

## 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 5 月 28 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560707

 研究課題名（和文） 積層した異種フェロイック材料の積層界面の評価と  
機能複合化素子の開発

 研究課題名（英文） Evaluation of Interfaces between Laminated Ferroic Materials,  
and Development of Multi-Functional Devices

研究代表者

岸 陽一（KISHI YOICHI）

金沢工業大学・工学部・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基板加熱及び基板へのイオン照射機構を取り付けた装置を開発した。本装置を使用することで、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可能となった。ポリイミド箔上に TiNi 合金薄膜を付与し、カンチレバー状に加工した素子に 0.1Hz 周期で電圧を印加したところ、良好な二方向形状回復動作を示した。強磁性形状記憶合金とチタン酸ジルコン酸鉛の積層材も作製し評価したところ、良好な電気磁気効果を示した。したがって、TiNi 合金薄膜と高分子圧電材料の機能複合化も実現できるものと考えている。

研究成果の概要（英文）：An RF magnetron sputtering apparatus equipped with separate confocal sources as well as with a heating and ion-irradiating system for substrates was developed, and used to make the ferroic materials films crystalline. For example, the crystallized TiNi alloy film is deposited even at 353 K of substrate temperature with using the system. Appropriate ion-irradiation is considered to be help to crystallize the film at low substrate temperature. The crystallized TiNi alloy film deposited on a polyimide sheet was cut into the shape of a double-beam cantilever and the ends of the two beams were connected to an electrical power supply. The cantilever shows a repeatable two-way motion by electrical cycle of 0.1 Hz at room temperature. A multiferroics laminate of ferromagnetic shape memory alloy and lead zirconate titanate was also fabricated and observed its magnetoelectric effect. The laminated device was exhibited a good magnetoelectric sensitivity. Therefore, the laminated device which is a TiNi alloy film and a piezoelectric polymer is also expected to be exhibited a good quality.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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，非平衡相薄膜材料，形状記憶合金，相変態

## 1. 研究開始当初の背景

1967 年に米国で発見された TiNi 合金は、マルテンサイト変態と逆変態によってもた

らさる二つの特性，すなわち，形状記憶効果と超弾性特性を有しているため、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)の典型といえる。TiNi合金の二つの特性はセンサ機能及びアクチュエータ機能として活用できるので、医療用、一般機械工業用などに幅広く実用されており、これらには通常の溶解加工プロセスを経て得られる平衡相バルク材料が活用されている。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子として期待されている。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、高信頼性の実現、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、非平衡相薄膜材料の単独利用で得た素子だけでなく、異種フェロイック材料の積層・複合化による機能複合化を実現、あるいは、フェロイック効果のカップリング(相互作用)を実現した新規センサ/アクチュエータ素子の提供が必要と考えた。

## 2. 研究の目的

高分子圧電材料と形状記憶合金薄膜を積層し、機能複合化を実現した新規センサ/アクチュエータ素子の提供を最終目標とする。このためには、高分子圧電材料上に形状記憶合金薄膜を合成するのが妥当(1 $\mu\text{m}$ 厚の薄膜のハンドリングは困難)であるので、低温で結晶化した形状記憶合金薄膜を得る必要がある。申請者らが獲得している PBII&D (Plasma Based Ion Implantation and Deposition) 法を発展させ、423K 以下での合成を実現する。しかしながら、この手法で得られた形状記憶合金薄膜の金属組織学的特徴、形状回復能などが従来の報告と同等であるのか否か、X線回折実験、透過電顕観察、形状回復温度評価などから明らかにする。

## 3. 研究の方法

高分子圧電材料上に TiNi 形状記憶合金薄膜を低温で合成し、フェロイック材料の積層化による機能複合化を実現した新規センサ/アクチュエータ素子の提供が最終目標である。申請者らが開発した低温合成技術をベースにし、これを達成するには、まず、(1) 373K 前後の温度で結晶化した形状記憶合金を得るために、合成条件、特に、イオン照射条件を検討する。次に、(2) 高分子圧電材料と形状記憶合金薄膜の積層界面の評価、特

に、炭化などの変質層の観察と炭素の拡散挙動を明確にする。これらの結果を成膜プロセスにフィードバックして最適化を図り、(3) 最終年度に新規センサ/アクチュエータ素子を試作し、その特性を明らかにする。

## 4. 研究成果

多元素同時スパッタリング装置に誘導結合プラズマ(ICP: Inductively Coupled Plasma)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つけ、スパッタリング成膜、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(図1参照)を開発し、スパッタリング・イオン照射複合プロセスを確立した。

イオン照射の効果を明確にするために、ICP中のプラズマ密度をダブルプローブ法で測定した。その結果を図2に示す。図中にはICP生成のための投入電力と基板温度の関係も同時に示した。投入電力を調整することでICP中のプラズマ密度を増加させることが可能である、すなわち、基板へのイオン照射量も増加させることが可能であることが明白となった。また、基板へのパルス状負バイアスの印加条件と投入電力の組み合わせが基板温度を支配することも明らかとなった。これらの基本データに基づいて成膜実験を行ったところ、イオン照射条件、すなわち、ICP生成のための投入電力と基板へのパルス状負バイアスの印加条件を調整することで、基板温度が423K未満でも結晶化したTiNi形状記憶合金薄膜を得ることができた。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+がほとんどで、スパッタ粒子に由来するTi+及びNi+はごくわずかであることが判明した。

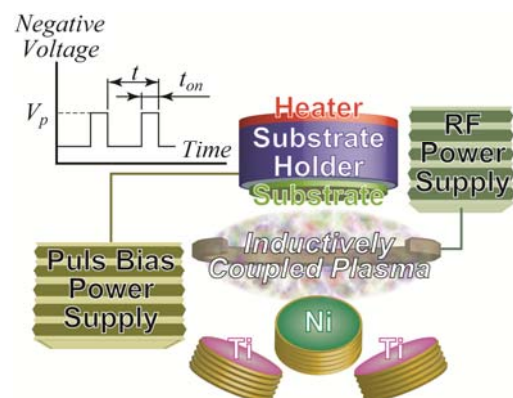


図1：基板加熱装置および基板へのイオン照射機構を取り付けた多元素同時スパッタリング装置の模式図

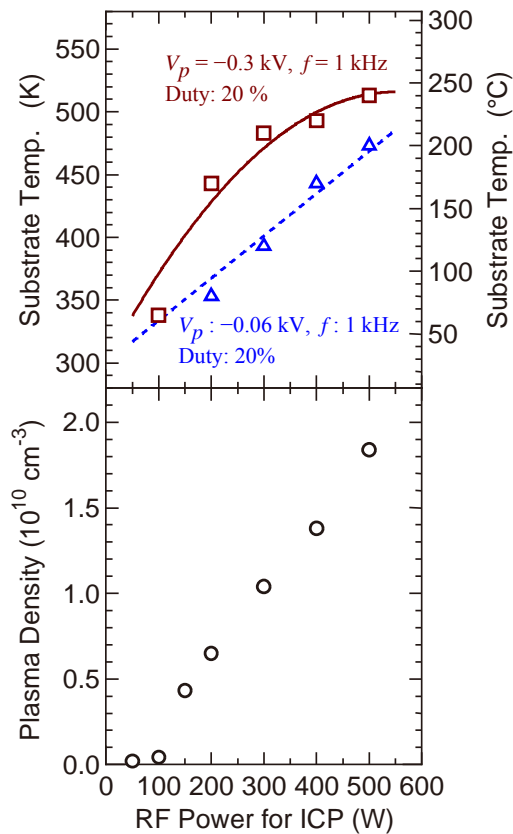


図2：ICP生成用ループアンテナに投入したRF電力とICP中のプラズマ密度及び基板温度の関係

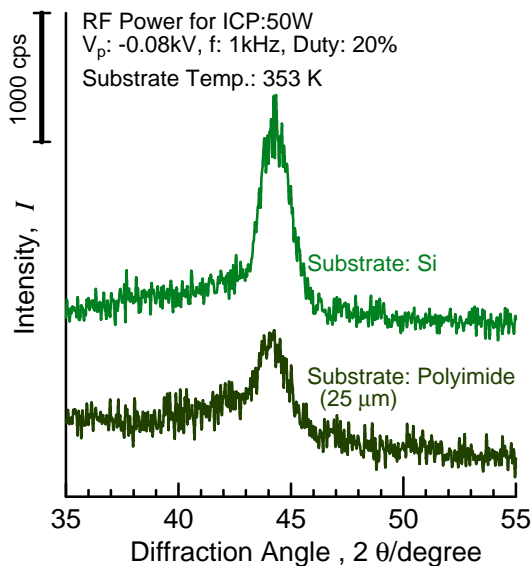


図3：イオン照射しながらスパッタリング成膜したTiNi合金の室温でのX線回折プロファイル。

図3はこの複合プロセスにて結晶化した薄膜の室温でのX線回折プロファイルの一例で、回折角度(2θ)が44度近傍にブロー

ドな回折ピークが得られている。一般的なスパッタリング法で成膜しその後の結晶化熱処理によって得た薄膜の場合は、B19'相、R相及びB2相の混相を示す回折ピークが2θ=42度から44度の範囲で得られることを確認した。これらのことから、イオン照射で得た薄膜は室温では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にブロードな回折ピークが得られたと考えられる。なお、Ti<sub>2</sub>Niなどの第二相はX線回折試験では検出できなかった。断面組織を高分解能走査電顕で観察したが、界面はく離、界面近傍での異常成長などの特徴的形態は認められず、イオン照射の影響は断面組織に現れていなかった。

高分子基板(ポリイミド箔、25μm厚)上に上記の複合プロセスを用いて結晶化した薄膜(1μm厚)を付与し、ダブルビーム形カンチレバー状の素子を試作した。二つのビームは電圧印加点とし、素子作製過程で電圧印加点には電極材料を付与した。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通常のビデオカメラと素子の表面温度測定用赤外線ビデオカメラを用いて行った。カメラの配置などの概略を図4に示す。素子はポリイミド箔が内側になるように湾曲しているため、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以下の式を用いて形状回復動作を定量的に評価した。

$$D_R = \frac{D_{time}}{D_{time=0}} \quad (1)$$

$$D_{time} = \frac{d_l + d_s}{2} \quad (2)$$

ここで、D<sub>time=0</sub>は初期形状を表す値、D<sub>time</sub>は任意の時点での形状を表す値である。

具体的な評価例を図5及び図6に示す。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。ヒーターなどの外部熱源を利用した実験結果によって、加熱時にはマルテンサイト変態に伴う形状回復動作が、冷却時には逆変態と高分子基板の弾性力に起因した初期形状への回復動作が観察できているので、図5及び図6にも相変態に起因した二方向形状回復動作が現れたと考えられる。

実験の範囲内では形状回復能の劣化は認められず、当然、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を確認した。素子寸法、印加電圧などを工夫することでさらに高速に反応する可能性があることも確認した。

これらの成果は招待講演として CIMTEC2012 で発表（雑誌論文 4 及び学会発表 1 を参照）し、特に開発した複合プロセスによる低温結晶化技術に注目が集まった。

これと並行して、高分子圧電材料を再現性良く作製するためにプロセスの最適化に取り組んだ。このプロセスでは P(VDF/TrFE) 粉末の酢酸ジエチルへの溶解、スピコートでの薄膜化、プリベークによる薄膜固定化、アニール処理による結晶化、分極処理による分極、の行程を経なければいけない。プリベーク条件及びアニール処理条件を最適化し、圧電特性に優れた型結晶が優先的に、かつ、高い再現性で得ることが可能となった。高分子圧電材料上に TiNi 形状記憶合金薄膜を付与し、形状回復動作の繰り返し特性、機能複合化の安定的な発現などの評価を試みたが、高分子圧電材料の作製プロセスの最適化に相当な時間を要したために時間的な制約が発生し、十分に評価することができなかった。しかしながら、本課題の一環としてセラミックス圧電材料と強磁性形状記憶合金薄膜の機能複合化に取り組んだところ、電気磁気効果を高い再現性で発現させることができた（雑誌論文 2 及び 5 を参照）ので、高分子圧電材料と形状記憶合金薄膜の機能複合化も実現できるものと考えている。

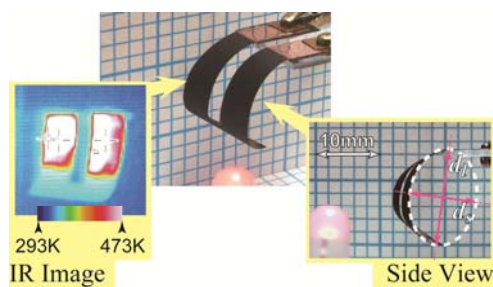


図 4：通電による加熱にて形状回復動作を評価した際の形状計測用画像及び赤外線画像の例（合成条件は図 3 に示したものと同一、ポリイミド箔の厚さ：25 $\mu$ m、TiNi 形状記憶合金薄膜の厚さ：1 $\mu$ m、ポリイミド箔が内側となるように湾曲している）

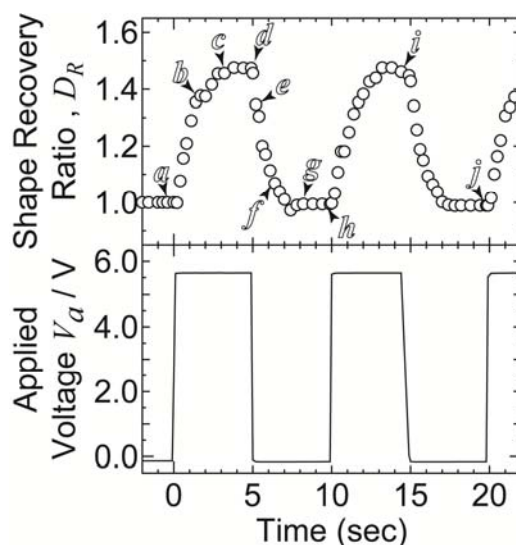


図 5：TiNi/ポリイミド素子への電圧印加に対応した形状回復動作（電圧を 0.1Hz で印加した場合）

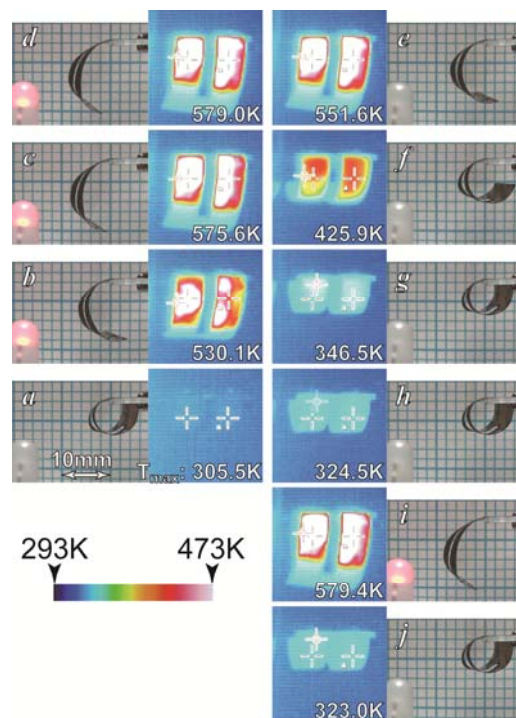


図 6：図 5 に示した形状回復動作評価の際の形状計測した画像と赤外線画像（赤外線画像に示す温度は検出した最大温度。これらの画像は、図 5 中の英小文字に対応している）

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13件)うち査読付き論文12件

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 (掲載確定) (査読あり)
2. T. Okazaki, K. Mikami, Y. Furuya, Y. Kishi, Z. Yajima and T. Kubota, Magnetic Properties of Thin-film Fe-Pd Alloy and Magnetoelectric Coupling in Fe-Pd/PZT/Fe-Pd Laminate Composites, to be published in Journal of Alloys and Compounds, 10.1016/j.jallcom.2011.10.114 (掲載確定) (査読あり)
3. Y. Kishi, T. Kubota, Z. Yajima, T. Okazaki, Y. Furuya and Manfred Wuttig, Microstructures of Fe-Pd Alloy Ribbons Subjected to Rapidly Solidified Melt Spinning, Materials Science Forum, vol. 738-739, pp. 431-435, 2013, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.738-739.431 (査読あり)
4. Y. Kishi, N. Ikenaga, N. Sakudo and Z. Yajima, Low Temperature Crystallization of Sputter-Deposited TiNi Films, Advances in Science and Technology, vol. 78, pp. 81-86, 2013, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.78.81 (査読あり)
5. Y. Sado, C. Saito, Y. Furuya, Y. Kishi, Z. Yajima and T. Okazaki, Magnetoelectric Effect of Fe<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> Ferromagnetic Shape Memory Alloy Film - Lead Zirconate Titanate Trilayer Composites at Low and High Magnetic Field Frequencies, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 50, no. 11 (PART 1), 2011, DOI: 10.1143/JJAP.50.113001 (査読あり)

他8件

[学会発表](計46件)

1. Y. Kishi, N. Ikenaga, N. Sakudo and Z. Yajima, Low Temperature Crystallization of Sputter-Deposited TiNi Films, Abstracts of 4th International Conference "SMART MATERIALS, STRUCTURES AND

SYSTEMS", CIMTEC 2012, p. 78, 2012/6/13, Montecatini Terme (Italy)  
(招待講演)

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) 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)  
(招待講演)

他43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)

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・教授  
研究者番号: 70265370

(2)研究分担者

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

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

(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