

特集 形状記憶合金研究の新たな展開

形状記憶合金薄膜の開発とマイクロアクチュエータへの応用

Development of sputter-deposited shape memory alloy thin films and their application to microactuators

宮崎修一 (筑波大学)

Shuichi MIYAZAKI

1 まえがき

近年、シリコンの微細加工技術が飛躍的に向上した結果、ミクロンオーダーのマイクロマシンやマイクロロボットの開発が期待されるようになってきている。これらのマイクロマシンを動かすためには、高性能の超小型駆動源(マイクロアクチュエータ)の開発が不可欠である。このアクチュエータ材料には、形状記憶合金が有力な候補材料として期待されている [1]。形状記憶合金は、動作と発生力が極めて大きい、魅力的なアクチュエータ特性を有する。しかも単純な機構で利用できるため、小型化には極めて有利である。しかし、形状記憶合金は熱の伝達を介して応答するため、従来のバルク材では応答性が悪いことが欠点である。材料を微少化することにより冷却効率を飛躍的に高めることができ、駆動源が熱であることからくる応答性の悪さを改善することが可能である。形状記憶合金にとって、マイクロマシンへの応用は本来の特性を遺憾なく発揮できる分野であり、マイクロマシンの開発の初期から形状記憶合金スパッタ薄膜の開発が熱望されていた。本稿では、形状記憶合金スパッタ薄膜の開発状況とマイクロマシンへの応用の動向を紹介する。

2 マイクロアクチュエータ特性比較

マイクロアクチュエータを作製するための多くの材料や方法が提案されている。Fig.1には、それらのアクチュエータ特性を、単位体積当たりの仕事と応答性で示してある。Ti-Ni 形状記憶合金薄膜(SMA)、固相-液相変態(SL)、気体熱膨張(TP)、固体熱膨張(TE)、電磁力(EM)、静電力(ES)、 piezo素子(PE)、筋肉(M)及びマイクロバブル(MB)の特性を比較してある [2]。これらの中で、SMA, SL, TPは、長い作動範囲に渡り大きな力を発生できるアクチュエータである。この内、SLとTPは応答性が遅いという欠

点がある。しかし、SMAは、 10^2 Hzの比較的速い応答性を示した上で、最も大きな仕事を生み出すことのできるアクチュエータである。

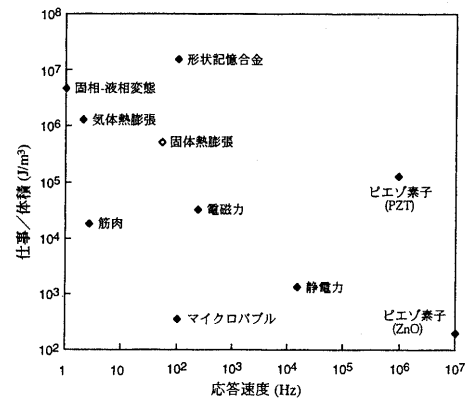


Fig. 1: 各種アクチュエータの特性比較。

SMAから生み出される仕事は、piezo素子、静電力、電磁力等の代表的なアクチュエータ素子と比べて二桁以上大きい。最近の結果によると、ほぼ完全な形状記憶効果を示す条件で、スパッタ薄膜で確認できている回復応力は600 MPa以上であり、回復歪みは6%である [3]。

応答性もアクチュエータの重要な特性であり、静電力と電磁力の場合は $10^3 \sim 10^5$ Hzであり、piezo素子の場合には 10^6 Hz程度である。形状記憶合金のバルク材料では、応答性が1 Hz以下であるが、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の薄膜では 10^2 Hzまで上昇する。仕事量が極めて大きいことを考慮すると固有の用途を開拓できる魅力的なマイクロアクチュエータ材料である。

3 Ti-Ni 合金スパッタ薄膜の開発

Ti-Ni系形状記憶合金スパッタ薄膜は、最も強力で大変位を発生するマイクロアクチュエータ材料として期待され、1990年から研究発表が始まった。開発

の当初の目標はバルク材料並の特性をスパッタ薄膜で実現することであったが、最近では薄膜固有の内部組織とそれに伴う特性改善も確認され、Ti-Ni 系形状記憶合金薄膜の機械的性質は既に実用レベルに到達している [1].

3.1 内部組織

スパッタ法では、成膜時の基板温度を高くしなければ、Ti-Ni 薄膜は非晶質状態で作製される。従来の溶解法で作成したバルク材とは異なり、非晶質状態から結晶化させるため、結晶化の過程で、非平衡相の析出物などを含む薄膜固有の内部組織が現われ [1][3]-[5], それを利用した特性改善が行われている。

Ti-Ni 合金の Ni 過剰側では、Ni 濃度が 1at% 増加するに伴い、変態温度が約 100 K も低下するが、Ti 過剰側では変態温度が高く組成に依らずほぼ一定である。室温が常用温度であるマイクロアクチュエータの場合、高い応答性を実現するためには変態温度が高い方が有利であるため、マイクロアクチュエータ用には Ti 過剰の Ti-Ni 薄膜が重要である。

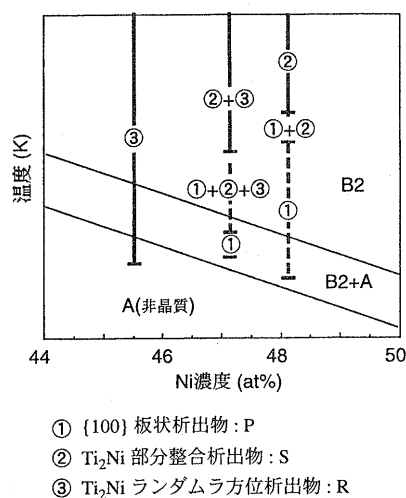


Fig. 2: Ti 過剰 Ti-Ni 合金スパッタ薄膜に形成される微細組織の熱処理温度と組成の依存性を示す模式図. 2本の斜線は、それぞれ低温側から結晶化開始温度及び終了温度を示す。

Fig.2 は Ti 過剰の Ti-Ni スパッタ薄膜において、熱処理温度と組成に対応してどのような微細組織が形成されるかを示した模式図である。観察した3種類の組成について、微細組織の種類を示してある。結晶化の開始及び終了温度はそれぞれ2本の斜線で示されており、Ti 濃度の増加に伴い上昇する。Ti-48.2at%Ni

の組成では、結晶化により非晶質から B2 相が形成され、結晶化の過程でマトリックスよりも Ti 過剰の非平衡 Ti-Ni 板状析出物 (①:P) が形成される。Fig.3 には、Ti 過剰の Ti-Ni 板状析出物の高分解能透過電子顕微鏡写真と電子回折パターンを示してある。電子回折斑点が $\langle 100 \rangle$ 方向にストリークを示していることは、 $\{100\}_{B2}$ 面に平行に数原子面から成る Ti 過剰の Ti-Ni 板状析出物があることに対応している。

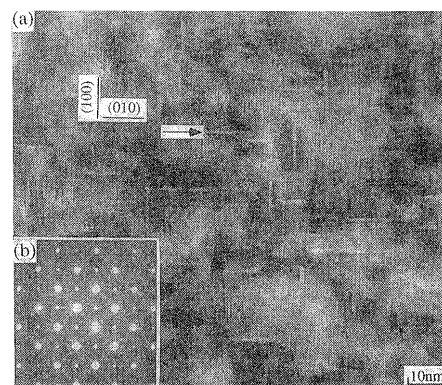


Fig. 3: 結晶化直後に $\{100\}_{B2}$ 面に形成された Ti 過剰 Ti-Ni 板状析出物。

Fig.2 の3種類の試料の組成は、平衡状態図から判断するといずれも Ti を過飽和に含んでおり、非晶質中では均一に固溶できていたが、結晶化すると固溶できなくなる。同一方位のナノサイズの結晶が形成されると、過剰の Ti 原子はナノ結晶の周辺に吐き出され、ナノ結晶が合体した界面に Ti 過剰の Ti-Ni 板状析出物を形成することになる。さらに熱処理温度が増加すると、板状析出物を核サイトとして母相と同じ方位関係を持った Ti_2Ni (②:S) が形成される。

Ti 濃度がさらに高い Ti-45.4at%Ni では、B2 相への結晶化温度が上昇する結果、非晶質から Ti_2Ni が直接形成される。そのため Ti_2Ni はマトリックスの非晶質とは特定の方位関係を取る必要がなく、お互いランダムな方位に形成される。その後、熱処理温度が上昇し、マトリックスの非晶質が B2 相に結晶化すると、B2 相内にランダム方位の Ti_2Ni 粒子 (③:R) が分散した組織になる。

上の2つの試料の中間の組成を有する Ti-47.3at%Ni では、結晶化直後に3種類の析出物 (P, S, R) が同時に含まれた微細組織が形成される。その例を Fig.4 に示す。10 数 nm の大きさのナノ結晶が合体した界面に、P→で示した $\{100\}_{B2}$ 面に沿った Ti 過剰の板状析出物が形成されている。板状析出物は数原子層

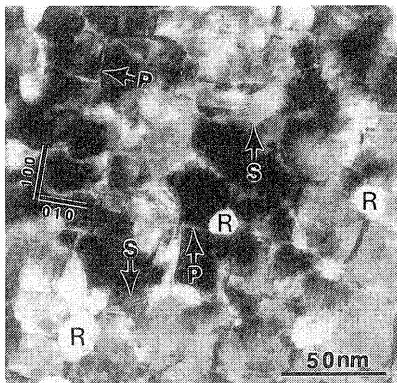


Fig. 4: 結晶化直後の Ti-47.3at%Ni スパッタ薄膜の $[001]_{B2}$ 入射による TEM 像.

の厚さで、長さ 10nm 程の非平衡相である。板状析出物同士の間隔が合体直前の B2 ナノ結晶のサイズに対応する。その他に平衡相の Ti_2Ni 析出物が 2 種類形成されている。1 つは、非晶質中で形成された R であり、マトリックスの B2 相とは特定の方角関係を持たずランダム方位分布をしている。電子線は B2 相に回折条件を満たすように入射しているため、ランダム方位の Ti_2Ni 析出物は電子線を透過するため R → で示されるように白い粒状に観察される。他の Ti_2Ni 析出物 S は、B2 相中で形成されたため、B2 相とは同じ方角関係を持っており、S → で示すようにモアレ像として観察される。

3.2 変態および機械的特性

Ti-Ni 系合金薄膜の各種特性は、現在までに実用レベルに達している。以下に、その概略を述べる。室温で使用されることが基本であるマイクロアクチュエータの場合、変態温度そのものを上げることは冷却効率を上げ応答性を高めるために効果がある。Ti-Ni 二元合金では、 M_s 点の最高温度の 340 K 程度と室温との温度差が最高の応答性を与える。さらに変態温度を上げるためには、Pd を Ni と置換することが有効であり、変態温度を 773 K 以上にすることも可能である。形状記憶効果を示すことが確認されたスパッタ薄膜においては、22at%Pd を添加したときに M_s 点が 385 K となり二元合金よりも 50 K 高い温度が達成されている [3]。一方、応答性を高める他の方法としては、変態温度ヒステリシスを小さくすることも効果がある。そのためには Cu の添加が有効である。Ti-Ni 二元合金のヒステリシスが約 30 K であるが、10%の Cu を Ni と置換すると 10 K にまで減少する [3]。

降伏応力、破断伸び及び破断応力などの機械的性質は、構造材料としての安定性の目安になる。降伏応力以下の応力の下では形状記憶効果も完全に現われるため、降伏応力は形状記憶効果の安定性の目安でもある。ほぼ完全な形状記憶効果が現われた応力が 600 MPa 以上であることから、マクロな降伏応力の最大値は 600 MPa 以上ということになる。これは、マルテンサイト相の降伏応力と考えられる。マルテンサイト変態をしない高温で変形したときには母相 (B2 相) の降伏応力が測定できるが、1,000 MPa 以上の値が測定されている [1]。破断伸びの最大値は、等原子比組成近傍の薄膜で 50%以上が確認され、破断応力の最大値は Ti-51.5at%Ni 薄膜で得られた 1,700 MPa である [1]。このような機械的性質は、バルク材料の値に匹敵するものであり、スパッタ法固有の微視的欠陥に伴う脆化の問題は十分に解決できていることを示している。

4 マイクロマシンへの応用の動向

4.1 マイクロアクチュエータ作製の試み

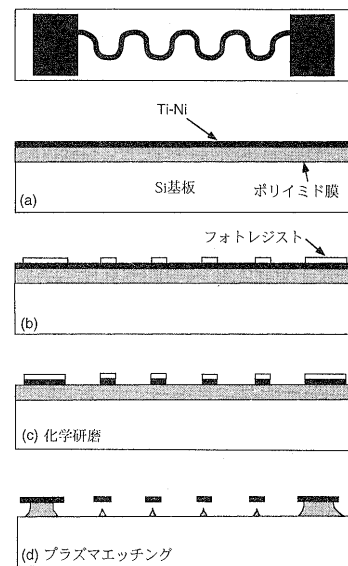


Fig. 5: Ti-Ni 薄膜マイクロスプリングの微細加工プロセス.

Ti-Ni 形状記憶合金薄膜を用いて、マイクロアクチュエータを作製する微細加工法が提案されている [6]-[8]。代表例を Fig.5-7 に示す。Fig.5 は、最上段にあるフリースタANDINGの Ti-Ni マイクロスプリングを Si 基板上に作製するプロセスを示している [6]。初めに、3 μm の厚さのポリイミド膜をスピコートする。ポリイミド膜は犠牲層として用いられ、後で Ti-Ni

薄膜と Si 基板の間に空間を作る役割をする。次に、ポリイミド膜の上に $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の Ti-Ni 薄膜をスパッタ法でコーティングして、Fig.5(a) のようになる。さらに、Ti-Ni 薄膜の上にフォトリソ膜をコーティングし、バークニング、露光、現像処理を経て、最上段のマイクロスプリング以外の領域を取り除き、Fig.5(b) のように Ti-Ni 薄膜を露出させる。Fig.5(c) のように露出部の Ti-Ni 薄膜を酸研磨で除去して微細加工を施した後、Fig.5(d) に示すようにプラズマエッチングによりマイクロスプリング形状の Ti-Ni の下のポリイミド膜を除去して、Ti-Ni 薄膜を基板から切り離すと、最上段のマイクロスプリングが作製できる。

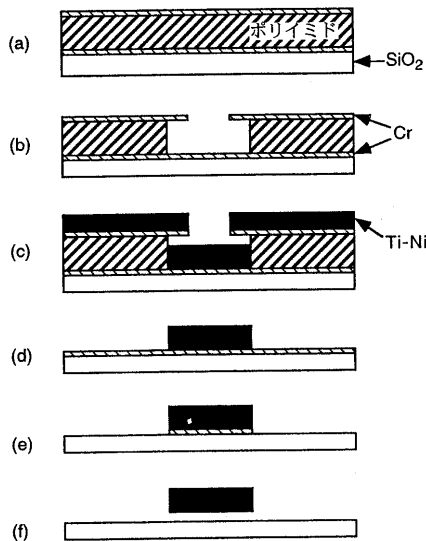


Fig. 6: Ti-Ni を酸研磨しない微細構造作製法。

Fig.6(a)-(f) は、Ti-Ni 薄膜の酸研磨を行わずに、所定の形状の Ti-Ni 構造を形成するためのプロセスを示している [7]。この場合には、 SiO_2 膜付きの Si を用いる。(a) SiO_2 膜の上に、Cr 膜、ポリイミド膜、Cr 膜の犠牲層を順にコーティングする。(b) 前述のフォトリソ法により、上側の Cr 膜の所定部を微細加工して除去する。プラズマエッチングにより、Cr 膜を除去した部分からポリイミド膜を加工し、ポリイミド膜中に所定の形状を持つモールドを作製する。(c) 次に、上下の Cr 膜表面に、Ti-Ni をスパッタ法で成膜した後、(d) KOH 液によりポリイミド膜を完全に除去すると、モールド内に成形された Ti-Ni 膜が、下の Cr 膜上に残される。(e) 最後に、Cr 膜を酸研磨で除去すると、(f) のように所定の形状の Ti-Ni 薄膜が基板から剥離できる。

次に、著者らのグループでダイアフラム型アクチュエータを作製した時に採用した加工法を Fig. 7(a)-(c)

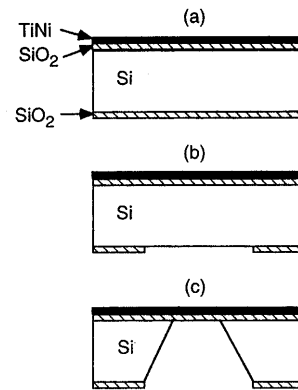


Fig. 7: ダイアフラム型 Ti-Ni マイクロアクチュエータの微細加工法。

に示す。(a) まず、 SiO_2 膜を両面に持つ Si 基板を用いて、Ti-Ni を片側の SiO_2 膜上に成膜する。(b) Ti-Ni 薄膜を記憶処理した後、反対側の SiO_2 膜に、フォトリソ法により正方形の穴を加工する。(c) 次に、上側の SiO_2 膜に達するまで、Si に異方性エッチング加工を施す。このようにして作製したマイクロアクチュエータの形状を Fig.8 に示す。室温から 334 K までの温度における形状を、Fig.8(a) に等高線で描いてある。中央部の高さは $22.7\ \mu\text{m}$ である。

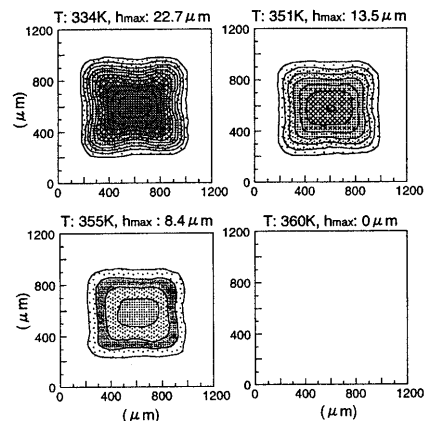


Fig. 8: 過熱時の Ti-Ni マイクロアクチュエータの形状変化。

温度を上げていくと、Fig.8(b), (c) のように 351 K と 355 K の時の形状で判るように高さが低くなっていき、360 K 以上の温度になると、Fig.8(d) のように完全に平坦になる。冷却すると、反対に盛り上がっていき元の高さまで到達する。さらに過熱と冷却を行うと、この動きが繰り返される。観察は大気中で行い、特に片側に圧力を加えていないため、ダイアフラム自身に冷却時の形状変化を引き起こす駆動力があると考えられる。アクチュエータの中心を通り、横に線を引

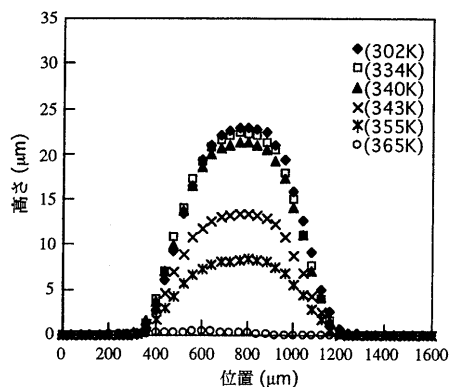


Fig. 9: Fig.8 のアクチュエータの中央部を通る縦断面形状の温度依存性.

いた位置での過熱時の各温度における断面図形を Fig.9 に示す. アクチュエータの動きは, 一次の固相間変態であるマルテンサイト変態に伴い, Ti-Ni 薄膜が形状変化をすることにより起きているため, 温度ヒステリシスがある. このことを示すために, 冷却-過熱中のアクチュエータの中心部の動きを温度の関数で整理して示したのが Fig.10 である. 冷却中は, 340 K 付近からアクチュエータは上昇し始め, 室温では十分な高さになっている. 過熱をすると, 330 K 付近から下降し始め, 360 K 付近で完全に平坦になることが読み取れる. ここで重要なことは, 変態温度がアクチュエータの常用温度の室温 (293 K) よりも約 50 K 高いことである. 十分な自然冷却効果が期待できるため, 良好な動特性が期待できる. この Ti-Ni 薄膜の変態温度は, 二元合金で得られる最高温度に近く, 純度の高い良好な形状記憶合金薄膜であることを示している.

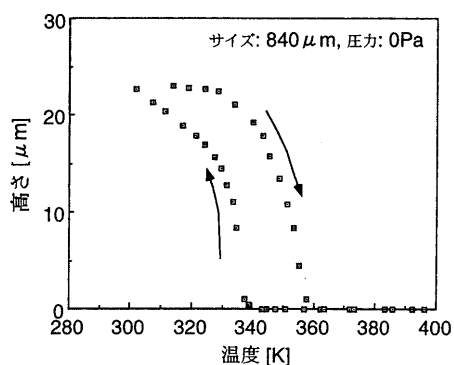


Fig. 10: 冷却-過熱中の Fig.8 のアクチュエータ中央部の高さ変化.

Ti-Ni スパッタ薄膜を用いたマイクロアクチュエータの動的特性評価の一例を Fig.11 に示す. 図は, Si 基板上の Ti-Ni 薄膜に通電加熱をした時の, 電圧, 温

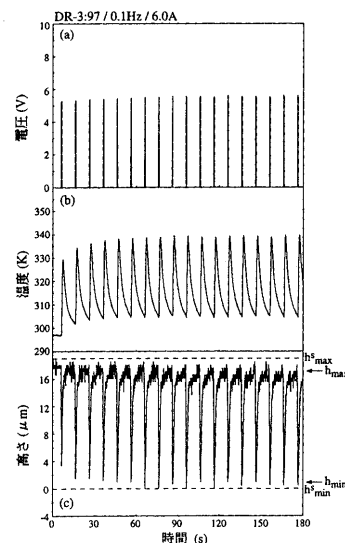


Fig. 11: マイクロアクチュエータの動的特性. (a) 電圧, (b) 温度, (c) アクチュエータ中央部の高さを時間の関数で示す.

度, アクチュエータ中央部の高さをそれぞれ時間の関数で示したものである. 電流を流す時間と切っている時間の比をデューティー比 (DR) とすると, この結果は応答周波数が 0.1 Hz で DR が 3:97 の場合である. 通電の ON-OFF に対応して, 温度の変動とアクチュエータ中心部の高さの変動が認められる. 高さの変動を示す図において, 横に引いた 2 本の上下の平行線 (h_{\max}^s と h_{\min}^s) は, それぞれマイクロヒーターを使って温度の変化を与えて静的に測定した時の室温と逆変態温度以上における高さを示している. 高さは Si 基板の面を基準にとっているため, ゼロは Ti-Ni 薄膜が完全に平坦になっている状態を意味している. 通電加熱により 0.1 Hz の周波数で温度変動を与えた時の動きは, 静的に測定された動作範囲とほぼ同じ領域を動いていることが分かる. 温度変動の周波数を上げると, アクチュエータ中心部の高さの変動量は減少する傾向を示す. 例えば, 周波数が 0.1 Hz の変動量 19 μm を基準にすると, 周波数が 1 Hz, 10 Hz, 20 Hz, 50 Hz の場合の変動量はそれぞれ 1/2, 1/3, 1/4, 1/6 であった. 100 Hz でも動きが肉眼で認めることができ, 実用的に利用できる機能を有することが実証できている.

5 おわりに

100 μm 以下の厚さの Ti-Ni 圧延薄板と 25 μm までの直径の Ti-Ni 細線を用いたミリメートルサイズの微小機械は、既に試作の段階にきており、各種のマイクロマシンが作製されている。この場合でも、マシン全体を小さくするために、構造部材は異方性エッチングにより微細加工された Si を用いていることが特徴である。

また、Ti-Ni 形状記憶合金スパッタ薄膜の機械的性質及び形状記憶特性は、圧延薄板や細線のそれに匹敵し、既に実用材料に必要な特性を満たしている。しかし、スパッタ薄膜を用いたマイクロアクチュエータの応用例は、2~3 の試作品を除いて余り多くはない。この理由の一つは、実用に耐えるスパッタ薄膜を作製できる研究グループは世界中で大学及び国立研究所の数グループだけであり、良好な Ti-Ni バルク材料を製造してきたメーカーは一社も含まれていないことが挙げられる。他の理由は、1980 年代に Ti-Ni バルク材料が製造できるようになったのに呼応して、応用特許の申請が急増し、多様な応用例も作製されたバルク材料の歴史 [9] とは異なることである。スパッタ薄膜の応用に際しては、シリコンの微細加工のバッチプロセス中に Ti-Ni 薄膜の作製を組み込まなければならないため、使用者がスパッタ薄膜を製造できることが基本になるからである。その意味では、Ti-Ni 薄膜はまだ使用者の手に届く状態になっていない訳であり、薄膜製造法の今後の技術移転を待つことになる。さらに、多様な形態のマイクロアクチュエータ作製のために、Ti-Ni 薄膜を組み込んだシリコン基板の微細加工法の開発がさらに進められることが必要である。このような事情が、Ti-Ni 実用薄膜ができてでも実用に直結しない理由であるが、数年程度の潜伏期間の後には確実に多様な応用が現われると期待できる。特に、他のアクチュエータ材料と比べ、一桁以上大きな力と変位を示す形状記憶合金薄膜が実用されるようになると、従来考えられなかった数多くの応用製品が開発されると考えられる。

参考文献

- [1] S. Miyazaki and A. Ishida: Martensitic transformation and Shape Memory Behavior in TiNi-base Thin Films, *Materials Science and Engineering, A*, Vol.273-275, (1999), pp.106-133.
- [2] P. Krulevitch, A.P. Lee, P.B. Ramsey, J.C. Trevino, J. Hamilton and M.A. Northrup: Thin film shape memory alloy microactuators, *J. Microelectromechanical Systems*, Vol.5, (1996), pp.270-282.
- [3] S. Miyazaki, K. Nomura, A. Ishida and S. Kajiwara: Recent Developments in Sputter-deposited Ti-Ni-base Shape Memory Alloy Thin Films, *Journal de Physique IV*, Vol.7, Colloque C5, Suppl. J. de Phys. III, (1997), pp.275-280.
- [4] S. Kajiwara, T. Kikuchi, K. Ogawa, T. Matunaga and S. Miyazaki: Strengthening of Ti-Ni Shape Memory Films by Coherent Subnanometric Plate Precipitates, *Phil. Mag. Letters*, Vol.74, (1996), pp.137-144.
- [5] S. Kajiwara, K. Ogawa, T. Kikuchi, T. Matunaga and S. Miyazaki: Formation of Nanocrystals with an Identical Orientation in Sputter-deposited Ti-Ni Thin Films, *Phil. Mag. Letters*, Vol.74, (1996), pp.395-404.
- [6] J.A. Walker, K.J. Gabriel and M. Mehregany: Thin-film Processing of Ti-Ni Shape Memory Alloy, *Sensors and Actuators*, Vol.A21-23, (1990), pp.243-249.
- [7] Y. Nakamura, S. Nakamura, M. Ataka, H. Fujita and S. Miyazaki: Micromachining Process for Thin-Film SMA Actuators, *Proc. of the Conf. on Emerging Technologies and Factory Automation*, ETFA-96, (1996), pp.493-497.
- [8] R.H. Wolf and A.H. Heuer: Ti-Ni (Shape Memory) Films on Silicon for MEMS Applications, *J. Microelectromechanical Systems*, Vol.4, (1995), pp.206-213.
- [9] 宮崎修一: 形状記憶合金の研究と応用の動向, *金属*, Vol.62, 10月号 (1992), pp.88-95.