

北海道大学工学部 ○上野山 真 高嶋直仁 加藤一宏 柴田隆行 高橋義美 牧野英司 池田正幸

要旨

真空蒸着法によりTiNi合金薄膜を形成し、熱処理を行った。蒸着条件が膜の組成に与える影響を調べ、組成がマルテンサイト変態温度に与える影響について検討した。その結果、組成はTiNi原料蒸発量とボート・基板間距離により変化し、形状記憶効果を示すマルテンサイト変態が広い範囲の組成で確認された。

1. はじめに

形状記憶合金は、重量に対する出力の比が大きく、その機構も単純で、微小化によって反応速度も向上することが期待される。このような特徴から、マイクロマシンのアクチュエータとして注目されている。

本研究では真空蒸着法によりTiNi薄膜を形成し、蒸着条件が膜厚、組成に与える影響を調べ、形状記憶効果を得る条件を求めた。

2. 実験方法

本研究では市販の未記憶TiNi合金ワイヤ(φ1.0mm、Ti-49~50at%Ni)の一定量(約460mg)を、タングステン(以下W)ボートの上で通電加熱することによって真空蒸着を行った。蒸着の初期には基板と蒸発源の間をシャッターで遮り、通電を始めてからシャッターを開くまでをシャッター閉時間、その後、再びシャッターを閉じるまでを蒸着時間とした。蒸着条件を表1に示す。基板は7059ガラス、アルミナ板、ポリイミド膜を用いた。また、形成した膜に、真空中で500℃、1時間の熱処理を行った。

形成した膜の組成はジメチルグリオキシム吸光光度法によりNiを定量し、残りをすべてTiとみなして求めた。形状記憶効果を確認するためのマルテンサイト変態の観察は、温度を-100~140℃の間で変化させながら、

四端子法により膜の電気抵抗を測定することによって行った。

3. 実験結果および考察

3.1 TiNi蒸着膜の形成

図1は形成されたTiNi蒸着膜の代表的な表面および断面のSEM写真である。蒸着膜に一般的にみられる柱状構造となっている。

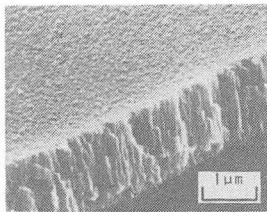
図2は蒸着電圧と蒸着速度、Wボートの温度の関係である。TiNi合金の融点は約1300℃であるが、蒸着電圧2.2V以下、すなわちWポート温度約1400℃以下ではほとんど蒸着しておらず、蒸着速度は2.7V(1500℃付近)から急激に増加している。このことから本研究では2.7V以上で蒸着を行うことにした。

図3は蒸発時間とTiNi原料蒸発量、膜厚、膜の組成(Ni含有率)の関係である。0~12分の間では蒸発量の増加に対応して、膜厚は増加し、膜中のNi含有率は低下した。その後、TiNi原料約460mgがすべて蒸発するため、膜厚、組成とも一定量に飽和している。これより、組成はTiNi原料蒸発量に依存しており、膜の厚さ方向に対して組成の分布が生じていることがわかる。

図4は、種々の条件で蒸着したときの膜の平均組成(Ni含有率)とTiNi原料蒸発量の関係である。これより、TiNi原料蒸発量の増加にともなって膜のNi含有率が低

表1 蒸着条件

ボート・基板間距離(mm)	50, 100
基板温度(℃)	200, 300, 400℃
蒸着電圧(V)	2.2~3.2
蒸着時間(min)	5~30
シャッター閉時間(min)	1~15



蒸着電圧 3.0V ボート-基板間距離 50mm  
基板温度 400℃ 蒸着時間 10min  
図1 薄膜の表面及び断面のSEM写真

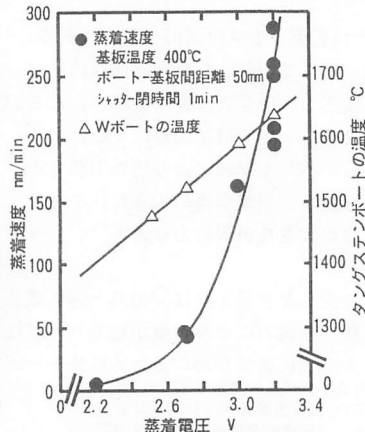


図2 Wボートの温度と蒸着速度の関係

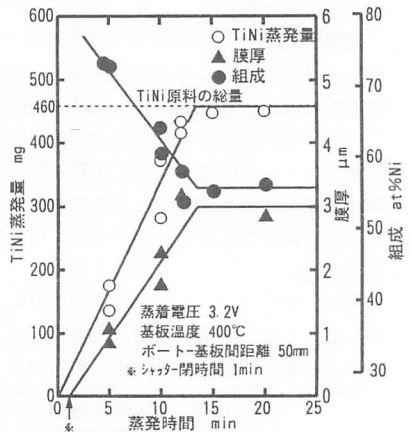


図3 蒸発時間とTiNi原料蒸発量、膜厚の関係

下していることがわかる。その理由は次のように考えられる。蒸発の初期においてNi含有率が大きいのは、Niの蒸気圧がTiのそれより大きく、Niの蒸発量がTiを上回るためと考えられる。さらに蒸発が進むと、蒸発源のNiのモル分率が低下して、相対的にTiの蒸気圧が増加するため、膜の組成が50at%Niに近づくものと考えられる。

また、ボート・基板間距離を増加すると、TiNi原料蒸発量が等しくても、Ni含有率が増加することがわかる。TiNi原料がすべて蒸発したとき、100mmでは50mmのときよりNi含有率は約5at%増加している。

また、TiNi原料蒸発量がほぼ等しい場合、各蒸着電圧で蒸着した膜の組成に大きな差は認められない。これより、蒸着電圧によって組成は変化しないといえる。

基板温度を変化させたときにおいても、同じTiNi原料蒸発量のときの膜の組成に大きな差は認められず、基板温度によって組成は変化しないといえる。

以上より、TiNi原料蒸発量とボート・基板間距離により、組成を制御できることがわかった。

### 3.2 マルテンサイト変態の観察

図5は各組成において、温度を変化させたときの膜の電気抵抗の変化である。Ti過剰の膜は、シャッター閉時間を十分大きくとり、蒸着初期に蒸発してくるNiをカットすることにより得た。図5より42.0~58.0at%Niの膜において電気抵抗の温度ヒステリシスが見られ、このことはマルテンサイト変態が生じていることを示している<sup>1)</sup>。これらの膜はすべて、TiNi合金に特徴的な、R相変態を含む2段マルテンサイト変態を示している<sup>1)</sup>。

これらの組成ではどの膜でも30~60℃で逆マルテンサイト変態、70~50℃でR相変態が起きており、組成が16%も変化しているにもかかわらず、変態温度の大きな変化はみられない。このことは、一般にTiNiのバルク材料では組成が1at%変わるだけで、変態温度が急激に変化する<sup>1)</sup>ことと対照的である。これは、蒸着膜がバルクに比べると組成の分布が均一でなく、膜の厚さ方向に対して、基板近傍から膜表面近傍へ組成が変化していることに起因するものと考えられる。

またマルテンサイト変態は、終了温度Mfが-20~-100℃と非常に低く、マルテンサイト変態と逆マルテンサイト変態の温度差(Af~Mf)は、どの組成でも80℃以上ある。

本研究で形成した膜をアクチュエータへ応用することを考えた場合、Af点からMf点への温度差が大きいことは、アクチュエータの反復動作を行うときに100℃以上の熱サイクルが必要になることを意味しており、エネルギー効率が悪いことになる。マルテンサイト変

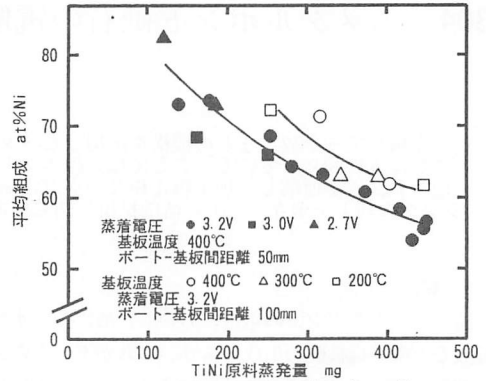


図4 TiNi原料蒸発量と膜の平均組成の関係

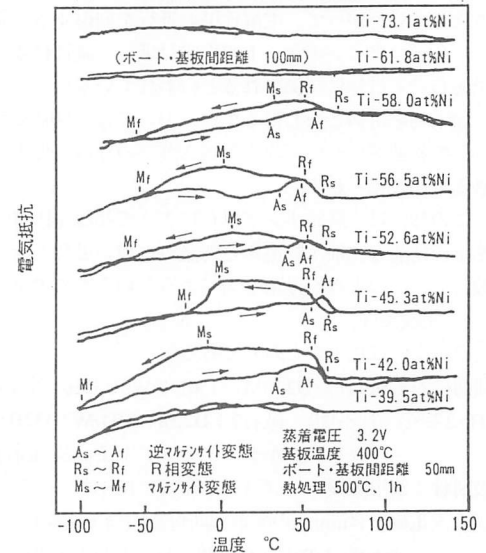


図5 熱処理を行った薄膜の温度による電気抵抗の変化

態の温度が低下する理由として、膜の組成の分布、TiNi中への酸素原子や炭素原子の混入、熱処理の影響などが考えられる<sup>1)</sup>。図5より、45.3at%Niの膜では他の膜に比べてMfの温度が高くなっており、蒸着膜においてマルテンサイト-逆マルテンサイト変態の温度差(Af~Mf)を小さくできることを示唆している。

### 4. まとめ

真空蒸着法により形成されたTiNi薄膜では、TiNi原料蒸発量とボート・基板間距離により、組成を制御できる。また、組成42~58at%Niの広い範囲でマルテンサイト変態が生じ、形状記憶効果が確認された。逆マルテンサイト変態とR相変態の温度は、組成によらずほぼ一定の傾向を示した。しかしいずれもマルテンサイト変態と逆マルテンサイト変態の温度差が大きく、変態温度の制御が今後の課題である。

### 参考文献

1)大塚和弘:形状記憶合金の材料特性、日本金属学会会報、21、1(1985)、p26