TiNi 薄膜マイクロアクチュエータの研究*

竹内 昌治** 下山 勲***

Study on a TiNi Thin Film Micro Actuator

Shoji TAKEUCHI and Isao SHIMOYAMA

A TiNi thin film microactuator is designed and fabricated. In order to set the martensitic transformation temperature of the thin film to above room temperature, the compositions and annealing conditions are investigated. Ti-48at.%Ni thin films are prepared by sputtering. About 150 minutes pre-sputtering with a Ti-mesh on the target is needed to stabilize the film compositions. For the experiment, the films were annealed at temperatures of 475 °C, 500 °C and 600 °C for 20 and 60 minutes. Each of them shows the martensitic transformation temperature above room temperature. Also, the results indicated that the transformation temperatures of the films increase with increasing annealing temperature and time. Using the films, a micro clip mechanism is fabricated. The SMA actuator was used as a one-way actuator because of its simple structure that consists of the combination of beams. The microclip can clip a ϕ 250 μ m wire when 20 mA is applied to the structure. The clinging force of the micro clip measured about 800 μ N.

Key words: TiNi, shape memory alloy, microclip mechanism, martensitic transformation temperature, one-way actuation

1. 緒 言

形状記憶合金 (SMA: Shape Memory Alloy) の薄膜化が最初に発表されたのは 1990 年ころである¹⁾²⁾。その後、多くの研究者によって成膜法、熱処理法が提案されてきた³⁾⁷⁾。また、金属組織学的な研究も盛んに行われ、薄膜の性質が明らかになってきた⁸⁾。その結果、一般に形状記憶合金薄膜は、微小ながら出力が高く、大変形しても破断することがない、さらに電氣的制御も可能であり、理想的なマイクロアクチュエータとして注目されてきた。ところが、現在までに実際に SMA 薄膜マイクロアクチュエータを製作し、応用した研究は少ない。この理由として以下の 2 点に注目した。

1 つは、成膜された SMA の多くは、そのマルテンサイト変態点 (M 点) が常温以下に設定されている点である。M 点が常温以下であるときには、常温では薄膜に外力を与えて変形させても、変形後の形を維持することはなく、すぐに回復してしまう。したがって、形状回復のタイミングを制御することは難しく、アクチュエータとして有用ではない。この場合、冷却デバイスを用いて雰囲気温度を下げるか、薄膜にあらかじめ応力をかけて M 点を上昇させるという方法がとられている⁹⁾。しかし、このような処理を施す場合、システム全体が大きくなり、構造が複雑になるなどの問題点も発生する。常温以上に M 点を設定する条件が明らかになれば、SMA 薄膜アクチュエータの応用範囲も拡大すると考えられるが、製法に関する議論は少ない。

2 つ目の理由として、マイクロアクチュエータとして利用する構造が複雑であり、製作が容易に進まない点である。バルク材や線材も含めて SMA は、通常、拮抗構造やバイアスバネ構造などを用いた機構が提案されてきた。しかし、微小構造の製作時にそのような 2 方向に駆動可能な機構を組み入れるのは困難である。Heuer らによって、マイクロバルブやマイクロポンプなどが試作されたが、それらは 2 次元的な構造であり、サイ

ズも 1cm 程度の大きさを持っていた⁹⁾¹⁰⁾。3 次元的な微小構造が要求される機構になると複雑さは増し、製作は困難を極める。

一方、金属学的な研究から、薄膜の変態点は組成及び熱処理条件によって大きく変動することが分かってきた¹¹⁾。例えば、SMA としてチタン・ニッケル (TiNi) を用いた場合、Ni の割合が多くなると、変態点は低下する¹²⁾。また、Ti 過多の膜の場合、熱処理温度は低ければ変態点は下がる¹⁴⁾。これらの実験結果を利用すれば、変態点を常温以上に設定することが可能であると考えられる。

また、構造の複雑性に関しても、動作を一方向に限定すれば、構造は単純化し製作も容易になる。このような機構の応用範囲は従来とは異なるが、例えば、クリップ機構や、自己組立ての結合機構などのように、一度だけの動作でも役割を果たせる機構への応用が考えられる。

そこで本研究では、第一に TiNi 薄膜の組成および形状記憶のための熱処理条件を変化させる。その結果を検討し、M 点を常温以上に設定する条件を明らかにする。次いで、実験の結果得られた薄膜のマイクロアクチュエータへの応用として、一方向駆動型微小クリップ機構を製作し評価する。

2. 成膜及び熱処理

SMA として TiNi 合金を用いた。成膜には RF マグネトロンスパッタ装置 (ANELVA, SPF-332H) を用いた。良好な機械的特性を持つ TiNi 薄膜を得るためには、スパッタ時に異物が混入してはならない。例えば、薄膜に不純物が混入すると膜はもろくなると報告されている¹³⁾。しかも TiNi 薄膜中の Ti は高温で極めて活性で、酸素など多くの元素と結合する性質があり、わずかな他元素の混入が形状記憶特性を損なう場合がある¹²⁾。これらの問題は、容器の予備排気を十分に行うこと、またスパッタ時のアルゴン圧力を低くすることなどで避けられる¹⁴⁾。本研究で用いたスパッタ条件を表 1 に示す。

TiNi 薄膜のスパッタには、Ti と Ni の 2 つのターゲットを用いた同時スパッタと TiNi 合金を用いた合金スパッタが行われている。本研究では、1 つのターゲットで成膜可能な合金ス

* 原稿受付 平成 12 年 4 月 27 日

** 正 会 員 東京大学大学院工学系研究科 (東京都文京区本郷 7-3-1)

*** 東京大学大学院工学系研究科

Table 1 Sputtering conditions

Target without Ti-mesh	Ti-50at.%Ni, 3 in, 5 mm thickness
Ti-mesh	3 × 3.5 cm ² , 10 mesh/in, φ 500 μm
Base pressure	1.8 × 10 ⁻⁵ Pa
Ar pressure	0.5 Pa
Ar flow	13 - 14 sccm
RF power	100 W
Target-to-substrate distance	50 mm
Pre-sputtering time	150 min
Sputtering time	75 min
Film thickness	4 - 6 μm
Film composition	Ti-48at.%Ni

Fig. 1 A result of an energy dispersive X-ray detector (EDX) measurement of a TiNi thin film. The films are prepared by sputtering with a Ti-mesh placed on the Ti-50at.%Ni target.

パッタ法を採用した。一般に、合金ターゲットのスパッタによって成膜された膜の組成は、合金の組成と異なる。TiNi 合金の場合、Ni の方が原子率で数%過多になる¹⁷⁾。そこで、ターゲット上に Ti を置きスパッタした。こうすることで、比較的容易に薄膜の組成が制御できる。また、Ti の大きさや数によって Ti 過多にできる。通常 Ti の破片をターゲット上に置くが¹⁴⁾¹⁵⁾、本研究では破片ではなく、Ti の網 (mesh) を 3 インチのターゲット上に置いた。これは大きさ 3 cm × 3.5 cm で 10 mesh/in, ワイヤ径 500 μm のメッシュを用いた。破片ではなくメッシュを用いたのは、破片を置くよりもウエハ全体で組成が均一となると考えたからである。

実際にスパッタし、成膜された膜の組成はエネルギー分散型 X 線分析装置 (JEOL, JED-2140) を用いて計測した。メッシュを用いた場合の計測結果を図 1 に示す。この膜の場合、組成は原子率で Ti-48.38at.%Ni であった。測定結果から、強い Ti と Ni のスペクトルを示し酸化物や窒化物の混入が少ないことがわかる。メッシュを用いずにスパッタした膜の組成は Ti-54at.%Ni であった。

またメッシュを用いた場合、スパッタを開始した直後は組成は変動し、一定になるには長時間のプリスパッタ (基板とターゲットの間にシャッタを置くことで、基板に成膜しない状態で、ターゲットにプラズマを発生させること) が必要であった。図 2 は、スパッタ時間に対する組成の変化を計測した結果である。グラフから、メッシュを用いた場合、スパッタを開始してから約 120 分後に組成が安定してくる様子が理解できる。

Fig. 2 The compositions of the TiNi thin films stabilized after about 120 minutes sputtering when using the Ti-mesh

Fig. 3 DSC result of a TiNi thin film is indicated that its crystallization temperature is at 474 °C.

実際はプリスパッタを 150 分に設定した。その結果、成膜のたびに、ほぼ等しい組成の薄膜を得ることができた。

形状記憶処理のための熱処理装置には赤外線ランプヒータ (ULVAC, MILA-3000) を用いた。薄膜の場合は、酸化や窒化など非常に不純物が混入しやすい。特に熱処理などの際に起こる酸化によって膜の機械的特性が変化する場合がある。例えば、真空度によって変形の大きさが異なった。長さ 1 mm, 幅 0.1 mm, 膜厚 5 μm の TiNi 薄膜微小はりを用いた実験¹⁸⁾では、真空度が 0.1 Pa 程度と、10⁻⁴ Pa 程度の異なる真空度で熱処理をした後、変形ヒステリシスを計測した結果、高真空で熱処理した膜のほうがヒステリシスの大きな変形を示した。すなわち、高真空で熱処理した場合、外力をかけることによって大変形し、変形後の形を維持させることができる。そこで、熱処理は油拡散ポンプで 4×10⁻⁴ Pa 以下まで排気した後にいった。

次に本薄膜の結晶化温度を測定した。計測には DSC (differential scanning calorimetry, 示差走査熱量測定) 装置 (島津: DSC-50) を用いた。結果を図 3 に示す。グラフから得られた薄膜は 474 °C で発熱のピークを示し、この付近で結晶化することが理解できる。したがって、熱処理温度は 474 °C 以上で行わなければならない。

温度上昇のプロファイルは図 4 に示す。実験ではこのプロファイルの最高温度及び時間を変化させて行った。最初に 100 °C 近くで保持するのは、基板や熱処理容器内の温度を上げ、脱ガスをするためである。これを行わず、いきなり結晶化温度にまで昇温すると、高真空を保持したまま熱処理することができず、処理後の薄膜は変色し、外力を加えらるる破断してしまった。また温度の急上昇は、構造が基板から剥がれる原因に

Fig. 4 Profile of the heat treatment. In order to degas the heat chamber, annealing is done at 100 °C for 5 min and 150 °C for 10 min before crystallization.

Fig. 5 DSC curves and transformation temperatures of Ti-54at.%Ni and Ti-48at.%Ni thin films. M* and A* indicate peak temperatures of the martensitic transformation temperature and a reverse martensitic transformation temperature. The first peak in the cooling process shows the rhombohedral phase (R phase) transformation peak temperature and is denoted by R*.

なる。このため結晶化温度に設定する前に 400 °C で一定時間温度を保持し加熱した。

3. 変態点の計測

成膜した TiNi 薄膜の変態点は、DSC を用いて測定した。比較のために、成膜及び熱処理時に膜組成、熱処理温度、熱処理時間を変化させて得た薄膜の変態点をそれぞれ計測した。結果を順に述べる。

図 5 は、膜組成を変化させた 2 種類の薄膜の DSC 曲線である。組成は Ti-54at.%Ni と Ti-48at.%Ni について計測した。どちらも、結晶化温度は 750 °C で処理した。測定の結果、変態点は前者が [-45 °C (Mf), 14 °C (As)] で、後者は [49 °C (Mf), 60 °C (As)] であった。ここで、Mf, As はそれぞれマルテンサイト変態終了温度、逆変態の開始温度を示している。同じ熱処理条件では明らかに前者の変態点は低い。これに対して後者では、変態点は常温以上に設定された。したがって、Ti-48at.%Ni 薄膜を用いて製作したアクチュエータは冷却デバイスなしで駆動することが可能である。

次に Ti-48at.%Ni 薄膜について、熱処理温度、熱処理時間を変化させた。温度を 450 °C、475 °C、500 °C、600 °C に変化させ、それぞれ 20 分及び 60 分間行った。その結果のうち、処理

Fig. 6 DSC measurement results of TiNi thin films annealed at 450 °C, 475 °C, and 500 °C for 20 min and 60 min

Fig. 7 Transformation temperatures of sputtered TiNi thin films annealed at 450 °C, 475 °C, 500 °C and 600 °C for 20 min and 60 min

温度が 450 °C、475 °C、500 °C については、DSC 測定結果を図 6 に示す。また、それぞれの As 点と Mf 点をプロットしたグラフを図 7 に示す。図 6 の DSC 曲線は、どれも明白な M 点と A 点のピークが観察されている。これらのグラフから、熱処理時間を長くとると、変態点は上昇することが分かる。また処理

Fig. 8 A schematic view of the clipping process of the microclip mechanism. In order to design a simple mechanism, the clipping movement is specialized to one-way movement.

温度を下げると変態点は低下する傾向を示している。図7で、膜の結晶化温度より低温の450℃で熱処理した膜であっても、変態点が計測されている。これは図3に示したグラフが、結晶化温度の474℃以下でも弱いピークが現れているため、局所的には結晶化が進み、その結果、変態点が計測されたものと考えられる。実際、この薄膜は一部は非常に容易に変形するが、ところどころろく、破断してしまうものが多かった。

以上の実験の結果、Ti-48at.%Ni 薄膜を475℃、500℃、600℃で熱処理した膜はどれも常温でマルテンサイトであることが分かった。これらの膜は、常温で変形させ加熱することで回復させるといった機構に適応できる。すなわち、室温～50℃の温度範囲でアクチュエータとして利用できると考えられる。

4. 微小クリップ機構への応用

実験の結果得られた薄膜のうち、組成Ti-48at.%Ni、熱処理温度500℃、熱処理時間20分の薄膜(44℃(Mf), 47℃(As))を用いてマイクロクリップ機構を試作した。構造の製作は文献¹⁸⁾と同様の方法を用いた。すなわち、絶縁のために熱酸化したシリコンウエハ上にTi、TiNiを成膜する。その後、ふっ酸(HF:HNO₃:H₂O=1:4:5)を用いて構造をパターニングする。次に犠牲層であるTiをふっ酸(HF:H₂O=1:4)でエッチングし構造をリリースする。

パターニングに用いたふっ硝酸は、ほとんどの金属膜を腐食させるため、構造には他の金属膜は使用せず1枚膜で構成できる機構を適用した。具体的には、はりの連結構造を駆動させることによって、クリップする機構を考案した。例えば、図8(a)のように、5本のはりが連結した構造を考える。あらかじめ、はりの連結構造を図8(b)のように変形させ開口部を形成させる。次に、対象物をその開口部から挿入する。その後、通電加熱によって形状を回復させると、間に挟まった対象物が図8(c)のように固定される。

製作したクリップ機構の電子顕微鏡写真を図9に示す。製作した機構は5本のはりの連結構造である。常温でM相であるので、変形後は開口部をもった形を維持できる。はりの連結構造下部にある2本の曲がりはり、クリップを確実にするためには、これは、構造の上に架橋するようにボンディング

Fig. 9 SEM photos of the microclip. The structure can be opened at room temperature (top), and it can clip a $\phi 250 \mu\text{m}$ wire when current is applied to the combination of beams (bottom).

したワイヤに、はりを曲げてその先端を引っ掛けるように固定し記憶させて製作した。構造下部の基板は、ダイシングソーを用いた方法で除去した¹⁸⁾。ここで、連結構造の抵抗は約50Ω、膜厚は約5μmであり約20mAの電流で駆動した。

次に、製作したクリップ機構が、どのくらいの力で物体をつなぎ止めておくことができるかを知るために、拘束力を計測する実験を行った。実験には、予備実験によってたわみと力の関係を明らかにしている剛性の高い線材(エルジロイ線、径約250μm)を用いた。顕微鏡下でマイクロマニピュレータを用いて線材を接近させ、その先端をクリップさせた。次に線材を平行移動させ、抜け外れるときの先端のたわみから拘束力を測

Fig. 10 Clinging force measurement results for two types of microclips

定した。構造の下には、ダイシングソーで $250\mu\text{m}$ ごとに縦横に切込みを入れたシリコンウエハを敷き、これを基準にしてたわみ量を測定した。顕微鏡には CCD カメラを取り付け、たわみ量はビデオに記録した映像から導出した。

実験は連結するはりの本数が 4 本の場合と、図 9 に示す 5 本の場合について拘束力を計測した。4 本の場合は、図 9 上に示す構造の中央部のはり 1 本がない構造を用いた。結果を図 10 に示す。線材をそれぞれ図中の A, B, C の各方向へ平行移動したときのたわみを測定し、拘束力を求めプロットした。図の点線は、傾向を見やすくするために、各 3 回の試行の平均値を結んだものである。その結果、一枚膜から製作されるはりの連結構造によってクリップした場合、拘束力のオーダーは数百 μN 程度といえる。すなわち、径 $250\mu\text{m}$ 程度の円筒状の物体なら数十 mg 程度まで持つことができる。また、はりの連結を 4 本から 5 本に増やすと C 方向にはそれほどの変化がみられなかった。それに対して、A, B 方向に関しては約 $800\mu\text{N}$ 程度まで拘束性が高まることがわかった。

以上の実験により、本研究で製作した薄膜が常温で使用可能な微小クリップ機構へ応用できることが示された。ここで用いた機構のように一方向性の駆動でも、クリップ動作のような一度固定したら離す必要のない「結合」を目的とする機構には十分適用できる。実際に筆者らは本クリップ機構を用いて神経に固定可能な微小電極を製作し、行動下でも外れない微小電極として適用できることを示した¹⁹⁾。

5. 結 言

本研究では、スパッタ法による形状記憶合金の薄膜化において、マルテンサイト変態点を常温以上に設定する条件を明らかにした。また、得られた薄膜を用いて一方向駆動型アクチュエータを試作し、微小クリップ機構としての有効性を示した。以下に、本研究によって得られた結果を記す。

- (1) TiNi 合金はスパッタによって Ni 過多の薄膜を得る。Ti メッシュをターゲットの上に置くことで、組成が制御できる。大きさ $3\text{cm} \times 3.5\text{cm}$ の Ti メッシュを用いた場合、得られる薄膜の組成は Ti-48at.%Ni、用いない場合の膜の組成は Ti-54at.%Ni である。メッシュを用いた場合、プリスパッタを 150 分おこなうことで安定した組成を得る。
- (2) 実験から得られた薄膜の結晶化温度は、 474°C であった。

- (3) Ti 成分が多いと変態点は上昇した。熱処理温度が 750°C の場合、Ti-54at.%Ni は $\{-45^\circ\text{C} (\text{Mf}), 14^\circ\text{C} (\text{As})\}$ で、Ti-48at.%Ni は $\{49^\circ\text{C} (\text{Mf}), 60^\circ\text{C} (\text{As})\}$ であった。
- (4) 高真空 (10^{-4}Pa 台) 状態に保った容器内で熱処理した Ti-48at.%Ni 薄膜の変態点は、熱処理時間を 20 分から 60 分に変えると上昇し、 600°C から 450°C までの範囲で熱処理温度下げると低下する傾向を示した。
- (5) 製作したクリップ機構は、常温で大変形可能であり、通電することで径 $250\mu\text{m}$ のワイヤをクリップすることができた。このときの拘束力は約 $800\mu\text{N}$ であった。

謝 辞

本研究は農水省生物系特定産業技術研究推進機構 (PRO-BRAIN) の援助により行われたものである。DSC を使った変態点計測には、東京大学生産技術研究所の藤田博之教授及び P. Surbled 研究員のご助力を得た。ここに謝意を示す。

参 考 文 献

- 1) J. A. Walker, K. J. Gabriel and M. Mehregany: Thin-film Processing of TiNi Shape Memory Alloy, *Sensors and Actuators*, A21-23 (1990) 243.
- 2) A. D. Johnson: Vacuum-deposited TiNi Shape Memory Film: Characterization and Applications in Microdevices, *J. Micromech. Microeng.*, 1 (1991) 34.
- 3) E. Makino, M. Uenoyama and T. Shibata: Flash Evaporation of TiNi Shape Memory Thin Film for Microactuators, *Sensors and Actuators*, A71 (1998) 187.
- 4) K. Ikuta, M. Hayashi, T. Matsuura and H. Fujishiro: Shape Memory Alloy Thin Film Fabricated by Laser Ablation, *IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop (MEMS'94)*, (1994) 355.
- 5) K. Kuribayashi: Reversible SMA Actuator for Micron Sized Robot, *IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop (MEMS'90)*, (1990) 217.
- 6) Y. Nakamura, S. Nakamura, L. Buchailot and H. Fujita: A Three-dimensional Shape Memory Alloy Loop Actuator, *IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop (MEMS'97)*, (1997) 262.
- 7) P. Krulvitch, A. P. Lee, P. B. Ramsey, J. C. Trevino, J. Hamilton and M. A. Northrup: Thin Film Shape Memory Alloy Microactuator, *J. Micro-ElectroMech. Systems*, 5, 4, (1996) 270.
- 8) S. Miyazaki and A. Ishida: Martensitic Transformation and Shape Memory Behavior in Sputter-deposited TiNi-base Thin Films, *Mater. Sci. Eng.*, A273-275 (1999) 106.
- 9) H. Kahn, M. A. Huff and H. Heuer: The TiNi Shape-memory Alloy and Its Application for MEMS, *J. Micromech. Microeng.*, 8 (1998) 213.
- 10) R. H. Wolf and A. H. Heuer: TiNi (Shape Memory) Films on Silicon for MEMS Applications, *J. Microelectromech. Systems*, 4, 4 (1995) 206.
- 11) K. Ikuta, H. Fujita, M. Ikeda and S. Yamashita: Crystallographic Analysis of TiNi Shape Memory Alloy Thin Film for Micro Actuator, *IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop (MEMS'90)*, (1990) 38.
- 12) 宮崎修一: 形状記憶合金の研究と応用の動向, *金属*, 10 (1992), 88.
- 13) S. Miyazaki and K. Nomura: Development of Perfect Shape Memory Effect in Sputter-Deposited TiNi Thin Film, *IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop (MEMS'94)*, (1994), 176.
- 14) A. Ishida, A. Takei and S. Miyazaki: Shape Memory Thin Film of TiNi Formed Sputtering, *Thin Solid Films*, 228 (1993) 210.
- 15) A. Ishida and S. Miyazaki: Microstructure and Mechanical Properties of Sputter-Deposited Ti-Ni Alloy Thin Films, *J. Eng. Mater. Technol.*, Trans. ASME, 121 (1999) 2.
- 16) 石田章, 武井厚, 宮崎修一: 形状記憶合金薄膜, 表面技術, 46, 7 (1995) 628.
- 17) D. S. Grummon, Li Hou, Z. Zhao and T. J. Pence: Progress on Sputter-Deposited Thermottractive Titanium-Nickel films, *J. de physique IV*, 5, C8, (1995) 665.
- 18) S. Takeuchi and I. Shimoyama: A Three-Dimensional Shape Memory Microelectrode with Clipping Structure for Insect Neural Recording, *J. Microelectromech. Systems*, 9, 9, (2000) 24.
- 19) 竹内昌治, 下山 勲: 自由行動下における昆虫の神経電位計測のための形状記憶合金薄膜微小電極を用いたテレメトリシステム, *医用電子と生体工学*, 38, 3 (2000), 232.