

電気泳動による球体への酸化物被覆と 強誘電体配向膜の作製

法政大学 生命科学部 環境応用化学科
教授 明石孝也

令和7年7月10日

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：セラミックスコンポジット膜の形成方法
- 出願番号：特願2022-208613
- 出願人：法政大学
- 発明者：明石孝也



優先権主張出願

「ナノ粒子分散コートによる合金の耐熱性・摺動性の向上」

令和4年に発表済み

- 発明の名称：セラミックコンポジット膜の形成方法
- 出願番号：特願2021-212652
- 出願人：学校法人法政大学
- 発明者：明石孝也

2つの課題(コンポジット膜作製)

● 厚い粒子堆積層の形成

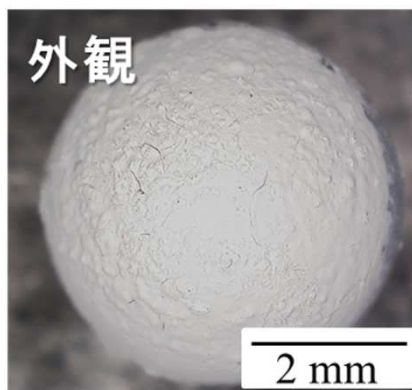
軸受け(ベアリング)

エネルギー消費量
低減
機械の高寿命化



→ 摩擦を低減させることが必要

YPSZとCeO₂を堆積させた軸受け鋼球

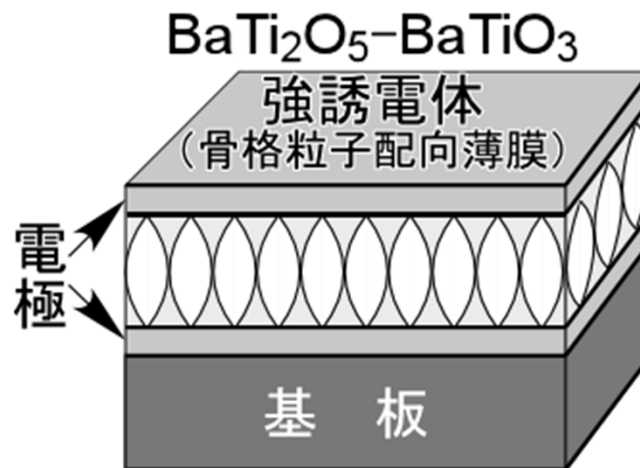


低摩擦係数
(高摺動性)
高耐摩耗性



法政大学 **令和4年に発表済み**

● 薄い配向膜の低温合成



基盤研究(C)

BaTi₂O₅強誘電体の発見

明石ら(2003年1月原稿受領)

秋重ら(2003年3月原稿受領)

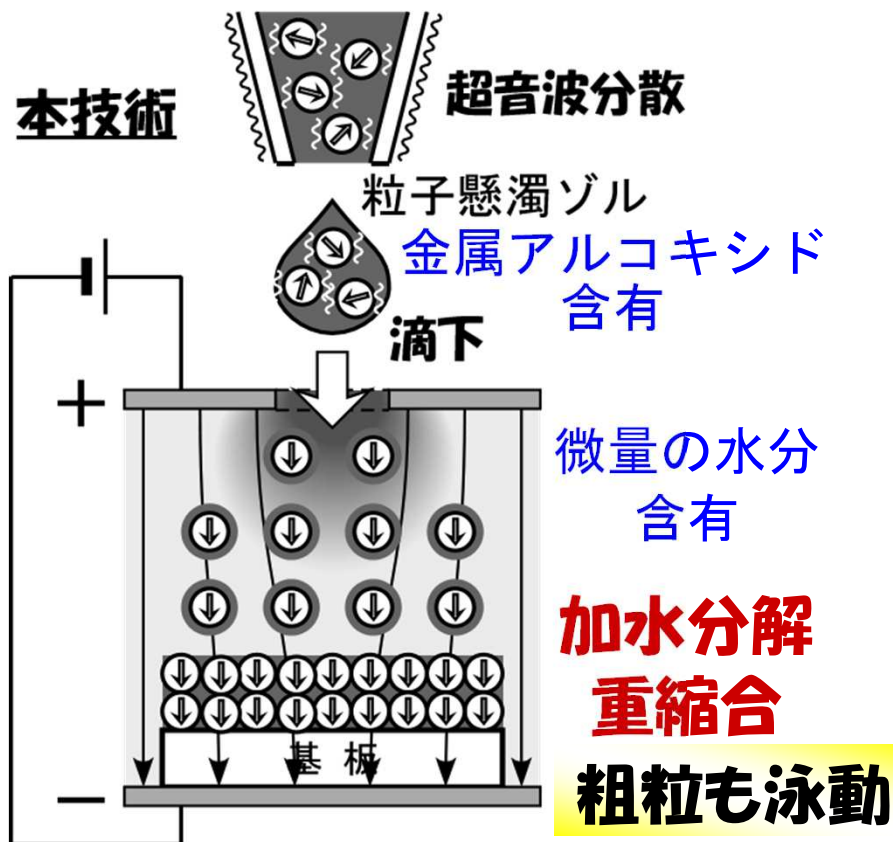
- **高いキュリー点(475°C)**
- × **b軸方向のみの強誘電性**
- × **準安定相(1220-1230°Cで安定)**

自由を生き抜く実践知

2つの課題(コンポジット膜作製)

● 厚い粒子堆積層の形成 ゾル滴下EPD法

EPD: Electrophoresis Deposition



アルコール中での化学反応

法政大学

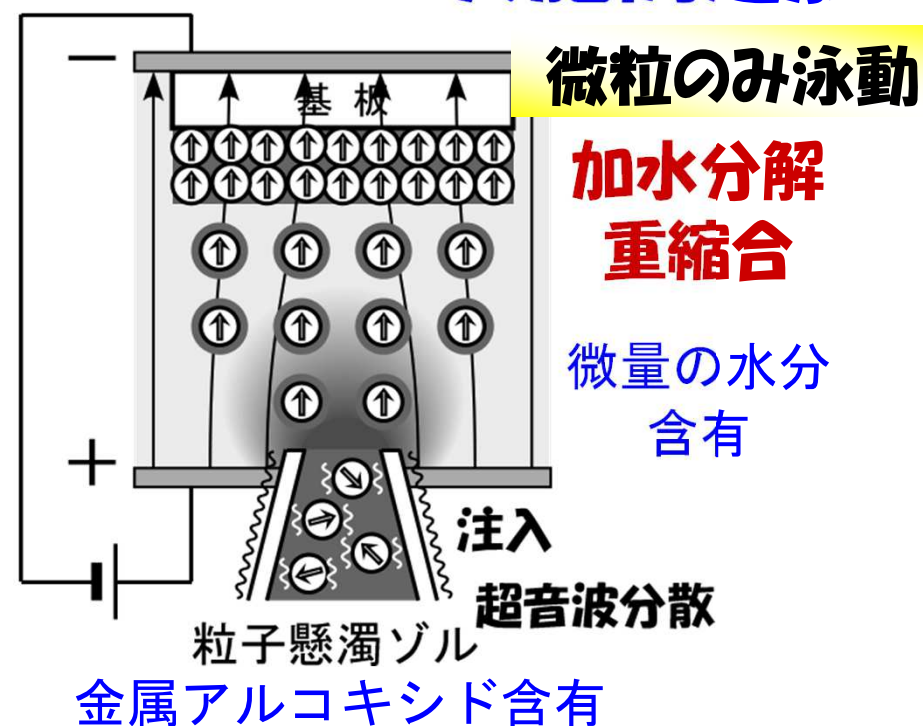
令和4年に発表済み

● 薄い配向膜の低温合成 ゾル注入EPD法

EPD: Electrophoresis Deposition

本技術(改良型)

実施例追加



アルコール中での化学反応

自由を生き抜く実践知

BaTi₂O₅強誘電体発見の流れ

Scopusにて2025/6/10

- “The phase diagram of the BaO-TiO₂ system”, W.O. Statton, *J. Chem. Phys.* 19, 33-40 (1951).
融液からの針状結晶成長
- “Synthesis and characterization of BaTi₂O₅”, G. Pfaff, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 1145-1147 (1990).
溶液からの単相合成
- “Preparation of BaTi₂O₅ single crystal by a floating zone method”, [T. Akashi](#), H. Iwata, [T. Goto](#), *Mater. Trans*, 44, 802-804 (2003).
2003年1月原稿受領、4月発行 **誘電率ピークの異方性発表** **98**
被引用
- “New ferroelectric barium titanate, BaTi₂O₅”, [Y. Akishige](#), K. Fukano, H. Shigematsu, *Jpn. J. Appl. Phys*, 42 (2003). **ヒステリシスループ発表** **113**
2003年3月原稿受領、8月発行 被引用
- “Dielectric property of Single Crystalline BaTi₂O₅ prepared by a floating zone method”, [T. Akashi](#), H. Iwata, [T. Goto](#), *Mater. Trans*, 44, 1644-1646 (2003).
2003年4月原稿受領、8月発行 **ヒステリシスループの異方性発表** **70**
- “A ferroelectric barium titanate, BaTi₂O₅”, T. Kimura, [T. Goto](#), H. Yamane, H. Iwata, T. Kajiwara, [T. Akashi](#). *Acta Cryst.* C59 128-130 (2003). **57**

● 薄い配向膜の低温合成

BaTi₂O₅強誘電体の発見

明石ら、秋重ら(2003年)

○ 高いキュリー点(475°C)

× *b*軸方向のみの強誘電性

⇒ *b*軸配向が必要

× 準安定相

(1220-1230°Cで安定)

⇒ 低温焼成が必要
(高温で分解)



BaTi₂O₅の*b*軸配向膜作製

パルスレーザー蒸着(MgO基板上)

C. Wang, R. Tu, T. Goto (2007年)



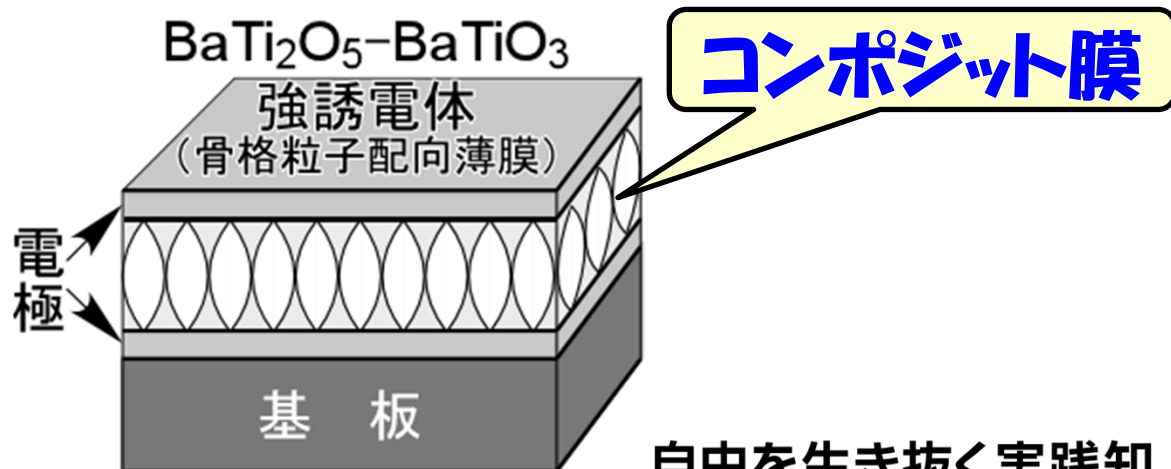
金属上の*b*軸配向膜作製へ

2016年～ ソルゲル被覆

2018年～ 電気泳動堆積(EPD)

2019年～ ソル滴下EPD

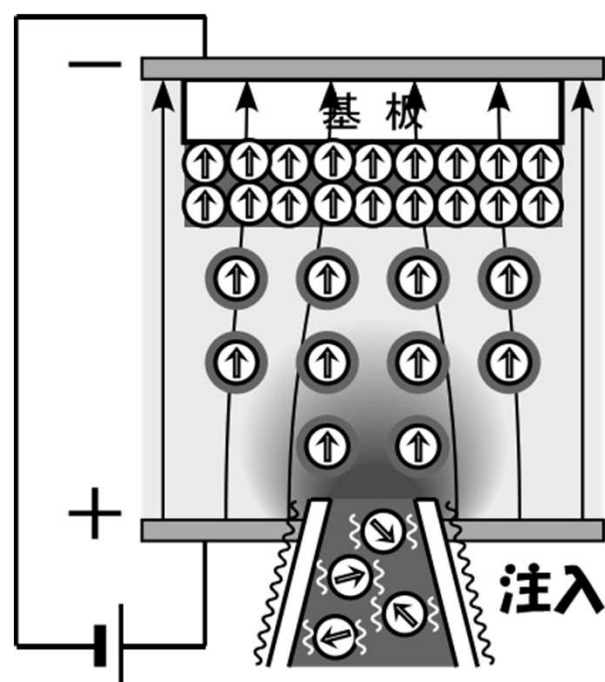
2022年～ ソル注入EPD



研究目的1 (薄い配向膜の低温合成)

ゾル注入電気泳動堆積(EPD)法により、
BT2微粒子からなるBT2-BTコンポジット
強誘電体薄膜を作製する。

BT2: BaTi_2O_5
BT: BaTiO_3



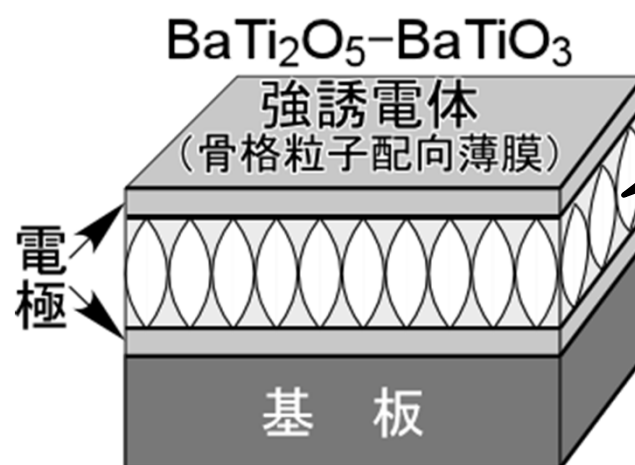
微粒のみ泳動

加水分解
重縮合

電気泳動

粒子懸濁ゾル

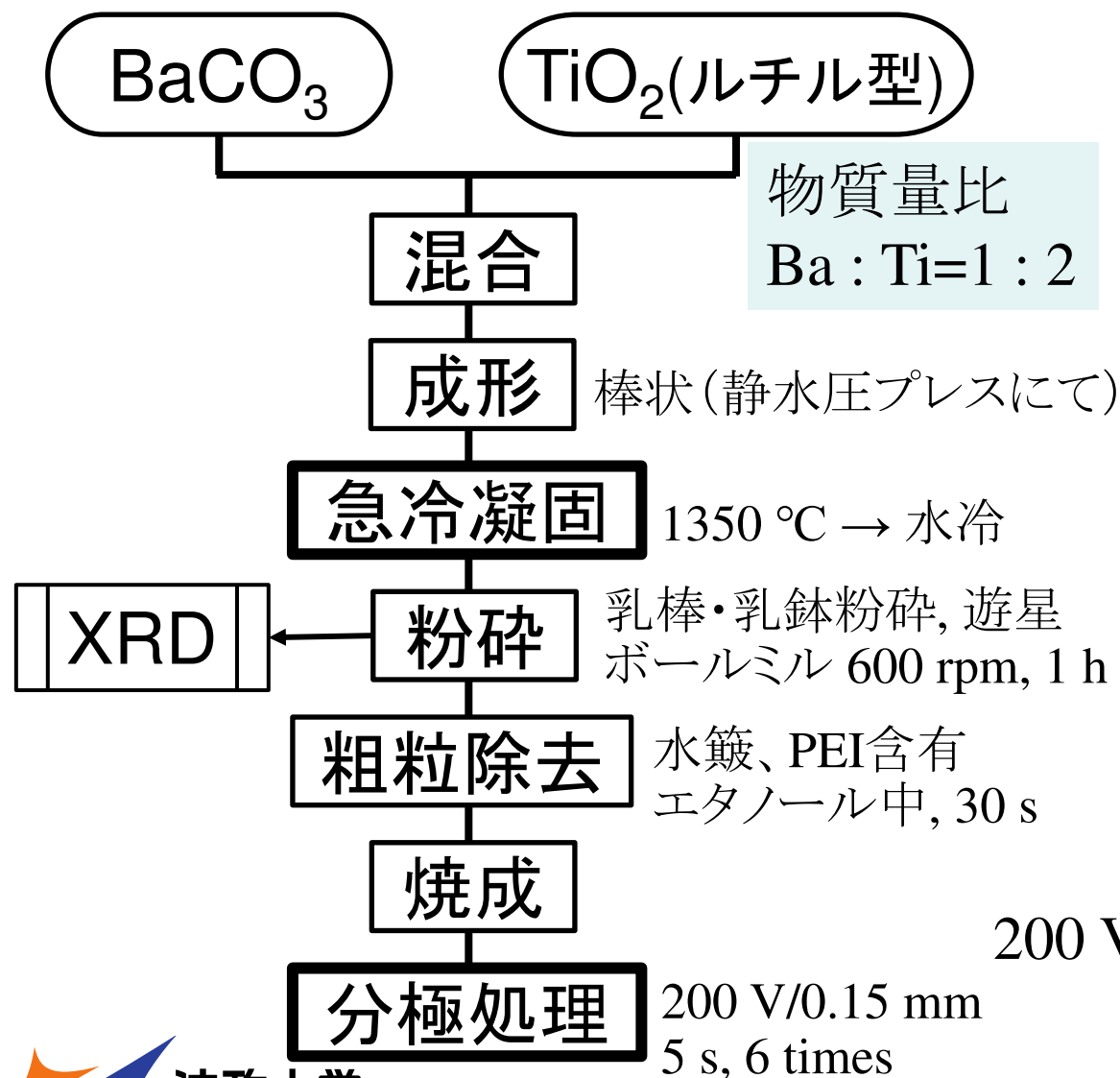
法政大学



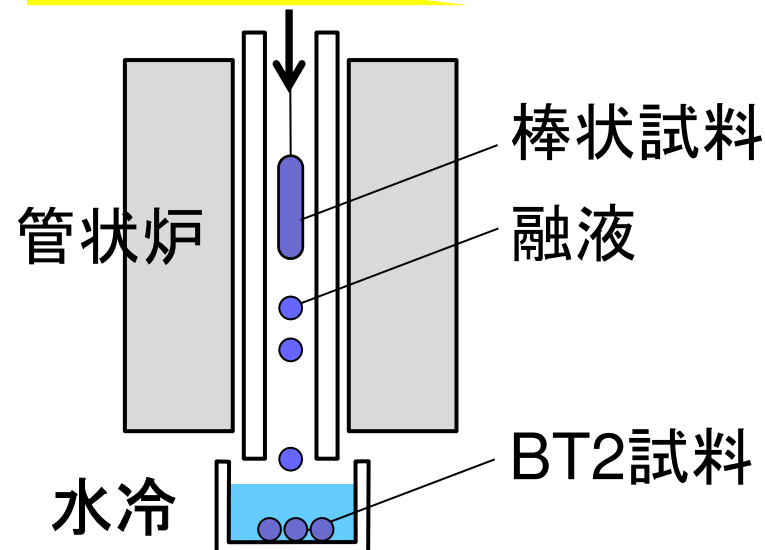
コンポジット膜

自由を生き抜く実践知

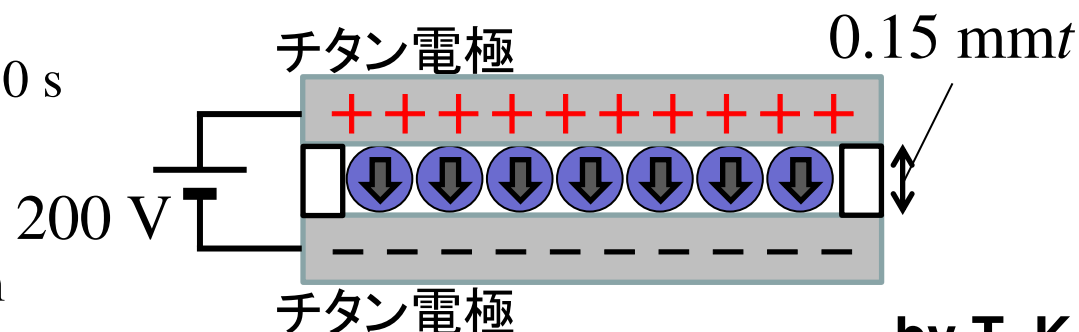
● 自発分極を有する BaTi_2O_5 (BT2)粉末の作製



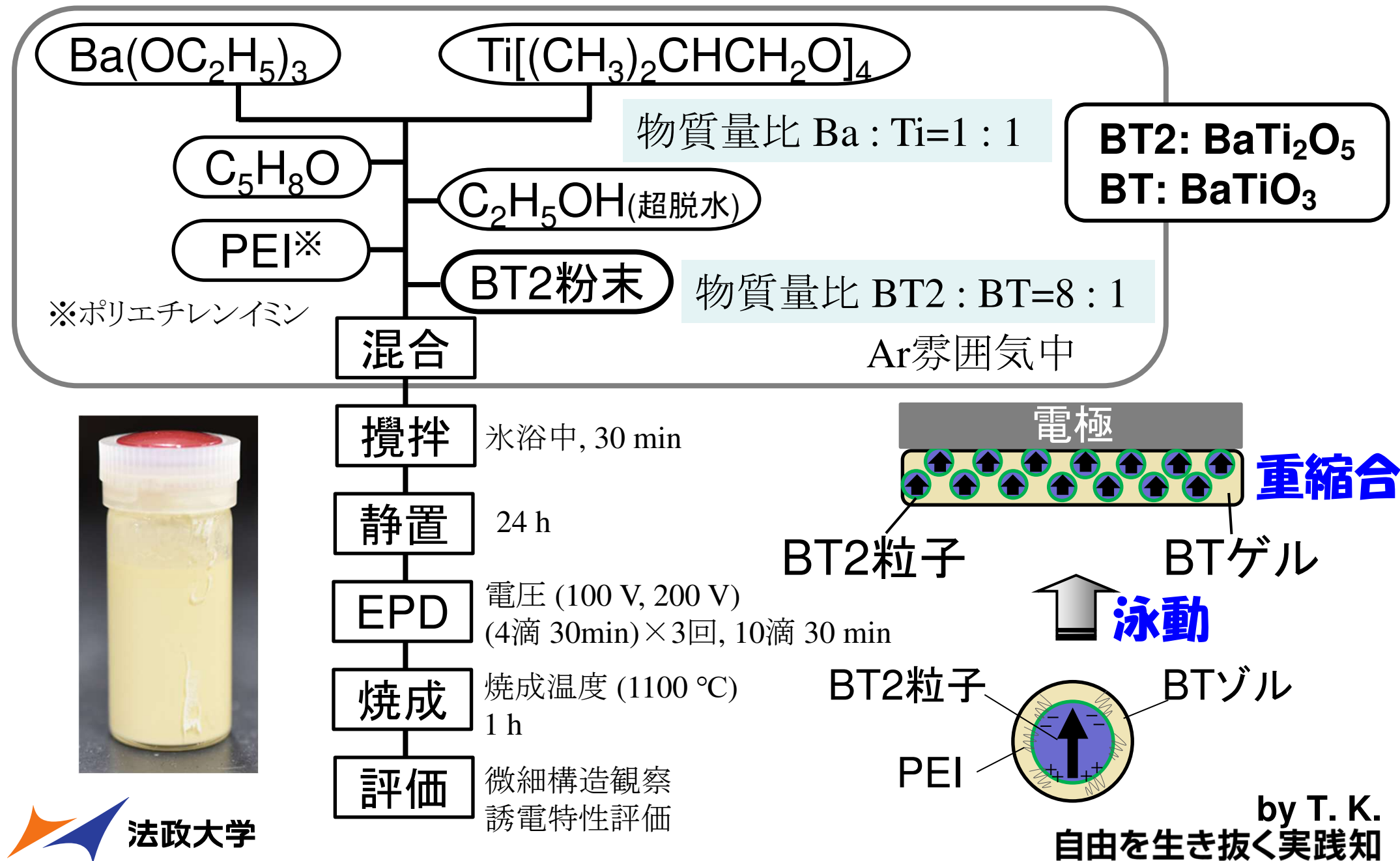
● 融液の急冷凝固



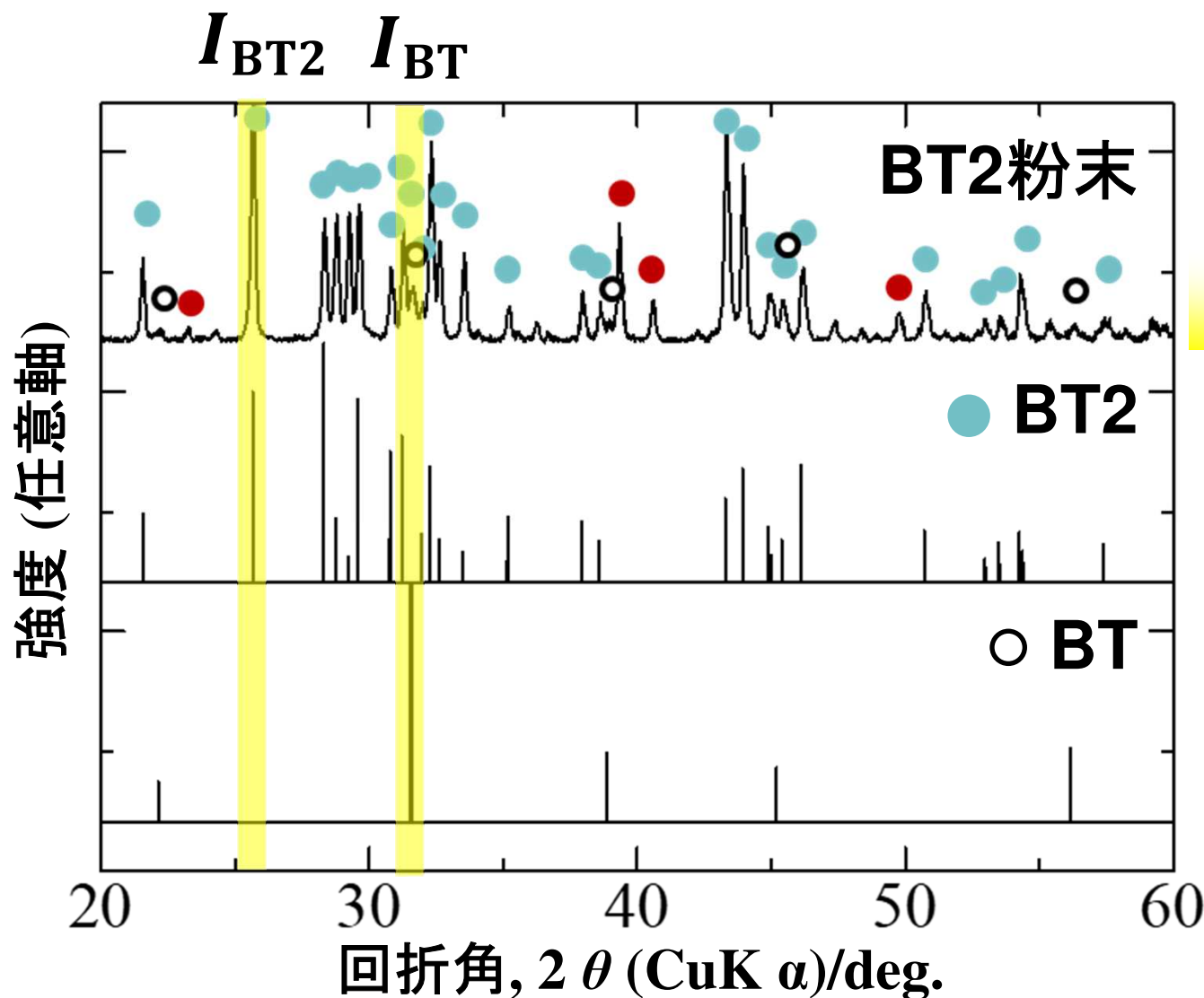
● 粉末の分極処理



ゾル注入EPD法によるBT2-BT薄膜の作製



BT2粉末のXRD図 とBT2生成率



BT2: $BaTi_2O_5$
BT: $BaTiO_3$

BT2生成率, $\alpha=0.8$

BT2生成率※

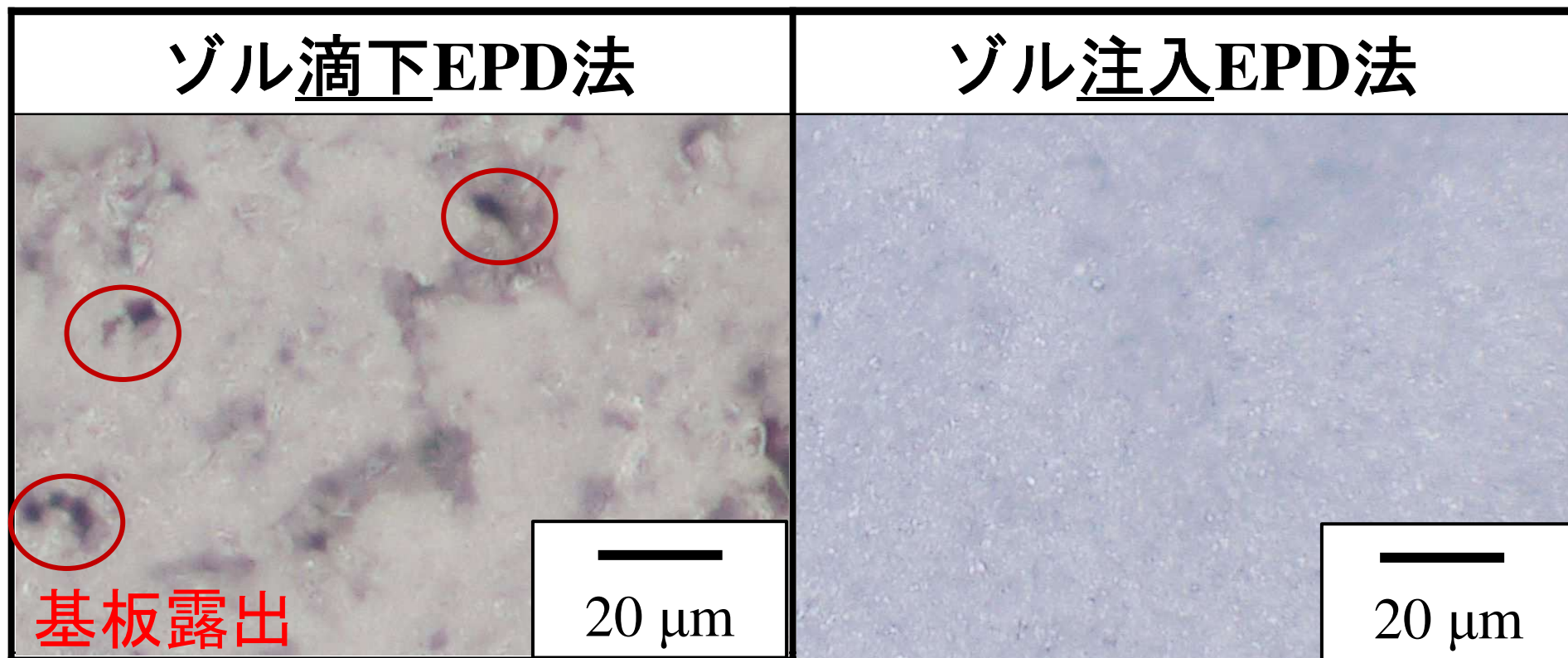
$$\alpha = \frac{I_{BT2}}{(I_{BT2} + I_{BT})}$$

$I_{BT2}: 2\theta=25.6^\circ$

$I_{BT}: 2\theta=31.7^\circ$

※ N. Zhu, A.R. West.,
J. Am. Ceram. Soc. (1993)

BT-BT2コンポジット膜の光学顕微鏡像



EPD電圧100 V、1100 °C × 1 h焼成

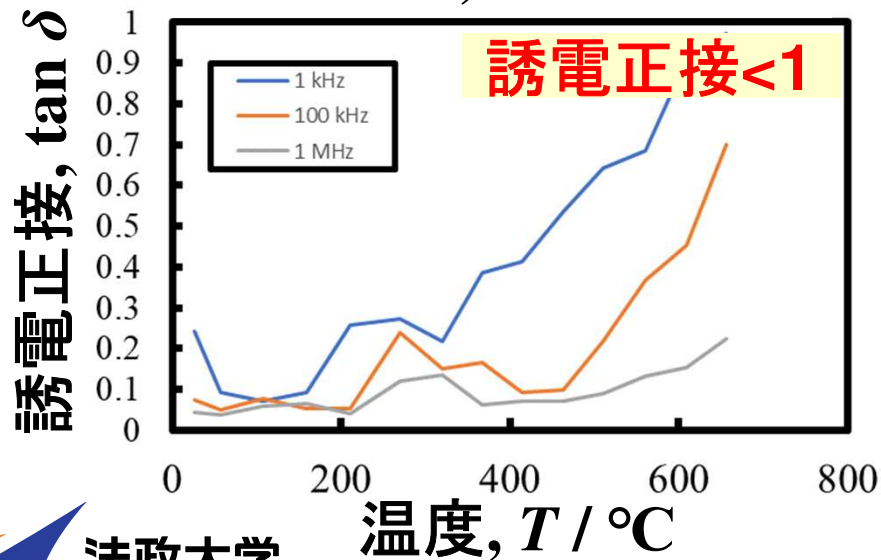
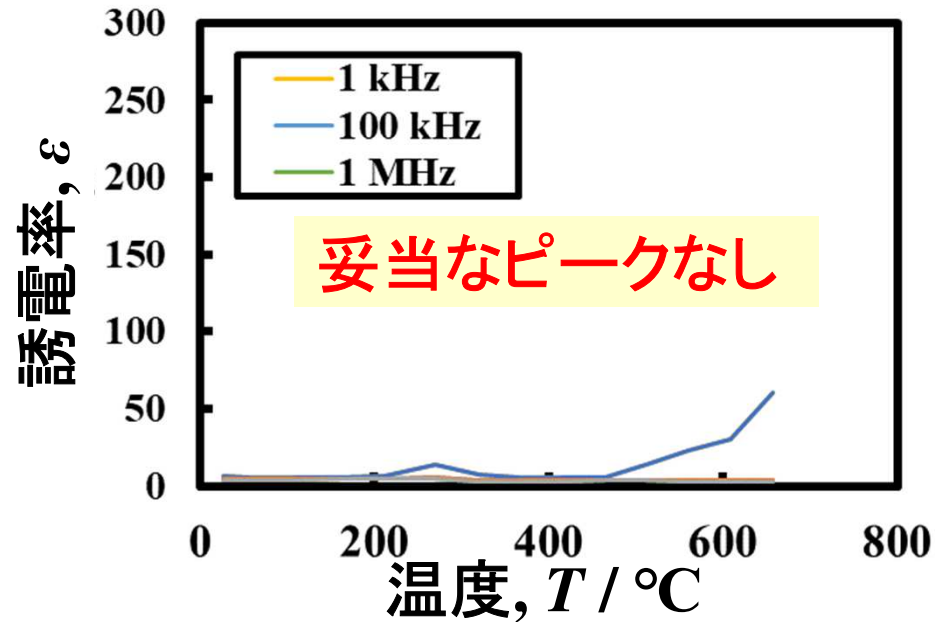
- ・亀裂や穴が多い
- ・膜厚は約30 μm

EPD電圧200 V、1100 °C × 1 h焼成

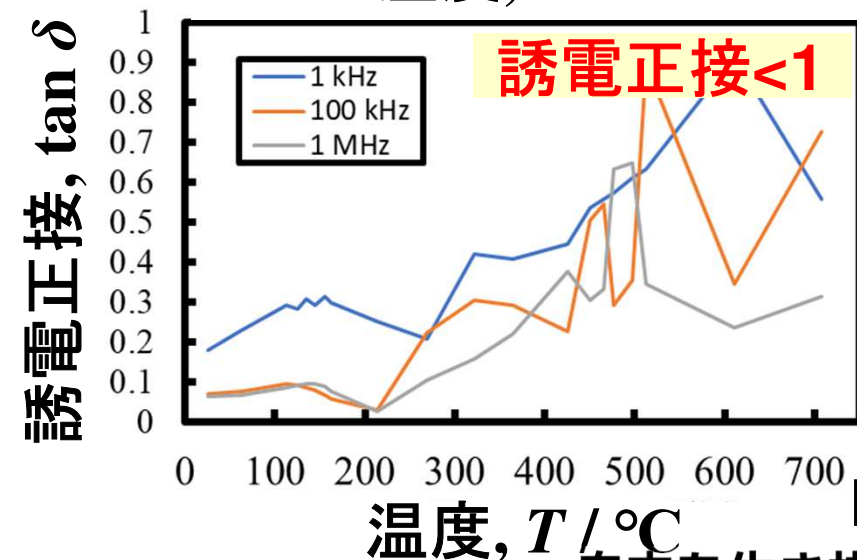
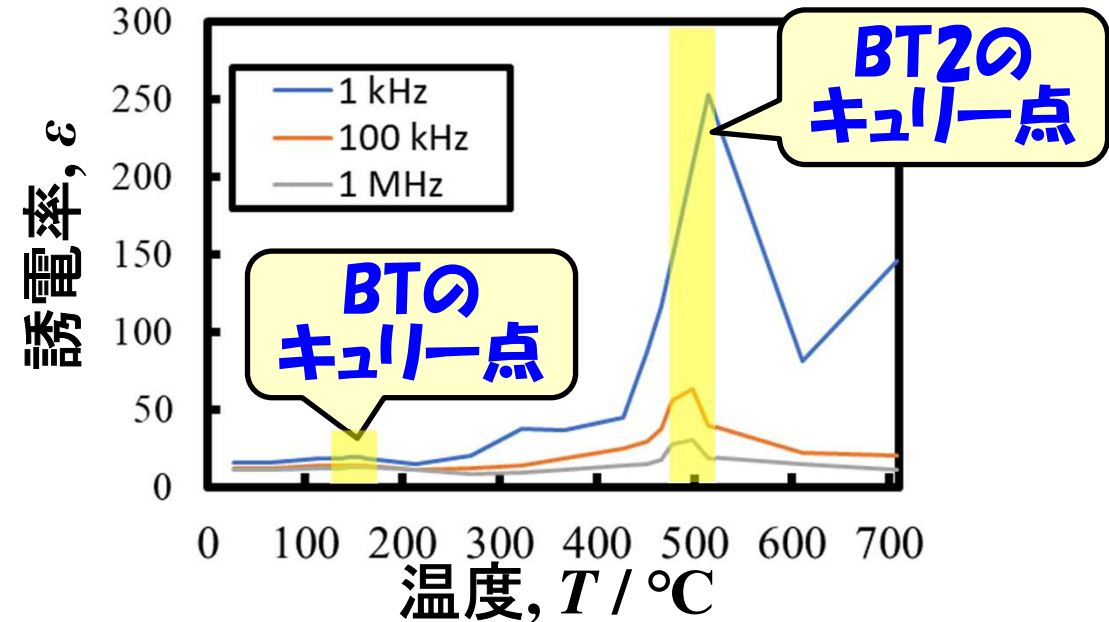
- ・亀裂や穴が少ない
- ・膜厚は約20 μm

誘電率と誘電正接の温度依存性

● ギル滴下EPD法 100 V、12滴滴下

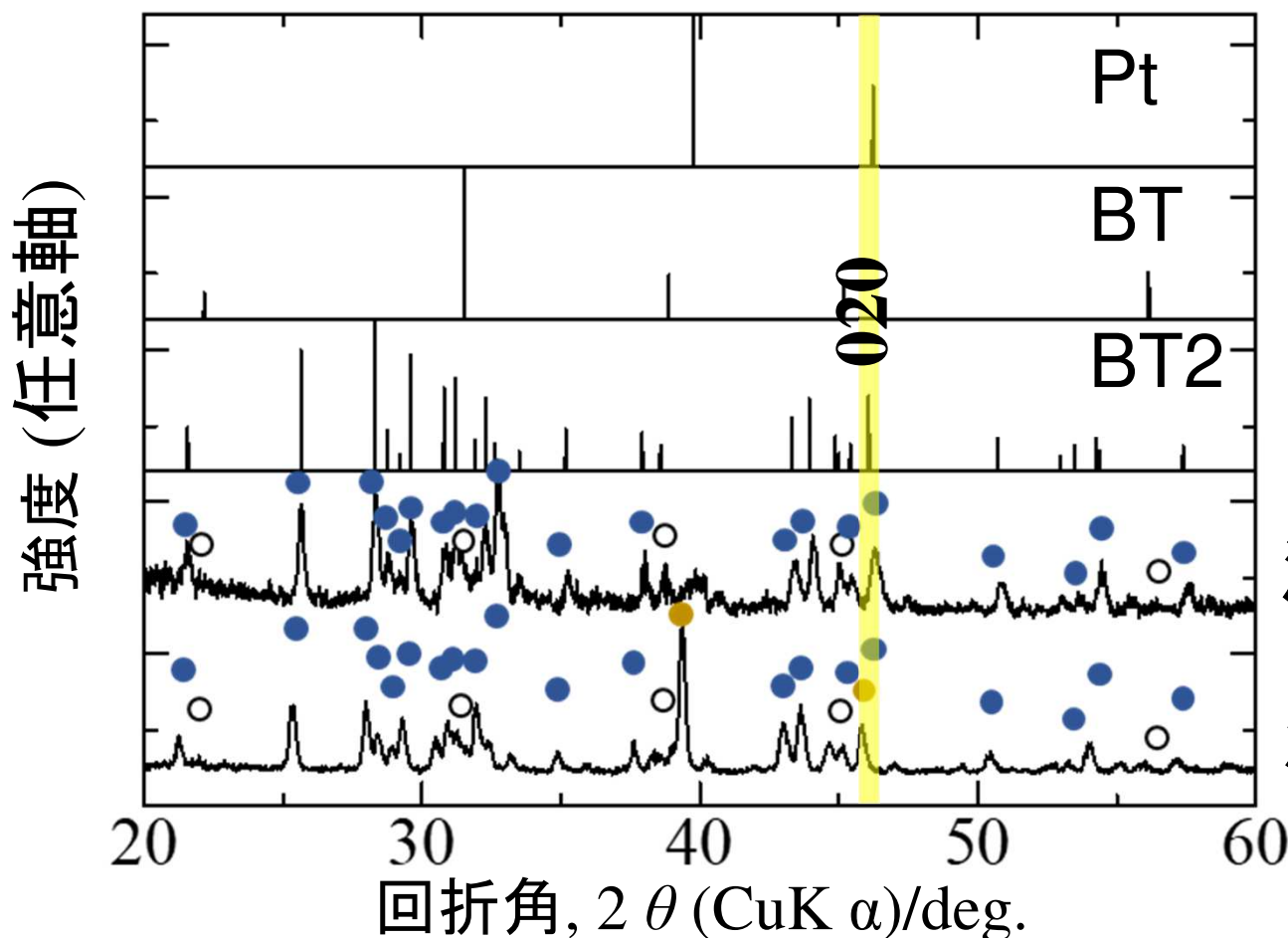


● ギル注入EPD法 200 V、10滴注入



Lotgering因子による**b**軸配向性評価

BT2の**b**軸配向度, $F=0.25$



方法	F
注入	0.25
滴下	0.08

- :Pt
- :BaTi₂O₅
- :BaTiO₃

注入

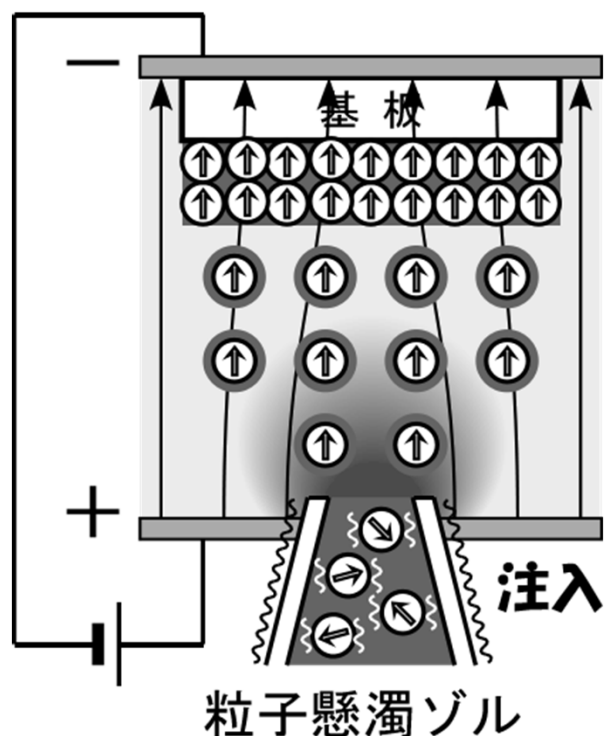
滴下

$$\text{Lotgering因子 } F = \frac{(P - P_0)}{(1 - P_0)} \quad \text{無配向 } P_0 = \frac{\sum I_0(0 k 0)}{\sum I_0(h k l)} \quad \text{配向 } P = \frac{\sum I(0 k 0)}{\sum I(h k l)}$$

まとめ1 (薄い配向膜の低温合成)

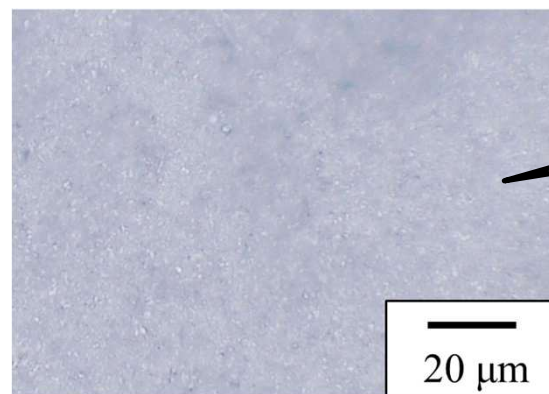
ゾル**注入**電気泳動堆積(EPD)法により、
BT2-BTコンポジット**強誘電体薄膜**を作製した。

BT2: BaTi_2O_5 , BT: BaTiO_3



加水分解
重縮合

電気泳動



コンポジット膜

● 当時(2022年度末)の課題

- ・BT2粉末の**生成率向上** ⇒ $\alpha=1$ 達成
- ・膜の**高密度化**
- ・BT2の***b*軸配向度向上** ⇒ 試行錯誤中

再現実験中

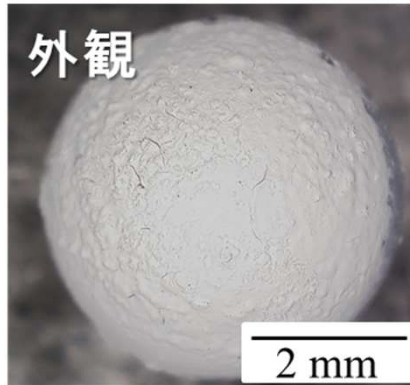
研究目的2 (厚い粒子堆積層の形成)

ゾル滴下電気泳動堆積(EPD)法により、
軸受け鋼球に高摺動性の CeO_2 -YPSZ
コンポジットを被覆する。

YPSZ: Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2

YPSZと CeO_2 を堆積させた軸受け鋼球

外観

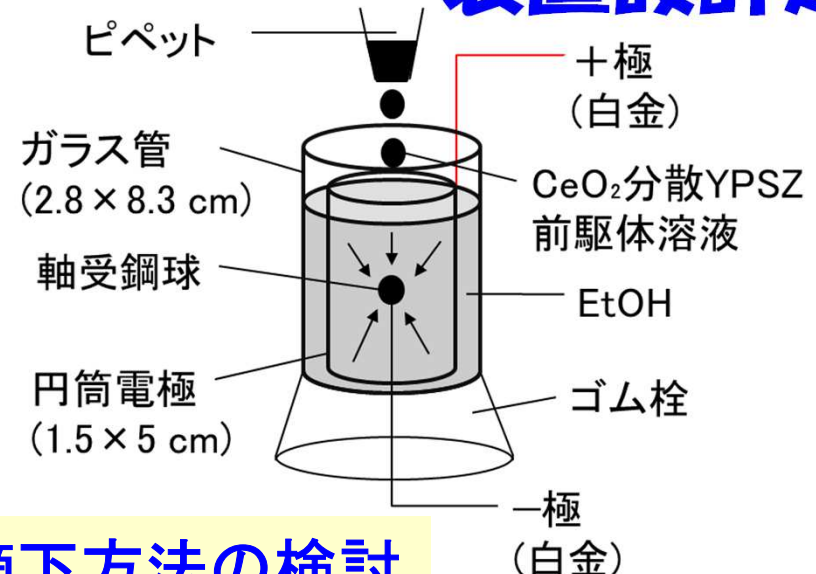


低摩擦係数
(高摺動性)
高耐摩耗性



令和4年に発表済み

ゾル滴下EPD法 (円筒電極) 装置設計追加

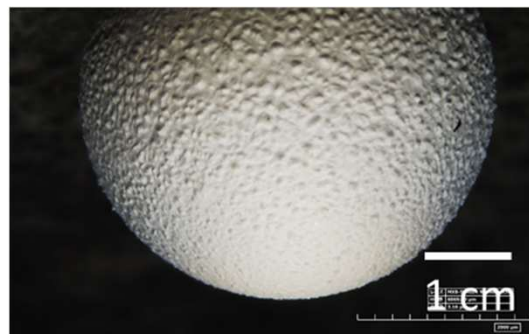


溶液の滴下方法の検討

自由を生き抜く実践知

ゾル滴下EPD後試料の側面からの観察

奥側(55°傾斜)

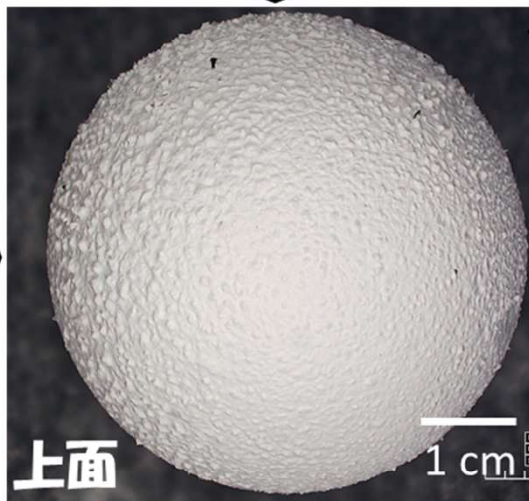


8滴滴下 / 日 × 3日

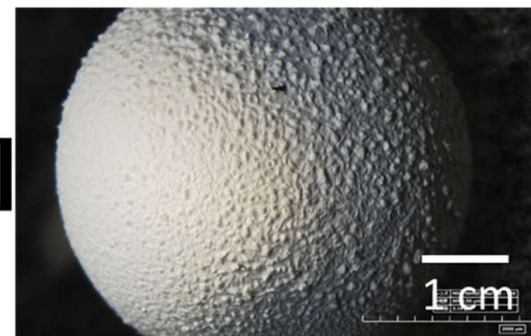
球全面へのコーティングが
なされた。



左側(55°傾斜)

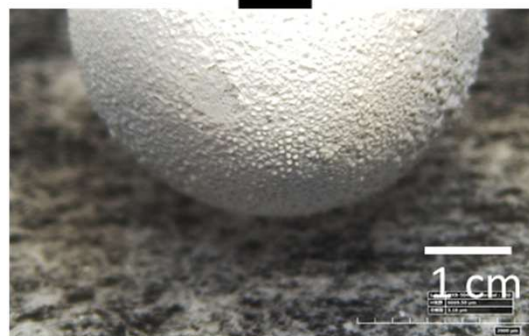


上面



右側(55°傾斜)

手前側(55°傾斜)



角度可変ロータリーヘッド使用

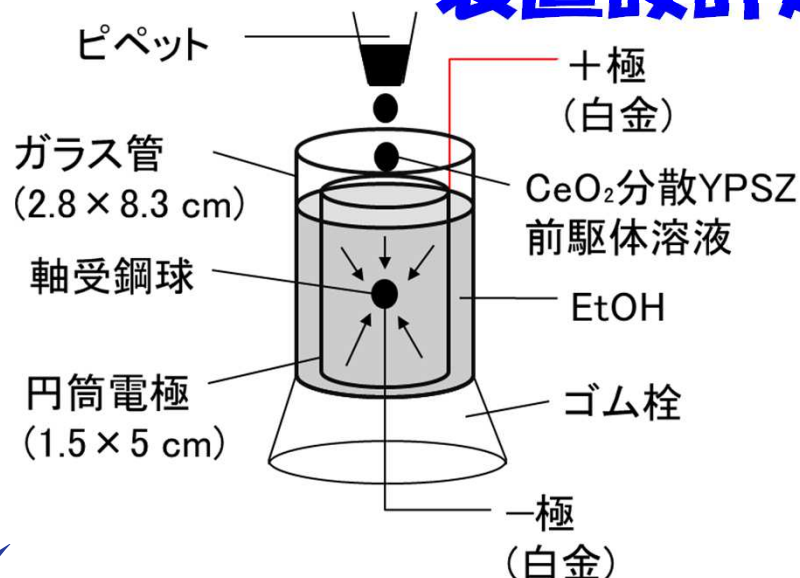
まとめ2 (厚い粒子堆積層の形成)



円筒電極を用いたゾル**滴下**電気泳動堆積 (EPD)法により、軸受け鋼球に CeO_2 -YPSZコンポジットを被覆した。

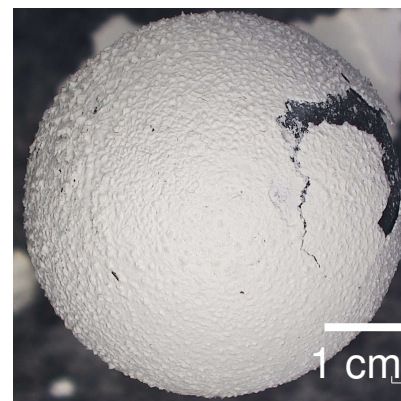
YPSZ: Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2

● ゾル滴下EPD法 (円筒電極) 装置設計追加



● 当時(2022年度末)の課題

・焼成後の**剥離** (全面被覆時)



Ar-5 % H_2 中昇温

50 °C/h

大気中焼成
700°C, 1 h

試行錯誤中

自由を生き抜く実践知

従来技術とその問題点

● BaTi_2O_5 の*b*軸配向膜作製に関して

競合する技術としてパルスレーザー蒸着によるMgO基板上へのエピタキシャル成長がある。

しかし、強誘電体薄膜として用いるためには、金属電極上への配向膜作製が望ましい。

本技術は、金属電極上への強誘電体配向膜を形成させるポテンシャルを有する。

新技術の特徴・従来技術との比較

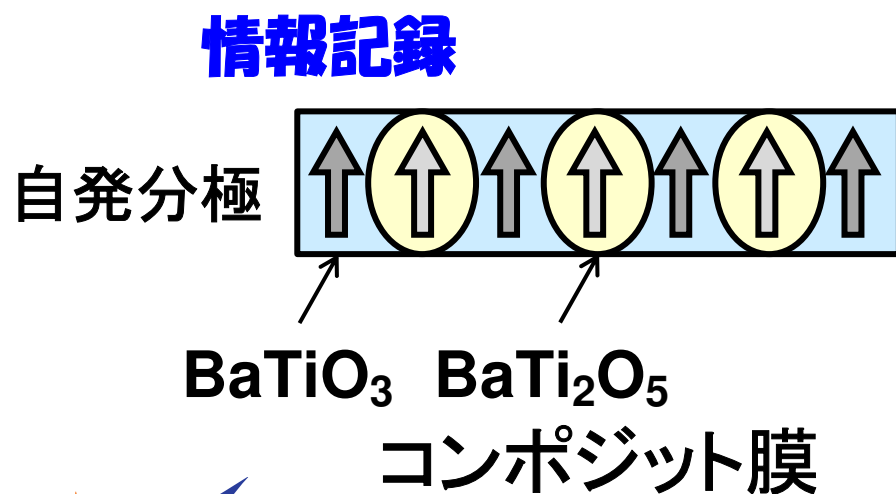
● BaTi_2O_5 の***b***軸配向膜作製に関して

- 急冷凝固法により、**単相**の準安定相 BaTi_2O_5 粉末の作製に成功している。再現実験中
- BaTi_2O_5 粉末を用いた**ゾル注入電気泳動堆積法**により、**Pt電極膜上**に BaTi_2O_5 - BaTiO_3 コンポジット**強誘電体薄膜**を作製した。
- 従来技術では、**金属電極上**への BaTi_2O_5 の***b***軸配向膜成長は困難であろう。

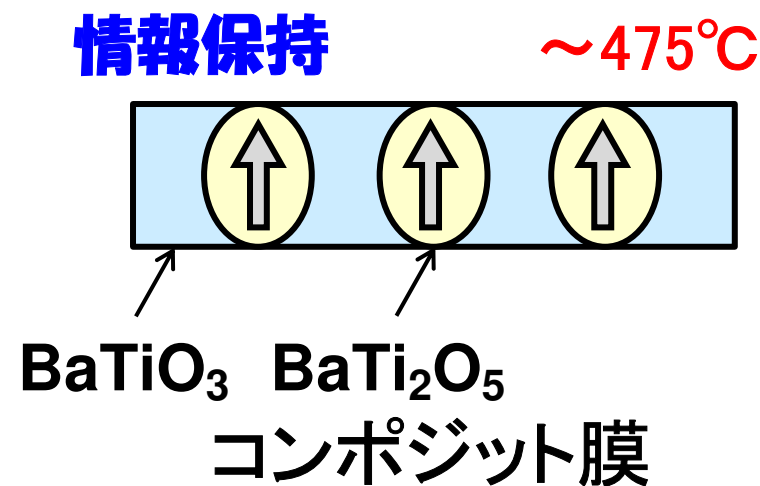
想定される用途

- **BaTi₂O₅の*b*軸配向膜作製に関して**
- 鉛フリー**高温用**強誘電体薄膜
→ **高温用強誘電体メモリ**

AI作動危機等に搭載か？



発熱
→
130°C以上



実用化に向けた課題

● BaTi_2O_5 の*b*軸配向膜作製に関して

- BaTi_2O_5 単相合成の**再現性確認**
→ 単相合成条件の更なる最適化を行う。
- BaTi_2O_5 - BaTiO_3 コンポジット薄膜の**高密度化**
→ 電気泳動と焼成の条件を再検討する。
- BaTi_2O_5 の*b*軸**配向性の向上**
→ 分散剤の種類を再検討する。

社会実装への道筋

時期	取り組む課題や明らかにしたい原理等	社会実装へ取り組みについて記載
基礎研究	・BaTi ₂ O ₅ の単相合成に成功（再現性を確認中）	
現在	・BaTi ₂ O ₅ -BaTiO ₃ コンポジット強誘電体を作製（BaTi ₂ O ₅ の <i>b</i> 軸配向性向上と膜の高密度化に向けて研究中）	
5年後	・高温用強誘電体メモリへの応用	JSTのA-STEP産学共同ステージI（育成フェーズ）に応募し研究資金獲得
10年後	・BaTi ₂ O ₅ -BaTiO ₃ コンポジット強誘電体の特性評価（誘電率、誘電正接、 <i>D-E</i> ヒステリシスループ）	サンプル提供の実現

企業への期待

● BaTi_2O_5 の*b*軸配向膜作製に関して

- ・ 今後、鉛フリー**高温用**強誘電体のニーズが高まる可能性があれば、その情報を頂きたい。

● 本特許技術全体について

AI作動危機等に搭載か？

- ・ 金属表面への**酸化物粒子堆積層**の形成を検討している企業の方と、**ゾル滴下EPD法**および**ゾル注入EPD法**の適用可能性を共同で検討したい。

企業への貢献、PRポイント

● BaTi_2O_5 の*b*軸配向膜作製に関して

- **AI作動機器等の異常発熱**が生じる機器の強誘電体メモリとして応用できる可能性がある。
- BaTi_2O_5 は、鉛フリーの高温用強誘電体として、**日本※で発見された**強誘電体である。

※ 2グループから発表

- 本発表者は、最初に発表された BaTi_2O_5 強誘電体の論文の**第一著者**である。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：セラミックスコンポジット膜の形成方法
- 出願番号：特願2022-208613
- 出願人：法政大学
- 発明者：明石孝也



優先権主張出願

- 発明の名称：セラミックコンポジット膜の形成方法
- 出願番号：特願2021-212652
- 出願人：学校法人法政大学
- 発明者：明石孝也

産学連携の経歴

本技術に関する産学連携の経歴はない。

(参考) ガリウムのリサイクルに関する産学連携の経歴

- 2011年 JST A-STEP FSステージ探索タイプに採択
- 2013年 JST知財活用促進ハイウェイに採択
- 2015年-2016年 環境省 環境研究総合推進費補助金に採択
- 産学連携によるLED照明リサイクルスキームの事業化
- 2019年 ハリタ金属(株) と共同研究実施(環境省 省CO2型リサイクル等設備技術実証事業、研究分担)

お問い合わせ先

**法政大学 研究開発センター
リエゾンオフィス**

T E L 042-387-6501

F A X 042-387-6335

e-mail liaison@ml.hosei.ac.jp