

工學碩士 學位論文

Mg 合金素材에 이온플레이팅한 Zn 薄膜의  
電氣化學的 特性

Electrochemical Characteristics of Zn Thin Films on Mg Alloy  
Substrates Prepared by Ion Plating Method

指導教授 李 明 勳

2005年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

金 永 鍾

工學碩士 學位論文

Mg 合金素材에 이온플레이팅한 Zn 薄膜의  
電氣化學的 特性

Electrochemical Characteristics of Zn Thin Films on Mg Alloy  
Substrates Prepared by Ion Plating Method

指導教授 李 明 勳

2005年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

金 永 鍾

本 論文을 金永鍾의 工學碩士 學位 論文으로 認准함

主審 工學博士 文 慶 萬 印

副審 工學博士 金 基 俊 印

副審 工學博士 李 明 勳 印

2004年 12月 21日

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

金 永 鍾

# 목 차

## Abstract

제 1 장 서론 .....	1
제 2 장 기본 이론 .....	4
2.1 표면코팅처리 기술의 분류 .....	4
2.2 플라즈마를 이용한 표면코팅처리 .....	5
2.2.1 플라즈마 기초 .....	5
2.2.2 CVD (Chemical Vapour Deposition, 화학 증착법) .....	9
2.2.3 PVD (Physical Vapour Deposition, 물리 증착법) .....	10
2.3 글로 방전과 스퍼터링 .....	24
2.3.1 글로 방전 .....	24
2.3.2 스퍼터링 .....	26
2.4 표면과 표면반응 .....	32
2.4.1 금속의 표면 .....	32
2.4.2 분자의 흡착 .....	36
2.4.3 산화와 환원 .....	40
2.4.4 금속의 부식 .....	47
2.5 박막 .....	56
2.5.1 박막의 정의 .....	56
2.5.2 박막의 특징 .....	57
2.5.3 박막의 형성 .....	58
제 3 장 실험방법 .....	70

3.1 실험 장치 .....	70
3.2 시험편의 준비 .....	73
3.3 Zn 박막의 제작조건 .....	74
3.4 Zn 박막의 특성 분석 및 평가 .....	74
3.4.1 Zn 박막의 물포로지 관찰 .....	74
3.4.2 Zn 박막의 결정구조 분석 .....	75
3.4.3 Zn 박막의 전기화학적 내식특성 평가 .....	76
<b>제 4 장 실험결과 및 고찰 .....</b>	<b>80</b>
4.1 Zn 박막의 물포로지 관찰 .....	80
4.1.1 Ar 가스 도입에 의한 물포로지 변화 .....	81
4.1.2 N <sub>2</sub> 가스 도입에 의한 물포로지 변화 .....	91
4.2 Zn 박막의 결정배향성 분석 .....	98
4.2.1 Ar 가스 도입에 의한 결정배향성의 변화 .....	99
4.2.2 N <sub>2</sub> 가스 도입에 의한 결정배향성의 변화 .....	107
4.3 Ar 및 N <sub>2</sub> 가스의 흡착 및 흡장에 의한 Zn 박막의 형성관계 고찰 .....	111
4.4 Zn 박막의 전기화학적 내식특성 평가 .....	123
<b>제 5 장 결론 .....</b>	<b>142</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>144</b>

**Electrochemical Characteristics of Zn Thin Films on Mg Alloy  
Substrates Prepared by Ion Plating Method**

**Young-Jong, Kim**

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

**Abstract**

Recently, mechanical materials are requested to have the properties of higher hardness, little wear, strong corrosion resistance, excellent quality and decoration with gradual development of industries.

In order to possess these properties, many kinds of material surface modification methods have been introduced and applied to the surface of bulk materials.

Magnesium is the lightest metal among all structural metals(35% lighter than aluminium) and has a good strength-to-weight ratio, vibration resistance and EMR shield. Moreover, it is plentiful element, consisting 2.7% of earth crust and 0.13% of major source in ocean. However, magnesium has not been applied as much as aluminum because of its poor corrosion resistivity in most of all environments. Recent tendency in electronics and mechanical engineering fields, aiming for high performance and energy savings, requires the material to be light weight. Furthermore, new materials usually mean new bulk materials in the traditional

materials development. If a new surface coating technique can be developed to improve its corrosion resistivity, magnesium will be a new candidate in various fields applications.

In general, light metals, including magnesium, are difficult to plate using conventional coating techniques such as chemical or electrochemical processes. This is due to the presence of a easily-formed oxide layer. In order to limit oxidization during coating, vacuum deposition techniques can be used as an alternative to conventional techniques operating in wet or dry conditions. It is well known that coated films, particularly those deposited by plasma-assisted vacuum coating technique, are usually quite different from the bulk material in their structures and properties. For this reason, the plasma-assisted techniques, physical vapor deposition such as sputtering method, has spreaded in various industrial applications. However, few studies have been reported dealing with magnesium with new techniques.

In this work, Zn thin films were prepared on the magnesium alloy(AZ91D) substrate by environmental friendly coating technique, i.e. thermo-electron activated ion-plating method. The influence of gas pressure and substrate bias voltages on the crystal orientation and morphology of the films was investigated by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy(SEM). In addition the effect of crystal orientation and morphology of the Zn thin films on corrosion behavior was evaluated by electro-chemical anodic polarization tests in deaerated 3% NaCl solution.

From the experimental results, all the deposited Zn films showed obviously good corrosion resistance compare to the substrate of AZ91D. It was observed that the morphology of Zn film was changed from columnar to granular structure with gas pressure. The morphology of the films was influenced not only by gas pressure but also by bias voltage. The effect of increasing bias voltage was similar to that of decreasing gas pressure. The influences of gas pressures and bias voltages can be explained by applying the effects of adsorption and occlusion. Finally, it was concluded that the properties of Zn films can be improved greatly by controlling the crystal orientation and morphology with effective use of the plasma ion plating technique.



## 제 1장 서론

최근 인류는 사회가 성숙되고, 인구가 증가함에 따라, 사용가능한 에너지 자원의 고갈로 인해 자원의 효율적인 이용을 향상시키는 데 관심이 고조되고 있다. 이에 따라 세계 각국은 새로운 에너지 자원, 기존 에너지 자원을 더욱 경제적이고 효율적으로 사용하기 위한 각종 노력을 기울이고 있다. 특히, 운송 분야에 사용되고 있는 많은 양의 에너지를 줄이기 위해 자동차, 항공기, 기차 등의 운송 수단의 무게를 줄인 경량 구조 재료의 개발이 필요하게 되었다. 또한, 생산의 경제성뿐만 아니라 재료의 생산과 제작과정에서 발생하는 매연 물질과 폐기물 등의 환경적 영향과 생태적 요인에 의해 수명 사이클에 대한 고려가 점점 중요하게 부각되고 있다. 따라서 최근 기술선진국에서는 마그네슘(Magnesium, 이하 Mg)을 이용한 제품개발에 대한 관심이 집중되고 있으며 그 수요 또한 점차로 증가하고 있는 추세이다<sup>1~2)</sup>.

Mg은 1808년 H. Davy에 의해 발견된 은백색의 비철금속이고, 비중이  $1.74\text{g/cm}^3$ (Al의 2/3, Fe의 1/4, 아연의 1/3)로 실용금속 중 가장 경량인 은백색의 금속으로 비강도(Fe의 약 1.5배), 내력, 치수안정성, 절삭가공성(Al의 2/3, Fe의 1/10), 내찍힘성, 방진성 및 전자과 차폐성 등의 우수한 특성을 갖고 있다. 또한, 이것은 저렴한 비용으로 100% 재활용이 가능한 미래의 환경 친화적인 소재로 알려져 있다. 더구나 Mg은 자원적으로도 자연계에 유리(遊離)된 상태로 산출되지 않지만, 지각내 존재 비중량이 약 1.93 mass%로서 나트륨(Na), 칼륨(K)에 이어 제 8위를 차지하는 금속이다. 또한, 이것은 해수 중에서는 가용성 염류의 금속원소로서 나트륨 다음으로 많이 함유되어 있고, 그 양이 약 1,300mg/L에 이를 정도로 매우 풍부하다. 그러므로 Mg은 이러한 장점으로 인해 우주항공, 자동차, 선박, 전자 등의 산업분야에서 적용하고

있음은 물론, 응용확대에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 이 Mg 은 급증하는 수요에도 불구하고 모든 환경에서 내식성이 취약하다는 단점을 가지고 있어 마그네슘 중심의 단독재료로써 사용하는데 많은 한계를 갖고 있다<sup>3~4)</sup>. 그래서 최근에는 Mg의 내식성 향상을 위해서 여러 가지 금속을 주로 크로메이트 화성처리나 양극산화와 같은 습식 도금법을 사용하고 있다. 그러나 이와 같은 표면처리를 한 막은 공정상의 어려움으로 인해 불량률이 많고 또한 생성된 막 자체도 다소 불균일하고 치밀하지 않기 때문에 내구성이 충분하지 않은 실정에 있다. 더구나 이러한 습식 표면처리에 의한 막제작 방식은 환경오염 등의 근본적인 문제점을 갖고 있는 것이 현실이다. 따라서, Mg의 내식성 향상을 위한 표면처리로서 보다 환경 친화적이고 우수한 재활용 특성의 요구에 충족할 수 있는 방법이 필요하게 되었다. 또한, 최근에 Mg의 내식성을 저해시키는 것으로 알려져 있는 Fe, Cu, Ni, Co 등의 원소를 저감시킨 고순도 Mg이 용이하게 제조되어, 비교적 저렴한 가격에 공급됨에 따라서 궁극적으로 환경오염에 문제가 되지 않는 PVD(Physical vapor deposition)법과 같은 건식 표면처리의 도입도 적극적으로 검토하여 그 응용을 부분적으로 시도하고 있다<sup>6)</sup>. 이 방법의 특징은 습식 도금법에 비해 보다 얇고, 고기능을 가진 균일한 박막을 성막 할 수 있고, 더욱이 종래의 습식 표면처리에서는 성막 할 수 없는 물질(세라믹스, 금속간 화합물 등)을 성막 하여 그 결정성을 제어할 수 있는 점이 있다.

건식 표면처리법 중에서 PVD법의 잇점을 기술하면 다음과 같다.

- 1) 코팅 재료 선택 자유도가 지극히 넓다. 금속, 합금, 금속간 화합물, 세라믹스, 유기 화합물까지도 성막 가능하다.
- 2) 기판 온도가 비교적 저온이기 때문에 기판 재료의 선택 자유도도 지극히

넓다. 예를 들면 플라스틱과 같은 재료에도 성막 할 수 있다.

3) 진공을 이용하기 때문에 막에 대한 불순물의 혼입이 적어 고순도의 막을 얻을 수 있고, 밀착성이 양호하다.

4) 성막 파라메타를 변화시키는 것으로 막 형성제어가 용이하다.

5) 습식법에 비해 무공해화가 용이하다.

6) 공정의 연속화나 복합화 등의 프로세스 설계가 용이하다<sup>5)</sup>.

따라서 본 연구에서는 이와 같이 많은 잇점을 가진 PVD법 중의 하나인 열전자 활성화형 이온플레이팅 프로세스에 의해 마그네슘 소재상에 우수한 내식성을 부여할 목적으로 아연 코팅막에 대한 제작을 시도하였다. 또한 Ar 및 N<sub>2</sub> 가스압, 바이어스 전압과 같은 제작조건에 따라 변화하는 생성 Zn막의 물포로지(Morphology)나 결정배향성(Crystal orientation)의 형성관계를 증착 열에너지에 의한 확산이동도(Migration) 뿐만 아니라, 증착성분의 가스 입자에 의한 흡착 인히비션(Adsorption inhibition)효과 및 흡장(Occlusion)의 관점에서 관찰하였다. 그리고 이들 Zn 박막의 물포로지나 결정배향성의 변화가 전기화학적 내식특성에 미치는 영향을 고찰함으로써 그 박막의 형성기구 및 특성관계를 해명하고자 하였다.

이상의 실험연구를 통하여, 프로세스상 최적조건을 결정·제어함으로써 아연 표면코팅재료의 설계에 대한 기초지침을 제시하고자 하였다.

## 제 2장 기본이론

### 2.1 표면코팅처리 기술의 분류<sup>7)</sup>

고성능 재료의 표면개질기술 중에 재료의 박·후막 표면처리 방법은 Table 2.1에 나타내는 것과 같이 크게 분류 할 수 있다.

Table 2.1 Classification of material surface coating methods

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

## 2.2 플라즈마를 이용한 표면코팅처리

### 2.2.1 플라즈마의 기초<sup>8~14)</sup>

#### 1) 플라즈마의 정의

플라즈마 (Plasma)라는 단어는 네온 가스 등의 진공방전의 연구 과정에서 랭뮤어가 이용한 것이다. 진공방전 중의 양광주(Positive column) 영역은 이온과 전자가 거의 같은 밀도로 분포하고, 전기적으로는 거의 중성상태이다. 이 영역은 보통 기체에는 없는 흥미 깊은 중요한 성질이 있기 때문에 플라즈마라는 새로운 명칭이 생기게 되었다. 현재 일반적으로 플라즈마는 양의 전기를 갖는 입자와 음의 전기를 갖는 입자가 거의 동일한 밀도로 존재하고, 전체적으로는 전기적으로 거의 중성상태로 있는 입자집단으로 정의되고 있다. 따라서, 고체, 액체, 기체의 3상태에 더하여 제4의 상태로 분류를 하고 있다. 플라즈마에는 대부분 중성입자 중에 중성입자의 일부가 전리하는 약전리 플라즈마와 모두 전리하여 이온과 전자로 나누어진 완전전리 플라즈마가 있다. 박막기술에서는 약전리 플라즈마를 이용하는 것이 가장 많다.

공업적으로 이용하는 플라즈마는 불활성 기체 가스와 반응성 가스를 일정한 진공상태로 유지한 금속 혹은 유리 용기(진공용기, 챔버) 내에 유도된 방전가스 플라즈마이다. 플라즈마는 용기 내에 설치한 전극 사이에 인가하는 직류전계, 고주파전력, 마이크로파 전력 등에 의해 가속된 전자와 가스분자의 충돌전리를 이용하여 생성된다. 플라즈마 생성 방식에 따라 고주파 플라즈마, 마이크로파 플라즈마 등으로도 불린다. 플라즈마 중에는 이온, 전자 외에 여기상태의 원자, 분자 혹은 분자의 해리에 의해 생긴 중성의 활성종(라디칼)등이 존재하고 있다. 또한 여기된 원자와 분자가 기저상태로 돌아가는 과정(순화)에서 원자고유의 발광이 생긴다. 게다가, 이온과 전자의 재결합이

플라즈마 중이나 용기 벽에서 발생한다. 플라즈마는 전리와 재결합이 평형상태로 있는 입자집단으로 있다.

## 2) 플라즈마의 온도

플라즈마 내에 기체분자(원자), 이온, 전자는 서로 충돌하면서 운동하고 있다. 이온과 전자는 기체분자의 열운동보다 큰 운동에너지를 전기에 의해 얻는 것이 가능하지만, 다른 입자와의 충돌에 의해 운동에너지가 교환되어 어떠한 정상상태로 된다. 이 분포를 Maxwell-Boltzmann 분포라 하고, 정상상태에서는 평균 운동에너지에서 온도(전자온도, 이온온도, 기체온도)를 정의하는 것이 가능하다. 즉, 이온과 다른 입자(원자, 분자)와의 탄성충돌에 의한 운동에너지의 교환이 크게 되고, 전자와 다른 무거운 입자(원자, 분자, 이온)의 탄성충돌에 의한 운동에너지의 교환은 작아진다. 따라서 단위시간당의 충돌회수가 작은 경우(저압력)에는 정상상태에 있기 때문에 전자의 평균운동에너지는 높게 얻어지고, 다른 무거운 입자의 평균운동에너지와 일치한다. 즉, 전자와 이온 온도와 기체분자와의 사이에 열적인 평균이 성립하지 않는 상태의 플라즈마를 “비열평균 플라즈마”라고 불린다. 이 플라즈마는 전자온도 ( $T_e$ )  $\gg$  이온온도 ( $T_i$ )  $\approx$  기체온도 ( $T_n$ )의 상태이고, 기체온도가 저온(실온정도)이기 때문에, “저온플라즈마”라고도 부른다. 공업적으로 이용되는 대부분의 플라즈마는 이와 같이 비열평형 플라즈마(저온 플라즈마)이다. 플라즈마 중의 전자와 이온의 온도는 평균 운동에너지 ( $k_B T$ )로 나타내는 것이 많고, 그 단위는 eV가 이용된다. 온도의 단위 (K)와의 대응관계는,

$$1eV = 1.602 \times 10^{-19} / 1.38066 \times 10^{-23} (J/K) = 11,600K \quad \text{-----} \quad (2.1)$$

로 일반화 되어있다. 박막기술에서 이용되는 플라즈마의 전자온도는 수 ~ 10eV 정도로 있다.

압력을 높게 하면(아크방전), 단위시간당의 충돌회수가 많게 되고, 전자와 다른 무거운 입자 사이에서도 운동에너지가 충분하게 교환 되어, 전자온도와 기체온도, 이온온도가 거의 동등한(열평형 플라즈마)의 상대로 된다.

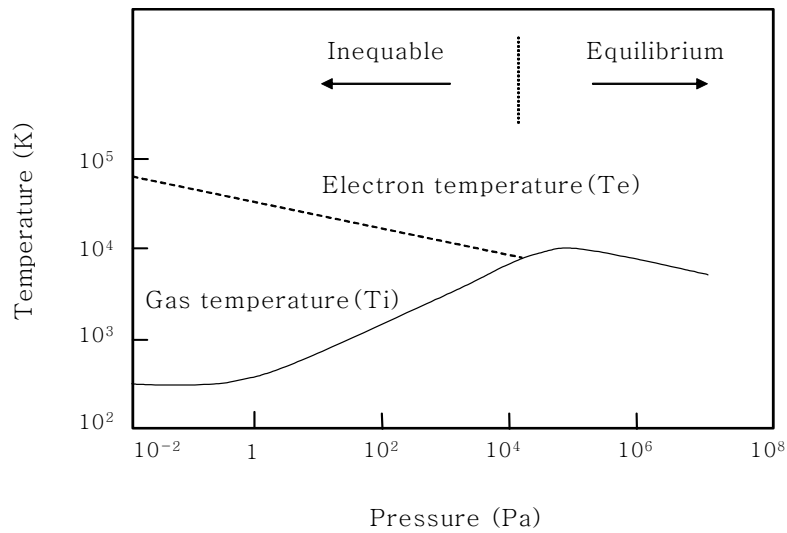


Fig. 2.1 Relation of pressure and temperature at plasma

Table 2.2 Division of glow plasma

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

### 3) 플라즈마의 전위

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

### 4) 플라즈마 효과

플라즈마 내의 이온은 물질고유의 성질과 함께 운동에너지, 운동량, 전하를 기관에 가속시킨다. 따라서 막형성을 행하는 이온이 갖는 운동에너지는 막형성의 초기단계에서 핵생성, 핵성장, 핵의 응집작용을 촉진하는 효과가 있다. 어느 정도까지 가속전압을 증가하면, 기관상에서 핵밀도가 증가하는 효과가 크게 된다. 또한, 이온 운동에너지의 효과로써 스퍼터효과(표면청정효과, 에칭효과, 부착력증가와 결정성, 배향성, 몰폴로지의 변화개선)로 물리증착(0.1~0.5eV)이나 화학적증착(1~8eV)이 되는 표면에 적당한 입사 에너지를 선정하여 표면의 손상을 적게하고 청정화하는 것이 가능하다. 이와 같은 적당한 이온 충돌은 결정핵생성, 성장을 촉진하고, 막형성의 초기단계에 효과적으로 작용한다. 즉, 핵생성과 성장에 주는 효과(핵생성, 핵성장, 핵의 응집, 성장 배향성, 몰폴로지)로써 이온주입효과가 있고, 가열효과(결정배향성, 몰폴로지, 화학반응의 촉진, 확산성)로는 이동효과(표면이동, 확산효과, 결정성효과)가 가능하게 된다. 이온의 효과로는 화학반응의 촉진(산화막, 질화막, 탄화막, 붕화막, 실리사이드막등, 반응성, 성막의 저온화)등이 있고, 높은 전자 온도의 효과는 약한 표면에서 전자효과에 의해 반응, 석출, 막 제작에 양극의 효과가 있다.



### 2.2.2 CVD (Chemical Vapour Deposition, 화학 증착법)

CVD는 코팅하려고 하는 재료의 구성원소를 포함한 단체 또는 화합물 한 종류 이상의 원료가스를 기판표면에 공급해서 기상(gas phase)중 화학반응에 의해 막을 제작하는 방법이다. 즉, 원료가스를 반응실에 집어 넣고 열, 플라즈마 또는 빛의 작용에 의해 반응을 일으키게 한다. 이러한 CVD는 화학반응을 일으키는 에너지의 방식에 따라 크게 열 CVD, Plasma CVD 및 광 CVD로 분류한다<sup>15)</sup>.

#### 1) 열 CVD

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

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

#### 2) 플라즈마 CVD

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

### 3) 광 CVD

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

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

#### 2.2.3 PVD (Physical Vapour Deposition, 물리 증착법)

일반적으로 PVD는 세가지의 기본적 피복법이 있는데 진공증착, 스퍼터증착, 이온플레이팅이 그것이다. 이 세가지 기본법은 각각의 특징을 개선하거나, 보충하여 목적에 맞는 성막조건을 얻기위해 여러가지 방법이 이용된다. 간단한 물리증착, 특정의 가스(반응성 가스와 금속성가스)를 반응시켜, 합금과 화합물을 증착시키는 반응성 PVD 프로세서 등, 여러 가지 개량 프로세스가 개발되어 있고, 반응성 진공증착, 반응성 스퍼터, 반응성 이온플레이팅 등이 있다. 진공증착법 이외의 두 개의 기본방법은 플라즈마를 적극적으로 이용한다. 즉, 이온과 활성입자를 이용하여 밀착력 등이 향상된다.

PVD의 기초 프로세스는 증발과 증착에 있고, 이 프로세스의 공정 및 이것에 대하여 각종 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, 스퍼터 증발법이나 이온화(플라즈마화), 바이어스 전압 인가하므로써 박막 성질을 개선하는 것이다.

PVD의 큰 특징은 저온에서 증착이 양호한 피막을 얻을 수 있고, 대단히 많

은 종류의 피막성막이 기관에서 이루어지고, 합금, 화합물과 복합화합물의 피막생성이 가능하며, 습식도금 방식에 비해서 환경문제가 발생하지 않는다. 이러한 특징을 갖는 PVD의 기초적 사항은 다음과 같다.

## 1) PVD의 기초사항<sup>11), 16)</sup>

### (1) 원자와 분자

물질이 증발할 때 일반적으로 액체상태를 거쳐서 원자 혹은 분자의 형태로 기체가 된다. 액체 표면에서 공기 중으로 날아간 분자들은 모든 공간에서 공기분자와 충돌하게 된다. 이 분자들의 크기, 간격, 운동 등에 대한 상태를 알기 위해서는 어떤 정수를 이용하는 계산이 필요하다.

원자는 분자껍질로 둘러싸인 원자핵으로 이루어져 있고, 원자핵은 핵자라고 불리는 양자와 중성자로 되어있다. 원자의 원자량이나 분자의 분자량은 원자·분자의 핵자 평균수를 나타내고 있으며, 원자핵 중 양자수는 핵을 둘러싸고 있는 전자수와 동등하다. 일반적으로 전자는 껍질을 만들고 있는 궤도에 있거나 어떤 에너지상태 또는 어떠한 에너지 레벨에 있다.

분자는 두 개 혹은 그 이상의 원자로 되어있고, 그들 원자끼리는 최외각전자를 공유하는 전자를 갖고 있다. 이것을 물분자에 적용하면 화학식  $H_2O$ 로 나타내는 것과 같이 서로 결합한 두 개의 수소원자와 한 개의 산소원자로 이루어져있다. 수소원자는 한 개의 핵자(양자)로 되어 있는 핵과 원자의 외각구조를 이루는 한 개의 전자로 이루어져있다. 또 산소원자는 16개의 핵자와 외각구조를 이루는 8개의 전자로 이루어져 있다. 따라서 물의 분자량은 수소 원자량 1 두 개와 산소원자량 16의 합인 18이 물의 분자량이 된다. 분자량에 핵자의 질량( $1.66 \times 10^{-24}g$ )을 곱하면, 물분자의 질량(중량)을 그램 단위로 나타낼 수 있다.

공기가 질소나 산소, 아르곤, 수증기 및 미량의 기타 기체로 이루어져 있으므로 실제로는 분자량은 존재하지 않지만, 이것들의 평균값을 갖는 분자량을 이용하고 있다. 액체 표면에서 날아든 분자량 18의 물분자는 그보다 60% 무거운 공기분자와 충돌하기 때문에 물분자의 정면에서 공기분자에 충돌할 때에는 물의 표면에 다시 튀겨서 액상으로 되돌아 온다. 산소의 원자량(16)과 분자량(32)을 비교하면 산소분자는 2개의 산소원자로 되어 있는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 질소분자도 2개의 질소원자로 되어 있지만, 아르곤과 같은 불활성가스는 분자를 만들지 않고 원자의 형태로 존재하고 있는 것이다.

## (2) 분자의 직경과 기체분자간의 거리

분자의 질량으로부터 상대적인 크기에 대하여 고찰하여 본다. 우선 물분자의 실제 질량을 구하면,  $18 \times 1.66 \times 10^{-24} \text{g}$  즉  $2.99 \times 10^{-23} \text{g}$ 으로 대단히 작다. 한 분자의 질량이  $2.99 \times 10^{-23} \text{g}$ 이기 때문에 1g의 물중에는  $1 \div 2.99 \times 10^{-23} \text{g} = 3.34 \times 10^{22}$ 개의 매우 많은 물분자가 있다.  $2\text{H}_2\text{O}$ 를 생각하면, 1g의 물이 액체상태인 경우,  $3.34 \times 10^{22}$ 개의 물분자가  $1 \text{cm}^3$ 의 체적을 차지하게 된다. 고상이나 액상에서는 모든 원자나 분자는 서로 이웃하여 직접 접하고 있다고 생각할 수 있다. Fig. 2.2에 나타내는 것과 같이 원자나 분자를 고체나 액체의 작은 방을 한 개씩 차지하는 구(球)라고 생각하고 물분자를 공간이 작은 방에 분배하면, 한 개의 물분자가 차지하는 체적은 물의 밀도가  $1 \text{g/cm}^3$ 이므로  $2.99 \times 10^{-23} \text{cm}^3$ 이고, 그 입방체의 한변은  $3.10 \times 10^{-8} \text{cm}$ 로 된다. 따라서 물분자를  $3.10 \times 10^{-8} \text{cm}$ 의 직경을 갖는 구(球)라고 생각할 수 있다.

원자 혹은 분자의 크기를 계산하는 방법은 상술한 것과 같이 첫째로 원자량 혹은 분자량 M을 구한다. M에 핵자의 질량( $1.66 \times 10^{-24} \text{g}$ )을 곱하면 한 개의 원자 혹은 분자의 평균질량이 되고, 그것을 그 물질의 고체 혹은 액체에

서의 밀도  $d$ 로 나누면 1원자가 차지하는 체적  $(1.66 \times 10^{-24})M/d$ 를 구할 수 있다. 이 체적의 입방근을 산출해서 원자는 그 직경을 가진 구(球)라고 가정할 수 있다.

이와 같이 액체 및 고체에서는 원자나 분자는 각각 이웃한 입자와 접할 정도로 배열하고 있으므로 크기를 계산할 수 있었다. 기체에서는 통상 입자간 결합은 없고 충돌할 때에만 접촉한다. 기체의 원자간 거리를 계산하기 위해 액체 및 고체의 원자크기를 계산할 때에 이용하는 방법을 사용한다. 그것이 고체, 액체 혹은 기체에 관계없이  $2.08 \times 10^{22}$  분자공기를 포함하고 있고, 문헌에 의하면 상온·상압에서의 공기밀도 (기체상태에서)는  $1.29 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ 이고, 여기에서 1g의 기체 공기는  $775 \text{cm}^3$ 의 체적을 차지하는 것을 알 수 있다.  $2.08 \times 10^{22}$ 분자 공기의 체적이  $775 \text{cm}^3$ 이기 때문에 1분자의 공기는  $3.73 \times 10^{-20} \text{cm}^3$  공극으로 둘러쌓여 있게 된다. 이 공극은 한번  $3.34 \times 10^{-7} \text{cm}$ 의 입방체로 간주할 수 있고, 각 분자가 그 입방체의 중심에 있다고 생각하면 분자간의 거리는  $3.34 \times 10^{-7} \text{cm}$ 로 된다. 이것은 대단히 짧은 거리지만, 상대적으로는 그다지 짧다고 말할 수 없는 것으로 한 개의 분자와 그 이웃한 분자사이에는 10개 이상의 분자가 들어 갈 수 있을 정도의 공극이 된다.

기체간의 평균간격을 계산하는 방법은, 원자량  $M$ 에 핵의 질량( $1.66 \times 10^{-24} \text{g}$ )을 곱하면 원자의 평균질량을 얻을 수 있고, 기체상태에서의 밀도  $d(G)$ 로 나누면 한 개의 기체분자의 체적  $S^3 = (1.66 \times 10^{-24})M/d(G)$ 로 표현할 수 있다. 또 그 입방근을 취하면 한 개의 기체원자가 차지하는 입방체의 한 변을 구할 수 있다. 통상 각각의 기체원자는 그 입방체의 중심에 존재하기 때문에 그들 평균간격은 입방체 한 변의 길이  $S = [ (1.66 \times 10^{-24})M/d(G) ]^{1/3}$ 로 된다.

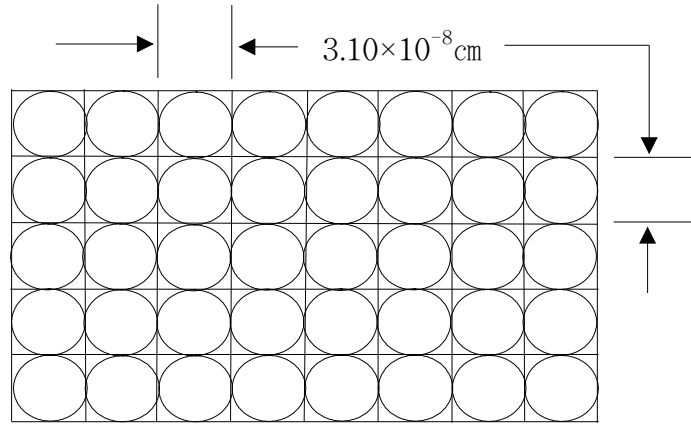


Fig. 2.2 Diagram of atomic size in liquid or solid.

(3) 기체의 분자운동과 온도 · 압력

기체는 서로 충돌하면서 무질서의 운동을 행하고 있는 다수 분자의 집합체이다. 밀도 :  $n$ (개/ $m^3$ )의 분자(분자 1개의 중량:  $m$ )로 될 때, 기체의 온도 ( $T$ )와 기체에 접하는 면(용기의 벽)에 가해지는 힘, 즉 기체의 압력( $p$ )의 관계를 나타내는 이상기체의 상태방정식은

$$p = nk_B T \quad \text{-----} \quad (2.2)$$

로 표현된다

여기에서 온도( $T$ )는 [일정한 압력하에 온도가  $1^\circ C$  상승하는 것에 대하여,  $0^\circ C$ 인 경우의 기체의 체적( $V_0$ )의 약  $1/273$ 배 정도 증가한다.]고 하는 것으로  $t^\circ C$ 의 체적  $V = V_0(1 + t/273) = V_0((273 + t)/273)$ 로 샤를의 법칙으로부터  $t(^\circ C)$ 를 이용하여  $T = 273 + t(^\circ C)$ 로 표현되는 온도 단위(K; 켈빈)로 절대온도라 한다. 엄밀하게는  $0K$ (절대온도) =  $-273.15^\circ C$ 이다. 기체분자의 운동에너지

( $1/2mv^2$ )의 평균값은

$$1/2mv^2 = 3/2k_B T \quad \text{-----} \quad (2.3)$$

로 온도에 비례한다. 여기에서 정수  $k_B$ 는 Boltzmann 정수이고,  $k_B = R/N_A = 1.38066 \times 10^{-23} (J/K)$ 의 값으로 온도와 분자·원자집단의 [평균에너지]를 연결하는 중요한 정수이다. 즉 식 (2-3)로부터 온도 T의 기체 분자의 평균속도  $v_T$ (열적속도)는 온도(T)와 분자량(M)을 이용하여,

$$v_T = \sqrt{v_2} = \sqrt{(3k_B T/m)} \sim 158 \sqrt{(T/M)} \quad \text{-----} \quad (2.4)$$

으로 나타낸다. 이상기체에서의 온도와 평균에너지 관계는 플라즈마 중의 전자와 이온에 대하여도 성립한다.

이와 같이 온도는 분자와 원자 집단의 평균에너지를 크게 하기 위한 목적이다. 다시 말하면, 위에 기술한 이상기체의 분자운동(병진운동)에는 x, y, z 방향의 3개의 자유도가 있고, 식(2-3)로부터 [이상기체가 온도 T의 열적 평형상태로 있는 것은 1자유도 당 평균에너지가  $1/2kT$ 로 되는 것처럼 에너지가 분배 된다. (에너지의 보존법칙)]라는 것이 된다. 일반적으로 이상기체의 분자의 운동에너지 U는

$$U = U_T(\text{병진운동}) + U_R(\text{회전운동}) + U_V(\text{진동운동}) \quad \text{-----} \quad (2.5)$$

으로 나누어지고, 에너지의 보존법칙은 U의 각각의 에너지에 대하여 성립한다. 그러나 이 중에서 진동운동 에너지  $U_V$ 는 통상의 온도에서도 영점진동

에너지가 크고, 양자역학적인 상태로부터 기체의 온도가 대단히 높은 경우를 제외하고, 에너지 보존법칙이 성립하기 때문에 무시한다. 여기에서는 운동에너지만 고려하지만, 마찬가지로 통상의 온도에서는 후에 서술하는 원자 상태도 무시된다. Ar, He 등의 단원자분자의 경우는  $U_T$ (자유도3)만 있기 때문에 온도 T에서의 분자 평균에너지는  $U=3/2k_B T$ 로 된다. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 등의 2원자 분자에서는 회전 자유도 2가 더해져  $U=5/2k_B T$ 로 된다.

일반적으로 0°C, 1기압의 기체 1m<sup>3</sup>중에는  $4.46 \times 10^{24}$ 개의 기체분자가 있다. 이와 같이 다수의 입자로 된 집단의 모든 입자에 대하여 앞서 설명한 것과 같은 운동의 각각에 대하여 조사하여 표현하는 것은 거의 불가능하다. Maxwell(1859년)은 기체의 분자운동론으로부터 절대온도 T의 열적평형상태에 있는 이상기체의 각 입자에 대한 병진운동 속도분포로써 다음과 같은 분포관계수  $g(v_x, v_y, v_z)$ 를 도입했다.

$$g(v_x, v_y, v_z) = (m/2\pi k_B T)^{3/2} \exp(-mv^2/2k_B T) \quad \text{-----} \quad (2.6)$$

이것에 의해 속도의 절대값:  $v = \sqrt{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$ 가,  $v$ 와  $v + dv$ 의 사이에 있는 입자수  $dN$ 은,

$$dN = N g(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = N (2m/\pi k_B T)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2k_B T) dv = N \mathcal{A}(v) dv$$

여기에서 나타나는  $\mathcal{A}(v)$ 는  $v=0$ 와  $v=\infty$ 에서 0으로 된다. 이 분포관계수를 이용하여 기체분자의 평균속도  $v$ 를 구하면,

$$v = \int v \mathcal{A}(v) dv = \sqrt{2k_B T / \pi m} \quad \text{-----} \quad (2.7)$$



으로 된다. 이상은 분자의 병진운동에 대하여 표현했지만, 다원자 분자의 경우 기체분자 운동에는 회전운동과 진동운동도 있다. 이것들을 포함하는 일반화된 분포법칙을 Maxwell - Boltzmann 분포법칙이라 한다(1868).

(4) 가열증발

기체분자 운동론을 이용하면, 가열증발속도는

$$\frac{d_m}{d_t} evap = 5.8 \times 10^{-2} \alpha \cdot p \left( \frac{M}{T} \right)^{1/2} \quad \text{-----} \quad (2.8)$$

여기에서  $(d_m/d_t) evap$ 는 가열증발속도로서 단위는  $[g/cm^2 \cdot s]$ 이고,  $\alpha$ 는 응결계수,  $p$ 는 증기[Torr]( $1Pa = 7.5 \times 10^{-3} Torr$ ),  $M$ 은 그램 분자량이고  $T$ 는 온도이다.  $\alpha$ 는 많은 금속 등 단원자 기체의 경우는, 거의 1로 보는 것이 좋다. 일반적으로, 다원자 분자 등은  $\alpha < 1$ 이 되기 쉽다. 증착은 평균증기압이  $10^{-2} Torr$ 로 되기까지 가열한다. 이때 입자의 평균속도  $V = 14.55 (T/M)^{1/2} [cm/s]$ 로 나타나지만, 실제의 증발속도는 분위기 가스 압력에 영향을 받는다.

(5) 스퍼터 증발

스퍼터 현상이라는 것은 높은 운동에너지를 갖는 원자와 분자의 입자가 고체에 충돌할 때에 고체로부터 원자가 튀어나오는 것을 말한다. 일반적으로 높은 운동에너지 입자는 주로 양 이온( $Ar^+$  등)을 전계로 가속하는 것에 의해 얻어진다. 스퍼터되는 고체를 타겟(target)이라 부른다. 1개의 이온이 타겟을 두드릴 때 타겟으로부터 날아오는 스퍼터 원자의 총계적인 확율을 스퍼터율이라 부른다. 스퍼터율은 타겟 물질과 그것을 두드리는 이온의 종류, 에너지, 온도 그리고 결정구조에 따라 다른값을 갖는다.  $30 \sim 50eV$  이하에서는 스퍼

터 현상은 일어나지 않지만, 100eV~1,000eV에서는 에너지에 거의 비례하여 증가하고, 1,000eV~10,000eV에서는 급격히 증가하게 되고, 그 후 저하한다. 일반적으로 전압은 500~1,000V의 전압을 인가하는 것이 많다. 이 스퍼터율은 또한 충돌이온의 종류에 의해서도 달라진다. 일반적으로 무거운 이온 쪽이 스퍼터율은 크다. 보통은 Ar 가스를 이용한다.

(6) 평균자유행정

평균자유행정은 정해진 진공상태에서 입자가 희박한 기체중의 분자와 충돌하는 것에 의해 분자의 충돌과 충돌간의 평균적인 이동거리를 뜻한다. 처음 기체원자간의 평균간격 S를 계산을 통하여 한 개의 분자가 위치하는 정방형의 면적  $S^2$ 을 구할 수 있다. 한 개의 원자는 Fig. 2.3에 나타내는 것과 같이 자신의 반경  $r$ 과 다른 원자의 반경  $r_1$ 의 합과 같은 반경의 원판면적  $\pi(r+r_1)^2$ 과 같은 면적을 차지한다고 가정한다. 운동하고 있는 원자가 충돌하는 기회는 단순하게 이들 2가지의 면적비  $R=\pi(r+r_1)^2/S^2$ 이다.

어떤 원자는 제 1층에서 충돌하고 다른 원자는 충돌하지 않고 1/R층을 통과한다. 그 이외의 원자는 그 중간층만 통과하여 충돌한다. 이때 평균적으로 통상의 원자는 1/2R층 통과한 후 처음 충돌한다고 할 수 있다. 따라서 평균 자유행정(Mean Free Path)은  $\frac{S}{2}R$ 로 된다. R을 이 식을 대입하면,

$$MFP = S^3 / 2\pi(r+r_1)^2 \quad \text{-----} \quad (2.9)$$

으로 되고  $S^3 = 1/n$ 을 대입하면,

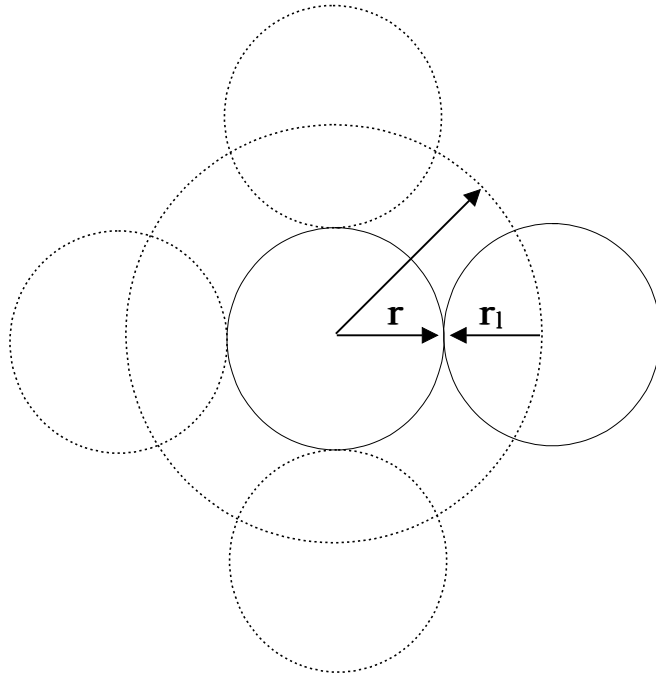


Fig. 2.3 Diagram of moving atom between with other atoms when approach at distance  $(r+r_1)$ .

$$MFP = \frac{1}{2} \pi n (r + r_1)^2 \quad \text{-----} \quad (2.10)$$

으로 된다. 여기서  $n$ 은  $1\text{cm}^3$ 당의 원자수이다. 이 식은 평균자유행정이  $1\text{cm}^3$ 당 원자수, 원자반경 및 한 원자가 충돌하는 다른 원자의 반경에 의존한다는 것을 알 수 있다. 여기에서 모든 원자 혹은 분자의 반경은 그다지 다르지 않으므로  $(r + r_1)^2$ 의 항은 실제적으로는 정수이기 때문에 MFP는  $n$ 에 반비례하는 함수라는 것을 알 수 있다.

한편,  $S^3$ 에 ( $S^3 = (1.66 \times 10^{-24})M/d(G)$ )을 대입하면,

$$MFP = (8.3 \times 10^{-25}) M / \pi (r + r_1)^2 \times dG \quad \text{-----} \quad (2.11)$$

로 된다.  $M$ ,  $r$  및  $dG$ 는 평균자유행정을 알고자하는 기체에 관한 값이고, 그것들 사이를 메우는 반경  $r_1$ 의 원자 혹은 분자가 연결되어있는 것으로 생각한다.

이 평균자유행정의 개념은 증착에 의한 막의 형성에서 증발원으로부터 날아와 기판에 부착하기 전에 잔류가스와 충돌하여도 주행방향이 변화되지 않아야 기판에 도달하여 부착된다. 따라서 평균자유행정이 기판과 증발원 사이의 거리보다 충분히 길게 되는 진공도가 요구된다.

## 2) 진공증착<sup>17)</sup>

진공증착법은 1857년에 Faraday가 처음 시행한 방법이다. 이 방법은 박막 제작법 중에서는 가장 간단하고, 실험실에서 가장 보편화된 방법이다. 원리는 간단하게 진공중에서 박막을 제작하는 물질을 가열하여 증발시키고 그 증기를 적당한 면위에 부착시키는 것이다. 증발과정이 열교환 과정이라는 점이 스퍼터링법과 다른점이다. 이렇게 제작한 박막을 진공증착막이라 부른다.

이 방법의 잇점은,

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

물질과 다른 성분비를 갖는 화합물을 만드는 것이 가능하다.

일반적으로 결점으로는 다음과 같은 것이 있다.

- ① 박막과 기판의 면 사이의 접착이 약한 것이 많다.
- ② 박막 구조는 재현성이 나쁘고, 물성을 이용한 소자등의 신뢰성이 낮다.
- ③ 증기압이 낮은 물질에 대해서는 적용하기 어렵다. 특히 실용적으로 사용되는 Pr, Ta, Ti, W 등을 이 방법으로 제작하는 것은 매우 어렵다.
- ④ 물질을 증발시킬 때 히터에 있는 재료가 함께 증발하고, 박막중 불순물이 혼입된다. 그외 진공장치 중 잔류가스 분자도 불순물로 박막중에 들어갈 수 있다.

### 3) 이온플레이팅(Ion plating)

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

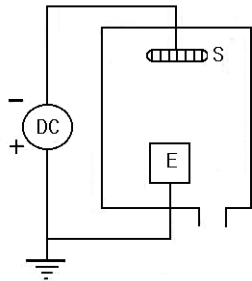
이온플레이팅에 의한 코팅의 장점은 막의 부착력이 크고, 막의 결정성이 좋으며 반응성이 우수하다는 것이다. 즉, 이러한 막은 이온이나 라디칼이 막 형성에 기여하고 있고, 이온충격에 의해 기판의 청정화나 가열효과를 나타내며, 기판에 이온주입이 일어나는 등의 효과에 기인한다.

이온 플레이팅은 저압 방전에 의해 발생시킨 플라즈마를 직접 이용하는 방식이 대부분을 이루고 있다. 그러나 이 방식에서는 금속증기의 이온화 효율은 0.1 ~ 0.3% 정도에 불과하다. 그래서 이 이온화 효율을 높게 하기 위

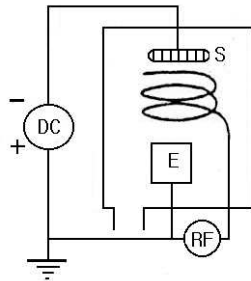
해서 여러 가지 이온화 방식을 가진 이온플레이팅 장치가 개발되어 있다. 이러한 이온화 효율을 높이기 위한 방법으로는 직류(DC)방전, 고주파(RF)방전, 마이크로파 방전 & 중공음극(Hollow cathode)방전, 바이어스 프로브(Bias probe), 열전자 활성화, 아크(Arc)방전 등이 이용되고 있다. Fig. 2.4은 각종 이온플레이팅 장치에 대한 구성도를 각각 나타내고 있다.

이온플레이팅의 동작 압력은 각종 방식에 따라서 차이는 있으나 주로  $10^{-3}$ ~ $10$  Pa의 범위로 하고 있다. 또한 이온플레이팅에 의해 막을 증착하기 전에는 불활성가스인 아르곤의 플라즈마를 통한 봄바드먼트 클리닝(Bombardment cleaning)을 해서 밀착성을 크게 할 수 있다. 막의 제작은 금속이나 합금의 경우는 물론 반응가스의 플라즈마를 이용해서 증발물의 gas와 화학반응시켜 화합물의 막을 합성하는 반응성 이온플레이팅을 하는 경우도 많다.

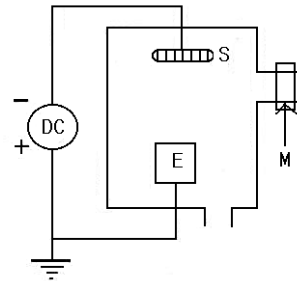
본 실험에서 이용한 열전자 활성화법은 나중에 장치설명 장에서 자세하게 서술하겠지만, 간단하게 말하면, 글로방전을 보다 고진공 중에서 얻기 위해서 열전자를 발생하는 전극을 증발원과 기관 사이에 삽입하여 이 열전자와 증발 금속과의 충돌반응에 의해 증발 금속을 이온화시키는 동시에 기관에 (-)바이어스 전압을 가하여 이온플레이팅을 행하는 것이다. 이 경우 이온화 효율은 10 ~ 20%의 고효율을 갖는 것이 잇점이다.



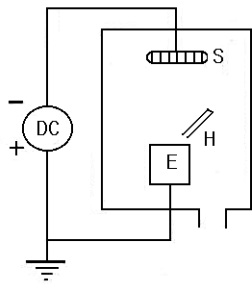
(a) DC discharge



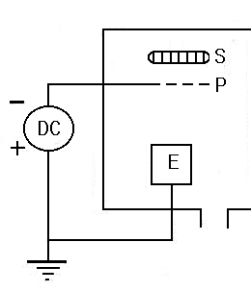
(b) RF discharge



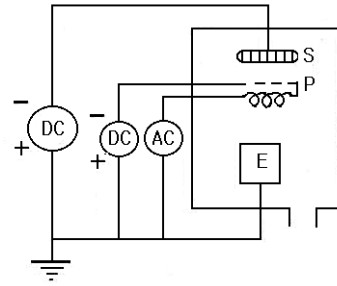
(c) Micro wave discharge



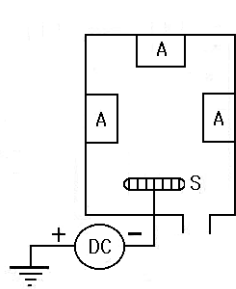
(d) Hollow Cathode discharge



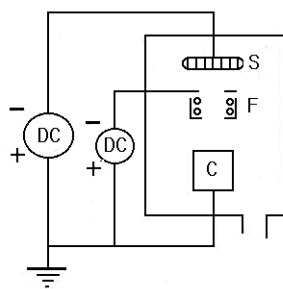
(e) Bias Probe



(f) Thermo-electron activation



(g) Multi Arc discharge



(h) Cluster Ion Beam

Fig. 2.4 Schematic equipment composition of ion plating methods

## 2.3 글로 방전과 스퍼터링<sup>18~19)</sup>

### 2.3.1 글로 방전

진공용기 내에 금속제의 평행 평판 전극을 거리  $d$ 만큼의 간격을 두고, 용기내의 기체를 진공 펌프로 배기하여 압력  $p$ 로 유지한다. 이 전극간의 전압을 서서히 올리면, 전압이 어떤 값을 넘어 갑자기 대전류가 흐르고, 전극간에 빛을 발하게 된다. 이때의 상태가 직류방전이 시작되는 시점이다. 즉, 이때의 전압을 방전개시전압  $V_s$ 이라 한다.

이 방전의 개시에 대하여 처음 음(-)의 전압이 인가되고 있는 전극의 표면 음극면에 전자가 1개 있다고 하면, 이 전자는 전극간의 전압에 의해 양극으로 향해 가속되고, 전자에너지가 어느 값 이상으로 기체분자와 충돌하여 기체 분자를 이온과 전자로 전리시킨다. 음극면에 나타낸 1개의 전자가  $\delta$ 만큼 양극의 방향으로 진행하여 매번 충돌전리를 일으키고, 전자의 수가 1번 충돌할 때마다 2배로 증가되는 모양을 나타내고 있다. 실제에는 전자의 충돌전리 계수(전자가 전계방향에 1m 진행할 때 충돌전리를 하는 횟수)  $a$ 로 하고, 음극면( $x=0$ )에 초기전자가  $n_0$ 개 있다고 하면, 음극면으로 부터 거리가  $x$ 인 곳에서 전자의 수  $n$ 은,

$$n = n_0 e^{ax} \quad \text{-----} \quad (2.12)$$

로 지수 관계적으로 증가한다( $a$  작용). 즉,  $a$ 는  $\ln 2/\delta$ 로 된다.

일반적으로 전자보다도 질량이 무거운 이온은 전자에 비교하여 천천히 음극으로 향한다. 이 이온은 전압에 의해 가속되어 음극면에 충돌하고, 2차전자를 방출시킨다. 1개의 이온이 음극면에 충돌할때 방출되는 2차전자의 평균



수를  $\gamma$ (2차 전자 방출 계수)로 나타낸다.  $\gamma$ 는 음극재료, 이온의 종류, 전계강도에 의존한다. 이 전자가 다른 이온과 충돌을 반복하여 충돌 전리 현상을 일으킨다( $\gamma$ 작용). 이와 같은 상태가 되면, 외계(外界)에 의한 전자의 생성이 없어도 자연히 방전이 연속되기 때문에 이 방전 상태를 자속 방전이라고 한다. 자속 방전은 전자와 기체분자의 지수 관계적인 충돌 전리 작용과 이온이 음극면에 충돌하는 것에 의해 발생하는 2차 전자 방출에 의해 유지된다. 음극면 ( $x=0$ )에 초기전자가  $n_0$ 개 있고, 양극에 도달하는 전자의 수를  $n$ 으로 하면,

$$n = n_0 e^{ax} / [1 - \gamma(1 - e^{ax})] \quad \text{-----} \quad (2.13)$$

로 된다. 이와 같은 자속방전이 성립하기 위한 조건은 분모가 한정되어 0에 가까워 지는 것으로  $\gamma(1 - e^{ax}) = 1$ 로 된다. 이 식을 전극간 전압으로 나타낸 것이 앞에서 나타낸  $V_s$ (스파크전압)이다.  $V_s$ 는 정수  $A$ ( $\gamma$ 와 전자의 평균 자유행정에 의존한 량),  $B$ (전자의 평균 자유행정과 기체의 전리 에너지에 의존한 량)를 이용하여,

$$V_s = Bpd / \log(Apd) \quad \text{-----} \quad (2.14)$$

로 나타낸다.

방전현상의 발생이 양단 극에 일정한 고전압을 흘렸을 경우 진공도가 좋아질수록 즉, 100Torr는 적자색, 1Torr는 옅은 분홍색, 0.05Torr는 형광 분홍색, 0.01Torr는 형광색이 나타난다.

이와 같이 자속방전이 생성하고 있는 가스방전에는 플라즈마의 기초가 되

는 글로우 방전(Glow discharge)이 있다. 글로우 방전은  $\alpha$ 작용과  $\gamma$ 작용에 의한 자속방전에서 비교적 저압력(수천 Pa 이하), 저전류(수십 mA ~ 수백 mA)의 안전한 방전이 생성된다. 저압력(수백 Pa 정도)의 글로우 방전의 외관은 음극과 양극 사이에 암부와 발광부가 존재한다. 음극부근에는 음극강하부라 불리는 영역인 아스톤 암부(Aston dark space), 음극 글로(Cathodic glow), 음극 암부(Cathodic dark space), 음극 글로우(Cathodic glow)가 생성된다. 또한, 파라데이 암부(Paraday dark space)를 거쳐, 양광주(Positive column)라 불리는 넓은 발광부가 양극부근까지 이어진다.

Fig. 2.5에 글로우 방전이 일어나고 있는 동안 두 전극사이의 위치에 따라 전위와 광발산 강도의 분포를 나타낸다. 전위는 양극부근에서 일단 상승하고, 그 후 음극에 향하여 완만하게 감소하고 더욱 음극부근에서는 급격하게 저하한다. 전계는 단위거리당 전위의 변화로 그림에 나타내는 것처럼 양광주 부분에는 약하고 균일한 전계가 존재하고, 음극부근에서는 큰 전계가 존재한다.

### 2.3.2 스퍼터링

진공용기내에 도입한 아르곤, 네온 등의 불활성가스를 이온화하고, 그 이온을 타겟(Target) 이라고 하는 고체시료 표면에 충돌시키면 타겟의 원자나 분자 또는 클러스터(Cluster)를 중성상태로 튀어나오게 하여 기판상에 부착시키는 코팅방법을 스퍼터링 또는 스퍼터라고 한다. 이와 같은 현상은 1852년 W. R. Grove에 의해 최초로 관측된 것으로 알려져 있다.

스퍼터링은 일반적으로 높은 에너지를 가진 이온을 타겟에 충돌시킴에 의해 타겟표면에서 중성 원자가 튀어나오는 현상을 말한다. 이때 1개 이온의 충격에 의해 타겟표면에서 튀어나온 원자의 수를 스퍼터율(Atoms/Ion)이라고 한다. 이 스퍼터율이 크면 클수록 막의 형성속도는 크게된다. 스퍼터율

은 입사이온의 에너지, 입사 이온의 종류, 입사각도, 타겟재료와 밀접한 관계가 있다.

스퍼터링 방식은 Fig. 2.6에 나타난 것처럼 플라즈마를 직접 이용하는 방식과 플라즈마를 이온화원으로서 이온빔을 이용하는 방식으로 크게 분류할 수 있다. Fig. 2.7에는 여러종류의 스퍼터링 장치구성을 보여주고 있다. 최근에는 기판온도가 저온에서 고속의 스퍼터링이 행해지는 마그네트론 방식이 많이 이용

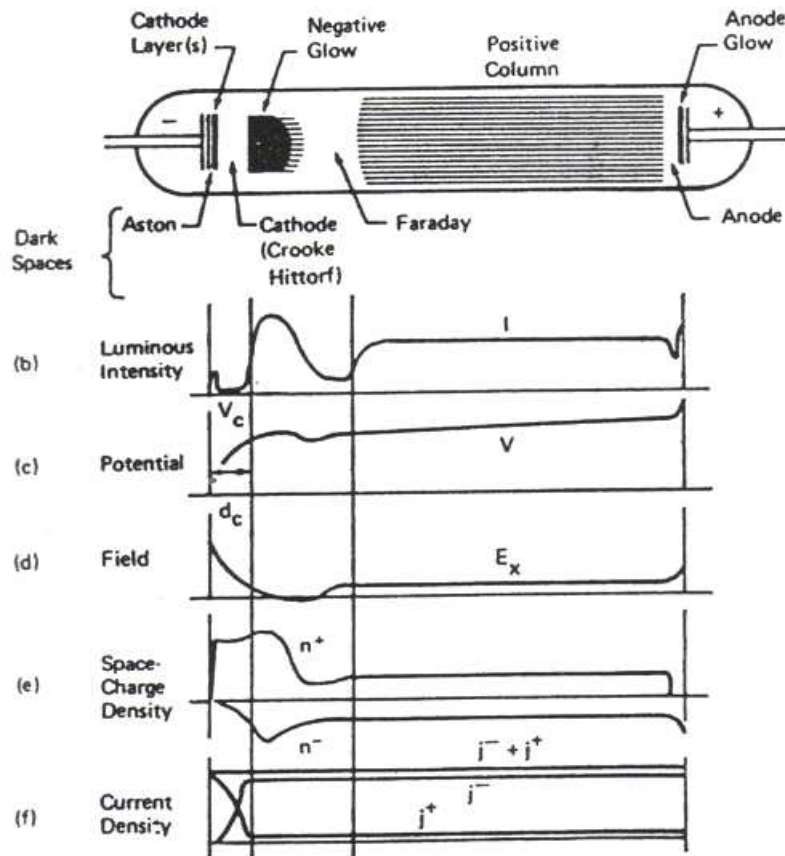


Fig. 2.5 Schematic diagram of various regions of the dc glow discharge showing the potential and optical emission intensity distribution

되고 있다. 즉, 이것은 전자계 중에 유도된 전자의 나선운동을 이용한 방전현상에 의한 고밀도 플라즈마를 활용한다.

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

#### 1) 스퍼터링의 특징

스퍼터링의 특징을 정리해 보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

① 타겟의 크기를 챔버(chamber)가 허용하는 한 크게 할 수 있으므로 비교적 넓은 면적을 균일하게 증착할 수 있으며, 다양한 화합물을 증착할 수 있다.

② 박막의 두께 조절이 매우 쉬우며, 연속 작업이 가능하다.

③ 스퍼터율이 금속간에 큰 차이가 없으므로 합금도금의 성분 조절이 용이하다.

④ 스퍼터링에서는 거의 원자상으로 증착되기 때문에 하향 또는 수평방향 등으로 증착이 가능하다. 반면에 진공증착, 이온도금은 상향증착만 가능하다.

⑤ 낮은 온도에서 고용점 물질의 박막화가 가능하고 넓은 기판상에 균일

한 두께의 막을 만들 수 있다.

⑥ 증발원으로부터 이물질의 혼입이 없어 순도관리가 용이하고, 산화물 등의 절연체막도 대부분 분해하지 않고 얻을 수 있다.

⑦ 증착속도가 증발법에 비해서 매우 느리다. 순금속의 경우도 가능하지만 화합물의 경우 1,000 Å/min미만의 증착속도를 나타낸다. 이런 단점을 보완하기 위해 자장을 이용한 마그네트론 스퍼터링이 사용된다.

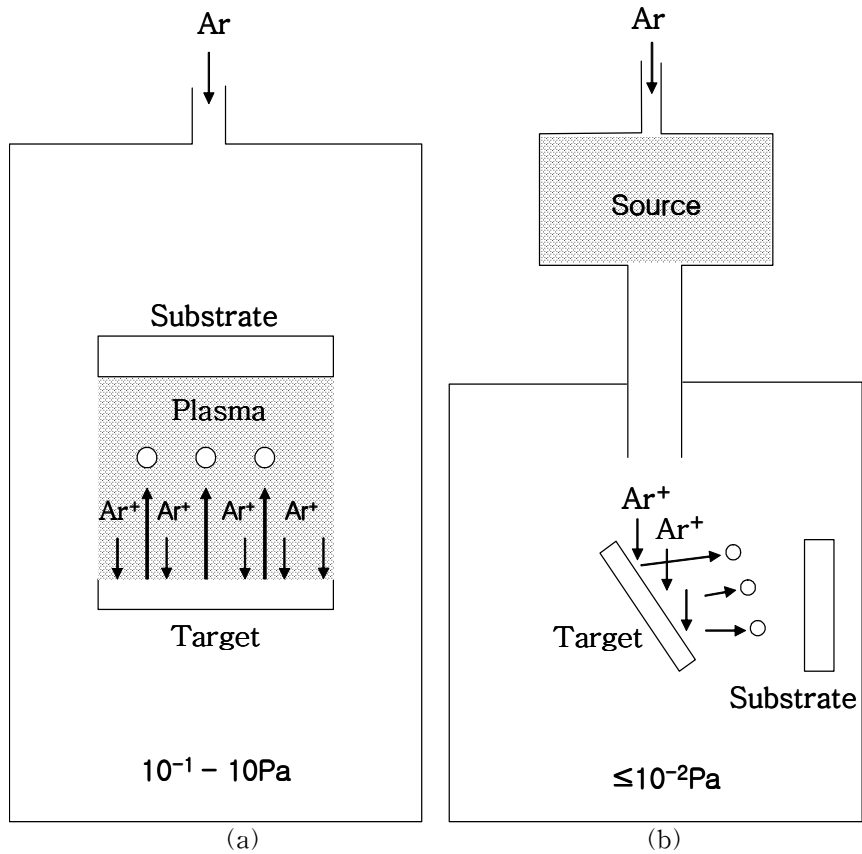


Fig. 2.6 A form (a) plasma and (b) ion beam

⑧ 타겟오염의 문제이다. 반응성 스퍼터링의 경우에 도입된 가스가 플라즈마 상태로 되어 타겟과 충돌하는 과정에서 타겟 표면과 반응하여 타겟 표면

에 화합물층을 형성할 수 있다. 이렇게 되면 증착속도가 불안정하게 되며, 반응성 가스의 도입 유량에 따른 방전전압과 증착속도의 변화가 이력곡선(Hysterisys loop)을 보이게 된다.

⑨ 스퍼터링에서는 플라즈마의 상태를 좌우하는 방전전압이 증착속도에 직접적으로 영향을 미치는데, 이 플라즈마의 상태를 증착공정과 독립적으로 조절할 수 없는 단점이 있다.

⑩ 고전압을 사용하므로 조업상 주의가 필요하다.

⑪ 스퍼터링에 의한 박막형성의 특징은 이온도금, 스퍼터링, 진공증착 순으로 부착강도가 높다. 또한 도금속도는 이온도금과 진공 증착은 비슷하며, 스퍼터링이 가장 낮다. 기판의 온도상승은 이온도금, 스퍼터링, 진공증착순으로 높다.

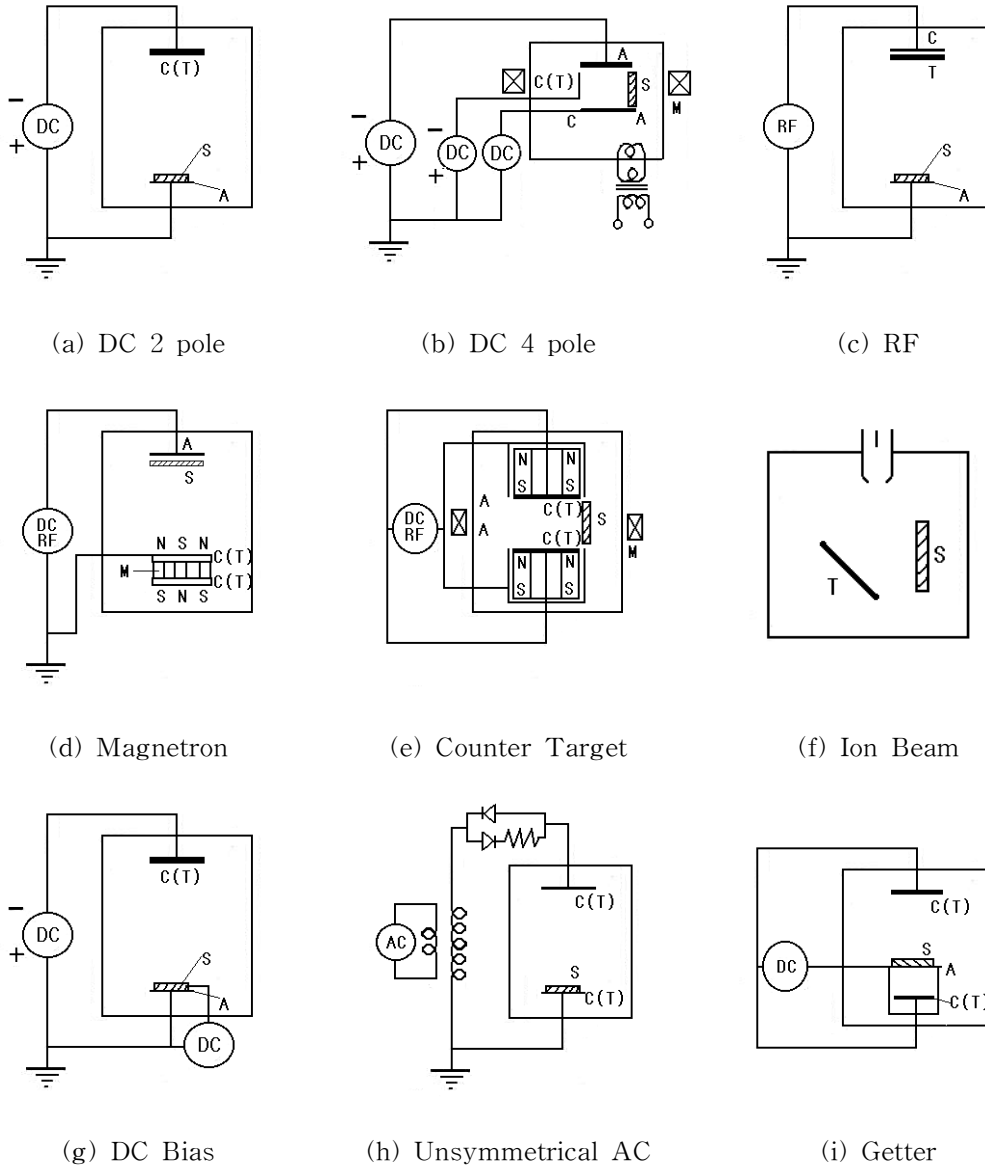


Fig. 2.7 Schematic equipment composition of sputtering methods

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

## 2.4 표면과 표면반응<sup>20~22)</sup>

우리가 살고 있는 세계는 3차원이다. 그러므로 모든 물체에는 안쪽과 바깥쪽이 있다. 단순하게 말하면 그 안쪽이 내부이고, 바깥쪽이 표면이다. 내부에서 바라본 표면은 뒤표면(裏表面)이고, 외부에서 바라본 표면은 겉표면이다. 표면과 더불어 계면이란 말도 많이 쓰이고 있는데, 계면이란 두 물체가 접촉해 있을 때의 경계면이다. 일반적으로 두 물체 중의 하나가 공기이거나 진공인 경우의 계면이 표면이다. 이처럼 원래는 계면이란 말이 보다 일반적인 용어이지만, 현재 일반적으로 표면이라는 용어가 계면보다 더 많이 사용되고 있기 때문에 본 장에서는 표면으로 사용하기로 한다. 그리고, 한마디로 표면이라 하지만 표면의 종류는 천차만별이다. 금속의 표면이 있는가 하면, 액체의 표면, 고분자의 표면, 세포의 표면, 유전자의 표면, 블랙홀의 표면, 소립자의 표면, 광자의 표면 등 수없이 많다. 따라서, 본 장에서는 실제적이고 명확한 물체의 표면 특히, 금속의 표면에 대하여 살펴보기로 한다.

### 2.4.1 금속의 표면

금속표면의 구조의 정확한 구조는 알 수가 없다고 하여도 금속내부와는 달리 Fig. 2.8에 나타낸 바와 같이 원자 원자결합의 일부가 단절되어 경계로 되어 있는 것이 특징이다. 따라서 표면에서는 불포화 결합력이 과잉에너지를 형성하여 이것의 감소에 따른 표면특유의 현상이 나타난다. 예를 들면, 금속 표면 부근에 있는 다른 원자, 분자와 결합하여 흡착, 산화, 부식, 접착 등의 현상을 일으켜 습윤, 결정생성, 소결, 변태 등의 형성으로 표면은 끊임없이



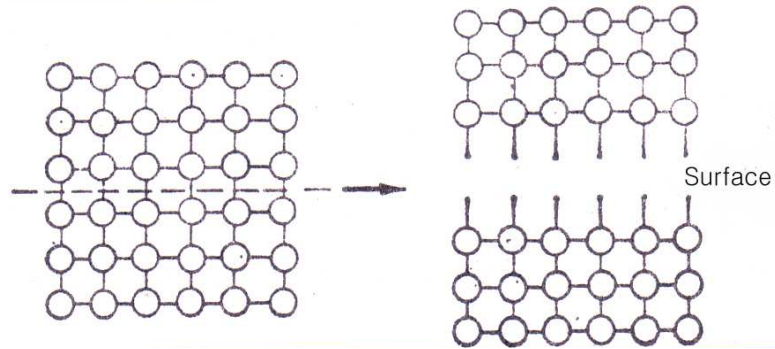


Fig. 2.8 Schematic diagram of formation for metal surface

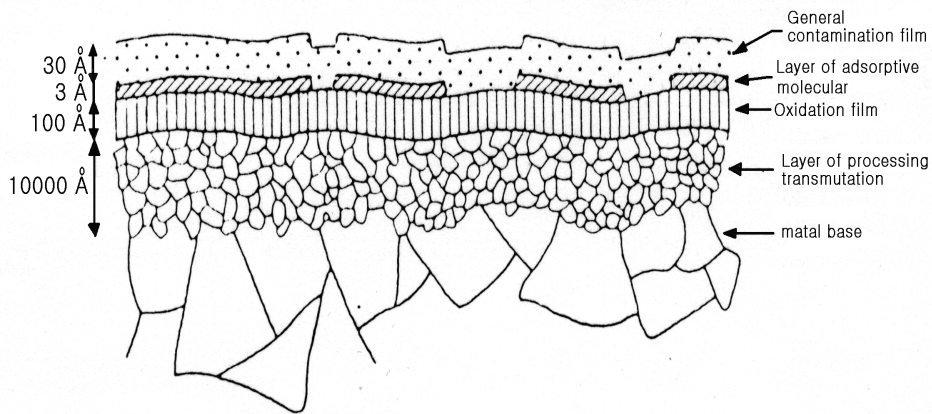


Fig. 2.9 Schematic diagram of cross section for material surface layer.

생성과 소멸을 반복한다. Fig. 2.9는 금속표면의 단면의 모식도를 나타내었는데, 보통 표면은 Beilby 층이라고 하는 최외층과 그 밑에 연속하여 소성변형한 내층으로 되어 있다 Beilby 층은 이를 연구한 Beilby(영국, 1921)의 이름을 취한 것으로 보통으로 연마한 표면에서는 약 10~100Å이다. 처음에는 비정질로 생각하였으나 현재는 극히 미세한 결정질(fragment layer)로 간주한다. 그 밑에는 상층과 같은 결정질이 아니라 외곡이 많은 소성변형층의 연속

이다. 이 층은 외층일수록 변형이 심하고 내층일수록 변형은 적다.

### 1) 내부구조와 에너지 준위

복잡한 금속의 표면을 알기 위해서는 우선 금속의 내부구조에 대하여 살펴보아야 한다. 지금, 금속 원자 1개가 고립하여 존재한다고 가정하면, 원자핵 주위에 분포되어 있는 전자는 불활성 기체 원자처럼 불규칙한 에너지 준위를 밑에서 매우고 있을 것이다. 거기에 또 하나의 같은 금속 원자가 접근하면 두 원자는 상호작용하여 각 에너지 준위는 에너지가 약간 다른 두 준위가 된다. 더욱이 새로운 원자가 가해지면 원자 궤도 함수는 그에 따라 하나씩 증가하고, 인접하는 원자수가 매우 커지면 Fig. 2.10에 나타낸 바와 같이 에너지 준위는 띠 모양이 된다. 이 원자 집합체는 전체적으로 다수의 전자를 가지고 있으며, 이것은 전자 스핀을 거꾸로 하면서 에너지 준위가 가장 낮은 내부 각 전자 준위를 완전히 차지하고, 다음은 상위의 전자가 전자 준위를 차지해 나간다. 가전자가 차있는 대를 가전자대(valence electron band)라 한다. 예컨대 리튬(Li)의 1s대는 원자 1개당 2개씩 있는 1s 전자가 완전히 점유해 있지만 그 위에 2s대에는 리튬 원자 1개당 2s 전자가 1개 밖에 없으므로 그 가전자 대의 절반밖에 전자가 차있지 않다. 게다가 그 전자들은 각 원자핵 주위에 국재화(局在化)해 있는 것이 아니라 금속 결정 전체에 퍼져 있다. 그 때문에 금속결정에 전위차를 부여하면 절반밖에 차 있지 않은 가전자대 안의 전자는 그 속의 빈 에너지 준위까지 높여져 전기장 방향으로 이동한다. 즉, 금속은 도전성을 나타낸다.

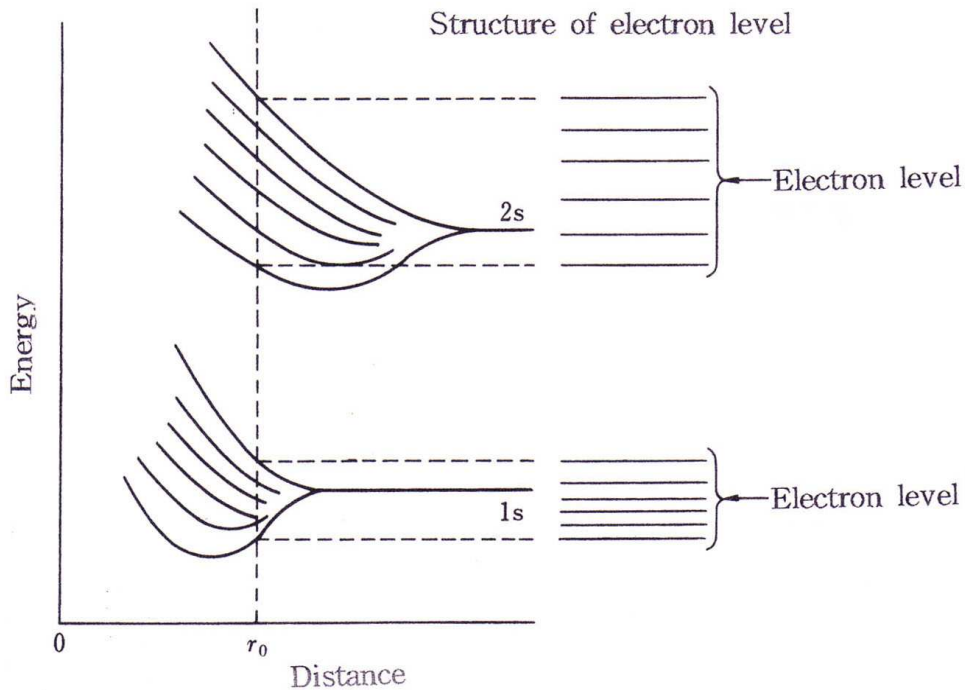


Fig. 2.10 Change of electron energy level

이에 비해서 절연체, 예컨대 다이아몬드의 경우는 2s와 2p가 가전자 준위이고, 4개의 가전자는 그것을 완전히 채우고 있으므로 전장을 부여해도 가전자가 옮겨 갈만한 빈 에너지 준위가 없기 때문에 도전체로는 되지 못한다.

## 2) 표면의 구조

전술한 바와 같이 금속 내부에는 정적(定續)으로 규칙 바르게 배열된 원자핵 격자와 무한 원방까지 분포하는 연속 스펙트럼을 갖는 전자계가 혼재해 있다. 그러나 그러한 자유전자라 할지라도 결정 밖으로는 뛰어 나오지 못한다. 양전하를 가진 원자핵군이 음전하의 자유전자를 내부로 끌어드리려 하고 있기 때문이다. 따라서 전자가 진공 중에 날아가기 위해서는 그 나름의 에너

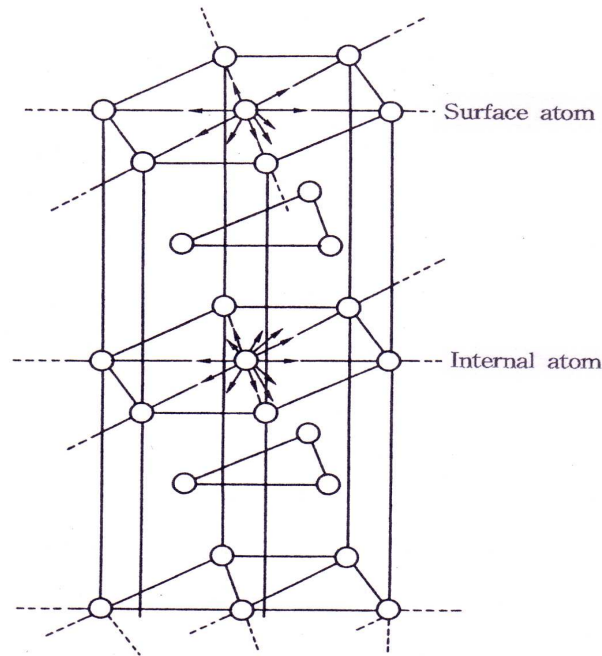


Fig. 2.11 Schematic diagram of structure for metal surface

지를 필요로 한다.

금속 내부의 원자는 일반적으로 12개의 최근접 원자에 의해서 둘러싸여 있다. 그러나 표면상의 원자는 Fig. 2.11에 나타낸 바와 같이 장소에 따라 최근접수가 6~9가 되어 12개보다 감소한다. 그 결과 표면의 전자에너지 준위는 원자가 고립하여 존재하는 경우의 에너지 쪽으로 이동한다. 또 원자핵의 배열도 당연히 내부와는 다른데, 그 결과 표면의 에너지가 높아져 여러 가지 표면반응을 유발한다. 그 구체적인 예가 금속 표면의 산화와 흡착이다.

### 2.4.2 분자의 흡착

촉매 반응, 전극 반응, 산화, 금속의 부식 등은 그 표면에 대한 분자의 흡착에서 시작된다. 따라서 고체 표면과 분자와의 반응은 매우 중요하며, 분자

선이나 전자빔을 이용한 실험이라든가 이론적 연구에 의해서 많은 사실이 밝혀졌다. 우선 상기해 둘 점은, 금속은 이산적(離散的)인 에너지 준위를 갖는 핵 격자 고립계와 연속 스펙트럼을 갖는 자유전자계로 구성되어 있는 점이다. 한편, 금속 표면에서 아직 멀리 떨어진 곳에 존재하여 이제부터 흡착하려하는 분자는 고립계로서, 연속 에너지 준위와는 아무런 관련이 없다. 그러나 이 고립 분자도 금속 표면에 접근해 오면 금속격자 및 자유전자와 상호작용한다.

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

흡착은 단원자층(혹은 단분자층)으로서 뿐만 아니라 다원자층(혹은 다분자층)적으로 일어난다. Fig. 2.12는 천이금속 표면에 일산화탄소를 흡착시켰을 때의 흡착열을 나타낸 것인데, 그래프에서 보이는 바와 같이 주기율표의 주기보다 족의 영향이 훨씬 강하며, 일산화탄소와 천이금속 표면과의 결합은 금속의 d밴드 점유도에 따라 거의 결정되는 것을 알 수 있다. 그림의 금속은 다결정인데, 만약 일산화탄소의 흡착을 같은 단결정 천이금속 표면에 대하여 측정하면 Fig. 2.12와는 크게 다른 결과를 얻게 된다. 예를 들면, 같은 몰리브덴 표면일지라도 여러 가지 결정면이 있는, 즉 표면의 원자 배열이 다르기 때문이다.

금속표면에 분자가 흡착하는 과정을 좀더 자세히 살펴보면, 니켈 표면에 대

한 수소의 접근 양식에 있어서 Fig. 2.13(a)에 나타난 바와 같이 두가지 경우를 생각할 수 있다. 양자 화학적 계산에 의하면, Fig. 2.13(b)와 같이 니켈

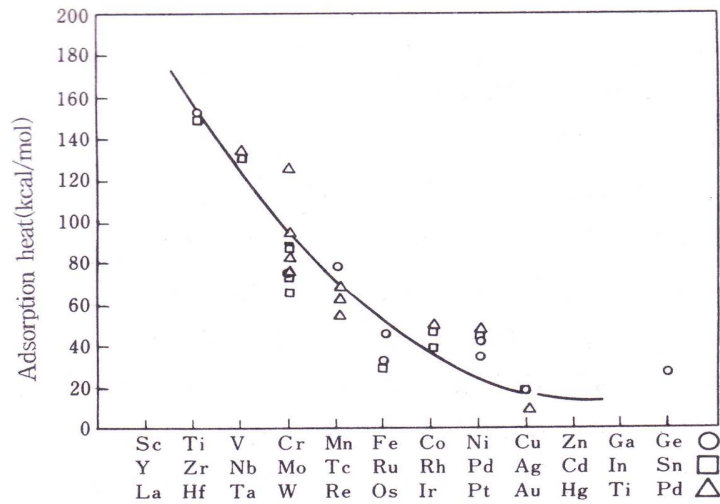
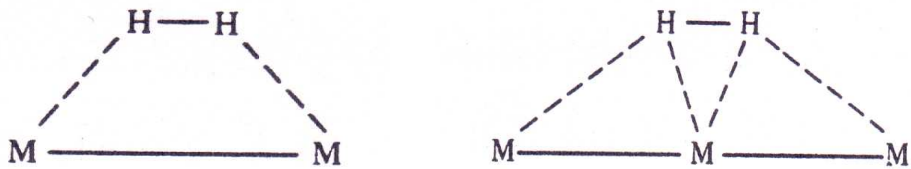


Fig. 2.12 Adsorption heat of CO



(a) H<sub>2</sub> is located in the middle of metals (b) H<sub>2</sub> is located in the upper side of metal

Fig. 2.13 Schematic diagram of dissociation-adsorption for hydrogen and metal surface

원자의 바로 위에 오는 편이 수소분자가 활성화 에너지 없이 해리할 수 있게 된다. 이와 같이 바로 위에서 니켈 원자에 접근해 온 수소분자는 Fig. 2.14에서와 같이 니켈의  $d_{yz}$  궤도와 수소분자의 반결합 궤도는  $2\sigma$ 가 혼성궤도를 만들어 수소분자의 결합이 끊기고 니켈원자와의 사이에서 결합을 만든다.

천이금속이 촉매로 작용할때 부분적으로 채워진 d전자의 궤도에너지가 니켈보다 더욱 낮은 곳에 존재하는 구리(Cu)원자의 경우에는 수소분자와 혼성

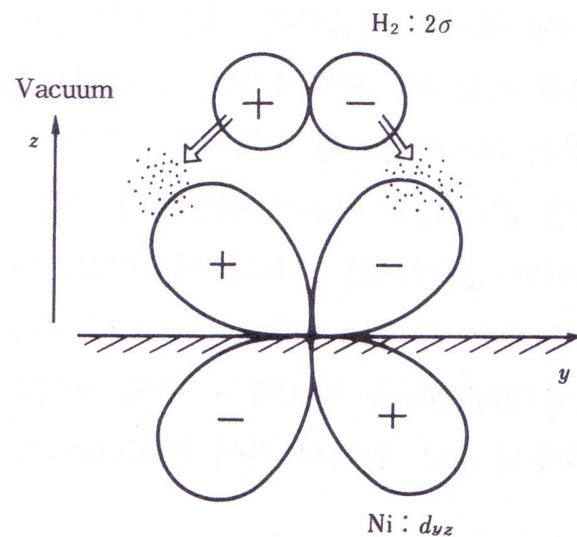


Fig. 2.14 Addition of antibonding orbital  $2(H_2)$  and  $d_{yz}$  orbital(Ni)

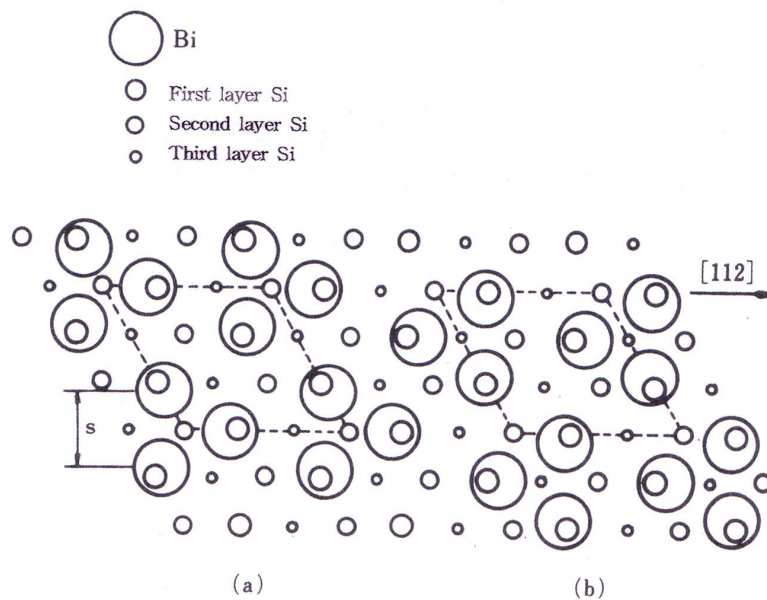


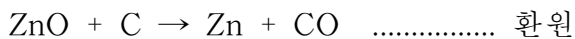
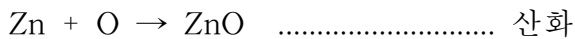
Fig. 2.15 Atom arrangement model for Si adsorption on Si(111)

케도를 만들기 어렵다. 그 때문에 구리표면에 수소분자가 흡착해도 수소분자의 결합은 느슨해지기 어렵다.

단결정 표면에 흡착한 분자는 밀바탕 금속의 단위 격자와는 다른 여러 가지 2차원 격자를 형성한다. 예를 들면, Si(111) 표면에 비스머스(Bi)를 단위자층 흡착시키면 Fig. 2.15와 같이 흡착한다. 규소 단결정은 다이아몬드형 결정이고, 그 Si(111)면에 비스머스가 흡착하면  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조가 생성된다. Fig. 2.15의 결과는 두께가 약  $5\mu\text{m}$ 인 시료를 사용하고, 파장이  $1.8\text{\AA}$ 인 싱크로트론 방사(Synchrotron radiation) 단색 X선에 의한 회절을 해석해서 구한 것이다. 비스머스 원자는 표면 제 1층의 규소원자의 잔여 본드(Residual bond)와 결합하고 있다.

### 2.4.3 산화와 환원<sup>23)</sup>

어느 물질의 표면에서 O와 혼합하는 과정을 산화라고 하고, 반대로 산화물에서 O를 빼앗아 가는 과정을 환원이라 한다.



그러나, 더욱 일반적으로는



등의 O 이외의 비금속원소와의 결합이나 H의 이탈도 산화 중에 포함시키고



있다. 이것은 일반적으로 말하면 그 원소의 원자가의 증가이다. 산화된 원소가 이온결합을 할 경우를 생각하면 원자가의 증가라는 것은 그 원소의 원자에서 빼앗기는 전자의 수가 증가하는 것이 된다. 따라서 산화는 원자에서 전자를 빼앗기는 과정이라고 볼 수도 있다. 또 환원은 그 반대의 과정이라고 볼 수가 있다.

금속표면에 흡착한 산소분자의 피복율이 높아지면 금속원자와 산소원자 사이에 명확한 결합 즉, 금속의 산화가 생성된다. 이러한 표면산화에 관한 반응기구는 우선, 제 1 원자층의 산화가 끝나면 거의 흡착한 산소가 금속 안의 자유전자를 양자역학적 터널링(Tunneling) 효과에 의해서 받아들여 산소는 음이온이 되고, 이 음이온에 의한 강한 국부 전기장에 의해 금속 양이온이 금속 안에서 표면으로 빠져나와 산소원자와 결합한다. 즉, 2층째의 산화층이 생성된다. 이와 같은 반응이 연속적으로 발생하여 산화층이 점차 두꺼워져 그 이후의 산화를 방해하는 작용을 할 때가 있는데, 이와 같은 경우 산화물은 보호적(Protective)이라 한다. 산화에 의하여 금속표면에 생긴 산화물층을 스케일(Scale)이라 부르나 약 3,000Å 이하 두께의 산화물층은 산화막(Oxide film)이라 부르고 있다.

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

금속에 산화물이 형성될 때의 용적변화는 다음 식으로 결정된다.

$$\text{용적비} = \frac{\frac{M}{D}}{\frac{m}{d}} = \frac{Md}{mD} \text{ ----- (2.15)}$$

M : 산화물의 분자량

D : 산화물의 밀도

m : 금속의 원자량 (산화물 1분자 중에 2개 이상의 금속원자를 품을 때는 그 합)

d : 금속의 밀도

Table 2.3은 금속이 산화할 때의 용적비이다. 이 값이 1보다 작을 때는 산화물층은 다공질의 것이 되어 금속표면을 완전히 덮을 수는 없다.

Table 2.3 The rate of capacity for metal and oxide

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

이와 같이 산화막이 보호적이 아닐 때는 산화막의 성장속도는 금속표면에서의 산화반응속도에 따라 결정된다. 따라서 일정온도에서는 다음과 같이 표

시된다.

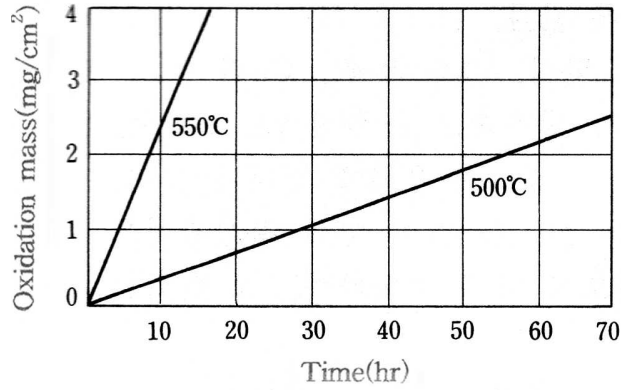


Fig. 2.16 Oxidation of Mg(atmosphere : O<sub>2</sub>)

$$\frac{dx}{dt} = A \quad \therefore X = A t \quad \text{-----} \quad (2.16)$$

X : 산화막의 두께, t : 시간, A : 상수

산화의 진행도는 시험편의 중량증가를 측정하여 단위면적당의 중량증가로 표시하는 일이 많다. 그 값은 산화막의 두께의 증가에 비례하므로 산화증가량을 W라 하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$W = A' t \quad \text{-----} \quad (2.17)$$

결국 산화는 시간에 대하여 직선적 관계가 된다. 이것을 산화의 직선법칙이라 한다. Fig. 2.16에 이러한 형태로 산화가 진행되는 Mg이나 알칼리금속 중 Mg의 산화시간에 따른 중량변화 그래프의 예를 나타내었다.

다음에 산화막이 보호적인 경우에는 O와 금속의 원자가 이 산화물층을 확

산하지 않으면 서로 접촉할 수 없다. 이 때의 반응은 Fig. 2.17에 나타낸 바

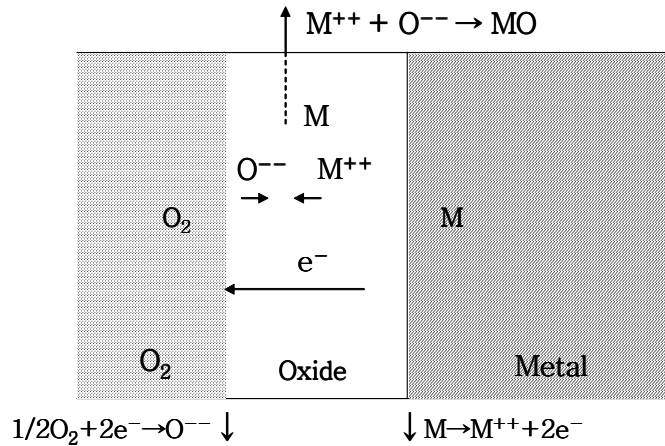


Fig. 2.17 Oxidation of metal across the oxide film

와 같이 산화물과 금속의 계면에서 금속원자는 전자를 잃어 이온화되고 산화물층을 통하여 표면으로 확산한다. 한편 이온화로 유리된 전자는 산화물층을 통하여 표면에 이르고 여기에서 산소원자의 이온화를 돕는다. 이 산소이온은 산화물층의 표면근방에서 확산하여 온 금속이온과 결합하여 산화물을 형성한다.

이때에 산화막의 성장속도는 산화물층 내의 금속 또는 산소이온의 확산속도에 의하여 지배된다. 이온의 확산은 층내의 이온의 농도구배에 비례한다. 평형상태에서는 산화막 양측의 계면에서 이온의 농도차는 일정하다. 산화막 내의 이온농도변화를 직선적으로 생각하면 층내의 이온농도구배는 양계면에서의 이온농도차를 막의 두께로 나눈 것이 된다(Fig. 2.18 참조). 따라서 다음과 같이 표시할 수 있다.

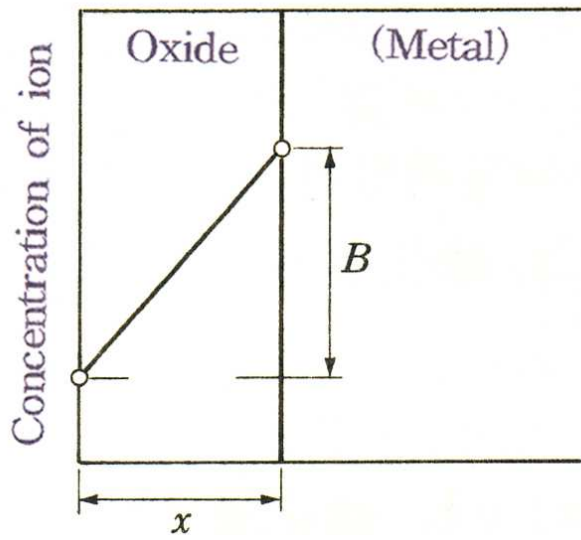


Fig. 2.18 Concentration of metal ions in the oxide film

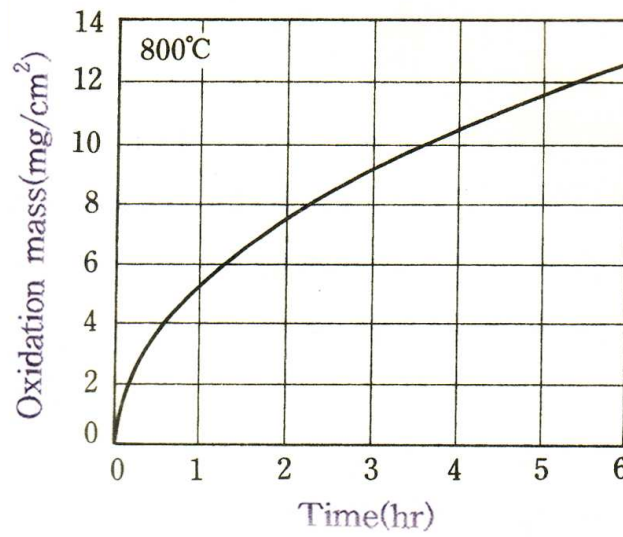


Fig. 2.19 Oxidation of Cu(atmosphere : air)

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

$$x^2 = Ct \quad \text{-----} \quad (2.18)$$

$x$  : 산화막의 두께,  $t$  : 시간,  $B, C$  : 상수

산화증가량으로 나타내면

$$W^2 = C't \quad \text{-----} \quad (2.19)$$

즉, 산화는 시간의 평방근에 비례하는 관계가 된다. 이것을 산화의 포물선 법칙이라 부른다. 대개의 금속은 고온에서 이러한 형태의 산화를 한다. Fig. 2.19는 Cu의 산화의 시간에 따른 중량변화를 나타낸 것이다. 그러나 이러한 형태의 산화에 속하는 경우라도 계면의 반응속도가 확산속도보다 늦을 때 또는 산화물이 취약하여 산화물 형성 때의 체적변화로 생기는 응력에 견디지 못하고 산화막이 위의 식 (2.18), (2.19)의 상수  $C$  및  $C'$ 는 온도에 따라 변화한다. 그 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$C = D e^{-Q/RT} \quad \text{-----} \quad (2.20)$$

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

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

순금속에 다른 원소를 첨가하면 산화의 양상이 달라진다. 일반적으로 보다

높은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 빨라지고, 보다 낮은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 늦어진다. 따라서 적당한 원소를 가함으로써 내산화성을 증가할 수 있다. 또 반대로 특별한 경우로서 산화하기 쉬운 원소를 모체금속 중에 분산시킨 합금에서는 표면에 스케일을 형성하기보다는 금속 내부에서 산화가 진행되는 편이 빠르다. 이것을 내부산화(Internal oxidation)라 한다. 내부산화를 잘 이용하면 미세한 산화물을 금속 내에 분산시킨 상태를 만들 수 있고 표면경화나 금속재료의 강도증가에 이용할 수가 있다.

#### 2.4.4 금속의 부식<sup>24~27)</sup>

##### 1) 부식의 정의 및 부식 전지(Corrosion cell)

부식은 금속표면의 원자가 그 결정격자에서 이탈하여 환경성분과 화학적 또는 전기화학적으로 반응하는 것이다. 그러므로 금속이 부식되기 위해서는 금속의 결합력을 형성하고 있으면서 원자의 주위를 돌고 있는 전자가 먼저 분리되어야 하는 데, 전자의 분리를 위해 필요한 것이 전장이며 이 전장을 형성시키는 것을 전위차(Potential difference)라고 하고 이는 외적 혹은 내적 환경적인 불균일에 의해서 생긴다.

따라서 금속이 어떤 환경적 불균일에 의해서 전위차가 생기면 전자가 움직이게 되고 전지가 형성되어 전류가 흐른다. 이 전류를 부식전류(Corrosion current)라 하며 이 전류의 근원이 되는 전지를 부식전지(Corrosion cell)라 한다. 이와 같은 과정을 부식과정으로 다시 정리해보면 Fig. 2.20과 같다.

##### 2) 부식의 원인 및 형성과정

###### (1) 금속자체의 원인

###### a) 금속성분의 불균일

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

## (2) 환경층의 원인

a) 농담전지 : 용액중에서 이온의 농도가 다른 경우 형성되는 것으로 고농도측이 음극이 되고 저농도측이 양극이 된다.

b) 통기차 전지 : 산소의 확산차에 의한 경우로 산소가 많은 쪽이 음극이 되고 적은쪽이 양극이 된다.

c) 온도차 전지 : 금속주변의 온도가 다른 경우에 생성되는 전지이며 Ag와 Fe중 Fe가 고온음극이 되고 Pb와 Ag중에서는 Ag가 저온 양극이 된다.

d) 이종금속 연결전지 : 이온화 경향차가 있을 경우 형성되는 전지로 이온화가 큰 금속은 양극이 되고 적은 금속은 음극이 된다.

## (3) 부식의 형성과정

- a) 금속자체의 원인과 환경층의 원인으로 양극과 음극의 형성
- b) 전위차 발생
- c) 양극의 산화반응 : 전자의 배출
- d) 전자전도체(내부금속)를 통해서 전자는 음극으로 이동
- e) 전해질 용액을 통하여 음이온은 양극부, 양이온은 음극부로 이동
- f) 음극의 환원반응 : 전자소비
- g) 양극의 산화반응에 의해서 녹생성 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ) 및 장치의 파손



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

**In order to Corrode**

Atoms must separate



Ionization

(at metal ion and free electron)



Differential potential

(because of internal or external inequality)



Movement of free electron



Formation of corrosion cell



Corrosion current



Separation of atoms from metal surface

(Quantity of separation is relate to their equivalent)

(...Faraday's law)



**Corrosion**

Fig. 2.20 Definition of corrosion



### 3) 양극과 음극 (Anode and Cathode)

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

양극(Anode) : 정전류를 금속에서 용액쪽으로 유출하는 전극

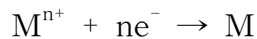
음극(Cathode) : 정전류가 용액에서 금속 쪽으로 유입되는 전극

이라 할 수 있다.

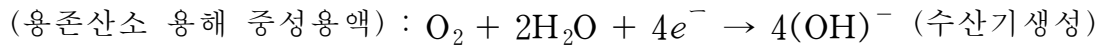
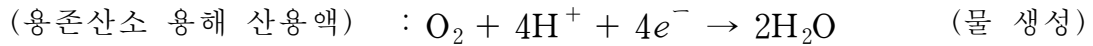
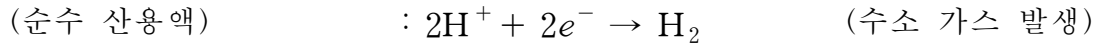
즉, 양극반응은 어떤 금속(M)이 용해(산화) 되는 반응, 곧 전자가 발생하는 반응이며



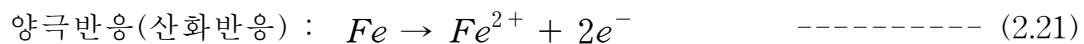
음극 반응은 환원반응 곧 전자의 소모 반응인



을 말한다. 그러나 음극은 이러한 금속의 석출반응 이외에도 용액내 자체 반응에 의하여 전자 소모 반응이 일어나기도 하는 데 보통의 수용액 중에서 일어나는 대표적 음극반응은



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



상기 두 식을 양극과 음극으로 나누어 도식적으로 표시하면 Fig. 2.21과 Fig. 2.22와 같다.

#### 4) 분극과 분극도

부식 반응중 양극에서 발생한 전자는 도선을 따라 음극으로 이동하게 되며 이 전자는 용존산소의 환원 반응에 의해 소모된다. 양극과 음극에서의 전위변화를 분극(Polarization)이라 하는데 Fig. 2.23와 같은 전위 (E)와 전류밀도 (i)의 관계인 소위, 분극도 (Polarization diagram)로 표시된다. 여기에서 고전위의 음극은 산소의 환원(소모)반응인 음극 분극에 의해 전위가 감소하고 저전위의 양극은 철의 산화반응인 양극 분극에 의해 전위가 상승하게 되며 두 전위가 같아지는 부식 전위 ( $E_{\text{corr}}$ )에서 해당 부식 전류밀도 ( $i_{\text{corr}}$ )를 유지하면서 부식은 계속되게 된다. 이와 같은 양극과 음극 반응은 같은 금속에

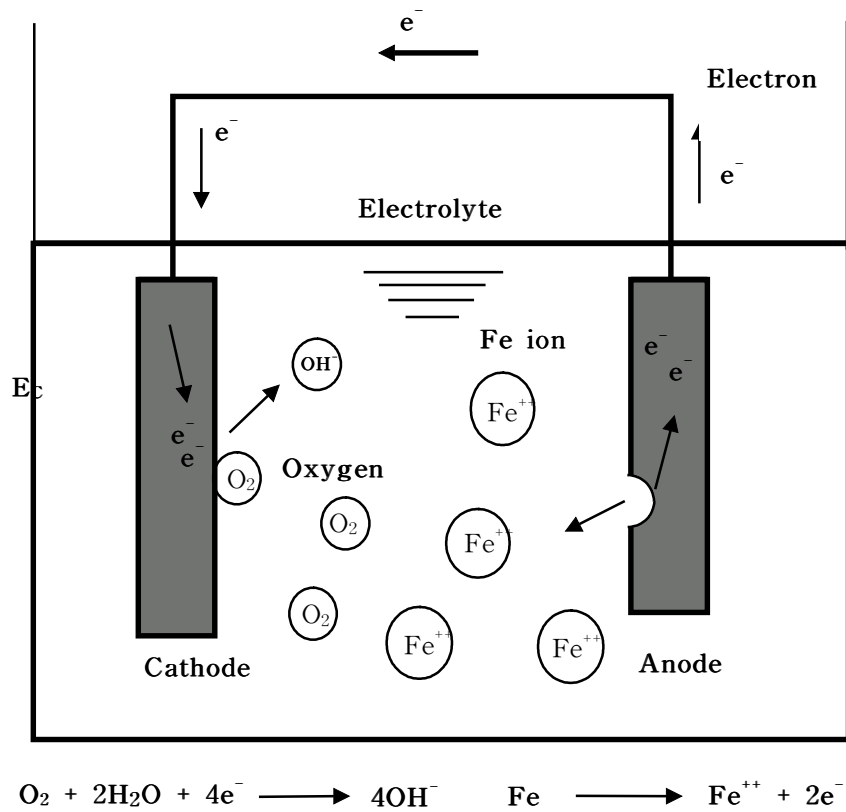


Fig. 2.22 Anodic and cathodic reactions of steel in the electrolyte

서도 전기적으로 연결된 상태라면 표면의 미시적인 재질차나 온도차에 의해 미시적인 양극과 음극이 발생하여 부식이 시작된다.

## 5) 부식의 종류

### (1) 거시적 측면

#### a) 전면부식 (General corrosion)

금속 표면이 전면에 걸쳐 균일하게 부식, 소모됨으로써 금속의 두께감소가

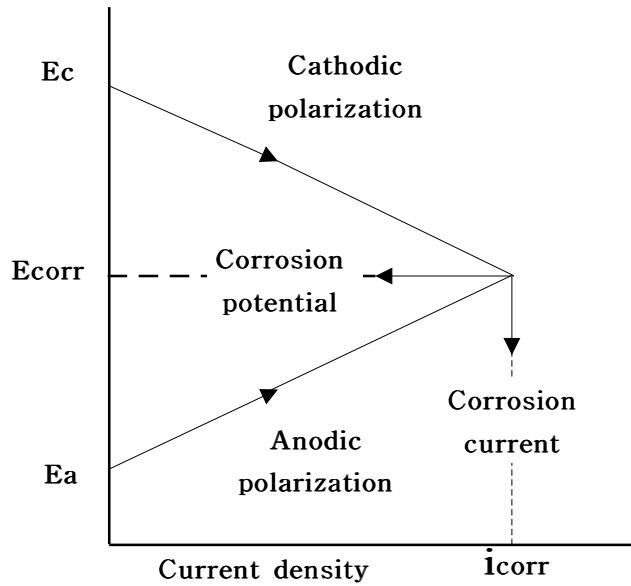


Fig. 2.23 Anodic and cathodic polarization curves

전체에 걸쳐서 균등하게 나타나는 부식이다. 그러나 실제로는 금속의 표면에는 양극과 음극이 존재함으로 똑같이 부식되지는 않으며 외관상 균일하게 일어나는 것처럼 보인다.

b) 국부 부식 (Localized corrosion)

금속 표면이 부식할 때 부분적으로 오목 볼록이 뚜렷하게 나타나면서 일어나는 부식이다. 이것은 표면에 양극과 음극이 뚜렷하게 존재함으로서 양극의 한정된 부분이 심하게 부식되는 현상이다.

c) 전지작용 부식 (Galvanic corrosion)

재료층의 원인에 의해서 어느 한 쪽의 금속이 양극이 되어 심하게 부식되는 현상이다.

d) 극간부식, 틈새형 부식 (Crevice corrosion)

통기차 전지의 원인에 의해서 일어나는 부식이다.

e) 공식 (Pitting)

스텐레스강 등이 염화물에 의해서 표면이 국부적으로 파괴되어 외관상 곰보처럼 나타나게 되는 데 이것을 공식이라 한다.

f) 선택 부식 (Selective corrosion)

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

g) 마모 부식 (Erosion corrosion)

(a) 충격 침식 (Impingement attack)

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

(b) 찰과부식 (Fretting corrosion)

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

(c) 캐비테이션 (Cavitation)

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

**(2) 미시적 측면**

a) 입계부식 (Intergranular corrosion)

결정입자와 입자사이, 즉 입계가 국부적으로 부식되는 현상으로 가장 대표적인 경우가 스테인레스강의 용접부 주위에 Cr양의 결핍으로 입계를 따라 일어나는 부식을 들 수 있다.

b) 응력부식균열 (Stress corrosion cracking)

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

#### c) 수소취화(Hydrogen embrittlement)

금속 내부에 수소가 침입하여 낮은 응력하에서도 급격하게 취성적으로 파괴되는 현상이다.

## 2.5 박막

### 2.5.1 박막의 정의

박막은 통상 두께 수 마이크로 이하의 피막을 가리킨다. 박막은 수면에 뜨는 유막과 같은 액체 박막(Thin liquid films)과 고체 박막(Thin solid films)으로 구별된다. 액체 박막은 Benjamin Franklin이 유막상의 액체 박막을 발견하였다. 고체 박막은 액체박막보다 그 역사는 짧다. 즉, 1852년에 Bunsen과 Grove가 각각 화학반응 및 글로(Glow)방전으로 형성된 고체박막을 발견하면서 그 역사는 시작된다. 고체박막은 통상 원자 혹은 분자상의 증발입자를 평면이 평활한 기판 위에 침착되는 소위 증착(Deposition)이라는 원자적 과정을 거쳐 형성된다. 이 고체박막을 일반적으로는 박막이라고 부른다.

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



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

### 2.5.2 박막의 특징<sup>28)</sup>

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

박막은 기계적특성, 초전도, 자성, 광학적 특성이 벌크와 다른 특징을 나타낸다. 예를 들면, 박막은  $10^9\sim 10^{10}\text{dyne/cm}^2$  이라는 내부응력과 고밀도의 격자결함을 함유하고 있다. 이 격자결함의 밀도는 결함이 가장 작은 단결정막에서도  $10^{11}\text{dyne/cm}^2$  정도이다. 이와 같은 고밀도의 결함이 박막중에 고정되어 있기 때문에 박막의 저항력은 벌크의 200배에 달한다. 이 박막중의 격자결함은 박막중에서 전자의 이동도를 현저하게 감소시킨다. 또한 박막은 통상 기판상에 형성되기 시작부터 기판과 박막의 열팽창 차에 의해 열을 가할때에 큰 응력이 박막에 가해진다. 이 응력 때문에 박막에서는 전이온도가 벌크보다 상승한다.

지구 재생계획으로서 재료의 박막화는 반드시 필요하다. 즉, 우리들 주변의 생활물자를 보면, 그 구성재료 특성이 그 모체의 구조재료 보다도 표면의 재

료특성으로 결정되는 경우가 많다. 따라서 특성상 유해 혹은 자원이 부족한 재료가 필요한 경우는 이들 재료의 사용을 표면 피복만으로 한정하고, 모체는 무공해로 더욱 자원이 풍부한 재료를 사용한다면 원재료→가공→사용→폐기라는 제품의 라이프 싸이클에 있어서 지구상의 자원 소비가 최소로 될 것이며, 이들의 싸이클에 부수하여 발생하는 공해도 최소가 된다.

### 2.5.3 박막의 형성

#### 1) 종래의 이론

박막의 형성과정은 3가지 단계는 기체상태의 형성, 증발원으로부터 발생한 기체의 기판에 이동, 기판에 박막의 성장으로 나누어진다. 이러한 막 형성 초기 과정에서 기판에 도달한 원자와 이온은 기판 표면에 평균체류시간 동안 표면확산(Surface diffusion) 혹은 표면이동(Surface migration)을 하며 움직이고, 일부는 다시 챔버 내로 재증발 한다. 기판 표면에 머무르는 동안 원자나 이온은 다른 원자 혹은 원자집단과 충돌, 합체(Coalescence)하여 막이 성장 축적된다. 박막의 초기형성과정은 다음의 3가지 기본형으로 분류된다.<sup>29)</sup>

#### (1) 3차원 핵생성(도상성장) : Volmer - Weber형

형성의 초기에서 기판 상에 발생한 핵이 각각 도상(3차원)으로 성장하는 도상 구조이지만, 상호접촉, 융합해서, 결국 연속된 막으로 성장된다.(이 양식의 결정성은, 형성초기의 3차원 핵형 혹은 성장의 밀도, 방위에 크게 의존한다. 따라서, 초기형성과정을 제어하는 것이 박막의 제어에 대단히 중요하다.

#### (2) 단층상핵형성 : Stranski - Kratanov형

형성의 초기에 있어서 단원자층(2차원)이 생기기 때문에, 그 위에 도상구조(3

차원)이 생기고, 이것이 핵형성에 의해 연속막으로 형성되어진다. (반도체표면에 금속원자의 흡착을 시작하는 많은 계가 이양식으로 형성한다.

### (3) 단층성장 : Frank-Van der Merwe형

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

## 2) 흡착인히비터 이론

Fig. 2.24 ~ Fig. 2.26은 흡착 인히비터이론을 제시한 모델이다<sup>30)</sup>. Fig. 2.24는 Zn의 비흡착상태, Fig. 2.25는 Zn의 부분흡착상태, Fig. 2.26는 Zn의 전흡착상태를 나타내고 있다. 기판상에 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 정방형으로 가정한다. Fig. 2.24는 비흡착상태(Non-adsorption)로서 진공도가 높고 가스 흡착분자의 존재가 적은 경우 즉, 증착원자 이외의 흡착 인히비터가 거의 없는 상태로서 표면에너지가 높은 면은 표면에너지가 낮은 면보다도 성장이 쉽게 된다. 따라서 Fig.

2.24와 같이 결정핵이 성장함으로서 표면에너지가 낮은 면이 표면에너지가 높은 면보다도 막표면에 있어서 면적 점유율을 증대시켜 간다. 결정핵의 기판과 평행한 방향으로의 성장은 다르게 성장하고 있는 결정핵과 충돌할 때까지 성장하고, 그곳에서 그 성장은 정지한다. 일반적으로 기판과 수직인 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 높은 배향성을 나타내는 박막이 된다. 이 때 박막의 단면 몰포로지를 고려해 보면 증착원자가 기판 표면에 수직방향으로 입사 증착하기 때문에 성장한 결정형태는 주상정으로 되는 경향이 강하다. Fig. 2.24에서 흡착 인히비터가 거의 없고 원자 이동이 가능한 경우에는, 표면에너지가 높은 면은 물론 낮은 면도 그 면에 증착원자 및 입자를 충분히 받아들여 한쪽 방향 성장이 기판에 수직인 방향으로 일어나고, 결정형도 뚜렷하고 확실한 주상정이 된다.

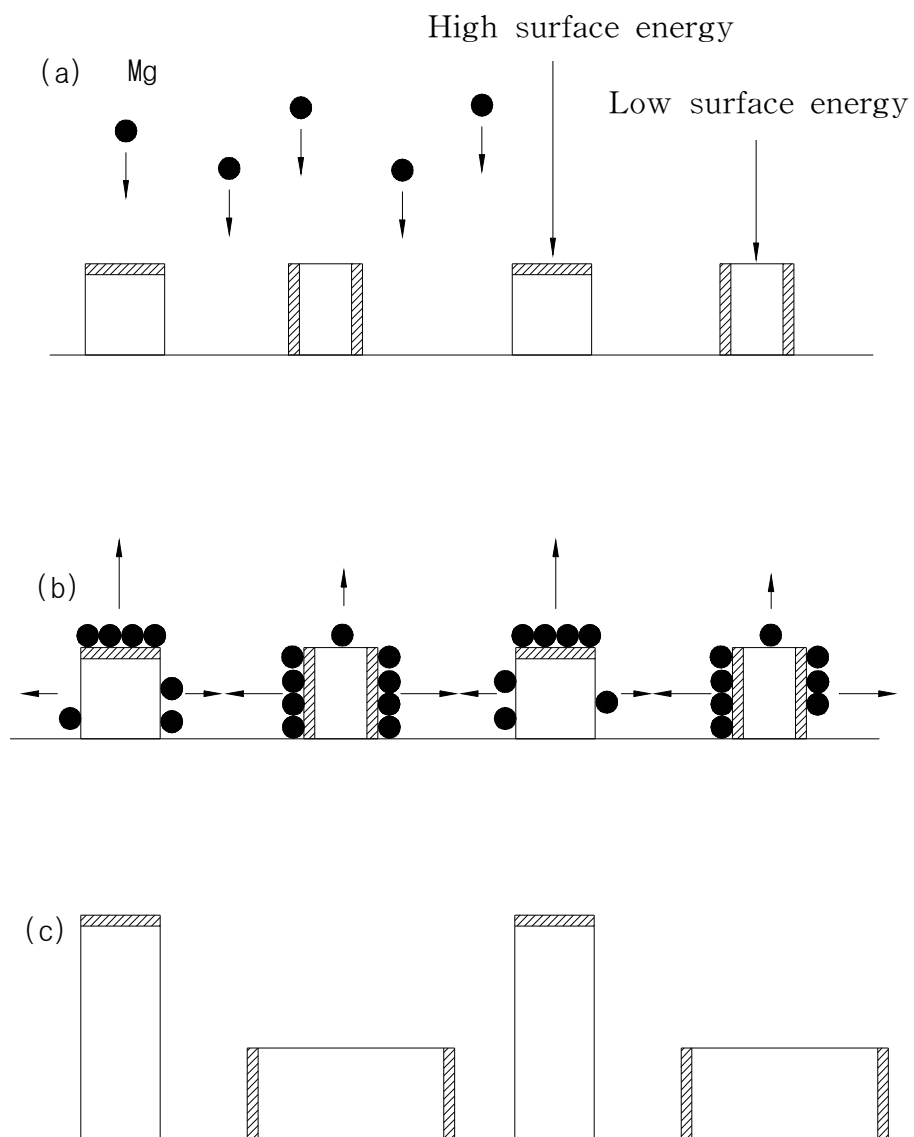


Fig. 2.24 Model of crystal growth of Zn film under non-adsorption

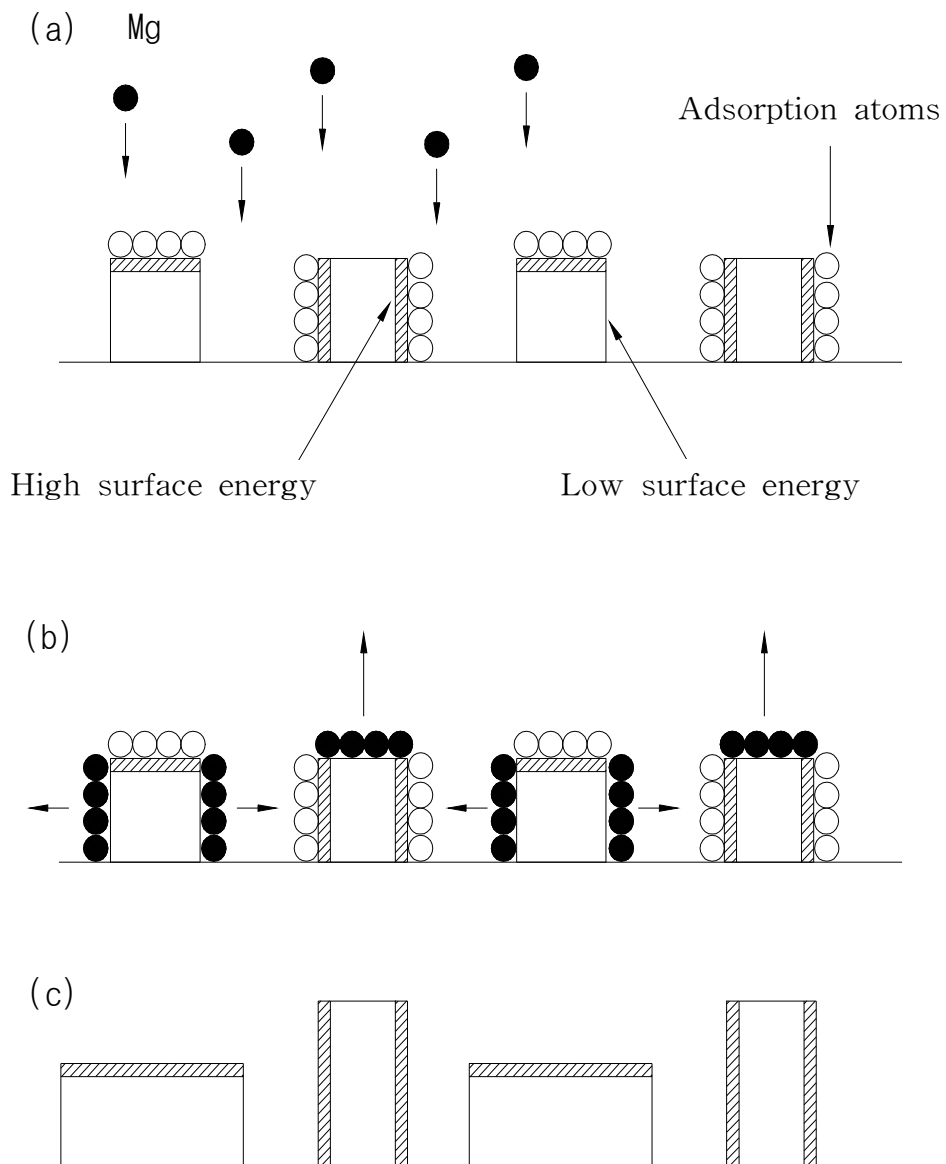


Fig. 2.25 Model of crystal growth of Zn film under the partial adsorption

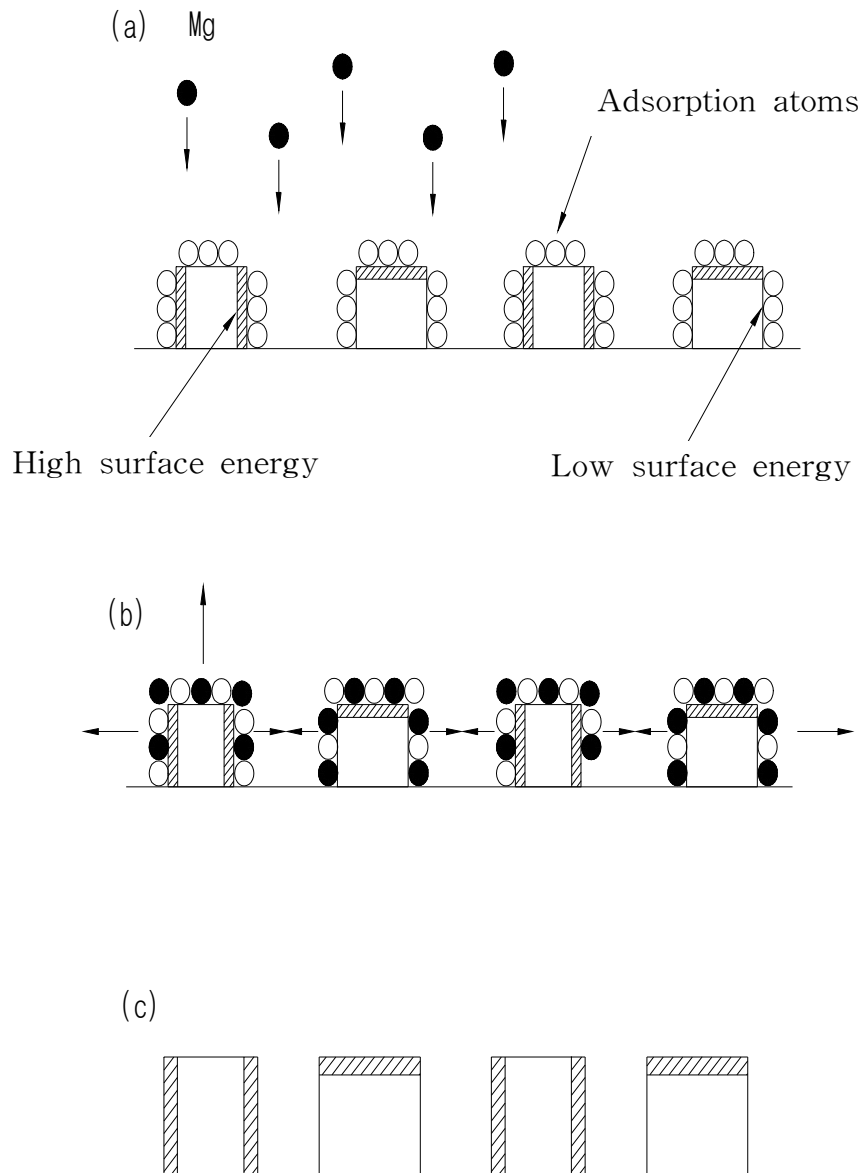


Fig. 2.26 Model of crystal growth of Zn film under the total adsorption

주상정끼리 합병하여 좀더 직경이 큰 주상정으로 되기도 한다.

Fig. 2.25는 부분 흡착상태(Partial-adsorption)로서 잔류가스의 존재와 진공도 조절을 위해 분위기 가스를 도입하고 핵성장 표면에 흡착 인히비터의 영향이 나타난 경우, 먼저 진술한 것과 같이 흡착 인히비터는 표면에너지가 높은 결정면에 우선적으로 흡착된다. 따라서 증착물질이 표면에너지가 낮은 면에 우선적으로 흡착하여 그 면의 핵성장이 이루어지게 된다.

이러한 예는 다음과 같다. 단결정의 구리(FCC)표면에서 아르곤 원자의 (111)면에 있는 흡착혼입 확률은 0.14이고, 그것에 대해서 (100)면에 있어서 흡착혼입 확률은 0.22이다. 표면에너지의 높고 낮음은  $\gamma(111) < \gamma(100)$ 이기 때문에 표면에너지가 높은 쪽이 Ar원자를 흡착혼입하기 쉽다는 것을 이 연구에서 알 수 있다. 이 흡착 인히비터의 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 흡착 인히비터가 존재하는 경우 앞의 Fig. 2.24와 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. 이와 같이 단위면적당 핵생성 밀도가 크게 되는 것에 의해 박막의 단면 물포로지도 흡착 인히비터가 없는 경우에 비해서 주상정의 폭이 작게 되고, 수지상의 양상을 보이게 된다. 또한 Fig. 2.25에서 처럼 흡착 인히비터가 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 물포로지의 관계를 조사한 결과와 잘 일치되고 있다. Fig. 2.26는 전흡착 상태(Total-adsorption)로서 흡착 인히비터의 양이 더욱 증가하고, 불균일 핵생성에 의해 핵생성 밀도가 더욱 증가한 경우이다. 이것은 표면에너지의 이방성에 관계없이 흡착 인히비터량이 각 결정면에 있어서 증대되고, 결정면의 성장이 전부 제어된다. Fig. 2.24 및 Fig. 2.25은 결정핵의 성장이 흡착 인히비터를 흡착 혼입되면서 성장한다. Fig. 2.26는 핵성장하는 에너지보다 핵발생하는 에너지가 크기 때문에 핵성장은 어렵고 핵 발생이 활발히 진행되어 미립자가 겹쳐진 상태로 된다. 따라서 단면 물포로지는 미립결정 또는 아몰포스적인 미결정이 되고, X선 회절 피크는 예리하지 않고 부드럽게 된다.

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

### 3) PVD법에 의한 박막의 결정배향성, 물포로지의 평가법

PVD법에 의해 제작한 박막의 결정배향성 및 물포로지를 통일적으로 이해하기 위해서는 기관표면상에 핵발생을 일으킨 결정이 어떻게 해서 성장하는가를 살펴보아야 한다. 핵형성의 경우에 있어서는 열역학적으로 불안정한 증기 상태에서 기관표면에 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 갖을 것인가 하는 것이다. 더구나 이들 핵형성과 핵발생의 메카니즘(Mechanism)에 의해서 최종적으로 어떠한 형태의 박막으로 되는가를 생각할 필요가 있다. 또한 결정의 형을 의논할 때에는, 결정과 환경의 상이

평형상태에 있는 경우와 비평형상태에 있는 경우를 구별할 필요가 있다. 평형계는 결정의 체적, 밀도가 일정 조건하에서 결정의 전 표면에너지를 최소가 되게하는 형태가 된다. 이 때의 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 원자 이동도에 의해 설명될 수 있다. 그러나, 이것만으로는 설명되지 않는 것이 많아서 잔유가스의 영향도 고려해야 한다. 일반적으로 PVD법으로 박막을 형성하는 경우 진공중에서 성막하는 것이 필수적이지만, 그 경우에도 진공조내에는 잔유가스(O, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 등)가 남아있다. 이와 같이 잔유가스의 영향을 완전히 무시하는 것은 바람직하지 못하다. 진공조내에 있어서 기판표면에 있는 잔유가스의 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 기판에 충돌하는 불순물 원자량은 증착 원자량과 비슷하게 된다. 특히 본 연구에서 사용한 이온 플레이팅법에는 성막시 질소가스를 도입하기 때문에 기판에는 증착물질의 원자와 이온 이외에 질소가스 원자와 이온도 많이 도달하게 된다. 따라서, 증착물질 이외의 가스입자가 증착막에 주는 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 더구나 활성화 증착법의 경우, 충분히 활성화되지 못한 증착입자도 결정핵에 흡착하여 결정성장을 방해하는 불순물 입자인 흡착 인히비터로 작용하는 것

으로 생각된다. 따라서, 박막의 물포로지와 결정배향성을 설명하는 경우, 증착원자와 이온의 열에너지에 의한 원자 이동도만으로 되지않고, 흡착 인히비션을 고려할 필요가 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 결정의 성장속도를 지배하는 것은 기상에서 결정표면의 원자와 분자의 보급과정 외에, 환경상과 결정의 계면에서 원자와 분자가 결정상으로 구성되어가는 과정, 즉, 계면성장 운동에너지가 있다. 특히 이 계면성장 운동에너지를 변화시킨 것이다.

일반적으로, 박막의 결정배향성을 논의하는 경우 문제가 되는 것이 기판 자신의 결정방위에 영향을 미치는 에피탁시얼(Epitaxial) 성장이다. 이것은 박막의 결정배향성이 기판의 결정방위 그대로 성장하기 때문에 단결정기판을 이용한 때에 일어나기 쉽다. 더구나 이 경우 흡착 인히비터 등의 막성장에 영향을 미치는 것이 존재해서는 안되며, 또한 증착속도도 작아야 한다. 그러나 본 연구와 같이 기판이 다결정의 경우 박막의 결정배향성은 기판의 영향보다도 오히려 성막조건에 의해서 결정된다. PVD법에 의한 박막의 결정성장은 기판표면에 있는 초기 핵형성(핵발생)에서 시작한다. 기판이 다결정체인 경우에는 기판표면에 발생한 결정의 방위는 다양해진다. 따라서 박막의 결정배향성과 물포로지는 이들의 결정핵이 어떤 모양으로 성장하는가에 따라 달라진다. 또한 이와 같이 핵성장을 일으키는 조건으로서 증착원자가 기판표면에서 확산할 수 있고, 과포화도가 비교적 낮을 필요가 있다. 즉, 기판온도가 낮아 확산이 불가능한 경우 또는 증착속도가 너무 커서 과포화 정도가 너무 높은 경우에는 증착원자와 입자는 기판표면에서 결정으로 성장이 되지 않으며, 미결정과 아몰포스가 되기 쉽기 때문이다. 또한 성막표면에 있어 증착원자가 확산하기 어려운 상황(원자이동도가 작은 경우)에서는 결정면에 의한 성장속도의 차이가 작아진다. 이 때문에 박막은 특정한 면이 강한 배향이 되지 않고 다결정과 미결정이 되기 쉽다.

성장표면에 있어서 날아온 흡착원자 또는 입자가 확산 가능한 것과 같은 조건하에서 결정핵의 성장은 각 결정면의 표면에너지의 이방성에 의해 결정면의 성장속도가 달라진다. 표면에너지가 높은 결정면은 불안정한 결정면에서 단위면적에서 원자 하나당 잘리는 입자수가 많기 때문에 원자를 흡착하는 능력이 큰 것이라고 생각된다. 따라서 진공도가 높은 흡착원자 이외의 흡착 인히비터가 작은 경우 일반적으로 표면에너지가 높은 면의 성장속도가 커지고, 표면에너지가 낮은 면의 성장속도가 상대적으로 작아진다. 그러나 진공도가 나쁜 경우에는 표면에너지가 높은 면일수록 흡착 인히비터의 흡착이 쉽게 되며, 그 면의 성장을 방해하게 된다. 이와 같은 결정면에 있는 결정성장속도의 이방성을 Zn의 육방조밀구조(HCP)에서 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면을 대표로 해서 설명하면 다음과 같다. 기상에서 증착원자 및 입자가 도착한 경우는 표면에너지가 높은 (002)면은 표면에너지가 낮은 (101)면보다도 흡착친화력이 강하고, 흡착량도 상대적으로 많다. Fig. 2.22에 나타난 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.

다음에 본 연구에서 수행한 것과 같은 핵성장 과정에서 가스흡착원자(흡착 인히비터)의 영향을 알아보면 다음과 같다. 표면에너지가 높은 면은 앞에서술한 대로 원자 및 입자를 흡착하기 쉽다. 따라서 성막시 흡착 인히비터가 많아지면 표면에너지가 높은 면이 낮은 면보다도 우선적으로 가스입자가 흡착한다. 또한 이것도 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면에 대해 생각해볼 때, 표면에너지가 높은 (002)면은 흡착 인히비터에 비해

증착원자 및 입자를 흡착하기 어렵게 된다. 그래서 (101)면에서의 흡착 인히비터의 영향은 표면에너지가 낮기 때문에 (002)면보다도 작게 되고, 결정면의 성장속도는 (002)면 보다도 크게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면이 배향하고, 표면에너지가 낮은 (101)면은 배향하기 어렵게 된다. 이것을 부분흡착상태라고 말한다.

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

## 제 3 장 실험방법

### 3.1 실험 장치<sup>31~34)</sup>

본 실험에서는 Zn 박막을 제작하기 위해 진공증착법 및 열전자 활성화형 이온플레이팅(Thermo-electro activated ion plating)법이라는 두 종류의 PVD 법을 사용하였다. 진공증착법은 박막형성을 위해 원재료를 진공로 내( $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa)에서 저항가열 등에 의해 증발시키고, 기판 위에 퇴적시키는 증착법이다. 그에 반하여 이온플레이팅법은 진공증착법을 개량한 것으로써, 증발시키는 방법은 동일하지만, 증발입자를 이온화하는 것에 의해 운동에너지를 증대시켜 기판과의 밀착성이나 막질을 높인 것이다. Fig. 3.1과 Fig. 3.2에는 본 실험에서 사용한 열전자 활성화형 이온플레이팅 장치의 개요도 및 실물도를 각각 나타내고 있는데, 개요도 및 실물도에서 보이는 바와 같이 이 장치는 크게 진공형성장치, 증발원, 이온화원, 기판홀더 등으로 구성되어 있다. 우선, 이 장치의 진공형성은 진공챔버 ( $\text{Ø}270 \times L240 \times t20\text{mm}$ ) 내를 rotary pump를 이용하여  $\sim 10^{-3}$  Torr까지 배기시킨 후, 충분히 예열시킨 oil diffusion pump를 이용하여  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Torr의 진공을 조성할 수 있게 되어있고, 진공 형성시 진공계측은 convectron gauge( $\sim 10^{-3}$ Torr)와 ion gauge( $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Torr)로 계측하도록 설계되어 있다. 증발장치로는 Ta 필라멘트에 의한 전기저항 가열방식을 사용하고 있고, 가열전원은 0 ~ 300V의 전압을 공급할 수 있도록 설계되어 있다. 또한, 증발된 금속의 이온화율을 높이기 위해 도가니 상부로부터 약 4cm 위치에 원형의 이온화 필라멘트를 설치했다. 이 이온화 필라멘트에 흐르는 전류에 의해 필라멘트로부터 열전자가 방출되고, 방출된 열전자는 이온화 필라멘트와 도가니 사이에 인가된 부(-)의 전압에 의해 도가니 방향으로 가속된다. 이 때 열전자가 도가니 쪽으로 가속하는 전압을



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

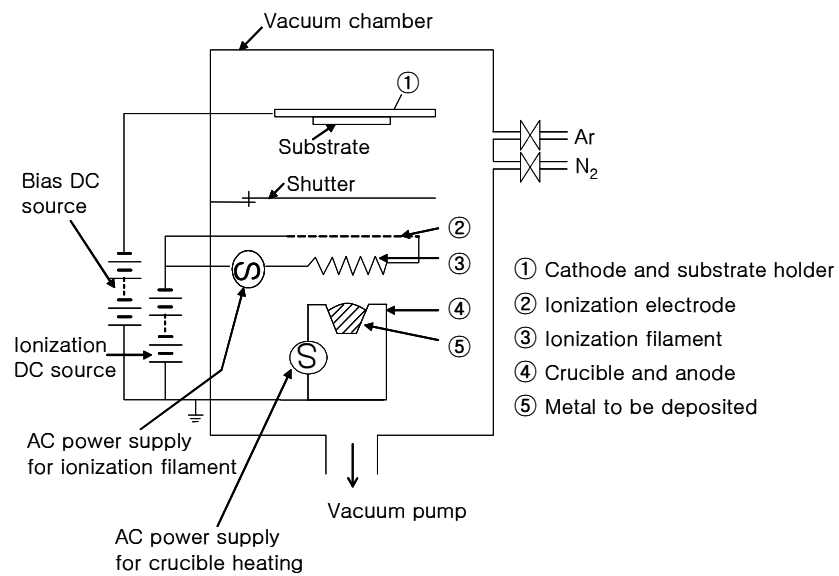
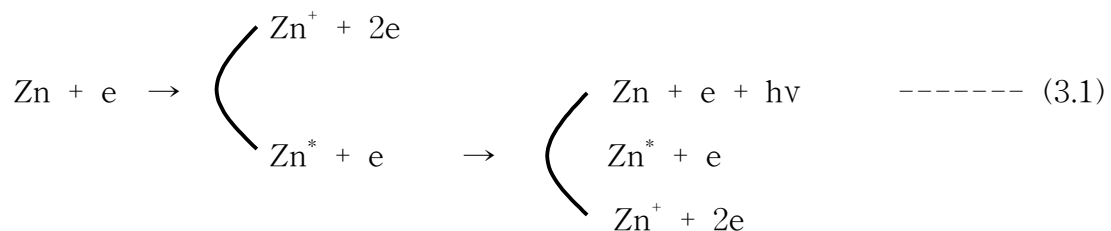


Fig. 3.2 Schematic diagram of thermo-electron activated ion plating apparatus.

이온화 전압이라고 하고, 이 열전자의 흐름에 의해서 이온화 필라멘트와 도가니 사이에 흐르는 전류를 이온화 전류라고 한다. 이 이온화 전류에 의해서 증발금속의 이온화가 활성화된다(Thermo-electron activation). 이온화 필라멘트는 0.8mm Ta Wire를 사용하였고, 본 실험에서 가한 이온화 전압은 -150V, 이온화 전류는 20A이다. 이와 같이 가속된 열전자와 증착원에서 증발된 증착원자 및 입자 또는 분위기 가스입자가 충돌에 의해 원자 및 입자의 일부가 높은 에너지 상태로 되어 이온화 또는 활성화된 상태로 된다. 즉, 필라멘트로부터 방출되어진 열전자와 중성 금속원자가 비탄성적으로 충돌하게 되고, 열전자와 중성 금속원자 내의 전자가 상호 작용하여 금속원자 내의 전자는 전리전압 이상의 에너지를 얻게 되어 일부는 발광에 의해 방사선에 의해 기저상태로 되돌아가고, 일부는 에너지를 금속원자 내에 축적하여 이온화 또는 활성상태로 된다.

이것을 식으로 표시하면 다음과 같다.



$h$  : Planck's constant,  $\nu$  : Vibration number, \* : Excitation symbol

또한, 이 이온화는 금속원자에 한정되지 않고 도입가스에 대하여도 같은 양상으로 일어난다. 이 충돌반응에 의해 이온화 필라멘트와 증발원과의 사이에 glow 방전에 의한 저온 플라즈마가 발생한다. 그리고 이온화 혹은 활성



화된 금속이온 및 원자는 중성입자와 함께 기판에 인가된 부(-)의 전압으로 인가된 기판에 도달하여 박막을 형성한다. 기판에 인가된 부(-)의 전압을 bias 전압이라고 하며, 본 실험에서 bias 전압을 인가하기 위해 이용된 전원 공급장치는 0~1kV까지 전압을 공급할 수 있다.

### 3.2 시험편의 준비

본 실험에서 Zn 박막을 제작하기 위해 사용한 증발금속은 순도 99.99%의 증발용 아연을 사용하였고, 기판은 die casting용 Mg 합금 AZ91D를 이용하였다. Table 3.1에 증발금속과 기판으로 이용된 증발용 Zn 및 AZ91D의 화학조성을 나타내었다. 각각의 증착용 시험편은 표면연마를 Sand Paper #400, #600, #800, #1200, #1500, #2000번을 이용하여 순차적으로 하고, 0.3 $\mu$ m aluminium powder에 의해 경면연마 하였다. 그리고 이 경면연마한 시험편들은 진공챔버 내에 장착하기 전에 시편의 표면에 흡착한 유분 및 이물질의 제거를 하기위해 아세톤으로 30분간 초음파세척을 행하고, 건조기로 습기 제거 후 진공챔버 내에 Setting하였다.

Table 3.1 Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen

(A) Evaporation metal : 99.99% Zn

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

(B) Substrate specimen : AZ91(Mg alloy for die casting)

Element	Al	Mn	Zn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
mass %	8.3-9.7	>0.15	0.35-1.0	<0.10	<0.030	<0.002	<0.005	Balance

### 3.3 Zn 박막의 제작조건

3.2절과 같이 준비된 기판을 진공챔버 내에 장착하고, 99.99%의 Zn을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도가니에 넣은 후, 진공챔버를 밀폐하였다. 진공은 우선 rotary pump를 사용하여  $\sim 10^{-3}$  Torr까지 배기하고, 약 40분간 충분히 예열된 oil diffusion pump를 사용하여  $\sim 10^{-6}$  Torr 까지 용기 내를 충분히 배기하였다. 이때 Ar 가스를 약 1Pa까지 도입시키고, 기판과 증발원 사이에 -500V의 Bias전압, -150V의 이온화 가속전압, 20A의 이온화 필라멘트 전류를 인가함으로써 Ion bombardment cleaning을 20분간 실시하였다. 그리고 기판 및 증발금속의 Ion bombardment cleaning이 끝난 후에는 다시 진공용기를  $\sim 10^{-6}$  Torr까지 충분히 배기시킨 후, 설정한 Bias 전압 및 진공도 조건을 변화시켜가며 Zn 박막을 제작하였다. 여기에서 전 조건 증착시 증발원 가열 전압은 100V, 이온화 가속전압은 -150V, 이온화 필라멘트 전류는 20A로 일정하게 했으며, Table 3.2에 Zn 박막의 제작조건을 나타내었다.

### 3.4 Zn 박막의 특성 분석 및 평가

#### 3.4.1 Zn 박막의 Morphology 관찰

##### 1) 표면 및 단면의 Morphology 관찰

본 실험에서 제작한 Zn 박막의 표면 및 단면의 Morphology 관찰은 Fig. 3.3에 나타낸 바와 같이 주사형 전자현미경(SEM, Scanning electron microscope, model : JEOL JSM-5410)을 사용하였다. 제작한 Zn 박막의 단면 시험편은 기판을 액체질소에 약 20분 이상 침지시킨 후, 취성파괴시켜 제작하였고, 표면 및 단면 시험편의 전도성을 양호하게 하기 위해 플라즈마 진공 스퍼터링 금(Au)을 한 후 조직관찰을 하였다. 이때 각각의 시험편 등에 대한 가속전압은 표면촬영의 경우에는 20kV, 단면의 경우에는 15kV를 주사하여 여러 가지 배율로 확대하며 조직관찰을 하였다.

## 2) 전기화학적 분극실험 전·후 의 Morphology 관찰

기판용 Mg 합금 AZ91D 시험편의 에칭 전·후의 표면조직 관찰을 위해 Fig. 3.4에 나타낸 바와 같이 광학현미경(OM, Optical microscopy, model : Nikon EPIPHOT-300)을 사용하였다. 이때 촬영 배율은  $\times 200$ 배,  $\times 500$ 배,  $\times 1000$ 배로 하였다. 그리고, 본 실험에서 제작한 Zn 박막에 대하여 전기화학적 분극실험 전·후 표면 물포로지 관찰을 위해서 시험편을 증류수로 부식 표면에 생성된 염분만을 제거한 후, 건조기로 건조하여 디지털 카메라 촬영을 하였다.

### 3.4.2 Zn 박막의 결정구조 분석

본 실험에서 제작한 박막의 결정구조를 해석하고, 결정배향성을 측정하기 위해서 X선 회절장치를 이용하였다. X선 회절장치로는 Fig. 3.5에 나타낸 바와 같이 Rigaku Co.의 D/Max-2000를 사용하였고, 회절에 사용된 X선은 Mo ka로 측정하였으며, x-ray tube의 전압과 전류는 각각 36kV와 26mA로 setting 하였다. 또한 필터는 K- $\beta$ 를 이용하였고, 주사속도는 0.05deg./min, 2 $\theta$

값의 범위는 10°에서 60°로 측정하였다. 제작된 시험편들의 x-ray 회절경향의 변화는 증착조건 파라메타인 기판온도, 증착속도 등을 거의 일정하게 하고 분위기 가스압의 영향과 바이어스 전압에 따른 영향에 대하여 표면에너지의 대소(大小)에 따라 비교하였다. 또한, 증착되는 각각의 이온 및 입자들이 증착조건에 따라 모든 입사에너지의 변화에 의한 증착물질의 재스퍼터(resputter) 혹은 재증발(revaporation)되는 양적인 문제에 대하여 고찰하였다.

### 3.4.3 Zn 박막의 전기화학적 내식특성 평가

#### 1) 전기화학적 분극실험

여러 가지 증착조건에 따라 제작된 Zn 박막 시험편 등은 전기화학적 가속부식시험방법의 하나인 분극실험을 하였다. 전기화학적 분극실험은 Ar 가스

Table 3.2 Deposition conditions of Zn thin films.

Condition Substrate	Bias V. (V)	Vacuum (Ar Torr)	Deposition Time(min)
AZ91D	0	$5 \times 10^{-1}$	20
		$5 \times 10^{-2}$	
		$5 \times 10^{-4}$	
	-200	$5 \times 10^{-1}$	
		$5 \times 10^{-2}$	
		$5 \times 10^{-4}$	
	-400	$5 \times 10^{-1}$	
		$5 \times 10^{-2}$	
		$5 \times 10^{-4}$	



Fig. 3.3 Photograph of scanning electron microscope



Fig. 3.4 Photograph of optical microscopy



Fig. 3.5 Photograph of x-ray diffraction analysis apparatus

에 의해 탈기한 3% NaCl 수용액 중 양극분극을 실시하였으며, 분극측정용 Potentio-stat는 미국 Gamry instrument사의 CMS 100 종합 부식시험시스템을 사용하였다. Fig. 3.6와 Fig. 3.7은 각각 본 실험에 사용한 분극장치의 개요도와 실물도를 보이고 있다. 분극전지(Polarization cell)는 Fig. 3.6에 보이는 것과 같이 시험편인 작동전극(working electrode)과 백금 대전극(counter electrode)이 서로 양극과 음극이 되고 은/염화은 기준전극(silver/silver chloride reference electrode, SSCE)이 연결되는 3전극계로 구성하였다. 이때의 주사속도(scan rate)는 5.0mV/sec로 측정하였고, 전압은 0V에서 2V까지 측정하였다. 분극용 시험편은  $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 를 노출시키고, 그 외의 부분은 수지로 절연하였다.

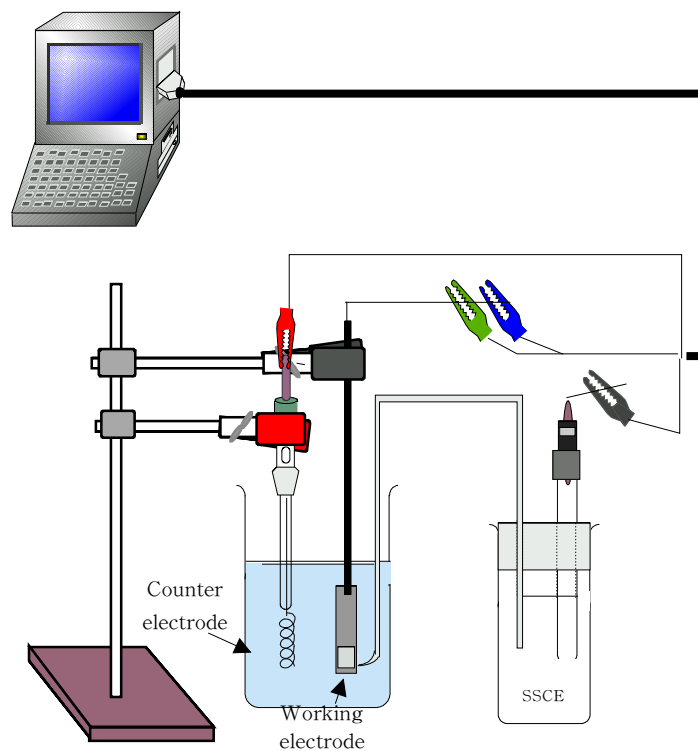


Fig. 3.6 Schematic diagram of polarization test system



Fig. 3.7 Photograph of polarization test system

## 제 4장 실험 결과 및 고찰

박막의 특성은 증착물질의 고유성분은 물론, 증착조건에 따라 변화하는 박막의 결정학적 구조(Crystal orientation) 혹은 물포로지의 영향을 받는다. 그러므로 박막을 평가하기 위해서는 박막의 성장과정 및 물포로지와 결정배향성과의 상관관계에 관한 이해가 매우 중요하다. 따라서 본 4장에서는 열전자 활성화형 Ion plating법에 의해 제작한 Zn 박막의 특성을 평가하기 위해 가스압 및 Bias 전압조건에 따른 물포로지 및 결정배향성의 형성 메커니즘을 분석하였다. 또한, 이러한 박막의 결정학적 구조 및 기하학적인 형태가 전기화학적 내식 특성에 미치는 상관관계를 고찰하여 보았다.

일반적으로 열전자 활성화형 Ion plating법과 같이 진공 중에서 제작하는 박막은 진공도에 따라 증착물질 이외에 불순물 즉, 가스입자가 결정핵에 흡착 및 흡장에 의해 결정성장을 방해하는 작용을 하게 된다. 따라서 형성된 박막의 물포로지를 관찰하기 위해서는 증발원자와 이온의 열에너지에 의한 이동(Migration)과정 뿐만 아니라 잔류가스의 흡착 또는 흡장에 의한 영향을 고려해야 한다. 그러므로 여기에서는 박막의 물포로지 및 결정배향성에 영향을 주는 여러 가지 인자들 중에서 가스압 및 Bias 전압의 변수에 따른 Zn 박막의 물포로지 및 결정배향성의 변화관계를 관찰하였다.

### 4.1 Zn 박막의 물포로지 관찰

일반적으로 열전자 활성화형 Ion plating법과 같이 진공중에서 형성되는 박막 재료는 진공도에 따라 증착물질 이외의 가스입자가 결정핵에 흡착하여 결정성장을 방해하는 작용을 하게 된다. 따라서 생성 박막의 물포로지를 설



명하는 경우에는 증발원자와 이온의 열에너지에 의한 이동(Migration)과정 뿐만 아니라 잔류가스의 흡착에 의한 영향을 고려해야 한다. 이들 박막의 물포로지 형성과정에 따른 흡착효과에 대해서는 이미 2.6.3절에서 언급하였으므로 상세한 설명은 생략한다. 일반적으로 열전자 활성화형 Ion plating법과 같은 PVD법에 의해 박막을 제작할 때에는 그 박막의 물포로지에 미치는 주요한 변수가 크게 기판의 온도, 진공도, Bias 전압 및 증착속도 등이 있다. 여기서는 주로 Ar 및 N<sub>2</sub> 가스압(진공도) 및 바이어스 전압의 변수에 따른 Zn박막의 물포로지의 변화관계를 관찰하였다.

#### 4.1.1 Ar 가스 도입에 의한 물포로지의 변화<sup>35~37)</sup>

Fig. 4.1(a), (b), (c)는 Bias 전압이 일정한 경우 Ar 가스압에 의한 진공도를 파라메타로 하여 제작한 Zn 박막에 대한 표면 및 단면의 물포로지의 SEM사진을 나타낸다. 즉, Fig. 4.1(a)는 Bias 전압이 0V인 경우 각각의 Ar 가스압 변화에 따라 증착된 Zn 박막의 표면 및 단면의 SEM사진이다. 여기서는 Ar 가스압의 증가에 따라 다소의 결함을 보이고는 있지만 표면의 결정립은 작아지며, 단면의 조직은 작은 입상정의 형상으로 변화하였다. 또한 이때의 막 두께는 점점 얇아졌다. Fig. 4.1(b)는 Bias 전압이 -200V인 경우 각각의 Ar 가스압 변화에 따라 증착된 Zn박막의 표면 및 단면의 SEM사진을 나타내고 있다. Ar 가스가 증가 할수록 표면의 결정립이 미세하게 되고, 단면은 작고 치밀한 입상정 조직으로 변화되면서 박막의 두께도 점점 얇아지고 있다. 또한 Fig. 4.1(c)는 Bias 전압을 -400V까지 인가한 경우의 Zn 박막의 SEM사진을 나타내고 있다. 이 경우도 Bias 전압이 -200V에서 제작한 Zn 박막의 물포로지 경우와 유사한 경향을 나타내고 있었다. 즉, Ar 가스압의 증가에 따라 표면의 결정립이 미세하게 되고, 단면은 작고 치밀한 입상정

조직으로 변화 하였다.

이상과 같은 몰포로지 관찰 결과를 4.2절의 Fig. 4.8~4.9의 X선회절결과와 관련시켜서 박막의 형성과정을 고찰하여 본다. Ar 가스압이 큰 경우 (본 실험에서  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서처럼 저진공인 경우)는 진공용기내의 잔류가스의 영향으로 성장이 억제되어진 (002)면 보다 표면에너지가 상대적으로 낮은 (101)면 등이 기판 면에 대해서 수직한 한 방향으로 Volmer-Weber 성장이 일어나기 때문에 입상정 조직으로 된다고 생각된다. 이때 Bias 전압이 증가하면 이온화 및 활성화된 원자의 운동에너지 방출에 의해서 기판측의 성장 표면에 흡착물의 탈리를 일으키는 스퍼터효과와 함께 보다 강한 원자 이동효과와 가열효과 등이 증가된다. 여기서 원자이동도가 크게 되는 것은 표면 확산이 용이하게 되는 것을 의미한다. 즉, Bias 전압이 높을수록 Zn원자가 성장표면에 확산되기 쉽기 때문에 표면의 결정립은 커지며 주상정의 폭은 두껍게 된다.

한편, Bias 전압을 크게 함에 따라, 이온화 및 활성화된 Ar 가스에 의해 스퍼터효과, 이동효과, 가열효과 등도 크게 되므로 Fig. 4.2에서 보이는 바와 같이 단면 기둥의 폭이 두꺼운 주상정으로 된다. 또한  $5 \times 10^{-1}$  Torr인 경우는 기판 측에 증가한 Ar 가스 등의 흡착물에 의해서 Zn 입자가 표면 확산하는 표면 자유에너지가 감소되어서, 주상정은 나타나기 어려운 것으로 생각된다. 즉, 핵성장이 억제되는 반면 새로운 핵 발생이 반복되어서 표면의 결정립은 미세화 되고 단면은 입상정 조직으로 된다.

이상에서 언급한 바와 같이 몰포로지에 영향을 주는 Bias 전압의 효과를 다른 연구 결과에서 보고하고 있는 내용과 종합하여 정리하면 다음과 같다. 일반적으로 증착 될 때 기판에 Bias 전압을 인가하면 이온화되어진 증발성분 입자와 성분외 가스입자는 그 전위 차에 의해 가속되어져, 큰 운동에너지

를 갖고 기판에 도달한다. 또한 Bias 전압의 인가에 의해 기판표면에는 이온 붐바드먼트가 발생되며, 다음과 같은 효과를 갖게 된다.

1) 스퍼터링 효과

이온충돌에 의해 기판표면과 성장막표면의 불순물과 흡착인hibiter의 탈리를 일으킨다.

2) 이온주입 효과

기판에 막의 구성입자의 앵커(Anchor)효과에 의해 박막과의 밀착성을 향상시킨다. 또한, 박막에 증착 원자 및 가스 원자에 의한 앵커효과에 의해 박막 내부에 증착 원자와 가스원자를 혼입한다.

3) 이동(Migration) 효과

증착원자는 표면에서 이동도가 증가되어 표면 확산하게 된다.

4) 표면가열 효과

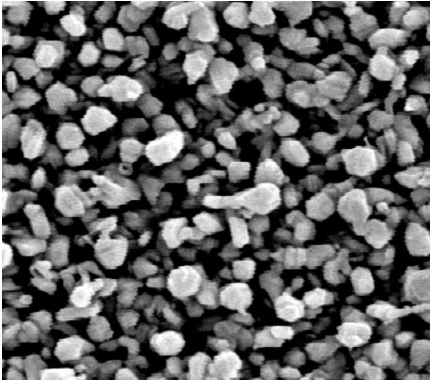
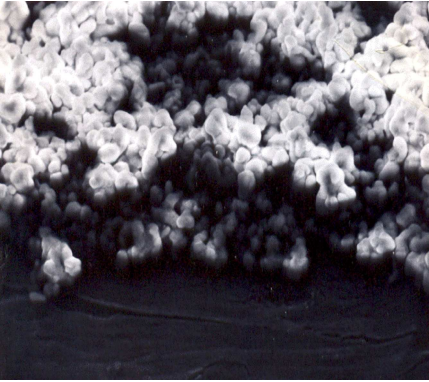
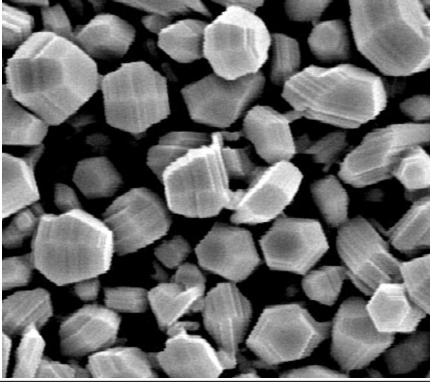
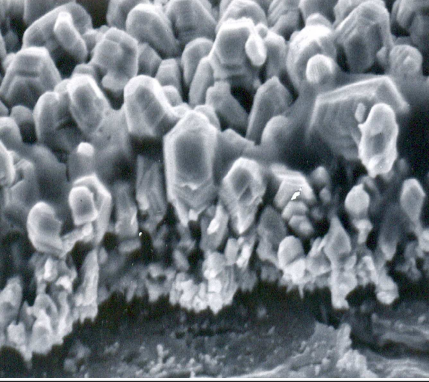
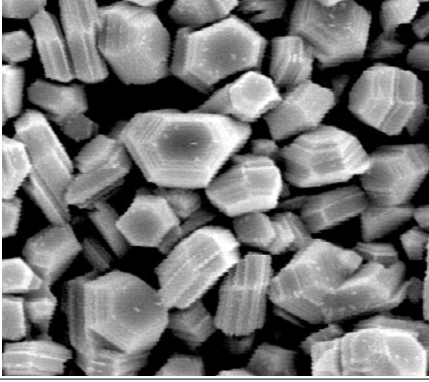

이온화 및 활성화 원자의 에너지의 방출에 의해 표면에 있는 원자 이동도를 증가시키고, 표면이 가열되어 원자 부착 확률을 높게 한다.

5) 핵형성 촉진효과

원자 이동도의 증가에 의해서 핵형성이 용이하게 된다. 원자 이동도가 크게 되는 것은 표면확산이 쉽게 되는 것을 의미한다.

따라서 Bias 전압이 높을수록 증착원자의 에너지준위는 높게 되고, 또한 증착기판은 이온 붐바드먼트의 세기가 커지기 때문에 성장막 표면에 있는 흡착 inhibitor가 적어 지는 동시에 증착 원자가 성막 표면에 확산하기 쉽게 된다. 이러한 이유로 기판 근방의 진공도는 측정값 보다 진공도가 높게 나타나는 효과를 갖는다. 그러므로 단면 물포로지는 Bias 전압이 높게 됨에 따라 주상정의 형태가 강하게 된다. 이러한 Bias 전압 및 가스압의 조건에 따른

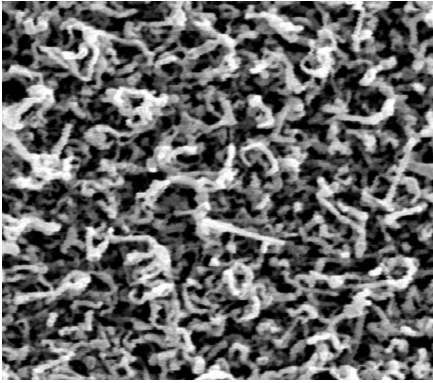

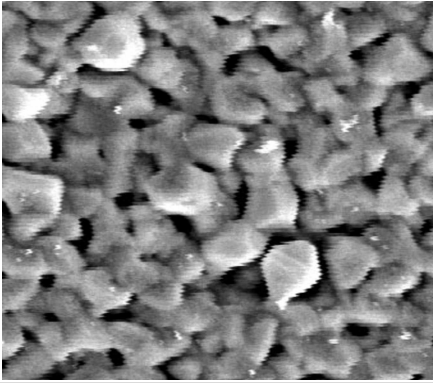
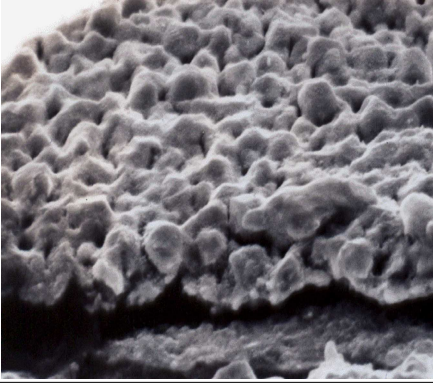
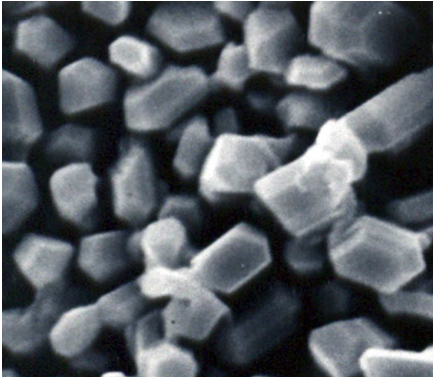
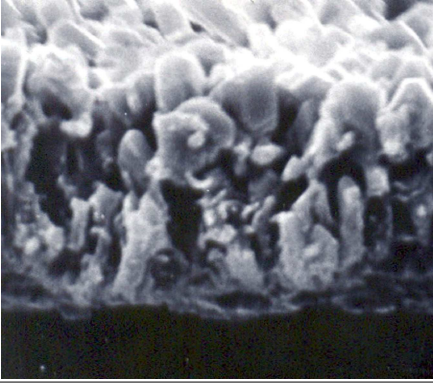
몰포로지의 변화 관계에 대한 형태도는 Fig. 4.3에 나타내고 있다. 가스압이 증가하면 막 두께가 얇게 되는 것은 증착 금속의 증발량 자체가 감소하기 때문이고, 또한 그 가스와의 충돌에 의해서 증착 금속 입자의 산란량이 증가하기 때문이다. 또한 Bias 전압이 증가하면 막 두께가 크게 되는 것은 성장 핵 표면의 흡착물이 제거되어지기 때문에 그것이 일시적으로 좋은 진공도를 만드는 효과로써 작용하기 때문이다. Ar 가스압과 Bias 전압 조건에 따른 표면 및 단면 몰포로지의 전체적인 변화는 Fig. 4.2에 나타내고 있다. Fig. 4.3에서 설명한 바와 같이 Ar 가스압이 증가할수록(Bias 전압이 감소할수록), 작고 치밀한 입상정으로 변화는 형태를 나타내고 있다.

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

2 $\mu$ m

(a) bias voltage : 0V ( $\times 5,000$ )



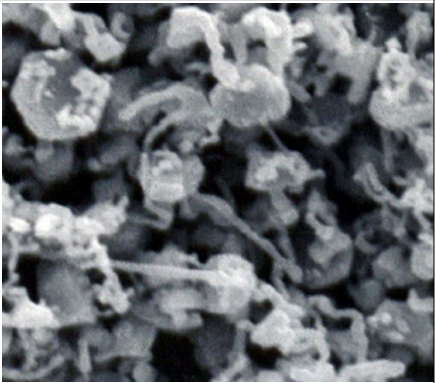
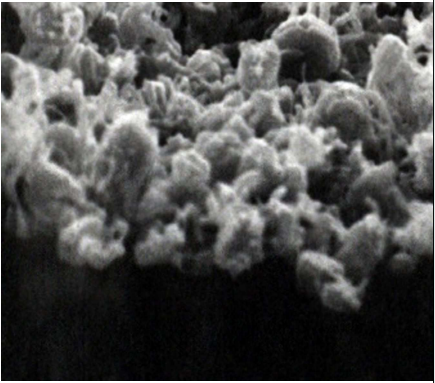
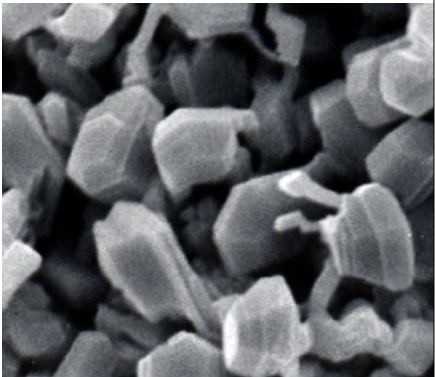
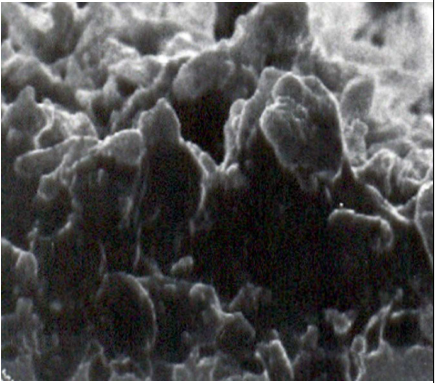
Fig. 4.1 SEM photographs for top surface and cross section of Zn thin films deposited at different Ar gas pressures

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

2 $\mu$ m

(b) bias voltage : -200V ( $\times 5,000$ )

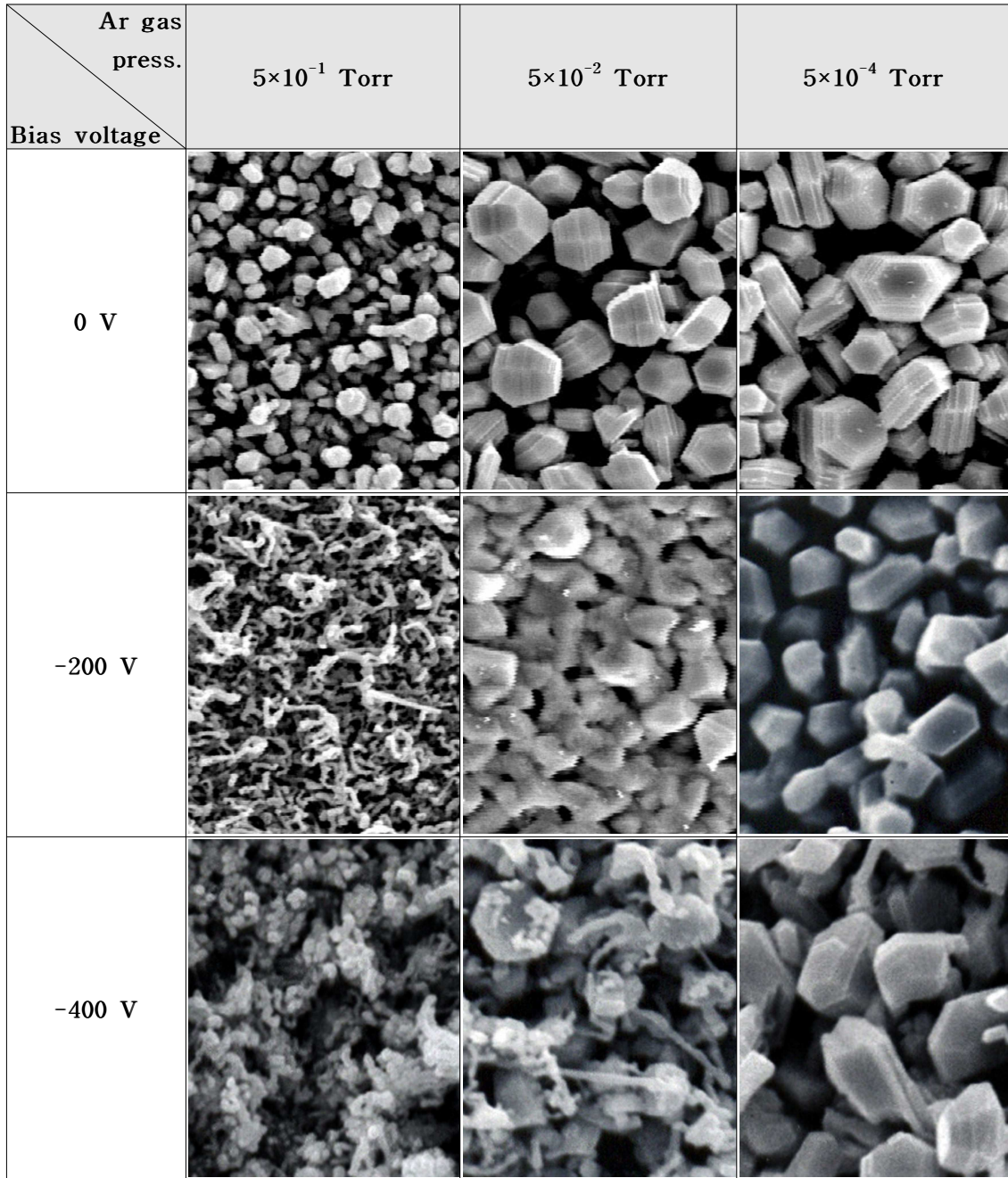
Fig. 4.1 To be continued

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

2 $\mu$ m

(c) bias voltage : -400V ( $\times 5,000$ )

Fig. 4.1 To be continued

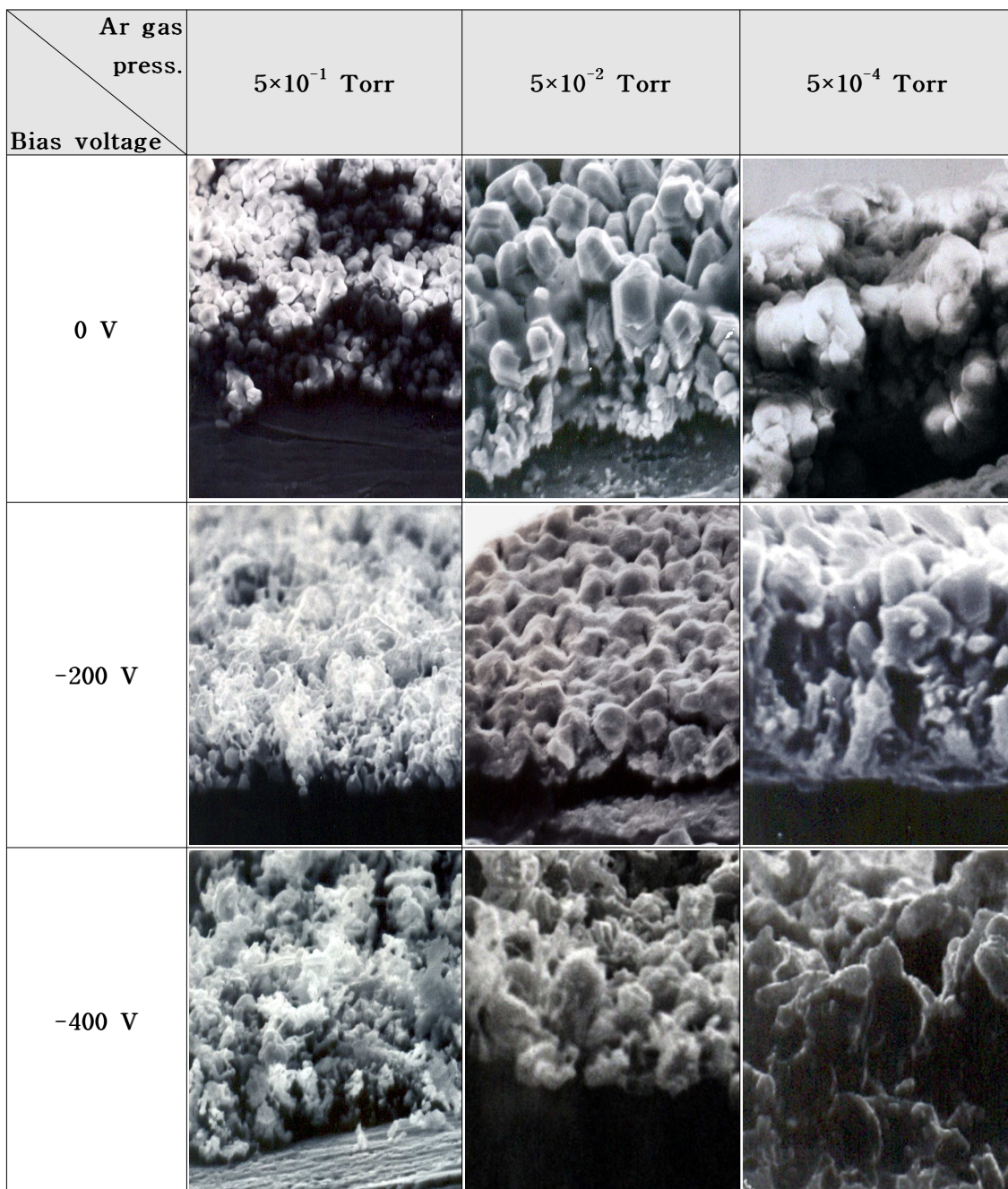


2 $\mu$ m

(a) Top surface ( $\times 5,000$ )

Fig. 4.2 SEM photographs of Zn thin films deposited at different Ar gas pressures and bias voltages





2 $\mu$ m

(b) Cross section ( $\times 5,000$ )

Fig. 4.2 To be continued

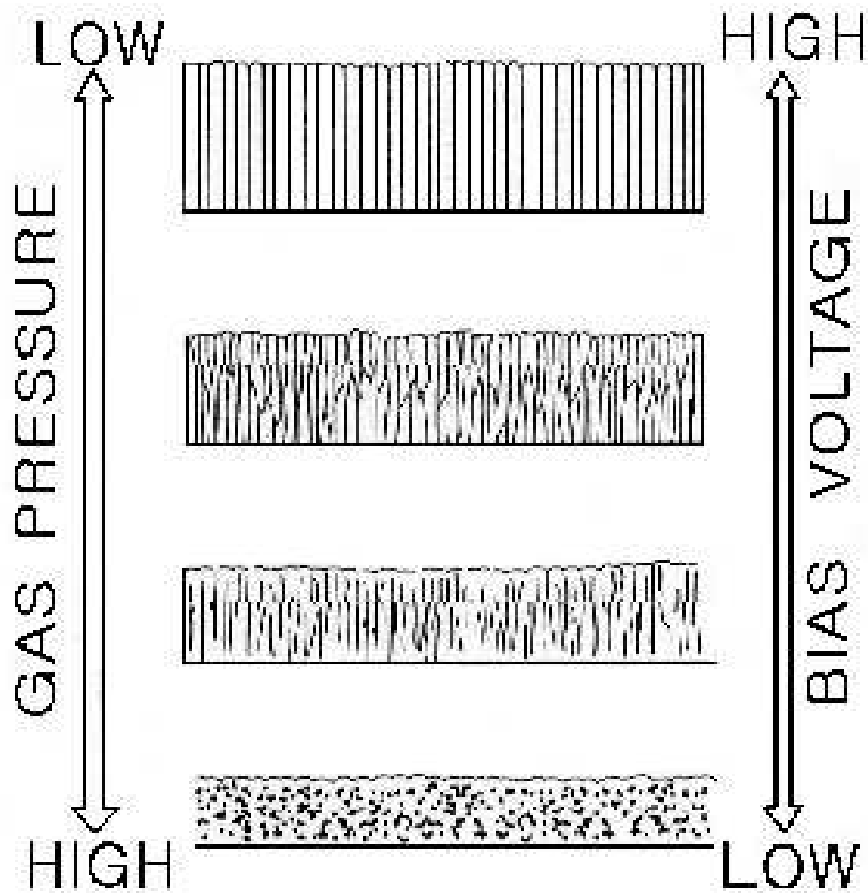


Fig. 4.3 Schematic diagram of change on the morphology at Zn films prepared at various gas pressures and bias voltages by PVD

#### 4.1.2 N<sub>2</sub> 가스 도입에 의한 물포로지 변화

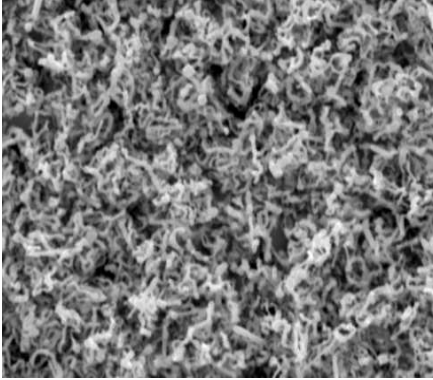
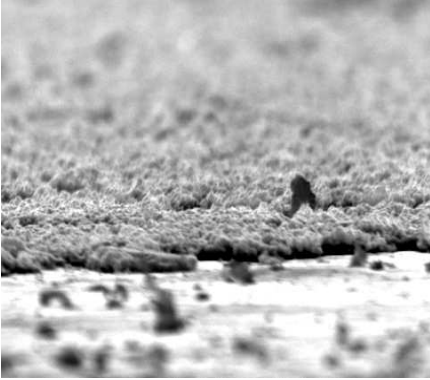
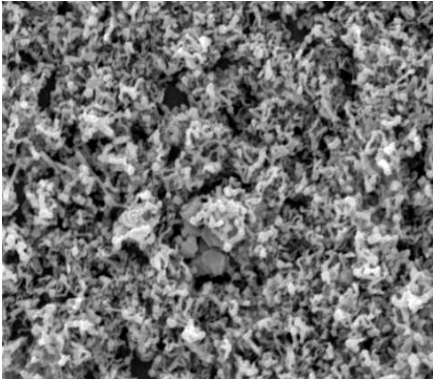
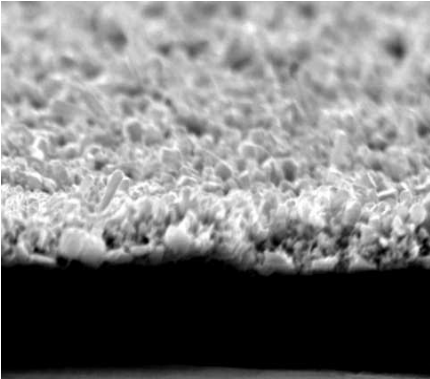
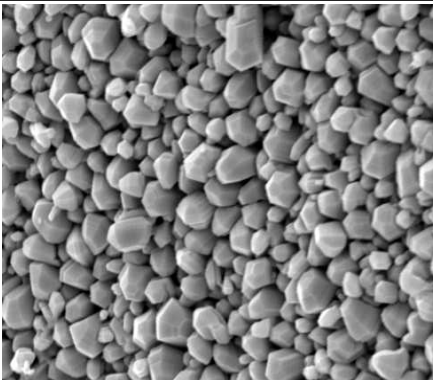
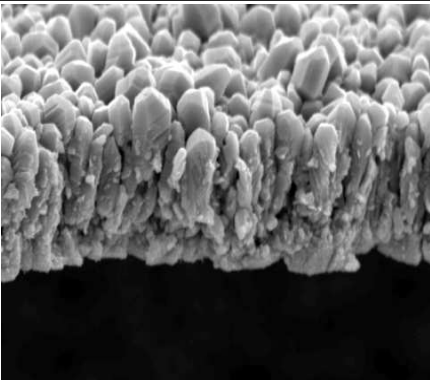
Fig. 4.4(a), (b) 및 (c)는 Bias 전압이 일정한 경우  $N_2$  가스압의 변화에 의한 진공도를 파라메타로 하여 제작한 Zn 박막의 표면 및 단면의 SEM사진을 나타내고 있다. 우선 Fig. 4.4(a)는 Bias 전압이 0V인 경우 각각의  $N_2$  가스압의 변화에 따라 증착된 Zn 박막의 표면 및 단면의 SEM 사진이다. SEM 사진에서 보이는 바와 같이 표면의 형상은 전체적으로 HCP 구조인 육각형의 모양을 하고 있고,  $N_2$  가스압이 증가할수록 결정립은 점차로 작아지는 경향을 나타내고 있다. 또한, 단면의 경우에는  $N_2$  가스압이 증가할수록 Zn 박막의 두께는 점차로 작아지고 있고, 그때의 형상은 기둥모양의 주상정(Columnar structure)에서 입상정(Granular structure)으로 변화하고 있다. Fig. 4.4(b)는 Bias 전압이 -200V인 경우 각각의  $N_2$  가스압의 변화에 따라 증착된 Zn 박막의 표면 및 단면의 SEM사진이다. Bias 전압이 -200V인 경우는 0V의 경우와 마찬가지로 전체적으로 HCP 구조의 육각형 모양을 하고 있고, 결정립이 0V의 경우보다 다소 증가한 경향을 나타내었다. 또한 단면의 경우에는 Bias 전압이 0V의 경우와 마찬가지로 가스압이 증가할수록 Zn 박막의 두께는 감소했으며, 그 형상은 주상정에서 입상정으로 변화하는 경향을 나타냈다. Fig. 4.4(c)는 Bias 전압이 -400V의 경우 각각의  $N_2$  가스압의 변화에 따라 증착된 Zn 박막의 표면 및 단면의 SEM 사진이다. 이 경우에도 Bias 전압이 0V, -200V의 경우와 마찬가지로 유사한 경향을 나타내고 있다. 즉,  $N_2$  가스압이 증가할수록 표면의 결정립이 미세하게 되고, 단면은 주상정에서 입상정으로 변화하였다.

이상에서 언급한 바와 같이 Zn 박막의 물포로지에 대한  $N_2$  가스압 및 Bias 전압의 영향을 살펴보면 다음과 같다. Fig. 4.5(a), (b)에는 각각의  $N_2$  가스압 및 Bias 전압의 변화에 따른 표면 및 단면의 물포로지를 나타내고 있다. SEM 사진에 나타난 바와 같이  $N_2$  가스압이 증가할수록 표면의 결정

립이 작아졌고, 단면의 두께는 얇아졌다. 또한 Bias 전압이 증가할수록 표면의 Grain size는 전체적으로 증가하는 경향을 나타내었고, 단면의 두께도 부분적으로 증가하는 경향을 내었다. 특히, 단면 morphology의 경우에는 Bias 전압 0V 와 -200V조건인 단면 두께는 거의 유사한 경향을 나타내었다. 이러한 표면 및 단면의 morphology에 대한 N<sub>2</sub> 가스압 및 Bias 전압의 영향을 토대로 그 형성 메커니즘에 대하여 고찰하여 보면 다음과 같다. 먼저 가스압의 경우를 보면, 가스압이 증가할수록 기판에서는 N<sub>2</sub> 가스의 흡착(Adsorption) 및 흡착(Occlusion)이 증가하게 된다. 이렇게 흡착 및 흡착된 가스입자는 표면의 확산을 방해함은 물론, 표면의 자유에너지도 감소하게 하여 핵이 성장하기보다는 새로운 핵의 형성이 일어나게 한다. 따라서 결정의 Grain size는 작아지고, 구조는 입상정으로 변하게 된다. 그리고 가스압의 증가에 따라 막두께가 감소하는 것은 Zn의 증발시 높은 가스압에 의해 증발량의 감소와 더불어, 증발한 증착금속과 가스입자와의 충돌에 의해 증착되는 금속의 양이 감소하기 때문이다.

그리고 표면 및 단면의 morphology에 대한 Bias 전압의 영향에 따른 형성 메커니즘을 살펴보면 다음과 같다. 일반적으로 증착될 때 기판에 Bias 전압을 인가하면 이온화되어진 금속 및 분위기가스 이온은 그 전위차에 의해 가속되어 큰 운동에너지를 가지고 기판에 도달한다.

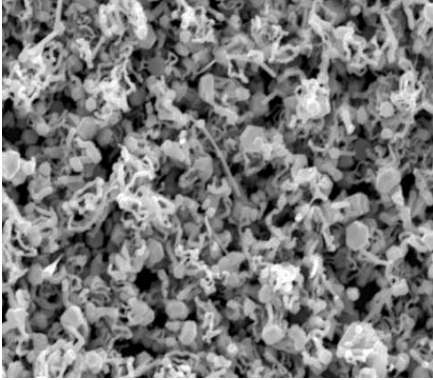
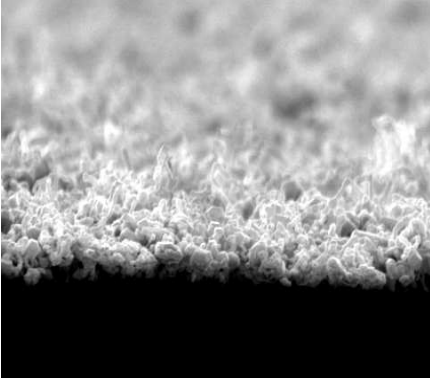
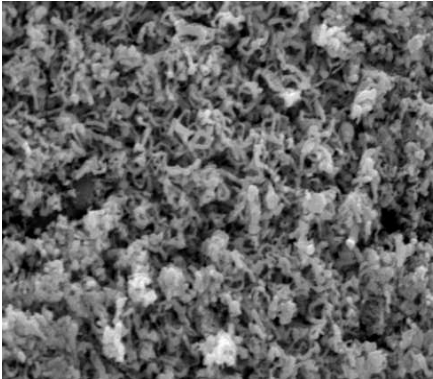
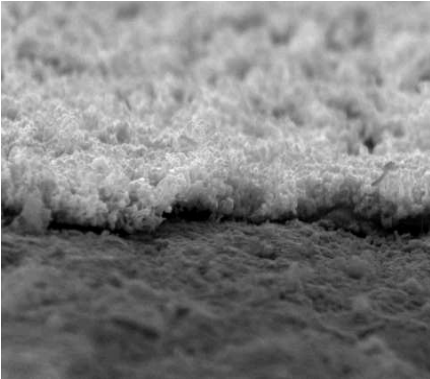
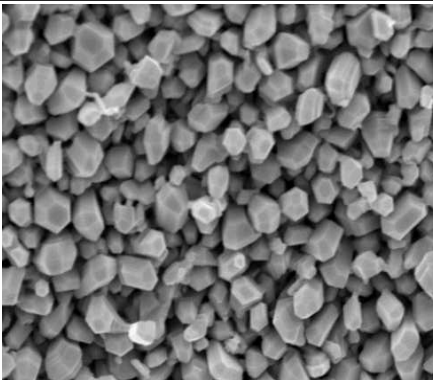
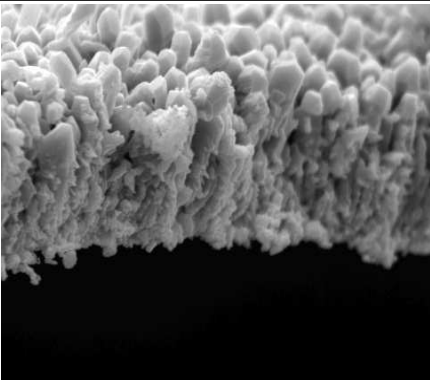
따라서 Bias 전압이 증가할수록 증착원자의 에너지준위는 높게 되고, 또한 증착기판은 이온 붐바드먼트(Ion bombardment)의 크기가 커지기 때문에 성장막 표면이 있는 흡착 인히비터가 적어지는 동시에 증착 원자가 성장표면에 확산하기 쉽게 된다. 이러한 이유로 기판 근방의 진공도는 측정값보다 진공도가 높게 됨에 따라 주상정의 형태가 나타난다.

Classification N <sub>2</sub> gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-4}$ Torr		

2 μm

(a) bias voltage : 0V (×5,000)

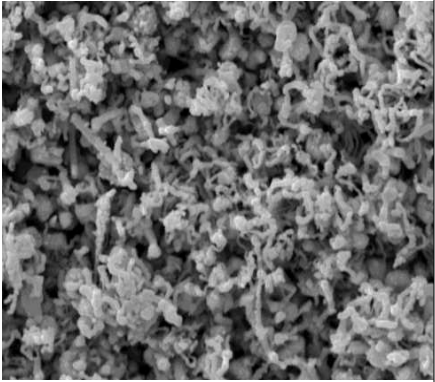
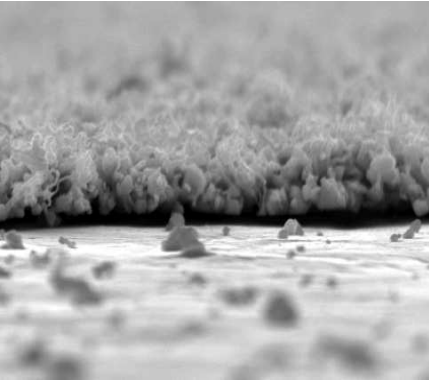
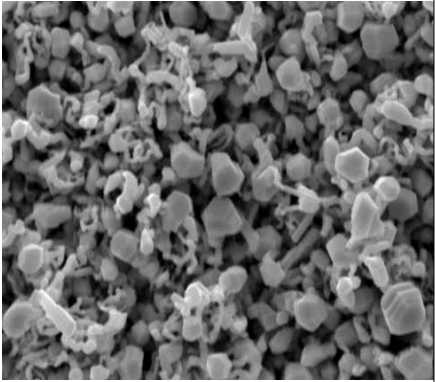
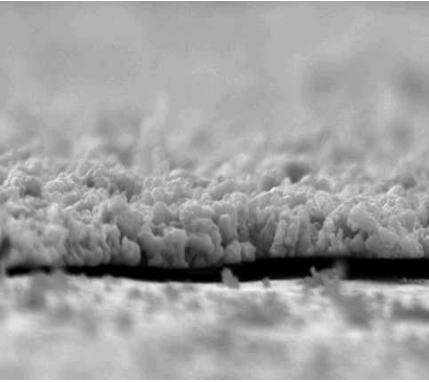
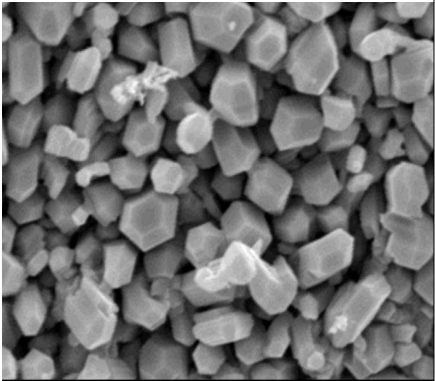
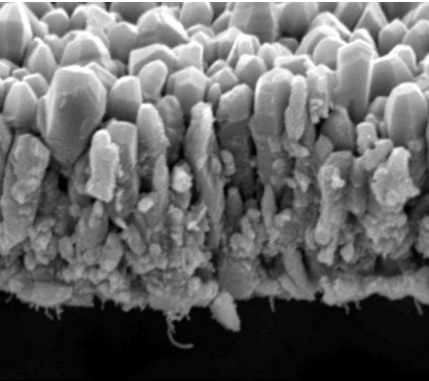
Fig. 4.4 SEM photographs for top surface and cross section of Zn thin films deposited at different N<sub>2</sub> gas pressures

Classification N <sub>2</sub> gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-4}$ Torr		

2μm

(b) bias voltage : -200V (×5,000)

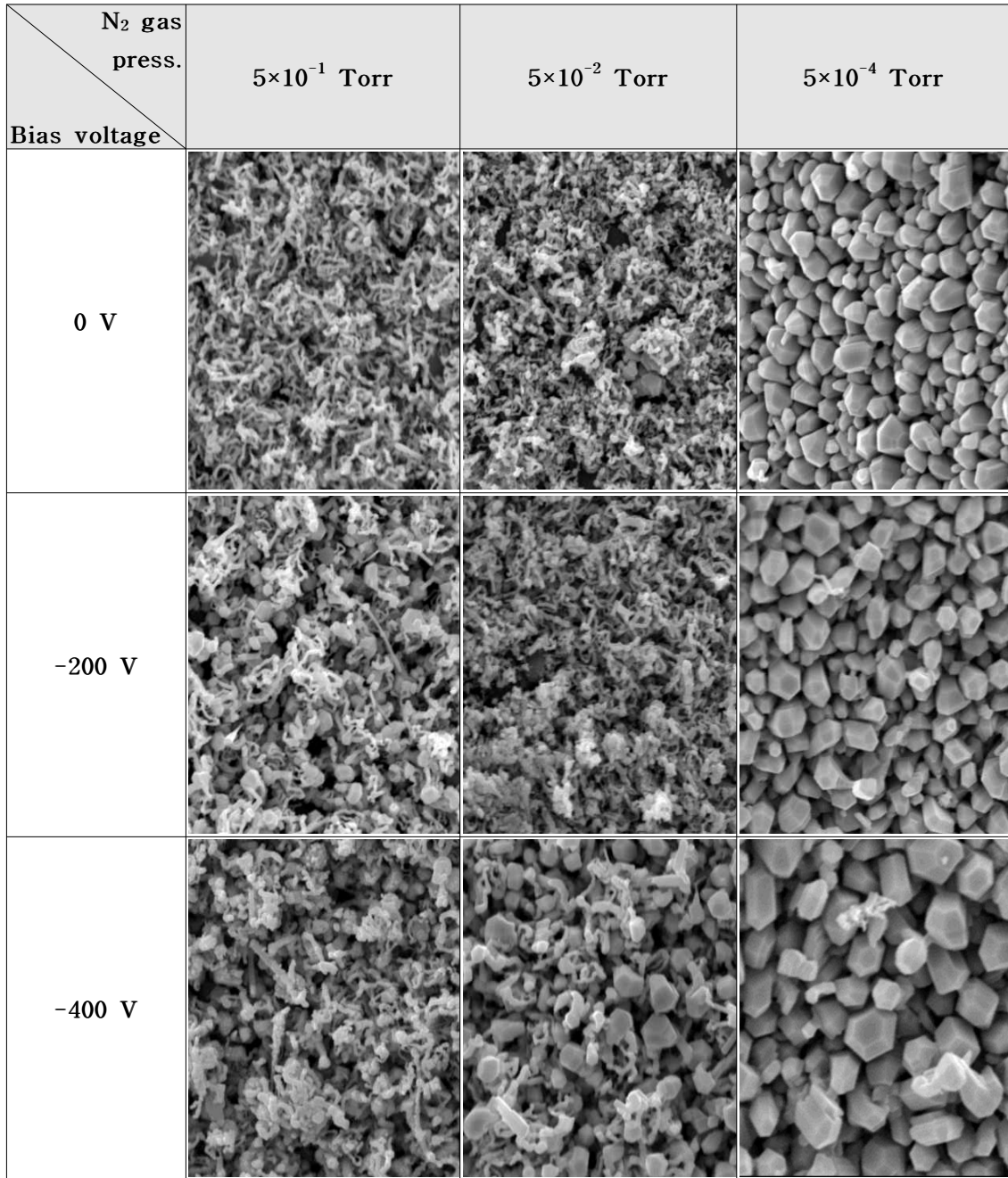
Fig. 4.4 To be continued

Classification N <sub>2</sub> gas press.	Top surface	Cross section
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-4}$ Torr		

2 $\mu$ m

(c) bias voltage : -400V ( $\times 5,000$ )

Fig. 4.4 To be continued

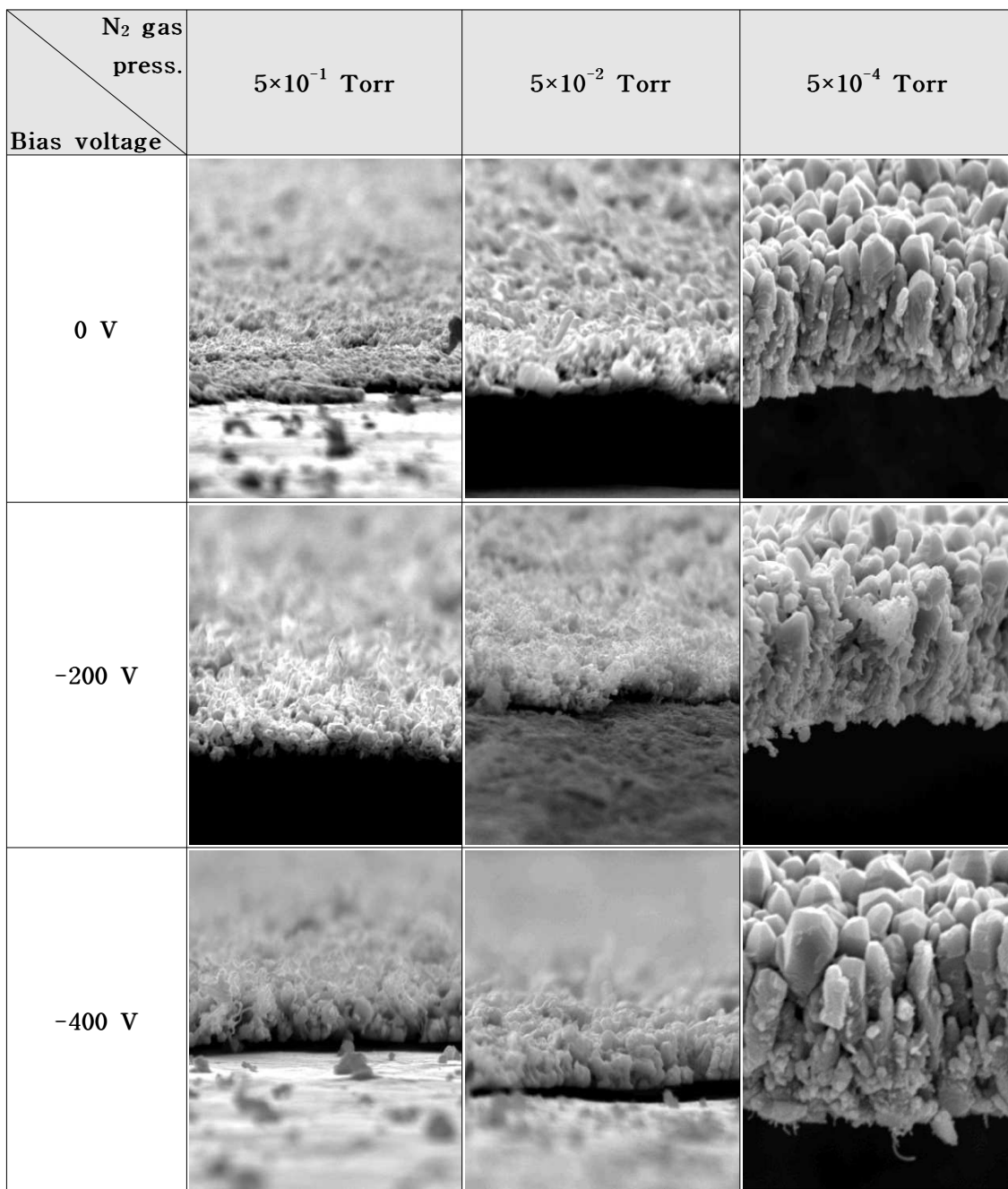


2μm

(a) Top surface (×5,000)

Fig. 4.5 SEM photographs of Zn thin films deposited at different N<sub>2</sub> gas pressures and bias voltages





2 μm

(b) Cross section (×5,000)

Fig. 4.5 To be continued

## 4.2 Zn 박막의 결정배향성 분석

일반적으로 PVD법에서 막을 형성하는 경우에는 진공 중에서 행하는 것이 필수적이다. 그러나 이 세상에 완전한 진공이란 존재하지 않으므로 어떤 경우라도 진공용기 내에는 그 정도에 따라 산소나 질소, 물 등의 분자들이 상대적으로 잔류하게 된다. 이러한 잔류가스는 성막과정 중 여러 가지로 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 더구나 본 연구에서 행한 열전자 활성화형 Ion plating법에서는 박막 형성시 Ar 및 N<sub>2</sub> 가스를 도입하기 때문에 기판에는 증착물질의 원자나 이온 입자 이외에 잔류가스를 포함한 Ar 및 N<sub>2</sub> 가스분자, 원자, 이온도 다수 도달하게 된다. 즉, 박막의 성장과정 중 타겟 증착물질 성분 이외의 가스입자가 결정핵에 흡착하여 결정성장을 방해하는 흡착인hibiter(Adsorption inhibitor)로써 작용한다. 따라서, 형성된 박막의 몰포로지나 결정배향성을 설명하는 경우에는 증발성분 원자나 이온의 열에너지에 의한 이동과정 뿐만 아니라 잔류가스의 흡착에 의한 영향도 고려되어야 한다고 판단된다.

박막형성과정에 있어서 흡착인hibition(Adsorption inhibition) 효과에 대해서는 간단히 설명하면 다음과 같다. 기판 상에서 핵형성으로 부터 시작되는 박막의 성장은 핵성장의 형태에 따라 박막의 결정배향구조나 몰포로지가 결정된다. 한편 본 실험에서 사용한 기판은 다결정이기 때문에 초기 생성된 핵은 드문드문(Random)하게 여러가지 방위를 갖게 된다. 그러나 이들 결정핵이 성장할 때에는 결정면의 표면에너지의 차이에 따른 이방성 때문에 결정면의 성장속도가 다르게 된다. 일반적으로 표면에너지가 낮은 면보다 높은 면이 원자를 흡착하는 능력이 크기 때문에 성장하기 쉽다고 추측된다. 따라서 진공도가 좋은 경우(Ar 또는 N<sub>2</sub> 가스나 잔류가스 등의 흡착 인hibiter가 거의 없는 상태)는 증착물질의 성장속도는 표면에너지가 높은 면 쪽이 빠르

게 된다. 그러나 진공도가 낮은 경우(흡착인히비터가 많고, 즉 부분흡착하는 경우)는 표면에너지가 높은 면에 흡착인히비터가 우선적으로 흡착하기 때문에 증착물질의 성장이 방해되어 성장속도가 늦게 되고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 면의 성장이 빠르게 된다. 결과적으로, 성장막의 표면에 있어서 표면에너지가 높은 면의 면적점유율이 크게 되고, X선회절강도에서도 표면에너지가 높은 면의 피크가 강하게 된다. 즉, 박막 성장과정에서는 제작조건(진공도, Bias전압 등)의 변화에 의해 흡착 인히비션효과 또는 스퍼터(Sputter)효과가 가감되어서, 그 박막의 결정배향성은 물론 물포로지가 변화하는 것으로 생각된다. 그리고 X선회절 결과를 효과적으로 분석하기 위해 Table 4.1에 Zn의 온도에 따른 각 결정면에 대한 표면에너지의 상대값을 구한 결과를 나타낸다. 본 XRD 분석에서는 Fig. 4.6에 나타낸 바와 같은 결정구조학적으로 표면에 배향하기 용이한 (101)면 및 (002)면을 중심으로 고찰한다. 그리고 Fig. 4.7에 육방형구조면에서의 (101)면, (100)면 및 (002)면의 실례를 보여주고 있다.

이상의 관점에서 Ar 및 N<sub>2</sub> 가스압 그리고 Bias전압 조건에 따라 변화하는 Zn 박막의 결정배향성 분석을 하면 다음과 같다.

#### 4.2.1 Ar 가스 도입에 의한 결정배향성의 변화

진공도 변화에 따른 결정배향성의 영향을 조사하기 위해서 각각의 바이어스 전압에서 Ar 가스압만을 변화시켜 제작한 Zn 박막을 XRD에 의해 분석하였다. 이때 X선회절 결과의 상대강도 값은 Fig. 4.8에 나타내었다. 진공도가  $5 \times 10^{-4}$  Torr에서는 진공용기내에 산소, 질소, 물, 이온 붐바드먼트(Bombardment)한 후의 Ar 등의 잔류가스가 또한,  $5 \times 10^{-2}$  Torr에서는 이들 잔류가스 뿐만 아니라 Ar 가스가 높은 표면에너지를 가진 (002)면에 보다 강

하게 흡착하게 된다. 따라서 이 면은 증착입자에 의한 결정성장이 방해받게 되어서 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면 등 보다 성장속도가 늦어지게 된다. 즉, 결과적으로는 표면 에너지가 높은 면의 면적점유율이 크게 된다. 또한, Ar 가스를  $5 \times 10^{-1}$  Torr까지 도입하였을 때는 Fig. 4.8에서 보는 바와 같이  $5 \times 10^{-4}$  Torr와  $5 \times 10^{-2}$  Torr압력의 경우보다 (101)면에 비해 (002)면의 강도가 상대적으로 크게 증가되고 있다. 이것은  $5 \times 10^{-2}$  Torr의 경우와 유사하게 표면에너지가 높은 면인 (002)면에 우선적으로 잔류가스 등이 더욱더 강하게 흡착된 결과라고 생각된다. 즉, 이것은 각 결정핵의 표면에 Ar 가스가 흡착해서 핵성장이 지속되기 보다는 핵발생이 반복되어서 입자가 미세하게 된 결과 때문이다.

다음에는 Bias 전압을 인가한 경우에 대하여 설명한다. 따라서, Fig. 4.8(B)에서 보이는 바와 같이 바이어스 전압을  $-200V$  인가한 것은 바이어스 전압을 인가하지 않은 경우에 비해 (101)면에 대한 (002)면의 피크의 비가 상대적으로 증가한다고 생각된다. 그러나 Ar 가스를  $5 \times 10^{-1}$  Torr까지 증가시키게 되면, 바이어스 전압에 의한 스퍼터 효과보다는 흡착효과가 지배하게 되어 모든 면에 Ar 가스 흡착에 의한 영향이 일어난다. 특히, 표면에너지가 높은 (002)면에 강하게 흡착되어 그 면이 높은 배향성을 나타낸다.

Fig. 4.9는 Zn 박막의 (101)면에 대한 (002)면의 상대강도비로서 대체적으로 Ar 가스압이 증가할수록 그 값이 점차로 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 Fig. 4.8에서 나타내고 있는 XRD의 변화를 통해 알 수 있다. 즉, 표면에너지가 낮은 (101)면이 핵성장이 활발히 이루어지고, 표면에너지가 높은 (002)면은 상대적 면적이 증가되어 그 피크치는 점차 커지고 있다.

Table 4.1 Surface free energy of Zinc

Crystal face	Surface free energy (J/m <sup>2</sup> )				
	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

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

$\gamma$  : Surface free energy

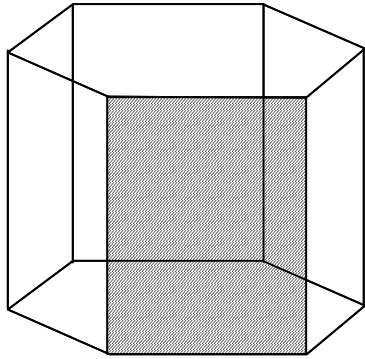
$N$  :  $6.02 \times 10^{23}$  number/mol (Avogadro number)

$P$  : Number of the bond

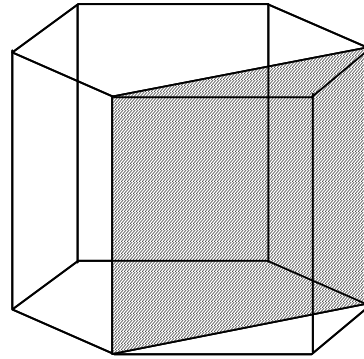
$U_c$  : Cohesive energy

$Z$  : Coordination number

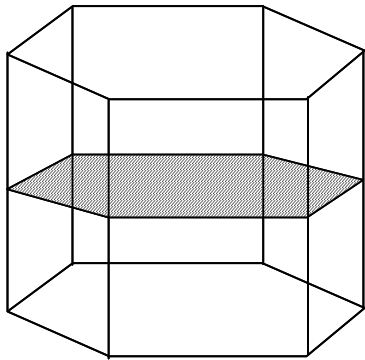
$\Delta S$  : Mean surface area of an atom



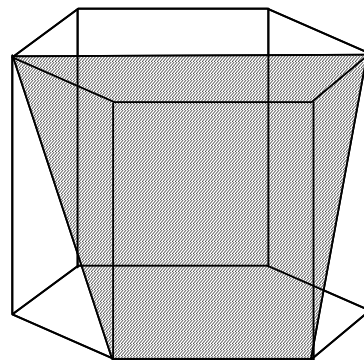
(100)plane



(110)plane



(002)plane



(101)plane

Fig. 4.6 Geometry of crystallographic planes for the hexagonal Zn lattice

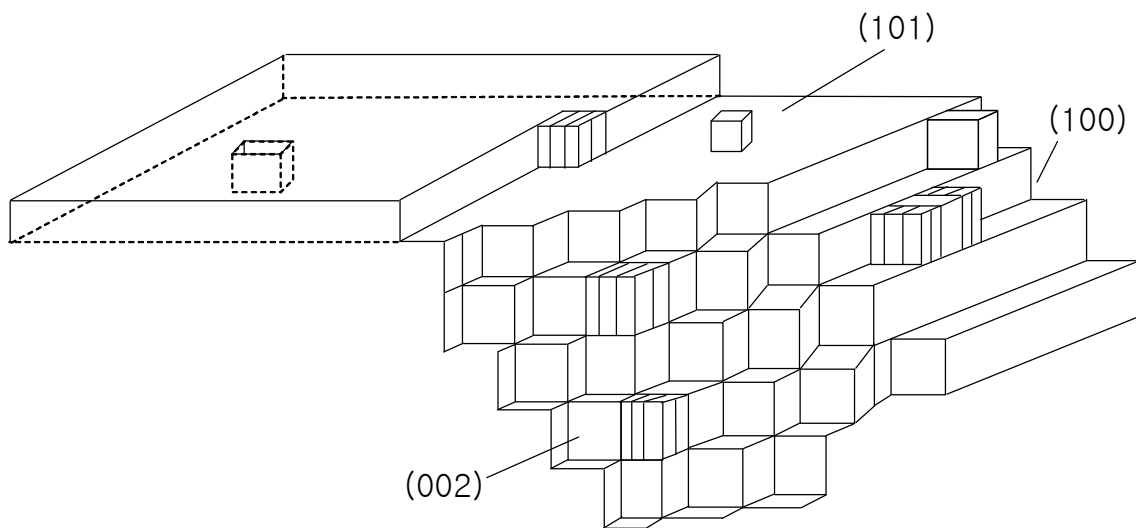
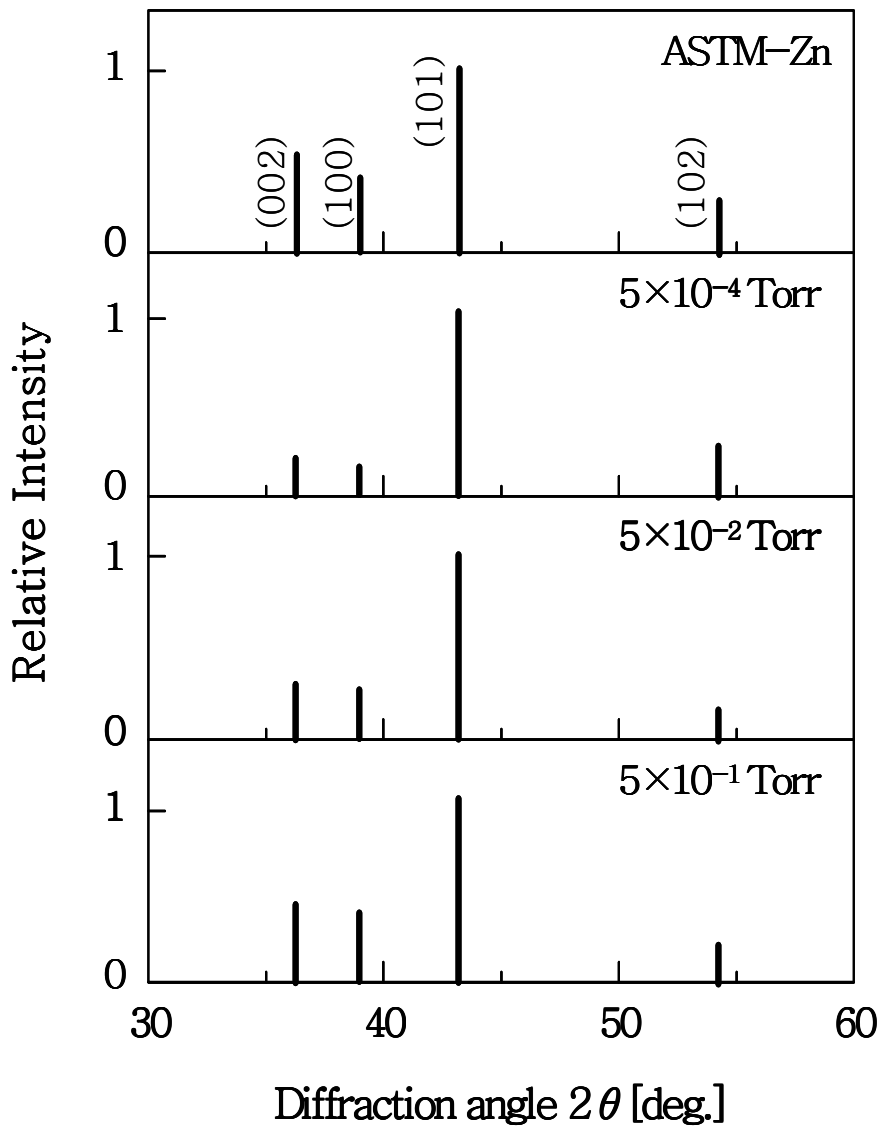


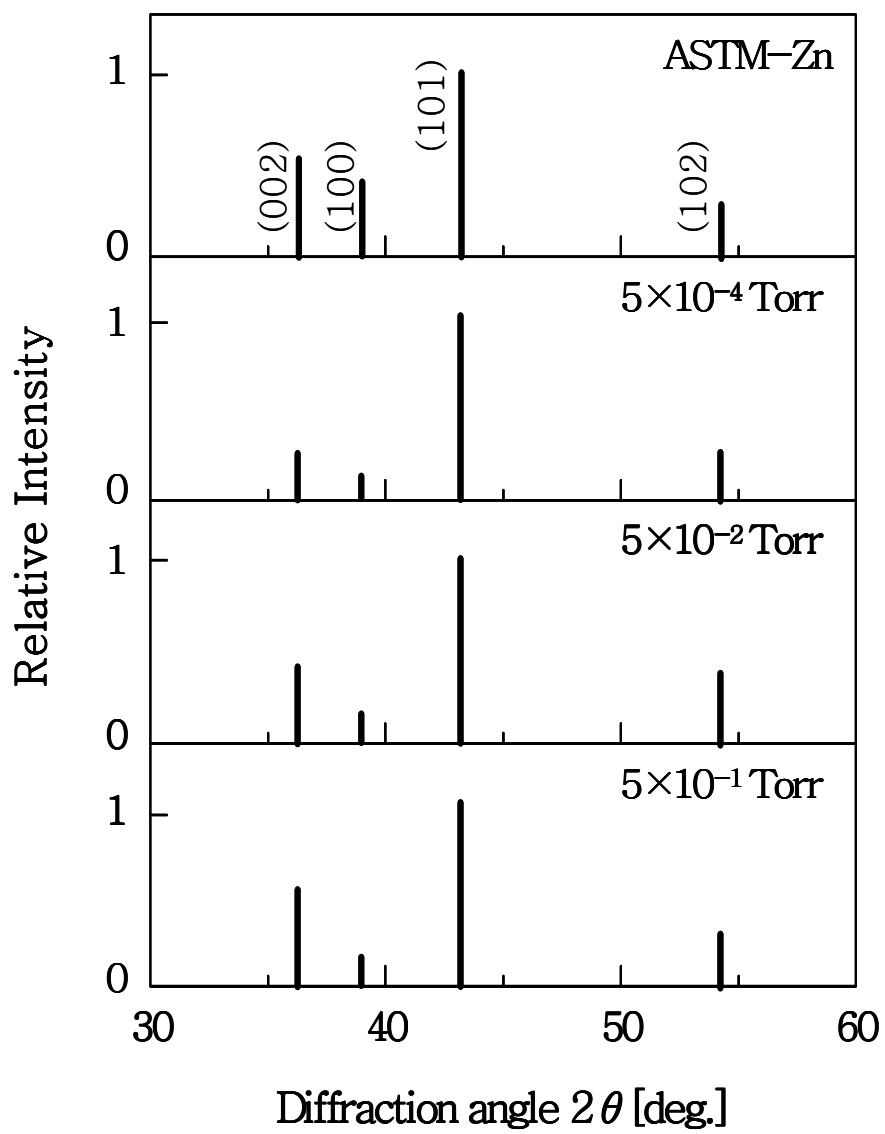
Fig. 4.7 Schematic illustration showing (101), (100) and (002) surface of hexagonal structure



(A) Bias voltage : 0V

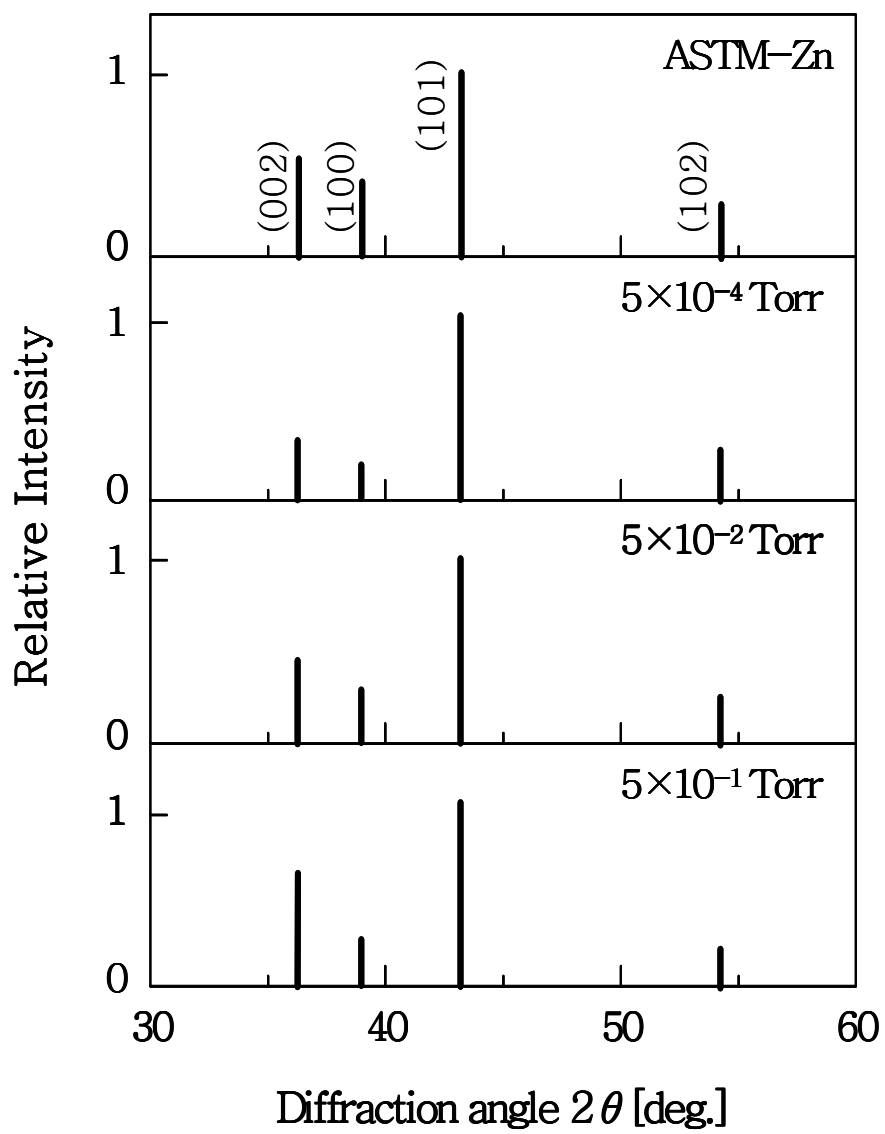
Fig. 4.8 X-ray diffraction patterns of Zn thin films deposited at various Ar gas pressures





(B) Bias voltage : -200V

Fig. 4.8 to be continued



(C) Bias voltage : -400V

Fig. 4.8 to be continued

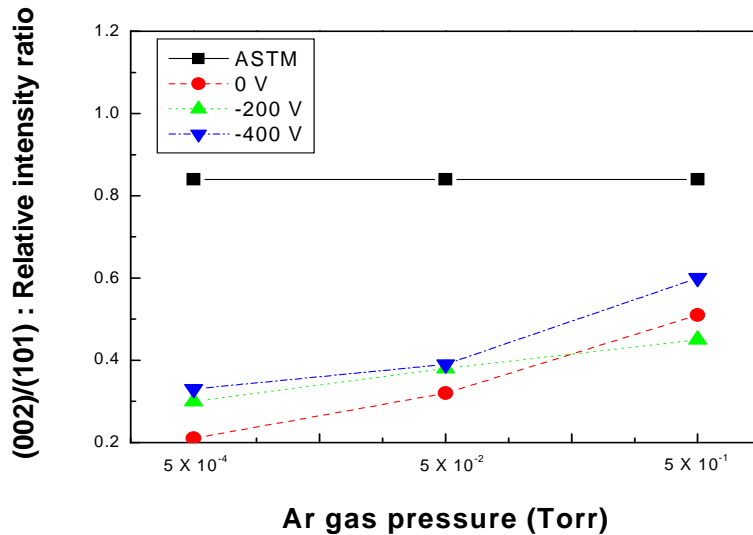
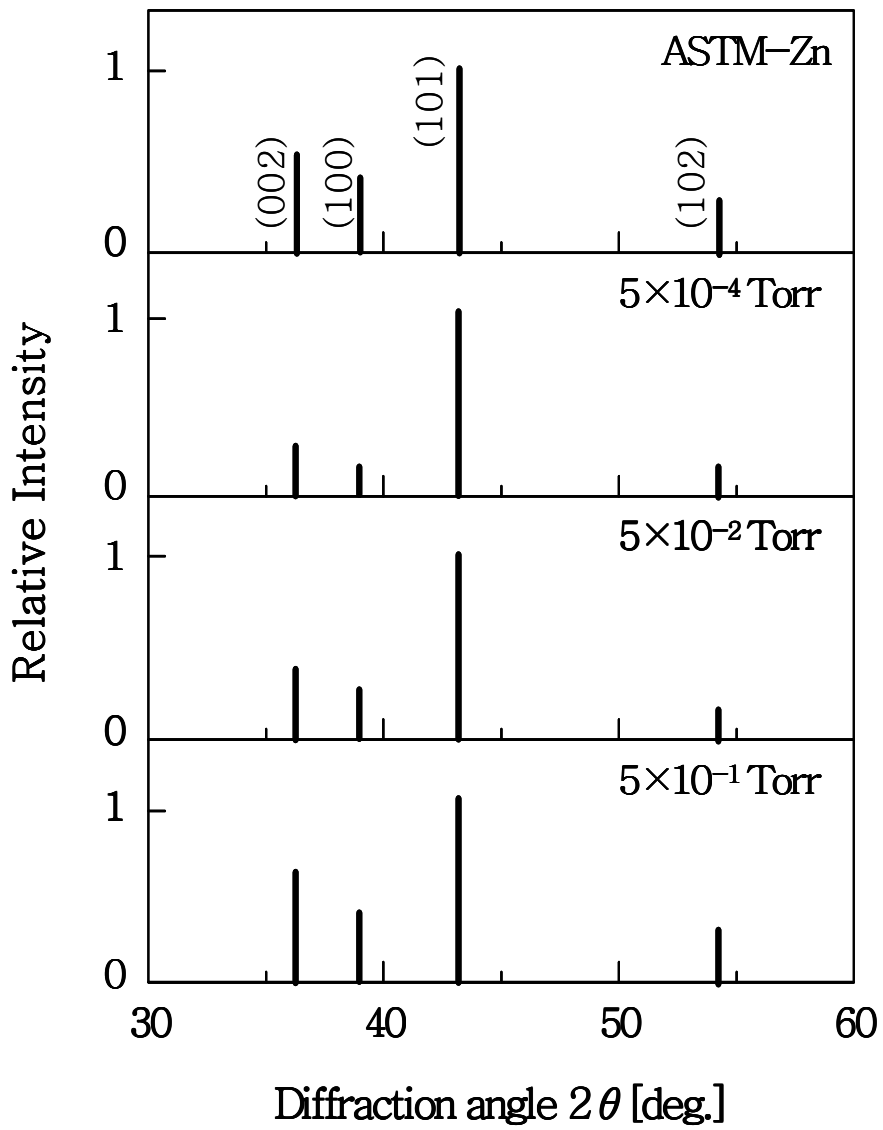


Fig. 4.9 (002)/(101) relative intensity of Zn thin films deposited at various Ar gas pressures

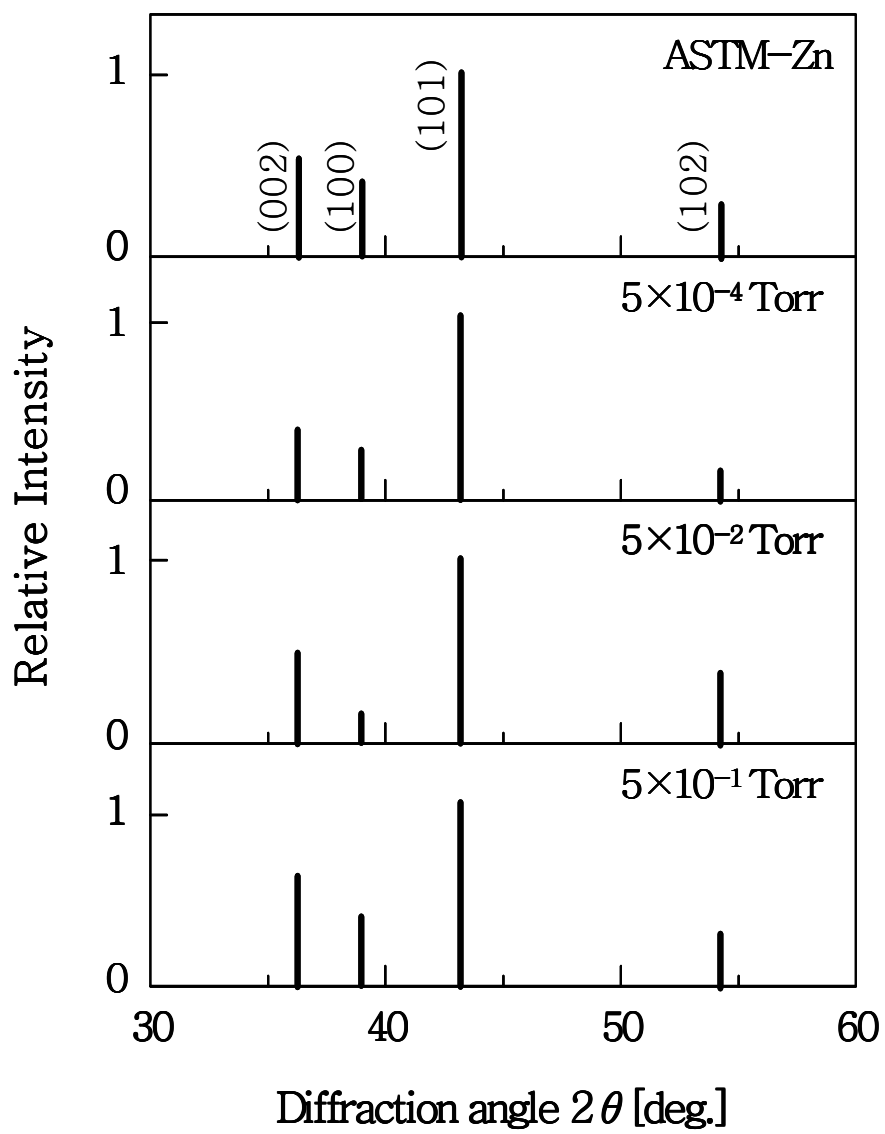
#### 4.2.2 N<sub>2</sub> 가스 도입에 의한 결정배향성의 변화

X선회절 결과의 상대 강도값은 Fig. 4.10(A), (B) 및 (C)에 각각 나타내었다. Fig. 4.11에 (101)면에 대한 (002)면의 상대 강도비를 나타내었는데, 그래프에서 보이는 바와 같이 N<sub>2</sub> 가스압이 증가할수록 (101)면에 대한 (002)면의 비율은 점차로 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향을 나타내는 것은 진공용기 내에 존재하는 산소, 질소, 물 또는 이온 붐바드먼트(Ion bombardment)한 후의 Ar 가스 등의 잔류가스가 높은 표면에너지를 가진 (002)면에 보다 강하게 흡착하기 때문이다. 따라서 이 면은 증착입자에 의한 결정성장이 방해받게 되어 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면 등 보다 성장속도가 늦어지게 된다. 즉, 결과적으로 표면에너지가 높은 면의 면적점유율이 크게 되어 X선회절 강도는 (002)면이 높게 나타나는 것으로 사료된다.



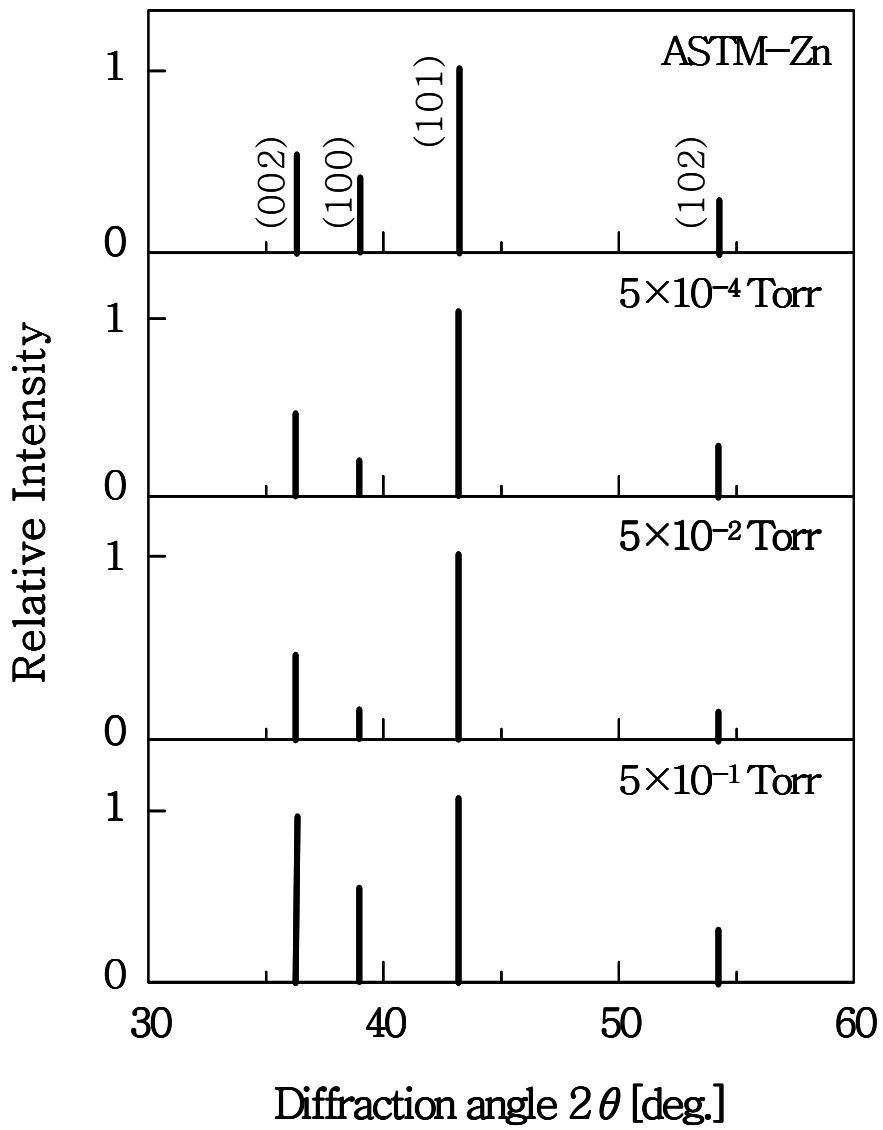
(A) Bias voltage : 0V

Fig. 4.10 X-ray diffraction patterns of Zn thin films deposited at various  $N_2$  gas pressures



(B) Bias voltage : -200V

Fig. 4.10 to be continued



(C) Bias voltage : -400V

Fig. 4.10 to be continued

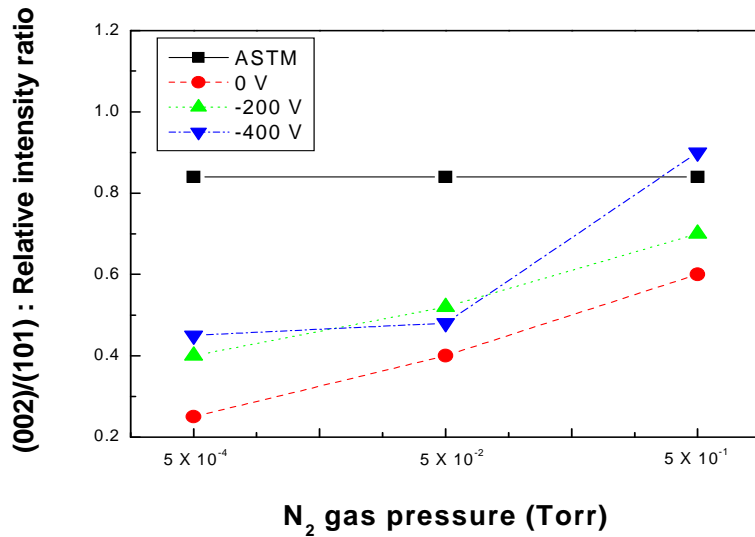


Fig. 4.11 (002)/(101) relative intensity of Zn thin films deposited at various N<sub>2</sub> gas pressures

#### 4.3 Ar 및 N<sub>2</sub> 가스의 흡착 및 흡장에 의한 Zn 박막의 형성관계 고찰

지금까지 흡착인hibitor 이론을 기초로 하여 각 파라메타에 따른 몰포로지와 결정배향성을 고찰해 보았다. 이러한 것들은 각 실험 조건하에서 각 결정면에서 흡착이 쉽기 때문에 핵성장 속도의 상대적인 차이에 의해서 서술한 것이다. 따라서 결정을 미립화한 흡착인hibitor 작용 외에 하나 더 추가하는 보조효과로서 생각되는 것은, 흡착가스에 의한 흡장효과가 있다. 일반적으로 결정성장면 상에 흡착인hibitor가 존재하게 되면 그 정도에 따라 결정핵이 지속적으로 성장하기 어렵다. 한편, 가스압 또는 Bias 전압과 같은 증착조건에 따라서는 결정핵이 기판에 도달되는 과정에서 흡착인hibitor의 일부가 포함 및 고용되면서 성장 진행에 영향을 받게 된다. 이것을 흡장(Occulusion)이라고 한다. 이 현상은 Bias 전압에 의한 이온주입효과에 의해서도 촉진된다.

이 결정 성장핵 사이에 흡착인hib이터의 진입에 의해서 X선회절에서는 면간격  $d$ 가 넓어지는 것을 분석할 수 있다. 이 면간격  $d$ 는 ASTM 카드에 나타난 것에 비교해서 이동량(Shift)의 상대적비에 의해 흡착 및 흡장량의 대소를 아는 것이 가능하다고 생각된다. 따라서 면간격  $d$ 의 분석에 의해 진공도 및 Bias 전압조건에 따른 흡착 및 흡장량의 변화를 검토하므로써, 몰포로지 변화와의 관계를 고찰 할 수 있었다.

### 1) Ar 가스의 흡착 및 흡장

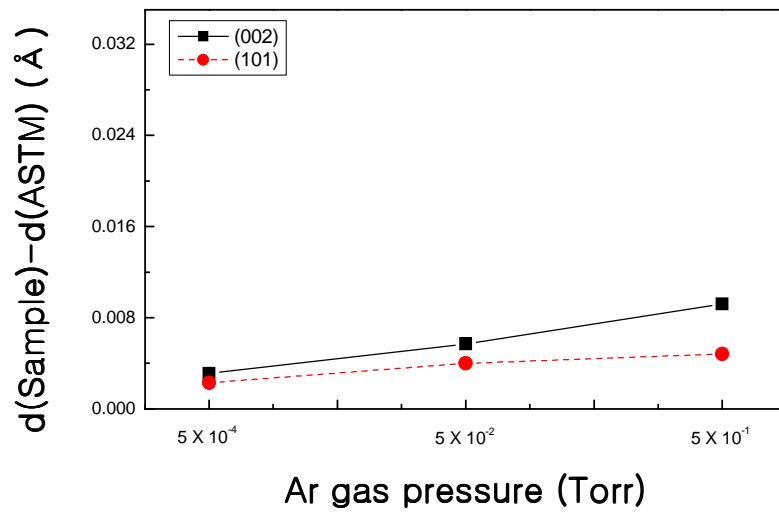
Table 4.2에서는 각 증착 조건에 따른 (002)와 (101)의 면간격과 가스압 변화에 의한 면간격의 변화량을 나타낸다. Table 4.2에 보는 바와 같이 가스압이 증가 함으로서 면간격은 약간씩 증가하는 양상을 보이고 있다. 이러한 이유는 가스압의 증가에 따라 Zn과 Zn 원자 사이에 Ar 입자가 흡착되어 면간격이 약간씩 증가하기 때문이다. 즉, 흡착되는 가스량이 많아 질수록 면간격은 증가되면서 Zn 원자 사이에 Ar 입자가 강제 고용된다고 할 수 있다. Ar 가스압이 증가할수록 면간격은  $0.002\text{\AA} \sim 0.015\text{\AA}$  정도 증가하는 양상을 보이고 있다. Fig. 4.12(a)는 Bias 전압을 인가하지 않았을 때, Ar 가스압이  $5 \times 10^{-4}$  Torr에서  $5 \times 10^{-1}$  Torr까지 가스압 증가에 따른 (002)와 (101)면의 면간격과 ASTM의 면간격 차이를 나타내고 있다. 각 가스압 조건에서 면간격은 모두 증가하였다. Fig. 4.12(a)는 바이어스 전압을 인가하지 않은 경우로서 가스압 증가에 따라 큰 변화는 보이지 않았다. 그림 4.12(b)는 Bias 전압이  $-200\text{V}$ 인 경우로서 Ar 가스압 증가에 따라 면간격은 증가하였다. 이것은 Bias 전압 인가에 따라서 이온화 및 활성화된 아르곤 입자가 증가했기 때문에 흡착량은 증가하고, 동시에 흡장량이 증가했기 때문이라고 생각되어진다. Fig. 4.12(c)는 Bias 전압이  $-400\text{V}$ 인 경우에는 가스압이 증가할수록 면간격은 크게 나타나므로 Ar 가스압의 흡착과 흡장량이 증가하고 있음을 추측할



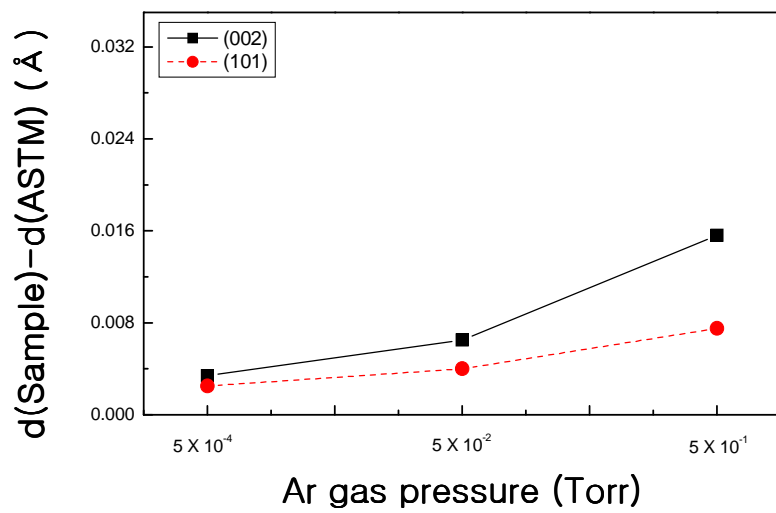
수 있다. 즉, Fig. 4.13은 가스압이 증가할수록 면간격은 증가하고 있으며, 각 가스압 조건에서 Bias 전압이 0V에서 -200V사이에서 면간격이 증가한 경우가 -200V에서 -400V사이에서 면간격이 증가한 경우 보다 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 이유는 Bias 전압이 -400V인 경우 Zn 증착입자가 모재에 증착 후 재스퍼터 되어 기관외부로 튀어나가기 때문이다. 즉, 성분 외 가스인 흡착 입자가 전압증가에 따라 크게 상승하지 않고 -200V에서 -400V사이의 면간격이 약간만 증가하였다. Bias 전압이 0V인 경우는 Bias 전압이 -200V와 -400V에 비해서 낮게 나타나고 있다. 이러한 이유는 Bias 전압을 인가하지 않은 경우는 모재에 증착 입자가 흡착되는 확률이 낮아지고, 활성화, 이온화된 Ar 입자가 Zn입자 사이에 흡착 및 흡장되기 어렵기 때문이다. Fig. 4.14은 Ar 가스압 변화에 따라 제작한 Zn 박막의 표면 입자의 크기를 나타낸 것이다. 가스압이 증가 할수록 표면 입자의 크기는 작게 나타나고 있다. 이러한 이유는 Fig. 4.2와 같이 가스압이 증가할수록 이온화된 증착입자와 가스와의 충돌로 인해서 기관 표면에서 표면 확산과 표면 자유 에너지가 감소하게 되므로 핵성장보다는 핵생성이 활발하게 진행되어 입자가 미립화 되었기 때문이다.

Table 4.2 Change of d-value on each face of Zn thin films deposited at various Ar gas pressures

Bias V.		Face	d-Value(Å)			
			ASTM	Ar gas pressure(Torr)		
				$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-1}$
0V	(002)	2.4730	2.4761 <b>(0.0031 ↑)</b>	2.4787 <b>(0.0057 ↑)</b>	2.4822 <b>(0.0092 ↑)</b>	
	(101)	2.0910	2.0933 <b>(0.0023 ↑)</b>	2.0950 <b>(0.0040 ↑)</b>	2.0958 <b>(0.0048 ↑)</b>	
-200V	(002)	2.4730	2.4764 <b>(0.0034 ↑)</b>	2.4795 <b>(0.0065 ↑)</b>	2.4886 <b>(0.0156 ↑)</b>	
	(101)	2.0910	2.0935 <b>(0.0025 ↑)</b>	2.0950 <b>(0.0040 ↑)</b>	2.0985 <b>(0.0075 ↑)</b>	
-400V	(002)	2.4730	2.4761 <b>(0.0031 ↑)</b>	2.4791 <b>(0.0061 ↑)</b>	2.4864 <b>(0.0134 ↑)</b>	
	(101)	2.0910	2.0935 <b>(0.0025 ↑)</b>	2.0955 <b>(0.0045 ↑)</b>	2.0967 <b>(0.0057 ↑)</b>	

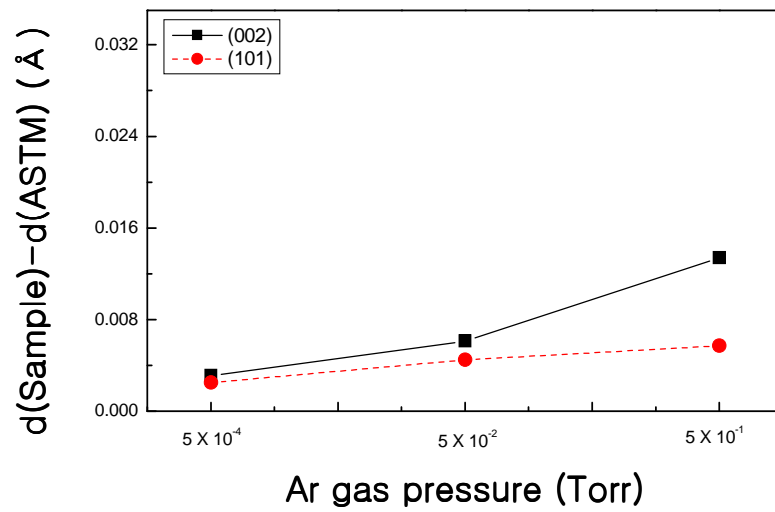


(a) Bias Voltage : 0V



(b) Bias Voltage : -200V

Fig. 4.12 Relation between Ar gas pressure and X-ray peak shift



(c) Bias voltage : -400V

Fig. 4.12 To be continued

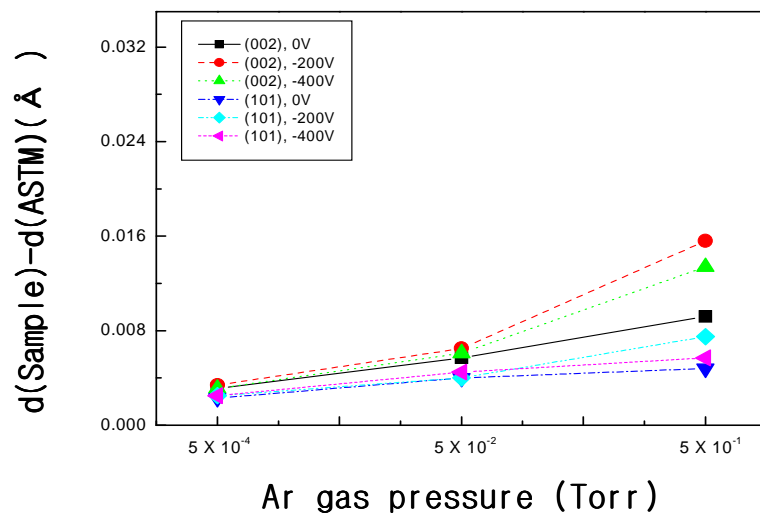


Fig. 4.13 Relation between Ar gas pressure and X-ray peak shift

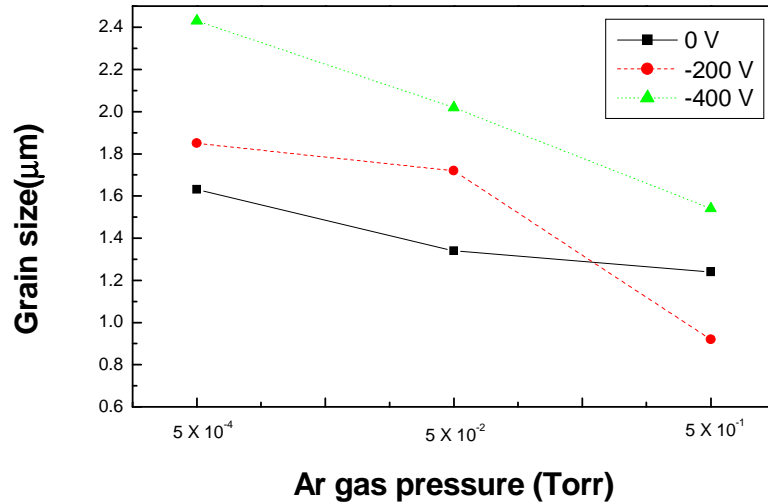


Fig. 4.14 Grain size of Zn films deposited at various conditions

## 2) N<sub>2</sub> 가스의 흡착 및 흡장

Table 4.3은 각 증착 조건에 따른 (002)와 (101)의 면간격과 N<sub>2</sub> 가스압 변화에 의한 면간격의 변화량을 나타내었다. 표에서 보이는 바와 같이 N<sub>2</sub> 가스압이 증가함에 따라 ASTM 면간격보다 점차로 증가하는 경향을 나타냈는데, 이것은 가스압이 증가할수록 Zn과 Zn 원자 사이에 N<sub>2</sub> 입자가 흡착 및 흡장되는 양이 증가하여 면간격이 점차로 증가하기 때문이다. 즉, 흡착 및 흡장되는 가스량이 많아질수록 면간격은 증가되면서 Zn 원자 사이에 N<sub>2</sub> 입자가 강제 고용된다고 할 수 있다. Fig. 4.15와 Fig. 4.16은 각각의 증착조건에서 증착한 Zn 박막에 대한 면간격 증가값을 나타내었다. 먼저 Fig. 4.15(a)는 Bias 전압이 0V일때 N<sub>2</sub> 가스압의 변화에 따른 (002)와 (101)면의 면간격과 ASTM의 면간격 차이를 나타내고 있다. 그래프에서 보이는 바와 같이 가스압의 증가에 따라 면간격이 증가하는 경향을 나타냈고, 전체적으로 표면에너지

지가 상대적으로 높은 (002)면이 (101)면에 비해 면간격이 더 많이 증가한 경향을 나타냈다. 이것은 표면에너지가 상대적으로 높은 (002)면에  $N_2$  가스의 흡착 및 흡장이 더 많이 이루어졌기 때문으로 생각된다. Fig. 4.15(b)는 Bias 전압이 -200V일 때  $N_2$  가스압의 변화에 따른 Zn 박막의 (002)면과 (101)면에 대한 면간격 증가값을 나타내고 있다. Bias 전압이 -200V인 경우에는 Bias 전압이 0V의 경우와 마찬가지로 표면에너지가 높은 (002)면이 (101)면보다 면간격이 더욱 많이 증가했고, 가스압이 증가함에 따라 면간격이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 가스압이 증가할수록 더욱 많은  $N_2$  입자가 Zn과 Zn 사이에 흡착 및 흡장했기 때문이다. Fig. 4.15(c)는 Bias 전압이 -400V의 경우에 Zn 박막의 (002)면과 (101)면에 대한 면간격 증가값을 나타내었는데, 그래프에서 보이는 바와 같이 전체적으로 Bias 전압이 -200V의 경우보다 면간격이 많이 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 bias 전압이 -200V의 경우보다 -400V의 경우가  $N_2$  가스입자를 더욱 많이 흡착 및 흡장시키기 때문이다. 그리고 전체적인 경향은 Bias 전압이 -200V의 경우와 유사하게 가스압이 증가할수록 면간격은 증가하였고, 표면에너지가 높은 (002)면이 (101)면에 비해 더욱 많이 증가하는 경향을 나타내었다.

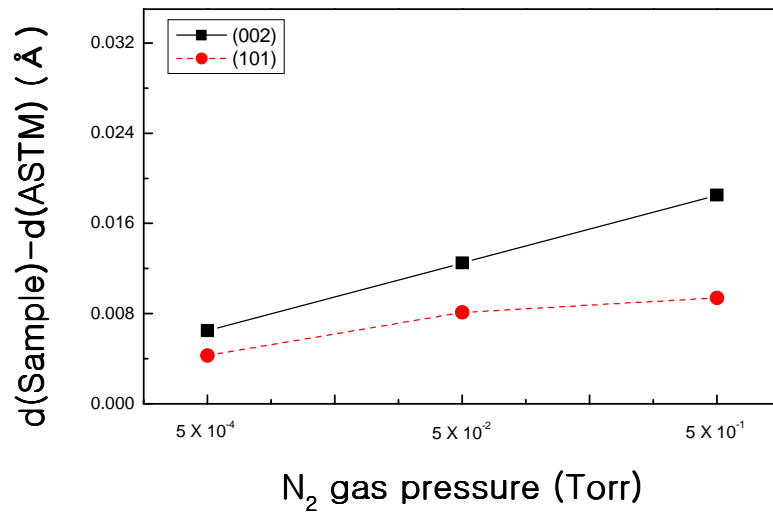
Fig. 4.16은 각각의 증착조건에서 증착한 Zn 박막의 면간격 증가값을 나타내고 있다. 그래프에 보이는 바와 같이 전체적으로 가스압이 증가할수록 면간격은 증가하고 있고, 표면에너지가 상대적으로 높은 (002)면이 (101)면보다 면간격이 더 많이 증가하고 있으며, Bias 전압이 증가할수록 면간격은 증가하는 경향을 나타냈다. 이것을 표면 및 단면의 morphology와의 상관관계에 관하여 고찰하여보면 다음과 같다. 즉, Fig. 4.17은  $N_2$  가스압 변화에 따라 제작한 Zn 박막의 Grain size를 나타낸 것인데,  $N_2$  가스압이 증가할수록 표면 입자의 크기는 작게 나타나고 있다. 이것은 가스압이 증가할수록 기판에서

는  $N_2$  가스입자의 흡착 및 흡장이 증가하게 되고, 이온화된 증착입자와 가스와의 충돌로 인해서 기판 표면에서 표면 확산과 표면 자유 에너지가 감소하게 되므로 핵성장보다는 핵생성이 활발하게 진행되어 입자가 미립화되었기 때문이다. 따라서 증착된 Zn 박막표면에서는 Grain size가 작아지고, 단면의 형상이 작은 입상정으로 변화는 것으로 생각한다. 한편, Ar 가스보다  $N_2$  가스의 경우가  $0.01\text{\AA}$  정도 면간격이 더 증대하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 Ar 가스보다  $N_2$  가스가 이온화 에너지가 낮기 때문에 상대적으로  $N_2$  이온이 생성될 확률이 많기 때문이다. 더구나 Ar에 비해  $N_2$  원자의 반경이  $1/3$ 이 나 작기 때문에  $N_2$  가스가 Ar 가스보다 흡착 및 흡장되는 양이 많아지는 것으로 생각된다. 즉,  $N_2$ 의 1, 2차 이온화 에너지의 값은  $58.68\text{eV}$ 이고, Ar의 이온화 에너지의 값은  $59.04\text{eV}$ 로서 Ar의 이온화 에너지가  $N_2$ 의 이온화 에너지보다  $0.36\text{eV}$  많이 필요하기 때문에 흡장, 흡착되는 양은  $N_2$ 가 많아져서 면간격은 Ar보다 많이 확장되었다.  $N_2$ 의 원자반경이 Ar 원자반경의  $1/2$ 이고,  $N_2$ 가 Ar 보다 이온화 활성화하기 쉽기 때문에 Ar보다 흡착효과가 크며, 흡장효과도 우수하여 결정립이 미세하게 되었다고 생각된다.

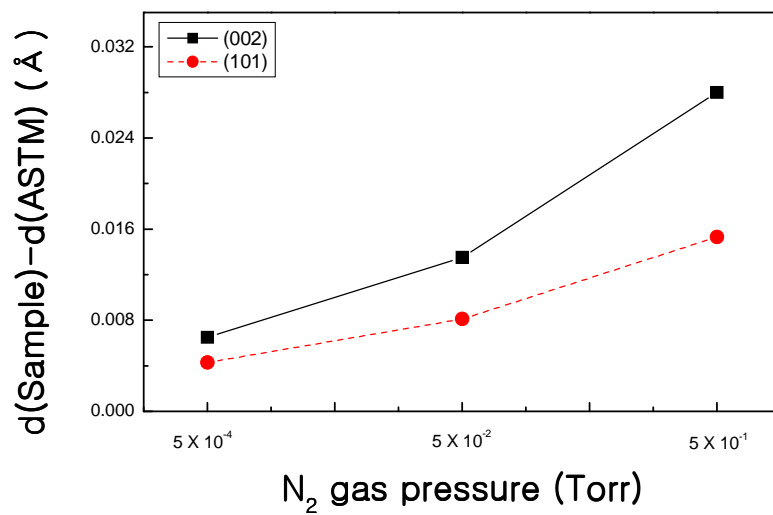
Table 4.3 Change of d-value on each face of Zn thin films deposited at various N<sub>2</sub> gas pressures

Bias V.	Face	d-Value(Å)			
		ASTM	N <sub>2</sub> gas pressure(Torr)		
			5×10 <sup>-4</sup>	5×10 <sup>-2</sup>	5×10 <sup>-1</sup>
0V	(002)	2.4730	2.4795 <b>(0.0065 ↑)</b>	2.4855 <b>(0.0125 ↑)</b>	2.4915 <b>(0.0185 ↑)</b>
	(101)	2.0910	2.0953 <b>(0.0043 ↑)</b>	2.0991 <b>(0.0081 ↑)</b>	2.1004 <b>(0.0094 ↑)</b>
-200V	(002)	2.4730	2.4795 <b>(0.0065 ↑)</b>	2.4865 <b>(0.0135 ↑)</b>	2.5010 <b>(0.0280 ↑)</b>
	(101)	2.0910	2.0953 <b>(0.0043 ↑)</b>	2.0991 <b>(0.0081 ↑)</b>	2.1063 <b>(0.0153 ↑)</b>
-400V	(002)	2.4730	2.4795 <b>(0.0065 ↑)</b>	2.4872 <b>(0.0142 ↑)</b>	2.4975 <b>(0.0245 ↑)</b>
	(101)	2.0910	2.0953 <b>(0.0043 ↑)</b>	2.0991 <b>(0.0081 ↑)</b>	2.1024 <b>(0.0114 ↑)</b>



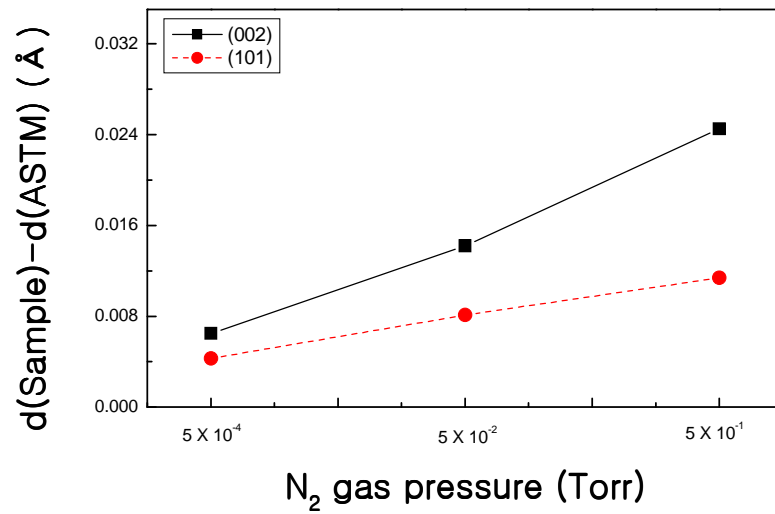


(a) Bias Voltage : 0V



(b) Bias Voltage : -200V

Fig. 4.15 Relation between N<sub>2</sub> gas pressure and X-ray peak shift



(c) Bias voltage : -400V

Fig. 4.15 To be continued

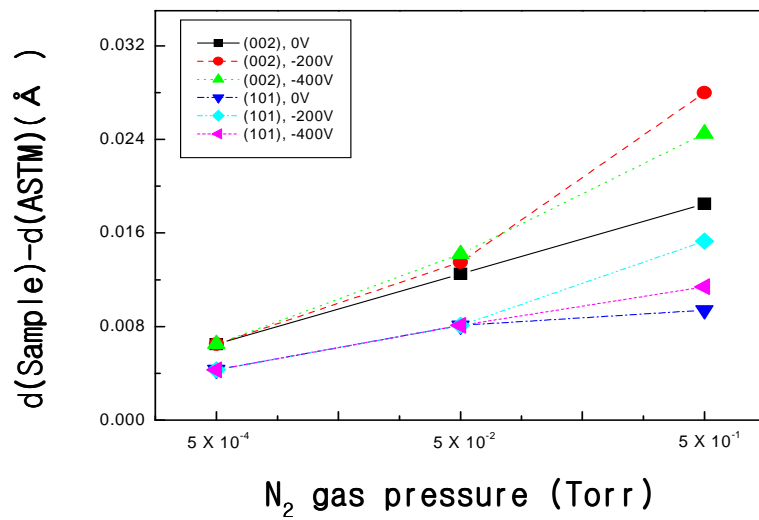


Fig. 4.16 Relation between N<sub>2</sub> gas pressure and X-ray peak shift

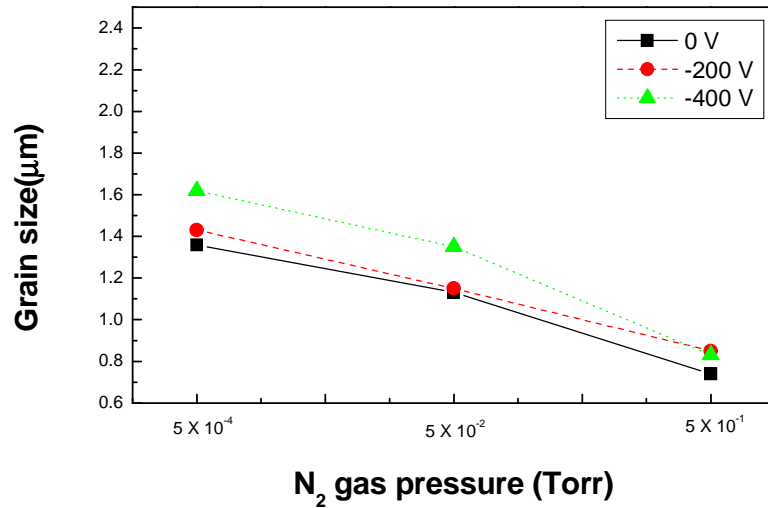


Fig. 4.17 Grain size of Zn films deposited at various conditions

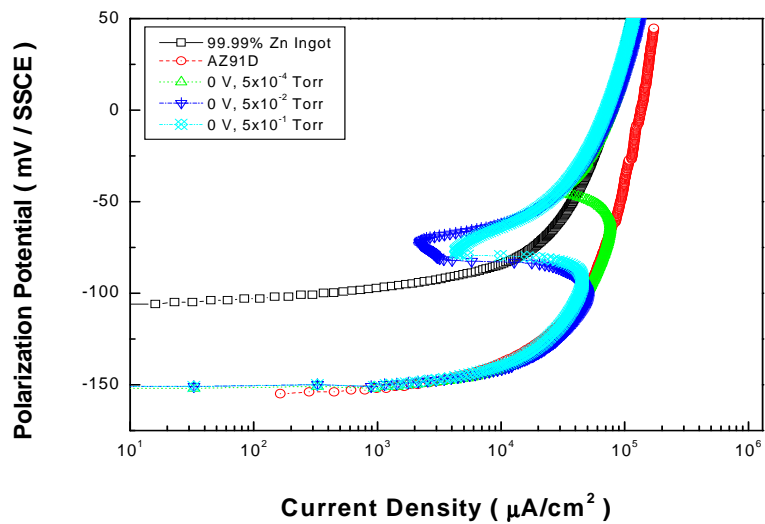
#### 4.4 Zn 박막의 전기화학적 내식특성

Fig. 4.18 및 Fig. 4.19는 각각의 증착조건에서 제작한 Zn 박막에 대하여 탈기한 3% NaCl 수용액에서 전기화학적 양극분극 측정된 결과를 나타낸다. 그리고 Fig. 4.20은 기판으로 사용한 Mg합금 AZ91D의 에칭 전·후의 표면 조직사진을 보여준다. Fig. 4.21 및 Fig. 4.22는 양극분극실험 전·후에 관찰한 디지털카메라 사진을 각각 나타낸다. 우선, Bias 전압이 0V의 경우를 살펴보면, Fig. 4.18(a) 및 Fig. 4.19(a)에 나타낸 바와 같이  $5 \times 10^{-1}$  Torr 경우의 Zn 박막이 증발물질 및 기판으로 각각 사용한 99.99% Zn-ingot과 AZ91D보다도 양호한 내식특성을 나타냈다. 그리고 가스압을 증가시켜 제작한 막일수록 부동태전류밀도가 낮은 우수한 내식특성을 나타내었다. 또한, Fig. 4.21(a) 및 Fig. 4.22(a)에서는 bias 전압이 0V인 각각의 시험편에 대한 전기화학적

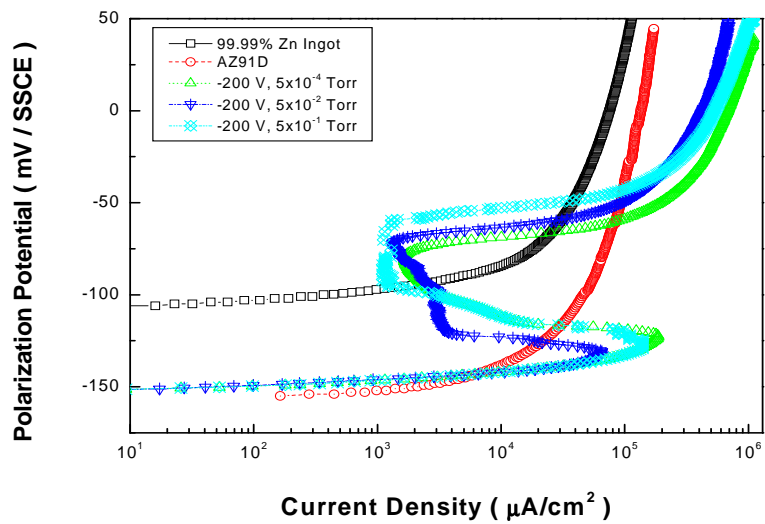
양극분극실험 전·후의 디지털카메라 사진을 나타내고 있다. 이 사진에서 관찰된 바와 같이,  $5 \times 10^{-4}$  Torr의 Zn 박막의 경우에는 AZ91D 기판상에 증착한 Zn 박막은 물론 그 기판까지도 부식이 진행된 것을 알 수 있다. 반면,  $5 \times 10^{-1}$  Torr 조건에서 제작한 Zn 박막의 경우에는 AZ91D 기판상에 증착한 Zn 박막만이 약간 부식균열이 진행될 정도로 다른 가스압 조건에 비해 상대적으로 양호한 내식특성을 나타내었다. Fig. 4.18(b) 및 Fig. 4.19(b)는 Bias 전압이 -200V인 경우에 Ar 및 N<sub>2</sub> 가스압에 따라 제작한 Zn 박막의 전기화학적 양극분극측정한 결과를 나타낸 것이다. 여기에서는 모든 가스압 조건에서 제작한 Zn 박막이 99.99% Zn-ingot, AZ91D보다도 우수한 내식특성을 나타냈다. 또한, 가스압에 따른 내식성은 Bias 전압이 0V인 경우와 마찬가지로 가스압이 증가할수록 좋은 내식특성을 나타냈으며, 특히 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr의 경우에는 본 실험에서 제작한 모든 Zn 박막 중 가장 우수한 내식특성을 나타냈다. 또한 이때 Fig 4.21(b) 및 Fig 4.22(b)에서는 전기화학적 양극분극실험 전·후에 관한 디지털카메라 사진을 나타내고 있다. 이 사진 관찰을 통해서도 알 수 있는 바와 같이, 가스압이  $5 \times 10^{-1}$  Torr인 경우가 다른 가스압 조건에서 제작한 Zn 박막과 대조적으로 Zn 박막의 일부만이 부식되는 우수한 내식성을 나타내었다. Fig. 4.18(c) 및 Fig. 4.19(c)에서는 Bias 전압이 -400V인 경우에 가스압의 변화에 따라 제작한 Zn 박막의 전기화학적 양극분극측정 결과를 나타내고 있다. 이 그래프에서 보이는 바와 같이 본 실험에서 제작한 Zn 박막은 가스압을 증가시켜 제작한 막일수록 낮은 부식전류밀도의 양호한 내식특성 경향을 나타내었다. 여기서  $5 \times 10^{-1}$  Torr 조건에서 제작한 Zn 박막의 경우에는 99.99% Zn-ingot와 AZ91D보다 비교적 좋은 내식특성을 나타내었다. 그리고, Fig. 4.21(c) 및 Fig. 4.22(c)에서는 전기화학적 양극분극 실험 전·후의 디지털카메라 사진을 나타내고 있다. 즉, 가스압이

$5 \times 10^{-1}$  Torr의 조건의 경우가 다른 가스압 조건에서 제작한 Zn 박막보다 AZ91D 기판까지 부식되는 면적의 정도가 적은 양호한 내식성을 나타내었다.

이와 같은 Zn 박막의 부식거동을 표면 및 단면의 morphology 및 결정배향성과 관련해서 분석하여 보면 다음과 같다. 표면 및 단면의 morphology SEM 사진에서 관찰한 바와 같이, 가스압이 증가하면 Zn막의 표면 결정입은 작게 되고 단면은 작은 입상정으로 조직이 변하였다. 여기서 표면의 결정입이 작다고 하는 것은 단위 면적당의 입계길이가 증가하기 때문에 표면에 점유하는 입계 면적의 비율이 크게 되는 것을 의미한다. 일반적으로 입계는 일종의 결함으로 간주되어 양극으로 작용하는 것으로 알려져 있는데, 이러한 입계면적이 상대적으로 큰 Zn 막의 경우에는 그 입계가 알루미늄 금속처럼 환경중에서 활성적인 양극으로 작용하게 되어 치밀한 산화피막을 형성하는 것으로 된다. 더구나 결정입이 작아서 단위면적당 차지하는 입계면적이 큰 경우의 막은 상대적 빠르게 치밀한 부동태 산화 피막을 형성하는 것으로 생각된다. 또한, 이처럼 입계에 부동태 피막이 형성될 때, (101)면에 비해 (002)면처럼 높은 표면에너지를 가진 배향면의 막일수록 근소하나마 입계처럼 활성적으로 작용해서 부동태 피막의 형성이 촉진되고 있다. 이것은 표면 에너지가 낮은 면보다 높은 면이 화학적으로 불안정하기 때문에 활성적으로 작용한다고 생각된다. 즉, 표면의 결정입이 작고 (002)면으로 배향한 Zn박막은 탈기한 3% NaCl 용액에서 치밀한 부동태 피막을 만들기 때문에 내식특성이 양호하게 된다. 또한 이때 공식의 진행이 시작되면, 단면의 morphology가 주상정보다 결함이 적은 입상정 조직이 공식 용해속도가 작은 것으로 예상된다. 이것은 입상정이 구조적으로 주상정 조직에 비해서 용액에 노출되는 양극의 절대면적이 작게 되기 때문으로 생각된다.

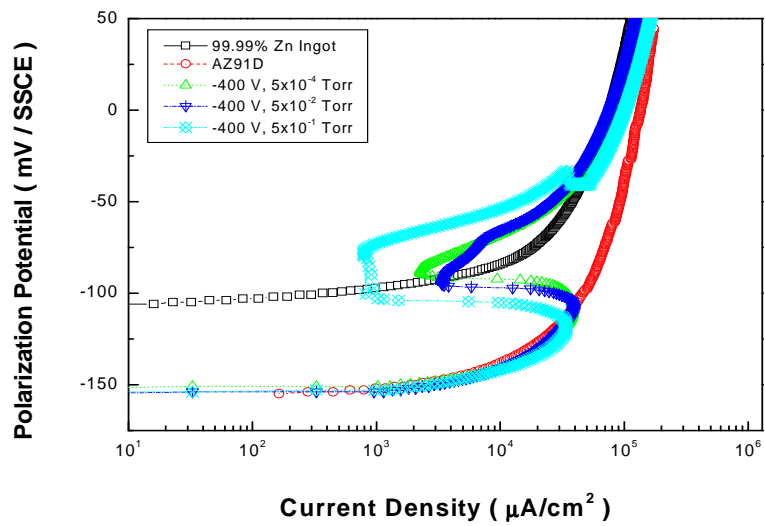


(a) Bias voltage : 0V

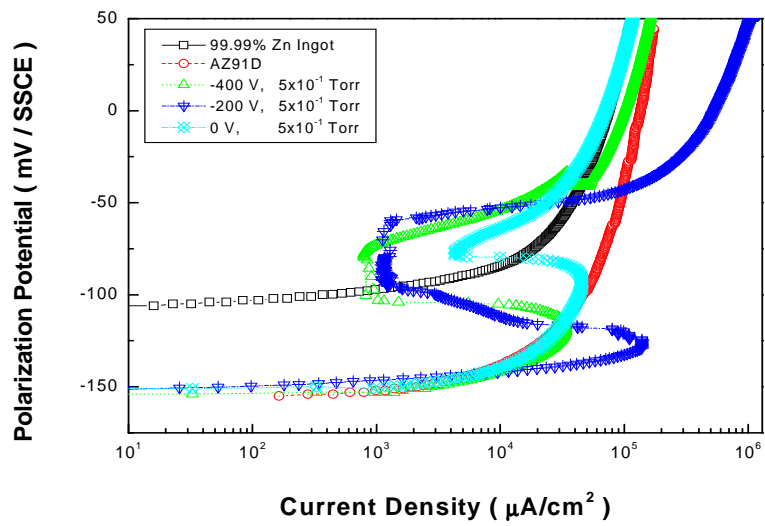


(b) Bias voltage : -200V

Fig. 4.18 Anodic polarization curves of Zn films deposited at Ar gas pressures, in deaerated 3% NaCl solution

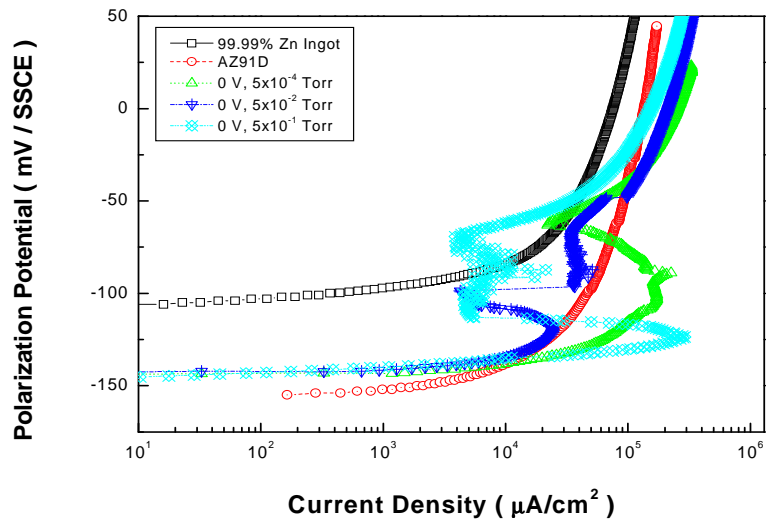


(c) Bias voltage : -400V

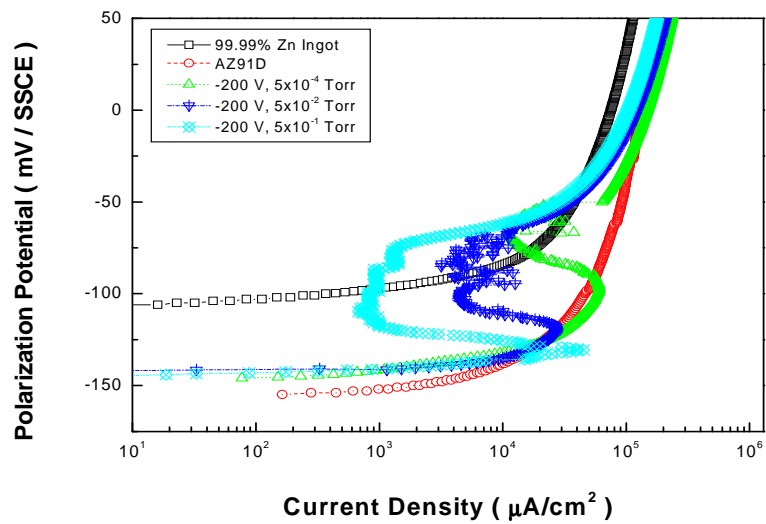


(d) Gas pressure :  $5 \times 10^{-1}$  Torr

Fig. 4.18 To be continued



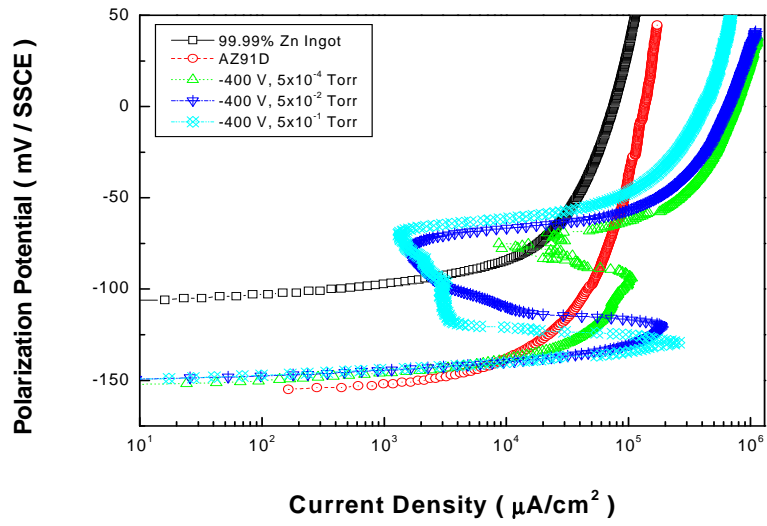
(a) Bias voltage : 0V



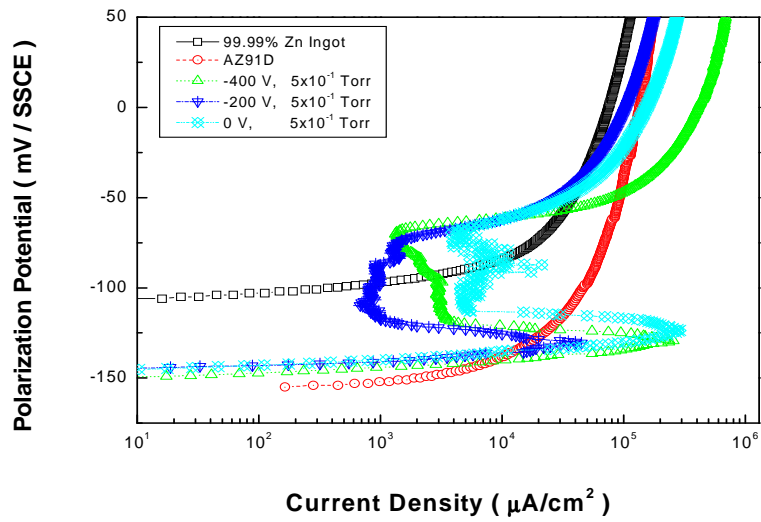
(b) Bias voltage : -200V

Fig. 4.19 Anodic polarization curves of Zn films deposited at N<sub>2</sub> gas pressures, in deaerated 3% NaCl solution





(c) Bias voltage : -400V



(d) Gas pressure :  $5 \times 10^{-1}$  Torr

Fig. 4.19 To be continued

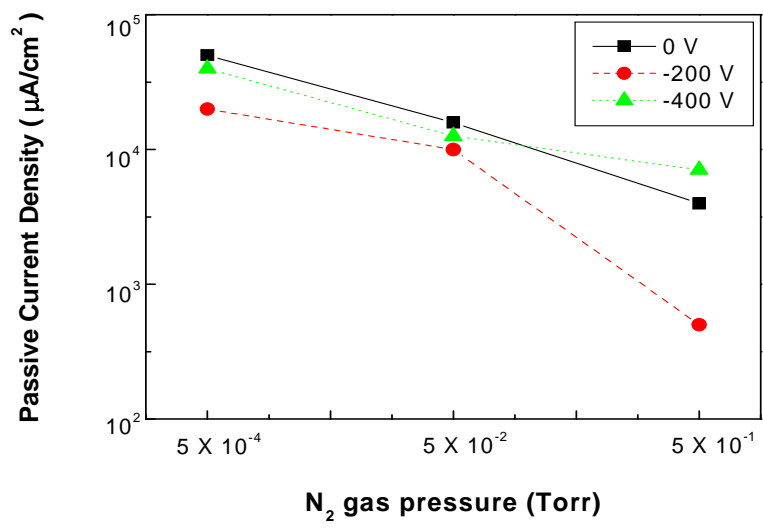
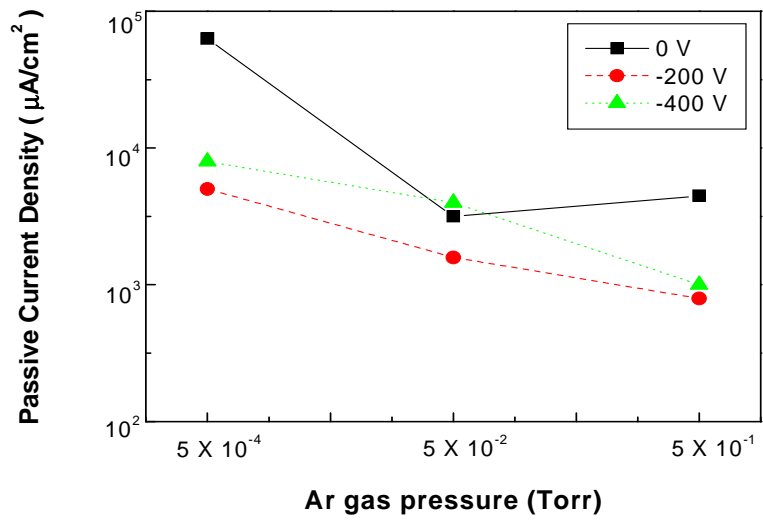


Fig. 4.20 Passive current density(ip) of Zn films in deaerated 3% NaCl solution

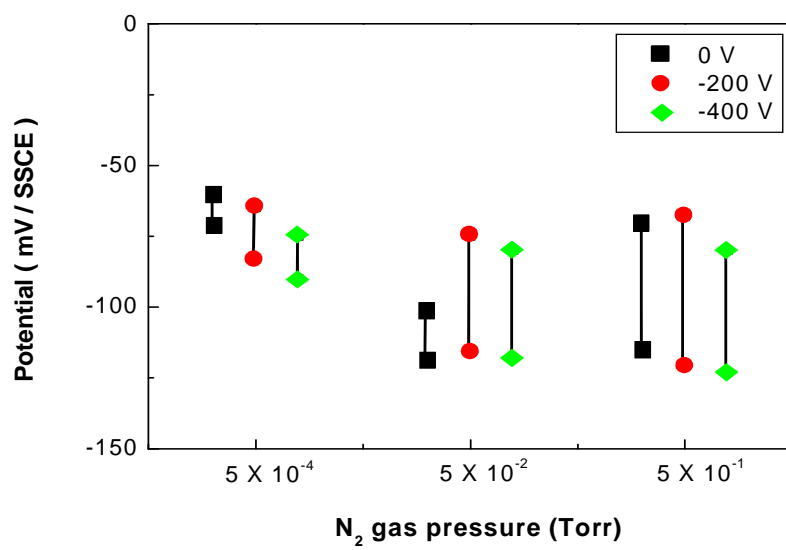
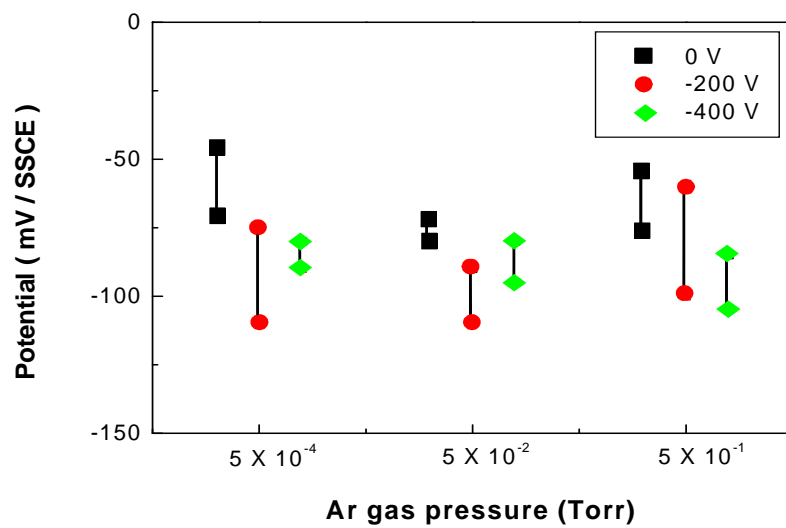


Fig. 4.21 Passive potential region of Zn films in deaerated 3% NaCl solution

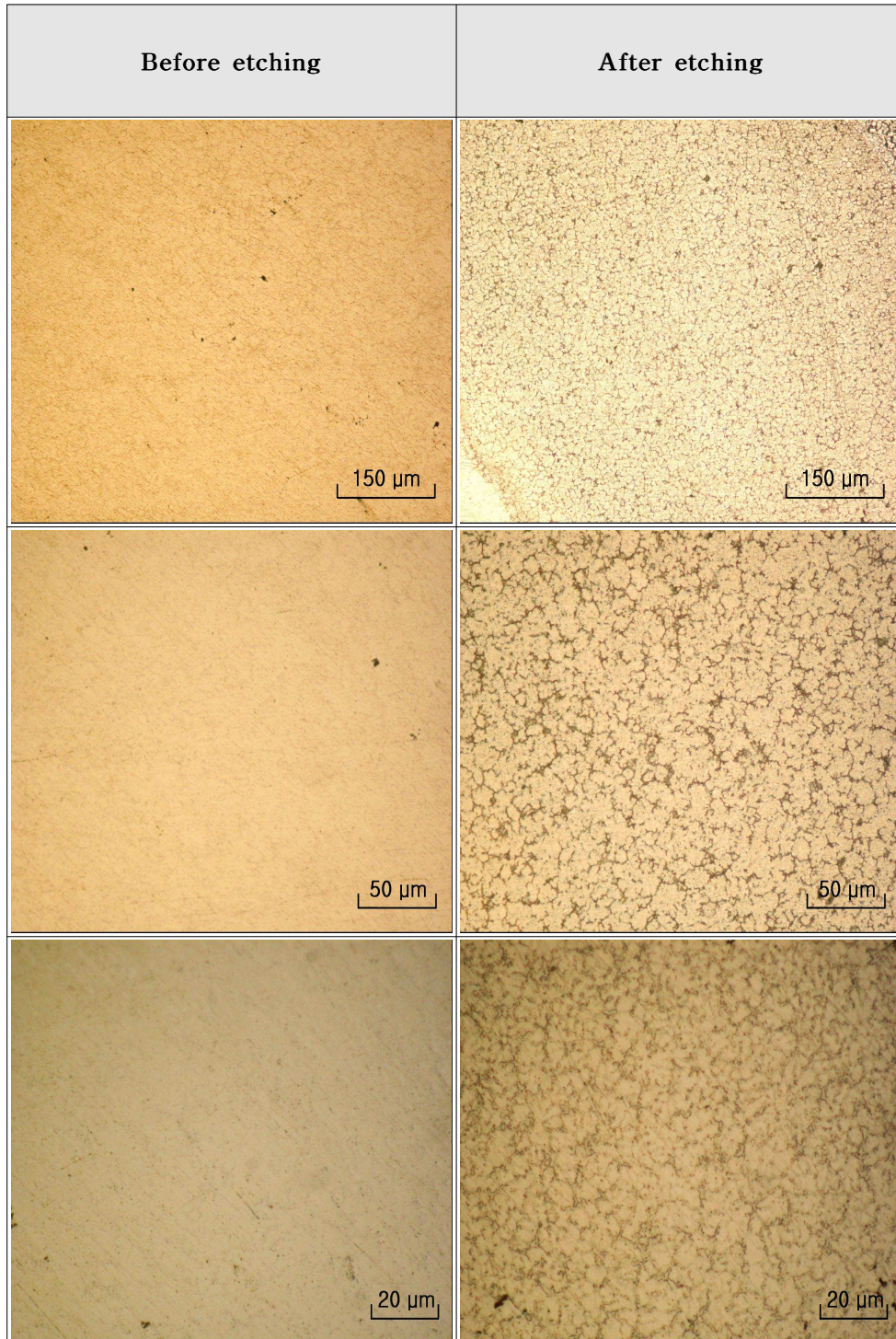












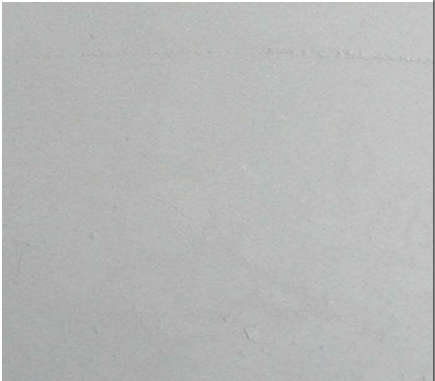

Fig. 4.22 OM photographs for top surface-etching of Mg alloy AZ91D

Classification Ar gas press.	Before polarization	After polarization
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-4}$ Torr		

500  $\mu\text{m}$

(a) Bias voltage : 0V





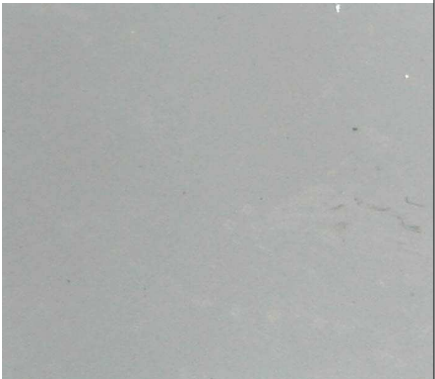

Fig. 4.23 Digital camera photographs for electro-chemical polarization of Zn thin films at different Ar gas pressures

Classification Ar gas press.	Before polarization	After polarization
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-4}$ Torr		

500  $\mu\text{m}$

(b) Bias voltage : -200V







Fig. 4.23 To be continued

Classification Ar gas press.	Before polarization	After polarization
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-4}$ Torr		

200 $\mu$ m

(c) Bias voltage : -400V

Fig. 4.23 To be continued





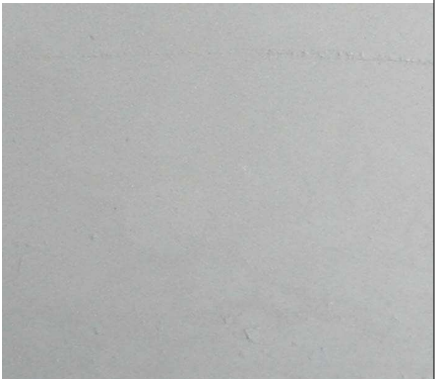

Classification N <sub>2</sub> gas press.	Before polarization	After polarization
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-4}$ Torr		

500 μm

(a) Bias voltage : 0V

Fig. 4.24 Digital camera photographs for electro-chemical polarization of Zn thin films at different N<sub>2</sub> gas pressures



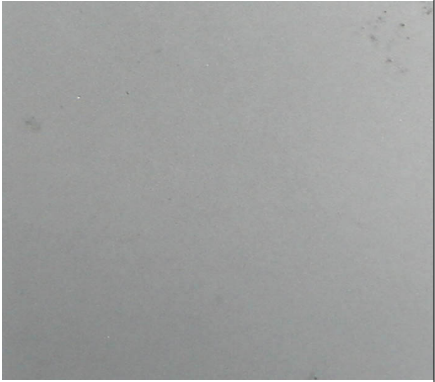

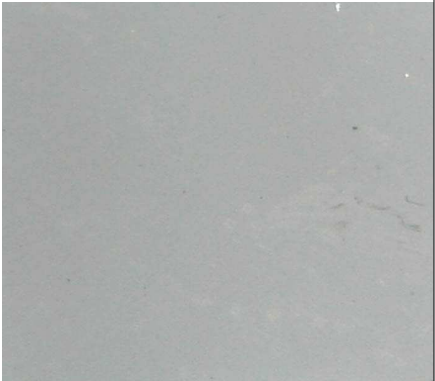



Classification N <sub>2</sub> gas press.	Before polarization	After polarization
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-4}$ Torr		

500 μm

(b) Bias voltage : -200V

Fig. 4.24 To be continued

Classification N <sub>2</sub> gas press.	Before polarization	After polarization
$5 \times 10^{-1}$ Torr		
$5 \times 10^{-2}$ Torr		
$5 \times 10^{-4}$ Torr		

200 μm

(c) Bias voltage : -400V

Fig. 4.24 To be continued

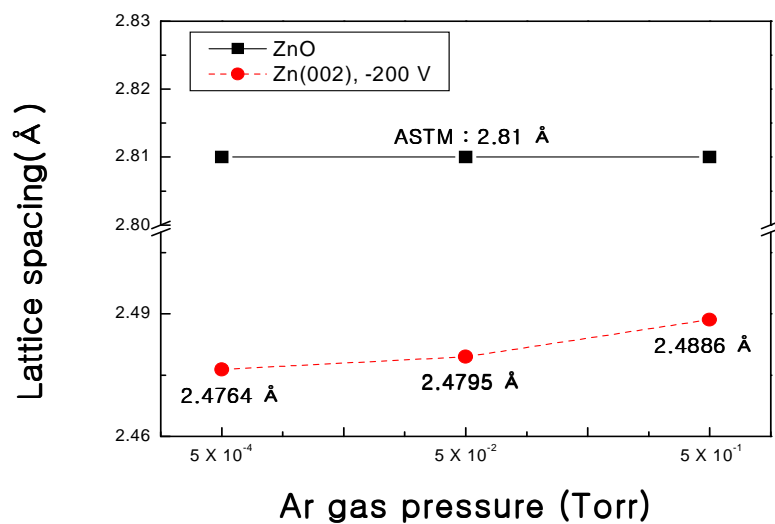


Fig. 4.25 Calculated values for lattice spacing of Zn-(002) plane in Zn thin films at various Ar gas pressures (Bias voltage : -200V)

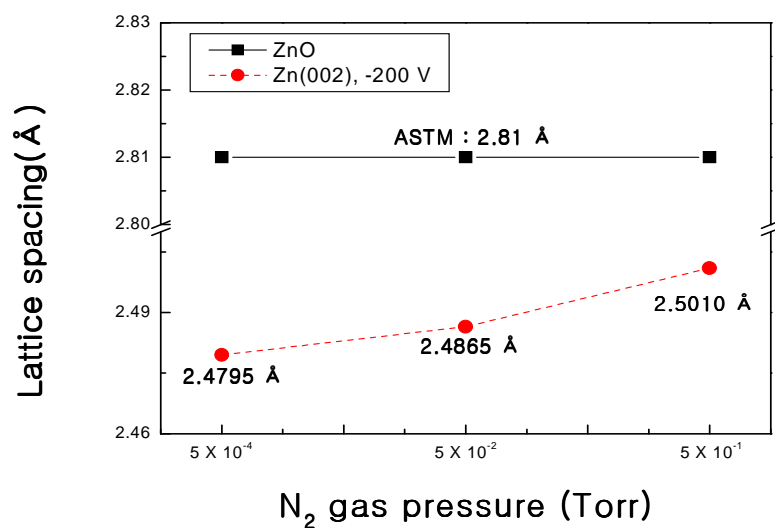


Fig. 4.26 Calculated values for lattice spacing of Zn-(002) plane in Zn thin films at various N<sub>2</sub> gas pressures (Bias voltage : -200V)

Fig. 4.20은 제작한 Zn 박막에 대하여 탈기된 3% NaCl 용액에서 측정된 부동태 전류밀도값을 나타낸 것으로써 가스압 종류에 관계없이 가스압이 증가할수록 부동태 전류밀도값이 점점 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 또한, Fig. 4.21은 제작한 Zn 박막에 대하여 탈기된 3% NaCl 용액에서 측정된 부동태 유지구간을 나타내고 있다. 가스압 종류에 관계없이 가스압이 증가할수록 부동태 유지구간이 다소 커지는 내식성이 양호한 경향을 나타내고 있다.

한편, Zn의 내식성에 영향을 줄 수 있는 요소로는 이상에서 언급한 바와 같이 Zn 금속 고유의 성질은 물론 그 표면 및 단면의 물포로지 그리고 결정 배향성이라고 생각된다. 또한 그밖에도 Zn 원자간거리 즉 면간격  $d$ 를 고려해 볼 수 있다고 생각된다. 전향에서 서술한 것처럼 성막과정 중에서 흡착 인히비터의 일부가 막 중에 고용되어지는 것에 의해 박막에 있어서 Zn의 면간격  $d$ 가 약간 크게 된다. 이 때 막 중의 Zn의 원자간 거리가 산소와 안정하게 반응하기 쉽게 될 정도의 적당한 거리에 있게 된다면, Zn 박막이 산화피막을 생성할 때 가장 치밀하게 만들어지게 되어서 우수한 내식성을 가질 것으로 생각된다. 결국 Zn의 원자간 거리가 넓어지는 것에 의해 그 원자와 원자와의 사이에 산소가 용이하게 반응하기 쉽게 된다. 그러나 그 원자간거리가 너무 크게 되면 노출되어진 공간면적에 비교해서 상대적으로 산소수가 적게 되어서 산화피막을 만들어도 치밀하게는 되지 않을 것으로 생각된다. 그러나 실제로 얻어진 박막 중의 최근접 원자간 거리를 계산하는 것은 곤란하므로 여기에서는 X선 회절의 결과로부터 얻어진 각면의 면간격  $d$ 값과 ZnO 중의 Zn의 최근접 원자거리(2.81Å)와의 관계를 조사하였다. 또한, 모든 조건 중에서 가장 좋은 내식성을 나타낸 Bias 전압이 -200V인 경우에 대해서 고찰하였다. 즉, Fig. 4.23 및 Fig. 4.24은 Bias 전압이 -200V일때 각각의 N<sub>2</sub> 가스압에서 제작한 (002)면의 면간격  $d$ 와 ZnO중의 Zn의 최근접 원자간

거리( $2.81\text{\AA}$ )와의 관계를 나타낸 것이다. 그래프에서 보이는 바와 같이 가스압이 증가함에 따라 면간격  $d$  값은 증가하는 경향을 보이고 있고, 가스압이  $5\times 10^{-1}$  Torr일 때 ZnO 에서 Zn의 최근접 원자간거리( $2.81\text{\AA}$ )에 가장 근접되어 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 가스압이  $5\times 10^{-1}$  Torr일 때가 가장 치밀한 부동태 산화피막을 만드는 것으로 생각된다. 게다가 표면에너지가 높은 (002)면이 배향하게 되면 결정입이 작은 경우와 마찬가지로 활성적으로 작용하므로 인해 더욱더 치밀한 부동태 산화피막의 형성을 촉진하는 것으로 생각된다.

## 제 5장 결론

“Mg 합금소재에 이온플레이팅한 Zn 박막의 전기화학적 특성”에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 실험에서 제작한 Zn 박막의 결정배향성은 가스압이 증가할수록 표면 에너지가 낮은 면에 비해서 표면에너지가 높은 면이 상대적으로 높은 X선 회절피크 값을 보이며 우선 배향되었다. 이것은 가스압의 증가에 따라 표면 에너지가 높은 면이 낮은 면에 비해 성분의 가스가 우선 흡착하므로 결정핵의 성장이 저지되면서 상대적으로 표면에 점유하는 면적이 증대하였기 때문으로 생각된다.
- (2) Ar 및 N<sub>2</sub> 가스압이 증가할수록 결정입의 크기는 작게 되었고, 그 단면은 주상정에서 입상정 조직으로 변화했다. 이러한 변화는 가스의 흡착 및 흡장으로 인하여 핵형성이 증가했기 때문이며, 이것은 가스압의 증가에 따른 원자간 면간격 d값의 증가로 확인되었다.
- (3) 가스압이 증가함에 따라 생성된 막 재료의 면간격은 점점 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 동일조건에서 Ar 및 N<sub>2</sub> 가스를 도입하여 제작한 막의 면간격이 각각 0.002 ~ 0.015Å 및 0.004 ~ 0.03Å 정도로 증가하였다. 이것은 가스압이 증가함에 따라 성막 과정 중 기판 주위에 성분의 가스가 흡착하는 양이 증가하여 상대적으로 결정핵과 함께 흡착, 고용되었기 때문이라고 생각된다. 이때, 동일조건에서 Ar 가스보다 N<sub>2</sub> 가스를 도입한 경우에 막의 면간격이 커진 것은 Ar에 비해 N<sub>2</sub>가 그 반경이 약

3배나 작고 이온화 에너지가 낮으므로 상대적으로 흡장, 고용되는 양이 증가하였기 때문이라고 생각된다.

(4) 본 실험에서 제작한 Zn 박막의 전기화학적 내식특성은 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 내식특성이 우수하였다. 특히, 각각의 Bias 전압조건 중 내식성이 좋은  $5 \times 10^{-1}$  Torr에서 제작한 Zn 박막의 경우에는 기관으로 사용한 AZ91D보다도 양호한 내식특성을 나타내었다. 그리고, 이러한 경향은 표면 및 단면의 morphology와 결정배향성과의 상관관계를 통하여 설명 가능하였다.

이상의 결과처럼 무공해 플라즈마 막프로세스 중의 하나인 열전자 활성화형 Ion plating법에 의해 우수한 내식성을 갖는 Zn 박막의 제작이 가능하였으며, Zn 박막의 형성 메커니즘 및 전기화학적 내식성의 상관관계를 통해 코팅재료에 대한 기초설계지침을 제시하였다. 향후에는 광범위한 추가 실험을 통해 확인·보완 연구가 필요할 것으로 생각한다.

## 참고문헌

1. 이홍로, “표면공학”, 형설출판사 (1999)
2. 김용석, 김형준, 박인규, 이재갑 공역, “재료과학과 공학”, 사이텍미디어, pp. 2~7 (1999)
3. M. M. Avedesian, et al., “Magnesium and Magnesium Alloys”, The Materials Information Society, pp. 7-11 (1999)
4. M. Takaya, “マグネシウムの表面処理”, 表面技術, vol. 44, no. 11, 表面技術協会, p. 10 (1993)
5. 加藤和照, “イオソプレーティング法によるZn-Mg合金薄膜の作製と評価” pp. 1~2
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. 李明勳, “Advanced surface coating techniques using plasma”, 韓国 船用機関学会誌, pp. 393-404 (2000)
8. 堀 越源- 著: “真空技術 第 2 版”, 東京大学出版会, pp. 9~13 (1992)
9. 和佐清孝・早川 茂 著: “薄膜化 技術 第 2 版”, pp. 77~108
10. 岡本 幸雄: “プラズマプロセッシングの 基礎,” pp. 71~88 (1993)
11. 平尾 孝, 吉全哲久, 早川 茂 共著: “薄膜技術の新潮流” pp13~23 (1998)
12. H. B. Jovanovich: “The Materials Science of Thin Films”, Milton Ohring ACADEMIC Press. Inc, pp. 109~131.
13. 林泉 著: “プラズマ工学”, 朝倉書店, pp. 19 (1990)
14. 김동익, 고인용 공역, “플라즈마 금속학”, 반도출판사, pp. 23~62 (1992)



15. “身近な機能膜のはなし” , ドライブロセステクノロジー, 日刊工業新聞社 (1994)
16. R. V. Stuart, 毛利 衛, 数坂小夫 共訳: “真空・薄膜・スパッタリング”  
pp. 6~17 (1985)
17. R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28, 988 (1936)
18. J. E. Mahan, “Physical Vapor Deposition of Thin Films”, A  
Wiley-Interscience Publication, pp. 153-264 (2000)
19. B. Chapman, “Glow Discharge Process”, A Wiley-Interscience  
Publication, pp. 139-184 (1980)
20. 이대길 편저, “금속표면학”, 동명사, pp. 1-6 (1992)
21. 小入塚青, et al., “表面物性工学ハンドブック”, 丸善株式会社, pp. 1-4 (1987)
22. 莪 義人, “표면의 과학”, Trans. 백낙승, 겸지사 (1996)
23. 양훈영, “신금속재료학”, 문운당, pp. 163-177 (1996)
24. 日本腐食防蝕協会, “腐食防食工学概論”, pp. 1-37
25. 전대희, “실용방식공학”, 태화출판사 (1990)
26. 李明勳, “부식 및 방식의 개요”, 대우종합기계 전문기술교육 (2000)
27. D. A. Jones, “Principles and Prevention of Corrosion”, prentice Hall,  
pp. 1-115 (1996)
28. A. M. Texen, Phys. Rev., pp. 442~443 (1961)
29. R. F. Bunchah: “In Deposition Technologies for Films and  
Coatings” , edited by R.F Bunshah (Noyes, New JERSEY) (1982)
30. 小塚 巧, ‘イオンプレイグ法による高純度Mg薄膜コーティングに関する研究’, 名古屋大学 (1993)
31. 武井 厚, “真空応用表面処理技術の基礎と応用”, p. 60
32. V. Stuart, “入門 - 真空・薄膜・スパッタリング”, 技報堂出版(株) pp. 1-30  
(1883)

33. K. D. Leaver and B. N. Chapman, "Thin Films", The Wykehan Publications, pp. 6-9 (1971)
34. 真下正夫, et al., "[図解]薄膜技術", 日本表面科学会, pp. 10-12
35. M. J. Verkerk and W. A. M. C. Brankaert, "Thin Solid Films", p. 77 (1986)
36. J. D. Reimer, J. Vac. Sci. Technol., A2, p. 242 (1984)
37. 王東冬, 村田英昭, 沖 猛雄, "表面技術", p. 382 (1990)