

Sputtering 조건에 따른 Ti_xN Coating층의 색상과 집합조직에 관한 연구

김 학 동, 조 성 석*

동양몰산(주) 중앙기술연구소
 *충남대학교 공과대학 금속공학과

A study on the Color and Texture of Ti_xN Coating with Sputtering Condition

H. D. Kim, S. S. Cho*

R & D Institute, Tong Yang Moolsan Co., Maeng Ri 378-1,
 Wonsam Myeon, Yongin Si, Kyeonggi Do, 449-870, Korea

*Dept. of Metallurgical Engineering, College of Engineering, Chungnam
 National University, Gung Dong 220, Yusong Gu, Taejon 305-764, Korea

Abstract

Stainless steel is widely used for various purposes due to its good corrosion resistance. There has been much research to produce the color stainless steel by several methods. In this experiment, Ti_xN films have been deposited on the SUS304 substrate by the DC magnetron sputtering system and the color and texture of the films as a function of coating conditions has been studied. The Ti_xN films showed a (111) preferred orientation in bias-free conditions. The texture of coated layer was changed from (111) to (200) to (220) with a change of the bias from -100V to -300V. When the bias is low, coated elements have low energy. Therefore, the texture is (111) of low surface energy. The mobility of atoms was increased with the increase of the bias and the texture was changed to the other plane. Non-etched specimens all exhibited strong (111) texture. This result shows that (111) is a loose plane and of high surface energy. High growing velocity of (111) of especially was the main texture of non-etched specimens. Low working pressure (4×10^{-3} torr) was more effective than high working pressure (6×10^{-3} torr) for the gold color of Ti_xN film. L and b were increased and a was decreased with the increase of bias voltage. Accordingly, We obtained the near gold color of Ti_xN film (L:92, a:1~1.5, b:24~29.5). As a result of reflectance measurement, when the ratio of argon to nitrogen was increased, there was a loss in reflectance. And as the bias increased, the reflectance was proportional to the increasing bias voltage, but we took the top reflectance when the bias voltage was -200V.

1. 서론

내마모성 및 내식성의 개선을 위해 주목을 받고 있는 IV족 티다늄의 질화물인 TiN은 공구류의 내마모 코팅, 원자로 핵연료봉의 열 및 확산장벽, 태양전지의 선택흡수막, 반도체 등에서 많이 응용되고 있으며, 박막저항체, 반도체 웨이퍼의 확산장벽 및 Gate전극, Contact layer로서의 기능에도 많은 연구가 되고 있다.¹⁾ 코팅층의 색상은 코팅층중에 함유되어 있는 질소함량에 따라 다양하게 얻어 질수 있는데, 이러한 색상의 변화를 처음 관찰한 S. Shiller²⁾는 질소의 조성이 증가함에 따라 갈색에서 유사 황금색, 황동색을 거쳐, 붉은 황금색으로 변화한다는 것을 발표하였다. B. Zega는³⁾ 시편의 색상에 많은 영향을 미치는 것이 시편의 bias전압과 온도라는 것을 보고하였다.

이상과 같이 TiN의 색상에 관한 연구는 오래전부터 많은 연구가 있었다. 하지만, Fig. 1과 Fig. 2에 나타난 TiN과 Gold의 Reflectance의 비교에서 보는 것처럼, 이론적인 TiN의 반사율은 Gold에 비하여 20%정도 낮게 위치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 TiN의 반사율을 향상시키는 방법이 Gold에 근접한 색상을 얻는 것이 된다.

따라서 본 연구에서는 TiN과 Gold의 색상차가 반사율의 차이에 있으며, 반사율의 개선이 Gold-Like-TiN에 근접하는 방법이라는 관점과 색상의

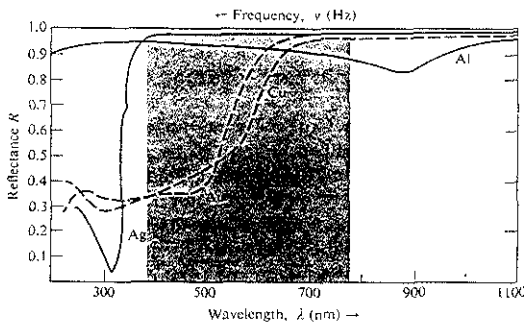


Fig. 1 Reflectance versus wavelength for silver, gold, copper, and aluminum.

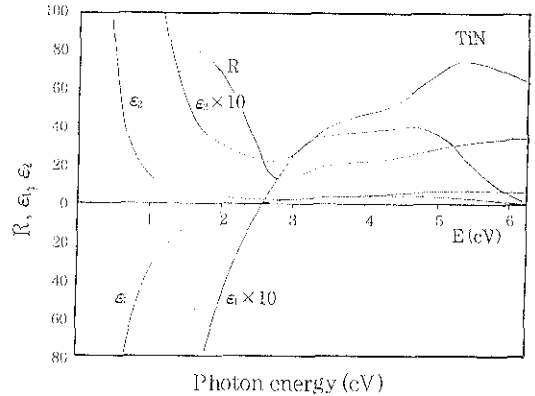


Fig. 2 Spectral reflectance, real and imaginary parts of the dielectric constants for TiN.³⁾

근원이 되는 양자역학적인 접근에서 출발하여 TiN의 조성과 코팅조건에 따른 색상과 반사율의 변화를 조직과 연계하여 체계적인 연구를 시도하였다.

본 연구에서는 DC Magnetron Sputtering System을 사용하여 SUS304시편에 TiN박막을 코팅한 다음, 박막의 조직과 색상에 미치는 질소함량과 코팅조건에 영향을 XRD와 Spectrophotometer를 사용하여 분석하였다.

2. 실험방법

2. 1. 시편준비

본 실험에서는 SUS 304시편을 사용하였으며, SUS304의 조성을 Table 1에 나타내었다. 시편의 크기는 15×15×1.5mm로 준비하였으며, 표면층의 산화물을 제거하기 위하여 Sand paper로 #200에서 #1200까지 연마한 후 0.1μm의 Diamond

Table 1 Chemical composition of the SUS304 stainless steel (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.08	1.00	2.00	0.04	0.03	8.00	18.00	bal.

paste를 사용하여 Polishing 하였다. 코팅을 위해 진공챔버(φ400mm×h200mm)에 장입하기 전에 시편표면의 유기 및 무기물을 제거하기 위해서, Aceton과 Methyl alcohol의 용액중에서 각각 10분간 초음파 세척을 실시한 후 건조하였다.

2. 2. 코팅방법 및 조건

본 실험에서 사용한 실험장치는 DC magnetron sputtering 장치로 Fig. 3에 그 개략도를 나타내었다. (LEYBOLD HERAEUS, Z-400) 진공챔버(φ400mm×h200mm)는 타겟과 시편지지대로 구성되어 있으며, 타겟은 99.9%순도인 Ti타겟으로 지름이 75mm, 두께 1/4"이었다. 준비된 시편을 시편지지대 위에 위치시키고, 챔버(φ400mm×h200mm)의 덮개를 닫아 기밀을 유지시킨다. 불순기체에 의한 Ti_xN_y퍼막층의 내부에 불순물이 형성되는 것을 방지하기 위하여, 챔버의 최초 압력을 Rotary vane pump와 Turbomolecular pump를 사용하여, 약 2×10⁻⁵torr까지 배기시킨다.

이 때 진공배기에 소요되는 시간은 약 60~80분이다. Ar과 N₂기체는 MFC를 통하여 목적하는 만큼 주입하여 6×10⁻³torr(질소분압=5×10⁻⁴torr, Ar100scm-N₂9scm)와 4×10⁻³torr(질소

분압=4.7×10⁻⁴torr, Ar60scm-N₂8scm)의 작업압력으로 한다. DC power의 공급장치로 부터 타겟(φ3 inch)을 양극, 시편을 음극으로 연결한 후, 밀착력의 향상을 위하여 코팅전에 이온 에칭을 1.5kV에서 10분간 행하였다. Ion etching된 시편에, 공급되는 전원의 극성을 전환하여 500W(11W/cm²)와 430W(9.4W/cm²)에서, 5분동안 Ti_xN_y박막을 코팅하였다. 이때, 피코팅물과 타겟과의 거리는 5cm였으며, 조직과 색상에 미치는 bias의 영향을 보기 위하여 bias를 0에서 -300V까지 변화시켰다.

2. 3. X-ray 회절시험

코팅층의 조직과 우선방위를 분석하기 위하여 Rigaku사의 고출력 X-ray diffractometer를 사용하여 θ-2θ 및 2θ mode로 실험하였다. (target: Cu) 박막의 우선방위를 명확히 관찰하기 위하여 식(1)을 이용하여 각 회절피크의 집합조직계수(texture coefficient)⁶⁾를 계산하였다.

$$T_{hkl} = (I_{hkl}/I^o_{hkl}) / \{1/n \sum (I_{hkl}/I^o_{hkl})\} \quad (1)$$

이때, T_{hkl}은 (hkl)의 집합조직계수, I_{hkl}은 측정된 (hkl)의 회절강도이고, n은 회절면의 수이다. 본 연구에서는 표준시편 대신에 JCPDS카드에 나타난 TiN의 회절강도를 이용하였다.⁷⁾

2. 4. Colour 및 반사를 측정

박막의 colour는 Hunter Lab. System과 CIE 1931표준색차계로 표시할 수 있다. 코팅부분의 반사광을 측정하여 가시광선의 분광을 특별한 값으로 표시한다. Hunter Lab. System은 L, a, b값으로 표시되고, CIE 1931 표준색차계는 x, y, z값으로 표시한다.

본 실험에서는 일반적으로 많이 사용되고 있는 Hunter Lab. system을 사용하였다. 여기서 L값은 Brightness를 표시하며, a값은 Green(-)~Red

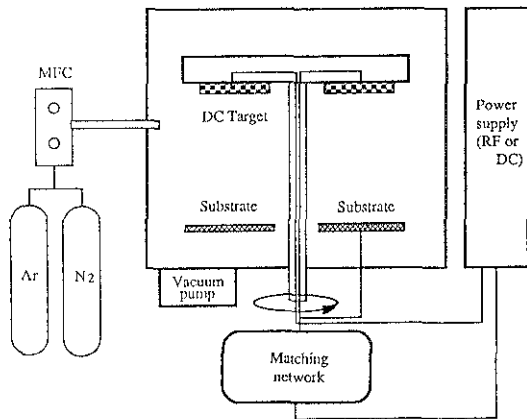


Fig.3 Schematic diagram of sputtering system.

(+), b값은 Blue(-)~Yellow(+)를 표시한다. 실험에 사용된 Spectro photometer는 X-Rite사의 968기종으로 적분구방식을 사용하여 파장별 반사율을 얻으므로 재현성이 우수한 것이 특징이다. 실제 색측정에서는 Specular include와 Specular exclude mode가 모두 측정되지만 본 연구에서는 Specular include mode를 기준으로 분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 코팅조건과 첨가원소에 따른 집합조직

우선방위는 일반적으로 (111)면이 증착면과 평행하게 배향하나, 코팅조건에 따라 (200)면과 (220)면에서 우선 배향되기도 한다. Un Chol Oh⁹⁾ (1993)은 TiN박막의 우선방위에 대하여 종합적으로 고찰하였다. 실제 모든 증착방법에서 금속과 세라믹박막은 응력이 존재하는 상태에 있다.

이러한 응력은 열팽창계수의 차이에 기인하는 열응력과 박막내부에 야기되는 결정학적 결함의 축적에 의해 기인하는 고유응력으로 구성된다. 이러한 내부응력중 우선방위에 영향을 줄 수 있는 것은 고유응력이다. 왜냐하면 열응력은 박막이 이미 형성되고 냉각과정에서 발생하기 때문에 우선방위를 변화시킬 만한 우선방위를 갖지 못하기 때문이다.

이러한 고유응력에 의한 변형에너지는 증착변수로써 조절될 수 있다. 기관의 Bias는 박막의 고유응력에 영향을 주는 대표적인 변수이다. 음의 Bias의 증가는 양전하를 띤 이온들의 기관충돌에 에너지를 증가시켜 기관의 응력을 증가시킬 수 있다. Rickerby와 Bunett⁹⁾는 Sputtering법으로 제작한 TiN코팅층에서 기관의 Bias를 0~-50V까지 변화시키기에 따라 박막의 응력은 1~4GPa까지 변화한다고 보고하였다.

우선 방위의 메카니즘에 대한 정설은 아직 없지만 다음의 2가지로 요약된다. Lee¹⁰⁾는 증착된 입

Table 2 The surface energy of planes at some orientations.

Orientation	Surface energy (J/m ²)
(111)	4.0×10^{-4}
(110)	2.6×10^{-4}
(100)	2.3×10^{-4}

자의 농도 또는 Flux에 따라 우선방위가 결정된다고 보고하였다. 입자의 Flux가 적을 때에는 평형 조건에 가까워 표면에너지가 낮은 최밀 충진면으로 증착되나, 입자의 Flux가 클 때는 입자의 증착 속도가 원자의 확산속도보다 빠르게 되어 최조밀 충진면을 형성하지 못하고 보다 높은 에너지면으로 증착된다고 제안하였다. 한편 Gittis등¹¹⁾은 주로 Adatom의 이동성이 우선방위를 좌우한다고 제안하였다. 원자의 이동성이 큰 증착조건에서는 낮은 표면에너지면으로 증착되나 원자의 이동성이 작은 증착조건에서는 높은 표면에너지면으로 증착된다고 하였다.

이와같은 보고는 박막의 우선방위가 표면에너지와 원자의 이동성에 의하여 결정됨을 말해준다. 그러나 대부분의 박막에서 두께에 따라 우선방위가 변화하는 것으로 나타났다.

따라서 박막의 내부응력을 우선방위의 구동력에 포함시키고 있다. Joshua Pelleg등¹²⁾ Table 2에 나타난 바와 같이 NaCl구조의 TiN의 경우, FCC구조 (111)와는 달리, 최소에너지면이 (100)으로 밝혀졌다. TiN층의 XRD의 주회절면은 (111), (200), (220)이다.

Table 3은 코팅조건에 따른 집합조직계수를 나타낸 도표이다. Working pressure : 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), Power density : 9.4W/cm², Pre-etching : 1.5kV×10min의 코팅조건에서 바이어스가 -100V에서 -300V로 증가함에 따라 (111)에서 (200)을 거쳐 (220)으로 변화하고 있음을 나타내고 있다.

이는 바이어스가 증가할수록 (200)면에서 (111)

Table 3 Texture coefficients of reflection planes of Ti_xN films deposited at different conditions

(hkl)	Texture coefficients		
	(111)	(200)	(220)
*1) N ₂ :4sccm	3	0	0
N ₂ : 7	2.15	0.67	0.19
N ₂ : 9	2.33	0.39	0.29
N ₂ :10	2.86	0.08	0.057
(hkl)	Texture coefficients		
	(111)	(200)	(220)
*2) bias 100V	1.6	1.1	0.3
200V	0.8	1.7	0.5
300V	0.25	0.98	1.767
(hkl)	Texture coefficients		
	(111)	(200)	(220)
*3) bias 0V	3	0	0
100V	3	0	0

*1) working pressure : 6×10^{-3} torr, power density; 11 W/cm^2 , pre-etching; $1.5 \text{ kV} \times 10 \text{ min}$

*2) working pressure : 4×10^3 torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density : 9.4 W/cm^2 , pre-etching; $1.5 \text{ kV} \times 10 \text{ min}$

*3) working pressure : 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density; 9.4 W/cm^2 non-etching

면으로 우선 방향성이 바뀌어 진다고 보고한 Kobayashi와 Doi의¹³⁾ 발표와는 상반된 내용으로 결정면의 면밀도에 따라 표면에너지가 변화하는데, 바이어스가 낮은 경우는 코팅물질의 에너지가 낮아 (111)면이 주요 배향면으로 되나, 바이어스의 증가에 따라 원자의 이동도의 증가로 표면에너지가 낮은 (200)면으로 우선방위가 변화하는 것으로 판단된다.

한편 전처리로 에칭을 하지 않은 코팅층은 모두 강한 (111)집합조직을 나타내었다. 이는 전처리 과정에서 기판의 표면이 가열됨을 나타내는 것이다. 즉 전처리를 하지 않은 면은 코팅물질의 이동성이 낮아 (111)면의 집합조직을 갖는다. 이와같은 결과는 Sundquist의¹⁴⁾ 연구결과인 이온전류밀도가 증가할 수록 (111)면 우선배향에서 (200)면 우선배향으로 바뀌어 진다고 보고와는 배치되며, Gabriel¹⁵⁾의 실험결과인 증착속도가 100 \AA/sec 에

서 300 \AA/sec 로 증가할 수록 (200)면에서 (111)면으로 우선방향이 바뀌어 진다는 보고와 동일한 결과이다.

또한, 시편의 바이어스전압이 100V이고 질소의 분압이 5×10^{-4} torr인 코팅조건에서 코팅처리한 A. J. Perry의 실험결과에 의하면 증착속도가 0.05에서 $0.55 \mu\text{m/min}$ 까지 증가하면서 TiN 증착층의 우선방향성은 (111)면에서 (111)면과 (311)면의 혼합된 우선 방향성을 나타낸다고 보고하고 있다.¹⁶⁾

이러한 우선방위의 변화는 코팅층의 밀도와 관련되어 있어 (200)면의 최소밀면이 우선방위를 갖게되면 단위체적당 전자의 농도가 증가하여 반사율이 증가하게 된다.¹⁷⁾ 금속의 반사율R은 유전율 $\epsilon(\omega)$ 와 다음과 같은 관계에 있다.

$$R = | (1 - \sqrt{\epsilon}) / (1 + \sqrt{\epsilon}) |^2$$

자유전자를 전자가스로 간주하면, 그 Plasma 진동수를 ω_p 로 하여 다음과 같은 식이 유도된다.

$$\epsilon = 1 - (\omega_p / \omega)^2, \epsilon(\omega) = n^2, \omega: \text{입사광의 파장}$$

Plasma 진동수 ω_p 는 다음식으로 표현되며 단위체적당 자유전자의 수가 증가함에 따라 증가한다.

$$\omega_p = (no e^2 / m \epsilon_0)^{1/2}$$

no : 단위부피당 자유전자의 밀도

e : 전자의 전하

m : 전자의 질량

ϵ_0 : 진공 유전율

따라서, 단위부피당 자유전자의 밀도가 증가하면 Plasma진동수는 커지게 되고 유전율은 감소하게 된다. 유전율의 감소는 반사율이 증가하는 결과를 가져온다.

3. 2. TiN 코팅층의 Color에 미치는 질소의 영향

Fig. 4는 질소의 양에 따른 TiN 필름의 색상을 나타내는 것으로 Working pressure; 6×10^3 torr, Power density; 11 W/cm^2 로 했을 경우를 나타내고 있다.

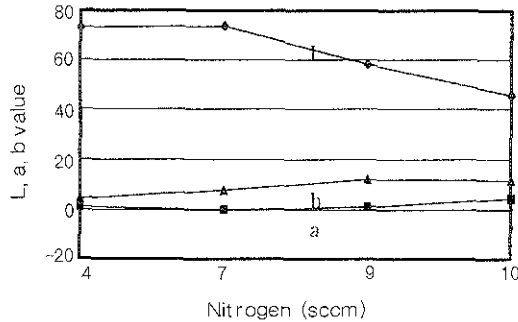


Fig. 4 Color of Ti₂N films deposited at working pressure : 8×10^{-3} torr, power density : 11 W/cm^2 as a function of nitrogen flow.

여기서 먼저 Y축에 사용된 L, a, b는 각각 L: Brightness, a: Green-Red, b: Blue-Yellow의 정도를 나타내는 값이다.

이러한 표시법을 Hunter Lab. sys.이라고 부른다. 참고로 우리가 목표로하는 장식용 Gold color는 L:92, a:1-1.5, b:24-29.5에 해당된다. 그림에서 알 수 있듯이 질소가스가 많아 질수록 L값은 감소하고, a, b는 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 은백색의 Ti로 부터 TiN의 황금색으로 변화하는 형태를 표시하며, Ar/N₂의 비가 10인 경우, a 값이 크게 증가하여 붉은빛을 띠게 됨을 알 수 있다. 다른 연구자들도 질소분압이 낮을 때 Ti₂N 코팅층의 색상은 silver white를 나타내고, 질소의 분압이 증가함에 따라, 흰색을 띠는 금색(white gold)에서 푸른색을 띠는 금색(bluish gold), 황금색(yellow gold), 붉은색을 띠는 금색(reddish gold)으로 변화된다고 보고하였다.

Fig. 5는 아르곤을 100sccm으로 공급하고 질소를 4~10sccm으로 변화시킨 시편의 반사율을 나타내고 있다. 10sccm의 질소가 첨가된 경우는 가장 낮은 반사율을 나타내며 회색에 가까운 색상을 나타내었다. 그러나 질소의 함량이 점점 감소되어도 대부분의 직선에 가까운 반사율곡선이 파장별 특징에는 변함이 없이 평행 이동되었다.

따라서 이러한 코팅조건에서는 서론에서 설명한

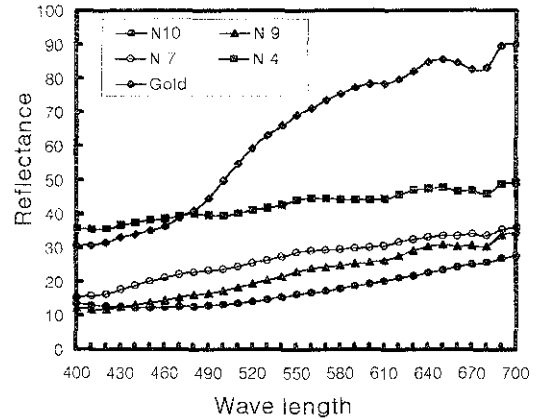


Fig. 5 Spectral reflectance for Ti₂N films deposited at working pressure : 6×10^{-3} torr, power density : 11 W/cm^2 with N₂ flow in the visible region.

황금색의 반사율곡선과는 많은 차이를 보이고 있다. Sputtering에 의해 타겟으로 방출되는 입자는 그 최초의 에너지를 Working gas와 충돌로 잃게 된다. 그 충돌회수는 평균자유행로(mean free path)에 반비례한다. 평균자유행로가 질수록 기판에 전달되는 충돌에너지는 크게 된다. 이는 기판에 응력을 유발할 수 있다. 평균자유행로는 작업 압력(working pressure)에 반비례한다.

따라서 작업압력이 높으면 충돌하는 입자의 에너지는 감소하고 박막내부의 응력도 작아지게 된다. Plasma에 가해지는 Power의 증가는 전압과 전류의 증가를 가져오며, 전압의 증가는 Sputtering되는 입자의 충돌에너지를 크게 하고, 전류의 증가는 Sputtering되는 입자의 Flux의 증가를 의미한다. 압력이 낮을 수록 불순물의 영향이 감소하고 기판에 충돌하는 에너지와 원자들의 확산속도의 증가에 의해 Gold color에 근접한 Ti₂N색상이 얻어졌다.

따라서 Ar을 100sccm에서 60 sccm으로 고정하여 실험하였다. Fig. 6은 질소의 첨가에 따른 집합조직의 변화를 나타내고 있다. 전영역에 걸쳐 (111)면의 집합조직을 보이고 있다. 이는 전처리

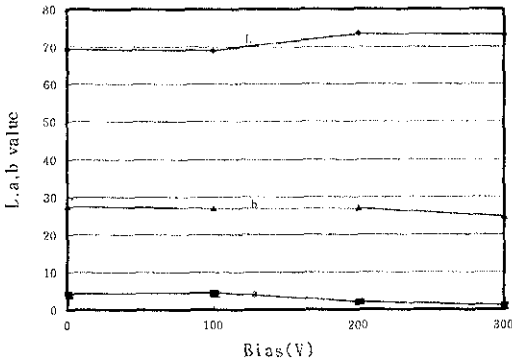


Fig. 6 Texture coefficients of Ti_xN films as a function of adding nitrogen

에서 Pre-etching을 실시하지 않아 원자의 이동도가 낮고 높은 작업압력으로 인하여 많은 양의 Flux가 발생하기 때문으로 분석된다.

따라서 집합조직은 질소의 첨가량보다는 기판의 온도나 코팅조건에 큰 영향을 받는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 G. Kimmel¹⁸⁾이 발표한 다음의 내용과는 거리가 있다. G. Kimmel은 가스의 농도에 따라 3가지 유형으로 우선방위가 변화한다고 발표했다.

1) 질소가스가 20~30vol%일 경우 질소의 농도가 증가할수록 불규칙상태로 전이에 의해 회절선의 폭이 넓어지는 현상이 나타난다. 그리고 결국에 가서는 (220)의 회절선이 가장 강하게 나타난다.

2) 질소의 농도가 40~45vol%일 경우, (200)이 가장 강하게 나타난다.

3) 질소의 농도가 50vol%이상일 때에는 폭이 넓은 (111)과 (220)의 회절선이 나타나고 (200)은 나타나지 않는다.

이러한 특성은 더 이상의 질소농도가 증가되더라도 변화하지 않는다고 하였다. 그러나 본 연구 결과는 질소의 농도에 따른 우선방위의 변화는 없었다. 이러한 결과는 우선방위에 미치는 질소의 영향은 코팅조건에 영향보다는 지배적이지 못하다

는 것을 나타낸다. 이러한 우선방위는 코팅조건이 매우 불안정하며 적절한 Ti_xN 박막이 형성되지 못했음을 나타낸다.

3. 3. Ti_xN 코팅층의 color에 미치는 Bias의 영향

바이어스에 따른 색상의 변화를 나타내기 위하여 Pre-etching을 1.5kV에서 10분간 실시한 후, Working pressure : 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), Power density : $9.4W/cm^2$ 의 조건에서 코팅한 시편에 대하여 실험하였다. Fig. 7에서 보는 것처럼 바이어스가 -200V일 때 a값이 1에 근접하여 Gold color에 가장 근접하였다. 이는 바이어스에 따라 기판표면에서 원자들의 Mobility가 증가하고, 이온들의 충격력에 의한 치밀한 조직이 형성되어 발생하는 현상으로 보인다. Fig. 8은 반사율을 나타내는 곡선으로 0~-200V까지는 바이어스가 증가함에 따라 반사율의 증가가 관찰되었으며 -300V에서는 다시 감소하기 시작하였다. 이러한 결과는 Fig. 9에서 나타낸 바와 같이 집합조직에 의한 영향으로 판단된다.

즉 최조밀면인 (200)면으로 원자들이 배열되어 단위부피당의 전자밀도가 상승하여 반사율이 증가하는 것이다. Bias가 -300V일 때 (220)면의 집합

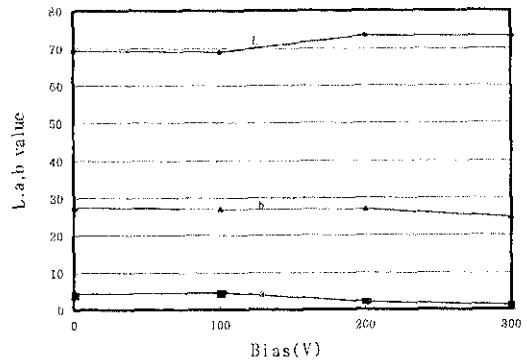


Fig. 7 Color of Ti_xN films deposited at working pressure : 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density : $9.4W/cm^2$ as a function of bias.

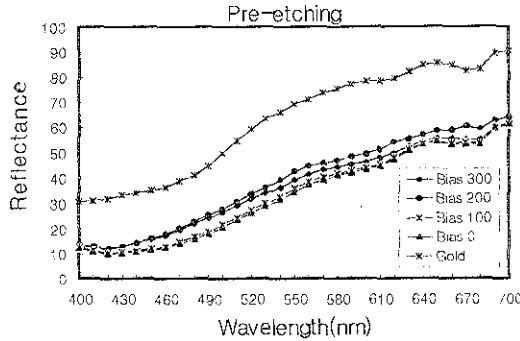


Fig. 8 Spectral reflectance for Ti_xN films deposited at working pressure : 4×10^{-4} torr ($P_{\text{res}} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density : 9.4 W/cm^2 , etching 1kV, 10min. as a function of bias in the visible region.

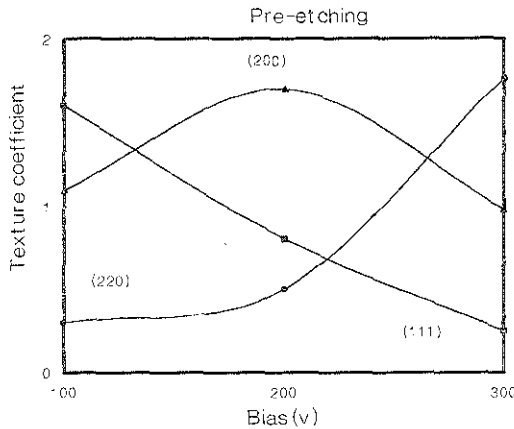
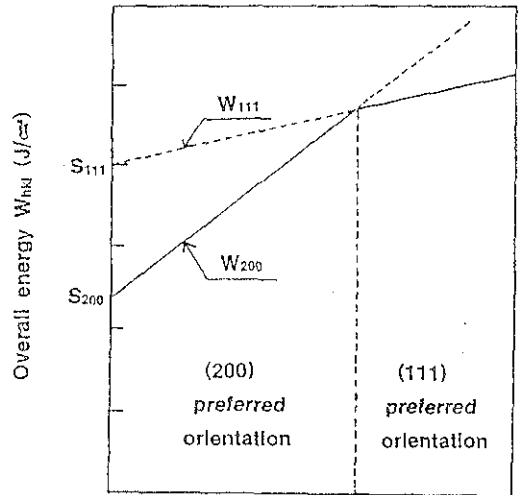


Fig. 9 Texture coefficients of Ti_xN films as a function of bias voltage

조직으로 변화가 생기는 원인은 Fig. 10에서 보는 바와 같이 Bias가 증가함에 따라 변형에너지가 증가하여 NaCl type의 결정격자의 Slip면인 (220) 면으로 우선방위가 변화하는 것으로 분석된다. 한편, bias의 증가에 따른 표면조도의 증가를 고찰할 필요가 있다. 즉, bias가 -200V까지는 조직적인 측면이 반사율에 큰 영향을 미치고 그 이상에서는 표면조도의 증가에 따른 반사율의 감소로 생각할 수 있어 -200V가 임계전압으로 생각할 수 있다.



Energy of Bombarding Particles (all hkl)

W_{hkl} : Overall energy per unit area of (hkl) plane
 S_{hkl} : Surface energy per unit area of (hkl) plane
 Strain energy per unit area of (hkl) plane (U_{hkl}) = ($W_{hkl} - S_{hkl}$)

Fig. 10 Change of overall energy of Ti_xN films with the energy bombarding particles.

5. 결 론

스테인레스강은 내식성이 우수해서 많은 용도로 사용되고 있다. 특히, 최근에는 장식용 재료로 사용량이 증가되는 추세에 있으며, 스테인레스강의 내피트특성 및 장식용으로 적당한 색상을 부여하기 위한 연구가 여러 방법으로 시도되고 있다. 따라서 본 연구에서는 SUS304 시편을 연마한 후, DC Magnetron Sputtering System을 이용하여 코팅조건과 질소의 첨가량에 따른 Ti_xN박막의 색상에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 코팅층의 우선방위는 바이어스가 -100V에서 -300V로 증가함에 따라 (111)에서 (200)을 거쳐 (220)으로 변화하였다. 바이어스가 낮은 경우는 코팅물질의 에너지가 낮고 따라서 표면에너지가

높은 (111)면이 주요 배향면으로 되며, 바이어스의 증가에 따라 원자의 이동도의 증가로 다른 면으로 우선방위가 변화한다.

2) Working pressure가 6×10^{-4} torr인 경우 보다는 4×10^{-4} torr가 평균자유행로의 증가에 의한 충돌에너지의 증가와 불순물혼입의 감소에 의해 Gold color에 근접한 반사율 곡선의 Ti_xN 이 형성되었다.

3) 바이어스가 높아짐에 따라 L, b는 다소 증가하고 a는 감소하여 bias가 -200V일때 장식용 표준 Gold color (L:92, a:1~1.5, b:24~29.5)에 가장 근접했다.

4) 반사율의 측정결과, 질소함량이 증가함에 따라 반사율은 감소하였고, 바이어스의 증가에 따라 반사율은 증가하였으나 -200V에서 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 조밀면인 (200)면의 집합 조각을 갖기 때문인 것으로 분석되었다.

Reference

1. M. Wittmer and H Melchior; Thin Solid Films, 93 (1982) 397-405
2. S. Shiller, B. Beister and W Sieber; Thin Solid Films, 111,259 (1984)
3. B. Zega, M. Kornmann and J. Sniguet, Thin Solid Films 45 (1977) 577
4. E. Hecht; Adelphi university, Optics (1987) 113
5. B. Karisson, R. P. Shimshock and B. O. Scraphin; Physica Scripta, Vol.25, (1982) 775-779
6. D. S. Rickerby, A. M. Jones and B. A. Bellamy; Surface and Coatings Technol., 37 (1989) 111
7. A. J. Perry; Vacuum Vol.36 No1~3 (1986) P149~155
8. Un Chol Oh; Preferred Orientation of the TIN Thin Films Prepared by Sputtering, Pohang, Korea (1993)
9. D. S. Rickerby and P. J. Burnett, Thin Solid Films 157 (1988) 195
10. D. N. Lee, J. Mater. Sci. 24 (1989) 4375
11. A. Gittis and D. Dobrev, Thin solid Films, 130 (1985) 335
12. Joshua Pelleg, L. Z. Zerlin and S. Lungo; Thin Solid films 197 (1991) 117
13. M. Kobayashi and Y. Doi; Thin Solid Films, 54 (1978) 67
14. A. Matthews and H. A. Sundquist; Proc. Int. Ion Engineering Congr., Kyoto, September 12-16 (1983) 1325
15. H. M. Gabriel; Proc. Int. Ion Engineering Congr., Kyoto September 12-16, (1983) 1311
16. A. J. Perry; Thin Solid Films; 81 (1981) 557-366
17. 最新理化學大辭典; 法經出版社 (1986) 880
18. G. Kimmel and R. R. Manory; Surface Modification Technologies II, (1989) 231-241