

TiN 컬러코팅에 미치는 공정변수의 영향

김성민^{1,*}, 오승천¹, 한정훈¹, 이상율¹

(1) 한국항공대학교, 항공재료공학과

초록 : 본 연구에서는 CFUBMS (Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering) 방법을 사용하여 TiN 박막을 합성하는 과정에서 TiN 박막의 색상을 결정하는 공정변수(질소량, Substrate Bias, Target power, 합성 온도)의 영향에 관하여 연구하였다. 합성된 박막은 UV-vis spectrophotometer, AFM, XRD를 통하여 특성을 분석하였다. 공정변수 가운데 Target power의 변화와 합성온도의 변화는 합성된 박막의 색 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 반면에 질소량의 변화와 Substrate bias 변화에 따라서는 색의 변화가 크게 나타났으며, 박막의 격자상수 차이로 인한 격자 간격에 차이가 생겨서 박막의 색이 붉은 갈색으로 변하게 됨을 확인 할 수 있었다. 한편 변수의 크기가 증가함에 따라 RMS가 증가하면서 L*(brightness)이 감소하게 되고 합성된 박막의 색은 노란색에서 붉은색으로 변화되는 결과를 확인할 수 있었다.

1. 서 론

TiN박막은 화학적으로 안정하며 내마모성이 뛰어나 고속 절삭용 공구재료에 박막을 입혀 공구수명을 향상시키는데 많은 사용이 이루어지고 있다. [1] 지금까지 TiN 박막의 색에 대해서도 다양한 연구가 이루어져 있지만 색 변화에 미치는 여러 가지 복잡한 이유들로 인해 아직 그에 대한 명확한 이유나 근거가 밝혀져 있지는 못하는 상태이다. 본 연구에서는 현재 생활에서 디자인이 중요시 되고 큰 영향력을 미치는 흐름에 따라 시각적으로 우수한 성질을 가진 TiN 박막에 대해 초점을 맞추어 가장 손쉽게 변화를 줄 수 있는 다양한 공정변수에 따라 변하는 박막의 색상변화에 주목하여 고찰해 보고자 한다. 박막은 비대칭 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 합성하였고 UV-spectrophotometer를 이용하여 CIE 색 좌표계로 색을 측정하였으며 XRD, AFM을 통하여 박막의 색 변화에 미치는 구조적 영향을 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험조건

표1. 공정변수

Coating	TiN
Base pressure(Torr)	2.0×10 ⁻⁵ Torr
Total pressure	3.3mTorr ~ 4.2mTorr
N ₂ partial pressure	0.3~1.2mTorr
Ti target power	DC 0.1kw~0.5kw
Deposition temperature	50 °C ~200 °C
Target-to-Substrate distance	60mm
Substrate bias voltage	-50v ~ -200V

2.2 박막의 색상 분석

합성된 TiN 박막의 색상을 확인하기 위하여 먼저 spectrophotometer분석을 실행하였다. 그림 1은 4가지 공정

변수 변화에 따라 spectrophotometer의 분석결과를 CIE L*a*b*의 색 체계에 의하여 색 변화를 나타낸 그래프들이다. (a)를 보면 N₂의 분압이 증가하면서 L*(lightness)값이 감소하고 a*(redness) 값은 증가하고 b*(yellowness)는 소량 증가하다가 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 거시적인 색 변화를 보면 본래 금색의 열은 노란색에서 붉은 빛을 띠는 붉은 노란색으로 변화함을 확인 할 수 있었다. (b)에서는 substrate bias가 증가함에 따라 L*(lightness)값이 감소하고 a*(redness) 값은 눈에 띄게 감소함을 보였고 b*(yellowness)는 거의 변화가 없었다. 거시적인 색 변화를 보면 본래의 금색의 노란색에서 노란색이 감소함에 따라 상대적인 어두운 붉은 색으로 변화함을 확인 할 수 있었다. (c)와 (d)의 target power와 합성온도 변화에 따라서는 미세한 변화가 있을 뿐 거시적인 색 변화를 봤을 때도 차이가 뚜렷이 나타나지 않음을 확인 할 수 있었다.

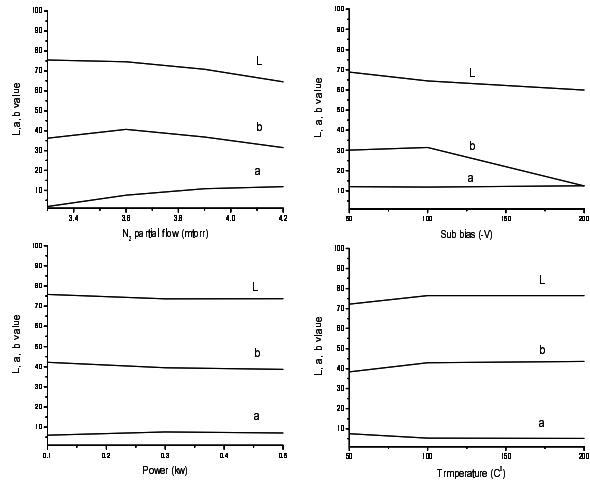


그림.1 공정변수에 따른 CIE graphs

2.3 XRD분석

색 변화에 있어서 재료의 구조를 분석하기에 가장먼저 시행되는 분석이 XRD분석이다. 합성된 TiN박막의 결정 구조 변화를 관찰하기 위하여 XRD분석을 행하였다. 그림 2에서는 각 변수에 따른 TiN 회절 피크의 변화를 나타낸 것이다. XRD분석 결과 증착된 모든 TiN 박막에서는 2θ=36.6주변에서 회절 강도가 가장 높은 TiN(111)상이 주 피크로 나타났다. 각 조건 변화에 따른 박막의 정확한 구조변화를 관찰하기 위해서 주 피크인 TiN(111)을 확대하여 보았다. 먼저 색 변화가 뚜렷하게 나타난 질소량을 변화 시킨 경우의 (a)그래프를 보면 주 피크인 TiN(111)의 회절 피크가 질소량이 증가하면서 낮은 브래그 각도로 옮겨지는 것을 볼 수 있다. 마찬가지로 Sub bias를 변화 시킨 경우의 (b)그래프를 보면 주 피크인 TiN(111)의 회절 피크가 바이어스가 증가하면서 낮은 브래그 각도로 옮겨지는 것을 확인 할 수 있었다. 금색의 박막과 붉은 갈색의 박막의 격자 상수의 차이가 이러

한 피크의 이동을 만들어 낸 것이다. 즉 낮은 브래그 각으로 피크가 이동하면 격자가 간격이 커지게 되어 빛을 반사시키는 정도에 변화를 줄 수 있는 것이다. [2] 피크가 이동폭이 커지면 커질수록 색의 변화도 그만큼 더욱 확실하게 차이가 나게 되는 것이다. 색의 변화가 별로 없었던 나머지 조건들의 XRD 결과를 보아도 피크의 이동이 거의 없는 것을 확인 할 수 있었다. 피크의 이동의 결과는 곧 색 변화에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

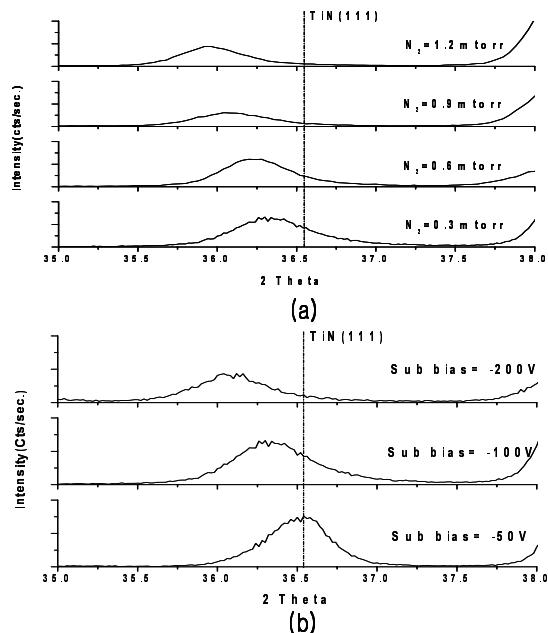
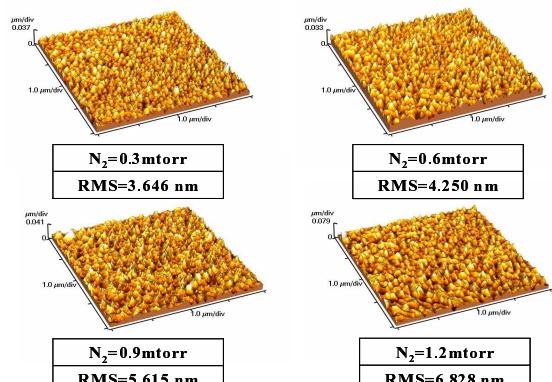


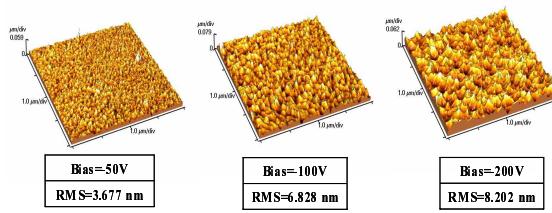
그림2. 질소 인입량과 바이어스 변화에 따른 X선 회절

2.4 AFM 분석

색 변화와 표면 거칠기와의 영향을 알아보기 위하여 각 시편을 가지고 AFM분석을 시행하였다. 그림3은 색 변화가 뚜렷이 나타난 질소량과 Sub bias를 변화한 시편의 결과이고 표3은 전체시편의 RMS(Root Mean Square)를 나타낸 것이다. 먼저 그림 (a)를 보면 질소의 양이 위쪽 왼쪽부터 0.3mtorr, 0.6mtorr, 0.9mtorr, 1.2mtorr로 증가 할수록 RMS가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 (b)를 보면 Sub bias는 왼쪽부터 -50v, -100, -200v로 증가하면 역시 눈에 띄게 표면의 거친 정도와 RMS가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. RMS가 증가하는 것은 색이 변화하는데 큰 영향을 미친다. 질소량이 변화를 하게 되는 경우에 입자 사이즈가 증가하면서 CIE $L^*a^*b^*$ 색 체계에서 L^* 값의 변화를 주게 되는 것이다. Sub bias의 변화를 준 시편도 위와 마찬가지로 RMS가 증가하면서 CIE $L^*a^*b^*$ 색 체계에서 L^* 값의 변화를 주게 되는 것이다. 그림 4를 보면 L^* 값이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. [3] L^* 값의 변화뿐 아니라 표면 거칠기가 변화하면서 표면에서 빛을 흡수하여 반사하는 방식으로 색을 나타내는 메커니즘이 가시영역 안에서 색 변화를 나타내는 것이다. [4] 그림 4를 보면 (a)는 색 변화를 뚜렷이 보이는 두 가지 변수에서의 RMS값이고 (b)는 변화가 뚜렷이 나타나지 않는 변수들의 RMS 값이다. 그래프를 보아도 알 수 있듯이 RMS의 변화가 색 변화에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. (b)의 경우의 변수들에서는 약간의 변화는 있지만 거의 비슷한 것으로 보아 색 변화에도 영향을 미치지 못 한 것으로 사료된다.

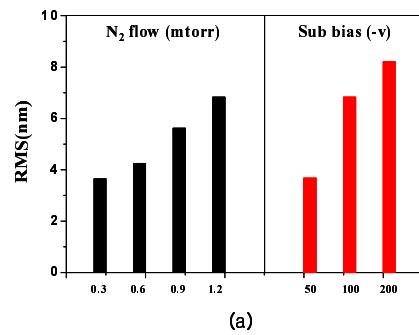


(a)

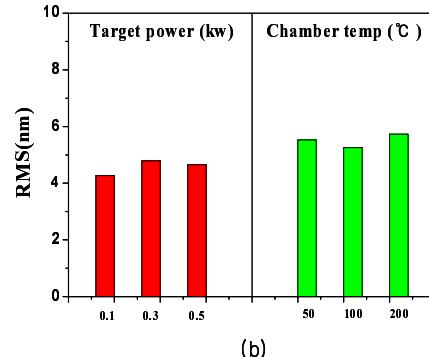


(b)

그림3. 질소 인입량과 바이어스 변화에 따른 표면 조도변화



(a)



(b)

그림4. 공정변수에 따른 RMS 변화 도표

3. 결 론

1. Spectrophotometer 분석 결과로 TiN박막의 색을 변화 시킬 수 있는 다양한 변수 중에서 질소의 양과 Sub bias의 변화가 가장 뚜렷하게 색을 변화 시킬 수 있는 변수임을 확인 하였다. 질소의 양이 증가함에 따라 색은 어두워 지며 붉은색으로 변화하는 것을 확인 할 수 있었다. 이와 마찬가지로 Sub bias가 negative적으로 증가함에 따라 색은 점점 어두워지며 붉은 갈색으로 변화 함을 확인 할 수 있었다. 나머지 두 변수인 Target power의 변화는 타겟 파워의 변수의 차가 적어 그 변화가 뚜렷이 나타나지 않은 것으로 생각되고 합성온도의 변화는 챔버내의 합성온도가 실질적으로 박막이 합성될 때 기판자체의 온도 변화에는 큰 영향을 주지 못한 것으로 생각된다.
2. XRD 분석의 결과로 색이 변하게 되는 이유로는 박막의 격자 상수 차이로 인한 TiN(111)의 주 피크의 낮은 브래그 각으로의 이동에 의해 격자 간격에 차이가 생겨서 박막의 색이 붉은 갈색으로 변하게 됨을 확인 할 수 있었다.
3. AFM 분석의 결과를 보면 색을 측정하는 방법에서의 빛을 흡수하고 반사시키는 메카니즘에 의해서 RMS가 증가하면서 L*(brightness)이 감소하게 되고 붉은 갈색으로의 변화가 나타남을 확인 할 수 있었다.

감 사 의 글

본 연구는 과학기술부와 한국과학재단의 국가지정연구실(M20604005402-06B0400-40210)의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 현

- [1] M.Y. Al-Jaroudi, H.T.G.Hentzell, S. E. Hornstorm, and A. Bengston : Thin Solid Films, 190(1990), 265.
- [2]. Jae-Woong Nah, B oung-June KiM, Dong-Kak Lee, Jung-Joong Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater. Vol36, No.12 (1998)
- [3]. P. Losbichler, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 567.
- [4]. S. Kanamori, Thin Solid Films, 136(1986) 195.