

Ar가스 분위기에서 PLD방법으로 제작된 TiNi박막의 조성 및 결정성에 관한 연구

차정옥 · 신진호 · 여승준 · 안정선[†] · 남태현*

경희대학교 물리학과, 서울 130-701

*경상대학교 금속재료공학과, 경남 660-701

(2007년 2월 8일 받음)

Ti-50 at. % Ni 합금 타겟으로 PLD(pulsed laser deposition)방법을 사용하여 TiNi 형상기억합금 박막을 제작하였다. Ar분위기(200 mTorr)와 고진공분위기(5×10^{-6} Torr)에서 제작한 TiNi 박막의 조성 및 결정성의 변화를 조사했으며, 박막의 조성은 에너지 분산 엑스선 분광 분석(EDXS)을 이용하여 조사하였고, 박막의 결정성은 엑스선 회절장치(XRD)를 이용하여 조사하였다. 박막의 조성은 기판과 타겟의 거리에 의존되었지만, 기판의 온도와는 무관함을 알 수 있었으며, Ar 분위기에서 플룸 안쪽에 기판이 위치하였을 때 조성 제어가 용이함을 알 수 있었다. 또한, Ar 가스 분위기에서 증착된 TiNi 박막은 고진공분위기에서 증착된 박막보다 더 낮은 온도(약 400°C)에서 in situ로 결정화됨을 알 수 있었다. 이들 결과는, PLD방법으로 TiNi 형상기억합금 박막을 제작할 때 분위기 가스의 압력이 결정화 온도를 낮추어 주는 중요한 역할을 할 수 있음을 시사한다.

주제어 : 펄스 레이저 증착, 형상기억합금, TiNi, 결정화 온도, 조성조절

I. 서 론

최근에 Micro electro mechanical system (MEMS) 분야에 응용될 수 있는 신소재를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 중에서도 형상기억특성과 초탄성성질을 가지고 있는 TiNi 합금이 잘 알려져있다[1]. TiNi 형상기억합금은 bimetal과 piezo 물질에 비하여 큰 작용범위를 가지고 있기 때문에 MEMS 응용에 큰 기대를 모으고 있다. 하지만, 벌크 TiNi 형상기억합금의 낮은 냉각 비율(cooling rate)로 인해 발생하는 늦은 열 응답시간은 향상되어야 할 과제이며, 이를 위한 방법으로 TiNi 형상기억합금의 박막화에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. TiNi 박막은 작은 양의 열로 가열과 냉각이 되기 때문에, MEMS와 Bio-MEMS micro-actuators(e.g. micropump[2], microwrapper[3], blood vessels[4]) 분야에 이용될 수 있는 매력적인 물질이다. 지금까지 TiNi 박막은 스퍼터링(sputtering)[5-9] 방법 이외에도 펄스레이저 증착(pulsed laser deposition)[10-12], flash evaporation[13], cathodic arc plasma ion plating[14] 등의 방법으로 제조되어 왔으며, 이 중에서 스퍼터링 방법이 가장 많이 사용되어 왔다. 그러나 스퍼터링 방법은 Ti과 Ni의 스퍼터링 수율의 차이에 의해 조성 제어가 쉽지 않은 것으로 알려져 있다.

TiNi 형상기억합금의 경우, 약간의 조성의 변화는 큰 상전이 온도의 차이로 나타나기 때문에[15], TiNi 형상기억합금 박막을 MEMS에 응용하기 위해서는 조성제어가 용이한 박막제조 방법의 개발이 절실히 요구되고 있다. 또한 Ti은 산소와의 반응성이 크기 때문에 오염(contamination) 없이 TiNi 박막을 성장시키기가 쉽지 않다.

펄스 레이저 증착방법은 여러 종류의 물질을 박막화 하는데 많이 사용되고 있으며, 스퍼터링 방법보다 쉽게 조성을 제어할 수 있는 것으로 알려져 있어, 이를 이용하여 TiNi 박막을 제작할 경우 박막의 조성제어 문제를 극복할 수 있을 것으로 기대된다. 지금까지 펄스 레이저 증착방법을 이용한 TiNi 박막제조에 대한 연구는 주로 진공 상태에서 이루어져 왔으나, 본 연구에서는 분위기 가스로 Ar 가스를 사용하여, 분위기 가스가 조성과 결정성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 기판과 타겟 사이의 거리와 기판의 온도가 조성 및 결정성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

본 실험에서 사용된 PLD 시스템의 개요도를 그림 1에 나타내었다.

* [전자우편] johnsonahn@khu.ac.kr

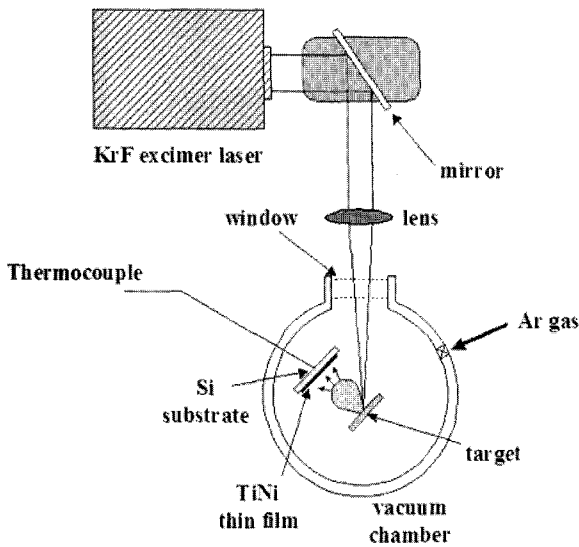


그림 1. PLD 시스템의 개요도

TiNi 형상기억합금 박막은 실리콘 (100) 기판 위에 TiNi 타겟(Ø20mm×5mm, Ti-50 at.%, Ni-50 at.%)을 사용하여 펄스 레이저 증착법으로 제작하였다. 펄스 레이저는 8Hz, 파장 248nm의 KrF 엑시머 레이저(Lambda Physik, COMPex 102)를 사용했으며, 타겟에 45° 각도로 레이저를 입사시켰다. 에너지 밀도는 1.24 J/cm²이며 타겟은 한 곳만 패이는 것을 막기 위해 약 20rpm의 속도로 회전시켰다. 증착 시간은 1시간이고, 타겟은 마이크로 크기의 입자들의 형성을 최소화 하기 위해 1200 SiC metallographic papers를 이용하여 표면을 연마했으며, 그 후에 초음파를 이용하여 메탄올을 세척을 했다. 챔버 안의 분위기 가스의 압력이 박막의 조성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 고진공(5×10⁻⁶Torr)과 Ar가스 압력 200mTorr의 조건에서 박막을 제조하였다. 타겟과 기판 사이의 거리가 박막의 조성 과 두께에 미치는 영향을 알아보기 위해 사이의 거리를 25~50mm로 변화시켜가며, 박막을 제작하였다. 기판의 온도에 따른 박막의 두께변화를 알아보기 위해 타겟과 기판의 거리를 고정시켜 둔 채 기판의 온도를 상온에서 600℃로 변화시켜 가며 박막을 제조 하였다. 박막의 두께는 DETAK3030으로 측정했으며, EDXS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy-HORIBA, EMAX-5770)을 이용해 조성을 분석하였다. 또한 기판의 온도가 박막의 결정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 기판의 온도를 상온에서 600℃의 범위에서 조절하였으며, XRD(X-Ray Diffractions)를 이용하여 박막의 결정성을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

고진공분위기와 Ar 분위기에서 관측되는 플룸 모양의 모식도를 그림 2에 나타내었다.

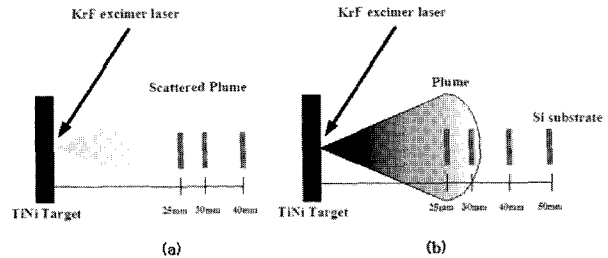


그림 2. 고진공분위기 (a)와 Ar 가스 분위기(b)에서의 플룸 모양의 모식도

그림 2 (a)에서 보듯이 진공상태에서는 타겟에서 튀어나온 Ti과 Ni 등의 입자들이 퍼지기 때문에 플룸의 모양은 전체적으로 경계가 확실하지 않다. 그러나 Ar가스가 챔버에 200mTorr 주입되었을 때에는 입자들의 운동이 분위기 가스와 충돌하여 제한 되기 때문에 그림 2 (b) 에서 보듯이 플룸은 진공일 때와 비교해서 제한된 영역에서 원뿔 모양으로 관측되며, 플룸의 경계도 뚜렷하게 관측된다. 레이저 에너지 밀도가 고정되어 있을 경우 플룸의 길이(타겟에서 표적의 법선방향)는 Ar 가스분압과 약한 상관관계를 가지고 있으며 Ar가스의 분압이 커질수록 플룸의 길이는 줄어든다.

타겟과 기판사이의 거리가 박막의 조성에 미치는 영향을 알아보기 위해 타겟-기판 거리를 25mm에서 50mm까지 변화시켰으며, 각 거리에서 성장된 TiNi 박막의 조성변화를 그림 3에 나타내었다. 고진공분위기에서 만들어진 박막의 조성은 타겟-기판 거리 전 구간에서 Ni 조성이 Ti 조성에 비해 크게 나타났으며, 타겟-기판의 거리가 30mm일 때를 제외하면 대부분의 구간에서 타겟의 조성과는 크게 달랐다. 반면에 Ar분위기에서 만들어진 TiNi의 박막의 조성을 살펴보면, 기판이 플룸의 안쪽에 있을 때에는 타겟의 조성 과 근접했으며, 이와 달리 기판이 플룸의 바깥쪽에 위치해 있을 때에는 타겟의 조성 과 큰 차이를 보였다. 또한 플룸 안쪽에서 증착된 TiNi 박막은 고진공분위기에서 증착된 박막과는 달리 Ti의 조성이 Ni의 조성 보다 크게 나타났다. 이 결과로부터 Ar 분위기에서 PLD 방법으로 TiNi 박막을 만들 때, 플룸의 안쪽에 기판이 위치할수록 화학양론적으로 타겟의 조성 과 가까운 TiNi 박막을 만들 수 있음을

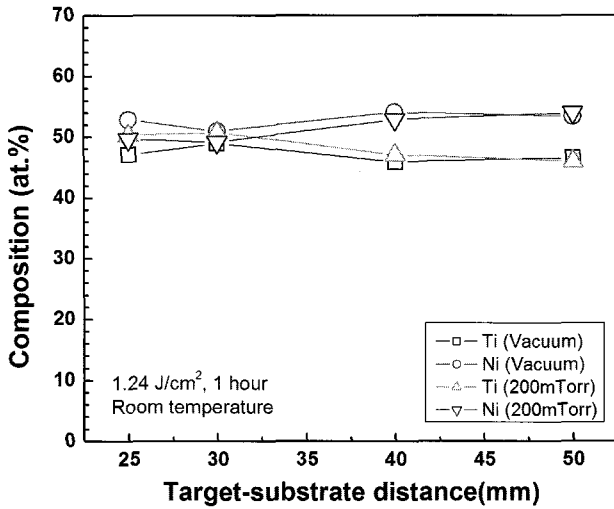


그림 3. 타겟-기판 사이의 거리에 따른 조성 변화

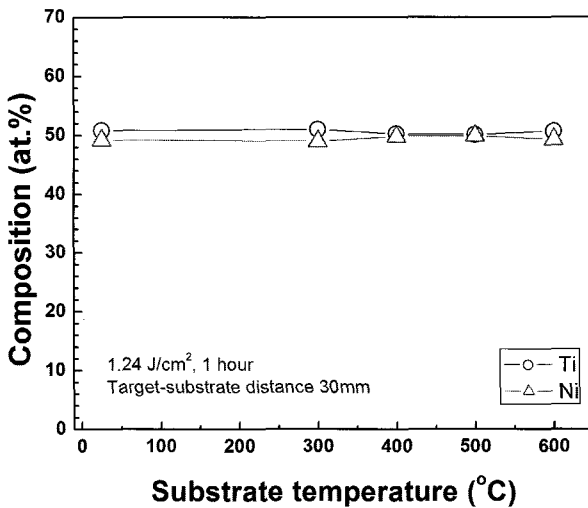


그림 4. 기판 온도에 따른 조성변화

알 수 있다. 스퍼터링 방법으로 증착할 경우 상대적으로 떨어지는 Ti 조성을 조정하기 위해 추가적인 방법이 사용되는 것에 비해[16, 18-21], Ar 분위기에서 PLD 방법을 사용하면 기판이 플룸 안쪽에 놓여 있을 때에 추가적인 방법을 사용하지 않고도 조성 조절이 용이함을 알 수 있다.

기판의 온도가 박막의 조성에 미치는 영향을 조사하기 위해 타겟과 기판 사이의 거리를 30mm로 고정한 후, Ar 가스 200mTorr 분위기에서 기판의 온도를 실온에서 600°C까지 변화시켰다. 각 기판 온도에서 만들어진 TiNi 박막의 조성변화를 그림 4에 나타냈다. 기판의 온도 변화에 TiNi 박막의 조성은 크게 변하지 않으며 모두 Ti의 조성이 Ni의 조성보다 높게 나타났다. 그림 5에는 그림 4와 같은

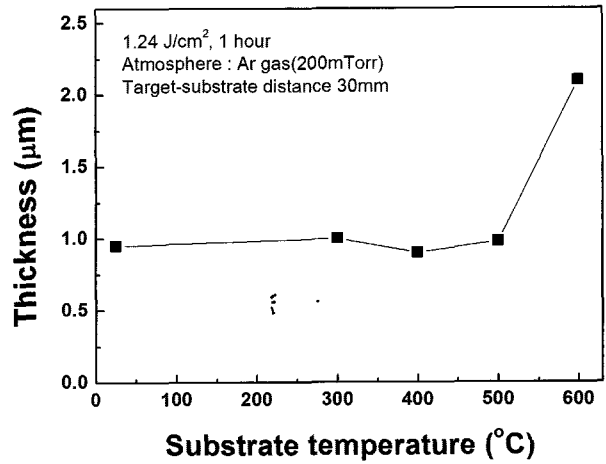


그림 5. 기판 온도에 따른 박막의 두께 변화

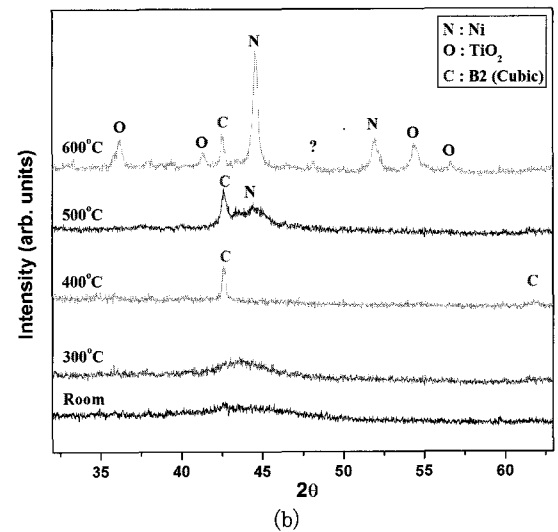
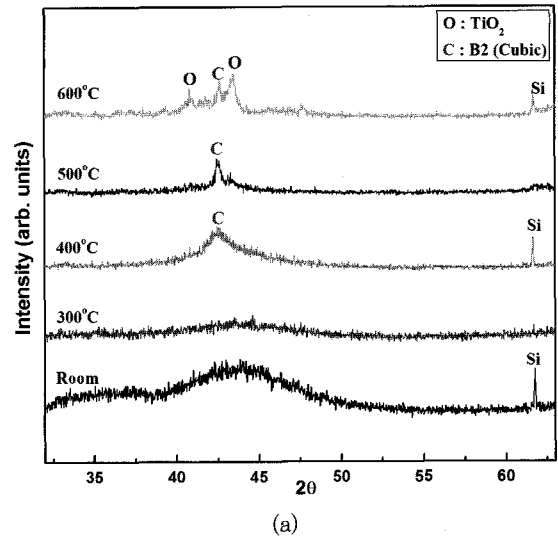


그림 6. 고진공 분위기(a)와 Ar 가스 분위기(b)에서 기판 온도를 달리하여 제작한 TiNi 박막의 XRD 패턴 결과

조건에서 제작한 박막의 기판온도에 따른 박막의 두께 변화를 측정하여 나타냈다. 기판의 온도가 500°C 이하일 경우에는 제작한 박막의 두께는 거의 같은 두께(약 1 μ m)를 보였으나, 기판의 온도가 600°C일 경우에는 약 2.6 μ m로 박막의 두께가 두꺼워졌다. 갑작스럽게 두께가 증가한 원인에 대해서는 뒤에 XRD 패턴 분석을 통해 언급하겠지만, 기판의 온도가 600°C일 때에는 Ti 입자가 산소와 반응하여 Ti₂O를 생성하기 때문인 것으로 밝혀졌다.

TiNi 합금이 형상기억합금 특성을 나타내는 것은 결정질 박막의 경우이며, 대부분 상온에서 증착된 TiNi박막들은 비정질 상태이기 때문에 TiNi 박막을 MEMS 응용분야에 활용하기 위해서는 결정질 박막을 제작할 필요가 있다. 비정질 상태인 TiNi 박막을 결정화시키기 위해서 대개 500°C 이상의 온도에서 post-annealing 과정을 거쳐야 하며, 이때 annealing의 시간과 온도 등에 의해 TiNi 형상기억합금의 상전이 온도와 초탄성 성질이 매우 민감하게 변화하는 것으로 알려져 있다 [6, 16, 17]. 높은 기판온도에서 박막을 증착하는 방법은 TiNi 박막을 post-annealing 과정 없이 in situ로 결정화 시키는 또 다른 방법으로, 최근 Lu 그룹이 고진공분위기에서 600°C의 Si 기판위에 PLD 방법으로 제작한 TiNi 박막이 결정성을 보임을 보고한 바 있다 [12]. Ar 분위기와 고진공분위기에서 in situ로 만들어진 TiNi 박막의 결정화 정도의 차이를 조사하기 위하여, 그림 6.에 나타낸 바와 같이 실온에서 600°C까지 기판의 온도를 변화시키면서 고진공분위기(5 \times 10⁻⁶ Torr)와 Ar 분위기(200 mTorr)에서 제작된 TiNi 박막의 XRD 패턴을 측정하였다. 이 때 타깃과 기판의 거리는 30mm로 고정시켰으며, 그 이유는 약간 Ti rich 박막이 상변화 온도가 상온 근처이기 때문에 MEMS 응용분야에 활용되기에 적절하며 그림 4.의 결과에서 알 수 있듯 TiNi 박막의 조성변화가 매우 작기 때문이다.

그림 6 (a)에서 알 수 있듯이 고진공 분위기에서 만들어진 TiNi 박막의 XRD 패턴을 보면 기판의 온도가 500°C 이상일 때 TiNi 합금의 austenitic B2구조 (110)에 대응되는 회절피크(2 θ \approx 42.7)가 관측되었으며, 600°C일 때에는 B2 피크 이외에도 TiO₂의 피크가 관측되고 있다. 반면 그림 6 (b)에서 보듯이 Ar 분위기(200 mTorr)에서 만들어진 TiNi 박막의 XRD 패턴은 기판의 온도가 300°C 이하에서는 결정성을 나타내는 회절피크를 관측할 수 없었으며, 기판의 온도가 400°C 이상일 때 austenitic B2구조 (110)에 대

응되는 회절피크가 관측되었다. 특히 기판 온도가 400°C일 때는 B2 구조의 (100) 피크 이외에도 (200)에 대응되는 2 θ \approx 61.2°에서도 회절피크가 관측되었다. 이 결과로부터 Ar 분위기에서 기판의 온도가 약 400°C일 때 결정화된 TiNi 박막을 얻을 수 있으며, 이는 고진공 분위기에서 결정화된 500°C보다 약 100°C 낮은 온도에서 결정화 된 TiNi 박막을 얻을 수 있음을 의미한다. 낮은 기판의 온도에서 결정화가 가능하면 경비 절감 이외에도 기판과 박막 사이에 확산작용을 줄일 수 있는 이점이 있으므로, TiNi 박막을 MEMS에 응용하는데 있어서 큰 이점으로 작용된다. Ar 분위기에서 기판온도 500°C일 때 만들어진 TiNi 박막의 XRD 패턴은 B2 피크 이외에도 순(pure) Ni 피크가 관측되었으며, 기판온도가 600°C일 때에는 B2, Ni 피크 이외에도 TiO₂ 피크도 관측되었다. 순 Ni의 결정 피크의 세기(intensity)가 증가하는 이유는 Ti이 산화되어 TiO₂를 생성하기 때문에, Ti과 결합하지 못한 Ni 입자들이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 다양한 온도의 기판위에 PLD 방법으로 제작된 TiNi 박막의 XRD 패턴 분석을 통해 분위기 가스로 사용된 Ar 가스가 결정화 온도를 낮추어 주는 중요한 역할을 하며, 기판의 온도가 약 400°C일 때 박막의 오염 없이 결정화된 TiNi 박막을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

TiNi 형상기억합금 박막을 Ti-50 at.% Ni 타깃을 사용하여 펄스레이저 증착 방법으로 제작하였다. 고진공분위기(5 \times 10⁻⁶ Torr)와 Ar 가스 분위기(200mTorr) 하에서 제작한 박막의 특성을 조사하기 위해 에너지 분산 X선 분광(EDXS) 분석 과 X-선 회절(XRD) 실험을 이용했으며 그 결과는 아래와 같다.

- 1) Ar가스 분위기(200 mTorr)에서 펄스레이저 증착방법을 이용하여 TiNi 박막을 제작할 경우, 스퍼터링 방법에서 알려진 조성 조정의 어려움을 기판이 플룸의 안쪽에 놓여있을 때 극복할 수 있음을 알 수 있었다.
- 2) Ar 분위기(200 mTorr)에서 펄스레이저 증착방법을 이용해 TiNi 박막을 만들 때, 기판 온도변화에 따른

TiNi 박막의 조성 변화는 거의 없었으며, 기판의 온도가 500°C 이상일 때 Ti 원소가 산소와 반응하여 TiO₂와 순 Ni 피크가 나타났다.

- 3) Ar 분위기에서 in situ로 증착된 TiNi 박막은 고진공 분위기에서 같은 조건으로 증착된 박막에 비해 약 100°C 정도 낮은 온도에서 결정화(약 400°C)됨을 알 수 있었다. 또한, 이처럼 in situ 결정화 온도가 낮아진 영향으로 Ar 분위기 하에서도 박막의 오염 없이 결정화된 TiNi 박막을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 말

본 연구는 서울시 산학연 협력사업의 지원으로 수행되었습니다. (과제번호 10583)

참고문헌

- [1] S. Miyazaki and A. Ishida, *Materials Science and Engineering* **A273-275**, 106 (1999).
- [2] D. Xu, L. Wang, G. Ding, Y. Zhou, A. Yu. B. Cai, *Sens. Actuators, A, Phys.* **93**, 87 (2001).
- [3] J. J. Gill, D. T. Chang, L. A. Momoda, G. P. Carman, *Sens. Actuators, A, Phys.* **93**, 148 (2001).
- [4] V. Gupta, V. Martynov, A. D. Johnson, *Actuator* **2002**, 355 (2002).
- [5] J. A. Walker, K. J. Gabriel, *Sensors Actuators A* **21-23**, 243 (1990).
- [6] J. D. Busch and A. D. Johnson, *J. Appl. Phys.* **68**, 6224 (1990).
- [7] A. D. Johnson, *J. Micromech. Microeng.* **1**, 34 (1991).
- [8] A. Ishida, A. Takei and S. Miyazaki, *Thin Solid Films* **228**, 210 (1993).
- [9] R. H. Wolf and A. H. Heuer, *J. Micro electromech. Syst.* **4**, 206 (1995).
- [10] K. Ikuta, M. Hayashi, T. Matsuura and H. Fujishiro, *NewYork*, 355 (1994).
- [11] H. D. Gu, K. M. Leung, C. Y. Chung, L. Yon, X. D. Han, K. S. Chan and J. K. L. Lai, *Thin Solids Films* **330**, 196 (1998).
- [12] Yong-Feng Lu, Xiao-Yu Chen, Zhong-Min Ren, Sha Zhu, Jian-Ping Wang, Thomas Y. F. Liew, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5329 (2001).
- [13] E. Makino, M. Uenoyama, T. Shibata, *Sens. Actuators, A, Phys.* **71**, 187 (1998).
- [14] J. L. He, K. W. Won, J. T. Chang, *Thin Solid Films* **359**, 46 (2000).
- [15] K. N. Melton, *Butterworth Heinemann, London*, 21 (1990).
- [16] S. Miyazaki and A. Ishida, *Mater. Sci. Eng. A* **273-275**, 106 (1999).
- [17] H. J. Lee A. G. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1146 (2004).
- [18] A. Gyobu, Y. Kawamura, H. Horikawa and T. Saburi, *Materials Transactions, JIM* **374**, 697 (1996).
- [19] T. Lehnert, H. Grimmer, P. Boni, M. Horisberger, R. Gotthardt, *Acta Mater.* **48**, 4065 (2000).
- [20] C. L. Shih, B. K. Lai, H. Kahn, S. M. Philips, A. H. Heuer, *J. MEMS* **10**, 69 (2001).
- [21] E. Quandt, C. Halene, H. Holleck, K. Feit, M. Kohl, P. Schlomacher, A. Skokan, *Sen. Actuators, A, Phys.* **53**, 434 (1996).

Study on the Composition and Crystallization of TiNi Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition in Ambient Ar Gas

J. O. Cha, C. H. Shin, S. J. Yeo, J. S. Ahn[†] and T. H. Nam^{*}

Dept. of Physics, Kyung Hee Univ. Seoul 130-701

**Division of Materials Science and Engineering & RIIT, Gyeong Sang National Univ. Gyeongnam 660-701*

(Received February 8, 2007)

TiNi shape memory alloy(SMA) was fabricated by PLD(plused laser deposition) using equiatomic TiNi target. Composition and crystallization of TiNi thin films which were fabricated in ambient Ar gas(200mTorr)and vacuum(5×10^{-6} Torr) were investigated. Composition of TiNi thin films was characterized by energy-dispersive X-ray spectrometry (EDXS) and crystallization was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The composition of films depends on the distance between target and substrate but does not sensitively depend on the substrate temperature. It is found that the composition of films can be easily controlled when substrate is placed inside plume in ambient Ar gas. It is also found that the in situ crystallization temperature (ca. 400°C) in ambient Ar gas is lowered in comparison with that of TiNi film prepared under vacuum. The low crystallization temperature in ambient Ar gas makes it possible to prepare the crystalline TiNi thin film without contamination.

Keywords : Pulsed laser deposition, TiNi, Shape memory alloy, Crystallization temperature, Control of composition

* [E-mail] johnsonahn@khu.ac.kr