

工學碩士 學位論文

PVD法에 의한 Zn-Mg 合金 薄膜의 製作과
電氣化學的 耐蝕特性

Preparation of Zinc-Magnesium Alloy Thin Films by PVD Method
and Their Electrochemical Corrosion Resistance

指導教授 李 明 勳

2006年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

李 京 熙

工學碩士 學位論文

PVD法에 의한 Zn-Mg 合金 薄膜의 製作과
電氣化學的 耐蝕特性

Preparation of Zinc-Magnesium Alloy Thin Films by PVD Method
and Their Electrochemical Corrosion Resistance

指導教授 李 明 勳

2006年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

李 京 熙

本 論文을 李京熙의 工學碩士學位 論文으로 認准함

主審 工學博士 金 基 俊 印

副審 工學博士 金 鍾 道 印

副審 工學博士 李 明 勳 印

2005年 12月 22日

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

李 京 熙

목 차

Abstract	iv
제 1 장 서 론	1
제 2 장 기본 이론	5
2.1 금속	5
2.1.1 원자의 구조	5
2.1.2 금속 결합	6
2.1.3 금속의 표면	7
2.2 금속 표면에서 일어나는 여러 가지 반응	12
2.2.1 분자의 흡착 · 흡장	12
2.2.2 산화와 환원	16
2.2.3 금속의 부식	23
2.3 표면처리	34
2.3.1 표면처리기술의 분류	34
2.3.2 CVD	35
2.3.3 PVD	36
2.3.4 플라즈마	48
2.4 박막	52
2.4.1 박막의 정의	52
2.4.2 박막의 특성	53

2.4.3 박막의 형성	54
제 3 장 실험방법	66
3.1 실험장치 및 제작 조건	66
3.1.1 실험장치	66
3.1.2 시험편의 준비	70
3.1.3 Zn-Mg 합금 박막의 제작 조건	72
3.2 Zn-Mg 합금 박막의 특성 분석 및 평가	74
3.2.1 조성원소 분석	74
3.2.2 모폴로지 관찰	74
3.2.3 결정구조 분석	74
3.2.4 전기화학적 내식특성 평가	76
제 4 장 실험결과 및 고찰	78
4.1 Zn-Mg 합금 박막의 조성원소 분석	78
4.1.1 아르곤 가스 도입에 의한 결과 분석	79
4.1.2 질소 가스 도입에 의한 결과 분석	83
4.2 Zn-Mg 합금 박막의 표면 및 단면 모폴로지 관찰	84
4.2.1 아르곤 가스 도입에 의한 결과 관찰	85
4.2.2 질소 가스 도입에 의한 결과 관찰	92
4.3 Zn-Mg 합금 박막의 결정배향성 분석	98
4.3.1 아르곤 가스 도입에 의한 결과 분석	102
4.3.2 질소 가스 도입에 의한 결과 분석	110

4.4 분위기 가스의 흡착 · 흡장에 의한 Zn-Mg 합금 박막의 형성관계 고찰	116
4.5 Zn-Mg 합금 박막의 내식특성 평가	121
제 5 장 결론	139
참고문헌	142

Preparation of Zinc–Magnesium Alloy Thin Films by PVD Method and Their Electrochemical Corrosion Resistance

Kyoung–Hee Lee

Department of Marine Engineering, Graduate School,
Korea Maritime University

Abstract

The Zn coatings have been well known as the most suitable surface modification for the corrosion protection metal. Recently, however, severe corrosive environments issue came with great attention, hence, development of better corrosion resistant Zn coating method became to be required. That is, the Zn coatings have occasionally some limitations which restrict its use in certain applications. Although undamaged Zn coating on steel gives a good corrosion resistance, the protection is not so good because the corrosion can occur at an accelerated rate if the coatings are scratched or otherwise damaged. Thus coatings offering a better galvanic or sacrificial protection for steel are desirable than offering by pure Zn. To this end, Zn–Mg alloy coating films were studied.

In this study, the Zn and Mg alloy thin films were prepared onto the cold-rolled steel(SPCC) substrates by vacuum evaporation and ion plating method. Moreover, the influence of gas pressures and

substrate bias voltage, on composition ratio, morphology and crystal orientation of the Zn-Mg alloy thin films were investigated by energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX), scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffraction(XRD), respectively. From the experimental results, $(100-x)\text{Zn} \cdot x\text{Mg}$ alloy films are prepared onto cold-rolled steel substrates ; where x ranged from 0 to about 38 atomic%. The alloy films show microcrystalline and grain structures respectively in accordance with preparation conditions such as composition ratio of Zn and Mg or gas pressures etc.. And X-ray diffraction analysis indicates not only the presence of the Zn-Mg thin films with forced solid solution but also the one of MgZn_2 alloy films partly.

In addition the influence of Mg in the alloy film, morphology and crystal orientation of the Zn-Mg alloy films on corrosion behavior is evaluated by electro-chemical anodic polarization tests in deaerated 3% NaCl solution. From the measured results, all the prepared Zn-Mg alloy films obviously showed good corrosion resistance compared with 99.99% Zn and 99.99% Mg ingots for evaporation metal. It is, therefore, thought that Mg element in the Zn-Mg films, produces smaller and denser grain structure so that they may improve the formation of homogeneous passive layer in corrosion environment.

제 1장 서론

인류가 지구상에 현재의 문명을 구축하는 것이 가능했던 것은 인간이 금속을 발견하고 그것을 이용할 수 있게 됨에 따른 것이라고 해도 과언은 아니다. 금속을 발견한 것은 4,000 ~ 6,000년 이상 전에 산이나 들 등에서 자연적으로 생산된 금이나 은을 주운 것, 혹은 우연히 모닥불 등에 의해 환원(還元)되어 만들어진 금속을 찾은 것이라고 할 수 있다¹⁾. 그 후 인류는 발견한 금속을 가지고 정련이나 주조, 단조 등을 행하여 필요로 하는 성질의 도구를 만들 수 있게 되었다. 시간이 흘러 금속기술은 더욱더 발전하게 되었으며 현대문명을 형성하게 된 계기는 18세기 초 영국에서 있었던 ‘산업혁명’이라고 할 수 있다. 이 산업혁명으로 인해 철강을 대량 생산할 수 있게 되면서 인류는 그 전에 비해 대형의 물건으로 보다 편리하고 빠른 삶을 살기위한 꿈을 차례로 실현해 갈 수 있었다.

금속은 현재 건축구조물, 운송수단 및 기계 등 인간이 살아가는데 필요한 대부분의 인공물에서 필요불가결한 재료가 되었다. 또한 금속은 그 종류에 따라 각기 고유의 성질을 가지고 있어서 그 성질을 필요로 하는 분야에 맞게 사용되어 왔다²⁾. 그러나 사회가 고도로 발달하면서 그 용도에 따라 적합한 기능성 재료의 기대가 더욱 높아지게 되었다. 이에 따라 금속의 성질을 변화시키기 위한 여러 가지 방법이 연구·개발되어 왔다. 즉, 필요로 하는 성질을 만족시키기 위해 합금 등을 통한 금속 자체의 개발은 물론 내식성, 내마모성, 의장성 및 광학적 특성 등의 표면기능을 중시하는 경우도 많아져서 이에 맞는 표면처리 기술도 활발히 개발되어 오고 있다.

그 중 아연(Zn)도금은 선박의 여러 부분이나 자동차, 건축자재, 전기기기,

강재가구 및 주방기기 등 다양한 분야에서 내구성이나 내식성을 목적으로 널리 사용되고 있다. 예를 들어 철에 아연을 도금하면 도금층 표면에 아연의 산화막인 ZnO가 생성되며, 이 산화막은 알려져 있는 바와 같이 내식성이 굉장히 우수하여 아연의 부식을 지연시키며 모재를 보호하게 된다. 또한 이 산화막이 파괴되어서 모재가 부식환경에 노출되는 경우가 발생하더라도 아연이 철에 비해 전위가 낮으므로 철이 부식되기 전에 아연이 먼저 부식되는 아연의 희생양극화 반응에 의하여 모재는 다시 한 번 보호를 받게 되므로 도금하지 않았을 때에 비하여 내식성이 향상된다. 그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고 아연 도금 제품이 사용되는 환경조건이 점점 가혹해짐에 따라 내식성을 향상시키기 위한 여러 가지 방안이 고려되고 있다.

도금의 내식성을 향상시키기 위해서는 도금량을 증가시키는 것이 가장 용이하겠지만 자원 및 에너지 절약의 관점이나 용접성의 관점에서 볼 때 적합하지 못하다. 이에 따라 내식성 향상과 도금량의 감소를 도모하기 위한 합금도금의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 현재 대표적인 아연계 합금도금으로는 Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Al 등이 있으며 실용화도 되어 있는 상태이다. 특히 아연의 용융합금도금 중 Zn-Al계에서는 2차 합금원소로써 마그네슘(Mg)의 첨가에 의해 내식성 향상을 도모하는 보고도 있다³⁾⁻⁵⁾. 여기서 마그네슘은 입계부식에 의한 도금 막의 열화방지 또는 도금의 결정립 미세화에 효과가 있는 것으로 기술하고 있다⁶⁾.

일반적으로 아연계 합금도금을 하는 경우의 성막 프로세스로서는 용융도금 혹은 전기도금과 같은 습식 프로세스에 의한 경우가 대부분이다. 그러나 이들 방법은 공정이 다소 일정하지 않아서 도금막의 두께가 불균일하거나 폐수처리로 인한 환경오염을 유발하는 등의 문제가 종종 발생하여

현재까지의 도금 방법을 개선하기 위한 연구가 요구되고 있는 실정이다⁷⁾.

이에 따라 최근에는 환경 친화적이며 나노상의 입자를 제어하는 것이 가능하여 고성능막 제작이 가능한 진공 플라즈마 프로세스인 PVD (Physical Vapour Deposition)법이 주목받고 있다. 이러한 PVD법은 다음과 같은 장점을 가지고 있다.

- 코팅 재료 선택의 자유도가 매우 넓다. 금속, 합금, 금속간 화합물, 세라믹스, 유기 화합물까지도 성막이 가능하다.
- 기판온도가 비교적 저온이기 때문에 기판 재료의 선택 자유도도 매우 넓어 플라스틱과 같은 재료에도 성막 할 수 있다.
- 진공 내에서 코팅하기 때문에 막에 대한 불순물의 혼입이 적어 고순도의 막을 얻을 수 있고 밀착성이 양호하다.
- 성막 파라메타를 변화시키는 것으로 막 형성제어가 용이하다.
- 습식 프로세스에 비해 무공해화가 용이하다.

따라서 본 연구에서는 내식성 향상을 목적으로 하여 환경친화적 고성능 프로세스인 PVD법을 이용하여 Zn-Mg 합금 박막을 제작하였다. 또한 박막 제작시에는 아르곤 및 질소 가스의 도입과 플라즈마 형성을 용이하게 하는 바이어스 전압의 인가 등에 따른 생성 박막의 변화를 박막의 원소 조성이나 결정배향성 및 모폴로지 등의 분석을 통해 관찰하였다. 이때의 분석결과는 증착 입자의 열에너지에 의한 확산 이동도(migration) 관점은 물론 증착금속 성분 외 분위기 가스입자에 의한 흡착 인히비션(adsorption inhibition) 및 흡장(occlusion) 효과의 관점에서 고찰하였다. 또한 여기서는 합금원소로 이용한 마그네슘의 영향에 대해서도 고찰해

보았다. 그리고 본 실험에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막에 대해서는 전기화학적 분극측정을 통하여 그 박막의 조성원소, 모폴로지 및 결정배향성이 내식특성에 미치는 영향을 평가하였다.

이상의 연구를 통하여 Zn-Mg 합금 박막에 대한 형성관계 해석 및 특성 평가를 함으로써 고내식 특성을 갖는 코팅재료의 응용설계에 대한 기초적인 지침을 제시하고자 하였다.

제 2장 기본이론

2.1 금속

2.1.1 원자의 구조

태양계에서 태양을 중심으로 수성, 금성, 지구 등과 같은 행성들이 일정한 궤도를 이루면서 돌고 있듯이 원자 속에서도 Fig. 2.1과 같이 핵을 중심으로 전자들이 회전하고 있다^{8)~9)}. 핵은 (+)전하를 가지고 있는 양성자와 전기적으로 중성인 중성자로 구성 되어 있으며 주위에는 (-) 전하를 띠는 전자가 돌고 있다. 양성자 하나가 가지고 있는 전기량과 전자 하나가 가지고 있는 전기량은 같은데 하나의 원자 속에 들어있는 양성자 수와 전자 수는 같으므로 원자는 전기적으로 중성이 되는 것이다.

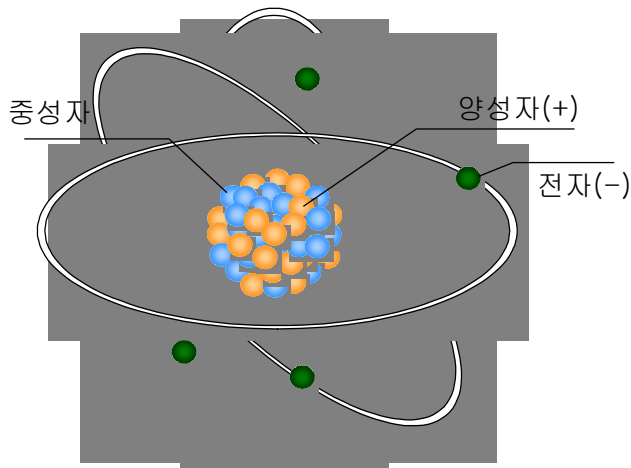


Fig. 2.1 Atomic structure

2.1.2 금속 결합

원자의 내부에서 가장 바깥 궤도를 도는 전자를 최외각 전자라고 하는데 이 최외각 전자의 수가 적을수록 핵이 전자를 잡아당기는 힘이 약하다. 또한 금속 원자의 최외각 전자는 그 원자의 궤도만을 계속 회전하는 것이 아니라, 인접해 있는 원자의 최외각 궤도로 이동하여 회전한다. 다시 말하면 금속의 최외각 전자들은 어느 한 원자에 속하지 않고, 금속 내를 자유롭게 이동하면서 회전하고 있다. 이와 같은 전자들을 자유전자(自由電子, free electron)라고 하는데, 이 자유전자는 금속의 특징이나 물리·화학적 성질에 중요한 역할을 한다. 모든 금속 원자에서 생긴 수많은 자유전자들이 금속 원자 주위를 고속으로 회전하고 있으므로 금속 원자들은 자유전자 속에 파묻혀 있는 것처럼 보인다. 이렇게 원자 주위를 돌고 있는 자유전자의 무리들을 전자구름이라고 한다.

이런 상태에 있는 금속원자들은 전기적인 측면에서 볼 때, 자유전자가 이탈된 (+)전하의 금속이온 주위를 (-)전하를 가지는 전자구름이 돌고 있는 양상으로 되어 있다. 즉 (+)전하의 금속이온 A는 (-)전하의 전자구름과 결합하고, 금속이온 B도 이 전자구름과 결합함으로써 가운데에 있는 (-)전하의 전자구름에 의해 양 옆에 있는 금속이온 A, B가 결합하게 되는 것이다. 모든 금속 이온들이 이와 같은 방법으로 결합하게 되는데 이와 같은 원자들의 결합을 금속결합(metallic bond)이라고 한다^{8)~9)}.

금속은 자유전자에 의해 다른 물질에는 없는 독특한 성질을 가지는데 그 성질은 다음과 같다.

- | | |
|--------------|--------------|
| ① 변형된다. | ② 전기가 잘 통한다. |
| ③ 열전달이 잘 된다. | ④ 광택을 가진다. |

2.1.3 금속의 표면

우리가 살고 있는 세계는 3차원이다. 그러므로 모든 물체에는 안쪽과 바깥쪽이 있다. 단순히 말하면 그 안쪽이 내부이고, 바깥쪽이 표면이다. 표면과 더불어 계면이란 말도 많이 쓰이고 있는데, 계면이란 두 물체가 접촉해 있을 때의 경계면이다^{10)~12)}. 일반적으로 두 물체 중의 하나가 공기이거나 진공인 경우의 계면이 표면이다. 이처럼 원래는 계면이란 말이 보다 일반적인 용어이지만, 현재 표면이라는 용어가 계면보다 더 많이 사용되고 있기 때문에 본 장에서는 표면으로 사용하기로 한다.

금속표면의 정확한 구조는 알 수가 없지만 일반적으로 금속 내부와는 달리 Fig. 2.2와 같이 원자결합의 일부가 단절되어 경계를 이루고 있는 것이 특징이다. 따라서 표면에서는 불포화 결합력이 과잉에너지를 형성하며 이것을 감소하려고 하는 표면특유의 현상이 나타난다. 예를 들면, 금속표면 부근에 있는 다른 원자, 분자와 결합하여 흡착, 산화, 부식, 접착 등의 현상을 일으킨다. 따라서 표면은 끊임없이 새로이 생성되었다가 다시 소멸되는 현상을 반복한다. Fig. 2.3에 금속표면의 단면 모식도를 나타내었는데, 보통 표면은 Beilby 층이라고 하는 최외층과 그 밑에 연속하여 소성변형하는 내층으로 되어 있다. Beilby 층은 이를 연구한 Beilby(영국, 1921)의 이름을 취한 것으로 보통 연마한 표면에서는 약 10~100Å이다. 처음에는 비정질로 생각하였으나 현재는 극히 미세한 결정질(fragment layer)로 간주한다. 그 밑에는 상층과 같은 결정질이 아니라 외곡이 많은 소성변형층의 연속이다. 이 층은 외층일수록 변형이 심하고 내층일수록 변형은 적다.

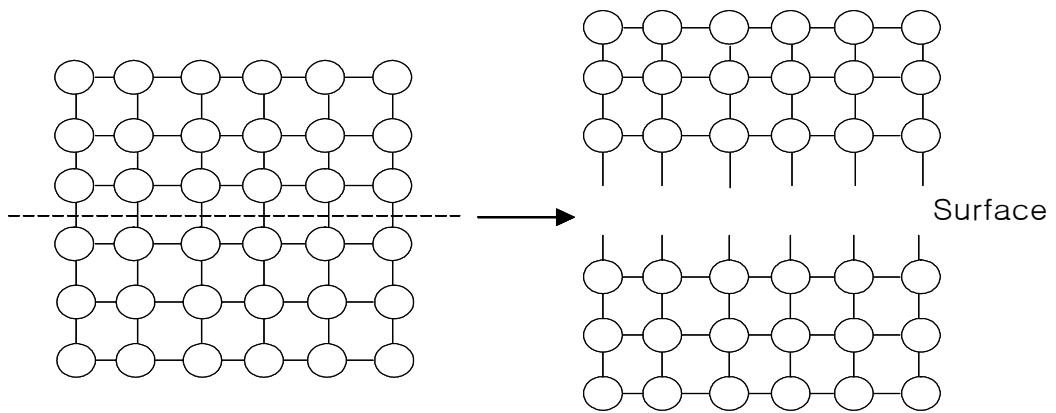


Fig. 2.2 Schematic diagram of formation for metal surface

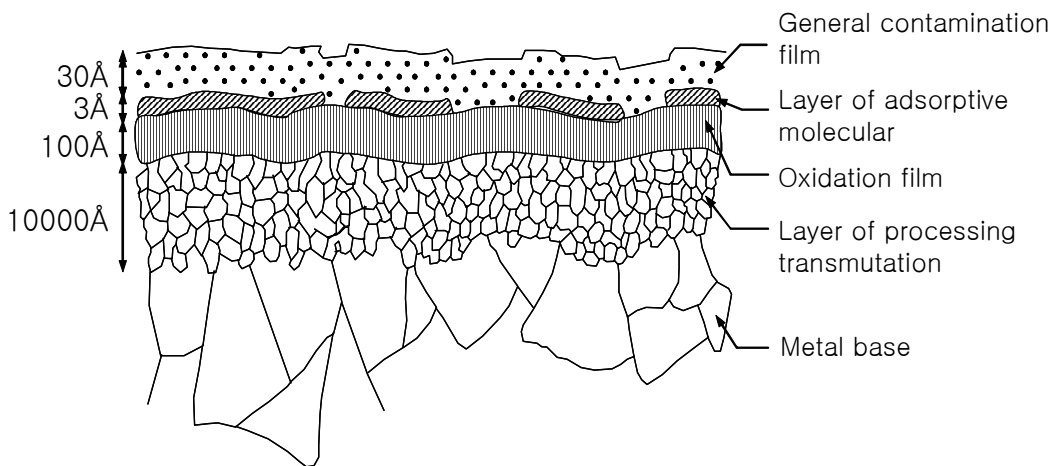


Fig. 2.3 Schematic diagram of cross section for material surface layer

1) 내부구조와 에너지 준위

복잡한 금속의 표면을 알기 위해서는 우선 금속의 내부구조에 대하여

살펴보아야 한다. 지금, 금속 원자 1개가 고립하여 존재한다고 가정하면, 원자핵 주위에 분포되어 있는 전자는 불활성 기체 원자처럼 불규칙한 에너지 준위를 밑에서 매우고 있을 것이다. 거기에 또 하나의 같은 금속 원자가 접근하면 두 원자는 상호작용하여 각 에너지 준위는 에너지가 약간 다른 두 준위가 된다. 또다시 새로운 원자가 가해지면 원자 궤도 함수는 그에 따라 하나씩 증가하고, 인접하는 원자수가 매우 커지면 Fig. 2.4에 나타낸 바와 같이 에너지 준위는 띠 모양이 된다. 이 원자 집합체는 전체적으로 다수의 전자를 가지고 있으며, 이것은 전자 스핀을 거꾸로 하면서 에너지 준위가 가장 낮은 내부 각 전자 준위를 완전히 차지하고, 다음은 상위의 전자가 전자 준위를 차지해 나간다. 가전자가 차있는 대를 가전자대(valence electron band)라 한다. 예컨대 리튬(Li)의 1s대는 원자 1개당 2개씩 있는 1s 전자가 완전히 점유해 있지만 그 위에 2s대에는 리튬 원자 1개당 2s 전자가 1개 밖에 없으므로 그 가전자 대의 절반밖에 전자가 차있지 않다. 게다가 그 전자들은 각 원자핵 주위의 특정부분에만 존재하는 것이 아니라 금속 결정 전체에 퍼져 있다. 그 때문에 금속결정에 전위차를 부여하면 절반밖에 차 있지 않은 가전자대 안의 전자는 그 속의 빈 에너지 준위까지 높여져 전기장 방향으로 이동한다. 즉, 금속은 도전성을 나타낸다. 이에 비해서 절연체, 예컨대 다이아몬드의 경우는 2s와 2p가 가전자 준위이고, 4개의 가전자는 그것을 완전히 채우고 있으므로 전장을 부여해도 가전자가 옮겨 갈만한 빈 에너지 준위가 없기 때문에 도전체로 되지 못한다.

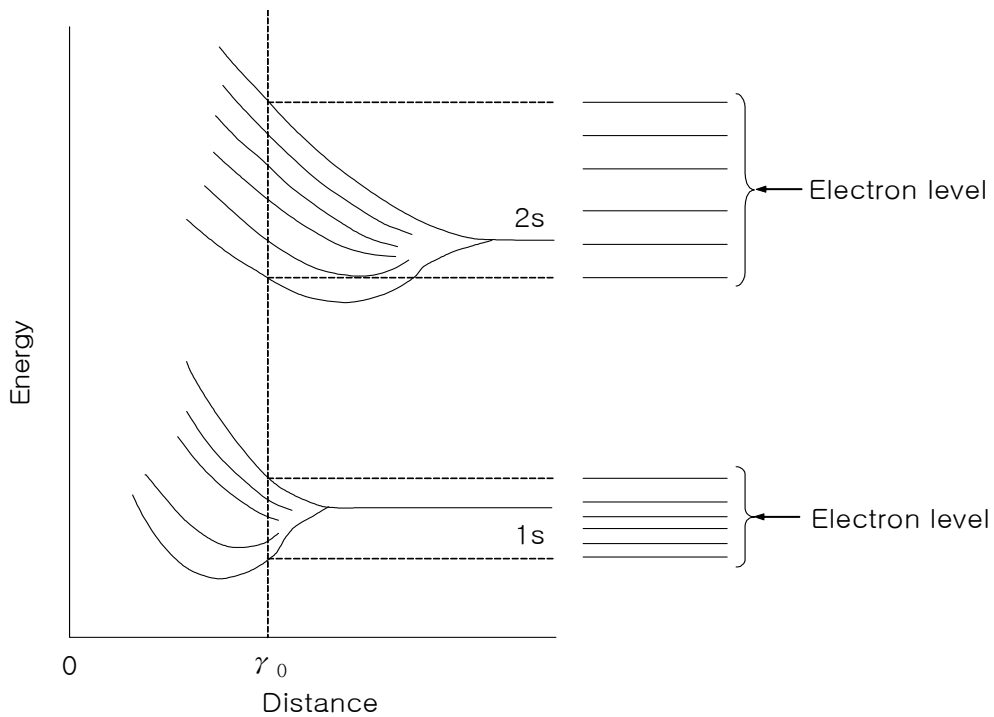


Fig. 2.4 Change of electron energy level

2) 표면의 구조

전술한 바와 같이 금속 내부에는 정적(定積)이며 규칙적으로 배열된 원자핵 격자와 무한 원방까지 분포하는 연속 스펙트럼을 갖는 전자계가 혼재해 있다. 그러나 그러한 자유전자라 할지라도 결정 밖으로는 떨어져 나오지 못한다. 양전하를 가진 원자핵 군이 음전하의 자유전자를 내부로 끌어들이려 하고 있기 때문이다. 따라서 전자가 진공 중에 날아가기 위해서는 그 이상의 에너지를 필요로 한다.

금속 내부의 원자는 일반적으로 12개의 가장 가까운 원자에 의해서 둘러싸여 있다. 그러나 표면상의 원자는 Fig. 2.5에 나타낸 바와 같이

장소에 따라 최근접수가 6~9가 되어 12개보다 감소한다. 그 결과 표면의 전자에너지 준위는 원자가 고립하여 존재하는 경우의 에너지 쪽으로 이동한다. 또 원자핵의 배열도 당연히 내부와는 다른데, 그 결과 표면의 에너지가 높아져 여러 가지 표면반응을 유발한다. 그 구체적인 예가 금속 표면의 산화와 흡착이다.

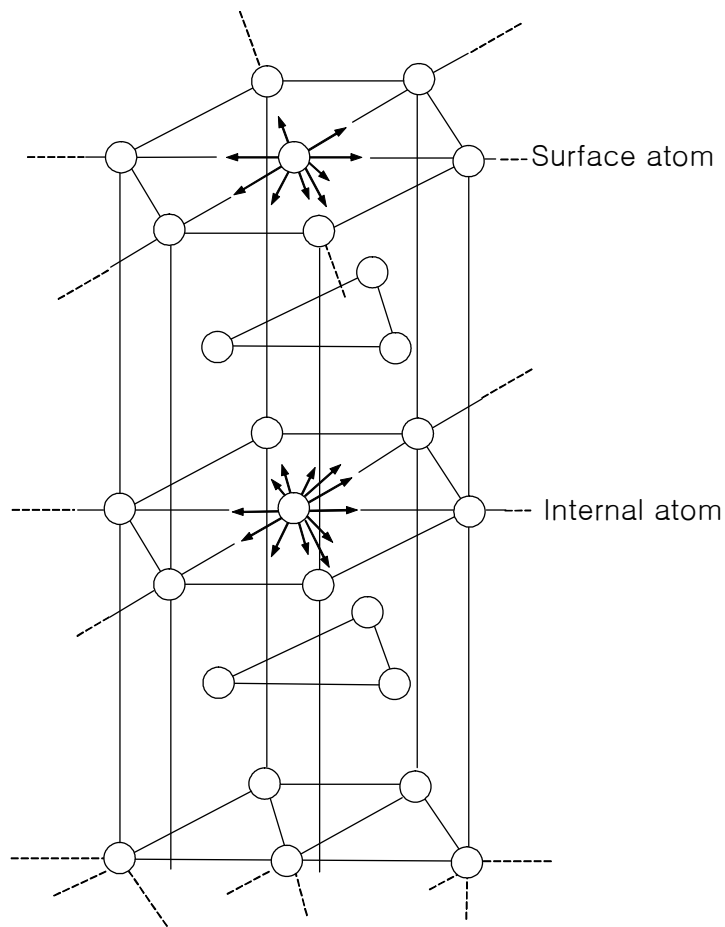


Fig. 2.5 Schematic diagram of structure for metal surface

2.2 금속 표면에서 일어나는 여러 가지 반응

2.2.1 분자의 흡착·흡장

촉매 반응, 전극 반응, 산화, 금속의 부식 등은 금속의 표면에서 다른 분자와 결합하는 것으로부터 시작된다. 따라서 고체 표면과 분자와의 반응은 매우 중요하며, 분자선이나 전자빔을 이용한 실험이라든가 이론적 연구에 의해서 많은 사실이 밝혀졌다. 우선 기억해 둘 점은, 금속은 이산적(離散的)인 에너지 준위를 갖는 핵 격자 고립계와 연속 스펙트럼을 갖는 자유전자계로 구성되어 있다는 점이다. 한편, 금속 표면에서 아직 멀리 떨어진 곳에 존재하여 이제부터 흡착하려하는 분자는 고립계로서, 연속 에너지 준위와는 아무런 관련이 없다. 그러나 이 고립 분자도 금속 표면에 접근해 오면 금속격자 및 자유전자와 상호작용한다.

일반적으로 금속의 자유전자는 금속 표면에서 흡착분자의 반결합 궤도로 유입하고, 흡착분자의 결합 궤도에서 전자가 금속표면으로 유출한다. 부분적으로만 d밴드가 채워져 있는 천이금속 표면에서는 흡착 분자간의 전자 이동이 일어나기 쉽다. 계면에서의 전자 이동은 전극반응에 있어서도 매우 중요하다. 어떤 경우든 분자와 표면의 상호작용 결과 계 전체의 에너지가 감소하면 분자의 흡착이 일어난다. 이어서 분자의 결합이 느슨해지고, 경우에 따라서는 결합이 풀리기도 한다.

흡착은 단위자층(혹은 단분자층)으로서 뿐만 아니라 다원자층(혹은 다분자층)으로 일어난다. Fig. 2.6은 천이금속 표면에 일산화탄소를 흡착시켰을 때의 흡착열을 나타낸 것인데, 그래프에서 보이는 바와 같이 주기율표의 주기보다 족의 영향이 훨씬 강하며, 일산화탄소와 천이금속 표면과의 결합은 금속의 d밴드 점유도에 따라 거의 결정되는 것을 알 수 있다¹³⁾. 그림의 금속은 다결정인데 만약 일산화탄소의 흡착을 같은 단결정

천이금속 표면에 대하여 측정하면 Fig. 2.6과는 크게 다른 결과를 얻게 된다. 예를 들면, 같은 몰리브덴(Mo) 표면일지라도 여러 가지 결정면이 있는 즉, 표면의 원자 배열이 다르기 때문이다.

금속표면에 분자가 흡착하는 과정을 좀 더 자세히 살펴보면, 니켈(Ni) 표면에 대한 수소(H)의 접근 양식에 있어서 Fig. 2.7에 나타난 바와 같이 두 가지 경우를 생각할 수 있다¹⁴⁾. 이 중 양자 화학적 계산에 의하면 Fig. 2.7(b)와 같이 니켈원자의 바로 위에 오는 편이 수소분자가 활성화 에너지 없이 해리할 수 있게 된다. 이와 같이 바로 위에서 니켈 원자에 접근해 온 수소분자는 Fig. 2.8에서와 같이 니켈의 d_{yz} 궤도와 수소분자의 반결합 궤도 2σ 가 혼성궤도를 만들어 수소분자의 결합이 끊기고 니켈 원자와의 사이에서 결합을 만든다. 천이금속이 촉매로 작용할 때 부분적으로 채워진 d전자의 궤도에너지가 니켈보다 더욱 낮은 곳에 존재하는 구리(Cu)원자의 경우에는 수소분자와 혼성궤도를 만들기 어렵다. 그 때문에 구리표면에 수소분자가 흡착해도 수소분자의 결합은 느슨해지기 어려운 것이다.

단결정 표면에 흡착한 분자는 밀바탕 금속의 단위격자와는 다른 여러 가지 2차원 격자를 형성한다. 예를 들면, Si(111) 표면에 비스머스(Bi)를 단위자층으로 흡착시키면 Fig. 2.9와 같이 흡착된다¹⁵⁾. 규소 단결정은 다이아몬드형 결정이고, 그 Si(111)면에 비스머스가 흡착하면 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조가 생성된다. Fig. 2.9의 결과는 두께가 약 $5\mu\text{m}$ 인 시료를 사용하고 파장이 $1.8\text{\AA}$ 인 싱크로트론 방사(synchrotron radiation) 단색 X선에 의한 회절을 해석해서 구한 것이다. 비스머스 원자는 표면 제 1층의 규소원자의 잔여 본드(residual bond)와 결합하고 있다.

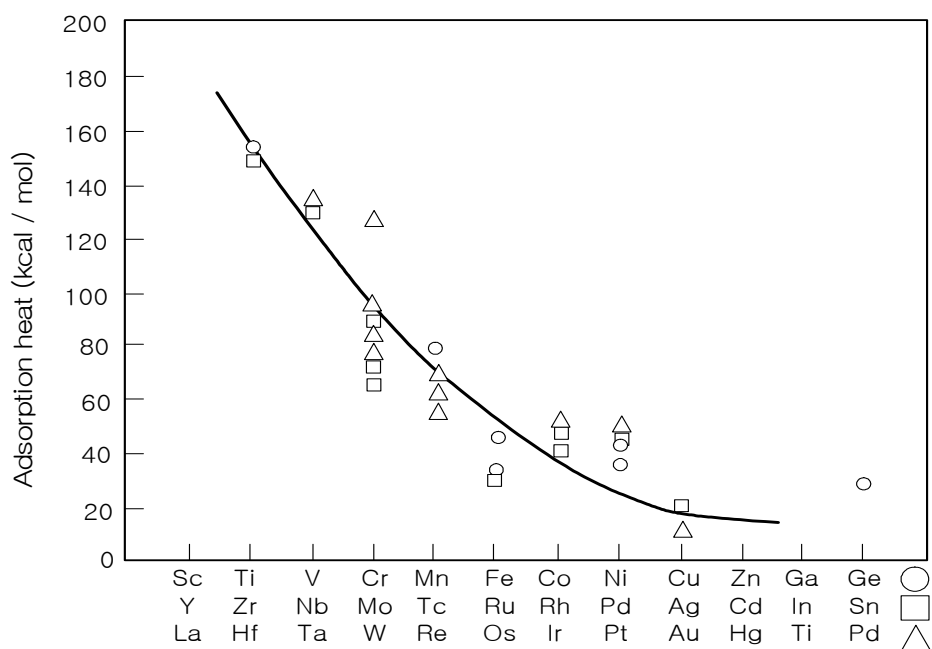


Fig. 2.6 Adsorption heat of CO

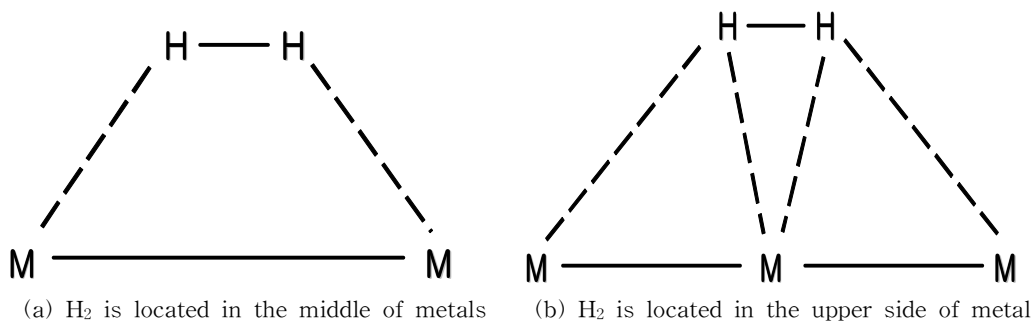


Fig. 2.7 Schematic diagram of dissociation-adsorption
for hydrogen and metal surface

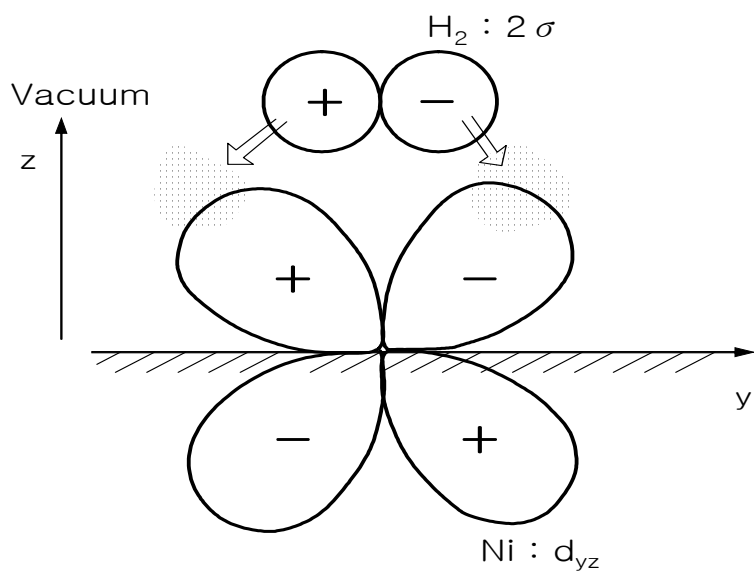


Fig. 2.8 Addition of antibonding orbital $2(H_2)$ and d_{yz} orbital(Ni)

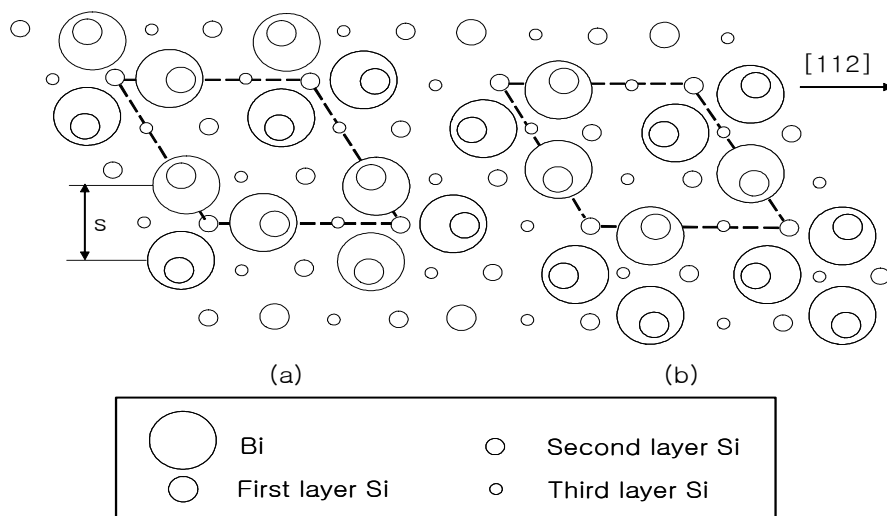


Fig. 2.9 Atom arrangement model for Si adsorption on Si(111)

2.2.2 산화와 환원

어떤 물질이 표면에서 산소(O)와 결합하는 과정을 산화라고 하고, 반대로 산화물에서 산소를 빼앗아 가는 과정을 환원이라 한다¹⁶⁾.



또한 전기화학적인 측면으로는



등 산소 이외의 비금속원소와의 결합이나 수소의 이탈도 산화에 포함시키고 있는데 이것은 일반적으로 말하면 그 원소의 원자가 증가이다. 산화된 원소가 이온결합을 할 경우를 생각하면 원자가의 증가라는 것은 그 원소의 원자에서 빼앗기는 전자의 수가 증가하는 것이 된다. 따라서 산화는 원자에서 전자를 빼앗기는 과정이라고 볼 수도 있으며 환원은 그 반대의 과정이라고 볼 수가 있다.

금속표면에 흡착한 산소분자의 피복율이 높아지면 금속원자와 산소원자 사이에 명확한 결합 즉, 금속의 산화가 이루어진다. 이러한 표면산화에 관한 반응 기구는 우선, 제 1 원자층의 산화가 끝나면 거의 흡착한 산소가 금속 안의 자유전자를 양자역학적 터널링(tunneling) 효과에 의해서 받아들여 산소는 음이온이 되고, 이 음이온에 의한 강한 국부 전기장에 의해 금속 양이온이 금속 안에서 표면으로 빠져나와 산소원자와 결합한다. 즉,

2층 껍의 산화층이 생성된다. 이와 같은 반응이 연속적으로 발생하여 산화층이 점차 두꺼워져 그 이후의 산화를 방해하는 작용을 할 때가 있는데, 이와 같은 경우 산화물은 보호적(protective)이라 한다. 산화에 의하여 금속표면에 생긴 산화물층을 스케일(scale)이라 부르는데 약 3,000Å 이하 두께의 산화물층은 산화막(oxide film)이라 부르고 있다.

금속의 산화현상은 산화로 생긴 산화물의 성질에 따라 매우 다르다. 산화물이 금속에 밀착하지 않고 이탈할 때나 금속에 산화물이 생기면서 용적이 감소할 때는 이 산화물이 금속표면을 완전히 덮을 수가 없으므로 금속표면은 계속하여 산화가 진행하게 된다.

금속에 산화물이 형성될 때의 용적변화는 다음 식으로 결정된다.

$$\text{용적비} = \frac{\frac{M}{D}}{\frac{m}{d}} = \frac{Md}{mD} \text{ ----- (2.1)}$$

M : 산화물의 분자량, D : 산화물의 밀도

m : 금속의 원자량

(산화물 중에 2개 이상의 금속원자를 품을 때는 그 합)

d : 금속의 밀도

그리고 Table 2.1은 금속이 산화할 때의 용적비이다. 이 값이 1보다 작을 때는 산화물층이 다공질이 되어 금속표면을 완전히 덮을 수가 없게 된다.

Table 2.1 The rate of capacity for metal and oxide

Metal	Oxide	Md/mD	Metal	Oxide	Md/mD
Mg	MgO	0.85	Mn	Mn ₂ O ₃	1.75
Al	Al ₂ O ₃	1.38	Fe	Fe ₃ O ₄	2.10
Zn	ZnO	1.41	Fe	Fe ₂ O ₃	2.16
Ni	NiO	1.64	Mo	MoO ₃	3.01
Cu	Cu ₂ O	1.71	W	WO ₂	3.50

이와 같이 산화막이 보호적으로 작용하지 못하는 경우 산화막의 성장 속도는 금속표면에서의 산화반응속도에 따라 결정된다. 따라서 일정온도에서는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dx}{dt} = A$$

$$\therefore x = A \quad \text{-----} \quad (2.2)$$

x : 산화막의 두께, t : 시간, A : 상수

산화의 진행도는 시험편의 중량증가를 측정하여 단위면적당 중량증가로 표시하는 일이 많다. 그 값은 산화막 두께의 증가에 비례하므로 산화증가량을 W 라 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$W = A't \quad \text{-----} \quad (2.3)$$

결국 산화는 시간에 대하여 직선적 관계가 되며 이것을 산화의 직선법칙이라 한다. Fig. 2.10에 이러한 형태로 산화가 진행되는 마그네슘의 산화 시간에 따른 중량변화 그래프를 나타내었다.

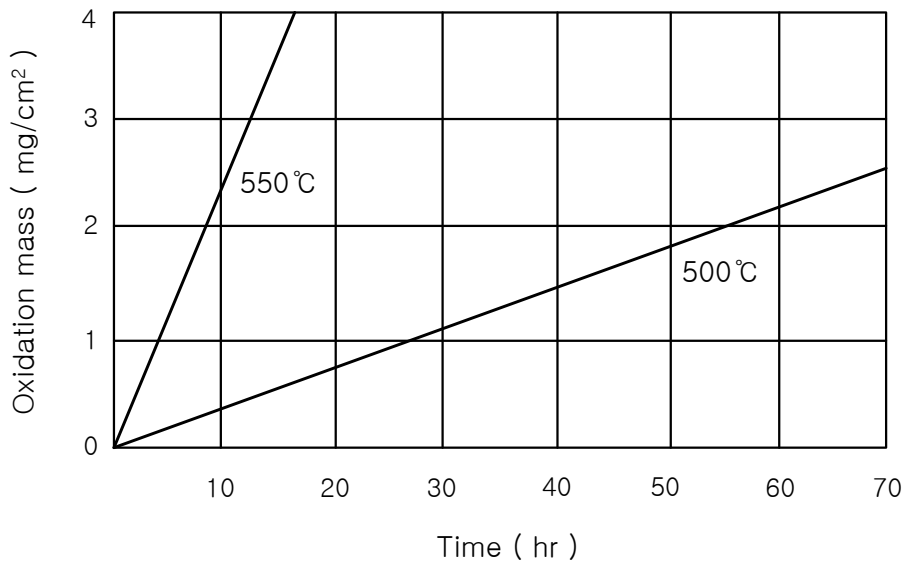


Fig. 2.10 Oxidation of Mg(atmosphere : O₂)

다음으로 산화막이 보호적인 경우에는 산소와 금속의 원자가 이 산화물층을 통과하지 않으면 서로 접촉할 수 없다. 이때의 반응은 Fig. 2.11에 나타낸 바와 같이 산화물과 금속 계면에서 금속원자는 전자를 잃고 이온화되어 산화물층을 통하여 표면으로 확산한다. 한편, 이온화로 유리된 전자는 산화물층을 통하여 표면에 이르고 여기에서 산소원자의 이온화를 돕는다. 이렇게 생성된 산소이온은 금속이온과 결합하여 산화물층의 표면근방에서 산화물을 형성한다.

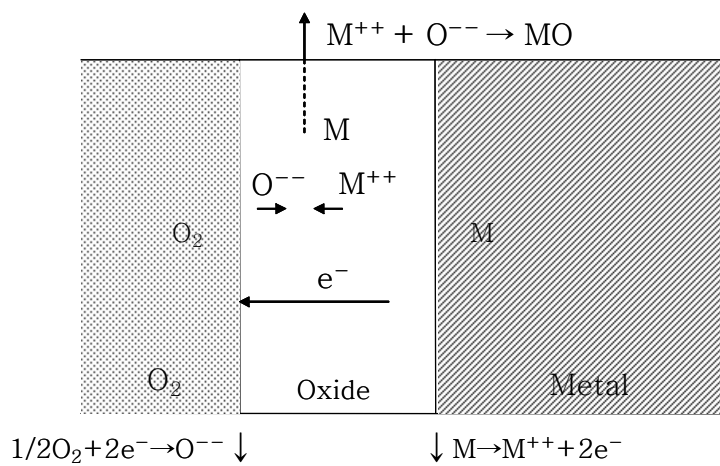


Fig. 2.11 Oxidation of metal across the oxide film

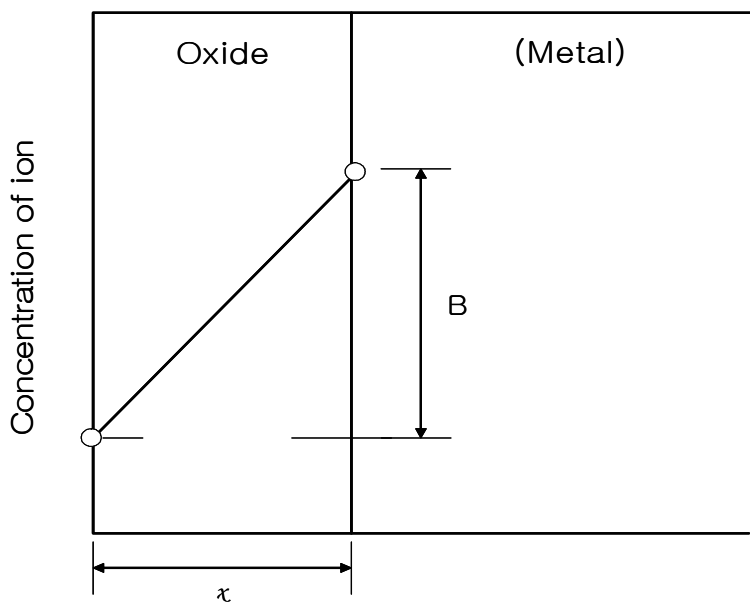


Fig. 2.12 Concentration of metal ions in the oxide film

이때에 산화막의 성장속도는 산화물층 내의 금속 또는 산소이온의 확산속도에 의하여 지배된다. 이온의 확산은 층 내의 이온의 농도구배에 비례한다. 평형상태일 때 산화막 양측의 계면에서 이온의 농도차는 일정하다. 산화막 내의 이온농도변화를 직선적으로 생각하면 층 내의 이온 농도구배는 양 계면에서의 이온농도차를 막의 두께로 나눈 것이 된다 (Fig. 2.12 참조). 따라서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{B}{x} \quad \therefore x^2 = 2Bt$$

$$x^2 = Ct \quad \text{-----} \quad (2.4)$$

x : 산화막의 두께, t : 시간, B, C : 상수

산화증가량으로 나타내면

$$W^2 = C't \quad \text{-----} \quad (2.5)$$

즉, 산화는 시간의 평방근에 비례하게 되며 이것을 산화의 포물선법칙이라 부른다. 대개의 금속은 고온에서 이러한 형태의 산화를 한다. Fig. 2.13은 구리의 산화 시간에 따른 중량변화를 나타낸 것이다. 그러나 이러한 형태의 산화에 속하는 경우라도 계면의 반응속도가 확산속도보다 늦을 때 또는 산화물이 취약하여 산화물 형성 때의 체적변화로 생기는 응력에 견디지 못하고 산화막이 위 식 (2.4), (2.5)의 상수 C 및 C' 에 따라 변화한다.

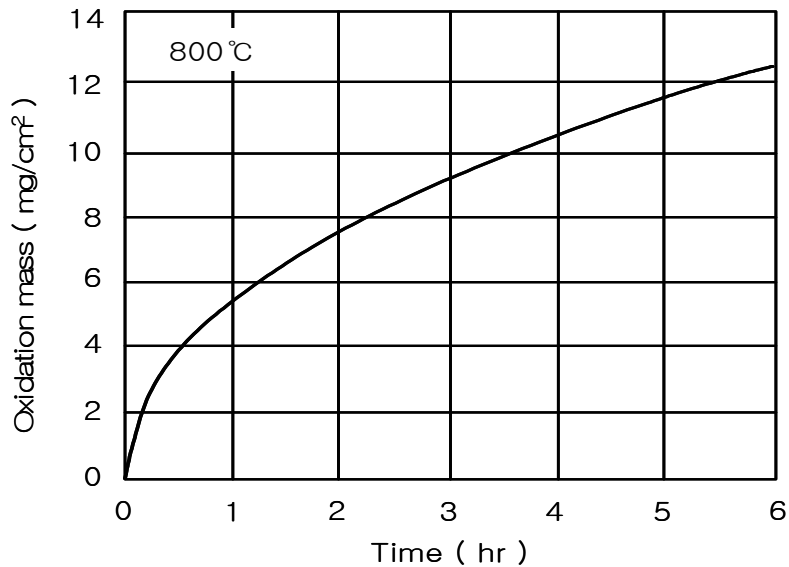


Fig. 2.13 Oxidation of Cu(atmosphere : air)

그 변화는 다음과 같이 나타난다.

$$C = D \cdot e^{-Q/RT} \quad \text{-----} \quad (2.6)$$

Q : 활성화에너지, R : 기체정수, T : 절대온도, D : 상수

이것은 위의 변화가 확산으로 지배되고 있는 것을 생각하면 이 형식으로 설명되는 것은 당연하다.

순금속에 다른 원소를 첨가하면 산화의 양상이 달라진다. 일반적으로 보다 높은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 빨라지고, 보다 낮은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 늦어진다. 따라서 적당한 원소를 가함으로써 내산화성을 증가할 수 있다. 또 반대로 특별한 경우로서 산화하기 쉬운 원소를 모재 금속 중에 분산시킨 합금에서는 표면에

스케일을 형성하기보다는 금속 내부에서 산화가 진행되는 편이 빠르다. 이것을 내부산화(internal oxidation)라 한다. 내부산화를 잘 이용하면 미세한 산화물을 금속 내에 분산시킨 상태를 만들 수 있고 표면경화나 금속재료의 강도증가에 이용할 수가 있다.

2.2.3 금속의 부식

1) 부식의 정의 및 부식 전지(corrosion cell)

부식은 금속표면의 원자가 그 결정격자에서 이탈하여 환경성분과 화학적 또는 전기화학적으로 반응하는 것이다^{17)~20)}. 그러므로 금속이 부식하기 위해서는 금속의 결합력을 형성하고 있으면서 원자의 주위를 돌고 있는 최외각 전자가 먼저 분리되어야 하는데, 전자의 분리를 위해 필요한 것이 전장이며 이 전장을 형성시키는 것을 전위차(potential difference)라하고 이는 외적 혹은 내적으로 환경적인 불균일에 의해서 생긴다.

따라서 금속이 어떤 환경적 불균일에 의해서 전위차가 생기면 전자가 움직이게 되고 전지가 형성되어 전류가 흐른다. 이 전류를 부식전류(corrosion current)라 하며 이 전류의 근원이 되는 전지를 부식전지라 한다. 이와 같은 것을 부식과정으로 다시 정리해보면 Fig. 2.14와 같다.

2) 부식의 원인 및 형성과정

(1) 금속자체의 원인

- | | |
|---------------|--------------|
| a) 금속성분의 불균일 | b) 금속조직의 불균일 |
| c) 금속응력의 불균일 | d) 재료표면의 거칠기 |
| e) 재료표면의 오염정도 | |

(2) 환경측의 원인

- a) 농담전지 : 용액 중에서 이온의 농도가 다른 경우 형성되는 것으로
고농도측이 음극이 되고 저농도측이 양극이 된다.
- b) 통기차 전지 : 산소의 확산차에 의한 경우로 산소가 많은 쪽이
음극이 되고 적은 쪽이 양극이 된다.
- c) 온도차 전지 : 금속주변의 온도가 다른 경우에 생성되는 전지이며
은(Ag)과 철 중 철이 고온음극이 되고 납(Pb)과
은 중에서는 은이 저온양극이 된다.
- d) 이종금속 연결전지 : 이온화 경향차가 있을 경우 형성되는 전지로
이온화가 큰 금속은 양극이 되고 작은 금속은
음극이 된다.

(3) 부식의 형성과정

- a) 금속자체의 원인과 환경측의 원인으로 양극과 음극의 형성
- b) 전위차 발생
- c) 양극의 산화반응 : 전자의 배출
- d) 전자전도체(내부금속 또는 전선 등)를 통해서 전자는 음극으로
이동
- e) 전해질 용액을 통하여 음이온은 양극부, 양이온은 음극부로 이동
- f) 음극의 환원반응 : 전자소비
- g) 양극의 산화반응에 의해서 녹생성(예, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) 및 장치의
파손

Corrosion : ① Separation of atoms from metal surface
② Reaction with environmental factors

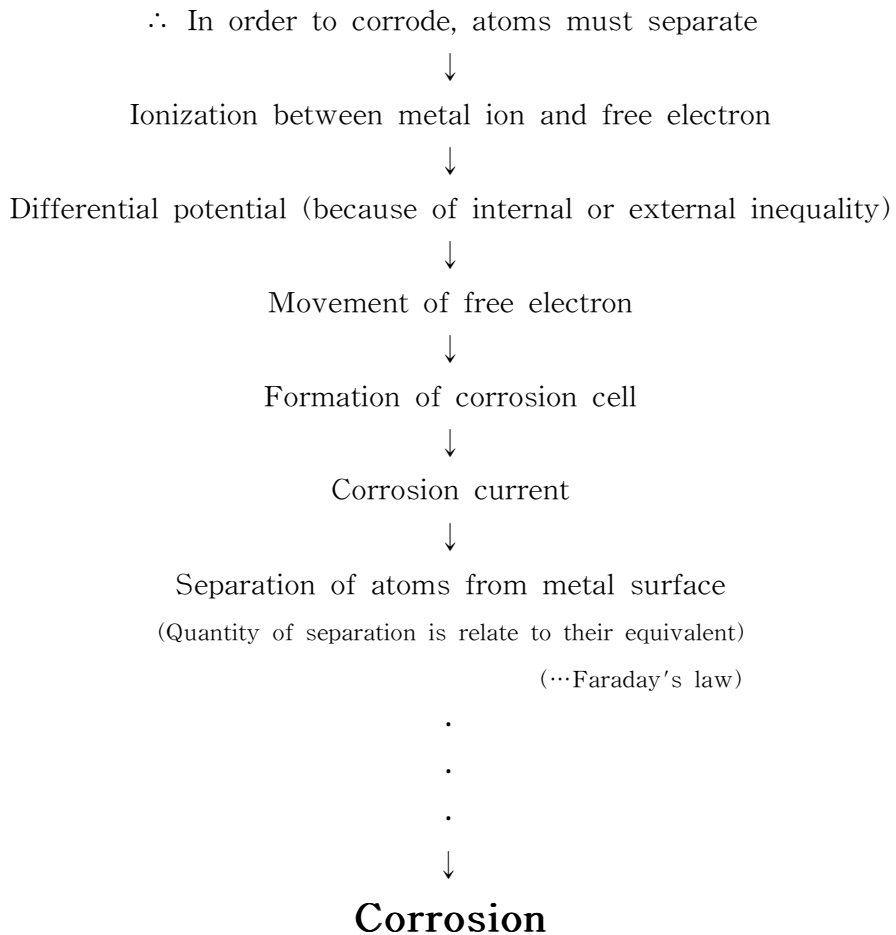


Fig. 2.14 Definition of corrosion

3) 양극과 음극 (anode and cathode)

이 세상에 존재하는 모든 물질은 자기 고유의 에너지 상태 즉, 전위 (potential)를 가지고 있다. 금속들에 대하여 이것을 비교해 보면 어떤 금속은 쉽게 전해질 내에서 전자를 내어 놓고 양이온이 되려는 성향 (이온화 경향)을 가지고 있고 상대적으로 어떤 금속은 그렇지 않다. 이와 같은 금속의 이온화 경향 차이는 전위차로 나타나며 상대적 비교를 통해 이온화 경향이 높은 금속 즉, 쉽게 이온이 되어 부식되려는 성질을 가진 금속을 양극이라 정의하고, 그 반대 경향의 금속을 음극이라 한다. 양극과 음극을 다른 말로 표현해 보면

양극(anode) : 정전류를 금속에서 용액쪽으로 유출하는 전극

음극(cathode) : 정전류가 용액에서 금속 쪽으로 유입되는 전극

이라 할 수 있다. 따라서 양극반응은 어떤 금속(M)이 용해(산화)되는 반응 즉, 곧 전자가 발생하는 반응이며



음극 반응은 환원반응 즉, 전자의 소모 반응인



을 말한다. 그러나 음극은 이러한 금속의 석출반응 이외에도 용액 내 자체 반응에 의하여 전자 소모 반응이 일어나기도 하는데 보통의 수용액 중에서 일어나는 대표적 음극반응은

(순수 산용액) : $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$ (수소 가스 발생)

(용존산소 용해 산용액) : $\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (물 생성)

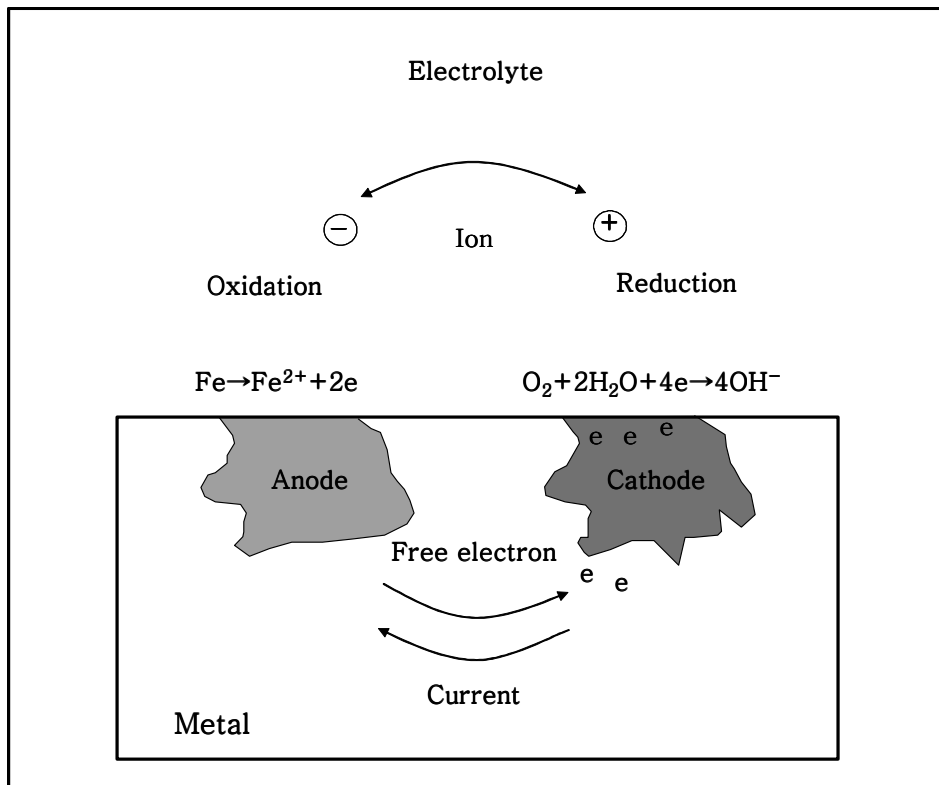
(용존산소 용해 중성용액) : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4(\text{OH})^{-}$
(수산기생성)

이때 이 중 세 번째 반응은 빗물이나 바닷물과 같은 중성 용액에서 많이 일어나는 반응이다. 이 반응경향을 상수도관과 같은 강재에 적용하면 다음 두 식으로 구체화된다.

양극반응(산화반응) : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ ----- (2.7)

음극반응(환원반응) : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4(\text{OH})^{-}$ --- (2.8)

상기 두 식을 양극과 음극으로 나누어 도식적으로 나타내면 Fig. 2.15 및 Fig. 2.16과 같다.



[Condition of corrosion]

- Anode
- Cathode
- Electrolyte
- Electric conductor
- Closed circuit

Fig. 2.15 Schematic diagram of corrosion reaction

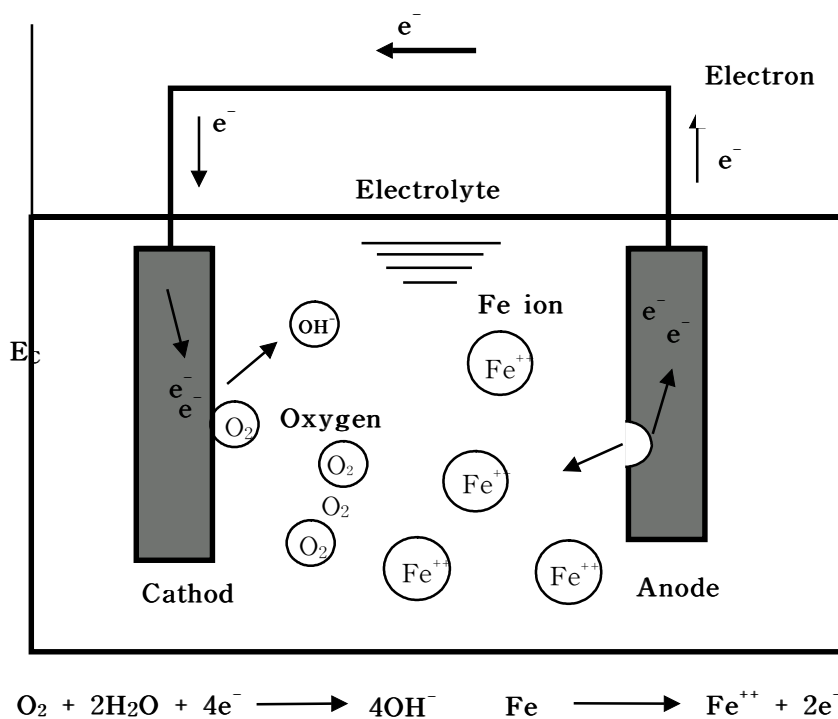


Fig. 2.16 Anodic and cathodic reaction of steel in the electrolyte

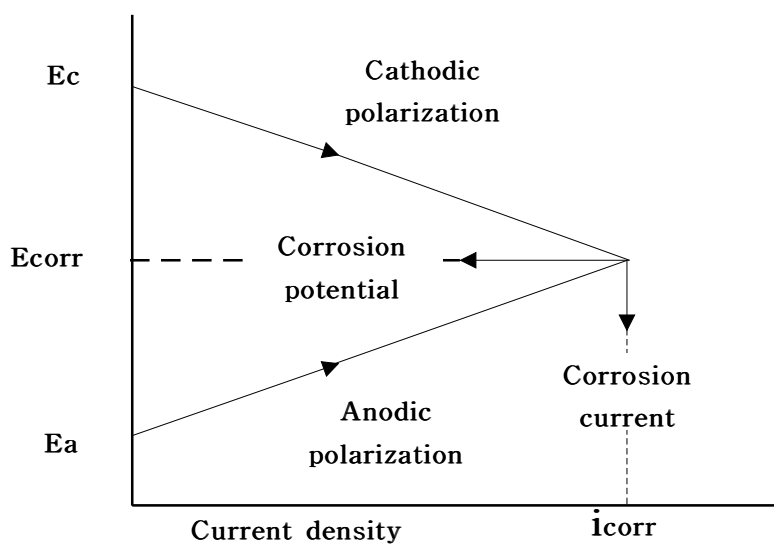


Fig. 2.17 Anodic and cathodic polarization curves

4) 분극과 분극도

부식 반응 중 양극에서 발생한 전자는 도선을 따라 음극으로 이동하게 되며 이 전자는 용존산소의 환원 반응에 의해 소모된다. 양극과 음극에서의 전위변화를 분극(polarization)이라 하는데 Fig. 2.17과 같은 전위(E)와 전류 밀도(i)의 관계인 소위, 분극도(polarization diagram)로 표시된다. 여기에서 고전위의 음극은 산소의 환원(소모)반응인 음극 분극에 의해 전위가 감소하고 저전위의 양극은 철의 산화반응인 양극 분극에 의해 전위가 상승하게 되며 두 전위가 같아지는 부식 전위(E_{corr})에서 해당 부식 전류밀도(i_{corr})를 유지하면서 부식은 계속되게 된다. 이와 같은 양극과 음극 반응은 동일한 금속이라도 전기적으로 연결된 상태라면 표면의 미시적인 재질차나 온도차에 의해 미시적인 양극과 음극이 발생하여 부식이 시작된다.

5) 부식의 종류

(1) 거시적 측면

a) 전면부식(General corrosion)

금속 표면이 전면에 걸쳐 균일하게 부식·소모됨으로써 금속의 두께 감소가 전체에 걸쳐서 균등하게 나타나는 부식이다. 그러나 실제로는 금속의 표면에는 양극과 음극이 존재함으로 똑같이 부식되지는 않으며 외관상 균일하게 일어나는 것처럼 보이는 것이다.

b) 국부 부식(Localized corrosion)

금속 표면이 부식할 때 부분적으로 오목 볼록이 뚜렷하게 나타나면서 일어나는 부식이다. 이것은 표면에 양극과 음극이 뚜렷하게 존재함으로서

양극의 한정된 부분이 심하게 부식되는 현상이다.

c) 이종금속 부식(Galvanic corrosion)

서로 다른 금속이 전기적으로 연결된 경우 어느 한쪽의 금속이 양극이 되어 심하게 부식되는 현상이다.

d) 극간부식, 틈새형 부식(Crevice corrosion)

통기차 전지 원인에 의해서 일어나는 부식이다.

e) 공식(Pitting)

스테인리스강 등이 염화물에 의해서 표면의 피막이 국부적으로 파괴되어 그 부분에서 집중부식이 일어나 외관상 곰보처럼 나타나게 되는데 이것을 공식이라 한다.

f) 선택 부식(Selective corrosion)

합금 중의 한 성분 즉, 황동중의 아연만이 선택적으로 부식되는 현상으로 탈아연 부식이라고도 한다.

g) 마모 부식(Erosion corrosion)

(a) 충격 침식(Impingement attack)

해수 파이프 내에서 모래 등의 입자가 파이프 내면에 충격을 주어 표면 피막을 파괴하고 그 부분이 양극으로 작용하여 국부적으로 발생하는 부식을 말한다.

(b) 찰과부식(Fretting corrosion)

엔진의 기어가 맞물려 돌아갈 때 금속과 금속의 상호마찰에 의해서 피막의 파괴 및 국부 부식 현상이 나타나는 부식을 말한다.

(c) 캐비테이션(Cavitation)

프로펠러나 원심 펌프의 임펠러 등에서 유체의 와류와 함께 기포가 발생하고, 이들의 기포가 금속 표면에서 파괴될 때 큰 압력파가 발생되어 표면의 피막을 파괴하게 되므로 부식이 진전된다.

(2) 미시적 측면

a) 입계부식(Intergranular corrosion)

결정립과 결정립 사이, 즉 입계가 국부적으로 부식되는 현상으로 가장 대표적인 경우가 스테인리스강의 용접부 주위에 Cr의 결핍으로 입계를 따라 일어나는 부식을 들 수 있다.

b) 응력부식균열(Stress corrosion cracking)

구조물이 외력을 받아서 표면의 피막이 파괴되면 이 부분이 양극으로 작용하여 국부부식이 일어나고, 이 부분에 응력이 더욱 집중되어 균열이 또 다시 발생하는 부식의 반복작용 현상이다.

c) 수소취화(Hydrogen embrittlement)

금속 내부에 수소가 침입하여 낮은 응력 하에서도 급격하게 취성적으로 파괴되는 현상이다.

이상의 부식의 종류를 Fig. 2.18에 나타낸다.

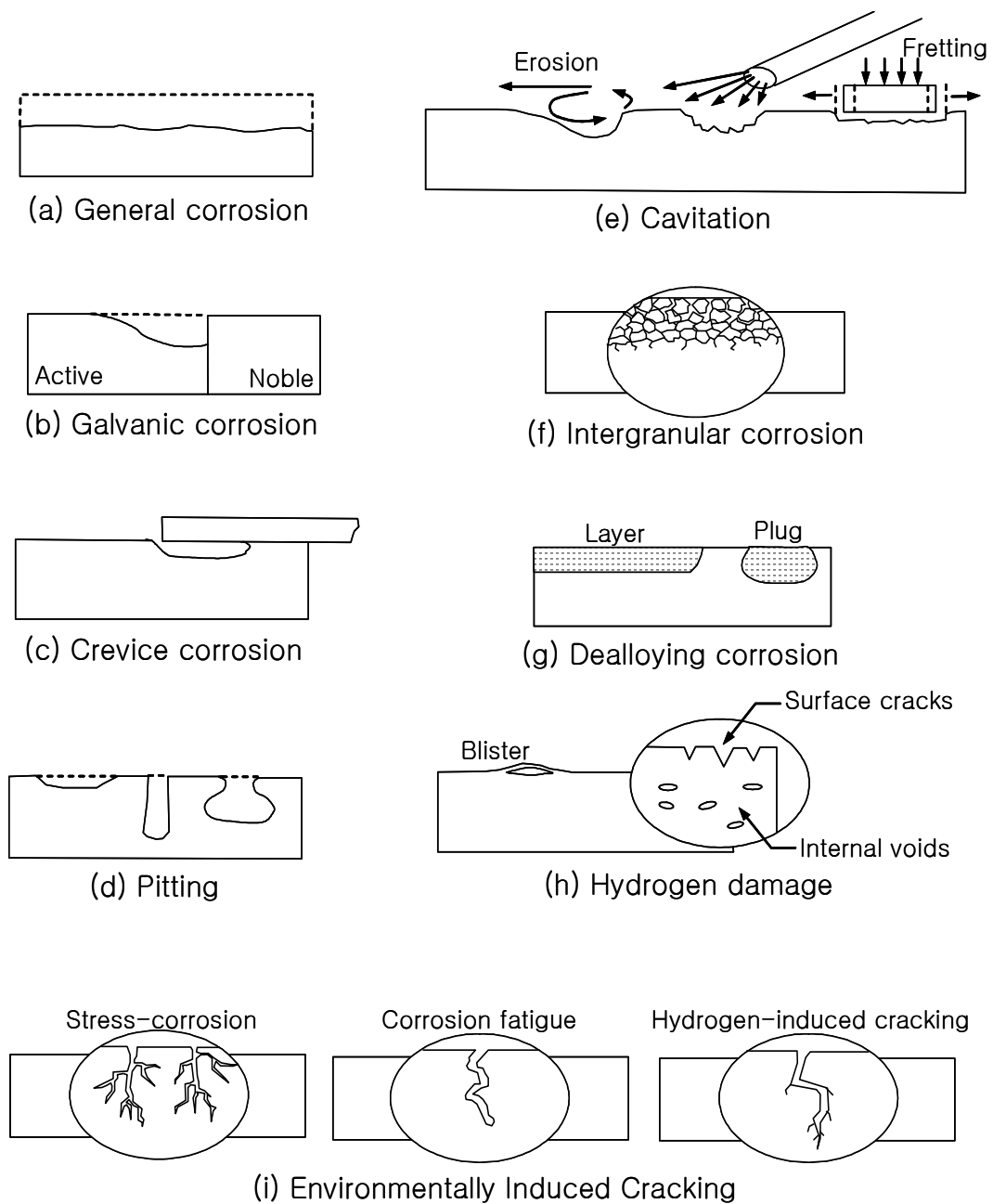


Fig. 2.18 Forms of corrosion

2.3 표면처리

2.3.1 표면처리기술의 분류

고성능 재료의 표면개질기술 중에 재료의 박·후막 표면처리 방법은 Table 2.2에 나타내는 것과 같이 크게 분류할 수 있다.

Table 2.2 Classification of material surface coating methods

Surface coating techniques	Wet process	Electro deposit	Cathodic extraction
			Anodic oxidation
		Electroless deposit	Reduction
			Chemical reaction
	Dry process	Physical vapour deposit(PVD)	Vacuum evaporation
			Sputtering
			Ion plating
			Ion beam implantation
		Thermal spray	Atmosphere
			Vacuum
		Chemical vapour deposit(CVD)	Thermal CVD
			Plasma CVD
			Photo CVD

2.3.2 CVD

CVD(Chemical vapour deposition, 화학적 기상증착법)는 코팅하려고 하는 재료의 구성원소를 포함한 단체 또는 화합물 한 종류 이상의 원료가스를 기판표면에 공급해서 기상(gas phase) 중 화학반응에 의해 막을 제작하는 방법이다. 즉, 원료가스를 반응실에 넣고 열, 플라즈마 또는 빛의 작용에 의해 반응을 일으키게 한다. 이러한 CVD는 화학반응을 일으키는 에너지의 방식에 따라 크게 열 CVD(Thermal CVD), 플라즈마 CVD(Plasma CVD) 및 광 CVD(Photo CVD)로 분류한다.

1) 열 CVD

열 CVD의 장치구조로는 수평형, 수직형, 실린더형, 바렐형, 판케익형 등이 있다. 이것은 기판의 가열을 어떤 방식으로 할 것인가가 중요하다. 기판의 가열방식에는 저항 가열, 고주파 유도가열, 적외선램프 가열 및 레이저 가열 등의 방식이 있다.

CVD 가열방식은 장치의 구조나 제작하는 막의 종류에 따라 선택되며, 보통 기판은 약 1,200℃까지 가열 가능하다.

2) 플라즈마 CVD

플라즈마 CVD는 반응가스를 플라즈마 상태로 해서 활성인 라디칼(radical)이나 이온을 생성시킨 활성분위기에서 화학반응을 일으켜 보통 저온의 기판상에 막을 형성하는 방법이다. 일반적으로 글로우(glow)방전을 이용하는 경우에는 압력을 1~100Pa 범위로 한다. 열 CVD에서는 반응가스를 약 1,000℃로 가열해서 코팅을 하고 있으나, 플라즈마 CVD에서는 약 300℃의 온도 혹은 그 이하 온도에서 양호한 막을 형성할 수 있다. 플라즈마 발생은 공업적으로 고주파 방전과 마이크로파 방전 방식이

많이 이용되고 있다.

3) 광 CVD

광 CVD에서는 광화학 반응을 이용해서 막을 제작하며, 저온상태에서 프로세스를 할 수 있다. 광에너지의 이용으로 인해 플라즈마는 발생하지 않고 여기입자, 라디칼 등의 중성 활성입자 만이 생성되기 때문에 하전 입자에 의한 기판의 손상을 방지할 수 있다.

또한 광 CVD는 각종 가스분자에 따라 분해에 필요한 흡수파장이 서로 다르므로 사용하는 가스분자에 맞는 파장의 빛을 사용하는 것이 중요하다. 자외선 및 진공 자외선 광은 가스분자의 전자상태를 여기해서 분해하는데 이용된다. 광원은 저압 수은램프, 엑시머 레이저(Eximer laser) 등이 사용되고 있다.

2.3.3 PVD

1) PVD(Physical vapour deposition, 물리적 기상증착법)의 특징

일반적으로 PVD는 세 가지의 기본적 피폭법으로써 진공증착, 스퍼터링 증착, 이온 플레이팅이 거론 된다²¹⁾. 이 세 가지 기본법을 바탕으로 각각의 특징을 여러 가지 개선하여 보충하고, 목적에 맞는 성막조건을 얻기 위해서 각각의 방법이 이용된다. 그것과 동시에 단순한 물리증착만이 아닌 금속성분에 다른 것, 특히 특정 가스(반응 가스나 금속가스)를 도입하여 반응시키고 반응성 물질로써 합금이나 화합물을 증착시키는 반응성 PVD 프로세스 등 여러 가지 개선 방법이 개발되어 있고 반응성 진공 증착, 반응성 스퍼터 증착, 반응성 이온 플레이팅 등으로 불리고 있다. 진공증착법 이외의 두 가지 기본 방법은 플라즈마를 적극적으로 이용하는

즉, 이온이나 활성입자를 이용하여 이 움직임을 밀착성 등에 적절하게 이용하고 있다. 특히 반응성 PVD 프로세스에 있어서는 그 효과를 예로 들고 있다.

PVD의 기본 프로세스는 증발과 응착이며 이 프로세스의 공정 및 이것에 대하여 여러 가지 연구가 되어 있다. 예를 들면, 스퍼터 증착법이라든가 이온화(플라즈마화), 바이어스 전압 인가 등, 그 성막 성질에 효과를 목적으로서 행해진다.

PVD의 큰 특징은 ①저온에서 밀착성이 양호한 피막이 얻어지는 것, ②대단히 많은 종류의 기판 성질이나 피막 성질이 선택되는 것, ③합금, 화합물이나 복합 화합물의 피막 생성이 가능하고 또한 무엇보다도 환경으로의 고려가 용이하다는 것이다.

2) PVD의 기초적 사항

(1) 가열증발

기체분자 운동론을 이용하면 가열증발 속도(dm/dt)_{evap}는

$$(dm/dt)_{evap} = 5.8 \times 10^{-2} \alpha \cdot P(M/T)^{1/2} [g/cm^2 \cdot s]$$

α : 응결계수, P : 증기압[Torr]($1Pa=7.5 \times 10^{-3}Torr$),

M : 그램분자량, T : 온도

이다^{21)~25)}.

α 는 많은 금속 등 단원자 기체의 경우, 거의 1로 보는 것이 좋다. 한편 다원자 분자 등은 $\alpha < 1$ 로 생각되기 쉽다. 증착에서는 평형증기압이 $\sim 10^{-2}Torr$ 로 되기까지 가열하는 것이 한 가지 방법으로 되어 있다. 이때

비상입자의 평균속도(v)는

$$v = 14.55(T/M)^{1/2} \text{ [cm/s]}$$

로 나타내는데, 실제의 증발속도는 분위기 가스의 압력에 영향을 받는다. 예를 들면, 불활성 가스의 도입에 의해 속도는 느려지게 된다.

(2) 스퍼터(sputter) 증발

스퍼터 현상은, 고 운동에너지를 가진 원자나 분자 입자가 고체에 충돌할 때에 고체로부터 원자가 떨어져 나오게 되는 것을 말한다. 일반적으로 이 고 운동에너지 입자는 주로 양이온(Ar^+ 등)을 가속하여 얻어지는 것이 많다. 스퍼터되는 고체를 타겟이라고 부르며 1개의 이온이 타겟을 두드릴 때에 타겟으로부터 떨어져 나오는 스퍼터 원자의 통계적인 확률을 스퍼터율이라고 부른다. 스퍼터율은 타겟 물질과 그것을 두드린 이온의 종류에 따라 다른 값을 가진다. 30~50eV 이하에서는 스퍼터 현상이 일어나지 않으며 100~1,000eV에서 에너지에 거의 비례하여 상당히 증가하고 1~10keV에서 최대가 되며 그 후 저하한다. 일반적으로는 500~1,000eV의 전압을 인가하는 경우가 많다. 이 스퍼터율은 또한 충격 이온의 종류에 따라서도 다르다. 일반적으로 이온이 무거울수록 스퍼터율은 크며 보통은 아르곤 가스가 많이 이용된다.

(3) 평균자유 행정

증발 원자나 분자가 그 진공도 내에서 충돌하지 않고 비상할 수 있는 통계적인 거리를 일반적으로 평균자유 행정(mean free path : λ [cm])

이라고 한다. 이것은 기체분자가 1초 동안에 날수 있는 공간에 존재하는 기체분자 수에 관계하므로 같은 기체분자의 상호간에서는

$$\begin{aligned}\lambda &= 1/(2^{1/2}n\pi\delta^2) \text{ [cm]} \\ &= kT/(2^{1/2}\pi\delta^2P) \\ &= 2.33 \times 10^{-4} T/(\delta^2 P)\end{aligned}$$

n : 개수/mL, δ : 직경/A, T : 절대온도/K, P : 압력/Torr

이 성립한다.

(4) 감압방전 현상

감압 중에서 글로우방전하면 음극표면 근방에 음극 강하부가 생기고 이 음극강하전압은 거의 음극과 양극 사이의 전압에 가까운 정도이다. 이것은 음극부에서의 양극 이온과 중성 가스분자와의 충돌이 잘 일어나면 차이가 생긴다. 그러나 인가전압은 어디까지나 음극 충격 이온 운동 에너지의 최대치를 주는 목적이다.

(5) 피막의 형성

피막의 형성은 응착-핵발생-결정핵의 생성-성장의 순서로 행해지는데 이 때 피막의 생성이 특성에 미치는 요소로써 막생성 목적물 가스의 과포화도와 진공도 및 그 진공도의 내용가스(첨가 혹은 불순물 가스) 등의 영향이 있다. 과포화도는 $P_0 - P_{\text{sub}} = K(T_0/T_{\text{sub}})^{1/2}$ 의 관계가 나타나며 온도으로써 $T/T_m = 0.5$ 위치(T_m : 융점)가 적당하다고 알려져 있다. 기판온도에 대해서는 비교적 높을 때 결정입자 형상이 크고, 낮을 때는 작게 된다고

알려져 있다. 또한 증착속도로써 입사밀도가 작으면 결정핵의 생성이 느린 입자가 성긴 공간이 많은 피막으로 되고, 크면 결정핵 생성이 잘 일어나 치밀한 피막으로 된다고 한다.

3) 진공증착

진공증착법은 1857년에 Faraday가 처음 시행한 방법이다²⁶⁾. 이 방법은 박막제작법 중에서는 가장 간단하고, 실험실에서 가장 보편화된 방법이다. 원리는 간단하게 진공 중에서 박막을 제작하고자 하는 물질을 가열하여 증발시키고 그 증발된 증기는 위로 올라가 기판의 표면에 도달하게 된다. 그렇게 되면 증기의 온도는 높은 반면 기판의 온도는 낮으므로 둘 사이에 열교환이 일어나게 되고 증기 상태로 있던 증발 물질은 온도가 낮아지므로 기판 표면에서 다시 고체로 변화한다. 이렇게 제작한 박막을 진공증착막이라 부른다.

이 방법의 이점은,

- ① 장치 전체의 구성이 비교적 간단하다.
- ② 대단히 많은 물질에 쉽게 적용 가능하다.
- ③ 박막의 메카니즘이 비교적 단순하기 때문에 박막형성에 있어 핵 생성과 성장 이론과의 대응이 항상 쉽다.
- ④ 박막을 만들 때 열적·전기적 소요가 작기 때문에 박막 형성 시 막의 물성연구(in-situ observation)에 적당하다.
- ⑤ 열역학적으로 평행한 조건에서 가능한 물질과 다른 결정구조를 갖는 물질과 다른 성분비를 갖는 화합물을 만드는 것이 가능하다.

일반적으로 결점으로는 다음과 같은 것이 있다.

- ① 박막과 기판과의 결합력이 약한 것이 많다.
- ② 박막 구조는 재현성이 나쁘고, 물성을 이용한 소자 등의 신뢰성이 낮다.
- ③ 증기압이 낮은 물질에 대해서는 적용하기 어렵다. 특히 실용적으로 사용되는 Pr, Ta, Ti, W 등을 이 방법으로 제작하는 것은 매우 어렵다.
- ④ 물질을 증발시킬 때 히터에 있는 재료가 함께 증발하여 박막 중 불순물로 혼입된다. 그 외 진공장치 중 잔류가스 분자도 불순물로 박막 중에 들어갈 수 있다.

4) 이온 플레이팅(Ion plating)

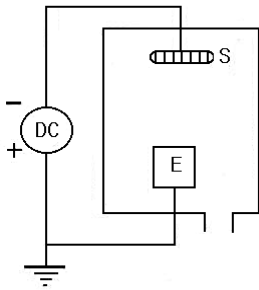
이온 플레이팅은 진공증착으로 형성한 막이 부착력이 떨어지는 것을 개선하려는 목적으로 개발되었다. 1963년 미국의 Mattox가 직류여기방식을 개발한 이래 각종 방식이 고안되어 표면 코팅법으로서 광범위하게 발전해 왔다. 이온 플레이팅은 이온, 플라즈마를 이용한 활성화증착 방법으로서 현재 많은 종류의 코팅방식이 응용개발 되어 있고, 수십 nm~수십 μm 두께의 막 형성이 가능하다.

이온 플레이팅에 의한 코팅의 장점은 막의 부착력이 크고 막의 결정성이 좋으며 반응성이 우수하다는 것이다. 즉, 이러한 막은 이온이나 라디칼이 막형성에 기여하고 있고 이온충격에 의해 기판의 청정화나 가열효과를 나타내며 기판에 이온주입이 일어나는 등의 효과에 기인한다.

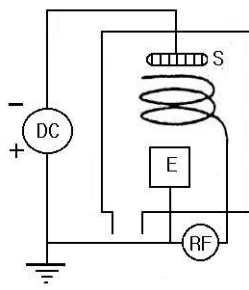
이온 플레이팅은 저압 방전에 의해 발생시킨 플라즈마를 직접 이용하는 방식이 대부분을 이루고 있다. 플라즈마를 발생시키는 방법으로는 직류(DC)방전, 고주파(RF)방전, 마이크로파방전 & 중공음극(hollow cathode)

방전, 바이어스 프로브(bias probe), 열전자 활성화, 아크(arc)방전 등이 이용되고 있다. Fig. 2.19는 각종 이온 플레이팅 장치에 대한 구성도를 나타내고 있다.

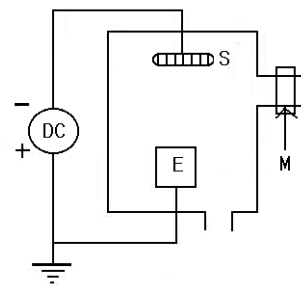
이온 플레이팅의 동작 압력은 각종 방식에 따라서 차이는 있으나 주로 $10^{-3} \sim 10\text{Pa}$ 의 범위로 하고 있다. 또한 이온 플레이팅에 의해 막을 증착하기 전에는 불활성가스인 아르곤의 플라즈마를 통한 bombardment 클리닝(bombardment cleaning)을 해서 밀착성을 크게 할 수 있다. 막의 제작은 금속이나 합금의 경우는 물론 반응가스의 플라즈마를 이용해서 증발물의 가스와 화학 반응시켜 화합물의 막을 합성하는 반응성 이온 플레이팅을 하는 경우도 많다. 따라서 이온 플레이팅은 다양한 특성의 기능성 재료나 신재료의 개발에 적합하다.



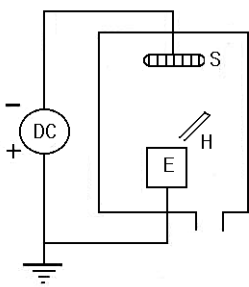
(a) DC discharge



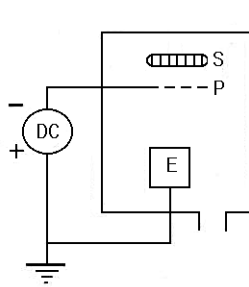
(b) RF discharge



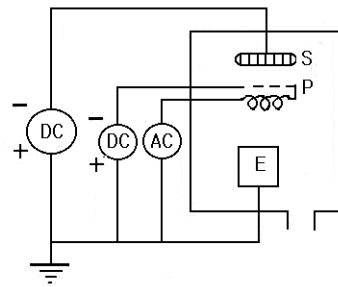
(c) Micro wave discharge



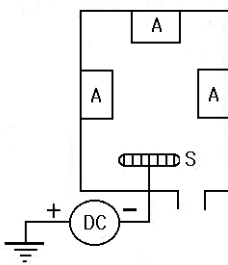
(d) Hollow Cathode discharge



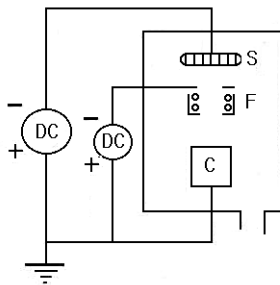
(e) Bias Probe



(f) Thermo-electron activation



(g) Multi Arc discharge



(h) Cluster Ion Beam

Fig. 2.19 Schematic equipment composition of ion plating methods

5) 스퍼터링(Sputtering)

진공용기 내에 도입한 아르곤, 네온 등의 불활성가스를 이온화하여 그 이온을 타겟(target)의 표면에 충돌시키면 타겟의 일부가 원자나 분자 또는 클러스터(cluster) 등의 중성상태로 튀어나오게 된다. 이렇게 튀어나온 입자를 기판상에 부착시키는 코팅방법을 스퍼터링 또는 스퍼터라고 한다^{27~28)}. 이와 같은 현상은 1852년 W. R. Grove에 의해 최초로 관측된 것으로 알려져 있다.

스퍼터링 코팅 중 이온 1개의 충격에 의해 타겟 표면에서 튀어나온 원자의 수를 스퍼터율(atoms/ion)이라고 하며 스퍼터율이 크면 클수록 막의 형성속도는 크게 된다. 스퍼터율은 입사이온의 에너지, 입사 이온의 종류, 입사각도, 타겟 재료와 밀접한 관계가 있다.

스퍼터링 방식은 Fig. 2.20에 나타낸 것처럼 플라즈마를 직접 이용하는 방식과 플라즈마를 이온화원으로 하여 이온빔을 이용하는 방식으로 크게 분류할 수 있다. Fig. 2.21에는 여러 종류의 스퍼터링 장치구성을 보여주고 있다. 최근에는 기판온도가 저온인 상태에서 고속의 스퍼터링이 행해지는 마그네트론 방식이 많이 이용되고 있는데 이것은 전자계 중에 유도된 전자의 나선운동을 이용한 방전현상에 의한 고밀도 플라즈마를 활용한다.

타겟으로는 대부분의 모든 재료를 사용할 수 있다. 그 종류로서는 조성이 균일한 단일 재료를 사용한 1종류의 타겟, 2종류 이상의 재료로 구성하여 합금 등을 제작하는데 사용하는 복합 타겟, 여러 개의 단일 타겟을 이용해서 다층막 또는 합금 등을 만드는데 유용한 복수 타겟 등이 있다. 이와 같이 스퍼터링에서는 금속, 무기재료에서 유기재료에 이르기까지 여러 가지 물질을 타겟으로 사용할 수 있다. 조성을 제어하며 합금막을 제작할 때 진공증착에 비하면 다루기가 간편하고 밀착성도 크다. 그러나 진공증착이나 이온 플레이팅에 비하면 대체적으로 형성속도가

낮기 때문에 막을 두껍게 제작하는 것은 곤란하다.

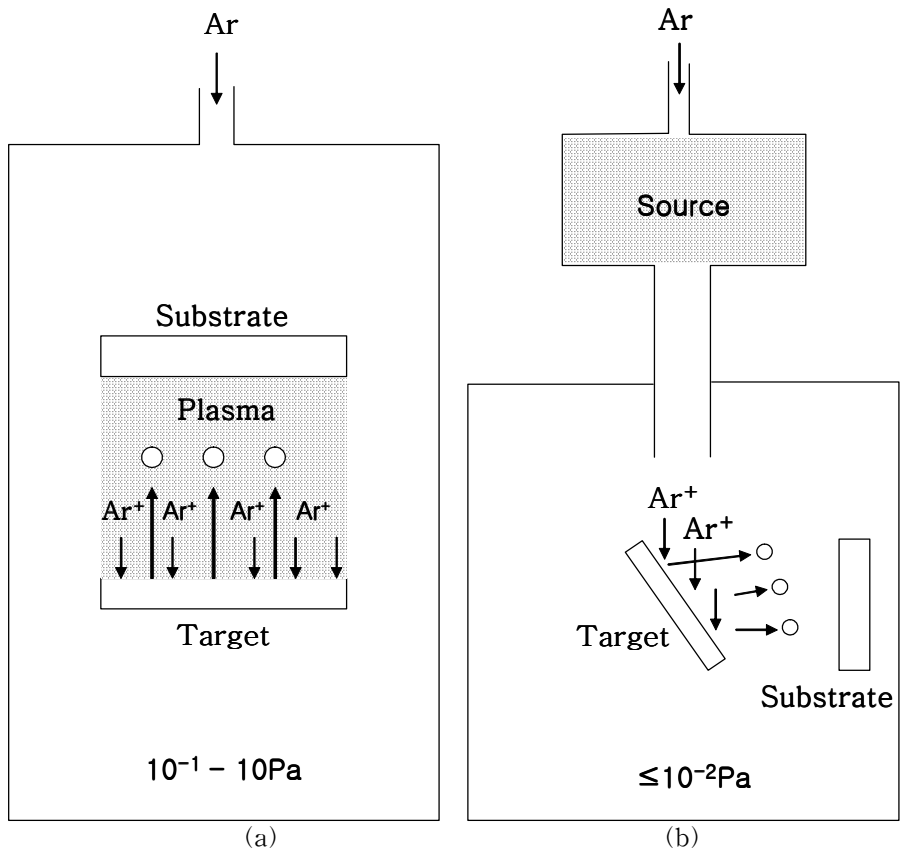
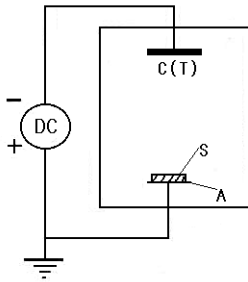
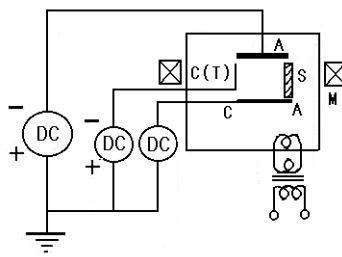


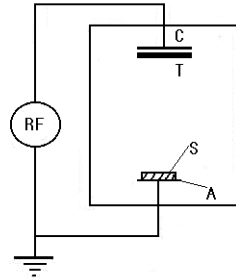
Fig. 2.20 A form (a) plasma and (b) ion beam



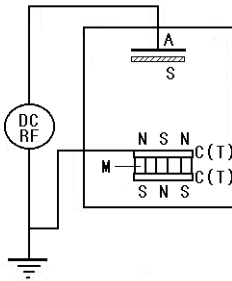
(a) DC 2 pole



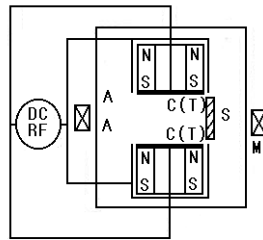
(b) DC 4 pole



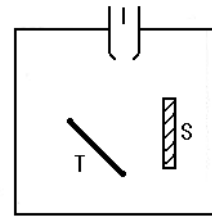
(c) RF



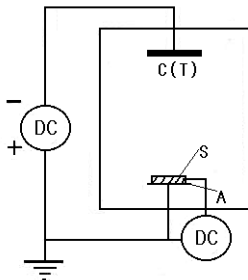
(d) Magnetron



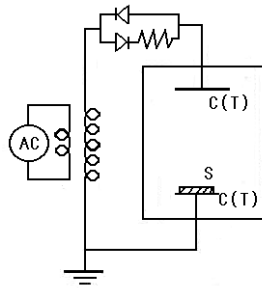
(e) Counter target



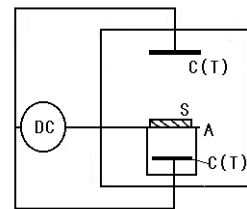
(f) Ion beam



(g) DC bias



(h) Unsymmetrical AC



(i) Getter

Fig. 2.21 Schematic equipment composition of sputtering methods

(C : Cathode, T : Target, A : Anode, S : Substrate)

스퍼터링의 특징을 정리해 보면 다음과 같다.

- ① 타겟의 크기를 챔버(chamber)가 허용하는 한 크게 할 수 있으므로 비교적 넓은 면적을 균일하게 증착할 수 있으며 다양한 화합물을 증착할 수 있다.
- ② 박막의 두께 조절이 매우 쉬우며, 연속 작업이 가능하다.
- ③ 스퍼터율이 금속간에 큰 차이가 없으므로 합금도금의 성분 조절이 용이하다.
- ④ 스퍼터링에서는 거의 원자상으로 증착되기 때문에 하향 또는 수평 방향 등으로 증착이 가능하다. 반면에 진공증착, 이온도금은 상향 증착만 가능하다.
- ⑤ 낮은 온도에서 고용점 물질의 박막화가 가능하며 넓은 기판 상에 균일한 두께의 막을 만들 수 있다.
- ⑥ 증발원으로부터 이물질의 혼입이 없어 순도관리가 용이하고, 산화물 등의 절연체 막도 대부분 분해하지 않고 얻을 수 있다.
- ⑦ 증착속도가 증발법에 비해서 매우 느리다. 순금속의 경우도 가능하지만 화합물의 경우 $1,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 미만의 증착속도를 나타낸다. 이런 단점을 보완하기 위해 자장을 이용한 마그네트론 스퍼터링이 사용된다.
- ⑧ 타겟이 오염될 수 있는 문제를 안고 있다. 반응성 스퍼터링의 경우에도 도입된 가스가 플라즈마 상태로 되어 타겟과 충돌하는 과정에서 이들이 반응하여 타겟 표면에 화합물층을 형성할 수 있다. 이렇게 되면 증착속도가 불안정하게 되며, 반응성 가스의 도입 유량에 따른 방전전압과 증착속도의 변화가 이력곡선(hysteresis loop)을 보이게 된다.
- ⑨ 스퍼터링에서는 플라즈마의 상태를 좌우하는 방전전압이 증착 속도에

직접적으로 영향을 미치는데, 이 플라즈마의 상태를 증착공정과 독립적으로 조절할 수 없는 단점이 있다.

⑩ 고전압을 사용하므로 조업상 주의가 필요하다.

⑪ 스퍼터링에 의한 박막형성의 특징은 이온도금, 스퍼터링, 진공증착 순으로 부착강도가 높다. 또한 도금속도는 이온도금과 진공증착은 비슷하고 스퍼터링이 가장 낮다. 기판의 온도상승은 이온도금, 스퍼터링, 진공증착 순으로 높다.

2.3.4 플라즈마

1) 플라즈마의 정의

플라즈마(Plasma)라는 단어는 네온 가스 등의 진공방전의 연구 과정에서 랭뮤어가 이용한 것이다^{29~37)}. 진공방전 중의 양광주 영역은 이온과 전자가 거의 같은 밀도로 분포하고, 전기적으로는 거의 중성상태이다. 이 영역은 보통 기체에는 없는 흥미로운 중요한 성질이 있기 때문에 플라즈마라는 새로운 명칭이 생기게 되었다. 현재 일반적으로 플라즈마는 「양의 전기를 갖는 입자와 음의 전기를 갖는 입자가 거의 동일한 밀도로 존재하고, 전체적으로는 전기적으로 거의 중성상태로 있는 입자집단」으로 정의되고 있다. 따라서 고체, 액체, 기체의 3상태에 더하여 제 4의 상태로 분류를 하고 있다. 플라즈마에는 대부분 중성입자 중에 중성입자의 일부가 전리하는 「약전리 플라즈마」와 모두 전리하여 이온과 전자로 나누어진 「완전전리 플라즈마」가 있다. 박막기술에서는 약전리 플라즈마를 이용하는 것이 가장 많다.

공업적으로 이용하는 플라즈마는 불활성 기체 gas와 반응성 gas를 일정하게 유지한 진공상태로 금속 혹은 유리 용기(진공용기, 챔버) 내에

유도된 방전가스 플라즈마이다. 플라즈마는 용기 내에 설치한 전극 사이에 인가하는 직류전계, 고주파전력, 마이크로파 전력 등에 의해 가속된 전자와 가스분자의 충돌전리를 이용하여 생성된다. 플라즈마 생성 방식에 따라 고주파 플라즈마, 마이크로파플라즈마 등으로도 불린다. 플라즈마 중에는 이온, 전자 외에 여기상태의 원자, 분자 혹은 분자의 해리에 의해 생긴 중성의 활성종(라디칼) 등이 존재하고 있다. 또한 여기된 원자와 분자가 기저상태로 돌아가는 과정(순화)에서 원자고유의 발광이 생긴다. 게다가, 이온과 전자의 재결합이 플라즈마 중이나 용기 벽에서 발생한다. 플라즈마는 전리와 재결합이 평형상태로 있는 입자집단으로 된다.

2) 플라즈마의 온도

플라즈마 내에 기체분자(원자), 이온, 전자는 서로 충돌하면서 운동하고 있다. 이온과 전자는 기체분자의 열운동보다 큰 운동에너지를 전계에 의해 얻는 것이 가능하지만, 다른 입자와의 충돌에 의해 운동에너지가 교환되어 어떠한 정상상태로 된다. 이 분포를 Maxwell-Boltzmann 분포라 하고, 정상상태에서는 평균 운동에너지에서 온도(전자온도, 이온온도, 기체온도)를 정의하는 것이 가능하다. 즉, 이온과 다른 입자(원자, 분자)와의 탄성충돌에 의한 운동에너지의 교환이 크게 되고, 전자와 다른 무거운 입자(원자, 분자, 이온)의 탄성충돌에 의한 운동에너지의 교환은 작아진다. 따라서 단위시간당 충돌회수가 작은 경우(저압력)에는 정상상태에 있기 때문에 전자의 평균운동에너지는 높게 얻어지고 다른 무거운 입자의 평균운동에너지와 일치한다. 즉, 전자와 이온, 기체분자 사이에 열적인 평형이 성립하지 않는 상태의 플라즈마를 「비열평형 플라즈마」라 불린다. 이 플라즈마는 전자온도(T_e) ≫ 이온온도(T_i) ≃ 기체온도(T_g)의

상태이고, 기체온도가 저온(실온정도)이기 때문에 「저온플라즈마」라고도 부른다. 공업적으로 이용되는 대부분의 플라즈마는 이와 같이 비열평형 플라즈마(저온 플라즈마)이다. 플라즈마 중 전자와 이온의 온도는 평균 운동에너지($k_B T$)로 나타내는 것이 많고, 그 단위는 [eV]가 이용된다. 온도의 단위 [K]와의 대응관계는,

$$1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} / 1.38066 \times 10^{-23} (\text{J/K}) = 11,600\text{K} \quad \text{-----} \quad (2-9)$$

로 일반화 되어있다. 박막기술에서 이용되는 플라즈마의 전자온도는 수 $\sim 10\text{eV}$ 정도 이다. 또한 이때 압력을 높게 하면(아크방전인 경우), 단위시간당 충돌회수가 많게 되고 전자와 다른 무거운 입자 사이에서도 운동에너지가 충분하게 교환 되어 전자온도와 기체온도, 이온온도가 거의 동등한 「열평형 플라즈마」의 상대로 된다.

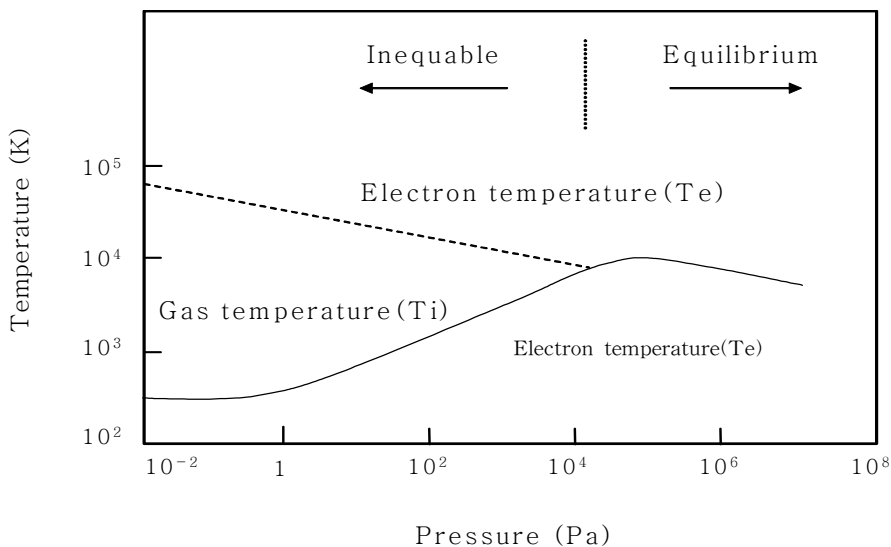


Fig. 2.22 Relation of pressure and temperature at plasma

Table 2.3 Division of glow plasma

Inequable plasma (Low temperature plasma)	Glow discharge(DC)
	Corona discharge(DC)
	RF discharge
Equilibrium plasma (High temperature plasma)	Arc discharge(DC)
	RF discharge

3) 플라즈마의 전위

플라즈마는 중성입자만으로 된 전자와 이온처럼 하전입자를 함유한 입자집단이다. 그러나 플라즈마 전체의 전하는 중성이기 때문에 플라즈마 중의 전하를 움직일 때 필요한 것은 거시적으로 보면 0이다. 즉, 플라즈마 내의 전위(plasma potential : V_p)는 일정하다. 이 V_p 를 결정하기 위해서는 플라즈마와 전위의 기준이 되는 물체와의 관계가 어떻게 되어 있는가가 중요하다.

4) 플라즈마 효과

플라즈마 내의 이온은 물질고유의 성질과 함께 운동에너지, 운동량, 전하를 기판에 가속시킨다. 따라서 막형성을 행하는 이온이 갖는 운동 에너지는 막형성의 초기단계에서 핵생성, 핵성장, 핵의 응집작용을 촉진하는 효과가 있다. 어느 정도까지 가속전압을 증가하면 기판 상에서 핵 밀도가 증가하는 효과가 크게 된다. 또한 이온 운동에너지의 효과로써 스퍼터효과(표면청정효과, 에칭효과, 부착력 증가와 결정성, 배향성, 모폴로지의 변화개선)로 물리증착(0.1~0.5eV)이나 화학적 흡착(1~8eV)이 되는 표면에 적당한 입사 에너지를 선정하여 표면의 손상을 적게 하고 청정화 하는 것이 가능하다. 이와 같이 적당한 이온 충돌은 결정핵 생성

및 성장을 촉진하고, 막생성의 초기단계에 효과적으로 작용한다. 즉, 핵생성과 성장에 주는 효과로써 이온주입효과가 있고 가열효과로는 이동효과가 가능하게 된다. 이온의 효과로는 화학반응의 촉진 등이 있고, 높은 전자 온도의 효과는 약한 표면에서 전자효과에 의해 반응, 석출, 막제작에 양극의 효과가 있다.

2.4 박막

2.4.1 박막의 정의

박막은 통상 두께 수 마이크로미터 이하의 피막을 말한다. 박막은 수면에 뜨는 유막과 같은 액체 박막(thin liquid films)과 고체 박막(thin solid films)으로 구별된다. 액체 박막은 Benjamin Franklin이 유막상의 액체 박막을 발견하였다. 고체 박막은 액체 박막보다 그 역사는 짧으며 1852년에 Bunsen과 Grove가 각각 화학반응 및 글로우 방전으로 형성된 고체박막을 발견하면서 그 역사는 시작된다. 고체 박막은 통상 원자 혹은 분자상의 증발입자를 면이 평활한 기판 위에 침착되는 소위 증착(deposition)이라는 원자적 과정을 거쳐 형성된다. 이 고체박막을 일반적으로는 박막이라고 부른다.

우리들의 일상생활과 박막과는 관계가 적은 것 같지만 살펴보면 의외로 관계가 깊은 것이 많이 있다. 그 예로써, 안경과 카메라 렌즈의 반사방지막, 장식물과 완구의 표면피복 등 일상의 소지품에 넓게 실용화되고 있다. 또한 최근에 박막은 반도체 장치를 시작으로 각종 전자 재료에 상당한 주목을 끌고 있다. 그 결과 박막 혹은 박막화 기술은 현재 전자 분야에 넓게 이용되고 있다.

더욱이 박막에는 아직 미지의 연구분야도 다수 남아 있으며 박막 혹은 박막화 기술은 이들 재료 혹은 장치의 개발과 불가분의 관계가 되었다.

2.4.2 박막의 특성

최근에 초고압, 초고온의 극한 상태와 우주공간의 무중력 상태와 같은 특별한 환경에서 새로운 재료를 합성하거나 혹은 재료를 가공하는 것에 의해 종래의 재료 기술에서는 얻어지지 않는 특별한 재료를 합성하고 그것을 전자 장치에 응용하는 연구가 왕성하게 진행되고 있다. 재료를 박막화함으로써 재료 응용면에서 기대되는 내용으로는 박막을 형성하는 과정에 있어서 벌크(bulk)재료와는 다른 박막 고유의 특성과 벌크 재료를 박막화하는 것에 의해 발생하는 형태효과, 전자기효과 등이 있다. 이러한 벌크재료의 합성에 사용하는 원재료의 입자 크기는 적어도 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 이다. 일반적으로 박막은 크기가 $1 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-4} \mu\text{m}$) 정도의 원자 혹은 분자의 초미립자로부터 성장한다.

박막은 기계적 특성, 초전도, 자성, 광학적 특성이 벌크와 다른 특성을 나타낸다. 예를 들면, 박막은 $10^9 \sim 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ 라는 내부응력과 고밀도의 격자결함을 함유하고 있다. 이 격자결함의 밀도는 결함이 가장 작은 단결정막에서도 $10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ 정도이다. 이와 같은 고밀도의 결함이 박막 중에 고정되어 있기 때문에 박막의 저항력은 벌크의 200배에 달한다. 이 박막 중의 격자결함은 박막 중에서 전자의 이동도를 현저하게 감소시킨다. 또한 박막은 통상 기판 상에 형성되기 시작부터 기판과 박막의 열팽창 차에 의해 열을 가할 때에 큰 응력이 박막에 가해진다. 이 응력 때문에 박막에서는 전이온도가 벌크보다 상승한다³⁸⁾.

지구 재생계획으로서 재료의 박막화는 반드시 필요하다. 즉, 우리들

주변의 생활물자를 보면 그 구성재료 특성이 그 모체의 구조재료 보다도 표면의 재료특성으로 결정되는 경우가 많다. 따라서 특성상 유해 혹은 자원이 부족한 재료가 필요한 경우는 이들 재료의 사용을 표면 피복만으로 한정하고 모체는 무공해이며 더욱 자원이 풍부한 재료를 사용한다면 「원재료 → 가공 → 사용 → 폐기」라는 제품의 라이프 싸이클에 있어서 지구상의 자원 소비가 최소로 될 것이며 이들의 싸이클에 부수하여 발생하는 공해도 최소가 된다.

2.4.3 박막의 형성

1) 종래의 이론

박막의 형성과정은 기체상태의 형성, 증발원으로부터 발생한 기체의 기판으로의 이동, 기판에 박막 성장으로 나누어진다. 이러한 막 형성 초기 과정에서 기판에 도달한 원자와 이온은 기판 표면에 평균체류시간 동안 표면확산(surface diffusion) 혹은 표면이동(surface migration)을 하며 움직이고, 일부는 다시 챔버 내로 재증발 한다. 기판 표면에 머무르는 동안 원자나 이온은 다른 원자 혹은 원자집단과 충돌, 합체(coalescence)하여 막이 성장·축적된다. 박막의 초기형성과정은 다음의 3가지 기본형으로 분류 된다³⁹⁾.

(1) 3차원 핵생성(도상성장) : Volmer - Weber형

형성 초기에 기판 상에 발생한 핵이 각각 도상(3차원)으로 성장하는 도상구조이지만 상호접촉, 융합하여 결국 연속된 막으로 성장된다. 이 양식의 결정성은 형성초기의 3차원 핵형 혹은 성장의 밀도, 방위에 크게 의존한다. 따라서 초기형성과정을 제어하는 것이 박막 제어에 대단히

중요하다.

(2) 단층상핵형성 : Stranski - Kratanov형

형성 초기에 있어서 단원자층(2차원)이 생기기 때문에 그 위에 도상구조(3차원)가 생기고 이것이 핵형성에 의해 연속막으로 형성된다. 반도체 표면상에 금속원자의 흡착을 시작하는 많은 계가 이 양식으로 형성한다.

(3) 단층성장 : Frank-Van der Merwe형

최초에 단원자층의 똑같은 막이 형성되어지고 이 단층막이 한층씩 겹쳐서 형성한다. 이 성장양식에는 하층의 영향이 강하게 충돌하기 때문에 기판으로서 결정성이 양호한 것을 사용하면 형성되는 박막의 결정성도 양호하게 되고 대단히 실용적이게 된다. 일반적으로 PVD법에 의한 증착막 성장은 Volmer - Weber형에 해당한다. 그러나 이들의 막성장 모델은 박막의 구조를 설명한 것이 아니고, 막형성시 초기의 형성과정을 분류한 것인데 박막의 형성과정과 박막의 모폴로지 및 결정배향성을 통일해서 설명하는 것은 불가능하다.

2) 흡착 인히비터 이론

Fig. 2.23~Fig. 2.25은 흡착 인히비터이론을 제시한 모델이다⁴⁰⁾. Fig. 2.23은 아연의 비흡착상태, Fig. 2.24는 아연의 부분흡착상태, Fig. 2.25는 아연의 전흡착상태를 나타내고 있다. 기판 상에 표면에너지가 높은 면과 낮은 면이 각각 노출되어 성막초기에 발생된 결정핵이 랜덤(random)하게 나타난다. 이러한 경우에 형성되어지는 결정핵은 여러 가지 형태를 취하고 있지만 여기에서는 현상을 간단하게 설명하기 위해서 정방형으로 가정한다. Fig. 2.23은 비흡착상태(non-adsorption)로서 진공도가 높고 가스 흡착

분자의 존재가 적은 경우, 즉 증착원자 이외의 흡착 인히비터가 거의 없는 상태로서 표면에너지가 높은 면은 표면에너지가 낮은 면보다도 성장이 쉽게 된다. 따라서 Fig. 2.23과 같이 결정핵이 성장함으로서 표면에너지가 낮은 면이 표면에너지가 높은 면보다도 막표면에 있어서 면적 점유율을 증대시켜 간다. 결정핵의 기판과 평행한 방향으로의 성장은 다르게 성장하고 있는 결정핵과 충돌할 때까지 성장하고 그곳에서 성장은 정지한다. 일반적으로 기판과 수직한 방향의 성장은 표면에너지가 낮은 면의 면적 점유율이 크게 되고 역으로 표면에너지가 높은 면의 면적점유율이 작게 된다. 이와 같이 표면에너지가 높은 면이 핵성장하기 때문에 막 표면에서 관찰되는 결정은 표면에너지가 낮은 면이 상대적으로 많게 된다. 결국 표면에너지가 낮은 면이 높은 배향성을 나타내는 박막이 된다. 이 때 박막의 단면 모폴로지를 고려해 보면 증착원자가 기판 표면에 수직방향으로 입사 증착하기 때문에 성장한 결정형태는 주상정으로 되는 경향이 강하다. Fig. 2.23에서 흡착 인히비터가 거의 없고 원자이동이 가능한 경우에는 표면에너지가 높은 면은 물론 낮은 면도 그 면에 증착원자 및 입자를 충분히 받아들여 한쪽 방향 성장이 기판에 수직한 방향으로 일어나고 결정형도 뚜렷하고 확실한 주상정이 된다. 주상정끼리 합병하여 좀 더 직경이 큰 주상정으로 되기도 한다.

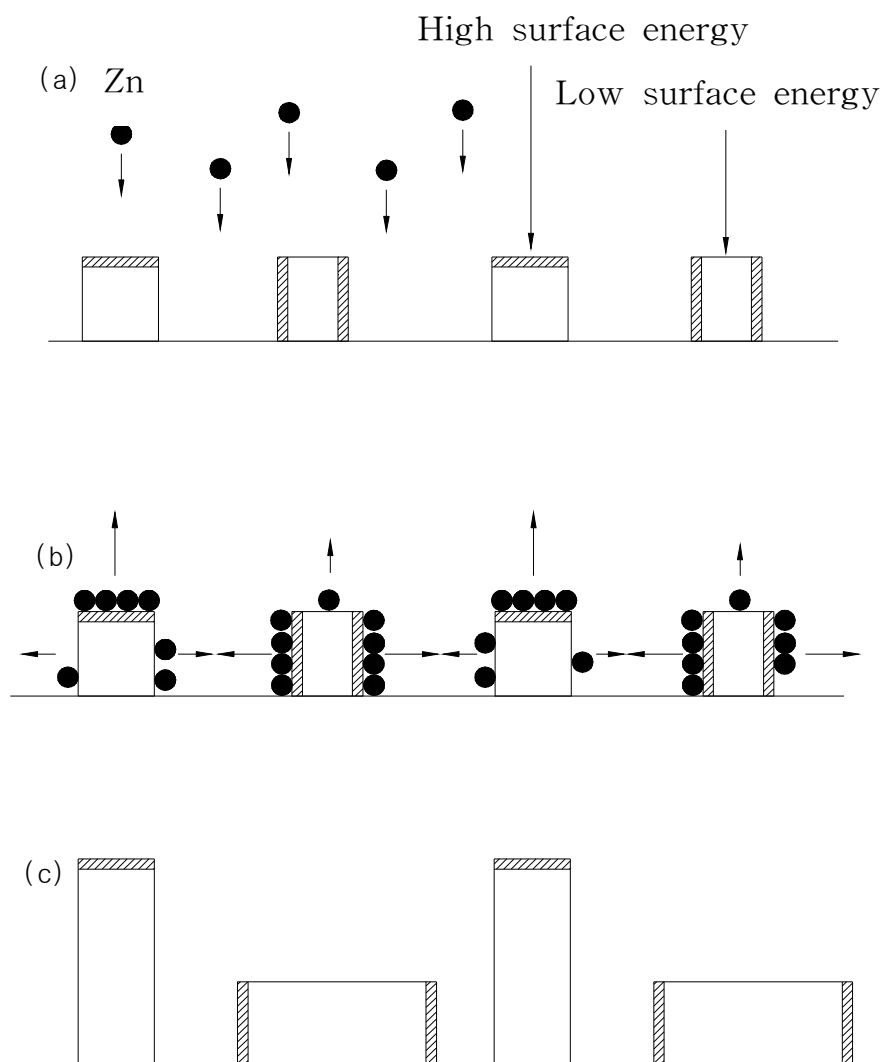


Fig. 2.23 Model of crystal growth of Zn film
under non-adsorption

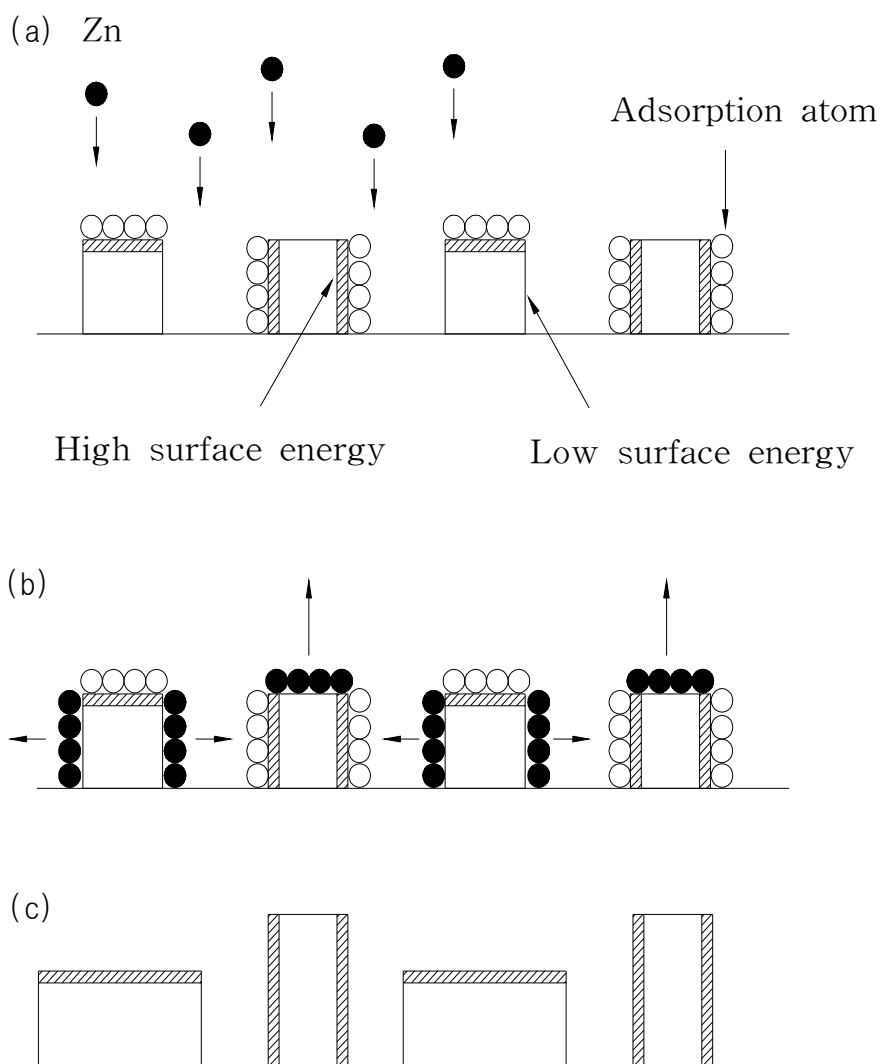


Fig. 2.24 Model of crystal growth of Zn film
under the partial adsorption

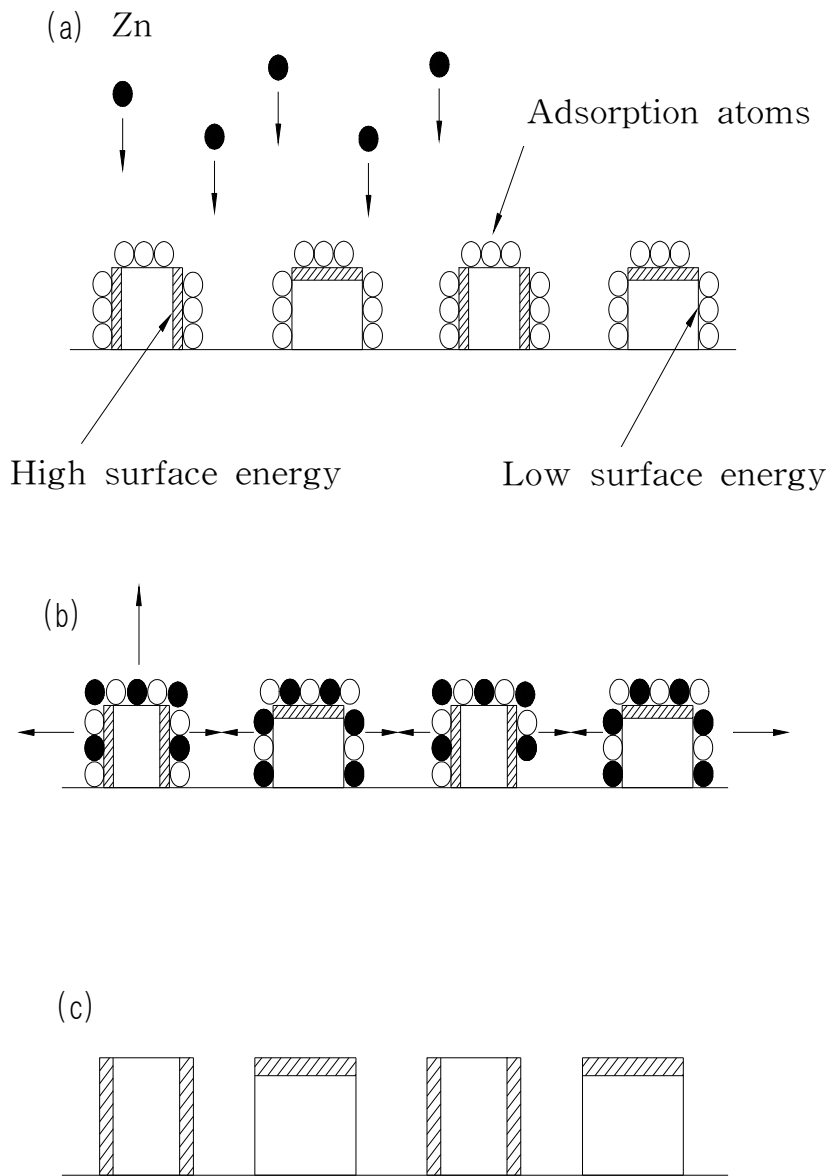


Fig. 2.25 Model of crystal growth of Zn film
under the total adsorption

Fig. 2.24는 부분 흡착상태(partial-adsorption)로서 잔류가스의 존재와

진공도 조절을 위해 분위기 가스를 도입하고 핵성장 표면에 흡착 인히비터의 영향이 나타난 경우, 먼저 진술한 것과 같이 흡착 인히비터는 표면에너지가 높은 결정면에 우선적으로 흡착된다. 따라서 증착물질이 표면에너지가 낮은 면에 우선적으로 흡착하여 그 면의 핵성장이 이루어지게 된다.

예를 들면 다음과 같다. 단결정의 구리(FCC)표면에서 아르곤 원자의 (111)면으로의 흡착혼입 확률은 0.14이고, 그에 반해 (100)면에 있어서 흡착혼입 확률은 0.22이다. 표면에너지의 높고 낮음은 $\gamma(111) < \gamma(100)$ 이기 때문에 표면에너지가 높은 쪽이 아르곤원자를 흡착혼입하기 쉽다는 것을 이 연구에서 알 수 있다. 이러한 흡착 인히비터의 존재에 의해 표면에너지가 높은 면의 성장속도는 표면에너지가 낮은 면의 성장속도보다 상대적으로 느리게 되는 현상이 일어남을 알 수 있다. 따라서 막 표면에 있는 표면에너지가 높은 면의 면적점유율은 표면에너지가 낮은 면의 면적점유율보다 상대적으로 크게 되고, 표면에너지가 높은 면의 배향성이 높게 된다. 또한 이와 같이 흡착 인히비터가 존재하는 경우 앞의 Fig. 2.23과 비교하여 결정핵의 발생수가 많게 된다. 이것은 기판 표면에 흡착물이 존재하여 결정핵 형성시 표면에너지의 차이가 감소하기 때문에, 결정핵의 생성 자유에너지가 작게 되고 불균일 핵생성이 일어나기 쉽게 되기 때문이다. 이와 같이 단위면적당 핵생성 밀도가 크게 되는 것에 의해 박막의 단면 모폴로지도 흡착 인히비터가 없는 경우에 비해서 주상정의 폭이 좁게 되고 수지상의 양상을 보이게 된다. 또한 Fig. 2.24에서처럼 흡착 인히비터가 많기 때문에 결정은 수직으로 성장할 수 없고 표면에너지가 높은 면을 중심으로 그 면에 새로운 핵생성을 일으키는 핵 성장을 시작한다. 이러한 과정의 반복에 의해 입상정이 되는 경우도 있다. Fig. 2.25는 전흡착상태(total-adsorption)로서 흡착 인히비터의

양이 더욱 증가하고, 불균일 핵생성에 의해 핵생성 밀도가 더욱 증가한 경우이다. 이것은 표면에너지의 이방성에 관계없이 흡착 인히비터량이 각 결정면에 있어서 증대되고, 결정면의 성장이 모두 제어된다. Fig. 2.23 및 Fig. 2.24는 결정핵의 성장이 흡착 인히비터를 흡착 혼입되면서 성장한다. Fig. 2.25는 핵성장하는 에너지보다 핵생성하는 에너지가 크기 때문에 핵성장은 어렵고 핵생성이 활발히 진행되어 미립자가 겹쳐진 상태로 된다. 따라서 단면 모폴로지는 미립결정 또는 아몰포스적인 미결정이 되어 X선 회절 피크는 예리하지 않고 부드럽게 된다.

이상 예시한 바와 같이 박막의 성장과정은 열에너지에 의한 원자 이동도와 흡착 인히비터의 영향을 고려하여 결정배향성과 모폴로지의 변화를 통일적으로 평가할 수 있다.

3) PVD법에 의한 박막의 결정배향성, 모폴로지의 평가법

PVD법에 의해 제작한 박막의 결정배향성 및 모폴로지를 통일적으로 이해하기 위해서는 기판표면상에 핵생성을 일으킨 결정이 어떻게 해서 성장하는가를 살펴보아야 한다. 핵형성의 경우에 있어서는 열역학적으로 불안정한 증기 상태에서 기판표면에 안전한 핵형성이 어떤 방법으로 되고, 또한 어떠한 빈도로 생성할 것인가 하는 것이다. 또한 핵성장의 경우에 있어서는 핵결정이 진공도와 증착속도 등의 외적인자를 받아 어떠한 과정을 지나 어느 정도의 성장속도를 가질 것인가 하는 것이다. 더구나 이들 핵형성과 핵생성의 메카니즘(mechanism)에 의해서 최종적으로 어떠한 형태의 박막으로 되는가를 생각할 필요가 있다. 또한 결정의 형태를 고려할 때에는, 결정과 환경의 상이 평형상태에 있는 경우와 비평형상태에 있는 경우를 구별할 필요가 있다. 평형계는 결정의 체적,

밀도가 일정 조건하에서 결정의 전 표면에너지가 최소로 되게 하는 형태가 된다. 이때의 형태는 액적이 표면적을 최소로 하는 것처럼 구형이 된다. 단, 결정의 경우 표면에너지가 낮은 조밀면에 둘러싸인 다면체가 된다.

보통 본 실험과 같은 PVD법에 의한 박막 형성의 경우는 저온, 과포화 상태의 기상으로 날아온 입자에 의해 비평형 상태의 결정이 성장하게 된다. 이와 같은 성장과정에서 형성되는 박막의 형태는 제작조건에 의해 크게 변한다.

성장막의 모폴로지 변화는 주로 기판온도를 파라메타로 해서 증착원자의 열에너지에 의한 원자 이동도에 의해 설명될 수 있다. 그러나 이것만으로는 설명되지 않는 것이 많아서 잔류가스의 영향도 고려해야 한다. 일반적으로 PVD법으로 박막을 형성하는 경우 진공 중에서 성막하는 것이 필수적이지만 그 경우에도 진공조 내에는 잔류가스(O, H₂O, N₂, CO₂ 등)가 남아있다. 이와 같이 잔류가스의 영향을 완전히 무시하는 것은 바람직하지 못하다. 진공조 내에 있어서 기판표면에 있는 잔류가스의 충돌빈도는 대략 4×10^{20} (개/cm² · sec · Torr)이다. PVD법의 경우 일반적으로 증착속도는 $5 \sim 10 \times 10^{15}$ (개/cm² · sec)가 되기 때문에 증착시의 진공도를 1×10^{-3} Pa로 하면 기판에 충돌하는 불순물 원자량은 증착 원자량과 비슷하게 된다. 특히 본 연구에서 사용한 이온 플레이팅법에는 성막시 아르곤 가스 및 질소가스를 도입하기 때문에 기판에는 증착물질의 원자와 이온 이외에 아르곤가스 및 질소가스 원자와 이온도 많이 도달하게 된다. 따라서 증착물질 이외의 가스입자가 증착막에 주는 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 더구나 활성화 증착법의 경우, 충분히 활성화되지 못한 증착 입자도 결정핵에 흡착하여 결정성장을 방해하는 불순물 입자인 흡착 인히비터로 작용하는 것으로 생각된다. 따라서 박막의 모폴로지와 결정

배향성을 설명하는 경우, 증착원자와 이온의 열에너지에 의한 원자 이동도만으로는 되지 않고 흡착 인히비션을 고려할 필요가 있다는 것을 알 수 있다. 또한 결정의 성장속도를 지배하는 것은 기상에서 결정표면의 원자와 분자의 보급과정 외에, 환경상과 결정의 계면에서 원자와 분자가 결정상으로 구성되어가는 과정 즉, 계면성장 운동에너지가 있다. 특히 이 계면성장 운동에너지를 변화시킨 것이다.

일반적으로, 박막의 결정배향성을 논의하는 경우 문제가 되는 것이 기판 자신의 결정방위에 영향을 미치는 에피택셜성장(epitaxial growth)이다. 이것은 박막의 결정배향성이 기판의 결정방위 그대로 성장하기 때문에 단결정 기판을 이용한 때에 일어나기 쉽다. 더구나 이 경우 흡착 인히비터 등 막성장에 영향을 미치는 것이 존재해서는 안되며 또한 증착 속도도 느려야 한다. 그러나 본 연구와 같이 기판이 다결정인 경우 박막의 결정배향성은 기판의 영향보다도 오히려 성막조건에 의해서 결정된다. PVD법에 의한 박막의 결정성장은 기판표면에 있는 초기 핵생성(핵발생)에서 시작한다. 기판이 다결정체인 경우에는 기판표면에 발생한 결정의 방위는 다양해진다. 따라서 박막의 결정배향성과 모폴로지는 이들의 결정핵이 어떤 모양으로 성장하는가에 따라 달라진다. 또한 이와 같이 핵성장을 일으키는 조건으로서 증착원자가 기판표면에서 확산할 수 있고, 과포화도가 비교적 낮을 필요가 있다. 즉, 기판온도가 낮아 확산이 불가능한 경우 또는 증착속도가 너무 커서 과포화 정도가 너무 높은 경우에는 증착원자와 입자는 기판표면에서 결정으로 성장이 되지 않으며, 미결정과 아몰포스가 되기 쉽기 때문이다. 또한 성막표면에 있어 증착원자가 확산하기 어려운 상황(원자이동도가 작은 경우)에는 결정면에 의한 성장속도의 차이가 작아진다. 이 때문에 박막은 특정한

면이 강하게 배향되지 않고 다결정과 미결정이 되기 쉽다.

성장표면에 있어서 날아온 흡착원자 또는 입자가 확산 가능한 조건 하에서의 결정핵의 성장은 각 결정면의 표면에너지 이방성에 의해 결정면의 성장속도가 달라지게 된다. 표면에너지가 높은 결정면은 불안정한 결정면으로 단위면적당 잘리는 입자수가 많기 때문에 원자를 흡착하는 힘이 큰 것이라고 생각된다. 따라서 진공도가 높은 흡착원자 이외의 흡착 인히비터가 작은 경우 일반적으로 표면에너지가 높은 면의 성장속도가 커지고, 표면에너지가 낮은 면의 성장속도가 상대적으로 작아진다. 그러나 진공도가 나쁜 경우에는 표면에너지가 높은 면일수록 흡착 인히비터의 흡착이 쉽게 되며, 그 면의 성장을 방해하게 된다. 이와 같은 결정면에 있는 결정성장속도의 이방성을 마그네슘의 육방조밀구조(HCP)에서 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면을 대표로 해서 설명하면 다음과 같다. 기상에서 증착원자 및 입자가 도착한 경우는 표면에너지가 높은 (002)면은 표면에너지가 낮은 (101)면보다도 흡착 친화력이 강하고 흡착량도 상대적으로 많다. Fig. 2.24에 나타난 것과 같이 표면에너지가 높은 (002)면이 표면에너지가 낮은 (101)면보다 큰 성장속도를 가지고 성장하면 성장속도가 작은 인접한 (101)면의 면적이 커지고 이 면이 배향하여 간다. 결국, 성장속도가 크고 표면에너지가 높은 면은 최종적으로 배향을 잃게 되고 성장속도가 작고 표면에너지가 낮은 면이 배향한다.

본 연구에서 수행한 것과 같은 핵성장 과정에서 가스흡착원자(흡착 인히비터)의 영향을 알아보면 다음과 같다. 표면에너지가 높은 면은 앞에 서술한 대로 원자 및 입자를 흡착하기 쉽다. 따라서 성막시 흡착 인히비터가 많아지면 표면에너지가 높은 면이 낮은 면보다도 우선적으로

가스입자가 흡착한다. 또한 이것도 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면에 대해 생각해볼 때, 표면에너지가 높은 (002)면은 흡착 인히비터에 비해 증착원자 및 입자를 흡착하기 어렵게 된다. 그래서 (101)면에서의 흡착 인히비터의 영향은 표면에너지가 낮기 때문에 (002)면보다도 작게 되고, 결정면의 성장속도는 (002)면 보다도 크게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면이 배향하고, 표면에너지가 낮은 (101)면은 배향하기 어렵게 된다. 이것을 부분흡착상태라고 말한다.

또한 흡착 인히비터가 결정표면에 과잉의 흡착 인히비터가 존재한 경우는 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면에 모두 흡착 인히비터가 존재한다. 즉, 어떤 결정면의 성장도 흡착 인히비터에 의해 높은 과포화 상태가 되고, 핵성장보다 핵생성이 활발해 지기 때문에 결정은 조밀하고 치밀하게 된다.

제 3 장 실험방법

3.1 실험 장치 및 제작 조건

3.1.1 실험 장치

본 실험에서는 Zn-Mg 합금 박막을 제작하기 위해 이온 플레이팅 장치를 사용하였으며 이 장치를 이용하여 진공증착법과 이온 플레이팅법으로 합금 박막을 제작하였다^{41)~43)}.

또한 본 실험에서 사용한 이온 플레이팅 장치는 플라즈마 생성을 촉진하는 열전자 활성화형 이온 플레이팅(thermo-electron activated ion plating) 장치로 그 구성 및 원리는 다음과 같다. Fig. 3.1과 Fig. 3.2에는 장치의 개요도 및 실물도를 각각 나타내고 있는데, 개요도 및 실물도에서 보이는 바와 같이 이 장치는 크게 진공형성 장치, 증발원, 이온화원, 기판홀더 등으로 구성되어 있다. 우선, 이 장치의 진공형성은 진공 챔버(chamber)($\varnothing 270 \times L240 \times t20\text{mm}$) 내를 로터리 펌프(rotary pump)를 이용하여 10^{-3}Torr 까지 배기시킨 후, 충분히 예열시킨 오일 확산 펌프(oil diffusion pump)를 이용 $10^{-4} \sim 10^{-6}\text{Torr}$ 의 진공을 조성할 수 있게 되어있고, 진공형성 시 진공계측은 대류 게이지(convectron gauge, $\sim 10^{-3}\text{Torr}$ 까지 측정가능)와 이온 게이지(ionization gauge, $10^{-3} \sim 10^{-10}\text{Torr}$ 까지 측정가능)로 하도록 설계되어 있다. 증발장치로는 탄탈(Ta) 필라멘트에 의한 전기저항 가열방식을 사용하고 있고 가열전원은 0 ~ 300V의 전압을 공급할 수 있도록 설계되어 있다.



Fig. 3.1 Photograph of thermo-electron activated ion plating apparatus

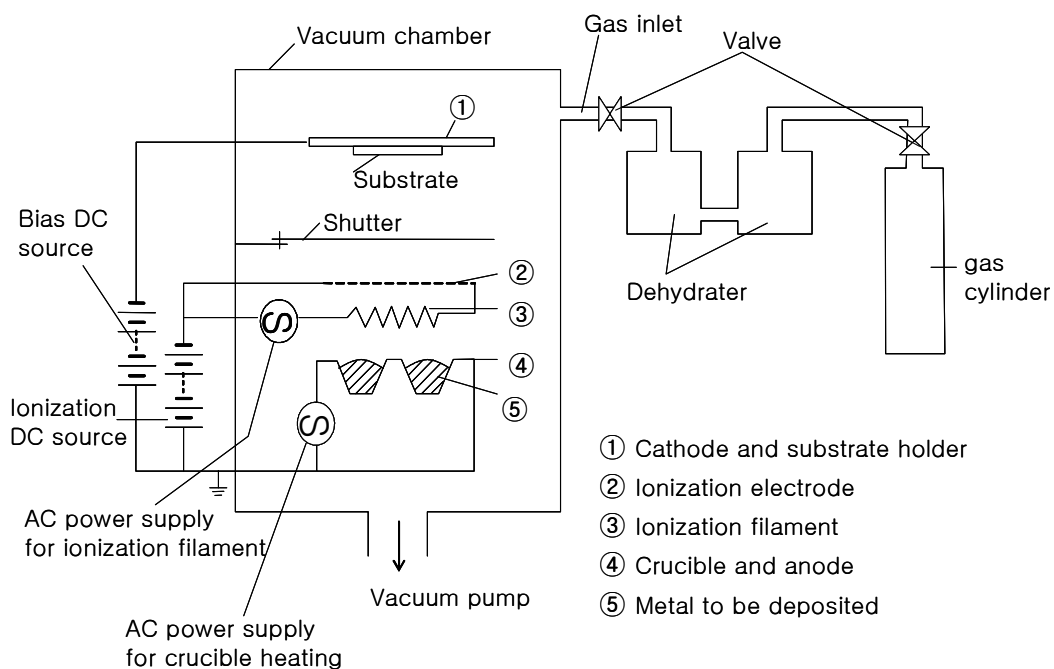
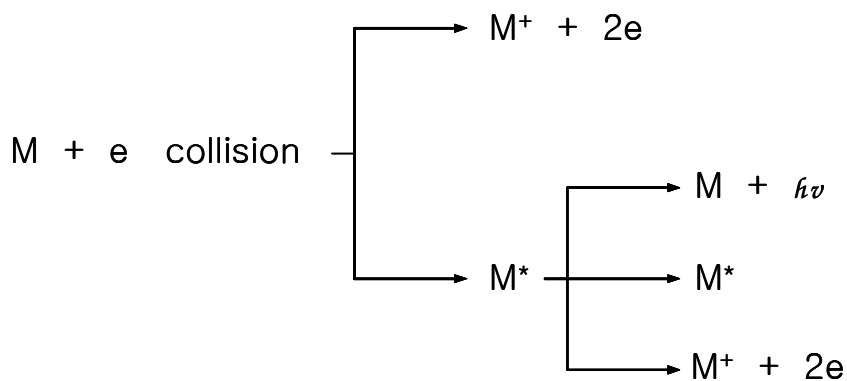


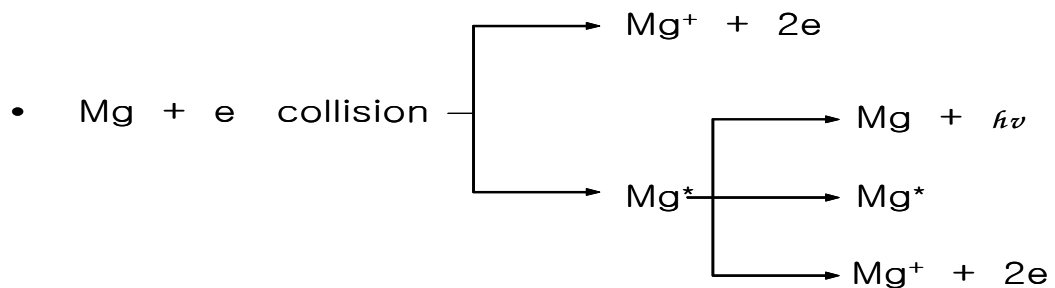
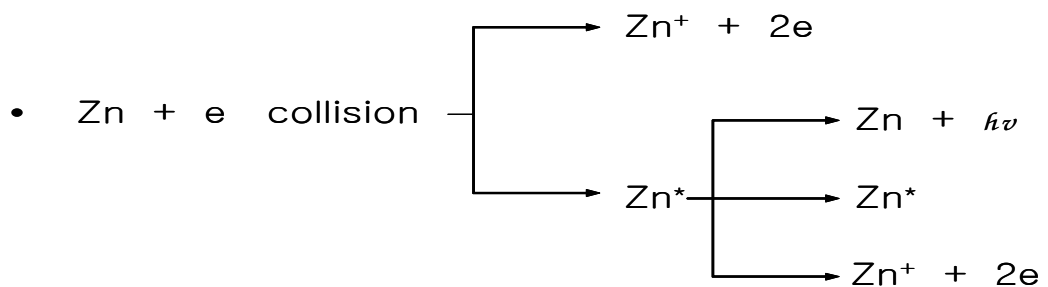
Fig. 3.2 Schematic diagram of thermo-electron activated ion plating apparatus

또한, 증발된 금속의 이온화율을 높이기 위해 도가니(crucible) 상부로 부터 약 4cm 위치에 원형의 이온화 필라멘트를 설치했다. 이 이온화 필라멘트에 흐르는 전류에 의해 필라멘트로부터 열전자(e^-)가 방출되고, 방출된 열전자는 이온화 필라멘트와 도가니 사이에 인가된 부(-)의 전압에 의해 도가니 방향으로 가속된다. 이때 열전자가 도가니 쪽으로 가속하는 전압을 이온화 전압이라고 하고, 이 열전자의 흐름에 의해서 이온화 필라멘트와 도가니 사이에 흐르는 전류를 이온화 전류라고 한다. 이 이온화 전류에 의해서 증발금속의 이온화가 활성화(thermo-electron activation)된다. 이온화 필라멘트는 0.8mm 탄탈 선을 사용하였고, 본 실험에서 가한 이온화 전압은 -150V, 이온화 전류는 20A로 모든 조건에서 일정하게 하였다. 이와 같이 가속된 열전자는 도가니에서 증발된 증착원자 및 입자 또는 분위기 가스입자와 충돌하여 원자 및 입자의 일부를 높은 에너지 상태로 만든다. 이에 따라 원자 및 입자는 이온화 또는 활성화된 상태로 된다. 즉, 필라멘트로부터 방출되어진 열전자와 중성 금속원자가 비탄성적으로 충돌하게 되고, 열전자와 중성 금속원자 내의 전자가 충돌 에너지를 상호작용하여 금속원자 내의 전자는 전리전압 이상의 에너지를 얻게 된다. 그 중 일부는 들뜬상태로 되었다가 발광이나 발열 등의 형태로 방사선이 한 후 기저상태로 되돌아가고, 또 그 중 중성 금속원자 내의 전자와 핵과의 결합력보다 높은 에너지를 받게 된 것은 전자가 결합력을 잃고 떨어져 나오게 되는데 그 결과 금속 양(+)이온과 전자로 나누어 진다. 이와 같이 전자와 양이온이 같은 공간에 존재함으로써 전도성을 가지는 기체 상태를 플라즈마라 한다. 또한 일부는 에너지를 금속원자 내에 축적하여 활성상태로 된다. 이것을 도시화하면 다음과 같다.



$\hbar$: Planck's constant, ν : Vibration number, * : Excitation symbol

따라서 본 연구에서는 증착 물질로 아연과 마그네슘을 사용하였으므로 챔버 내에서 다음과 같은 반응이 일어날 것으로 생각된다.



또한, 이 이온화는 금속원자에 한정되지 않고 도입가스에 대하여도 같은 양상으로 일어난다. 이 충돌반응에 의해 이온화 필라멘트와 증발원 사이에 글로우 방전에 의한 저온 플라즈마가 발생한다. 그리고 이온화 혹은 활성화된 금속이온 및 원자는 중성입자와 함께 기판에 부(-)의 전압으로 인가된 기판에 도달하여 박막을 형성한다. 기판에 인가된 부(-)의 전압을 바이어스(bias) 전압이라고 하며, 본 실험에서 바이어스 전압을 안가하기 위해 이용된 전원공급 장치는 0~1kV까지 전압을 공급할 수 있다.

3.1.2 시험편의 준비

본 실험에서 Zn-Mg 합금 박막을 제작하기 위해 사용한 증발금속은 순도 99.99%의 증발용 아연과 역시 순도 99.99%의 증발용 마그네슘이다. 기판은 자동차, 가전기기, 가구, 사무용품, 차량, 건축 등에 직접 사용되거나 아연, 알루미늄, 주석, 크롬 등의 도금용 원판으로 널리 이용되는 냉간압연강판(SPCC : JIS G3141)을 이용하였다. Table 3.1에 증발금속으로 이용한 증발용 아연과 마그네슘 및 기판으로 이용된 SPCC의 화학조성을 나타내었다.

모든 조건에서 사용된 기판은 연마지(sand paper) #400, #600, #800, #1,200, #1,500, #2,000번을 이용하여 순차적으로 표면을 연마하고, 0.3 μ m 알루미늄 파우더(Al_2O_3)로 경면연마를 실시하였다. 그리고 이 경면 연마한 시험편들을 진공 챔버에 장착하기 전, 표면에 흡착된 유분 및 이물질의 제거를 위해 아세톤에서 20분간 초음파세척을 행하였다. 그 후 트리콜로에칠렌으로 표면을 세정한 후 건조기로 습기를 제거하여 진공 챔버 내에 설치하였다.

Table 3.1 Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen

(a) Evaporation metal : 99.99% Zn

Element	Cd	Fe	Pb	Sn	Zn
PPM	<20	<5	<30	<10	Balance

(b) Evaporation metal : 99.99% Mg

Element	Mn	Al	Fe	Si	Ca	Cu	Na	Mg
PPM	<20	<10	<5	<5	<5	<5	<5	Balance

(c) Substrate specimen : SPCC

Element	C	Si	Mn	P	S
mass %	0.0001	0.001	0.001	0.0001	0.0001

3.1.3 Zn-Mg 합금 박막의 제작 조건

3.1.2절과 같이 준비된 시험편을 진공 챔버 내에 장착하고, 99.99%의 아연과 99.99%의 마그네슘을 Al_2O_3 도가니에 채워 가열 코일 내에 설치하였다. 그 후 진공 챔버를 밀폐하고 진공형성을 위한 배기를 시작하였다. 진공의 형성은 $\sim \times 10^{-3} \text{Torr}$ 까지 우선 로터리 펌프를 이용하여 배기한 후, 약 40분 이상 충분히 예열된 오일 확산 펌프를 이용하여 $\sim \times 10^{-6} \text{Torr}$ 까지 용기 내를 충분히 배기하였다. 이때 아르곤 가스를 약 1Pa까지 도입시키고, 기판과 증발원 사이에 -500V의 바이어스 전압, -150V의 이온화 가속전압, 20A의 이온화 필라멘트 전류를 인가함으로써 아르곤 원자의 이온화를 촉진시켰다. 이때 형성되는 Ar^+ 이온을 이용해 이온 bombardment 클리닝을 20분간 실시하여 기판 표면을 다시 한 번 세정하였다. 그리고 이온 bombardment 클리닝이 끝난 후에는 다시 진공용기를 $\sim \times 10^{-6} \text{Torr}$ 까지 충분히 배기시켜 이온 bombardment 클리닝에 의해 기판에서 떨어져 나온 이물질과 이온 bombardment 클리닝을 위해 챔버에 주입했던 아르곤 가스를 제거해 주었다. 그 후, 제작 조건에 따라 분위기 가스와 설정한 바이어스 전압 및 가스압 조건을 변화시켜가며 Zn-Mg 합금 박막을 제작하였다. 여기에서 전 조건 증착시 증발원 가열 전압은 100V, 이온화 가속전압은 -150V, 이온화 필라멘트 전류는 20A로 일정하게 하였으며, Table 3.2에 Zn-Mg 합금 박막의 제작조건을 나타내었다.

Table 3.2 Deposition conditions of Zn-Mg alloy thin films

Condition Substrate	Gas	Bias V. (V)	Gas pressure (Torr)	Deposition time(min)
SPCC	Ar	0	5×10^{-1}	20
			5×10^{-2}	
			5×10^{-4}	
		-200	5×10^{-1}	
			5×10^{-2}	
			5×10^{-4}	
		-400	5×10^{-1}	
			5×10^{-2}	
			5×10^{-4}	
	N ₂	0	5×10^{-1}	
			5×10^{-2}	
			5×10^{-4}	
		-200	5×10^{-1}	
			5×10^{-2}	
			5×10^{-4}	
		-400	5×10^{-1}	
			5×10^{-2}	
			5×10^{-4}	

3.2 Zn-Mg 합금 박막의 특성 분석 및 평가

3.2.1 조성원소 분석

본 실험에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 조성원소를 분석하기 위하여 주사형 전자현미경(SEM, Scanning electron micro-scope, 규격 : MAX : $\times 300,000$)을 사용, EDX(Energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 실시하였다.

3.2.2 모폴로지 관찰

본 실험에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 표면 및 단면 모폴로지 관찰은 Fig. 3.3에 나타낸 바와 같은 주사형 전자현미경(SEM, model : JEOL JSM-5410)을 사용하였다. 코팅된 Zn-Mg 합금 박막의 단면 시험편은 기판을 액체질소에 약 5분 이상 침지시킨 후, 취성과괴시켜 제작하였고, 표면 및 단면 시험편의 전도성을 양호하게 하기 위해 플라즈마 진공 스퍼터링 금(Au) 코팅을 한 후 조직관찰을 하였다. 이때 각각의 시험편 등에 대한 가속전압은 20kV를 주사하여 여러 가지 배율로 확대하며 조직관찰을 하였다.

3.2.3 결정구조 분석

본 실험에서 제작한 박막의 결정구조를 해석하고, 결정배향성을 측정하기 위해서 X선 회절장치를 이용하였다. X선 회절장치는 Fig. 3.4에 나타낸 바와 같이 Rigaku Co.의 D/Max-2000을 사용하였고, 회절에 사용된 X선은 Cu $k\alpha$ 이며, X선관(X-ray tube)의 전압과 전류는 각각 30kV와 50mA로 설정하였다. 또한 필터는 K- β 를 이용하였으며 주사 속도는 0.05sec/step, 2θ 값의 범위는 15° 에서 75° 로 하였다.



Fig. 3.3 Photograph of scanning electron microscope apparatus



Fig. 3.4 Photograph of X-ray diffraction apparatus

3.2.4 전기화학적 내식특성 평가

여러 가지 조건에 의해 제작된 Zn-Mg 합금 박막 시험편들을 전기 화학적 가속부식시험방법의 하나인 양극분극실험을 하였다. 전기화학적 양극분극실험은 아르곤 가스에 의해 30분 이상 충분히 탈기한 3% NaCl 수용액 중에서 실시하였으며, 분극측정용 Potentio-stat는 미국 Gamry instrument사의 CMS 100 종합 부식시험시스템을 사용하였다. Fig. 3.5와 Fig. 3.6은 각각 본 실험에 사용한 분극장치의 개요도와 실험도를 보이고 있다. 분극전지(Polarization cell)는 Fig. 3.5에 보이는 것과 같이 작동 전극(working electrode)은 Zn-Mg 합금 박막 시험편을 사용해 만든 분극 측정용 시험편과 대전극(counter electrode)으로 이용한 백금(Pt)이 서로 양극과 음극이 되고 이와 함께 은/염화은 기준전극(silver/silver chloride reference electrode, SSCE)을 연결하여 3전극계로 구성하였다. 이때의 주사속도(scan rate)는 2mV/sec로 측정하였고, 전압은 Eoc을 기준으로 0V에서 2V까지 측정하였다. 또한 분극용 시험편은 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 만을 노출시키고 그 외의 나머지 부분은 에폭시수지로 절연하였다.

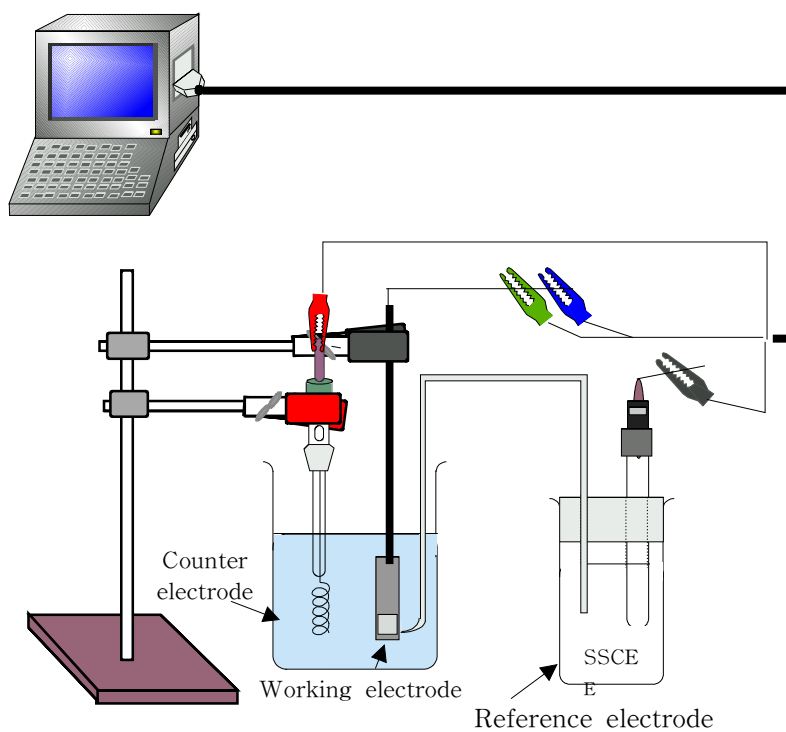


Fig. 3.5 Schematic diagram of potentiostat apparatus

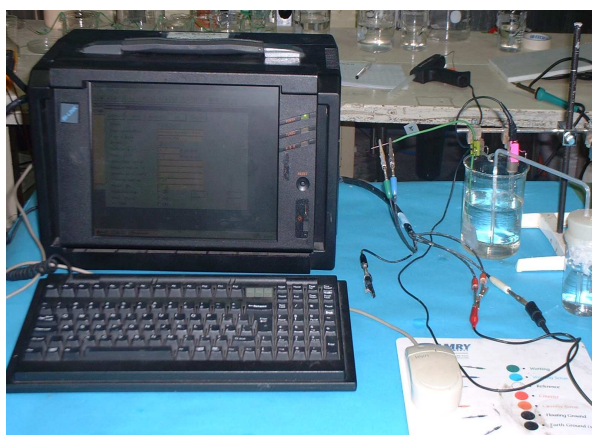


Fig. 3.6 Photograph of potentiostat apparatus

제 4장 실험 결과 및 고찰

일반적으로 이온 플레이팅법을 포함하는 모든 증착법은 증착막을 형성하는 과정에 있어서 세 가지 단계로 나눌 수 있다. 그것은 ①기상(vapour phase)형성, ②기체의 증발원으로부터 기판으로의 이동, ③기판에서의 박막성장이다. 즉, 증착법에 의한 박막 형성의 경우 증발원으로부터 날아온 원자나 이온(입자)이 기판에 도달하여 응축 혹은 부착함으로써 박막이 형성되는 것이다. 이와 같은 과정으로 형성된 박막의 특성은 증착물질의 고유한 성질은 물론, 증착시의 파라메타에 따라 변화하는 박막의 기하학적 형태(morphology) 혹은 결정학적 구조(crystal orientation)의 영향을 받는다. 또한 본 연구에서는 아연과 마그네슘을 동시에 증착하여 합금화 시켰으므로 그 원소 조성비에 따라 고유한 특성을 가진다. 그러므로 박막의 특성을 평가하기 위해서는 박막의 성장과정 및 모폴로지와 결정배향성과의 상관관계에 관한 이해가 매우 중요하다.

따라서 본 4장에서는 가스압 및 바이어스 전압 등 여러 가지 성막 조건에 따라 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 조성원소나 모폴로지, 결정배향성의 변화를 관찰하여 합금 박막의 특성을 분석하고 그 관련성을 알아보려고 하였다. 또한 이러한 박막의 특성이 전기화학적 내식성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

4.1 Zn-Mg 합금 박막의 조성원소 분석

본 연구에서 여러 가지 조건에 따라 제작한 Zn-Mg 합금박막의 조성원소를 EDX 분석한 결과 아연과 마그네슘 이외에는 거의 발견되지

않았다. 또한 아연이 60% 이상을 차지하는 아연 중심의 박막임을 알 수 있었다.

4.1.1 아르곤 가스 도입에 의한 결과 분석

다음의 Fig 4.1은 아르곤 가스 분위기에서 제작한 각 박막의 EDX 분석 결과 나타난 아연 및 마그네슘의 조성비(atomic %)를 가스압에 따라 나타낸 그래프이다. 이에 따르면 아연성분이 모두 60%이상을 차지하는 것을 알 수 있다. 또한 그래프를 통하여 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 아연의 함유량이 증가하는 경향을 나타내었으며 바이어스 전압의 증가에 따라서도 아연의 함유량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

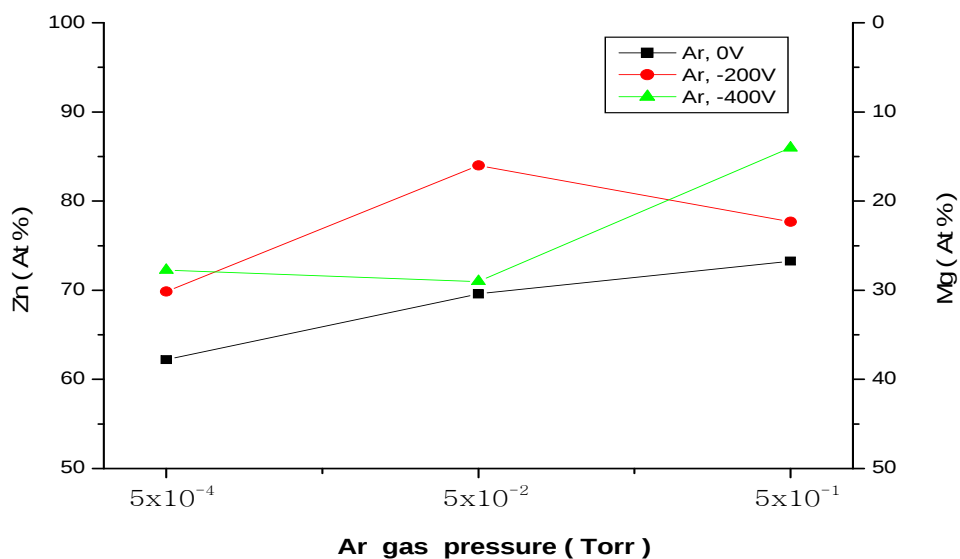


Fig. 4.1 EDX analysis results for Zn & Mg of Zn-Mg alloy thin films deposited at various Ar gas pressures

이와 같은 결과가 나타나는 이유는 다음과 같다. 우선 모든 조건에서 마그네슘에 비해 아연이 많이 증착된 것은 아연의 융점(907°C)이 마그네슘의 그것(1110°C)에 비해 낮으므로 증착 시에 도가니의 온도가 증가하면서 아연이 먼저 증발하기 시작하여 기판에 우선 증착되고 도가니의 온도가 더욱 증가하고 나서 마그네슘이 증발한 것으로 생각된다. 이러한 것은 Fig. 4.2의 도가니 온도와 증기압과의 관계를 나타내는 그래프를 통하여 알 수 있다. 동일한 온도에서의 증기압이 마그네슘에 비해 아연이 더 높으며 동일한 압력에서는 아연의 융점이 더 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험과 같이 도가니 온도를 같게 하는 경우 아연이 더 많이 그리고 먼저 증발한 것으로 생각된다.

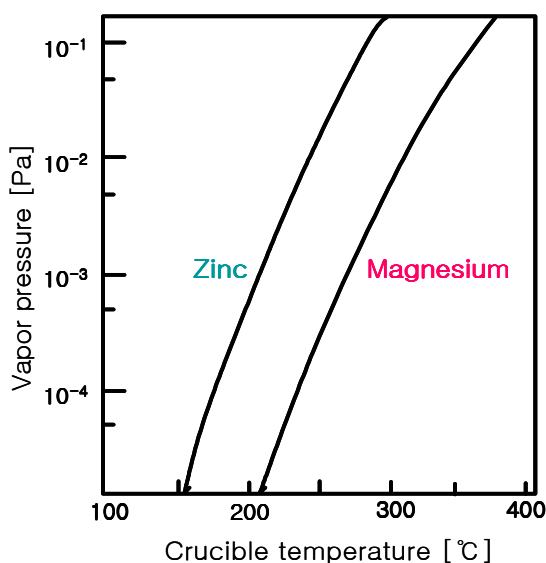


Fig. 4.2 Relationship between crucible temperature and vapor pressure

또한 물질이 어떤 압력과 온도에서 시간당 얼마만큼의 양이 증발하였는가를 예상할 수 있는 식인 식 4.1, 4.2를 통해서도 이러한 결과를

증명할 수 있다⁴⁴⁾.

$$N = (3.82 \times 10^{22}) P A t (T M)^{-1/2} \dots\dots\dots (4.1)$$

N : 총 증발 원자수, P : 증기압 (Torr), A : 표면적(cm²)
t : 증발시간(sec), T : 온도 (K), M : 분자량(원자량)

또한 원자 1개의 무게는 (1.66×10⁻²⁴)M이므로 총 증발 물질의 양(m)은

$$m = (1.66 \times 10^{-24}) M N = 0.06434 P A t (M/T)^{1/2} \dots\dots\dots (4.2)$$

이다. 이 4.2 식을 이용하여 임의의 온도 250℃에서 20분간 증발하는 아연과 마그네슘의 총 양을 계산하여 비교해 보면 아연은 0.1965g, 마그네슘은 0.0079g이다. 또한 본 연구에서는 도가니의 온도와 증발시간, 표면적을 동일하게 하였으므로

$$\frac{m_{Zn}}{m_{Mg}} = \frac{0.06434 \times P_{Zn} \times A \times t (M_{Zn}/T)^{1/2}}{0.06434 \times P_{Mg} \times A \times t (M_{Mg}/T)^{1/2}} = 1.64 \frac{P_{Zn}}{P_{Mg}}$$

m_{Zn} : Zn의 총 증발량, m_{Mg} : Mg의 총 증발량
P_{Zn} : Zn의 증기압, P_{Mg} : Mg의 증기압

이라는 비례식을 구할 수 있다. Fig. 4.2에서 모든 온도에서 아연의 증기압이 마그네슘에 비해 크다는 것을 알 수 있었으므로 본 연구와 같은 조건에서는 아연의 증착량이 마그네슘에 비해 많은 것은 당연한 결과라고 할 수 있겠다.

다음으로 아르곤 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 아연의

함유량이 증가하고 마그네슘의 함유량은 감소하는 것에 대해 알아보자. 본 연구에서 아르곤 가스는 막의 성장을 방해하는 흡착 인히비터로써 작용하는 인자로 고려하고 있는데, 마그네슘은 박막형성을 위한 증착 물질 중 하나이긴 하나 형성된 막이 아연 중심의 막이므로 여기에서는 아연막이 성장하는 것을 방해하는 흡착 인히비터로써 생각할 수 있겠다. 이와 같은 고려를 통해 아르곤 가스압이 증가할수록 아르곤의 흡착인히비션 작용이 증가할 것이고 그에 따라 마그네슘은 상대적으로 흡착 인히비터로써의 역할을 하기가 어렵게 될 것이다. 즉 마그네슘이 흡착 인히비터로써 아연막에 영향을 미치는 작용(함께 증착되는 현상)이 아르곤 가스압이 증가함에 따라 주위에 많아진 아르곤의 영향으로 방해를 받게 되어 형성된 박막의 조성원소 분석결과 아연의 양에 비해 마그네슘의 함유량이 감소하는 것으로 생각된다. 또한 마그네슘은 Getter 특성이라는 고유한 특성을 가지고 있다. 이러한 특성에 의해 증착 중 기판에 도달하기 전 주위 가스와 흡착되는 경우가 생겨나게 되고 이렇게 흡착된 마그네슘과 주위 가스는 기판에 도달해 막을 형성하기도 하나 에너지 변화에 의해 기판까지 도달하지 못하는 경우도 생겨나게 될 것이다. 이러한 경우는 아르곤의 가스압이 증가할수록 더 많이 일어나게 되므로 가스압이 높은 조건에서 제작된 막일수록 마그네슘의 함유량이 상대적으로 감소하는 것으로 생각된다.

다음으로 바이어스 전압의 영향을 생각해 보자. 일반적으로 증착이 일어날 때 기판에 바이어스 전압을 인가하면 이온화되어진 금속 및 분위기 가스 이온은 그 전위차에 의해 가속되어 큰 운동에너지를 가지고 기판에 도달한다. 그리고 이러한 운동에너지에 의해 기판 표면에서는 다음과 같은 효과를 갖게 된다.

① 스퍼터링 효과

이온 충격에 의해 기판 표면이나 성장막 표면의 불순물과 흡착 가스 분자의 탈리를 일으킨다.

② 이온주입 효과

기판 및 성장막에서 구성입자의 앵커(anchor) 효과에 의해 밀착성을 향상시킨다.

③ 이동(migration) 효과

흡착원자의 표면 이동도를 증가시킨다.

④ 표면가열 효과

이온화 및 활성화 원자의 에너지 방출에 의해 표면에 있는 원자 이동도를 증가시키고, 표면이 가열되어 원자 부착 확률을 높게 한다.

이상의 효과에 따라 바이어스 전압이 증가함에 따라 기판 표면에서의 원자 이동도를 증가시킴과 더불어 기판 표면에서의 흡착 인히비터량을 줄이는 효과를 초래하게 된다. 따라서 아르곤 가스 뿐 아니라 마그네슘을 흡착 인히비터로써 고려할 경우 기판 표면에 증착되는 양이 줄어들게 되는 것이다.

4.1.2 질소 가스 도입에 의한 결과 분석

다음에 나타낸 Fig 4.3은 질소(N_2) 가스 분위기에서 제작한 각 박막의 EDX 분석 결과 나타난 아연 및 마그네슘의 조성비(atomic %)를 가스압 조건에 따라 나타낸 그래프이다.

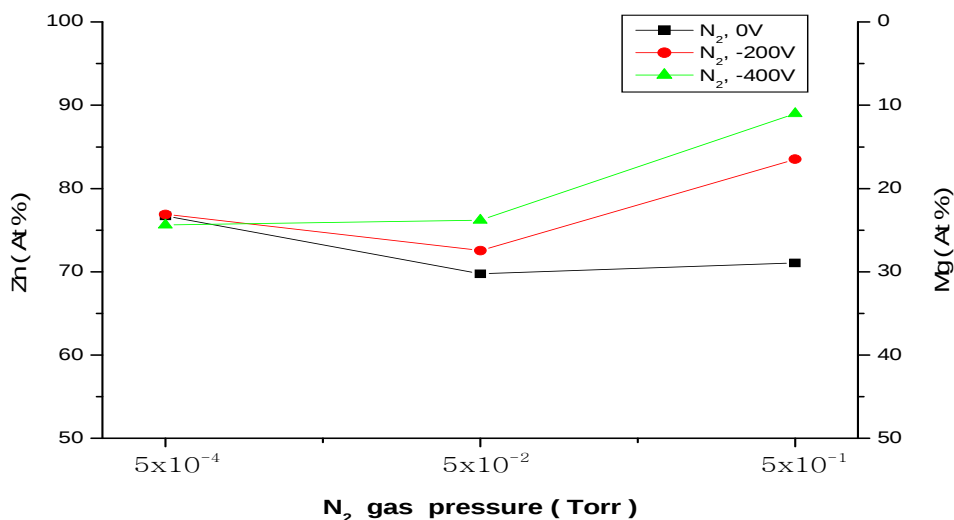


Fig. 4.3 EDX analysis results for Zn & Mg of Zn-Mg alloy thin films deposited at various N₂ gas pressures

이에 따르면 아르곤 가스 분위기에서 제작한 막과 마찬가지로 아연의 함유량이 모두 65%이상을 차지하는 아연 중심의 Zn-Mg 합금 박막이라는 것을 알 수 있다. 또한 질소 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 아연의 함유량이 증가하는 경향을 나타내며 바이어스 전압의 증가에 따라서도 아연의 함유량이 더 많아지는 것을 알 수 있다. 이는 아르곤 가스 도입 때와 같은 결과이며 이러한 결과가 나타나는 이유 또한 앞에서 아르곤 가스 도입에 의한 영향과 같은 것으로 사료된다.

4.2 Zn-Mg 합금 박막의 표면 및 단면 모폴로지 관찰

일반적으로 열전자 활성화형 이온 플레이팅법과 같이 진공 중에서 박막을 제작하는 경우에는 진공도에 따라 증착물질 이외에 불순물(O₂,

H₂O, N₂, CO₂ 등)과 도입 가스 입자들이 결정핵에 흡착 및 흡장을 함으로써 결정성장을 방해하는 작용을 하게 된다.(앞으로 이들 불순물과 도입 가스를 ‘잔류가스’로 명명하기로 한다) 따라서 형성된 박막의 모폴로지를 관찰하기 위해서는 증발원자와 이온의 열에너지에 의한 표면에서의 이동(migration)과정 뿐만 아니라 잔류가스의 흡착 또는 흡장에 의한 영향을 고려해야 한다^{45~47)}. 그러므로 여기에서는 박막의 모폴로지에 영향을 주는 여러 가지 인자들 중에서 아르곤과 질소 등의 도입에 따른 변화를 관찰하였다.

4.2.1 아르곤 가스 도입에 의한 결과 관찰

Fig. 4.4(a), (b) 및 (c)는 바이어스 전압이 일정한 경우 아르곤 가스압의 변화에 의한 진공도를 파라메타로 하여 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 표면 및 단면 SEM사진을 나타내고 있다. 우선 Fig. 4.4(a)는 바이어스 전압이 0V인 경우의 SEM 촬영 사진이다.

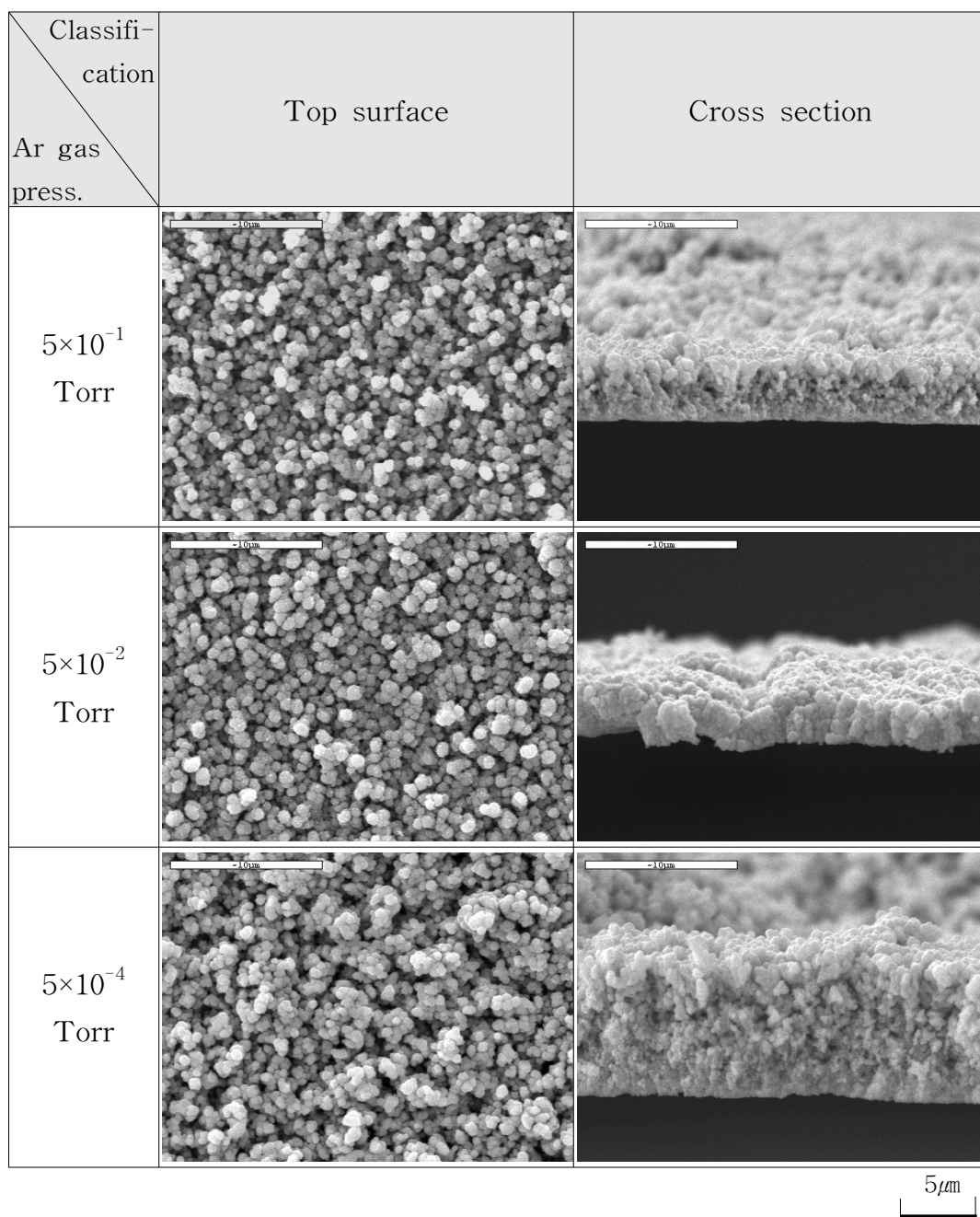
SEM 사진에 나타난 바와 같이 모든 가스압 조건에서 결정립이 미세한 조직을 나타내었다. 그 이유는 앞에서도 서술하였듯이 아연 중심의 막에 마그네슘이 고용된 형상이 되면서 마그네슘이 결정립을 미세하게 만드는 역할을 하였기 때문이다. 아연의 입장에서 볼 때 마그네슘은 아르곤 원자와 마찬가지로 흡착 인히비터로 생각할 수 있다. 즉 아연 막을 형성함에 있어 마그네슘이 흡착 또는 흡장 되면서 아연 막 내에 강재 고용되는 형태 또는 아연과의 금속간 화합물 형성 등의 작용을 하게 된다. 이에 따라 아연은 결정핵의 성장에 방해를 받게 되고 표면에서의 이동도 곤란하게 되면서 핵 성장 보다는 새로운 핵이 만들어지는 핵 생성이 활발하게 일어나게 되어 결과적으로 결정립이 미세하게 되는 것이다.

또한 가스압이 감소할수록 막 두께가 두꺼워지는 것을 볼 수 있는데 이는 가스압이 감소함에 따라 증착원자의 증발량이 상대적으로 증가한 것이며 또한 진공도가 좋아짐에 따라 증발원자의 이동에 있어서 주위 가스와의 충돌이 적어지게 된다. 즉 평균자유행정거리(MFP)가 증가하게 되면서 충돌에 의해 주위로 산란되는 양 보다 기판으로 도달하는 원자의 양이 증가하게 된 결과로 볼 수 있다.

Fig 4.4(b)와 (c)는 각각 바이어스 전압이 -200V , -400V 인 경우의 박막의 표면 및 단면 SEM 촬영 사진이다. 이들의 경우에도 앞에서 설명한 Fig 4.4(a)와 같은 경향을 나타내며 그 이유 또한 동일한 것으로 생각된다.

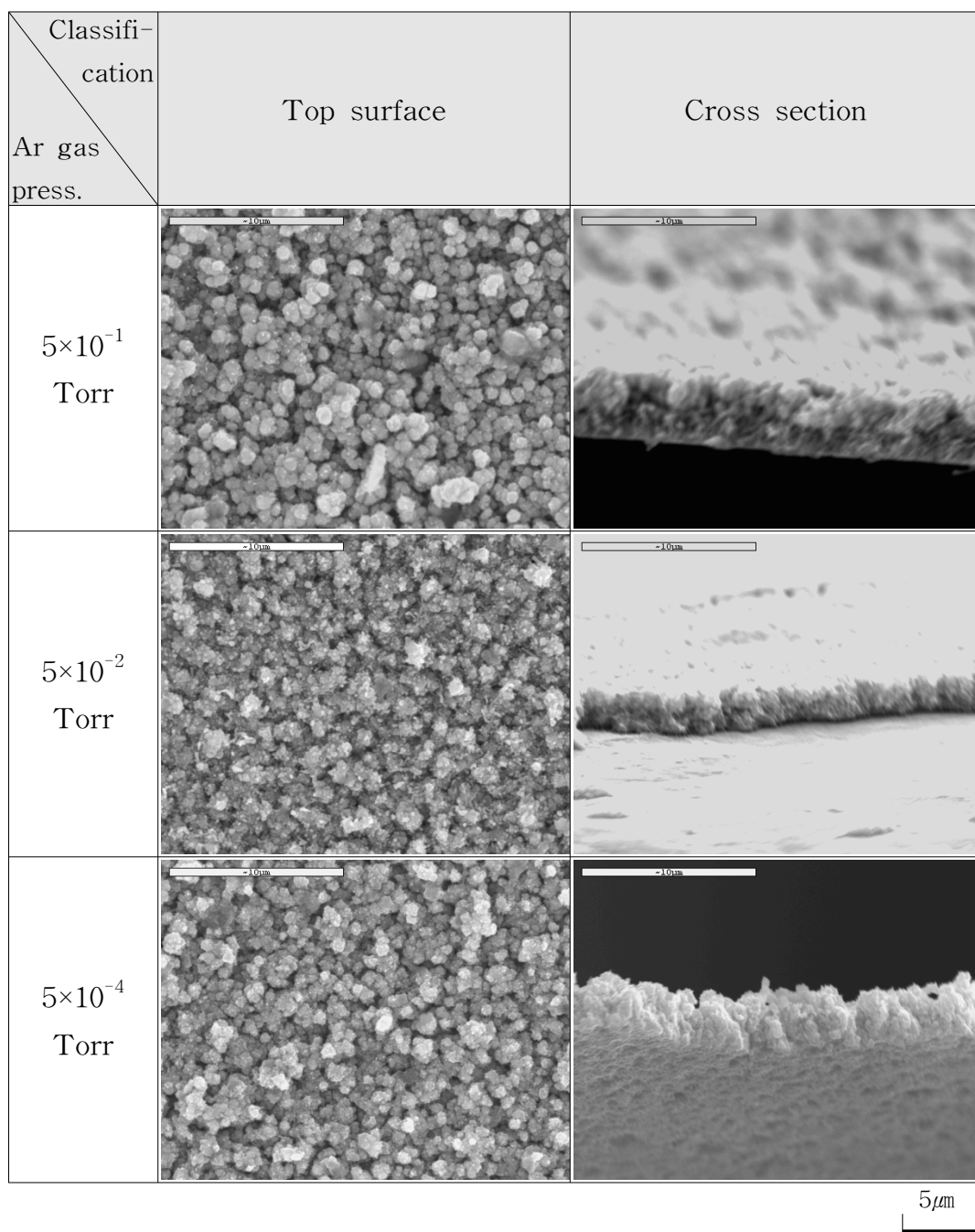
이상에서 언급한 바와 같이 Zn-Mg 합금 박막의 모폴로지에 대한 아르곤 가스압 및 바이어스 전압의 영향을 Fig. 4.5(a), (b)를 통해 살펴보면 다음과 같다.

본 실험을 통해 아르곤 분위기에서 제작한 모든 박막들이 결정립 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 즉 100nm 이하의 굉장히 미세한 나노 입자의 몰포로지를 형성하였으며 단면 사진을 통해 모두 입상정 구조를 가지는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같이 형성된 이유는 아르곤 가스압이 높은 경우에는 아르곤 입자의 영향으로 결정립이 미세하면서 입상정 구조를 가지게 되었으며 가스압이 낮은 경우에는 상대적으로 마그네슘의 영향이 커져 결정립이 미세한 입상정 구조를 가지게 된 것으로 생각된다. 또한 바이어스 전압이 인가된 경우 그 값이 클수록 막이 두꺼워지는 경향을 나타내었는데 이는 앞의 4.1절에서 설명한 것과 같이 바이어스 전압이 증가함에 따라 기판 표면에서의 원자이동도를 증가시킴과 더불어 기판 표면에서의 흡착 인히비터량을 줄이는 효과를 초래하게 되므로 증발원자가 기판에 증착하여 성장하기 용이하게 되기 때문으로 생각할 수 있다.



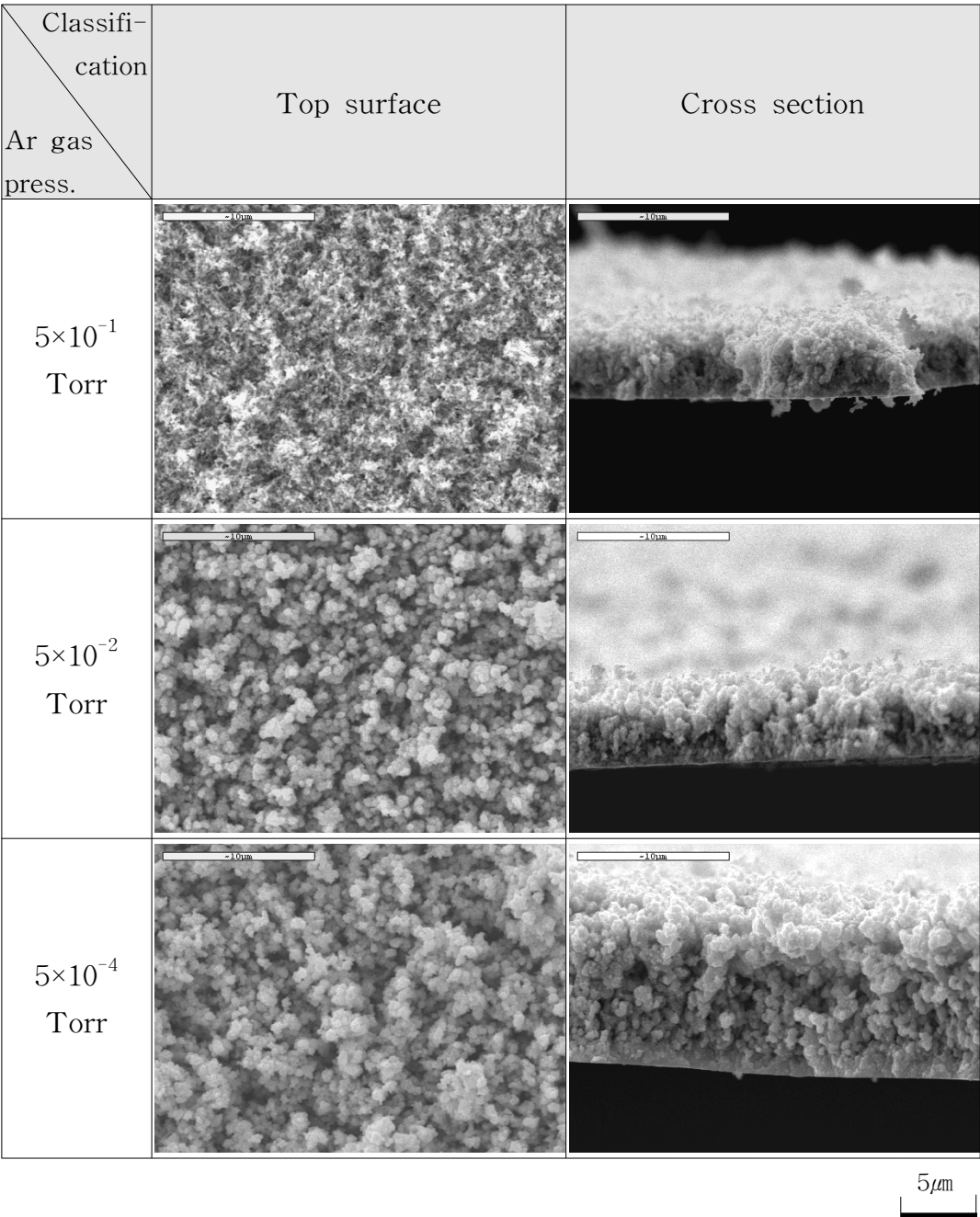
(a) Bias voltage : 0V

Fig. 4.4 SEM photographs for top surface and cross section of Zn-Mg alloy thin films deposited at various Ar gas pressures



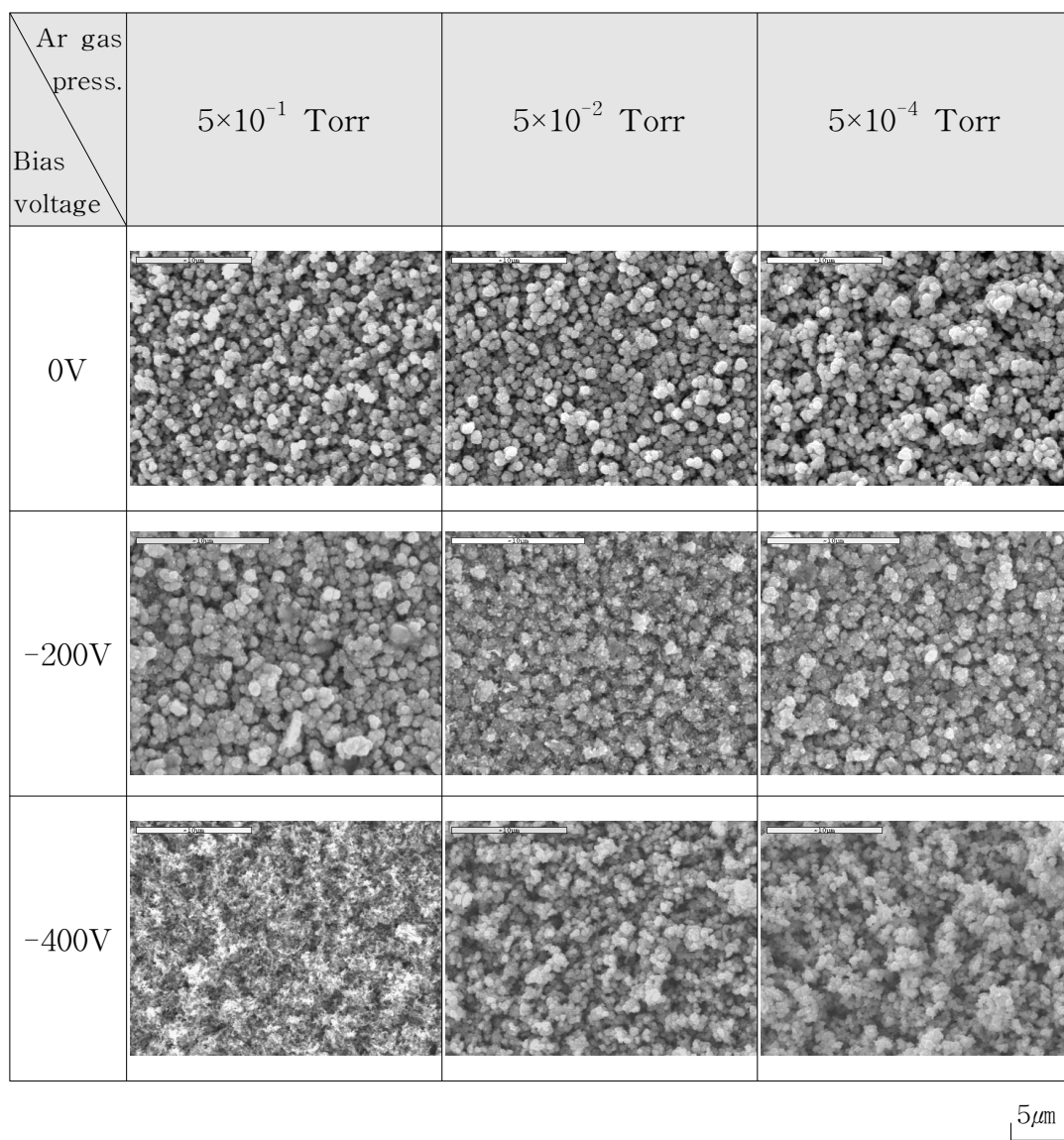
(b) Bias voltage : -200V

Fig. 4.4 To be continued



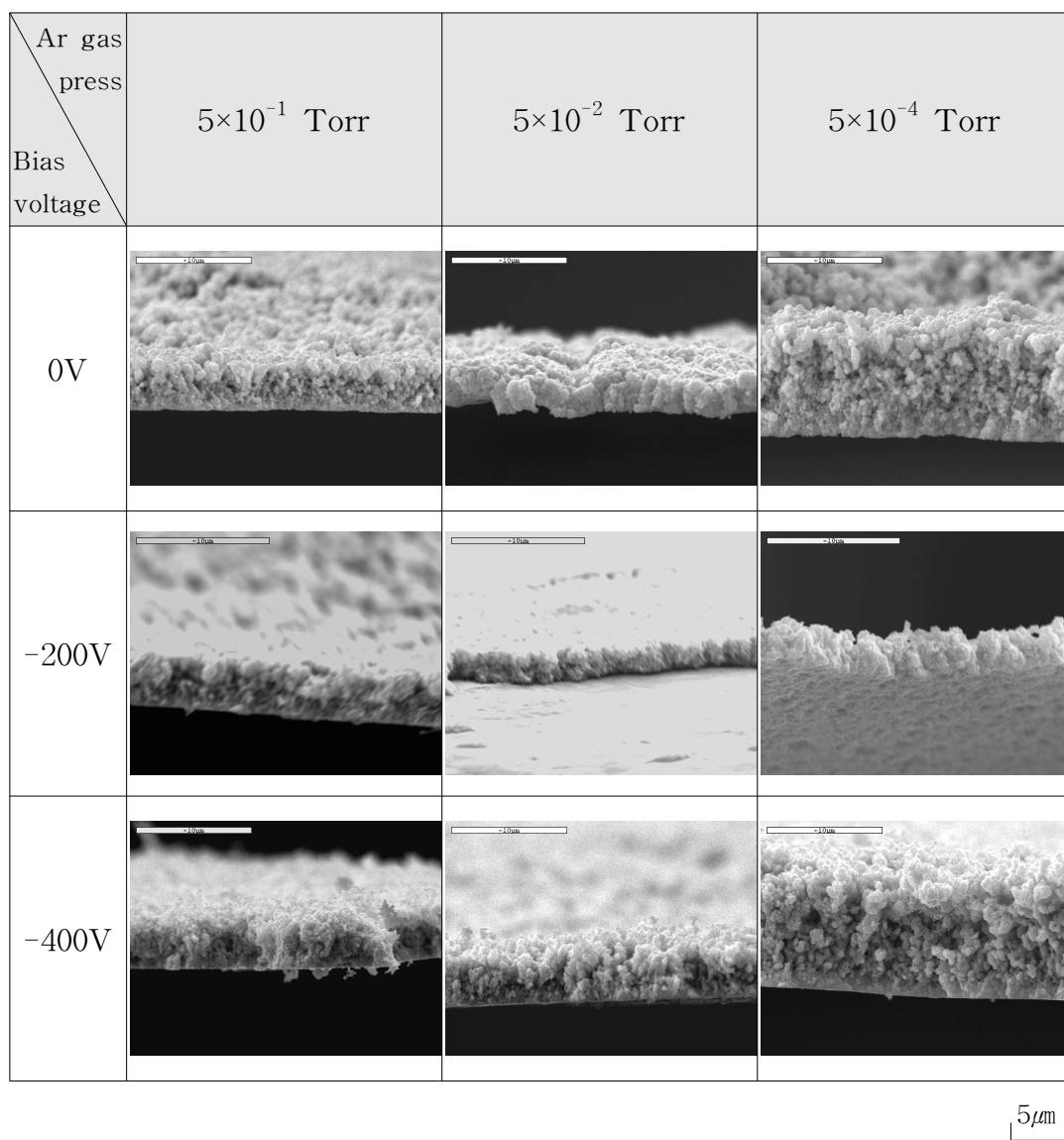
(c) Bias voltage : -400V

Fig. 4.4 To be continued



(a) Top surface

Fig. 4.5 SEM photographs of Zn-Mg alloy thin films deposited at various Ar gas pressures and bias voltages



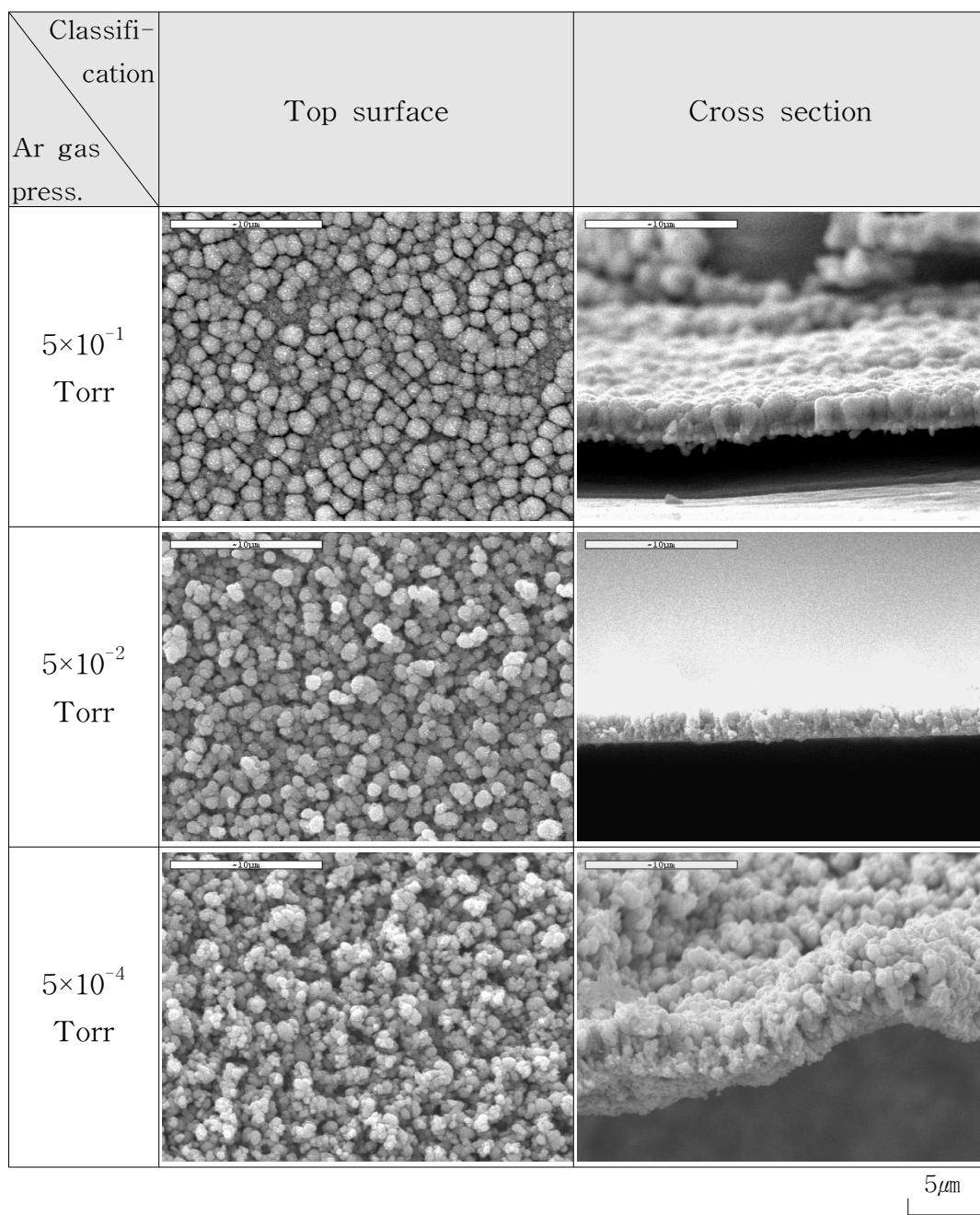
(b) Cross section

Fig. 4.5 To be continued

4.2.2 질소 가스 도입에 의한 결과 관찰

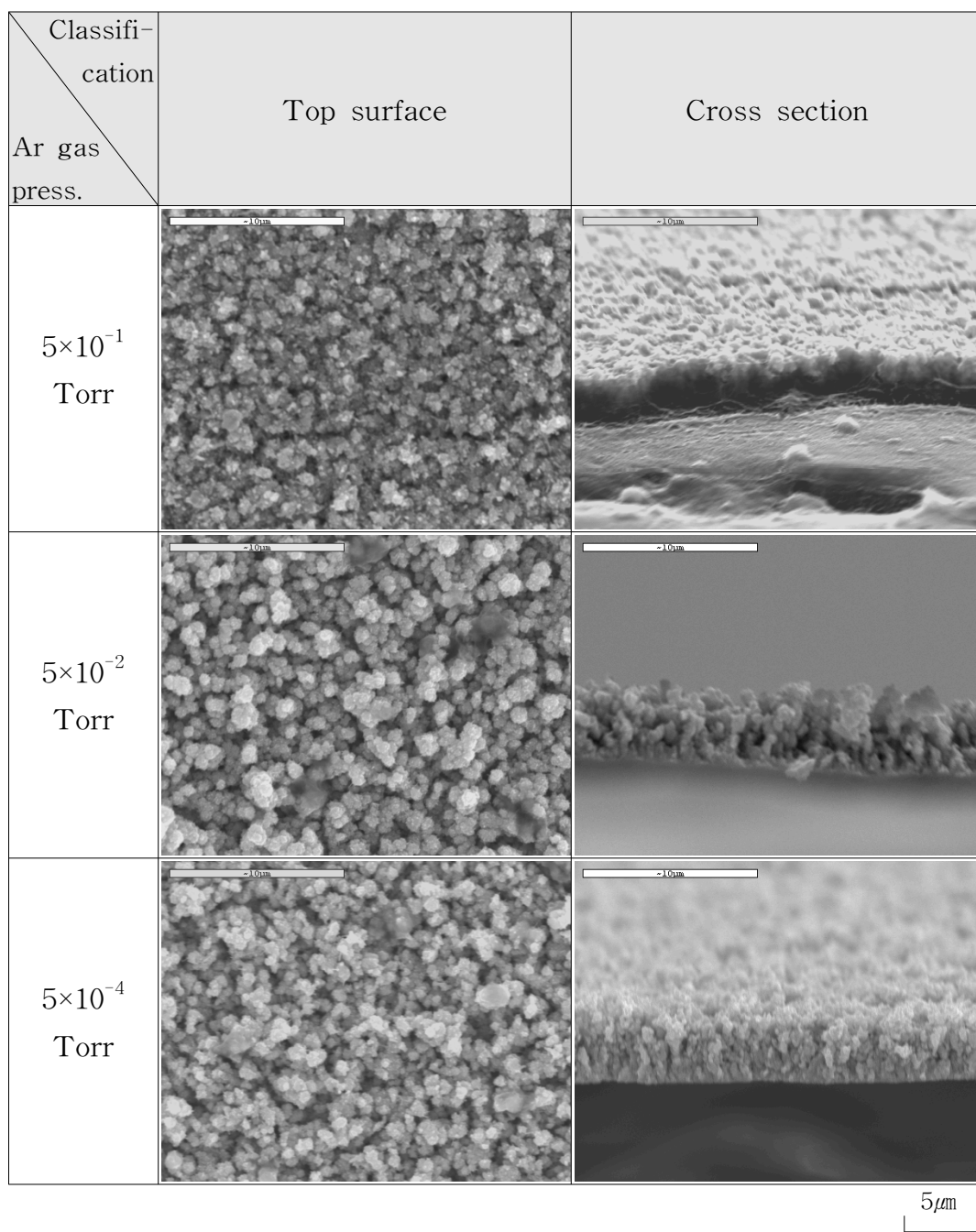
Fig. 4.6(a), (b) 및 (c)는 바이어스 전압이 일정한 경우 질소 가스압의 변화에 의한 진공도를 파라메타로 하여 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 표면 및 단면 SEM사진을 나타내고 있다. 우선 Fig. 4.6(a)는 바이어스 전압이 0V인 경우이며 Fig 4.6(b)와 (c)는 각각 바이어스 전압이 -200V, -400V인 경우의 박막의 표면 및 단면 SEM 촬영 사진이다. 또한 Fig 4.7(a), (b)에 각각 질소 가스압 및 바이어스 전압의 변화에 따른 표면 및 단면의 SEM 촬영사진을 나타내었다.

사진에 나타나는 바와 같이 모든 조건에서 결정립이 미세하게 성막 되었으며 이는 마그네슘의 합금에 의한 영향으로 생각된다. 또한 가스압이 증가할수록 막 두께가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 아르곤 가스 도입 시와 마찬가지로 가스압이 증착원자가 증발하는데 영향을 미치는 것과 더불어 증발한 원자가 기판까지 도달하는데 있어 가스압이 높을수록 충돌하는 경우가 많아져 주위로 산란되는 양이 상대적으로 증가하기 때문으로 생각된다. 이와 더불어 바이어스 전압을 인가함에 따라 바이어스 전압이 증가할수록 단면의 두께가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 앞의 4.1절에서 설명한 것과 같이 바이어스 전압이 증가함에 따라 기판 표면에서의 원자 이동도를 증가시킴과 더불어 기판 표면에서의 흡착 인히비터량을 줄이는 효과를 초래하게 되므로 증발원자가 기판에 증착하여 성장하기 용이하게 되기 때문으로 생각된다.



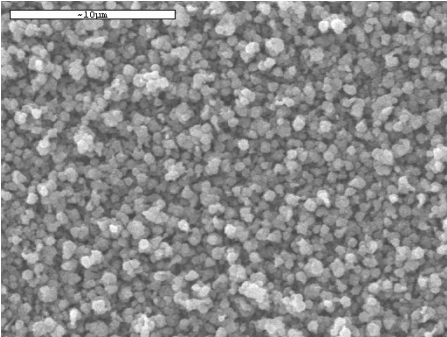
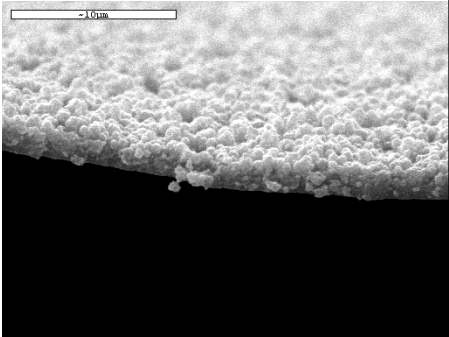
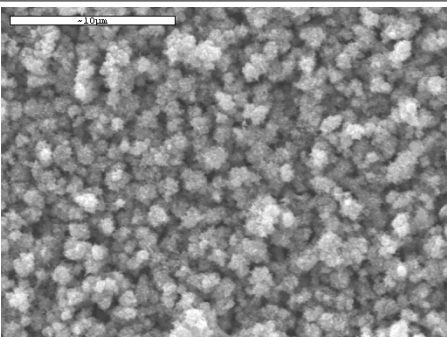
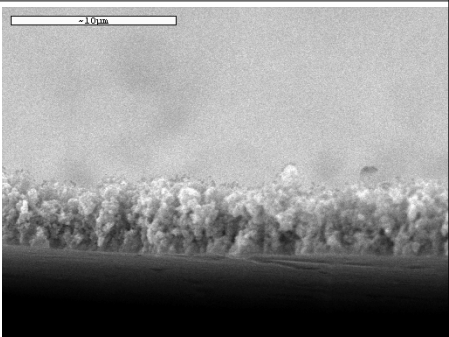
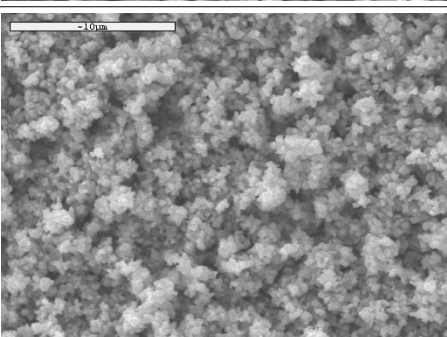
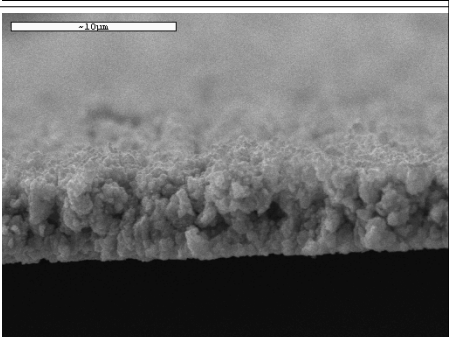
(a) Bias voltage : 0V

Fig. 4.6 SEM photographs for top surface and cross section of Zn- Mg alloy thin films deposited at various N₂ gas pressures



(b) Bias voltage : -200V

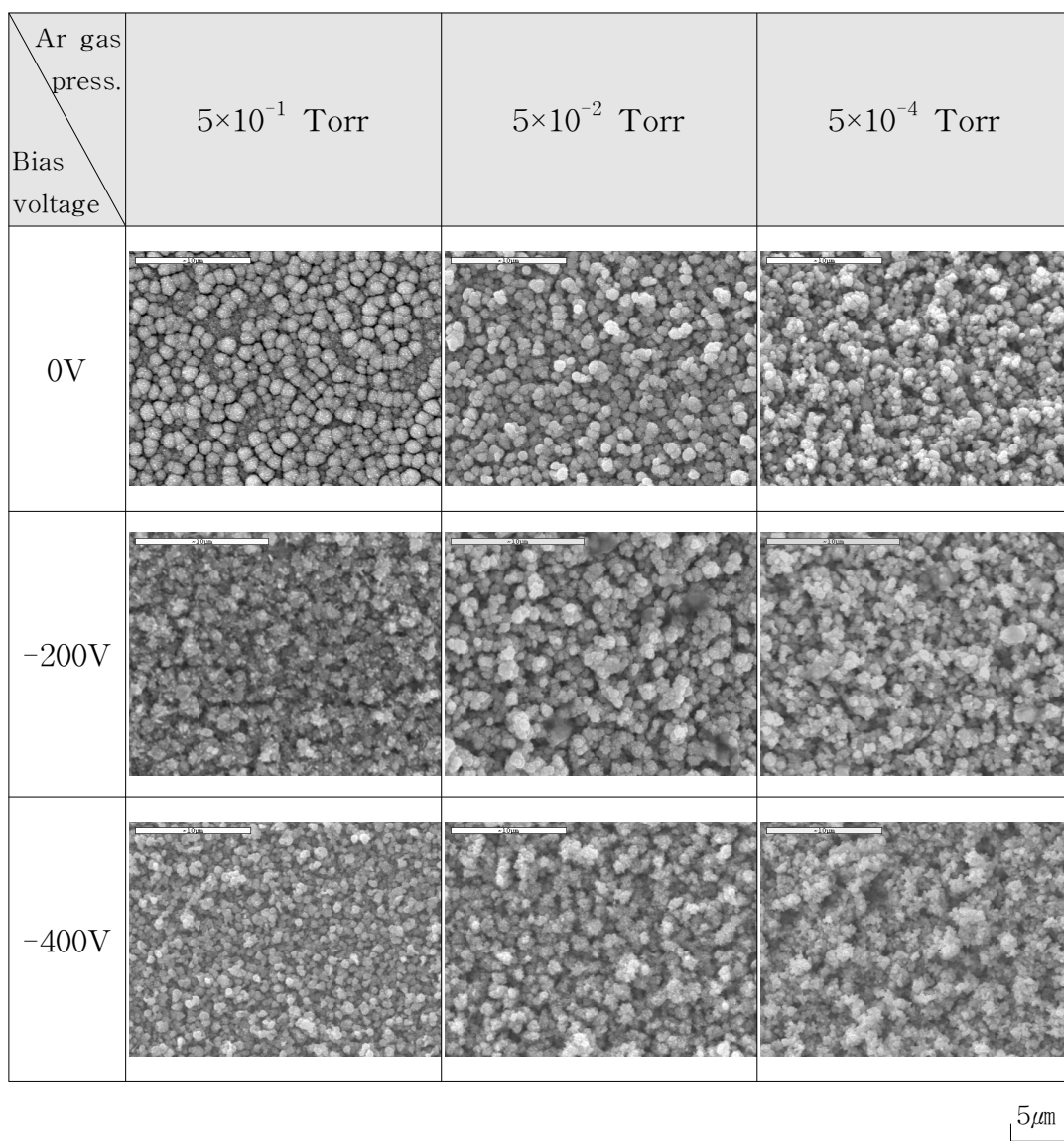
Fig. 4.6 To be continued

Classification Ar gas press.	Top surface	Cross section
5×10^{-1} Torr		
5×10^{-2} Torr		
5×10^{-4} Torr		



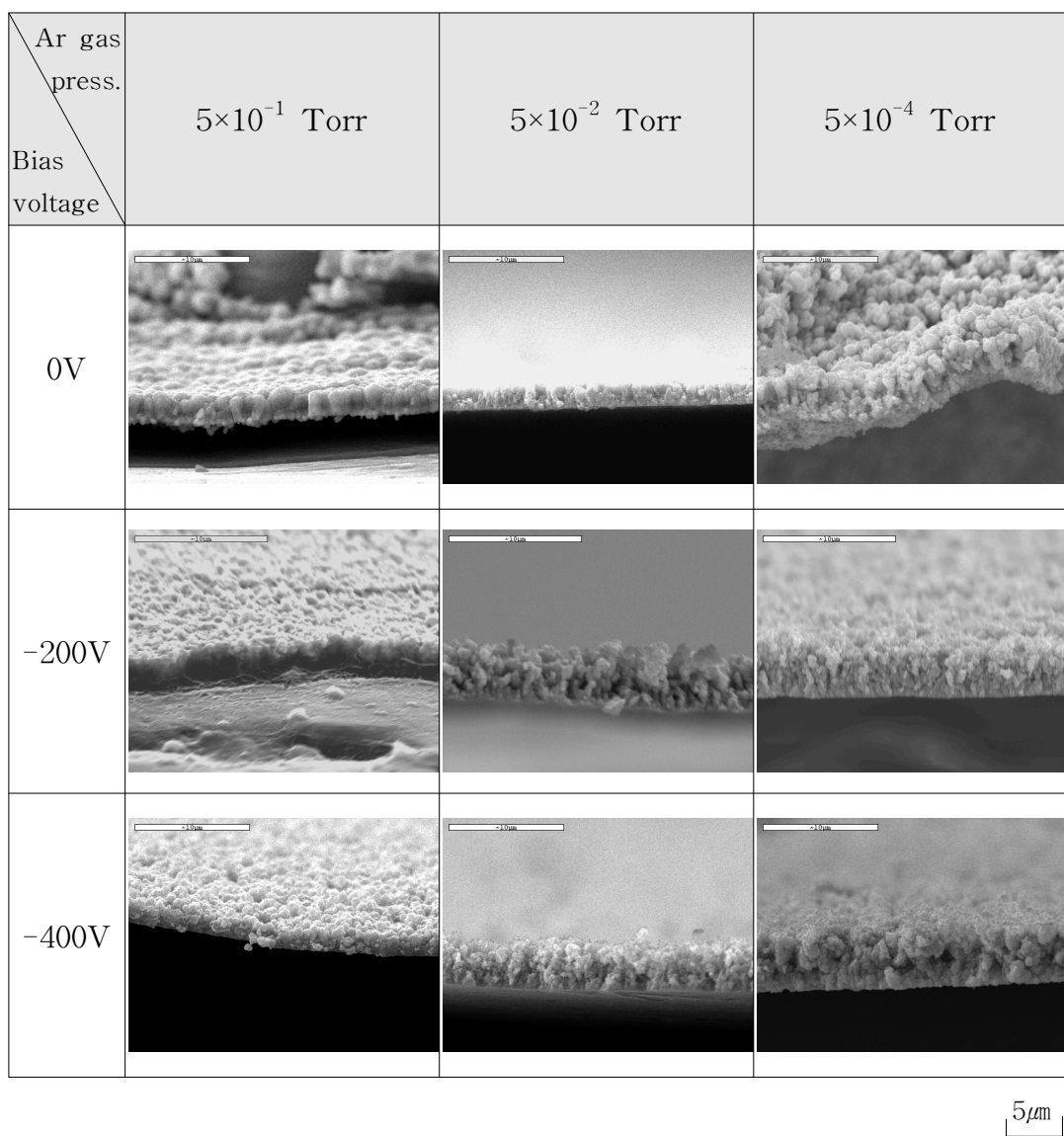
(c) Bias voltage : -400V

Fig. 4.6 To be continued



(a) Top surface

Fig. 4.7 SEM photographs of Zn-Mg alloy thin films deposited at various N₂ gas pressures and bias voltages



(b) Cross section

Fig. 4.7 To be continued

4.3 Zn-Mg 합금 박막의 결정배향성 분석

일반적으로 PVD법에서 막을 형성하는 경우에는 진공 중에서 행하는 것이 필수적이다. 그러나 이 세상에 완벽한 진공이란 존재하지 않으므로 어떤 경우라도 진공용기 내에는 어느 정도의 산소나 질소, 물 등의 분자들이 잔류하게 된다. 이러한 불순물은 성막과정 중 여러 가지 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 더구나 본 연구에서 행한 열전자 활성화형 이온 플레이팅법에서는 박막 형성시 아르곤 및 질소 가스를 도입하였기 때문에 기판에는 증착물질의 원자나 이온 입자 이외에 불순물과 아르곤 및 질소 가스의 분자나 원자, 이온도 다수 도달하게 된다. 즉, 박막의 성장과정 중 증착물질 성분 이외의 가스입자가 결정핵에 흡착하여 결정 성장을 방해하는 흡착 인히비터(adsorption inhibitor)로써 작용한다. 따라서 형성된 박막의 결정배향성을 설명할 경우에는 증발물질 원자나 이온의 열에너지에 의한 이동과정 뿐만 아니라 잔류가스의 흡착에 의한 영향도 고려되어야 한다.

박막형성과정에 있어서 흡착인히비션(adsorption inhibition) 효과에 대해서 간단히 설명하면 다음과 같다. 본 실험에서 사용한 기판은 다결정이기 때문에 초기 생성된 핵은 드문드문(random)하게 여러 가지 방위를 갖게 된다. 그러나 이들 결정핵이 성장할 때에는 결정면의 표면에너지 차이에 따른 이방성 때문에 결정면의 성장속도가 다르게 되는데 일반적으로 표면에너지가 낮은 면보다 높은 면이 원자를 흡착하는 능력이 크므로 성장하기 쉽게 된다. 따라서 진공도가 좋은 경우(아르곤 또는 질소 가스를 포함하는 잔류가스 등의 흡착 인히비터가 거의 없는 상태)는 증착물질의 성장속도는 표면에너지가 높은 면이 빠르게 된다. 그러나 진공도가 낮은 경우(흡착 인히비터가 많아 부분흡착 또는 전흡착 하는 경우)는 표면 에너지가 높은 면에 흡착 인히비터가 우선적으로 흡착하여 증착물질의

성장이 방해되므로 성장속도가 늦게 되고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 면의 성장이 빠르게 된다. 결과적으로, 성장 속도가 빠른 표면에너지가 낮은 면은 인접하는 결정과 만나면서 표면에서 점차 소멸되어 버리고 성장속도가 느린 표면에너지가 높은 면이 표면에서의 면적점유율이 크게 되어, X선 회절에서도 표면에너지가 높은 면의 피크가 강하게 된다. 즉, 박막 성장과정에서는 제작조건(진공도, 바이어스 전압 등)의 변화에 의해 흡착 인히비션 효과 또는 스퍼터 효과가 가감되어져 그 박막의 결정 배향성은 물론 모폴로지가 변화하는 것으로 생각된다. 그리고 X선 회절 결과를 효과적으로 분석하기 위해 Table 4.1에 아연의 온도에 따른 각 결정면에 대한 표면에너지의 상대값을 구한 결과를 나타낸다. 본 XRD 분석에서는 Fig. 4.8에 나타낸 바와 같은 결정구조학적으로 표면에 배향하기 용이한 (101)면 및 (002)면을 중심으로 고찰한다. 그리고 Fig. 4.9에 육방형구조면에서의 (101)면, (100)면 및 (002)면의 실례를 보여주고 있다.

이상의 관점에서 아르곤 및 질소 가스압 그리고 바이어스전압 조건에 따라 Zn-Mg 합금 박막의 결정배향성을 분석하면 다음과 같다. 그런데 여기서 고려하여야 할 부분은 본 연구에서 성막한 박막이 단일 금속이 아닌 아연과 마그네슘의 합금 박막이라는 것이다. 따라서 결정배향성의 변화를 알아보기 위한 본 절에서는 앞의 4.1절 EDX 결과를 토대로 60% 이상을 차지하는 아연을 중심으로 그 결과를 고찰하고자 한다. 본 연구에서 마그네슘도 증착 중 하나이긴 하나 여기에서는 보다 용이한 결과 고찰을 위하여 마그네슘을 흡착 인히비터 중 하나로 생각하도록 한다.

Table 4.1 Surface free energy of zinc

Crystal face	Surface free energy, γ (J/m ²)				
	298 K	373 K	473 K	573 K	673 K
(002)	0.485	0.611	0.781	0.954	1.13
(100)	0.151	0.190	0.243	0.297	0.352
(101)	0.137	0.172	0.220	0.269	0.319
(110)	0.196	0.247	0.316	0.386	0.457

$$\gamma = P \cdot U_c / Z \cdot N \cdot \Delta S$$

γ : Surface free energy,

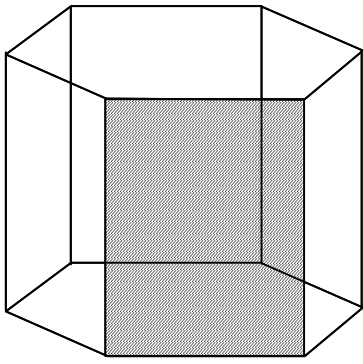
P : Number of the bond

U_c : Cohesive energy,

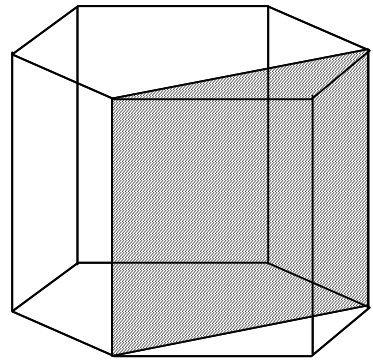
Z : Coordination number

N : 6.02×10^{-23} number/mol (Avogadro number)

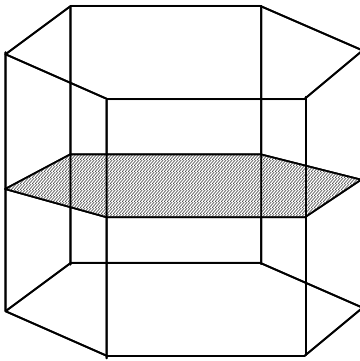
ΔS : Mean surface area of an atom



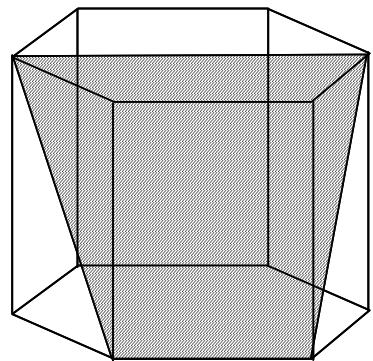
(100)plane



(110)plane



(002)plane



(101)plane

Fig. 4.8 Geometry of crystallographic planes for the hexagonal Zn lattice

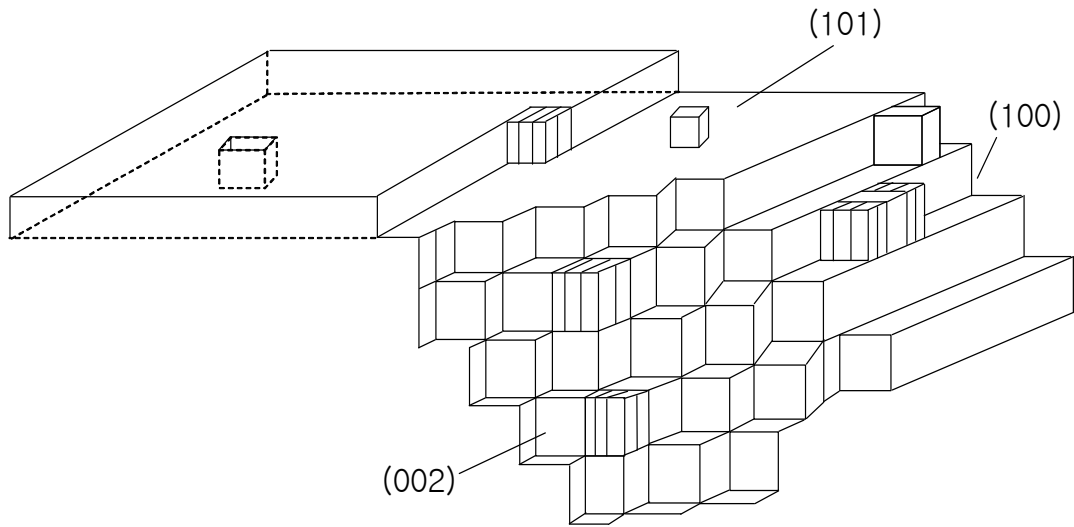
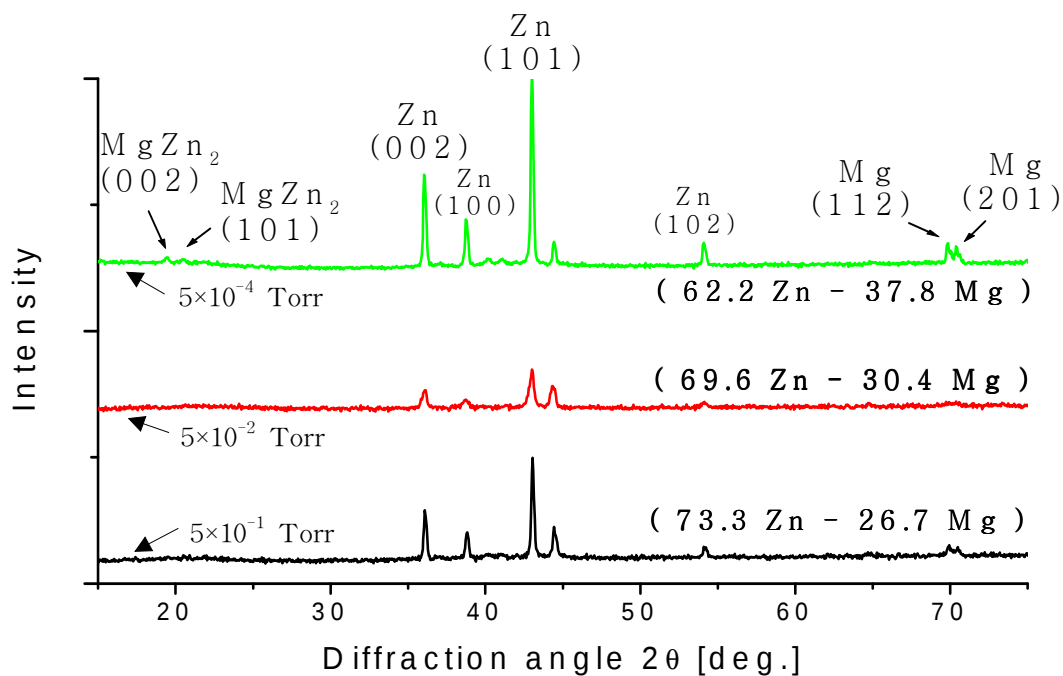


Fig. 4.9 Schematic illustration showing (101), (100) and (002) surface of hexagonal structure

4.3.1 아르곤 가스 도입에 의한 결과 분석

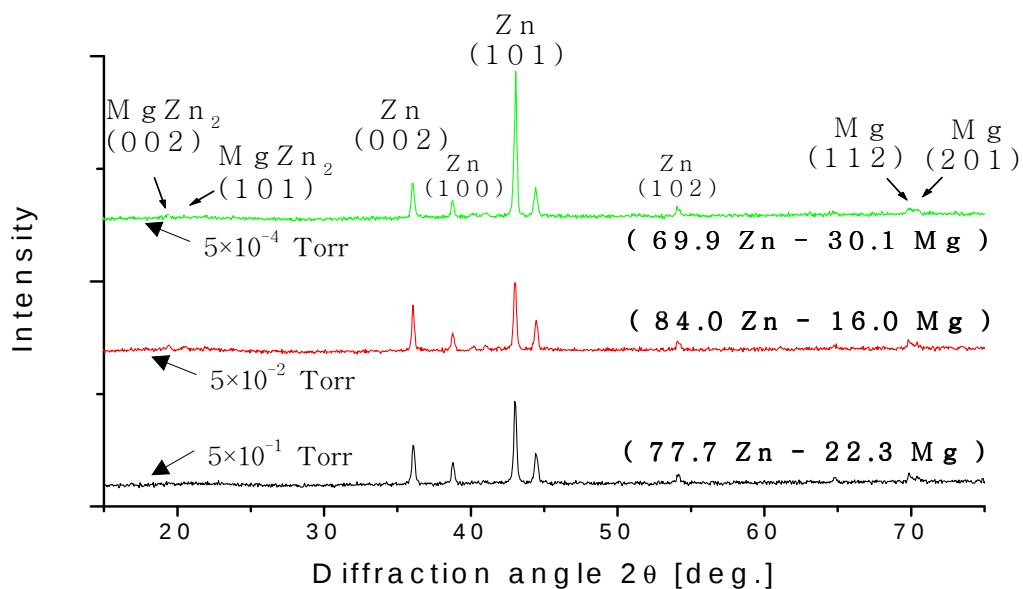
진공도 변화에 따른 결정배향성의 영향을 조사하기 위해서 각각의 바이어스 전압에서 아르곤 가스압만을 변화시켜 제작한 Zn-Mg 합금 박막을 XRD에 의해 분석한 회절 결과를 Fig. 4.10에 나타내었다. 4.1절에서 EDX 분석한 결과와 마찬가지로 아연 중심의 피크가 나타났으며 가스압이 낮은 조건에서 제작한 막일수록 마그네슘의 피크가 커지는 경향을 그리고 아연과 마그네슘의 금속간 화합물 중 하나인 MgZn_2 의 피크도 일부 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 가스압이 낮을수록 증착된 마그네슘의 양이 증가하였으며 이에 따라 금속간 화합물로 존재할 확률도 높아진 결과로 볼 수 있다. 그리고 아연과 마그네슘의 금속간 화합물 중 MgZn_2 가 나타나는 이유는 Fig. 4.11의 아연과 마그네슘의

상태도를 통해서 알 수 있듯이 본 연구에서 제작한 박막은 아연의 함유량이 60%이상, 90%이하를 차지하고 있었으므로 $MgZn_2$ 가 나타나게 되는 것으로 생각된다.

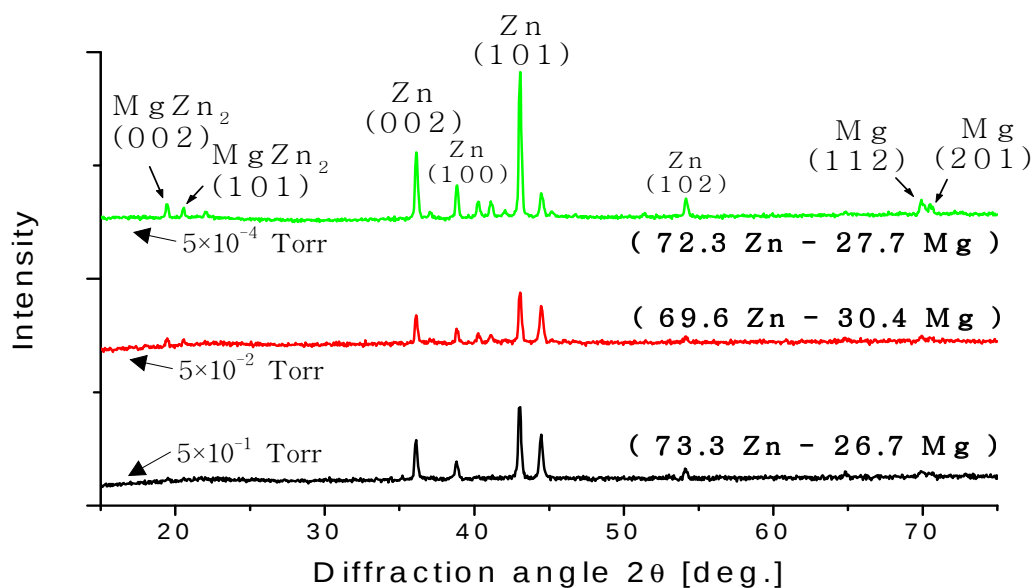


(a) Bias voltage : 0V

Fig 4.10 X-ray diffraction patterns of Zn-Mg alloy thin films deposited at various Ar gas pressures (Intensity)



(b) Bias voltage : -200V



(c) Bias voltage : -400V

Fig 4.10 To be continued

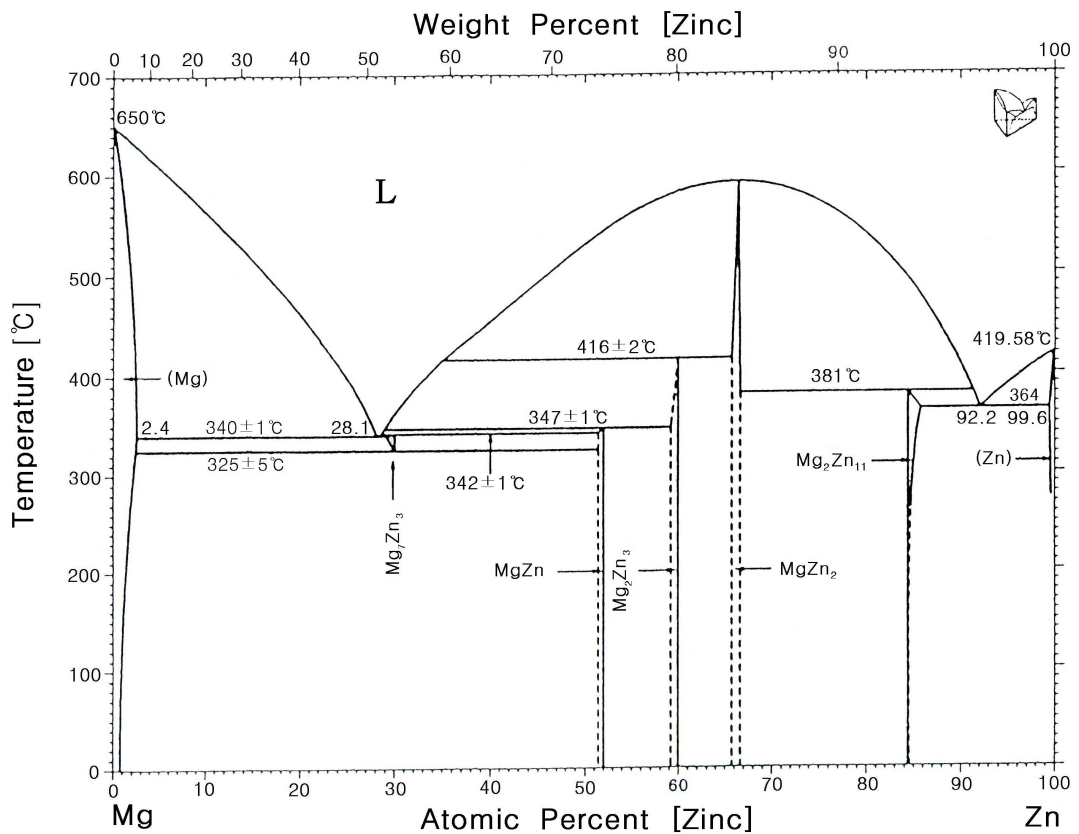
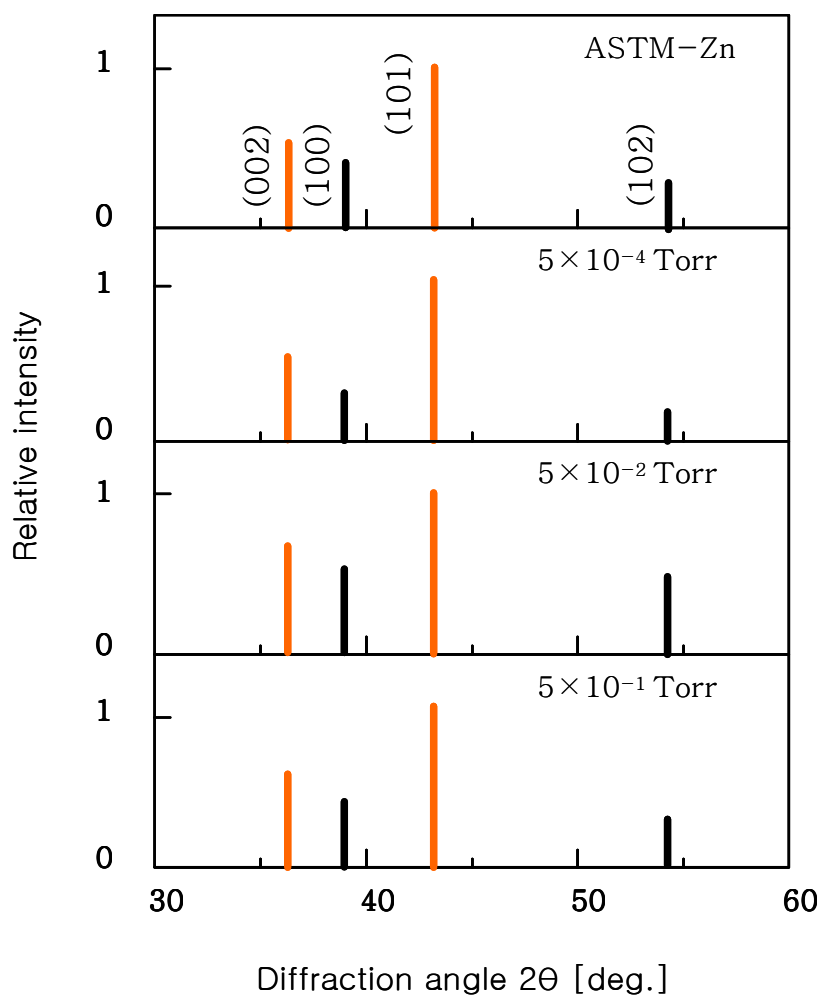


Fig. 4.11 Zn-Mg phase diagram

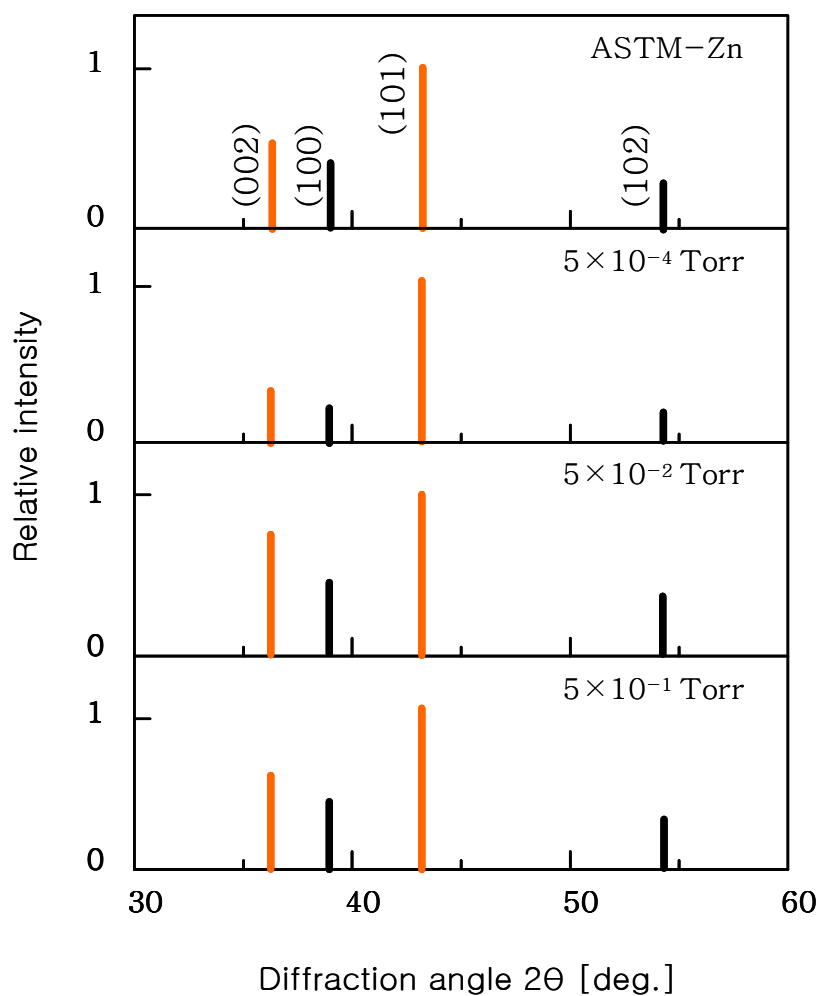
X선 회절 결과 나타난 아연의 피크 중 결정구조학적으로 표면에 배향되기 쉬운 결정면의 상대강도를 비교하여 Fig 4.12에 나타내었다. 이들 그래프를 통해 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 표면에너지가 높은 (002)면의 상대강도 값이 증가하는 경향을 나타내었으며 이는 앞에서도 설명한 바와 같이 아르곤 가스의 흡착인hibi션 영향으로 설명될 수 있다. 가스압이 큰 경우일수록 막이 형성되는 과정에서 표면 에너지가 높은 (002)면에 증발금속 보다 아르곤 가스가 우선 흡착하게

되는 경우가 많아지게 되어 (002)면과 증발금속과의 결합을 억제하게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면으로는 성장하지 못하고 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면을 따라 성장이 이루어지면서 결과적으로 박막 표면에 나타나는 (101)면에 대한 (002)면의 비율이 증가하게 되는 것으로 생각된다. 또한 이와 같은 (101)면과 (002)면의 상대강도비만을 비교한 그래프가 Fig 4.13이다.



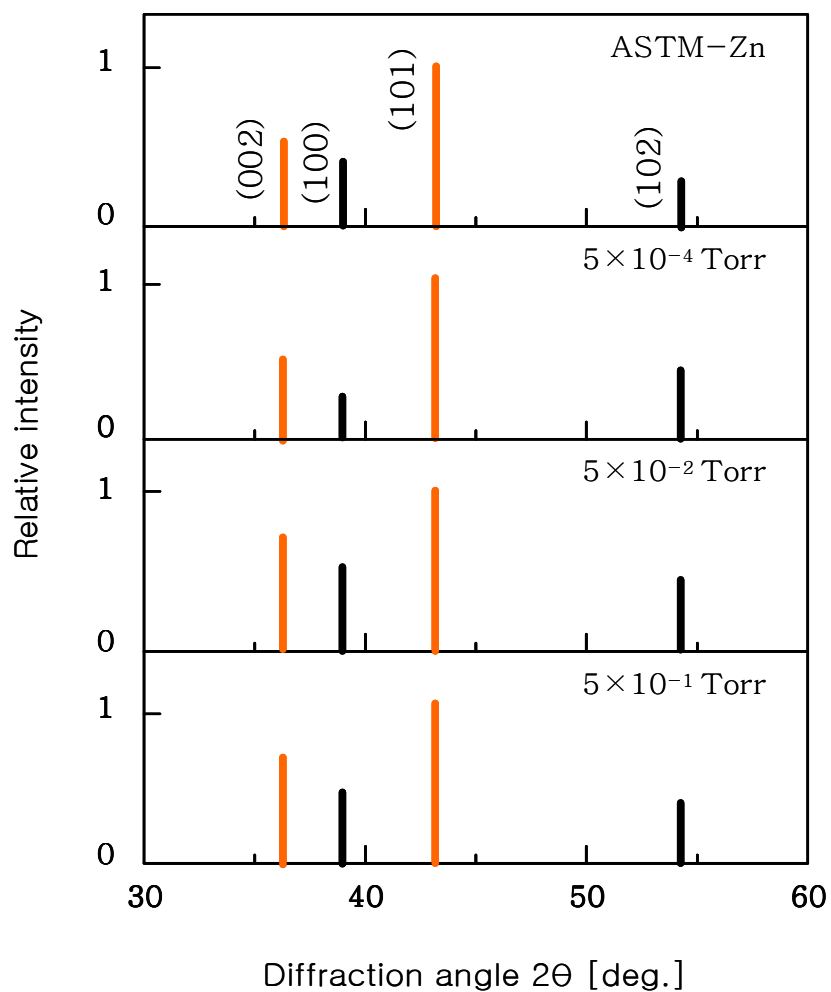
(a) Bias voltage : 0V

Fig 4.12 X-ray diffraction patterns of Zn-Mg alloy thin films deposited at various Ar gas pressures(Relative intensity)



(b) Bias voltage : -200V

Fig 4.12 To be continued



(c) Bias voltage : -400V

Fig 4.12 To be continued

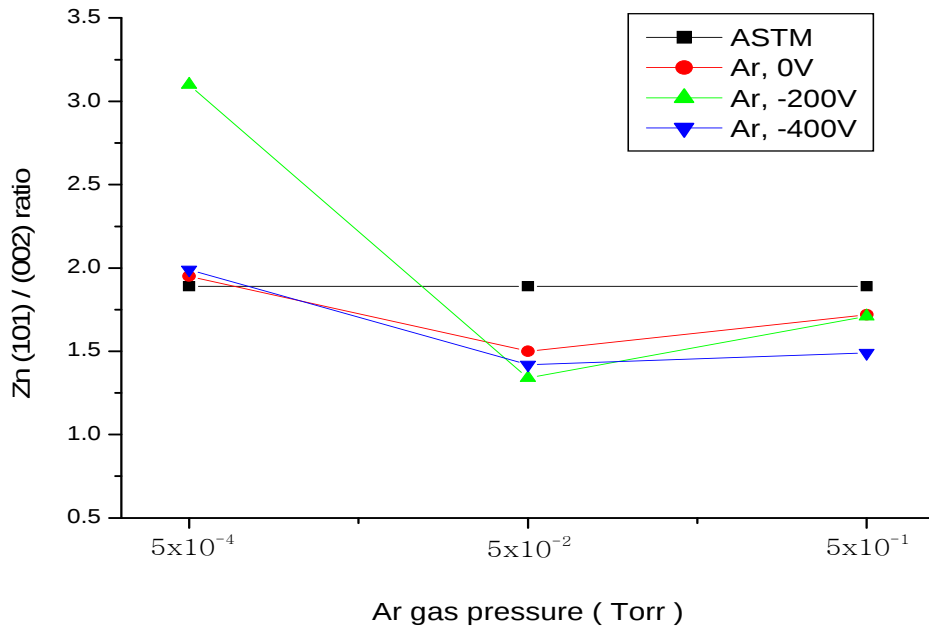


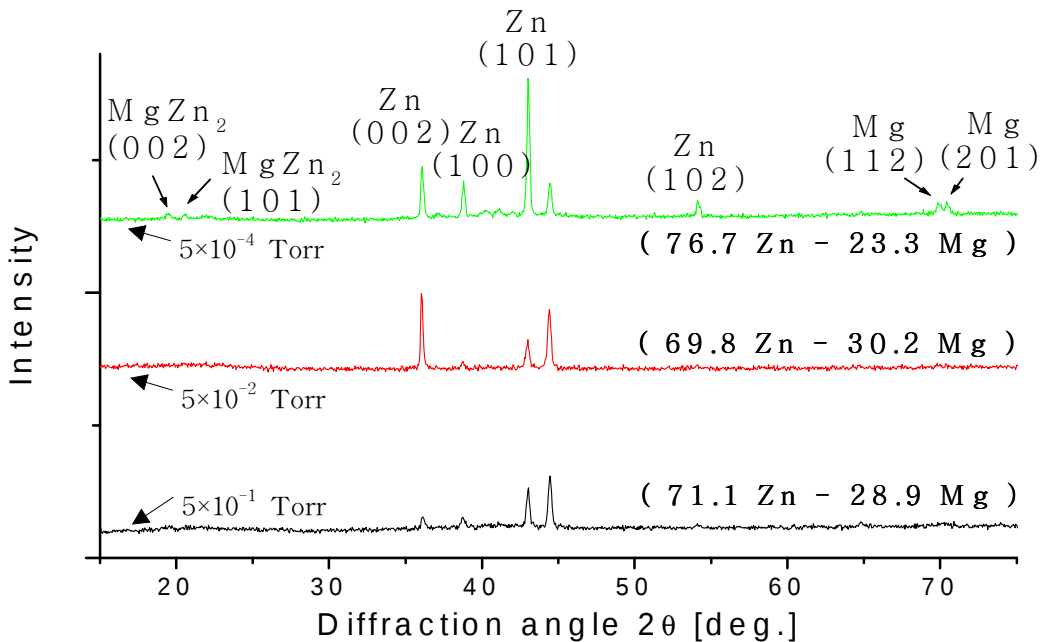
Fig 4.13 X-ray diffraction patterns of Zn-Mg alloy thin films deposited at various Ar gas pressures((101)/(002))

4.3.2 질소 가스 도입에 의한 결과 분석

진공도 변화에 따른 결정배향성의 영향을 조사하기 위해서 각각의 바이어스 전압에서 질소 가스압 만을 변화시켜 제작한 Zn-Mg 합금 박막을 XRD에 의해 분석한 회절 결과를 Fig. 4.14에 나타내었으며 이 중 대부분을 차지하는 아연의 피크 중 결정구조학적으로 표면에 배향되기 쉬운 결정면의 상대 강도값을 Fig 4.15에 나타내었다. 그 결과 대부분의 조건에서 표면에너지가 낮은 (101)면이 주로 표면에 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. 이는 표면에너지가 높은 (002)면의 성장속도가 크고 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면의 성장속도가 작기 때문이다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면이 계속 성장하다가 결국엔 인접한 면과 만나

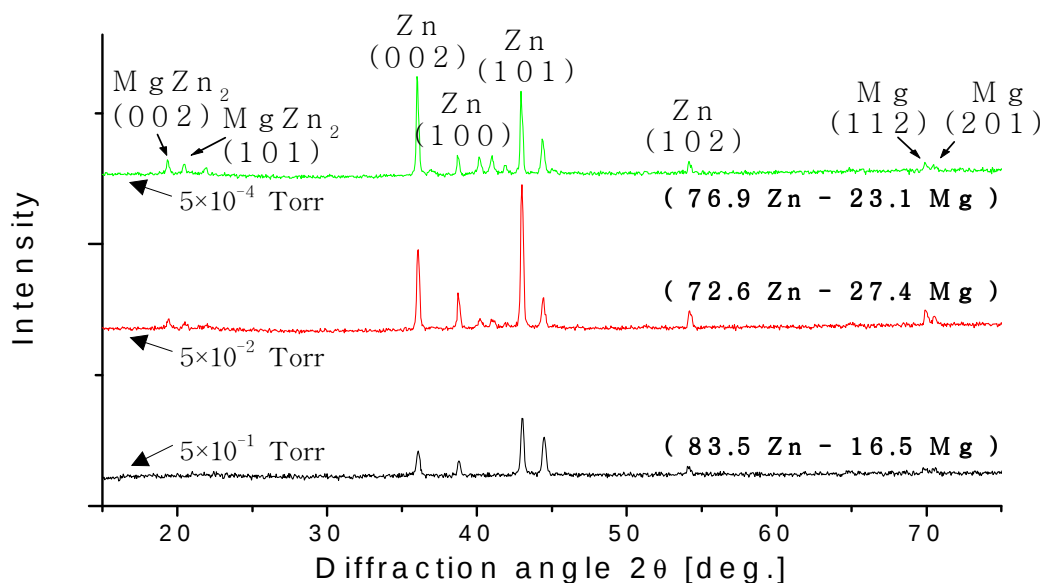
면서 소멸해 버리게 된다. 따라서 면적 점유율은 (002)면 보다 (101)면이 크게 나타나게 되는 것이다.

또한 X선 회절 결과를 효과적으로 분석하기 위해 표면에너지가 가장 낮은 (101)면과 표면에너지가 가장 높은 (002)면의 상대강도비를 Fig 4.16에 그래프로 나타내었다. 이에 따르면 (002)면의 강도 값이 (101)면 보다 크게 되는 경우가 있기는 하지만 대부분의 경우 가스압이 증가할수록 (002)면에 대한 (101)면의 상대 강도값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 앞에서 설명한 아르곤 가스의 도입 때와 같을 것이다.

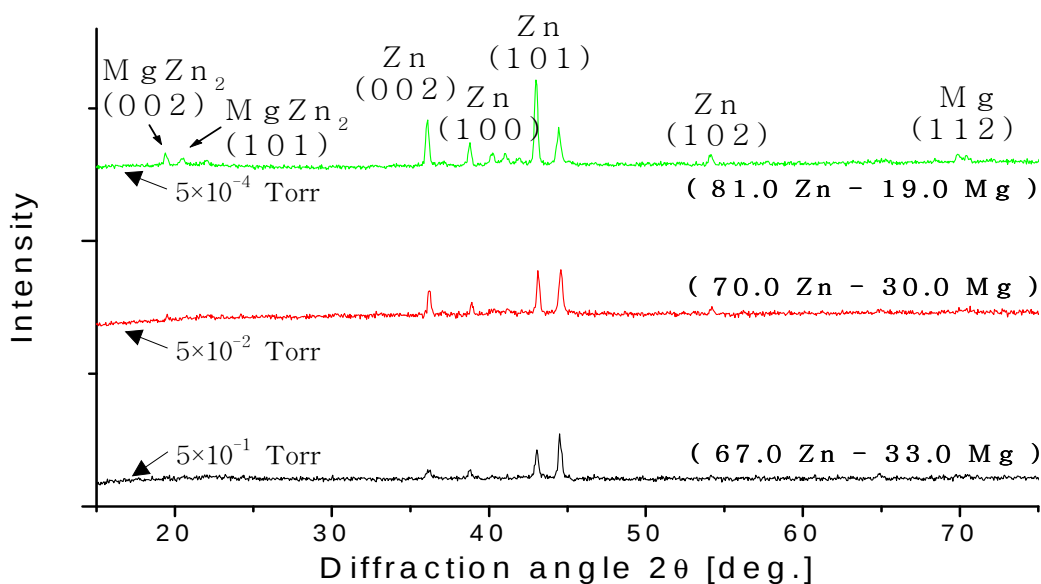


(a) Bias voltage : 0V

Fig 4.14 X-ray diffraction patterns of Zn-Mg alloy thin films deposited at various N₂ gas pressures (Intensity)

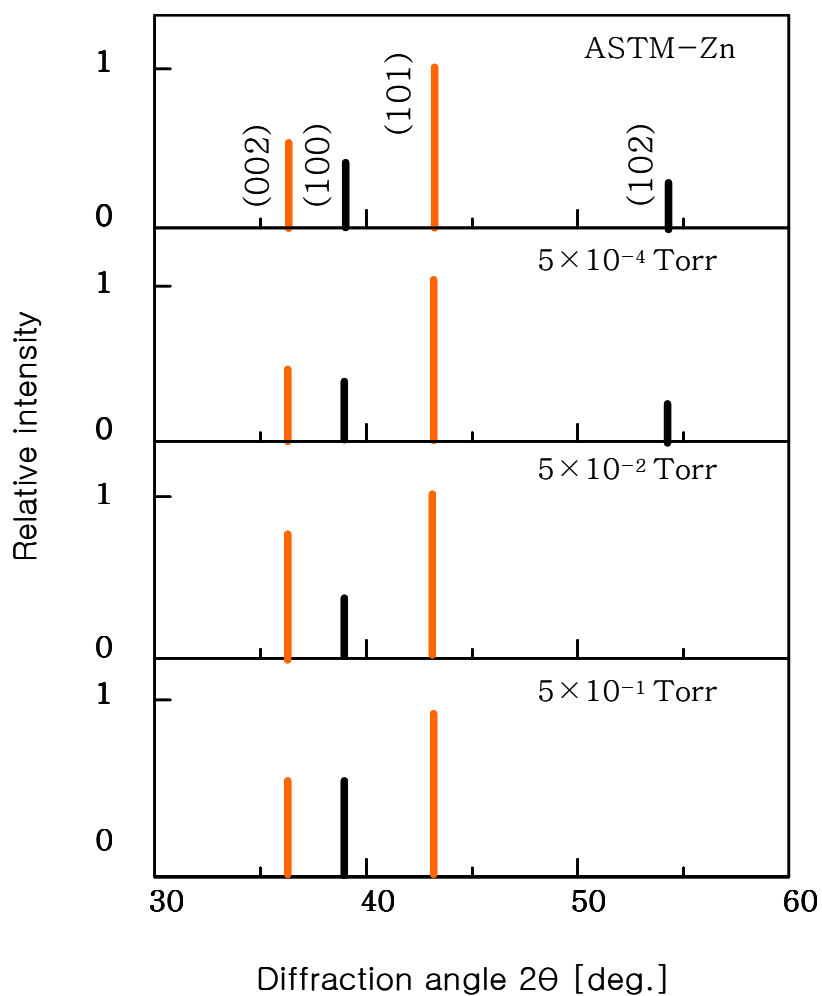


(b) Bias voltage : -200V



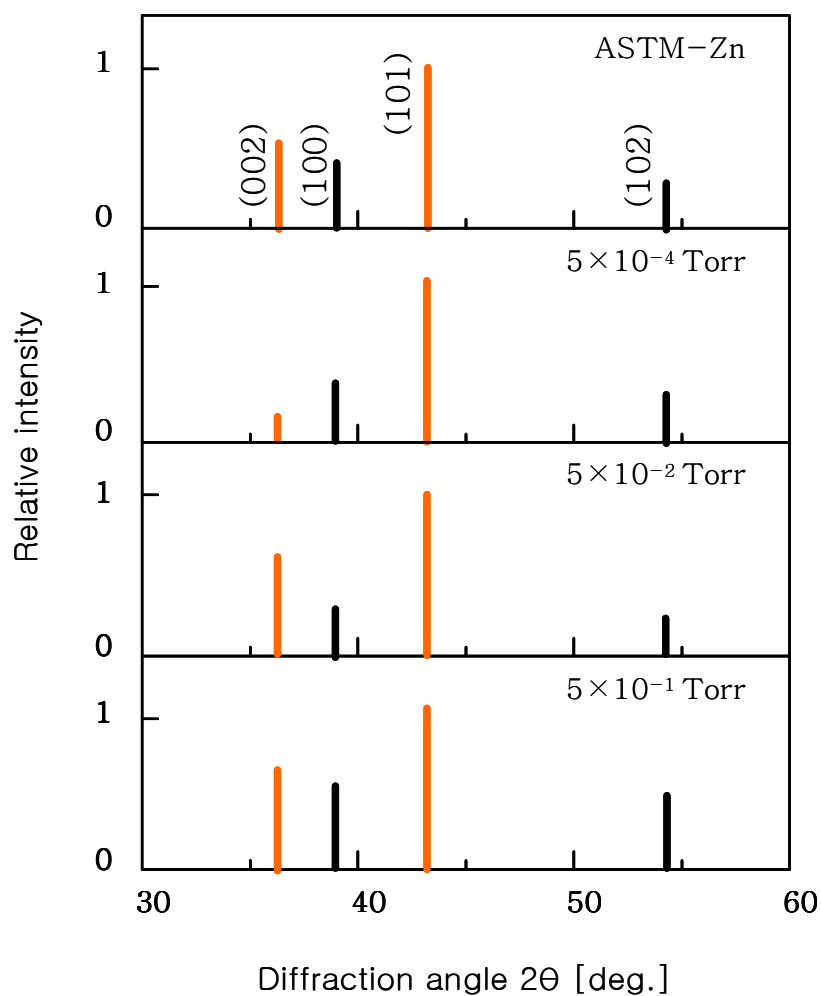
(c) Bias voltage : -400V

Fig 4.14 To be continued



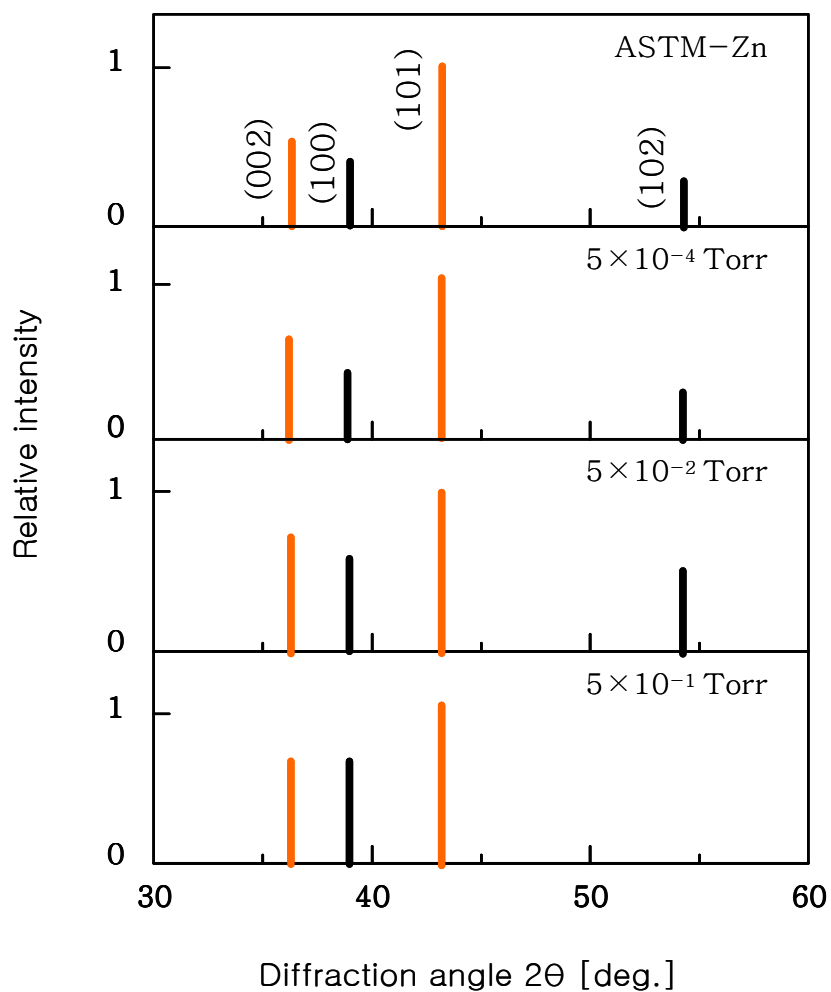
(a) Bias voltage : 0V

Fig 4.15 X-ray diffraction patterns of Zn-Mg alloy thin films deposited at various N₂ gas pressures(Relative intensity)



(b) Bias voltage : -200V

Fig 4.15 To be continued



(c) Bias voltage : -400V

Fig 4.15 To be continued

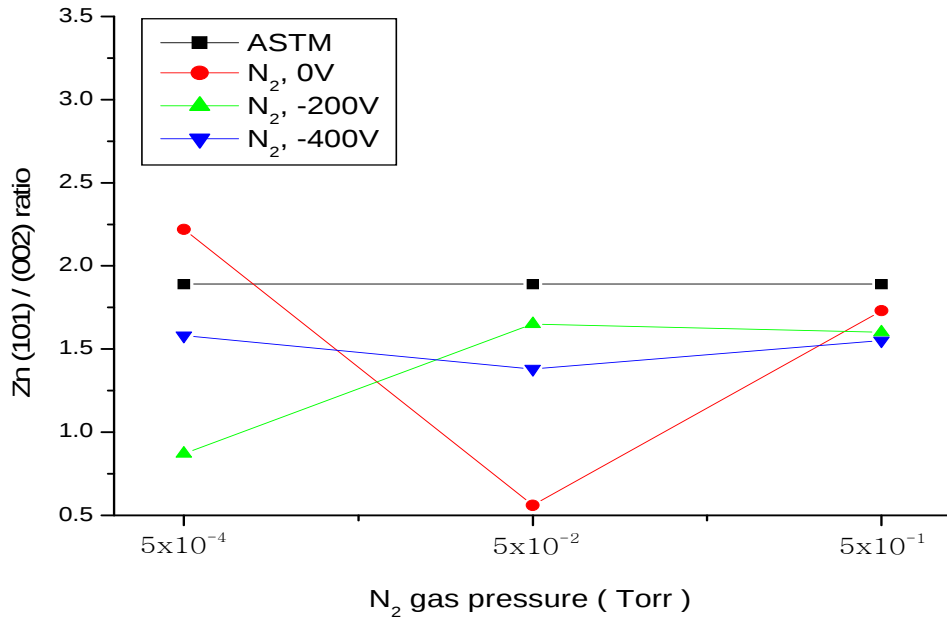
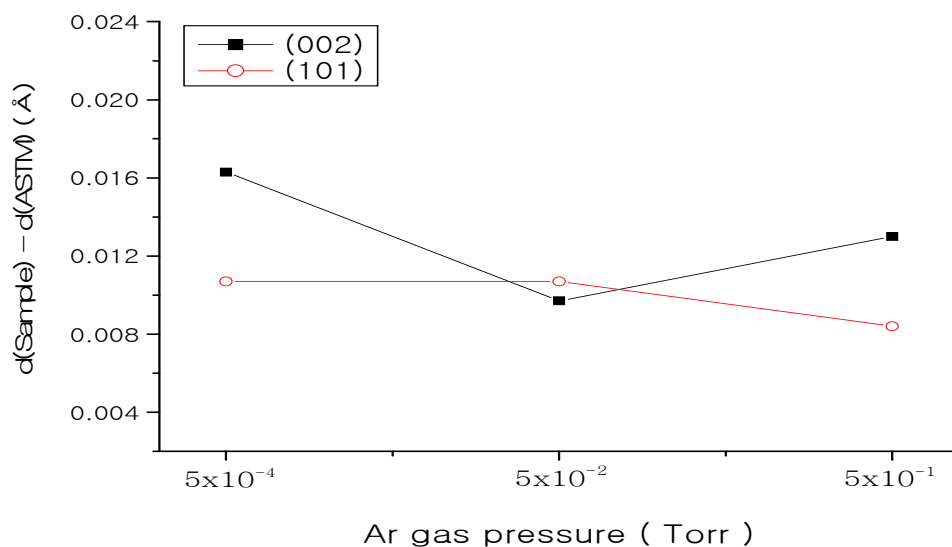


Fig 4.16 X-ray diffraction patterns of Zn-Mg alloy thin films deposited at various N₂ gas pressures((101)/(002))

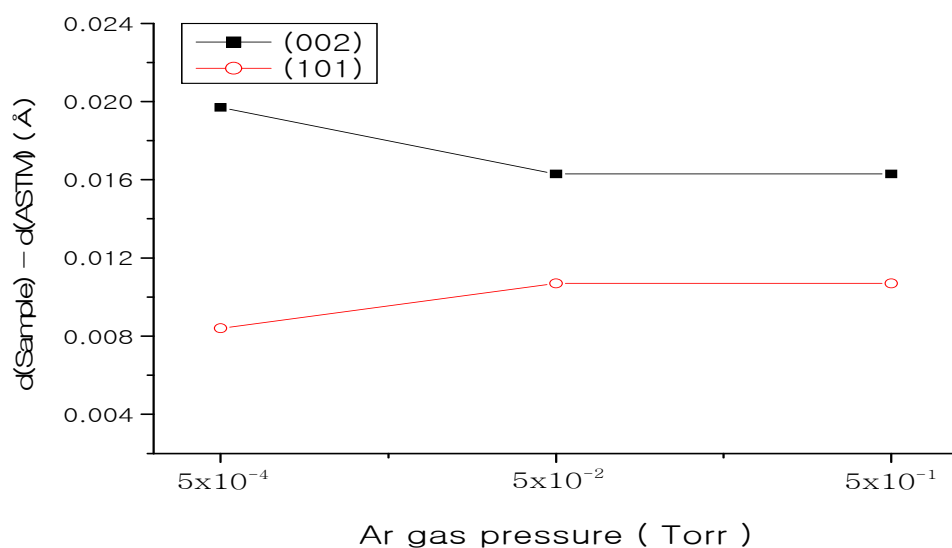
4.4 분위기 가스의 흡착 및 흡장에 의한 Zn-Mg 합금 박막의 형성관계 고찰

앞에서 분위기 가스의 흡착 인히비터 이론을 기초로 하여 각 파라메타에 따른 조성원소의 성분 변화와 모폴로지, 결정배향성을 고찰해 보았다. 지금까지는 이들 가스의 작용 가운데 아연의 결정면 중 표면에너지가 높은 면에 증발물질 보다 먼저 결합하여 그 면에서의 막의 성장을 방해하는 흡착 인히비터로써의 역할에 대해서만 고려하였다. 그러나 이들 가스의 작용 중 하나 더 추가하여 보조효과로서 생각되는 것이 흡착가스에 의한 흡장효과가 있다. 일반적으로 결정성장면 상에 흡착 인히비터가

존재하게 되면 그 면에서는 결정핵이 지속적으로 성장하기 어렵게 되면서 새로운 핵이 생겨나게 된다. 한편, 가스압 또는 바이어스 전압과 같은 증착조건에 따라서는 증발물질이 기판에 도달하여 막이 성장하는 과정에서 흡착 인히비터 중 일부가 막에 포함 및 고용되면서 성장 진행에 영향을 주게 된다. 이것을 흡장(occlusion)이라고 하는데 이 현상은 바이어스 전압에 의한 이온주입효과에 의해서도 촉진된다. 이 결정 성장핵 사이에 흡착 인히비터의 침입이 일어나게 되면 결정면의 간격이 달라지게 될 것인데 아연의 원자반지름은 $1.34\text{\AA}$ 인데 반해 흡착 인히비터로써 고려하는 아르곤은 $1.54\text{\AA}$ 이며 질소는 그에 1/3정도의 크기를 가지며 마그네슘은 $1.60\text{\AA}$ 이다. 따라서 아연 중심의 막이 형성되는데 있어 아르곤 가스의 흡장과 마그네슘의 합금에 의해 면간격 d값은 증가할 것으로 생각된다. 이러한 생각은 XRD를 통해 확인할 수 있다. Fig. 4.17과 4.18에 각각 아르곤 가스 분위기와 질소 가스 분위기에서 제작한 합금 박막에서 아연의 면간격 d와 ASTM 카드의 그 값을 비교하여 차이를 그래프로 나타내었다. 여러 조건에서 제작한 모든 박막에서 표면에너지가 높아 흡착이나 흡장의 영향이 클 것으로 생각되는 (002)면이 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 면간격이 더 많이 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 모폴로지나 결정배향성의 변화에 영향을 미친다고 고려한 흡착 인히비터 이론을 잘 증명해 주는 결과로 보여진다. 또한 가스압의 변화에 따른 영향을 생각해 보면 가스압이 높아질수록 면간격이 증가하는데 이는 아르곤과 질소의 양이 많아짐에 따라 막에 흡착 및 흡장 되는 양이 많아지게 된 결과로 보여진다. 또한 가스압이 가장 낮은 상태에서도 면간격이 많이 증가하였는데 이는 가스압이 낮은 경우 마그네슘의 양이 증가하였기 때문으로 생각된다.

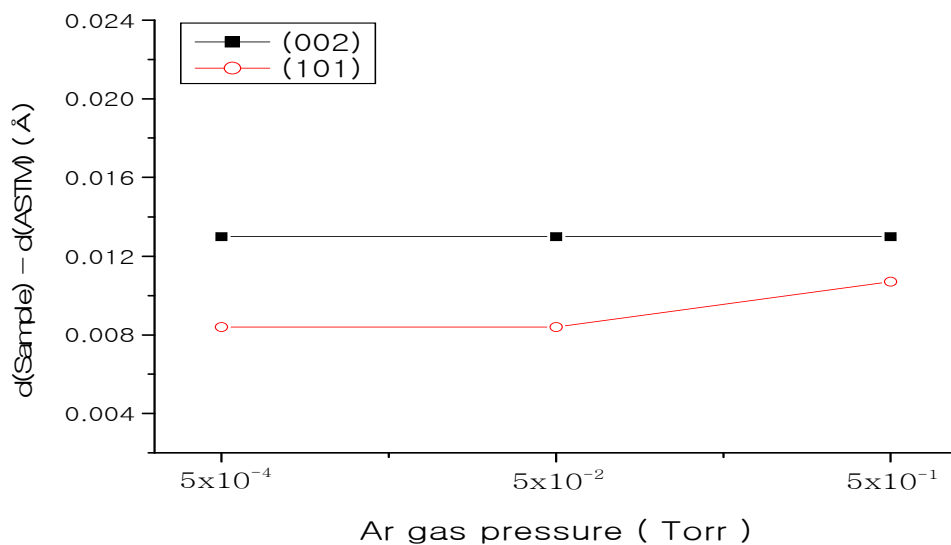


(a) Bias voltage : 0V



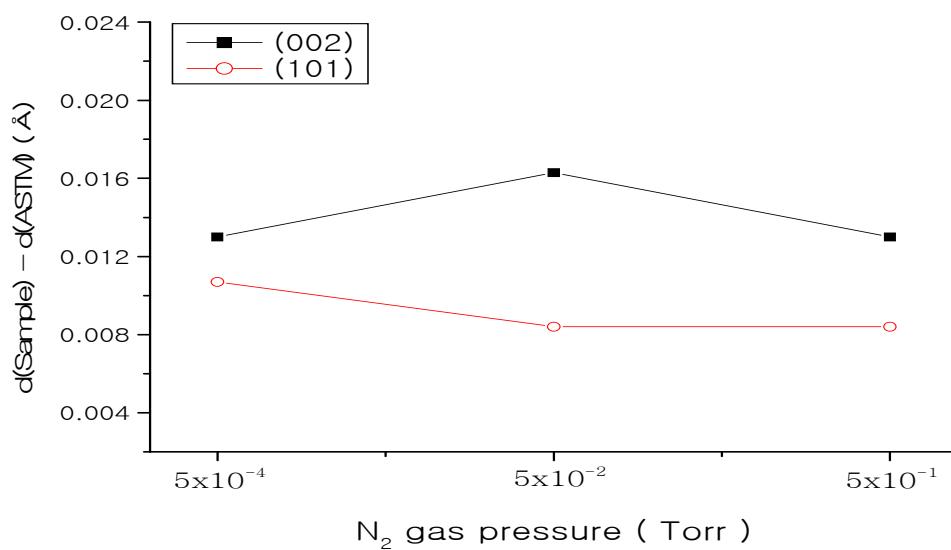
(b) Bias voltage : -200V

Fig 4.17 Relation between Ar gas pressure and X-ray peak shift



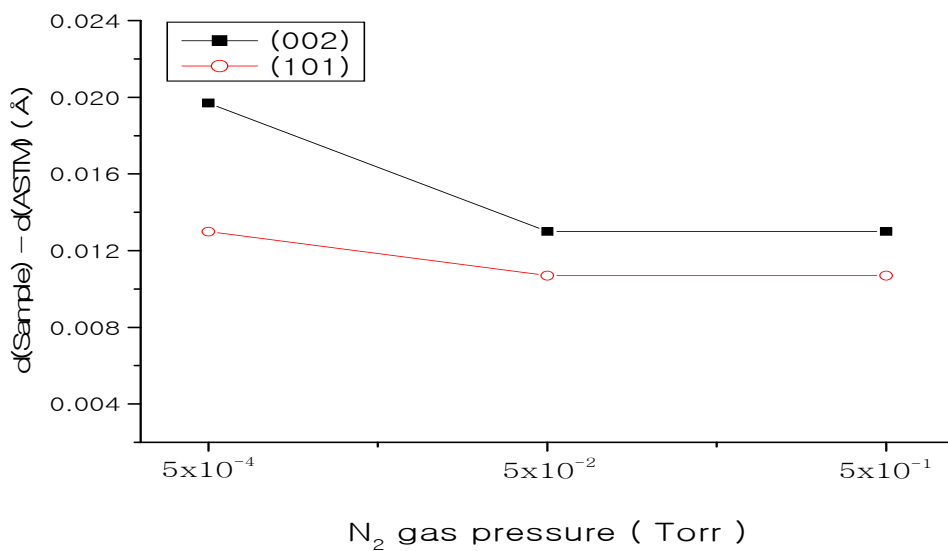
(c) Bias voltage : -400V

Fig 4.17 To be continued

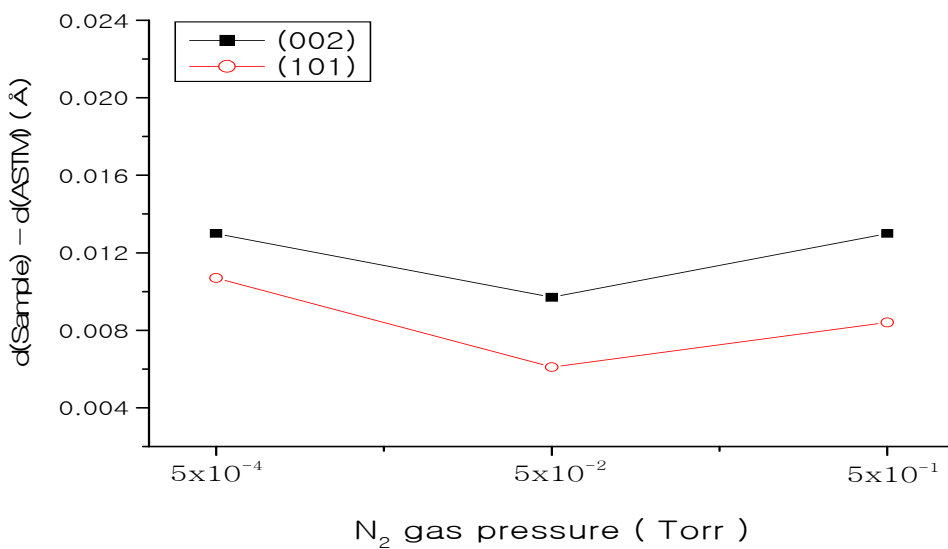


(a) Bias voltage : 0V

Fig 4.18 Relation between N₂ gas pressure and X-ray peak shift



(b) Bias voltage : -200V



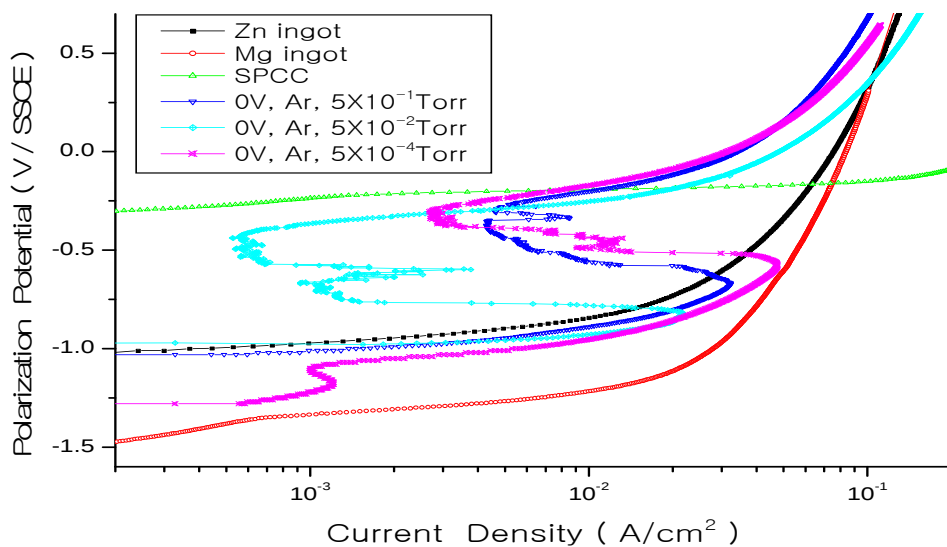
(c) Bias voltage : -400V

Fig 4.18 To be continued

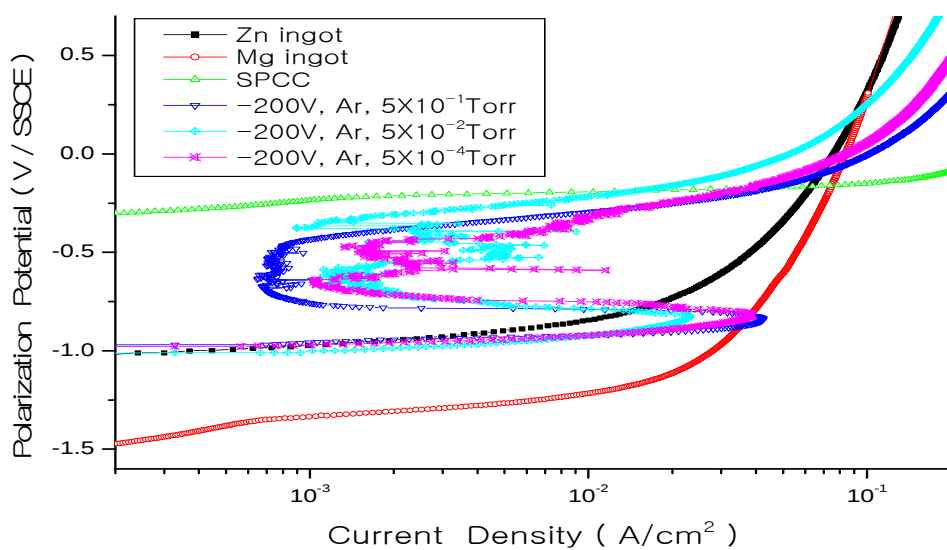
4.5 Zn-Mg 합금 박막의 내식특성 평가

본 연구에서 형성한 Zn-Mg 합금 박막의 궁극적인 목적인 내식특성을 평가하기 위하여, 탈기한 3% NaCl 수용액 내에서 Potentio-stat를 이용하여 전기화학적 양극분극 실험을 실시하였다. 그 결과를 토대로 어떠한 조건에서 제작한 막이 가장 내식성이 좋으며 우수한 내식특성을 가지는 원인으로써 합금의 영향 및 박막의 모폴로지, 결정 배향성의 관점으로 고찰해 보고자 한다.

다음에 Fig. 4.19 및 Fig. 4.20에 각각 아르곤 및 질소 가스 분위기에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 전기화학적 양극분극 실험 결과를 나타낸다. 이들 그래프를 통해 알 수 있듯이 아르곤 및 질소 가스 분위기의 모든 조건에서 제작한 막들이 기판으로 사용한 냉간압연강판(SPCC)은 물론 증착금속으로 사용한 99.99% 아연 잉곳(ingot) 및 99.99% 마그네슘 잉곳 보다 현저히 양호한 내식특성을 나타내었다.

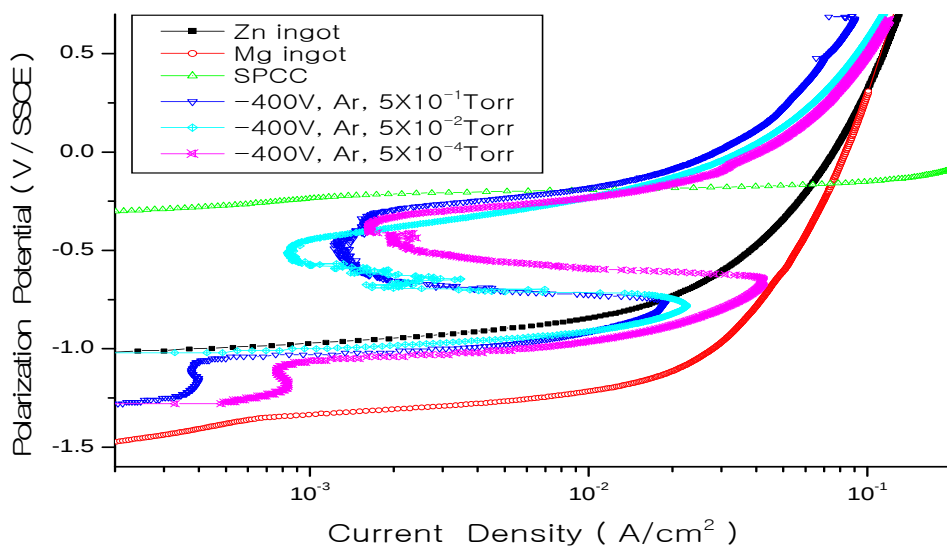


(a) Bias voltage : 0V

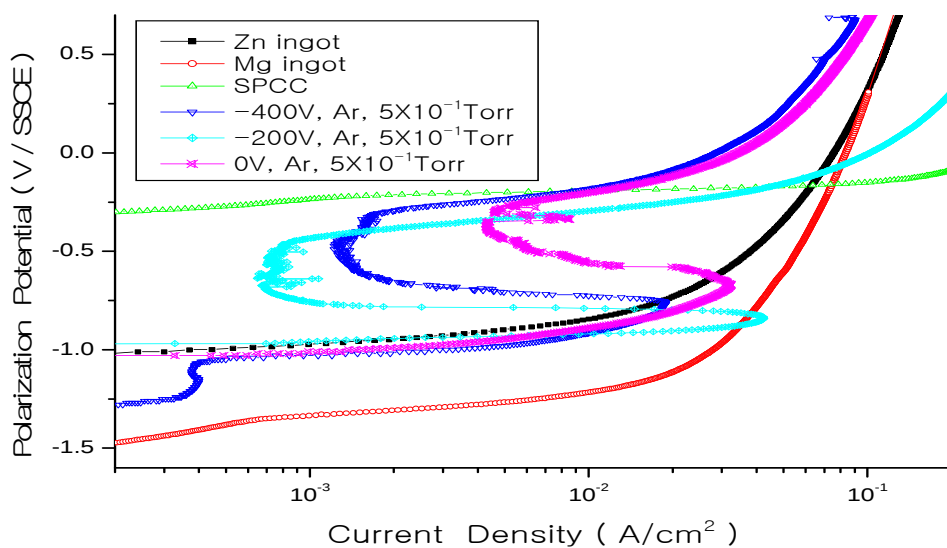


(b) Bias voltage : -200V

Fig. 4.19 Anodic polarization curves of Zn-Mg alloy films deposited at various Ar gas pressures, in deaerated 3% NaCl solution

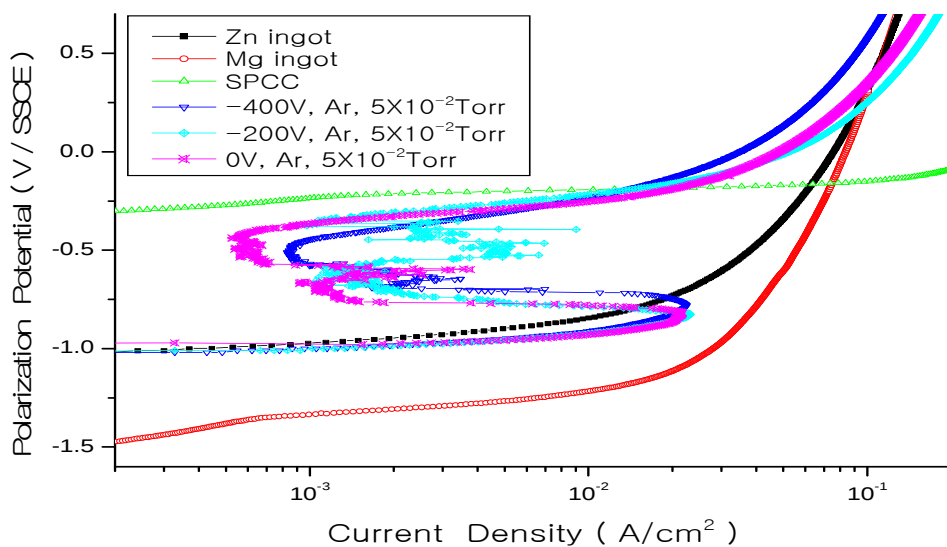


(c) Bias voltage : -400V

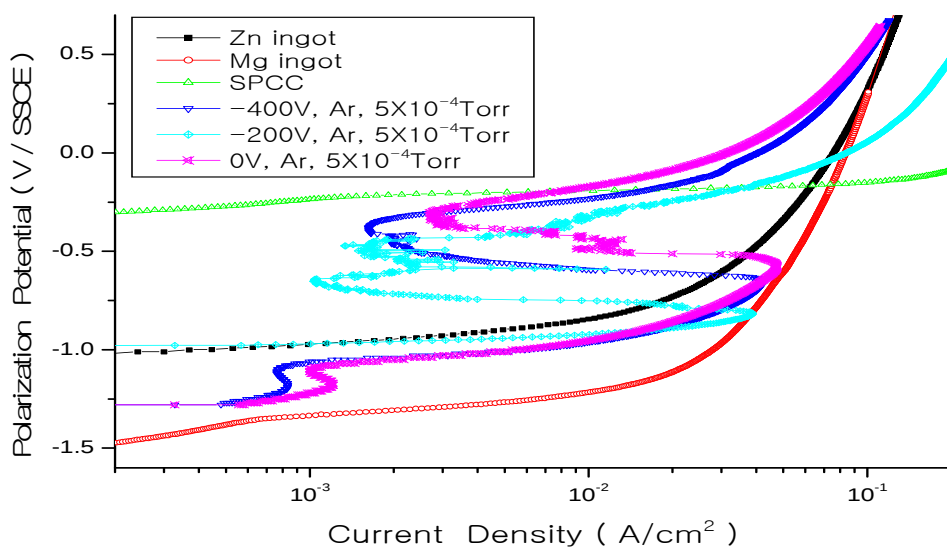


(d) Gas pressure : 5×10⁻¹Torr

Fig. 4.19 To be continued

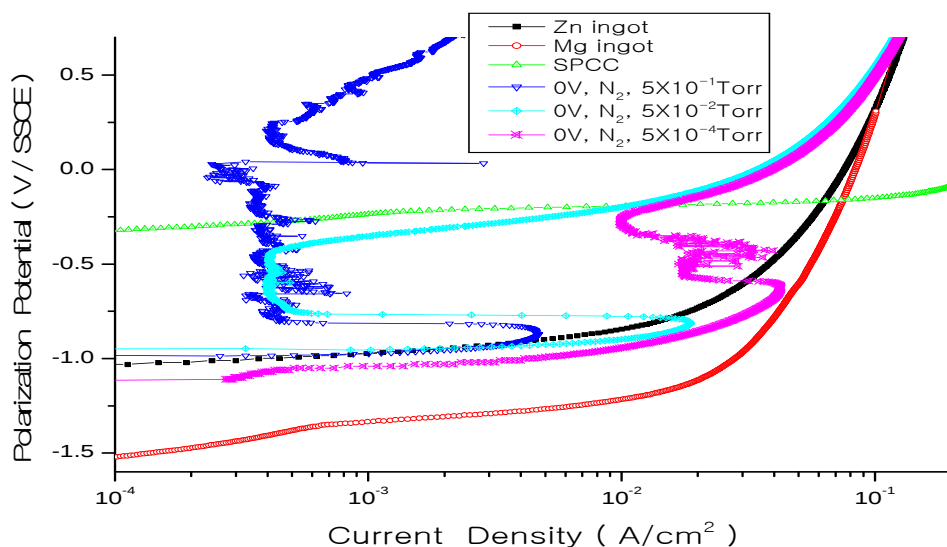


(e) Gas pressure : 5×10^{-2} Torr

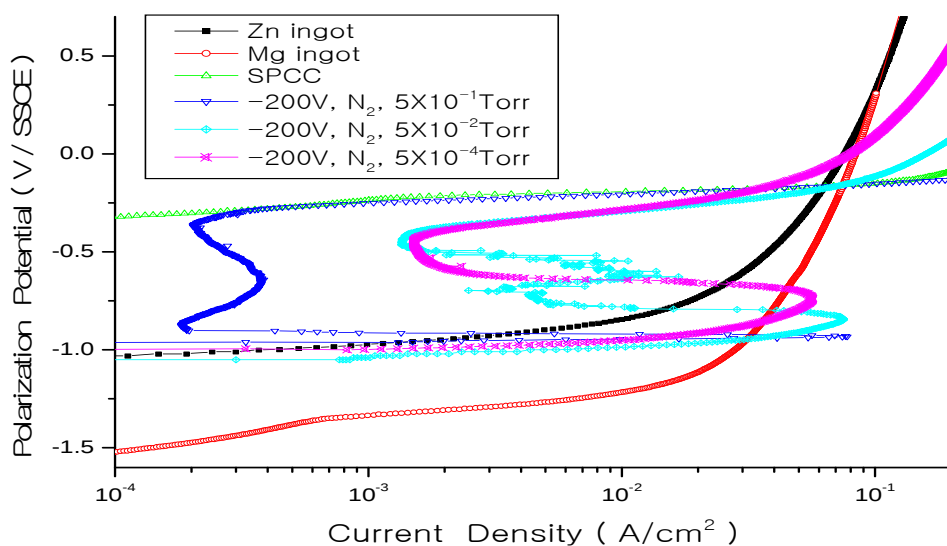


(f) Gas pressure : 5×10^{-4} Torr

Fig. 4.19 To be continued

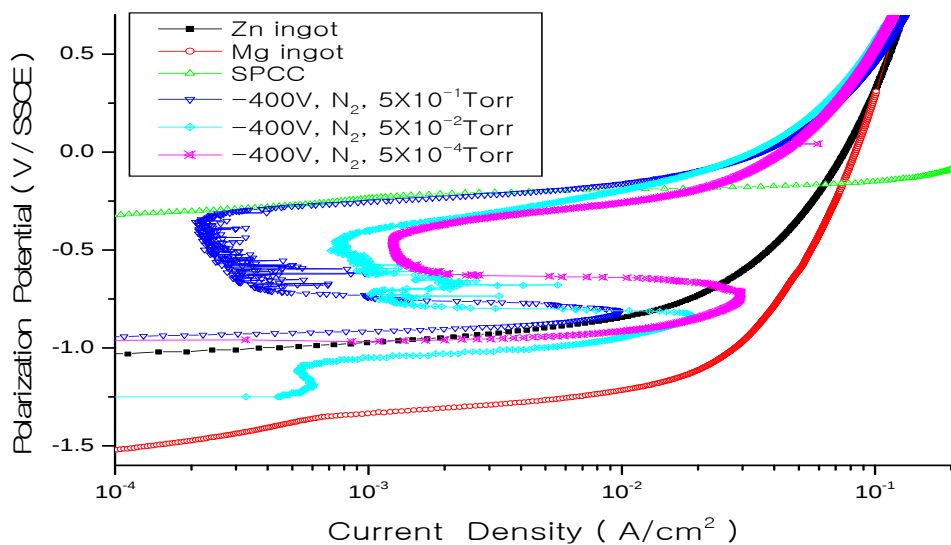


(a) Bias voltage : 0V

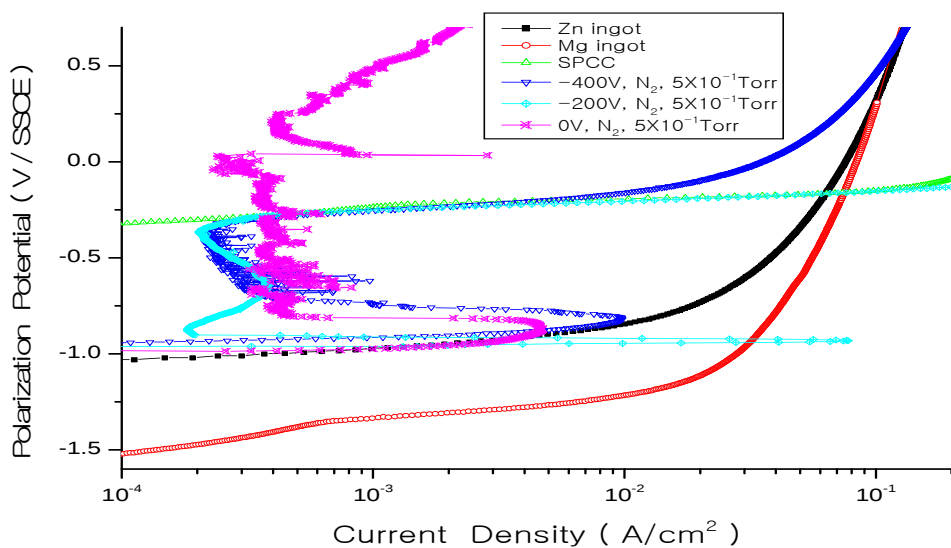


(b) Bias voltage : -200V

Fig. 4.20 Anodic polarization curves of Zn-Mg alloy films deposited at various N₂ gas pressures, in deaerated 3% NaCl solution

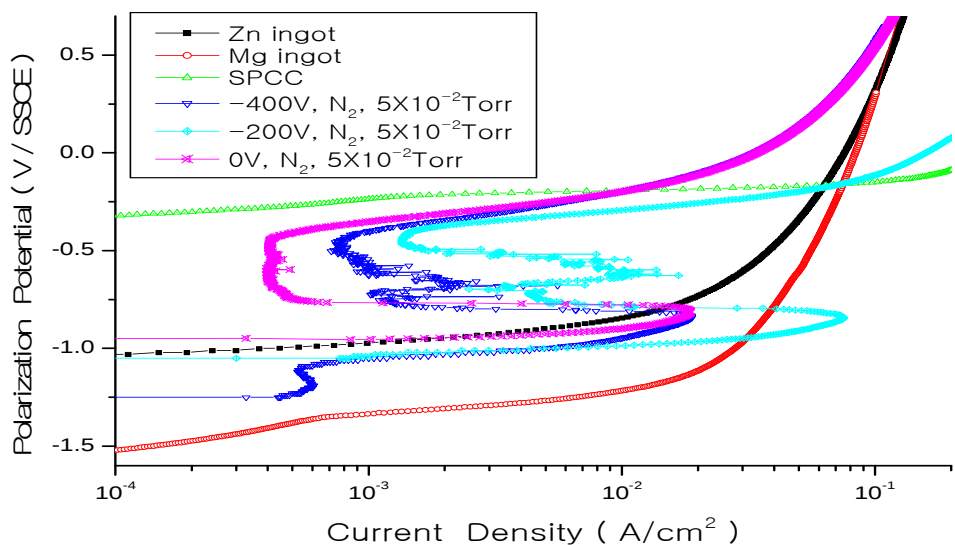


(c) Bias voltage : -400V

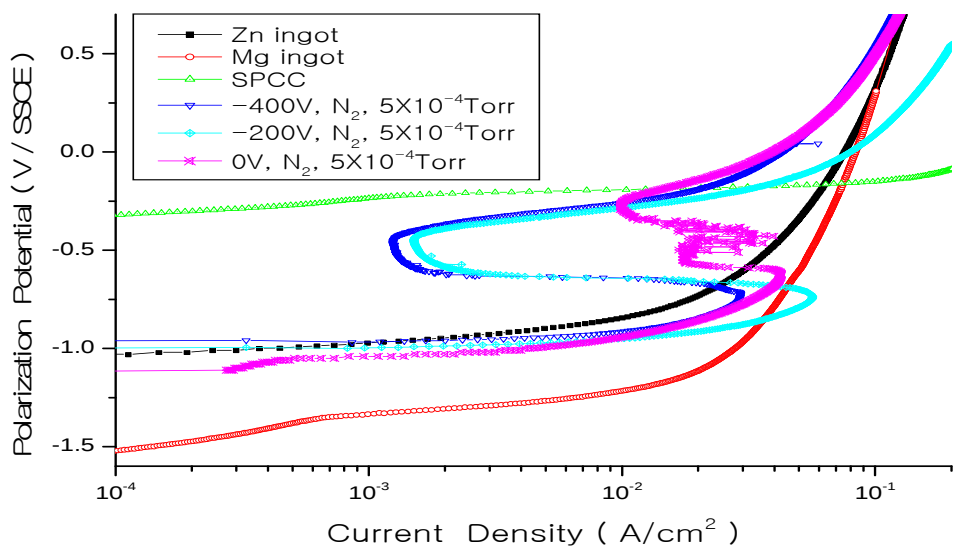


(d) Gas pressure : 5×10⁻¹Torr

Fig. 4.20 To be continued



(e) Gas pressure : 5×10^{-2} Torr

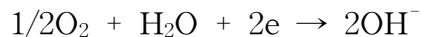


(f) Gas pressure : 5×10^{-4} Torr

Fig. 4.20 To be continued

이와 같이 Zn-Mg 합금 박막이 양호한 내식특성을 나타내는 원인은 합금 원소에 의한 영향과 모폴로지 변화의 영향으로 나누어 설명할 수 있다. 먼저 Zn-Mg 합금 박막을 기존의 아연도금과 비교하여 생각해 보면 다음과 같다.

합금 박막이 부식환경에 노출되면 아연은 상대적으로 귀한 전위를 마그네슘은 상대적으로 비한 전위를 띠게 되어 마그네슘이 희생양극화로 우선 부식하게 되므로써 부식생성물 피막을 형성하게 된다. 이로써 전체적으로 부식을 지연시키는 역할을 하게 되며 또한 마그네슘의 부식생성물 막이 깨어지는 경우에는 아연도금의 경우와 마찬가지로 아연이 주위 물과 산소와 반응하여 $Zn(OH)_2$ 를 형성하게 된다. 또한 $Zn(OH)_2$ 는 ZnO 로 변화하게 되어 결국 표면에 ZnO 막을 형성하게 된다. 그런데 여기서 $Zn(OH)_2$ 는 전도도가 낮아 부식반응 중 음극 반응인



을 억제시키게 되어 결과적으로 부식을 지연시키게 된다. 그런데 합금 원소로 포함되어 있는 마그네슘은 이러한 $Zn(OH)_2$ 를 안정화시켜 $Zn(OH)_2$ 막을 오래도록 유지할 수 있게 해 주므로 부식을 지연시키는 효과가 있다고 한다. 즉, 철 표면에 Zn-Mg 합금 박막을 코팅하면 마그네슘의 희생양극화 및 $Zn(OH)_2$ 안정화에 의해 내식성이 향상되는 것으로 생각된다. 이러한 과정을 간단히 모식적으로 나타낸 것이 Fig. 4.21이다.

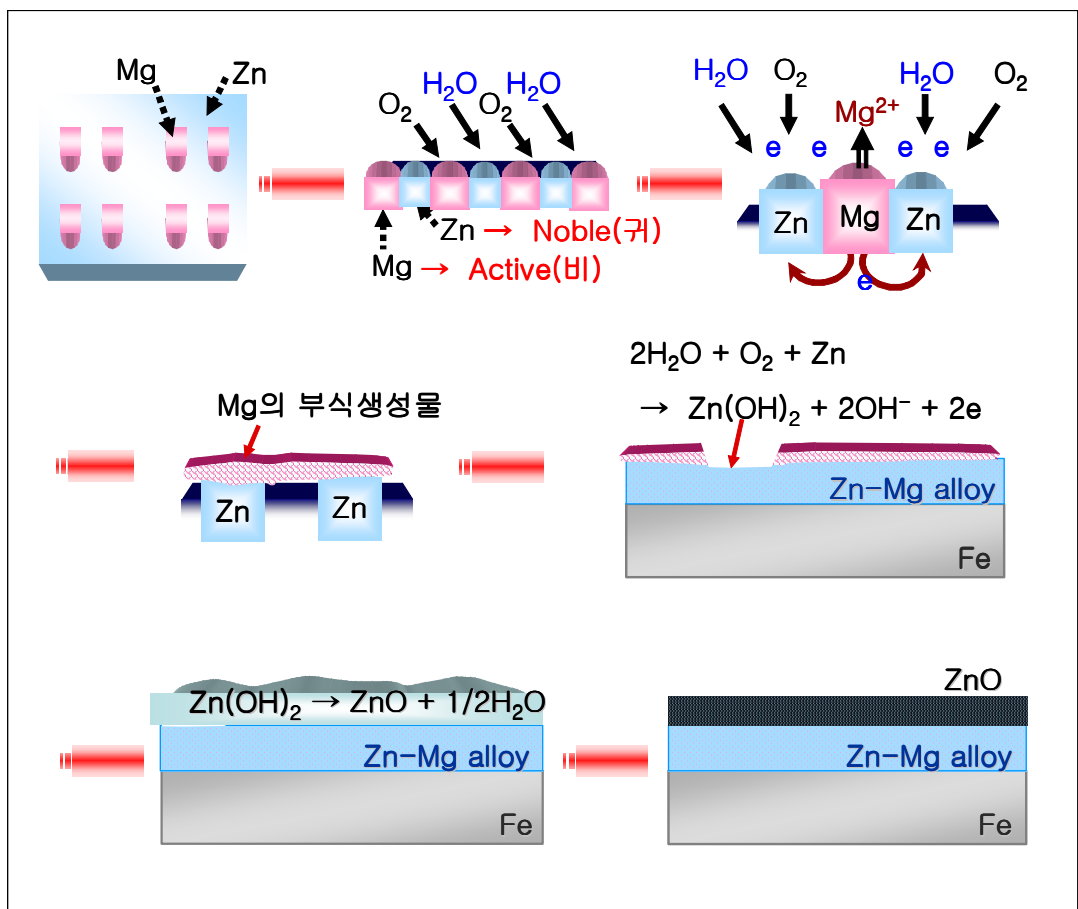


Fig. 4.21 The effect of Mg in Zn-Mg alloy film on corrosion process

합금 박막의 내식성 향상에 미치는 다른 요인으로서는 모폴로지의 변화를 생각할 수 있다. 본 연구에서 제작한 합금 박막은 결정립의 크기가 100nm 이하의 굉장히 미세한 입상정 구조를 가지는 것을 앞의 4.2절에서 확인할 수 있었다. 따라서 단위면적당 차지하는 입계(일종의 결함으로 부식환경에서 활성적으로 부식되는 양극 부분)의 면적이 크므로 부식이 활발히 진행되어 결정립이 큰 경우에 비해 표면에 균일한 부식산화피막을 형성하는 것이 용이해진다. 그 결과 이러한 부식산화피막에 의해 오히려

표면이 보호를 받게 되는 것으로 생각된다. 따라서 합금박막을 코팅한 경우 기판은 물론 증착금속인 아연 잉곳, 마그네슘 잉곳 보다도 양호한 내식특성을 가지게 되는 것이다. 이와 같이 내식특성 향상에 미치는 모폴로지 측면의 부식 과정을 Fig. 4.22에 모식적으로 나타낸다.

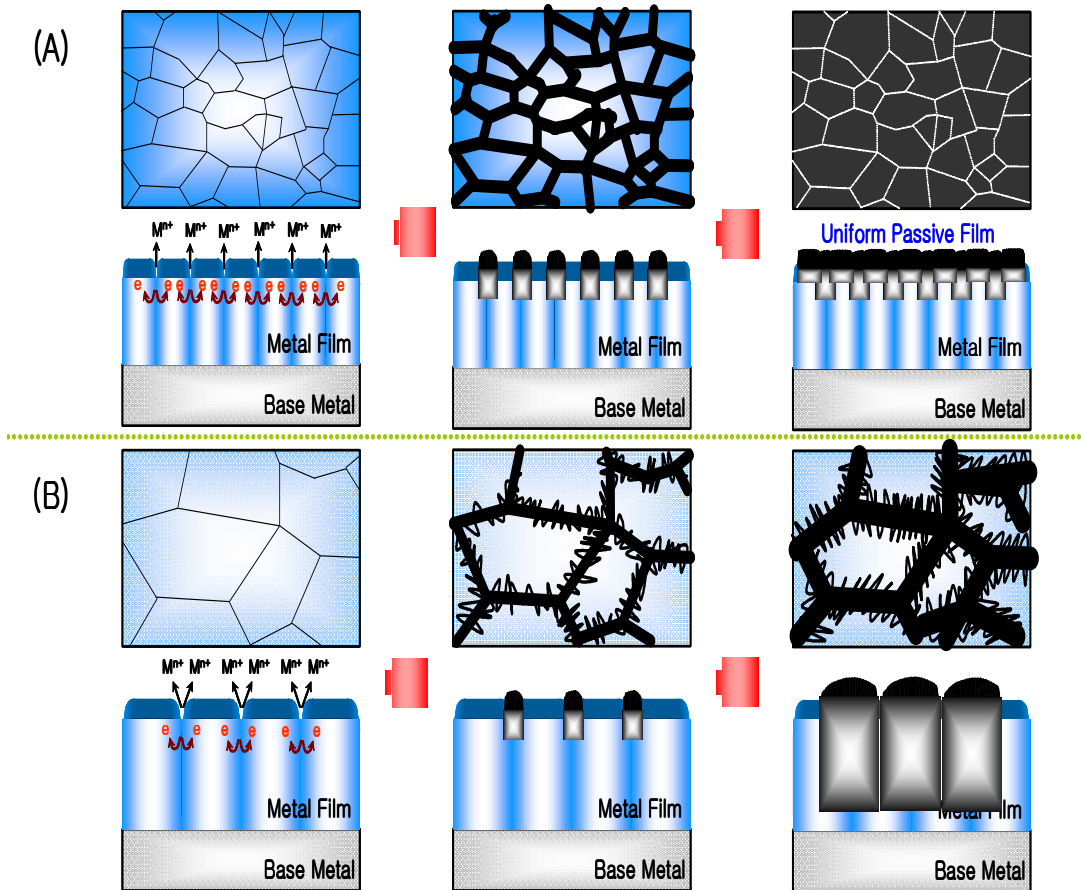
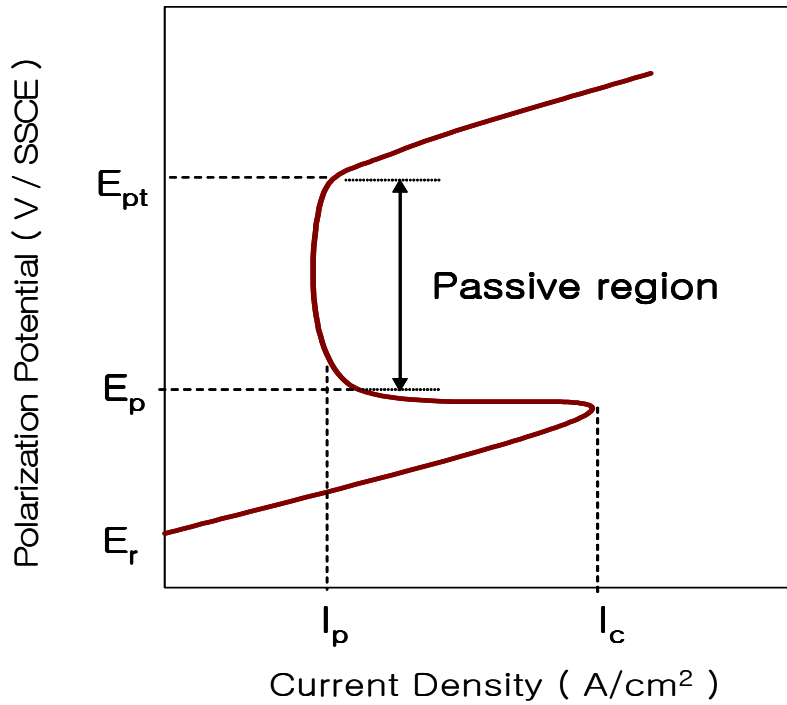


Fig. 4.22 The effect of morphology of metal film on corrosion process
그리고 양극분극 실험 결과를 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 Fig. 4.19

및 4.20을 아래와 같은 Fig. 4.23과 같이 전위와 전류밀도를 구분하여 각각을 분석해 보았다.



E_{pt} : Pitting potential, E_p : Passive potential
 E_r : Rest potential, I_p : Passive current density
 I_c : Critical current density for passivation

Fig. 4.23 Anodic polarization curve identifying potentials and current densities

우선 박막의 전기화학적 내식특성을 평가하기 위하여 가장 먼저 고려

하여야 할 부분은 그 물질이 가지는 자연전위 값일 것이다. 이 값은 아연과 비슷한 전위를 나타내었으므로 합금 코팅 후 내식성이 더욱 나빠지지 않는 것으로 사료된다.

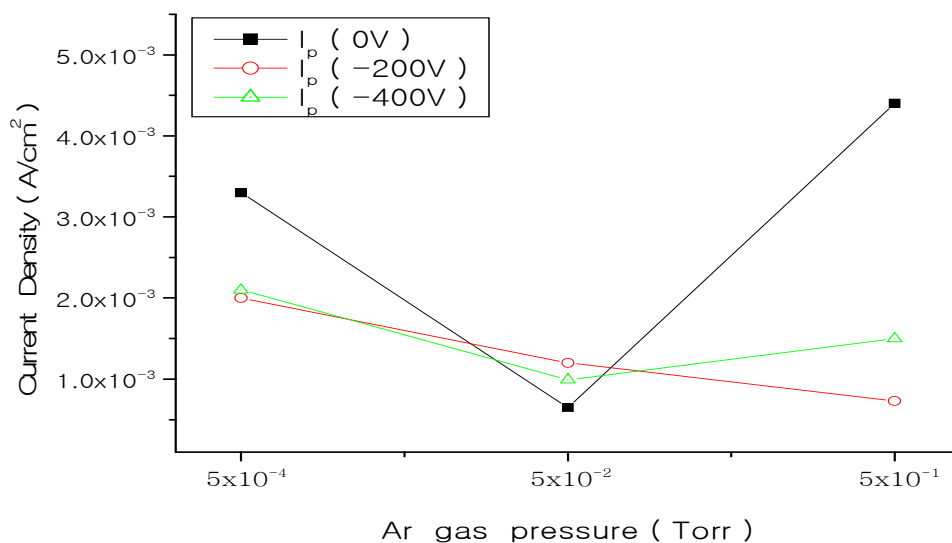
그 다음으로 고려하여야 할 부분은, 본 연구의 결과와 같이 부동태 영역이 나타나는가이다. 본 연구에서는 여러 조건에서 제작한 막이 모두 부동태 영역을 나타내었다. 부동태 영역을 가지고 있는 막의 전기화학적 내식특성을 평가하기 위해 다음으로 고려할 것은 부동태 전류밀도(Passive current density, I_p)이다. 전류밀도라고 하는 것은 부식이 일어남에 따라 금속과 용액의 계면 사이에서 전자와 이온이 교환되는 양을 나타내는 척도로 그 값이 적을수록 전자를 내어 놓는 양이 적어지는 것을 의미한다. 즉 부식이 느리게 진행되는 것이다. 따라서 양호한 내식특성을 가지는 막일수록 전류밀도가 작아야 하는데 본 연구에서 제작한 막의 경우 Fig. 4.24에 나타나는 것과 같이 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 이러한 경향을 나타내었다.

Fig. 4.25에는 각각의 합금 박막의 공식 전위(Pitting potential, E_{pt})와 부동태 전위(Passive potential, E_p), 자연 전위(Rest potential, E_r) 그리고 부동태 영역(Passive region, $E_{pt}-E_p$)을 나타내었는데 부동태 영역이 끝나고 다시 공식이 일어나 부식이 가속되는 시작 전위인 E_{pt} 는 그 값이 클수록 부동태 영역이 귀한 전위에서 계속 일어날 수 있다는 것을 의미하는 것이므로 내식성이 양호하다는 것을 의미한다. 또한 역으로 부동태 영역이 시작되는 전위인 E_p 는 그 값이 낮을수록 비한 전위에서부터 부동태 영역이 시작되는 것을 의미하므로 내식성이 양호하다고 판단할 수 있을 것이다. 이로써 E_{pt} 와 E_p 의 사이 구간인 부동태 영역 구간이 넓은 것도 내식성에 양호한 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 이들도 또한 Fig. 4.25에서 볼

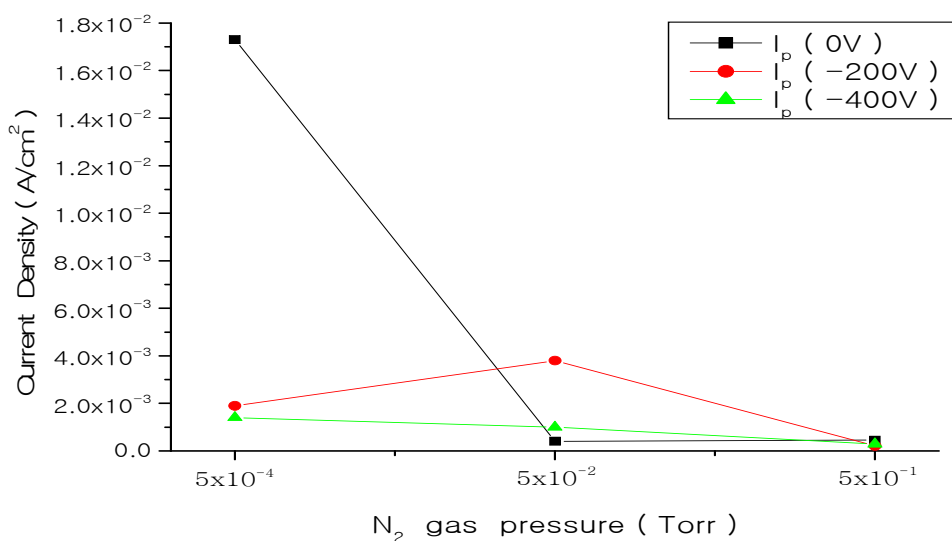
수 있듯이 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 양호한 결과를 나타내었다.

가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 이러한 결과가 나타나는 이유는 가스압이 높아 아르곤의 인히비션 작용이 많이 일어남으로써 결정립의 미세화와 더불어 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되었기 때문으로 생각된다(이는 앞의 4.2, 4.3절에서 나온 결과이다). 결정립계는 결정립내에 비해 비한 전위를 가지는 일종의 결함의 역할을 하게 되어 부식환경에서 양극의 성질을 가지게 된다. 그런데 표면에너지가 높은 (002)면도 부식환경에서 결정립계와 비슷한 양상의 반응을 보이게 되는데 이는 표면에너지가 높다고 하는 것은 주위 환경인자와 잘 결합하려고 하는 성질을 가지고 있는 것을 의미하기 때문이다. 즉, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향된 경우는 결정립이 작아 결정립계가 많이 존재하는 경우와 같은 우수한 내식특성을 가지게 되는 것이다. 따라서 아르곤 및 질소 가스압이 높은 조건에서 제작한 박막이 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되어 우수한 내식특성을 가지게 된 것으로 생각된다.

마지막으로 그림 4.26에는 본 연구에서 제작한 합금 박막의 전기화학적 양극분극 실험 전·후의 사진을 나타내었는데 실험 후 일부 손상된 부분이 있기는 하지만 대부분의 막이 남아있는 양호한 모습을 보였으며 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 코팅 박막의 손상이 적은 것을 관찰할 수 있었다.

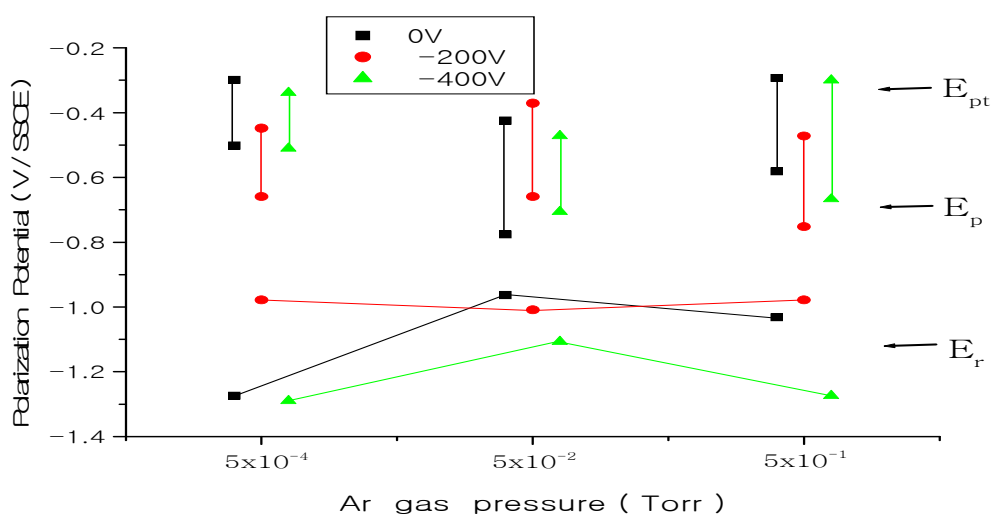


(a) Inet gas : Ar

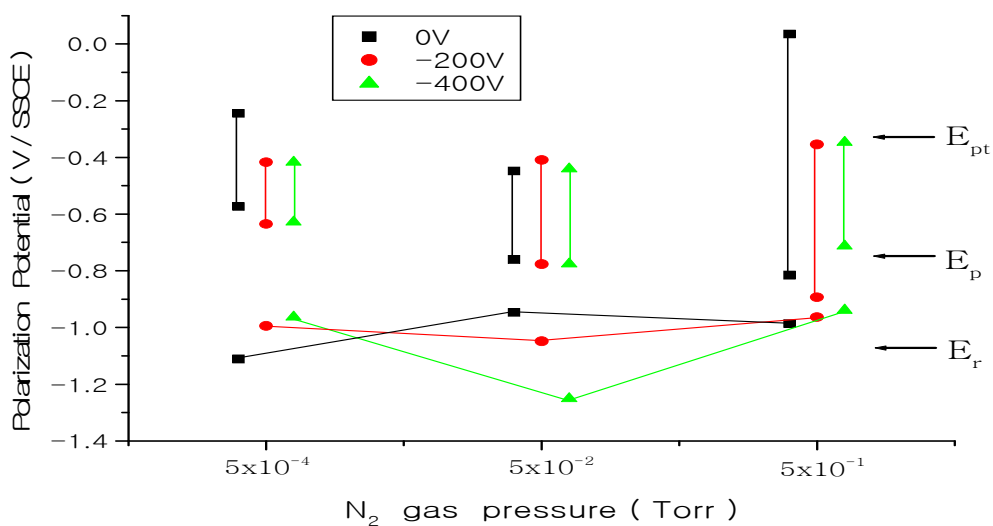


(b) Inet gas : N_2

Fig. 4.24 Corrosion tendency of Zn-Mg alloy thin films in deaerated 3% NaCl solution with passive current density(I_p)



(a) Inet gas : Ar



(b) Inet gas : N_2

Fig. 4.25 Corrosion tendency of Zn-Mg alloy thin films in deaerated 3% NaCl solution with pitting potential(E_{pt}), passive potential(E_p), rest potential(E_r) and passive region($E_{pt}-E_p$)

Classification gas press.		Before polarization	After polarization
Ar	5×10^{-1} Torr		
	5×10^{-2} Torr		
	5×10^{-4} Torr		
N ₂	5×10^{-1} Torr		
	5×10^{-2} Torr		
	5×10^{-4} Torr		

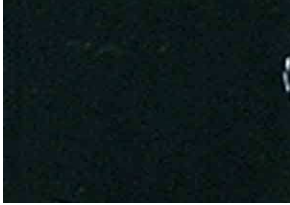
(a) Bias voltage : 0V

Fig. 4.26 Digital camera photographs for electro-chemical polarization of Zn-Mg alloy thin films

Classification gas press.		Before polarization	After polarization
Ar	5×10^{-1} Torr		
	5×10^{-2} Torr		
	5×10^{-4} Torr		
N ₂	5×10^{-1} Torr		
	5×10^{-2} Torr		
	5×10^{-4} Torr		

(b) Bias voltage : -200V

Fig. 4.26 To be continued

Classification gas press.		Before polarization	After polarization
Ar	5×10^{-1} Torr		
	5×10^{-2} Torr		
	5×10^{-4} Torr		
N ₂	5×10^{-1} Torr		
	5×10^{-2} Torr		
	5×10^{-4} Torr		

(c) Bias voltage : -400V

Fig. 4.26 To be continued

제 5장 결론

“PVD법에 의한 Zn-Mg 합금 박막의 제작과 전기화학적 내식특성 ”에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 연구에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막은 모든 조건에서 아연 중심의 막이 형성되었으며 이는 아연이 마그네슘에 비해 용점이 낮아 챔버 내에서 먼저 증발하였기 때문이며 같은 온도에서도 증기압과 원자량의 차이에 따라 도가니에서 증발되는 양이 아연이 더욱 많기 때문이다. 또한 가스압이 감소함에 따라 마그네슘의 함유량이 증가하는 것을 알 수 있었는데 그 이유는 마그네슘의 Getter 특성에 의한 영향 및 아르곤이나 질소 가스의 영향에 의한 결과로 생각된다.
- (2) 모든 조건에서 제작된 막의 결정립 크기가 나노상의 굉장히 미세한 것을 볼 수 있었는데 이는 합금 물질로 첨가된 마그네슘이 흡착 억제제와 같은 역할을 하였기 때문으로 생각된다. 또한 아르곤 및 질소 가스압이 증가할수록 막의 두께가 얇아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 변화는 아르곤 및 질소 가스의 흡착 및 흡장이 많이 일어났으며 그로 인하여 핵의 성장을 방해하였기 때문으로 생각된다. 그리고 바이어스 전압의 인가에 따라 인가되는 전압이 커질수록 막이 두꺼워 지는 경향을 나타내었는데 이는 이온 봄바드먼트 작용이 많이 일어나게 되면서 막 주위의 흡착 억제제를 제거해 주는 역할을 하기 때문에 막의 성장이 용이해진 결과로 보여 진다.

(3) 본 실험에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 XRD 결과 대부분 아연 중심의 피크가 나타났으며 가스압이 낮아짐에 따라 마그네슘 및 아연과 마그네슘의 금속간 화합물인 $MgZn_2$ 피크가 일부 나타났다. 이는 합금 박막의 대부분이 아연으로 이루어졌으며 가스압이 낮아질수록 마그네슘의 함유량이 증가하였기 때문으로 생각된다. 가스압에 따라 나타난 아연의 결정배향성은 가스압이 증가할수록 표면 에너지가 낮은 (101)면에 대한 표면에너지가 높은 (002)면의 상대강도비가 증가하였다. 이것은 가스압의 증가에 따라 표면 에너지가 높은 면(002)에 증착 금속 외 다른 잔류가스가 우선 흡착하므로 결정핵의 성장이 방해받게 되면서 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면의 성장이 용이하게 되었기 때문으로 생각된다. 따라서 결과적으로 표면에 나타나는 표면에너지가 높은 (002)면의 비율이 증가하는 것이다. 또한 XRD 결과를 통해 본 연구에서 제작한 합금 박막의 경우, 일반적으로 마그네슘이 아연에 고용될 수 있는 15% 보다도 더 많은 양이 강제고용 되었음을 알 수 있었다.

(4) 본 연구에서 Zn-Mg 합금 박막이 형성되는 과정 중 흡착 억제비터들은 막의 성장을 방해하는 역할 뿐만 아니라 일부 막에 포함, 고용되기도 하는데 이를 흡장이라고 한다. 이들 흡착과 흡장에 의해 면간격 d 가 증가하게 되는데 표면에너지가 낮은 (101)면 보다 에너지가 높은 (002)면이 더 많은 입자들과 결합함으로써 더욱 많이 증가한 것을 알 수 있었다. 그리고 가스압의 증가에 따라 이러한 영향이 더욱 많아져 면간격이 더욱 증가하였으며 가스압이 가장 낮은 5×10^{-4} Torr에서도 면간격이 많이 증가하였는데 이는 분위기 가스의 영향은

줄었으나 마그네슘의 합금량이 증가하였으므로 이에 따른 영향으로 생각할 수 있다.

(5) 본 실험에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막은 기판으로 사용한 SPCC는 물론 증착금속인 아연 잉곳이나 마그네슘 잉곳 보다는 우수한 내식 특성을 나타내었으며 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 내식 특성이 우수하였다. 이는 합금원소인 마그네슘의 영향 및 결정립이 미세화에 따른 결과로 생각되며 또한 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 표면에너지가 높은 (002)면이 우선 배향되었기 때문임을 알 수 있었다. 결정립은 부식 측면에서 볼 때 일종의 결함으로 부식환경에서 양극으로 작용 부식이 일어나게 되는데 결정립이 미세하여 이 부분이 많아지게 되면 부식에 의해 생성되는 산화피막이 활발히 표면을 덮게 된다. 따라서 오히려 부식을 억제해 주는 이러한 부식산화피막에 의해 내식성이 양호해지는 것이다. 또한 표면에너지가 높은 면의 표면 점유율이 증가함에 따라서도 이와 같은 현상이 발생하여 양호한 전기화학적 내식특성을 나타내게 되는 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 나타났듯이 PVD법 중 하나인 열전자 활성화형 이온 플레이팅법에 의해 우수한 전기화학적 내식성을 갖는 Zn-Mg 합금 박막의 제작이 가능하였다. 또한 이 박막의 형성 메카니즘 및 전기화학적 내식성의 상관관계를 통해 코팅재료에 대한 기초설계지침을 제시하였다. 향후에는 광범위한 추가 실험을 통해 이 내용을 더욱 확인하며 보완하는 연구가 필요할 것으로 생각한다.

참고문헌

1. 北田正弘, “初級金屬學”, アグネ, 1978
2. 増本健, “金屬なんでも小事典”, 講談社, 1997
3. 田尻泰久 ら, “Zn-5%Al+Mg系合金めっき鋼板の皮膜構造と耐食性”, CAMP-ISIJ, Vol.1(1998)
4. 田野和廣 ら, “Zn-Al合金めっき鋼板”, 金屬表面技術, Vol.33, No.10, 1982
5. L. M. Vaught and C. R. Schrieber, Materials Protection Mar., 1964
6. 岡 譲二, 朝野秀次郎 ら, 鐵, と鋼 68, 1982, A57
7. 酒井 ら, 日新製鋼技報, Vol.58, 37, 1988
8. E. M. 사비츠키, B. C. 크라치코 “금속이란 무엇인가”, 전파과학사, 1994
9. 이승평, “그림으로 설명하는 금속재료”, 도서출판사 청호, 1998
10. 小入塚青, et al., “表面物性工學ハンドブック”, 丸善株式會社, 1987, pp. 1-4
11. 이대길 편저, “금속표면학”, 동명사, 1992, pp. 1-6
12. 莪 義人, “표면의 과학”, Trans. 백낙승, 겸지사, 1996
13. R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28, 988, 1936
14. 莪 義人, “高分子”, 28, 258, 1976
15. F. Bashforth, J. C. Adams, "An Attempt to Test the Theories of Capillary Action", University press, Cambridge, England, 1883
16. 양훈영, “신금속재료학”, 문운당, 1996, pp. 163-177
17. 전대희, “실용방식공학”, 태화출판사, 1990

18. “日本腐食防蝕協會, “腐食防食工學概論”, pp. 1-37
19. Denny A Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", prentice Hall, 1996, pp. 1-115
20. 李明勳, “부식 및 방식의 개요”, 대우종합기계 전문기술교육, 2000
21. 沖 猛雄, 實務表面技術, 31, 172, 1984
22. B. Lewis and J. C. Anderson, "Nucleation and Growth of Thin Films", Academic Press, New York, 1978
23. 金原 榮, 藤原英夫, 薄膜, 哀華房, 1979
24. 堀越源一, 眞空技術(物理光學實驗4) 第 2版, 東大出版社, 1983
25. 林 主稅編, 眞空技術, 共立出版, 1985
26. R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28, 988, 1936
27. Brian Chapman, "Glow Discharge Process", A Wiley-Interscience Publication, 1980, pp. 139-184
28. John E. Mahan, "Physical Vapor Deposition of Thin Films", A Wiley-Interscience Publication, 2000, pp. 153-264
29. 平尾 孝, 吉全哲久, 早川 茂 共著, “薄膜技術の新潮流” pp13~23, 1998
30. 堀 越源一 著, “眞空技術 第 2 版”, 東京大學出版會, pp. 9~13, 1992
31. 林泉 著, “プラズマ工學”, 朝倉書店, pp. 19, 1990
32. 김동익, 고인용 공역, “플라즈마 금속학”, 반도출판사, pp. 23~62, 1992
33. Harcourt Brace Jovanovich, “The Materials Science of Thin Films” , Milton Ohring ACADEMIC Press. Inc, pp. 109~131.
34. 和佐清孝・早川 茂 著, “薄膜化 技術 第 2 版” , pp. 77~108

35. 岡本 幸雄, “プラズマプロセッシングの 基礎,” pp. 71~88, 1993
36. Stephen M. Rossengel, Terome J.cUOMO, William D, Westwood,
“Handbook of Plasma Processing Technology” , Noyes
Publications, pp.14~66.
37. Rointan F. Bunshah, “Handbook of Deposition Technologies for
Flms and Coatings”, Noys Publications, pp. 29-81, 1994
38. A. M. Texen, Phys. Rev., 1961, pp. 442~443
39. R. F. Bunchah: “In Deposition Technologies for Films and
Coatings” , edited by R.F Bunshah (Noyes, New JERSEY, 1982)
40. 小塚 巧, ‘イオンブレイグ法による高純度Mg薄膜コーティングに関する
研究’, 名古屋大學, 1993
41. V. Stuart, “入門 - 眞空・薄膜・スパッタリング”, 技報堂出版(株)
pp. 1-30 (1883)
42. K. D. Leaver and B. N. Chapman, “Thin Films” , The Wykehan
Publications, pp. 6-9, 1971
43. 眞下正夫, et al., “[図解]薄膜技術” , 日本表面科学會, pp. 10-12
44. R. V. Stuart, “入門 眞空・薄膜・スパッタリング”, 技報堂出版株式會社
45. 王東冬, 村田英昭, 沖 猛雄, “表面技術”, p. 382, 1990
46. J. D. Reimer, J. Vac. Sci. Technol., A2, p. 242, 1984
47. M. J. Verkerk and W. A. M. C. Brankaert, “Thin Solid Films”, p.
77, 1986