

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600075

研究課題名(和文) インクジェットプリンターのカラー印刷を利用した超伝導膜への磁束ピン止点の配列導入

研究課題名(英文) Introduction of flux pinning centers into YBa₂Cu₃O_y superconducting films by inkjet printing technique

研究代表者

寺西 亮 (Teranishi, Ryo)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70415941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： インクジェットプリンターの印刷技術を利用して、YBa₂Cu₃O_y超伝導薄膜中に磁束ピン止め点を任意形状で配列導入することを試みた。超伝導体およびハフニウムピン止め点の原料溶液をカートリッジに充填して、パソコンの描画ソフトで塗布形態を設計してプリンターから原料溶液を基板上に塗布し、熱処理を施して試料を作製した。

電子顕微鏡による観察からピン止め点が設計と同様の形態で基板上に塗布されていることが示され、インクジェットプリンターによる配列塗布の有用性が示された。また、元素分布解析やX線回折による結晶相の同定から、ピン止め点として有効なBaHfO₃やHfO₂が膜中に生成していることも確認できた。

研究成果の概要(英文)： An ink-jet printer was applied to introduce flux pinning centers into YBa₂Cu₃O_y superconducting films as a new approach for deposition technique. The ink-jet printing technique is particularly interesting and effective to fabricate films and/or their patterns because it is a non-contact technique to the substrates. The starting solutions for fabricating superconducting film were packed in the ink cartridges of the printer, and the projected drop of ink traveled through air to the substrate.

As the results, it was succeeded in fabricating the superconducting films and introducing BaHfO₃ flux pinning centers into the films with optional form and shape. The obtained films showed crystal grain alignment to c-axis. Also, flux pinning centers were arrayed as line-shape into the film to the parallel direction for electric current with a diameter of about 50 μm.

研究分野：酸化物超伝導体、無機材料化学、薄膜プロセス

キーワード：超伝導体 インクジェット 薄膜 溶液プロセス 形状制御

1. 研究開始当初の背景

超伝導材料は、電気抵抗なく通電できることから、線材化による電力ケーブルやコイルなどエネルギー分野への応用が期待されている。中でも Y 系超伝導体 (YBa₂Cu₃O_y 等) は、図 1 に示すような金属テープ上に中間層を介して薄膜成長させて線材化する手法によって、日本と欧米を中心に線材の高特性化開発競争が展開されている [1]。

線材応用には、図 2 に示すように用途に依って高い電流値が求められているが、磁場下で通電すると超伝導体内に進入した磁束にローレンツ力が働いて電気抵抗が生じる為に電流値が低下し、各応用機器に必要な値が得られていない [(公財) 国際超伝導産業技術センターHP]。磁束の運動抑制には、薄膜中に磁束ピン止め点を導入する手法が有効であり、高特性化研究が展開されている [2-3]。

申請者らは、溶液塗布法にて YBa₂Cu₃O_y 膜の高特性化を行っており [4]、本法によって BaZrO₃ ピン止め点を膜中に導入すると通電特性が大幅に向上する (図 3 左)。BaZrO₃ は、100nm 程度以下の粒径で導入されるが (図 3 右)、配置や大きさが不均質である。ピン止め点を膜中に微細で均質に配置することができれば更に大幅な特性向上が期待されるが、ピン止め点の配置は出発溶液中の原料の分散状態に依存するため、従来法では配置制御は極めて難しい。

参考文献

- [1] Y. Shiohara 他, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 10007.
- [2] J. L. Mac-Discoll 他, Nature Mater. 3 (2004) 439.
- [3] K. Matsumoto 他, Supercond. Sci. Tech. 23 (2010) 14001.
- [4] R. Teranishi 他, Mater. Sci. Eng. B, 173 (2010) 61.

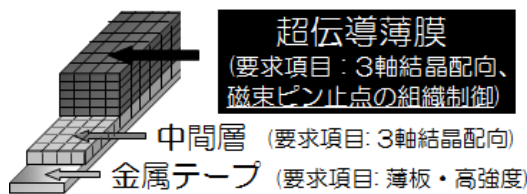


図 1. 薄膜堆積による線材化の模式図

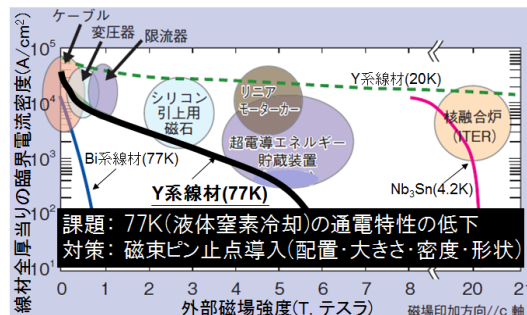


図 2. 機器応用に必要な磁場中通電特性

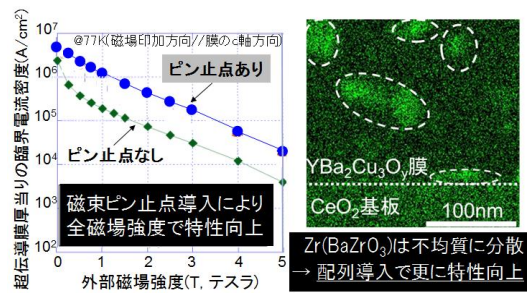


図 3. BaZrO₃ 導入 YBa₂Cu₃O_y 膜の磁場中
臨界電流密度(左)と Zr 分布(右)

2. 研究の目的

本研究では、インクジェットプリンターの印刷技術を超伝導薄膜中への磁束ピン止め点の導入法として応用し、従来の物理蒸着法や溶液塗布法では成し得ないピン止め点の配列導入に挑戦する。

申請者は、膜中でピン止め点を任意に配置させる為に、現代プリンターの高度な印刷技術に着目した。超伝導及びピン止め点の原料溶液をプリンターに設置し、パソコン上で塗布形状・配置・塗布量を決定することによってピン止め点を膜中に導入 (形状・配置・大きさ等) することができれば、薄膜組織を自由に制御でき、目的の機器応用に適したピン止め機能を有する薄膜線材を作製できる技術が実現する。

3. 研究の方法

(1) インクジェット塗布による YBa₂Cu₃O_y 膜の作製

目標: インクジェット塗布の課題を抽出して対応し、高い結晶配向と超伝導特性 (超伝導転移温度、通電特性) を有する薄膜を得る。
方法: 図 4 に示すように、インクカートリッジに超伝導原料を設置して、超伝導膜のみを基板に塗布した。得られた塗布膜を従来の熱処理法にて結晶化し、この基本プロセスにおける課題抽出し、対策を施した。

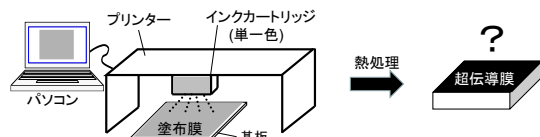


図 4. インクジェット塗布による
超伝導膜作製の概念図

(2) インクジェット塗布による膜中への磁束ピン止め点の配列導入

目標: ピン止め点の配列塗布を行い、ピン止め点を任意形状で導入する。

方法: インクカートリッジに超伝導原料にピン止め点原料を添加した溶液を設置し、パソコン上で描画したライン状 (電流方向に平行に二次元状にピン止め点を配列) に

塗布膜を作製した(図5)。得られた塗布膜を仮焼した後、その上からスピコート法にてピン止め点を導入していない $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 原料溶液を塗布し、仮焼および本焼を施した。

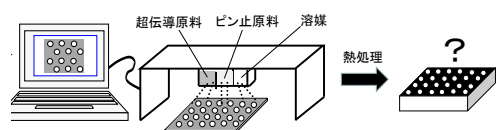


図5. インクジェット塗布による磁束ピン止点の膜中への配列導入の概念図

4. 研究成果

(1) インクジェット塗布による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の作製

図6に LaAlO_3 基板上に作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の外観写真を示す。基板に対して一様な塗布膜が作製されていることが確認できた。X線回折法により結晶相の同定を行なった結果、得られた膜は結晶性の高いc軸配向した膜であることが観察された。更に、XRDの面内配向測定の結果からは、結晶は面内にも配向していることも分かり、結晶粒が3軸で揃っていることが認められた。その一方で、従来のスピコート法にて作製した試料と結晶性を比較すると、インクジェット塗布による膜においてはa軸配向した結晶粒が約12%含まれていることがXRDのピーク強度比から試算され、スピコート法による1.8%に比べて非常に高い結果となった。

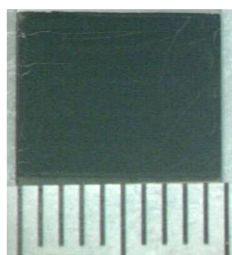


図6 LaAlO_3 基板上に作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の外観写真

作製法に起因した両者の塗布膜に違いはないかを調べた結果、スピコート法の試料における膜厚が約 $0.3\mu\text{m}$ であるのに対して、インクジェット法では約 $0.7\mu\text{m}$ であることが示された。両試料は同等の熱処理条件を施していることから、インクジェット法による試料でa軸成長粒が多い原因は、膜厚に適した熱処理条件で結晶化されていないことが考えられる。また、同法の試

料においては、図6にて観察されるように膜の一部に亀裂が発生していることも認められ、この亀裂の原因も塗布膜厚が厚いことが考えられた。

そこで、塗布膜厚と亀裂との相関を調査する目的から、濃度を低減させた原料溶液を用いて塗布膜の作製を行なった。ここで、使用した原料濃度は従来の約半分とした。その結果、上記で観察された亀裂はほぼなくなった(膜厚約 $0.4\mu\text{m}$)。このことから、インクジェット法の試料で亀裂が発生した原因は、熱処理条件に対して塗布膜厚が厚かったためであることが分かり、原料濃度制御により亀裂は抑制できることがわかった。加えて、塗布膜厚を低減させた試料のa軸率は6.1%にまで低減することができたことから、塗布膜厚を適正に制御することができればa軸粒の生成は抑えられることが示された。

4端子法により、インクジェット塗布にて作製した試料の超伝導転移温度を測定した。その結果、約92Kの転移温度($T_c\text{-zero}$)が示され、報告されている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導体の値とほぼ同等の特性が得られた。

以上の結果より、インクジェット法にて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜を作製できることが示された。

(2) インクジェット塗布による膜中への磁束ピン止め点の配列導入

図7(a)、(b)、(c)は、パソコン上での塗布膜の描画デザイン、ピン止め点を含む超伝導原料溶液塗布後の光学顕微鏡観察像、インクジェット塗布膜の仮焼後にスピコート法にて超伝導原料を塗布して仮焼および本焼を施した膜の光学顕微鏡観察像をそれぞれ示す。(b)から塗布されたピン止め点を含む原料溶液は $100\sim 150\mu\text{m}$ の幅でライン状に配列していることが示された。その一方で、(a)のデザインと比較すると、(b)にて観察される形状では塗布膜が基板上で斑になり、一様なライン状に塗布できていないことも分かった。同図(b)と(c)を比較すると、ピン止め点の配列のライン幅は本焼後に $50\sim 100\mu\text{m}$ に低減することが観察された。また、(b)にて観察された配列塗布膜の斑は、本焼後の膜でも同様に確認された。

これは、図8に示すように、原料溶液の粘度が低いか、あるいは原料溶液と基板との濡れ性が良くないことに起因して、塗布膜が基板上に一様に濡れていないことが推察された。対策としては、溶媒を改良して原料溶液の粘度を低くする方法や、基板との濡れ性が良い溶媒を選定する方法が挙げられ、今後の工夫によって塗布膜の品質を改善できると考えられる。

インクジェットプリンターで
塗布された原料溶液

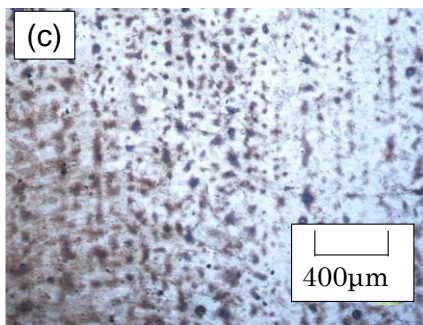
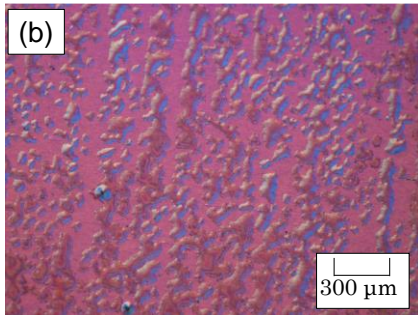
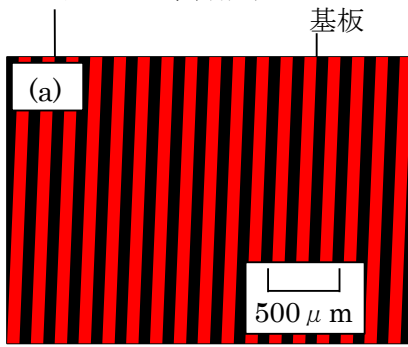


図7 ピン止め点を配列塗布して熱処理した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の外観写真

(a) パソコン上でデザインしたピン止め点の配列塗布の模式図

(b) インクジェットプリンターで塗布直後の光学顕微鏡像

(c) 本焼後の光学顕微鏡像

次に、本焼結晶化後の試料表面の組織観察を行った。図9に 走査型電子顕微鏡 (SEM)およびエネルギー分散型発光分光分析法 (EDS) による元素分布の観察結果を示す。この結果から、この結果から、インクジェットプリンターで塗布されたところは Cu、Ba、Hf の輝度が高く、これらの元素の濃度が周囲と比較して高いことが示された。したがって、このライン状の部分に HfO_2 や BaHfO_3 が生成している可能性が示唆された。

そこで、X線回折法により得られた試料の生成相の同定を行った。図10に示した測定結果からは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の 000 ピークが観察されることから、母相は c 軸配向していることが分かった。Hf の酸化物として

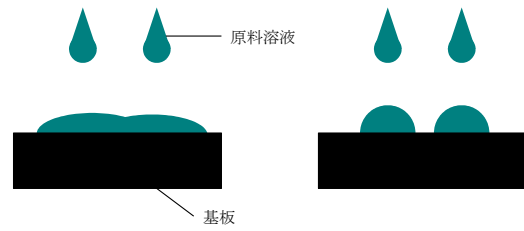


図8 基板上での原料塗布時の概念図

(左) 理想的な状態

(右) 本実験での状態

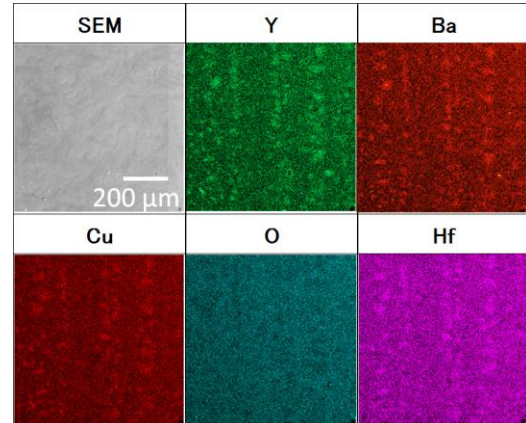


図9 本焼後の試料の SEM-EDS 像

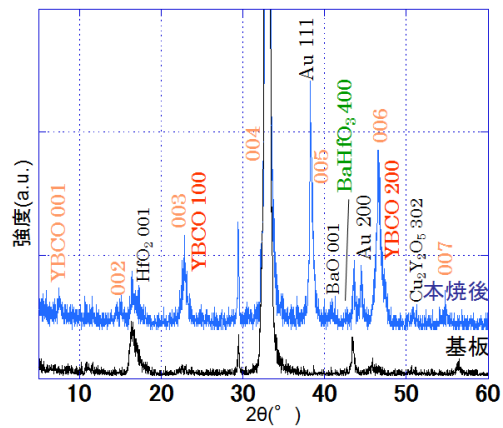


図10 X線回折法による生成相の同定

HfO_2 の 001 に起因するピークが 17° に、 BaHfO_3 の 400 ピークが 43° 付近に観察された。図9の SEM-EDS の結果を考慮すると、膜中には Hf の酸化物としてこれら両者がライン状に配列して導入されていることが分かった。また、Ba が欠損した $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の 112 および 302 に近するピークが確認されたことから、SEM-EDS の結果とあわせるとインクジェット塗布を行なったライン状の塗布部では BaHfO_3 の生成に伴って Ba 元素が欠乏し、その結果、 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ が生成したものと考えられる。

以上より、インクジェット塗布法を利用して $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜中に磁束のピン止め点を

配列導入することができた。その一方で、塗布膜の品質を向上させるためには、インクジェット塗布に適した原料溶液の改質の工夫が必要であることも示された。

まとめ

YBa₂Cu₃O_y 超伝導膜への新たな磁束ピン止め点の配列導入法として、インクジェット法を提案しその可能性を検討した。本研究では、まず同法の有用性を検証する目的から、従来の超伝導原料溶液を用いて成膜実験を行ない、母相を作製できるか否かを調べた。その結果、同法にて結晶粒が高度に2軸配向した膜を作製できることが示され、高い超伝導転移温度の特性も得られた。その反面、電流の流れを阻害するa軸結晶粒が一部で生成していることや膜面に亀裂が発生することが示された。ただし、検証の結果、これらの要因はインクジェット法による塗布膜の膜厚を低減することで解決できることが分かった。

同法を利用して膜中にピン止め点を配列導入することを試みた結果、ピン止め点として有効なHfO₂やBaHfO₃が膜中に生成し、かつインクジェット塗布の効果によって配列させることができることが分かった。

以上、本研究によって目的材料の原料溶液をインクジェットプリンターに設置し、パソコン上で塗布形状や配置を決定することによって、それらを基板上に任意形状で導入できる(形状・配置・大きさ等)ことが明らかとなった。得られた知見は、今後の薄膜材料の組織制御に有用な技術となり得ることを示すものであると判断される。

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 1 件)

R. Teranishi, K. Otaguro, H. Horita, K. Yamada, K. Kaneko, T. Izumi, S. Awaji, Minimization of BaHfO₃ flux pinning centers in YBa₂Cu₃O_y films by metal organic deposition process, IEEE Trans. Appl. Supercond., (2016) 印刷中(査読有)。

[学会発表] (計 6 件)

① 片木世維, 平松和弥, 寺西亮, 山田和広, 金子賢治, “インクジェットプリンターを利用したYBa₂Cu₃O_{7-x}薄膜への磁束ピン止め点の配列導入” 金属学会・鉄鋼協会・軽金属学会九州支部 平成28年度合同学術講演会, 2016.

② R. Teranishi, H. Horita, K. Otaguro, K. Yamada, K. Kaneko, M. Yoshizumi,

T. Izumi, Size minimization of BaHfO₃ flux pinning centers in YBa₂Cu₃O_y superconducting films by chemical solution deposition process, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015.

③ R. Teranishi, H. Horita, K. Otaguro, K. Yamada, K. Kaneko, T. Izumi, Minimization of BaMO₃ (M = Zr, Hf) flux pinning centers in YBa₂Cu₃O_y films by metal organic deposition process, 28th International Symposium On Superconductivity, 2015.

④ 寺西 亮, 堀田宏志, 山田和広, 金子賢治, 和泉輝郎, TFA-MOD法によるYBa₂Cu₃O_y膜中のBaHfO₃粒状ピンの粒径微細化, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.

⑤ R. Teranishi, H. Horita, K. Otaguro, K. Yamada, K. Kaneko, M. Yoshizumi, T. Izumi, Minimization of BaHfO₃ Flux Pinning Centers in YBa₂Cu₃O_y Films by Metal Organic Deposition Process, The 12th European Conference on Applied Superconductivity, 2015.

⑥ 寺西 亮, 堀田宏志, 山田和広, 金子賢治, 吉積正晃, 和泉輝郎, TFA-MOD法によるYBa₂Cu₃O_y膜中のBaHfO₃粒状ピン止め点の微細化, 2015年春季第62回応用物理学関係連合講演会, 2015.

[その他]

ホームページ

<http://zaiko13.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺西 亮 (TERANISHI, Ryo)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 70415941

(2) 連携研究者

井上昌睦 (INOUE, Masayoshi)
九州大学・大学院システム情報科学研究
院・准教授
研究者番号: 80346824

山田和広 (YAMADA, Kazuhiro)
九州大学・工学研究院・技術専門職員
研究者番号: 90380609