

## DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 TiNi 형상기억합금 박막의 상변태 거동 특성

배주현<sup>1</sup> · 허선철<sup>2</sup> · 최병근<sup>3</sup> · 정효민<sup>4</sup> · 노정필<sup>†</sup>

(Received July 26, 2018 ; Revised September 14, 2018 ; Accepted September 28, 2018)

### Phase transformation behavior of TiNi shape-memory-alloy thin films deposited using DC magnetron sputtering

Joo-Hyeon Bae<sup>1</sup> · Sun-Chul Huh<sup>2</sup> · Byeong-Keun Choi<sup>3</sup> · Hyo-Min Jeong<sup>4</sup> · Jung-Pil Noh<sup>†</sup>

**요약:** TiNi 형상기억합금 박막은 마이크로 머신을 구동하기 위한 초소형 액추에이터로 활용될 수 있는 매우 매력적인 재료이다. 본 연구에서는 다양한 박막제조방법 중에서 산업적으로 가장 널리 사용되고 있는 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 TiNi 형상기억합금 박막을 제조하였다. EDS, FE-SEM, XRD, DSC, 저온XRD실험을 통하여 제조된 박막의 상변태 거동에 영향을 미치는 열처리 조건 및 결정립 크기 영향에 대해서 조사하였다. 상온에서 증착된 as-deposited 박막은 비정질 상태였으며, 873K에서 1시간 동안 진공열처리함으로써 완전한 결정질 박막을 얻을 수 있었다. 하지만 결정립 크기 효과로 인하여 상변태 (오스테나이트→마르텐사이트) 개시온도가 123K이하로 매우 낮아진다는 것을 확인하였다.

**주제어:** TiNi 박막, 형상기억합금, 상변태 거동, 결정립 크기

**Abstract:** The TiNi shape memory alloy is a highly desirable material for thin films that can be used in actuators for driving micro-machines. This study involved the deposition of a TiNi shape memory alloy thin film via magnetron sputtering, which is widely using in the industry among several thin film fabrication methods. The influence of the heat treatment condition and grain size effect on the phase transformation of the fabricated thin films was investigated by performing EDS, FE-SEM, XRD, DSC, and low-temperature XRD analysis. The As-deposited thin film deposited at room temperature is amorphous, and it can be made crystalline by annealing at 873 K for 1 hour. However, the phase transformation (austenite→ martensite) temperature of the shape memory alloy was lower than 123 K owing to the grain size effect.

**Keywords:** TiNi thin film, Shape memory alloy, Phase transformation behavior, Grain size

## 1. 서론

Micro electro mechanical systems과 나노기술의 발전으로 마이크로-머신이 차세대 바이오, 의료, 반도체 산업분야에서 많이 응용될 것으로 기대되고 있다. 이러한 마이크로-머신을 구동하기 위한 고성능 초소형 액추에이터 개발의 필요성이 증가하고 있다. 지금까지 연구되고 있는 많은 액추

에이터 소자 중에서 냉각과 가열을 통해 형상변화를 일으키는 형상기억합금은 간단하면서도 소형화에 유리한 매력적인 후보이다. 다양한 형상기억합금 중에서 Ti-Ni계 합금은 큰 변태변형량, 높은 슬립입계응력 및 뛰어난 내부식성 등의 많은 장점을 가지고 있어[1][2], 현재 소형기계의 액추에이터로서 여러 분야에서 이미 사용되고 있다[3]-[5]. 따라

<sup>†</sup> Corresponding Author (ORCID : <https://orcid.org/0000-0002-6937-2780>): professor, Department of Energy and Mechanical Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, 38, Cheondaegukchi-gil, Tongyeong, Gyeongnam, 53064, Korea, E-mail: nohjp@gnu.ac.kr, Tel: 055-772-9110

1 M.S Candidate, Energy and Mechanical Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, E-mail: jhyeonb@gnu.ac.kr, Tel: 055-772-9110

2 professor, Energy and Mechanical Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, E-mail: schuh@gnu.ac.kr, Tel: 055-772-9110

3 professor, Energy and Mechanical Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, E-mail: bgchoi@gnu.ac.kr, Tel: 055-772-9110

4 professor, Energy and Mechanical Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, E-mail: hmjeong@gnu.ac.kr, Tel: 055-772-9110

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서 Ti-Ni계 형상기억합금을 박막형태로 제조한다면 마이크로-머신용 액추에이터로 활용될 수 있는 가능성이 매우 높다고 사료된다.

TiNi 형상기억합금 박막의 제조에는 스퍼터링법, PLD법 [6] 등 다양한 방법들이 연구되고 있다. 이 중에서도 뛰어난 재현성과 높은 밀착력을 갖는 마그네트론 스퍼터링법이 가장 널리 연구되고 있다[7].

본 논문에서는 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 TiNi 형상기억합금 박막을 제조하고 박막의 상변태 거동에 미치는 열처리 조건 및 결정립 크기의 영향에 대해서 조사하였다.

## 2. 실험방법

DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 TiNi 형상기억합금 박막을 제조하였다. 박막 증착을 위한 기판으로 두께 1mm, 가로 26mm, 세로 76mm 길이의 슬라이드 글라스를 사용하였다. 기판을 홀더에 장착하기 전에 아세톤과 알코올을 이용하여 각각 15분간 초음파 세척하였다. 스퍼터링에는 직경 2inch의 순수 Ti과 순수 Ni을 타겟으로 사용하였으며, 타겟의 순도는 각각 99.995%와 99.990%이었다. 로터리펌프와 터보분자펌프를 이용하여 6.67 X10<sup>-4</sup>Pa의 고진공을 만들었으며, 플라즈마 생성을 위해 아르곤 가스를 주입하여 0.199Pa의 작업진공도를 유지하였다. 타겟과 기판의 거리는 80mm이었으며, 등원자 조성의 TiNi 박막을 제조하기 위하여 Ti과 Ni의 전력을 각각 180W와 62W로 고정하였다. 기판의 위치에 따른 조성의 불균일을 최소화하기 위하여 박막을 성장하는 동안 기판 홀더를 30rpm으로 회전하였다. 또한 타겟 표면의 불순물로 인한 박막의 오염을 막기 위하여 10분간 Pre-Sputtering을 실시한 후 270분 동안 박막을 증착하였다. 박막 성장을 시작할 때, 기판의 초기온도는 293K이었으며, 270분의 성장 시간이 지난 후 기판의 온도는 323K이었다. 이때 기판의 온도는 기판 홀더 앞에 부착된 k-type의 열전대를 이용하여 측정하였다.

증착된 박막의 조성은 Energy dispersive spectroscopy(EDS, TESCAN, MIRA3 LM)를 이용하여 조사하였으

며, 50.2Ti-49.8Ni(at.%)의 박막이 제조되었음을 확인하였다. 박막의 단면 및 표면형상은 Field-Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM, TESCAN, MIRA3 LM)을 이용하여 관찰하였으며, 박막의 결정구조 분석은 X-ray diffraction(XRD, Bruker AXS, D2 PHASER)를 이용하여 조사하였다. 그리고, Differential Scanning Calorimetry(DSC, TA Instrument, DSC Q20) 및 저온XRD(Bruker AXS, D8 Advance)를 이용하여 상변태 거동을 분석하였다.

증착된 박막의 결정화를 위하여 박막을 기판에서 분리한 후 석영관에 진공 봉입하여 열처리 하였다. 석영관의 진공도는 2.66X10<sup>-3</sup>Pa이었고, 773K, 873K, 그리고 973K의 온도에서 열처리하였다. 한편, 열처리된 박막의 조성은 열처리 전의 조성과의 동일함을 EDS실험을 이용하여 확인하였다.

## 3. 실험결과

Figure 1은 as-deposited TiNi 박막의 표면과 단면을 FE-SEM을 통해 관찰한 결과이다. 박막의 클러스터 사이즈는 약 25nm이었으며(Figure 1 (a)), 270분 동안 성장된 박막의 두께는 약 1.7um이었다(Figure 1 (b)). 이를 통해 계산된 박막의 성장속도는 약 0.105nm/sec이었다.

성장된 박막의 결정구조를 해석하기 위하여 상온에서 XRD 분석을 실시하였다(Figure 2). XRD분석은 0.016°/sec의 scan speed로 30~80°의 2θ범위에서 수행되었다. Figure 2에서 알 수 있듯이 as-deposited 박막에서는 뚜렷한 결정화 피크가 관찰되지 않았으며, 이를 통해 as-deposited 박막이 비정질 상태임을 알 수 있었다. 일반적으로 형상기억합금이 가지는 형상기억효과 및 초탄성효과는 결정의 상변태 (오스테나이트↔마르텐사이트)에 기인한다고 알려져 있다. 따라서 as-deposited 박막을 결정화 하기 위한 열처리 작업을 수행하였다. Figure 2는 773K, 873K, 그리고 973K에서 각각 1시간 동안 진공열처리된 박막의 XRD 결과를 보여준다. 773K에서 1시간 동안 열처리된 박막에서는 결정상에 해당하는 뚜렷한 피크를 관찰할 수 없었다. 하지만 873K에서 열처리된 박막에서는 오스테나이트(B2)상에 해

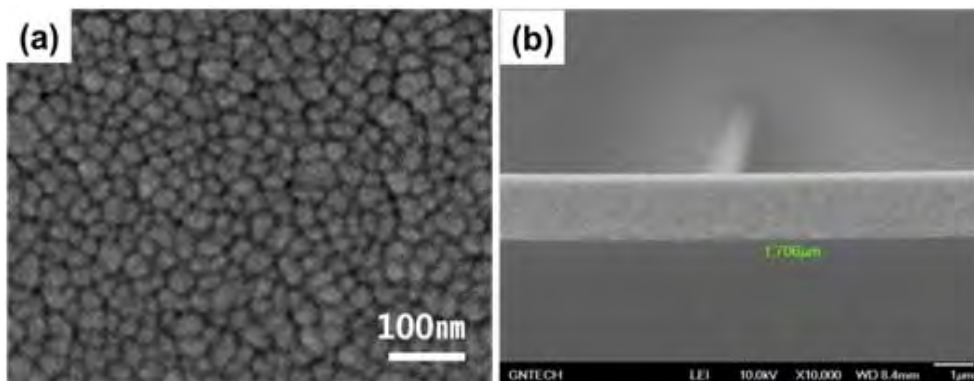


Figure 1: (a) surface and (b) cross-section image of as-deposited 50.2Ti-Ni(at.%) thin film

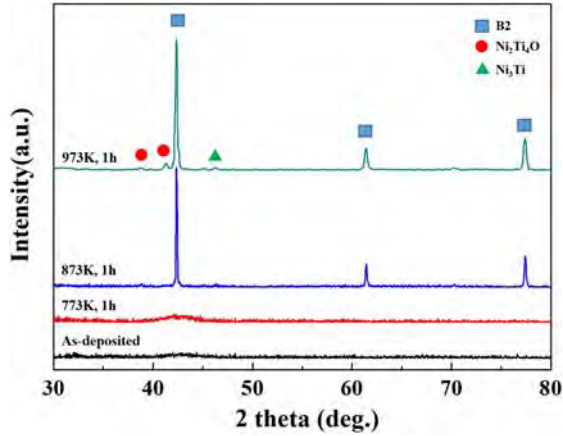


Figure 2: XRD patterns of as-deposited 50.2Ti-Ni(at.%) thin film and heat treated at 773K, 873K, and 973K for 1h

당하는 42.5°, 61.6°, 77.8°의 위치에서 뚜렷한 피크가 관찰되었다. 열처리 온도를 973K까지 증가시키면 B2상 이외에 석출물(Ni<sub>3</sub>Ti)과 산화물(Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O)이 발생 하는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 873K에서 1시간 동안 진공 열처리된 박막의 DSC 결과를 나타낸다. 423K부터 150K의 범위에서 냉각과 가열을 하였으며, 냉각과 가열속도는 0.166K/sec로 실시하였다. Figure 3에서 알 수 있듯이, 냉각과 가열 과정에서 뚜렷한 피크를 관찰할 수 없었다. 형상기억합금은 냉각과 가열과정에서 상변태에 의한 발열과 흡열반응이 각각 발생하며, 이를 통해 상변태 온도를 측정할 수 있다고 알려져 있다. 하지만 Figure 3의 DSC 결과에서는 명확한 상변태 거동 및 변태온도를 확인할 수 없었다.

온도 변화에 따른 상변태 거동을 정확하게 확인하기 위하여 저온 X선 회절시험을 통해 결정구조를 분석하였다. Figure 4는 온도를 변화시키면서 측정된 X선 회절 분석 결과를 보여준다. 303K부터 123K까지 온도를 변화시키며 X선 회절분석을 실시하였다. 0.016°/sec의 scan speed로 30~80°의 2θ범위에서 측정하였으며, 각 설정온도에 대한 온도편차는 ±0.5K 이었다. Figure 4에서 알 수 있듯이, 측정

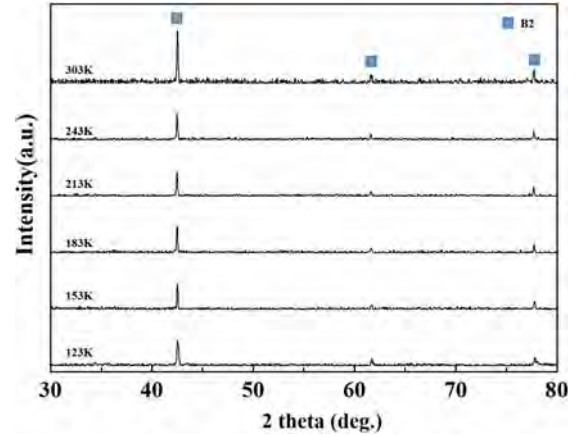


Figure 4: Low-temperature XRD results of 50.2Ti-Ni(at.%) thin film annealed at 873K for 1h

한 모든 온도에서 B2상 만이 분석되었다. 이는 결정화된 박막을 123K까지 냉각하여도 마르텐사이트 상변태가 일어나지 않는다는 것을 의미하며, Figure 3의 DSC 결과와 일치하고 있다.

Ti-Ni 등원자조성 합금의 마르텐사이트 상변태 개시온도는 약 330K으로 알려져 있다[8]. 하지만 DSC와 저온 XRD 실험 결과(Figure 3, Figure 4)를 통해, 상온에서 증착된 합금 박막의 마르텐사이트 상변태온도가 123K 이하로 매우 낮은 것을 알 수 있었다. 일반적으로 TiNi 합금의 상변태온도에 영향을 주는 인자는 합금의 조성, 결정립 크기, 박막 내부의 잔류응력 등으로 알려져 있다[2][9][10]. 본 연구에서는 EDS 측정을 통하여 TiNi합금 박막이 등원자 조성을 확인하였다. 따라서, 합금조성에 의한 상변태온도 저하는 예상 가능한 원인에서 제외할 수 있다. 또한 박막내부에 잔류응력이 존재하면, 마르텐사이트 상변태 온도가 증가한다고 보고되고 있다[10]. 한편, Guanjun Pan은 박막의 두께 및 결정립 사이즈에 따른 마르텐사이트 상변태 거동을 조사하였으며, 결정립계 밀도증가에 의한 마르텐사이트 성장 억제에 의하여 31nm 이하의 결정립 사이즈에서 마르텐사이트 변태온도가 173K 이하로 급격히 감소한다고 보고하였다[9].

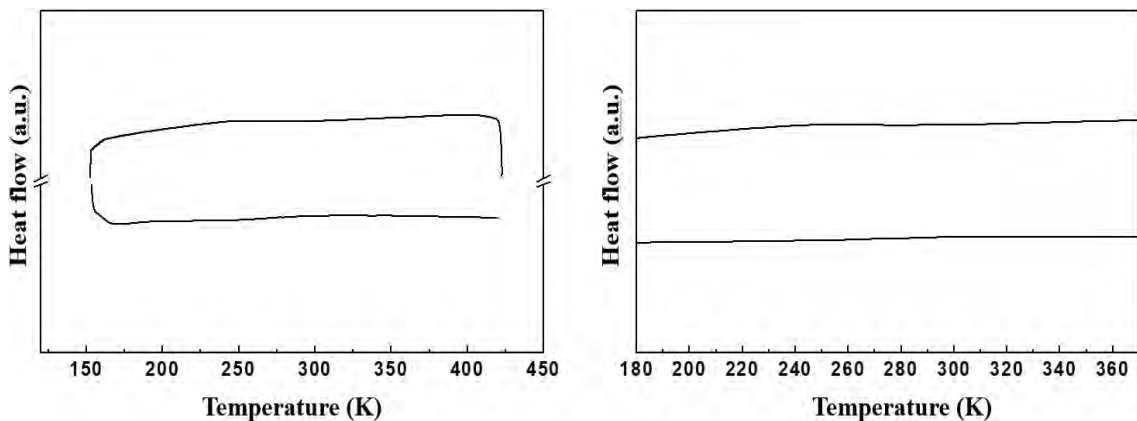
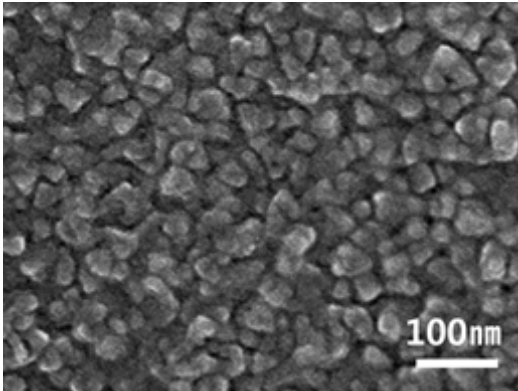


Figure 3: DSC results of 50.2Ti-Ni(at.%) thin film annealed at 873K for 1h



**Figure 5:** FE-SEM image of 50.2Ti-Ni(at.%) thin film annealed at 873K for 1h

**Figure 5**는 873K에서 1시간 동안 결정화 열처리된 박막의 FE-SEM사진이다. 873K에서 1시간 동안 열처리된 박막의 결정립 사이즈는 약 29nm로 나노크기의 결정립을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 마르텐사이트 변태온도의 급격한 저하는 결정립 사이즈의 감소 때문이라고 사료된다. 향후 마르텐사이트 변태온도의 상승을 위하여 결정립 사이즈 증대를 위한 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다.

#### 4. 결 론

DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 등원자 조성의 TiNi 형상기억합금 박막을 증착하였다. 박막은 상온에서 증착되었으며, as-deposited 박막은 비정질이었다. 873K에서 1시간 동안 열처리된 박막은 오스테나이트(B2)상의 완전한 결정화를 이루었으나, DSC와 저온XRD 실험을 통하여 123K까지 냉각하여도 마르텐사이트 변태가 발생하지 않는다는 것을 확인하였다. 873K에서 1시간 동안 열처리된 박막의 결정립 크기는 약 29nm로 측정되었으며, 이 때문에 변태온도가 123K 이하로 낮아진다고 추측할 수 있었다. 향후 결정립 크기에 영향을 미치는 박막성장조건(성장속도, 전력량, 성장온도 등)에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다.

#### 후 기

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.2017057632).

#### References

- [1] S. Miyazaki and A. Ishida, "Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films," *Materials Science and Engineering A*, vol. 273-275, pp. 106-133, 1999.
- [2] K. Otsuka and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys," *Progress in Materials Science*, vol. 50, no. 5, pp. 511-678, 2005.
- [3] H. Rodrigue, W. Wang, B. Bhandari, M. W. Han, and S. H. Ahn, "SMA-based smart soft composite structure capable of multiple modes of actuation," *Composites Part B: Engineering*, vol. 82, pp. 152-158, 2015.
- [4] G. Yuan, Y. Bai, Z. Jia, D. Hui, and K. T. Lau, "Enhancement of interfacial bonding strength of SMA smart composites by using mechanical indented method," *Composites Part B: Engineering*, vol. 106, pp. 99-106, 2016.
- [5] J. Raghavan, T. Bartkiewicz, S. Boyko, M. Kupriyanov, N. Rajapakse, and B. Yu, "Damping, tensile, and impact properties of superelastic shape memory alloy (SMA) fiber-reinforced polymer composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 41, no. 3, pp. 214-222, 2010.
- [6] M. G. Han and S. Y. Chun, "Growing behavior of Nanocrystalline TiN films by asymmetric pulsed DC reactive magnetron sputtering," *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 48, no. 5, pp. 342-347, 2011.
- [7] J. Musil and J. Vlcek, "A perspective of magnetron sputtering in surface engineering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, no. 1-3, pp. 162-169, 1999.
- [8] B. Ramachandran, R. C. Tang, P. C. Chang, Y. K. Kuo, C. Chien, and S. K. Wu, "Cu-substitution effect on thermoelectric properties of the TiNi-based shape memory alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 20, pp. 203702-1~203702-7, 2013.
- [9] G. Pan, Z. Cao, M. Wei, J. Shi, L. Xu, and X. Meng, "Thickness and grain size dependence of B2-R martensitic transformation behaviors in nanoscale TiNi films," *Materials Letters*, vol. 130, pp. 285-288, 2014.
- [10] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge, United Kingdom, Cambridge University Press, 1999.