

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成26年6月4日現在

機関番号：34310 研究種目：基盤研究 (B) 研究期間：2011～2013 課題番号：23360059 研究課題名 (和文) 生体内埋め込み駆動・発電デバイスのための無鉛圧電材料多層膜構造体の創製技術開発 研究課題名 (英文) Development of Lead-Free Biocompatible Multi-Layer Thin-film Structure Generation Technology for Implantable Actuator and Energy Harvest Device 研究代表者 仲町 英治 (NAKAMACHI, Eiji) 同志社大学・生命医科学部・教授 研究者番号：6009893 交付決定額 (研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000 円、(間接経費) 4,440,000 円
---

### 研究成果の概要 (和文)：

生体内埋め込み駆動・発電デバイス用生体適合圧電材料 MgSiO<sub>3</sub> (MSO) 多層膜構造体の開発を行い次の成果を得た。(1) 第一原理計算による Ti 添加 MSO 混晶の発見とマグネトロンスパッタによる成膜により、圧電定数  $d_{33} = 354.8 \text{ pm/V}$  を得た。(2) 10 層 MSO 膜のスパッタ成膜に成功し、ポストアニール温度 676 度により、 $d_{33} = 406.1 \text{ pm/V}$  を得た。(3) Si/Ti/Cu/MSO モノモルフ型カンチレバー駆動デバイス創製に成功した。(4) MSO・PVDF 圧電ポリマー利用ハイブリッド振動発電デバイスを開発し、加速度 4.5G、周波数 47Hz において  $113 \mu\text{V}$  および  $1.29 \mu\text{W}$  を得た。

### 研究成果の概要 (英文)：

We developed a lead-free biocompatible multi-layer thin-film structure generation technology for implantable actuator and energy harvest device, as demonstrated below: (1) Piezoelectric stress constants of designed mixed crystals, Ti doped MSO, obtained by the first-principle calculations was  $0.696 \text{ (C/m}^2\text{)}$ , which is 1.52 times larger than MSO. Piezoelectric constant  $d_{33}$  was  $354.8 \text{ pm/V}$ . (2) Optimum post-annealing temperature was obtained as 676 centigrade, its crystallization of tetragonal MgSiO<sub>3</sub> was 90.5%. High crystallization of tetragonal MgSiO<sub>3</sub> was obtained on generated ten-layered thin film. Its piezoelectric constant  $d_{33}$  was  $406.1 \text{ pm/V}$ . (3) Mono-morph MSO cantilever actuator could be vibrated with the amplitude tens nm under 15 Voltage. (4) A magnetic induced hybrid vibration energy harvester, which employed the mono-morph MSO and PVDF piezoelectric cantilever, generated 1.2 microW. We confirmed that this device can provide a sufficient power for implantable Bio-MEMS device.

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: (1)分子材料設計, (2)創製プロセス最適化, (3)圧電特性, (4)生体適合, (5) 第一原理計算, (6)アクチュエータ, (7)発電デバイス, (8)スパッタ成膜

#### 1. 研究開始当初の背景

現在、癌病変診断や極微量薬送達システム (Health Monitoring System・Drug Delivery System: HMS・DDS) への適用を目的とした Bio-MEMS の開発研究が進んでいる。そこでは、生体内に埋め込み可能な Bio-MEMS に利用可

能な駆動・発電デバイスの開発が重要研究課題となっている。しかし、生体内埋め込み HMS・DDS 医療デバイスの開発には至っていない。これらのデバイス開発では、生体適合性を保証された圧電構造体の創製が最重要課

題となると考える。駆動用機能材料の候補としては圧電セラミックスと圧電ポリマーがある。圧電ポリマーは応答性能が低く、長期間の生体内使用に不適格であると考え。現在、高応答性・高精度・経済性から PZT セラミックスが最も広く利用されているが、鉛が含まれていることから生体適合性に問題がある。現在、無鉛セラミックス圧電材料としてニオブ系圧電材料の開発が進んでいるが、原材料が希少材料であり、高価となることから市場化は困難と考える。圧電材料を用いた発電システムの開発においても、米国南フロリダ大・ムーシー博士、韓国 KIST・カン博士、京大・加納教授、熊大・谷口教授などの基礎的研究はあるものの、申請者が目指す生体内埋め込み型医用デバイスに適用可能な高出力・長期使用の要求に応えられる Bio-MEMS デバイス開発には至っていないと考える。

申請者らは、これまで、地球のマントルと海水に無尽蔵に存在するマグネシウムとシリコンを元素とする非鉛の新規圧電材料の正方晶結晶シリコン酸マグネシウム MSO をマルチスケール解析により見出した。また、ヘリコン波スパッタリング装置および RF マグネトロンスパッタ装置により、最大 700nm の膜厚を持つ MSO 多結晶単層圧電薄膜の創製に成功した。(平成 14-15 年度・平成 17-19 年度・平成 20-22 年度科研費(B)補助, “ペロブスカイト型結晶構造を持つ生体適合圧電材料設計・創製技術開発“, “生体内埋め込みナノアクチュエータ用極薄膜圧電材料創製技術の開発“および”生体内埋め込み圧電アクチュエータ・酵素燃料電池ハイブリッド薄膜の創製“)しかし、なお、数マイクロリットル( $\mu l$ )の血液・薬を安定して輸送し、診断を行う MEMS デバイスのためのアクチュエータおよび発電には数十  $\mu m$  の厚さを持った高出力圧電膜の創製が必要という結論に

至った。これまで、単層での数  $\mu m$  以上の成膜を試みたが、良好な結晶構造と高出力が得られず、多層膜による創製が必要であるとの結論を得た。基板材料の選択、多層膜間の界面性状の制御を行うためのスパッタ成膜条件の探索を進め、高出力の駆動・発電デバイスの創製を目指す。

## 2. 研究の目的

本研究は、生体内に埋め込んだ医用微小電気機械システム (Biomedical- Micro Electro Mechanical System: Bio-MEMS) の主要構成要素となる駆動・発電デバイス用生体適合圧電材料  $MgSiO_3$  (MSO と略記) 多層膜構造体の創製技術の開発を目指す。申請者らは過去の科研費補助により生体適合圧電材料としてペロブスカイト型正方晶構造を持つ MSO を発見し、単層薄膜の創製に成功し、現在広く使用されている有鉛圧電材料 PZT に匹敵する圧電特性を得た。MSO の元素は地球に無尽蔵であるマグネシウム、シリコンと酸素でありレアアースを使用する他の無鉛圧電材料に対して優位と考える。本研究では高出力を可能にする MSO 多層膜構造体を利用した駆動・発電デバイスを作製し、診断・薬送達用 Bio-MEMS の製作を目指す。

## 3. 研究の方法

本申請研究は、(1) トリプルスケール解析による生体適合圧電材料 MSO の多層膜創製プロセスのシミュレーション、(2) 図 1 に示す RF マグネトロンスパッタリング装置による膜厚数十  $\mu m$  の高配向 MSO 多層膜の創製技術の開発、(3) 半導体製造技術を用いた Bio-MEMS 用駆動システムの開発、(4) MSO 多層膜による発電システムの開発、によって遂行される。以下に詳細を示す。(1) 仲町らが

開発したトリプルスケール解析手法により、多結晶多層膜の誘電率および圧電特性の高精度予測を行う。トリプルスケール解析は、nm スケールの第一原理計算および  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}$  スケールの結晶均質化有限要素解析により構成されている。(2)MSO 多層膜創製では、既設の RF マグネトロンスパッタ装置により、MSO の高速成膜を実現する。高配向正方晶多層膜構造体を創製するために、基板材料、温度制御、酸素・アルゴン流量制御、厚膜化に関する最適条件探索を行う。半導体製造技術を採用することから基板材料としては図 3 に示すようにシリコンを用いるが、中間層に Cu を、電極として Pt および Ti を用いる。(3)流量  $\mu\text{ l/秒}$  の血液およびナノメディシンの輸送を目指し、MSO 多層膜モノモルフ型アクチュエータを駆動デバイスとするマイクロポンプシステムを設計・製作する。(4)骨格力学支持部位に設置する MSO 多層膜モノモルフ型発電システムを設計製作する。本申請研究期間において、駆動・発電デバイスの機能評価を個別に行った後、Bio-MEMS システムを組み立てることにする

4 課題の推進方策について述べる。課題 1 では当初の計画通り第一原理計算と均質化法を組合せたマルチスケール解析により MSO 多層膜によるアクチュエータの設計を進める。特に、圧電特性向上が期待できる Ti 添加による MSO 混晶の創製のために必要となる基板の材料および結晶構造設計を進めることになる。課題 2 は多層膜として  $10\ \mu\text{m}$  程度の膜厚を目標としていることから、RF スパッタによる多層膜創製条件探索を進めることになる。実験計画法および応答曲面法を用いた最適条件探索法を導入することで系統だった探索が可能になると考える。課題 3 は巨視的解析手法である有限要素法を最大限利用することでマイクロポンプ用薄膜アクチ

ュエータの構造設計・機能予測が可能になり、実際の試作へと進むと考える。課題 4 は課題 2 の多層膜化の成功により発電能力は格段に向上するものと考えられる。また、要求電力が過大な場合に対応するために圧電ポリマー PVDF を用いた振動発電システムの開発も行う。

#### 4. 研究成果

以下に主要 4 課題の成果を示す

(1) MSO の単結晶構造体および多結晶体の誘電率・圧電特性評価のためのトリプルスケール解析を行った。Ti, Zr および Mo 添加による混晶化による圧電特性向上の可能性を第一原理計算によって探索し、Ti 添加 MSO 混晶が圧電応力特性を 52%向上することを確認した。結晶構造を図 1 に示す。RF マグネトロンスパッタ装置を用い最適成膜条件下で成膜を行い、圧電定数  $d_{33} = 354.8\ \text{pm/V}$  を持つ薄膜創製に成功した。

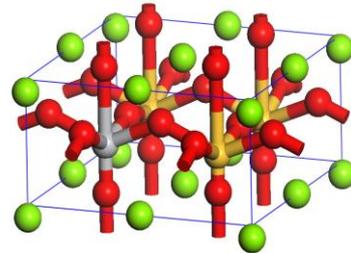


図 1 Ti 添加 MSO 混晶構造解析結果

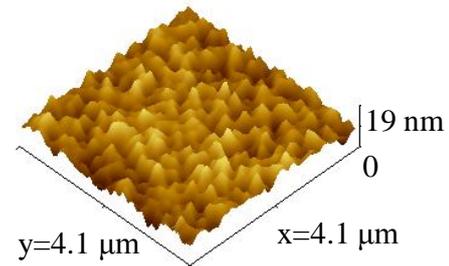


図 2 10 層 MSO 膜の表面性状観察結果

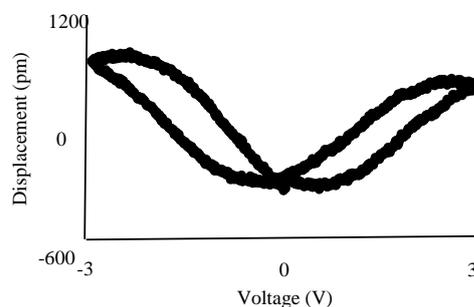


図3 電圧—変位バタフライ曲線計測結果

(2) MSO 多層膜化を実現するために Si 基板の上に成膜する Ti および Cu の中間バッファ層の創製技術開発を行った。次に、その上に MSO(111) 配向の結晶を成膜させた。RF マグネトロンスパッタによる成膜においては、入力電力、 $O_2$  流入量、スパッタ温度、など多くの創製条件があるが、実験計画法および応答曲面法による最適条件探索を行うことで最適条件を見出し高配向の MSO 結晶薄膜の成長に成功した。多層膜化では、各層の成膜の間でポストアニールを行うが、温度、保持時間、温度上昇下降速度について検討を加え最良の条件を求めた。積層数の増加に応じて残留分極値および圧電定数  $d_{33}$  の向上が確認され、それぞれ 10 層膜において最大値 406.1 pm/V が得られた。また、5 層膜の平均に対してそれぞれ約 67%, 約 82% の向上が示された。図 2 に AFM による表面観察結果、図 3 に電圧—変位関係計測結果を示す。

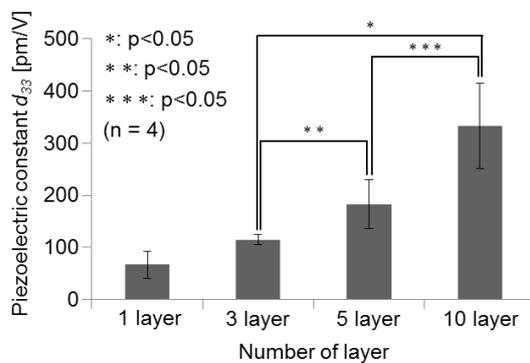
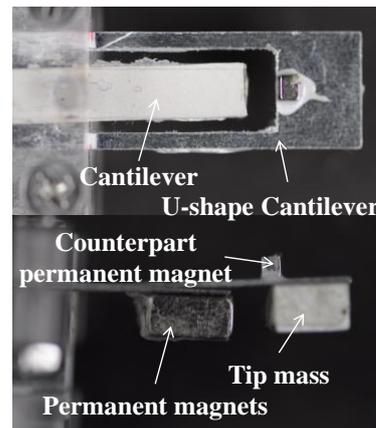


図4 MSO 膜数と圧電定数  $d_{33}$  の関係

(3) Si 基板上に Ti および Cu 中間層を成膜し、その上に MSO を成膜させることでモノモルフ型カンチレバーを作製し、15Vpp 交流電圧印加により数十 nm の振動を発生させることに成功した。本モノモルフアクチュエータによるマイクロポンプの作製を試みたが出力不足のために血液搬送を行うまでに至ら

なかった。

(4) ステンレス製カンチレバーの上部に MSO 薄膜および PVDF を成膜したモノモルフ型ハイブリッド振動発電システムを創製し、固定端に加振機により振動を印加した結果、加速度 4.5G、周波数 47Hz において発生電圧 113  $\mu$ V を得た。出力電力 1.29  $\mu$ W を得た。



## 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 4 件)

① Hwang, H., Uetsuji, Y., Katayama, T. and Nakamachi, E., “Three-Scale Analysis of BaTiO<sub>3</sub> Piezoelectric Thin Films Fabrication Process and its Experimental Validations”, Journal of Materials Science, Vol. 46, No. 5, (2011-5), pp. 1380-1387.

② Nakamachi, E., Hwang, H., Okamoto, N. and Morita, Y., Development of a Micropump for Bio-MEMS Using a New Biocompatible Piezoelectric Material MgSiO<sub>3</sub>, J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS 10(3), (2011-7), pp. 033013-1-7, DOI: 10.1117/1.3624515.

③ Hwang, H., Uetsuji, Y. and Nakamachi, E., Three-Scale Structure Analysis Code

and Thin Film Generation of a New Biocompatible Piezoelectric Material MgSiO<sub>3</sub>, Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation, Edits. Nikolai Kolesnikov and Elena Borisenko, ISBN 978-953-307-610-2, InTech. Publisher, Chap. 13, (2012), DOI: 10.5772/30349.

④ Nakamachi, E., Uetsuji, Y., Kuramae, H., Tsuchiya, K. and Hwang, H., Process Crystallographic Simulation for Biocompatible Piezoelectric Material Design and Generation, Arch. Comput. Methods Engng., (2013-4), DOI 10.1007/s11831-013-9084-6.

[学会発表] (計 21 件) 以下主要 8 件

- ① Nakamachi, E., Development of Crystallographic Process Technology for Piezoelectric Actuator for Bio-MEMS Device, Plenary Lecture, Proc. of COMPLAS2011, Barcelona, (2011-9), CD-ROM.
- ② Nakamachi, E. and Uetsuji, Y., Design and Generation of a New Biocompatible Piezoelectric Material MgSiO<sub>3</sub>, Proc. of ICAST2011, Int. Conf. Adaptive Struct. And Technol., Corf, Greece, 2011-10.
- ③ Uetsuji, Y., Tsuchiya, K. and Nakamachi, E., First-Principles Study on Novel Lead-free Piezoelectric Materials, Proc. of 2011 Smart Nano+Micro Materials and Devices, SPIE (2011-12), Melbourne, Australia.
- ④ Kuribayashi, H., Morita, Y. and Nakamachi, E., Development of Electric Power Generation System for Bio-MEMS Device by Using A New Bio-compatible Piezoelectric Material MgSiO<sub>3</sub>, Proc.

of 2011 Smart Nano+Micro Materials and Devices, SPIE 8204, 82042Z-8, (2011-12), Melbourne, Australia.

- ⑤ 南庸介, 森田有亮, 仲町英治, ユニモルフ圧電片持ち梁を用いた磁力誘起型低周波発電システムの開発, 日本機械学会関西支部第 87 期定時総会講演会講演論文集, (2012-3), p. 4-23.
- ⑥ 野瀬賢蔵, 仲町英治, 森田有亮, 生体適合元素添加による高圧電特性 MgSiO<sub>3</sub> 圧電混晶の創製, 日本機械学会関西支部第 88 期定時総会講演論文集, No. 134-1, (2013-3), 1015.
- ⑦ 宅見健一郎, 土谷明, 森田有亮, 仲町英治, 高結晶化度 MgSiO<sub>3</sub> 薄膜創製のためのポストアニール温度探索, 日本機械学会関西支部第 88 期定時総会講演論文集, No. 134-1 (2013-3), 10-15.
- ⑧ K. Nose, E. Nakamachi, Y. Uetsuji, Cristal Design and Generation of a New Biocompatible Piezoelectric Mixed Crystal - Ti Doped MgSiO<sub>3</sub> -Thin Film, Proc. of 35th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, (2013-7), 112.

[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]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

仲町 英治 (NAKAMACHI, Eiji)  
同志社大学・生命医科学部・教授  
研究者番号: 60099893

### (2) 研究分担者

剣持 貴宏 (KENMOTSU, Takahiro)

同志社大学・生命医科学部・准教授  
研究者番号：10389009