形状記憶合金薄膜の研究と今後の展望

石 田 章*

1. は じ め に

最近、スパッタリング法によって作製した形状記憶合金薄膜がマイクロマシンを動かすアクチュエータとして注目されている。マイクロマシン(大きさが数ミリメートル以下の機能部品、およびそれらを組合わせて作った微小機械)の開発⁽¹⁾は、1987年に米国(ミクロンサイズの機械を総称する日本の「マイクロマシン」に対して、米国では半導体プロセスによって作った微小機械システム「MEMS(Micro electro mechanical systems)」に限定されている。)で始まり、日本でも1991年から通産省の産業科学技術プロジェクトとして10年間の大型プロジェクトが始まった。1990年以前にもセンサとIC(集積化回路)を組合わせた集積化センサが開発されていたが、マイクロマシンでは、さらに同じSi基板上に可動部を動かすアクチュエータを搭載して小型の機械システムを作ることが目標とされた⁽²⁾。そのため、小型のアクチュエータの開発が注目され、開発の当初から一部の機械系の研究者たちによって形状記憶合金薄膜アクチュエータの試作も試みられていた⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。ところで、形状記憶合金を薄膜にして使うアイデアは以前からあったようで、既に1981年の形状記憶合金の実用化が始まった頃には、舟久保ら⁽⁸⁾が薄膜の特許を出願している。しかし、形状記憶合金薄膜が注目されるようになったのは、上に述べたようにマイクロマシンの開発が始まってからであり、筆者らもその頃に研究を始め⁽⁹⁾、最近ようやく薄膜の形状記憶特性について概容が把握できるようになってきた⁽¹⁰⁾。表1に形状記憶合金薄膜アクチュエータの特性を静電アクチュエータおよび圧電アクチュエータの特性と比較して示す。形状記憶合金薄膜を用いたアクチュエータは小さい電圧(数V以下)で大きい変位量と力(6%, 600 MPa)が得られる点で他のマイクロアクチュエータにない特徴を持っている⁽¹¹⁾。また、通常形状記憶合金で欠点

表1 代表的なマイクロアクチュエータの特性比較。

アクチュエータ	変位量 (ひずみ)	応答速度	発生力	駆動電圧
静電駆動	大	3 kHz	0.04 N	5-100 V
圧電材料	0.1%	10 kHz	40 MPa	20-30 V
形状記憶合金 薄膜	6%	100 Hz	600 MPa	1 V

とされる応答速度も薄膜化と冷却方法の工夫によって速くすることができると考えられる。本稿では、これまでの形状記憶合金薄膜の研究の流れと背景について紹介する。

2. 形状記憶合金薄膜の作製と特性評価

(1) 薄膜の作製

厚さ数 μm のTi-Ni合金薄膜を半導体技術によって作った微小なマイクロマシンに組込むためには、薄膜作製後に組立てるよりも、成膜技術を用いてマイクロマシンの作製と同時に組込んでいく方が簡単である。そのため、形状記憶合金の薄膜は通常溶解・圧延法ではなく、成膜技術によって、そのなかでも特に比較的組成を制御しやすいスパッタリング法⁽¹²⁾によって作製される。図1には筆者らが用いたマグネトロンスパッタリング装置の模式図を示す。Ti-Ni合金ターゲットに高周波電力(この電力は直流電力でも構わない)を負荷することによってArガスをイオン化させ、スパッタリングを行った。薄膜の組成はTi-Ni合金ターゲット上に置いたTi片の数を変えることで制御する。

スパッタリング法で作製する際の問題点は、多くの成膜プロセスに見られるように、成膜過程で薄膜中に不純物やピンホールなどの欠陥が導入されやすく、容易に破断してしまうことである。Ti-Ni合金薄膜の形状記憶効果は、後述するように荷重が負荷された状態で発現する。そのため、形状記憶

* 金属材料技術研究所第5研究グループ第2サブグループリーダー(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)

Progress on Sputter-deposited Shape Memory Thin Films; Akira Iahida (National Research Institute for Metals, Tsukuba)

Keywords: shape memory thin film, sputtering, microactuator, micro electro mechanical systems, crystallization, GP zone shape memory effect, superelasticity, stress-strain curve, two-way shape memory effect

2000年8月31日受理

図1 マグネトロンスパッタリング装置の模式図

図2 Ar ガス圧を変えて作製した Ti-Ni スパッタ薄膜の断面 SEM 写真(いずれの膜もアモルファス).
(a) 0.67 Pa, (b) 6.7 Pa.

合金薄膜をアクチュエータとして用いるためには、まず破断が起きないような良好な機械的特性を有する薄膜を作製する必要がある。

図2には、基板温度と高周波電力を一定(523 K, 400 W)とし、Ar 圧を変えて作製した Ti-Ni 合金薄膜の成膜後の断面を示す⁽¹³⁾。Ar 圧が高い条件で作製した薄膜は柱状の膜構造を示すが、Ar 圧が低い条件で作製した薄膜は特徴のない組織を示している。X 線回折によれば、これらの薄膜はいずれもアモルファス相である。従って、Ar 圧の高い条件で作製した薄膜にみられる柱状の組織はこれらの薄膜が多孔質であることを示唆している。上記の薄膜を 973 K で30分間保持して結晶化させた後、室温で曲げ試験を行った。その結果、Ar 圧の低い条件で作製した薄膜は折り曲げることができたが、Ar 圧の高い条件で作製した薄膜は破断して曲げることができなかった。

図2に示した柱状の組織は熱処理を行った後でも確認できることから、スパッタ成膜時に多孔質な柱状の組織が形成されることが薄膜の機械的特性を劣化させていると考えられる。Ar 圧が高い条件では、薄膜表面に Ar ガスが吸着していたり、スパッタ原子がターゲットから基板へ飛行する過程で Ar ガスと衝突して運動エネルギーを失うために、薄膜表面での原子の易動度が小さくなって多孔質な膜構造が形成されやすくなると考えられる⁽¹⁴⁾。

図3 薄膜用小型引張試験機と形状記憶特性の評価。

(2) 形状記憶特性の測定

最適な成膜条件で作製した薄膜をガラス基板から機械的に剥離させた後、適当な熱処理を施して結晶化を行い、以下に述べるような方法によって形状記憶特性を評価した。

図3に形状記憶特性の測定例を示す。まず薄膜が母相の状態(高温)で図3に示す Brenner 型引張試験機⁽¹⁵⁾を用いて試料の両端に荷重を負荷した。このタイプの試験機では、ソレノイドに流す電流と吸引力(荷重)の関係をあらかじめ校正しておき、伸び量は差動トランスで測定する。試料の大きさは、幅 1 mm, ゲージ長さ 5 mm, 膜厚 7 μm である。一定荷重のまま試料を冷却すると、マルテンサイト変態開始温度で母相からマルテンサイト相への変態が起きる。この変態に伴って試料が伸び始め、マルテンサイト変態終了温度で変態が完了すると伸びも止まる。このときの変態による試料形状の変化を変態ひずみという。次に、試料を加熱すると逆変態開始温度でマルテンサイト相から母相への逆変態が始まり、逆変態終了温度で全て母相に戻ってしまう。この逆変態により、変態によって発生したひずみは完全に元に戻ってしまう。しかし、変態の過程で永久ひずみが導入されるとひずみは完全には戻らず、塑性ひずみが残ることになる。実用的な観点からは、変態ひずみはアクチュエータの作動範囲、塑性ひずみは信頼性と発生力の限界、変態温度は作動温度、温度ヒステリシスは応答速度を決めることになる。従って、アクチュエータとして用いる場合には大きい変態ひずみと小さい塑性ひずみ、そして室温から 423 K 程度の変態温度と小さい温度ヒステリシスが特性として望ましい。

3. Ti-Ni合金薄膜の組織と形状記憶特性

(1) 等原子比組成の Ti-Ni 合金薄膜の形状記憶特性

図4に Ti-50 at%Ni 近傍の二元系平衡状態図⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾を模式的に示す。バルク材においても、通常の低温・短時間の熱処理では平衡相の TiNi_3 に代わって Ti_3Ni_4 の準安定相が形成されることが知られている。形状記憶効果に利用できるの

図4 Ti-Ni 二元系平衡状態図(模式図)。

図5 Ni 過剰側 Ti-Ni (Ti-51.3 at%Ni) 合金薄膜の形状記憶特性に及ぼす時効処理の効果 (973 K, 1 h 溶体化処理後, 673 K で (a) 1 h, (b) 10 h, (c) 100 h 時効処理)。

は TiNi (B2) 相のみであり, この点において Ti-50 at%Ni 合金薄膜を作製すれば良いように思うが, 実際には単相では変態に伴って塑性変形が起きやすく完全な形状記憶効果が得られにくい⁽¹⁸⁾。そのため, 大きな変態ひずみを利用する場合には, 以下に示すような第二相による析出強化が必要である。なお, 形状記憶合金の変態温度は組成に大きく依存することが知られている。例えば Ms 点は Ti-49.8 at%Ni における 343 K 程度から Ni 量の増加に伴っておよそ 100 K/at% の割合で低下し, Ti-51.0 at%Ni では 183 K 程度となって室温以上では形状記憶効果が見られなくなる⁽¹⁹⁾。

(2) Ni 過剰側組成の Ti-Ni 合金薄膜の形状記憶特性

溶体化・時効処理を行った Ni 過剰側組成の Ti-Ni 合金薄膜はバルク材と同じ組織を有し, 同様に時効効果を示す⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。図 5 は, 時間を変えて時効処理を行った Ti-51.3 at%Ni 合金薄膜の形状記憶特性を示す⁽²⁰⁾。時効処理後の薄膜はいずれも, 低荷重下で高温域の R 相変態と低温域のマartenサイト変態の 2 段の変形を示す。時効時間を (a) 1 h から (c) 100 h まで長くすると, 析出物の Ti_3Ni_4 が粗大化して変態に伴う結晶格子の変形が容易になり, 母相の組成も等原子比に近づくために変態温度が高くなる。またすべり変形が起きやすくなる結果, 塑性ひずみが増加する。このような形状記憶特性の変化はバルク材で得られている結果と一致している。

図6 Ti 過剰側 Ti-Ni (Ti-48.2 at%Ni) 合金薄膜に見られる微細組織 ((e) のみ Ti-45.2 at%Ni)。
(a) 773 K, 5 min, (b) 773 K, 1 h, (c) 773 K, 10 h, (d) 973 K, 100 h, (e) 773 K, 1 h, (f) 703 K, 3 h。

(3) Ti 過剰側組成の Ti-Ni 合金薄膜の形状記憶特性

Ti 過剰側組成の Ti-Ni 合金薄膜では, 上述の Ni 過剰側組成の Ti-Ni 合金薄膜の場合と異なり, バルク材では得られない特異な組織が形成される⁽²²⁾。バルク合金では, 状態図からわかるように溶体化・時効処理による微細組織の形成が望めず, 鋳造後の組織では粗大な Ti_2Ni が粒界に沿って析出するために, 脆くて実用化されていない。一方, 薄膜ではアモルファス相を出発点にして図 6 に示すような多様な微細組織を作ることが可能である。図 6(a) は Ti-48.2 at%Ni 合金薄膜を 773 K で 5 min 熱処理した後の電顕組織である。写真には, $\langle 100 \rangle_{\text{B2}}$ 方向に沿って板状に析出した GP ゾーンが観察される。GP ゾーンの形成は, 最初, Nakata ら⁽²³⁾ によって示唆され, その後, Kajiwarra ら⁽²⁴⁾ が高分解能電顕観察によって数原子層からなる整合な板状析出物であることを示した。図 6(b) は, 同じ薄膜を 773 K で 1 h 熱処理した後の組織を示す。この薄膜では, GP ゾーンに加えてモアレ縞を持った粒状の析出物が観察される⁽²⁵⁾。図 6(c) は, さらに同じ温度で 10 h の熱処理を行った薄膜を示す。GP ゾーンが消失し, 粒状の析出物だけが観察される。粒状の析出物は, TiNi 粒内に部分整合を持ちながら母相と同一方位で析出した Ti_2Ni であることがわかった。さらに高温で長時間の熱処理を行うと, 図 6(d) に示すように粒内の Ti_2Ni は減り,

粒界に析出するようになる⁽²⁶⁾。この組織はバルク材の組織に似ている。以上の組織は化学量論組成に近い Ti 過剰側合金薄膜に見られる典型的な微細組織であるが、Ti 量が多くなると、図 6(e)に示すように母相と特定の方位関係を持たない Ti_2Ni も形成される⁽²⁷⁾。このような組織は、 Ti_2Ni 粒子が最初にアモルファス相から結晶化し、遅れてその周りが TiNi 相に結晶化するためであると説明されている⁽²⁸⁾。また、図 6(a)と同じ組成の薄膜でも、図 6(f)に示すように低温で熱処理を行うと、析出物の分布が非常に異なった組織が得られることも報告されている⁽²⁹⁾。Kikuchi ら⁽³⁰⁾は、この組織をナノ結晶と呼び、結晶化過程において過飽和な TiNi ではなく、等原子比に近い TiNi がアモルファス中に Ti を吐き出しながら結晶化するために形成されると考えた。このように、Ti 過剰側組成の合金薄膜ではアモルファス相の結晶化過程と関係してバルク材では見られない特異な組織が形成される。

図 7 に Ti 過剰側組成の合金薄膜の形状記憶特性を調べた結果を示す⁽³¹⁾。バルク材では試験片の加工が難しく、このような形状記憶特性の測定例はほとんど見当たらない。図 7(a), (b), (c)は、それぞれ図 6(a), (c), (d)の組織に対応している。図 6(d)のバルク材に近い組織に比べて、粒内に微細な GP ゾーンあるいは Ti_2Ni 相が析出した組織では塑性ひずみが小さくなっている。特に、(a)の組織では、Kajiwara ら⁽²⁴⁾が報告しているように、塑性ひずみが抑えられているにもかかわらず、変態ひずみは大きくなっている。これは、GP ゾーンの周りの整合ひずみ場がすべり変形を抑える一方で、格子に整合性があるためマルテンサイト相のバリエーションの優先配列に対して GP ゾーンが大きな抵抗にならないことを示唆している。また、図 7(a), (b)からわかるように通常バルク材では見られない R 相変態が観察されることも薄膜の特徴である⁽²⁶⁾。R 相変態は、変態ひずみは小さいが、室温以上の比較的高い温度で現れ、温度ヒステリシスも小さいのでアクチュエータに向いている。

以上のように Ti 過剰側組成の薄膜では、特異な組織が形成されて形状記憶特性が向上し、また、本質的に変態温度が Ni 過剰側に比べて高い⁽³²⁾という利点がある。そのため、薄膜では、Ni 過剰側よりもむしろ、バルク材で実用されてい

ない Ti 過剰側組成において基礎的あるいは実用的な興味を持たれている。

4. 二方向形状記憶効果

Ni 過剰側組成の Ti-Ni 合金薄膜は時効効果を示すことから、バルク材と同様に拘束時効処理を行うことによって二方向形状記憶効果を得ることができる⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾。二方向形状記憶効果では高温と低温の 2 つの状態の形状を記憶させることができるので、バイアス力が不用になり、アクチュエータの構造を簡単にすることができる。図 8 は、二方向形状記憶効果を利用したアクチュエータの例である⁽³⁴⁾。コの字形の薄膜の両端に導線をつないで、スイッチを閉じたり開いたりすると電流によって加熱された薄膜が前後に彎曲する。同様な二方向形状記憶効果は Ti 過剰側組成の薄膜⁽³⁶⁾に加えて Ti-Ni-Pd および Ti-Pd 合金薄膜⁽³⁷⁾でも報告されている。

5. 超 弾 性

形状記憶合金の特性として形状記憶効果に加えて超弾性効果が知られている。超弾性効果は、通常の材料の弾性変形 (0.5%程度) を超える 5%程度の伸びが除荷によって完全に戻る現象であり、マイクロスプリングなどへの応用が考えられる。

図 9 には試験温度を変えて形状記憶合金薄膜の応力・ひずみ曲線を測定した結果を示す⁽³⁸⁾。いずれの温度においても、弾性変形の後、バリエーションの再配列あるいは応力誘起マルテンサイト変態によるひずみが認められた。このひずみは逆マルテンサイト変態開始温度以下の(a)では、荷重を除荷して残り、その後逆マルテンサイト変態終了温度以上に加熱することによって完全に元に戻った(形状記憶効果)。しかし、逆変態終了温度以上で試験を行った場合には(b), (c)にみられるように除荷過程で逆変態が起こり、負荷を取除くとひずみはほぼ完全に元に戻ることがわかった(超弾性効果⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾)。

図 7 Ti 過剰側 Ti-Ni (Ti-48.2 at%Ni) 合金薄膜の形状記憶特性。
(a) 773 K, 5 min, (b) 773 K, 10 h および (c) 973 K, 100 h.

図 8 二方向形状記憶効果を利用したマイクロアクチュエータ (矢印で示したコの字形の部分 Ti-Ni 合金薄膜)。
スイッチの開閉によって薄膜が前後に彎曲する。

図9 Ti-52 at%Ni 合金薄膜(773 K, 1 h 熱処理後)の形状記憶効果と超弾性効果を示す(a) 248 K, (b) 282 K および(c) 287 K における応力-ひずみ曲線 (A_f 点は 274 K)。

図10 Ti-48.3 at%Ni(773 K, 5 min 熱処理後), Ti-50 at%Ni(773 K, 1 h 熱処理後)および Ti-51.5 at%Ni(973 K, 1 h 溶体化処理 + 673 K, 1 h 時効処理後)合金薄膜の 315 K における応力-ひずみ曲線. 写真は Ti-50 at%Ni 合金薄膜を 345 K で引張試験した時の試験前と試験後の試料の外見. この試験温度では50%以上の伸びが得られた.

6. Ti-Ni 合金薄膜の機械的特性

図10に Ti-48.3, 50.0 および 51.5 at%Ni 合金薄膜の破断に至るまでの応力-ひずみ曲線を示す. Ti-50.0 at%Ni 合金薄膜は50%を超える破断のびを示し, また Ti_3Ni_4 で最大限に強化された Ti-51.5 at%Ni 合金薄膜では 1.6 GPa の破断応力を示すことがわかった. これらの値はバルク材に匹敵するものであり, スパッタ膜においても実用的に問題のない機械的特性が得られることが明らかになった⁽⁴¹⁾. それどころか, バルク材においてほとんど延性を示さない Ti-48.3 at%Ni 合金が薄膜では20%程度の破断のびを示し, スパッタリング膜の方がバルク材に比べて機械的特性に優れる場合さえある. このような延性の改善は, 既に述べたように粒界析出物が抑制されることによる⁽⁴²⁾. また, スパッタ膜ではバルク材に比べて結晶粒径が一桁小さく, 微細な組織が得られる.

図11 カルーセル型多元マグネトロンスパッタリング装置の模式図(真上から見た図)。

その結果, 降伏応力が大きくなり, また形状記憶効果も改善される。

7. 多元系合金薄膜の形状記憶特性

Ti-Ni 合金薄膜の形状記憶特性はバルク材と同様に第三元素を添加することによっても改善できる. 図11は, Ti-Ni-Pd 系形状記憶合金薄膜の作製に用いたカルーセル型多元マグネトロンスパッタリング装置の模式図である⁽⁴³⁾. 本装置は, 独立した3基のターゲットが周囲に配置されており, 中心にある基板ホルダーは成膜中に高速 (60 min^{-1}) で回転する. ターゲットからの各元素の供給量は電極に印加する電力によって任意に変えられ, また基板の回転方向ではほとんど均一な組成が得られることを確認している. 形状記憶合金薄膜の組成制御は, 研究開発が始まった当初から最も重要な課題として認識され, これまでにもレーザーアブレーション法⁽⁷⁾やフラッシュ蒸着法⁽⁴⁴⁾, 成膜時のモニタリング⁽⁴⁵⁾などが試みられているが, 本装置では広い面積にわたって均一な組成の薄膜が得られる点で大量生産も可能な実用的な成膜法であるといえる. 図11の装置で作製した Ti-22.0 at%Ni-28.5 at%Pd 合金薄膜は, 473 K を越えるマルテンサイト変態開始温度を示した⁽⁴³⁾. Miyazaki らは, Ti-Ni-Cu 系合金薄膜⁽⁴⁶⁾および Ti-Ni-Pd 系合金薄膜⁽⁴⁷⁾について系統的研究を行い, バルク材と同様に Cu は温度ヒステリシスの減少に対して, また Pd は変態温度の上昇と温度ヒステリシスの減少に対して, それぞれ効果的であることを報告している. Ti-Ni-Pd⁽⁴⁸⁾系, Ti-Ni-Cu⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾系に加えて Ti-Ni-Hf⁽⁵¹⁾系合金の研究も行われている. Ti-Ni 二元系合金薄膜の M_s 点は高くても 343 K 程度であり, 信頼性が必要な場合や車に搭載する場合には不十分なことから, 三元系合金薄膜の研究が今後, 重要になってくるものと思われる.

8. 形状記憶合金薄膜アクチュエータと応用例

これまでに報告されている形状記憶合金薄膜アクチュエータの構造を分類して図12に示す。①のユニモルフ型は構造的に簡単であるが、プロセスの中に二方向形状記憶効果を与えるための拘束時効を組込むことが難しく、これまでにデバイスを作製した例は報告されていない。一方、②のバイモルフ型では熱処理後の冷却によって生じる薄膜と基板の間の熱応力をバイアス力として利用するものであり、構造も簡単でプロセスも容易であることからマイクログリッパ⁽⁵²⁾などへの応用が見られる。図13は、厚さ200 μm のSi基板上に厚さ7 μm の薄膜を作製し、高温で熱処理を行ったバイモルフ型アクチュエータの撓み量 h を温度に対してプロットしたものである⁽⁵³⁾。室温までの冷却によって解消された熱ひずみによる撓みは、再加熱によって再び現れ、完全に元の撓み量に戻っている。すなわち、室温以上で完全な形状記憶効果を示すアクチュエータができることを示している。バイモルフ型アクチュエータでは成膜時の残留応力と熱ひずみの制御が重要であり、Grummon⁽⁵⁴⁾、Wuttig⁽⁵⁵⁾らのグループによって研究が行われている。③のバイアス型では、バイアス力として静水圧やばね材を使うことにより、バイモルフ型に比べて大きなひずみ量を与えることが可能であるが、構造が複雑になりやすい。このタイプのアクチュエータの評価にはバルジテスト⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾が用いられている。デバイスへの応用例としては、マイクロバルブ⁽⁵⁸⁾やマイクロポンプ⁽⁵⁹⁾がある。マイクロアクチュエータでは、薄膜の基板に対する密着性も重要な

図12 形状記憶合金薄膜を用いたマイクロアクチュエータ。

図13 バイモルフ型マイクロアクチュエータの動作特性(薄膜に働く応力はStoneyの式により求めた.)。

問題である。Stemmerら⁽⁶⁰⁾は、断面の電顕観察によって薄膜と基板の界面にSi化合物からなる反応層が形成されることを報告している。

アクチュエータの構造を考える場合、形状記憶合金薄膜の厚さは重要な設計パラメータである。前章までの特性評価は全て厚さ7 μm の薄膜で行ったものであるが、薄膜の応答性などを考えると発生力を考慮しつつも膜厚は小さい方がよい。図14は、薄膜の降伏応力と破断伸び、および変態ひずみの膜厚依存性を示したものである。粒径3 μm 程度のTi-50 at%Ni合金薄膜では5 μm 以下で、膜厚の影響が顕著になる⁽⁶¹⁾。さらに膜厚が小さくなると熱処理過程で形成された極く薄い表面酸化膜の影響も受けることがわかっている。そのため、膜厚の薄い薄膜を使う場合には膜厚の効果も考慮する必要がある。

図15には、TiNi Alloy社でプロトタイプとして試験的に販売されているマイクロバルブを示す。中心部は、半導体プロセスによって作ったオリフィスと形状記憶合金薄膜に支えられたSiの弁で構成されている。TiNi Alloy社では、他に

図14 Ti-50 at%Ni合金薄膜の降伏応力(試験温度270 K)と破断伸び(試験温度360 K)、および変態ひずみ(200 MPa 負荷時)に及ぼす膜厚の効果。

図15 形状記憶合金薄膜(SMA 薄膜)を使ったマイクロバルブ(TiNi Alloy 社)とバルブの開閉動作。同じ機能をもつ既存のバルブ(図面下部)と比較して小型化されていることがわかる。

もマイクロリレー、ミラーアクチュエータ、フローコントローラー、圧力レギュレータなどを試作しており、ホームページ(<http://www.sma-mems.com>)で紹介しているので関心のある方は見ていただきたい。

9. 今後の展望

本稿で述べたように、スパッタリング法で作製した形状記憶合金薄膜の特性は既に実用的なレベルに達しており、形状記憶合金薄膜アクチュエータを用いたいくつかのデバイスも試作されている。しかし、材料やプロセスに関する豊富なデータベースに基づいて、デバイスの性能をコンピュータシミュレーションし、構造を設計できる環境が整っている圧電アクチュエータや静電アクチュエータに比べると、形状記憶合金薄膜アクチュエータに関する研究はようやく薄膜の特性が明らかになった段階である。今後はマイクロマシンを作製している研究グループや企業と連携しながらデバイスの構造、材料の特性、加工プロセスを含めた総合的なデータベースを構築していく必要がある。材料開発の面からは、作動温度の上昇と応答性の改善が必要である。そのためには、温度ヒステリシスが小さく、変態温度の高い形状記憶合金薄膜の開発とアクチュエータとして用いる際の膜厚を小さくする必要がある。

形状記憶合金薄膜アクチュエータは、以上のようにまだ開発途上のアクチュエータであるが、大きな変位量と発生力をもつマイクロアクチュエータを期待する産業的な背景は存在している。近年、急速な進歩を遂げているDNA診断、バイオテクノロジー、新薬製造などの分野では1 aL(10^{-15} cc)の微量な流体を扱うマイクロデバイスへのニーズが高まりつつある。マイクロポンプやマイクロバルブを多用するこれらのデバイス(図16参照)では、力の強いマイクロアクチュエータが必要とされている。そのほか、情報、通信の分野においても光ファイバの切り替え器などに用途があり、またマイクロマニピュレータや医療用能動型カテーテルなども力の強いアクチュエータを必要としている。

図16 μ -TAS(マイクロ化学分析システム、従来のテーブルトップ型の化学分析システムをマイクロチップ化したもの)の概念図。

10. おわりに

圧電アクチュエータは高応答性アクチュエータとしてインクジェットプリンタヘッドにみられるように大きなマーケットを既に獲得しており、静電アクチュエータも省電力型アクチュエータとして製品化が始まっている。これらのアクチュエータに対して、マイクロマシンの開発に携わっている研究者や技術者にとって形状記憶合金薄膜アクチュエータは依然として馴染みがなく扱いにくいアクチュエータである。しかし、大きな変位量と発生力を有している点で代替品のないユニークなアクチュエータであり、今後、データベースが蓄積され、特徴を生かしたデバイスが開発されれば、アクチュエータの一角を必ず占めるようになるものと思われる。

また、実用的な側面だけでなく、形状記憶合金薄膜の研究は、本稿でも述べたように成膜法に関する研究、結晶化過程と非平衡相の形成に関する研究、マルテンサイト変態に関する研究、そして薄膜の古典的な問題である内部応力と密着性の研究などの材料に共通する一般的な研究課題も包含している点で基礎的な研究としても興味深いテーマである。今後、基礎と応用の分野で形状記憶合金薄膜の研究が盛んになることを期待したい。

本解説では、紙面の都合から薄膜の文献を中心に紹介した。バルク材に関しては、多くの解説⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾⁽⁶²⁾が出ているので、適宜、参照して頂ければ有り難い。

最後に、多くの助言をいただいた筑波大学 宮崎修一先生に謝意を表します。

文 献

- (1) 例えば、藤田博之：マイクロマシンの世界，工業調査会，(1992)；藤正 巖：驚異の医療機械マイクロマシン，講談社，(1990)。
- (2) 石田 章：形状記憶合金薄膜，身近な機能膜のはなし，武井厚編，日刊工業新聞社，(1994)，86。
- (3) A. D. Johnson: J. Micromech. Microeng. **1**(1991)，34。
- (4) J. A. Walker, K. J. Gabriel and M. Mehregany: Sensors and Actuators, **A21-A23**(1990)，243。
- (5) K. Kuribayashi: IEEE Workshop on MEMS, Napa Valley, (1990)，217。
- (6) L. Chang, C. Simpson, D. S. Grummon, W. Pratt and R. Loloe: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **187**(1990)，137。
- (7) K. Ikuta, M. Hayashi and T. Matsuura: Proc. of Micro Electro Mechanical Systems, Oiso, Japan, (1994)，355。
- (8) 舟久保熙康：特願昭56-150670，特許番号1284104。
- (9) A. Ishida, A. Takei and S. Miyazaki: Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations, Monterey, CA, (1992)，987；S. Miyazaki, A. Ishida and A. Takei: ibid., 893。
- (10) 例えば，A. Ishida and S. Miyazaki: Trans. ASME, **121**(1999)，2；S. Miyazaki and A. Ishida: Mater. Sci. Eng., **A273-275**(1999)，106。
- (11) 宮崎修一，石田 章：まてりあ，**38**(1999)，279。
- (12) 石田 章：スパッタリング，表面技術便覧，表面技術協会編，日刊工業新聞社，(1998)，774。
- (13) A. Ishida, A. Takei and S. Miyazaki: Thin Solid Films, **228**(1993)，210。

- (14) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., **11**(1974), 666.
- (15) S. S. Brenner: J. Appl. Phys., **28**(1957), 1023.
- (16) 大塚和弘: 日本金属学会会報, **24**(1985), 26.
- (17) 本間敏夫, 武井広見: 日本金属学会誌, **39**(1975), 175.
- (18) A. Ishida, A. Takei, M. Sato and S. Miyazaki: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **360**(1995), 381.
- (19) 舟久保熙康編: 形状記憶合金, 産業図書, (1984).
- (20) A. Ishida, M. Sato, A. Takei, K. Nomura and S. Miyazaki: Metall. Mater. Trans. A, **27A**(1996), 3753.
- (21) S. Miyazaki and A. Ishida: Mater. Trans., JIM, **35**(1994), 14.
- (22) 佐藤守夫, 木村 隆, 澤口孝宏, 石田 章: 日本金属学会誌, **64**(2000), 62.
- (23) Y. Nakata, T. Tadaki, H. Sakamoto, A. Tanaka and K. Shimizu: J. Physique IV, **5**(1995), C8-671.
- (24) S. Kajiwaru, T. Kikuchi and K. Ogawa: Philos. Mag. Lett., **74**(1996), 137.
- (25) A. Ishida, K. Ogawa, M. Sato and S. Miyazaki: Metall. Mater. Trans. A, **28A**(1997), 1985.
- (26) A. Ishida, M. Sato, A. Takei and S. Miyazaki: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 1349.
- (27) 川村良雄, 刑部富夫, 堀川 宏, 佐分利敏雄: 日本金属学会誌, **60**(1996), 921.
- (28) 桜井淳平, 宮崎修一: 応用物理学会薄膜・表面物理分科会, New Letter, No. 105, March, (1999), 2.
- (29) S. Kajiwaru, K. Ogawa, T. Kikuchi, T. Matsunaga and S. Miyazaki: Philos. Mag. Lett., **74**(1996), 395.
- (30) T. Kikuchi, K. Ogawa, S. Kajiwaru, T. Matsunaga, S. Miyazaki and Y. Tomota: Philos. Mag. A, **78**(1998), 467.
- (31) A. Ishida, M. Sato and S. Miyazaki: *Proc. Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies(SMST-97)*, Pacific Grove, CA, (1997), 161.
- (32) A. Gyobu, Y. Kawamura, H. Horikawa and T. Saburi: Mater. Trans., JIM, **37**(1996), 697.
- (33) 栗林勝利, 清水聖治, 西ノ原隆行, 谷口隆雄: Micro Machine, **6**(1993), 136.
- (34) M. Sato, A. Ishida and S. Miyazaki: Thin Solid Films, **315**(1998), 305.
- (35) 刑部富夫, 川村良雄, 佐分利敏雄, 堀川 宏: 日本金属学会誌, **63**(1999), 201.
- (36) 刑部富夫, 川村良雄, 佐分利敏雄, 浅井真人: 日本金属学会誌, **64**(2000), 438.
- (37) E. Quandt, C. Halene, H. Hollek, K. Feit, M. Kohl, P. Schlossmacher, A. Skokan and K. D. Skrobaneck: Sensors and Actuators, **A53**(1996), 434.
- (38) A. Ishida, A. Takei, M. Sato and S. Miyazaki: Thin Solid Films, **281-282**(1996), 337.
- (39) S. Miyazaki, K. Nomura and H. Zhirong: *Proc. Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies(SMST-94)*, Pacific Grove, CA, (1994), p. 19.
- (40) L. Hou and D. S. Grummon: Scripta Metall. Mater., **33**(1995), 989.
- (41) A. Ishida, M. Sato, T. Kimura and S. Miyazaki: Phil. Mag. A, **80**(2000), 967.
- (42) A. Ishida, M. Sato and S. Miyazaki: Mater. Sci. Eng. **A273-275**(1999), 754.
- (43) T. Sawaguchi, M. Sato and A. Ishida: J. Physique IV, (2000), in press.
- (44) E. Makino, M. Uenoyama and T. Shibata: Sensors and Actuators A, **71**(1998), 187.
- (45) M. Bendahn, J. L. Seguin, P. Canet and H. Carchano: Thin Solid Films, **283**(1996), 61.
- (46) T. Hashinaga, S. Miyazaki, T. Ueki and H. Horikawa: J. Physique IV, **5**(1995), C8-689.
- (47) S. Miyazaki, K. Nomura, A. Ishida and S. Kajiwaru: J. Physique IV, **7**(1997), C5-275.
- (48) P. Schlossmacher: Mater. Lett., **31**(1997), 119.
- (49) L. Chang and D. S. Grummon: Philos. Mag. A, **76**(1997), 163.
- (50) P. Krulcitch, P. B. Ramsey, D. M. Makowiecki, A. P. Lee, M. A. Northrup and G. C. Johnson: Thin Solid Films, **274**(1996), 101.
- (51) A. D. Johnson, V. V. Martynov and R. S. Minners: J. Physique V, **5**(1995), C8-783.
- (52) A. P. Lee, D. R. Ciarlo, P. A. Krulcitch, S. Lehw, J. Trevino and M. A. Northrup: Sensors and Actuators, **A54**(1996), 755.
- (53) 石田 章, 澤口孝宏, 佐藤守夫, 吉川 弥, 田畑 修: 日本金属学会秋期大会講演概要, (2000), 337.
- (54) J. Zhang and D. S. Grummon: Proc. Mater. Res. Soc., **459**(1997), 451.
- (55) T. Kim, Q. Su and M. Wuttig: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **360**(1995), 375.
- (56) S. Moyne, C. Poilane, K. Kitamura, S. Miyazaki, P. Delobelle and C. LExcellent: J. Mater. Sci. Eng. A, **A273-275**(1999), 727.
- (57) E. Makino, T. Mitsuya and T. Shibata: Sensors and Actuators, **79**(2000), 128.
- (58) M. Kohl, D. Dittmann, E. Quandt and B. Winzek: Sensors and Actuators, **83**(2000), 214.
- (59) E. Makino, T. Mitsuya and T. Shibata: Sensors and Actuators, **79**(2000), 251.
- (60) S. Stemmer, G. Duscher, C. Scheu, A. H. Keuer and M. Rühle: J. Mater. Res., **12**(1997), 1734.
- (61) 石田 章, 佐藤守夫, 宮崎修一: 日本金属学会春期大会講演概要, (1998), 144; 日本金属学会秋期大会講演概要, (1998), 272.
- (62) 例えば, S. Miyazaki and K. Otsuka: ISIJ Int., **29**(1989), 353; *Shape Memory Materials*, ed. by K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1998).