

### 異常発熱に対するロバスト設計をした鉛フリー高温用強誘電体配向薄膜の作製

明石, 孝也 / AKASHI, Takaya

---

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

科学研究費助成事業 研究成果報告書

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

9

(発行年 / Year)

2020-06-02

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05063

研究課題名(和文)異常発熱に対するロバスト設計をした鉛フリー高温用強誘電体配向薄膜の作製

研究課題名(英文) Fabrication of ferroelectric b-axis-orientated lead-free film with robust design against abnormal heat

研究代表者

明石 孝也 (AKASHI, Takaya)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：20312647

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：人工知能(AI)が人命に関わる産業分野にまで参入している。そこで、事故による異常発熱が生じて、安全性が確保されるまでは中央処理装置(CPU)に電源を供給できる高温用コンデンサ材料の開発を目指した。

この高温用コンデンサ材料を作製するために、高温強誘電体のBaTi205粒子を常温強誘電体BaTi03の薄膜中に分散させることを試みた。ただし、BaTi205粒子を強誘電体として使用するためには特定の結晶方向に配向させる必要があり、BaTi205は準安定相であるために1000℃近くでの熱処理ができない。そのため、製膜方法としては、BaTi205粒子の懸濁液からの電場中ゾル-ゲル製膜を採用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

準安定相のBaTi205粉末を、比較的高い生成率で効率的に作製する種々の方法を試行し、急冷凝固法を適用するに至った。また、このBaTi205粉末を用いた電気泳動堆積法と、ゾル-ゲル法を用いたBaTi03薄膜作製の技術を組み合わせて、BaTi205粒子を分散させたBaTi03薄膜を作製することに成功した。この高温用コンデンサの性能を向上させるためには、薄膜中のBaTi205粒子の結晶配向度をさらに高めることが必要であるが、ゾル-ゲル法と電気泳動堆積法の両方の特徴を活かした独自の装置設計を開発するに至った。この独自の装置設計は本研究課題の重要な成果の一つであり、今後の展開が大いに期待できる。

研究成果の概要(英文)：Artificial intelligence (AI) is applied to the industrial field which has serious influence on human life. Therefore, we are aiming at development of capacitor materials for high-temperature application that could supply electric power to a central processing unit (CPU) until safety is secured when the fire accident occurs. For fabrication of the capacitor materials for high-temperature application, high-temperature ferroelectric BaTi205 particles was dispersed in ferroelectric BaTi03. Because crystal of BaTi205 particle must be oriented for the anisotropic ferroelectric property and BaTi205 phase is decomposed at high temperature above 1000 degree Celsius, BaTi03 precursor solution with BaTi205 suspended particle was coated in the electric field.

研究分野：無機材料化学

キーワード：強誘電体 二チタン酸バリウム チタン酸バリウム コンポジット薄膜 高温 電気泳動堆積法

## 1. 研究開始当初の背景

第3次人工知能(AI)ブームにより、AIが自動車や介護などの人命に関わる産業分野にまで参入しつつある。そのため、近い将来には、交通事故による発火やバッテリーの異常発熱などが生じて、安全性が確保されるまでは中央処理装置(CPU)を停止させられない状況となる。本研究では、コンデンサ、コイル、抵抗などの電子部品の中で、コンデンサが最も熱に対して脆弱であることに着目し、異常発熱から安全確保までの間、CPUに直接電源を供給できる高温用コンデンサ材料の開発を目指した。

## 2. 研究の目的

本研究では、高温用強誘電体として、475°Cまでの高温で<010>方向に強誘電性を示すBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を、BaTiO<sub>3</sub>常温強誘電体マトリックス薄膜に配向分散させることを目標とした。また、薄膜中におけるBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子の*b*軸配向度を80%以上とすることを達成目標とした。なお、本研究で取り扱うBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、1220~1230°Cという極めて狭い温度範囲でのみの安定相であると報告されており<sup>[1]</sup>、室温付近では準安定相であるために、単相の合成は困難である。また、焼結過程で相分離するために、緻密化のための高温焼結を行うことができないという問題がある。そこで、本研究では、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子を分散させたBaTiO<sub>3</sub>薄膜を作製するために、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子の懸濁液からの電場中ゾル-ゲル製膜を採用した。

[1] N. Zhu and A. West, J. Am. Ceram. Soc. 93, 295-300 (2010).

## 3. 研究の方法

### (1) 準安定相 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末の作製方法の検討

初年度の研究では、単相に近いBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を合成するために、原料の種類と遊星ボールミルによる粉碎条件と焼成条件の最適化を行った。酸化チタン(IV)(ルチル型)または、酸化チタン(IV)(アナターゼ型)に炭酸バリウムをBaとTiのモル比が1:2になるように混合し、乳棒と乳鉢を用いて混合した。電気炉を用いて、この混合試料を1000°C、1050°C、1100°C、1150°C、1200°Cの温度条件で5時間焼成した。焼成した試料の同定にはX線回折(XRD)を用いた。なお、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>準安定相の含有量を数値化するために、ZhuとWestによって定義されたBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>生成率指標 $\alpha$ <sup>[1]</sup>

$$\alpha = \frac{I_{\text{BaTi}_2\text{O}_5}}{I_{\text{BaTi}_2\text{O}_5} + I_{\text{BaTiO}_3}} \quad \dots (1)$$

によって評価した。ここで、 $I_{\text{BaTi}_2\text{O}_5}$ と $I_{\text{BaTiO}_3}$ とは、それぞれXRDより得られたBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の回折ピーク強度とBaTiO<sub>3</sub>粉末の回折ピーク強度を示す。

2年目以降の研究では、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を、高い生成率で効率的に合成するために、急冷凝固法を採用した。酸化チタン(IV)(ルチル型)と炭酸バリウムをBaとTiのモル比が1:2になるように混合し、静水圧加圧により棒状に成形した後に、1150°Cで3時間焼成した。また、この焼成によって得られた棒状焼結体を、縦型電気炉の中に吊るして熔融し、滴下した融液を水中で急冷し、これを乳棒と乳鉢を用いて粉碎して粉末試料を得た。粉末試料の同定にはXRDを用い、形態観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

### (2) BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaTiO<sub>3</sub> コンポジット薄膜の作製と誘電特性評価

剥離と亀裂のない均一な厚さのBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaTiO<sub>3</sub>コンポジット薄膜を作製するために、2つの方法を用いた。1つ目の薄膜作製方法として、電気泳動堆積法によりBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子膜を基板上に形成させた後に、BaTiO<sub>3</sub>前駆体溶液のスピコートを行う方法を用いた。2つ目の薄膜作製方法として、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子を懸濁させたBaTiO<sub>3</sub>組成の前駆体溶液を原料に用いて、電気泳動堆積法による製膜を行う方法も用いた。このBaTiO<sub>3</sub>組成の前駆体溶液は、チタニウムイソプロトキシド、バリウムエトキシド、超脱水エタノール、アセチルアセトン、ポリエチレンイミンを用いて調整した。また、電気泳動堆積法に用いた電圧は、前者の製膜方法においては110Vとし、後者の製膜方法においては30V、50V、70V、100Vとした。なお、後者の製膜方法では、ゾル-ゲル法と電気泳動堆積の両方の特徴を活かせる独自の装置設計を開発した。

## 4. 研究成果

### (1) 準安定相 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末の作製方法の検討

初年度の研究では、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>生成率指標 $\alpha$ の最大値を示す焼成温度はチタン源によって異なることを明らかにし、ルチルをチタン源とした場合では1150°C、アナターゼをチタン源とした場合では1050°Cとなった。またルチルをチタン源に用いた方がBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の生成率 $\alpha$ は0.405となり、アナターゼをTi源に用いた場合の0.345より高かった。

2年目以降の研究では、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を、高い生成率で効率的に合成するために、急冷凝固法を採用した。急冷凝固法によって得られた粉末の形状を図1に示す。数ミクロン程度の大きい板

状の結晶と、サブミクロンサイズの小さい粒子が観察された。板状の粒子が  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  であると推察される。急冷凝固法および固相反応法によって作製した  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粉末の X 線回折図を図 2 に示す。いずれの粉末にも、不純物相として室温の安定相である  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$  と  $\text{BaTiO}_3$  が含まれていた。X 線回折ピークから  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  の生成率指標  $\alpha$  を算出すると、固相反応法により合成した粉末の  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  生成率指標  $\alpha$  は 0.313、急冷凝固法により合成した粉末の  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  生成率指標  $\alpha$  は 0.507 となった。 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粉末を高い生成率で効率的に合成するためには、急冷凝固法が適した方法であることを明らかにした。

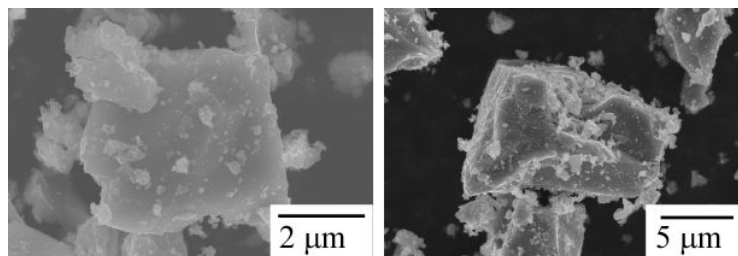


図 1 急冷凝固法により作製した  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粒子。

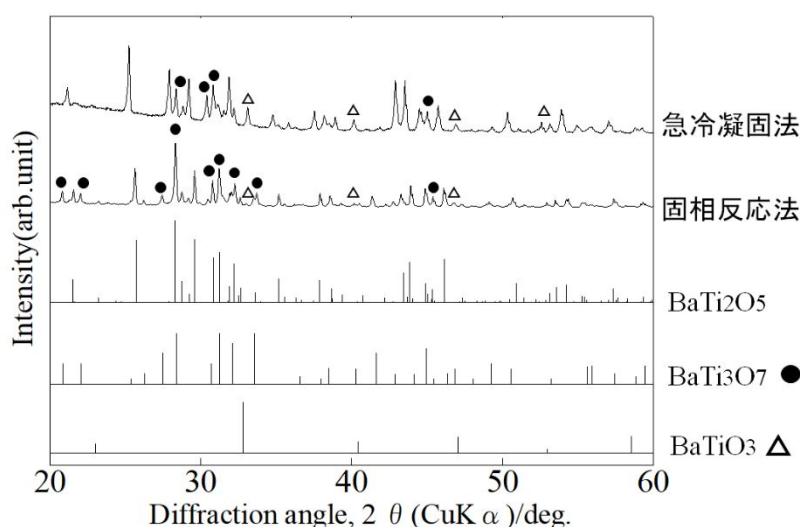


図 2 固相反応法および急冷凝固法により作製した  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粉末の X 線回折図。粉末中の不純物相として  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$  相と  $\text{BaTiO}_3$  相が共存している。

## (2) $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ - $\text{BaTiO}_3$ コンポジット薄膜作製の作製と誘電特性評価

合成した  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粒子への分極処理も行うことにより、電気泳動堆積法を用いた製膜において  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粒子の配向を促進させ、結晶の配向性が高まることを確認した。

$\text{BaTi}_2\text{O}_5$ - $\text{BaTiO}_3$  コンポジット薄膜を作製するための 1 つの方法として、電気泳動堆積法により  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粒子膜を基板上に形成させた後に、 $\text{BaTiO}_3$  前駆体溶液のスピンコートを行う方法を遂行した。この方法で作製した  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ - $\text{BaTiO}_3$  コンポジット薄膜の外観を図 3 に示す。電気泳動堆積法により  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粒子膜を基板上に形成させる際、分散媒にはエタノールまたは 2-メトキシエタノール、分散剤にはポリエチレンジアミンまたはアセチルアセトンを用いた。図 3 より、分散媒にエタノールを、分散剤にはポリエチレンジアミンを用いた場合に、最も剥離や亀裂の少ない均一な膜が形成されたことが分かる。なお、分散媒にエタノールを、分散剤にポリエチレンジアミンを用いた場合の  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粒子のゼータ電位は 60.4 mV と正の大きな値を示し、粒子が分散媒中で良く分散することを示唆した。

図 4 に、この方法により作製した  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ - $\text{BaTiO}_3$  コンポジット薄膜の誘電率と誘電正接の温度依存性を示す。コンポジット薄膜の誘電率は 620 °C まで上昇し続け、高いキュリー点を有していることを示唆した。また、この薄膜は室温で強誘電性ヒステリシスループを描き、温度に対して強靭な強誘電性薄膜を作製できたことを明らかにした。

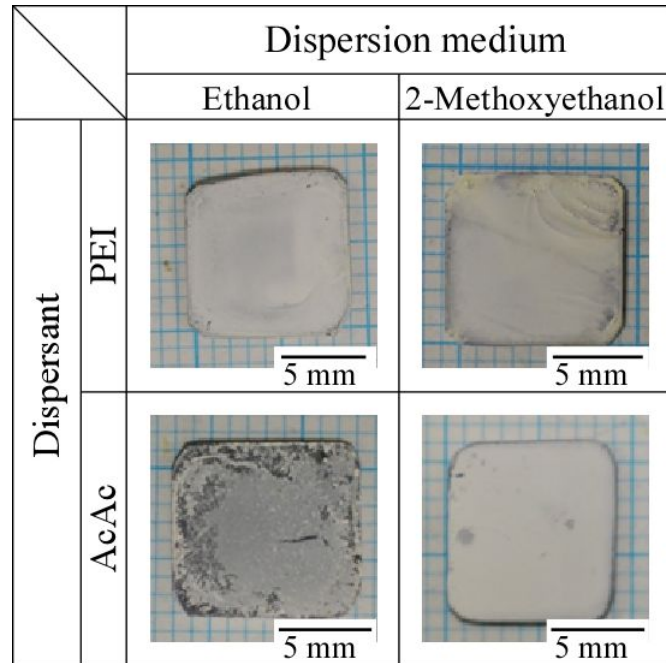


図3 電気泳動堆積法により  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粉末を堆積させた後に、 $\text{BaTiO}_3$  前駆体溶液をスピンコートして作製した  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ - $\text{BaTiO}_3$  コンポジット薄膜の外観写真． $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粉末の電気泳動堆積時の分散媒にはエタノールまたは2-メトキシエタノールを、分散剤にはポリエチレンジアミン (PEI) またはアセチルアセトン (AcAc) を用いた．

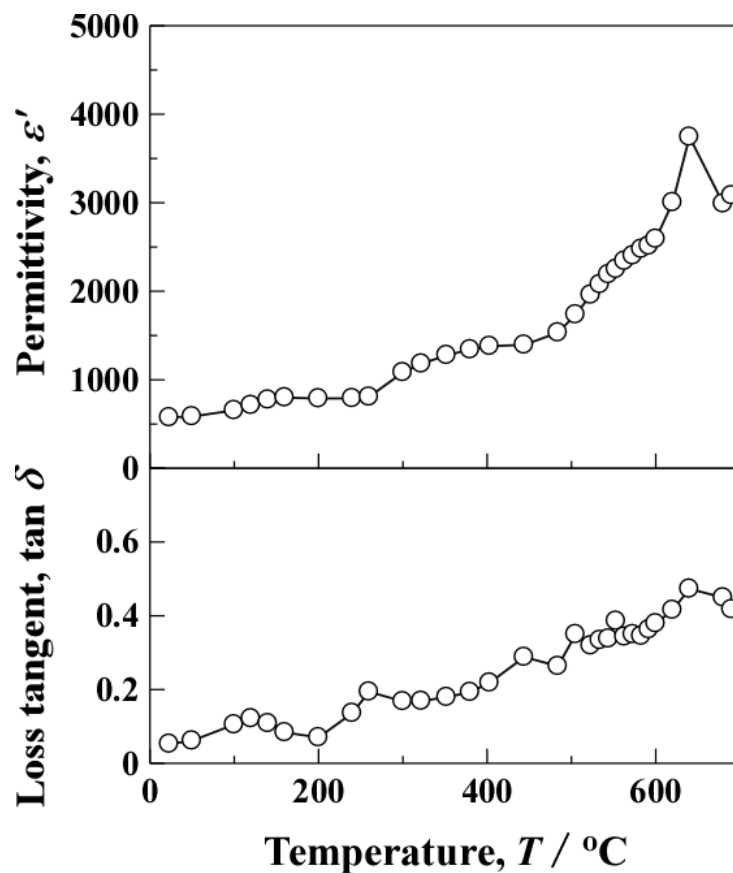


図4 電気泳動堆積法により  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粒子膜を形成させた後に、 $\text{BaTiO}_3$  前駆体溶液をスピンコートして作製した  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ - $\text{BaTiO}_3$  コンポジット薄膜の誘電率と誘電正接の温度依存性．分散媒にはエタノール、分散剤にはポリエチレンジアミン (PEI) を用いた．

BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaTiO<sub>3</sub> コンポジット薄膜を作製するためのもう1つの方法として、BaTiO<sub>3</sub> 組成の前駆体溶液に BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粒子を懸濁させ、これを原料に用いた電気泳動堆積法による製膜を行った。なお、この薄膜作製方法では、ゾル-ゲル法と電気泳動堆積の両方の特徴を活かせる独自の装置設計を採用した。

この方法で作製した BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaTiO<sub>3</sub> コンポジット薄膜の外観を図 5 に示す。また、薄膜の圧さ  $t$  と、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が強誘電性を示す  $b$  軸配向度の指標としてのロットゲーリングファクター  $F$  の値も記す。電気泳動時の印加電圧を 70 V とした時に、コンポジット薄膜の剥離や亀裂が最も少なく、電気泳動時の電圧を制御することにより、コンポジット薄膜作製時の亀裂発生を抑制できることを明らかにした。また、印加電圧を 70 V とした時のロットゲーリングファクター  $F$  は 0.09 であり、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粒子の  $b$  軸配向が確認された。当初の目的である  $b$  軸配向度の 80% ( $F = 0.80$ ) に及ばなかったが、独自の装置設計による電気泳動堆積法により、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粒子が  $b$  軸配向した BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaTiO<sub>3</sub> コンポジット薄膜を作製することに成功した。

なお、ここで採用した独自の装置設計は、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaTiO<sub>3</sub> コンポジット薄膜作製の試行錯誤によって、本研究期間の最終段階において編み出されたものであり、本研究課題における重要な成果の一つである。今後の展開が大いに期待できる。

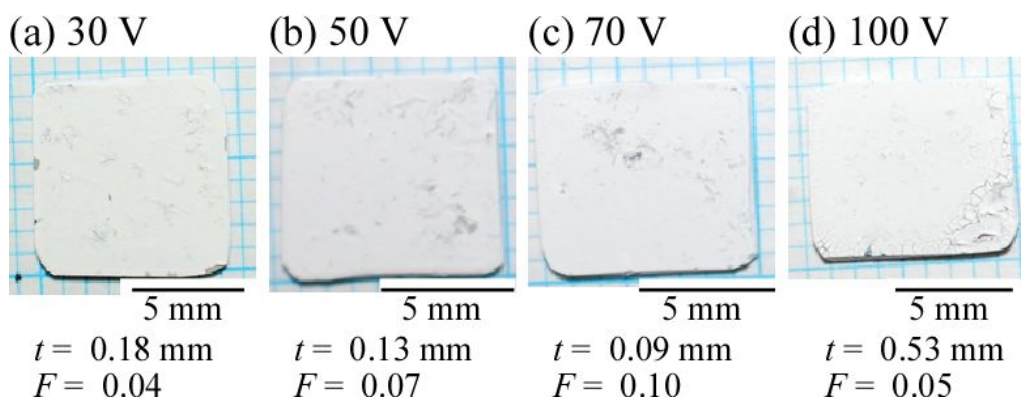


図 5 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末を懸濁させた BaTiO<sub>3</sub> 組成の前駆体溶液を原料に用いた電気泳動堆積法により作製した BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaTiO<sub>3</sub> コンポジット薄膜。  $t$  はコンポジット薄膜の厚さ、  $F$  は配向度の指標としてのロットゲーリングファクター。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 山添敦司, 小林清, 打越哲郎, 明石孝也, 鈴木達
2. 発表標題 オキシアパタイト型ランタンシリケートの3段階熱処理プロセスにおける再酸化条件の影響
3. 学会等名 セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Yamazoe, Kiyoshi Kobayashi, Tetsuo Uchikoshi, Takaya Akashi, Thoru S. Suzuki
2. 発表標題 Fabrication of Lanthanum Silicate Oxyapatite Ceramics with Crystal Orientation by Slip Casting in a Strong Magnetic Field
3. 学会等名 WAIM 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 濱田奈美, 岩田尚也, 明石孝也, 森 隆昌
2. 発表標題 焼成時の昇温速度がチタン酸バリウム成形体の膨張・収縮挙動に与える影響
3. 学会等名 無機マテリアル学会第137回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鷹野紗央里, 小林清, 明石孝也, 打越哲郎, 鈴木達
2. 発表標題 オキシアパタイト型ランタンシリケート配向膜の作製と伝導度の評価
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiromasa Yano, Tetsuo Uchikoshi, Kiyoshi Kobayashi, Takaya Akashi, Tohru S. Suzuki
2. 発表標題 Orientation Control and Anisotropy Evaluation of Layered Perovskite-Type Mixed Conductor
3. 学会等名 The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Atsushi Yamazoe, Kiyoshi Kobayashi, Tetsuo Uchikoshi, Takaya Akashi, Tohru S. Suzuki
2. 発表標題 Heat Treatment Dependence on the Degree of Crystalline Orientation and Oxide-ion Conductivity of Lanthanum Silicate Oxyapatite
3. 学会等名 The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 矢野広将, 打越哲郎, 明石孝也, 小林 清, 鈴木 達
2. 発表標題 層状ペロブスカイト型混合伝導体の配向制御と異方特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山添敦司, 小林 清, 打越哲郎, 明石孝也, 鈴木 達
2. 発表標題 オキシアパタイト型ランタンシリケートの熱処理による結晶配向と酸化物イオン伝導への影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 山添敦司, 小林 清, 打越哲郎, 明石孝也, 鈴木 達
2. 発表標題 強磁場配向法と熱処理最適化による c 軸配向オキシアパタイト型ランタンシリケートの高イオン伝導体化
3. 学会等名 第56回セラミック基礎科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢野広将, 打越哲郎, 小林 清, 明石孝也, 鈴木 達
2. 発表標題 層状ペロブスカイト型混合伝導体の配向制御と異方特性評価
3. 学会等名 第56回セラミック基礎科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Takano, K. Kobayashi, T. Uchikoshi, T. Akashi, T. S. Suzuki
2. 発表標題 Crystalline-oriented Lanthanum Silicate Oxyapatite Ceramics Fabricated by Electrophoretic Deposition under a Strong Magnetic Field
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Hamada, N Iwata, T. Akashi, T. Mori
2. 発表標題 Thermal Expansion and Shrinkage during a Heating Stage of Firing of BaTiO <sub>3</sub> Powder Compact at Various Heating Rates
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----