

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24年 5月16日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560727

研究課題名（和文） 安全・安心なマルチフェロイック型センサ／アクチュエータ素子の開発

研究課題名（英文） Development of safe and reliable sensor/actuator device
made from multiferroics materials

研究代表者

矢島 善次郎 (YAJIMA ZENJIRO)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：60148145

研究成果の概要（和文）：イオン照射機構（プラスチックの表面改質や DLC 膜の合成にも用いられている PBII & D 機構と基本構造は同じ）を取り付けた多元素同時スパッタリングシステムを開発した。本装置で得た DLC 膜の硬さ及び基板追従性は、成膜条件によって広範囲に調整できた。また本装置を用いることで、基板温度が 353K であっても結晶化した TiNi 合金薄膜を得ることができた。ポリイミド上に TiNi 合金薄膜を付与した素子は、通電による加熱及びその停止による冷却で良好な二方向形状回復動作を示した。これらの結果によって、マイクロアクチュエータ素子の応用展開が期待できると考える。

研究成果の概要（英文）：We developed an RF magnetron sputtering system equipped with separate sources as well as with a heating and ion-irradiation system for substrates. The ion irradiation system is basically similar to PBII & D (plasma based ion implantation and deposition) system which was applied to surface modification of plastic bottle, ion implantation for polymeric materials, deposition of a diamond-like carbon film, and so on. The hardness and flexibility of the DLC formed by the developed system can be widely changed by adequately selecting RF power, pulse bias voltage, gas species and gas pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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，形状記憶合金，DLC

1. 研究開始当初の背景

1967年に米国で発見された TiNi 合金には、形状記憶効果と超弾性特性の二つの特性を有しており、従来の金属材料に対する常識からかけ離れた特性として着目されている。近年は、スパッタリング法などで得る非平衡相薄膜材料として得た TiNi 系形状記憶合金薄膜の応用が現実的になりつつあり、半導体製造技術を応用・展開して開発されてい

る MEMS あるいは NEMS 用のアクチュエータ素材として期待されている。しかしながら、最終的な形態、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 (TiNi 系合金の場合は Ni の溶出阻止が課題となっている)、応答性の高速化等のさらなる高機能化が TiNi 系形状記憶合金薄膜に要求されている。我々は TiNi 系形状記憶合金薄膜に代表され

る種々の非平衡相薄膜材料の基本特性評価とその応用展開に着手しており、527K程度の低温での成膜技術を獲得済みである。しかしながら、安全・安心な高機能材料としてTiNi形状記憶合金薄膜を提供するには、アレルギーの元凶ともいえるNiの溶出阻止、表面の濡れ性の制御、などを目的とした表面改質の必要性が明確になってきた。ところで我々は、DLC膜の低温成膜（基板温度が350K以下）にも成功しており、その諸特性を評価している。DLC膜は、表面平滑性と高硬度という基本的性質に加えて、成膜方法を適宜調整することで化学的安定性、生体親和性（飲料用PETボトルの内面にコーティングされている）、濡れ性、電気絶縁性を付加することができる工業的にも魅力的な薄膜であることは言うまでもない。我々には上述の薄膜合成のための要素技術及びそれによって得られた薄膜の基本特性評価技術を獲得し種々の実績を残しているため、DLC膜をNi溶出阻止用保護膜として活用した新規のマイクロアクチュエータ素材を開発できると考えた。

2. 研究の目的

TiNi系形状記憶合金薄膜上にDLC膜を付与し、TiNi形状記憶合金薄膜の最大の特徴とも言える大変位・高出力を維持したままNiの溶出がない高付加価値のマイクロアクチュエータ素材を開発することを最終目的としている。しかしながら、この目的を達成するには、同一装置内でのTiNi形状記憶合金薄膜とDLC膜の連続合成、TiNi形状記憶合金薄膜にDLC膜を付与した際の界面での炭素の拡散挙動の解明、適切なDLC膜の選定と成膜条件の確立などの課題を解決する。

3. 研究の方法

TiNi系形状記憶合金薄膜上にDLC膜を付与し、TiNi形状記憶合金薄膜の最大の特徴とも言える大変位・高出力を維持したままNiの溶出がない高付加価値のマイクロアクチュエータ素材を開発する。この目的を達成するために、同一装置内でのTiNi形状記憶合金薄膜とDLC膜の連続合成手法の確立、TiNi形状記憶合金薄膜/DLC膜界面での炭素の拡散挙動の解明、適切な特性を有するDLC膜の選定とその成膜条件の確立、などの課題を解決し、新機能素子を提案する。

TiNi形状記憶合金薄膜を得るスパッタリングとDLC膜を得る三次元イオン注入成膜を同一装置で連続的に行った報告例がないので、TiNi形状記憶合金薄膜とDLC膜の連続成膜のための装置開発は、本課題で実現する特徴の一つといえる。これを実現するために、既設の多元素同時スパッタリング装置（ULVAC, ACS-400-C4（特））に、プラズマ生成ガス導入機構、プラズマ生成機構、パルス

電圧印加機構などを取り付けてDLC膜を得るためのPBII&D（Plasma-Based Ion Implantation and Deposition）機構を追加する。しかしながら、成膜室の構成を変えるのでこれまで獲得してきた個々の薄膜の成膜条件の再検討、連続成膜のための成膜技術（いわゆる成膜実験に関するノウハウ）を獲得する必要がある。そのため、「TiNi形状記憶合金薄膜の組成の精密制御条件および低温成膜条件の最適化」、「DLC膜成膜のためのプラズマ生成条件の最適化」の観点で検討した。

次に、保護膜としてDLC膜を利用するには、人体への安全性、生体組織適合性に加えて、TiNi形状記憶合金薄膜との密着性と形状回復動作を阻害しないフレキシビリティ（低弾性率、高変形能などのパラメータで表すことが可能な特性）が必要になってくる。DLC膜の種々の特性は、成膜時に使用するガス種、成膜方法によって制御できることが知られている。そこで、PBII&D法を用いてDLC膜の成膜を行う際のプラズマ生成ガス種、混合割合、デューティー比などを組み合わせた成膜条件の最適化を行った。このようにして得たDLC膜の密着性と弾性率は、スクラッチ試験機（CSR-2000, レスカ）などを用いて評価し、得られた結果を成膜条件の検討にフィードバックし成膜プロセスの最適化を進めた。

これらの成果に基づいて、マイクロアクチュエータ素子を試作し、その形状回復能、応答性、繰返し特性などを最終評価した。マイクロアクチュエータの形状回復能は、外部熱源の利用、及び、通電による自己加熱を利用して動作させ、CCDカメラによる形状回復動作の撮影によって評価した。

4. 研究成果

既設の多元素同時スパッタリング装置に、プラズマ生成ガス導入機構、プラズマ生成機構、パルス電圧印加機構などを取り付けてDLC膜を得るためのPBII&D機構を追加した。このような装置構成の変更にもなって変化すると予想される装置の基本性能（排気速度、到達真空度、スパッタリング時の成膜速度など）を確認するために、TiNi合金薄膜とDLC膜をそれぞれ単独で成膜した。排気速度及び到達真空度に関しては装置構成変更前と同等の性能を有していること、TiNi合金薄膜の成膜速度も変更前と同等であることを確認した。この装置構成によってTiNi合金薄膜の低温成膜実験を行ったところ、基板温度が353K程度であっても結晶化したものが得られた。従来の装置より約100Kも基板温度を低減することができたので、装置構成の変更と成膜プロセスの再検討が有効であったと考えている。

図1は、従来法、つまり、基板加熱と同時

にスパッタリングで得た TiNi 形状記憶合金薄膜の X 線回折プロファイルである。他の研究者が報告しているように、723K 以上の基板温度では結晶化を示す明瞭な回折ピークが得られている。

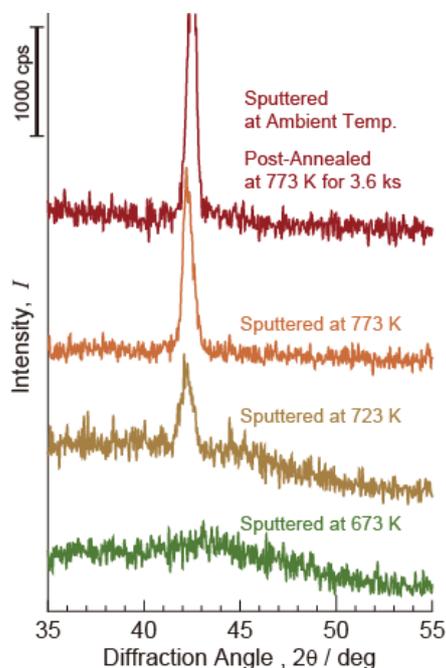


図 1 : スパッタリングと同時に基板加熱して得た TiNi 合金の X 線回折プロファイル

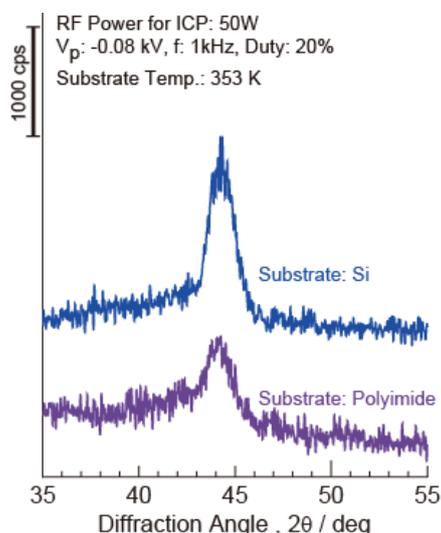


図 2 : スパッタリングと同時にイオン照射して得た TiNi 合金の X 線回折プロファイル。

一方、図 2 は本課題で改造した装置で得た TiNi 形状記憶合金薄膜の X 線回折プロファイルである。スパッタリング時に同時に行うイオン照射の条件を最適化することで基板

温度が 353K であっても明瞭な回折ピークを示す薄膜が得られていることがわかる。従来法で得た薄膜の回折ピークよりもイオン照射で得たものがブロードな理由は、B19' 相、R 相及び B2 相の混相であるものの、イオン照射による格子欠陥の導入またはナノ結晶化のためと推察している。新たに付与した機構によって得る DLC 膜の成膜速度は 15nm/min 程度で、成膜時の基板温度は 100°C 以下であることも確認できた。本装置で得た DLC 膜の密着強度、硬さなどの基本特性は、DLC 成膜専用装置で得たものと同程度であることも確認した。

前述の装置を用いて、TiNi 形状記憶合金薄膜の保護膜として適切な DLC 膜の成膜条件を検討した。TiNi 形状記憶合金薄膜の形状回復量は約 8% と大きいので、TiNi 形状記憶合金薄膜との密着性及び形状回復動作を阻害しないフレキシビリティ（低弾性率、高変形能などのパラメータで表すことが可能な特性）と DLC 膜の成膜条件との関連に着目した。基板には Si 及びポリイミドを評価目的によって使い分け、DLC 膜の膜厚は 250nm とした。Si に成膜後に切断し断面を現出して高倍率 SEM 観察したところ、切断時の衝撃で DLC 膜がはく離していることはなく、十分な密着性があることが予測された。さらに、ポリイミド基板の場合は、DLC 膜を成膜後に丸棒へ巻きつけ、DLC 膜表面の割れやはく離などの損傷状況の評価した。いずれの成膜条件の場合も DLC 膜のはく離は認められなかったが、DLC 膜表面の割れと成膜条件に関連がある結果が得られた。すなわち、丸棒直径が同じであってもパルス状負バイアス電圧が大きいものの方が、DLC 膜表面に発生した割れの個数及び総距離ともに高くなった。DLC 膜のフレキシビリティと成膜時のパルス状負バイアス電圧が定性的に関連していることが明確になった。

これまでの成果を活用して厚さ 1μm の TiNi 形状記憶合金薄膜上に DLC 膜（目標膜厚 250nm）を付与した。本 DLC は光透過性が高いので、肉眼では DLC 付与の有無を判断できない。形状記憶合金薄膜との密着性も高く、切断程度でははく離しないことも確認している。形状回復動作評価用の素子形状及び通電による形状回復動作観察用回路の模式図を図 3 に示す。素子用の基板材料には厚さ 25μm のポリイミド箔を用い、素子作製プロセス中に電極材料の付与を追加した。素子形状はダブルビーム形カンチレバーで、二つのビームは電圧印加点として利用した。これに直流電源と任意波形発生器を接続して直流回路を形成し、電圧印加に伴う自己加熱を利用した形状回復動作を観察した。なお、回路中には通電状況を確認するための LED 及び電圧印加状況を確認するデータロガーを取り付

けた。形状回復動作の観察は複数台のビデオカメラを用いて行った。

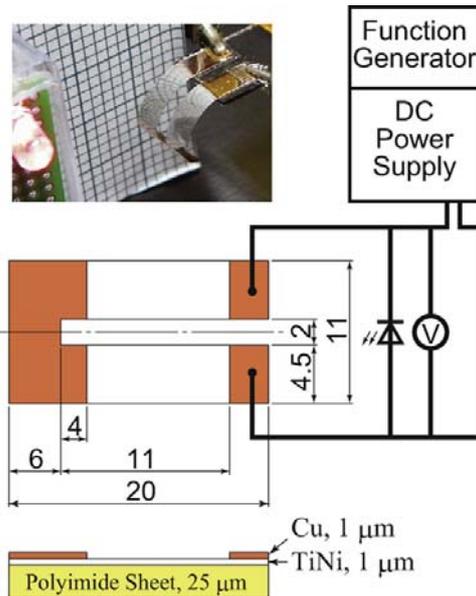


図 3：通電による加熱にともなう形状回復動作の観察のための素子形状，回路及び外観写真。

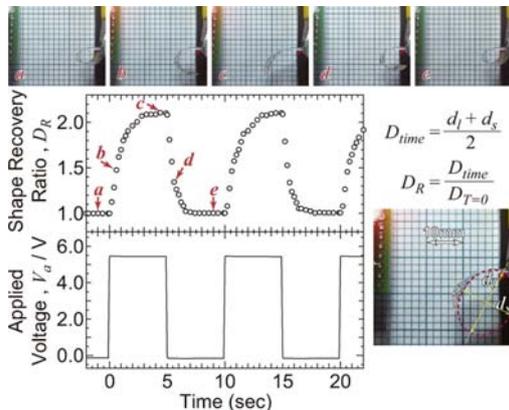


図 4：通電に伴う形状回復動作の観察結果 (TiNi 合金の合成条件; Substrate Temp.: 353 K; RF power for ICP: 50 W; Vp: -0.08 kV; f: 1 kHz; Duty: 20%.)

素子はポリイミド基板が内側になるように湾曲しているので，素子側面を撮影した動画を用い，側面形状を最小自乗法で楕円に近似して形状回復動作を定量的に評価した。素子に電圧を印加（加熱）することで直線状に形状変化し，電圧印加の停止（冷却）によって初期形状に回復する二方向形状回復動作を確認した。実験の範囲内では，形状回復能

の劣化は認められず，当然，形状記憶合金薄膜，電極材料，DLC 膜のはく離などの外観上の損傷はなかった。電圧印加サイクルが 0.4Hz 程度までは，二方向形状回復動作することを確認した。DLC 膜を付与していないものについても同様の方法で動作を確認したが，形状回復量に明確な違いは認められなかった。さらに高いサイクルで同様の動作を実現するには，素子形状の小型が必要と考えている。

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 9 件) (全て査読あり)

1. Y. Kishi, N. Ikenaga, N. Sakudo and Z. Yajima, Shape Memory Behavior of TiNi Alloy Films Sputter-Deposited on Polyimide Substrate, to be published in Journal of Alloys and Compounds, DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.02.020
2. N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima and N. Sakudo, In Situ Crystallization of Sputter-Deposited TiNi by Ion Irradiation, to be published in Journal of Alloys and Compounds, DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.02.139
3. N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima and N. Sakudo, Improving Mechanical Characteristics of an Aluminum Cutting Tool by Depositing Multilayer Amorphous Carbon with Assistance of Plasma Immersion Ion Implantation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 272, pp. 361-364, (2012), DOI: 10.1016/j.nimb.2011.01.101
4. N. Ikenaga, K. Miyamoto, S. Hayashi, Y. Kishi, Z. Yajima and N. Sakudo, Relation of the Polymeric Ion Species in Plasma to the Hardness of a-C:H Film Made by PSII&D, Surface and Coatings Technology, vol. 206, Issue 5, pp. 981-985, (2011), DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.059
5. N. Sakudo, N. Ikenaga, F. Ikeda, Y. Nakayama, Y. Kishi and Z. Yajima, Sterilization of Polymeric Object by Plasma-Based Ion Implantation, Transactions of the Materials Research Society of Japan, vol. 36, No. 1, pp. 87-90, (2011)
6. N. Sakudo, N. Ikenaga, F. Ikeda, Y. Nakayama, Y. Kishi and Z. Yajima, Simultaneous Sterilization with

- Surface Modification Of Plastic Bottle By Plasma-Based Ion Implantation, AIP Conference Proceedings (ION IMPLANTATION TECHNOLOGY 2010), vol. 1321, pp. 266-269, (2010)
7. 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), (2009), DOI: 10.1051/esomat/200902012
 8. N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima and N. Sakudo, Low Temperature Crystallization of TiNi Films by Ion Irradiation, in ESOMAT 2009 - The 8th European Symposium on Martensitic Transformations, 05010, 2009, edited by P. Šittner, L. Heller and V. Paidar, published by EDP Sciences (www.esomat.org), (2009), DOI: 10.1051/esomat/200905010
 9. N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima, 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)

[学会発表] (計 50 件)

1. 櫻井高彰, 望月栄治, 池永訓昭, 作道訓之, 岸陽一, 矢島善次郎, DLC 成膜した鑄造模型材の密着性評価, 日本鑄造工学会第 159 回全国講演大会講演概要, 2011/10/17, くにびきメッセ (島根県)
2. 池永訓昭, プラズマイオン注入成膜法に関する研究, 北陸マイクロナノプロセス研究会 シーズセミナー, 2011/6/24, 北陸先端科学技術大学院大学 (石川県), (招待講演)
3. 岸陽一, マルチフェロイック材料の特性を応用したマイクロマシンの創製, 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), 2011/2/7, 金沢工業大学 (石川県), (招待講演)
4. 望月栄治, 岡田圭亮, 池永訓昭, 岸陽一, 作道訓之, 矢島善次郎, DLC 成膜した鑄

- 造模型用人工木材の耐摩耗性評価, 日本鑄造工学会第 157 回全国講演大会講演概要集, 2010/10/3, 北海道大学 (北海道)
5. 宮本康平, 東本充司, 池永訓昭, 作道訓之, DLC/金属積層膜の特性の検討, 第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 2010/3/19, 東海大学 (神奈川県)
 6. 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), 2010/2/1, 金沢工業大学 (石川県), (招待講演)
 7. 池永訓昭, P S I I & D におけるプラズマパラメータと DLC 膜硬度の関係, 平成 21 年度イオン・プラズマフォーラム (第 21 回 三次元イオンプロセス研究会, 第 9 回 クリーントライラボ研究会), 2009/11/26, 京都テルサ (京都府), (招待講演)

[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]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢島 善次郎 (YAJIMA ZENJIRO)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号: 60148145

(2) 研究分担者

岸 陽一 (KISHI YOICHI)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号: 70265370

池永 訓昭 (IKENAGA NORIAKI)

金沢工業大学・ものづくり研究所・講師
研究者番号: 30512371

(3) 連携研究者

作道 訓之 (SAKUDO NORIYUKI)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号: 20267719