

투과전자현미경을 이용한 플라즈마 표면 처리된 냉연 강판에 증착된 Zn-Mg 박막의 구조적 특성 연구

Study on Structural Properties of Zn-Mg Thin Film Formed on Plasma Treated Cold Rolled Steel Using Transmission Electron Microscopy

최철중*, 이원기, 김종희
 전북대학교 반도체과학기술학과 (E-mail: cjchoi@chonbuk.ac.kr)

초 록: Ar 이온빔을 이용한 플라즈마 표면 처리 공정이 냉연 강판 위에 증착된 Zn-Mg 코팅 박막의 구조적 특성에 미치는 영향을 규명하기 위해 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy)을 이용한 미세 나노 계면 분석을 수행하였다. 냉연 강판위에 형성된 자연 산화막이 Ar 플라즈마 표면 처리에 의해서 효과적으로 제거 되는 현상을 관찰 하였다. Ar 플라즈마 표면 처리 횟수가 증가됨에 따라, Zn-Mg 박막의 입계 크기가 증가하며, 이는 플라즈마 전처리 공정으로 냉연 강판 표면이 활성화가 촉진되어 Zn-Mg 박막의 결정 성장이 원활히 이루어졌기 때문으로 판단된다.

1. 서론

철강소재는 대량 생산이 가능하여 경제성이 뛰어나고 우수한 기계적 성질로 인하여 자동차, 가전, 조선, 건축등과 같은 국가 기반 산업 분야에서 널리 사용되고 있는 핵심 소재이다. 철강소재의 가장 큰 단점은 부식 환경에 취약하다는 것으로 이를 해결하기 위해 각종 표면처리 기술을 활용되고 있다. 즉, 일부 특수강을 제외하고 철강소재는 필연적으로 부식 현상이 발생하기 때문에, 표면 처리 의존도는 다른 소재와 비교하여 매우 높다고 할 수 있다. 기존의 철강소재의 표면 처리 기술은 전기도금이나 용융도금과 같은 습식 기반 기술에 의존하고 있지만, 코팅층의 두께가 두껍고, 환경 오염을 일으킬 수 있는 다량의 폐수가 발생하는 문제점이 있다. 최근, 얇은 고기능성 박막을 진공 중에서 전자기 유도가열에 의한 부양 및 고속증발 기술로 코팅한 차세대 스마트 표면처리 기술이 개발되어 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 스마트 표면처리 기술은 반도체 제조 공정과 같은 최첨단 제품에 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 초고속 코팅이 가능하기 때문에, 대규모 철강 제조 공정에 적용하여 경제성을 높일 수 있다는 크나큰 장점을 가지고 있다. 일반적으로 표면 처리된 강판의 내구성은 강판 표면에 코팅된 소재의 물성과 미세 구조에 크게 의존한다. 특히, 코팅층의 두께가 수 마이크로미터로 얇기 때문에, 강판과 코팅층 사이의 계면 특성은 금속의 표면이 침식되는 현상 즉 발청시간을 결정하는 주요 핵심 인자로 작용할 수 있다. 따라서, 강판/코팅층 계면의 물성을 제어하기 위해서는 다양한 표면 처리 공정시 나타나는 계면의 물리적 화학적 현상을 파악하고 이에 대한 세부적인 메커니즘을 해석해야 한다. 이를 위해서는 본 연구에서는 수 Å의 분해능을 갖는 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 표면 처리된 강판위에 형성된 Zn-Mg 박막의 미세 구조를 규명하기 위한 극미세 나노 계면 분석을 수행하였다.

2. 본론

본 연구에서는 Ar 플라즈마 표면 처리 공정이 Zn-Mg 박막에 미치는 영향을 분석하기 위해, 플라즈마 전처리 횟수를 주요 공정 변수로 설정하여 0 ~ 8회 까지 변화시킨 후 같은 공정 조건으로 Zn-Mg 코팅 박막을 증착하였다. 단면 TEM 분석을 위하여 집속 이온빔 (FIB, Focused Ion Beam) 방법을 이용하여 TEM 시편을 준비하였다. FIB 작업중 Ga 이온빔에 의해 시편이 손상되는 현상을 줄이기 위해서 유기 박막과 Pt 박막을 시편 표면에 코팅 한 후 FIB를 이용하여 TEM 시편을 제작하였다. 특히, 30 kV에서 일차 FIB 가공을 거친 후 0.5 kV 저가속전압으로 최종 시편의 단면을 연마하여 Ga 아이온과 시편과의 충돌에 의한 손상층을 최소화 하였다.

그림 1은 플라즈마 전처리 공정을 수행하지 않은 시편의 단면 모습을 보여주는 단면 Bright Field (BF) TEM 결과이다. 시편 표면을 보호하기 위한 유기 박막이 확연히 존재하는 것은 FIB 시편 제작 과정 중 Ga 이온빔 손상이 무시할 만큼 작은 것을 의미한다. 즉, FIB 시편 제작 과정 중에 발생할 수 있는 시편의 왜곡 현상이 없는 것으로 판단된다. 단면 BF TEM 결과로부터 Zn-Mg 박막이 냉연 강판 위에 비교적 균일하게 증착된 것을 확인 할 수 있었으며, Zn-Mg 박막의 두께는 약 1.3 um로 측정되었다. 냉연 강판에 보이는 띠 모양의 상대적으로 복잡한 띠 모양의 dark contrast는 TEM의 투과된 전자빔과 회절된 전자빔과의 상호 작용의 결과로 형성된 것으로 이는 냉연 강판이 다결정의 결정구조를 갖는 다는 것을 의미한다. 또한, 주사투과전자현미경 (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy)과 EDX (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석결과(그림 1 삽입)로부터 냉연 강판을 구성하는 주요 성분이 Fe가 Zn-Mg 박막 내부로 확산하는 현상이 관찰되지 않았으며, 이를 통하여 플라즈마 표면처리 및 Zn-Mg 박막 증착 공정 중 국부적 열발생으로 인한 물질 이동 현상이 없다는 것을 확인 할 수 있었다.

Zn-Mg 박막과 냉연 강판 사이의 계면 특성을 관찰하기 위해서 그림 3과 같이 고분해능 TEM 분석을 수행하였다. 고분해

능 TEM 결과로부터 플라즈마 표면 처리 하기 전 시편의 경우, Zn-Mg 박막과 냉연 강판 사이의 계면에 자연산화막이 존재하는 것을 확연히 관찰 할 수 있다. 이러한 자연 산화막은 냉연 강판 제작 후 대기 노출 시 산소와의 자발적 반응의 산물이다. 자연 산화막의 두께는 2 ~ 10 nm로 측정되었고, 시편 전체에 걸쳐 분포하는 것을 관찰 할 수 있었다.

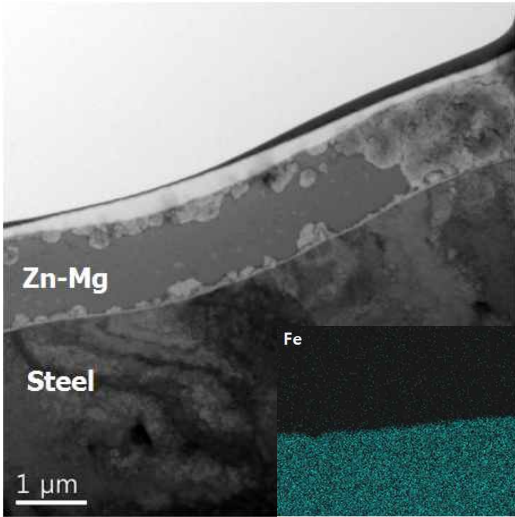


그림 1. 플라즈마 전처리 공정을 수행하지 않은 시편의 단면 모습을 보여주는 BF TEM 결과

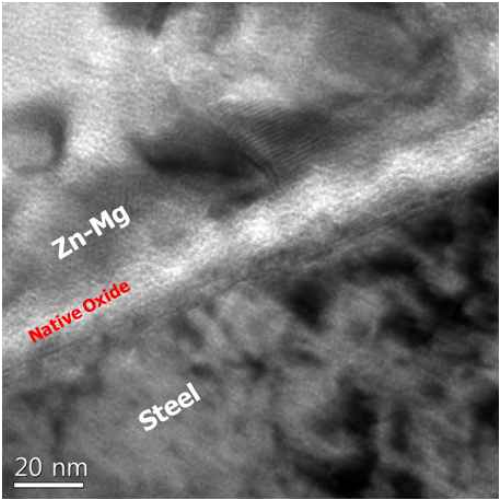


그림 2. 플라즈마 전처리 공정을 수행하지 않은 시편의 고분해능 TEM 결과

그림 3은 플라즈마 표면 처리 공정 횟수에 따른 냉연 강판위에 코팅된 Zn-Mg 박막의 구조적 특성을 보여주는 단면 BF TEM 결과이다. 플라즈마 표면처리 공정 전 시편과 비교하여 Zn-Mg 박막의 두께의 변화는 없는 것으로 판단된다. 그러나, Zn-Mg 박막과 냉연 강판 사이의 계면에 어떠한 부수적인 층이 존재하지 않는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 플라즈마 전처리 공정으로 인하여 냉연 강판 표면에 존재하는 자연 산화막이 효과적으로 제거할 수 있다는 것을 의미한다. 즉, 냉연 강판의 표면에 존재하는 자연 산화막을 제거하는 데 있어 본 연구에서 사용된 표면 처리 공정 조건으로 횟수를 2회만 수행 하더라도 이를 완벽히 제거 할 수 있다는 것을 확인 할 수 있다. 또한, 표면 처리 횟수를 증가시킴에 따라 Zn-Mg 박막의 결정립 크기가 점진적으로 커지는 현상을 관찰 할 수 있다. 플라즈마 공정 횟수를 2회 진행한 시편의 경우 Zn-Mg 박막 내 존재하는 결정립 크기는 약 10 nm 이하로 매우 조밀한 크기를 보였지만, 표면 처리 횟수를 증가시킴에 따라 Zn-Mg 박막 내 새로운 결정이 형성되고 최종적으로 표면 처리 공정을 8회 수행한 시편의 경우 약 30 ~ 40 nm의 크기를 갖는 결정립이 균일하게 박막내 분포하는 것을 관찰 할 수 있다. 이러한 결정립 성장 현상은 플라즈마 표면 처리 공정으로 냉연 강판 표면이 활성화가 촉진되어 Zn-Mg 박막의 결정 성장이 원활히 이루어졌기 때문으로 사료된다.

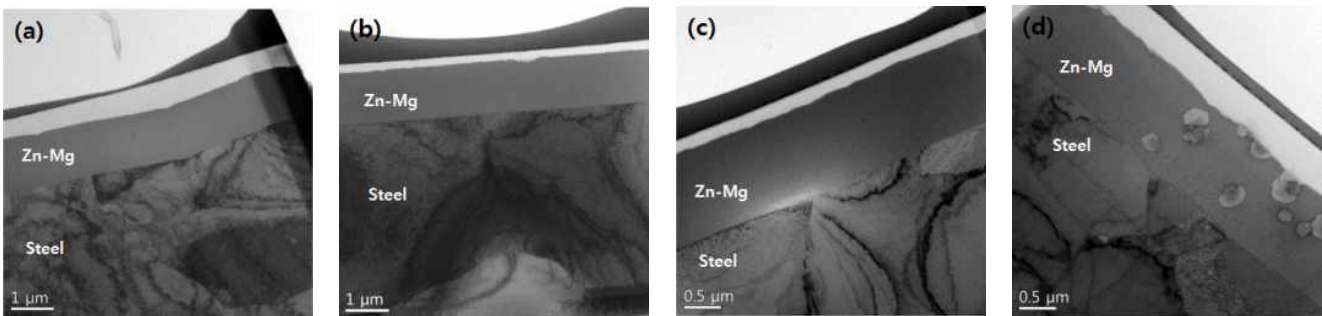


그림 3. 플라즈마 표면 처리 공정 횟수에 따른 Zn-Mg 박막의 단면 BF TEM 결과; 전처리 공정 횟 수 (a) 2회, (b) 4회, (c) 6회, (d) 8회

3. 결론

TEM을 이용하여 Ar 이온빔을 이용한 플라즈마 표면 처리된 냉연 강판 위에 증착된 Zn-Mg 코팅 박막의 구조적 특성에 대해 연구하였다. 플라즈마 표면처리 전 냉연 강판의 표면에 2 ~ 10 nm의 두께를 갖는 자연산화막이 존재하는 것을 관찰 할 수 있었으며, 이러한 자연산화막이 플라즈마 표면 처리 공정에 의해 효과적으로 제거됨을 알 수 있었다. 플라즈마 표면 처리 횟수가 증가함에 따라, Zn-Mg 코팅 박막의 입계 크기가 증가하며, 이는 플라즈마 표면 처리 공정으로 냉연 강판 표면이 활성화가 촉진되어 Zn-Mg 박막의 결정 성장이 원활히 이루어졌기 때문으로 판단된다.