

## 学位論文題名

## Fabrication and Morphology Control of Bismuth Titanate and Lead Titanate-Zirconate Ferroelectrics through Sol-Gel Processing.

(ゾルーゲル法によるチタン酸ビスマスとチタン酸  
—ジルコン酸鉛強誘電体の合成と形態制御)

## 学位論文内容の要旨

ゾルーゲル法は、プロセス温度の低温化が可能、高純度化が行い易い、高精度での組成制御が可能、形状付与性が高いなどの優れた特徴を有している。近年、このゾルーゲル法によって処理された金属アルコキシドから、バルク、薄膜などの数多くの酸化物セラミックスの合成が試みられている。

さらに、ゾルーゲル法は繊維のえい糸が可能であるという他の手法には見られない特徴を有しており、セラミックス繊維への応用も期待されている。

本研究においては、強誘電体薄膜の一つである  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜を酢酸ビスマスをベースとしてゾルーゲル法により合成した。原料として酢酸ビスマス、チタンイソプロポキシドを用い、溶媒として2-メトキシエタノールと氷酢酸を用いた。これらを不活性ガス雰囲気下で混合還流をおこなうことにより均一な  $\text{Bi}-\text{Ti}$  ダブルアルコキシドコーティング溶液を調製した。この溶液の部分加水分解を行う際に添加する触媒種と量を調整する事によってペロブスカイトタイプの相が非常に得られ易くなった。これは、溶液の部分加水分解、及び、重縮合反応をコントロールする事により、得られる膜の相をコントロールできる事を意味しており、ゾルーゲル法の大きな利点である。

得られた  $\text{Bi}-\text{Ti}$  ダブルアルコキシド溶液をスピんキャスト法により Pt 電極を付与した Si 基板上に成膜を行った。その後、膜の焼成を行ったところ  $630^\circ\text{C}$  ではパイロクロア相が認められるものの、 $700^\circ\text{C}$  では c 軸方向に配向したペロブスカイトタイプ単一相からなる  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜が得られた。本手法を用いて成膜した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜は、 $0.2\ \mu\text{m}$  程度の粒径を持つ緻密な膜であり、又、膜厚は、約  $1.0\ \mu\text{m}$  であった。

この c 軸方向に配向したペロブスカイトタイプ単一相からなる  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の誘電率 ( $\epsilon$ )、誘電体損失 (DF) は、それぞれ  $\epsilon = 120$ 、 $\text{DF} = 0.5 \sim 1.5\%$  を示した。(いずれも  $1\ \text{kHz}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $100\ \text{mV rms}$  での値) この膜の D-E ヒステリシスループの観察の結果、 $P_r$ 、 $E_c$  は、それぞれ  $P_r = 4\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 1.8\ \text{kV}/\text{cm}$  である。この値はフラックス法により作製された単結晶の c 軸方向の残留分極値 ( $P_r$ )、 $P_r = 4\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、及び、抗電界 ( $E_c$ )、 $E_c = 2 \sim 6\ \text{kV}/\text{cm}^2$ 、とほぼ一致し、本手法が極めて有効な膜形成手法であることを確認した。本薄膜の電流-電圧特性を求めたところ、非直線係数  $\alpha = 0.96$  となり、又、比抵抗値は  $4.0 \times 10^{13} \sim 9.$

$5 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$  (10V印加時)となった。又、絶縁破壊電圧は1080Vであった。

このc軸方向に配向したペロブスカイトタイプ単一相からなる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜に $6 \text{ kV/cm}$ ,  $400 \text{ Hz}$ の繰り返し反転パルスを加えた時の、疲労特性を調べたところ、残留分極量は、 $10^3$ 回 $\sim 10^8$ 回迄の広い範囲にわたって、際立った変化を示さず、その分極量を維持している。その後、反転数の増加にともない、 $10^6$ 回付近より、対数劣化領域と考える事の出来る急激な劣化傾向を示した。又、DEヒステリシスループの経時変化を調べたところ、 $10^8$ 回(残留分極値の対数劣化領域)付近より、抗電界値の急激な増加が認められ、ヒステリシスループの形状も初期状態より大きく変化し、飽和状態を示さなくなった。これは反転を繰り返す事によって、リーク電流が増加している事を示しており、比抵抗値を測定したところ、初期状態で、 $4.2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であったものが、 $10^8$ 回後には、 $2.1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ にまで低下していた。

本手法により、結晶がc軸方向に配向した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を低温で合成でき、又、強誘電体材料として優れた電気的特性を有することから、メモリー素子やディスプレイなどの材料として電子デバイスへの応用を期待することができる。

ゾルーゲル法によりチタン酸鉛、及び、チタン酸ジルコン酸鉛繊維のえい糸を試みた。本手法により、均一なPb, Ti複アルコキシド溶液、及び、Pb, Ti, Zr複アルコキシド溶液が調製できた。得られたPb, Ti複アルコキシド溶液、及び、Pb, Ti, Zr複アルコキシド溶液を部分加水分解し、ゲル化時間、粘度などの溶液特性とえい糸性を観察した。

得られたPb, Ti複アルコキシド溶液、及び、Pb, Ti, Zr複アルコキシド溶液に触媒として酸、塩基、水を添加した場合、酸触媒の場合にゲル化時間が長い、すなわち液の安定性が高かった。また、水の添加による加水分解により粘度調整を行ったところえい糸可能な安定なゾルが得られ、いずれも粘度が10ポイズ程度に達したとき、直径10-100 $\mu\text{m}$ の薄い黄色の透明 $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb(Ti, Zr)O}_3$ ゲル繊維が得られた。このアルコキシド溶液は連続えい糸性を示し、一次元重合体を形成していることが推測された。これらえい糸されたゲル繊維は、加熱するだけでセラミックス繊維となり、650 $^\circ\text{C}$ で焼成した繊維はペロブスカイト単一相である事が判った。得られた繊維の表面形態を観察したところ、 $\text{PbTiO}_3$ 繊維は、直径が約0.2 $\mu\text{m}$ 、長さ1~2 $\mu\text{m}$ の小繊維の集合体であり、一方、 $\text{Pb(Ti, Zr)O}_3$ 繊維では厚さ約0.1~0.7 $\mu\text{m}$ 、一片が2~4 $\mu\text{m}$ 程度の薄片の集合であることが確認された。又、 $\text{PbTiO}_3$ 繊維では、部分的に(101)方向に配向していることが確認された。

この材料を繊維として使用した場合、アクチュエーターは、その小型化にともなって、マイクロマシンへの応用が期待される。また、センサーとして用いた場合は、従来のバルク、薄膜と比較して、熱容量が小さい、応答性が増加する等の特性の改善が期待され、さらに、センサーの形状が一層小型化できる。

ゾルーゲル法では、アルコキシド溶液の部分加水分解条件を制御することによって、ゾル溶液中の重合体の構造も制御できることが明らかになり、ゾル溶液の構造が薄膜の相のコントロール、あるいは、繊維形態に大きく影響を与える事を明らかにした。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫  
副 査 教 授 小 平 紘 平  
副 査 教 授 嶋 田 志 郎  
副 査 助 教 授 高 橋 順 一

学 位 論 文 題 名

## Fabrication and Morphology Control of Bismuth Titanate and Lead Titanate-Zirconate Ferroelectrics through Sol-Gel Processing

(ゾルーゲル法によるチタン酸ビスマスとチタン酸  
—ジルコン酸鉛強誘電体の合成と形態制御)

近年、強誘電体は広い範囲の電子機器に用いられ、最先端技術の進歩を支える材料の一つである。しかも、これら電子機器の小型化にともなって、強誘電体を使った各種素子の小型化が必要となり、これら材料の薄膜化あるいは繊維状化が求められている。

本論文は、強誘電体であるチタン酸ビスマス  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、チタン酸鉛  $\text{PbTiO}_3$  およびチタン酸-ジルコン酸鉛  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  を薄膜あるいは繊維状に形態制御した材料として合成するためのプロセスを確立することを目的とした研究の成果を纏めたもので、ゾルーゲル法を採用し、前駆体としての複合アルコキシドの調製、ゾル・ゲルの調製、そして加熱処理条件を制御することによって、初期の目的を達成している。

チタン酸ビスマス  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の前駆体としての複合アルコキシドは、酢酸ビスマス、チタンイソプロポキシドを原料とし、2-メトキシエタノールと氷酢酸の混合液を溶媒とすることによって、合成した。このようなビスマスを含む複合アルコキシドの合成に初めて成功した。そして、この複合アルコキシドを部分加水分解するとともに、粘度を調整し、さらに加熱処理条件を選択することによってペロブスカイト型  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  結晶の単一相からなる強誘電体を約  $1.0\ \mu\text{m}$  の厚さの薄膜として合成することに成功した。得られた薄膜はc軸方向に強い優先配向を示し、優れた誘電特性を示した。特に、残留分極および抗電界値はフラックス法によって育成された単結晶のそれらの値とほぼ一致した。また、この膜は繰り返し反転パルス負荷による疲労に対して優れた特性を持つことが明らかとなった。

酢酸鉛，チタン・イソプロポキシサイドおよびジルコニウム・ブトキシサイドそれぞれを2-メトキシエタノール溶液から Pb-Ti および Pb-Ti-Zr 複合アルコキシド溶液を調製した。それらの部分加水分解，ゲル化時間および粘度の調整によって，連続的に曳糸が可能なゾルを調整することに成功した。生成した直径 10~100  $\mu\text{m}$  のゲル繊維は 650 $^{\circ}\text{C}$  に加熱することによって，ペロブスカイト型構造を持つ強誘電体結晶，チタン酸鉛  $\text{PbTiO}_3$  およびチタン酸-ジルコン酸鉛  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  を繊維状で合成することができた。 $\text{PbTiO}_3$  繊維は直径が約 0.2  $\mu\text{m}$ ，長さ 1~2  $\mu\text{m}$  の小繊維の集合体であり，全体として (101) 方向への優先配向が認められた。また， $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  繊維では厚さ約 0.1~0.7  $\mu\text{m}$ ，大きさが 2~4  $\mu\text{m}$  程度の薄片の集合体であることが確認された。

このように形態を制御して合成される強誘電体は，メモリー素子やディスプレイ，超小型アクチュエーターあるいは超小型センサーとして電子デバイスの性能向上および小型化に大きな貢献をするものと期待される。

以上のように，本論文はゾルーゲル法を用いることによって， $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ， $\text{PbTiO}_3$  および  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  強誘電体を形態制御しながら合成するプロセスを確立しており，強誘電体材料の合成および形態制御に新しい知見を得たものである。材料工学，強誘電体工学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は，北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。