TiNi 合金フラッシュ蒸着膜の柔軟性へ及ぼす 成膜温度および熱処理の影響

峯田 貴*, 久保 悠*, 牧口大輔*, 牧野英司*, 川島貴弘**, 柴田隆行**

*弘前大学 大学院理工学研究科(〒036-8561 青森県弘前市文京町 3)

**豊橋技術科学大学 生産システム工学系(〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Effects of Deposition Temperature and Annealing Conditions on Flexibility of Flash-Evaporated TiNi Alloy Film

Takashi MINETA*, Haruka KUBO*, Daisuke MAKIGUCHI*, Eiji MAKINO*,
Takahiro KAWASHIMA** and Takayuki SHIBATA**

*Graduate School of Science and Engineering, Hirosaki University (3, Bunkyo-cho, Hirosaki-shi, Aomori 036-8561)

**Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology (1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580)

This paper focused on the effects of deposition temperature and annealing conditions on the flexibility and phase transformation behavior of thick (up to 10 μm) flash-evaporated film of TiNi shape memory alloy (SMA). The TiNi films were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), bending tests, and bulge tests. The phase transformation temperatures of the TiNi alloy film were little influenced by the deposition temperature, in the range of 250°C to 450°C. However, the phase transition peak became larger when the deposition temperature was 300°C or higher. The flexibility of the TiNi film was also improved drastically as the deposition temperature rose up. A flexible TiNi film, without fracture at a maximum strain of 1.5%, was obtained when the deposition temperature was 400°C or higher. The annealing temperature for shape memorization was optimum at 500°C. When the TiNi film was annealed at lower temperature (400°C), the TiNi film was not flexible. On the other hand, the phase transition peak became broad with annealing at a higher temperature (600°C). The TiNi film, deposited at 450°C and annealed at 500°C for 3 h, could deform to at least a 4.5% strain in the bulge test. A residual strain of about 2% was obtained after the external load was released. When the TiNi film was heated above the phase transformation temperature, typical shape recover behavior was observed.

Keywords : TiNi Film, Shape Memory Alloy, Flash Evaporation, Deposition Temperature, Annealing Condition

1. はじめに

TiNi 系の形状記憶合金 (Shape Memory Alloy : SMA) は、加熱によって元の形状に回復する際に単位体積当たり 10^7 J/m^3 のエネルギー密度を得ることができ¹⁾、発生力と変形量を両立できる有望なマイクロアクチュエータ材料である。筆者らは、約 40 μm 厚の TiNi 形状記憶合金の圧延シートよりジグザグばね形状のマイクロアクチュエータを作製し、直径 1 mm 程度の能動カテーテルの先端屈曲機構に応用した²⁾。このような用途では、数 10 mN のアクチュエータの発生力が必要となり、そのためには 10 μm を超える厚さのシート状の形状記憶合金材料が望まれる。しかし、形状記憶合金は難加工材料であり、製造コスト上の問題もあって数 10 μm 厚の圧延シートは広く実用化されるには到っていない。一方、スパッタリングや蒸着などの成膜法により良質で均一な SMA 膜の形成も可能になってきており、スパッタ法で形成した厚さ 1~2 μm の TiNi 形状記憶合金薄膜では、バルク

材料に匹敵する形状回復応力と回復歪が得られ^{1),3),4)}、実用的なレベルの良質の薄膜が形成可能となっている。筆者らは、微小な合金ペレットを繰り返し蒸発させるフラッシュ蒸着法による TiNi 系形状記憶合金薄膜の形成法を開発し、数 μm 厚の TiNi 合金膜をダイアフラム状にシリコン基板上に形成したマイクロポンプ^{5),6)}、およびパイプ円筒面上への成膜などへ応用し^{7),8)}、また、Cu を添加した 3 元合金薄膜形成への応用も図っている^{9),10)}。2 元系合金の成膜においては、TiNi 合金のペレットの蒸発開始と成膜するタイミングを調整することにより、膜の組成をある程度の範囲で制御することができ、Ti 過剰の合金組成にした形状記憶特性の薄膜や、Ni 過剰の合金組成にした超弾性特性の薄膜を形成することも可能である⁷⁾。フラッシュ回数を増加させて 10 μm を超える厚さの TiNi 膜を形成してマイクロアクチュエータへの応用を図ったところ、膜厚の増加に伴って破断しやすくなり、柔軟性を改善する必要があることがわかった⁸⁾。これまで、フラッシュ蒸着における TiNi 合金の組成の制御について詳細

に検討してきたが^{5),7)}, 成膜時の基板温度および形状記憶熱処理条件については詳細に検討されていなかった。

本研究では, TiNi フラッシュ蒸着による厚さ 10 μ m の柔軟な厚膜の形成を目的とし, TiNi 膜の機械的特性および形状記憶特性へ及ぼす, 成膜温度および成膜後の形状記憶熱処理条件の影響について詳細に検討を行った。

2. 実験方法

フラッシュ蒸着機構の構成を図 1 に示す。蒸着源として用いる TiNi 合金ペレット(直径 1.2mm×長さ 4mm)を 100 個収納できる回転型の原料ホルダーを有し, 回転させることによってペレットを 1 個ずつ, 導入管を通してタングステン(W)製の加熱ボート上に供給することができる^{7)~9)}。W ボートは直流電源により抵抗加熱してあり, W ボートと基板の間には組成制御を行うためのシャッターを設けてある。

成膜条件および成膜後の形状記憶熱処理の条件を表 1 に示す。TiNi 合金ペレットが蒸発を開始した初期には, 蒸気圧の高い Ni が過剰になるため, 蒸発開始から 15s 経過した後シャッターを開けることで初期の蒸気による成膜を防いだ。シャッターを開放する時間は 90s とし, この間にペレットを完全に蒸発させて成膜した⁹⁾。予備実験として, この条件で形成したフラッシュ蒸着膜を電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)により組成分析したところ, Ti が約 55at% で Ni が約 45at% であった。

厚さ 200 μ m の Cu 板を 15mm×30mm の大きさに切断し, 粒径 4 μ m の砥粒を用いて表面をバフ研磨し, 純水洗浄およびアセトン中で超音波洗浄したものを成膜用の基板として用

いた。成膜チャンバ内の試料ステージ(銅板製)に基板を治具により機械的に固定し, 5×10⁻⁴ Pa 以下の圧力まで真空引きを行った後に, 試料ステージを内蔵ヒーター(抵抗加熱)により 250~450℃に加熱しながら, 約 10 μ m 厚のフラッシュ蒸着膜を形成した。

成膜終了後に真空熱処理炉を用いて形状記憶のための熱処理を行った。Cu 基板上に成膜された状態で試料を炉内に入れ, 6×10⁻⁴ Pa 以下の圧力で熱処理して平坦な形状を記憶させた。形状記憶処理を行った後に濃硝酸に浸漬して Cu 基板を溶解して TiNi 膜を独立させた。なお, このときに TiNi 膜に腐食などのダメージは全く発生しなかった。

形成した TiNi 膜の変態挙動を評価するために, 熱分析装置(セイコーインスツルメンツ, DSC 6200)による示差走査熱分析(DSC)を行った。約 10mg の TiNi 膜を採取し, 10℃/min および -10℃/min の昇温および降温速度で -30 から 100℃の温度域で昇降温を繰り返して DSC 測定を行った。

また, TiNi 合金薄膜の柔軟性を評価するため, 図 2 に示す方法で曲げ試験を行った。幅 2mm で長さ 15mm に切り出した TiNi 薄膜をループ状にしてフォースゲージ(日本電産シンポ, FGX-02 R)に固定し, 高速度工具鋼のロッドに巻き付けるようにして薄膜を引っ張り, 張力 1N まで負荷を加えた際の破断発生の有無を評価した⁹⁾。ロッド径を 1.5mm, 1mm, 0.5mm, および 0.3mm にして薄膜に生じる最大歪みと破断の有無について評価した。最大歪み(ϵ_{max})は, ロッド径(2r)および膜厚(t)より次式により算出した。

$$\epsilon_{max} = t / (2r + t) \dots\dots\dots (3)$$

さらに, 形成した TiNi 合金薄膜の引張特性を調べるために, ガス圧を印加して薄膜をたわませるバルジ法による評価を行った。Cu 基板を除去した薄膜単体を用い, 図 3 に示すようにリング状の治具(ヒーター内蔵)と O リングにより薄膜を円形に拘束し, 25kPa ずつ段階的に窒素ガスの圧力を変化させ, 負荷および除荷するサイクルにおける薄膜のたわみ変化をレーザー変位計により測定した。薄膜の形を球面に近似して中央部では単純引張り応力であると仮定し, バルジ試験で得られた薄膜のたわみより, 次式を用いて薄膜中央部の応力 σ および歪み ϵ を算出した⁹⁾。

$$\sigma = r^2 \Delta P / 4 t D \dots\dots\dots (1)$$

$$\epsilon = (D/r)^2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで, r は穴の半径, t は薄膜の膜厚, D は中心部の変位

Fig. 1 Construction of flash evaporation apparatus.

Table 1 Conditions of flash evaporation and shape memorization.

Evaporation source (ϕ 1.2 mm×4 mm)	Ti-Ni 51% pellet
Substrate	Cu plate(200 μ m thick)
Distance (substrate-boat)	50 mm
Substrate temperature	250~450℃
Shape memorization	400~500℃ 1~5 h(in vacuum)

Fig. 2 Scheme of bending test.

量, ΔP は薄膜の両面間の圧力差である。(1)式および(2)式を用い, 負荷および除荷していく際の応力-ひずみ曲線を求めた。

3. 結果および考察

基板温度を 250°C から 450°C の範囲で変えて約 10 μm 厚の TiNi 膜をフラッシュ蒸着し, 500°C で 1h の形状記憶処理を行った後に DSC 測定を行った。得られた DSC 曲線を図 4 に示す。いずれの TiNi 膜においても, DSC 測定の昇温および降温を繰り返すと 2 サイクル目以降は全く同じ曲線であったため, 2 サイクル目の測定結果を示した。いずれの基板温度で成膜した場合も, 典型的な TiNi 合金の変態挙動を示し, 昇温時には 60°C から 70°C に掛けて逆マルテンサイト相変態のピークが見られ, 降温時には 60°C から 55°C の温度域で R 相変態と見られるピークが生じ, また, 20°C 以下ではマルテンサイト変態と見られるピークが見られる。いずれの基板温度の場合も, R 相および逆 R 相変態の開始および終了温度には大きな差は見られなかった。マルテンサイト変態については多少の差異が見られたが, 基板温度による明確な

傾向はなく, 試料毎の組成のばらつきが影響している可能性も考えられる。

しかし, ピークの高さおよび面積は基板温度に大きく依存しており, 300°C 以上で成膜した場合は逆マルテンサイト相変態および R 相変態のいずれもピークが増大し, より大きな形状回復特性であることが予想される。さらに, 基板温度 400°C 以上で成膜した場合には, 逆マルテンサイト相変態のピークがシャープになり, より均質な合金組織になっていることが示唆される。

表 2 は, 基板温度を変えて成膜した SMA 膜の柔軟性の評

Fig. 3 Scheme of bulge test.

Fig. 4 Effect of deposition temperature on phase transformation behavior of TiNi film.

Table 2 Effect of deposition temperature on flexibility of TiNi film.
(after annealing at 500°C for 1h)

Deposition temperature	ϵ_{max} (%)			
	0.3%	0.5%	1.0%	1.5%
250°C	×	×	—	—
300°C	○	○	○	×
350°C	○	○	○	×
400°C	○	○	○	○
450°C	○	○	○	○

× : fracture, ○ : without fracture

Fig. 5 Results of bending test. (a) fracture, (b) without fracture

価結果である。それぞれの条件について2枚の試料により評価を行った。表中の×印は張力を加える過程で図5(a)のように破断した場合であり，○印は図5(b)のように破断しなかった場合である。基板温度250℃で形成した膜については，成膜直後にマイクロクラックが発生しており，Cu基板をはく離した瞬間に破砕してしまう非常に脆い膜であった。基板温度300℃で成膜した膜は，最大歪み1.0%($2r=0.25\text{ mm}$)までは破断しなかったが，最大歪み1.5%($2r=0.15\text{ mm}$)で破断した。基板温度350℃で成膜した膜は，2試料中1試料が破断したが，400℃以上の基板温度では最大歪み1.5%($2r=0.15\text{ mm}$)まで全く破断せず，良好な柔軟性を有することがわかった。

次に，基板温度400℃で成膜した膜を用い，形状記憶熱処理の温度および時間を変えた試料について同様の評価を行った。図6は，熱処理温度を400℃とし，1h，3hおよび5hの熱処理を行った膜のDSC曲線である。1hおよび3hの熱処理では，昇温時および降温時ともに50℃から65℃にかけてブロードなピークが生じた。5hまで熱処理した膜では，降温時に−10℃付近にマルテンサイト変態のピークが新たに

相が出現したと考えられる。昇温時には50℃から65℃にかけて重なり合うふたつのピークが見られ，逆マルテンサイト変態と逆R相変態のピークが重なったものと考えられる。

図7は，形状記憶熱処理温度を500℃とし，1h，3hおよび5hの熱処理を行ったTiNi膜のDSC曲線である。熱処理時間が1hのときは，逆マルテンサイト相変態，R相変態およびマルテンサイト相変態のいずれも小さなピークが生じるだけであるが，3hおよび5hの熱処理では，各変態とも高く急峻なピークになり，大きな形状回復特性を有する結晶組織が均質に得られたことが示唆される。熱処理時間3hのものについては，冷却下限を25℃までとして加熱サイクルに転じたDSC測定も行い，その結果も図7中に示した。マルテンサイト変態が生じる温度まで冷却されないために，加熱サイクル時に60℃から65℃にかけて見られるピークは，逆R相変態のみが生じているものと考えられる。常温以上の温度範囲でアクチュエータとして使用する場合には，この逆R相変態のみの形状回復を利用することとなる。

図8は，形状記憶熱処理温度を600℃とし，1hおよび3hの熱処理を行った膜のDSC測定結果である。加熱および冷却サイクルともに極端にブロードなピークとなり，広い温度範囲で相変態が生じていることを示している。アニール温度が高いことによって合金組織が不均一化し，ブロードな変態

Fig. 6 Effect of annealing time on phase transformation behavior of TiNi film.
(annealing temperature : 400℃)

Fig. 8 Effect of annealing time on phase transformation behavior of TiNi film.
(annealing temperature : 600℃)

Fig. 7 Effect of annealing time on phase transformation behavior of TiNi film.
(annealing temperature : 500℃)

Table 3 Effect of annealing condition on flexibility of TiNi films deposited under deposition temperature.

Evaporation temperature	Annealing condition	ϵ_{max} (%)			
		0.3%	0.5%	1.0%	1.5%
300℃	500℃, 3h	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
350℃	500℃, 3h	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
400℃	400℃, 1h	× ×	—	—	—
	400℃, 3h	○ ○	○ ○	○ ○	× ×
	400℃, 5h	○ ○	○ ○	○ ○	○ ×
	500℃, 1h	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
	500℃, 3h	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
450℃	500℃, 3h	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○

× : fracture, ○ : without fracture

Fig. 9 Stress-strain curves obtained from bulge test at room temperature for TiNi film.

挙動になったものと考えられる。

表3は、基板温度を300°Cから450°Cまで変えて成膜した薄膜について、熱処理の温度および時間をそれぞれ400~500°Cおよび1~5hの範囲で変えて形状記憶熱処理したときの柔軟性試験の結果である。基板温度400°Cで形成した膜について熱処理温度400°Cで1hの熱処理を行った場合は、最大ひずみ0.3%($2r=0.75\text{mm}$)で破断し、熱処理時間を3~5hまで長くすると柔軟性は若干向上するが、最大ひずみ1.5%($2r=0.15\text{mm}$)で破断した。これに対して、500°Cで熱処理を行った場合には、基板温度300°Cで形成した膜でも3hの熱処理によって最大歪み1.5%まで破断せず、柔軟性を大きく向上させる効果があった。先に示したDSCによる変態挙動の評価結果と併せて考えると、大きな形状回復特性を持ち、かつ柔軟性に優れるSMA膜を得るためには、500°Cで3~5hの熱処理が有効である。

次に、基板温度450°Cで成膜し500°Cで3hの形状記憶熱処理を行ったSMA薄膜について、室温(約25°C)におけるバルジ試験を行った。図9は、印加する最大圧力を200kPaから800kPaまで増加させながら負荷および除荷のサイクルを繰り返して得られた応力-歪み線図である。なお、負荷および除荷を1サイクル終わるたびに、固定治具に内蔵したヒーターにより薄膜を90°Cに加熱し、その後に次の加圧サイクルを行った。この加熱によりSMA薄膜の残留歪みがなくなり、初期状態まで形状回復していることが確認された。図9より、圧力を増加していく際には、歪みが2%を超えると傾きが減少していき、除荷の際には大きなヒステリシスを生じた。完全に除荷した状態で残留歪みが生じており、典型的な形状記憶合金の機械的特性を示している。800kPaまで加圧した際には最大4.5%まで歪んでおり、除荷後の残留歪みは約2%であった。本研究で利用したバルジ試験装置では、印加できるガス圧力の上限は800kPaであり、これ以上の加圧を行って破断に到るまで応力を与えることは困難であった。

次に、ヒーターにより薄膜を加熱したままの状態で行ったバルジ試験を行い、高温相における機械的特性を評価した。図10は90°Cにおいて800kPaまで加圧した際の応力-歪み線図である。比較のために、室温(約25°C)で測定した応力-歪み曲線も併せて示した。90°Cの場合、負荷および除荷にお

Fig. 10 Stress-strain curves obtained from bulge test at 90°C and room temperature for TiNi film.

る若干のヒステリシスが見られるものの、約1.5%の歪みで250MPa程度のほぼ直線的な応力-歪み特性となり、除荷後の残留歪みも見られず、高温相では弾性的な変形特性を持つことが確認された。

4. 結 言

フラッシュ蒸着による柔軟なTiNi形状記憶合金の厚膜形成を目指し、膜厚10μmのTiNi膜について、薄膜の機械的特性および形状記憶特性へ及ぼす、成膜時の基板温度および成膜後の形状記憶熱処理条件による影響を調べ、次の知見を得た。

- (1) 基板温度を250°Cから450°Cの間で変えても、形成した膜の変態温度への影響は小さい。いずれの場合も、昇温時には60°Cから70°Cで逆マルテンサイト変態が生じ、冷却時には60°Cから55°CでのR相変態および20°C以下の温度域でのマルテンサイト変態が生じる。しかし、いずれの相変態のピークの大きさおよび膜の柔軟性は基板温度に大きく依存し、350°C以上の基板温度で成膜することにより、急峻な相変態のピークが得られ、また、最大歪み1.5%まで破断しない柔軟性を得ることができる。
- (2) 基板温度が300°C以下で成膜した膜でも、500°Cで3hの形状記憶熱処理を行うことで柔軟性が向上する。形状記憶熱処理が400°Cの場合は柔軟性に欠け、また、600°Cの場合には変態ピークがブロードになり、500°Cが適正な熱処理温度である。
- (3) 基板温度450°Cで成膜し、500°Cで3hの形状記憶熱処理を行うことにより、バルジ試験において少なくとも歪み4.5%まで破損せずに変形する柔軟な薄膜が得られる。また、除荷後には2%近い歪みが残留し、形状回復温度以上に加熱することにより良好な形状回復特性を示す。

謝 辞

本研究の一部は、学術国際振興基金および(財)三豊科学技術振興協会の研究助成により行われた。ここに記して謝意を表する。

(Received June 18, 2008 : Accepted July 16, 2008)

文 献

- 1) S. Miyazaki ; *Oyo Buturi*, 69, (1), 38 (2000) (in Japanese).
- 2) T. Mineta, T. Mitsui, Y. Watanabe, S. Kobayashi, Y. Haga and M. Esashi ; *Sensors and Actuators A*, 88, 112 (2000).
- 3) S. Miyazaki and A. Ishida ; *Materials Science and Engineering*, A 273-275, 106 (1999).
- 4) A. Ishida, T. Sawaguchi and M. Sato ; *Kinzoku*, 74, (2), 33 (2004) (in Japanese).
- 5) E. Makino, M. Uenoyama and T. Shibata ; *Sensors and Actuators A*, 71, (3), 187 (1998).
- 6) E. Makino, T. Mitsuya and T. Shibata ; *Sensors and Actuators A*, 88, (3), 256 (2001).
- 7) T. Mineta, M. Abe, H. Kubo, E. Makino, T. Shibata ; Proc. of Asia-Pacific Conf. of Transducers and Micro-Nano Technology 2004, p. 322 (Inst. Electr. Eng. Jpn., 2004).
- 8) H. Kubo, M. Abe, T. Mineta, E. Makino and T. Shibata ; Proc. of the 21 th Sensor Symposium, p. 39 (Inst. Electr. Eng. Jpn., 2004).
- 9) T. Mineta, K. Hirota, E. Makino, T. Sugawara, S. Toh and T. Shibata ; *Key Engineering Materials*, 297-300, 244 (2005).
- 10) T. Sugawara, K. Hirota, M. Watanabe, T. Mineta, E. Makino, S. Toh and T. Shibata ; *Sensors and Actuators A*, 130-131, 461 (2006).

~~~~~