

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360320
 研究課題名（和文）ゾル-ゲルセラミック薄膜の応力制御に基づく物性・組織制御に関する基礎的研究
 研究課題名（英文）Fundamental studies on the design of the properties and microstructure of sol-gel-derived ceramic coatings via controlling stress evolution
 研究代表者
 幸塚 広光 (KOZUKA HIROMITSU)
 関西大学・化学生命工学部・教授
 研究者番号：80178219

研究成果の概要：

ゾル-ゲル法によって作製されるゲル膜の昇温過程で発生する面内応力に及ぼす昇温速度、溶媒の沸点、触媒の種類、結晶化の効果を調べるとともに、低応力のもとで作製される薄膜を配向結晶化させる技術を開発することを目的とした。その結果、シリカゲル膜において、昇温速度が小さいほど、また、溶媒の沸点が低いほど応力は大きくなり、塩基性触媒を使用すると応力が増大しないことがわかった。また、チタニアゲル膜においては結晶化過程で引張応力が減少することがわかった。さらに、ポリビニルピロリドンを含むことで応力低減をはかったゲル膜からサブミクロン厚の配向多結晶体 PZT 薄膜を作製することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	3,900,000	0	3,900,000
2007年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2008年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
総計	11,900,000	2,400,000	14,300,000

研究分野：無機材料工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：セラミックス、ガラス、コーティング膜、薄膜、ゾル-ゲル法、スピコーティング、ディップコーティング

1. 研究開始当初の背景

金属アルコキシド溶液をコーティング液とするゾル-ゲル法によるセラミック薄膜の作製工程は、「ゲル薄膜の作製」「ゲル薄膜の焼成」からなる。焼成過程では「溶媒の蒸発」「有機物の分解・燃焼」「重合反応の進行と細孔の収縮」「結晶化」がおり、ゲル薄膜はセラミック薄膜に変換される。PVD 法や CVD 法とは異なり、全工程が「常圧下」で行えるため、ゾル-ゲル法によるセラミック

成膜は各種機能性セラミック薄膜を安価かつ簡便に実現する方法として過去 20 年間熱い注目を集め、膨大な数の論文が発表されてきた。

ところで、ゲル薄膜を焼成する過程で、膜の面内方向には数百 MPa に及ぶ巨大な「引張応力」が発生する。そして、発生する応力は、(1) 亀裂発生を招き、(2) 基板のソリを誘起し、(3) 膜の結晶化挙動に影響を与え、(4) 膜の物性に影響を与える。したがって、

亀裂発生や基板のソリを抑制」し、「膜の結晶化挙動や物性を制御」するためには、(i) 応力発生機構を解明するとともに、(ii) 応力が結晶化挙動や物性に及ぼす影響を明らかにし、(iii) 応力を制御するための指針を得ることが必要である。しかしながら、ゾル-ゲル法による機能性セラミック薄膜を作製する上で、応力発生に関わる問題が重要な問題であることは漠然と認識されてきたものの、この問題に真正面から取り組んだ研究例は極めて少ない。

応力発生機構と応力制御にかかわる研究において、申請者はこれまでにゲル膜の焼成過程での応力のその場測定を行い、(a)金属アルコキシドを加水分解するために使用する「水の量」が多いほど応力が大きくなること、(b)「キレート剤」「3官能シリコンアルコキシド」「アミド基をもつ有機高分子」の使用が応力発生を抑制するのに有効であることを明らかにしてきた。ところで、「ゲル薄膜の昇温速度」「成膜環境の湿度」「コーティング液の溶媒の沸点」「コーティング液熟成時間（メタロキサンポリマーの重合度）」もまた、ゾル-ゲル成膜を行なう際に常に選択を迫られるクリティカルなプロセッシングパラメータである。しかしながら、これらが応力発生に及ぼす影響については未知であった。ゾル-ゲル成膜を「制御性の高い成膜技術」とするためには「これらパラメータと応力発生の関係」を定量的に明らかにし、「応力発生に関する知見」をより完成度の高いものとする必要がある。

一方、「膜の内部応力はゲル薄膜の結晶化に影響を及ぼす」ことが漠然と認識されているものの、応力測定データに基づく確かな証拠は得られていない。結晶性を制御し、結晶性の制御に基づいて物性を制御するためには「結晶化温度」や「析出する結晶の結晶子サイズ」に応力がどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることが重要である。また、「応力が誘電率や強誘電性に代表される膜の物性にも影響を及ぼす」ことがしばしば指摘されるが、これについても応力測定データに基づいた系統的知見が得られてこなかった。応力発生機構と応力制御にかかわる知見をセラミック薄膜の機能制御に活かすためには「応力と物性の関係」を明らかにすることが必要であった。

2. 研究の目的

本研究は、プロセッシングパラメータが応力発生に及ぼす影響に関する総合的な知見を得ることを目的とするものである。具体的には、(1) ゲル薄膜の「昇温速度」、(2) 成膜環境の「湿度」、(3) コーティング液の「溶媒の沸点」、(4) コーティング液中「メタロキサンポリマーの重合度」（コーティング液の

「熟成時間」）が応力に及ぼす影響を定量的に明らかにすることを当初の目的とした。ただし、研究を進める過程で、アルコキシドを加水分解するために用いる触媒の種類が応力発生に及ぼす効果を調べる必要性が生じたので、最終的には、(i) 昇温速度、(ii) 溶媒の沸点、(iii) 触媒の種類の効果の3つを取り上げることとした。

さらに、応力発生機構と応力制御にかかわる知見をセラミック薄膜の「機能制御」に活かすために、(1) 膜の「結晶化挙動」、(2) 膜の「物性」に応力が及ぼす影響を明らかにすることを目的として掲げた。研究を進める過程で、これまでの研究代表者の研究成果としての応力低減技術を活かして作製されるサブミクロン厚の多結晶薄膜について、配向結晶化が可能であるかどうかを重視することとなり、最終的には、(i) 結晶化挙動が応力に及ぼす影響、ならびに(ii) 低応力のもとで作製される多結晶薄膜の配向結晶化の2つを目的とすることにした。

3. 研究の方法

(1) ゲル膜の作製

いずれの実験においても、金属アルコキシドを加水分解してゾルを作製し、ゾルをコーティング液とするスピニングによって Si(100)ウェハ上にゲル膜を作製した。ただし、配向 PZT 薄膜を作製する場合に限り、Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板を使用した。

(2) 応力の測定

既存の薄膜応力測定装置を用い、設定された昇温速度のもとでゲル膜を昇温し、この過程で生じるウェハの反りをレーザ光によって測定し、応力を算出した。

(3) ゲル膜の面内応力発生に及ぼす昇温速度の効果調べるための実験

シリカゲル膜を対象とし、薄膜応力測定装置中、ゲル膜を種々の速度で昇温し、応力のその場測定を行った。

(4) ゲル膜の面内応力発生に及ぼす溶媒の沸点の効果調べるための実験

有機鎖の長さの異なる種々のアルコールを溶媒としてシリコンアルコキシドを加水分解し、ゾルを作製した。それらゾルをコーティング液としてシリカゲル膜を作製し、昇温過程での応力のその場測定を行った。

(5) ゲル膜の面内応力発生に及ぼす触媒の種類の効果調べるための実験

硝酸、酢酸、アンモニアを触媒としてシリコンアルコキシドを加水分解し、ゾルを作製した。それらゾルをコーティング液としてシリカゲル膜を作製し、昇温過程での応力のそ

の場測定を行った。

(6) ゲル膜の面内応力発生に及ぼす結晶化の効果を調べるための実験

チタニアゲル膜を対象とし、昇温過程での応力のその場測定を行うとともに、膜の結晶化挙動を X 線回折装置と電子顕微鏡観察によって調べた。

(7) 低応力のもとで作製される薄膜を配向結晶化させる技術を開発するための実験

ゲル膜の昇温過程で発生する応力を低減させるために、ポリビニルピロリドンを含むアルコキシド溶液を前駆体としてコーティング液を作製し、種々の熱処理条件のもとでゲル膜を結晶化させた。

4. 研究成果

(1) ゲル膜の昇温過程における面内応力の発生に及ぼす昇温速度の効果

酸触媒を含有する $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 溶液をコーティング液として、スピコーティングにより単結晶 Si ウェハ上にシリカゲル膜を作製した。ゲル膜を種々の速度で昇温し、その過程で応力のその場測定を行った。昇温過程で膜の面内方向に引張応力が発生し、 350°C までの温度では、昇温速度が小さいほど応力は大きくなった。小さい速度で昇温した場合に、亀裂が低い温度で発生するのは、膜中に発生する応力が大きいためであると考えた。昇温過程における Si-OH/Si-O-Si および O-H/Si-O-Si 赤外吸収ピーク面積比の減少、ならびに膜厚の減少の程度が、昇温速度の減少に伴って増大することから、昇温速度を小さくすると、膜の緻密化が促進され、それが、発生する応力をより大きいものにするものと推察した。昇温速度が応力発生に及ぼす効果は、 130°C 以下の温度で著しく、このことは、昇温速度が、溶媒蒸発によって引き起こされる膜の緻密化にとくに強い影響を及ぼすことを示唆している。一方、昇温速度が小さい場合、 400°C 以上の温度で応力の上昇率が減少した。これは、昇温速度が小さければ緻密化がすでに進んでおり、しかも、高温では構造緩和が進行するためであると考えた。

(2) ゲル膜の昇温過程における面内応力の発生に及ぼす溶媒の種類の効果

ゾル-ゲル法により作製されるシリカゲルコーティング膜の昇温過程における面内応力の発生に及ぼす溶媒の効果について調べた。モル比 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 = 1 : 8 : 0.01$ 、体積比 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{ROH} = 1 : 1.1$ なる $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-HNO}_3\text{-ROH}$ ($\text{ROH} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}, \text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$)

溶液を作製した。直径 4 インチの Si (100) ウェハを基板とするスピコーティングによってゲル膜を作製し、ゲル膜を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 500°C まで昇温した。この昇温過程で基板の反りのその場測定を行い、面内応力を求めた。面内応力は引張応力であり、温度とともに増大した。 200°C 以下の温度ではアルコールの種類にかかわらず応力はほぼ等しかったが、 200°C 以上では、 $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH} < \text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{OH}$ の順、すなわち、アルコールの沸点が低いほど応力は大きかった。

(3) ゲル膜の昇温過程における面内応力の発生に及ぼす触媒の種類の効果

アルコキシド溶液から作製されるシリカゲル膜の昇温過程で発生する応力に及ぼす触媒の種類効果を調べた。硝酸、酢酸またはアンモニアを触媒としてテトラエトキシシランを加水分解した。スピコーティングによって Si(100)ウェハ上にゲル膜を作製し、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 500°C まで昇温した。その過程で、基板の反りを測定することによって面内応力のその場測定を行った。面内応力は引張応力であり、硝酸、酢酸を含むゾルから作製したゲル膜の応力は、昇温過程でそれぞれ $560, 370 \text{ MPa}$ まで増大した。一方、アンモニアを含むゾルから作製したゲル膜では、引張応力は昇温過程でほとんど変化せず、その値は $30 - 40 \text{ MPa}$ にとどまった。膜厚ならびに赤外吸収スペクトルから、アンモニアを含むゾルから作製したゲル膜では、昇温過程で膜の緻密化がほとんど進行しないことがわかった。アンモニアを含むゾルから作製したゲル膜において、面内引張応力が小さい値にとどまるのは、昇温過程で膜の緻密化が進行しないためであると考えた。また、膜の緻密化が進行しないのは、ゲル膜がコロイド状のシリカ粒子からなるためであると推察した。

(4) チタニアゲル膜の結晶化過程における応力変化

モル比 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 0.2 : 30$ なる出発溶液から作製したゾルをコーティング液とし、スピコーティングによって Si(100)ウェハ上にチタニアゲル膜を作製した。ただし、焼成シリカ膜または焼成チタニア膜を下地層とするチタニアゲルコーティングも行なった。 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 500°C まで昇温した。その過程で、基板の反りを測定することによって面内応力のその場測定を行った。下地層の有無、あるいは下地層の種類にかかわらず、チタニアゲル膜の昇温過程では、面内引張応力が一旦増大し、結晶化がおこる温度の近傍で応力が減少した。引張応力の増大は、ゲル膜からの溶媒の

蒸発によって発生する毛管力、ならびにゲル膜の緻密化によって生じるものと考えた。結晶化がおこる温度の近傍で応力が減少するのは、そのような高い温度で活性化された原子の拡散と、膜と基板の熱膨張係数の差によるものであると推察した。ただし、さらに詳細に検討したところ、応力の温度変化は下地層の有無と種類に依存しており、その依存性に対する説明を、下地層による結晶化の促進とコーティング膜中のひずみの緩和という視点で試みた。

(5) ポリビニルピロリドン支援ゾル-ゲル法により作製される $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 薄膜の結晶学的配向性に及ぼす熱処理条件の効果

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 - \text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 -$ ポリビニルピロリドン (PVP) - $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 - \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} - n\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶液をコーティング液として、スピコーティングによって $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上に $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT)前駆体ゲル膜を作製した。ゲル膜を(i) 500-900°C の電気炉に投入する、あるいは、500-900°C に加熱したムライト板上に置くことにより加熱し、PZT 膜に変換した。加熱ムライト板上で加熱した場合、600°C 程度の低い温度で(001)配向膜が得られ、配向性は、電気炉に直接投入して焼成した膜のそれよりも高かった。このことは、基板側からのゲル膜の加熱、あるいは急速なゲル膜の加熱が、結晶配向を誘起することを示している。しかしながら、近赤外集光加熱炉中でゲル膜を加熱したところ、昇温速度が小さい場合にも(001)配向が見られた。ゲル膜、焼成膜のいずれもが近赤外光を吸収せず、基板である Si が近赤外光を吸収することから、近赤外集光加熱炉中では、基板が発熱し、ゲル膜が基板側から加熱されるものと推察される。したがって、加熱ムライト板上での加熱が(001)配向を誘起したのは、基板側からのゲル膜の加熱であると判断することができる。以上の方法により、PVP を含有するアルコキシド溶液をコーティング液からも、結晶学的配向性を有する PZT 薄膜を作製することができた。

(6) 1 回のゾル-ゲル成膜操作による 0.4 μm 厚(001)配向 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 薄膜の作製と誘電的性質

ポリビニルピロリドン (PVP) を含有するアルコキシド溶液を用いて、サブミクロン厚(001)配向 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT)薄膜のゾル-ゲル 1 回成膜を試みた。モル比 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{PVP} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 : \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} : n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1.1 : 0.53 : 0.47 : 0.5 : 5 : 0.5 : 22 : 0.98$ なる溶液をコーティング液とした。スピコーティ

ングによって $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上にゲル膜を作製し、ゲル膜を 350°C で仮焼したのち、650°C で焼成した。ただし、仮焼と焼成は、電気炉または近赤外集光加熱炉中で行なった。近赤外集光加熱炉中で仮焼した薄膜は、焼成過程で(001)面に配向した。一方、電気炉中で仮焼すると、焼成過程で得られる膜は無配向となった。これらの結果は、350°C での仮焼の過程で膜が基板側から加熱されることが、650°C での配向結晶化を誘起することを示している。加熱方法がゲル膜の熱分解過程に及ぼす影響、ならびに焼成膜の微細構造と誘電的性質を調べた。最終的に 0.4 μm 厚で(001)配向した PZT 膜を 1 回の成膜操作で作製することができ、その残留分極 $2P_r$ 、誘電率 ϵ' はそれぞれ 39 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 960 ± 169 であった。

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 10 件)

(1) H. Kozuka and T. Iwase, "Effects of the catalysts on the evolution of in-plane stress in alkoxide-derived silica gel coatings during heating," *J. Mater. Res.*, in press. 査読有り

(2) T. Akase, T. Ryoke and H. Kozuka, "Variation in in-pane stress during crystallization of titania gel coatings deposited on different substrate surfaces," *J. Am. Ceram. Soc.*, in press. 査読有り

(3) R. Yahata and H. Kozuka, "Stress evolution of sol-gel-derived silica coatings during heating: The effects of the chain length of alcohols as solvents," *Thin Solid Films*, **517**, 1983-88 (2009). 査読有り

(4) A. Yamano and H. Kozuka, "Single-step sol-gel deposition and dielectric properties of 0.4 μm thick, (001) oriented $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films," *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **47**, 316-325 (2008). 査読有り

(5) A. Yamano and H. Kozuka, "Effects of the heat treatment conditions on the crystallographic orientation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films prepared by polyvinylpyrrolidone-assisted sol-gel method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(12), 3882-89 (2007). 査読有り

(6) R. Nakagauchi and H. Kozuka, "Preparation of 0.7 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.3 PbTiO_3 thin films via a polyvinylpyrrolidone-assisted aqueous sol-gel process and dielectric properties," *J. Am. Ceram.*

Soc. 90(11), 3632-34 (2007). 査読有り

(7) R. Nakagauchi and H. Kozuka, "Preparation of Ba(Ti,Sn)O₃ thin films by PVP-assisted sol-gel method and their dielectric properties," *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **42**, 221-229 (2007). 査読有り

(8) T. Kurisu and H. Kozuka, "Effects of the heating rate on stress evolution in alkoxide-derived silica gel coating films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2453-2458 (2006). 査読有り

(9) H. Kozuka, "Stress evolution on gel-to-ceramic thin film conversion," *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **40** (2-3), 287-297 (2006). 査読有り

(10) 幸塚広光, "ゾル-ゲル法によって作製されるセラミックコーティング膜の亀裂と面内応力について", *マテリアルインテグレーション*, **20**(01), 28-34 (2007). 査読無し

[学会発表] (計 24 件)

(1) H. Kozuka (招待講演), T. Kurisu and T. Akase

Stress evolution in sol-gel-derived coatings
The 1st Korea-Japan Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, Daejeon (Korea Advanced Institute of Science and Technology - KAIST), Korea, Dec. 4-6, 2008.

(2) T. Akase and H. Kozuka
Crystallization-induced change in in-plane stress in alkoxide-derived titania gel coating films
The 1st Korea-Japan Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, Daejeon (Korea Advanced Institute of Science and Technology - KAIST), Korea, Dec. 4-6, 2008.

(3) H. Kozuka (招待講演)
Crack formation and stress evolution in sol-gel coatings
International Sol-Gel Society - Summer School 2008, "Sol-Gel in Small Dimensions: Nanoparticles and Thin Films," Alghero, Italy, Aug. 24-27, 2008.

(4) H. Kozuka
Factors affecting the evolution of in-plane stress in sol-gel-derived ceramic coatings
Thai-Japan Joint Symposium on Advances in Materials Science and Environmental Technology, Bangkok, Thailand, Aug. 19-20, 2008.

(5) 幸塚広光 (招待講演)
ゲルコーティング膜の焼成過程における応力と亀裂の発生について
日本ゾル-ゲル学会第6回討論会, 名古屋市中

小企業振興会館, 名古屋市, 2008年7月31日～8月1日.

(6) 岩瀬哲矢, 幸塚広光
種々の触媒を含むアルコキシド溶液から作製したシリカゲルコーティング膜の昇温過程における面内応力変化
日本ゾル-ゲル学会第6回討論会, 名古屋市中小企業振興会館, 名古屋市, 2008年7月31日～8月1日.

(7) 赤瀬貴俊, 幸塚広光
チタニアゲル膜の昇温過程における面内応力のその場測定: 結晶化による応力の変化
日本セラミックス協会関西支部第3回関西支部学術講演会, 京都工芸繊維大学, 京都市, 2008年7月24日

(8) 幸塚広光, 栗栖忠臣
ゾル-ゲルコーティング膜の焼成過程における応力の発生について
第1回ケミカルプロセス研究討論会, 長岡市 (長岡技術科学大学講義棟 305), 2008. 3. 20.

(9) 幸塚広光, 赤瀬貴俊
チタニアゲルコーティング膜の結晶化に伴う面内応力変化: 膜の下地の効果
日本セラミックス協会 2008 年年会, 長岡市 (長岡技術科学大学), 2008. 3. 20～22.

(10) 幸塚広光, 岩瀬哲矢
シリカゲルコーティング膜の昇温過程における面内応力変化に及ぼす触媒の効果
日本セラミックス協会 2008 年年会, 長岡市 (長岡技術科学大学), 2008. 3. 20～22.

(11) 幸塚広光 (招待講演)
ゾル-ゲルコーティング技術の基本的問題: 亀裂発生、ストライエーション、アルコール溶媒
ニューセラミックス懇話会第35回ニューセラミックスセミナー
大阪市 (大阪産業創造館), 2008. 2. 29.

(12) 幸塚広光
ゾル-ゲルセラミックコーティング膜の亀裂発生抑制と厚膜化技術
第12回関西大学先端科学技術シンポジウム, 吹田市 (関西大学 100 周年記念会館), 2008年1月17～18日.

(13) A. Yamano and H. Kozuka
Effects of heat-treatment conditions on the crystallographic orientation of single-layer, submicron thick PZT films prepared by polyvinylpyrrolidone-assisted sol-gel method
PacRim7 (7th Pacific Rim Conference on

Ceramic and Glass Technology) (Symposium 6: Electronic Ceramics Session), Shanghai (Shanghai International Convention Center), Nov. 11-14, 2007.

(14) 山野晃裕, 幸塚広光
PVP 含有ゾルをコーティング液とするサブミクロン厚 PZT 薄膜の 1 回成膜と結晶配向性に及ぼす熱処理条件の効果
日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム, 名古屋市 (名工大), 2007 年 9 月 12~14 日.

(15) A. Yamano and H. Kozuka
Crystallographic orientation of single-layer, submicron thick PZT coatings prepared by polyvinylpyrrolidone-assisted sol-gel method
XIVth International Sol-Gel Conference, Montpellier, France, Sept. 2-7, 2007.

(16) H. Kozuka (Invited)
PVP-Inorganic Hybrid Precursors for Single-Layer Thick Ceramic Coatings: Suppression of Stress Evolution and Cracking
Korea-Japan Joint Workshop on Nanostructured Hybrid Materials (NANOHYBRID 2007), Sangnam International House, Pusan National University, Busan, Korea, May 10-12, 2007.

(17) 幸塚広光 (招待講演)
ゾル-ゲルセラミック薄膜の応力制御と厚膜化のための有機・無機ハイブリッド前駆体
日本化学会第 87 春季年会, アドバンスト・テクノロジー・プログラム「未来材料」, 吹田市 (関西大学), 2007. 3.25~28.

(18) 幸塚広光, 領家拓也
チタニアゲル膜の結晶化に伴う面内応力変化
日本セラミックス協会 2007 年年会, 東京都 (武蔵工業大学), 2007. 3. 21~23.

(19) H. Kozuka (招待講演)
Stress evolution in alkoxide-derived sol-gel coating films
1st International Workshop on Nanostructural Materials organized by Center for Advanced Materials Research, Nano center for Fine Chemicals Fusion Technology, and Special Research Center for Advanced Engineering Materials, Inha University, Incheon, Korea, Sept. 15, 2006.

(20) H. Kozuka (招待講演)
Stress evolution and crack formation in gel-derived coating films during firing
Sol-Gel Materials Symposium in IUMRS-ICA

2006 (International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia 2006), Hotel Shilla, Jeju, Korea September 10-14, 2006

(21) R. Yahata and H. Kozuka
Effects of the solvent on stress evolution in alkoxide-derived silica gel films during heating
Sol-Gel Materials Symposium in IUMRS-ICA 2006 (International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia 2006), Hotel Shilla, Jeju, Korea September 10-14, 2006

(22) A. Yamano and H. Kozuka
Crystallographic orientation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films
Prepared from Alkoxide Solution Containing Polyvinylpyrrolidone
Sol-Gel Materials Symposium in IUMRS-ICA 2006 (International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia 2006), Hotel Shilla, Jeju, Korea September 10-14, 2006

(23) 幸塚広光 (依頼講演)
ゾル-ゲル成膜の技術的・科学的課題
シーズとニーズの会 2006 年度特別例会(2)第 11 回 Work Shop 成膜, 静岡市, 2006 年 9 月 6 日.

(24) 中垣内亮, 幸塚広光
PVP 支援ゾル-ゲル法による Ba(Ti,Sn)O₃ 薄膜の 1 回成膜と物性評価
日本セラミックス協会関西支部第 1 回学術講演会, 宇治市 (京都大学化学研究所), 2006 年 7 月 20 日.

[図書] (計 2 件)

(1) 幸塚広光, "セラミックコーティング膜のゾル-ゲル成膜過程で発生する応力と亀裂について", 薄膜の機械的物性と不良対策・高品質化, サイエンス&テクノロジー, 2008, pp.174-184. 査読無し

(2) 幸塚広光, "ゾル-ゲル膜プロセス", 野上正行監修, 環境対応型セラミックスの技術と応用, シーエムシー出版(2007), 第 1 編第 5 章, pp.61-69. 査読無し

6. 研究組織
(1) 研究代表者
幸塚 広光 (KOZUKA HIROMITSU)
関西大学・化学生命工学部・教授
研究者番号: 80178219