

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月25日現在

機関番号：54101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22760090

研究課題名（和文） 量子ビーム併用による多機能薄膜評価技術の開発とPLD膜生成プロセス解明への展開

研究課題名（英文） Development of the multifunctional thin-film evaluation technology by a quantum beam, and the elucidation of the membrane generation process created by the PLD method

研究代表者

白木原 香織（SHIRAKIHARA KAORI）

鈴鹿工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：90435602

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、高機能薄膜アクチュエータ開発を見据えた、低環境負荷型機能性薄膜の創生および中性子線を用いた材料特性評価技術の確立である。初めに、既製品では高価である薄膜創生装置の設計・試作を行った。最低限の機能と拡張性を有し、縦・横が600 mm、高さ800 mmの小型可搬型PLD装置の作製に成功した。自作装置による膜作成材料として、応答性の良い圧電セラミックスと大変形の発生が期待できる形状記憶合金の組合せを検討した。その結果、形状記憶合金の組成制御には基盤とターゲットとの距離や製膜時間が影響することを見出した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this research is the creation of a low environmental impact type functionality thin film and the establishment of the material-characteristics evaluation technology by neutron beam. A design and trial production of thin film creation equipment with an expensive ready-made article were performed. The machine has a minimum function and extendibility and succeeded in production of small PLD (Pulsed Laser Deposition) equipment which has 600 mm long, 600 mm wide, and 800 mm in height.

The combination of the ferroelectric ceramics which is excellent in the response, and the shape memory alloy which can expect generating of large deformation was examined, by the equipment of one's own making. As a result, for composition control of the shape memory alloy, it found out the distance of a substrate and a material target, and that membrane generation time influenced.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価

1. 研究開始当初の背景

(1) ファインセラミックスは、耐熱性・耐腐食性に優れた材料として高温腐食環境下への適用が期待されるだけでなく、誘電性や圧電性等の電磁氣的機能をはじめとする多機能性を有する素材としても大きな注目を受けているが、セラミックスの脆さのため、広範囲の普及には至っていない。

(2) 異なる組織を積極的に組み合わせる不均質部を導入した高次構造制御により、セラミックスの諸特性の共生や機能の多重化を図ることにより、高靱性化および高機能性を両立させるシナジーセラミックス材料開発が注目されている。このような機能共生のシナジーセラミックスの部材設計では、安定的な材料創生手法の確立と、制御された不均質微構造を部材としてマクロな機械的性質や破壊特性の関係を把握することが、長期使用に対する強度信頼性を保証する上で不可欠である。

(3) 省スペース化および省資源化の観点から、更に構造が複雑化することが予想されるデバイスにおいては、均質体を仮定している従来の連続体力学での評価が不十分であるため、積層構造や粒子分散組織のような不均質微構造を反映させたセラミックス部材の応力解析や破壊評価手法として、ミクロ(表層)評価にはEBSP法を活用し、材料内部評価技術(材料内部の応力分布および結晶構造の非破壊的評価・解析)の提案は量子ビームの中でも材料透過能の高い中性子線で展開する。

(4) 2009年5月に世界最高レベルの中性子源を有する中性子実験施設(J-PARC)が国内に完成し、広範囲での中性子線利用研究が期待されている。施設内に建設され新材料解析装置(通称:匠)は、大型機器の持込が可能な仕様となっており製膜工程、熱処理および模擬使用環境での評価・解析が可能であるため、多機能デバイスの製膜プロセスおよび高性能アクチュエータの設計最適化への指針を示すことが期待できる。

2. 研究の目的

高機能薄膜アクチュエータ開発を見据えた、低環境負荷型機能性薄膜の創生および中性子線を用いた材料特性評価技術の確立を目的として研究を行う。高次微構造制御薄膜生成プロセスを明確にするため、小

型PLD製膜装置を設計・製作し、大型パルス中性子実験施設内の新材料解析装置に設置する。製膜プロセス中のターゲットおよび基板の結晶構造変化の直接的解析、堆積膜の結晶配向性・結晶性・粒成長挙動を製膜環境内(真空チャンバー)で評価できるシステムを構築する。

3. 研究の方法

(1) 量子ビーム併用による多機能薄膜評価技術の高精度化と可搬型PLD製膜装置の設計および試作

① 多機能薄膜の材料特性評価技術の高精度化

機能共生・多機能材料の組み合わせとして、高感度かつ応答性が良好である圧電セラミックス(PZT)と大きなアクチュエーションひずみの発生が期待できる形状記憶合金(TiNi系)を検討する。

② ラボX線およびパルス中性子を用いた材料内部評価パラメータの決定

基材と堆積膜との境界相および膜中には中性子線、膜表層50 μm にはラボX線を利用し、高次構造デバイスの応力解析と結晶化・結晶配向特性の評価手法を確立する。

③ EBSP法を用いた膜表面の結晶学的評価法の高精度化

PZTおよびTiNiはドメインスイッチング、相変態を起こすことによって大きなアクチュエーションを発生させる材料特性を有するため、格子ひずみや結晶構造の乱れが導入されやすい。高精度な方位解析を行うために必須である、観察試料表面の最適調整条件を明確にする。

④ J-PARC施設持込可能な可搬式小型PLD製膜装置の設計および試作

可搬式小型PLD製膜装置の設計・製作を行う。PLD装置は、高出力パルスレーザー、排気系、電源(蒸着系、排気系)、真空チャンバーで構成する。排気系はロータリーポンプとターボ分子ポンプの組合せとし 10^{-4} Paを満たす高真空仕様とする。真空チャンバー部は、中性子通過径路等が必要となるため既製品を用いず、自主設計・製作を行う。

(2) 量子ビーム併用による多機能薄膜評価技術の高精度化と可搬型PLD製膜装置の

最適化・高度化

① 多機能薄膜の材料創生条件の検討

機能共生・多機能材料の組み合わせとして、高感度かつ応答性が良好である圧電セラミックス (PZT) と大きなアクチュエーションひずみの発生が期待できる形状記憶合金 (TiNi 系) を検討する。

② 形状記憶合金 (精密鑄造 TiNi) 薄膜の創生

Si 基板上に TiNi 堆積膜を生成する上での基板界面条件の一つとして、単結晶 Si 結晶方位を検討し、界面結合性、薄膜成長方向の配向性の評価を行なう。高次構造デバイス製作の 1 層目の製膜条件を確立する。

③ EBSP 法を用いた膜界面の結晶学的評価法の高精度化

基板と膜との界面の結晶学的評価を EBSP 法で行う。界面を高精度に評価するには膜生成状態を破壊することなく試験片を作成することが最も重要であるため、イオン・ビーム加工を用いた手法を用いる。膜の成長方向等を結晶構造で評価すると共に、元素分析も併せて行う。

(3) J-PARC 施設持込可能な可搬式小 PLD 製膜装置の最適化および高度化

H22 年度に可搬式小型 PLD 製膜装置の設計・試作を行った。真空チャンバー内に設置する基板加熱システムおよびターゲット回転システムの追加設計・製作を行なう。

(4) 多機能薄膜評価技術の高精度化および多機能薄膜の材料創生条件の検討

① 形状記憶合金 (精密鑄造 TiNi) 薄膜の組成制御

ターゲットとして TiNi 合金バルク材を用いた場合においても、薄膜組成がターゲット組成からわずかに異なることから、より容易な組成調整を目的として、Ti および Ni 単相を製膜行程において積層し、熱処理を施すことで合金薄膜の創生を目指す。

② EBSP 法を用いた膜界面の結晶学的評価法の高精度化

基板と膜との界面の結晶学的評価を EBSP 法で行う。界面を高精度に評価するには膜生成状態を破壊することなく試験片を作成することが最も重要であるため、イオン・ビーム加工を用いた手法を用いる。評価には断面試験片を用いることで、基盤-薄膜界面での元素偏析相やアモルファス相の存在を明確にする。

③ アクチュエータとしての形状記憶合金薄膜の検討

基盤から薄膜を分離させ、薄膜のみでの評価を実施する。ヒーター加熱や通電加熱による形状回復効果 (温度、アクチュエーションひずみ、形状回復力) のデータを蓄積し、形状記憶合金アクチュエータとしての可能性を示す。

4. 研究成果

(1) 高次微構造制御薄膜生成プロセスを明確にするために必要な、大型パルス中性子実験施設内の新材料解析装置に設置を目的とした小型 PLD 製膜装置を設計および試作を主として行なった。PLD 製膜装置の既製品は高価である高出力レーザーを除いたとしても、700 万円以上と大変高価であるが、汎用品として比較的安価である排気系は構造体として購入し、その他は実験仕様を満たす必要最低限の設計を行い、部品・備品を購入して製作を行なった。

(2) 大型パルス中性子実験施設に持ち込む装置であるため、より小型で可搬可能な PLD 製膜装置の設計を目指した結果、空冷式真空系を含めて幅 600 mm×奥行き 600 mm×高さ 800 mm のサイズで製膜装置の試作品を作製することが出来た。製作した装置を図 1 に示す。また、チャンバー内レイアウトを図 2 に示す。



図 1 自作小型可搬型 PLD 装置の概観

(3) 規格品のチャンバーへの追加工を基礎とした設計および製作を行なったため、真空槽は低価格で仕様達成ができ、ターゲット回転機構の設計、試作および整備を実施できたことは、薄膜生成プロセス解明のための実験を効果的に進めることが期待できる。また、完成品販売装置の数分の 1 の

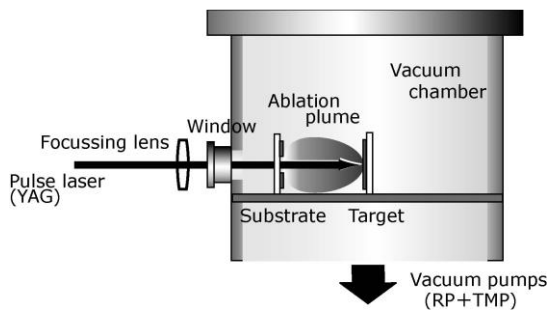


図2 PLD装置チャンバー内概略図

価格で装置を製作できたことは、PLD法による新素材開発を取り組む上で新規導入が容易になったといえる。

(4) 膜特性評価において重要である組成安定的な膜生成のパラメータとして、ターゲット-基板距離における組成のばらつきについて評価を行い、製膜時間とターゲット-基板距離との相関性を見出した。照射レーザーは波長 1064 nm, パルス幅 10 ns の YAG レーザーであり、熱流束は 2.426 J/cm² で一定である。最適な形状記憶合金の製膜条件を決定するために、レーザー照射時間、ターゲットと基板との距離を変更して製膜を行なった。表1に本研究で行った製膜条件をまとめる。

表1 TiNi合金薄膜の製膜条件

	パルス (Hz)	時間 (h)	ターゲットと基板距離 (mm)
a	10	1	30
b	10	2	30
c	10	2	50
d	10	2	60
e	10	2	70
f	10	3	70
g	10	4	70

ターゲットと基板が近距離である (a) と (b) にはドロップと呼ばれる粒状の付着物が膜表面に多数観察されたが、(c) ~ (g) においては均一に製膜されていた。これは、ターゲットと基板との距離が長くなると、大きいアブレーション粒子が排除されたことによると考えられる。

(5) 蛍光 X 線分析装置を用いて膜材の成分分析を行なった結果を表2に示す。最下段の TG とはターゲット材料である。TiNi合金が形状記憶効果を生ずるには、Ni濃

度 (atm %) を 49 % ~ 51 % に制御する必要がある。表2の結果から、(c), (d) および (f) の条件における製膜では形状記憶薄膜に必要な組成が得られた。

これらの結果を距離と Ni 濃度 (atm %) の関係で整理したものを図3に示す。ターゲットは、Ni 50.569 atm % であり、この組成比に最も近い製膜条件は、(d) であった。(a) と (b) および (e) ~ (g) を比較すると、レーザー照射時間が長くなると、Ni の組成比が低下していることが分かる。この原因は、レーザー照射初期には融点の低い Ni のアブレーションが効果的に作用し、時間経過に伴うターゲット温度の上昇によって、Ti のアブレーションが発生することによるものと推察する。以上の理由により、結果的に照射時間の経過により Ti 粒子が増加し、Ni 粒子が減少したような挙動になったと考える。

表2 各種条件で創生した膜の組成分析

	質量濃度 (%)	強度 (cps/uA)	Ni 濃度 (atm %)
a	53.41	1.850	47.389
b	52.36	6.718	46.339
c-1	55.44	3.521	49.433
c-2	53.95	3.059	47.930
d-1	55.88	2.993	49.878
d-2	56.64	2.215	50.650
e	58.65	1.616	52.706
f	55.51	3.426	49.503
g	53.50	2.831	47.479
TG	56.56	290.526	50.569

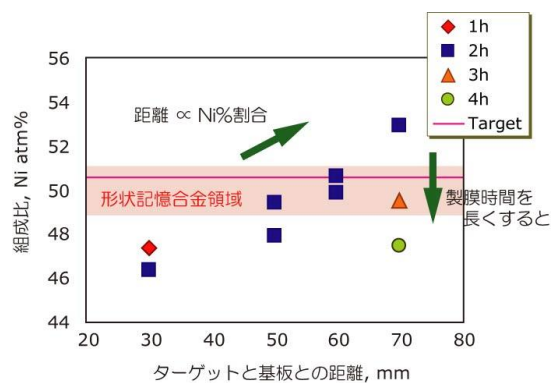


図3 各種条件における組成比の変化

(6) 前項(5)で形状記憶合金として組成比を制御できた、ターゲットと基板との距離 60 mm, 製膜時間 2 時間の堆積膜の結晶構造評価を行なった。X 線回折法により、堆積

膜が非晶質であることを確認した。これは基板およびチャンバー内の加熱を一切行わず、常温製膜を実施したためだと推測される。温度を変化させて、真空熱処理をした結果を図4に示す。熱処理前は、回折角35度から60度までにおいてピークを確認することができなかった。徐々に加熱温度を上げて熱処理を行なった結果、炉内温度600度の熱処理後には明確なピークを確認することができた。これらのピークはターゲット材料として使用したTiNi合金の回折角とほぼ同様であることから、製膜終了時には非晶質であった膜材が、熱処理によって結晶化できることが明らかとなり、チャンバー内に加熱システムを設置することなく、結晶化膜の生成が可能であることを示した。

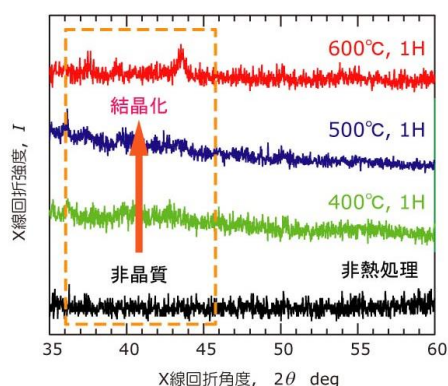


図4 真空熱処理による結晶構造の変化

(7) 室温中での製膜ではアモルファス相で製膜され、製膜後600度以上で真空加熱処理を行うことで結晶化処理が可能であることを前項(6)で明らかにしたが、基板温度を300度に保持した環境で製膜処理を行うと、結晶化温度以下であるにも関わらず結晶相が創生できること確認した。今後、常温製膜後に熱処理を施した膜と、常温雰囲気高温基板上に製膜した膜の粒径や結晶構造を詳細に調べ、形状記憶効果の高い、形状記憶合金薄膜アクチュエータ設計の指針の提案を目指していく。

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)

- ① 白木原香織, 山本和生, 來海博央, Ti-Ni形状記憶合金におけるナノ結晶組織形成過程のTEM内その場観察, 熱処理, 査読有, 52巻3号, 2012, pp. 101-102

[学会発表] (計2件)

- ① 白木原香織, 浅井晟也, 第17回日本高専学会年会, 2011年8月27-28日, 鈴鹿工業高等専門学校
- ② 白木原香織, 宮下幸雄, 第9回高専テクノフォーラム, 2011年8月4日, 学術センター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白木原 香織 (SHIRAKIHARA KAORI)
鈴鹿工業高等専門学校・機械工学科・
准教授

研究者番号: 90435602