可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータの試作と変態特性*

栗林勝利** 清水聖治** 吉竹正明*** 小川倉一***

Fabrication and Transformation Characteristics of
Reversible Shape Memory Alloy Thin Film Actuators

Katsutoshi KURIBAYASHI, Seiji SHIMIZU, Masaaki YOSHITAKE and Soichi OGAWA

This paper presents the fabrication process and transformation characteristics of reversible shape memory alloy thin film actuators which are useful for micromachines. Nickel (Ni)-rich titanium-nickel (TiNi) alloy thin films were sputter-deposited on a rock salt plate or copper foils and heat processed with two steps which are the crystallization (800°C-10 min) and the shape memorization (400°C-6 hours). Reversible shape memory effects of the actuators were shown between the room temperature (R phase) and high temperature (about 90°C) (austenite phase) by electric current heating. Their metallurgical properties were analyzed by ICP, DSC, XRD and TEM. It was found that precipitates of Ti_3Ni_4 played important roles as bias springs for the shape memory effect as same as the bulk TiNi alloy. Consequently, the relations between the fabrication process and transformation characteristics of the actuators which were useful to realize reversible shape memory alloy thin film actuators for micro-machines were obtained.

Key words: reversible shape memory alloy, thin film, micro-actuator, sputter-deposition, titanium-nickel alloy, precipitate, heat process

1. 緒 言

形状記憶合金 (Shape memory alloy: SMA) であるチタン-ニッケル (TiNi) 合金はマイクロアクチュエータ材として以下の多くの長所を有している。① 発生力/重量比および発生力/体積比が大きいこと、② 変位が大きいこと、③ 通電加熱による駆動法が確立していること¹⁾、④ 薄膜化することにより応答が速くなること、⑤ 耐食性が有ること、⑥ 繰返し寿命が長いこと等である。

TiNi の薄膜化は、Busch ら²⁾ (1990) と栗林ら³⁾ (1990) により行われた。前者は通常の形状記憶合金薄膜として、後者は全方位可逆形状記憶合金薄膜としてであった。共にプラズマスパッタ法により成膜され、前者は 4, 15 μm 厚、後者は約 10 μm 厚の薄膜を得た。その他形状記憶効果がはっきりしないが Walker ら⁴⁾ も試行例について報告している。これらのうち可逆形状記憶合金 (Reversible SMA) は上記の SMA の長所に加えてバイアスばねが不要であるので、マイクロアクチュエータのファブリケーションには好都合である。これらの研究をきっかけにして、SMA 薄膜の金属学的研究^{5)~10)} が進められた。しかしながら、TiNi 合金をターゲットとしたプラズマスパッタリング成膜と真空中の熱処理により作成される可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータの変態特性および可逆形状記憶の機構等の金属学的性質、また、その作成法との関連は明らかにされていなかった。

本研究では TiNi 可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータをマグネトロンスパッタにより作成し、その熱処理を含めたプロセスと金属学的特性との関係を調べるため、可逆形状記憶効果による変形の評価および誘導結合プラズマ発光分光 (ICP)、示差走査熱量計 (DSC)、X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 等による金属学的分析を行った。

2. TiNi 可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータ作成法

TiNi 可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータ作成プロセスを図 1 に示す。各項目について以下に手順を述べる。

2.1 成 膜

TiNi 合金薄膜は RF (13.56 MHz) マグネトロンスパッタリング法で成膜した。ターゲットは直径 100 mm、厚さ 5 mm の円板状の TiNi 合金で組成が原子数比で Ti/Ni=約 50/50 のものを用いた。使用したスパッタリング装置は排気系に拡散ポンプ、ロータリーポンプおよび液体窒素トラップを備えており、到達真空度は約 8×10^{-5} Pa である。成膜中のアルゴン圧力は 8×10^{-1} Pa、RF パワーは 300 W である。プレスパッタは 10~15 分行った。スパッタリング時間は 90 分で厚さが約 5 μm の TiNi 薄膜の成膜を行った。基板は岩塩プレートおよび銅箔を用いた。基板加熱は行っていないが成膜中には基板温度は 150°C 程度になっていると考えられる。また形状拘束や特

Fig. 1 Fabrication process of TiNi reversible shape memory thin film actuators

* 原稿受付 平成 8 年 7 月 15 日

** 正 会 員 山口大学工学部 (宇部市常盤台 2557)

*** 大阪府立産業技術総合研究所 (和泉市あゆみ野 2-7-1)

性評価をやりやすくするために TiNi 薄膜を基板からはがした。岩塩プレート上に成膜した TiNi 薄膜は大気中に放置すると自然に剝離したが、銅箔上の薄膜は希硝酸で銅箔を溶かして TiNi 薄膜のみを得た。

2.2 熱処理と形状加工

バルク TiNi においては可逆(全方位)形状記憶のために、高温で溶体化し、次に変形拘束し 400~500°C で形状記憶する方法が確立している¹¹⁾。この形状記憶中に拘束による応力に応じて TiNi 相と結晶格子の整合性が良好な Ti_3Ni_4 (正確には $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$) 相が析出し、これが内部応力源となり冷却過程で オーステナイト $\rightarrow$ R $\rightarrow$ マルテンサイト 変態が特定方位に生じ可逆形状記憶効果が発現することが知られている¹¹⁾。スパッタ成膜した TiNi はアモルファスである等バルク材とは異なるが、以上の方法を参考に以下の手順で熱処理を行った。

第1段階目は石英ガラス板で挟むことにより平板状に拘束して 800°C で 10 分間結晶化および溶体化熱処理を行った。この時薄膜は酸化および窒化を防ぐために石英管に入れてターボ分子ポンプとロータリーポンプで 1×10^{-4} Pa 以下に減圧しながら電気炉中で加熱した。昇温速度は $2 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。降温ではすべての試料を、800°C から 550°C では待数 $\tau \approx 61$ min, 550°C から 300°C では待数 $\tau \approx 81$ min の放熱特性で冷却した。

第2段階目は石英ガラスパイプ中に入れることにより外径 3.6 mm の円筒状に拘束して 400°C で 6 時間形状記憶処理を行った。形状記憶熱処理においても上の結晶化熱処理同様に真空ポンプ中で減圧して行った。その際の昇・降温速度も上記結晶化熱処理と同様である。

熱処理を行った TiNi 薄膜は各測定分析を行うために適当な大きさにカットした。

3. 特性評価と結果

作成した TiNi 可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータをその熱処理を含めた作成プロセスと金属学的特性との関係を調べるため、可逆形状記憶効果変形の評価および誘導結合プラズマ発光分光 (ICP)、示差走査熱量計 (DSC)、X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) による金属学的分析を行った。

3.1 可逆形状記憶効果

熱処理を行った TiNi 薄膜が可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータとして働くかどうかを調べるために、幅 2 mm のコ字形 (全長 15 mm, 全幅 6 mm) になるようにカットして通電加熱の ON, OFF を行うことにより室温と高温 (90°C 程度) の時の形状の曲率半径を測定した。図 2 (b) の左側で最も曲率変化の著しい部分を側方から撮影し曲線上の 3 点の座標から曲率を計算した。例えば図 2 (b) の先端は除外した。図 2 は見やすくするために斜め方向からの撮影である。流した電流は 330 mA, 電流密度は $33 \text{ A}/\text{mm}^2$ である。可逆形状記憶効果の測定結果を表 1 に示す。

試験片 No. 1, 2 は岩塩プレート上、それ以外は銅箔上に成膜した TiNi 薄膜である。曲率半径は形状記憶した方向に曲がる場合を正、逆に曲がると負とした。理想的に形状記憶が行われておれば高温で形状記憶処理時に形状拘束した曲率半径 (1.8 mm)、室温で平板状 (曲率半径: ∞) になるはずであるが、どの試験片でも形状記憶した曲率半径は形状拘束した曲率半径 (1.8 mm) より大きい。また、試験片 No. 7, 9 は室温では平板状を通り越して逆に曲がっている。表面の変形ひずみは (高温

Fig. 2 Photographs of reversible shape changes of the reversible shape memory alloy thin film actuator

Table 1 Reversible shape memory effects of processed TiNi thin film actuators

Test piece No.	Substrate	Curvature radii mm		Surface strain deformation %	Heating rate in crystallization $^\circ\text{C}/\text{min}$
		Room temp.	High temp		
1	NaCl	10.1	5.0	0.025	2
2	NaCl	6.3	4.8	0.012	2
3	Cu	4.7	5.0	-0.003	8
4	Cu	9.1	6.5	0.011	8
5	Cu	5.8	4.8	0.009	8
6	Cu	10.0	7.0	0.011	8
7	Cu	-9.6	7.7	0.058	7
8	Cu	8.9	7.3	0.006	7
9	Cu	-8.9	4.6	0.082	10

での最大ひずみ-室温での最大ひずみ) で計算した。これの大きい値が形状変化がより大きいことを示す。いずれの結果も理想的に形状記憶されたとした時のひずみ 0.139% より小さい。上記図 2 は試験片 No. 9 の室温 (約 20°C) $\leftrightarrow$ 高温 (約 90°C) 間の形状変化を示したものである。この薄膜は通電加熱して高温になった時は図 2 (a) のように形状記憶した形状近くになり、自然放熱で室温になったときは図 2 (c) のように多少逆に曲がる。以上によりスパッタ成膜した TiNi 薄膜が前章の熱処理を行うことで可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータとなることが分かった。ただし、個々の試料の間で可逆形状変化に大きな差異が生じているので、基板の違いや昇温速度の違いによる可逆形状変化への明確な影響は見られない。

3.2 ターゲットの組成と薄膜の組成

TiNi 合金 (50/50) のターゲット組成と成膜した銅箔上の TiNi 薄膜の合金組成を ICP により分析を行った結果を表 2 に

Table 2 Compositions of target and deposited thin films analyzed by ICP

	Ti/Ni at%
Target	50.5/49.5
Deposited films	48.3/51.7
	46.9/53.1
	46.4/53.6
	43.8/56.2
	43.7/56.3
	45.9/54.1
	44.8/55.2
	43.8/56.2
Average	45.4/54.6

Fig. 3 DSC result of the sputtered amorphous TiNi thin film scanning from 100°C to 528°C

示す。薄膜の合金組成は試料間でばらつきがあるものの、平均的にはターゲット試料より 2.2~6.8 at% のニッケルが増加する傾向が見られる。

3.3 結晶化温度

スパッタ成膜された TiNi 薄膜のアモルファス組織 (X 線回折で確認した) が結晶化する温度を測定するため銅箔から剝離し、100°C から 600°C まで昇温する DSC 測定を行った結果を図 3 に示す。この結果から成膜した TiNi 薄膜は 485°C で発熱ピークが見られ、この付近で結晶化することが分かる。したがって結晶化するためには 485°C 以上で処理すれば良いことが分かり、当初の処理条件、800°C-10 分の処理は十分この高温域に入っている。したがって結晶化熱処理後の TiNi 薄膜は十分結晶化できていると考えられる。またこの 485°C は他の報告¹²⁾ の例の 479°C とほぼ同じ値であり、妥当なものであると考えられる。

3.4 相変態

表 1 中の試験片 No. 2 の DSC 測定結果を図 4 に示す。DSC の測定は 10°C/min で走査した。冷却時には 2 つの放熱ピークが見られ、オーステナイト相→R 相→マルテンサイト相と考えられる 2 段変態を示している。加熱時は 1 つの吸熱ピークが見られ、マルテンサイト・R 逆変態がほぼ同時に生じていると考えられる。

表 3 に図 4 から読み取った変態温度を示す。R_s, R_f は R 相変態開始、終了温度、M_s, M_f はマルテンサイト変態開始、終了温度、また A_s, A_f は逆 (オーステナイト) 変態開始、終了温

Fig. 4 DSC result of reversible shape memory alloy thin film actuator (Mass of test piece=7.59 mg)

Table 3 Transformation temperatures of Fig. 4

C°					
R _s	R _f	M _s	M _f	A _s	A _f
40.9	34.8	4.6	-4.7	45.4	51.8

度である。成膜した TiNi 薄膜の合金組成は表 2 に示したように 52~56 at% Ni とかなりニッケル過剰であるにもかかわらずマルテンサイト変態が 0°C 近傍で生じている。これは通常よりはかなり高温に属すると言える。

これは 400°C-6 時間の形状記憶熱処理の時効効果だけでは説明できない。その理由は Ti-51 at% Ni のバルク材の場合ではマルテンサイト変態を 0°C 近傍に高くするには 250 時間以上の処理時間が必要であり¹³⁾、上記の場合はこれに該当しないからである。本実験でのマルテンサイト変態が高温になった理由の一つは、① 結晶化熱処理後の冷却が炉冷になっていることが考えられることおよび② 800°C-10 分の結晶化熱処理の間にも 52 at% 以上の Ni リッチの場合は TiNi₃ 相が生じてニッケルを減少させる¹⁴⁾ からだと考えられる。

この可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータを室温↔高温サイクルで用いると、R 相↔オーステナイト相の相変態を利用することになる。このような熱サイクルで別に DSC 測定を行ったところ、結果は示さないが図 4 に示す逆変態の吸熱ピーク温度 49.0°C が低温側にずれて 41.1°C となり、R 相変態の発熱ピークとの温度差が 11.4°C から 3.5°C に減少した。これは温度ヒステリシスが減少したということであり、制御性の改善や高熱効率につながりアクチュエータとして極めて有用な性質である。

表 1 の試験片 No. 2 の XRD の結果を図 5 (a), (b) に示す。A_f 点以上の高温から室温にしたときの結果が図 5 (a) であり、R(110) と R(10-1) のピークおよび R(211) と R(11-2) のピークがそれぞれ分かれていることから R 相になっていることが分かる。このことから、図 4 の冷却曲線の間中相 (矢印 (a)) は R 相であると考えられる。図 5 (a) から、この薄膜内に TiNi₃ (▲ 印のピーク) が析出していることが分かる。Ti₂Ni (■ 印) のピークも見られるが、これは合金中に成膜や熱処理中に酸素が混入した時に生じる Ti₄Ni₂O と区別し難いことか

Fig. 5 XRD result of reversible shape memory alloy thin film actuator (No.2 of Table 1) at room temperature after heated up above A_r or cooled down to liquid nitrogen temperature ((number): Miller index)

ら、このピークは Ti_4Ni_2O によるものと考えられる。可逆形状記憶効果のための内部応力源になる Ti_3Ni_4 のピークはわずかに $\times$ 印の角度に見られる。

M_r 点以下の低温から加熱して室温にしたときの XRD の結果を図 5 (b) に示す。マルテンサイトのピーク (M 印) が多数存在することからマルテンサイト相になっていることが分かる。つまり、図 4 の冷却曲線の低温側の発熱ピークはマルテンサイト変態であり、加熱曲線の吸熱ピーク未満の温度においてはマルテンサイト相であると分かる。また、図 5 (b) の $TiNi_3$ の (201) のピークは (202) との比較から、図 5 (a) に比べて小さくなっており、これは図 5 (a) では R(110) と $TiNi_3$ (201) が重なっていた証拠と考えられる。

DSC と XRD の両方の結果とも他の試験片も同様の結果であったが、XRD の $TiNi_3$ 等の析出物のピークの大きさや DSC のマルテンサイト変態温度は多少試料ごとに差異が見られた。

3.5 析出物

図 5 の X 線回折の結果から $TiNi$ 相のほか $TiNi_3$ 、 Ti_2Ni (または Ti_4Ni_2O) や Ti_3Ni_4 の析出が生じていることが分かった。 $TiNi_3$ は薄膜の組成が 52 at% Ni 以上のニッケル過剰であったので、800°C・10 分の結晶化熱処理中またはその炉冷中の比較的高温で析出したと考えられる。ニッケル過剰の程度が

Fig. 6 TEM photograph of reversible shape memory alloy thin film actuator

Fig. 7 Electron diffraction pattern from reversible shape memory alloy thin film actuator

52 at% Ni 以下であれば $TiNi_3$ の析出量は少なかったと予想される。

一方析出物 Ti_3Ni_4 が可逆形状記憶効果のための内部応力源として働いているのかを調べるために、作成した $TiNi$ 薄膜アクチュエータを TEM で観察した。その結果の組織の写真を図 6 に示す。多数のレンズ状析出物が生じていることがわかり、これと図 7 (a) と (b) に示す電子線回折による結晶構造解析、さらに別に行ったエネルギー分散 X 線分析 (EDX) の結果を対応づけると、この析出物は Ti_3Ni_4 であることが分かった。このことにより図 5 の結果の確認ができた。この Ti_3Ni_4 は図

7に示すようにバルク材¹¹⁾と同様にTiNi相の特定の方位にそろっていること、またほかにこのような整合析出物が見られないこと、加熱によっても逆変態しない応力誘起マルテンサイト相も見られないことなどにより、このTi₃Ni₄は可逆形状記憶効果のための内部応力源として働いていると考えられる。

次にXRDでは、他の介在物Ti₂Ni(またはTi₄Ni₂O)(■印)およびTiNi₃(▲印)が見られたが、TEMでは、TiNi₃は見られなかった。

表1の薄膜の可逆形状変化のばらつきは組成のばらつきが原因で結晶化熱処理の冷却中に生じる析出物と形状記憶熱処理中に生じる析出物との比率が異なったためだと考えられる。

4. 結 言

以上をまとめると以下の結論が得られる。

- (1) TiNi合金(50/50)ターゲットを用いてスパッタリングで成膜し2段階熱処理を行うことにより可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータを作成できた。
- (2) スパッタ成膜したTiNi薄膜もバルクと同様2段階熱処理によってTi₃Ni₄を析出させることができ、これが内部応力源となり可逆形状記憶効果を現すことが分かった。
- (3) 可逆形状記憶合金薄膜アクチュエータは、室温(20°C)←→高温(90°C)で用いると、温度ヒステリシスが小さくなるため、制御等に極めて好都合であることが分かった。
- (4) 可逆形状記憶合金アクチュエータの結晶化温度はほぼ485°C以上で達成可能であることが分かった。

謝 辞

透過型電子顕微鏡による分析を行っていただいた古河電気工業(株)に深く感謝致します。本研究は文部省科学研究費(一般研究(B) No. 06452230, 試験研究(B) (1) No. 06555072)の援助のもとに行われたことを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) K. Kuribayashi: A New Actuator of a Joint Mechanism Using TiNi Alloy Wire, *Int. J. Robotics Res.*, **4**, 4, (1986) 47.
- 2) J. D. Busch and A. D. Johnson: Prototype Micro-valve Actuator, *Proc. IEEE Micro Electro Mech. Syst.*, (1990) 40.
- 3) K. Kuribayashi, M. Yoshitake and S. Ogawa: Reversible SMA Actuator for Micon Sized Robot, *Proc. IEEE Micro Electro Mech. Syst.*, (1990) 217.
- 4) J. A. Walker, K. J. Gabriel and M. Mehregany: Thin-Film Processing of TiNi Shape Memory Alloy, *Sensors and Actuators*, **A 21**, 1-3, (1990) 243.
- 5) K. Ikuta, M. Hayashi, T. Matsuura and H. Fujishiro: Shape Memory Alloy Thin Film Fabricated by Laser Ablation, *Proc. IEEE Micro Electro Mech. Syst.*, (1994) 355.
- 6) A. P. Jardine, J. S. Madsen and P. G. Mercado: Characterization of the Deposition and Materials Parameters of Thin-Film TiNi for Microactuators and Smart Materials, *Mater. Characterization*, **32**, 3, (1994) 169.
- 7) L. Hou and D. S. Grummon: Transformational Superelasticity in Sputtered Titanium-Nickel Thin Films, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **33**, 6, (1995) 989.
- 8) Y. Q. Yang, H. S. Jia, Z. F. Zhang, H. M. Shen, A. Hu and Y. N. Wang: Transformations in Sputter-deposited Thin Films of NiTi Shape Memory Alloy, *Mater. Lett.*, **22**, 3-4, (1995) 137.
- 9) S. Miyazaki, K. Nomura and A. Ishida: Shape Memory Effects Associated with the Martensitic and R-Phase Transformations in Sputter-Deposited Ti-Ni Thin Films, *J. Physique IV, Colloque C8, Suppl. J. Physique III, Vol. 5*, (1995) C 8-677.
- 10) Y. Kawamura, A. Gyobu, H. Horikawa and T. Saburi: Martensitic Transformations and Shape Memory Effect in Ti-Ni Sputter-Deposited Thin Films, *J. Physique IV, Colloque C8, Suppl. J. Physique III, Vol. 5*, (1995) C 8-683.
- 11) 大阪科学技術センター形状記憶合金用途開発委員会編: 形状記憶合金とその使い方, 日刊工業新聞社, (1987) 9-13.
- 12) J. D. Busch, A. D. Johnson, C. H. Lee and D. A. Stevenson: Shape-Memory Properties in Ni-Ti Sputter-Deposited Film, *J. Appl. Phys.*, **68**, 12, (1990) 6224.
- 13) 舟久保康編: 形状記憶合金, 産業図書, (1984) 91.
- 14) 貝沼亮介, 松本 實, 本間敏夫: Ni 過剰 TiNi 合金における時効過程の金相学的研究, 東北大学選鉱製錬研究所集報, **43**, 2 (1987) 149.