

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06891

研究課題名(和文) 導電性酸化物単結晶を用いた粒子整列塗膜の実現と物性解明

研究課題名(英文) Realization and characterization of particle aligned coating film using conducting oxide single crystal

研究代表者

鶴田 彰宏 (Tsuruta, Akihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・研究員

研究者番号：40760319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：優れた導電性酸化物であるLa₄BaCu₅O_{13+d}に対する強塩基フラックス法を用いた単結晶粒子合成において、100nmから10μmの間での粒子サイズ制御および1時間程度の短時間粒子合成を実現した。また、異方的な形状での粒子成長の可否に関して、様々な検討から当該材料系においては理論的に非常に困難であることを明らかにした。

新規粒子整列膜作製プロセスを開発し、合成したマイクロサイズ立方体状単結晶粒子を用いて粒子整列膜を実現した。

当該材料系に対する元素置換を用いた物性制御を検討し、La₄BaCu₅O_{13+d}の電気特性が元素置換や他元素の混入に影響を受けにくい強固なものであることを確認した。

研究成果の概要(英文)： Particle size control between 100 nm and 10 μm and short time particle synthesis for about 1 hour were realized in single crystal particle synthesis using the molten hydroxide method for conducting oxide La₄BaCu₅O_{13+d}. In addition, it was revealed from various investigations that it is very difficult in the material system to grow crystals anisotropically.

A novel particle alignment film fabrication process was developed and a particle alignment film was realized using synthesized micro-sized cubic single crystal particles.

We investigated physical property control using element substitution for this material system and confirmed that the electrical characteristics of La₄BaCu₅O_{13+d} are robust enough not to be influenced by element substitution and contamination of other elements.

研究分野：材料工学

キーワード：導電性酸化物 単結晶微粒子 塗膜 強塩基フラックス法 元素置換

1. 研究開始当初の背景

現在、気体センサ等の高温動作型電子デバイスのヒーター材料に限らず、小型電子デバイスの配線材料には、低抵抗率かつ化学的に安定な Pt が用いられている。しかし、近年の電子デバイス利用量の増加に伴い、Pt の需要が急速に高まっているため代替材料が求められている。

高温雰囲気下で安定かつ優れた導電性を有する導電性酸化物は、Pt の代替材料として期待され、エピタキシャル薄膜や多結晶体を用いた物性解明が進められてきた。一方で、セラミックス特有の機械強度の弱さや難加工性から、未だ Pt 代替材料としての実用化プロセスや開発や、デバイス適用プロセスの開発は殆ど実施されていない。

酸化物に代表されるセラミックス材料の実用化プロセスとしては、近年ではナノ粒子の合成及び集積化、焼結が主流となっている。しかし、導電性材料ではこの手法の場合、電気伝導の妨げとなる結晶粒界が数多く導入され電気伝導性の劣化原因となる可能性が高い。さらに、特にペロブスカイト型酸化物に多くみられる結晶構造に起因する物性の異方性等を平均化し、異方性に応じた特異な物性の発現や利用の妨げとなってしまうため、導電性酸化物材料に限らず各種機能性セラミックス材料にも適用可能な新規異方性制御型実用化プロセスの開発が重要である。

本研究課題では、導電性酸化物材料として $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ で表される秩序型ペロブスカイト酸化物(図1)に注目した。当該材料はエピタキシャル薄膜を用いた先行研究で、*ab* 面内と *c* 軸方向の電気伝導特性が異なっており、その物性異方性は結晶構造の異方性に起因していることが知られている。

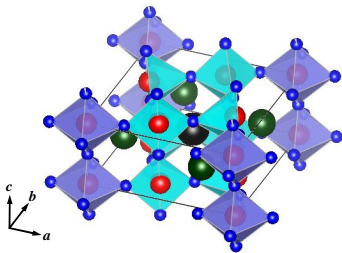


図1 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ の結晶構造 (緑: La、黒: Ba、赤: Cu、青: O)

2. 研究の目的

本研究課題では、現在セラミックス材料の応用プロセスとして最も利用されている、スクリーン印刷を用いたペースト粒子分散ペースト印刷を主軸プロセスとして、導電性酸化物 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ の結晶構造・物性異方性を反映し、さらに結晶粒界数密度を低減した新規セラミックス材料実用化プロセスの開発及び当該手法によって発現する粒界散乱現象等の物理現象解明を目的とした。

加えて、元素置換を用いた物性制御にも着手することで、 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 材料系の新規機能探索や実用化に向けた物性最適化も目的

とした。

具体的には、下記3項目を検討・実現することで本研究課題の目的は達成される。

(1) 結晶構造を反映した異方的な形状を有するマイクロサイズ単結晶 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 粒子の作製を実現する。

(2)(1) で実現したマイクロサイズ単結晶 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 粒子を、スクリーン印刷を用いたペースト印刷プロセス及び更なる付加プロセスを用いて、異方性粒子整列塗膜を実現する。

(3) La や Ba、Cu の金属元素各サイトを他元素置換することで、物性制御可能性を検討し、発見した組成を(1)及び(2)のプロセスに適用する。

3. 研究の方法

上記「2. 研究の目的」内で述べた3項目に対して実施した研究方法及び実験方法は下記の通りである。

(1) マイクロサイズ単結晶 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 粒子の作製には、 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ に関する報告があり希土類系酸化物超伝導体において異方性粒子作製可能性が示されている強塩基フラックス法を用いた。高温下で溶融した KOH や NaOH 等の強塩基フラックスに、 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ の原料である金属酸化物を投入し単結晶粒子を短時間で育成可能であるプロセスであり、温度プロファイルや原料-フラックス混合比率、反応時間、雰囲気等の様々な結晶成長パラメータを制御することで、*ab* 面方向に長く、*c* 軸方向に短く成長した扁平な形状を有するマイクロサイズ単結晶粒子の作製を試みた。

(2)(1) で作製した粒子を用いて、スクリーン印刷可能な粒子分散ペーストを作製し、印刷塗膜の作製を実施、異方性粒子を整列させるプロセスとしては、圧延を想定した。

(3) 元素置換に関しては、まず物性の把握と置換可能性の検討を、一般的な材料合成方法である固相反応法を用いて実施し、有用な置換材料や特異な物性が得られた場合に、(1)及び(2)のプロセスに適用することを想定した。

4. 研究成果

(1) 始めに強塩基フラックス法を用いた $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 単結晶粒子作製を実施した。このとき、使用原料量に対する取得単結晶粒子の収率に注目し、本研究課題達成時の応用可能性に関しても意識して研究を進めた。

$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ の化学量論比通りとなるように原料である La_2O_3 、 BaO_2 、 CuO を混ぜ合わせ、溶融強塩基フラックスに投入することで比

較的プロセスウィンドウが広く高品質な $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 単結晶粒子が得られることが明らかとなった。

また、様々な結晶成長に係る合成パラメータを詳細に検討した結果、 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 単結晶粒子合成に関して得られた知見を以下に示す。

① フラックスと原料粉の混合割合としては、質量比率で原料粉が 10 ~ 40 wt% 程度の幅広いプロセスウィンドウを有しており、この混合割合に対して、粒子形状は大きな影響を受けない。

② 合成時間としては、1 時間以上を必要とするが、最大でも 12 時間の合成で十分な反応及び結晶成長が進むため、一般的な粒子合成反応と比較し、短時間での合成が可能である。

③ 使用原料に対する $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 粒子の収率は 80% 以上まで引上げる事が可能である。

④ 粒子サイズに影響を与える合成パラメータは合成温度であり、図 2 に示すように粒子サイズを 100 nm 程度から 10 μm 程度の範囲で制御可能である。温度が高いほど粒子サイズが小さくなることが明らかになった。この傾向は、一般的な結晶成長とは逆の傾向であり、強塩基フラックス法特有の激しい急激な化学反応に起因するものと考えられる。

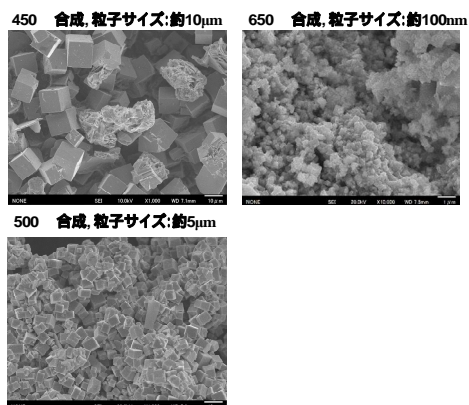


図 2 粒子サイズを制御した $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 単結晶粒子 SEM 観察像

⑤ 様々なパラメータを制御した場合においても、単結晶粒子の形状は立方体であり、扁平な形状の粒子を合成することはできなかった。その原因としては、図 3 に示す粒子を平滑な基板上に整列させた XRD 測定結果からわかるように、粒子の面を成す $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ の結晶面が、(00n) 面と (210) 面であり、これは $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 結晶構造を構成する 5 つのペロブスカイト基本格子の (00n) 面と (n00) 面に対応し、いかなる状態においても、最安定面がこれらの面に律速されてしまうためであると考えられる。これらの結晶面が粒子面を成す限り、一方向に対する優先的な結晶成長を見込むことは不可能であると

考えられる。

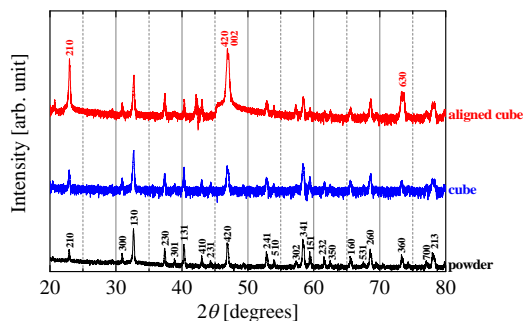


図 3 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 固相反応法粒子、単結晶粒子、整列した単結晶粒子に対する XRD 測定結果

(2)(1) の検討内で、扁平な $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 単結晶粒子作製が困難である事が明らかになった。その結果を受け、研究目的を立方体状単結晶粒子の整列膜の実現にシフトし、研究を実施した。

扁平な単結晶粒子を想定した場合、無秩序な印刷塗膜に圧延などの付加プロセスを追加することで整列膜の実現が想定可能であったが、異方性を持たない立方体状粒子の場合では適用は困難であると考えられる。そこで、塗布当初から整列し溶剤の乾燥に伴って集積化する整列膜の作製を実施した。この整列膜の実現には、大きく分けて 2 つのプロセスを実現する必要があった。以下にそれぞれのプロセス及び成果に関して説明する。

① 整列膜実現に向け、 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+}$ 単結晶粒子を整列可能な運動に対する自由度を保有させた状態で分散ペースト化する。結晶粒界数密減少が目的の 1 つである本研究課題においては、使用する粒子のサイズとしては可能な限り大きい方が望ましく、本研究内では 10 μm 程度の粒子が該当する。そのため、10 μm 程度のサイズの粒子を用いて 分散ペースト作製を試みた。

しかしながら、このように大きなサイズの粒子に対しては、いかなる溶剤内においても粒子が浮遊するために必要なブラウン運動が働かず、沈殿してしまうことが明らかになった。そのため、粒子整列膜の実現には異なるプロセス開発が必要になった。

様々な検討の結果、新規粒子整列プロセスを開発した。プロセスの手順としては、表面平滑な基板上に有機溶剤にエチルセルロースなどの増粘剤を混合した高粘度の液膜を塗布し、その液膜に単結晶粒子を降り掛け、過剰な粒子をスピコート等で振るい落とし基板傾斜をしながら溶剤乾燥させるといった簡便な方法である。粒子整列メカニズムとしては、高粘度の液膜内を粒子が低速で沈殿する際に、近傍の粒子と物理的に接触し干渉し合うことで、粒子が重なることなく、基板表面に到達する。その後、傾斜による重力と、溶剤乾燥に伴う増粘剤の高濃度化、収縮によって粒子間に外部からの力として引力が働き、近接粒子の面と面が接触した図 4 に

示すような整列膜を得ることが出来る。

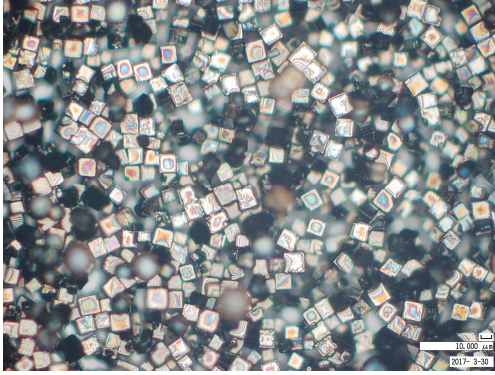


図4 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ 単結晶粒子整列膜マイクロSCOPE像

(3) 元素置換による物性制御を目的とし、まず固相反応法により様々な元素の置換に関して検討した。しかしながら、固溶限界以下で置換可能な元素において得られた物性は、 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ と大きく変化するものは無く、特異な物性も発見できなかった。この結果は視点を変えれば、当該材料系が特に実用化においては各種プロセス及び原料に含まれる不純物のコンタミによって、物性が大きく変化せず、安定した性能の導電性材料として使用可能であることを示している。

図5に検討した元素置換の結果の一部として、Laサイト4サイトのうち0.5サイトをSmまたはGdで置換した場合の電気抵抗率及びゼーベック係数の温度依存性を示す。僅かな絶対値のシフトは確認できるものの、温度依存性等の傾向は殆ど同様であり、特に導電性材料として想定した際の無置換組成に対する優位性は確認できなかった。

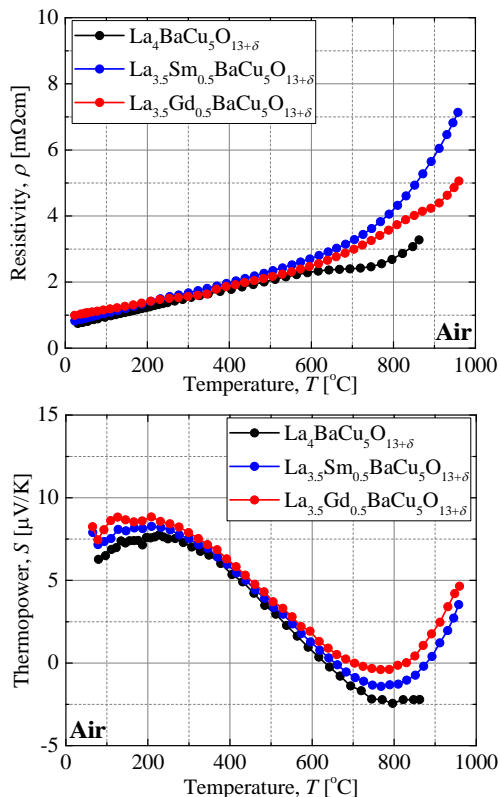


図4 La サイト Sm・Gd 置換 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ 焼結体の電気特性

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)

Akihiro Tsuruta, Yusuke Tsujioka, Yutaka Yoshida, Ichiro Terasaki, Norimitsu Murayama, Woosuck Shin, Temperature dependence of electrical transport properties of $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+}$ conducting oxide thin films, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, 2016, 04EJ08

DOI: 10.7567/JJAP.55.04EJ08

〔学会発表〕(計1件)

Akihiro Tsuruta, Yusuke Tsujioka, Yutaka Yoshida, Ichiro Terasaki, Woosuck Shin, Temperature Dependence of Electrical Transport Properties of $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+}$ Conducting Oxide Thin Films, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2015), PS-8-18, Sep. 28-30, 2015, Sapporo, Japan (poster)
<http://www.ssdm.jp/2015/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鶴田 彰宏 (TSURUTA, Akihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・研究員

研究者番号: 40760319