

TiNi 形状記憶合金薄膜の作製

池田 哲・小幡睦憲・秋本恭喜・太田篤宏*・松枝弘憲*・仲田周次*
機械電子部・大阪大学 工学部*

Fabrication of TiNi Shape Memory Alloy Thin Film

Tetsu IKEDA・Mutsunori OBATA・Yasuki AKIMOTO・Atsuhiro OOTA*・Hironori MATSUEDA*・Syuji NAKATA*
Mechanics & Electronics Division・Osaka University, Faculty of Engineering*

要旨

Arガス圧力と基板温度をパラメータとするスパッタリング法によりTiNi薄膜を作製し、組成を蛍光X線分析、結晶化温度を示差走査熱量計により測定した。その後、熱拡散炉にて溶体化、時効熱処理をおこない、溶体化熱処理後のTiNi形状記憶合金薄膜の相変態温度を示差走査熱量計により測定し、温水加熱試験により形状記憶効果を確認した。

その結果、TiNi薄膜組成のArガス圧力依存性、TiNi薄膜結晶化温度の薄膜内部応力依存性、スパッタリング条件によるTiNi薄膜結晶の多様性がわかった。またNi組成比51.6~53.1at%のTiNi形状記憶合金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い、バルク材よりもNi組成比による相変態温度変化幅が小さいことを確認した。

1. はじめに

近年、マイクロマシン技術が注目を浴び、マイクロマシン関連の材料、加工、部品、エネルギー等の研究が盛んにおこなわれ、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¹⁾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バルブ、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り、また形状記憶合金をSi基板上に薄膜化できれば、半導体と同様に電子デバイスへの応用も可能となる。

現在、実用的な形状記憶合金にはTiNi系合金とCu系合金があり、バルク材の比較において出力、形状回復ひずみの大きさや繰り返し疲労の点で優位に立つTiNi系合金²⁾の方が有望視されている。Fig. 1に形状記憶合金薄膜を組み込んだマイクロアクチュエータの概念図を示す。

2. 実験方法

2.1 TiNi形状記憶合金薄膜作製プロセス

Fig. 2に示すとおりで作製プロセスでTiNi形状記憶合金薄膜を作製した。まずスパッタリング法でCuホイル上にTiNi薄膜を形成し、次に60%硝酸によりCuホイルだけを

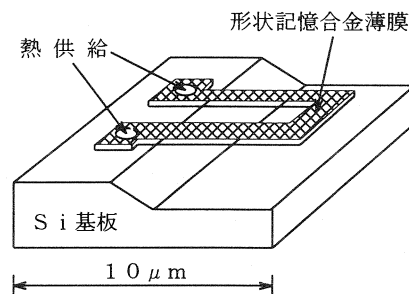


Fig. 1 形状記憶合金薄膜マイクロアクチュエータ

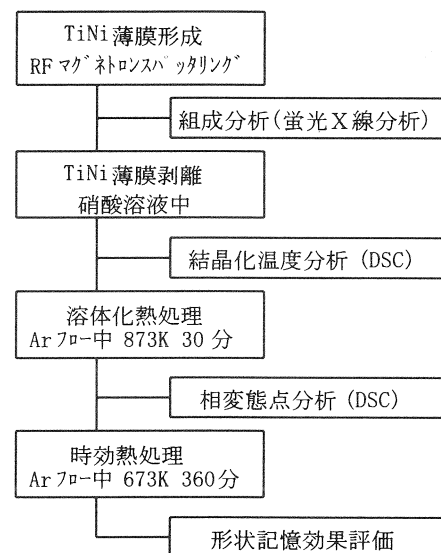


Fig. 2 TiNi形状記憶合金薄膜作製プロセスと特性評価

溶解し、TiNi薄膜を取り出す。成膜後のTiNi薄膜はアモルファス状態であるので、結晶化させるために溶体化熱処理をおこなう。この時点で既にTiNi薄膜は形状記憶効果を有するが、さらに時効熱処理をおこない、その性質を安定化させた。

以下に各プロセスと評価方法について述べる。

2.2 TiNi薄膜形成法

Fig. 3のようなRFマグネトロンスパッタリング装置を用いて、Table 1のような基板温度 (293K, 423K, 573K)、Arガス圧力 (0.23Pa, 0.67Pa, 2.00Pa) をパラメータとする条件で、15分のプレスパッタリング後、TiNi (50/50 at%) ターゲットにRFパワー300Wを360分間印加し、ターゲットから55mm離れたCuホイル基板上に、約20 μ m膜厚のTiNi薄膜を形成した。

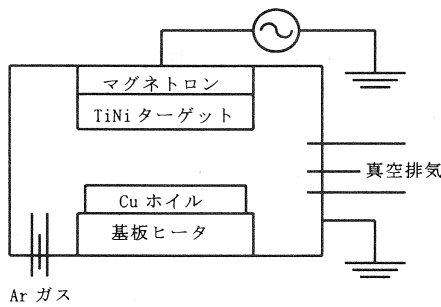


Fig. 3 RF スパッタリング装置概略図

Table 1 スパッタリング条件

ターゲット	Ti/Ni = 50/50 at%
電極間距離	55 mm
到達真空度	1.0×10^{-4} Pa
RFパワー	300 W
基板温度	293, 423, 573 K
Arガス圧力	0.23, 0.67, 2.00 Pa
成膜時間	360 分

2.3 TiNi薄膜熱処理法

Fig. 4のような熱拡散炉を用いて、まず2.0L/分の流量のArガスを30分間流して炉内部を置換し、そのままArガスを流した状態で炉の温度を上昇させ、Table. 2の条件で熱処理をおこなった。この時、溶体化熱処理は873K30分、

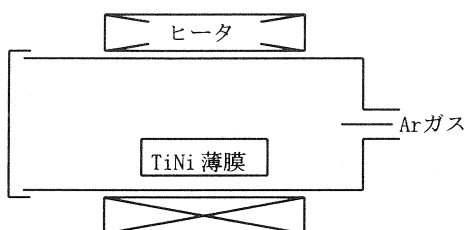


Fig. 4 熱処理装置概略図

Table 2 熱処理条件

処理圧力	大気圧
Arガス	2.0 L/分
Arガス置換	293 K, 30 分
溶体化処理	873 K, 30 分
時効処理	673 K, 360 分
冷却方法	自然冷却 200 分

時効熱処理は673K360分とし、その後Arガスを流した状態で200分間、自然冷却をおこなった。

熱処理前にArガスで置換したにもかかわらず、Ti, Niともに活性な金属であるため、TiNi薄膜が若干酸化した場合があったが、ESCAによる表面分析で実験に影響がない³⁾ことを確認した。

2.4 評価方法

Fig. 2のとおり、成膜後のTiNi薄膜の組成比を蛍光X線分析により、またTiNi薄膜の結晶化温度、溶体化熱処理後のTiNi薄膜の相変態温度を示差走査熱量計 (DSC, 以下DSCと記す) により測定した。形状記憶効果の評価は、形状記憶させた試料に常温で変形を与えた後、温水に入れて元の形状に戻るかどうかを確認する実地試験をおこなった。

3. 実験結果

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とが異なり⁴⁾、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⁵⁾という組成に関する報告があり、まず成膜後のTiNi薄膜の組成比を蛍光X線分析により測定した。

その結果、スパッタリング時の基板温度依存に関しては、スパッタリング中のArガス圧力0.67Pa一定で、基板温度を293K~573Kと変化させた時、Fig. 5のとおりTiNi薄膜のNi組成比は51.6~52.0at%と若干大きくなった。これは基板温度が高くなるにつれて、融点の低いNiの薄膜表面での表面拡散が始まり⁶⁾、Niの方が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と考えられる。

それに対しArガス圧力依存では、基板温度573K一定でArガス圧力を0.23~2.00Paと変化させると、Fig. 6のとおりNi組成比は53.1~49.2at%と低下した。これはArガス圧力が大きくなると平均自由行程が小さく⁷⁾なり、NiとTiの質量差による直進性の差がなくなり、同じように散乱することになり、相対的にNi量が減ると考えられる。

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することがわかった。従ってスパッタリング中のArガス圧力を制御することによりTiNi薄膜の組成を制御できる可能性を示唆している。

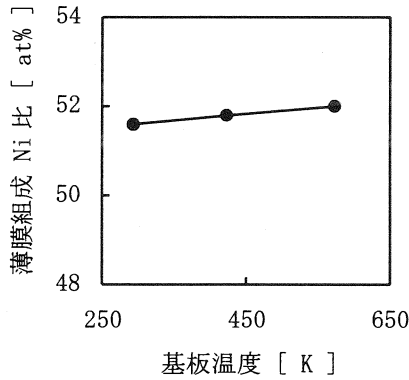


Fig. 5 TiNi 薄膜組成の基板温度依存性

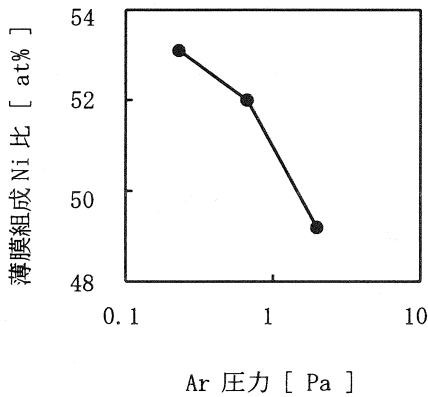


Fig. 6 TiNi薄膜組成のAr圧力依存性

ので、少なくとも783.1K以上でTiNi薄膜を結晶化させる必要があり、溶体化熱処理温度を873Kと決定した。

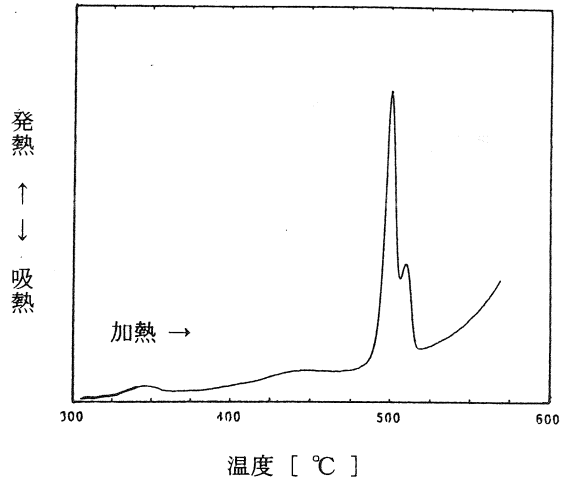


Fig. 7 成膜後のTiNi薄膜のDSC結果

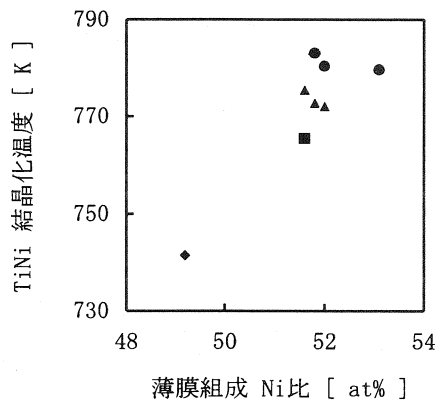


Fig. 8 TiNi薄膜の結晶化温度

3.2 TiNi薄膜の結晶化温度

成膜後のTiNi薄膜はアモルファス状態⁸⁾であるので、形状記憶合金として利用するためには、まず溶体化熱処理で結晶化させる必要がある。その溶体化熱処理温度を決定するために、Cuホイルを溶解した後、10K/分の温度勾配での573K~873Kの加熱過程のDSC分析によりTiNi薄膜の結晶化温度を測定した。

Fig. 7に示すDSC結果から、このTiNi薄膜は773.0K、783.1Kの2つの発熱ピークを有し、783.1K以上に加熱されると結晶化することがわかる。2つの結晶化発熱ピークを有するという事は、TiNi薄膜内に2つの異なる結晶が存在することが考えられる。

次に異なる成膜条件によるTiNi薄膜の結晶化温度を、TiNi薄膜のNi組成比についてまとめたものをFig. 8に示す。TiNi薄膜の結晶化温度は741.5K~783.1Kの間にある

一方、TiNi薄膜のNi組成比に関して、スパッタリング成膜直後のTiNi薄膜の反りの状態（内部応力）を引っ張り、圧縮応力の相対値で表すと、Fig. 9のようにTiNi薄膜のNi組成比が大きくなるにつれて、大きな引っ張りから応力0、小さな圧縮応力という順になる。Fig. 6のArガス圧力とTiNi薄膜のNi組成比の関係から、TiNi薄膜の内部応力の引っ張りから圧縮応力への転換点はスパッタリング時のArガス圧力で約0.4Paであると推測され、Ti薄膜、Ni薄膜の内部応力転換点⁹⁾とほぼ一致することがわかった。

このFig. 9のスパッタリング成膜直後のTiNi薄膜の反りの状態をFig. 8のTiNi薄膜の結晶化温度と比較すると、TiNi薄膜の結晶化温度はTiNi薄膜のNi組成比が大きくなるにつれて、741.5K~783.1Kと上昇しており、スパッタリング成膜直後のTiNi薄膜の反りの状態（内部応力）に依存していることがわかる。つまりTiNi薄膜が大きな引

っ張り応力という歪みを抱えた場合、内部エネルギーが大きくなった分だけ発熱しやすくなり、発熱温度が低下するためであると考えられる。

このことからスパッタリングで成膜したTiNi薄膜の結晶化温度は、Fig. 8中の記号のとおり740K群、765K群、775K群、780K群の大きく4つに分けることができる。つまりスパッタリングで成膜したTiNi薄膜の結晶は、少なくとも4種類存在する可能性がある。

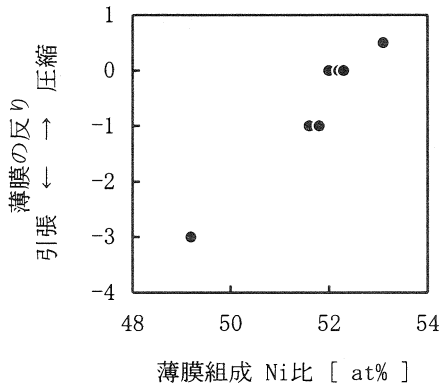


Fig. 9 成膜後のTiNi薄膜の張り

3.3 TiNi薄膜の相変態温度

溶体化熱処理後のTiNi薄膜の相変態を測定するために、10K/分の温度勾配での173K~373Kの冷却、加熱両過程のDSC分析をおこなった。例としてNi組成比53.1at%のTiNi薄膜のDSC結果をFig. 10に示す。

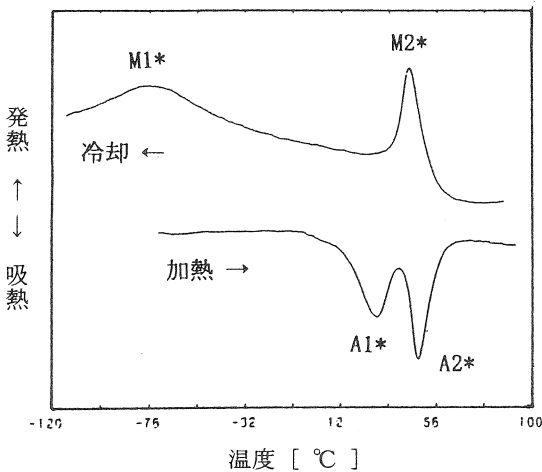


Fig. 10 溶体化熱処理後のTiNi薄膜のDSC結果

このTiNi薄膜は冷却時に315.9K、196.3Kのマルテンサイト変態ピーク (M2*, M1*) を、加熱時に301.2K、320.8Kの逆変態ピーク (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。つまりこのTiNi薄膜を冷却すると315.9K、196.3Kをピークとしてオース

テナイト母相からマルテンサイト変態し、150K以下になると完全にマルテンサイトに戻る。逆に加熱すると301.2K、320.8Kをピークとしてマルテンサイトからオーステナイト母相へ逆変態し、340K以上になると完全にオーステナイト母相となる¹⁰⁾ことを示している。

このTiNi薄膜にオーステナイト母相としてある形状を記憶させ、常温から340K以上に加熱することによりマルテンサイトからオーステナイト母相へ相変態をおこせる(元に戻る)ので、このTiNi薄膜は形状記憶合金の特性を有しているといえる。形状記憶合金では、M1*とA1*の間で起こる相変態はマルテンサイト変態、M2*とA2*の間で起こる相変態はR相変態と呼ばれ、特にR相変態は変形歪みは小さく、繰り返し特性に優れている¹¹⁾。従って母相とR相の間でのR相変態を利用すれば、応答性の良いマイクロアクチュエータを製作できることになる。

次にFig. 11に、異なる成膜条件によるTiNi薄膜の相変態温度をTiNi薄膜のNi組成比についてまとめると、Ni組成比49.2at%のTiNi薄膜はM1*、A1*を持ち、Ni組成比51.6~53.1at%のTiNi薄膜はM1*、A1*とM2*、A2*を持つことがわかる。つまりNi組成比49.2%のTiNi薄膜はマルテンサイト変態をおこない、Ni組成比51.6~53.1at%のTiNi薄膜はマルテンサイト変態とR相変態をおこなうことを意味する。これはバルク材のTiNi形状記憶合金でNi組成比が大きい場合にはマルテンサイト変態途中にR相が出現¹²⁾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に一致している。

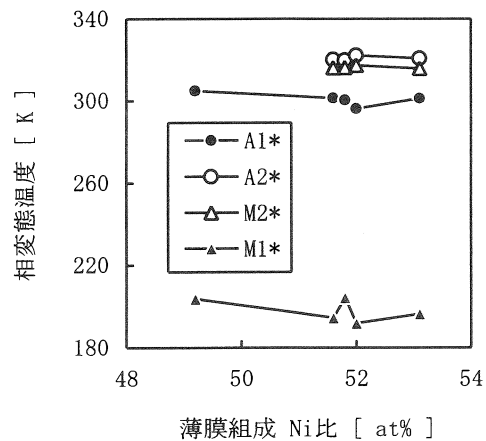


Fig. 11 溶体化熱処理後のTiNi薄膜の相変態温度

一方、TiNi薄膜のNi組成比が49.2~53.1at%間で3.9at%変化した時、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、またオーステナイトへの逆変態 (A2*) ピーク温度の差は8.8Kである。これはNi組成比が1.0at%変化すれば相変態温度が100K変化するといった

バルク材のTiNi形状記憶合金の特性と大きく異なり、バルク材よりもスパッタリング法で作製した薄膜の方が、Ni組成比に関しては安定しているといえる。この薄膜とバルク材の差異については、TiNi合金が金属間化合物であることから、スパッタリング法による成膜では物理反応以外にも、化学反応的な合金形成が起こりうることに起因していると推測されている^{1,3)}が、実際の合金形成プロセスは解明されておらず、今後の課題として取り組んでいきたい。

3.4 TiNi薄膜の形状記憶効果の評価

Fig. 12に示したとおり、Ni組成比51.6at%のTiNi薄膜に時効熱処理時に平板として形状記憶させ、自然冷却後の常温時に外部から変形を与えた後、90℃の温水に入れるとTiNi薄膜は元の平板形状に戻ることを繰り返し確認した。従ってこのTiNi薄膜は形状記憶合金薄膜であると判断した。

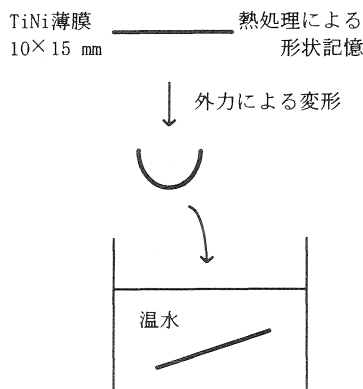


Fig. 12 形状記憶効果確認実験

4. まとめ

スパッタリング法により成膜し、熱拡散炉にて熱処理をおこなうといったTiNi形状記憶合金薄膜の作製プロセスを確立し、そのTiNi形状記憶合金薄膜の特性評価をおこなった。以下にその結果をまとめる。

- (1) スパッタリング時のArガス圧力により、TiNi形状記憶合金薄膜の組成を制御できる。
- (2) TiNi形状記憶合金薄膜の結晶化温度はスパッタリング成膜直後のTiNi形状記憶合金薄膜の内部応力に依存する。
- (3) TiNi形状記憶合金薄膜は薄膜形成条件により異なる結晶を有する。
- (4) Ni組成比51.6~53.1at%のTiNi形状記憶合金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。
- (5) TiNi形状記憶合金薄膜はNi組成比による相変態温度

変化幅がバルク材よりも小さい。

本研究の遂行にあたり、蛍光X線分析装置及び示差走査熱量計の操作方法をご教授いただきました工業化学部佐藤啓 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) 舟久保照康: “形状記憶合金”, 産業図書, (1984), p. 143
- 3) 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
- 4) B. N. Chapman: “プラズマプロセスの基礎”, 電気書院, (1985), p. 218
- 5) 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
- 6) 小林春洋: “スパッタ薄膜 基礎と応用”, 日刊工業社, (1993), p. 80
- 7) 金原繁: “スパッタリング現象”, 東京大学出版会, (1984), p. 151
- 8) K. Ikuta, H. Fujita, M. Ikeda, S. Yamasita: “Crystallographic Analysis of TiNi Shape Memory Alloy Thin Film for Micro Actuator”, Proc. of IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical System (MEMS-90), (1990), p. 38
- 9) J. A. Thornton, D. W. Hoffman: Journal of Vacuum Science & Technology, 18-2 (1981), p. 203
- 10) 田中喜久昭, 戸伏壽昭, 宮崎修一: “形状記憶合金の機械的性質”, 養賢堂, (1993), p. 23
- 11) 宮崎修一, 坂本英和: “形状記憶合金の繰り返し特性”, 日本金属学会会報, 24-1 (1985), p. 33
- 12) 宮崎修一, 石田章: “形状記憶合金薄膜”, 金属, 63-8 (1993), p. 9
- 13) 生田幸士, 藤田博之, 池田満昭, 山下慎次, 有本卓: “形状記憶合金を用いたサーボアクチュエータの研究(第16報) マイクロアクチュエータ用TiNi薄膜の試作と結晶学的分析”, SICE' 90, (1990), p. 91