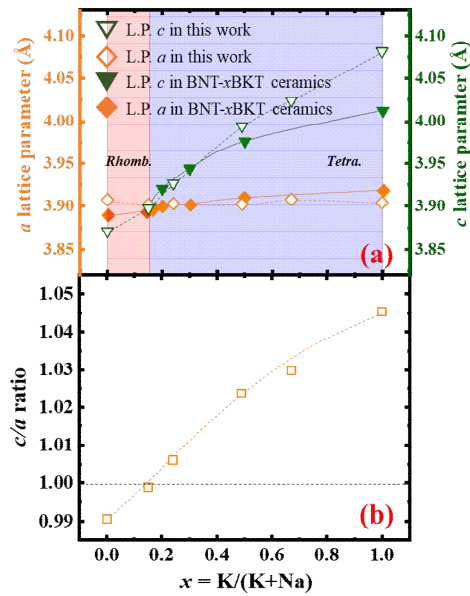


図 4-3-56 逆格子マッピング測定で得られた(Bi,K)TiO₃-(Bi,Na)TiO₃ 配向体の面外(c lattice parameter)および面内(a lattice parameter)格子定数.

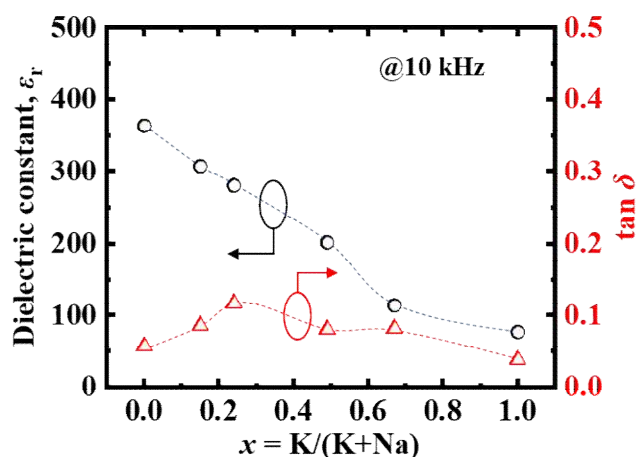


図 4-3)-57 (Bi,K)TiO₃-(Bi,Na)TiO₃ 配向体の比誘電率 ϵ_r および誘電損失 $\tan\delta$.

図 4-3)-58 は、得られた代表的な (Bi,K)TiO₃-(Bi,Na)TiO₃ 配向体の分極-電界 (P - E) ヒステリシス特性を示す。また、図内に、各配向体の組成と厚みを記載した。高い正方晶性を持つ (Bi,K)TiO₃ 配向体から (Bi,Na)TiO₃ を固溶させていった結果、正方晶性は低下し、ヒステリシスの形状がなまってくる理論と合致する結果が得られた。また、図 4-3)-59 は、(Bi,K)TiO₃ および (Bi,Na)TiO₃ 配向体の分極-電界 (P - E) ヒステリシス特性をそれぞれ示す。ここで最も注目すべき点として、 P - E ヒステリシスのシフト方向が逆というところである。これまで報告されてきた KNN 基や PZT 基は (Bi,K)TiO₃ 配向体と同様に負方向にシフトしていた。しかしながら、(Bi,Na)TiO₃ 配向体は、逆の正方向にシフトしている。

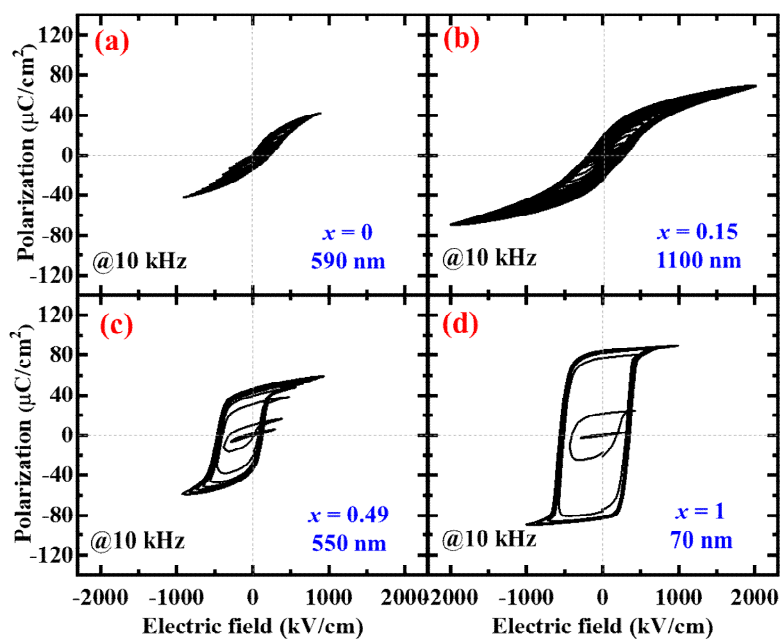


図 4-3)-58 (Bi,K)TiO₃-(Bi,Na)TiO₃ 配向体 ($x=0, 0.15, 0.49, 1$) の分極-電界 (P - E) ヒステリシス特性.

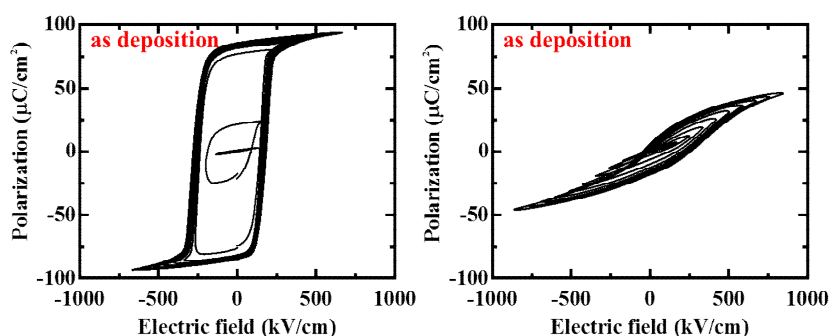


図 4-3)-59 (Bi,K)TiO₃ および (Bi,Na)TiO₃ 配向体の分極-電界(P - E)ヒステリシス特性.

図 4-3)-60 は、これらを得られた全組成についてヒステリシスループの中心つまり $(+E_c - (-E_c))/2$ でプロットした。この結果から、正方晶性が 1 に近づく、つまり面内格子定数が面外格子定数より大きくなるとシフト方向が変化することがわかる。これらは、基材から配向体にかかる面内応力が圧縮や引張りの違いによって引き起こされるフレキシソ電圧の影響が示唆される。しかしながら、ここで最も重要なことは、シフトが変化することであり、これは、シフトする原因が、電極-配向体界面および配向体表面に存在する不純物由来の層が支配的ではなく、材料本来の格子定数の変化によって与えているものだといえる可能性が高い。

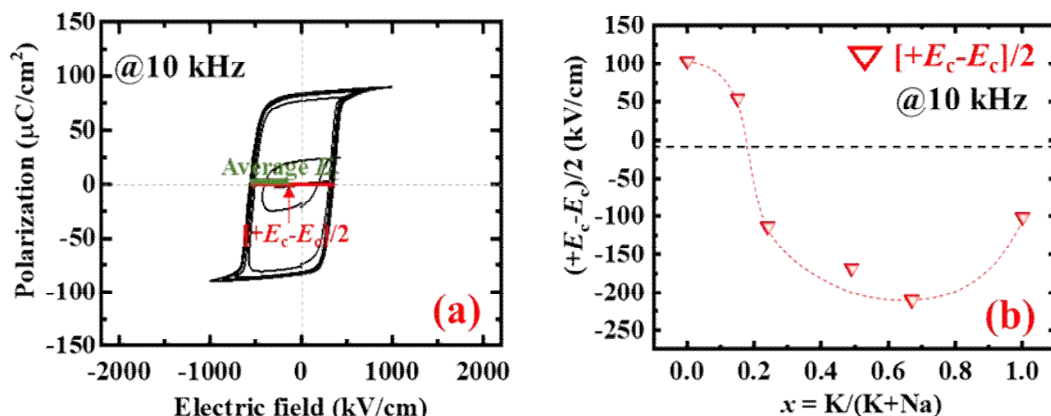


図 4-3)-60 (Bi,K)TiO₃-(Bi,Na)TiO₃ 配向体のヒステリシスループのループ中心と組成依存性.

図 4-3)-61 および図 4-3)-62 は、それぞれ各組成の (Bi,K)TiO₃-(Bi,Na)TiO₃ 配向体の歪-電界(S - E)バイポーラ特性およびユニポーラ特性を示す。上述したように、組成の変化によってシフト方向が変化しており、(Bi,K)TiO₃ が多い組成では、(Bi,Na)TiO₃ 側に比べて、歪-電界での変化の線形性が高い。この線形性は、アクチュエータ応用において大変重要な印加電界と歪が一对一对応することを示しており、制御しやすいことを示している。

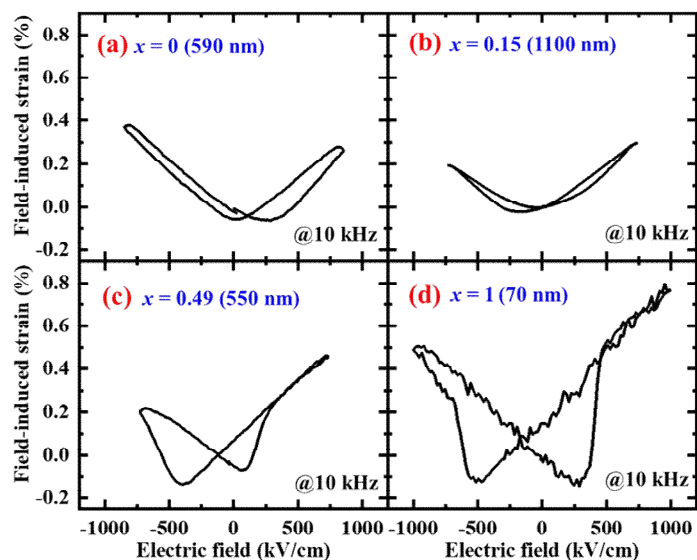


図 4-(3)-61 各組成の $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体の歪—電界(S - E)バイポーラ特性.

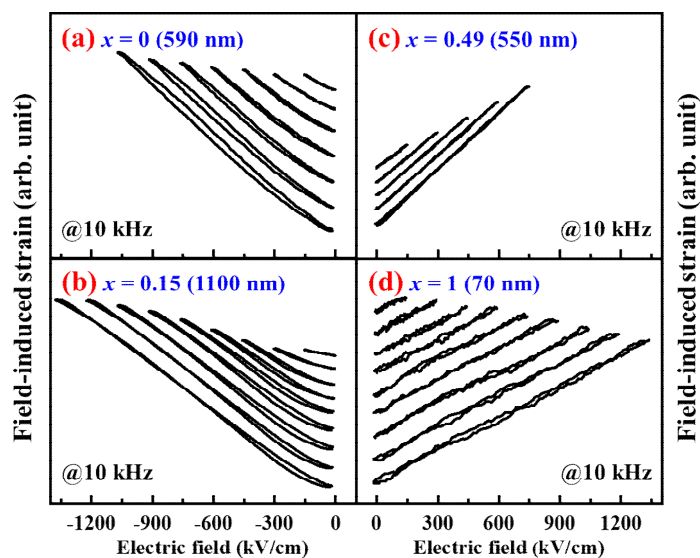


図 4-(3)-62 各組成の $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体の歪—電界(S - E)ユニポーラ特性.

図 4-(3)-63 は、各組成の $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体の 0 kV/cm 近傍の $d_{33,\text{f}}$ を示す。これらの結果から $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ は印加電界に対して良い線形性を保ち、かつ低印加電圧においても圧電定数が変化しないことが示された。同合成手法を用いて $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体の各組成の特性評価を始めて達成することができた。これは、低温合成による揮発元素の制御および基材と成長する配向体の格子定数を限りなく合わせたことによって達成された成果と考えられる。

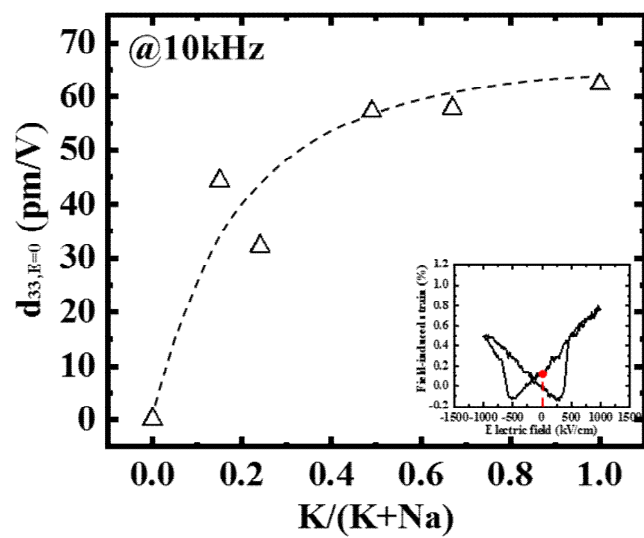


図 4-(3)-63 $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3-(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 配向体の 0 kV/cm 近傍の圧電定数 $d_{33,f}$ 依存性.

(4) 研究開発項目：新規装置の設計開発とミリ領域材料の製造への応用（Ⅲ2. (2)－③関連）

＜CP6＞ 原料溶液循環系を備えた水熱合成装置の試作機が完成させる。[達成期日平成 31 年 3 月]

＜CP10＞ CP6 で動作確認した装置を用いる KN 基圧電配向体が製造されることを確認。あわせて新材料の配向体が製造されることを確認する。[達成期日令和 3 年 3 月]

[達成状況の概要]

- [1] 連続装置を設計して、完成させた。 [(I)に記述]
- [2] 基礎的な作製を行い、従来の装置より低温で厚い配向体ができることを確認できた。 [(II)に記述]
- [3] 非晶質ニオブ原料を用いることで、粉末の生成が抑制でき、原料の連続供給によって、厚い配向体作製ができる可能性を見出した。 [(III)に記述]

[成果の詳細]

(I) 装置の設計（反応容器の設計）

これまでの水熱合成装置はオートクレーブをオープンに入れて加熱する方式であり、図 4-(4)-1(a)に示す構造となっている。オートクレーブ自身にはヒーターが設置されていないので、外部から空気を介して 240℃ に加熱される。それに対して連続合成装置では、オートクレーブ容器外周部にヒーターを設置して加熱を行う（図 4-(4)-1(b)参照）。これに加えて従来行っていなかった、

1. オートクレーブ内の溶液をスターラで攪拌
2. オートクレーブ内部の圧力モニタ

が可能になった。

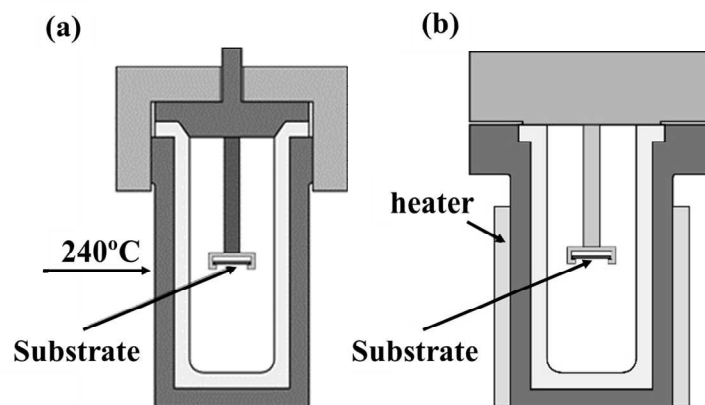


図 4-(4)-1 水熱合成容器と加熱方式; (a)現行方式、(b)新規方式。

図 4-(4)-2 は、新規合成容器内の温度および圧力の変化を示している。図 4-(4)-2 (a)に示したようにヒーター温度の上昇とともに、内部圧力および内部温度が上昇しているのが分かる。また、図 4-(4)-2(b)に示した従来容器および新規容器の温度変化を比較すると、新しく作った合成装置の方が、従来の装置と比べて、高速の昇温が実現できていることが分かる。

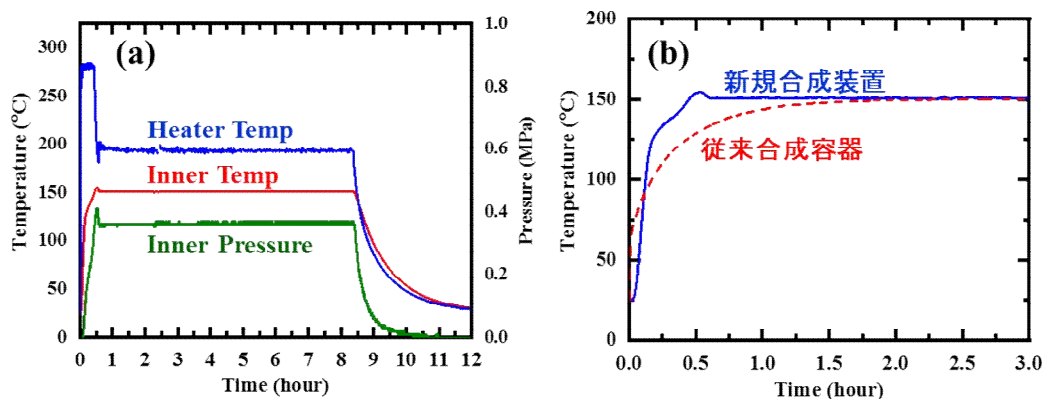


図 4-4-2 新規合成容器内の温度および圧力の変化, (a)内部圧力、ヒーター温度、内部温度のモニタ (b)従来容器および新規容器の温度変化.

図 4-4-3 に連続装置の配管設計図面と実際の装置外見を示した。連続装置はオートクレーブ内の圧力を維持したまま、原料を循環して供給することが可能であり、その際に反応で生成した副生成物の $(K,Na)NbO_3$ の粉末を除去することが可能である。また、原料である K および Na の液体原料 (KOH や NaOH) および液体あるいは粉末の Nb 原料を個別にオートクレーブに供給可能な供給系を備えている。これによって、原料が枯渇しないように連続供給することによって、KOH や NaOH の溶液を入れ替えながら作成することが可能である。

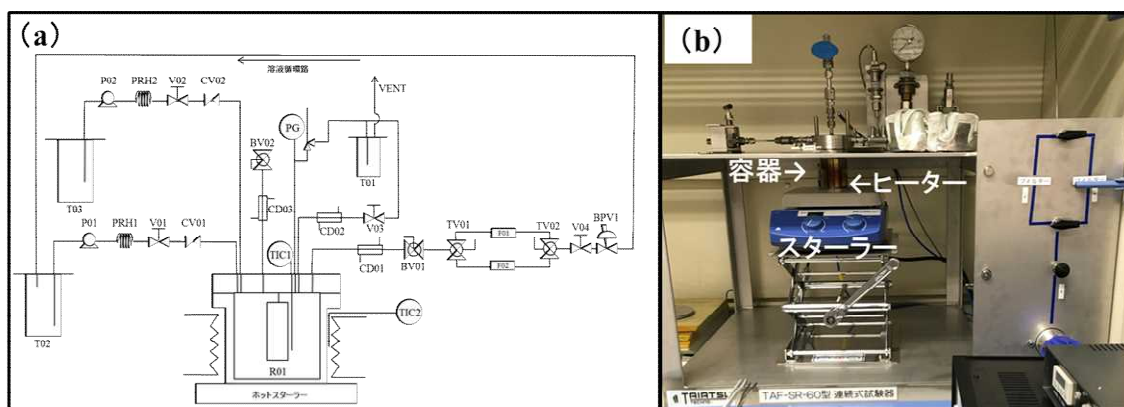


図 4-4-3 連続装置の配管設計図面と、実際の装置外見.

(II) 新規合成容器で作製した基礎特性の取得

設計した装置を用いて、 $KNbO_3$ 配向体の作製をおこなった。作製温度は、有機基材上への作製も可能な 150°C とした。

配向体の作製が確認され、従来からの装置で作製した配向体より厚いことが確認された

(図 4-(4)-4(a)参照)。原因としては、装置の形状や溶液を攪拌したこと等考えられるが、現在検討中である。また、得られた配向体の結晶性は XRD での評価では大きな差は見いだされなかった(図 4-(4)-4(b)参照)。

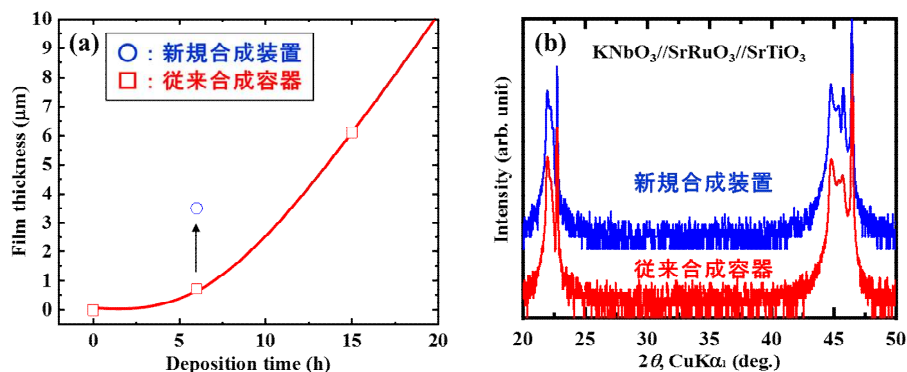


図 4-(4)-4 新規合成装置で作製した場合の KNbO₃ 配向体厚みおよび得られた配向体の XRD 2θ-θ 回折図形（従来のバッチ式合成容器との比較）。

(III) 連続作製のための測定のための基礎実験

連続装置の基礎実験として、通常のオートクレーブを用いて、バッチ処理が終わった容器にニオブ原料のみを追加投入して 2 回目の作製を行った。結晶質ニオブ原料を用いた場合は、2 回目は配向体厚みがまったく増えなかったのに対し、非晶質ニオブ原料を用いた場合は、2 回目の配向体厚みの増加量 (Δd) は減少したものの、配向体厚みは増加した (図 4-(4)-5 参照)。ただし、非晶質ニオブ原料では、原料の投入量を変えても、析出量に大きな変化は認められなかった。配向体の析出が粉末の生成との競合であることを考えると、2 回目の作製は 1 回目比べて、粉末が成長しやすい状況になっていると考えられる。これは、一度作製した KOH と NaOH の混合溶液中には (K,Na)NbO₃ の粉末やその核が多数存在しているため、粉末が容易に作製しやすくなっているためであると考えられる。従って、連続作製を実現するためには、原料の供給に加えて、粉末の除去が非常に重要であると予想できることが分かった。

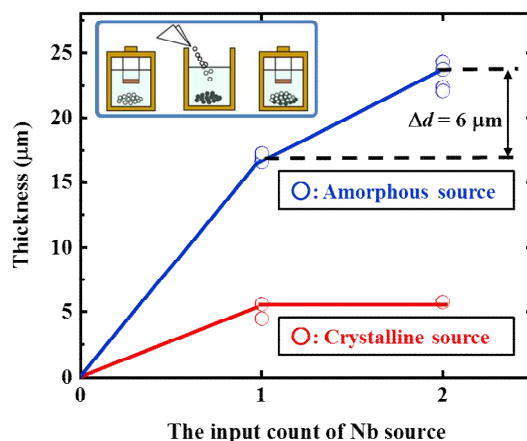


図 4-(4)-5 バッチ式装置でのニオブ原料種の違いによる、バッチ回数と配向体厚みの関係。

さらに、投入する原料の液体化試験のため、企業より提供された Nb ゴルで作製した。図 4-(4)-6 は、使用した Nb ゴル溶液の写真と Nb ゴル溶液を用いて作製した配向体の XRD 測定結果を示す。液体原料を使用した場合においても異相の存在を確認しないことから、配向体作製に有用であることが示された。

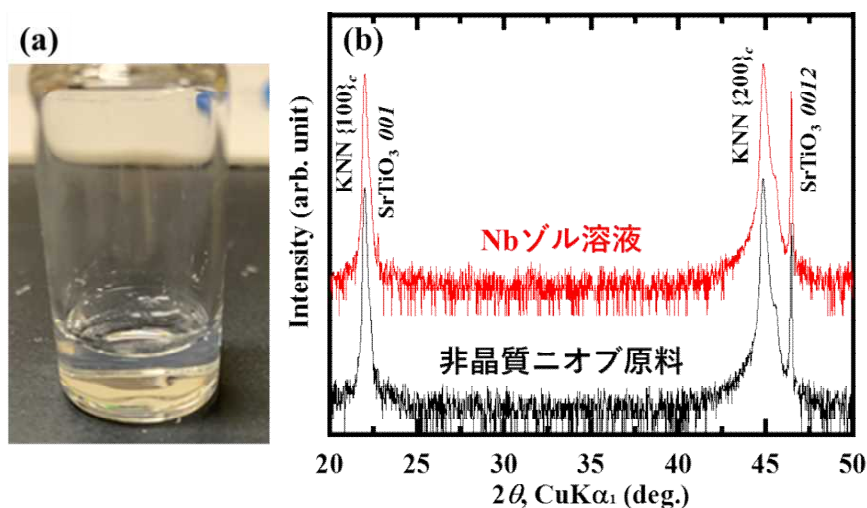


図 4-(4)-6 (a) 水溶性ニオブゴル (b) Nb ゴルおよび非晶質ニオブ原料を用いた配向体の XRD 測定結果.

また、ニオブゴルは、分散剤として有機溶媒が混合されているため、作製した配向体内への不純物の混入が懸念されたため、 Nb_2O_5 の溶液化を試みた。 Nb_2O_5 の溶液化はこれまでの水熱合成による経験から、配向体が合成される前、つまり核生成が生じていない温度および時間で合成することで、 Nb_2O_5 が溶解した状態の溶液が得られると考えた。実際に、6 mol/L の KOH 水溶液中に、0.25 g の Nb_2O_5 を投入し、1.5 h で加熱した場合、透明な溶液が得られた (図 4-(4)-7a 参照)。また、加熱を行わずに室温での溶解挙動を調査するために、結晶質および非晶質ニオブ原料を用いて、室温で長時間放置した時の溶液を確認した。結晶質 Nb_2O_5 は、1 日放置しても室温では溶解しなかったが、非晶質ニオブ原料は、研究室で合成したものおよび企業で作製していただいたものとも原料が溶解したことが確認された。KOH 溶液中に Nb_2O_5 を溶解させることによって、溶液の導入が可能になった。つまり、固体物の投入が不必要となったため、連続装置の原料導入ラインの開閉を減らすことができた。

また、これら KOH - Nb_2O_5 溶液の合成時間の短縮化として、MW 波加熱を用いたところ、合成時間 1 min で合成することが確認された。これらのことから、連続装置に導入する原料の合成は、MW 波加熱の前処理によって迅速な溶解を達成されることが見出された (図 4-(4)-8 参照)。

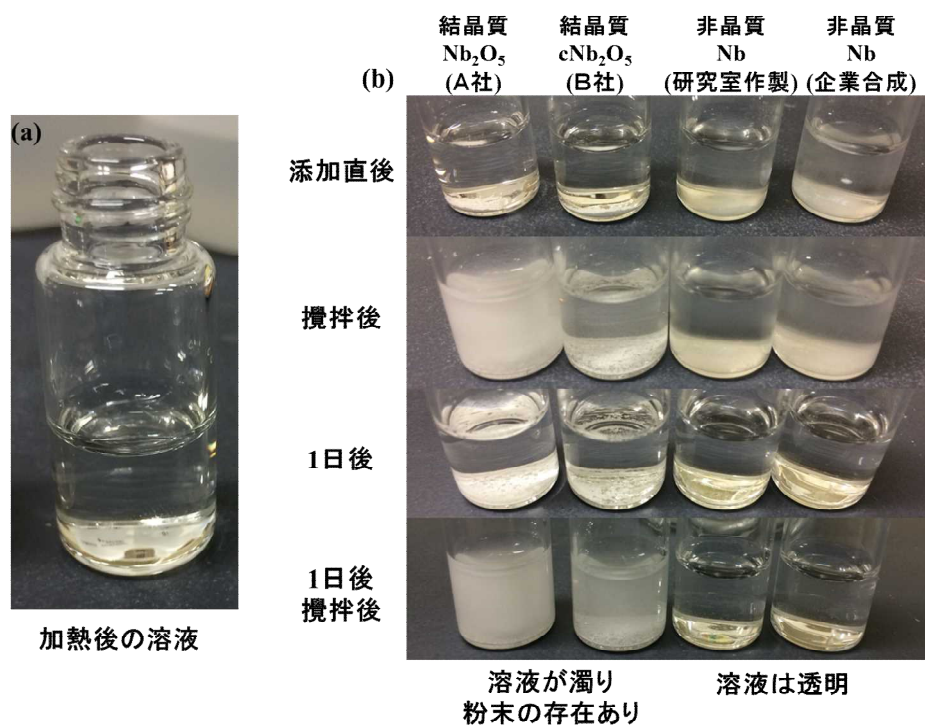


図 4-(4)-7 (a)従来の水熱合成容器による加熱によって作製した $\text{KOH-Nb}_2\text{O}_5$ 溶液（作製時間 1.5 時間）, (b)結晶質二オブ原料および非晶質二オブ原料による室温での KOH 溶液への溶解挙動の比較.

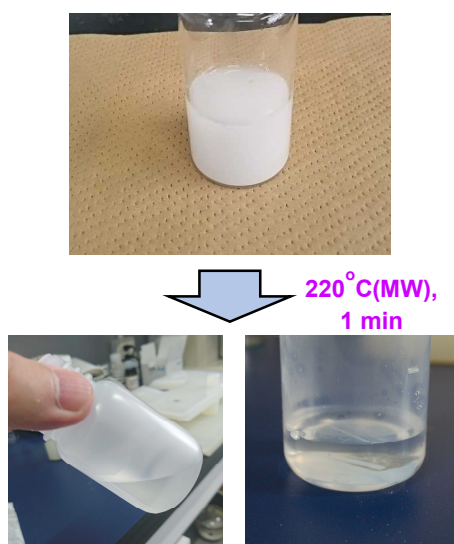


図 4-(4)-8 MW 波加熱によって作製した $\text{KOH-Nb}_2\text{O}_5$ 溶液（作製時間 1 分）.

6. 研究計画全体の進捗状況

5-1 進捗状況

研究は「2. 研究実施予定表 (p.5)」に示したように、概ね順調に行うことができた。また、産学共創の場やサイトビジットを通しての議論を踏まえて、いくつかの研究計画の変更と、実験項目の追加を行った。

1) 研究の変更

研究は当初の予定に加えて、産学共創の場やサイトビジットを通しての議論を踏まえて、以下の追加を行った。

1. <CP3>と<CP5>への東北大の参加 [平成 29 年 2 月]

(K,Na,Li)(Nb,Ta)O₃ などの多成分系への対応に関する企業側からの指摘および要望が予想以上に多く、研究を加速するため、当初予定になかった東北大グループが参加することとした。

2. <CP7>と<CP9>の追加

産学共創の場やサイトビジットを通しての議論を踏まえて、より短時間の作製が可能なマイクロ波加熱の研究と、産業界から要望が多かった有機基材を含めた各種機材上まで作製にも着手した。

<CP7>

マイクロ波加熱による高速合成を確認

マイクロ波加熱の利用により、従来と同品質材料を分(min)オーダーで合成可能であることを確認。

<CP9>

マイクロ波合成装置によるサブミリ配向体の作製を確認

マイクロ波加熱の利用により、各種基板上でサブミリサイズの配向体が合成可能であることを確認。

2) 研究の追加

産学共創の場やサイトビジットを通しての議論を踏まえて、以下の研究内容を追加して行った。

(2) 研究開発項目： バッファ層導入による結晶配向性制御 (Ⅲ 2. (2-②)関連)

産学共創の場で指摘を受けた、実用に則した圧電特性の評価法と、新規デバイス特性の検討を行った。

(3) 研究開発項目： 材料組成制御による最適組成探索 (Ⅲ 2. (2-②)関連)

産学共創の場で指摘を受けた、信頼性のテストを、会社のアドバイザーの方にご指導いただき、研究計画に取り入れた。

5-2 成果

(I) テーマの解決への寄与

テーマ解決に関する現在までの成果を研究スタート時、中間評価までの目標、最終目標と比較して、表 5-1 にまとめた。配向度、厚さおよびプロセス温度に関しては、最終目標時の目標はほぼ達成している（図 5-1 参照）。

表 5-1 テーマ解決に関する現在までの成果を研究スタート時、中間評価までの目標、最終目標との比較.

	スタート時	平成30年度末 中間発表目標	令和2年度末 最終目標	現状
配向度	95%以上			99%
厚さ	マイクロ～サブミリ領域		ミリ領域	130 μm
プロセス 温度	250℃以下 [600℃以下]		250℃以下	250℃以下

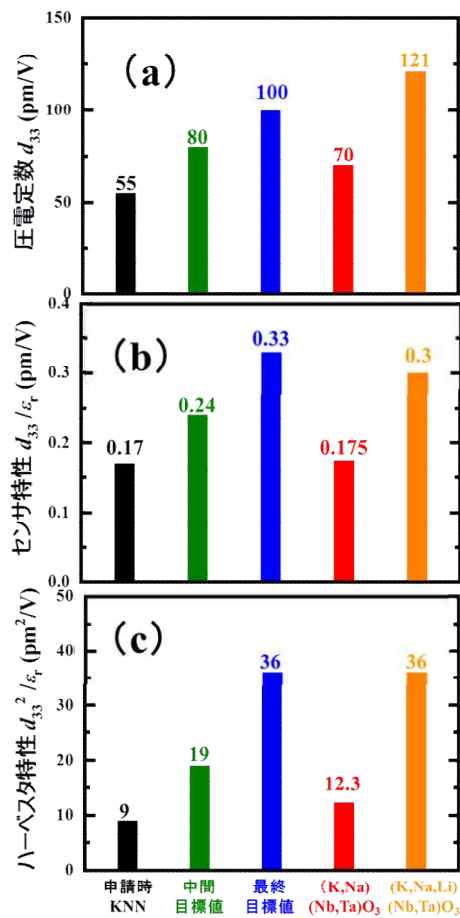


図 5-1 研究スタート時の数値および中間評価までおよび最終までの数値目標比較.

特性の数値目標について、研究スタート時、中間評価までの目標、最終目標との比較を図 5-1 にまとめた。数値目標の達成は、配向制御と、組成の最適化（多成分化）の 2 つの方法で試みているが、Li を加えた $(\text{K},\text{Na})(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ の多成分化によって、最終目標をほぼ達成することができた。

さらに、OH-不純物の取り込みや、バッファーを用いた成長様式、粉末と配向体の成長プロセスの解明といった、配向体の作製プロセスの探求を行う基礎的な学理を構築することができた。これらの成果をもとに水熱法による多成分系配向体作製法の確立に成功した。

(II) 産業力強化に資する基礎的な研究としての新たな知見の創出

産業力強化に資する基礎的な研究では、各課題について、以下の成果を上げている。

(1) 研究開発項目：高品質材料の製造を目的とする水熱合成プロセスの開発 (Ⅲ 2. (2) -①関連)

- (1)-1. 非晶質ニオブ原料を用いることにより、粉末の生成を抑制することで、原料の高効率使用を実現し、結果として厚い配向体作製が実現できた。

(特許申請、PCT 出願)

- (1)-2. 作製プロセスを解明し、容器サイズ等に依存しない汎用性の高い作製条件を見出した。

- (1)-3. 水熱合成で最も懸念される不純物である格子内 OH-の低減方法を見出した。

- (1)-4. マイクロ波加熱による水熱合成反応の促進効果を新たに見出し、短時間作製を実現した。また、同手法によるサブミリ配向体の形成を実現することができた。

(研究変更で実施項目に追加)

- (1)-5. 有機基材上への作製方法を確立、非鉛圧電体を直接フレキシブル基材上に集積できる可能性を示した。(研究変更で実施項目に追加)

(2) 研究開発項目： バッファー層導入による結晶配向性制御 (Ⅲ 2. (2) -②関連)

- (2)-1. 基材によらない配向制御を実現するバッファー層を見出し、基材の種類によらない配向制御を実現した。

- (2)-2. 広い周波数範囲において圧電特性評価を可能にする測定法を確立した。

- (2)-3. 広い厚さ範囲で、非平坦な基材上に配向体が作製できるという、本研究の配向体の特徴を用いた新デバイスを提案した。

(特許申請)

(3) 研究開発項目： 材料組成制御による最適組成探索 (Ⅲ 2. (2) -②関連)

- (3)-1. 5 元素を含む酸化物配向体を作製し、水熱法で多成分系が作製可能なことを示した。多成分組成によって、圧電特性を向上させることに成功した。

- (3)-2. 作製したままの配向体が自己分極し、分極処理が不要である（分極フリー特性）ことに加えて、高い圧電特性と低い比誘電率を有することを見出した。これらは、結果として高いセンサ性能指数を示すことを明らかにした。さらに回路まで考慮すると、現状最も高い値が得られている AlN 系の材料をしのぐ性能を有

することを明らかにした。

- (3)-3. 低温作製に起因する小さな熱歪によって、厚さ 20 μm まで安定した特性が得られることを明らかにした。
- (3)-4. 作製したままの配向体の高い長期安定性や連続使用耐性を明らかにした。
- (3)-5. 大きなセンサ特性、ハーベスティング特性が期待できる(Bi,K)TiO₃ の単ドメイン（単結晶）配向体の作製に成功した。

(4) 研究開発項目：新規装置の設計開発とミリ領域材料の製造への応用（Ⅲ 2. (2) ー③関連）

- (4)-1. 原料の連続合成を可能にする装置の開発を行い、材料の連続合成に不可欠な基礎データの把握に成功した。
- (4)-2. すべての原料を溶液で供給できるようにし、連続作製に目途を立てた。

(特許申請準備中)

5-3 問題点とその解決法

本研究で明らかになった現在の問題点と、考えられる解決方法を以下にまとめた。

(1) 本方法の特徴を生かした、応用デバイスのイメージが不十分である。

[解決法]

- ・ これまで以上に産学共創の場等を積極的に利用して、本研究で得られている配向体の特徴を生かした応用を探索していく。材料の開発者だけでなく、デバイス開発者とも積極的に交流し、用途開発を行っていく予定である。
- ・ 配向体の特徴を生かしたデバイスを後半2年に積極的に提案してきた。

(特許 1 件出願)

(2) 3 μm 以上厚い試料では、アニールすると配向体中にポアが生成しやすく、熱処理に注意が必要である。

[解決法]

- ・ 作製したままの配向体が優れた周波数安定性、分極処理フリー特性を有し、厚くすることが可能で、優れた性能指数を有することから、基本的に熱処理の必要性が無くなった。

(3) ニオブ原料が粉末のため、連続装置を安定に動作させることが難しい。

[解決法]

- ・ ニオブ原料の液体化に成功し、すべての原料を液体で供給できるめどを立てた。
- ・ コロナの影響で出校時間が限定され、連続装置の稼働の安全性が現状担保できていないが、実験可能となったらできるだけ早く着手したい。

7. 研究実施状況

6-1. 実施体制

1) 参画グループとその役割

本研究は、当初の目的を達成するために、下記グループが集結して研究体制を構築した。

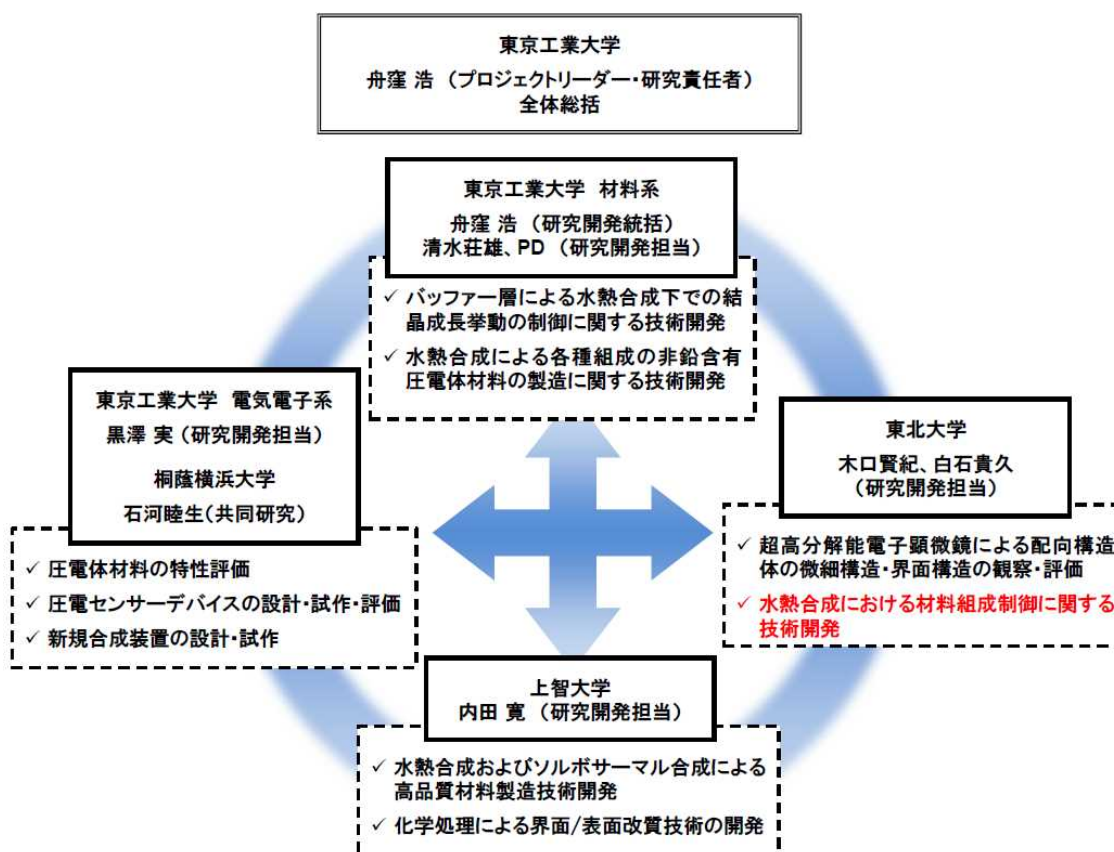


図 6-1 研究参画グループとその研究内容。

これまでに各研究室グループは下記の経験があり、その専門性をいかして、本研究に取り組んできた。

- 東京工業大学 舟窪研究室：結晶成長、バッファ層探索、強誘電体や圧電体の特性評価
- 東京工業大学 黒澤研究室：水熱による圧電体の成長、圧電体の評価とそのデバイス応用
- 上智大学 内田研究室：溶液法での結晶成長
- 東北大学 木口研究室：水熱法による圧電体の作製、圧電体の微構造探索

プロジェクトリーダーと他の3グループは、これまでも長年に渡って共同研究をしてきた実績を有し、十分に連携している。

2) 研究内容とその研究体制

各グループの専門性および長所を鑑み、プロジェクトリーダーは個別の研究内容に対し

て以下のような体制でのグループ配置を執り行い、適宜進捗状況の確認を行なった。また、プロジェクトリーダーは進捗状況に応じて研究内容の変更や追加に関する判断を下すと同時に、それらの状況にあわせた研究グループの再編成を実施した。

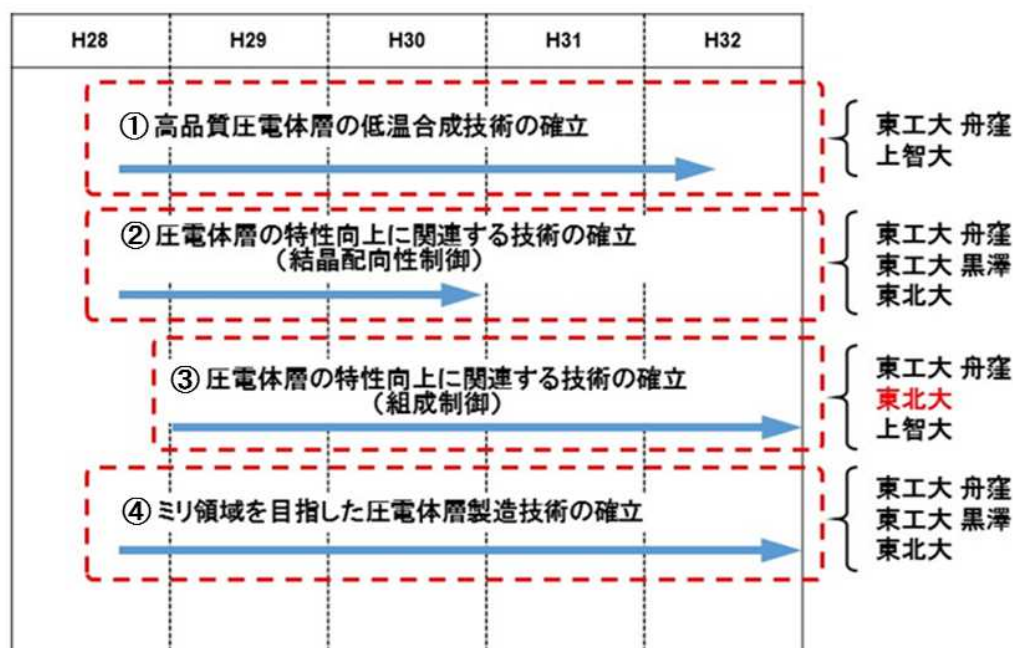


図 6-2 研究内容と担当グループ（赤字は変更、追加箇所）

令和 2 年 12 月までの研究進行において、各グループは以下の内容に取り組み、研究課題に係る各種成果の達成に貢献した。

東工大 舟窪グループ：

- 新規 Nb 原料による材料合成反応の促進 (①)
- 各種方位配向体の創製による圧電特性の向上 (②)
- サブミリ領域サイズ配向体の製造 (④)

東工大 黒澤グループ：

- 配向体材料の特性評価技術の確立、ならびに応用デバイスの考案 (②)
- 新規合成装置（連続式）の考案・設計ならびに運用 (④)

東北大：

- 配向体材料のドメインおよび組成分布構造の解析 (②)
- 多成分系材料(K,Na,Li)(Nb,Ta)O₃ の創製による圧電特性の向上 (③)

上智大：

- ソルボサーマル合成による格子内 OH⁻不純物の低減 (①)
- マイクロ波加熱式水熱合成による高速合成 (①)

3) 研究参加者

これまで、博士研究員、技術補助員、学生を含む以下の方々が研究に参画している。

参加者リスト非公開

6-2 研究費の配分

研究費は3に示した金額を各研究機関に配分した。

東工大グループには、多くの課題を担当するため、研究開発担当（博士研究員）の人件費を配分し、加えて新規合成装置の設計および製作に係る費用を割り当てた。

東北大グループには、主としてドメインおよび組成傾斜構造の課題の担当するため、微構造評価に関する機器および経費を配分した。

上智大グループには、材料の純度評価に関する機器および経費を配分すると同時に、新たに追加されたマイクロ波合成に係る機器の運用費用を割り当てた。

主な用途は以下である。

詳細非公開

6-3 打ち合せの日程リスト

研究を円滑に行うために、A-STEP の会議や学会等の時間を積極的に利用して頻繁に研究打ち合わせを行っている。

以下に主要な打ち合せリストを示す。

詳細非公開

8. 産学の対話の活用状況

産業界とは積極的に意見交換を行い、いただいたご意見を研究に反映してきた。また、産学連携の場等での指摘は、実現可能なものから積極的に研究計画に取り入れ実施している。

7-1) 研究の変更

研究は当初の予定に加えて、産学共創の場やサイトビジットを通しての議論を踏まえて、以下の追加をおこなった。

1. <CP3>と<CP5>への東北大の参加 [平成 29 年 2 月]

(K,Na,Li)(Nb,Ta)O₃ などの多成分系への対応に関する企業側からの指摘および要望が予想以上に多く、当初予定になかった東北大グループも参加することとした。

2. <CP7>と<CP9>の追加

産学共創の場やサイトビジットを通しての議論を踏まえて、より短時間での合成の可能性のあるマイクロ波加熱の研究と、産業界から要望が多かった有機基材を含めた各種機材上までの非鉛圧電体の作製にも着手した。

<CP7>

マイクロ波加熱による高速合成を確認

マイクロ波加熱の利用により、従来と同品質材料が分(min)オーダーで合成可能であることを確認。

<CP9>

マイクロ波合成装置によるサブミリ配向体の作製を確認

マイクロ波加熱の利用により、各種基板上でサブミリサイズの配向体が合成可能であることを確認。

7-2) 研究の追加

産学共創の場やサイトビジットを通しての議論を踏まえて、以下の研究内容を追加して行った。

(2) 研究開発項目： バッファ層導入による結晶配向性制御 (Ⅲ 2. (2-②)関連)

産学共創の場で指摘を受けた、実用に則した圧電特性の評価法と新規デバイス特性の検討を行った。

(3) 研究開発項目： 材料組成制御による最適組成探索 (Ⅲ 2. (2-②)関連)

産学共創の場で指摘を受けた、信頼性のテストを会社のアドバイザーの方にご指導いただき、研究計画に取り入れた。

7-3) 産学の対話活動

JST での企画に加えて、独自にも産学の対話活動を積極的に行った。

(I) 会社を訪問しての議論

会社を訪問し、関連の方々と議論する機会をいただいた。

詳細非公開

(II) 会社との共同研究計画の打ち合わせ

本方法が、複雑形状の基材に、広い範囲の厚さの配向体が作製できるという特徴を生かして、新規応用開拓に関しての打ち合わせを行った。

詳細非公開

(III) 展示会への参加

多くの会社の方が集まる展示会に積極的に参加し、産学の対話の機会を作った。

(1) 関西高機能素材 Week セミナー“オープンで作るセンサと発電機”

日時：2018 年 5 月 10 日

場所：大阪

セミナー：40 名参加

名刺交換：6 社

後日個別打合せ：1 社

(2) 科学技術振興機構 東京工業大学 新技術説明会

(<https://shingi.jst.go.jp/kobetsu.html>)

日時： 2018 年 10 月 16 日 (火)

場所： 科学技術振興機構 本部別館

タイトル： 液体中を自走する弾性表面波スイマーアクチュエータ

(3) 高機能セラミックス展に参加予定

日時：2018 年 12 月 5 日 (水) ～12 月 7 日 (金)

場所：幕張メッセ (東京)

(4) セミコン・ジャパン

日時： 2019 年 12 月 11 日 (火) ～13 日 (水)

場所： 東京ビックサイト

タイトル： 超音波放射力による液中自走型スイマー推進システム

(5) イノベーション・ジャパン

日時： 2019 年 8 月 29 日 (木) ～30 日 (金)

場所： 東京ビックサイト

タイトル： 超音波放射力による液中自走型スイマー推進システム

(IV) その他

多くの会社が参画する日本ファインセラミックス協会と東工大の合宿の講師を行った。

(1)「東工大-日本ファインセラミックス協会(FC 塾)」合宿セミナー 講師

会期 2018 年 11 月 1-2 日

場所 東京工業大学 すずかけ台キャンパス

講師 非鉛圧電体 「水熱法による非鉛圧電体の低温合成とその応用」

7－4) 学会活動

より多くの意見をいただくため、特に国内で学会発表を積極的におこなった。

(1) 国内発表： 60 件

(2) 海外発表： 13 件

9. 創出された研究成果(企業との共同研究、特許、論文など)のリスト

①－1企業との共同研究等(共同研究、サンプル・ノウハウの提供など) 非公開

①－2企業との共同研究によって得られた研究開発成果 非公開

②－1論文・著書(査読付き)

(国内)

1. S. Sano, T. Shiraishi, T. Kiguchi, and T. J. Konno, “Effect of Ta substitution on the synthesis of (K,Na)(Nb,Ta)O₃ powders by hydrothermal reaction: Insite into the combination of alkaline solution and raw powder”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, accepted (2021.2)
2. Yu Huang, Yoshiharu Ito, Akinori Tateyama, Minoru Kurosawa, and Hiroshi Funakubo, “Crystal structure and properties of epitaxial (1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_{3-x}(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ films grown by hydrothermal method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SPPB10-1-8 (2020.8).
3. Akinori Tateyama, Yoshiharu Ito, Takao Shimizu, Yuichiro Orino, Minoru Kurosawa, Takeshi Yoshimura, and Hiroshi. Funakubo, “Composition dependency of direct and inverse transverse piezoelectric property in self-polarized epitaxial (K_xNa_{1-x})NbO₃ films grown by hydrothermal method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SPPC03-1-7 (2020.8).
4. Yoshiharu Ito, Akinori Tateyama, Yoshiko Nakamura, Takao Shimizu, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Mutsuo Ishikawa, Nobuhiro Kumada, and Hiroshi Funakubo, “High yield preparation of (100)c-oriented (K,Na)NbO₃ thick films by hydrothermal method using amorphous niobium source”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**(8), 512-517 (2020.8).
5. Hiroshi Uchida, Masaki Okura, Yoshiharu Ito, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, and Hiroshi Funakubo, “Rapid deposition of (K,Na)NbO₃ thick films using microwave-assisted hydrothermal technique”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SPPB02 (2020.7).
6. Yoshiharu Ito, Akinori Tateyama, Yoshiko Nakamura, Takao Shimizu, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Mutsuo Ishikawa, and Hiroshi Funakubo, “Growth of epitaxial (K, Na)NbO₃ films with various orientations by hydrothermal method and their properties”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SLLB14 (2019.9).
7. Y. Muto, T. Shiraishi, Y. Ito, A. Tateyama, H. Uchida, T. Kiguchi, H. Funakubo, and T. J. Konno, “Effect of Ta-substitution on the deposition of (K,Na)(Nb,Ta)O₃ films by hydrothermal method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SLLB12-1-SLLB12-5 (2019.8).
8. Yoshiharu Ito, Akinori Tateyama, Yoshiko Nakamura, Takao Shimizu, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Mutsuo Ishikawa, and Hiroshi Funakubo, “Deposition of orientation-controlled thick (K, Na)NbO₃ films on metal substrates by repeated hydrothermal deposition technique”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**(7), 478-484 (2019.7).
9. T. Shiraishi, Y. Muto, Y. Ito, A. Tateyama, H. Uchida, T. Kiguchi, M. K. Kurosawa, H. Funakubo, and T. J. Konno, “Low-temperature deposition of Li substituted (K,Na)NbO₃ films by a hydrothermal method and their

- structural and ferroelectric properties”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**(6), 388-393 (2019.6).
10. T. Shiraishi, N. Kaneko, M. K. Kurosawa, H. Uchida, and H. Funakubo, “Hydrothermal Deposition of KNbO_3 Films on Metal Substrates having Three-Dimensional Structure”, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **65**, 673-677 (2018.10).
 11. Takahisa Shiraishi, Sujin Choi, Takanori Kiguchi, Takao Shimizu, Hiroshi Uchida, Hiroshi Funakubo, and Toyohiko J. Konno, “Fabrication of ferroelectric Fe doped HfO_2 epitaxial thin films by ion-beam sputtering method and their characterization”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 11UF02 (2018.8).
 12. T. Shiraishi, Y. Ito, M. Ishikawa, H. Uchida, T. Kiguchi, M. K. Kurosawa, H. Funakubo, and T. J. Konno, “Preparation of $\{001\}_c$ -oriented epitaxial $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ thick films by repeated hydrothermal deposition technique”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126**[5], 281-285 (2018. 5).
 13. Takahisa Shiraishi, Mutsuo Ishikawa, Hiroshi Uchida, Takanori Kiguchi, Minoru K. Kurosawa, Hiroshi Funakubo, and Toyohiko J. Konno, “Characterization of (111) -oriented epitaxial $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ thick films deposited by hydrothermal method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 10PF04-1-5 (2017. 9).

(海外)

1. Akinori Tateyama, Yoshiharu Ito, Yoshiko Nakamura, Takao Shimizu, Yuichiro Orino, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Takeshi Yoshimura, and Hiroshi Funakubo, “Good piezoelectricity of self-polarized thick epitaxial $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ films grown below the Curie temperature (240°C) using a hydrothermal method”, *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 142903-1-6 (2020.10).

(プレスリリース)

2. Takahisa Shiraishi, Yuta Muto, Yoshiharu Ito, Takanori Kiguchi, Kazuhisa Sato, Masahiko Nishijima, Hidehiro Yasuda, Hiroshi Funakubo, and Toyohiko J. Konno, “Structural and electrical characterization of hydrothermally-deposited piezoelectric $(\text{K}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ thick films”, *J. Mater. Sci.*, **55**, 8829–8842 (2020.4).
3. Akinori Tateyama, Yoshiharu Ito, Yoshiko Nakamura, Takao Shimizu, Yuichiro Orino, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Nobuhiro Kumada, Hiroshi Funakubo, “Effects of starting materials on the deposition behavior of hydrothermally synthesized $\{100\}_c$ -oriented epitaxial $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ thick films and their ferroelectric and piezoelectric properties”, *J. Crystal Growth*, **511**, 1-7 (2019.4).
4. P. S. Sankara Rama Krishnan, Takahisa Shiraishi, Hiroshi Funakubo, “The microstructural evolution in high sodium epitaxial sodium potassium niobate films deposited by low-temperature hydro-thermal method” *J. Materials Sci.*, **52**(12), 6950-6961(2017.2).

②ー2論文・著書(査読無し)

(国内)

1. 内田 寛、“水熱合成技術を利用した非鉛系ペロブスカイト型酸化物エピタキシャル構造体の高速製造プロセス”、セラミックスデータブック 2020、p.94-99.
2. 伊東良晴、館山明紀、舟窪浩、“振動発電用環境適応型圧電体の低温作製と評価”、クリーンエネルギー (3月号) 2021、Vol. 30、No. 3、37-41.

(海外)

無し

②-3 書籍

1. 白石貴久、舟窪浩、“水熱法による圧電セラミックスの製造”，エレクトロニクス用セラミックスの開発、評価手法と応用，第 10 章 第 2 節 (2020/8/31, 技術情報協会).
2. 木口賢紀、“電子セラミックスの微細組織，組成，電子状態の評価”，エレクトロニクス用セラミックスの開発、評価手法と応用，第 12 章 第 4 節 (2020/8/31, 技術情報協会).

③学会発表(招待講演含む)

(国内)

1. 白石貴久、舟窪浩、木口賢紀、今野豊彦、“水熱合成(K,Na,Li) NbO_3 厚膜における Li 置換効果”、2021 年年会、Web 開催、2021 年 3 月 23 日～3 月 25 日 (口頭)
2. 伊東良晴、舘山明紀、窪田るりか、白石貴久、黒澤実、舟窪浩、“水熱合成法で作製した分極軸配向(Bi, K) TiO_3 膜の結晶構造と電気特性評価”、日本セラミックス協会 2021 年年会、2021 年 3 月 23 日～25 日、オンライン開催 (口頭)
3. 伊東良晴、舘山明紀、窪田るりか、白石貴久、黒澤実、舟窪浩、“ 100°C 以下で作製した (Bi,K) TiO_3 薄膜の圧電特性評価”、第 68 回応用物理学会春季学術講演会、2021 年 3 月 16 日～19 日、オンライン開催 (口頭)
4. 窪田るりか、舘山明紀、伊東良晴、白石貴久、黒澤実、舟窪浩、“水熱合成(Bi,K) TiO_3 薄膜作成における原料の影響”、第 68 回応用物理学会春季学術講演会、2021 年 3 月 16 日～19 日、オンライン開催 (口頭)
5. 石河睦生、塚本絢穂、齋藤直、安井伸太郎、田原麻梨江、舟窪浩、黒澤実、“水熱合成圧電結晶膜を用いた高周波強力超音波トランスデューサによる液滴吐出と評価”、第 41 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム (USE 2020)、2020 年 11 月 25 日～27 日、オンライン開催 (口頭)
6. 佐野真太郎、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、“水熱合成法を用いた Ta 置換(K,Na) NbO_3 粉末の作製”、第 19 回 日本金属学会東北支部研究発表大会、Web 開催、2020 年 11 月 20 日 (ポスター)
7. 大倉雅貴、伊東良晴、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、舟窪浩、内田寛、“マイクロ波加熱式水熱によるニオブ酸カリウム膜堆積のプロセス低温下”、第 40 回電子材料研究討論会プログラム、オンライン開催、2020 年 11 月 12 日～13 日 (口頭)
8. 内田寛、大倉雅貴、伊東良晴、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、舟窪浩、“マイクロ波加熱式水熱プロセスにおけるニオブ酸カリウム基膜の堆積挙動の解析”、第 40 回電子材料研究討論会プログラム、オンライン開催、2020 年 11 月 12 日～13 日 (口頭)
9. 白石貴久、佐野真太郎、伊東良晴、舘山明紀、内田寛、木口賢紀、舟窪浩、今野豊彦、“水熱法により作製した(K,Na) NbO_3 基膜の結晶構造および電気特性の評価”、第 40 回電子材料研究討論会プログラム、オンライン開催、2020 年 11 月 12 日～13 日 (口頭)

10. 窪田るりか、伊東良晴、黒澤実、舟窪浩、“化学気相堆積法及び水熱合成法を用いた(Bi,K)TiO₃ 薄膜作製の検討”、第 81 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン開催、2020 年 9 月 8 日～11 日（口頭）
11. 伊東良晴、舘山明紀、黄宇、窪田るりか、黒澤実、舟窪浩、“水熱合成法を用いた(Bi,K)TiO₃ 薄膜の低温製膜”、第 81 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン開催、2020 年 9 月 8 日～11 日（口頭）
12. Yu Huang, Yoshiharu Ito, Akinori Tateyama, Minoru Kurosawa, and Hiroshi Funakubo、“Lead-free Potassium-Sodium-Bismuth Titanate Epitaxial Films Synthesized by Hydrothermal Method”、第 37 回強誘電体会議 (FMA 37)、コープイン京都（京都市）、2020 年 5 月 27 日～30 日（口頭）（開催中止（学会は成立））
13. 大倉雅貴、伊東良晴、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、舟窪浩、内田寛、“マイクロ波加熱式水熱合成プロセスによるニオブ酸カリウム基厚膜の高速堆積”、第 37 回強誘電体会議 (FMA 37)、コープイン京都（京都市）、2020 年 5 月 27 日～30 日（口頭）（開催中止（学会は成立））
14. 伊東良晴、舘山明紀、清水荘雄、黒澤実、舟窪浩、“水熱合成法を用いたエピタキシャル(Bi, K)TiO₃ 薄膜の合成と評価”、日本セラミックス協会 2020 年年会、明治大学 駿河台キャンパス（東京都）、2020 年 3 月 18 日～20 日（口頭）
15. 内田寛、大久保定晃、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、伊東良晴、舟窪浩、“水熱合成由来ニオブ酸カリウム-ナトリウム材料における不純物の分析”、日本セラミックス協会 2020 年年会、明治大学 駿河台キャンパス（東京都）、2020 年 3 月 18 日～20 日（口頭）
16. 大倉雅貴、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、伊東良晴、舟窪浩、“マイクロ波加熱式水熱合成によるニオブ酸カリウム配向体の堆積”、日本セラミックス協会 2020 年年会、明治大学 駿河台キャンパス（東京都）、2020 年 3 月 18 日～20 日（ポスター）
17. 舘山明紀、伊東良晴、清水荘雄、折野裕一郎、黒澤実、舟窪浩、“水熱合成法で作製した(K_xNa_{1-x})NbO₃ 自己分極膜の縦振動を用いた正逆圧電応答の同時評価”、第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学 四ツ谷キャンパス（東京都）、2020 年 3 月 12 日～15 日（口頭）
18. 大倉雅貴、伊東良晴、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、舟窪浩、内田寛、“マイクロ波加熱式水熱合成プロセスによる(K,Na)NbO₃ 厚膜の堆積”、第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学 四ツ谷キャンパス（東京都）、2020 年 3 月 12 日～15 日（口頭）
19. 大倉雅貴、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、伊東良晴、舟窪浩、“マイクロ波加熱式水熱合成によるニオブ酸カリウム膜の高速エピタキシャル成長”、東北大学金属材料研究所共同利用共同研究ワークショップ、東北大学 金属材料研究所（仙台市）、2019 年 12 月 16 日～17 日（ポスター）
20. Mutsuo Ishikawa, Ayaho Tsukamoto, Nao Saito, Akito Endo, Shintaro Yasui, Marie Tabaru, Hiroshi Funakubo, Minoru Kurosawa 石河睦生、塚本絢穂、齋藤直、遠藤聡人、安井伸太郎、田原麻梨江、舟窪浩、黒澤実、“Development of high intensity and high frequency ultrasonic transducers using piezoelectric film 圧電性結晶膜を用いた高周波強力超音波トランスデューサの開発とその評価”、The 40th Symposium on ultrasonic electronics 2019 (USE2019) 第 40 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、明治大学 アカデミー・コモン（東京都）、2019 年 11 月 25 日～27 日（口頭）
21. 舘山明紀、伊東良晴、清水荘雄、折野裕一郎、黒澤実、吉村武、舟窪浩、“水熱合成法で作製した(K_xNa_{1-x})NbO₃ 自己分極膜の圧電特性の評価”、第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 札幌キャンパス（札幌市）、2019 年 9 月 18 日～21 日（口頭）
22. 石河睦生、内田庸助、塚本絢穂、齋藤直、遠藤聡人、安井伸太郎、田原麻梨江、舟窪浩、黒澤実、“高

- 周波強力超音波トランスデューサ用圧電結晶膜の製膜とその評価”、第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 札幌キャンパス（札幌市）、2019 年 9 月 18 日～21 日（口頭）
23. 白石貴久、館山明紀、伊東良晴、木口賢紀、内田寛、舟窪浩、今野豊彦、“(K,Na)(Nb,Ta)O₃ 厚膜の結晶構造および電気特性の調査”、第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 札幌キャンパス（札幌市）、2019 年 9 月 18 日～21 日（口頭）
24. 舟窪浩、伊東良晴、館山明紀、清水荘雄、黒澤実、内田寛、白石貴久、“水熱合成法で作製した自己配向性(K,Na)NbO₃ 厚膜の作製と評価”、日本ブルー-ゲル学会 第 17 回討論会、東京理科大学 葛飾キャンパス 図書館ホール（東京都）、2019 年 8 月 5 日～6 日（招待講演）
25. 伊東良晴、館山明紀、中村美子、清水荘雄、黒澤実、舟窪浩、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、熊田伸弘、“水熱合成法を用いた(K,Na)NbO₃ 膜の原料の高効率化”、第 36 回強誘電体応用会議、コープイン京都（京都市）、2019 年 5 月 29 日～6 月 1 日（口頭）
26. 白石貴久、館山明紀、伊東良晴、木口賢紀、内田寛、黒澤実、舟窪浩、今野豊彦、“水熱合成法による(K,Na,Li)(Nb,Ta)O₃ 膜の作製とその結晶構造および電気特性の評価”、第 36 回 強誘電体応用会議、コープイン京都（京都市）、2019 年 5 月 29 日～6 月 1 日（口頭）
27. 白石貴久、武藤優太、館山明紀、伊東良晴、内田寛、木口賢紀、舟窪浩、今野豊彦、“水熱合成(K,Na)(Nb,Ta)O₃ の製膜機構の調査”、日本セラミックス協会 2019 年年会、工学院大学 新宿キャンパス（東京都）、2019 年 3 月 24 日～26 日（口頭）
28. 大倉雅貴、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、伊東良晴、黒澤実、舟窪浩、“マイクロ波加熱を導入した水熱合成プロセスによるニオブ酸カリウム膜の高速堆積”、日本セラミックス協会 2019 年年会、工学院大学 新宿キャンパス（東京都）、2019 年 3 月 24 日～26 日（ポスター）
29. 館山明紀、伊東良晴、中村美子、清水荘雄、折野裕一郎、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、熊田伸弘、吉村武、舟窪浩、“水熱合成法で作製した(K,Na)NbO₃ 配向膜の圧電定数, $e_{31,f}$ の評価”、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学 大岡山キャンパス（東京都）、2019 年 3 月 9 日～12 日（口頭）
30. 舟窪浩、館山明紀、伊東良晴、中村美子、折野裕一郎、黒澤実、清水荘雄、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、熊田伸弘、“水熱法で作製する非鉛圧電体圧膜”、第 21 回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会、大学コンソーシアム富山（富山市）、2018 年 11 月 23 日（口頭）
31. 武藤優太、白石貴久、館山明紀、伊東良晴、木口賢紀、内田寛、舟窪浩、今野豊彦、“水熱法による(K,Na)(Nb,Ta)O₃ 合成メカニズムの調査”、第 17 回日本金属学会東北支部研究発表大会、岩手大学（盛岡市）、2018 年 11 月 22 日（ポスター）
32. 石河睦生、内田庸助、田原麻梨江、白石貴久、舟窪浩、黒澤実、“高周波強力超音波トランスデューサの開発と医療応用へ向けて”、第 38 回エレクトロセラミックス研究討論会、ユニオンビル（富士通労働会館）（川崎市）、2018 年 11 月 15 日～16 日（口頭）
33. 伊東良晴、館山明紀、中村美子、清水荘雄、黒澤実、舟窪浩、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、熊田伸弘、石河睦生、“水熱合成法による (K_xNa_{1-x})NbO₃ 厚膜のフレキシブル基材への製膜”、第 38 回エレクトロセラミックス研究討論会、ユニオンビル（富士通労働会館）（川崎市）、2018 年 11 月 15 日～16 日（口頭）
34. 伊東良晴、館山明紀、中村美子、清水荘雄、黒澤実、舟窪浩、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野

- 豊彦、熊田伸弘、石河睦生、“水熱合成法を用いた KNN 膜の合成と物性”、第 54 回熱測定討論会、東京工業大学 すすかけ台キャンパス（横浜市）、2018 年 10 月 31 日～11 月 2 日（ポスター）
35. 舘山明紀、伊東良晴、中村美子、清水荘雄、折野裕一郎、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口 賢紀、今野豊彦、石河睦生、熊田伸弘、舟窪浩、“水熱合成法で作製した(K,Na)NbO₃配向膜の圧電特性評価”、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（名古屋市）、2018 年 9 月 18 日～21 日（口頭）
36. 白石貴久、武藤優太、舘山明紀、伊東良晴、木口賢紀、内田寛、舟窪浩、今野豊彦、“水熱合成 (K,Na,Li)NbO₃ 膜の結晶構造と電気特性調査”、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（名古屋市）、2018 年 9 月 18 日～21 日（口頭）
37. 武藤優太、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、舘山明紀、伊東良晴、黒澤実、舟窪浩、内田寛、石河睦生、“水熱合成法による Ta 置換(K,Na)NbO₃ 膜の低温合成”、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（名古屋市）、2018 年 9 月 18 日～21 日（口頭）
38. 黒澤実、折野裕一郎、伊東良晴、舟窪浩、“振動発電用圧電バイモルフの機械的損失係数による影響の解析”、2018 年電子情報通信学会ソサイエティ大会、金沢大学（金沢市）、2018 年 9 月 11～14 日（口頭）
39. 舟窪浩、舘山明紀、伊東良晴、中村美子、折野裕一郎、黒澤実、清水荘雄、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、熊田伸弘、“水熱合成(K,Na)NbO₃ 膜の厚膜化の検討”、日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム、名古屋工業大学（名古屋市）、2018 年 9 月 5 日～7 日（口頭）
40. 白石貴久、武藤優太、木口賢紀、今野豊彦、舘山明紀、伊東良晴、黒澤実、舟窪浩、内田寛、石河睦生、“水熱合成法による(K,Na,Li)NbO₃ 膜の低温作製”、日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、名古屋工業大学 鶴舞キャンパス（名古屋市）、2018 年 9 月 5 日～7 日（口頭）
41. 内田寛、白石貴久、木口賢紀、赤間章裕、今野豊彦、石河睦生、伊東良晴、黒澤実、舟窪浩、“マイクロ波加熱式水熱合成プロセスによるニオブ酸カリウム－ナトリウム膜の堆積と組成制御”、日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、名古屋工業大学 鶴舞キャンパス（名古屋市）、2018 年 9 月 5 日～7 日（口頭）
42. 舟窪浩、伊東良晴、舘山明紀、中村美子、清水荘雄、折野裕一郎、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、熊田伸弘、石河睦生、“水熱合成法で作製した(K,Na)NbO₃ 配向体の合成とその特性評価”、粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会（第 121 回講演大会）、京都大学（京都市）、2018 年 5 月 14 日～16 日（招待講演）
43. 折野裕一郎、伊東良晴、舟窪浩、黒澤実、“片持ち梁型圧電振動発電の分布定数系解析 ～材料特性による発電性能への影響～”、電子情報通信学会超音波研究会、電気通信大学（調布市）、2018 年 4 月 26 日（口頭）
44. 折野裕一郎、伊東良晴、舟窪浩、黒澤実、“振動発電用圧電バイモルフにおける負荷抵抗特性の周波数領域解析”、2018 年電子情報通信学会総合大会、東京電機大学 東京千住キャンパス（東京都）、2018 年 3 月 20 日～23 日（口頭）
45. 舟窪浩、伊東良晴、舘山明紀、中村美子、清水荘雄、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、“水熱合成によるフレキシブル基板への圧電体成膜”、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学 西早稲田キャンパス（東京都）、2018 年 3 月 17 日～20 日（招待講演）

46. 舘山明紀、伊東良晴、中村美子、清水莊雄、折野裕一郎、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、熊田伸弘、舟窪浩、“種々の Nb 原料から水熱合成法で作製した(K,Na)NbO₃配向膜の合成と特性評価”、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学 西早稲田キャンパス（東京都）、2018 年 3 月 17 日～20 日（口頭）
47. 伊東良晴、舘山明紀、中村美子、清水莊雄、黒澤実、舟窪浩、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、“水熱合成法を用いた金属板上への(K,Na)NbO₃ 厚膜の合成”、日本セラミックス協会 2018 年年会、東北大学 川内北キャンパス（仙台市）、2018 年 3 月 15 日～17 日（口頭）
48. 内田寛、白石貴久、木口賢紀、赤間章裕、今野豊彦、石河睦生、伊東良晴、黒澤実、舟窪浩、“マイクロ波加熱を導入した水熱合成プロセスによるニオブ酸カリウム-ナトリウム膜の高速堆積”、日本セラミックス協会 2018 年年会、東北大学 川内北キャンパス（仙台市）、2018 年 3 月 15 日～17 日（口頭）
49. 白石貴久、武藤優太、木口賢紀、今野豊彦、伊東良晴、黒澤実、舟窪浩、内田寛、石河睦生、“水熱合成法による Li 置換(K,Na)NbO₃ 膜の作製”、日本セラミックス協会 2018 年年会、東北大学 川内北キャンパス（仙台市）、2018 年 3 月 15 日～17 日（ポスター）
50. 武藤優太、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、伊東良晴、黒澤実、舟窪浩、内田寛、石河睦生、“水熱合成(K,Na)(Nb,Ta)O₃膜の作製と結晶構造評価”、日本セラミックス協会 2018 年年会、東北大学 川内北キャンパス（仙台市）、2018 年 3 月 15 日～17 日（ポスター）
51. 折野裕一郎、伊東良晴、舟窪浩、黒澤実、“圧電厚膜の諸特性が振動発電デバイスの性能に及ぼす影響に関する理論的検討”、圧電材料・デバイスシンポジウム 2018、東北大学カタールサイエンスキャンパスホール（仙台市）、2018 年 2 月 5 日～6 日（口頭）
52. 舘山明紀、伊東良晴、中村美子、清水莊雄、折野裕一郎、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、熊田伸弘、舟窪浩、“水熱合成法で作製した配向制御された(K,Na)NbO₃膜の析出挙動に及ぼす出発原料の影響と得られた膜の特性評価”、第 56 回セラミックス基礎科学討論会、つくば国際会議場（つくば市）、2018 年 1 月 11 日～12 日（口頭）
53. 舟窪浩、伊東良晴、舘山明紀、中村美子、清水莊雄、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、“水熱法による酸化物厚膜の成長”、第 37 回エレクトロセラミックス研究討論会、ユニオンビル（富士通労働会館）（川崎市）、2017 年 10 月 12 日～13 日（口頭）
54. 白石貴久、伊東良晴、石河睦生、内田寛、木口賢紀、黒澤実、舟窪浩、今野豊彦、“水熱合成(K,Na)NbO₃膜の電気特性および圧電特性の向上”、日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム、神戸大学 六甲台地区（神戸市）、2017 年 9 月 19 日～21 日（口頭）
55. 伊東良晴、中村美子、清水莊雄、黒澤実、舟窪浩、内田寛、木口賢紀、白石貴久、今野豊彦、石河睦生、“KNN 配向膜の高速成膜法の検討”、日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム、神戸大学 六甲台地区（神戸市）、2017 年 9 月 19 日～21 日（口頭）
56. 折野裕一郎、黒澤実、“振動発電用圧電バイモルフの等価回路を用いた周波数特性の検討”、2017 年電子情報通信学会ソサイエティ大会、東京都市大学 世田谷キャンパス（東京都）、2017 年 9 月 12～15 日（口頭）
57. 舟窪浩、伊東良晴、舘山明紀、中村美子、清水莊雄、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、“水熱法を用いた(K,Na)NbO₃配向体の低温作製とその特性評価”、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場（福岡市）、2017 年 9 月 5 日～8 日（招待講演）

58. 石河睦生、内田庸助、白石貴久、田原麻梨江、黒澤実、舟窪浩、“水熱合成エピタキシャル KNbO_3 厚膜を用いた高出力超音波トランスデューサ”、第 34 回強誘電体応用会議 (FMA34)、コープイン京都 (京都市)、2017 年 5 月 31 日～6 月 3 日 (口頭)
59. 白石貴久、石河睦生、内田寛、木口賢紀、黒澤実、舟窪浩、今野豊彦、“水熱合成法による方位制御されたエピタキシャル($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 厚膜の作製と特性評価”、第 34 回強誘電体応用会議 (FMA34)、コープイン京都 (京都市)、2017 年 5 月 31 日～6 月 3 日 (口頭)
60. 舟窪浩、清水荘雄、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、“水熱法を用いた (K,Na) NbO_3 配向体の作製とその特性評価”、日本セラミックス協会 2017 年年会、日本大学 駿河台キャンパス (東京都)、2017 年 3 月 17 日～19 日 (口頭)

(海外)

1. T. Shiraishi, Y. Ito, A. Tateyama, T. Kiguchi, H. Uchida, H. Funakubo, and T. J. Konno, “Hydrothermal deposition of epitaxial ($\text{K},\text{Na},\text{Li}$)(Nb,Ta) O_3 films”, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), Okinawa Convention Center, October 27-November 1, 2019. (口頭)
2. Masaki Okura, Takahisa Shiraishi, Yoshiharu Ito, Takanori Kiguchi, Minoru Kurosawa, Toyohiko J. Konno, Hiroshi Funakubo and Hiroshi Uchida, “Low-temperature deposition of potassium niobate films by microwave-assisted hydrothermal process”, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Okinawa convention Center (Okinawa), October 17-November 1, 2019. (ポスター)
3. Mutsuo Ishikawa, Ayaho Tsukamoto, Nao Saito, Akito Endo, Shintaro Yasui, Marie Tabaru, Hiroshi Funakubo, and Minoru Kurosawa, “Deposition of epitaxial piezoelectric films for high intensity and high frequency ultrasonic transducers and their applications”, International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators 2019 (IWPMMA 2019), Espace Tete d’Or (Lyon, France), October 1-4, 2019. (招待講演)
4. Akinori Tateyama, Yoshiharu Ito, Yoshiko Nakamura, Takao Shimizu, Yuichiro Orino, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko Konno, Nobuhiro Kumada, Takeshi Yoshimura, Hiroshi Funakubo, “Characterization of Piezoelectric Coefficient $e_{31,f}$ for $\{100\}$ -Oriented (K,Na) NbO_3 Films Prepared by Hydrothermal Method”, Joint ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM meeting 2019 ($\text{F}^2\text{c}\pi^2$ 2019), Swiss Tech Convention Center (Lausanne, Switzerland), July 14-19, 2019. (口頭)
5. Hiroshi Funakubo, Akinori Tateyama, Yoshiharu Ito, Yoshiko Nakamura, Takao Shimizu, Yuichiro Orino, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko Konno, Nobuhiro Kumada, “Growth of Orientation-Controlled (K,Na) NbO_3 Thick Films at 240°C by Hydrothermal Method and Their Piezoelectric Applications”, 2018 MRS Fall Meeting, Hynes Convention Center & Sheraton Boston Hotel (Boston, MA, USA), November 25-30, 2018. (ポスター)
6. Hiroshi Funakubo, Akinori Tateyama, Yoshiharu Ito, Takao Shimizu, Yoshiko Nakamura, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takanori Kiguchi, Takahisa Shiraishi, Toyohiko J. Konno, and Mutsuo Ishikawa, “Preparation of Orientation-controlled (K,Na) NbO_3 Thick Films by Hydrothermal Method and Their Properties”, The 10th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, Inuyama International Sightseeing Center (Inuyama, Aichi, Japan), September 20-23, 2018. (招待講演)

7. Minoru Kuribayashi Kurosawa, Yuichiro Orino, Yoshiharu Ito, and Hiroshi Funakubo, “Exact distributed-parameter analysis of piezoelectricity dependence on the resonance output power of a piezoelectric bimorph cantilever energy harvester”, International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators, the KOBE Chamber of Commerce and Industry (Kobe, Hyogo), September 11-14, 2018. (口頭)
8. Mutsuo Ishikawa, Youske Uchida, Takahisa Shiraishi, Marie Tabaru, Hiroshi Funakubo, and Minoru Kurosawa, “Deposition of piezoelectric $\text{KNbO}_3/\text{PbTiO}_3$ films for ultra high frequency and high intensity ultrasonic transducers”, International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators, the Kobe Chamber of Commerce and Industry (Kobe, Japan), September 11-14, 2018. (ポスター)
9. Yoshiharu Ito, Akinori Tateyama, Yoshiko Nakamura, Takao Shimizu, Minoru Kurosawa, Hiroshi Funakubo, Hiroshi Uchida, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J Konno, and Mutsuo Ishikawa, “Growth of orientation-controlled epitaxial $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ films and their ferroelectric and piezoelectric properties”, International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators, the KOBE Chamber of Commerce and Industry (Kobe, Hyogo), September 11-14, 2018. (口頭)
10. Minoru Kuribayashi Kurosawa, “Mechanical vibration conversion to RF power using piezoelectric transducers”, 12th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, Nara Hotel (Nara, Japan), August 5-8, 2018. (招待講演)
11. A. Tateyama, Y. Ito, Y. Nakamura, T. Shimizu, Y. Orino, M. Kurosawa, H. Uchida, T. Shiraishi, T. Kiguchi, T. J. Konno, N. Kumada, and H. Funakubo, “Effect of Starting Material on the Deposition Behavior and Their Film Properties in Orientation-Controlled $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ Thick Films Prepared by Hydrothermal Method”, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, International Conference Center Hiroshima (Hiroshima, Japan), May 27-June 1, 2018. (ポスター)
12. Y. Ito, A. Tateyama, Y. Nakamura, T. Shimizu, M. Kurosawa, H. Funakubo, H. Uchida, T. Shiraishi, T. Kiguchi, T. J. Konno, M. Ishikawa, “Growth of orientation-controlled epitaxial $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ thick films and their ferroelectric and piezoelectric properties”, 2018 Conference on Electronic and Advanced Materials, DoubleTree by Hilton Orland at Sea World (FL, USA), January 17-19, 2018. (口頭)
13. Hiroshi Funakubo, Yoshiharu Ito, Takao Shimizu, Yoshiko Nakamura, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takanori Kiguchi, Takahisa Shiraishi, Toyohiko J. Konno, and Mutsuo Ishikawa, “Preparation of Orientation-controlled $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ Thick Films by Hydrothermal Method and Their Properties”, 18th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Materials, The Inn and Spa at Loretto (Santa Fe, NM, USA), November 5-8, 2017. (口頭)

④知的財産(特許権、実用新案権など)

(i)特許出願

(国内)

1. 液中推進装置

出願番号： 特願 2018-163232

出願日： 2018 年 8 月 31 日

黒澤実、孔徳卿、石河睦生、舟窪浩、伊東良晴、舘山明紀

国立大学法人東京工業大学

2. 圧電体膜の製造方法

出願番号： 特願 2018-002009

出願日： 2018 年 1 月 10 日

舟窪浩、舘山明紀、伊東良晴、清水荘雄、折野裕一郎、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、熊田伸弘

国立大学法人東京工業大学、学校法人上智学院、国立大学法人東北大学、国立大学法人山梨大学

3. 未公開特許出願

4. 未公開特許出願

(海外)

1. 圧電体膜の製造方法

国際出願番号：PCT/JP2019/000593（出願番号：特願 2018-002009 の国際出願）

国際出願日：2019 年 1 月 10 日

国際公開番号：WO2019/139100

国際公開日：2019 年 7 月 18 日

舟窪浩、舘山明紀、伊東良晴、清水荘雄、折野裕一郎、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、熊田伸弘

国立大学法人東京工業大学、学校法人上智学院、国立大学法人東北大学、国立大学法人山梨大学

2. チタン酸ビスマスカリウム圧電体、その製造方法、圧電素子、圧電機能装置

国際出願番号：PCT/JP2021/007204（出願番号：特願 2020-34408 の国際出願）

国際出願日：2021 年 2 月 25 日

舟窪浩、黒澤実、伊東良晴、舘山明紀、白石貴久、窪田るりか

国立大学法人東京工業大学

(ii) 特許登録 該当無し

⑤他制度への展開 非公開

⑥その他(受賞、新聞報道、展示会等の招待講演・出展など)

(1) 受賞

舟窪 浩

2019 年 応用物理学会第 13 回フェロー表彰

「強誘電体の高品質薄膜作製と新規材料探索」

2019 年 9 月

白石 貴久

2020 年、日本セラミックス協会 第 40 回電子材料研究討論会 研究奨励賞

「水熱法により作製した(K,Na)NbO₃ 基膜の結晶構造および電気特性の評価」

2020 年 11 月

木口 賢紀

2020 年、日本セラミックス協会 第 75 回(2020 年度)日本セラミックス協会「学術賞」
「電子顕微鏡による強誘電体薄膜の成長機構と組織形成に関する研究」

2020 年 11 月

(2) 新聞報

2020年9月25日 プレスリリース

“高電圧処理不要で高い性能を示す圧電体膜の低温作製に成功

—高性能の圧力・加速度センサや、振動発電の実現に期待—

日本経済新聞 (web) 2020 年 10 月 07 日

化学工業新聞 2020 年 10 月 09 日

科学新聞 2020 年 10 月 23 日

(3) 学会招待講演

(国内)

1. 舟窪浩、伊東良晴、舘山明紀、清水荘雄、黒澤実、内田寛、白石貴久、“水熱合成法で作製した自己配向性(K,Na)NbO₃厚膜の作製と評価”、日本ゾル-ゲル学会 第 17 回討論会、東京理科大学 葛飾キャンパス 図書館ホール (東京都)、2019 年 8 月 5 日～6 日 (招待講演)
2. 舟窪浩、伊東良晴、舘山明紀、中村美子、清水荘雄、折野裕一郎、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、熊田伸弘、石河睦生、“水熱合成法で作製した(K,Na)NbO₃ 配向体の合成とその特性評価”、粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会 (第 121 回講演大会)、京都大学 (京都市)、2018 年 5 月 14 日～16 日 (招待講演)
3. 舟窪浩、伊東良晴、舘山明紀、中村美子、清水荘雄、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、“水熱合成によるフレキシブル基板への圧電体成膜”、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学 西早稲田キャンパス (東京都)、2018 年 3 月 17 日～20 日 (招待講演)
4. 舟窪浩、伊東良晴、舘山明紀、中村美子、清水荘雄、黒澤実、内田寛、白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、石河睦生、“水熱法を用いた(K,Na)NbO₃ 配向体の低温作製とその特性評価”、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場 (福岡市)、2017 年 9 月 5 日～8 日 (招待講演)

(海外)

1. Mutsuo Ishikawa, Ayaho Tsukamoto, Nao Saito, Akito Endo, Shintaro Yasui, Marie Tabaru, Hiroshi Funakubo, and Minoru Kurosawa, “Deposition of epitaxial piezoelectric films for high intensity and high frequency ultrasonic transducers and their applications”, International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators 2019 (IWPMMA 2019), Espace Tete d’Or (Lyon, France), October 1-4, 2019. (招待講演)
2. Hiroshi Funakubo, Akinori Tateyama, Yoshiharu Ito, Takao Shimizu, Yoshiko Nakamura, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takanori Kiguchi, Takahisa Shiraishi, Toyohiko J. Konno, and Mutsuo Ishikawa, “Preparation of

Orientation-controlled (K, Na)NbO₃ Thick Films by Hydrothermal Method and Their Properties”, The 10th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, Inuyama International Sightseeing Center (Inuyama, Aichi, Japan), September 20-23, 2018 (招待講演)

3. Minoru Kuribayashi Kurosawa, “Mechanical vibration conversion to RF power using piezoelectric transducers,” 12th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, Nara Hotel (Nara, Japan), August 5-8, 2018 (招待講演)

(4) 展示会

1. 関西高機能素材 Week セミナー “オープンで作るセンサと発電機”

日時： 2018 年 5 月 10 日

場所： 大阪

セミナー： 40 名参加

名刺交換： 6 社

後日個別打合せ：1 社

2. 高機能セラミックス展 (参加予定)

日時：2018 年 12 月 5 日 (水) ～12 月 7 日 (金)

場所：幕張メッセ

3. 科学技術振興機構 東京工業大学 新技術説明会 (<https://shingi.jst.go.jp/kobetsu.html>)

日時： 2018 年 10 月 16 日 (火)

場所： 科学技術振興機構 本部別館

タイトル： 液体中を自走する弾性表面波スイマーアクチュエータ

4. セミコン・ジャパン

日時： 2019 年 12 月 11 日 (火) ～13 日 (水)

場所： 東京ビックサイト

タイトル： 超音波放射力による液中自走型スイマー推進システム

5. イノベーション・ジャパン

日時： 2019 年 8 月 29 日 (木) ～30 日 (金)

場所： 東京ビックサイト

タイトル： 超音波放射力による液中自走型スイマー推進システム

(5) 招待講演

「東工大-日本ファインセラミックス協会(FC 塾)」合宿セミナー 講師

日時： 2018 年 11 月 1-2 日

場所： 東京工業大学 すずかけ台キャンパス

講師 非鉛圧電体 「水熱法による非鉛圧電体の低温合成とその応用」

10. その他特記事項

1) 東京工業大学 センターオブイノベーション(COI)プログラムに参加 (平成 30 年度より)

舟窪が、科学技術振興機構 センターオブイノベーション (COI) プログラム、東京工業大学、「サイレントボイスとの共感」地球インクルーシブセンシング研究拠点」(<http://www.coi.titech.ac.jp/index.html>)に参画

- ・ IoTを用いて、地球上の人類の枠を超えた様々なサイレントボイスに耳を傾け共感することにより、人・社会・環境の問題に対して人を通じて低環境負荷／地球に優しい方法で解決していく全学的なプログラムに参加。
エナジーハーベスタやセンサーネットワーク構築のための研究を開始した。
- ・ 本研究の出口として、デバイス、回路、ソフト、システム等広い分野の先生との連携を模索している。

2) エナジーハーベストコンソーシアムにオブザーバとして参加

日本国内の企業の力を結集してエネルギーハーベスティング技術（環境発電技術）を国際的に競争力のあるビジネスとして早期に実現化を目指すコンソーシアム(<http://www.keieiken.co.jp/ehc/index.html>)に、舟窪がオブザーバとして参加。
現在の参加企業数は 43 社で、ここでの交流を踏まえた用途開発を行っている。

3) 科学技術振興機構 CREST・さきがけ複合領域『微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出』の研究者と発電特性評価の共同研究を開始

舟窪がアドバイザーを務める CREST・さきがけ複合領域研究者と共同研究の打ち合わせを開始。

本研究の応用出口として、振動発電は重要であり、振動発電の評価には使用条件を十分把握する必要がある。

圧電体を用いた振動発電の実地実験を行っている研究者（大阪府立大学、吉村先生）と共同研究を行うことで、実用条件に即した発電特性評価に取り組んだ。その結果、プレスリリースの成果を得ることができた。

4) 上智大学 マイクロ波サイエンス研究センターに参加（平成 29 年度より）研究分担者内田が、上智大学 マイクロ波サイエンス研究センターの活動に参画。 (<http://pweb.cc.sophia.ac.jp/horikosi/msrc/msrc.html>)

マイクロ波応用に関する各種技術新学術分野として創造発信、分野を超えた研究者間の知識の融合や情報共有、関連技術・知見に関する教育・体験活動の振興に係る各種活動に協力している。

5) A-STEP 内共同研究の検討の開始、横浜国立大学、多々見先生グループ

圧電体は、電気エネルギーと機械的なエネルギーの変換デバイスである。特に発電デバイスを考える場合、これまで行ってきた評価に加えて、歪みに対する機械的な強度の評価が不可欠である。

A-STEP 内の共同研究として、横浜国立大学の多々見先生と、サブミリ以下の圧電体の機械的強度の評価方法の共同研究を計画しており、今秋から取り組む予定を立てている。

III. 今後の展開

11. 成果の今後の展開

10-1 本研究の成果のまとめ

本研究では、実用化の基礎となる水熱プロセスの以下の特徴を明らかにした。

① 低温作製法であること

1) 反応性が低い。

結果として良好な配向体/基材界面が形成可能である。[例：(Bi,K)TiO₃]

2) 熱歪が小さいため、厚い配向体が作成できる。

結果として広いレンジの厚さを有する配向体が作成可能である。

3) キュリー温度以下で作成可能であるため、強誘電相が直接生成可能である。

結果として自己分極した配向体の作製が可能であり、高電圧の印加が不要な“分極処理フリー特性”が得られる。

4) 蒸気圧が高く、気相法での作製が難しい材料の作製が可能である。

結果として、K や Na 等を含む(K,Na)NbO₃ や(Bi,K)TiO₃ 等の材料において良好な特性取得が可能である

② 表面反応を用いること

1) 複雑な形状の基材上に作製可能

結果として、レンズ形状等の作製が可能である

10-2 期待される成果の展開

上記特性を踏まえ、まず圧電体材料の製造技術としての観点より本プロセスを俯瞰すると、当初の想定通り幅広い領域の厚さの材料が製造可能であるという利点を活用し、様々な圧電デバイス素子のプロセス技術として水熱法を積極的に利用できるものと期待される。そして、本研究で得られた成果の幾つかは、今後の展望を裏付ける十分な証拠となり得るものと判断できる(図 10-1 参照)。

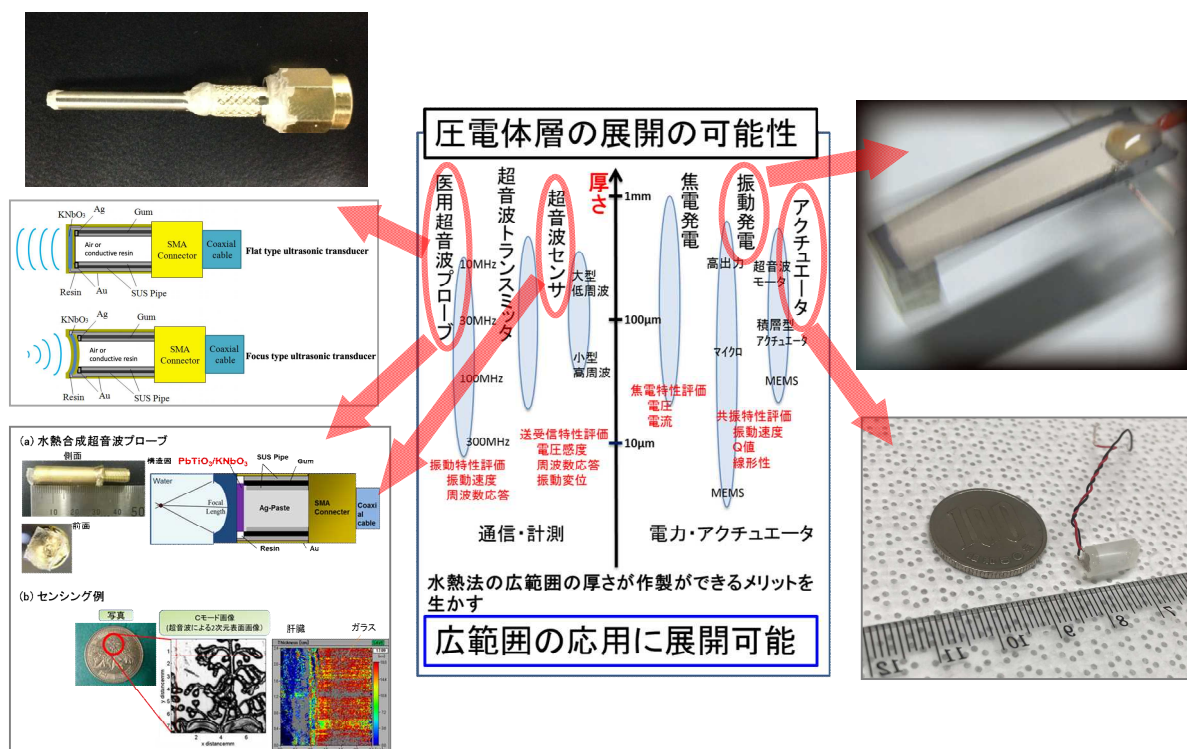


図 10-1 様々な厚さを有する圧電配向体の各種応用への展開。

また、今回のプロジェクトで新たに見出された知見（10-1 ①～②参照）はいずれも他の製造プロセスでは実現することが難しい独自性に富んだ材料性能の発現を示唆するものであり、それらを活用した新たな圧電デバイスの設計・開発を更に推し進めることができるものと強く期待する。

① 低温作製法の利点に基づく応用例

- ・ 圧電体/樹脂材料の複合体からなる軽量かつ柔軟性に富んだ圧電デバイスの創製（振動発電、感圧・超音波センサなど）
- ・ Li, Na, K 等の揮発成分を含んだ他材料での圧電デバイス製造 [(Bi, K)TiO₃ 系ほか]

② 表面反応の利点に基づく応用例

- ・ 複雑形状の素子から構成される圧電センサ/アクチュエーターデバイスの創製（レンズ型超音波トランスデューサ、バイオプリンタ用ヘッド素子、水中アクチュエータ駆動素子など）

さらに、今回明らかになったプロセスの特徴を踏まえ、表面保護用ハードコート、耐熱コーティング、医療用コーティング、（骨代替材料）、SOFC 電解質層、Li イオン電池の正極/電解質層（全固体化）等、圧電材料以外の新たな分野への更なる展開を計ることも十分に期待できる。