

平成22年 5月31日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19560710  
 研究課題名（和文） マルチフェロイック効果を利用した  
 多層構造型センサ／アクチュエータ素子の創製  
 研究課題名（英文） Research and Development of Multi-Layered Sensor/Actuator Devices  
 Utilizing Multi-Ferroic Effects  
 研究代表者  
 岸 陽一 （KISHI YOICHI）  
 金沢工業大学・工学部・准教授  
 研究者番号：70265370

研究成果の概要（和文）：多元素同時スパッタリング装置に誘導結合プラズマ生成用ループアンテナ及び基板へのパルス状負バイアス印加装置を取り付け、スパッタリング、基板加熱及び基板へのイオン照射が同時に実現できる装置を開発した。イオン照射しない場合は、400℃以下の基板温度では結晶化した薄膜は得られなかった。しかしながら、適切にイオン照射することで、結晶化した薄膜を200℃以下の基板温度で得ることが可能となった。ポリイミド上にTiNi合金薄膜を付与した素子は、良好な二方向形状回復動作を示した。この成果によって、フェロイック材料を低温で積層した素子が実現できると考えている。

研究成果の概要（英文）：An RF magnetron sputtering apparatus equipped with four separate confocal sources as well as with a heating and ion-irradiating system for substrates was developed to make the films crystalline. Without using the system, the films showed amorphous if the substrate temperature is below 400 °C. However, crystallized film is obtained even at 200 °C of substrate temperature by ion-irradiating. Crystallized film deposited on a polyimide sheet shows two-way motion by thermal cycle. With the results mentioned above, multi-layered ferroics devices can be fabricated at low substrate temperature for variety of purposes in the near future.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：インテリジェント材料，非平衡相薄膜，金属物性，マルテンサイト変態

## 1. 研究開始当初の背景

固相変態型フェロイック材料（形状記憶、超弾性、磁歪、圧電等を示す材料）をベースに

して、種々の方法で多機能化したマルチフェロイック効果・材料群への基礎研究が関連学協会のトピックとして取り上げられている。

申請者らは、フェロイック材料の一つである形状記憶合金を用いたマイクロアクチュエータ素子の基礎研究を既に実施しており、液体急冷凝固法、スパッタリング法、イオン注入法などで得る非平衡相薄膜材料の有望性を確認している。しかしながら、最終的な応用、例えばドラッグデリバリシステムなどに組み込む輸液用マイクロポンプを考えれば、生体親和性の向上、大変位・高出力の実現、応答性の高速化等の高機能化が要求されるので、何らかの手段で改質した非平衡相薄膜材料の単独利用で得た素子だけでなく、異種のフェロイック材料を積層しフェロイック効果の相乗作用を実現した新規センサ／アクチュエータ素子の検討も必要と考えている。

## 2. 研究の目的

- (1) フェロイック効果の相乗作用によって高機能化した新規センサ／アクチュエータ素子を提案する。
- (2) 異種フェロイック材料を積層によって実現する場合には、積層界面は傾斜組成相の形成などによって、界面剥離が生じない高信頼の素子を提案する。
- (3) 積層化に伴って顕在化する技術的問題点が明確になっていないのが現状と考えている。つまり、得られた素子の材料学的評価あるいは機能性評価だけに着目するのではなく、製造プロセスの最適化も同時に実施する。

## 3. 研究の方法

- (1) スパッタリング・イオン照射複合プロセスの確立

既設の多元素同時スパッタリング装置に誘導結合プラズマ (ICP) 生成用ループアンテナ及び基板へのパルス状負バイアス印加装置を取り付け、スパッタリング、基板加熱及び基板へのイオン照射が同時に実現できるように装置を改造する。これによって、任意組成のフェロイック材料単層膜はもちろんのこと、傾斜組成相の形成、異種フェロイック材料膜の積層化が低温で実現できるようになる。

- (2) TiNi 膜の結晶化温度及び配向性におよぼすイオン照射条件の影響

イオン照射条件、すなわち、基板へのパルス状負バイアスの印加条件 (例えば、周波数、印加時間) と得られた膜の結晶学的特徴 (例えば、結晶粒寸法、結晶子寸法、結晶配向など) を X 線回折装置及び透過電顕で評価する。パルス状負バイアスの印加は TiNi 合金薄膜の結晶化温度の低減に著しい効果が認められ

ているので、適切な印加条件を見出すことによって比較的耐熱温度が高い高分子系基板材料に TiNi 合金薄膜を付与することが可能になると考えている。また、パルス状負バイアスの印加は TiNi 合金薄膜の配向性にも影響を及ぼしていたので、任意配向の薄膜の製造法を提案できると考えている。

- (3) フェロイック材料の低温合成条件の確立

Ni, Co, PZT などのフェロイック材料であっても、TiNi 形状記憶合金の場合と同様にパルス状負バイアスの印加によって低温で結晶化することは明らかになっているが、最適化されたとは言えない。また、これらフェロイック材料の特性は結晶異方性を有しているので、成膜プロセスの工夫によって配向性の制御が可能となるのが最善である。種々のパルス状負バイアス印加条件で得たこれらフェロイック材料の結晶学的特徴 (例えば、結晶粒寸法、結晶子寸法、結晶配向など) を X 線回折装置と透過電顕で明らかにし、製造プロセスの最適化を行う。

- (4) フェロイック材料薄膜の積層材の積層界面の構造評価と積層型センサ／アクチュエータ素子の試作

上記の成果を活用し、TiNi, Ni, Co, PZT などのフェロイック材料を連続的に得た積層材の製造プロセスを確立する。積層材の断面構造を X 線光電子分光分析装置、FE 鋇付走査電顕、透過電顕などで明らかにし、積層界面での剥離防止に対する知見を得る。これらの成果に基づいて、積層型センサ／アクチュエータ素子を試作し動作特性評価を行う。Si あるいはポリイミド上に TiNi と強誘電材料 (PZT) あるいは強磁性材料 (Ni, Co など) を積層し、形状回復ひずみ、形状回復力などの機能性を評価し、得られた成果を活用して製造プロセスの最適化を図る。

## 4. 研究成果

既設の多元素同時スパッタリング装置に誘導結合プラズマ (ICP) 生成用ループアンテナ及び基板へのパルス状負バイアス印加装置を取り付け、スパッタリング、基板加熱及び基板へのイオン照射が同時に実現できる装置を開発した。開発したスパッタリング・イオン照射複合プロセス装置の概略を図 1 に示す。スパッタガスである Ar、スパッタ粒子である Ti 及び Ni が ICP 中でイオン化し、それらが基板に印加したパルス状負バイアスによって基板に衝突することで局所的な温度上昇が起こり、ヒーターなどで基板を高温に加熱せずとも結晶化が促されると考えられる。開発した本装置を用い、ターゲットへの投入電力、

基板温度及び基板へのイオン照射条件を制御して、Si あるいは高分子基板上に厚さ約 1 $\mu$ m の TiNi 合金薄膜を得た。なお、ターゲットには純度 99.9%以上の Ti 及び Ni を使用した。

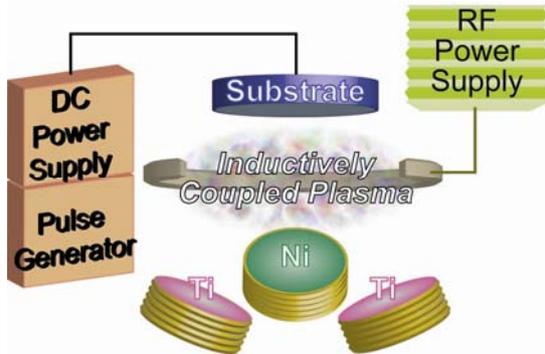


図 1：開発したスパッタリング・イオン照射複合プロセス装置。

基板温度 500 $^{\circ}$ C及び 450 $^{\circ}$ Cの場合は、イオン照射なしでも結晶化した薄膜が得られた。X線回折プロファイルを観察したところ、基板と平行に{110}<sub>B2</sub>が成長していることが明らかになった。スパッタリングと同時にイオン照射することによって、基板温度が 400 $^{\circ}$ C以下の場合でも結晶化した薄膜を得ることができ、イオン照射条件を適切に選択することで基板温度が 200 $^{\circ}$ Cの場合でも結晶化しており、その素子は良好な二方向動作をすることが確認できた（詳細は後述する）。また、この複合プロセス装置では薄膜の組成を連続的に制御することが可能であることも確認している。フェロイック材料薄膜を積層し結晶化のための高温熱処理を施した場合には、薄膜を構成する低融点金属元素や活性な元素の拡散などによって薄膜のフェロイック特性に悪影響を及ぼす第二相の形成が容易に予想できる。開発した複合プロセス装置では低温で結晶化した薄膜が得られるので、前述の問題を特別なプロセスを追加することなく回避することができ、素子設計時の性能が容易に実現できると考えている。

イオン照射して結晶化した TiNi 合金薄膜の 110<sub>B2</sub>X線回折は、前述したイオン照射なしの場合のそれと比べるとブロードであった。薄膜の表面及び断面の組織を電子顕微鏡などで観察したが、バルク材料あるいは後熱処理によって結晶化した薄膜で認められるような明瞭な結晶粒を観察することはできなかった。すなわち、スパッタリングとイオン照射を複合して結晶化した薄膜には、格子欠陥の形成、ナノ結晶化、アモルファス相の存在など、従来の TiNi 合金薄膜とは異なる組織の形成が

予測された。ICP 中のイオン種を四重極質量分析装置で特定したところ、スパッタリングガスに由来する Ar<sup>+</sup>がほとんどで、スパッタ粒子に由来する Ti<sup>+</sup>及び Ni<sup>+</sup>はごくわずかであることが判明した。ICP 中にラングミュアプローブを挿入して定量測定したプラズマ密度から求めたイオン密度と結晶化の関連を検討したところ、合成中のイオン照射が低温での結晶化に効果的に作用することが明らかになった。しかしながら、イオン照射量が極端に多い場合には結晶化を阻害することも確認できた。

図 2 に TiNi 合金薄膜をポリイミド上に付与した素子の温度—形状回復率曲線及びそれに対応するマクロ写真を示す。TiNi 合金薄膜は室温ではマルテンサイト相であるので、素子の加熱に伴ってマルテンサイト逆変態が起こり急激に形状回復し、最終的にはオーステナイト相となった。引き続き冷却するとオーステナイト相の逆変態によってマルテンサイト相が生成し、それに伴ってポリイミドの弾性力のために素子は初期形状に回復した。熱サイクルを繰り返しても、形状回復率、形状回復温度に変化は認められず、TiNi 合金薄膜が剥離することもなかった。すなわち、ポリイミドの弾性力をバイアス力として安定的に動作する二方向動作素子ができたことになる。

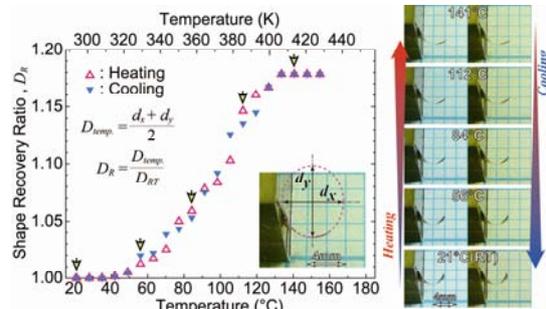


図 2：TiNi 合金薄膜／ポリイミド素子の形状回復動作

これらの成果を応用し、ポリイミド上に TiNi, Ni, PZT などのフェロイック材料を積層した素子の試作を行った。機械的な曲げ負荷を加えても各相が層間剥離することはなかったため、十分な界面強度を有しているものと考えている。

以上、本研究課題を通じて多くの知見を得ることができた。特に TiNi 合金薄膜の低温結晶化に関しては、従来の他の研究者の報告よりもはるかに低い温度で実現できたので、機能性薄膜の応用分野を広げるための有用な成

果であると考えている。この成果を含む多くの知見は種々の機関の招待講演にて公表することができ、関連する分野が注目していることが分かる。

本研究課題の最終目標の一つとして設定した「フェロイック効果の相乗作用によって高機能化した新規センサ／アクチュエータ素子の提案」にはもう少しの研究成果の蓄積・整理が必要にあると考えている。特に「フェロイック効果の相乗作用」の定量的評価に関しては十分な成果を示すことができなかった。決意を新たにするとともに、3年間にわたり研究を支援いただいた文部科学省及び(独)日本学術振興会に感謝の意を表す。また、本研究に関わった大学院生諸君にも感謝する。

#### 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 14 件)

N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima and N. Sakudo, S. Nakano and H. Ogiso, Microstructure of Ion-Implanted region in TiNi alloy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 267, Issues 8-9, pp. 1509-1513, 2009

Y. Kishi, N. Ikenaga, N. Sakudo and Z. Yajima, Transformation Behavior of Low Temperature Crystallized TiNi Shape Memory Alloy Films, in ESOMAT 2009 - The 8th European Symposium on Martensitic Transformations, 02012, 2009, edited by P. Šittner, L. Heller and V. Paidar, published by EDP Sciences (www.esomat.org), DOI:10.1051/esomat/200902012, 2009

Y. Kishi, Z. Yajima, T. Okazaki, Y. Furuya and M. Wuttig, Magnetic Properties and Microstructures of Rapidly Solidified FePd Alloy Ribbons, Advances in Science and Technology, vol. 59, pp. 24-29, 2008

N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima and N. Sakudo, Influence of Substrate Temperature on Texture for Deposited TiNi Films, Advances in Science and Technology, vol. 59, pp. 30-34, 2008

Y. Kishi, Z. Yajima, K. Shimizu, T. Okazaki, Y. Furuya, and M. Wuttig, Crossing and Detwinning of Fully Twinned Martensites in Rapidly

Solidified CoNiGa Alloy Ribbons, Materials Science & Engineering A, vol. 481-482, pp. 442-445, 2008

全て査読あり、他 9 件

[学会発表] (計 61 件)

国内学会

岸 陽一, 池永訓昭, 作道訓之, 矢島善次郎, スパッタリング・イオン照射複合プロセスを利用した TiNi 形状記憶合金薄膜の低温合成, 日本金属学会講演概要 (2010年春期 (146回) 大会), p. 211, 2010年3月29日, つくば, 筑波大学

岸 陽一, 池永訓昭, 作道訓之, 矢島善次郎, TiNi 形状記憶合金薄膜の低温合成に及ぼすイオン照射の影響, 日本金属学会講演概要 (2009年秋期 (145回) 大会), p. 405, 2009年9月16日, 京都, 京都大学

岸 陽一, 池永訓昭, 作道訓之, 矢島善次郎, TiNi 形状記憶合金薄膜の高分子フィルム上への合成, 日本金属学会講演概要 (2009年春期 (144回) 大会), p. 324, 2009年3月30日, 東京, 東京工業大学

岸 陽一, 池永訓昭, 作道訓之, 矢島善次郎, 多元素同時スパッタリング装置を用いた TiNi 合金薄膜の低温合成, 日本金属学会講演概要 (2008年秋期 (143回) 大会), p. 405, 2008年9月24日, 熊本, 熊本大学

岸 陽一, 池永訓昭, 作道訓之, 矢島善次郎, 多元素同時スパッタリング装置を用いた TiNi 膜の配向制御, 日本金属学会講演概要 (2008年春期 (第142回) 大会), p. 131, 2008年3月27日, 東京, 武蔵工業大学

国際会議

Y. Kishi, N. Ikenaga, N. Sakudo and Z. Yajima, Transformation Behavior of Low Temperature Crystallized TiNi Shape Memory Alloy Films, Program and Abstract Book of the 8th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT2009), p. 59, 2009年9月8日, Prague, Czech Republic

N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima and N. Sakudo, S. Nakano, H. Ogiso, Microstructure of Ion-Implanted Region in TiNi Alloy, Abstracts of 16th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM), p. 183(PA03), 2008年9月1日, Dresden,

Germany,  
N. Sakudo, N. Ikenaga, M. Hayakawa,  
Y. Kishi and Z. Yajima, Improving  
Plasma Uniformity in  
Microwave-Superposed RF Plasma  
Source, Abstracts of 19th Europhysics  
Conference on the Atomic and  
Molecular Physics of Ionized Gases  
(19th ESCAMPIG), p. 1-2, 2008年7  
月16日, Granada, Spain,  
Y. Kishi, Z. Yajima, T. Okazaki, Y.  
Furuya and M. Wuttig, Magnetic  
Properties and Microstructures of  
Rapidly Solidified FePd Alloy Ribbons,  
Abstracts of 3rd International  
Conference of Smart Materials,  
Structures and Systems (CIMTEC  
2008), p. 90 (A-10.1:P57), 2008年6月  
12日, Acireale, Italy,  
N. Sakudo, N. Ikenaga, M. Hayakawa,  
Y. Kishi and Z. Yajima, Mechanical  
properties of cutting tools coated with  
hybrid nano-diamond, The 5th  
Asia-Pacific International Symposium  
on the Basics and Applications of  
Plasma Technology (APSPT-5), B11,  
2007年12月10日, Kaohsiung, Taiwan

#### 招待講演

岸陽一, マルチフェロイック材料を使っ  
たセンサー/アクチュエータ素子の開  
発, 特別講演会(主催:(社)日本金属  
学会北陸信越支部・(社)日本鉄鋼協会  
北陸信越支部, 共催:金沢工業大学もの  
づくり研究所), 2010年2月1日, 金沢,  
金沢工業大学, 招待講演

作道訓之, 池永訓昭, 岸陽一, 矢島善  
次郎, プラズマイオン注入 (PBII) を用  
いた成膜・改質技術とその応用, 第18  
3回研究会資料, 荷電粒子ビームの工業  
への応用第132委員会, (独)日本学  
術振興会, p. 25-32, 2008年12月16  
日, 東京, 弘済会館, 招待講演

他 49 件

(国内学会 : 38 件, 国際会議 : 9 件,  
招待講演 2 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]

[http://www.kanazawa-it.ac.jp/kit\\_orc/](http://www.kanazawa-it.ac.jp/kit_orc/)

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

岸陽一 (KISHI YOICHI)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号 : 7 0 2 6 5 3 7 0

##### (2)研究分担者

作道訓之 (SAKUDO NORIYUKI)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号 : 2 0 2 6 7 7 1 9

矢島善次郎 (YAJIMA ZENJIRO)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号 : 6 0 1 4 8 1 4 5

池永訓昭 (IKENAGA NORIAKI)

金沢工業大学・ものづくり研究所・研究員

研究者番号 : 3 0 5 1 2 3 7 1

##### (3)連携研究者

なし