

## TiNi 形状記憶合金薄膜アクチュエータの製作

池田 哲・小幡陸憲・秋本恭喜・小関由知\*・桜井大輔\*・藤本公三\*・仲田周次\*  
機械電子部・大阪大学 工学部\*

### Production of TiNi Shape Memory Alloy Thin Film Actuator

Tetsu IKEDA · M. OBATA · Y. AKIMOTO · Y. OZEKI\* · D. SAKURAI\* · K. FUJIMOTO\* · S. NAKATA\*  
Mechanics & Electronics Division · Faculty of Engineering, Osaka University\*

#### 要旨

本研究での約20 $\mu$ m厚のTiNi薄膜は、多様な条件パラメータでCuホイル基板上にスパッタリングされ、その後、結晶化熱処理と時効処理を施される。TiNi形状記憶合金薄膜アクチュエータの評価は、薄膜特性とアクチュエータ動特性の評価によりおこなわれる。その結果、蛍光X線によるTiNi薄膜の組成分析結果は、スパッタリング中のArガス圧制御の重要性を示し、示差走査熱量計によるTiNi薄膜の相変態温度測定結果は、Ni組成比が49.2at.%から53.1at.%の時、バルク材の相変態温度変化より安定していることを示す。結局、スパッタリング後のTiNi薄膜の変形の有無が、Arガス圧0.67Pa、基板温度573Kとなる最適スパッタリング条件を決定する。この最適スパッタリング条件により製作されるTi-51.8at.%Ni形状記憶合金薄膜アクチュエータは、繰り返し駆動実験での形状記憶変位の再現性と相変態温度の安定性の評価により、アクチュエータとしての安定駆動性を示す。以上から、著者らは、TiNi薄膜のアクチュエータへの適用の可能性を確認できた。

#### 1. 緒言

近年、マイクロマシン技術が注目を浴び、マイクロマシン研究が盛んにおこなわれている。なかでもマイクロマシンには駆動源が不可欠であることから、多種多様なマイクロアクチュエータ(微小駆動源)の研究開発がおこなわれている。マイクロアクチュエータには静電、圧電、熱、電磁誘導等を利用するタイプがあり、なかでも熱を利用する形状記憶合金は動作と発生力が大きく、単純な機構であるのでマイクロ化には極めて有利である。この形状記憶合金をマイクロ化できれば、形状記憶合金をマイクロアクチュエータに応用したマイクロマニピュレータ、マイクロスイッチ等のマイクロシステムを製作することが可能となる。

そこで本研究では、TiNi形状記憶合金薄膜の形状記憶特性のスパッタリング条件依存性と、TiNi形状記憶合金薄膜のアクチュエータとしての動特性の安定性を検討した。

#### 2. TiNi形状記憶合金薄膜の作製

##### 2.1 TiNi形状記憶合金薄膜の作製プロセス

TiNi形状記憶合金薄膜の作製プロセスは、Fig.1のとおりである。TiNi薄膜の形成は、RFマグネトロンスパッタリング装置を用い、基板温度(293K, 423K, 573K)とArガス圧力(0.23Pa, 0.67Pa, 2.00Pa)をパラメータとする条件で、TiNi(50/50at.%)合金ターゲットにRFパワー300Wで360min印加され、ターゲットから55mm離れたCuホイル基板上に約20 $\mu$ m膜厚のTiNi薄膜は、形成される。TiNi薄膜を剥離するため、Cuホイル基板は、60%硝酸溶液で溶解され、TiNi薄膜は、蒸留水で洗浄された後、

取り出される。次にTiNi薄膜は、熱拡散炉中にて、Arガス雰囲気中と真空中の2通りの熱処理を施され、その熱処理条件は、アモルファス状態であるTiNi薄膜の結晶化のために973K30min(溶体化熱処理)、形状記憶化のために773K300min(時効熱処理)である。

##### 2.2 TiNi形状記憶合金薄膜の評価方法

TiNi薄膜の形状記憶特性の評価方法は、Fig.1のとおりである。成膜後のTiNi薄膜の組成比は、蛍光X線分析装置により測定している。またTiNi薄膜の形状記憶特性は、示差走査熱量計(DSC, 以下DSCと記す)を用いての、温度勾配10K/min、573Kから

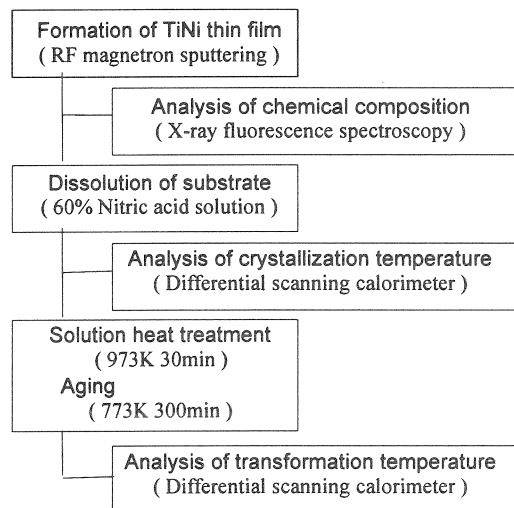


Fig.1 Fabrication process of TiNi thin film.

873Kの加熱過程での結晶化温度測定、温度勾配10K/min、173Kから373Kの冷却、加熱過程での相変態温度測定により評価される。

### 3. TiNi薄膜の形状記憶特性のスパッタリング条件依存性

#### 3.1 TiNi薄膜の組成

合金ターゲットのスパッタリングでは、各元素のスパッタリング率の相違から合金ターゲットの組成と形成された薄膜の組成が異なる。またバルク材のTiNi形状記憶合金では、Ni組成比が0.1at.%変化すると、マルテンサイト変態温度が10K変化する<sup>2)</sup>という組成に関する報告があり、TiNi薄膜の組成比の制御が重要である。TiNi薄膜の組成に影響を及ぼすパラメータは、スパッタリング時の基板温度とArガス圧力である。

Fig.2は、Arガス圧力0.67Pa一定で、基板温度を293Kから573Kと変化した時の基板温度とTiNi薄膜のNi組成比の関係を示したものである。これからわかるように、基板温度が293Kから573Kと高くなると、Ni組成比が51.6at.%から52.0at.%へとわず

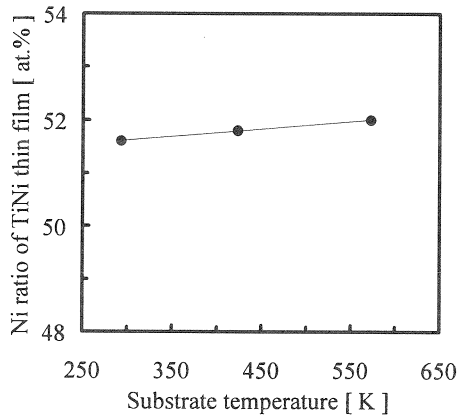


Fig.2 Influence of substrate temperature during sputtering on TiNi thin film composition. (Ar pressure: 0.67Pa)

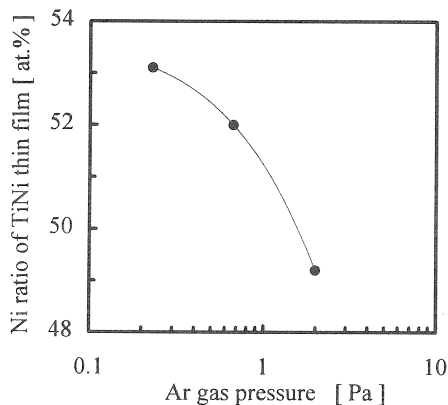


Fig.3 Influence of Ar gas pressure during sputtering on TiNi film composition. (substrate temperature: 573K)

かに大きくなっている。これは、基板温度が高くなるにつれて、融点の低いNiが、薄膜表面での表面拡散を始め、Tiよりも薄膜表面での吸着及び凝縮量が大きくなり、その分Ni組成比が大きくなるためである<sup>3)</sup>。

Fig.3は、基板温度573K一定で、Arガス圧力を0.23Paから2.00Paと変化した時のArガス圧力とTiNi薄膜のNi組成比の関係を示したものである。これからわかるように、Arガス圧力が0.23Paから2.00Paと高くなると、Ni組成比が53.1at.%から49.2at.%へと著しく小さくなっている。これはArガス圧力が高くなると、平均自由行程が小さくなり、NiとTiの質量差による直進性の差がなくなる。そしてNiとTiは、同様に散乱するようになり、相対的にNi量が減るためである。

以上から、成膜後のTiNi薄膜の組成比は、基板温度よりもArガス圧力に大きく依存していることがわかる。このことより組成の安定したTiNi薄膜を成膜するには、スパッタリング中のArガス圧力を制御することが重要となる。

#### 3.2 TiNi薄膜の残留応力

TiNi薄膜に任意の形状を記憶させるという観点から、成膜後のTiNi薄膜はフラットであることが重要となる。しかしながら、成膜後のTiNi薄膜は、スパッタリング装置の基板ホルダーからの解放と同時に、残留応力により丸まったり、反ったりする場合がある。このTiNi薄膜の残留応力の測定は、試料側面からの目視により、TiNi薄膜の残留応力量を大=3、中=2、小=1の数値で評価している。

Fig.4は、前項のスパッタリング条件について、TiNi薄膜のNi組成比と残留応力量の関係を示したものである。成膜後のTiNi薄膜の残留応力は、Ni組成比が大きくなるに従い、大きな引っ張りから応力0、小さな圧縮応力という順に変化している。特にTiNi薄膜の残留応力が0になるNi組成比は約52at.%であり、Fig.3のArガス圧力とTiNi薄膜のNi組成比の関係から、スパッタリング条件では、基板温度573K、Arガス圧力0.67Paとなる。

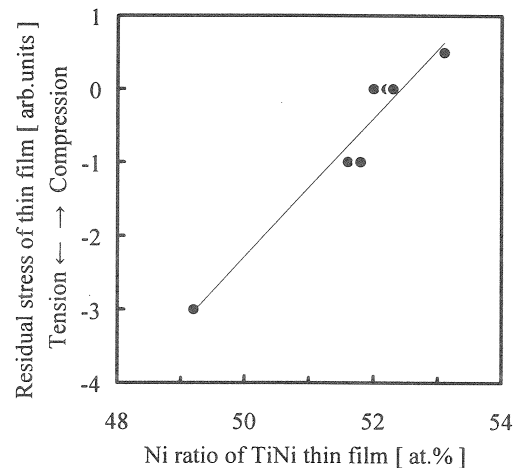


Fig.4 Residual stress of TiNi thin film under various sputtering conditions.

またTiNi薄膜の残留応力の引っ張りから圧縮応力への転換点は、Ti薄膜、Ni薄膜の内部応力転換点とほぼ一致している。

### 3.3 TiNi薄膜の結晶化温度

TiNiは結晶化温度以上の熱を受けると、形状記憶合金となる。従って、成膜後はアモルファスであるTiNi薄膜の結晶化温度を測定する必要がある。Fig.5は、3.1項のスパッタリング条件について、TiNi薄膜のNi組成比と結晶化温度との関係を示したものである。TiNi薄膜の結晶化温度は、741.5K~783.1Kの間にあり、TiNi薄膜は、少なくとも783.1K以上で結晶化することがわかったので、溶体化熱処理温度は、973Kとする。

一方、TiNi薄膜のNi組成比が大きくなるに従って、TiNi薄膜の結晶化温度は、741.5Kから783.1Kと上昇しており、Fig.4の成膜直後のTiNi薄膜の残留応力と相関があることがわかる。これは、例えば、大きな引っ張り応力という歪みを有するTi-49.2at.%Ni薄膜は、その内部エネルギーは大きく、発熱しやすくなり、発熱温度が低下するため、結晶化温度が低くなると説明できる。

### 3.4 TiNi薄膜の相変態温度

時効熱処理後のTiNi薄膜の形状記憶特性は、相変態温度のDSC分析により評価する。Fig.6は、Ar雰囲気中で熱処理した試料のDSC分析結果の例で、Ti-53.1at.%Ni薄膜を分析したものである。

Ti-53.1at.%Ni薄膜は、冷却時に315.9Kと196.3Kの2つのマルテンサイト変態ピーク(M2\*, M1\*)を、加熱時に301.2Kと320.8Kの2つの逆マルテンサイト変態ピーク(A1\*, A2\*)を有しており、M1\*とA1\*, M2\*とA2\*の2段階の相変態をおこなう。つまりTi-53.1at.%Ni薄膜は、冷却により、340K近傍でオーステナイト母相からマルテンサイトへ変態し始め、150K以下になると、完全にマルテンサイトとなる。Ti-53.1at.%Ni薄膜は、逆に加熱されると、280K近傍でマルテンサイトからオーステナイト母相へ逆変態し始め、340K以上になると、完全にオーステナイ

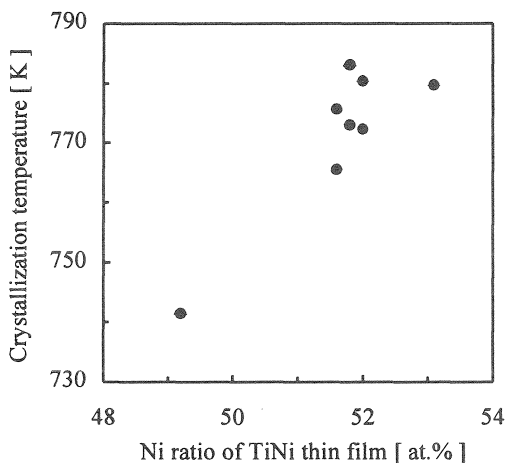


Fig.5 Crystallization temperature of TiNi thin films under various sputtering conditions.

ト母相へ戻る。こうしてTiNi薄膜は、形状を記憶する。

Fig.7は、3.1項のスパッタリング条件について、TiNi薄膜のNi組成比と相変態温度の関係を示したものである。図中の黒点は、Arガス雰囲気中での熱処理を、また白抜き点は、真空中での熱処理を表している。TiNi薄膜のアクチュエータへの応用を考えた場合、真空中で熱処理した試料の方が、M1\*が高く、またM1\*とM2\*がともに、A1\*より低温となっており、形状記憶特性と駆動制御性が良い。この差異について、Arガス雰囲気中での熱処理時の、TiNi薄膜の酸化が考えられ、著者らは、ESCAにより、熱処理後のTiNi薄膜の表面分析をおこない、Arガス雰囲気中での熱処理後のTiNi薄膜表面及び内部に酸素の存在を確認している<sup>9)</sup>。

Ti-49.2at.%Ni薄膜は、M1\*とA1\*を有し、1段階のマルテンサイト変態をおこない、Ni組成比51.6at.%から53.1at.%のTiNi薄膜は、M1\*, A1\*とM2\*, A2\*を有し、2段階のマルテンサイト変態をおこなう。Ni組成比がおおよそ51at.%を超えるバルク材のTiNi形状記憶合金は、マルテンサイト変態途中にR相が出現<sup>9)</sup>し、マルテンサイト変態とR相変態の2段階の変態をおこなうことから、スパッタリングによるNi組成比51.6at.%から53.1at.%のTiNi薄膜は、バルク材と同様にマルテンサイト変態とR相変態をおこなうと推測される。

一方、TiNi薄膜のNi組成比が、49.2at.%から53.1at.%へと3.9at.%変化する時、TiNi薄膜のマルテンサイト変態(M1\*)ピーク温度の差は12.4Kであり、また逆マルテンサイト変態(A1\*)ピーク温度の差は8.8Kである。バルク材のTiNi形状記憶合金では、Ni組成比が1.0at.%変化すると、変態温度が100K変化することから、TiNi薄膜の形状記憶特性は、Ni組成比に関して、バルク材よりも安定している。従ってスパッタリングによるTiNi薄膜作製は、形状記憶特性の制御性が良いといえる。

TiNi薄膜をアクチュエータに応用する際は、TiNi薄膜は、一定の変態温度で、任意の形状を記憶する必要がある。一定の変

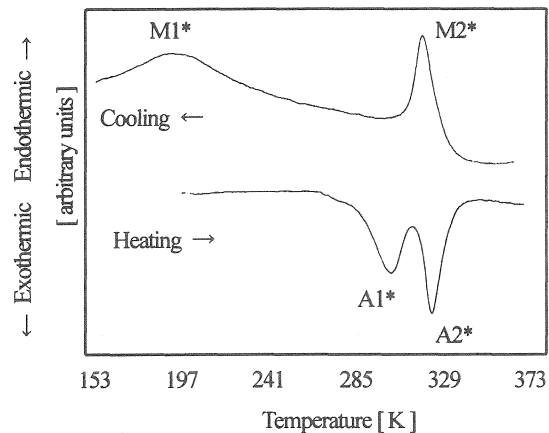


Fig.6 DSC result of Ti-53.1at.%Ni thin film after heat treatment.

M\*: martensitic transformation temperature

A\*: reverse martensitic transformation temperature

態温度という観点から、TiNi薄膜のNi組成比の制御が重要であり、また任意の形状という観点から、スパッタリング後のTiNi薄膜の残留応力の制御が重要である。従って、以上の結果から、これらを満たす最適なTiNi形状記憶合金薄膜のスパッタリング条件は、基板温度573K、Arガス圧力0.67Paとなる。

#### 4. TiNi薄膜アクチュエータの動特性の安定性

##### 4.1 実験及び評価方法

TiNi薄膜をアクチュエータに応用するためには、まず駆動回数に対する変位の再現性と形状記憶特性の安定性等のアクチュエータとしての動特性の安定性を検討する必要がある。今回の通電加熱による駆動実験には、3章の実験結果から、基板温度573K、Arガス圧力0.67Paのスパッタリング条件で成膜されたTi-51.8at%Ni薄膜を用いた。Fig.8は、実験に用いたTiNi薄膜アクチュエータの形状を示したものである。

TiNi薄膜アクチュエータの変位の再現性の評価は、TiNi薄膜アクチュエータの変位角を測定することによりおこなわれる。

Fig.9は、TiNi薄膜アクチュエータの変位角の測定方法を示しており、印加電力3.56W、印加時間1secの通電加熱により、30°の形状記憶角に逆変態したTiNi薄膜に、半導体レーザーからの光を当て、その反射光を位置情報として、CCDカメラに取り込

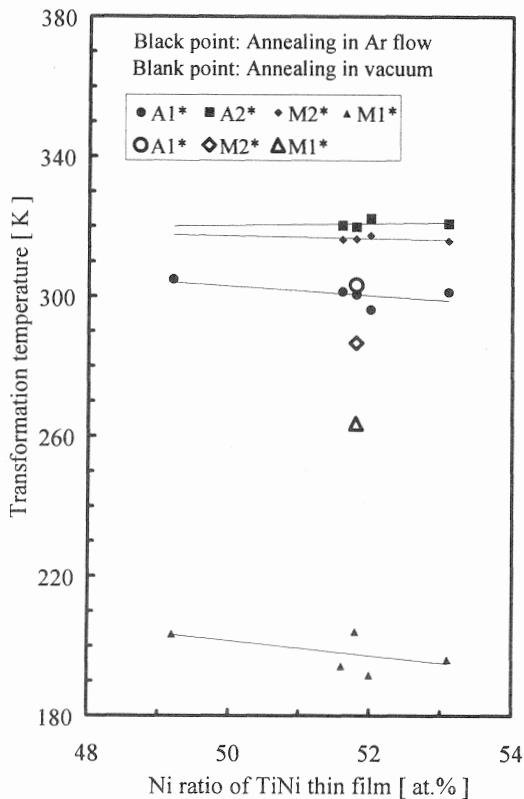


Fig.7 Transformation temperature of TiNi thin films after heat treatment.

M\*: martensitic transformation temperature

A\*: reverse martensitic transformation temperature

む方法である。

またTiNi薄膜アクチュエータの形状記憶特性の安定性の評価は、印加電力1.3W、印加時間0.1secの通電加熱により、逆変態したTiNi薄膜が、0.5gの負荷を持ち上げる運動を繰り返した後の、TiNi薄膜アクチュエータの相変態温度をDSC分析することによりおこなわれる。

##### 4.2 TiNi薄膜アクチュエータの変位の再現性

Fig.10は、通電加熱による駆動回数と、形状記憶角30°に対するTiNi薄膜アクチュエータの変位角の関係を示したものである。TiNi薄膜アクチュエータの変位角は、駆動回数300回まで30.9±0.2°の変位精度を示し、その後、駆動回数400回、500回とやや大きくなり、駆動回数1000回で若干小さくなる傾向がみられる。しかしながら駆動回数1000回を通じて、TiNi薄膜アクチュエータ変位角は、31.5±0.8°の精度範囲で安定している。

##### 4.3 TiNi薄膜アクチュエータの形状記憶特性の安定性

Fig.11は、通電加熱による駆動回数と、負荷を持ち上げる運動をおこなった後のTiNi薄膜アクチュエータの相変態温度の関係を示したものである。マルテンサイト変態温度 (M1\*) は、駆動回数10回までに約7K上昇し、その後徐々に緩やかな上昇となり、駆動回数100回後には、1回目の駆動から約15K程高い温度となり、駆動回数10000回まで、そのまま安定する。一方、逆マルテンサイト変態温度 (A1\*) とR相変態温度 (M2\*) はともに、駆動回数1000回まで約16K上昇し、その後駆動回数10000回までに、約9K下降する。しかしながら、TiNi薄膜アクチュエータのいずれの相変態温度も、駆動回数10000回まで±9Kの温

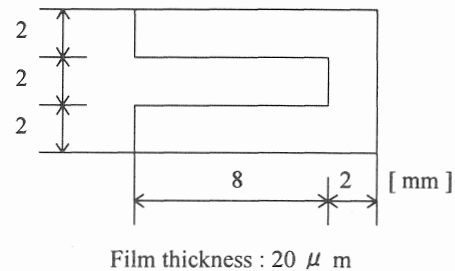


Fig.8 Size and shape of TiNi thin film actuator.

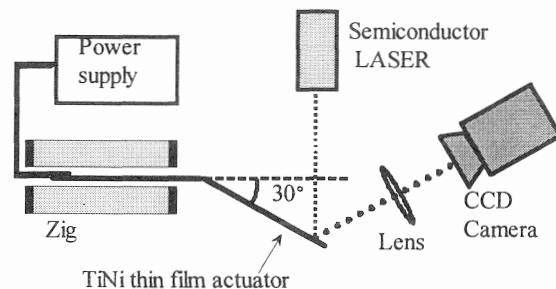


Fig.9 Schematic illustration of measurement system of shape memory angle of TiNi thin film actuator.

度範囲で安定している。また逆マルテンサイト変態温度 (A1\*) が下降すると、逆マルテンサイト変態温度とマルテンサイト変態温度の温度差は、小さくなり、その分TiNi薄膜アクチュエータの駆動制御性は、向上することになる。

以上のTiNi薄膜アクチュエータの動特性の安定性の評価から

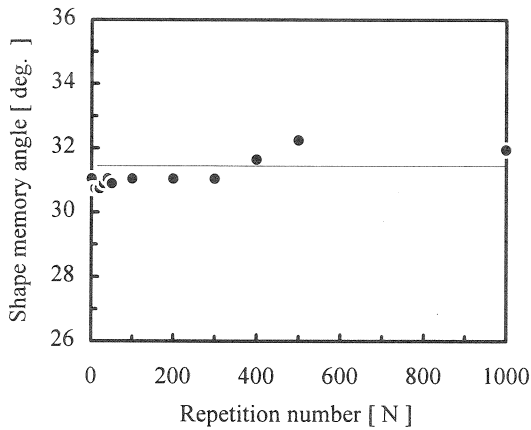


Fig.10 Repeatability of shape memory angle of TiNi thin film actuator after movement. ( electric power: 3.56W, pulse width: 1sec, without load )

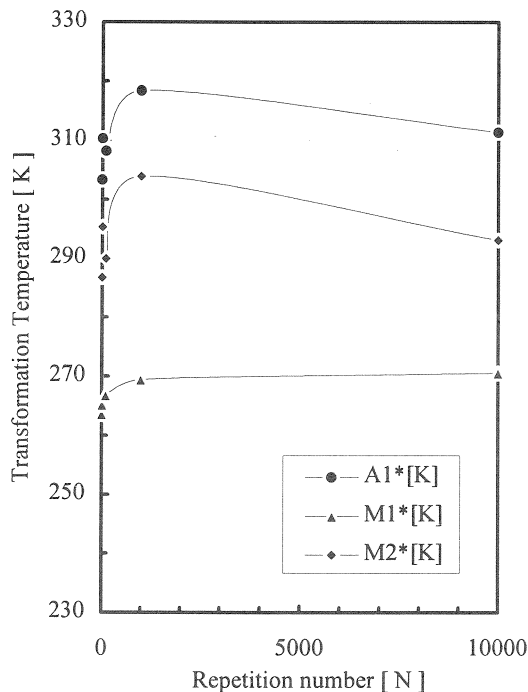


Fig.11 Stability of transformation temperature of TiNi thin film actuator after movement. (electric power: 1.3W, pulse width: 0.1sec, cycle: 2sec, load weight: 0.5g )  
M\*: martensitic transformation temperature  
A\*: reverse martensitic transformation temperature

TiNi薄膜のアクチュエータへの適用の可能性が確認できた。

## 5. 結言

本研究は、TiNi薄膜の形状記憶特性のスパッタリング条件依存性と、アクチュエータとしての動特性の安定性を検討したものである。以下にその結果を要約する。

- (1) TiNi薄膜の組成比は、スパッタリング時の基板温度より、Arガス圧力に大きく依存する。
- (2) スパッタリングで成膜するTiNi薄膜の残留応力は、約52at.%のNi組成比でほぼ0となる。
- (3) Ti-49.2at.%Ni薄膜は、1段階のマルテンサイト変態を、Ni組成比51.6at.%から53.1at.%のTiNi薄膜は、マルテンサイト変態とR相変態の2段階の相変態をおこなう。
- (4) スパッタリングにより作製するTiNi薄膜の相変態温度は、組成依存性が小さく、バルクより広い範囲で安定している。
- (5) TiNi薄膜の最適スパッタリング条件は、基板温度573K、Arガス圧力0.67Paである。
- (6) Ti-51.8at.%Ni薄膜アクチュエータの変位角は、駆動回数1000回まで、 $\pm 0.8^\circ$ の精度で安定している。
- (7) Ti-51.8at.%Ni薄膜アクチュエータの変態温度は、駆動回数10000回まで、 $\pm 9K$ の精度で安定している。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、多岐にわたるご指導を承りました大分県産業科学技術センター 南條基センター長、佐藤孝主幹研究員に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 生田幸士, 藤田博之, 池田満昭, 山下慎次: “形状記憶合金マイクロアクチュエータの基礎的研究”, 日本機械学会 第2回バイオエンジニアリング部門学術講演論文集, (1990), p.79
- 2) 大塚和弘: “形状記憶合金の材料特性”, 日本金属学会会報, **24-1** (1985), p.26
- 3) 小林春洋: “スパッタ薄膜 基礎と応用”, 日刊工業社, (1993), p.80
- 4) J.A.Thornton,D.W.Hoffman: “Internal stresses in amorphous silicon films deposited by cylindrical magnetron sputtering using Ne,Ar,Kr,Xe, and Ar + H<sub>2</sub>”, Journal of Vacuum Science & Technology,**18-2** (1981), p.203
- 5) 松枝弘憲, 仲田周次: “Ti-Ni 形状記憶合金薄膜の作製とそのマイクロアクチュエータとしての特性”, 大阪大学 大学院修士論文, (1996), p.26
- 6) 宮崎修一, 石田章: “形状記憶合金薄膜”, 金属, **63-8** (1993), p.9