

Co-sputtering에 의해 증착된 TiNi 박막의 미세조직 및 기계적성질에 미치는 어닐링 열처리 효과

박수대 · 백창현 · 홍주화[†]
충북대학교 공과대학 신소재공학과

Effects of Annealing Treatments on Microstructure and Mechanical Property of co-sputtered TiNi Thin Film

S.D.Park, C.H.Baeg, J.W.Hong[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

Abstract Effects of annealing treatment on microstructure and mechanical property of co-sputtered TiNi thin films were studied. As-deposited films showed amorphous state. However, above annealing temperature of 500°C martensite phase (B19'), precipitate phase (Ti₂Ni) and a small amount of parent phase (B₂) were present, and phase transformation behaviors were three multi-step phase transformations B19' → B₂ and B₂ → R-phase and R-phase → B19'. Increase of martensite transformation temperature, increase of microhardness and Young's modulus of TiNi films annealed above 500°C were discussed in terms of precipitate phase.

(Received December 17, 2007; accepted January 24, 2008)

Key words: TiNi Thin Film, Crystallization, Martensite Transformation Temperature, Nano-indentation

1. 서 론

TiNi 형상기억합금은 1960년대 소개된 이후 열구동 소자 등으로 다양하게 이용되고 있다[1, 2]. 벌크형 TiNi 합금은 낮은 냉각속도로 인한 느린 응답속도가 문제점으로 지적되어 왔으나 근래에는 합금의 박막화를 통하여 문제점을 해결하려는 연구가 진행되고 있다. 또한 MEMS 기술에 관한 연구가 활발하게 되면서 TiNi 박막의 미세조직 및 기계적 특성을 개선하여 마이크로 액츄에이터로의 실용화에 근접하고 있다.

TiNi 박막은 조성합량에 따라 각기 다른 상변화온도를 갖는데, 일반적으로 Ti 함량이 높은 Ti-rich TiNi 합금박막은 Ni-rich TiNi 합금박막에 비하여 상변화온도가 높으며[3], 특히 상온보다 높아 상용화 가능성이 큰 것으로 평가되고 있다. 상온에서 증착된 TiNi 박막은 비정질 구조이며 형상기억효과의 메카니즘인 마르텐사이트 변태를 나타내기 위해서는 풀립처리에 의한 결정화단계가 반드시 필요하다고 알

려져 있다.

TiNi 박막의 제조에는 스퍼터링법[4], PLD법[5], CAIP법[6] 등이 이용되고 있으나 현재 스퍼터링법이 가장 많이 이용되고 있다. 본 연구에서는 박막 TiNi 합금의 실용화를 위한 전단계로서 co-sputtering한 박막의 미세조직에 미치는 열처리 효과를 실험하고자 하였다. 어닐링 열처리가 Ti-rich TiNi 박막의 결정화 온도 및 상변태 온도에 미치는 영향과, 박막의 특성평가에 사용되는 나노인덴테이션법으로 측정된 기계적성질에 미치는 영향을 알아보하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 박막증착 및 어닐링 열처리

Si wafer(100)를 10×10 mm 크기로 절단하여 아세톤과 에틸알콜로 30분간 초음파 세척하여 박막용 기판으로 사용하였다. 증착시 DC magnetron co-sputtering system에서 기판-타겟간 거리 150 mm, 직경 50 mm, 두께 3 mm의 Ti(99.99%) 및 Ni

[†]E-mail : jhhong@cbnu.ac.kr

(99.99%) 타겟을 사용하였다. Base pressure는 2×10^{-6} torr이었으며, 순도 99.99% Ar가스를 사용하여 증착하였다. 증착전 기판세정을 위하여 30분간 pre-sputtering을 하였으며, Ti 타겟에 180~260 W, Ni 타겟에 50 W를 인가하여 상온에서 150분간 증착하였다.

어닐링 열처리는 증착 후 챔버 내에서 기판가열에 의해 시행하였으며, $450^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 범위에서 30분간 시행하였다. 가열속도와 냉각속도는 모두 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다.

2.2 박막의 화학적 조성 및 미세조직 분석

TiNi 박막의 화학적 조성은 AES(PHI-700)와 EPMA(JEOL社 JXA 8800R)를 이용하여 분석을 하였다.

박막의 두께측정은 α -step(Veeco社 Dektak3 series)과 FE-SEM (LEO 1530FE)을 이용하였고, 미세조직 및 단면조직은 SEM, 표면형상은 AFM을 이용하였다. 박막의 구조분석은 XRD(ScinTag DMS-200)를 이용하여 주사속도 $5^{\circ}/\text{min}$, 측정범위 $20 \sim 80^{\circ}$ 로 회절 분석하였다.

2.3 상변화 측정

열처리 온도에 따른 상변화 관찰을 위하여 DSC (Differential Scanning Calorimetry; DSC-Q100)를 사용하였다. 분석시 Ar 분위기에서 600°C 까지 가열하여 결정화 온도를 측정하였다. 또한 각 열처리온도에 따른 상변화를 알아보기 위해 $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 까지 heating과 cooling을 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 실시하였다.

2.4 기계적 특성 분석

박막의 경도와 탄성계수 측정은 MTS사의 Nano-indenter XP를 이용하였다. 경도와 탄성계수의 측정법은 CSM(Continuous Stiffness Measurement) thin film mode를 통하여 압입 중 깊이에 따른 물성값을 연속적으로 측정하였다. 압입깊이는 기판의 영향을 최소화하기 위해 전체 박막 두께의 10% 내에 해당하는 범위인 150 nm, 200 nm, 250 nm 깊이로 측정하였으며, 진동주파수 45 Hz로 실시하였다. 또한 시편중심부터 $50 \mu\text{m}$ 씩 일정간격으로 3×3 회를 측정하였으며, 측정 후 압입깊이 profile 자료에서 압입

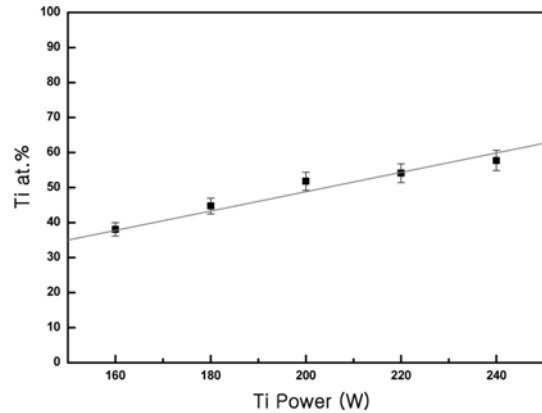


Fig. 1. Dependence of titanium atomic percentage by applied powers (power to Ni target = 50 W).

깊이에 따른 일정한 구간을 선택하여 평균값을 산출하였다. 박막의 경도와 탄성계수(E)는 Sneddon stiffness equation[7]으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조성분석

본 연구에서는 여러 가지 증착변수들을 고정하고, Ti 타겟의 출력을 조정하여 TiNi 박막을 증착시켰다. Fig. 1은 TiNi 박막의 화학적 조성 분석결과로서 Ni의 타겟출력을 50 W로 고정한 상태에서 Ti의 타겟 출력 변화에 따른 박막내부의 Ti의 at%의 변화량을 나타낸 것이다. 그 결과 Ti 타겟 출력의 증가에 따라 TiNi 박막의 Ti at%가 선형적으로 증가함을 확인하였다.

상온에서 Si 기판위에 형성된 51.8at%Ti-Ni 박막에 대한 증착률은 α -step 측정 결과 약 $13 \text{ nm}/\text{min}$ 이었으며, 박막의 두께는 평균 약 $2 \mu\text{m}$ 로 나타났다.

3.2 박막 미세조직 및 표면형상

Fig. 2는 Ar 가스 유량변화에 따른 박막의 단면형상으로 열처리를 하지 않은 상태이다. (a)는 Ar 가스 유량이 25 sccm으로 7.5×10^{-3} torr, (b)는 Ar 가스 15 sccm으로 2.0×10^{-3} torr에서 각각 150분간 증착한 조직이다. 두가지 경우의 단면 조직은 높은 증착압력인 (a)의 경우가 약간 조대한 주상정 단면을 가지고 있으며, (b)는 (a)에 비해 매끄러운 주상정

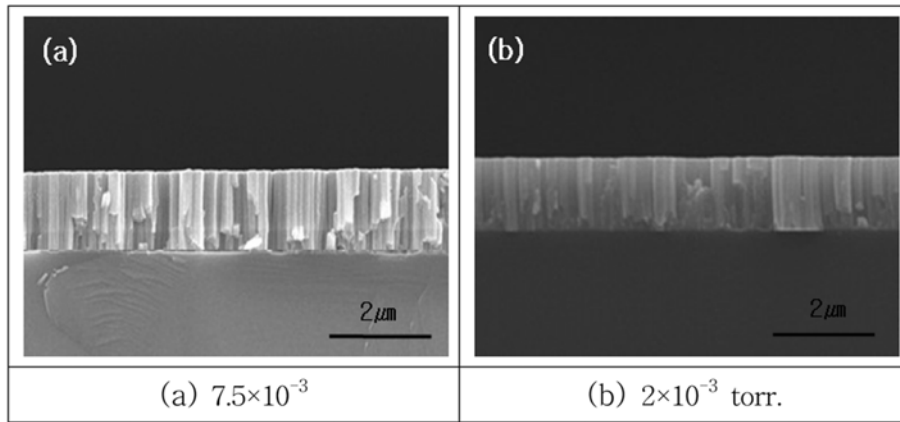


Fig. 2. Cross-sectional SEM micrographs of as-deposited TiNi films on the Si wafer with different working pressure for the same deposition time.

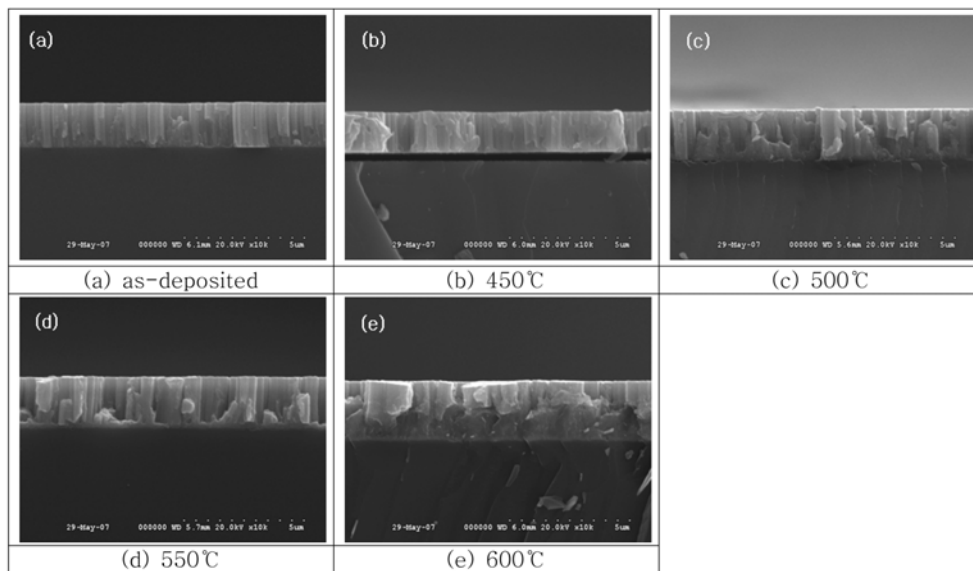


Fig. 3. SEM images of TiNi thin films (a) as-deposited and films annealed for 30 min at (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) 600°C.

단면구조를 보였다. 고압의 Ar 가스에서 Ar 원자들은 스퍼터된 원자와 충돌함으로써 여기된 원자의 에너지를 감소시키고 박막 표면에 흡착되어 증착된 원자들의 표면 확산을 방해함으로써 주상정 구조를 형성한다고 보고된 바 있다[8, 9]. 이렇게 형성된 박막은 낮은 압력에서 형성된 박막보다 깨지기 쉽고 표면에 crack을 쉽게 유발시킨다. 따라서 우수한 상변화 특성을 얻기 위해서는 낮은 Ar 가스압력 하에서 박막을 제조하여야 할 것으로 판단된다.

Fig. 3은 TiNi 박막의 SEM 사진으로 열처리온도에 따른 단면형상의 변화를 나타내었다. 열처리를 하지 않은 박막 (a)에서는 조밀한 주상정 구조가 관찰되어졌으나 450°C 열처리를 실시한 (b)에서는 그 수는 감소하고 폭은 점차 증가하였다. 열처리 온도가 500°C 이상으로 증가할수록 주상정의 폭이 커지고, 600°C에서는 약간 큰 과상에 가까운 형태로 조대화되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 열처리 전·후의 TiNi 박막의 AFM 측

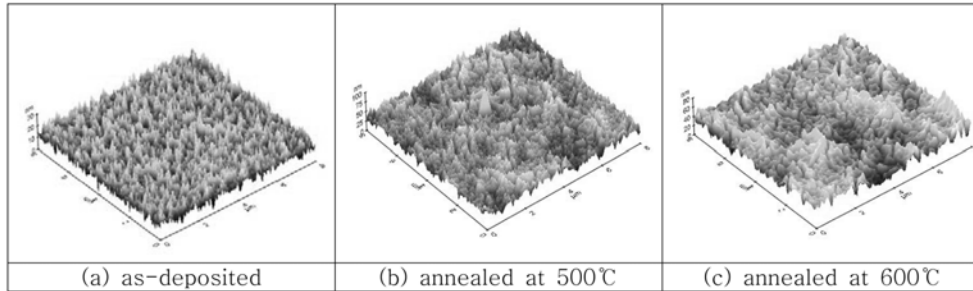


Fig. 4. 3D AFM image of TiNi thin films (a) as-deposited and films annealed for 30 min at (b) 500°C, (c) 600°C.

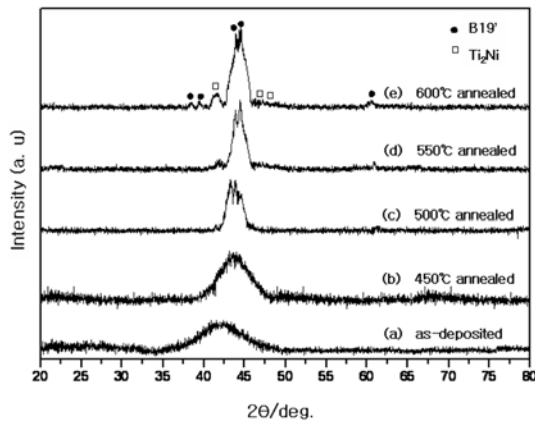


Fig. 5. Room temperature XRD patterns of 51.8 at.%Ti-Ni thin films (a) as-deposited and (b-e) annealed for 30 min at each temperatures.

정 결과이다. 열처리를 하지 않은 비정질 박막 (a)는 입자가 매우 작고 조밀한 반면에 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 조대화가 진행되어가는 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 열처리에 의한 TiNi 박막의 결정화 과정에서 입자의 핵생성과 성장으로 인한 것이라 판단된다.

3.3 구조분석

Fig. 5는 Ti-rich TiNi 박막의 회절 실험 결과이다. 어닐링하지 않은 (a)는 2θ값이 35°~50° 사이에서 폭넓게 나타났으며, 이것은 상온에서 증착시킨 Ti-rich TiNi 박막이 비정질 조직임을 나타내고 있다. 그러나 열처리온도가 상승함에 따라 그 폭이 점차 감소하였으며, 500°C에서 열처리한 시편 (c)는 43.8°, 44.3°, 그리고 44.8°에서 확연하게 결정질임을 나타내고 있다. 각 피크는 Ti-rich TiNi 박막의

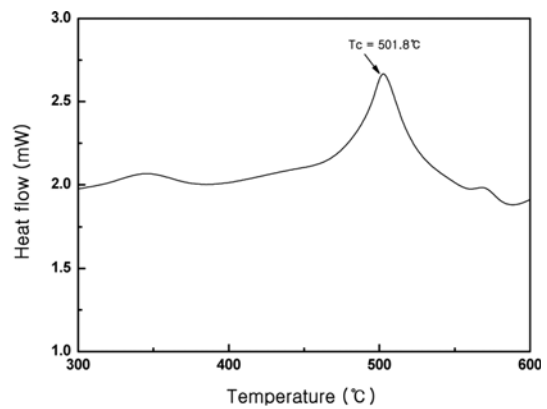


Fig. 6. The DSC thermograms for as-deposited 51.8 at.%Ti-Ni thin film.

B19'(monoclinic) martensite 구조의 (002), (111), (012) 결정면과 일치했다. 한편 500°C 이상에서는 석출물인 Ti_2Ni 상의 회절 피크가 37°~47° 사이에서 나타났다. 석출물인 Ti_2Ni 는 TiNi 박막에서 장시간의 열처리나 고온열처리에 의해 결정입계를 따라 생성되어 성장한다고 보고되고 있다[10]. 550°C(d)와 600°C(e)로 열처리 온도가 증가함에 따라 B19'상과 석출물상의 회절 피크는 점차 증가하였다. 이러한 현상은 TiNi 박막의 열처리 온도 증가에 따른 박막의 결정화 정도가 증가하여 TiNi 모상과 Ti_2Ni 석출물상의 함량이 증가하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 박막의 결정화 온도를 나타내는 그림이다. 비열처리 박막을 가열하여 온도를 상승시키면 비정질 TiNi 박막의 결정화 온도를 열유속의 변화에 의해서 관찰할 수 있다. 상온에서 증착된 TiNi 박막은 496°C를 시작으로 하여 502°C에서 두드러진 피크를 나타내면서 천이 발생하였다. 이러한 비가역적이고

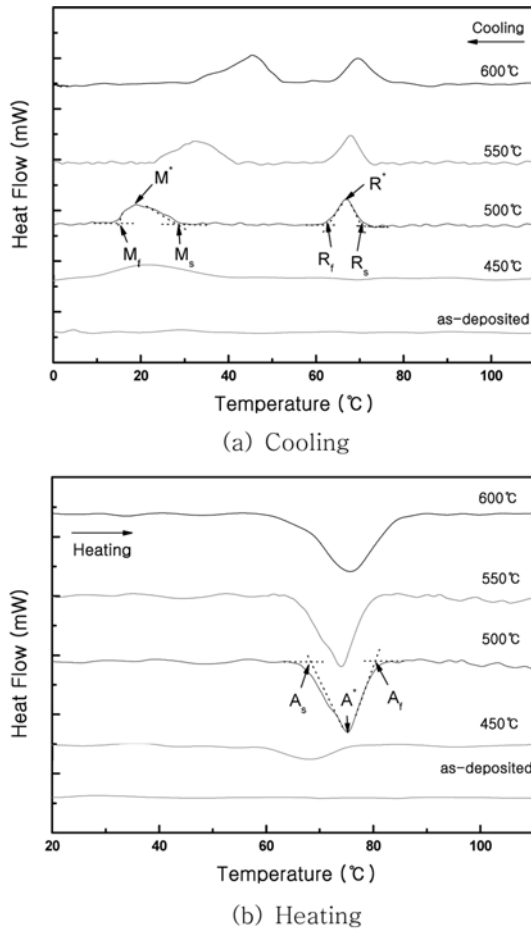


Fig. 7. DSC curves of 51.8 at.% TiNi thin film at various annealing temperatures for 30 min.

Note : M^* = Martensitic transformation temperature of the highest peak point.

R^* = R-phase transformation temperature of the highest peak point.

A^* = Reverse martensitic transformation temperature of the highest peak point.

발열적인 천이양상은 회절실험으로 확인된 비정질 구조의 증착조직에서 결정질로 변화가 시작되는 온도라고 판단된다.

열처리온도가 Ti-rich TiNi 박막에 미치는 상변화 거동을 Fig. 7에 나타내었다. 증착상태 박막은 온도 변화시 발생하는 열유속 차이의 변화가 없었는데, 이는 DSC분석시 100°C까지 분석한 관계로 비정질 상태로 있기 때문이며, 가열생각시 상변화가 발생하지 않는 이유도 비정질인데 기인한다고 보인다. 450°C로 열처리된 박막에서는 상변화는 일어났지만 열유속

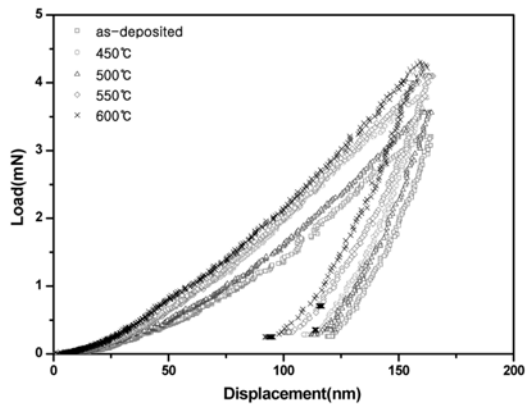
의 차이가 크지 않았다. 이는 부분적인 결정화가 이루어 졌고, 매우 작은 TiNi 입자 크기 때문이라 판단된다. 박막의 결정화 온도인 500°C~600°C에서는 2단계의 상변화가 일어났다. 즉, A상(B2) \leftrightarrow R상 \leftrightarrow M상(B19')의 상변태가 일어났다. 온도를 상승시키면 B19' \rightarrow B2상(A상; 역마르텐사이트 변태상)으로의 변화가 일어났고, 냉각이 시작되면 B2 \rightarrow R상으로 그리고 R상 \rightarrow B19'상으로 상변태가 일어났다.

가열시 각 열처리 온도에 따른 상변태의 온도를 관찰해 보면 B2상과 R상의 상변태 온도는 조금의 미동만 있을 뿐 열처리 온도에 따라 크게 변하지 않았다. 그러나 B19'상의 시작 온도(M_s ; martensite 변태 시작온도)는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 XRD 분석결과 500°C 이상에서 어닐링한 박막에서 나타난 Ti_2Ni 석출물이 열처리 온도의 상승에 따라 성장하기 때문이라 판단된다. 즉, 결정화 단계에서 Ti_2Ni 는 입계에서 형성되는 경향이 강하며 또한 입계를 거칠게 하여 TiNi 입자의 마르텐사이트 변태에 의한 변형을 억제한다. 그러나 열처리 온도가 증가할수록 입계에 형성되었던 Ti_2Ni 석출물의 밀도는 감소하게 되고, 그로 인해 마르텐사이트 변태 온도는 상승하게 된다[11].

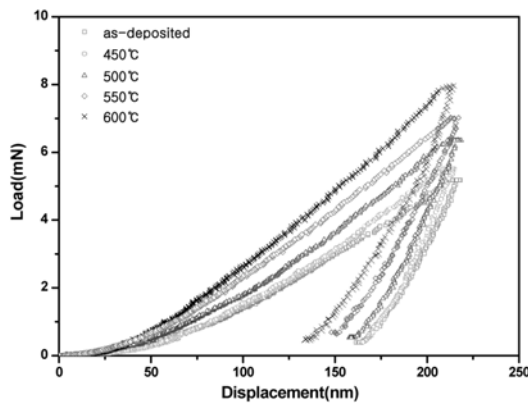
3.4 기계적 특성

Fig. 8은 증착된 박막과 열처리된 박막을 최대 압입깊이(h_{max})를 (a) 150 nm, (b) 200 nm, 그리고 (c) 250 nm로 증가시키며 측정한 하중-변위 곡선이며, h_{max} 가 증가할수록 가해지는 하중 값은 증가하고 있다. 어닐링처리 박막의 경우, 열처리 온도가 증가할수록 하중은 증가하고 있다. 하중 제거시의 하중-변위 곡선에서는 열처리 온도의 상승에 따라서 하중-변위 곡선의 기울기(contact stiffness) 변화는 거의 없는 반면에 접촉깊이(h_c) 값은 점점 작아지고, 탄성 회복량은 증가하며, 접촉면적도 작아져서 경도값은 커지며 탄성계수(E)도 증가하게 된다.

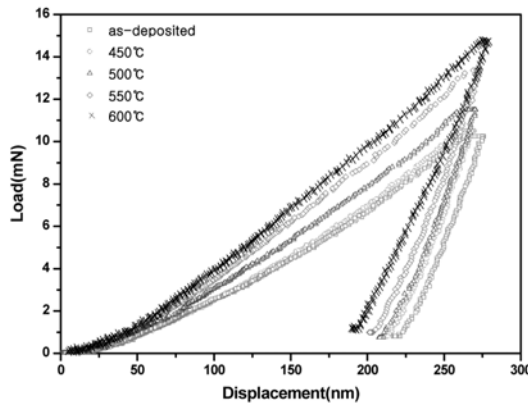
Fig. 9는 상온에서 증착한 박막과 450°C, 500°C, 550°C 그리고 600°C에서 30분 동안 열처리한 박막의 압입깊이에 따른 경도값(a)과 탄성계수(E)의 값(b)을 나타낸 것으로, 최대 압입 깊이에 따른 경도와 탄성률의 차이가 매우 적었으며, 이는 경도와 탄성계수의 측정에 기관의 영향이 거의 없었음을 의미한다.



(a)



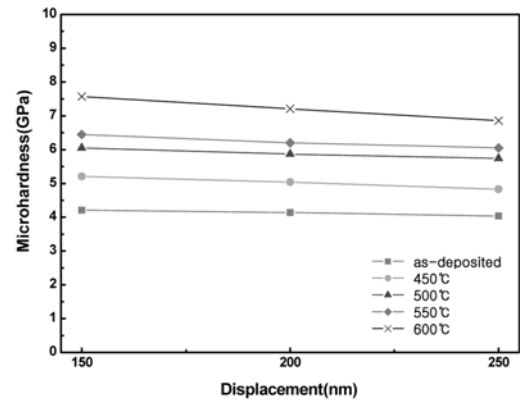
(b)



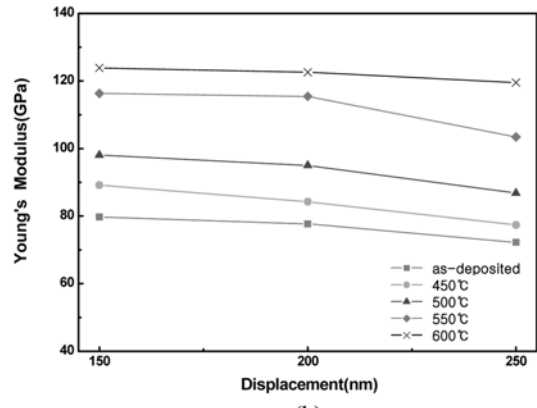
(c)

Fig. 8. Representative nanoindentation load-displacement curves for maximum penetration depth (h_{max}) (a) 150 nm, (b) 200 nm and (c) 250 nm.

Fig. 9(a)로부터 비정질의 TiNi 박막보다 열처리에 의해 결정화된 박막의 경도값이 더 높음을 알 수 있었다. 이것은 상온에서 증착하였던 관계로 TiNi



(a)



(b)

Fig. 9. Displacement dependence of (a) microhardness, (b) Young's modulus for as-deposited and annealed TiNi thin films for 30 min at 450, 500, 550, and 600°C.

상이 형성되지 못한 비정질 상태가 원인이라고 판단되며, 열처리 온도가 450°C에서 500°C로 증가함에 따라 결정화 과정에서 박막의 경도값이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 550°C와 600°C에서도 박막의 경도값이 증가하고 있는데, 500°C 이상에서 Ti_2Ni 상이 석출되어 TiNi 박막의 소성변형을 억제시키는 역할(pinning effect)을 하기 때문으로 판단된다.

Fig. 9(b)의 탄성계수의 값도 경도값과 마찬가지로 열처리온도가 증가할수록 증가하고 있다. 이는 하중-변위곡선에서 설명한 바와 같이 경도값과 연관되는 접촉 깊이(h_c) 값의 감소로 인한 것이라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 DC-magnetron co-sputtering 장

치로 TiNi 박막을 제조하여 어닐링 열처리 온도변화에 따른 박막의 조직, 상변화 및 기계적 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착상태 TiNi 박막은 비정질의 구조를 가지며, 450°C 어닐링 온도에서는 부분적인 결정화가 일어났으며 500°C 이상에서는 완전한 결정화가 이루어졌다.
2. 500°C 이상의 고온 어닐링처리에서는 Ti₂Ni 석출물이 형성되었으며, 온도상승 시 M상(B19) ↔ A상(B2)으로 상변화가 일어났고, 냉각 시에는 A상(B₂) ↔ R상 ↔ M상(B19)의 2단계 상변화가 일어났다.
3. 어닐링 열처리 온도가 상승할수록 마르텐사이트 변태 온도는 상승하는데 이는 Ti₂Ni 석출물이 조대화되며 조밀도가 감소하기 때문이라 사료되었다.
4. 박막의 경도와 Young's modulus의 값은 열처리 온도증가에 따라 증가하고 있는데, 석출상이 TiNi 박막의 소성변형을 억제시키는 역할을 하기 때문으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 충북대학교 2006년도 학술연구지원사업에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. I. Otsuka : Shape Memory Alloys, Cambridge University Press, New York (1998) 1.
2. T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stockel, and C. M. Wayman : "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys", Butterworth-Heinemann Ltd, London (1990) 11.
3. A. Gyobu, Y. Kawamura, H. Horikawa and T. Saburi : Mater. Trans., JIM, **37** (1996) 697.
4. J. D. Busch and A. D. Johnson : J. Appl. Phys., **68** (1990) 6224.
5. Yong-Feng Lu, Xiao-Yu Chen, Zhong-Min Ren, Sha Zhu, Jian-ping Wang, Thomas Y. F. Liew : Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 5329.
6. J. L. He, K. W. Won and J. T. Chang : Thin Solid Films, **359** (2000) 46.
7. Sneddon : Int. J. Eng. Sci., **3** (1965) 47.
8. F. J. Gadium and N. Chencinski : IEEE Trans. Magn., **227** (1975) 11.
9. J. A. Thornton : J. Vac. Sci. Technol., **11** (1974) 666.
10. X. G. Tang, H. R. Zeng, A. L. Ding, P. S. Qiu, W. G. Luo, H. Q. Li and D. Mo : Solid State Commun., **116** (2000) 507.
11. T. Kikuchi, K. Ogawa, S. Kajiwara, T. Matsunaga, S. Miayzaki and Y. Tomota : Philos. Mag. **A78**(2) (1998) 467.