

# 博士学位論文審査要旨

2011年2月16日

論文題目: Three-Scale Structure Analysis and Thin Film Generation of a New Biocompatible Piezoelectric Material  $\text{MgSiO}_3$   
(新規生体適合圧電材料  $\text{MgSiO}_3$  のスリースケール構造解析および薄膜創製)

学位申請者: 黄 輝 心

審査委員:

主査: 生命医科学研究科 教授 仲 町 英 治  
副査: 生命医科学研究科 教授 片 山 傳 生  
副査: 生命医科学部 准教授 剣 持 貴 弘

要 旨:

本研究は、Bio-MEMS 用センサおよびアクチュエータに適用可能な新規生体適合圧電材料のスリースケール解析手法の開発および  $\text{MgSiO}_3$  圧電薄膜の創製を目的としたものである。

欧州において RoHS 指令および WEEE 指令が発令されたことにより、現在広く使用されている PZT を代表とする圧電材料は鉛などの有害物質を含むため材料の使用が規制されている。そこで、 $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{KNbO}_3$ 、Bi 系圧電材料などの鉛フリー圧電材料の開発が精力的に行われている。しかし、生体内に埋め込むことが可能な HMS/DDS (健康診断/薬送達システム) などの Bio-MEMS (医用微小機械システム) デバイス用の新規材料の系統的な開発手法の開発が必要とされている。

そこで、本研究では原子・結晶・連続体というナノメートル、ミクロン、ミリメートルというスリースケールにわたる構造の連関を考慮可能なシミュレーション手法の開発、それを利用した新規生体適合圧電材料の設計手法の開発、さらには新たに提案された材料の RF マグネトロンスパッタ装置による薄膜創製技術の開発の3開発課題を網羅することで新規材料の開発に成功した。

論文は、第1章の諸論に始まり、第2章スリースケール解析手法の提案、第3章既存圧電材料  $\text{BaTiO}_3$  を解析対象とした解析手法の検証、第4章新規生体適合圧電材料  $\text{MgSiO}_3$  の発見、第5章 RF マグネトロンスパッタリング法による  $\text{MgSiO}_3$  薄膜の創製と圧電特性の評価、第6章結論という構成となっている。

研究の新規性と先進性は第2章のスリースケール手法の開発と第4章の新規生体適合材料  $\text{MgSiO}_3$  のペロブスカイト型正方晶結晶構造の発見にあり、さらには第5章の世界に先駆けて実際に新たな圧電材料薄膜を創製したことにある。スリースケール解析により、 $\text{MgSiO}_3$  の格子定数は  $a=b=0.3449\text{nm}$  および  $c=0.3538\text{nm}$  であり、自発分極  $P_3^s=0.471\text{C/m}^2$ 、圧電応力定数  $e_{33}=4.57\text{C/m}^2$ 、 $e_{31}=-2.20\text{C/m}^2$  および  $e_{15}=12.77\text{C/m}^2$  を有することがわかった。つぎに、 $\text{MgSiO}_3$  薄膜が高い圧電特性を示し、 $\text{MgSiO}_3[111]$  方位が最小エネルギーで成長可能な最適基板として  $\text{Au}(111)$  基板を見出した。最後に、 $\text{MgSiO}_3$  薄膜を  $\text{Au}(111)/\text{SrTiO}_3(110)$  基板上に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて創製した。種々の創製条件のうち薄膜特性に影響する基板過熱温度、ポストアニール温度および  $\text{O}_2$  ガス流量に着目し、L27( $3^{13}$ )直交表に従い3因子3条件で薄膜創製を行った。

MgSiO<sub>3</sub> 薄膜の結晶構造評価を XRD により評価した結果、MgSiO<sub>3</sub>[111]が創製できたことを確認した。また、強誘電体テスタにより測定した圧電ひずみ定数  $d_{33}$  を目的関数として、分散分析による有意創製条件因子および応答曲面法により最適創製条件を探索した結果、基板温度が 300°C、ポストアニール温度が 631°C、O<sub>2</sub> ガス流量が 4.0sccm のとき、最大圧電ひずみ定数  $d_{33}=359.2\text{pm/V}$  を示すことを確認した。最後に、MgSiO<sub>3</sub> 圧電薄膜の生体適合性をマウス胎児由来繊維芽細胞を用いて行った結果、MgSiO<sub>3</sub> 圧電薄膜が生体適合性を有していることが確認できた。

以上のように、研究の課題であるスリースケール解析手法の開発、およびそれにより見出した新規生体適合圧電材料 MgSiO<sub>3</sub> の薄膜創製に成功したことにより本研究の目的は十分達成されたと考える。

よって、本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 総合試験結果の要旨

2011年2月16日

論文題目: Three-Scale Structure Analysis and Thin Film Generation of a New Biocompatible Piezoelectric Material  $\text{MgSiO}_3$   
(新規生体適合圧電材料  $\text{MgSiO}_3$  のスリースケール構造解析および薄膜創製)

学位申請者: 黄 輝 心

審査委員:

主査: 生命医科学研究科 教授 仲 町 英 治  
副査: 生命医科学研究科 教授 片 山 傳 生  
副査: 生命医科学部 准教授 剣 持 貴 弘

要 旨:

本論文提出者は、2008年4月より本学大学院生命医科学研究科博士課程（後期課程）に在学している。各年度において優れた研究成果を挙げ、医工学コースの「医工学特殊研究」を履修し、英語の語学試験にも合格しており十分な能力を有すると認定されている。また、「生体適合材料深論」「プロジェクト特別演習B」2科目4単位を修得しており、これまでの特殊研究を履修している。

論文の主たる内容は、英語論文5編および日本語論文5編であり、国内外の口頭発表論文は、査読付き Proceedings 3編、査読なし Proceedings 5編、国内口頭発表論文8編、国内講演会ポスター発表1編であった。論文9編の内、筆頭著者数は4編であり、口頭発表論文17編の内筆頭著者数は13編であった。論文は国内外の材料工学に関する権威ある学会誌である日本機械学会論文集、材料、Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering、Journal of Computational Science and Technology、Journal of Materials Science に掲載された。さらに、日本機械学会第20回計算力学講演会において「競技会優秀表彰」を受けている。また、英語論文13編、英語での口頭発表も7件あり、英語の能力も十分であると評価できる。以上のように、優れた業績を示しており論文審査を申し出ている。

2010年12月22日午後4時30分より約1時間30分にわたり提出論文に関する学術講演会（博士論文公聴会）が開催され、種々質疑討論がなされたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。

さらに講演会終了後、審査委員により論文内容ならびにこれらに関連する諸問題について口頭試問を実施した結果、本論文提出者は研究者として十分な学力を有することが認められた。

よって、総合試験の結果は合格であると認める。

# 博士學位論文要旨

論文題目: Three-Scale Structure Analysis and Thin Film Generation of a New Biocompatible Piezoelectric Material  $\text{MgSiO}_3$

(新規生体適合圧電材料  $\text{MgSiO}_3$  のスリースケール構造解析および薄膜創製)

氏名: 黄輝心

## 要旨:

本研究では, Bio-MEMS 用センサおよびアクチュエータに適用可能な新規生体適合圧電材料のスリースケール解析手法の開発および  $\text{MgSiO}_3$  圧電薄膜の創製を行った。

現在, チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) および PZT 系圧電材料が発生力および応答速度に優れることから種々の電子機器に広く適用されている。しかしながら, 欧州において RoHS 指令および WEEE 指令が発令されたことにより, 鉛などの有害物質を含む材料の使用が規制されている。そこで,  $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{KNbO}_3$ , Bi 系圧電材料などの鉛フリー圧電材料の開発が精力的に行われているものの, これらは主に環境に適合する新規材料の開発を目的としている。そのため, 生体内埋め込みあるいは人体に直接接触する医療機器への適用は考慮されていないのが現状である。さらに, Nb や Bi などはレアメタルであり資源が乏しく高価であることから, これらを用いた圧電材料の量産化は困難と考える。以上のことから生態適合圧電材料の系統的な開発が望まれている。

従来, 圧電薄膜の結晶成長性および特性評価解析手法として分子動力学法や密度汎関数法に基づく第一原理計算が用いられてきた。分子動力学法では, 既存圧電材料を対象として結晶成長性評価は行われているものの, 経験ポテンシャル測定が不可能である新規材料に関しては適用できない。一方, 第一原理計算では新規材料設計は可能であるものの, 種々の基板上における圧電薄膜結晶成長の大規模計算は膨大な計算コストを必要とすることから現在は行われていない。そこで本研究では, 新規生体適合圧電薄膜の材料設計および薄膜創製プロセス設計が可能であるスリースケール構造解析手法の開発, および薄膜創製技術の開発を目的とする。

スリースケール解析は“結晶構造”, “微視多結晶構造” および “巨視連続体構造” の3つのスケールを連成解析する。結晶構造は  $\text{BaTiO}_3$  などに代表されるペロブスカイト型正方晶を対象とする。“結晶構造” 解析ではまず, Si 酸化物の中から幾何学的判定条件  $t$  が  $0.75 < t < 1.10$  を満たす候補材料を探索する。つぎに, 対称性の高い立方晶に対して全エネルギーが最小となる安定構造を探索する。立方晶の安定構造におけるフォノン振動特性を解析し, 正方晶構造へ相転移する可能性のある結晶を探索する。最後に, 正方晶構造を構成する原子の Born の有効電荷および内部座標から結晶の自発分極および圧電特性を評価する。

“微視多結晶構造” 解析では, プロセス結晶解析法により種々の基板上における圧電薄膜創製プロセス設計を行う。まず, 薄膜結晶および基板結晶の複数対応を考慮してあらゆる方位と配座のクラスタを仮想的に生成する。生成されたクラスタに対して基板との格子不整合性により定まる薄膜結晶の結晶ひずみを求め, 第一原理計算により全エネルギーを算出する。無ひずみ状態の安定構造と比較してクラスタ全体の全エネルギー増分を求め, カノニカル分布に適用することで優先配向方位を決定する。

“巨視連続体構造” 解析では, プロセス結晶解析により得た結晶方位割合を微視多結晶構造モデルに導入する。微視多結晶構造モデルには簡易的に規則分割メッシュを採用し, 定められた結晶方位割合を満足するように要素内積分点に結晶方位および圧電特性を割り当てることで均質化された巨視圧電特性を算出する。

本研究では、スリースケール構造解析手法の妥当性を BaTiO<sub>3</sub> 圧電材料により検証した。はじめに、第一原理計算により正方晶 BaTiO<sub>3</sub> の格子定数を求めた結果  $a=b=0.3932\text{nm}$  および  $c=0.3972\text{nm}$  を得た。これらの値は B. Jaffe らが創製した単結晶の格子定数  $a=b=0.3992\text{nm}$  および  $c=0.4035\text{nm}$  との誤差がそれぞれ-1.55%および-1.63%と僅かであることから第一原理計算による結晶構造評価は妥当であることが明らかとなった。つぎに、プロセス結晶解析により SrTiO<sub>3</sub>(100), (110), (111)および MgO(100)基板上における BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の結晶成長性を評価した。その結果、BaTiO<sub>3</sub>[001]および[100]方位が共に SrTiO<sub>3</sub>(100)およびMgO(100)基板上に成長することがわかった。また、SrTiO<sub>3</sub>(110)基板上には BaTiO<sub>3</sub>[110]が、SrTiO<sub>3</sub>(111)基板上には BaTiO<sub>3</sub>[111]が優先的に配向する結果を得た。

プロセス結晶解析の妥当性を評価するために RF マグネトロンスパッタリング法を用いて BaTiO<sub>3</sub> 薄膜を解析で対象とした基板上に創製した。XRD により結晶構造解析を行った結果、BaTiO<sub>3</sub>[110]が SrTiO<sub>3</sub>(110)基板上に、BaTiO<sub>3</sub>[111]が SrTiO<sub>3</sub>(111)基板上に優先配向しており解析結果と定量的に一致していることを確認した。一方、SrTiO<sub>3</sub>(100)および MgO(100)基板上では BaTiO<sub>3</sub>[001]および[100]方位の成長を確認したものの、定量的な方位割合の評価には至らなかった。BaTiO<sub>3</sub> 圧電薄膜の特性は各基板上での方位割合に強く依存していることから、強誘電体テストにより圧電ひずみ定数  $d_{33}$  を測定して巨視連続体構造解析の妥当性の検討、および SrTiO<sub>3</sub>(100), MgO(100)基板上における BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の優先方位の評価を行った。その結果、解析および実験結果共に BaTiO<sub>3</sub>[111]/SrTiO<sub>3</sub>(111)が最も高い  $d_{33}$  特性を示し、次いで BaTiO<sub>3</sub>[001] [100]/SrTiO<sub>3</sub>(100), BaTiO<sub>3</sub>[100] [001]/MgO(100)およびBaTiO<sub>3</sub>[110]/SrTiO<sub>3</sub>(110)の順となり  $d_{33}$  特性の定性的評価が可能であることがわかった。特に、プロセス結晶解析により得られた SrTiO<sub>3</sub>(100)および MgO(100)基板上に成長する BaTiO<sub>3</sub>[001]および[100]方位のわずかな差に起因する  $d_{33}$  特性の変化を、スリースケール構造解析を用いて再現することが出来た。したがって、本解析は圧電薄膜のエピタキシャル成長を効果的に予測し巨視圧電特性を評価できたことから、新規生体適合圧電材料設計および薄膜創製プロセス設計に有効な解析手法であるといえる。

スリースケール構造解析を用いて新規生体適合圧電材料および最適基板の探索を行った。はじめに、生体適合元素により構成される Si 酸化物の幾何学的判定条件  $t$  を評価した結果、MgSiO<sub>3</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, FeSiO<sub>3</sub>, ZnSiO<sub>3</sub> および CaSiO<sub>3</sub> が条件  $0.75 < t < 1.10$  を満たした。つぎに、これらの結晶に対してフォノン振動解析を行ったところ、CaSiO<sub>3</sub> が正の固有周波数を示し立方晶構造が最安定構造であることがわかった。また、ZnSiO<sub>3</sub> の固有ベクトルは  $c$  軸とは異なる方向を示し、正方晶とは異なる構造へ相転移することがわかった。つぎに、正方晶安定構造探索を行った結果、MnSiO<sub>3</sub> および FeSiO<sub>3</sub> はアスペクト比  $cla$  が 1.0 以下となり、BaTiO<sub>3</sub> のような理想構造と比較して内部原子のずれが相対的に大きくなった。これに対して、MgSiO<sub>3</sub> の格子定数は  $a=b=0.3449\text{nm}$  および  $c=0.3538\text{nm}$  であり、BaTiO<sub>3</sub> と同様に  $cla > 1.0$  となった。さらに、MgSiO<sub>3</sub> は自発分極  $P_3^s = 0.471\text{C/m}^2$ 、圧電応力定数  $e_{33} = 4.57\text{C/m}^2$ ,  $e_{31} = -2.20\text{C/m}^2$  および  $e_{15} = 12.77\text{C/m}^2$  を有することがわかった。つぎに、MgSiO<sub>3</sub> 薄膜が高い圧電特性を示し、最小エネルギーで成長可能な最適基板を Au, Mo, Fe および In の中から探索した。その結果、Au(111)基板が高い圧電特性を示す MgSiO<sub>3</sub>[111]が最小エネルギーで成長する最適基板であることがわかった。

最後に、MgSiO<sub>3</sub> 薄膜を Au(111)/SrTiO<sub>3</sub>(110)基板上に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて創製した。種々の創製条件のうち薄膜特性に影響する基板過熱温度、ポストアニール温度および O<sub>2</sub> ガス流量に着目し、L27(3<sup>13</sup>)直交表に従い 3 因子 3 条件で薄膜創製を行った。MgSiO<sub>3</sub> 薄膜の結晶構造評価を XRD により評価した結果、MgSiO<sub>3</sub>[111]が創製できたことを確認した。また、強誘電体テストにより測定した圧電ひずみ定数  $d_{33}$  を目的関数として分散分析により有意創製条件因子を探索した結果、基板過熱温度が 1%水準で高度に有意であることがわかった。さらに、応答曲面法により最適創製条件を探索した結果、基板温度が 300°C、ポストアニール温度が 631°C、

O<sub>2</sub> ガス流量が 4.0sccm のとき、最大圧電ひずみ定数  $d_{33}=359.2\text{pm/V}$  を示すことを確認した。最後に MgSiO<sub>3</sub> 圧電薄膜の生体適合性をマウス胎児由来繊維芽細胞を用いて行った結果、MgSiO<sub>3</sub> 抽出液内で培養した細胞の相対増殖率は 0.98 となり、細胞毒性の基準材料である陽性対照試料の 0.78 を大きく上回った。また、MgSiO<sub>3</sub> 抽出液内での細胞の倍加時間は 18.7 時間となり、陽性対照試料の 20.5 時間よりも短いことから、MgSiO<sub>3</sub> 圧電薄膜が生体適合性を有していることが確認できた。

本研究では、新規生体適合圧電薄膜の材料設計および薄膜創製プロセス設計が可能であるスリースケール構造解析手法を提案した。また、スリースケール構造解析を基に設計した新規生体適合 MgSiO<sub>3</sub> 圧電薄膜創製技術の開発に成功した。体内埋め込みがた Bio-MEMS デバイスに MgSiO<sub>3</sub> 圧電薄膜が利用可能であり、医療産業に大きく貢献することが可能と考える。