TiNi 薄膜マイクロアクチュエータの 電流加熱結晶化熱処理法*

— 可逆型 TiNi 薄膜の場合の変形特性と組織分析 —

栗林勝利** 清水聖治** 吉竹正明*** 小川倉一***

Direct Joule's Heat Crystallization Treatment for TiNi Thin Film Micro Actuator
— Deformation Characteristics and Crystal Structure of Reversible TiNi Thin Film —

Katsutoshi KURIBAYASHI, Seiji SHIMIZU, Masaaki YOSHITAKE and Sooichi OGAWA

The several characteristics of TiNi thin films treated by the new method, direct Joule's heat crystallization treatment method, were compared with those treated by conventional heat treatment method in an electrical furnace. As the results, the followings were clarified for reversible TiNi thin films: (1) the crystal compositions of the TiNi thin films treated by the new method were same as those by the conventional method, (2) moreover, the TiNi thin films treated by the new method were deformed larger than those by the conventional method, and (3) the optimum heat treatment condition for producing larger deformable TiNi thin film is found as 600°C×1 minute. From these results, the new crystallization heat treatment method is very useful for TiNi thin film actuators.

Key words: TiNi thin film, reversible shape memory alloy, direct Joule's heat, crystallization, micro actuator

1. ま え が き

チタン-ニッケル形状記憶合金 (TiNi) マイクロアクチュエータは発生力/重量比および発生力/体積比が大きい, 変位が大きい, 通電加熱で容易に駆動できる等の特長^{1)~3)}があるので, マイクロマシン用アクチュエータとして有望視されている. TiNi マイクロアクチュエータの作成法は Si ウエハ上にスパッタにより薄膜を作り, 結晶化 (第1熱処理) と形状記憶処理 (第2熱処理) を行って薄膜マイクロアクチュエータとして作られる¹⁾²⁾. スパッタ成膜法により得られた TiNi 薄膜の結晶化を行う方法は, 基板を炉中にて加熱して結晶化を行う方法が多く研究されている^{3)~5)}. ところがこの処理では TiNi 薄膜と Si 基板との SiO₂ 膜が結合してしまい, 冷却時に TiNi 薄膜と SiO₂ 膜の熱収縮率の違いから TiNi 薄膜が Si 基板からはがしてしまうという問題が生じた³⁾. この問題の解決策として, TiNi 薄膜のみを加熱することができる電流加熱により結晶化熱処理を行うことが提案された⁶⁾. この方法により実験を行ったところ, Si 基板の薄膜への電流加熱結晶化熱処理の有効性が確認され, しかも電流加熱結晶化熱処理により得られた TiNi 薄膜は, 電気炉で熱処理を施されたものより大きな形状回復を示すという利点のあることが見られた⁶⁾. しかしこの研究では温度が精密に制御されていなかった.

本研究では, 電流加熱結晶化熱処理において熱処理温度を放射温度計によりセンシングし, これを電流により精密に制御することにより上の結果を定量的に解析するとともに, 良好な形状記憶効果が得られる条件を見出すことを目的とする. 特に本稿では可逆型の TiNi 薄膜の電流加熱結晶化熱処理を試みたので, その結果を報告する. また電流加熱により TiNi 薄膜が形状記憶合金として機能することを確認しやすくするために, TiNi 薄膜を基板から遊離させ, 上の熱処理を行って得た可逆

TiNi 薄膜単独の変形特性, 結晶組織などについて実験的解析を行った.

2. 電流加熱結晶化熱処理法の考え方

TiNi 薄膜を熱処理しなければならないのはアクチュエータとしての可動部のみであり, それ以外は熱処理する必要はない. したがって微細加工, エッチング等によりこの可動部分のみを基板からあらかじめ浮かしておき, 図1のように真空中で電流を流してやると, 浮いている部分の TiNi 薄膜は自身の抵抗でジュール熱により温度が上がるが, 基板にくっついている部分は基板がヒートシンクとなることおよび TiNi の幅が広いので電流密度が小さく温度がそれほど上昇しない. ところがアクチュエータ部 (図1の斜線部) は TiNi の幅が狭いので高温になりやすく, また, 真空中に浮いているので熱が逃げない. このような原理のため必要な可動部分のみを結晶化温度にまで上げることができる. 電流加熱結晶化熱処理法は結晶化すべき部分の温度を精密にセンサにより検出し, この部分のみを電流により温度制御を行って熱処理を行おうとするものである.

3. 実験方法

本稿での実験は, Si ウエハ上の TiNi 薄膜についてではなく, 基板から遊離した単独の TiNi 薄膜について本方法の有効性を調べるのが目的である. この TiNi 薄膜の成膜法と実験方法について以下に述べる.

Fig. 1 Diagram of the heat treatment system using direct Joule's heat

* 原稿受付 平成8年9月3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)

Table 1 Sputtering deposited condition of TiNi thin films

Method	RF magnetron sputter
Ar gas pressure	6×10^{-3} Torr
RF power	300 W
Sputtering time	90 min
TiNi target	Ti-50 at%Ni
Substrate	Cu foil
Thickness of TiNi thin films	3-8 μm

Fig. 2 Direct Joule's heat process control system **Fig. 3** Electrical circuit for crystallization by direct Joule's heat treatment of TiNi thin film

3.1 TiNi 合金薄膜のスパッタによる成膜法

TiNi 合金薄膜を得る方法として、スパッタ成膜法、真空蒸着法、イオンプレATING法などがあるが、本研究では、薄膜の組成比率の制御が容易なスパッタ成膜法により TiNi 合金薄膜を得た。

本研究に用いた TiNi 合金薄膜のスパッタ成膜条件を表 1 に示す。TiNi 薄膜は Cu 膜（約 16 μm 厚）の上にスパッタした後、Cu 膜を硝酸により溶かし TiNi を遊離させて試料とした。

3.2 温度制御実験装置

図 2 に実験装置の概略図を示す。この実験装置は内径 35 mm、外径 39.5 mm、長さ 230 mm の石英ガラス管が O リング 2 個を介してステンレス鋼製のフランジに固定され、ポンプと外部の電源装置につながっている。これは、TiNi 合金薄膜が数 μm という厚さであるため、熱処理時の高温による試験片の酸化や空化が形状記憶効果に悪影響を及ぼす可能性を考慮し、真空中で熱処理を行うために取り付けた。

試験片 5 mm $\times$ 12 mm は、図 3 のようにセラミック板上に置き、平板状態にして電極となるアルミニウム板で押さえ、ねじで固定した。アルミニウム板は電源コードにより電源装置とつながれ、加熱のための電力を供給する。

Fig. 4 Block diagram of temperature control system for direct Joule's heat treatment of TiNi thin film **Fig. 5** Heating process by control system of Fig. 4 (Target temperature: 700°C for 1 min)

電流加熱熱処理法では、熱処理が必要な部分に電流を流し、発生するジュール熱で局部加熱を行うため、電気炉での熱処理のように試験片周囲の温度を測定して熱処理温度を制御することはできない。また、将来 Si ウェハ上のマイクロマシンへ TiNi 薄膜を熱処理することを考えた場合、熱電対などのセンサは取付けが困難である。そこで、本研究では、放射温度計を用いて非接触で、しかも真空容器の外から熱処理温度を測定した。また、放射温度計が TiNi 薄膜のみを測定するように放射温度計と TiNi 合金薄膜の距離は、測定径が最小の直径 2 mm となる 200 mm とし、熱処理温度の測定点は、図 3 における“A”点に合わせた。

図 2 中温度検出部により測定された TiNi 合金薄膜の放射温度は、放射温度計本体により電圧に変換した。ただし放射温度計本体より出力される電圧は 350~900 mV であるため、増幅率 5 倍のアンプにより 1.65~4.5 V に増幅し、A/D コンバータを介してコンピュータへ入力した。コンピュータでは、PID 制御法により熱処理温度を制御する操作量を計算し、その値を D/A コンバータを介して電源装置へ入力した。電源装置は、入力された操作量に対応する電圧を TiNi 合金薄膜に加えて熱処理温度を制御した。

制御ブロック線図と温度制御例を図 4、図 5 に示す。

4. 電流加熱結晶化熱処理条件

TiNi 合金薄膜を結晶化するためには、600°C 以上で結晶化熱処理が必要である。このことを考慮に入れて、表 2 に示す各条件により、電流加熱結晶化熱処理を行った。TiNi 薄膜試料は Cu 基板にスパッタし、それぞれから 6 μm 、5 μm 、4 μm の厚さの試料を切り出した。Cu 基板 2 枚について行ったので、合計 6 種の TiNi 薄膜を得、各種ごとに表 2 の 9 通りの処理を行った。また、熱処理時の試験片の酸化や空化を防ぐため $3.0 \sim 4.0 \times 10^{-7}$ Torr の真空中で熱処理を行った。

形状記憶熱処理は、すべての試料について共通に図 6 に示すように、内径 3.6 mm の石英ガラス管内に形状拘束し、 $3.0 \sim 4.0 \times 10^{-7}$ Torr の真空中で、電気炉により熱処理温度 400°C、

Table 2 Heat treatment process conditions by direct Joule's heat treatment

Temperature °C	Time min
800	1
	5
	10
700	1
	5
	10
600	1
	5
	10

Fig. 6 Schematic view of shape memorization in an electrical furnace

熱処理時間6時間で行った。この時に TiNi 薄膜は Ni リッチのために可逆形状記憶合金（可逆 TiNi）として形状記憶される。内径 3.6 mm のガラス管内に形状拘束した時の試験片（6 μm 厚）に与えられるひずみ量は、 1.67×10^{-3} である。

5. 形状記憶効果の評価

形状記憶効果の評価としては、TiNi 合金薄膜の母相温度域（加熱）での曲率半径 R_{B2} 、R 相温度域（室温）での曲率半径 R_R 、マルテンサイト相温度域（冷却）での曲率半径 R_M と試験片を形状拘束（形状記憶熱処理時）したときの曲率半径 R_0 （=1.8 mm）の比 R_0/R_{B2} 、 R_0/R_R 、 R_0/R_M の値を比較することで行った。曲率半径の測定はビデオカメラとテレビを用い、画像から加熱、冷却時の形状をトレーシングペーパーに写し取り、その図形中央部の任意の3点からなる三角形に正弦定理を用いて曲率半径を求めた。試験片の加熱、冷却は、それぞれはんだごて、液化窒素を TiNi 薄膜に近づけることにより行った。

図 7 に、加熱、室温、冷却時の可逆 TiNi 薄膜の形状変化の様子を示し、図 8 に可逆 TiNi 薄膜の形状記憶効果の評価結果を示す。この図では、加熱、室温、冷却時の形状変化の傾向の確認を目的として作図したため、横軸に加熱、室温、冷却を等間隔に配置し、縦軸に曲率半径比をとった。加熱、室温、冷却時での実際の温度は、加熱時が約 80°C、室温時が約 25°C、冷却時が約 -120°C であった。また、室温時の R 相、冷却時のマルテンサイト相において平板状に形状変化した場合、 $R_R = \infty$ 、 $R_M = \infty$ となり、曲率半径比としては $R_0/R_R = 0$ 、 $R_0/R_M = 0$ という値を示すことになる。また、図中で室温時、冷却時の曲率半径比が負の値となっているのは、その時に形状拘束した方向とは逆方向に変形したことを示す。

図 9 に同じ条件で作成した 2 種の TiNi 薄膜の加熱時と冷却時の曲率半径比の差の熱処理時間との関係、および図 10 に同じ試料についての曲率半径比の差と熱処理温度との関係を示す。ただし曲率半径比の差とは高温での曲率半径比から低温で

Fig. 7 Shape change of reversible TiNi thin film according to (a) heating, (b) room temperature, (c) cooling

Fig. 8 Evaluation of shape memory effect of reversible TiNi thin film

の曲率半径比を引いた値である。これらの図を見ると熱処理時間が短く、熱処理温度が低い方がよく屈曲すると言える。

ここで、電流加熱結晶化熱処理と電気炉による結晶化熱処理を比較するため、電気炉により従来どおりの結晶化熱処理条件（800°C、10 分間、空冷）で結晶化し、本研究と同様の形状記憶熱処理を行って得られた可逆 TiNi 薄膜の形状記憶効果の評価結果を図 11 に示す。図 11 から、電気炉による結晶化熱処理で結晶化された可逆 TiNi 薄膜は、電流加熱結晶化熱処理で結晶化された可逆 TiNi 薄膜よりも、形状記憶効果が小さいということが分かる。このことから本提案の電流加熱結晶化熱処理法が従来の電気炉による結晶化熱処理法より優れていると言える。

Fig. 9 Effects of heat treatment time on bending evaluation of reversible TiNi thin film (Heat treatment temperature: 600°C)

Fig. 10 Effects of heat treatment temperature on bending evaluation of reversible TiNi thin film (Heat treatment time: 1 min)

Fig. 11 Bending evaluation of reversible TiNi thin film heat-treated in electrical furnace

6. TEM と X 線回折による分析

上述の理由を調べるために、電流加熱結晶化熱処理した試料と電気炉で結晶化熱処理をした試料の組織分析を行った。図 12、図 13 が TEM により調べた分析結果であり、前者が電流加熱結晶化を行った試料のもので、後者が電気炉で結晶化を行ったものである。第 2 熱処理は共に電気炉中で 400°C、6 時間の処理を行っており、前章までのものと同じである。図 14、図 15 は X 線回折の分析結果であり、前者が電流加熱結晶化熱処理したもの、後者が電気炉結晶化熱処理を行ったもので

Fig. 12 TEM photograph of reversible TiNi film heat-treated by direct Joule's heat

Fig. 13 TEM photograph of reversible TiNi film heat-treated by furnace heat

ある。

図 13 については前報⁷⁾において電子線回折による結晶構造解析とエネルギー分散 X 線分析との対応付けにより明らかにされたように、図中のレンズ状析出物は可逆形状記憶効果の源のひずみ蓄積要素 Ti_3Ni_4 である。図 12 にもレンズ状析出物が見られるが、この場合はそれが微細で方向がそろっているのに対して図 13 のものは粗大で必ずしも方向がそろっていないことがわかる。このことから前者のレンズ状析出物の方向がそろっていることが 5 章において電流加熱結晶化熱処理したものが変形量が大きく、優れているという結果になったものと説明し得る。一方電気炉結晶化熱処理したものはレンズ状析出物の方向がそろっていないのが原因で変形量が小さかったと考えられる。このような結果が出た理由は、電気炉結晶化熱処理が炉冷であるので、形状記憶熱処理時に第 2 熱処理温度 400°C 付近を緩慢に通過し、その際にもレンズ状析出物が出たのが原因だと推測される。特にその際形状拘束により応力を付加していないのでレンズ状析出物が八方に出たと考えられる。またレンズ状析出物が電気炉結晶化熱処理の方が大きいのも、炉冷による緩慢な降温プロセスに原因があり、粗大化したものと考えられる。

次に図 14、図 15 であるが、共に 65°C での分析結果であるので、基本的には母相での結果である。それ故共に B2 のピークが大きく出ており、それを証明している。その他、測定時に TiNi 薄膜を貼り付けた Cu 基板のピークを除く種々の析出物のピークの出現の様子は両図よく似ており、電流加熱結晶化熱処理したものが従来の電気炉加熱結晶化熱処理したものとはほぼ同等の組成であると結論できる。このことから電流加熱結晶化

Fig. 14 X-ray diffraction results of reversible TiNi film treated by the direct Joule's heat (number): Miller index

Fig. 15 X-ray diffraction results of reversible TiNi film treated by the electrical furnace

熱処理法が通電したことの悪影響もなく電気炉加熱結晶化熱処理と同様に TiNi 形状記憶合金薄膜の第 1 熱処理法として基本的に有用であると言える。しかし図 14, 図 15 を見ると若干の違いがあり、後者の Ti_3Ni_4 のピークが前者より大きい。このことは前述のように電気炉加熱結晶化熱処理が炉冷であったため、その際の 400°C 付近通過時に Ti_3Ni_4 のレンズ状析出物が析出し粗大化したためであると考えられる。

7. あとがき

Si 基板上で TiNi の可逆形状記憶合金薄膜をファブリケー

ションする場合に有効な結晶化熱処理法として電流加熱結晶化熱処理法を提案した。今回薄膜表面の温度を放射温度計を用いて厳密に温度制御しながら電流加熱結晶化熱処理を行って、その方法の妥当性、有効性を調べた。その結果、下記の結論が得られた。

- (1) X 線回折による分析の結果、電流加熱結晶化熱処理した TiNi 薄膜は、電気炉加熱結晶化熱処理したものの結晶組成とほとんど同じであり、結晶組成の面から電流加熱結晶化熱処理法が通電したことによる悪影響もなく電気炉加熱と同様に結晶化熱処理法として有用であることが分かった。
- (2) (1) により結晶組成はほぼ同じであるが、電流加熱結晶化熱処理した TiNi 薄膜の方が大変位屈曲しており、マイクロアクチュエータとして優れていることが分かった。このことは電流加熱結晶化熱処理した TiNi 薄膜の方がより Ti_3Ni_4 のレンズ状析出物の方向がそろっていること、および同析出物が微細であるためである。
- (3) 電流加熱結晶化熱処理の大変位屈曲のための条件は $600^\circ\text{C} \times 1$ 分である。

謝 辞

透過型電子顕微鏡による分析および X 線回折の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, 基盤研究(A) (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, M. Yoshitake and S. Ogawa: Reversible SMA Actuator for Micron Sized Robot, Proc. IEEE Micro Electro Mech. Syst., (1990) 217.
- 2) J. D. Busch and A. D. Johnson: Prototype Micro-Valve Actuator, Proc. IEEE Micro Electro Mech. Syst., (1990) 40.
- 3) K. Kuribayashi, S. Shimizu, T. Nishinohara, T. Taniguchi, M. Yoshitake and S. Ogawa: Trial Fabrication of Micron Sized Arm Using Reversible TiNi Alloy Thin Film Actuators, Proc. IEEE/RSJ Int. Conf. Intelligent Robots and Systems, (1993) 1697.
- 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) W. J. Moberly, J. D. Busch, A. D. Johnson and M. H. Berkson: In Situ High Voltage Electron Microscopy of the Crystallization of Amorphous TiNi Thin Films, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 230, (1992) 85.
- 6) K. Kuribayashi, S. Shimizu, M. Yoshitake and S. Ogawa: A Study of Heat Process by Using Electric Current Heating for Reversible SMA Thin Film Actuators, Proc. IEEE Int. Symp. Micro Machine and Human Sci., (1995) 103.
- 7) 栗林勝利, 清水聖治, 吉竹正明, 小川倉一: 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, 精密工学会誌, 63, 4 (1997) 530.