

질소이온주입을 이용한 티타늄 발색 향상

송오성* · 이기영* · 이정임**

Color Enhancement of Titanium with Nitrogen Ion Implantation

Ohsung Song*, Kiyung Lee* and Jeonglim Lee**

요약 열산화막으로 성장시킨 TiO₂/Ti에 70 keV의 에너지로 N⁺ ion 주입을 하고 이때 도우즈 범위를 0, 2, 5, 10×10¹⁷ / cm²로 실시하였다. 한편, 이온주입에 따른 표면손상의 회복을 위해 각각 600°C~2 hr 동안 Ar 분위기에서 실시하였다. N⁺ 도우즈 양과 열처리에 따라 TiO₂의 색변화, 표면조도, 경도변화를 확인하여 의장용 재료로서의 Ti의 새로운 발색 가능성을 확인하였다. 기존 티타늄 산화층에 N⁺ 이온을 주입한 결과 도우즈 증가에 따라 갈색위주의 색변화가 가능하였고, 광택을 나타내는 표면조도는 열처리에 의해서 개선이 가능하였다. 한편 이온주입에 따른 경도는 열처리에 의해 10% 정도 향상이 가능하였다.

Abstract We implanted N⁺ ion into TiO₂/Ti substrates with 70 keV by varying dose of 0, 2, 5, and 10×10¹⁷ ions/cm². In addition, N⁺ ion implanted TiO₂ specimens were annealed at 600°C for 2 hours in Ar atmosphere. We investigated the color evolution, surface roughness, and hardness of specimens with doses. We report that the color changed from white into dark-yellow as dose increased. Ion implanted surfaces became smooth when they were annealed. Moreover, hardness increased up to 10% when we annealed ion implanted TiO₂. Our results imply that we may enhanced titanium color and surface hardness.

Key Words : titanium dioxide, color, ion implantation, annealing, titanium

1. 서 론

티타늄과 그의 합금 표면에 산화막을 생성시켜 이 막에 의한 발색효과로 미려한 표면을 얻는 기술은 의장용 목적 및 건축자재, 생활용품 등의 심미적 목적으로 개발되어 왔다. 의장용 용도 중에서도 특히 티타늄의 기본특성이 가볍고, 내식성이 커서 인체에 안정한 물성이 있어 장신구로서의 응용이 확대되고 있는 실정이다.

티타늄을 산화시켜 얻어지는 발색은 산화막의 두께와 치밀도에 따른 결합밀도에 의존하는데, 특히 산화막의 두께에 크게 좌우되므로, 우선 목적하는 두께의 티타늄 산화막을 생성시키기 위한 여러 가지 방법이 개발되어 대표적으로 열산화를 이용한 건식법, 아노다이징 방법의 습식법이 주로 사용된다. 그 외 기타로 TiN등의 질화물로써 진회색의 코팅을 하는 방법과 표면부식에 의한 방향성 산화막을 생성시키는 회색(흑색)화 기술이

개발되어 왔다.

건식법은 목표하는 온도로 산소분위기하에서 열처리하여 표면에 균일한 열산화막을 생성하는 방법으로, 많은 양의 티타늄 요소를 한번에 처리하는 것이 가능하지만 형상에 따른 온도구배 차이에 의한 발색효과가 불균일하게 생길 수 있는 단점이 있다[1].

습식법은 비교적 간단히 표면부를 (+)로하여 전해액 하에서 전류를 가하여 양극 산화시키는 것으로 쉽게 선형적인 두께 변화를 예측하여 여러 가지 발색이 가능하지만 고전압에서 생기는 녹색, 적색 발색을 위해서는 과전류 발생에 따른 유해가스 발생 등의 단점이 있다[2].

TiN 등의 질화물을 만드는 방법은 주로 흑색 계열의 발색을 위해서 사용되지만 1500°C의 고온반응로가 필요하고 여러 가지 색의 발색이 불가능한 단점이 있다[3].

비교적 간단히 불산 및 황산등의 혼합수용액에 침지시켜 표면을 일정량 부식시켜 무광택의 티타늄 표면을 얻는 흑색화 작업은 용접부가 우선 부식되어 드러나거나 다양한 발색효과는 없는 단점이 있었다[4].

*서울시립대학교 신소재공학과
Tel. 02-2210-2604, Fax. 02-2215-5863
e-mail: songos@uoscc.uos.ac.kr
**국민대학교 테크노디자인전문대학원 금속주얼리

상기 열거한 기존 발색법에 의해서는 티타늄 산화막으로만 구현될 수 있는 색상의 한계가 있었다. 그러나 최근의 외장용 티타늄의 발전과 함께 기존의 색상에 다른 공정을 부가하여 새로운 색을 창출할 필요가 대두되고 있다.

새로운 공정에는 기존 산화막에 방사능을 주입하여 결합밀도를 증가시키거나[5], 특정이온을 주입하는 이온주입법[6], 내분의 결합밀도를 조절하는 열처리 방법[7], 특정물질을 확산을 이용하여 내부로 침투시키는 표면확산법[8] 등이 개발되고 있으나, 본 연구에서는 이중 특히 질소 이온을 주입하는 이온주입법과 이온주입 후 표면손상을 회복하기 위한 저온열처리공정을 같이 부가하여 기존 티타늄 산화층에 의한 발색효과에 새로운 색을 구현하는 발색 가능성을 확인하고자 하였다.

이온주입법이란 이온빔을 이용하여 재료 표면을 개질시키기 위한 하나의 방법으로 이온원내에 비금속 또는 금속 기체를 넣고 전자 또는 고주파를 충돌시켜 기체를 플라즈마 상태로 만든 뒤 부 전압을 가해 이 플라즈마 내 양 전하를 띤 이온을 이끌어내고 여기에 다시 전압을 가해 이온을 가속시켜 타겟(target)이 되는 재료의 표면에 충돌시킴으로써, 재료 표면의 기계적, 전기적 특성 및 광학적 특성을 변화시키는데 사용되는 방법이다.

열처리법은 가장 오래된 결정 처리법으로 결정구조를 변화시켜 기존의 색을 변화시키거나 산화, 환원반응에 의해 색상을 밝게 또는 어둡게 할 수 있다. 재료의 종류에 따라 로의 최고온도 까지 상승속도, 최고온도 유지시간, 상온으로의 냉각속도, 로내의 압력 및 gas 등을 조절하여 재료의 균열을 방지하고, 광학효과를 향상시키고, 색을 변화시킬 수 있는 것이다.

따라서 본 연구는 기존 방법으로는 다양한 색채의 구현이 어려운 단점을 극복하고자 순티타늄표면에 특정두께 산화막을 생성시키고 이때 발생하는 색을 결정한 후, 이 산화막 표면에 N⁺ 이온을 주입량을 달리하며 이온주입하고, 또한 600°C에서 열처리를 부가하여 새로운 색의 발색이 가능한지 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 준비

직경 1 cm, 두께 1 mm의 동전형 순 Ti 시료를 다수 준비하고 표면을 0.3 μm의 알루미늄 분말 연마제를 사용하여 동일한 표면조도를 가지도록 하였다. 대기 분위기에서 전기로를 이용하여 900°C 온도에서 2시간 동안 가열하여 전체 표면에 약 2 μm 이상의 TiO₂ 산화막이 생성되도록 하였다. 이 때 산화막의 색은 예상대로 흰

색을 띠었다.

본 연구에 이용된 이온주입 장치는 기본적으로 이온 발생원, 가속장치 및 고진공장치로 구성되어 있고 이온주입 공정의 주된 변수는 이온주입에너지, 이온종류, 이온량 및 단위시간당 주입되는 이온의 양(dose)으로 나타내진다.

이온주입 에너지를 증가시키면 이온원으로부터 발생한 이온을 target이 되는 재료 내부에 깊이 주입시킬 수 있으며, 이론적으로 TRIM(Transport of Ion into Matter) software를 사용하여 재료 내부에서의 이온 침투 깊이에 따른 이온의 분포를 예측할 수 있다. 높은 이온주입 에너지에 의한 큰 이온주입 속도가 클 수록 이온이 재료 내부로 들어가는 깊이가 커진다.

이온의 침투깊이는 이온의 종류, 처리물의 종류, 이온의 에너지의 함수인데 실험적으로는 Auger나 SIMS depth profile 등의 방법으로 측정 할 수 있으나 이러한 분석은 이온농도가 수 십 ppm 이하일 경우에는 측정이 어렵고 경제적으로 많은 비용이 드는 등의 측정 한계가 있다.

J. F. Ziegler 등에 의해 개발된 TRIM(TRANsport of Ions in Matter) software는 이 침투깊이를 원자단위의 변화를 simulation하여 대략 계산할 수 있게 한다. TRIM은 이온 range, damage distribution, 후 산란이온 및 투과된 이온(backscattered and transmitted ions)의 각 및 에너지 분포(angular and energy distribution)를 계산에 의해 결정할 수 있게 한다. 계산의 기본원리는 이온이 고체 내에서 에너지를 잃어 가는 과정을 자세히 모델링 하고 최종적으로 이온이 고체 내에서 멈추었을 때 그 범위를 결정하게 하는 것이다.

실험의 경제성을 고려하여 일단 TRIM으로 여러 가지 기판을 고려한 전산모사를 20~500 KeV 범위에서 실시한 후, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. TRIM에서는 아직 티타늄산화막을 기준으로한 데이터가 들어가지 않으므로 물성이 비슷한 실리콘산화물을 티타늄산화막으로 상정하여 예측하여 보았다. 그 중 약 200 nm 정도 이온주입깊이가 가능한 70 KeV 조건을 결정하여 실험을 진행하였다.

2.2 시편의 분석

완성된 시료의 한쪽 표면에 질소이온을 주입할 수 있는 이온주입기를 이용하여 70 KeV의 에너지로 도우즈의 양을 2, 5, 10×10¹⁶/cm²으로 변화시켜가며 질소이온을 표면에 주입하였다.

한편 각 조건으로 이온주입되어 준비된 시편을 각각 600°C~2 hr 조건으로 Ar가스 분위기 하에서 열처리를 진행하여 열처리 변화에 따른 변화를 관찰하였다. 각

공정 조건에 따른 시편을 40배로 확대하여 똑같은 광원에서 광학현미경으로 촬영하고 이때의 디지털 파일을 이용하여 각 시편의 RGB(red, green, blue)지수를 정량화 하였다. RGB는 223의 값을 최대로 하여 나타내지는 지수로서 이온주입에 따른 지수변화 확인이 가능하였다.

비커스 경도기(vickers hardness tester)를 이용하여 이온주입 양에 따른 경도변화를 측정하였다. 비커스경도기는 시료표면에 100 g의 하중을 균일하게 가한 후 다이아몬드로 제작된 경도기의 팁 흔적의 크기로 경도를 측정하는 장치로서 동일한 조건에 대해 측정하였다.

주사탐침현미경(scanning probe microscope: SPM)을 이용하여 이온주입조건과 열처리 이후의 표면조도를 측정하였다. PSIA사의 CP형 SPM을 활용하여 4x4 μm의 미소구간에서 시행하였으며 contact 모드로 측정하였다.

3. 실험결과 및 토의

Figure 1에 다이아몬드, 커런덤, 수정, 실리콘나이트라이드 등 기판이 서로 다른 경우 질소이온이 주입된 경우의 TRIM으로 이온주입깊이를 전산모사한 결과를 나타내었다. 이온주입의 특성상 많은 실험결과물을 해 보는 것보다는 예측이 더 효율적일 수 있었다.

Figure 2에는 이온주입 양에 따른 RGB 지수변화를 나타내었다. 223의 지수를 최대로하여 0을 기준으로 상부에는 이온주입한 상태의 시료지수 변화를, 하부에는 이온주입 후 600°C~2 hr 동안 Ar 불활성 기체 분위기에서 열처리한 결과를 나타내었다. 이온주입만한 상부의 경우에는, 처음에는 이온주입하지 않은 경우를 RG가 우세하다가 이온주입 양이 5x10¹⁶/cm²까지는 전반적으로 지수가 감소하여 광택이 적어지면서 G가 우세

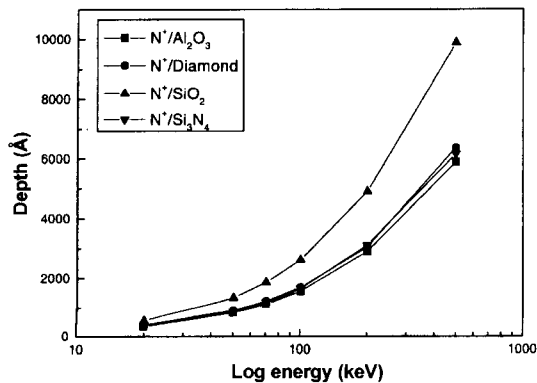


Figure 1. Nitrogen ion implantation depth with energy on several substrates. Simulated by TRIM.

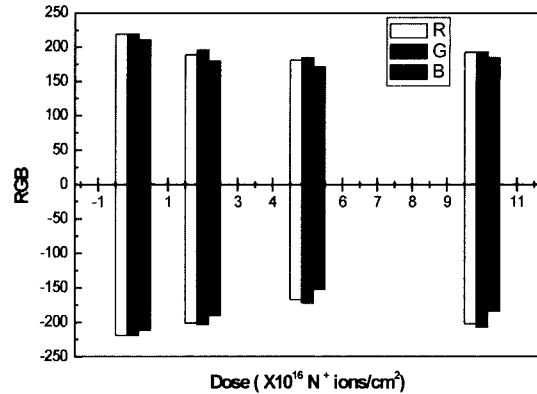


Figure 2. RGB color evolution with N⁺ ion dose. The upper plot indicates RGB just after ion implantation, and the lower plot show that after 600°C~2 hr annealing.

한 추세를 보인다. 그러나 10x10¹⁶/cm²의 양이 되면 다시 광택이 회복되면서 RG가 우세해지는 현상이 나타난다.

이러한 현상은 상기시편들을 열처리한 경우도 비슷한 경향을 보이며 발생하였으나 광택을 잃는 속도는 더욱 가속화되는 현상이 있었다.

따라서 기존 발색된 산화막을 이온주입 양과 열처리를 달리하면 그림과 같이 갈색이 부가된 색상으로, 또한 광택을 조절하는 것이 가능함을 알 수 있었다.

Figure 3에는 이온주입 양에 따른 경도값의 변화를 나타내었다. 검은 사각형으로 나타낸 바와 같이 이온주입된 직후의 시편들은 도우즈 증가에 따라 감소 증가 감소를 반복하고 있다. 한편 열처리를 하면 모두 경도값이 10% 정도 상승함을 알 수 있다.

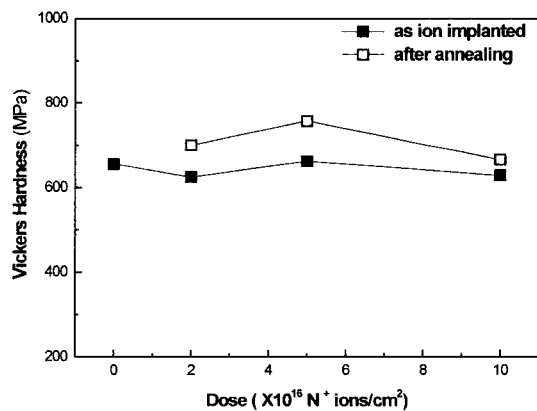


Figure 3. Vickers hardness change with N⁺ ion dose. Filled squares indicate hardness just after ion implantation, and unfilled squares show that after 600°C~2 hr annealing.

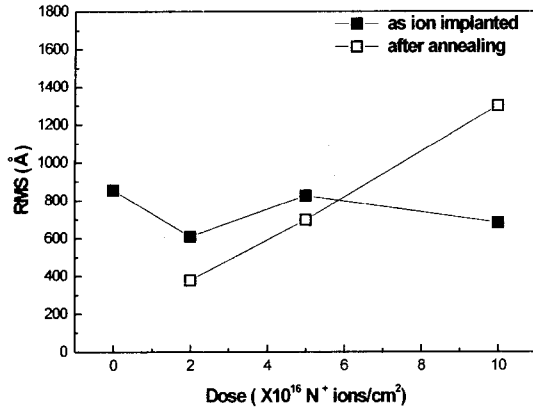


Figure 4. Surface roughness rms with N⁺ ion dose. Filled squares indicate hardness just after ion implantation, and unfilled squares show that after 600°C~2 hr annealing.

도우즈 증가에 따라 경도값이 감소하는 것은 이온주입에 의한 표면의 손상 때문에 발생하고 손상도가 커지면 전위 및 결함들이 서로 엉켜서 오히려 가공경화가 진행되는 것으로 보이며, 열처리를 시행하면 손상도가 작아지면서 표면 결정성이 향상되어 경도값이 커지는 것으로 판단되었다. 따라서 표면의 경도는 장신구와 같이 신체에 부착하여 계속 외부 충격을 받게 되는 가능성을 고려하면 가능하면 경도가 높도록 이온주입으로 발색한 후 열처리를 하는 것이 유리함을 알 수 있었다.

Figure 4에는 도우즈 양 증가에 따른 표면조도의 변화를 나타내었다. 표면조도의 rms 값은 시료의 광택과 관련이 있어 rms가 작을수록 높은 광택이 기대된다. 이온주입량이 2×10¹⁶/cm²까지는 rms가 감소하다가 이후 다시 증가하고 감소하였다. 이는 Fig. 2의 경도결과와 매우 비슷하다. 따라서 rms가 작은 최적의 이온주입량이 존재하며, 특히 열처리 직후에는 결함강도가 작아지면서 2×10¹⁶/cm²의 도우즈 조건에서 rms가 급격히 작아짐을 알 수 있다. 그러나 10×10¹⁶/cm² 조건의 열처리에는 rms가 급격히 커지는데 이는 많은 양의 이온주입이 핵생성자리 역할을 하여 급격한 결정질성장이 가능하도록 하였기 때문이라고 예상되었다.

4. 결 론

기존의 티타늄 발색법에 부가하여 TiO₂층에 N⁺ 이온을 주입하는 경우의 색상변화 및 장신구 재료로 상정한 경우의 표면물성 변화를 조사하였다. N⁺ 이온주입량의 증가에 따라 확인한 색변화가 가능하였으며 광택에 영향을 주는 표면조도와 장신구의 내구성에 영향을 주는 표면경도는 이온주입 후 열처리를 통하여 조절이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 산업기술평가원의 스펀오프 지원사업(과제번호-10005310)에 의해 지원되었습니다.

참고문헌

- [1] J. F. Ziegler, *et al.* "The stopping and range of ions in solids", Pergamon press, New York, 1985 (ISBN 0-08 021603-X), Nucl. Inst. Meth., Vol. B35, pp. 215-228, 1989.
- [2] 한국전자통신연구원, "구리 식각 메카니즘에 관한 연구", 한국전자통신연구원, pp. 65-67, 1994.
- [3] 한국과학기술처, "Plasma법에 의한 질화물 원료 제조 기술 연구", 과학기술처, p. 88, 1993.
- [4] 설용건, 안경환, 김선호, "TIN 박막 제조를 위한 PEVCD 공정의 모사화 연구", 한국화학공학회, 제31권 4호, pp. 378-387, 1993.
- [5] 최재열, "방사성 동위원소 Ge68에 의한 순동의 표면 확산", 대한금속재료학회지, 제3권 1호, pp. 18-25, 1965.
- [6] 김종택, 이덕출, "이온주입법에 의한 폴리이미드 박막의 표면 개질에 대한 연구", 한국전기전자재료학회, 제11권 4호, pp. 293-298, 1998.
- [7] 장영남, "보석과 열처리", 한국광물학회, 제4권 1호, pp. 1007-113, 1991.
- [8] 최재열, "결정입계의 흠에 의한 동물의 표면 확산", 대한금속재료학회지, 제1권 3호, pp. 13-22, 1963.