

平成 21 年 12 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2007 ～ 2008  
 課題番号：19206070  
 研究課題名（和文）チタン酸バリウムナノ結晶のエピタキシャル結合現象を用いた単結晶ピラーの合成と特性  
 研究課題名（英文）Fabrication and Properties of Barium Titanate Single-Crystalline Pillars Using Epitaxial Contact Phenomenon Characteristic of Nanocrystals  
 研究代表者  
 桑原 誠 (KUWABARA MAKOTO)  
 九州大学・大学院総合理工学研究院・教授  
 研究者番号：40039136

研究成果の概要：本研究は、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ : 以下、BTO) ナノ結晶粒子 (<10 nm) が水熱条件下でエピタキシャル結合（粒子同士が3次元的に結晶方位を揃えて結合する）を起こす現象の確認と、その現象を利用した  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 単結晶基板への BTO ナノ結晶エピタキシャル薄膜（及びピラー）の作製を目的としたものである。主要な成果として、(1) 水/エタノール系加熱条件下(150°C)で BTO ナノ結晶を合成すると数 100 個の BTO 結晶(20-50 nm) がエピタキシャル結合した凝集体が得られること、(2)電気泳動堆積 (EPD) 法により STO 基板上に作製した BTO ナノ結晶粒子薄膜を大気中 600°C以上で熱処理すると BTO ナノ結晶エピタキシャル薄膜が得られること、及び(3) EPD 法で作製した 5-10 nm-BTO ナノ結晶薄膜の KOH 熱水処理 (150°C) によるエピタキシャル薄膜化（単結晶化）の可能性を示す結果が得られた。これらの結果より、BTO 結晶のエピタキシャル結合現象を用いた単結晶ピラーの合成が可能であることを確認することができた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	23,700,000	7,110,000	30,810,000
2008 年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
年度			
年度			
年度			
総計	28,900,000	8,670,000	37,570,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：チタン酸バリウム、ナノ結晶、エピタキシャル結合、強誘電体、メソクリスタル、ソルボサーマル、ゾルーゲル、ペロブスカイト化合物

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ結晶がそのサイズに起因する特異な物理現象（バンド構造に及ぼす量子サイズ効果など）を示すことは良く知られており、ナノ結晶を用いた量子デバイス（量子ドットなど）応用に関する研究が活発に行われている。一方、ナノ結晶の物理化学現象については、ナノ結晶粒子同士が熱水条件下で結晶方位

を揃えて配向結合（X線回折や電子線回折では単結晶的な特性を示す3次元（3D）配向）する現象（以下、エピタキシャル結合（EC）現象と記すが、多くの論文では Oriented attachment (OA) と記されている）がナノ結晶に特有の興味深い現象として近年大きな注目を集めている。この現象はかなり古くから知られていたが、Banfield らのグルー

プ [1] による  $\text{TiO}_2$  ナノ結晶粒子の EC 現象に関する報告(図 1) 以来、 $\text{ZnO}$  [2]

(図 2) や  $\text{CdTe}$  [3] (図 3) などの多くのナノ結晶においても同様の EC 現象が報告されてきた。図 1 の  $\text{TiO}_2$  はゾルゲル法で合成されたアナターゼナノ結晶を水熱処理したもの(複数のナノ結晶粒子が結晶方位を揃えてチェーン状に結合している)、図 2 は化学溶液法で合成した  $\text{ZnO}$  ゼルを加熱攪拌したもの(ナノ結晶が結合してロッド状の単結晶粒子が生成)、図 3 は  $\text{CdTe}$  ナノ結晶粒子の持つ異方的双極子相互作用により結晶が 1 次元的に結合したものである。これらは熱水条件下でのナノ結晶合成あるいはナノ粒子凝集体のエージング過程で生じており、EC 現象はナノ結晶の粒成長の一つのモードとして理解されつつあるものの、研究開始当初その機構はほとんど不明であった。(現在でも現象の完全な理解はなされていない。)

ナノ結晶の EC 現象については、これまでナノ結晶の粒成長機構解明の観点からの研究がほとんどであり、強誘電性や圧電性など有用な電子物性を示す  $\text{BTO}$  などのペロブスカイト酸化物を対象とした新機能ナノ結晶電子デバイス創製を目指した応用研究に関する報告は皆無であった。著者は、ナノ結晶の EC 現象を利用した液相ナノ結晶電子デバイス製造法は低コスト、低環境負荷、さらにはフレキシブルな組成変調など、大型の超高真空装置を必要とする気相法にはない大きなメリットを有しており、将来の電子デバイスプロセスにおける重要な要素技術になると確信し、本研究遂行の着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、代表的な強誘電体酸化物である  $\text{BTO}$  ナノ結晶粒子 (<10 nm) から成る

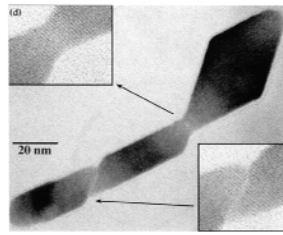


図1.  $\text{TiO}_2$  (アナターゼ) ナノ結晶におけるEC現象。

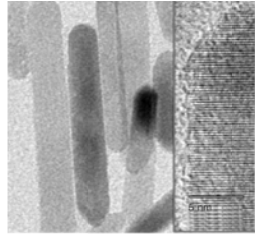


図2.  $\text{ZnO}$  ナノ結晶におけるEC現象。

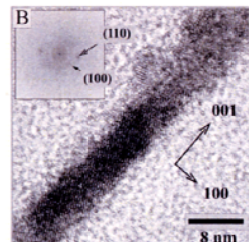


図3.  $\text{CdTe}$  ナノ結晶におけるEC現象。

薄膜あるいはパターン(ピラー)を大気中あるいは液中での低温処理により単結晶薄膜(あるいはパターン)を製造する技術の確立を目指した基礎研究である。そのために、(1)  $\text{BTO}$  ナノ結晶粒子における EC 現象の確認、(2) EPD による  $\text{BTO}$  ナノ結晶粒子薄膜の大気中熱処理によるエピタキシャル薄膜形成、(3)  $\text{BTO}$  ナノ結晶薄膜の水熱処理によるエピタキシャル薄膜及びピラーの形成、及び(4)  $\text{BTO}$  ナノ結晶ピラーの作製と特性評価、を行うことを本研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究で行った 3 つの主要な実験のみについて記す。

### (1) $\text{BTO}$ ナノ結晶粒子における EC 現象発現の確認

水酸化バリウム ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) の水溶液とチタンイソプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ : TIP) エタノール溶液を、 $\text{Ba}:\text{Ti}=1:1$ 、水:エタノール=1:1 (体積比) になるように混合し、温度=100-250°C、時間=24 h、攪拌速度=250 rpm の条件で水熱合成反応を行った。得られた粉末を酢酸水溶液+温水で洗浄し、 $\text{BTO}$  ナノ結晶を得た。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及び  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  を用いて同様の実験を行い、 $\text{CaTiO}_3$  (CTO) 及び  $\text{SrTiO}_3$  (STO) ナノ結晶の合成も行った。得られたナノ結晶凝集体の組成・形態解析を X 線回折 (XRD) 及び透過電子顕微鏡 (TEM) により行った。

### (2) EPD による $\text{BTO}$ ナノ結晶粒子薄膜の大気中熱処理によるエピタキシャル薄膜形成

著者が独自に開発した高濃度アルコールゾルゲル法[4,5]を用いて合成した  $\text{BTO}$  ナノ結晶粒子 (5-10 nm) をエタノールに単分散させたサスペンション ( $\text{BTO}$  濃度=0.073 mol/L) を作製した。このサスペンションを用い、5V-5 min あるいは 100V-3 sec の EPD 条件で Nb 添加(001) $\text{SrTiO}_3$  導電性単結晶基板上に厚さ 100-800 nm の  $\text{BTO}$  ナノ結晶粒子膜を形成した。その粒子膜を大気中 400-1000°C の温度で 30 min 熱処理した後、各薄膜の粒子形態及び結晶配向性を XRD、走査型電子顕微鏡 (SEM)、及びラマン測定により評価した。また、複素インピーダンスアナライザを用い誘電特性を測定した。

### (3) $\text{BTO}$ ナノ結晶薄膜の水熱処理によるエピタキシャル薄膜及びピラーの形成

上記(2)の EPD 法により(001) $\text{STO}:\text{Nb}$  基板 ( $\text{BTO}$  シード層あり、なしの両方を用いた) 上に作製した  $\text{BTO}$  ナノ結晶粒子膜をアルカリ (KOH) 水・エタノール (1:1) 溶液中、150°C、12 h 熱処理した。水熱処理後の膜の粒子形態及び結晶配向性の評価を SEM 及び紫外ラマン測定により行った。

#### (4) BTO ナノ結晶粒子ピラーの作製と特性評価

マスクアライナーを用い、(001)STO:Nb 基板上に正方孔（一辺 10  $\mu\text{m}$ ）を配列したレジストモールドを形成し、そのモールドを用いた EPD 法により (001)STO:Nb 基板上に BTO ナノ結晶粒子ピラーを作製した。走査プローブ顕微鏡 (SPM) - 強誘電体特性測定装置を用い、ピラーの誘電特性評価を試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) BTO ナノ結晶粒子における EC 現象の確認

水とエタノールの 1 : 1 溶液に  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_4$  を等モル添加し、密閉容器中 150 $^\circ\text{C}$  で 2h 加熱処理（水熱反応）すると、20-50 nm サイズの粒子から成る  $\text{BaTiO}_3$  ナノ結晶凝集体（凝集粒子数=数 10 - 数 100）が得られた（図 4）。図 4(a)は TEM 明視野象で、図中点線で示した円の領域から得た電子回折 (ED) パターンを同図(b)に示す。ED

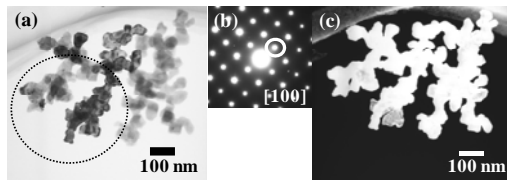


図4. BTOナノ結晶凝集体の(a)TEM明視野象、(b)そのED像及び(c)TEM暗視野象。

が単結晶的なスポットパターンを示していることから、その領域内のナノ結晶の結晶学的方位はほとんど揃っていることを示唆している。また、この ED パターン（[100]晶帯軸方向から観た回折パターンを示している）の(010)回折線（白円で囲んだスポット）を用いた凝集体全体の TEM 暗視野象を同図(c)に示す。暗視野象は周辺の一部を除いて凝集体全体が明るいコントラストを示していることから、その構成粒子は全て結晶方位を揃えて結合していることを明確に示している[6]。こ

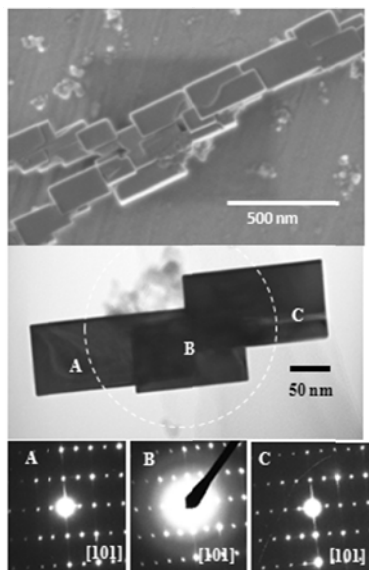


図5. CTOナノ結晶凝集体の（上段）SEM像、（中段）TEM像及び（下段）EDパターン。

の結果は、BTO ナノ結晶における EC 現象を初めて確認したものである。

BTO ナノ結晶においても EC 現象が発現することを確認したので、同じペロブスカイト化合物である CTO 及び STO ナノ結晶においても EC 現象が起こり得るのかどうかを  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  の代わりに  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及び  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  を用いて実験した。その結果、CTO については 100 nm 以上の大きさの矩形結晶がエピタキシャル結合した凝集体の生成が確認され（図 5）、ナノ結晶の形態は異なるが同じ EC 現象が起こることが確認された。（STO についての結果は省略する。）

BTO ナノ結晶における EC 現象は(100)面を共有する形で起こっているが、CTO については STEM トモグラフィ法による 3 次元解析から(101)面で EC が起こっていることが明らかになった[7]。

##### (2) EPD による BTO ナノ結晶粒子薄膜の大気中熱処理によるエピタキシャル薄膜形成

BTO 等のペロブスカイト化合物ナノ結晶においても水熱合成において EC 現象が起こることが確認されたが、BTO ナノ結晶を STO 単結晶基板上に液中で直接エピタキシャル的に堆積させることが可能かどうかを検証するために本実験を行った。STO 基板上へのナノ結晶粒子膜の形成及び各種評価は”研究の方法”で述べた方法により行った。たとえナノ結晶粒子であっても、単なる EPD 法によりナノ粒子が結晶方位を揃えて基板上に堆積するという事は、余程の条件が満足されない限り一般に考えにくい。実際、EPD 法により 10 nm-BTO 粒子を Pt/Si 基板上に堆積した粒子膜は完全に無配向であった[8,9]。そこで本実験では、7 nm を中心としたシャープなサイズ分布を持つ単分散性の優れた BTO ナノ結晶サスペンションを用い、EPD により BTO と同じペロブスカイト構造を持つ STO 単結晶上に膜形成を行ったときのナノ粒子の配向効果について検討した。その結果、形成した厚さ 100-800 nm の BTO ナノ結晶粒子膜を大気中 600 $^\circ\text{C}$  以上で熱処理すると結晶の方位が顕著に配向したエピタキシャル BTO 薄膜が得られることが XRD の  $\theta$ -2 $\theta$  及びポールフィギュア解析により明らかになった。

具体例として、5V-5min の EPD により作製した BTO 膜（厚さ 100 nm）について得られた SEM 像、 $\theta$ -2 $\theta$  パターン及びポールフィギュアを、それぞれ図 6-図 8 に示す。SEM 像より、600 $^\circ\text{C}$  の熱処理では特に顕著な粒成長は見られないが、800 $^\circ\text{C}$  では明らかな粒成長が起こり、1000 $^\circ\text{C}$  では 100 nm 以上の粒成長を示したことが分かる。また、膜厚が 100 nm 程度であることから、1000 $^\circ\text{C}$  では膜厚方向に 1 個しかないことが分かる。これらの膜

の $\theta$ - $2\theta$ XRD パターン(図7)から、 $600^\circ\text{C}$ ではBTOのピークは明瞭ではないが、 $800^\circ\text{C}$ 及び $1000^\circ\text{C}$ の試料ではSTO基板と共にBTOの001及び002ピークしか見られず、膜構成粒子の結晶方位はランダムではなく基板に対して強くc軸配向していること、また、 $800^\circ\text{C}$ 試料に対して得られた4回対称のポールフィギュア図から、膜は基板に対して面内も配向しており、エピタキシャル膜となっていることが明

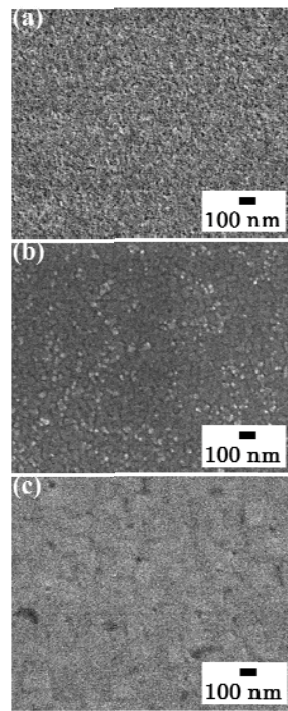


図6. EPDによるBTOナノ結晶膜(厚さ100 nm)を(a)  $600^\circ\text{C}$ 、(b)  $800^\circ\text{C}$ 、(c)  $1000^\circ\text{C}$ の各温度で熱処理した後の表面SEM像。

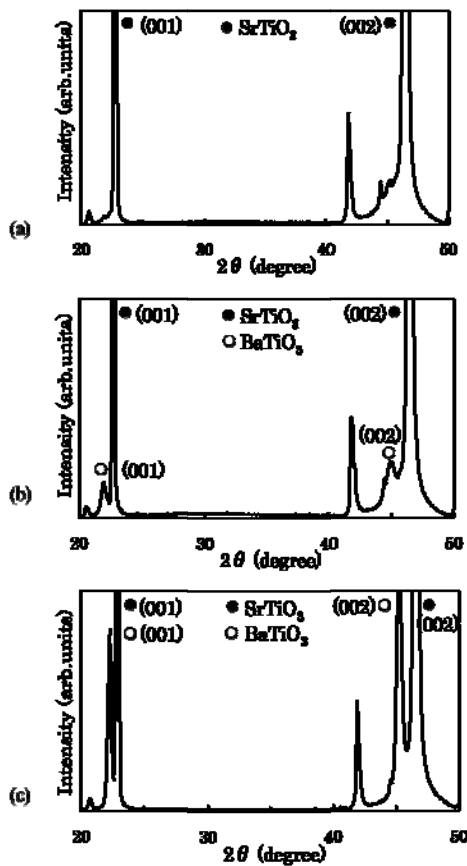


図7. 図6にSEM像を示した各熱処理膜のXRDパターン。

らかになった。さらに、これらのEPD膜の結晶配向情報を得るためにラマンスペクトルを取った(図9)。詳細な説明は省略するが、このラマンスペクトル



図8.  $800^\circ\text{C}$ で熱処理したBTO薄膜のポールフィギュア図。

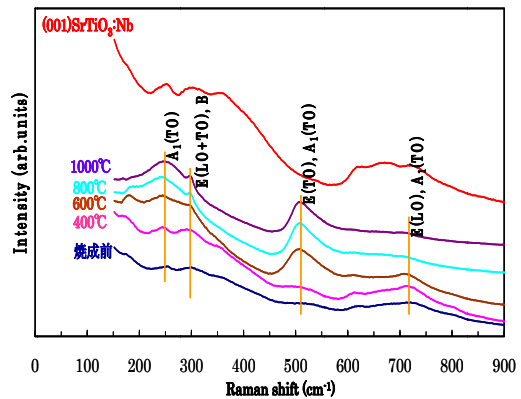


図9. EPD膜の未熱処理及び各温度で熱処理した膜のラマンスペクトル。

( $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ 及び $510\text{ cm}^{-1}$ 付近の形状)から、 $600^\circ\text{C}$ 膜も001配向していることが分かった。 $600^\circ\text{C}$ 以上での膜の配向化の機構は、結晶の粒成長が基板から膜上方に進むことに起因していると考えられる。即ち、基板に直接接触している粒子の内、基板と同じ方位に揃った粒子が優先的に成長し、それらの粒子がエピタキシャル成長の核となったものと考えられる。

$800^\circ\text{C}$ 及び $1000^\circ\text{C}$ 熱処理膜の誘電特性を測定したが、BTO膜の誘電特性に及ぼす結晶配向性の効果を明瞭に示す結果は得られなかった。(膜全面が緻密なエピタキシャル膜となっていないためと考えられるが、誘電及び強誘電特性の評価についてはさらに詳細な検討を要する)

### (3) BTO ナノ結晶薄膜の水熱処理によるエピタキシャル薄膜及びピラーの形成

EPD直後あるいは $400^\circ\text{C}$ 程度以下の温度では膜の配向性は見られないが、EPD膜粒子の成長と共に粒子の配向化を起こすことが可能であることが分かったので、EPD膜の水熱処理によるエピタキシャルBTO膜の作製が可能かどうか検討した。BTOナノ結晶のEPD膜は(2)と同じ方法で(001)STO:Nb基板(BTOシード層あり、なしの両方を用いた)上に作製し、その後アルカリ(KOH)水・エタノール(1:1)溶液中、 $150^\circ\text{C}$ 、12 h熱処理した。一例として、5N及び10N-KOH水溶液・エタノール溶液中で熱処理した膜(シード層なし)の表面SEM像を図10に示す。



両試料共、水熱処理前の状態とは異なっており（特に、10N-KOH 試料は顕著）、水熱処理により膜を構成する BTO ナノ結晶粒子が形態変化を起こしたことが推測される。5N-KOH を用いて水熱処理を行った試料の紫外ラマンスペクトルを図 11 に示す（膜の表面 10 nm 近

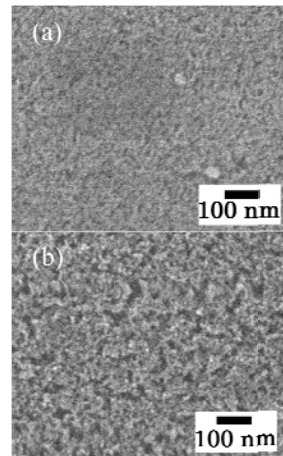


図10. (KOH) 水-エタノール (1:1) 溶液中、150℃で水熱処理したEPD膜の表面SEM像：(a) 5N-KOH、(b) 10N-KOH.

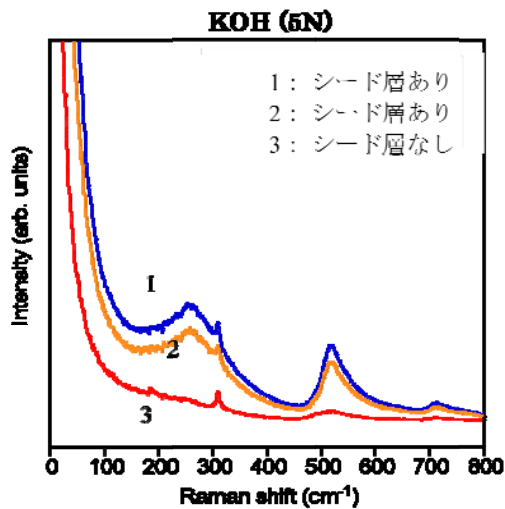


図11. 150℃でアルカリ水熱処理したEPD膜のラマンスペクトル.

傍のみの情報が得られ、基板やシード層の情報を含んでいない)。図 11 のラマンスペクトルの結果から、STO 基板上に直接 EPD した膜の配向化は明確ではないが、シード層上に形成した EPD 膜は明確な 001 配向を示しており、150℃でのアルカリ水熱処理でもエピタキシャル BTO 薄膜の作製が可能であることが明らかになった。

この実験結果から、マスクライナーを用い、STO 基板上に正方孔（一辺 10 μm）を配列したレジストモールドを作製し、その基板に EPD を行い BTO ナノ結晶ピラーの作製を行った。作製したナノ結晶ピラーをアルカリ水熱処理を行い BTO ナノ結晶粒子のエピタキシャル化の可能性に関する実験を行ったが、液中でナノ粒子ピラーが変形し定量的な評価が可能な結果を得ることができなかった。今回の実験では、研究期間中に BTO ナノ結晶ピラーの作製が困難であったが、電子描画モールド-EPD 法による BTO ナノ結晶

マイクロパターンの作製と強誘電特性評価法については既に確立しており[10,11]、今後の研究において BTO ナノ結晶ピラーのエピタキシャル化の可能性についての評価は可能である。

#### (4) BTO ナノ結晶粒子ピラーの作製と特性評価

(3)で述べたように、今回の実験では BTO ナノ結晶ピラーの作製とその水熱処理効果に関する定量的な評価が可能な結果が得られなかったため、ここでの実験結果の記載は省略するが、上で述べたように、電子描画モールド-EPD 法により作製した BTO ナノ結晶マイクロパターンを用いた実験により、アルカリ水熱処理による BTO ナノ結晶エピタキシャル膜の作製が可能であることを実証できるものと考えている。

#### [参考文献]

- [1] R.L. Penn and J.F. Banfield, *Science*, **281**, 969 (1998); *id. Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 1549 (1999); R.L. Penn et al., *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2177 (2001).
- [2] C. Pacholski et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1188 (2002).
- [3] Z. Tang et al., *Science*, **297**, 237 (2002).
- [4] H. Shimooka and M. Kuwabara, Preparation of Dense BaTiO<sub>3</sub> Ceramics from Sol-Gel-Derived Monolithic Gels, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [10], 2849-52 (1995).
- [5] J. Li, Y.J. Wu, H. Tanaka, T. Yamamoto, and M. Kuwabara, Preparation of Mono-dispersed Suspensions of Barium Titanate Nanoparticles and Electrophoretic Deposition of Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [8] 1578-81 (2004).
- [6] N. Iwaji, R. Tanaka, and M. Kuwabara, Epitaxial Assembly Involved in Growth of BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystals under Hydrothermal Condition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L402-404 (2007).
- [7] N. Iwaji, H. Takebe, M. Kuwabara, Three-Dimensional TEM Tomography Analysis of Epitaxially Assembled Perovskite Oxide Nanocrystalline Particles, *Key Eng. Mater.*, **388**, 127-30 (2009).
- [8] J. Li, Y.J. Wu, H. Tanaka, T. Yamamoto, and M. Kuwabara, Preparation of Mono-dispersed Suspensions of Barium Titanate Nanoparticles and Electrophoretic Deposition of Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [8] 1578-81 (2004).
- [9] Y.J. Wu, J. Li, H. Tanaka, and M. Kuwabara, Preparation of Nano-structured BaTiO<sub>3</sub> Thin Film by Electrophoretic Deposition and Its Characterization, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2041-44 (2005).
- [10] Y.J. Wu, J. Li and M. Kuwabara, Barium Titanate Micropatterns Prepared by Electron

Beam Lithography and Electrophoretic Deposition, Key Eng. Mater., **301**, 247-50 (2006). [11] Y.J. Wu, J. Li, T. Koga, and M. Kuwabara, Low Temperature Synthesis of Barium Titanate Thin Films by Nanoparticles Electrophoretic Deposition, J. Electroceram., **21**, 189-92 (2008).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① N. Iwaji, R. Tanaka, and M. Kuwabara, Epitaxial Assembly Involved in Growth of BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystals under Hydrothermal Condition, Jpn. J. Appl. Phys., **46** [17], L402-L404 (2007). (査読有)
- ② M. Arimura, T. Makino, K. Fujiyoshi, Y. Yamashita, M. Kuwabara, Sedimentation of barium nanoparticles in a suspension under application of an electric field, Key Eng. Mater., **350**, 11-14 (2007). (査読有)
- ③ T. Makino, M. Arimura, K. Fujiyoshi, Y. Yamashita, M. Kuwabara, Crystallinity of barium titanate nanoparticles synthesized by sol-gel method, Key Eng. Mater., **350**, 31-34 (2007). (査読有)
- ④ M. Koyama, S. Murakami, N. Iwaji, H. Takebe, M. Kuwabara, The State and Optical Properties of Crystalline BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Dispersed in Various Suspension Media, Key Eng. Mater., **350**, 51-54 (2007). (査読有)
- ⑤ J.Q. Wang and M. Kuwabara, Electrophoretic deposition of BaTiO<sub>3</sub> films on a Si substrate coated with conducting polyaniline layers, J. Eur. Ceram. Soc., **28**, 101-108 (2008). (査読有)
- ⑥ N. Iwaji, H. Takebe, M. Kuwabara, Three-Dimensional TEM Tomography Analysis of Epitaxially Assembled Perovskite Oxide Nanocrystalline Particles, Key Eng. Mater., **388**, 127-130 (2009). (査読有)
- ⑦ J.Q. Wang and M. Kuwabara, Moldless micropatterning of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles via electrophoretic deposition: A simple and feasible method, J. Electroceram., (2008) pub. online. (査読有)
- ⑧ M. Arimura, T. Makino, K. Fujiyoshi, M. Kuwabara, Preparation of barium titanate nanoparticle thin films by the electrophoretic deposition method using polyacrylic acid as a charge-compensating agent, Key Eng. Mater., **412-422**, 510-513 (2010). (査読有)
- ⑨ E. Hayashi, Y. Moriura, M. Kuwabara, Fabrication and analysis of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> thin films on (001) SrTiO<sub>3</sub>:Nb

substrates by electrophoretic deposition (EPD), Proc. 25<sup>th</sup> Korea-Japan Int. Seminar on Ceram., Kangrung, Korea, Nov.19-20 (2008) pp. 333-336. (査読無)

[学会発表] (計 13 件)

- ① 岩地直樹、武部博倫、桑原 誠、ペロブスカイト酸化物ナノ結晶粒子におけるエピタキシャル結合を伴う結晶成長過程、日本セラミックス協会、第20回秋季シンポジウム、名古屋、(2007).
- ② 桑原 誠、ナノクリスタルセラミックスプロセスによるスーパーセラミックスの創製、日本セラミックス協会、第20回秋季シンポジウム、名古屋、(2007).
- ③ J. Wang, M. Kuwabara, A Novel and Feasible Method for Micropatterning of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles via Electrophoretic Deposition Technique, 第20回秋季シンポジウム、名古屋、(2007).
- ④ M. Kuwabara, N. Iwaji, Epitaxial Assembly Involved in Growth of BaTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub> Nanocrystals under Hydrothermal Condition, MRS Fall Meeting, Boston, (2007).
- ⑤ N. Iwaji, H. Takebe, M. Kuwabara, TEM Investigation of Epitaxial Assembly in Aggregates of BaTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub> Nanocrystalline Particles Synthesized under Hydrothermal Conditions, MRS Fall Meeting, Boston, (2007).
- ⑥ N. Iwaji, H. Takebe, M. Kuwabara, Three-Dimensional TEM Tomography Analysis of Epitaxially Assembled Perovskite Oxide Nanocrystalline Particles, 第27回エレクトロセラミックス討論会、東京、(2007).
- ⑦ 桑原 誠、ペロブスカイト結晶におけるエピタキシャル凝集とその機構、日本セラミックス協会、秋季シンポジウム、北九州、(2008).
- ⑧ 有村雅司、牧野晃久、藤吉国孝、桑原 誠、電気泳動電着法を用いたチタン酸バリウムナノ粒子誘電体薄膜の作製日本セラミックス協会、秋季シンポジウム、北九州、(2008).
- ⑨ 林英里奈、森浦祐太、桑原 誠、電気泳動電着法による(001)SrTiO<sub>3</sub>:Nb基板上へのBaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶薄膜の作製と評価、秋季シンポジウム、北九州、(2008).
- ⑩ H. Sano, S. Harada, M. Shimizu, M. Kuwabara, Synthesis of Nanosphere Phosphor Particles Using an Ion-exchange-polymer/Water/Oil Emulsion Method, AMEC-6, Tsukuba, (2008).

- ⑪ E. Hayashi, Y. Moriura, M. Kuwabara, Fabrication and analysis of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> thin films on (001)SrTiO<sub>3</sub>:Nb substrates by electrophoretic deposition (EPD), 25<sup>th</sup> Int. Korea-Japan Seminar on Ceram., (2008).
- ⑫ 森浦祐太、羽田肇、大橋直樹、桑原 誠、第47回セラミックス基礎科学討論会、東京、(2008).
- ⑬ 桑原 誠、セラミックス巨大電子物性一粒子からナノクリスタルへー、日本セラミックス協会年会、野田、(2009).

[産業財産権]

出願状況 (計 1 件)

名称： ペロブスカイト酸化物薄膜の製造方法及びペロブスカイト酸化物薄膜

発明者： 桑原 誠、吉野隆史、林 英里奈

権利者： 九州大学、日本ガイシ (株)

種類：

番号： 特願 2008-235302

出願年月日： 2008/09/12

国内外の別： 国内

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

桑原 誠 (KUWABARA MAKOTO)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授

研究者番号：40039136