

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	水熱合成法による(KxNa1-x)NbO3膜の低温合成とその圧電特性評価に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	白石貴久
Author(English)	Takahisa Shiraishi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9824号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:舟窪 浩,吉本 護,細田 秀樹,北本 仁孝,黒澤 実,三宮 工
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9824号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	白石 貴久	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	舟窪 浩	教授	黒澤 実	准教授
	審査員	吉本 護	教授	三宮 工	講師
		細田 秀樹	教授		
		北本 仁孝	教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「水熱合成法による $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜の低温合成とその圧電特性評価に関する研究」と題して日本語で書かれ、全7章で構成されている。

第1章「序論」では、圧電体薄膜の応用の一つである、フレキシブル圧電素子について説明し、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ を用いた既往研究を踏まえて、非鉛圧電体と低温製膜法の必要性について述べている。また、この目的を達成するために、水熱合成法を用いた $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜の低温合成を提案し、本研究の目的を述べている。

第2章「基板表面層の検討と水熱合成 $KNbO_3$ 膜の低温作製」では、200 °C以下の製膜温度で核生成および成長を促進させる方法を調査するために、 $KNbO_3$ 膜を水熱合成法で様々な表面層を有した結晶基板上へ作製し、得られた膜の特性を評価している。その結果、 $KNbO_3$ と同じペロブスカイト構造を有する表面層を用いることで、 $KNbO_3$ の核生成および成長を促進させることが可能であることを明らかにしている。さらに、120 °Cまでの低温製膜に成功し、その圧電特性 $d_{33}$ は40-48 pm/Vであることを明らかにしている。この値は、500 °C以上で他の方法で作製された $KNbO_3$ 膜の圧電特性とほぼ同じであり、低温で作製された膜においても良好な電気特性が発現可能であることを明らかにしている。

第3章「水熱合成 $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜の作製と特性評価」では、電気特性向上を目指してエピタキシャル $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜を作製し、その諸特性について調査している。KOHとNaOHの混合比を変化させることで、広い $x$ の範囲で{100}配向したエピタキシャル $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜の作製に成功している。また、圧電特性 $d_{33}$ は $x = 0.5$ で最大値を示し、 $KNbO_3$ から $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ に組成を拡張したことによる特性向上を観測している。さらに、酸素雰囲気下での製膜後の熱処理効果を調査することで、絶縁性、誘電性、強誘電性、圧電性の向上を観測している。解析の結果、膜中に含まれる溶液由来の不純物が、電気特性に及ぼす影響を明らかにし、適切な熱処理条件を提案し、良好な電気特性を有する水熱合成 $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜の作製の指針を明らかにしている。

第4章「水熱合成 $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜の結晶構造評価」では、水熱合成 $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 特有の結晶相が2相共存する現象について、詳細な結晶構造評価を行っている。X線回折パターンの温度依存を調査し、膜組成が $0.03 < x < 0.64$ の範囲において、Na過剰とK過剰の2相の $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ が共存していることを観測している。特に、 $x = 0.5$ 近傍でX線回折パターンの製膜時間依存の調査と、透過型電子顕微鏡による膜の断面観察を行うことで、K過剰 $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ が製膜初期に堆積した後、Na過剰の $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ が堆積していることを明らかにしている。以上より、これまで不明瞭であった共存現象のメカニズムについて解明し、単相から成る膜の作製指針を提案している。

第5章「フレキシブル $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 圧電素子の作製と特性評価」では、第2章から第5章までの結果を踏まえ、金属箔基板上に $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜を水熱合成法で堆積させることでフレキシブル圧電素子を作製し、発電特性を含む諸特性を調査している。これにより、基板表面層を検討することで、金属箔基板上へ圧電特性を有する $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜を作製することに成功している。また作製した素子は高いフレキシビリティを有しており、曲率半径5.2mmまで変位させても剥離やクラックは確認されていない。また、素子の共振周波数は105 Hzであり、200Hz以下の共振周波数を有するフレキシブル圧電素子の作製に成功している。さらに熱処理を施すことで膜の絶縁性が向上し、分極処理が可能となっている。これより、最大発生電力は $1.7 \mu W \cdot G^{-2} \cdot mm^{-3}$ まで向上し、 $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 膜を用いた既往の圧電素子の報告値に匹敵している。以上より、水熱製フレキシブル圧電素子の発電応用への可能性を明らかにしている。

第6章「水熱合成 $KNbO_3$ 膜の有機基板上への作製と特性評価」では、水熱合成法により、 $LaNiO_3$ 表面層を導入した有機基板上へ $KNbO_3$ 膜を150 °Cで直接作製することで、その諸特性を調査している。耐熱性の低い有機基板上へ $KNbO_3$ 多結晶膜を作製し、電気特性を観測することに初めて成功している。さらに、有機基板を用いて作製した圧電素子においても、曲率半径10mmまで曲げることが可能であり、高いフレキシビリティを確認している。圧電特性 $d_{33}$ は32 pm/Vであり、有機圧電体の圧電特性より大きな値を観測している。以上より、水熱合成法はフレキシブル圧電素子を作製する上で有効な方法であることを明らかにしている。

第7章「総括」では、これまでの結果の総括と、今後の展望について述べている。

以上より、本論文は非鉛圧電体膜を用いたフレキシブル素子の作製において、水熱合成法が有効な手段であること、及びその特性を明らかにした点において工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。