イオンビームスパッタ法を用いたマイクロアクチュエータ用 TiNi 形状記憶合金薄膜形成*

槌谷 和義** Sam T Davies***

TiNi SMA Microactuator Thin Films By Ion Beam Sputter Deposition

Kazuyoshi Tsuchiya and Sam T Davies

TiNi shape memory alloy has been recently investigated for use in microactuators because of the high power to volume ratio. Conventional sputtering methods, such as RF and DC sputtering and magnetron sputtering, have previously been used by other workers in order to deposit TiNi thin films. As deposited films produced by these methods are amorphous, and are then crystallised typically by annealing at 500 °C for 1 hour in order to exhibit the shape memory effect. These deposition methods have invariably used alloyed targets to grow thin films. In this investigation, an Ion Beam Sputter Deposition (IBSD) method has been used by which argon ions are used to bombard non-alloyed targets. The thin films grown by this technique demonstrate the characteristics of the shape memory effect. Films have been characterised by electrical resistivity and change of resistance against heating and cooling temperature, giving physical properties in excellent agreement with those quoted in the literature. Compositional and density measurements were done by X-ray reflectometry and were consistent with equi-atomic composition and nominal density for TiNi.

Key words: Ion beam sputter deposition, TiNi shape memory alloy

1. 緒言

近年、形状記憶合金(SMA)がマイクロアクチュエータとしての利用に大きな可能性を持っていることは広く知られている¹⁾。TiNi SMA は、他のマイクロアクチュエータと比べて、体積あたりの出力パワーが大きい、マイクロアクチュエータの候補として望ましい特性を持っている²⁾。本研究は、マグネトロンスパッタリングより運動エネルギーの熱等価量が大きいと考えられる³⁾イオンスパッタ堆積法(IBSD)を用い、無加熱の基板上に TiNi の薄膜を形成させることを目的とした。一般にスパッタリングを用いて TiNi の薄膜を作成する場合、TiNi の合金をターゲットを用いるが、本研究では安価な Ti/Ni 分割型ターゲットを用い、その可能性についても検討する。なお、TiNi の薄膜は、four-point probe 法ならびに X 線反射分析法を用いて、電気的特性ならびにその組成についても検討した。

2. 薄膜装置ならびに形状記憶合金の特徴

2.1 イオンビームスパッタ装置

一般に、成膜速度が速く基板の温度上昇が少ないという利点から薄膜作成技術の 1 つとして工業分野で広く利用されているマグネトロンスパッタ装置は、0.5Pa・1Pa の真空中で成膜させ

ることができる装置である。しかしながら、本研究で用いたイオンビームスパッタ装置は、真真空度がマグネトロンスパッタリングの 0.5Pa・1Pa に比べ、0.05Pa の高真空中で薄膜を形成させることができる装置である。イオンビームスパッタ堆積装置のイオン源は、Fig. 1 に示したカウフマン型イオン源である。ターゲットに到達する加速された粒子は、そのイオン源内にて生成されるため、余剰のガスに衝突あるいは拡散することが少ないため、薄膜中へのガス分子などの混入も少なく、薄膜の汚染がなくクリーンな環境で成膜できる装置である。

Fig. 1 Schematic diagram of showered ion beam equipment
(a) showered ion beam system, (b) showered ion beam source

2.2 堆積真真空度と成膜速度

多くの研究者によって薄膜の研究は行われているが、薄膜の形成時に重要なファクターとなるガスの真真空度や成膜速度は、その装置や操作条件によって異なる。Table. 1 に示すように、マグネトロンスパッタリングによる TiNi 薄膜の成膜速度は、2・10 μ m/h である。また成膜速度は、作用ガスの圧力に依存するものの、それらの値はイオンビームスパッタリングの値より 4・10 倍大きいことがわかる。また同イオン電流・電圧下で真真空度が 17Pa 以下において、成膜速度は真真空度と共に増加する傾向がある⁴⁾。一方、イオンビームスパッタリングの真真空度については、Table. 1 より、

* 原稿受付 平成 12 年 12 月 7 日

** 正会員 茨城大学大学院 SVBL(現、大阪工業大学バイオベンチャーセンター；大阪市旭区大宮 5-16-1)

*** 英国国立 Warwick 大学(Coventry CV4 7AL UK)

マグネトロンスパッタリングより約 10 倍高く、クリーンな環境下での薄膜装置であると言える。Smy⁹⁾によるマグネトロンスパッタリング中の流入ガスの圧力の変化に伴う Ti 原子の運動エネルギー変化の研究によると、流入ガスの圧力の増加に伴う雰囲気ガスとスパッタ粒子の衝突確率の増加により、スパッタされた Ti 粒子の運動エネルギーの急激な減少を招くと報告されている。したがって、流入ガス圧力の増加は、スパッタされた粒子の運動エネルギーの減少を引き起こし、成膜速度や薄膜の組成に影響を与えると考えられる。

Table. 1 Argon pressure, deposition rate and cathode power using magnetron sputtering by various authors, compared with ion beam sputtering deposition^{6),7),8),9),10)}

Magnetron sputtering				
	Argon Pressure	Deposition rate	Cathode Power	Substrate
D.S.Grunmon	0.73 (Pa)	2.34-3.31 ($\mu\text{m/h}$)	619-644 (W)	Polyimide film
K.R.C.Gisser	0.27 (Pa)	2 ($\mu\text{m/h}$)		Silicon
P.Krulevitch	1.1 (Pa)	2 ($\mu\text{m/h}$)		Silicon
H.Holleck	0.4 (Pa)	6.7 ($\mu\text{m/h}$)	300 (W)	Glass
E.Quandt	0.4 (Pa)	10 ($\mu\text{m/h}$)	300 (W)	Silicon
Ion beam sputtering				
K.Tsuchiya	0.05 (Pa)	0.5 ($\mu\text{m/h}$)		Glass

2.3 TiNi SMA の熱処理温度

マグネトロンスパッタリングなどの薄膜装置により形成された TiNi などの薄膜は、一般に非結晶である。したがって、形状記憶効果を与えるためには、TiNi の薄膜を形成後、約 500℃前後の高温で、数 10 分間から 1 時間の熱処理を施すことによって、結晶化させる必要がある。あるいは Gisser のようにマグネトロンスパッタリングを用いた成膜時に、薄膜基板を~460℃に加熱し形状記憶効果を示した例もある⁷⁾。Table. 2 は、様々な研究者が用いる熱処理温度と熱処理時間を示しているが、Table. 2 のように、450-500℃で約 1 時間の熱処理が形状記憶効果を示すために必要であることがわかる。

Table. 2: Annealing temperatures and times using magnetron sputtering quoted by various authors^{7),11),10),12)}

Magnetron sputtering			
	Annealing Temperature	Annealing Time	Substrate
K.R.C.Gisser	540 °C	20-30 min	Silicon
S.Miyazaki	450 °C	1 h	Glass
E.Quandt	700 °C	1 h	Silicon
Y.Nakata	450-500 °C	10 min	Copper

3. イオンビーム・スパッタ・ディポジション(IBSD)

3.1 IBSD 薄膜堆積セットアップ

Fig. 2 は、IBSD 成膜装置のセットアップを示す。ビーム径を絞るために、カウフマン型イオン源より垂直下方 5cm の位置に、直径 0.5mm の穴のある Ti 製のカバーが設置されている。また、下方 7.5cm に、45°の角度があるターゲットを設置し、それと 2cm 離れたところに平行に基板を取り付けた。なお基板は、成膜時には加熱されておらず、そしてアースされている。基板には、表面粗さが 10nm rms のスライドガラスを用い、アセトン液中内で超音波により洗浄されている。またスパッタリングには、アルゴンガスを用いた。

Fig. 2 Geometrical set-up for deposition

3.2 薄膜の厚さとイオンビームエネルギーの関係

最適なイオンスパッタリングの条件を決定するために、25-50mA のイオン電流で、1000 から 1500eV までのイオンエネルギーを変化させることによって、Al または Ti の薄膜をシリコンまたはガラス基板上に堆積させた。薄膜厚さは、Taylor-Hobson Form Talysurf を用いて薄膜の厚さを測定することにより得られた。Fig. 3 は、イオンエネルギーをパラメータとして、基板上の位置に対する膜厚分布 (成膜速度) を示している。1250eV で、基板上的薄膜厚さは 1.5 μm で最大となった。また Fig. 4 と Fig. 5 は、Al と Ti の成膜速度とイオンエネルギーとイオン電流の関係を示している。Fig. 4 より、1250eV 付近で成膜速度が最大となる。また Fig. 5 から、成膜速度はイオン電流とともに増加する。しかしながら、イオン電流の増加に伴い薄膜の表面温度も上昇すると考え、薄膜の熱影響を考慮して、1250eV、25mA の条件を用いることにした。なお、イオンビームとターゲットが交わる点から基板に下ろした垂線の足を原点とした。

Fig. 3: Film thickness as a function of source operating energy and position on the substrate

Fig. 4: Relationship between deposition speed for aluminium on silicon substrate and source operating energy

Fig. 5: Relationship between deposition speed for titanium on silicon substrate and total beam current

3.3 IBSD におけるターゲットと基板の温度

薄膜形成中に、ターゲットと基板上での温度を K タイプの 熱電対によって測定した。Fig. 6は、その温度と時間の関係を示している。またイオンエネルギーとイオン電流は、それぞれ 1250eV と 25mA である。ターゲットと基板の温度は、30・40 分後に 220°C と 170°C に達した。また、IBSD に関与する平均の運動エネルギーの熱等価量は 10^5 K であり³⁾、マグネトロンスパッタリング法の $5\text{--}10 \times 10^3$ K と比べ大きなエネルギー相違がある。薄膜成長状態において、そのエネルギー相違は薄膜の熱的効果を引き起こし、薄膜成長に影響を与えと考えられる。

Fig. 6: Target and substrate temperature as a function of sputtering time

3.4 Ti/Ni ターゲット

Fig. 7は、ガラスとシリコン基板上に Ti と Ni を 30 分堆積させた時の薄膜厚さとイオンエネルギーの変化を示している。これより、シリコン基板のほうがガラス基板に比べ堆積量が大きく、またイオンエネルギーの増加にともない厚さも増加していることがわかる。またガラス基板においては、1250eV で最も薄膜が厚く堆積される。一般に、スパッタされた粒子は約 99% 電気的に中性である。しかしながら、比抵抗が $10^9 \Omega \text{m}$ のシリコン基板より大きい比抵抗 $10^{10} \Omega \text{m}$ のガラス基板は、イオンエネルギーの増加に伴い、チャージされたスパッタ粒子が増加するため、ガラス

基板表面の堆積能力が抑制されると考えられる。

Fig. 7: Film thickness versus ion energy for Ti and Ni on glass and silicon substrate

Ti と Ni の分割ターゲットの比率を明らかにするために、同条件下で成膜した Ti と Ni の膜厚を比較した。Fig. 8は、スパッタリング時間 30 分で、ガラス基板上に堆積された Ti と Ni の薄膜の厚さを表している。薄膜厚さは実験的な誤差範囲内で、堆積基板のエリアの 70% 以上で同一であった。なお、イオンエネルギーとイオン電流は、それぞれ 1250eV と 25mA である。

Fig. 8: Film thickness for TiNi as a function of position

したがって、同一の組成を持つ TiNi を成形するために、Fig. 9に示したような、Ti と Ni を交互に並べた直径 4cm、8 セクターの円形・同面積の Ti / Ni 分割型ターゲットを作製した。

Fig. 9: Schematic of 8-sector Ti/Ni target

4. IBSD による TiNi 薄膜

4.1 IBSD による TiNi 薄膜の作製

Fig. 10は、Ti/Ni 分割型ターゲットを用い、180 分間、無加熱のガラス基板上に堆積させたときの TiNi の薄膜の厚さと基板上の位置の関係を示す。成膜速度は 1250eV, 25mA のスパッタリング条件で約 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ であった。

Fig. 10: TiNi film thickness as a function of position

4.2 X-ray reflectometry による TiNi 薄膜の組成

Grazing Incidence X-ray Analysis(GIXA) と呼ばれる X 線反射分析法を使って、IBSD を用いた TiNi 薄膜の組成を調べた。観察可能な効果が蛍光発光、回折、などを含む GIXA は、表面と表面下の情報をもたらす^{13,14}。Table. 3は、2つの層モデルを用い、Fig. 11のデータにおける臨界角度に対して最適な密度と成分のパラメータを示す。実験データと比較するために TiNi の薄膜組成($\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}$)を、 $x=0.25$, $x=0.5$ そして $x=0.75$ と変化した。Fig. 11(a)から TiNi 薄膜の組成は、等原子比近傍であることがわかる。またFig. 11(b)では、TiNi の実験値からの密度とシミュレーションの理論的な数値の 0.5, 0.75, 1.0 の密度が比較され、実験的なデータへの最も近いシミュレーションデータ値が、Fig. 11(b)より密度 1.0 であることがわかる。

(a) Best fit to the experimental data was obtained by varying the composition for a fixed normalised density of 1.0

(b) Best fit to the experimental data is obtained by varying the normalised density for a fixed equi-atomic composition

Fig. 11: X-ray intensity versus angle of reflection for grazing angle reflection from TiNi film.

Table. 3: Parameters used to fit the x-ray reflectometry data in Fig. 12

Layer	Composition (x)	Normalized Density	Thickness (nm)
Substrate Si	1.0	1.0	substrate
SMA film $\text{Ti}(x)\text{Ni}(1-x)$	0.5	1.0	1500
Surface layer $\text{Ti}(x)\text{Ni}(1-x)$	0.5	0.98	30

5. TiNi 形状記憶合金の特性

5.1 TiNi 薄膜の比抵抗

TiNi 薄膜の比抵抗(Fig. 12)は、室温下で four-point probe 法を用い、ガラス基板上に種々のポイントにおいて測定された。TiNi の薄膜の比抵抗は、Fig. 12より約 $1 \mu\Omega\cdot\text{m}$ である。Table. 4の様々な研究者による TiNi SMA 薄膜の比抵抗の比較より、組成に依存はするものの、Fig. 12の値の約 $1 \mu\Omega\cdot\text{m}$ と同等な値であることがわかる。

Fig. 12: Resistivity of TiNi film versus relative position

Table. 4: Resistivity, composition and film thickness for TiNi shape memory alloy by various authors^{9),15),2),16)}

	Resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	Composition (at.%Ni)	Film Thickness (μm)
H.Holleck	0.84	54	10
K.Ikuta	1.2	51.7	-
A.D.Johnson	0.06-0.1	-	20
M.Kohl	1.24	49.6	8

5.2 TiNi の薄膜の電気抵抗の温度変化

TiNi 薄膜の電気抵抗は Fig. 13 に示されたように、室温から 165°C まで測定された。Fig. 13 より、ヒータリングにおいて、オーステナイト変態点（スタート）とオーステナイト変態点（フィニッシュ）は、60°C と 85°C で現れた。またクーリングにおいては、R-phase 変態とマルテンサイト変態点がそれぞれ、62°C と 50°C において起こることがわかる。Gyobu¹⁷らが示した 50 at.%Ni の TiNi の R-phase 変態温度は 62°C であり、本研究の TiNi 薄膜の値は、TiNi SMA 薄膜と同等であり、IBSD を用いた TiNi の薄膜は、熱処理することなく形状記憶効果を示したと考えられる。

Fig. 13 : Resistance of TiNi film during thermal cycling

6. 結言

IBSD 法と Ti/Ni 分割型ターゲットを用いて TiNi の薄膜を形成した。以下に結果をまとめる。

(1) イオンエネルギーの上昇に伴い、ターゲットと平行に備え付けられた基板はチャージされた粒子によって成膜速度は減少する。

(2) Ti/Ni 分割型ターゲットを用いることによって、安価に薄膜の組成を制御することが可能であることを示唆した。

(3) Ti/Ni 分割型ターゲットを用い IBSD によって薄膜を形成させた結果、電気的特性評価から形状記憶効果に必要な熱処理を施すことなく、等原子近傍な TiNi SMA 薄膜を形成することができ加工法の提案をした。

7. 参考文献

- 1) W L Benard, H Kahn, A H. Heuer and M A. Huff : Thin Film Shape-Memory Alloy Actuated Micropumps, J. of Microelectromechanical Systems, Vol.7, 2, p.245-251(1998)
- 2) A.D.Johnson : Vacuum-deposited TiNi shape memory film : characterization and applications in microdevices, J.Micromech. Microeng., 1, p.34-41(1991)
- 3) K.Tsuchiya and S.T.Davies : Fabrication of TiNi shape memory alloy microactuators by ion beam sputter deposition, Nanotechnology, 9, p.67-71(1998)
- 4) L. I. Maissel and R. Glang : Handbook of thin film technology, McGRAW-HILL BOOK Company, chapter.4, p.18(1970)
- 5) T. Smy, L. Tan, S. S. Winterton, S. K. Dew and M. J. Brett : Simulation of sputter deposition at high pressures, J. Vac. Sci. Technol., A15, p.2847-2853(1997)
- 6) D. S. Grummon, L. Hou, Z. Zhao and T. J. Pence : Progress on sputter deposited thermottractive titanium-nickel films, Journal. de. Physique 4, C8, 5, p.665-670, (1995)
- 7) K. R. C. Gisser, J. D. Busch, A. D. Johnson and A. B. Ellis : oriented nickel-titanium shape memory alloy films prepared by annealing during deposition, Appl. Phys. Lett. 61, 14, p.1662-1634 (1992)
- 8) P. Krulevitch, P. B. Ramsey, D. M. Makowiecki, A. P. Lee, M. A. Northrup and G.C.Johnson : Mixed-sputter deposition of Ni-TiCu shape memory films, Thin Solid Films, 274, p.101-105(1996)
- 9) H. Holleck, S. Kirchner, E. Quandt, P. Schloßmacher, Preparation and characterization of TiNi SMA thin film, Proc., Actuator 94, 4th International Conference on New Actuators, 15-17 June Bremen, Germany, p.361-364(1994)
- 10) E. Quandt, C. Halene, H. Holleck, K. Feit, M. Kohl, P. Schloßmacher, A. Skokan and K.D. Skrobanek : Sputter deposition of TiNi, TiNiPd and TiPd films displaying the two-way shape-memory effect, Sensors and Actuators A 53, p.434-439 (1996)
- 11) Y. Miyazaki, K. Nomura and A. Ishida : Shape memory effects associated with the martensitic and R-phase transformations in sputter-deposited Ti-Ni thin film, Journal de physique 5, C8, p.677-682(1995)
- 12) Y. Nakata, T. Takagi, H. Sakamoto, A. Tanaka and K. Shimizu : Effect of heat treatments on morphology and transformation temperatures of sputtered Ti-Ni thin films, Journal de physique 5, C8, p.671-676(1995)
- 13) C. Huang and W. Y. Lee : X-ray fluorescence and reflectivity analysis of multiple-layer thin films, Analytical Sciences, 11, p.529-532 (1995)
- 14) D. K. G. de Broer, A. J. G. Leenaers and W.W. van den Hoogenhof : Glancing-incidence x-ray analysis of thin-layered materials : a review, X-ray Spectrometry, 24, p.91-102 (1995)
- 15) K. Ikuta, H. Fujita, M. Ikeda and S. Yamashita : Crystallographic analysis of TiNi shape memory alloy thin film for micro actuator, IEEE, p.38-39(1990)
- 16) M. Kohl, K. D. Skrobanek, C. M. Goh and D. M. Allen : Mechanical characterisation of shape memory micromaterials, SPIE proc., Vol.2880, P.108-118(1996)
- 17) A.Gyobu, Y.Kawamura, H.Horikawa and T.Saburi : Martensitic Transformations in Sputter-Deposited Shape Memory Ti-Ni Films, Materials Transactions Jim., Vol.37, No.4, p.697-702(1996)