

표면공학분야의 최근 연구동향 및
발전추세와 전망

尖端기술개발로 表面工學 획기적발전



姜 聖 君

漢陽大교수 · 재료공학

표면공학이란 표면기술과 표면과학을 결합한 것으로 정의된다. 표면기술은 금속재료뿐만 아니라 무기, 유기 전반에 걸쳐 표면물성, 표면가공, 표면계측의 관점에서 평가되는데 표면과학의 기초적 이해에 의해 뒷받침되고 발전된다. 표면기술은 종래에는 防蝕과 장식을 주된 목적으로 하였으나 최근에는 재료를 사용하는 계 분야에서 필요한 기능을 부여할 목적으로 첨단소재로 개발되어 널리 이용되고 있다. 표면기술은 화학적, 전기화학적공정 이외에 물리적, 전기적, 기계적 또는 복합적공동정에 의해 용액중에서나 진공중에서 적용되고 있다. 표면과학은 고체표면의 화학적 조성과 원자의 배열, 그 기계적, 전자적 제성질의 관측에 기초한 이론적이해를 탐구하는 연구분야로 흡착, 촉매기능, 부식, 전극반응, 마모, 전자특성으로부터 첨단과학기술에 이르기까지 다양한 문제를 다루는 학문이다. 본고에서는 표면공학분야중 주로 표면기술분야를 다루고자 한다.

■ 표면공학의 발전

1. 표면과학

최근 고체표면연구의 발전은 1960년대부터 급속히 발전되어온 초고진공기술에 의해 원자적으로 깨끗한 표면을 만들고 유지할 수 있다는데 힘입은 바 크다. 한편으로서는 이상청정표면(ideal clean surface)과 실제표면(real surface)과의 사이를 결부시키는 고체표면의 이론적인 연구가 발전되었고 더 나아가 고체표면원자를 하나 하나 관찰할 수 있는 주사형 터널현미경(scanning tunneling microscope : STM)의 출현에 의해 고체의 표면구조에 대한 새로운 이해가 가능한 단계가 오고 있다.

2. 표면과학의 표면기술에의 적용

표면과학과 표면기술과의 관계는 다양한 영역에 미치고 있는데 금속표면기술, 반도체공정기술, 마모(윤활), 기능성표면기술, 이온빔 표면개질, 고분자흡착, 표면중합등에서 접목되고 있다. 표면기술에 있어서는 전기도금등의 습식도금처리로부터 최근에 건식도금(진공도금)으로 크게 진

전되고 있는데 기술적과제로 피복층의 밀착성 개선, 향상이 요구되고 있다. 밀착성에 영향을 미치는 인자를 찾고 밀착기구를 이해하기 위해 표면 분석이 이용되고 있다.

반도체 공정기술의 경우 미세가공과 청정화를 위하여 드라이 에칭이 이용되고 있고, ECR 플라즈마(electron cyclotron resonance plasma)등 초고진공기술을 이용한 반응성 이온빔 에칭 및 표면 크리닝기술이 개발되고 있다.

마모는 표면(계면)을 접하는 두개의 고체사이에 일어나는 현상으로 표면과학과 관련된다. 기능성 표면처리기술에서는 금속의 표면기술과 마찬가지로 습식법과 건식법으로 기능성을 갖게 하는 여러 방법이 이용되고 있다. 예컨대 촉매표면의 고기능화처리를 위해 제오라이트촉매의 미세공직경을 제어하고 탄화수소류의 반응을 선택적으로 제어한다.

이온주입법은 새로운 기능을 갖는 표면과 표층을 만드는 기술로 표면과학의 새로운 적용이다. 고체표면의 고분자흡착은 흡착형태를 제어하거나 분자설계와 흡착형태의 선택에 의해 가능하게 되고 흡착제상의 모노마를 직접 배열하여 중합시키는 하이브리드재료의 개발도 진행되고 있다.

표면과학은 표면의 평가, 해석의 실험방법의 응용에서 표면기술에 적용되고 있는 것이다.

저속 전자선 회절법(LEED)과 반사고속 전자선 회절법(RHEED)이 초고진공중에서의 깨끗한 표면(clean surface)을 대상으로 이용되고, 광전자분광(PES, UPS, XPS등) 및 오제전자분광(AES)등 각종 표면측정법의 등장에 의해 고체표면의 원자 배열, 화학조성, 전자상태, 진동상태등이 해명될 수 있게 되었다.

표면과학의 정밀화와 고도화가 이루어지고 있으며 이를 바탕으로 고체표면근방에 있어서의 상전이, 응해, 열전도, 전기전도, 초전도등을 이해할 수 있게 되고 있다.

3. 표면기술

표면기술은 표면에 필요한 기능에 대하여 어떠한 재료를 선택하고 어떠한 가공방법을 선택하는

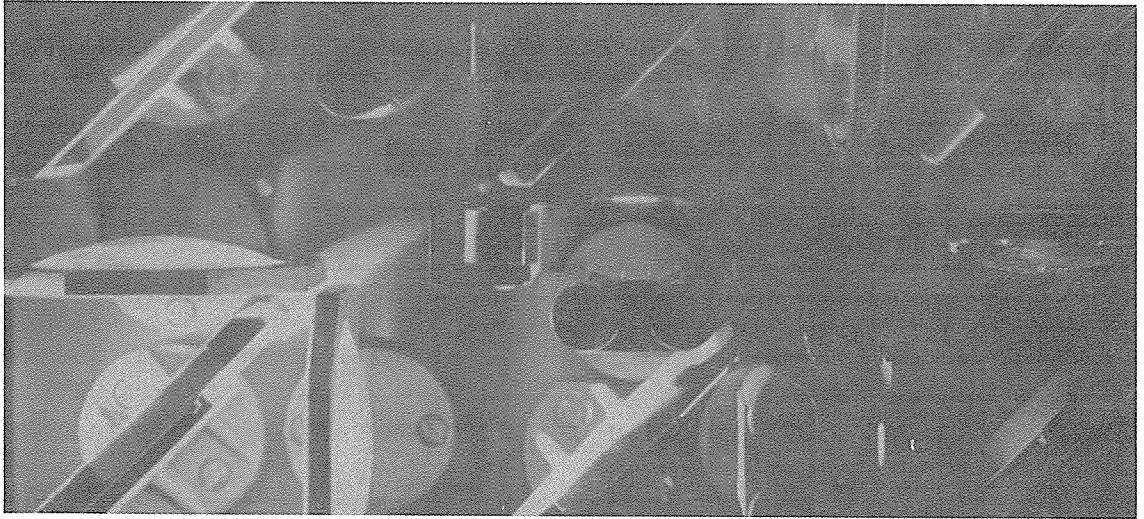
가를 결정하여야 하는 설계에서 시작하여 가공한 표면이 필요한 기능을 발휘하고 유지하고 있는지를 계측하고 제어하는 기술이라고 말할 수 있다. 다시말하면 주어진 재료에 필요한 표면기능을 부여하고 유지하기 위한 가공공정의 제분야를 연구하는 기술이다.

아래에서 현재 연구가 진행되고 있는 표면기술의 각 분야를 설명한다.

1) 전기도금과 무전해도금

새로운 기능재료의 전착법으로 펄스 및 레이저를 이용하는 도금법과 자장하에서 도금을 하여 석출물의 형태 및 배향성을 주는 연구 및 초음파를 이용하여 석출 속도 및 표면 물성을 향상시키는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 전자 부품의 기능성 피막에 관련된 귀금속 도금과 값이 비싼 귀금속을 대체할 수 있는 재료의 개발 및 회수를 위한 연구가 진행되고 있다. 수용액으로 부터 석출되지 않는 금속을 용융염이나 유기 용매용액으로 부터 도금을 하는 알루미늄전착 및 리튬 이차 전지의 개발에 수반하는 리튬전착에 관한 연구도 많다. 그 밖에도 여러가지 물질의 단일 전착, 합금전착, 산화물 전착, 복합 전착등 피막 물성과 함께 기능면에서의 연구도 많이 시행되고 있으며 신소재로서 여러가지의 물질이 주목되는 비정질 도금에 관해서도 특징, 기능 및 응용등에 관한 연구가 많다. 이 밖에 기존의 금속들(구리, 니켈, 크롬등)의 수용액에서의 전기도금에 있어서도 전착 과정, 전류 분포, 석출 분포에 대한 연구와 첨가제의 개발과 첨가제가 도금에 미치는 영향등에 관한 연구등이 많은 성과를 이루었다.

무전해도금에 있어서도 새로운 연구들이 진행되고 있는데 실용적인 면에서 도금욕의 안정성과 석출물의 특성 및 욱관리등의 문제가 검토되고 있으며 동시에 석출 기구에 관한 상세한 연구도 진행되고 있다. 도금욕의 안정성은 매우 중요하며 석출속도, 욱의안정성 및 표면상태에 영향을 끼치는 첨가제의 작용기구도 연구되고 있다. 세라믹 기판상의 회로형성, 고속성장기판에의 응용 및 LSI회로형성에 니켈 무전해도금이 이용되고 있으며 강자성체인 코발트에 대한 연구도 주목되



고 있다. 또 전자기기의 접촉부품의 표면처리에는 접촉저항이 작고 내식성이 우수한 재료가 필요하며 복잡한 형상의 부품 및 전기적으로 고립된 회로와 결합부 등에 귀금속의 무전해도금이 요망되고 있다.

2) 물리증착법(physical vapor deposition: PVD)

진공 분위기중에서 박막을 형성하는 기술의 하나인 물리증착법에서는 진공증착, 이온 플레이팅(ion plating), 스퍼터링(sputtering)등은 산업에서 널리 이용되며 계속 발전하고 있다. 진공증착을 발전시켜 1원자층 또는 1분자층씩 적층하는 것이 가능한 분자빔 에피택시(molecular beam epitaxy: MBE)법은 많은 진전이 있었으며 이 방법을 이용하여 반도체 및 금속의 여러가지 인공격자를 만들 수 있다. 또 미세제어가 가능한 레이저 어블레이션(laser ablation)법도 널리 이용되고 있다. 스퍼터링기술도 여러 공업분야에서 이용되며 막두께의 미세제어, 제작막의 다원화, 증착의 고속화, 대면적화등에서 진전을 이루었다. 이온빔을 이용한 방법도 여러가지 발전하였다. 이와같은 PVD법은 반도체, 광학 재료, 자성재료, 공구용재료등에서 뿐만 아니라 산화물 고온초전도박막, 의약품재료, 핵연료등의 분야에서 기대를 모으고 있으며 표면처리기술로도 많이 이용되고 있다. 대

표적인 PVD방법의 연구 상황을 좀 더 설명하면 아래와 같다.

진공증착법은 고진공화, 대형화로 연구가 진행되고 있으며 컴퓨터로 프로세스를 제어하는 기술이 급속히 발전하여 양산 설비로서 보급되고 있다. 기존의 열증착방식뿐만 아니라 전자빔, 레이저 및 플라즈마등을 이용하는 방법등이 개발되고 있다. 이 방법은 균일한 광학박막의 제조에 주로 이용되고 있으며 다원 증발원을 이용한 초전도박막 및 유기재료등의 박막화도 진행되고 있다.

이온플레이팅은 밀착력을 진공증착법에 비해 매우 향상시킨 것으로 내마모재료 및 장식재료와 다이아몬드박막등의 제조에 이용되며 최근에는 TiN보다도 우수한 내산화성, 내마모성을 가진(Ti, Al)N과 다이아몬드와 비슷한 성질을 가진 입방정 질화붕소(cBN)등도 연구 개발되고 있다.

스퍼터링법은 집적회로, 자성체, 강유전체, 산화물 초전도체등의 제조에 이용되며 최근에는 초격자(인공격자)의 개발에 이용되고 있다. 초고진공을 스퍼터링에 응용하는 것도 연구되고 있으며 장치의 개선도 이루어지고 있는데 양산장치의 대형화, multi-chamber화와 실험효율향상과 재현성을 위해서 load lock화등의 시도를 하고 있다.

진공증착을 발전시킨 MBE법은 $10^{-10} - 10^{-11}$ Torr의 초고진공에서 증발원으로부터 원자, 분자를

빔의 형태로 입사하여 단원자층까지 증착이 가능하며 반사 고속 전자선회절법 및 오제 전자분광법으로 박막의 결정구조 및 조성을 모니터링하고 이 정보가 증발원에 -피드백(feed back)되어 박막형성과정을 제어하여 단결정 및 배향성이 뛰어난 박막을 큰 면적으로 균일하게 얻을 수 있다. 특히 이와 같은 In Process Monitoring은 다른 박막화 방법에서도 매우 중요한 요소이다.

3) 화학증착법(Cheical Vapor Deposition: CVD)

CVD법은 원료를 기화하기 쉬운 화합물의 형태로 만들어 그것을 분해하여 화학적으로 기판상에 결합시키는 것이다. 기화된 가스의 분해방법으로 산업현장에서는 열분해방식을 널리 이용하고 있지만 이밖에도 플라즈마, 램프, 레이저등을 이용한 방법들도 많이 이용되고 있다. 또 원료로 유기금속화합물등을 이용하여 한 분자층씩 적층하는 것이 가능한 유기금속화합증착법(metal organic CVD:MOCVD)법은 반도체분야에서 크게 발달하였으며 그 밖의 분야에서도 크게 기대되고 있다. 또 열CVD법을 발전시켜 한 원자층 또는 한 분자층씩 제어가 가능한 원자층 에피택시(atomic layer epitaxy:ALE)법도 개발되었으며 이 방법에는 레이저, 플라즈마등을 이용하여 보다 뛰어난 성질을 가진 박막을 만들 수 있다. 새로운 기술로서 플라즈마중합은 새로운 기능성고분자재료의 개발에 이용되고 있다. 다이아몬드, cBN, 비정질 실리콘(amorphous silicon:a-Si), 산화물고온 초전도체, 화합물잔도체, LSI등의 분야에서 CVD를 이용한 연구가 활발하게 진행하고 있다. 이상과 같이 CVD법은 여러가지 분야에서 표면처리 기술 및 신소재제조기술로서 이용되고 있다. 아래 여러가지 CVD법의 연구 상황에 대하여 간략히 설명한다.

열 CVD법은 다이아몬드 박막, 집적회로등에 이용되며 가스의 흐름, 물질수송, 반응속도, 결정성장의 과정이 해명되고 있다. 열CVD법은 고전적인 것이지만 아직도 많이 이용되고 있다.

플라즈마 CVD법은 이전의 glow discharge를 이용한 플라즈마CVD(PCVD)법과 새로이 펄스

플라즈마 및 ECR(electron cyclotron resonance)플라즈마를 이용하는 방법이 개발되었다. 플라즈마 CVD법으로는 태양전지에 이용되는 a-Si:H 박막의 개발과 다이아몬드박막의 제조가 진행중이고 저온에서 양질의 SiO₂ 박막과 Si₃N₄ 박막등을 제조하고 있다.

광 CVD법은 램프 및 레이저 등을 이용한 것으로 석영합성, 사파이어 제조 및 W막, Cr막, Mo막등의 고융점 금속막을 형성하는 연구가 진행되고 있으며 SiO₂와 같은 산화물 박막과 SiC와 같은 탄소화물 박막등의 형성과 저온에서의 다이아몬드의 합성에도 이용되고 있다.

MOCVD법은 유기금속화합물을 이용한 것으로 III-V족 화합물 반도체 결정을 성장시키는 방법으로 많이 이용되었고 여러매의 기판에 균일한 막을 입히는데 우수한 성질을 가지고 있다. 최근에는 미립자의 성장, ALE 성장등이 실현되고 있으며 산화물 고온 초전도체박막의 제조에도 많이 이용되고 있다. MOCVD법에서는 적절한 재료의 개발이 중요한 데 이에 대한 연구도 많이 진행되고 있다.

플라즈마중합은 유기화합물과 유기금속화합물로부터 용이하게 고분자박막을 제조하는 박막합성법으로, 유기화합물의 플라즈마중합과 유기화합물과 금속을 따로 기화시켜 중합하는 것이 연구되고 있다. 플라즈마 중합의 연구는 반응기구 및 구조의 해명과 함께 박막의 표면 특성등에 관하여 진행되고 있으며 전자재료, 기록재료 및 의료용재료등 여러가지로 이용될 수 있다.

용사법은 열이나 전기 에너지에 의해 금속, 세라믹, 고분자재료를 용융시켜 일반적으로 수 μ m에서 수십 μ m크기의 입자로 만들어 기판에 증착시키는 방법이다. 이 방법은 오래된 방법이지만 새로운 재료 및 새로운 프로세스가 개발되어 적용분야가 여전히 많이 있다. 응용 분야는 피막형성, 금속기복합재료, 경사기능재료등의 신소재제조에 이용된다.

4) 양극산화와 화성처리

최근의 양극산화와 화성처리에 관한 연구는 종래의 내식성향상에 덧붙여 보다 부가가치가 높은

가능성표면을 설계하고 제조하는데 중점을 두고 있다. 알루미늄의 다공질 피막의 전해 착색기술을 기초로 하여 자기 이방성표면을 형성하기도 하며 전해 에칭에 따라 보다 큰 비면적을 가진 알루미늄피막을 얻을 수 있으며 열 및 열수 전처리로 유전율이 높은 결정성 산화피막을 형성하기도 한다. Ti를 인산/과산화수소수중에서 양극산화하여 두꺼운 다공질피막을 형성하는 연구와 알루미늄 다이캐스팅 합금의 양극산화등도 최근의 화제이다. 그밖에 착색처리 도금강판, 인산염화성피막, chromate화성 처리, 전해 chromate피막의 형성 및 분석기술에 관한 연구도 많이 진행되고 있다.

5) 유기질 피복

유기질피복과 도장분야는 금속소재의 내식성과 미장성의 발전과 함께 고기능을 가진 피복층의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 도료 및 도장은 내열절연분체도료와 여러가지 기능성 전착도료의 개발이 진행되고 있으며 고에너지빔에 의한 경화시스템은 자외선을 비롯하여 전자선, 레이저등을 이용하는 신기술이 개발되어 도막 경화 이외의 분야에도 파급되고 있다. 이와같은 방식으로 금속재료에 유기질피막을 입히면 산업전반에 여러가지로 이용될 수 있다.

6) 표면개질

기체이온 또는 레이저와 같은 새로운 방법을 이용한 개질법, 지금까지 널리 사용되었던 열확산을 이용한 방법과 더불어 많은 발전을 하고 있다. 이온등의 가속입자를 이용하여 개질하는 방법은 이온의 양과 에너지를 제어하는 기술로서 확고한 자리를 잡고 있다. 레이저에 의한 표면개질은 그 기술자체만으로도 기대를 모으고 있다. 지금까지 널리 이용되고 있는 침탄, 질화 그 외의 열확산을 이용한 표면 처리법에도 많은 연구성과가 있었으며, 기타 방법과 복합처리등에서도 매우 많은 진전이 있었다. 고속이온질화, 질화가 어려운 재료의 이온질화, 이온침탄 등에서의 glow 방전을 이용한 표면열처리에도 여러가지의 새로운 기술이 나타나고 있다.

7) 에칭

산과 알카리에 의한 습식 에칭과, 스퍼터현상과 플라즈마 및 이온 빔등을 이용한 건식에칭은 매우 넓은 분야에서 공업적으로 사용되고 있으며, 현대사회에서 없어서는 안될 중요한 가공기술이다. 이 에칭기술은 반도체와 전자부품등의 최첨단제품을 지탱하고 있는 동시에, 재료의 물성연구 및 기타 설비등에서도 매우 중요하다. 이론적으로 그 에칭기술을 고찰하면 화학, 물리, 물리화학, 확산 재료과학 등의 폭넓은 지식이 필요하고 그 반응계와 장치에 따르는 체계화가 요구된다. 오늘날 신소재의 개발과 주변기술 설비의 발전에 따라 에칭 가공기술은 더욱 발전하리라 생각된다.

8) 연마

기계연마는 여러가지 제품의 외관을 마무리하는 기술에서 시작하여 이제는 전자 산업분야의 발전에 따라 초정밀가공에 의한 마무리방법과 표면거칠기를 중요시하는 연삭 가공에 관한 새기술 발표가 많이 이루어지고 있다. 전해연마도 금속장식품의 응용에서 초정정화를 요구하는 장치와 기구에 대한 표면처리의 연구가 많고 기구해석과 펄스전원, 극성방전과 같은 새로운 방법의 연구도 착실히 진행되고 있다. 화학 연마만큼은 다소 덜 발전하고 있지만 지금까지 뒤져있는 폐수처리와 공해 대책분야에서의 연구가 주목받고 있다.

9) 표면처리재의 내식성·평가기술

표면처리에 의한 방식기능은 재료 사용, 환경의 개선, 제품의 신뢰성, 안정성을 향상시키고 자원과 에너지의 절약에도 부합한다. 이 때문에 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또 다른 재료와의 비교 및 표면처리효과를 측정하기 위한 평가기술과 시험법도 많이 개발되고 있다. 실제 부식환경과 시험조건의 상관성등과 같은 커다란 문제점이 남아 있지만 여러가지 방법이 검토되고 있다.

10) 표면분석

앞에서도 설명한 바와 같이 80년대 후반에 표면분석이 많이 발전하였는데 원자단위의 분해능을 가진 STM이 개발되었으며 이를 이용한 여러가지 형태의 분광법(scanning tunneling spectroscopy: STS)이 개발되었다. 이 밖에 가장 인접한

원자사이의 거리 및 배위수등을 구할 수 있는 EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 가 실용단계에 이르렀으며 수용액중이나 기상에서의 측정기술도 확립되었다. 기존의 AES, XPS, SIMS등은 재료 개발을 하기위한 연구정보로부터 생산관리, 품질 보증데이터에 이르는 역할까지 하게 되었으며 표준화를 하기 위한 국제적인 활동도 활발하다.

■ 표면기술의 새동향

표면기술은 재료의 표면의 성질을 개선하기 위하여 시행되어 왔지만 지금은 거꾸로 새 재료를 개발하기 위하여 이용되고 있다. 마이크로 디바이스에 이용되는 재료의 대부분은 bulk일 필요가 없으며 박막을 이루고 있는 것이 여러가지면에서 이점을 가지고 있다. 따라서 표면과학의 발달과 더불어 신소재개발에 있어서 표면기술의 응용은 무한한 발전 가능성을 가질 것이며 이에 대해 간략히 설명하고자 한다.

1. 새로운 재료의 개발

표면기술에는 습식공정인 전착법과 건식공정인 증착법을 토대로 하여 앞에서 설명한 여러가지의 표면처리법이 이용된다. 더욱이 그와같은 처리조건을 연구하면 금속야금, 화학반응 조종의 화합물과 폴리머의 합성등에 의하지 않고 그 보다 한층 더 이들 방법으로는 얻을 수 없는 새로운 물성을 가진 재료를 얻을 수 있다.

예를들어 실리콘 기판위에 증착된 알루미늄 배선은 여러가지 전자기동(electromigration)으로 야기된 단선을 일으키기 쉽지만 밀착성을 향상시킨 I CBD(ion cluster beam deposition)법으로 만든 알루미늄은 전자기동 활성화 에너지를 약 0.2eV정도 크게 하는 것이 가능하여 단선이 일어나기 어렵다.

MBE법으로 만든 초격자구조물질, 이온주입법으로 만든 표면야금, 기상 증착법으로 만든 다이아몬드 박막등등 표면처리 방법을 응용한 재료 개발의 예는 무수히 많다.

2. 분자, 원자 단위의 가공기술

표면 혹은 박막의 기능 개발의 궁극적 목적의 하나는 분자, 원자단위의 가공과 제어를 하는 것으로 그 가능성을 나타낸 것이 STM의 출현이었다. 또 분자, 원자단위의 가공의 필요는 초LSI에 접속하는 새로운 전자파 디바이스의 개발에 우선을 두고 있지만, 이전의 반응성이온 에칭의 기술의 벽을 깨는 디지털 에칭과 ALE의 연구가 진행되고 있다. 디지털 에칭은, 건식 에칭과 같이 화학종이 고체 표면에 흡착, 반응, 이탈하는 것을 동시 진행하도록 하는 것이 아니며, 여러가지 프로세스로 나누어 제어하며 원자층에칭을 가능하게 하는 것이다. 그 반대가 ALE법이지만 이것은 종래의 MBE법과는 다르며 화학종의 반응 선택성과 1원자층 성장할 때 마다 반응이 정지하는 자기제어기능이 있는 것으로 표면가공기술이 여기까지 진전하였다.

3. 자기 조절 표면(Intelligent Surface)

자기조절기능이란 스스로 검지하고 판단하고 작동하는 3가지 기능을 동시에 가진 것으로 이미 자기조절재료(intelligent material)의 연구가 진행되고 있다. 표면에서도 같은 것이 고려되며 이와 같은 표면을 자기조절표면(intelligent surface)이라고 한다. 그 본보기가 되는 것이 생체의 피부로 외부환경요인인 온도에 대해서는 땀을 흘려 체온을 일정하게 유지하며 자외선은 멜라닌을 생성하여 빛을 차단한다. 자기조절표면은 아직 연구중인 것이 많지만 그것이 미치는 범위는 금속이나 폴리머에 첨가하는 물질이 표면에 확산하는 현상, 폴리머 표면 분자의 배향이 그것과 접촉하는 물질의 극성, 비극성에 의해 변화하는 현상, 다공성 표면에서 가스의 흡착, 탈착 등 여러가지가 있다. 한편 액정이나 electrochromic재료를 이용하여 빛을 발하는 기능을 가진 유리, 팽창 수축에 따라 분산 전도체 입자가 거리가 변화하여 스스로 온도 제어가 가능한 발열체등이 상품화되고 있다.

자기조절표면은 필요성 및 활용을 위한 접근 방법등이 확실히 연구되고 있지 않지만 새로운 표면기술의 경향이 되고 있다.