CSD 法による PZT 薄膜作製のための安定溶液の調製

清水千恵美・内田文生・前田憲二・小林本和*・久保田 純*・襟立信二*・室谷正彰**

富士化学(株), 573-0003 大阪府枚方市出屋敷西町 1-35-1

*キヤノン(株), 146-8501 東京都大田区下丸子 3-30-2

**大阪電気通信大学工学部電子材料工学科, 572-8530 大阪府寝屋川市初町 18-8

Preparation of Stabilizing Solution for PZT Film by CSD-Method

Chiemi SHIMIZU, Fumio UCHIDA, Kenji MAEDA, Motokazu KOBAYASHI,* Makoto KUBOTA,*

Shinji ERITATE* and Masaaki MUROYA**

Fuji Chemical Co., Ltd., 1-35-1, Deyashikinishi-machi, Hirakata-shi, Osaka 573-0003

*Canon Inc., 3-30-2, Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo 146-8501

**Department of Materials, Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University, 18-8, Hatsu-cho, Neyagawa-shi, Osaka 572-8530

We attempted to manufacture long life span stabilizing solution for obtain PZT precursor and/or filmy lead zirconate titanate, $Pb_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$. The precursor solutions were synthesized by using the original solution of Pb-acetate, Ti- and Zr-alkoxide and four kinds of stabilizers, DBU, 2-ethylhexanoic acid, ammonia and acetic acid. The DBU contained precursor solution is mostly stable compared with that of the solutions contained other stabilizers, and its DBU contained solution can stand for at least over one year. Thick PZT film of (100) orientation with 0.22 μm thickness was made on PTO/Pt/SiO₂/Si substrate by using CSD-method from DBU contained precursor solution. For this film, the estimated electrical resistivity was $6.2 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$, the dielectric constant of 1300 and the residual polarity, Pr, of 21.1 $\mu C/cm^2$.

[Received March 15, 2005; Accepted August 19, 2005]

Key-words : PZT, DBU, Solution, Long life stability, Ferroelectric properties

1. 緒 言

ジルコン酸チタン酸鉛 ($Pb(Zr, Ti)O_3$, PZT) は、ペロブスカイト型の強誘電体材料の一つであり、マイクロアクチュエーター、メモリー、センサーなどへの応用展開のために、現在盛んにその試料調製法と特性評価の検討や実用実装へ向けての研究が継続して進められている^{1)~14)}。PZT を圧電体や焦電体として利用する場合には、大きな比誘電率を示すこと、キュリー温度が高く、大きな残留分極を示すことなどが要求される。PZT の比誘電率は、Zr と Ti の配合比で調節でき¹⁵⁾、モル比 Zr : Ti = 52 : 48 で相境界 (Morphotropic Phase Boundary, MPB) となり、Zr リッチで菱面体晶、Ti リッチでは正方晶となることが報告されている¹⁵⁾。またこの比率で、薄膜状では、40nC/cm²K の焦電係数を示し、分極特性としてシャープなヒステリシスループを描くので、メモリー、アクチュエーター、センサーなどへの展開が可能となる。

PZT 薄膜を、MOCVD 法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などの乾式法^{7)~9)}により成膜すると、結晶性が高く緻密な膜が得られるが、形状選択性の自由度が低いことが難点である。一方、水熱合成法、ゾル-ゲル法、CSD (Chemical Solution Deposition) 法などによる湿式法^{10)~14)}では、形状選択性は高いが、成膜の均一性や緻密性、絶縁破壊、及び厚膜となったときの成膜性に問題を残している。また、前駆体溶液は、数種の混合溶液であることが多く、それらを安定して均一共存させるためには安定化剤を必要とすることも大きな問題の一つである。例えば、長期保存中に重合体の生成やコロイド状のプロキユラントなどの生成、場合によっては部分成分の沈降、沈積による濃度の不均一化などにより要求される前駆体溶液とならない場合がある。したがって、CSD 法による薄膜の

実用化のためには、溶液が長期にわたって均一で安定であることが必要とされる。

本研究では、これらの問題解決を狙い、ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) を生成させるため、強塩基 (1,8-ジアザビシクロ (5.4.0) ウンデ-7-セン, DBU) を安定化剤として用い¹⁶⁾、均質で長期安定な前駆体溶液の調製を試みることとした。また、DBU の役割と効果を溶液の安定性と薄膜の結晶配向性や誘電特性、残留分極特性などから検討することを目的とした。更に、2-エチルヘキサノ酸、アンモニア、酢酸を個別に加えたそれぞれの溶液を DBU 添加の場合と比較検討した。

2. 実験方法

2.1 前駆体溶液調製と成膜

$Pb_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ ($x=1.15$, $y=0.52$, $(1-y)=0.48$) となるように試薬級の 2-メトキシエタノール ($CH_3OC_2H_5OH$) へ酢酸鉛 ($(CH_3COO)_2Pb$)、安定化剤として DBU ($C_9H_{16}N_2$)、チタネートライソプロポキシド ($Ti(C_3H_7O)_4$) 及びジルコニウムテトラブトキシド ($Zr(C_4H_9O)_4$) を順次加えて、常温空気雰囲気下で混合した。調製試薬の Pb, Zr, Ti の濃度は、熱分解による重量法により決定した酸化物換算濃度では、それぞれ $68.0 \pm 0.3 \text{ mass\%}$, $27.5 \pm 0.2 \text{ mass\%}$, $28.1 \pm 0.2 \text{ mass\%}$ であった。更に試薬級の酢酸 (CH_3COOH)、アセチルアセトン ($CH_3COCH_2COCH_3$)、イオン交換水を混合して $80 \pm 3^\circ C$ で 8 h 加熱して前駆体溶液を調製した¹⁷⁾。これを溶液 DB とする。

比較のために、溶液 DB の DBU の代わりに 2-エチルヘキサノ酸 ($(C_2H_5)_6C_6H_{12}COOH$) を安定化剤として調製した溶液 (溶液 EA) や、アンモニアガス ($NH_3 \text{ gas}$, 70 ml/min) を 30 min バブリングした溶液 (溶液 NH)¹⁸⁾、及び酢酸を安定化剤とした

Fig. 1. Schematic diagram of a sectional plane of the PZT film on PTO/Pt(111)/SiO₂/Si substrate.

溶液（溶液 AC）¹⁹⁾も調製した．このように調製した溶液 DB, EA, NH 及び AC は密封した後， $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の一定温度下で長時間（ ~ 200 d）保存した．

次に，前駆体溶液を図 1 に示すチタン酸鉛（PTO）のシード層を施した Pt(111)/SiO₂/Si 積層基板へスピンコート法（ 23°C でクラス 1000 のクリーンベンチ内，2000 rpm 15 s）により前駆体膜（図中 PZT 層）を形成した．これを 100°C ，5 min 乾燥した後， 300°C で 5 min 仮焼成，更に 700°C ，45 min 本焼成し，PZT 薄膜を得た．DBU 添加の溶液 DB から得られた PZT 薄膜を薄膜 F_{DB} とし，溶液 EA と NH からの薄膜を F_{EA} , F_{NH} とする．必要に応じてこのコートを数回繰り返し，厚膜を得た．なお，薄膜を得る一連の処理は空気中で実施した．膜中の Pb, Zr, 及び Ti の存在比を ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分析法，セイコーインスツルメンツ製，SPS-1700）により分析した．

2.2 物性の測定

前駆体溶液の粘度はトキメック製，BL 粘度計を用いて測定した．平均粒子径は，大塚電子製，濃厚系粒径アナライザー FPAR-1000 を用い，動的光散乱法により得られたデータをキュムラント解析して算出した．また，前駆体溶液から PZT が生成する様子を知るために，常温から 800°C までの領域において空気雰囲気下 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で TG と DTA を同時測定（セイコーインスツルメンツ製，SSC5000 熱分析システム）した．膜厚は，成膜試料の端面の一方を強酸でエッチングして段差を設け，触針法により KLA テンコール製の P-15 を用いて決定した．PZT 薄膜の結晶構造は，X 線回折測定（XRD，マックスサイエンス製，MXP18，管球：Cu，フィルター：Ni，走査速度： $4^\circ/\text{min}$ ）により検討した．

薄膜の電気特性測定のために，図 1 に示したように膜表面にスパッタリング法で Au を成膜して，直径 0.5 mm，厚さ 0.1 μm の円形上部電極を設けた．誘電特性はインピーダンスアナライザー（ソーラートロン製，SI-1260）により，また誘電履歴曲線は強誘電体測定装置（ラジエント製，RT6000HVS）により ± 20 V 又は ± 40 V の電圧をステップワイズに掃引させ常温で測定した．その際に得られた $+20$ V における線抵抗を膜の固有抵抗値とした．

3. 結果と考察

3.1 前駆体溶液の性状とその安定性

安定化剤として DBU（溶液 DB），2-エチルヘキサン酸（溶液 EA），アンモニア（溶液 NH），酢酸（溶液 AC）を作用させて調製した溶液は，それぞれ着色しているが液中の浮遊物や沈殿物は全く見られず，均質溶液であった．これらの溶液の金属酸化物 $\text{Pb}_{1.15}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 換算濃度と粘度を表 1 に示した．溶液 DB と EA については，粘度の経時変化が幾分認められたので，溶液 DB と溶液 EA の粘度の経時変化を図 2 に示した．図

Table 1. Concentration and Viscosity of the Various PZT Precursor Solutions

PZT solution	Stabilizer	Concentration /mass%PZT	Viscosity at 25°C /mPa·s
DB	DBU	27.5	13.0
EA	2-Ethylhexanoic acid	22.0	5.2
NH	Ammonia	18.5	2.2
AC	Acetic acid	19.0	-

Fig. 2. Time dependence of PZT precursor solution viscosity for DB and EA.
○ DBU, × 2-Ethylhexanoic acid.

2 より明らかなように，○印で示した DBU 含有溶液 DB の粘度は，溶液調製当初は 26.5 mPa·s であり，およそ 20 d で 13.0 mPa·s と減少している．また，動的光散乱法による粒度分布測定によると，この溶液 DB は分散系であり，溶液調製当初の平均粒子径は 91 ± 5 nm であるが，20 d 後で 57 ± 5 nm へと減少している．すなわち，DBU の介在はフロキュラントの解膠を促したと考えられる．仮に DBU が介在しないと，主に酢酸鉛とチタンテトラプロポキシド及びジルコニウムテトラプロポキシドが溶液中で複合化反応と縮重合反応が進行し，フロキュラントが生成することで溶液の粘度を上昇させると考えられる．更に時間が経過すると，いくぶんの変動を示しながらもおよそ 200 d 経過しても溶液 DB の粘度は 12.7 mPa·s であった．20 d 経過時点の粘度と比較して 2% の変動を示し，大きな変動は見られない．これは，先に述べたように，DBU の介在は，Zr-と Ti-アルコキシドの加水分解生成物の縮重合を抑制し，その効果が粘度に反映されていると考えられ，DBU を介在させることによる安定化への寄与が顕著であることが判明した^{16),17)}．このような効果は，1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)ノネン-5 (DBN, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$) によっても認められた¹⁷⁾．それゆえ，溶液 DB は均一長期安定溶液として適当であると考えられる．

一方，図 2 の×印で示した溶液 EA の 2-エチルヘキサン酸の場合には，溶液調製直後の粘度は 5.2 mPa·s であり，200 d 経過後でおよそ 5.7 mPa·s と 10% 上昇している．この粘度上昇は 3.4 で述べるように，薄膜の固有抵抗の減少に関与している可能性がある．

アンモニアガスを安定化剤として用いた場合（溶液 NH），

溶液調製当初の粘度は $2.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であるが、数 $10\sim 200 \text{ d}$ 経過後は $2.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ と 9% の上昇が認められた。この溶液から調製した PZT 薄膜の電気特性の経時変化も認められないことから、PZT 前駆体溶液としても妥当である。

他方、安定化剤として酢酸を用いた溶液 AC については、溶液調製後、短時間で酢酸鉛の白色針状物が析出沈殿し、安定な前駆体溶液が得られず溶液として不適当であった。ただし、空気を遮断して保存した場合には、針状物の生成が緩慢であり、急速な保存性の低下は認められず成膜も可能である。しかし、空気中で不安定となるため、長期保存溶液としての安定性を欠くことが明らかになった。

3.2 PZT の生成

目的の PZT 薄膜は、前駆体溶液から熱処理により作製するので、その熱分解履歴を知るために溶液 DB の TG-DTA 分析を室温から 800°C の領域で実施し、結果を図 3 に示した。

試料の温度が常温から上昇すると、溶液重量はおよそ 100°C

で 53% 減少している。また、この重量減少に伴って比較的大きな DTA 吸熱ピークがみられ、溶剤の蒸発が認められる。試料の温度がおよそ 150°C を超えると、2 段階で 17% の重量減少と、それに伴う小さな DTA 吸熱ピークが認められる。これらは残留溶剤の蒸発と考えられる。更に試料温度がおよそ 300°C を超えると、微量の重量減少と大きな発熱ピークとが現れ、およそ 450°C でその発熱は終了している。これによりこの温度領域で熱分解反応が起こり、PZT が合成されていると考えられる。また、およそ $450\sim 500^\circ\text{C}$ にわたってブロードで小さなピークが見られる。この結果から、溶液を基板へ塗布し、PZT 薄膜を生成させるためには、空気中およそ 500°C 以上での熱処理を必要とすることが分かる。溶液 EA では、熱分解にかかわるピークがおよそ $300\sim 350^\circ\text{C}$ へシフトし、溶液 DB と比較して低温で熱分解した。溶液 NH については、熱分解ピークが溶液 EA と同様に、溶液 DB よりおよそ 100°C 低くなっていた。

3.3 成膜とその構造性

前駆体溶液を成膜して強誘電性や圧電性を有する PZT 薄膜を得るためには、結晶粒径、結晶成長の配向性などが問題となる。先の熱分析では溶液 DB からは、およそ 500°C で PZT が合成され始めることが明らかになった。そこで、熱分析結果を参考に焼成した PZT 薄膜の SEM 写真を表面 (a~c) と断面 (a'~c') として図 4 に示した。図中 (a) (a') は DBU 添加の薄膜 F_{DB} を、(b) (b') は 2-エチルヘキサン酸添加の薄膜 F_{EA} を、更に (c) (c') はアンモニアを添加した薄膜 F_{NH} である。

図 4 (a) によると、薄膜 F_{DB} の表面は、およそ $0.2\sim 0.6 \mu\text{m}$ の粒径を持った結晶粒により緻密化されている。断面 (a') は結晶粒に対応した柱状結晶が基板に対して垂直方向に均一に林立し、亀裂や空隙のない膜となっていることが認められる。薄膜 F_{NH} の (c) と (c') は薄膜 F_{DB} に類似しているが、薄膜 F_{EA} の (b) と (b') では、前者と異なり、気孔が残留している。それゆえ、膜の緻密性の観点に立つと、前駆体溶液としては溶液 DB 及び NH が妥当と考えられる。

次に、PZT 薄膜 F_{DB} , F_{NH} , F_{EA} の XRD パターンを図 5 に示す。JCPDS カードによると、図中のピークはいずれも PZT ペ

Fig. 3. TG-DTA curves of PZT precursor solution DB. ($5^\circ\text{C}/\text{min}$, air).

Fig. 4. SEM image of the PZT films F_{DB} , F_{EA} and F_{NH} . Surface image: (a) F_{DB} , (b) F_{EA} , (c) F_{NH} . ($\times 20 \text{ k}$) Section image: (a') F_{DB} , (b') F_{EA} , (c') F_{NH} . ($\times 30 \text{ k}$)

Fig. 5. XRD patterns of the PZT films F_{DB} , F_{EA} and F_{NH} .

ロブスカイト結晶に帰属され、 21.9° は正方晶の(100)に、 31.0° は(101)に、 38.3° は(111)に、 44.5° は(200)に、及び 55.2° は(211)に指数付けできる。

薄膜 F_{DB} は、(100)が優先配向となって現れている。実用上、大きな d_{33} 効果を得るためには(100)配向が他に比べて大きいことが望ましい²⁾。

薄膜 F_{EA} では、(100)優先配向となっていないので、大きな d_{33} 効果を期待することができず、実用上好ましいとは言えない。しかし、薄膜 F_{NH} では、(100)配向が優先であり、 d_{33} 効果は大きいことが推測される。想定される d_{33} 効果は、この薄膜 F_{NH} よりも薄膜 F_{DB} の方が大きいことが(100)配向の様相から推量される。

これらの結果から、(100)優先配向の結晶薄膜作製には DB と NH のいずれの溶液を前駆体溶液としても問題はないと考えられる。しかし、溶液 NH の場合には、粘度が低く、厚膜とするには多層コートが必要とするので、厚膜作製には最適とは言えない。厚膜作製の場合には粘度が比較的高い方が、コート回数が少なく厚膜が得られるので、溶液 DB を薄膜作製の前駆体溶液とすることが今回の実験では最も望ましいことが分かる。また、薄膜 F_{DB} の ICP-AES による組成分析の結果、 $x:y:(1-y)=115:52:48$ であり仕込み混合比と一致した。

3.4 固有抵抗値、比誘電率、分極特性

前駆体溶液の妥当性を検討するために、合成当初の溶液から得た PZT 薄膜と、およそ 200 d 保存後の溶液から得た薄膜の固有抵抗値 ρ 及び比誘電率 ϵ_r を表 2 に示した。

ρ は、薄膜 F_{DB} の場合、合成当初の溶液からの $6.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$

Table 2. Characteristics of the PZT Films

Film species	Thickness / μm	$\rho/\Omega \cdot \text{cm}$		+Ec / $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$	+Pr at 20V / $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	ϵ_r at 1000Hz
		Initial	after 200 days			
F_{DB}	1.12	6.2×10^{10}	6.7×10^9	35.1	21.1	1300
F_{EA}	1.02	2.2×10^9	1.4×10^5	33.4	23.2	1200
F_{NH}	0.50	5.3×10^9	9.7×10^8	38.9	13.7	1300

Fig. 6. P - E hysteresis curves of the PZT film F_{DB} .

cm と 200 d 経過後の $6.7 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ とで大きな違いは認められない。薄膜 F_{NH} についてもおおむね同じことが言える。このように、長期保存した溶液からの薄膜の ρ に変動がないことは、長期保存中に溶液状態が変化することなく、溶液が十分に安定であったことを物語っている。

しかし、薄膜 F_{EA} は、合成当初の溶液から得た薄膜の ρ は $2.2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であったが、200 d 経過後の溶液から得た薄膜では $1.4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、大きな減少が認められる。このことから、溶液 EA の長期保存中の粘度は大きく変わらないとしても、成膜することによって溶液保存中の状態変化が膜の ρ に影響を及ぼしている。これは、溶液 EA の保存中にカルボン酸塩に特有なミセルが時間経過とともに次第に伸び、長鎖ミセルの形に成長していく反応が過剰に進行したことで、成膜時に欠陥が生じやすくなったためと考えられる。それゆえに実用的観点に立つと、安定化剤として 2-エチルヘキサン酸を介在させた溶液 EA の安定性や合成当初溶液からの成膜に問題がないとしても、長期保存 (6 か月以上) 後の溶液からの薄膜には問題を残している。

また、表 2 から明らかなように、薄膜 F_{DB} , F_{EA} , F_{NH} の ϵ_r はいずれも 1200~1300 と大きい。このような ϵ_r の大きな値は、薄膜ではしばしば見受けられる。基板上に形成されている微結晶の緻密性、粒界、配向性などが ϵ_r の値に反映していると考えられる。

また、薄膜 F_{DB} の P - E ヒステリシス特性を図 6 に示した。薄膜 F_{DB} の P - E 特性では、試料に最大 20 V の電圧を印加していくと、分極は増加し、およそ 330 kV/cm で飽和し、その値 (+ P_{max}) は $41.8 \mu\text{C/cm}^2$ となっている。その時点から印加電圧を減少させると、分極は減少するが、印加電圧がゼロの場合の

分極値（残留分極，+Pr）はおおよそ $21.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。また印加電圧を 40 V とすると同様のヒステリシスループを描いている。

溶液 EA と NH とから作製した PZT 薄膜 F_{EA} , F_{NH} ではヒステリシス特性を示すが，薄膜 F_{DB} に比べてループがいくぶん傾き，またループ面積が小さくなる傾向が認められた。それから読み取った +Ec, +Pr の値を表 2 に示した。薄膜 F_{DB} や F_{EA} の Pr 値はおおよそ $21 \sim 23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり，薄膜 F_{NH} の $13.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と比較して大きい。

4. 結 論

CSD 法によりジルコン酸チタン酸鉛（PZT）薄膜を調製する前駆体溶液を Pb-酢酸，Ti-と Zr-アルコキシドから合成した。CSD 法における溶液は長期保存性に問題があるが，安定化剤として DBU を介在させることにより安定化させることができた。また，2-エチルヘキサノ酸，アンモニアガス，酢酸を介在させても，安定化剤としての効果を示したが DBU の特性を超えることはなかった。DBU，アンモニアガスを安定化剤とした場合，おおよそ 1 年間にわたって色調，粘度などの変化は見られず，長期保存中随時その溶液からの成膜が可能で，しかも成膜性に大きな違いが見られなかった。2-エチルヘキサノ酸を安定化剤とした溶液では，おおよそ 6 か月経過すると粘度がおおよそ 10% 上昇し，その経時変化した溶液から成膜すると固有抵抗値 ρ が低くなり，問題があることが判明した。酢酸を安定化剤とした場合は，極少量の大気中の水分による影響を受けやすく，カルボン酸の多量化反応による白色沈殿物を生じ，PZT 薄膜を形成する前駆体溶液としては好ましくないことが判明した。

酢酸を安定化剤とする溶液 AC を除いた溶液 DB, EA, NH より，PZT 薄膜を PTO/Pt(111)/SiO₂/Si 基板に成膜すると，溶液 DB 及び NH の場合は，薄膜に亀裂やはく離がまったく認められず，しかも SEM, XRD より， $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の結晶粒が緻密に詰まった(100)優先配向膜が得られた。2-エチルヘキサノ酸を含有させた溶液 EA から得た PZT 薄膜 F_{EA} は，気孔が膜中に認められ，十分に緻密な膜とは言えないことが分かった。このように，溶液 DB, NH より調製した PZT 薄膜は，誘電特性，ヒステリシス特性などの評価から，実用可能であることが明らかとなった。しかしながら，溶液 NH の場合には 1 回コート当たりの膜厚が $0.10 \mu\text{m}$ と薄いのにに対し，溶液 DB からの成膜では 1 回コート当たりの膜厚が $0.22 \mu\text{m}$ と厚いので，積層回数が少なくて済み，製造効率が良い。総じて，DBU を安定化剤として使用した溶液が，本研究では最も PZT 薄膜を形成させるのに適していると考えられる。

謝 辞 PZT 前駆体溶液の作製に当たり，多くの情報を提供して頂いた静岡大学工学部・鈴木久男教授に感謝致します。

(2003 年 9 月第 56 回コロイド及び界面討論会発表)

References

- 1) Uhlmann, D. R., Dawler, J. T., Poisl, W. H. and Zelinski, B. J., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, Vol. 19, pp. 53–64 (2000).
- 2) Du, X.-H., Zheng, J., Belegundu, U. and Uchino, K., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, pp. 2421–2423 (1998).
- 3) Idemoto, Y., Yoshikoshi, H., Koura, N., Takeuchi, K., Richardson, J. W., Jr. and Loong, C.-K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 112, pp. 40–45 (2004) [in Japanese].
- 4) Wada, S. and Tsurumi, T., *Materials Integration*, Vol. 17, pp. 16–22 (2004) [in Japanese].
- 5) Ishiwar, H., *Ceramics Japan*, Vol. 38, pp. 342–347 (2003) [in Japanese].
- 6) Maiwa, H. and Ichinose, N., *Oyo Buturi*, Vol. 71, pp. 1227–1233 (2002) [in Japanese].
- 7) Funakubo, H., *Oyo Buturi*, Vol. 70, pp. 1061–1066 (2001) [in Japanese].
- 8) Kakimoto, K., Kakimoto, H. and Masuda, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 109, pp. 149–154 (2001) [in Japanese].
- 9) Kaga, Y., Kikuchi, H. and Watanabe, J., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 111, pp. 73–76 (2003) [in Japanese].
- 10) Kawano, T., Hashimoto, K., Hashimoto, C., Tsuchie, T., Yamanaga, M., Nishida, A. and Tsuchiya, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 110, pp. 766–771 (2002) [in Japanese].
- 11) Traianidis, M., Courtois, C. and Leriche, A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 20, pp. 2713–2720 (2000).
- 12) Kwon, Y. T., Lee, I.-M., Lee, W. I., Kim, C. J. and Yoo, I. K., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 34, pp. 749–760 (1999).
- 13) Huang, Z., Zhang, Q. and Whatmore, R. W., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, Vol. 24, pp. 49–55 (2002).
- 14) Zhang, B.-P., Iijima, T., He, G. and Sanada, N., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 109, pp. 299–304 (2001).
- 15) Scott, J. F. and Araujo, C. A., *Science*, Vol. 246, pp. 1400–1402 (1989).
- 16) Shimizu, C., Maeda, K., Uchida, F., Kobayashi, M., Kubota, M., Eritate, S. and Muroya, M., The 56th Divisional Meeting on Colloid and Surface Chemistry, the Chemical Society of Japan (2003) pp. 417–417 [in Japanese].
- 17) Eritate, S., Kobayashi, M., Kubota, M., Uchida, F., Shimizu, C. and Maeda, K., Kokai-Tokkyo-Koho, 2004-134768 [in Japanese].
- 18) Suzuki, H., Othman, M. B., Murakami, K., Kaneko, S. and Hayashi, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, pp. 4896–4899 (1996).
- 19) Suzuki, H., Koizumi, T., Kondo, Y. and Kaneko, S., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19, pp. 1397–1401 (1999).