行政院國家科學委員會專題研究計畫　成果報告

形狀記憶微泵的模型、特性與製程之開發研究(3/3)

計畫類別：個別型計畫
計畫編號：NSC93-2212-E-002-004-
執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日
執行單位：國立臺灣大學應用力學研究所

計畫主持人：舒貽忠
共同主持人：周元昉，吳錫侃
計畫參與人員：王巍華、趙偉祥、林哲慶

報告類型：完整報告
報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文
處理方式：本計畫可公開查詢

中　華　民　國 94 年 10 月 17 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ■成果報告 □期中進度報告

形狀記憶微泵的模型、特性與製程之開發研究

計畫類別：■個別型計畫　　□ 整合型計畫

計畫編號：NSC 91－2212－E－002－042, NSC92－2212－E－002－015,
NSC 93－2212－E－002－004

執行期間：91 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

計畫主持人：舒貽忠副教授

共同主持人：吳錫侃教授、周元昉教授

計畫參與人員：王巍華、趙偉祥、林哲慶

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：□精簡報告 ■完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

□赴國外出差或研習心得報告一份

□赴大陸地區出差或研習心得報告一份

■出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

□國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

□涉及專利或其他智慧財產權，□一年□二年後可公開查詢

執行單位：台灣大學應用力學研究所

中　華　民　國　94 年　8 月　01 日

摘要

本研究主軸為鈦鎳形狀記憶合金薄膜之特性量測與提出無閥式鈦鎳形狀記憶合金薄膜微型幫浦之相關製程設計。文中微型幫浦的致動源為鈦鎳薄膜，而擴散器為微型幫浦流道設計的主體。

鈦鎳薄膜性質量測方面：以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察薄膜破面之柱狀晶結構，以微差熱掃描分析儀(DSC)量測鈦鎳薄膜之變態點溫度，以能量分散分析儀(EDS)作鈦鎳薄膜成份之定性分析，以電子微探分析儀(EPMA)作鈦鎳薄膜成份精確之定量量測，以薄膜加壓設備定性量測薄膜之形狀記憶效應(SME)。

微型幫浦製程方面：針對擴散器設計，並以有限元素法分析鈦鎳薄膜受壓力後之內部應力值作為設計微幫浦致動腔室之參考，文中亦詳細提出無閥式微型幫浦製程設計之藍圖，最後配合陽極接合試驗將流道與鈦鎳薄膜致動腔室作相關接合實驗。

關鍵詞：形狀記憶合金、形狀記憶效應、擴散器、陽極接合

Abstract

This 3-year project focuses on the measurement of key properties of Ti-Ni thin film and on the design of non-valve shape memory micropump. We have used Ti-Ni thin film as the actuating source and developed a diffuser as the main part of micropump's flow channels.

On the point of view of measurement of properties of Ti-Ni film, we have adopted the Scanning Electron Microscope (SEM) to observe the cross section of Ti-Ni thin film, the Differential Scanning Calorimeter (DSC) to measure the transformation temperature of Ti-Ni thin film, the EDS to qualatively measure the composition analysis of Ti-Ni thin film, Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA) to measure precisely the composition of Ti-Ni thin film. In addition, on the point of view of mechanical testings, we have designed the clamp apparatus for Ti-Ni thin film to qualitatively measure the sahpe-memory effect of Ti-Ni films and foils under pressure.

Regards to the MEMS process of micropump, we have designed different components of diffusers for the flow channels. In addition, we have used the conventional FEM solver to analyze the internal stress of the thin film under different pressure. The design criterion has been brought up for the development of the non-valve micropump in detail. Finally, we have used the technique of anodic bonding to assemble the flow channels and the actuation chamber together.

Keywords：Shape Memory Alloy, Shape Memory Effect, Diffuser, Anodic Bonding

目　　錄

中文摘要 I
英文 II
表目錄 VI
圖目錄 VII
第一章 緒論 1
1.1 前言 1
1.2 文獻回顧 2
1.2.1 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜結晶行為的研究 2
1.2.2 TiNi 形狀記憶合金薄膜成份控制的研究 3
1.2.3 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜其他濺鍍參數的研究 4
1.2.4 TiNi 形狀記憶合金薄膜變形相關文獻 5
1.2.5 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜之其他相關文獻 6
1.2.6 Ti-Ni 形狀記憶合金式微型幫浦 6
1.2.7 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜變態點溫度量測方法 7
1.3 研究方法與研究理論簡介 7
第二章 形狀記憶合金簡介 9
2.1 前言 9
2.1.1 熱彈性型麻田散體變態 9
2.1.2 序化結構 10
2.2 形狀記憶效應(Shape Memory Effect, SME) 10
2.3 超彈性(Pseudo-elastic, PE) 11
2.4 Ti-Ni 合金之晶體結構 12
2.5 結論 12
第三章 形狀記憶合金薄板特性量測 13
3.1 四點探針電阻率量測 13
3.1.1 四點探針實驗設計 13
3.1.2 實驗步驟 13
3.2 薄板變形實驗 14
3.2.1 夾具設計 14
3.2.2 壓力源設計 14
3.2.3 實驗儀器校正 14
3.2.4 顯微鏡轉盤的校正 14
3.2.5 對焦誤差 15
3.2.6 實驗步驟 15

3.3 DSC 量測……15
3.3.1 實驗步驟……15
3.4 楊氏係數量測……16
3.4.1 有限元素法分析說明……16
3.4.2 實驗步驟……17
第四章 形狀記憶合金薄膜特性量測……18
4.1 鈦鎳靶材製作……18
4.2 薄膜成份性質量測……18
4.2.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察……18
4.2.2 變態點溫度量測(DSC)……18
4.3 試片成份控制……18
4.3.1 試片成份比例量測……19
4.4 薄膜致動性質量測……21
4.4.1 薄膜變形實驗……21
4.4.2 鈦鎳薄膜加壓試驗試片製程……21
4.4.3 試片準備……22
4.4.4 夾具設計……22
4.4.5 壓力源設計……22
4.4.6 實驗儀器校正……23
4.4.7 顯微鏡背隙誤差的校正……23
4.4.8 對焦誤差……23
4.4.9 夾具熱脹冷縮誤差……23
4.4.10 實驗步驟……23
第五章 鈦鎳微型幫浦設計與製程……25
5.1 前言……28
5.1.擴散幫浦概論……25
5.1.2 擴散器設計……26
5.1.3 致動腔室與致動薄膜設計……28
5.1.4 致動薄膜設計……28
5.1.5 有限元素法分析說明及模型建立……28
5.1.6 分析結果……30
5.2 微幫浦上下晶片設計尺寸……30
5.2.1 下晶片擴散器流道製程……30
5.2.2 上晶片製程……33
5.3 陽極接合(AnodicBonding)……35
5.3.1 接合方式……35
5.3.2 致動腔陽極接合原理……35
5.3.3 下晶片幫浦微流道與鈦鎳薄膜之陽極接合……35

第六章　實驗成果 37
第七章 實驗自評與建議.....75
參考文獻 78
附表.....84
附錄.....88
附圖.....90

表目錄

表 3-1 擴散器開口、長度、角度，對流量的影響……84
表 3-2 薄膜受力 0.1MPa 中心點應力值及中央變形量……84
表 3-3 Solid-45 元素與 Shell-63 元素之比較……..84
表 3-4 尺寸為 900μm 到 1200μm 的正方形薄板受力作用後的變形量……85
表 3-5 尺寸為 1300μm 到 1600μm 的正方形薄板受力作用後的變形量……86
表 3-6 尺寸為 1700μm 到 2000μm 的正方形薄板受力作用後的變形量……87
表 5-4 ANSYS 分析 54 μm 薄膜，楊氏係數及壓力與變形的關係(單位 μm)…59
表 5-5 ANSYS 分析 52 μm 薄膜，楊氏係數及壓力與變形的關係(單位 μm)…60
表 5-6 ANSYS 分析 50 μm 薄膜，楊氏係數及壓力與變形的關係(單位 μm)…60
表 5-7 溫度與楊氏係數(GPa)……61
表 5-8 楊氏係數改變相變點量測結果……..……61

圖目錄

圖(1-a)四點探針實驗中，M_s、M_f、A_s、A_f 溫度之示意圖……..90
圖(1-b)四點探針示意圖……90
圖(1-c)四點探針實驗設計……91
圖(1-d)水循環恆溫系統……91
圖(1-e)厚度 7μm Ti-48.5at%Ni 在 15MPa 應力下變形與溫度關係圖……92
圖(1-f)薄膜變形實驗架構圖……92
圖(1-g)夾具剖視圖……93
圖(1-h)夾具底座……93
圖(1-i)夾具主體……93
圖(1-j)夾具之夾環……94
圖(1-k)夾具上蓋……94
圖(1-l-a)升溫到定溫楊氏係數與溫度關係圖……..94
圖(1-l-b)100°C 降溫到定溫楊氏係數與溫度關係圖……95
圖(1-m) mesh 圖……...95
圖(1-n)邊界條件設定……96
圖(1-o)ANSYS 分析楊氏係數為 25GPa 厚度為 54μm 薄膜受壓力 0.2MPa 時的結果.96
圖(1-1)記憶合金微幫浦[William L. *et al.*，1998]……97
圖(1-2)記憶合金微幫浦[Dong Xu *et al.*，2001]……97
圖(1-3)記憶合金微幫浦[Eiji Makino *et al.*，2001]……97
圖(2-1)形狀記憶合金 M_s、M_f、A_s、A_f 的定義圖……98
圖(2-1)形狀記憶合金 SME 示意圖(續)……99
圖(2-2)熱彈性麻田散體兄弟晶自我調適機構示意圖……..100
圖(2-3)形狀記憶效應與超彈性記憶效應的溫度-應力範圍關係圖……...100
圖(2-4)形狀記憶合金的應力應變與溫度的關係圖……101
圖(2-5)一般金屬材料與形狀記憶合金的 SME、PE 之差異處……..101
圖(2-6)Ti-Ni 合金二元相圖……..102
圖(2-7)Ti-Ni 合金 B2 晶體結構圖……102
圖(3-1)DSC 曲線變態點起始溫度取法……102
圖(3-2)典型的 DSC 量測曲線……103
圖(3-3)鈦鎳薄膜樣品 EDS 定性分析……...103
圖(3-4)不同比例鈦鎳薄膜的相變態溫度……104
圖(3-5)X-ray 量測試片示意圖……104
圖(3-6)薄膜 XRD 繞射圖……105

圖(3-7)薄膜加壓裝置……..……..105
圖(3-8)晶片製程步驟示意圖……..……..106
圖(3-9) Ti-Ni 薄膜試片圖……..107
圖(3-10)托架側視圖……..107
圖(3-11)托架側視圖……..108
圖(3-12)壓克力墊片……108
圖(3-13)夾具底座……..109
圖(3-14)夾具主體……..109
圖(3-15)蓄壓缸……..110
圖(3-16)AMETEK PPCE-15-Bar 型標準壓力計……..110
圖(3-17)顯微鏡裝置……..111
圖(3-18)顯微鏡刻度校正-----分釐卡……111
圖(3-19)顯微鏡格數與分釐卡位移關係圖……112
圖(4-1)有閥式幫浦作動原理.....113
圖(4-2)無閥式幫浦作動原理……..……..113
圖(4-3)圓角和斜角的入口損失係數……..……...113
圖(4-4)流經一圓錐膨脹區的損失……..……...114
圖(4-5)突然膨脹和收縮的損失……..114
圖(4-6a)圓錐式擴散器正方向損失係數計算……115
圖(4-6b)圓錐式擴散器負方向損失係數計算……115
圖(4-7)圓錐擴散器、平面擴散器……116
圖(4-8)平壁式和圓錐式擴散器的性能圖（a）平壁（b）圓錐[49]……..116
圖(4-9)平面擴散器……..……...117
圖(4-10)致動腔室示意圖……..……117
圖(4-11)Shell-45，mesh 300×300×3……..……118
圖(4-12)Shell-63，mesh 20×20……..118
圖(4-13)Shell-63 元素的邊界條件……119
圖(4-14)Solid-45，P=0.1Mpa……119
圖(4-15)Shell-63，P=0.1Mpa……119
圖(4-16)Solid-45，P=0.15Mpa……...120
圖(4-17)Shell-63，P=0.15Mpa……..……120
圖(4-18)Solid-45，P=0.2Mpa……120
圖(4-19)Shell-63，P=0.2Mpa……121
圖(4-20)Solid-45，P=0.25Mpa……..121
圖(4-21)Shell-63，P=0.25Mpa……..……121
圖(4-22)Solid-45，P=0.3Mpa……122
圖(4-23)Shell-63，P=0.3Mpa……122
圖(4-24a)1000 μm×1000 μm 上表面應力分佈…….....122

圖(4-24b)1000μm×1000μm 下表面應力分佈……...123
圖(4-25a)1500μm×1500μm上表面應力分佈……123
圖(4-25b)1500μm×1500μm 下表面應力分佈……...124
圖(4-26a)2000μm×2000μm上表面應力分佈……124
圖(4-26b)2000μm×2000μm 下表面應力分佈……...125
圖(4-27)1000μm×1000μm，0.1MPa 下之薄膜中央變形量……..125
圖(4-28)1500μm×1500μm，0.1MPa 下之薄膜中央變形量……..126
圖(4-29)2000μm×2000μm，0.1MPa 下之薄膜中央變形量……..126
圖(4-30)幫浦流道設計尺寸……...……...127
圖(4-31)薄膜致動腔設計尺寸……..127
圖(4-32)下晶片製程步驟示意圖……..128
圖(4-32)下晶片製程步驟示意圖(續)……...129
圖(4-32)下晶片製程步驟示意圖(續)……...130
圖(4-33)光罩一……..131
圖(4-34)光罩二……..131
圖(4-35)下晶片流道及出口完成圖……..……131
圖(4-35a)下晶片流道及出口完成圖(續)……132
圖(4-36)上晶片製程步驟示意圖……..……133
圖(4-36a)上晶片製程步驟示意圖(續)……..……...134
圖(4-37)光罩三……135
圖(4-38)光罩四…….....135
圖(4-39)上晶片完成圖……135
圖(4-40)陽極接合裝置.....136
圖(4-40a)陽極接合裝置(續)…….....136
圖(4-40b)陽極接合原理圖……137
圖(4-41)致動腔陽極接合示意圖……..137
圖(4-42) Pump 組合圖…….....137
圖(4-42a)Pump 玻璃、致動腔室、流道分離圖……..138
圖(4-42b)Pump 組合上視圖……..138
圖(4-42c)Pump 組合側視圖…….....138
圖(5-1a) 試片一電阻率量測結果.....38
圖(5-1b) 試片一電阻率量測結果……..……38
圖(5-1c) 試片一電阻率量測結果……..…39
圖(5-2a) 試片二電阻率量測結果……..…39
圖(5-2b) 試片二電阻率量測結果……..…39
圖(5-2c) 試片二電阻率量測結果……..40
圖(5-3a) 試片三電阻率量測結果……..40
圖(5-3b) 試片三電阻率量測結果……..40

圖(5-3c) 試片三電阻率量測結果……..41
圖(5-4) 鋁箔之四點電阻量測結果……..41
圖(5-5a) 試片一溫度與變形關係圖……..43
圖(5-5b) 試片二溫度與變形關係圖……..44
圖(5-5c) 試片三溫度與變形關係圖……..44
圖(5-6a) 試片一 DSC 實驗圖……45
圖(5-6b) 試片二 DSC 實驗圖……46
圖(5-6c) 試片三 DSC 實驗圖……46
圖(5-7a) 試片一在升溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖……..49
圖(5-7b) 試片一在降溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖……..50
圖(5-8a) 試片二在升溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖.....51
圖(5-8b) 試片二在降溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖……..52
圖(5-9a) 試片三在升溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖……..53
圖(5-9a) 試片三在降溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖……..55
圖(5-10a) 54um 楊氏係數下的壓力與變形關係圖……55
圖(5-10b) 52um 楊氏係數下的壓力與變形關係圖……...55
圖(5-10c) 50um 楊氏係數下的壓力與變形關係圖……56
圖(5-11a) 試片一升溫過程楊氏係數與溫度之關係圖……56
圖(5-11b) 試片一降溫過程楊氏係數與溫度之關係圖……57
圖(5-12a) 試片二升溫過程楊氏係數與溫度之關係圖……57
圖(5-12b) 試片二降溫過程楊氏係數與溫度之關係圖……58
圖(5-13a) 試片三升溫過程楊氏係數與溫度之關係圖……58
圖(5-13b) 試片三降溫過程楊氏係數與溫度之關係圖……59
圖(6-1) $Ti_{51}Ni_{49}$ 靶材濺鍍薄膜之 DSC 圖…….....64
圖(6-2a)未退火前薄膜為非晶質……65
圖(6-2b)退火後柱狀晶結構圖……65
圖(6-2c)退火後薄膜柱狀晶結構放大圖……65
圖(6-2d)退火後薄膜柱狀晶放大圖……65
圖(6-2e)退火後薄膜柱狀晶縮小圖……66
圖(6-2f)退火後薄膜柱狀晶以及薄膜上表面圖……66
圖(6-3)靶材貼片補償實驗……67
圖(6-4)靶材貼片補償 DSC 圖……68
圖(6-5)薄膜試樣於不同定壓力下薄膜中央變形量圖……70
圖(6-6a)幫浦流道曝光顯影後未 ICP 前照片……70
圖(6-6b)流道 ICP 完成上視圖……71
圖(6-6c)流道 ICP 後局部上視放大圖……71
圖(6-6d)流道 ICP 後擴散器入口上視圖……71
圖(6-6e)流道 ICP 後擴散器出口上視圖……71

圖(6-6f)流道 ICP 後微幫浦液體入口上視圖……72
圖(6-6g)流道 ICP 後微幫浦液體入口及擴散器側視圖……72
圖(6-6h)流道擴散器底部針狀圖……72
圖(6-6i)晶片 KOH 背後蝕刻開口圖.....73
圖(6-7)底部針狀物EDS分析……73
圖(6-8)陽極接合石墨電極……..74
圖(6-9)陽極接合實驗儀器圖……..……74

第一章 序論

1.1 前言

形狀記憶合金(Shape memory alloys, SMAs)由於擁有熱彈型麻田散體變態的特性(Thermoelastic martensitic transformation)，因此可以利用溫度的改變誘發相變態而獲得形狀記憶效應(Shape memory effect, SME)，或者是施加外力致使應力誘發相變態而產生超彈性(Pseudo-elasticity, PE 或 Super-elasticity)的行為。

隨著各式元件的微小化，各種功能性與智慧型材料都有小型化的需求，因此形狀記憶合金薄膜的開發與研究也逐漸受到人們的重視。記憶合金薄膜的發展已有十年以上之久，為了使它能夠應用在微致動器(Micro actuator)元件上，這期間對於記憶合金薄膜的製程方式、熱處理條件、材料的形狀記憶特性、矽微加工方法、元件開發都有許多相關的研究。當形狀記憶合金薄膜化後，由於表面積與體積比大增，對於其致動能力也大為提昇，且具有良好的加工性、熱循環穩定性、耐蝕性及延展性，所以廣泛應用在國防、生醫、機械、航太的領域上。

形狀記憶合金薄膜因其單位體積所能提供的能量較其他致動材料來得大，並且擁有較長的致動距離，這些特性都使得形狀記憶合金薄膜在微機電系統(Micro-electro-mechanical system, MEMS)中扮演重要的角色[1-6]。在醫學工程應用上由於流體輸送廣泛使用在微流系統中，例如在化學分析檢測、藥物檢測、藥物輸送等用途，形狀記憶合金薄膜有許多重要的用途，諸如微幫浦(Micro pump)、微流感測器(Micro flow sensors)、微閥門(Micro valve)等[7-9]，都可以利用微矽加工的設計來達到非常快速的反應時間與非常大的反應體積，所以形狀記憶合金薄膜可說是深具潛力的微致動器候選材料。

1.2 研究目的

本文乃利用微機電技術來設計無閥式鈦鎳微型幫浦，利用濺鍍的方式來製成形狀記憶合金薄膜。當 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜應用在微機電系統領域時，其薄膜與基材必須有良好的附著力，基材一般使用 Si 或矽晶片上有 SiO_2 或 Si_3N_4 層，其薄膜厚度都控制在 2μm 以下[10]。

本文的 Ti-Ni 薄膜採用 RF 濺鍍沈積法來製成，在濺鍍的過程中於基材加溫，使得濺鍍完成的 Ti-Ni 薄膜具有結晶相，如此薄膜才具有形狀記憶效應。

微型幫浦也有許多不同的類型，各有個其優缺點。現有微幫浦系統中，其結構大致包括了兩個主要部分，其一是致動腔室（Actuating chamber），為一個擁有制動薄膜（Diaphragm）的腔室，其功能為驅動流體流動。二為止逆閥（Valve），其功用在使幫浦作往復動作時限制流體只往某一方流動。這兩部分一般都是分別製作完成，再以黏合或陽極接合的方式將之合為一體，做成微型幫浦主體。在止逆閥的部份又分為有閥式及無閥式兩類，有閥式微幫浦是以止逆閥，避免流體之回流的現象，進而提高幫浦的效能。但止逆閥的設計實用上也有許多的問題存在，如機械磨損、材料性質疲勞等。另一類微幫浦是利用無閥式擴散器取代主動、被動式止逆閥，使用擴散器主要的優點是它沒有移動結構，可避免機械疲勞、材

料破壞和流道阻塞等問題。

Ti-Ni 合金薄膜擁有較大的驅動力同時兼具反應快、低能量損耗等優點，是驅動微型幫浦良好的致動材料，而且，以擴散器元件來設計無閥式幫浦更有其優點，因為它沒有移動結構，可避免機械疲勞、破壞和阻塞。

故本文研究的目的是以 Ti-Ni 形狀記憶合金作為微型幫浦的致動源，並提出鈦鎳合金薄膜變態點溫度量測方法，並配合擴散器(Diffuser)元件製成無閥式微型幫浦，並設計製程步驟並以微機電技術來完成鈦鎳微型幫浦。

1.2 文獻回顧

1.2.1 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜結晶行為的研究

一般來說以濺鍍沈積製程所形成的 Ti-Ni 薄膜幾乎都是非晶質的，並不具有形狀記憶效應的特性，所以初完成的薄膜必須克服非晶質的問題才能夠展現形狀記憶效應，我們必須將 Ti-Ni 薄膜做真空熱處理，在 500℃以上的溫度進行退火 20～30min，才會得到結晶態的 Ti-Ni 薄膜，具有結晶態的 Ti-Ni 薄膜才擁有形狀記憶效應的特性。但是這樣的熱處理並不容易進行，因為在高溫下 Ti-Ni 薄膜和基材的介面間容易產生化學反應，造成成份的擴散以及介面間化合物的析出而影響了 Ti-Ni 薄膜的形狀記憶特性[10]。因此我們可以在基材與薄膜間建立一些緩衝層(Buffer layer)，例如氮化矽(Nitride)或二氧化矽(Oxide)，來阻絕 Ti-Ni 與基材間的擴散行為，尤其當我們在進行多層材料積覆的製程時，這是一個非常重要的考量。

最早在 1986 年由 J. J. Kim 及 D. A. Stevenson 利用磁控濺鍍沈積法(Magnetron sputter deposition)將濺鍍合成的 Ti-Ni 薄膜進行等速升溫與恆溫加熱的實驗，探討在不同成份比例($Ni_{30}Ti_{70}$、$Ni_{56}Ti_{44}$ 及 $Ni_{68}Ti_{32}$)時 Ti-Ni 薄膜的結晶行為[11]，他們利用 TEM、XRD 以及 DSC 觀察不同組成的非晶態 Ti-Ni 薄膜在不同的熱處理條件下其結晶化的行為表現，結果顯示了在不同成份的 Ti-Ni 薄膜結晶化過程中，不但其結晶溫度不同也會出現不一樣的結晶行為。

接著在 1990 年，AT&T 的 J. A. Walker、K. J. Gabriel 與 M.I.T 的 M. Mehregany 利用濺鍍沈積法在 polyimide/Si 與黃金塗層的晶片上濺鍍 1～2μm 的 Ti-Ni 薄膜[12]，文獻中指出，濺鍍完成的薄膜為非晶質(Amorphous)，需要經過 350℃、60 分鐘的退火處理後，薄膜才具有形狀記憶效應。接著他們利用反應式離子蝕刻(Reactive ion etching, RIE)以及濕式蝕刻(Wet etching)技術，製造出以 Ti-Ni 薄膜來驅動的形狀記憶合金微致動器。同年，J. D. Busch 與 A. D. Johnson 使用 DC 濺鍍的方式將 10μm 厚的 Ti-Ni 薄膜濺鍍在玻璃基板上[13]，在他們的研究報告中說明了未經過退火處理的 Ti-Ni 薄膜一樣為非晶質，需要經過退火處理後薄膜才具有結晶態，才能得到擁有形狀記憶效應特性的 Ti-Ni 薄膜。他們將薄膜從玻璃基板撕下後進行退火處理，經過退火處理的晶片經由量測後發現，具有形狀記憶效應的 Ti-Ni 薄膜在高溫相時(Austenite)可承受 480MPa 的張應力；而在低溫相時(Martensite) Ti-Ni 薄膜可以承受較大的塑性變形。接著，他們將 Ti-Ni 薄膜進行 DSC(Differential scanning calorimetry)的量測後發現，在 DSC 以 10℃/min

的升溫速率下，Ti-Ni 薄膜的結晶溫度為 480℃。

在 1991 年，J. D. Busch 等人在研究報告中指出[14]，在濺鍍的同時將 Si 基板加熱到 450℃，則濺鍍完成的 Ti-Ni 薄膜為具有結晶化的形狀記憶合金薄膜。1992 年，K. R. C. Gisser 等人進一步指出[15]，以 Si 晶片為基板，濺鍍 Ti-Ni 薄膜的同時進行基板加溫，將基板加熱到 350～460℃可以直接得到具有形狀記憶效應的 B19'相 Ti-Ni 薄膜，濺鍍完成的薄膜無需再進行任何的退火處理即為具有結晶態的薄膜。1994 年，J. S. Madsen 等人將非晶質的 Ti-Ni 薄膜利用冷加工處理後再進行退火處理，可以使薄膜在 400℃時就產生結晶行為，足足將結晶溫度下降了 100℃[16]。比對 1990 年 Walker 等人將 Ti-Ni 薄膜濺鍍在 polyimide/Si 晶片上經過 350℃熱處理可形成結晶薄膜的實驗[12]，推測可能是因為 polyimide 給予薄膜一殘留應力，致使在濺鍍的同時可以較低的熱源加熱於基板就可獲得具有結晶化的薄膜。

無論在濺鍍中進行基板加溫或者是濺鍍後的熱處理，在高溫時 Ti-Ni 薄膜很容易與基板產生化學反應，而影響了薄膜的成份，所以後來的人就嘗試以不同方式來進行 Ti-Ni 薄膜的結晶化。1996 年，Hiroshi Fujita 等人利用高能電子束來撞擊 Ti-Ni 薄膜[17]，將其原子晶格破壞而成為非結晶態的薄膜，接著進行再結晶的處理，在實驗中發現已成核的 Ti-Ni 薄膜結晶，其結晶核的大小約有 3nm 的最小直徑。1998 年，K. Tsuchiya 與 S. T. Davies 利用離子束濺鍍法 (Ion beam sputter deposition, IBSD)來進行 Ti-Ni 薄膜的濺鍍[18]，由於入射離子的能量非常大 (125eV)，預估 Ti 和 Ni 的能量可以高達 15-20eV，所以不需要經由基板加溫或濺鍍完成後熱處理的情況下，Ti-Ni 薄膜可以在低溫濺鍍下就具有形狀記憶效應的特性。

1.2.2 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜成份控制的研究

在濺鍍合金薄膜時，薄膜成份的控制是一個非常重要的議題，Ti-Ni 薄膜在成份上稍有偏差就會影響其記憶效應。一般常見的實驗中都會取 $Ti_{50}Ni_{50}$ 的合金作為濺鍍的靶材，但是經過濺鍍製成的薄膜其成份不一定會和靶材一樣，會隨著濺鍍參數的不同而成為富鎳或富鈦的 Ti-Ni 薄膜，關於這個問題相關的文獻都有提及，並且說明他們是如何來控制薄膜的成份。以下我們就來回顧一些前人所做的研究成果。一般來說，最常見的幾種成份控制方法如下：

(1)貼片補償：以單槍進行 Ti-Ni 薄膜的濺鍍，使用的靶材成份可能為富鈦或富鎳或等原子比的 Ti-Ni 合金塊材，由於受到濺鍍參數的影響，濺鍍出來的薄膜可能會出現某一元素成份較所需要的成份過低的情況，我們可以在靶材上貼上一些純元素(如 Ti 或 Ni)的靶塊，以增加該元素的濺鍍面積，降低靶材被濺射後成份的改變，並利用試誤法來決定貼片的大小與位置，以達到成份控制的目的[4][19]。

(2)多槍濺鍍：利用兩個或兩個以上分開獨立的靶來進行濺鍍，使用純元素為靶材，藉由濺鍍功率的高低、基板旋轉的有無、檔板的開閉遮蔽、濺鍍時間與

輪流週期性的方式來控制薄膜的濺鍍成份。P. Krulevitch 在 1996 年就是利用此方式來進行 Ni-Ti-Cu 三元形狀記憶合金薄膜的濺鍍 [20]。

(3)降低污染源：在薄膜濺鍍過程中會有許多污染源，例如工作氣體(Ar)、靶材上的雜質、碳、有機物、氧氣、水氣、氫氣…等，這些元素都有可能在濺鍍製程中污染了薄膜，造成 Ti-Ni 薄膜的成份不均勻進而影響其形狀記憶效應，因此儘可能的保持濺鍍腔室內的潔淨度。Marc Bendahan 等人在 1995 年指出[21]，可以在濺鍍前先行對靶材進行預鍍(Pre-sputter)的工作，先將附著在靶材表面上的雜質清除，或者提高濺鍍腔室內的真空度(約 1×10^{-6}～10^{-7} torr)[22]，都能夠有效的避免薄膜受到污染。此外，在 1998 年 H. D. Gu 等人以脈衝雷射沈積法(Pulsed laser deposition, PLD)來進行 Ti-Ni 薄膜的濺鍍[23]，不但能有效的控制 Ti-Ni 薄膜的成份，對於薄膜受污染的程度也大為降低。

大多數的實驗中都顯示出在進行 Ti-Ni 薄膜濺鍍製程時，Ti 元素的濺擊產額(Sputtering yield)較低，因此濺鍍完成的 Ti-Ni 薄膜都會有 Ti 元素偏差的問題。在 1995 及 1996 年，Marc Bendahan 等人分別針對濺鍍時的輝光放電光譜、濺鍍壓力以及濺鍍距離等製程參數對 Ti-Ni 薄膜成份的影響做了一連串的實驗與說明[21][24]。他們利用光譜儀量測濺鍍時電漿中的放電光譜，藉由瞭解電漿的物種特性來控制薄膜的成份。實驗結果顯示，在以 Ti-Ni 為靶材時所濺鍍出來的薄膜，其薄膜中 Ti 元素的含量會隨濺鍍壓力與濺鍍距離的上升而增加，且以等原子比的靶材在較高濺鍍壓力下濺鍍會得到富鈦的 Ti-Ni 薄膜。在實驗中，他們也利用光譜儀對相鄰的 Ti、Ni 元素進行量測，發現薄膜中 Ti、Ni 元素的相對含量與 Ti-Ni 光譜線的相對強度呈線性關係，利用相對光譜線強度的關係來控制薄膜中 Ti-Ni 的成份。文獻中也提到可以利用濺鍍壓力對成份的關係來得到富鈦的 Ti-Ni 薄膜，這是因為壓力的高低對 Ti 含量的控制較為敏感；若要得到富鎳的 Ti-Ni 薄膜，可以利用 Ti-Ni 光譜線相對強度的關係來控制薄膜的成份。

1.2.3 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜其他濺鍍參數的研究

為了能夠得到較高品質的 Ti-Ni 薄膜，除了以上所敘述的要點外，對於濺鍍時靶材與基板間的距離以及濺鍍腔內真空度的高低等濺鍍參數，都會影響濺鍍完成的薄膜品質。一般而言，濺鍍腔室內的真空度都保持在 1×10^{-6}～10^{-7} torr 以下，在高真空度下所濺鍍完成的薄膜，可以減少薄膜收到其他雜質的污染。通常我們都採用高純度的氬氣作為工作氣體，為了確保電漿有足夠的能量點燃，工作氣體的壓力都會保持在 10^{-2}～10^{-3} torr 之間，但是工作壓力也不能過高，否則會造成濺鍍粒子在未到達基板表面之前，因為受到太多的碰撞致使粒子能量大量損失，導致濺鍍工作無法完成。A. Ishida 等人曾經對於濺鍍壓力與薄膜成份的關係作了詳細的研究 [1][25]，文章中指出，在高氬氣工作壓力下濺鍍完成的薄膜，觀察其剖面結構為柱狀晶結構，薄膜大多為多孔性結構，且形狀記憶效應不佳。1995 年，A. Peter Jardine 也針對濺鍍壓力與兩極距離等不同的濺鍍參數作了一些研究[26]。

當然，兩極的距離也是影響濺鍍效果的條件之一，根據 A. Peter Jardine 的研究資料顯示[26]，隨著極板距離的改變，電漿中濺鍍粒子的能量分佈也會隨著離開靶材而不同，這是因為濺鍍粒子在傳輸的過程中會與工作氣體產生碰撞，導致其能量損耗，使得濺鍍粒子在未積覆到基材前就逸散到腔室，不但造成濺鍍腔室的污染，薄膜濺鍍工作也無法完成。當兩極相距過遠時，粒子沈積的速率會下降，沈積於基材上的薄膜容易產生成份不均勻的現象。

1.2.4 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜變形之相關文獻

Ti-Ni 形狀記合金薄膜擁有的大變形特性是其他材料無法達到的，尤其當 Ti-Ni 薄膜應用在微幫浦時其所擁有的位移量及驅動力更是其他材料之最，在過去的文獻中，有許多學者針對薄膜的變形量及其形狀回復量做了一些研究，試圖結合實驗及理論來證實 Ti-Ni 形狀記合金薄膜的確擁有高形狀回復量。以下我們就來回顧一些前人所做的研究成果。

日本的 Eiji Makino 在 1999 年利用雷射位移計進行薄膜變形的量測[5]，在厚度為 6μm、尺寸為 5000μm × 5000μm 的方形薄膜，給定壓力為 0.4MPa 的情況下，薄膜中心的最大位移量可達 100μm，其相對位移量僅達 2%。隔年[6]，Makino 將厚度為 7μm、尺寸為 20000μm × 20000μm 的方形薄膜以鐵氟龍夾具固定，取其中心處 5000μm × 5000μm 的方形薄膜進行加壓測試，並量取其位移變化量。文章中指出在壓力為 0.2MPa 的情況下，薄膜中心處的最大位移量為 40μm，相對位移量為 0.8%。在文獻中指出，他們利用 Ni-Cu 熱電偶對薄膜加溫，使其回復原來的形狀。2001 年[15]，Makino 將厚度為 6μm、尺寸為 5000μm × 5000μm 的方形薄膜應用在微幫浦上，在壓力為 0.2MPa 時薄膜最大位移量僅達 95μm，相對位移量為 1.9%。此外，在 1992 年 S. Miyazaki 等人將濺鍍完成的 Ti-Ni 薄膜進行熱機試驗[2]，發現具有形狀記憶效應的 Ti-Ni 薄膜在經過熱處理後會有母相及 M 相變態轉換的特性，且在 1994 年對 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜進行多項的測試，包括了時效處理對薄膜的影響以及相變態過程中晶格結構的改變等，其中發現形狀記憶合金薄膜在承受 600MPa 的壓應力時，雖有些許的塑性變形但不致損壞，且當壓應力值達到 300MPa 時，薄膜擁有 3%的形狀回復量。同年，S. Shoji 與 M. Esashi 將 Ti-Ni 薄膜應用在微致動器上[8]，除了其反應時間較緩慢以外，薄膜具有 100μm 的位移量。1996 年，P. Krulevitch 等人將厚度為 1μm、尺寸為 1000μm × 1000μm 的方形 Ni-Ti-Cu 薄膜進行加壓試驗[27]，並以輪廓掃瞄儀量測其位移的變化，在壓力為 0.5MPa 的情況下，薄膜中心的位移量為 30μm，相對位移量可達 3%。2002 年舒貽忠[28]以理論模型進行各種形狀記憶合薄膜的分析與探討，並預測 Ni-Al、Cu-Al-Ni、Ti-Ni、Cu-Zn-Al 形狀記憶薄膜在不同薄膜組織下如{100}、{111}、{110}，提出最大可回復的變形量(薄膜中央變形量與薄膜半徑之百分比)作為日後設計微幫浦致動薄膜最佳化的參考。2002 年趙偉祥[29]以麥克森干涉儀配合加壓設備量測中央薄膜變形，受測薄膜試片的尺寸為 1150μm×1150μm×1.3μm，以 0.02MPa 為一單位進行加壓來觀察薄膜中央的變形

量，最大壓力為 0.36MPa，其中於最大壓力時薄膜中央最大的位移量與薄膜尺寸之百分比約為 3.2%。2003 年林哲慶[30]，對於鈦鎳合金薄板厚度約 50μm 進行一系列的加壓試驗，在 0.3MPa 的定壓力下，對合金塊材作熱循環試驗，得到最大可回復的變形量約為 47%。

1.2.5 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜之其他相關文獻

S. Miyazaki 等人對 Ti-Ni 薄膜的微結構組織及其機械性質都有不少的報導。1992 年，他們對濺鍍完成的 Ti-Ni 薄膜進行熱機試驗，發現 Ti-Ni 薄膜在薄膜化後依然具有形狀記憶效應。在文獻中指出，雖然 Ti-Ni 合金塊材也具有形狀記憶效應，但是在薄膜化後其體積與面積比大增，可以明顯的改善塊材散熱不佳的問題，其薄膜的形狀記憶效應也較塊材為佳。在 1994 年，他們對 Ti-Ni 薄膜進行時效處理後發現[2][31]，薄膜會有 $B_2 \Leftrightarrow R \Leftrightarrow M$ 二階段的變態行為產生。1995 年，他們發表了一篇富鈦的 Ti-Ni 薄膜熱處理的文章[32]，他們將薄膜以不同的溫度與時間進行時效處理，發現經過 973K 時效處理 100 小時的薄膜試片，在晶界上會有$(Ti_2Ni)_2O$ 的析出物產生，而經由 773K 與 873K 時效處理 1 小時、10 小時、100 小時的薄膜試片，以及 973 時效處理 1 小時和 10 小時的薄膜試片，其$(Ti_2Ni)_2O$ 析出物都在晶粒內，此點與在塊材時都是析出在晶界上有所不同。在 1999 年，他們在 Ti-Ni 薄膜裡加入些許的 Cu 元素[25]，發現 Ti-Ni-Cu 薄膜同樣具有形狀記憶效應的特性。並且對於富鎳的 Ti-Ni 薄膜進行時效處理，研究結果顯示富鎳薄膜的時效行為大致與塊材相同，薄膜在晶界上會有 Ti_3Ni_4 的析出物產生，且薄膜中 Ni 元素的成份會隨著溫度和時間的增加而減少，使得 R 相與 M 相的變態溫度會隨之上升。

1995 年 L. Hou 與 D. S. Grummon 也證實 Ti-Ni 合金在薄膜化後具有與塊材一樣的擬彈性特性 [33]。1996 年，日本 T. Kuninori 等人利用 TEM 量測對 Ti-Ni 薄膜進行分析[34]，當薄膜厚度低於 100nm 以下時，則 Ti-Ni 薄膜在液態氮溫度下是不會有麻田散體相變態的行為發生。除了上述的 Ti-Ni 與 Ti-Ni-Cu 薄膜的相關研究外，在 1996 年，E. Quandt 等人就對 Ti-Ni-Pb 與 Ti-Pb 薄膜進行其基本性質的測試[35]，實驗結果顯示該類薄膜具有雙向形狀記憶效應的特性。

對於 Ti-Ni 薄膜與矽晶片間的介面反應，在 1997 年 S. Stemmer 等人也提出他們的實驗報告[36]，他們將 Ti-Ni 薄膜以 525℃的高溫進行退火處裡，在薄膜呈現結晶化後，其介面上大致會有鎳的矽化物、鈦的矽化物以及 Ti_2Ni 元素產生，若要擁有良好的 Ti-Ni 形狀記憶薄膜，就必須在介面間加上一層緩衝層(Buffer layer)，以防止 Ti-Ni 薄膜與矽基材間在受到高溫處理時所產生的相互擴散效應。

Ti-Ni 薄膜所擁有的最大變形回復量為 8%，在 Makino 一系列的研究中，薄膜實際的變形量與理論計算尚有一段差距，到目前為止實際上的實驗數據僅達到 2～3%，其原因可能為在進行實驗前薄膜尺寸大小與厚度未做仔細的評估。

1.2.6 Ti-Ni 形狀記憶合金式微型幫浦

William L. Benard *et al* [37]在 1998 年設計出記憶合金式的微幫浦，它是利用 Ti-Ni 形狀記憶合金的形狀記憶效應(SME)，使 Ti-Ni 薄膜變形來回往復運動，如圖(1-1)，再搭配被動止逆閥元件，使幫浦在工作頻率 0.8Hz 時流量達 50μl/min，每個週期的體積流量為 1.041μl/cycle。

Dong Xu, Li Wang *et al*[38]在 2001 年利用 Ti-Ni 合金和矽薄膜熱膨脹係數的不同，設計出以 Ni-Ti/Si 為驅動膜的微型幫浦，如圖(1-2)所示，將 Ti-Ni 鍍在矽晶片上並蝕刻成條狀來製成驅動幫浦的薄膜，因 Ti-Ni 合金和矽薄膜熱膨脹係數的不同使得薄膜在溫度變化時也會變形，結果可以提高反應頻率至 50Hz，並且最大流量達到 340μl/min。

Eiji Makino *et al*[39]在 2001 年發表了一款以形狀記憶合金為薄膜的微形幫浦，如圖(1-3)，它是直接利用 Ti-Ni 合金為薄膜來驅動幫浦，有著結構簡單，製作容易等優點，工作頻率為 0.2Hz，在 100kPa 下可以有體積流率 4.8μl/min。

1.2.7 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜變態點溫度量測方法

以往對於形狀記憶合金的變態點量測，最直接最常使用的方式為 DSC 儀器，不過薄膜礙於尺寸太小，往往質量不能達到 DSC 儀器的最低要求量約 3~5mg，所以得到的圖形有時會出現難以判讀的現象。林哲慶[30]曾對鈦鎳合金薄板進行熱循環試驗，配合薄板加壓儀器，紀錄變形量與溫度的關係，如此亦可以得知鈦鎳塊材的變態點溫度，不過本文乃針對薄膜試樣所以此法並不適用。

本章節針對鈦鎳薄膜變態點溫度量測回顧國外學者對此所提出不同變態點量測之方式。

F. Khelfaoui *et al* [40]於 2003 年針對不同厚度的鈦鎳薄膜(2μm 以及 8μm)濺鍍於(100)的矽晶片上並作其內耗能(Internal Friction)的相關研究，將此薄膜試樣以夾具固定後進行熱循環試驗，升溫降溫範圍為 223K 至 393K，進行阻尼(Damping)、頻率與溫度的量測，並作圖分析數據，得到薄膜到達變態點溫度時，其阻尼值會有明顯的鋒值產生，藉此來判斷薄膜的相變態溫度。

Yongqing Fu *et al*[41]於 2004 年針對鈦鎳薄膜變態點溫度提出以原子力顯微鏡(AFM)對薄膜表面進行觀測，利用高溫沃斯田態與低溫麻田散態不同的表面粗糙度來判斷變態點溫度，此法擁有不用破壞薄膜結構以及儀器解析度高等優點。

1.3 研究方法與研究理論簡介

本文共分六章，其餘各章內容簡介如下：

第二章 形狀記憶合金簡介

說明形狀記憶合金材料的機械性質，瞭解形狀記憶合金的四種兄弟晶(Variants)在壓力下自我調適機構以及變態機構與變態條件。

第三章　鈦鎳形狀記憶合金薄板特性量測

第四章　鈦鎳形狀記憶合金薄膜特性量測

本章討論分為兩部份，一為薄膜成份的實驗，二是致動薄膜的材料機械性

質實驗，並將實驗理論、儀器架設詳細列出。

第五章 鈦鎳微型幫浦設計與製程

詳細說明微型幫浦的流道及制動薄膜的原理，並設計出微型幫浦的結構。並將幫浦的製程步驟詳細列出，並說明各步驟的目的與該注意的細節。

第六章 實驗成果

本章將實驗結果分為三部份，一為薄膜成份的實驗，二是致動薄膜的材料機械性質實驗，三是微型幫浦流道、制動腔室與陽極接合的實驗。

第七章 實驗自評與建議

為對本文所獲得的實驗結果作一自評並對日後提出改良建議。

第二章　形狀記憶合金簡介

2.1 前言

形狀記憶合金(Shape memory alloys, SMAs)由於擁有熱彈型麻田散體變態的特性(Thermoelastic martensitic transformation)，因此可以利用溫度的改變誘發相變態而獲得形狀記憶效應(Shape memory effect, SME)，或者是施加外應力使應力誘發相變態而產生超彈性(Pseudo-elasticity, PE 或 Super-elasticity)的行為。本章將針對這兩種重要效應作一些介紹。

2.1.1 熱彈性型麻田散體變態

麻田散體主要可以分為兩大類：熱彈性麻田散體與非熱彈性麻田散體，兩者的差異點在於(1)麻田散體的成長方式，(2)變態的驅動力。多數的金屬材料都擁有麻田散體變態的特性，但並非全部都具有形狀記憶效應，其主要原因是該麻田散體變態是否為熱彈性麻田散體。

熱彈性麻田散體在變態的過程中，其界面是可以移動的，在降溫的過程中，麻田散體相的成長是藉由其與母相間界面的移動來達成，隨著溫度的下降，已成核的麻田散體相會繼續成長，但當溫度停止下降時，則麻田散體的相變態行為即會停止，故隨著溫度的持續下降，其成長將持續到變態完成；反之，在升溫的過程中，已成核的麻田散體相會沿著原先成長的方向連續收縮，直到完全逆變態回復到原來的母相為止。非熱彈性麻田散體的變態並不具有可移動的界面，在變態過程中，母相及麻田散體相均會產生塑性變形，其擁有極快的成核成長速率，在極短暫的時間就可以成長到最終的大小，既使溫度再下降亦不再成長，在降溫過程中其變態量的增加，並非由已生成的麻田散體再成長，而是由尚未變態的母相中成核成長成新的麻田散體；在逆變態的過程，並非因加熱而導致麻田散體收縮回復到原來的母相，而是在麻田散體中成核生長成新的母相晶粒，而這些新長成的母相晶粒並不一定會回到原來的母相方位，在這類的變態行為中以鋼鐵的麻田散體變態最具代表性。

我們可以由熱力學的觀點，利用自由能來探討變態過程的驅動力，在平衡狀態下，麻田散體變態的自由能[42]可表示如下：

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \Delta G_{nch} = \Delta G_{ch} + (\Delta G_{el} + \Delta G_{pl} + \Delta G_{s}) = 0$$

其中 ΔG_{ch} 表示變態過程中化學自由能的變化，也是變態反應的驅動力，其值正比於麻田散體的變態量；而 ΔG_{nch} 為伴隨此變態過程所產生的非化學自由能變化，包括了彈性變形自由能變化 ΔG_{el}、塑性變形自由能變化 ΔG_{pl}、界面能變化 ΔG_{s}。

對於熱彈性麻田散體而言，塑性變形自由能與界面能變化非常小，幾乎可以忽略不計；化學自由能會伴隨著溫度下降與麻田散體量增加而減少，彈性自由能

會隨著麻田散體量增加而上升並儲存於材料內部；在逆變態的過程中，彈性自由能會隨著溫度的升高而可逆地釋出成為逆變態過程的驅動力。因此熱彈性行為即是變態過程中化學自由能與非化學自由能之間的局部平衡狀態。

在熱彈性麻田散體變態中，界面移動的摩擦力是材料內部作功的主要部分，因此其溫度遲滯(Temperature hysteresis)相當小，以 AuCd 合金為例，其溫度遲滯(以 A_s 與 M_s 的溫度差表示)大約只有 16℃左右；然而在非熱彈性麻田散體變態的變態過程中，伴隨的應變能主要都以塑性調適的方式釋出，因此在平衡過程中會有很大的溫度遲滯產生，例如 FeNi 合金，就有超過 400℃以上的溫度遲滯，如圖(1-4)[42]所示。

2.1.2 序化結構(Ordered Structure)

形狀記憶合金為了進行完全的形狀回復，因此麻田散體相變態必須是可逆的，也就是說在逆變態的過程時，不止麻田散體的結晶結構，連結晶方位也會回復到變態前的狀態，為達到如此的變態行為，母相與麻田散體相的晶格間必有特定的結晶方位，因而多數形狀記憶合金的母相都具有序化結構，使其擁有較高的彈性限與降伏強度。

綜合以上所述，熱彈性麻田散體具有以下特性：

(1)變態過程的溫度遲滯範圍小，一般都介於 5～20℃之間，表示在變態過程中所需的驅動力(Transformation driving force)小。

(2)變態過程中體積的改變量小，表示母相與麻田散體相在調節不同體積的過程，是由彈性變形來調節。

(3)母相大多具有序化結構，具有較高的彈性能，在變態的過程中，可以利用彈性應變來調適變態時所產生的應變能。

2.2 形狀記憶效應(Shape Memory Effect, SME)

形狀記憶效應是指，在麻田散體相施加適度的外力，使其產生限量的變形(≦8%)，除去外力後，再升高溫度直至逆變態起始點 A_s，則形狀記憶合金會慢慢開始回復到原來的形狀，直到溫度高於 A_f 後完全回復到原來的形狀，如圖(2-1)[18]所示，形狀記憶效應可以由以下四個步驟來說明：

(1)降低溫度(M_f 以下)使其產生麻田散體相變態。

(2)施加外力，產生有限度之變形。

(3)除去外力，此時仍有變形殘留。

(4)升溫至 A_f 以上，產生逆變態與材料形狀回復。

在第一階段的降溫過程中，母相(Austenite)進行熱彈性麻田散體相變態形成自我調適(Self-accommodation)的麻田散體。也就是說母相在生成單一麻田散體時，會因為單方向的剪切效應而產生大變形，為了降低此形狀的應變，在降溫的過程中，麻田散體會以自我調適的方式成長，如圖(2-2)[43]所顯示，其中 A、B、

C、D 四種兄弟晶(Variants)在經過自我調適機制後，各自因降溫所產生的應變量可以相互抵消，巨觀上材料的外型幾乎沒有任何改變。

在第二階段中，麻田散體因施加適當大小的外力而變形，此變形與一般金屬變形的機制不同，一般金屬的變形機制是滑移(Slip)，而形狀記憶合金則為麻田散體中各個兄弟晶間合併的調適機制(Variants rearrangement)， 因此可以產生有相當大的變形。

第三階段是將外力移除後，麻田散體因為本身的自我調適而呈現暫穩態狀態，所以當外力移除後，合金將會維持在施力後產生形變的形狀。

第四階段中，逐步提升溫度直至 A_s，此時麻田散體開始產生逆變態，且由於兄弟晶的麻田散體與母相晶格間有一定的對應關係，因此麻田散體會沿著原來剪切的逆方向逐漸回復至母相；當溫度高於 A_f 時，此時晶格間的逆變態完全完成，在巨觀上回復到原來的形狀。

雙向形狀記憶效應的效果與溫度息息相關，他的形狀是隨著溫度的變化而改變，毋須藉由外力作用使其產生變形。具有此效應的材料處於 M_f 以下時會收縮，當升溫到 A_f 以上時會自動伸張，再冷卻至 M_f 以下又自動收縮，經由加熱冷卻的過程，材料於高低溫之間進行伸張與收縮，隨著溫度的升降記憶母相與麻田散相的形狀。形成此效應的主要原因在於利用適當的熱機處理，使材料出現一些不可逆的晶格缺陷，產生應力殘留使其具有雙向記憶效應。

全方位形狀記憶效應是對富 Ni 的 Ti-Ni 合金進行拘束時效(Constrained aging)所產生的特殊現象。其過程如下：將高溫下的長條狀合金彎曲變形後在拘束下進行時效處理，冷卻後會自發性的回復原來的直長條狀，若再將溫度降低，則材料會朝原先彎曲的相反方向彎曲，此時若將溫度升高，則會回到原先彎曲的形狀，如此在高溫與低溫下形狀完全相反的現象，是由於在拘束時效的過程中會釋放出 $Ti_{11}Ni_{14}$ 的析出物，此析出物會與基材產生某方向性的整合，使其產生很大的自發形狀變化而造成全方位形狀記憶效應。

2.3 超彈性(Pseudo-elastic, PE)

超彈性效應與形狀記憶效應形成的機制是不同的。在溫度高於 A_f 低於 M_d (M_d 為 B_2 相能產生應力誘發的麻田散體相變態的最高溫度)的溫度範圍內，施予適當的外力，此時麻田散體相會產生相變態的行為，這就是所謂的應力誘發麻田散體相變態(Stress induced martensite, SIM)。該變態行為所伴隨的變形量較一般金屬彈性變形大，故又可稱之為超彈性(Superelastic)效應。在圖(2-3)[12]中表示超彈性與形狀記憶效應存在的範圍，其存在區域隨著材料之臨界滑動剪應力(σ_s)不同而有所差異，若合金的 σ_s 太低，會導致晶格間易於滑動而形成不可逆的永久變形，也就是施加的應力在形成 SIM 之前已使材料內部產生滑動，就不會有超彈性產生，通常超彈性發生的溫度介於 A_f 以上至 M_d 之間。

我們可以將形狀記憶合金的應力應變與溫度的關係以圖(2-4)[18]來表示，當溫度低於 M_f 時，材料在經歷 4%的變形後，會在高溫的 A_s 與 A_f 區間內行逆變態

反應；當溫度介於 M_s 與 M_d 的區間內，形狀記憶合金會有 SIM 的現象產生，此時形狀記憶合金具有超彈性效應的應力應變曲線；當溫度高於 M_d 時，其應力應變行為就如同一般材料，母相只會產生一般塑性變形的應力應變關係。圖(2-5)[20]說明一般金屬材料與形狀記憶合金的 SME、PE 之差異處。

2.4 Ti-Ni 合金之晶體結構

Ti-Ni 二元合金系統之平衡相圖如圖(2-9)[43]所示，此二元材料系統中，主要有三種介金屬化合物，包括了 Ti_2Ni、TiNi、$TiNi_3$ 三種相，分別位於相圖中富鈦、鈦鎳比接近以及富鎳的區域。其中等原子比的 Ti-Ni 合金具有形狀記憶與超彈性特性，其晶體結構在高溫母相時為 CsCl 型體心立方結構(B_2)，如圖(2-10)[37]所示，晶格常數為 a = 3.012Å；在低溫的麻田散體相時為單斜晶體結構(Monoclinic structure, B19')，晶格常數為 a = 2.883Å、b = 4.121Å、c = 4.609Å、β=96.54°[7]。

基本上 Ti-Ni 形狀記憶合金的變態順序是 $B_2 \Leftrightarrow M$，若經由一些不同的方式處理，例如：(1)改變 Ni 的含量；(2)時效處理；(3)熱循環，其變態順序將變成 $B_2 \Leftrightarrow R \Leftrightarrow M$。R 相變態產生與否取決於合金的 M_s 與 T_R(R 相變態溫度)的溫度，若是在 $M_s > T_R$ 的情況下，只有 $B_2 \Leftrightarrow M$ 的變態行為；若經由熱機處理抑制 M_s 的上升，使得 $M_s < T_R$，則會有 $B_2 \Leftrightarrow R \Leftrightarrow M$ 二階段的變態行為產生。

2.5 結論

就形狀記憶效應而言，若材料的 M_f 高於室溫，則在室溫下材料即為麻田散體，因此可以在室溫下加壓使材料變形，再加溫到 A_f 使材料變態為沃斯田相並且恢復到原來的形狀，然後自然降溫到室溫回復成麻田散體相，完成形狀記憶效應的循環，這樣的優點在於循環過程中可以不必使用冷卻設備，在實際應用上會比較方便。以下微型幫浦的設計部份，即利用 Ti-Ni 合金的形狀記憶效應來實現。

第三章 形狀記憶合金薄板特性量測

我們希望透過四個實驗來找出薄膜的相變態溫度，分別為四點探針、薄膜變形、DSC、楊氏係數量測實驗，四個實驗的作法分述如下：

3.1 四點探針電阻率量測

在 Ti-Ni 合金中，由於麻田散體相與母相的電阻值不相同，所以可以藉由試片電阻率對溫度的關係圖，來判定相變態溫度。由電阻率量測所判定 M_s、M_f、A_s、A_f 溫度如圖(1-a)，利用在升溫時，對開始發生母相變態而電阻率下降的曲線與未變態的曲線分別作切線，兩切線的交點定義為 A_s；持續加溫待電阻率又開始上升，再對電阻率持續上升的曲線作切線，其與相變期間曲線切線的交點定義為 A_f；降溫過程中，開始發生相變態而電阻率上升，對相變前的曲線與相變期間電阻率隨溫度降低而上升的曲線分別作切線，則兩切線的交點定義為 M_s，當溫度持續降低，相變態結束，電阻率改變為隨溫度降低而降低，再對該曲線與相變態期間的曲線分別作切線，取其交點定義為 M_f。

3.1.1 四點探針實驗設計

我們將購得的探針裝在 28pin 的轉接頭上，使得探針等距離排列，並且在中間的位置放置熱電偶來量測溫度，如圖(1-b)所示，圖中四個探針兩端為電源的供給，量測中間兩點的電壓值，如圖上所標示。電源供給使用的是 Agilent 6625A 的電源供應器，電位量測使用的是 Agilent 33410A 的三用電表，整體架構如圖(1-c)所示。

另外，為了避免在升降溫的過程中，四點探針的接線也因為同時在升降溫的關係而產生電阻值的變化影響實驗的結果，因此我們架設一個維持恆溫的水循環系統，將四點探針的電線置入水管中，藉由水循環使得電線在薄膜升降溫的過程中保持恆溫，其裝置如圖(1-d)所示，元件包括蓄水缸、沉水馬達、水管。在實驗中，同時使用水銀溫度計量測水溫，另外，將水管以鋁箔包裹並接地，藉以遮蔽電磁波雜訊。

3.1.2 實驗步驟

步驟一：將試片浸泡在液態氮中，確定試片為麻田散體相。

步驟二：將裝置架設如圖(1-c)，並將試片裝於四點探針之下，將探針固定。

步驟三：開啟電源供應器，設定為定電流 500mA，電位表的 AC 訊號濾波器設定為慢速(3Hz)。開啟水循環系統。

步驟四：開始加溫，記錄每個溫度相對應的電壓值。

步驟五：整理實驗數據，繪製溫度對電阻率(μΩ-cm)的關係圖。

3.2 薄板變形實驗

薄板變形實驗的目的是要量出 Ti-Ni 薄膜在定壓力時溫度與變形關係，藉以找出薄板的相變點溫度，如圖(1-e)[38]所示。在實驗中，以降溫時在該溫度之後，發生相變態之前，觀察到變形量開始變大，定義該溫度為 M_s，隨溫度持續降低，定義觀察到變形不再改變的溫度為 M_f；在升溫的過程中，在該溫度之後，發生相變態之前，觀察到變形量開始變小，定義該溫度為 A_s，隨溫度持續上升，定義觀察到變形不再改變的溫度為 A_f。

薄板變形實驗整體架設方式如圖(1-f)所示，以下將針對各部份的設計做進一步的說明。

3.2.1 夾具設計

夾具在設計時除了要考慮到不能有洩漏之外，還要避免薄板在被夾住時產生預應力(prestress)，夾具的詳細內容如圖(1-g)所示，分為底座、主體、夾環、上蓋，分別如圖(1-h)至圖(1-j)所示。夾環與 TI-Ni 薄膜接觸拋光，且上蓋與主體及主體與底座的接縫之間纏以止洩帶來防止漏氣。搭載氣體的管子由底座的底部進入，並且以矽膠封住底部，使得管子可以在底座、主體、薄膜之間的腔室內提供壓力。

3.2.2 壓力源設計

為了提供穩定的壓力源，我們使用鋼瓶的氮氣作為主要的氣體來源，如圖(1-f)中，氮氣流出鋼瓶後，經過一蓄壓缸，再連接至壓力計上，我們所使用的壓力計為 AMETEK PPCE-15-Bar 型的標準壓力計，如圖(3-16)所示。以蓄壓缸，如圖(3-15)所示，來擴充壓力頭並利用壓力計來調節輸入壓力的大小，可以大為降低壓力洩漏時壓力的變動，確保薄板試片能受到一穩定的均佈壓力作用。

3.2.3 實驗儀器校正

在薄板變形的量測上，我們使用如圖(3-17)的顯微鏡，以對焦的方式來進行，利用薄膜變形前後的對焦位置來計算薄板的變形量。在量測前，我們先校正顯微鏡的轉盤及鏡頭的對焦。

3.2.4 顯微鏡轉盤的校正

校準顯微鏡上的細調節輪的刻度與物鏡位移的關係，我們將分釐卡架設在顯微鏡鏡頭座的下方，如圖(3-18)所示，其中分釐卡每格為 10 μm。實驗方式為先將物鏡上升，每次轉動顯微鏡刻度 10 格，同時記錄分離卡的讀數，轉動 10 次，

共 100 格後，改將物鏡轉下降，再轉動 10 次，共 100 個格，以顯微鏡格數為橫軸，分釐卡位移量為縱軸，繪製顯微鏡格數與分釐卡位移的關係，如圖(3-19)所示，從圖上我們可以發現，在剛開始轉動的前 40 至 50 格，物鏡幾乎是沒有位移的，過了這段範圍之後格數與位移成一個線性關係，由此結果我們判斷，顯微鏡的轉盤存在 40 至 50 格的背隙，因此，我們修正實驗方法為，當要改變物鏡移動的方向時，先記錄分釐卡的值，然後消除背隙的影響後，再依分釐卡，轉回先前記錄的讀數，我們將改變後的實驗步驟再進行先前的實驗，繪製顯微鏡格數與分釐卡位移的關係圖，如圖(3-20)所示，由圖形上可以得到上升時顯微鏡每格對等於物鏡移動 1.007 μm，下降時顯微鏡每格對等於物鏡移動 0.993 μm。

3.2.5 對焦誤差

顯微鏡的鏡頭在聚焦點的前後會有一段清楚的範圍，也就是所謂的「景深」，這會對實驗產生影響，因此我們要量測景深大小，以確定實驗的誤差，實驗器材架設上，我們仍然使用圖(3-18)的方法，將分釐卡裝置在顯微鏡的鏡座下方，實驗方法是先對某點對焦，再將物鏡往上轉若干距離，消除背隙後，再回來對同一點對焦，比較顯微鏡上升所移動的距離與下降時所走的距離，得到對焦的誤差，實驗結果如表 3-1 所示，所以誤差平均為 19.28 μm。

3.2.6 實驗步驟

步驟一：加溫薄板溫度為 100℃

步驟二：加壓至 0.3MPa

步驟三：逐漸降溫並記錄溫度與變形的關係

步驟四：逐漸升溫並記錄溫度與變形的關係

步驟五：以溫度為橫軸，變形量為縱軸，畫出溫度-變形量的關係圖，並由圖中找出相變點溫度。

3.3 DSC 量測

DSC 為微差熱掃描分析儀的簡稱，用途為在一控制溫度的程序下，測量樣品的熱轉移溫度，也就是在轉移過程中，記錄熱流變化與時間及溫度的函數關係，典型的 DSC 量測曲線如圖(3-2)所示，在上半部的降溫曲線中，對遲滯鋒兩側作切線，與未發生相變的降溫曲線之延伸線分別交於 M_s 與 M_f，同理，在下半部的升溫曲線中，也對遲滯峰兩側作切線，可以得到與未發生相變態的升溫曲線之延伸線的交點 A_s 與 A_f。

3.3.1 實驗步驟

步驟一：切取試片重量約 30 至 50 毫克，利用超音波洗淨器在丙酮中清洗後，放於鋁製的小盒中。

步驟二：放入系統中，設定量測溫度範圍為-150℃~300℃，並控制升降溫的速率為 $10^{o}C/min$。

步驟三：以系統所附的軟體繪出實驗結果的圖形，以判斷相變點溫度。

3.4 楊氏係數量測

由於 Ti-Ni 薄板在發生相變態時，楊氏係數也會改變，所以我們可以藉由量測楊氏係數來尋找薄板的相變態溫度。量測方法是分別以升溫到定溫度及由 $100^{o}C$ 降溫到定溫度時，在該溫度下將薄膜加壓，記錄壓力與變形的關係圖，再以 ANSYS 軟體來尋找該曲線的楊氏係數，並畫出溫度與楊氏係數關係，如圖(1-l-a)所示，在加溫到定溫度的實驗中，楊氏係數隨溫度升高開始變大時的溫度定義為 A_s，之後隨溫度再升高，楊氏係數趨於定值，則該溫度定義為 A_f；如圖(1-l-b)所示，在由 $100^{o}C$ 降溫到定溫度的實驗中，隨溫度降低，楊氏係數開始變小的溫度定義為 Ms，之後隨溫度再降低，楊氏係數趨於定值，則該溫度定義為 M_f。

3.4.1 有限元素法分析說明

有限元素是用來解物理與工程微分方程的一種數學程序，在結構問題上此法是將系統的位能極小化後所導出的一組線性平方程式。已有不少研究先後提出有關結構力學、熱傳與流體力學方面的有限元素方程式，再加上電腦的輔助，有限元素法更應用於飛機、飛彈、太空艙等高科技產品的設計上。

實驗上，為了與有限元素法分析的結果作比較，我們將夾環與 Ti-Ni 薄板接觸的表面拋光，並且塗上真空油，使得薄膜被夾環夾住的部份，能夠有平面方向的位移，且垂直方向固定不動。因此在分析時，我們分別以薄膜厚度為 54 μm、52 μm，50 μm，直徑為 3cm 的薄板來分析，在 0.05MPa、0.1MPa、0.15MPa、0.2MPa 下，中心點垂直方向的位移值。分析元素選用 Shell-63，在本文中楊氏係數選用 15GPa、20GPa、25GPa、30GPa、35GPa、40GPa、45GPa、50GPa、55GPa、60GPa、65GPa、75GPa，波松比為 0.3，使用網格點，如圖(1-l)所示，又因為我們欲分析的元素為一圓形，故可以利用圓形上下左右對稱的特性，取其左上角四分之一的體積來進行分析，可以大量簡化計算量與計算時間，因此在選取邊界條件時就必須格外的注意，在靠近中心處的兩個面，除了必須分別限制 X 方向與 Y 方向的位移量為零外，另外必須分別限制 Z、Y 方向與 Z、X 方向的旋轉自由度為零，在最外圍的一環，是薄膜被外徑 3cm 內徑 2cm 的夾具夾住的部份，所以都將 Z 方向位移量設定為零，因此我們可以將分析條件整理為如圖(1-m)所示，

如此才能符合此板實際的行為。圖(1-n)為 ANSYS 分析 54μm 薄膜，楊氏係數為 25GPa 受壓力 0.2MPa 時的結果，為一典型的分析結果。另外值得注意的是，我們的分析是採用非線性的大變形分析，在 ANSYS 軟體中，分析非線性問題時，需要一系列帶校正的線性近似來求解，ANSYS 分析軟體會利用牛頓-拉普森(NR)平衡迭代迫使在每一個載荷增量的末端解達到平衡收斂，進而獲得收斂解。

3.4.2 實驗步驟

步驟一：先將薄板加至定溫。

步驟二：逐漸將壓力加至 0.2MPa，並記錄與壓力相對的變形量，繪製成壓力與變形量的關係圖。

步驟三：以 ANSYS 軟體，模擬出適當的楊氏係數以符合所繪製的關係圖。

步驟四：反覆以不同溫度，由低漸高，重複步驟一至步驟三，最後由圖形找出母相變態開始及結束的溫度 A_s、A_f。

步驟五：將溫度加至 100°C，待其冷卻至定溫。

步驟六：逐漸將壓力加至 0.2MPa，並記錄與壓力相對的變形量，繪製成壓力與變形量的關係圖。

步驟七：以 ANSYS 軟體，配合出適當的楊氏係數以符合所繪製的關係圖。

步驟八：反覆以不同溫度，由高漸低，重複步驟五至步驟七，最後由圖形找出麻田散體相變態開始及結束溫度 M_s、M_f。

第四章 形狀記憶合金薄膜特性量測

由於 Ti-Ni 形狀記憶合金的行為，和薄膜中 Ti 與 Ni 的成份比以及薄膜內長晶的狀況相關，並且薄膜的變態點溫度亦會影響我們未來微型幫浦的應用，所以本章節著重於鈦鎳薄膜材料性質的量測。

4.1 鈦鎳靶材製作

靶材所使用 $Ti_{51}Ni_{49}$ 合金(原子比)是由純度 99.7 wt.%的純鈦及 99.98 wt.%的純鎳經真空電弧爐(VAR)反覆熔鍊 6 次而成。純鈦以及純鎳使用 HF：HNO_3：H_2O=1：5：20 及 HCl : HNO_3: CH_3COOH= 2: 25 : 75 之酸洗液洗去除純鈦與純鎳表面之氧化物，再進行熔鍊。熔鍊後合金鑄錠重量損失都小於 0.01%，其重量損失可以忽略不計。所得到之鑄錠經由熱滾壓製成厚度為 1/4 英吋的薄板材，再經由放電加工製成直徑 3 英吋的靶材合金。

4.2 薄膜成份性質量測

對於 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜性質的量測有三個重點，第一個是柱狀晶的產生，第二個是 Ti 與 Ni 的成份比例，第三是變態點溫度的量測。以下小節，將針對這三個重點做說明。

4.2.1 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)之觀察

我們用掃瞄式電子顯微鏡來觀察鍍有 Ti-Ni 薄膜的晶片破面，是否擁有柱狀晶結構，而此正是 Ti-Ni 薄膜產生形狀記憶效應的關鍵之一。本實驗所使用的掃描式電子顯微鏡為 JEOL JSM-6500F 型，在 1.91×10^{-4} torr 高真空度下以電壓 10~15 kv 進行實驗操作。

4.2.2 變態點溫度量測(DSC)

儀器名稱為熱分析儀示差掃瞄卡計 (Differential Scanning Calorimeter)DSC 量測是使用 Dupont 公司所產 2000 型熱分析系統的 910 DSC cell 來量測。量測的試樣裝於純鋁作的小盒內(aluminium pan)，加熱與冷卻的速率控制在 10℃/min，溫度的範圍在-20℃~200℃，帶動氣體為氮氣。數據分析採取峰值溫度，變態點起始溫度使用切線外插法(tangential extrapolation method)求得，如圖(3-1)DSC 主要用途為在一控制溫度的程序下，測量樣品的熱轉移溫度，也就是在轉移過程中，記錄熱流變化與時間及溫度的函數關係，典型的 DSC 量測曲線如圖(3-2)所示，在上半部的降溫曲線中，對遲滯鋒兩側作切線，與未發生相變的降溫曲線之延伸線分別交於 M_s 與 M_f，同理，在下半部的升溫曲線中，也對遲滯峰兩側作切線，可以得到與未發生相變態的升溫曲線之延伸線的交點 A_s 與 A_f。

4.3 試片成份控制

微型幫浦如要在常溫下使用，必須使 Ms 的溫度儘量接近室溫，如此才不需額外設計降溫系統。

為了提升變態點溫度亦可以使用貼片補償來增加薄膜內鈦的含量，因為 TiNi 形狀記憶合金具有鈦與鎳兩種元素，經由濺鍍所製成的薄膜實際上會與靶材成份有所不同，此處使用貼片補償的方式來調整薄膜成份，若濺鍍出來的薄膜某一元素較所要得到的薄膜成份為低時，則在靶材上再放置該純元素的的小塊試樣，增加該元素的濺鍍面績，以試誤法決定出放置面積的大小，來控制薄膜成份。

利用面積和濺鍍產額(sputtering yield)的關係來調整所需成份，由於磁控濺鍍法是轟擊靶材上的一個圓環區域的原子，因此主要添加的元素應置於圓環上，若靶材因此變為不對稱，則基台座必須旋轉。

薄膜DSC變態點測量方法如下：實驗中於晶片上以旋轉塗佈機旋塗光阻其轉速設定為第一段500rpm轉5秒，第二段4000rpm轉45秒。塗佈厚光阻(AZ-4620)後厚度約4μm並硬烤半小時，再拿此晶片於高真空下以$Ti_{51}Ni_{49}$的靶材進行濺鍍時間為6小時，濺鍍完成薄膜厚度約為3μm，完成後再將晶片放入丙酮(ACE)中，使用丙酮其好處在於它對光阻有很好的溶解率且不會傷害金屬試樣本身，將光阻溶掉後即可以大面積撕下鈦鎳薄膜後並使用高真空退火爐進行退火處理，時間600℃時間20分鐘，再以DSC儀器進行變態點溫度量測。由於薄膜單位面積重量較輕，為達每次實驗所需之試樣重量，往往需要將大面積的薄膜經折疊或呈碎狀片置入樣品盤內(至少3mg)，量測形狀記憶合金變態點溫度則使用冷卻用容器，配合液態氮冷卻使用。

所謂剝離法(Lift-off)製程。是半導體製程中，一項很重要的技術，它是微機電技術中標準製作電極的製程。簡單來說，就是將矽晶片（沈積好一層絕緣層，大多用SiO_2 或Si_3N_4）先塗佈上一層正光阻並用曝光顯影的方式定義出電極圖案後再沈積一層電極材料如鋁，此時一部分的鋁會濺鍍在光阻上，另外一部分會濺鍍在晶片上，最後再將晶片放入丙酮(ACE)中去除光阻後即完成電極的製作。不過本方法有幾個缺點：第一、它要求要有垂直方向性的蒸鍍與濺鍍源，因為在光阻垂直的壁面上不能鍍上金屬，以確保在光阻上的金屬與在晶片上的金屬可以被完全隔離。第二、蒸鍍高熔點材料時晶片表面的溫度可能會很高，因光阻不能耐高溫，所以這類材料不適合此法中使用。

本文即利用此法將薄膜自晶片上撕下來，進行高真空退火處理後再以DSC量測變態點溫度。

4.3.1 試片成份比例量測

1. EDS

於 SEM 上，附加的一組能量分散分析儀(EDS) 分析樣品中化學成份種類與含量，結果如圖(3-3)所示，EDS 對於樣品的成份可以作定性的分析，但是對

於定量的分析精確度比較差。如果需要更精確的成份定量分析，則需要使用EPMA，將再下一節介紹。

2. EPMA

儀器名稱為電子微探分析儀，Electron Probe X-ray Microanalysis, EPMA，最早由 J. Hillier 於 1947 年提出，利用一束極細小的聚焦電子束打在欲分析的試樣上，再以一套簡單的 X-ray 光譜分析儀來量測所激發出各元素的特定 X-rays，藉此找出樣品的波長與強度[55]

電子微探分析儀之原理，實際上與掃瞄式電子顯微鏡(SEM)完全相同。電子束由一金屬絲加熱產生。經由二至三個磁控聚焦器，聚焦於 10nm 至 1μm 直徑之試片上，產生回射及二次電子之二次放射， 同時也會產生特性光譜，連續光譜以及長波光子之可見光。經由不同之偵檢器分別接收不同之放射信號，藉以分析試片之成分與原子結構。電子微探分析儀(EPMA)可以針對金屬材料、電子材料、生醫材料、陶瓷材料、礦物進行微區域之成份定性及定量分析，大區域和高倍率(10,000X 以內)之元素特性 X 光、二次電子、背向散射電子(BEI)等影像觀察，其測定之精確度比一般 EDS 高許多。因此，EPMA 兼具顯微化學分析及金相顯微鏡之功能，是微區域成份分析很好的工具。

在本實驗中，將晶片由左至右以鑽石刀切割為約 2cm×1cm 大小的長方形，取靠近晶片中央與邊緣試片各一，將其放入載具中進行成份定量分析，目的是要觀察晶片中央與邊緣的成分差異是否很大。所使用的 EPMA 儀器為 JEOL JXA-8600SX 型，操作電壓為 15kv、電流為 20nA，以 $Ti_{50}Ni_{50}$ 為樣品試片進行量測。

在每一個試片中隨機取 10 個點作定量分析，再取其平均值觀察在濺鍍過程中是否有產生成分比例偏差的問題。而變態點溫度與 Ti 及 Ni 成份的相關連性如圖(3-4)[4]。

3.薄膜 XRD 繞射分析

X 光繞射儀，在材料研究上為一種簡單、直接、非破壞性之材料鑑定實驗裝置，諸如對金屬材料、陶瓷材料及電子薄膜之研發具有相當的重要性。近幾年來，各項工業產品皆朝輕、薄及高效率發展，因而薄膜和鍍層廣泛被應用在技術密集型的工業上，且其發展又皆朝向厚度愈來愈薄的方向，因此，XRD 繞射分析對薄膜材料便愈顯現其重要性。

本實驗中我們的受測試片取自於基板加溫濺鍍後的晶片，以 XRD 量測其薄膜結晶化程度及結晶化相的變化。所使用的 X-Ray 繞射儀是 Philip PW3830 型，銅靶的特性波長為 0.1542nm，操作電壓為 30KV，電流為 20mA，掃瞄速度為 0.05 度/秒，所取的繞射角度 2θ 介於 20 度至 80 度之間。將晶片由左至右以鑽石刀切割為約 2cm×1cm 大小的長方形，如圖(3-5)所示，一共取 7 片試片，一一放入載具中進行量測。

受測晶片，經 XRD 進行分析可得 X-Ray 繞射圖如圖(3-6)所示。圖中低強度的繞射峰呈現出非晶質結構(Amorphous)，其角度範圍 2θ 範圍約在 30 度以內；Ti-Ni 的主要繞射峰出現在 40 度到 45 度之間，在該範圍內出現一個半高寬很大不尖銳的尖峰，表示 Ti-Ni 所呈現結晶狀態晶粒很小。圖中最強的繞射峰可能為雜質所引起，對形狀記憶效應有不良影響；其次為 Si(400)。

4.4 薄膜致動性質量測

鈦鎳薄膜與玻璃晶片在真空下進行陽極接合之後，在常壓下受力而變形，待加溫後變形而形狀回復，這是第本章加壓實驗欲模擬觀察的重點。

4.4.1 薄膜變形實驗

薄膜變形實驗的目的是要用來觀察 Ti-Ni 薄膜承受壓力負載後的 SME 效果，以壓力與薄膜中央變形關係表示，做為日後設計微型幫浦的參考資料。薄膜變形實驗儀器整體架設方式如圖(3-7)所示，以下將針對實驗儀器各部份的設計做進一步的說明。

4.4.2 鈦鎳薄膜加壓試驗試片製程

晶片製程如圖(3-8)

步驟零：晶片準備

(100)矽晶片，直徑 4 吋，雙面拋光，厚 525 微米。 將原始晶片作 CR 清洗。將晶片進氧化爐表面長二氧化矽(Oxide)氧化層，氧化層厚度約為 1060Å。之後再以 LPCVD 於晶片長表面氮化矽，厚度約為 2052Å。

步驟一：Ti-Ni 薄膜生長

濺鍍厚為 1 微米的 Ti-Ni 薄膜於晶片上。濺鍍完成之晶片需以純水沖洗兩分鐘，除去 Ti-Ni 薄膜上的微粒子，再以氮氣將水分吹乾。並以熱墊板(Hot plate)將水分烤乾。

步驟二：背面上光阻

以旋塗機將 Az-4620 光阻旋塗於晶片上，厚度大小可由轉速快慢及旋塗時間來控制。旋塗方式和一般光阻相同，分兩段轉速；第一段是將光阻旋滿晶片，第二段為控制光阻厚度。本文是以第一段 500rpm，5 秒，第二段為 4000rpm，45 秒。由於晶片背面為非金屬層，所以在上光阻前需將晶片置於保鮮盒內，滴入 HMDS 溶液 2～3 滴使其揮發後佈滿晶片，以增加光阻的附著度。

步驟三：軟烤

軟烤的目的是在將 Az-4620 內的溶劑蒸發，增加 Az-4620 的濃度。軟烤的方式是將塗滿光阻的晶片置於溫度為 115℃的熱墊板(Hot plate)上，時間為 2 分鐘半。

步驟四：曝光、顯影、硬烤

利用光罩進行圖樣轉移。因為 Az-4620 是正光阻，所以照射到紫外光的光阻高分子鍵結會被打斷，而形成分子量較低的分子。以手搖式顯影法將受到紫外光

照射的部分清除，Az-4620 的顯影劑為 MF319 Developer 顯影劑。若顯影完成後，以顯微鏡觀察發現圖樣模糊或在角落處有圓角情況產生，此時必須以丙酮將光阻洗淨，再以異丙醇(IPA)將丙酮溶掉後，重複步驟二。將顯影後的晶片置於熱墊板(Hot plate)上，設定溫度 115℃，經過 10 分鐘的時間完成。硬烤的目的是在增加光阻與晶片的附著力。

步驟五：晶片背後蝕刻

利用背後蝕刻製程取得 Ti-Ni 薄膜。利用 RIE 蝕刻清除晶片背面的氮化矽。一般而言，厚度為 2000Å 的氮化矽需以 CHF_3 與 O_2 比為 12：6 的電漿轟擊 200 秒。再將晶片泡入 B.O.E 溶液中，目的在清除晶片背面的二氧化矽。在進入 B.O.E 溶液前，需在 Ti-Ni 薄膜上一層光阻，該層光阻其厚度可以厚一點，目的在保護 Ti-Ni 薄膜不受 B.O.E 侵蝕。配製 27%濃度的 KOH 溶液，並將 KOH 溶液置入恆溫水槽，恆溫水槽溫度設定 95℃，此時 KOH 溶液溫度約為 85～92℃。把晶片置於鐵氟龍托架中，並將其放入 KOH 溶液中進行背後蝕刻。時間約 4 小時 30 分鐘。蝕刻完成後將晶片放入丙酮溶液中，去除殘留之光阻。再將晶片放入異丙醇(IPA)溶液中，目的是將丙酮溶解掉。再以純水清洗晶片，利用氮氣將晶片吹乾。

步驟六：薄膜試片剝取

利用 RIE 蝕刻，去除二氧化矽。利用 RIE 蝕刻，去除氮化矽。利用鑽石刀切割晶片，可取得附有 Ti-Ni 薄膜的方形晶片，如圖(3-9)所示。

4.4.3 試片準備

將薄膜試片置於一 U 型拖架上，該托架尺寸 11mm×9mm×3mm，如圖(3-10)、(3-11)，托架下方有一小孔可供壓力輸入，使薄膜受壓力而有較大的變形行為產生。

為了讓壓力能夠均勻的作用在薄膜上，再薄膜與托架之間置入一壓克力墊片並以 AB 膠固定，如圖(3-12)，尺寸為 9mm×7mm×1mm，中央圓孔直徑為 3.5mm。置入墊片的目的為二：(1)可以使薄膜不至因為托架底部不平而破壞，(2)提供一氣密室，使壓力均勻分布於墊片中央圓孔。

試片尺寸為 1500μm×1500μm×1μm，以 0.5MP 為單位向上增加進行加壓試驗並觀察薄膜中央點變形，最大壓力負載為 0.3Mpa。

4.4.4 夾具設計

夾具在設計時主要考量為不能有洩漏，夾具分為底座、夾具主體，分別如圖(3-13)至圖(3-14)所示。且主體及底座的接縫之間纏以止洩帶來防止漏氣。搭載氣體的管子由底座的底部進入，並且以 AB 膠封住底部，使得管子可以在底座、夾具主體、薄膜之間的腔室提供穩定壓力。

4.4.5 壓力源設計

為了提供穩定的壓力源，我們使用鋼瓶的氮氣作為主要的氣體來源，氮氣流出鋼瓶後，經過一蓄壓缸，如圖(3-15)，再連接至壓力計上，我們所使用的壓力計為 AMETEK PPCE-15-Bar 型的標準壓力計，如圖(3-16)所示。以蓄壓缸，來擴充壓力頭並利用壓力計來微調輸入壓力的大小，如此可以降低壓力洩漏時壓力值的變動，確保薄膜試片能受到一穩定的均佈壓力作用。

4.4.6 實驗儀器校正

在薄膜變形的量測上，我們使用如圖(3-17)的顯微鏡裝置，以對焦的方式來進行，利用薄膜變形前後的對焦位置來換算薄膜中央的變形量。量測前，必須先校正顯微鏡的轉盤及鏡頭的對焦誤差。

4.4.7 顯微鏡背隙誤差校正

林哲慶[30]對於此儀器誤差進行一系列的研究，校準顯微鏡上的細調節輪的刻度與物鏡位移的關係，將分釐卡架設在顯微鏡鏡頭座的下方，如圖(3-18)所示，其中分釐卡每格為 10μm。實驗方式為先將物鏡上升，每次轉動顯微鏡刻度 10 格，同時記錄分離卡的讀數，轉動 10 次，共 100 格後，改將物鏡轉下降，再轉動 10 次，共 100 個格，以顯微鏡格數為橫軸，分釐卡位移量為縱軸，繪製顯微鏡格數與分釐卡位移的關係，如圖(3-19)所示，從圖上我們可以發現在剛開始轉動的前 40 至 50 格，物鏡幾乎是沒有位移的，過了這段範圍之後格數與位移成一個線性關係，由此結果我們判斷，顯微鏡的轉盤存在 40 至 50 格的背隙誤差，因此，正確的實驗方法為，當要改變物鏡移動的方向時，先記錄分釐卡上的讀數，然後消除背隙的影響後，再使分釐卡轉回之前的讀數，由校正實驗後得到上升時顯微鏡每格對等應物鏡移動距離為 1.007μm，下降時顯微鏡每格對應物鏡移動距離為 0.993μm。

4.4.8 對焦誤差

顯微鏡在聚焦前後會有一段清楚的範圍，也就是所謂的「景深」，這會對實驗產生量測誤差，因此要確定儀器景深大小，實驗器材架設上，仍然使用圖(3-18)的方法，將分釐卡裝置在顯微鏡的鏡座下，由實驗結果[30]得到對焦的誤差，誤差平均值為 19.28μm。

4.4.9 夾具熱脹冷縮誤差

本實驗加熱方式為以加熱帶纏繞鋁製夾具進行加熱，不過對於薄膜加壓試驗而言，夾具整體因熱漲冷縮所產生的變形量必須考慮進去，對於薄膜中央變形量測才不至於產生太大誤差，所以進行夾具校正，方法為單對鋁製夾具加熱與降溫，以顯微鏡對焦並記錄其上升與下降量，其加溫後夾具整體上升量平均值為 17μm，降溫後夾具整體下降平均值為 15μm。

4.4.10 實驗步驟

步驟一：加溫至鈦鎳薄膜溫度至 $100^{O}C$ 使薄膜為沃氏田態

步驟二：慢慢將壓力增加至 0.1MPa 並紀錄其變形量

步驟三：將薄膜以液態氮降溫至麻田散態並記錄薄膜中央的變形量

步驟四：重覆步驟二，並將壓力以 0.05MPa 為單位慢慢增加至 0.3MPa，並紀錄薄膜中央變形量

步驟五：以壓力為縱軸，變形量為橫軸，畫出壓力−變形量的關係

第五章 鈦鎳微型幫浦設計與製程

本章分為兩部份：第一部份著重於無閥式微型幫浦之設計理論，第二部份著重於微型幫浦的製程設計。

5.1 前言

微幫浦的結構大體上是由兩個部分組成，第一部分是致動腔室，為具有一個往復振動薄膜的腔室，第二部分為止逆裝置。幫浦的作動是藉由致動薄膜做上下往復的週期運動，造成腔室的壓力呈週期性的變化，使得流體能進出幫浦腔室；止逆裝置大致分為有閥式與無閥式兩種，有閥式可分成很多種[46]，但作動原理大致相同，作動方式如圖(4-1)所示。當致動薄膜上升時，腔室體積逐漸增加，腔室內壓力較腔室外小，所以入口閥門呈開啟狀態，而出口閥門為關閉狀態，此動作稱為吸水模式；當致動薄膜下降時，腔室體積逐漸減少，腔室內壓力大於腔室外壓力，則入口閥門關閉，出口閥門打開，此動作稱為排水模式。

至於本文設計為無閥式的止逆裝置，利用擴散器元件來取代有閥式幫浦的被動止回閥結構，利用擴散器流向性的特性，如圖(4-2)所示，當腔室體積增加時，入口處之擴散器，相對於流體的流向為正方向，出口處之擴散器，相對於流體的流向為負方向，因為正負方向壓力損失的不同，入口處流入流體的流量大於出口處流體的流量，此稱為吸水模式；相反的，當貯存器體積減少時，入口處之擴散器為負方向，出口處之擴散器為正方向，則出口處流入流體的流量大於入口處流體的流量，此稱為排水模式。

5.1.1 擴散幫浦概論

擴散器正方向及負方向的壓力降，可以用下面的式子來表示

$$\Delta p_{positive} = \frac{\rho v_{positive}^2}{2} \xi_{positive} \tag{3-1}$$

$$\Delta p_{negative} = \frac{\rho v_{negative}^2}{2} \xi_{negative} \tag{3-2}$$

其中$\xi_{positive}$和$\xi_{negative}$為擴散器正方向和負方向的壓力損失係數，$v_{positive}$和$v_{negative}$分別為擴散器正方向和負方向最窄區域的平均速度，故擴散器正負方向載口速度分別為

$$v_{positive} = \left(2\Delta p_{positive} / \rho \xi_{positive}\right)^{1/2} \tag{3-3}$$

$$v_{negative} = \left(2\Delta p_{negative} / \rho \xi_{negative}\right)^{1/2} \tag{3-4}$$

擴散器正負方向的體積流率為

$$\phi_{positive} = A_{positive} \times v_{positive} \tag{3-5}$$

$$\phi_{negative} = A_{negative} \times v_{negative} \tag{3-6}$$

其中$A_{positive}$與$A_{negative}$為擴散器正負方向最窄的面積，故$A_{positive} = A_{negative} = A$，則(3-5)(3-6)可改寫為

$$\phi_{positive} = A \times v_{positive} \tag{3-7}$$

$$\phi_{negative} = A \times v_{negative} \tag{3-8}$$

將(3-3)(3-4)式代入(3-7)(3-8)中，則擴散器正負方向的體積流率可改寫為

$$\phi_{positive} = A\left(2\Delta p_{positive} / \rho\xi_{positive}\right)^{1/2} \tag{3-9}$$

$$\phi_{negative} = A\left(2\Delta p_{negative} / \rho\xi_{negative}\right)^{1/2} \tag{3-10}$$

假設入口、出口的壓力相對於貯存器的壓力可忽略且假設體積變化可以用弦波的方式描述，即

$$V_o = V_x \sin\left(2\pi ft\right) \tag{3-11}$$

其中V_x為體積變化的振幅，f為幫浦的驅動頻率。假設壓力損失係數在整個幫浦作動的過程中不會改變，則薄膜來回振動一次，從出口傳送出的流體體積為[47]

$$V_o = 2V_x\left[\frac{(\eta)^{1/2} - 1}{(\eta)^{1/2} + 1}\right] \tag{3-12}$$

其中$\eta = \xi_{negative} / \xi_{positive}$。當回流量等於零時，薄膜來回振動一次最大傳輸體積變化為$2V_x$。所以定義擴散式幫浦之幫浦行程效率(pump stroke efficiency)為

$$\eta_p = \frac{V_o}{2V_x} = \frac{(\eta)^{1/2} - 1}{(\eta)^{1/2} + 1} \tag{3-13}$$

由本式可得知，η必須大於 1，幫浦才會作動，而且越大效率越高。

5.1.2 擴散器設計

一般以損失係數 K 來表示壓力損失，定義為

$$\Delta p = \mathrm{K}\frac{1}{2}\rho \bar{u}_{upstream}^{2} \tag{3-14}$$

其中 ρ 為流體密度，$\bar{u}_{upstream}$ 為入口之平均速度。由(3-1)(3-2)與(3-14)可以得到 K 與 ξ 的關係為

$$\xi = \mathrm{K}\left(\frac{A_{throat}}{A_{upstream}}\right)^{2} \tag{3-15}$$

其中 A_{throat} 為截面積最窄處之面積，而 $A_{upstream}$ 為入口之面積。不同幾何形狀損失係數，如漸開和漸縮的流道、銳角或圓角的入出口，都可由文獻[4]中得到，如圖(4-3)、圖(4-4)所示。

入口的幾何形狀對入口損失有很大的影響，但出口損失和出口幾何形狀就沒有相關了，如圖(4-3)所示，當正方向的圓角入口 $r = 0.2d$ 時的損失係數 K=0.05，幾乎可以忽略。

若入口為來自一有限的槽，則稱為兩管徑間的突然收縮(sudden contraction (SC))。若出口為到一較大直徑管子，則稱為突然膨脹
(sudden expansion (SE))。對於突然膨脹，其理論損失係數為

$$\mathrm{K}_{se} = \left(1 - \frac{d^2}{D^2}\right)^{2} \tag{3-16}$$

至於突然收縮，由於理論發展尚未成熟，因此圖(3-4)上的損失係數均來自於實驗。其經驗公式為

$$\mathrm{K}_{sc} \approx 0.42\left(1 - \frac{d^2}{D^2}\right) \tag{3-17}$$

擴散器張角對損失係數的影響，如圖(3-5)所示，當 2θ 角為 7° 時，損失係數有最小值約為 0.16，至於擴散器開口大小與長度對效能的影響，如表 3-1 所示[21]，所以本文採用開口寬度為 80 μm，長度 L 為 1093 μm。

所以如果將擴散器分為入口、漸擴/漸縮、出口，則各部分的壓力降加總，總計的壓力降為

$$\begin{aligned}\Delta p &= \Delta p_{in} + \Delta p_{diverging/converging} + \Delta p_{out} \\ &= \frac{1}{2}\rho \bar{u}_{throat}^{2}\left(\xi_{in} + \xi_{diverging/converging} + \xi_{out}\right)\end{aligned} \tag{3-18}$$

而整個擴散器元件的壓力損失係數可以表示為

$$\xi_{total} = \xi_{in} + \xi_{diverging/converging} + \xi_{out} \tag{3-19}$$

我們可以先從圖表上找出各部份的損失系數 K，再藉由(3-15)的關係式找到該部份的壓力損失係數 ξ 。

為了使擴散器有最佳的效果，則η值要越大越好，所以在正方向的部分將入口處做成半徑 16μm 的圓角，則入口處 K_{in} 值為 0.05，ξ_{in} 亦為 0.05，在漸擴區由圖(4-4)可知 2θ 角為 7° 時，$K_{diverging}$ 為 0.16，$\xi_{diverging}$ 亦為 0.16，出口處 K_{out} 為 1，ξ_{out} 為 0.02，與形狀無關，所以正方向壓力損失係數為 $\xi_{postive} = \xi_{in} + \xi_{diverging} + \xi_{out}$ 為 0.68，如圖(4-6a)；負方向時，入口為銳角，由圖(4-4)可知 K_{in} 約等於 0.5，此時 ξ_{in} 為 0.01，中間漸縮的部分，由表 3-2 可知，由於角度越小損失係數越小[49]，因此可以合理假設 $K_{converging} = 0.01$，$\xi_{converging} \approx 0.0006$，出口的部分不論是圓角或是銳角，因為都是突然膨脹到無限大，所以 K_{out} 都等於 1，所以最後負方向壓力損失係數總和 $\xi_{negative} = \xi_{in} + \xi_{converging} + \xi_{out} \approx 1.01$，如圖(4-6b)。由以上的估計可知，擴散器入口有半徑 16μm 的圓角時η可達 4.39;若與入口為銳角來比較，如圖(4-6a)，K_{in} 值則為 0.5，因此 $\xi_{postive}$ 為 0.68，此時η就僅有 1.49 了

一般而言，擴散器又分為平壁式與圓錐式兩種，如圖(4-7)所示[49]，其性能如圖(4-8)所示[49]，在所有例子中，最佳圓錐擴散器的設計比最佳的平壁式長度多 10~80% ，因此雖然擴散器的形式和製程方式有關，但採用平壁式設計將可得到最佳的性能且可縮小微幫浦的體積。

本微幫浦擴散器流道相關設計尺寸參考梁聖昌[50]如圖(4-9)，w_1=80μm、b=80μm、L=1093μm、2θ=7 度、w_2=213.7μm。

5.1.3 致動腔室與致動薄膜設計

本文所設計的致動腔室，是先以背後蝕刻的方式取得在矽基材上的 Ti-Ni 薄膜，然後在高真空下用玻璃與矽基材作陽極接合(anodic bonding)，如圖(4-10)所示，因此在常溫常壓下，鈦鎳薄膜會受約 0.1MPa 的大氣壓力變形而鼓起，待加溫超過沃斯田態變態點溫度時，變形量縮減為沃斯田態受 0.1MPa 外力的彈性變形量。

5.1.4 致動薄膜設計

就 Ti-Ni 薄膜的麻田散態而言，當薄膜的應力值達 200MPa 時，會發生兄弟晶間合併的調適機制(Variants rearrangement)，會有較大的變形量，因此我們可以利用 ANSYS 有限元素法分析軟體來模擬判斷各尺寸薄膜在 0.1MPa 下，所受的應力後是否已達到發生兄弟晶間合併調適機制應力誘發相變態的最低應力值。

5.1.5 有限元素法分析說明及模型建立

在工程上所遇到的問題，大多擁有複雜的定義域及邊界，有限元素法將全域分割為許多元素，將連續體的微分方程式轉換為離散的代數方程式，利用數值運算的方式求解。

Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜受到足夠大的外力作用時，會因外力誘發相變態而

產生大變形，此變形行為是因為材料本身的組成特性改變而產生。欲分析該類大變形行為時，可以利用 ANSYS 分析軟體，選用非線性分析來模擬薄膜受外力作用，由產生變形後各個元素上所承受的應力值，來判斷 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜受應力後是否已達到應力誘發相變態的最低應力值。

我們選用 Solid-45 以及 Shell-63 元素來進行分析，其中 Solid-45 元素為分析 3D 行為，Shell-63 元素為分析 2D 行為，兩者均具有大變形效應的特性，在給定相同的邊界條件下進行非線性分析的模擬，比較兩元素的分析結果，選擇分析時間較短暫、分析結果較準確的元素，作為本文來模擬 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜受力作用後產生形變的行為。

在分析非線性問題時，需要一系列帶校正的線性近似來求解，ANSYS 分析軟體會利用牛頓-拉普森(NR)平衡迭代迫使在每一個載荷增量的末端解達到平衡收斂，進而獲得收斂解。

首先選用 Solid-45 元素來分析，考慮厚度為 1μm、尺寸大小為 1000μm 的正方形薄板，薄板四邊為固定不動的情況下，於正方形面上施予一均壓使其產生形變，壓力大小分別為 0.1、0.15、0.2、0.25 及 0.3Mpa，進而分析薄板受力作用後所產生的形變量，以及各個元素所承受的應力值。在分析時，由於受到有限元素法軟體精度的限制，元素的長、寬和厚的比不宜超過 10:1，所以選定使用網格點數長、寬、厚為 300×300×3。因為所欲分析的結構為一正方形，對 X 軸、Y 軸均為對稱的情況下，為了減少計算量及計算時間，我們只取其四分之一進行分析即可，其網格圖如圖(3-1)所示。

為了配合實驗，薄膜設計厚度為 1μm、尺寸分別為 1000μm、1500μm、2000μmμm 的正方形薄膜來分析在 0.1MPa 下所受的應力值。分析元素選用 Shell-63，在本文中楊氏係數選用 52GPa，波松比為 0.3，使用網格點數長、寬為 20×20，如圖(4-7)所示，又因為我們分析的元素為有上下左右對稱的特性，所以取左下角四分之一來進行分析，如此可以大量簡化計算量與計算時間，但是在選取邊界條件時就必須格外的注意，在靠近中心處的兩個面，除了必須分別限制 X 方向與 Y 方向的位移量為零外，另外必須分別限制 Z、Y 方向與 Z、X 方向的旋轉自由度為零，如圖(4-8)所示，如此才能符合此薄板實際的行為。另外值得注意的是，我們的分析是採用非線性的大變形分析，在 ANSYS 軟體中，分析非線性問題時，需要一系列校正的線性近似來求解，ANSYS 分析軟體會利用牛頓-拉普森(NR)平衡迭代迫使在每一個載荷增量的末端解達到平衡收斂，進而獲得收斂解。

由於 Solid-45 為分析 3D 行為的元素，因而分析過程需要花費非常冗長的時間才能獲得收斂解。然而在選用 Shell-63 元素分析時，由於該元素為分析 2D 的行為，大量簡化了自由度與元素數目，使得計算量大為減少，相較之下 Shell-63 元素只需短暫的計算時間即可獲得收斂解。接著我們將 Solid-45 與 Shell-63 這兩種元素分析的結果經由比對可以發現，兩者所求得的應力值與位移量的大小幾乎是相同的，如表 3-1 所示，其圖形的分佈趨勢如圖(4-14)至(4-23)所示。

然而由表 3-1 可知，選用 Shell-63 元素進行分析時，因為計算量與計算時間的大量減少，而且所得到的結果幾乎與 Solid-45 元素相同，所以我們就選用 Shell-63 元素來模擬 Ti-Ni 形狀記憶合金薄膜在不同邊界條件下的形變量。

5.1.6 分析結果

為了配合實驗，我們選用厚度為 1μm，尺寸大小為 900μm 到 2000μm 的正方形薄板，薄板四邊為固定不動的情況下，於正方形面上施予一均壓使其產生形變。由文獻資料得知 Ti-Ni 在母相時之楊氏係數為 55、75、83Gpa[44-47]，在本文中選用 52GPa，波松比為 0.3 進行模擬分析。壓力大小分別為 0.1、0.2、0.3、0.4 及 0.5Mpa，選定使用網格點數長、寬為 60×60，進而分析薄板受力作用後所產生的形變量，以及各個元素所承受的應力值，其結果如表 3-4、表 3-5、表 3-6 所示。

而邊長 1000μm、1500μm、2000μm 的正方形薄板受 0.1MPa 壓力變形，其上表面及下表面中心點的應力值，如表 3-2 所示，其表面應力的分佈圖，如圖(4-24)至圖(4-26)，從表 3-2 的值，可以知道薄膜中心點的應力值都在 200MPa 以上，但是由圖(4-24)至圖(4-26)的應力分佈來看，只有圍繞在薄膜中心附近的區域應力值超過 200MPa。在 1000μm 邊長時，應力超過 200MPa 的區域約為整個薄膜的五分之一，隨著薄膜尺寸增加，此區域佔整個薄膜的比例也會增加。

而不同尺寸的薄膜受 0.1MPa 的壓力下中央所產生的變形量，如圖(4-27,28,29)所示。

在 2001 年，Eiji Makino 等人在報告中指出[5]，薄膜尺寸為 5000μm、厚度為 6μm 的正方形，當給定的均佈壓力為 0.2Mpa 時，薄膜在中心處會有 95.0μm 變形位移量，我們取位移量(δ)與薄膜尺寸(L)的相對變形量可以發現，該比值可以達到 1.9 %[1]。在我們的設計中，當薄膜尺寸為 1000μm、厚度為 1μm 的正方形，給定均佈壓力為 0.2Mpa 時，會產生 45.0μm 變形位移量，此時相對變形量的比值可高達 4.5%，且在薄膜未損壞之前，該值會隨著負載壓力的增加而增大。

5.2 微幫浦上下晶片設計尺寸

本章節包括兩部份：(1)為上晶片薄膜致動腔尺寸，(2)為下晶片流道晶片尺寸。

(1)上晶片尺寸如圖(4-30)
(2)下晶片尺寸如圖(4-31)

5.2.1 下晶片擴散器流道製程

本章節列出微型幫浦的詳細製程步驟，並說明各步驟的目的與該注意的細

節。

試片製程如圖(4-32)所示，各步驟詳述如下。

步驟 1：晶片準備

（1.1）取(100)矽晶片，直徑 4 吋，雙面拋光，厚 525 微米，雙面長有二氧化矽(Silicon Oxide)1060Å 及 2052Å 的氮化矽(Silicon Nitride)，分別使用高溫氧化爐長二氧化矽及 LPCVD 長氮化矽。

（1.2）將原始晶片作 CR 清洗，其步驟如下:

（1.3）DIW 五分鐘

（1.4）H_2SO_4：H_2O_2=3:1(SPM)，煮 10~20 分鐘(75~85℃）

（1.5）DIW 五分鐘

（1.6）BOE，浸 10~60 秒

（1.7）DIW 五分鐘，並以氮氣槍吹乾

步驟 2：上光阻

（2.1）先將晶片置於熱墊板(Hot plate)上，將溫度設定 115℃烤上五分鐘，目的是去除水分。將晶片置於密閉容器中，滴 2~3 滴 HMDS，目的是增加晶片(非金屬層)與光阻之附著力，再來使用旋轉塗佈機將 Az-4620 光阻旋塗於晶片上。旋塗方式分兩段轉速；第一段 500rpm，5 秒，將光阻旋滿晶片，第二段為 4000rpm，45 秒，用來控制光阻厚度。

步驟 3：軟烤

（3.1）將塗滿光阻的晶片置於溫度為 115℃的熱墊板(Hot plate)上，經過 2 分鐘半的時間完成。目的是在將 Az-4620 內的溶劑蒸發，增加 Az-4620 的濃度。

步驟 4：曝光、顯影

（4.1）利用光罩一(4-33)進行圖樣轉移。曝光時間為 46 秒，由於使用的 Az-4620 是正光阻，所以照射到紫外光的光阻高分子鍵結會被打斷，而形成分子量較低的分子。

（4.2）以手搖式顯影法將受到紫外光照射的部分清除，Az-4620 的顯影劑為 MF319 Developer 顯影劑。若顯影完成後，以顯微鏡觀察發現圖樣模糊或在角落處有圓角情況產生，此時必須以丙酮將光阻洗淨，再以異丙醇(IPA)將丙酮溶掉後，重複步驟一。

步驟 5：硬烤

（5.1）將顯影後的晶片置於熱墊板(Hot plate)上，設定溫度 115℃，經過 10 分鐘的時間完成。硬烤的目的是在增加光阻與晶片的附著力。

步驟 6：氮化矽蝕刻

（6.1）利用 RIE 蝕刻清除晶片正面的氮化矽。一般而言，厚度為 2000Å 的氮化矽需以 CHF_3 與 O_2 比為 12：6 的電漿蝕刻 200 秒。

步驟 7：二氧化矽蝕刻

（7.1）將晶片泡入 B.O.E 溶液中，清除晶片正面未被光阻保護的二氧化矽。

步驟 8：硬烤

（8-1）將顯影後的晶片置於熱墊板(Hot plate)上，設定溫度 115℃，經過 10 分鐘的時間完成。硬烤的目的是在增強光阻的鍵結。

步驟 9：背面上光阻

（9.1）將晶片置於保鮮盒內，滴入 HMDS 溶液 2～3 滴使其揮發後佈滿晶片，以增加光阻的附著度。

（9.2）以旋塗機將 Az-4620 光阻旋塗於晶片上。旋塗方式分兩段轉速；第一段 500rpm，5 秒，將光阻旋滿晶片，第二段為 4000rpm，45 秒，用來控制光阻厚度。

步驟 10：軟烤

（10-1） 將塗滿光阻的晶片置於溫度為 115℃的熱墊板(Hot plate) 上，經過 2 分鐘半的時間完成。目的是在將 Az-4620 內的溶劑蒸發，而不會黏附於光罩上。

步驟 11：曝光、顯影

改以光罩二(4-34)進行圖樣轉移，曝光時間為 46 秒，並顯影。

步驟 12：硬烤

（12-1）將顯影後的晶片置於熱墊板(Hot plate)上，設定溫度 115℃，經過 10 分鐘的時間完成。硬烤的目的是在增強光阻鍵結。

步驟 13：氮化矽蝕刻

（13.1）利用 RIE 蝕刻清除晶片背面的氮化矽。

步驟 14：二氧化矽蝕刻

（14.1）將晶片泡入 B.O.E 溶液中，清除背面之二氧化矽。

步驟 15：背後蝕刻

（15.1）配製 27%濃度的 KOH 溶液，並將 KOH 溶液置入恆溫水槽，恆溫水槽溫度設定 95℃，此時 KOH 溶液溫度約為 85～92℃。

（15.2）把晶片置於鐵氟龍托架中，並將其放入 KOH 溶液中進行背後蝕刻。蝕刻時間為四小時三十分。

（15.3）以純水清洗晶片，利用氮氣將晶片吹乾。

步驟 16：擴散器微流道和腔室區域蝕刻
（16.1）利用 ICP 深蝕刻矽 80μm 深。

步驟 17：晶片切割
（17.1）利用鑽石刀切割晶片，得到幫浦之擴散器流道及流體進出口，如示意圖(4-35)。

5.2.2 上晶片製程

試片製程如圖(4-36)所示，各步驟詳述如下。

步驟 1：晶片準備
（1.1）取(100)矽晶片，直徑 4 吋，雙面拋光，厚 525 微米，雙面長有二氧化矽 1060Å 及 2052Å 的氮化矽。
（1.2）將原始晶片作 CR 清洗。

步驟 2：Ti-Ni 薄膜生長
（2.1）濺鍍厚為 1 微米的 Ti-Ni 薄膜。
（2.2）濺鍍參數為：RF 功率 200 瓦、濺鍍壓力 5mtorr、基板加溫至 600℃、濺鍍距離為 10 公分(即靶材至基板的距離)、濺鍍時間 120 分鐘、氬氣流量為 14s.c.c.m (standard cc per minute，standard 代表 1 大氣壓力 0℃)。
（2.3）濺鍍完成之晶片需以純水沖洗，除去 Ti-Ni 薄膜上的微粒子，再以氮氣將水分吹乾。
（2.4）以熱墊板(Hot plate)將水分烤乾後，方可進行下一步驟。

步驟 3：上光阻
（3.1）將光阻 Az-4620 塗佈於 TiNi 面上。將光阻 Az-4620 塗佈於 TiNi 面上。利用旋轉塗佈機將 Az-4620 光阻旋塗於晶片上。旋塗方式分兩段轉速；第一段 500rpm，5 秒，將光阻旋滿晶片，第二段為 4000rpm，45 秒，用來控制光阻厚度。

步驟 4：軟烤
將塗滿光阻的晶片置於溫度為 115℃的熱墊板(Hot plate)上，經過 2 分鐘半的時間完成。目的是在將 Az-4620 內的溶劑蒸發，而不會黏附於光罩上。

步驟 5：曝光、顯影

以光罩三(4-37)進行圖樣轉移，曝光時間為 46 秒，並顯影。

步驟 6：硬烤

將顯影後的晶片置於熱墊板(Hot plate)上，設定溫度 115℃，經過 10 分鐘的時間完成。硬烤的目的是在增強光阻鍵結。

步驟 7：TiNi 蝕刻

以 B.O.E 溶液，除去沒有光阻保護的部份。此步驟作為將來陽極接合時晶片對準之用。

步驟 8：背面上光阻

步驟 9：軟烤

步驟 10：曝光、顯影

以光罩四(4-38)進行圖樣轉移，曝光時間為 46 秒，並顯影。

步驟 11：硬烤

步驟 12：氮化矽蝕刻

利用 RIE 蝕刻清除晶片正面的氮化矽。

步驟 13：二氧化矽蝕刻

將晶片泡入 B.O.E 溶液中，目的在清除晶片上的二氧化矽。

步驟 14：背後蝕刻

（14.1）配製 27%濃度的 KOH 溶液，並將 KOH 溶液置入恆溫水槽，恆溫水槽溫度設定 95℃，此時 KOH 溶液溫度約為 85～92℃。

（14.2）把晶片置於鐵氟龍托架中，並將其放入 KOH 溶液中進行背後蝕刻。蝕刻時間為四小時三十分鐘，將 Silicon 蝕刻完全。

步驟 15：除去膜上的氧化層

利用 RIE 蝕刻，去除二氧化矽。

步驟 16：除去膜上的氮化層

利用 RIE 蝕刻，去除氮化矽。

步驟 17：晶片切割

（17.1）利用鑽石刀切割晶片，得到幫浦之致動腔室單體。如圖(4-39)

5.3 陽極接合(Anodic Bonding)

目前在微機電製程中陽極接合法運用相當廣泛，因為其製程優點為：(1)在低於玻璃熔點的溫度下將矽與玻璃接合(2)此技術對接合片的表面粗糙度要求低(3)接合力強

5.3.1 接合方式

玻璃與矽材之間之陽極接合過程，包括了高溫及電場的反應，一般溫度加熱在 300~500℃之間，輸入電壓則在 500~1000 伏特之間，典型玻璃與矽基材陽極接合裝置如圖(4-40)，此試驗須在真空的腔體內完成以及正負電極的組合，腔體內的 hot plate 為正極(anode)，上方的石墨版為負極(cathode)，當進行陽極接合過程時，會將 Pyrex 7740 玻璃晶片與矽晶片放置於兩極之間，而玻璃晶片必須連接至負極，矽晶片則連接至正極。

5.3.2 致動腔陽極接合原理

由於選用 Pyrex 7740 玻璃含有 sodium oxide(Na_2O)，當玻璃晶片與矽晶片放置於石墨電極夾具中，並置於真空腔體中，將其逐漸增加溫度，直到溫度使 Pyrex 玻璃開始呈現軟化現象，在如此軟化溫度下 Pyrex 玻璃之鹼金屬離子將產生游移，此時給予一適當電壓產生在矽晶片與玻璃晶片之間的電場，將會使 Pyrex 負極的位置吸引大量的 sodium ion(Na^+)向上方電極移動去中和，並在矽晶片與 Pyrex 之間產生 Na^+的消耗層，而使氧離子(O_2)向中央集中，並與 Si_4^+生成 SiO_2 層共價在一起，造成矽晶片與 Pyrex 玻璃緊密接合在一起。

5.3.3 下晶片幫浦微流道與鈦鎳薄膜之陽極接合

TiNi 薄膜，以濺鍍在四吋的雙拋晶片上雙面各長有氧化層與氮化層，在接合前必須將晶片在丙酮中，以超音波進行清洗，並且在溫度 70~80℃，體積比為 H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=1:1:6 的溶液中清洗，放置 20min，接合環境，1.5V，400℃(3 小時)，5×10^{-6}Torr (避免 TiNi 氧化)，將流道上氧化層與上晶片鈦鎳薄膜放入石墨夾具後進行陽極接合。

微幫浦的陽極接合製程可以分為：(1)上晶片與玻璃晶片之接合，完成幫浦之致動腔。(2)致動腔接合完成後再與下晶片流道接合。

步驟 1：致動腔室製程

將上晶片與 Pyrex 7740 玻璃進行陽極接合，如圖(4-41)所示。

步驟 2：幫浦主體製程

將致動腔與下晶片進行陽極接合，得到設計的微流道幫浦，如圖

(4-42a,b,c)所示。再以晶片切割刀切割晶片，如此可以得到微幫浦單體。

本文僅針對陽極接合試驗提出設計方案，實際接合工作礙於時間有限，日後會有所加強與努力。

第六章　實驗成果

本章將實驗成果整理為以下五部份

(1)　鈦鎳形狀記憶合金薄板實驗結果

(2)　鈦鎳形狀記憶合金薄膜成份實驗結果

(3)　鈦鎳薄膜致動效能加壓定性實驗結果

(4)　微型幫浦晶片流道製程實驗結果

(5)　晶片陽極接合的實驗結果。

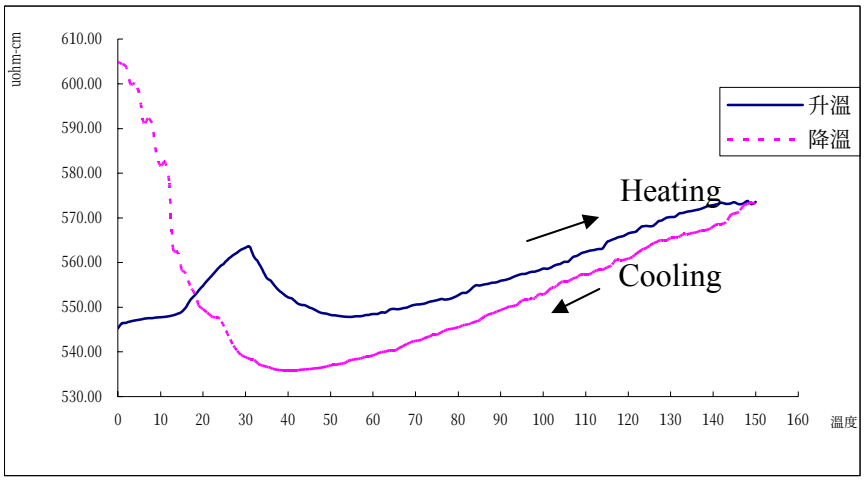
在鈦鎳薄板實驗中，我們以三片厚度不同的試樣來進行實驗，其厚度分別為54、52、50μm，並依序命名為試片一、試片二、試片三。以下，以四點電阻量測實驗、薄板變形實驗、DSC、楊氏係數改變與相變點量測四種實驗找出的鈦鎳薄板之相變態溫度，並作一個整理並討論其中的關係。

(1-1)鈦鎳形狀記憶合金四點電阻量測實驗結果

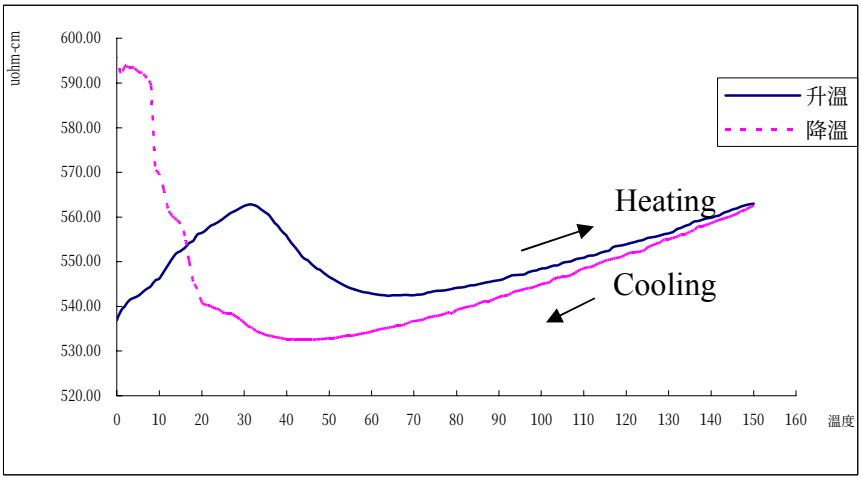
試片一的量測結果如圖(6-1a)、圖(6-1b)、圖(6-1c)所示，我們從 0^oC 開始加溫，至試片溫度達 150^oC，大約在 30^oC 時(詳細溫度見下表)，電阻率有明顯的轉折，這個溫度即為逆變態(M→A)起始溫度 A_s，至試片溫度約達 55~60^oC 時，電阻率又再一次轉折，此溫度即為逆變態結束溫度 A_f。由圖(6-1)我們可以發現，在降溫的過程當中，三次的實驗都大約在 30^oC 開始轉折，此溫度即為麻田散體相變態起始溫度 M_s，但是最後曲線高起的溫度到零度時仍不能判斷是否已經到了最大的轉折點，所以估計試片一的麻田散體相變態結束溫度 M_f，應該在 0^oC 或零下。圖(6-2a~c)為試片二以相同實驗方法所測得之電阻率結果，其升溫所得圖形與圖(6-1)相似，但試片二在降溫的量測結果就可以觀察到較完整的圖形。由圖(6-2a)、圖(6-2b)、圖(6-2c)可以看出，薄膜的 A_s 及 A_f 溫度皆在 40~50^oC 之間，降溫時，大約在 30^oC 左右電阻率開始出現發生麻田散體相變態的轉折點，而大約在 15^oC 時，電阻率再次發生轉折，即為麻田散體相變態結束溫度 M_f。同樣地，試片三的量測結果如圖(6-3a)、圖(6-3b)、圖(6-3c)所示，由圖形可看出 A_s 溫度大約在 30~40^oC，A_f 大約在 70^oC 上下，M_s 溫度約在 30~40^oC 的範圍，M_f 大約為 10^oC。我們將以上的結果整理如表 4-1 所示，每個試片都有三組實驗數據。另外，我們做了一組以在升降溫過程中不會發生相變態之鋁箔為試片，來與在升降溫過程中會發生相變態之 Ti-Ni 合金來比較其差異，得到的結果，如圖(6-4)所示。從圖(6-4)中我們可以明顯的發現具相變態的材料與非相變材料在電阻率上的差異，在 Ti-Ni 合金之相變態材料中，電阻率與溫度的關係圖形因為在升降溫過程中，試片發生麻田散體相變態及逆變態，因此，得到的電阻率-溫度之曲線有遲滯及轉折的現象。而相對的，非相變態材料電阻率由於在升降溫過程中並無發生不同相的轉換，因此，電阻率與溫度的關係圖趨近於直線。

四點探針量測結果

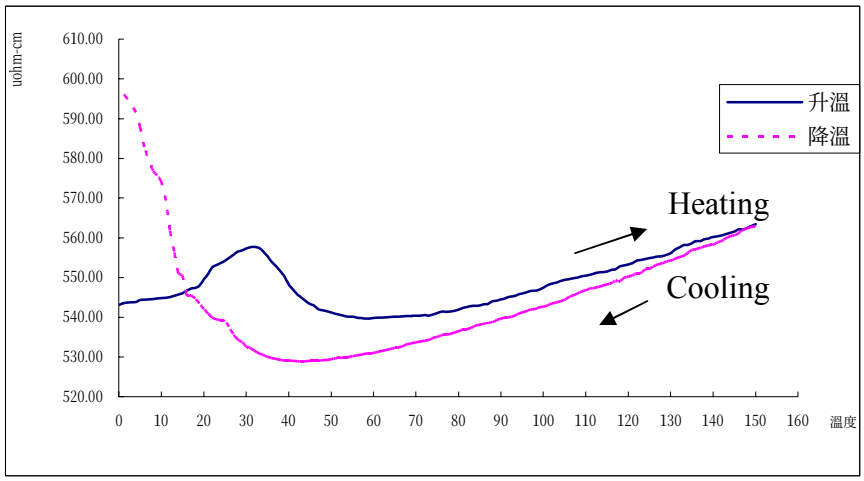
	A_s (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)
試片一	30.8	44.8	25.2	零下
試片一	31.2	57.2	21.2	零下
試片一	31.2	52.4	24	零下
試片二	30	38.8	36.4	12
試片二	38.8	53.2	33.2	20
試片二	38.8	58.4	36.8	20.8
試片三	32.4	61.2	30.8	10.8
試片三	33.6	54.8	33.2	10.8
試片三	32.4	68.4	34.4	10



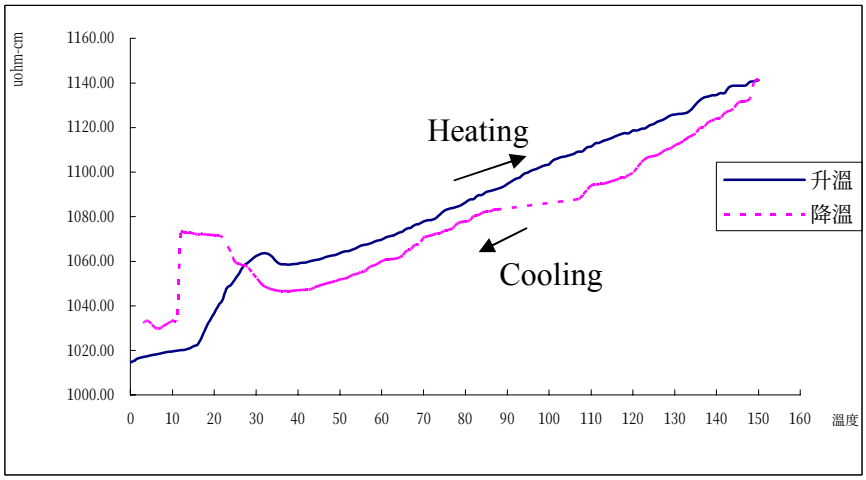
圖(5-1a) 試片一電阻率量測結果



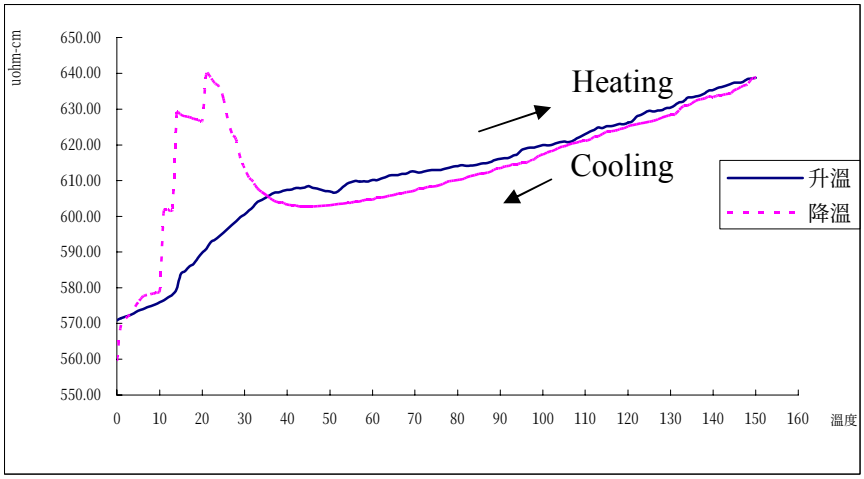
圖(5-1b) 試片一電阻率量測結果



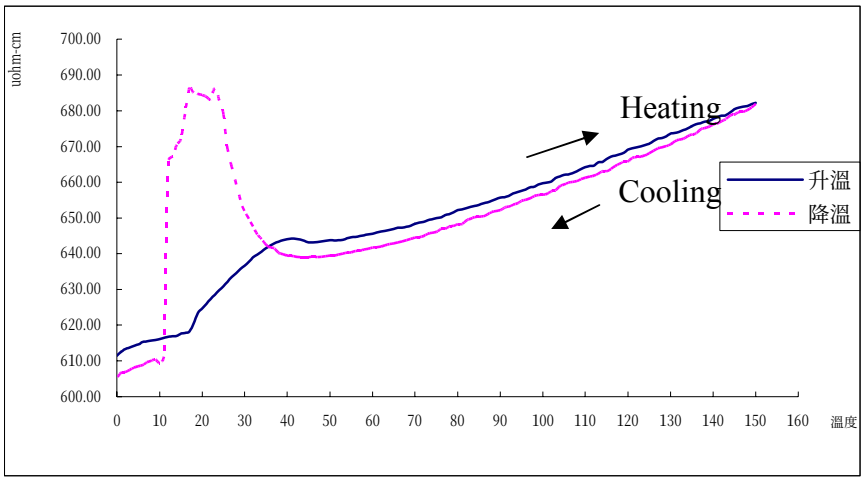
圖(5-1c) 試片一電阻率量測結果



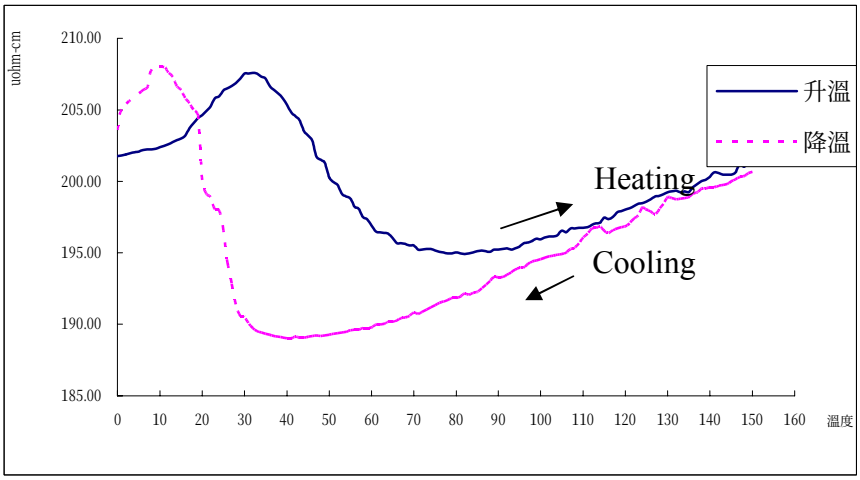
圖(5-2a) 試片二電阻率量測結果



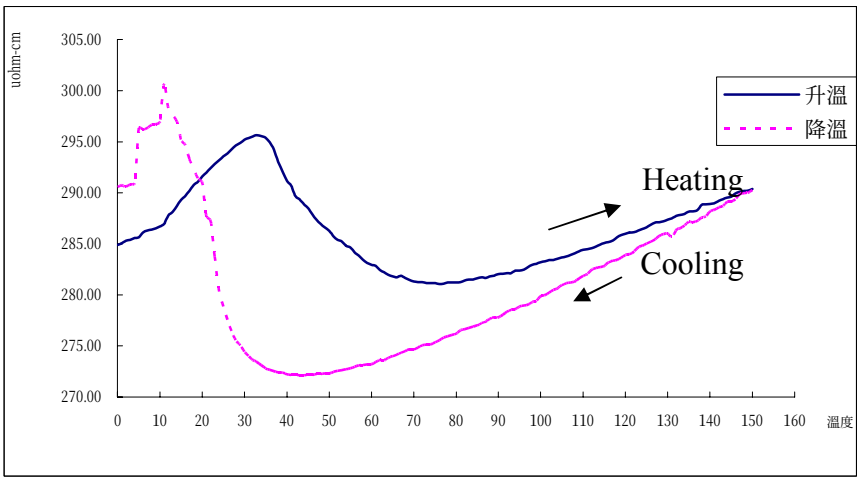
圖(5-2b) 試片二電阻率量測結果



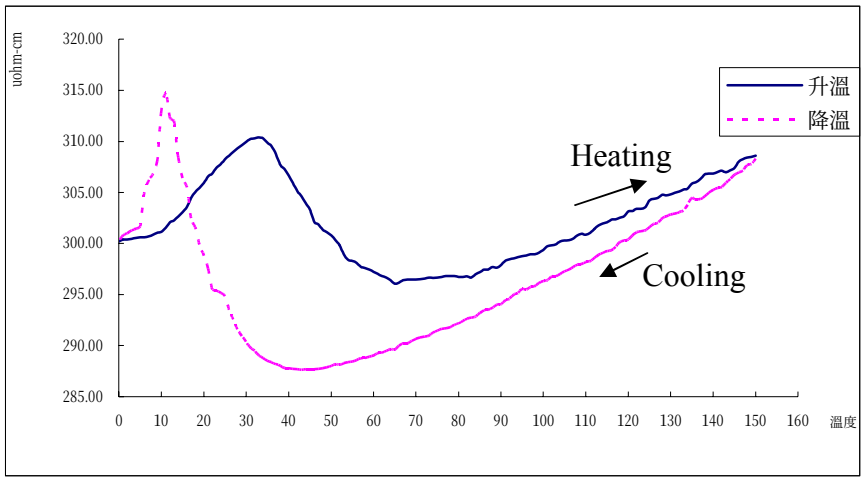
圖(5-2c) 試片二電阻率量測結果



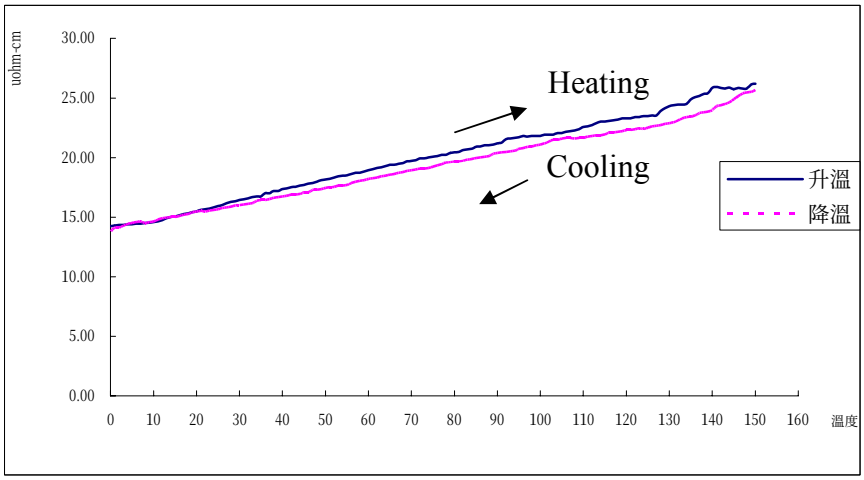
圖(5-3a) 試片三電阻率量測結果



圖(5-3b) 試片三電阻率量測結果



圖(5-3c) 試片三電阻率量測結果



圖(5-4) 鋁箔之四點電阻量測結果

(1-2)薄板變形實驗結果

如圖(6-5a)所示，根據試片一的薄膜變形實驗結果，在量測溫度與薄膜變形關係的實驗中，各試片皆反覆作兩次循環，首先將試片浸於液態氮中，確定試片完全在麻田散體的狀態下，再將試片固定於夾環上，並加熱至 100°C 後，施加 0.3MPa 之壓力使試片鼓起，利用顯微鏡量測試片中心點之位移量，再將試片降溫至 0°C，當試片於降溫過程中發生麻田散體相變態時，由於 Ti-Ni 合金在麻田散體相中較在母相中柔軟，因此試片在受到相同的壓力時會有更大的變形量，且試片在麻田散體相中變形，因此在加溫的過程中，薄膜試片會藉由形狀記憶效應而回復到未變形前之位置，故量測之變形量會減少。由升降溫過程中薄膜中心點位移量的變化量與溫度的關係，可以分別得到麻田散體相變態及逆變態分別的起始及結束溫度，另一方面，由實驗測得之變形量結果，亦可以估計該薄膜試片形狀記憶效應之回復率。

試片一薄膜在 100°C 下加壓到 0.3MPa，此時薄膜中心點的位移量為

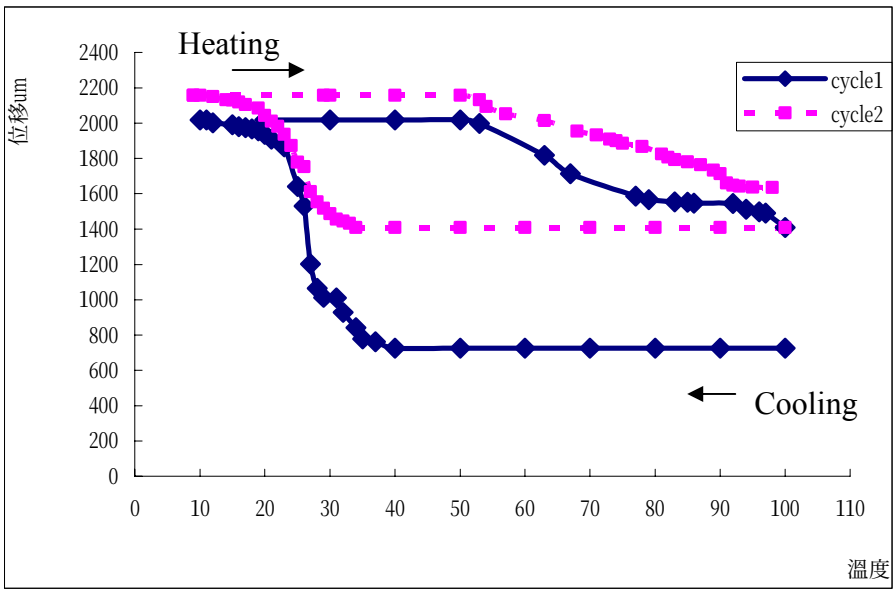
726μm，之後保持在相同的壓力下，從 100°C 開始降溫，在降溫的過程中，可以觀察到在 40°C 時，薄膜開始有大量的變形產生，當持續降溫到 10°C 時，薄膜之變形量已經趨近飽和，此時薄膜中心點之總位移量為 2019μm。然後進行加溫的過程，當薄膜試片一加溫到 50°C 時，薄膜開始發生變形回復的現象，變形量逐漸地縮小，當溫度在升高到 96°C 時，亦可以看到回復的變形量也到了穩定的值，此時薄膜中心點的位移量與原本尚未變形前的平面距離為 1409μm。在第一次升降溫循環中，最後回復的位置距離降溫前的位置有 680μm 的差距，因此我們可以估算薄膜的回復率約為 47%，所得到的結果較原本預期的結果為低，造成此回復率偏低的原因，主要是因為我們使用拋光的環夾來固定薄膜，在加壓的過程中，薄膜會在夾具之間滑動，這樣的滑動在加溫的過程中，並不能回復，除此之外，薄膜在承受壓力時，薄膜內部也會發生滑動變形(slip deformation)，造成不可回復的應變。

而在第二次的升降溫的循環中，因降溫而發生位移改變的溫度為 35°C，在 10°C 有飽和的位移量為 2157μm，在升溫的過程中，在 50°C 開始出現回復應變，一直到 93°C 才逐漸達到飽和的變形量 1634μm，我們可以利用同樣的方法再次計算，在第二次升降溫循環中的回率為 70%，對於第二次升降溫的循環而言，回復率雖然比第一次升降溫的循環高，但是對薄膜整體而言，回復率是降低的，主要的原因可能為滑動變形造成薄膜產生加工硬化(work hardening)，這個現象同樣在試片二及試片三中也都可以觀察得到。

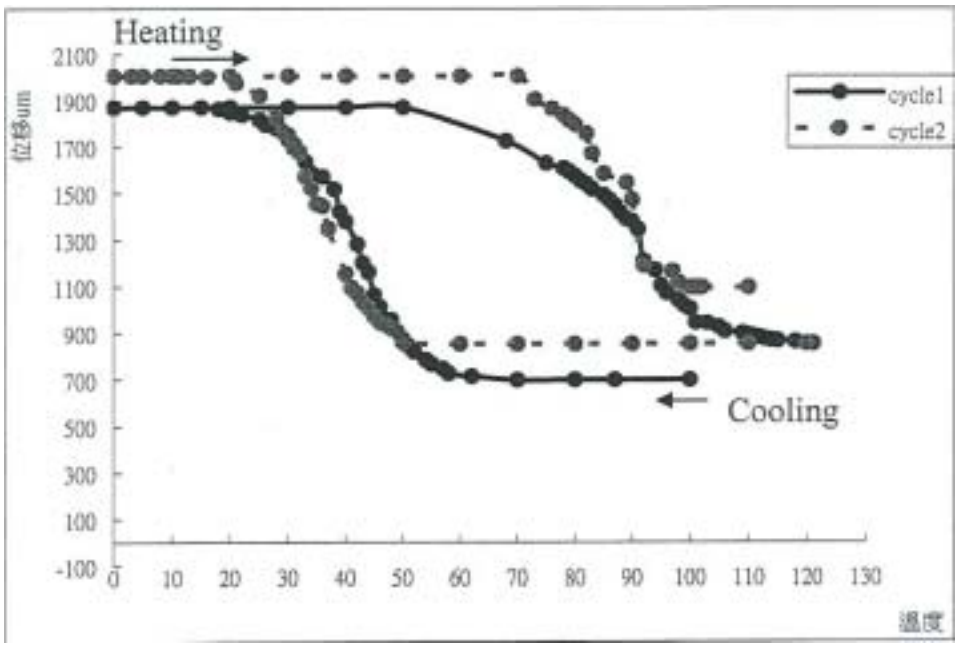
試片二的實驗結果及試片三的實驗結果分別如圖(6-5b)及圖(6-5c)所示，由圖(6-5b)及圖(6-5c)可以看出，試片二和試片三的實驗結果與試片一相似，但由圖(6-5b)可以看出，在兩次循環的過程中，試片二的形變回復率最佳，而由圖(6-5c)亦可以看出，試片三在起始加熱至 100°C 並施加 0.3MPa 壓力時，薄膜中心點初始位置即較試片一及試片二為大，造成試片三經過降溫冷卻之後變形量較試片一及試片二小，因此得到之回復率並不如其它試片來得好。我們將圖(6-5a)至圖(6-5c)所得到的結果，整理如下表所示。

薄膜變形實驗結果

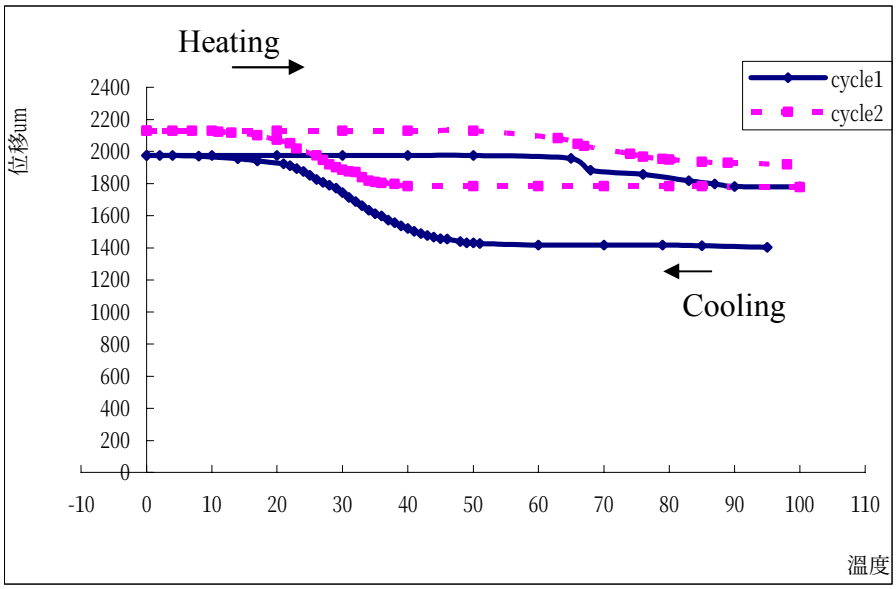
	A_s (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)
試片一 cycle1	50	96	40	10
試片一 cycle2	50	93	35	12
試片二 cycle1	51	98	62	15
試片二 cycle2	70	98	50	13
試片三 cycle1	50	90	60	8
試片三 cycle2	51	89	50	10



圖(5-5a) 試片一溫度與變形關係圖



圖(5-5b) 試片二溫度與變形關係圖



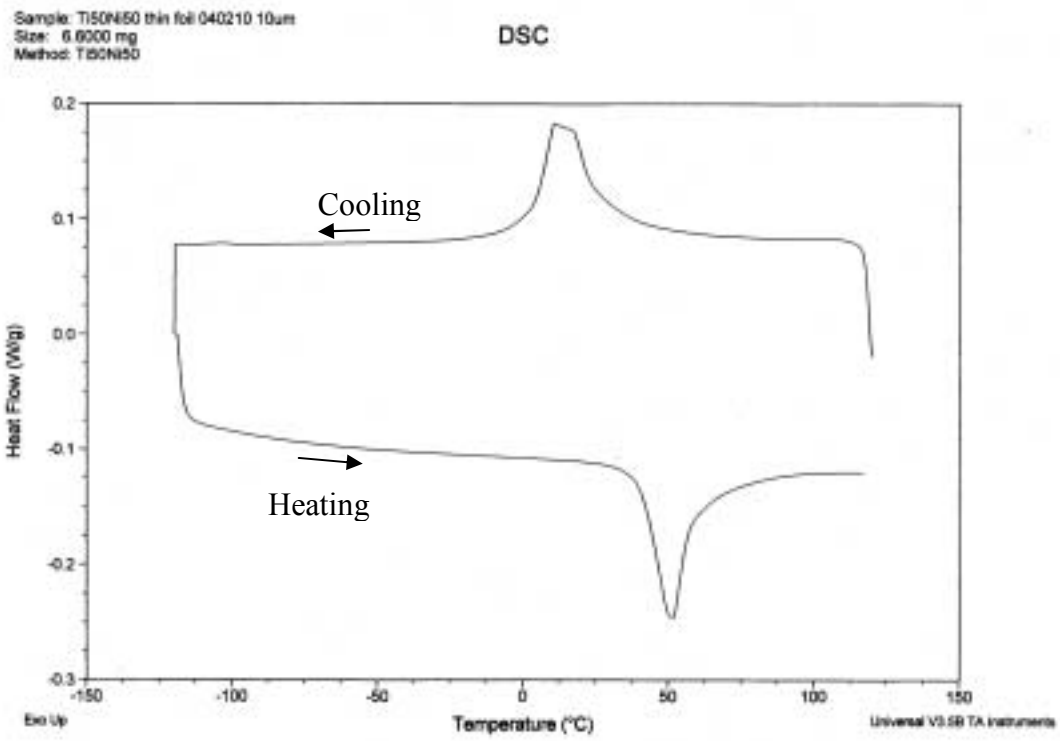
圖(5-5c) 試片三溫度與變形關係圖

(1-3) DSC 量測結果

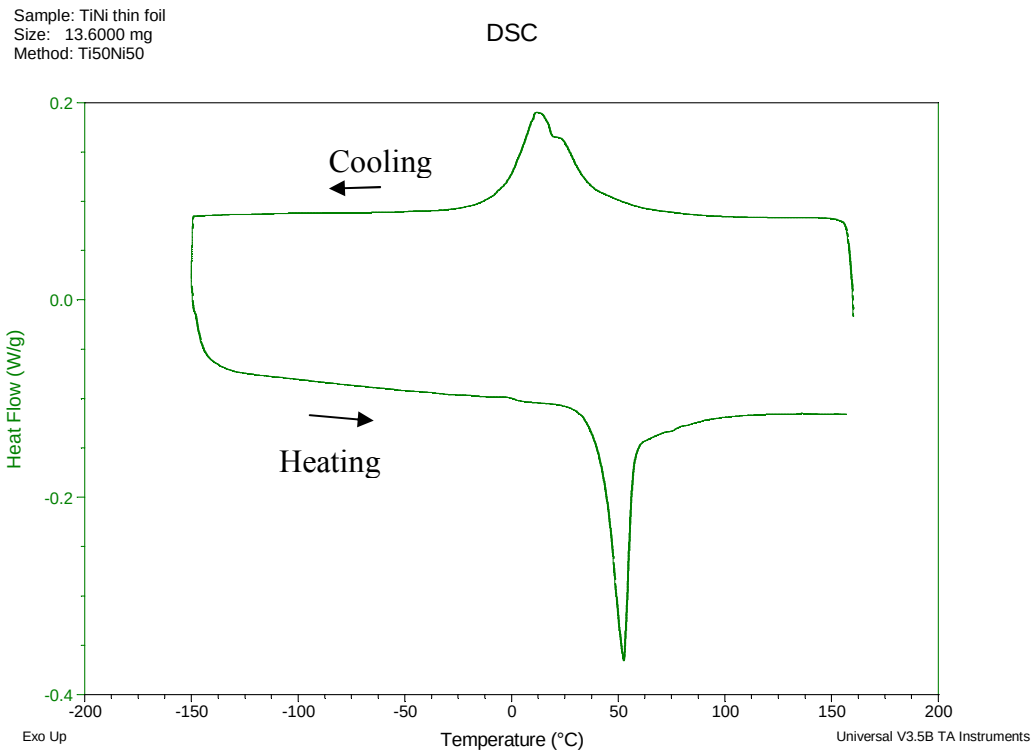
圖(6-6a)為試片一的 DSC 量測結果，圖形的上半部為降溫曲線，以大約 28°C 的位置為中心，產生遲滯的現象，因為遲滯的範圍較大，因此以圖(3-2)的方式來估計，麻田散體相變態起始溫度 M_s 為 28°C，麻田散體相變態結束溫度 M_f 為 2 °C，圖形下半部的曲線為升溫曲線，逆變態起始溫度 A_s 為 38 °C，逆變態結束溫度 A_f 為 58 °C。試片二及試片三之 DSC 實驗結果，分別如圖(6-6b)及圖(6-6c)所示，我們將結果整理如下表所示。

DSC 量測結果

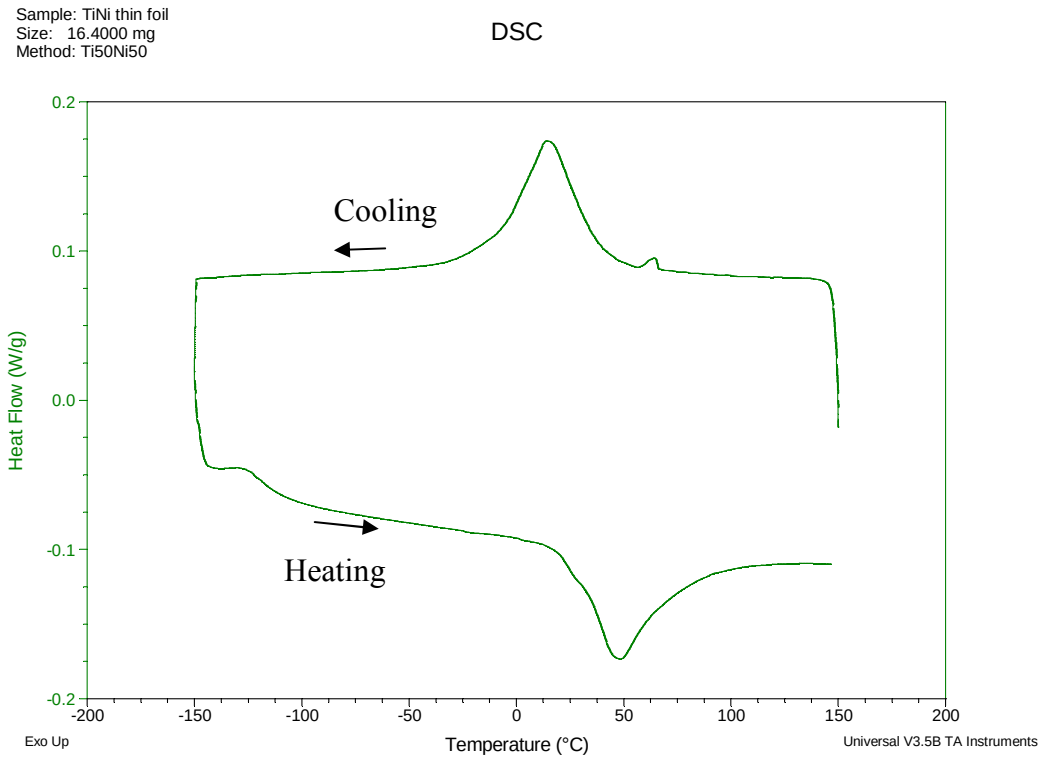
	A_s (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)
試片一	39.3	58.9	28.6	1.8
試片二	41.3	56.3	45	-6.25
試片三	25	82.5	42.5	-15



圖(5-6a) 試片一 DSC 實驗圖



圖(5-6b) 試片二 DSC 實驗圖



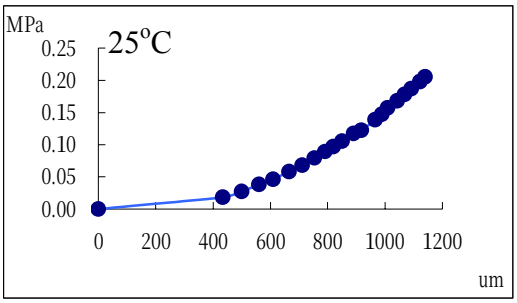
圖(5-6c) 試片三 DSC 實驗圖

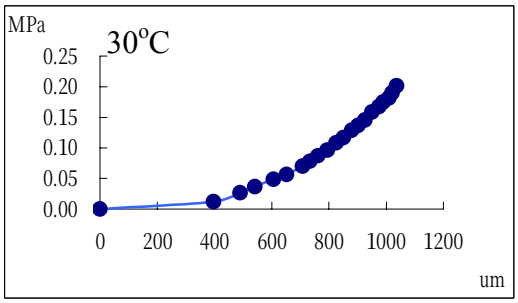
(1-4)楊氏係數改變與相變點量測

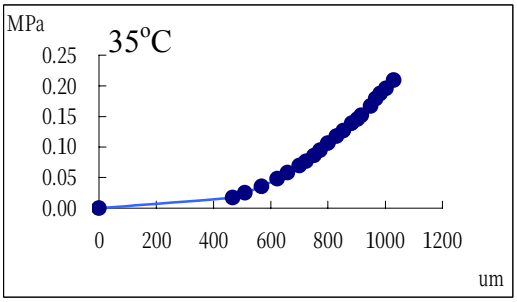
將試片一在升溫時，於各種溫度下將壓力與變形關係的結果繪製為圖形，如圖(6-7a)所示，在降溫狀況下，於各種溫度下將壓力與變形關係的結果亦繪製為圖形，如圖(6-7b)所示，利用同樣的方法，試片二的升溫狀況及降溫狀況，在各種溫度下繪製其壓力與變形之關係圖，分別如圖(6-8a)及圖(6-8b)所示，試片三升亦利用相同的方法繪製在不同溫度下壓力與變形之關係圖，分別如圖(6-9a)及圖(6-9b)所示。

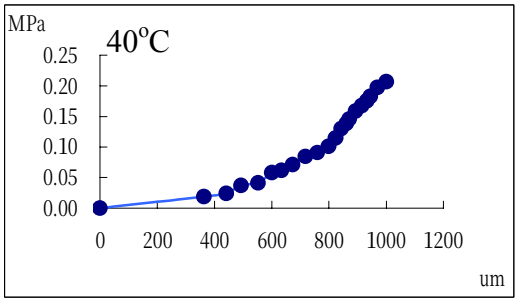
將厚度為 54、52、50 μm 的薄膜在各壓力及各楊氏係數下的 ANSYS 分析結果整理為表 6-4、表 6-5、表 6-6，由表中的數據，我們可以繪出在各楊氏係數下的壓力與變形關係圖，如圖(6-10a)、圖(6-10b)、圖(6-10c)。由圖形的結果可知，隨著楊氏係數增大，曲線會往左移動，並且斜率會漸漸增加。在尋找與實驗值最接近的楊氏係數時，我們使用內差法，將壓力在 0.05MPa、0.1MPa、0.15MPa、0.2MPa 時實驗值與理論值內差，求得實驗曲線的楊氏係數。所以我們將楊氏係數量測實驗的實驗圖形近似出最適合的楊氏係數，整理於表 4-7。

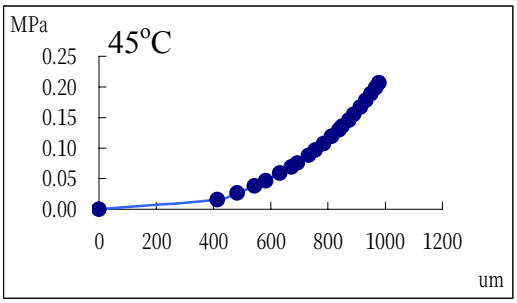
將試片一的實驗結果以 ANSYS 有限元素分析軟體來內差其楊氏係數的值，繪製楊氏係數與溫度的關係圖，升溫過程，如圖(6-11a)所示，在 52°C 時，楊氏係數開始有了變化，我們將這個溫度定為逆變態起始溫度 A_s，而在 65°C 時，楊氏係數又漸漸驅近一個穩定的值，我們將這個溫度定為逆變態結束溫度 A_f，，在降溫到定溫的實驗中，如圖(6-11b)所示，我們將楊氏係數開始變化的溫度 65°C 定為麻田散體相變態起始溫度 M_s，但是在變化結束的溫度判定上，因為降溫達室溫時楊氏係數仍沒有趨近一個穩定的值，因此我們估計麻田散體相變態結束的溫的 M_f 在 25°C 以下；同理，試片二的升溫實驗結果，如圖(6-12a)所示，A_s 溫度為 41°C，A_f 溫度為 71°C，降溫結果如圖(6-12b)所示，M_s 溫度為 65°C，M_f 溫度亦估計在 25°C 以下；試片三的升溫結果，如圖(6-13a)所示，A_s 溫度為 45°C，A_f 溫度為 65°C ，降溫結果如圖(6-13b)所示，M_s 溫度為 45°C，M_f 溫度亦估計在 25°C 以下。各試片的相變態溫度整理於表 6-8。

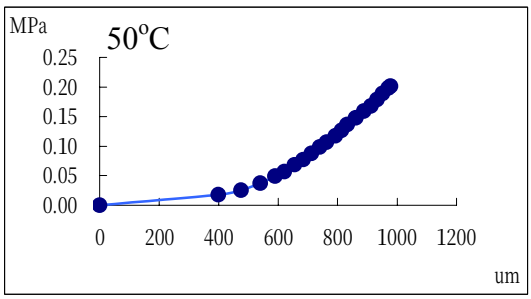

MPa
25°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000 1200
um

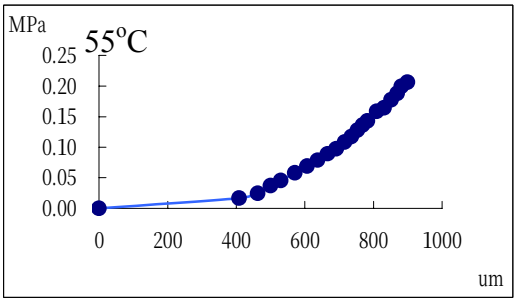

MPa
30°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000 1200
um

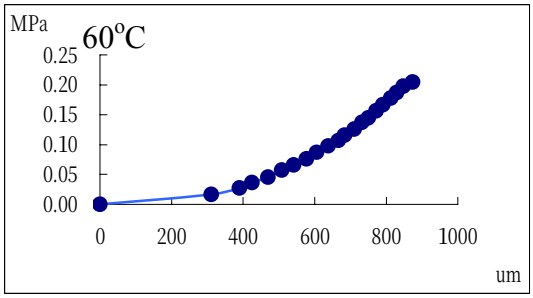

MPa
35°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000 1200
um

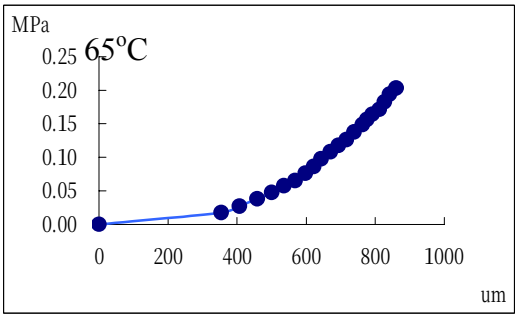

MPa
40°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000 1200
um

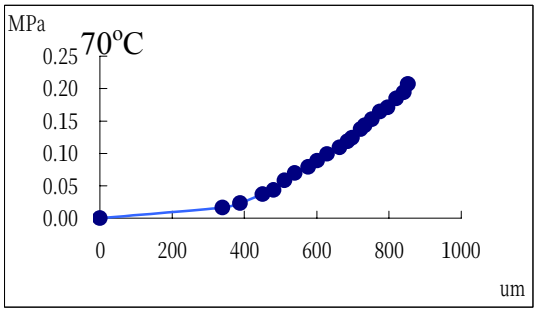

MPa
45°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000 1200
um

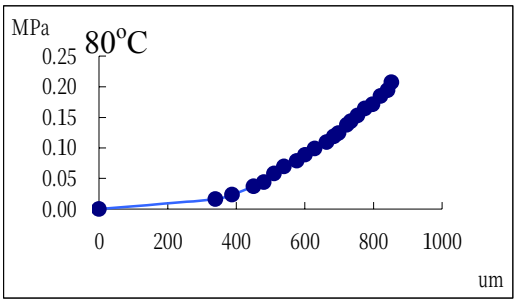

MPa
50°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000 1200
um

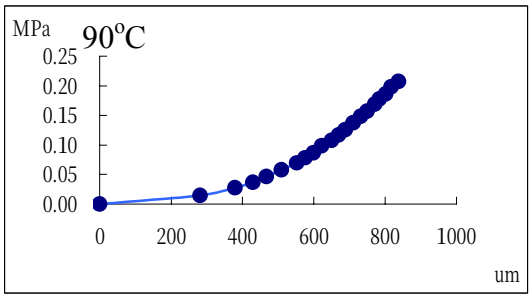

MPa
55°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000
um


MPa
60°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000
um

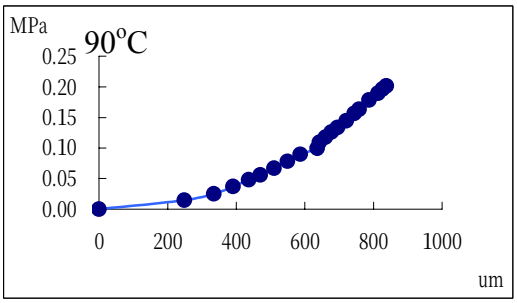

MPa
65°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000
um

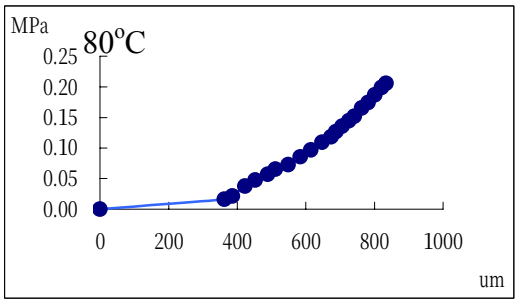

MPa
70°C
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000
um

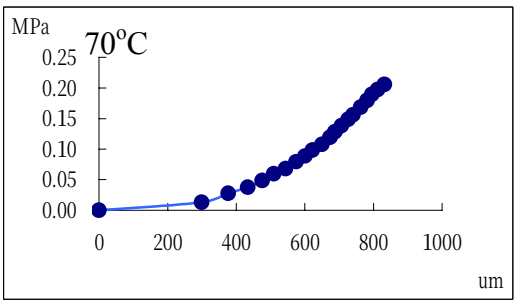


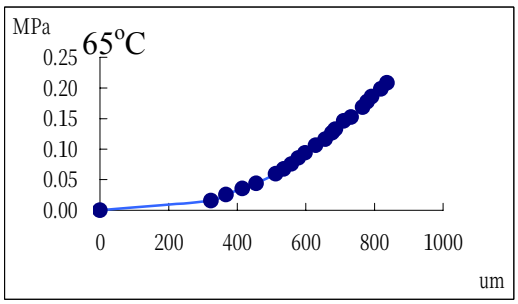


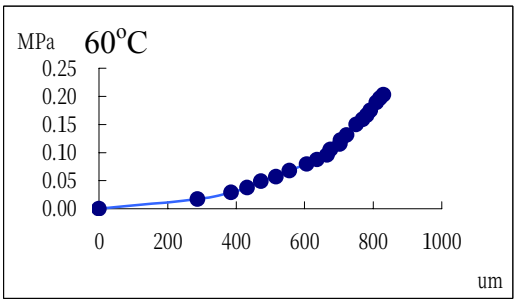
圖(5-7a) 試片一在升溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖

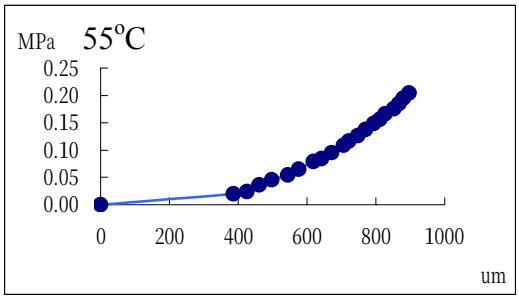


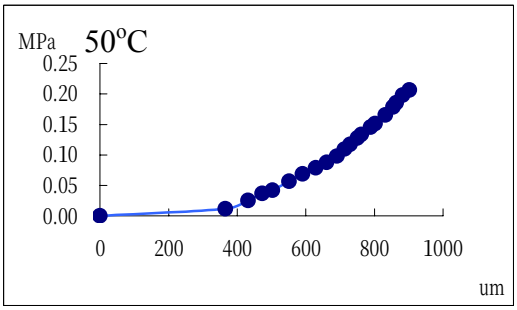


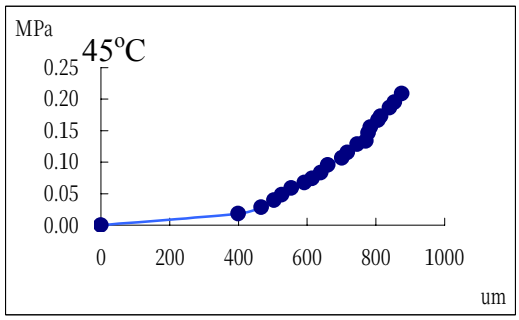


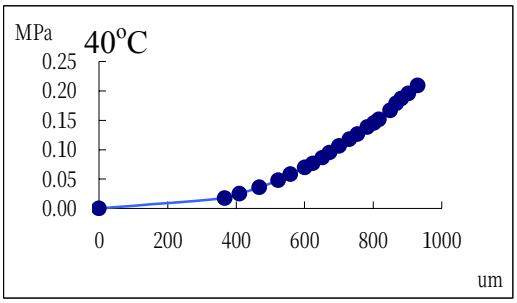


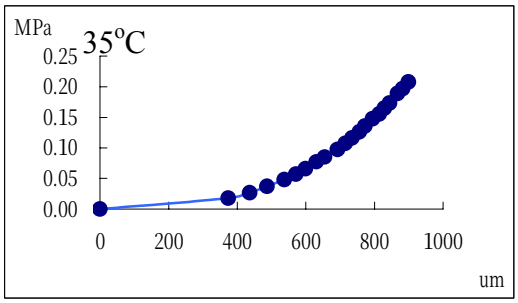


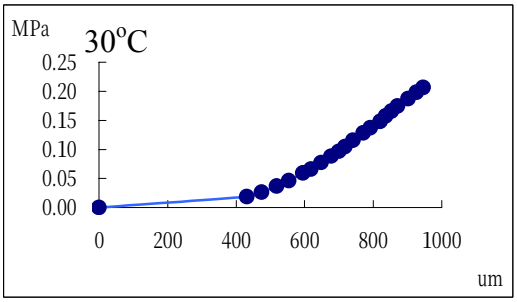


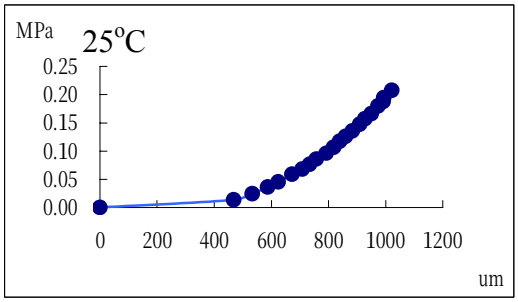




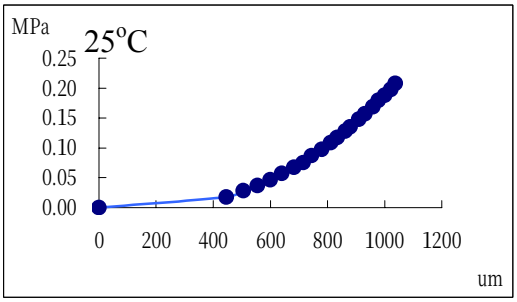


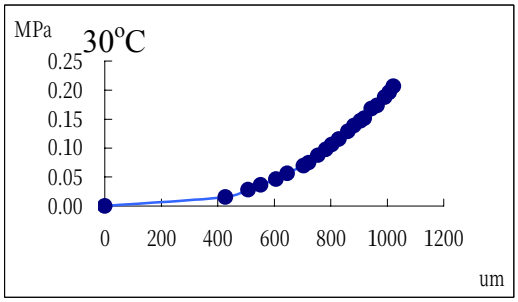


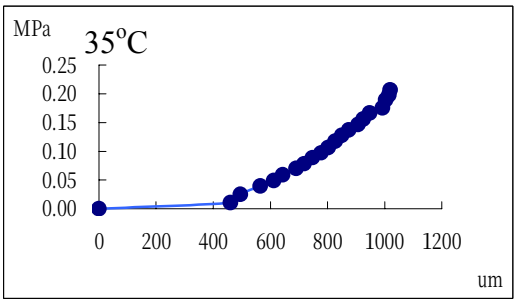


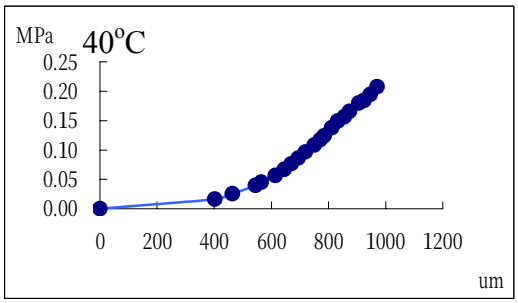


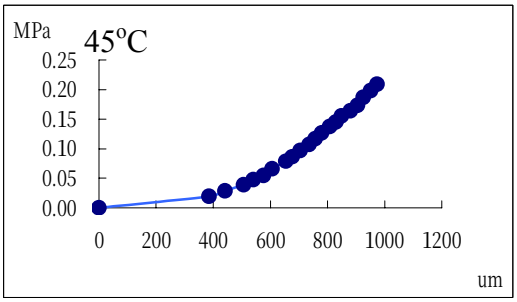
圖(5-7b) 試片一在降溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖

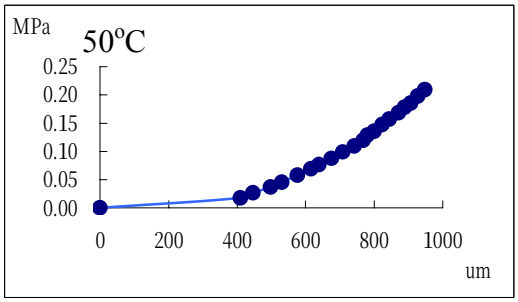


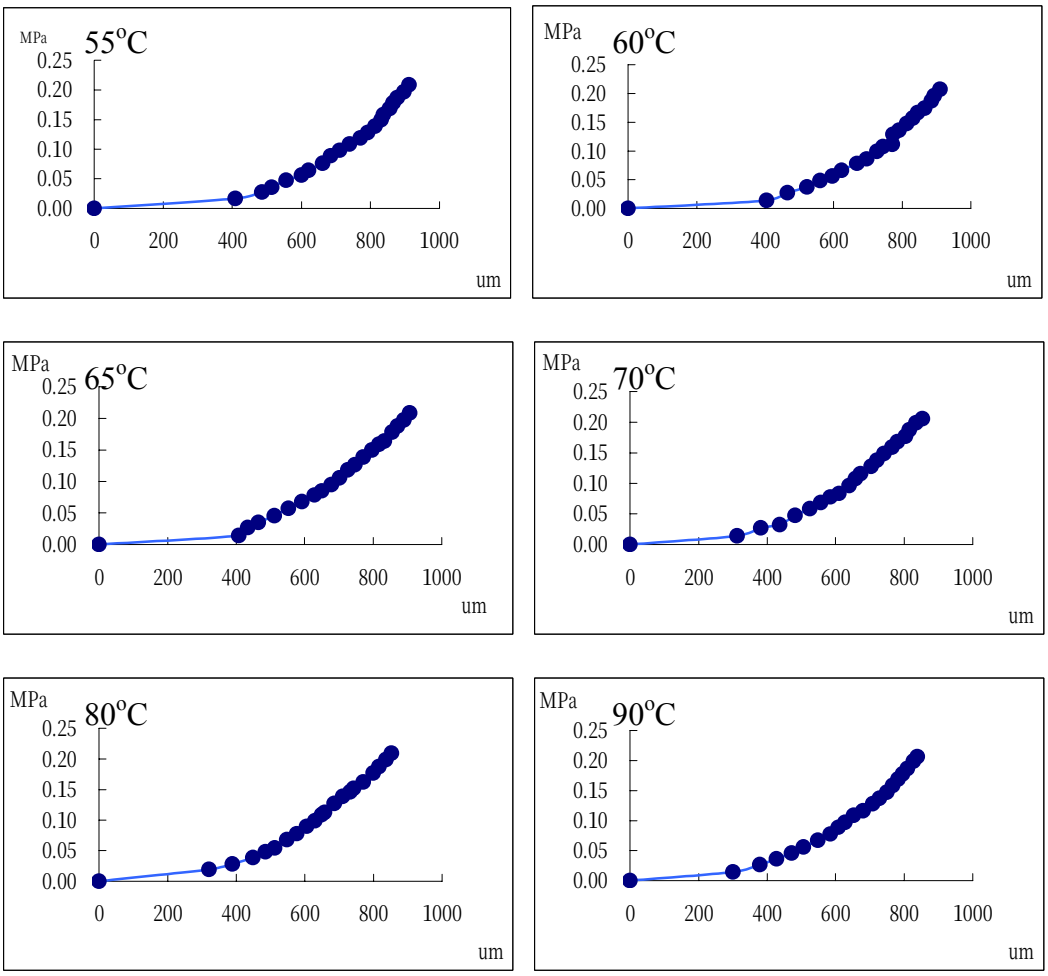




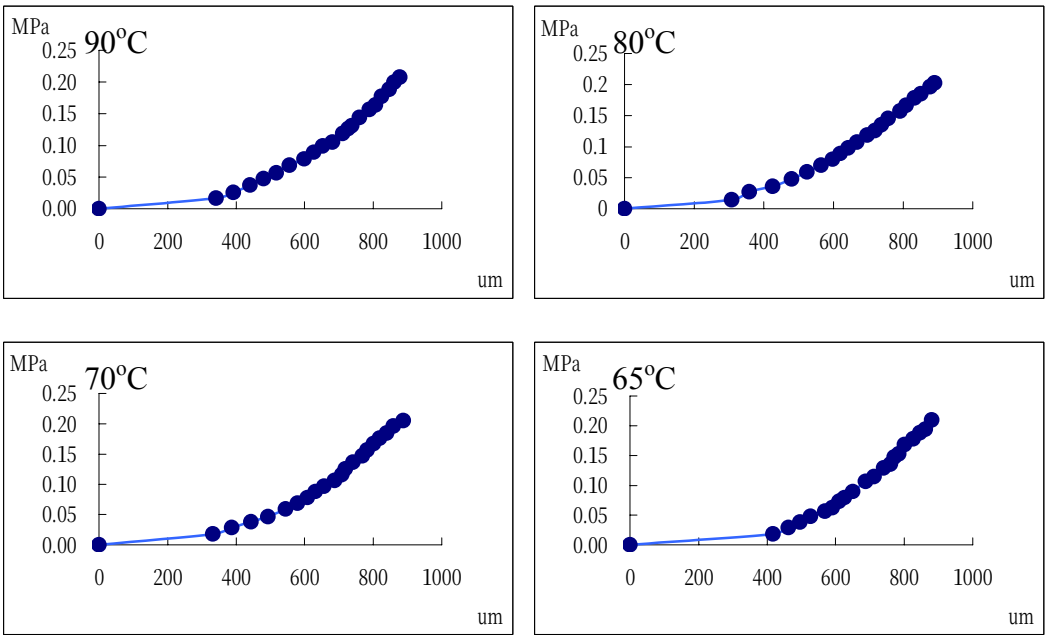


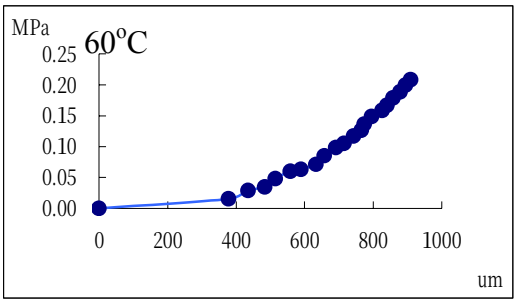


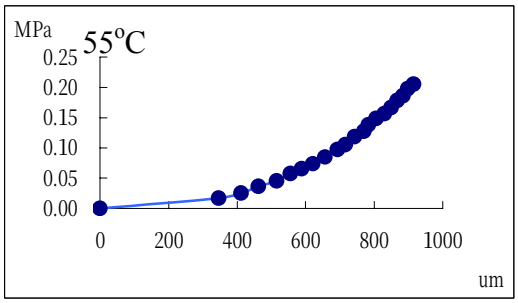


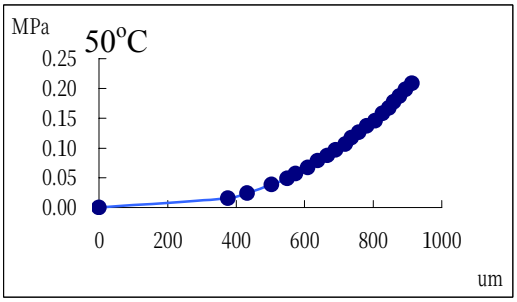


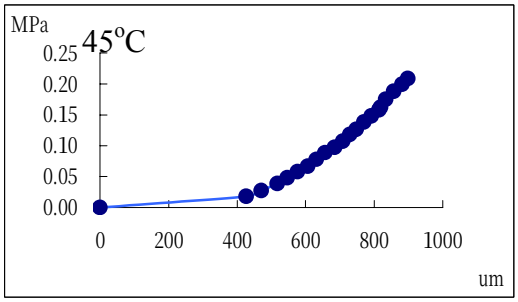
圖(5-8a) 試片二在升溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖

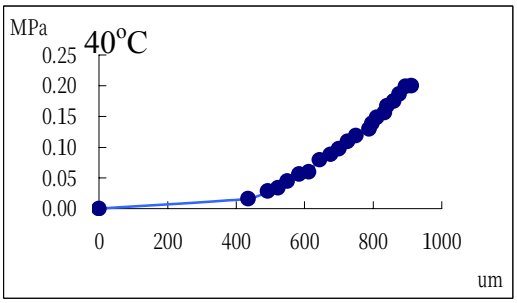


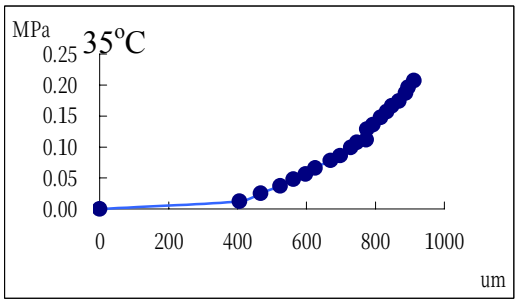


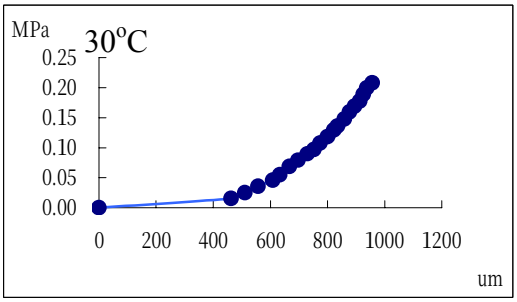


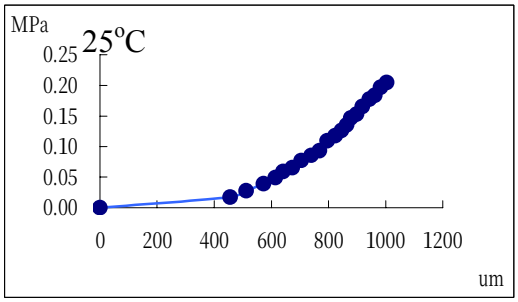




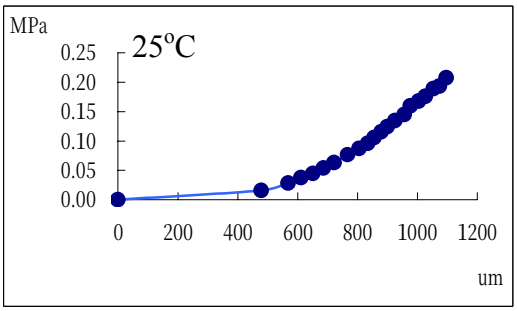


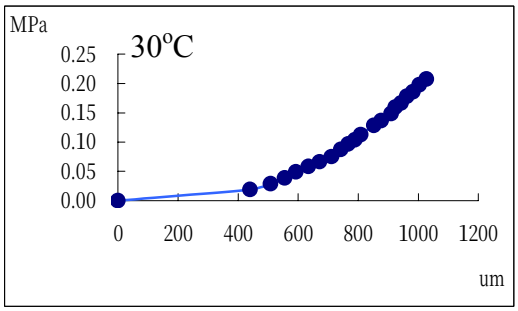


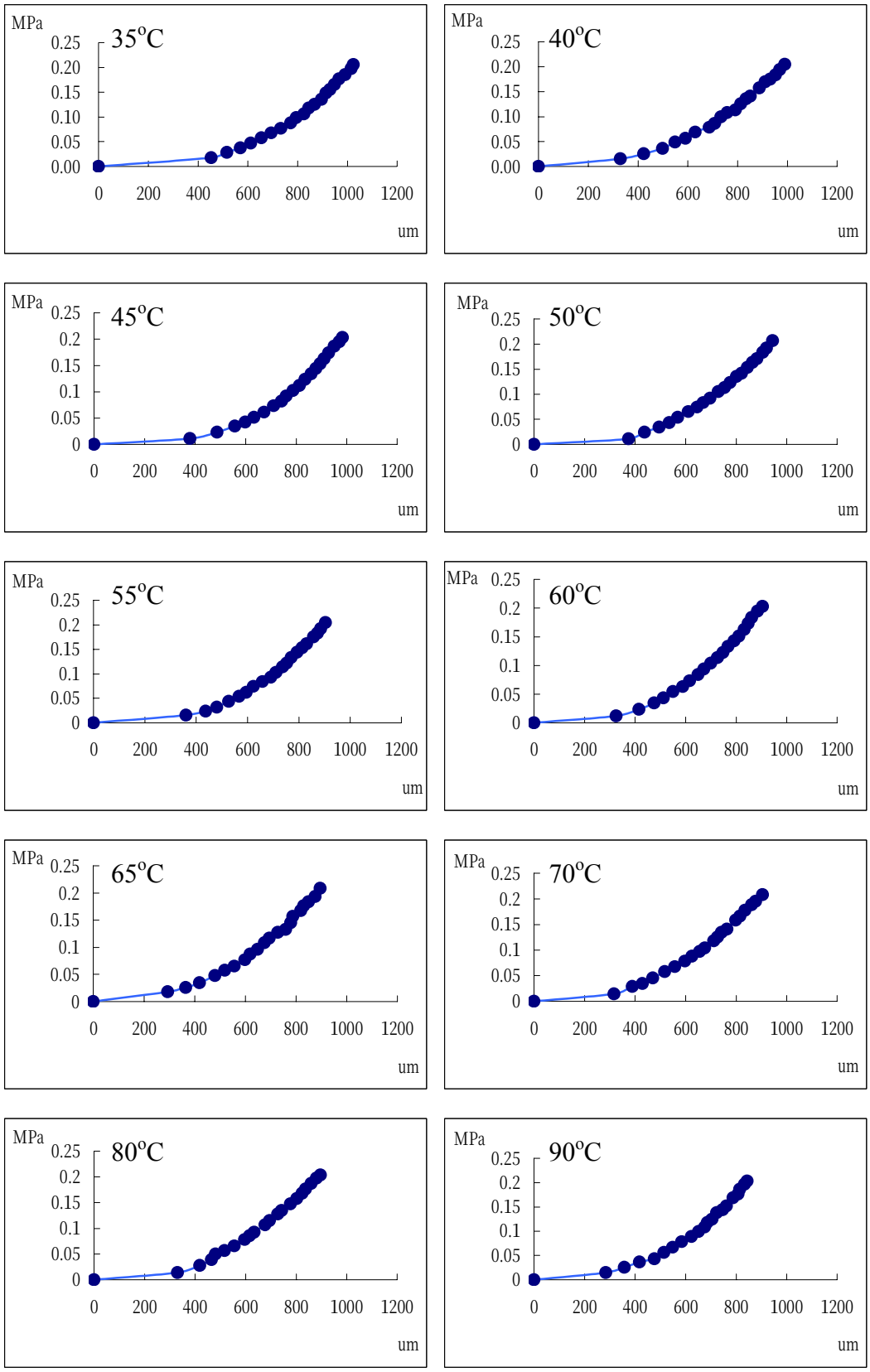




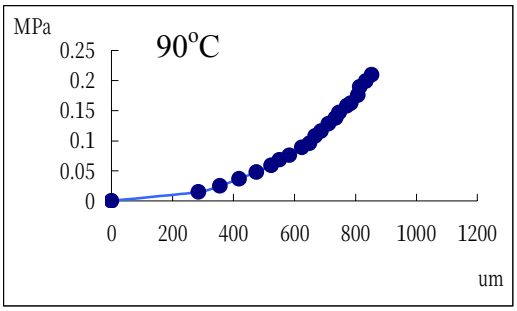
圖(5-8b) 試片二在降溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖

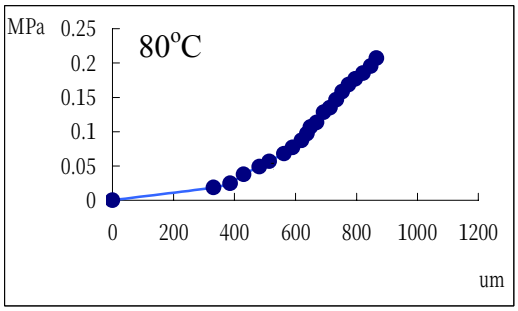


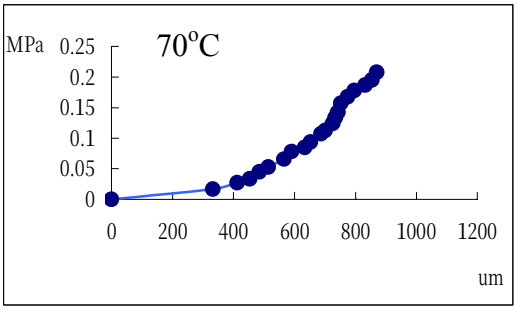


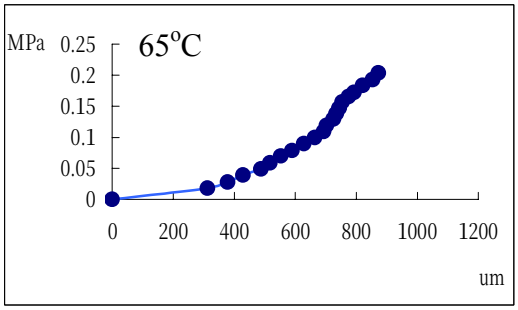


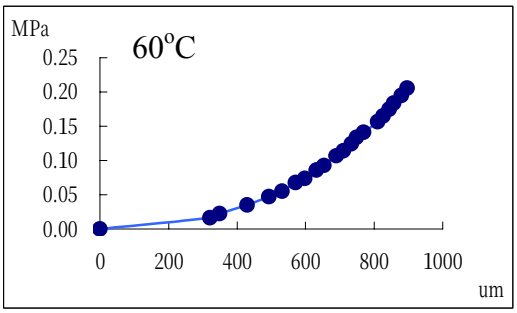
圖(5-9a) 試片三在升溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖

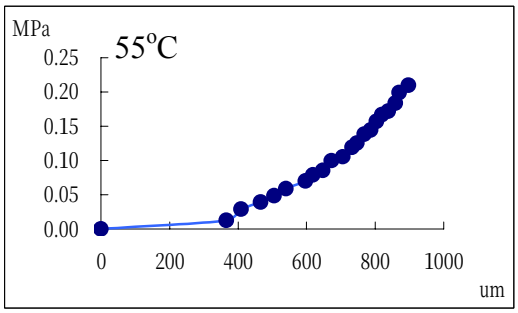

90°C
MPa
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0 200 400 600 800 1000 1200
um

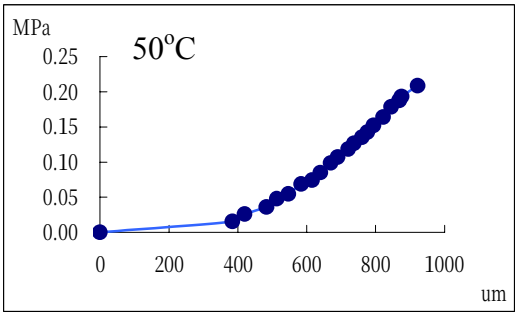

80°C
MPa
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0 200 400 600 800 1000 1200
um

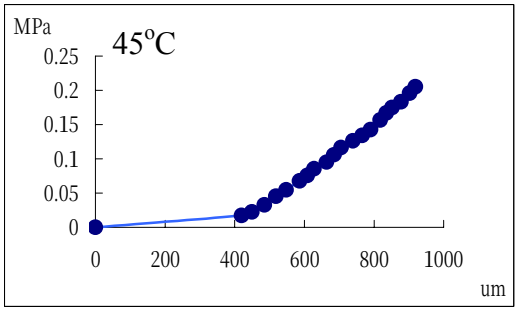

70°C
MPa
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0 200 400 600 800 1000 1200
um

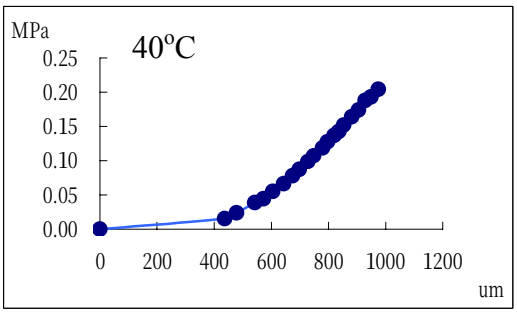

65°C
MPa
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0 200 400 600 800 1000 1200
um

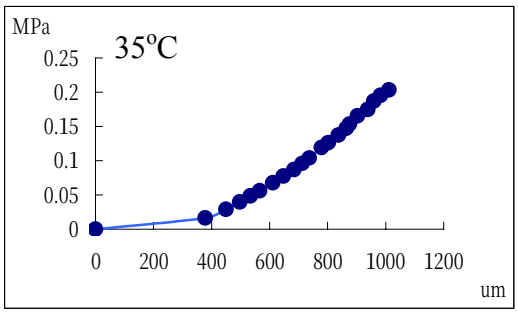

60°C
MPa
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000
um


55°C
MPa
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000
um


50°C
MPa
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000
um

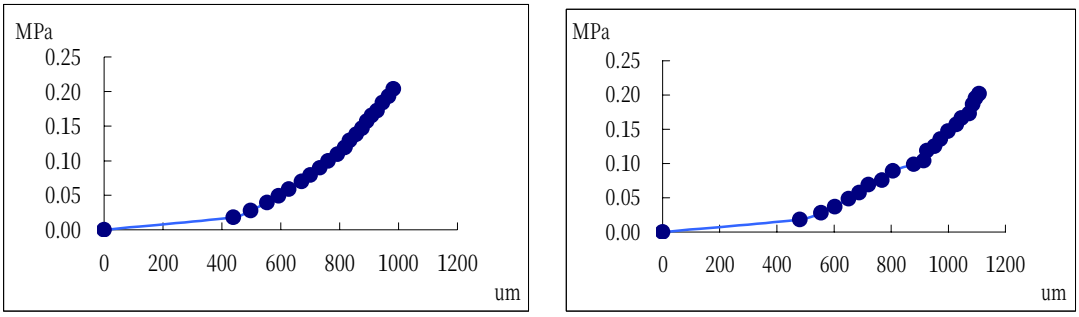

45°C
MPa
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0 200 400 600 800 1000
um


40°C
MPa
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0 200 400 600 800 1000 1200
um

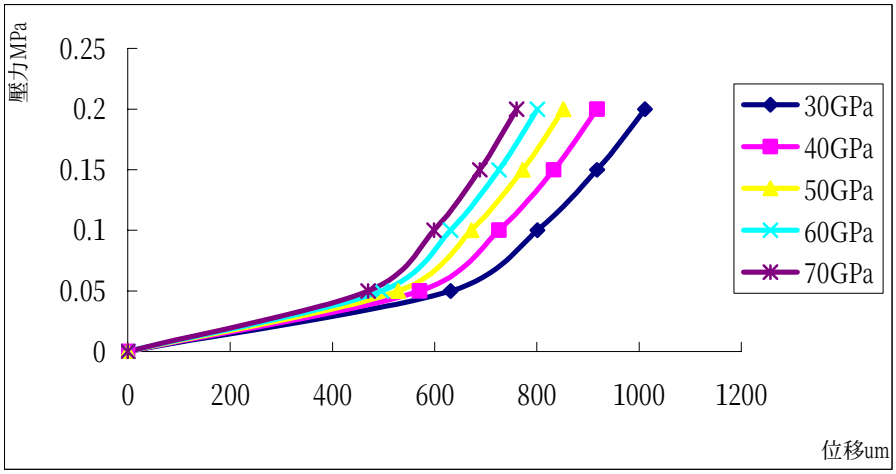

35°C
MPa
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0 200 400 600 800 1000 1200
um

30°C

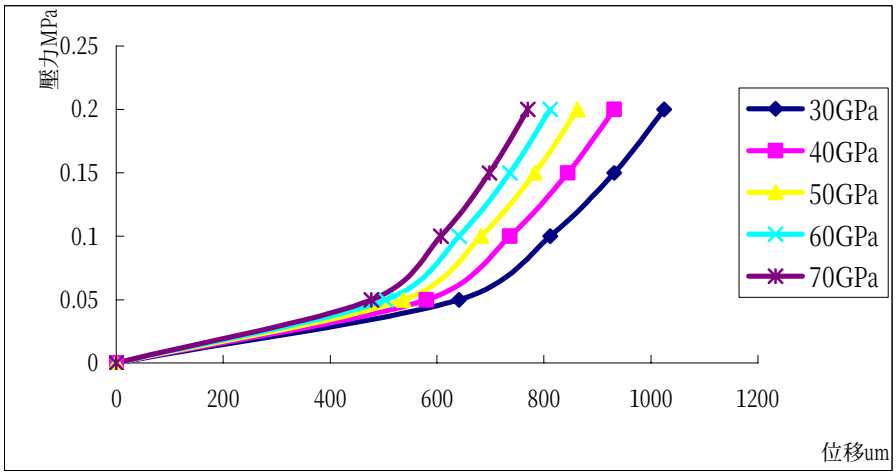
25°C



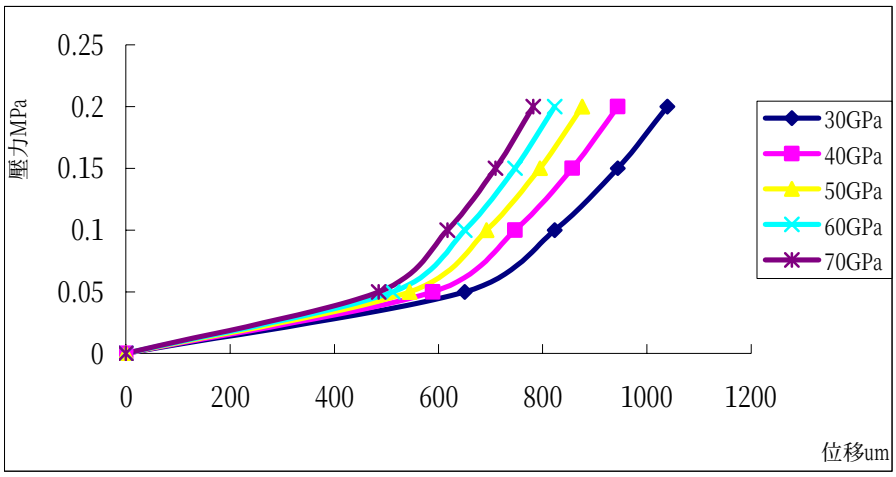
圖(5-9b) 試片三在降溫狀況下各種溫度下作壓力與變形關係圖



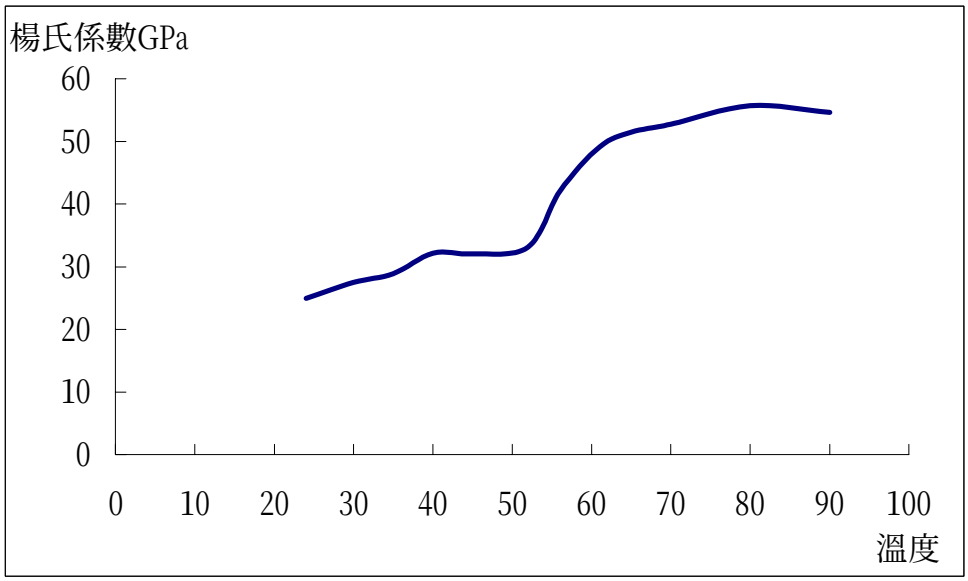
圖(5-10a) 54um 楊氏係數下的壓力與變形關係圖



圖(5-10b) 52um 楊氏係數下的壓力與變形關係圖

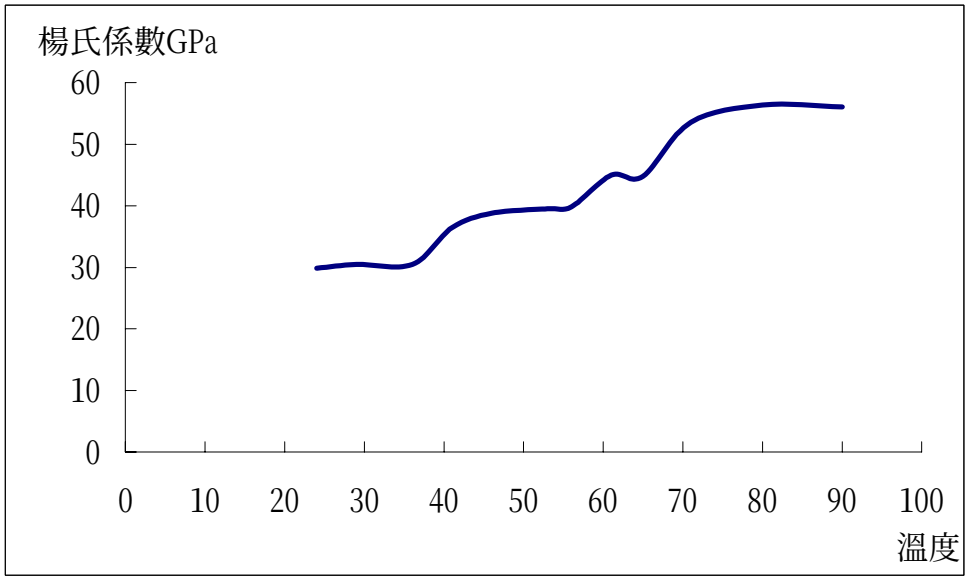


圖(5-10c) 50um 楊氏係數下的壓力與變形關係圖

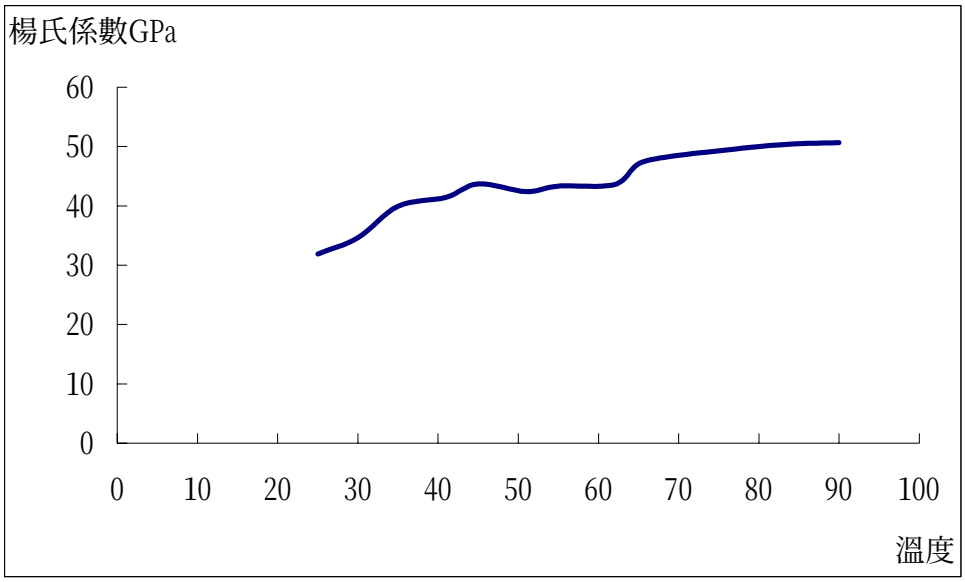


圖(5-11a) 試片一升溫過程楊氏係數與溫度之關係圖

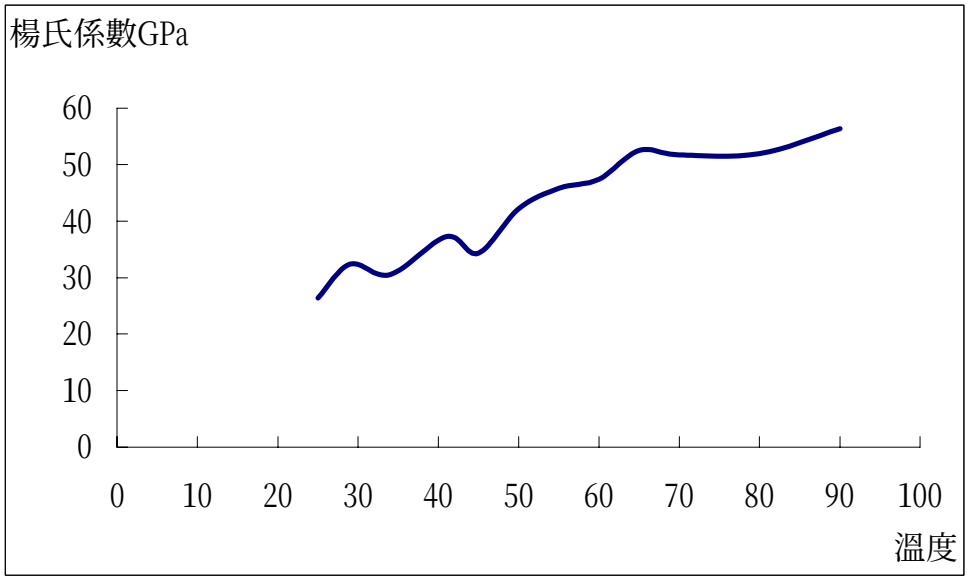
圖(5-11b) 試片一降溫過程楊氏係數與溫度之關係圖



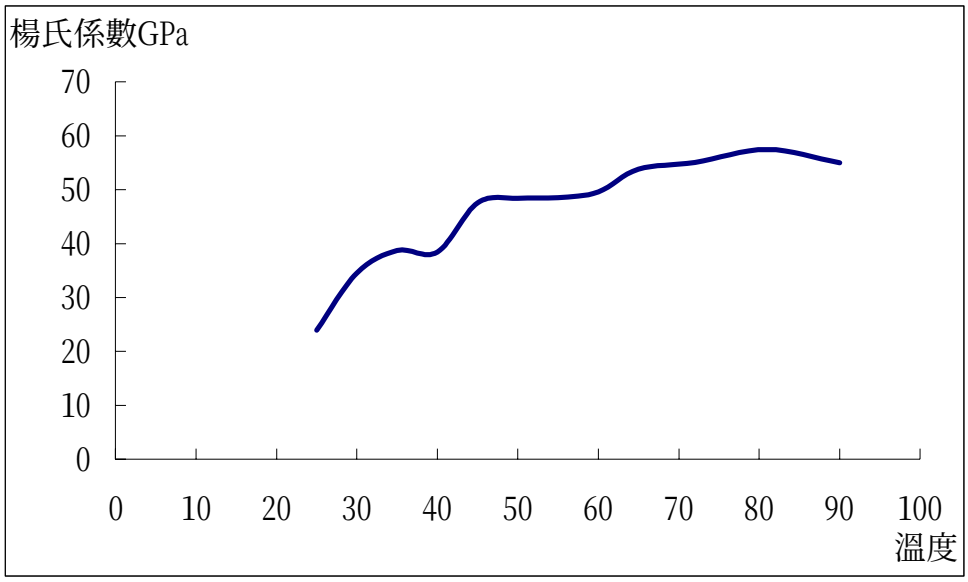
圖(5-12a) 試片二升溫過程楊氏係數與溫度之關係圖



圖(5-12b) 試片二降溫過程楊氏係數與溫度之關係圖



圖(5-13a) 試片三升溫過程楊氏係數與溫度之關係圖



圖(5-13b) 試片三降溫過程楊氏係數與溫度之關係圖

表 5-4 ANSYS 分析 54 μm 薄膜，楊氏係數及壓力與變形的關係(單位 μm)

	0.05MPa	0.1MPa	0.15MPa	0.2MPa
15GPa	801	1011	1157	1272
20GPa	726	918	1052	1157
25GPa	672	852	976	1074
30GPa	631	807	918	1011
35GPa	599	760	872	960
40GPa	571	726	833	918
45GPa	548	697	801	882
50GPa	529	672	772	852
55GPa	511	651	748	825
60GPa	496	631	726	801
65GPa	482	614	706	779
70GPa	470	599	688	760
75GPa	458	584	672	742

表 5-5　ANSYS 分析 52μm 薄膜，楊氏係數及壓力與變形的關係(單位 μm)

	0.05MPa	0.1MPa	0.15MPa	0.2MPa
15GPa	812	1025	1172	1288
20GPa	736	931	1066	1172
25GPa	682	863	989	1089
30GPa	641	812	931	1025
35GPa	607	770	884	973
40GPa	580	736	845	931
45GPa	557	707	812	895
50GPa	537	682	783	863
55GPa	519	660	758	836
60GPa	504	641	736	812
65GPa	490	623	716	790
70GPa	477	607	698	770
75GPa	465	593	682	752

表 5-6　ANSYS 分析 50μm 薄膜，楊氏係數及壓力與變形的關係(單位 μm)

	0.05MPa	0.1MPa	0.15MPa	0.2MPa
15GPa	823	1093	1188	1305
20GPa	747	944	1080	1188
25GPa	692	876	1003	1104
30GPa	650	823	944	1039
35GPa	617	782	896	987
40GPa	589	747	857	944
45GPa	565	718	823	907
50GPa	545	692	795	876
55GPa	527	670	769	848
60GPa	512	650	747	823
65GPa	497	633	727	801
70GPa	485	617	709	782
75GPa	473	602	692	763

表 5-7 溫度與楊氏係數(GPa)

	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C	80°C	90°C
試片一升溫	24.9	27.5	28.9	32.2	32.1	33.1	42.1	49.2	51.5	52.8	55.7	54.7
試片一降溫	29.4	38.4	41.9	42.1	45.7	43.4	44.0	51.9	56.7	55.3	57.1	58.9
試片二升溫	29.9	30.5	30.5	36.4	38.8	39.5	39.8	45.0	44.8	53.6	56.4	56.0
試片二降溫	31.9	34.6	39.9	41.4	43.7	42.4	43.3	43.6	47.1	48.3	50.2	50.6
試片三升溫	26.4	32.4	30.6	37.2	34.3	42.2	45.8	47.4	52.5	51.7	51.9	56.4
試片三降溫	23.9	34.5	38.7	38.5	47.5	48.4	48.5	49.6	53.8	55.0	57.4	55.0

表 5-8 楊氏係數改變相變點量測結果

	A_s (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)
試片一	52	65	65	25 以下
試片二	41	71	65	25 以下
試片三	45	65	45	25 以下

(1-5)實驗數據分析與討論

根據圖(6-5a)中試片一的 DSC 實驗結果，與圖(6-1a~c)中試片一之四點探針的實驗來比較，我們可以明顯的發現，在降溫的過程中，兩種實驗所得到之麻田散體開始相變溫度的結果很相似，但是在四點探針的降溫曲線中，由於降溫時實驗器材的限制，所以對於麻田散體相變態結束的溫度，無法更詳細地量得，來和 DSC 的結果做更深入的比對。若與圖(6-5a)中薄膜變形實驗的結果來比較，我們可以發現，薄膜變形實驗中得到之麻田散體變態起始溫度 M_s 和在 DSC 及四點探針所量之溫度亦相當接近。同樣地，在薄膜變形實驗中，我們可以觀察到在降溫

至約 28°C 時，薄膜中心點每降一度時變形的變化量達到最大，表示試片一大部份區域在此溫度下急遽由母相變態至麻田散體相，這個溫度正是 DSC 遲滯曲線的峰值，因此，在薄膜變形實驗中，雖然我們估計薄膜的麻田散體相變的結束溫度約為 10°C，此結果跟 DSC 與四點探針所量測的結果略有差異，應該是因為在低溫時薄膜中心點位移的變化量已經低於顯微鏡解析度可以觀察到的範圍， 所以才會有些微的差距。我們再考慮圖(6-12b)中降溫過程的楊氏係數量測實驗，從圖中也可以觀察到，在接近 DSC 遲滯曲線的峰值溫度時，楊氏係數也急遽變化。

我們同樣可以從圖(6-1a~c)及圖(6-5a)中看出，在升溫過程中，DSC 與四點探針所量測得到之母相變態開始的溫度 A_s 與母相變態結束的溫度 A_f，結果十分穩合，再與圖(6-5a)之薄膜變形實驗結果來比較可以發現，從 53°C 開始，薄膜的位移開始有明顯的變化，這跟 DSC 升溫遲滯曲線的峰值，亦相當符合，這點我們再與圖(6-11a)升溫過程楊氏係數的改變也可以輕易發現，大約在 50°C 時，楊氏係數也出現大幅度的改變。然而，從 DSC 的圖形當中我們也可以看見，升溫曲線一直延伸到將近 100°C 才恢復平衡，同樣地，在做薄膜變形實驗時，也觀察到同樣的趨勢，溫度一直加到約 100°C 變形量才趨於穩定，同時楊氏係數也是在接近 100°C，才趨近穩定的值。

在試片二中，從圖(6-6b)之 DSC 的實驗圖形來看，升溫曲線中的變態峰溫度範圍很窄，這與圖(6-2a~c)中，四點探針的升溫曲線是非常符合的，同時我們也可以從圖(6-12a)發現，楊氏係數也在這個溫度開始上升。在降溫曲線中，麻田散體相變態開始的溫度 M_s 亦與四點探針所量得的結果相符，但是在麻田散相變態完成的溫度 M_f，四點探針量測到的值比 DSC 的結果稍微大一些。造成這個現象的原因，可能是因為薄膜在作 DSC 量測時，必須將數片薄膜堆疊在鋁盤中，使其量足夠達到 DSC 量測所需之最小重量(約 5mg)，因而造成在 DSC 量測溫度變化時，會因為薄膜堆疊界面造成熱傳延遲而擴張遲滯曲線的範圍，造成麻田散體變態及逆變態峰的寬度變寬，因而拉低麻田散相變態完成的溫度。

由圖(6-5b)之薄膜變形實驗與圖(6-6b)之 DSC 的結果相比較，我們可以發現，在 DSC 量測升溫曲線中，遲滯峰值的溫度，跟薄膜變形實驗升溫曲線中，薄膜中心點位移變化最快的溫度相符合，在圖(6-12b)的楊氏係數改變上，也可以觀察到在這段溫度範圍，楊氏係數改變量最大。而在降溫曲線中，我們亦可以發現這個現象，即 DSC 降溫的遲滯峰溫度值與薄膜變形實驗中降溫曲線變化最快的溫度相符合，不僅如此，從圖中我們也可以發現麻田散體相變態開始的溫度 M_s 在這兩個實驗中，亦是吻合的，而在麻田散體相變態結束的溫度 M_f 上，我們將圖(6-5b)薄膜變形實驗的結果與四點探針的結果來比較，也可以發現利用不同量測方法得到之相變態溫度相當接近。

在試片三中，由圖(6-5c)之薄膜變形實驗中，我們可以發現，當試片溫度為 100°C 下，加壓到 0.3MPa 時薄膜的變形量(1403 μm)明顯地比試片一(726 μm)及試片二(697 μm)來得大。我們可以從圖(6-5c)試片三的 DSC 實驗結果觀察到，當試片溫度升至 100°C 時，變態蜂尚為達到基線位置，表示薄膜內部並未完全變態

為母相，即在試片當中還有部分區域存在有麻田散體相的晶體，造成試片三在實驗初始時較試片一及試片二柔軟，因此在最初受到壓力作用時，會得到較大的變形量，因此降溫所得到的總位移量比試片一及試片二來得少。

就相變態點溫度而言，我們一樣先比較圖(6-5c)中 DSC 與圖(6-3a~c)中四點探針的實驗結果，發現試片三會有和試片二相似的狀況，即在降溫曲線中，兩組實驗有相近的麻田散體相變態起始溫度 M_s，但是在麻田散體相變態結束溫度 M_s 中，DSC 的實驗結果由於薄膜堆疊的關係造成熱傳受到影響，而與四點探針的結果有些微差距。將這個結果再與圖(6-5c)中薄膜變形實驗的結果來比較，亦可發現薄膜變形實驗與四點探針實驗所測到的相變起始及結束溫度相符。DSC、四點探針、薄膜變形實驗、楊氏係數量測實驗的實驗結果，在升溫曲線中得到之母相變態起始的溫度 A_s，都相符；至於母相變態結束的溫度 A_f，DSC 與四點探針實驗量測到的結果相近，而薄膜變形實驗的結果與楊氏係數量測實驗的結果大約在 90~100°C。

由以上的討論可以發現，藉由 DSC、四點探針電阻實驗、薄膜變形實驗、楊氏係數量測實驗等四種不同實驗方法量測相變起始及結束溫度，其趨勢大致相同，但數值上仍有其差異之處。由 DSC 量測變態點溫度具有精確控制升降溫速率、靈敏量測相變態之吸放熱值、量測溫度廣大等優點，但當試片為薄膜時，由於堆疊數片薄膜才能達到 DSC 量測所需之最低重量，而堆疊薄膜會造成各薄膜間的熱傳問題，使得變態峰值變寬，因此不易精確得到相變態起始及結束溫度。而利用四點探針電阻實驗量測變態點溫度時，沒有 DSC 需堆疊薄膜試片的困擾，因此量測之變態溫度範圍(M_s 至 M_f，A_s 至 A_f)較窄，使得相變態變化明顯而易於判斷各相變態的起始及結束溫度，但缺點是不易控制升降溫速率，使得在升溫或是降溫的過程中，沒辦法以一個穩定的速率來進行，由於相同的試片在不同的升降溫速率下，變態峰值會有些許的差別，因此以不同的升溫或降溫速率來實驗，得到的結果會有些許的差距而不利於各試片間之相互比較。薄膜變形實驗的優點在於可以同時測量薄膜的回復率，但是當量測薄膜變形量很小時，相變態雖然已經開始進行，但是要等到薄膜中心點位移量達到一定的值以上，才能被量測到，會造成些許的誤差。而由楊氏係數改變來尋找變態點，它的缺點是與其它三個實驗比起來，要量出楊氏係數的改變，需要較多的步驟去量得足夠多的數據才能判斷。

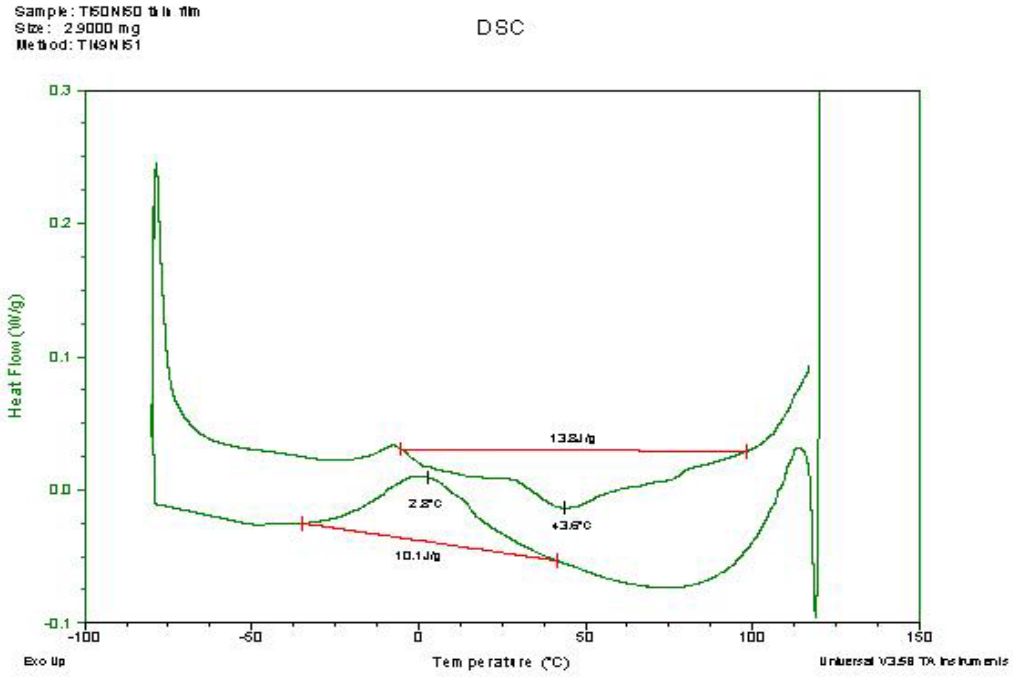
(2)鈦鎳形狀記憶合金薄膜實驗結果

薄膜成份實驗結果共分為(a)DSC 變態點溫度量測、(b)薄膜剖面柱狀晶 SEM 電子顯微鏡圖、(c)EPMA 結果、(d) 鈦鎳靶材利用貼片補償來控制變態點溫度

(a) DSC 變態點溫度量測

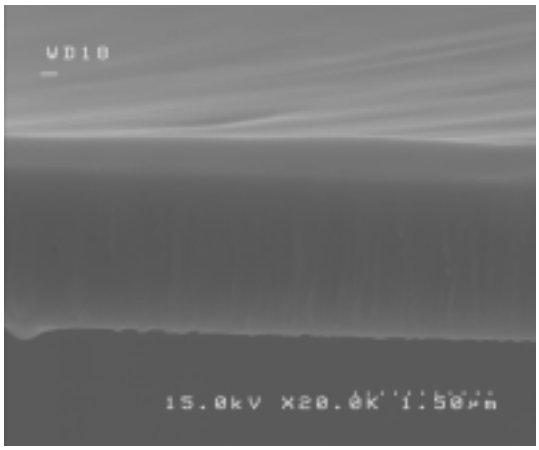
趙偉祥[29]與林哲慶[30]先前的研究中，並未對於鈦鎳形狀合金薄膜的變態點溫度進行量測，原因在於當時無法成功將薄膜從晶片上取下進行 DSC 試驗，

不過在本文中配合 Lift-off 製程，並使用已塗佈厚光阻(AZ-4620)的矽晶片來進行薄膜濺鍍，完成後再將晶片泡丙酮溶掉光阻後即可成功大面積取下薄膜試樣進行 DSC 試驗。而 DSC 實驗結果如下圖(5-1)所示，薄膜樣品重量約 3mg，以熱分析儀示差掃瞄卡計 (Differential Scanning Calorimeter)DSC 儀器量測後，從圖中明顯的變態點峰值可以得知以 $Ti_{51}Ni_{49}$ 靶材濺鍍的薄膜，其 M*約為 2.8 度而 A*約為 43.6 度。

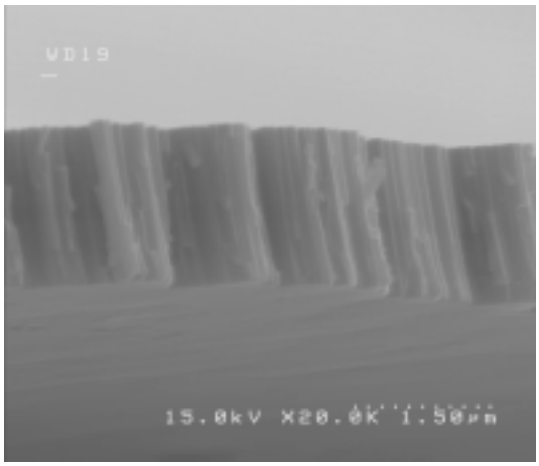


圖(6-1) $Ti_{51}Ni_{49}$ 靶材濺鍍薄膜 600℃×20min 之 DSC 圖

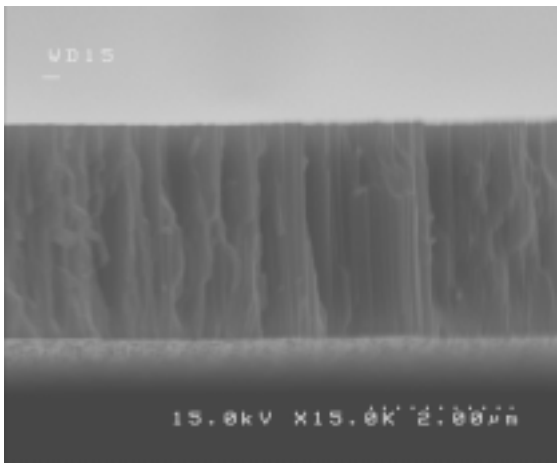
(b)柱狀晶剖面電子顯微鏡圖，如下圖(5-2)，薄膜由未退火前為非晶質經過 600℃退火半小時後，清楚地看出明顯的柱狀晶結構，這是形狀記憶效應的重要來源。



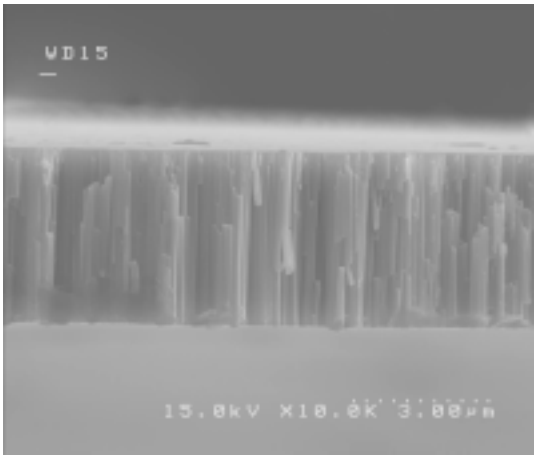
圖(6-2a)未退火前薄膜為非晶質



圖(6-2b)退火後柱狀晶結構

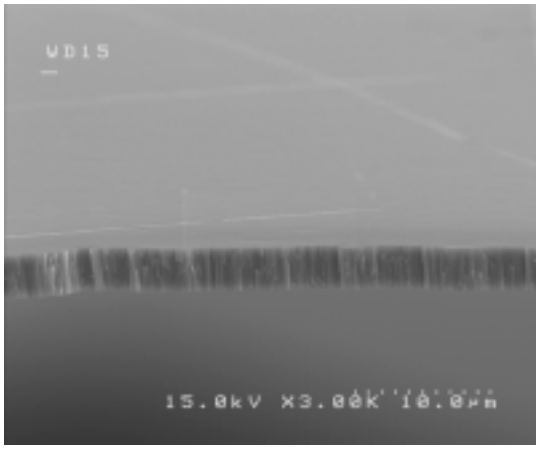


圖(6-2c)退火後薄膜柱狀晶結構放大圖



圖(6-2d)退火後薄膜柱狀晶放大圖

圖(6-2e)退火後薄膜柱狀晶縮小圖



圖(6-2f)退火後薄膜柱狀晶以及薄膜上表面圖

圖(6-2)(a~f)退火前後柱狀晶結構

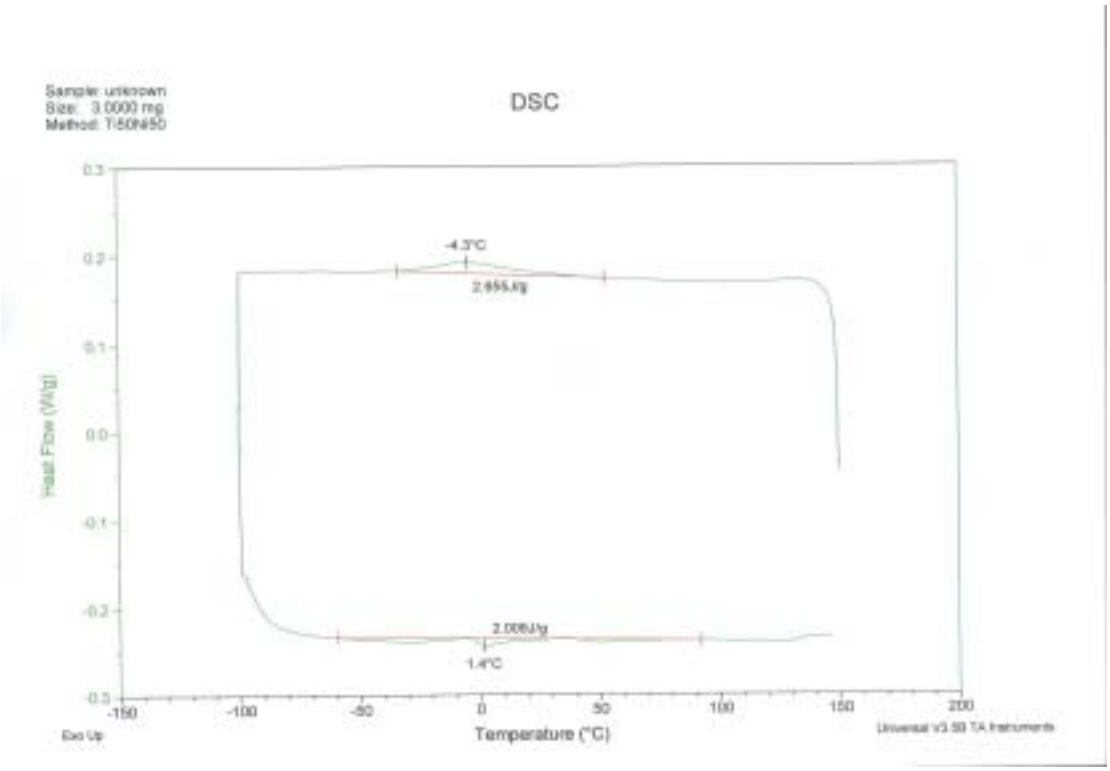
(C)EPMA 結果如下表，靶材 $Ti_{51}Ni_{49}$，濺鍍所得之鈦鎳薄膜分別取晶片中央以及邊緣試樣後，隨機在試樣上各取十點做分析，由表中可以得知薄膜成份中央與邊緣未發生成份嚴重偏離的情形，所以可以避免喪失形狀記憶效應。

$Ti_{51}Ni_{49}$ EPMA 實驗值

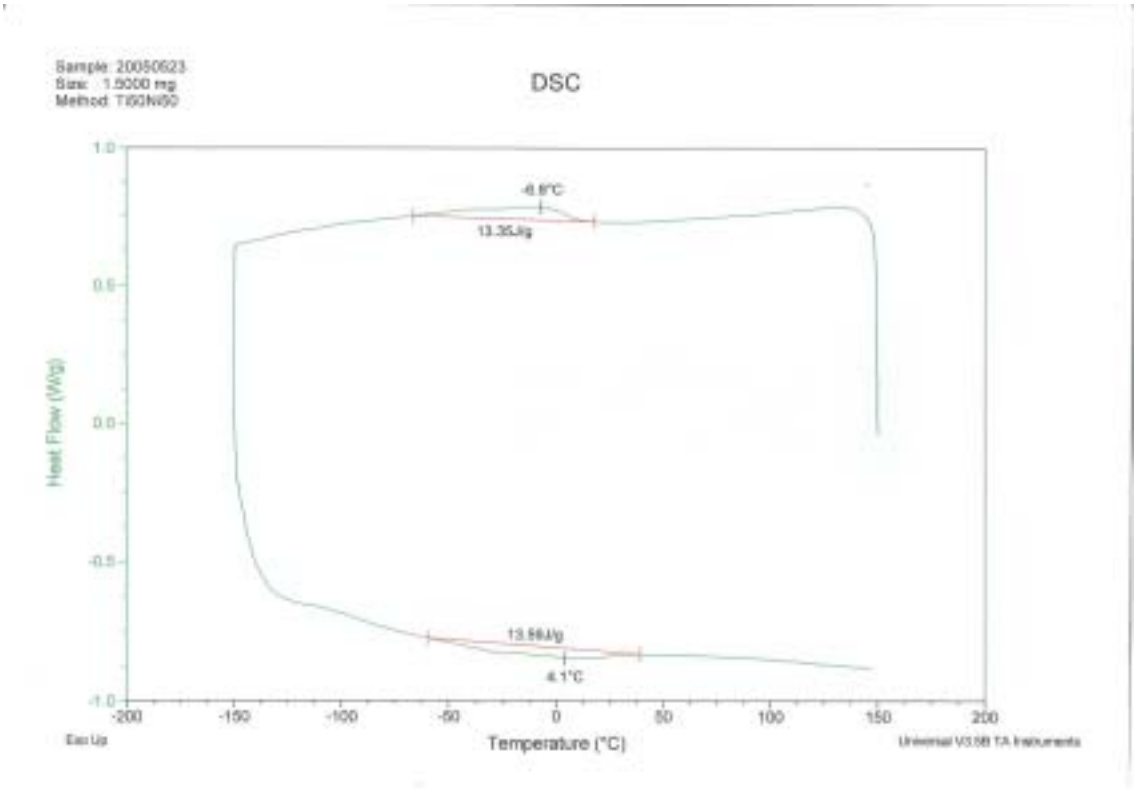
Atom	Ti	Ni	Ti	Ni
1	50.755	49.245	50.941	49.059
2	51.119	48.881	51.1553	48.8447
3	51.323	48.968	50.618	49.382
4	50.9811	49.0189	51.057	48.943
5	51.065	48.935	50.838	49.162
6	50.9001	49.0998	51.063	51.3858
7	51.0749	48.9251	51.011	48.989
8	50.851	49.149	50.851	49.149
9	51.087	48.913	50.989	49.011
10	50.993	49.007	51.323	48.677
Average	51.0149	49.0142	50.9846	49.2603
	（中央）		（邊緣）	

(d)貼片補償試驗，將純度 99.9 的純鈦小塊材以試誤法放至於靶材上被電漿轟擊的圓形區域內如圖(5-3)，如此會造成靶材不均勻，所以要利用濺鍍時晶片機台旋轉來克服此一問題，不過實驗結果不是很令人滿意，從 DSC 圖上看不出明顯的變態峰值，如圖(5-4)，由 EPMA 結果(表 5-5)可以解釋此結果，在貼片補償後取中央試樣，而其上任意取 10 點作成份分析，可以發現成份偏差非常大，推測這是導致變態點溫度消失的主因。

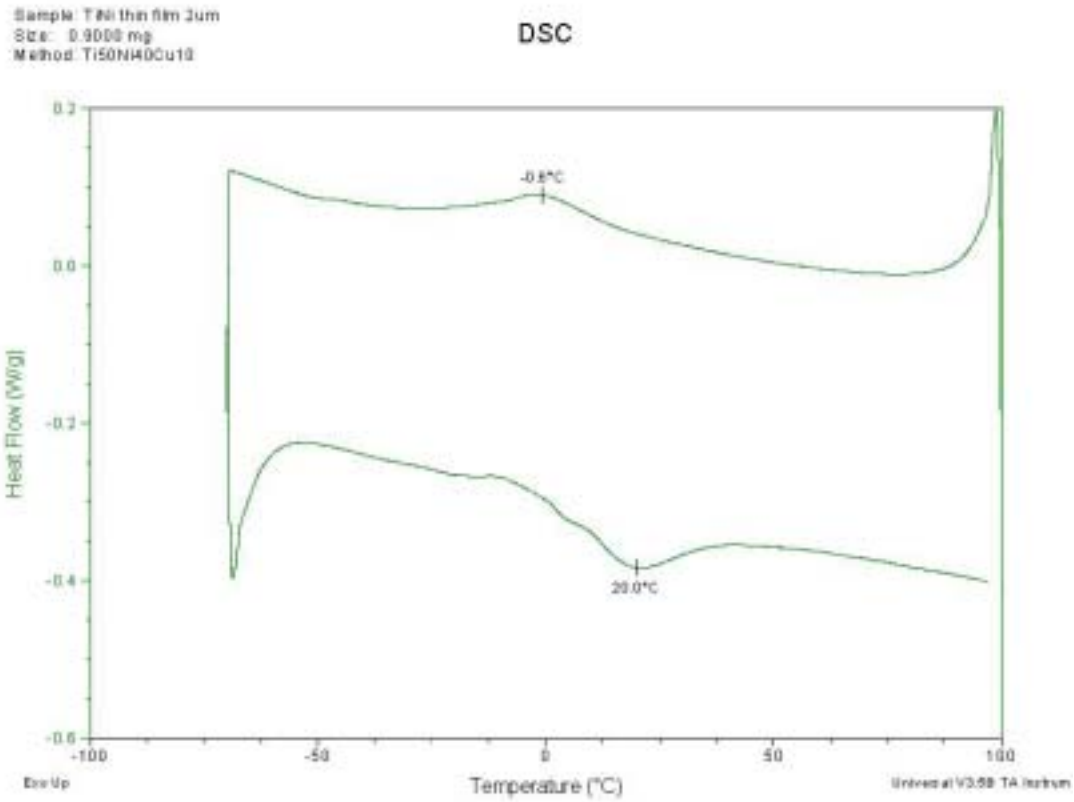
圖(6-3)靶材貼片補償實驗



靶材貼片補償 DSC 圖



靶材貼片補償 DSC 圖



圖(6-4) 靶材貼片補償 DSC 圖

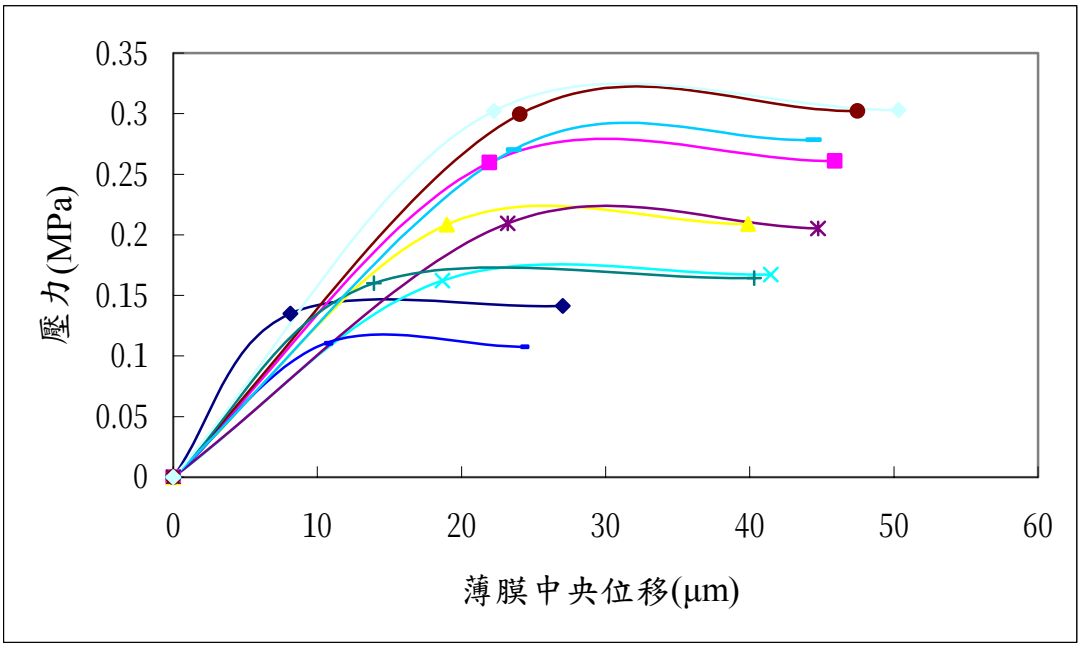
Atom	Ti	Ni
1	53.62	46.38
2	53.2	46.8
3	52.47	47.53
4	55.24	44.76
5	58.02	41.98
6	57.04	42.96
7	51.0749	48.9251
8	48.34	51.66
9	50.13	48.87
10	49.95	50.05
average	52.9085	46.9915

表(6-5) 貼片補償後 EPMA 值

(2)薄膜加壓試驗結果

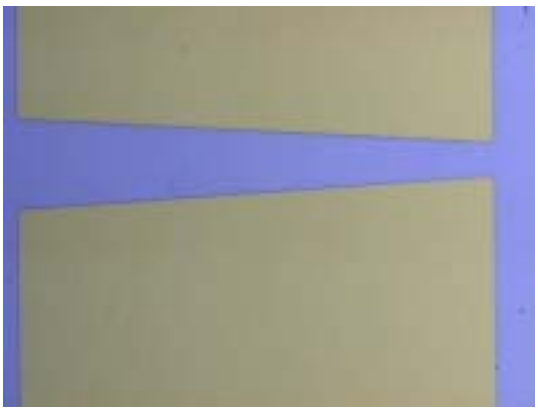
薄膜加壓試驗的結果如下圖(5-5)所示，實驗以顯微鏡配合 CCD 進行觀測，實驗過程為將鈦鎳薄膜加熱至一百度以上使薄膜完全變態成為沃斯田態，再將薄膜試樣放上夾具施加定壓力，再以液態氮急速冷卻薄膜使其成為麻田散態，觀察

是否有大變形產生。由圖形可以得知當薄膜為沃斯田態時薄膜變形量較小，急速冷卻後變形量有放大的現象產生。不過礙於儀器對焦誤差平均有 19μm，所以本實驗僅能定性觀察薄膜具有 SME 效應，並無法具體定量觀測薄膜中央變形量。

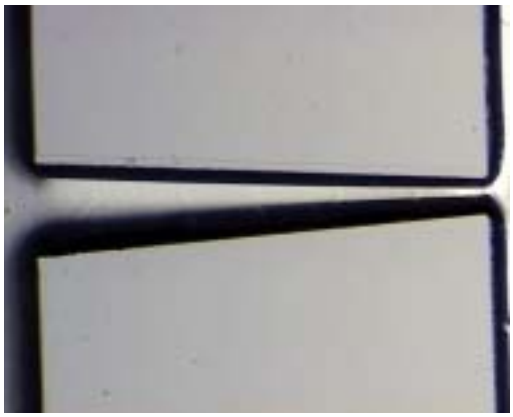


圖(6-5)薄膜試樣於不同定壓力下薄膜中央變形量圖

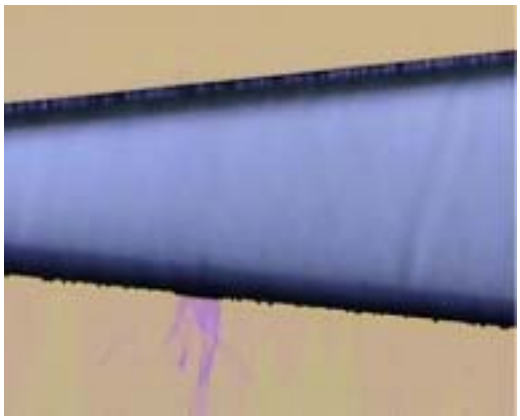
(3)微型幫浦流道、鈦鎳薄膜致動腔室製程完成結果，如下圖(5-6)所示，由 SEM 的照片可以清楚的看到以 ICP 製成向下蝕刻 80μm 後所形成的流道擴散器開口、致動腔室。且流道壁仍算筆直，底部並沒有 ICP 製程中易發生的流道壁外擴或是內縮的現象產生，唯獨流道底部有針狀物殘留，經由 EDS 分析成份為矽，如圖(5-7)，應是 ICP 過程中底部蝕刻矽不完全所導致的局部現象。圖中亦可以看到微幫浦以 ICP 製程吃穿晶片後所形成流體進出口，流道下晶片背面控制時間以 KOH 作矽的非等向性蝕刻亦完成明顯且漂亮的孔洞。



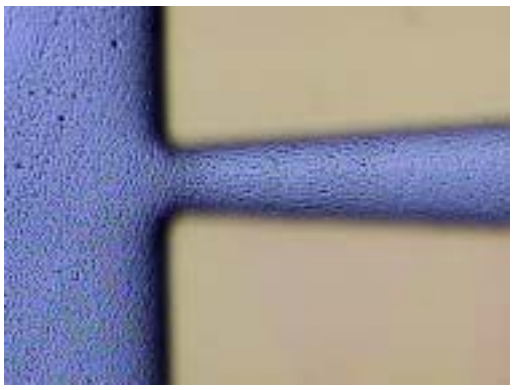
圖(6-6a)幫浦流道曝光顯影後未 ICP 前照片



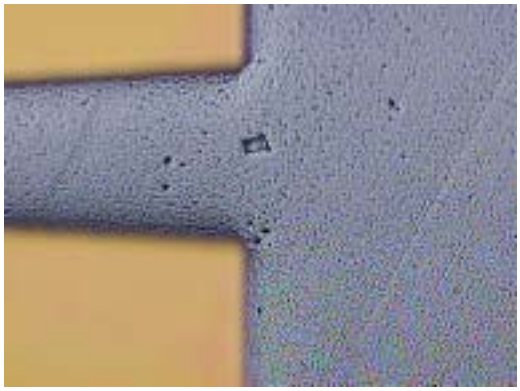
圖(6-6b)流道 ICP 完成上視圖



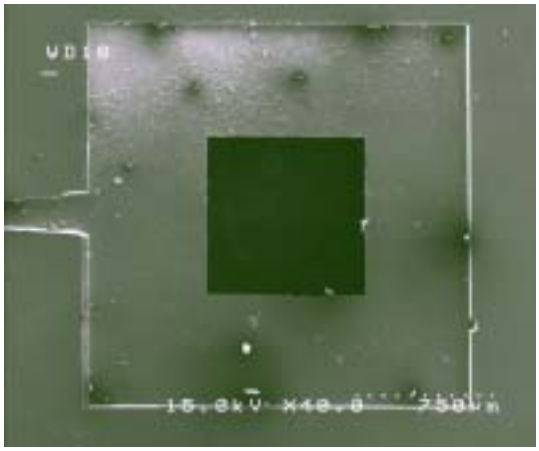
圖(6-6c)流道 ICP 後局部上視放大圖



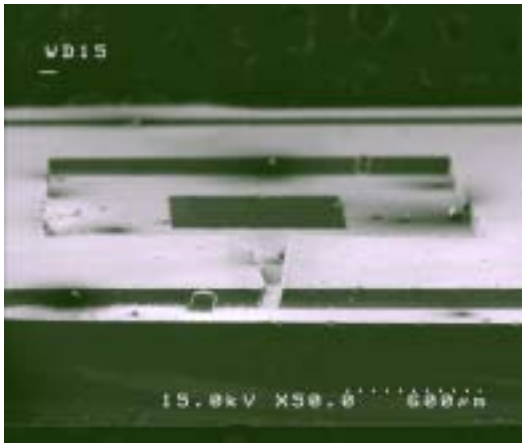
圖(6-6d)流道 ICP 後擴散器入口上視圖



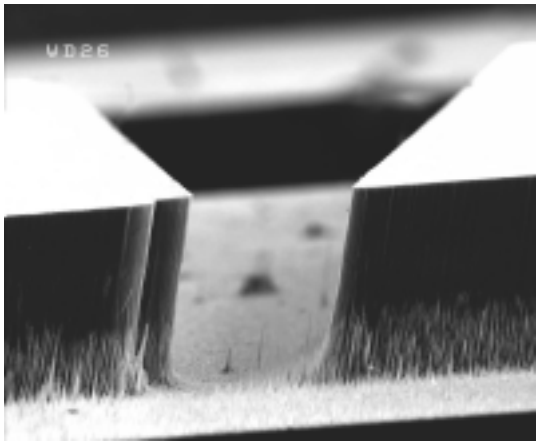
圖(6-6e)流道 ICP 後擴散器出口上視圖



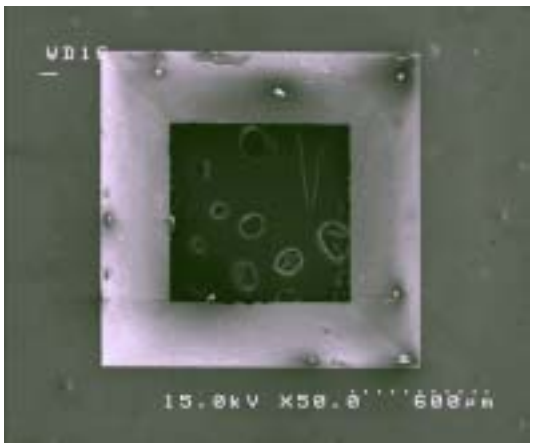
圖(6-6f) 流道 ICP 後微幫浦液體入口上視圖



圖(6-6g)流道 ICP 後微幫浦液體入口及擴散器側視圖

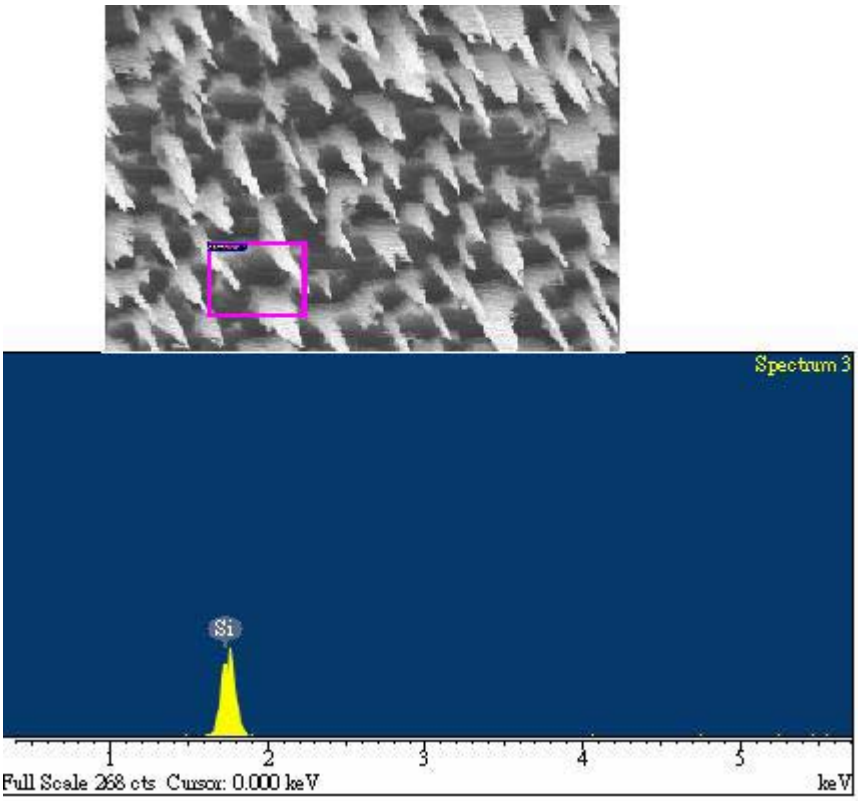


圖(6-6h)流道擴散器底部針狀圖



圖(6-6i)晶片 KOH 背後蝕刻開口圖

流道擴散器開口、擴散器、微幫浦背後蝕刻照片圖(5-6)(a~i)



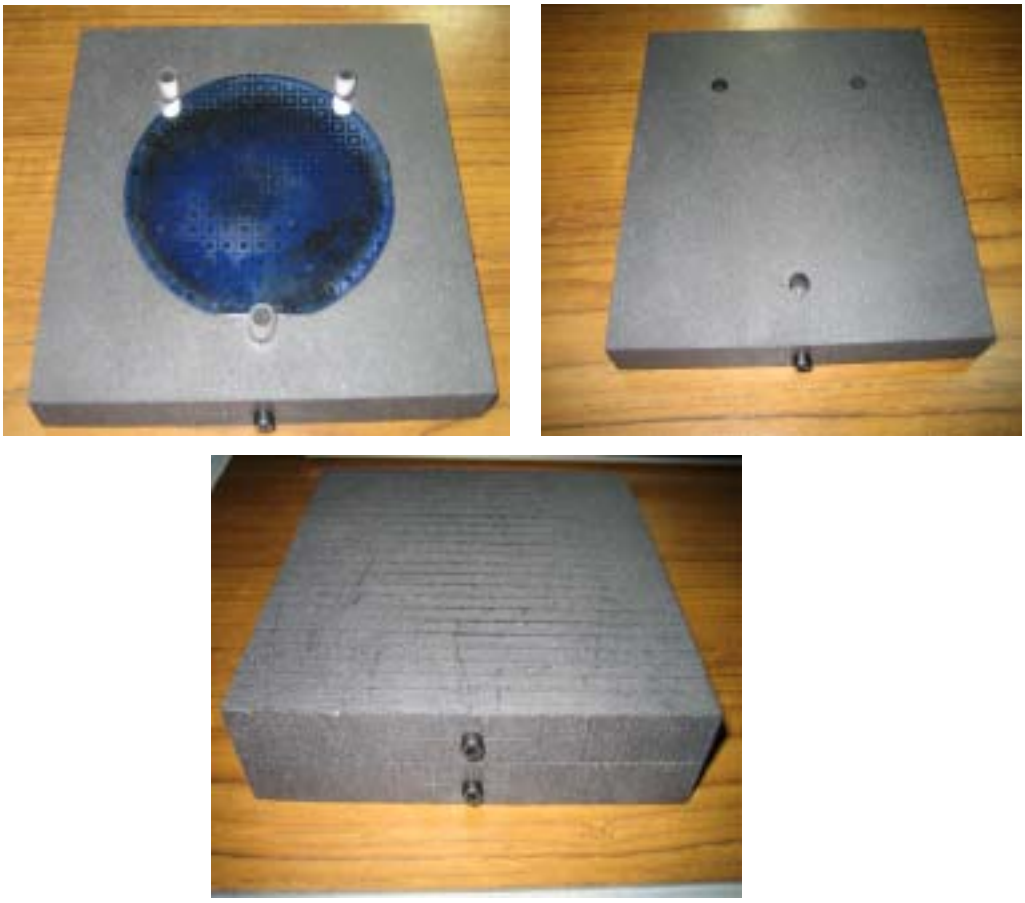
圖(6-7)底部針狀物 EDS 分析

(4)陽極接合實驗儀器設計與架設結果：

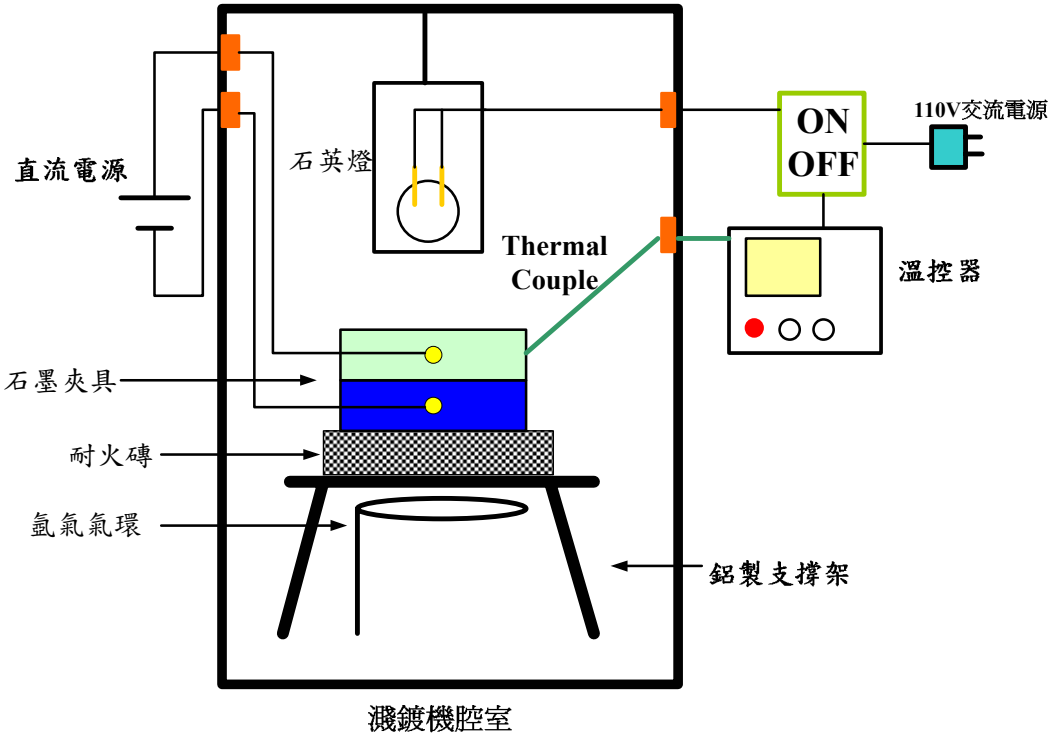
本文陽極接合實驗中使用石墨板當電極，厚度 4cm，石墨板上以三支耐熱石英並以三點來固定晶片，如圖(5-8)。並在板上鎖上兩個螺絲，使一板為陰極而另一板為陽極，將來通直流電產生電場以利接合實驗。而所需電場值，簡易估計法為直流電壓值除以兩片接合晶片間不導電層厚度，而根據 Makino 的研究[16]，其鈦鎳薄膜(6μm)濺鍍於矽晶片上與 Pyrex 7740(400μm)進行接合，所通的電壓值為 600 Volts，所以換算成所需電場值約為 1.5 Volts / μm。

加熱源使用濺鍍機的石英加熱燈，實際儀器配置如圖(5-9)所示，加熱溫度為

400℃，預估接合時間 3 小時。



圖(6-8)陽極接合石墨電極



圖(6-9)陽極接合實驗儀器圖

第七章　實驗自評與建議

本計畫有多位研究生參與，見參考文獻[29][30][56]三份學生論文，其研究成果主要為：

1. 可以成功利用 DSC、加壓變形試驗量以及四點電阻實驗進行鈦鎳薄板塊材之機械性質量測以及其變態點溫度量測。

2. 以濺鍍完成形狀記憶合金薄膜，並配合 SEM 得知鈦鎳薄膜具有良好之柱狀晶結構，而良好之柱狀晶結構可使薄膜具有較優良之形狀記憶效應，更配合薄膜加壓試驗定性量測得知薄膜具有形狀記憶效應。鈦鎳薄膜變態點溫度方面，成功以 Lift-off 製程將鈦鎳薄膜由晶片上撕下並以 DSC 進行變態點溫度量測。

3. 微幫浦流道部分，完成無閥式擴散器晶片製程，並配合 SEM 檢視晶片經由 ICP 製程後流道之微結構。結果各部分微結構十分良好，包括擴散器、致動腔內壁、背後蝕刻完成之流體出入口。

綜合前面各節所討論的內容，將結論建議歸納如下：

1.Ti-Ni 形狀記憶合金在發生相變態時，物理性質發生明顯的改變，從四點探針電阻率的量測、薄膜變形與溫度的關係、DSC 微差熱掃描分析儀、楊氏係數量測四種不同實驗方法，都可以觀察得到這些改變，並且所量測到的相變態起始及結束溫度，其結果大致相同。並且，在四點探針電阻率的量測當中，使用水循環的降溫系統，將電線電阻變化的影響排除，提高電阻率量測的準確度，而薄膜變形實驗中，以分釐卡校正出顯微鏡轉盤及對焦的誤差值，確定顯微鏡量測薄膜變形的誤差在穩定的值，在跟實驗值相比時，誤差相對小，因此可以知道顯微鏡量測薄膜變形的適用條件，在 ANSYS 軟體的模擬之下，可以從薄膜受壓時中心點位移與壓力的關係圖，找出薄膜的楊氏係數。

最後列出以下建議，提供後續研究參考：

1、　可以在定溫下使用拉伸實驗來量測 Ti-Ni 薄膜的楊氏係數，藉此量出相變態溫度。

2、　溫度變化速率本身會影響實驗的結果，因此如果實驗都能控制在穩定的溫度變化下進行，可以減少不同實驗之間的差異。

3、　四點探針、薄膜變形及楊氏係數量測實驗，如果能在密閉的腔室下進行，可以擴大實驗可進行的溫度的範圍，量得較完整的薄膜性質。

4、　在量測 Ti-Ni 薄膜相變態溫度時，以兩種以上的實驗方式進行量測，並且比較其中的差異，可以更準確地得到相變態的溫度值。

2.趙偉祥[29]先前的研究中，曾以麥克森干涉儀進行加壓試驗並且測量薄膜中央變形量，雖然其儀器誤差及解析度較好，但本文中並沒有繼續採用此方法進行量測，主要關鍵在於加壓過程中，干涉儀藉由雷射光入射薄膜表面，並藉由透鏡放

大後投影至屏幕，在屏幕上會產生不同數目的干涉條紋，不過其晃動非常厲害，導致難以清楚的計算出其正確數量，並換算成薄膜變形量，而此儀器架設更無法進行薄膜熱循環試驗，所以本文中才決定使用新型鋁製夾具進行加壓試驗。本實驗儀器架設亦配合 CCD，可以由電腦螢幕直接觀測薄膜表面清晰的變形狀況。

本文薄膜加壓試驗中雖然已消除儀器背隙誤差，但是顯微鏡對焦誤差仍然很大，平均誤差值約為 19μm，這使觀察鈦鎳薄膜形狀記憶效應的困難度增加，所以只能定性的觀察濺鍍後的薄膜是否有形狀記憶效應，而無法較精確的定量去觀測薄膜的變形量，建議日後可以使用雷射位移計，或是全域的攝影監測系統，針對薄膜中央區域的變形量進行監測，如此就可以減少儀器誤差增加實驗結果的精度與可信度。

3.林哲慶[30]的研究中，以此新型夾具順利對鈦鎳薄板進行加壓試驗與熱循環試驗。原因在於薄板塊材的變形量大約有 1000μm，所以儀器的對焦誤差以及夾具的熱漲冷縮效應，對於整體變形量所產生的誤差亦在可容許的範圍內，所以實驗可以順利進行。

但目前薄膜加壓試驗無法順利進行薄膜熱循環試驗，主要原因為儀器裝置使用加熱帶纏繞鋁製夾具對薄膜進行加熱與使用液態氮對夾具降溫，如此造成夾具的熱脹冷縮效應(平均值熱脹上升約 17μm 而冷縮下降約為 15μm)，對薄膜的變形量有一定程度的影響，所以造成量測上的誤差與困難度，建議日後以製程方式在薄膜周邊鋪設電阻絲，並通以直流電作區域性的加熱，如此就可以提升加壓試驗的準確性。而熱循環試驗就可以順利進行，進而測試鈦鎳薄膜的形狀記憶效應是否良好以及穩定性等等。

微加熱系統的設計與改良對於微型幫浦的開發非常重要，如何精確的通電流加熱致動腔的鈦鎳薄膜，使其到達相變態溫度，進而造成形狀回復而產生推動液體的驅動力，是日後可努力的方向。

4.日後對於鈦鎳薄膜成份控制試驗，可選用 $Ti_{52}Ni_{48}$ 的靶材來進行濺鍍，理論上應該可以使變態點溫度提升至室溫範圍，直接改變鈦鎳靶材的成分的原子比原因在於其均勻性較好，濺鍍出的薄膜品質也會好。相較於以試誤法貼鈦片補償卻可能產生成份偏差的問題，所以直接選用不同比例的鈦鎳靶材及可免除此一問題。

5. 下晶片製程中使用厚光阻 AZ-4620(約 4μm)來阻擋 ICP 進行流道蝕刻 80μm，如果旋轉塗佈上光阻的過程中，光阻有厚度不均勻的現象時，可能在 ICP 過程中光阻保護層會耗損殆盡，如此微流道製程會失敗，建議日後以鍍鋁來當阻擋層，如此就可以免除此煩惱，可以得到更漂亮更筆直的微流道。

6. 本文陽極接合部分僅針對實驗設計部分提出建議，礙於時間，實際工作仍待日後繼續努力，不過對於改善陽極接合試驗，仍提出日後若干建議。

目前陽極接合的晶片存在對準的問題，目前只能靠晶片大小平邊來對準，但是如此往往誤差相當大，可能會造成微幫浦的結構無法精確對準而影響其效能，所以建議日後可以在晶片邊緣蝕刻缺角，如此只要將晶片與晶片的缺角對準後再放到石墨電極夾具上的石英耐熱管內進行接合實驗，如此即可以減少誤差。現階段陽極接合測試實驗中，鈦鎳薄膜層與下晶片流道上的二氧化矽層接合度不是很好，建議日後可於下晶片流道上先行濺鍍 Pyrex 7740，並參考 Makino 的製程參數[39]，進行陽極接合，如此才可以提升晶片間的接合力，順利完成實驗。

參 考 文 獻

[1] A. Ishida, A. Takei, S. Miyazaki, “Shape Memory Thin Film of Ti-Ni Formed by Sputtering”, *Thin Solid Films*, Vol. 228, pp.210-214, 1993.

[2] S. Miyazaki, K. Nomura, “Development of Perfect Shape Memory Effect in Sputter-Deposited Ti-Ni Thin Films”, *Micro Electro Mechanical Systems, 1994, MEMS ’94, Proceedings, IEEE Workshop on*, pp.176-181, 1994

[3] R. H. Wolf, A. H. Heuer, “TiNi (Shape Memory) Films on Silicon for MEMS Applications”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol.4, No.4, pp.206-212, 1995

[4] Eiji Makino, M.Uenoyama, T. Shibata, “Flash Evaporation of TiNi Shape Memory Thin Film for Microactuators”, *Sensors and Actuators A*, Vol.71, No.3, pp.187-192, 1998

[5] Eiji Makino, Takayuki Shibata, Kazuhior Kato, “Dynamic Thermo-Mechanical Properties of Evaporated TiNi Shape Memory Thin Film”, *Sensors and Actuators,* Vol.78, No.2-3, pp.163-167, 1999

[6] Eiji Makino, Takashi Mitsuya, Takayuki Shibata, “Dynamic Actuation Properties of TiNi Shape Memory Diaphragm”, *Sensors and Actuators,* Vol.79, No.2, pp.128-135, 2000

[7] P. Gravesen, J. Branebjerg, O. S. Jensen, “Microfluidics - A Review”, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol.3, No.4, pp.168-182, 1993

[8] S. Shoji, M. Esashi, “Microflow Devices and Systems”, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol.4, No.4, pp.157-171, 1994

[9] M. Elwenspoek, T. S. J. Lammerink, R. Miyake, J. H. J. Fluitman, “Towards Integrated Microliquid Handling Systems”, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol.4, No.4, pp.227-245, 1994

[10] S. W. Wu, J. Z. Chen, Y. J. Wu, J. Y. Wang, M. N. Yu, F. R. Chen, and J. J. Kai, “Interfacial Microstructure of Rf-Sputtered TiNi Shape Memory Alloy Thin Film on (100) Silicon”, Philosophical Magazine A, Vol.81, No.8, pp.1939-1949, 2001

[11] J. J. Kim, P. Moine, and D. A. Stevenson, “Crystallization Behavior of Amorphous Ni-Ti Alloy Prepared by Sputter Deposition”, *Scripta Metallurgica*, Vol.20, No.2, pp.243-248, 1986

[12] J. A. Walker, K. J. Gabriel, and M. Mehregany, “Thin-Film Processing of TiNi Shape Memory alloy”, *Sensors and Actuators A*, Vol.21-23, pp.243-246, 1990

[13] J. D. Busch, A. D. Johnson, C. H. Lee, and D. A. Stevenson, “Shape-Memory Properties in Ni-Ti Sputter-Deposited Film”, *Journal of Applied Physics*, Vol.68, No.12, pp.6224-6228, 1990

[14] J. D. Busch, A. D. Johnson, C. H. Lee, and D. A. Stevenson, “Shape-Memory Properties in Ni-Ti Sputter-Deposited Film”, *Journal of Applied Physics*, Vol.68, No.12, pp.6224-6228, 1990

[15] Kathleen R. C. Gisser, John D. Busch, A. David Johnson, and Arthur B. Ellis, “Oriented Nickel-Titanium Shape Memory Alloy Films Prepared by Annealing During Deposition”, *Applied Physics Letters*, Vol.61, No.14, pp.1632-1634, 1992

[16] John S. Madsen and A. Peter Jardine, “Lowering the Crystallization Temperature of the Thin-Film Shape Memory Effect TiNi by Cold-Working for Smart Materials Fabrication”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.30, No.9, pp.1189-1194, 1994

[17] Hiroshi Fujita, Masao Komatsu, Takao Sakata, and Naoya Fujita, “Nucleation of Crystals in Amorphous Materials”, *Materials Transaction, JIM*, Vol.37, No.7, pp.1350-1355, 1996

[18] K. Tsuchiya, S. T. Davies, “Fabrication of TiNi Shape Memory Alloy Microactuators by Ion Beam Sputter Deposition”, *Nanotechnology*, Vol.9, No.2, pp.67-71, 1998

[19] 陳建彰, “TiNi 形狀記憶合金薄膜濺鍍參數之研究”, 國立台灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文, 民國八十七年

[20] P. Krulevitch, P. B. Ramsey, D. M. Makowiecki, A. P. Lee, M. A. Northrup, and G. C. Johnson, “Mixed-Sputter Deposition of Ni-Ti-Cu Shape Memory Films”, *Thin Solid Films*, Vol.274, No.1-2, pp.101-105, 1996

[21] Mare Bendahan, Pierre Canet, Jean-Luc Seguin, Herve Carchano, “Control Composition Study of Sputtered Ni-Ti Shape Memory Alloy Film”, *Materials science and engineering. B, Solid-state materials for advanced technology*, Vol.34, No.2-3, pp.112-115, 1995

[22] Leon I. Maissel and Reinhard Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, McGRAW-Hill Book Company, New York, 1970

[23] H. D. Gu, K. M. Leung, C. Y. Chung, L. You, X. D. Han, K. S. Chan, J. K. L. Lai, “Pulsed Laser Deposition of NiTi Shape Memory Alloy Thin Films With Optimum Parameter”, *Thin Solid Films*, Vol.330, No.2, pp.196-201, 1998

[24] Mare Bendahan, Jean-Luc Seguin, Pierre Canet, Herve Carchano, “NiTi Shape Memory Alloy Thin Films: Composition Control Using Optical Emission Spectroscopy”, *Thin Solid Films*, Vol.283, No.1-2, pp.61-66, 1996

[25] S. Miyazaki, A. Ishida, “Martensitic Transformation and Shape Memory Behavior in Sputter-Deposited TiNi-Base Thin Film”, *Materials Science and Engineering A*, Vol.273-275, pp.106-133, 1999

[26] A. Peter Jardine, “Vacuum Conditions for Sputtering Thin Film TiNi”, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol.13, No.3, pp.1058-1063, 1995

[27] Peter Krulevitch, Abraham P. Lee, Philip B. Ramsey, James C. Trevino, Julie Hamilton, and M. Allen Northrup, “Thin Film Shape Memory Alloy Microactuators”, *Journal of Microelectromechanical Systems,* Vol.5, No.4, pp.270-282, 1996

[28] Yi-Chung Shu,”Shape-Memory Micropumps”
MaterialsTransactions,Vol.43,No.5(2002)pp.1037 to 1044,2002

[29] 趙偉祥, “TiNi 形狀記憶合金薄膜超彈性行為之研究”, 國立台灣大學機械工程學研究所碩士論文, 民國九十二年七月

[30] 林哲慶, “TiNi 形狀記憶合金薄膜相變態溫度之研究”, 國立台灣大學機械工程學研究所碩士論文, 民國九十三年

[31] S. Miyazaki, A. Ishida, “Shape Memory Characteristics of Sputter-Deposited

Ti-Ni Thin Films", *Materials Transactions, JIM*, Vol.35, No.1, pp.14-19, 1994

[32] A. Ishida, M. Sato, A. Takei, S. Miyazaki, "Effect of Treatment on Shape Memory Behavior of Ti-rich Ti-Ni Thin Films", *Materials Transactions, JIM*, Vol.36, No.11, pp.1349-1355, 1995

[33] Li Hou, D. S. Grummon, "Transformation Superelasticity in Sputtered Titanium-Nickel Thin Films", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.33, No.6, pp.989-995, 1995

[34] T. Kuninori, E. Sukedai, H. Hashimoto, "Martensitic Transformation in Thin Foil Specimen of a Shape Memory TiNi Alloy", *Materials Transactions, JIM*, Vol.37, No.7, pp.1404-1407, 1996

[35] E. Quandt, C. Halene, H. Holleck, K. Feit, M. Kohl, P. Schloβmacher, A. Skokan, and K. D. Skrobanek, "Sputter Deposition of TiNi, TiNiPb and TiPb Films Displaying the Two-Way Shape Memory Effect", *Sensors and Actuators A*, Vol.53, No.1-3, pp.434-439, 1996

[36] S. Stemmer, G. Duscher, C. Scheu, A.H. Heuer, M. Ruhle, "The Reaction Between a TiNi Shape Memory Thin Film and Silicon", *Journal of materials research*, Vol.12, No.7, pp.1734-1740, Jul, 1997

[37] William L. Benard, Harold Kahn, Arthur H. Heuer, and Michael A. Huff, "Thin-film shape-memory alloy actuated micropumps", *Journal of Microelectromechanical System*, vol. 7, NO. 2, pp.245-251, 1998

[38]Dong Xu, Li Wang, Guifu Ding ,Yong Zhou ,Aibing Yu, Bingchu Cai, "Characteristics and fabrication of NiTi/Si diaphragm micropump", *Sensors and Actuators A*, Vol.93, No.1, pp.87-92, 2001

[39] Eiji Makino, Takashi Mitsuya, Takayuki Shibata, "Fabrication of TiNi shape memory micropump", *Sensors and Actuators A*, Vol.88, No.3, pp.256-262, 2001

[40] F. Khelfaoui ,M. Weller, R.Gotthardt "The effect of thickness on the martensitic transformation in Ti-Ni films studied by internal friction measurements" Material Science and Engineering A 378 (2004)434-436

[41] Yongqing Fu, Hejun Du,Weimin Huang, Sam Zhang,Min Hu"TiNi-based thin film in MEMS applications: a review" Sensors and Actuators A 112 (2004) 395-408

[42] Hiroyasu Funakubo, *Shape Memory Alloys*, Gordon and Breach Science, New York, 1987

[43]吳錫侃, 李芝媛, "淺談形狀記憶合金", 科儀新知, 第十六卷六期, pp.6-17, 1994

[44] 中小企業研究所, *新金屬材料-特性與加工技術*, 日刊工業新聞社,東京, 昭和 61 年 4 月 28 日

[45] Thaddeus B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, Vol.2, pp.1763-1768, 1986

[46] Shuchi Shoji, and Masayoshi Esashi, "Microflow devices and system", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol.4, No.4, pp. 157-171, 1994

[47] C. M. Wayman;in:Proc. Int Conf. on Solid to Solid Phase Transformation,TMS-AIME,Pittsburgh,Pa(USA),1981, p.119.

[48] Anders Olsson, Peter Enoksson, Goran Stemme, Erik Stemme, "Micromachined flat-walled valveless diffuser pumps", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol.6, NO. 2, pp.161-166,1997

[49] F. M. White, *Fluid Mechanics*, McGraw-Hill, pp.332-369

[50] 梁聖昌, "勞倫茲力驅動之擴散幫浦", 國立台灣大學機械工程學研究所碩士論文, 民國九十一年六月

[51]http://www.mit.edu/afs/athena/course/6/6.777/www/materials/titaniumNickel/source1.html

[52]http://www.sma-inc.com/NiTiProperties.html

[53]http://www.tiniaerospace.com/sma.html

[54] Yongqing Fu, Hejun Du, and Sam Zhang, "Functionally Graded Tin/TiNi Shape Memory Alloy Films", *Materials Letters*, Vol.57, No.20, pp.2995-2999, 2003

[55] L. S. Birks, *Electro Probe Microanalysis*, Wiley-Interscience, New York, 1971

[56] 王巍華, “鈦鎳形狀記憶合金薄膜特性量測及其微幫浦之製程設計與研究”, 國立台灣大學應用力學研究所碩士論文, 民國九十四年七月

附表

Pump	W1 [μm]	L [μm]	L/W1	α	Diaphragm amplitude [μm] Methanol	Max. flow [μl/min]	Max. pressure [m H_2O]	Diaphragm amplitude [μm] Water	Max. flow [μl/min]	Max. pressure [m H_2O]
1a	20	273	13.7	9.8°	0.27	314	2.76	-	-	-
2a	40	547	13.7	9.8°	0.55	628	2.70	-	-	-
2b	40	720	18.0	9.8°	0.34	781	3.92	-	-	-
2c	40	1000	25.0	9.8°	0.40	1156	3.81	-	-	-
3a	80	1093	13.7	9.8°	0.66	2537	5.57	0.64	1946	5.44
3b	80	1440	18.0	9.8°	0.69	2900	5.58	0.39	1285	2.44
3c	80	1093	13.7	7.0°	0.68	2693	6.17	0.72	2270	7.57
3d	80	1093	13.7	13°	0.63	3427	6.00	0.58	2218	4.71

"-" Not measured.

表 3-1 擴散器開口、長度、角度，對流量的影響[48]

	1000×1000 μm^2	1500×1500 μm^2	2000×2000 μm^2
上板應力	229MPa	294MPa	357MPa
下板應力	212MPa	281MPa	346MPa
薄膜中央變形量	35.8μm	61.5μm	90.2μm

表 3-2 薄膜受力 0.1MPa 中心點應力值及中央變形量

1000×1000×1μm^3	Solid-45			Shell-63		
	Z 方向位移	上板應力	下板應力	Z 方向位移	上板應力	下板應力
P=0.1Mpa	35.6μm	226Mpa	209Mpa	35.7μm	226Mpa	209Mpa
P=0.15Mpa	40.8μm	296Mpa	276Mpa	40.8μm	296Mpa	276Mpa
P=0.2Mpa	45.0μm	358Mpa	336Mpa	45.0μm	358Mpa	336Mpa
P=0.25Mpa	48.5μm	415Mpa	392Mpa	48.4μm	415Mpa	392Mpa
P=0.3Mpa	51.6μm	468Mpa	444Mpa	51.5μm	468Mpa	443Mpa

表 3-3 Solid-45 元素與 Shell-63 元素之比較

	900×900×1μm3	1000×1000×1μm3	1100×1100×1μm3	1200×1200×1μm3
P=0.1Mpa				
Z 方向位移	31.0μm	35.7μm	40.5μm	45.5μm
上板應力	212Mpa	226Mpa	241Mpa	254Mpa
下板應力	193Mpa	209Mpa	225Mpa	239Mpa
P=0.2Mpa				
Z 方向位移	39.0μm	45.0μm	51.1μm	57.3μm
上板應力	334Mpa	358Mpa	380Mpa	402Mpa
下板應力	311Mpa	336Mpa	360Mpa	383Mpa
P=0.3Mpa				
Z 方向位移	44.7μm	51.5μm	58.5μm	65.7μm
上板應力	437Mpa	468Mpa	498Mpa	527Mpa
下板應力	411Mpa	443Mpa	475Mpa	505Mpa
P=0.4Mpa				
Z 方向位移	49.2μm	56.7μm	64.4μm	72.3μm
上板應力	529Mpa	566Mpa	602Mpa	638Mpa
下板應力	500Mpa	539Mpa	577Mpa	614Mpa
P=0.5Mpa				
Z 方向位移	53.1μm	61.1μm	69.4μm	77.9μm
上板應力	614Mpa	660Mpa	699Mpa	740Mpa
下板應力	582Mpa	628Mpa	672Mpa	714Mpa

表 3-4　尺寸為 900μm 到 1200μm 的正方形薄板受力作用後的變形量

	1300×1300×1μm3	1400×1400×1μm3	1500×1500×1μm3	1600×1600×1μm3
P=0.1Mpa				
Z 方向位移	50.6μm	55.9μm	61.3μm	66.8μm
上板應力	268Mpa	281Mpa	293Mpa	306Mpa
下板應力	253Mpa	267Mpa	281Mpa	294Mpa
P=0.2Mpa				
Z 方向位移	63.8μm	70.4μm	77.2μm	84.2μm
上板應力	424Mpa	445Mpa	465Mpa	485Mpa
下板應力	406Mpa	427Mpa	449Mpa	469Mpa
P=0.3Mpa				
Z 方向位移	73.1μm	80.7μm	88.4μm	96.4μm
上板應力	555Mpa	582Mpa	609Mpa	635Mpa
下板應力	534Mpa	563Mpa	590Mpa	617Mpa
P=0.4Mpa				
Z 方向位移	80.5μm	88.8μm	97.4μm	106.1μm
上板應力	672Mpa	705Mpa	737Mpa	770Mpa
下板應力	649Mpa	684Mpa	717Mpa	750Mpa
P=0.5Mpa				
Z 方向位移	86.7μm	95.7μm	104.9μm	114.4μm
上板應力	779Mpa	818Mpa	856Mpa	893Mpa
下板應力	755Mpa	795Mpa	834Mpa	872Mpa

表 3-5 尺寸為 1300μm 到 1600μm 的正方形薄板受力作用後的變形量

	1700×1700×1μm3	1800×1800×1μm3	1900×1900×1μm3	2000×2000×1μm3
P=0.1Mpa				
Z 方向位移	72.4μm	78.1μm	84.0μm	90.0μm
上板應力	318Mpa	330Mpa	342Mpa	354Mpa
下板應力	306Mpa	319Mpa	331Mpa	343Mpa
P=0.2Mpa				
Z 方向位移	91.3μm	98.5μm	105.9μm	113.4μm
上板應力	505Mpa	524Mpa	543Mpa	561Mpa
下板應力	490Mpa	509Mpa	529Mpa	548Mpa
P=0.3Mpa				
Z 方向位移	104.5μm	112.8μm	121.2μm	129.8μm
上板應力	661Mpa	686Mpa	711Mpa	736Mpa
下板應力	644Mpa	670Mpa	695Mpa	720Mpa
P=0.4Mpa				
Z 方向位移	115.1μm	124.2μm	133.5μm	143.0μm
上板應力	801Mpa	832Mpa	862Mpa	892Mpa
下板應力	782Mpa	814Mpa	845Mpa	875Mpa
P=0.5Mpa				
Z 方向位移	124.0μm	133.8μm	143.9μm	154.1μm
上板應力	930Mpa	966Mpa	1001Mpa	1035Mpa
下板應力	910Mpa	946Mpa	982Mpa	1017Mpa

表 3-6 尺寸為 1700μm 到 2000μm 的正方形薄板受力作用後的變形量

附錄　材料的機械性質

1.單晶矽(001)平面上＜110＞方向之材料常數

密度：$\rho = 2.33 \times 10^3\ kg/m^3$

彈性模數：

$$[C] = \begin{bmatrix} 1.8352 & 0.2421 & 0.3539 & 0 & 0 & 0 \\ 0.2421 & 1.8352 & 0.3539 & 0 & 0 & 0 \\ 0.3539 & 0.3539 & 0.9165 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.796 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.796 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.509 \end{bmatrix} \times 10^{11} \left(N/m^2\right)$$

熱膨脹係數(10^{-6}/K)：3.0~3.5
熱傳導係數(W/mK)：149~170

2. Si_3N_4

密度：$\rho = 3.1 \times 10^3\ kg/m^3$

楊氏模數：$E = 270GPa$

泊松比(ν)：0.23
熱膨脹係數(10^{-6}/K)：2.8
熱傳導係數(W/mK)：18.5

3. SiO_2

密度：$\rho = 2.2 \times 10^3\ kg/m^3$

楊氏模數(GPa)：57(wet)、67(dry)、70(bulk)、92(sputter)

泊松比(ν)：0.17
熱膨脹係數(10^{-6}/K)：0.4
熱傳導係數(W/mK)：1.4

4. $Ti_{51}Ni_{49}$

密度：$\rho = 6.5 \times 10^3\ kg/m^3$

楊氏模數：$E = 52GPa$

泊松比(ν)：0.3

熱膨脹係數(10^{-6}/℃): 高溫相: 11

低溫相: 7

5. 純石墨

比重(g/cm^3)：1.74

熱膨脹係數(10^{-6}/K)：2.1

熱傳導係數(W/mK)：150

電阻率(Ω-m): 7×10^{-6}~20×10^{-6}

6. Corning Pyrex 7740

楊氏模數(GPa)：64

比重(g/cm^3)：2.23

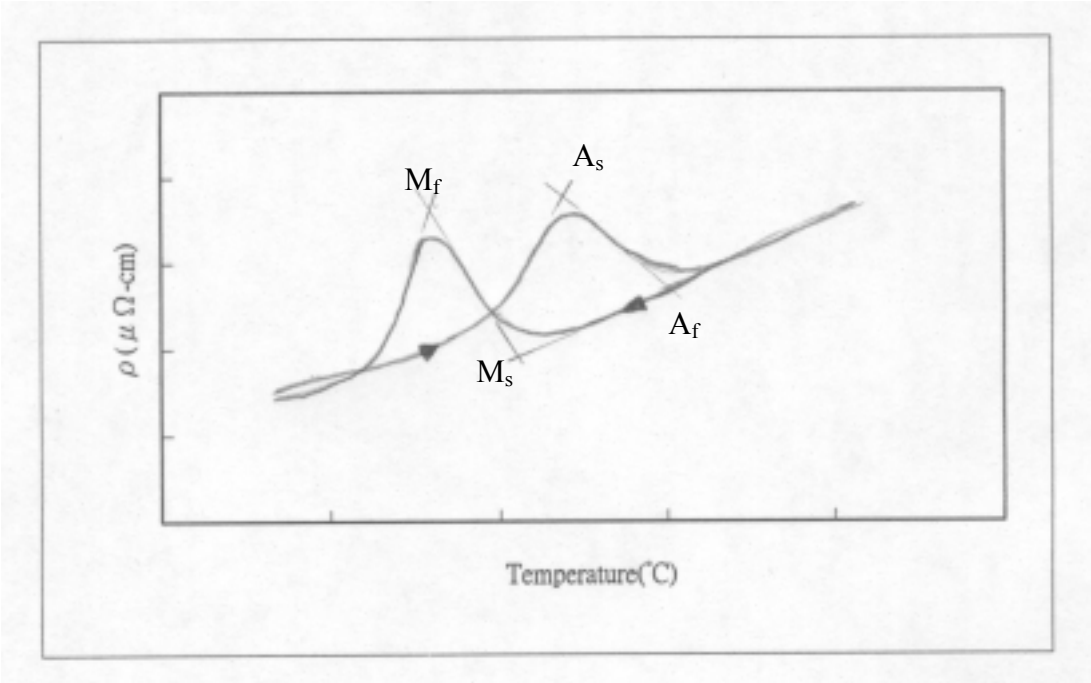
泊松比(ν)：0.2

熱膨脹係數(10^{-6}/K)：3.25

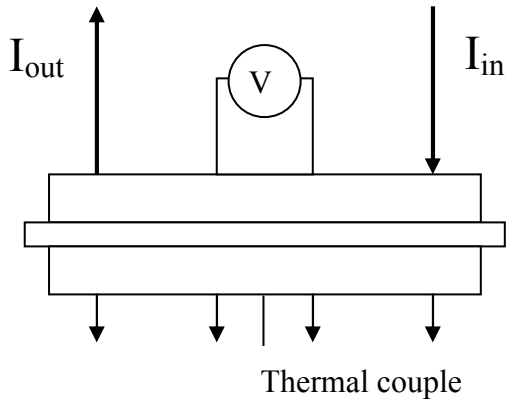
熱傳導係數(W/mK)@ R.T.：1.1

電阻率(Ω-cm)@ R.T. : 8×10^{10}

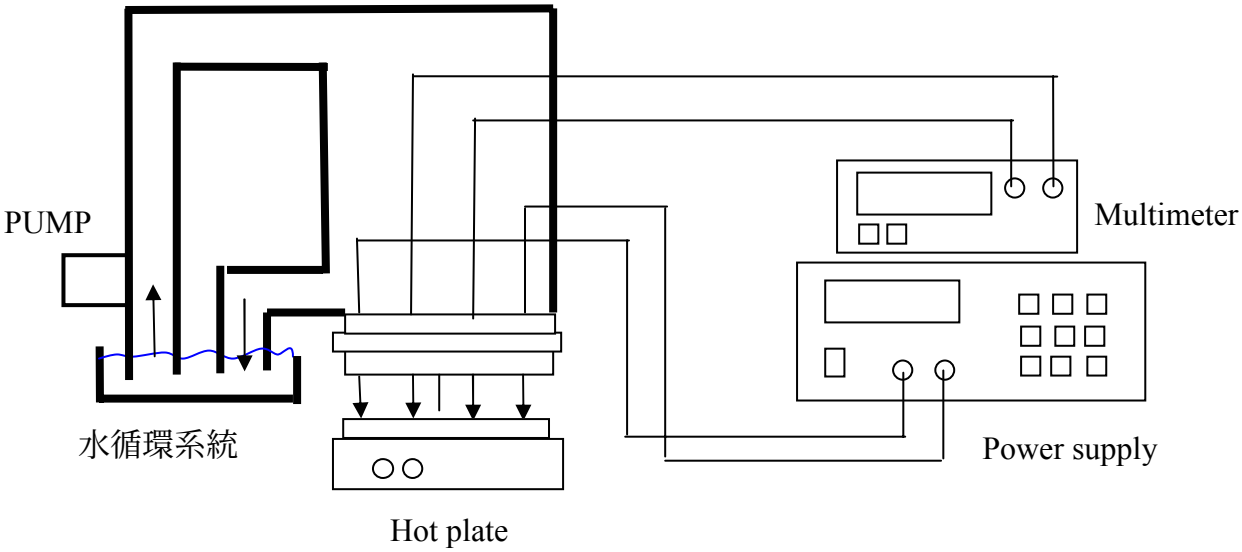
附圖



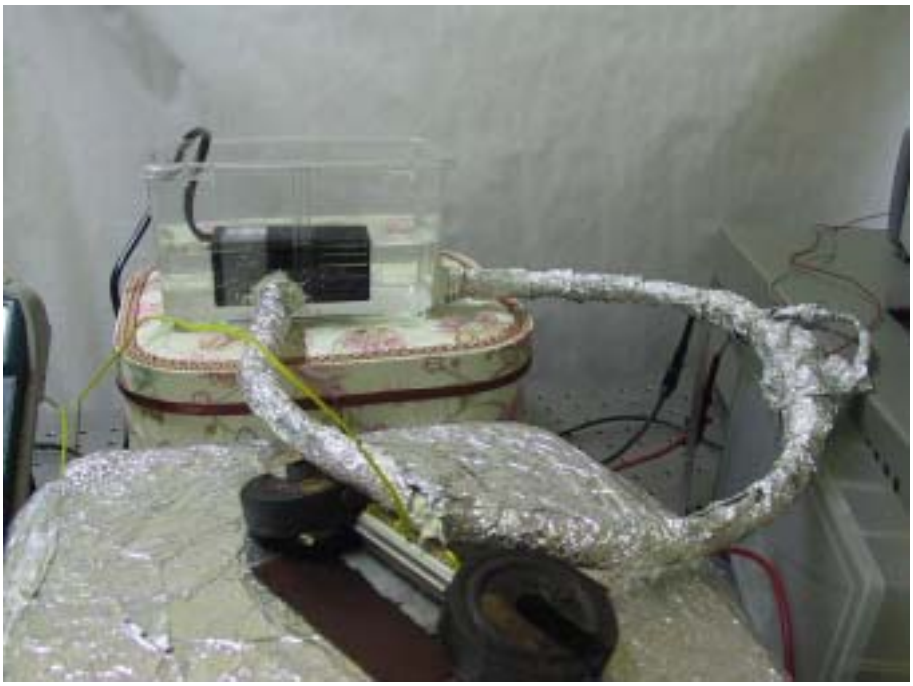
圖(1-a) 四點探針實驗中，M_s、M_f、A_s、A_f溫度之示意圖



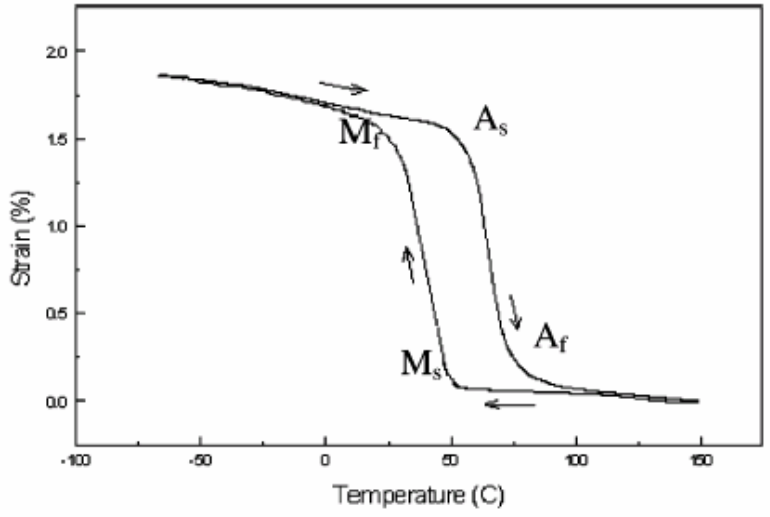
圖(1-b) 四點探針示意圖



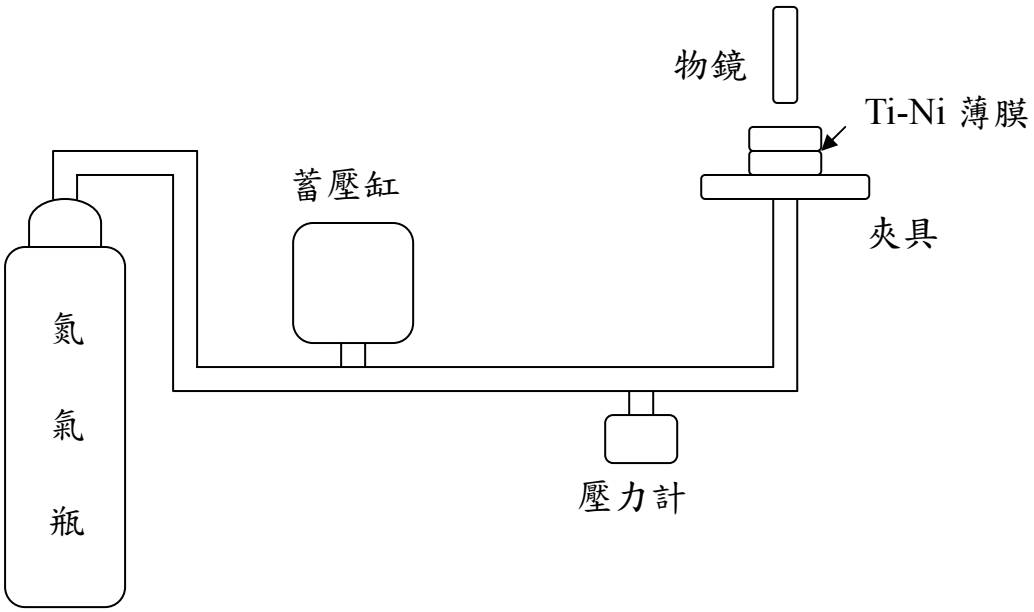
圖(1-c) 四點探針實驗設計



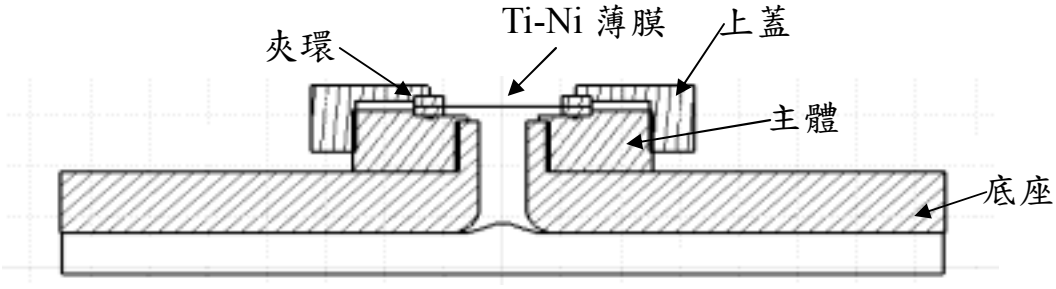
圖(1-d) 水循環恆溫系統



圖(1-e) 厚度 7 μm Ti-48.5at%Ni 在 15MPa 應力下變形與溫度關係圖



圖(1-f) 薄膜變形實驗架構圖



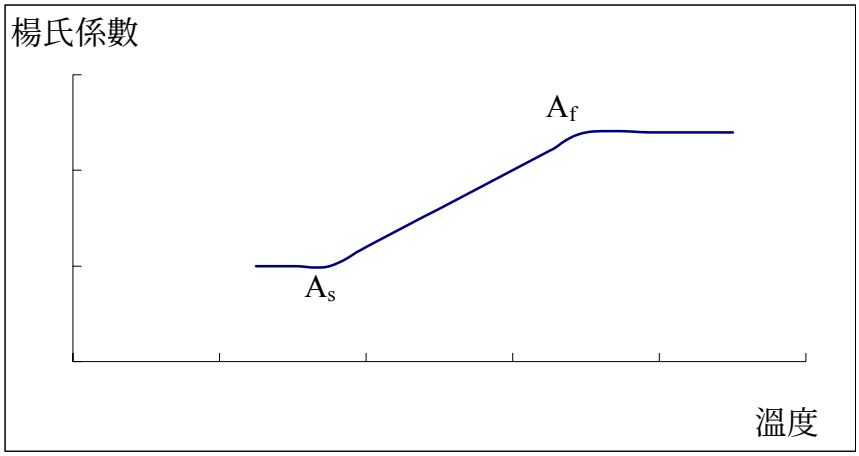
圖(1-g) 夾具剖視圖

圖(1-h) 夾具底座

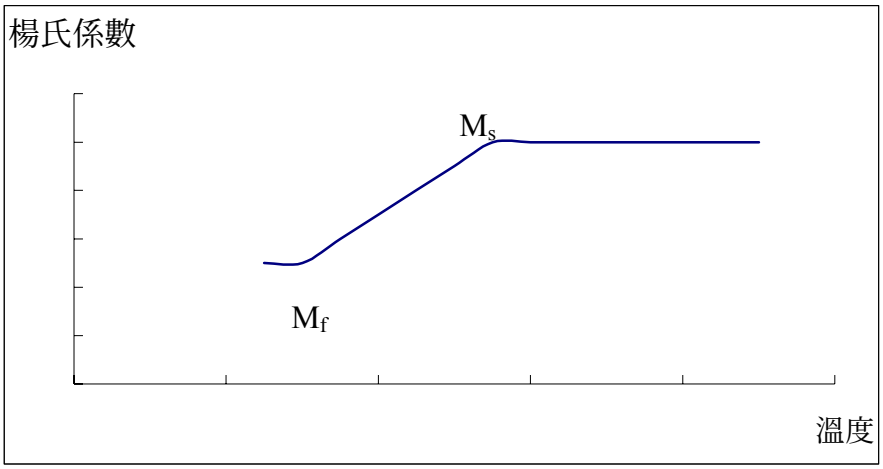
圖(1-i) 夾具主體

圖(1-j) 夾具之夾環

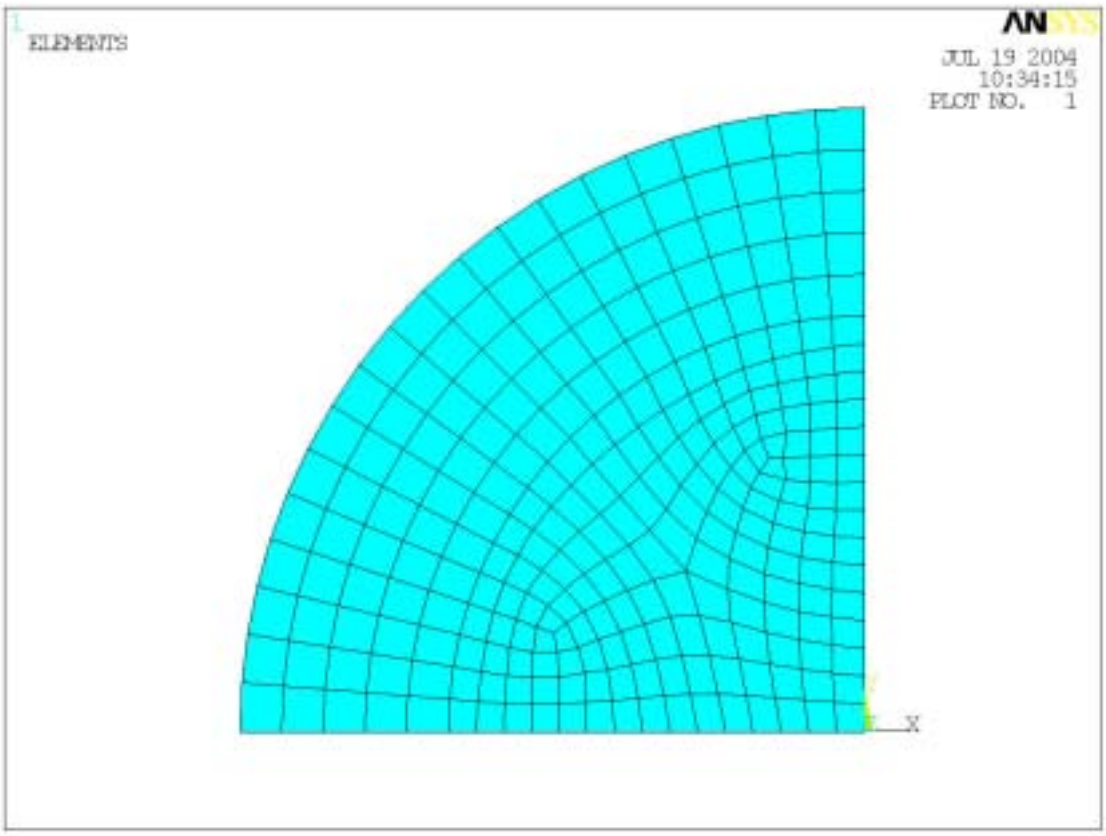
圖(1-k) 夾具上蓋



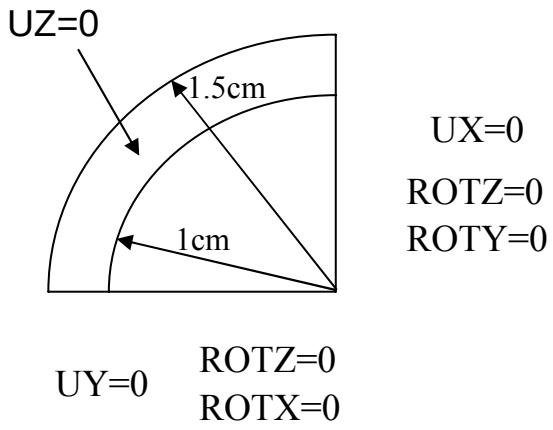
圖(1-l-a) 升溫到定溫楊氏係數與溫度關係圖



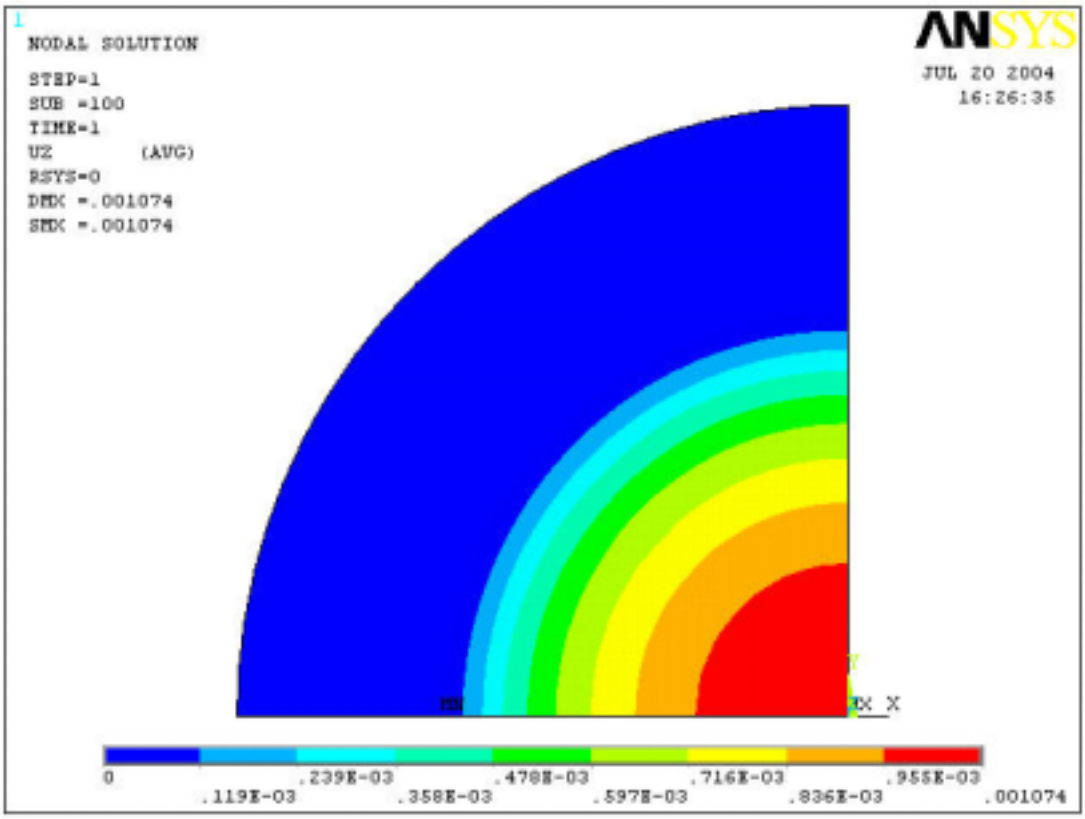
圖(1-l-b) 100°C 降溫到定溫楊氏係數與溫度關係圖



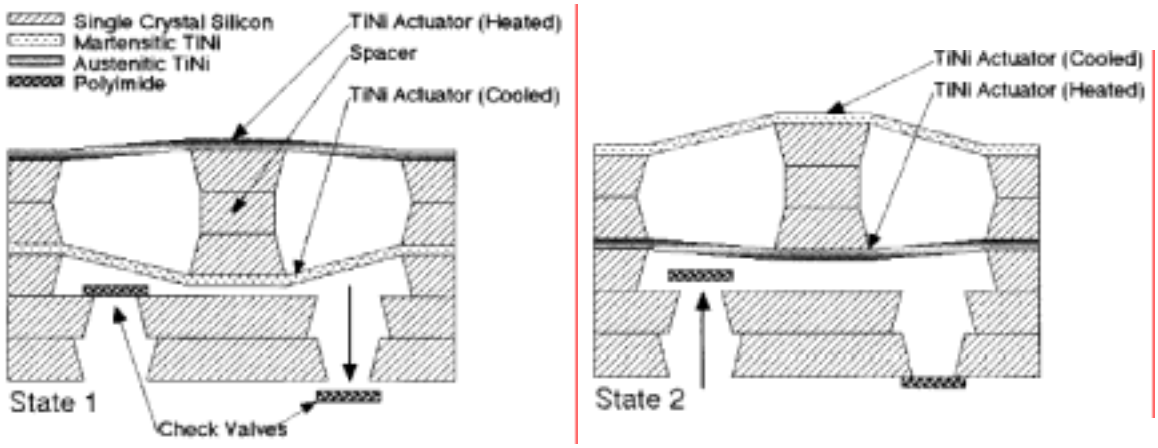
圖(1-m) mesh 圖



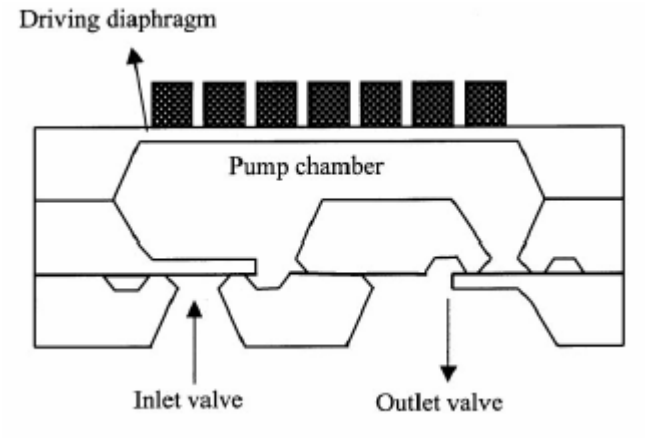
圖(1-n) 邊界條件設定



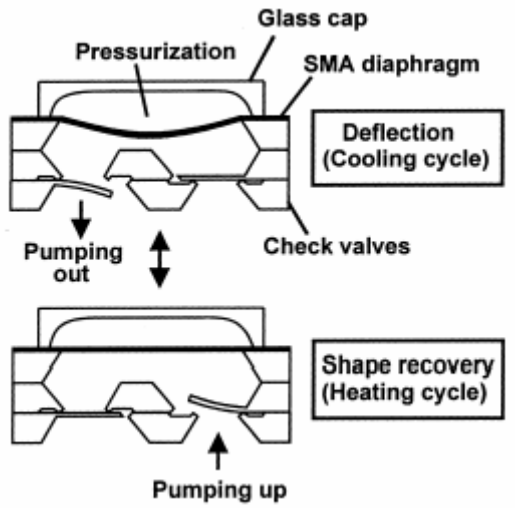
圖(1-o) ANSYS 分析楊氏係數為 25GPa，厚度為 54 μm 薄膜，受壓力 0.2MPa 時的結果



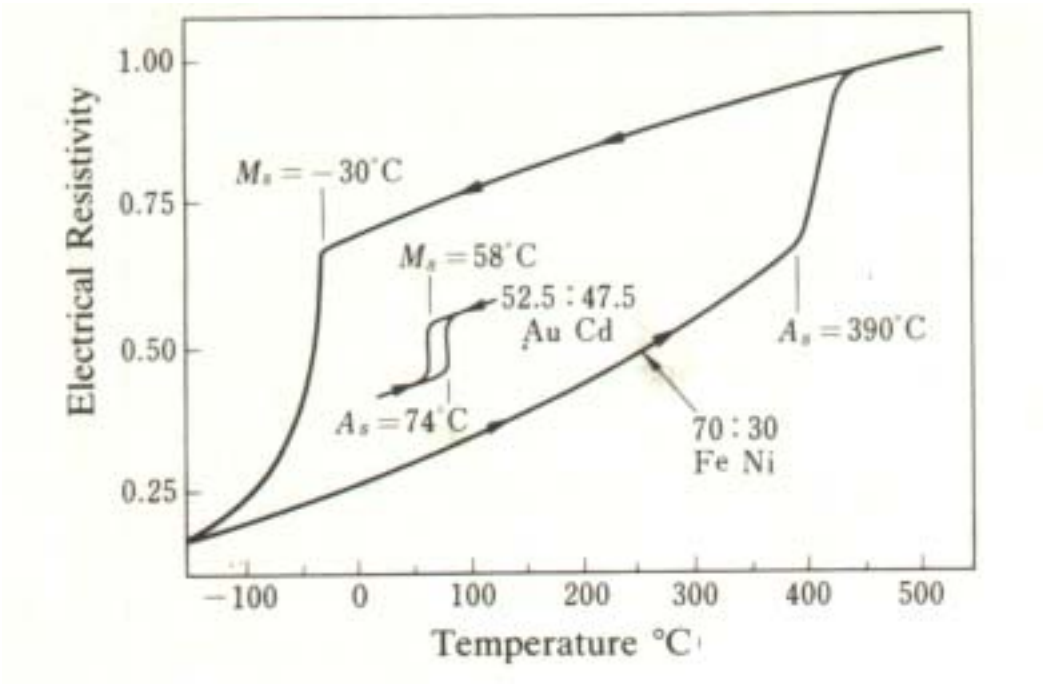
圖(1-1) 記憶合金微幫浦[William L.*et al.*，1998][37]



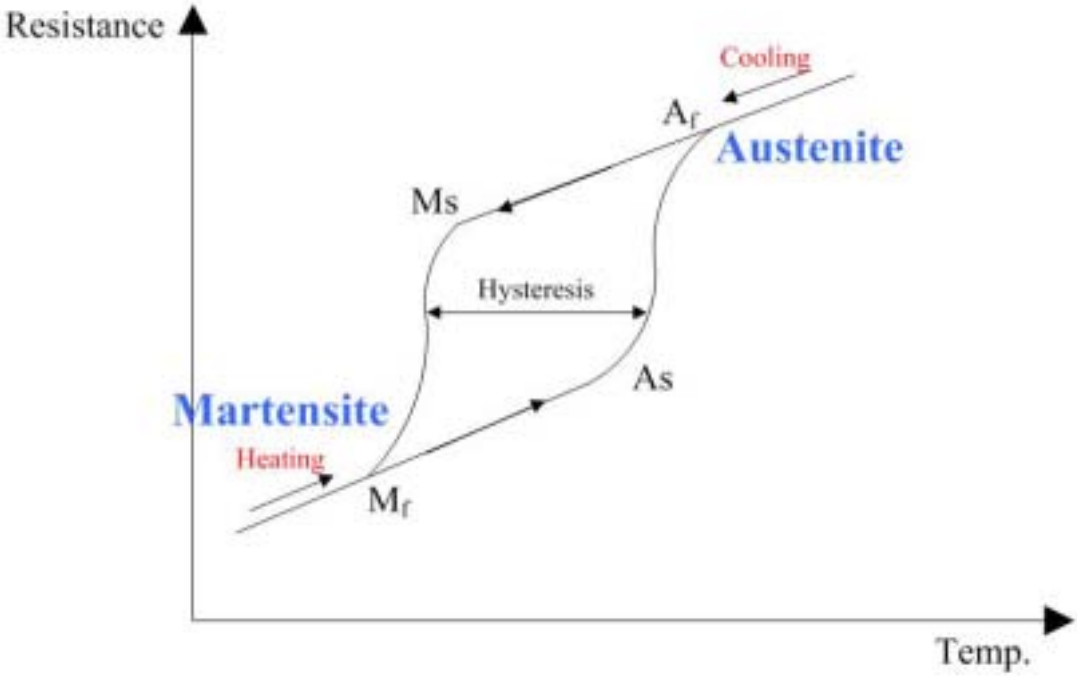
圖(1-2) 記憶合金微幫浦[Dong Xu *et al.*，2001][38]



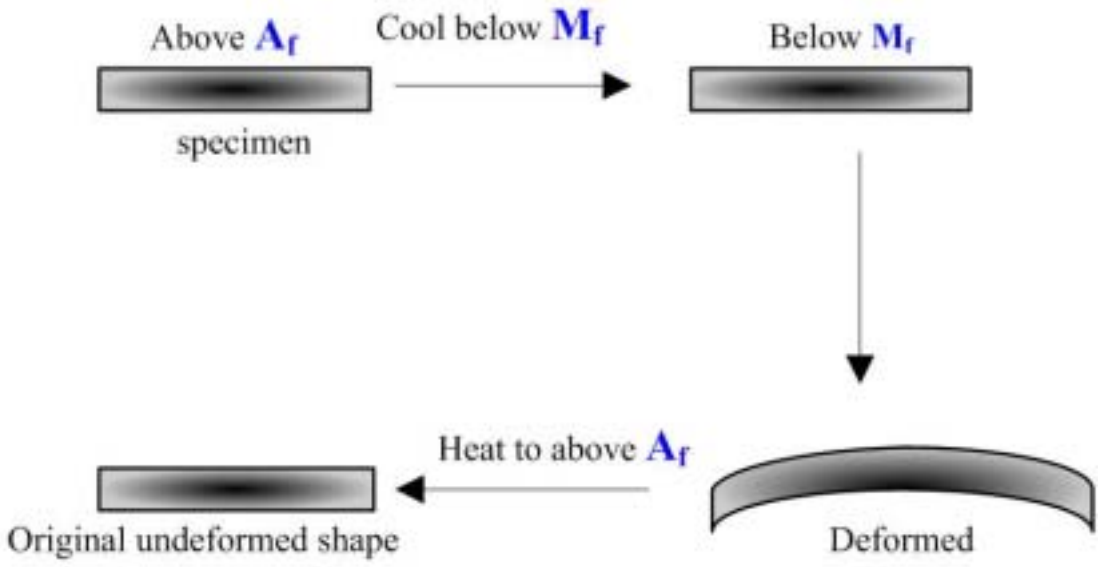
圖(1-3) 記憶合金微幫浦[Eiji Makino *et al.*，2001][39]



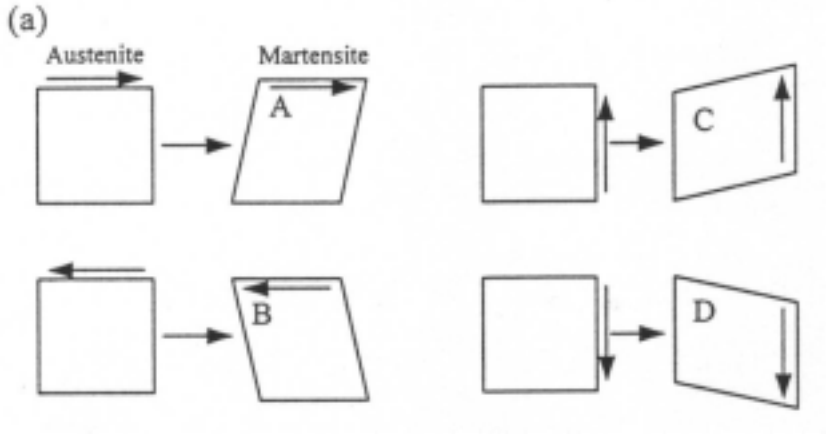
圖(1-4) 熱彈性(AuCd)與非熱彈性(FeNi)麻田散體
溫度遲滯之比較[42]

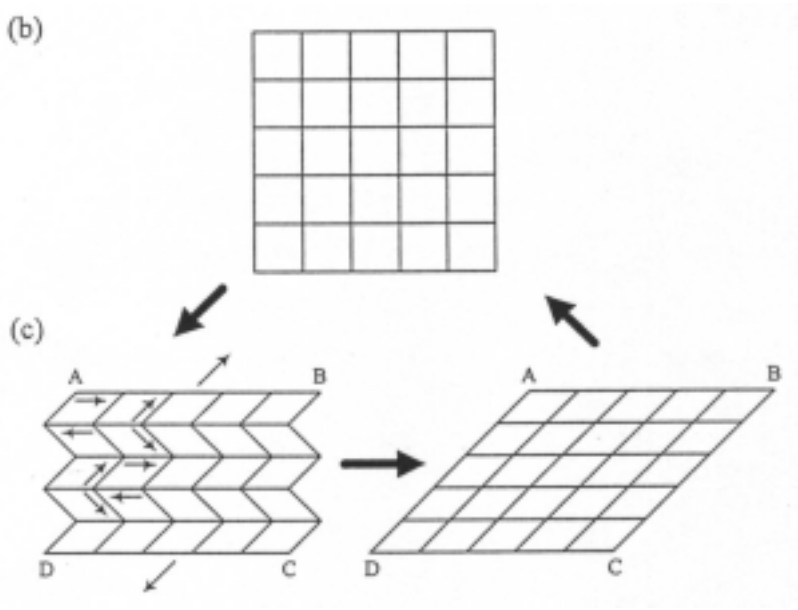


圖(2-1)形狀記憶合金 M_s、M_f、A_s、A_f 的定義圖[43]

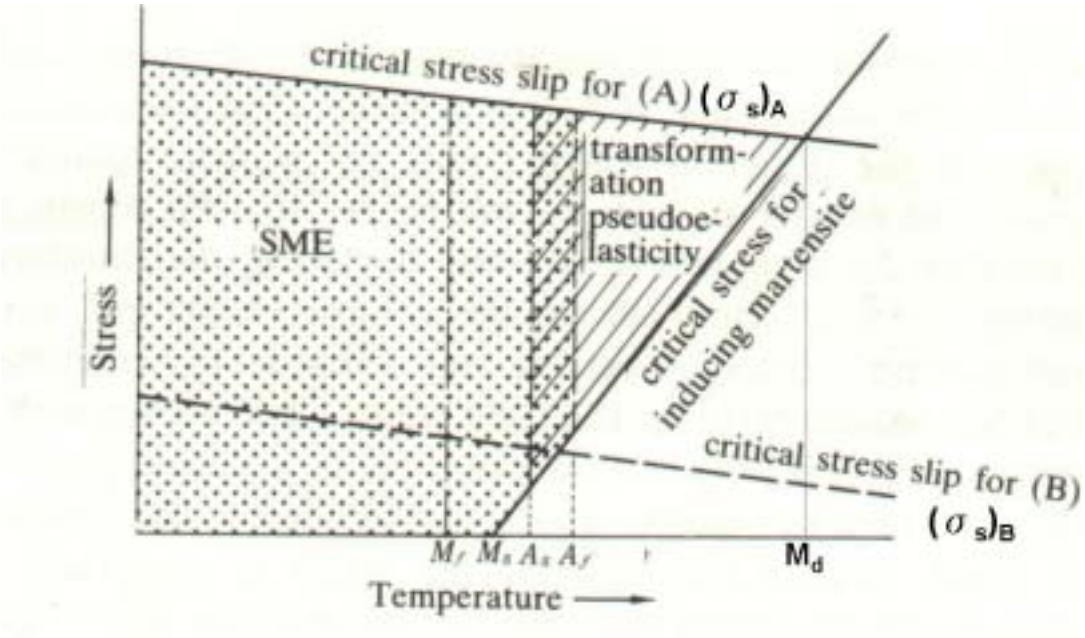


圖(2-1)形狀記憶合金 SME 示意圖(續)[43]

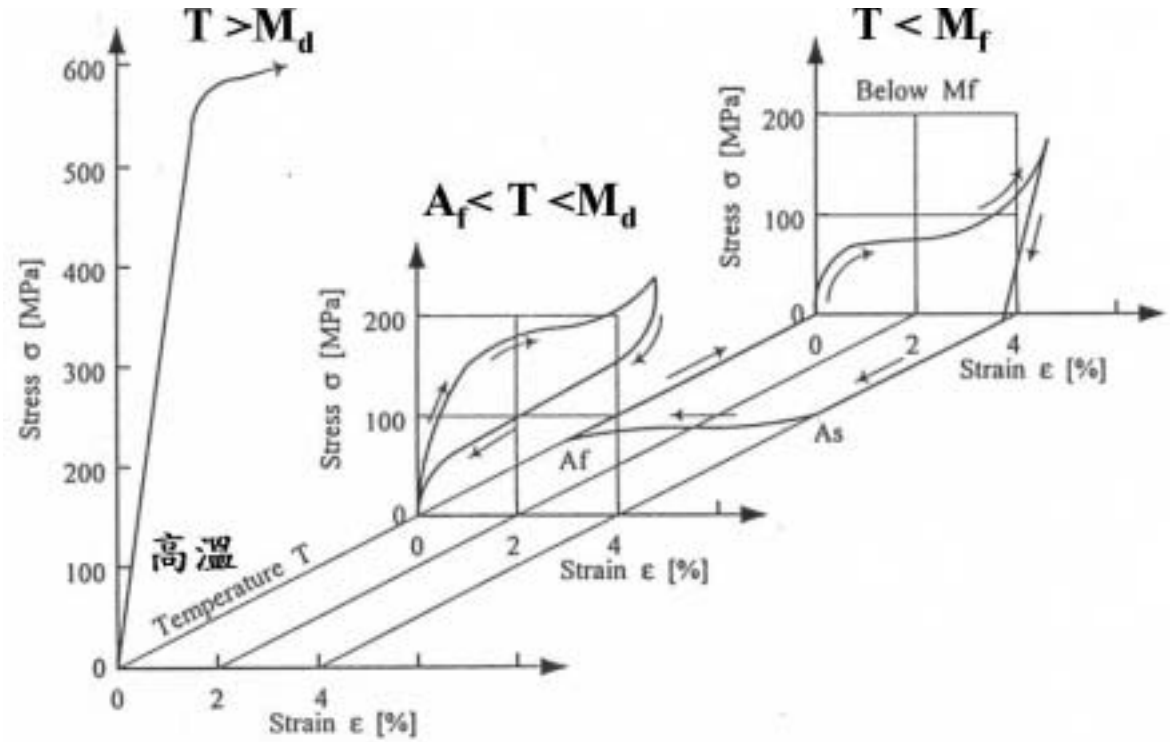




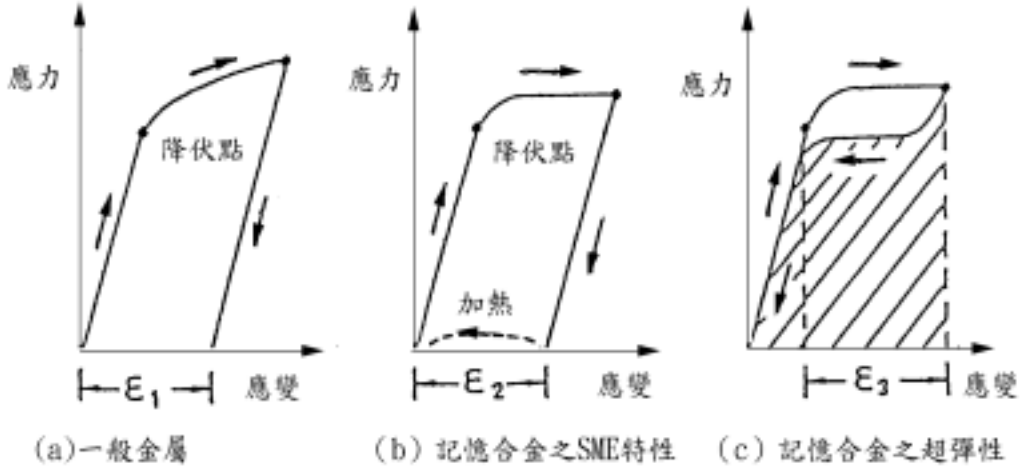
圖(2-2)　熱彈性麻田散體兄弟晶自我調適機構示意圖[43]



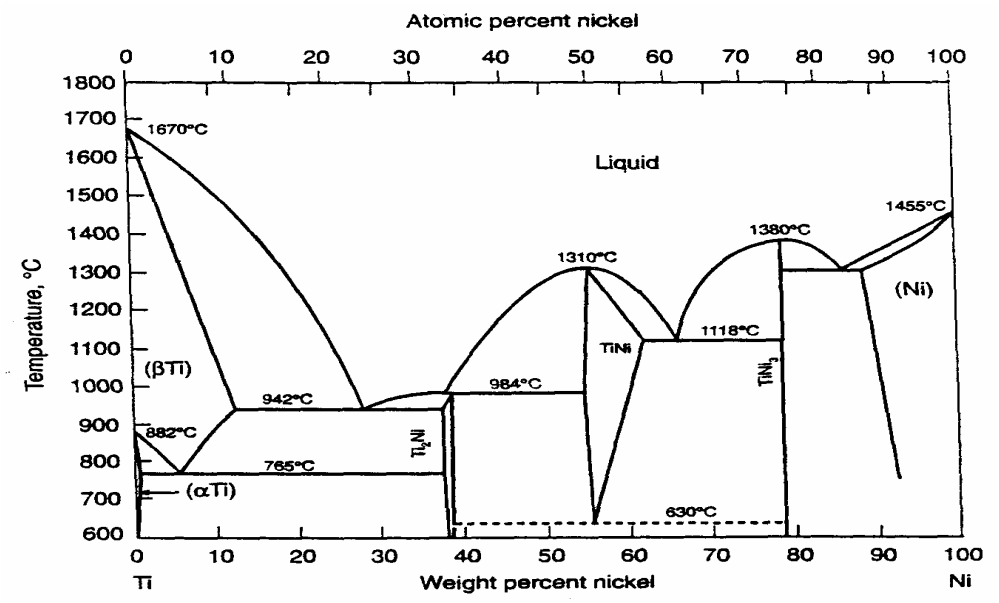
圖(2-3)形狀記憶效應與超彈性記憶效應的溫度-應力範圍關係圖[12]



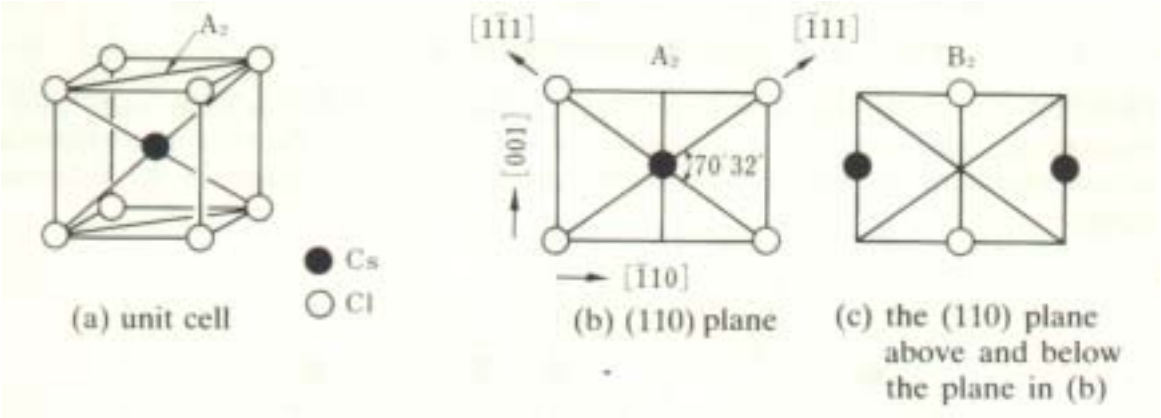
圖(2-4)　形狀記憶合金的應力應變與溫度的關係圖[43]



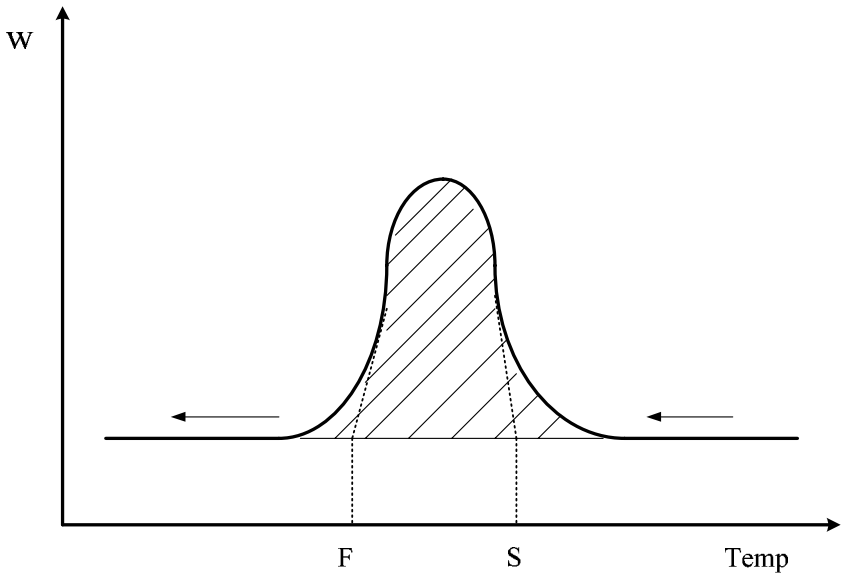
圖(2-5) 一般金屬材料與形狀記憶合金的 SME、PE 之差異處[44]



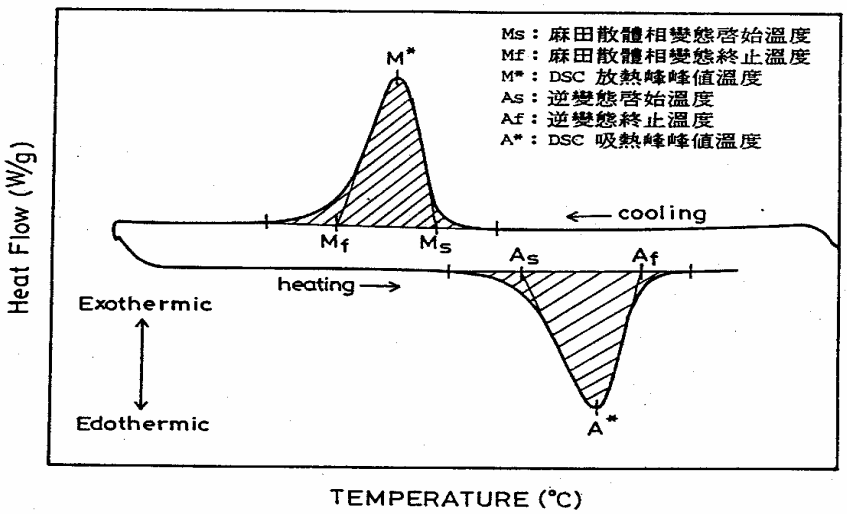
圖(2-6)　Ti-Ni 合金二元相圖[45]



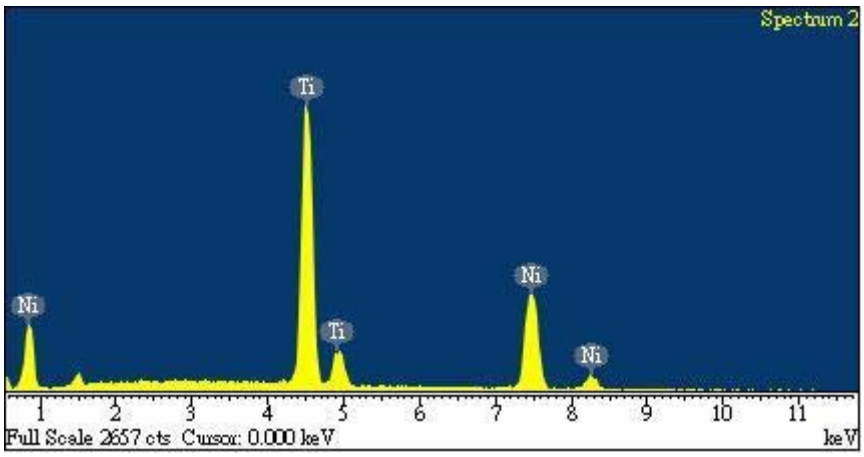
圖(2-7)　Ti-Ni 合金 B2 晶體結構圖[42]



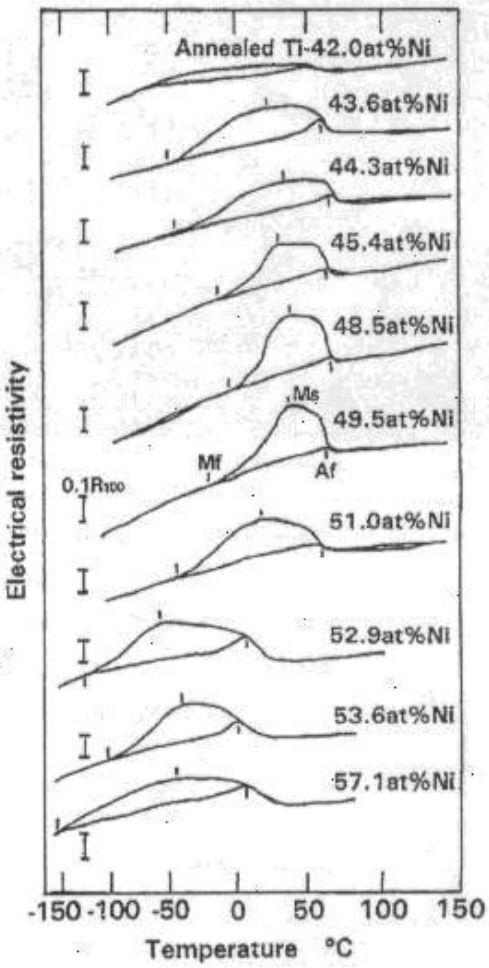
圖(3-1) DSC 曲線變態點起始溫度取法



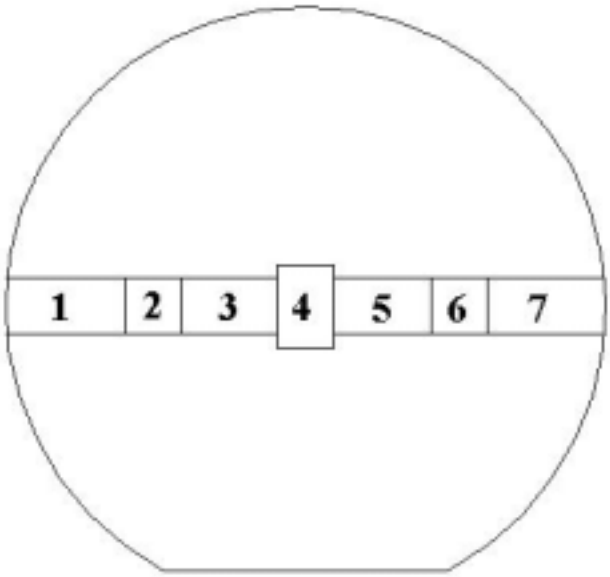
圖(3-2) 典型的 DSC 量測曲線



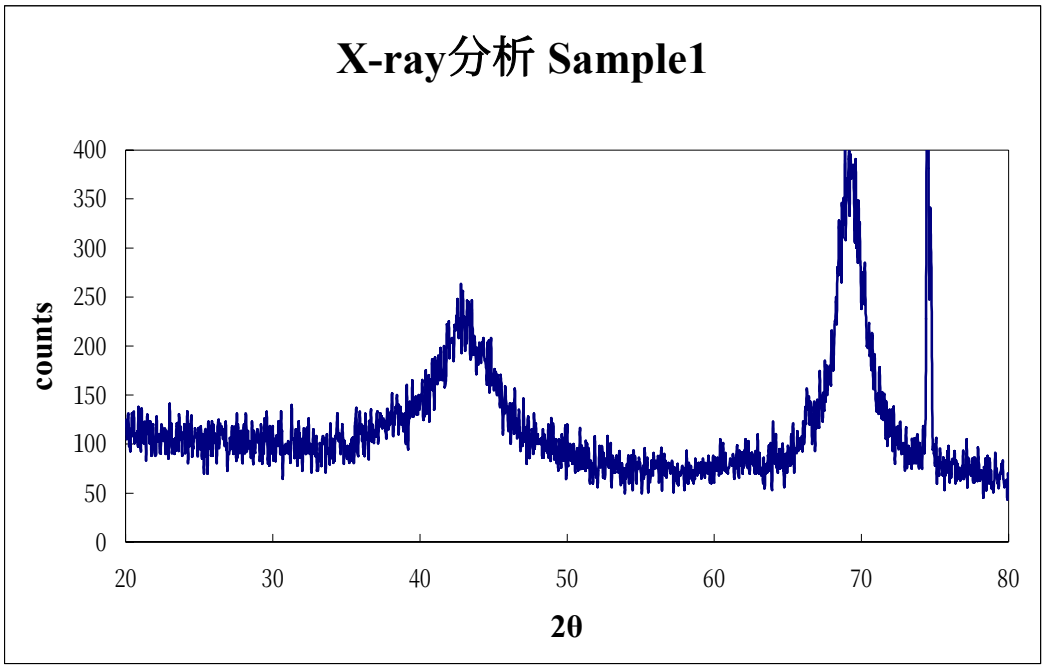
圖(3-3)鈦鎳薄膜樣品 EDS 定性分析



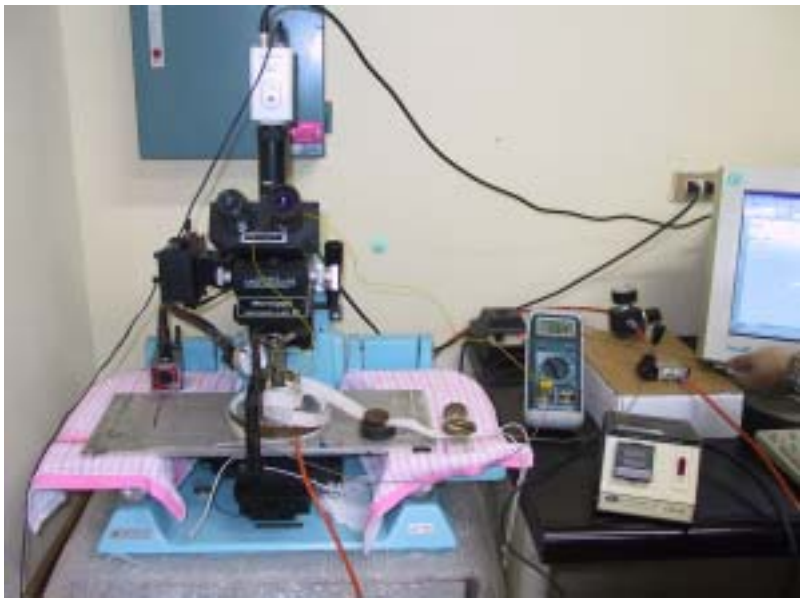
圖(3-4)不同比例鈦鎳薄膜的相變態溫度[23]



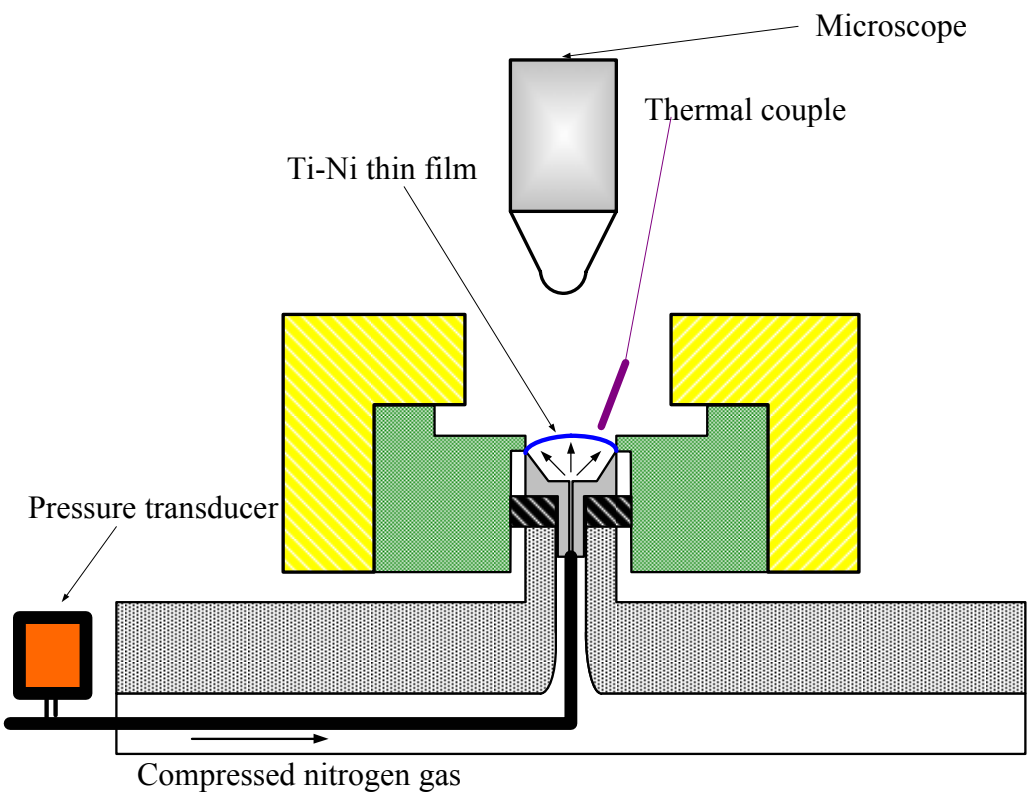
圖(3-5)　X-ray 量測試片示意圖



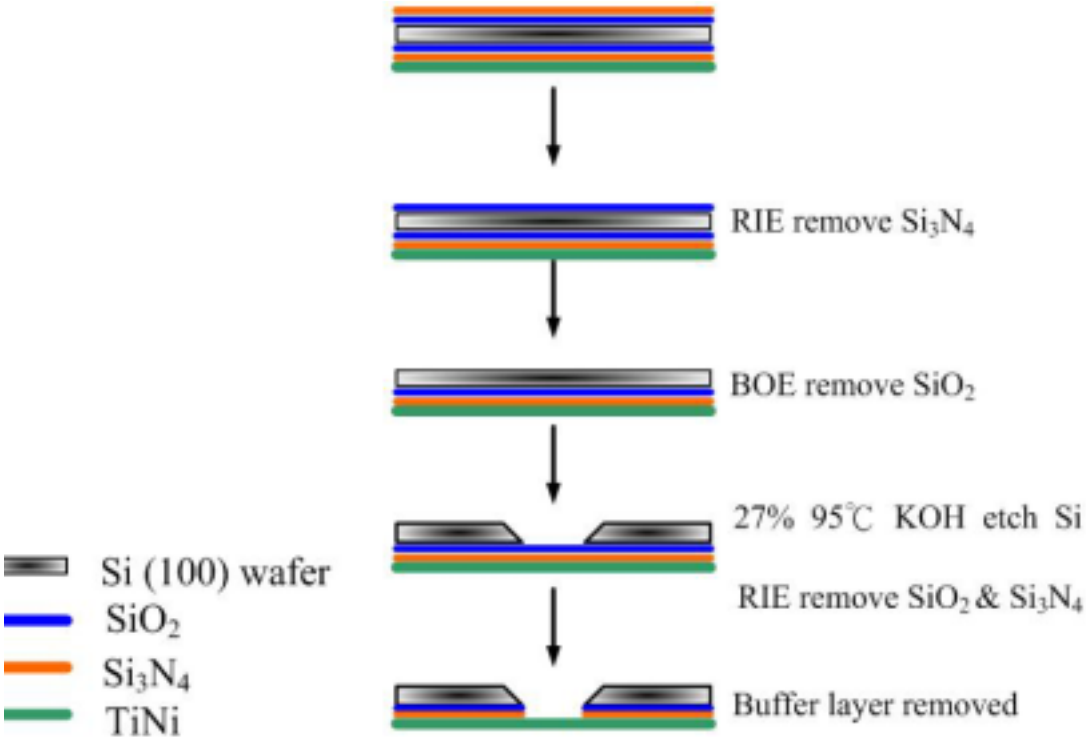
圖(3-6)　薄膜 XRD 繞射圖



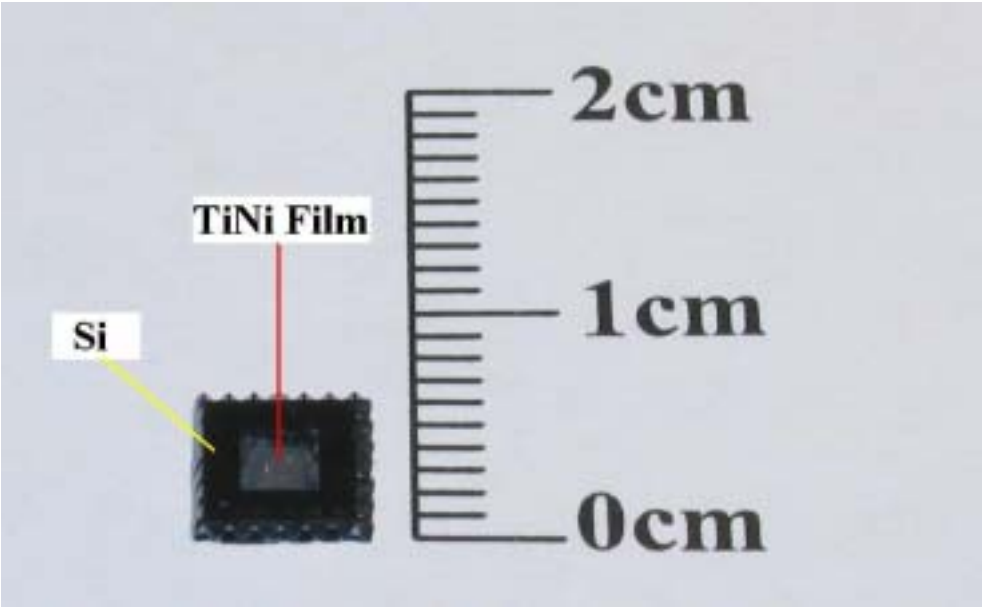
圖(3-7)薄膜加壓裝置



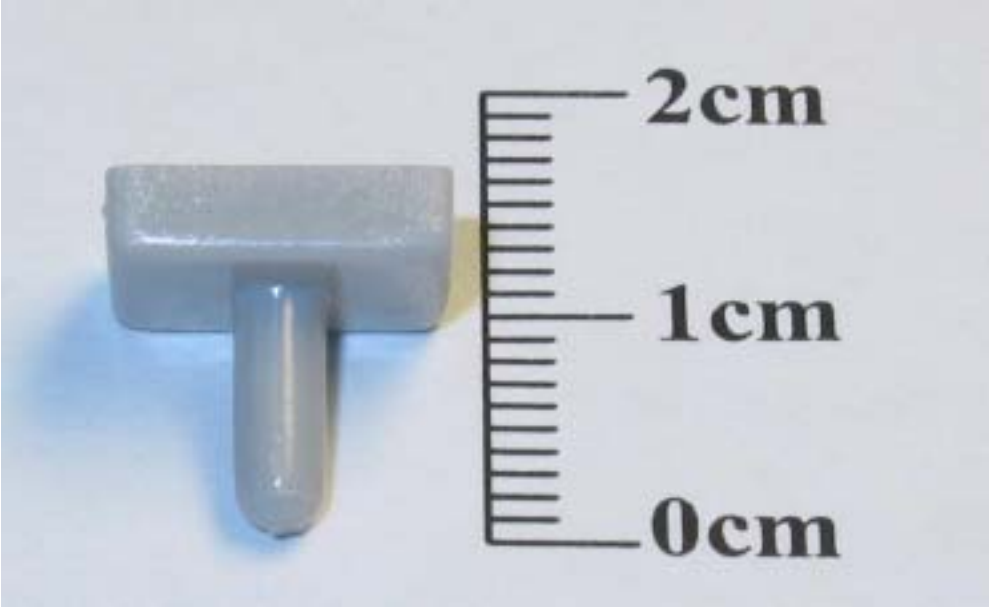
圖(3-7)薄膜加壓裝置(續)



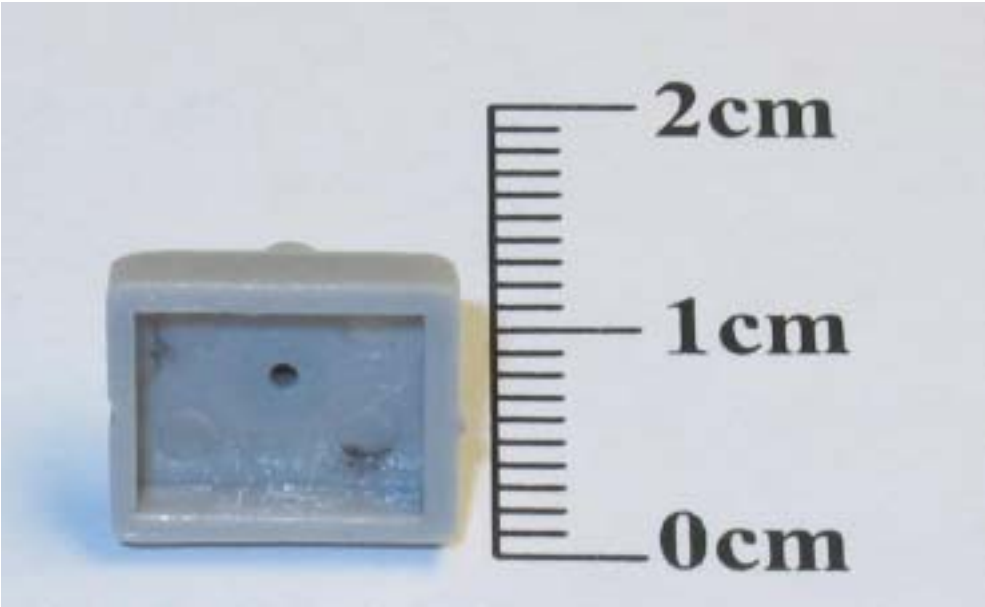
圖(3-8)　晶片製程步驟示意圖



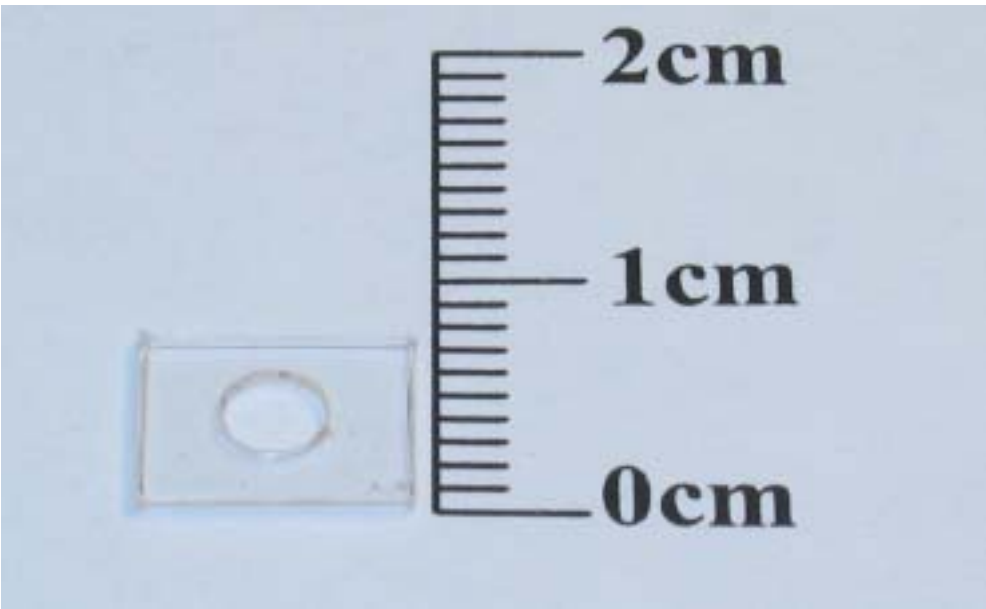
圖(3-9) Ti-Ni 薄膜試片圖[29]



圖(3-10) 托架側視圖[29]



圖(3-11) 托架側視圖[29]



圖(3-12) 壓克力墊片[29]

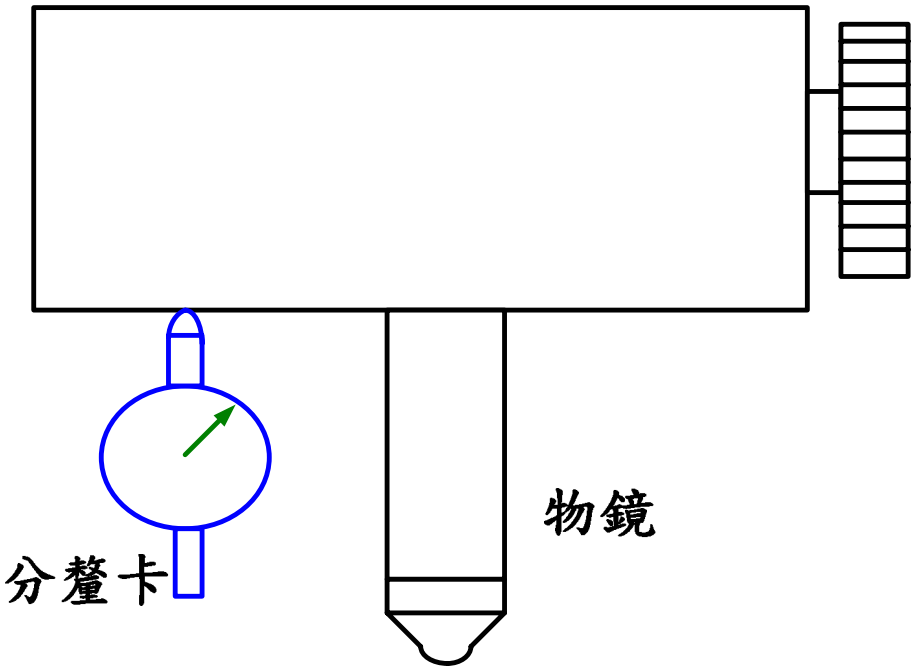
圖(3-13)夾具底座

圖(3-14)夾具主體

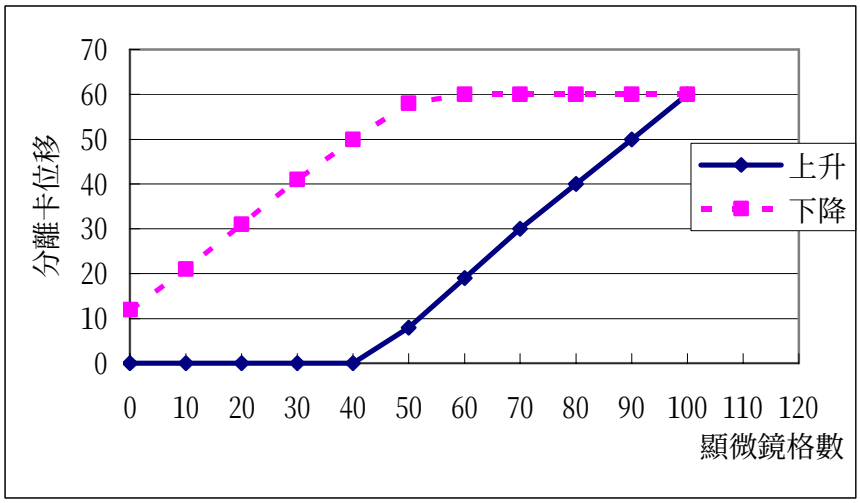
圖(3-15) 蓄壓缸[30]

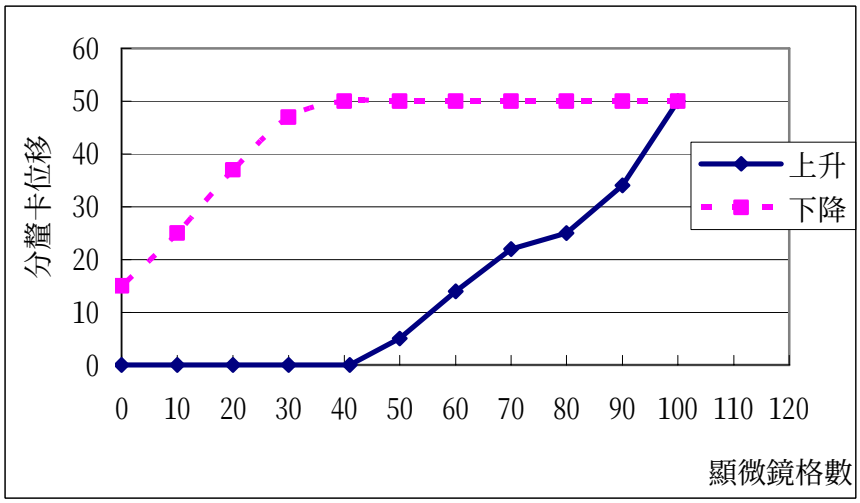
圖(3-16) AMETEK PPCE-15-Bar 型標準壓力計[30]

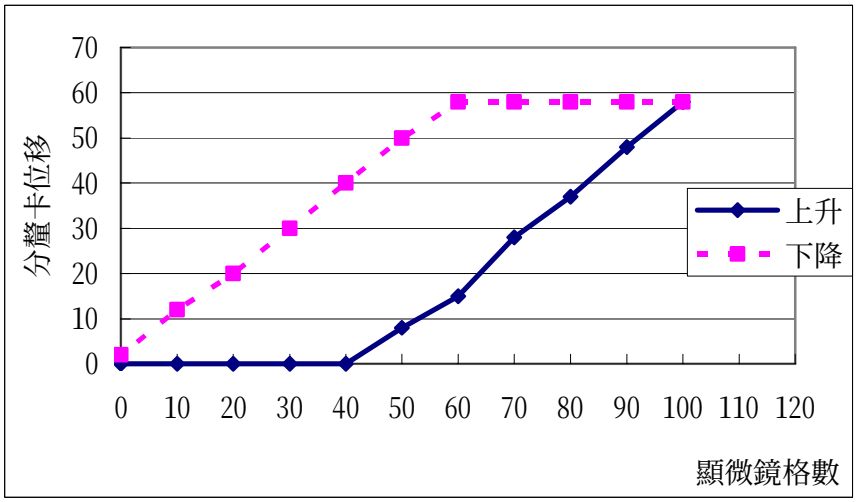
圖(3-17)顯微鏡裝 置[30]



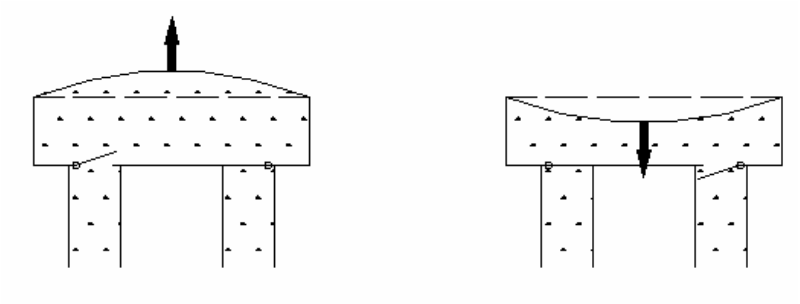
圖(3-18)顯微鏡刻度校正-----分釐卡



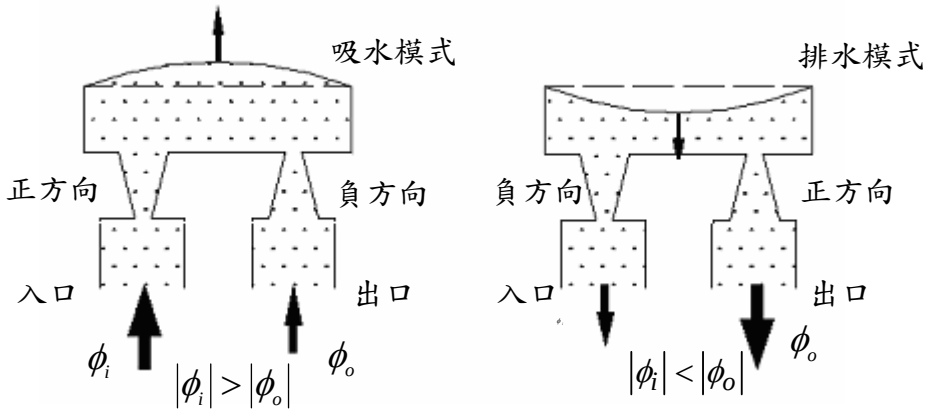




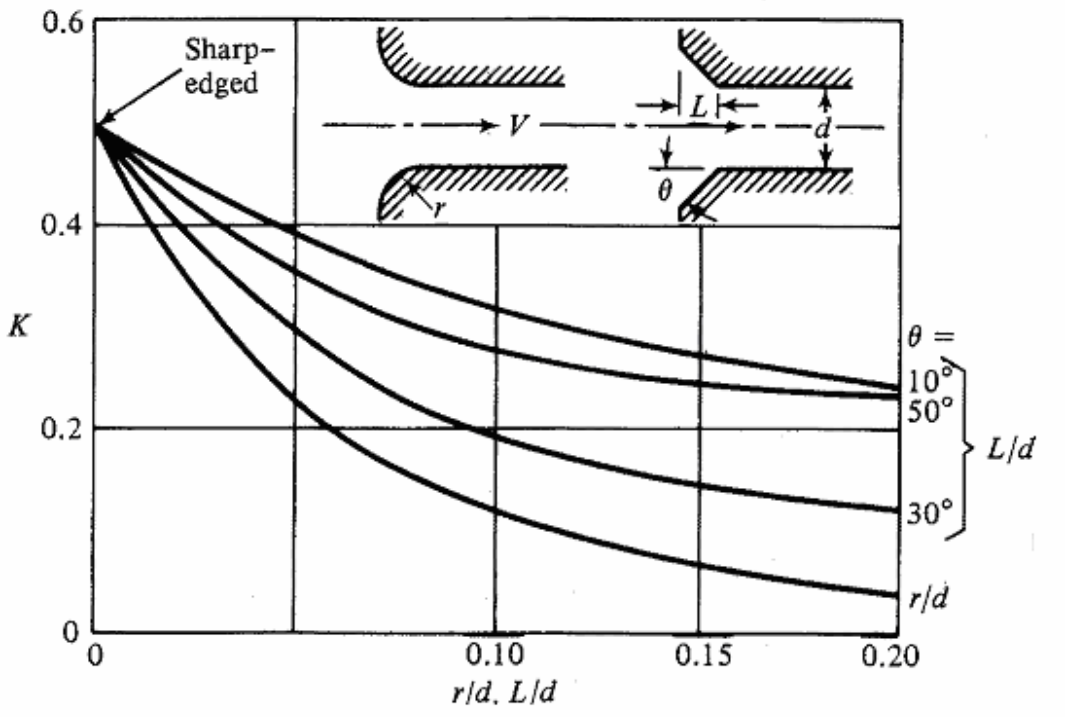
圖(3-19) 顯微鏡格數與分釐卡位移關係圖



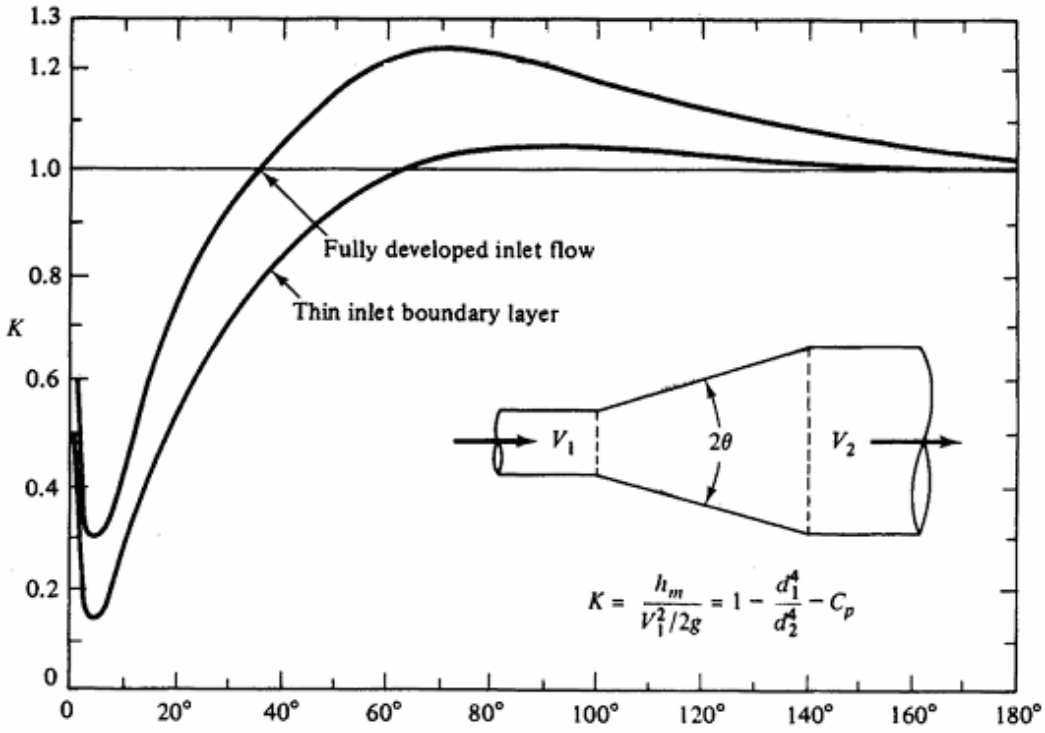
圖(4-1) 有閥式幫浦作動原理



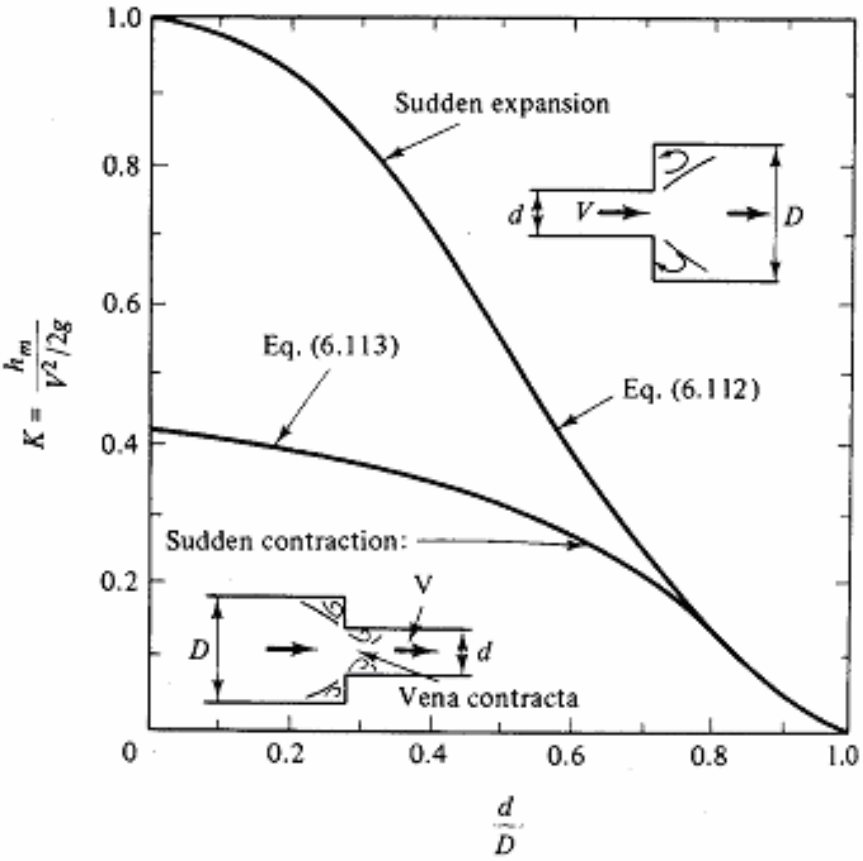
圖(4-2) 無閥式幫浦作動原理



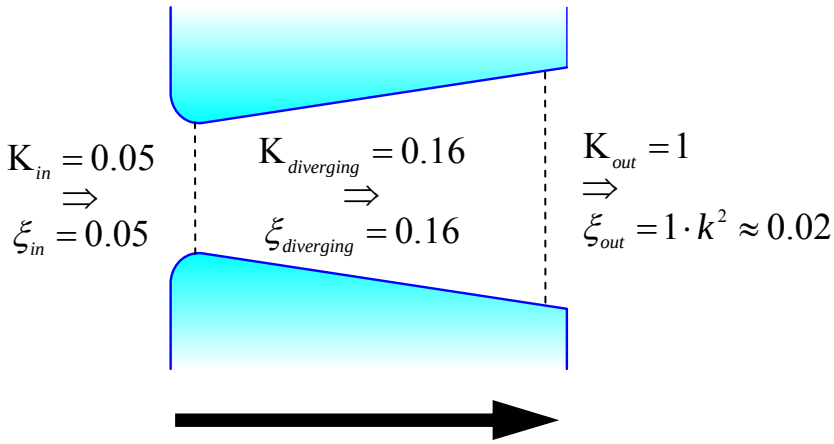
圖(4-3) 圓角和斜角的入口損失係數[4]



圖(4-4) 流經一圓錐膨脹區的損失[49]



圖(4-5) 突然膨脹和收縮的損失[49]

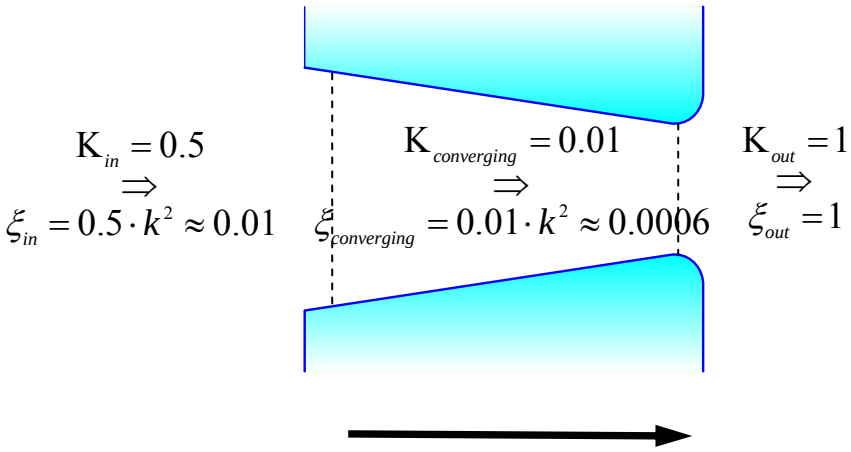


$$\xi_{positive} = \xi_{in} + \xi_{diverging} + \xi_{out} \approx 0.23$$

假如入口為銳角 $K_{in} = 0.5 \Rightarrow \xi_{in} = 0.5 \Rightarrow \xi_{positive} = 0.68$

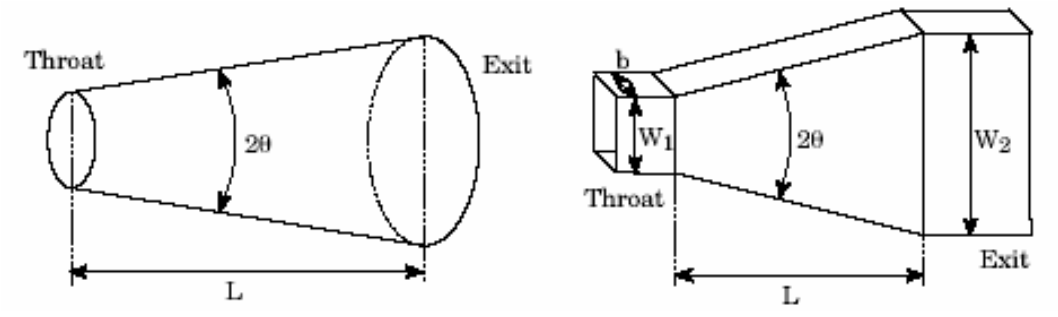
其中 $k = \dfrac{A_{throat}}{A_{upstream}} = \left(\dfrac{40}{105.87}\right)^2 \approx 0.143 \quad 2\theta = 7°$

圖(4-6a) 圓錐式擴散器正方向損失係數計算，最小圓直徑 $d_{\min} = 80\mu m$，最大圓直徑 $d_{\max} = 211.7\mu m$

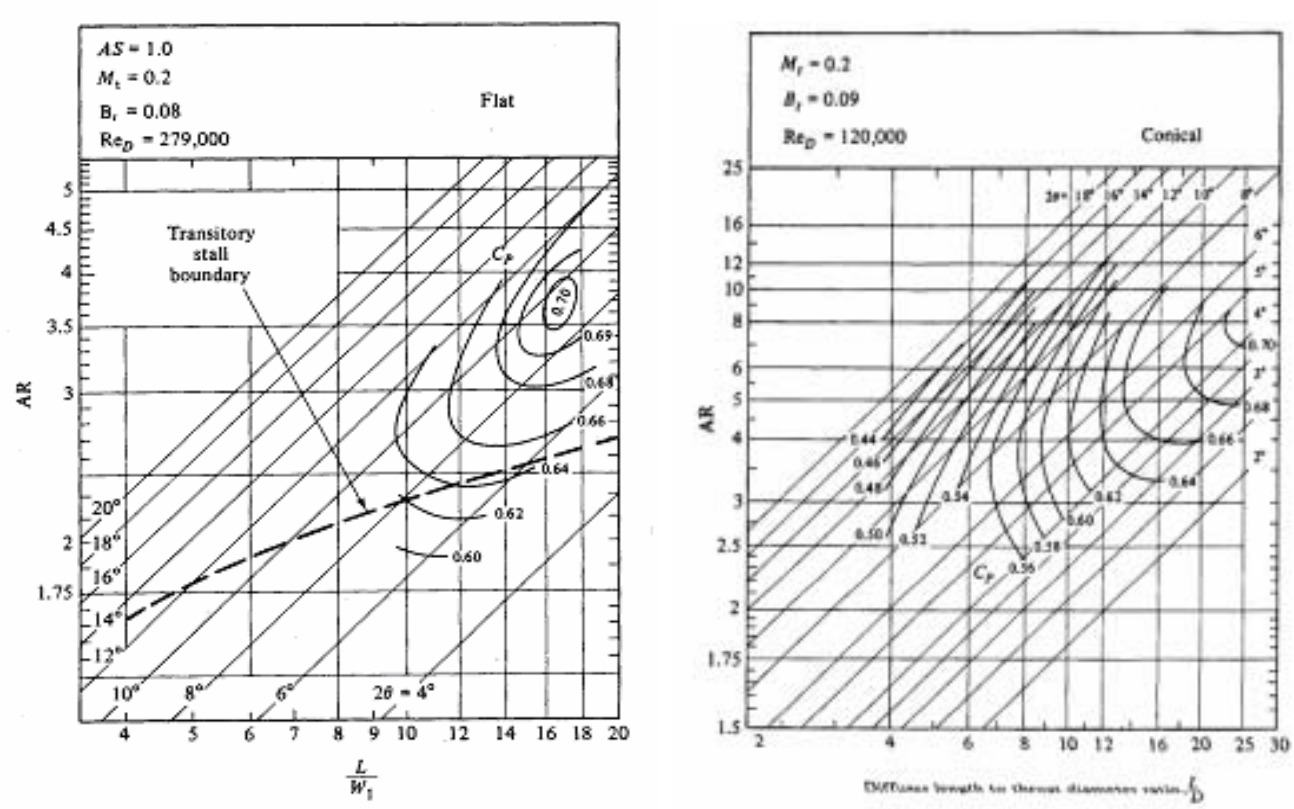


$$\xi_{negative} = \xi_{in} + \xi_{converging} + \xi_{out} \approx 1.01$$

圖(4-6b) 圓錐式擴散器負方向損失係數計算[30]

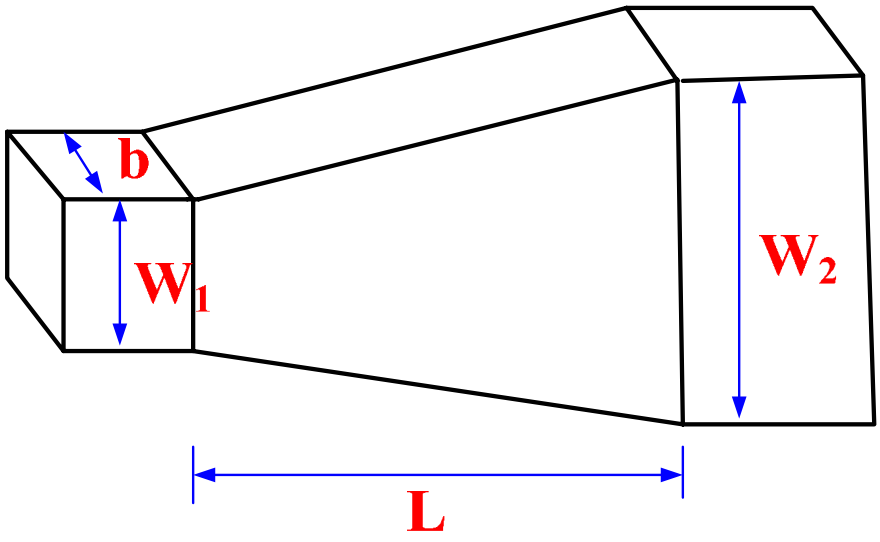


圖(4-7)　圓錐擴散器　　平面擴散器

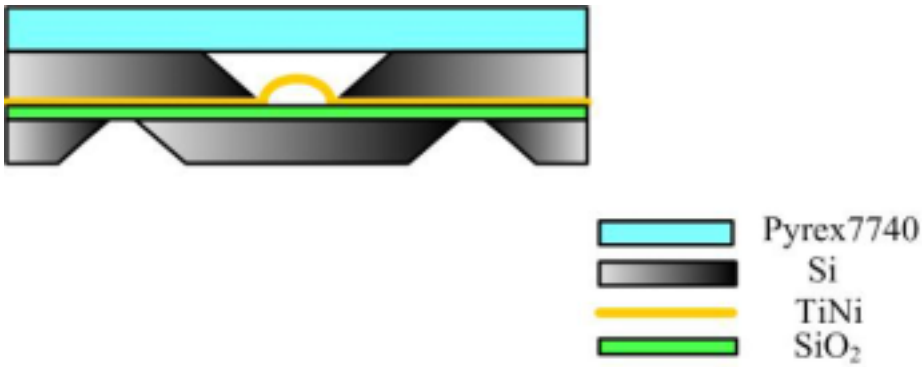


(a)　　(b)

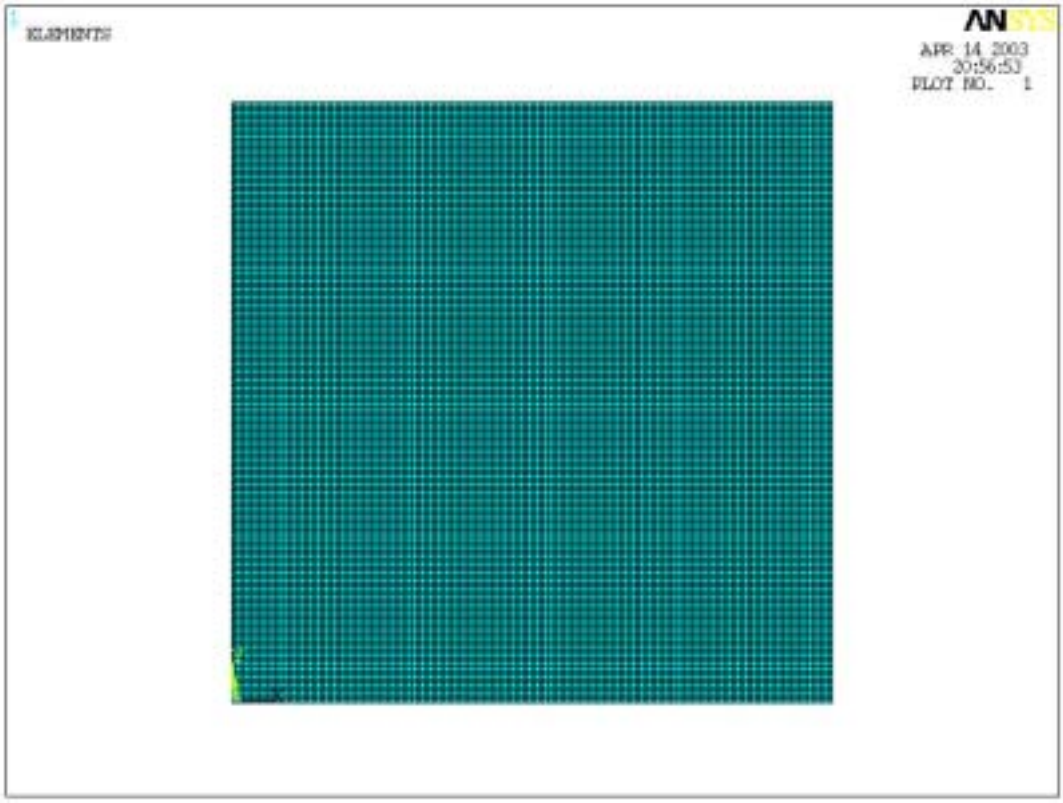
圖(4-8) 平壁式和圓錐式擴散器的性能圖（a）平壁（b）圓錐[49]



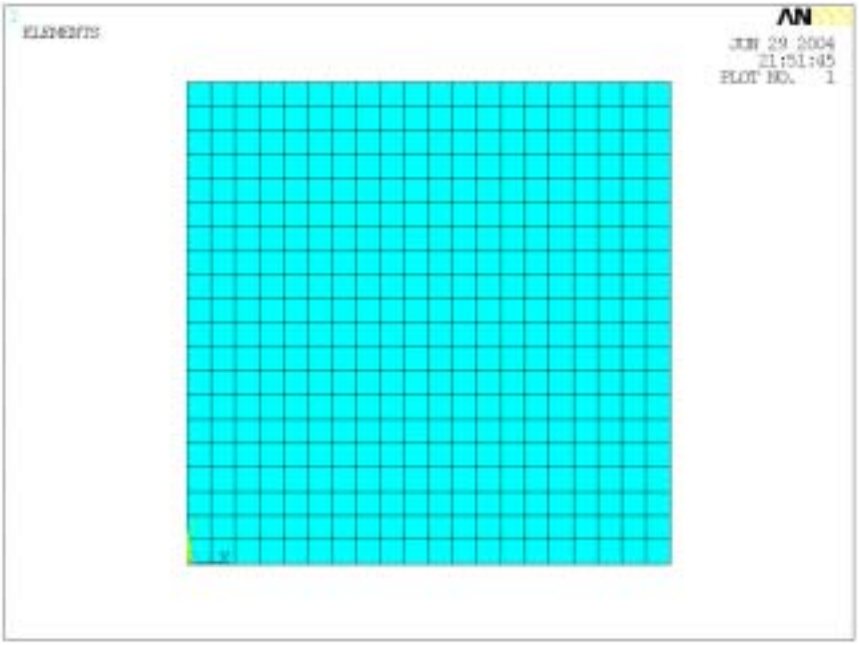
圖(4-9)平面擴散器



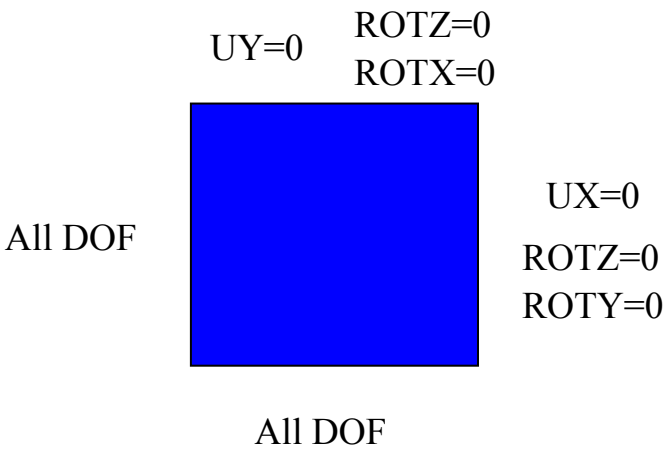
圖(4-10) 致動腔室示意圖



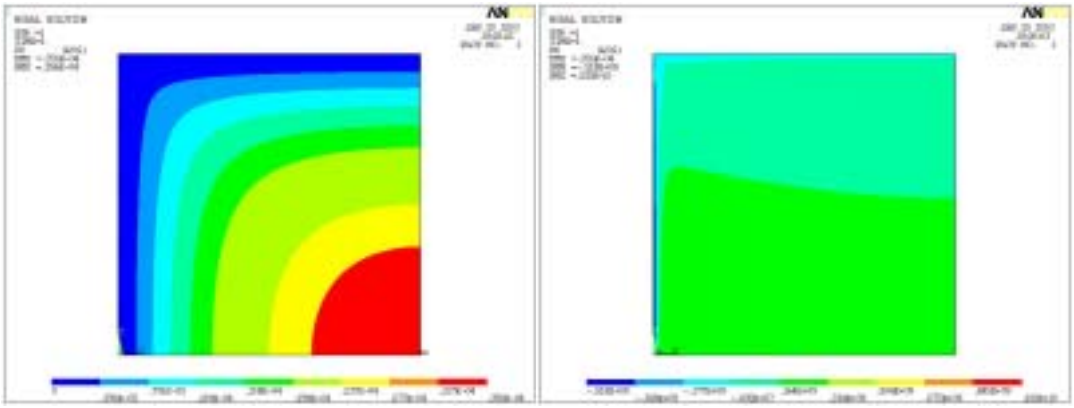
圖(4-11)　Solid-45，mesh 300×300×3



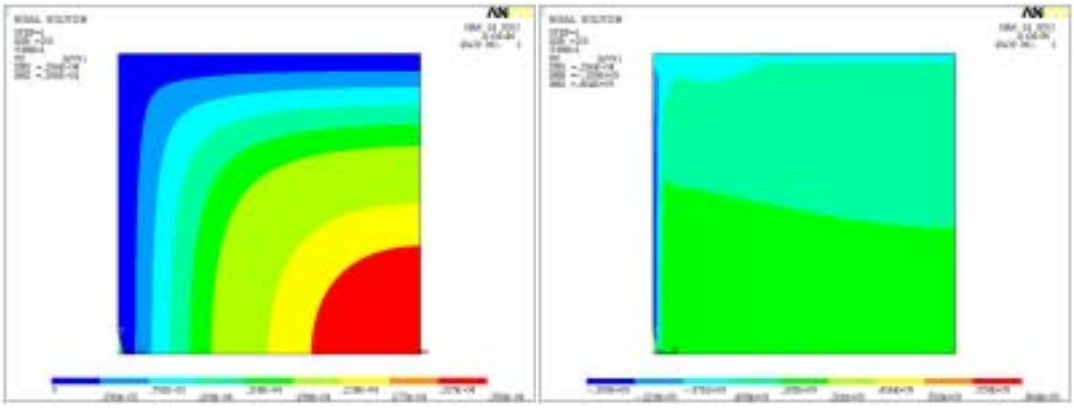
圖(4-12) Shell-63，mesh 20×20



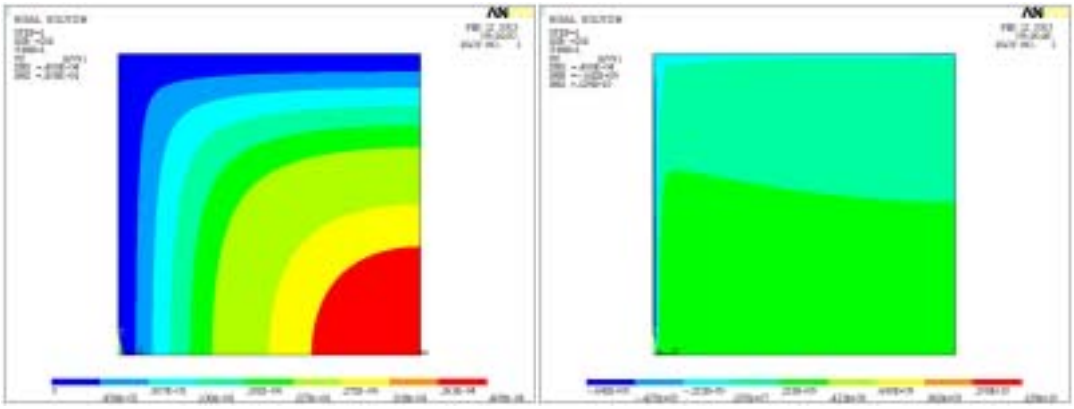
圖(4-13)　Shell-63 元素的邊界條件



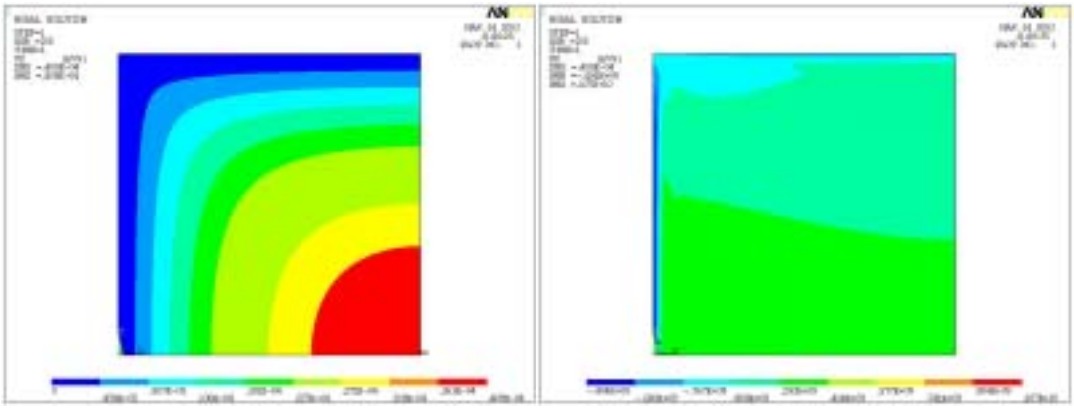
圖(4-14)　Solid-45，P=0.1Mpa



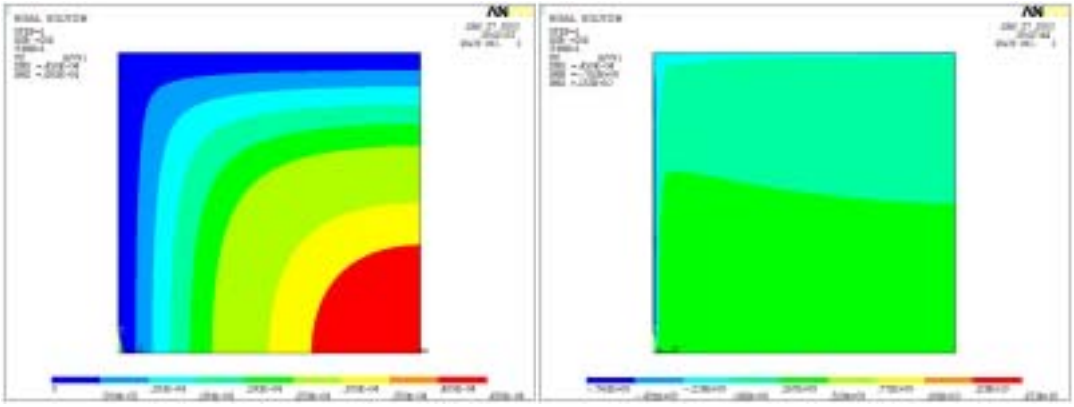
圖(4-15)　Shell-63，P=0.1Mpa



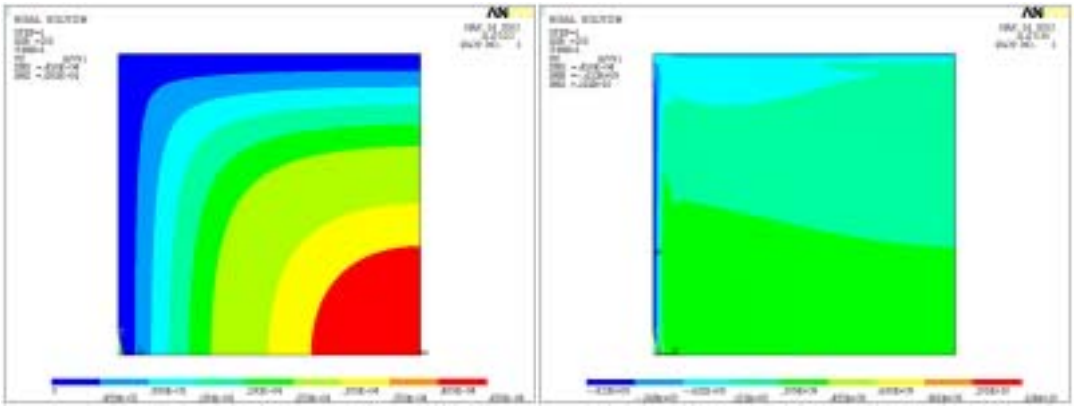
圖(4-16)　Solid-45，P=0.15Mpa



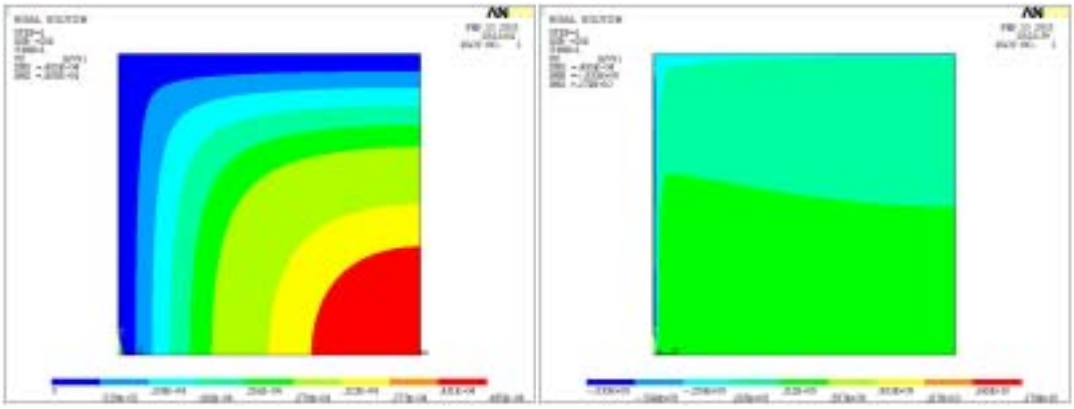
圖(4-17)　Shell-63，P=0.15Mpa



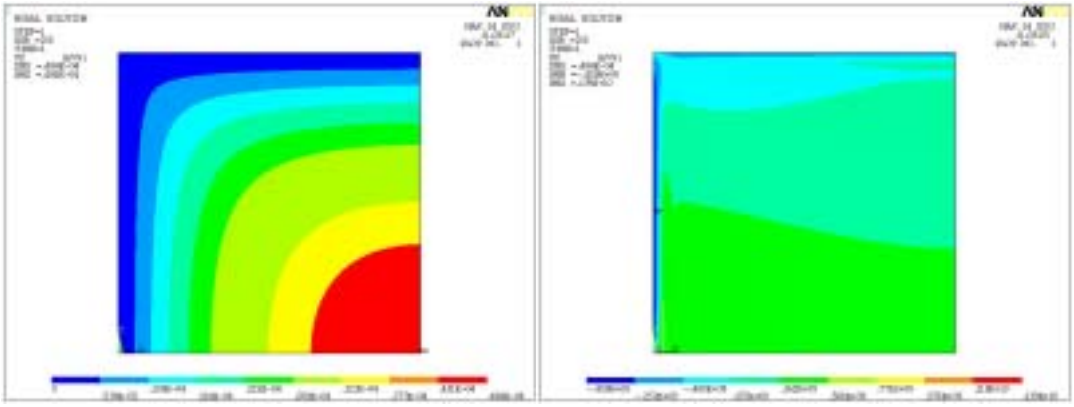
圖(4-18)　Solid-45，P=0.2Mpa



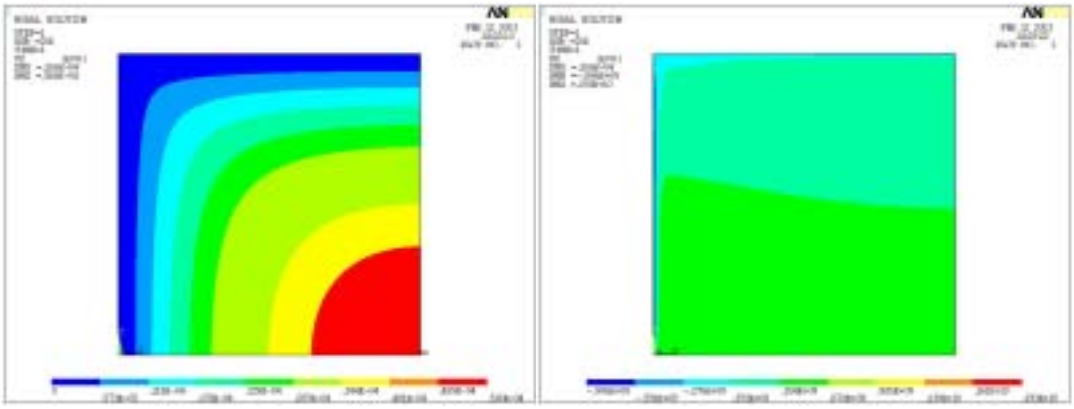
圖(4-19)　Shell-63，P=0.2Mpa



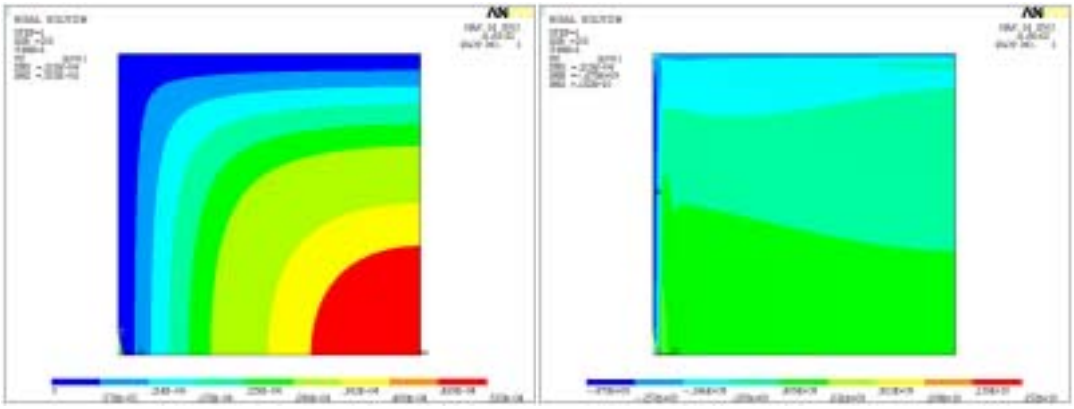
圖(4-20)　Solid-45，P=0.25Mpa



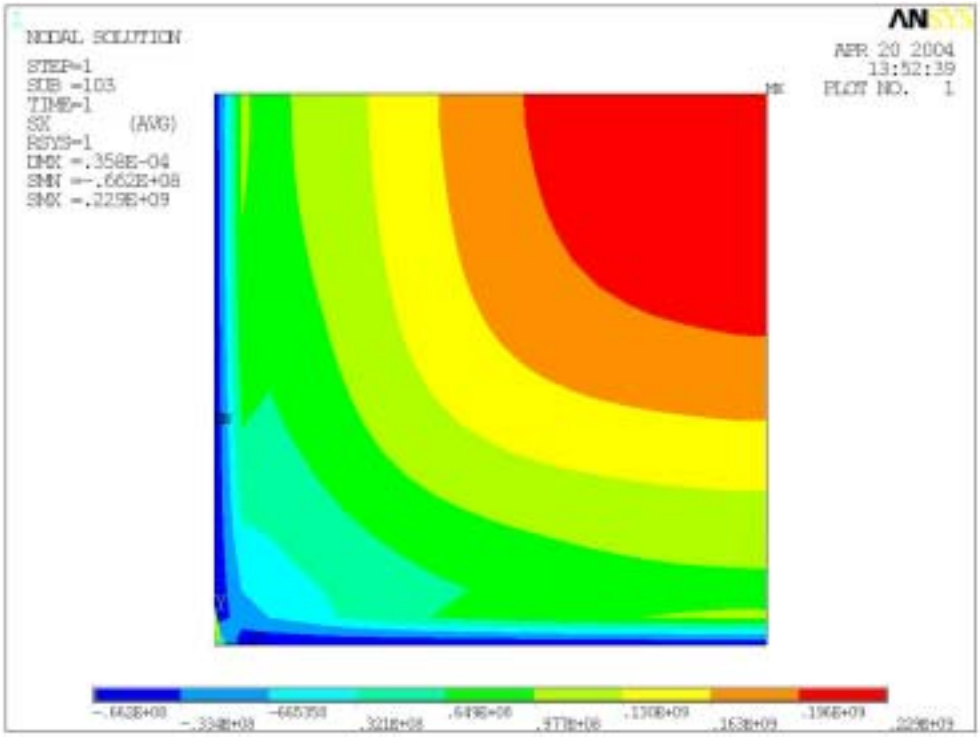
圖(4-21)　Shell-63，P=0.25Mpa



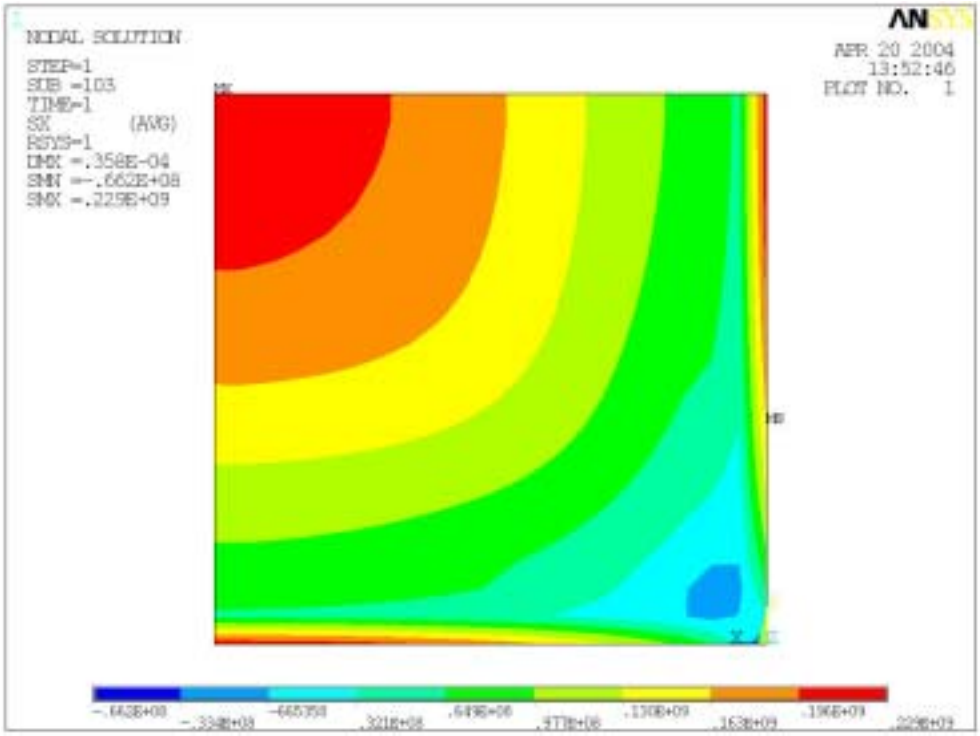
圖(4-22)　Solid-45，P=0.3Mpa



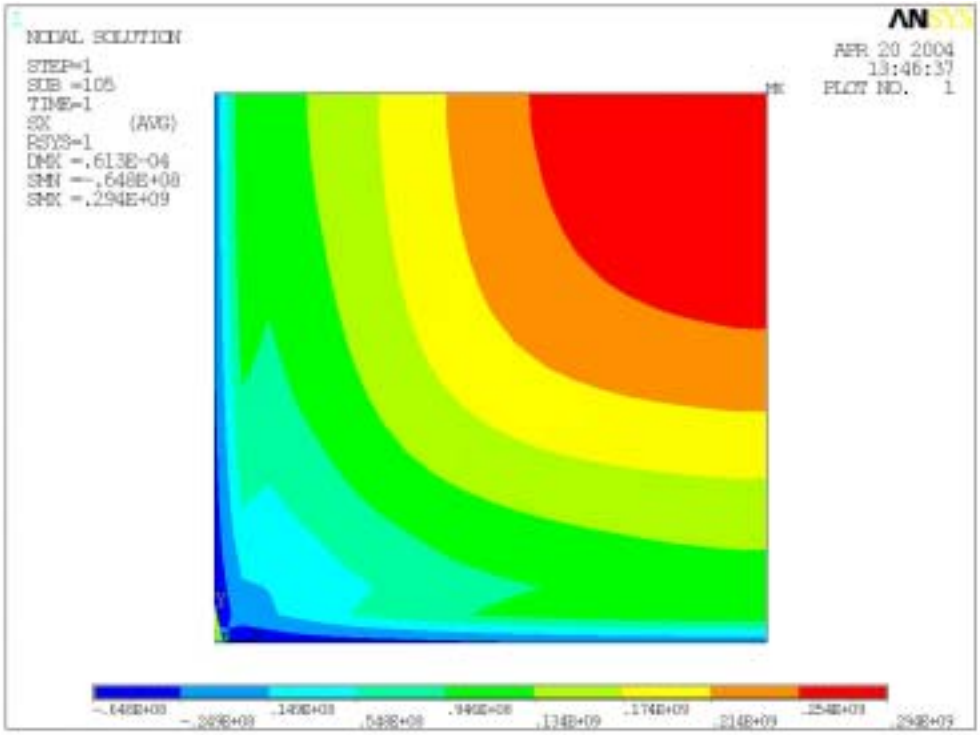
圖(4-23)　Shell-63，P=0.3Mpa



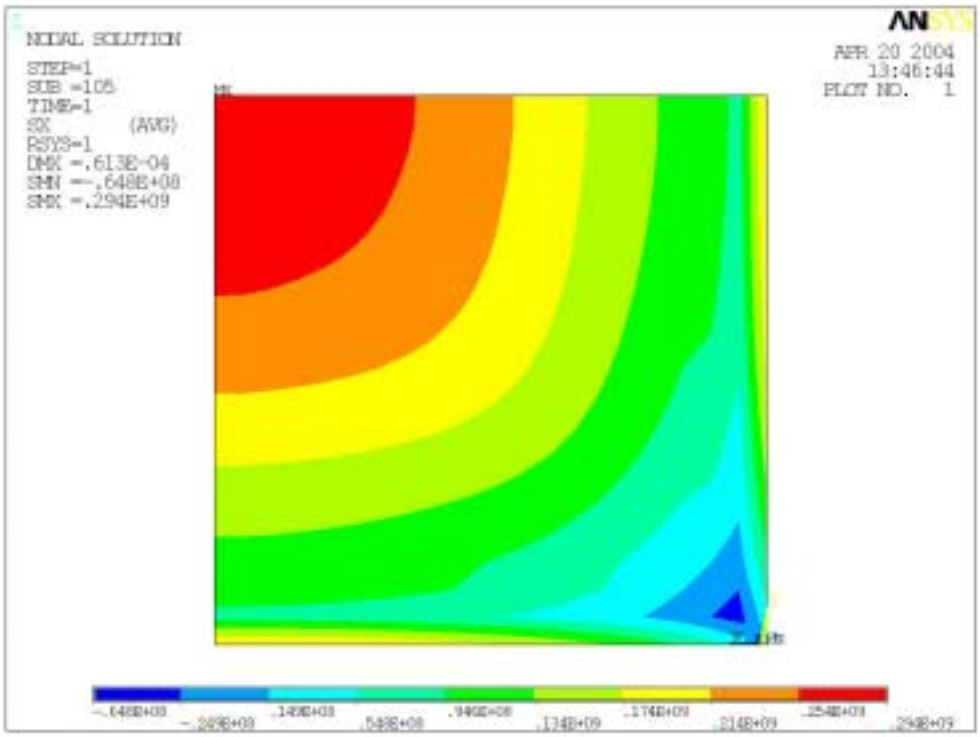
圖(4-24a)　1000 μm×1000 μm 上表面應力分佈



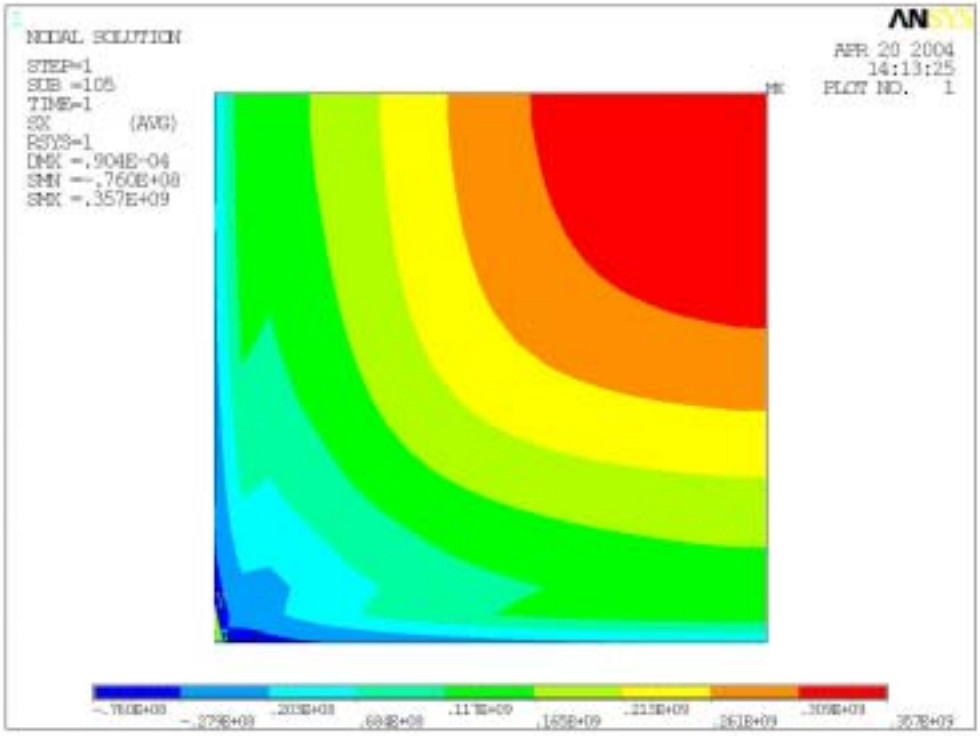
圖(4-24b)　1000 μm×1000 μm 下表面應力分佈



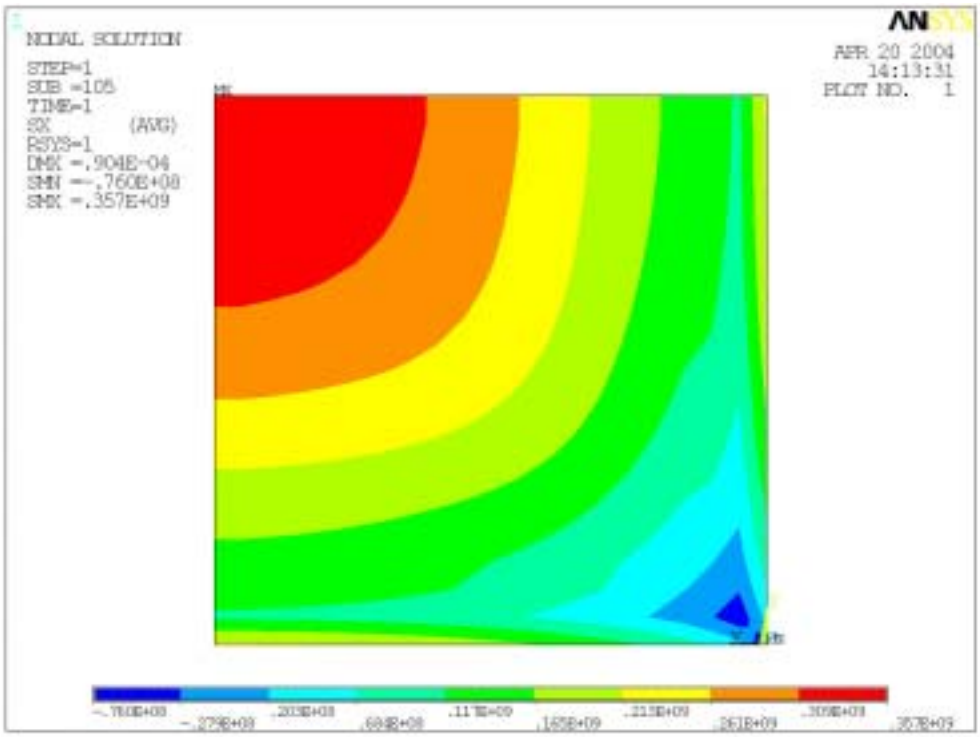
圖(4-25a)　1500 μm×1500 μm 上表面應力分佈



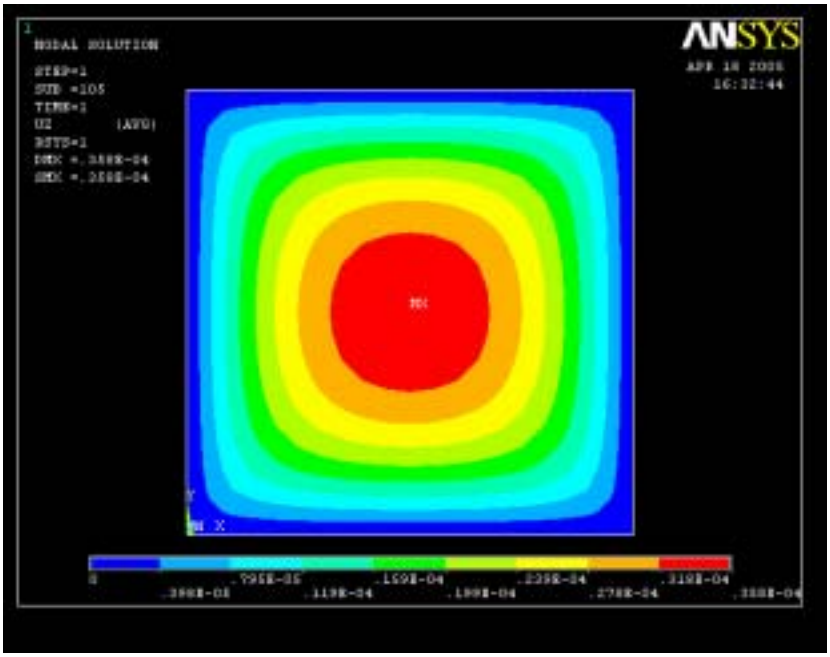
圖(4-25b)　1500 μm×1500 μm 下表面 σ_r 應力分佈



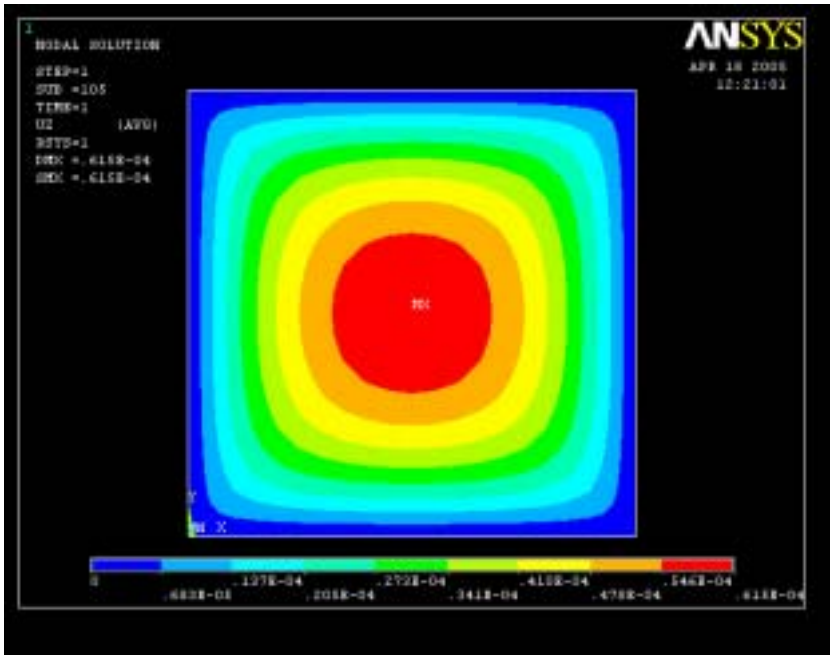
圖(4-26a)　2000 μm×2000 μm 上表面應力分佈



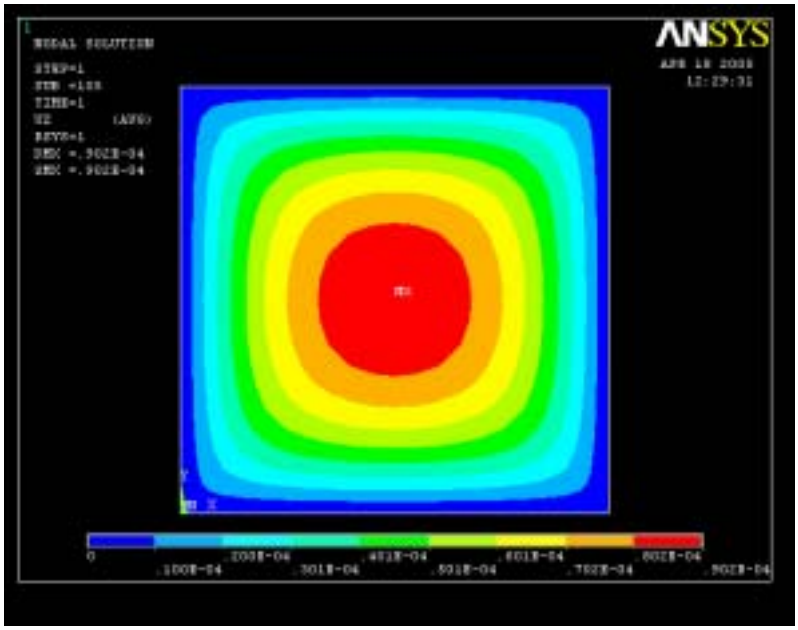
圖(4-26b)　2000 μm×2000 μm 下表面應力分佈



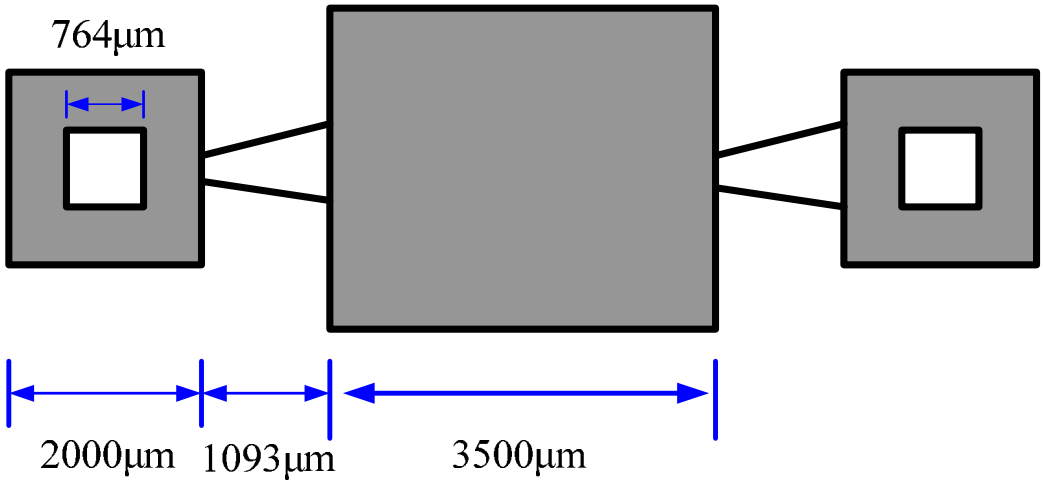
圖(4-27) 1000 μm×1000 μm，0.1MPa 下之薄膜中央變形量



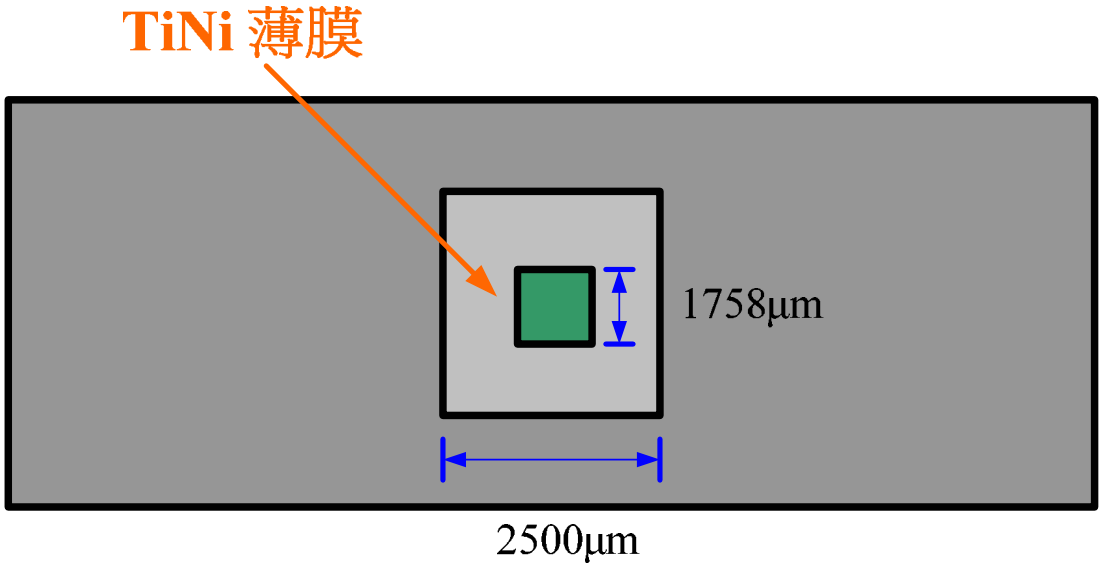
圖(4-28) 1500 μm×1500 μm，0.1MPa 下之薄膜中央變形量



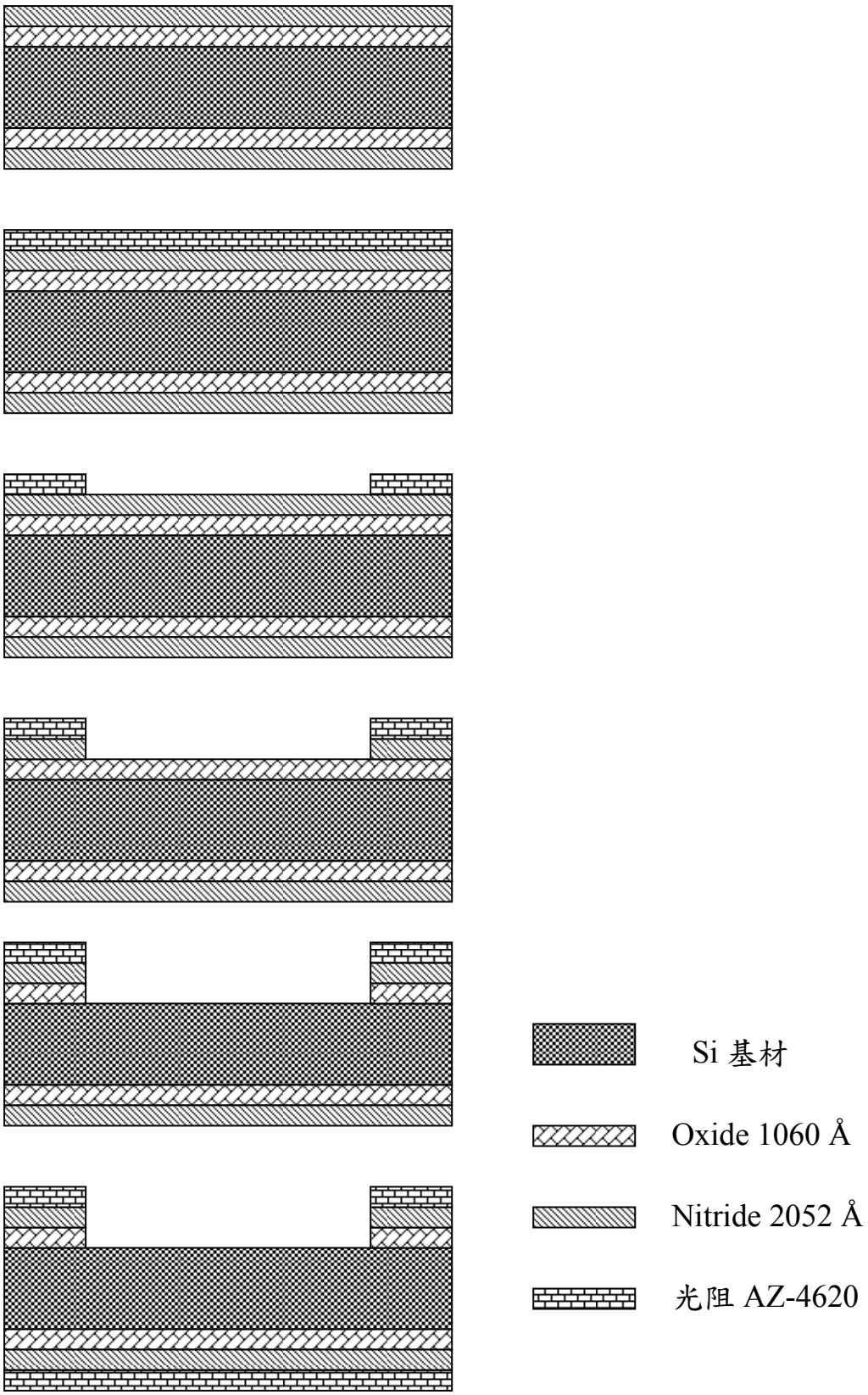
圖(4-29) 2000 μm×2000 μm，0.1MPa 下之薄膜中央變形量



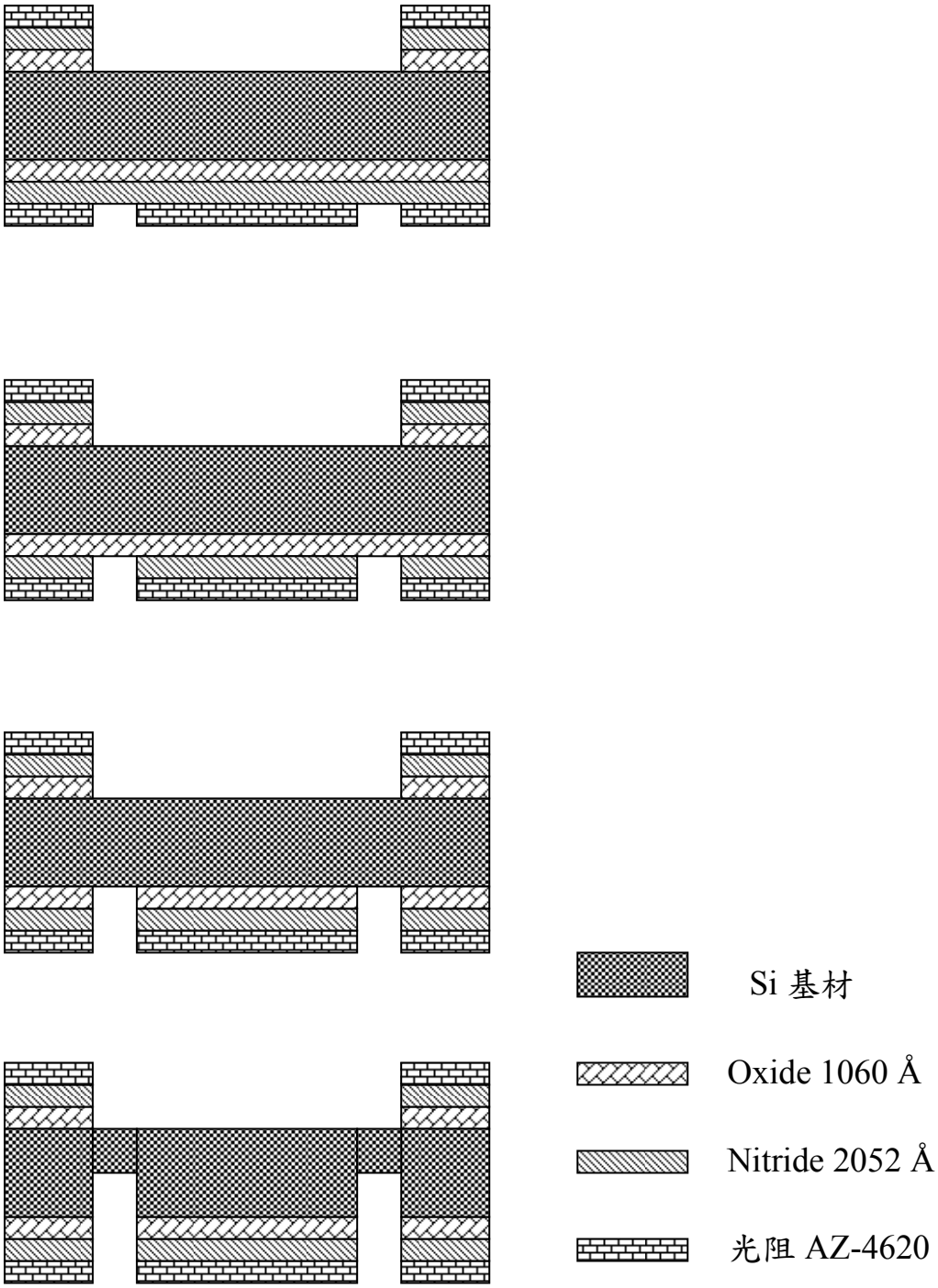
圖(4-30)幫浦流道設計尺寸



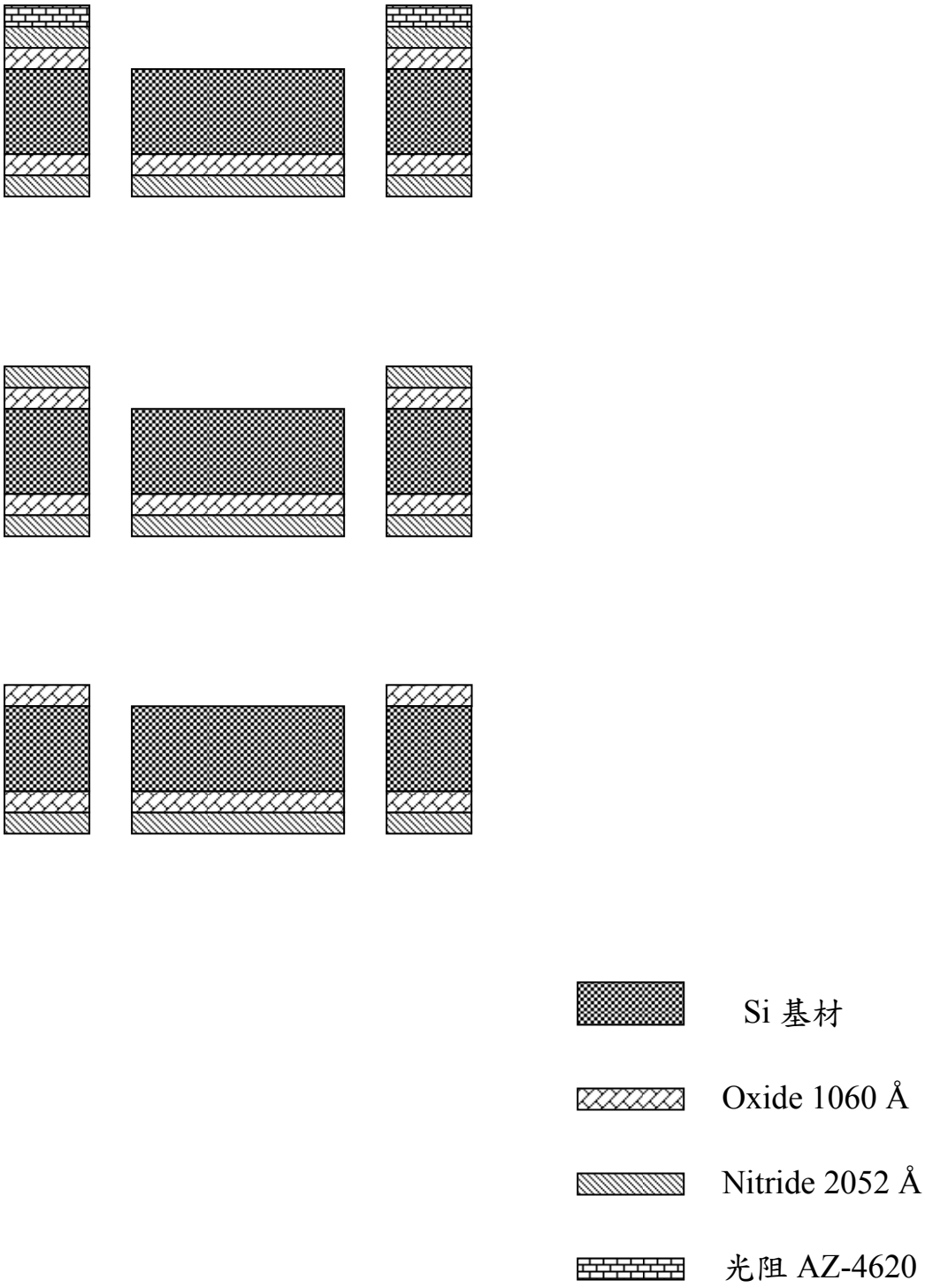
圖(4-31)薄膜致動腔設計尺寸



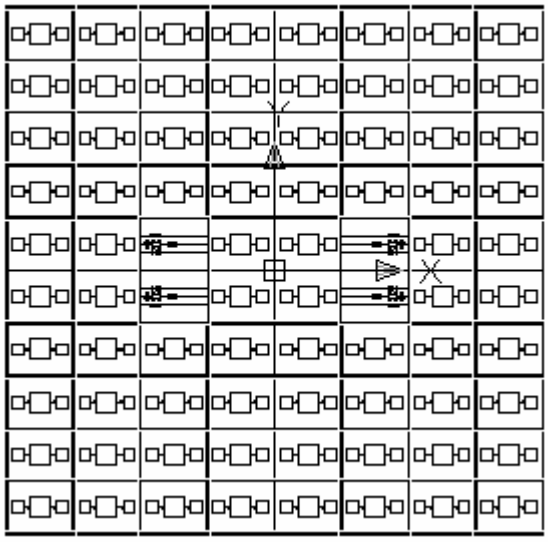
圖(4-32)　下晶片製程步驟示意圖



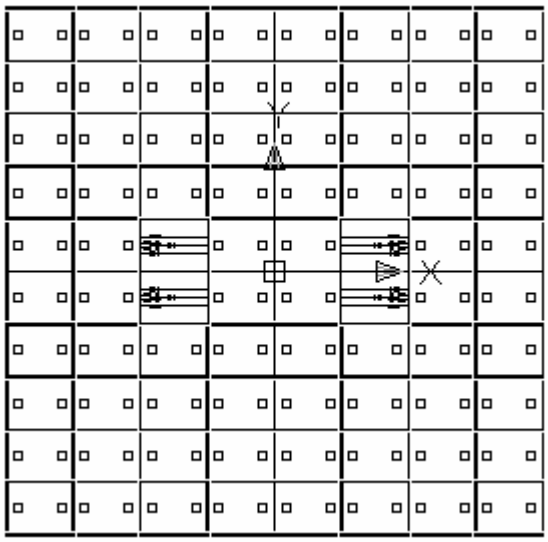
圖(4-32)　下晶片製程步驟示意圖(續)



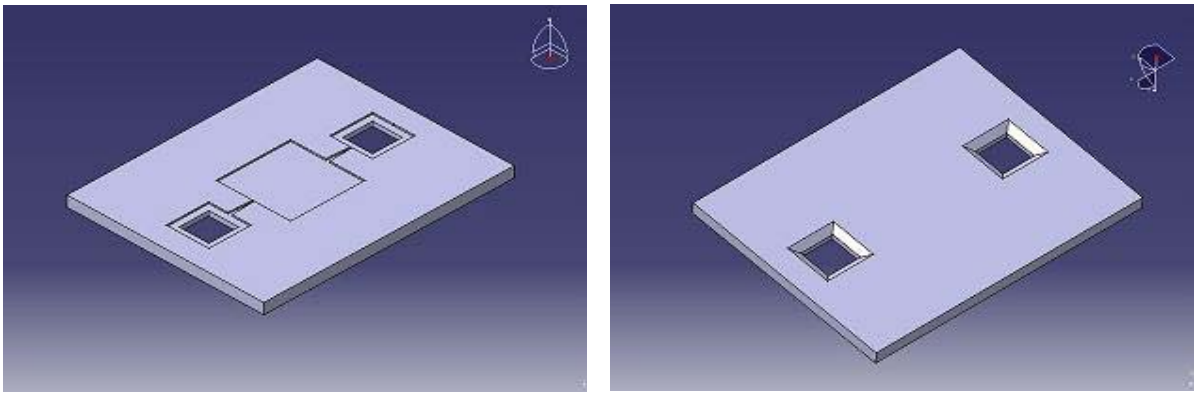
圖(4-32)　下晶片製程步驟示意圖(續)



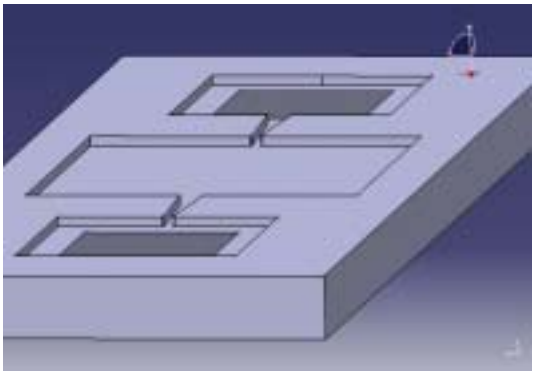
圖(4-33) 光罩一



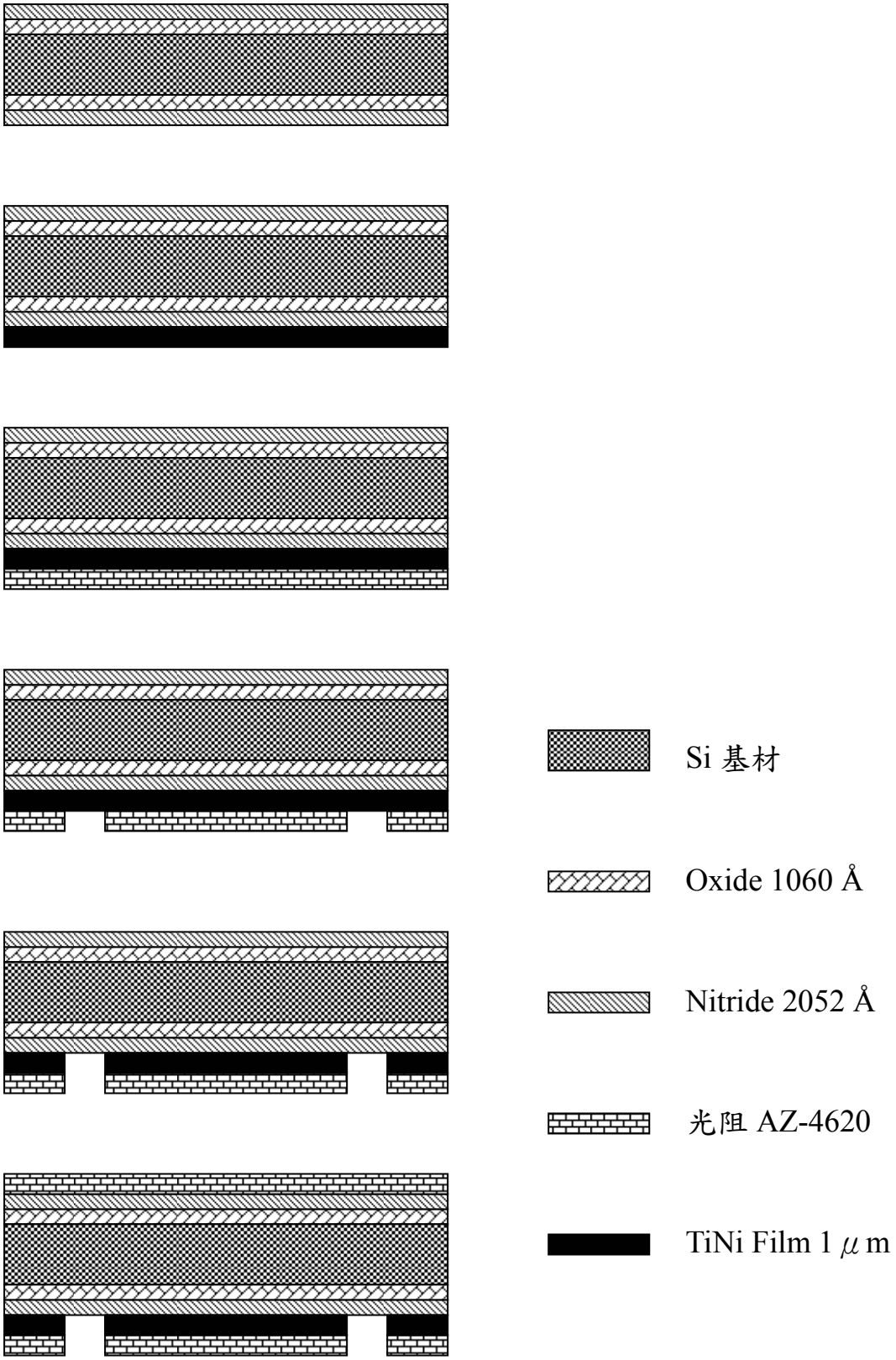
圖(4-34) 光罩二



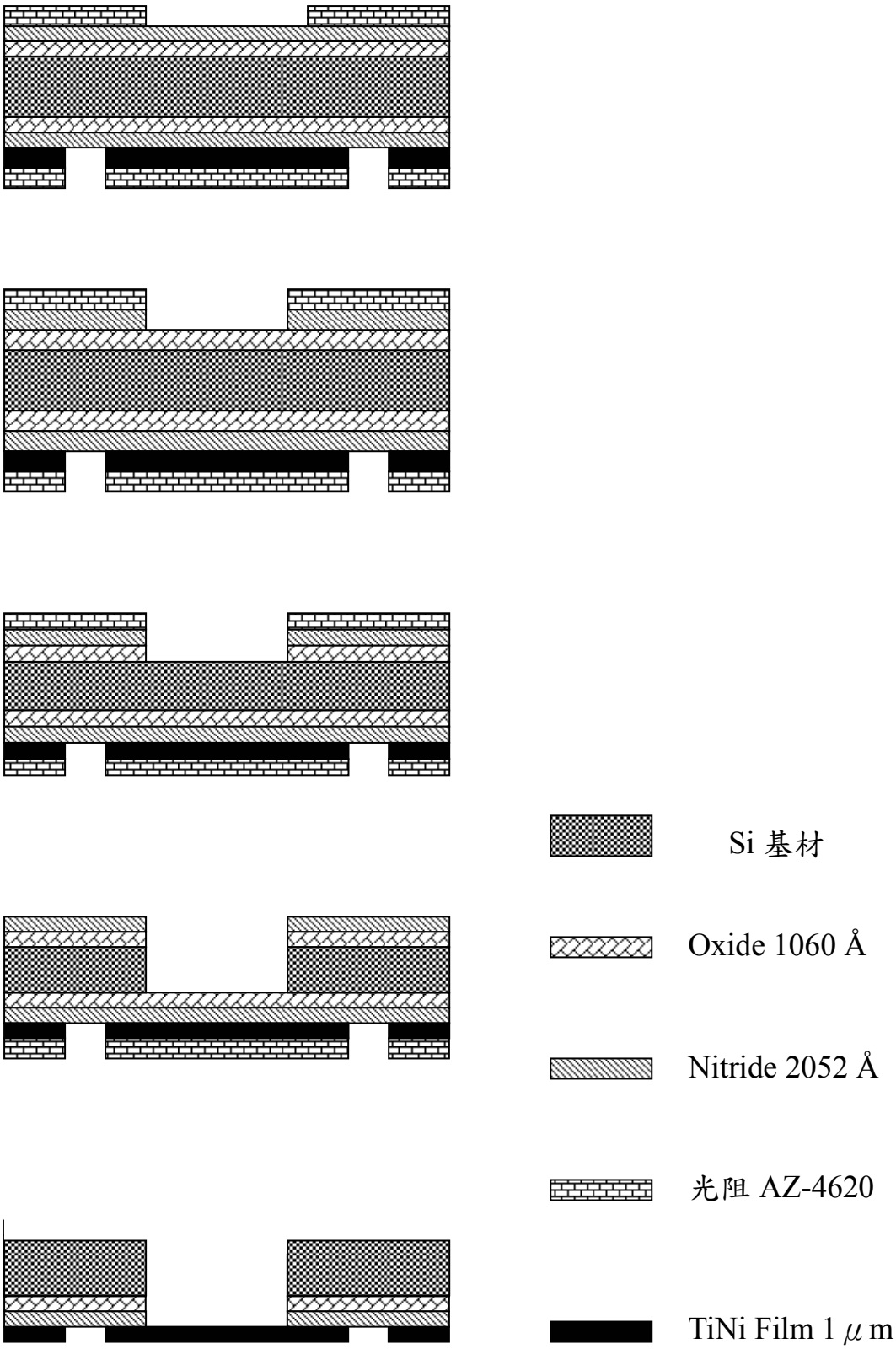
圖(4-35) 下晶片流道及出口完成圖



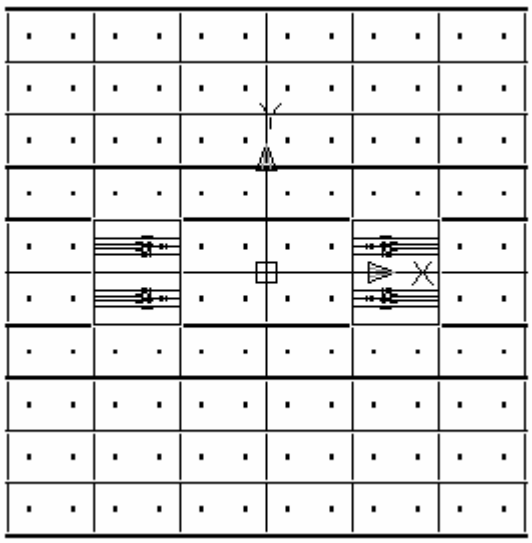
圖(4-35a) 下晶片流道及出口完成圖(續)



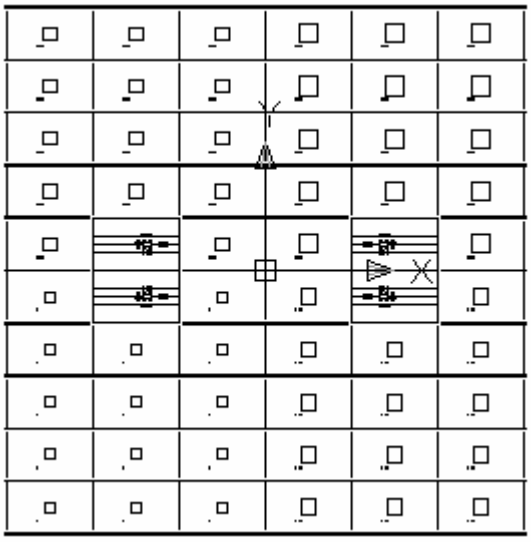
圖(4-36) 上晶片製程步驟示意圖



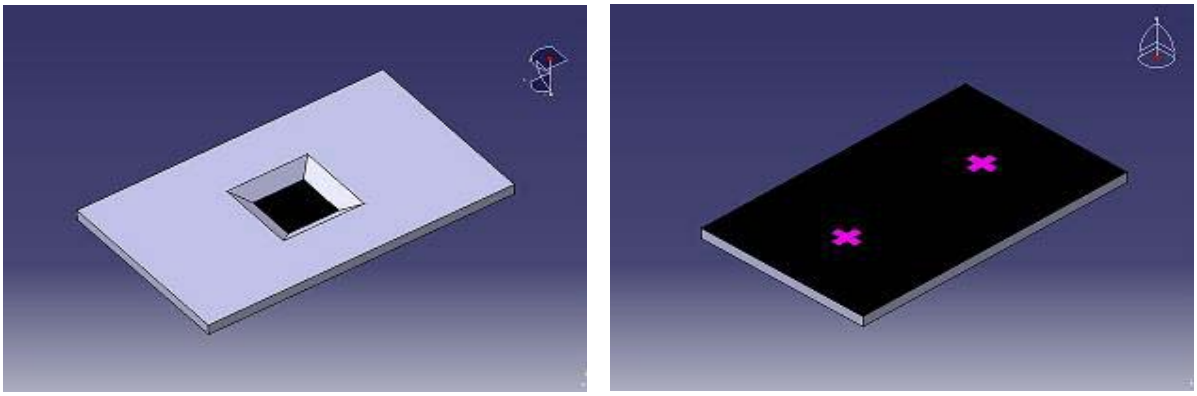
圖(4-36) 上晶片製程步驟示意圖(續)



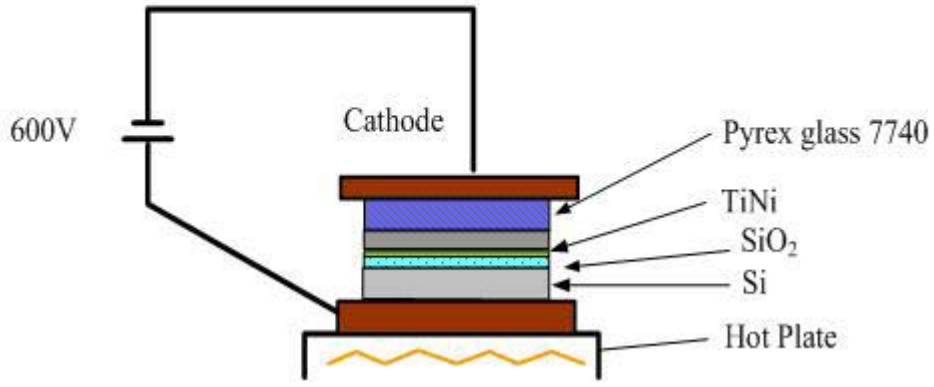
圖(4-37) 光罩三



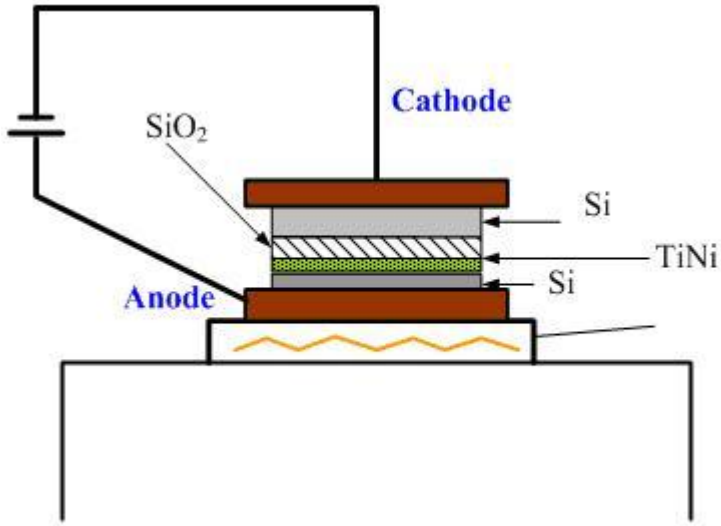
圖(4-38) 光罩四



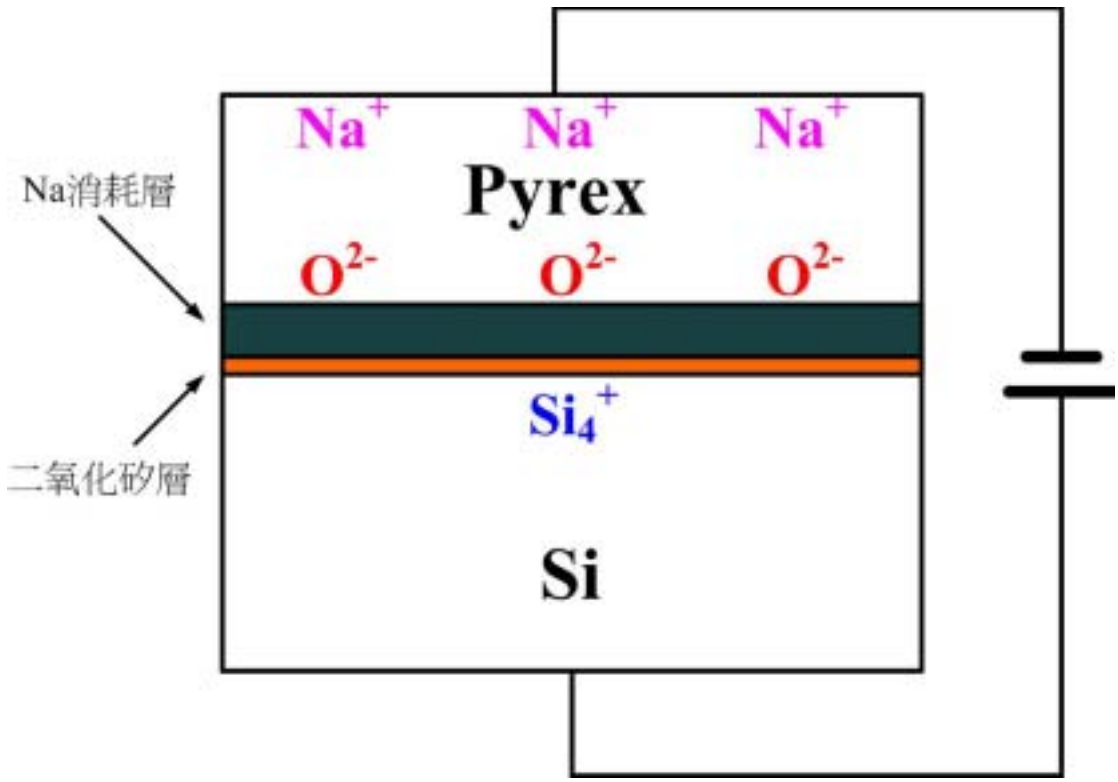
圖(4-39) 上晶片完成圖



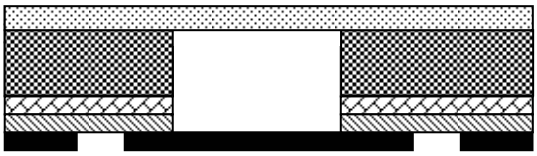
圖(4-40)陽極接合裝置



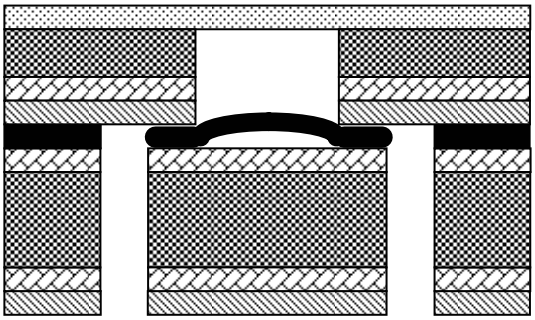
圖(4-40a)陽極接合裝置(續)



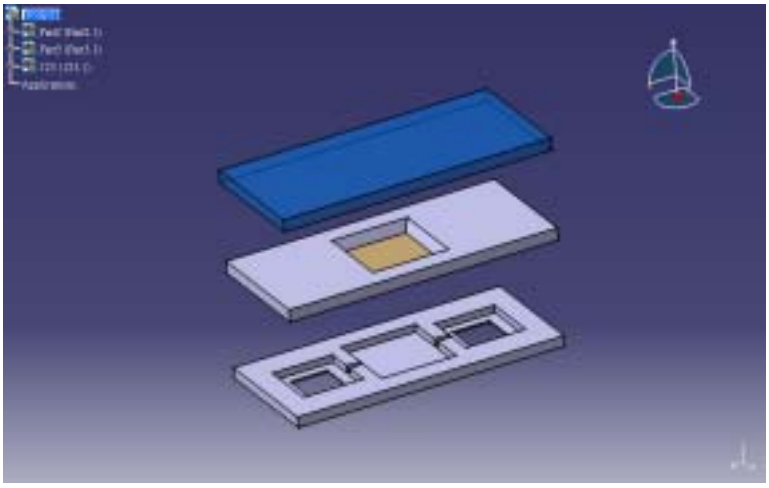
圖(4-40b)陽極接合原理圖



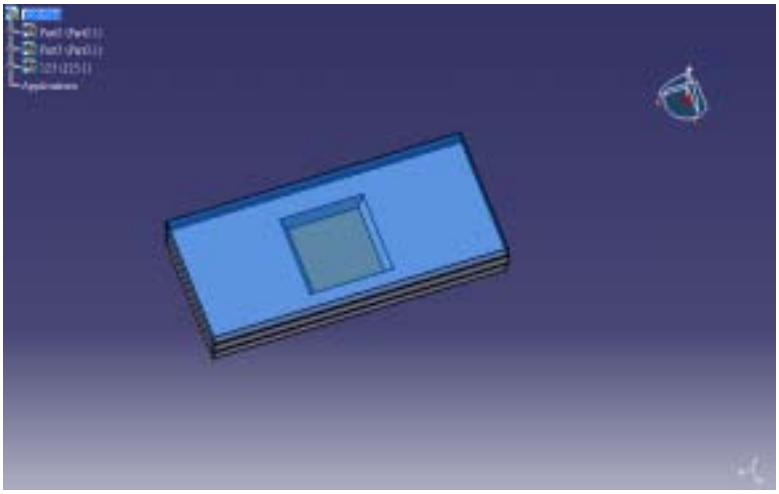
圖(4-41)致動腔陽極接合示意圖



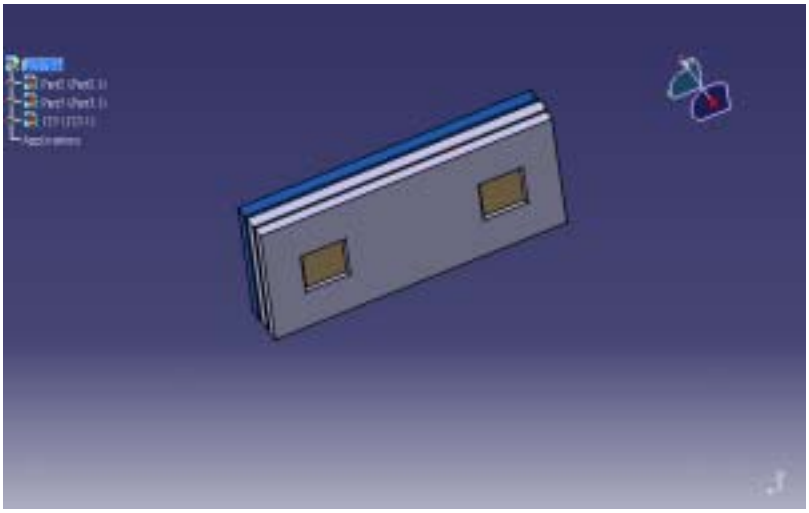
圖(4-42) Pump 組合圖



圖(4-42a)Pump 玻璃、致動腔室、流道分離圖



圖(4-42b)Pump 組合上視圖



圖(4-42c) Pump 組合側視圖