NiTi 形状記憶合金薄膜の組成と相変態[†]

高 林 外 広* 山 下 慎 也** 福 本 滋***
三 松 克 次**** 市 川 良 雄***** 谷 野 克 巳*****

Relationship between Composition and Transformation Characteristics of NiTi Shape Memory Alloy Films

by

Sotohiro TAKABAYASHI*, Shinya YAMASHITA**, Shigeru FUKUMOTO***

Katsuji MIMATSU****, Yoshio ICHIKAWA***** and Katsumi TANINO*

Nickel titanium films were fabricated by RF magnetron sputtering method with dual targets, NiTi and titanium. The titanium content of NiTi films was controlled by changing the input power into titanium target. The fabricated films were solution-treated at 900°C for 30 minutes and aging-treated at 400°C for 6 hours. The results are obtained as follows.

(1) It was possible to control the titanium content of NiTi film by changing the input power into titanium target.

(2) Two types of films were obtained. One was nickel rich film that had the mixed structure of NiTi, Ti₂Ni and Ni₃Ti, and the other was titanium rich film that had the mixed structure of NiTi and Ti₂Ni.

(3) NiTi films were transformed into martensite phase $\rightleftharpoons$ rhombohedral phase $\rightleftharpoons$ austenite phase. These transformation temperatures were determined by a differential scanning calorimeter. The transformation temperature of nickel rich layer was lower than that of titanium rich film. The temperature hysteresis between rhombohedral and martensite phases was small.

(4) The shape memory characteristics were observed at the transformation between austenite and rhombohedral phases. It was expected to use NiTi film for microactuators and microsensors.

Key words : Nickel titanium film, Magnetron sputtering, Phase transformation, Shape memory alloy

1 緒 言

NiTi 形状記憶合金は、(1)変化量が大い、(2)温度ヒステリシスが小さい、(3)変態温度が室温から 100°C 程度と扱いやすい、(4)繰返し使用に優れている、(5)直接通電加熱できる、などの優れた特徴をもち、工業的に最も実用化されている材料である。この NiTi 形状記憶合金を薄膜化することにより、従来の線材に比べ加熱および冷却速度を格段に速くすることができ、マイクロアクチュエータなどへの応用が期待されている。この NiTi 形状記憶合金薄膜の作製については、スパッタ法を用いたいくつかの報告がなされているが、作製された膜の組成は、ターゲット組成に比べていずれも Ti の量が少なくなっている^{1)~6)}。これは、Ni と Ti のスパッタ効率が違うこと、またスパッタ中に Ti がチャンバーの中の残留酸素と反応することなどが組成変化の原因として説明されている¹⁾。しかし、NiTi 形状記憶合金は、Ni と Ti の組成比がわずかに変わるだけで、変態温度も大きく変化

してしまう。このため、形状記憶薄膜をアクチュエータやセンサとして使用するためには膜組成を制御する技術が必要となる。ところが、NiTi 薄膜の組成制御についての報告はこれまでなされておらず、また膜組成と形状記憶特性との関係も確認されていない。これを明らかにすることにより、相変態温度を制御できれば、アクチュエータやセンサーとしての応用が広がるものと思われる。本研究では、2 元同時スパッタリング法により NiTi 薄膜を作製した。スパッタ時に NiTi および Ti ターゲットの投入電力を独立に制御することにより膜組成を変化させた。得られた膜について、膜組成と相変態特性との関係を調べたので報告する。

2 実 験

2.1 成膜法

NiTi 薄膜の作製には RF マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC SH250) を使用した。メインポンプにはターボ分子ポンプを使用し、液体窒素トラップにより酸素や水

[†] 原稿受理 平成 7 年 2 月 14 日 Received Feb. 14, 1995

* 正 会 員 富山県工業技術センター機械電子研究所 〒930 富山市高田, Mech. & Elec. Res. Inst., Toyama Industrial Tech. Center, Takata, Toyama, 930

** (株)タナカエンジニアリング 〒930 富山市新庄町, Tanaka Eng. Co. Ltd., Shinjou-machi, Toyama, 930

*** 北陸電気工業(株) 〒939-22 富山県上新川郡大沢町下大久保, Hokuriku Denki Kogyo Co. Ltd., Kaminikawagun, Toyama, 939-22

**** (株)タカギセイコー 〒934 新湊市川口, Takagiseiko Co. Ltd., Kawaguchi, Shinminato, 934

***** 富山軽金属工業(株) 〒934 新湊市奈呉の江, Toyama Light Metal Industry Co. Ltd., Nagonoe, Shinminato, 934

***** 富山県工業技術センター機械電子研究所 〒930 富山市高田, Mech. & Elec. Res. Inst., Toyama Industrial Tech. Center, Takata, Toyama, 930

分を極力減らした。背圧は $1.6 \times 10^{-3} \text{Pa}$ である。スパッタ装置は平行平板型であり、基板ホルダを回転させることにより基板は NiTi および Ti ターゲットの上を交互に通過する。本研究では、NiTi および Ti ターゲットへの投入電力を変化させることにより、膜組成を変えた。

2・2 材料

ターゲットには、市販の NiTi (Ti-50at.%Ni ; 75mm ϕ) および Ti (99.9% ; 75mm ϕ) を用いた。基板には直径 50mm, 厚さ 20 μm の Cu 箔を用い、これを Ni 基耐熱合金に取り付けた。スパッタガスには Ar を用いた。

2・3 実験方法

基板の回転速度は 20r.p.m で、NiTi の投入電力は 300W で固定し、Ti の投入電力を 0, 25, 50, 75, 100W と変化させることにより組成を変えた。ガス流量は 12SCCM, スパッタ時のガス圧は $2.4 \times 10^{-1} \text{Pa}$ である。スパッタ時間は 5h で、膜厚は約 5 μm である。スパッタ終了後、基板を硝酸水溶液に浸漬させ、Cu を溶解し、NiTi 膜だけを取り出した。膜を蒸留水で洗浄し、十分乾燥した。スパッタ直後の膜は結晶化していないため、形状記憶効果を持たせるために溶体化処理と時効処理を行う必要がある。形状記憶特性は、熱処理条件により変化するが、今回の実験では熱処理条件は一定（溶体化処理 ; 900°C-30min, 時効処理 ; 400°C-6h）とした。熱処理にはカーボン発熱体の真空炉を用い、圧力は $2.6 \times 10^{-3} \text{Pa}$ である。また、試料の酸化および炭化を防ぐため、NiTi 膜を 1 枚ずつ高純度アルミナ板にはさみ、ステンレスの容器に入れて熱処理を行った。膜の組成は、膜を硝酸-塩酸混合液（硝酸 1, 塩酸 1）で溶解し、イオンプラズマ発光分光分析装置 (ICP ; Jarrell Ash ICAP577) により測定した。結晶構造はガラス上に NiTi 膜を張り、X 線回折分析装置（理学電機 Geigerflex）を用いて調べた。NiTi 膜の変態温度測定

Fig. 1. Relationship between input power into titanium target and titanium content of NiTi film. Titanium contents of films were controlled by changing the input power into Ti target.

は示差走査熱量計 (DSC ; PERKIN ELMER DSC7) を用いた。温度-抵抗特性は 4 端子法により測定した。膜厚測定には走査型電子顕微鏡 (SEM ; JEOL-6301F) を、膜内部の組織観察は透過型電子顕微鏡 (TEM ; JEOL200EX) を用いた。

3 結果と考察

3・1 スパッタ出力と組成

Fig. 1 に、Ti の投入電力量と膜中の Ti 量との関係を示す。Ti の投入電力が 0W すなわち NiTi のみをスパッタした場合、作製された膜の Ti 量は 46.9at.% であり、NiTi ターゲットの組成 (Ti-50.0at.%Ni) に比べて Ni が多かった。これは、Ni に比べ Ti のスパッタ効率が低いこと、またスパッタ中に Ti がチャンバー内の残留酸素と反応したことなどが原因として考えられる。Ti の投入電力を大きくすると、薄膜中の Ti 量はほぼ直線的に増加し、Ti の投入電力を制御することにより膜組成を制御できることがわかった。

3・2 結晶構造

Fig. 2 に、溶体化処理および時効処理をおこなった Ti-45.6at.%Ni 膜および Ni-48.4at.%Ti 膜の X 線回折チャートを示す。Ti-45.6at.%Ni 膜の結晶構造は、CsCl 型（母相）NiTi および Ti_2Ni の 2 相からなる。

Fig. 2. X-ray diffraction results of (a) Ti-45.6 at. % Ni film and (b) Ni-48.4 at. % Ti film. Each film was solution-treated at 900°C and aging-treated at 400°C.

Fig. 3. The peak height ratio of Ni₃Ti (202) and Ti₂Ni (511) to NiTi (110).

一方 Ni-48.4at.%Ti 膜では, NiTi 母相, Ni₃Ti および Ti₂Ni の 3 相構造となった. 各組成の膜について, Ti₂Ni と Ni₃Ti がどの程度存在するかを比較したのが Fig. 3 である. なお, この図は定量計算ではなく, CsCl 型 NiTi 母相の (100) ピーク高さを 100 としたときの Ti₂Ni の (511) ピーク高さおよび Ni₃Ti の (202) ピーク高さを比較したものである. Ni リッチ側では, NiTi と Ti₂Ni および Ni₃Ti の 3 相構造となっている. Ti を加えていくと Ti₂Ni は徐々に増加し, Ni₃Ti は減少する. そして Ti 量が 53% になると Ni₃Ti は消滅し, 膜は NiTi と Ti₂Ni の 2 相となる.

Fig. 4 に, 溶体化処理および時効処理した Ti-47.1at.%Ni 膜の, 温度サイクル時における結晶構造の変化を示す. (a)は 50°C で保持した時, (b)は(a)を冷却し 10°C で保持した時, (c)は(b)を -100°C まで冷却しその後 10°C に戻した時のものである. (a)では 42.4° に CsCl 型 NiTi の大きなピークが現れた. (b)では, 42.4° のピークが 2 つに割れ, 42.2° と 42.7° にピークが現れた. これは NiTi が菱面体 (R 相) に相変態したことを示している. (c)では, 42.4° 付近のピークは消え, 43.9° および 45.1° にピークが現れ, NiTi がマルテンサイト相 (単斜晶) に相変態したことを示している. つまり, NiTi 膜は, 高温から低温にいたる間に, 母相 ⇄ R 相 ⇄ マルテンサイト相と相変態することが確認された.

Fig. 5 に, 溶体化処理および時効処理した NiTi 膜の母相における (110) ピークから算出した格子定数を示す. ピーク位置の計算は, ピークトップ法, 半値幅法および 2/3 半値幅法によりそれぞれ算出し, これら平均値から格子定数を算出した. Ti 量が 51% 以下の膜は, Ti の量にかかわらず格子定数は 3.007Å 前後で一定である. Ti 量が 52% を超えると格子定数は 3.014Å に大きくなる. これを結晶構造との関係で見ると, NiTi+Ni₃Ti+Ti₂Ni の 3 相に比べ NiTi+Ti₂Ni の 2 相の方が, NiTi 母相の格子定数は大きくなった.

3・3 DSC による変態温度の検討

Fig. 4. X-ray diffraction results of Ti-45.6 at. % Ni film.

Fig. 5. Relationship between lattice constant of NiTi films and titanium content.

NiTi 形状記憶合金の相変態では, 低温側のマルテンサイト相から高温側のオーステナイト相へ変態する際に吸熱反応を示し, 逆に降温過程におけるオーステナイト相からマルテンサイト相への変態では発熱反応を示す.

そこで, DSC により吸熱反応および発熱反応を測定することにより NiTi 形状記憶合金膜の変態挙動を調べた. DSC の測定条件は, 測定温度範囲が $-100^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$, 昇温速度および降温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 試料重量は $5 \sim 10\text{mg}$ である. なお, 試料の酸化防止のため, N_2 雰囲気中で測定した.

Fig. 6(a)に, Ti-45.6at.%Ni 膜の DSC 曲線を示す. 昇温および降温時にそれぞれ 2 本の顕著なピークが見られる. 昇温時には, まず 15°C 付近から吸熱を伴う相変化が始まり, 23°C でピークとなる. ピークを過ぎ 29°C 付近で変化が終了する. そして, 36°C から再び吸熱反応が起こり, 39°C でピークとなり 41°C で終了する. 一

(a) Transformation of martensite structure (M) $\rightleftharpoons$ rhombohedral structure (R) $\rightleftharpoons$ austenite (A) structure.

(b) Transformation of R $\rightleftharpoons$ A

Fig. 6. Differential Scanning Calorimetry (DSC) results of Ti-45.6 at. % Ni film solution treated at 900°C and aging treated at 400°C .

方, 降温時には, 35°C から発熱反応が始まり, 29°C で終了する. さらに温度を下げると, -29°C 付近から再び発熱反応が始まり, -45°C で終了する. Fig. 6(b)に, 高温から -20°C まで冷却し, その後加熱した時の DSC 曲線を示す. ここでは, それぞれ 1 本のピークしか観察されなかった. これらの反応は, 前項に示した X 線回折の結果より次のように説明される. 昇温過程では, 低温でマルテンサイト相である NiTi 膜は, まず R 相に変態し, その後すぐに母相に相変態する. 降温過程では, 室温付近で母相から R 相に変態するが, R 相からマルテンサイト相への変態は, $-30 \sim -50^{\circ}\text{C}$ と低温で起こる. 一方, 母相から冷却した R 相を再び加熱すると, 直接母相に戻る. この変態のヒステリシスは $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の非常に小さく, これはアクチュエータやメカニカルセンサとして使用する際に重要な要素となる.

Fig. 7 に膜組成と変態温度との関係を示す. 昇温時におけるマルテンサイト相から R 相への相変態開始温度, 変態終了温度をそれぞれ R_s, R_f とし, R 相から母相へは A_s, A_f とする. また降温時の母相から R 相への相変態では, それぞれ R_s^*, R_f^* に, また R 相からマルテンサイト相への変態では M_s, M_f とする. なお, 各温度は外挿法により算出した. いずれの変態点も, Ti 量が 51at.% 以下 (Ni リッチ側) は低く, Ti 量が 52at.% 以上 (Ti リッチ側) では高くなっている. 特に M_s, M_f は Ni リッチ膜と Ti リッチ膜との差が $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ にもなる. R 相 $\rightleftharpoons$ マルテンサイト相のヒステリシスは $51.2 \sim 64.2^{\circ}\text{C}$ と大きい. 一方 R 相 $\rightleftharpoons$ 母相のヒステリシス ($A_f - R_s^*$) は, $4.7 \sim 9.6^{\circ}\text{C}$ と小さい. また, 同

Fig. 7. Relationship between transformation temperature ($A_s, A_f, M_s, M_f, R_s, R_f, R_s^*, R_f^*$) and titanium content of NiTi films.

Fig. 8. Relationship between volume resistivity and temperature (Ti-45.6 at. % Ni film).

じ Ni リッチ側あるいは Ti リッチ側で、組成が変わっても変態温度には大きな変化は見られなかった。これは NiTi 母相の格子定数の変化と同じ傾向にある。

3・4 電気抵抗特性

NiTi をアクチュエータとして利用するためには熱源が必要になる。NiTi 形状記憶合金は直接通電することによりそのジュール熱を熱源として利用できる。NiTi は相変態により電気抵抗を変えることは良く知られており、今回作製した NiTi 膜について、抵抗-温度特性を調べた。Fig. 8 に、Ti-45.6at.%Ni 膜の抵抗温度特性を示す。低温域から加熱すると、18°C で体積抵抗率は急激に上昇し、36°C で下降する。また、高温域から冷却すると、30°C で急激に上昇し、-25°C で下降する。すなわち、これはマルテンサイト相 ⇄ R 相 ⇄ 母相変態による体積抵抗率の変化であり、R 相はマルテンサイト相や母相に比べて体積抵抗率が高いことがわかる。

3・5 透過電子顕微鏡観察

Fig. 9. TEM photograph of Ti-47.1 at. % Ni film. Small Ti_2Ni particles are precipitated in NiTi particle. Large Ti_2Ni particles are observed around NiTi particle.

Fig. 9 に 900°C で溶体化処理し 400°C で時効処理した Ti-47.1at.%Ni 膜の透過電子顕微鏡写真を示す。透過電子顕微鏡観察用の試料は、NiTi 膜を 3mmφ に打ち抜き、これを双ジェット法による電解研磨（電解液；酢酸 90%，過塩素酸 10%，20°C）により作製した。

NiTi 粒子 (0.8μmφ) 中に 20nmφ の Ti_2Ni が分散して析出している。また NiTi 粒子の外周を 0.2μmφ の Ti_2Ni が取り囲んでいるのが観察された。つまり、Ti リッチの NiTi 膜では、NiTi 中に析出する Ti_2Ni の量は一定であり、それ以上の Ti が加えられると NiTi 粒子の周囲に Ti_2Ni として現れるものと考えられる。

3・6 形状回復動作の確認

形状記憶合金の形状回復特性の評価方法は、線材やコイル状の試料の静的および動的試験方法が JIS により制定されており、定量的に評価されている^{7)~9)}。本研究では、定性的でより簡便な方法として、自重をバイアスとした形状回復動作の確認を行った。まず、形状記憶合金薄膜を Fig. 10 の形状に切り出し、両足部分を電極板により上下からはさみ固定した。足の部分が水平になるように置き、膜を通電加熱することにより試料温度を上げ、また通電を止めることにより冷却することにより試料温度を下げ、この時の形状回復動作を確認した。Fig. 11 に 900°C で溶体化処理し、平板状態のまま 400°C で時効処理した Ti-47.1at.%Ni 膜の、室温 (10°C) における形状回復動作を示す。Fig. 11 (a) は通電前の状態で、この時の結晶構造は R 相であり、自重により垂れている。この膜に 0.5A の電流を流すと膜はジュール熱により加熱され、弾性率の高い母相に相変態するとともに、Fig. 11 (b) のように形状を回復し水平に近い状態になった。通電を止めると再び垂れた。このように、室温付近で R 相 ⇄ 母相変態による形状回復動作が確認され、この時の応答特性は 1/2~1Hz であった。通電時には瞬間的に母相に変態するものの、冷却時の R 相への変態には 0.5~1sec 必要とした。これは、この膜の母相から R 相への変態終了温度 Rf^* が 25°C であり、室温 (10°C) との差が小さく、高い冷却速度を得ることができないためである。応答性は、通電量、試料形状、バイアス力の大きさ、振幅、外気温などに依存するものと考えられるが、これは今後の課題とする。また、この膜を 1000 回程度繰返し動作させても、形状回復動作は劣化しないことが確認された。

(mm; thickness 5μm)

Fig. 10. Specimen of NiTi film for shape recovery test.

(a) Current off. (b) Current supplied (0.5 A).

Fig. 11. Shape recovery of SMA film (Ti-47.1 at. % Ni).

4 結 言

2 元マグネトロンスパッタ法により, 膜組成を変化させた NiTi 形状記憶合金膜を作製し, 膜組成と相変態挙動との関係について調べた. 以下に得られた主な結果を示す.

- (1) Ti ターゲットの出力を変化させることにより, NiTi 膜の組成を制御できた.
- (2) Ni リッチ側では膜は NiTi, Ti_2Ni および Ni_3Ti の

3 相が析出する. Ti リッチ側では NiTi および Ti_2Ni の 2 相である.

(3) NiTi はマルテンサイト相 $\leftrightarrow$ R 相 $\leftrightarrow$ 母相と相変態する. 変態温度は, NiTi+ Ti_2Ni + Ni_3Ti 膜と NiTi+ Ti_2Ni 膜とを比べると, 前者は低い温度で相変態が起こり, 後者は高い温度で相変態する. また, 同じ NiTi+ Ti_2Ni + Ni_3Ti 膜あるいは同じ NiTi+ Ti_2Ni 膜において組成が変化し, Ti_2Ni , Ni_3Ti 量が変わっても相変態温度には大きな変化はない. これは, 過剰になった Ni あるいは Ti が, NiTi 粒子の周囲に Ni_3Ti , Ti_2Ni として現れるためと考えられる.

(4) 形状回復特性を調べたところ, 通電加熱により動作することが確認された. また, この膜を繰返し動作させても形状回復特性に劣化は見られなかった.

本研究は平成 6 年度「若い研究者を育てる会」との共同研究として行ったものである.

(平成 7 年 3 月 29 日 第 42 回応用物理学会関係連合講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) J. D. Busch, A. D. Johnson, D. E. Hodgson, C. H. Lee and D. A. Stevenson, Mater. Sci. Forum, **56**, 729, (1990).
- 2) J. A. Walker and K. J. Gabriel, Sens. Actuators A, **21**, 243, (1990).
- 3) S. Miyazaki and A. Ishida, Marer. Transactions, **35**, 14 (1994).
- 4) A. Ishida, A. Takei and S. Miyazaki, Thin Solid Films, **228**, 210 (1993).
- 5) 栗林勝利, 清水聖治, 西ノ原隆行, 谷口隆雄, Micro Machine, **6**, 136 (1993).
- 6) 吉竹正明, 小川倉一, 栗林勝利, 清水聖治, 第 3 回インターネット材料シンポジウム講演要旨集, 19 (1993).
- 7) 日本工業規格, H7104 (1991).
- 8) 日本工業規格, H7105 (1993).
- 9) 日本工業規格, H7106 (1993).