

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月3日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04214

研究課題名(和文) 広温度域動作性と高表面活性をもつ新規振動子材料の開発

研究課題名(英文) Development of new piezoelectric crystals with wide operating temperature range and high surface activity

研究代表者

武田 博明 (Takeda, Hiroaki)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：00324971

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は広い温度範囲で動作し、かつ高い生体活性をもつ微小質量センサ用材料を提唱することである。研究代表者が見いだしたゲーレンナイト(CAS)結晶に対し、その材料定数と温度係数を決定し、バルク弾性波および表面弾性波(SAW)の解析を行い、実測を行った結果、微小質量センサ用材料として有望であることがわかった。また、CAS結晶の親水性、イオン溶出量、細胞親和性を評価した結果、優れた生体活性をもつことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ゲーレンナイトに代表されるメリライト型結晶が広い温度域で動作可能で高表面活性をもつ微小質量センサに展開できることが示された。このセンサは微小質量測定技術を飛躍的に向上させ、環境低負荷化に寄与する燃焼炉のダストモニタの実現、薄膜デバイス製造に重要なプロセス監視、生体分子吸着の逐次センシングによる生体分子間相互作用の解明に繋がり、環境低負荷化への解決や生化学や生体医工学の発展の一助となる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the possibility of ghemite (CAS) crystals to apply to chemical and bio sensors. All the electroacoustic constants and their temperature dependence of the CAS crystals were determined by investigating each vibration mode. Both positive and negative temperature coefficients were obtained for piezoelectric constants. It is expected that the near-zero temperature coefficient of delay of bulk acoustic wave and surface acoustic wave (SAW) can be realized by optimizing the cutting directions in the CAS crystals. Some of the theoretical and experimental SAW characteristics were revealed. We also found that CAS possess cell proliferation ability and bone differentiation ability. With further characterization, it is expected to obtain the most suitable cutting directions and planes of the crystals for SAW application of the CAS crystal.

研究分野：無機工業材料、無機材料・物性、結晶工学

キーワード：圧電結晶 高温特性 表面特性 生体活性

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19, CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

表面に吸着する物質の微小な質量変化をモニタリングすることで、化学・物理堆積法でのその場膜厚測定、燃焼炉のダストのその場検出、生体分子の相互作用のその場観測が行われているが、現在、その技術要素である微小質量センサの特性に飛躍的な向上が望まれている。具体的には、膜厚測定やダスト検出では 600°C 以上で測定できること（高温化）、分子間相互作用（分子吸着過程）のその場観察では ng から pg へのより微小な質量変化を検出できること（高感度化）、さらに検出できる生体分子種の多様化（吸着分子種の多様化）が求められている。この微小質量センサとして、水晶の圧電振動を利用した QCM (Quartz Crystal Microbalance) センサがある。しかし、同センサでは 高温化、高感度化、吸着分子種の多様化に対応できない。これは、

に関して水晶は 580°C で相転移し使用限界が 300°C であること、に関して感度の指標である力係数（圧電 d 定数 / 弾性 s 定数）が低いこと、に関して結晶表面が不活性であり、シリコンカップリング処理や Au 電極上のチオール基修飾が不可欠であることが挙げられる。現在まで高温化に対応した圧電結晶が日米仏中で開発されているものの、これらの結晶は 高感度化、吸着分子種の多様化を検討する前提条件となる“ゼロ温度係数”を示す基板方位が見つかっていないという致命的な欠点がある。つまり、水晶の AT カットのような基板方位が見つかっていない。よって、3 つの条件を満たす圧電結晶は現在、存在しない。

このような状況下、研究代表者は 2013 年、新しい高温用圧電材料としてメリライト型構造をもつゲーレンナイト $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) 結晶を見出し、バルク結晶を育成し、CAS 結晶が融点 1600°C まで圧電性を有し、少なくとも 700°C まで安定に圧電応答を示すことを明らかにしている。さらに、最近、CAS と水晶が共にその結晶構造の骨格が SiO_4 四面体で形成されている点に着目し、CAS 結晶の物性や化学的性質を調査したところ、生体活性を有する可能性があることを見いだしている。しかし、CAS をベースとしたメリライト型圧電結晶をもちいて高温用や生体分子用の微小質量センサができるか？そのセンサに適した振動モードが見つかるか？詳細な表面活性はどうなのか？等の未解明な部分が多い。これらのことを明らかにすれば、広い温度範囲で動作でき、高感度かつ高表面活性を有する新規圧電結晶材料を創製でき、新しい微小質量センサを提唱できると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、CAS をベースとした新規メリライト型圧電結晶に対して、単結晶を育成し、広い温度領域での基礎物性・電気物性を評価し、高温用・生体分子用それぞれの微小質量センサの構造設計・試作・評価することで、微小質量センサ用材料を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

まず CAS 結晶の各カット基板を作製し、インピーダンスアナライザを用い、独立な材料定数である 2 つの誘電率 ($\epsilon_{11}, \epsilon_{33}$)、2 つの圧電定数 (d_{14}, d_{36})、6 つの弾性定数 ($s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}, s_{44}, s_{66}$) を共振・反共振法にて決定した。つづいて、各定数の温度係数を求め、バルク弾性波および表面弾性波(SAW)の解析を行い、実測を行った。特に厚みすべり振動特性を明らかにし、CAS 結晶の高温用マイクロバランス応用への可能性を検討した。さらに、CAS 結晶の生体親和性について検討した。同結晶の X カット(100)面、Z カット(001)面の基板を用いて、親水性、イオン溶出量、細胞親和性を評価した。

4. 研究成果

室温における材料定数の値をマトリックス表示すると、

$$\frac{\epsilon_{ij}^T}{\epsilon_0} = \begin{pmatrix} 10.6 & 0 & 0 \\ 0 & 10.6 & 0 \\ 0 & 0 & 7.5 \end{pmatrix}, d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 7.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 7.0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.0 \end{pmatrix}, s_{ij}^E = \begin{pmatrix} 7.0 & -4.9 & -2.2 & 0 & 0 & 0 \\ & 7.0 & -2.2 & 0 & 0 & 0 \\ & & 7.4 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 26.3 & 0 & 0 \\ & & & & 26.3 & 0 \\ & & & & & 18.1 \end{pmatrix}$$

なった。その後、室温 ~ 400 °C までの各温度での材料定数を求めた。圧電定数の一次 $\alpha_{d_{ij}}$ 、二次 $\beta_{d_{ij}}$ の温度係数をマトリックス表示すると、

$$\alpha_{d_{ij}} [\text{ppm}/^\circ\text{C}] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -826 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -826 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 926 \end{pmatrix}, \beta_{d_{ij}} [\text{ppm}^2/^\circ\text{C}^2] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1.51 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.51 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.484 \end{pmatrix}$$

となった。2 つある圧電定数で d_{14} の一次の温度係数が負であり、 d_{36} では正であることから共振周波数の温度係数の小さいカット方位が見つかる可能性があることが示された。

Campbell と Jones の解析法に基づき、得られた材料定数をもちいて SAW の一つであるレイリー波の音速と電気機械結合係数の解析を行った。その結果、Z カット X 軸伝搬の回転板にて、水晶と同程度の電気機械結合係数を示すカットが存在することが分かった。この Z カット X 軸伝搬の回転板に楕円電極を作製し、フィルタ特性を評価したところ (Fig.1), レイリー波の音速の

実測値と解析結果の誤差は 1%未満であることがわかった。このことから、得られた材料定数、解析結果が妥当であり、ゲーレンナイトの SAW センサ応用への可能性が示された。

CAS 結晶がもつ圧電定数 (d_{14}, d_{36}) をベースに厚みすべり振動 (d'_{15} モード) が生じる基板方位の解析を行った。その結果、 (XY_w) 基板や (YZ_w) 基板で厚みすべり振動が生じることが分かった。Fig. 2 に各基板方位における圧電定数 d'_{15} を示す。これより $(XY_w)45^\circ$ 基板で d'_{15} が最大 7.0 pC/N を示し、AT カット水晶よりも大きな電気機械結合係数を示すことが分かった。また、この基板方位は W. P. Maison が報告した特許で示されている方位の一つと一致した。つづいてマイクロバランス応用に適した基板方位を探索した。これには、先述のゲーレンナイトの材料定数 (比誘電率, 弾性定数, 圧電定数) とその温度係数をもちいた。長さ伸びモードを励振する CAS 結晶基板を用いマイクロバランス応用に適した基板方位として、[i] 圧電定数大きいこと (シグナル S/N 比), [ii] 共振周波数を高周波化できること (シグナル分解能), [iii] 設定温度 (500 を想定) 付近での共振周波数の温度依存性が小さい (シグナルゼロ点補正) ことを満たす必要がある。解析結果から $(XY_w)45^\circ$ 基板を候補として選択し、振動子を作製した。その基板方位でエネルギー閉じ込め振動が生じることを SH 波の分散関係の解析から確認した。さらに、電極構造を検討した結果、 $(XY_w)45^\circ$ カット振動子でスプリアス共振を除去することができ、厚みすべり振動のエネルギー閉じ込めが可能となることを見いだした。

CAS 結晶のマイクロバランス応用の一例として CO_2 濃度センサの可能性を検討した。 $(XY_w)45^\circ$ 基板を用いて、Au 部分電極の上に CO_2 と反応する LiZrO_3 薄膜を形成し、500 で大気雰囲気 (CO_2 濃度 400 ppm) の共振周波数変化を測定した。 LiZrO_3 は 500 ~ 700°C で CO_2 と可逆反応を生じる。測定結果より LiZrO_3 が CO_2 と反応する際の質量変化を共振周波数変化で検知できることが分かった (Fig. 3)。さらに、 CO_2 気流中 (CO_2 濃度 100%) での振動子の周波数変化を測定したところ、共振周波数が大きく変化することが分かり、CAS 結晶と LiZrO_3 を用いた振動子が CO_2 濃度センサとして機能することを明らかにした。以上より、CAS 結晶は高温用マイクロバランス材料として有望である。

表面活性ならびに生体活性に関する成果は以下の通り。接触角測定により X カット, Z カット両基板でどちらも 10° 付近で結晶面による違いは無く、どちらも高い親水性を有することがわかった。細胞培養溶液での浸漬試験では、溶液中の結晶成分のイオン濃度は極めて低く、基板表面での細胞培養を考える上で溶出イオンの影響を無視できることがわかった。マウス由来の骨芽細胞様細胞をもちいた培養実験では、各基板での差異はなく、CAS 結晶は優れた細胞接着能、増殖能を有していることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- [1] J. Nishiyama, K. Kanehara, H. Takeda, T. Tsurumi, T. Hoshina, "Doping effect of Nb on ionic polarization of SrTiO_3 ", *J. Ceram. Soc. Jpn.* (in press). 査読有
- [2] H. Takeda, K. Akimoto, T. Oshima, K. Takizawa, J. Kondoh, A. Matsutani, T. Hoshina, and T. Tsurumi, "Electro-acoustical constants and Rayleigh surface acoustic wave propagation characteristics of calcium aluminate silicate $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 11UD01 (5 pages). 査読有
- [3] S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, Y. Nakahira, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Takeda, T. Tsurumi, "Time-Resolved Structure Analysis of Piezoelectric Crystals by X-ray Diffraction under Alternating Electric Field", *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 11UB06 (7 pages). 査読有

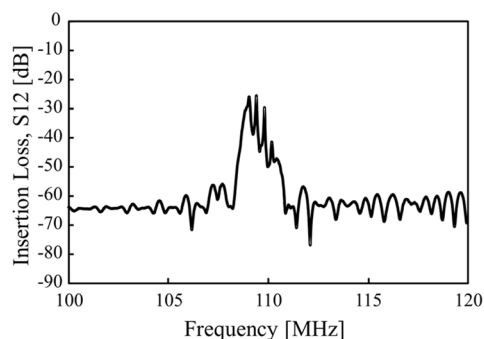


Fig.1 Typical filter characteristic around $(0^\circ, 0^\circ, 45^\circ)$ propagation of the CAS crystal.

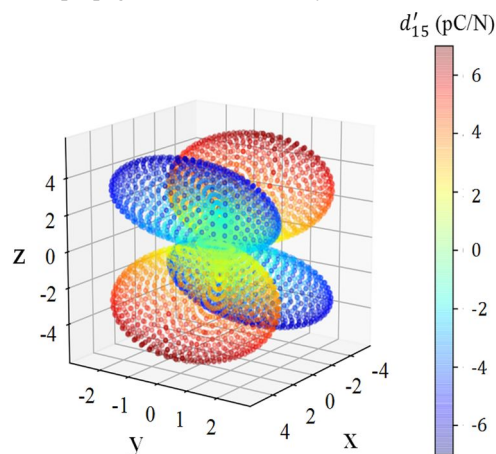


Fig.2 Piezoelectric coefficient d'_{15} as a function of orientations for CAS crystals.

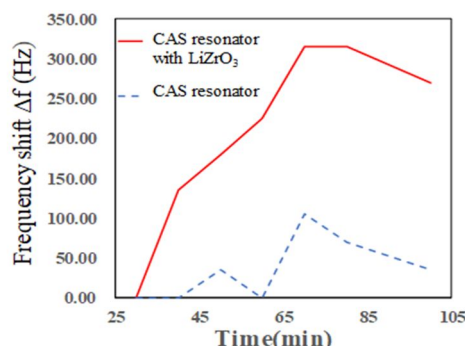


Fig.3 Resonance frequency shifts of CAS crystal substrate by the reaction of the LiZrO_3 with CO_2 .

- [4] T. Hoshina, S. Hatta, H. Takeda, T. Tsurumi, “Grain sized effect of piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 0902BB (5 pages). 査読有
- [5] H. Okudera, Y. Sakai, K. Yamagata, H. Takeda, “Structure of russellite (Bi₂WO₆): Deformation and distortion, origin of ferroelectricity and effect of lone-pair electron of Bi on the structure”, *Acta Cryst.* **B74** (2018) pp. 295-303. 査読有
- [6] T. Hoshina, R. Sase, J. Nishiyama, H. Takeda, T. Tsurumi, “Effect of oxygen vacancies on intrinsic dielectric permittivity of strontium titanate ceramics”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** (2018) pp. 263-268. 査読有
- [7] T. Oshima, T. Hoshina, T. Tsurumi, K. Lebbou, H. Takeda, “Growth and characterization of Ca_{2-x}Ae_xAl₂SiO₇ (Ae=Sr, Ba) piezoelectric single crystals”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** (2018) pp. 300-305. 査読有
- [8] T. Tsurumi, S. Takezawa, T. Hoshina, H. Takeda, “Elution of lead from PZT ceramics to acid rain”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 10PD01 (4 pages). 査読有
- [9] H. Takeda, K. Yoshida, H. Okudera, K. Lebbou, T. Hoshina, T. Tsurumi, “Growth and characterization of strontium-substituted Ca₂Al₂SiO₇ piezoelectric single crystals”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **125** (2017) pp.23-26, 査読有.
- [10] 武田博明, 保科拓也, 鶴見敬章, 小玉展宏, 萩原学, 藤原忍, “ゲーレンイトの圧電材料としての可能性”, 日本電子材料技術協会会報 **47** (2016) pp.11-15. 査読有

〔学会発表〕(計 18 件)

- 1) 大島拓人, 保科拓也, 鶴見敬章, 武田博明, 高温用マイクロバランス応用に向けたゲーレンイト結晶の厚みすべり振動評価, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月 10 日, 東京工業大学 (東京都目黒区)
- 2) 【招待講演】H. Takeda, T. Hoshina, T. Tsurumi, Potential of melilite-type single crystals as piezoelectric devices, 43rd International Conference And Exposition On Advanced Ceramics and Composites, , 2019 年 1 月 30 日, ヒルトンデイトナビーチ (米国・フロリダ)
- 3) 武田博明, 秋本恭平, 大島拓人, 近藤淳, 松谷晃宏, 保科拓也, 鶴見敬章, ゲーレンイト Ca₂Al₂SiO₇ 結晶の材料定数評価と弾性波特性, 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018 年 9 月 6 日, 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)
- 4) 【依頼講演】武田博明, 高温圧電センサ用単結晶材料の開発, 日本学術振興会第 161 委員会第 99 回研究会, 2018 年 8 月 27 日, 早稲田大学 (東京都新宿区)
- 5) T. Oshima, K. Akimoto, T. Hoshina, T. Tsurumi, J. Kohndoh, A. Matsutani, H. Takeda, Electro-Acoustical Constants and Rayleigh SAW Propagation Characteristics of Ca₂Al₂SiO₇ Single Crystal, the 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, 2018 年 5 月 28 日, 広島国際会議場 (広島県広島市)
- 6) 【招待講演】S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, Y. Nakahira, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Takeda, T. Tsurumi, Time-Resolved Structure Analysis of Piezoelectric Crystals by X-ray Diffraction under Alternating Electric Field, the 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, 2018 年 5 月 28 日, 広島国際会議場 (広島県広島市)
- 7) 秋本恭平, 保科拓也, 近藤淳, 松谷晃宏, 鶴見敬章, 武田博明, SAW センサ応用へ向けたゲーレンイト結晶の特性評価, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 20 日, 早稲田大学 (東京都新宿区)
- 8) 【招待講演】H. Takeda, Materials for high temperature piezoelectric sensors, Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials 2017, 2017 年 12 月 23 日, 台湾科技大コンベンションセンター (台湾・台北市)
- 9) 武田博明, 保科拓也, 生駒俊之, 鶴見敬章, メリライト型単結晶の機能性材料への可能性, 第 37 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2017 年 10 月 13 日, 富士通労働会館 (神奈川県川崎市)
- 10) H. Shin, H. Takeda, T. Tsurumi, T. Ikoma, Study of Chemical Composition and Cell Proliferation on Gehlenite Crystal Cuts, The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10), 2017 年 8 月 2 日, メルパルク横浜 (神奈川県横浜市)
- 11) 秋本恭平, 保科拓也, 武田博明, 近藤淳, 鶴見敬章, Ca₂Al₂SiO₇ 結晶の表面弾性波特性, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)
- 12) 【依頼講演】武田博明, 高温圧電センサ用単結晶材料の開発, 日本学術振興会第 161 委員会第 99 回研究会, 2017 年 3 月 10 日, 東北大学 (宮城県仙台市)
- 13) 秋本恭平, 保科拓也, 鶴見敬章, 武田博明, Ca₂Al₂SiO₇ 結晶の材料定数と SAW 特性, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 2016 年 12 月 19 日, 産業貿易センタービル (神奈川県横浜市)
- 14) 武田博明, 保科拓也, 鶴見敬章, ゲーレンイト結晶の圧電材料としての可能性, 無機マテリアル学会第 133 回講演会, 2016 年 11 月 11 日, 東北大学 (宮城県仙台市)
- 15) 【招待講演】H. Takeda, K. Yoshida, H. Okudera, K. Lebbou, T. Hoshina, T. Tsurumi, Growth, Electrical and Mechanical Characterization of Modified Calcium Aluminate Silicate Piezoelectric Single Crystals, IUMRS International Conference in Asia, 2016 年 10 月 22 日, 青島国際会議場

(中国・青島)

- 16) 【招待講演】H. Takeda, K. Yoshida, H. Okudera, K. Lebbou, T. Hoshina, T. Tsurumi, Growth and characterization of gehlenite-based piezoelectric single crystals, The 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, 2016年10月1日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)
- 17) 武田博明, 吉田京平, Kheirreddine Lebbou, 奥寺浩樹, 保科拓也, 鶴見敬章, ゲーレンイト結晶の電気的・機械的特性に及ぼす Sr 置換の影響, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2016年9月8日, 広島大学(広島県東広島市)
- 18) H. Takeda, K. Yoshida, H. Okudera, K. Lebbou, T. Hoshina, T. Tsurumi, Growth, electrical and mechanical characterization of gehlenite based solid solution single crystals, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), 2016年8月9日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 近藤 淳

ローマ字氏名: KONDOH, Jun

所属研究機関名: 静岡大学

部局名: 工学部

職名: 教授

研究者番号: 10293606

研究分担者氏名: 磯部 敏宏

ローマ字氏名: ISOBE, Toshihiro

所属研究機関名: 東京工業大学

部局名: 物質理工学院

職名: 助教

研究者番号: 20518287

研究分担者氏名: 奥寺 浩樹

ローマ字氏名: OKUDERA, Hiroki

所属研究機関名: 金沢大学

部局名: 地球社会基盤学系

職名: 准教授

研究者番号: 50401881

研究分担者氏名: 小玉 展宏

ローマ字氏名: KODAMA, Nobuhiro

所属研究機関名: 秋田大学

部局名: 理工学研究科

職名: 教授

研究者番号: 90282152

研究分担者氏名: 保科 拓也

ローマ字氏名: HOSHINA, Takuya

所属研究機関名: 東京工業大学

部局名: 物質理工学院

職名: 助教

研究者番号: 80509399

研究分担者氏名: 鶴見 敬章

ローマ字氏名: TSURUMI, Takaaki

所属研究機関名: 東京工業大学

部局名: 物質理工学院

職名: 教授

研究者番号: 70188647

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 生駒 俊之

ローマ字氏名: IKOMA, Toshiyuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。