



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學博士 學位論文

강기판상에 코팅된 Zn계 PVD박막의 구조 및  
물성에 미치는 중간층의 영향

Effect of Interlayer on Structure and Physical Properties of  
Zn Series PVD Thin Films Coated on Steel Plate

指導教授 李明勳



2010年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關 시스템 工學科

裴 一 鏞

本 論 文 을 裴 一 鏞 의 工 學 博 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함

主 審 工 學 博 士 金 基 俊 印

副 審 工 學 博 士 吳 珍 錫 印

副 審 工 學 博 士 金 鍾 道 印

副 審 工 學 博 士 宋 豐 根 印

副 審 工 學 博 士 李 明 勳 印



2009年 12月 28日

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

機 關 시 스템 工 學 科

裴 一 鏞

# 목 차

목차 .....	I
List of Figures .....	V
List of Tables .....	XXiii
Abstract .....	XXV
제1장 서론 .....	1
1.1 연구 배경 및 목적 .....	1
1.2 연구 내용 .....	4
참고 문헌 .....	7
제2장 막형성과 밀착성에 대한 이론적 배경 .....	8
2.1 PVD법에 의해 제작된 금속박막의 형성 구조 .....	8
2.1.1 금속박막의 자유에너지 .....	8
2.1.2 금속박막의 물포로지와 결정배향성 .....	9
2.1.3 흡착인히비터 모델 .....	12
2.2 피막의 밀착성 .....	18
2.2.1 각종 밀착성 평가법 .....	19
2.2.2 밀착성 평가의 문제점 .....	20
2.2.3 서로 다른 방법에 의한 밀착성 평가결과의 연관성 .....	27
참고 문헌 .....	29
제3장 산소의 영향에 따른 Zn-Mg 박막의 밀착특성과 구조관계 ..	31
3.1 서론 .....	31
3.2 실험 방법 .....	32

3.2.1 진공증착법의 실험장치 .....	32
3.2.2 실험재료 .....	34
3.2.3 Zn-Mg 박막의 제작방법 .....	35
3.2.4 Zn-Mg 박막의 특성 분석 및 평가 .....	37
3.3 실험결과 및 고찰 .....	44
3.3.1 Zn-Mg 박막의 표면 원소조성 분석 .....	44
3.3.2 Zn-Mg 박막의 단면 원소조성 분석 .....	47
3.3.3 산소 대소 분위기에서 제작한 Zn-Mg 박막의 몰포로지 분석 .....	49
3.3.4 Zn-Mg 박막의 결정배향성 분석 .....	52
3.3.5 Zn-Mg 박막의 밀착성 평가 .....	56
3.3.6 Zn-Mg 박막의 내식성 평가 .....	66
3.3.7 Zn-Mg 박막의 밀착성과 막형성 메카니즘 고찰 .....	70
3.4 결론 .....	72
참고 문헌 .....	74
제4장 Zn-Mg 박막의 밀착성 향상을 위한 Al 중간층의 영향 .....	75
4.1 서론 .....	75
4.2 실험 방법 .....	77
4.2.1 진공증착법의 실험장치 .....	77
4.2.2 실험재료 .....	80
4.2.3 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 제작방법 .....	81
4.2.4 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 특성 분석 및 평가 .....	82
4.3 실험결과 및 고찰 .....	84
4.3.1 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 원소조성 분석 .....	85
4.3.2 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 몰포로지 분석 .....	87
4.3.3 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 결정배향성 분석 .....	92
4.3.4 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 밀착특성 평가 .....	97

4.3.5 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 내식특성 평가 .....	106
4.3.6 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 밀착성과 형성 메카니즘 고찰 .....	111
4.4 결론 .....	113
참고 문헌 .....	115
제5장 Al, Mg, Zn 중간층 종류별 Zn 및 Mg 단일 박막의 구조와 특성 관계 .....	116
5.1 서론 .....	116
5.2 실험 방법 .....	118
5.2.1 DC 스퍼터링법의 실험장치 .....	118
5.2.2 실험재료 .....	121
5.2.3 Zn 및 Mg 박막의 제작방법 .....	122
5.2.4 Zn 및 Mg 박막의 특성 분석 및 평가 .....	127
5.3 실험결과 및 고찰 .....	128
5.3.1 Zn 및 Mg 박막의 원소조성 분석 .....	128
5.3.2 Zn 및 Mg 박막의 몰포로지 분석 .....	133
5.3.3 Zn 및 Mg 박막의 결정배향성 분석 .....	150
5.3.4 Zn 및 Mg 박막의 구조와 밀착특성 관계 .....	164
5.3.5 Zn 및 Mg 박막의 구조와 내식특성 관계 .....	181
5.3.6 Zn 및 Mg 박막의 밀착특성과 내식특성 관계 .....	202
5.4 결론 .....	204
참고 문헌 .....	206
제6장 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 밀착성과 내식특성 ·	208
6.1 서론 .....	208
6.2 실험 방법 .....	211
6.2.1 DC 스퍼터링법의 실험장치 .....	211

6.2.2 실험재료 .....	215
6.2.3 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 제작방법 .....	215
6.2.4 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 특성 분석 및 평가 .....	220
6.3 실험결과 및 고찰 .....	223
6.3.1 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 원소조성 분석 .....	223
6.3.2 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 몰포로지 분석 .....	227
6.3.3 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 결정배향성 분석 ..	244
6.3.4 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 구조와 밀착특성 관계 .....	258
6.3.5 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 구조와 내식특성 관계 .....	273
6.3.6 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 밀착특성과 내식특성 관계 .....	287
6.3.7 Zn-Mg 합금 박막의 구조와 특성에 대한 종합적 고찰 .....	289
6.4 결론 .....	297
참고 문헌 .....	299
제7장 총괄 결론 .....	300

# List of Figures

## Chapter 1

Fig. 1.1 An example of a continuous vapour deposition apparatus .....	3
Fig. 1.2 Flow chart of the investigation .....	6

## Chapter 2

Fig. 2.1 Model of crystal growth of Zn-Mg thin film under the non-adsorption (high vacuum) .....	15
Fig. 2.2 Model of crystal growth of Zn-Mg thin film under the partial adsorption (middle vacuum) .....	16
Fig. 2.3 Model of crystal growth of Zn-Mg thin film under the total adsorption (low vacuum) .....	17
Fig. 2.4 Relation of normal road and friction force by scratch test method .....	23
Fig. 2.5 Damage example generated in scratch test .....	23
Fig. 2.6 Effect of substrate thickness and thin film thickness for critical road of scratch test .....	24
Fig. 2.7 Delaminative generation by rockwell C indentation .....	25
Fig. 2.8 Result of hammering test .....	27

## Chapter 3

Fig. 3.1 Schematic diagram vacuum apparatus for Zn-Mg thin film ..	33
Fig. 3.2 Principal schematic diagram of energy dispersive X-ray spectroscopy .....	37
Fig. 3.3 Principal schematic diagram and apparatus of scanning electron microscope apparatus .....	39
Fig. 3.4 Schematic representation of the AFM measurement .....	40
Fig. 3.5 Principal schematic diagram of X-ray diffraction apparatus ..	41
Fig. 3.6 Principal schematic diagram of scratch test apparatus .....	42

Fig. 3.7 Schematic diagram of potentiostat apparatus .....	43
Fig. 3.8 EDS graphs of Zn-Mg thin film with the Mg composition ratio (7.5~14% Mg, O <sub>2</sub> Much) .....	45
Fig. 3.9 EDS analysis result of Zn-Mg thin film with the Mg composition ratio (7.5~14% Mg, O <sub>2</sub> Much) .....	46
Fig. 3.10 EDS graphs of Zn-Mg thin film with the Mg composition ratio (7.5~14% Mg, O <sub>2</sub> little) .....	46
Fig. 3.11 EDS analysis result of Zn-Mg thin film with the Mg composition ratio (7.5~14% Mg, O <sub>2</sub> little) .....	47
Fig. 3.12 GDS analysis result of deposited Zn-Mg thin film in much oxygen atmosphere .....	48
Fig. 3.13 GDS analysis result of Zn-Mg thin film deposited in little oxygen atmosphere .....	48
Fig. 3.14 SEM surface morphology of Zn-Mg thin film with the Mg Composition Ratio (7.5~14% Mg, O <sub>2</sub> much) .....	50
Fig. 3.15 SEM images for top surface and cross section of evaporated Zn-Mg thin film with Mg composition ratio in little oxygen atmosphere .....	51
Fig. 3.16 AFM images for top surface morphology of evaporated Zn-Mg thin film with Mg composition ratio .....	52
Fig. 3.17 HR-XRD patterns of Zn-Mg thin film at various Mg/Zn ratio in much oxygen atmosphere .....	54
Fig. 3.18 HR-XRD patterns of Zn-Mg thin film at various Mg/Zn ratio in little oxygen atmosphere .....	55
Fig. 3.19 XRD pattern relation of much O <sub>2</sub> content in evaporation metal .....	55
Fig. 3.20 XRD patterns of Zn-Mg thin film with O <sub>2</sub> and Mg content .....	56
Fig. 3.21 Acoustic emission and normal load of 92.5Zn-7.5Mg thin film in much O <sub>2</sub> content .....	58

Fig. 3.22 Acoustic emission and normal load of 90Zn-10Mg thin film in much O <sub>2</sub> content .....	59
Fig. 3.23 Acoustic emission and normal load of 89Zn-11Mg thin film in much O <sub>2</sub> content .....	59
Fig. 3.24 Acoustic emission and normal load of 87Zn-13Mg thin film in much O <sub>2</sub> content .....	60
Fig. 3.25 Acoustic emission and normal load of 86Zn-14Mg thin film in much O <sub>2</sub> content .....	60
Fig. 3.26 Acoustic emission and normal load of Zn-Mg thin film in much O <sub>2</sub> content .....	61
Fig. 3.27 Acoustic emission and normal load of 92.5Zn-7.5Mg thin film in little O <sub>2</sub> content .....	61
Fig. 3.28 Acoustic emission and normal load of 90Zn-10Mg thin film in little O <sub>2</sub> content .....	62
Fig. 3.29 Acoustic emission and normal load of 89Zn-11Mg thin film in little O <sub>2</sub> content .....	62
Fig. 3.30 Acoustic emission and normal load of 87Zn-13Mg thin film in little O <sub>2</sub> content .....	63
Fig. 3.31 Acoustic emission and normal load of 86Zn-14Mg thin film in little O <sub>2</sub> content .....	63
Fig. 3.32 Acoustic emission and normal load of Zn-Mg thin film in little O <sub>2</sub> content .....	64
Fig. 3.33 Relation between grain size and critical load .....	65
Fig. 3.34 Relation between intermetallic compound and critical load ..	65
Fig. 3.35 Anodic polarization curves of Zn-Mg thin film measured at 3% NaCl solution in the case of much O <sub>2</sub> content .....	68
Fig. 3.36 Anodic polarization curves of Zn-Mg thin film measured at 3% NaCl solution in the case of little O <sub>2</sub> content .....	68
Fig. 3.37 Passive current density (I <sub>p</sub> ) and Pitting current density(I <sub>pt</sub> ) of Zn-Mg thin film measured in deaerated 3 % NaCl	

solution with Mg content increase .....	69
Fig. 3.38 Passive potential ( $E_p$ ) and pitting potential ( $E_{pt}$ ) of Zn-Mg thin film measured in deaerated 3 % NaCl solution with Mg content increase .....	70
Fig. 3.39 Corrosion resistance formation mechanism of Zn-Mg thin film prepared with a evaporated element compound .....	71

#### Chapter 4

Fig. 4.1 Zn-Mg phase diagram .....	77
Fig. 4.2 Schematic diagram of vacuum evaporation apparatus for Zn-Mg thin films .....	78
Fig. 4.3 Thin film formation procedures of PVD method .....	85
Fig. 4.4 EDS graphs of (Zn-Mg)/Al thin film inserted Al interlayer ·	86
Fig. 4.5 EDS analysis result of Zn-Mg thin film inserted Al interlayer .....	87
Fig. 4.6 SEM photographs for top surface and cross section of Zn-Mg thin films at Mg/Zn ratio with Al interlayer .....	89
Fig. 4.7 EDS analysis of cluster particle and surface morphology with Mg contentr .....	89
Fig. 4.8 EDS analysis of surface morphology by grain size .....	90
Fig. 4.9 EDS analysis of surface morphology by grain size(Al, O <sub>2</sub> ) ···	90
Fig. 4.10 Increase of adsorption activity and effect of temporar vacuum improvement with Mg/Zn content increase .....	91
Fig. 4.11 SEM morphology for formation mechanism of Zn-Mg thin film .....	91
Fig. 4.12 Comparative analysis of Fe substrate morphology and Al/Fe substrate morphology .....	92
Fig. 4.13 XRD patterns of Zn-Mg thin film at various Mg/Zn ratio with Al interlayer .....	94
Fig. 4.14 Intermetallic compound share of Zn-Mg alloy thin films	

at various Mg/Zn ratio with Al interlayer .....	95
Fig. 4.15 Change of d-value on (002) on (101) plane of Zn-Mg thin film at various Mg/Zn ratio with existence and nonexistence Al interlayer .....	95
Fig. 4.16 Formative relation intermetallic compound and solid solution with Mg/Zn increase .....	96
Fig. 4.17 (002)/(101) relative intensity of Zn-Mg thin film alloy thin films at various Mg/Zn ratio with Al interlayer .....	96
Fig. 4.18 Scratch channel of Zn-Mg thin film with Al interlayer .....	100
Fig. 4.19 Relation grain size and delamination width of Zn-Mg thin film with Al interlayer .....	101
Fig. 4.20 Relation between MgZn <sub>2</sub> intermetallic compound and delamination width of Zn-Mg thin film with Al interlayer .....	101
Fig. 4.21 Relation between (002)/(101) relative intensity and delamination width of Zn-Mg thin film with Al interlayer .....	102
Fig. 4.22 Acoustic emission and critical load of 92.5Zn-7.5Mg thin film inserted Al interlayer .....	102
Fig. 4.23 Acoustic emission and critical load of 90Zn-10Mg thin film inserted Al interlayer .....	103
Fig. 4.24 Acoustic emission and critical load of 89Zn-11Mg thin film inserted Al interlayer .....	103
Fig. 4.25 Acoustic emission and critical load of 87Zn-13Mg thin film inserted Al interlayer .....	104
Fig. 4.26 Acoustic emission and critical load of 86Zn-14Mg thin film inserted Al interlayer .....	104
Fig. 4.27 Acoustic emission and critical load of Zn-Mg thin film inserted Al interlayer .....	105
Fig. 4.28 Critical load of Zn-Mg thin film and (Zn-Mg)/Al thin film with O <sub>2</sub> existence .....	105
Fig. 4.29 Anodic polarization curves of (Zn-Mg)/Al thin film measured	

in deaerated 3% NaCl solution with Mg content increase .....	108
Fig. 4.30 Passive current( $I_p$ ) of (Zn-Mg)/Al thin film measured	
in deaerated 3% NaCl solution with Mg content increase .....	109
Fig. 4.31 Passive potential( $E_p$ ) and Pitting potential( $E_{pt}$ ) of (Zn-Mg)/Al	
thin film measured in deaerated 3 % NaCl solution with Mg	
content increase .....	109
Fig. 4.32 Rest potential( $E_r$ ) of (Zn-Mg)/Al thin film measured in	
deaerated 3 % NaCl solution with Mg content increase .....	110
Fig. 4.33 Relation between passive current( $I_p$ ) of (Zn-Mg)/Al	
thin film and critical load .....	110
Fig. 4.34 Analysis of mutual relation about formation process and	
adhesion of Zn-Mg alloy films with Al interlayer .....	112

## Chapter 5

Fig. 5.1 Schematic diagram and vacuum chamber of DC sputtering	
apparatus .....	119
Fig. 5.2 Ionization and activation state of Zn evaporation particle .....	120
Fig. 5.3 Ionization and activation state of Mg evaporation particle .....	120
Fig. 5.4 Shape of Zn, Mg, Al target for DC sputter .....	123
Fig. 5.5 Plasma photograph of Zn target by DC sputter .....	126
Fig. 5.6 Plasma photograph of Mg target by DC sputter .....	126
Fig. 5.7 EDS graphs of Zn thin film deposited at various Ar gas	
pressure in bias voltage -200 V .....	130
Fig. 5.8 EDS analysis result of Zn thin film deposited at various	
Ar gas pressure in bias voltage -200 V .....	130
Fig. 5.9 EDS graphs of Mg thin film deposited at various Ar gas	
pressures in bias voltage -200 V .....	132
Fig. 5.10 EDS analysis result of Mg thin film deposited at various	
Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	132
Fig. 5.11 SEM photographs for top surface and cross section of	

Zn thin film deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate .....	136
Fig. 5.12 SEM photographs for top surface and cross section of Zn/Al thin film deposited at different Ar gas pressures on Al interlayer .....	137
Fig. 5.13 SEM photographs for top surface and cross section of Zn/Mg thin film deposited at different Ar gas pressures on Mg interlayer .....	138
Fig. 5.14 SEM photographs for surface morphology of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	139
Fig. 5.15 SEM photographs for cross section morphology of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	140
Fig. 5.16 Grain size of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	141
Fig. 5.17 Cross section thickness of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	141
Fig. 5.18 SEM photographs for top surface and cross section of Mg thin film deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate .....	144
Fig. 5.19 SEM photographs for top surface and cross section of Mg/Al thin film deposited at different Ar gas pressures on Al interlayer .....	145
Fig. 5.20 SEM photographs for top surface and cross section of Mg/Zn thin film deposited at different Ar gas pressures on Zn interlayer .....	146
Fig. 5.21 SEM photographs for surface morphology of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	147

Fig. 5.22 SEM photographs for cross section morphology of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	148
Fig. 5.23 Grain size of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	149
Fig. 5.24 Cross section thickness of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	149
Fig. 5.25 Geometry of crystallographic planes for the hexagonal Zn lattice .....	152
Fig. 5.26 Schematic illustration showing (101), (100) and (002) surface of hexagonal structure .....	153
Fig. 5.27 HR-XRD diffraction patterns of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate .....	153
Fig. 5.28 Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	154
Fig. 5.29 HR-XRD diffraction patterns of Zn/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on Al interlayer .....	154
Fig. 5.30 Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Zn/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on Al interlayer .....	155
Fig. 5.31 HR-XRD diffraction patterns of Zn/Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on Mg interlayer .....	155
Fig. 5.32 Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Zn/Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on Mg interlayer .....	156
Fig. 5.33 Relative intensity of Zn thin film .....	156
Fig. 5.34 Relation of relative intensity and grain size of Zn thin film ..	157
Fig. 5.35 HR-XRD diffraction patterns of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate .....	159
Fig. 5.36 Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	159
Fig. 5.37 HR-XRD diffraction patterns of Zn/Al thin film deposited	

at various Ar gas pressures on SPCC substrate .....	160
Fig. 5.38 Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Zn/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	160
Fig. 5.39 HR-XRD diffraction patterns of Mg/Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate .....	161
Fig. 5.40 Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Mg/Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	161
Fig. 5.41 Relative intensity of Mg thin film .....	162
Fig. 5.42 Relation of relative intensity and grain size of Mg thin film ..	162
Fig. 5.43 Relation between vapour pressure and temperature on Mg ....	163
Fig. 5.44 Adhesion properties of Zn series thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test	167
Fig. 5.45 Delamination width analysis result of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	167
Fig. 5.46 Relation grain size and delamination width of Zn thin film ·	168
Fig. 5.47 Relation between relative intensity and delamination width of Zn thin film .....	168
Fig. 5.48 Acoustic emission signals and frictional road of Zn thin film deposited at various Ar gas pressure on SPCC substrate as results of scratch test .....	171
Fig. 5.49 Acoustic emission signals and frictional road of Zn/Mg thin film deposited at various Ar gas pressure on SPCC substrate as results of scratch test .....	171
Fig. 5.50 Acoustic emission signals and frictional road of Zn/Al thin film deposited at various Ar gas pressure on SPCC substrate as results of scratch test .....	172
Fig. 5.51 Critical road(Lc) of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test .....	172
Fig. 5.52 Failure mechanism of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test .....	173

Fig. 5.53 Adhesion properties of Mg series thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test .....	176
Fig. 5.54 delamination width of Mg thin film .....	176
Fig. 5.55 Relation between grain size and delamination width of Mg thin film .....	177
Fig. 5.56 Relation between relative intensity and delamination width of Zn thin film .....	177
Fig. 5.57 Acoustic emission signals and frictional road of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test .....	178
Fig. 5.58 Acoustic emission signals and frictional road of Mg/Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test .....	178
Fig. 5.59 Acoustic emission signals and frictional road of Mg/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test .....	179
Fig. 5.60 Critical road( $L_c$ ) of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test .....	179
Fig. 5.61 Failure mechanism of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test .....	180
Fig. 5.62 Relation between critical load( $L_c$ ) of Mg and Zn thin film ..	180
Fig. 5.63 Adhesive relation between of single and multi thin film .....	181
Fig. 5.64 Anodic polarization curves of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution ..	186
Fig. 5.65 Anodic polarization curves of Zn/Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution ..	187
Fig. 5.66 Anodic polarization curves of Zn/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution ..	187

Fig. 5.67 Corrosion process mechanism of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures .....	188
Fig. 5.68 Basic anodic polarization curve of potentials and current density .....	188
Fig. 5.69 Corrosion tendency of Zn thin film in deaerated 3% NaCl solution with rest potential( $E_r$ ) .....	189
Fig. 5.70 Passive current density( $I_p$ ) of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution ..	189
Fig. 5.71 Grain size and Current density( $I_p$ ) of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution ·	190
Fig. 5.72 Corrosion tendency of Zn thin film in deaerated 3 % NaCl solution with pitting potential( $E_{pt}$ ), passive potential( $E_p$ ) and passive region( $E_{pt}-E_p$ ) .....	190
Fig. 5.73 Grain size and (002)/(101) relative intensity of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution .....	191
Fig. 5.74 The effect of morphology of Zn thin film on corrosion process .....	191
Fig. 5.75 Anodic polarization curves of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution .....	195
Fig. 5.76 Anodic polarization curves of Zn+Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution ..	195
Fig. 5.77 Anodic polarization curves of Mg/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution ....	196
Fig. 5.78 Corrosion tendency of Mg thin film in deaerated 3 % NaCl solution with rest potential( $E_r$ ) .....	196
Fig. 5.79 Passive current density( $I_p$ ) of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution ..	197
Fig. 5.80 Grain size and current density( $I_p$ ) of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution	197

Fig. 5.81 Corrosion tendency of Mg thin film in deaerated 3% NaCl solution with pitting potential( $E_{pt}$ ), passive potential( $E_p$ ) and passive region( $E_{pt}-E_p$ ) .....	198
Fig. 5.82 Corrosion process mechanism of Mg/Al thin film deposited at various Ar gas pressures .....	198
Fig. 5.83 Galvanic current and potential of Zn thin film at Ar gas pressures .....	201
Fig. 5.84 Galvanic current and potential of Mg thin film at Ar gas pressures .....	201
Fig. 5.85 Relation between formation process, adhesion and corrosion resistance of Zn, Mg thin film .....	203

## Chapter 6

Fig. 6.1 Schematic diagram and vacuum chamber of DC sputtering apparatus for Zn-Mg thin film .....	212
Fig. 6.2 Ionization and activation state of Mg evaporation particle .....	213
Fig. 6.3 Ionization and activation state of Zn evaporation particle .....	213
Fig. 6.4 Ionization and activation state of Zn-Mg evaporation particle .....	214
Fig. 6.5 Plasma photograph of Zn, Mg target by DC sputter .....	220
Fig. 6.6 EDS graphs of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	224
Fig. 6.7 EDS analysis result of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	224
Fig. 6.8 EDS graphs of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	226
Fig. 6.9 EDS analysis result of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	226
Fig. 6.10 Relation between crucible temperature and vapour pressure .....	227
Fig. 6.11 SEM photographs for top surface of $^{86}\text{Zn}$ - $^{14}\text{Mg}$ thin films deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate .....	229

Fig. 6.12 SEM photographs for top surface of 92Zn-8Mg thin films deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate	230
Fig. 6.13 SEM photographs for top surface of 95Zn-5Mg thin films deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate	231
Fig. 6.14 SEM photographs for top surface of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate	232
Fig. 6.15 SEM photographs for cross section of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate	233
Fig. 6.16 Grain size of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V	234
Fig. 6.17 Cross section thickness of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200V	234
Fig. 6.18 SEM photographs for top surface of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate	237
Fig. 6.19 SEM photographs for top surface of (92Zn-8Mg)/Al thin film deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate	238
Fig. 6.20 SEM photographs for top surface of (95Zn-5Mg)/Al thin film deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate	239
Fig. 6.21 SEM photographs for surface morphology of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V	240
Fig. 6.22 SEM photographs for surface morphology of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V	241
Fig. 6.23 Grain size of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V	242
Fig. 6.24 Cross section thickness of (Zn-Mg)/Al thin film deposited	

at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	242
Fig. 6.25 The effect of gas pressures and Mg content on (Zn-Mg)/Al thin film .....	243
Fig. 6.26 HR-XRD diffraction patterns of 95Zn-5Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	248
Fig. 6.27 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of 95Zn-5Mg thin film deposited at various Ar gas pressures	248
Fig. 6.28 HR-XRD diffraction patterns of 92Zn-8Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	249
Fig. 6.29 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of 92Zn-8Mg thin film deposited at various Ar gas pressures	249
Fig. 6.30 HR-XRD diffraction patterns of 86Zn-14Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	250
Fig. 6.31 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of 86Zn-14Mg thin film deposited at various Ar gas pressures	250
Fig. 6.32 Relative intensity of Zn-Mg thin film .....	251
Fig. 6.33 Relation of relative intensity and grain size of Zn-Mg thin film .....	251
Fig. 6.34 HR-XRD diffraction patterns of (95Zn-5Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	254
Fig. 6.35 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of (95Zn-5Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures .....	254
Fig. 6.36 HR-XRD diffraction patterns of (92Zn-8Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	255
Fig. 6.37 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of (92Zn-8Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures .....	255
Fig. 6.38 HR-XRD diffraction patterns of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate ..	256

Fig. 6.39 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures .....	256
Fig. 6.40 Relative intensity of (Zn-Mg)/Al thin film .....	257
Fig. 6.41 Relation of relative intensity and grain size of (Zn-Mg)/Al thin film .....	257
Fig. 6.42 Adhesion properties of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test .....	259
Fig. 6.43 Delamination width analysis result of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V .....	260
Fig. 6.44 Relation grain size and delamination width of Zn-Mg thin film .....	260
Fig. 6.45 Relation between relative intensity and delamination width of Zn-Mg thin film .....	261
Fig. 6.46 Acoustic emission signals and frictional road of 95Zn-5Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	262
Fig. 6.47 Acoustic emission signals and frictional road of 92Zn-8Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	263
Fig. 6.48 Acoustic emission signals and frictional road of 86Zn-14Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	263
Fig. 6.49 Critical road(Lc) of Zn-Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	264
Fig. 6.50 Failure mechanism of Zn-Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	264
Fig. 6.51 Adhesion properties of Zn-Mg thin film deposited on SPCC	

substrate as results of scratch test .....	266
Fig. 6.52 Delamination width analysis result of (Zn-Mg)/Al thin film deposited in bias voltage -200 V .....	267
Fig. 6.53 Relation grain size and delamination width of (Zn-Mg)/Al thin film .....	267
Fig. 6.54 Relation between relative intensity and delamination width of (Zn-Mg)/Al thin film .....	268
Fig. 6.55 Acoustic emission signals and frictional road of (95Zn-5Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	270
Fig. 6.56 Acoustic emission signals and frictional road of (92Zn-8Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	270
Fig. 6.57 Acoustic emission signals and frictional road of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	271
Fig. 6.58 Critical road(Lc) of (Zn-Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	271
Fig. 6.59 Failure form of (Zn-Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	272
Fig. 6.60 Critical road(Lc) of Zn series thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test .....	272
Fig. 6.61 Anodic polarization curves of 95Zn-5Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution .....	275
Fig. 6.62 Anodic polarization curves of 92Zn-8Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution .....	276
Fig. 6.63 Anodic polarization curves of 86Zn-14Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl	

solution .....	276
Fig. 6.64 Passive current density( $I_p$ ) of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution .....	277
Fig. 6.65 Grain size and current density( $I_p$ ) of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution .....	277
Fig. 6.66 Relation between relative intensity and current density( $I_p$ ) of Zn thin film deposited in deaerated 3 % NaCl solution ...	278
Fig. 6.67 Corrosion tendency of Zn-Mg thin film in deaerated 3 % NaCl solution with rest potential( $E_r$ ) .....	278
Fig. 6.68 Corrosion tendency of Zn-Mg thin film in deaerated 3 % NaCl solution with pitting potential( $E_{pt}$ ), passive potential( $E_p$ ) and passive region( $E_{pt}-E_p$ ) .....	279
Fig. 6.69 The effect of Mg of Zn-Mg thin film on corrosion process	279
Fig. 6.70 Anodic polarization curves of (95Zn-5Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution .....	282
Fig. 6.71 Anodic polarization curves of (92Zn-8Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution .....	283
Fig. 6.72 Anodic polarization curves of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution .....	283
Fig. 6.73 Passive current density( $I_p$ ) of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution .....	284
Fig. 6.74 Grain size and current density( $I_p$ ) of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution .....	284

Fig. 6.75 Relation between relative intensity and current density( $I_p$ ) of (Zn-Mg)/Al thin film deposited in deaerated 3 % NaCl solution .....	285
Fig. 6.76 Corrosion tendency of (Zn-Mg)/Al thin film in deaerated 3 % NaCl solution with rest potential( $E_r$ ) .....	285
Fig. 6.77 Corrosion tendency of (Zn-Mg)/Al thin film in deaerated 3 % NaCl solution with $E_{pt}$ , $E_p$ and $E_{pt}-E_p$ .....	286
Fig. 6.78 Corrosion process mechanism of (Zn-Mg)/Al thin film at various Ar gas pressures .....	286
Fig. 6.79 Relation between formation process, adhesion and corrosion resistance of Zn-Mg, (Zn-Mg)/Al thin film .....	288
Fig. 6.80 HRTEM images and selected area diffraction pattern(SADP) of Zn-Mg thin film with Al interlayer .....	290
Fig. 6.81 Analysis on crystalline structure of Zn-Mg thin film .....	294
Fig. 6.82 Analysis on crystalline structure of (Zn-Mg)/Al thin film ..	295
Fig. 6.83 EDS analysis for cross section of Zn-Mg and (Zn-Mg)/Al thin film .....	296
Fig. 6.84 Cross section morphology of Zn-Mg and (Zn-Mg)/Al thin film analyzed by TEM .....	296

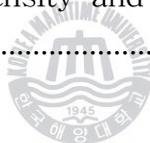
## List of Table

### Chapter 2

Table 2.1 Test method of various adhesion force .....	20
Table 2.2 Evaluation result by a various method .....	28

### Chapter 3

Table 3.1 Ionization energy of several elements .....	34
Table 3.2 Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen .....	35
Table 3.3 Deposition conditions of Zn-Mg thin film .....	36
Table 3.4 Critical load and acoustic emission of Zn-Mg thin film after scratch test .....	64
Table 3.5 Relation of current density and polarization potential with existence oxygen .....	69



### Chapter 4

Table 4.1 Ionization energy of several elements .....	80
Table 4.2 Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen .....	80
Table 4.3 Deposition conditions of (Zn-Mg)/Al thin films .....	82

### Chapter 5

Table 5.1 Ionization energy of several elements .....	121
Table 5.2 Measurement result of Zn, Mg, Al target .....	123
Table 5.3 Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen .....	124
Table 5.4 Pre-sputter and bombardment cleaning parameters of Zn, Mg thin film on the substrates .....	124
Table 5.5 Sputter parameters of Zn thin film on the substrates .....	125

Table 5.6 Sputter parameters of Mg thin film on the substrates .....	125
Table 5.7 Surface free energy of Zn .....	152
Table 5.8 Relation between vapour-pressure and temperature of Mg ·	163

## Chapter 6

Table 6.1 Ionization energy of several elements .....	214
Table 6.2 Measurement result of Zn, Mg, Al target .....	217
Table 6.3 Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen .....	217
Table 6.4 Pre-sputter and bombardment cleaning parameters of Zn, Mg thin film on the substrates .....	218
Table 6.5 Sputter parameters of Zn-Mg thin film on the substrates ..	219
Table 6.6 Sputter parameters of (Zn-Mg)/Al thin film on the substrates .....	219
Table 6.7 Surface free energy of Zn .....	245
Table 6.8 Surface free energy of Mg .....	245

# **Effect of Interlayer on Structure and Physical Properties of Zn Series PVD Thin Films Coated on Steel Plate**

**IL-YONG BAE**

**Department of Marine System Engineering  
Graduate School of Korea Maritime University**

## **Abstract**

When preparing for PVD thin films in vacuum condition, morphology and crystal structure of the thin films are formed in accordance with deposition conditions such as bias voltage, gas pressure and substrate temperature etc.. Also, the influence of various residual gases that remain or whichever be made within vacuum chamber can not be overlooked at all times. In addition the adhesion property of thin film may show difference depending on the influence of various residual gases having morphology and crystal structure of thin films formed by PVD process in vacuum condition. In general, adhesion can be improved by inserting an interlayer between substrate and thin film, reinforcing bond through increased deposition area, suppressing plastic deformation by reinforcement of substrate material, relieving stress gradient and making duplex surface treatment by plasma.

Accordingly, thin film formation mechanism and relationship with adhesion which may change by inserting Al interlayer between steel substrate and Zn-Mg thin film are studied. That is, various thin films were prepared using PVD evaporation method on steel substrates depending on existence of Al interlayer, thickness of Al interlayer and Mg content. Zn-Mg thin film for each Al thickness existence of Al interlayer were investigated by observing morphology observation, elemental composition, degree of deformation and crystal structure analysis that considers the amount of Zn-Mg compound and distribution. Also, evaluation of adhesion property of Zn-Mg thin film was performed by making powdering test, scratch test and polarization measurement etc..

From the results, correlation between Al interlayer and adhesion of Zn-Mg alloy thin film is as follows : If metallic Zn and Mg particles are evaporated on Al interlayer-substrate, oxide such as  $Al_2O_3$  on the surface is removed by the thermal energy generated by evaporation of Zn-Mg alloy thin film to scatter in the form of  $Al_2O$  gas. Therefore, adhesion becomes excellent for the surface between Al interlayer and Zn-Mg evaporation substance because of precise metal bonding. Scratch test showed smaller exfoliation width for the substrate with Al interlayer than the one having no interlayer. On the other hand, deposition process of Zn-Mg thin film on Fe substrate having no Al interlayer is as follows : FeO oxide layer on Fe substrate is partially destroyed by ion bombardment cleaning. Then, FeO combines with Mg and Zn to form MgO and ZnO, remaining on the surface of the substrate. Such oxide films seem to reduce adhesion of Zn-Mg thin film.

# 제1장 서론

## 1.1 연구 배경 및 목적

최근 과학기술의 발달과 더불어 조선, 자동차, 토목, 건축, 기계, 가전 등의 각종 산업분야에서 사용되는 강재의 수요는 점점 증가 추세에 있다. 이와 같은 가운데 다양한 분야에서 사용되고 있는 강재는 그 사용 환경이 더욱 가혹화 되면서 다른 소재와의 비교-경쟁력 향상이 요구 되고 있다. 더구나 최근에는 전 세계적 화제(issue)가 되고 있는 자원, 에너지, 환경 측면에 있어서도 강재의 장수명화 중요성이 대두되고 있는 실정이다. 현재 강재의 내식성 용도로 주로 사용되고 있는 것은 아연(Zn)을 용융 또는 전기 도금한 Zn 표면처리 강판으로 이에 대한 수요가 다양하게 급증하고 있음은 물론 더욱더 향상된 내식성의 새로운 Zn계 표면처리강판이 요구되고 있는 실정이다.

일반적으로 강재의 고내식성 향상용 표면처리에 사용되는 Zn 도금은 물(H<sub>2</sub>O)이나 산소(O<sub>2</sub>)가 존재하는 일반 환경 중 Zn 도금 표면에 형성하게 된 Zn(OH)<sub>2</sub>나 ZnO와 같은 부동태 산화피막에 의해 모재인 Fe를 차단-보호하는 특성을 갖는다. 또한 이와 같은 Zn 도금 표면처리강판은 사용 중 도금 표면에 결함이 발생하여 그 도금 하지의 Fe모재가 노출하게 되면 상대적으로 이온화 경향이 커서 활성도가 높은 Zn이 Fe를 대신하여 희생부식을 한다. 즉, 이 Zn은 Fe에 대해 양극작용( $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ )을 하므로서 장기간 모재 Fe를 음극방식( $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ )시키는 역할을 한다. 따라서 강판의 내식성 표면처리 도금소재는 Zn계 금속이 가장 많이 사용되고 있고, 그 사용량은 다양한 분야에서 점점 확대되고 있는 추세이다.

한편, 지금까지 주로 용융도금(hot dipping)이나 전기도금(electrolytic plating)과 같은 습식공정으로 생산되는 Zn계 표면처리강판은 생산성이나 경제성 등이 우수하지만 환경폐수 처리 문제, 전기·전자기기의 폐기물처리 지침인 WEEE(Waste from electrical and electronic equipment, 2006), 특정 유해 폐기물처리 지침인 RoHS(Restriction of hazardous substances, 2006), 화학물질의 등록, 평가, 인가에 대한 지침인 Reach(Registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals, 2006), 유해물질 사용규제인 ELV(End of life vehicle, 2006) 등과

같이 유럽과 일본을 중심으로 하는 환경규제 강화에 대한 부담, 복잡한 생산 공정에 따른 일정 균질 유지제어 곤란 등의 문제점이 해결해야 할 현안으로 제기되고 있다. 더구나 이러한 습식 도금법 중에서 용융 Zn 도금법은 고내식용을 위한 다양한 합금 원소의 첨가-제조가 어렵고, 목적용도에 따라서는 불필요하게 생성되는 양쪽면 도금 문제와 용융 Zn 도금중 Fe계면과의 과도한 합금층 생성에 따른 물성 불량 등의 문제가 종종 발생하고 있다. 또한 전기 Zn 도금법의 경우에 있어서도 전처리 공정의 어려움이나 내식용 도금가능 금속원소가 제한되는 등의 문제점을 가지고 있다.

따라서 최근에는 기존의 Zn계 표면처리의 한계점을 개선시키기 위해서 신개념의 건식공정(dry process)에 의한 Zn계 막제작 연구가 시도되고 있다<sup>(1~4)</sup>. 건식공정은 무공해 진공프로세스로서 고내식성 신재료 개발, 국내외 환경규제 대비, 글로벌 경쟁, 재료의 재활용성 등이 우수하다. 또한 Zn계 건식 코팅은 모든 원소의 금속에 대해 증착 및 합금이 가능한 코팅법으로서 습식도금법으로 불가능한 Zn-Al, Zn-Mg, Zn-Al-Mg, Zn, Zn-Ni, Zn-Cr, Zn-Ti 등도 다양한 합금형태로 코팅이 가능하고, 표면의 물포로지(morphology)가 나노 입자상의 박막이 형성되는 양질의 코팅막을 생산할 수 있다. 이에 따라 상기와 같이 강기판상에 다양한 Zn계 고내식 합금막의 연구가 실험실적 규모의 건식 프로세스에 의해 보고되고 있는 상황이다.

그러나 대형 강재의 표면코팅 실용화를 위한 목적의 전단계로서 시도하는 Fig. 1.1과 같이 대형 건식 고속 파일럿(pilot, PLT) 프로세스에 의한 증착 방법에서는 실험실적 소규모 프로세스와는 달리 종종 밀착성 불량에 따른 박리나 균열 현상 등의 문제가 발생하여 실용화의 곤란함이 보고되고 있다. 따라서 이러한 원인규명 및 대책은 물론 막형성 메커니즘과 특성관계를 해석하고 정립하는 것이 중요하게 대두되고 있다. 특히, 건식 PLT에 의한 Zn계 막제작 시도에 있어서는 진공용기 내에서 아웃게싱(outgassing)되는 방출 가스와 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등과 같은 누설유입가스 등에 의해 문제가 야기된다. 또한 확산펌프(diffusion pump, DP)의 구조적 불안정 역류가스 유입 현상 등에 의한 밀착성과 내식성 문제가 발생하여 실용화가 곤란한 상황이다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 과제로서는 방출 및 유입 가스에 따른 막재료의 구조와 밀착특성 영향을 해석하고, 방출 및 유입 가스 고려 밀착성 향상을 위한

막재료의 프로세스 대책을 강구할 필요가 있다. 또한 건식 프로세스에 의한 박막형성 메커니즘 및 특성 관계 해석에 있어서는 증착입자의 열에너지에 의한 확산 이동도 관점은 물론 진공 중 존재하는 Ar 등의 흡착 작용을 고려하여 해석하고, 성분, 조직, 구조, 결정배향성 등의 특성관계를 평가하여 PVD법에 의한 Zn계 박막 설계응용지침을 제시하는 것이 중요하다고 사료된다<sup>(5)</sup>.

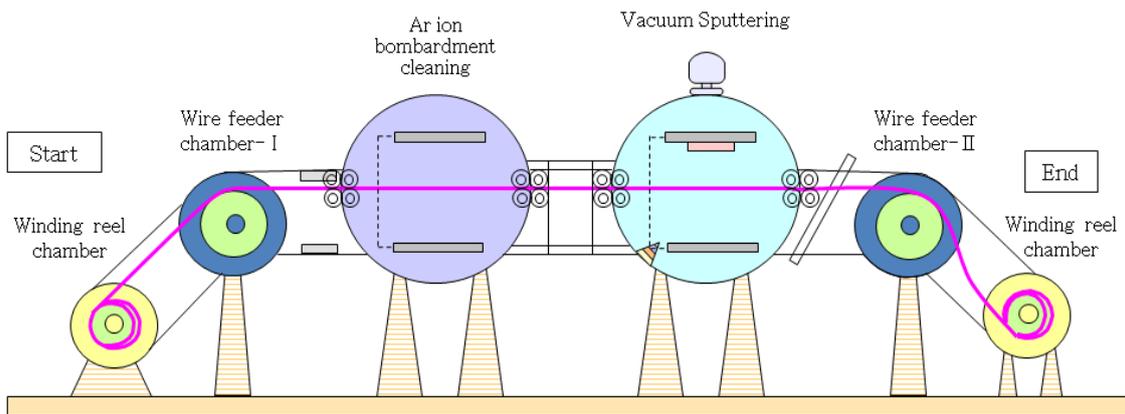


Fig. 1.1 An example of a continuous vapour deposition apparatus

본 연구에서는 각종 산업분야에서 내식코팅으로 많이 사용되고 있는 Zn과 실용금속 중 가장 가벼우면서 비강도 및 치수 안정성이 뛰어난 Mg를 사용하여 Zn-Mg의 합금 박막을 제작하였고, 모재와 코팅층 사이에 Al, Zn, Mg과 같은 희생양극 삽입하여 막을 형성시켰다. 일반적으로 Fe에 대해 희생양극역할을 하는 Al, Zn 및 Mg과 같은 금속원소는 성분합금이나 조직적인 관점에서 여러가지 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 한편, 내식성과 밀착성 등에 대한 상관관계 연구는 미진한 실정이다. 또한 본 연구에서는 Ar가스압에 의한 진공도와 Mg함량을 변수로 하여 Zn계 박막을 제작하였고, 박막의 증착과정 중 가스압의 변화가 흡착 인히비터로 작용해서 박막의 물포로지와 결정배향성에 중요한 영향을 미치는 것을 분석하므로써 이와 같은 요소들이 밀착성과 내식성에 미치는 영향을 종합적으로 고찰해 보았다<sup>(6~11)</sup>. 그리고 이것이 산소 유무에 따라 변화하는 Zn-Mg 박막의 구조가 밀착특성에 미치는 영향을 해석하고, Zn-Mg 박막의 밀착성 향상을 위한 방안으로 Al 중간층 삽입에 따른 유효성을 검토해 보았다. 그 후에는 Al 중간층 유무에 따른 단일 Zn, Mg 박

막과 Zn-Mg 합금박막의 형성구조변화 원인은 물론 이들 구조가 밀착성과 내식 특성 등의 물성에 미치는 관계를 해석-확인하므로써 강기판재의 고내식용 코팅막 제작의 실용프로세스의 응용 설계에 기초적인 지침을 제시하고자 한다.

## 1.2 연구 내용

친환경 프로세스 방법인 PVD법을 이용하여 Al 중간층 유무에 따른 Zn, Mg 및 Zn-Mg 박막을 제작하였다. 제작된 박막에 대해 재료의 성분, 가스압 변화에 따른 물포로지, 결정배향성과 내식성, 밀착성과의 특성을 규명하여 이들의 상관관계를 해석하였고, 친환경 코팅박막의 설계지침을 제공하고자 하였다.

본 논문은 이상의 연구 성과를 정리해서 다음과 같이 총 7장으로 구성되어 있으며, 그 주된 내용은 다음과 같다.

제 1장에서는 서론으로서 연구배경 및 목적 그리고 연구내용 등의 논문 개요에 대해서 서술하였다. 즉, 진공용기내 방출 및 Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등과 같은 누설 유입가스 문제와 DP의 구조적 불안정 역류가스 유입 현상 등에 따른 막의 밀착성과 내식성 문제에 대해 제의 하였다.

제 2장에서는 Zn계 박막의 형성 물포로지와 결정배향성에 대한 기초 이론이 되는 흡착 인히비션 모델의 잔류가스, 기판의 결정방위, 표면에너지, 흡착 인히비션 효과, 결정배향성 등의 변화에 대해서 기술하였다. 또한, 다양한 밀착성 평가 방법 중 스크래치 테스트법에 대한 기초이론과 중간층 유무에 따른 밀착특성 해석의 중요성에 대해 기술하였다.

제 3장에서는 진공증착법에 의해 제작된 Zn-Mg 박막의 제작방법, 잔류가스인 O<sub>2</sub>의 존재유무에 의한 밀착특성, Al 중간층을 삽입하여 제작한 Zn-Mg 박막의 결정배향성, 물포로지, 밀착성, 내식성 등에 미치는 영향을 분석하였다. 즉, O<sub>2</sub>유무에 따라 변화하는 Zn-Mg 박막의 구조가 밀착특성에 미치는 영향을 해석하였다.

제 4장에서는 밀착성 향상을 위해 Al 중간층을 삽입하여 Zn-Mg 박막을 제작하여 기판과 Al 중간층의 밀착성을 분석하였다. 중간층인 Al은 기판의

산화막층과 반응하여  $Al_2O_3$ 로 비산증발하게 되어 강한 금속간 결합이 형성되는 것으로 나타났고, 이러한 밀착력이 내식성에 미치는 상관관계를 규명해 보았다.

제 5장에서는 DC 스퍼터링법으로 중간층 유무에 따른 Zn, Mg 박막을 제작하고, 가스압과 Mg함량 변화에 따라 변화하는 기하학적 morphology와 결정 구조학적 결정배향성과의 관계를 규명하여 막형성 관계를 해석하였고, 밀착성과 내식특성을 평가하여 이들의 상관관계를 규명하고, Al 중간층 유무에 따른 Zn, Mg 박막의 물성 특성 관계를 밝히고자 하였다.

제 6장에서는 Al 중간층 유무에 따른 Zn-Mg 박막의 형성 메카니즘과 밀착특성에 미치는 영향을 분석 및 고찰해 보았다. 또한, 밀착성과 내식성에 미치는 성분과 구조관계를 해석하고 정립하는데 있어서 가스압 변화와 Mg함량의 변화가 미치는 영향도 분석하였고, HRTEM에 의한 격자의 회절패턴을 분석하여 이들의 상관관계를 종합적으로 정립해 보았다.

제 7장에서는 진공증착법, DC스퍼터링법에 의해 강기관상에 제작된 Zn, Mg, Zn-Mg 및 Al+(Zn-Mg) 박막을 종합적으로 분석하여 이들의 형성관계를 해석하고, 내식특성과 밀착특성을 평가하여 고밀착성, 고내식성의 재료 개발 및 코팅재료 설계에 대한 기본적인 지침을 제시하고자 하였다.

이상과 같은 연구 내용에 대한 구성 흐름도는 Fig. 1.2에 나타내어 보았다.

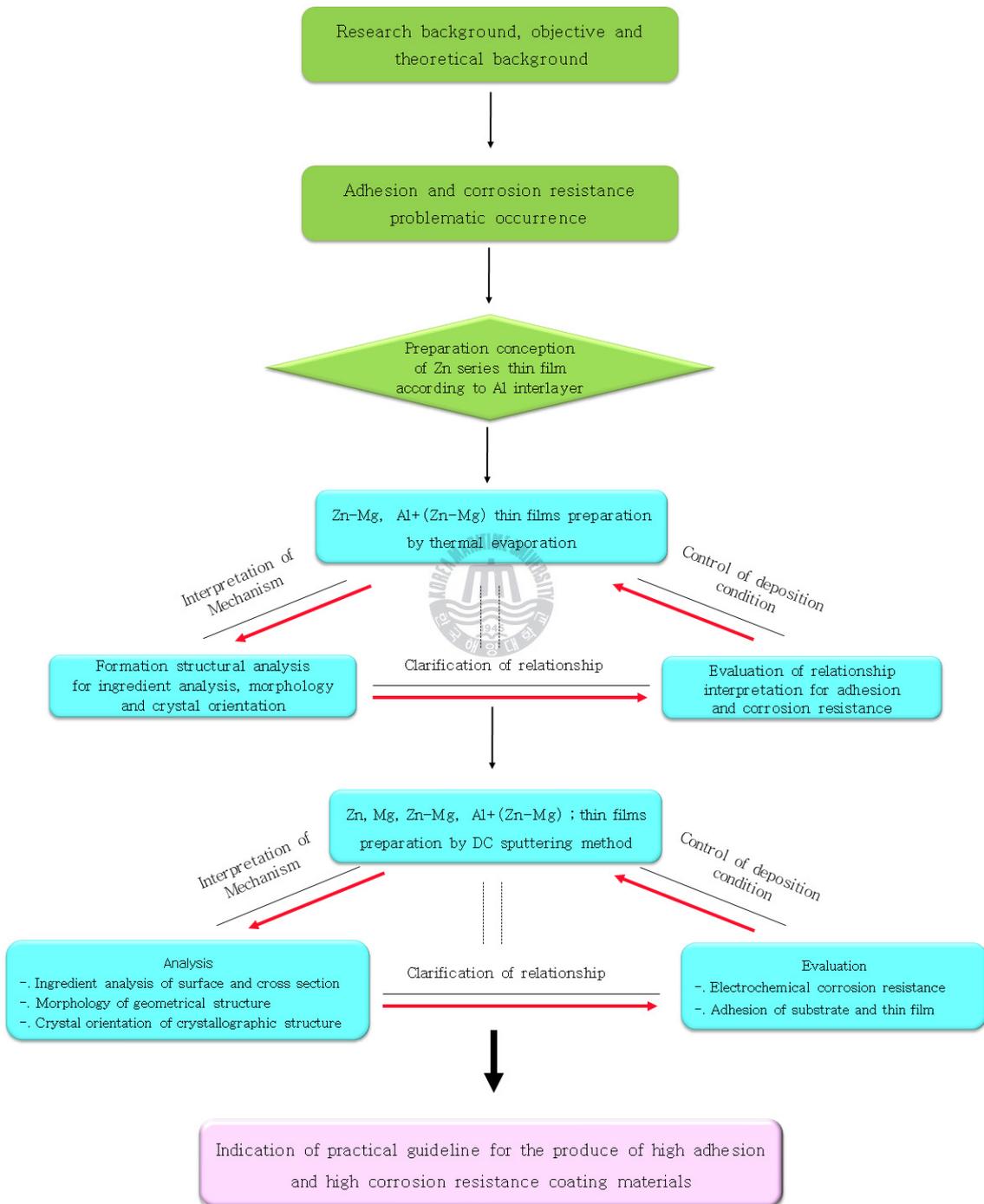


Fig. 1.2 Flow chart of the investigation

## 〈참고 문헌〉

- (1) Jun Katoh , Jnnji Kawafuku, "Corrosion Resistance of Vapor-Deposited Zinc Alloy Coated Steel Sheets", Current Japanese Materials Research, vol.16, pp.125-144, 1996
- (2) S.Nomura, Kobe steel engineering reports, p.3, 1989
- (3) S.Suzuki, et al., CAMP-ISIJ, No.4, p.1601, 1991
- (4) F.Yamazaki, et al., CAMP-ISIJ, No.4, p.1603, 1991
- (5) 李明勳, 長谷川恭孝, 沖猛雄, 日本金屬學會, vol.57 pp.686-687, 1993
- (6) M.H.Lee, "Advanced Surface Coating Techniques using Plasma", Journal of the Korean Society of Marine Engineers, Vol.24, pp.393-404, 2000
- (7) K.K.Kim, M.H.Lee, K.M.Moon, "An Electrochemical Study on the Effect Affecting to Corrosion Behavior of Reinforced steel in Simulated Porous Solution by Adding Salt and Inhibitors", Journal of the Corrosion Science Society of Korea, Vol.29, No.4, pp.223-231, 2000
- (8) M.H.Lee, I.Y.Bae, K.J.Kim, K.M.Moon, T.Oki, "Formation mechanism of new corrosion resistance magnesium thin films by PVD method", Surface and Coating Technology, Vol.169-170, pp.670-674, 2003
- (9) M.H.Lee, Y.S.Yun, K.J.Kim, K.M.Moon, I.Y.Bae, "Magnesium Thin Films Possessing New Corrosion Resistance by RF Magnetron Sputtering Method", Corrosion Science and Technology, Vol.3, No.4, pp.148-153, 2004
- (10) M.H.Lee, J.D.Kim, I.Y.Bae, "Corrosion Monitoring Characteristics of Plasma RF Sputtered Mg Thin Films under Cyclic Wet-Dry Cyclic Conditions", Materials Science, Vol.580-582, pp.499-502, 2008
- (11) Y.W.Kim, I.Y.Bae, M.H.Lee, "Effect of Heat Treatment on Corrosion Resistance of Zn-Mg Alloy Thin Films", Journal of the Korean Institute of Surface Engineering, spring meeting, pp.227, 2009

## 제 2 장 막형성과 밀착성에 대한 이론적 배경

### 2.1 PVD법에 의해 제작된 금속박막의 형성구조

#### 2.1.1 금속박막의 자유에너지

박막의 결정배향성이나 물포로지는 초기의 결정핵이 어떤 모양으로 형성되며, 다시 어떤 모양으로 성장하는가에 따라 변화한다. 널리 알려져 있는 것처럼 결정의 표면에너지는 이방성을 가지기 때문에 결정방위에 따라 결정의 성장 속도가 다르게 되는 것이다. 따라서 막의 결정배향성이나 물포로지를 이해하기 위해서는, 결정면에 따른 표면에너지의 이방성에 관하여 조사할 필요가 있다.

일반적으로 고체는 결정구조를 나타내고, 3차원적으로 규칙적이고 바르게 배열되어 있기 때문에 표면은 임의의 면에서 결정을 절단한 것과 같다. 그러나 표면은 고체의 내부와 다르게 원자의 일부가 절단되어 있어 표면층 원자의 배열이 다소 변하게 되며, 표면에 이종원자가 흡착되는 경우가 있기 때문에 결정내부 보다 복잡하게 된다. 따라서 결정의 표면에너지를 정확하게 계산하는 것은 대단히 곤란하므로 다음과 같은 방법으로 계산 한다<sup>(1)</sup>.

어떤 결정면을 생각할 때, 결정이 그 결정면에서 2개로 나누어져서 새로운 두개의 표면이 생긴다. 이때, 표면에 나타난 원자는 1개당  $p$ 개의 인접원자와의 결합을 잃는다. 이것이 평균해서  $\Delta S$ 의 표면적에 할당되어져 있는 것으로 되므로, 결정내 원자의 배위수를  $z$ , 응집에너지를  $U_c$ , 단위체적당의 원자수를  $N$ 이라 하면, 결정의 표면에너지는 다음의 식 (2.1)과 같이 된다.

$$\gamma = \frac{pU_c}{zN\Delta S} \text{-----}(2.1)$$

여기에 다시 최근접 원자만을 생각한 경우, 식 (2.1)을 다음의 식 (2.2)로 바꿀 수 있다.

$$\gamma = \frac{p\varepsilon}{2\Delta S} \text{-----(2.2)}$$

여기서  $\varepsilon$ 은 최근접 원자간의 결합에너지이다. 본 연구에서는 식 (2.2)를 이용하여 결정의 표면에너지를 구하였다.

### 2.1.2 금속박막의 물포로지와 결정배향성

PVD법에 의해 제작한 박막의 결정배향성 및 물포로지를 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 발생할 것인가 하는 것이다. 또한 핵성장의 경우에 있어서는 핵결정이 진공도와 증착속도 등의 외적인자를 받아 어떠한 과정을 지나 어느 정도의 성장속도를 가지는 것인가 하는 것이다. 더구나 이들 핵형성과 핵생성의 메카니즘(mechanism)에 의해서 최종적으로 어떠한 형태의 박막으로 되는가를 생각할 필요가 있다. 또한 결정의 형태를 의논할 때에는 평형상태에 있는 경우와 비평형상태에 있는 경우를 구별할 필요가 있다. 평형계는 결정의 체적, 밀도가 일정 조건하에서 결정의 전 표면에너지를 최소가 되게 하는 형태가 된다. 이때의 형태는 액적이 표면적을 최소로 하는 것처럼 구형이 되는 것과 같다. 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 물포로지 변화는 주로 기판온도를 파라메타로 해서 증착원자의 열에너지에 의한 원자이동도에 의해 설명될 수 있다. 그러나, 이것만으로는 설명되지 않는 것이 많아서 잔류가스의 영향도 고려해야 한다. 일반적으로 PVD법으로 박막을 형성하는 경우 진공중에서 성막하는 것이 필수적이지만, 그 경우에도 진공 용기 내에는 잔류가스(O, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 등)가 남아있게

된다. 이와같이 잔류가스의 영향을 완전히 무시하는 것은 바람직하지 못하다. 진공용기내에 있어서 기관표면에 있는 잔류가스의 충돌빈도는 대략  $4 \times 10^{20}$ (개/cm<sup>2</sup>·sec·Torr)이다. PVD법의 경우 일반적으로 증착속도는  $5 \sim 10 \times 10^{15}$ (개/cm<sup>2</sup>·sec)가 되기 때문에, 증착시의 진공도를  $1 \times 10^{-3}$  Pa로 하면 기관에 충돌하는 불순물 원자량은 증착 원자량과 비슷하게 된다. 특히 본 연구에서 사용한 진공증착법, 스퍼터링법에는 성막시 Ar가스를 도입하기 때문에 기관에는 증착물질의 원자와 이온 이외에 Ar가스 원자와 이온도 많이 도달하게 된다. 따라서, 증착물질 이외의 가스입자가 증착막에 주는 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 더구나 진공증착법의 경우, 충분히 활성화되지 못한 증착입자도 결정핵에 흡착하여 결정성장을 방해하는 불순물 입자인 흡착인hibitor로 작용하는 것으로 생각된다. 따라서, 박막의 물포로지와 결정배향성을 설명하는 경우, 증착원자와 이온의 열에너지에 의한 원자이동도만으로 되지 않고, 흡착인hibitor를 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.

일반적으로, 박막의 결정배향성을 논의하는 경우 문제가 되는 것이 기관자신의 결정방위에 영향을 미치는 에피탁시얼(epitaxial) 성장이다. 이것은 박막의 결정배향성이 기관의 결정방위 그대로 성장하기 때문에 단결정 기관을 이용한 때에 일어나기 쉽다. 더구나 이 경우 흡착인hibitor 등의 막성장에 영향을 미치는 것이 존재해서는 안되며, 또한 증착속도도 작아야 한다. 그러나 본 연구와 같이 기관이 다결정의 경우 박막의 결정배향성은 기관의 영향보다도 오히려 성막조건에 의해서 결정된다. PVD법에 의한 박막의 결정성장은 기관표면에 있는 초기 핵생성에서 시작한다. 기관이 다결정체인 경우에는 기관표면에 발생한 결정의 방위는 다양해진다. 따라서 박막의 결정배향성과 물포로지는 이들의 결정핵이 어떤 모양으로 성장하는가에 따라 달라진다. 또한 이와같이 핵성장을 일으키는 조건으로서 증착원자가 기관표면에서 확산할 수 있고, 과포화도가 비교적 낮을 필요가 있다. 즉, 기관온도가 낮아 확산이 불가능한 경우 또는 증착속도가 너무 커서 과포화 정도가 너무 높은 경우에는 증착원자와 입자는 기관표면에서 결정으로 성장이 되지 않으며, 미결

정과 아몰포스가 되기 쉽기 때문이다. 또한 성막표면에 있어 증착원자가 확산하기 어려운 상황(원자이동도가 작은 경우)에서는 결정면에 의한 성장속도의 차이가 작아진다. 이 때문에 박막은 특정한 면이 강하게 배향이 되지 않고, 다결정과 미결정이 되기 쉽다.

성장표면에 있어서 날아온 흡착원자 또는 입자가 확산 가능한 것과 같은 조건하에서 결정핵의 성장은 각 결정면의 표면에너지 이방성에 의해 결정면의 성장속도가 달라진다. 표면에너지가 높은 결정면은 불안정한 결정면에서 단위면적중 원자 하나당 잘리는 입자수가 많기 때문에 원자를 흡착하는 능력이 큰 것이라고 생각된다. 따라서 진공도가 높은 경우(고진공)에는 흡착원자 이외의 흡착인hibiter의 양이 작게 되고, 일반적으로 표면에너지가 높은 면의 성장속도가 커지고, 표면에너지가 낮은 면의 성장속도가 상대적으로 작아진다. 그러나 진공도가 낮은 경우(저진공)에는 표면에너지가 높은 면일수록 흡착인hibiter의 흡착이 쉽게 되며, 그 면의 성장을 방해하게 된다. 이와 같은 결정면에 있는 결정성장속도의 이방성을 Mg, Zn의 육방조밀구조(HCP)에서 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면을 대표로해서 설명하면 다음과 같다. 기상에서 증착원자 및 입자가 도착한 경우는 표면에너지가 높은 (002)면은 표면에너지가 낮은 (101)면보다도 흡착 친화력이 강하고, 흡착량도 상대적으로 많다. **Fig. 2.1**에 나타낸 것과 같이 표면에너지가 높은 (002)면이 표면에너지가 낮은 (101)면보다 큰 성장속도를 가지고 성장하면 성장속도가 작은 인접한 표면에너지가 낮은 (101)면의 면적이 커지고 이 면이 배향하여 간다. 결국, 성장속도가 크고 표면에너지가 높은 면은 최종적으로 배향을 잃게 되고, 성장속도가 작고 표면에너지가 낮은 면이 배향한다.

다음으로 본 연구에서 수행한 것과 같은 핵성장 과정에서 Ar가스 흡착원자(흡착인hibiter)의 영향을 알아보면 다음과 같다. 표면에너지가 높은 면은 앞에 서술한 대로 원자 및 입자를 흡착하기 쉽다. 따라서 성막시 흡착인hibiter가 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 흡착인hibiter에 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 흡착인히비터가 결정표면에 과잉의 흡착인히비터가 존재한 경우는 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면에 모두 흡착인히비터가 존재한다. 즉, 어떤 결정면의 성장도 흡착인히비터에 의해 높은 과포화상태가 되고, 핵성장보다 핵생성이 활발해 지기 때문에 결정은 조밀하고 치밀하게 된다. 따라서 이와 같은 내용을 종합하여 가스압의 증가에 따른 증착막의 성장속도에 대한 새로운 이론은 2.1.3절에 나타내었다.

### 2.1.3 흡착인히비터 모델

**Fig. 2.1~Fig. 2.3**은 흡착 인히비터이론을 제시한 모델이다. **Fig. 2.1**은 Zn, Mg의 비흡착상태, **Fig. 2.2**는 Zn, Mg의 부분흡착상태, **Fig. 2.3**은 Zn, Mg의 전흡착상태를 나타내고 있다. 기관상에 표면에너지의 높은 면과 낮은 면이 각각 표면에 노출되어 성막초기에 발생된 결정핵이 랜덤(random)하게 나타난다. 이러한 경우에 형성되어지는 결정핵은 가지각색 형태를 취하고 있지만, 여기에서는 현상을 간단하게 설명하기 위해서 정육면체(cube)로 가정한다. **Fig. 2.1**은 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. 2.1**과 같이 결정핵이 성장함으로서 표면에너지가 낮은 면이 표면에너지가 높은 면보다도 막표면에 있어서 면적 점유율을 증대시켜 간다. 결정핵의 기관과 평행한 방향으로의 성장은 다르게 성장하고 있는 결정핵과 충돌할 때 까지 성장하고, 그곳에서 성장은 정지한다. 일반적으로 기관과 수직한 방향의 성장은 표면에너지가 낮은 면의 면적 점유율이 크게 되고 역으로 표면에너지가 높은 면의 면적 점유율이 작게 된다. 이와 같이 표면에너지가 높은 면이 핵성장하기 때문에 막 표면에서 관찰되는 결정은 표면에너지가 낮은 면이 상대적으로 많이 된다. 결국 표면에너지가 낮은 면이 높

은 배향성을 나타내는 박막이 된다. 이 때 박막의 단면 물포로지를 고려해 보면 증착원자가 기판 표면에 수직방향으로 입사 증착하기 때문에 성장한 결정형태는 주상정으로 되는 경향이 강하다. **Fig. 2.1**은 비흡착 상태 (non-adsorption)로서 흡착 인히비터가 거의 없고, 원자이동이 가능한 경우에는, 표면에너지가 높은 면은 물론 낮은 면도 그 면에 증착원자 및 입자를 충분히 받아들여 한쪽 방향 성장이 기판에 수직인 방향으로 일어나고, 결정형태도 뚜렷하고 확실한 주상정이 된다. 주상정끼리 합병하여 좀더 직경이 큰 주상정으로 되기도 한다.

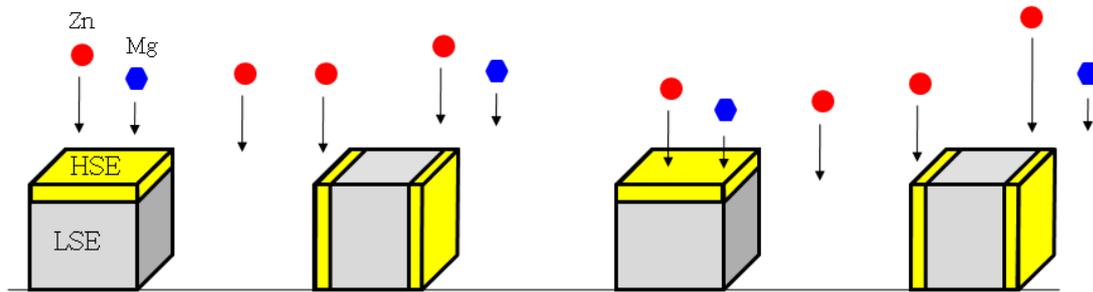
**Fig. 2.2**는 부분흡착 상태(partial-adsorption)로서 잔류가스의 존재와 진공도 조절을 위해 분위기 가스를 도입하고 핵성장 표면에 흡착인히비터의 영향이 나타난 경우, 먼저 진술한 것과 같이 흡착 인히비터는 표면에너지가 높은 결정면에 우선적으로 흡착된다. 따라서 증착물질이 표면에너지가 낮은 면에 우선적으로 흡착하여 그 면의 핵성장이 이루어지게 된다.

이러한 예는 다음과 같다. 단결정의 Cu(FCC)표면에서 Ar 원자의 (111)면에 있는 흡착흡입 확률은 0.14이고, 그것에 대해서 (100)면에 있어서 흡착흡입 확률은 0.22이다. 표면에너지의 높고 낮음은  $\gamma(111) < \gamma(100)$ 이기 때문에 표면에너지가 높은 쪽이 Ar원자를 흡착흡입하기 쉽다는 것을 이 연구에서 알 수 있다. 이 흡착인히비터의 존재에 의해 표면에너지가 높은 면의 성장속도는 표면에너지가 낮은 면의 성장속도보다 상대적으로 작게 되는 현상이 일어남을 알 수 있다. 따라서 막표면에 있는 표면에너지가 높은 면의 면적점유율은 표면에너지가 낮은 면의 면적점유율보다 상대적으로 크게 되고, 표면에너지가 높은 면의 배향성이 높게 된다. 또한 이와 같이 흡착인히비터가 존재하는 경우 앞의 **Fig. 2.1**과 비교하여 결정핵의 발생수가 많게 된다. 이것은 기판표면에 흡착물이 존재하여 결정핵 형성시 표면에너지의 차이가 감소하기 때문에, 결정핵의 생성 자유에너지가 작게 되고, 불균일 핵생성이 일어나기 쉽게 되기 때문이다. 이와같이 단위면적당 핵생성밀도가 크게되는 것에 의해 박막의 단면 물포로지도 흡착인히비터가 없는 경우에 비해서 주상정의 폭이 작게 되고, 수지상의 양상을 보이게 된다. 또한, **Fig. 2.2**와 같이 흡착인히비터가 많기 때문에 결정은 수직으로 성장될 수 없고, 표면에너지가 높은 면을 중심으로 그 면에 새로운 핵발생을 일으키는 핵성장을 시작한다. 이

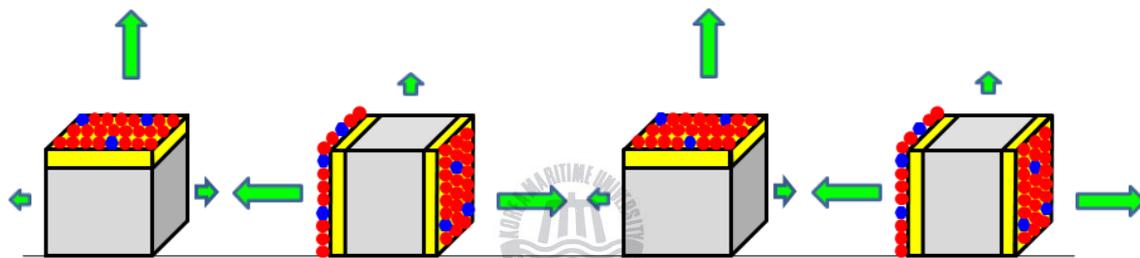
과정의 반복에 의해 입상정이 되는 경우도 있다. 또한 이들의 결과는 수증기 가스압에 의한 진공증착 알루미늄 박막의 결정배향성과 몰포로지의 관계를 조사한 결과와 잘 일치되고 있다.

**Fig. 2.3**은 전 흡착상태(total-adsorption)로서 흡착인히비터의 양이 더욱 증가하고, 불균일 핵생성에 의해 핵생성 밀도가 더욱 증가한 경우이다. 이것은 표면에너지의 이방성에 관계없이 흡착인히비터량이 각 결정면에 있어서 증대되고, 결정면의 성장이 전부 제어된다. **Fig. 2.1**과 **Fig. 2.2**는 결정핵의 성장이 흡착인히비터를 흡착 혼입되면서 성장한다. 그러나, **Fig. 2.3**은 핵성장하는 에너지보다 핵생성하는 에너지가 크기 때문에 핵성장은 어렵고 핵발생이 활발히 진행되어 미립자가 겹쳐진 상태로 된다. 따라서 단면 몰포로지는 미립결정 또는 아몰포스적인 미결정이 되고, X선 회절 피크는 예리하지 않고 부드럽게 된다.

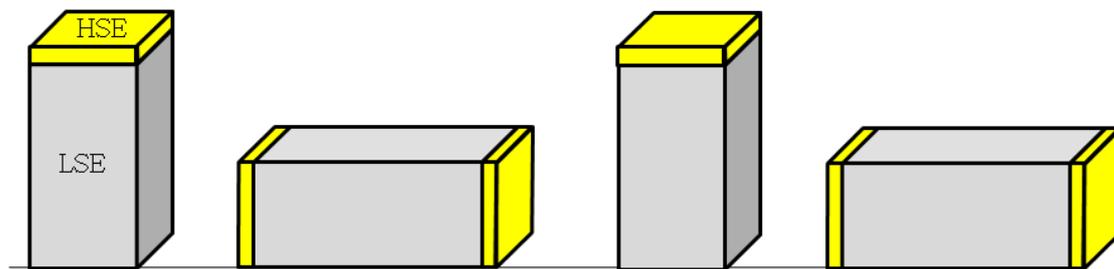
이와 같이, 결정입자의 성장은 증착입자 외에 도입되는 Ar가스압에 따라 다양한 결정성장을 나타낸다. 즉,  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$  Torr 사이의 고진공인 경우에는 증착입자 외에 도입되는 Ar가스 입자의 양이 거의 없기 때문에 증착입자의 영향이 절대적으로 미치게 된다. 결정성장은 표면에너지가 높은 면을 중심으로 성장하게 되고, 결국은 표면에너지가 낮은 면이 상대적으로 면적비율이 높아지게 되어 결정배향성이 높게 나타나게 된다. 그러나 본 실험에서는 중진공( $1 \sim 1 \times 10^{-3}$  Torr)에 해당되는  $5 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-3}$  Torr의 범위에서 실험하였으므로 증착입자의 모델은 부분흡착에 해당된다. 즉, 표면에너지가 높은 면에 Ar흡착 가스가 우선적으로 흡착하게 되므로 결정성장을 방해하게 된다. 따라서, 표면에너지가 낮은면은 결정성장을 지속적으로 하게 되므로 면적점유율은 표면에너지가 높은 면이 많이 배향되게 된다. 또한, 가스압이  $760^{-1}$  Torr 이상의 저진공에서는 무수히 많은 Ar 흡착인히비터와 증착입자가 혼입되어 표면에너지가 높고 낮음에 관계없이 모든 면에 골고루 증착하게 된다. 따라서, 결정입자의 성장은 균등하게 이루어지게 되고, 핵성장보다는 핵생성 위주의 막이 형성되게 된다. 그러나, 증착막의 두께는 이러한 영향으로 인해 얇고, 미세한 조직으로 나타나게 된다. 이상 예시한 바와 같이 박막의 성장과정은 열에너지에 의한 원자 이동도와 흡착인히비터의 영향을 고려하여 결정배향성과 몰포로지의 변화를 통일적으로 평가할 수 있다.



(a) Incident of Zn, Mg deposition particle

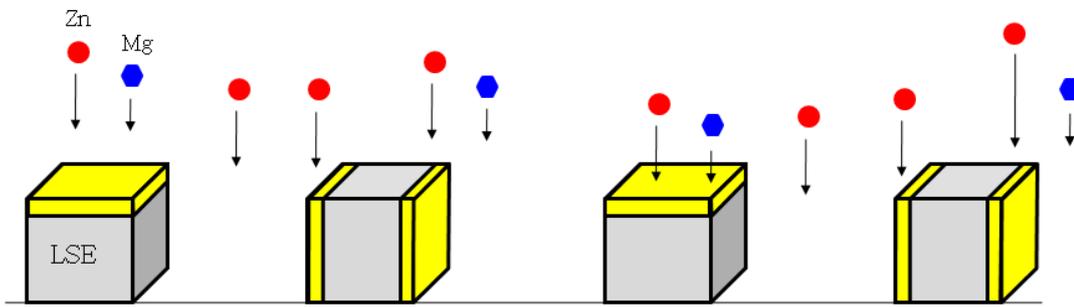


(b) Adsorption of Zn, Mg deposition particle

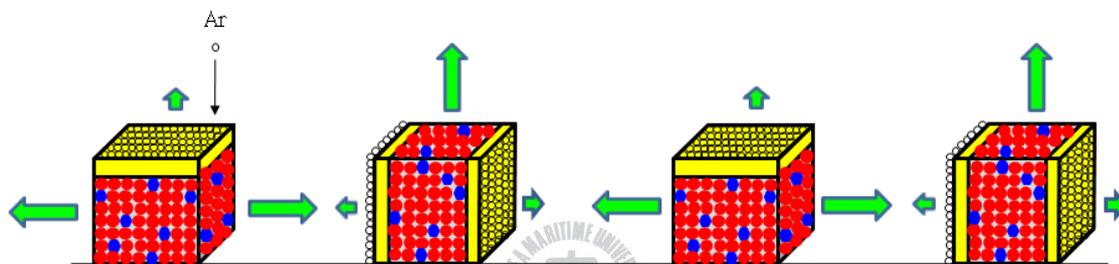


(c) Growth of high surface energy plane

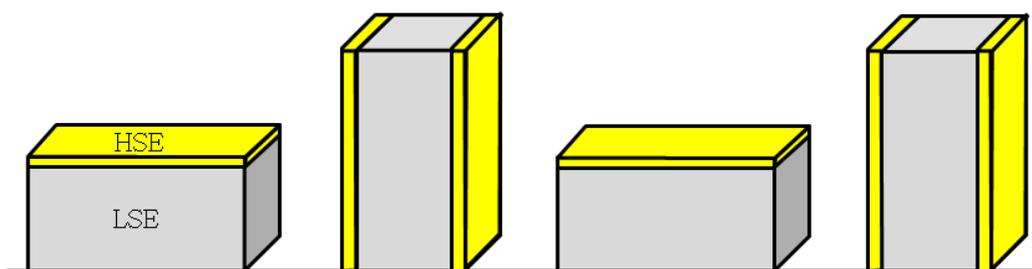
**Fig. 2.1** Model of crystal growth of Zn-Mg thin film under non-adsorption(high vacuum)



(a) Incident of Zn, Mg deposition particle

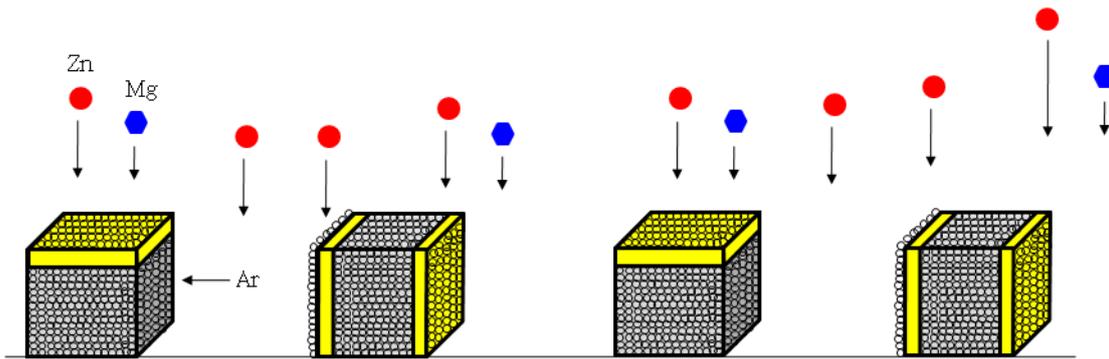


(b) Adsorption of Zn, Mg deposition particle

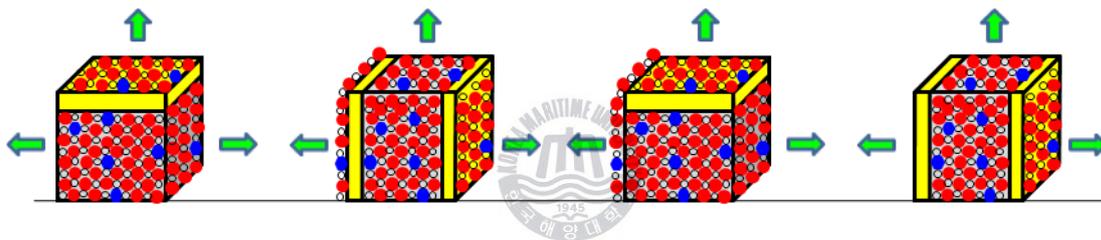


(c) Growth of low surface energy plane

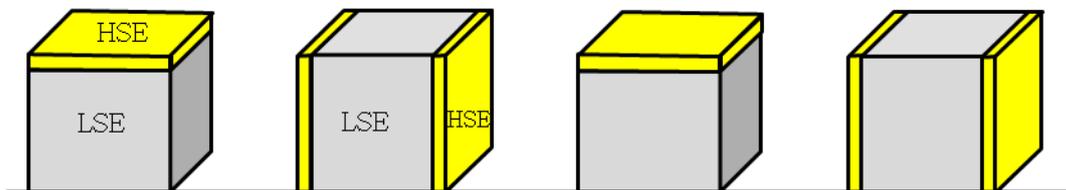
Fig. 2.2 Model of crystal growth of Zn-Mg thin film under the partial adsorption(middle vacuum)



(a) Incident of Zn, Mg deposition particle



(b) Adsorption of Zn, Mg deposition particle



(c) Nuclei generation of high & low surface energy plane

Fig. 2.3 Model of crystal growth of Zn-Mg thin film under the total adsorption(low vacuum)

## 2.2 피막의 밀착성

표면 처리된 피막을 사용할 때에 박리되는 것은 실용화 되지 않는다. 이러한 피막은 기판에서 박리 혹은 탈착되는 정도를 밀착성으로 표현한다. 밀착성과 부착성은 같은 의미로 사용되지만, 밀착성은 보다 공업적인 입장에서 사용되어지고, 피막이 소실되는 과정을 크게 나누면 다음과 같다. (1) 피막과 기판의 경계에서 발생하는 것으로서 피막이 기판에서 분리되어서 어느 정도의 면적을 가진 박판 조각으로서 탈착한다. (2) 피막 두께에 비해서 현저히 작은 마모분의 발생이 계속해서 일어나 피막이 표면에서 소모되고, 결국에는 기판이 노출한다. (3) 피막표면에 평행 또는 평행에 가까운 방향으로 진행되는 크랙(crack)과 수직에 가까운 방향의 크랙에 의해서 피막이 피막 두께의 1/10~1/100정도의 크기로 분리한다. (1)은 박리에 있어서, 도장과 같이 피막과 모재 사이의 결합력이 약한 경우에 나타나는 것이다. 그러나, CVD, PVD를 포함하는 많은 공업적 표면처리 피막은 간단하게 박리되지 않고, 기판과 피막의 변형과 (3)의 현상이 빈번하게 일어난다. 여기서 용어적인 표현을 살펴보면, 기판과 피막물질의 표면에너지와 결합력으로 나타내거나 부착력과 부착에너지로 나타낼수도 있지만, 논리적이고, 물리적 의미를 가지는 밀착력과 밀착성으로 표현하는 것이 적절하다. (3)의 의미는 (1)에 대한 피막의 탈착(adhesion failure) 중에서 피막 내부의 탈착(cohesion failure) 혹은 칩핑(chipping)이라고 부른다. (2)는 엄밀하게는 마모로서, 직접적으로는 밀착성과는 무관하지만, 생산현장에서는 (2), (3)을 포함해서 피막이 없으면 박리라고 표현한다. 이와 같은 기구를 생각하지 않고, 잘못된 용어의 활용은 복잡한 문제를 야기시킬 뿐이다. 따라서, 여기서는 (1)과 (3)을 피막의 탈착(adhesion failure)과 피막 내부의 탈착(cohesion failure)의 발생을 밀착성으로 취급한다. 즉, Adhesive를 응착, Cohesive를 점착이라고 표현하기도 하지만, 본 논문에서는 Adhesive를 박리, Cohesive를 칩핑이라고 표현한다. 또한, 박리(adhesive)는 기판과 피막계면의 상태, 즉 기판과 피막구성 원자의 결합, 불순물의 존재, 기판과 피막사이의 결합의 강도에서에서 주로 지배되며, 칩핑(cohesive)은 계면의 결합력 외에 피막물질의 취성, 피로강도, 기계적 성질에서 주로 지배된다. 그리고, 박리 및 칩핑은 발생원인이 다르기 때

문에 대응책도 전혀 다르다. 그러므로, 박리와 칩핑은 엄밀하게 분리해서 평가해야 하지만, 실제상에서 두가지를 구분하는 것이 쉽지 않기 때문에 밀착성 평가에 있어서 큰 문제가 된다<sup>(2)</sup>.

### 2.2.1 각종 밀착성 평가법

도장을 포함하는 표면처리 피막의 평가에 사용되어지는 방법을 정리하면 **Table 2.1**과 같다. 평가 방법은 크게 접착법과 비접착법으로 나눌수 있고, 접착법은 접착제와 밴드 부착제 등에 의해서 피막표면에 붙여서 힘을 가하는 방법이다. 이 방법에서 접착제의 접착력보다 기판과 피막의 결합력이 강할 경우에는 측정이 불가능 하므로 CVD<sup>(3)</sup>, PVD<sup>(4-8)</sup>법에 대해 적용한 예는 적지만, 스테인리스강, Au, Ag의 이온플레이팅법에서 접착제에 의한 접착력을 평가한 적이 있다<sup>(9)</sup>.

접착제를 이용하여 계면에 힘을 가하는 방법은 다음과 같다. (1) 원심력, 전자력, 레이저 충격에 의한 접촉각으로 에너지를 가한다, (2) 평가부에서 떨어진 부분의 인장응력, 굽힘시험 등으로 기판과 모재와의 소성변형이 이루어지는지를 검사하고, 가열 냉각시켜서 기판과 피막의 열팽창 계수의 차에 의한 계면의 전단력을 발생시킨다<sup>(10)</sup>. (3) 평가표면에 직접 접촉시키고, 피막표면을 끼워서 수직으로 계면에 힘을 가하는 방법이다. (1)의 방법은 아직 측정법으로서 미확립 되어 있고, CVD, PVD법에서는 실제적으로 적용되지 않는다. (2)의 방법에서는 계면에 전단력을 부가하여 부착력을 얻지만, 이와 같은 방식으로는 피막의 영률(E)가 필요하다. 피막은 코팅 조건에 의해서 우선 방위를 가지고 성장하기 때문에 방향성을 가지지 않는 벌크재의 영률의 값을 그대로 이용할지 안할지 의문시 되고, 영률의 결정방위 의존성이 극도로 크지 않으면 영률 값을 정확히 구해야 한다. 이 측정 방법은 주로 PVD피막과 밀착성이 작은 저온 CVD피막에 적용하고 있다. (3)과 같이 표면을 끼워서 계면에 큰 힘을 가하는 방법으로는 피막에서부터 기판까지 소성변형이 나타나게 된다. 현재, 많이 사용되는 방법으로서 고경도의 압자의 압입(압흔 테스트)와 스크래치 테스트법이 있다. 부하응력을 작게해서 목적을 이루고자 한다면, 햄머링법과 같은 작은 하중을 반복해서 인가하는 방법이 있다.

**Table 2.1** Test method of various adhesion force

Classification		Plastic deformation	Test method
adhesion method (adhesives, adhesive tape, soldering)		no	tensile test
non-adhesion method	energy load to insert the contact indentation	no~little	cutting work, barrel finishing, hammering
		much	scratch test, indentation test
	energy load by non-contact	no	centrifugal force, electromagnetic force, ultrasonic waves, laser failure
		much	compressive test

### 2.2.2 밀착성 평가의 문제점

CVD법에 대한 논문 약 40편, PVD법에 대한 논문 약 100편의 국내외 논문(해설 기사 및 다이아몬드 및 cBN의 코팅은 제외)에 나타난 평가법의 비율을 조사해 보면, 약 70 %가 스크래치 테스트법, 약 10 %가 압흔법이다. 따라서 아래의 2종류의 방법 및 피로의 개념이 있는 햄머링법에 대해서 기술하면 다음과 같다.

#### (1) 스크래치 테스트법

스크래치 테스트법은 **Fig. 2.4**와 같이 압자에서 시료표면을 누르고, 그때의 탄성과방출(acoustic emission), 마찰력변화 및 스크래치 압흔의 현미경 관찰 등에서 손상의 발생이 시작하는  $L_c$ (임계하중)을 구한다. 스크래치 테스트는 기관까지 큰 소성변형을 시키는 것이므로 피막을 분리시키는 힘을 계면에 발생시킨다. 따라서, 응력의 발생원인은 극도로 복잡해서, 기관, 피막짱방에 각각의 변형, 손상의 발생에 있어서는 기관과 피막의 두께, 기계적 성질, 압자와의 마찰력 등이 영향을 미친다. 파괴원인에 대해서는 **Fig. 2.5**에 나타난 바와 같다<sup>11)</sup>. 하중의 증가에 따라 **Fig. 2.5**와 같이 우선 변형이 생기

고, 변형에 견딜수 없게 되어 피막에 크랙이 발생한다. 계속적으로 하중이 증가되면 칩핑, 박리로 진행한다. 막의 밀착성은 피막과 기판의 물리적, 기계적 성질과 막두께 등에 따라 달라지며, 밀착성 평가는 주로  $L_c$ 값을 근본으로 하지만,  $L_c$ 는 하나의 값은 아니고, 낮은  $L_c$ 와 높은  $L_c$ 로 분할하는 것이 가능하다. **Fig. 2.4**와 같이 마찰력 곡선과 음향신호(AE)를 나타내고 있고, 여기서 저 $L_c$ 는 압자부근에서 피막에 크랙이 분리되기 시작되는 하중이고, 고 $L_c$ 는 칩핑과 박리가 생기기 시작하는 하중이다<sup>(12)</sup>. 칩핑이 생기기 시작하는 하중을  $L_{c1}$ , 박리가 생기기 시작하는 하중을  $L_{c2}$ 로 하는 경우도 있다. 그러나 단순히  $L_c$ 로 표시하는 것이 일반적이다. 이 경우에  $L_c$ 는 저 $L_c$  혹은  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$ 를 나타낸다. 특히, 경질 피막에서 막두께가 두껍게 되면, 칩핑이 생기기 쉽기 때문에 칩핑 발생을  $L_c$ 로 나타내기도 한다. 칩핑과 박리에 대한 기판의 영향은 수학 모델과 실험에서 확인되고 있다. 즉, 기판이 딱딱하면 칩핑이 발생하고, 기판이 연하면 박리가 발생한다<sup>(13-15)</sup>. 또한, 현미경 관찰은 박리와 칩핑의 판단 기준이 되지만, EPMA의 면분석을 통한 손상표면의 피막구성원소의 존재를 확인할 때에는 구분이 쉽지 않다.

$L_c$ 는 하중, 압자의 이동속도, 하중증가비율, 압자치수 등의 측정조건에 영향을 받는다. 스크래치 테스트법은 하중증가율을 10 N/m, 압자반경을 200  $\mu\text{m}$ 의 표준 조건에 따르면 좋지만, 다이아몬드 압자는 사용할수록 손상되어  $L_c$ 값에 영향을 미치기 때문에 주의를 요한다. 이와 같은 예로서, 다이아몬드 압자를 75회 사용한 경우, 신품 압자로 측정할 때 보다 40~60 % 낮은  $L_c$ 값으로 나타나는 보고도 있다<sup>(16)</sup>. 또한,  $L_c$ 의 판정에는 전술과 바와 같이 3개의 수단(저 $L_{c1}$ , 저 $L_{c2}$ , 고 $L_c$ )이 있지만, 그에 따른 측정결과는 현저히 다른 것도 있다<sup>(17)</sup>.

또한, 고 $L_c$ 이상의 하중에서는 스크래치 압흔이 막두께보다 깊게 기판내로 들어가는 현상은 스테인리스강 및 고속도강의 PVD-TiC 코팅에서 확인할 수 있었다<sup>(18)</sup>. 따라서 막두께는 두껍고, 기판이 경질이면 **Fig. 2.6**과 같이  $L_c$ 는 크게 되기 쉽다. 그 외에  $L_c$ 는 표면조도에도 많은 영향을 받는다.

내박리성의 평가 기준이 되는 박리는 넓은 면적의 박편으로 피막과 기판 사이에서 분리되는 것은 어렵다. 내박리성의 평가값은 막두께, 기판과 피막의 기계적 성질, 조도 등에 크게 영향을 받기는 하지만,  $L_c$ 값의 대소를 내박

리성의 척도로 단순하게 생각하는 것은 잘못된 판단이다. 이와 같이 스크래치 테스트에 있어서 피막손상에 발생하는  $L_c$ 값과 칩핑을 포함해서 평가하는 것이 중요하지만, 칩핑현상이 반드시 일어나는 것은 아니다. 따라서 실용의 입장에서 보편적으로  $L_c$ 를 사용하는 것은 문제가 있다.  $L_c$ 는 N과 kg 단위의 숫자로서 표현되어지기 때문에, 흔히 밀착성의 절대적인 척도인 것처럼 사용되어지는 경향이 있지만, 보편적이고 표준적인 것은 아니다. 특히 서로 다른 기관, 기관경도, 막두께, 코팅법과 피막물질의 내박리성을 단순히  $L_c$ 에서 판단하는 것은 불가능에 가깝다. 기관과 막두께를 동일한 기준으로 하여 칩핑, 박리를 구별한  $L_c$ 값은 칩핑과 박리에 대한 타당한 평가법이지만, 그 값의 차이를 코팅방법과 피막물질의 차로 보는 것은 큰 문제가 있다. 기관, 기관경도, 막두께 등의 의존성이 각각 다르고, 서로다른 기관과 두께를 선택하면 서로다른 결과를 얻어지게 된다. 따라서, PVD법에 의해 생산되는 제품은 기관의 제작조건 및 코팅 제작조건에도 많은 영향을 미치기 때문에 같은 제품이라도 다양한 평가값이 나올수 있다. 이와 같은 문제점에도 불구하고 PVD법에 의해 생산된 제품의 최적의 평가방법은 스크래치 테스트법에 의한  $L_c$ 값의 대소를 구분하는 것으로 판단된다. 그 외에, 스크래치 테스트에 의한 CVD, PVD피막에 대한 평가는 다수의 보고가 있다<sup>(19-25)</sup>.

## (2) 압흔 테스트

스크래치 테스트에서 약한 인가하중을 가한 상태에서 넓은 박리가 명확하게 발생하는 상당히 나쁜 밀착상태라면, 단순하게 다른 방법으로 박리를 재현할 수 있다. 스크래치 테스트에 의한 피막의 평가를 대신하는 방법으로 로크웰 경도 시료기를 이용하는 압흔 시험은 설비도 간단하고, 시료 만들기도 쉬운 방법으로서 품질관리에 실용적으로 이용되고 있다. 압흔 테스트에 있어서 정밀도가 떨어지면 로크웰 C압흔의 둘레에 **Fig. 2.7(a)**와 같이 넓은 범위에서 피막이 박리한다. 그러나, 정밀도가 상당히 좋으면 **Fig. 2.7(b)**와 같이 크랙과 칩핑 현상도 발생한다<sup>(26-30)</sup>. (a)와 (b)와 같이 좁은 면적의 크랙이 발생하면 밀착성을 판단하는데 있어서 어려운 점이 있고, 밀착성은 피막의 종류, 막두께, 기관, 경도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있다.

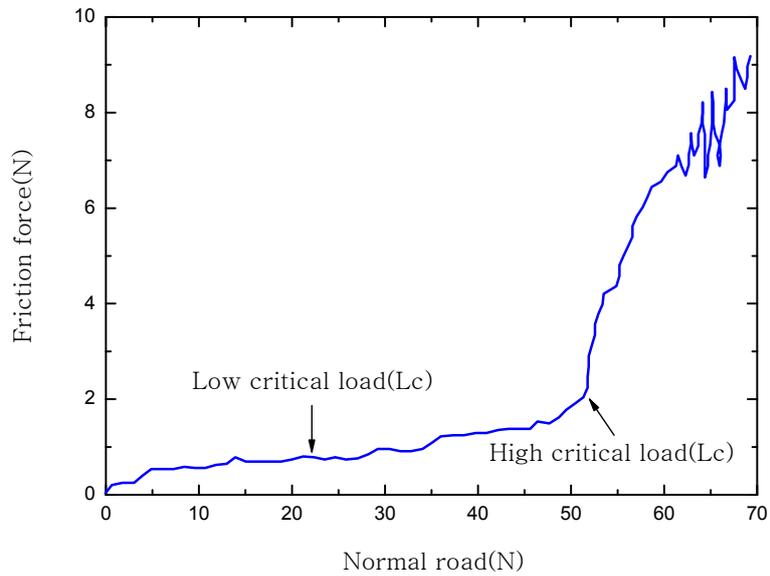


Fig. 2.4 Relation of normal road and friction force by scratch test method

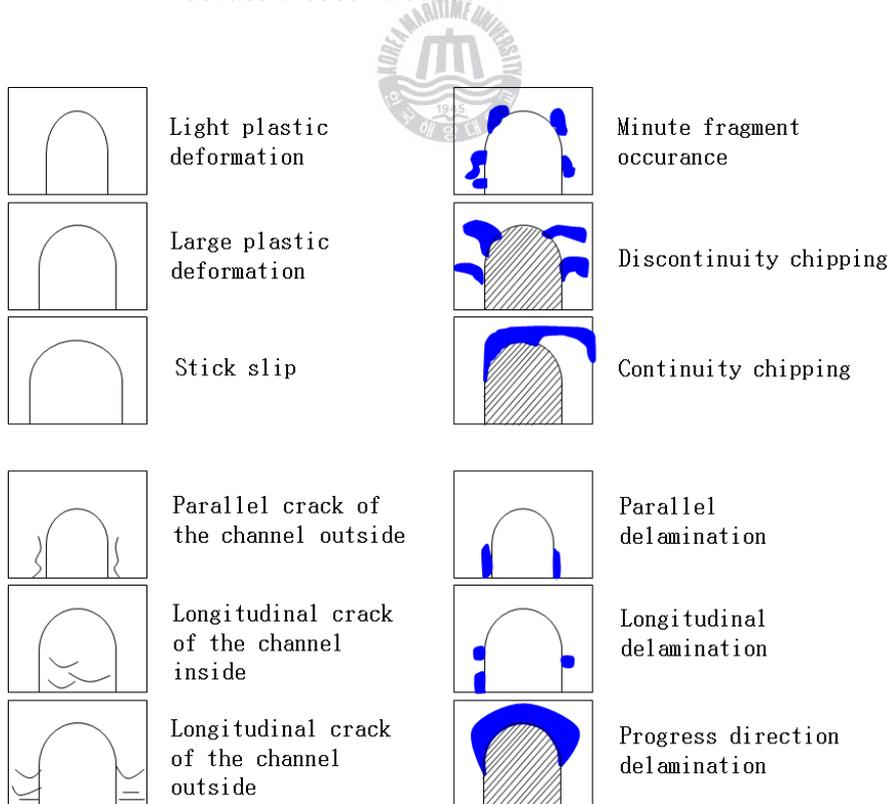
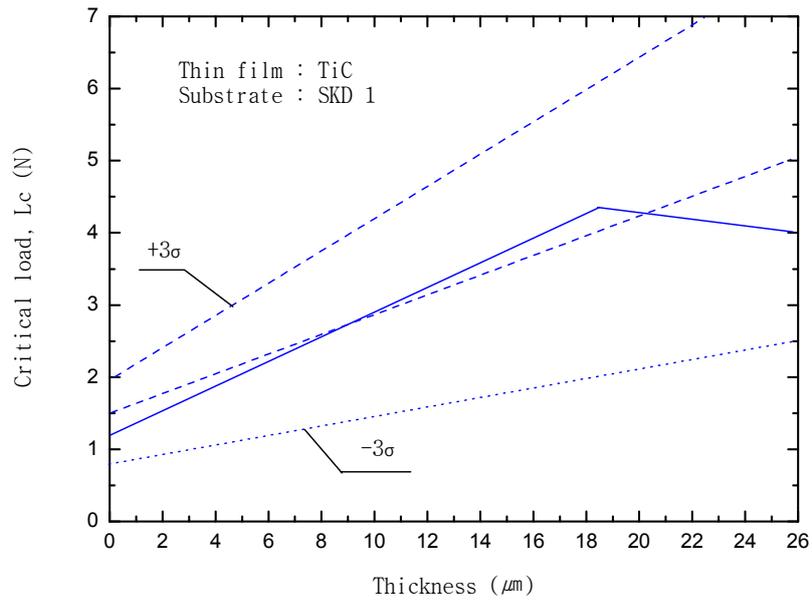
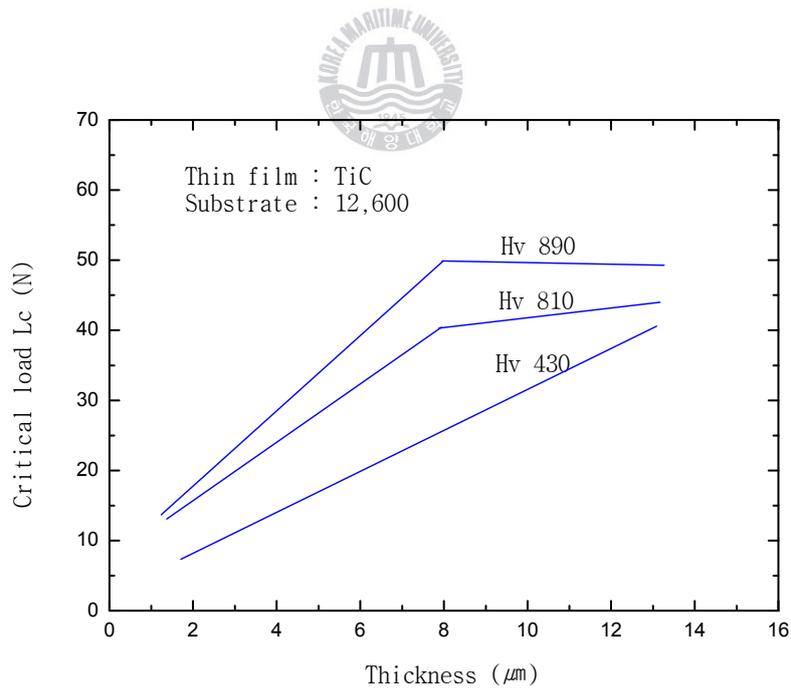


Fig. 2.5 Damage example generated in scratch test

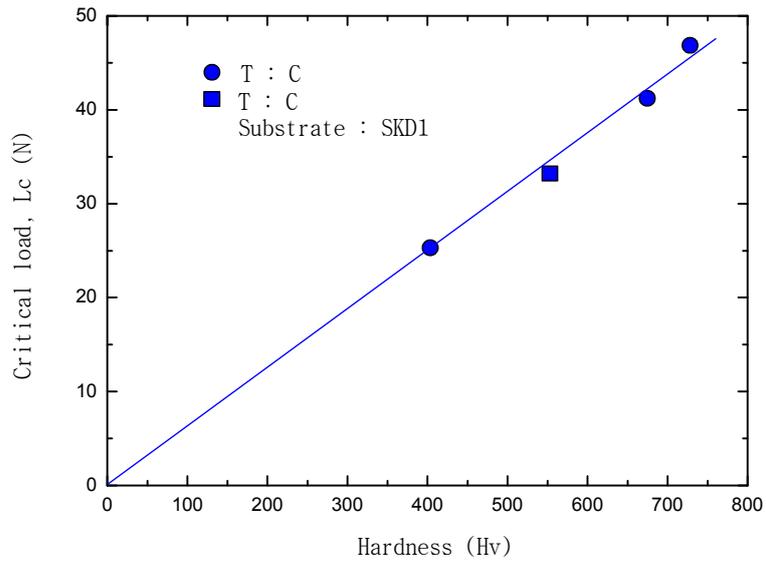


(a) Thin film : TiC, substrate : SKD 1



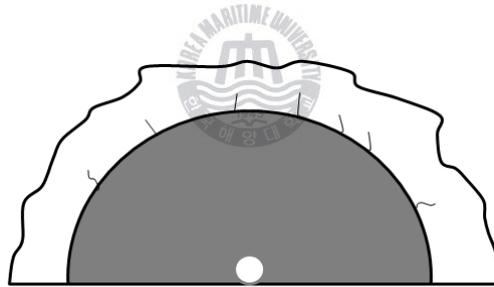
(b) thin film : TiC, substrate : 12,600

**Fig. 2.6** Effect of substrate thickness and thin film thickness for critical road of scratch test

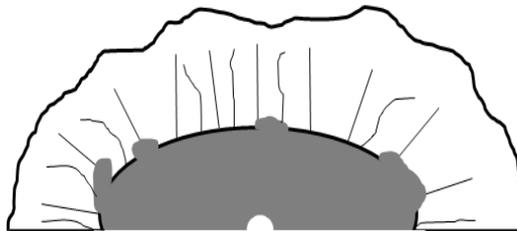


(c) Thin film (T : C), Substrate : SKD1

**Fig. 2.6** To be continued



(a) PCVD-TiN thin film( $t : 3 \mu\text{m}$ ,  $\times 65$ )



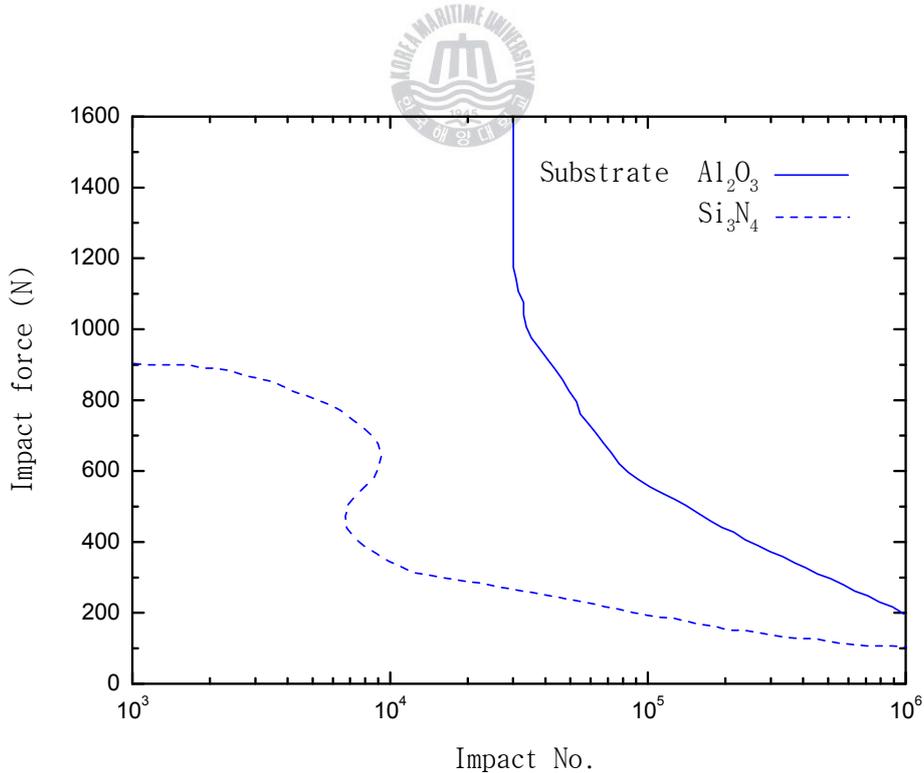
(b) CVD-TiN thin film( $t : 4 \mu\text{m}$ ,  $\times 260$ )

**Fig. 2.7** Delaminative generation by rockwell C indentation

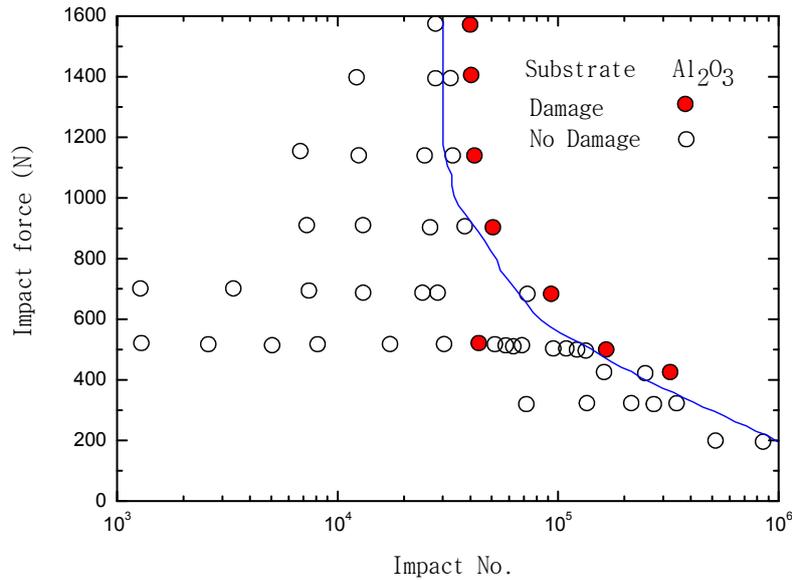
### (3) 햄머링 테스트

금형, 기계부품은 최초의 응력부하에서 박리가 잘 생기지 않으므로 응력을 반복적으로 가하면 갑자기 박리가 발생하는 경우가 있다<sup>(26, 31)</sup>. 따라서 1회의 응력부하에서 손상을 생기게 하여 시험의 결과를 얻는 것이 정상이지만, 그 정도로 박리가 발생한다면 제품으로서의 실용성이 있을지 의문시 된다. 그러나, 현저하게 밀착성이 약한 피막이라면 비교적 쉽게 결과를 얻을 수 있지만, 반복된 하중을 가해서 박리가 발생했을 때는 평가가 복잡해 질수 있다.

햄머링과 소성가공방식은 반복된 응력에 의한 낮은 하중을 인가하여 평가할 수 있다. 어느 반복적인 횟수에서 갑자기 손상이 발생하면 **Fig. 2.8**과 같이 피로의 S-N곡선과 같은 거동이 나타난다. 그러나, 피막의 손상은 기판경도, 피막 종류 및 두께에 따라 마모, 칩핑, 변형 등이 다르게 나타난다. 따라서, 짧게 반복해서 명확하게 박리가 발생하지 않으면 단순하게 박리성을 평가하는데 있어서 상당히 어려운 점이 있다.



(a) Hammering test of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin film



(b) Hammering test of CrN thin film

Fig. 2.8 Result of hammering test(PVD-CrN)

### 2.2.3 서로다른 방법에 의한 평가결과의 연관성

다수의 측정법에서 얻어진 결과의 비교 평가는 많이 하지는 않지만, **Table 2.2**는 그의 일례로서, 고속도강 기관상에 다양한 증착물질을 가지고, CVD, PVD, TRD, 도금법 등으로 제작한 후, 평가하여 A, B, C, D의 4단계로 순위를 나타낸 것이다<sup>(26)</sup>. 여기서 사용된 것처럼 코팅된 소성가공 공구에 대한 시뮬레이션 시험은 다양하게 실험하고 있다<sup>(31)</sup>. 스퍼터링법과 이온플레이팅법에 의해 제작된 TiN코팅이 극도로 열화된 상태라면 모든 평가법에서 D로 평가 되지만, 열화되지 않는 제품에 대해서는 다양한 평가값이 나오게 된다. 즉, 측정하는 방법이 변하게 되면 부하된 응력이 달라짐에 따라 피막, 기관의 특성, 두께, 조도 등에 영향을 주게 된다.

이상과 같이 피막의 밀착성에 대해서 간단히 기술하였다. 그러나, 접착제 강도보다 강한 결합을 하고 있는 CVD, PVD 등에 대한 밀착성 평가는 정확하게 확립되어 있지 않다. 따라서, 어느 방법을 이용하든 평가값에 대한 파괴형상이 목적하는 의도와 일치되는지에 대해서 검토되어야만 한다<sup>(32-43)</sup>.

**Table 2.2** Evaluation result by a various method

Coating method		Ion plating					Sputt- ering	PACVD			CVD				TRD	plating
Thin film material		TiN					TiN	TiN	TiC	TiN	TiN	TiC + TiN	TiCN	VC	Cr	
Lot No.		a	b	c	d	e										
Thickness ( $\mu\text{m}$ )		1	2	4	1	3	2	2	2	6	6	6	17	7	16	
Scratch test						B				D	A	B	A	D	A	
		D	C	C			C	C	C		C			C	A	
Micro scratch		A	A	C			D	C	C	A	A	A	B	A	A	
Rockwell indentation		B	D	D	B/D	B/D	D	D	C	A	A	A	B	A	A	
Hammering					D	D		A	A	A	A	A	A	A	A	
Rotation-slip			D	D		D		B	B	A	C	C	B	A	D	
Plastic working	u-bending	D		D	A	A	D	A	A	A	A			A	A	
	Coining				A	A	D	A	A	A		A		A		
	Extrusion		D					D		A	A	A	A	A	A	

(Notes) Substrate : SKH 51, HRC 62~63

Ranking : A(good)~D(bad)

## <참고 문헌>

- (1) 日本金屬學會編 ; 薄膜·微粒子の構造と物性, p.363
- (2) PVD·CVD皮膜の基礎と應用, 新井 透, pp.148-155
- (3) Akira Okawa, Ryukichi Hasiguchi: Bullutin of JSME, 29, (247), 29(1986)
- (4) 網澤榮二, 稻恒賢一郎, 山中久彦 : 金屬表面技術, 28, (3), 140(1977)
- (5) 同上 : 同上, 28, (9), 454(1977)
- (6) 網澤榮二, 山中久彦 : 同上, 32, (4), 172(1981)
- (7) M.J.Mirtich : J.Vac.Sci Technol., 18, (2), 186(1981)
- (8) A.Kikuchi, S.Baba, A.kinbara : Thin Solid Film, 124, (3/4), 343(1985)
- (9) 築添正, 中井哲男 : 潤滑, 19, (11), 838(1897)
- (10) B-Y.Ting, S.Ramalingam, W.O.Winer : Trans. ASME(J.Tribology), 107, (4), 478(1985)
- (11) S.J.Bull, D.S.Richerby: Surface Modification Technologies III, 153, The Minerals, Materials Soc.(1990)
- (12) Hedenqvist, M.Olsson, S.jacobson : Surface and Coatings Technology, 41, (1), 31(1990)
- (13) A.Steinmann, Y.Tardy, H.E.Hintermann : Thin Solid Films, 154, (1/2), 333(1987)
- (14) U.Helmerson, B.O.Johansson, J.E.Sundgren, H.T.G.Hentzell, Billgren : J.Vac. Sci. Technol., A, 3, (2), 308(1985)
- (15) J.H.Je, E.Gyarmati, A. Naoumidis : Thin Solid Films, 136, (1), 57(1986)
- (16) C.Jindal, D.T.Quinto, G.J.Wolfe : Proc. Int. Conf. Metallurgical Coating ICMC 87, San Diego, USA(Mar. 23-27, 1987)
- (17) J.Volli, U.Makela : J. Vac. Sci. Technol., A, 3, (6), 2411(1985)
- (18) 山本修二, 市村博司 : 資源·素材學會誌, 107, (8), 576(1991)
- (19) E.Erturk, H.J.Heuvel : Thin Solid Films, 153, (1/3), 135(1987)
- (20) S.J.Bell : Surface and Coatings Technology, 50, (1), 25(1991)

- (21) W.D.Sproul : Thin Solid Films, 107, (1), 141(1983)
- (22) 大中年樹, 廣橋光治 : 精密工學會誌, 58, (1), 88(1992)
- (23) H.A.Jehn, U.Kopacz, S.Hofman : J. Vac. Sci. Technol., A, 3, (6), 2406(1985)
- (24) K.Mehrotra, D.T.Quinto : J.Vac.Sci. Technol., A, 3, (6), 2401(1985)
- (25) W.Konig, D.Kammermeier : Surface and Coatings Technology, 54/55, (1/3), 470(1992)
- (26) T.Arai, H.Fujika, M.Watanabe : Thin Solid Films, 154, (1/2), 387(1987)
- (27) J.G.Knight : Wear, 138, (1/2), 239(1990)
- (28) 藤山博一, 桑原改造, 孝木経孝 : 潤滑, 28, (3), 206(1983)
- (29) 齊藤一男, 武井 厚 : 日本金屬學會誌, 53, (4), 393(1989)
- (30) 齊藤一男, 岩木正哉, 同上, 53, (9), 880(1989)
- (31) O.Knotek, D.Basserhoff, A.Schrey, T.Leyendecker, O.Lemmer, S.Esser : Surface and Coatings Technologies, 54/55, (1/3), 102(1992)
- (32) A.J.Perry : Thin Solid Film, 107, (2), 167(1983)
- (33) B-Y.Ting, W.O.Winer, S.Ramalingam : Trans. ASME(J.Tribology), 107, (4), 472(1985)
- (34) M.Ignat, A.Armann, L.Moberg, F.Sibienude : Surface and Coatings Technology, 49, (1-3), 514(1991)
- (35) M.Tosa, K.Yoshihara, A.Takei, K.Nii : Trans. National Res. Inst. Met.(Japan), 29, (2), 74(1987)
- (36) B.Jonsson, L.Akre : Thin Solid Films, 137, (1), 65(1986)
- (37) A. Matthews, D.G.Teer : Thin Solid Films, 73, (2), 315(1980)
- (38) J.A.Thornton : J.Vac.Sci.Technol., 11, (4), 666-670(July/Aug. 1974)
- (39) R.Urao : Phys. Stat. Sol. (a), 40, 567-574(1977)
- (40) R.Glsng, R.A.Holmwood and R.L.Rosenfeld : Rev. Sci. Instr., 36,7(1965)
- (41) S.Baba, A.Kinbara, T.Kajiwara and K.Watanabe : Thin Solid Films, 164, 196(1988)
- (42) R.M.A.Azzam and N.M.Bashara : Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland(1977)

## 제3장 산소의 영향에 따른 Zn-Mg 박막의 밀착특성과 구조관계

### 3.1 서론

기본적으로 PVD프로세스에 의한 박막의 특성은 가스압, 바이아스 전압 등과 같은 제작조건에 따라 변화하는 막의 몰포로지와 결정구조에 따라 달라진다<sup>(1-3)</sup>. 그러나 PVD 프로세스에 의한 막의 형성과정을 해석하는 데에 있어서는 전술한 제작조건 이외에도 경우에 따라 진공 용기 내에 O<sub>2</sub>, Ar가스 등과 같은 잔류가스나 아웃게싱(outgassing)되는 여러가지 가스의 영향을 간과할 수가 없다<sup>(4)</sup>. 특히, 잔존하는 가스 중 O<sub>2</sub>는 기본적으로 제작 막의 밀착성은 물론 전기 또는 화학적 성질 등의 물성 변화에 많은 영향을 주기 때문에 성막중에 적게 포함되도록 하는 것이 필요하다.

진공 중에서 제작한 박막은 가스압, 바이아스 전압, 모재 온도, 잔류 가스 등에 의해서 표면 및 단면의 몰포로지에 영향을 받는다. 특히, 진공도에 따라 증착된 물질 이외의 O<sub>2</sub> 및 잔류가스 등은 목적하는 결정핵에 증착함으로써 결정성장과 표면형상 등에 방해하는 작용을 하게 된다. 따라서, 제작된 박막의 몰포로지를 파악하기 위해서는 증발원자, 증착 표면에서의 확산과 이동효과 뿐만 아니라, 합금 원소의 흡착에 의한 영향, 잔류가스 등에 의한 영향도 분석하여야 한다. 그리고, 기판의 형상은 박막의 몰포로지에 미치는 영향이 크므로 기판의 표면상태에 따라 박막의 표면 활동도, 결정상태, 표면 에너지 등이 달라진다.

그리고, 박막 표면의 결정방위는 이온 플레이팅, 스퍼터링, 진공증착법 등의 박막을 제작하는 방법에 따라 다르게 나타난다. 또한, 박막의 결정구조 및 결정 배향성은 진공 챔버 내부의 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, Ar 등과 같은 잔류가스, Zn, Mg 등과 같은 증착금속의 성분, 기판 모재 종류의 결정방위 이방성에 따라 많은 영향을 받는다. Fe 강판과 같은 다결정 기판은 증착 초기에 증착 입자들이 기판의 영향을 받게 되나, 결정배향성은 증착이 진행되면서 기판의 영향보다는 여러가지 제작조건에 따라 특성이 나타나게 된다. 또한, 결정핵의 성장은 각각의 표면에너지의 차이에 따라 결정배향면의 성장속도는 다르게

나타나게 된다. 즉, 표면 에너지가 낮은 결정면은 표면에너지가 높은 불안정한 결정면에 비해 단위 면적당 증착원자와 결합하는 수가 적기 때문에 원자를 흡착하는 능력은 떨어진다. 따라서 표면에너지가 낮은 표면의 성장속도는 느리게 되고, 표면에너지가 높은 면은 성장속도가 빨라지게 된다. 그리고, 잔류가스인  $H_2O$ ,  $O_2$ , Ar 입자들은 주 증착금속의 표면에너지가 높은 면에 흡착하게 되어 결정성장을 방해하는 작용을 하게 된다. 즉, 표면에너지가 높은 면에 잔류가스가 먼저 증착하게 되고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 면에는 증착물질이 증착하게 된다. 따라서 표면에너지가 낮은 면이 결정성장을 하게 되어, 표면에너지가 높은 면의 면적 점유율이 증가하게 되고, X선 회절강도는 표면에너지가 높은 면이 많이 배향하게 된다.

따라서 본 연구에서는 일반구조용 강관으로 사용되는 Fe강관위에 Zn-Mg 박막의 표면 및 단면 상태를 조사하고, Zn에 대한 Mg의 함량 증가에 따라 박막의 변화를 분석하고,  $O_2$ 의 유무에 따라 Zn-Mg 박막에 미치는 밀착특성과 구조관계에 대해 연구 하고자 한다.



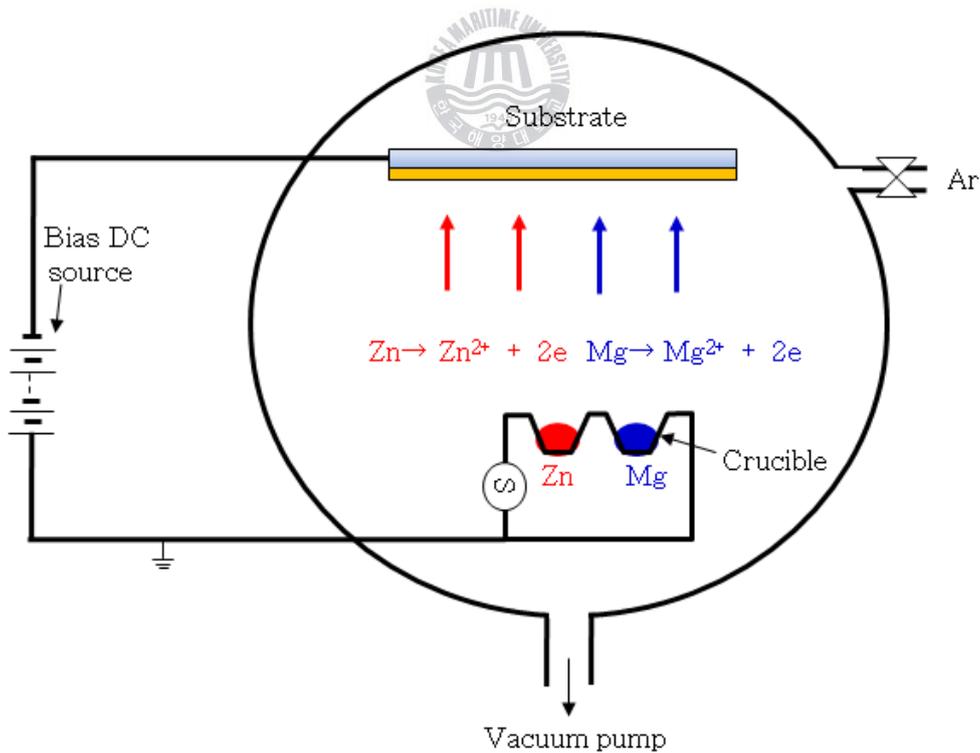
## 3.2 실험 방법

본 연구에서는 PVD 진공증착법에 의해 강 기관상에 여러 가지 Mg함량에 따라 Zn-Mg박막의 제작을 시도하였다. 이때 증착조건 중에는 진공 용기 내에 미량의  $O_2$ 가 잔존하는 경우도 포함하여 제작하고 분석하였다. 이와 같은 증착조건에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 표면조성, 단면조성, 물포로지, 결정구조 등에 대해서는 EDS, GDS, SEM, XRD에 의해 분석하였다. 또한 이들 박막의 평가는 스크래치 테스트법에 의해서 박막의 밀착성을 평가하였고, 내식특성은 포텐시오스텝(potentiostat)에 의한 전기화학적 양분극 측정을 통하여 평가하였다.

### 3.2.1 진공증착법의 실험장치

박막을 제작하기 위해서는 진공증착법, 이온플레이팅법, 스퍼터링법, 이온주입법과 같은 다양한 PVD방법이 있다. 본 실험에서는 진공증착법에 의해

서 Zn-Mg 박막을 제작하였고, 기본 원리는 **Fig. 3.1**에 나타내었다<sup>(5-7)</sup>. 진공 장치는 증발원, 기관홀더, 진공형성 장치, 전압공급 장치 등으로 구성되어 있다. 진공증착 장비의 진공챔버는 직경 27 cm, 길이 24 cm, 두께 2 cm로서 실험용으로 제작되었다. 이와 같은 챔버의 진공을 형성하기 위해서는 로터리 펌프(rotary pump)로  $1 \times 10^{-3}$  Torr까지 충분히 배기 시킨다. 그리고, 확산 펌프(oil diffusion pump)를 이용하여  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 배기한 후, 각각의 제작 조건에 따라 Ar가스를 혼입하여 5분간 Zn-Mg 박막을 제작하였다. 진공계측에 대한 측정 기어지는 대류 계이지(convectron gague)와 이온 계이지(ionization gague)를 사용하였다. 저진공 측정용 대류 계이지는 대기압에서  $1 \times 10^{-3}$  Torr까지 측정이 가능하고, 고진공 측정용 이온 계이지는  $1 \times 10^{-3}$  Torr~ $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 측정이 가능하였다. 증발 장치인 도가니는 가열전원에 의해 0~-300 V까지 공급되어 증착물질이 증발하도록 설계 되었고, 증발 장치로는 탄탈(Ta) 필라멘트에 의한 전기저항 가열방식을 사용하였다.



**Fig. 3.1** Schematic diagram vacuum apparatus for Zn-Mg thin film

**Table 3.1** Ionization energy of several elements

Element	$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$
	Ionization energy (eV)	
Mg	7.64	15.03
Zn	9.20	21.56
Ar	15.68	27.64
N	14.51	29.41
N <sub>2</sub>	15.8	
O <sub>2</sub>	12.5	
H <sub>2</sub> O	13.0	



### 3.2.2 실험 재료

본 실험에 사용된 재료는 증착용 기판인 SPCC(Steel plate cold commercial) 강판과 증착 금속인 Zn, Mg이 사용되었다. 먼저, 증착용 기판은 Al, Zn, Cr, Sn 등의 도금용 원판으로 많이 사용되어지는 냉간압연 강판(SPCC : JIS G3141)을 이용하였다. 증착금속은 순도 99.99 %의 Mg과 Zn를 사용하여 SPCC 강판에 증착하였다. **Table 3.2**는 증착금속과 기판의 화학적 조성을 나타낸 것이다.

실험에 사용된 SPCC강판은 샌드 페이퍼(sand paper)로 #200~#2000번까지 순차적으로 연마한 후, 0.6  $\mu\text{m}$ 와 0.1  $\mu\text{m}$ 의 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )를 이용하여 표면의 경면 연마(mirror surface finishing)를 실시하였다. 경면 연마된 시험편은 탈지유에 의해 30분간 침지하여 표면의 기름 및 오염물질을 제거하였고, 아세톤 및 알콜에 각각 30분씩 침지하여 표면을 초음파 세척하였다. 세척된 시험편은 트리콜로 에칠렌으로 30분간 초음파 세척을 한후 진공 챔버에 장착하여 실험을 실시하였다.

**Table 3.2** 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 : Cold-rolled steel(SPCC)

Element	C	Mn	P	S	Si	Fe
PPM	<0.02	<0.5	<0.04	<0.045	-	Balance

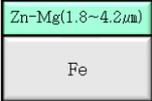
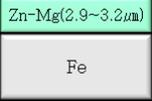
### 3.2.3 Zn-Mg 박막의 제작방법



증착용 증발금속인 Zn와 Mg은 진공증착장비의 도가니에 각각 장착하고, 경면 연마된 SPCC강판은 증착용 기관에 설치하였다. 진공챔버는 저진공 형성을 위하여 로타리 펌프를 이용하여 30분간 작동시켜  $1 \times 10^{-3}$  Torr로 배기하였다. 그후, 진공챔버 내부의  $O_2$ ,  $H_2O$  등과 같은 불순물 제거를 위해서 확산 펌프를 이용하여 30분간 작동시켜  $1 \times 10^{-3}$  Torr에서  $1 \times 10^{-6}$  Torr로 충분히 배기를 하였다. 챔버내의 불순물 제거를 위해 충분히 배기후  $1 \times 10^{-1}$  Torr까지 Ar가스를 도입하였다. 전원 장치로 부터 전원을 공급하여 바이아스 전압은 -300 V을 인가하였다. 활성화된 Ar이온을 이용하여 SPCC 강판을 20분간 이온빔바드먼트 클리닝을 실시하였다. 그후, 이온빔바드먼트 클리닝에 의해서 떨어져 나온 불순물과 오염물질을 배기하기 위해서 진공챔버의 압력을  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 충분히 배기시켜 주었다. 그리고, 증착조건에 따라 Zn-Mg 박막을 제작하였다. 증착시 증발원 가열 전압을 변화시켜 Zn-Mg 박막을 제작하였다. 증착조건에 따라 제작된 Zn-Mg 박막은 코팅막의 안정

화를 위해서 진공 챔버내부에  $1 \times 10^{-3}$  Torr의 진공 상태를 2시간 이상 유지한 후, 진공챔버에서 꺼내어 박막의 상태를 확인하였다. **Table 3.3**은 Zn-Mg 박막의 증착조건을 나타낸 것으로서, Ar가스를 도입하여 제작하였다. 진공도는  $5 \times 10^{-2}$  Torr조건에 제작하였고, 제작된 막의 Mg함량은 7.5~14%이었고, 증착된 박막의 두께는 1.83~4.19  $\mu\text{m}$ 인 시험편과 2.97~3.24  $\mu\text{m}$ 의 Zn-Mg 박막을 제작하였다.

**Table 3.3** Deposition conditions of Zn-Mg thin film

Condition Substrate	Bias V. (V)	Inlet gas	Vacuum (Torr)	Mg content (wt.%)	Zn-Mg thickness ( $\mu\text{m}$ )	Deposition time (min.)	Schematic diagram
SPCC (O <sub>2</sub> much)	0	Ar	$5 \times 10^{-2}$	7.5	2.67	5	
				10	3.05		
				11	2.67		
				13	1.83		
				14	4.19		
SPCC (O <sub>2</sub> little)	0	Ar	$5 \times 10^{-2}$	8.5	2.97	5	
				10	2.97		
				11	3.24		
				12	2.97		
				14	2.97		

### 3.2.4 Zn-Mg 박막의 특성 분석 및 평가

#### (1) Zn-Mg 박막의 표면 조성원소 분석

Zn-Mg 박막의 조성원소를 분석하기 위하여 주사형 전자현미경(SEM, scanning electron microscope, Hitach S-4200, 규격 MAX :  $\times 300,000$ )에 장착된 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 분석을 실시하였고, EDS의 측정원리는 다음과 같다. 일정한 전류 인가에 의해 생성된 전자는 가속되어 시편과 충돌하게 된다. 이때 시편에서는 내부 전자가 입사 전자에 의해 외부로 튀어 나가게 된다. 시편에서 방출된 전자인 2차 전자(secondary electron, SE)는 시편의 고배율 이미지를 나타내는 역할을 하게 된다. 2차 전자에 의해 들뜬 상태가 된 원자는 에너지를 낮추기 위해 상위 궤도에 있는 전자가 빈자리로 천이되어 원자를 안정화 시킨다. 이러한 과정에서 두 에너지 궤도의 차이 정도가 X-ray 형태로 발산되는데 이 에너지를 측정함으로써 시료의 성분에 대한 정성 분석이 가능하게 된다. Fig. 3.2는 EDS의 측정 원리에 대한 전자의 운동성에 대해 나타내었다.

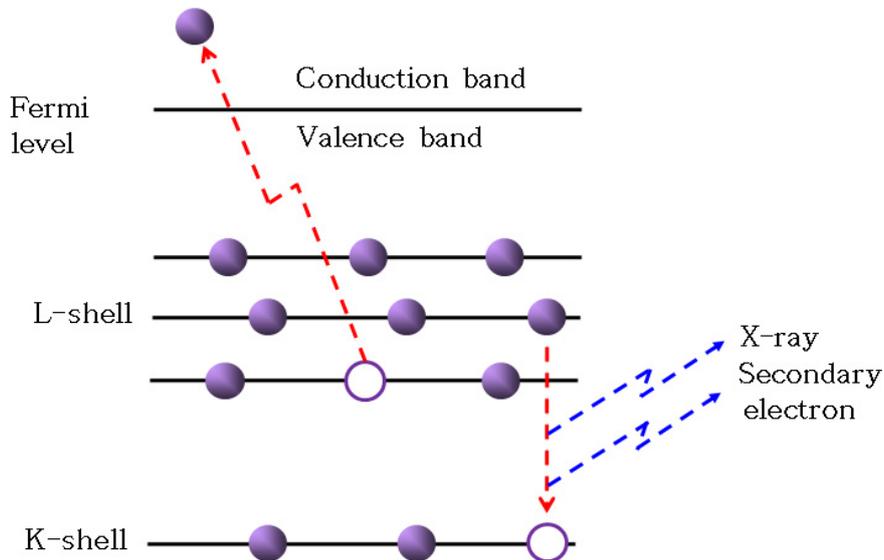


Fig. 3.2 Principal schematic diagram of energy dispersive X-ray spectroscopy

## (2) Zn-Mg 박막의 단면 성분분포 분석

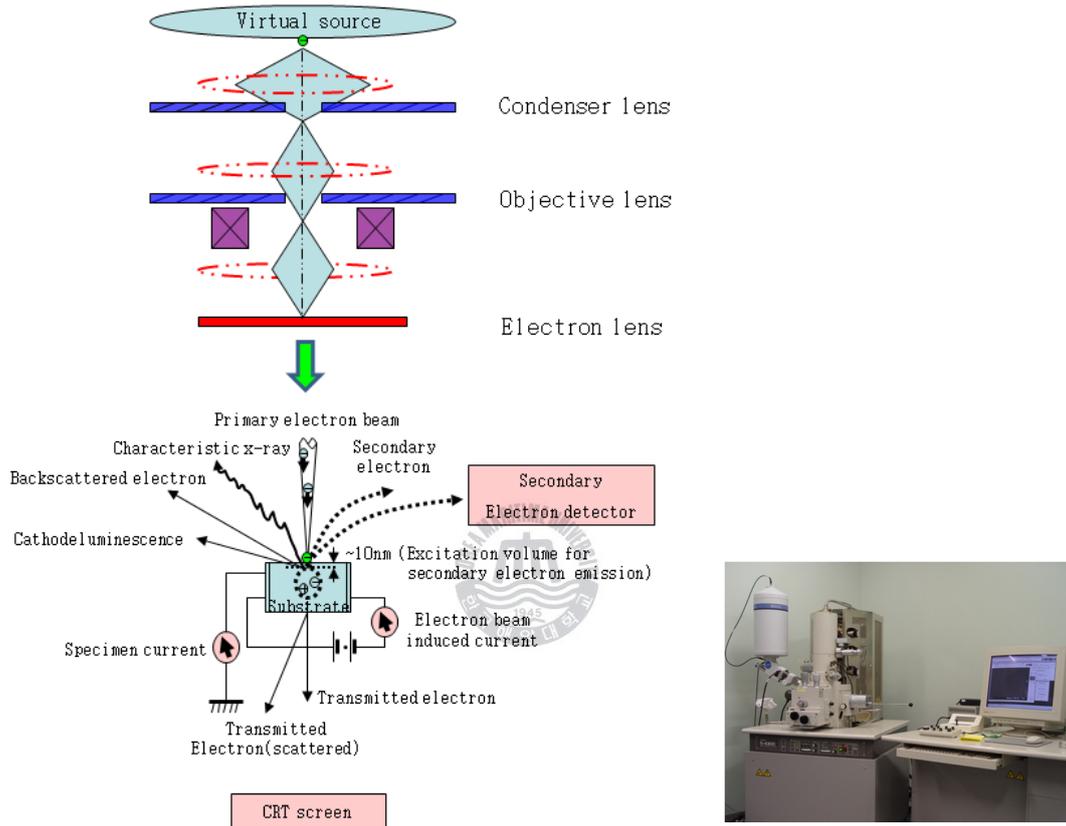
Zn-Mg 박막의 표면에 대한 분석은 EDS로 하였으나, 시편의 깊이 방향의 분석은 GDS(optical emission spectrometer)로 깊이방향 분석(depth profiling)을 실시 하였다. GDS 분석법은 진공상태에서 Ar가스를 이온화 시키면 글로방전이 형성되게 된다. 이러한 Ar이온이 시료의 표면에 충돌하면 안정상태의 원자는 들뜬 상태의 원자와 전자로 분리되고, 이때 분광기로 분석하면 원소의 깊이방향 분석이 이루어지게 된다. GDS 분석법은 코팅된 표면처리 강판의 깊이방향 분석과 표면의 조성분석 등에 많이 활용되고 있고, GDS 장비의 분광범위는 165~460 nm이다.

## (3) Zn-Mg 박막의 몰포로지 관찰

Zn-Mg 박막의 표면 및 단면의 몰포로지 관찰은 주사형 전자현미경(SEM, model : Hitach, JSM-840A)으로 하였다. 표면 몰포로지 관찰은 전도성 및 사진의 선명성을 위하여 탄소(C) 및 금(Au)으로 코팅하여 분석하였다. 단면의 몰포로지 관찰은 제작된 Zn-Mg 박막을  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 액체질소에 10분 정도 침지한 후 취성과괴 시켜서 분석하였다. 이때 시험편과 렌즈의 거리는 10 mm로 하였고, 시험편에 조사된 가속전압은 15 kV로 하였다. **Fig. 3.3**은 SEM 장비의 원리도와 실물도를 나타낸 것이다.

SEM의 기본적인 원리는 다음과 같다. 전자선은 전자총부의 원통내의 음극(filament)를 가열하여 발생한 전자가 양극으로 가속되어진다. 통상, 0.5~30 kV로 가속되어진 전자선은 집속 렌즈와 대물 렌즈의 전자 렌즈의 작용으로 최종적으로 3~100 nm의 직경까지 미세해지며 시료표면에 조사된다. 이렇게 미세해진 전자선을 전자 프로브(probe)라고 부른다. 전자 프로브는 주사 코일에 의해 전자표면상의 X와 Y의 2차원 방향으로 새롭게 설정된 면적을 주사 시킨다. 전자 프로브의 주사와 동기된 브라운관 화면상에 시료로부터 발생한 신호를 각각의 신호로 변환시킨 검출기에서 검출, 증폭하여 영상으로 보여준다. 이 화상을 사진으로 촬영하거나 비디오 프린트로 기억하면 목적하는 전자현미경 사진을 얻을수 있다. 전자 프로브를 주사 하지 않고 시

료상의 한점에 고정하여 얻어지는 X선을 사용하여 조사점의 원소분석이 가능하다. 열전자총 대신에 필드 에미션(field emission, FE)전자총을 장착한 FE-SEM은 1.5 nm이하의 고분해능으로 고화질의 화상을 얻을 수 있다.



(a) Principal of SEM measurement

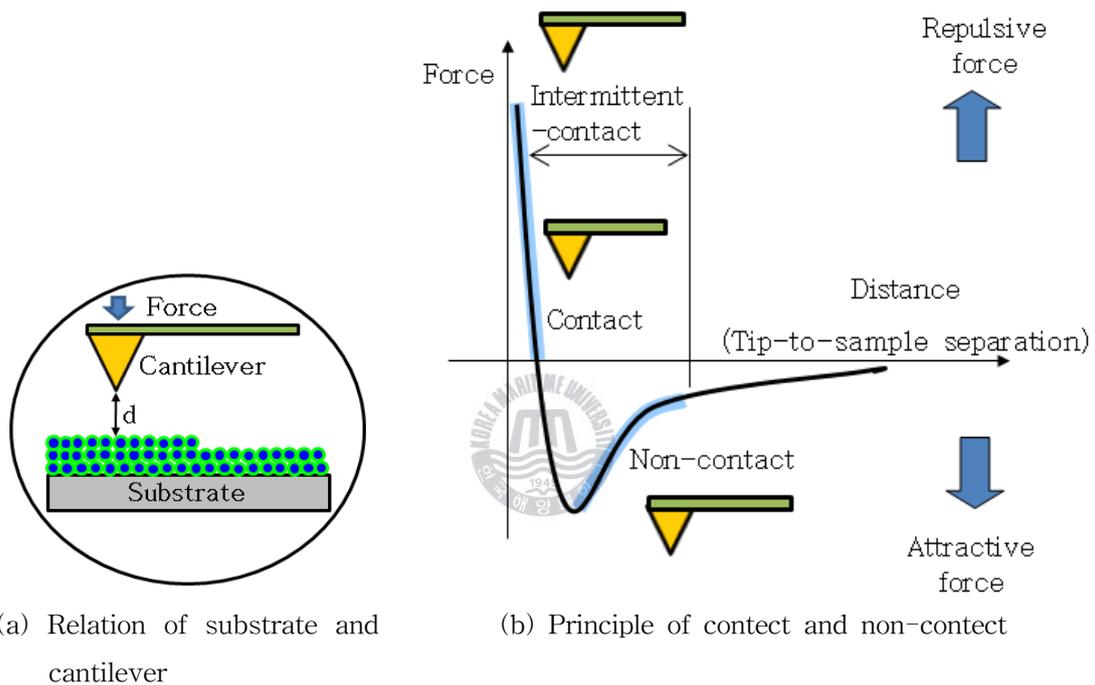
(b) Apparatus of SEM

**Fig. 3.3** Principal schematic diagram and apparatus of scanning electron microscope apparatus

#### (4) Zn-Mg 박막의 입체적 물포로지 분석

**Fig. 3.4**는 AFM(Atomic force microscope) 측정장비의 기본적 원리를 나타낸 것으로서, 표면의 입체적 형상은 XE-100 모델로 측정하였다. 시료와 탐침 사이의 접촉 힘을 이용하여 원자수준의 해상도를 가지는 현미경으로서

뿐만 아니라 원자나 분자를 조작할 수 있는 장치이다. 탐침을 시료표면에 근접시키면 탐침 끝의 원자와 시료표면의 원자들 사이에 상호 작용력이 생긴다. 이 상호 작용력은 주로 반데르 발스 힘(Van der waals force)이며, 그 크기는  $10^{-9}$  N 이하로 미약하다. 하지만 이렇게 미약한 힘에 의해서도 캔틸레버(cantilever)의 공명 진공수가 변화하며 캔틸레버의 휘는 정도나 공명 진공수 변화는 레이저와 포토 다이오드로 측정된다.

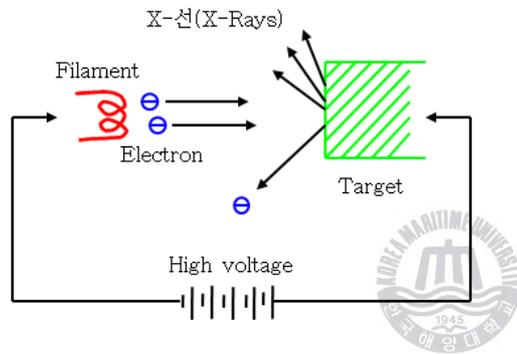


**Fig. 3.4** Schematic representation of the AFM measurement

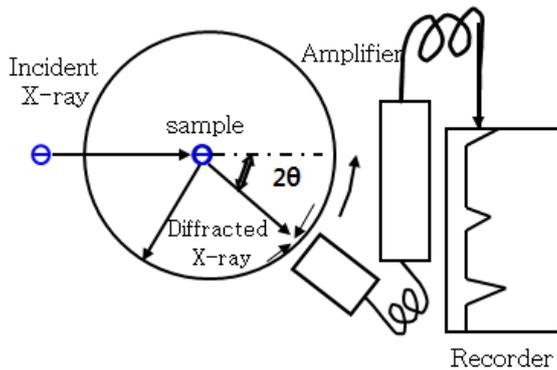
### (5) Zn-Mg 박막의 결정구조 분석

Zn-Mg 박막의 결정배향성을 분석하기 위해 HR-XRD(High resolution X-ray diffraction)회절장치를 이용하여 해석하였다. X선 회절 장치의 모델은 Bruker AXS D8 advance이고, X-ray tube의 전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 인가하여 1.6kW의 출력을 나타내었다. 사용된 X선은 Cu ka로 측정하였으며 필터는 K-β를 이용하였다. 주사속도는 0.02 sec/step, 2 θ값의 범위는 20°~80°로 하였다. Zn-Mg 박막의 X-ray 회절 경향의 변화는 증착

속도, 기판온도, 기판과 타겟사이의 거리, 바이아스 전압 등은 일정하게 하고, 가스압의 변화에 따라 측정된 결과를 상호 비교하였다. XRD분석은 표면에너지가 높은 면과 낮은 면을 중심으로 분석하였고, 면간격과 피크의 시프팅(shifting) 되는 정도에 따른 회절경향을 해석하였다. **Fig. 3.5**는 HR-XRD의 원리도와 실험도를 나타내고 있다. XRD의 측정은 고정밀 시편 정렬과 고분해능 검출기를 이용하여 결정성 시료에 입사되는 X-선이 브래그(Bragg) 법칙을 만족할 때 얻어지는 X-선 회절패턴으로부터 화합물의 결정 구조 분석과 시료를 구성하고 있는 화합물의 확인 및 정량분석을 한다.



(a) Electron beam irradiation



(b) Crystal orientation detection

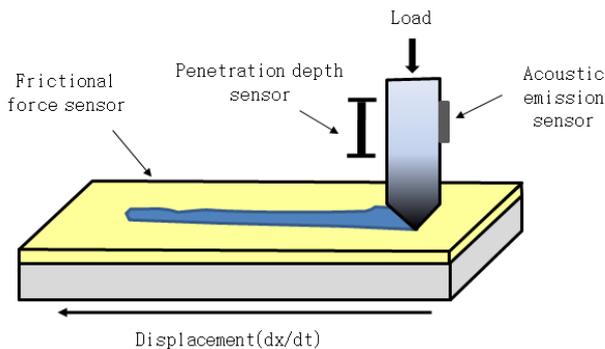


(c) X-ray diffraction apparatus

**Fig. 3.5** Principal schematic diagram of X-ray diffraction apparatus

### (6) Zn-Mg 박막의 밀착특성 평가

여러 가지 밀착력 테스트 방법중 Zn-Mg 박막의 밀착특성 평가를 위해서 스크래치 테스트를 실시하였다. 스크래치 테스트의 장비모델은 Revetest, CSEM JRST022를 사용하였다. 스크래치 테스트법은 인텐터(indentor) 끝이 구형인 바늘 위에 압력을 가하면서 일정속도로 이동 시킬 때 막의 파괴된 포인트를 마찰력의 변화 혹은 음향으로 검지하여 측정하는 방법이다. Fig. 3.6은 스크래치 테스트하는 측정원리와 장비를 나타낸 것으로서, 다이아몬드 압자의 스크래치 속도와 하중인가속도에 대한 인출하중과 압자의 이동에 따라 파괴되는 표면의 형상을 광학현미경으로 관찰하는 임계하중과 박막층의 파열음인 음향신호를 구할수 있다. 측정은 다이아몬드 인텐터를 일정한 속도로 이동시키고(0.1 mm/sec), 하중의 변화는 0.1~10 N으로 하면서 스크래치 압자의 압흔(track)과 박리폭(deramination), 임계하중(critical load, Lc), 음향신호(acoustic emission) 등을 측정하여 밀착성을 평가하였다. 특히, 막이 파괴될 때에는 주위의 노이즈에 의한 음향신호의 검출이 다르게 나타날 수 있으므로 최대한 노이즈가 검출되지 않도록 하기 위해서 노이즈 방지 장치를 설치하였다. 또한, 측정용 압자인 인텐터는 사용횟수에 따라 그 값의 변화가 나타난다. 따라서 증착된 막이 연질 금속인 것을 감안하여 측정횟수가 약 100회가 넘는 경우에는 인텐터를 교체하면서 측정하였다.



(a) Principal of scratch test apparatus



(b) scratch test apparatus

Fig. 3.6 Principal schematic diagram of scratch test apparatus

### (7) Zn-Mg 박막의 전기화학적 내식특성 평가

Zn, Mg, Al은 희생양극으로서 일반환경에 대단히 활성적인 반응으로 부식이 잘되는 금속이다. 이러한 금속의 전기화학적 평가를 위해서 양분극 시험을 통한 부식 경향을 살펴보았다. 3% NaCl 수용액에 증착조건에 따라 제작된 Zn-Mg박막을 침지하여 양분극 측정을 하였다. 측정한 장비는 미국 감리사(gamry instruments)의 CMS100 종합 부식시스템을 사용하였다. 분극전지(polarization cell)는 양극인 작동전극(working electrode)과 음극인 대전극(counter electrode)에 백금을 사용하였고, 기준전극으로는 포화카로멜 기준전극(silver/silver chloride reference electrode, SSCE)의 3전극계를 이용하였다.

전기화학적 양분극 측정을 위한 시험조건은 다음과 같다. 시험편의 노출 면적은  $1\text{ cm}^2$ 로서 절연 테이프로 나머지 부분은 절연 하였고, 주사속도(scan rate)는  $1\text{ m V/s}$ , 용액은 3 % NaCl, 온도는 상온에서 측정하였다. 전기화학적 실험은 자연전위(natural potential), 양분극실험(anode polarization experiment)을 실시하였다. Fig. 3.7은 양분극 측정장비의 개요도와 실행도를 각각 나타내고 있다.

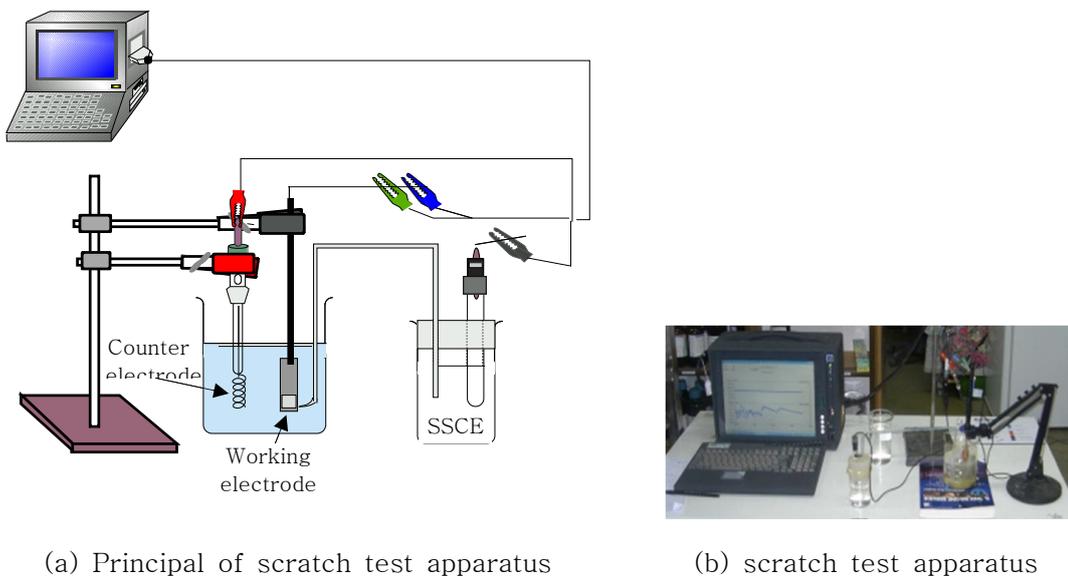


Fig. 3.7 Schematic diagram of potentiostat apparatus

### 3.3 실험결과 및 고찰

가스압과 바이아스 전압 등의 조건에 의해서 제작된 Zn-Mg 박막은 몰포로지 형태나 결정배향성 등이 각각 다르게 나타난다. 그러므로, 박막의 성장과정, 기하학적인 형태 및 결정구조학적 구조 등의 상관관계를 이해하고 평가하는 것이 중요하다. 따라서 제작된 박막의 조건과 표면 경계층에 생성된 산소의 대소에 의한 몰포로지와 결정배향성의 형성 메카니즘에 대해서 분석해 보았다. 또한, Zn-Mg 박막의 기하학적인 형태와 결정구조학적 구조가 밀착성과 전기화학적 내식 특성에 미치는 상관관계를 고찰하여 보았다.

PVD법에 의해 진공중에서 제작된 Zn-Mg 박막은 가스압, 바이아스 전압, 증착물질, 불순물 등에 의해서 박막의 특성은 달라진다. 특히, 진공도 조절용 가스로 도입되는 Ar 가스입자는 결정핵에 흡착(adsorption) 및 흡장(occlusion)하여 결정성장에 방해하는 작용을 하게 된다. 따라서 제작조건에 의해서 형성된 Zn-Mg 박막의 몰포로지와 결정배향성의 분석을 위해서는 활성화된 이온의 이동도 뿐만 아니라 증착원자의 영향도 고려 되어야 한다. 또한, 잔류가스의 흡착 및 흡장에 의한 증착원자의 면간격 변화도 중요한 변수로 작용하여 몰포로지와 결정배향성에 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에서는 Zn-Mg 박막에 미치는 바이아스 전압과 진공도의 변화에 따라 박막의 몰포로지와 결정배향성의 상관관계를 분석해 보았다<sup>(8-10)</sup>.

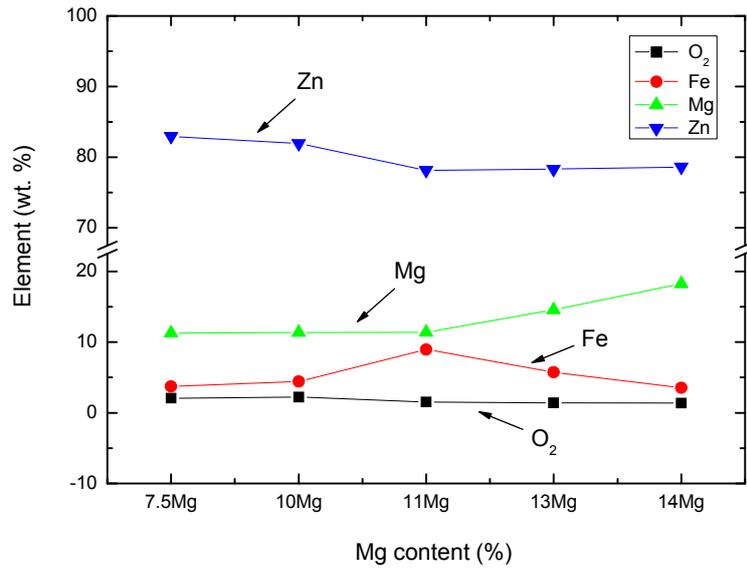
#### 3.3.1 Zn-Mg 박막의 표면 원소조성 분석

O<sub>2</sub>가 많은 경우에 제작된 Zn-Mg 박막의 표면의 원소 조성 분석은 EDS 분석을 통하여 살펴 보았다. Fig 3.8은 O<sub>2</sub>가 많은 분위기에서 제작된 Zn-Mg 박막의 EDS 분석 결과를 나타낸 그림으로서 O<sub>2</sub>의 양은 Mg의 함량비에 따라 1.38~2.23 %의 비율을 나타내고 있다. 이와 같은 O<sub>2</sub>의 검출은 박막을 제작하는 경우에 대기중의 O<sub>2</sub>와 결합하는 경우와 진공 챔버내부에 잔존하는 O<sub>2</sub>에 의해서 발생하는 산화물에 의한 영향 때문으로 사료된다. 기판 금속의 주성분인 SPCC강판의 Fe성분은 3.54~8.94 %로 나타났다. 주 증착 금속인 Mg은 11.28~18.23 %로 나타났고, Zn는 78.32~82.94 %를 나타내었

다. **Fig 3.9**는 O<sub>2</sub>가 많은 분위기에서 제작된 Zn-Mg 박막의 EDS분석 결과의 그래프를 나타낸 것이다. 분석결과에 의하면 증착하고자 하는 Zn, Mg 중심의 증착금속이 많이 분석되었다. 또한, Mg함량의 증가와 관계없이 O<sub>2</sub>와 Fe 성분도 분석되었다. Fe 성분은 EDS 분석시 전자빔이 1~2 μm 두께의 Zn-Mg 박막을 투과하여 모재의 성분이 검출되었고, O<sub>2</sub> 성분은 모재 표면과 Zn-Mg 박막 두께 부분에 존재하는 O<sub>2</sub>가 화합물 형태의 산화물로 존재하고 있는 것이 검출되었다. **Fig 3.10**은 O<sub>2</sub>가 적은 분위기에서 제작된 Zn-Mg 박막의 EDS 분석 결과를 나타낸 그림으로서 O<sub>2</sub>의 양은 Mg의 함량비에 따라 0.15~0.59 %의 비율을 나타내고 있다. 이와 같이 O<sub>2</sub>의 함량이 적게 검출되는 것은 Zn-Mg 박막 형성시 O<sub>2</sub>가 적은 환경에서 제작하였기 때문으로 사료된다. 기관 금속의 주성분인 SPCC강판의 Fe성분은 2.05~3.65 %로 나타났다. 주 증착금속인 Mg은 8.95~18.65 %로 나타났고, Zn는 78.34~88.69 %를 나타내었다. 이와 같이 O<sub>2</sub>의 대소분위기에 따라 제작된 박막의 O<sub>2</sub>검출비가 각각 다르게 나타나는 것은 성막중에 증착입자와 같이 흡착 및 흡장하여 막 내부에 포함되거나, 표면에 O<sub>2</sub>와 증착막이 화학반응하여 새로운 산화피막이 형성되었기 때문으로 사료된다. **Fig 3.11**은 O<sub>2</sub>가 적은 분위기에서 제작된 Zn-Mg 박막의 EDS분석 결과의 그래프를 나타낸 것이다.

Zn-Mg thin film	Element	Element(%)			
	Fe+(Zn-Mg) Graph	O	Fe	Mg	Zn
92.5Zn-7.5Mg		2.06	3.72	11.28	82.94
90Zn-10Mg		2.23	4.44	11.37	81.96
89Zn-11Mg		1.52	8.94	11.40	78.14
87Zn-13Mg		1.40	5.73	14.55	78.32
86Zn-14Mg		1.38	3.54	18.23	76.85

**Fig. 3.8** EDS graphs of Zn-Mg thin film with the Mg composition ratio (7.5~14% Mg, O<sub>2</sub> Much)



**Fig. 3.9** EDS analysis result of Zn-Mg thin film with the Mg composition ratio (7.5~14% Mg, O<sub>2</sub> Much)

Zn-Mg thin film	Element	Element(%)			
	Fe+(Zn-Mg) Graph	O	Fe	Mg	Zn
92.5Zn-7.5Mg		0.31	2.05	8.95	88.69
90Zn-10Mg		0.59	3.65	11.68	84.08
89Zn-11Mg		0.35	2.69	13.65	83.31
87Zn-13Mg		0.15	2.51	15.62	81.72
86Zn-14Mg		0.38	2.63	18.65	78.34

**Fig. 3.10** EDS graphs of Zn-Mg thin film with the Mg composition ratio (7.5~14% Mg, O<sub>2</sub> little)

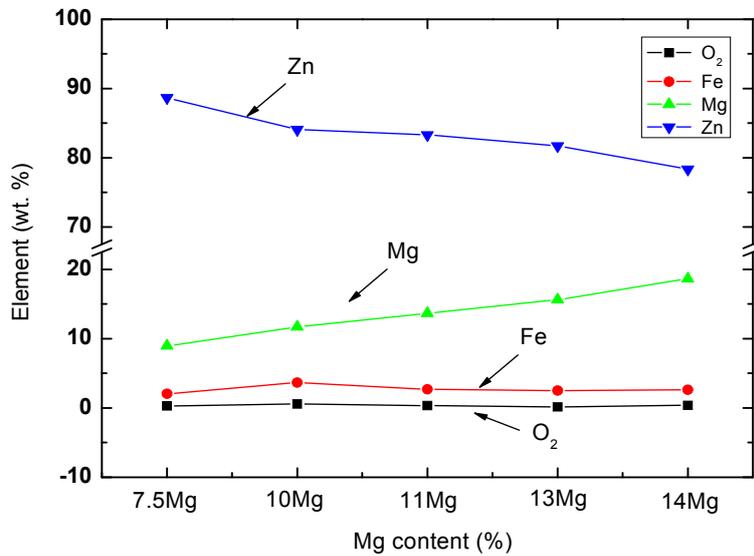


Fig. 3.11 EDS analysis result of Zn-Mg thin film with the Mg composition ratio (7.5~14% Mg, O<sub>2</sub> little)

### 3.3.2 Zn-Mg 박막의 단면 원소조성 분석

Mg함량 증가에 따른 Zn-Mg 박막의 깊이 분석(depth profile)은 GDS분석을 통하여 평가하였다. Zn-Mg 박막의 성분 분석 결과로는 모재인 Fe와 증착 금속인 Zn, Mg이 주로 나타났으며, 그외 O<sub>2</sub> 등의 성분이 분석되었다. Fig. 3.12는 O<sub>2</sub>가 많은 분위기에서 제작한 Zn-Mg 박막의 GDS 분석 결과를 나타내고 있다. GDS 분석결과에 의해 나타난 O<sub>2</sub>는 진공 챔버의 잔류 산소와 대기중에 노출시 주위 O<sub>2</sub>와 반응하여 형성된 산화물의 영향에 의해서 검출되었다. 모재와 박막의 경계부는 FeO의 산화물 형태로 존재하는 O<sub>2</sub> 성분비가 최대 1.3 %로 나타났다. Fig. 3.13은 산소가 적은 분위기에서 제작한 Zn-Mg 박막의 GDS 분석 결과를 나타내고 있다. 진공 챔버에서 Zn-Mg 박막 제작할 때에는 고진공에서 성막하여 잔류산소에 의한 영향을 최소화시켰기 때문에 모재와 Zn-Mg 박막 사이에 최대 0.3 %의 O<sub>2</sub>가 검출되었다.

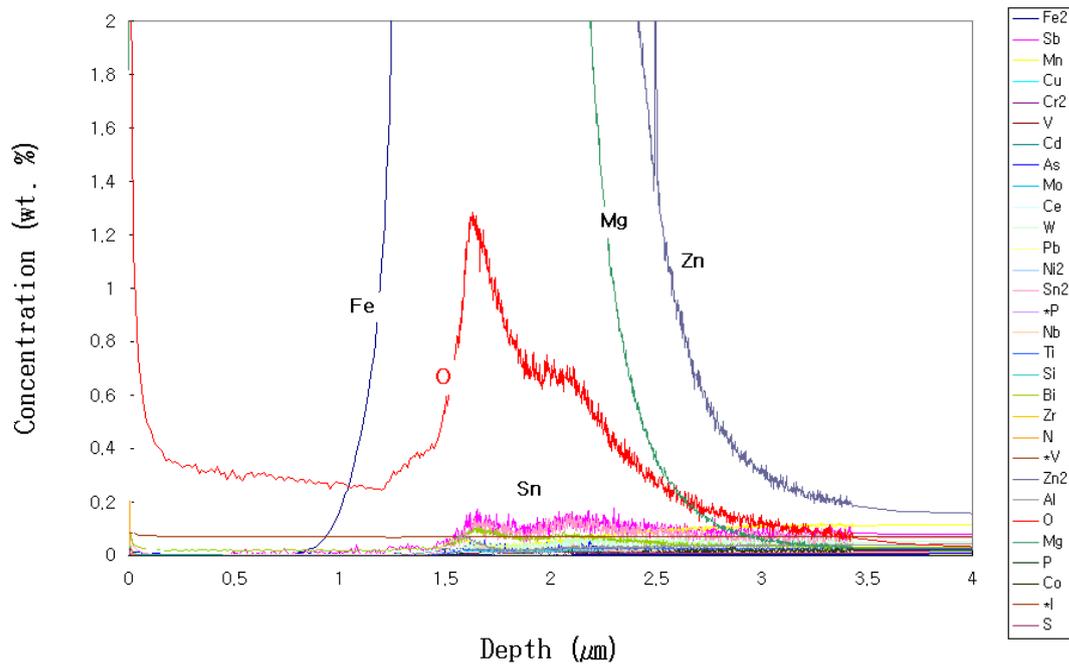


Fig. 3.12 GDS analysis result of deposited Zn-Mg thin film in much oxygen atmosphere

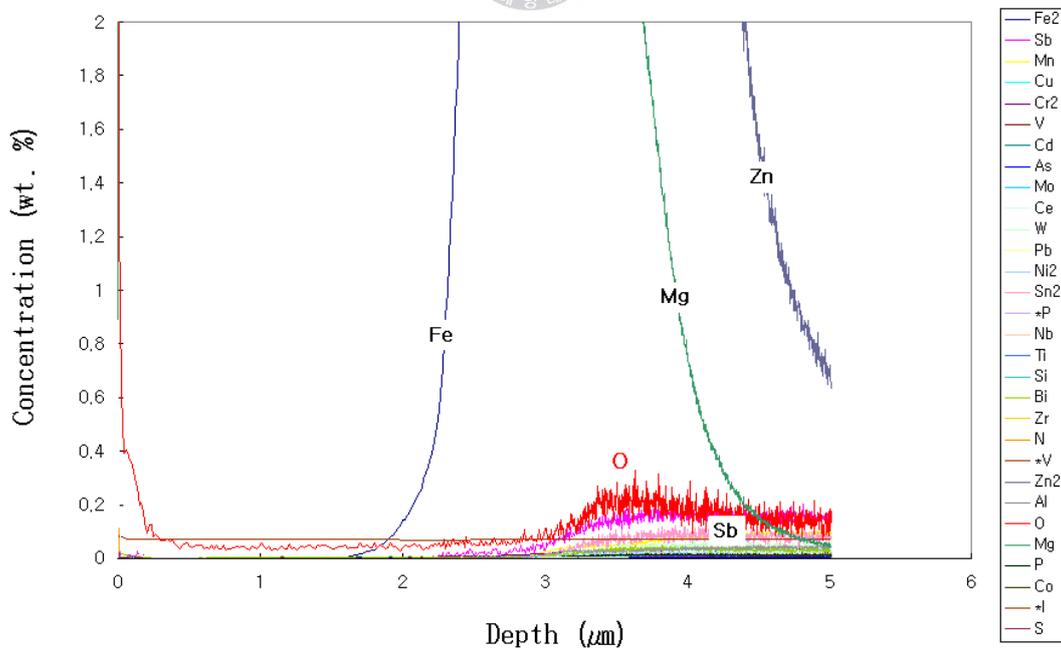
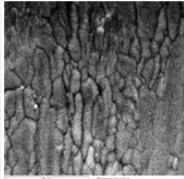
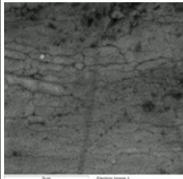
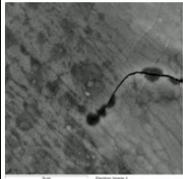
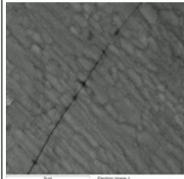
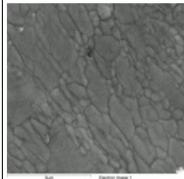
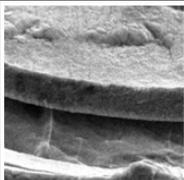
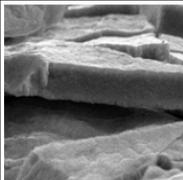
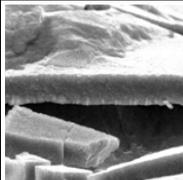
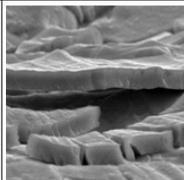
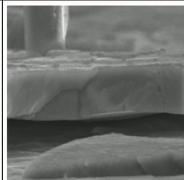


Fig. 3.13 GDS analysis result of Zn-Mg thin film deposited in little oxygen atmosphere

### 3.3.3 산소 대소 분위기에서 제작한 Zn-Mg 박막의 몰포로지 분석

#### (1) 산소가 많은 분위기에서 제작한 Zn-Mg 박막의 몰포로지 분석

모재 표면에 O<sub>2</sub>가 많은 경우에, Zn-Mg 박막의 표면 및 단면형상은 SEM으로 분석하였고, Zn에 대한 Mg의 함량 증가에 따라 박막의 변화를 분석하였다. **Fig. 3.14**는 O<sub>2</sub>가 많은 분위기에서 Mg함량비에 의해 증착한 Zn-Mg 박막의 표면 및 단면의 SEM사진을 나타내고 있다. Zn에 대한 Mg의 함량이 증가할수록 표면의 결정립은 미세화 경향을 나타냈다. 또한, O<sub>2</sub>가 많이 존재하는 경우에 모재와 Zn-Mg 박막 사이의 O<sub>2</sub>는 모재의 표면 형상에 따라 반응-결합하여 산화물로 생성된다. O<sub>2</sub>가 많은 경우 산화물의 영향으로 Zn, Mg의 증발금속이 모재에 도달하는 양이 줄어들게 되고, 증착금속의 이탈 활성화에너지(Q<sub>des</sub>)가 작아져서 증발금속이 모재에 잔류하는 시간이 짧게된다. 또한, 증착입자와 O<sub>2</sub>의 결합이 활발히 일어나게 되고, 증착입자의 에너지와 모재에너지에 의해 증착금속의 표면확산이 감소하게 된다. Einstein의 관계식은 감소된 평균 확산 거리를 계산할 수 있다. Einstein의 관계식은  $x = \sqrt{2 \cdot a \cdot \exp[(Q_{des} - Q_d)/2kT]}$ , 여기서 a=표면위의 점프거리, Q<sub>des</sub>=이탈 활성화에너지, Q<sub>d</sub>=표면확산 점프의 활성화에너지, k=볼츠만 상수, T=절대온도로 표현된다. 따라서, 증착금속의 평균확산 거리가 짧아짐에 따라 핵생성이 활발하게 되어 증착금속의 결정입자가 작아질 것으로 판단된다. 그러나 **Fig. 3.14**에서 보는 바와 같이 O<sub>2</sub>의 양이 많은 경우는 결정입자의 크기가 크게 나타났다. 이와 같은 이유는 모재표면에 두껍게 형성된 FeO와 같은 산화피막이 증발금속인 Zn, Mg과 충돌하는 과정에서 MgO와 ZnO로 치환반응이 일어나면서 산화피막이 대부분 제거되기 때문으로 사료된다. 따라서 표면에서 증착금속의 표면확산이 활발하게 진행되어 증착금속의 결정입자의 크기는 크게 되는 것으로 사료된다.

Specimen Classification	7.5Mg	10Mg	11Mg	13Mg	14Mg
Morphology					
Specimen Classification	8.5Mg	10Mg	11Mg	13Mg	14Mg
Morphology					

**Fig. 3.14** SEM surface morphology of Zn-Mg thin film with the Mg composition ratio (7.5~14% Mg, O<sub>2</sub> much)

## (2) 산소가 적은 분위기에서 제작한 Zn-Mg 박막의 물포로지 분석

PVD법에 의해 제작된 Zn-Mg박막의 물리적 성질은 여러가지 증착조건에 따른 박막의 결정배향성 구조, 표면 단면의 물포로지 변화, 모재에 증착시 Zn, Mg증착금속 입자와 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Ar 등과 같은 잔류기체간의 상호작용에 의해 변화한다. 특히, O<sub>2</sub>는 박막의 물성변화에 많은 영향을 미치므로, 박막의 제작은 O<sub>2</sub>의 함량을 적게하여 제작하는 것이 중요하다. **Fig. 3.15**는 O<sub>2</sub>가 적은 분위기에서 Mg함량비에 의해 증착한 Zn-Mg박막의 표면 및 단면의 SEM사진을 나타내고 있다. O<sub>2</sub>가 적은 경우에, 증발금속인 Zn, Mg이 O<sub>2</sub>와 결합이 적게되고, 증착금속의 이탈 활성화 에너지가 더 크게된다. 따라서 모재에는 Zn, Mg증착금속의 표면확산이 활발하게 일어나게 되어 초기에 형성되는 결정입자의 크기는 클 것으로 사료된다. 그러나, **Fig. 3.15**와 같이 최종 성장된 금속결정입자의 크기는 산소가 많은 경우에 제작된 박막보다 작게 나타났다. 이와 같은 이유는 박막형성 초기에 모재 표면의 굴곡으로 인하여 큰 결정입자가 형성 되었기 때문이다. 그러나, 증착과정이 반복되면서 흡착인hibitor로 작용하는 Mg의 금속입자들이 표면에너지가 높은 (002)에 우선적으로 흡착하게 되어 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면은 결정성장이 이

루어 지게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면의 면적점유율이 증대하게 되고, Mg의 영향으로 결정입자는 작아지는 것으로 사료된다<sup>(11)</sup>.

### (3) Zn-Mg 박막의 입체적 morphology 분석

Fig. 3.16은 Mg함량 증가에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 입체적 표면 morphology AFM사진을 나타내고 있다. 산소의 양이 많은 경우와 산소의 양이 적은 경우의 표면 morphology는 Mg의 함량의 증가에 따라 다른 형상을 보이고 있다. 산소의 양이 많은 경우의 morphology는 모재 형상에 따라 결정입자가 큰 형상을 나타내고 있다. 산소의 양이 적은 경우의 morphology는 초기에 모재 형상을 따라서 형성하다가 Mg의 흡착인hibiter 영향으로 표면에너지가 높은 (002)면이 우선배향되어 결정성장보다 결정생성이 활발히 진행된다. 또한 Mg의 함량이 증가함에 따라 결정립이 작아지는 형상을 보이고 있다. 이와 같이 AFM의 표면 형상도 SEM의 형상과 유사하게 산소가 적인 분위기와 Mg의 함량 증가에 따라 결정립이 미세화 되는 경향을 나타내었다.

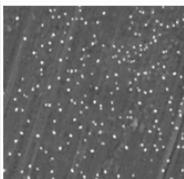
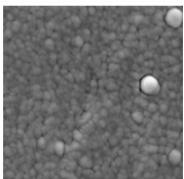
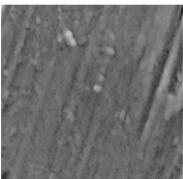
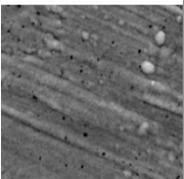
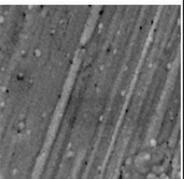
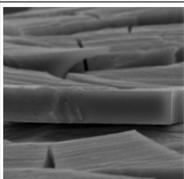
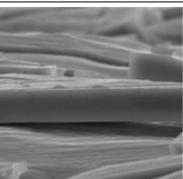
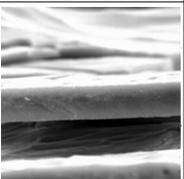
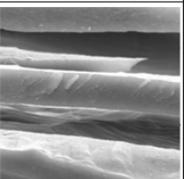
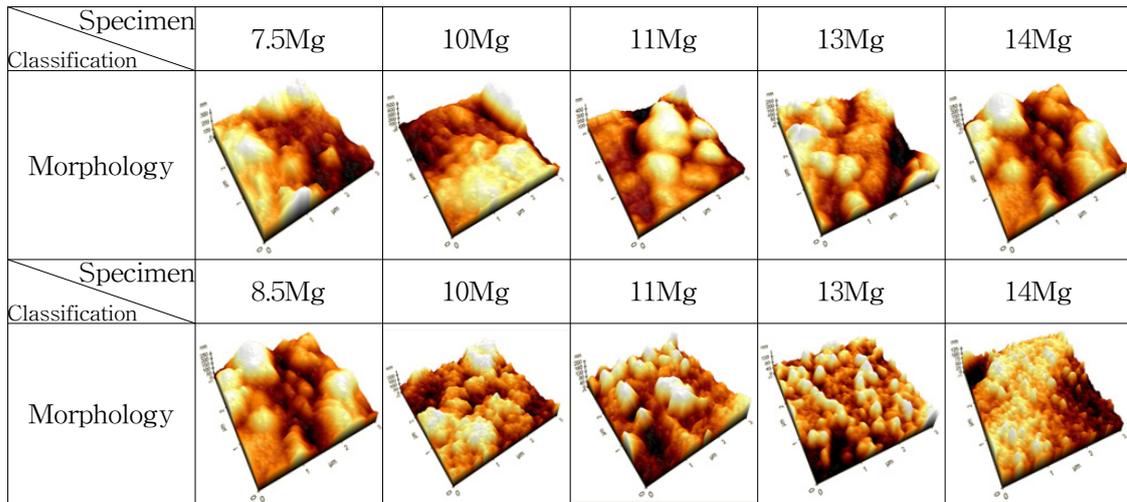
Specimen Classification	7.5Mg	10Mg	11Mg	13Mg	14Mg
Morphology					
Specimen Classification	8.5Mg	10Mg	11Mg	13Mg	14Mg
Morphology					

Fig. 3.15 SEM images for top surface and cross section of evaporated Zn-Mg thin film with Mg composition ratio in little oxygen atmosphere



**Fig. 3.16** AFM images for top surface morphology of evaporated Zn-Mg thin film with Mg composition ratio

### 3.3.4 Zn-Mg 박막의 결정배향성 분석

일반적으로, X선 회절강도는 증착물질과 흡착인hib이터 등의 영향으로 다양한 결정구조를 나타낸다. **Fig. 3.17**은 Mg함량 증가에 따른 산소의 함량이 많은 경우에 제작한 Zn-Mg 박막의 HR-XRD 패턴 양상을 나타내고 있다. Zn-Mg 박막의 구조 및 결정배향성에 대해 분석한 XRD 측정결과에 의하면, Zn, Mg조성비에 따라 다양한 Zn 및 금속간 화합물  $MgZn_2$ 의 피크가 주로 나타나고 있다. 즉, Zn에 대한 Mg함량이 점점 증가한 Zn-Mg 박막은 금속간 화합물은 물론 Zn 피크도 broad하게 나타났다. 이것은 금속간 화합물이 분산 분포하거나 Zn내에 Mg고용 증가로 인해 결정립이 작아졌기 때문으로 사료된다. 특히, Zn에 대해 Mg의 함량이 증가됨에 따라 Zn의 HSE(002)면의 상대 강도값이 LSE(101)면에 비해 증가하는 경향을 나타내고 있다.

**Fig. 3.18**은 Mg함량 증가에 따른 산소의 함량이 적은 경우에 제작한 Zn-Mg 박막의 HR-XRD 패턴 양상을 나타내고 있다. 산소의 양이 거의 없는 경우에 제작한 Zn-Mg박막의 결정배향성은  $MgZn_2(100)$ ,  $MgZn_2(002)$ ,  $MgZn_2(101)$ ,  $MgZn_2(103)$ ,  $MgZn_2(200)$ ,  $MgZn_2(112)$ ,  $MgZn_2(201)$ ,  $MgZn_2(004)$

와 같은  $MgZn_2$  금속간 화합물이 주로 배향되었다. 또한,  $Zn(002)$ ,  $Zn(100)$ ,  $Zn(101)$ 과 같은  $Zn$  고용체도 배향되었다.  $Mg$  함량의 증가에 따라 피크의 상대강도비가 증가하는 경향을 보였고,  $MgZn_2(002)$ 과 같은 금속간 화합물의 피크는 브로드화 되었다. 또한,  $Mg$  함량의 증가에 따라 금속간 화합물의 결정방위의 종류는 줄어드나 전체적인 금속간 화합물의 양은 균일분산분포하게 되어 증가하는 것으로 사료된다. 이것은  $Mg$  함량이 증가함에 따라 모재에 증착된  $Zn$ 와  $Mg$ 은 표면이동이 활발하게 진행되고, 증착 금속이 고용체로 존재하기 보다는 화학적인 상호작용에 의해 금속간 화합물이 증가와 결정립의 미세화 때문으로 사료된다.

**Fig. 3.19**는  $O_2$ 가 막에 미치는 영향을 나타낸 것으로서 증발금속내 산소가 다량 존재하는 경우의 XRD 패턴을 보면 다음과 같다.  $O_2$ 는  $Mg$ ,  $Zn$ 와 흡착활성을 유도하여 표면에  $MgO$ ,  $ZnO$ 와 같은 산화피막을 형성하게 된다. 그리고, 형성된 산화피막 위로  $Zn$ 와  $Mg$ 이 결합하여  $MgZn_2$ 와 같은 금속간 화합물이 형성하고,  $Zn$ ,  $Mg$  금속입자 일부가 증착하게 된다. 또한,  $Mg$  함량 증가에 따라  $Mg$ 의 게터(getter)특성에 의해 생성된 막표면으로  $O_2$ 의 흡착이 증가하게 된다. 결국, 이러한 영향으로 인해  $Zn$ 의 결정성장 억제 및  $Zn-Mg$  금속간 화합물의 생성과 성장도 억제하는 효과를 나타내게 된다. 따라서  $Mg$  량 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아지게 되고, 산소의 표면확산에 의해 모재와 경계부에서 밀착성을 약화시키는 역할을 하게 된다. 결국,  $Mg$  량 증가에 따라 결정입자는 미세화되고, XRD 피크는 브로드화 되는 결과를 나타내게 된다. 또한, 증착속도가 크다는 것은 증착할 때 결정성장이 진행하기 어려울 정도로 빠르다는 것을 의미한다. 이러한 현상은 마치  $Mg$  량 증가에 따라 증착속도가 커져서 막의 냉각속도가 커지는 효과를 나타내므로 결정입자는 핵생성 위주의 입자가 형성되어 결정입자의 크기는 작아지게 된다.

**Fig. 3.20**은  $O_2$ 의 유무와  $Mg$  량 증가에 따른  $Zn-Mg$  박막의 XRD 회절 패턴을 나타낸 것으로서, **Fig. 3.20**의 (a)와 같이 증발금속내  $O_2$ 의 함량이 많은 경우에는  $Mg$  량 증가에 따라 막표면의 결정립은 작아지고, 피크는 브로드하게 나타났다. 그러나  $O_2$  함량 증가로 인하여 기판과 박막사이의 계면간의 결합력이 떨어지게 된다. 이것은 막사이에  $O_2$ 의 흡착증가로 인한 산화피막이 발생하게 된다. 즉,  $MgO$ ,  $ZnO$ 와 같은 산화피막은 막을 보호하는 차단막의

역할을 하기는 하지만, 계면사이의 결합력 강화에는 좋지 않게 하는 특성이 있다. 기판인 Fe와 증착금속인 Zn, Mg이 강한 금속결합에 의해 결합하기 보다는 Zn, Mg의 증착금속과 산화물이 결합하게 되어 강한 결합력을 가지지 못하게 된다. 따라서 Mg량 증가에 따라 피크는 브로드하게 나타나지만, O<sub>2</sub>함량이 많은 영향으로 밀착성은 약화되는 특성을 가지게 되는 것으로 사료된다.

Fig. 3.20의 (b)와 같이 O<sub>2</sub>의 함량이 적은 경우는 금속간 화합물의 XRD 피크는 강하게 회절하지만, 고용체인 Zn는 브로딩하게 나타난다. 즉, 표면에너지가 높은 Zn(002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면은 브로드화 되었고, 막 표면은 Mg량 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아지게 되고, 기판인 Fe와 증착금속인 Zn, Mg은 강한 금속결합을 하게 되어 밀착성이 양호하게 나타나게 된다. 따라서 이와 같은 것을 종합하여, 밀착성이 양호한 Zn-Mg 박막의 제작을 위한 도출 방안으로서는 XRD 피크는 브로드화 되면서, O<sub>2</sub>가 없는 환경에서 제작하여 결정입자의 크기가 작은 Zn-Mg 박막을 제작하는 것이 필요하다고 사료된다.

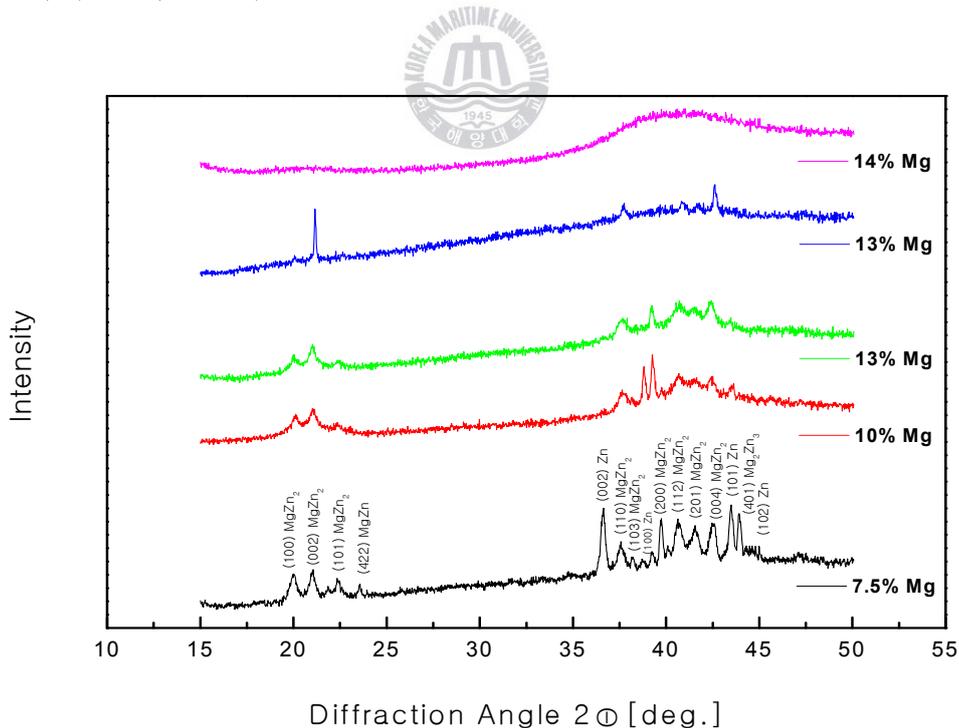


Fig. 3.17 HR-XRD patterns of Zn-Mg thin film at various Mg/Zn ratio in much oxygen atmosphere

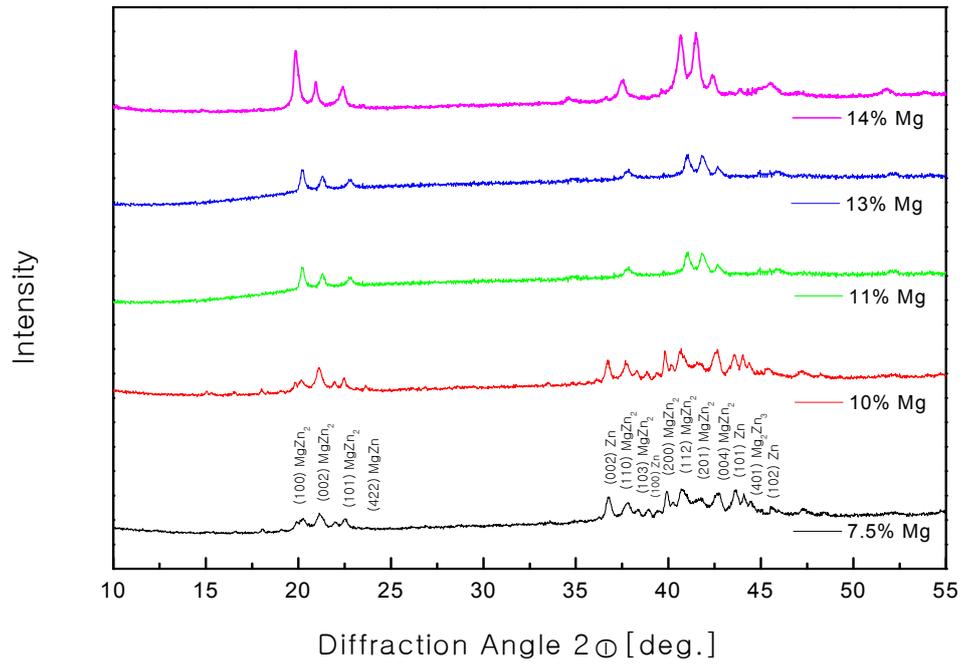


Fig. 3.18 HR-XRD patterns of Zn-Mg thin films at various Mg/Zn ratio in little oxygen atmosphere

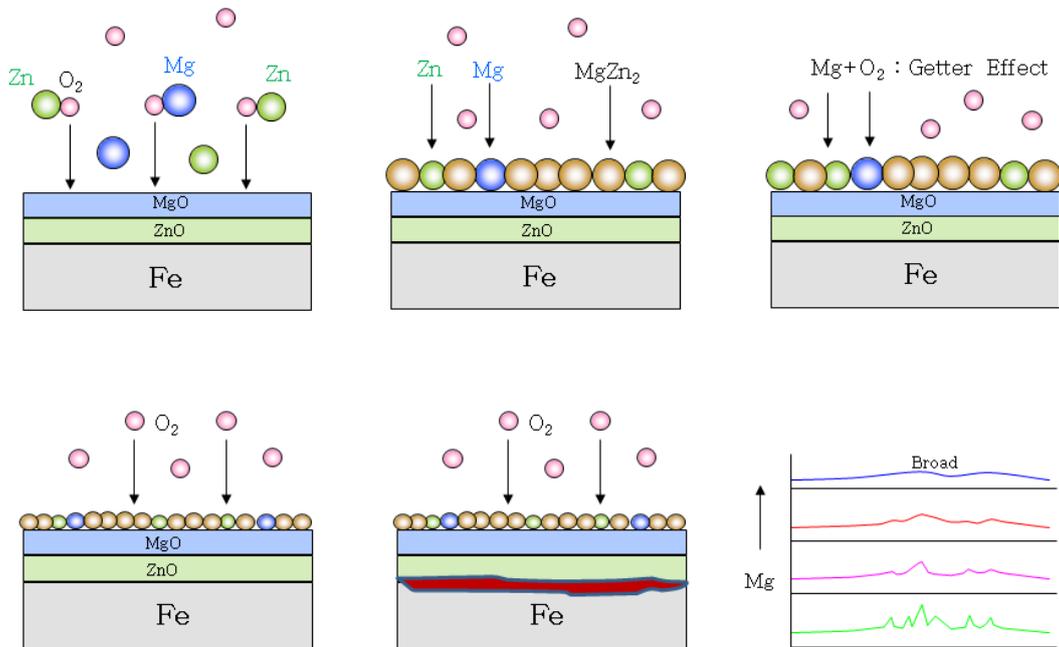
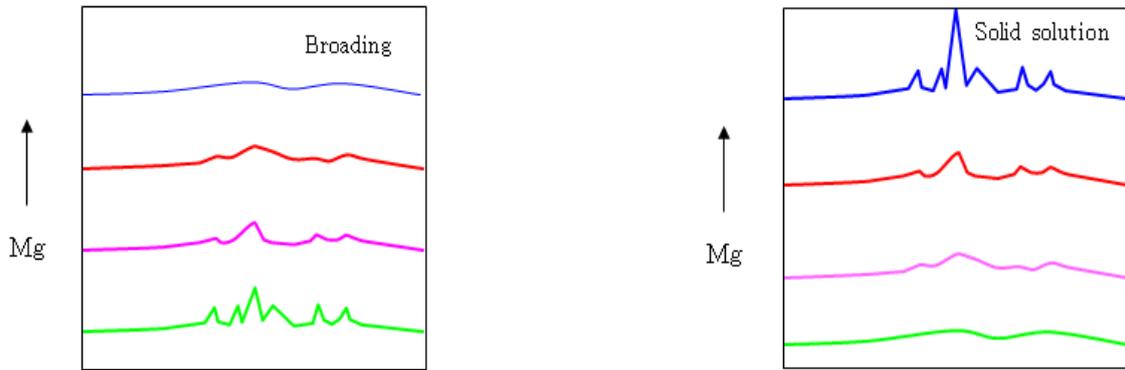


Fig. 3.19 XRD pattern relation of much O<sub>2</sub> content in evaporation metal



(a) XRD pattern in O<sub>2</sub> Much

(a) XRD pattern in O<sub>2</sub> little

**Fig. 3.20** XRD patterns of Zn-Mg thin film with O<sub>2</sub> and Mg content

### 3.3.5 Zn-Mg 박막의 밀착성 평가

**Fig. 3.21~Fig. 3.25**는 O<sub>2</sub>의 함량이 많은 경우에 Zn와 Mg함량 변화에 따라 제작한 Zn-Mg 박막의 밀착력 평가인 스크래치 테스트(scratch test) 결과를 나타내었다. Mg함량 증가에 따라 제작된 박막은 음향신호, 임계하중 측정을 통하여 밀착성 평가를 하였다. **Fig. 3.21**은 Mg의 함량이 7.5 %인 92.5Zn-7.5Mg 박막의 음향신호와 임계하중 값을 나타낸 것으로서, 일정한 하중의 증가에 따라 음향신호가 검출되고, 막에 균열이 생기면서 다양한 형태의 음향 신호가 나타나는 것을 알수 있다. 압자의 하중 증가에 따라 음향 신호의 값은 점점 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 7.5Mg인 경우의 음향 신호값은 3.98 N을 나타내었고, 이것은 압자의 하중 증가에 따라 박막이 파괴 되는 시점이 빠르다는 것을 의미하므로 상대적으로 밀착성이 떨어지는 것을 확인할수 있었다. 또한, 10Mg~14Mg로 Mg함량이 증가함에 따라 임계하중 값은 4.61 N~8.45 N으로 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 박막의 밀착성은 Mg량 증가에 따라 임계하중값이 증가하여 밀착성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 **Fig. 3.26**에 나타낸 것처럼 Mg함량 증가에 따라 스크래치 테스트후 임계하중 값은 점점 증가하는 것을 알수 있고, 박막과 모재와의 박리시점이 늦어지는 것을 파악할수 있었다.

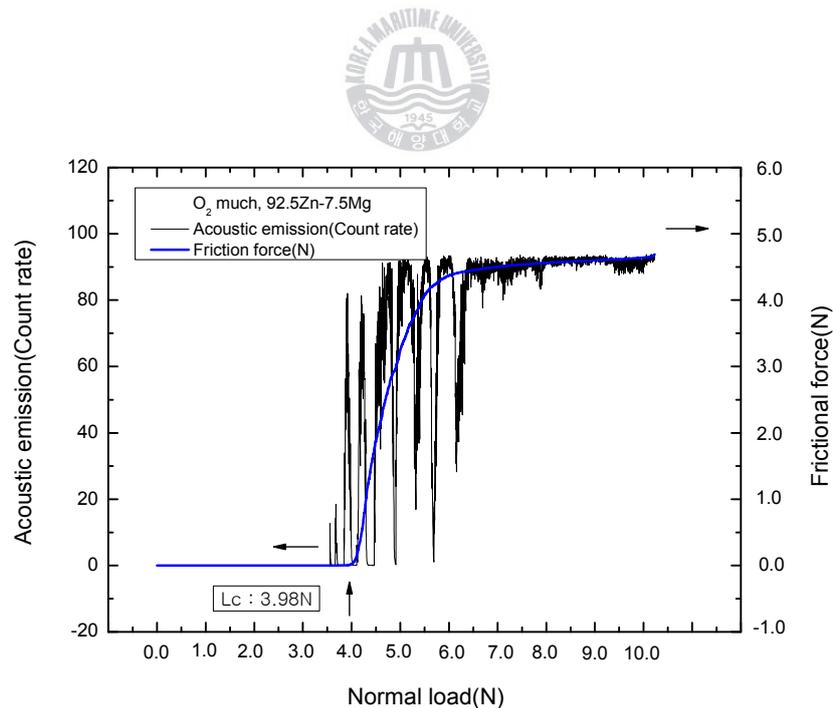
또한, 산소의 함량이 적은 경우에 증착금속인 Zn, Mg함량 변화에 따라 제

작된 Zn-Mg 박막의 밀착특성 평가는 Fig. 3.27 ~ Fig. 3.31에 나타내었다. 산소의 함량이 거의 없는 경우의 박막의 스크래치 테스트 후 박막의 밀착특성은 Fig. 3.27에 나타낸 바와 같이 압자의 일정하중을 인가한 후 음향신호가 검출되고, 박막의 박리가 시작되는 임계하중 값을 나타내었다. 이와 같이 Mg의 함량이 7.5 % ~ 14 %로 증가함에 따라 임계하중의 값은 8.25 N ~ 9.17 N으로 점점 커지는 경향을 나타내었다. Fig. 3.32는 Mg증가에 따른 임계하중과 음향신호와의 관계를 나타낸 것으로서 임계하중 값은 점점 증가하는 것을 알 수 있고, 산소의 함량이 많은 경우보다 O<sub>2</sub>의 함량이 적은 경우가 임계하중 값이 적은 것으로 나타나 밀착성은 O<sub>2</sub>의 함량이 적은 경우에서 제작한 Zn-Mg 박막이 우수한 것으로 나타났다. Table 3.4는 스크래치 테스트 후 산소 함량이 많은 경우와 산소 함량이 적은 경우의 Zn-Mg 박막에 대한 임계하중 값을 나타낸 것으로, Mg증가에 따라 그 값이 증가하는 것을 나타냈다.

이와 같이, 스크래치 테스트 후 음향 신호에 따른 임계하중 값을 산소의 유무에 따라 Zn-Mg 박막의 물포로지와 금속간 화합물의 점유율과 관련하여 분석하여 보면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

Fig. 3.33은 결정립 크기와 임계하중과의 관계를 나타낸 것으로서 증착금속인 Zn와 Mg의 함량비에 따라 결정입자의 크기는 다르게 나타났다. O<sub>2</sub>의 유무에 관계없이 결정입자의 크기는 감소하는 경향을 나타내었고, 이와 같은 이유는 Ar가스와 같이 일종의 흡착인히비터로 작용하는 Mg의 영향으로 Zn와 금속간 화합물인 MgZn<sub>2</sub>는 결정핵 성장보다는 결정핵 생성위주의 막이 형성되었기 때문으로 사료된다. 박막의 특성에 영향을 미치는 여러 인자중 결정입자의 크기가 감소하게 되면 상대적으로 결정입계의 면적이 증가하게 된다. 이와 같이 결정입계의 면적증가와 밀착성과의 관계는 다음과 같다. 즉, 결정입계는 결정입내와 달리 화학적으로 불안정하고, 활성적인 에너지를 가지고 있고, 미시적으로 모여있는 원자가 불규칙적이고, 불안정한 형태를 나타내게 된다. 이에 반해서 입내는 응집된 원자가 안정적이고 규칙적으로 분포하게 된다. 따라서, Mg함량 증가에 따라 결정입자의 크기가 감소하게 되면 단위 일정 체적당 차지하는 결정입계의 면적은 크게 되고, 화학적으로 활성적인 결정입계의 영향으로 밀착성은 향상되게 되는 것으로 사료된다.

또한, Zn고용체에 대한  $MgZn_2$ 와 같은 금속간 화합물의 점유율과 임계하중과의 관계는 **Fig. 3.34**에 나타내었다. Mg함량 증가에 따라 금속간 화합물의 양은 XRD분석에서 살펴본 것처럼 증가하는 형태를 나타내었다. 증가된 금속간 화합물은 박막의 밀착력 향상에는 저해하는 요인으로 작용한다. 그러나 금속간 화합물은 Mg함량 증가에 피크의 값이 브로딩하게 나타났기 때문에 결정입자가 큰 형태로 존재하기 보다는 막 전체에 결정입자가 작으면서 균일하게 분산분포하는 것으로 나타났다. 따라서, Zn 위주의 강한 금속결합을 형성하는 고용체보다  $MgZn_2$  중심의 금속간 화합물은 밀착력 측면에는 좋지 않지만, 균일분산분포하는 특성을 나타내어 밀착성이 우수하게 나타나는 것으로 사료된다. 따라서, Mg량 증가에 따른 금속간 화합물량의 증가에 따라 임계하중의 값도 증가하여 밀착성이 우수하게 나타났다.



**Fig. 3.21** Acoustic emission and normal load of 92.5Zn-7.5Mg thin film in much  $O_2$  content

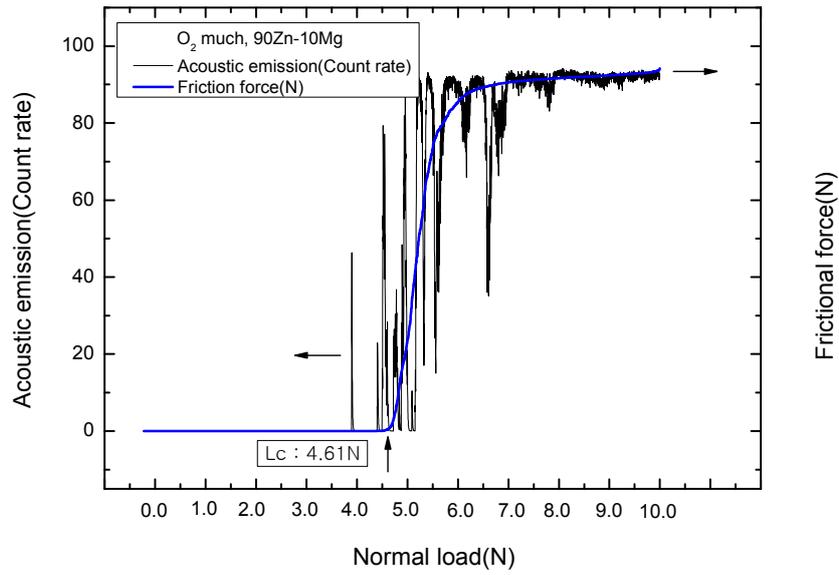


Fig. 3.22 Acoustic emission and normal load of 90Zn-10Mg thin film in much O<sub>2</sub> content

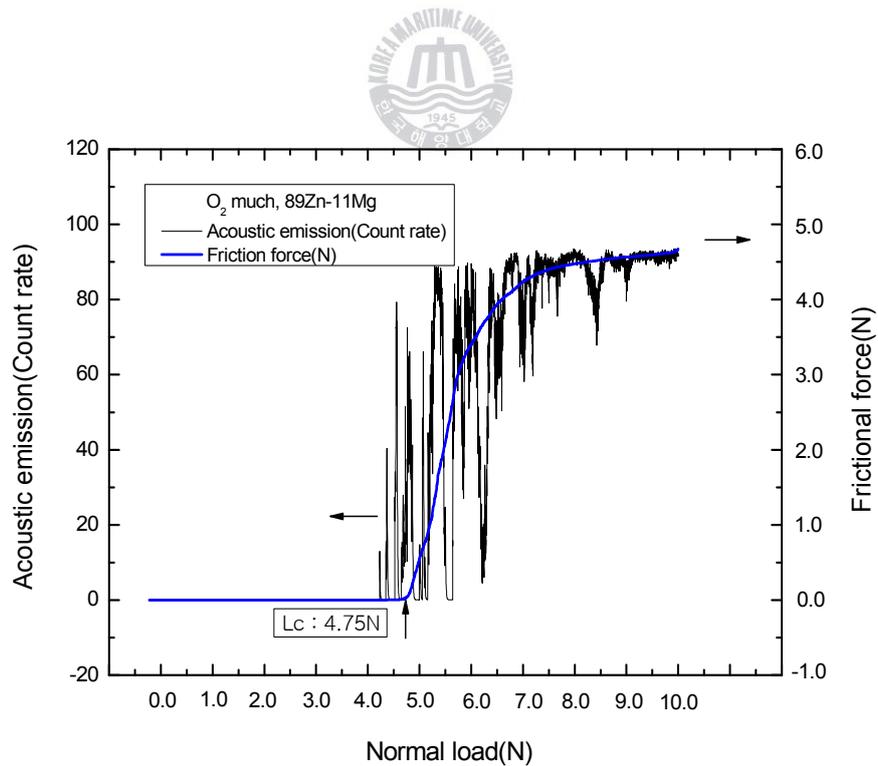


Fig. 3.23 Acoustic emission and normal load of 89Zn-11Mg thin film in much O<sub>2</sub> content

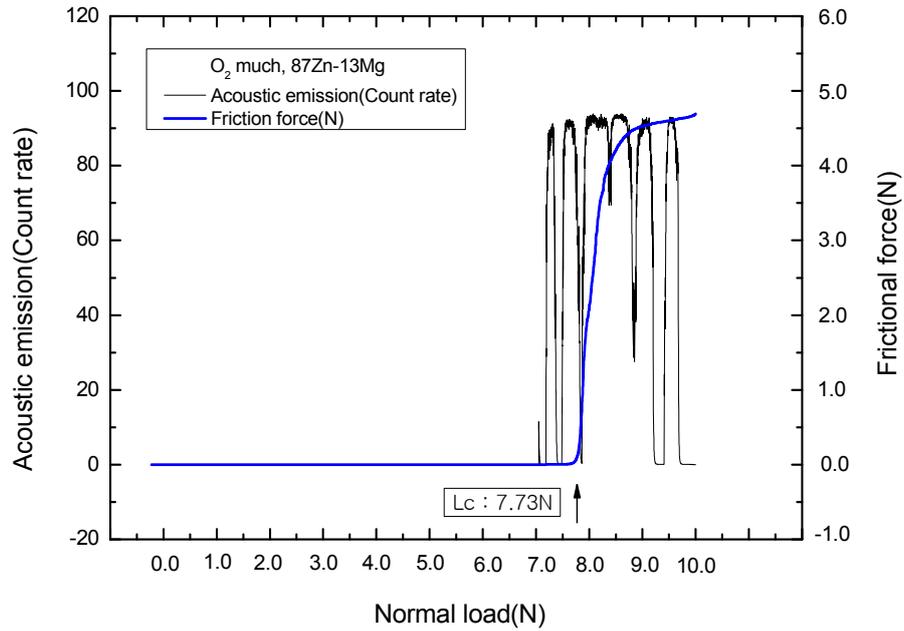


Fig. 3.24 Acoustic emission and normal load of  $^{87}\text{Zn}$ - $^{13}\text{Mg}$  thin film in much  $\text{O}_2$  content

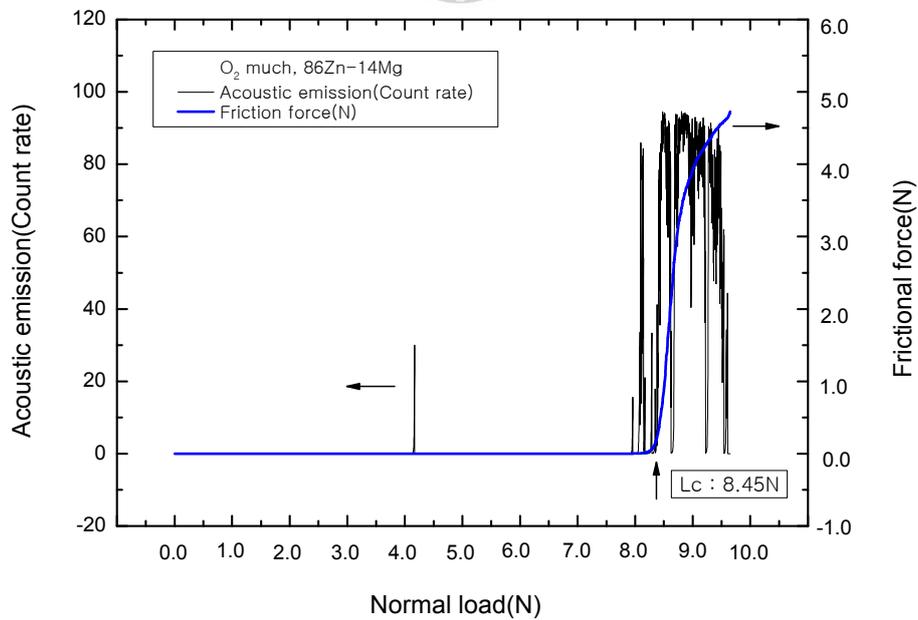


Fig. 3.25 Acoustic emission and normal load of  $^{86}\text{Zn}$ - $^{14}\text{Mg}$  thin film in much  $\text{O}_2$  content

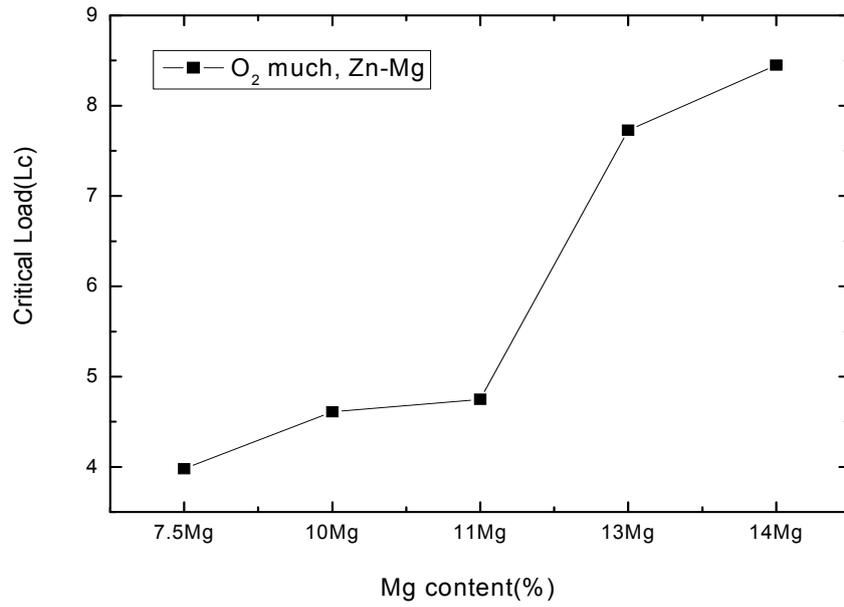


Fig. 3.26 Acoustic emission and normal load of Zn-Mg thin film in much O<sub>2</sub> content

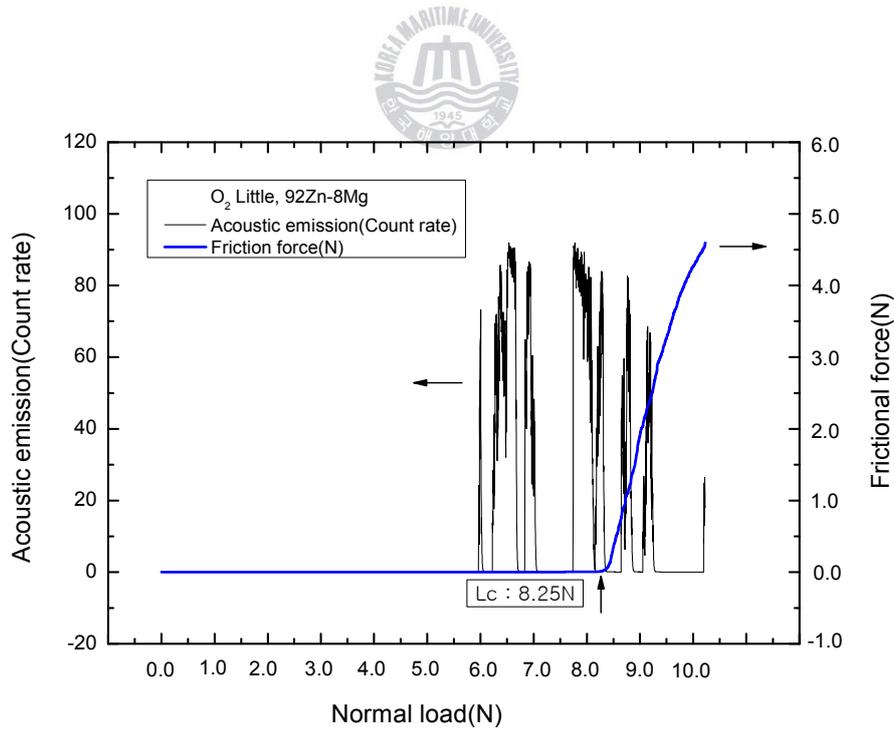


Fig. 3.27 Acoustic emission and normal load of 92.5Zn-7.5Mg thin film in little O<sub>2</sub> content

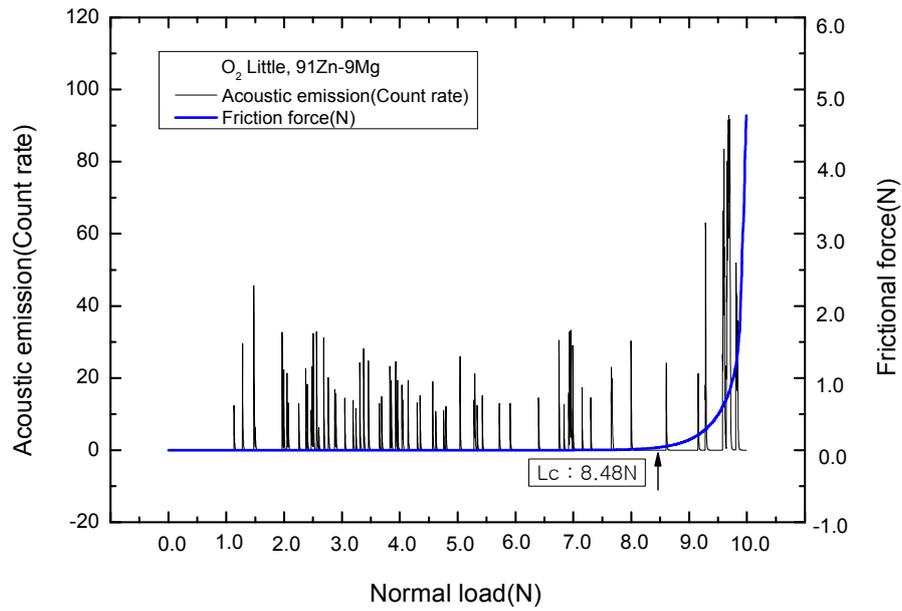


Fig. 3.28 Acoustic emission and normal load of 90Zn-10Mg thin film in little O<sub>2</sub> content

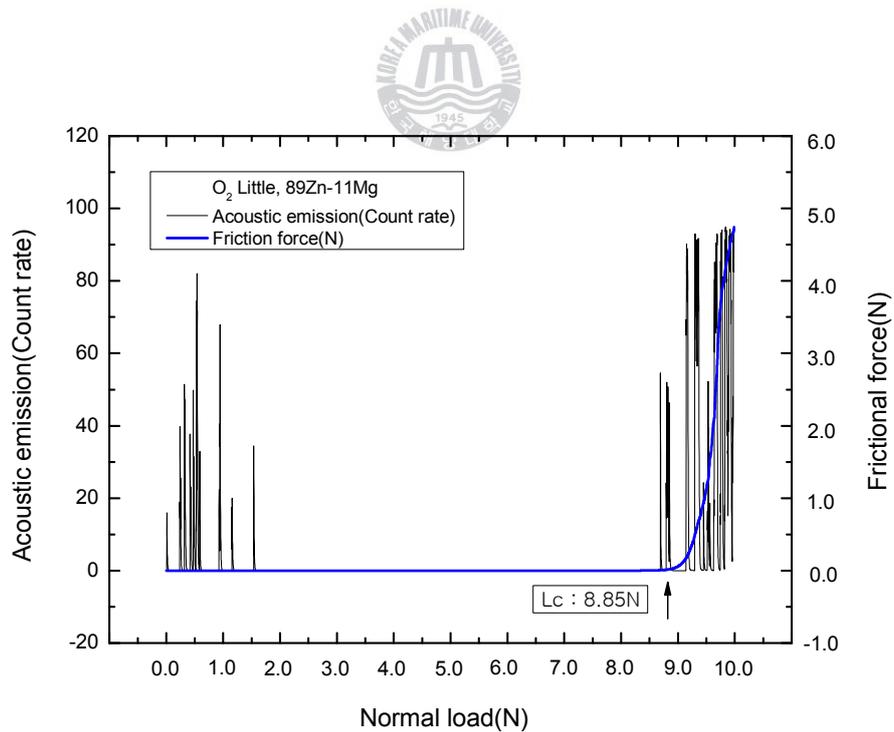


Fig. 3.29 Acoustic emission and normal load of 89Zn-11Mg thin film in little O<sub>2</sub> content

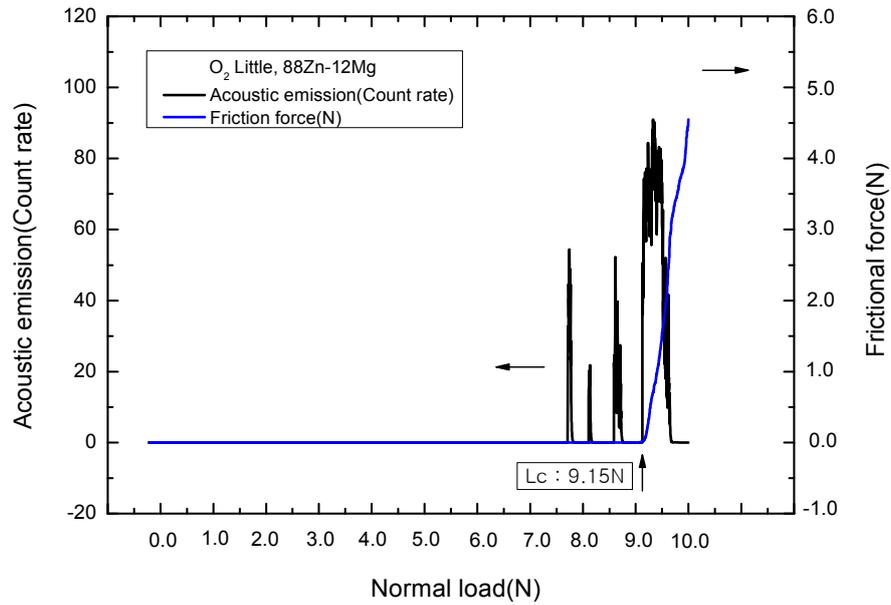


Fig. 3.30 Acoustic emission and normal load of 87Zn-13Mg thin film in little O<sub>2</sub> content

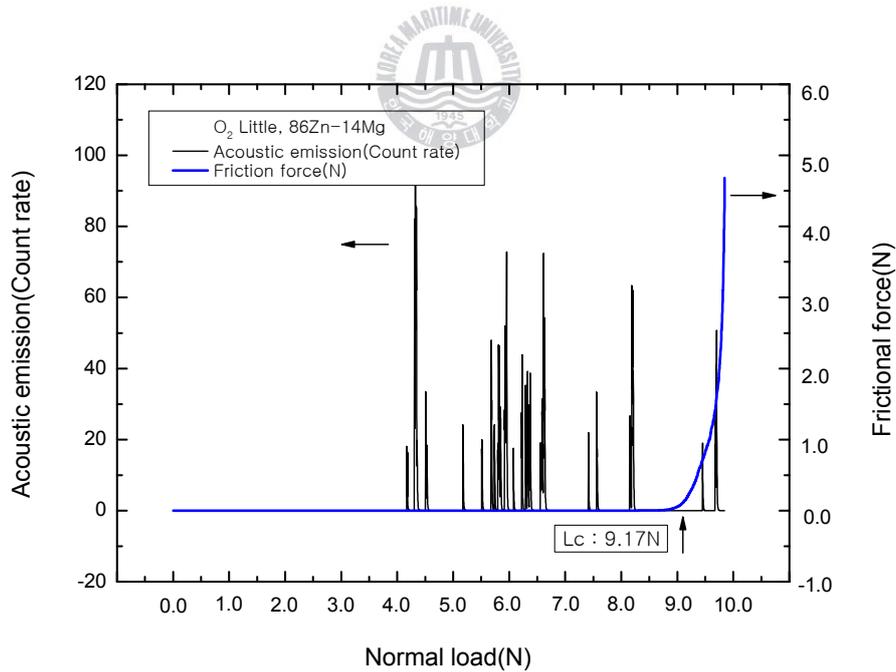
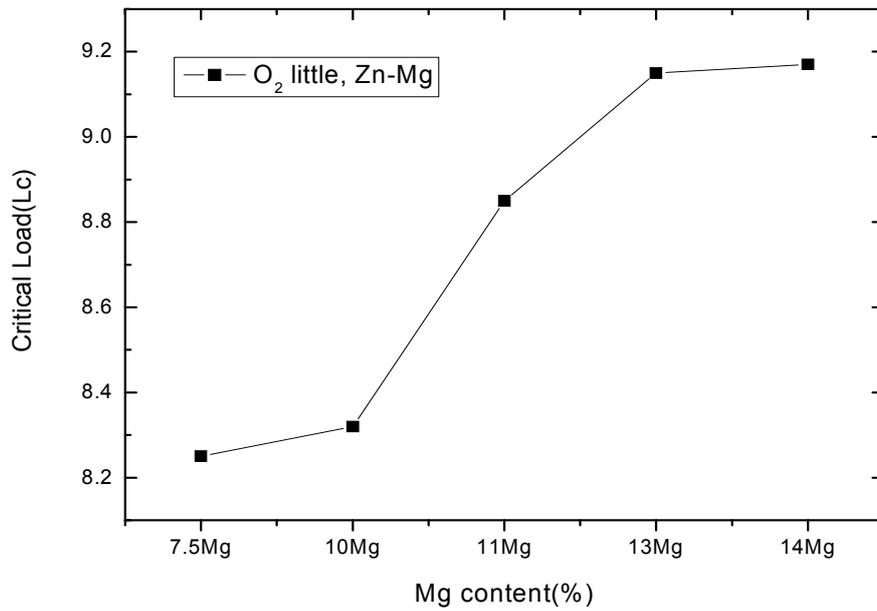


Fig. 3.31 Acoustic emission and normal load of 86Zn-14Mg thin film in little O<sub>2</sub> content



**Fig. 3.32** Acoustic emission and normal load of Zn-Mg thin film in little O<sub>2</sub> content



**Table 3.4** Critical load and acoustic emission of Zn-Mg thin film after scratch test

Mg content	Thin film	
	Zn-Mg(O <sub>2</sub> much)	Zn-Mg(O <sub>2</sub> little)
92.5Zn-7.5Mg	3.98	8.25
90Zn-10Mg	4.61	8.48
89Zn-11Mg	4.75	8.85
87Zn-13Mg	7.73	9.15
86Zn-14Mg	8.45	9.17

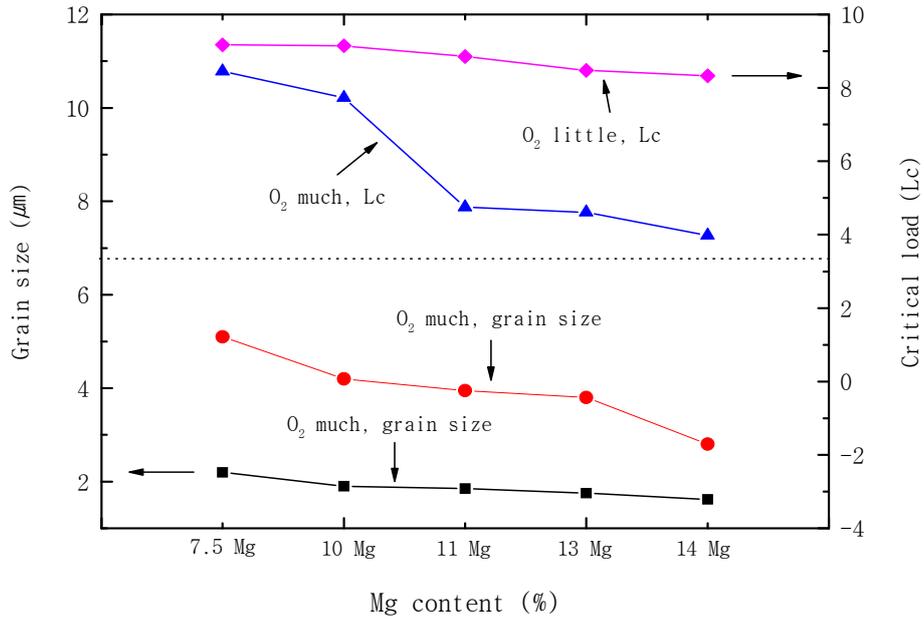


Fig. 3.33 Relation between grain size and critical load

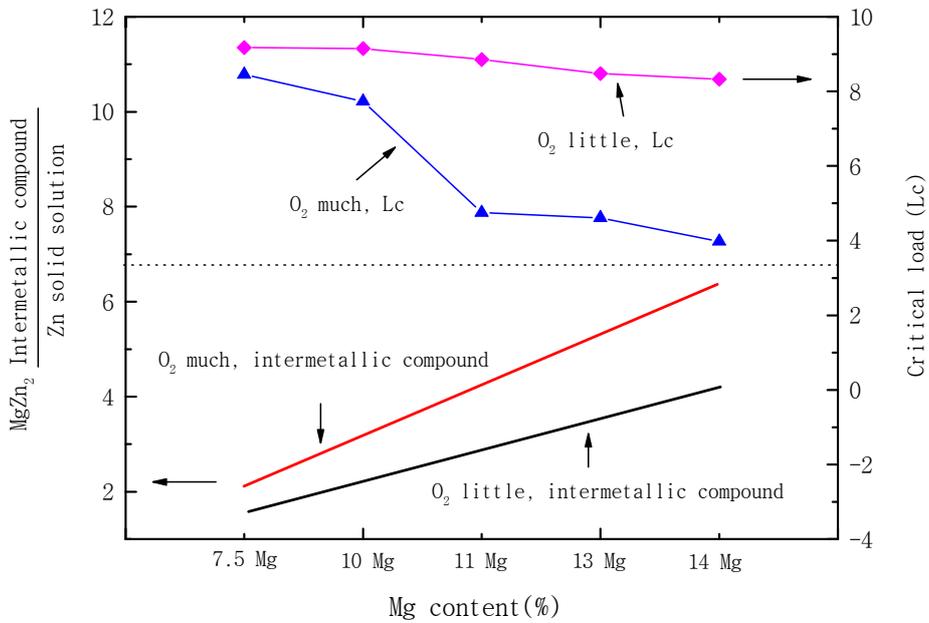


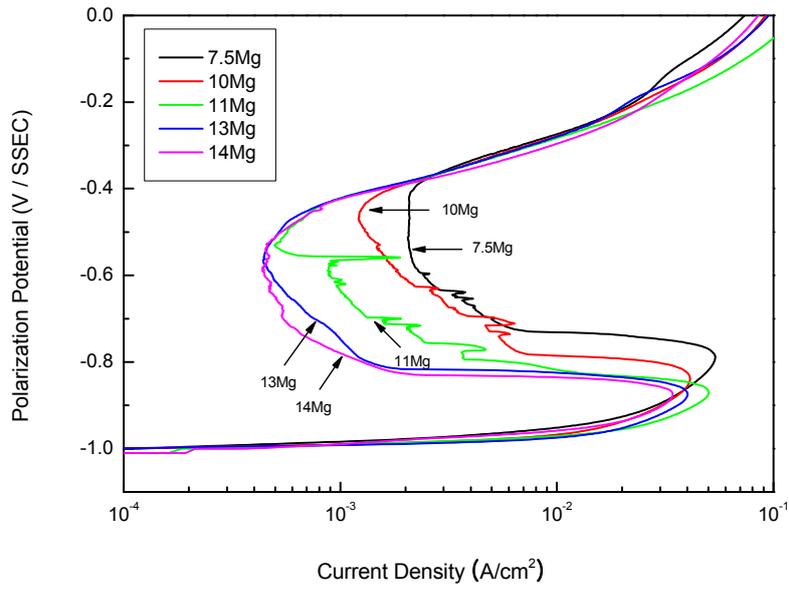
Fig. 3.34 Relation between intermetallic compound and critical load

### 3.3.6 Zn-Mg 박막의 내식성 평가

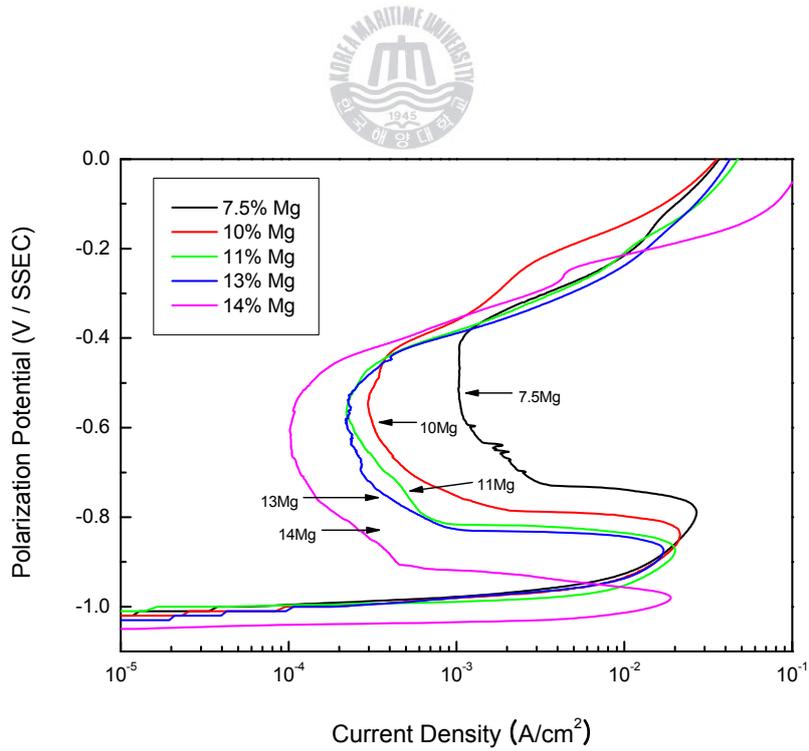
Zn-Mg 박막의 내식특성을 평가하기 위한 방법은 양분극, 음분극, 정전위, 정전류, 임피던스 등 여러가지 방법이 있다. 본 연구에서는 탈기한 3 % NaCl 수용액에서 1시간 동안 침지한 후, 1mV/sec의 속도로 양분극을 측정하여 내식특성을 평가하였다. **Fig. 3.35**는 O<sub>2</sub>가 많은 경우에 3 % NaCl 수용액에서 Zn-Mg 박막의 양분극 곡선을 나타내고 있다. Zn-Mg 박막은 모재로 사용된 냉간압연강판, 증발금속인 Zn, Mg보다 우수한 내식특성과 전형적인 활성태-부동태 분극곡선을 나타내었다. 또한, Mg량이 7.5 %에서 14 %로 증가함에 따라 부동태 전류밀도값이 낮아져 내식성이 우수해지는 것으로 나타났다. PVD법에 의해 제작된 Zn-Mg 박막은 Mg의 함량 증가에 따라 결정립이 작게 나타났다. 따라서 Zn-Mg 박막 표면에 생성되는 MgO나 ZnO와 같은 산화피막은 모재와 비교하여 상대적으로 치밀하게 형성될 것으로 사료된다. MgO와 같은 산화물의 용적변화는 다음의 관계식과 같다. 즉, 용적변화의 관계식은  $Md/mD$ (M:산화물의 분자량, D:산화물의 밀도, m:금속 원자량, d: 금속의 밀도)로 나타낼수 있고, MgO의 용적변화 값은 약 0.85이다. MgO의 용적변화 값이 1보다 작다는 것은 증착금속 표면에 완전히 피복시키지 못하는 불완전한 다공질 MgO 산화피막을 형성하는 것으로 사료된다. 1차적으로 형성된 MgO 산화피막이 3 % NaCl 수용액에서 파괴되고, 2차적으로 Zn는 물과 산소와 반응하여 Zn(OH)<sub>2</sub>가 형성된다. Zn(OH)<sub>2</sub>는 수소와 ZnO로 분리되어 모재 표면은 ZnO 산화피막이 형성되게 된다. 고내식성을 갖는 ZnO 산화피막은 MgO 산화피막과 달리 용적변화 값이 약 1.41로 나타났다. 따라서 ZnO는 Zn-Mg 박막 전체를 덮을 수 있는 충분한 산화피막이 형성되어 고내식성을 가지게 된다. 수용액에서 형성된 Zn(OH)<sub>2</sub>는 낮은 전기전도도를 가지며, 음극반응( $1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ )을 저하시켜, 내식성을 향상시키는 것으로 사료된다. 따라서 Zn-Mg 박막의 표면은 1차적으로 MgO에 의해 내식성이 유지되며, 2차적으로 Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO의 산화피막에 의해서 내식성이 향상된다. 즉, MgO 산화피막은 Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO산화피막의 안정화함은 물론, 부식을 지연시키는 효과가 있는 것으로 사료된다. **Fig. 3.36**은 O<sub>2</sub>가 적은 경우에 3 % NaCl 수용액에서 Zn-Mg 박막의 양분극 곡선을 나타내고

있다.  $O_2$ 가 많은 경우와 비교하여  $O_2$ 가 적은 경우의 Zn-Mg 박막의 내식특성은 부동태 전류 밀도( $I_p$ )값이 감소하여 우수하게 나타났다. 따라서,  $O_2$ 가 적은 경우에 제작된 Zn-Mg 박막은 밀착성과 내식성이 우수한 것으로 나타났다.

**Table 3.5**는  $O_2$ 의 존재 유무에 따라 변화하는 전류밀도와 분극전위 값을 나타낸 것으로서 전류밀도 값은 부동태 전류밀도( $I_p$ )와 핏팅 전류밀도( $I_{pt}$ )로 분류하였고, 분극전위 값은 부동태 전위( $E_p$ )와 핏팅 전위( $E_{pt}$ )로 나누어 분석하였다. **Fig. 3.37**은 탈기된 3 % NaCl수용액에서 측정된 Zn-Mg 박막의 부동태 전류밀도와 핏팅 전류밀도 값을 나타낸 것이다.  $O_2$ 의 함량이 많은 분위기에서 제작한 Zn-Mg 박막의 부동태 전류밀도와 핏팅 전류밀도 값을 살펴보면 Mg함량 증가에 따라 전류밀도 값이 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한,  $O_2$ 의 함량이 적은 분위기에서 제작된 Zn-Mg 박막의 전류밀도 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 산소의 존재 유무에 관계없이 Mg함량 증가에 따른 내식성 향상의 결과로 분석된다. 그리고,  $O_2$ 의 함량이 많은 분위기에서 제작된 Zn-Mg 박막의 전류밀도 값이 더 높은 것을 알 수 있다. 이것은  $O_2$ 가 코팅된 막에서 부동태 산화피막을 형성하여 내식성을 향상시키기는 하지만, 초기에 기판과 증착막 사이에 형성된 MgO와 ZnO와 같은 산화피막이 강한 금속결합으로 형성되는 것을 방해하는 역할을 하게 되므로서  $O_2$ 가 많은 분위기에서 제작된 막이 상대적으로 부동태 전류밀도 및 핏팅 전류밀도 값이 높게 나타나는 것으로 사료된다. **Fig. 3.38**은 탈기된 3 % NaCl 수용액에서 측정된 부동태 전위 및 핏팅 전위 값을 나타낸 것이다.  $O_2$ 의 함량이 많은 분위기에서 제작된 Zn-Mg 박막의 경우에는 Mg함량 증가에 따라 분극 전위 값이 낮아지는 경향을 나타내었고, 핏팅 전위도 낮아지는 경향을 나타내었다. 부동태 영역을 나타내는  $E_p - E_{pt}$ 는 약 0.35 V/SSCE 정도로 나타났고, 이것은 Mg함량 증가와 관계없이 유사한 경향을 보였다. 그리고, Mg함량 증가에 따라 부동태 전위와 핏팅 전위 값이 낮아지는 것은 Mg의 함량 증가에 따른 Zn-Mg 박막 내부에 Mg의 고용도 증가에 기인하는 것이다. 또한, Zn의 기전력이 -0.929 V/SSCE이고, Mg의 기전력은 -2.629 V/SSCE 이므로 고용되는 Mg함량에 따라 그 값은 점점 더 낮아게 될 것으로 사료된다.  $O_2$ 의 함량이 적은 분위기에서 제작된 Zn-Mg 박막이 좀 더 낮은 부동태 전위 값을 나타내었다.



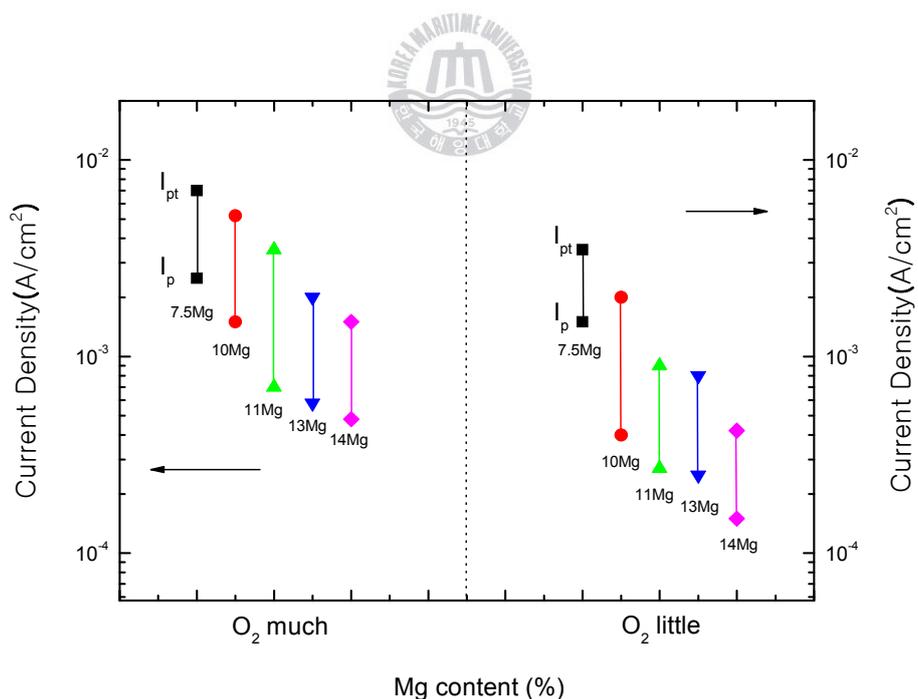
**Fig. 3.35** Anodic polarization curves of Zn-Mg thin film measured at 3% NaCl solution in the case of much O<sub>2</sub> content



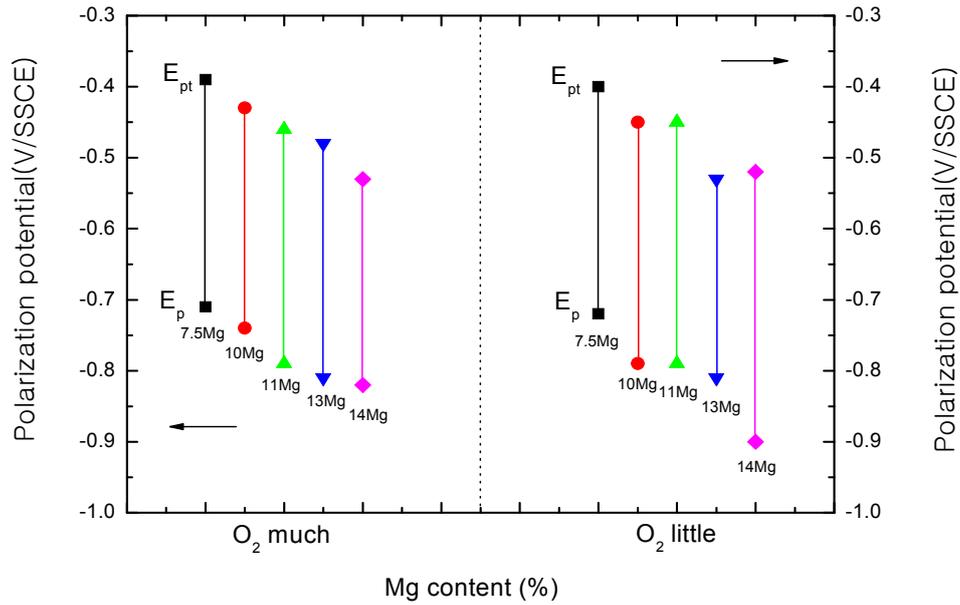
**Fig. 3.36** Anodic polarization curves of Zn-Mg thin film measured at 3% NaCl solution in the case of little O<sub>2</sub> content

**Table. 3.5** Relation of current density and polarization potential with existence oxygen

Mg content	O <sub>2</sub> much				O <sub>2</sub> little			
	I <sub>p</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	I <sub>pt</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>p</sub> (V/SSCE)	E <sub>pt</sub> (V/SSCE)	I <sub>p</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	I <sub>pt</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>p</sub> (V/SSCE)	E <sub>pt</sub> (V/SSCE)
7.5Mg	7×10 <sup>-3</sup>	2.5×10 <sup>-3</sup>	-0.71	-0.39	3.5×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-3</sup>	-0.72	-0.40
10Mg	5.2×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-3</sup>	-0.74	-0.43	2×10 <sup>-3</sup>	4×10 <sup>-4</sup>	-0.79	-0.45
11Mg	3.5×10 <sup>-3</sup>	7×10 <sup>-4</sup>	-0.79	-0.46	9×10 <sup>-4</sup>	2.7×10 <sup>-4</sup>	-0.80	-0.45
13Mg	2×10 <sup>-3</sup>	5.8×10 <sup>-4</sup>	-0.81	-0.48	8×10 <sup>-4</sup>	2.5×10 <sup>-4</sup>	-0.81	-0.53
14Mg	1.5×10 <sup>-3</sup>	4.8×10 <sup>-4</sup>	-0.82	-0.53	4.2×10 <sup>-4</sup>	1.5×10 <sup>-4</sup>	-0.90	-0.50



**Fig. 3.37** Passive current density (I<sub>p</sub>) and Pitting current density(I<sub>pt</sub>) of Zn-Mg thin film measured in deaerated 3 % NaCl solution with Mg content increase



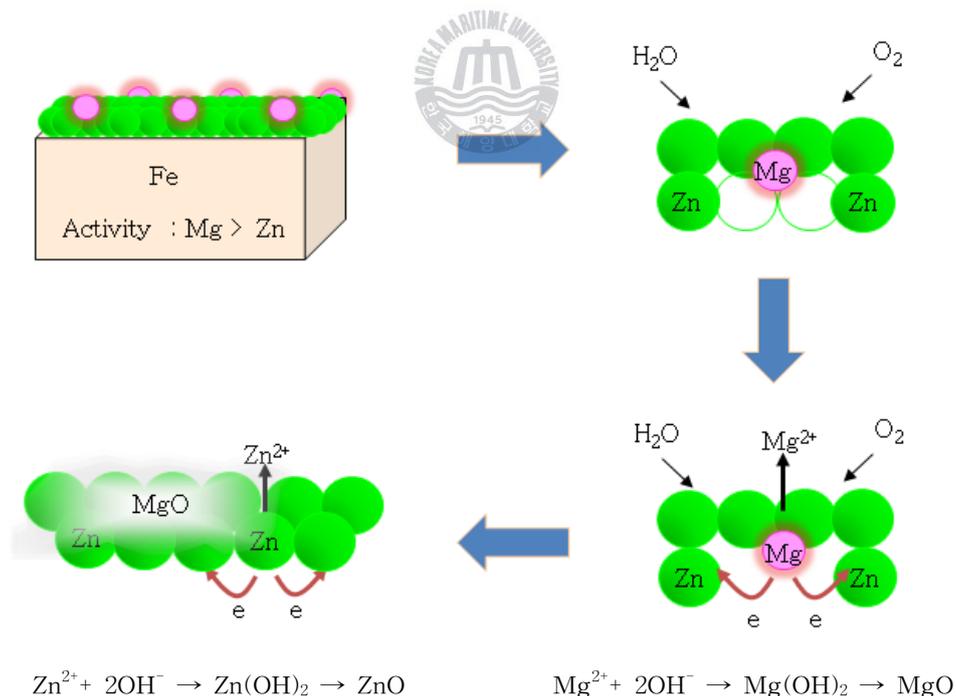
**Fig. 3.38** Passive potential ( $E_p$ ) and pitting potential ( $E_{pt}$ ) of Zn-Mg thin film measured in deaerated 3 % NaCl solution with Mg content increase



### 3.3.7 Zn-Mg 박막의 밀착성과 막형성 메카니즘 고찰

Zn-Mg 박막의 내식성 향상에 대한 원인은 Zn, Mg과 같은 증착금속의 성분과 Mg함유량 증가, 표면 및 단면 morphology의 형상과 결정배향성의 상호관계에 의해서 **Fig. 3.39**와 같이 해석 할 수 있다. Mg함량 증가에 따라 내식성이 우수한 이유는 Mg의 고용도 증가 때문이다. 부식환경에서 Zn는 귀한(noble) 전위를 나타내고, Mg은 비한(active)전위를 나타낸다. Mg은 양이온( $Mg^{2+}$ )과 전자( $e^-$ )로 나뉘지게 되고, Zn로 이동한 전자들은 주위의  $O_2$ 와 물과 반응하여  $2(OH)^-$ 를 형성하게 된다. 이렇게 형성된  $Mg^{2+}$ 와  $OH^-$ 는 서로 반응하여  $Mg(OH)_2$ 의 수산화물을 형성하게 된다. 즉, 형성된  $Mg(OH)_2$ 의 수산화물은  $MgO$ 로 환원되어 보호성 산화피막을 형성하게 된다.  $MgO$ 는 Zn보다 귀한 전위값을 가지게 되고, Zn의 산화반응을 통해 형성된  $ZnO$ 도 보호성 산화피막을 형성하게 된다. 따라서,  $MgO$ ,  $ZnO$ 와 같은 산화피막의 작용으로 Zn-Mg 박막은 내식성이 향상된다<sup>(12~17)</sup>. Zn-Mg 박막의 morphology와 결정구조적 측면에서 내식성에 대한 해석은 다음과 같다. 일정량의 Mg함량이 증가

함에 따라 표면 물포로지의 결정입자의 크기는 작아지고, 단면의 두께는 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 표면 물포로지의 작은 결정입자는 상대적으로 단위면적당 입계의 면적이 증가하게 된다. 결정입자의 크기가 작을수록 입계는 일종의 결함이고, 활성적인 양극으로 작용한다. 따라서, 입계의 상대면적이 증가되고, 치밀하고 견고한 부동태 산화피막이 형성되게 된다. 결정구조학적 측면에서 살펴보면 다음과 같다. Zn-Mg 박막의 표면에 표면에너지가 높은 (002)이 표면에너지가 낮은 (101)면보다 많이 배향되는 막일수록 내식성은 우수하게 나타난다. 이와 같은 이유는 표면에너지가 높은 (002)면이 화학적으로 불안정하여 Zn-Mg 박막 표면에 활성적으로 작용하게 된다. 따라서 활성적인 (002)면은 물포로지의 입계처럼 작용하여 치밀하고 우수한 내식성 Zn-Mg 박막을 형성하게 되는 것으로 사료된다.



**Fig. 3.39** Corrosion resistance formation mechanism of Zn-Mg thin film prepared with a evaporated element compound

### 3. 4 결 론

지금까지 '산소의 영향에 따른 Zn-Mg 박막의 밀착특성과 구조관계'를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) O<sub>2</sub> 함량 유무에 의한 Zn-Mg 박막의 물포로지의 형상은 다양하게 나타났다. O<sub>2</sub>의 함량 함량이 많은 경우는 모재 표면에 FeO 산화물층과 증발금속인 Zn, Mg과 충돌하여 MgO, ZnO가 생성되고, Mg은 O<sub>2</sub>와의 흡착활성을 유도하여 산화피막 형성에 기여를 한다. 그리고, 막성장은 활성도가 작은 산화피막 기관상을 따라 성장하며, 결정립이 크게 형성되지만 결정립 내부에는 미세하고 치밀한 조직이 형성된다. 또한, O<sub>2</sub>의 함량의 적은 경우는 Mg량 증가에 따라서 결정입자의 크기는 작게 나타났다. 이것은 Mg가 흡착 인히비터로 작용하여 증착막인 Zn와 MgZn<sub>2</sub> 금속간 화합물의 결정입 성장을 방해하여 핵성장보다는 핵생성이 활발하게 진행되었기 때문으로 사료된다.

(2) O<sub>2</sub>의 함량이 증가함에 따라 제작한 Zn-Mg 박막의 결정배향성은 Mg함량 증가에 따라 MgZn<sub>2</sub>, MgZn 및 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>과 같이 다양한 금속간 화합물이 나타났고, 금속간 화합물/Zn의 XRD 강도비가 감소하는 경향을 나타냈으며, 피크는 브로드하게 나타났다. 또한, 이와 같은 경우에 박막에 형성되는 결정립은 감소하는 경향이 나타났다. 이것은 다량의 Zn에 대해 Mg 증착입자가 증가하게 되면 Mg의 흡착으로 인해 Zn는 증착핵의 성장이 억제되며 Zn-Mg 금속간 화합물이 균일하게 분산분포 하였기 때문이라고 사료된다. 또한, O<sub>2</sub>의 함량이 적은 경우의 결정배향성은 Mg량 증가에 따라 금속간 화합물의 피크는 강하게 나타났고, 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면의 피크는 브로드 하게 나타났다. 이것은 금속간 화합물의 양은 많아지고, (002)면이 상대적으로 많이 배향되어 면적점유율이 증가되었기 때문으로 사료된다.

(3) 스크래치 테스트를 통한 밀착특성 평가에 의하면 Zn-Mg 박막의 밀착성은 Mg량 증가에 따라 양호한 결과를 나타냈다. O<sub>2</sub>의 함량이 많은 경우에 제

작된 Zn-Mg 박막은 모재에 FeO 산화피막이 형성되어 밀착성을 저하시키게 된다. 이와 같은 FeO의 산화피막은 챔버내에 존재하는 O<sub>2</sub>와 대기중에 존재하는 O<sub>2</sub>에 의해 형성된 것으로서 FeO 산화피막은 이온 봄바드먼트 클리닝에 의해 모재 표면에서 대부분 제거된다. 그러나, 기판에 남아있는 FeO 산화피막과 증착금속인 Zn, Mg 입자가 충돌하면서  $FeO + Mg \rightarrow MgO$ ,  $FeO + Zn \rightarrow ZnO$ 가 형성된다. 이렇게 형성된 MgO, ZnO 산화피막은 기체상태로 비산증발되는 것이 아니고, 기판 표면에 남아있게 된다. 따라서, 이와 같은 산화피막에 의해 기판과 증착금속간의 밀착성을 좋지 않게 된다. 그러나, O<sub>2</sub>의 함량이 적은 경우의 Zn-Mg 박막은 FeO 산화피막의 비율이 감소하게 되고, 기판과 강한 금속결합으로 인하여 밀착성이 우수하게 나타나는 것으로 사료된다.

(4) O<sub>2</sub>의 유무에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 내식특성은 Mg 함량 증가에 따라 우수하게 나타났다. Mg의 이온화 경향은 Zn에 비해 높기 때문에 상대적으로 귀(noble)한 Zn를 방식하게 된다. 그리고, 이온화에 의해 생성된 MgO 및 Mg(OH)<sub>2</sub> 산화피막은 상대적으로 비전위인 Zn를 용해시키게 되고, Zn는 치밀한 ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> 산화피막이 형성하게 된다. 이와 같은 치밀한 부동태 산화피막은 내식성을 향상시키게 된다. 또한, Mg함량 증가에 따라 흡착 인히비터 효과에 의해 표면의 물포로지는 미세한 결정립으로 나타나 내식성은 더욱 향상되고, 표면에너지가 높은 (002) Zn면이 많이 배향되어 치밀하고, 활성적인 산화피막 형성이 용이한 것으로 사료된다.

(5) 이상의 연구 결과에 의해 무공해 PVD법 중 진공증착법에 의해 밀착성과 내식성이 우수한 Zn-Mg 박막의 제작이 가능하였다. 또한, Mg량 증가와 O<sub>2</sub>의 존재 유무에 따라 밀착특성과 내식특성의 상관관계를 규명하였다. 향후에는 최적의 Mg 함량비에 따른 분석, 평가와 O<sub>2</sub>가 거의 존재하지 않는 제작조건에서 응용실험 함으로써 밀착성과 내식성이 가장 우수한 Zn-Mg 박막을 제작하는 것이 필요하다고 사료된다. 또한, O<sub>2</sub>가 없는 분위기에서 기판과 Zn-Mg 박막사이에 Al과 같은 중간층을 삽입하여 내식성과 밀착성을 향상시키는 연구도 필요할 것으로 사료된다.

## 〈참고 문헌〉

- (1) R.Glang, "The Nature of Thin Films" Handbook of Thin Films Tech, edited by L. I. Maissel and R. Glang(Mc Graw-Hill, New York, 1970), chap 8(1994)
- (2) P.L.Hagens Proc. Int. Mag. Assoc. Conf., London(1984) 30
- (3) S.Akavipat, E.B.Hale, C.E.Habermann and P.L.Hagens, Mat. Sci. Eng., 69(1985) 311
- (4) M.H.Lee, Y.Hasegawa and T.oki : J.Japan Inst. of Met. Vol. 57(1993) 686
- (5) R.V.Stuart, "入門-眞空・薄膜・スパッタリング", 技報堂出版(株) pp. 1-30 (1983)
- (6) K.D.Leaver and B.N.Chapman, "Thin Film", The Wykehan Publications, pp. 6-9, 1971
- (7) 眞下正夫, et al., "圖解薄膜技術", 日本表面科學會, pp. 10-12
- (8) 日本金屬學會編 ; 薄膜・微粒子의 構造와 物性, p. 363
- (9) J.D.Reimer ; Vac. Sci. Technol., A2, p. 242, 1984
- (10) 王東冬, 村田英昭, 沖 猛雄,"表面技術", p. 382, 1990
- (11) M.H.Lee, I.Y.Bae, K.J.Kim, K.M.Moon, T.Oki, Sur. Coat. Technol. 169-170 (2003) 670-674
- (12) R.H.Heidersbach, R.Baxter, J.S.Smart, and M. Haroun, "Metals Handbook", Vol.13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Meyals Park, OH, p.919, 1987
- (13) M.Stern and A.L.Geary, J.Electrochem. Soc., Vol. 104, p.56, 1957
- (14) R.B.Mears and R.H.Brown, Trans. Electrochem. Soc., Vol.74, p.159, 1938
- (15) S.Aoki, K.Kishimoto, and M. Miyasaka, Corrosion, Vol.44, p.926, 1988
- (16) L.LShreir and P.C.S.Hayfield, Cathodic Protection Theory and Practive, V.Ashworth, and C.J.L.Booker, eds., Woley(Horwood), Chichester, West Sussex, England, p.94, 1986
- (17) R.G.Kasper and M.G.April, Corrosion, Vol. 39, p.181, 1983

## 제4장 Zn-Mg 박막의 밀착성 향상을 위한 Al중간층의 영향

### 4.1 서론

각종 산업전선에서 사용되고 있는 재료는 경박단소(low profile and small form factor) 추세에 따라 가벼우면서도 얇고 소형화된 제품을 선호하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 재료에 의해서 사용되는 분야는 전자산업분야, 항공우주, 자동차뿐만 아니라 일상생활의 거의 모든 부분에 활용되고 있는 실정이다. 특히, 비행기와 같은 수송기기는 연비향상의 방법으로 재료의 경량화가 적실히 요구되고 있다. 경량화 재료중 Mg, Al 등이 많이 활용되고 있으나, Al은 Mg보다 밀도가 높아서 경량화에 문제점을 가지고 있다. 따라서, 최근에는 자동차, 항공기기 산업을 중심으로 Mg 및 Mg 합금에 대한 수요가 급격히 증가하고 있는 추세이다. 이러한 Mg는 실용금속 중 가장 가벼운 금속이고, 절삭성, 치수안정성, 전자파 차폐성, 진동 흡수성 등이 우수하고, 친환경 재료로서 재활용이 가능한 재료이다. 그러나 Mg은 염화물, 산 등의 환경에서는 내식성이 취약한 단점 때문에 단독 재료보다는 Mg 합금 재료로서 많이 활용되고 있다. 따라서, Mg은 전기도금과 같은 습식표면처리법에 의해서 사용되고 있으나, 환경문제와 제작의 복잡성 등의 문제점이 발생한다. 반면, 건식법인 PVD법은 친환경 프로세스 방법으로서 제작된 박막의 표면은 치밀하고, 기공이 적은 고밀도의 막을 제작 할 수 있으므로 산업적, 공업적으로 실용화 되고 있으며, 앞으로 그 응용이 많아질 전망이다.

따라서, 원하는 박막을 생산하기 위해서는 재료의 기계적, 화학적, 물리적인 특성 파악과 박막의 증착조건에 따른 특성을 파악하는 것이 중요하다. Messier 등은 PVD법을 이용하여 Al 합금 박막 및 Al, Mg, Ge, Si막을 증착하여 박막의 몰포로지, 결정배향성과 내식성에 미치는 상관관계에 대해서 설명하였다<sup>(1-2)</sup>. 그러나, Ar과 같은 불활성 가스의 흡착, 흡장에 따른 면간격  $d$ 가 내식성에 미치는 영향에 대해서는 분석하지 않았다. 따라서 박막의 형성 과정과 형성기구에 대한 분석이 필요하고, 제작조건에 따른 몰포로지와 결정배향성의 상관관계를 통일적으로 해석하는 것이 중요하다.

이와 같이 합금 박막의 결정구조를 해석하기 위해서는 금속의 결정구조를 파악하는 것이 중요하다. Mg의 결정구조와 같은 조밀육방구조인 HCP(hexagonal closed packed)구조와 면심입방구조인 FCC(face centered cubic)는 체심입방격자인 BCC(body centered cubic)구조보다 원자의 충전율이 더 높다. 이와 같이 원자의 결정구조 특성, 충전율 등을 이용하여 합금을 제작하면 금속의 단점을 보완할수 있고, 금속의 특색을 살리면서 개량된 금속을 만들 수 있다. 예를 들면, 금속의 단점을 보완한 경우는 Fe의 내식성이 약한 특성에 Cr, Ni 등을 첨가하여 만든 스테인리스 강이 있다. 또한 금속의 특색을 살리면서 개량된 금속을 만든 경우는 Al의 경량성과 같은 장점에 강도를 향상시켜 항공기체 재료를 만든 두랄루민(duralumin)과 Cu의 내식성과 전기전도도와 같은 장점에 강도를 향상시켜 만든 고전도 합금인 베릴륨구리(beryllium copper)가 있다.

그러므로, 본장에서는 일반환경에서 내식성이 취약한 SPCC 강판위에 PVD법을 이용하여 Zn, Mg을 증착시켜 Zn-Mg 박막을 제작하였다. 그리고, 증착조건에 의한 Zn-Mg 박막의 몰포로지와 결정배향성을 일종의 흡착인히비터로 작용하는 Mg의 함량비에 따라서 분석하였다. 또한, 도입가스에 의한 증착막의 흡착, 흡장에 의한 면간격 d값의 변화가 내식성에 미치는 영향을 분석하여 그 박막의 형성 메카니즘과 특성관계를 해명하고자 하였다. **Fig. 4.1**은 Mg, Zn의 wt. %, at. % 비율에 따른 Zn-Mg 박막의 상태도를 나타내고 있다.

이와 같이 진공중에서 박막을 제작하는 경우, 바이아스 전압, 가스압력, 모재온도 등과 같은 조건에 따라 다양한 형태의 박막이 형성된다<sup>(3-4)</sup>. 또한 잔류가스가 결정핵에 흡착함으로써 결정성장과 박막의 형성과정에도 많은 영향을 미친다. 이와 같이 PVD법에 의해서 제작된 박막은 여러가지 조건에 의해 다양한 형태의 표면 및 단면의 몰포로지와 박막의 밀착성에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다. 밀착성 향상을 위한 방법은 모재와 박막 사이에 중간층 삽입, 증착 면적 증가에 의한 결합력의 강화, 모재강화에 의한 소성변형의 억제, 응력구배의 완화, 플라즈마 질화처리에 의한 복합표면처리기술(duplex surface treatment) 등이 있다. 따라서 제 4장에서는 제 3장에서 기술한 Zn-Mg 합금박막에 Al 중간층을 삽입하여 이들의 형성 메카니즘과 밀착성 관계에 대한 상관관계를 연구하고자 한다.

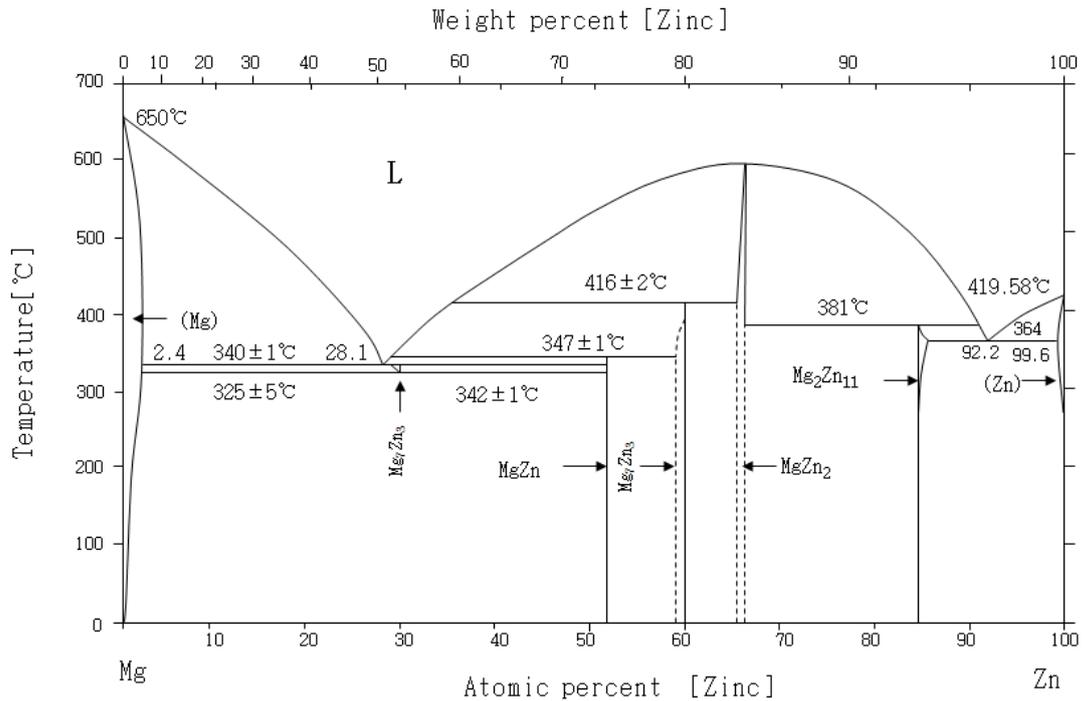


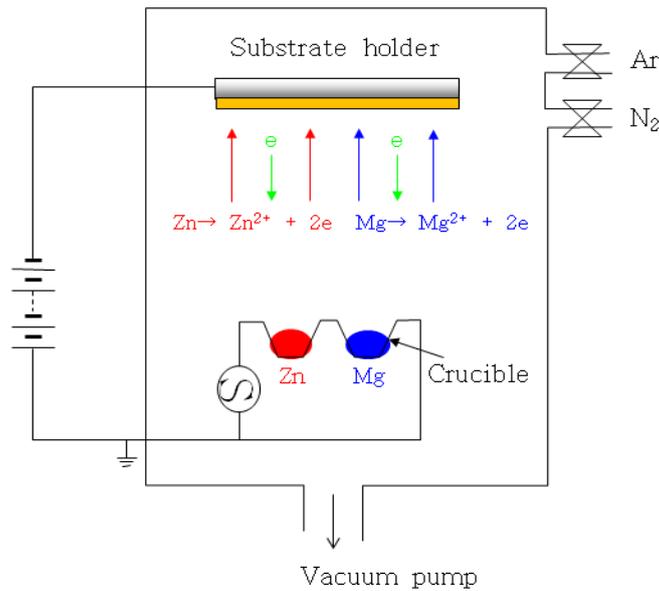
Fig. 4.1 Zn-Mg phase diagram



## 4.2 실험 방법

### 4.2.1 진공증착법의 실험장치

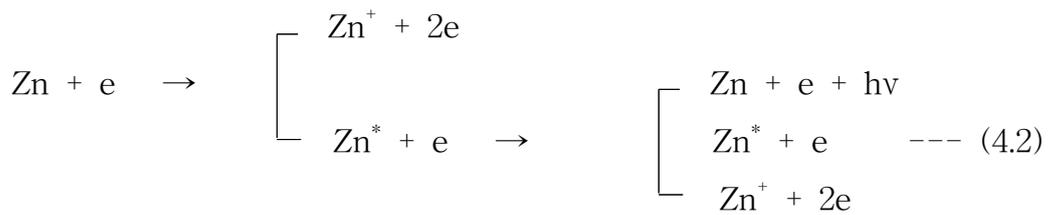
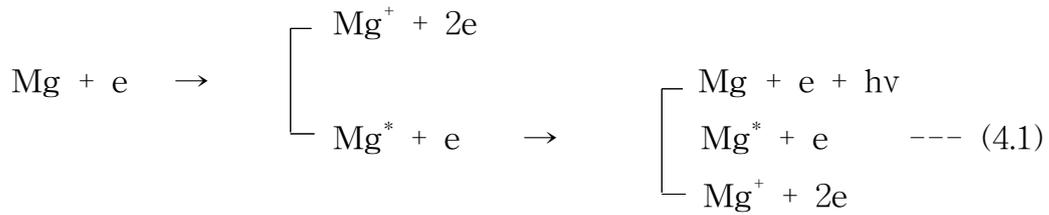
본 실험에서는 PVD법 중에서 진공증착법을 이용하여 Zn-Mg 박막을 제작하였다. 진공증착법은 가장 널리 활용되는 방법으로서 증발이나 승화되어 Zn, Mg과 같은 증발물질이 기판으로 이송되어 증착된다. 성막되는 과정은 증발원에서 기판까지 원자, 분자 및 클러스터와 같은 입자로 이송되고, 이러한 입자가 기판상에 성막이 이루어진다. 기판상에서 Zn, Mg와 같은 입자들이 결합상태에 따라서 재배치, 결정성장 및 결정생성이 이루어지게 된다<sup>(5)</sup>. 진공증착법은 Fig. 4.2에서 보는바와 같이 진공챔버내에서 플라즈마를 형성하여 증착하는 방법으로서 구체적인 설명은 다음과 같다. Fig. 4.2에서 보는바와 같이 이 장치는 크게 진공 형성장치, 증발원, 기판홀더 등으로 구성되어 있다.



**Fig. 4.2** Schematic diagram of vacuum evaporation apparatus for Zn-Mg thin films

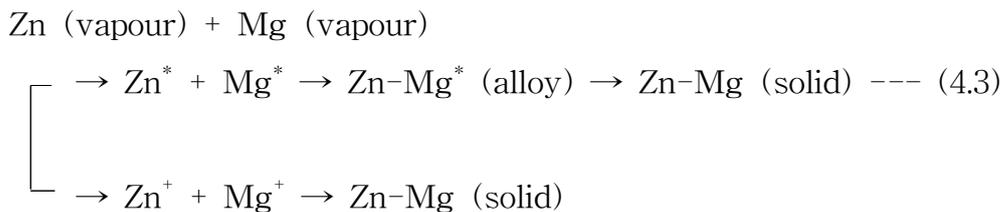
진공 증착장치의 진공형성은 진공 챔버( $\text{O}270 \times \text{L}240 \times \text{t}20$  mm) 내를 로터리 펌프(rotary pump)를 이용하여 대기압  $\sim 1 \times 10^{-3}$  Torr까지 배기시킨 후, 충분히 예열시킨 확산 펌프(oil diffusion pump)를 이용하여  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  Torr의 진공을 조성할 수 있게 되어있고, 진공형성 시 진공계측은 저진공 게이지(convectron, 대기압  $\sim 10^{-3}$  Torr)와 고진공 게이지(ion gauge,  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  Torr)로 계측하도록 설계되어 있다. 증발장치로는 Ta 필라멘트에 의한 전기저항 가열방식을 사용하고 있고, 가열전원은 0~300 V의 전압을 공급할 수 있도록 설계되어 있다.

전리전압이상의 에너지를 가지는 전자와 중성원자를 비탄성적으로 충돌시키면 전자와 중성원자 내의 속박전자는 강한 상호작용을 일으켜, 속박전자는 전리전압이상의 에너지를 얻고, 중성원자로부터 떨어져 나온 중성원자는 이온화된다. 전자와의 충돌에 의해 높은 에너지 준위를 얻은 금속 및 도입가스 일부는 발광에 의한 방사천이에 의해 기저상태로 되돌아 가지만, 일부는 원자내에 축적되어서 화학적 활성종으로 변하게 된다<sup>(6-8)</sup>. 이러한 반응을 Zn, Mg원자에 대하여 나타내면 (4.1), (4.2)와 같은 식이 된다.



$h$  : Planck's constant,  $\nu$  : vibration number,  $*$  : excitation symbol

이와 같이, 증발금속인 Zn와 Mg은 증발원과 모재사이에 글로방전이 발생하게 되어 저온 플라즈마가 형성된다. 따라서 이러한 글로방전(glow discharge) 공간에 (4.1), (4.2)식 보다 더 많이 활성화 및 이온화 되어 증발 금속인 Zn, Mg은 다음과 같은 (4.3)의 반응식에 의해서 촉진되어 Zn-Mg 합금박막이 형성되는 것으로 사료된다.



그리고, **Table 4.1**은 Zn, Mg과 같은 금속원자 및 Ar, N와 같은 가스원자에 대한 이온화 에너지를 나타낸 것으로서, 금속원자와 가스원자에 대해서도 동일한 양상으로 발생한다. 이러한 금속원자와 전자와 충돌반응에 의해 글로우 방전이 발생하고 저온 플라즈마가 형성된다. 또한, 활성화된 이온과 원자는 중성입자, 가스와 함께 모재에 도달하여 박막을 형성하게 된다.

**Table 4.1** Ionization energy of several elements

Element	$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$
	Ionization energy (eV)	
Fe	7.90	16.18
Mg	7.64	15.03
Zn	9.20	21.56
Al	5.94	18.85
Ar	15.68	27.64
N	14.51	29.41
N <sub>2</sub>	15.8	
O <sub>2</sub>	12.5	
H <sub>2</sub> O	13.0	

#### 4.2.2 실험 재료

실험에 사용된 증발금속은 99.99 % Zn, Mg이고, 기판은 두께 1 mm의 SPCC 냉간압연강판을 사용하였다. 기판은 7×3 cm로 절단하여 내수 연마지 100번~2,000번 까지 연마한 후, 알루미나 분말을 이용하여 0.6 μm, 0.1 μm의 순으로 경면연마 하였다. 경면연마된 시험편은 표면에 산화물의 영향으로 밀착성이 약화된다. 따라서 이러한 산화물과 불순물을 제거하기 위해서 탈지유에 30분간 세척후, 아세톤 및 알콜에 각각 30분씩 초음파 세척을 실시 하였다. 세척된 시험편은 건조기로 습기제거 후, 진공챔버에 장착하여 각각의 실험조건에 따라 증착하였다. **Table 4.2**는 증착용 기판과 증발금속의 화학 조성을 나타내고 있다.

**Table 4.2** Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen

(a) Evaporation metal : 99.99 % Al

Element	C	Mn	P	S	Al
wt. %	<0.12	<0.5	<0.04	<0.045	balance

(b) Evaporation metal : 99.99 % Zn

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

(c) Evaporation metal : 99.99 % Mg

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

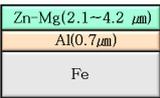
(d) Substrate specimen : Cold-rolled steel(SPCC)

Element	C	Mn	P	S	Si	Fe
PPM	<0.02	<0.5	<0.04	<0.045	-	balance

#### 4.2.3 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 제작방법

SPCC시험편은 전처리 공정을 통하여 표면을 경면연마 되었다. 이렇게 준비된 시험편은 챔버내부의 지지대에 장착하고 진공챔버를 밀폐하였다. 진공 챔버는 로터리 펌프(rotary pump)에 의해  $1 \times 10^{-3}$  Torr까지 배기 한후, 1시간 이상 예열한 확산 펌프(diffusion pump)에 의해  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 충분히 배기 하였다. 확산 펌프에 의해 충분히 배기된 진공챔버는 Ar 가스를  $1 \times 10^{-1}$  Torr까지 도입하여 이온 붐바드먼트 클리닝(ion bombardment cleaning)을 실시하였다. 이때, 기관과 증발 도가니 사이에는 -600V의 바이아스 전압을 인가함으로써 이온 붐바드먼트 클리닝을 30분간 실시하였다. 그리고, 증발금속과 기관의 이온 붐바드먼트 클리닝이 끝난 후, Ar가스와 기관 표면의 불순물 등을 제거하기 위해서 진공챔버를  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 충분히 배기하였다. 그리고, **Table 4.3**에 나타난 것처럼 각각의 증착조건에 따라 바이아스 전압 및 진공도 조건을 변화시키면서 Zn-Mg 박막을 제작하였다. Zn-Mg 증착막의 증착시 증발원 도가니를 둘러싸는 Ta선을 충분히 예열하여 증착조건에 따라 Zn-Mg 박막을 제작하였다. 제작된 Zn-Mg은 코팅막의 안정화를 위해서 진공챔버내부에  $1 \times 10^{-3}$  Torr의 진공 상태를 2시간 정도 유지한 후, 진공 챔버에서 꺼내어 박막의 상태를 확인하였다.

**Table 4.3** Deposition conditions of (Zn-Mg)/Al thin films

Condition Substrate	Bias V. (V)	Inlet gas	Vacuum (Torr)	Mg content (wt. %)	Zn-Mg thickness ( $\mu\text{m}$ )	Deposition time(min.)	Schematic diagram
SPCC	0	Ar	$5 \times 10^{-2}$	7.5	3.58	5	
				10	3.95		
				11	2.87		
				13	2.15		
				14	4.17		

#### 4.2.4 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 특성 분석 및 평가

##### (1) Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 표면 조성원소 분석

(Zn-Mg)/Al 박막의 조성원소를 분석하기 위하여 주사형 전자현미경(SEM, Scanning electron microscope, Hitach S-4200, 규격 MAX :  $\times 300,000$ )에 장착된 EDS(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)을 이용하여 분석을 실시하였다.

##### (2) Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 몰포로지 관찰

본 실험에서 제작한 (Zn-Mg)/Al 박막의 표면 및 단면의 몰포로지 관찰은 주사형 전자현미경(SEM, model : Hitach : JSM-840A)으로 하였다. 각각의 증착조건에 따라 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막의 단면 관찰을 위해서는 액체질소에 약 10분간 침지하여 취성과괴 시킨후 분석하였다. 표면과 단면의 전도성 향상과 몰포로지 형상의 이미지 개선을 위해서 Au으로 스퍼터 코팅하여 기하학적 조직을 관찰하였다. 시험편 조직 관찰시 렌즈와의 거리는 10 mm로 하였으며, 인가된 전압은 몰포로지의 선명도에 따라 15~20 kV로 조절하여 분석하였다.

### (3) Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 결정구조 분석

(Zn-Mg)/Al 박막의 결정구조를 분석하고, 결정배향성을 해석하기 위해서 X선 회절 장치를 이용하였다. 증착 금속인 Zn 및 Mg과의 금속간 화합물 분석을 위해서 고분해능을 가진 HR-XRD(High resolution X-ray diffraction) 회절장치를 이용하여 해석하였다. XRD의 모델은 독일의 Bruker AXS D8 advance를 이용하였고, X-ray tube의 인가된 출력은 1.6 kW로 하였다. X선은 Cu  $\text{K}\alpha$ 로 측정하였고, 필터는 K- $\beta$ 로 하였다. 주사속도는 0.02 sec/step,  $2\theta$ 의 범위는  $30\sim 50^\circ$ 로 하였다.

### (4) Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 밀착력 평가

기판과 박막 사이의 밀착특성 평가를 위해서 CSEM JRST022 모델의 장비를 이용하여, 스크래치 시험을 실시하였다. 밀착력 평가는 0~10 N의 하중을 0~8 mm까지 일정하게 인가하고, 다이아몬드 압자의 이동속도는 0.1 mm/sec로 하여 압자의 압흔에 따른 파괴 형상, 이에 동반하는 음향신호, 마찰특성 등을 종합적으로 분석하여 평가하였다.

### (5) Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 내식특성 평가

전기화학적 내식특성 평가를 위해서 미국 감리사(Gamry instruments)의 CMS100 종합 부식시스템을 이용하여 양분극을 측정하였다. 수용액중의 산소 영향을 고려하여 Ar가스로 충분히 탈기한 후, 3 % NaCl 수용액에 1시간 동안 침지하여 측정을 실시하였다. 분극전지(polarization cell)는 양극인 작동전극(working electrode)과 음극인 대전극(counter electrode)에 백금을 사용하였고, 기준전극으로는 은/염화은 전극(silver-silver chloride electrode, SSCE)의 3전극계를 이용하였다. 주사속도는 1 mV/s로 하고 분극된 전위값은  $-0.05\text{ V}\sim 1.5\text{ V}$ 로 인가하였다. 측정용 시험편은 가로 세로  $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 로 절단하여 에폭시 수지로 마운팅한 후, 측정하였다.

### 4.3 실험결과 및 고찰

PVD법에 의한 박막형성 방법에는 진공증착법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 이온주입법 등이 있다. 이와 같은 PVD법의 박막 형성은 증발 도가니에 의해 가열되어 증착물질이 기상으로 형성되는 단계를 거치면 증착물질은 증발원에서 기판으로 이동하면서 박막이 성장하는 과정을 거치게 된다. 일반적인 PVD법에 의한 박막의 형성단계는 **Fig. 4.3**에 나타내었다. 증발원부터 증발되어 증착된 박막의 특성은 증착물질의 고유성분은 물론 증착조건에 따라서 박막의 기하학적인 형태와 결정구조학적 특성에 영향을 받는다. 따라서 형성된 박막을 분석하기 위해서는 박막의 성장과정, 결정구조학적 특성, 표면 및 단면의 morphology 등의 상관관계에 대한 이해가 매우 중요하다. 일반적으로 진공증착법에 의해 제작한 (Zn-Mg)/Al 박막은 진공도에 따라 증착물질 이외에 도입된 Ar과 같은 가스입자가 불순물로 작용하여 형성된 (Zn-Mg)/Al 박막에 흡착(adsorption)하거나 흡장(occlusion)하여 결정성장 및 결정생성에 방해하는 작용을 하게 된다. 따라서 (Zn-Mg)/Al 박막의 morphology를 관찰하기 위해서는 Zn, Mg과 같은 증착원자와 이온의 열에너지에 의한 이동과정(migration)과 Ar과 같은 잔류가스의 흡착 및 흡장에 의한 영향도 고려되어야만 한다<sup>(9-11)</sup>. 또한, 모재와 박막사이의 중간층이 박막에 미치는 결정배향성 특성과 morphology에 대한 영향도 크다.

따라서, 본 장에서는 진공증착법에 의해 제작한 (Zn-Mg)/Al 박막의 특성을 평가하기 위해 모재와 Zn-Mg사이의 Al중간층을 삽입하고, Mg량 조건에 따른 표면 및 단면의 morphology와 결정배향성의 형성 메커니즘에 대해서 분석하였다. 또한 이러한 morphology와 결정배향성의 상관관계가 밀착특성과 전기화학적 내식 특성에 미치는 상관관계에 대해서 분석해 보았다.

이와 같이, 본장에서는 실용의 대형 진공코팅 프로세스 중 발생할 수 있는 O<sub>2</sub>유입 등의 문제를 고려하여 (Zn-Mg)/Al의 내식성에 영향을 주지 않으면서 밀착성 향상에 도움을 줄 수 있는 금속으로 그동안 많은 예비실험을 통해 Al원소를 고려 하게 되었다. Al은 Fe에 대해 희생양극 역할을 하는 Zn, Mg과 유사한 전위로서 O<sub>2</sub>와의 활성도도 높은 금속이기 때문이다. 따라서 본 장에서는 Al을 합금이 아닌 Al중간층을 삽입하여 (Zn-Mg)/Al 박막의 제작

을 시도하게 되었고, 이들 막에 대해서는 결정배향성과 물포로지를 분석하고, 밀착성 평가를 통하여 이들의 상관관계를 해명함으로써 고밀착성 (Zn-Mg)/Al 박막의 제작을 위한 구조 분석 및 관계해석을 하고자 하였다.

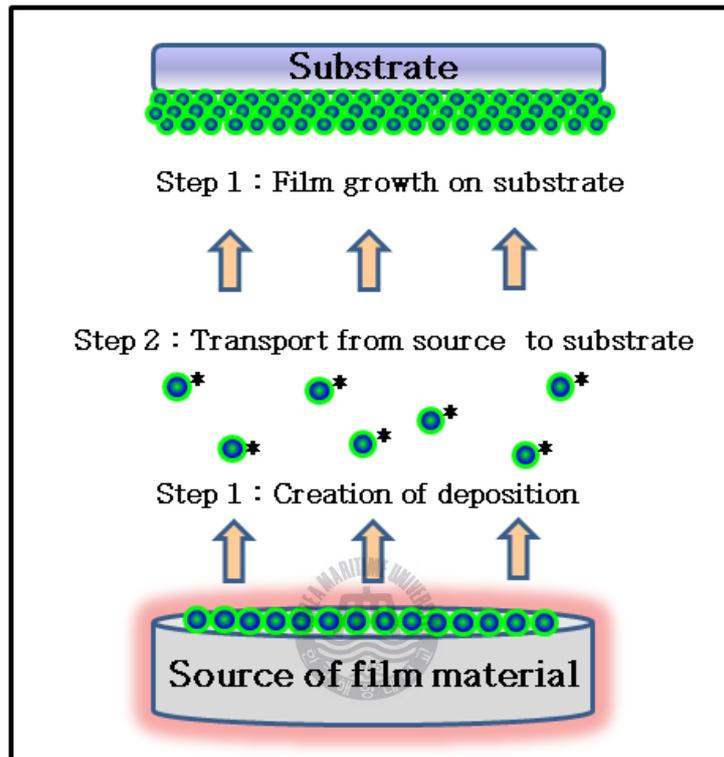


Fig. 4.3 Thin film formation procedures of PVD method

#### 4.3.1 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 원소조성 분석

Al중간층을 삽입한 (Zn-Mg)/Al 박막의 원소조성은 EDS분석을 통하여 살펴보았다. Fig. 4.4에 나타낸 바와 같이 (Zn-Mg)/Al 박막의 성분 분석 결과, 초기 증착하고자 하는 3가지 조성의 (Zn-Mg)/Al 박막과 비슷한 경향의 조성비를 나타내는 Zn중심의 박막이 형성되었다. O<sub>2</sub>가 검출된 이유는 챔버 내에 잔존하는 O<sub>2</sub>로 인하여 형성된 산화물과 제작된 시험편이 대기중에 노출 시 형성된 O<sub>2</sub>와의 반응에 의한 산화물의 영향 때문으로 사료된다. 또한 Al중간층막을 기판과 모재 사이에 증착하였으므로 Al의 성분이 검출되었다. Fig. 4.5는 (Zn-Mg)/Al 박막의 조성분석한 그래프를 나타낸 것으로서 Mg함량

증가에 따라 제작된 5가지 종류의 Zn-Mg박막은 주증착 금속인 Zn, Mg 이외에 O<sub>2</sub>, Al 성분이 Mg함량 증가의 유무에 관계없이 유사한 성분비를 나타내었다.

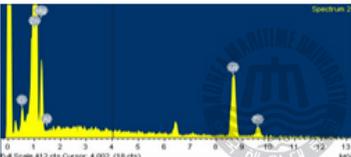
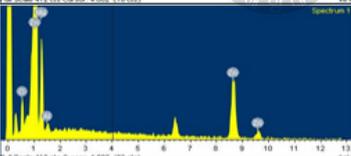
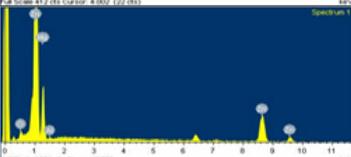
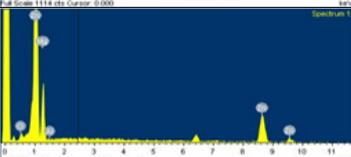
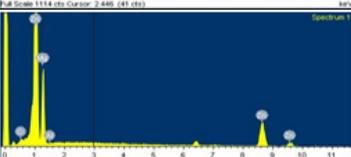
Zn-Mg thin film	Element	Element(%)			
	(Zn-Mg)/Al Graph	O	Mg	Al	Zn
Al+(92.5Zn-7.5Mg)		2.43	9.73	0.08	87.76
Al+(90Zn-10Mg)		4.43	12.63	0.79	82.15
Al+(89Zn-11Mg)		1.91	14.66	0.24	83.19
Al+(87Zn-13Mg)		2.12	16.33	0.09	81.46
Al+(86Zn-14Mg)		0.96	20.36	0.07	78.61

Fig. 4.4 EDS graphs of (Zn-Mg)/Al thin film inserted Al interlayer

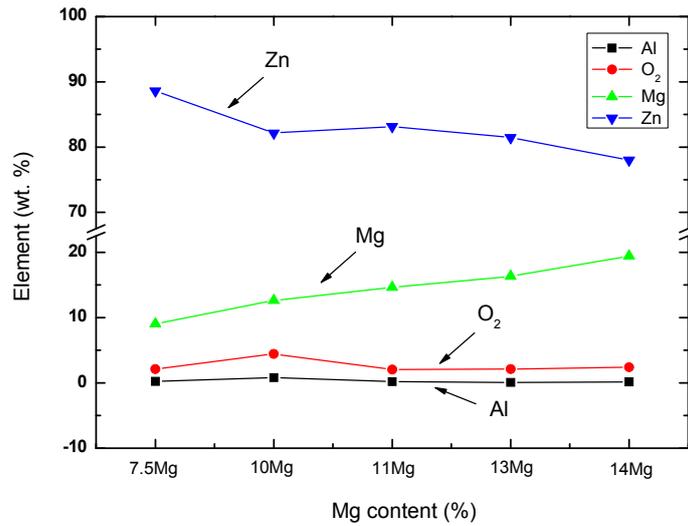


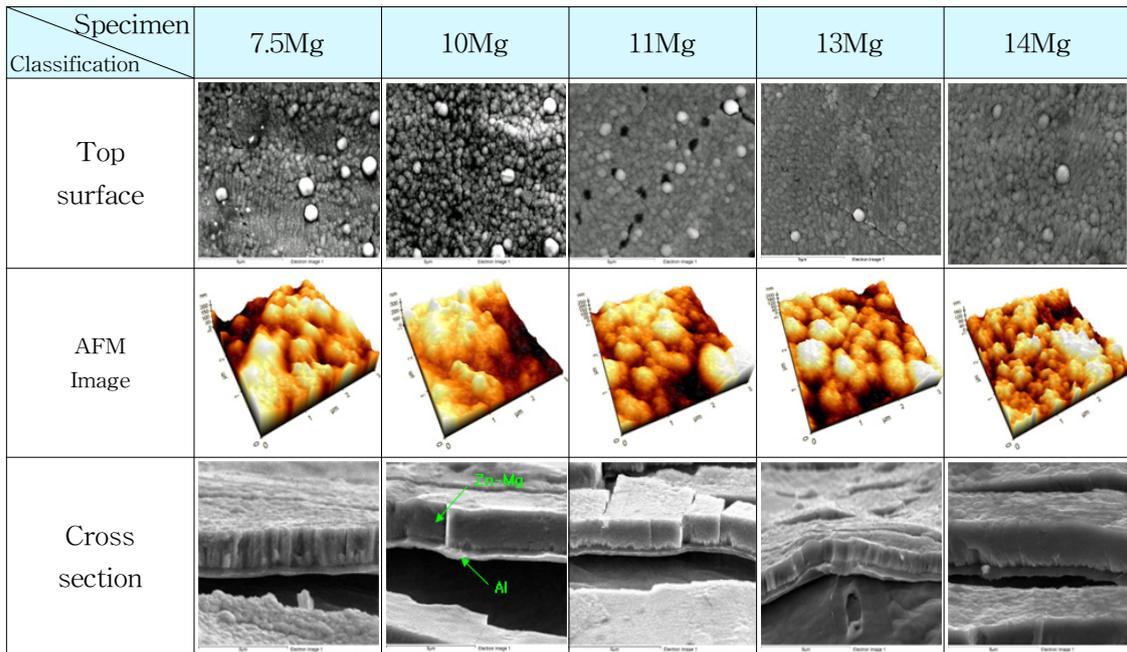
Fig. 4.5 EDS analysis result of Zn-Mg thin film inserted Al interlayer

#### 4.3.2 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 몰포로지 분석

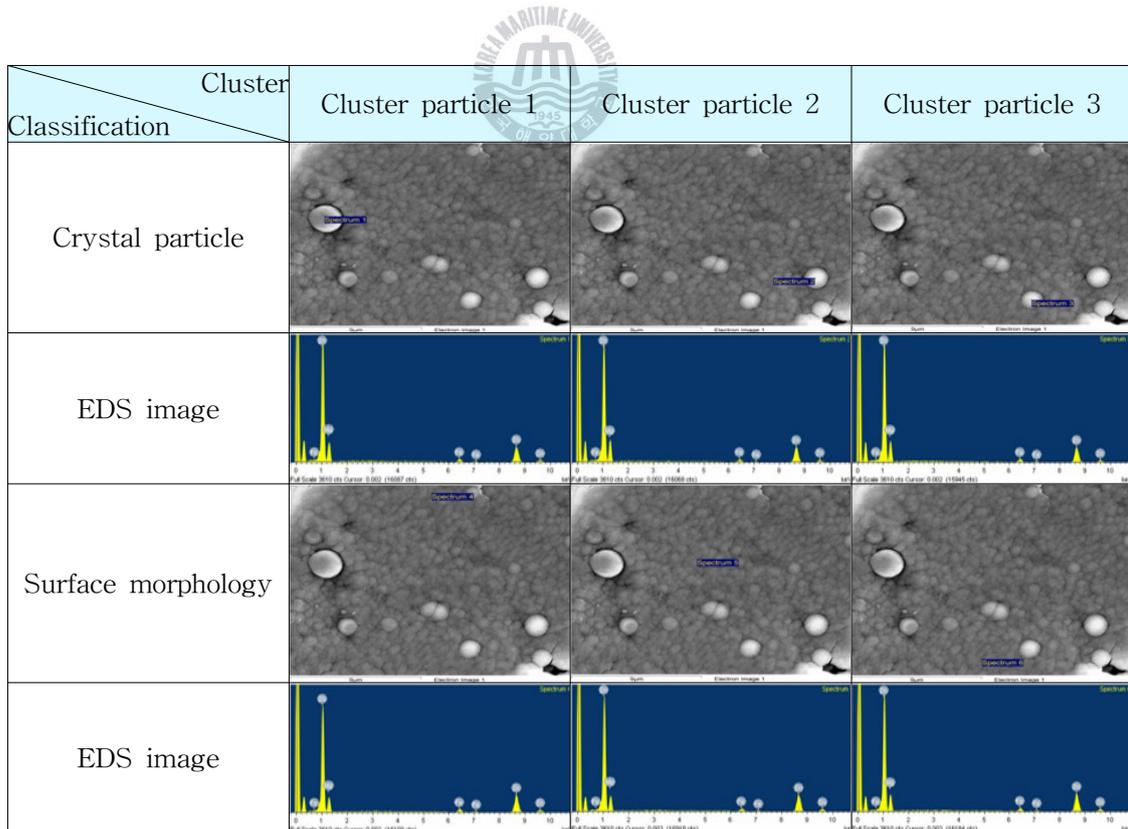
Mg의 함량 증가에 따라 제작된 Zn-Mg 합금 박막에 대한 표면 및 단면의 몰포로지의 분석 결과는 다음과 같다. Fig. 4.6은 Al중간층을 삽입한 (Zn-Mg)/Al 박막의 SEM 및 AFM으로 분석한 표면 단면 사진을 나타낸 것이다. (Zn-Mg)/Al 박막은 일정한 가스압 상태에서 모재와 증착막의 사이에 Al중간층을 삽입하여 제작하였고, (Zn-Mg)/Al 박막의 표면 및 단면은 Mg함량 증가에 따라 분석하였다. 표면의 SEM 관찰 결과로는 일정한 결정립이 형성되고, 그 위에 큰 결정립이 형성되는 2중적 결정입자들이 만들어 졌다. 진공챔버 내에서 증착금속인 Zn와 Mg이 균일하게 이온화되어 증착되지만, 2중적 결정립의 형성은 Mg이온의 흡착활성유도로 인하여 Mg중심의 클러스터 입자가 형성되었기 때문으로 사료된다. 즉, 클러스터 입자와 표면 몰포로지의 Mg함량에 따른 큰 입자와 작은 입자의 형성은 Al중간층이 존재하는 경우에만 존재한다. 이것은 기관에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막이 Al<sub>2</sub>O로 비산 증발되고, 증착금속 중 활성의 Mg 또는 상대적으로 다량의 Zn와 반응 및 결합하므로써 생성되는 것으로 사료된다. Fig. 4.7은 Mg함량에 따른 표면 몰포로지와 클러스터 입자와의 EDS 분석결과를 나타내고 있고, Fig. 4.8은 클러스터 입자의 크기에 따른 표면 몰포로지의 EDS 분석 결과를 나타낸 것으로서 큰 결정입자는 Mg함량이 관상에 있는 입자보다 5 %이상 많이 검출되었다.

Fig. 4.9는 클러스터 입자의 크기에 따른 Al과 O<sub>2</sub>의 함량을 나타낸 것으로서 판상의 클러스터 입자가 O<sub>2</sub>의 양이 많은 것을 알수 있다. 이와 같이 Fig. 4.10에 나타낸 것처럼 클러스터 입자와 표면 몰포로지의 Mg함량 관계에 있어서 많은 클러스터 입자는 Mg이 O<sub>2</sub>와 흡착활성을 유도하여 밀착성 강화효과를 나타내며, Mg함량 증가에 따라 주변 물질 흡착과 동시에 일시적 진공도 개선 효과가 나타나고, 표면 이동도가 증가됨으로서 밀착성이 향상되는 것으로 사료된다. 또한, 단면의 형상은 입상정 형태로 성장하였고, 모재와 (Zn-Mg)/Al 박막사이에는 Al중간층막이 형성되었다. 전체적으로 (Zn-Mg)/Al 박막은 Mg함량이 증가함에 따라 표면의 결정립 크기가 작아지는 경향을 나타내었고, 7.5 % Mg에서 13n % Mg까지의 단면의 크기는 점점 작아졌지만, 14 % Mg의 단면의 크기는 다시 크졌다. 이것은 (Zn-Mg)/Al 박막 형성시 Zn에 대한 Mg의 고용한계에 따라 (Zn-Mg)/Al 박막이 형성되었고, 고용되지 않는 Mg은 클러스터 입자로 형성되어 단면의 두께가 크진 것으로 사료된다.

Fig. 4.11은 Al중간층을 삽입한 (Zn-Mg)/Al 박막의 이상적인 형성 모델에 대한 SEM 몰포로지 사진을 나타내는 것으로 Mg함량 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아지는 것으로 나타났다. 이와 같은 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 확산이 제어된 흡착 원자의 고립된 단일 핵자가 형성되고, 오스왈드 성장(ostwald growth)에 의해 성장하는 결정입자는 점점 성장을 계속하여 조직이 조대화 된다. 그리고, 결정핵의 이동에 의한 합체가 이루어지고, 증착원자의 결정핵 성장에 따른 예외 영역이 결정핵 주위에 존재하게 된다. 계속해서 기판온도, 표면 에너지 등에 의한 결정입자의 합체가 이루어지고, Mg함량 증가에 따라 결정입자는 미세화 되고, 결정핵의 합체, 해리, 일시적 용융이 일어나고, 결정핵의 합체 후 일시적 온도하강 및 재결정화가 나타나게 되어 결정입자는 더욱 미세화 된다. 결국, 같은 지름과 등간격의 결정핵에 의한 이상적 모델이 이루어 지게 된다. 이와 같은 현상은 Fig. 4.12에 나타낸 것처럼 Al중간층이 없는 경우에는 결정입자는 Fe기판의 표면 형상을 따라 조대하고 굴곡이 큰 입자가 형성되지만, Al중간층이 있는 경우는 Al표면의 형상에 따라 Zn-Mg박막이 결정입이 형성된다. 따라서 Mg함량 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아지게 되고, 밀착성과 내식성에 중요한 영향을 미치게 되는 것으로 사료된다.



**Fig. 4.6** SEM photographs for top surface and cross section of Zn-Mg thin films at Mg/Zn ratio with Al interlayer



**Fig. 4.7** EDS analysis of cluster particle and surface morphology with Mg content

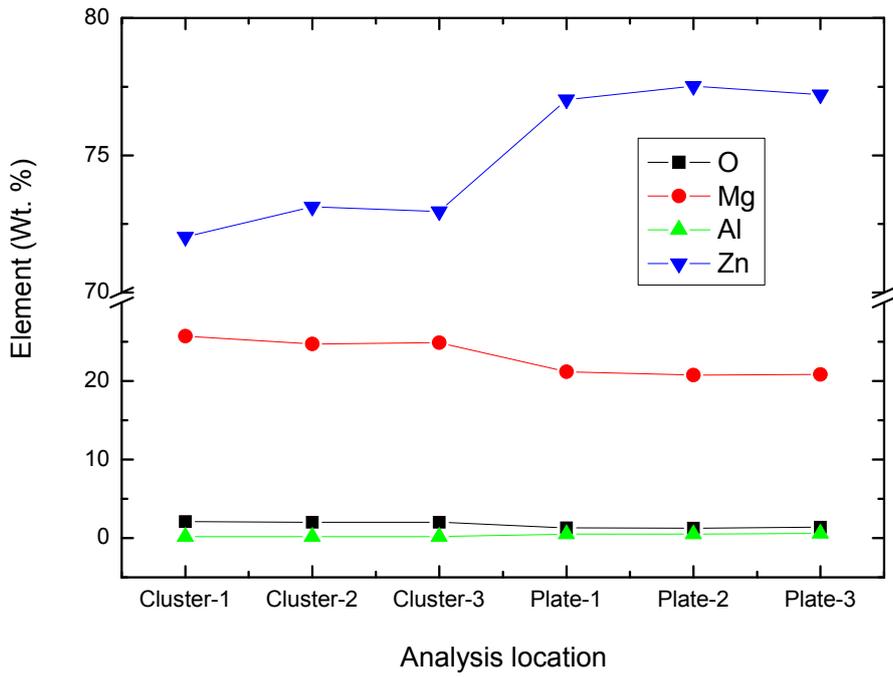


Fig. 4.8 EDS analysis of surface morphology by grain size

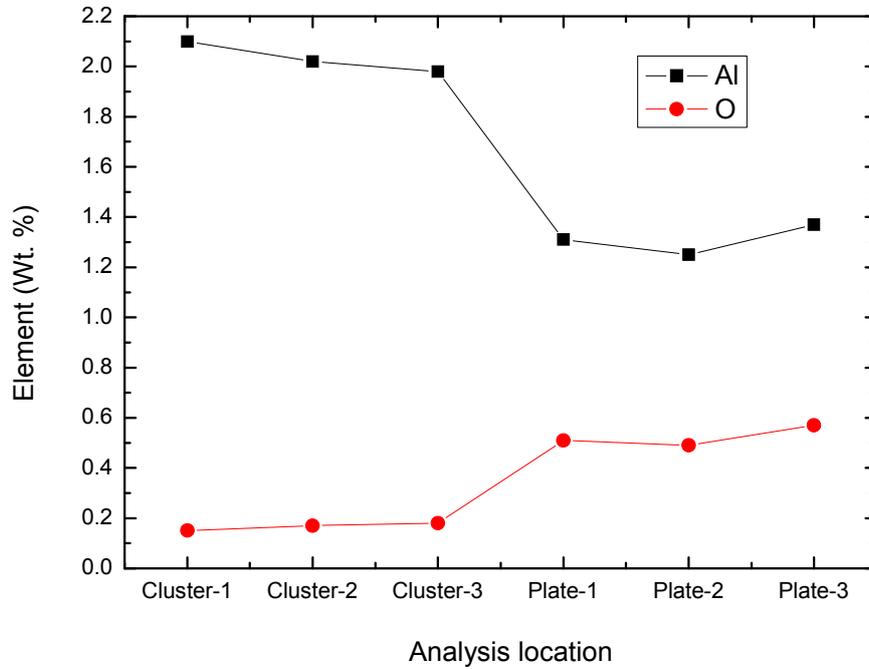
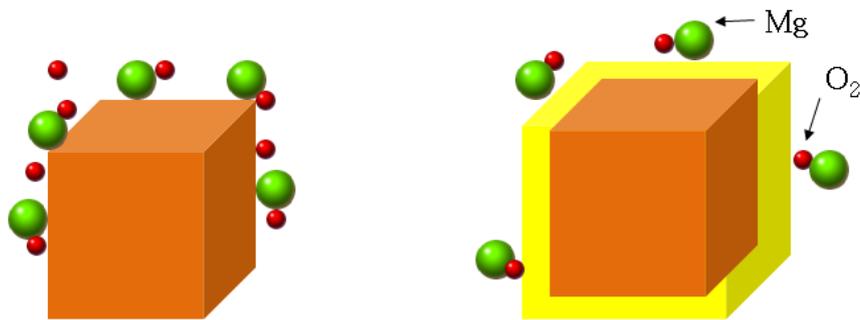


Fig. 4.9 EDS analysis of surface morphology by grain size(Al, O<sub>2</sub>)

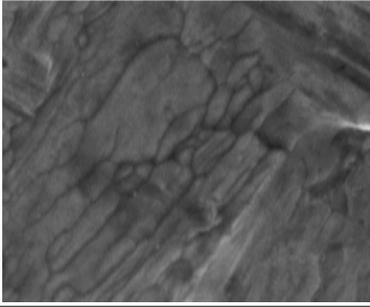
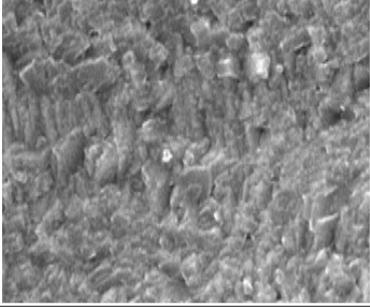
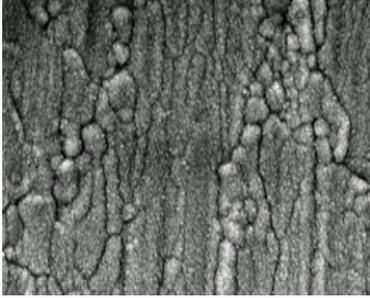
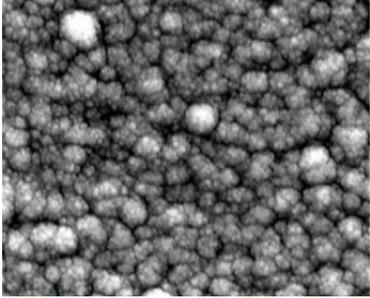


(a) Increase of adsorption activity      (b) Effect of temporary vacuum improvement

**Fig. 4.10** Increase of adsorption activity and effect of temporary vacuum improvement with Mg/Zn content increase

Morphology Growth method	Formation of (Zn-Mg)/Al	Morphology Growth method	Formation of (Zn-Mg)/Al
island single nucleon of the adatom where the diffusion is controlled		coalescence of crystal particles by substrate temperature and surface energy	
Ostwald growth (crystal particles → nuclei growth)		grain refinement with Mg content increase	
coalescence by migration of crystal particles		crystal coalescence and recrystallization with temperature decrease	
exclusion zone in crystal nuclei surroundings existence with crystal nuclei growth of deposition atom		ideal model by nuclei of same diameter and interval	

**Fig. 4.11** SEM morphology for formation mechanism of (Zn-Mg)/Al thin film

	Substrate	
Morphology	Fe substrate	Al/Fe substrate
Substrate morphology		
Deposited morphology (Zn-Mg thin film)		

**Fig. 4.12** Comparative analysis of Fe substrate morphology and Al/Fe substrate morphology

### 4.3.3 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 결정배향성 분석

#### (1) Mg 함량 증가에 따른 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 결정 구조

Mg 함량 증가에 따른 (Zn-Mg)/Al 박막의 결정배향성은 다양한 패턴으로 나타났다. **Fig. 4.13**은 Al 중간층을 삽입하고 Zn에 대한 Mg 함량비에 따른 (Zn-Mg)/Al 박막의 XRD 회절 패턴 양상을 나타내고 있다. Mg 량 증가에 따른 XRD 분석 결과에 의하면, Zn(002), Zn(100), Zn(101)과 같은 Zn 피크가 나타났고, MgZn<sub>2</sub>(103), MgZn<sub>2</sub>(112), MgZn<sub>2</sub>(201), MgZn<sub>2</sub>(004), MgZn<sub>2</sub>(202), MgZn<sub>2</sub>(104)와 같은 MgZn<sub>2</sub> 화합물의 피크도 나타났다. 또한, Mg 함량 증가에 따라 Zn 및 MgZn<sub>2</sub>의 피크값은 브로드화 되는 경향을 나타냈다. 이것은 Zn에 대해 Mg이 증가하면서 흡착하게 되어 결정핵 성장 보다는 결정핵 생성 위주의 막이 형성되었기 때문으로 사료된다<sup>(12)</sup>.

흡착인히비터로 작용하는 Mg은 표면에너지가 높은 (002)면에 대부분 흡착

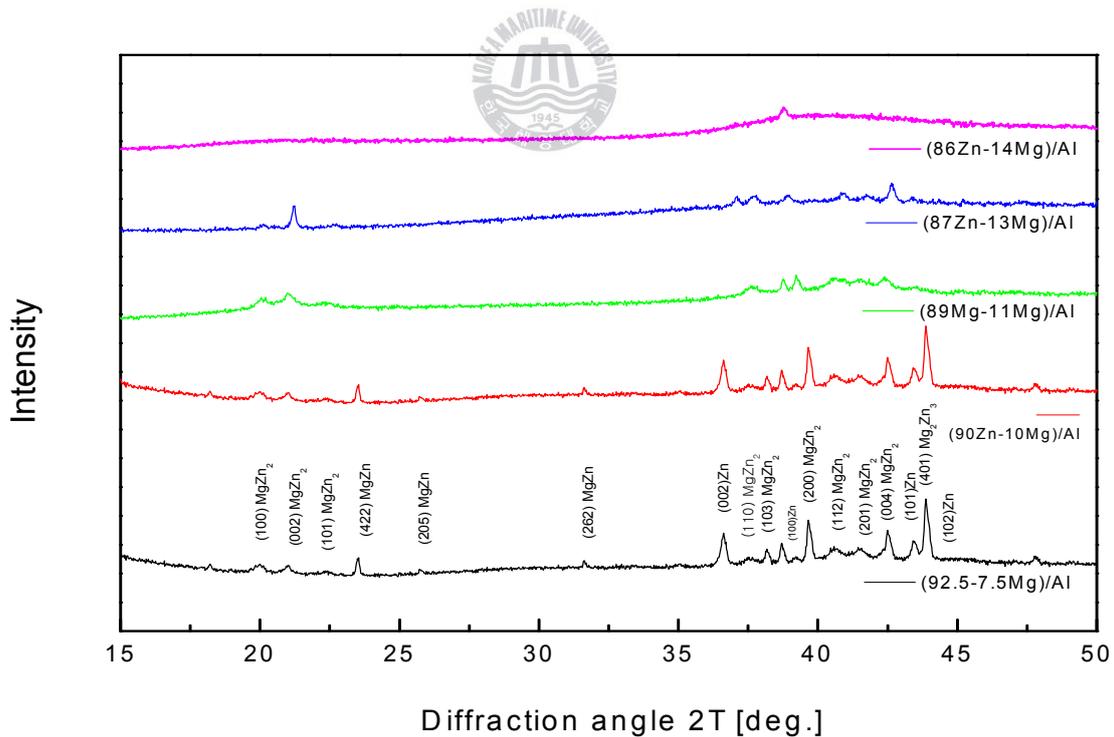
하게 되고, 표면에너지가 낮은 (101)면은 Zn입자 중심의 결정성장이 이루어지게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면의 면적점유율이 높게 되는 것으로 사료된다. **Fig. 4.14**는 Al중간층을 삽입하고, Zn에 대한 Mg함량비에 따른 Zn-Mg박막의 금속간 화합물의 양상을 나타내고 있다. Al 중간층이 있는 경우, Zn에 대한 Mg의 함량 증가에 따른 금속간 화합물의 양은 증가하는 것으로 나타났으며,  $MgZn_2$ 와 같은 금속간 화합물의 피크는 브로딩하게 나타났다. 이것은 Zn에 대한 Mg함량 증가에 따라 Zn와 Mg의 금속간 화합물이 증가함은 물론 Mg의 영향으로 결정립이 미립화 되어 XRD 피크는 브로딩화 되었기 때문으로 사료된다.

**Fig. 4.15**는 Al중간층을 삽입한 여러 가지 Zn에 대한 Mg함량 비에 따른 Zn-Mg 박막의 (002)면과 (101)면에 대한 면간격 d값의 변화를 나타내고 있다. ASTM에 따른 면간격 d값은 결정핵의 생성 및 성장에 따라 달라지기 때문에 결정핵 사이의 인히비터의 고용정도를 파악할 수 있다. 또한 Al중간층이 있는 경우, 표면 에너지가 높은 (002)면의 면간격 값이 표면에너지가 낮은 (101)면의 면간격 값보다 더 큰 면간격 값을 나타내었다. 이와 같은 이유는 표면에너지가 높은 (002)면에 흡착 인히비터로 작용하는 Mg이 더 많이 흡착하여 표면에너지가 낮은 (101)면 위주의 성장이 이루어 졌기 때문으로 사료된다. 따라서, Zn-Mg 합금 박막에 있어서 Mg의 고용, 결정 성장, 화합물의 형성에 미치는 영향을 추정 할 수 있다<sup>(13-14)</sup>.

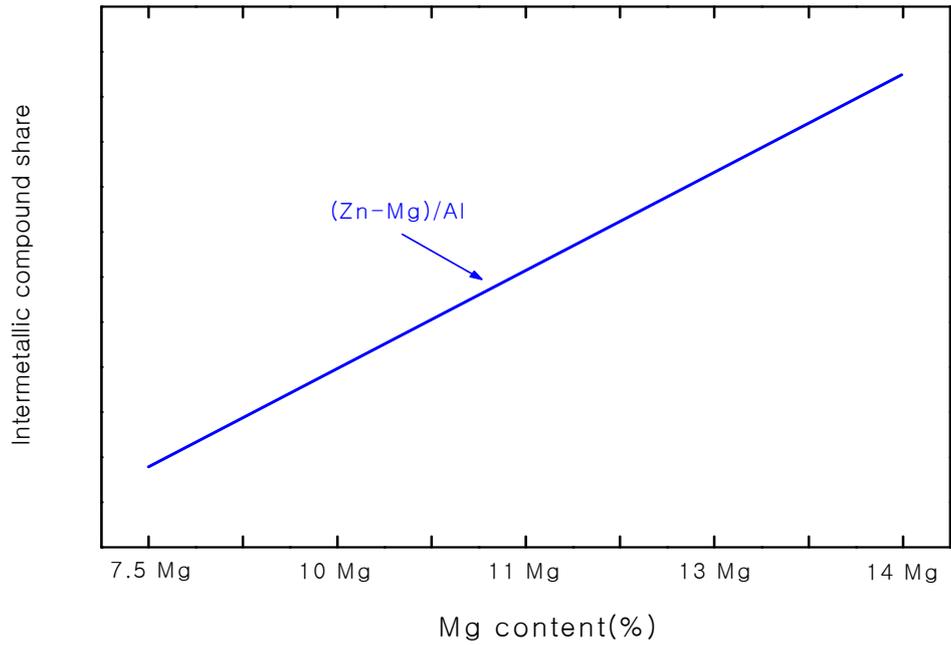
**Fig. 4.16**은 Zn에 대한 Mg함량 증가에 따른 금속간 화합물과 고용체와의 형성관계를 나타내고 있다. Mg의 함량 증가에 따라 금속간 화합물의 양이 증가함은 물론 증착막 표면에 균일분산분포하여  $MgZn_2$ 의 피크 브로딩화에 영향을 미쳤다. 즉, Mg함량 증가에 따라 Zn고용체에 대한 금속간 화합물의 양은 증가하는 경향을 나타내었고, 금속간 화합물의 X-ray 피크가 감소 및 브로딩화 하는 것은 금속간 화합물의 균일분산분포에 기인하는 것으로 사료된다. 조밀육방정구조(hexagonal)의 결정구조를 가지는  $MgZn_2$ 의 축방향 값은  $a=5.225$ ,  $c=8.5684$ ,  $c/a=1.6407$ 을 나타내었다. 또한, Zn내 Mg고용도 증가에 따라 면간격 d값은 증가하게 되고, 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 표면에너지가 높은 (002)면의 값이 증가하는 경향을 나타내었다. Hexagonal의 결정구조를 가지는 Zn의 축방향 값은  $a=2.665$ ,  $c=4.947$ ,  $c/a=1.856$ 을 나타내

었다.

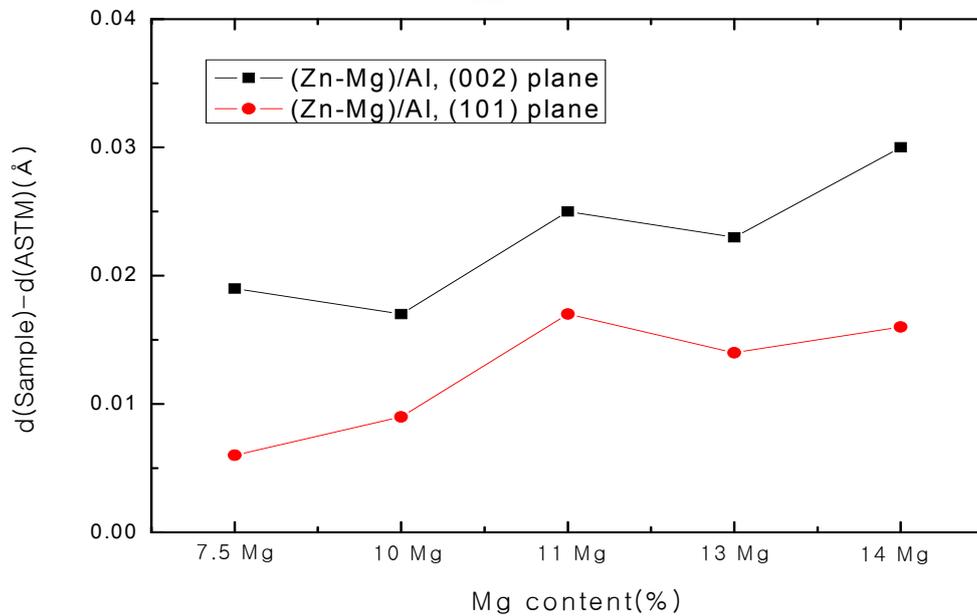
Mg함량 증가에 따른 Zn-Mg 박막의 결정구조의 특성은 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것으로 나타났다. Al중간층의 삽입에 따른 Zn-Mg박막의 결정 배향성은 **Fig. 4.13**에 나타내었다. Al중간층 막이 있는 경우 표면에너지가 높은 (002)면의 XRD 피크값이 높게 나타났다. Al 중간층 막이 있는 Zn-Mg 박막은 표면활동도가 큰 Al막의 영향으로 흡착 인히비터로 작용하는 Mg이 표면에너지가 높은 (002)면에 강하게 흡착한다. 또한, 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면에 증착 금속인 Zn가 강하게 흡착하고, 그 면은 결정 성장하게 되고, 표면에너지가 높은 (002)면의 피크가 강하게 나타난다. **Fig. 4.17**은 Al중간층을 삽입한 여러 가지 Zn에 대한 Mg함량 비에 따른 Zn-Mg 박막의 (101)에 대한 (002)면의 상대강도비를 나타내고 있다. LSE(101)면에 대한 HSE(002)면의 상대값은 Mg량 증가에 따라 증가하는 것을 알수 있다<sup>(15)</sup>.



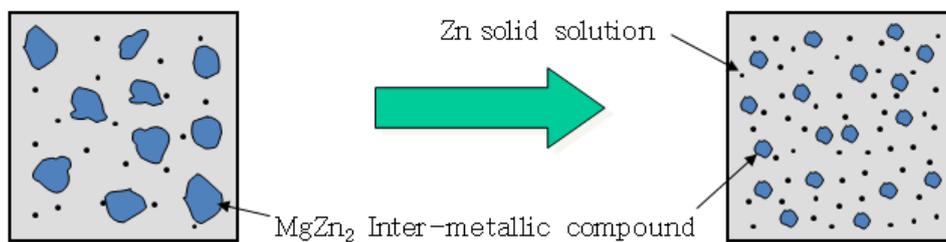
**Fig. 4.13** XRD patterns of Zn-Mg thin film at various Mg/Zn ratio with Al interlayer



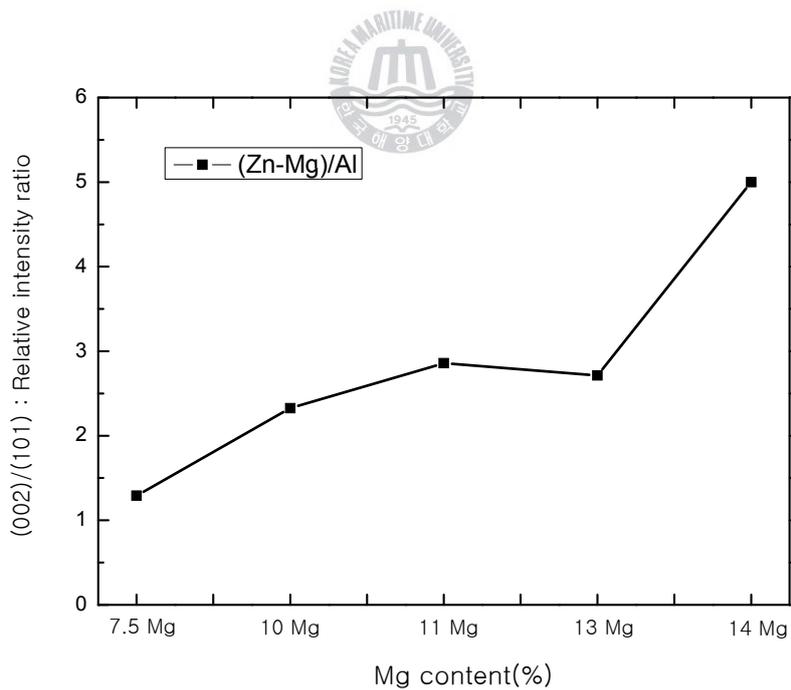
**Fig. 4.14** Intermetallic compound share of Zn-Mg alloy thin films at various Mg/Zn ratio with Al interlayer



**Fig. 4.15** Change of d-value on (002) on (101) plane of Zn-Mg thin film at various Mg/Zn ratio with existence and nonexistence Al interlayer



**Fig. 4.16** Formative relation intermetallic compound and solid solution with Mg/Zn increase



**Fig. 4.17** (002)/(101) relative intensity of Zn-Mg thin film alloy thin films at various Mg/Zn ratio with Al interlayer

#### 4.3.4 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 밀착특성 분석

모재와 코팅재료 사이에 Al중간층을 삽입하여 제작한 박막의 밀착력 특성은 중간 매개물의 중요한 역할로 인하여 우수하게 된다. Fig. 4.18는 Al중간층을 삽입한 여러 가지 Zn에 대한 Mg함량 비에 따른 Zn-Mg 박막의 스크래치 흔적과 밀착특성을 나타내고 있다. Al 중간층이 삽입된 Zn-Mg 박막의 밀착특성은 스크래치 시험에 의한 박리폭 측정으로 평가해 보았다. Mg함량이 7.5 %인 Zn-Mg 박막의 스크래치 테스트 후 시험편 표면은 일정하중에서 박리가 시작되는 것을 알 수 있었다. Al중간층이 삽입된 Zn-Mg 박막의 박리폭은 Mg의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, Al 중간층이 있는 Zn-Mg 박막의 경우 Mg함량이 7.5 %, 10 %, 11 %, 13 %, 14 %로 증가함에 따라 박리폭의 크기는 점점 감소하게 나타났고, Zn-Mg 박막의 밀착성이 우수한 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 4.19는 Al중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 박리폭과 결정입자와의 상관관계를 나타내고 있다. Zn-Mg 박막의 박리폭,  $MgZn_2$ 와 같은 금속간 화합물, 표면 물포로지를 통한 결정입자의 크기, HSE(002)/LSE(101)의 상대강도비를 통한 결정배향성의 상관관계는 다음과 같다. Mg의 함량이 7.5 %에서 14 %로 증가함에 따라 표면의 결정립이 작아지는 것을 알 수 있다. 이와 같이 결정립이 작아지는 것은 일종의 흡착 인히비터로 작용하는 Mg이 핵성장보다는 핵생성이 활발하게 되어 결정립의 수가 많아지게 되고, 결정립의 크기도 작아지게 된다.

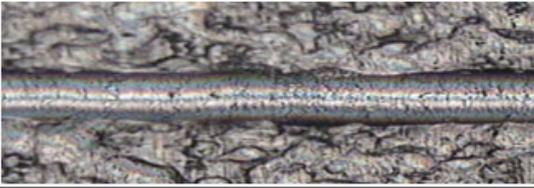
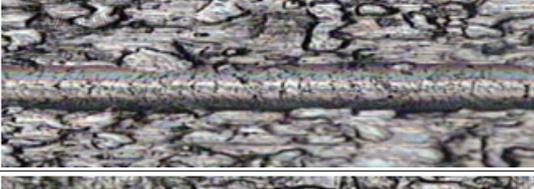
Zn-Mg 박막은 미세한 결정립으로 인하여 상대적으로 입계의 면적이 증가하게 되고, 박막의 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 일반적으로, 입내는 원자의 분포가 균일하나, 입계는 불균일한 원자의 분포가 불안정한 상태로 결합되어 있다. 즉, 입내보다 입계가 큰 활성화적인 결합에너지로 형성되어 있다고 생각할 수 있다. 따라서 결정립이 미세한 박막일수록 일정 체적당 차지하는 입계의 면적이 증대되고, Zn-Mg 박막의 결합에너지도 증대되어 밀착특성이 양호하게 나타나는 것으로 판단된다. Al 중간층이 삽입된 Zn-Mg 박막의 금속간 화합물과 박리폭과의 상관관계는 Fig. 4.20에 나타내었다. 일반적으로  $MgZn_2$ 와 같은 금속간 화합물은 모재와 박막사이의 결합력을 약화 시키게 된다. 그러나 Mg함량이 증가함에 따라 제작된 Zn-Mg 박막은 금속간 화합

물이 증가될수록 박리폭이 감소되는 경향을 나타내었다. Zn속의 Mg은 단독적인 고용체로 존재하기 보다는  $MgZn_2$ 와 같은 금속간 화합물의 형태로 존재하여 Mg의 함량이 증가할수록 금속간 화합물의 양이 증가하였다. 또한, Mg함량 증가에 따라 제작된 Zn-Mg 박막은 금속간 화합물이 증가되고, 결정배향성의 피크값은 broad하게 나타나면서 막 전체적으로 균일 분산분포하는 것으로 생각된다. 일반적으로, 금속간 화합물이 많은 것은 강한 금속결합 형태인 고용체보다 결합력은 떨어지나, 금속간 화합물이 Zn-Mg 박막 표면에 균일분산분포되어 모재와 박막사이의 결합력을 강화시키는 것으로 판단된다. **Fig. 4.21**은 Al중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 박리폭과 (002)/(101)의 상대강도의 상관관계를 나타내고 있다. 흡착인히비터로 작용하는 Mg은 표면에너지가 높은 (002)면에 우선적으로 흡착하여 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면이 결정성장하게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면이 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 면적점유율이 높게 배향한다. **Fig. 4.21**에 보는 것처럼 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향될수록 박리폭은 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 이유는 표면에너지가 높은 (002)면의 높은 표면에너지로 인하여 모재와 Zn-Mg 박막 사이에 결합력이 강화되어 밀착성이 향상되었기 때문으로 사료된다.

**Fig. 4.22**는 Al 중간층을 삽입한 92.5Zn-7.5Mg의 스크래치 테스트 후 음향신호와 임계하중 값을 나타낸 것이다. 음향신호와 인출하중 곡선을 동시에 비교하여 음향신호의 주기와 진폭의 변화를 통하여 인출하중 곡선에서 비교적 정확하게 임계하중의 지점을 예측할 수 있다. 이와 같이 임계하중 값은 파열음인 음향신호가 증가하거나 음향 신호의 주기가 상대적으로 크게 변화할 때 그 값을 추정할 수 있다. 본 실험에서는 **Fig. 4.22~Fig. 4.26**에 나타낸 바와 같이 Mg함량이 7.5 %~14 %로 증가함에 따라 임계하중의 값은 8.32 N~9.52 N으로 증가하는 것을 알수 있다. **Fig. 4.27**은 Mg량 증가에 따라 임계하중 값이 증가하는 것을 나타내고 있고, 박리폭이 감소하는 것과 연관지어 밀착성이 양호하게 나타는 것을 확인 할수 있다. **Fig. 4.28**은  $O_2$ 유무에 따른 Zn-Mg 박막과 (Zn-Mg)/Al 박막의 임계하중값의 상호비교를 나타낸 그래프이다. 앞의 제 3 장에서 기술한 바와 같이  $O_2$ 유무에 따른 Zn-Mg 박막은 Mg량 증가에 따라 임계하중값은 증가하고 있으나,  $O_2$ 의 함량이 많은

경우에 제작된 Zn-Mg 박막의 임계하중 값이 O<sub>2</sub>의 함량이 적은 경우에 제작된 Zn-Mg 박막보다 더 작은 것을 알 수 있다. 이것은 O<sub>2</sub>와 증착입자인 Zn, Mg과 결합하여 산화피막인 MgO와 ZnO를 형성함에 따라 코팅층과 기판부 사이에 존재하기 때문에 밀착성을 저하시키는 요인으로 작용하기 때문으로 사료된다. 또한, O<sub>2</sub>의 함량이 많은 환경에서 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막의 경우, Mg량 증가에 따라 임계하중 값은 증가하는 경향을 보이고, O<sub>2</sub>의 함량이 적은 환경에서 제작된 Zn-Mg 박막의 임계하중 값과 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이것은 Al이 경계부에 존재하여 부동태 피막인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>산화피막을 형성하나, 기판부의 강력한 열에너지에 의해 산화피막은 Al<sub>2</sub>O로 비산증발하게 되어 증착금속인 Mg, Zn와 강한 금속결합을 형성하게 된다. 따라서 증착 환경내에서 O<sub>2</sub>가 어느정도 존재하더라도 Al의 청정작용과 결합 능력이 양호하게 나타나서 O<sub>2</sub>가 없는 환경에서 제작된 Zn-Mg 박막과 거의 유사한 임계하중 값을 나타내는 것으로 사료된다.

이와 같이, Zn-Mg 박막의 밀착성에 미치는 요인은 Mg함량의 비율, O<sub>2</sub>, Al 중간층 등의 영향으로 분석할 수 있다. 그중 O<sub>2</sub>는 Zn-Mg 박막 형성시 잔류응력에 영향을 미쳐 밀착성을 약화시키는 것으로 사료되며, 진공챔버 내부의 O<sub>2</sub>는 기판상의 FeO와 치환반응하여 MgO, ZnO와 같은 산화물로 형성된다. 이러한 반응에 있어서, 증착금속인 Mg와 Zn은 O<sub>2</sub>와 결합하게 되고, Mg와 Zn이 휘발된 빈자리는 O<sub>2</sub>가 들어가게 된다. 결국, O<sub>2</sub>는 진공 챔버 내에서 활성화된 Zn, Mg 입자와 결합하여 MgO, ZnO와 같은 산화물을 형성하기도 하지만, 휘발된 Zn, Mg 증착입자의 빈자리에 침입하여 계속적인 산화물을 형성하게 된다. 따라서 MgO, ZnO 산화물은 금속간 결합력을 저해하는 요인으로 작용하게 된다. 즉, **Fig. 4.28**에 보는 바와 같이 O<sub>2</sub>의 함량이 많은 경우에는 밀착성이 현저하게 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, Al 중간층은 O<sub>2</sub>가 존재하더라도 Al자체의 불균화 반응에 의해 밀착성을 향상시키는 것으로 사료된다.

Mg content \ Specimen	(Zn-Mg)/Al
92.5Zn-7.5Mg	
90Zn-10Mg	
89Zn-11Mg	
87Zn-13Mg	
86Zn-14Mg	

500μm



**Fig. 4.18** Scratch channel of Zn-Mg thin film with Al interlayer

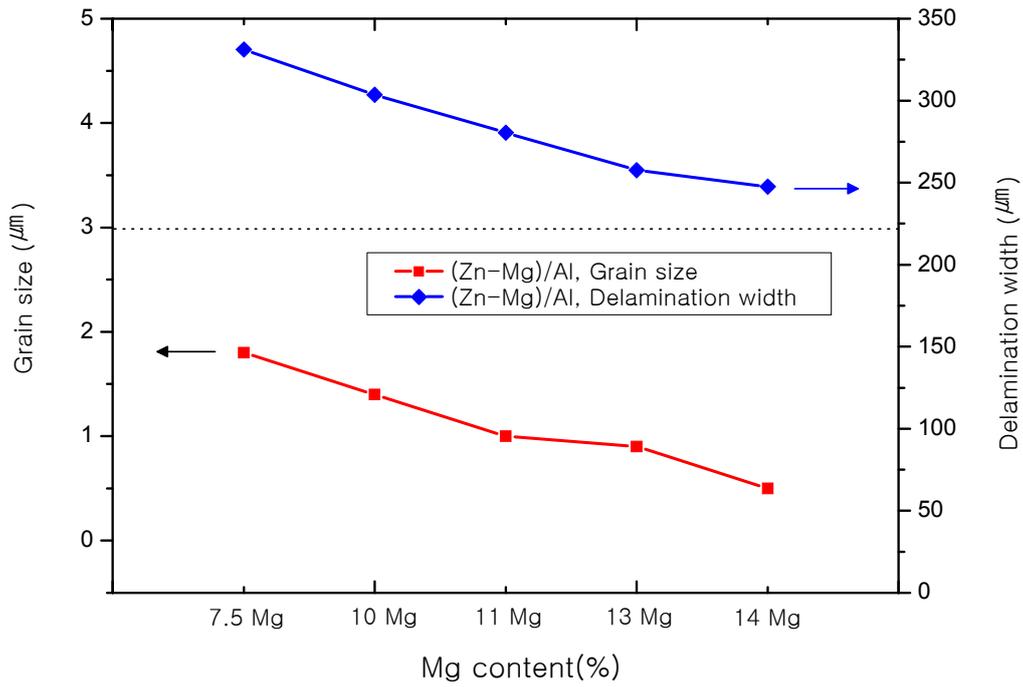


Fig. 4.19 Relation grain size and delamination width of Zn-Mg thin films with Al interlayer

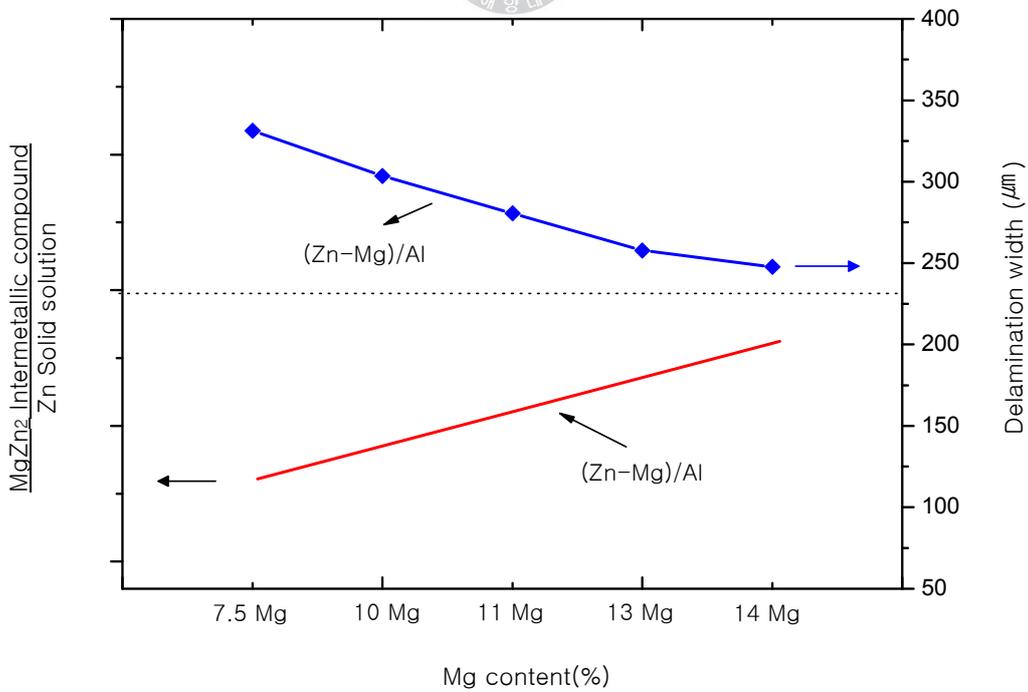


Fig. 4.20 Relation between MgZn<sub>2</sub> intermetallic compound and delamination width of Zn-Mg thin film with Al interlayer

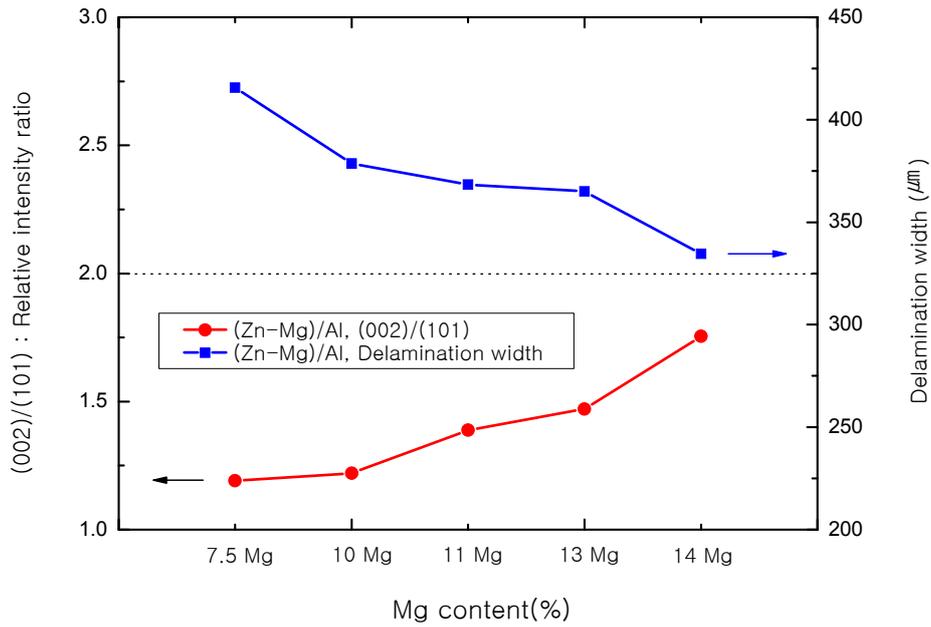


Fig. 4.21 Relation between (002)/(101) relative intensity and delamination width of Zn-Mg thin film with Al interlayer

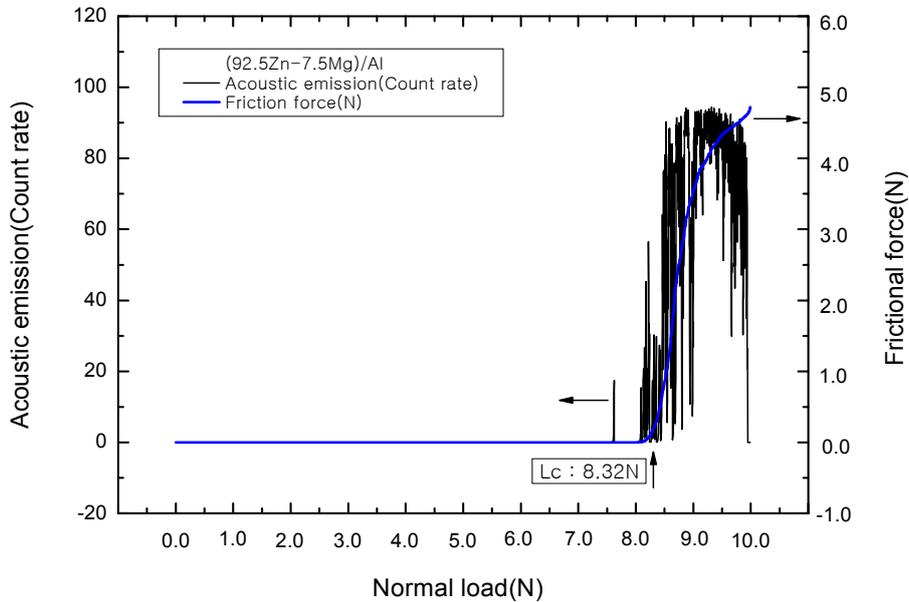


Fig. 4.22 Acoustic emission and critical load of 92.5Zn-7.5Mg thin film inserted Al interlayer

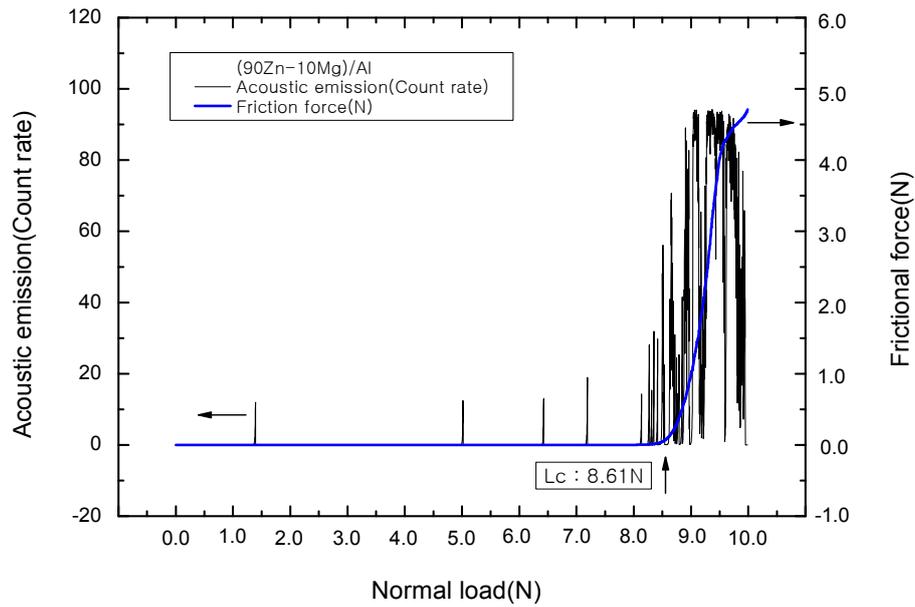


Fig. 4.23 Acoustic emission and critical load of 90Zn-10Mg thin film inserted Al interlayer

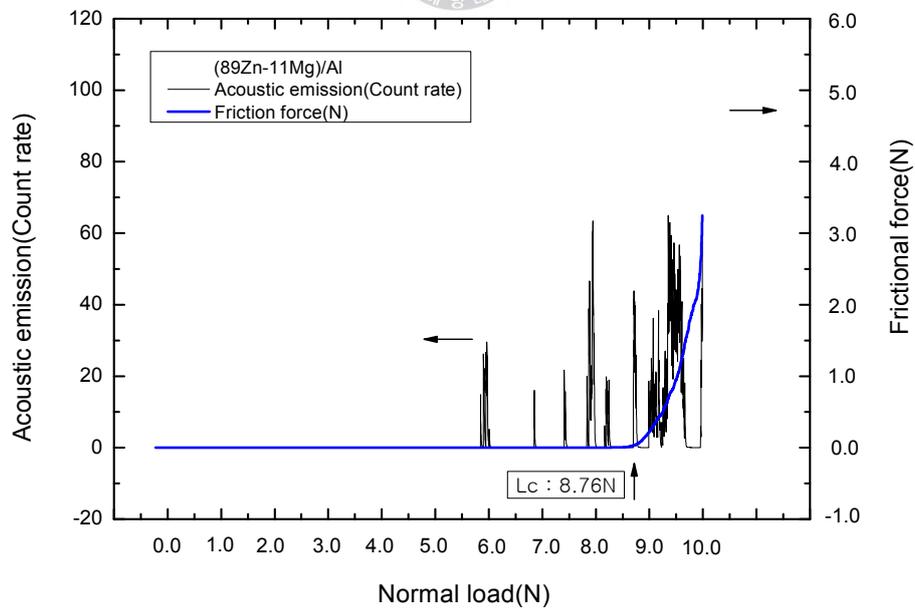


Fig. 4.24 Acoustic emission and critical load of 89Zn-11Mg thin film inserted Al interlayer

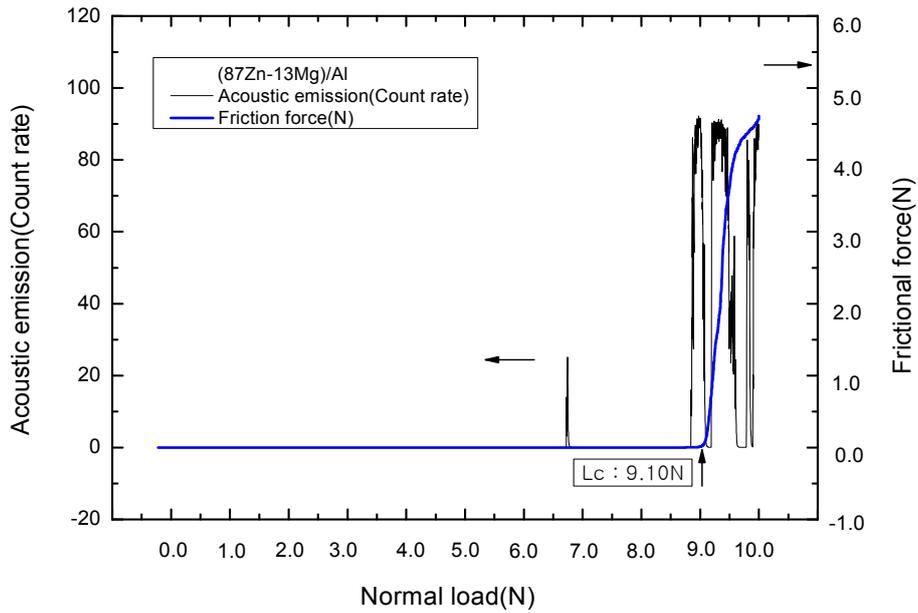


Fig. 4.25 Acoustic emission and critical load of 87Zn-13Mg thin film inserted Al interlayer

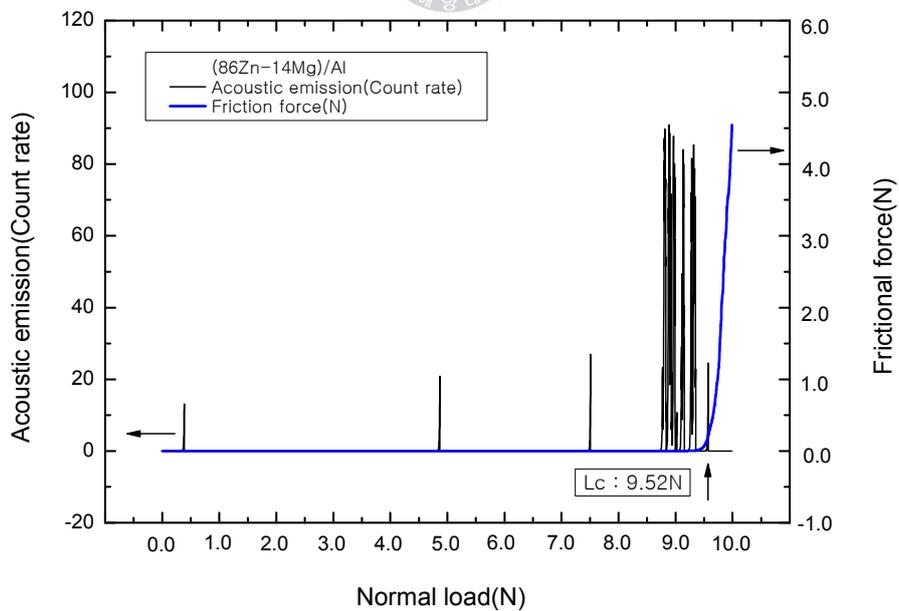


Fig. 4.26 Acoustic emission and critical load of 86Zn-14Mg thin film inserted Al interlayer

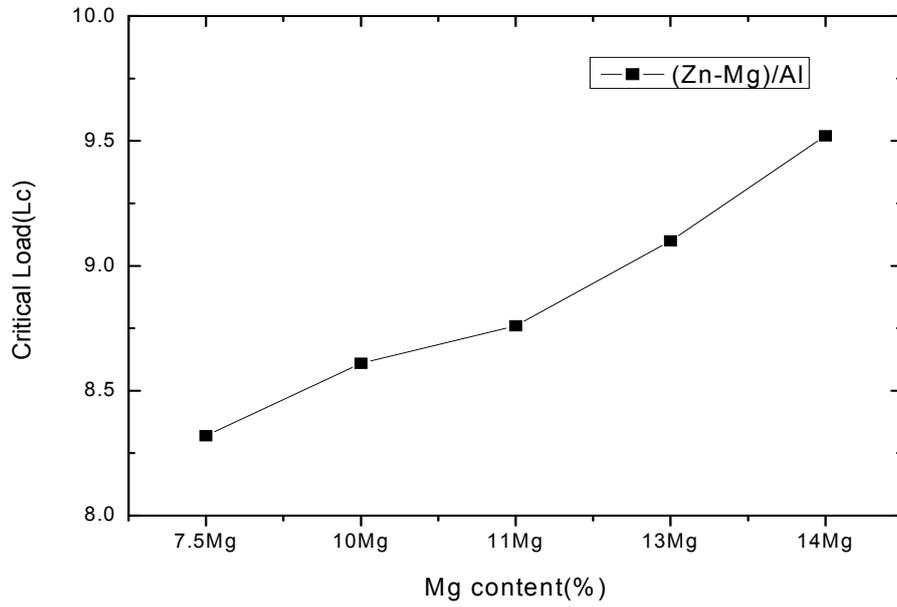


Fig. 4.27 Acoustic emission and critical load of Zn-Mg thin film inserted Al interlayer

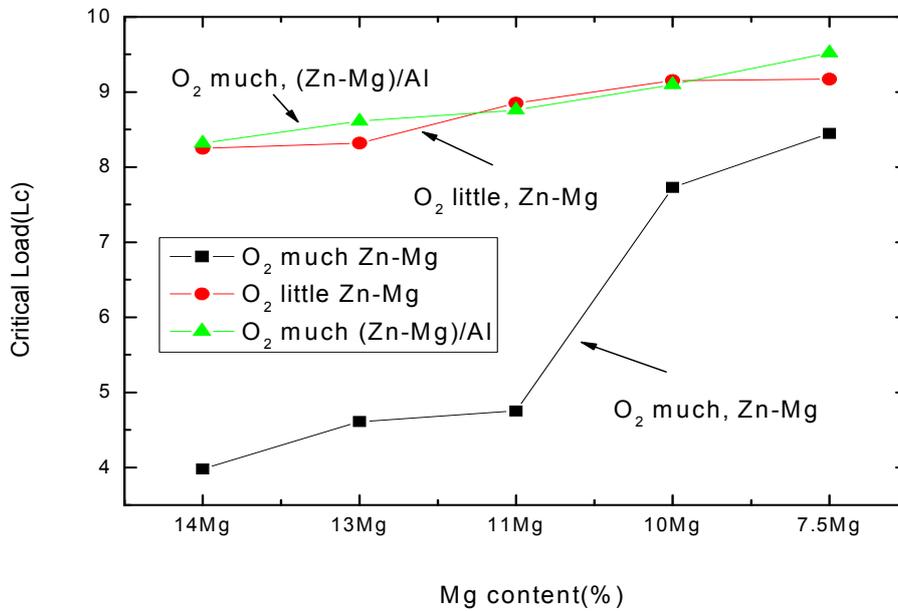
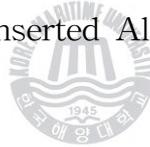


Fig. 4.28 Critical load of Zn-Mg thin film and Al+(Zn-Mg) thin film with O<sub>2</sub> existence

#### 4.3.5 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 내식특성 평가

Fig. 4.29는 Mg함량 증가에 따라 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막에 대해 탈기된 3% NaCl수용액에서 전기화학적 양분극 곡선을 나타낸다. 각각의 조건에 따라 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막은 기관으로 사용되는 SPCC와 증착금속인 Mg, Zn, Al보다 내식특성이 양호하게 나타나 내식성이 향상된 것을 알 수 있다. 또한, Mg함량 증가에 따라 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막일수록 내식특성이 우수하게 나타나는 것을 파악할 수 있었다. Al중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막은 중간층이 없이 제작된 박막과 달리 여러 영역에서 부동태 구간이 나타나는 것을 알 수 있고, 자연전위(Er)에서 시작되는 부동태 영역이 폭넓게 나타나고 있다. 이와 같은 부동태 영역의 부동태 전류밀도 값은 Fig. 4.30에 나타내었다. 먼저, 부동태 영역 I을 살펴보면 부동태 구간이  $-1.0 \sim -1.3(\text{V/SSCE})$ 로 비교적 넓게 나타나며 전류밀도 값은  $2 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-11}(\text{A/cm}^2)$ 로 상당히 적은 값을 나타내고 있다. 이와 같이 영역 I은 3% NaCl 수용액에 침지하여 부식되는 초기에 Zn-Mg 박막 표면 위의 부동태 산화피막인  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 용해와  $\text{MgZn}_2$  등과 같이 치밀하고, 견고한 금속간 화합물로 구성된 화합물이 용해되면서 부동태 영역 구간이 넓게 나타나는 것으로 사료된다. 그리고, 영역 II는 급격한 전류밀도 값의 상승과 더불어 전위 값도 귀전위 값으로 상승하는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 영역 II에서는 단계적 부식이 진행되면서, 표면에 남아있던 Zn-Mg의 용해와 수용액에 노출된 Al의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  산화피막이 용해되면서 새로운 부동태 영역이 나타나게 되는 것으로 사료된다. 이 구간의 부동태 영역의 전위값은  $-0.67 \sim -0.84(\text{V/SSCE})$ 로 나타났고, 전류밀도 값은  $2.5 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-4}(\text{A/cm}^2)$ 으로 나타났다. 또한, 영역 III은 표면에 남아있는 Al 용해되면서 작은 영역의 부동태 구간이 나타났다. 이와 같이 단계적 부동태 영역이 생성되어 Al중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 내식성은 중간층을 삽입하지 않는 Zn-Mg 박막보다 양호하게 나타났다.

Fig. 4.30은 Mg량 변화에 따라 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막의 전류밀도 값을 나타낸 것으로서, 이들 값을 비교해 보면 영역 I ~ III의 부동태 전류밀도 값의 차이는 영역 I < 영역 II < 영역 III 순으로 높게 나타났고, Mg함량 증가에 따라 부동태 전류밀도 값이 낮은 양호한 내식특성을 나타내었다. Fig.

4.31은 Mg함량 증가에 따라 제작한 (Zn-Mg)/Al 박막의 부동태 영역을 나타낸 것으로서, 부동태 구간은 부동태 전위 ( $E_p$ )와 핏팅 전위 ( $E_{pt}$ )의 차이로 선정하였다. 먼저, 영역 I의 부동태 전위 값은  $-1.02 \sim -1.34$  (V/SSCE)로서 Mg함량 증가와 무관하게 다양한 영역의 값을 나타내었다. 이것은 수용액에서 부식 되기전 표면에 남아있는 MgO, ZnO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>와 금속간 화합물인 MgZn<sub>2</sub>가 균일하지 않게 부식이 진행되어 차이가 나는 것으로 사료된다. 그리고, 영역 II에서는 부동태 영역의 구간이 Mg량 증가에 따라 영역이 증가하는 것을 알수 있다. 이것은 막 표면에 상대적으로 많이 고용된 Mg의 영향으로 활성적으로 부식이 진행되고, 주위에 있는 Zn나 MgZn<sub>2</sub>의 금속간 화합물을 희생양극적으로 보호하였기 때문으로 사료된다. 또한, 영역 III의 부동태 구간도 Mg량 증가에 따라 영역이 넓어지는 것을 알수 있다. 이것은 전술한 영역 II의 영향으로 Mg량 증가에 따른 Al의 부식이 지연되어 부동태 구간이 넓어진 것으로 사료된다.

Fig. 4.32는 Mg량 증가에 따라 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막의 자연전위( $E_r$ ) 값을 나타낸 것으로서 탈기한 3 % NaCl 수용액에서 1시간 침지한 후 실시하였다. 영역 I에서는 다양하게 변화하는 자연전위 값이 나타났고, 영역 II와 III은 Mg량 증가에 따라 자연전위 값은 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 막 표면 및 내부에 존재하는 Mg이 Zn, Al, 금속간 화합물에 비해 활성적인 금속으로서 작용하여 전위값을 다소나마 감소시키는 것으로 사료된다.

이와 같이 (Zn-Mg)/Al 박막의 부식거동을 표면 몰포로지와 결정배향성과 관련해서 분석해 보면 다음과 같다. 앞서, SEM 및 AFM 몰포로지에서 분석한 것처럼 Mg함량의 증가에 따라 표면조직의 결정립이 미세하면서 치밀하게 나타났다<sup>(16-17)</sup>. 이와 같이 표면조직의 결정립이 작다는 것은 단위 면적당 입계의 면적은 증가하게 되고, 면적 비율은 증가하게 된다. 일반적으로 입계는 일종의 결함으로 간주되어 활성적인 양극의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이러한 입계의 면적이 상대적으로 큰 (Zn-Mg)/Al 박막은 입계가 수용액에 노출되면 활성적인 양극으로 작용하게 되고, 막 전체를 고루 분산분포하여 치밀하고 견고한 부동태 산화피막이 형성되는 것으로 사료된다. 또한, 입계를 중심으로 막전체에 부동태 피막이 형성될 때, 표면에너지가 높은 (002)면이 상대적으로 많이 배향되면 표면에너지의 활성적인 영향으로 부동

태 피막의 형성이 촉진된다고 사료된다. 즉, 기하학적 구조와 결정학적 배향성은 표면의 몰포로지가 작고, X선 회절 패턴의 (002)면이 많이 배향되는 막일수록 치밀한 부동태 산화피막이 형성되는 것으로 사료된다. 또한, 앞서 설명한 것처럼 Mg함량 증가에 따라 면간격 값은 크게 나타났다. 이것은 면간격의 증가에 따라 상대적으로 표면에 생성된 부동태 산화피막의 안정화에 기여하므로 내식성을 더욱더 안정하게 유지하는 것으로 사료된다.

또한, Fig. 4.28에 나타낸 것처럼 Mg량 증가에 따라 밀착성 평가에 있어서 임계하중 값이 증가하여 밀착성이 양호한 경향을 나타내었다. 이와 같이 밀착성과 내식성관계에 있어서 Al중간층이 존재하는 경우, Mg은 Zn(OH)<sub>2</sub>나 ZnO를 안정화 거동을 하여 부동태 피막의 형성을 오래 유지하도록 한다. 그리고, 활성적으로 Mg이 용해한후, 상대적으로 귀한 금속간 화합물인 MgZn<sub>2</sub>의 영향으로 상대적으로 비한 Zn는 이온화 하여 금속간 화합물을 보호하는 역할을 함으로써 내식성을 양호하게 되는 것으로 사료된다. 따라서 Mg량 증가에 따라 박막의 박리 한계값인 임계하중의 값이 크지게 되어 밀착성은 향상되고, Mg의 희생양극적 역할에 의해 내식성도 향상되는 것으로 사료된다.

Fig. 4.33은 각 영역의 부동태 전류밀도와 임계하중 값을 나타낸 것으로서 전류밀도 값의 감소에 따라 임계하중 값이 증가하는 것을 알수 있다. 따라서 내식성이 향상 될수록 밀착성이 향상되는 것을 알수 있었다.

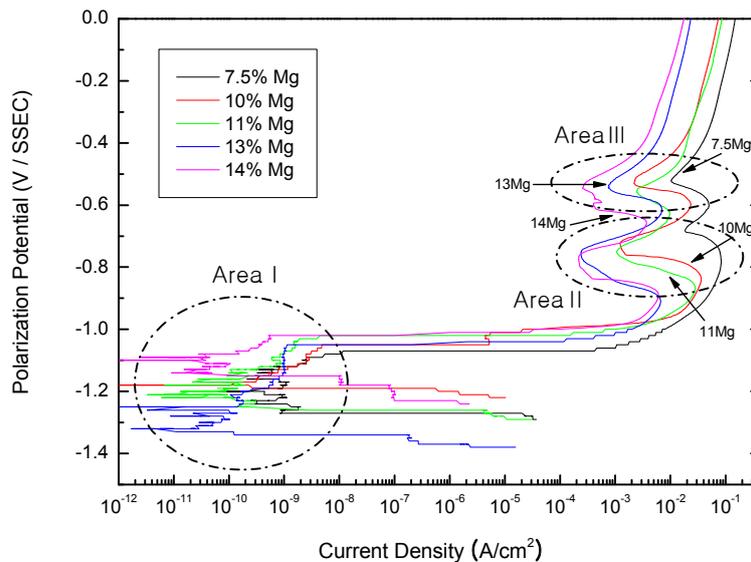
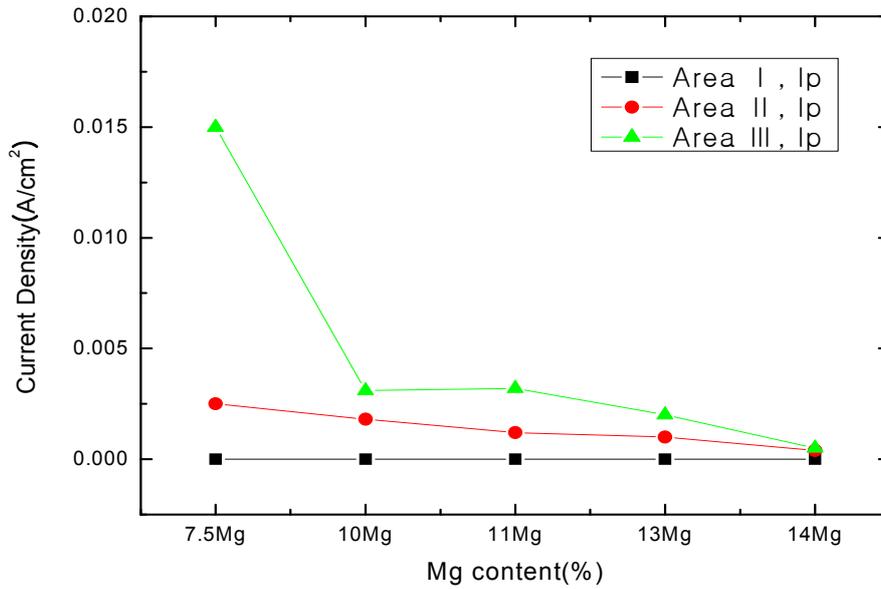
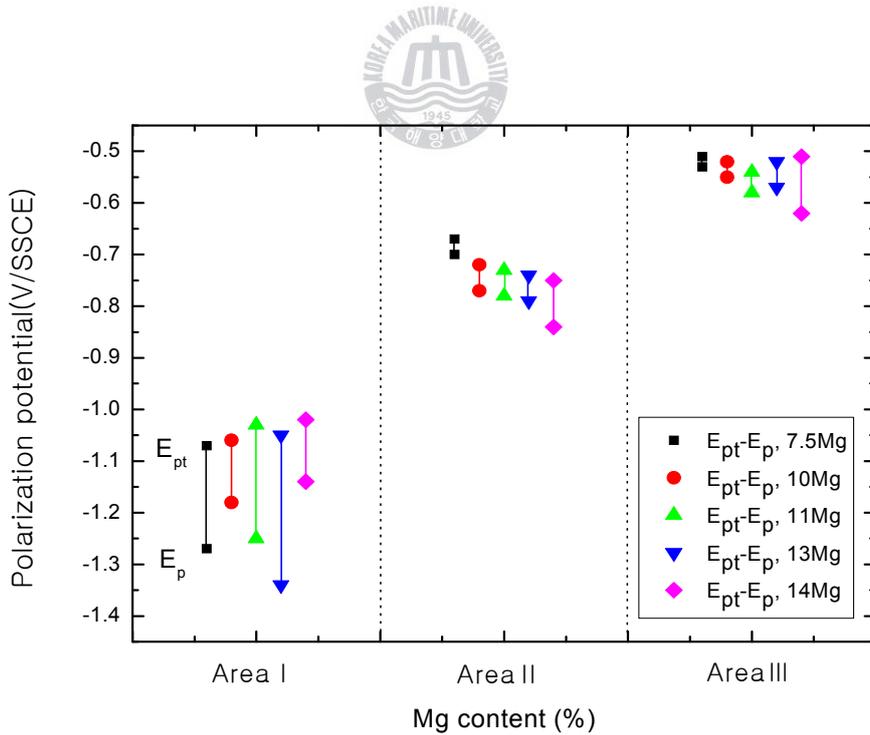


Fig. 4.29 Anodic polarization curves of (Zn-Mg)/Al thin film measured in deaerated 3% NaCl solution with Mg content increase



**Fig. 4.30** Passive current(I<sub>p</sub>) of (Zn-Mg)/Al thin film measured in deaerated 3% NaCl solution with Mg content increase



**Fig. 4.31** Passive potential(E<sub>p</sub>) and Pitting potential(E<sub>pt</sub>) of (Zn-Mg)/Al thin film measured in deaerated 3 % NaCl solution with Mg content increase

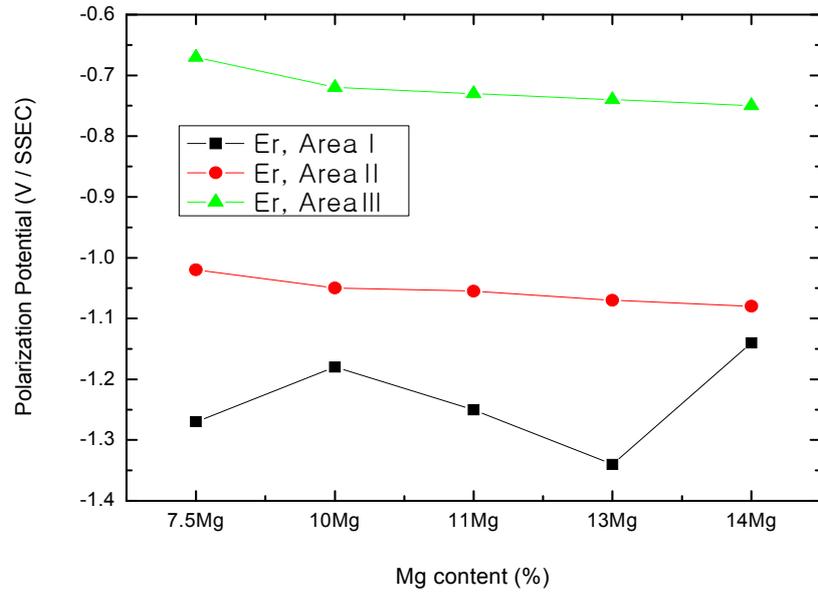


Fig. 4.32 Rest potential(Er) of (Zn-Mg)/Al thin film measured in deaerated 3 % NaCl solution with Mg content increase

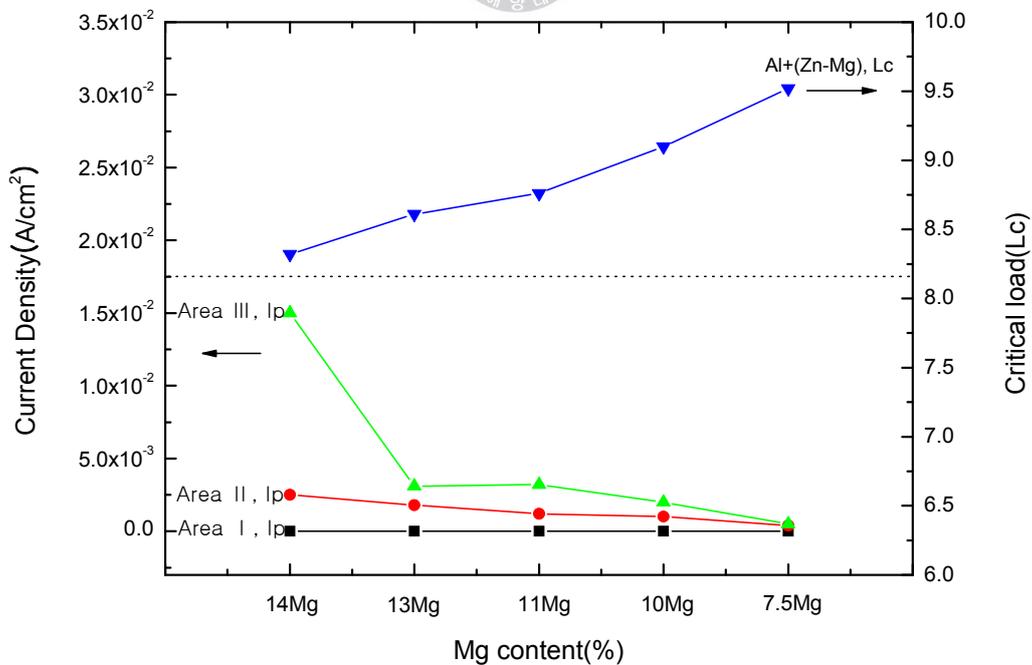


Fig. 4.33 Relation between passive current(Ip) of (Zn-Mg)/Al thin film and critical load

#### 4.3.6 Al 중간층 상 Zn-Mg 박막의 밀착성과 형성 메카니즘 고찰

Al 중간층이 있는 경우에 제작한 Zn-Mg 박막의 밀착성에 미치는 상호관계는 모재 표면의 청결도, 결정구조, 잔류기체압력, 증발입자의 증착률, 기관의 온도 등에 따라 달라진다. 또한, 모재 표면의 산화막의 형성에 따라 밀착성은 많은 영향을 받는다. 스크래치 테스트 결과, Al 중간층 막이 없는 경우에 비해 Al 중간층막이 있는 경우의 박리폭이 작게 나타났다. Fig. 4.34는 Al 중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 밀착성과 형성과정에 대한 상관관계를 나타내었고, 이들의 형성 메카니즘은 다음과 같이 설명할 수 있다. 먼저, Fe 모재를 진공챔버에 설치하고, 일정압력으로 배기 시킨후 Al 증착입자를 Fe 모재에 증착시키게 된다. 진공챔버 내부에는 완전진공이 없기 때문에, 진공도에 따라 진공챔버 내부의 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Ar 등과 같은 불순물이 존재하게 된다. 이러한 불순물 중 O<sub>2</sub>는 Fe모재에 흡착되어 FeO와 같은 얇은 산화피막이 형성된다. 형성된 FeO산화피막은 증발입자인 Al 입자와 치환반응( $\text{FeO} + \text{Al}^{+1} \rightarrow \text{Al}_2\text{O} + \text{Fe}$ )하여 Al<sub>2</sub>O라는 기체로 비산증발하게 된다. 즉, Al 입자는 FeO와 같은 산화피막을 제거하면서, Fe 표면에 증착하게 된다. Al 입자는 기관표면의 청정효과와 밀착효과를 향상시키면서 증착이 이루어 지게 된다. 기관상에 형성된 Al 증착막은 Zn, Mg이 증착되기 전에 대기중에 한번더 노출되어 O<sub>2</sub>와 결합하게 된다. O<sub>2</sub>와 결합된 Al은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>라는 산화피막이 Al 표면 위에 형성된다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막은 진공챔버 내부에서 이온 붐바드먼트 클리닝(ion bombardment cleaning)에 의해 대부분 파괴되어 배기된다. 그리고, Zn, Mg의 증착입자가 클리닝된 모재 표면에 입사하게 되면 Al표면상에 잔존하는 O<sub>2</sub>성분은 증착시 발생한 열에너지에 의해 가열되어 Al<sub>2</sub>O가스로 비산되어 배기된다. 결국, Al 중간층의 증착에 이어서 Zn-Mg의 증착이 이루어 지면서 Fe모재 표면에 있는 O<sub>2</sub>의 대부분은 배기되어 사라지고, Al 중간층과 Zn-Mg 모재 사이에는 치밀하고 견고한 금속결합이 형성되어 밀착성이 향상되는 것으로 판단된다. 이와 같이 Al의 불균화 반응은 증착막 표면에 O<sub>2</sub>가 존재하더라도 Al<sub>2</sub>O로 비산 증발함으로써 막 자체에 포함되는 O<sub>2</sub>의 함량을 줄일 수 있음은 물론 Fe모재와 Al 증착막이 강한 금속 결합이 이루어 지게 하여 밀착성과 내식성 향상에 기여하게 된다.

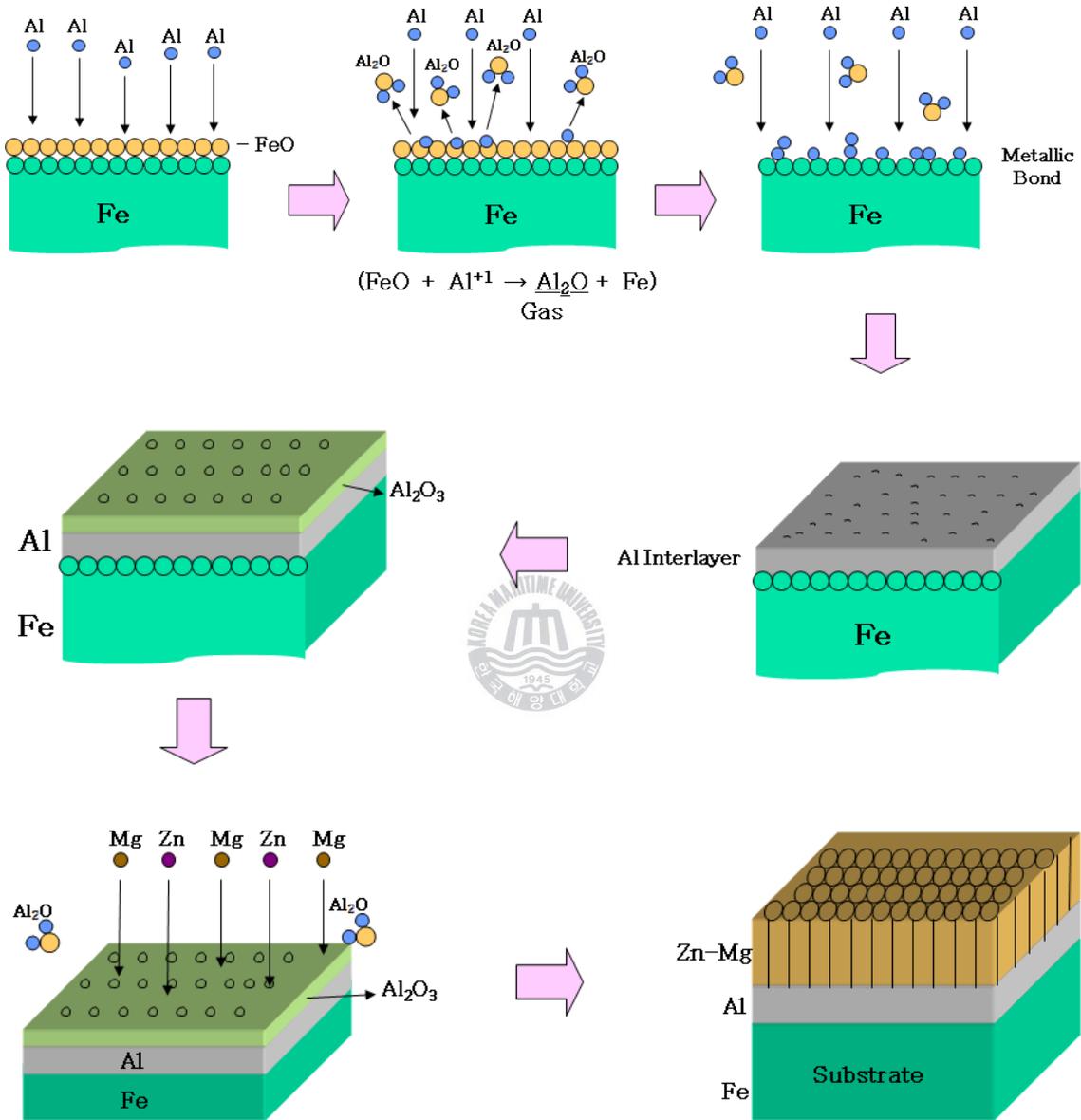


Fig. 4.34 Analysis of mutual relation about formation process and adhesion of Zn-Mg alloy films with Al interlayer

#### 4. 4 결 론

지금까지 'Zn-Mg 박막의 밀착성 향상을 위한 Al 중간층의 영향'에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Al 중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 물포로지 관찰 결과, 증착금속 중 Mg의 함량 증가에 따라 제작된 막일수록 결정입자의 크기는 작아지는 경향을 나타내었다. 이것은 Zn 및 금속간 화합물인  $MgZn_2$ 에 대해 Mg이 흡착인hibiter로 작용하여 결정핵의 성장보다는 결정핵의 생성이 많이 이루어 졌기 때문에 결정입자의 크기가 작아지는 것으로 사료된다.

(2) (Zn-Mg)/Al 박막의 결정배향성은 Zn에 대한 Mg의 함량 증가에 따라 금속간 화합물인  $MgZn_2$ 의 상대비는 증가하는 경향을 나타내었고, 피크는 점점 브로드화 되었다. 이것은 Mg함량 증가에 따라 Zn와 반응하여 생성되는 금속간 화합물의 양이 많아지게 되고, 또한 생성된 금속간 화합물은 균일분산분포 하였기 때문으로 분석된다. 또한, 표면에너지 관점에서 분석해 보면, 표면에너지가 높은 (002)Zn면이 많이 배향된 것은 표면에너지가 높은 (002)면에 일종의 흡착인hibiter로 작용하는 Mg이 우선 흡착하여 표면에너지가 낮은 (101)Zn면이 결정성장하게 되고, 결국은 표면에너지가 높은 (002)면의 면적점유율이 증대했기 때문으로 사료된다. 또한, 표면에너지가 높은 (002)면의 면간격 값이 많이 증가한 것으로도 확인 할수 있었다.

(3) Mg 함량 증가에 따라 스크래치 테스트에 의한 밀착특성은 양호한 것으로 나타났다. 이것은 결정립이 미세할수록 상대적으로 활성적인 입계의 면적은 증대하게 되고, 입계의 활성적인 에너지로 인하여 Zn-Mg 박막과 Al 사이에는 강한 결합력이 형성되어 밀착성이 우수해 지는 것으로 사료된다. 또한, 금속간 화합물은 모재와 박막사이의 결합력을 약화시키는 것이 일반적이다. 그러나 금속간 화합물의 양이 증가함에 따라 Zn-Mg 박막 표면에 균일분산분포하므로써 결합력은 향상되는 것으로 나타났다. 또한, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향될수록 모재와 박막사이에서 활성적인 에너지로 작

용하여 금속간 결합력은 향상되는 것으로 나타났다.

(4) Al 중간층을 삽입한 (Zn-Mg)/Al 박막의 밀착성은 양호한 경향을 나타내었다. 이것은 진공챔버 내에서 모재와 O<sub>2</sub>와 반응하여 FeO가 형성되고, FeO는 Al입자와 치환반응하여 Al<sub>2</sub>O로 비산 증발하게 되고, Al은 청정작용과 밀착효과를 상승시키게 된다. 또다시 O<sub>2</sub>와 결합된 Al은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>산화피막을 형성하게 되고, 잔존하는 O<sub>2</sub>는 모재 표면 열에너지에 의해 Al<sub>2</sub>O가스로 비산하게 된다. 따라서 Zn-Mg은 Al과 밀착력이 우수한 금속결합이 형성되는 것으로 사료된다.

(5) Al 중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 내식성은 Mg 함량 증가에 따라 양호한 경향을 나타내었다. 또한, 부동태 영역의 구간이 여러개 나타나 중간층 삽입에 따른 탁월한 방식효과를 확인 할수 있었다. 이것은 수용액 중에서 Mg, Zn가 먼저 부식되고, MgZn<sub>2</sub> 등의 부식이 진행되어 상당히 양호한 전류 밀도 값을 가지는 부동태 영역이 형성되는 것으로 사료된다. 다음으로 Al이 부식되는 멀티 방식효과가 나타났기 때문으로 사료된다. 따라서 Mg함량 증가에 따라 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막의 내식성은 양호함은 물론 밀착성도 양호한 것으로 나타났다.

(6) Zn-Mg 박막과 (Zn-Mg)/Al 박막의 밀착성과 내식성의 상호비교 결과에 의하면 Al중간층을 삽입한 막이 밀착성이 우수한 것으로 나타났다. 또한, O<sub>2</sub>의 함량이 적은 경우의 Zn-Mg 박막의 밀착성과 O<sub>2</sub>의 함량이 많은 경우의 (Zn-Mg)/Al 박막의 밀착성이 비슷하게 나타나는 것으로 미루어 보아 Al 중간층의 탁월한 밀착효과를 확인 할수 있었다.

(7) 이상의 결과를 토대로 진공증착법에 의해 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막의 밀착성과 내식성이 우수한 것을 확인 할 수 있었다. 또한, Al 중간층이 내식성 및 밀착성에 미치는 다양한 영향을 파악 할 수 있었다. 향후에는 Al 중간층 외에 Zn, Mg 등의 중간층을 삽입하여 박막을 제작 및 평가하고, 밀착성과 내식성에 대한 최적의 Mg 함량비를 검토하는 것이 필요하다고 사료된다.

## 〈참고 문헌〉

- (1) R. Messier, A. P. Giri and R. A. Roy ; J. Vac. Sci. Technol., A2, p. 500, 1984
- (2) R. Messier and R. C. Ross ; J. Appl. Phys., Vol. 53, p. 6220, 1982
- (3) D. G. Teer and B. L. Delcea, Thin Solid Films 54, (1993) 295.
- (4) F. S. Ohuchi and P. E. Russell, J. Vac. Sci. Technol., A5, (1987) 1630.
- (5) S.H.Choi, "Basic of thin film technology", Iljinsa, p. 33
- (6)李明勳, "부식 및 방식의 개요", 대우종합기계 전문기술교육, 2000
- (7) 日本金屬學會編 ; 薄膜・微粒子의 構造와 物性, p. 363
- (8) J. D. Reimer ; Vac. Sci. Technol., A2, p. 242, 1984
- (9) 王東冬, 村田英昭, 沖 猛雄, "表面技術", p. 382, 1990
- (10) J. D. Reimer, J. Vac. Sci. Technol., A2, p. 242, 1984
- (11) M. J. Verkerk and W. A. M. C. Brankaert, "Thin Solid Films", p.77, 1986
- (12) F. Hollstein, R. Wiedemann, J . Scholz, Surf, Coat, Technol., 162 (2003) 261.
- (13) M. H. Lee, K. M. Moon, K. J. Kim, I. Y. Bae, S. M. Baek, Sur. Coat. Technol. (2008) 5603-5606.
- (14) M. H. Lee, J. D. Kim, I. Y. Bae, Material Science Forum Vols. 580 (2008) 499-502.
- (15) M. H. Lee, I.Y. Bae, K. J. Kim, K. M. Moon, T. Oki, Sur. Coat. echnol. 169-170 (2003) 670-674.
- (16) R.F.Bunshah and C.Deshpandey, "Physics of Thin Solid Films", Vol. 13, M.H.Francombe and J.L.Vossen, eds. Academic Press, New York, 1987
- (17) M.Kozaki, A.Matsumuro, T.Hayashi, M.Muramatsu, and K.Yamagichi, "Thin Solid Films", pp.308~309, 239(1997)

## 제 5 장 Al, Mg, Zn 종류별 Zn 및 Mg 단일 박막의 구조와 특성 관계

### 5.1 서론

Zn, Mg은 희생양극으로 사용되는 대표적인 금속으로서, 도금 및 코팅의 방법으로 제작하여 부식환경에 대해 강판을 보호하는데 많이 사용되고 있다. 이러한 Zn, Mg 코팅막은 SPCC 강판에 양질막의 코팅을 했더라도, 외부로부터 하중, 손상, 박막의 벗겨짐 등의 영향으로 피막이 손상을 받게 되어 부식환경에 노출되면 Zn, Mg 박막과 SPCC 강판의 이온화 경향 차이에 의해 갈바닉 부식(galvanic corrosion)과 같은 급격한 부식이 발생하게 된다.

먼저, Zn 도금처리강판은 생활상의 가전제품, 선박, 자동차, 강재기구, 전기전자 부품, 건축자재 등 거의 모든 분야에서 내식성과 내구성 향상을 위해 많이 활용되고 있다. 이와 같이 Zn은 도금막이 자연환경에 노출되면  $O_2$ 와 결합하여  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ 와 같은 치밀하고 견고한 부동태 산화피막이 형성되어 Zn과 모재금속을 보호하게 된다. 또한,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ 와 같은 산화피막이 파괴되고, Zn 도금막에 결합이 발생하여 모재가 노출되더라도 Zn가 Fe 기관상에 전자를 공급하는 희생양극적 역할을 수행하게 되어 Fe 기관을 보호하게 된다. 그러나, 이러한 장점에도 불구하고, Zn 도금처리강판은 사용환경 조건의 가혹화, 불필요한 양쪽면 도금, Fe 기관과 Zn 코팅층 사이에 기계적 특성을 저하시키는  $FeZn_{13}$ ,  $FeZn_{10}$ ,  $Fe_2Zn_{10}$ 과 같은 합금층의 발생한다. 따라서, 내식성과 밀착성을 향상시키기 위한 다양한 방법이 연구되고 있다.

Zn 도금의 내식성 향상과 도금량의 감소를 위해 많은 방법이 연구되고 있으나, 내식성 향상을 위해서는 도금량을 증가시키는 것이 일반적인 방법이다. 그러나, 에너지와 자원 절약적인 차원에서는 바람직하지 못한 측면이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 Zn를 합금화하는 시도가 있고, Zn-5Al, Zn-55Al, Zn-Al-Mg, Zn-Ni, Zn-Fe 등이 개발되어 상용 중에 있다. 특히, 최근에 개발된 Zn-Al-Mg 합금은 Mg 함량 첨가에 따라 입계부식에 의한 도금막의 열화방지와 도금의 결정립 미세화에 효과가 있고, 내식성 향상에 많은 향상을 도모하였다<sup>(1-4)</sup>. 그러나 Zn계 습식 공정에 의한 용융 Zn과

전기 Zn 도금법은 환경오염을 유발하는 폐수의 발생과 공정이 일정하지 않아 발생하는 도금막 두께의 불균일성 등의 문제가 발생하여 도금공정을 개선하기 위한 여러 가지 연구가 진행중에 있다<sup>(5)</sup>.

다음으로, Mg은 실용금속 중 가장 경량 금속으로서, 자동차, 핸드폰 및 노트북 케이스, 선박, 우주항공 분야까지 다양하게 활용되고, 연구가 진행중에 있다. 이와 같이 Mg은 매우 활성적인 금속이고, 희생양극으로서 활용성이 높아 Fe 기관상을 보호하는 역할을 하게 된다. 또한, Mg은 자체적으로 O<sub>2</sub>와 결합하여 MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>와 같은 치밀한 부동태 산화피막을 형성하여 Fe모재를 방식하게 된다<sup>(6)</sup>. 그러나, Mg은 염화물과 산이 존재하는 환경에서는 내식성이 저하되고, Mg 단독재료로서 사용에 문제점이 발생하게 된다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 양극산화나 크로메이트 화성처리를 실시하여 사용되어 왔으나, Cr<sup>6+</sup>의 방출에 따른 환경오염문제, 인체의 유해성 등의 문제점이 발생하였다. 또한, Cr 함유 Mg 합금제품을 채용해하는 과정에서 불순물이 혼입하는 문제점이 발생할 수 있고, Cr 습식도금 처리는 Mg의 활성적인 특성으로 인하여 밀착성과 내식성 향상에 많은 표면처리 공정이 필요한 단점을 가지고 있다. 따라서 환경 오염에 무해한 PVD법은 Mg의 밀착성과 내식성 향상을 위해서 도입이 필요하고, 그 응용을 부분적으로 시도하고 있다<sup>(7)</sup>. 이와 같은 PVD법은 제작조건에 따라 그 특성이 변화므로, 원하는 재료의 특성을 얻기 위해서는 표면 및 단면의 몰포로지, 결정배향성, 중간층의 영향에 따른 코팅막의 특성을 해석하는 것이 중요하다<sup>(8~10)</sup>.

따라서, 본 연구에서는 99.99 % Zn, Mg, Al을 증발금속으로 하여 친환경적인 PVD법 중의 하나인 DC 스퍼터링법으로 각각의 중간층을 삽입한 후, Zn, Mg 박막을 제작하였다. 또한, Ar 가스압, Mg 함량 변화에 따라 변화하는 표면 몰포로지와 결정배향성의 관계를 열에너지에 의한 표면확산(migration) 뿐만 아니라, 증착 성분 외 Ar과 잔존가스에 의한 흡착 인히비션 효과(adsorption inhibition)와 흡장(occlusion)효과를 비교-검토하였다. 그리고, Zn, Mg, Al 중간층 유무에 따른 Zn, Mg 단일 박막의 물성 특성관계를 해석 하므로써, 이들의 몰포로지와 결정배향성의 변화가 밀착성과 내식성에 미치는 영향에 대해서 정립하고자 한다.

## 5.2 실험 방법

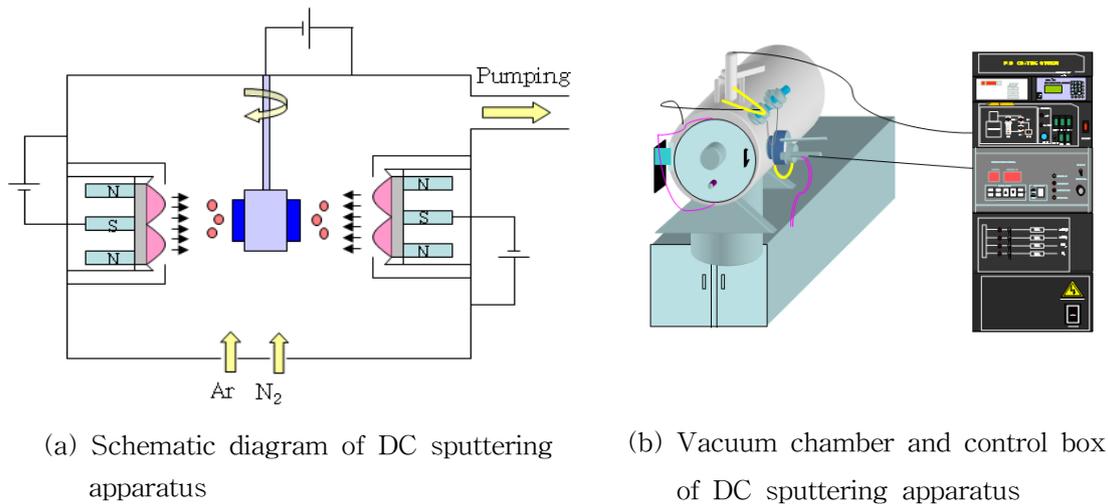
### 5.2.1 DC 스퍼터법의 실험장치

본 실험에 사용된 DC 스퍼터링 장비는 최대 출력 1 kW를 나타내는 것으로서 기판에는 바이아스 전압 1 kV, 전류 2 A까지 인가할 수 있도록 설계되었다. 전원장치는 SDC-serie plasma source이고, 부하에 따라 정전력, 정전류, 정전압 제어가 가능하다. 제어방법은 고속 파워 IGBT를 사용하여 SMPS control 및 선형 피드백(linear feed back) 방식으로 설계되었다. Zn, Mg 박막 제작용 DC 스퍼터링 장치의 원리도, 진공챔버 및 컨트롤 박스는 **Fig. 5.1**에 나타내었다. 진공장치는 진공챔버, 로터리 펌프, 확산펌프, 타겟 지지대, DC 전력공급 및 제어계통, 과열 방지용 냉각계통, Ar, N<sub>2</sub> 가스도입 장치 및 기판지지대 등으로 구성되어 있고, 기판은 필요에 따라 회전할 수 있도록 설계되었다.

진공챔버는 로터리 펌프(rotary pump)를 이용하여 대기압~ $1 \times 10^{-3}$  Torr까지 배기할 수 있고, 확산 펌프(diffusion pump)를 이용하여  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$  Torr까지 진공배기가 가능하였다. 진공계이지는  $1 \times 10^{-4}$ 까지 측정이 가능한 컨벡트론 게이지(convectron gauge)와  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-9}$  Torr까지 측정이 가능한 이온 게이지(ion gauge)를 사용하였다. 챔버 내부로의 가스 도입은 MFC(mass flow controller) 및 GFC(gas flow controller)를 사용하였고, 도입되는 가스 유량은 0.1 sccm(standard cc per minute)단위까지 측정이 가능하였다. 최대 공급되는 유량은 각각 400 sccm으로 설정하였다.

**Fig. 5.1**의 Zn, Mg 박막 제작용 DC 스퍼터링 장치의 개략도에서 나타낸 것처럼 플라즈마의 생성에서 Zn 박막이 기판에 증착되는 원리는 다음과 같다. 봄베로 부터 나온 가스는 MFC를 통하여 챔버내부로 유입하게 된다. 타겟에 DC전원을 인가하면 기판과 타겟 사이에 플라즈마가 발생하고, Ar가스는 양이온으로 이온화 된다. 이때 Ar가스는 Zn 타겟 표면에 충돌하고, Zn 타겟 물질이 밖으로 튀어나와 부(-)로 인가된 SPCC 강판에 증착하게 된다. **Fig. 5.2**는 Zn증발입자의 활성화 및 이온화에 대한 것을 설명한 것으로서, DC 전원을 타겟이 부착된 음극 홀더(cathodic holder)에 인가하면 열전자(e)

가 발생하고, 발생된 열전자는 진공챔버 내부의 Ar가스 입자와 충돌하여 Ar 가스를 여기 상태와 이온화 시킨다. 이온화된  $Ar^+$ 은 Zn 타겟(target) 표면을 강하게 충돌하여 Zn가 이온화 및 활성화된 상태가 된다. 도입된 Ar가스에 의해 Zn 금속원자는 비탄성적으로 충돌이 일어나게 된다. 활성화된 Zn는 전자가 들뜬상태로 있다가 원래 상태로 돌아오면서 빛을 발광하게 되고, 기저 상태의 금속입자로 된다. 또한, 활성화된 Zn입자는 이온화가 되고, 전자를 발생하게 되거나 계속적인 활성화 상태를 유지하기도 한다<sup>(11-13)</sup>. 이와 같은 증착금속의 이온화 양상은 도입된 Ar 가스입자에도 발생한다. **Fig. 5.3**은 Mg 증발입자의 활성화 및 이온화에 대한 것을 나타낸 것이다. **Table 5.1**은 여러 원소들의 이온화 에너지를 나타내는 것으로서, Zn 및 Mg의 1차 이온화 에너지는 9.2 eV, 7.64 eV이고, 2차 이온화 에너지는 21.56 eV, 15.03 eV를 가진다. Zn 및 Mg이 이온화 되는 에너지를 가지게 되면 Zn와 Mg은 이온화 및 활성화 되어 타겟과 기관 사이에 글로우 방전(glow discharge)에 의한 플라즈마가 형성되게 된다. 활성화 및 이온화된 증착금속인 Zn 및 Mg은 기관 표면에 Ar가스 입자, Zn와 Mg 클러스터 덩어리 등과 같이 증착하게 된다. 부(-)로 인가된 기관표면에 -200 V의 바이아스 전압을 인가시켜 증착금속의 활성화가 촉진되도록 하여 Zn, Mg의 증착율을 높게 하였다.



**Fig. 5.1** Schematic diagram and vacuum chamber of DC sputtering apparatus

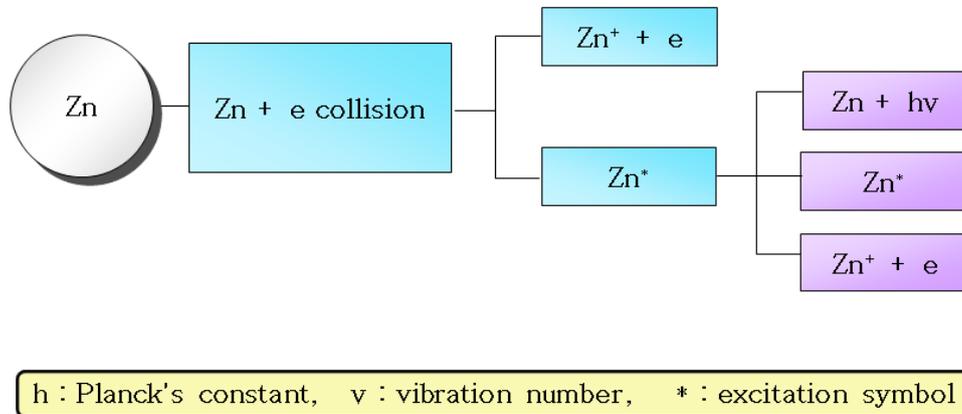


Fig 5.2 Ionization and activation state of Zn evaporation particle

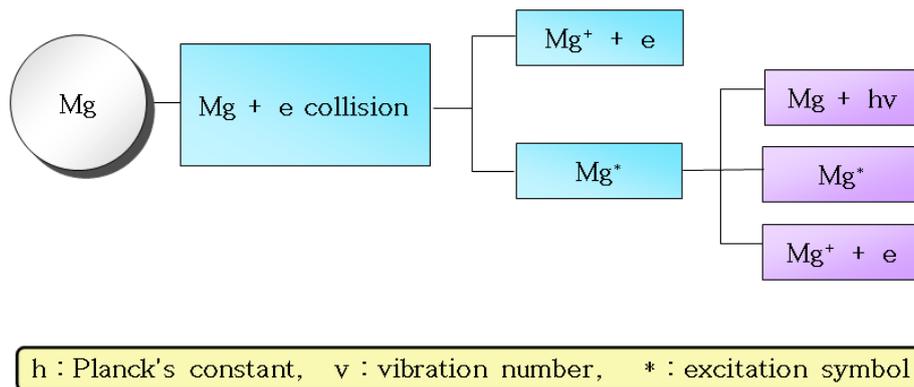


Fig 5.3 Ionization and activation state of Mg evaporation particle

**Table 5.1** Ionization energy of several elements

Element	$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$
	Ionization energy (eV)	
Fe	7.90	16.18
Zn	9.20	21.56
Mg	7.64	15.03
Al	5.94	18.85
Ar	15.68	27.64
N	14.51	29.41
N <sub>2</sub>	15.8	
O <sub>2</sub>	12.5	
H <sub>2</sub> O	13.0	

### 5.2.2 실험 재료

DC 스퍼터링에 사용되는 시험편은 타겟(target)과 기판(substrate)으로 구분할 수 있다. **Fig. 5.4**에 나타낸 것처럼 타겟으로 사용된 Zn, Mg, Al 시험편의 직경(R)과 두께(Th)는 4" Dia × 1/4" Th이고, **Table 5.2**에 나타낸 것처럼 Zn, Mg, Al 시험편의 상하좌우 직경의 두께(t)는 6.35mm, 중량은 88.03g인 시험편을 사용하였다. **Table 5.3**은 증착용 시험편인 SPCC강판과 Zn, Mg, Al 타겟에 대한 화학적 조성을 나타내었다. Zn, Mg, Al은 순도 99.99%의 고순도 타겟을 사용하였고, 증착용 시험편은 두께 1mm의 냉간압연강판(SPCC, JIS 3141)을 사용하였다. 증착용 시험편은 가로, 세로 30×70으로 절단하여 내수 연마지로 #400~#2000까지 순차적으로 연마를 하였다. 샌드 페이퍼(sand paper)로 연마후 0.6 μm, 0.1 μm의 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)분말을 이용하여 증착용 시험편을 경면연마 하였다. 증착용 시험편에는 산화물과 유

지성분 등의 오염물질이 부착되어 있어서 이러한 불순물을 제거하지 않고 증착하게 되면 코팅층의 불균일, 밀착성 저하, 아크(arc) 발생 등의 문제점이 발생하게 된다. 따라서 이와 같은 문제점을 제거하기 위해서 탈지유에 30분간 침지후 아세톤, 알콜에 각각 30분씩 초음파 세척을 하여 불순물을 제거한 후 기판 홀더에 부착하였다.

### 5.2.3 Zn 및 Mg 박막의 제작방법

증착용 시험편인 SPCC 강판을 경면연마하고, 초음파 세척을 한후 진공챔버에 장착하였다. 로터리 펌프를 이용하여 진공챔버 내부를  $1 \times 10^{-3}$  Torr까지 충분히 배기 시킨다. 그후 확산 펌프를 이용하여  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 배기하여 챔버내부의  $O_2$ ,  $H_2O$  등의 불순물을 모두 제거하였다. 진공챔버에 57 sccm 정도의 Ar가스를 투입하여  $5 \times 10^{-2}$  Torr의 진공도를 형성한 후, 100 W의 DC 파워로 20분간 타겟 표면의 산화물 제거를 위해 셔터(shutter)를 닫은 상태에서 프리 스퍼터(pre-sputter) 작업을 실시 하였다. 그리고, 타겟 표면으로부터 튕겨나온 불순물을 제거하기 위해 챔버 내부의 오염물질을 로터리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 배기 시켰다. 이온 붐바드먼트 클리닝(ion bombardment cleaning)작업을 위해 진공챔버에 57 sccm 정도의 Ar가스를 투입하여  $5 \times 10^{-2}$  Torr의 진공도를 형성한 후, 바이아스 전압은 -300 V, 전류는 650 mA를 공급하여 20분간 기판 및 증착용 시험편에 대해 산화물 및 오염물질 제거 작업실시 하였다. **Table 5.4**는 Zn박막을 제작하기 전의 프리 스퍼터 및 이온 붐바드먼트 클리닝에 대한 조건을 나타내었다.

Zn, Mg 타겟, SPCC 강판, 기판 등을 클리닝한 후, 진공챔버를  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 충분히 배기하여 불순물을 제거하였다. **Table 5.5**, **Table 5.6**은 Zn, Mg 박막의 증착조건을 나타낸 것으로서, Ar가스를 90 sccm을 투입하여 진공챔버 내부의 진공도를  $5 \times 10^{-1}$  Torr로 만든 다음, DC 파워를 500 W 인가하여 20분간 Zn 증착막을 제작하였다. 또한, Ar가스를 45 sccm을 투입하고 진공챔버 내부의 진공도를  $5 \times 10^{-2}$  Torr로 하여 Zn, Mg 증착막을 제작하였고, Ar 가스를 20sccm을 투입하고 진공챔버 내부의 진공도를  $5 \times 10^{-3}$  Torr로 하여 Zn, Mg 증착막을 제작하였다. 이와 같은 방법으로 Zn 증착막과 SPCC

강판 사이에 Mg의 중간층과 Al 중간층을 삽입하여 Zn 박막을 제작하였다. 또한, Mg 증착막과 강판 사이에 Zn의 중간층과 Al 중간층을 삽입하여 Mg 박막을 제작하였다. 이때 Zn, Mg 타겟에 인가된 전압과 전류는 Ar가스에 대한 Zn, Mg의 스퍼터율을 고려하여 인가 하였다.

Zn, Mg 박막을 제작한 후에는 진공챔버 내부에 진공도  $1 \times 10^{-6}$  Torr를 유지한 상태로 2시간 동안 시효강화를 실시 하였다. 이것은 제작된 코팅막을 챔버로부터 바로 꺼내면 안정화 되지 않은 증착막이 벗겨지는 현상이 일어나는 것을 방지하기 위함이다. 즉, 충분히 가열된 시험편을 진공챔버 내부에서 서서히 냉각시켜 증착막의 안정화를 위해서 실시하였다. 또한, 박막의 Zn, Mg 박막을 제작하기 전에 76×26 mm의 코닝 글래스(corning glass)에 충분한 예비 실험을 실시한 후, 증착 실험을 실시하였다<sup>(14-15)</sup>. Fig. 5.5는 증착용 금속인 Zn 타겟의 플라즈마 형상을 나타낸 것으로서, 분홍색의 플라즈마 색깔을 나타내고 있고, 가스압 감소에 따라 플라즈마 색깔은 점점 열어지는 것을 확인 할수 있었다. Fig. 5.6은 Mg 타겟, 플라즈마 형상 등을 나타낸 것으로서, 플라즈마 색깔은 녹색을 보였다. Mg 플라즈마 가운데 색깔이 흰색을 나타낸 것은 이온화된 고밀도의 Mg 이온이 많이 밀집되어 온도가 상승했기 때문으로 사료된다.

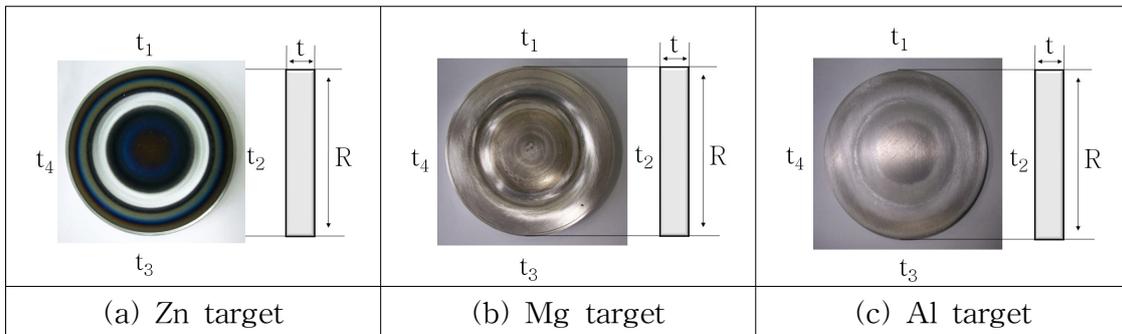


Fig 5.4 Shape of Zn, Mg, Al target for DC sputter

Table 5.2 Measurement result of Zn, Mg, Al target

Classification	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	R	Weight
Size	6.35mm	6.35mm	6.35mm	6.35mm	101.55mm	88.03g

**Table 5.3** 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) Evaporation metal : 99.99% Al

Element	C	Mn	P	S	Al
wt. %	<0.12	<0.5	<0.04	<0.045	balance

(d) Substrate specimen : Cold-rolled steel(SPCC)

Element	C	Mn	P	S	Si	Fe
Wt.%	<0.12	<0.5	<0.04	<0.045	-	balance

**Table 5.4** Pre-sputter and bombardment cleaning parameters of Zn, Mg thin film on the substrates

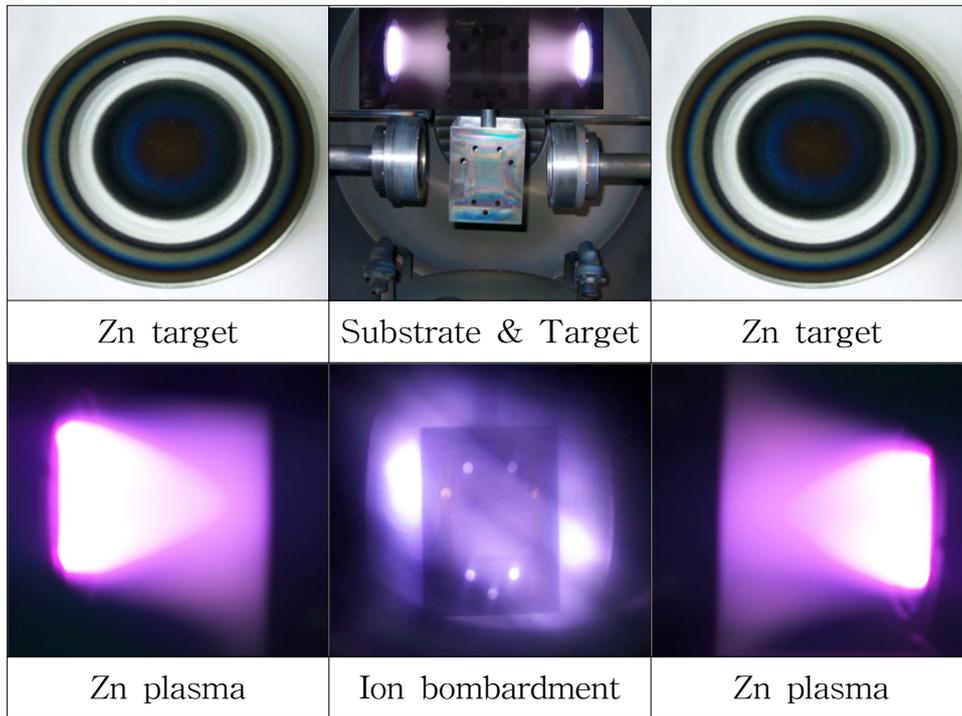
Sub.	Pre-sputter for target				Bombardment cleaning for substrate				
	Ar Gas (Sccm)	Power (W)	Vacum (Torr)	Time (min)	Ar Gas (Sccm)	Bias (V)	Current (mA)	Vacum (Torr)	Time (min)
SPCC	57	100	$5 \times 10^{-2}$	20	57	-300	650	$5 \times 10^{-2}$	20
	57	100		20	57	-300	650		20
	57	100		20	57	-300	650		20
	57	100	$5 \times 10^{-2}$	20	57	-300	650	$5 \times 10^{-2}$	20
	57	100		20	57	-300	650		20
	57	100		20	57	-300	650		20
	57	100	$5 \times 10^{-2}$	20	57	-300	650	$5 \times 10^{-2}$	20
	57	100		20	57	-300	650		20

**Table 5.5** Sputter parameters of Zn thin film on the substrates

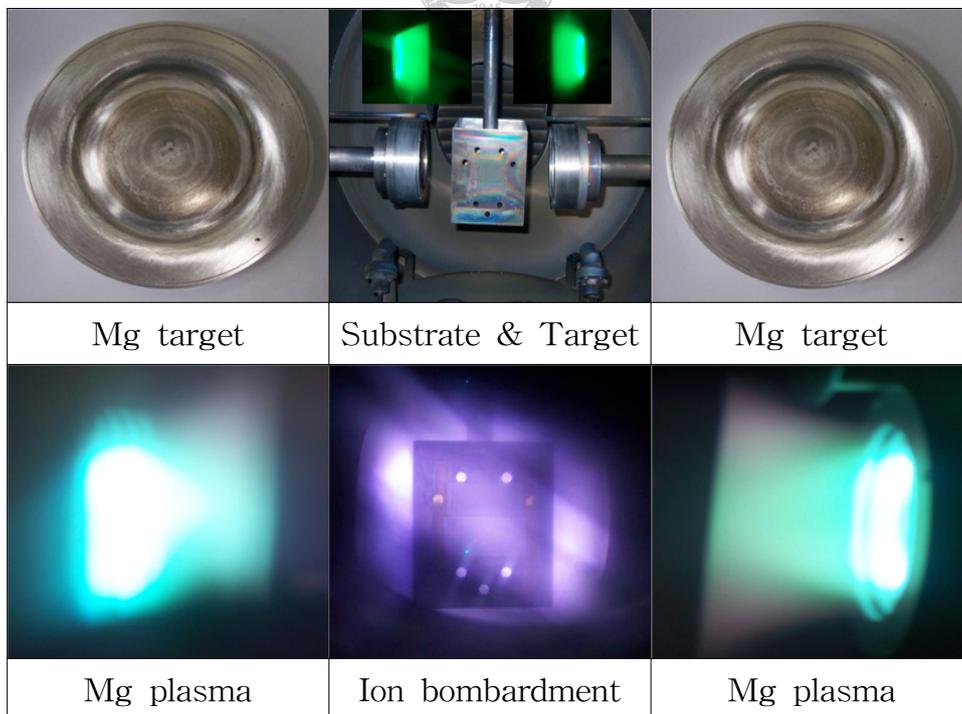
Sub.	Sputter for substrate							Schematic diagram
	Bias (V)	Vacum (Torr)	Ar Gas (Sccm)	Power (W)	Voltage (V)	Current (mA)	Time (min)	
SPCC	-200	$5 \times 10^{-1}$	90/400	500	242	1658	20	
		$5 \times 10^{-2}$	45/400	500	305	1680	20	
		$5 \times 10^{-3}$	20/400	500	349	1430	20	
	-200	$5 \times 10^{-1}$	90/400	500	242	1658	20	
		$5 \times 10^{-2}$	45/400	500	305	1680	20	
		$5 \times 10^{-3}$	20/400	500	349	1430	20	
	-200	$5 \times 10^{-1}$	90/400	500	242	1658	20	
		$5 \times 10^{-2}$	45/400	500	305	1680	20	
		$5 \times 10^{-3}$	20/400	500	349	1430	20	

**Table 5.6** Sputter parameters of Mg thin film on the substrates

Sub.	Sputter for substrate							Schematic diagram
	Bias (V)	Vacum (Torr)	Ar Gas (Sccm)	Power (W)	Voltage (V)	Current (mA)	Time (min)	
SPCC	-200	$5 \times 10^{-1}$	90/400	500	269	1870	20	
		$5 \times 10^{-2}$	45/400	500	288	1720	20	
		$5 \times 10^{-3}$	20/400	500	328	1580	20	
	-200	$5 \times 10^{-1}$	90/400	500	269	1870	20	
		$5 \times 10^{-2}$	45/400	500	288	1720	20	
		$5 \times 10^{-3}$	20/400	500	328	1580	20	
	-200	$5 \times 10^{-1}$	90/400	500	269	1870	20	
		$5 \times 10^{-2}$	45/400	500	288	1720	20	
		$5 \times 10^{-3}$	20/400	500	328	1580	20	



**Fig. 5.5** Plasma photograph of Zn target by DC sputter



**Fig. 5.6** Plasma photograph of Mg target by DC sputter

## 5.2.4 Zn 및 Mg 박막의 특성 분석 및 평가

EDS를 이용하여 Zn, Mg 박막의 원소성분 분석을 하였고, FE-SEM을 이용하여 Zn, Mg 박막의 표면 물포로지를 특성을 관찰하였고, HR-XRD로 결정구조를 분석하였다. 또한, 0에서 10 N의 하중을 연속적으로 가한 스크래치 테스트를 통하여 기판과 Zn, Mg 박막의 밀착력을 분석하였고, 분극장비를 통하여 양분극 분석을 실시하였다. 각각의 특성 분석 및 평가하는 방법은 다음과 같다.

### (1) Zn 및 Mg 박막의 표면 조성원소 분석

Zn, Mg 박막의 표면 조성원소를 분석하기 위하여 주사형 전자현미경 (SEM, Hitach S-4200, 규격 MAX :  $\times 300,000$ )에 장착된 EDS를 이용하여 분석을 실시하였다. 제작된 시험편을 1,000배로 확대하여 SEM 촬영 후, 라인 분석을 하였다.



### (2) Zn 및 Mg 박막의 물포로지 관찰

Zn, Mg 박막의 기하학적인 표면 물포로지를 관찰하기 위해서 일본 히타치사의 JSM-840A 모델인 주사형 전자현미경으로 표면 및 단면을 측정하였다. 측정하기 전에는 시험편에 Au과 C을 이용하여 스퍼터링을 2분간 실시하였다. 이것은 전자총에 의한 전자의 입사로 SEM사진 흘림현상과 선명도를 확보하기 위해서 실시하였다. 표면의 물포로지 관찰은 배율을 일정하게 하고, 20 kV의 전압을 인가하고, 시험편과 렌즈와의 거리를 10 mm로 하여 관찰하였고, 단면의 물포로지 관찰은 액체질소에 10분간 침지한 후, 취성파괴시켜 시험편의 크기에 따라 렌즈와의 거리를 조절하여 측정하였다.

### (3) Zn 및 Mg 박막의 결정구조 분석

결정구조학적 결정배향성을 분석하기 위해서 독일의 Bruker AXS D8

advance의 장비를 이용하여 Zn, Mg 박막을 분석하였다. 이때 X-ray tube의 인가된 출력은 1.6 kW, X선은 Cu ka, 필터는 K-β로 하였다. 주사속도는 0.02 sec/step, 2 θ의 범위는 30~50°로 하여 분석을 실시하였다.

#### (4) Zn 및 Mg 박막의 밀착력 평가

밀착력 평가는 CSEM JRST022 모델의 장비를 이용하여 스크래치 테스트를 실시한후, 음향신호, 임계하중, 마찰계수, 마찰력 등을 분석하였다. 인가된 하중은 0~10 N으로서 하중을 주기적으로 인가하여 표면의 파괴형상을 관찰하였다. 다이아몬드 압자에 의해 파괴되는 형상은 광학현미경을 통하여 촬영하였고, 스크래치 길이는 8 mm, 다이아몬드 압자의 이동속도는 0.1 mm/sec로 하였다.

#### (5) Zn 및 Mg 박막의 내식특성 평가

전기화학적 내식특성 평가를 위해서 미국 감리사의 CMS100 종합 부식시스템을 이용하여 양분극을 측정하였다. 3극계 전극을 이용하여 약 1시간 동안 Zn, Mg 박막을 침지하여 부동태 산화피막을 제거한 후, 주사속도 1 mV/s, 분극되는 전위값은 -0.05 V~1.5 V로 설정하여 양분극 곡선을 측정하였다. 3극 전극계의 분극전지는 Zn, Mg의 작동전극(working electrode)과 대전극(counter electrode)으로 백금을 사용하였고, 기준전극으로는 은/염화은 전극(silver-silver chloride electrode, SSCE)을 이용하여 측정하였다. 그리고, 시험편은 1 cm×1 cm로 절단한 후, 에폭시 수지로 절연하여 실험을 실시하였다.

### 5.3 실험결과 및 고찰

#### 5.3.1 Zn 및 Mg 박막의 원소조성 분석

##### (1) Zn 박막의 원소조성 분석

여러 가지 가스압 조건에 따라 제작된 Zn 박막의 원소 조성비(wt. %)를 분석해 보았다. Fig 5.7은 바이아스 전압을 -200 V로 인가한후 Mg, Al 중간층을 삽입하고, 여러 가지 가스압에 따라 제작한 Zn 박막의 원소조성 분석에 대한 그래프를 나타내었다. 중간층을 삽입하지 않고, SPCC강판 위에 제작한 Zn 박막은 O<sub>2</sub>의 함량이 3.79~6.23 wt.%로 나타났고, 주 증착금속인 Zn는 93.77~96.21 wt.%로 나타났다. 여기서, 가스압이 증가함에 따라 O<sub>2</sub>의 함량이 낮게 나타나고, Zn의 함량이 높게 나타났다. 진공도 조절용으로 사용되는 Ar 가스는 불활성 가스로서 반응이 없는 것으로 생각할 수 있으나, 본 실험에서 Ar 가스는 Zn막 형성을 방해하는 흡착인hib이터로 생각할 수 있다. 따라서 가스압이 증가할수록 흡착 인히비션의 역할을 증가될 것이다. Al 중간층을 삽입한 Zn 박막의 EDS 분석결과 O<sub>2</sub>는 2.67~10.87 wt.%이고, Zn는 80.63~94.68 wt.%로 분석되었다. Mg 중간층을 삽입한 Zn 박막의 EDS 분석결과 O<sub>2</sub>는 2.52~8.37 wt.%이고, Zn는 79.65~87.48 wt.%로 분석되었다. O<sub>2</sub>가 검출되는 것은 Zn박막을 제작한 후, 대기중의 O<sub>2</sub>가 표면의 Zn와 산화물을 형성하여 분석된 것이다. Fig. 5.8은 Zn, Mg 중간층을 삽입하고, 바이아스 전압이 -200 V에서 제작한 Zn 박막의 분석 결과를 나타내고 있다. 분석결과, 가스압이 증가함에 따라 제작된 Zn 박막일수록 Zn의 함유량이 증가하는 것을 알수 있다. Zn 박막을 제작하기 위해서는 Ar 가스를 투입하여 박막을 제작하게 된다. 투입된 Ar 가스는 흡착인hib이터로서 작용하여 Zn 중심의 박막형성에 방해하는 역할로서 작용하게 된다. 즉, Ar 가스압이 증가될수록 흡착인hib이터로 작용하는 Ar 가스는 O<sub>2</sub>입자가 SPCC 기판에 도달하기 전에 에너지 변환에 의한 방해 역할을 하게 된다. 기판상에 Zn 박막이 형성되는 동안에 진공도 조절용 Ar 가스는 가스압이 증가할수록 Zn 박막의 형성을 방해하는 흡착인hib이터의 역할이 증가하게 된다. O<sub>2</sub>입자도 흡착인hib이터로 고려 할수 있으나, Ar 가스에 비해 상대적인 양이 너무 적어 Zn증착막에 형성되는 확률은 그만큼 낮아지게 된다. 이와 같이 막형성이 극히 일부분만 존재하는 O<sub>2</sub>는 대기중에 노출시 산화피막 형성에 따른 기지 역할을 하게된다. 따라서, 가스압이 증가할수록 증착된 Zn 박막은 상대적으로 O<sub>2</sub>의 함량이 감소하는 반면에 Zn의 함량이 증가하는 것으로 사료된다.

Thin film	Ar gas pressure	Graph	Element(%)				Schematic		
			O	Zn	Al	Mg			
Fe+Zn	$5 \times 10^{-1}$		O	3.79	96.21	-	-		
			X	-	100	-	-		
	$5 \times 10^{-2}$		O	4.52	95.48	-	-		Zn
			X	-	100	-	-		Fe
	$5 \times 10^{-3}$		O	6.23	93.77	-	-		
			X	-	100	-	-		
Fe+Al+Zn	$5 \times 10^{-1}$		O	2.67	94.68	2.65	-		
			X	-	93.80	6.20	-		
	$5 \times 10^{-2}$		O	9.54	84.25	6.21	-		Zn
			X	-	80.79	19.21	-		Al
	$5 \times 10^{-3}$		O	10.87	80.63	8.50	-		Fe
			X	-	87.17	12.83	-		
Fe+Mg+Zn	$5 \times 10^{-1}$		O	2.52	87.48	-	10.00		
			X	-	95.21	-	4.79		
	$5 \times 10^{-2}$		O	5.48	81.38	-	13.14		Zn
			X	-	89.12	-	10.88		Mg
	$5 \times 10^{-3}$		O	8.36	79.65	-	11.99		Fe
			X	-	88.21	-	11.79		

Fig. 5.7 EDS graphs of Zn thin film deposited at various Ar gas pressure in bias voltage  $-200$  V

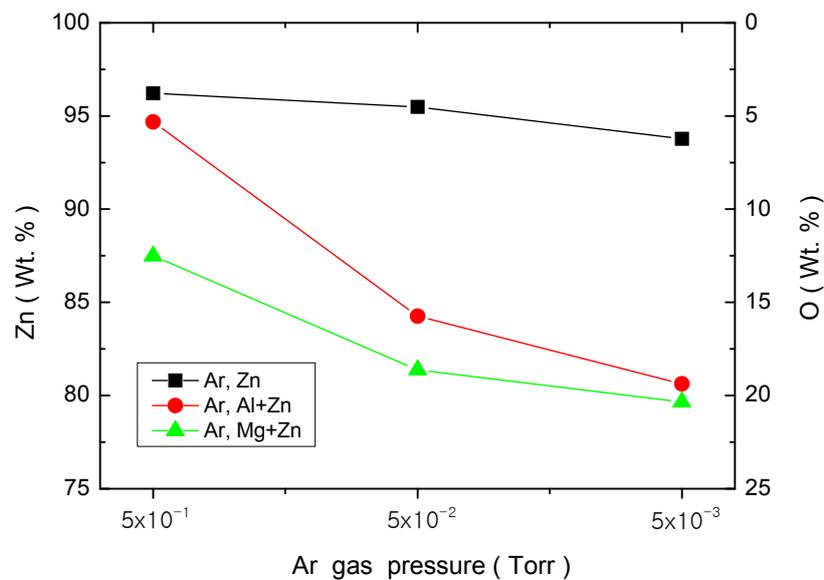


Fig. 5.8 EDS analysis result of Zn thin film deposited at various Ar gas pressure in bias voltage  $-200$  V

## (2) Mg 박막의 원소조성 분석

중간층을 삽입한 Mg 박막의 원소조성에 대한 분석 결과는 Fig. 5.9이고, Fig. 5.10은 Ar 가스압 증가에 따른 Mg 박막의 조성분석 결과 그래프를 나타내었다. 분석결과 Mg 성분과 O<sub>2</sub> 성분이 동시에 검출되었고, 가스압의 증가에 따라 중간층 유무에 관계없이 Mg 성분이 많이 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 나타내는 이유는 다음과 같다. 챔버내부의 진공도 조절용 가스인 Ar은 막의 성장을 방해하는 흡착 인히비터로서 생각할 수 있는데, 이것은 막의 성장을 방해하는 역할을 하게 된다. 따라서 가스압의 증가에 따라 흡착인히비션의 역할은 증대하게 되고, Mg의 막형성에 중요한 역할을 하게 된다. 또한, Mg은 getter 특성을 가지는 금속으로서 O<sub>2</sub>와의 흡착활성을 유도하는 역할과 주 증착금속으로서 막에 증착하는 역할을 동시에 수행하게 된다. 즉, Ar 가스압 증가에 따라 Mg과 O<sub>2</sub>와의 흡착활성유도에 방해가 받게 된다. Mg과 O<sub>2</sub>와 흡착 활성유도된 입자의 영향으로 막표면에 흡착되는 O<sub>2</sub>의 양은 상대적으로 감소하게 된다. 따라서 가스압 증가에 따라 O<sub>2</sub>의 양은 상대적으로 감소하는 반면에 Mg의 성분이 많이 검출되는 것으로 사료된다.

다음으로 바이아스 전압의 영향에 대해서 검토해 보면 다음과 같다. Mg이 증착이 일어날 때 바이아스 전압을 인가하면 이온화 금속 및 Ar 가스 이온은 바이아스 전압에 의해 가속되어 큰 운동에너지를 가지고 기판에 도달하게 된다. 이와 같이 바이아스 전압을 기판에 인가하면 스퍼터링 효과, 이온 주입효과, 원자이동 효과, 표면 가열 효과 등이 나타나 증착금속의 증착 확률이 높게 된다. 본 실험에서는 바이아스 전압을 일정하게 인가 하였으므로, 전체적인 Mg 함량이 기판에 부착되는 확률은 증가된 것으로 사료된다. 이와 같이 DC 스퍼터링에 의해 제작된 Mg 박막은 약전리 플라즈마를 형성하여 막이 형성된다. Mg은 전자와 충돌하여 여기상태와 전자로 나누어 지게 되고, 여기된 Mg은 발광 및 발열 등으로 방사선이 한후 중성입자인 Mg으로 되돌아 오거나, 들뜬 상태를 유지하거나, 이온화되어 플라즈마를 형성한다. 그러나 여기된 Mg 입자의 약 99 % 정도는 다시 중성입자로 되돌아 오기 때문에 바이아스 전압을 인가함으로써 플라즈마의 활성화를 유도할수 있게 된다.

Thin film	Ar gas pressure	Graph	Element(%)				Schematic	
			O	Zn	Al	Mg		
Fe+Mg	$5 \times 10^{-1}$		O	2.73	-	-	97.27	
			X	-	-	-	100	
	$5 \times 10^{-2}$		O	6.54	-	-	93.46	
			X	-	-	-	100	
	$5 \times 10^{-3}$		O	6.57	-	-	93.43	
			X	-	-	-	100	
Fe+Al+Mg	$5 \times 10^{-1}$		O	2.52	-	2.29	95.19	
			X	-	-	2.58	97.42	
	$5 \times 10^{-2}$		O	2.87	-	2.33	94.80	
			X	-	-	2.51	97.49	
	$5 \times 10^{-3}$		O	20.73	-	2.15	77.12	
			X	-	-	3.71	96.29	
Fe+Zn+Mg	$5 \times 10^{-1}$		O	6.54	87.75	-	84.71	
			X	-	11.49	-	88.51	
	$5 \times 10^{-2}$		O	10.68	10.37	-	80.88	
			X	-	19.86	-	80.14	
	$5 \times 10^{-3}$		O	14.10	22.54	-	63.36	
			X	-	28.01	-	71.99	

Fig. 5.9 EDS graphs of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

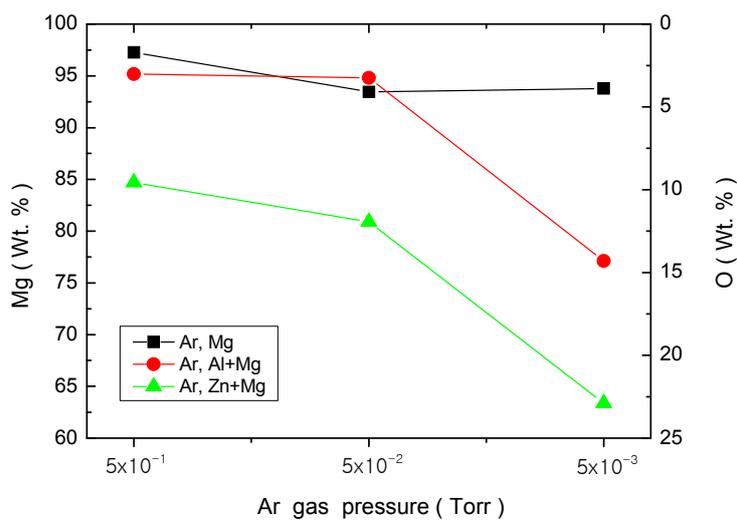


Fig. 5.10 EDS analysis result of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

### 5.3.2 Zn 및 Mg 박막의 몰포로지 분석

#### (1) Zn 박막의 몰포로지 분석

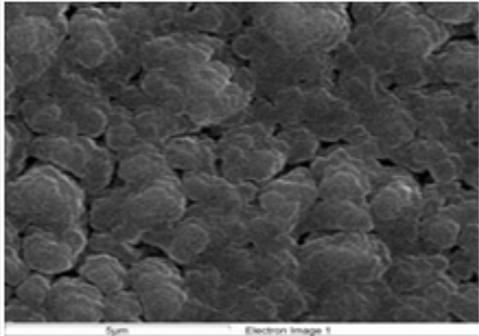
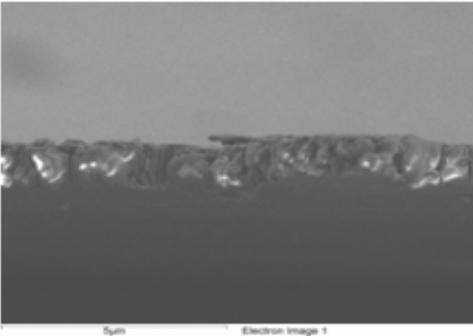
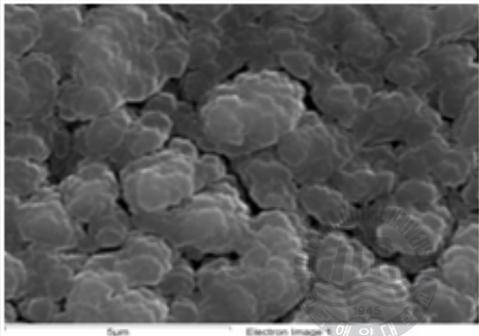
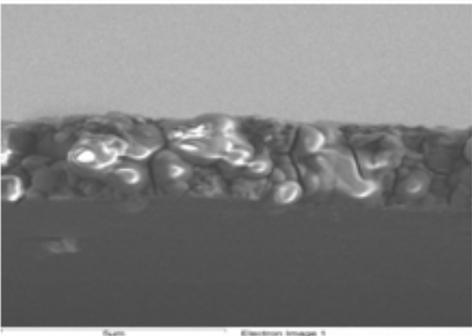
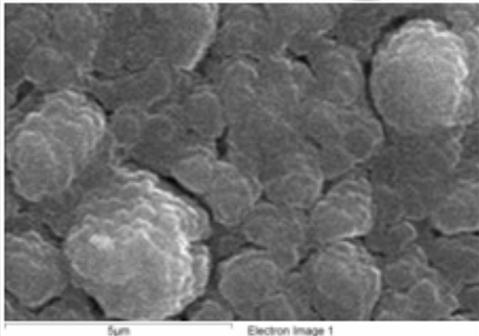
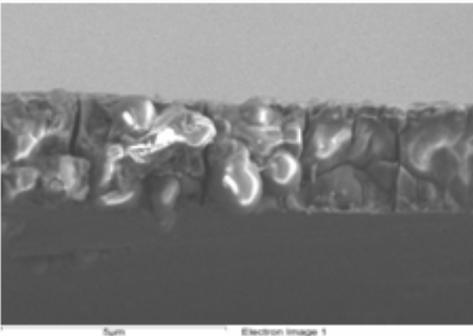
여러 가지 증착조건에 따라 제작된 Zn 박막은 다양한 형태의 몰포로지가 형성된다. 몰포로지에 중요한 변수로 작용하는 것은 바이아스 전압, 가스압, 증착속도, 기판의 온도, 이온화 전류 변화 등이 있다<sup>(16-18)</sup>. 이와 같은 여러 조건 중에서 본 실험에서는 바이아스 전압을 일정하게 하고, 진공도를 변화시켜 Zn 박막을 제작하여 그 형성 몰포로지를 관찰하여 보았다. Fig. 5.11은 바이아스 전압을 -200 V로 일정하게 하고, Ar 가스를 변화시키면서 SPCC 기재위에 제작한 Zn 박막의 표면 및 단면 몰포로지 사진을 나타내고 있다. Ar 가스압의 증가에 따라 결정립계를 중심으로 결합이 보여지지만, 표면 몰포로지는 작아지는 경향을 보이고 있다.

이상과 같은 표면 및 단면의 몰포로지 형상을 결정구조학적 결정배향성과 연결하여 설명하면 다음과 같다. Ar 가스압이 증가할수록 표면에너지가 높은 (002)면에 흡착 인히비터로 작용하는 Ar 가스가 우선적으로 흡착하게 된다, 따라서 표면에너지가 높은 (002)면은 결정성장이 방해되고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면은 결정성장이 활발히 진행된다. 따라서 표면에너지가 낮은 (101)면 중심의 볼머 웨버(Volmer-Weber) 성장이 일어나기 때문에 핵생성 위주의 결정입자의 크기는 작아지는 것으로 사료된다. 즉, 가스압이 증가함에 따라 형성된 Zn 박막은 기판부근에 증가한 Ar 가스입자와 같은 흡착인히비터에 의해 Zn 입자가 표면에서 이동하는 확산에너지와 원자 이동도가 감소하게 된다. 따라서, 표면에너지가 높은 (002)면에 다수의 흡착인히비터가 흡착하게 되고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면에 Zn 중심의 결정성장이 일어난다. 이와 같이 Ar 가스입자에 의한 결정성장이 방해받게 되어 핵성장 보다는 핵생성 위주의 막이 형성되어 결정립은 미세화 되는 것으로 사료된다.

또한, 바이아스 전압의 영향에 대해서 살펴보면 다음과 같다. 바이아스 전압의 인가에 의해 이온화 및 활성화된 원자의 운동에너지에 의해 기판표면에서 원자 이동효과와 가열효과가 증가되고, Zn 박막의 표면에 흡착물의 탈

리를 발생하는 스퍼터 효과가 발생하게 된다. 즉, 원자이동의 증가에 따라 표면 확산이 증가하게 되어 증착된 Zn의 결정립은 바이아스 전압을 인가하지 않은 것보다 크게 된다. 본 실험에서 제작한 가스압 조건중 진공도가 낮은  $5 \times 10^{-1}$  Torr인 경우의 표면 morphology는 기관측에 증가한 흡착 인히비터인 Ar 가스의 영향으로 증착입자의 표면확산 및 표면 이동도가 감소되어 결정립이 작아지는 것으로 사료된다. 즉, 증착입자의 표면에너지의 감소는 결정 성장보다는 결정립 생성위주의 막이 형성되어 상대적으로 미세한 결정립이 생성되는 것으로 사료된다. 따라서, 바이아스 전압을 인가하지 않은 것보다 인가하는 경우에 증착막에 바이아스 효과를 얻을 수 있다. 이와 같은 바이아스 효과는 증착금속인 Zn와 진공도 조절용 Ar 가스가 바이아스 전압의 전위차에 의해 가속되어 기관표면에 운동에너지를 가지고 증착한다. 또한, 바이아스 전압의 인가에 의해 기관 표면에는 이온 봄바드먼트 클리닝이 일어난다. 동시에 스퍼터링 효과, 핵형성 촉진효과, 원자 이동도 증가, 이온주입 효과, 표면가열 효과 등이 발생하여 증착원자 및 흡착 인히비터의 이온화 및 활성화에 중요한 영향을 미치는 것은 물론 표면 morphology의 생성에도 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다. 단면의 형상은 가스압의 증가에 따라 단면의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 증착막의 결정립 미세화에 따른 핵성장 위주의 막이 형성됨으로서 단면의 두께도 감소하는 것으로 사료된다. **Fig. 5.12**는 SPCC모재위에 Al 중간층을 삽입하여 제작한 후, 바이아스 전압을  $-200$  V로 일정하게 하고, Ar 가스를 변화시키면서 SPCC 모재위에 제작한 Zn 박막의 표면 및 단면의 morphology 사진을 나타내고 있다. Ar 가스압의 증가에 따라 표면 morphology는 작아지는 경향을 보이고 있다. 결정입자의 형태를 보면, 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr인 경우의 표면 morphology는 결정립이 미세하면서 결정립이 뭉쳐져 하나의 덩어리 형태인 아몰포스 구조도 나타난다. 이와 같이 미세한 결정립이 서로 성장해 가면서 충돌하여 더 이상 성장하지 못하면서 아몰포스 구조로 나타나는 것으로 사료된다. 그러나, 진공도를 높은 상태의 morphology를 보면 다음과 같다. 즉, 가스압이  $5 \times 10^{-2}$  Torr,  $5 \times 10^{-3}$  Torr인 경우의 표면 morphology는 조밀육방정 구조인 HCP 구조의 형태를 나타내고 있다. Zn의 결정입자구조가 HCP 구조이므로 강판위에 제작된 결정입자는 명확한 HCP 구조가 나타나야 하지만, Ar 가스를 포함한 잔존가스와

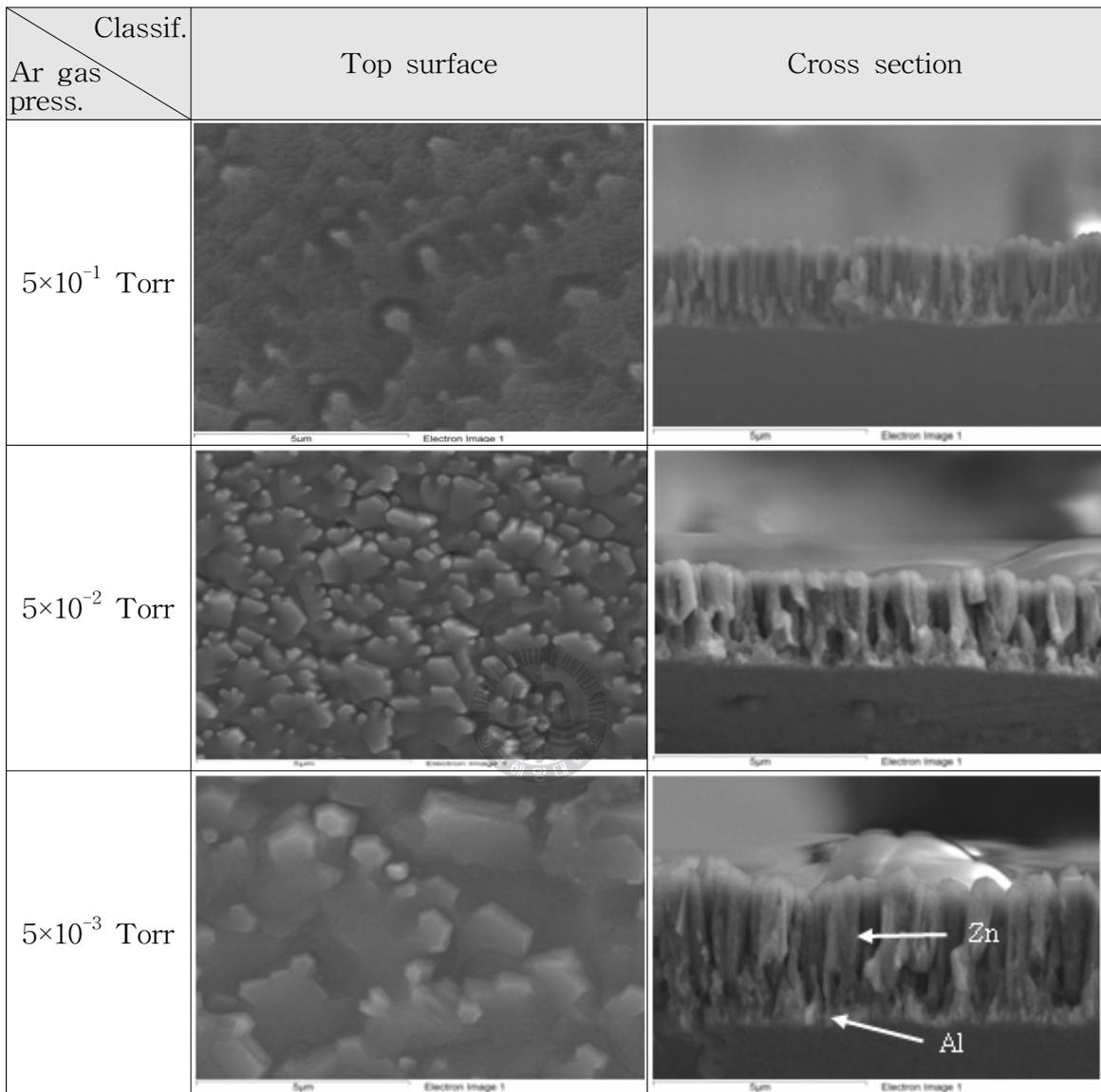
중간층으로 제작된 단순정육면체(simple cubic), 면심입방격자(FCC)구조, 체심입방격자(BCC)의 다양한 격자구조를 나타내는 Al 중간층의 영향으로 모양이 일정하지 않는 HCP 구조가 형성되었다. 즉, 결정구조는 원자들의 한 세트와 격자로 구성된다. 이것으로 형성된 결정구조와 결정구조의 대칭성은 전자의 밴드구조, 벽개성(cleavage, 갈라짐 현상), 시각적인 성질을 결정짓는 중요한 역할을 하게 된다. 따라서, 중간층으로 제작된 Al의 다양한 결정구조 위에 형성되는 Zn는 단위 정(unit cell)의 테두리 사이의 길이와 단위정의 각인 격자변수(lattice parameters)가 변하면서 각이 일정한 육방정구조가 아닌 다각형의 육방정구조로 형성된 것으로 사료된다. **Fig. 5.13**은 SPCC모재위에 Mg 중간층을 제작한 후, 바이아스 전압을  $-200$  V로 일정하게 하고, Ar 가스를 변화시키면서 SPCC 모재위에 제작한 Zn박막의 표면 몰포로지 사진을 나타내고 있다. Al중간층을 삽입하여 제작한 Zn/Al 박막과 달리 Zn/Mg 박막의 표면 몰포로지는 원형에 가까운 HCP 구조를 나타내고 있다. **Fig. 5.14**는 SPCC모재위에 Al, Mg의 중간층을 삽입하여 제작한 후, 바이아스 전압을  $-200$  V로 일정하게 하고, Ar 가스를 변화시키면서 SPCC 모재위에 제작한 Zn, Zn/Mg, Zn/Al 박막의 표면 몰포로지 사진을 나타내고 있고, **Fig. 5.15**는 Zn, Zn/Mg, Zn/Al 박막의 표면 몰포로지 사진을 나타내었다. **Fig. 5.16**은 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기가 작아지는 Zn 박막의 몰포로지 크기를 나타낸 그래프를 나타낸 것이다. 이들 박막중 Al 중간층 위에 형성된 증착입자의 크기가 다른 막보다 결정입자의 크기가 상대적으로 작은 것을 알수 있다. **Fig. 5.17**은 Zn 박막의 단면의 크기를 나타낸 것으로서, 모재 위에 형성된 막, Al 중간층과 Mg 중간층 위에 형성된 막에 관계 없이 가스압의 증가에 따라 단면의 두께는 감소하는 것을 알수 있다. 이것은 가스압 증가에 따라 흡착인히비터로 작용하는 Ar 가스압의 영향으로 분석하면 다음과 같이 설명할 수 있다. Ar 가스압의 증가에 따라 표면에너지가 높은 면에 부착되는 Ar 가스압의 양은 점점 많아 지게 되므로서, 증착입자가 증착되는 확률은 표면에너지가 낮은 면으로 흡착하여 성장이 이루어 지게 된다. 계속된 성장은 서로가 충돌할 때 까지 이루어 지다가 성장이 멈추고, 새로운 핵이 생성되어 반복적으로 결정립이 형성하게 된다. 따라서 단면은 성장보다는 생성 위주의 막이 형성되어 단면의 두께는 감소하는 것으로 사료된다.

Classif. Ar gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-3}$ Torr		

**3 $\mu$ m**

(a) Bias voltage : -200 V

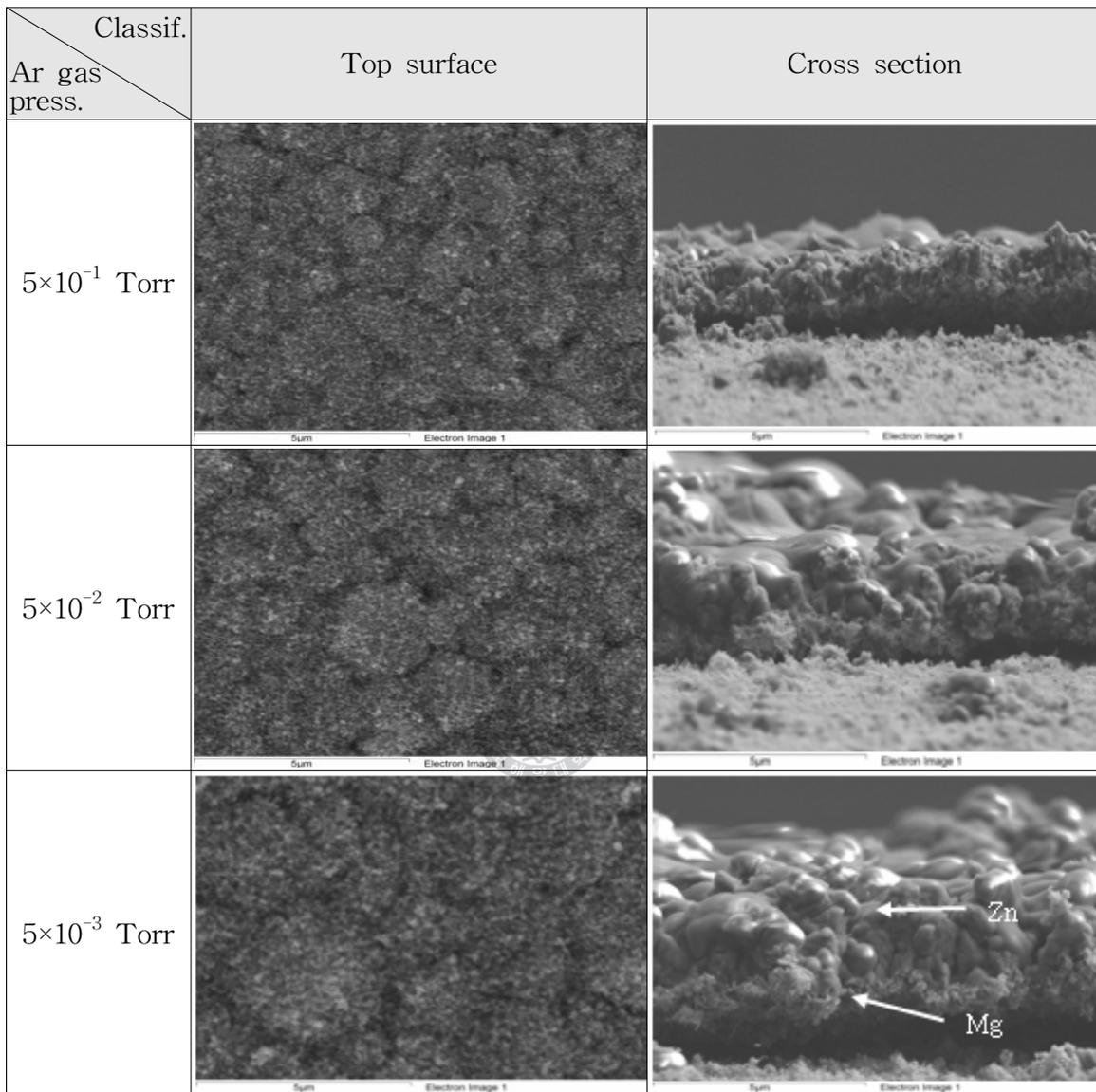
**Fig. 5.11** SEM photographs for top surface and cross section of Zn thin film deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate



3µm

(a) Bias voltage : -200 V

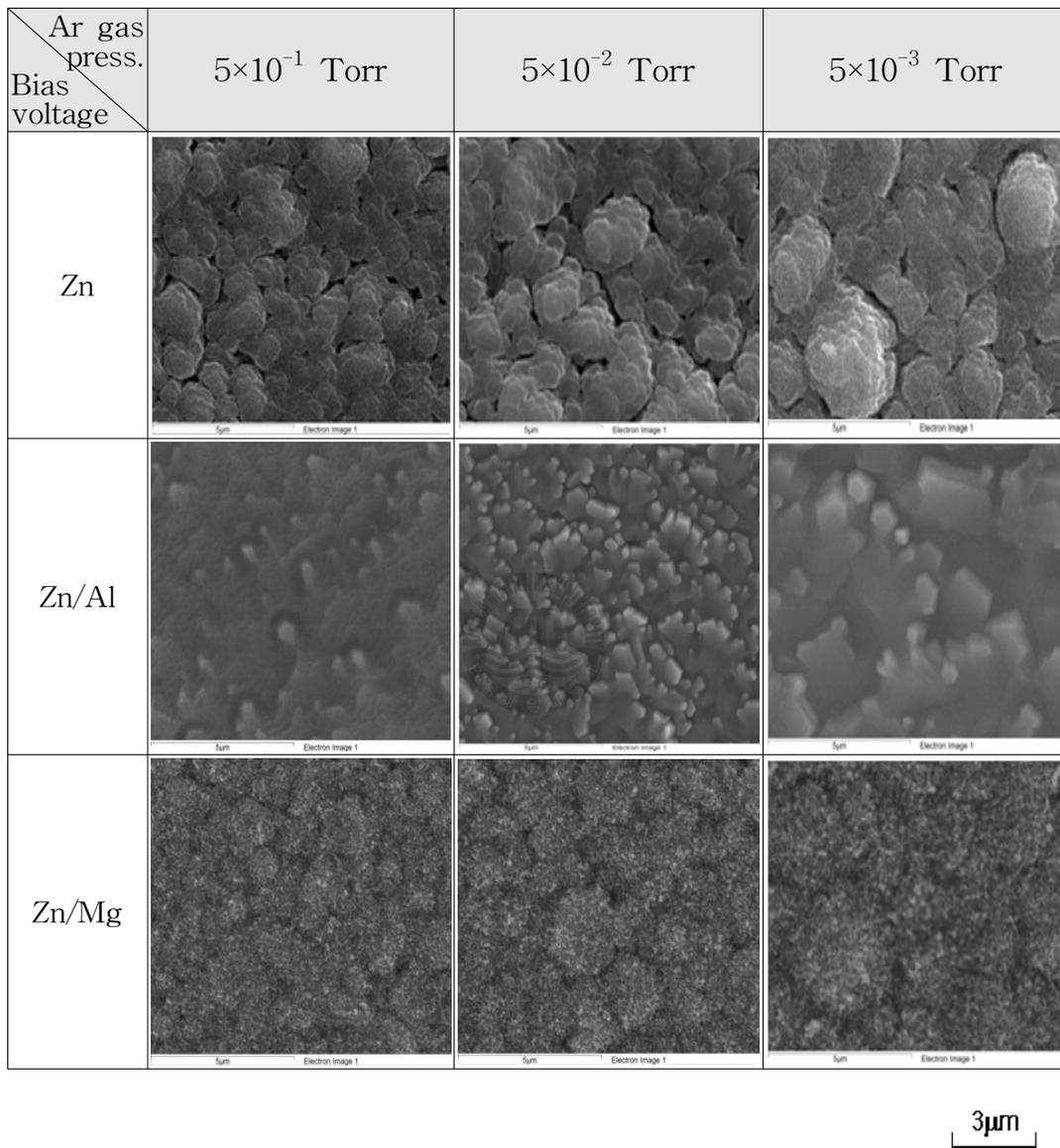
**Fig. 5.12** SEM photographs for top surface and cross section of Zn/Al thin film deposited at different Ar gas pressures on Al interlayer



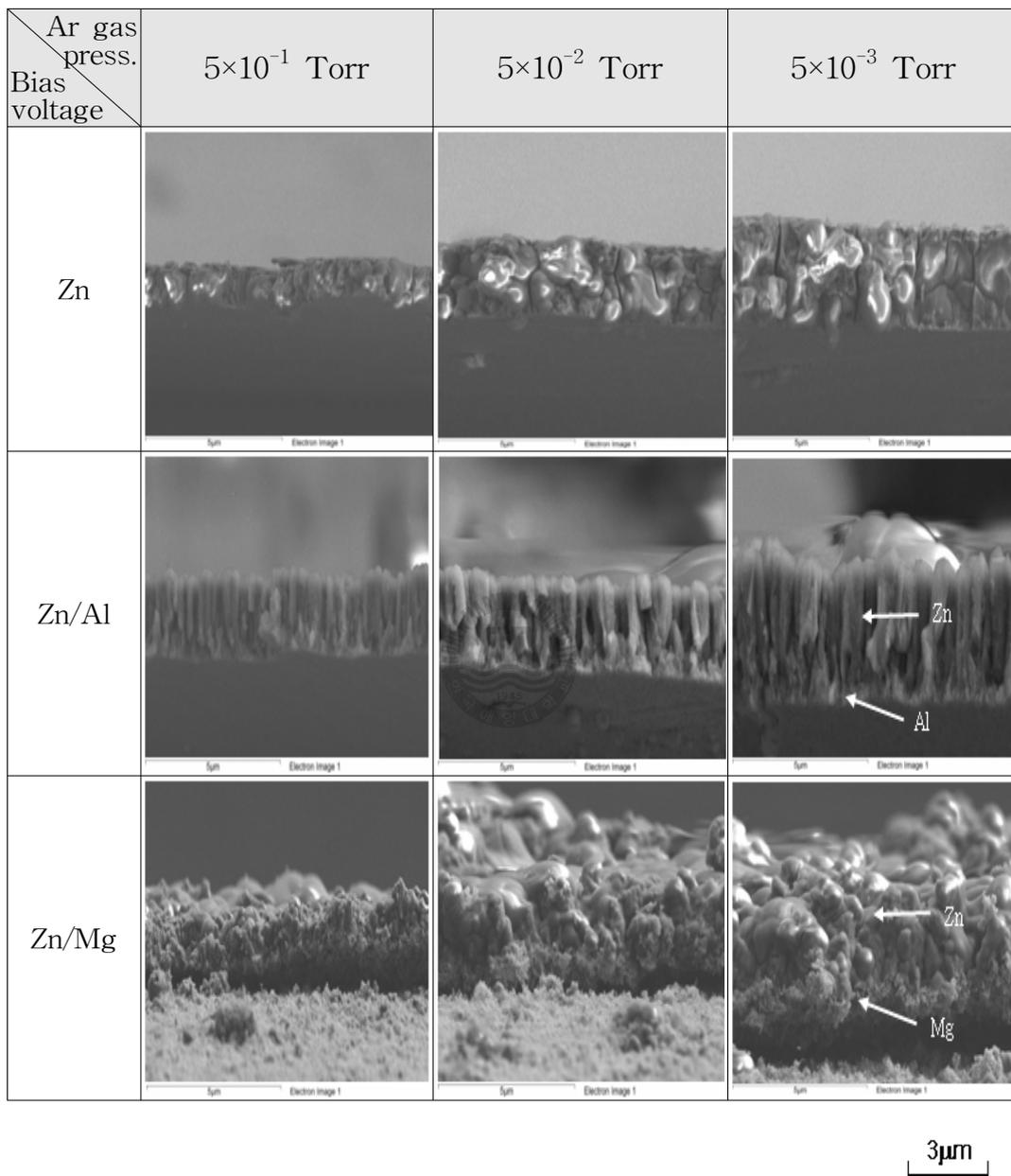
3µm

(a) Bias voltage : -200 V

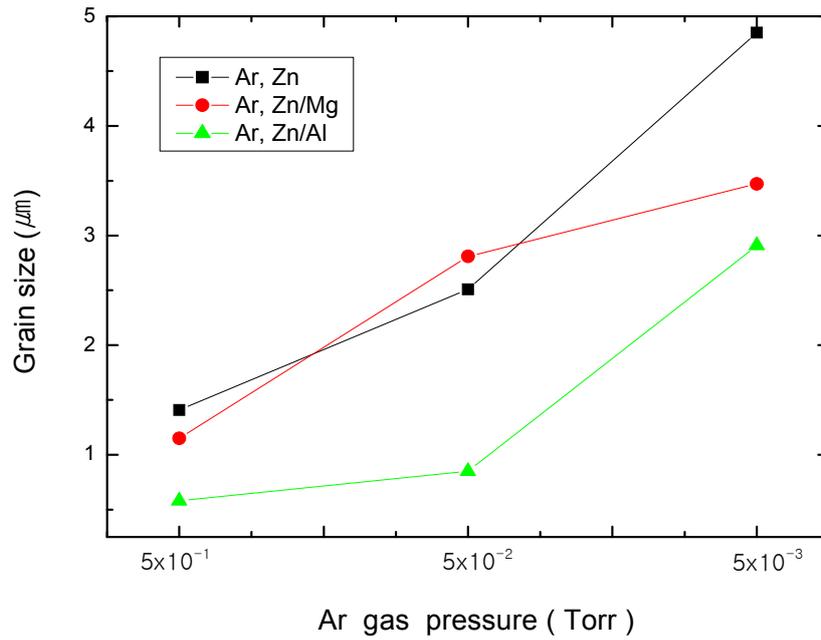
**Fig. 5.13** SEM photographs for top surface and cross section of Zn/Mg thin film deposited at different Ar gas pressures on Mg interlayer



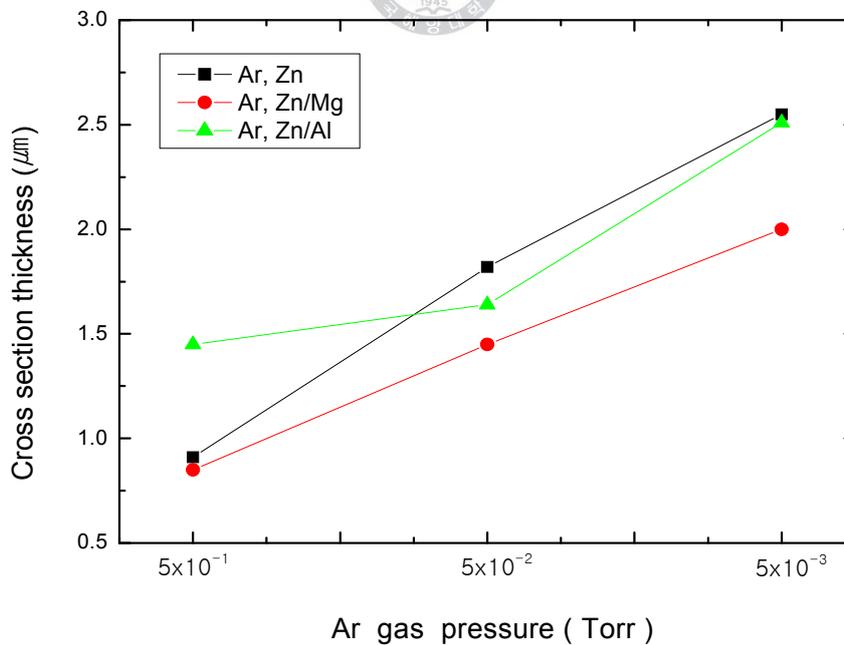
**Fig. 5.14** SEM photographs for surface morphology of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage  $-200\text{V}$



**Fig. 5.15** SEM photographs for cross section morphology of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage  $-200$  V



**Fig. 5.16** Grain size of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage  $-200$  V



**Fig. 5.17** Cross section thickness of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage  $-200$  V

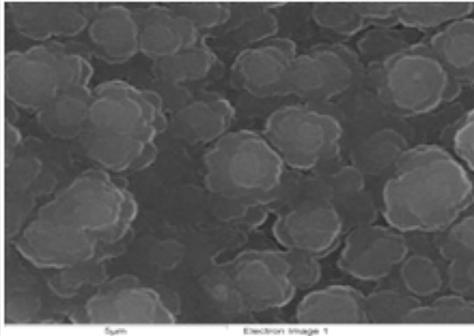
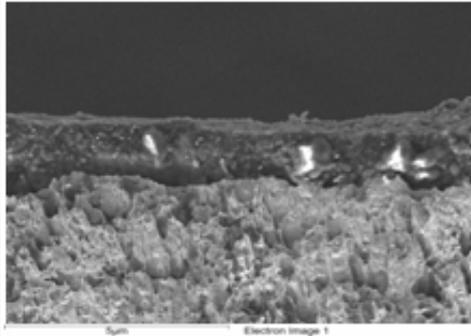
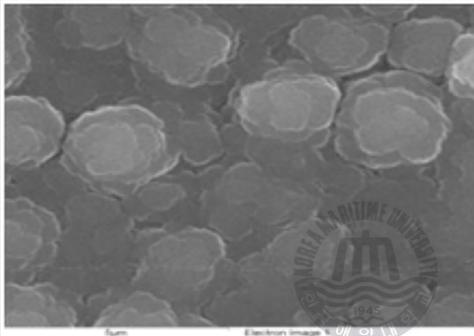
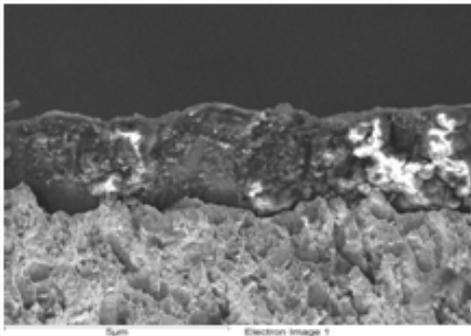
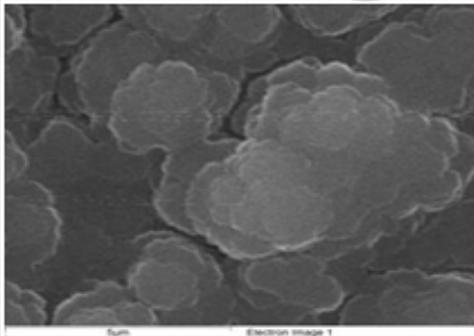
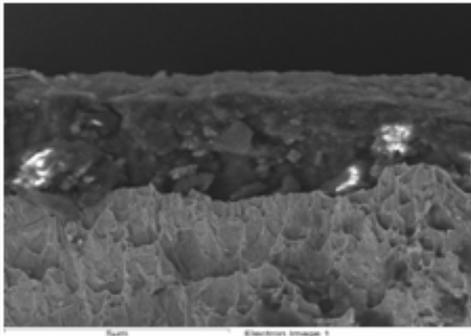
## (2) Mg 박막의 몰포로지 분석

일반적으로, 진공중에서 제작되는 막은 진공도, 바이아스 전압, 기관 온도 등에 따라 다양한 기하학적인 형태를 나타낸다. 또한, 증착물질 이외에 Ar과 같은 가스입자는 결정핵성장과 생성에 있어서 흡착하여 방해하는 일종의 흡착 인히비터 역할을 하게 된다<sup>(19-21)</sup>. 따라서, 생성된 박막의 몰포로지를 설명할 때는 이온과 증발원자의 열에너지에 의한 이동뿐만 아니라 Ar과 같은 잔류가스의 영향도 고려되어야만 한다. 이와 같이 본 논문에서 제작된 Mg 박막은 바이아스 전압을 일정하게 하고, Ar 가스압 변화에 따라 변화하는 Mg 박막의 몰포로지 변화를 분석하였다.

바이아스 전압을 일정하게 하고, 진공도 변화에 따라 제작된 박막의 표면 몰포로지 사진은 **Fig. 5.18~Fig. 5.21**에 나타내었다. 우선, **Fig. 5.18**은 바이아스 전압을 일정하게 하고, SPCC 기재위에 제작한 Mg 박막의 몰포로지를 나타낸 것으로서, Mg의 결정구조인 6각형의 HCP 구조에서 많은 결정핵들이 결합하여 다각형의 HCP 결정구조가 형성되었다. 또한, 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기는 점점 작아져 미세하고, 치밀한 조직이 형성되는 것을 알 수 있었다. **Fig. 5.19**는 Al 중간층을 삽입한 Mg 박막을 나타낸 것으로서, Mg의 전형적인 6각형의 HCP 구조를 나타내고 있다. 이것은 중간층으로 증착된 Al이 기관표면에서 먼저 성장하여 많은 결정핵이 생성되고, 이온 붐바드먼트 클리닝에 의해 Al 박막은 활성화적으로 되고, Al 박막 위에 Mg 입자들이 형성하면서 전형적인 HCP 구조의 막이 형성된 것으로 사료된다. 또한, 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기는 미세하고 치밀한 조직으로 변화되었다. **Fig. 5.20**은 Zn 중간층을 삽입하고 Mg을 증착한 막을 나타낸 것으로서, Fe 기관위에 증착한 Mg 박막보다 다각형이고, 여러개의 결정핵이 결합된 구조를 보이고 있고, 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아지는 현상을 나타내고 있다. **Fig. 5.21**은 중간층 유무에 따른 Mg 박막의 기하학적인 몰포로의 현상을 나타낸 것으로서 가스압의 변화에 따라 다양한 형태의 결정구조가 나타나는 것을 알 수 있다. **Fig. 5.22**는 가스압의 변화와 중간층 유무에 따라 제작된 Mg 박막의 단면 몰포로지를 나타낸 것으로서, Fe 기관 상에 제작된 Mg 박막의 단면은 미세한 형태로 보여지지만, 여러개의

주상정 구조가 결합된 형태를 나타내고 있다. 또한, **Fig. 5.23**은 바이아스 전압을  $-200\text{ V}$ 로 일정하게 하고, 가스압 변화에 따라 변화하는 결정입자의 크기를 나타낸 그래프로서 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기는 증가하는 것을 알 수 있고, Al 중간층을 삽입한 막이 결정입자의 크기가 가장 작은 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 가스압 증가에 따른 흡착인hibiter의 영향으로 핵성장보다는 핵생성위주의 막이 형성되었기 때문으로 사료된다. **Fig. 5.24**는 Mg 박막의 단면 두께를 나타낸 것으로서, Ar 가스압의 감소에 따라 증착막의 두께가 증가하는 것을 알 수 있다. 진공챔버 내부에 Ar 가스압이 감소(진공도 증가)함에 따라 흡착인hibiter의 양은 상대적으로 줄어들게 된다. 증착입자인 Mg은 타겟으로부터 스퍼터 되어 증착되는 동안 다양한 형태로 변화하게 된다. 먼저, Mg은 전자와 충돌하여 여기 상태로 되거나  $\text{Mg}^+$  이온과 전자로 나누어 지게된다. 이온화된  $\text{Mg}^+$  이온에서 플라즈마가 형성되기도 하지만, 여기된  $\text{Mg}^*$  입자는 덜뜬 상태로 있다가 원래 상태로 돌아오면서 방사천이를 하기도 한다. 그러나 대부분의 입자들은 Ar입자와 충돌하지 않으면서 여기상태인  $\text{Mg}^*$  입자로 존재하게 된다. 그러나 일부 Mg입자는 Ar 입자와 전자와 충돌하여  $\text{Mg}^+$  이온과 전자로 다시 분리되어 플라즈마가 지속된다. 그러나, Ar가스압이 감소하게 되면 Mg 입자의 평균자유행정(MFP)는 상대적으로 많이 길어지게 되고, 전자와의 충돌횟수도 그만큼 줄어들게 되어 플라즈마가 일어날 확률은 줄어들게 된다. 이와 같이 저온 플라즈마에 있어서 MFP의 증가는 증착막에 형성되는 Mg 이온의 양이 줄어드는 것을 의미하므로 증착막의 두께는 감소하게 된다. 그러나 흡착인hibiter로 작용하는 Ar가스압의 감소는 증착막이 표면에 흡착시 표면원자의 이동도(migration)나 확산(diffusion)을 증가시키는 결과를 나타내므로 **Fig. 5.21**에 나타낸 것처럼 결정입자의 크기는 크지게 된다. 또한, **Fig. 5.22**에 나타낸 것처럼 단면의 결정립은 크지게 되거나 입상정에서 주상정으로 변화하는 구조를 나타내게 된다.

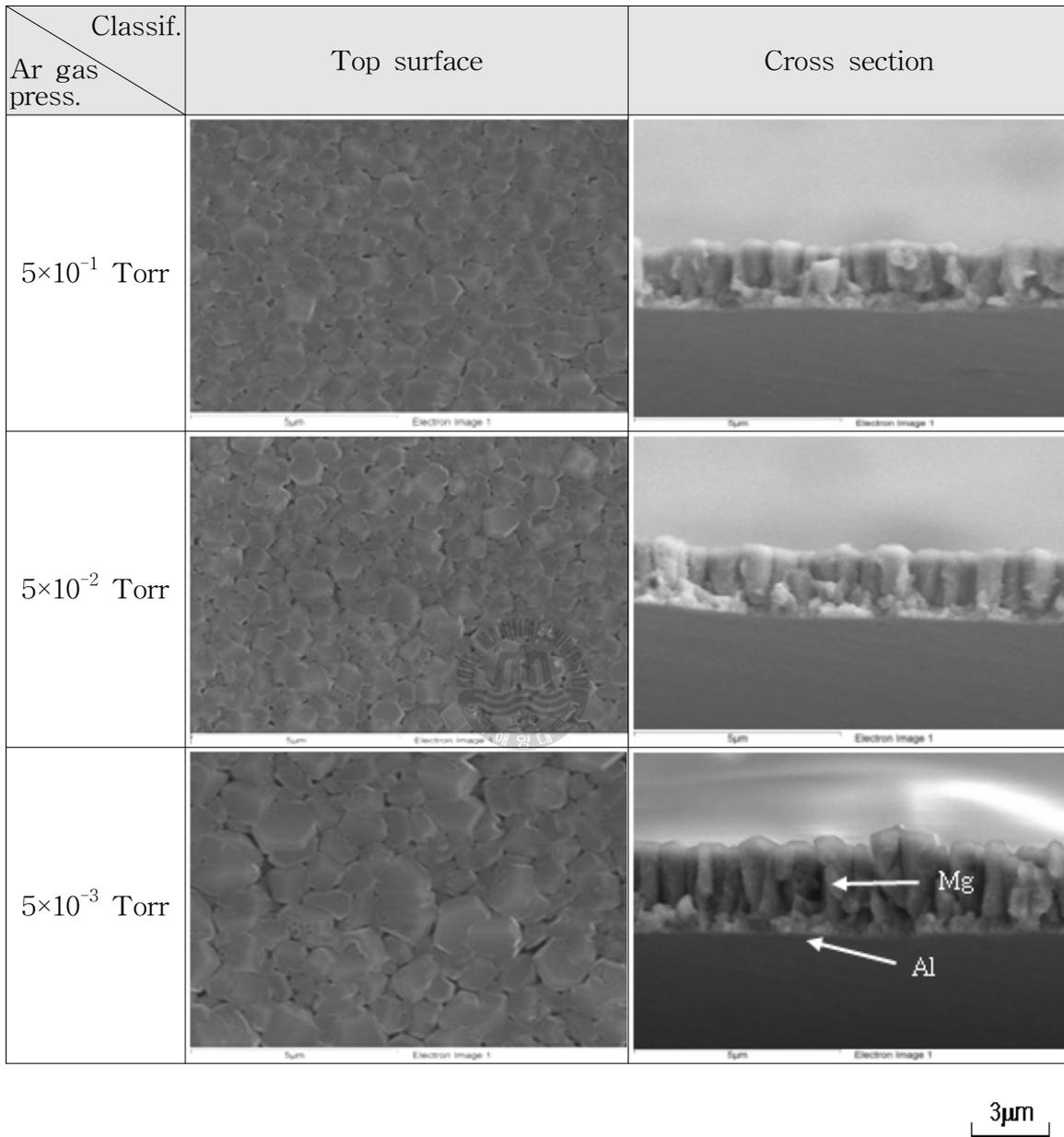
따라서, 최적의 결정입자의 크기와 단면의 두께를 제어하기 위해서는 챔버 내부의 타겟에서 입사된 Mg 입자가 이온으로 변화하는 과정에 있어서 최적의 MFP에서 가장 많은  $\text{Mg}^+$  이온이 발생하여 증착되는 것이 경제적으로 효율적으로 사료되며, 결정입자의 크기는 미세한 막일수록 여러 가지 물성이 좋을 것으로 판단된다.

Classif. Ar gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-3}$ Torr		

3 $\mu$ m

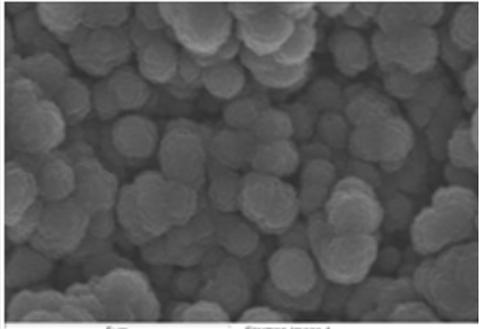
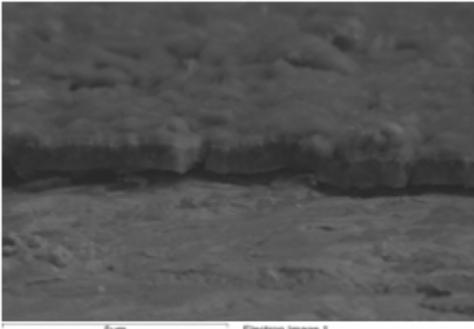
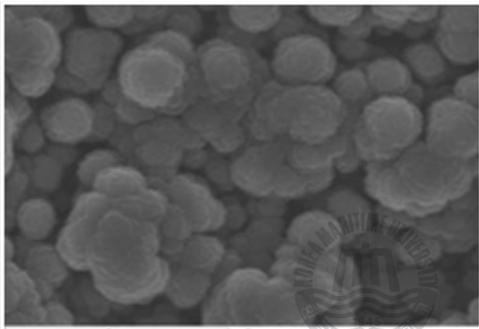
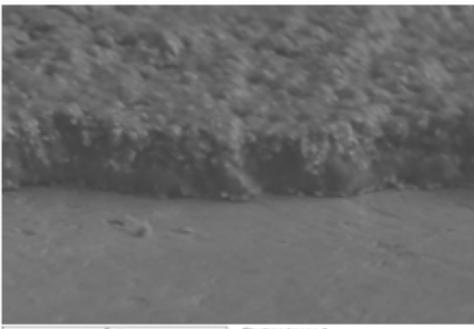
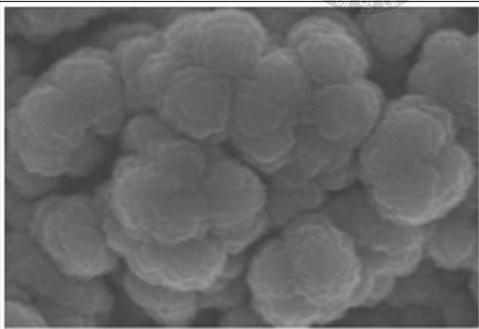
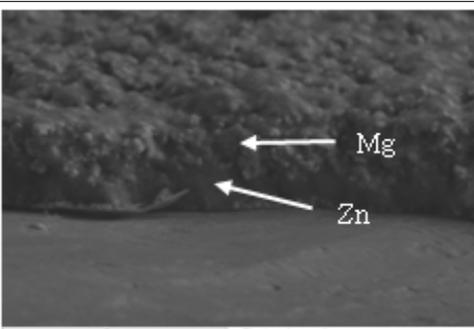
(a) Bias voltage : -200 V

**Fig. 5.18** SEM photographs for top surface and cross section of Mg thin film deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate



(a) Bias voltage : -200 V

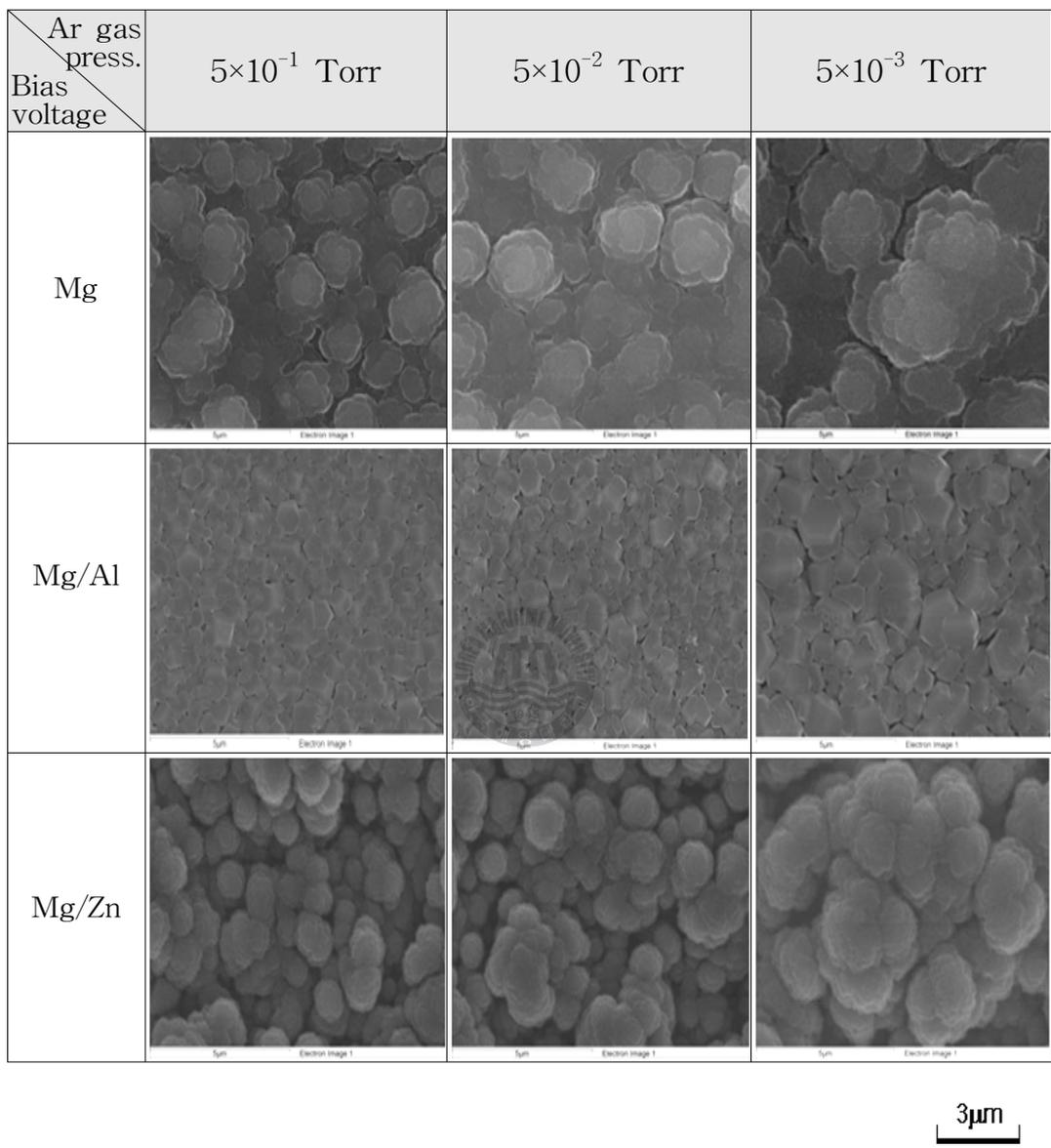
**Fig. 5.19** SEM photographs for top surface and cross section of Mg/Al thin film deposited at different Ar gas pressures on Al interlayer

Classif. Ar gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-3}$ Torr		

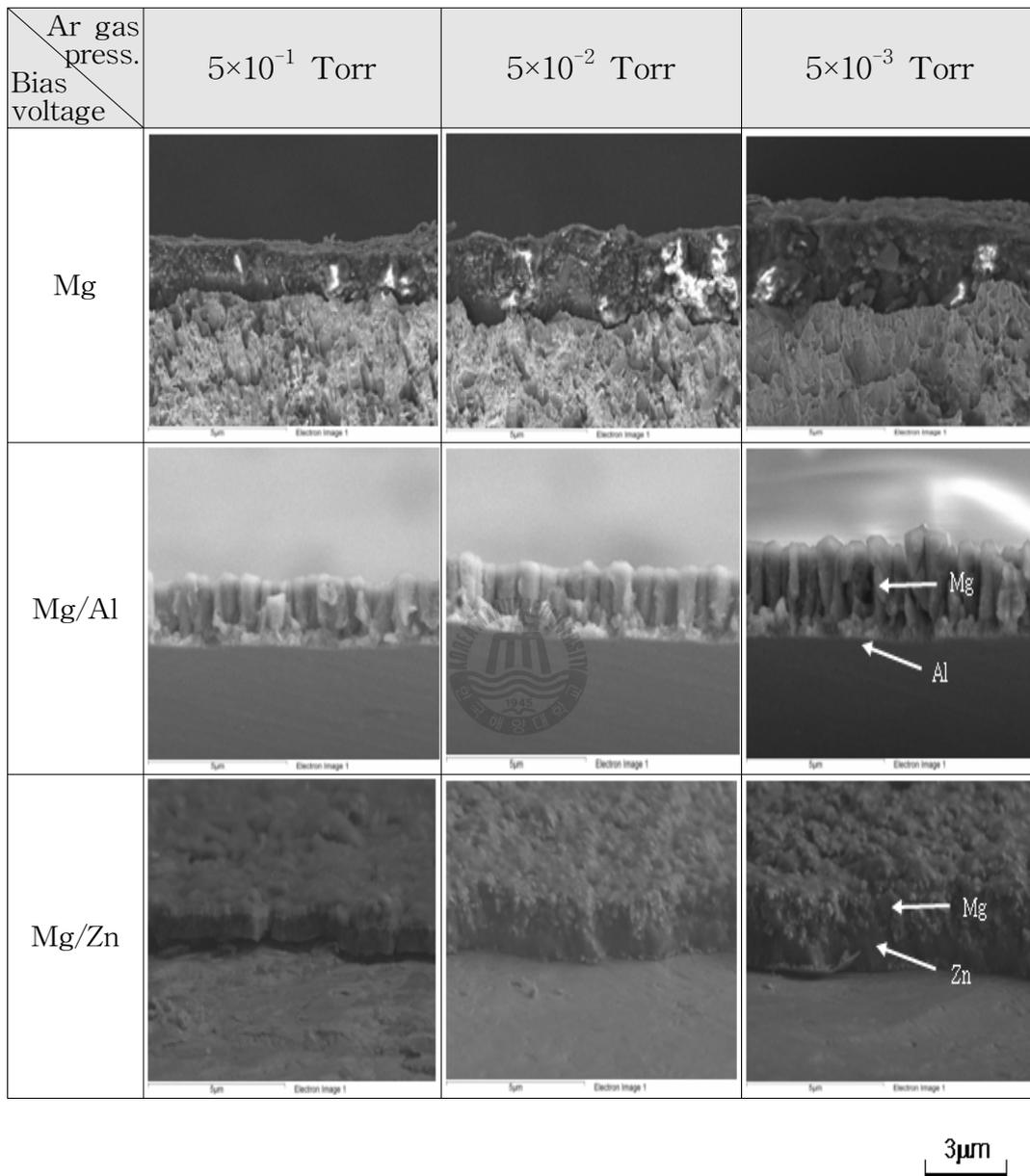
3 $\mu$ m

(a) Bias voltage : -200 V

**Fig. 5.20** SEM photographs for top surface and cross section of Mg/Zn thin film deposited at different Ar gas pressures on Zn interlayer



**Fig. 5.21** SEM photographs for surface morphology of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage  $-200$  V



**Fig. 5.22** SEM photographs for cross section morphology of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage  $-200$  V

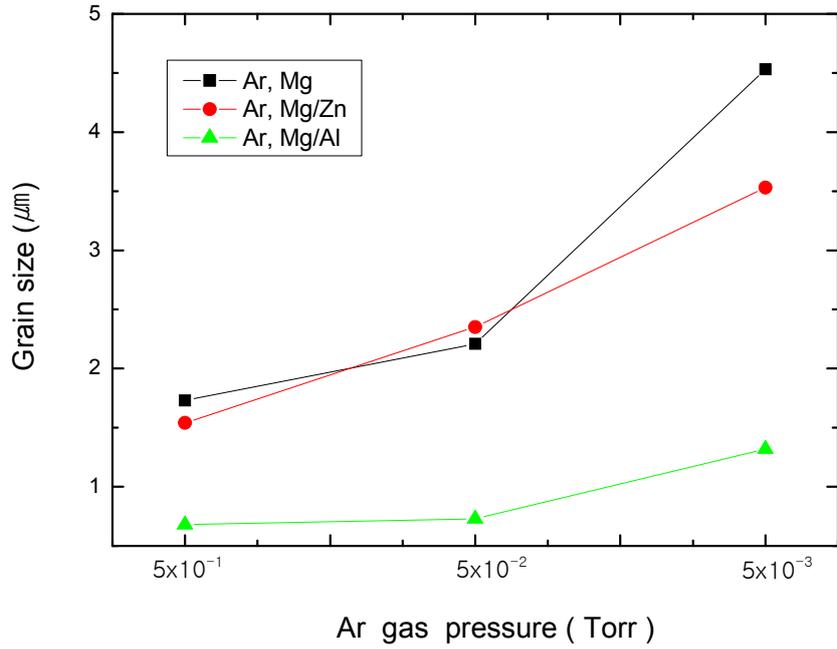


Fig. 5.23 Grain size of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

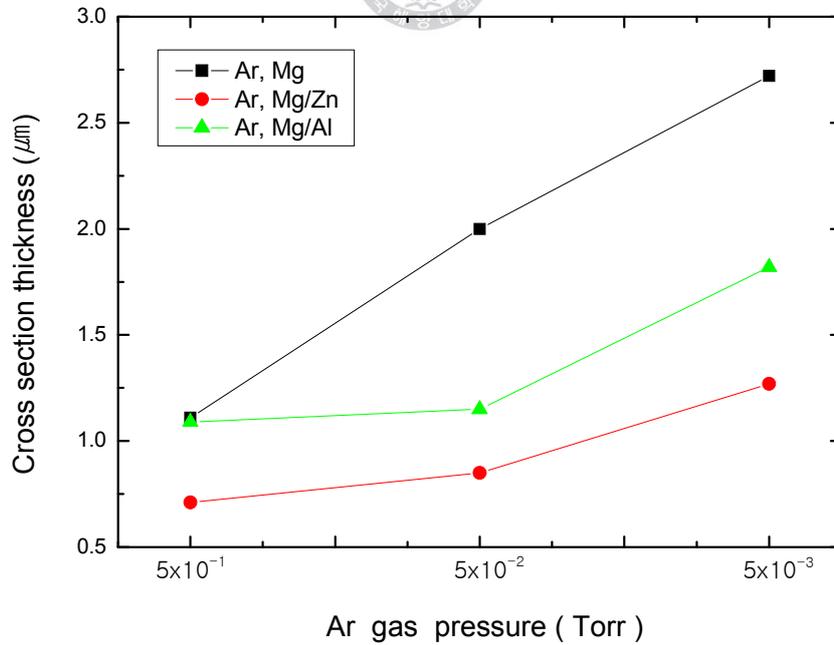


Fig. 5.24 Cross section thickness of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

### 5.3.3 Zn 및 Mg 박막의 결정배향성 분석

#### (1) Zn 박막의 결정배향성 분석

DC 스퍼터링법에 의해 제작되는 Zn 박막은 불활성 가스인 Ar 가스를 진공챔버에 도입하여 제작하게 된다. 기관에는 증착물질인 Zn 이외에도 증착원자, 증착분자, Ar 원자와 분자 등의 여러 가지 물질들이 흡착하게 된다. 이와 같이 도달하는 물질은 박막에 흡착하여 결정성장을 방해하는 흡착인hibi터로서 작용을 하게된다. 따라서 Zn 박막의 형성 물포로지나 결정배향성을 설명하기 위해서는 증착원자의 영향 뿐만아니라 잔류가스의 영향도 고려되어야만 한다.

표면결정구조의 결정배향성을 분석하기 위해서 XRD 분석을 실시하였다. 또한, X선 회절에 대한 결과를 효과적으로 분석하기 위해서 Zn 박막의 표면에너지에 대한 상대값을 **Table 5.7**에 나타내었다. 계산된 표면에너지 값을 중심으로 살펴보면, 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면을 중심으로 분석하는 것이 가능하다. 이와 같이 결정구조학적으로 배향하기 쉬운 (002)면을 1로 계산하여 (101)면의 상대값을 나타내었다. **Fig. 5.25**는 Zn 박막의 전형적인 HCP(육방정구조)를 나타내는 (002)면, (101)면, (110)면, (101)면에 대해서 도식화 하였다. **Fig. 5.26**은 Zn 박막의 (002)면, (101)면, (101)면의 입체적 비교 그림을 나타내었다.

여러 가지 Ar 가스압 조건에 따른 결정구조학적 결정배향성을 살펴보면 다음과 같다. SPCC 강판위에 가스압 변화에 따라 제작한 Zn 박막의 XRD 회절의 절대강도 값은 **Fig. 5.27**에 나타내었다. 진공도가 높은 경우(고진공)에 표면에너지가 높은 (002)면에 우선적으로 O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O와 같은 불순물이 흡착하게 되어 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 상대적으로 결정성장이 늦어지게 된다. 따라서 표면에너지가 낮은 (101)면은 Zn 위주의 증착원자가 우선적으로 흡착하여 결정성장이 이루어지고, 표면에너지가 높은 (002)면은 상대적으로 면적 점유율이 증대되게 된다. 또한, Ar 가스를 5×10<sup>-1</sup>Torr로 도입하여 저진공에서 작업한 Zn 박막의 결정배향성을 분석해 보면, 표면에너지가 높은 (002)면이 상대적으로 고진공에서 제작한 Zn 박막에 비해 많이 배향한

것을 알수 있다. 이와 같은 이유는 가스압이 높은 경우(저진공)에는 주위의 Ar 가스가 표면에너지가 높은 (002)면 상대적으로 더욱 많이 흡착하여 면적 점유율이 증대되었기 때문이라고 사료된다. 즉, 이것은 Ar 가스가 표면에너지가 높은 (002)면에 우선적으로 흡착하고, 표면에너지가 낮은 (101)면은 결정성장이 이루어 진다. 따라서, 표면에너지가 높은 (002)면은 흡착인히비터가 많이 부착되어 상대적으로 결정성장 보다는 결정생성이 활발히 진행되어 결정립은 미세화 되고, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되게 된다. **Fig. 5.28**은 -200V의 바이아스 전압을 인가하고, 다양한 가스압에 의해 제작한 Zn 박막의 상대강도값을 나타내고 있다.

**Fig. 5.29**와 **Fig. 5.30**은 Al 중간층을 삽입한 Zn 박막의 XRD 회절양상과 상대강도비를 나타낸 것이고, **Fig. 5.31**과 **Fig. 5.32**는 Mg 중간층을 삽입한 Zn 박막의 XRD 회절양상과 상대강도비를 나타낸 것이다. 이와 같은 회절강도의 패턴은 Zn 박막과 유사하게 가스압의 증가에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것으로 나타났다. 이와 같은 것을 바탕으로 **Fig. 5.33**은 중간층 유무에 따른 Zn 박막의 상대강도비를 나타낸 것으로서 가스압 증가에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것을 알수 있었다. 또한, **Fig. 5.34**는 Zn 박막의 결정입자와 상대강도비를 나타낸 것으로서 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아지고, 표면에너지가 높은 (002)면의 상대강도비는 커지는 것을 알수 있다. 이것은 가스압 증가에 따라 Ar 흡착 인히비터 영향으로 표면에너지가 높은 (002)면에 상대적으로 Ar과 같은 흡착 인히비터가 많이 흡착하게 되고, 표면에너지가 낮은 (101)면은 상대적으로 증착입자가 흡착되어 결정성장이 이루어 지게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면은 면적점유율이 증대되어 피크의 상대강도가 많이 배향되는 것으로 사료된다. 이와 같이 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기가 작아지는 원인을 표면에너지 관점에서 살펴보면 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향될수록 결정핵 생성위주의 막이 형성되어 결정입자의 크기가 작게 나타났다. 표면에너지가 높은 (002)면은 화학적으로 활성적이기 때문에 원자간 결합력도 우수하게 된다. 따라서, 결정입자의 미세화에 따른 표면에너지가 높은 (002)면의 높은 결정배향성은 밀착력 향상에도 기여할 것으로 사료된다.

**Table 5.7** Surface free energy of Zn

Crystal face	Surface free energy, $\gamma^*$				
	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

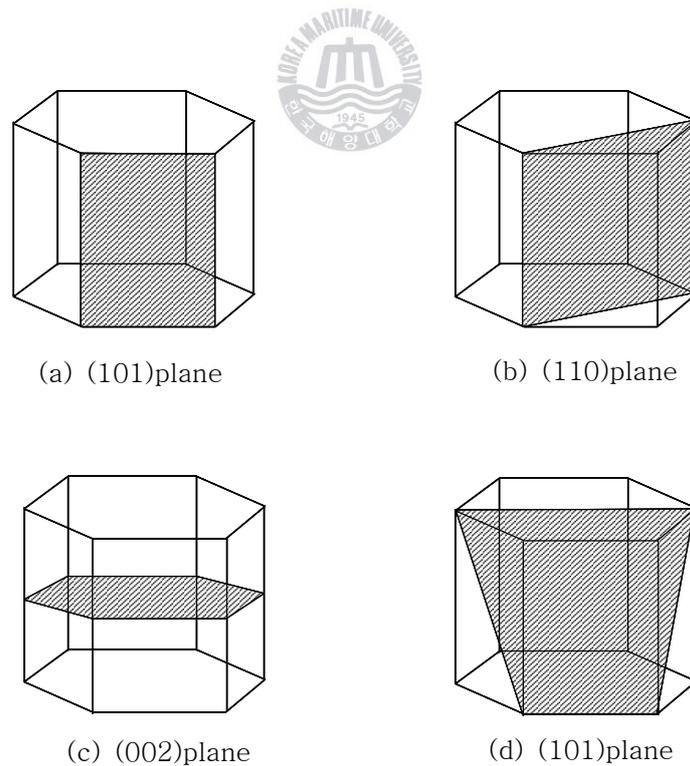
$$\gamma^* = P \cdot U_c / Z \cdot N \cdot \Delta S$$

N :  $6.02 \times 10^{23}$  number/mol (Avogadro number),

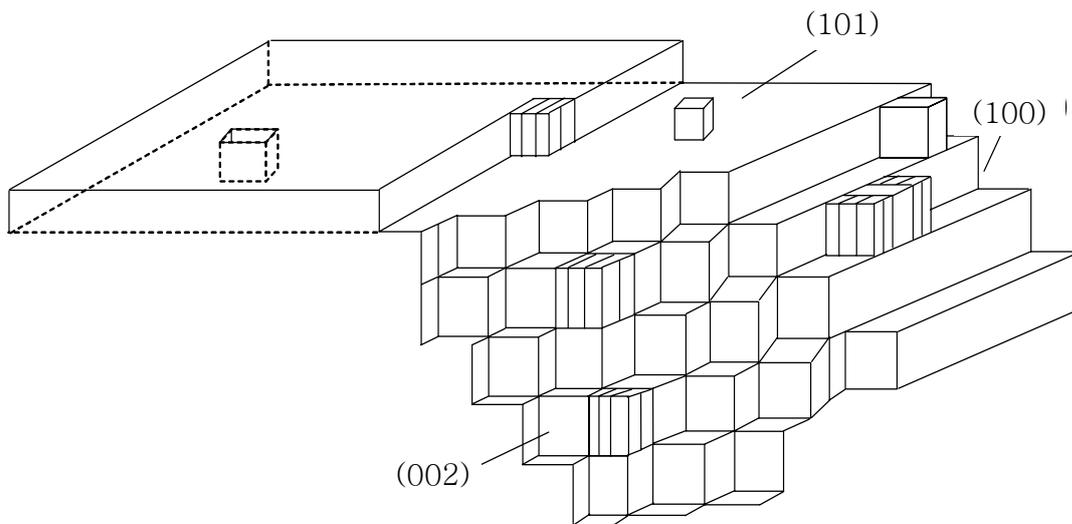
P : Number of the bond  $U_c$  : Cohesive energy,

Z : Coordination number,

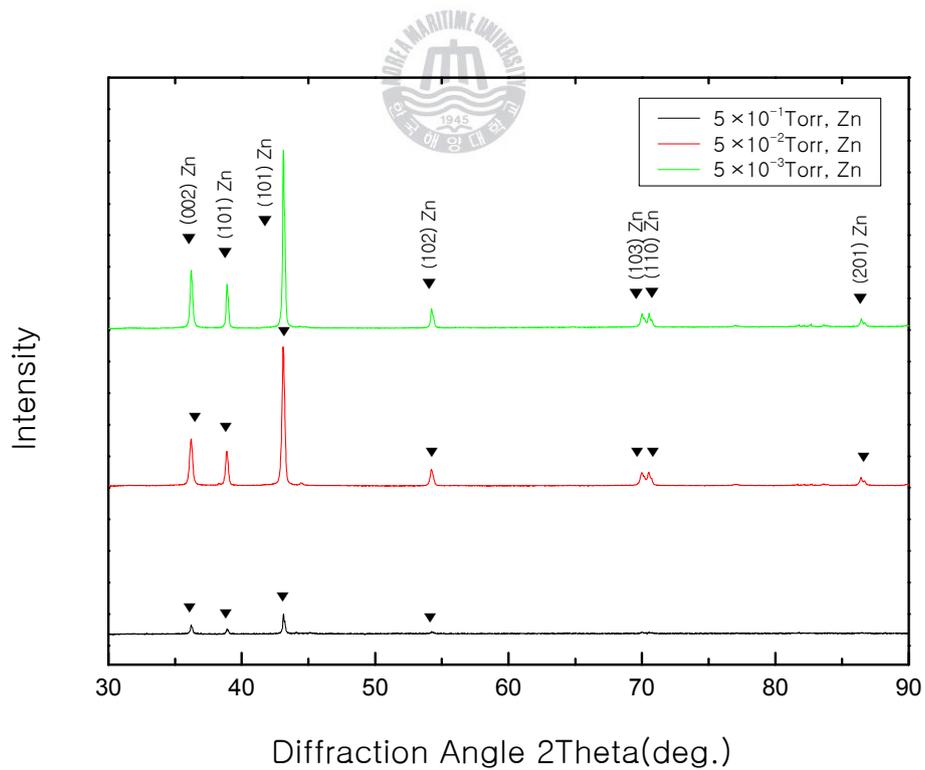
$\Delta S$  : Mean surface area of an atom



**Fig. 5.25** Geometry of crystallographic planes for the hexagonal Zn lattice



**Fig. 5.26** Schematic illustration showing (101), (100) and (002) surface of hexagonal structure



**Fig. 5.27** HR-XRD diffraction patterns of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

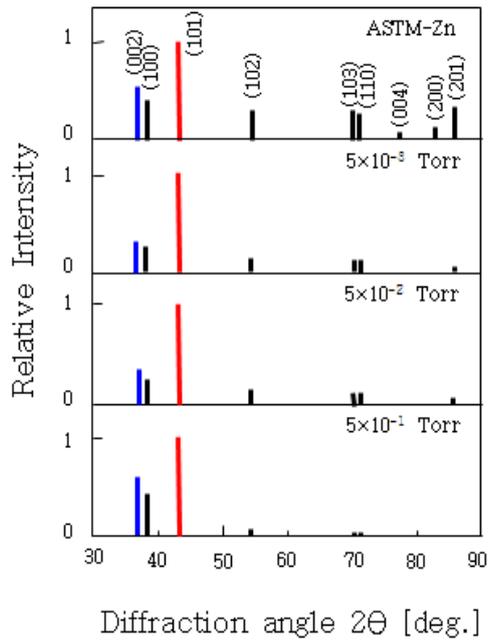


Fig. 5.28 Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

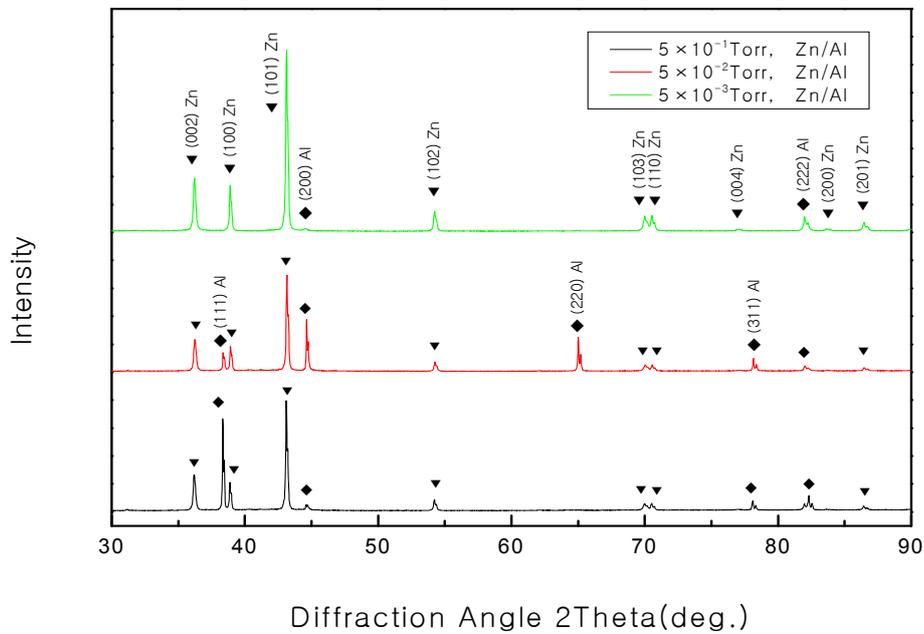
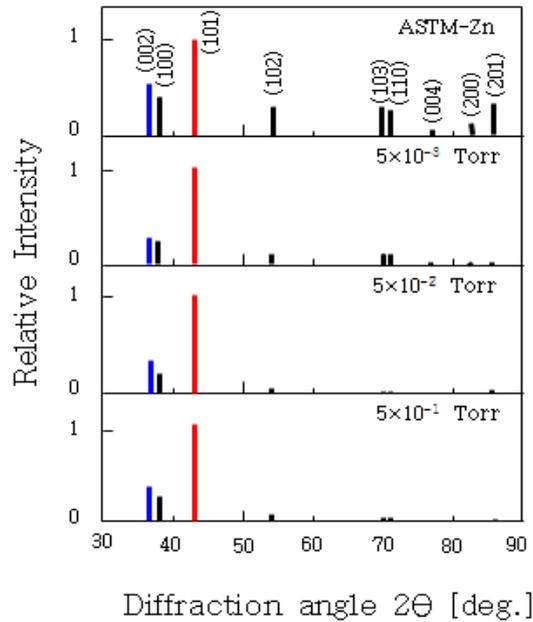
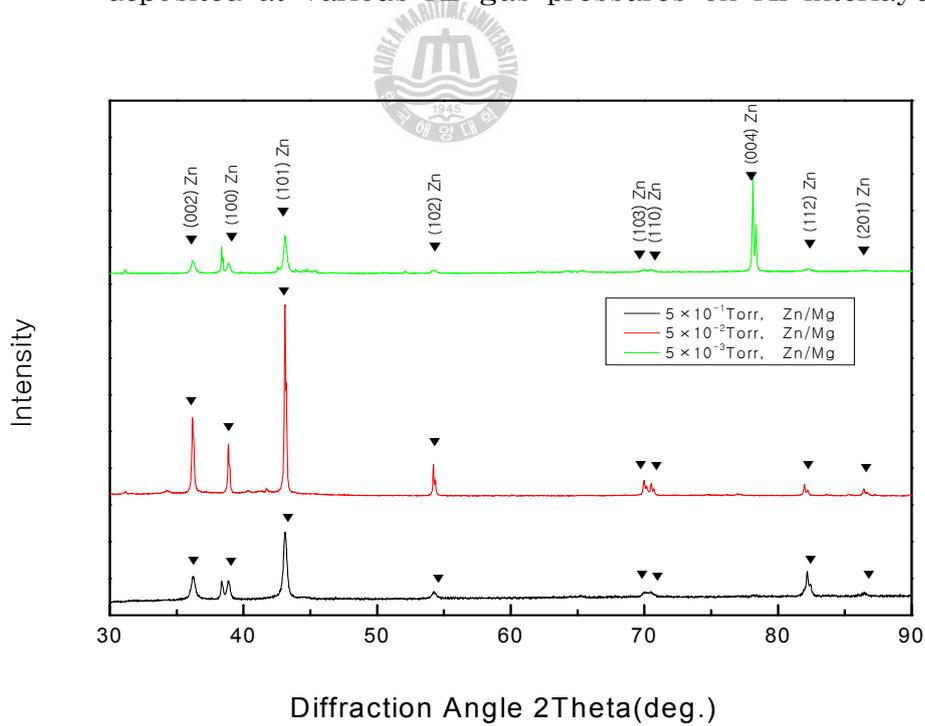


Fig. 5.29 HR-XRD diffraction patterns of Zn/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on Al interlayer



**Fig. 5.30** Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Zn/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on Al interlayer



**Fig. 5.31** HR-XRD diffraction patterns of Zn/Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on Mg interlayer

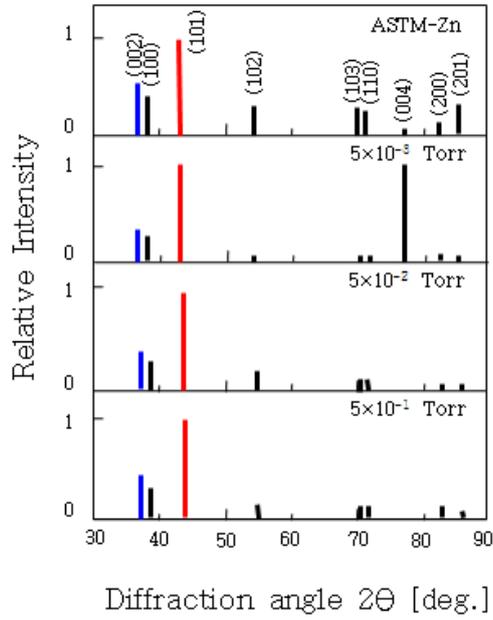


Fig. 5.32 Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Zn/Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on Mg interlayer

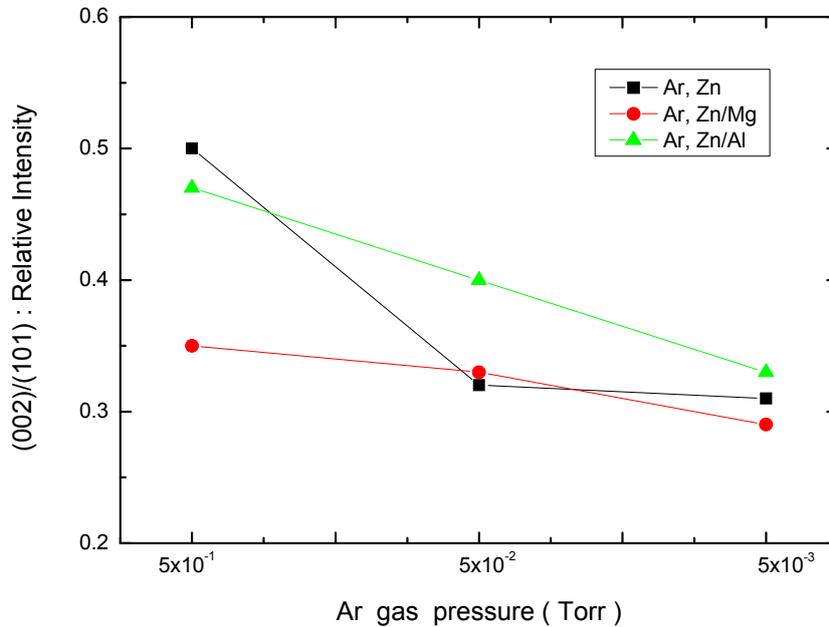


Fig. 5.33 Relative intensity of Zn thin film

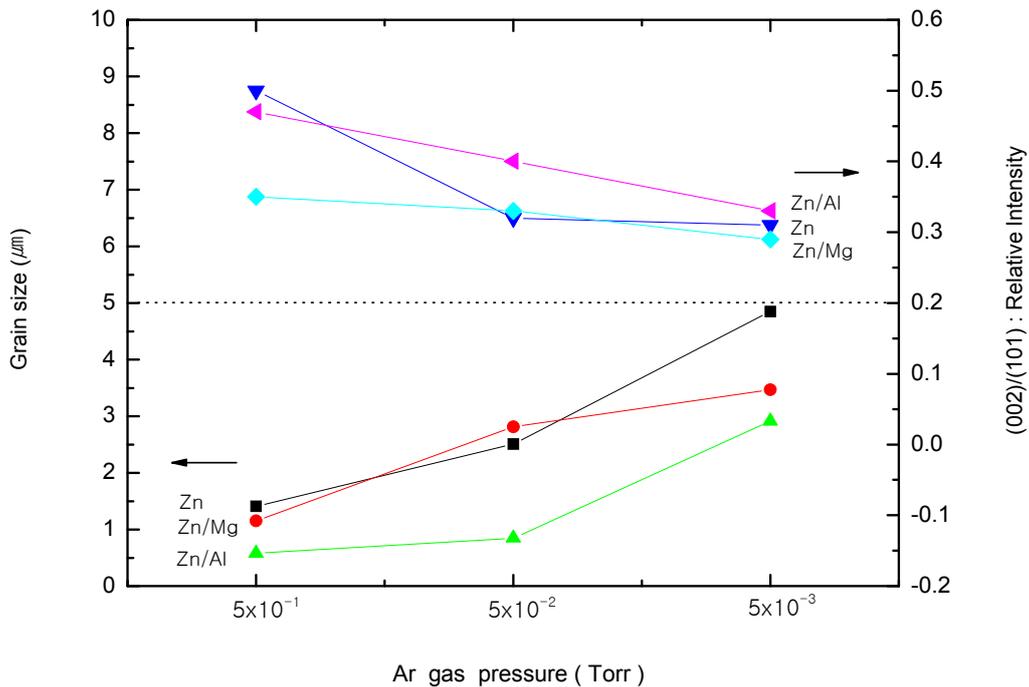
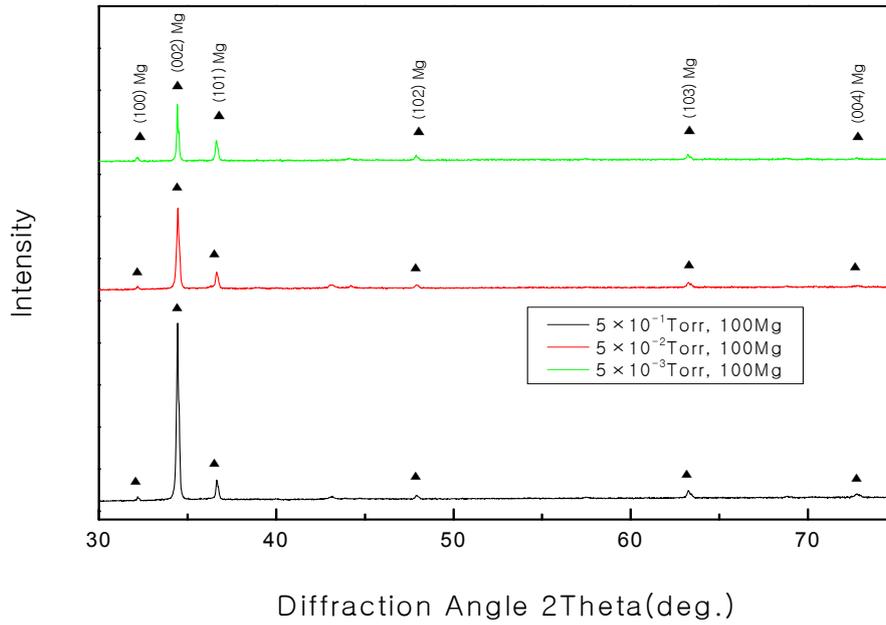


Fig. 5.34 Relation of relative intensity and grain size of Zn thin film

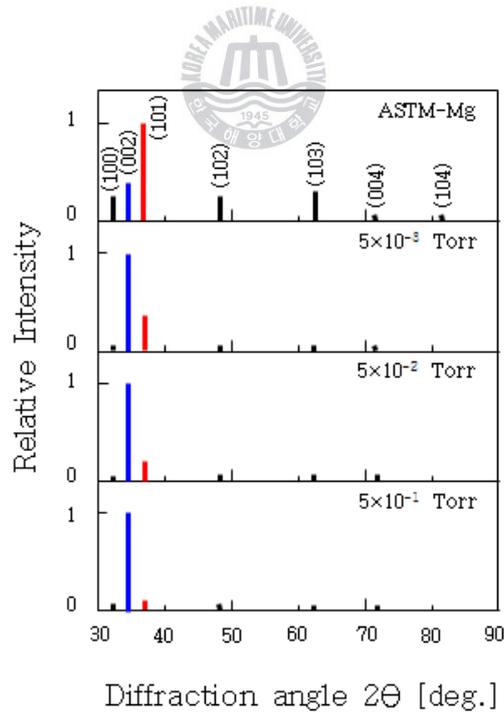
## (2) Mg 박막의 결정배향성 분석

진공중에서 증착된 Mg 박막은 진공도 변화에 따라 다양한 형태의 결정구조학적 결정배향성을 나타낸다. 그러나, 진공챔버 내부에는 증착금속 이외에 Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O와 같은 불순물이 존재하고, 이것은 증착막에 흡착인hibi터로서 결정핵 성장에 방해하는 역할을 하게된다. Fig. 5.35는 바이아스 전압을 -200 V로 인가한 후, Ar 가스압 변화에 따라 증착된 Mg 박막의 XRD 회절패턴을 나타낸 것으로서, 가스압 증가에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것을 알수 있다. 이것은 Ar 가스의 흡착인hibi터 효과에 의한 표면에너지가 높은 (002)면의 면적점유율이 증대 되었기 때문으로 사료된다. 이와 같이 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면을 중심으로 Mg 박막의 결정배향성의 변화는 흡착 인hibi터로 작용하는 Ar가스압의 변화에 절대적인 영향을 받는다. Fig. 5.36의 상대강도비를 살펴보면, 표면에너지가 높은 (002)면이 가스압 증가에 따라 많이 배향되는 것을 알수 있다. 또한, Fig. 5.37은 Al 중간층을 삽입한 Mg 박막의 결정배향성을 나타

낸 것으로서 가스압의 변화에 따라 피크의 강도가 다르게 나타났다. 즉, Ar 가스압이 낮은  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서는 **Fig. 5.43**에 나타난 바와 같이  $5 \times 10^{-2}$  Torr,  $5 \times 10^{-1}$  Torr압력에서 제작한 Mg 박막의 조건과 달리 상대적으로 낮은 온도에서 Mg의 증발이 시작되는 것을 알 수 있다. 또한, 상대적으로 낮은 온도에서 Mg의 증발에 따라 Mg의 이온화율은 상대적으로 낮고, 클러스터 덩어리상태의 입자가 스퍼터될 확률이 높아 가스압이 낮은(고진공) 상태에서 Al 중간층을 삽입하여 제작된 Mg 박막의 결정입자 크기는 증가하게 되는 것으로 사료된다. 또한, 상대적으로 고진공이므로 전류인가에 따라 타겟이 가열되고, Mg이 급속하게 증발하게 된다. 그리고, 흡착인hibiter로 작용하는 Ar의 양이 적으나, 표면에너지가 높은 (002)에 우선적으로 흡착하게 되어 표면에너지가 낮은 (101)면이 결정성장 하게 된다. 이와 같이 고진공에서는 표면에너지가 낮은 (101)면의 결정성장이 빠르기 때문에 상대적으로 저진공보다 결정배향이 많이 되는 것으로 사료된다. **Fig. 5.38**은 Al 중간층을 삽입한 Mg박막의 상대강도비를 나타낸 것으로서 가스압 감소(고진공)에 따라 표면에너지가 낮은 (101)면의 상대강도가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. **Fig. 5.39**와 **Fig. 5.40**은 가스압 증가와 Zn 중간층을 삽입하여 제작된 Mg박막의 결정배향성을 나타낸 것으로서 표면에너지가 높은 (002)면이 상대적으로 많이 배향되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 것을 종합하여, **Fig. 5.41**과 **Fig. 5.42**에 나타난 바와 같이 결정입자와 상대강도비와의 상관관계를 규명할 수 있다. 즉, 가스압 증가에 따라 결정입자의 크기는 감소하게 되고, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되어 Ar 가스의 흡착inhibiter 효과를 파악할 수 있었다. 또한, Zn 박막과 비교하여 Mg 박막도 중간층을 삽입하지 않는 막보다 중간층을 삽입하여 제작된 막들의 결정입자와 표면에너지가 높은 (002)면이 상대적으로 많이 배향되는 것을 알 수 있었고, 중간층을 삽입하여 제작된 박막 중에서도 Al 중간층을 삽입하여 제작된 막들이 결정입자의 크기가 작았고, 표면에너지가 높은 (002)면이 상대적으로 많이 배향되는 특성을 나타내었다. 따라서 Mg 박막을 제작할 경우, Zn나 Al과 같은 중간층을 삽입하여 제작하여 막을 제작하는 것이 중요하다고 사료된다. **Table 5.8**은 Mg의 증기압에 따른 증발온도를 나타낸 것으로서, **Fig. 5.43**의 그래프를 보면 가스압의 증가에 따라 Mg의 증발온도는 증가하는 것을 알 수 있다.



**Fig. 5.35** HR-XRD diffraction patterns of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate



**Fig. 5.36** Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

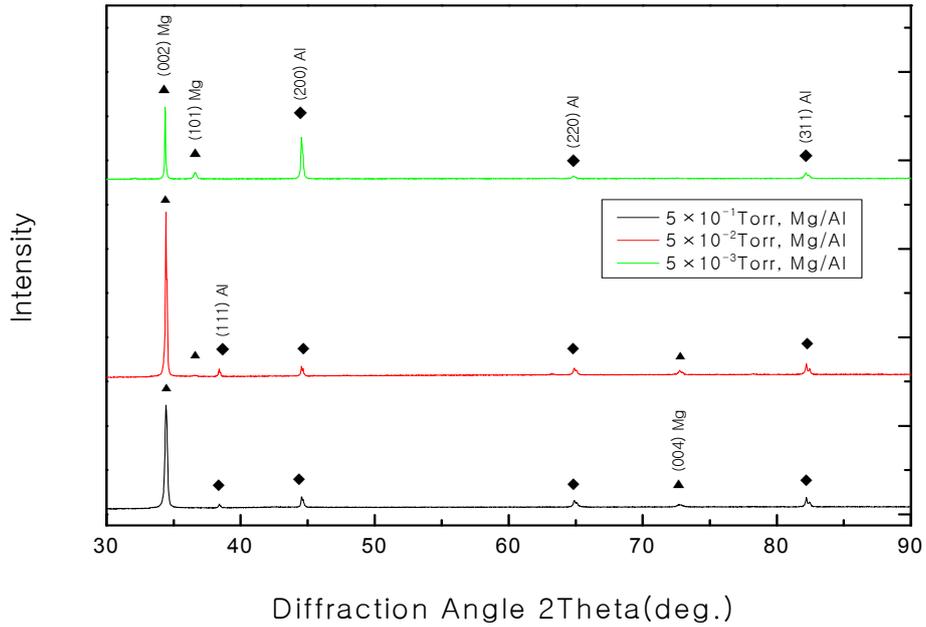


Fig. 5.37 HR-XRD diffraction patterns of Mg/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

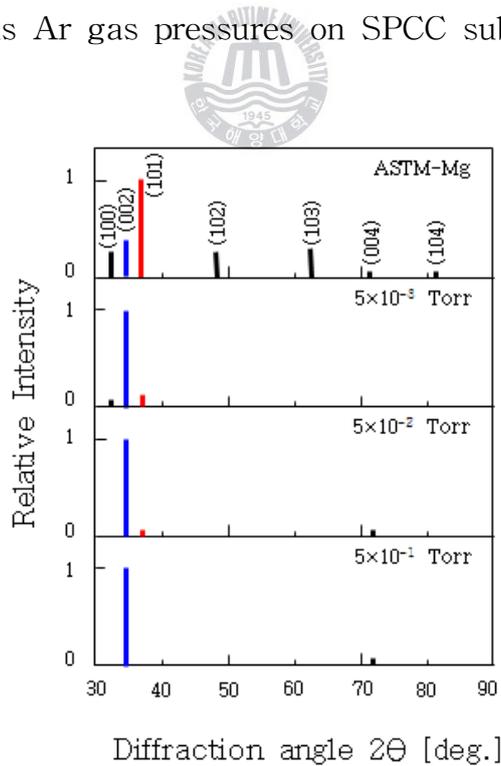
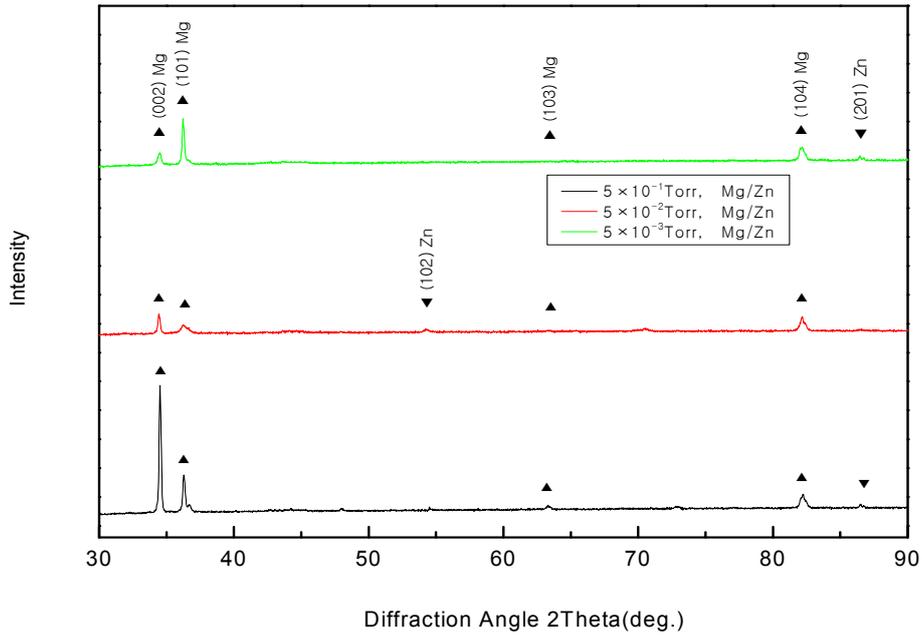
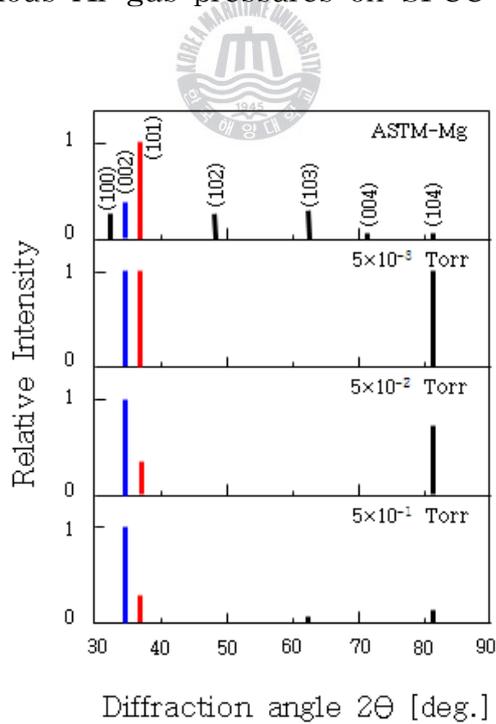


Fig. 5.38 Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Mg/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate



**Fig. 5.39** HR-XRD diffraction patterns of Mg/Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate



**Fig. 5.40** Intensity on HR-XRD diffraction patterns of Mg/Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

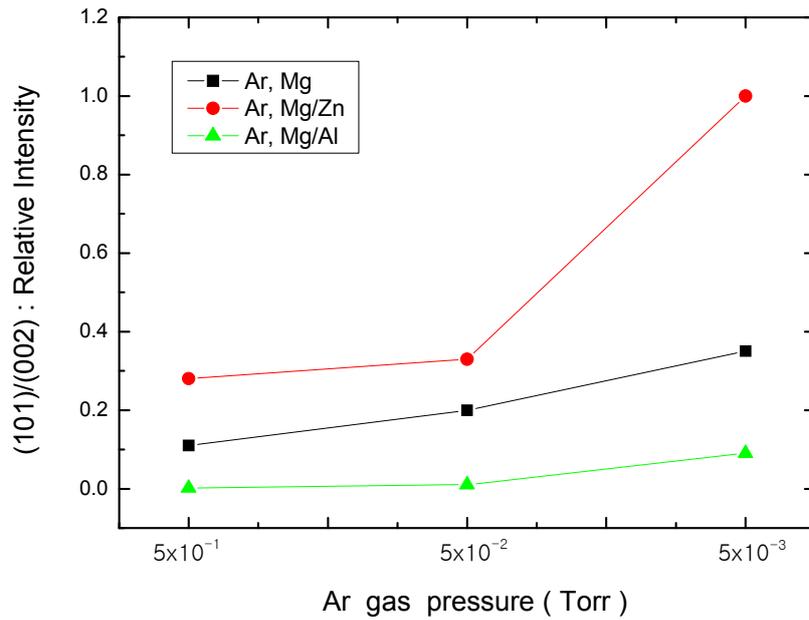


Fig. 5.41 Relative intensity of Mg thin film

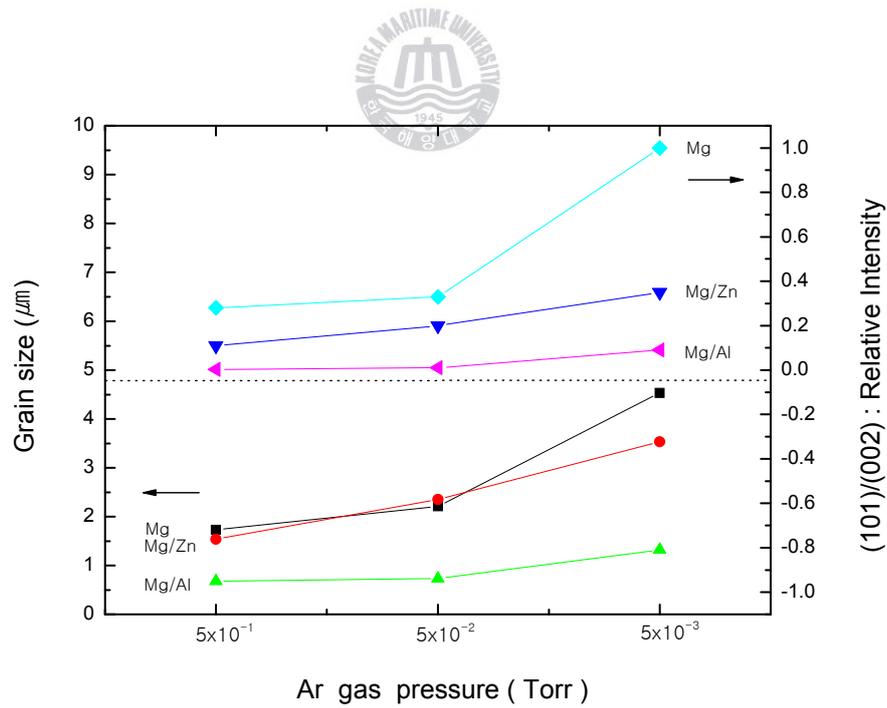
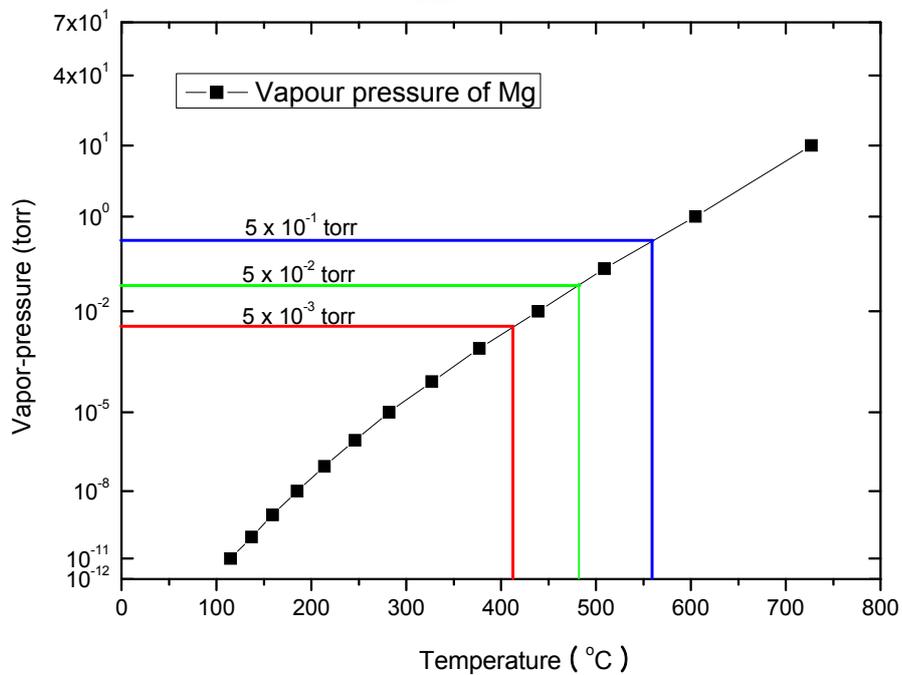


Fig. 5.42 Relation of relative intensity and grain size of Mg thin film

**Table 5.8** Relation between vapour-pressure and temperature of Mg

Classification	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
	Pre.(Torr)	$1 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$
	Temp.(°C)	115	137	159	185	214	246	282	327
Classification	No.	9	10	11	12	13	14	15	16
	Pre.(Torr)	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^0$	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^4$
	Temp.(°C)	377	439	509	605	727	897	1127	1321



**Fig. 5.43** Relation between vapour pressure and temperature on Mg

### 5.3.4 Zn 및 Mg 박막의 구조와 밀착특성 관계

#### (1) Zn 박막의 박리폭 평가에 의한 밀착특성 평가

최근, 내마모성 및 내박리성을 향상시키는 방법으로서, 물리증착(PVD)과 화학증착(CVD)에 의한 경질피막 및 연질피막이 이용되고 있다. 특히, Al, Zn, Mg과 같은 금속피막들은 박막 제작시 중간층으로 삽입하여 밀착성을 향상시키는 물론, 희생양극적인 특징을 가지고 있으므로 내식성을 필요로 하는 산업구조물 등에 많이 활용되고 있어, 그 유효성이 보고되고 있다<sup>(22-28)</sup>.

그러나, 현재의 박막 생산기술로는 동일한 제작조건에서 박막을 생산하더라도 성막된 박막의 특성은 상당히 다르게 나타나는 경우도 있다. 따라서 성막된 박막의 특성을 간단하고, 정확하게 판단할 필요가 있으므로 스크래치 테스트 시험법을 통하여 평가하여 보았다.

스크래치 시험은 수직하중을 연속적으로 부하시킨 압자를 수평방향으로 이동하여 시험편에 압흔을 생기게 만들고, 박막이 파괴할때 수직하중(Lc 값)에 의해서 피막의 강도를 평가하는 방법이다<sup>(29)</sup>. 현재, Lc값의 검출에는 박막의 파괴시에 생기는 탄성과(AE파)를 이용하는 방식과 압자의 힘강도하중을 이용하는 방식의 2종류가 이용되어지고 있다<sup>(30-31)</sup>. 이와 같은 2종류의 방식은 서로 다른 파괴형태를 검출하게 되고, 스크래치 시험을 할 때에는 2종류의 방식을 병행하는 것이 좋다. 따라서 본 연구에서는 두가지 방식을 병행한 스크래치 시험법을 이용하여 중간층의 삽입에 따른 박막특성이 서로 다른 Zn 박막을 검토하였다.

스크래치 시험장비의 모델은 JRST022 모델로서 인가하중은 100 N까지 가능하나 사용된 시험편이 연질박막임을 고려하여 10 N의 하중을 압자에 연속적으로 가하여 측정하였다. 스크래치 속도는 0.1 mm/s로 한후, 초기 하중은 0.1 N에서 시작하여 10 N까지 연속적으로 하중을 가하고, 스크래치 길이는 8 mm를 측정하였다. 각각의 피막에 대해서 반복적 실험을 통하여 유사한 경향의 실험결과를 얻을수 있었다.

**Fig. 5.44**는 스크래치 시험결과로서 여러 가지 Ar가스압의 조건에 따라 증착된 Zn 박막의 박리폭에 대한 것을 나타내고 있다. 스크래치 테스트 후,

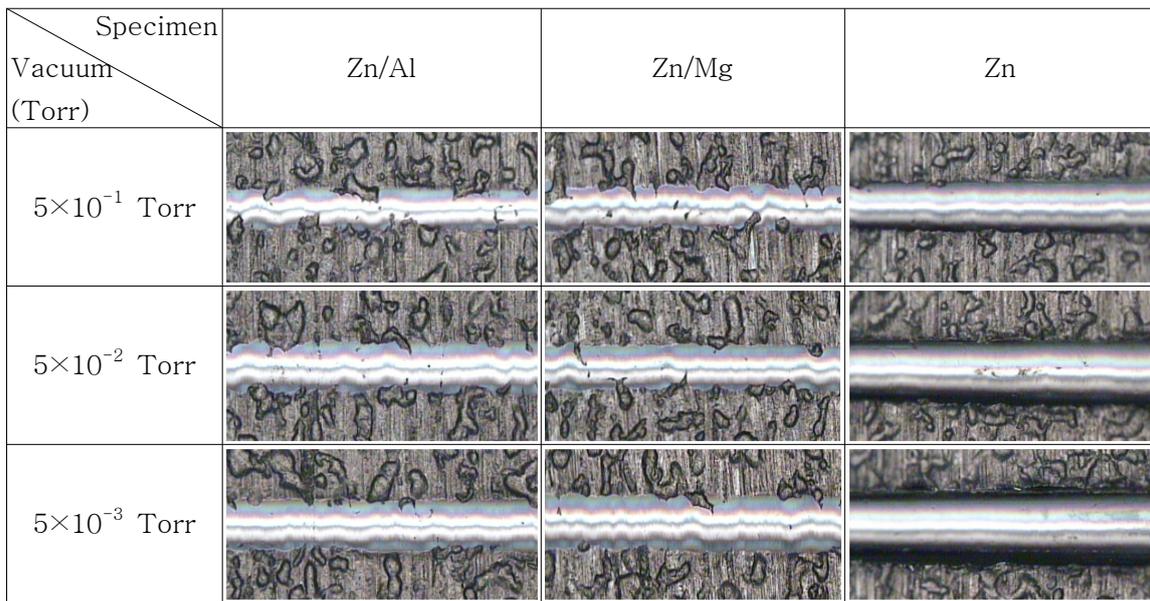
현미경에 의한 박리폭의 관찰을 통하여 박리폭을 확인 할수 있었다. 각 조건에서 제작된 박막의 상대적인 박리폭 측정을 위하여 일정하중에서 측정된 박리폭을 상호비교하였다. 각각의 가스압 조건에 의해 제작된 Zn박막의 밀착성 테스트 결과 가스압이 높은 조건에서 제작된 박막의 스크래치 폭이 작은 것을 알수 있다. 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서 제작된 박막의 박리폭은  $357 \mu\text{m}$ 이고,  $5 \times 10^{-2}$  Torr에서 측정된 Zn 박막의 박리폭은  $407 \mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서 측정된 박리폭은  $476 \mu\text{m}$ 로 나타났다. Fe기판과 Zn박막 사이에 Mg중간층을 삽입하여 제작한 Zn/Mg 박막은 가스압의 감소에 따라 제작된 박막의 박리폭은 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, Ar 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서 제작된 Zn/Mg 박막의 박리폭은  $294 \mu\text{m}$ 이고,  $5 \times 10^{-2}$  Torr에서 측정된 Zn/Mg 박막의 박리폭은  $314 \mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서 측정된 Zn/Mg 박막의 박리폭은  $377 \mu\text{m}$ 로 나타났다. Fe기판과 Zn박막 사이에 Al중간층을 삽입하여 제작한 Zn/Al 박막은 가스압이 증가함에 따라 제작된 박막의 박리폭은 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, Ar 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서 제작된 Zn/Al 박막의 박리폭은  $294 \mu\text{m}$ 이고,  $5 \times 10^{-2}$  Torr에서 측정된 Zn/Al 박막의 박리폭은  $318 \mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서 측정된 Zn/Al 박막의 박리폭은  $357 \mu\text{m}$ 로 나타났다. 즉, 가스압이 증가함에 따라 제작된 Zn 박막일수록 밀착성이 양호한 경향을 가지는 것을 알수 있다. Fig. 5.45는 여러 가지 가스압의 조건과 Al, Mg의 중간층이 삽입된 Zn 박막의 스크래치 테스트 결과에 대한 현미경 사진에 대한 Zn 박막의 박리폭을 그래프로 나타낸 것으로서 대체적으로 가스압 증가에 따라 박리폭이 증가하는 것을 알수 있다. 그리고, Zn 박막의 박리폭은 넓게 나타나고 있는 반면, 중간층을 삽입한 Zn/Mg 박막과 Zn/Al 박막의 박리폭은 서로 비슷하게 나타나지만, 중간층을 삽입하지 않은 Zn 박막보다는 좁게 나타났다.

위와 같이 가스압과 중간층이 삽입된 Zn 박막의 스크래치 테스트 결과에 대한 분석결과 다음과 같이 설명이 가능하다. 즉, Zn 박막의 결정입자의 크기와 Zn 박막의 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면의 상대강도비를 측정하여 이들의 상관관계를 살펴보면 알수 있다.

먼저, Fig. 5.46은 중간층을 삽입한 Zn 박막과 중간층을 삽입하지 않는 Zn 박막의 결정입자와 박리폭에 대한 상호비교 그래프를 나타내고 있다. 증착된 Zn 박막은 가스압이 증가함에 따라 결정립이 작아지는 것을 알수 있다.

결정립이 작아지는 이유는 흡착인히비터로 작용하는 Ar과 같은 잔존가스가 기판상인 Fe 강판에 흡착하게 되어 핵성장보다는 핵생성 위주의 결정막이 생성 되었기 때문이다. 이러한 Zn 박막의 결정립은 입내와 입계로 구분하여 생각할 수 있다. 즉, 결정입내는 원자가 규칙적이면서 응집되어 있는 특성을 가지는 반면, 결정입계는 원자가 불규칙적이면서 불안정한 상태로 존재하게 된다. 결정입계는 화학적으로 활성적어서 입내와 달리 입계 상호간의 원자간 결합에너지가 크게 결합된다. 따라서, 결정립이 미세한 박막일수록 상대적으로 차지하는 결정립의 면적이 증가하게 되고, 결합에너지가 크게 될 것으로 사료된다. 원자간 밀착성은 박막의 결합에너지가 큰 것일수록 좋을 것으로 사료된다. 또한, 가스압의 감소(고진공)에 따라 박리폭이 증가하는 양상을 나타낸 것은 Zn, Zn/Mg, Zn/Al 박막의 결정입자가 크기의 커짐에 따른 결정입계의 결합력 약화 때문으로 사료된다.

다음으로, **Fig. 5.47**은 중간층을 삽입한 Zn 박막과 중간층을 삽입하지 않는 Zn 박막의 상대강도비와 박리폭에 대한 상호비교 그래프를 나타내고 있다. 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면에 대한 Zn 증착막의 상대강도비를 보면, 가스압이 증가함에 따라 (101)에 대한 (002)면의 상대값이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 박리폭은 가스압의 증가함에 따라 값이 감소하는 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 가스압 증가에 따라 제작된 Zn 박막은 흡착인히비터로 작용하는 Ar과 같은 잔존가스에 의해서 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되게 된다. 따라서, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향된 결정면은 그 높은 에너지에 기인하여 금속과 금속사이에 결합력 및 밀착력이 증가하는 양상을 나타나게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향된 Zn 박막 일수록 밀착성이 양호한 경향을 나타내게 된다. 또한, 앞서 설명한 **Fig. 5.34**에 나타낸 바와 같이 Zn 박막의 결정입자와 상대강도비는 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기는 감소하고, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것을 알 수 있다. 이러한 박막중에서 Al 중간층을 삽입한 Zn 박막이 결정입자는 작고, 표면에너지가 높은 (002)면의 상대강도비가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 Al 중간층막의 결정립 미세화에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되어 밀착성이 양호하게 나타난 것으로 사료된다.



500 $\mu$ m

Fig. 5.44 Adhesion properties of Zn series thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test

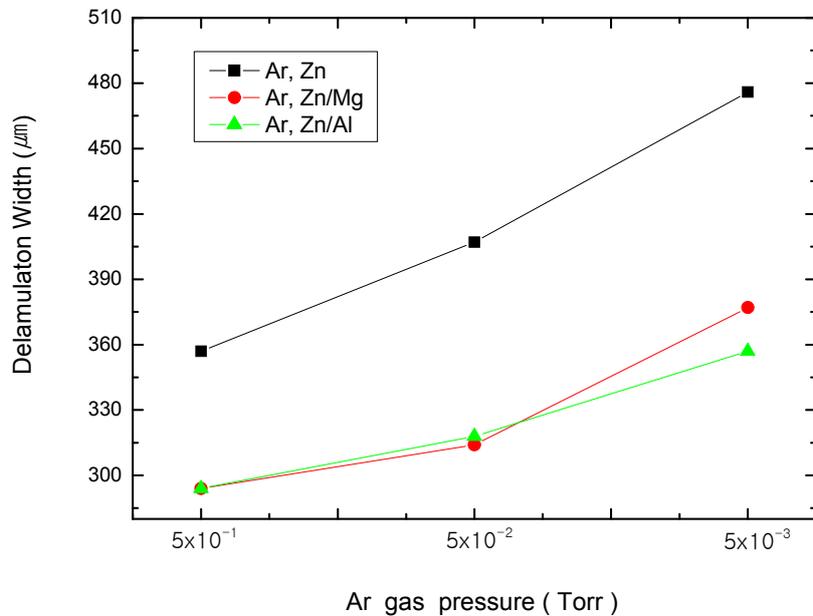


Fig. 5.45 Delamination width analysis result of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

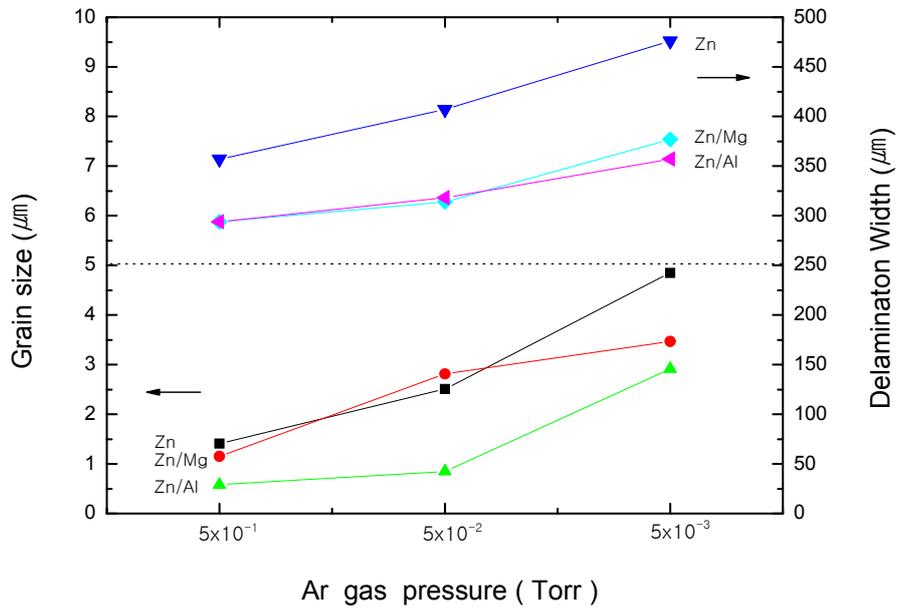


Fig. 5.46 Relation grain size and delamination width of Zn thin film

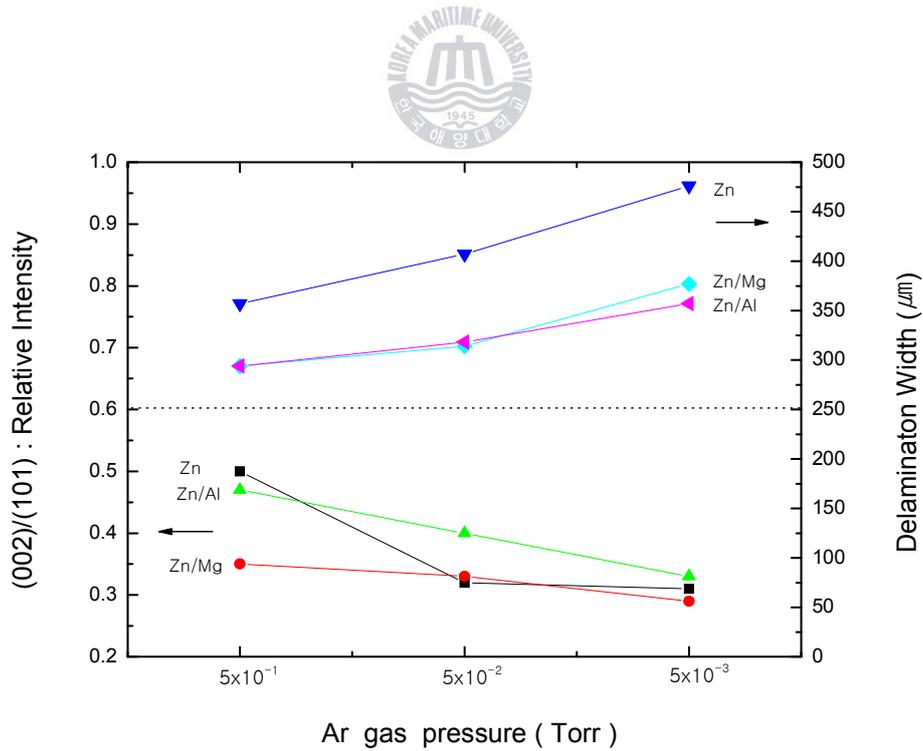


Fig. 5.47 Relation between relative intensity and delamination width of Zn thin film

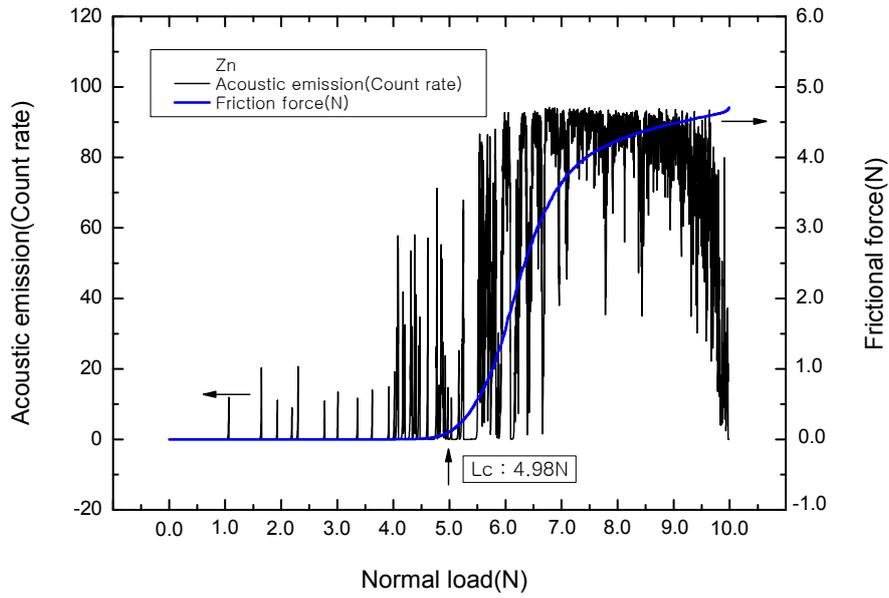
## (2) Zn 박막의 음향신호 평가에 의한 밀착특성 평가

스크래치 시험은 100  $\mu\text{m}$  직경의 압입자를 사용하여 일정하중을 시험편에 수직하중으로 가하고, 일정한 속도로 이동하면서 선형적으로 하중을 가하는 방식이다. Zn 박막의 스크래치 테스트에 대한 밀착성 평가는 박막이 파괴될 시점을 기준으로 하여 임계하중(Lc)값으로 나타내었다. 박막의 임계하중값은 음향신호 값이 급격히 변화하는 곳을 기준으로 정하였다. 측정에 대한 오차를 감안하여 광학 현미경 사진을 관찰하였고, 광학 현미경에 의한 박막이 파괴되는 지점과 급격히 변하는 임계하중 값을 복합적으로 고려하여 임계하중 값을 정하였다. 스크래치 시험에 대한 테스트 조건은 10 N의 수직하중을 시험편에 인가하였고, 수직하중이 증가되면서 0.1 mm/sec의 속도로 평행하게 압자를 이동하였다. 또한, 시험편의 측정 길이는 8mm이었고, Zn 박막의 파괴음향신호의 인출은 탄성파에 의한 20 MHz의 음향 트랜스듀서로 측정되었다. 그리고, 주위의 각종 잡음과 노이즈를 제거하기 위해서 0~30 MHz의 소음을 보정한 후 음향신호를 검출하였다. 사용된 장비는 CSEM사의 장비를 이용하였다.

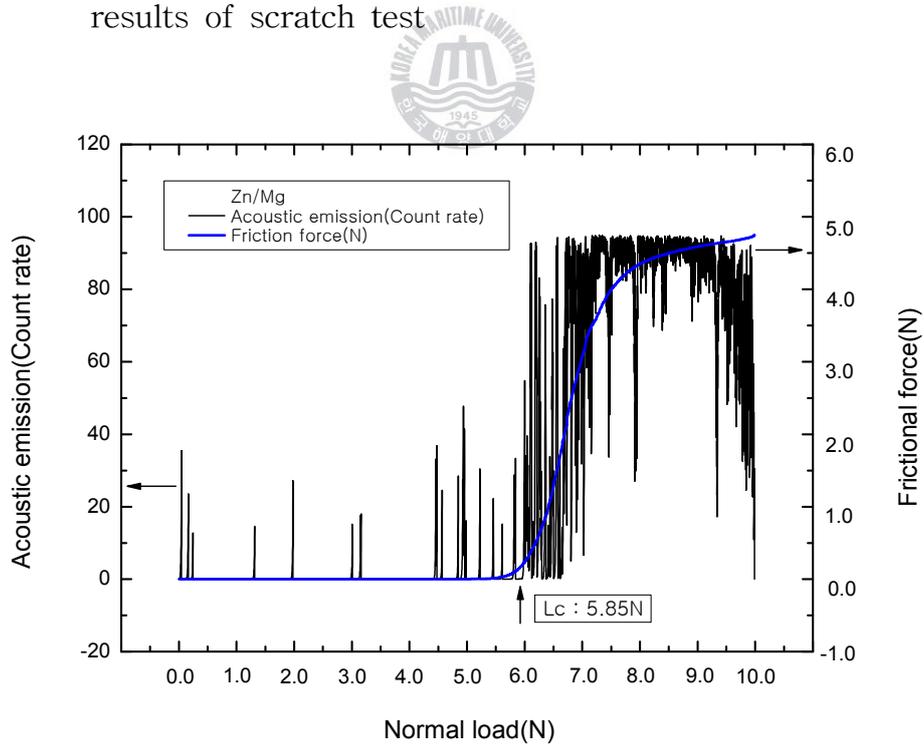
DC 스퍼터법에 의해 제작된 Zn박막에 의해 음향신호(acoustic emission) 산출값 및 인출하중(frictional load)과 수직하중(normal load)의 관계를 **Fig. 5.48**에 나타내었다. Fe 강판상에 중간층의 삽입없이 제작한 Zn박막의 임계하중 값은 4.98 N으로 나타났다. 그리고, **Fig. 5.49**는 스크래치 테스트 실험 결과로서, 여러 가지 Ar가스압의 조건에 따라 제작한 Zn/Mg 박막의 임계하중값을 나타낸 것이다. Fe 강판위에 Mg 중간층을 삽입한 이층 박막인 Zn/Mg 박막의 임계하중 값은 5.85 N으로 나타났다. **Fig. 5.50**은 스크래치 테스트 실험 결과로서, 여러 가지 Ar 가스압의 조건에 따라 제작한 Zn/Al 박막의 임계하중값을 나타낸 것이다. Fe 강판위에 Al 중간층을 삽입하고, 이층 박막인 Zn/Al 박막의 임계하중 값은 7.82 N으로 나타났다. 이러한, 임계하중은 Zn 박막의 파괴시점과 수직하중의 급격한 변화가 연속적으로 발생하는 부근으로 정하였다. Zn 박막의 음향신호는 임계하중 이전부터 과열음이 지속적으로 검출 되었다. 이와 같은 Zn 박막의 파괴 양상은 박막과 기판 사이의 탈착현상(adhesion), 스폐링(spalling), Zn 박막 내부의 탈착(cohesion),

크랙(cracking), 칩핑(chipping) 등의 현상들이 복합적으로 작용하여 파괴적으로 나타났다. Fig. 5.48~Fig. 5.50에 나타낸 것처럼 수직하중과 음향신호를 비교하여 임계하중값을 나타낼 수 있다. 음향신호는 파괴시작 전부터 시작하여 파괴 시점에는 급격한 파괴신호가 검출되었고, 수직하중은 서서히 상승하다가 파괴시점에는 급격한 하중의 증가 양상을 나타내었다. 또한, 단층 박막보다는 이층박막의 음향신호 값이 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 즉, 단층 박막의 경우에는 Zn 박막 파편들이 기관 내부로 깊숙이 파고드는 칩핑 현상이 발생함과 동시에 스크래치 트랙 외부에도 칩핑 및 스폴링 현상이 발생하였다. 반면 Zn/Mg, Zn/Al과 같은 이층박막의 경우에는 인장 크랙(tensile crack)이 발생하였다. Fig. 5.51은 단층과 이층의 Zn 박막에 대한 임계하중값을 나타내고 있다. 단층의 Zn 박막 보다는 이층의 복합박막이 임계하중값이 더 큰 것을 확인할 수 있다.

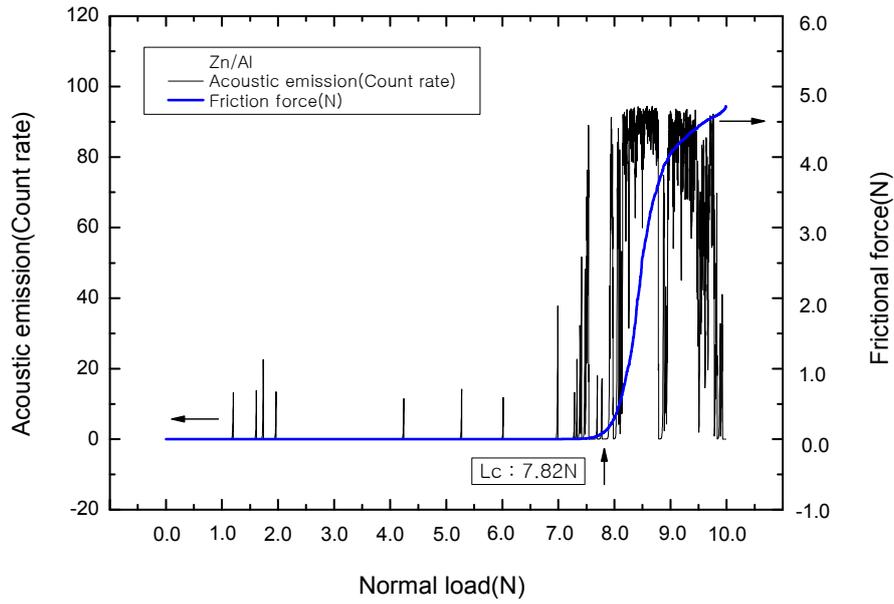
이러한 스크래치 테스트를 통하여 임계하중, 수직하중, 음향신호, 현미경 관찰에 대한 Zn 박막의 밀착성 특성을 고찰하면 다음과 같다. Fig. 5.52는 스크래치 테스트 후에 나타나는 트랙과 관찰된 파괴 모드를 분석하여 보면 다음과 같다. 단층의 Zn 박막은 파괴된 Zn 조각들이 박막 내부로 침투하는 결함 형상을 나타내고 있는 반면, Zn/Mg, Zn/Al 박막의 다층 박막의 경우는 인장 결함과 칩핑 결함이 혼합된 형태를 나타내고 있다. Al, Mg의 중간층을 삽입한 Zn 박막은 Al, Mg이 연질모재와 같은 역할을 하게 되므로 마찰이 감소하게 되고, 막내부로 파괴가 전파되는 플라우잉(ploughing)현상도 감소하게 된다. 이와 같은 Al, Mg의 연질 중간층과 Zn의 경질 코팅층에 대한 경도값은 다음과 같다. Zn의브리넬 경도는 412 MPa이고, Al과 Mg은 각각 245 MPa, 260 MPa이다. 따라서, Zn는 경질 코팅층과 같은 역할을 하게 되어, 박리폭과 결함의 형태가 인장 크랙 형태로 나타나게 된다. 이층 박막의 트랙내부에는 전단응력 및 인장응력이 발생하고, 수직하중은 Zn의 경질박막이 지탱하는 것으로 사료된다. 그러나, 단층인 Zn 박막의 경우는 단층 박막의 조각들이 분리되어 코팅층 내부로 파고드는 형상을 나타내고 트랙 외부에는 스폴링 현상과 칩핑 현상이 동시에 나타나게 된다. 이와 같이 Zn의 단층박막보다는 Al, Mg과 같은 중간층을 삽입하여 제작된 이층의 Zn 박막이 파괴형상이 안정적이고, 임계하중 값도 낮아 밀착성이 좋은 것으로 나타났다.



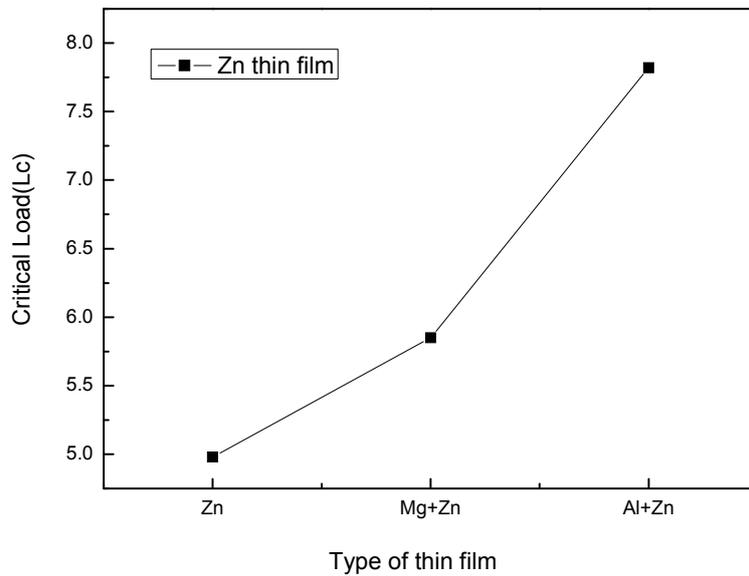
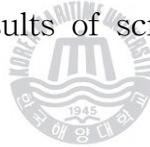
**Fig. 5.48** Acoustic emission signals and frictional road of Zn thin film deposited at various Ar gas pressure on SPCC substrate as results of scratch test



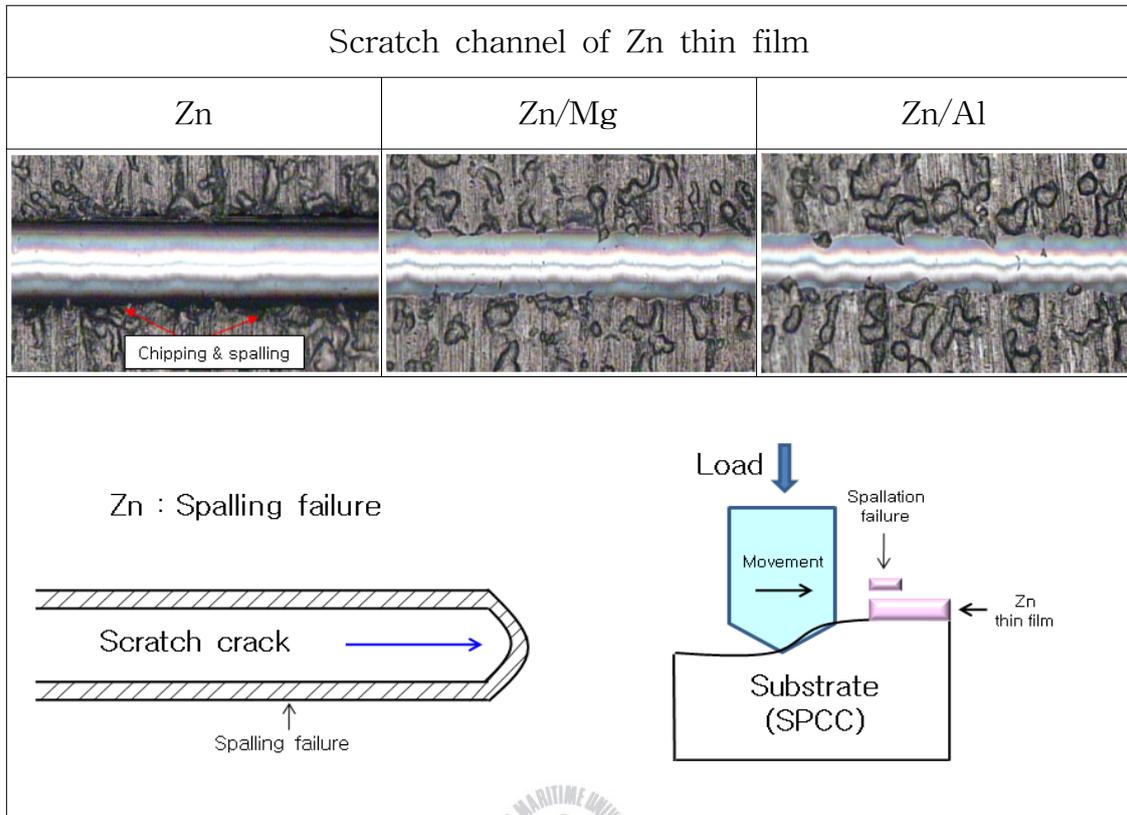
**Fig. 5.49** Acoustic emission signals and frictional road of Zn/Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 5.50** Acoustic emission signals and frictional road of Zn/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 5.51** Critical road(Lc) of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 5.52** Failure mechanism of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test

### (3) Mg 박막의 박리폭 평가에 의한 밀착특성 평가

**Fig. 5.53**은 중간층 유무와 가스압의 변화에 따라 제작된 Mg 박막의 스크래치 테스트에 대한 박리폭의 변화를 나타내고 있다. 박리폭 변화에 의한 밀착성 평가결과, 일정하중에서 박리가 발생하는 것을 알수 있었다. 각 조건에서 제작된 막의 상대적인 평가를 위하여 일정한 하중에서의 박리된 폭을 비교하여 측정하였다. **Fig. 5.54**에 박리폭의 결과를 나타낸 것으로서 가스압이 증가함에 따라 제작된 막의 박리폭이 감소하는 것으로 나타났고, Al, Zn 중간층을 삽입하여 제작한 막인 경우 박리폭의 변화가 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 가스압의 증가에 따라 다소간의 차이는 있으나, 중간층을 삽입하지 않고 기판위에 제작한 Mg의 박리폭은 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr인 경우  $364 \mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-2}$  Torr인 경우  $381 \mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  Torr인 경우  $433 \mu\text{m}$ 를 나타내었

다. Zn 중간층을 삽입하여 제작한 Mg/Zn 박막의 박리폭은 가스압의 감소에 따라 각각 324  $\mu\text{m}$ , 339  $\mu\text{m}$ , 377  $\mu\text{m}$ 의 박리폭을 나타내었다. 그리고, Al 중간층을 삽입하여 제작한 Mg/Al 박막의 박리폭은 각각 291  $\mu\text{m}$ , 298  $\mu\text{m}$ , 357  $\mu\text{m}$ 로 나타났기 때문에 Al이 중간층으로 삽입된 막이 가장 좋은 밀착성을 나타낸 것으로 사료된다.

이러한 박리폭의 경향을 기하학적 물포로지와 결정구조학적 결정배향성과 관련해서 설명하면 다음과 같다. Fig. 5.55는 결정입자의 크기와 박리폭과의 관계를 나타낸 것으로서, 가스압 증가에 따라 결정입자의 크기는 감소하고 박리폭도 감소하는 경향을 나타내었다. 결정립의 크기는 박막의 특성에 많은 영향을 미치게 되는데, 특히 밀착성에 있어서 결정립이 미세하게 되면 결정립계의 면적이 증가하게 된다. 즉, 결정입계의 증가는 자체적 활성화에너지의 증가로 인하여 기관과 막과의 결합에너지가 증대되는 것으로 사료된다. 또한 중간층을 삽입한 경우 삽입하지 않는 것보다 밀착성이 우수한 이유는 Mg 및 Al의 강한 금속결합에 의한 결합에너지가 강화 되었기 때문으로 사료된다. 또한, Fig. 5.56에 나타낸 바와 같이 박리폭과 상대강도비를 나타내 보면, 가스압 증가에 따라 표면에너지가 낮은 (101)면이 적게 배향되는 반면에 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것을 알수 있고, 박리폭도 감소하는 것을 알수 있다. 이것은 표면에너지가 높은 (002)면이 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 화학적으로 활성화적으로 작용하여 금속간 결합력이 증대되어 밀착성이 양호하게 나타난 것으로 사료된다.

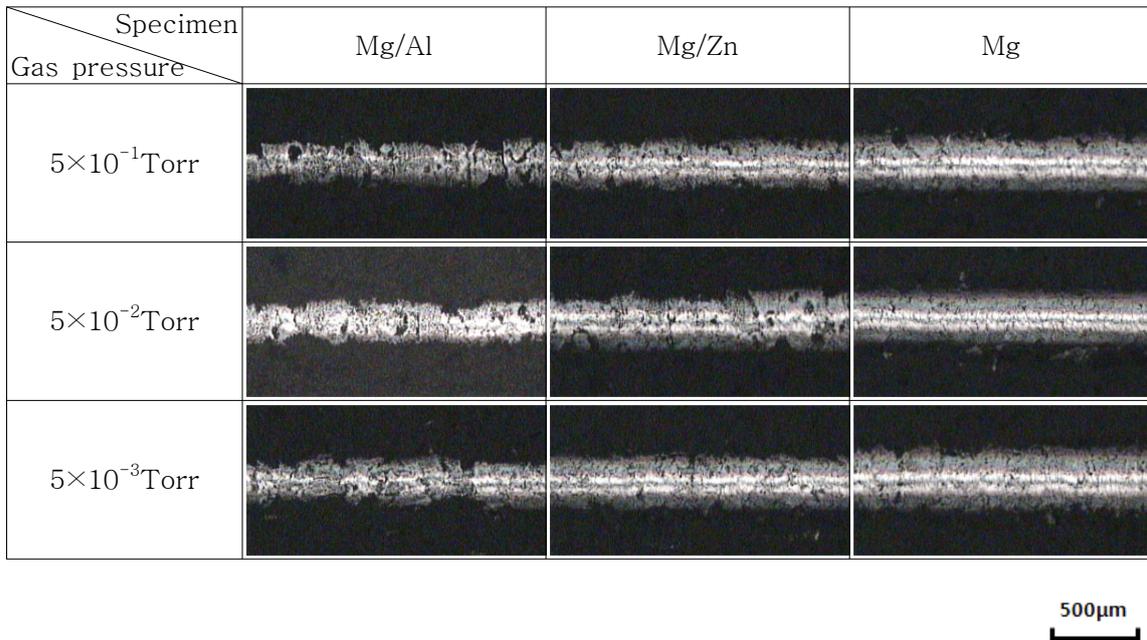
#### (4) Mg 박막의 음향신호 평가에 의한 밀착특성 평가

또한, Fig. 5.57~Fig. 5.60에 나타낸 것처럼 스크래치 테스트 후 음향신호와 임계하중 값을 비교하여 밀착성을 평가할수 있다. 중간층을 삽입하지 않는 경우의 임계하중 값은 5.45 N을 나타냈고, Zn 중간층을 삽입하여 제작된 막은 6.75 N, Al 중간층을 삽입하여 제작된 막은 7.73 N을 나타내었다. 즉, Zn, Al 중간층을 넣어서 제작된 막보다 임계하중 값이 떨어지고, 중간층이 있는 막중에서 Al을 삽입하여 제작된 막일수록 양호한 밀착성을 나타내었다.

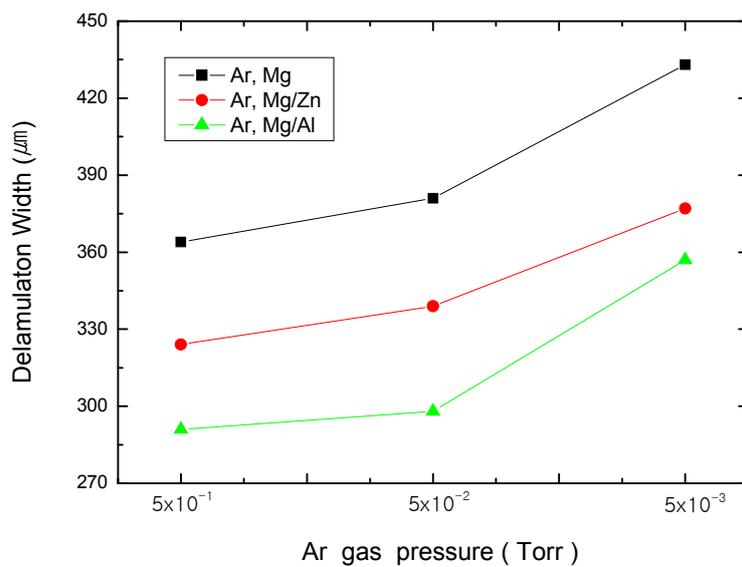
이와 같이 중간층 유무에 따른 밀착성의 상호관계를 고찰해 보면 다음과

같다. Fig. 5.61은 Mg 박막의 스크래치 테스트 후의 파괴 형상을 나타낸 것으로서, Mg 박막은 박리의 폭이 넓고 칩핑과 스폐링 현상이 동시에 나타나므로 인해 밀착성이 현저히 떨어지는 것을 알수 있었다. 또한, Mg/Zn 박막의 파괴 형상을 보면 다이아몬드 압자가 지나간 압흔 주위로 약간의 칩핑과 스폐링 현상이 나타나고, 트랙 내부에는 크랙과 깊이 침투하는 칩핑현상이 동시에 발생하여 밀착성이 다소 나쁜것을 알수 있다. 또한 Mg/Al 박막의 경우는 박막의 크랙이 발생하지만, 코팅층이 완전히 분리되는 adhesion형태가 아니고, 박막 내부에 박리 현상이 생기는 cohesion 형태로 나타나 밀착성이 양호한 것을 확인 할수 있었다. 따라서 Fig. 5.62에 나타낸 것처럼 중간층을 삽입한 막이 밀착성이 우수하였고, 중간층 중에서 Al 중간층을 삽입하여 제작된 막의 밀착성이 가장 양호하게 나타나는 것을 알수 있었다. 이것은 Al의 활동도가 우수하고, 기판과 강한 금속결합으로 결합되고, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 5.62는 Zn, Mg 박막의 임계하중 값을 상호비교한 것으로서, 중간층을 삽입하지 않고 제작된 막은 임계하중 값이 작았고, Al 중간층을 삽입하여 제작된 막은 임계하중 값이 높게 나타나 밀착성이 양호한 것으로 사료된다. 이와 같은 관계는 Fig. 5.63에 나타낸 것처럼 단층과 멀티층의 관계에서 분석할수 있다. 중간층 삽입유무에 따른 Zn, Mg 박막의 임계하중과 경도값을 상호비교해 보면 다음과 같다. Fe의 브리넬 경도값은 490 MPa, Zn는 412 MPa, Mg은 260 MPa, Al은 245 MPa을 가지고 있다. 먼저, Fe 강판상에 제작된 Mg 박막은 Zn 박막보다 높은 임계하중 값을 나타내고 있다. 이것은 Fe 기판과 유사한 경도값을 가지는 Zn 박막이 압자와 충돌시 쉽게 파괴되어 분리되지만, Mg은 Fe기판과 130 MPa 정도의 비교적 큰 경도값의 차이로 인하여 막이 파괴후, 연질금속의 Mg 입자들이 압자에 흡착하여 파괴를 지연시키므로 박리폭이 Zn막에 비해 감소하는 것으로 사료된다. 또한, Mg/Zn 박막이 Zn/Mg 보다 높은 임계하중 값을 나타낸 것은 Mg에 비해 상대적으로 경질박막인 Zn는 Fe강기판과 같이 기판과 같은 역할을 하게 되어, 파괴가 발생하는 것을 방해하는 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다. 그리고, Al 중간층을 삽입한 막은 Al이 Mg과 Zn에 비해 강한 금속결합으로 형성되어 비슷한 임계하중에 따른 밀착성을 나타낸 것으로 사료된다.



**Fig. 5.53** Adhesion properties of Mg series thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 5.54** delamination width of Mg thin film

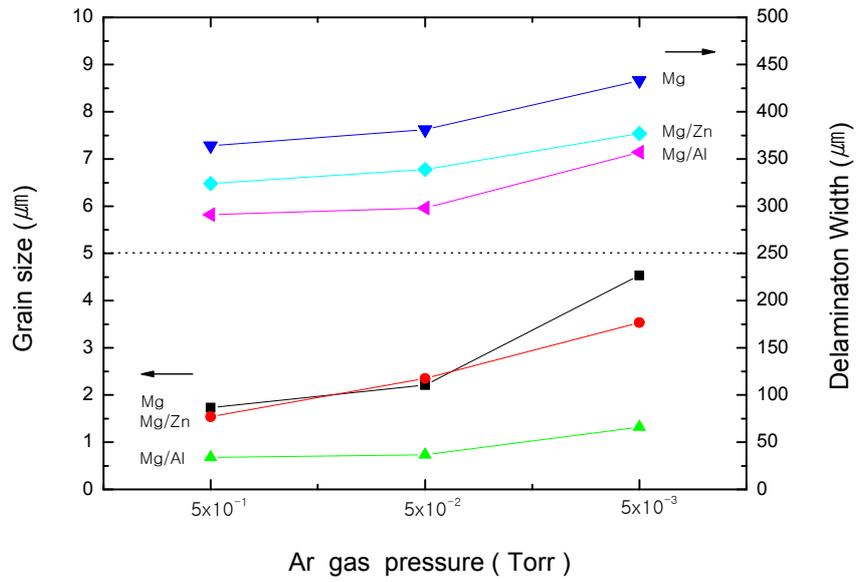


Fig. 5.55 Relation between grain size and delamination width of Mg thin film

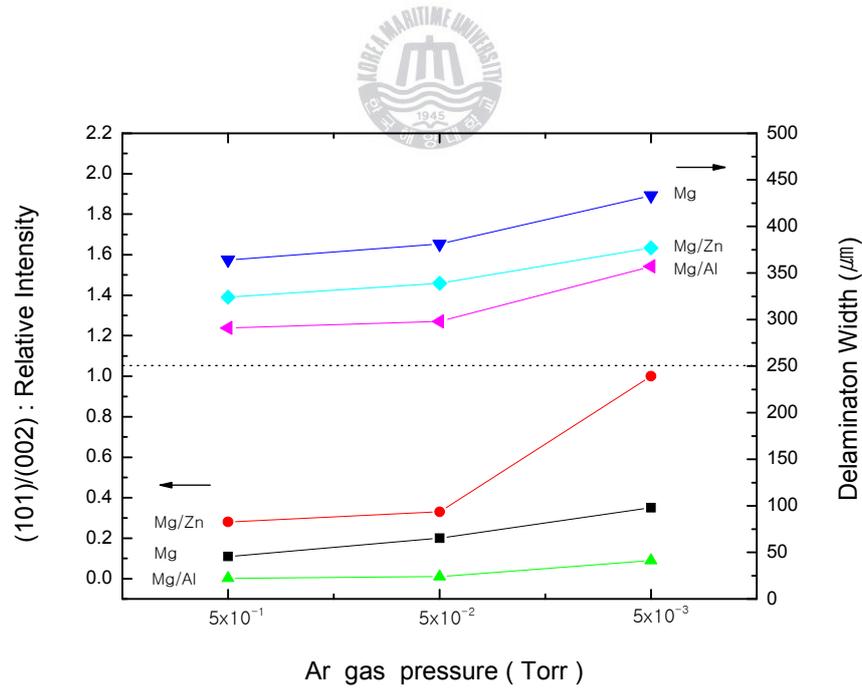
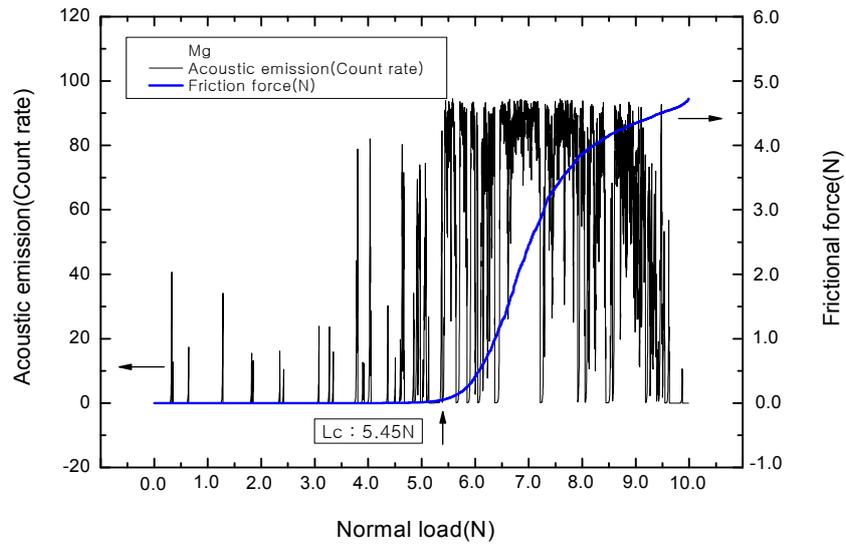
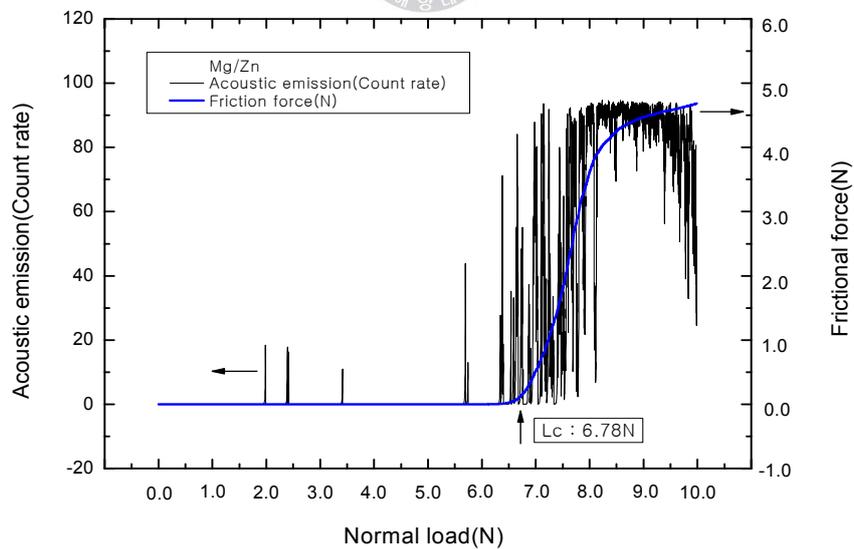


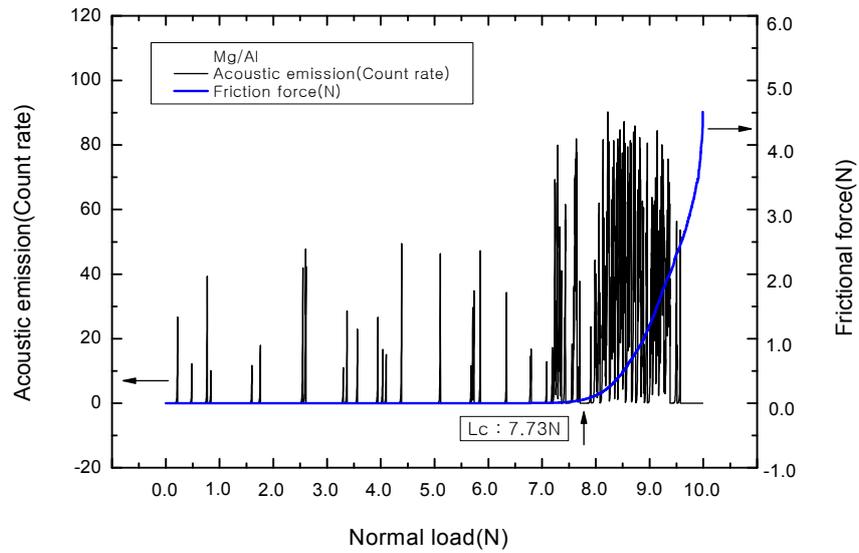
Fig. 5.56 Relation between relative intensity and delamination width of Zn thin film



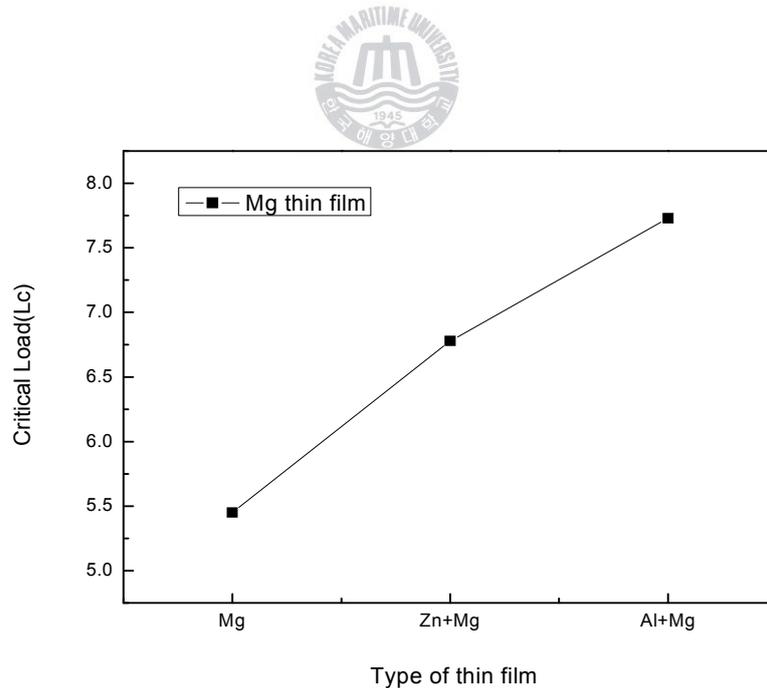
**Fig. 5.57** Acoustic emission signals and frictional road of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 5.58** Acoustic emission signals and frictional road of Mg/Zn thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 5.59** Acoustic emission signals and frictional road of Mg/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 5.60** Critical road(Lc) of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test

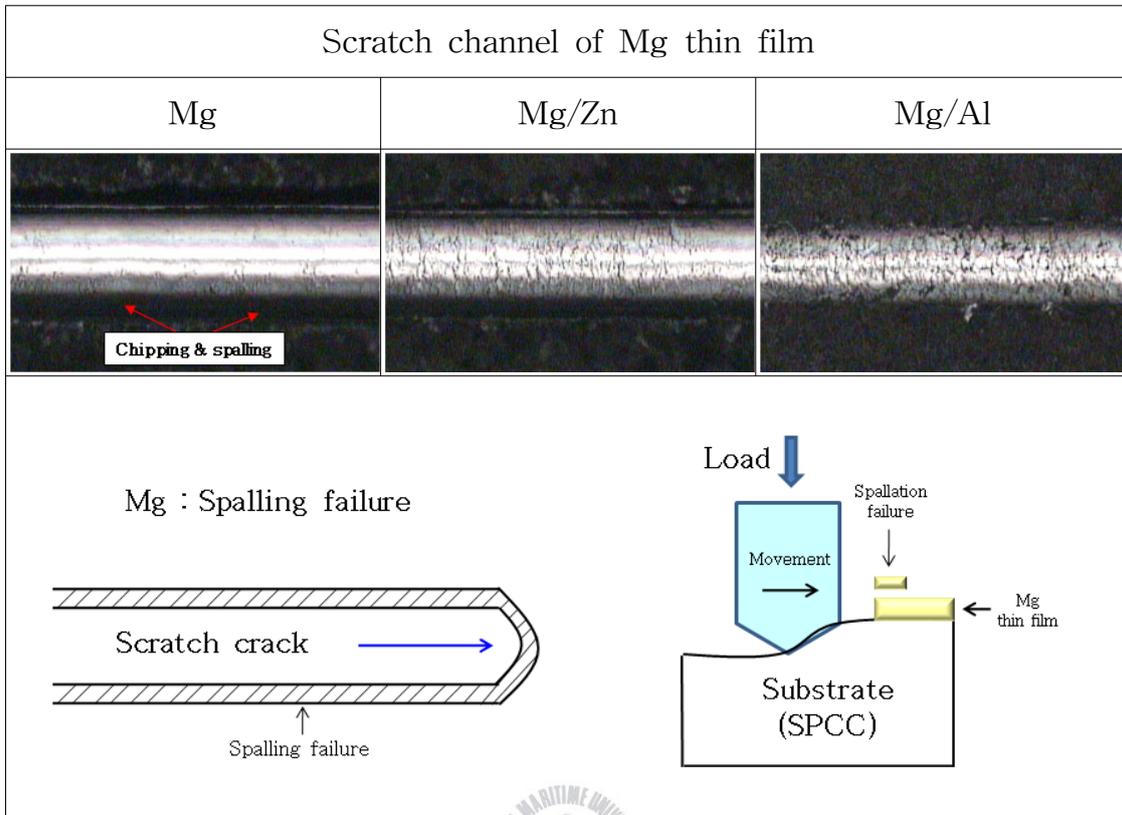


Fig. 5.61 Failure mechanism of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test

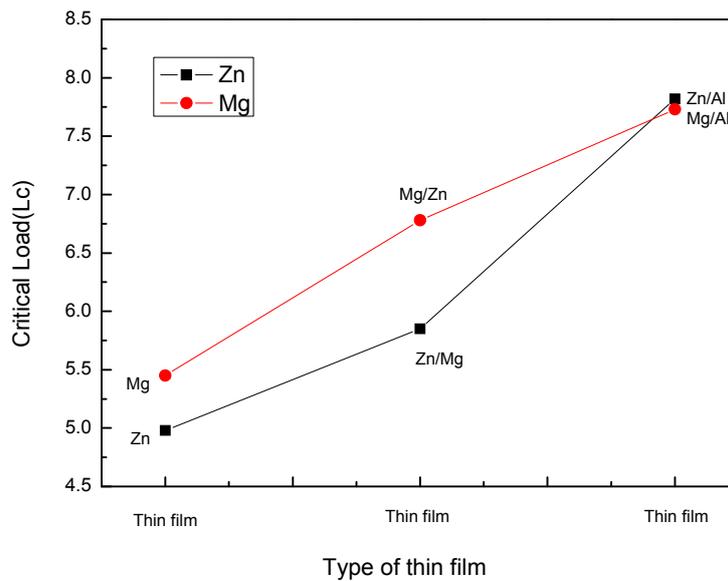


Fig. 5.62 Relation between critical load( $L_c$ ) of Mg and Zn thin film

division	Zn, Mg	Zn/Mg, Mg/Zn	Zn/Al, Mg/Al
Physical property			
Adhesion			

Fig. 5.63 Adhesive relation between of single and multi thin film

### 5.3.5 Zn 및 Mg 박막의 내식특성 관계

#### (1) Zn 박막의 양분극 측정 평가

Zn를 PVD법에 의해 플라즈마 표면처리한 Fe 강판은 자동차 차체, 전자제품 및 가전제품 등을 대상으로 최근의 고내식화 요구에 따라 여러 가지 기능을 복합한 제품이 개발되는 추세이다. 특히, 표면처리된 강판의 주안점 중의 하나는 경제성 있는 얇은 코팅제품을 제작함과 동시에 밀착성이 강한 고내식성의 Zn계 코팅강판을 생산하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 Zn 코팅 강판을 제작하여 보았고, 코팅된 Zn 강판의 내식성은 제작된 조건, 조직, 결정배향성 등에 따라 변화하는 것을 관찰해 보았다. 또한, PVD법에 의해 제작된 Zn 코팅 강판의 내식성은 실험실에서 평가한 내용과 실환경에서의 부식상태 및 부식거동과 비교해서 다소 차이는 있지만, 단시간에 정확한 분석한 것을 바탕으로 Zn 코팅된 강판의 부식 메커니즘을 해명하고자 하였다.

DC 스퍼터링법에 의해 제작된 Zn 코팅된 표면처리 강판의 기본적인 방식원리는 다음과 같다. 모재인 Fe 강판을 부식인자로부터 차폐할 수 있는 베리어(barrier) 효과가 있어야 하고, 강판에 비해 코팅된 Zn 박막은 부식속도가 느리기 때문에 박막일지라도 실용상 장기내구성을 가지는 낮은 부식속도를 가져야 한다. 이것은 열역학적으로 Zn는 불안정하지만, 안정한 Zn(OH)<sub>2</sub>와 같은 부식생성물을 만들기 때문에 부식속도는 저하된다. 또한, 강판에 비해

Zn 박막은 이온화 경향이 크고, 전기화학적으로 우선적으로 부식하여 강관을 방식할 수 있는 희생양극적 작용을 하여야 한다.

Fe 강관에 Zn를 코팅함으로서 내식성이 향상되는 것을 기대할 수 있다. Fig. 5.64는 가스압의 종류에 따라 제작된 Zn 박막의 내식성 실험을 한 결과로서, 탈기된 3 % NaCl 수용액에서 1 mV/sec 속도로 포텐시오 스텝을 이용하여 측정하였다. 여러 가지 가스압 종류와 -200 V의 바이아스 전압에서 제작한 Zn 박막은 기판인 Fe 강관, 증발금속인 99.99% Zn 보다 내식성이 우수하였으며, 기판과 Zn 박막 사이에 중간층으로 삽입하는 99.99 % Mg과 Al의 순금속보다 뛰어난 내식성을 나타내었다.

이와 같은 부식거동을 표면의 물포로지와 결정구조학적 결정배향성과 관련해서 분석하면 다음과 같이 설명할 수 있다. 표면의 물포로지를 분석한 SEM 사진을 살펴보면 가스압이 증가함에 따라 표면 결정립의 크기가 작아지는 것을 알수 있다. 결정립이 작다는 것은 결정립을 둘러싸는 입계의 상대적 면적이 증가하는 것을 의미한다. 표면의 물포로지를 형성하는 입계의 면적의 증가는 내식성에 중요한 영향을 미친다. 즉, 입계는 일종의 결함으로서 양극으로 작용하고, 증가된 입계의 면적은 활성적인 양극으로 작용하여 O<sub>2</sub>와 결합된 ZnO와 같은 치밀한 부동태 피막을 형성하게 된다. 즉, 결정립이 작게 형성된 물포로지 일수록 상대적으로 단위면적당 차지하는 입계의 면적은 증가되어 빠르고 치밀한 부동태 산화피막이 형성되게 된다. Fig. 5.65는 Zn/Mg 박막에 대한 양분극 곡선의 특성을 나타낸 것이고, Fig. 5.66은 Zn/Al 박막에 대한 양분극 곡선을 나타내었다. 그림과 같이 전형적인 활성태 부동태의 곡선을 나타내고 있다.

이와 같이 형성된 Zn 박막의 부식형성 메카니즘은 Fig. 5.67과 같이 설명이 가능하다. 단계 1은 Zn 자체의 부식과정으로서 부식환경 중 Zn는 O<sub>2</sub>와 결합하여 ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>와 같은 부동태 산화피막을 형성한다. ZnO는 n형 반도체로서 전자전도성이 있기 때문에 O<sub>2</sub>의 환원반응을 억제하지 않지만, Zn(OH)<sub>2</sub>는 절연체이므로 O<sub>2</sub>의 환원반응을 억제하게 된다<sup>(32)</sup>. 또한 부동태 산화피막인 ZnO는 고내식성 박막일수록 ZnO의 생성이 억제되어 내식성을 장기간 유지하게 된다<sup>(33)</sup>. Zn(OH)<sub>2</sub> 부동태막의 생성과정은 다음과 같다. 먼저, 3% NaCl 수용액에서 수용액막이 생성되면 Zn의 부식반응이 일어나게 된다.

산화반응은  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ 로 일어나고, 환원반응은  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 2OH^-$ 로 일어나게 된다. 수용액중에  $Zn^{2+}$  이온 농도의 증가와 함께  $ZnCl_2$ 와  $NaOH$ 를 포함하는 액막으로 변화된다.  $ZnCl_2$ 와  $NaOH$ 의 농도가 높게 되면, 염기성 산화아연( $ZnCl_2 \cdot [Zn(OH)_2]_4$ )이 침전된다. 단계 2는 코팅층의 부식에 의해 기관인 Fe 강판이 노출되고 코팅층과 기관층이 동일한 부식환경에 공존하게 된다. 이과정에 있어서 Fe 강판에 비해 활성적인 Zn가 우선적으로 부식하게 되고 이중금속접촉부식이 진행되는 과정이 된다. 이러한 갈바닉 부식은 합금 원소의 영향, 환경상의 전도성(염농도), 액막의 두께, 건조의 영향 등에 따라 달라질수 있다. 일반적으로, ZnO와 같은 부동태 피막이 형성되고, Fe과 갈바닉 부식이 일어날 때의 부식반응은 다음과 같다. ZnO와 염화물이온이 반응하여 수산화물 이온을 유리시켜 시몬콜레라이트(Simonkolleite)가 형성하게 된다. 즉,  $5ZnO + 2Cl^- + 6H_2O \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O + 2OH^-$ 로 되고, 불안정한 상태로 있게 된다. ZnO는 생성된 염화물 이온을 유리시키고, 유리된 염화물 이온은 공식(pitting)이 발생하는 내부로 이동하여 부식반응을 유지하게 된다. 또한,  $Zn^{2+}$ 와 염화물이온이 결합하여 시몬콜레라이트( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ )가 형성되어 Zn 표면을 덮게 되는 부식생성물이 된다. 이러한 반응식은  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ 로 되고, 이온화된  $Zn^{2+}$ 은 염화물과 반응하여  $5Zn^{2+} + 2Cl^- + 9H_2O \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O + 8H^+$ 을 형성하게 된다<sup>(34-35)</sup>. 단계 3은 코팅된 Zn가 손실되고 있음에도 불구하고 Fe 강판의 부식이 억제되는 과정이다. Zn계 부식생성물에 의해 강판의 부식이 억제되는 것이다. 즉, 3단계에서는 부식생성물인 ZnO와  $ZnCl_2 \cdot [Zn(OH)_2]_4$ 이 강판의 부식을 억제하게 된다. 이와 같은 부식생성물은 철녹의 결정화를 억제시키고, 강판을 방식영역으로 유지하게 하는 역할을 한다. 또한,  $Zn^{2+}$ 은 강판의 양극전류를 억제시키고, 부식생성물인 ZnO와  $ZnCl_2 \cdot [Zn(OH)_2]_4$ 은 환경차단효과, 반응면적의 억제효과, pH의 저하억제효과(산성화 억제), 염화물 이온( $Cl^-$ )에 의한 인히비터 효과에 의해 부식이 억제된다.

그리고, 전기화학적 분극실험인 양분극 곡선을 자세히 분석하기 위해서 전류밀도와 전위를 구분하여 다음과 같이 분석하였다. 먼저 전형적인 전기화학적 분극곡선을 **Fig. 5.68**과 같이 살펴보면, 자연전위(rest potential,  $E_r$ ), 부동태 전위(passive potential,  $E_p$ ), 공식 전위(pitting potential,  $E_{pt}$ ), 부동태

영역(passive region, Ept-Ep), 부동태 전류밀도(passive current density)와 부동태를 위한 임계전류밀도(critical current density for passivation)로 구분할 수 있다. **Fig. 5.69**는 3 % NaCl 수용액에서 측정된 자연전위(Er)를 나타낸 것으로서, 가스압 변화에 따라서 다소 차이는 있지만 Zn 박막의 경우는  $-1.01 \text{ V/SSCE} \sim -1.05 \text{ V/SSCE}$ 를 나타내고 있다. 또한, Fe기판상에 Al중간층을 삽입한 Zn 박막은 Zn 박막보다 활성적인  $-1.11 \text{ V/SSCE} \sim -1.22 \text{ V/SSCE}$ 의 전위값을 나타내고 있으며, 중간층으로 Mg을 삽입한 Zn 박막은 더욱 활성적인  $-1.42 \text{ V/SSCE} \sim -1.45 \text{ V/SSCE}$ 의 전위값을 가지는 것으로 나타났다. 이와 같은 이유는 다음과 같이 설명이 가능하다. 먼저, 은/염화은 전극(Ag/AgCl)을 기준으로 Fe의 전위값은  $-0.606 \text{ V/SSCE}$ , Zn의 전위값은  $-1.029 \text{ V/SSCE}$ , Al의 전위값은  $-1.928 \text{ V/SSCE}$ , Mg의 전위값은  $-2.629 \text{ V/SSCE}$ 를 가지고 있다. Zn박막의 경우는 기전력 계열의 Zn값과 거의 유사하게 나타나고 있고, Al 중간층을 삽입한 Zn/Al 박막의 경우는 Zn박막보다 다소 낮은 전위값을 나타내는 것은 3 % NaCl 수용액에서 분극 상태에 놓인 Zn가 활성적으로 부식이 진행된 후, 하지층에 있는 Al이 노출되면서 Zn와 갈바닉 부식이 형성되어 새로운 Zn/Al 박막의 자연전위(OCP)가 형성되었기 때문이다. 또한, Mg 중간층을 삽입한 Zn/Mg 박막의 경우는 Zn 박막보다 1.5배 정도 낮은 전위값을 나타내는 것은 3 % NaCl 수용액에서 분극 상태에 놓인 Zn가 활성적으로 부식이 진행된 후, 하지층에 있는 Mg이 노출되면서 Zn와 갈바닉 부식이 형성되어 새로운 Zn/Mg 박막의 전위가 형성되었기 때문으로 사료된다.

전형적인 활성태-부동태 곡선을 나타내는 Zn 박막의 전기화학적 내식특성을 평가하기 위해서 부동태 전류밀도( $I_p$ , passive current density)를 **Fig. 5.70**에 나타내었다. 박막의 전류밀도는 금속과 계면 사이의 전자와 이온의 교환되는 양을 나타내는 것으로서, 전류밀도 값이 낮을수록 내식성이 뛰어난 것을 나타낸다. 즉, 전류밀도 값이 낮다는 것은 부식이 느리게 진행되는 것을 의미한다. 따라서 **Fig. 5.70**을 살펴보면 가스압이 증가함에 따라 제작한 Zn 박막 일수록 부동태 전류밀도 값이 낮아져 내식성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, **Fig. 5.71**은 3 % NaCl 수용액에서 평가한 Zn 박막의 부동태 전류밀도( $I_p$ )와 결정입자의 크기를 나타낸 것으로서 가스압이 증가함에 따라

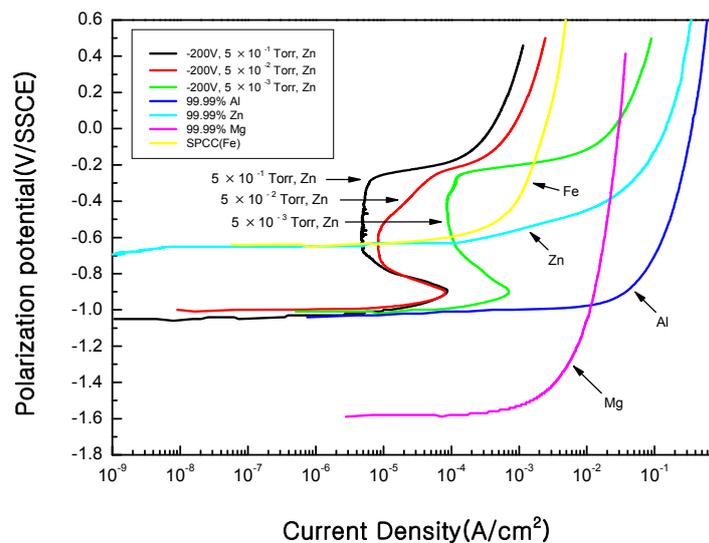
결정립이 작아지는 것을 알수 있다. 또한 가스압의 증가에 따라 부동태 전류 밀도( $I_p$ )값이 감소하는 것을 알수 있다. 이것은 결정립이 작아질수록 상대적으로 결정립계의 면적이 증가되어 내식성이 향상되었기 때문에 부동태 전류 밀도( $I_p$ )값이 감소한 것으로 사료된다. 예를 들어,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서 제작한 Zn 박막을 살펴보면 결정입자의 크기가 같은 압력에서 Zn/Mg와 Zn/Al 박막 보다 그 크기가 큰것을 알수 있다, 또한 그때의 부동태 전류밀도( $I_p$ )값을 비교해 보면 Zn/Mg와 Zn/Al박막 보다 큰 것을 알수 있다. 따라서 결정입자의 크기는  $Zn > Zn/Mg > Zn/Al$  순이고, 그때의 부동태 전류밀도( $I_p$ ) 값은  $Zn > Zn/Mg > Zn/Al$  순으로 큰 것을 알수 있다. 이처럼 결정립의 크기는 내식성에 미치는 영향은 절대적인 것으로 사료된다.

**Fig. 5.72**는 부동태 전위( $E_p$ ), 공식 전위( $E_{pt}$ ), 부동태 영역( $E_{pt}-E_p$ )을 나타낸 것으로서 공식 전위( $E_{pt}$ )는 부동태 영역에서 금속 박막의 표면에서 공식이 발생하는 시작점을 의미하는 것으로서 공식전위( $E_{pt}$ )값이 높을 수록 내식성이 양호한 것을 알수 있다. 이와 반대로 부동태 전위( $E_p$ )는 활성화 상태에서 부동태가 시작되는 것을 의미하므로 부동태 전위( $E_p$ )값이 낮을수록 내식성이 양호한 것을 알수 있다. 따라서, 부동태 전위( $E_p$ )값이 낮고, 공식전위( $E_{pt}$ )값이 높을수록 부동태 영역( $E_{pt}-E_p$ )이 넓게 되어 부동태 유지영역이 넓게 되어 내식성이 우수한 박막을 나타내는 것이다. **Fig. 5.72**에 나타낸 것처럼, 다소간의 차이는 있지만, 가스압이 증가함에 따라 제작된 Zn 박막일수록 부동태 영역( $E_{pt}-E_p$ )이 넓게 되어 내식성이 우수한 것을 알수 있다.

**Fig. 5.73**은 3 % NaCl 수용액에서 제작한 Zn 박막의 결정입자와 표면에너지가 높은 (002)와 표면에너지가 낮은 (101)의 상대강도비를 나타낸 것으로서, 가스압이 증가함에 따라 제작된 막일수록 결정립의 크기는 작아지는 것을 알수 있다. 또한, 가스압이 증가함에 따라 제작된 Zn 박막은 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 표면에너지가 높은 (002)면의 상대강도비가 높게 나타나는 것을 알수 있다. 이와 같이 표면에너지가 높은 결정입자가 배향되는 면이 적을수록 (002)면이 많이 배향되어 내식성이 우수하게 나타나게 된다. 이처럼, 결정립이 작을수록 표면에 노출되는 결정립계의 면적은 넓게 된다. 결정립계는 결정입내에 비해서 활성적인 양극적 성질을 가진다. 일종의

결합인 결정립계는 표면에너지가 높은 (002)면과 같은 작용을 한다. 즉, 표면 에너지가 높은 (002)면은 활성적으로 작용하여 주위의 증착물질이나, 흡착물질에 결합력이 강한 특성을 나타내게 된다. 따라서 결정립이 작게 형성된 Zn 박막 일수록 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되어 내식성이 우수한 경향을 나타내는 것으로 사료된다.

이와 같이 Zn 박막의 내식성 향상에 미치는 표면의 물포로지 변화에 따른 부식 형성 메카니즘에 대해서 설명하면 다음과 같다. 물포로지 변화에 따른 내식성 향상에 관한 특성은 **Fig. 5.74**에 나타내었다. 여러 가지 가스압에 의해 제작된 Zn 박막의 결정립의 크기는 1~5  $\mu\text{m}$ 로 다양하게 나타났다. 가스압이 증가함에 따라 제작된 Zn 박막일수록 결정립의 크기는 감소하는 것을 알 수 있다. 미세한 결정립은 단위면적당 차지하는 결정립계의 면적은 상대적으로 증가하고, 활성적인 양극으로 작용하여 균일하고 치밀한 부동태 산화 피막을 형성하게 된다. 그 결과 치밀하고 균일한 부동태 산화피막은 Zn 박막의 표면을 보호하게 된다. 따라서, Zn 박막 표면 전체에 균일하게 분포하는 산화피막에 의해 증착금속인 Zn, Mg, Al과 Fe강판 보다 내식성이 우수하게 된다. 그러나, 결정립이 큰 경우에는 상대적으로 결정립계의 면적이 적게되어 입내를 완전히 덮지 못하고 불완전한 부동태 산화피막이 형성되게 된다. 따라서 내식성이 떨어지는 것으로 사료된다.



**Fig. 5.64** Anodic polarization curves of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution

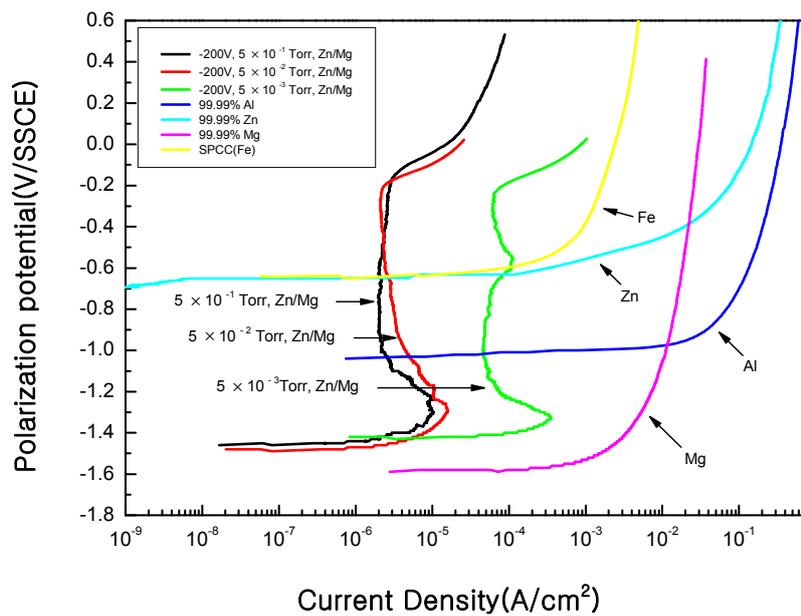


Fig. 5.65 Anodic polarization curves of Zn/Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution

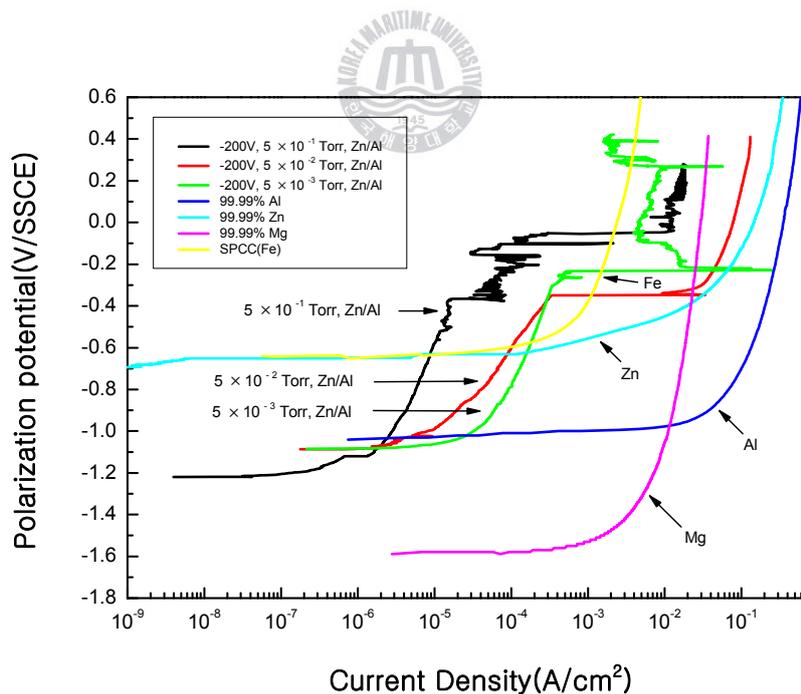


Fig. 5.66 Anodic polarization curves of Zn/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution

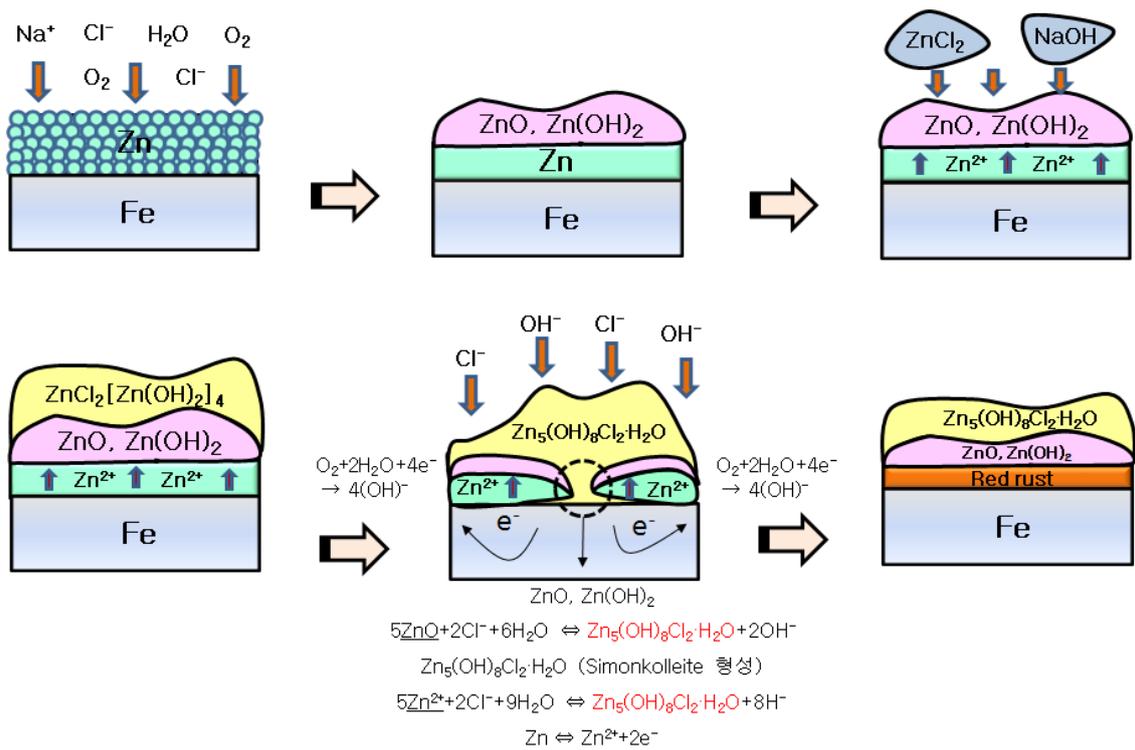


Fig. 5.67 Corrosion process mechanism of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures

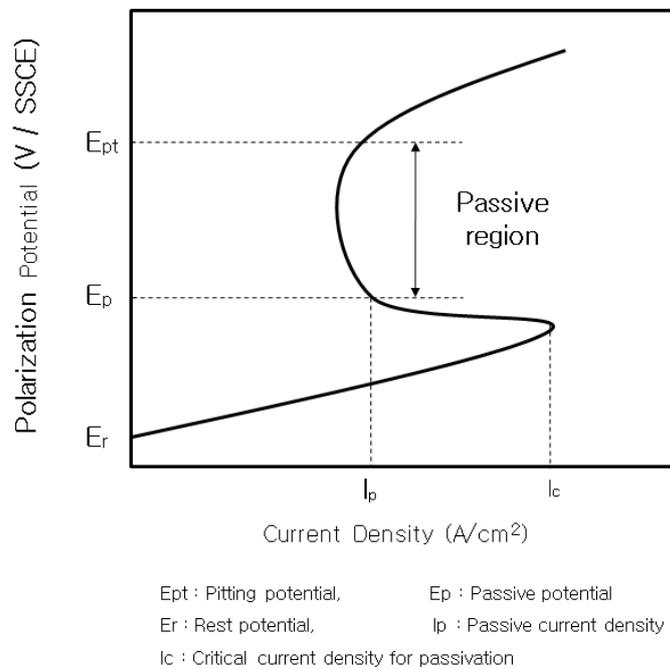


Fig. 5.68 Basic anodic polarization curve of potentials and current density

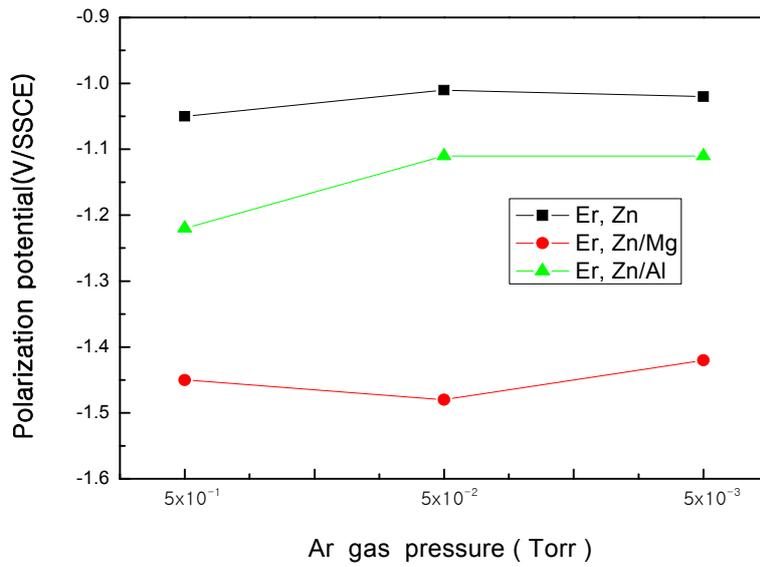


Fig. 5.69 Corrosion tendency of Zn thin film in deaerated 3% NaCl solution with rest potential( $E_r$ )

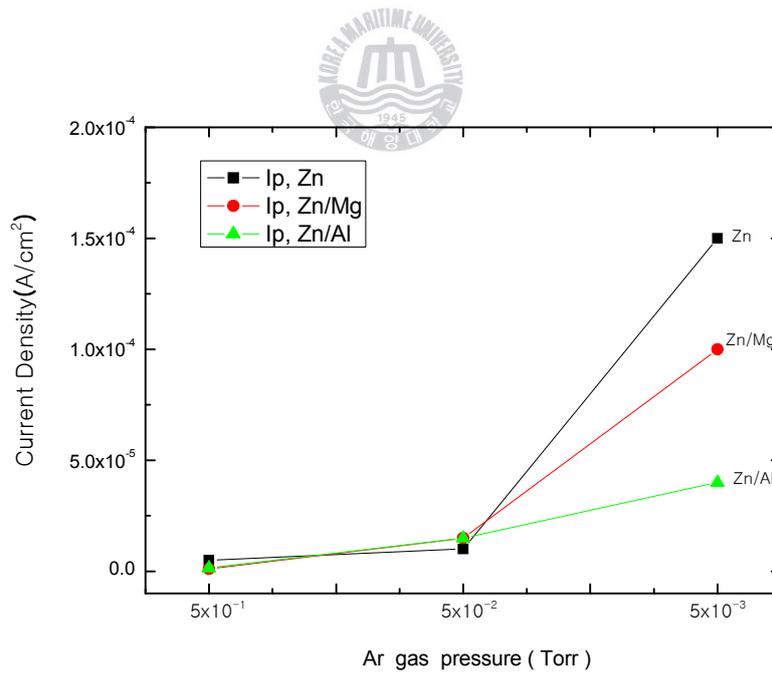
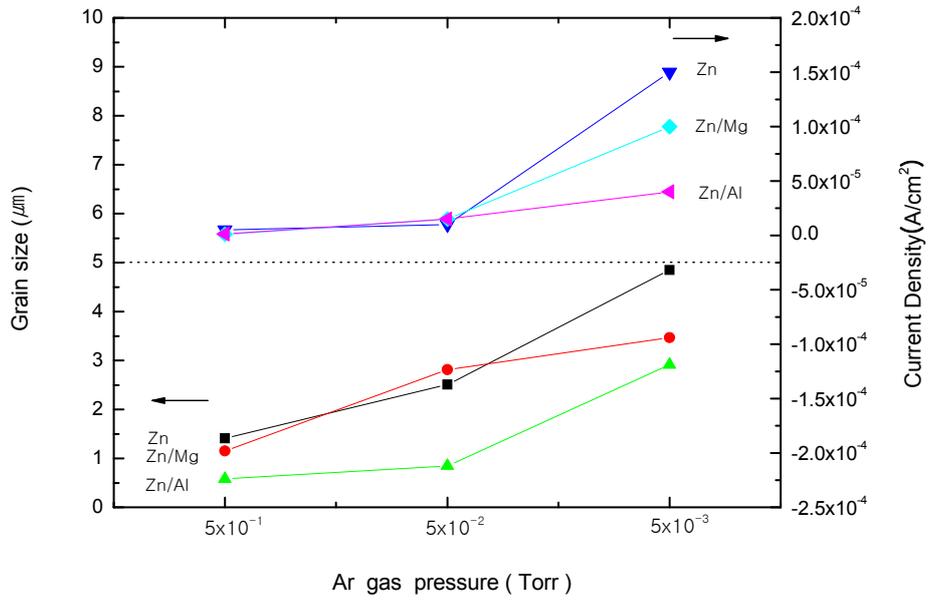
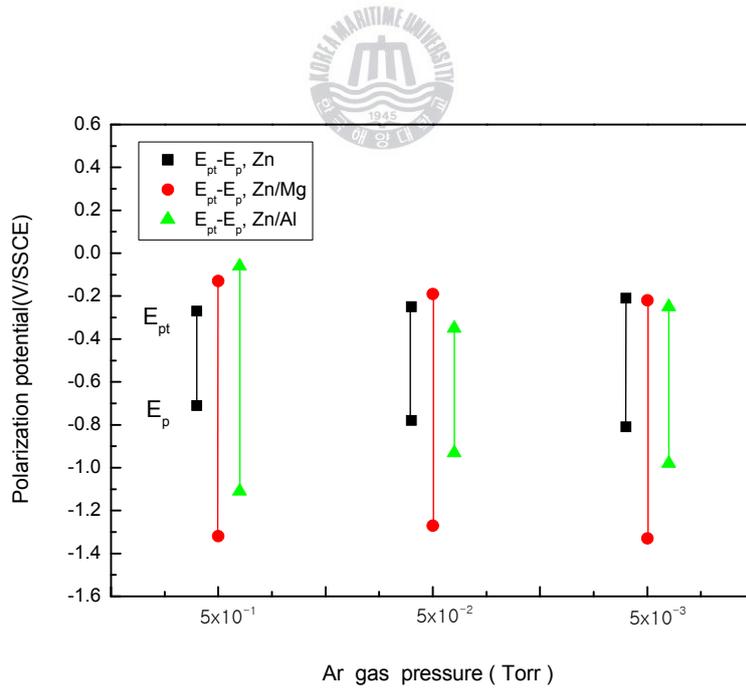


Fig. 5.70 Passive current density( $I_p$ ) of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution



**Fig. 5.71** Grain size and Current density( $I_p$ ) of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution



**Fig. 5.72** Corrosion tendency of Zn thin film in deaerated 3 % NaCl solution with pitting potential( $E_{pt}$ ), passive potential( $E_p$ ) and passive region( $E_{pt} - E_p$ )

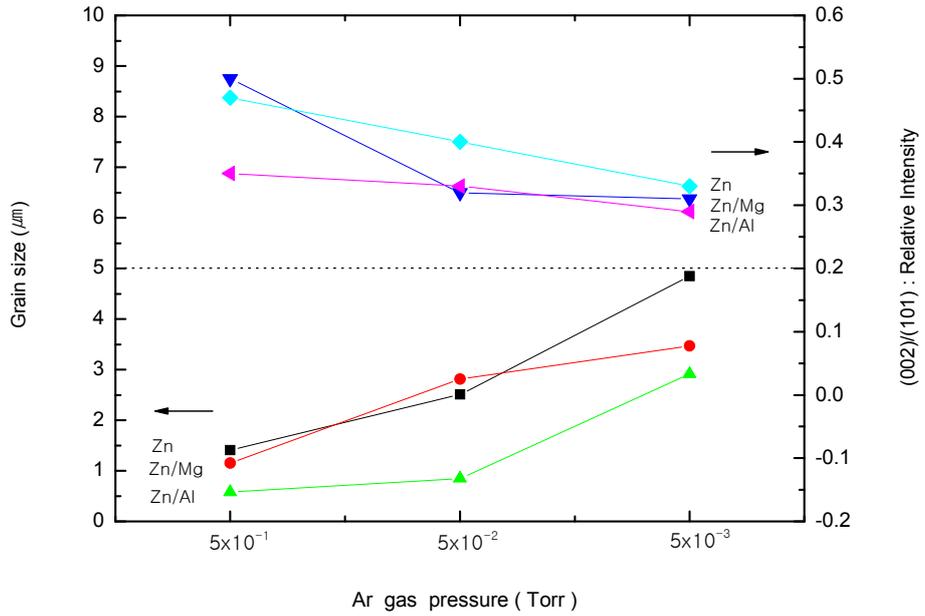


Fig. 5.73 Grain size and (002)/(101) relative intensity of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution

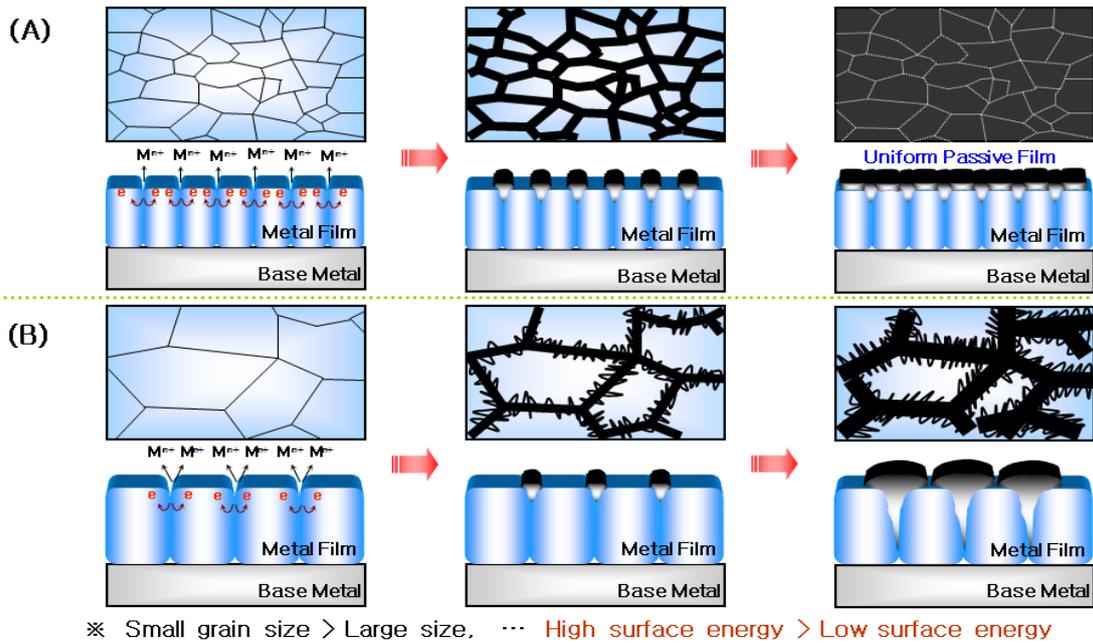


Fig. 5.74 The effect of morphology of Zn thin film on corrosion process

## (2) Mg 박막의 양분극 측정 평가

Fig. 5.75~5.77은 중간층 유무에 따라 제작한 Mg박막에 대한 3 % NaCl 수용액에서 전기화학적 양분극 측정 결과를 나타내었다. 우선, 중간층을 삽입하지 않는 Fig. 5.75의 양분극 곡선을 보면 기판으로 사용된 Fe강판보다 내식성이 우수한 것을 알 수 있고, 또한, 가스압의 증가에 따라 제작된 막일수록 부동태 전류밀도( $I_p$ )값이 낮아져 내식특성이 우수하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한, Fig. 5.76과 Fig. 5.77에 나타난 바와 같이 Zn, Al 중간층을 삽입한 Mg 박막의 경우도 가스압의 증가에 따라 내식특성은 양호한 것으로 나타났다.

Fig. 5.78은 Mg 박막의 자연전위(Er)값을 나타낸 것으로서, Zn 박막과 달리 자연전위 값이 더 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 활성적인 Mg의 영향으로 전위값이 비(active)하게 나타난 것으로 사료된다. 또한, 중간층 유무에 관계없이 가스압 증가에 따라 자연전위값이 비하게 나타나고, 중간층이 없이 제작된 Mg 박막보다 Zn, Al 중간층을 삽입하여 제작된 Mg 박막의 자연전위 값이 더 활성적인 값을 나타내었다. 또한, Zn 중간층보다 Al 중간층으로 제작된 Mg 박막이 더 비한 전위 값을 나타내었는데, 이것은 박막 표면에서 Mg이 먼저 활성적인 부식이 진행된 후, 중간층인 Al이 Zn보다 이온화 경향이 커서 좀더 비한 전위 값을 가지는 것으로 사료된다. Fig. 5.79는 부동태 전류밀도( $I_p$ )값을 나타낸 것으로서, 가스압 증가에 따라 부동태 전류밀도 값이 낮아지고, 중간층을 삽입한 Mg 박막 일수록 전류밀도 값이 낮아져 내식성이 양호한 것을 알 수 있다. Fig. 5.80은 Mg 박막의 결정입자와 부동태 유지 전류밀도와의 관계를 나타낸 것으로서, 결정입자의 크기와 전류밀도는 가스압 증가와 Zn, Al의 중간층을 삽입한 경우에 더욱더 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 앞서 설명 한 것처럼, 결정입계의 활성적인 양극작용으로 인한 내식성이 향상되었기 때문에 부동태 전류밀도 값이 낮아지는 것으로 사료된다. Fig. 5.81은 Mg 박막의 부동태 유지 구간( $E_p-E_{pt}$ )을 나타낸 것으로서, 부동태 유지구간의 폭은 중간층을 삽입하지 않는 Mg 박막이 가장 넓게 나타났다. 이것은 실용금속 중 가장 활성적인 Mg이 수용중에 노출되면 활발하게 부식이 진행되고, Fe와 전위차가 -1.923 V로서 Al, Zn에 비해서 가장 크

기 때문에 상대적으로 빠르고 활발히 방식전위를 공급하기 때문인 것으로 사료된다. 또한, Zn 중간층을 삽입하여 제작된 Mg 박막의 경우는 Fe와 Zn의 기전력 차이는  $-0.323$  V로서 많은 차이는 나지 않는다. 이것은 장기간 지속적으로 방식을 시켜주지만, 표면의 Mg 박막은 쉽게 이온화 되고, Zn와 Fe이 갈바닉 쌍을 이루어 부동태 구간이 짧은 영역의 내식특성을 가지는 것으로 사료된다. 그리고, Al 중간층을 삽입한 Mg 박막의 경우는 Fe과 Al의 기전력 차이가  $-1.222$  V로 크지만, Mg 박막과 Mg/Zn 박막에 비해 부동태 구간은 중간정도의 값을 나타내었다. 그러나, 부동태 유지 전류밀도 값이 Mg/Al 박막의 경우가 가장 낮게 나타나 내식성은 가장 좋은 것으로 나타났다.

이와 같이 중간층 유무에 따라 제작된 Mg 박막의 부식 거동을 몰포로지와 결정배향성의 관계와 연관시켜 살펴보면 다음과 같다. 앞서 설명한 것처럼 SEM사진에서 관찰한 바와 같이, 가스압 증가에 따라 Mg 박막의 결정입자의 크기는 중간층 유무에 관계없이 작아지는 경향을 나타내었다. 표면 조직의 결정입자가 작다는 것은 입계의 면적이 상대적으로 증가하는 것을 의미하므로 입계면적비는 증가하게 된다. 이러한 입계의 활성화적 양극작용으로 인해 치밀한 부동태 산화피막을 형성하게 되는 것으로 사료된다. 이와 같이 단위면적당 결정입계의 면적이 큰 경우는 빠르고 치밀하게 부동태 산화피막을 형성하게 된다. 또한, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향된 면은 화학적으로 불안정 하지만, 입계처럼 활성화적으로 작용하여 부동태 피막의 형성을 촉진시키는 것으로 사료된다. 즉, 몰포로지와 결정배향성의 측면에서 살펴보면 결정입자의 크기가 작고, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향된 Mg막일수록 치밀한 안정된 부동태 산화피막을 형성하여 내식특성이 양호한 것으로 사료된다.

따라서, 이와 같은 결과를 토대로 Mg 박막의 밀착성과 내식특성과의 관계를 고찰해 보면 다음과 같다. Mg 박막의 밀착성은 가스압의 증가와 Al 중간층을 삽입한 막일수록 박리폭은 좁게 나타났고, 음향신호값은 높게 나타났다. 이것은 가스압 영향에 따른 결정입자의 미세화와 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되었기 때문에 박리폭은 좁게 나타나는 것으로 사료된다. 즉, 결정입자의 미세화는 입계중심의 강한 결합력으로 인해 박리폭이 줄어들게 되고, 표면에너지가 높고 활성화적인 (002)면이 많이 배향될수록 압자

와 접촉시 저항력이 강하게 되어 박리폭도 줄어들게 되고, 막의 파괴시점을 의미하는 음향신호 값도 높게 나타나는 것으로 사료된다. 이와 같이, Mg 박막은 가스압 증가와 Al 중간층의 삽입에 따라 밀착성이 양호하게 나타났고, 양호한 내식성을 나타내었다.

이와 같은 내용을 종합하여 Fig. 5.82에 Al 중간층을 삽입한 Mg 박막의 내식성이 우수한 원인을 정리하여 보았다. 3 % NaCl 수용액에 침전된 Mg/Al 박막은 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, NaCl의 영향으로 Mg 박막상에 Mg(OH)<sub>2</sub>의 부동태 산화피막이 형성된다. 이러한 산화피막은 Mg+2H<sub>2</sub>O → Mg(OH)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>의 반응과 Mg+2H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub> → Mg(OH)<sub>2</sub>+2OH+2e<sup>-</sup>의 반응에서 생성되어 Mg 박막을 보호하게 된다. 그러나, Mg(OH)<sub>2</sub>는 Mg(OH)<sub>2</sub> → 2MgO+H<sub>2</sub>O로 반응하거나, Mg<sup>2+</sup>+O<sub>2</sub> → MgO로 반응하여 새로운 부동태 피막을 형성하기도 한다. Mg 박막위에 형성된 Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO와 같은 부동태 산화피막은 그 두께가 약 10~50 Å으로서 매우 얇은 막이기 때문에 장기간 형성이 유지되지 않는 다. Mg은 NaCl과 결합하여 부식생성물인 MgCl<sub>2</sub>가 형성된다. 이러한 부식생성물은 Mg 표면을 덮게 되어 부식을 지연시키는 역할을 하지만, MgCl<sub>2</sub>가 견고하지 못한 포로스한 구조로 되어 있기 때문에 외부의 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, NaCl 물질로부터 쉽게 공격을 받게 된다. Mg 박막은 이온화 경향이 높기 때문에 쉽게 이온화 되고, 하지층에 존재하는 Al은 H<sub>2</sub>O과 반응하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>라는 부동태 산화피막을 형성하여 막을 보호하게 된다. 그리고, Al의 이온화에 의해 발생된 전자는 공석이 발생하지 않는 부분으로 이동하여 음극방식하게 되어 부식이 방지되게 된다. 그러나, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 부동태 산화피막도 견고하고 치밀하지만, 두께가 얇으므로 내식성을 유지하는 데에는 한계가 생기게 된다. 따라서, Mg/Al 박막위에 잔존하는 Mg과 Al이 반응하여 Mg<sup>2+</sup>+2AlO<sup>2-</sup> → MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 치밀한 부동태 산화피막이 형성된다. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 스피넬(spinel)구조로서 견고한 조직을 이루고 있다<sup>(36)</sup>. 따라서, 중간층이 없는 Mg박막과 Mg/Zn 박막에 비해 Mg/Al 박막이 내식성이 우수하게 나타나는 것으로 사료된다. 또한, Al과 Fe와의 강한 금속결합이 우수하고, 결정입자의 미세화, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되어 밀착성이 우수하게 나타났다. 이와 같은 이유로 인하여 Al 중간층을 삽입한 Mg/Al 박막이 내식성 뿐만 아니라 밀착성도 양호하게 나타나는 것으로 사료된다.

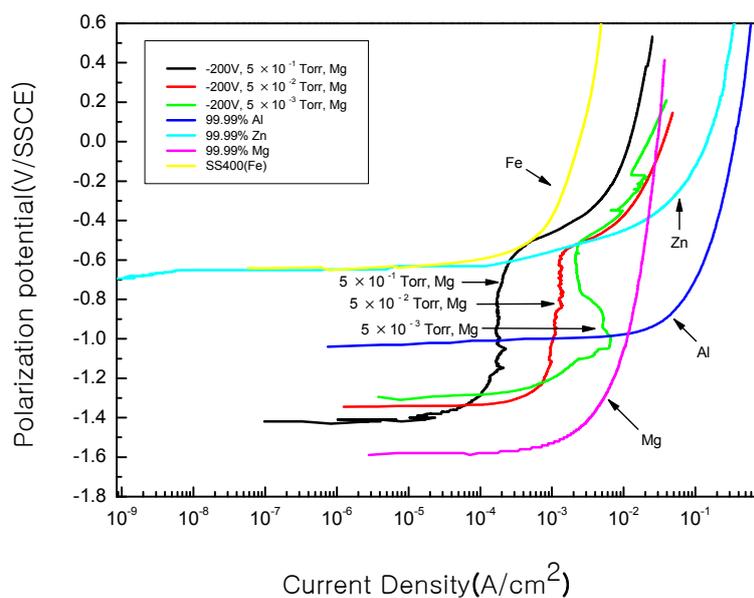


Fig. 5.75 Anodic polarization curves of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution

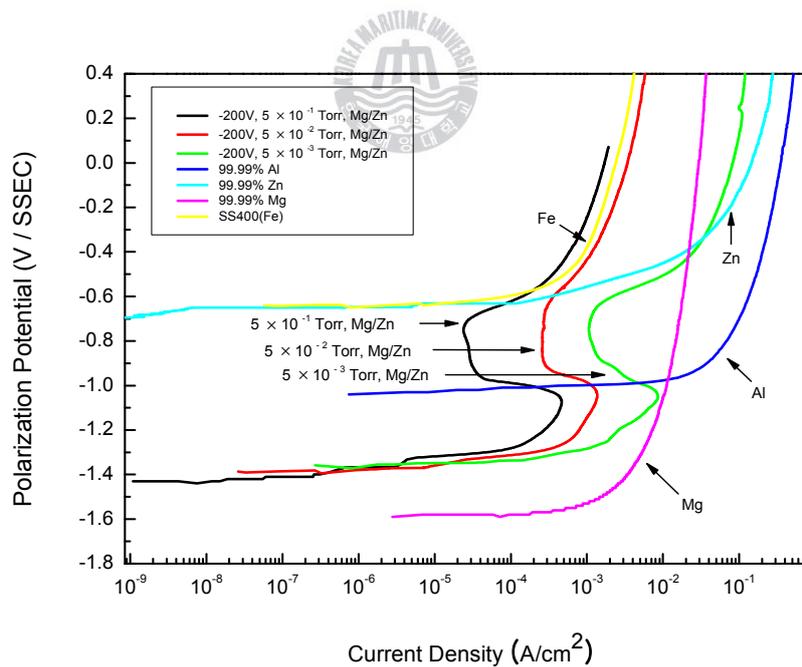
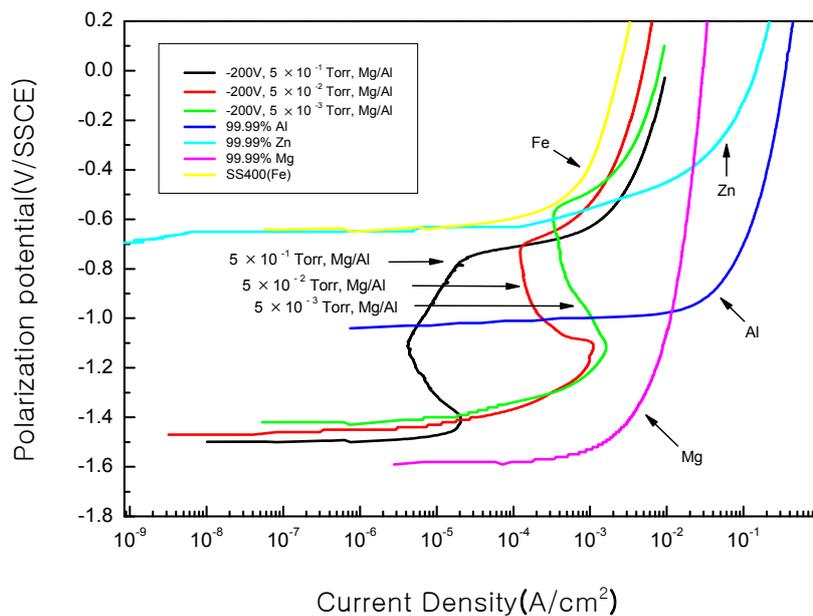
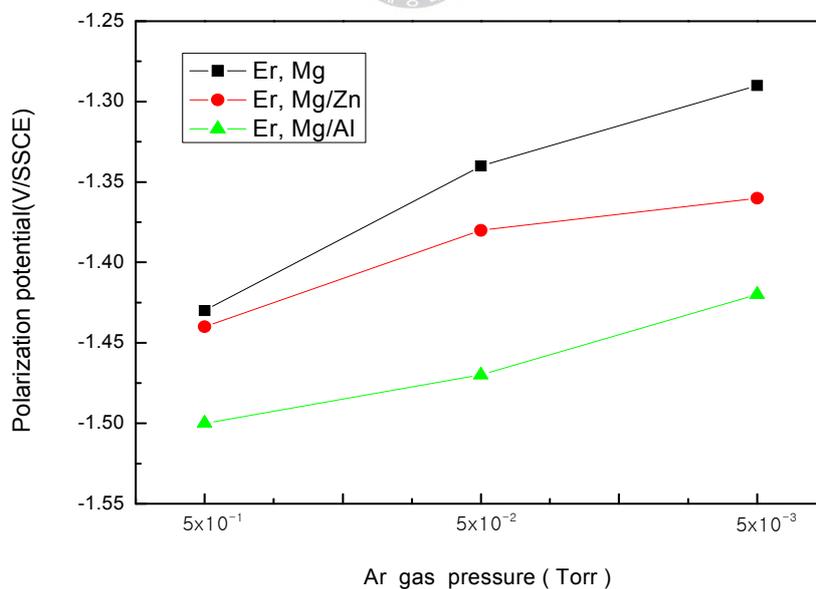


Fig. 5.76 Anodic polarization curves of Mg/Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution



**Fig. 5.77** Anodic polarization curves of Mg/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution



**Fig. 5.78** Corrosion tendency of Mg thin film in deaerated 3 % NaCl solution with rest potential( $E_r$ )

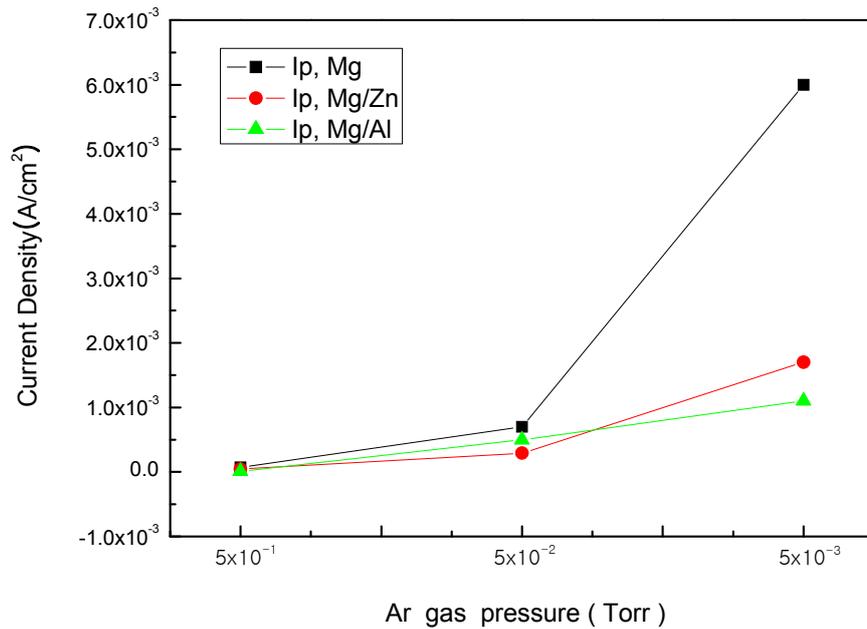


Fig. 5.79 Passive current density( $I_p$ ) of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution

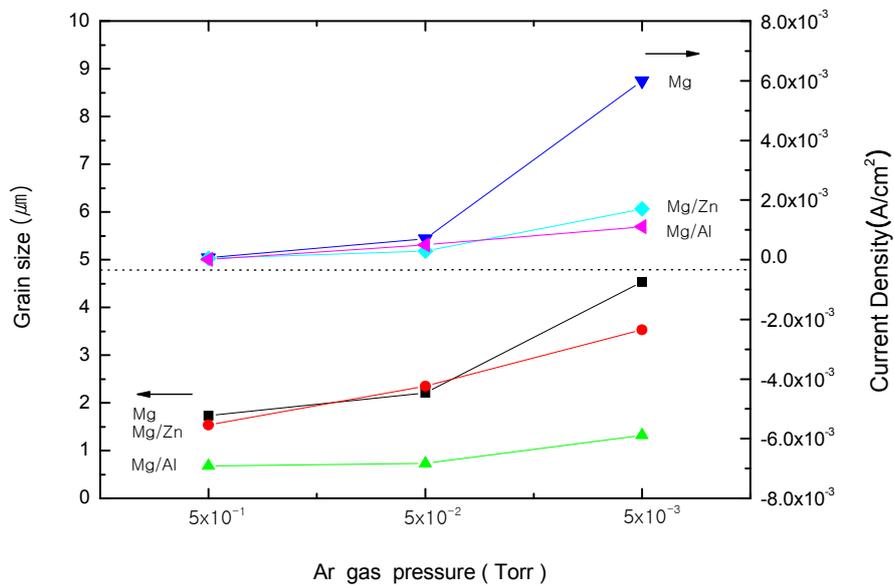


Fig. 5.80 Grain size and current density( $I_p$ ) of Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution

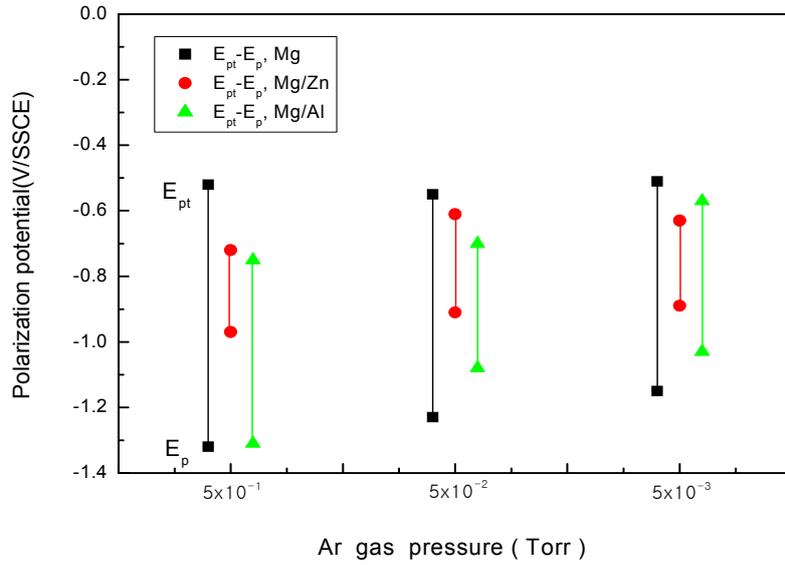


Fig. 5.81 Corrosion tendency of Mg thin film in deaerated 3% NaCl solution with pitting potential( $E_{pt}$ ), passive potential( $E_p$ ) and passive region( $E_{pt}-E_p$ )

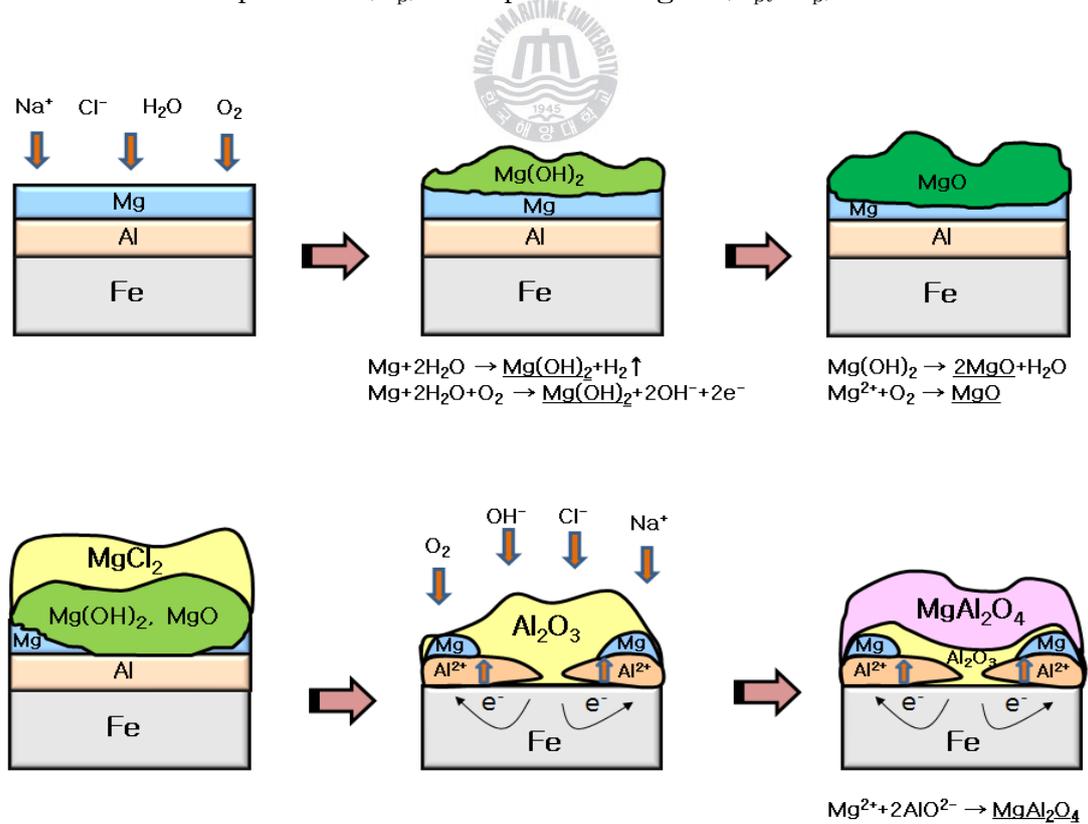


Fig. 5.82 Corrosion process mechanism of Al+Mg thin film deposited at various Ar gas pressures

### (3) Zn, Mg 박막의 갈바닉 부식 측정 평가

갈바닉 쌍을 이룬 두 금속은 분극전류가 흐르게 되어 두 금속의 표면을 양분극 및 음분극 시킨다. 서로 다른 두 금속이 양분극 및 음분극 되면 두 곡선이 만나는 지점에서 갈바닉 전류 및 전위 값이 형성되게 된다. 갈바닉 전류 값은 금속의 종류, 음극 및 양극의 면적비에 따라 그 값이 다르게 나타난다. 양극금속인 강판과 음극금속인 희생양극이 갈바닉 쌍을 이루면, 양극면적에 대한 음극면적이 증가함에 따라 갈바닉 전류값은 증가하는 양상을 보인다. 그러나 양극면적에 대한 음극의 면적이 감소하게 되면 갈바닉 전류값은 감소하는 양상을 나타내게 된다. 또한, 면적비에 따라 양극반응에 대한 음극반응의 양상은 용해산소의 농도분극이 나타나게 된다. 따라서, 서로 다른 두 금속의 갈바닉 전류는 음극으로 향하는 용해산소의 확산에 의해 지배되는 것을 알 수 있다. 갈바닉 쌍을 이룬 금속의 부식속도는 갈바닉 전류밀도에 의해 측정된다. 갈바닉 부식속도에 영향을 미치는 인자는 용액의 전도도, 갈바닉쌍의 물리적인 형태, 양극-음극의 면적비, 양분극 및 음분극 등이다. 또한, 이종금속의 접합시 갈바닉 부식속도는 갈바닉쌍의 접합부에 가까울수록 더욱 집중되고, 용액의 전도도가 낮을수록, 분극이 낮을수록 빨라진다.

본 실험에서는 PVD법에 의해 제작된 Zn, Mg 박막을 양극과 음극의 면적비를 1:10으로 하여 탈기한 3% NaCl 수용액에 침지하여 갈바닉 전류를 측정하였다. 코팅된 박막의 단면내식성의 분석은 이종금속 혼합전위( $E_{mix}$ )를 측정하여 모재전위( $E_{Fe}$ )와 비교하였고, 방식전류( $i_p$ )는 갈바닉 전류( $i_g$ )의 감소변화를 적분하여 분석하였다. Zn, Mg 박막에 관계없이 박막의 혼합전위 측정결과 상대적으로 느리게 혼합전위가 상승하는 경우 희생양극적 특성이 우수하게 나타났고, 혼합전위의 상승이 빠른 것은 내식성이 나쁘게 나타났다. 즉, 혼합전위 기울기 각(slop parameter)이 크면서, 모재의 Fe 전위( $E_{Fe}$ )에 근접하는 시간이 빠른 것이 좋지 않은 내식성을 나타냈고, 기울기 각이 작으면서 모재의 Fe 전위( $E_{Fe}$ )에 접하는 시간이 느린 것이 우수한 내식성을 나타냈다. 또한, 갈바닉 전류 측정결과 상대적으로 느리게 감소하는 것은 희생양극적 특성이 우수한 것이고, 빠르게 감소하는 것은 나쁜 것을 나타내었다. 즉, 갈바닉 전류는 기울기가 큰 것은 내식성이 좋지 않은 것이고, 기울기가 작은

것은 내식성이 좋은 것으로 나타났다. 갈바닉 전류와 갈바닉 전위 값은 서로 반대적인 특성을 나타내며, 단면내식성 판단의 중요한 요소로 작용한다.

**Fig. 5.83**은 Zn 박막에 대한 단면내식성의 전위 변화 측정결과로서 가스압이 증가함에 따라 내식성이 좋게 나타났다. 즉, 해수중 Fe의 방식전위 값인  $-800\text{mV/SSCE}$ 에 도달하는 시간을 분석해 보면,  $5 \times 10^{-1}$  Torr,  $5 \times 10^{-2}$  Torr,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서 제작한 Zn 박막의 Fe 모재에 대한 방식전위 도달시간은 각각 432분, 348분, 324분 순으로 나타났다. 따라서 방식전위 도달시간이 가장 긴  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서 제작한 시험편이 가장 내식성이 우수한 것으로 사료된다. **Fig. 5.84**는 여러 가지 가스압 조건에 따라 제작한 Mg 박막의 단면내식성 측정 결과로서 가스압의 증가에 따라 제작된 Mg 박막일수록 내식성이 우수하게 나타났다. Mg 박막은 Zn 박막과 유사한 양상을 보였으나, Fe 방식전위에 대한 도달시간은 Mg 박막이 빨리 도달하였다. Mg 박막의 단면내식성의 전류, 전위 변화 측정결과는 다음과 같다. 즉,  $5 \times 10^{-1}$  Torr,  $5 \times 10^{-2}$  Torr,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서 제작한 Mg 박막의 Fe 모재 방식전위 도달시간은 각각 216분, 120분, 72분 순으로 나타났다. 또한,  $5 \times 10^{-1}$  Torr,  $5 \times 10^{-2}$  Torr,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서 제작한 Zn 박막의 갈바닉 전류의 평균값은  $44.2054\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $37.9823\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $32.1982\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이고, Mg 박막은  $22.7470\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $16.6432\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $1.1244\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 나타났다. 이와 같이 Mg 박막이 Zn 박막보다 내식성이 떨어지는 이유는 Mg의 이온화 경향이 Zn보다 활성적이기 때문이다. 즉,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 이온화 에너지는  $1451\text{kJ/mol}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ 의 이온화 에너지는  $1733\text{kJ/mol}$ 로서, Mg은 이온화 에너지가 적기 때문에 쉽게 이온화된다. 따라서 내식성이 Zn박막에 비해 떨어지는 것으로 사료된다. 또한, 기전력 값을 비교해 보면  $\text{Mg}(-2.629\text{V/SSCE})$ 이  $\text{Zn}(-0.929\text{V/SSCE})$ 에 비해 훨씬 비한 전위값을 가지고 있기 때문에 내식성이 좋지 않은 것으로 나타난 것으로 사료된다.

갈바닉 실험에 의한 Zn, Mg 박막의 단면 내식성 고찰 결과 다음과 같이 나타났다. Mg 박막과 Zn 박막은 가스압이 증가함에 따라 제작한 박막 일수록 내식성이 우수하게 나타났다. 이와 같이 가스압이 증가함에 따라 제작된 박막은 결정립이 미세화 되어 내식성이 향상되었다고 사료된다. 또한, 이온화 경향이 큰 Mg 박막이 이온화 경향이 작은 Zn 박막에 비해 내식성이 떨어지는 것으로 나타났다.

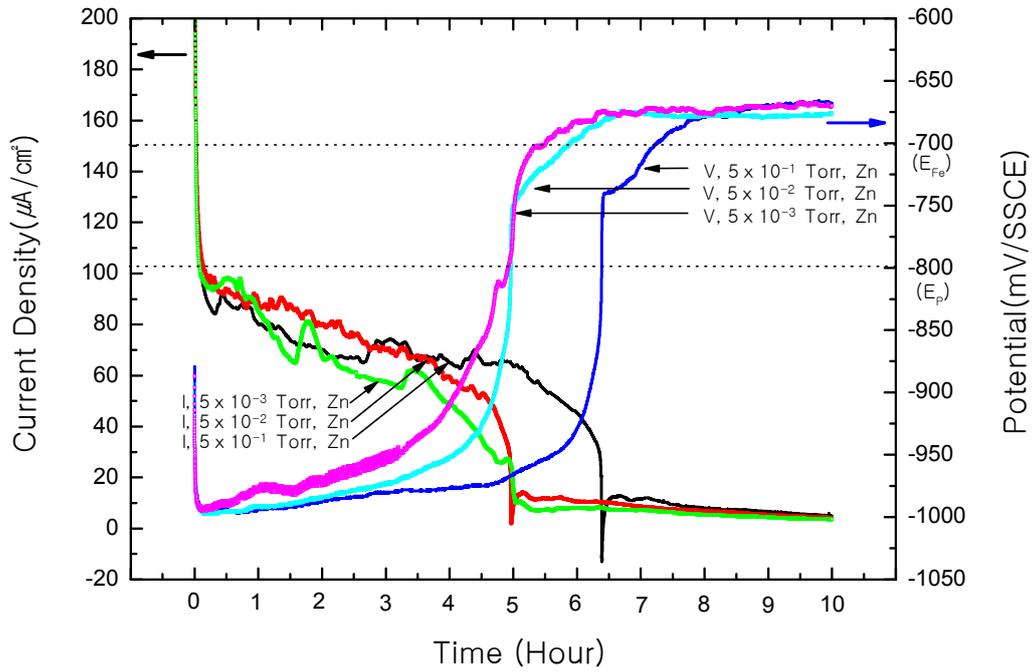


Fig. 5.83 Galvanic current and potential of Zn thin film at Ar gas pressures

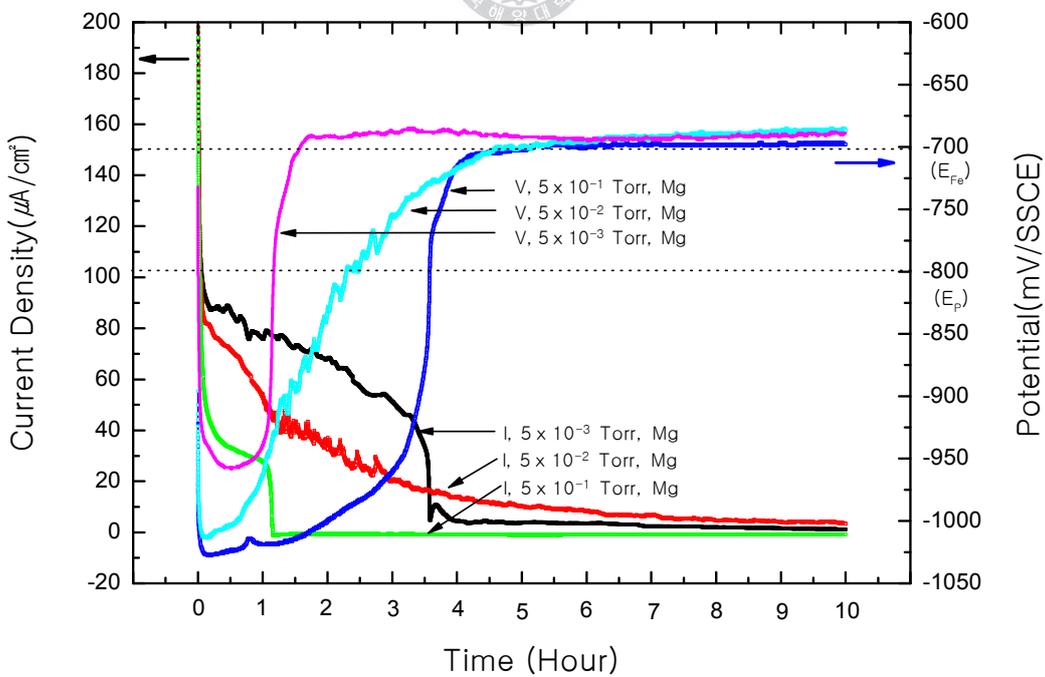
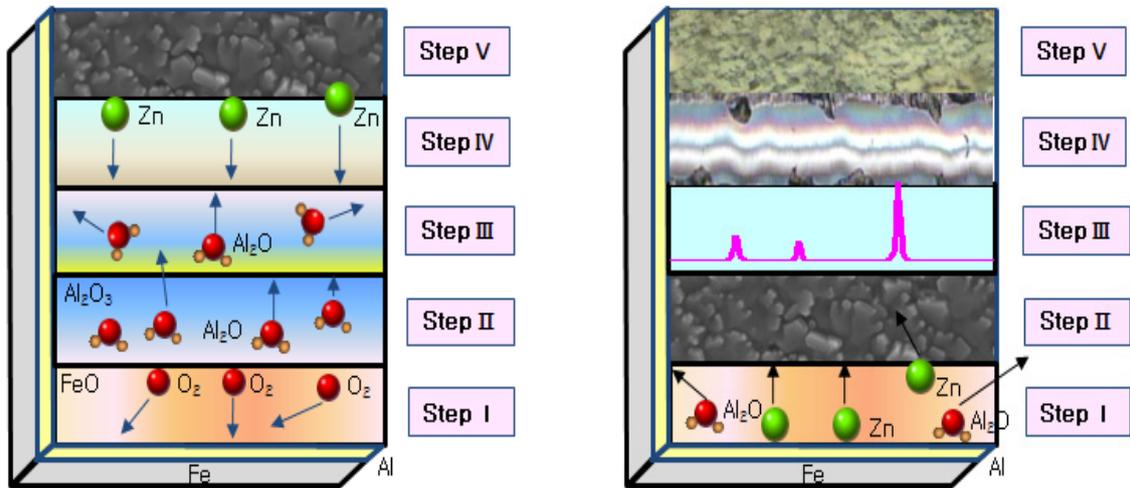


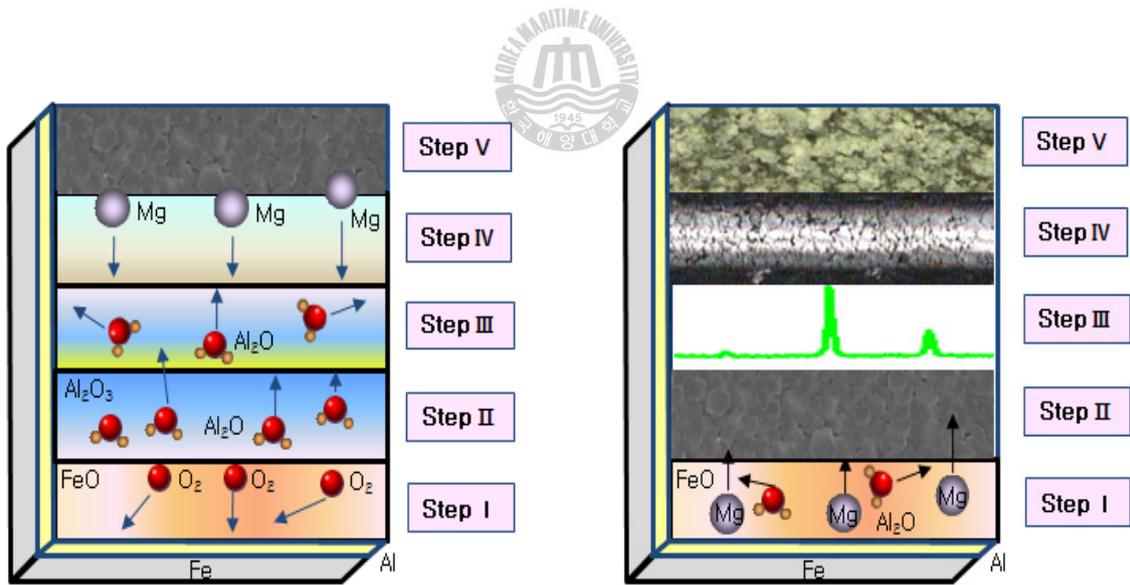
Fig. 5.84 Galvanic current and potential of Mg thin film at Ar gas pressures

### 5.3.6 Zn 및 Mg 박막의 밀착특성과 내식특성 관계

**Fig. 5.85**는 Al 중간층이 삽입된 Zn, Mg 박막의 형성 기구, 밀착특성 및 내식특성에 대한 상관관계를 나타낸 것이다. **Fig. 5.85** (a)의 Zn 박막의 형성과정을 살펴보면 다음과 같다. Al 중간층을 코팅하기 전에 FeO 산화피막은 Fe와 O<sub>2</sub>와 결합하여 기관 표면에 존재하게 되지만, Ar 이온 붐바드먼트 클리닝에 의해서 대부분 제거되고, 그 위에 Al이 증착된다. Al은 챔버 내부의 O<sub>2</sub>와 결합하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막이 형성되지만, 진공 챔버내부의 낮은 산소압으로 인하여 결합력이 약하게 되고, Ar 이온 붐바드먼트 클리닝에 의해 막 표면에 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막이 부분적으로 파괴된다. 또한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막은 열에너지로 인한 불균화 반응이 발생하여 Al<sub>2</sub>O 가스로 비산 증발하게 된다. 따라서, Zn는 표면 활동도가 좋은 Al 원자와 강한 금속결합을 하게 된다. 즉, Zn의 확산이동도가 증감함에 따라 표면의 결정립은 상대적으로 크지게 된다. **Fig. 5.85** (b)는 Zn 박막의 밀착성과 내식성의 상관관계를 나타낸 것으로서, **Fig. 5.85** (a)와 같이 형성된 Zn박막은 step IV의 스크래치 테스트 결과 Al중간층의 삽입에 따른 Al 중간층과 Zn 박막의 강한 금속결합으로 인하여 스크래치 압자의 가장자리 부근에 칩핑과 스폴링 현상이 나타나지 않는 좋은 밀착성 형태를 보이고 있다. 또한, step V의 양분극 측정 결과에 따른 Zn 박막 표면을 살펴보면, 제작된 Zn 박막의 표면 결정립을 따라 부식생성물이 형성되어 있는 것을 알수 있다. **Fig. 5.85** (c)는 Mg 박막의 형성 과정을 나타낸 것으로서 **Fig. 5.85** (a)의 Zn 박막과 유사한 과정을 통하여 산화피막이 제거된 후, Al 중간층과 강한 금속결합에 의해서 Mg 박막이 형성되게 된다. **Fig. 5.85** (d)는 Mg 박막의 밀착성과 내식성의 관계를 나타낸 것으로서, step IV의 스크래치 테스트 결과를 살펴보면 막 표면에 막 두께 비해 작은 입자 조각들이 파괴되면서 칩핑 현상이 일어난 것을 알수 있다. 또한, step V의 양분극 측정 결과 Zn 박막에 비해 부식생성물의 입자 크기가 다소 큰 것을 알수 있다. 따라서, Al 중간층을 삽입한 Zn 및 Mg 박막은 밀착성과 내식성이 중간층을 삽입하지 않은 박막보다는 우수하게 나타났지만, Mg 박막이 Zn 박막에 비해 막의 파괴형상과 부식생성물의 형태로 보아 밀착성과 내식성이 다소 떨어지는 것을 알수 있었다.



(a) Formation process of Zn thin film      (b) Adhesion and corrosion resistance of Zn thin film



(c) Formation process of Mg thin film      (d) Adhesion and corrosion resistance of Mg thin film

**Fig. 5.85** Relation between formation process, adhesion and corrosion resistance of Zn, Mg thin film

## 5.4 결론

지금까지 'Al, Mg, Zn 종류별 Zn 및 Mg 단일 박막의 구조와 특성 관계'를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Zn, Mg 박막의 성분분석 결과 가스압이 증가함에 따라 제작된 막일수록 O<sub>2</sub>의 함량이 적게 나타났다. 이것은 흡착 인히비터로 작용하는 Ar 가스 입자들이 증착막의 결정입자를 미세화하게 만들어 O<sub>2</sub>와 Zn 증착막의 산화물 형성이 적게 되었기 때문으로 사료된다.

(2) 박막 표면에 생성된 결정입자는 다소의 결함이 보이긴 하나 가스압이 증가함에 따라 제작한 Zn, Mg 박막 일수록 결정입자의 크기는 감소 하였다. 이것은 핵성장 보다는 핵생성 위주의 막이 형성 되었기 때문이다. 또한, 가스압의 증가에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되면서, 상대강도비는 낮아지는 것을 통해 확인할 수 있었다.

(3) Al 중간층을 삽입한 Zn, Mg 박막의 X선 회절 특징은 가스압이 감소함에 따라 제작된 Zn 박막일수록 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면의 상대강도 값이 저진공에서 제작한 박막보다 차이가 많이 나는 것으로 나타났다. 이것은 고진공에서 제작한 박막일수록 표면에너지가 높은 (002)면에 Ar 가스가 우선적으로 흡착하여 결정생성이 활발히 진행되어 면적 점유율이 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 높아졌기 때문으로 사료된다.

(4) Zn, Mg 박막의 내식특성 결과 가스압의 증가와 Al 중간층을 삽입하여 제작한 막일수록 우수한 내식특성을 나타냈다. 이것은 결정립이 미세화 되어 단위 면적당 차지하는 Zn, Mg 박막의 입계면적이 증가하게 되고, 증가된 입계면적은 불안정하지만, 활성적이고 치밀한 부동태 피막을 형성하여 내식성이 향상되는 것으로 사료된다.

(5) Al중간층을 삽입하여 제작된 Mg/Al 박막이 중간층을 삽입하지 않는 Mg

박막과 Zn 중간층을 삽입하여 제작한 Mg/Zn 박막에 비해 내식성이 가장 우수하게 나타났다. 이것은 Mg 박막 위에 형성된 MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>와 같은 부동태 산화피막에 의해 부식이 지연되었기 때문으로 사료된다. 그러나 이러한 피막은 두께가 상당히 얇기 때문에 장기간 내식성을 유지하는 데에는 한계가 발생한다. 그리고, Mg<sup>2+</sup> 이온은 Cl<sup>-</sup> 이온과 결합하여 MgCl<sub>2</sub>라는 부식생성물이 형성되어 2차적으로 Mg박막을 보호하게 된다. 또한, 하지층에 Al 중간층과 O<sub>2</sub>와 반응하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되어 3차적으로 Mg 박막의 부식을 방지하게 된다. 마지막으로 Mg/Al 박막은 Mg<sup>2+</sup> 이온, O<sub>2</sub> 및 Al 중간층 박막과 상호 반응하여 스피넬구조의 견고하고, 치밀한 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 부동태 피막이 형성되어 내식성이 가장 우수하게 나타나는 것으로 사료된다.

(6) Al 중간층 유무에 따라 제작된 Zn, Mg 박막의 밀착특성은 가스압 증가와 Al 중간층을 삽입한 경우 밀착특성이 우수하게 나타났다. 또한, 단층의 Zn, Mg 박막의 파괴 형상을 보면 크랙주위에 칩핑과 스폐링 현상이 일어나고, 기판과 코팅층의 박리가 명확한 adhesive crack이 발생하여 밀착성이 낮아지는 것을 알수 있었고, Al 중간층을 삽입하여 제작된 Zn, Mg 박막은 압흔의 가장자리에 약간의 칩핑과 스폐링 현상이 보이고, 크랙 내부에는 코팅층과 기판의 균열이 발생하는 cohesive crack 형태의 박리가 발생하여 밀착성이 향상되는 것으로 사료된다.

(7) 단층박막과 멀티박막의 밀착특성은 중간층을 삽입한 멀티박막의 밀착성이 우수하게 나타났다. 즉, 중간층이 없는 Zn, Mg 박막은 밀착성이 상대적으로 낮게 나타났고, Mg, Zn 중간층을 삽입한 막은 중간층이 경질피막과 같은 역할을 하여 밀착성이 우수하게 나타나는 것으로 사료된다. 또한, Al 중간층을 삽입한 막은 Al의 강한 금속결합으로 인하여 우수한 밀착성을 나타내었다.

(8) 본장에서는 Al 중간층을 삽입하여 제작한 Zn, Mg 박막 일수록 내식성과 밀착성이 우수한 막을 제작할 수 있었다. 제 6장에서는 단일박막이 아닌 Al 중간층 유무에 따른 Zn-Mg 혼합 박막을 제작하여 고내식성, 고밀착성의 Zn-Mg 혼합 박막에 대한 설계지침을 제공하는 것이 필요하다고 사료된다.

## 〈참고 문헌〉

- (1) 田尻泰久ら, “Zn-5%Al+Mg系合金めっき鋼板の皮膜構造と耐蝕性”, CAMP-ISIJ, Vol. 1(1998)
- (2) 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
- (3) L. M. Vaught and C. R. Schrieber, Materials Protection Mar., 1964
- (4) 岡 讓二, 朝野秀次郎ら, 鐵, と鋼 68, 1982, A57
- (5) 酒井ら, 日新製鋼技報, Vol. 58, 37, 1988
- (6) 李明勳, “Properties of New Corrosive Resistive Magnesium Coating Films”, Korean Society of Marine Engineers, vol. 20, no. 5, p. 104 (1996)
- (7) 眞下正夫, et al., “[図解]薄膜技術”, 日本表面科學會, pp. 10-12
- (8) 和佐清孝・早川 茂 著: “薄膜化 技術 第 2 版”, pp. 77~108
- (9) 岡本 幸雄: “プラズマプロセッシングの 基礎”, pp. 71~88 (1993)
- (10) 平尾 孝, 吉全哲久, 早川 茂 共著: “薄膜技術の新潮流” pp.13~23 (1998)
- (11) J. D. Reimer ; Vac. Sci. Technol., A2, p. 242, 1984
- (12) 日本金屬學會編 ; 薄膜・微粒子の 構造と 物性, p. 363
- (13) W.Whitman, R.Russel, Ind. Eng. Chem., Vol, p.665, 1924
- (14) B. Chapman, “Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching”, A Wiley-Inters Science Publication, pp. 374-376
- (15) L. I. Maissel and R. Glang Ed., “Handbook of thin film technology, special pattern-formation techniques”, McGraw-Hill Book Co., pp. 374-376 (1970)
- (16) K. D. Leaver and B. N. Chapman, “Thin Film”, The Wykehan Publications, pp. 6-9, 1971.
- (17) 王東冬, 村田英昭, 沖 猛雄, “表面技術”, p. 382, 1990.
- (18) 眞下正夫, et al., “圖解薄膜技術”, 日本表面科學會, pp. 10-12.
- (19) M. J. Verkerk and W. A. M. C. Brankaert, “Thin Solid Films”, p. 77 (1986)

- (20) J. D. Reimer, J. Vac. Sci. Technol., A2, p. 242 (1984)
- (21) 王東冬, 村田英昭, 沖 猛雄, “表面技術”, p. 382 (1990)
- (22) H.H.Uhlig and R.W.Revie, Corrosion and Corrosion Control, Wiley, New York p.217, 1985.
- (23) J.Jensen, Cathodic Protection Theory and Practice, V, Ashworth and C.J.L. Booker, eds., Wiley(Horwood), Chichester, West Sussex, England, p.128, 1986.
- (24) M.C.Bent, Cathodic Protection Theory and Practice, V, Ashworth and C.J.L. Booker, eds., Wiley(Horwood), Chichester, West Sussex, England, p.128, 1986.
- (25) D.A.Jones, Corrosion, Vol.2, L.L.Shreir, ed., Newnes-Butterworths, Sevenoks, Kent, England, p. 11:3, 1976.
- (26) H.H.Uhlig and R.W.Revie, Corrosion and Corrosion Control, Wiley, New York p.223, 1985.
- (27) N.G.Thompson, K.M.Lawson and J.A.Beavers, Corrosion/94, Preprint 580, NACE, Houston, 1974.
- (28) R.H.Heidersbach, Metals Handbook, VOL.13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metal Park, OH, p.466, 1987.
- (29) 馬場 茂 ; 熱處理, 29, 223 (1987)
- (30) 熊谷 泰, 西口 晃 ; 屬表面技術, 37, 575 (1986)
- (31) レスカ社 ; 奇術資料
- (32) 迫田章人, 博木智亮, 若野 茂, 西原 實; 表面技術, 40, 164(1989)
- (33) 小松厚志, 辻村太佳夫, 泉谷秀房, 安藤敦司, 橘高敏晴; CAMP-ISJ, 12, 555(1999)
- (34) T.Falk, J-E. Svensson and L.-G.Johansson, J.Electrochem, Soc. 145, 2993(1998)
- (35) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉泰彦 ; 鐵と鋼, 77, 1122(1991)
- (36) O.Khaslev, D.Weiss, J.Yahalom, "Anodizing of pure magnesium in KOH-aluminate solutions under sparking", Journal of The Electrochemical Society, 146 (5) 1757-1761(1999)

## 제 6 장 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 밀착성과 내식특성

### 6.1 서론

최근, 과학기술의 발달에 따라 ET, NT, IT, MT 등 거의 모든 분야에서 급변하고 있는 추세이다. 이와 같이 산업현장에서 다기능이 요구되는 다양한 종류의 부품과 소재의 개발이 절실히 필요한 시점이다. 따라서 벌크(bulk)모재와 표면코팅의 역할을 동시에 수행할 수 있는 기능성 재료의 개발이 점점 확대되는 추세에 있다. 즉, 모재에 코팅을 함으로써 장식성, 내식성, 경도 등의 향상을 가져오는 물론 코팅처리한 표면은 자체의 다양한 고기능화를 기대할 수 있다. 지금까지의 모재는 표면보다 비중을 많이 차지 하였지만, 향후에는 코팅 프로세스의 향상에 따라 모재보다 재료의 표면처리에 많은 관심과 기술적 발달이 기대된다. 이와 같이 재료 개발의 기술적 측면은 모재보다는 습식 및 건식 표면처리를 망라한 다양한 분야에서 비약적 기술개발이 이루어 지고 있다.

표면처리된 제품을 사용하는 이용자는 고기능성, 다양성 등을 요구 하고, 이에 대한 해결책으로서 중국과 같은 나라는 일반 코팅제품에 대해 저가공세를 펼치고 있고, 일본과 같은 나라는 고부가 기능성 제품을 개발하여 무한 경쟁의 글로벌 시대를 맞이하고 있다. 즉, 급변하는 기술개발의 상황에 따라 먼저 개발된 기술도 후진 기술로 인식되는 경향이 있다. 따라서 모재에 대한 표면코팅은 새로운 기술이 절실히 요구되고 있는 추세이다. 새롭게 개발되는 표면코팅 기술은 현재 직면하는 요구에 따라 기술이 점점 향상 되고 있고, 미래의 코팅 산업을 대비할수 있게 한다.

이와 같이 기술적 측면에서 모재부에 대한 코팅은 절실히 요구되고 계속적으로 개선되어야 하는 부분이다. 아울러서, 환경적인 측면에 있어서도 국내외의 환경관련 규정이 강화 및 가혹화 되어 기존의 도금 방법으로는 많은 제약을 가져오는 것이 현실이다. 현재 코팅산업과 관련되어 진행 및 추진되고 있는 국내외의 환경규제로는 전기·전자기기의 폐기물처리 지침인 WEEE, 특정 유해폐기물처리 지침인 RoHS, 화학물질의 등록, 평가, 인가에 대한 지침인

REACH, 유해물질 사용규제인 ELV 등이 있다. 따라서, 지구환경의 자원을 효율적으로 사용하면서 환경에 대한 의식이 높아지고 있는 추세이다. 이와 같이 위와 같은 환경규제는 기존의 표면도금산업에 미치는 영향을 대단히 크다. 첫째로, 국내 도금 공정에 직접적인 규제가 예상된다. 즉, 도금산업은 중금속 이온과 유기물질을 함유한 도금용액을 주로 사용하는 습식도금이 주류를 이루어 있어 국제 환경 협약의 발효에 따라 가장 많은 규제 영향을 받는 산업이다. 두 번째로, 해외 수출 제품에 대한 우려이다. 유럽은 수입제품인 경우 폐수 무방류 공정에서 제조한 도금제품이나 환경 친화적 도금제품에 대해서만 수입하려는 움직임이 있는 실정이다. 세 번째로, 국내외의 환경규제가 현재 국내 도금산업에 다소 어려운 처지에 놓이게 하나, 궁극적으로 불 때는 국내 도금산업이 한 차원 높은 청정생산 기술 산업으로 발돋움할 수 있는 계기를 제공한다. 결국에는 해외 시장진출에도 많은 이익을 창출할 것으로 사료되므로 이에 대한 대비책으로 청정생산을 기본으로 한 신기술 코팅개발에 대한 투자가 신속하게 이루어져야 할 것으로 사료된다.

표면코팅제품의 생산에 있어서 환경적인 측면을 고려해 볼때, 청정생산 프로세스의 기술개발이 절실히 필요한 시점이고, 근래에 생산된 코팅제품은 품질, 가격, 납기를 중요시 하던 QCD(quality, cost, delivery)시대에 서비스와 환경을 추가하는 SE(served, environment)가 가미되어 환경에 대한 인식이 날로 중요시되는 방향으로 개발되고 있다. 따라서 환경친화적인 신기술 코팅 프로세스의 개발이 중요한 문제점으로 대두되고 있다.

벌크 재료의 내구성 및 내식성 등을 향상시키기 위해서는 도장 및 도금 등의 방법이 활용되고 있다. 여기서 Zn, Al 등의 도금 방법 중 전기도금이나 용융도금과 같은 방법은 대량으로 제품을 생산할 수 있는 장점이 있는 반면, 재료의 한쪽면만 도금이 필요한 경우 습식도금 공정상 양쪽면을 도금함에 따른 재료손실, 고기능 특성 및 근본적 환경 개선 등의 향상에는 한계가 있는 실정이다. 즉, 기존의 용융도금, 전기도금과 같은 습식도금에 의한 표면처리하는 환경문제, 포러스한(porous) 몰포로지, 재료의 소모성, 내식성, 밀착성 등에는 많은 한계점이 있고, 최근에 발효되는 환경조약과 소비자들의 요구에 의해 전세계적으로 시급히 해결해야되는 과제이다. 따라서 최근에는 무공해의 진공이나 플라즈마 조건 중에 고기능 특성의 막을 제작하는 연구가 유럽,

일본 등에서 보고되고 있는 실정이다<sup>(1-4)</sup>.

PVD 공정을 이용한 박막 형성의 경우에는 진공중에서 실행하는 것이 일반적이지만, 진공용기 내에는 O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O 등의 잔류가스 및 진공용기 표면에서 방출된 입자 및 가스들이 존재하여 막형성 과정에 많은 영향을 미치게 된다. PVD법에서 진공도 조절을 위해서는 불활성 가스인 O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O 등과 같은 가스를 혼입하기 때문에 목적하는 증착막에는 이러한 가스입자들이 존재하게 된다. 이와 같은 흡착 인히비터(adsorption inhibition)들은 박막 표면에 존재하게 되어 표면 박막의 결정배향성(crystal orientation)과 물포로지(morphology) 형성에 많은 영향을 미치게 된다<sup>(5, 6)</sup>. 그러므로 원하는 막을 제작하기 위해서는 증착원자의 이동도, 확산, 잔류가스의 흡착에 의한 영향을 종합적으로 고려하여 제작조건에 따른 증착막의 물포로지와 결정배향성과의 관계를 제어하는 것이 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 진공 플라즈마 DC 스퍼터링법에 의해 Zn-Mg, (Zn-Mg)/Al 박막을 제작함은 물론 그 제작조건, 표면의 물포로지, 결정구조학적 결정배향성과의 연관성을 해석 및 전기화학적 내식특성평가 등을 통하여 종합적인 고찰-정리해 보았다.

이와 같이 제 6장에서는 제 5장에서 연구된 Zn, Mg 단일 박막의 밀착성과 내식성의 한계점을 극복하기 위해서 각종산업의 건축자재, 전기기기 등의 분야에서 내식성 향상용 도금으로 많이 사용되고 있는 Zn와 실용금속 중 가장 가벼우면서 비강도 및 치수 안정성이 뛰어난 Mg을 사용하여 Zn-Mg의 합금 박막을 제작하였고, 모재와 코팅층 사이에 Al을 삽입하여 (Zn-Mg)/Al 합금 박막을 형성시켰다. Al, Zn, Mg과 같은 희생양극은 성분, 조직 등의 부분에서 많은 연구가 이루어지고 있지만, 내식성, 밀착성 등에 대한 연구는 미진한 실정이다. 제작된 증착막의 제어는 바이아스 전압을 일정하게 하고, 진공도를 변수로 하였다. 박막의 증착과정 중 가스압의 변화가 흡착 인히비터로 작용해서 박막의 물포로지와 결정배향성에 중요한 영향을 미치는 것을 분석하였다. 또한 표면 물포로지, 결정배향성과 내식성, 밀착성과의 상관관계를 규명하여 최적의 코팅 프로세스를 결정하므로써 Al중간층 유무에 따른 Zn-Mg박막의 설계 지침을 제공하고자 한다.

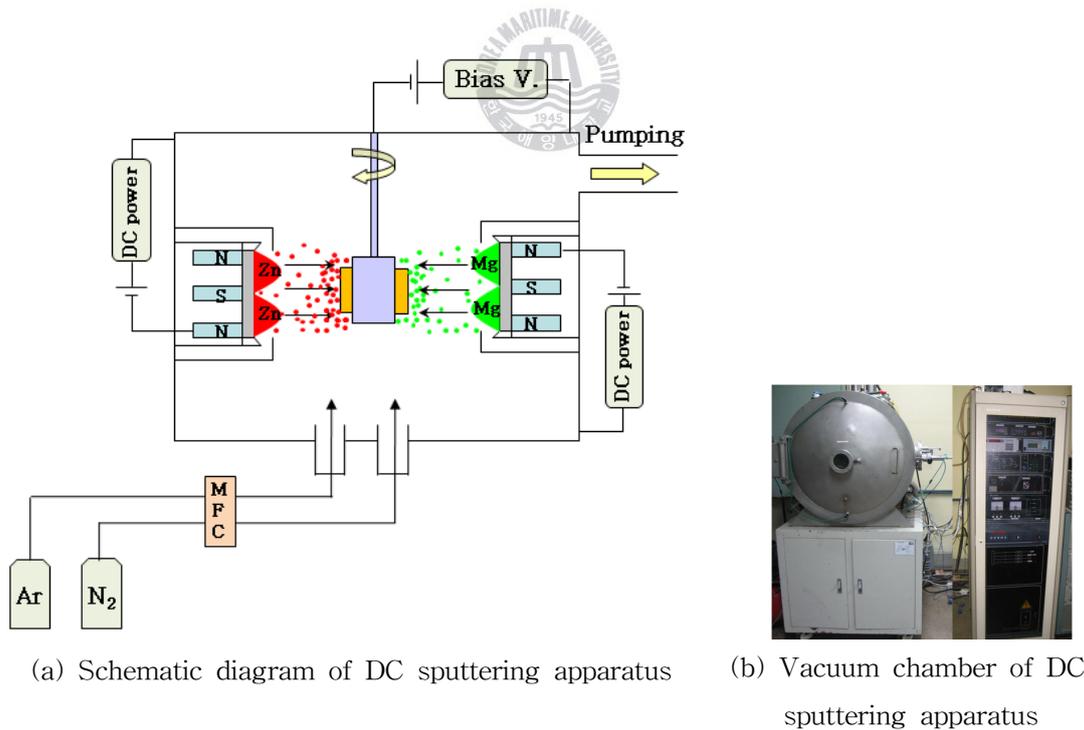
## 6.2 실험 방법

### 6.2.1 DC 스퍼터링법의 실험장치

본 실험에서 사용된 실험장치는 PVD 장비 중 DC 스퍼터링 장비로서 최대 출력은 1 kW이고, 증착용 기판에는 2 A의 전류와 1 kV의 전압을 인가할 수 있다. Zn-Mg 박막 제작용 DC 스퍼터링 장비의 실물도는 Fig. 6.1에 나타내었다. 진공장치는 챔버, 저진공용 로터리 펌프, 고진공용 확산펌프, 전원공급장치, 냉각계통, 가스 도입부로 구성되어 있고, 증착용 기판은 5~25 rpm으로 회전하도록 설계하였다. 진공은 로터리 펌프를 이용하여  $1 \times 10^{-3}$  Torr까지 배기한 후, 확산 펌프를 이용하여  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 충분히 배기시켰다. 측정용 진공계이지는 컨벡트론 계이지와 이온 계이를 사용하였고, 봄베로부터 Ar가스는 0.1 sccm까지 조절이 가능한 MFC를 통하여 공급하였다.

Fig. 6.1의 Zn-Mg 박막 제작용 DC 스퍼터링 장치의 개략도를 살펴보면 각각의 타겟에서 이온화된 Zn, Mg의 증착원리는 다음과 같다. 진공 챔버에 도입된 불활성 Ar가스는 전류인가에 따라 이온화 되고, 이온화된  $Ar^+$ 가스는 Mg, Zn 표면을 충격하여  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ 로 이온화 시킨다. 이렇게 이온화된 증착금속은 기판인 SPCC강판에 강하게 부착하게 된다. 이와 같이 증발입자중 Mg의 활성화 및 이온에 대한 것은 Fig. 6.2에 나타내었다. DC 전원을 타겟이 부착된 음극 홀더(cathodic holder)에 인가하면 열전자(e)가 발생하고, 발생된 열전자는 진공챔버 내부의 Ar가스 입자와 충돌하여 Ar가스를 여기 상태와 이온화 시킨다. 이온화된  $Ar^+$ 은 Mg 타겟 표면을 강하게 충돌하여 Mg은 이온화 및 활성화된 상태가 된다. 도입된 Ar가스에 의해 Mg 금속원자는 비탄성적으로 충돌이 일어나게 된다. 활성화된 Mg은 전자가 들뜬상태로 있다가 원래 상태로 돌아오면서 빛을 발광하게 되고, 기저상태의 금속입자로 된다. 또한, 활성화된 Mg 입자는 이온화가 되고, 전자를 발생하게 되거나 계속적인 활성화 상태를 유지하기도 한다<sup>(7-9)</sup>. 이와 같은 증착금속의 이온화 양상은 도입된 Ar 가스입자에도 발생한다. Fig. 6.3은 Zn 증발입자의 활성화 및 이온화에 대한 것을 나타낸 것이다. 이와 같은 Zn, Mg 입자의 이온화 반응으로 인하여 기판과 타겟 사이에 글로방전에 의한 저온 플라즈마가 발생

하게 되다. 이러한 플라즈마 공간에서 Zn, Mg은 더욱더 활성화 및 이온화되고, 상호 결합하여 **Fig. 6.4**와 같이 Zn-Mg의 새로운 금속간 화합물이 만들어지게 된다. 즉, 증발된 Zn와 Mg 입자는  $Zn^*$ ,  $Mg^*$ 로 여기되거나,  $Zn-Mg^*$  상태로 합금화가 이루어져 Zn-Mg 박막이 형성된다. 또한,  $Zn^+$ 와  $Mg^+$ 로 이온화 되어 Zn-Mg 박막이 형성되기도 한다. Table. 6.1은 증착용 금속으로 사용된 Zn, Mg에 대한 이온화 에너지를 나타낸 것으로서, Zn의 이온화 에너지는 1차로 9.20 eV, 2차로 21.56 eV의 에너지가 필요하다. Mg의 이온화 에너지는 1차로 7.64 eV, 2차로 15.03 eV의 에너지가 필요하다. 즉, Zn보다는 Mg이 쉽게 이온화 되는 경향이 있다. 이온화 및 활성화된 Zn, Mg은 기판과 타겟 사이에 글로우 방전이 발생하고, 저온 플라즈마가 형성되게 된다. 이러한 과정을 거친 Zn, Mg 입자는 기판 표면에 증착하게 된다. 또한, 기판 표면에 -200 V의 바이아스 전압을 인가하여 증착입자의 부착속도 및 증착율을 증가시키도록 유도하였다.



**Fig. 6.1** Schematic diagram and vacuum chamber of DC sputtering apparatus for Zn-Mg thin film

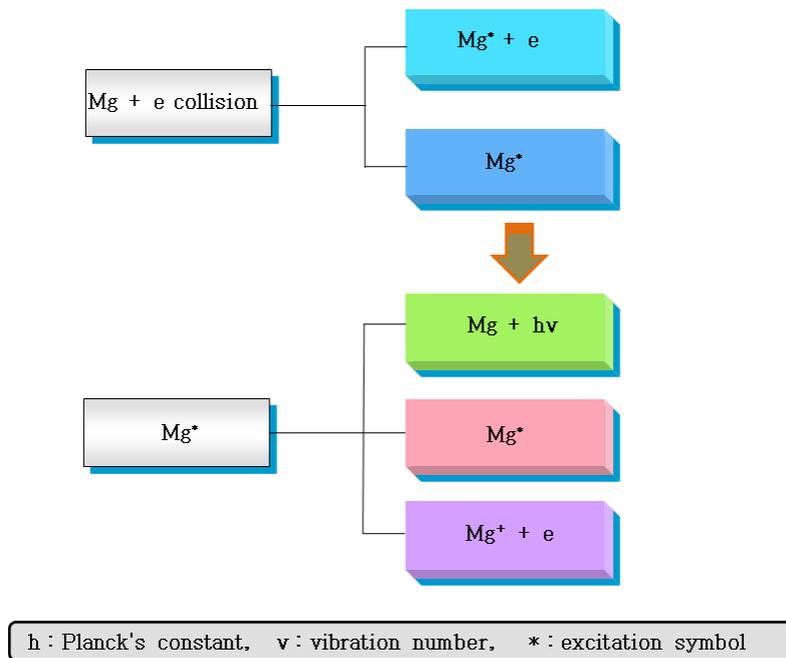


Fig 6.2 Ionization and activation state of Mg evaporation particle

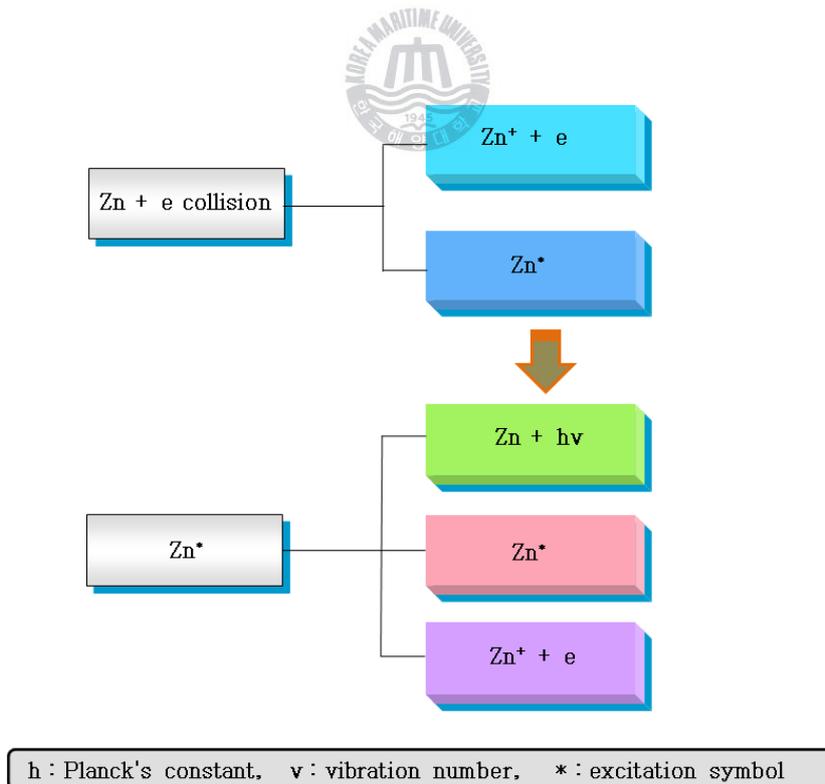
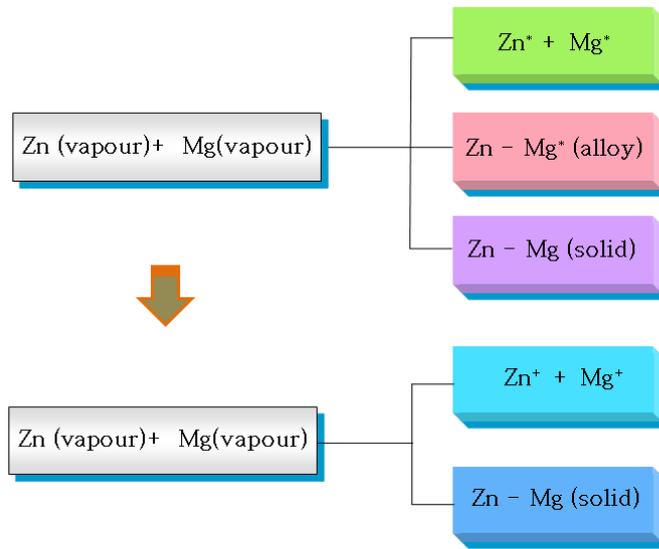


Fig 6.3 Ionization and activation state of Zn evaporation particle



h : Planck's constant, v : vibration number, \* : excitation symbol

Fig 6.4 Ionization and activation state of Zn-Mg evaporation particle

Table 6.1 Ionization energy of several elements

Element	$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$
	Ionization energy (eV)	
Fe	7.90	16.18
Zn	9.20	21.56
Mg	7.64	15.03
Al	5.94	18.85
Ar	15.68	27.64
N	14.51	29.41
N <sub>2</sub>	15.8	
O <sub>2</sub>	12.5	
H <sub>2</sub> O	13.0	

## 6.2.2 실험재료

기판으로 사용된 강판은 두께 1 mm의 JIS3141에 규정된 SPCC강판을 사용하였다. 기판은 다양한 분석을 위해 50×50 mm로 절단하여 샌드 페티퍼로 #200~2000까지 차례로 연마하였다. 그리고, 스크래치 된 표면의 경면연마를 위해 0.6  $\mu\text{m}$ , 0.1  $\mu\text{m}$  다이아몬드 분말을 이용하여 버퍼연마를 실시하였다. 경면연마된 시험편에 산화피막, 불순물, 유지분 등을 제거하기 위해 탈지유, 아세톤, 알콜 등에 각각 20분간 침지하여 초음파 세척을 실시하였다. 이것은 표면에 산화물 등의 화합물과 유지성분이 부착하게 되면 진공챔버에 성막시 아크가 발생하여 전류값이 불안정해 지면서 플라즈마가 소멸되며, 코팅층과 기판사이의 밀착성을 약화시키는 원인이 되기 때문이다.

증착용 타겟인 Zn, Mg, Al의 시험편 직경(R)은 4"이고, 두께(t)는 1/4"를 사용하였다. 타겟의 치수는 **Table 6.2**에 나타난 것처럼 직경 101.55 mm, 두께 6.35 mm, 중량 88.03 g 이었고, 타겟의 화학적 조성은 **Table 6.3**에 나타난 것처럼 주증착 금속을 제외하고는 아주 극소량의 불순물이 첨가된 99.99%의 고순도 타겟을 사용하였다.



## 6.2.3 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 제작방법

경면연마 및 초음파 세척된 시험편은 진공용기에 진공용 절연테이프를 이용하여 고정시켰다. 그리고, 진공용기 내부는 로터리 펌프로 초기 진공도를  $1 \times 10^{-3}$  Torr까지 배기 시킨후, 최종 진공도는 확산 펌프를 이용하여  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 충분히 배기시켰다. 이것은 Zn, Mg 입자를 증착하기 전, 진공용기 내부의 불순물인 Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등을 제거하기 위해서 실시하였다. 그리고, Ar 가스를 공급한 후,  $5 \times 10^{-2}$  Torr의 진공도에서 타겟 표면의 산화피막과 불순물을 제거하기 위한 프리 스퍼터링(pre sputtering)을 실시하였다. 이렇게 제거된 불순물은 로터리펌프와 확산펌프를 이용하여 30분간 충분히 배기 시켜 주고, 다시 Ar가스를 공급한 후,  $5 \times 10^{-2}$  Torr의 진공도에서 기판 지지대와 기판에 대해 산화물 및 오염물질을 제거하기 위해 Ar 이온봄바드먼트 클리닝(ion bombardment cleaning)을 실시하였다. Zn-Mg, (Zn-Mg)/Al 박막의

프리 스퍼터 및 이온 봄바드먼트 클리닝에 대한 조건은 **Table 6.4**에 나타난 것처럼, 프리 스퍼터링은 100 W의 파워로 실시하였고, 이온 봄바드먼트 클리닝은 -300 V, 650 mA의 전류를 흘려 실시하였으나, 시험편의 상태에 따라 임피던스(저항)이 발생하여 공급된 전류값은 다소 차이가 발생하였다. 타겟, 기판을 플라즈마 클리닝 후, 진공용기에 잔존하는 불순물을 제거를 위해  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 배기시켰다. 이와 같이 본격적으로 증착하기 전에 샌드 페이퍼 연마, 경면 연마, 초음파 세척, 프리 스퍼터링, 이온 봄바드먼트 클리닝의 전처리 공정을 거쳤다.

Zn-Mg, (Zn-Mg)/Al 박막의 증착조건은 **Table 6.5**, **Table 6.6**에 나타내었다. 먼저, Zn-Mg 박막은 각각의 진공도에 따라 Ar가스량을 공급한 후, Zn의 DC 파워는 400 W로 고정한 후, Mg의 DC 파워를 40, 60, 80 W로 공급하여 Mg의 함량을 조절하였다. 또한, (Zn-Mg)/Al 박막은 DC 파워를 200 W로 공급하여 Al 박막을 형성 하였고, Zn는 400 W, Mg은 함량비를 고려하여 40, 60, 80 W로 인가하여 제작하였다. 그러나, 증착시 타겟의 표면 상태와 Ar 가스압 유량 변동에 따라 저항이 발생하여 공급되는 전류는 **Table 6.5**, **Table 6.6**에 나타난 것과 비교하여 약간의 변동이 발생하였다.

이와 같이 제작된 시험편은 진공용기 내부에서 2시간 이상 진공을 유지한 상태에서 시효경화를 하였다. 이것은 막성막이 열에너지에 의한 원자의 이동도에 따라 증착입자가 성장과 생성을 반복하게 되는데, 아직 안정화 되지 않은 원자들이 갑자기 대기의 공기와 접하게 되면 급속 냉각에 따른 막변형이 발생하여 박리현상과 내식특성에 많은 영향을 미치기 때문에 충분한 냉각을 실시하였다. 또한, 본 실험전에 코팅 글래스에 Zn-Mg, (Zn-Mg)/Al 박막을 증착하는 예비실험을 실시하였다<sup>(10-11)</sup>. **Fig. 6.5**는 증착용 금속인 Zn, Mg 타겟의 플라즈마 형상을 나타낸 것으로서 Zn는 분홍색의 플라즈마, Mg은 초록색의 플라즈마를 보였고, 가스압 감소에 따라 주위의 Ar 가스의 감소에 의해 플라즈마 색깔은 점점 진하게 나타났다.

**Table 6.2** Measurement result of Zn, Mg, Al target

Classification	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	R	Weight
Size	6.35mm	6.35mm	6.35mm	6.35mm	101.55mm	88.03g

**Table 6.3** 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) Evaporation metal : 99.99% Al

Element	C	Mn	P	S	Al
wt. %	<0.12	<0.5	<0.04	<0.045	balance

(d) Substrate specimen : Cold-rolled steel(SPCC)

Element	C	Mn	P	S	Si	Fe
Wt.%	<0.12	<0.5	<0.04	<0.045	-	balance

**Table 6.4** Pre-sputter and bombardment cleaning parameters of Zn, Mg thin film on the substrates

Sub.	Pre-sputter for target				Bombardment cleaning for substrate				
	Ar Gas (Sccm)	Power (W)	Vacum (Torr)	Time (min)	Ar Gas (Sccm)	Bias (V)	Current (mA)	Vacum (Torr)	Time (min)
SPCC	57	100	$5 \times 10^{-2}$	20	57	-300	650	$5 \times 10^{-2}$	20
	57	100		20	57	-300	650		20
	57	100		20	57	-300	650		20
	57	100	$5 \times 10^{-2}$	20	57	-300	650	$5 \times 10^{-2}$	20
	57	100		20	57	-300	650		20
	57	100		20	57	-300	650		20
	57	100	$5 \times 10^{-2}$	20	57	-300	650	$5 \times 10^{-2}$	20
	57	100		20	57	-300	650		20
	57	100		20	57	-300	650		20

**Table 6.5** Sputter parameters of Zn-Mg thin film on the substrates

Condition Substrate	Bias V. (V)	Vacuum (Torr)	Ar Gas (Sccm)	DC power(W)		Deposited time(min)	Schematic diagram
				Left (Zn)	Right (Mg)		
SPCC	-200	$5 \times 10^{-1}$	90	400	40	30	
					60		
					80		
		$5 \times 10^{-2}$	49	400	40		
					60		
					80		
		$5 \times 10^{-3}$	33	400	40		
					60		
					80		

**Table 6.6** Sputter parameters of (Zn-Mg)/Al thin film on the substrates

Condition Substrate	Bias V. (V)	Vacuum (Torr)	Ar Gas (Sccm)	DC power(W)			Deposited time(min)	Schematic diagram
				Al	Left (Zn)	Right (Mg)		
SPCC	-200	$5 \times 10^{-1}$	90	200	400	40	30	
						60		
						80		
		$5 \times 10^{-2}$	49	200	400	40		
						60		
						80		
		$5 \times 10^{-3}$	33	200	400	40		
						60		
						80		

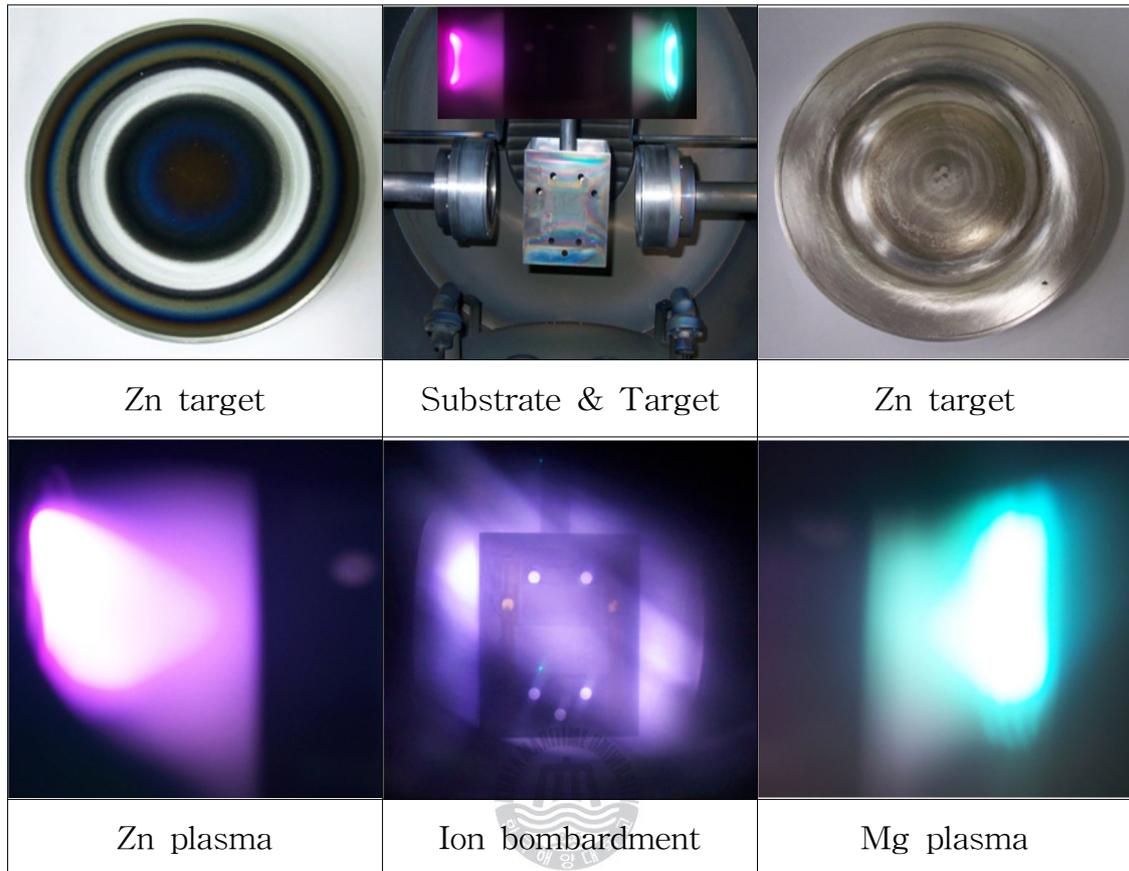


Fig 6.5 Plasma photograph of Zn, Mg target by DC sputter

#### 6.2.4 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 특성 분석 및 평가

##### (1) Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 표면 조성원소 분석

주사형 전자현미경에 장착된 EDS를 이용하여 막표면의 원소조성을 분석하였다. 사용된 장비는 일본의 Hitach사의 S-4,200의 모델을 이용하였다. 제작된 막은 대기와 노출시  $O_2$ 와 결합하여 산화피막을 형성하는 특징이 있으므로,  $O_2$  성분을 포함한 상태의 원소조성 분석과  $O_2$  성분을 제외한 상태에서 표면 조성분석을 실시하였다. 제작된 시험편은 SEM상에서 1,000배로 확대하여 라인 분석을 실시하였다.

## (2) Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 물포로지 관찰

제작된 막의 표면 물포로지를 분석하기 위해서 주사형 전자현미경(SEM, Hitach S-4200, 규격 MAX :  $\times 300,000$ )을 이용하였다. SEM의 표면 형상의 선명도 향상을 위해서 2분간 Au을 이용하여 스퍼터링을 실시하였다. 코팅된 단면의 관찰을 위해서는 액체질소에 약 10분간 침지시키고, 물리적인 힘을 가하여 취성파괴를 시켰다. 제작된 시험편은 20 kV로 가속전압을 인가하였고, 시험편과 렌즈와의 거리는 10 mm로 하였다.

## (3) Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 결정구조 분석

독일의 Bruker AXS D8의 모델의 HR-XRD장비를 이용하여 박막의 결정구조를 해석하고, 결정배향성을 측정하였다. 회절에 사용된 X선은 Cu ka, 필터는 K- $\beta$ , X-ray tube의 전압과 전류는 각각 40 kV, 40 mA를 이용하였다. 주사속도는 0.02 sec/step,  $2\theta$ 의 범위는  $30\sim 50^\circ$ 로 하여 분석하였다. XRD 회절 경향은 기판온도, 증착속도는 일정하게 하였기 때문에 Ar가스압의 영향에 따라 다양하게 나타나는 패턴 양상을 분석하였다.

## (4) Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 밀착력 평가

제작된 막의 밀착력 특성을 나타내는 음향신호와 마찰력의 변화를 파악하여 임계하중 값을 분석하였다. 이와 같은 밀착특성의 평가는 CSEM JRST022 모델의 장비를 이용하였고, 코팅된 막이 Zn, Mg, Al의 연질 금속임을 감안하여 하중은 0~10 N을 인가하였다. 제작된 조건에 따라 파괴된 형상은 다양하게 나타났고, OM을 이용하여 파괴형상을 관찰하였다. 다이아몬드 압자의 크기는  $100\ \mu\text{m}$ 로 하여 이동속도는 0.1 mm/sec, 스크래치 길이는 8 mm로 하였다.

## (5) Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 내식특성 평가

가스압 조건에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 전기화학적 내식성 평가를 위해 양분극 시험을 통하여 부식거동을 관찰하였다. 용액중 O<sub>2</sub>의 배출을 위하여 1시간 동안 Ar가스로 탈기를 실시하였고, 실험용액은 3 % NaCl 수용액을 사용하였다. 분극시험용 포텐시오스텝은 미국 감리사의 CMS100 종합 부식시험시스템을 이용하였다. 분극을 측정하기 위해서 Zn-Mg 박막의 작동전극, 대전극, 기준전극의 3전극계를 이용하였고, 이때의 주사속도(scan rate)는 1 mV/s, 분극되는 전위값은 -0.05 V~1.5 V로 하여 측정하였다. 노출된 시험편의 크기는 1 cm<sup>2</sup>이고, 노출된 나머지 부분은 에폭시 수지로 절연하였다.

#### (6) Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 결정격자 평가 및 분석

미세구조분석과 결정구조분석을 위하여 Jeol사의 투과전자현미경인 JEM-2011모델을 이용하였다. 격자 및 영상 분석 전에 시험편을 가공하기 위하여 가탄(gatan)사의 691 모델인 PIPS(precision ion polishing system)을 이용하였다. 이와 같이 이온 밀링 장비(Ion milling machine)는 재료의 미세구조 손상을 극소화시키면서 표면을 가공하였다. 시험편 가공에 있어서 요구되는 사항은 막의 두께가 1,000Å 이하, 형태는 3mm disk 타입, 표면은 깨끗하고 평탄하면서 자성체가 아닌 전도성을 가져야만 한다.

투과전자현미경은 크게 영상분석, 전자회절, 화학분석으로 나눌수 있다. 영상분석은 미세구조분석을 하는 것으로서 명시야상(BF), 암시야상(DF), 격자 이미지(HRTEM)을 분석하는 것이고, 전자회절은 결정구조분석을 하는 것으로서 제한시야회절(SAD), 키쿠치(Kikuchi) 도형, 수렴형 빔 전자회절(CBED)을 분석한다. 그리고, 화학분석은 화학성분 분석을 하는 것으로서 에너지 분산 분광법(EDS) 분석을 실시한다. 본 실험에서는 격자 이미지와 제한시야회절 분석을 실시하였다. 분석에 사용된 TEM장비의 격자분해능(lattice resolution)은 0.14nm이고, 인가된 전압은 시험편의 종류에 따라 80~200kV로 인가하였고, 이미터(emitter)는 텅스텐(W)이나 LaB6를 이용하였고, 카메라는 4k×4k CCD 카메라를 이용하였다.

## 6.3 실험결과 및 고찰

### 6.3.1 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 원소조성 분석

#### (1) Zn-Mg 박막의 원소조성 분석

Fig. 6.6은 Ar 가스압과 Mg 함량 변화에 따라 제작한 Zn-Mg박막의 EDS분석 그래프를 나타낸 것이고, 이에 따른 분석결과는 Fig. 6.7에 나타내었다. 가스압 증가에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 원소 조성비 중 Zn의 함량은 증가하고, Mg의 함량은 감소하는 경향을 나타내었다. Zn-Mg 박막의 원소조성 분석은 가스압과 바이아스 전압의 영향으로 해석할 수 있다. 먼저, Ar 가스압 증가에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 성분비 중 Zn가 많이 검출되는 것은 Ar의 흡착 인히비터의 영향 때문으로 사료된다. 즉, 증착성분 중 Mg은 Zn-Mg 박막을 형성하는 중요한 인자이긴 하지만, Zn중심의 막이 형성되기 때문에 흡착인히비터로 간주할수 있다. Ar 가스압의 증가에 따라 Ar의 흡착인히비션의 역할은 증대할 것이고, Mg의 흡착인히비션의 역할은 감소하여 Zn의 함량이 높게 나타나는 것으로 사료된다. 또한, Mg의 getter특성으로 인하여 Ar가스와 흡착을 하게 되고, 흡착된 Mg과 Ar가스는 기판에 도달하기는 하지만, 에너지 변환에 의해 기판까지 도달하지 못하고 배기된다. 따라서 Ar가스압이 증가함에 따라 Mg보다 Zn의 함량이 증가하는 것으로 사료된다. 다음으로, 바이아스 전압의 영향을 분석해 보면 다음과 같다. 바이아스 전압의 인가에 따라 증착금속인 Mg, Zn, Ar가스 등은 큰 운동에너지를 가지고 기판에 도달하게 된다. 이러한 운동에너지는 스퍼터링, 이온주입, 표면가열 및 원자이동도 효과가 나타나 증착원자의 부착확률을 높게 된다. 이와 같이 원자 이동도 증가에 따라 흡착 인히비터로 간주된 Ar과 Mg의 함량비는 줄어들게 된다고 사료된다. 본 실험에서는 바이아스 전압을 -200 V로 일정하게 하였지만, 가스압의 증가에 따라 위와 같이 설명한 바이아스 효과가 더욱 높게 나타나 Zn의 함량이 증가하는 것으로 사료된다. 이와 같이 가스압의 증가에 따라 Mg에 비해 Zn 함량이 증가하는 요인은 Mg의 흡착인히비션효과, 게터효과, 바이아스 전압 때문으로 사료된다.

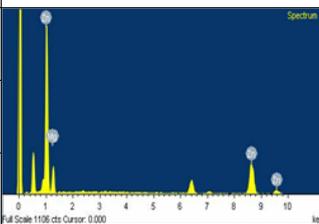
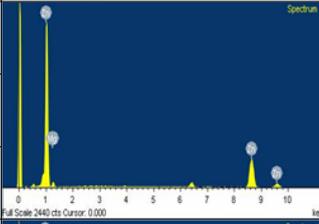
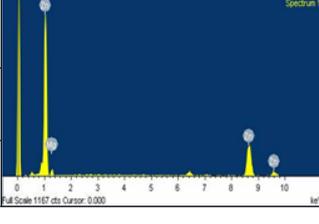
Thin film	Ar gas pressure	Graph	Element(%)				Schematic	
			O	Zn	Al	Mg		
85Zn-15Mg	$5 \times 10^{-1}$		O	2.29	87.75	-	9.96	
			X	-	86.05	-	13.95	
	$5 \times 10^{-2}$		O	5.22	10.02	-	84.76	
			X	-	85.99	-	14.01	
	$5 \times 10^{-3}$		O	7.38	77.12	-	15.50	
			X	-	83.57	-	16.43	
92Zn-8Mg	$5 \times 10^{-1}$		O	3.17	90.14	-	6.69	
			X	-	92.37	-	7.63	
	$5 \times 10^{-2}$		O	8.83	83.77	-	7.40	
			X	-	92.26	-	7.74	
	$5 \times 10^{-3}$		O	9.62	81.15	-	9.23	
			X	-	90.56	-	9.44	
95Zn-5Mg	$5 \times 10^{-1}$		O	7.74	89.75	-	2.51	
			X	-	94.83	-	5.17	
	$5 \times 10^{-2}$		O	11.47	83.74	-	4.79	
			X	-	94.30	-	5.70	
	$5 \times 10^{-3}$		O	23.02	74.03	-	2.95	
			X	-	93.95	-	6.05	

Fig. 6.6 EDS graphs of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

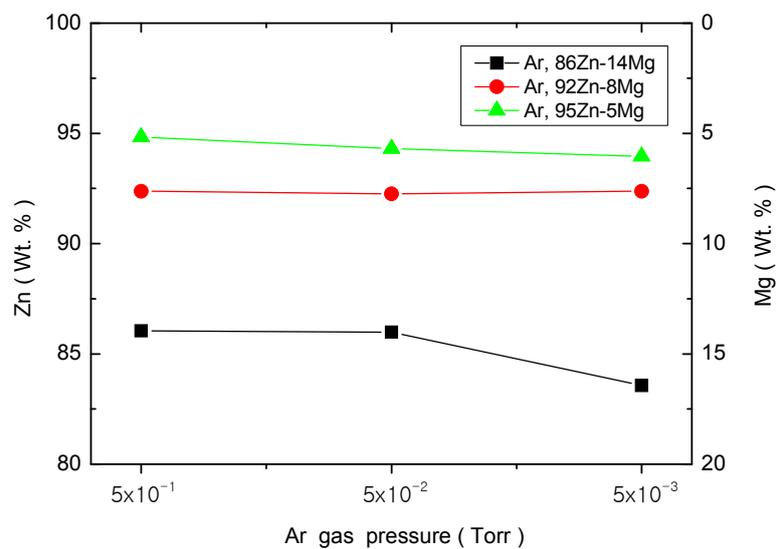


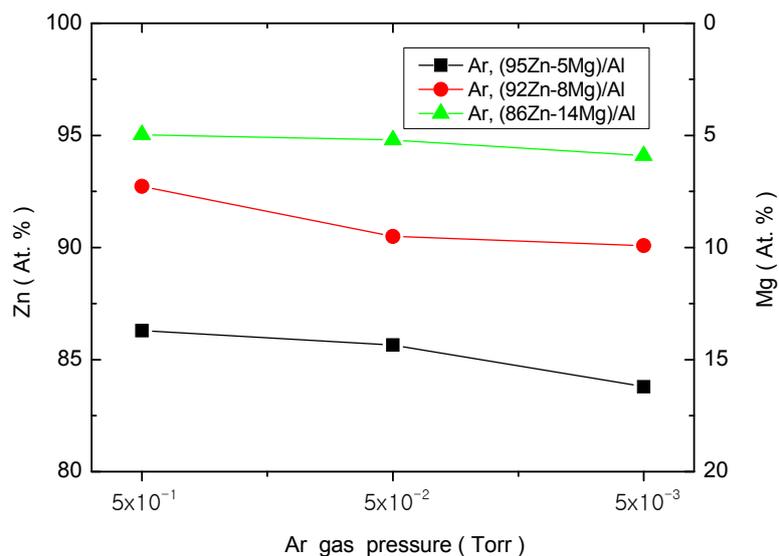
Fig. 6.7 EDS analysis result of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

## (2) (Zn-Mg)/Al 박막의 원소조성 분석

Fig. 6.8은 Al 중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 원소 조성비의 그래프를 나타내고 있고, Fig. 6.9는 이에 따른 분석결과로서 Ar 가스압의 증가에 따라 Zn의 함량이 증가하는 것을 알수 있다. 이것은 온도, 증기압의 관계와 증발된 양을 계산함으로써 다음과 같이 설명할 수 있다. 먼저, 대기압 상태에서 Zn의 융점은 907 °C이고, Mg의 융점은 1,110 °C로써 상대적으로 Zn가 먼저 증발을 하게 되고, 온도 상승에 따라 Mg의 증발이 이루어 지게 된다. 이것은 Fig. 6.10에 나타낸 것처럼 같은 가스압 일지라도 Zn의 A지점과 Mg의 B지점의 증발온도가 차이가 난다. 즉, Zn의 증발온도가 낮아져 기판에 증착되는 확률이 높게 된다. 또한, 같은 온도 일지라도 Mg의 C지점인 고진공에서 증발이 일어나고, Zn는 저진공에서 증발이 발생하게 되어 Zn의 증착확률이 높아지게 된다. 다음으로는 시간당 얼마정도의 증착입자가 압력과 온도에 따라 증발하는지에 대해서 검토해 보면 다음과 같다. 총 증발된 원자의 수인  $N=(3.82 \times 10^{22})PA_t(TM)^{-1/2}$ 로 나타낼 수 있다. 여기서, 총 증발 원자수는 N, 증기압(Torr)은 P, 표면적( $\text{cm}^2$ )은 A, 증발시간(sec)은 t, 온도(K)는 T, 분자량(원자량)은 M으로 표시한다. 또한, 원자 1개의 무게는  $(1.66 \times 10^{-24})M$ 이기 때문에 총 증발 물질의 양(m)은  $(1.66 \times 10^{-24})MN$  또는  $0.0643PA_t(M/T)^{1/2}$ 로 나타낼수 있다. 위와 같은 식을 이용하여 250 °C에서 20분간 증발된 Zn와 Mg의 총 양을 계산하여 보면 Zn는 0.1965 g이 증발하고, Mg은 0.0079 g이 증발하게 된다. 또한, 본 연구에서 온도, 증발시간, 표면적을 일정하게 하였기 때문에 다음과 같은 비례식을 구할수 있다. 즉,  $m_{Mg}$ (Mg의 총 증발량)에 대한  $m_{Zn}$ (Zn의 총 증발량)은  $0.06434 \times P_{Zn} \times A \times t (M_{Zn}/T)^{1/2} / 0.06434 \times P_{Mg} \times A \times t (M_{Mg}/T)^{1/2}$ 로 계산할수 있고, 이것을 정리하면  $1.64(P_{Zn}/P_{Mg})$ 로 나타낼수 있다. 여기서  $P_{Zn}$ 은 Zn의 증기압을 나타내고,  $P_{Mg}$ 은 Mg의 증기압을 나타낸다. 온도와 증기압선도에서 보듯이 Zn의 증기압이 Mg의 증기압보다 높기 때문에 Zn의 증발량이 Mg의 증발량보다 많아지게 된다. 따라서, 가스압이 증가함에 따라 Mg에 비해 Zn의 함량이 증가하는 것으로 사료된다.

Thin film	Ar gas pressure	Graph	Element(%)				Schematic	
			O	Zn	Al	Mg		
(85Zn-15Mg) /Al	$5 \times 10^{-1}$		O	8.08	80.09	2.55	9.28	
			X	-	86.29	-	13.71	
	$5 \times 10^{-2}$		O	9.39	78.39	2.71	9.51	
			X	-	85.65	-	14.35	
	$5 \times 10^{-3}$		O	12.52	76.17	2.21	9.10	
			X	-	83.79	-	16.21	
(92Zn-8Mg) /Al	$5 \times 10^{-1}$		O	7.48	83.62	2.62	6.28	
			X	-	92.72	-	7.28	
	$5 \times 10^{-2}$		O	9.54	80.73	2.45	7.28	
			X	-	90.49	-	9.51	
	$5 \times 10^{-3}$		O	14.66	76.48	2.85	6.01	
			X	-	90.08	-	9.92	
(95Zn-5Mg) /Al	$5 \times 10^{-1}$		O	7.99	85.54	2.62	3.85	
			X	-	95.03	-	4.97	
	$5 \times 10^{-2}$		O	9.62	84.17	2.67	3.54	
			X	-	94.79	-	5.21	
	$5 \times 10^{-3}$		O	11.23	82.26	3.14	3.37	
			X	-	94.09	-	5.91	

**Fig. 6.8** EDS graphs of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V



**Fig. 6.9** EDS analysis result of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

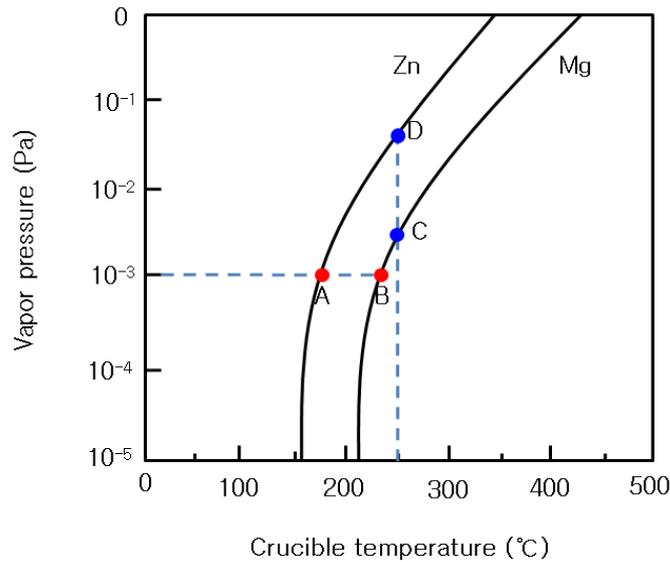


Fig. 6.10 Relation between crucible temperature and vapour pressure

### 6.3.2 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 몰포로지 분석

#### (1) Zn-Mg 박막의 몰포로지 분석

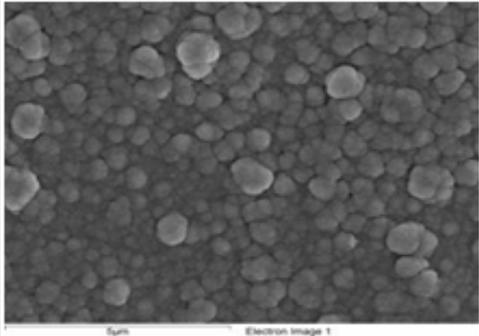
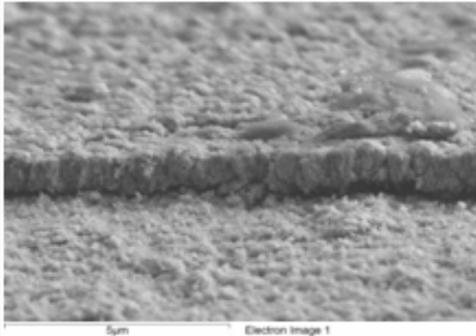
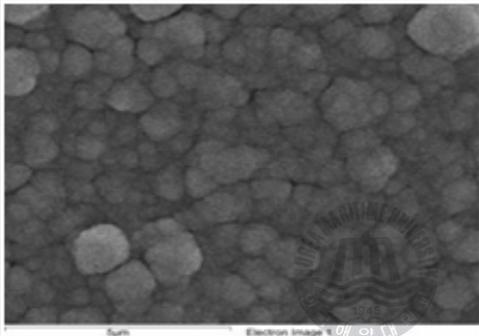
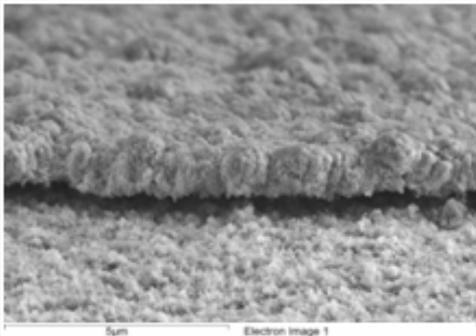
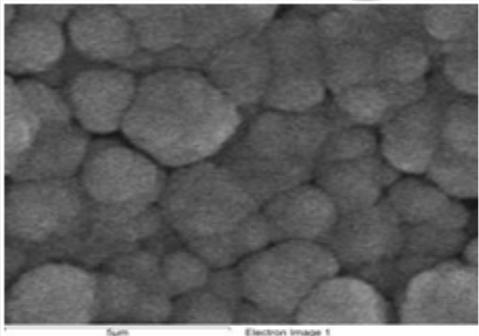
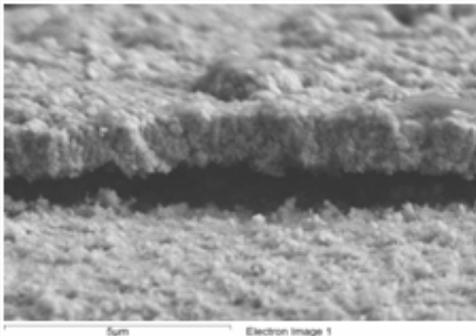


일반적으로 증착물질 이외에 잔류가스에 의해 결정핵의 성장과 생성에 방해하는 역할뿐만 아니라 결정핵에 흡착 및 흡장을 하기도 한다. 따라서, 제작된 박막의 몰포로지 관찰을 위해서는 열에너지에 의한 원자의 이동도 관점과 잔류가스에 의한 영향도 고려되어야 한다<sup>(13-15)</sup>. 그러므로, Zn-Mg 박막의 몰포로지 분석에 있어서는 흡착인hibiter로 작용하는 Ar 가스와 증착금속 중 Mg의 영향에 대해서 검토해 보았다.

Fig. 6.11은 바이아스 전압을 -200V로 일정하게 유지하고, 다양한 Ar 가스 압력에 따라 제작한 86Zn-14Mg 박막의 표면 및 단면의 SEM 몰포로지 사진을 나타낸 것이다. 86Zn-14Mg 박막은 가스압 증가에 따라 결정립이 미세화 되는 경향을 나타내었다. 이것은 흡착인hibiter로 작용하는 Ar 가스압의 영향으로 결정립을 미세화하는 역할을 하기 때문이다. Zn 박막을 형성하는데 있어서 Ar가스는 흡착 및 흡장되면서 강제고용이 발생한다. 즉, Ar 가스는 Zn 중심의 막형성에 있어서 결정핵 성장에 방해를 하고 되고, 표면에서

의 확산 이동도를 낮게하는 결과를 가져오게 된다. 따라서 핵의 성장보다는 새로운 핵의 생성이 활발하게 진행되어 결정립이 미세화 되는 것으로 사료된다. 한편, 86Zn-14Mg 박막의 단면사진을 관찰해 보면 다음과 같다. 가스압의 감소(고진공)에 따라 제작된 막의 두께는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 가스압 감소함에 따라 상대적으로 증착원자의 증발량은 증가하게 되고, 주위 Ar가스와 충돌이 적어져 증착원자의 이동도가 활발하게 진행되기 때문에 증착막의 두께가 두꺼워진 것으로 사료된다. 즉, 평균자유행정(MFP)가 증가되어, 주위로 산란 또는 배출되는 증착원자보다 기판에 도달하는 원자의 양이 증가했기 때문으로 사료된다. Fig. 6.12와 Fig. 6.13은 바이아스 전압을 -200 V로 일정하게 유지하고, 다양한 Ar 가스 압력에 따라 제작한 92Zn-8Mg, 95Zn-5Mg 박막의 표면 및 단면의 SEM 몰포로지 사진을 나타낸 것이다. 이것은 앞서 설명한 Fig. 6.11과 유사한 경향을 나타내고 있다. 그리고, Fig. 6.14는 Zn-Mg 박막의 표면 사진을 나타낸 것으로서, Mg 함량 증가에 따라 결정립자의 크기는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한, 결정입자의 형태는 Zn의 HCP 구조와 Mg의 HCP 구조가 결합하여 원형에 가까운 다각형의 결정입자가 형성되었다. 이와 같이 결정립 생성과 성장에 있어서 Mg은 양면성을 가지고 있다. 하나는, Zn와 Mg이 서로 결합하여 MgZn<sub>2</sub>와 같은 새로운 금속간 화합물을 형성하는 주증착 금속으로서의 역할이고, 또다른 하나는 Ar 가스와 같이 핵성장을 방해하는 흡착인히비터의 역할이다. 즉, Zn 중심의 막이 형성되면서, Mg은 결정립을 미세화하게 만드는 역할을 하게된다. Zn 중심으로 살펴보면, Mg은 Ar 가스와 같이 핵성장을 방해하는 흡착 인히비터 역할을 하게 되고, Mg이 막형성에 있어서 강제고용되면서 흡착 및 흡장되거나 금속간 화합물을 만들게 되는 것이다. 따라서, Zn은 결정핵 성장에 방해받게 되고, 표면이동도가 감소하게 되므로써 핵생성이 활발하게 진행되어 결정입자의 크기가 감소하는 것으로 사료된다.

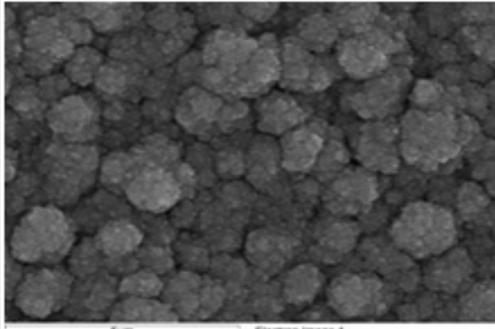
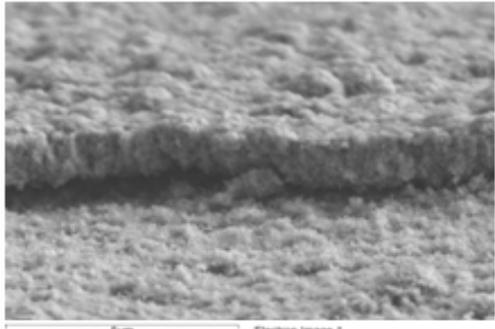
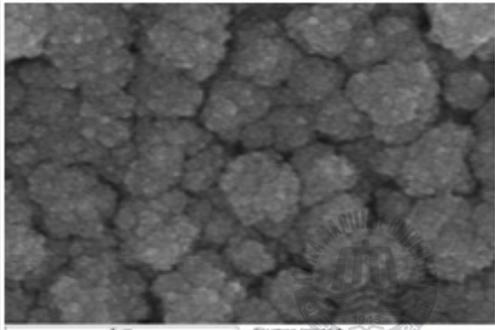
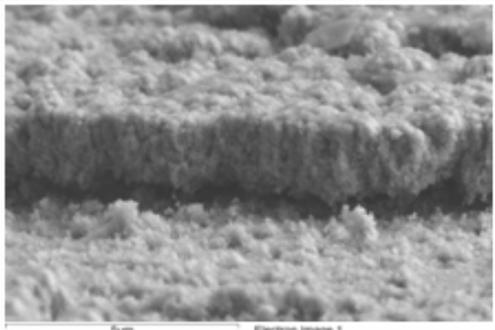
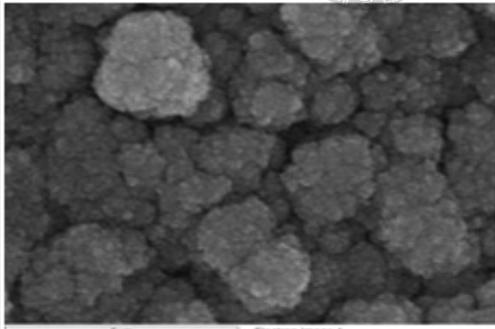
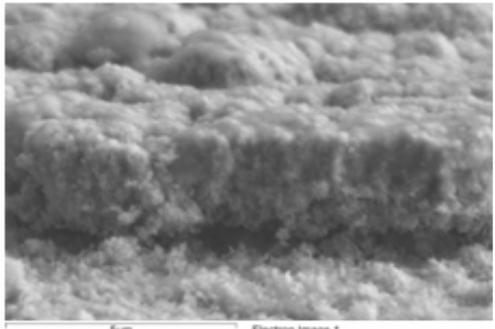
Fig. 6.15는 가스압 증가와 Mg 함량의 증가에 따라 단면 두께의 감소와 더불어 주상정에서 입상정으로 조직이 나타났다. 이것은 앞서 설명한 것처럼 Ar가스와 Mg 함량 증가에 따른 영향으로 분석된다. 또한, 주상정 기둥은 여러개의 기둥이 합쳐져 하나의 결정립이 형성되는 형태로 나타났다. Fig. 6.16과 Fig. 6.17은 표면 및 단면의 결정입자와 단면의 크기를 나타내었다.

Classif. Ar gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr (86.05Zn-13.95Mg)		
$5 \times 10^{-2}$ Torr (85.99Zn-14.01Mg)		
$5 \times 10^{-3}$ Torr (83.57Zn-16.43Mg)		

**3 $\mu$ m**

(a) Bias voltage : -200 V

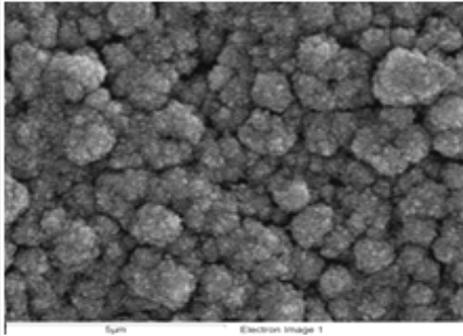
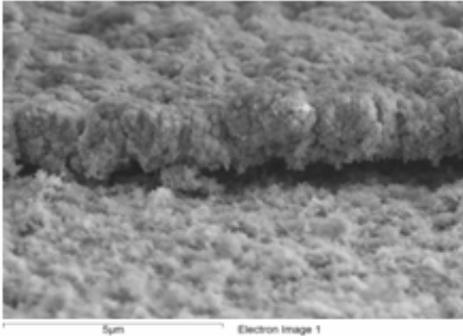
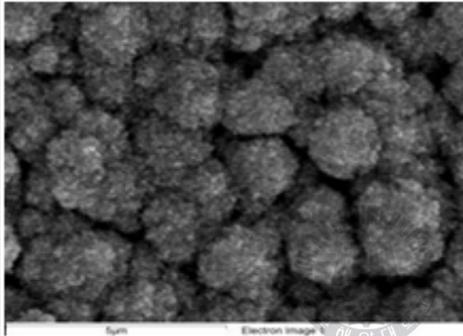
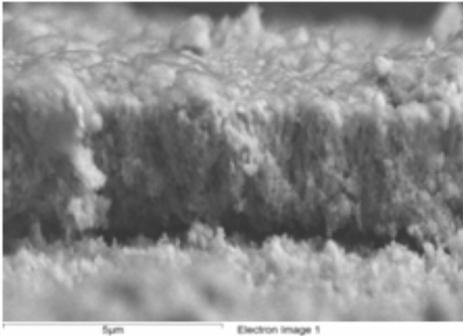
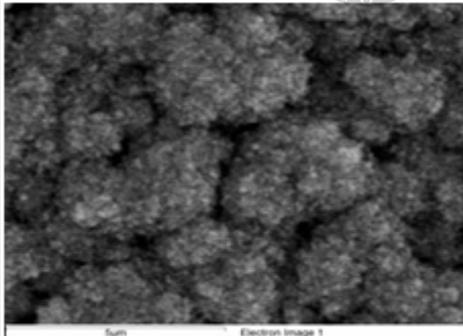
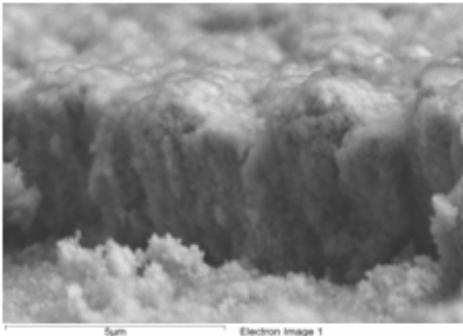
**Fig. 6.11** SEM photographs for top surface of  $^{86}\text{Zn}$ -14Mg thin films deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate

Classif. Ar gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr (92.37Zn-7.63Mg)		
$5 \times 10^{-2}$ Torr (92.26Zn-7.74Mg)		
$5 \times 10^{-3}$ Torr (90.56Zn-9.44Mg)		

**3µm**

(a) Bias voltage : -200 V

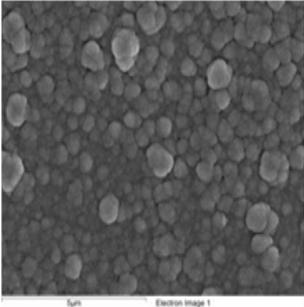
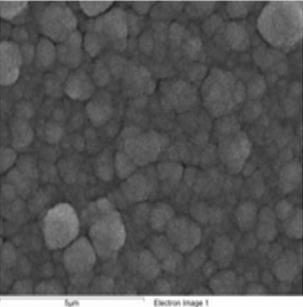
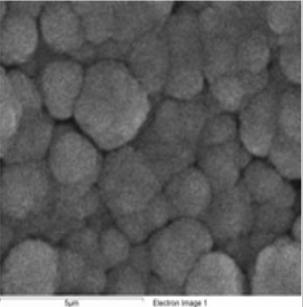
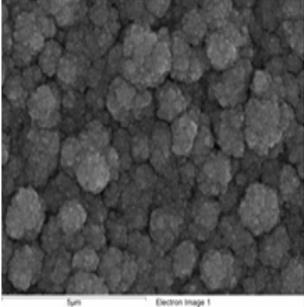
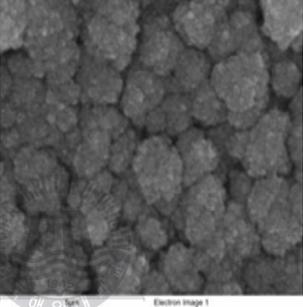
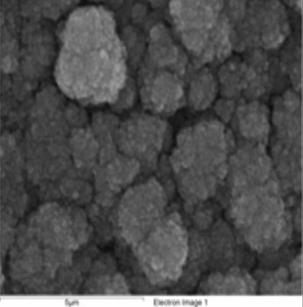
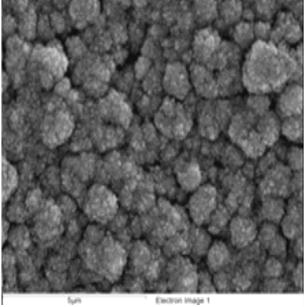
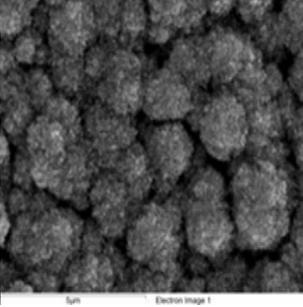
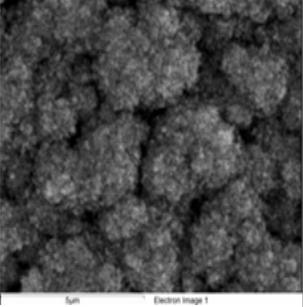
**Fig. 6.12** SEM photographs for top surface of 92Zn-8Mg thin films deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate

Classif. Ar gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr (94.83Zn-5.17Mg)		
$5 \times 10^{-2}$ Torr (94.30Zn-5.70Mg)		
$5 \times 10^{-3}$ Torr (93.95Zn-6.05Mg)		

**3μm**

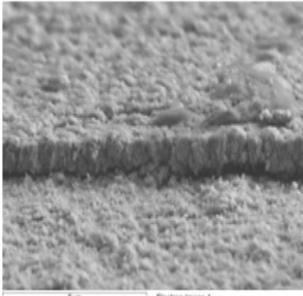
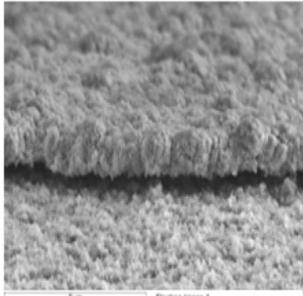
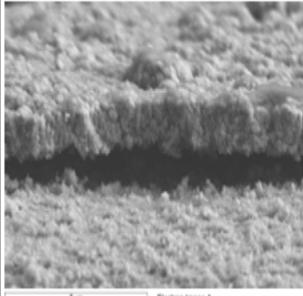
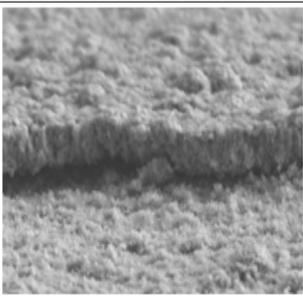
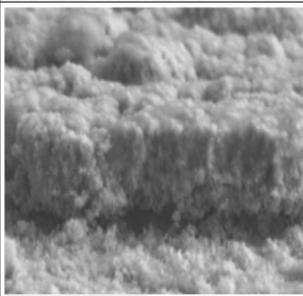
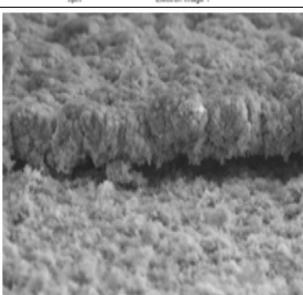
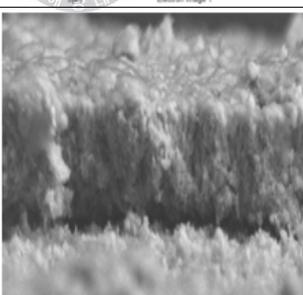
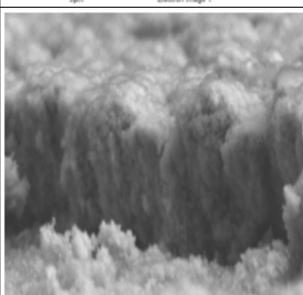
(a) Bias voltage : -200 V

**Fig. 6.13** SEM photographs for top surface of 95Zn-5Mg thin films deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate

Ar gas press. Bias voltage	$5 \times 10^{-1}$ Torr	$5 \times 10^{-2}$ Torr	$5 \times 10^{-3}$ Torr
86Zn-14Mg			
92Zn-8Mg			
95Zn-5Mg			

3 $\mu$ m

**Fig. 6.14** SEM photographs for top surface of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

Bias voltage	Ar gas press.		
	$5 \times 10^{-1}$ Torr	$5 \times 10^{-2}$ Torr	$5 \times 10^{-3}$ Torr
86Zn-14Mg			
92Zn-8Mg			
95Zn-5Mg			

3 $\mu$ m

**Fig. 6.15** SEM photographs for cross section of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

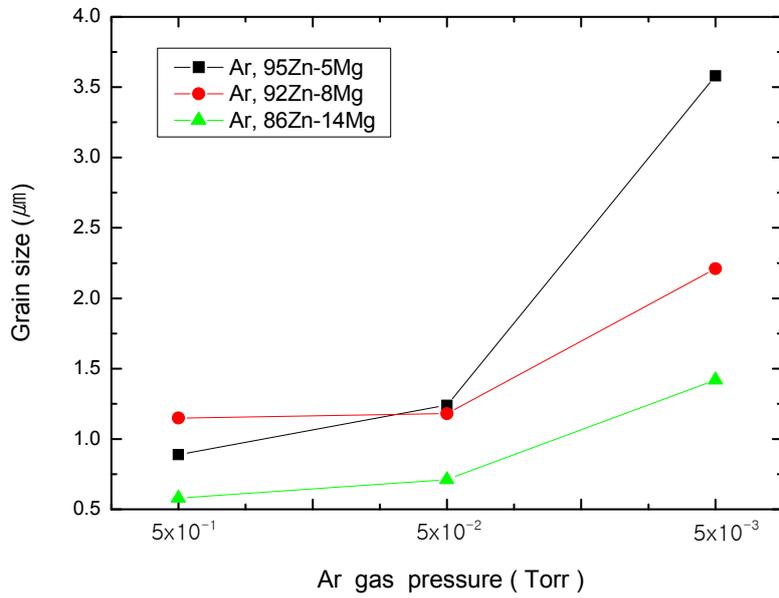


Fig. 6.16 Grain size of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

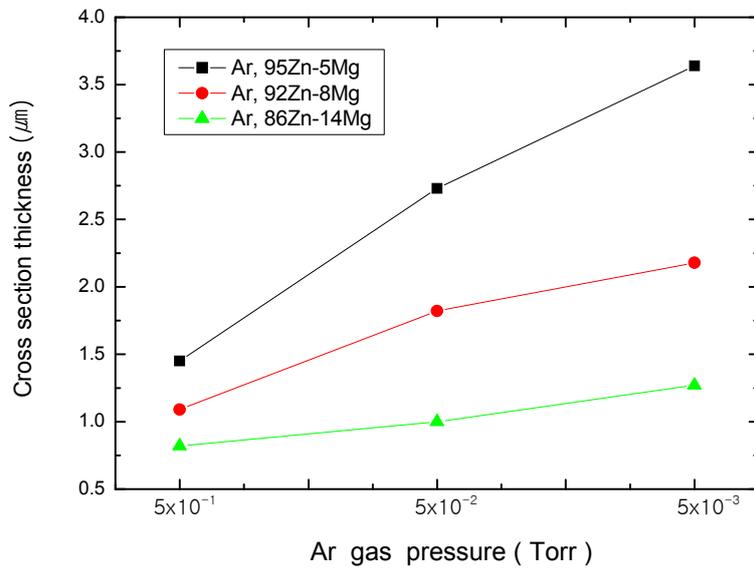


Fig. 6.17 Cross section thickness of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200V

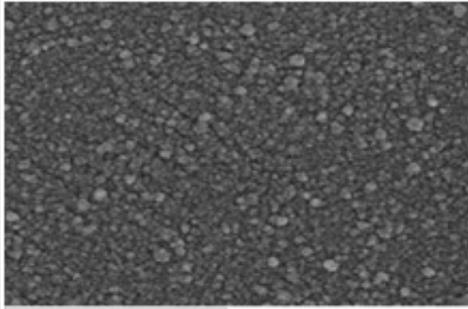
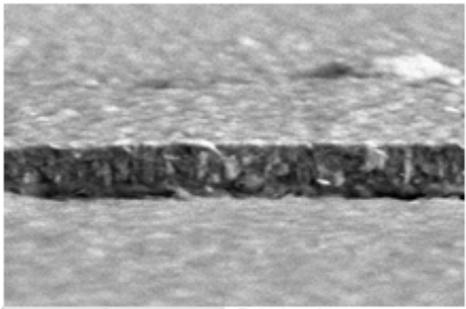
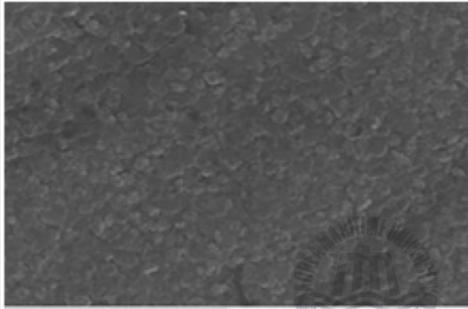
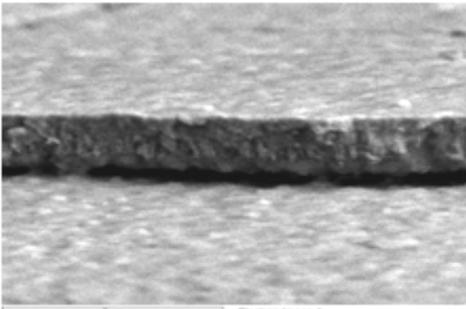
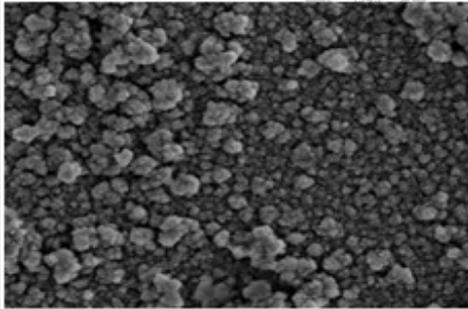
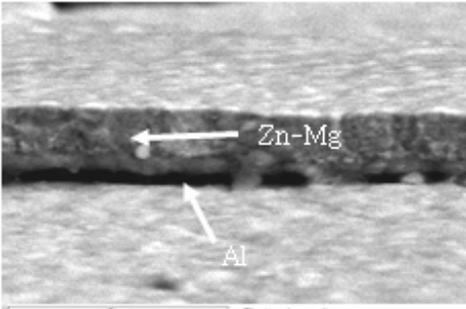
## (2) (Zn-Mg)/Al 박막의 물포로지 분석

Fig. 6.18은 바이아스 전압을 -200 V로 일정하게 유지하고, Ar가스압 변화와 Al중간층을 삽입하여 제작한 (86Zn-14Mg)/Al 박막의 표면 및 단면 사진을 나타낸 것으로서, 전체적인 막의 구조는 HCP 구조의 육각형 형태를 나타내고 있다. 그리고, Ar 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아지는 경향을 나타내고 있다. 또한, 단면의 조직은 주상정 구조(columnar structure)에서 입상정 구조(granular structure)로 형상이 변화면서 단면의 두께는 점점 작아지는 경향을 나타내었다. 이와 같은 형태는 Fig. 6.19의 (92Zn-8Mg)/Al 박막과 Fig. 6.20의 (95Zn-5Mg)/Al 박막에도 유사한 형태를 나타내는 것으로 분석되었다. Fig. 6.21은 가스압 증가와 Mg량 증가에 따라 증착된 (Zn-Mg)/Al 박막의 표면 형상을 나타낸 것으로서 결정입자의 크기는 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 6.22는 (95Zn-5Mg)/Al 박막의 단면 사진을 나타낸 것으로서 가스압 증가와 Mg량 증가에 따라 단면의 두께는 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 분위기 가스인 Ar량이 증가함에 따라 증발입자인 Zn, Mg의 평균자유행정(MFP)이 감소하면서 기판에 도달하는 증착금속의 양이 감소하게 되었기 때문으로 사료된다. 또한, 가스압 조건에 따라 막의 두께가 달라지는 것은 다음과 같이 설명이 가능하다. 증착금속인 Zn, Mg의 증착속도  $J=(TA)/(mMK^{-1}t)$ 로 계산할 수 있다. 여기서, J=증착속도 (unit/sec), T=Zn, Mg박막의 두께(cm), A=기판 면적( $25\text{cm}^2$ ), m=Zn, Mg핵자 질량(Zn= $1.79 \times 10^{-22}\text{g}$ , Mg= $1.66 \times 10^{-24}\text{g}$ ), K=비중(Zn= $7.14\text{g/cm}^3$ , Mg= $1.741\text{g/cm}^3$ ), t=증착시간(Zn=1200sec, Mg=1200sec)로 나타낼 수 있다<sup>(16)</sup>. 이와 같은 식에 의하면, 가스압의 증가에 따라 증착속도(J)는 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 가스압의 증가에 따라 증착금속인 Zn, Mg의 평균자유행정(MFP)이 감소하면서 산란 또는 비산되어 지는 양이 많아져 기판에 부착되는 양은 상대적으로 감소하게 된다. 따라서, 가스압의 증가에 따라 증착속도는 감소하게 되고 Zn-Mg 박막의 두께는 감소하게 되는 것으로 사료된다.

또한, Ar 가스압 증가에 따라 증착된 Al 중간층의 두께가 작아지는 것은 다음과 같이 설명이 가능하다. 즉, Ar 이온 붐바드먼트 클리닝은  $5 \times 10^{-2}$  Torr의 동일한 조건에 의해 실시하였으나, Zn-Mg 코팅막 제작시 Ar가스의

영향으로 인하여 가스압이 높은  $5 \times 10^{-1}$  Torr인 경우는 챔버중에 많이 포함된 Ar 가스 입자에 의해 Fe 기판상에 증착된 Al을 재스퍼터 시켜 Al중간층의 두께가 작아지는 것으로 사료된다. 즉, Zn-Mg 박막을 형성하기 전에 목적하는 진공도를 형성하기 위해서는 일정한 시간동안의 Ar 가스의 변화에 따라 진공도가 형성된다. 이러한 과정을 거치면서 Fe 기판상에 부착된 중간층의 Al 박막은 열에너지가 높은 상태에 존재하게 된다. 이때, 분위기 가스인 Ar이 챔버중에 투입되면 열에너지가 높은 Al 중간층과 충돌하여 일정한 부분이 떨어져 나가게 된다. 이것은 가스압이 높을수록 많이 탈착되기 때문에 Al 중간층의 막이 감소하는 것으로 사료된다.

**Fig. 6.23, Fig. 6.24**에 나타내 바와 같이 (Zn-Mg)/Al 박막의 결정입자와 단면의 두께를 고찰해 보면 **Fig. 6.25**와 같다. 바이아스 전압을 일정하게 하고, Ar 가스압 증가에 따라 제작한 (Zn-Mg)/Al 박막의 표면 결정립은 작아졌고, 단면조직은 치밀하게 변화하면서 막두께도 감소하는 경향을 나타냈다. 또한, 증착금속인 Mg 함량 증가에 따라 결정립의 크기는 감소하고, 막 두께는 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 (Zn-Mg)/Al 박막의 형성 메커니즘은 다음과 같이 설명이 가능하다. 가스압이 증가할수록 기판 주위에 증가한 Ar가스의 흡착물의 증가에 의해 흡착 및 흡장이 증가되어 증착금속인 Zn, Mg의 기판에서의 표면확산이 감소하게 된다. 따라서, 표면에 증가한 Ar가스로 인하여 Zn, Mg의 원자이동도가 감소하게 되고, 표면 자유에너지도 감소하게 된다. 결국, 표면의 핵생성률이 증가하게 되어 표면 결정립은 작아지게 되고, 단면의 조직은 입상정으로 변화 되었다고 사료된다. 또한, Mg의 흡착인히비션 효과에 의해 Ar 가스와 같이 흡착되어 Zn 중심의 막이 형성되는 경우, 핵성장을 방해하고, 핵생성이 활발하게 일어나 결정립이 미세화되는 것으로 사료된다. 이와 같은 영향에 부가하여 바이아스 전압은 -200 V로 인가한 경우, 가스압 감소에 따라 바이아스 효과는 더욱 상승하고, 가스압 증가에 따라 바이아스 효과는 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 막제작시 바이아스 전압이 증가할수록 인가 전류값이 감소하는 것에서 확인할수 있었다. 즉, 가스압 감소에 따른 바이아스 전압의 상승효과는 막형성시 주상정 구조와 결정립이 큰 조직으로 나타난 것으로 사료된다.

Classif. Ar gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr (86.29Zn-13.71Mg) /Al		
$5 \times 10^{-2}$ Torr (85.65Zn-14.35Mg) /Al		
$5 \times 10^{-3}$ Torr (83.79Zn-16.21Mg) /Al		

**3 $\mu$ m**

(a) Bias voltage : -200 V

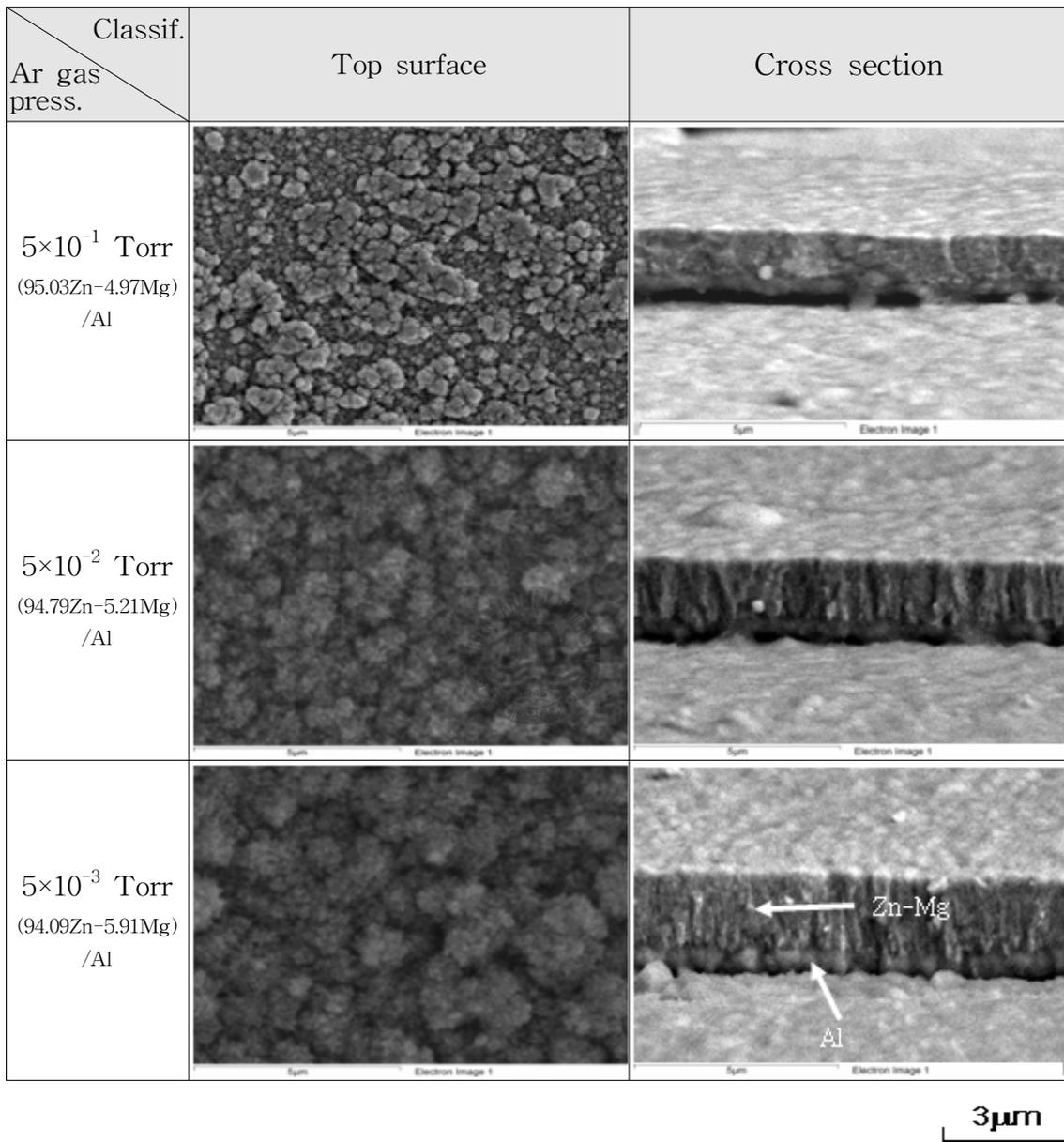
**Fig. 6.18** SEM photographs for top surface of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate

Classif. Ar gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr (92.72Zn-7.28Mg) /Al		
$5 \times 10^{-2}$ Torr (90.49Zn-9.51Mg) /Al		
$5 \times 10^{-3}$ Torr (90.08Zn-9.92Mg) /Al		

**3 $\mu$ m**

Bias voltage : -200 V

**Fig. 6.19** SEM photographs for top surface of (92Zn-8Mg)/Al thin films deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate



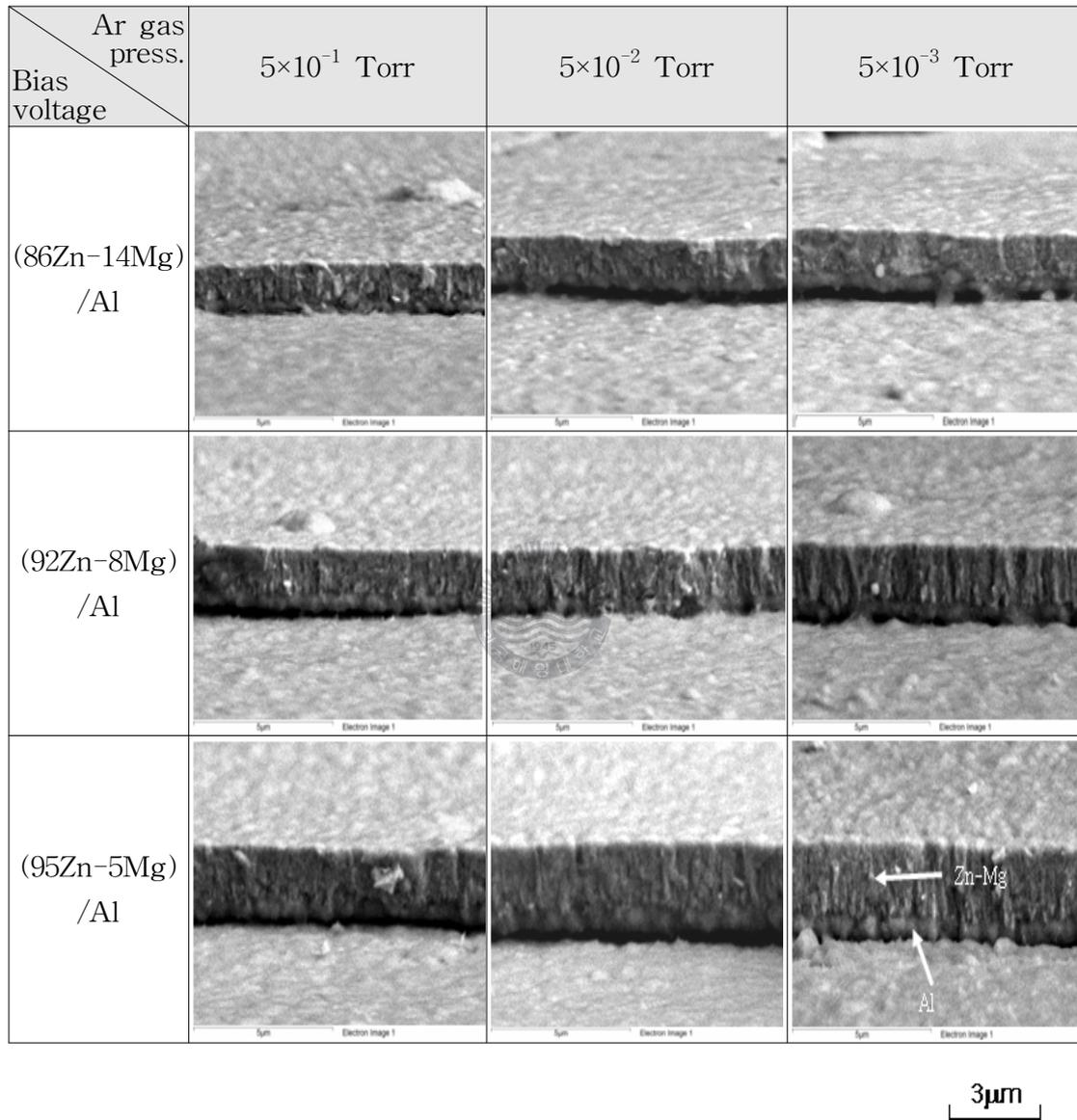
Bias voltage : -200 V

**Fig. 6.20** SEM photographs for top surface of (95Zn-5Mg)/Al thin films deposited at different Ar gas pressures on SPCC substrate

Bias voltage \ Ar gas press.	Ar gas press.		
	$5 \times 10^{-1}$ Torr	$5 \times 10^{-2}$ Torr	$5 \times 10^{-3}$ Torr
(86Zn-14Mg) /Al			
(92Zn-8Mg) /Al			
(95Zn-5Mg) /Al			

3μm

**Fig. 6.21** SEM photographs for surface morphology of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V



**Fig. 6.22** SEM photographs for surface morphology of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage  $-200$  V

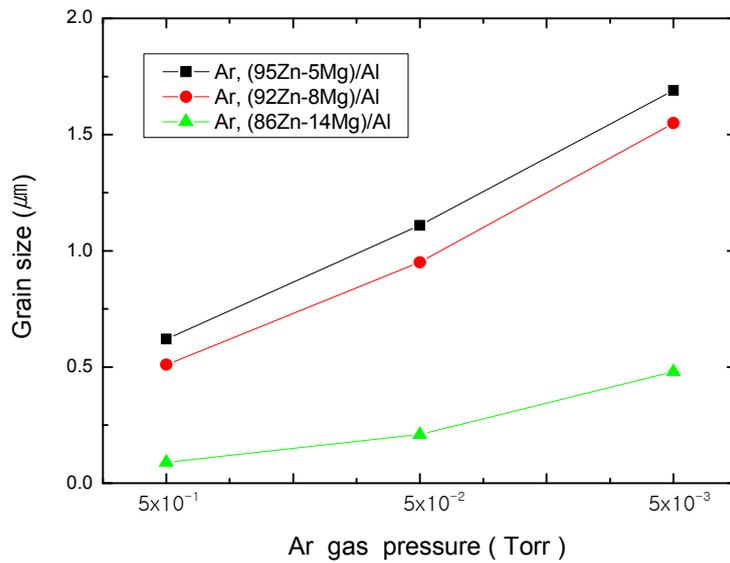


Fig. 6.23 Grain size of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

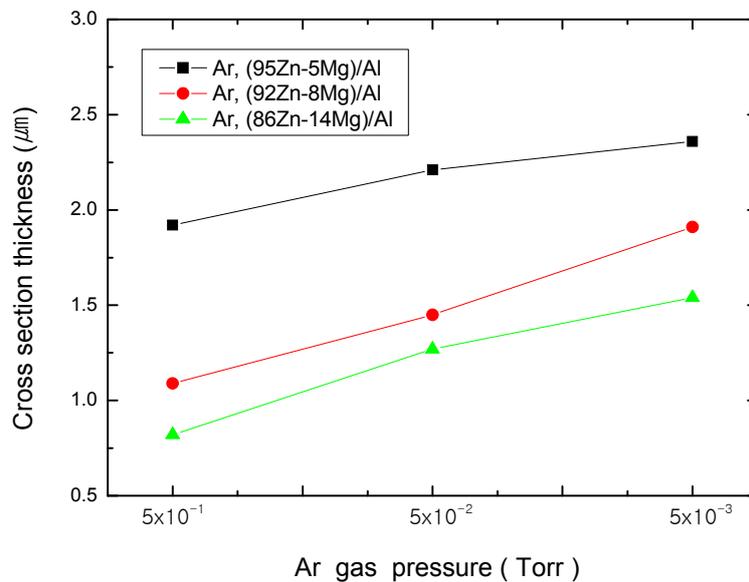
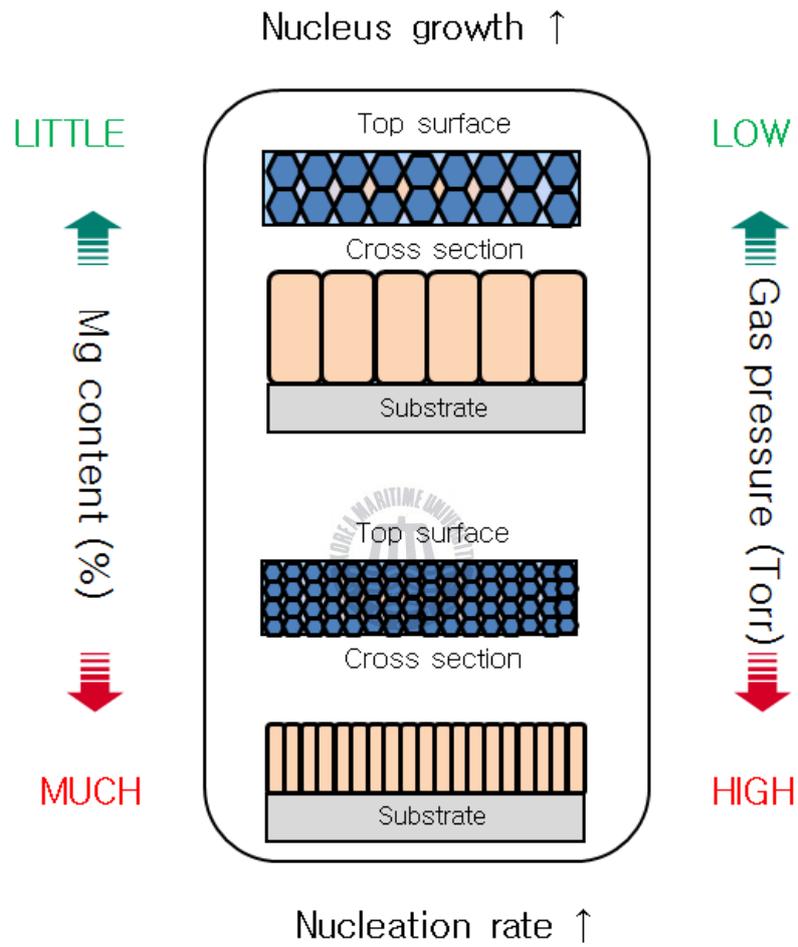


Fig. 6.24 Cross section thickness of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V



**Fig. 6.25** The effect of gas pressures and Mg content on (Zn-Mg)/Al thin film

### 6.3.3 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 박막의 결정배향성 분석

PVD법에 의한 성막시 진공용기 내부에는 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, Ar 등과 같은 분자들이 존재한다. 이러한 불순물은 성막과정에 다양한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Zn-Mg 박막 형성시 Ar가스를 투입하였으므로, 기관상에는 Zn, Mg과 같은 증착물질 이외에 Ar가스의 이온과 원자들이 다수 존재하게 된다. 즉, 성막시 증착물질 이외에 가스입자가 결정핵에 흡착하게 되어 결정성장을 방해하는 흡착인히비터로 작용하게 된다. 따라서, 제작된 박막의 결정배향성을 분석하는 경우에는 Zn, Mg와 같은 증착물질 이온과 원자의 열에너지에 의한 이동과정 뿐만 아니라 Ar과 같은 잔류가스의 영향도 충분히 검토되어야 한다.

흡착인히비터(adsorption inhibitor)의 영향에 대해서 설명하면 다음과 같다. 초기의 결정성장시에는 기관의 영향을 받아 여러 가지 결정방위를 가지면서 성장하게 된다. 그러나 이들 원자들이 성장 할때는 결정면의 표면에너지 차이에 의한 이방성 때문에 성장속도가 다르게 나타난다. 즉, 표면에너지가 높은 면이 표면에너지가 낮은 면보다 원자의 흡착 능력이 크게 되어 성장속도가 빠르게 된다. 그러므로, 고진공의 경우에는 Zn, Mg과 같은 증착입자들이 표면에너지가 높은 면에 우선 흡착하여 성장속도가 빠르게 된다. 그러나 저진공인 경우는 표면에너지가 높은면에 Ar과 같은 흡착 인히비터가 우선적으로 흡착하여 증착물질의 성장을 방해하여 성장속도가 느리게 되고, 표면에너지가 낮은 면은 결정 성장하게 된다. 결국, 표면에너지가 낮은 면은 결정성장하고 인접한 결정과 접촉하여 소멸해 버리고, 상대적으로 표면에너지가 높은 면은 면적 점유율이 증가되어 결정배향성이 높게 나타난다. 즉, 성막시에는 진공도, 바이아스와 같은 증착조건과 Ar가스에 의한 흡착 인히비션효과, 스퍼터 효과 등에 의해 박막의 결정배향성과 몰포로지의 특성이 나타나는 것으로 사료된다. 이와 같은 증착금속의 표면에너지의 상대값을 구한 결과는 **Table 6.7**, **Table 6.8**에 나타내었다. 본 연구에서는 결정구조학적으로 배향하기 쉬운 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면을 중심으로 고찰하여 보았다.

이와 같은 내용을 바탕으로 Ar 가스압 변화에 따라 제작된 Zn-Mg 박막

의 결정배향성을 분석하면 다음과 같다. 단일 박막이 아닌 Zn-Mg의 합금박막이기 때문에 결정배향성 분석시에는 Zn 중심으로 설명하고, Mg도 증착금속의 일부이긴 하지만, Ar과 같은 흡착인hib이터로 간주하여 결정배향성을 분석하여 보았다.

**Table 6.7** Surface free energy of Zn

Crystal face	Surface free energy, $\gamma^*$				
	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

**Table 6.8** Surface free energy of Mg

Crystal face	Relative value of surface free energy(J/m <sup>2</sup> )
(100)	1.185
(002)	1.000
(101)	0.764
(102)	0.807
(110)	1.027
(103)	0.779

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

N :  $6.02 \times 10^{-23}$  number/mol (Avogadro number),

P : Number of the bond,

$U_c$  : Cohesive energy,

Z : Coordination number,

$\Delta S$  : Mean surface area of an atom

### (1) Zn-Mg 박막의 결정배향성 분석

Fig. 6.26은 바이아스 전압을 일정하게 하고, Ar 가스압 변화에 따라 제작한 Zn-Mg 박막의 결정배향성 변화를 나타낸 것이다. 앞서 EDS 분석 결과에 나타낸 것처럼 Zn 피크와  $MgZn_2$ 와 같은 다양한 금속간 화합물이 검출되었다. 그중 금속간 화합물은  $MgZn_2$  이외에  $MgZn$ ,  $Mg_2Zn_{11}$ ,  $Mg_4Zn_7$  등과 같은 다른 화합물도 검출되었다. 또한, Zn 피크는 다소 강하게 배향된 반면, 금속간 화합물의 결정배향성의 피크는 브로딩하게 나타나는 경향을 나타내었다. 특히, 금속간 화합물 중에서  $MgZn_2$ 가 많이 나타나는 이유는 Zn와 Mg의 상태도에서 확인해 보면 Zn가 wt.(%)로 80~95 %사이에는 주로  $MgZn_2$ 가 화합물을 형성하기 때문으로 사료된다.

Fig. 6.27은 금속간 화합물인  $MgZn_2$ 와 Zn 중심으로 결정구조학적으로 표면에 배향하기 쉬운 결정면의 상대강도를 비교하여 나타내었다. 분석 결과, 가스압이 높은 조건에서 제작된 막일수록 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 표면에너지가 높은 (002)면의 상대강도 값이 증가하는 경향을 나타내었으며, 이와 같은 것은 흡착인히비터 효과에 의해 설명이 가능하다. 즉, 가스압이 증가할수록 제작된 Zn-Mg 박막 일수록 성막시 표면에너지가 높은 (002)면에 흡착인히비터인 Ar 가스 입자가 우선적으로 흡착하여 증착금속과의 흡착을 방해하는 역할을 하게 된다. 그리고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면은 증착입자가 흡착하게 되어 결정성장을 하게 된다. 결국 표면에너지가 낮은 (101)면은 결정성장이 이루어져 주위의 결정면과 결합하는 형태를 가지게 되므로 결합과 합체의 형태를 나타나게 되고, 표면에너지가 높은 (002)면은 표면에너지가 낮은 (101)의 결정성장에 따라 상대적으로 면적 점유율이 증가하게 된다. 따라서 가스압 증가에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 결정배향성은 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 Fig. 6.28~Fig. 6.31에 유사하게 나타나고 있다. 즉, Fig. 6.32는 92Zn-8Mg 박막의 XRD 회절 패턴을 나타낸 것으로서 표면에너지가 높은 Zn(002)면을 살펴보면 다음과 같다. 가스압의 증가에 따라 증착된 92Zn-8Mg 박막의 Zn(002)면은 피크가 브로딩하면서 넓게 분포하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 것은 표면에너지가 낮은 Zn(101)면에서도 가스압의 증가

에 따라 피크가 브로딩하게 나타나는 것을 알수 있다. 그리고, 92Zn-8Mg 박막을 만들 목적으로 파워를 조절하였으나, 진공도에 따라 Mg이 함유된 양은 차이가 발생하였다. 즉, 진공도가  $5 \times 10^{-1}$  Torr인 경우는 Mg 함량이 7.63%로 나타났고, 진공도가  $5 \times 10^{-2}$  Torr,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서는 각각의 Mg 함량이 7.74%와 9.44%로 진공도 감소에 따라 Mg 함량이 많이 나타났다. 이것은 가스압 증가에 따라 Mg의 게터 효과에 의해 챔버 내부의 Ar가스와 흡착하는 확률이 높으므로 Fe 기관상에 증착하는 것보다는 배출되는 것이 많게 된다. 따라서, 같은 파워를 인가하였더라도 가스압의 증가에 따라 Mg의 함량은 낮아지게 된다. 일반적으로 Mg 함량이 증가할수록 결정입자의 크기가 감소하여 피크는 브로딩하게 나타나고, Ar 가스압이 증가할수록 피크가 브로딩하게 나타나는 것이지만, 92Zn-8Mg 박막의 경우는 Ar 가스압이 증가하고, Mg 함량이 감소할수록 브로딩하게 나타났다. 이것은 Mg 함량차이가 많이 나지 않고, Ar 가스압의 영향이 Mg 함량비의 차이보다 크게 나타났기 때문으로 사료된다. Fig. 6.29는 92Zn-8Mg 박막의 상대강도비를 나타내었고, Fig. 6.30과 Fig. 6.31은 86Zn-14Mg 박막의 XRD회절 패턴을 나타내었다.

Fig. 6.32는 Zn-Mg 박막의 상대강도비를 나타낸 것으로서, 표면에너지가 높은 (002)면을 1로 가정하여 (101)면의 상대강도를 비교 분석한 것이다. 즉, 가스압 증가에 따라 표면에너지가 낮은 (101)면이 감소하는 것으로 보아, 상대적으로 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것으로 사료된다. 또한, Mg 함량이 증가할수록 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것으로 나타났다. Fig. 6.33은 Zn-Mg 박막의 결정입자와 상대강도비를 나타낸 것으로서 가스압 증가에 따라 결정입자의 크기는 감소하는 경향을 나타냈다. 또한, 가스압 증가에 따라 Mg 함량이 높을수록 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향 배향되는 경향을 나타내었다. 이것은 Mg은 일종의 흡착인히비터로 간주하여 생각해보면, Mg이 표면에너지가 높은 (002)면에 우선적으로 흡착하게 되고, 표면에너지가 낮은 (101)면에는 Zn가 흡착하게 된다. 따라서, (101)면은 결정성장이 이루어지고, (002)면은 면적 점유율이 증대되어 상대값이 많이 나타나는 것으로 사료된다. 즉, Mg의 함량 증가는 Ar 가스와 같은 흡착 인히비터로 작용하는 것이 확인되었다. 또한, Mg은 표면에너지 상관관계에 있어서 결정립 미세화에 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

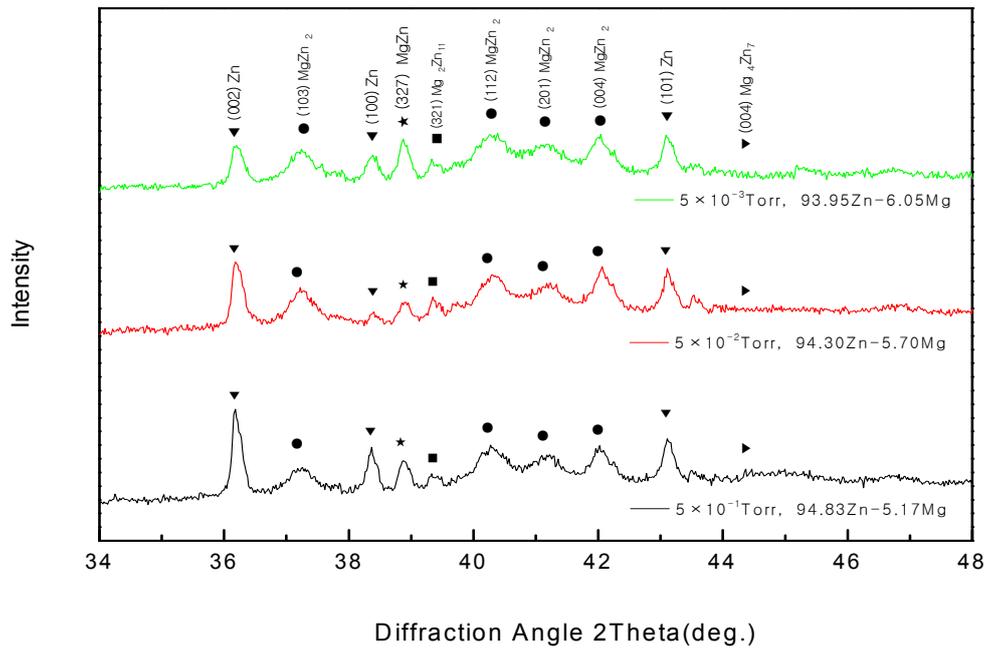


Fig. 6.26 HR-XRD diffraction patterns of 95Zn-5Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

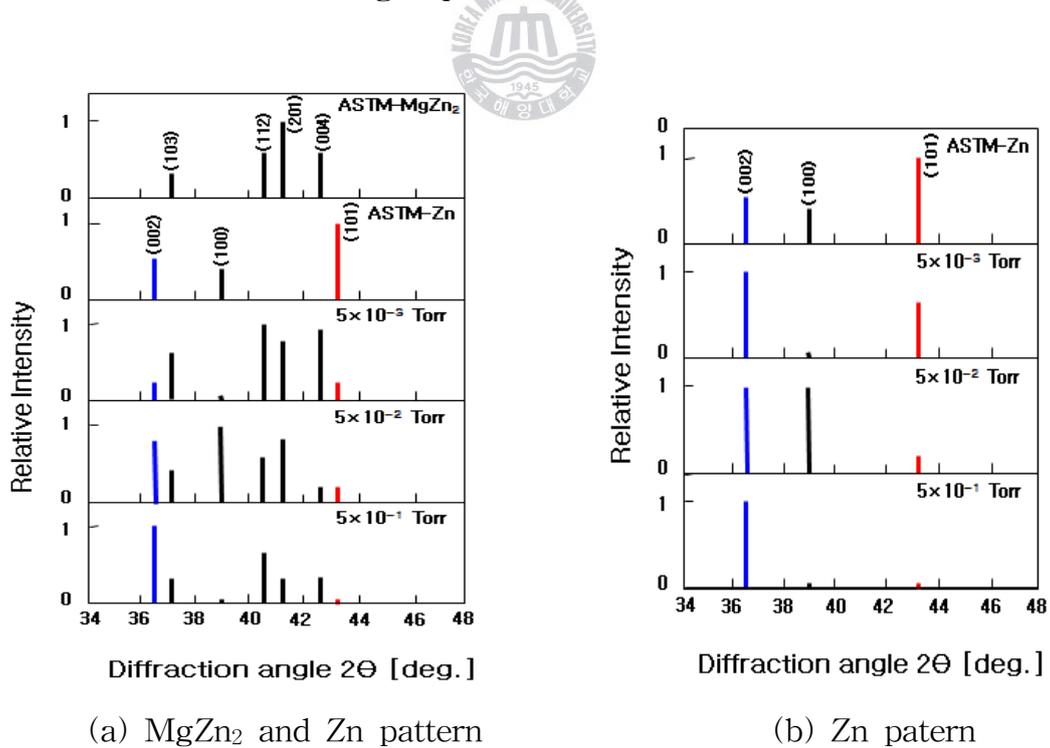


Fig. 6.27 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of 95Zn-5Mg thin film deposited at various Ar gas pressures

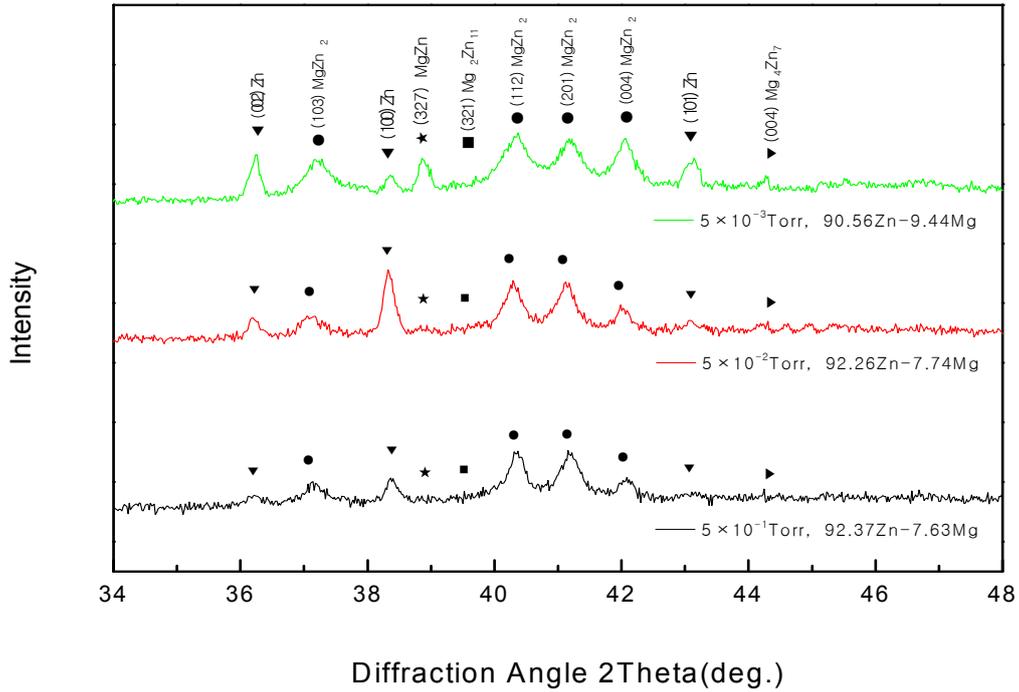


Fig. 6.28 HR-XRD diffraction patterns of 92Zn-8Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

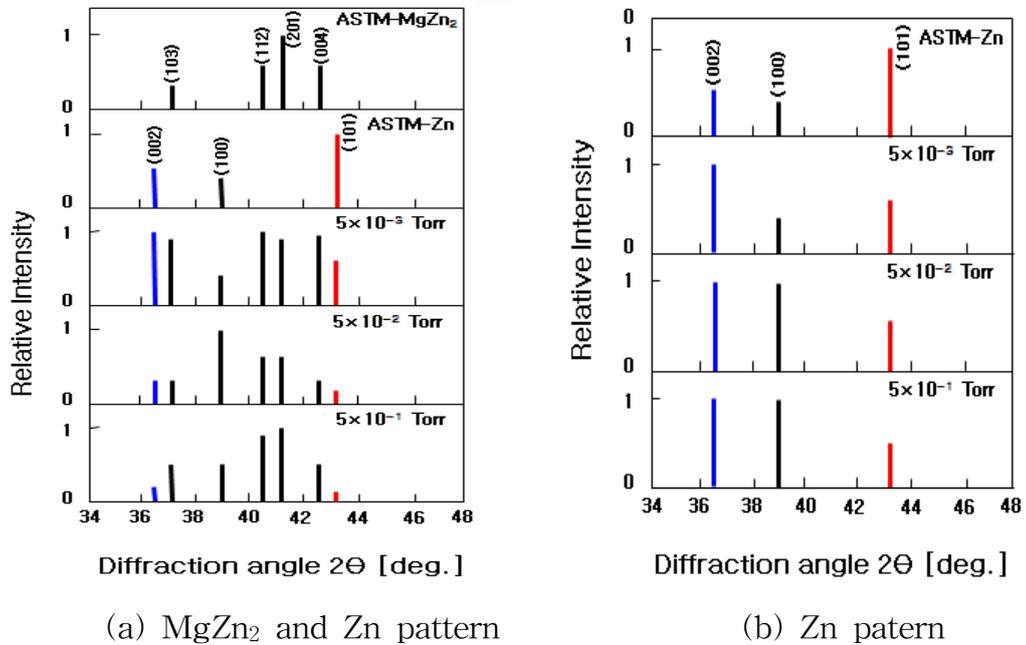


Fig. 6.29 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of 92Zn-8Mg thin film deposited at various Ar gas pressures

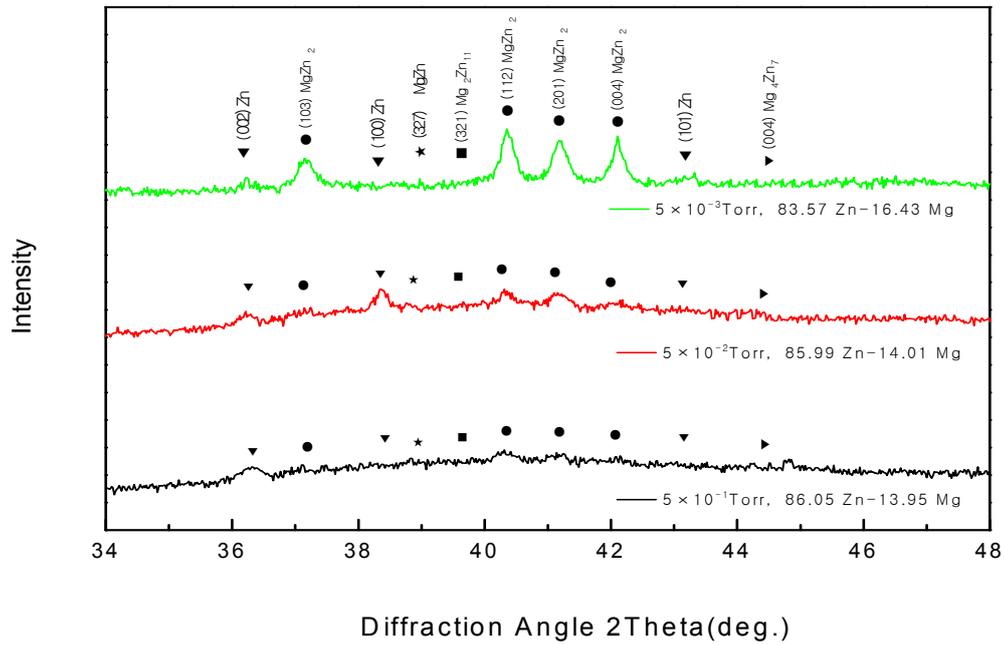


Fig. 6.30 HR-XRD diffraction patterns of 86Zn-14Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

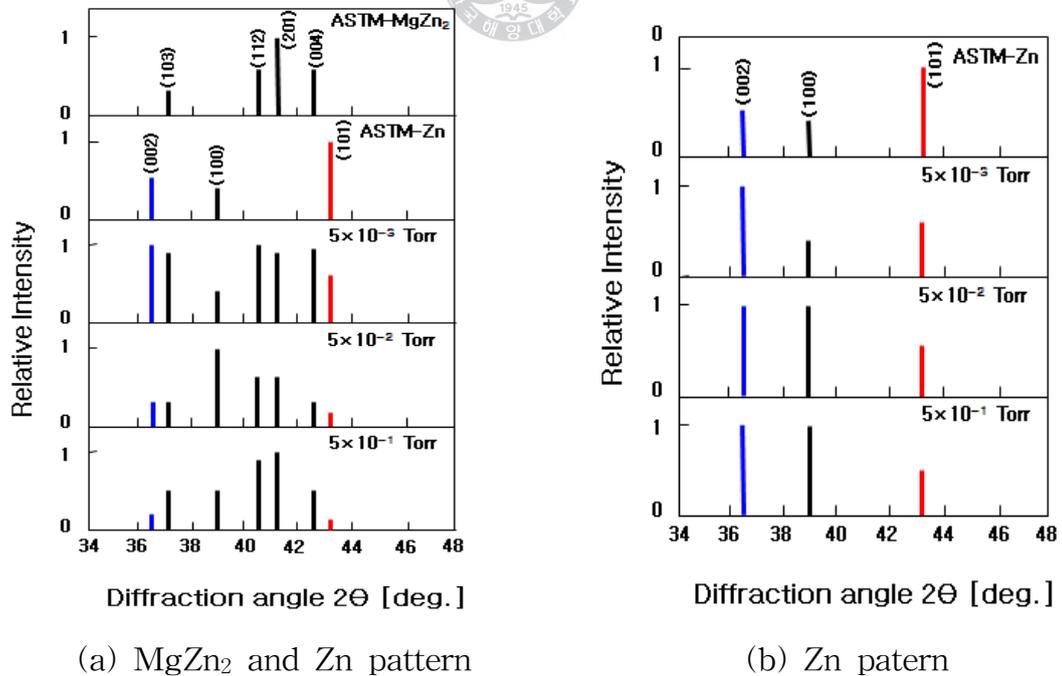


Fig. 6.31 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of 86Zn-14Mg thin film deposited at various Ar gas pressures

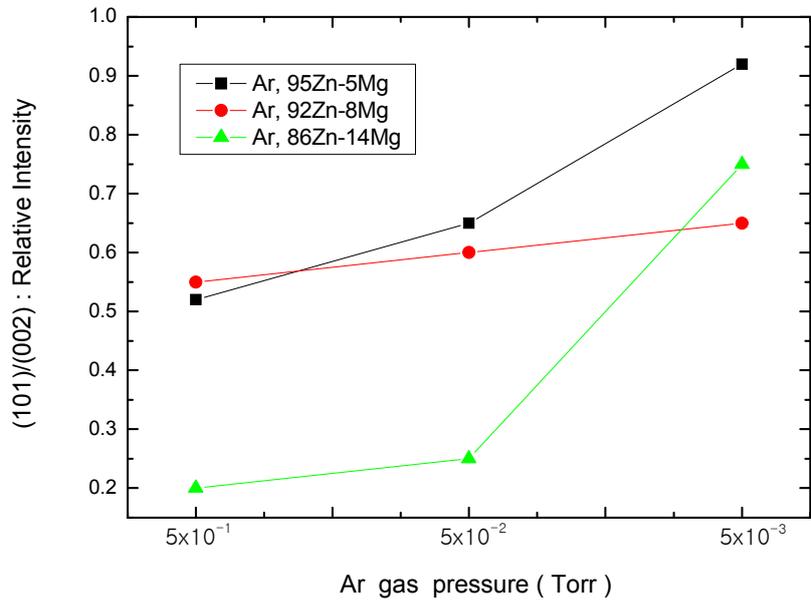


Fig. 6.32 Relative intensity of Zn-Mg thin film

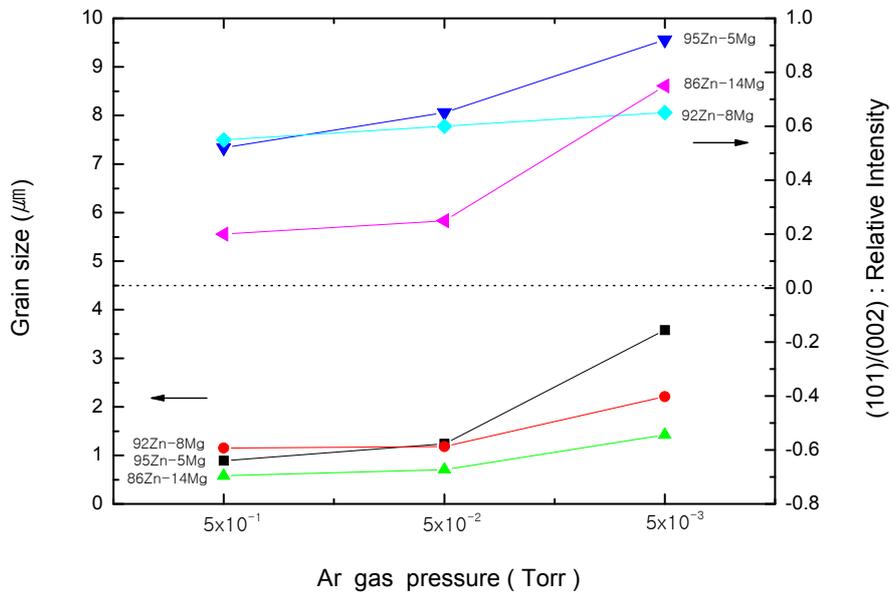


Fig. 6.33 Relation of relative intensity and grain size of Zn-Mg thin film

## (2) (Zn-Mg)/Al 박막의 결정배향성 분석

Fig. 6.34는 기관상에 Al 중간층을 삽입하여 95Zn-5Mg 박막을 제작한 후, Ar가스 도입에 따른 XRD 회절 패턴을 나타낸 것으로서, 다양한 형태의 금속간 화합물과 Zn 위주의 결정이 성장한 것을 알 수 있다. 결정배향성의 분석은 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면의 상대강도비를 중심으로 설명하고자 한다. 진공 챔버의 Ar 가스압이  $5 \times 10^{-3}$  Torr인 경우는 상대적으로 Ar 가스의 양이 적게 되고, 증착금속인 Zn, Mg 입자들이 급속하게 비산하면서 기관표면에 누적되는 형태를 가져오게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 면에 증착입자들이 우선적으로 증착하게 되고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면은 면적 점유율이 증대되어 상대강도비가 Fig. 6.35에 나타낸 것처럼 높게 나타났다. 또한, 가스압을  $5 \times 10^{-2}$  Torr로 증가하게 되면, 기관 표면에는 흡착인hib이터들이 흡착하게 되고, 증발금속인 Zn, Mg은 증가된 Ar가스에 의해 충돌이 발생하여 상대적으로 표면에 흡착되는 확률은 떨어지게 된다. 따라서 흡착인hib이터는 표면에너지가 높은 (002)면에 많이 부착하게 되고, 표면에너지가 낮은 (101)면에 결정성장이 이루어 진다. 그런데 가스량 증가로 인하여 (002)면의 면적점유율은  $5 \times 10^{-3}$  Torr보다 높게 되고, 상대강도비의 차이는 크게 된다. 다음으로,  $5 \times 10^{-1}$  Torr인 경우는 흡착인hib이터에 의해 박막의 성장 보다는 핵생성 위주의 막이 형성되어 결정립은 미세화 된다.

Fig. 6.36과 Fig. 6.37은 (92Zn-8Mg)/Al 박막의 결정배향성을 나타낸 것으로서, 가스량이 증가함에 따라 표면에너지가 높은 (002)면의 상대강도비가 증가하는 것을 알 수 있다. 가스압이  $5 \times 10^{-3}$  Torr인 경우는 이온화 및 활성화된 Ar 가스 입자들이 표면에너지가 높은 (002)면에 우선적으로 흡착하여 결정성장을 방해하므로 (002)면의 결정배향성이 강하게 나타났다. 가스압을  $5 \times 10^{-2}$  Torr로 증가시키면, 가스압 증가에 따라 막 표면의 스퍼터링 효과가 증대하게 되고, 증착입자는 재증발하는 현상이 발생하게 된다. 그러나 활성적인 (002)면은 흡착인hib이터 입자를 부착하게 되고, 표면에너지가 낮은 (101)면은 증착입자가 흡착하게 된다. 따라서 면적 점유율은 표면에너지가 낮은 (101)면보다 표면에너지가 높은 (002)면이 증가하게 되어, 결정배향성의

강도는 강하게 나타난다. 가스압을  $5 \times 10^{-1}$  Torr로 증가시키게 되면, 활성화된 Ar 흡착 인히비터들이 기판의 거의 모든면에 흡착을 하게 된다. 특히, 표면 에너지가 높은 (002)면에 강한 흡착을 일으키게 되고, 증착물질인 Zn, Mg은 표면 에너지가 낮은 (101)면에서 결정성장을 하여 상대적으로 표면에너지가 높은 (002)면의 면적점유율이 높게 된다. 따라서 진공도가 높은  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서는  $5 \times 10^{-2}$  Torr,  $5 \times 10^{-3}$  Torr보다 표면에너지가 높은 (002)면의 상대강도비가 훨씬 더 높게 나타나는 것으로 사료된다.

**Fig. 6.38**과 **Fig. 6.39**는 (86Zn-14Mg)/Al 박막의 결정배향성을 나타낸 것으로서, 가스압이  $5 \times 10^{-3}$  Torr인 경우, 활성화된 흡착인히비터인 Ar 가스가 표면에너지가 높은 (002)면에 흡착하게 되고, 표면에너지가 낮은 (101)면에 증착입자가 흡착하게 되어 표면에너지가 높은 (002)면의 결정배향면이 증가하게 된다. 가스압이  $5 \times 10^{-2}$  Torr인 경우는 Ar 가스량이 더욱 증가하여 표면에너지가 높은 (002)면에 많이 흡착하게 되고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면에는 증착금속이 흡착하게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면의 면적 점유율이 더욱 증가하게 되어 상대강도비의 차이는 많이 나게 된다. 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr인 경우는 증착입자 보다 Ar 가스량이 더욱 더 많아져, 기판에 도달하는 증착입자의 양은 줄어들게 된다. 그러나, 표면에너지가 낮은 (101)면은 결정성장을 지속하여 표면에너지가 높은 (002)면의 면적 점유율은 증가하게 되고, 상대강도비의 차는 증가하게 되는 것으로 사료된다. 또한, Ar 가스압 증가에 따라 피크는 브로딩하게 나타났다. 이것은 결정립이 점점 미세화되는 결과라고 사료된다.

**Fig. 6.40**은 가스압 증가에 따른 (Zn-Mg)/Al 박막의 상대강도비를 나타낸 것으로 표면에너지가 높은 (002)면이 표면에너지가 낮은(101)면에 비해서 상대적으로 많이 배향되는 것을 알수 있다. **Fig. 6.41**은 SEM에서 측정된 결정입자의 크기와 상대강도비를 나타낸 것으로서, Mg량 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아진다. 이와 같이 Mg의 흡착인히비터 역할에 의해 표면에너지가 높은 (002)면이 가스압 증가에 따라 많이 배향되는 것을 확인 할수 있었다. 이와 같이 가스압의 증가, Mg 함량의 증가, 결정입자의 감소에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되고, 표면에너지가 낮은 (101)면은 적게 배향되는 것을 알수 있었다.

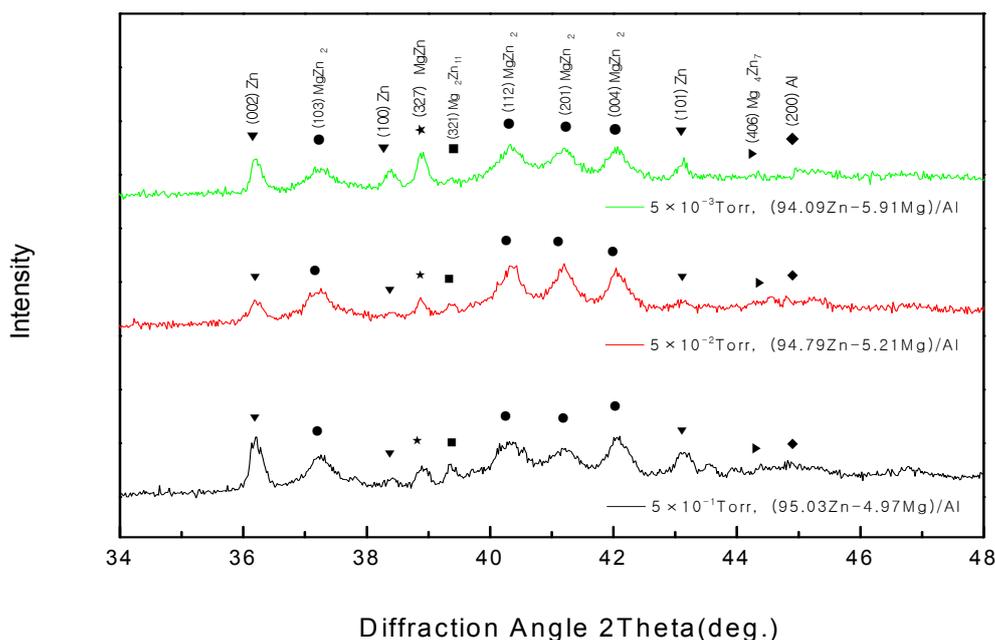
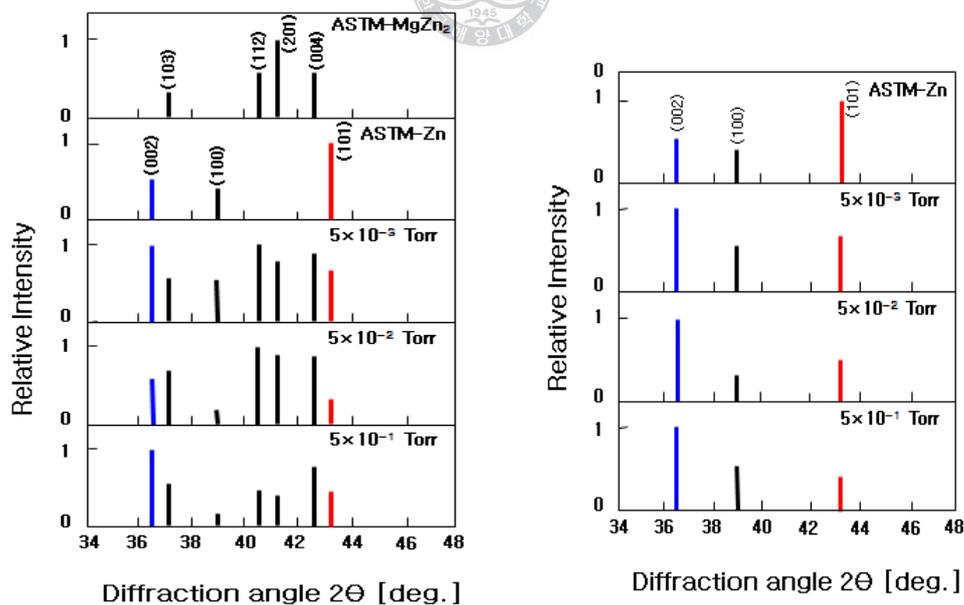


Fig. 6.34 HR-XRD diffraction patterns of (95Zn-5Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate



(a) MgZn<sub>2</sub> and Zn pattern

(b) Zn pattern

Fig. 6.35 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of (95Zn-5Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures

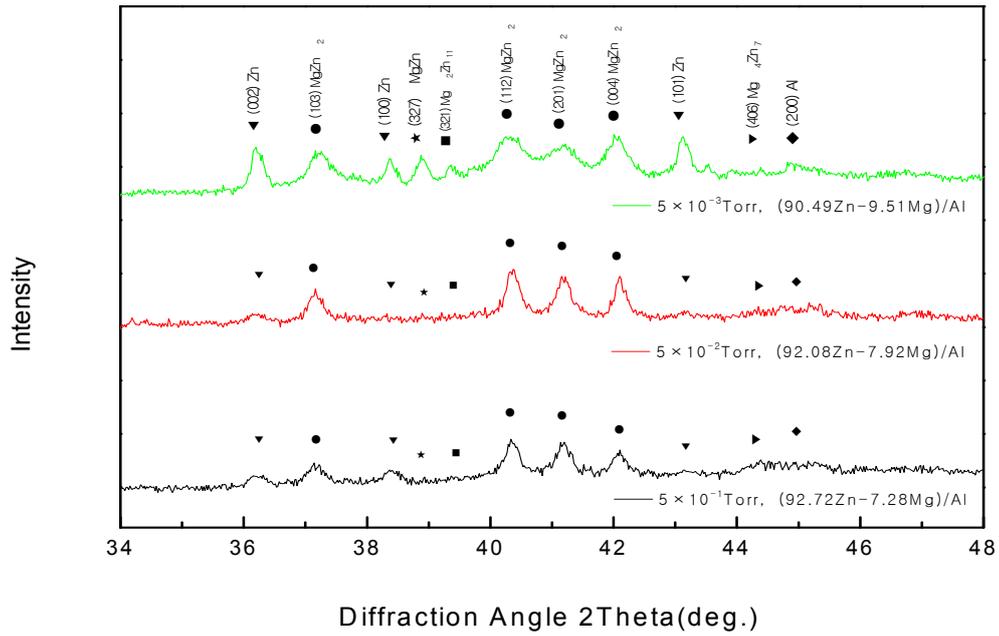


Fig. 6.36 HR-XRD diffraction patterns of (92Zn-8Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

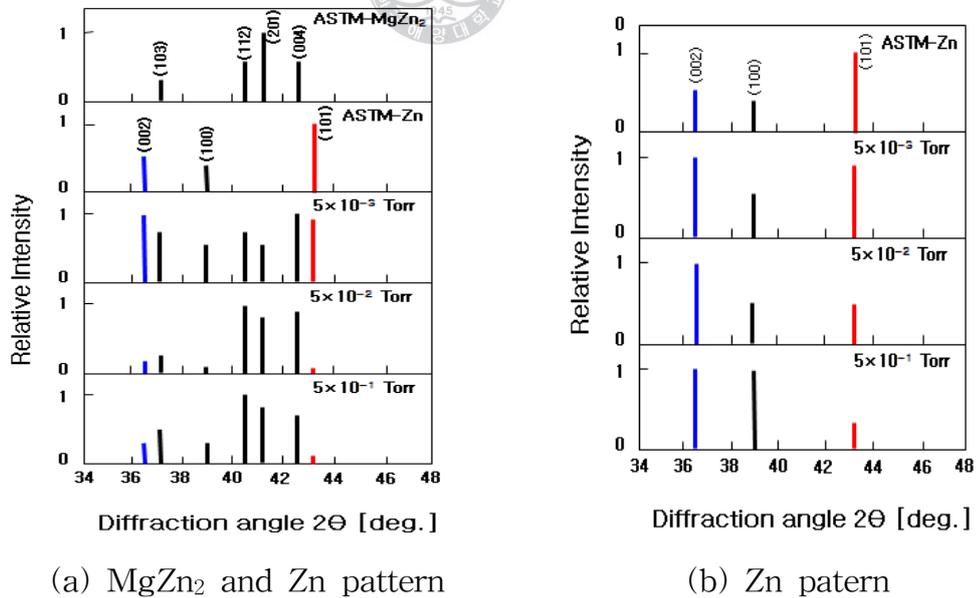


Fig. 6.37 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of (92Zn-8Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures

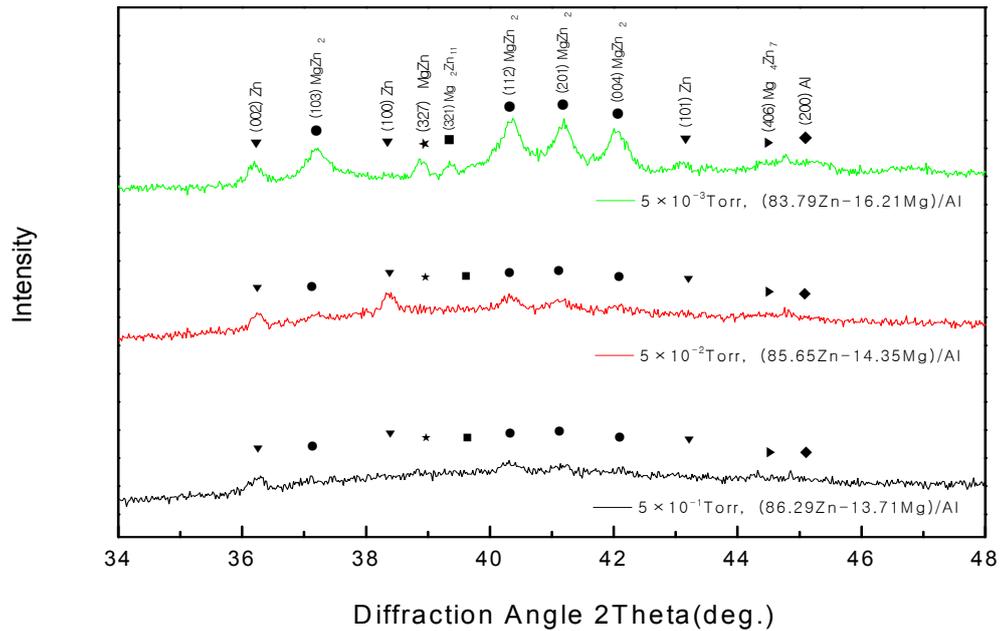


Fig. 6.38 HR-XRD diffraction patterns of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate

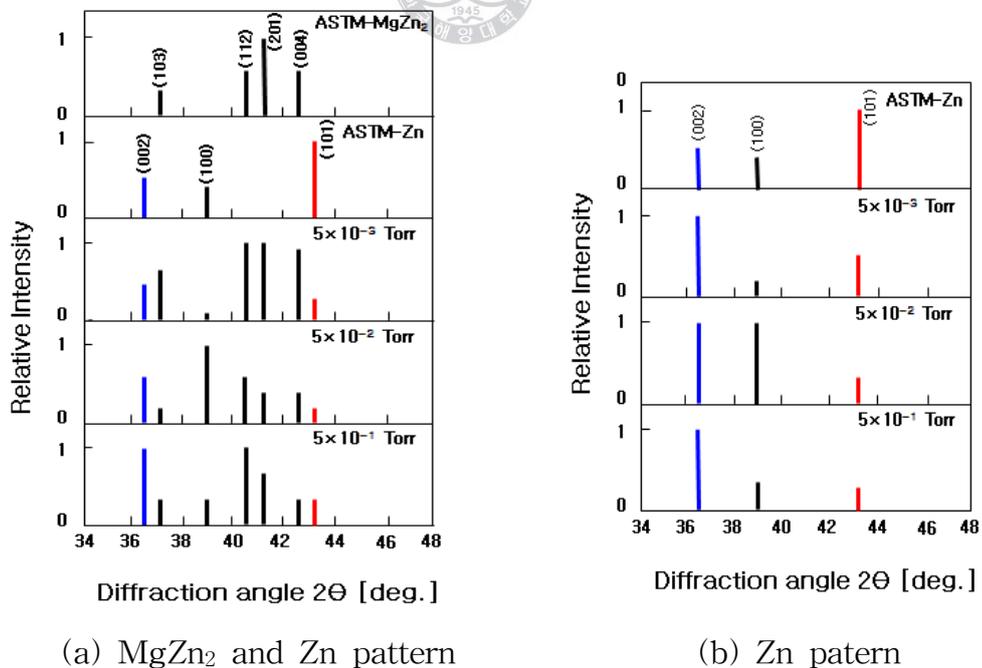


Fig. 6.39 Relative intensity on HR-XRD diffraction patterns of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures

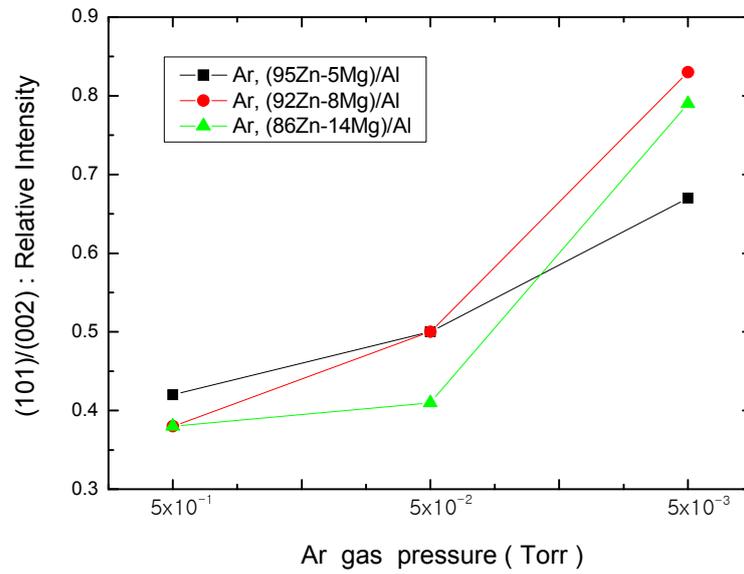


Fig. 6.40 Relative intensity of (Zn-Mg)/Al thin film

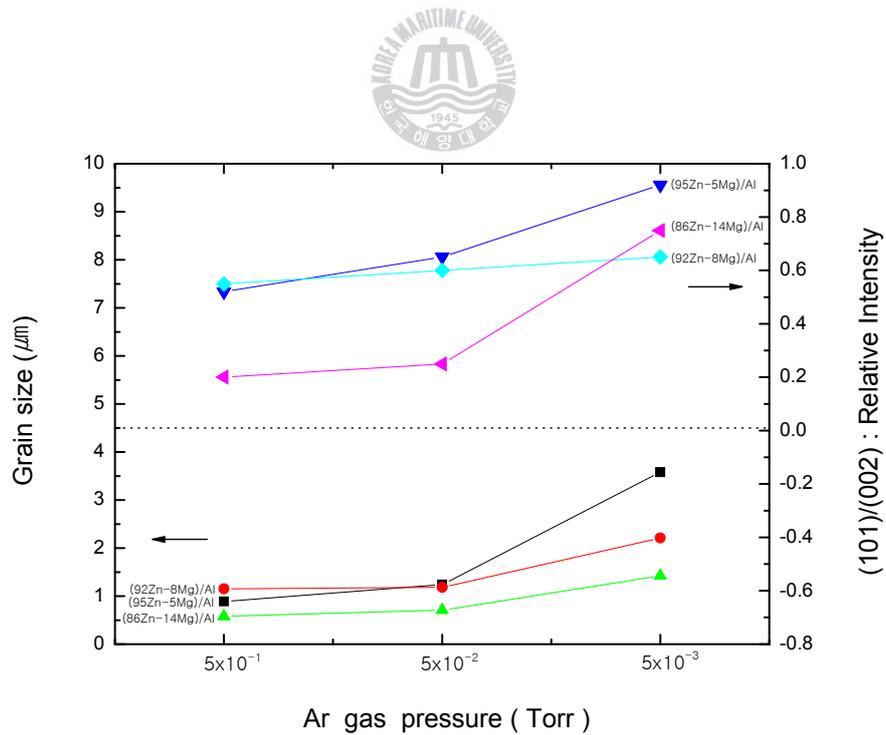


Fig. 6.41 Relation of relative intensity and grain size of (Zn-Mg)/Al thin film

### 6.3.4 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 박막의 구조와 밀착특성 관계

#### (1) Zn-Mg 박막의 박리폭 평가에 의한 밀착특성 평가

제작된 Zn-Mg 박막의 밀착성 평가를 위해서 JRS022 모델의 장비를 이용하였다. 인가된 하중은 0~10 N이고, 스크래치 속도는 0.1 mm/sec, 압자에 의한 스크래치 길이는 8 mm로 하였다. Fig. 6.42는 스크래치 테스트 결과로서 Fe 강판위에 여러 가지 가스압 조건에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 밀착특성을 나타내었다. 스크래치 압자에 의한 박리폭의 변화는 현미경으로 관찰하였다. 일정하중을 인가한 부분에서 박리폭을 평가한 결과 가스압의 증가와 Zn에 대한 Mg의 함량 증가에 따라 제작된 막일수록 박리폭이 감소하는 것을 알수 있었다. 이러한 결과를 자세히 살펴보면 다음과 같다. 86Zn-14Mg인 경우, 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서 박리폭은 288  $\mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-2}$  Torr에서는 294  $\mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서는 357  $\mu\text{m}$ 를 나타냈다. 또한, 92Zn-8Mg인 경우, 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서 박리폭은 311  $\mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-2}$  Torr에서는 314  $\mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서는 330  $\mu\text{m}$ 로 나타냈다. 그리고, 95Zn-5Mg인 경우, 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서 박리폭은 311  $\mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-2}$  Torr에서는 314  $\mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서는 330  $\mu\text{m}$ 로 나타냈다. 이와 같은 데이터를 토대로 Zn-Mg 박막의 박리폭은 가스압의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타냈고, Mg의 함량 증가에 따라 박리폭도 감소하는 경향을 나타냈다. Fig. 6.43은 가스압 증가에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 박리폭이 감소하는 경향을 나타낸 그래프이다. 또한, 박리폭과 결정입자와의 관계를 Fig. 6.44에 나타내었다. Zn-Mg 박막은 가스압 증가에 따라 SEM 관찰에 의한 결정입자의 크기와 스크래치 테스트에 의한 박리폭은 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 결정입자의 미세화에 따라 입계의 면적이 증가하게 된다. 일반적으로, 결정립의 입내와 입계를 비교해 보면, 입계 영역은 응집되어 있는 원자가 불규칙적이고 불안정하게 결합되어 있는 반면, 입내는 응집된 원자가 규칙적으로 모여 있다. 즉, 입내의 안정성에 비해, 입계는 화학적으로 활성상태에 있어 상대적으로 결합 에너지가 큰 상태로 있게 된다. 따라서, 결정립이 작을수록 일정 체적당 차지하는 입계의 총면적이 증가하게 되면서 결합에너지도 증가하게 되므로 밀착성이 양호하게 되는 것으로 사료

된다. Fig. 6.45는 앞서 설명한 결정입자와의 관계 외에 박리폭과 상대강도비를 나타내었다. 가스압의 증가에 따라 표면에너지가 낮은 (101)면의 상대강도비가 낮게 나타났다. 이것은 반대로 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것을 의미하고, 박리폭의 변화는 가스압 증가에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이와 같이 가스압 증가에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향된 것은 계면에서 박막과 기판과의 밀착특성이 향상되는 것을 의미한다.

또한, 92Zn-8Mg와 95Zn-5Mg 박막의 스크래치 테스트 후, 압자의 압흔을 살펴보면 인장크랙 형태로 박막 파편의 크기가 크게 나타나는 것을 알수 있다. 또한, 86Zn-14Mg 박막은 등각크랙 형태로 박막 파편의 크기가 작게 나타난 것을 알수 있다. 이것은 Zn-Mg 박막 형성시 결정입자가 작고, 치밀하고 견고한 조직의 막이 형성되었기 때문에 파편의 크기가 작고, 박리폭도 작게 나타나 밀착성이 향상되었다고 사료된다.

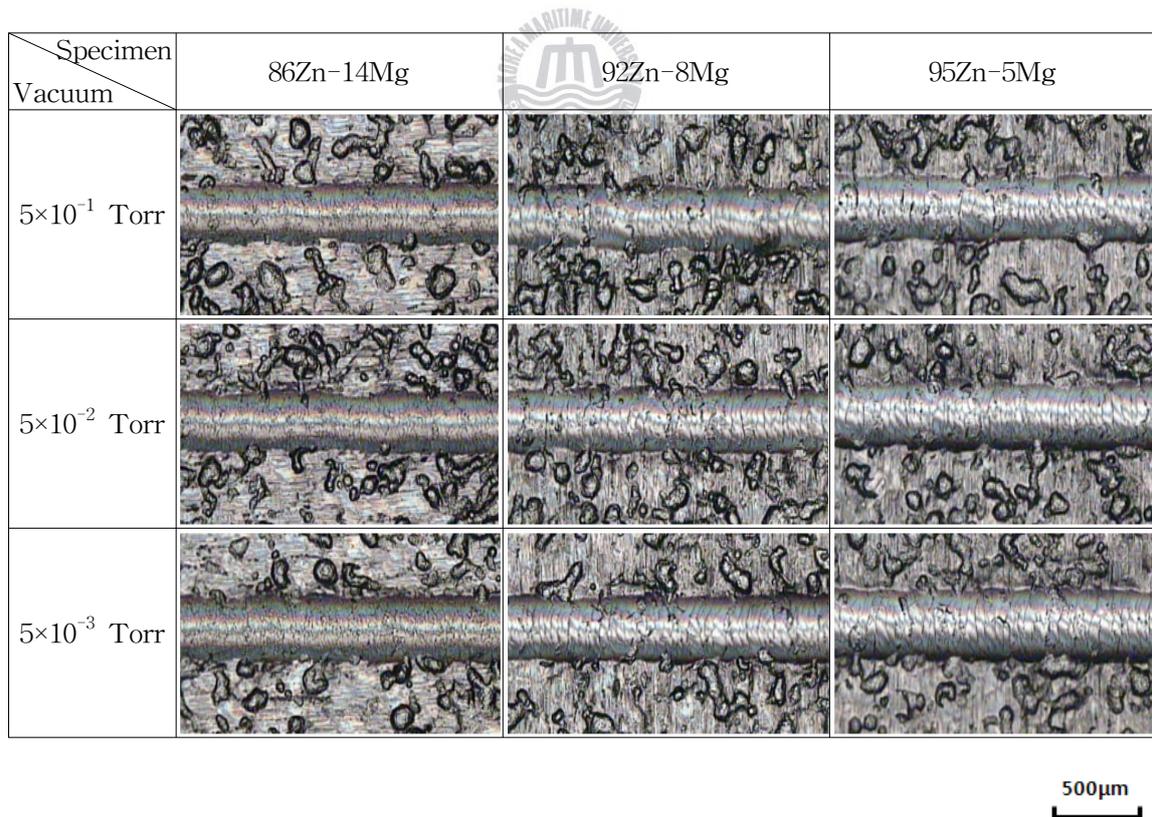


Fig. 6.42 Adhesion properties of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures on SPCC substrate as results of scratch test

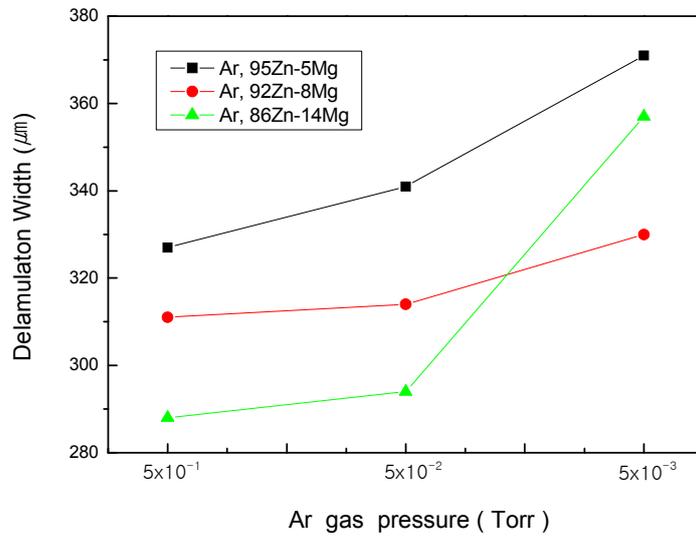


Fig. 6.43 Delamination width analysis result of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in bias voltage -200 V

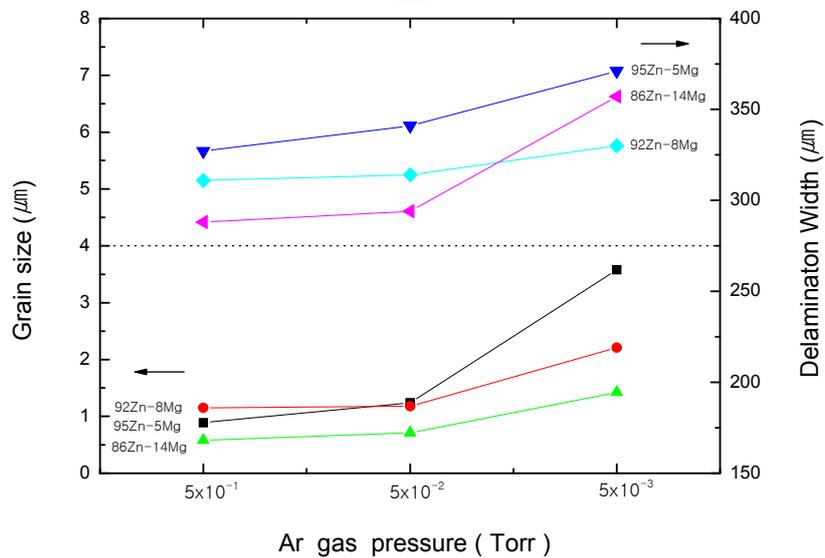


Fig. 6.44 Relation grain size and delamination width of Zn-Mg thin film

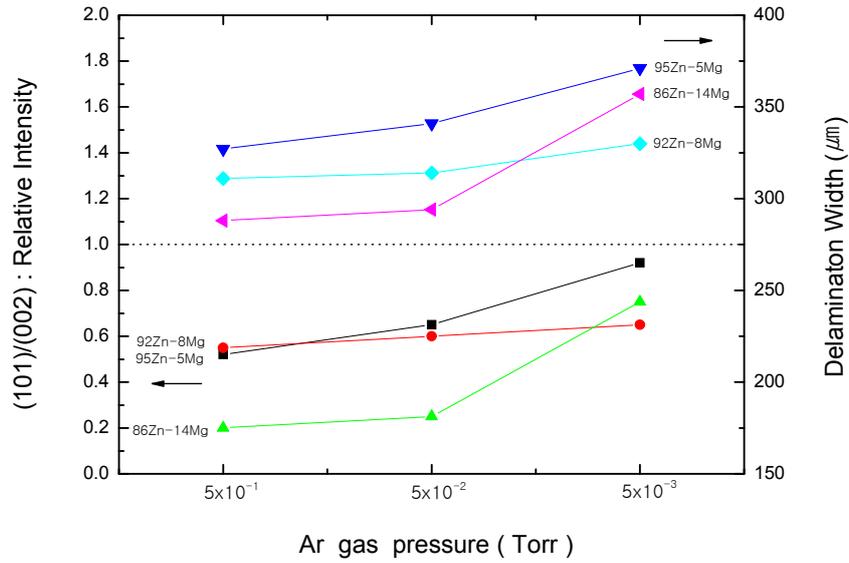


Fig. 6.45 Relation between relative intensity and delamination width of Zn-Mg thin film

## (2) Zn-Mg 박막의 음향신호 평가에 의한 밀착특성 평가

CSEM사의 스크래치 장비를 이용하여 Zn-Mg 박막의 음향신호에 따른 밀착특성을 평가하여 보았다. Fig. 6.46은 스크래치 테스트 결과로서 95Zn-5Mg 박막의 음향신호와 인출하중과 수직하중과의 관계를 나타내었다. Mg 함량인 5%인 경우의 음향신호는 초기에 약간의 파괴 음향이 검출되고 난 후, 5.51 N 근방에서는 박막과 모재와의 박리가 발생하는 음향신호가 검출되었다. 또한, Fig. 6.47은 92Zn-8Mg 박막의 음향신호 값을 나타낸 것으로서, 초기에 압자의 진행에 따라 큰 진폭의 음향신호 값이 검출되어 막 자체적으로 파괴가 일어나는 것을 알 수 있고, 일정하중의 증가 후, 6.53 N 근방에서는 막과 기판의 박리가 발생하는 음향신호가 검출되었다. 그리고, Fig. 6.48은 86Zn-14Mg 박막의 음향신호 값을 나타내었다. 앞서 설명한 95Zn-5Mg와 92Zn-8Mg의 음향신호 값과 비교하여 초기에 발생하는 음향신호 값의 진폭도 작고 간격도 드문드문 발생하는 것을 알 수 있고, 계면과의 분리 지점을 의미하는 임계하중 값은 8.25 N으로 나타나므로 Mg 함량 증가에 따라 제작된 박막일수록 밀착력이 양호한 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 바탕으로

Fig. 6.49에 Mg의 함량 증가에 따라 제작된 Zn-Mg 박막의 임계하중 값을 나타내었다. Zn-Mg 박막은 압자의 스크래치 흔적에 따라 막 주위에 칩핑과 스폐링 현상이 발생하고, 막 내부에는 탈착 현상과 크랙이 발생하는 복합적인 파괴 형상을 나타내었다. Fig. 6.46~Fig. 6.49에 나타난 것처럼 음향신호는 파괴시작과 동시에 검출되었고, 막의 파괴시점에는 급격한 음향신호 값이 검출되었다. 이와 같은 막의 파괴형상과 음향신호에 따른 임계하중 값을 상호비교하여 Zn-Mg 박막을 고찰해 보면 다음과 같다. 95Zn-5Mg인 경우는 박막 내부의 파괴폭은 상대적으로 좁은 간격을 나타내고 있으나, 크랙의 폭이 넓고, 압자의 주위는 칩핑과 스폐링 현상이 나타나 밀착력이 떨어지는 것을 알 수 있다. 그러나 Mg 함량이 증가하여 제작된 막의 경우는 파괴되는 막 내의 탈착(cohesive)현상이 발생하지만 크랙 간격이 넓고, 압자의 진행방향과 반대의 크랙이 발생하는 인장크랙 형태를 보이면서 박리폭도 좁은 형태를 보이고 있다. 이것은 Mg 함량 증가에 따른 결정입자의 미세화에 따라 활성적인 입계가 막과 기판과의 결합력을 증대 시켰기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 6.50은 스크래치 테스트 결과로서 SPCC 강판상에 증착된 Zn-Mg 박막의 파괴원인을 나타내었다. 분석 결과, 인장응력이 작용하여 크랙간격이 넓게 나타나고, 압자의 진행방향과 반대방향으로 크랙이 발생한 것을 알 수 있다.

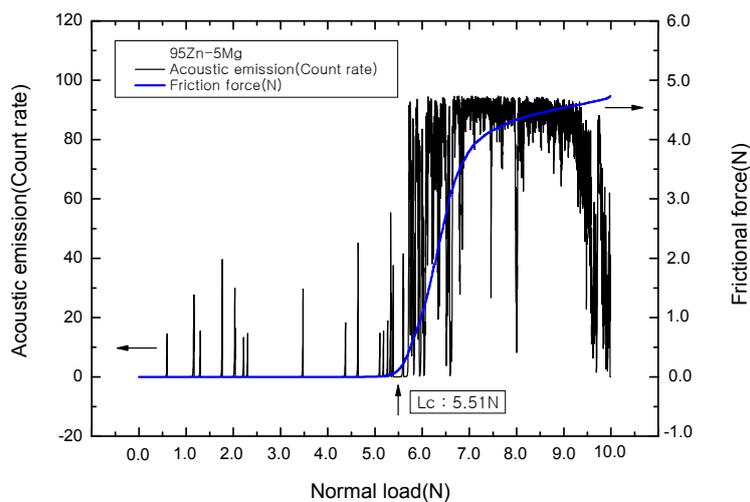
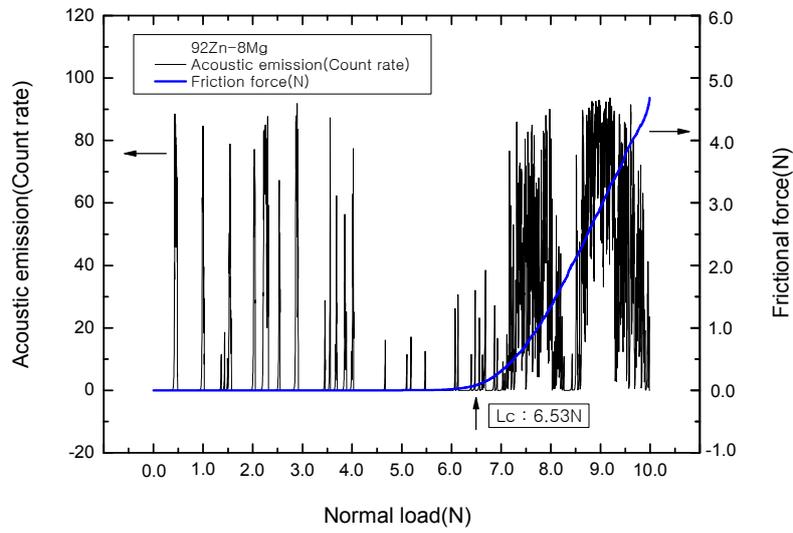
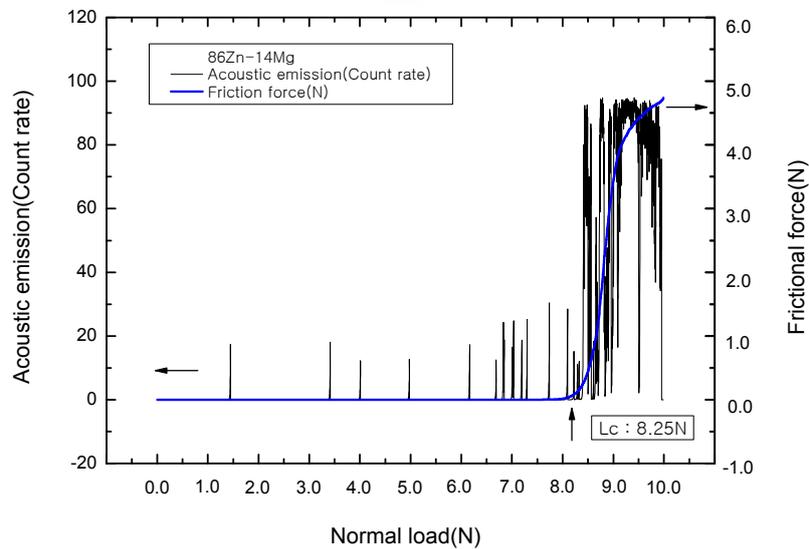


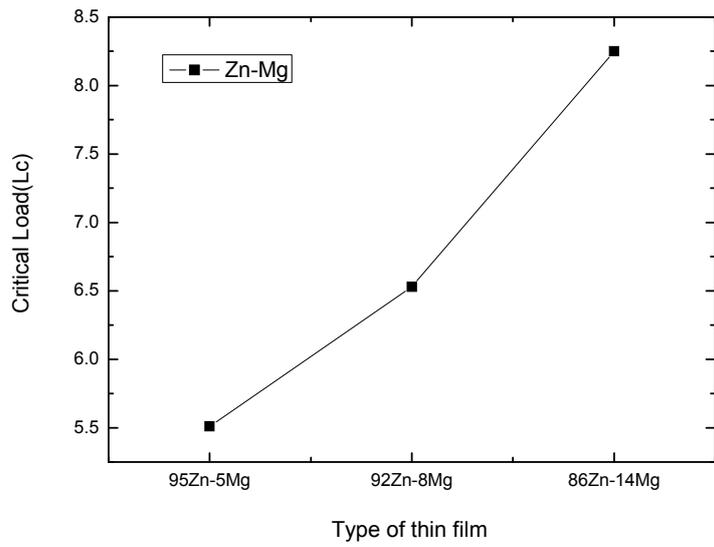
Fig. 6.46 Acoustic emission signals and frictional road of 95Zn-5Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test



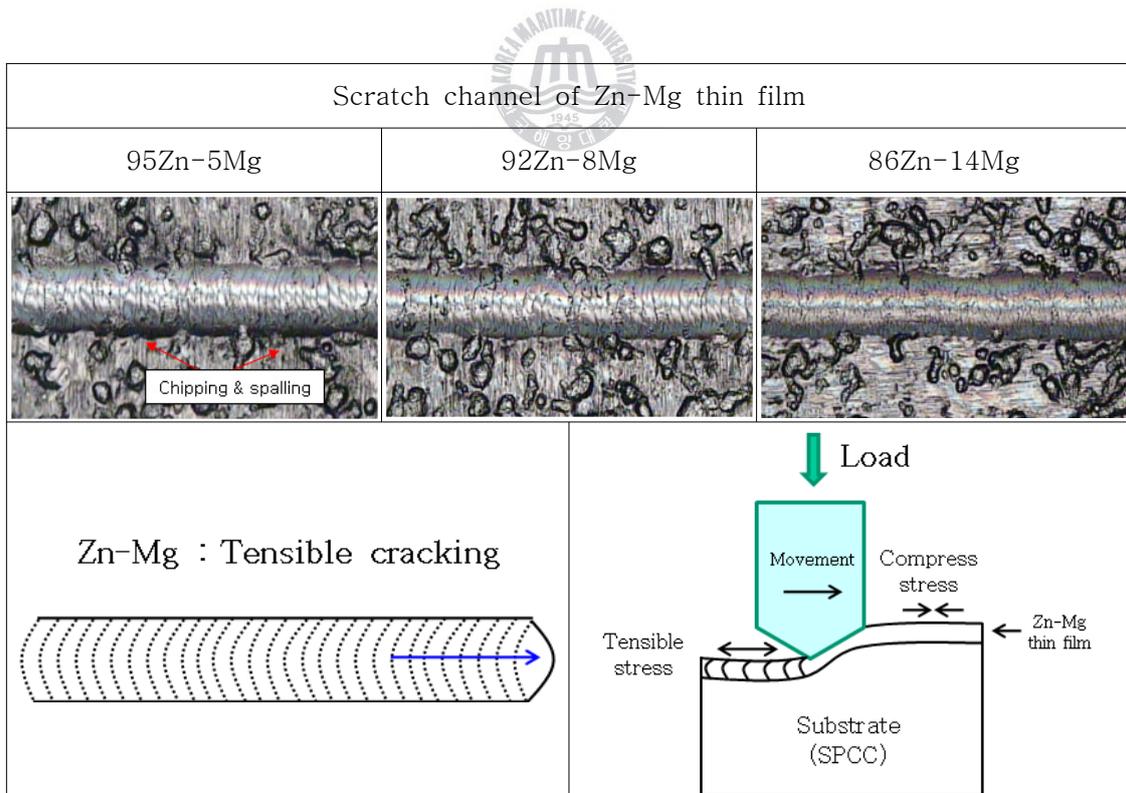
**Fig. 6.47** Acoustic emission signals and frictional road of 92Zn-8Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 6.48** Acoustic emission signals and frictional road of 86Zn-14Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 6.49** Critical road(Lc) of Zn-Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test

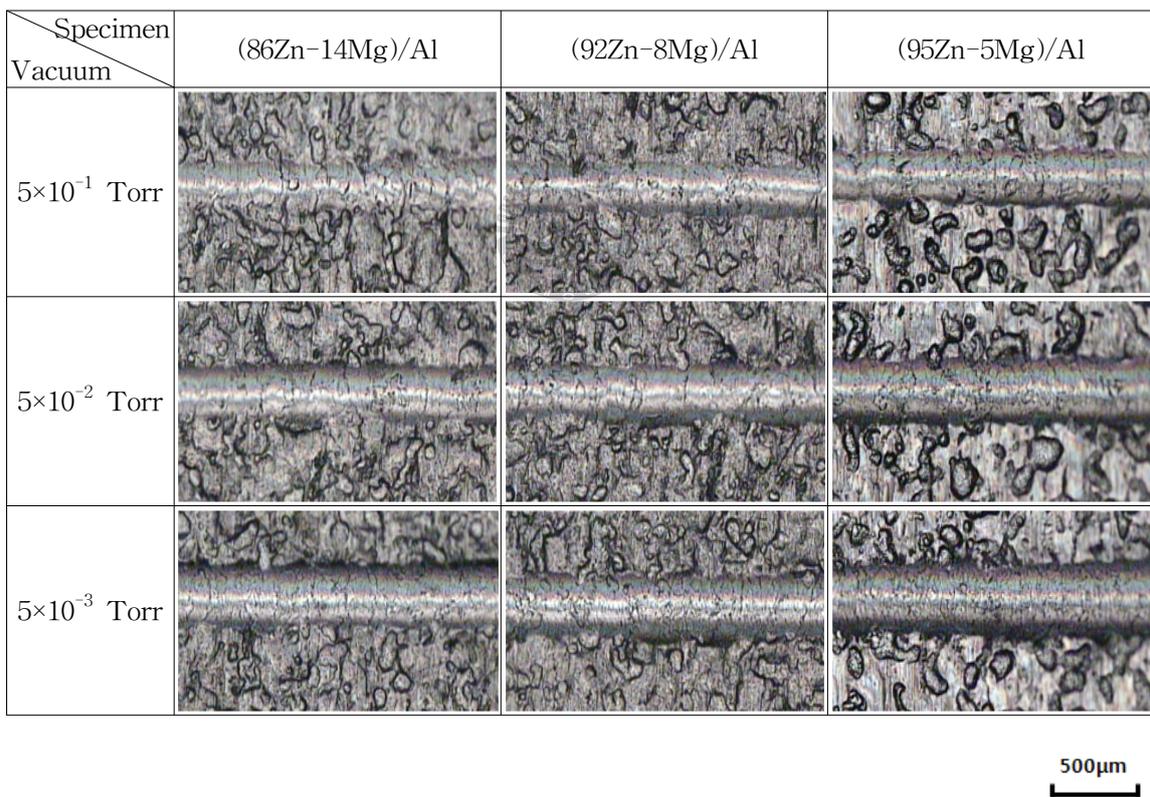


**Fig. 6.50** Failure mechanism of Zn-Mg thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test

### (3) (Zn-Mg)/Al 박막의 박리폭 평가에 의한 밀착특성 평가

Al 중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 박리폭 평가에 대한 결과를 Fig. 6.51에 나타내었다. 스크래치 테스트 후 박리폭의 관찰은 현미경을 통하여 분석해 보았다. 가스압 조건에 따라 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막의 밀착특성은 가스압의 증가에 따라 막의 스크래치 폭이 감소하는 경향을 나타내었다. 먼저 제작된 86Zn-14Mg 박막의 박리폭 변화를 가스압의 감소에 따라 살펴보면 다음과 같다. 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서의 박리폭은  $248 \mu\text{m}$ 이고,  $5 \times 10^{-2}$  Torr에서는  $291 \mu\text{m}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서는  $357 \mu\text{m}$ 의 박리폭이 나타났다. 92Zn-8Mg 박막의 박리폭은 가스압 감소에 따라 각각 249, 308, 315  $\mu\text{m}$ 의 박리폭을 나타내었으며, 95Zn-5Mg 박막의 박리폭은 가스압 감소에 따라 271, 306, 334  $\mu\text{m}$ 의 박리폭 변화를 나타내었다. 이와 같은 결과를 Fig. 6.52에서 보면, 가스압 증가에 따라 박리폭이 감소하는 경향을 알 수 있다. 그리고, Mg 함량비에 따라 다소간의 차이는 있으나 Mg 함량이 증가할수록 박리폭이 감소하는 것을 알 수 있었다. Fig. 6.53은 결정입자와 박리폭과의 관계를 나타낸 것으로서 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기는 감소하고, 박리폭도 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 결정입자가 작아진 막에서는 상대적으로 결정입계가 많아지는 것을 의미한다. 즉, 결정입계는 활성적인 영향으로 막의 박리를 방해하는 역할을 하게 되고, 전위의 이동에 대한 장애물의 역할을 하게 된다. 즉, 파괴가 발생하더라도, 많은 결정립계의 상호작용에 의해 파괴가 일어난 부분의 전파는 결정립에 의해 차단되는 역할을 하게 된다. 즉, 홀-피치(Hall-Petch) 이론에 의하면 결정립계의 증가는 결정입자의 감소를 의미하며, 상대적으로 인장항복응력이 강화되는 것을 의미한다. 따라서 결정입자의 크기가 감소할수록 결정입계의 상대면적이 증가하게 되고, 막의 파괴시 결정입계의 활성적인 경향, 크랙의 진행에 따른 전위의 이동 방해, 파괴에 대한 인장응력의 강화 등에 의해 파괴가 지연되는 것으로 사료된다. Fig. 6.54는 (Zn-Mg)/Al 박막의 박리폭과 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면의 상대강도비를 나타낸 것으로서 가스압의 증가에 따라 박막의 박리폭이 감소하고, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것을 알 수 있었다. 이것은 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향될수록 활성적으로

작용하는 결정면에 의해서 막과 기판과의 결합력은 증가하는 것에 의해 밀착력이 향상되는 것으로 사료된다. 즉, 표면에너지가 높은 (002)면은 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해서 화학적으로 활성상태에 있게 된다. 이러한 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향하게 되는 막은 가스압의 증가에 따라 제작된 (Zn-Mg)/Al 막일수록 높게 나타난다. 따라서 밀착력 향상을 높게 하기 위해서는 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향된 박막을 제작하고, 결정입자가 작고 결정립계가 활성적으로 작용하는 막을 제작하는 것이 필요하다고 사료된다.



**Fig. 6.51** Adhesion properties of (Zn-Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test

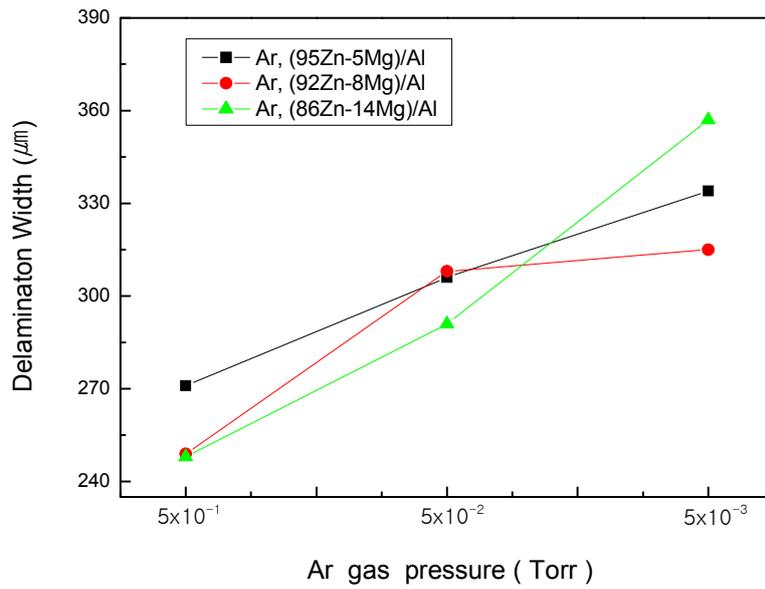


Fig. 6.52 Delamination width analysis result of (Zn-Mg)/Al thin film deposited in bias voltage -200 V

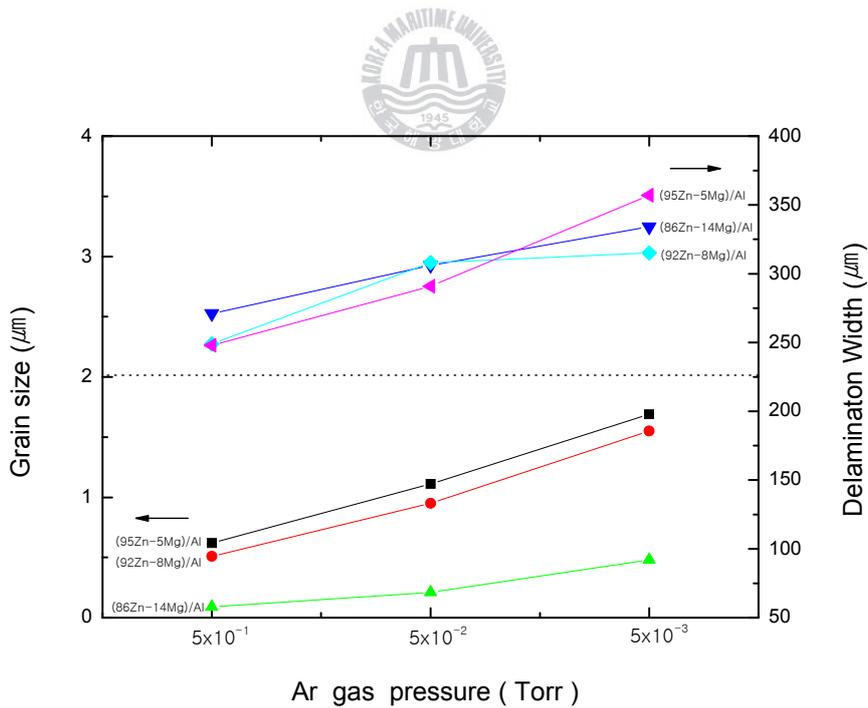


Fig. 6.53 Relation grain size and delamination width of (Zn-Mg)/Al thin film

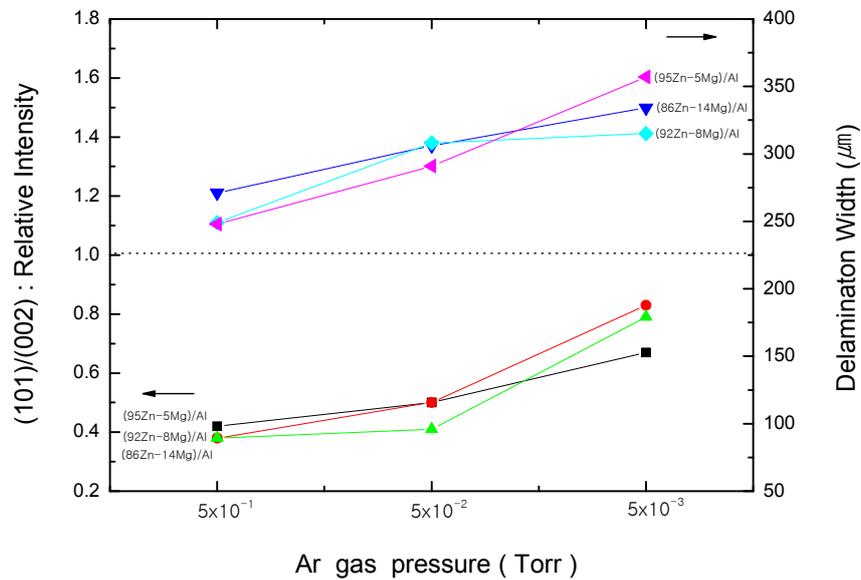


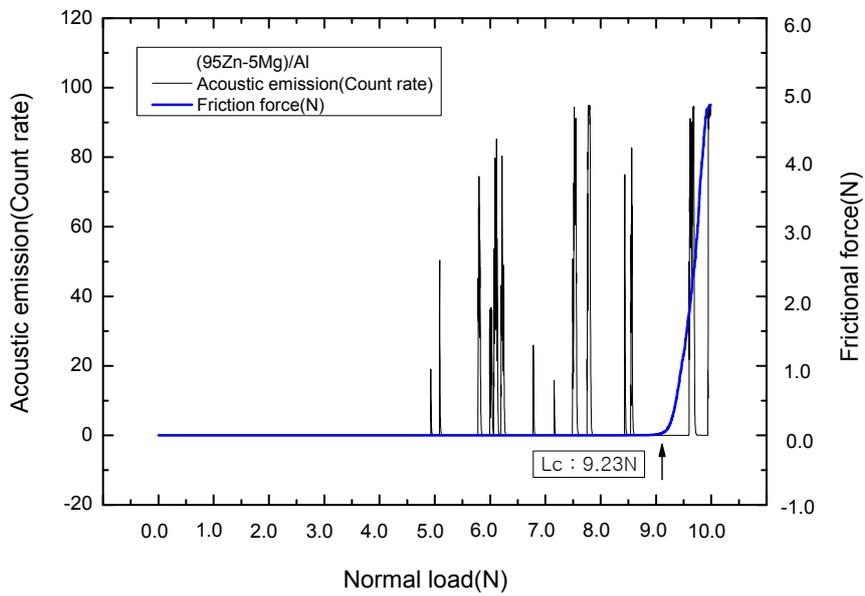
Fig. 6.54 Relation between relative intensity and delamination width of (Zn-Mg)/Al thin film

#### (4) (Zn-Mg)/Al 박막의 음향신호 평가에 의한 밀착특성 평가

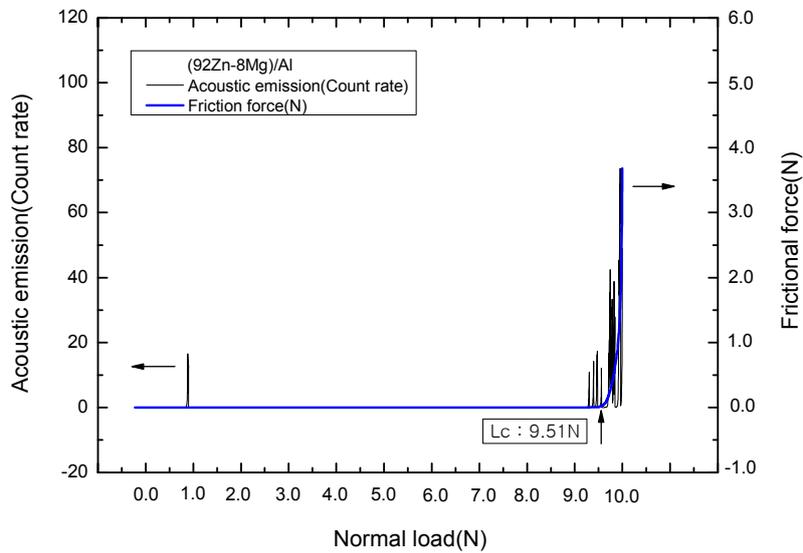
(Zn-Mg)/Al 박막의 음향신호에 대한 밀착특성 평가결과는 다음과 같이 설명할 수 있다. Fig. 6.55는 (95Zn-5Mg)/Al 박막의 음향신호를 나타낸 것으로서, 초기에는 박막의 파괴음이 발생하지 않지만, 시간의 경과에 따라 다소의 파괴음이 검출되고, 9.23 N 부근에서 막과 기판과의 박리가 발생하는 음향신호가 검출되었다. 또한, Fig. 6.56은 (92Zn-8Mg)/Al 박막의 음향신호는 초기부터 파괴음이 검출되지 않았으며, 막과 기판과의 분리 시점인 9.51 N 근방에서는 높은 음향신호가 검출되었다. 그리고, Fig. 6.57은 (86Zn-14Mg)/Al 박막의 음향신호를 나타낸 것으로서, 초기부터 작은 음향신호가 검출되기는 하지만 미미한 신호가 검출되었고, 막과 기판과의 분리시점에서는 다소 높은 음향신호가 검출되었다. 이와 같은 결과를 Fig. 6.58에서 살펴보면, Al 중간층을 삽입하여 제작된 Zn-Mg 박막의 경우에는 Mg 함량 증가에 따라 임계하중 값이 증가하여 막의 밀착성이 좋아지는 것을 알수 있었다. Fig. 6.59는 (Zn-Mg)/Al 박막의 파괴 형상을 나타낸 것으로서, 압자의 진행에 따

라 막의 균열이 미세하게 나타나는 등각 크랙 형태로 나타나 상대적으로 인장 크랙이 발생하는 Zn-Mg 박막보다 우수한 밀착특성을 나타내었다. (Zn-Mg)/Al 박막의 경우에 있어서 박막의 크랙간격이 좁다는 것은 압자에 의한 막의 파괴시 막과 기판이 분리되어 돌출되는 양이 줄어들게 되고, 파괴된 막사이에 상호 결합력이 발생하여 밀착성이 양호하게 나타났다.

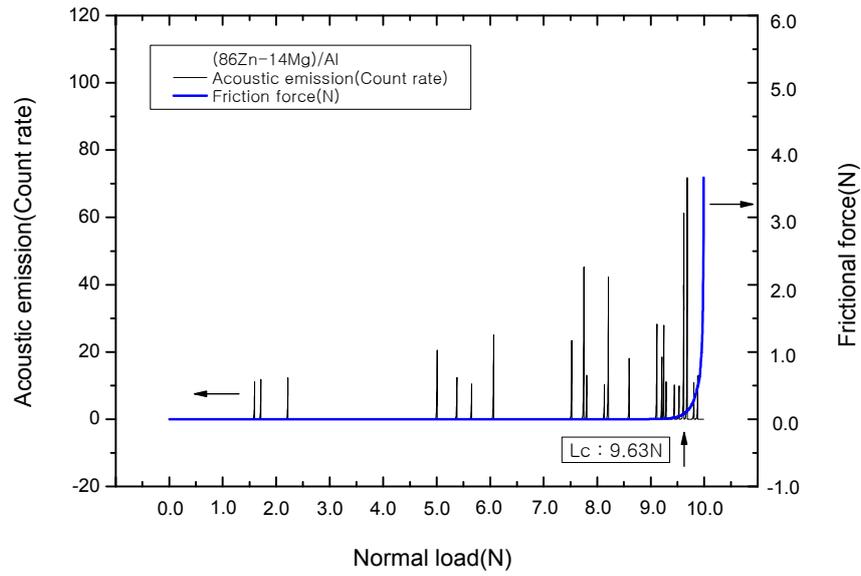
이와 같은 결과를 토대로 Fig. 6.60은 DC 스퍼터링 법에 의해 제작된 Zn 계 박막의 밀착특성을 나타내는 임계하중 값을 도식화한 것이다. 먼저, Mg, Zn, Zn-Mg 박막과 같이 단일 박막인 경우에는 막의 박리 저항 능력이 떨어져 임계하중 값이 낮게 나타났다. 그러나 중간층으로 Mg, Zn를 삽입하거나, Mg 함량을 증가하여 제작된 92Zn-8Mg 박막의 경우는 임계하중 값이 증가하는 경향을 보였고, 중간층으로 Al막을 삽입한 경우의 Zn/Al, Mg/Al 박막은 임계하중 값이 증가하여 막의 밀착성이 증가하는 것을 알수 있었다. 또한, Al 중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 경우는 대부분 막의 밀착성이 대단히 양호한 경향을 나타내었고, Mg 함량 증가에 따라서도 막의 밀착성이 향상되는 것을 알수 있었다. 이와 같이 막의 밀착성에 중요한 영향을 미치는 Al중간층의 영향은 다음과 같이 고찰할수 있다. 먼저, Al은 브리넬 경도로 245 MPa이고, 그위에 형성된 Zn-Mg 박막은 금속간 화합물로서 경도가 높다. 즉, 연질금속인 Al 위에 경질금속인 Zn-Mg을 코팅된 경우는 플라우잉(ploughing) 현상을 방지하고, 마찰을 감소시키는 역할을 하게 되어 밀착특성이 양호하게 나타나는 것으로 사료된다. 또한, Al의 중간층의 영향과 더불어 Mg의 함량 증가에 따른 결정립 미세화로 압자에 의한 막의 파괴를 감소시키는 것으로 사료된다. 이와 같이 박막의 제작시 중간층을 삽입하여 제작하는 경우에는 막제작시 공정이 한단계 추가되는 단점이 있지만, 목적하는 밀착성을 얻기 위해서는 유효한 방법이라고 사료된다. 본 실험에서와 같이 Mg, Zn, Al 중간층을 삽입하여 제작된 막이 단층의 막보다 밀착성이 우수하게 나타났다. 이것은 스크래치 압자가 막을 파괴시 코팅층을 파괴시키고, 순차적으로 중간층을 파괴 시키는 것으로 사료된다. 또한, 중간층 중에서 Al을 삽입한 Zn-Mg 박막이 밀착성이 가장 우수한 이유는 Al 산화피막이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 비산증발되어 Al의 청정작용과 Fe 기판과 강한 금속결합의 영향으로 밀착성이 좋은 것으로 사료된다.



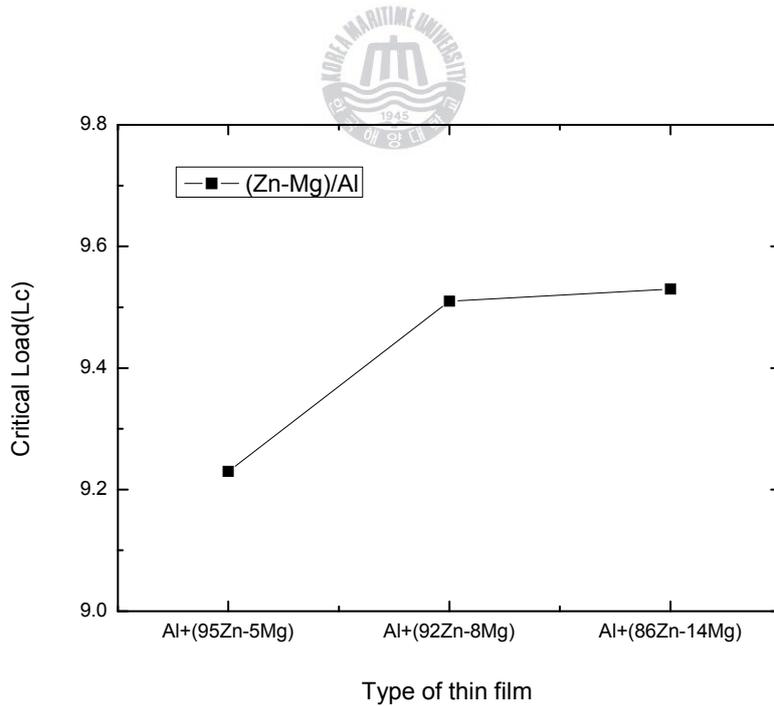
**Fig. 6.55** Acoustic emission signals and frictional road of (95Zn-5Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 6.56** Acoustic emission signals and frictional road of (92Zn-8Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 6.57** Acoustic emission signals and frictional road of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test



**Fig. 6.58** Critical road(Lc) of (Zn-Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test

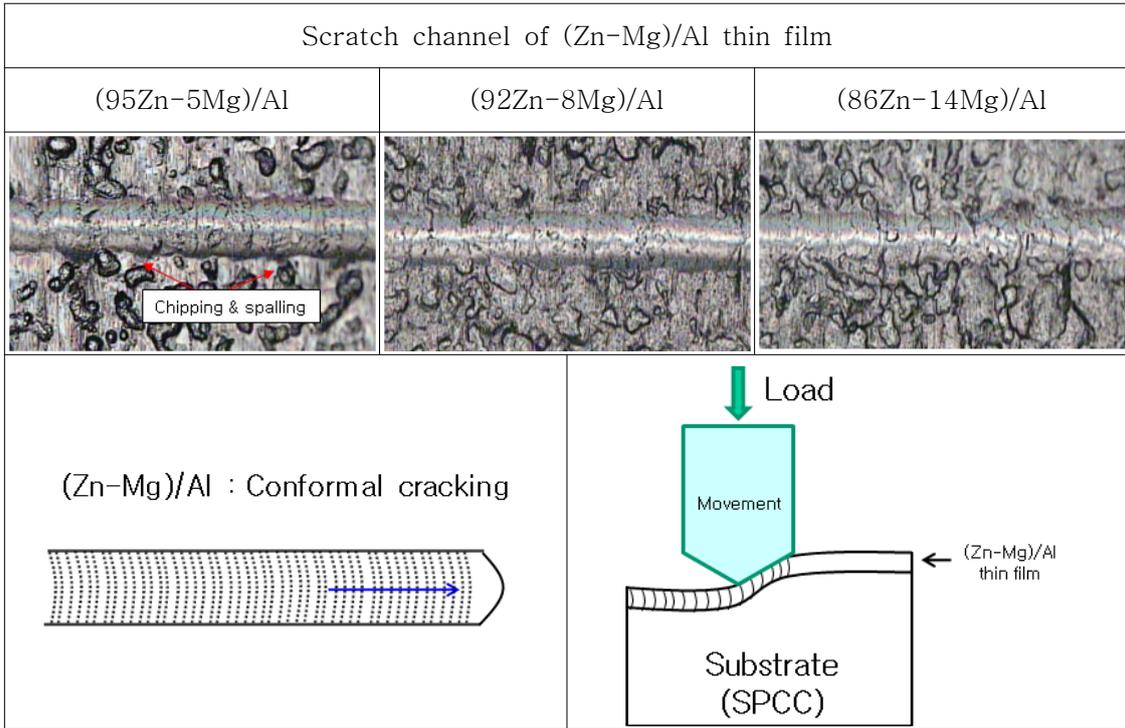


Fig. 6.59 Failure form of (Zn-Mg)/Al thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test

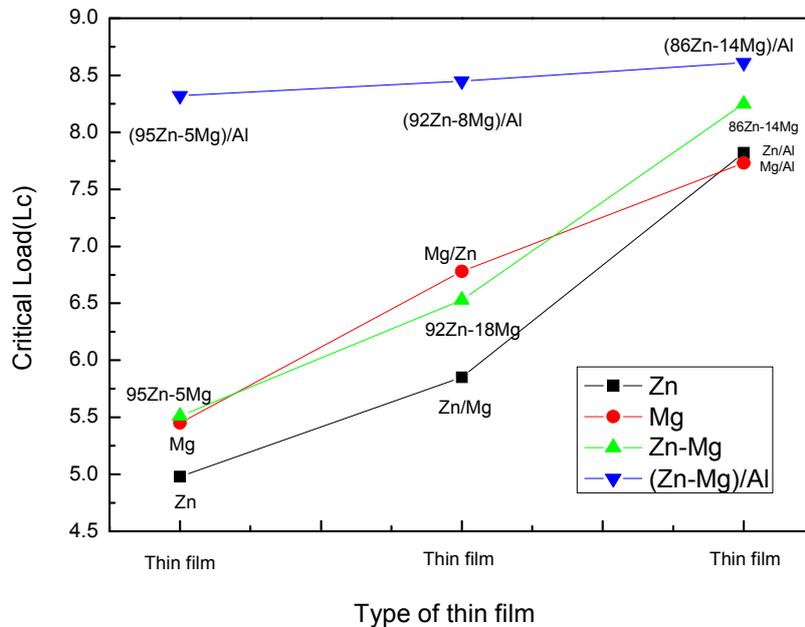


Fig. 6.60 Critical road(Lc) of Zn series thin film deposited on SPCC substrate as results of scratch test

### 6.3.5 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 박막의 구조와 내식특성 관계

#### (1) Zn-Mg 박막의 양분극 측정 평가

본 실험에서 제작한 Zn-Mg 박막에 대한 내식특성은 탈기한 3 % NaCl 수용액에서 전기화학적 양분극곡선을 측정하여 평가하였다. Ar 가스압 변화와 Mg 함량 변화에 따라 제작한 Zn-Mg 박막의 측정 결과는 Fig. 6.61 ~ Fig. 6.63에 각각 나타내었다. Zn-Mg 박막의 분극 곡선 평가에 의하면 증발 금속인 99.99 %의 Zn, Mg, Al과 기판으로 사용된 Fe보다 낮은 전류밀도 값을 나타내고, 전형적인 활성태 부동태 곡선을 가지는 우수한 내식성 재료가 창출되었다. 또한, 가스압의 증가에 따라 제작된 막일수록 부동태 유지 전류밀도 값은 낮아지고, 핏팅전위는 귀전위 방향으로 이동하는 우수한 내식성을 나타내었다.

전술한 바와 같이 우수한 내식특성을 가지는 Zn-Mg 박막의 부식거동을 몰포로지와 XRD 회절과 관련해서 분석해 보면 다음과 같다. SEM에서 관찰한 표면 및 단면의 결정립과 조직의 변화와 양분극 측정에 의한 부동태 전류밀도 값의 변화는 Fig. 6.64와 Fig. 6.65에 나타내었다. Fig. 6.64는 Zn-Mg 박막의 부동태 유지 전류밀도 값( $I_p$ )을 나타낸 것으로서, 가스압의 증가에 따라 제작된 막일수록  $I_p$  값이 낮아져 내식성이 양호한 것을 알 수 있다. 즉, 가스압의 증가에 따라 조직은 치밀하고 견고하게 되어  $Cl^-$  이온의 침투가 곤란하게 되어 전류밀도 상승이 억제되어 내식성이 향상되는 것으로 사료된다. Fig. 6.65는 결정입자와 전류밀도의 상호 관계를 나타낸 것으로서, Ar 가스압의 증가에 따라 Zn-Mg 박막의 결정립은 미세화 되고, 단면은 입상정 조직으로 변화하였다. 여기서 표면의 결정립이 작다고 하는 것은 단위면적당의 입계면적이 증가하는 것을 의미한다. 일반적으로 입계는 일종의 결함으로 간주되어 양극으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 그러나 표면의 결정립이 작아서 상대적 입계의 면적이 큰 Zn-Mg 박막의 경우는 Al 금속처럼 환경중에서 활성적인 양극으로 작용하여 입내보다 치밀한 산화피막을 형성하게 된다. 또한, 결정배향성 측면과 부동태 유지밀도( $I_p$ )와의 관계를 Fig. 6.66에 나타내었다. 결정립이 작고, 치밀한 부동태 피막이 형성될 때, 표면에너지가 높

은 (002)면이 많이 배향되면 입계처럼 활성화적으로 작용하여 부동태 산화피막의 형성이 촉진되게 된다. 즉, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되는 것은 화학적으로 불안정한 면이 활성화적으로 작용하는 것을 의미한다. 즉, 결정립이 작고, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향될수록 수용액에서 치밀하고, 견고한 부동태 피막을 형성하기 때문에  $\text{Cl}^-$  이온에 의한 부식이 지연되는 것으로 사료된다. 따라서, 표면의 결정립이 작게된 막일수록 부동태 임계전류밀도( $I_c$ )와 부동태 유지전류밀도( $I_p$ ) 값은 작아지게 되고, 공식전위( $E_{pt}$ )는 귀전위 방향으로 이동하여 내식특성이 양호하게 나타나는 것으로 사료된다. 또한, 공식 발생시에는 단면의 조직이 주상정보다 입상정 조직인 경우가 공식 용해속도가 느리게 되는 것으로 사료된다. 이것은 입상정이 구조적으로 주상정 조직에 비해 용액에 노출되는 양극의 절대면적이 작게 되기 때문으로 사료된다. **Fig. 6.67**은 Zn-Mg 박막의 자연전위( $E_r$ ) 값을 나타낸 것으로서 가스압의 증가에 따라 Mg 함량비에 관계없이 귀전위 값을 가지는 것으로 나타났다. **Fig. 6.68**은 부동태 유지 구간( $E_{pt}-E_p$ )을 나타낸 것으로서 대체적으로 넓은 영역에서 부동태 구간이 형성되어 우수한 막을 형성하게 되었다.

또한, Zn-Mg 박막의 양호한 내식특성을 몰포로지의 미세화, 표면에너지가 높은 (002)면의 배향 이외에 Mg의 영향에 대해서 검토해 보면 **Fig. 6.69**와 같이 설명이 가능하다. 일반적으로, Zn는  $\text{Zn(OH)}_2$ , ZnO와 같은 부동태 산화피막과 코팅된 Zn의 희생양극화 반응에 의해 기판인 Fe를 보호하게 된다. 그러나, Zn-Mg 박막의 경우에는 다음과 같은 반응이 일어나게 된다. 먼저, Zn와 Mg은 부식환경에서 Zn는 귀(noble)한 전위를 가지고, Mg은 비(active)한 전위를 가지므로 Mg은 빠른 속도로  $\text{Mg}^{2+}$  양이온과 전자로 나누어지게 되어 Zn를 보호하게 된다. Mg은 자체적으로 대단히 빠른 활성화적인 금속이기 때문에 용해가 되어  $\text{Mg(OH)}_2$ 가 형성되어, Zn-Mg 박막을 보호하게 된다. Zn는 Mg에 의해 방식이 되었으나, Mg이 빠른 속도로 용해하고 난 뒤에는 Zn가 비(active)한 금속이 되고, 금속간 화합물인  $\text{MgZn}_2$ 는 귀(noble)한 금속이 되어 보호를 받게 된다. 그리고, Zn는 이와 같은 부식반응을 통하여  $\text{Zn(OH)}_2$ 라는 부식생성물을 형성하게 되고, 이것은 다시 ZnO로 바뀌게 된다. Zn의 부동태 산화피막인  $\text{Zn(OH)}_2$ 는 전도도가 낮기 때문에 부식반응에 있어

서 음극반응인  $O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$  반응을 억제하게 되어, 결론적으로는 부식이 지연되는 효과가 나타난다. 이와 같이 Mg은 Zn(OH)<sub>2</sub>를 안정화 시켜 부동태 피막이 오래 유지하도록 하기 때문에 부식방지 역할을 하게 된다. 즉, Zn-Mg 박막에서 Mg의 효과는 자체의 활성적인 특성에 의한 희생양극 효과와 Zn(OH)<sub>2</sub>의 안정화에 의해서 내식성이 향상된다고 사료된다.

이와 같이 Fe강기관 위에 코팅된 Zn-Mg 박막은 단순히 형성된 막의 베리어 효과에 의해서만 방식되는 것이 아니고, Zn에 대한 Mg의 희생양극 효과, 금속간 화합물인 MgZn<sub>2</sub>에 대한 Zn의 희생양극효과와 Zn의 산화피막인 ZnO 및 Zn(OH)<sub>2</sub>에 의한 방식효과와 Zn와의 부식생성물에 의해서 순차적으로 Zn-Mg 박막을 보호하게 된다. 따라서, Zn-Mg 박막을 효과적으로 방식하기 위해서는 결정입자를 미세하게 제작하여 활성적인 입계에 의한 치밀한 부동태 피막을 형성시키는 물론 치밀한 조직에 의해 Cl<sup>-</sup>이온의 침투를 방지하는 입상정 조직의 막제작이 필요하다. 또한, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향된 막을 제작하여 치밀하고 견고한 부동태 산화피막을 형성하게 하는 것이 필요하다고 사료된다.

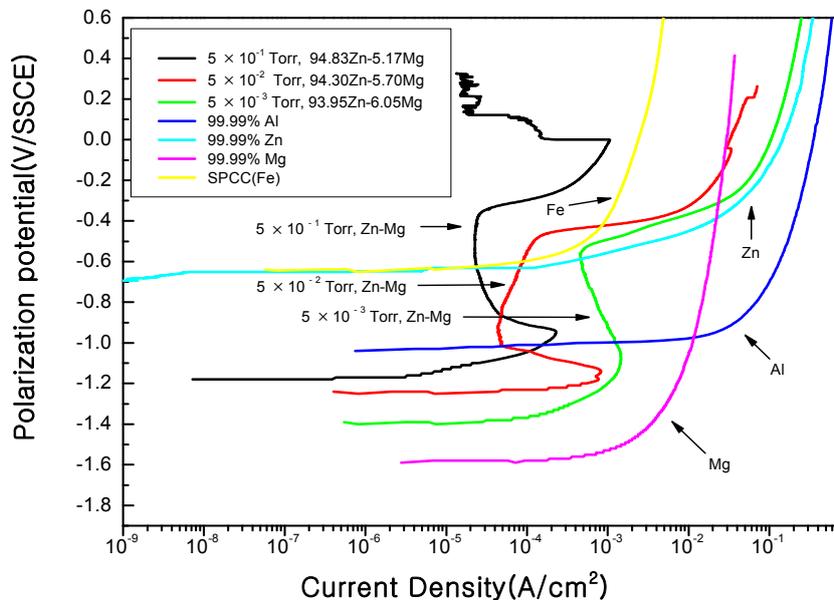


Fig. 6.61 Anodic polarization curves of 95Zn-5Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution

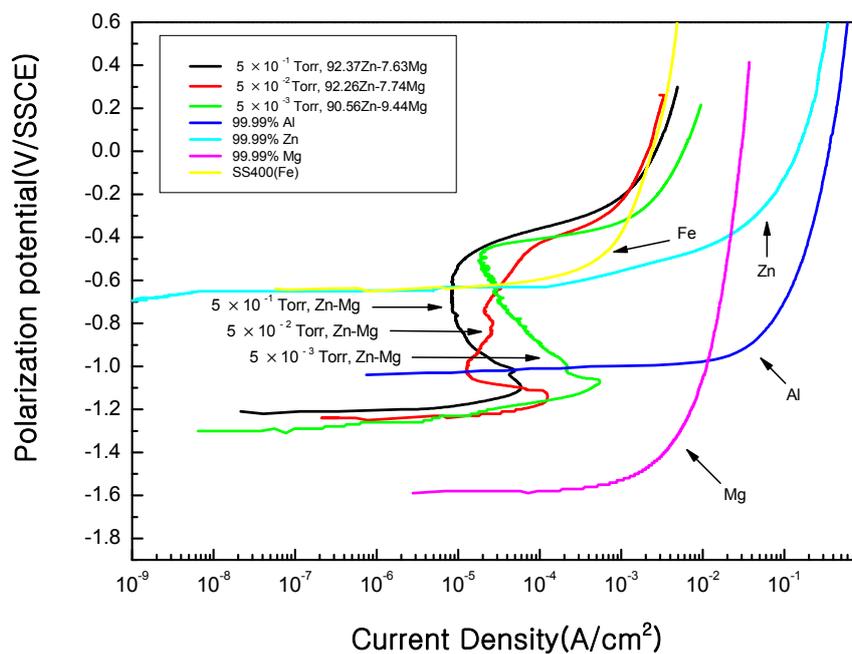


Fig. 6.62 Anodic polarization curves of 92Zn-8Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution

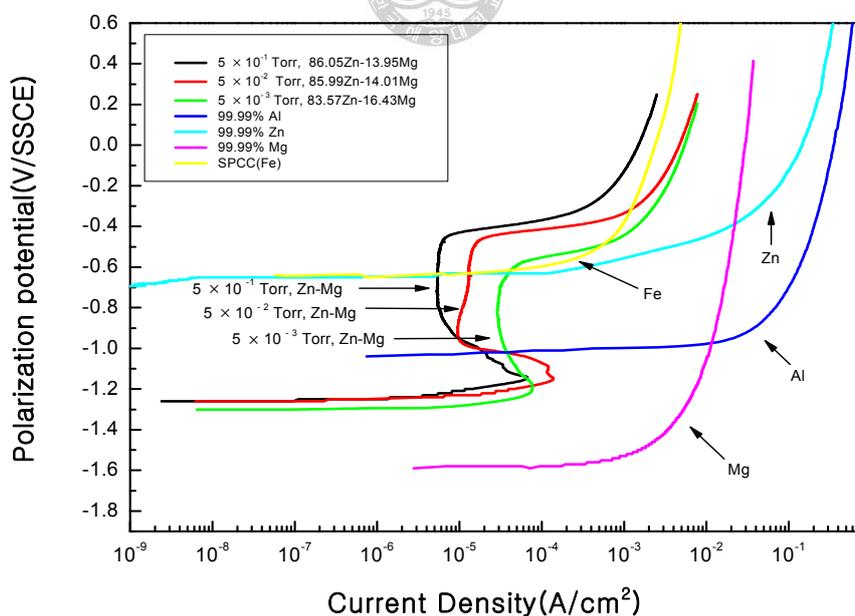


Fig. 6.63 Anodic polarization curves of 86Zn-14Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution

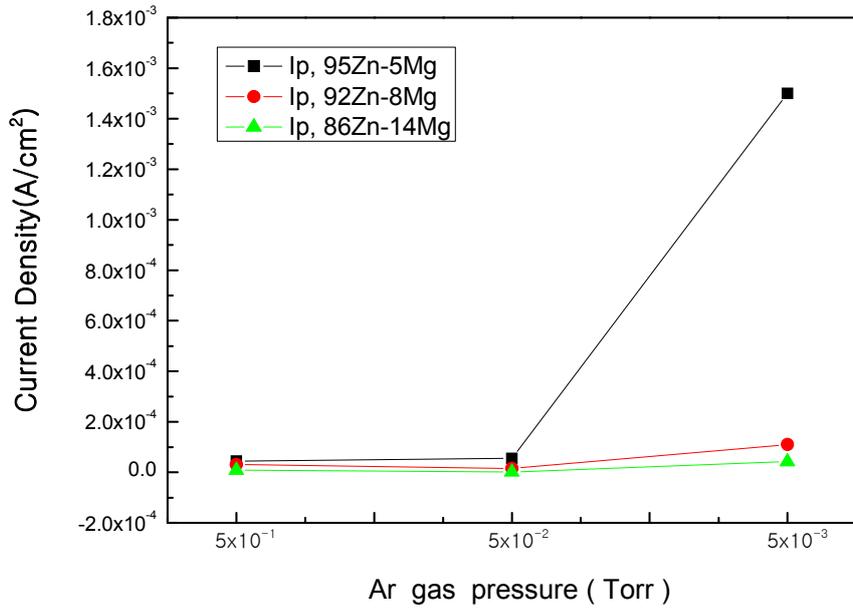


Fig. 6.64 Passive current density(Ip) of Zn-Mg thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution

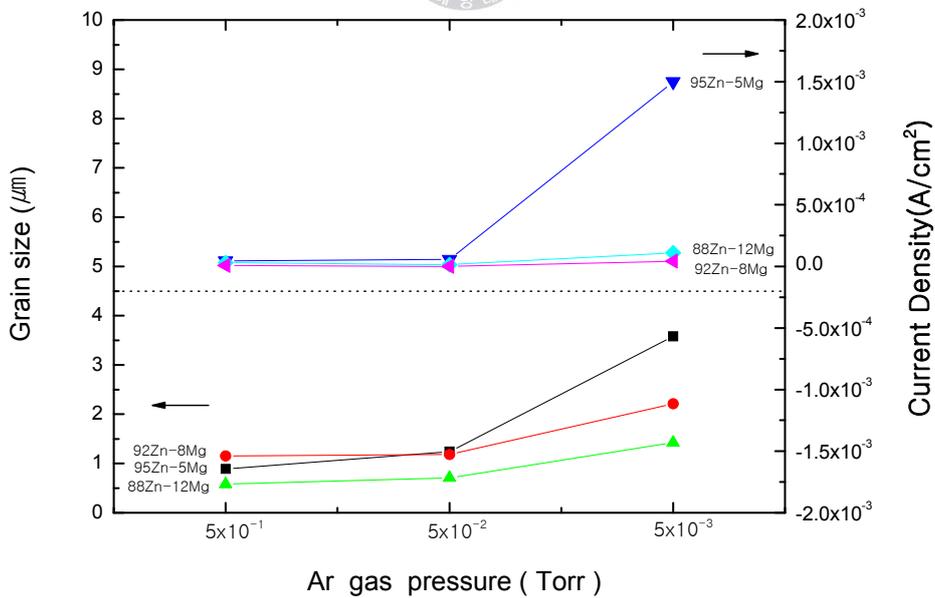


Fig. 6.65 Grain size and current density(Ip) of Zn thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution

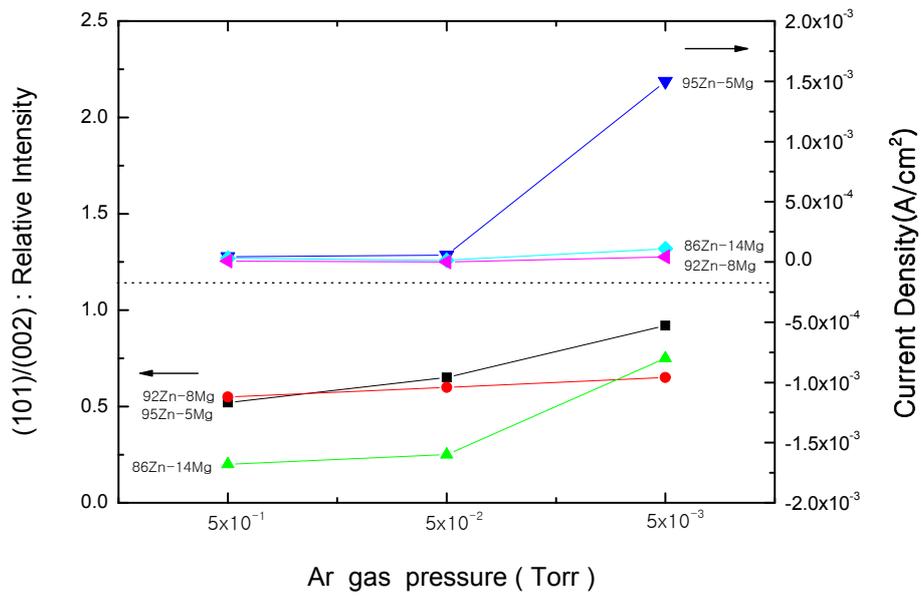


Fig. 6.66 Relation between relative intensity and current density( $I_p$ ) of Zn thin film deposited in deaerated 3 % NaCl solution

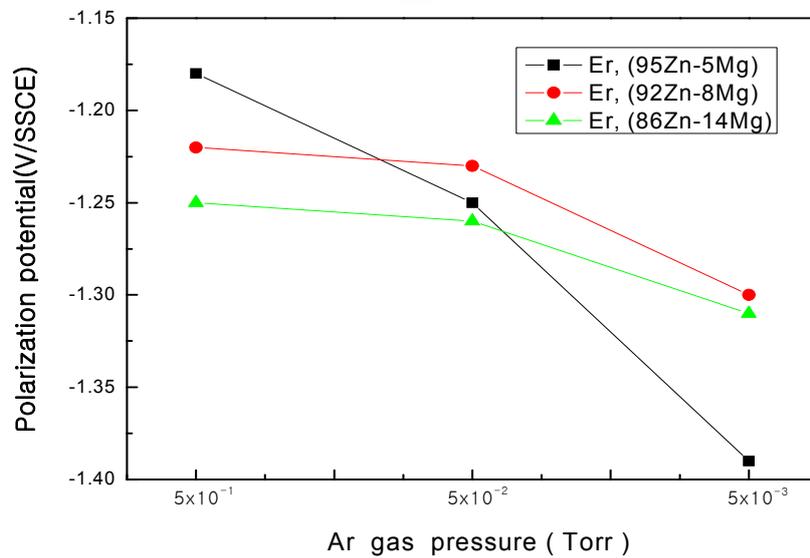


Fig. 6.67 Corrosion tendency of Zn-Mg thin film in deaerated 3 % NaCl solution with rest potential( $E_r$ )

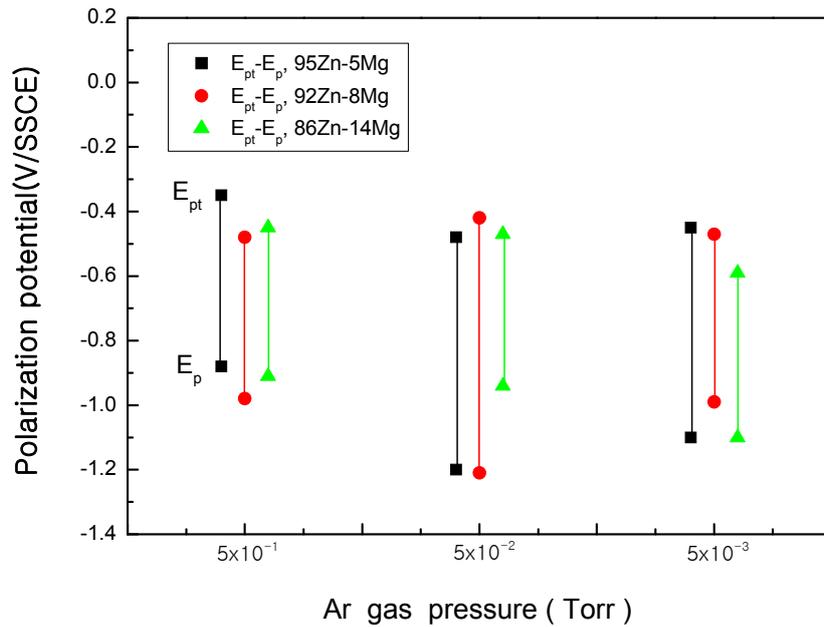


Fig. 6.68 Corrosion tendency of Zn-Mg thin film in deaerated 3 % NaCl solution with pitting potential( $E_{pt}$ ), passive potential( $E_p$ ) and passive region( $E_{pt}-E_p$ )

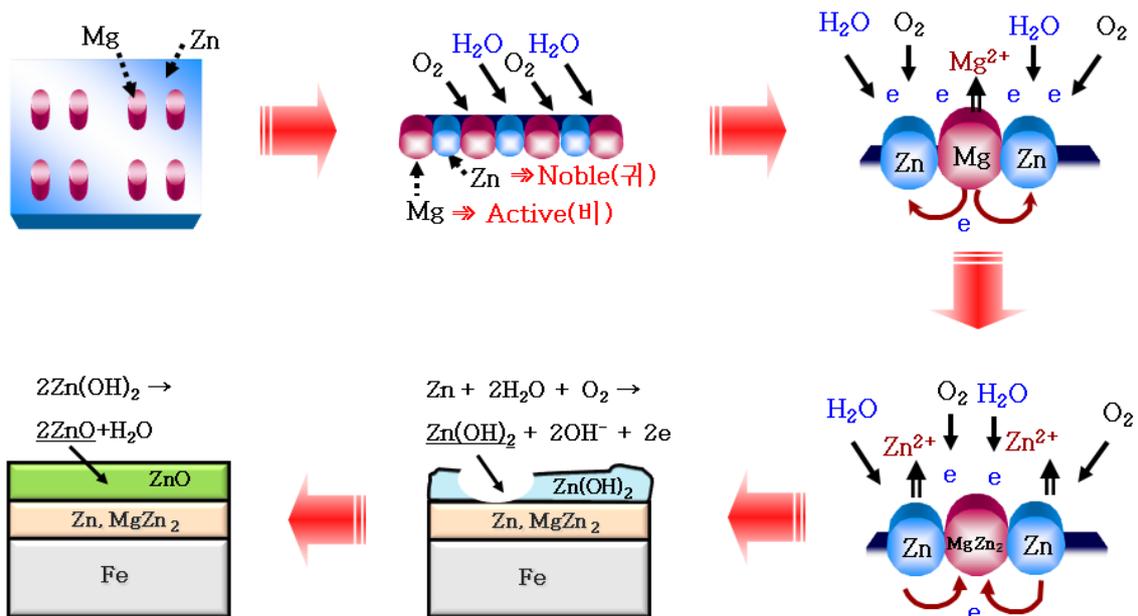


Fig. 6.69 The effect of Mg of Zn-Mg thin film on corrosion process

## (2) (Zn-Mg)/Al 박막의 양분극 측정 평가

Fig. 6.70~Fig. 6.72는 Al중간층을 삽입하여 제작한 Zn-Mg 박막에 대해 탈기한 3 % NaCl 수용액에서 실시한 전기화학적 양분극 곡선을 나타내고 있다. (Zn-Mg)/Al 박막은 기판으로 사용된 Fe보다 양호한 내식특성을 나타내는 것 뿐만 아니라 증발금속으로 사용된 Zn, Mg, Al 타겟보다 양호한 내식특성을 나타내고 있다. Fig. 6.73은 부동태 전류밀도 값을 나타낸 것으로서, 가스압의 증가와 Mg 함량 증가에 따라 그 값이 낮아지는 것을 알 수 있다.

이와 같은 영향은 Zn, Mg의 증착금속과 가스압의 증가에 따라 변화하는 몰포로지의 영향으로 구분해서 설명할 수 있다. 먼저, Zn, Mg의 증착금속의 영향은 다음과 같다. (Zn-Mg)/Al 박막이 NaCl, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>와 같은 부식환경에 노출되면 활성적인 Mg이 먼저 부식되어 치밀한 부동태 산화피막인 Mg(OH)<sub>2</sub>와 MgO가 형성되어 부식속도를 지연시키게 된다. (Zn-Mg)/Al 박막의 결정립이 미세하여 치밀한 부동태 산화피막이 형성되지만, MgO 산화피막은 금속표면을 완전히 피복하지 못하는 특성이 있다. 이것은 용적변화 관계식인  $Md/mD(M : \text{산화물의 분자량}, d : \text{금속의 밀도}, m : \text{금속 원자량}, D : \text{산화물의 밀도})$ 의 크기가 0.85로서 1보다 작은 값을 나타낸다. 이와 같이 MgO 산화피막은 치밀한 부동태 산화피막이긴 하지만, 금속표면을 완전히 피복하지 못하는 불완전한 다공질 산화피막이 형성된다. 주위 환경에 의해 MgO 산화 피막이 파괴되면 Zn은 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>와 결합하여  $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$ 로 반응한다. 이렇게 생성된 Zn(OH)<sub>2</sub>는  $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO$ 의 산화피막으로 변화된다. ZnO 산화피막은 용적변화값이 1.41로서 (Zn-Mg)/Al 박막의 표면 전체를 충분히 방식할 수 있으므로 부식속도를 감소시키는 역할을 하게 된다. 또한, Zn(OH)<sub>2</sub>의 부동태 산화피막은 전기전도도가 낮은 특성으로 인하여 음극반응( $1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ )을 제어 및 억제하는 역할을 하게 되어 부식을 지연시키는 역할을 하게 된다. 따라서 Zn의 부식생성물인 Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO 산화피막은 MgO보다 양호한 방식특성을 가지게 된다. 그리고, Mg은 주기적으로 전자를 공급하여 Zn(OH)<sub>2</sub> 산화피막의 상태를 안정화시키는 작용을 하므로써 Zn(OH)<sub>2</sub> 산화피막을 장기간 유지하는 역할을 하게

된다.

**Fig. 6.70~Fig. 6.72**에 나타난 바와 같이 (Zn-Mg)/Al 박막의 양분극 곡선의 특징은 전형적인 활성화 부동태 곡선을 나타내면서, 부동태 구간이 Al 중간층을 삽입하지 않은 Zn-Mg 박막보다 상당히 넓고, 전류밀도 값이 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 Al 중간층의 영향으로서 부식환경에서 Al은 치밀한 부동태 산화피막인  $Al_2O_3$ 가 형성된다. 즉, 이온화 경향 측면에서는 Al이 Zn에 비해서 크기 때문에 빨리 산화되어 내식성이 떨어질 것으로 판단되지만, Al자체의 치밀한 부동태 산화 피막의 영향에 의해서 Al중간층 위에 Zn-Mg 박막의 산화물인  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnO$ 에 이어서 지속적인 내식성을 유지할 수 있게 한다. 즉, Al 중간층을 삽입한 경우의 Zn-Mg 박막의 내식성을 유지하는 순서로는  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO$ 에 의해 1차로 방식되고,  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnO$ 에 의해 2차로 방식되고, Zn에 의해 3차로 방식되고, 금속간 화합물인  $MgZn_2$ 에 의해 4차로 방식이 이루어진다. 그리고, Al의 산화피막인  $Al_2O_3$ , Al의 부식생성물인  $Al(OH)_3$ , Al에 의해 5차로 방식이 이루어지는 단계를 가지게 된다. 이와 같이 내식성이 우수한 (Zn-Mg)/Al 박막의 부동태 전류밀도 값은 **Fig. 6.73**에 나타내었다.

다음으로는 몰포로지, 결정배향성, 성분적인 관점에서 분석하여 보면 다음과 같다. 먼저, 몰포로지 측면에서 살펴보면, Mg 함량 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아졌고, 단면은 두께는 감소 변화였다. 이와 같이 결정립이 미세화 되는 것은 단위면적당 결정립계의 면적 증대를 의미한다. 따라서 증가된 결정립계 면적에 의해 활성화적인 양극으로 작용하고 치밀한 견고한 부동태 피막이 형성되는 것으로 사료된다. 또한, 결정배향성 측면에서 살펴보면, 가스압 증가에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 많이 배향되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 표면에너지가 높은 (002)면은 활성화적인 에너지로 인하여 일종의 입계와 같은 역할을 하게 되어 내식성이 향상되는 것으로 사료된다. **Fig. 6.74**는 결정입자의 크기와 부동태 유지 전류밀도의 관계를 나타낸 것으로서 가스압의 증가에 따라 결정입자의 크기는 감소하고, 부동태 전류밀도도 감소하여 내식성이 향상되는 것을 알 수 있다. **Fig. 6.75**의 부동태 유지전류밀도와 상대강도비의 관계에 있어서도 가스압이 증가함에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향되고, 부동태

전류밀도 값이 감소하여 내식성이 향상된 것을 알수 있다. Fig. 6.76은 자연 전위 값을 나타내고, Fig. 6.77은 넓은 부동태 피막의 구역을 나타내고 있다.

이와 같은 내용을 종합하여 (Zn-Mg)/Al 박막의 내식특성에 대한 방식 메카니즘을 설명하면 Fig. 6.78과 같다. 먼저, Fe 강판위에 형성된 Al은 FeO와 반응하여 Al<sub>2</sub>O로 비산증발하므로써, 결합이 강한 금속결합이 이루어진다. Al박막위에 형성된 Zn-Mg 박막은 Mg, Zn, MgZn<sub>2</sub>가 혼합하여 막에 존재한다. 여기서 Mg는 Zn를 방식하게 되고, Zn는 MgZn<sub>2</sub>를 방식하게 된다. 또한, Zn는 수용액과 결합하여 Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO의 치밀한 부동태 산화피막을 형성하게 된다. 이와 같이 계속된 Zn-Mg의 방식효과가 나타나지만, 수용액에 의해 이들막이 노출되면 Al은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막이 형성된다. 그리고, Zn와 H<sub>2</sub>O 및 염화물과 반응하여 부식생성물인 시몬콜레라이트(Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)가 형성되어 막을 보호하게 된다. 그리고, 막표면에 잔존하는 Mg은 Al과 반응하여 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 치밀한 부동태 피막이 생기게 되고, 그 위에 Al(OH)<sub>3</sub>의 부식생성물이 형성되어 (Zn-Mg)/Al 박막을 보호하기 때문에 본 실험에서 제작된 여러 박막들 중에서 가장 내식성이 우수하게 나타나는 것으로 사료된다.

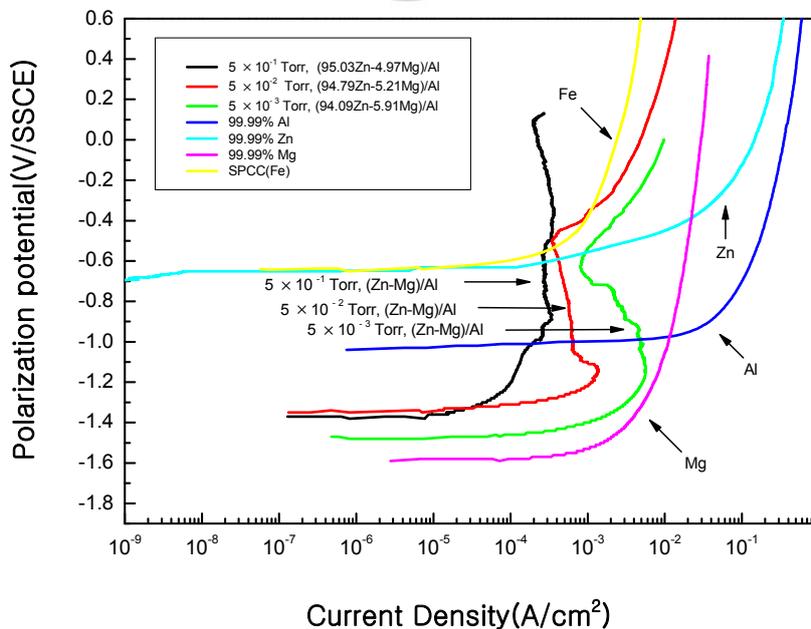
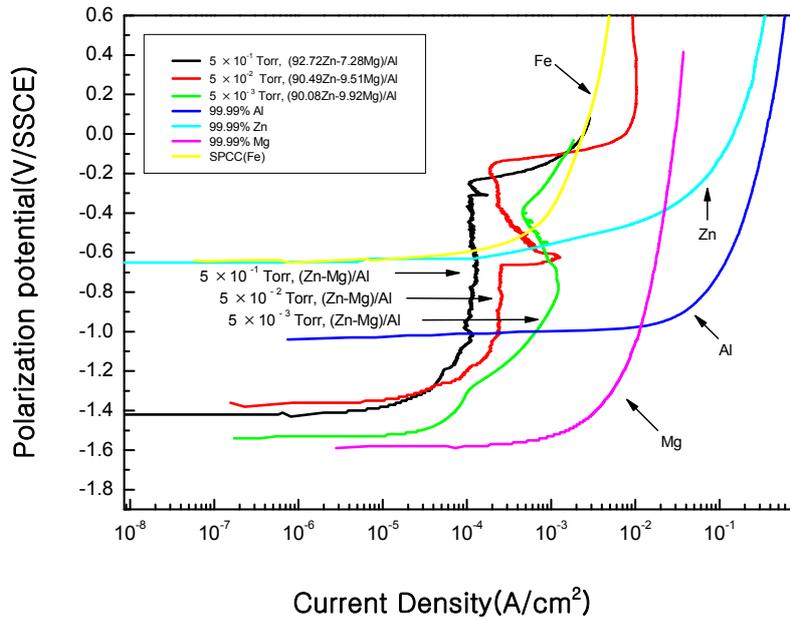
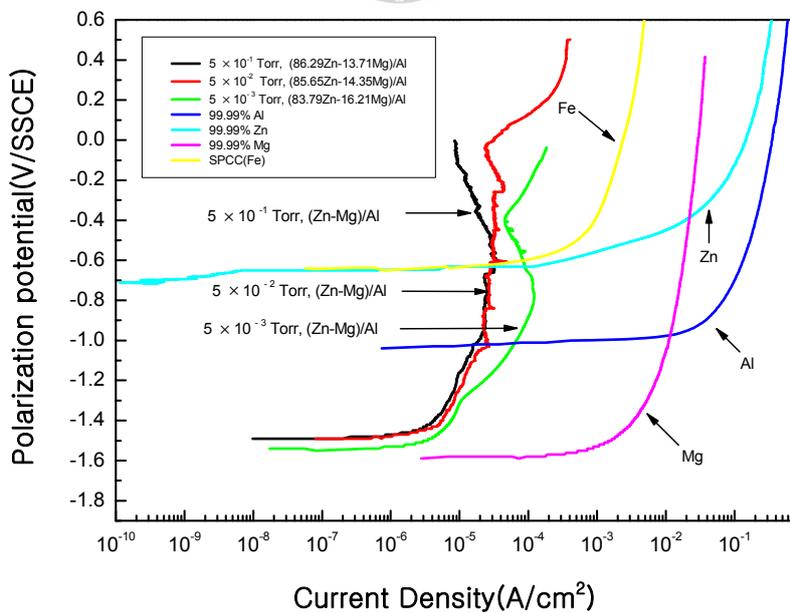


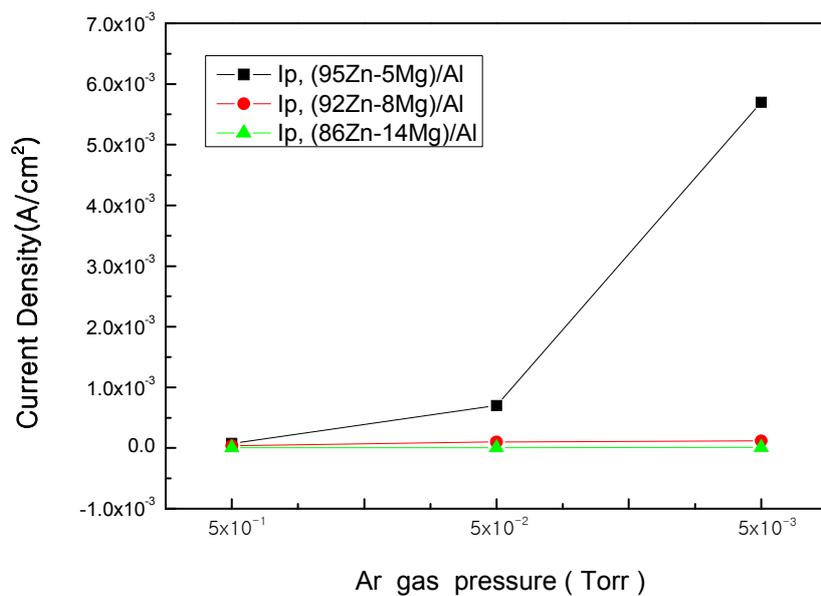
Fig. 6.70 Anodic polarization curves of (95Zn-5Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution



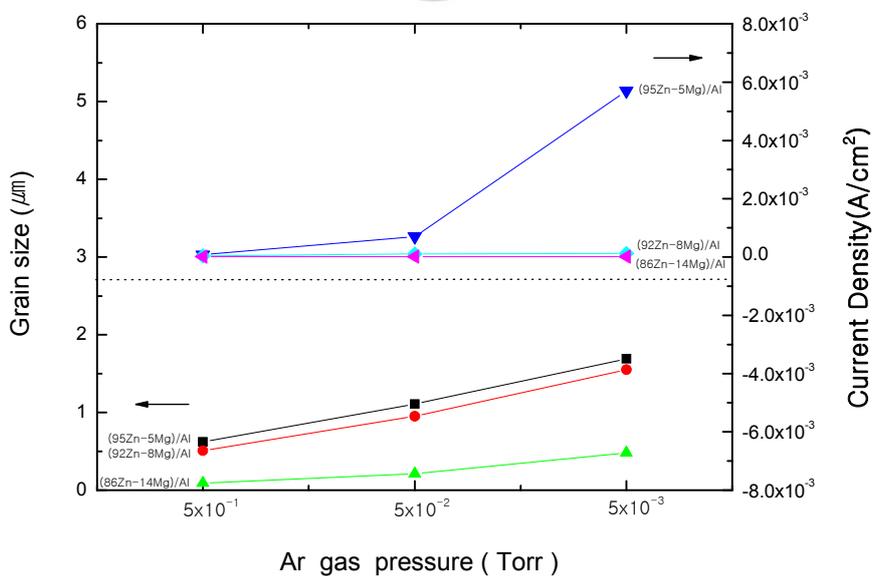
**Fig. 6.71** Anodic polarization curves of (92Zn-8Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution



**Fig. 6.72** Anodic polarization curves of (86Zn-14Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution



**Fig. 6.73** Passive current density( $I_p$ ) of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3 % NaCl solution



**Fig. 6.74** Grain size and current density( $I_p$ ) of (Zn-Mg)/Al thin film deposited at various Ar gas pressures in deaerated 3% NaCl solution

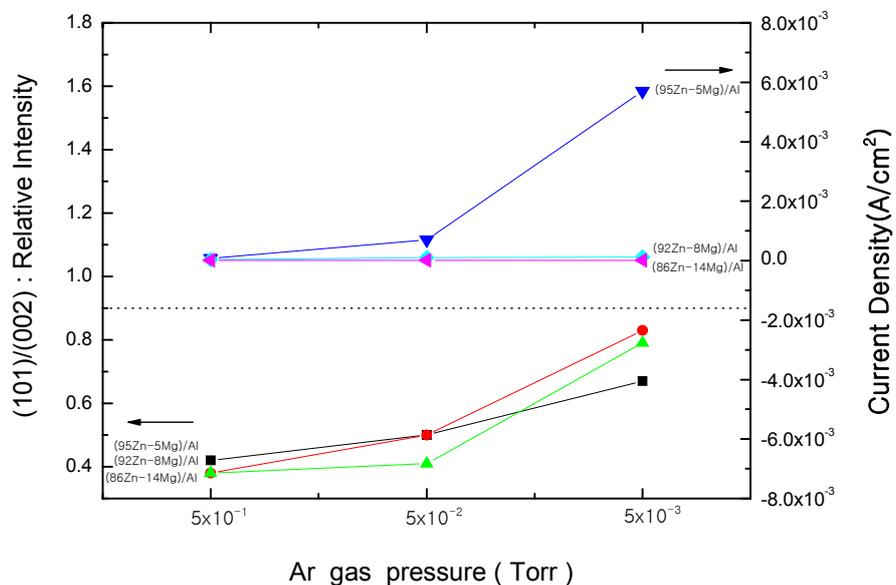


Fig. 6.75 Relation between relative intensity and current density( $I_p$ ) of (Zn-Mg)/Al thin film deposited in deaerated 3 % NaCl solution

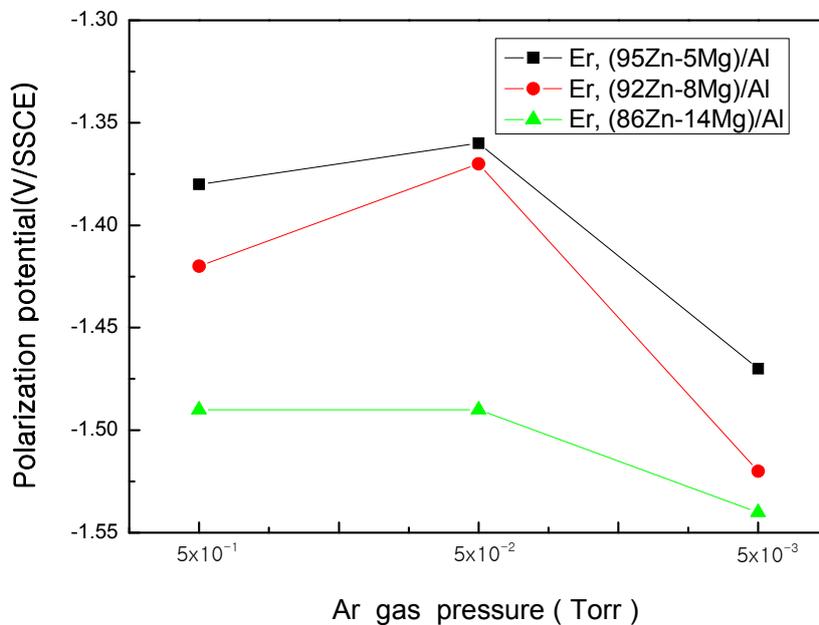
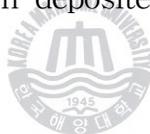


Fig. 6.76 Corrosion tendency of (Zn-Mg)/Al thin film in deaerated 3 % NaCl solution with rest potential( $E_r$ )

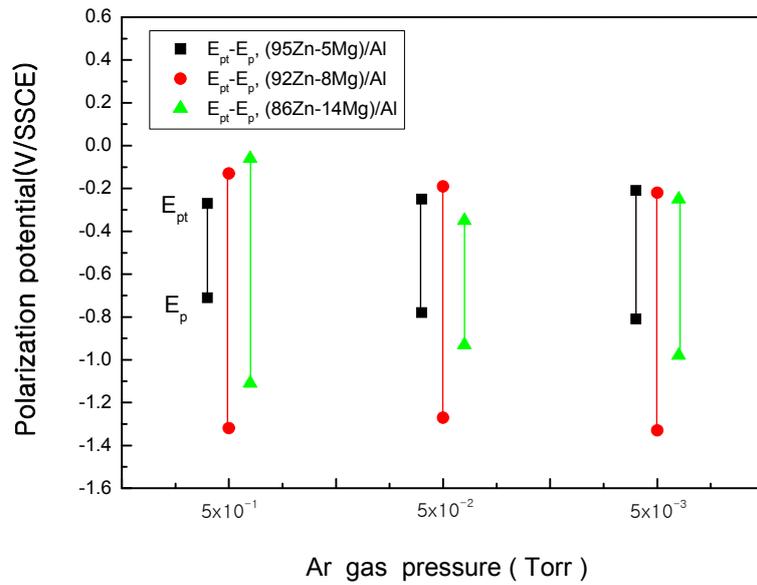


Fig. 6.77 Corrosion tendency of (Zn-Mg)/Al thin film in deaerated 3 % NaCl solution with  $E_{pt}$ ,  $E_p$  and  $E_{pt}-E_p$

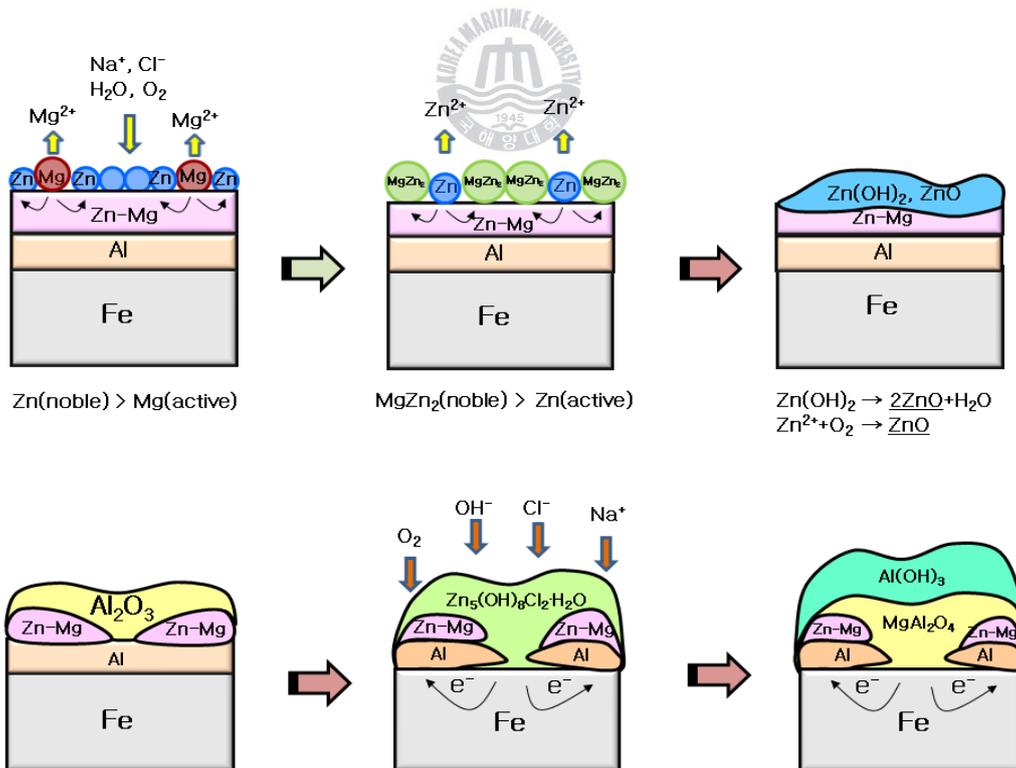
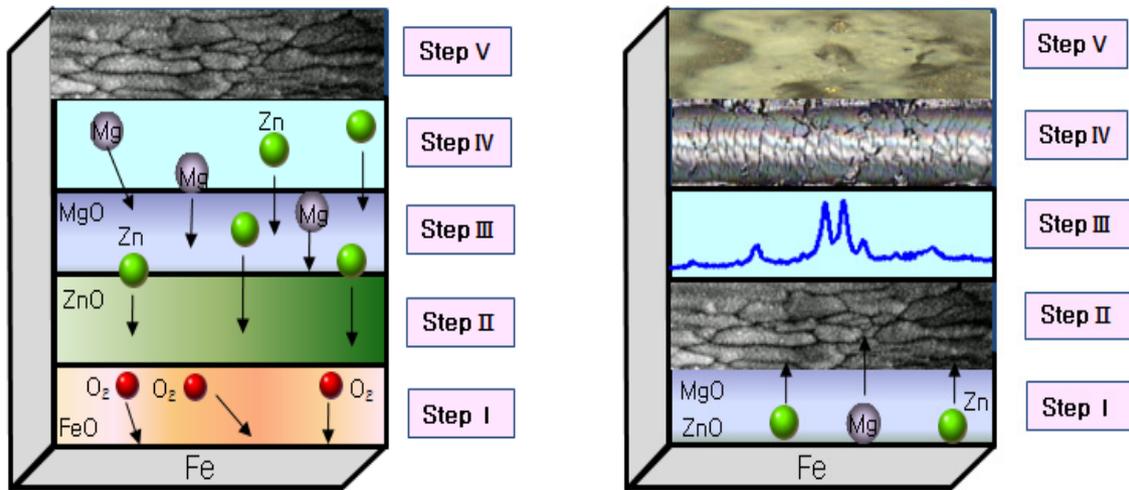


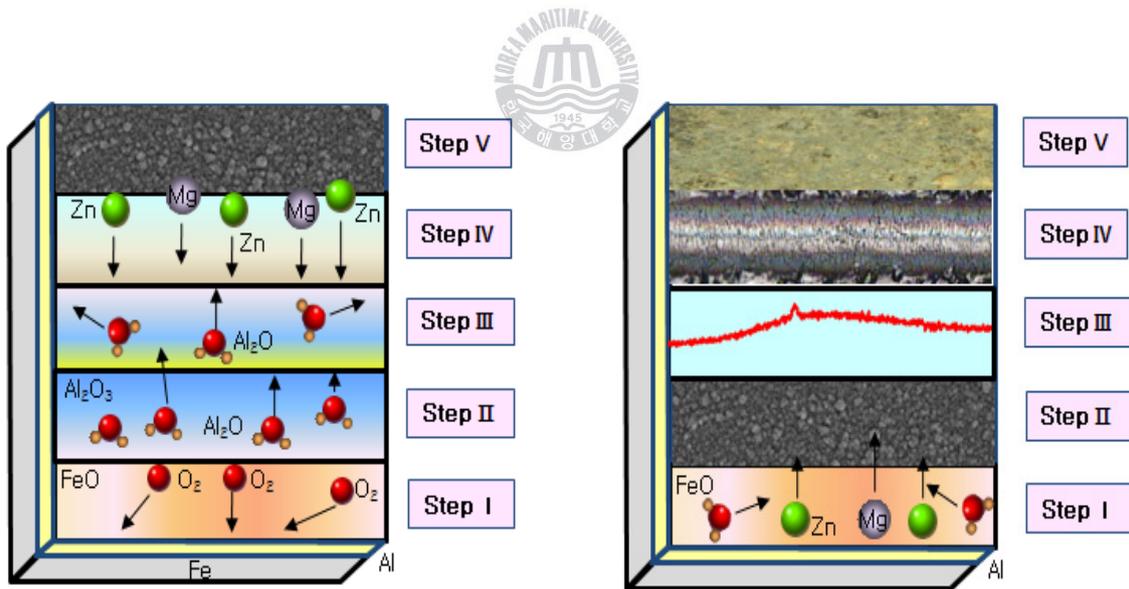
Fig. 6.78 Corrosion process mechanism of (Zn-Mg)/Al thin film at various Ar gas pressures

### 6.3.6 Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 밀착특성과 내식특성 관계

**Fig. 6.79**는 Zn-Mg 및 (Zn-Mg)/Al 박막에 대한 형성 메카니즘, 밀착특성 및 내식특성을 나타낸 것이다. **Fig. 6.79** (a)는 Al 중간층을 삽입하지 않는 Zn-Mg 박막의 막형성 기구를 나타낸 것으로서, Fe 기관은 진공챔버에 장착하기 전 대기중 노출과 챔버 내부에 존재하는 O<sub>2</sub>와 결합하여 FeO 산화피막이 형성된다. FeO 산화피막은 Ar 이온 봄바드먼트 클리닝에 의해 일부분 제거 되기도 하지만, 증착금속인 Mg, Zn와 결합하여 MgO, ZnO 상태로 Fe 표면에 존재하게 된다. MgO, ZnO 산화피막은 표면 활동도가 작기 때문에 증착금속인 Mg, Zn의 표면 이동도를 감소시키게 된다. 따라서, Zn-Mg 박막의 결정입자는 핵성장 보다는 핵생성에 의해 결정입자의 크기는 감소하게 된다. 그러나 step V에 나타낸 것처럼 큰 결정립이 형성된 것은 Fe 기관의 영향을 받았기 때문에 기관의 굴곡 형태를 따라 큰 결정립이 형성되었지만, 내부의 결정립은 미세하게 형성된 것을 알수 있다. **Fig. 6.79** (b)는 Zn-Mg 박막의 밀착성과 내식성의 상호 관계를 나타낸 것으로서, 큰 결정립 형성에 따른 XRD 피크가 높게 나타나고, step IV의 밀착력 테스트 결과 칩핑 형태의 박리가 발생하여 밀착력이 다소 좋지 않게 나타나는 것을 알수 있다. 또한, stepV의 양분극 측정 결과 부식생성물이 큰 덩어리 형태로 형성되는 것을 알수 있다. 따라서, Al 중간층을 삽입하지 않은 Zn-Mg 박막은 밀착력이 다소 떨어지는 것을 내식성 측정 결과에서도 확인할 수 있었다. **Fig. 6.79** (c)는 (Zn-Mg)/Al 박막의 형성기구를 나타낸 것으로서 FeO 산화피막은 Ar 이온 봄바드먼트 클리닝에 의해 대부분 제거되고, 그 위에 증착된 Al 박막은 O<sub>2</sub>와 결합하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막이 형성된다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막은 Al<sub>2</sub>O로 비산증발되고 Zn, Mg 증착입자가 Al 막과 강한 금속결합이 형성하게 된다. 열에너지에 의해 Fe 기관으로부터 증발되는 C성분과 Al이 결합하여 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 결정핵 기지의 형성과 Al 증착막을 따라 형성된 (Zn-Mg)/Al 박막의 결정립은 미세하게 된다. **Fig. 6.79** (d)는 (Zn-Mg)/Al 박막의 밀착성과 내식성의 관계를 나타낸 것으로서 결정립 미세화에 따라 XRD 피크는 브로딩하게 나타났고, 밀착력은 막의 파괴가 작게 나타났고, 부식 생성물도 막 전체에 고르게 형성되어 우수한 밀착성과 내식성이 유지되는 것을 알수 있었다.



(a) Formation process of Zn-Mg thin film (b) Adhesion and corrosion resistance of Zn-Mg thin film



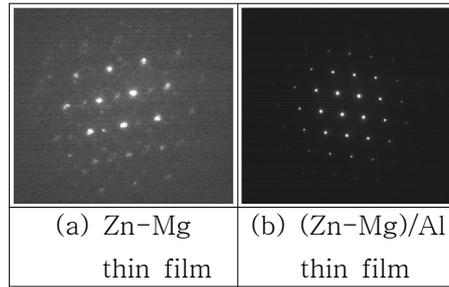
(c) Formation process of (Zn-Mg)/Al thin film (d) Adhesion and corrosion resistance of (Zn-Mg)/Al thin film

**Fig. 6.79** Relation between formation process, adhesion and corrosion resistance of Zn-Mg, (Zn-Mg)/Al thin film

### 6.3.7 Zn-Mg 합금 박막의 구조와 특성에 대한 종합적 고찰

Fig. 6.80은 Zn-Mg 박막과 (Zn-Mg)/Al 박막의 섀드 패턴(SADP, selected area diffraction pattern)에 의한 HRTEM 형상을 나타낸 것으로서, 약 5nm의 형상을 보이고 있다. 먼저, (a) Zn-Mg 박막을 보면, 패턴의 형상이 흐리게 나오는 것을 알 수 있다. (b) (Zn-Mg)/Al 박막을 보면 패턴의 형상 선명하며, 입자의 크기가 작은 것을 알 수 있다. 이것은 다음과 같이 설명이 가능하다. Zn-Mg 박막의 경우, 기판인 Fe의 영향을 받은 결정핵이 생성하다가 Zn, Mg과 금속간 화합물의 결정형태에 따라 핵이 성장해 가는 과정을 거치게 되어 결정입자가 다소 커지게 된다. 그러나, (Zn-Mg)/Al 박막의 경우, Fe기판상에 중간층으로 Al을 삽입하였고, Fe위에 코팅된 Al은  $Al_2O_3$  산화피막이 형성되지만, Al의 불균화 반응에 의해 피막이 제거되어  $Al_2O$ 가스로 비산하게 된다. 이와 같이, Al은 기판 청정 작용과 동시에 Fe기판과 강한 금속결합이 형성된다. 이때, Fe 기판상에 존재하는 C는 0.02% 이하의 미량원소로 존재하지만, 이것이 Al과 반응하여 Fe와 Al 계면층에  $Al_4C_3$ 라는 새로운 화합물이 형성된다. 이러한  $Al_4C_3$  화합물은 결정립을 미세화 시키는 역할을 하게 된다. 따라서,  $Al_4C_3$  화합물의 핵생성 입자 위에 형성되는 Al증착 입자는 결정립이 미세하게 성장하게 된다. 결국, Al 중간층 위에 형성되는 Zn-Mg 박막의 결정입자는 Al 중간층이 없는 막보다 결정입자가 작아지게 되는 것으로 사료된다. 이러한 Al 중간층의 역할로 인하여 Zn-Mg 박막의 SADP 패턴보다 (Zn-Mg)/Al의 SADP 패턴의 회절양상이 더 작고, 선명하게 보이는 것으로 사료된다. 이와 같은 것을 종합해 볼 때, (Zn-Mg)/Al 박막이 결정입자가 작으면서, 미세하고 조밀한 조직을 가지므로, 밀착성과 내식성이 우수한 것으로 사료된다.

위와 같은 내용을 바탕으로, Fig. 6.81과 같이 Al 중간층을 삽입하지 않는 Zn-Mg 박막의 물포로지와 결정구조 분석을 하면 다음과 같다. 먼저, (a)의 광학현미경(OM)이미지를 살펴보면 전체적으로 회색을 나타내고 있으며, 전체적으로 막이 균일하게 성장한 것을 알 수 있다. (b)의 SEM 사진을 보면 Fe의 모재의 영향을 받은 Zn-Mg의 박막의 입자들이 큰 굴곡을 따라 형성되는 것을 알 수 있다. (c)의 SEM 사진을 보면 모재의 영향을 받은 증착금속



**Fig. 6.80** HRTEM images and selected area diffraction pattern(SADP) of Zn-Mg thin film with Al interlayer

입자들이 큰 결정립의 형상을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 또한, (d)의 AFM형상을 보면, 결정입계와 결정입내의 구분이 다소 명확하지 않는 형태의 막들의 경계부분이 명확하지 않게 형성되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 마이크로 사진(micro photograph)사진을 통하여 막형성 초기에 Zn-Mg 박막이 Fe 기판의 BCC(body centered cubic lattice, 체심입방격자)구조로 형성하는 것을 알 수 있다. 그러나, Zn, Mg의 활발한 증착속도와 표면에서의 큰 확산 이동도 영향으로 인하여 BCC구조에서 다소 흩어진 6각형의 HCP 구조로 천이하는 것을 SEM과 AFM 형상에서 확인 할 수 있었다. 또한, 위와 같은 현상들을 회절 패턴으로 알아보기 위해서 TEM 이미지를 바탕으로 SADP을 분석하여 보았다. 전자빔에 의해 조사된 전자는 Zn-Mg 박막의 원자핵의 쿨롱 전위(coulomb potential)나 전자각(electron)과의 충돌로 인한 탄성산란(elastic scattering)을 일으키게 되고, 이렇게 산란되는 전자회절패턴(electron diffraction pattern)을 **Fig. 6.81**의 (e)에 나타내었다<sup>(17~19)</sup>. Zn-Mg 박막의 상대적 원자배열을 분석하여 보면 다음과 같다. 전체적으로 회절되는 크기는 약 5~7nm정도의 회절 패턴을 나타내고 있으며, SADP은 명확하게 상이 나타나지 않고, 가운데에 있는 결정핵의 결정구조는 HCP [1210]로 나타났다.

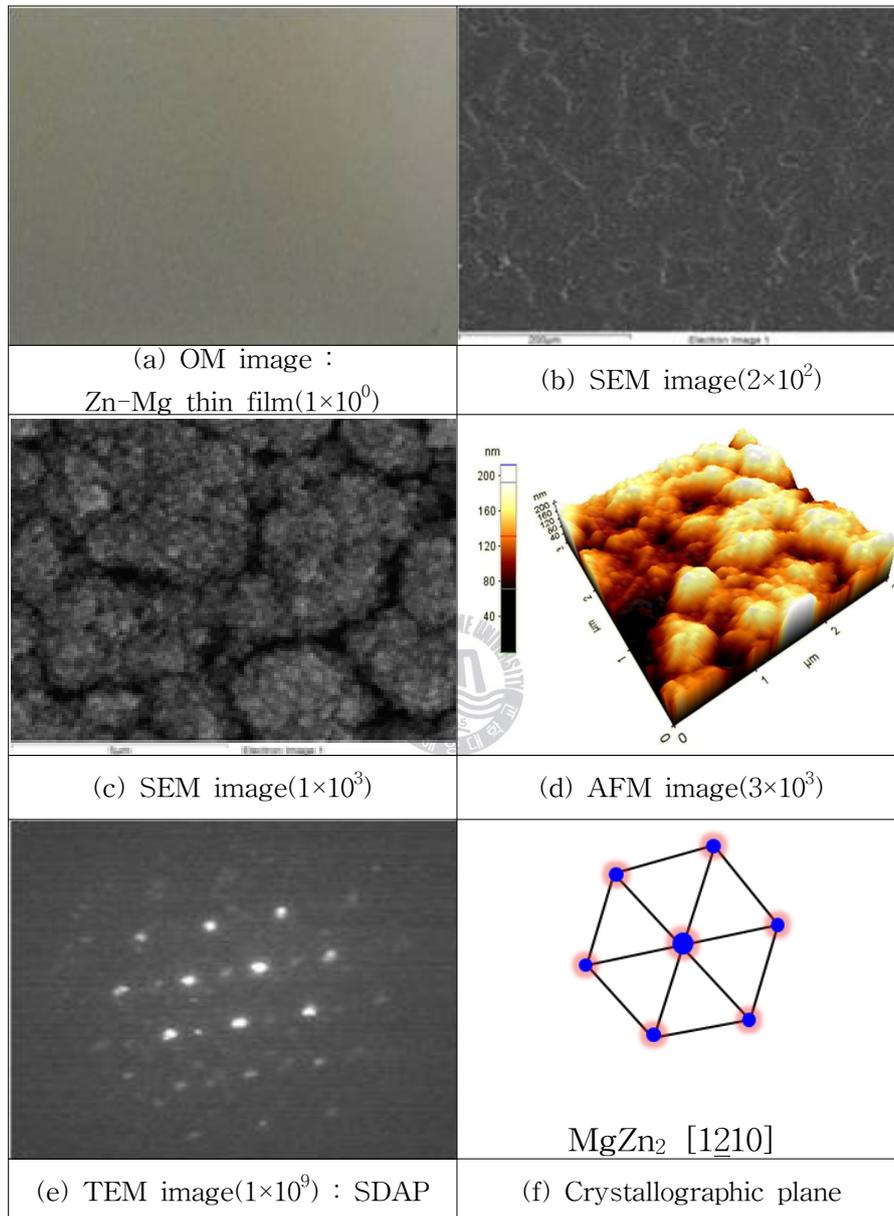
또한, **Fig. 6.82**는 Al 중간층을 삽입하여 제작된 Zn-Mg 박막의 몰포로지와 결정구조 분석은 다음과 같다. 먼저, (a)의 광학현미경을 살펴보면, 짙은 회색이고, 전체적으로 막이 균일한 표면을 형성하는 것을 알 수 있다. 색깔이 짙은 회색을 나타내는 것은 Zn-Mg 박막에 비해 결정립의 크기가 감소하여 색깔이 진하게 나타난 것으로 사료된다. (b)의 SEM 사진을 보면 결정입자들

이 고르고 균등하게 성장하는 것을 알수 있다. 이것은 Fe기판상에 Al입자를 증착시켰고, 그 위에 Zn, Mg 입자들이 빠른 증착속도로 단순정육면체 (simple cubic), 면심입방격자(FCC, face centered cubic lattice)와 체심입방격자(BCC, body centered cubic lattice)로 나타나는 Al의 다양한 결정격자구조 위에 증착하게 된다. 결정격자의 입자 크기는 독립적으로 섬(island)을 형성하여 성장하는 것을 알수 있다. (c)의 SEM사진을 보면 결정입자들이 독립적으로 형상을 이루고 있고, Zn-Mg 박막보다 크기가 작아진 것을 알수 있다. 또한, (d)의 AFM 형상을 보면, 200nm정도로 성장한 Zn-Mg 박막들의 결정입자는 구분이 명확하고, Zn-Mg 박막과 비교하여 다소 미세하게 성장한 것을 알수 있다. 이와 같이 마이크로 사진(micro photograph)사진을 통하여 분석한 결과, 막형성 초기에 Zn-Mg 박막이 Al의 중간층의 영향을 많이 받은 것을 알수 있다. 즉, Fe기판과 Al의 강한 금속결합 후, Al의 결정격자구조의 영향을 받아 핵생성이 활발하게 발생한 것을 알수 있다. 이와 같이 핵생성 위주의 결정성장으로 인하여 최종적으로 성장된 Zn-Mg 박막의 구조는 원형에 가까운 HCP 구조로 성장한 것을 SEM과 AFM에서 알수 있었다. 또한, 이와 같은 현상들을 회절 패턴으로 알아보기 위해서 TEM 분석을 통하여 확인하여 보았다. **Fig. 6.82**의 (e)는 (Zn-Mg)/Al 박막의 원자핵의 전자회절패턴을 나타내었고, 이들의 상대적 원자배열을 분석하여 보면 다음과 같다. 전체적으로 원자핵들의 회절되는 크기는 약 3~5nm정도의 회절패턴을 나타내고 있으며, SADP의 형상은 명확하게 나타나며, 결정핵의 크기는 Zn-Mg 박막에 비해 작은것을 알수 있다. 가운데에 있는 결정핵의 구조는  $MgZn_2$  HCP [1010] 구조로 나타났다. **Fig. 6.83**은 Zn-Mg 박막과 (Zn-Mg)/Al 박막 단면의 EDS분석 결과로서 (Zn-Mg)/Al 박막에 미량의 C성분이 검출되었다. **Fig. 6.84**는 TEM에 의해 분석된 Zn-Mg 박막과 (Zn-Mg)/Al 박막의 단면물포로지를 나타낸 것으로서, **Fig. 6.84**의 (a)의 Zn-Mg 박막을 살펴보면 다음과 같다. BCC 구조를 갖은 Fe 기판상에 증착금속인 Zn, Mg 증착입자가 입사하게 되면, Fe 표면상에 잔존하는 FeO 산화피막과 결합하여 MgO, ZnO와 같은 산화피막을 형성하게 된다. TEM 사진에서 보는 것처럼, Fe 기판은 결정립이 큰 구조를 가지고 있고, 그 위에 Zn, Mg 증착금속이 입사하기 때문에 기판의 영향을 받아 Zn, Mg의 금속간 화합물인  $MgZn_2$ 의 입자들이 일

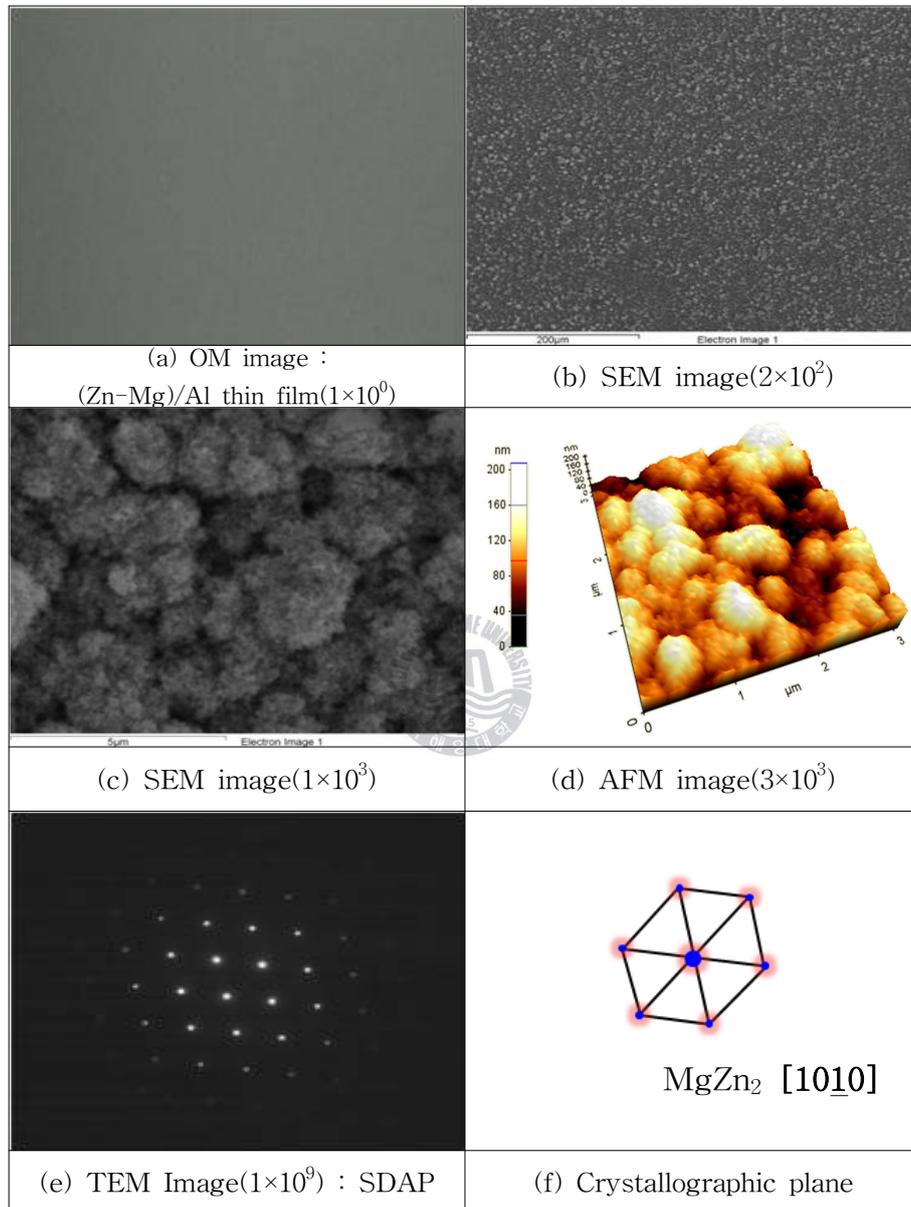
정하지 않는 모양으로 성장하는 것을 알수 있다. 이와 같이 Al 중간층을 삽입하지 않은 Zn-Mg 박막은 막과 기판사이의 경계면에 존재하는 MgO, ZnO 산화피막에 의해 다소 밀착성이 떨어질 것으로 사료되며, 결정입자의 크기가 커지게 되어 상대적 입계의 길이는 감소하게 되어 화학적 활성적인 결합 능력이 저하되어 밀착성은 물론 내식성도 다소 낮아 질것으로 사료된다. 다음으로 **Fig. 6.84**의 (b)는 Fe 기판상에 중간층으로 Al을 삽입하여 제작된 (Zn-Mg)/Al 박막의 단면 몰포로지를 나타내고 있다. Fe 기판상에 증착된 Al중간층은 Fe 기판상에 있는 FeO 산화피막과 결합하여 Al<sub>2</sub>O라는 가스로 비산증발하게 된다. 이와 같은 불균화 반응에 의해 밀착성을 저해하는 산화피막을 대부분 제거할수 있다. 계속적으로 Al 증착입자들이 고속으로 입사하여 Al막이 성장하게 된다. 그러나, Al 표면상에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>라는 치밀하고 견고한 부동태 산화피막이 형성된다. 이러한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 피막에 의해 내식성은 향상될수 있으나, 목적하는 밀착성에는 기대에 못 미치게 된다. 따라서, Zn, Mg을 증착하기 전에 증착된 Al 표면상에 이온 붐바드먼트 클리닝을 실시하여 대부분의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 피막을 제거한다. 그러나 완벽하게 제거할 수 없기 때문에 막 표면에는 산화피막이 잔존하게 된다. 이때, 기판상이 열에너지에 의해 Al의 산화피막인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 다시한번 Al<sub>2</sub>O 가스로 비산하게 된다. 따라서 Al과 Zn, Mg은 강한 금속결합을 형성하여 치밀하고 견고한 막이 형성된다.

또한, 위와 같은 반응에 의해 Al과 Fe 기판은 강한 금속결합을 하게 되어 밀착성이 양호한 상태에 있지만, 재차에 걸친 이온 붐바드먼트 클리닝 작업에 의해 Al 박막의 일부는 제거되어 Fe가 노출되거나, Al 박막 사이에 작은 균열이 발생하게 된다. 이러한 Fe노출과 Al 박막 사이의 균열을 통하여 Fe에 포함된 미량의 C성분이 Al과 화학적 결합을 하게 된다. 기판상에는 바이아스 전압의 인가에 따른 스파타링 효과와 이온 붐바드먼트 클리닝에 의한 열에너지 상승, Zn, Mg의 고속입사에 의한 기판상의 열에너지 상승과 원자이동도 증가 등으로 인하여 기판상에 존재하는 C은 증발하고, Al과 반응하여 탄산알루미늄(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)이 생성되어 핵생성 장소를 공급하게 된다. 이와 같은 탄산 알루미늄은 결정립을 미세화 하는 역할을 하게 된다. **Fig. 6.84**의 (b)에서 보는 것처럼, Fe기판상 위에 검은색의 탄산알루미늄(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)은 핵생성 장소로 공급되고, 그 뒤에 증착금속인 Zn, Mg의 금속간 화합물인 MgZn<sub>2</sub>화

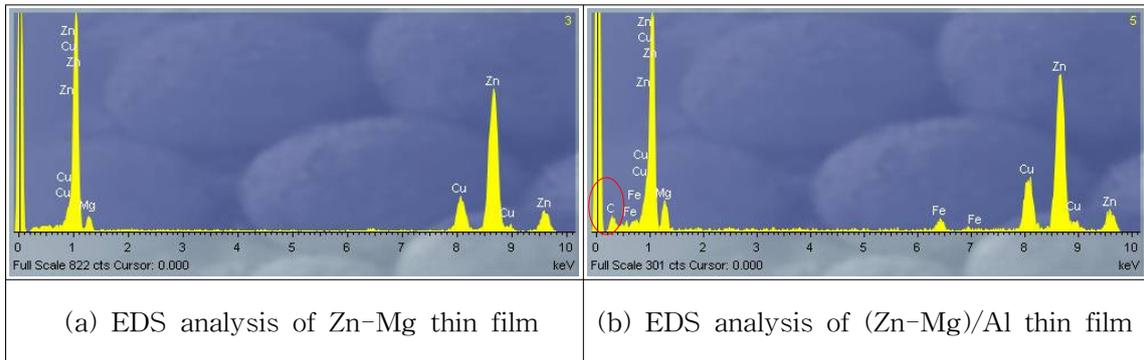
합물이 성장하는 것을 볼수 있다. 단면 사진에서 보는 것처럼 탄산알루미늄( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )의 영향을 받아 Zn-Mg 박막보다 결정립이 작게 생성 및 성장하는 것을 알수 있다. 따라서 밀착성이 Zn-Mg 박막보다 우수하게 나타남은 물론 결정입자의 크기가 감소함에 따라 상대적 결정립계의 길이가 증가된다. 입계는 화학적 활성으로 작용하여 결정입자와 결합하는 능력이 우수하게 된다. 또한, 앞서 XRD 분석에서 설명한 것처럼, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향될수록 높은 에너지에 의한 활성적인 작용으로 밀착성이 양호하게 나타났다. 따라서 이들의 역할을 종합해 보면, 성분적인 측면에서는 막과 기판사이에는  $\text{O}_2$ 의 함량이 낮거나, 없어야 되고, 표면 및 단면의 몰포로지는 결정입자가 작고, 단면은 입상정의 조직이 되어야 하며, 결정구조학적 결정 배향성은 표면에너지가 높은 (002)면이 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 많이 배향되어 활성적인 작용을 해야 되고, 면간격 d값이 증가하고, 막과 기판 사이의 계면에는 Fe 소재상에 C이 증발하므로써 Al과의 새로운 탄산알루미늄( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )가 형성되어 결정립의 생성장소를 제공해 주어야 되며, TEM 분석에 의해 결정핵이 산란되는 정도가 작으면서  $\text{MgZn}_2$  금속간 화합물중, HCP [1210]의 결정핵 보다는 HCP [1010]의 결정핵이 생성될때, 보다 결정립이 작고 양호한 회절 패턴을 나타내었다. 또한, Al 중간층을 삽입하여 제작된 Zn-Mg 박막이 여러 특성 측면에서 양호한 물성을 나타내었다. 따라서, 위와 같은 조건에 의해 제작된 막일수록 밀착성과 내식성이 양호한 것을 알수 있었다. 또한, Mg의 함량 증가와 Ar 가스압의 증가에 따른 흡착인히비터 영향으로 인하여 밀착성과 내식성이 양호해지는 것을 알수 있었다. 이와 같이 가스압의 증가와 Mg 함량 증가와 같은 어느 하나의 변수에 착안하여 그것을 연속적으로 변화시켜 갔을때 상태가 좋아지는 임계현상(critical phenomenon)에 의해 양호한 막을 얻을수 있었다. 따라서, 고밀착성, 고내식성 막을 생산하기 위해 Al 중간층 삽입,  $\text{O}_2$ 와 같은 불순물을 제거, 표면에너지가 높은 (002)면이 많이 배향, Mg 함량, Ar 가스압의 증가,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ 의 핵생성 기지 발생, 결정입자의 감소, 입상정 조직 등과 같은 것을 고려하여 막을 제작함으로써 Zn계 박막의 설계지침과 상업적으로 응용할수 있는 방안을 제시하는 것이 가능하리라 생각된다. 또한, 실험실적인 방법에서 벗어나 대형의 새로운 Zn계 표면처리 강판을 생산할수 있을거라 기대된다.



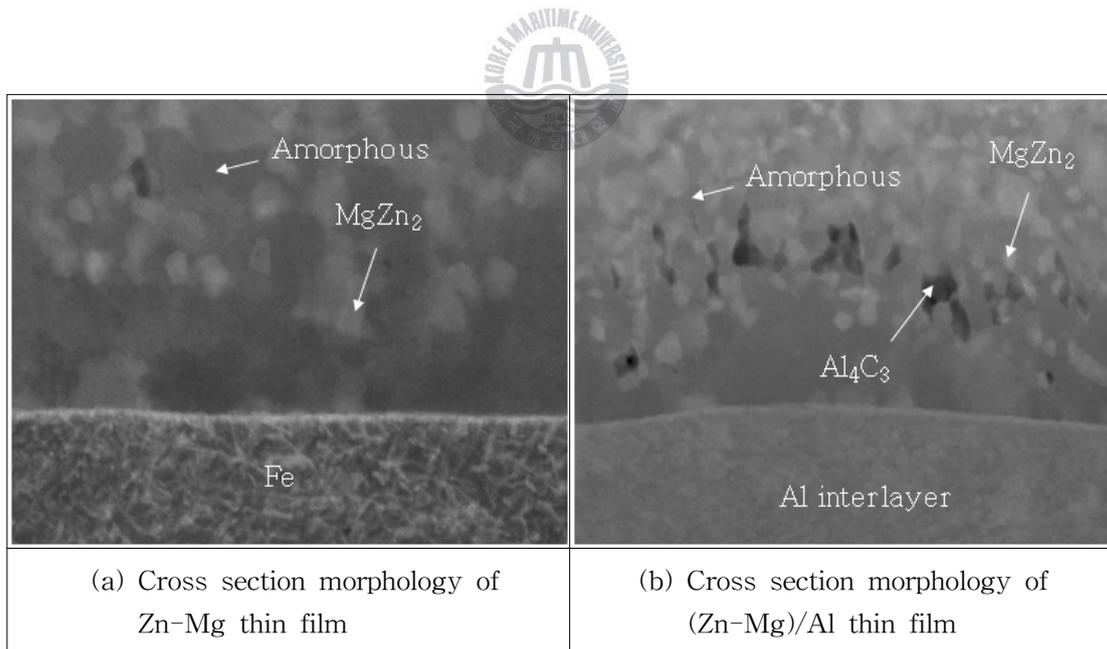
**Fig. 6.81** Analysis on crystalline structure of Zn-Mg thin film



**Fig. 6.82** Analysis on crystalline structure of (Zn-Mg)/Al thin film



**Fig. 6.83** EDS analysis for cross section of Zn-Mg and (Zn-Mg)/Al thin film



**Fig. 6.84** Cross section morphology of Zn-Mg and (Zn-Mg)/Al thin film analyzed by TEM

## 6.4 결 론

지금까지 'Al 중간층 유무별 Zn-Mg 합금 박막의 밀착성과 내식특성'을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Al 중간층 유무에 따른 Zn-Mg계 박막은 Ar 가스압의 증가에 따라 표면의 결정립은 작아지고, 단면은 주상정에서 입상정 형태로 변화하였다. 이것은 Ar 가스의 흡착 및 흡장 효과가 증가하고, 흡착인hib이터로 작용함으로써 핵생성 위주의 막이 형성 되었기 때문으로 사료된다. 이것은 가스압이 증가할수록 Zn계 박막의 피크는 브로딩하게 나타나는 것으로 확인 할수 있었다.

(2) Al 중간층 유무에 따른 Zn-Mg계 박막의 결정배향성은 Ar 가스압의 증가에 따라 표면에너지가 높은 (002)면이 표면에너지가 낮은 (101)면에 비해 상대강도비가 증가하는 것을 알수 있었다. 이것은 가스압 증가에 따라 표면에너지가 높은 (002)면에 Ar 가스가 우선적으로 흡착하게 되는 반면, 표면에너지가 낮은 (101)면은 핵성장이 이루어지게 되어 표면에너지가 높은 (002)면은 면적 점유율이 높게 나타났기 때문으로 사료된다.

(3) 밀착력 테스트 결과, Al 중간층을 삽입한 경우에 제작된 Zn-Mg 박막이 밀착성이 우수하게 나타났다. 이것은 Al 중간층이 기판과 Zn-Mg 박막 사이에서 강한 금속결합을 형성하였기 때문으로 사료된다. 즉, 기판상에서 Al 중간층의 산화피막인  $Al_2O_3$ 가  $Al_2O$ 로 비산 증발함에 따라 Al 중간층은 증착금속인 Zn, Mg과 강한 금속결합이 일어나게 되어 밀착성이 양호하게 되는 것으로 사료된다.

(4) Zn-Mg 박막의 스크래치 압자에 의한 파괴형상을 보면, 크랙 간격이 넓고 압흔 주위에 폭이 넓은 칩핑과 스폐링 현상이 나타났고, 막은 균일하게 파괴되면서 파괴 간격이 큰 인장크랙 형태로 나타났다. Al 중간층을 삽입한 Zn-Mg 박막의 경우는 크랙 간격이 좁고, 압흔 주위에 폭이 좁은 칩핑과 스폐링 현상이 나타났다. 또한 압자에 의한 파괴형상은 파괴 간격이 좁은 등각

크랙 형태로 나타나 Al 중간층이 밀착력을 향상시키는 역할을 한 것으로 사료된다.

(5) 전기화학적 내식특성 평가 결과 Ar 가스압의 증가와 Mg 함량 증가에 따라 내식성은 양호하게 나타났다. 이것은 Ar 가스압 증가에 따른 결정립 미세화와 Mg 함량 증가에 따른  $Zn(OH)_2$ 의 안정화 거동에 의해 내식성이 우수하게 나타나는 것으로 사료된다. 또한, Zn-Mg 박막보다 Al 중간층을 삽입한 경우의 내식성이 더 양호하게 나타났다. 이것은 Al의 희생양극 작용과  $Al_2O_3$  산화피막에 의한 부식지연 효과로 사료된다.

(6) 이와 같은 밀착특성과 내식특성을 비교해 보면, Ar 가스압의 증가에 따라 결정립 미세화와 표면에너지가 높은 (002)면이 높게 나타나 내식특성과 밀착특성이 우수하게 나타났다. 이와 같이 결정립 미세화는 결정립계의 활성화적인 영향으로 인하여 기판과 막사이에 강한 금속 결합을 유지하는 역할을 하며, 입계중심의 치밀하고, 폭넓은 산화피막이 형성되어 내식특성이 우수하게 되는 것으로 사료된다. 또한, Al 중간층을 삽입한 경우에는 밀착특성과 내식특성이 우수하게 나타났다. 이것은 Al의 강한 금속결합 유도과 부동태 산화피막을 장기간 유지하는  $MgAl_2O_4$  부동태 산화피막의 영향 때문으로 사료된다.

(7) (Zn-Mg)/Al 박막의 단면 관찰결과에 의하면 핵성장 입자가 Zn-Mg 박막의 핵성장 입자 보다 작게 형성된 것을 알수 있었다. 이것은 Fe기판상에 존재하는 미량의 C원자가 Al의 균열층 사이로 증발하여  $Al_4C_3$ 라는 탄산 알루미늄을 형성하였기 때문으로 사료된다. 일반적으로,  $Al_4C_3$ 은 결정립을 미세화 시키는 핵으로 작용하여 (Zn-Mg)/Al 박막이 미세화 되는 것으로 사료된다.

(8) 이상의 연구결과를 토대로 Al 중간층을 삽입하여 제작한 Zn-Mg 박막 일수록 내식성과 밀착성이 우수한 막을 제작할 수 있었다. 향후에는 Al 중간층의 두께에 따른 영향과, Al 중간층의 삽입에 따른 Zn-Mg 박막에 있어서 최적의 Mg 함량비를 검토하므로써 Zn-Mg 박막의 기초적인 설계 지침을 제공하고자 한다.

## 〈참고 문헌〉

- (1) Jun Katoh, Jnnji Kawafuku, "Corrosion resistance of vapor-deposited Zinc alloy coated steel sheets", the society of materials science, pp. 125-143, 1996
- (2) S.Nomura, Kobe steel engineering reports, (1989) 3
- (3) S.Suzuki, et al., CAMP-ISIJ, 4(1991) 1601
- (4) F.Yamazaki, et al., CAMP-ISIJ, 4(1991) 1603
- (5)李明勳, 長谷川恭孝, 沖猛雄, 日本金屬學會, Vol.57, pp. 686-687, 1993
- (6)李明勳, "Advanced surface coating techniques using plasma", 韓國船用機關學會誌, Vol.24, p.9, 2000
- (7) J. D. Reimer ; Vac. Sci. Technol., A2, p.242, 1984
- (8) 日本金屬學會編 ; 薄膜·微粒子의 構造와 物性, p.363
- (9) E.Mattson, Mater. Perform., Vol.21, p.9, July 1982
- (10) B. Chapman, "Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching", A Wiley-Inters Science Publication, pp. 374-376
- (11) L. I. Maissel and R. Glang Ed., "Handbook of thin film technology, special pattern-formation techniques", McGraw-Hill Book Co., pp.
- (12) 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
- (13) 王東冬, 村田英昭, 沖 猛雄, "表面技術", p.382,1990
- (14) J. D. Reimer, J. Vac. Sci. Technol., A2, p.242, 1984
- (15) M. J. Verkerk and W. A. M. C. Brankaert, "Thin Solid Films". p.77, 1986
- (16) R. V. STUART, "Vaccum Technology, Thin Films, and Sputtering", Academic Press, 1983
- (17) B. Rashkova, "Precipitation processes in a Mg-Zn-Sn alloy studied by TEM and SAXS", material science and engineering A 494, pp. 158~165 (2008)
- (18) B. Mordike, T.Ebert, Mater. Sci. Eng. A 302 (2001) 37.
- (19) R. Decker, Adv. Mater. Process. 9 (1998) 31.

## 제 7 장 총괄 결론

강기판에 코팅된 Zn계 PVD 박막의 구조 및 물성에 미치는 중간층의 영향에 따라 막 형성 메카니즘, 밀착특성과 내식특성과의 상호 관계를 규명해 보았다. 먼저, 진공증착법에 의해 Al 중간층 유무에 따라 제작한 Zn-Mg 박막을 제작하여 기판과 막사이에 존재하는 O<sub>2</sub>의 영향이 밀착성과 내식성에 미치는 관계를 검토하였고, Zn-Mg 박막의 밀착성 향상을 위해 Al 중간층을 삽입하여 막형성 메카니즘과 밀착성과 내식성에 미치는 상호 관계를 규명하여 보았다. 또한, DC 스퍼터링법에 의한 방법으로 Al 중간층 유무에 따라 제작된 Zn계 박막을 제작하여 이들의 표면 및 단면의 물포로지와 결정구조학적 결정배향성과의 상호 관계를 해석하였으며, 또한 이들의 물포로지와 결정배향성이 박막의 밀착성과 내식성에 미치는 영향을 분석함으로써 고밀착성, 고내식성의 Zn계 박막의 설계 지침을 제공함은 물론 연구실적인 개념에서 벗어나 Zn계 표면처리장판이 대형 파일럿 시스템에 의한 양산으로 이어져 그 응용폭이 적용될 것으로 사료된다. Zn계 박막의 형성 메카니즘 해석, 밀착성과 내식특성과의 상호관계에 대한 연구결과를 총괄하면 다음과 같다.

(1) Al 중간층을 삽입하지 않은 Zn-Mg 박막에 있어서는 Fe 기판상에 O<sub>2</sub>가 흡착하여 FeO 산화피막이 형성되고, Zn, Mg와 같은 증착금속을 입사하게 되면 MgO, ZnO와 같은 산화피막이 형성하게 된다. 이러한 산화피막에 의해 Zn-Mg 박막은 불안정한 금속결합이 형성되어 밀착성과 내식성이 좋지 않게 나타나는 것으로 사료된다.

(2) O<sub>2</sub>의 유무에 따라 제작된 Zn-Mg 박막에 있어서 Al 중간층을 삽입한 경우에는 Fe 기판상에 O<sub>2</sub>가 흡착하여 FeO 산화피막이 형성된다. 이러한 FeO 산화피막 위에 Al 입자가 입사하게 되면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가스로 비산증발하게 된다. Al의 불균화 반응(disproportionation reaction)에 의해 Al과 Fe기판은 강한 금속 결합이 형성된다. 그러나, 증착금속인 Zn-Mg가 증착전 Al 표면에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막이 형성되고, 열에너지에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가스로 다시 비산증발하게 된다. 따라서, Fe기판과 Al의 강한 금속결합과 Al과 Zn-Mg의 강한 금속

결합으로 인하여 밀착성과 내식성이 향상되는 것으로 사료된다.

(3) Zn계 박막의 막형성 물포로지 관계를 살펴보면 Ar 가스압 증가에 따라 결정입자의 크기는 미세화 되는 경향을 나타냈다. 이것은 Ar 가스가 흡착인hibiter로 작용하여 표면에너지가 높은 (002)면에 우선적으로 흡착하게 되고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면은 Zn, Mg의 증착입자가 흡착하게 되어 결정성장을 하게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면의 면적 점유율이 증대하게 된다. 따라서 핵성장 보다는 핵생성 위주의 막이 형성되므로 결정입자는 미세화 되는 것으로 사료된다.

(4) 또한, Mg 함량 증가에 따라 결정입자의 크기는 작아지는 경향을 나타냈다. 이것은 Mg이 증착금속의 일부분이기는 하지만, Ar 가스와 같이 흡착인hibiter로 작용하여 증착막의 주 증착금속인 Zn와  $MgZn_2$ 와 같은 금속화합물의 결정성장을 방해하는 역할을 하고, 결정핵 생성이 활발하게 진행되어 결정립이 미세화 되는 것으로 사료된다.

(5) 이들의 밀착특성을 살펴보면, Al 중간층을 삽입하지 않는 경우의 Zn계 박막은 스크래치 압자에 의한 압흔의 박리폭은 크게 나타났다. 또한, 박막주위의 박리폭은 크게 나타나면서 막내부의 파괴 형상은 막과 계면사이의 박리를 의미하는 박막의 탈착(adhesive failure, 응착)형태를 보여 밀착성이 떨어지는 것으로 나타났다.

(6) 반면, Al 중간층을 삽입한 경우에는 가스압 증가에 따라 결정입자의 크기의 감소와 더불어 박리폭도 감소하는 경향을 나타냈다. 이때, 막의 파괴형상을 살펴보면, 막 주위에 칩핑과 스폐링 현상이 작게 발생하고, 막내부의 크랙 간격이 좁은 등각크랙 형태로 나타나는 박막내부의 파괴형태인 (cohesive failure, 점착)로 나타나 밀착성이 양호하게 나타났다.

(7) Al 중간층을 삽입하지 않은 Zn계 박막의 내식특성은 기관위에  $MgO$ ,  $ZnO$ 와 같은 산화피막에 의해 밀착성 불량은 물론 내식성이 불량하게 나타났

다. 그러나, Al 중간층을 삽입하여 제작한 Zn계 박막의 경우는 가스압과 Mg 함량 증가에 따라 잔류가스의 흡착인hibit역할에 의해 증착막에 대한 흡착과 흡장이 증대되어 핵성장보다는 핵생성이 활발하게 되어 결정입자의 미세화에 따른 결정입계의 활성화 반응으로 인하여 내식성이 향상됨은 물론 밀착성도 향상되는 것으로 나타났다.

(8) (Zn-Mg)/Al 박막의 내식특성은 Zn, Mg, Zn-Mg 박막보다 우수하게 나타났다. 이것은 증착금속 입자인 Mg이 Zn에 대해 비(active)한 금속으로서 Zn를 희생양극적으로 방식한다. 그리고, Zn는 금속간 화합물인  $MgZn_2$ 에 대해 비하므로  $MgZn_2$ 을 보호하게 된다. 이와 같이 Al 중간층이 삽입된 Zn-Mg 박막은 Al이 용해하기 전에 Zn, Mg과  $MgZn_2$ 의 상호작용에 의해 박막을 보호하고, 박막 표면에  $Mg(OH)_2$ , MgO,  $Zn(OH)_2$ , ZnO와 같은 산화피막이 형성된다. 다음으로 수용액에서 Zn-Mg 박막에 균열과 부식이 발생하여 Al 박막이 노출되면  $Al_2O_3$ 산화피막이 형성되어 박막을 보호하게 된다. 그리고,  $Zn^{2+}$ 이온은  $Cl^-$ 성분 등과 결합하여 시몬콜레라이트( $Zn_5(OH)_6Cl_2 \cdot H_2O$ )의 부식생성물이 형성되어 Zn-Mg 박막을 보호하게 된다. 또한, Al은  $Al^{2+}$ 이온으로 용출되어  $Mg^{2+}$ 이온과 결합하여  $MgAl_2O_4$ 라는 치밀한 부동태 산화피막이 형성되고,  $Al(OH)_3$ 의 부식생성물로 인하여 멀티방식이 이루어 지게 된다.

(9) (Zn-Mg)/Al 박막의 단면 분석결과 C성분과 Al이 결합된  $Al_4C_3$  화합물이 검출되었다. 이것은 결정핵 생성의 기지로 작용하여, Zn-Mg 박막보다 미세한 조직이 형성됨은 물론 밀착성과 내식성을 향상시키는 요인으로 작용하였다.

(10) Al중간층 유무에 따라 제작된 Zn계 박막의 형성 메커니즘은 물론 밀착성 및 내식성의 상관관계를 해석을 통하여 Al 중간층의 유효성을 해명하고, Zn계 코팅재료 제작에 대한 기초적인 설계 지침을 제시 가능하였다.

(11) 향후에는 Al 중간층과 더불어 Mg/Zn 첨가비의 영향은 물론 Zn-Al, Zn-Al-Mg 합금 등의 다양한 실험-분석을 통하여 최적의 밀착성과 내식성을 갖는 Zn계 막재료의 조건을 정립하는 것이 필요할 것으로 사료된다.