

平成 22 年 4 月 22 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007 ~ 2009
 課題番号：19760080
 研究課題名（和文） インプラントブル圧電薄膜アクチュエータ創製のための
 トリプルスケール解析法の開発
 研究課題名（英文） Development of a Triple-Scale Analysis
 for Implantable Piezoelectric Thin Films Actuators
 研究代表者
 上辻 靖智 (UETSUJI YASUTOMO)
 大阪工業大学・工学部・准教授
 研究者番号：00340604

研究成果の概要(和文): インプラントブル圧電薄膜アクチュエータの創製を目的として、ペロブスカイト型化合物に対して第一原理計算に基づいた新規圧電材料の探索および機能評価を実施した。その結果、シリコン酸マグネシウムが正方晶構造において良好な圧電特性を発現し、新しい生体適合圧電材料になり得ることを示唆できた。一方、圧電薄膜の創製支援を目的として、第一原理計算とマルチスケール有限要素解析を統合したトリプルスケール解析法を開発した。シリコン酸マグネシウムに適用して、結晶成長性および巨視圧電特性に優れる最良な基板としてクロム基板(110)面が有力であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文): In order to find new implantable piezoelectric materials, perovskite-type oxides have been examined by employing first-principles calculation. Computations indicated that MgSiO_3 has superiority on the phase transition from cubic structure to tetragonal one. Additionally, tetragonal MgSiO_3 has a large spontaneous polarization and it can exhibit the largest piezoelectric response. Next, a computational scheme of first-principles aided triple-scale analysis based on a process crystallography was developed to design implantable piezoelectric thin films fabricated on substrate. The developed triple-scale analysis was applied to a new implantable piezoelectric MgSiO_3 thin film. As a result, the computation indicated that Cr(110) substrate is most suitable for stable crystal growth of MgSiO_3 orientated to [101] direction and it outputs the high piezoelectric stress constants.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	450,000	3,750,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，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，マルチスケール解析，第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、我が国において高齢化社会を支えるヘルスマニタリングシステムやドラッグデリバリーシステム等の医療電子制御機械の開発が望まれるが、これらの実現のためには生体適合性を有するインプラントブル圧電薄膜アクチュエータ開発が重要課題である。優れた圧電性をもつジルコンチタン酸鉛（PZT）系ペロブスカイト型圧電材料が種々の電子制御機械に多用されるが、人体に有害な鉛を含むことから、医療機器への応用は困難である。一方、環境問題の観点から欧州では鉛を含めた有害物質の使用規制(RoHS)が発令されたことから、代替材料として無鉛圧電材料の研究・開発が活発化している。これまでに既存圧電材料を基にして構成元素置換による材料開発または他元素の微量添加による高性能化が推進されているが、体系的な新規材料の探索が不十分であるほか、医療機器への適用が想定されておらず生体適合性が考慮されていないのが現状である。

(2) 高性能圧電材料の創製技術として、エピタキシャル成長を利用したナノ結晶構造制御技術が注目されている。スパッタ法、CVD（気相成長）法、ゾル・ゲル法等の薄膜創製において、薄膜結晶が基板結晶構造の影響を受けて成長する性質を利用して格子定数や結晶配向の制御が可能であり、薄膜・基板間の格子整合性（エピタキシャルひずみ）が支配因子である。しかし、多様な結晶配向・配座を考慮した結晶成長性の定量的評価とこれに基づく最適な基板結晶の選定が課題である。また、薄膜の圧電応答に対する実験計測においては基板拘束により試験片寸法（膜厚、電極サイズ）依存性が大きい材料特性評価法が未だ確立されておらず、数値解析においては結晶構造制御による結晶物性および結晶方位分布の変化を考慮したマルチスケール解析も未完成であることから、インプラントブル圧電薄膜アクチュエータの設計・開発にはこれらの課題を克服した数値解析法の開発が必要不可欠である。

2. 研究の目的

(1) 密度汎関数法に基づく第一原理計算を行うことにより新規材料の未知なる構造と機能を評価し、優れた化合物を発見する。本研究目的を達成するには、第一に対称性の高い立方晶から優れた圧電特性の発現が期待できる正方晶への構造相転移の可能性を評価することが必要である。第二に実験データの初期値入力が不可能な新規材料の結晶構

造を正確に評価する必要がある。そこで、正方晶の安定構造が立方晶における原子振動のソフト化によって発現することに着目し、立方晶におけるフォノン振動特性を解析した上で、固有周波数による立方晶の構造安定性評価および固有ベクトルに基づいた正方晶の初期構造設定を導入した高性能圧電材料の探索と機能評価法を開発する。

(2) インプラントブル圧電薄膜アクチュエータの設計支援を目的として、第一原理計算による結晶プロセス解析法と結晶均質化法によるダブルスケール有限要素法を統合した、第一原理援用トリプルスケール解析法を開発する。主要な研究課題は、第一原理計算によるエネルギー評価に基づいて「結晶構造」の成長性を予測し、「微視多結晶構造」モデルを構築すること、ダブルスケール有限要素解析に導入し、「巨視連続体構造」の均質化された材料特性を評価することである。

3. 研究の方法

(1) 第一原理計算による新規生体適合無鉛圧電材料の探索および機能評価の流れを図1に示す。本計算は優れた圧電応答が期待できるペロブスカイト型化合物 ABX_3 を対象とし、

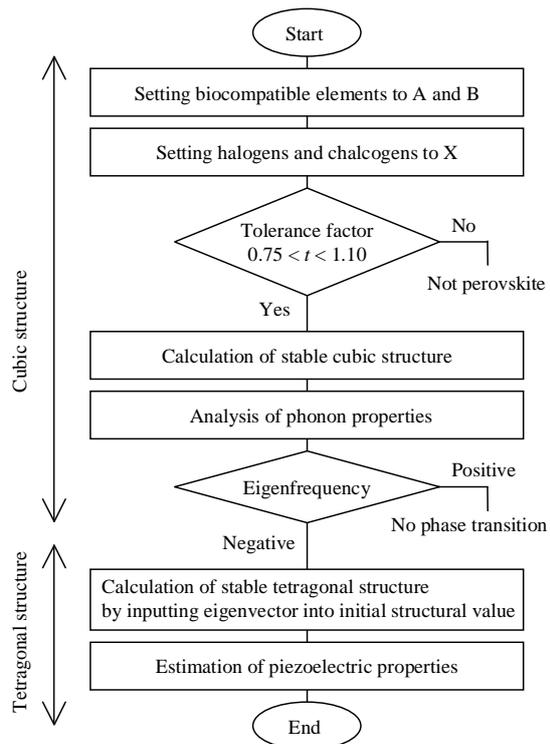


図1 インプラントブル圧電材料の探索と機能評価

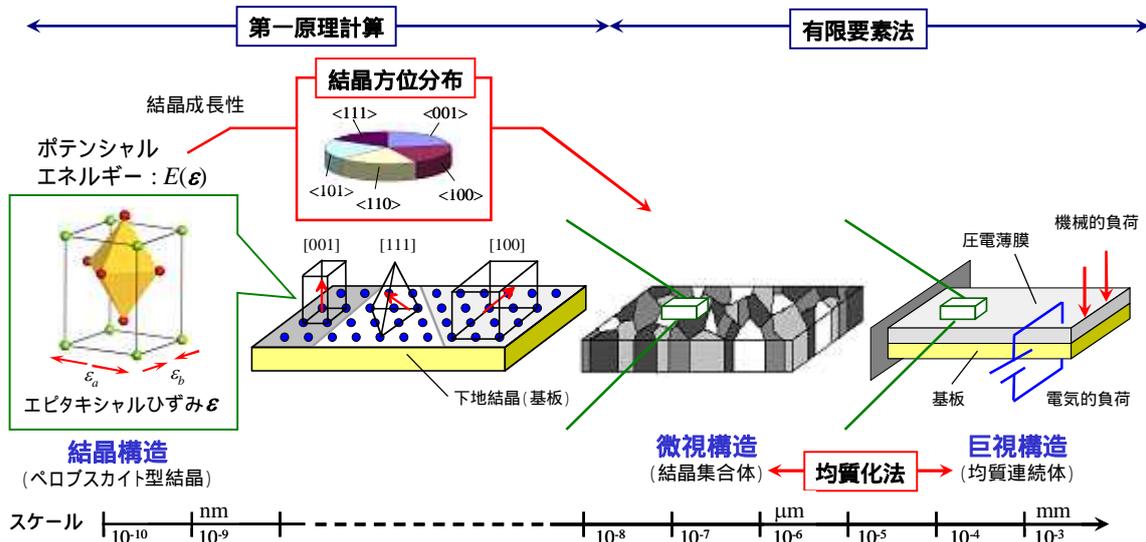


図2 インプラント用圧電薄膜アクチュエータの第一原理援用トリプルスケールモデリング

表1 第一原理計算により見出したペロブスカイト型酸化物の正方晶安定構造

Material	MgSiO ₃	MnSiO ₃	FeSiO ₃	ZnSiO ₃
Lattice constants (Å)	$a=b=3.449$ $c=3.538$	$a=b=3.547$ $c=3.440$	$a=b=3.602$ $c=3.349$	$a=b=3.277$ $c=4.353$
Aspect ratio	1.026	0.970	0.930	1.328
Internal coordinate	0.08, 0.12, 0.10	0.19, 0.24, 0.20	0.26, 0.31, 0.27	0.08, 0.20, 0.21

生体適合元素の特定, A, B および X の 3 元素組合せの探索, 立方晶の安定構造評価およびフォノン振動解析, 正方晶の安定構造評価および圧電特性評価により構成される.

(2) 圧電薄膜創製を支援する第一原理援用トリプルスケールモデリングの模式図を図2に示す. 本解析では, スケールの小さい順に「結晶構造」, 「微視多結晶構造」, 「巨視連続体構造」を考える. 結晶構造には第一原理計算を採用し, 安定構造および材料特性を評価する. また, 基板との格子不整合によって薄膜結晶に生じるエピタキシャルひずみを考慮し, 優先配向方位とその割合を特定する. つぎに, 微視多結晶構造に第一原理計算より得た結晶形態を導入し, 均質化法に基づくダブルスケール有限要素解析によって薄膜結

晶および基板から成る巨視連続体構造の特性を評価する. 本解析によって, 薄膜特有の結晶形態を考慮した巨視特性評価が可能となることから, 公知であるバルク多結晶体の材料特性値が適用できない既存の圧電薄膜材料に対して創製条件に応じた設計が実現できる. さらに, 結晶構造の材料特性値が未知である新規材料に対しても第一原理計算を援用することで既存材料と同様に上記の設計が可能となる.

4. 研究成果

(1) 立方晶のフォノン振動特性より非対称な結晶構造へ転移する可能性が見出されたペロブスカイト型シリコン酸化物 4 種, MgSiO₃, MnSiO₃, FeSiO₃, ZnSiO₃ に対して, 正方晶の安定構造を探索した. 初期構造には原

子振動の固有ベクトルの定数倍，すなわち全エネルギーが極小値となる原子配座を設定した．得られた正方晶の安定構造の比較を表 1 に示す．内部原子に着目すると，ソフトモードに対応した非対称な配座であることが確認できる．一方，アスペクト比 c/a に着目すると， $MgSiO_3$ および $ZnSiO_3$ は典型的なペロブスカイト型正方晶構造をもつ既存圧電材料 $BaTiO_3$ および $PbTiO_3$ と同様に 1.0 より大きい．これに対して， $MnSiO_3$ および $FeSiO_3$ はアスペクト比が 1.0 以下である擬正方晶構造をもち，理想構造からの内部原子のずれが相対的に大きい傾向がある．つぎに，Born 有効電荷を計算し，自発分極および圧電応力定数を見積もった．その結果を表 2 に示す．自発分極を比較すると，Born 有効電荷にも依存するが格子定数のアスペクト比が大きい $MgSiO_3$ および $ZnSiO_3$ において比較的大きく，アスペクト比の小さい $MnSiO_3$ および $FeSiO_3$ において小さくなる傾向が確認できる．一方，圧電応力定数に着目すると， $MgSiO_3$ が最も優れた圧電性を発現することが判明した．

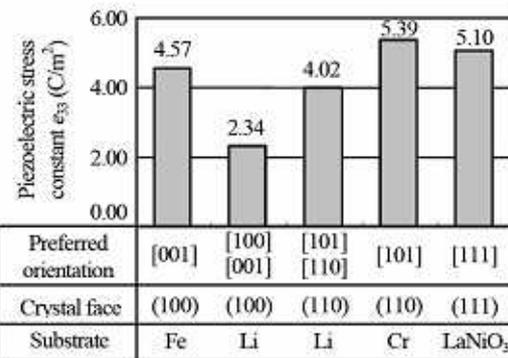
表 2 自発分極および圧電応力定数の比較

Material	Spontaneous polarization P_3^S (C/m ²)	Piezoelectric stress constant e_{333} (C/m ²)
$MgSiO_3$	0.462	6.547
$MnSiO_3$	0.316	3.204
$FeSiO_3$	0.061	2.142
$ZnSiO_3$	1.328	3.635

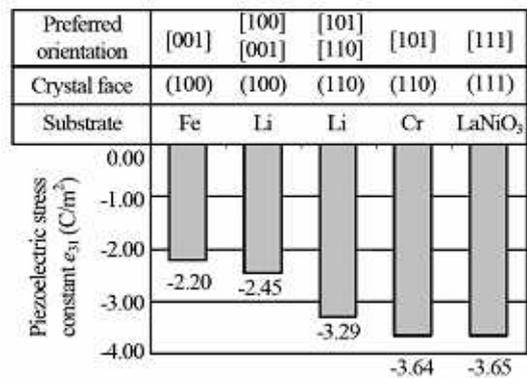
(2) 新規生体適合 $MgSiO_3$ 圧電薄膜の基板材料として Fe, Ir, Cr, Li, $LaNiO_3$, Cu, KCl, Nb, $SrTiO_3$ の 9 種類を対象とし，プロセス結晶学に基づいて結晶成長性の高い基板の探索を行った．全ての基板結晶に対して (100), (110) および (111) 面上での結晶成長プロセス解析を行い，全エネルギー増加 ΔE 0.15 eV を満たす成長クラスタが存在する基板および結晶面，圧電薄膜の成長方位および方位割合に対して表 3 の解析結果を得た．Fe, Ir, Cr, Cu, $LaNiO_3$, KCl, Nb, $SrTiO_3$ 基板の場合，いずれも (100) 面上において [001] 方位が優先的に成長することが明らかになった．クラスタの全エネルギー増加に着目して $MgSiO_3$ 薄膜結晶の安定性を評価した場合，Fe 基板が最も安定であった．また，Li 基板の場合，(100) 面上には [100] および [001] 方位，(110) 面上には [101] および [110] 方位が成長し，Cr 基板 (110) 面上には [101] 方位のみが成長することが判明した．さらに，Ir 基板および $LaNiO_3$ 基板 (111) 面の場合，いずれも [111] 方位が成長し，クラスタの全エネルギー

表 3 各種基板上における正方晶 $MgSiO_3$ の結晶成長の比較

Substrate	Crystal face	Ratio of the crystal orientation (%)
Fe, Ir, Cr, Cu, $LaNiO_3$, KCl, Nb, $SrTiO_3$	(100)	[001] : 100.0
Li	(100)	[100] : 78.4
		[001] : 21.6
	(110)	[101] : 75.6
		[110] : 24.4
Cr	(110)	[101] : 100.0
Ir, $LaNiO_3$	(111)	[111] : 100.0



(a) 圧電応力定数 e_{33}



(b) 圧電応力定数 e_{31}

図 3 $MgSiO_3$ 薄膜の圧電応力定数の比較

増加の比較から $LaNiO_3$ 基板上がより安定であった．

新規生体適合 $MgSiO_3$ 圧電薄膜に対して，プロセス結晶解析により得られた結晶方位割合を微視多結晶構造に反映して，ダブルスケール有限要素解析により巨視連続体の圧電特性評価を行った．解析結果の一例として，アクチュエータ・センサの性能を支配する圧電応力定数の比較を図 3 に示す．ここでは，構造安定性が高い Fe 基板 (100) 面，Li 基板

(100)および(110)面, Cr 基板(110)面, LaNiO₃ 基板(111)面上における MgSiO₃ 薄膜結晶の巨視圧電応力定数を比較する. 図 3(a)より圧電応力定数 e_{33} が最も高くなるのは Cr 基板(110)面であり, $e_{33} = 5.39 \text{ C/m}^2$ となることが確認できる. 一方, 図 3 (b)より圧電応力定数 e_{31} が最も高くなるのは LaNiO₃ 基板(111)面であり, $e_{31} = -3.65 \text{ C/m}^2$ となる. また, Cr 基板(110)面の圧電応力定数は $e_{31} = -3.64 \text{ C/m}^2$ となり, LaNiO₃ 基板(111)面と同程度の特性を示すことが判明した.

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 14 件)

上辻靖智, 黄 輝心, 榎谷和義, 仲町英治, 第一原理計算に基づく生体適合無鉛圧電結晶構造解析と機能評価, 日本機械学会論文集 (A 編), 査読有, Vol.75, 2009, pp.7-12

上辻靖智, 黄 輝心, 坂田誠一郎, 榎谷和義, 仲町英治, 生体適合圧電薄膜に対する第一原理援用トリプルスケール解析の提案, 日本機械学会論文集 (A 編), 査読有, Vol.74, 2008, pp.1405-1410

上辻靖智, 黄 輝心, 坂田誠一郎, 榎谷和義, 仲町英治, 第一原理計算によるエピタキシャル圧電薄膜の結晶成長予測法の提案, 日本機械学会論文集 (A 編), 査読有, Vol.74, 2008, pp.763-769

Yasutomo UETSUJI, Mitsuteru HORIO, Kazuyoshi TSUCHIYA, Optimization of Crystal Microstructure in Piezoelectric Ceramics by Multiscale Finite Element Analysis, Acta Materialia, 査読有, Vol.56, 2008, pp.1991-2002

[学会発表](計 35 件)

福田康人, 榎谷和義, 上辻靖智, 第一原理計算によるペロブスカイト型酸化物の構造・機能評価, 日本機械学会 M&M2009 材料力学部門講演会, 2009 年 7 月 26 日, 札幌コンベンションセンター

Yasutomo UETSUJI, Crystal Microstructure Design of Piezoelectric Materials by Multiscale Finite Element Analysis, XXII International Congress of Theoretical and Applied Mechanics, 2008 年 8 月 28 日, オーストラリア・アデレード

黄 輝心, 上辻靖智, 榎谷和義, 仲町英治, 新規生体適合圧電薄膜創製のための第一原理トリプルスケール解析手法の開発, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008 年 8 月 5 日, 横浜国立大学

福田康人, 榎谷和義, 上辻靖智, 第一原

理計算によるペロブスカイト型酸化物における新規生体適合圧電材料の探索, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008 年 8 月 5 日, 横浜国立大学

Yasutomo UETSUJI, Optimization of Crystal Microstructure in Piezoelectric Materials by Multiscale Finite Element Analysis, The 8th World Congress on Computational Mechanics, 2008 年 7 月 4 日, イタリア・ベニス

上辻靖智, 黄 輝心, 榎谷和義, 仲町英治, 新規生体適合圧電材料創製のための結晶成長予測法の提案, 日本機械学会 2007 年度年次大会, 2007 年 9 月 10 日, 関西大学

黄 輝心, 上辻靖智, 仲町英治, エピタキシャル成長圧電薄膜のマルチスケール解析, 日本機械学会第 20 回計算力学講演会, 2007 年 11 月 27 日, 同志社大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上辻 靖智 (UETSUJI YASUTOMO)
大阪工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 00340604

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし