

合金ターゲットを用いて作製した スパッタZrCuNiAl金属ガラス薄膜*

井上尚三** 船越政伸*** 清水実結*** 吉木啓介† 生津資大†

ZrCuNiAl Metallic Glass Films Prepared by rf Magnetron Sputtering Using an Alloy Target

Shozo INOUE, Masanobu FUNAKOSHI, Miki SHIMIZU, Keisuke YOSHIKI and Takahiro NAMAZU

Metallic glass alloy can be a promising structural material for MEMS application because of its superior properties. However, there was limited information on fabrication and properties of thin metallic glass films. This paper reports the metallic glass film deposited by rf magnetron sputtering using a $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ alloy target. Although the composition of as-deposited films changes along with the substrate position, it was found that films grew with relatively uniform composition at the substrate holder center facing within the target erosion circle. Ar pressure also affected the film composition. Residual stress of deposited films changes from compressive to tensile with increasing Ar pressure as crystalline metallic films did. Tensile fracture stress of deposited films rapidly decreased when the Ar pressure was higher than 0.7 Pa, while the microhardness of deposited films were ~ 6 GPa regardless of Ar pressure. The deposited films showed glass transition behavior and the ability of micro-molding.

Key words: metallic glass films, sputtering, residual stress, microhardness, stress-strain curve

1. 緒 言

一般に、アモルファス合金は融液を臨界速度以上で急冷することによって作製される。この臨界速度は合金によって異なるが、Zr基合金をはじめとした一部の合金では比較的遅い冷却速度でもアモルファス構造を実現できることが知られている。これらの合金では従来作製が困難であったバルク状のものを得ることができるだけでなく、明確なガラス転移挙動を示すという点で従来のアモルファスとは一線を画す特徴を有しており、金属ガラスと呼ばれている¹⁾。金属ガラスは、高強度、低ヤング率、大弾性変形能などの特性を持つだけでなく、過冷却液体となる温度領域では通常の塑性加工では不可能な大変形を伴った加工が可能になることからMEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) 材料としての応用も期待できる²⁾⁻⁴⁾。しかし、もともと大きなバルク状の材料を得ることができる点に注目が集まっていたため、薄膜化に関する研究例はあまり多くない⁵⁾⁻⁷⁾。特に薄膜の基本的な機械的性質については、硬さ以外の報告は殆ど無いのが現状である。

そこで、本研究ではMEMS構造材料への応用に向けてZr基金属ガラスの中でも過冷却液体領域が広い $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ の組成 (at%) を持つ合金⁸⁾をターゲットとして薄膜化し、成膜条件による組成ずれや残留応力の発生状況、さらに機械的特性やガラス転移挙動を評価することを目的とした。

2. 実験方法

薄膜試料は、高周波マグネトロンスパッタリング法によって作製した。ターゲットは $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 合金円板 ($\phi 75 \times 5$ mm, 99.9%) である。基板は、ガラス、石英、(001)Siウエハおよび銅箔 (厚さ 100 μ m) を評価用途に応じて使い分けた。なお、ター

ゲット-基板間距離は 50 mm であり、ターゲット上に形成されるエロージョン直径は約 40 mm である。投入電力は全ての実験で 150 W で一定とし、基板温度は特に加熱せず室温とした。用いた装置の主排気ポンプはターボ分子ポンプであり、到達真空度は 1×10^{-4} Pa である。スパッタガスは純Ar (99.999%) であり、0.2 ~ 1.4 Pa の範囲で変化させた。本研究で変化させたAr圧の範囲内では、成膜速度はほぼ 30 nm/min で一定であった。

薄膜の表面および断面形態は電界放射型走査電子顕微鏡 (SEM, 日立製作所: S-4800) によって観察するとともに、附属のエネルギ分散型 X 線分析器 (堀場製作所: X-max) によって組成分析を行った。薄膜の残留応力は、厚さ 110 μ m の薄いガラス基板を用い、薄膜成長前後の基板の反りの変化をニュートンリング法によって測定することによって求めた。薄膜の硬度とヤング率は、ナノインデント (エリオニクス: ENT-1100a) によって評価した。また、温度調節機構を有する小型引張り試験装置 (セイコーインスツル: TMA-6100) を用い、引張り試験やガラス転移挙動の観察を実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 ZrCuNiAl 薄膜の組成に影響を及ぼす因子

3.1.1 基板位置の影響

図 1 は Ar 圧 0.4 Pa, 投入電力 150 W で作製した薄膜の典型的な X 線回折図形である。本研究で作製した薄膜は、全てこの図と同様の回折図形を示す非晶質であった。Ar 圧 0.4 Pa で基板ホルダー中心位置に成長した薄膜の組成は、Zr : Cu : Ni : Al = 62.0 : 12.6 : 11.6 : 13.7 であり、ターゲット材料に比べて Al と Ni が過剰で、Zr と Cu が不足した薄膜が成長していることがわかった。基板ホルダー上での組成分布を調べた結果を図 2 に示す。縦軸の組成は基板ホルダー中心での薄膜の組成からのずれで表示しており、横軸のホルダー中心からの距離に対してプロットしている。この図から、ホルダー中心で過剰であった Ni と Cu は中心から離れるとともに減少傾向にあり、ホルダー中心で不足していた Zr は増加傾向にあることがわかる。Al については一旦減少するが 50

* 原稿受付 平成 26 年 9 月 3 日

掲載決定 平成 26 年 10 月 30 日

** 正 会 員 兵庫県立大学大学院工学研究科 (姫路市書写 2167)

*** 兵庫県立大学大学院生 (現, 三菱電機株式会社)

† 兵庫県立大学大学院工学研究科 (姫路市書写 2167)

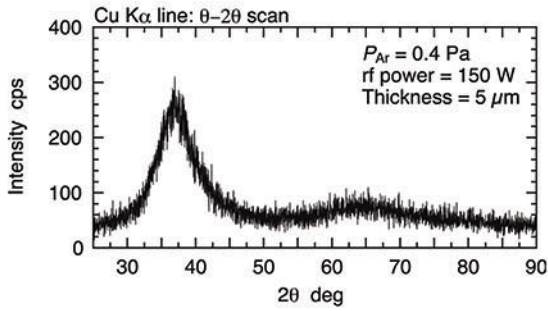


Fig. 1 Typical X-ray diffraction pattern of the as-deposited film deposited at 0.4 Pa

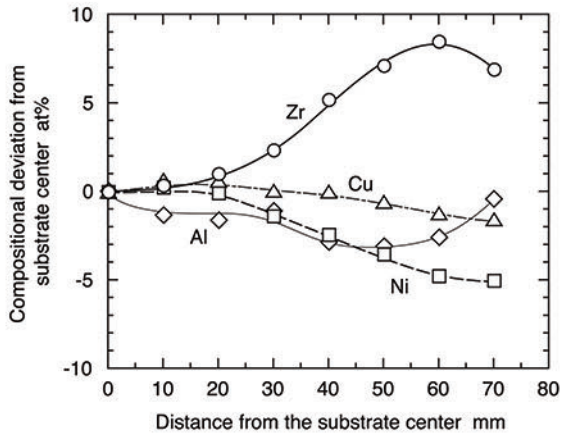


Fig. 2 Variation of film composition as a function of the distance from the center of the substrate holder

mm以上では増加に転ずることが明らかとなった。このように基板ホルダー位置による組成分布が生じる原因の一つとして、各元素によってスパッタ粒子の放出角度が異なっていることが考えられる。Hoら^{9) 10)}は、Ti-Ni形状記憶合金を合金ターゲットから作製する場合に、基板ホルダー中心ではNiリッチの薄膜が成長するのに対し、ホルダー周辺部ではTiリッチの薄膜が成長することを示している。また、彼らはターゲットの温度を高温にすることで、ターゲットと同じ組成の薄膜を成長させられると述べている。本研究ではターゲットの温度コントロールはできなかったため、同様の組成制御を行うことが可能かは不明である。また、図2からは、基板ホルダーの中心から20 mm程度の領域（直径40 mm）では大きな組成むらの無いこともわかる。この範囲は、ホルダーに対向するターゲットのエロージョン内側の範囲に相当している。

3.1.2 スパッタガス圧の影響

次に、成膜条件がZrCuNiAl薄膜組成に及ぼす影響を調査した。図3に、投入電力150Wを一定としてAr圧を変化させた場合に基板ホルダー中心部で成長した薄膜の組成を示す。この図から、低Ar圧ではZr、Cuが不足しAl、Niが過剰の薄膜が成長しているが、Ar圧を高くするにつれてAlとNiが減少するとともにZrの組成が増加していく様子がうかがえる。この現象は、Ar圧によってスパッタ粒子の放出角度分布、スパッタ率や空間中でのAr分子による散乱確率などが変化するために生じていると考えられる。Ar圧によってターゲットの自己バイアス電圧や平均自由行程が変化するためである。

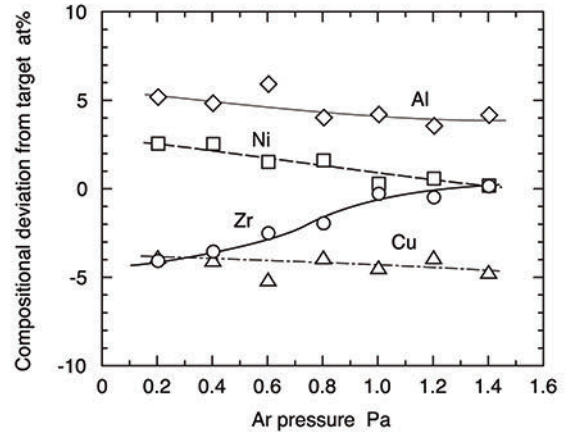


Fig. 3 Composition of the film deposited at the center of the substrate holder as a function of Ar pressure

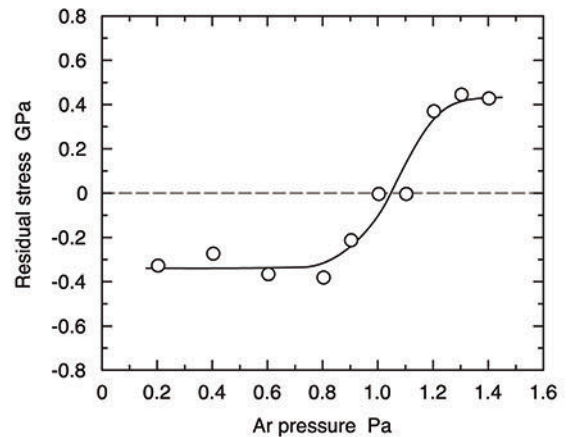


Fig. 4 Residual stress of as-deposited films as a function of Ar pressure

3.2 ZrCuNiAl 薄膜の残留応力

ZrCuNiAl 薄膜（膜厚：~600 nm）の残留応力と薄膜作製時のAr圧との関係を調査した結果を図4に示す。この図より、Ar圧0.2~0.8 Paで作製した薄膜は約0.3 GPaの圧縮残留応力を持っているが、Ar圧をそれ以上に増加させると圧縮の残留応力は減少し始め、逆に引張りの残留応力へと反転する様子が認められる。Hoffmanら^{11) 12)}はこのような残留応力の反転現象を多くの金属結晶薄膜において観察しており、我々も本研究で用いた装置でCr、CuおよびZr結晶薄膜について同様の現象が生じることを確認している。図5に、残留応力の向きが反転するAr圧をターゲットの原子量に対してプロットした結果を示す。図中、ZrCuNiAl薄膜の結果は平均原子量の位置にプロットした。この図には、本研究に加えてHoffmanらの結果も示している。彼らの結果からわかるように、応力が反転するAr圧はターゲット材料の種類によって変化し、重い金属ほど高圧力側にシフトしていく。本研究の純金属薄膜の応力反転が生じたAr圧は、彼らより1桁ほど高圧側にずれており傾きも幾分異なるが、重い金属ほど高圧側に遷移していることがわかる。一方、ZrCuNiAl薄膜のプロット（図中□）は本研究室の他の金属結晶薄膜の結果を内挿した曲線上にあり、非晶質の金属薄膜の残留応力も結晶薄膜のそれと

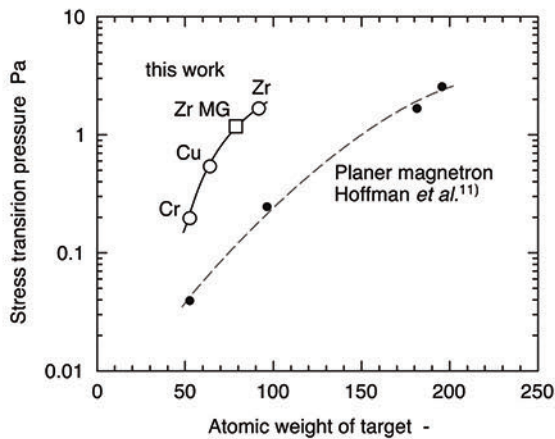


Fig. 5 Relationship between Ar pressure showing stress transition from compressive to tensile and atomic weight of the target

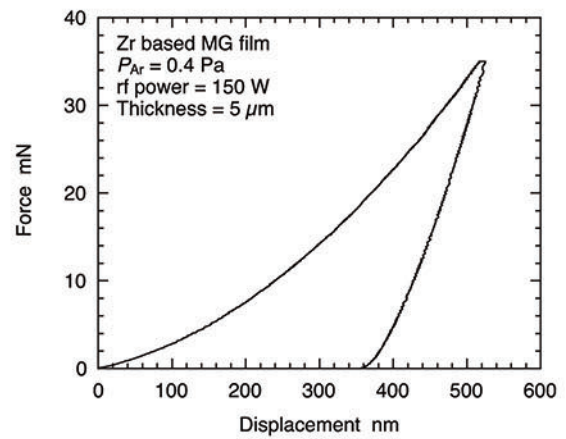


Fig. 7 Typical force curve taken by a nano-indentation test for the film deposited at 0.4 Pa

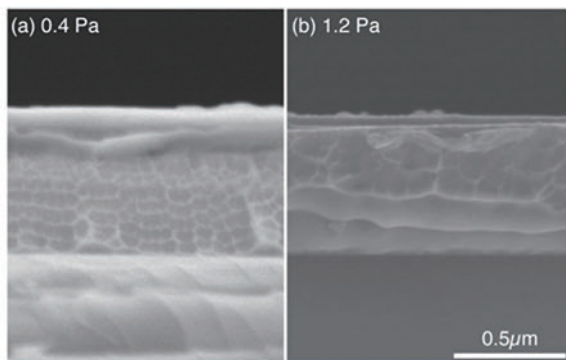


Fig. 6 Cross-sectional SEM photographs of the films deposited at (a) 0.4 Pa and (b) 1.2 Pa

同じ挙動を示すと考えられる。

一般に、結晶の金属薄膜の残留応力はモルフォロジーと関連があり、原子オーダーの隙間がある粗な柱状組織のZone Iの場合は引張りの、緻密な繊維状組織の Zone Tの場合には圧縮の残留応力となる傾向がある^{13) 14)}。そこで、本研究の金属ガラス薄膜の断面をSEM観察し、モルフォロジーについて評価することを試みた。図6に0.4および1.2 PaでSiウェハ上に作製した金属ガラス薄膜(膜厚500 nm)の断面写真を示す。図4に示したように、これらはそれぞれ圧縮と引張りの残留応力を持っているが、どちらのAr圧で作製したものについても薄膜の断面に等方ディンプルに似た模様が認められるだけで、形態に大きな違いのないことがわかる。この模様は、バルク金属ガラスの引張り破面に見られるもの¹⁵⁾と類似しており、Si基板へのへき開によるSEM観察試料作製の際、薄膜は局部的に過冷却液体状態になって破断したことを示唆している。従って、本研究で観察した断面は薄膜のモルフォロジーを示しているとは言えず、スパッタ圧力に伴うモルフォロジーの変化の有無を捉えることはできなかった。

3.3 ZrCuNiAl 薄膜の機械的性質

ZrCuNiAl薄膜の機械的性質を評価するために、まずナノインデンテーション試験を実施した。ナノインデンテーション試験には、厚さ1 mmの石英ガラス基板上に作製した膜厚5 μmの試料を用いた。薄膜試料をナノインデンテーション試験で評価する場合、一般に押し込み深さは膜厚の1/10程度以下である必要があると言われていたため¹⁶⁾、押し込み深さが約500 nmまでに

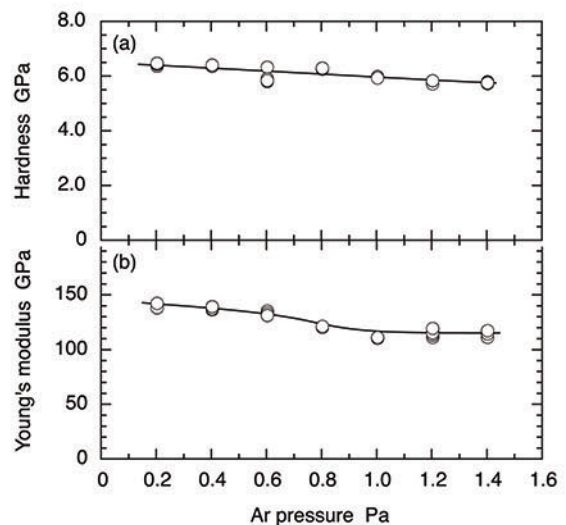


Fig. 8 Hardness and Young's modulus of as-deposited films as a function of Ar pressure

なるように負荷荷重は35 mNとした。各試料で5回の測定を行った。図7にAr圧0.4 Paで作製した試料で得られた代表的な荷重-変位曲線を示す。この図より、最大荷重35 mNに達した時の押し込み深さは500 nm程度に抑えられていることがわかる。また、最大荷重で保持している間(1 s)に大きくクリープするような挙動は認められず、除荷中は弾性回復によりなだらかに変位が戻っていることがわかる。ナノインデンテーション試験によって得られた荷重-変位曲線から求めた硬さとヤング率を、薄膜作製時のAr圧に対してプロットした結果を図8に示す。まず、硬度の結果 [(a)] に注目すると、Ar圧を0.2 Paとして作製した薄膜の硬度は6.5 GPa程度であり、作製時のAr圧の増加に伴って徐々に減少していることがわかる。一方、薄膜のヤング率 [(b)] は0.2 PaのAr圧で作製した試料の140 GPa程度からAr圧の増加とともに減少しており、0.8 Pa以上で作製した試料では120 GPa程度でほぼ一定となることがわかる。本研究で求められたヤング率は、原料ターゲット組成のバルク金属ガラスのヤング率⁹⁾(82 GPa)に比べて大きくなっていった。このヤング率が低下するAr圧は、図4で見た残留応力が引張りに変化するスパッタ圧力と一致しており、何らかの組織変化に対応していると考えられる。

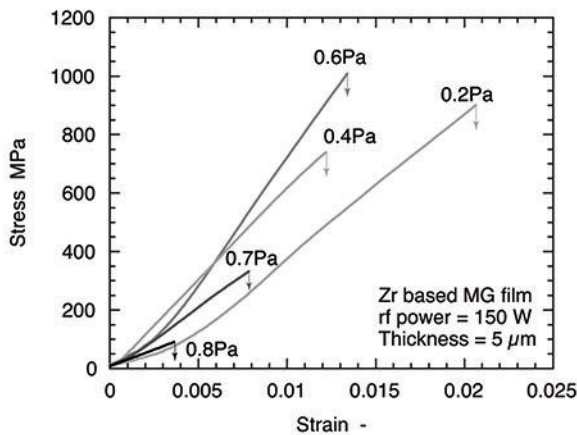


Fig. 9 Typical stress-strain curves of as-deposited films

本研究では、フリースタンド化したZrCuNiAl薄膜の引張り試験による機械的性質の評価も試みた。試料は鏡面仕上げされた銅箔基板上に成長させた膜厚 $5 \mu\text{m}$ のZrCuNiAl金属ガラス薄膜であり、30%に希釈した硝酸で銅箔基板をエッチングしてフリースタンド化した。この試料から幅 1 mm の短冊状に切り出したものを引張り試験片とした。このようにして得た試験片をサンプル長が 5 mm となるように試験機に設置し、室温環境下、ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の条件で試験した。図9に各Ar圧で作製した試料の代表的な応力-ひずみ線図を示す。この結果より、どのAr圧で作製した試料もほぼ全域で弾性的に変形しており、ほとんど塑性変形を起さず破断に至っていることがわかる。また、 $0.2 \sim 0.6 \text{ Pa}$ で作製した試料の引張り破壊強度は 1000 MPa を越えるものも見られた。 1000 MPa という強度は、ターゲット組成のバルク金属ガラスの圧縮強度⁹⁾ (1528 MPa) の7割程度であり、十分な強度を有していると言える。一方、 0.7 Pa 以上で作製した薄膜の破壊強度は急激に低下し、非常に脆くなることが明らかとなった。本研究の引張り試験片はフリースタンド化した薄膜試料から機械的に切り出したため、試料に微小なクラック等を伴っているケースもあった。破壊強度の絶対値についてこれ以上正確な議論は行えないが、 0.8 Pa より高いAr圧で作製した試料については引張り試験機にチャックすることもできないほど脆性的であったことを記しておく。

本研究で引張り破壊した試料に見られた典型的な破面の例を図10に示す。それぞれ、(a) 図6の薄膜断面でも見られたディンプル様の破面、(b) 特徴のない破面、(c) 膜面に垂直な筋状模様の破面である。低いスパッタ圧で作製した試料の破面の多くは(a)と(b)で構成されているのに対し、高いスパッタ圧で作製した試料の破面には(c)の破面が含まれていることが多かった。徳永ら¹⁵⁾はZr基バルク金属ガラスの引張り破面をフラクトグラフィ的に検討し、金属ガラスの塑性変形機構を提案している。バルク金属ガラスの場合は、図10(b)に類似した無特徴な領域 (progressive sliding regionと呼んでいる) から破壊が開始し、変形の進行とともに主せん断帯の内部が過冷却液体状態になり破面には葉脈状の模様 (ペインパターン) が現れると考察している。本研究で観察された(a)のディンプル様の模様も同様の機構によってせん断帯が分離される際に形成されたものと考えている。(c)の破面は、徳永らのsecondary sliding regionにも類似しているが、薄膜の柱状構造に由来するものにも見える。Si基板より表面粗さの大きい銅箔基板上では、散乱によってスパッタ粒子の

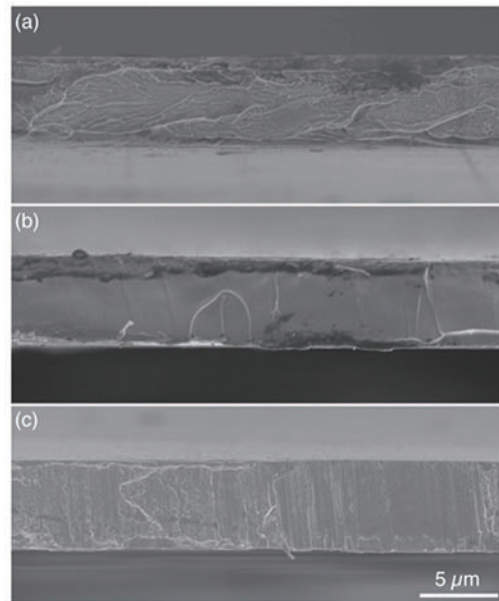


Fig. 10 Typical tensile fracture surfaces of as-deposited films

エネルギーが小さくなる高スパッタ圧の場合、より粗い柱状構造になっている可能性もある。薄膜の引張り破壊の場合、モード3の面外せん断破壊が生じる可能性が示唆されるが、本研究の試料では同一試料の破面でも複数の特徴を持つ破面が混在しており、破壊に至る過程を単純には考察することはできなかった。なお、本研究では、フリースタンド化に当たってガラス基板上の試料を機械的に剥離することも試みたが、高いAr圧で作製した試料については剥離の際に破壊することも多かったため、高Ar圧で作製した試料の方がより脆性的であることは基板の影響だけではないと言える。秦ら⁹⁾も高Ar圧で作製したZr基金属ガラス薄膜が脆性的であることを報告している。

以上のようにナノインデンテーション試験では機械的性質に大きな変化が見られなかったが、スパッタ Ar 圧による薄膜の機械的性質の変化は引張り応力に対してより敏感であることがわかった。従って、この材料を実際にデバイスに使用する際には、応力負荷条件を考慮した設計が必要であると結論できる。

3.4 ガラス転移挙動

本研究で作製した薄膜の結晶化温度は示差走査熱量測定による測定では約 450°C であり、作製条件に伴う顕著な変化は認められなかった。また、これらの測定では結晶化に先立つガラス転移挙動に対応する吸熱ピークを観察することはできなかった。そこで、試験片に一定の引張り応力を負荷した状態で昇温しながらひずみを測定することでガラス転移挙動を評価することを試みた。この実験では、試料温度がガラス転移点に達したところでひずみが急激に増大することが期待される。試験片はガラス基板から機械的に剥離してフリースタンド化した幅 1 mm 、長さ 5 mm 、厚さ $5 \mu\text{m}$ の短冊状である。尚、負荷応力は 5 MPa とし、室温から $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 500°C まで昇温する間のひずみの変化を測定した。Ar圧 0.4 Pa で作製した試料の典型的な測定結果を図11に示す。この図から、温度変化に伴うひずみの増加割合が 420°C 付近を境に大きく変化していることがわかる。 420°C 程度までのひずみ増加は熱膨張に対応しており、それ以上のひずみの急激な増加はガラス転移によるものだと考えられ、この試料のガラス転移点は 420°C と推定できる。同様の手法でAr圧 $0.6, 0.8 \text{ Pa}$ で作

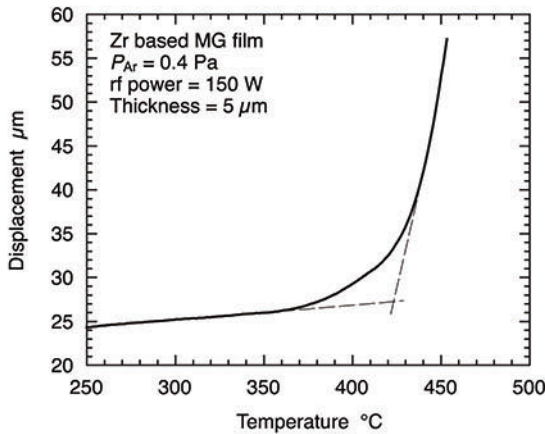


Fig. 11 Temperature-displacement curve of a metallic glass film under a constant stress of 5 MPa

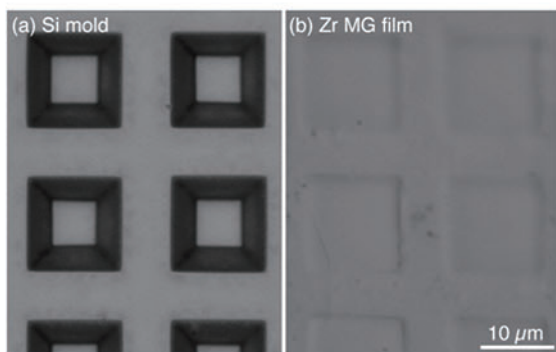


Fig. 12 Optical micrographs of (a) Si mold and (b) the film surface after a micro-molding experiment.

製した試料のガラス転移点を求めたところ、それぞれ 420°C、425°Cであった。従って、Ar圧によるモルフォロジーの変化はガラス転移温度には殆ど影響していないと言える。ただし、本研究の薄膜試料のガラス転移温度は原料ターゲットの組成のバルク金属ガラスのそれ⁹⁾ (352°C) より高くなっていた。これは、薄膜化した際の組成ずれが原因と考えられる。

本研究では、ガラス転移状態となった金属ガラス薄膜 (膜厚 2 μm) に μm サイズのモールドを押しつけて成形する実験も行った。図 12 (a) に用いた Si 製モールドの顕微鏡写真を示す。この写真のように、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) により 13 μm 角、深さ 4 μm の異方性エッチング孔を形成した後、試料との反応を抑制するために表面に 1 μm の酸化膜を形成したものをモールドとして用いた。今回の成形実験は、ヒーター温度しかコントロールできない真空接合装置を用いて簡易的に実施した。そのため、実際の試料温度は測定できなかった。ヒーター温度を 500°C に設定した実験では、成形することはできず薄膜は非晶質のままだった。そこで、成形時のヒーター温度を 550°C に上げ、負荷応力を 1.0 MPa として 2 時間保持した後の薄膜表面の顕微鏡写真を図 12 (b) に示す。この写真のように、薄膜表面に Si モールドの形状が転写できている様子がうかがえる。光学顕微鏡の焦点位置を利用して薄膜上に形成した段差を測定したところ、約 1.6 μm であった。負荷応力 0.5 MPa で成形した場合の深さは、約 0.7 μm であったので、応力の増加によってモ

ールドがより深くまで侵入するようになることがわかった。今回の簡易的な実験では薄膜は成形後に結晶化してしまっていたが、精密に温度と時間をコントロールすれば非晶質のままガラス転移挙動を利用した成形が可能になると考えられる。

4. 結 言

本研究では Zr 基金属ガラスの中でも過冷却液体領域が広い $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ の組成を持つ合金をターゲットとして薄膜化し、成膜条件による組成ずれや残留応力の発生状況、さらに機械的特性やガラス転移挙動を評価した。以下に、得られた結果を列挙する。

- (1) 合金ターゲットを用いて成膜した場合、エロージョン直径の範囲であればほぼ均一な組成の薄膜が得られた。
- (2) 薄膜の残留応力は、結晶金属薄膜と類似したスパッタ Ar 圧依存性を示した。
- (3) 薄膜の硬度はスパッタ Ar 圧に殆ど依存しないが、ヤング率は Ar 圧の増加に伴って 140 GPa から 120 GPa まで減少した。
- (4) 低 Ar 圧で作製した薄膜は比較的高い引張り強さを持っていたが、作製時の Ar 圧が 0.7 Pa 以上になると著しく脆化することがわかった。
- (5) 本研究で作製した薄膜はガラス転移挙動を示し、マイクロ成形可能であることが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) 井上明久: バルク金属ガラスの材料科学と工学, シーエムシー出版, (2008).
- 2) 秦誠一, 後藤潤, 佐藤海二, 下河辺明: 薄膜金属ガラスを用いた微細構造物の製作 (第 1 報), 精密工学会誌, **66**, 1 (2000) 96.
- 3) S. Wang, D. Sun, S. Hata, J. Sakurai and A. Shimokohbe, Fabrication of thin film metallic glass (TFMG) pipe for a cylindrical ultrasonic linear micro-actuator, Sensors and Actuators A, **153**, 1 (2009) 120.
- 4) P. Sharma and A. Inoue: in "Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies, Chap. 27", William Andrew Publishing, (2010), 447.
- 5) J. Rivory, J.M. Frigerio, M. Harmelin, A. Quivy, Y. Calvayrac and J. Bigot: Preparation of Cu_xZr_{1-x} metallic glasses by sputtering and their thermal stability, electrical and optical properties, Thin Solid Films, **89**, 3 (1982) 323.
- 6) 秦誠一, 劉永東, 和田晃一, 下河辺明: 薄膜金属ガラスの成膜と物性, 精密工学会誌, **67**, 10 (2001) 1708.
- 7) J.P. Chu, J.S.C. Jang, J.C. Huang, H.S. Chou, Y. Yang, J.C. Ye, Y.C. Wang, J.W. Lee, F.X. Liu, P.K. Liaw, Y.C. Chen, C.M. Lee C.L. Li and C. Rullyani: Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications, Thin Solid Films, **520**, 16 (2012) 5097.
- 8) 井上明久, 竹内章: バルク金属ガラス開発と実用化の最近の進展, 素形材, **70**, 7 (2009) 20.
- 9) K.K. Ho and G.P. Carman: Sputter deposition of NiTi thin film shape memory alloy using a heated target, Thin Solid Films, **370**, 1-2 (2000) 18.
- 10) K.K. Ho, K.P. Mohanchandra and G.P. Carman: Examination of the sputtering profile of NiTi under target heating conditions, Thin Solid Films, **413**, 1-2 (2002) 1.
- 11) D.W. Hoffman and J.A. Thornton: Internal stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt films deposited by sputtering from a planar magnetron source, J. Vac. Sci. Technol., **20**, 3 (1982) 355.
- 12) J.A. Thornton and D.W. Hoffman: Internal stress in titanium, nickel, molybdenum, and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering, J. Vac. Sci. Technol., **14**, 1 (1977) 164.
- 13) J.A. Thornton: High rate thick film growth, Ann. Rev. Mater. Sci., **7**, (1977) 239.
- 14) M.F. Doerner and W.D. Nix: Stresses and Deformation processes in thin films on substrates, CRC Crit. Rev. in Solid State and Mater. Sci., **14**, 3 (1988) 225.
- 15) 徳永仁夫, 小山順平, 藤田和孝, 横山嘉彦, 山崎徹, 井上明久: $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ バルク金属ガラスの引張塑性変形機構, 日本金属学会誌, **75**, 10 (2011) 569.
- 16) 権田俊一監修: 21 世紀版 薄膜作製応用ハンドブック, エヌ・ティイー・エス, (2003) 166.