レーザ照射による表面改質を利用した NiTi 形状記憶合金のエッチング加工*

古 谷 俊 輔** 戸 倉 和***

NiTi Shape Memory Alloy Etching Using Mask Fabricated by Laser Irradiation

Shunsuke FURUYA and Hitoshi TOKURA

Etching of NiTi shape memory alloy (SMA) using mask fabricated by laser irradiation is studied in this paper. Thermal oxidized at 200-700°C in air atmosphere and unheated SMAs are electrochemically etched in 1 mol/l LiCl-ethanol electrolyte. Both unheated and heated at 200°C samples are etched and other samples (heated over 300°C) are not etched. Over 300°C heating, oxidized film was formed on SMA surface and the film has etching resistance property. To fabricate oxidized film, SMA surface was irradiated by focused Ar ion laser beam. Laser beam irradiated point is observed with optical microscope, AFM and SEM. No visible changes are found after 200mW laser beam irradiation. When laser power is 300mW, pale color discoloration area is observed. Uplift is found after 500mW X over 1s, 600mW X 0.1s or over 700mW irradiation. Laser beam irradiated surfaces are etched and etching shapes are observed. Micro pillars are found when the laser beam irradiation conditions are 300mW X over 0.7s or 400mW. When laser power is over 500mW defects are fabricated on the pillar. Fabricated pillar diameter is 2.8-15.6μm and height is 7.5-8.5μm after 5min etching. Etching after 100μm/s laser beam scanning make 5.7-7.0μm width and 9.1-10.2μm height wall shape.

Key words: NiTi, shape memory alloy, etching, mask, electrolyte, laser, micro machining, surface processing

1. はじめに

NiTi 系の形状記憶合金(Shape memory alloy: SMA)は大きな発力, 変位量を得ることができ, 耐久性や耐摩耗性などにも優れていることから MEMS(Micro Electro Mechanical systems: 微小電気機械システム)用のマイクロアクチュエータとして期待される¹⁾²⁾. その形状回復ひずみ量は最大で 10%程度であり, 回復応力は 500Mpa 程度である³⁾. また, 生体適合性が高いことから医療分野においても能動カテーテル用のアクチュエータなどで使用されている⁴⁾. マイクロアクチュエータでは微細で複雑な形状が要求されるが, SMA は難加工材料であり, 微細な機械加工が困難であるため, エッチングによる微細加工の研究が行われている. 化学エッチングではフッ酸-硝酸の混酸が電解エッチングでは硫酸-メタノールや LiCl-エタノールが数少ないエッチング液として報告されている¹⁾. 例えば, マスクを用いて, 選択的にエッチングを行う方法¹⁾²⁾や型の形状をエッチング液を用いて転写する方法⁵⁾などが提案されている. しかし, マスクはフォトリソグラフィの工程が必要であり, 型の形状転写の場合は型の微細加工が必要になり, いずれも工程が複雑で, 多品種少量生産には適さない.

一方, MEMS 材料として使用されているシリコン(Si)においては, レーザ照射による表面改質部がマスクとして機能し, レーザをスキャン照射することで, フォトリソグラフィの工程を経ずに選択的にエッチングを行う手法が提案されている⁶⁾.

SMA においては, 加熱により表面に形成される酸化膜によって耐腐食性が向上することが報告されており⁴⁾⁷⁾, この表面改質によってエッチング液に対しても同様に耐腐食性を付与できる

可能性がある. しかし, 主に生体適合性向上の観点から研究が行われているため, エッチング液に対する耐腐食性は検討されていない.

これらに加え, レーザ照射によって SMA 表面を改質し, 酸化膜を形成できる⁷⁾ことが報告されている. そこで, レーザ照射によって SMA 表面上に選択的に酸化膜をつくることで, Si と同様にフォトリソグラフィを使用せずに SMA にマスク機能を付与し, エッチングによる微細形状の加工が可能であると考えた.

本研究では, 加熱による表面改質部がエッチング液に対する耐腐食性を有することを明らかにし, レーザ照射によりマスクを作製し, フォトリソグラフィを使用しないエッチングによる微細加工の可能性を検討することを目的とする.

2. 実験方法

2.1 試料およびその前処理

試料は 5mm 角程度に切断した厚さ 0.7mm の Ni-Ti 合金(Ni 含有量 55.02%)である. エッチングやレーザ照射を行う前に不導体膜除去と表面の均一化のためにダイヤモンド砥粒(粒径 3μm および 1μm)を用いて, 研磨後表面の算術平均粗さ(Ra)が 0.025μm 程度となるように鏡面加工を行った.

2.2 実験装置

レーザはアルゴンイオンレーザ(波長 488nm, 514.5nm など)をマルチライン出力にて使用した. 空間横モードは高次モードも混合していた. レーザ光はビームエキスパンダを介して球面平凸レンズ(焦点距離 15mm)で XY ステージ上の断熱板に固定した SMA 試料の表面に垂直に入射させた. 焦点は試料表面に合わせた. レーザ照射時間はメカニカルシャッターを用いて 0.1 秒単位で調整した. なお, この条件において, 集光部分のビームウェスト径はレーザ光をガウシアンビームと仮定し, 収差を無視して計算する

* 原稿受付 平成 19 年 7 月 9 日

** 学生会員 東京工業大学大学院 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*** 正 会 員 東京工業大学大学院

Fig.1 Experimental setup of electrochemical etching

と 2.0 μm となる。

エッチング手法には、サイドエッチングが少なく高アスペクト比の加工が可能で、平滑な面が得られる LiCl-エタノール溶液による電解エッチング¹⁾⁸⁾を用いた。実験装置を図 1 に示す。陽極は、ステンレス鋼板(SUS304)を用いて導通をとった SMA 試料を開口窓部のみが電解液と接触するよう絶縁板で覆って使用した。陰極は同様に開口窓部のみが電解液と接触するよう絶縁板で覆ったステンレス鋼板を用いた。開口窓部は円形で陽極側が $\phi 3.6\text{mm}$ 、陰極側が $\phi 8.5\text{mm}$ である。電極間距離は 30mm であり、DC 電源を用いて 8V の電圧を印加した。電解液は濃度 1mol/L に調製し、スターラーにて攪拌を行った。液温は 25 $^{\circ}\text{C}$ とした。

3. 加熱処理と耐エッチング性能

加熱処理による SMA 表面の酸化形態は処理温度に依存して変化する³⁾。そこで、赤外線ゴールドイメージ炉を用い、空気雰囲気中で 200 $^{\circ}\text{C}$ -700 $^{\circ}\text{C}$ にて 30 分の加熱を行い、SMA 表面に酸化膜を形成した。その後、加熱処理を行っていない SMA も含めて 5 分間のエッチングを行い、これらを比較することで加熱処理温度と耐エッチング性能との関係を調査した。

加熱処理後の表面は 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下の処理では色彩の変化が見られたものの光沢は維持されていたが、600 $^{\circ}\text{C}$ 以上の処理では光沢が失われていた。各試料の Ra は光沢を維持していた試料では処理前と比べて大きな変化はなく、光沢が失われた試料では著しく増大していた。これらの結果は菅原らの報告³⁾と一致している。

エッチング処理前後の SMA 試料写真を図 2 に示す。図 2 上段(a)にエッチング前、下段(b)にエッチング後の様子を示し、左から処理温度順に整理している。また、エッチング深さを図 3 に示す。加熱処理を行っていない試料と 200 $^{\circ}\text{C}$ で処理を行った試料でのみエッチングが進行し、300 $^{\circ}\text{C}$ 以上で処理を行った試料ではエッチングが進まないことが分かる。以上から、加熱によって SMA 表面に作製される酸化膜はその生成温度によらず LiCl-エタノール溶液を用いた電解エッチングに対して良好な耐性を持ち、表面粗さが増加しても効果を失わないことが分かる。

なお、200 $^{\circ}\text{C}$ での加熱処理を行った試料のエッチング深さは加熱処理を行っていない試料と異なっている。これは、200 $^{\circ}\text{C}$ が使用した SMA の変態温度よりも高温であり、加熱による結晶状態の変化が原因であると考えられる。しかし、変態温度以上に加熱を行った SMA についても、研磨により表面の酸化膜を除去することで LiCl-エタノール溶液による電解エッチングを用いてエッチ

Fig.2 Pictures of heat-treated SMAs (a) and electrochemical etched SMAs (b): Unheated (1) and heated at 200 $^{\circ}\text{C}$ (2), 300 $^{\circ}\text{C}$ (3), 400 $^{\circ}\text{C}$ (4), 500 $^{\circ}\text{C}$ (5), 600 $^{\circ}\text{C}$ (6) and 700 $^{\circ}\text{C}$ (7) samples

Fig.3 Relation between heat-treating temperature and etching

ングが可能であることを確認しており、耐エッチング性能付与の評価には影響しない。

以上から、空气中で 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱処理を行うことで SMA に耐エッチング性能を付与できることがわかる。

4. 形状記憶合金表面へのレーザー照射

前章により、加熱処理によって SMA に耐エッチング性能を付与することが可能であることが確かめられ、レーザー照射によるマスク形成の可能性が示された。本章では、SMA にレーザーを照射した際の表面変化について調査を行うため、出力 200-1000mW、照射時間 0.1-7.0 秒のレーザー照射を行い、照射後の表面の様子を観察した。

4.1 レーザー照射条件と表面変化との関係

レーザー照射部の光学顕微鏡写真を図 4 に示す。入射エネルギー(レーザー出力×照射時間)が小さいとき、照射部は図 4(b)のようにわずかに変色する。入射エネルギーが大きくなると、図 4(c)のように淡い変色の中央により変色の度合いが大きい部分を持つ二重構造の変色部が発生する。さらに入射エネルギーが大きくなると、図 4(d)のように中心から外周に向かい色の濃淡が 3 段階に区別できる 3 重構造の変色部が発生する。それぞれの変色部の生成とレーザー照射条件との関係を表 1 に示す。

図 5 に照射時間を 1.0 秒に固定してレーザー出力を変化させたときの変色部の直径を、図 6 にレーザー出力を 500mW および 1000mW に固定して照射時間を変化させたときの変色部の直径を示す。なお、レーザー照射出力が 200mW の時には照射時間に関わらず、変色部を確認することができなかった。図 5 よりレーザー出力の増加に伴い、変色部の直径は直線的に増加することが分かる。図 6 より照射時間を増加させたときも、変色部直径は増加傾向を示すが、レーザー出力増加の際とは異なり、一定値に収束していることが分かる。これは、レーザー照射が開始されてから照射部付近の温度分布が平衡に達するまでに時間を要することと、加熱中の酸化膜生成に時間を要することが原因と考えられる。

4.2 変色部の形状

次に、レーザー照射部の形状変化を調べるため、照射部の原子間力顕微鏡(AFM)観察を行った。3 種類の変色部それぞれについての AFM 像を図 7 に示す。変色部が 1 重のとき、表面の形状変化

Fig.4 Optical micrographs of SMAs irradiated by 500mW laser beam: Irradiation time is 0s (a), 0.1s (b), 1.0s (c) and 7.0s (d)

Fig. 5 Relation between laser power and diameters of discolorations

Fig.6 Relation between laser irradiated time and diameters of discolorations

は確認されない。変色部が2重のときには、中央付近にわずかな窪みが確認される。この窪みの深さは100-150nm程度であり、研磨後の最大高さ(Ry)170nmより小さい。これに対し、変色部が3重になるときは、中央に大きな隆起が生じていることが確認できる。この隆起の高さはレーザー出力、照射時間によって変化し、条件によってはRyを超えてしまう。

そこで、この隆起の生成過程を調べるため、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。図8に隆起のSEM像を示す。なお、ここでは、観察を容易にするため、レーザー照射出力を大きく、照射時間を長くすることで隆起のサイズを大きくして観察を行っている。レーザーアブレーションによる除去が行われた場合、シャープなエッジを持った円柱状の加工形状となり、加工痕周辺にデブ

Table1 Relation between laser irradiated conditions and pattern of discoloration

		Irradiation time s								
		0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1	3	5	7
Laser power mW	200	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	300	×	×	×	×	△	△	△	△	△
	400	△	△	△	○	○	○	○	○	○
	500	△	○	○	○	○	●	●	●	●
	600	○	●	●	●	●	●	●	●	●
	700	○	●	●	●	●	●	●	●	●
	800	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	900	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	1000	●	●	●	●	●	●	●	●	●

×:No discoloration △:Only one circle discoloration
○:Two discoloration areas in concentrically
●:Three discoloration areas in concentrically

Fig.7 AFM images of SMAs irradiated by 500mW laser beam: No irradiation (a) and irradiated time is 0.1s (b), 1.0s (c) and 7.0s (d)

Fig.8 SEM image of SMA irradiated by 1000mW X 7.0s laser beam

リが付着する。しかし、図8から隆起の内側は非常にめらかな斜面になっており、隆起を取り囲むように無数のしわが存在し、周囲に飛散した粒子が確認されないことがわかる。このことからレーザーアブレーションによる除去は行われていないと判断できる。

以上より、この隆起はレーザー照射による加熱で中心部が溶融し体積が増加した後、レーザー照射終了後に急冷され、凝固する際に収縮することによって生成されたと考えられる。つまり、隆起の発生を防ぐためには、レーザー照射部での溶融を防ぐ必要があり、レーザー照射出力を小さく、照射時間を短くしてはならない。

本研究の条件では、レーザー照射出力を300-700mWとし、400mW以下では照射時間を任意に、500mWでは照射時間を1.0秒以下に、600mW以上では照射時間を0.1秒とすることで、隆起を伴わない変色部を得ることができる。

Fig.9 SEM image of pillar: Laser irradiated conditions are 400mW X 0.3s

Fig.10 SEM image of hill: 300mW X 0.5s laser beam is irradiated and etched

Fig.11 Relation between laser irradiated time and pillar diameter: Laser power is 400mW (○), 500mW (●), 600mW (□) and 1000mW (■)

5. レーザ照射を行った形状記憶合金のエッチング

5.1 エッチング形状

前章にて出力 200-1000mW, 照射時間 0.1-7.0 秒のレーザー照射を行った試料に対して、5 分間エッチングを行った後、エッチング形状の観察を行った。この時のエッチング深さは 7.5-8.5μm である。エッチング形状の一例を図 9 に示す。

図 9 よりレーザー照射を行った部分がマスクとして機能し、柱形状がとることが確認できる。この柱の直径はレーザー照射条件によって、2.8-53.8μm で変化させることができる。しかし、レーザー照射条件によってエッチング形状が全く観察されないことや、丘形状(図 10)が観察されることがあった。表 2 にレーザー照射条件とエッチング形状との関係を示す。

エッチング形状は、レーザー照射時の入射エネルギーが小さいときに確認されず、エネルギーが大きくなるにつれ、柱形状、丘形状となっている。このことより、形状が確認されないものはレーザー照射時に表面が変質するに至らず耐エッチング性能が付与されなかったと考えられる。

さらに、丘形状が観察されたものは耐エッチング性能の付与はされたが、その径が小さく、サイドエッチングが柱の中心まで到達し、上部が消滅したものと考えられる。

図 11 にレーザー出力および、レーザー照射時間と柱直径との関係を示す。なお、柱直径は光学顕微鏡により真上から測定している。図 11 より、柱直径はレーザー照射出力の増加により大きくなり、レーザー照射時間の増加に関しては一定値に収束することがわかる。この傾向は前章により示されたレーザー照射条件と変色部直径との関係と一致している。

Table2 Relation between laser irradiated conditions and etching shape

		Irradiation time (s)								
		0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1	3	5	7
Laser power (mW)	200	×	×	×	×	×	×	△	△	△
	300	△	△	△	○	○	○	○	○	○
	400	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	500	○	●	●	●	●	●	●	●	●
	600	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	700	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	800	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	900	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	1000	●	●	●	●	●	●	●	●	●

×:Flat △: Hill ○:Pillar (without defects) ●:Pillar (with defect(s))

Fig.12 Top view of Pillar with defect(s): Laser irradiated conditions are 900mW X 0.5s

5.2 マスク不良

エッチング形状が柱形状となるものに関しても、レーザー照射条件によって、柱上面がリング状にエッチングされ、穴となつていくものが観察された。図 12 に穴を生じたエッチング形状(レーザー照射出力 900mW, 照射時間 0.5 秒)の SEM 像を示し、表 2 にこの穴の発生条件を示す。この穴はレーザー照射時にできる変色部が3重になるときに発生している。また、その深さはエッチング深さと比較して浅くなっていた。さらに、図 12 より、変質部のみが溶け残り、膜状になっている部分が観察され、この膜に亀裂が生じていることが確認できる。以上から、SMA 表面が隆起する際の膨張、収縮による応力によって、改質部に亀裂が生じ、電解液がその亀裂から侵入することでエッチングが進んだものと考えられる。

5.3 サイドエッチングの影響

次に、エッチング時の挙動の詳細を調べるため、柱直径とレーザー照射による変色部直径との関係を調べた。

図 13 に照射出力が 500, 700, 900mW の際の柱直径とレーザー照射による変色部直径との比をレーザー照射時間との関係で示す。柱直径とレーザー照射による変色部直径との比は 1 を超えていることから、変色部直径よりも柱直径が大きくなっていることが分かる。このことより、光学顕微鏡では変色が観察できない部分までレーザー照射による表面の改質が及んでおり、変色部よりも広い範囲がマスクとして機能していることが分かる。

また、柱直径と変色部直径との比は一定でなく、レーザー照射時の入射エネルギーが大きくなるときに増加する傾向にある。しかし、第 3 章により改質部は全くエッチングされないことが示されており、改質部は全て溶け残ると考えられるので、柱直径と変色部直径との比は一定であると考えられ、この結果とは矛盾する。

これに対し、図 14 にエッチング形状を横から観察した SEM 像を示す。図 14 より柱直径が大きいときに柱上部のエッジの反りが大きくなっていることがわかる。このことから、サイドエッチングにより改質部直下の SMA がエッチングされ、改質部が支え

Fig.13 Relation between laser irradiated time and pillar diameter versus discoloration diameter ratio

を失い、自立できずに消滅したため、柱直径と変色部直径との比が小さくなったものと考えられる。

5.4 レーザ照射条件

前節までにより、本研究で設定したエッチング条件において、良好なエッチング形状(柱形状)を得るためには、レーザー照射出力 300-500mW とし、出力 300mW では照射時間を 0.7 秒以上に、出力 400mW では照射時間を任意に、出力 500mW では照射時間を 0.1 秒以下とすればよいことが分かる。

5.5 線形状の作製

レーザー点照射により柱形状を作製できることが明らかとなった。ここでは、その応用として、レーザーをスキャン照射することで、線形状の作製を試みた。線形状を作製することができれば、レーザースキャン照射の経路を任意に設定し、自由なパターンの形状を作製することが可能となる。レーザー照射条件は、照射時間に関わらず欠陥のない形状を得られたレーザー出力 400mW であり、スキャン速度は 100 μ m/s、パターン形状は 40 μ m の直線を 20 μ m 間隔のジグザグ形状とした。レーザー照射後のエッチング時間は 5 分である。このときに得られた形状を図 15 に示す。この線形状の幅は 5.7-7.0 μ m、高さは 9.1-10.2 μ m であった。

6. ま と め

本研究では、SMA に対してレーザー照射により改質部を形成し、マスクとして利用することで微細エッチング加工を試み、以下を明らかにした。

- (1) 300 $^{\circ}$ C 以上で作製した改質層は LiCl-エタノール溶液を用いた電解エッチングに対し、良好な耐性を持つ。
- (2) SMA 表面にレーザー照射を行うと、入射エネルギーが小さい順に、1 重、2 重、3 重の変色部が作製され、3 重の変色部ではその中央付近に大きな隆起を生じる。
- (3) レーザ照射により作製される変色部はレーザー照射出力の増加に比例して大きくなり、レーザー照射時間の増加に関しては一定値に収束する。
- (4) レーザ照射出力を 300-700mW とし、400mW 以下では照射時間を任意に、500mW では照射時間を 1.0 秒以下に、600mW 以上では照射時間を 0.1 秒とすることで、隆起を伴わない変色部を得ることができる。
- (5) レーザ照射出力 300-500mW とし、出力 300mW では照射時間を 0.7 秒以上に、出力 400mW では照射時間を任意に、出力 500mW では照射時間を 0.1 秒以下としてレーザー照射を行った SMA に対して、1mol/L の LiCl-エタノール

Fig.14 Side view of pillar: Laser irradiated conditions are 500mW X 0.1s (a) and 0.5s (b)

Fig.15 SEM image of line: Laser power is 400mW and scanning speed is 100 μ m/s

ール溶液において、8V、5 分のエッチングを行うことで直径 2.8-15.6 μ m、高さ 7.5-8.5 μ m の柱形状を得ることができる。

- (6) 出力 400mW にて、20 μ m 間隔、100 μ m/s で 40 μ m の距離をレーザースキャン照射し、5 分のエッチングを行うことにより、幅 5.7-7.0 μ m、高さ 9.1-10.2 μ m の線状のエッチング形状を得ることができる。

参 考 文 献

- 1) 峯田貴: NiTi 形状記憶合金の電解エッチングのための新しい電解液, 表面技術, **54**, 2(2003)145.
- 2) 牧野英司, 柴田隆行, David M.ALLEN: マイクロアクチュエータ形成のための形状記憶合金圧延シート材の電解フォトエッチング, 表面技術, **49**, 8(1998)887.
- 3) 田中喜久昭, 戸伏寿昭, 宮崎修一: 形状記憶合金の機械的性質, 養賢堂, (1993).
- 4) 菅原博勝, 五藤寛丈, 小茂島潤: 高温酸化処理を施した Ni-Ti 形状記憶合金の表面特性と耐食性の評価, 材料, **55**, 10(2006)965.
- 5) Xin-Zhou Ma, Li Zhang, Guo-Hui Cao, Yu Lin, Jing Tang: Electrochemical micromachining of nitinol by confined-etchant-layer technique, Electrochimica Acta, **52**, (2007)4191.
- 6) 細野高史, 戸倉和: 単結晶シリコンのレーザーパターンニング, 精密工学会誌, **71**, 6(2005)729.
- 7) M.H. Wong, F.T. Cheng, G.K.H. Pang, H.C.Man: Characterization of oxide film formed on NiTi by laser oxidation, Materials science and engineering, **A448**, (2007)97.
- 8) Takashi Mineta: Electrochemical etching of a shape memory alloy using new electrolyte solutions, J. Micromech. Microeng., **14**, (2004)76.
- 9) J.Z. Chen, S.K. Wu: Chemical machined thin foils of TiNi shape memory alloy, Materials Chemistry and Physics, **58**, (1999)162.