

機関番号：24506
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560083
 研究課題名（和文） 高速応答形状記憶合金マイクロアクチュエータ材料の開発とそのマイクロ加工技術の確立
 研究課題名（英文） Development of High Response Shape Memory Alloy Micro-Actuator Material
 研究代表者
 井上 尚三（INOUE SHOZO）
 兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：50193587

研究成果の概要（和文）：Ti-Ni 形状記憶合金を用いたマイクロアクチュエータの応答速度を向上させることを目的とし、第三元素 X を加えた Ti-Ni-X スパッタ薄膜の機械的特性を調査した。その結果、Cu を 15%程度加えることで、塑性変形しにくく応答速度の大きな素材とすることができると明らかとなった。また、その素材を利用したマイクロアクチュエータを作製する技術を確認し、200Hz 以上の応答速度があることを示した。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the response speed of Ti-Ni shape memory alloy micro-actuator, we have investigated the mechanical properties of Ti-Ni-X ternary alloy thin films prepared by sputtering. It is confirmed that the 15at% addition of Cu into Ti-Ni alloy is effective to increase their critical stress against plastic deformation and to have a faster actuator response. Furthermore, the diaphragm type micro-actuator using this material showed an actuation response to a pulse current of more than 200Hz.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究代表者の専門分野：薄膜工学、材料物性

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：形状記憶合金、薄膜、マイクロアクチュエータ、スパッタリング

1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金は、単位体積当たりの発生力と変位量が大いことから MEMS 用アクチュエータとして期待されている。しかし、その応答速度は数 10Hz 程度と遅いのが欠点である。応答速度の高速化には、(1)変態温度の上昇、(2)変態温度ヒステリシスの低減、(3)温度以外の刺激による変態挙動の利用等が有効であり、(1)や(2)の実現のためには Ti-Ni 合金への Pd、Zr、Cu 等第 3 元素の添加が、(3)には磁場で変態する強磁性形状記憶合金

が有望視されている。

2. 研究の目的

本研究では、以前の研究から、Ti-Ni-Pd 合金と Ti-Ni-Cu 合金が最も有望であると判断した。そこで、スパッタリング法によって種々の組成のこれらの 3 元形状記憶合金薄膜を作製し、高速アクチュエータとして利用可能な素材を得るための成膜・熱処理条件を検討することを第一の目標とした。特に、従来殆ど行われていない通電加熱に伴う形状

記憶挙動の定量評価が可能なシステムを構築し、より実用的な評価を取り入れることが本研究の大きな特徴である。さらに、得られた材料を用いたマイクロデバイスを実際に作製した上で、その応答性を評価していくことを最終目標としている。

3. 研究の方法

(1) フリースタンド薄膜の作製と評価方法

本研究では、図1に示す Ti-Ni-X (X=Pd, Cu)3 元合金薄膜を3基の独立したマグネトロンを持つスパッタリング装置を用いて作製した。これらのマグネトロンはそれぞれ独立した直流電源で駆動できるようになっているため、成長する薄膜の組成を任意にコントロールできる。ターゲットには、Ti (純度: 99.5%)、Ni (99.7%)、Pd (99.9%)、Cu (99.99%)の純金属板を用いた。本研究ではPd (あるいはCu)の添加量による形状記憶挙動の変化を調べるために、Ti組成を50-51at%で一定として種々のPd (あるいはCu)組成を持つ薄膜試料を準備した。成膜中は基板ホルダーは6rpmで回転させることで、薄膜面内の組成と膜厚の均一化を図った。基

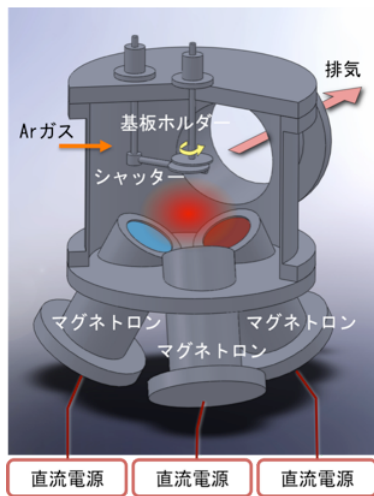


図1 3源スパッタリング装置

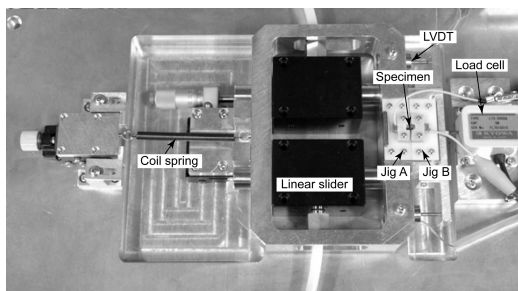


図2 開発した小型引張り試験機の概観

板には厚さ 100 μ m の銅箔、あるいは 1 μ m の熱酸化膜を持った(001)Si ウェハを用いた。

基板を室温として作製した as-deposited 薄膜(膜厚: ~5 μ m)は非晶質であったので、銅箔基板を希硝酸で溶かし去ってフリースタンド薄膜とした後、石英管内に真空封入し 700 $^{\circ}$ C \times 60 分 \rightarrow 水冷の熱処理を施して結晶化させるとともに平面の形状を記憶させた。薄膜の組成、モルフォロジー、変態挙動は EDX を装備した SEM、X線回折、DSC などを用いて評価した。

熱処理後の薄膜の「静的」な形状記憶挙動は、一定応力下での熱サイクル試験によって評価した。この試験は自動温度調節器を備えた小型引張り試験機で実施した。以下、手順を簡単に述べる。まず、短冊状試験片 (1 \times 5 $^{\text{L}}$ mm) を試験機にセットし、140 $^{\circ}$ Cまで加熱する。この温度で一定引張り応力を負荷し、その応力を保ったまま-80 $^{\circ}$ Cまで冷却した後、温度を再び 140 $^{\circ}$ Cまで加熱する。この熱サイクル間の試料のひずみを記録することで、温度-ひずみ曲線を得ることができる。本研究では、ひとつの試料について負荷応力を段階的に増加させて、種々の応力レベルでのデータを得た。温度の走査速度は 5 $^{\circ}$ C/min とした。

通電加熱による薄膜の「動的」な形状記憶挙動を評価するために、本研究では専用の装置を開発した。図2に装置の外観を示す。試料 (2 \times 6 $^{\text{L}}$ mm) は、電気的に浮いた状態のジグAとBの間に取り付けられるようになっており、外部から通電加熱できるようになっている。ジグA側は空気軸受けによって支持されており、この部品に取り付けられたコイルばねによって試料に一定の引張り荷重を与えられるようになっている。このばねのバネ定数は、試料の全長が変化しても試料への負荷応力が \pm 1MPa程度になるように設計されている。

(2) ダイヤフラム型アクチュエータの作製

本研究では、マイクロデバイスとして最も基本的なダイヤフラム型のマイクロアクチュエータを作製し、その動作特性を評価する

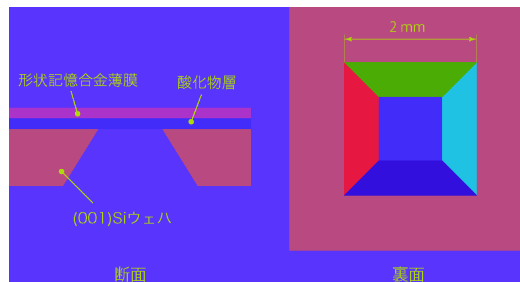


図3 ダイヤフラム型アクチュエータの構造

ことにした。1 μm の酸化膜を持った Si(001) 上に 1 μm の形状記憶合金薄膜を成長させ、熱処理によって結晶化させた。その後、Si ウェハ裏面にフォトリソグラフィによって形成した 2 \times 2mm の窓を持つ SiO₂ 膜をマスクにして、TMAH による異方性エッチングでキャビティを形成した。これにより、図 3 に示すような Ti-Ni-X 形状記憶合金と SiO₂ 層からなる二層構造のアクチュエータが形成できる。これは、マイクロポンプやマイクロバルブの基本となる構造である。

4. 研究成果

(1) Ti-Ni-X 3 元合金薄膜の変態温度

本研究では、DSC によって種々の第三元素組成を持つ Ti-Ni-X 薄膜の変態温度を測定した。Ti-Ni-Pd 合金薄膜の結果を図 4 に示す。(a) から、この合金のマルテンサイト変態開始温度 (M_s) は、Pd 組成が 10at% までは一旦わずかに低下するが、それ以上に Pd 組成を増すと上昇に転じることがわかる。27at% Pd 薄膜の M_s 温度は、180 $^{\circ}\text{C}$ にまで達している。同図(b) に示した変態温度ヒステリシス (A_f と M_s の温度差と定義した) は、Ti-Ni 2 元合金の約 45 $^{\circ}\text{C}$ から Pd を 10at% 程度添加することで約 17 $^{\circ}\text{C}$ まで急激に減少していることがわかる。これらの変化はマルテンサイト相の変化に伴って生じたものであると考えられる。DSC および X 線回折の結果を総合すると、Pd 組成が 8at% までは B2 \Rightarrow R \Rightarrow B19' の 2 段変態を示すのに対し、Pd 組成が 10at% を越えると B2 \Rightarrow B19 の 1 段変態に変化するものと結論された。このような変態挙動の変化は、筑波大の宮崎らの結果と非常によく一致している。

図 5 に、同様の測定を Ti-Ni-Cu 合金薄膜に対して行った結果を示す。(a) を見ると、Ti-Ni-Cu 合金の M_s 温度は Cu 組成を増加させることによって上昇していくが、Pd 合金の場合とは異なり Cu 組成 8at% 程度の時の約 55 $^{\circ}\text{C}$ で飽和してしまうことがわかる。(b) の変態温度ヒステリシスは、Cu 組成が 5at% 程度まで急激に減少しており約 13 $^{\circ}\text{C}$ 程度で一定となる様子が見える。このヒステリシスの変化もマルテンサイト相の変化に対応しており、本研究で作製した Ti-Ni-Cu 合金薄膜は、DSC 測定の結果からは全て B2 \Rightarrow B19 のような 1 段変態を示すものと考えられた。

(2) 静的な形状記憶挙動

形状記憶合金マイクロアクチュエータにとって、回復可能ひずみ (ϵ_R) と塑性変形に対する臨界応力 (σ_c) は非常に重要な機械的性質である。本研究では、これらの情報を種々の応力下の熱サイクル試験で得られた温度-ひずみ曲線から得た。 σ_c は、冷却-加熱

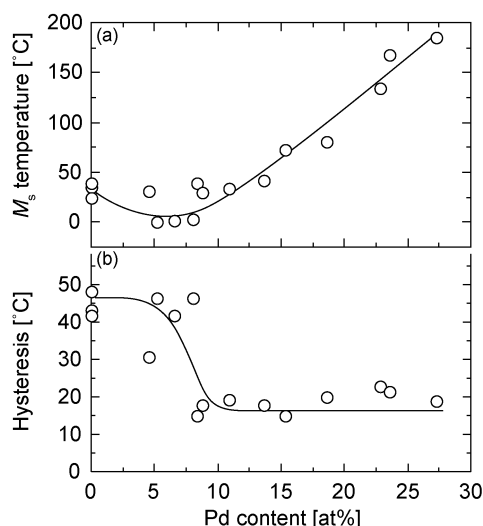


図 4 Ti-Ni-Pd 合金薄膜の変態温度とそのヒステリシス

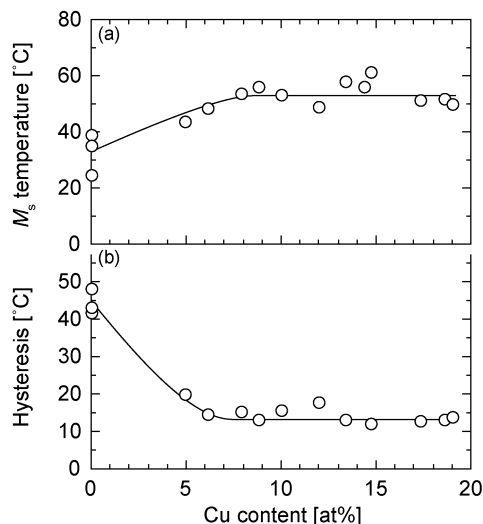


図 5 Ti-Ni-Cu 合金薄膜の変態温度とそのヒステリシス

の 1 サイクルの試験終了時に回復できずに残留する塑性ひずみが 0.04% を越えた応力と定義した。一方、 ϵ_R は、冷却時に生じる変態ひずみと加熱時の残留塑性ひずみの差と定義した。

図 6 は、Ti-Ni-Pd 合金薄膜の最大回復可能ひずみ (ϵ_{Rmax}) と臨界応力を Pd 組成に対してプロットしたものである。 ϵ_{Rmax} は、Ti-Ni 2 元合金薄膜の ~4% から Pd 組成の増加に伴って ~1.5% まで減少していることがわかる [図(a)参照]。これは、Pd 組成の増加によってマルテンサイト相が単斜晶の B19' から斜方晶の B19 に変化することで母相から取り出せるひずみが小さくなったことによるものである。一方、同図(b)のように、この合金

の σ_c は Pd 組成に依存せずほぼ 200MPa で一定であることが明らかとなった。

図 7 には、Ti-Ni-Cu 合金薄膜の場合の結果を示す。Ti-Ni-Cu 合金薄膜の ϵ_{Rmax} も、Ti-Ni-Pd 合金薄膜の場合と同様に、Cu 組成の増加に伴って約 2%まで減少している。上述したように DSC 測定では本研究の Ti-Ni-Cu 合金は B2 \Rightarrow B19 の 1 段変態するものと考えられたが、8at%以下の Cu 組成の試料については熱サイクル試験では低温域で B19 \Rightarrow B19' の 2 段目の変態が生じるように見受けられた。このような変態挙動は他の研究者によっても報告されている。また、同図 (b) に示したこの合金薄膜の σ_c は、Cu 組成の増加に伴って直線的に増加していき、20at%Cu 合金薄膜の σ_c は 500MPa に達するようになっていることがわかる。

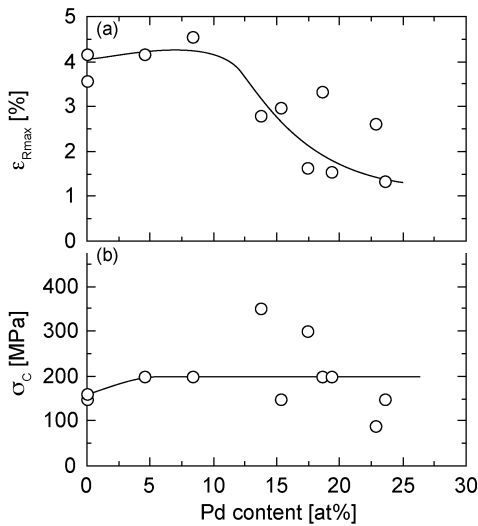


図 6 Ti-Ni-Pd 合金薄膜の ϵ_{Rmax} と σ_c

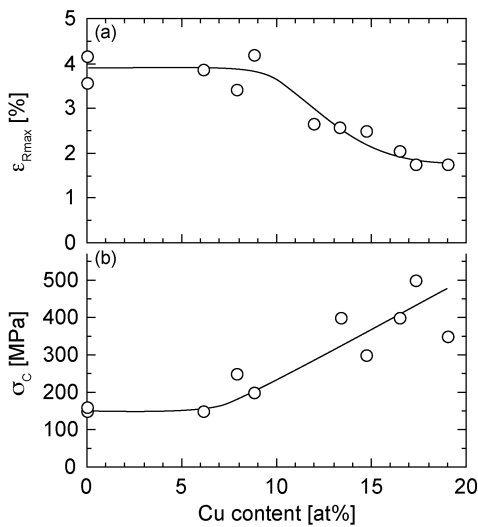


図 7 Ti-Ni-Cu 合金薄膜の ϵ_{Rmax} と σ_c

(3) 通電加熱による動的な形状記憶挙動

ここまで述べてきたように、Pd や Cu の添加によって薄膜の変態温度が上昇させたり、変態温度ヒステリシスを低減させたりすることが可能であることが明らかとなった。この変化は当初の目標通りであり、形状記憶合金アクチュエータの応答速度の改善が期待できると言える。ここでは、通電加熱に伴う「動的」な形状記憶挙動を定量的に測定した結果について述べていく。

図 8 に、Ti-Ni 2 元合金薄膜に 100MPa の引張り応力を負荷した状態で、1A の単発の電圧パルスを与えた場合に見られた形状記

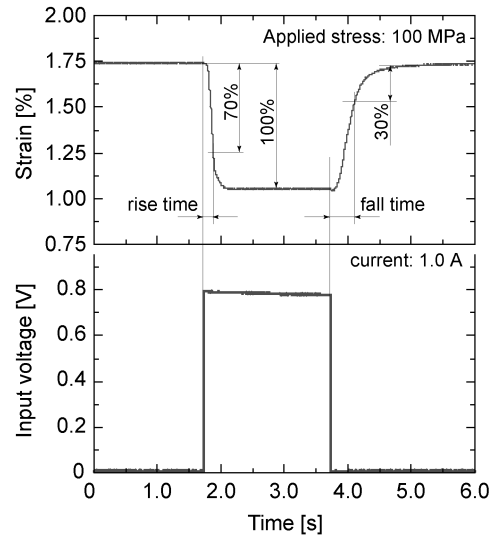


図 8 単発の電圧パルスに対する典型的な形状記憶合金薄膜の応答

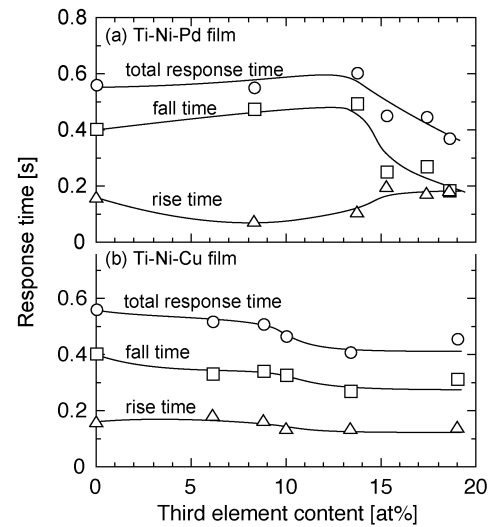


図 9 立ち上がり・立ち下がり時間の第 3 元素組成に伴う変化

憶挙動を示す。(a)、(b)はそれぞれ試料のひずみと印加電圧の時間変化を表している。この図のように、印加電圧の変化に同期した試料のひずみの変化が確認できる。本研究では、形状記憶効果の立ち上がり時間 (rise time) と立ち下がり時間 (fall time) を図7に示すように定義することにして、第三元素の組成が応答速度にどのような影響を及ぼしているかについて評価することにした。

図9(a)、(b)に Ti-Ni-Pd、Ti-Ni-Cu 合金薄膜で測定された立ち上がり、立ち下がり時間と第三元素組成比の関係を示した。図(a)の Ti-Ni-Pd 合金について見ると、Pd 組成の増加とともに立ち上がり時間は一旦減少した後増加に転じているのに対し、立ち下がり時間は Pd 組成が 15at% を越えたところで急激に減少することがわかる。立ち上がり時間と立ち下がり時間の和で定義される総応答時間 (total response time) も、Pd 組成が 15at% 以上で急激な減少を見せている。Ti-Ni-Pd 合金薄膜の応答時間の変化は、変態温度ヒステリシスの低減よりむしろ Ms 温度の上昇によってもたらされていると言える。これに対し、図(b)の Ti-Ni-Cu 合金薄膜の結果を見ると、Cu 組成の増加とともに立ち上がり時間、立ち下がり時間ともに僅かに減少していることがわかる。総応答時間で見ると Cu 組成が 10at% 以上になると低減していると言えるので、この合金薄膜では変態温度ヒステリシスの低減が応答時間の低減に役立っていることが結論できる。

(4) ダイヤフラム型マイクロアクチュエータの動作特性

前項で見たように、Ti-Ni-Pd 合金薄膜と Ti-Ni-Cu 合金薄膜の通电加熱による応答速度には大きな差は認められなかった。また、取り出せる変位に相当する回復可能ひずみにも大きな差は無かった。一方、塑性変形に対する抵抗力が大きいこと、材料のコストなどを勘案すると Ti-Ni-Cu 合金薄膜の方が優れた材料であると結論できる。また、組成的には 15at% 程度 Cu を含有するものがベスト

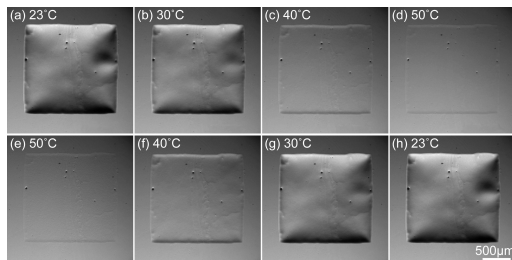


図10 プレートヒーター上でのダイヤフラムの形状記憶挙動

と考えられる。そこで、本研究では、この材料を用いてダイヤフラム型のマイクロアクチュエータを作製してその動作特性について評価することとした。

作製したデバイスをプレートヒーター上で加熱して周囲温度に伴うダイヤフラムの形状変化を CCD カメラによって観察した結果を図10に示す。この図中で(a)に示すように試料温度 30°C ではダイヤフラム部が膨れているが、(b)→(d)のように温度上昇に伴って膨らみが小さくなっていき、55°C でほぼ完全に形状回復していることがわかる。一方、冷却時には 50°C までフラットであったものが、45°C 付近で膨らみ始め、30°C でほぼ元の形状に戻っており、形状記憶効果に伴う駆動を確認することができる。

図11に、この試料に 1~50Hz のパルス電流を与えた時のダイヤフラム中心部の変位をレーザー変位計で測定した結果を示す。(a)の 1Hz の場合、矩形波の電圧信号に同期した振動が生じている様子がうかがえる。また、周波数の増加とともに、変位の波形は三角波状に変化していくことがわかる。図12には、ダイヤフラムの変位振幅とパルス電圧信号

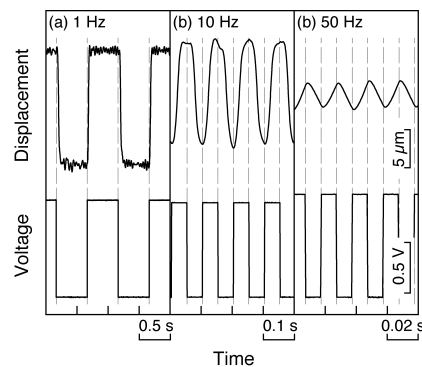


図11 電流パルスに伴うダイヤフラム中心の変位

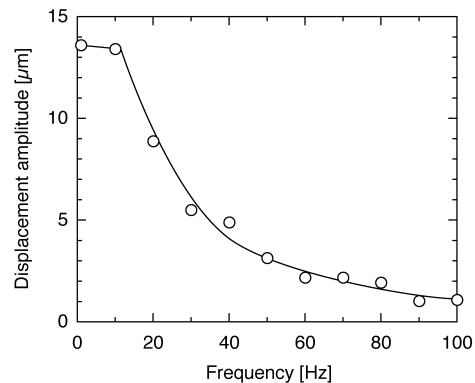


図12 ダイヤフラム中心部の振幅のパルス周波数依存性

の周波数の関係を示す。この図から、振幅は駆動周波数の増加とともに急激に減少しているが、100Hzにおいても1 μ m程度の駆動が確認できる。さらに詳細に調査したところ、200Hzでも0.35 μ m程度の振幅が認められた。振幅が小さいという問題点はあるものの、十分に大きな応答速度が得られたと結論できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① K. Hori, T. Namazu and S. Inoue: "Effect of Cu content on the shape memory behavior of Ti-Ni-Cu alloy thin films prepared by triple-source dc magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol.518, pp.S26-S28 (2010).
- ② S. Inoue, K. Hori, N. Sawada, N. Nakamoto and T. Namazu: "Shape Memory Behavior of Ti-Ni-X (X= Pd, Cu) Ternary Alloy Thin Films Prepared by Triple-Source DC Magnetron Sputtering", Materials Science Forum, Vol.638-642, pp.2068-2073 (2010).
- ③ 井上尚三, 生津資大, 小寺澤啓司, "非平衡スパッタリング法によるTi-Ni形状記憶合金薄膜の作製とその通電加熱に伴う形状記憶挙動", J. Vac. Soc. Jpn., Vol.51, pp.312-315 (2008).

[学会発表] (計7件)

- ① S. Inoue, K. Morino, K. Yoshiki and T. Namazu (Invited), "Effect of Substrate Temperature on the Shape Memory Behavior of Ti-Ni-Cu Ternary Alloy Sputtered Films", Thermec '2011, 2011.8.4., Quebec, Canada. (Accepted)
- ② 森野勝, 工藤史明, 陣内耕太, 吉木啓介, 生津資大, 井上尚三, "Ti-Ni-Cu合金薄膜をアクチュエータとして用いたマイクロデバイスの作製とその動作評価", 精密工学会 2011年度春季学術講演会, 2011.3.16., 東洋大学 (ただし、東日本大震災のため中止)
- ③ 森野勝也, 吉木啓介, 生津資大, 井上尚三, "Ti-Ni-Cuスパッタ薄膜の結晶性と形状記憶挙動におよぼす成膜時の基板温度の影響", 精密工学会 2010年度秋季学術講演会, 2010.9.27., 名古屋大学
- ④ 中本直希, 澤田直樹, 堀晃輔, 生津資大, 井上尚三, "Ti-Ni系形状記憶合金薄膜の抵抗加熱によるアクチュエータ特性の評価", 精密工学会 2009年度春季学術講演会, 2009.3.11., 中央大学

- ⑤ 堀晃輔, 生津資大, 井上尚三, "Ti-Ni-Cu合金スパッタ薄膜の形状記憶特性に及ぼすCu組成の影響", 精密工学会 2008年度秋季学術講演会, 2008.9.17., 東北大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 尚三 (INOUE SHOZO)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50193587

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

生津 資大 (NAMAZU TAKAHIRO)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90347526