

科学技術庁

金属材料技術研究所

形状記憶合金薄膜／超微量元素定量／  
原子レベルひずみ観察法

## マイクロマシン用超小型駆動源

—— 形状記憶合金薄膜の開発とその背景 ——

近年の半導体、バイオ、医療など種々の技術、学問分野においては次第に微小領域が取り扱いの対象とされるようになり、それに伴ってマイクロ先端技術開発が注目を浴びてきている。その例を挙げれば、流体の微量流量を制御するマイクロバルブや細胞操作のための微小マニピュレータ、さらには体内で診断や治療を行うためのマイクロロボットなど、これらマイクロマシンの開発は各分野に飛躍的な発展をもたらすものばかりである。

しかしながらマイクロマシンの開発研究は最近ようやく緒についたところであり、微小加工技術や成膜技術など、マイクロマシン作製に利用し得る基盤技術はいくつか存在しているものの、マイクロマシンそのものの作製技術についてはこれからの問題である。とりわけミクロンさらにはサブミクロンのスケールの高性能超小型駆動源の開発が必要とされており、その駆動源として発生力と動作範囲が大きく、単純機構で空間的に自由度が大きい動作を与えることができる形状記憶合金が期待されている。

このような背景の下に当研究所では現在筑波大学と

共同して、厚さがサブミクロンから数ミクロンの形状記憶合金薄膜を微小駆動源として利用するための研究を行っている。スパッタリングなどの成膜技術によって薄膜を作製する場合、基板の温度やガス圧などの作製条件が薄膜の機械的特性を大きく左右する。本研究では、雰囲気到低圧のアルゴンガスを用いると完全度の高い薄膜が得られることを見出した。その条件下で作製したTi-51.4 at% Ni薄膜の特性を図に示す。薄膜に一定荷重をかけ、温度を変えながら薄膜のひずみ量を測定した。温度を下げて行くとき室温付近でマルテンサイト変態によるひずみが起こり、冷却後、再び温度を上げてゆくと逆変態によりひずみがほぼ完全に回復していることがわかる。この薄膜は従来の溶解・圧延法で作製した形状

記憶合金の板材と同等の特性を有しており、成膜技術による超小型駆動源の作製が可能なることを初めて定量的に実証した。今後は薄膜の繰り返し駆動性能などの評価も行い、優れた薄膜の作製法と性能評価の面からマイクロマシン実用化に貢献できるものと期待している。

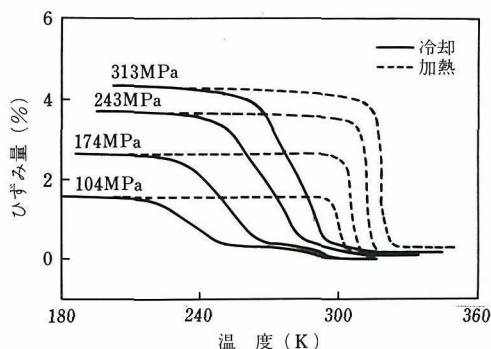


図 一定荷重下の形状記憶合金薄膜の温度-ひずみ曲線

# 鉄、モリブデン、ジルコニウム中の超微量元素の定量

## —— 黒鉛炉原子吸光法の応用技術の開発 ——

超LSIゲート電極等のエレクトロニクス材料として利用される高純度モリブデンや原子炉材料に利用される高純度ジルコニウム等は含有する超微量不純物による材料物性への影響が大きく、その超微量成分評価技術の確立が強く要望されている。また工業基盤材料である鉄についてもその高純度化に伴って微量不純物の定量下限を更に引き下げることが望まれている。このような要求に応え得る微量元素分析法として黒鉛炉原子吸光法がある。

この分析法は、内径6mm程度の小型の黒鉛炉内で分析用試料を加熱し、対象とする原子種を炉内の狭い空間に蒸発させておき（黒鉛炉原子化法）、原子を光で励起させる際に吸収される光の波長がその原子に固有であること（原子吸光）を利用して定量するものである。この方法は優れた超微量元素分析法であるがその適用に際しては対象によって難易があり、この方法の特徴を十分活かすには種々の工夫と技術の蓄積を必要とする。

当研究所では主に金属材料へのこの方法の応用技術の確立を目的として、種々のマトリックス(主成分)元素と微量不純物元素を組合せた試料について研究を行っている。一般に、分析試料としては試料を酸などに溶かした状態で用いることが迅速性およびコンタミネーション防止の観点から望ましい。しかしMoやZr等は難解離性の炭化物形成元素でありかつ高沸点の元素であるため通常的手法では分析が難しい。そこで、一般にはあまり普及していないSTPE (Stabilized Temperature Platform Furnace) 法と呼ばれる方法に着目してその有用性を追求した。STPE法とは、黒鉛炉内

にL'vovプラットフォームと呼ぶ平皿形の小さい試料容器を使用することにより一定の高温で分析元素の原子化を行えるようにしたものである。種々の実験を重ねた結果、L'vovプラットフォームを使用すること、および黒鉛炉を高速に昇温(2000°C/s)させることによって原子化温度を従来よりも低くでき、かつ原子化効率を高くできること、および、マトリックス元素がMoやZr等の難解離性炭化物形成元素の場合でも光吸収曲線のピーク値の代わりに面積値をとることによって微量元素の定量が可能となることなどがわかった。マトリックス元素としてFe, Mo, Zr, 微量元素として沸点や蒸気圧の異なるCd, Pb, Tl, Mn, Ni, Co, Pdを組み合わせた試料溶液について主成分濃度と各分析元素の測定感度(光吸収率/pg)および精度(相対標準偏差)の関係を調べた。図にFe中のCdの例を示す。一般に測定感度および精度は主成分濃度が高いほど悪くなるが、蒸気圧の高いCdでは濃度にほとんど依存しないことがこの図からわかる。主成分濃度と微量元素の検出限界との関係を求め、その一部を表に示したが、検出限界は濃度に敏感に変わることがわかる。また、分析元素の測定精度については今回の一連の実験を通じて1.2-4.0%と極めて良好な結果を得ることができた。

このように、本方法は蒸気圧の低い分析元素の定量もでき、その上、標準試料を必要としないことから新開発の材料にも適用可能な、高精度の超微量元素分析法であり、本研究ではその応用技術の開発と確立を今後とも続けて行く予定である。

表 主成分濃度と各元素の検出限界

分析元素	主成分濃度 (mg/cm <sup>3</sup> )	検出限界 (質量ppm)		
		鉄 中	モリブデン中	ジルコニウム中
Cd	5	0.009	0.014	0.019
	40	0.001	0.004	0.003
Tl	5	0.20	0.39	0.42
	40	0.04	0.0051	0.0063
Ni	5	0.06	0.11	0.10
	40	0.015	0.033	0.0024
Pd	5	0.35	0.50	0.51
	40	0.09	0.12	0.13

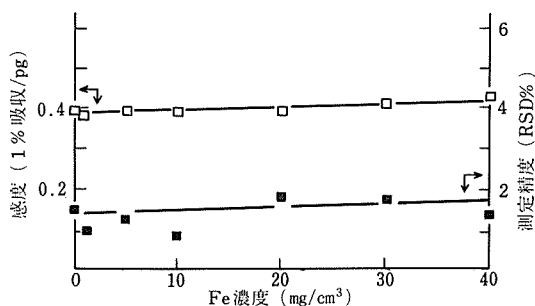


図 Fe濃度とCdの分析感度および精度の関係

# 原子レベルでのひずみ観察法の開発

## — STM原子像へのモアレ法の応用 —

走査型トンネル顕微鏡(STM)は真空中、大気中、水溶液中を問わず、試料表面の形状を原子スケールで測定できることから、表面原子配列の観察に力を発揮する。一方、光学などの分野で応用されているモアレ法は、周期性をもつ図形の微小な乱れを1桁から2桁も拡大して測定できる方法としてよく知られている。したがってSTMによる原子配列像にモアレ法を適用すれば数平方ミリメートルの極微小領域における0.1%程度のひずみ分布や原子間力の分布などが容易に測定できることになるが、そのような試みはまだどこも行っていない。当研究所では画像処理技術を駆使することによって、モアレ法による原子レベルでのひずみ分布測定法を開発した。

その簡単な原理を図1に示す。図1(a)の上半分はx, y方向にある一定の周期pをもった基本図形である。この図形を $0.9p \times 0.9p$ のメッシュに分け、各メッシュの内部をその平均の色調で塗りつぶすと下半分に示すモアレ像になる。すなわちpと $0.9p$ の2つの周期の干渉としてこの像が得られたわけである。ここでメッシュはそのままにしておいて、基本図形がひずんで20%膨張したとすると、その場合に得られるモアレ像は図1(b)のようになり、(a)とくらべて著しく変化することがわかる。このようなひずみ量とモアレ像の変化との関係は原理的に計算で求めることができ、以前にCCDモアレ法(金材技研ニュース, 1991, No.8既報)を開発

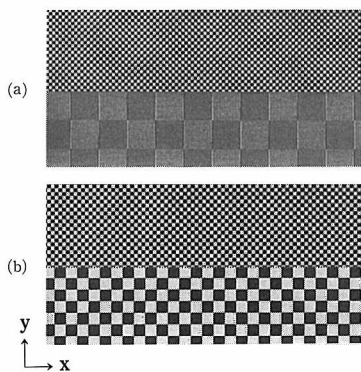


図1 (a), (b) 周期的基本図形とそのモアレ像

した際に作成したプログラムを利用するとモアレ像からひずみ分布を数秒内に求めて画面に表示することができる。

図2(a)は実際にSTMで測定したグラファイト原子配列像である。炭素と炭素の原子間隔をdとしてこの図をx方向に $0.94d$ 、y方向に $0.16d$ の間隔のメッシュに分けて上記の方法で原子モアレ像を形成させたものが図2(b)の上半分であり、下半分はその色調を際立たせるために白黒の2色化した画像である。この原子配列像にはほとんどひずみがないためモアレ像は乱れていないが、僅かでもひずみ場があればモアレ像は大きくゆがんだ形になる。図2(c)は同様にして $0.78d \times 0.16d$ のメッシュに分けた時に形成される原子モアレ像とその2色化画像である。メッシュの大きさをいろいろ変えてモアレ像を形成させることにより、ひずみ場の解析の精度を一層高めることができる。

このように、周期性を有する図形に対してモアレ法を適用すればひずみ場の解析に極めて有用であり、新たに設置する超高真空用STM装置にこの手法を導入して、応力を負荷しつつ原子像と原子間のひずみ変化を同時にその場観察することを試みる。

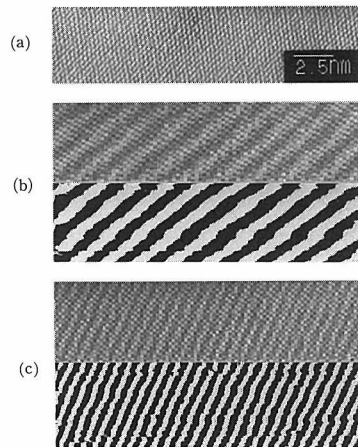


図2 (a) グラファイト原子配列のSTM像  
(b), (c) 原子モアレ像

## 2月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者(所属)
原子力先端研究国際シンポジウム (茨城：水戸)	2.5～2.7	1)Application of Scanning Tunneling Microscope and Fractal Geometry to Material Damage-Evaluation in Atomic Scale.	松岡 三郎(環境)
		2)Calculational Evaluation of Radiation Induced Deformation.	永川 城正(第2)

### ◆特許速報◆

#### ●出願

発明の名称	出願日	出願番号	発明者名
酸化物超電導体の製造方法	3.7.5	03-191067	戸叶一正, 下山淳一, 清藤雅宏, 熊倉浩明, 加瀬準一郎, 前田 弘, 森本 剛 (旭硝子, 日立電線との共同出願)
Nb <sub>3</sub> Al化合物の製造法	3.8.29	03-242326	竹内孝夫, 小菅道夫, 飯嶋安男, 木吉 司, 井上 廉
超電導コイル及びその製造方法	3.10.2	03-282245	戸叶一正, 前田 弘, 下山淳一, 熊倉浩明, 野村克己, 加瀬準一郎, 北口 仁, 清藤雅宏, 森本 剛 (日立電線, 旭硝子との共同出願)
高空間分解能CsI蛍光膜の製造法	3.11.5	03-315163	山内 泰, 岸本直樹
高分解能X線CT装置	3.11.5	03-315195	山内 泰, 岸本直樹, 生田 孝

#### ●登録

発明の名称	登録日	登録番号	発明者名
繊維分散型V <sub>3</sub> Ga超電導線材の製造法	3.11.18	1623543	太刀川恭治, 熊倉浩明, 戸叶一正
繊維分散型Al基超電導線材及びその製造法	3.11.18	1623547	太刀川恭治, 戸叶一正, 吉田勇二
A-15型超電導化合物の製造法	3.11.18	1623551	太刀川恭治, 戸叶一正, 熊倉浩明
Ni基単結晶耐熱合金	3.11.18	1623597	山縣敏博, 原田広史, 山崎道夫
V <sub>3</sub> Ga繊維分散型超電導線材の製造法	3.11.18	1623524	太刀川恭治, 戸叶一正, 熊倉浩明
超塑性加工に適した高比強度耐熱チタン合金	3.11.18	1623624	小野寺秀博, 山縣敏博, 山崎道夫
Nb <sub>3</sub> Sn超電導線材の製造法	3.11.18	1623693	太刀川恭治, 伊藤喜久男, 吉田勇二, 飯嶋安男

### ◆短 信◆

#### ●海外出張

氏名	所 属	期 間	行 先	用 務
佐藤 彰	組織制御研究部	3.11.28～3.12.3	大韓民国	日韓科学技術協力に伴う共同研究
平野 敏幸	反応制御研究部	3.12.1～3.12.8	アメリカ	材料学会(MRS)秋季大会出席
金澤 健二	環境性能研究部	3.12.2～3.12.8	アメリカ	アメリカ機械学会冬季年次集会出席
田中 吉秋	第1研究グループ	3.12.10～3.12.19	アメリカ	Bi系酸化物超電導材料の研究
門脇 和男	第1研究グループ	4.1.5～4.1.19	アメリカ	第62回ゴルドンコンファレンス出席
和田 仁	第1研究グループ	4.1.6～4.1.18	アメリカ	超電導材料の測定評価法に関する研究
湯山 道也	第1研究グループ	4.1.6～4.2.5	アメリカ	超電導材料の測定評価法に関する研究

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所  
 (本 所) 〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12  
 TEL(03)3719-2271, FAX(03)3792-3337  
 (筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1  
 TEL(0298)51-6311, FAX(0298)51-4556

通巻 第398号 平成4年2月発行  
 編集兼発行人 真 鍋 烈  
 印刷所 株式会社 三・興 印刷  
 東京都新宿区西早稲田2-1-18