

物理蒸着法에 의해 제작한 마그네슘 박막의 形成機構와 내식특성

李 明 勳*

Formation Mechanism and Corrosion - Resistance of Magnesium Film by Physical Vapour Deposition Process

M. H. Lee

Key words : PVD(Physical vapour deposition, 物理蒸着法), Magnesium(마그네슘), Crystal orientation(結晶配向性), Morphology(물포로지), Corrosion - resistance(耐蝕性)

Abstract

Mg thin films were prepared on SPCC(cold - rolled steel) substrates by vacuum evaporation and ion - plating. The influence of argon gas pressure and substrate bias voltage on the crystal orientation and morphology of the films was determined by using X - ray diffraction and scanning electron micrography(SEM), respectively. And the effect of crystal orientation and morphology of the Mg thin films on corrosion behavior was estimated by measuring the anodic polarization curves in deaerated 3% NaCl solution.

The crystal orientation of the Mg films deposited at high argon gas pressure exhibited a (002) preferred orientation, regardless of the substrate bias voltage. Film morphology changed from a columnar to a granular structure with the increase of argon gas pressure. The morphology of the films depended not only on argon gas pressure but also bias voltage ; i.e., the effect of increasing bias voltage was similar to that of decreasing argon gas pressure. The influences of argon gas pressure and bias voltages were explained by applying the adsorption inhibitor theory and the sputter theory. And also, this showed that the corrosion resistance of the Mg thin films can be changed by controlling the crystal orientaton and morphology.

1. 서 론

近年, 表面改質을 위한 薄膜製作技術은 재료 개발중에서 상당히 중요한 위치를 차지하고 있다.

이같은 動向은 표면개질이 단순히 母材의 表面을 보호·강화한다는 차원을 벗어나, 박막자신이 갖는 특이한 형태(2次元性, 表面性)에 着目해서, 이것에 여러가지 機能性を 부여함에 의한 고부가가

* 正會員, 韓國海洋大學校 강사

치의 재료를 개발하는 것이 가능하다는 생각에 입각한 것이다. 많은 박막제작기술중에서 氣相으로부터의 膜프로세스법(蒸着法)은 夜相으로부터의 膜프로세스법(전기도금, 무전해도금, Spray법 등)에 비해서 그 적용범위가 넓어서 금속, 반도체, 세라믹, 高分子 등 여러가지 물질의 成膜化가 가능하다. 또한, 蒸着法(Vapour Deposition)은 膜을 구성하는 粒子가 氣相 中の 원자, 이온, 분자 등의 A 정도의 凝集과정을 통해서 合成되는 Micro프로세스라는 특징을 갖는다. 특히, 이 증착법中 眞空蒸着(Vacuum Evaporation), 스퍼터링(Sputtering), 이온프레이팅(Ion-plating)을 총칭해서 부르는 物理蒸着法(Physical Vapour Deposition, PVD법)은 다른 방법과 비교해서 細孔이 적은 고밀도의 良質膜을 生成할 수 있고, 무공해 진공프로세서는 점에서 現在에는 공업적으로 실용화 단계에 있고, 더욱더 확대될 전망이다.

한편, 목적하는 특성의 코팅박막을 얻기 위해서는 당연히 박막의 형성과정에 대한 이해가 필요하다. 일반적으로, 박막의 물리적, 화학적 또는 기계적인 특성은 그 물질의 고유성분에 의해 결정된다. 그러나, 同一물질의 박막이라 하더라도 제작조건에 따라 그 특성이 달라지는 일은 얼마든지 있다¹⁻⁴⁾. 그것은 그 박막의 특성이 그 물질의 분자적 성질은 물론, 生成膜의 結晶學的 혹은 幾何學的인 구조에도 크게 영향을 받기 때문이다. 지금까지 코팅박막에 대한 제작-구조-특성 등의 관계에 대한 연구는 多數 보고된 바 있고, 몇개의 모델도 提案된 것이 있다⁵⁻⁹⁾. 그 中에서 Movchan and Demchishin이나 Thornton이 제안한 Structure Zone Model은 PVD法の 薄膜 形成機構를 이해하는 데에 자주 사용되어지는 모델로서 유명하다⁸⁻⁹⁾. 그러나, 이들은 眞空蒸着 및 스퍼터링법으로 제작한 금속박막의 物포로지(Morphology, 형태)와 제작상의 파라메타인 Ar가스압이나 基板온도에 대한 관계를 蒸着原子의 熱에너지에 의한 易動度の 관점에서 잘 설명하고 있으나, 이온프레이팅에 있어서의 바이아스(Bias)전압에 따른 物포로지의 변화에 대해서는 고려되고 있지 않다. 또한, 이 모델은 제작조건-물포로지의 설명이 가능하다 하더라도 結晶配向性(Crystal Orientation)과의 관련

성은 언급되고 있지 않다. 즉, 박막의 형성과정은 상당히 복잡하기 때문에 그 해석에는 아직도 미흡한 점이 많이 남아 있는 실정이다. 따라서, 근본적인 코팅박막의 형성기구의 이해와 더불어 그 특성을 制御하기 위해서는 제작조건과 박막의 物포로지를 포함한 결정배향성과의 관계를 통일적으로 파악·분류하고, 그 형성원인을 해명하는 것이 중요하다.

본 연구에서는, 실용금속中 가장 가볍고 1.74g/cm³, Al의 2/3), 比強度나 比剛性이 큰 마그네슘을 蒸發金屬으로 이용하여, PVD法에 의해 그 박막을 제작한다. 그리고, 제작조건(Ar가스압, 바이아스전압)에 의한 生成膜의 결정배향성과 物포로지의 변화를 蒸着粒子의 熱에너지에 의한 擴散易動度뿐만 아니라 成分外 가스粒子에 의한 吸着 抑制(Adsorption Inhibition)효과의 관점에서 관찰하고, 이들막의 物포로지나 결정배향성의 변화가 耐蝕特性에 미치는 영향을 고찰함으로써, 그 박막의 형성기구 및 특성관계를 解明하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 진공증착법 및 이온프레이팅법이라고 하는 2종류의 PVD법에 의해 마그네슘박막을 제작했다. 진공증착법은 진공중에서 증발시킨 원자 또는 분자상의 금속입자가 上部에 놓여진 기판에 박막을 형성시키는 단순한 방법이다. 여기서는 본 실험에 사용한 열전자 활성화형 이온프레이팅장치에 대해서 설명한다. 그 장치의 개략도는 Fig. 1에 보인다. 이 장치는 크게 증발源, 이온화源, 基板홀더의 3부분으로 구성된다. 금속을 가열하는 증발源은 抵抗加熱方式을 이용하고 있다. 금속의 증발속도를 일정하게 하기 위해, 증발源內 금속의 양과 가열전류를 일정하게 했다. 이온화율을 높이기 위해 증발源 上部의 약2cm 위치에 이온화용 Ta필라멘트를 설치했다. 이 필라멘트에 전류를 통하게 하면 열전자가 방출한다. 이온화 필라멘트와 증발源 사이에는 -120V의 전압을 인가해서 열전자를 증발源 쪽으로 가속시킨다. 이처럼 가속된 열전자가 금속원자나 가스분자와 충돌함에 의해, 이온화 또는 활성화된다. 이온화 및 활성화된 금속

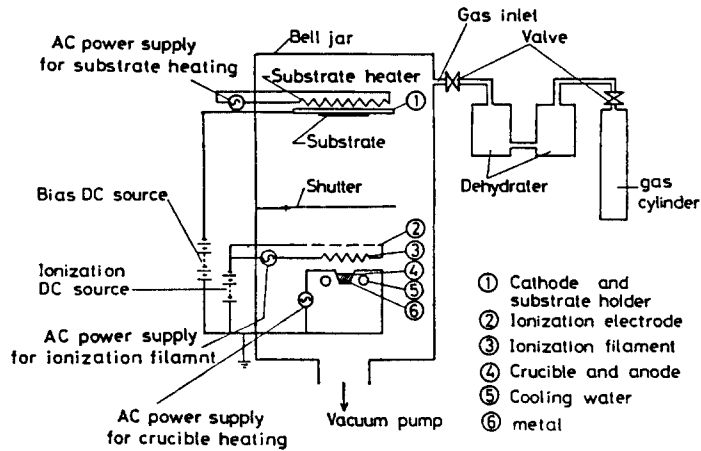


Fig. 1 Schematic Diagram of the Ion-plating System.

의 이온이나 원자는 기판에 인가된 바이어스(Bias)전압에 의해 가속되면서 기판에 도달하여 박막으로 형성된다.

실험에 이용한 증발금속은 순도가 99.99%의 마그네슘地金이고, 증착용기판으로서 25mm × 50mm × 1mm 크기의 냉간압연강판(SPCC : JIS G3310)을 이용했다. 이 기판은 샌드페이퍼 #2,000 번 및 Buff로 연마하고, 아세톤용액중 30분간 초음파세척을 행하고, 실험장치내에 Setting했다.

박막의 제작時, 실험장치의 내부는 우선 $3.5 \times 10^{-3}(\text{Pa})$ 의 진공도까지 충분히 배기시켰다. 이 때 Ar(아르곤)가스를 약 1Pa까지 도입시키고, 기판과 증발원사이에 -1kV의 바이어스전압을 인가하므로써 이온화된 Ar이 기판을 Bombard Cleaning시켰다(이 cleaning에 의해 기판표면에 남아있던 불순물이나 산화막이 제거된다). 그후, 다시 $3.5 \times 10^{-3}(\text{Pa})$ 의 진공도까지 배기하여 설정한 증착조건에서 박막을 코팅제작했다. 본 실험에서는 주로 Ar가스압과 바이어스전압의 조건을 변화시켜 가며 제작했고, Table 1은 그 증착조건을 나타낸다.

본 실험에서 제작된 마그네슘박막은 X線回折 및 走査型電子顯微鏡(SEM)에 의해 그 結晶配向性和 물포로지(Morphology)를 관찰했다. 또한, 이들 생성막의 결정배향성과 물포로지에 따른 내식 특성평가는 脫氣시킨 3% NaCl용액中 陽極分極

Table 1 Deposition Conditions for Mg Films.

Initial gas pressure(Pa)	3.5×10^{-3}
Source - to - substrate distance(cm)	13
Crucible heating temperature(°C)	480 ± 40
Substrate temperature(°C)	~115
Ionization voltage(kV)	0.1
Deposition time(min)	20
Ar gas pressure(Pa)	$10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 10^0(\times 7.3)$
Bias voltage(kV)	0, -0.2, -0.5, -1.0

곡선을 측정함에 의해 행했다. 이때 기준전극은 포화카로멜전극(SCE)을 사용했고, 電位走査속도는 2mV/sec였다. 분극시험편의 측정면적은 $5 \times 5 (\text{mm}^2)$ 였다.

3. 실험결과

3.1 마그네슘 박막의 結晶配向性和 물포로지

本 증착조건(Table 1)에 따라 제작한 마그네슘 박막의 X線回折結果를 Fig. 2에 보인다. Fig. 2(A)는 바이어스電壓을 가하지 않은 眞空蒸着時의 X線회절결과를 보인다. $7.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 이나 $7.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 경우에는 (002)면 피크(peak)의 相對強度가 커지고 있으나, Ar가스를 $7.3 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 까지 導入

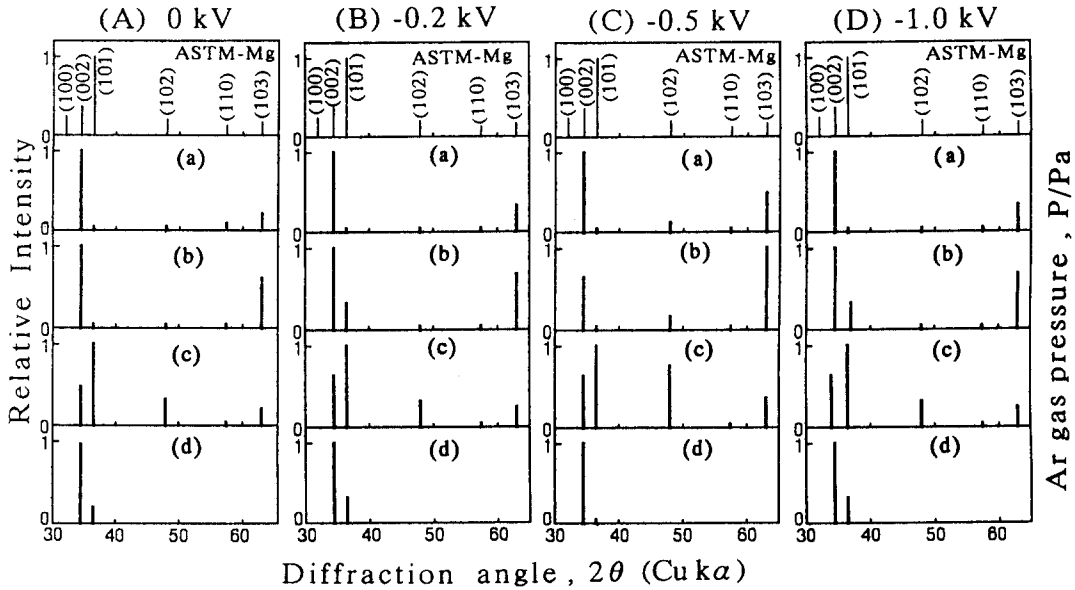


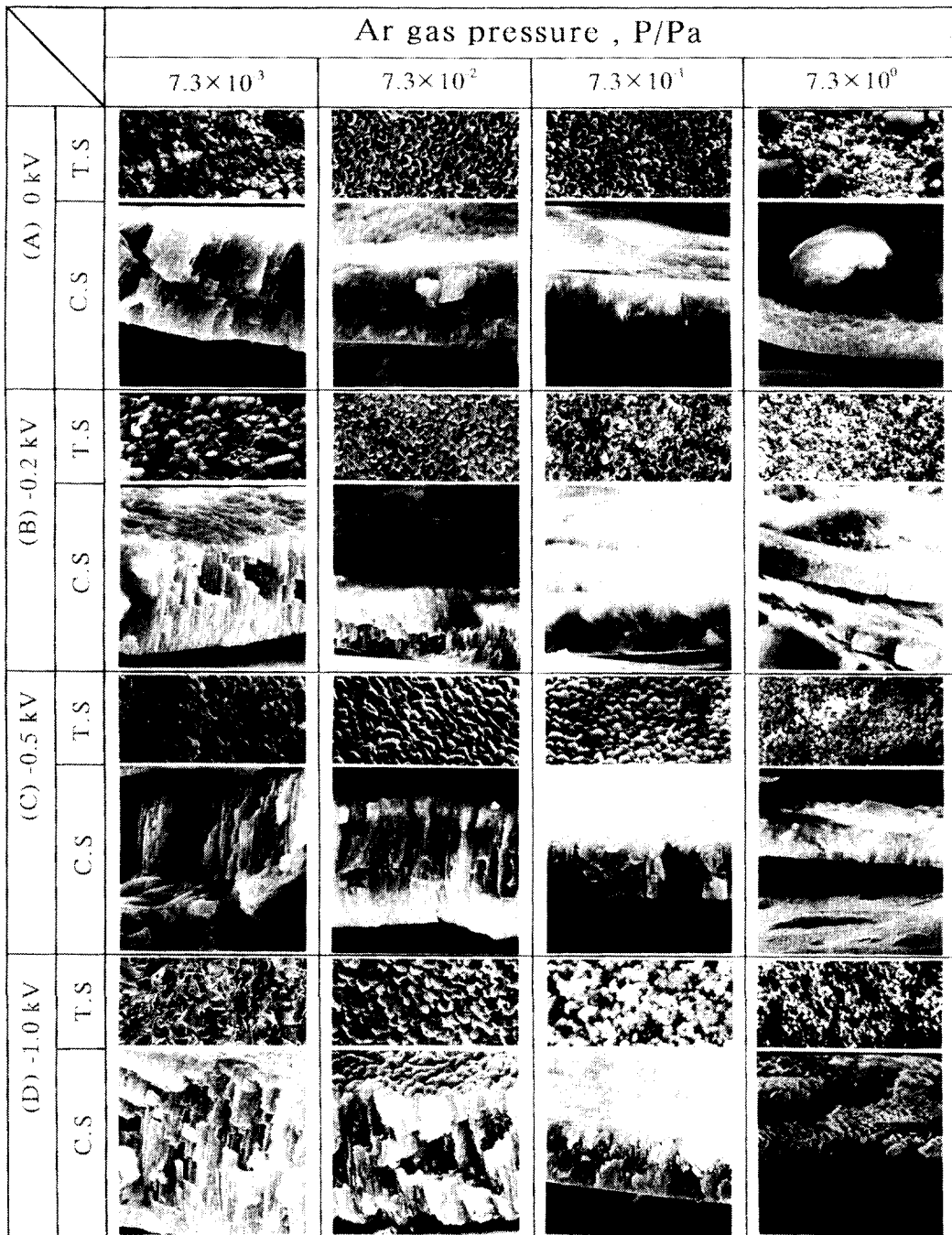
Fig. 2 X-ray Diffraction Patterns of Al-Mg Alloy Films Deposited at Various Bias Voltages and Ar Gas Pressures.

(a ; 7.3×10^{-3} Pa, b ; 7.3×10^{-2} Pa, c ; 7.3×10^{-1} Pa, d ; 7.3Pa).

시킴에 따라 (002)면 피크가 감소하고 (101)면 피크의 상대강도가 증가했다. 더우기, 7.3Pa까지 Ar 가스를 도입함에 의해 다시 (002)면이 강하게 配向했다. Fig. 2(B)~(D)는 이온프레이팅법에 의해 제작한 마그네슘 박막의 X선회절결과를 보인다. Fig. 2(B)는 바이어스전압을 -0.2kV 印加할 때 각각의 Ar 가스압 변화에 의한 X선회절결과를 나타낸다. 7.3×10^{-3} Pa의 경우는 (002)면의 配向이 강하고, Ar 가스압을 7.3×10^{-2} Pa로 한 경우에는 (101)이나 (103)면 피크가 증가했다. 또한, 7.3×10^{-1} Pa까지 Ar 가스를 도입시키면 (002)면이 (101)면 피크보다 減少했다. 그러나 7.3Pa Ar gas 압에서는 다시 (002)면이 강하게 配向했다. Fig. 2에서 보이는 -0.5kV 의 Bias전압의 경우, 7.3×10^{-3} Pa의 Ar 가스壓에서는 (002)면의 配向이 강했으나, 7.3×10^{-2} Pa 때에는 (002)면 피크와 相對強度가 減少하고, (103)이나 (101)면등의 피크가 증가했다. 더우기, 7.3×10^{-1} Pa까지 Ar 가스를 도입한 때에는 (101), (102), (103) 面의 피크가 증가했고, 7.3Pa에서는 다시 (002)면의 피크가 강하게 配向했다. Fig. 2(D)는 Bias전압을 -1.0kV 까지

증가시켰을 때의 X선회절결과를 나타낸다. 7.3×10^{-3} Pa의 경우에는 다른 바이어스 전압조건과 유사하게 (002)면의 配向이 강했다. 7.3×10^{-2} Pa에서는 (101)면등 모든 면의 피크가 증가하면서 ASTM카드値과 비슷한 경향을 보였다. 7.3Pa 때에는 (002)면의 配向이 증가했다.

마그네슘 박막의 SEM(走査型電子顯微鏡) 사진을 Fig. 3에 보인다. Fig. 3(A)는 각각의 Ar 가스압에서 眞空蒸着한 마그네슘 박막의 表面 및 斷面の SEM사진이다. Ar 가스압이 增加함에 따라서 多少 缺陷이 보여지고 있으나, 表面의 결정입은 작게 되고, 斷面の 조직은 입상정의 형태를 보였다. 또한, 그때 막의 두께는 점점 얇아졌다. Fig. 3(B)는 바이어스전압이 -0.2kV 時의 SEM사진이다. Ar 가스압의 증가와 더불어, 表面의 결정입은 微細化 되었고 斷面은 柱狀晶에서 緻密한 粒狀晶組織으로 되며, 막두께도 얇아졌다. 바이어스전압을 -0.5 와 -1.0kV 로 한 경우의 SEM사진은 Fig. 3의 (C)와 (D)에 각각 보인다. 이들 경우도 바이어스전압이 -0.2kV 의 경우와 유사한 결과를 나타냈다. 또한, 바이어스전압의 증가와 더불어 막두께는 미



(※ T.S ; Top surface, C.S ; Cross section)

6 μ m

Fig. 3 Scanning Electron Micrographs of Top Surface and Cross Section of Mg Films Deposited at Different Ar Gas Pressures and Bias Voltages.

소하나마 증가하는 경향을 보였다.

3.2 마그네슘 박막의 내식특성

本 실험에서 얻어진 Mg 박막의 내식성 측정결과를 Fig. 4(A)~(D)에 보인다. 이 중 Fig. 4의(B)는 바이어스전압을 -0.2kV 로 가했을 때의 여러가지 Ar 가스압의 조건에서 제작한 마그네슘 박막과 증착재료로서 사용한 99.99% Mg-Ingot의 陽分極 曲線을 보인다. 이 박막들은 99.99% Mg-Ingot 보다 낮은 부식전류밀도값을 보이고, 典型的인 活性態/不動態의 曲線을 나타냈다. 또한, Ar 가스를 증가시키에 따라서 不動態維持電流值는 작아지면서, 不動態維持電位 領域도 점점 넓어졌다. 이때,

孔蝕電位도 근소하나마 貴電位의 方向으로 진행하는 경향이 나타났다. Fig. 4(A), (C), (D)의 분극 곡선도 Fig. 4(B)와 유사한 경향을 보였다. Fig. 4 (A), (B), (C), (D)의 마그네슘 박막의 곡선을 Fig. 5에 표시한 바와 같은 전형적인 부동태 모델의 파라메타(I_c ; 부동태화 임계(臨界)전류, I_p ; 부동태 유지전류, E_p ; 부동태화 전위, E_t ; 孔蝕電位, $E_p - E_t$; 부동태領域)의 관점에서 알기 쉽게 區分하면, Fig. 6(A), (B)로 表示된다. 즉, Ar 가스압이 커짐에 따라서 I_c 와 I_p 值은 작아지는 경향을 나타냈다. 또한, $E_p - E_t$ 은 넓어지며, E_t 는 貴전위 方向으로 진행하는 경향을 보였다.

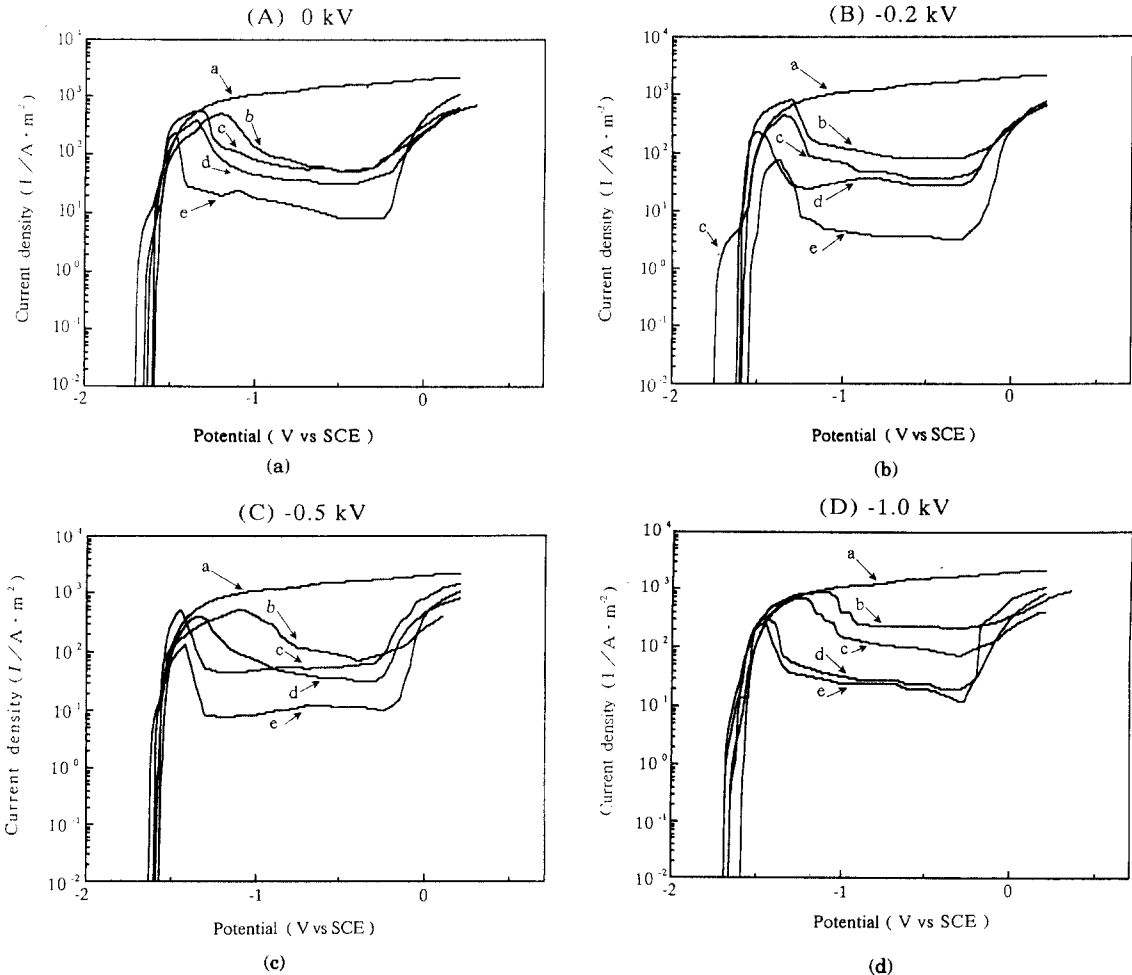


Fig. 4 Anodic Polarization Curves of Mg Films Deposited at Various Ar Gas Pressures($7.3 \times 10^{-1}\text{Pa}$; b, $7.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$; c, $7.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$; d, and 7.3Pa ; e) and 99.99% Mg-Ingot; a, Measured in Deaerated 3% NaCl Solution.

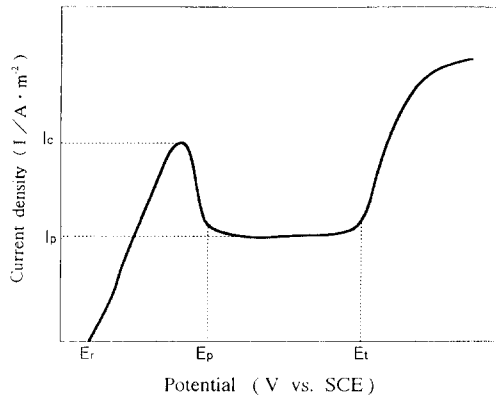


Fig. 5 Anodic Polarization Curve(for Reference Purpose only) Identifying Potentials and Current Densities for the Classical Passive Curve Model.

4. 고찰

目的하는 特性의 코팅薄膜을 얻기 위해서는, 박막의 성장과정에 관한 理解가 상당히 중요하다. 박막의 특성은 그 물질의 固有成分은 물론, 成膜 조건에 따라 變化하는 生成膜의 結晶學的 혹은 幾何學的 構造에 영향을 받기 때문이다. 이 成膜過程을 생각하는 觀點으로 PVD法에는 크게 두가지로 나뉘서 생각할 수 있다. 첫번째는 熱力學的으로 不安定한 蒸氣의 相 中에서 基板表面으로의 核

形成이 어떻게 해서 또한, 어느정도의頻度로 나타나는가 하는 것이다. 또한, 두번째로는, 核形成에 의해 생긴 結晶이 어떠한 과정을 거쳐 어느정도 成長速度를 갖는가 하는 結晶成長 메카니즘에 관한 것이다. 이때, 결정의 성장속도를 支配하는 것에는 氣相으로부터 성장하는 결정표면으로의 原子나 分子의 補給過程이외에, 環境相과 結晶의 界面에서 원자나 분자가 相互作用하는 界面成長 Kinetics가 있다. 특히, 이 界面성장 Kinetics는 界面構造에 의존하기 때문에 결정구조를 반영한 表面構造의 異方性이 結晶成長速度의 異方性和 關聯을 갖게 된다. 吸着 인히비션效果는 이러한 界面성장 Kinetics의 變化를 설명한 것이다^{3,4}. 일반적으로, PVD法에서 成膜하는 경우, 眞空中에서 행하는 것이 필수로 되어 있으나, 어떤 경우라도 진공용기內에는 殘留가스(O₂, H₂O, N₂, CO₂ 등)가 존재하게 되며, 이러한 잔류가스의 영향을 무시할수 없다는 보고도 많이 있다¹¹⁻¹³. 더구나, 본 연구와 같은 이온프레이팅법에서는 成膜時에 아르곤 가스를 도입하기 때문에 基板에는 蒸着물질의 原子나 이온 이외에 잔류가스를 포함한 아르곤 가스분자, 원자, 이온도 多數 도달할 것으로 생각된다. 즉, 박막의 성장과정中 증착물질 이외의 가스입자가 결정핵에 흡착하여 결정성장을 방해하는 吸着인히비터(adsorption inhibitor)로써 작용

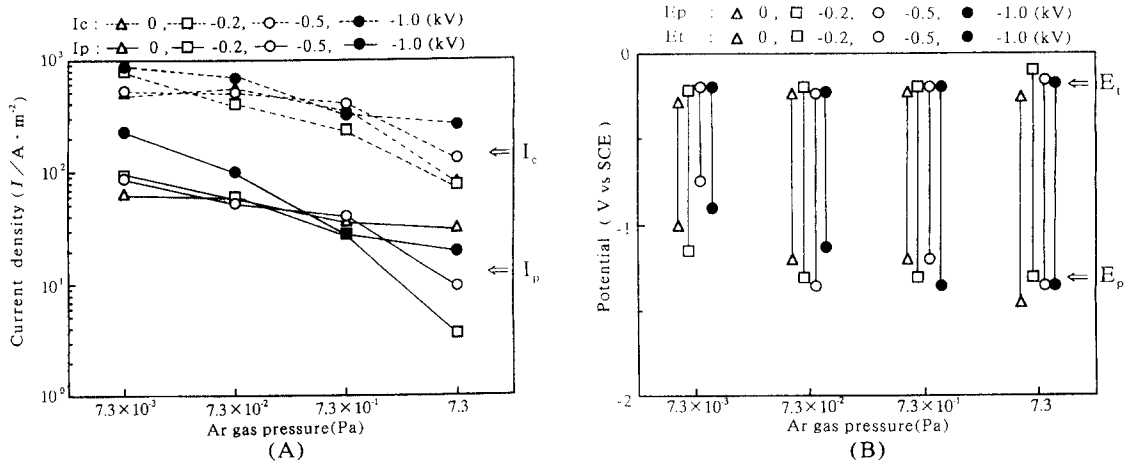


Fig. 6 Diagram for Corrosion Tendency of Mg Films Deposited at Various Ar Gas Pressures in Deaerated 3% NaCl Solution with(A) Critical Current for Passivation, I_c and Passive Current, I_p and (B) Passive potential, E_p, Pitting Potentia, E_t and Passive Region, E_t - E_p.

하게 된다. 따라서, 형성된 박막의 물포로지나 결정 배향성을 說明하는 경우, 증발원자나 이온의 熱에너지에 의한 易動과정 뿐만아니라 잔류가스의 흡착에 의한 영향도 고려되어야 한다고 생각된다.

박막형성과정에 있어서 흡착인히비션(adsorption inhibition) 효과에 대해서는 이미 보고한 바 있어^{3,4)}, 그것을 간단히 설명하면 다음과 같이 된다. 기판상에서의 핵형성으로부터 시작되는 박막의 성장은 핵성장의 형태에 따라 박막의 결정배향성이나 물포로지가 결정된다. 본 실험에서 사용한 基板는 多結晶이기 때문에, 初期 생성된 핵은 드문 드문(Random)하게 여러가지 方位를 갖는다고 생각된다. 그러나 이들 결정핵이 성장할 때에는 결정면의 表面에너지에 따른 異方性 때문에 결정면의 성장속도가 다르게 된다. 일반적으로, 表面에너지가 낮은 면보다 높은 면이 원자를 흡착하는 능력이 크기 때문에 성장하기 쉽다고 생각된다. 따라서 진공도가 좋은 경우(Ar가스나 잔류가스 등의 흡착인히비터가 거의 없는 상태)는 증착물질의 성장속도는 表面에너지가 높은면 쪽이 빠르게 된다. Fig. 7(a)는 이경우의 表面에너지의 高·低面에 의한 성장속도의 變化관계를 나타낸다. 이것은 성장막의 表面에 있어서 表面에너지가 낮은 면의 면적점유율이 커지는 결과로 되어, X선회절에서는 表面에너지가 낮은 면의 상대강도가 증가하는 것으로 된다. 그러나 진공도가 낮은 경우(흡착인히비터가 많고, 즉 부분흡착하는 경우)는 Fig. 7(b)에 나타난 바와 같이 表面에너지가 높은 면에 흡착인히비터가 우선적으로 흡착하기 때문에 증착물질의 성장

이 阻害되어 성장속도가 늦게 되고, 상대적으로 表面에너지가 낮은 면의 성장이 빠르게 된다. 결과적으로, 성장막의 表面에 있어서 表面에너지가 높은 면의 면적점유율이 크게 되고, X선회절강도에서도 表面에너지가 높은 면의 피크가 강하게 된다. 즉, 박막 성장과정에서는 제작조건(진공도, 바이어스전압 등)의 변화에 의해, 흡착 인히비션효과 또는 스퍼터(Sputter)효과가 加減되어서, 그박막의 결정배향성 및 물포로지가 변화하는 것으로 생각된다.

以上的 觀點에서 Fig.2의 X선회절결과를 고찰해 본다. 우선, 마그네슘 결정면의 表面에너지 값을 근사적으로 계산한 것을 Table 2에 보인다¹⁴⁾. 본 X선회절의 결과에서는 (002)면 보다도 表面에너지가 높은 (100)면 및 (110)면은 거의 나타나지 않았다. 그 원인으로서 (100)면에서는 그단위결정면의 면적($1.67 \times 10^{-19} \text{m}^2$)가 다른면((002)면 ; $2.68 \times 10^{-19} \text{m}^2$)에 비해서 극히 낮다고 하는 결정학적인 觀點으로부터 흡착이 일어나기 어려운것 때문이라고 생각된다. 따라서, 여기서는 그다음으로 表面에너지가 높은 (002)면과 가장 表面에너지가 낮은 (101)면을 中心으로 고찰한다. Fig. 2(A)에서 보인 바와 같이 진공증착한 경우, $7.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$, $7.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 의 진공도에서는 잔류가스 뿐만아니라 도입한 Ar가스가 表面에너지가 높은 (002)면에 흡착해서, 그면에 증착물질의 결정성장이 저해되어서

(a) Non-adsorption {H} : High surface energy ' face
{L} : Low surface energy ' face

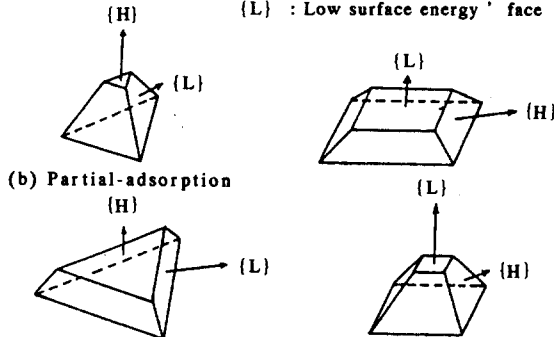


Fig. 7 Schematic Diagram for the Representation of Crystal Growth of Metal Film.

Table 2 Relative Value of Surface Free Energy of Mg.

Crystal face	Relative value of surface free energy
(100)	1.185
(002)	1.000
(101)	0.764
(102)	0.807
(110)	1.027
(103)	0.779

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

g : Surface free energy

Z : Coordination number

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

ΔS : Mean surface area of an atom

P : Number of the bond

U_c : Cohesive energy

상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면 등 보다 성장속도가 늦게 된다. 결과적으로, 표면에너지가 높은 면의面積占有率이 크게 되어, X線回折強度는 (002)면이 높게 된다. 더우기, Ar가스를 7.3×10^{-1} Pa까지 도입한 경우에는 Ar가스가 모든면에 均一하게 吸着해서 各面の 成長이 同程度로 抑制되고, 나타난 各面の X선피크는 ASTM카드와 비슷한 경향을 보인다. 7.3Pa에서는 Ar가스가 모든면에 흡착하고 있으나, 그중 표면에너지가 높은 (002)면에 보다 강하게 흡착하므로 그면의 配向이 높게 된다. 또한, 바이어스전압을 가한 이온프레이팅법에 대해서 설명하면 다음과 같다. Fig. 2(B)에 보이고 있는 -0.2kV 의 경우, 7.3×10^{-3} Pa에서는 용기내의 잔류가스가 (002)면에 吸着하여, 그면 보다도 표면에너지 값이 낮은 (101)면 등의 X선피크가 상대적으로 높게 된다. 7.3×10^{-2} Pa에서는 이온화된 Ar가스에 의해 (002)면에 흡착된 가스가 스퍼터(Sputter)되어, 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)이나 (103)면 등의 피크도 증가한다. 또한, 7.3×10^{-1} Pa 경우에는 7.3×10^{-2} Pa時 보다 Ar가스의 흡착물은 증가하나, 그 이상으로 증가한 Ar 이온에 의한 흡착가스의 스퍼터효과가 더욱 커져서 (002)면 보다 (101)면 피크가 높게 된다. 그러나, 7.3Pa까지 Ar가스를 도입하면, 스퍼터효과 보다 다시 흡착인히비터 효과가 커져서 모든면에 Ar가스의 흡착이 일어난다. 그중에서 표면에너지가 높은 (002)면은 다른 면 보다 더욱 강하게 흡착하여서 配向이 높게 된다. Fig. 2(C)와 (D)에 보이고 있는 바이어스전압이 -0.5 나 -1.0kV 의 경우도 -0.2kV 의 경우와 유사한 경향을 보인다. 한편, 바이어스전압이 높게 됨에 따라서 Ar이온의 스퍼터효과가 증가하고, 7.3×10^{-2} Pa에서는 표면에너지가 낮은면의 피크가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 또한, -1.0kV 時, 7.3×10^{-1} Pa에서는 더욱 강하게 된 Ar이온의 스퍼터효과가 各面に 平均적으로 나타나서 Smooth하게 성장하는 효과를 갖는다고 생각된다.

SEM사진 결과는 Fig. 3에 보였다. 즉, Ar가스압의 증가와 더불어 표면의 결정입은 미세화하고, 단면은 柱狀晶에서 緻密한 粒狀晶組織으로 變하며 막두께도 서서히 얇아졌다. 또한 바이어스전압

이 증가하게 되면, 막두께가 증가하며, 柱狀晶 조직도 선명하게 됐다. 이들 박막의 形成原因을 X線回折結果와 더불어 생각해 보면, Ar가스압이 작은 경우(본 실험조건중 7.3×10^{-3} Pa처럼 진공도가 좋은 경우)는 진공용기內 殘留가스의 영향으로 成長이 抑制된 (002)면보다 표면에너지값이 낮은 (101)면 등이 基板面에 대해서 垂直方向으로 Volmer - Weber型성장이 일어나기 때문에 주상정組織으로 됐다고 생각한다. 이때, 바이어스전압이 증가하면, 이온 및 活性化원자의 운동에너지의 放出에 의해 基板側의 成膜表面에 吸着物의 脫離를 일으키는 스퍼터효과와 더불어 더욱더 原子易動度를 크게 하는 마이그레이션(Migration)이나 加熱效果등이 增加된다. 原子易動도가 크게 되는 것은 表面擴散이 쉽게 됨을 意味한다. 즉, 바이어스전압이 높을수록 마그네슘원자가 成膜表面에 확산하기 쉽게 되기 때문에, 柱狀晶의 幅은 두껍게 된다고 생각한다. 또한, 7.3×10^{-2} Pa의 Ar가스압에서는 7.3×10^{-3} Pa 時에 優先配向한 (002)면 이외에 다른면도 나타났다. 이것은 Fig. 2의 X선 회절결과에서도 알수있었던듯 이 吸着인히비터 效果 때문에 모든 면의 成長이 阻止되어서 柱狀晶의 幅은 가늘게 된다. 더우기, 7.3×10^{-1} Pa이나 7.3Pa의 Ar가스압으로 되면, 基板側에 증가한 Ar가스 등의 吸着物때문에, 表面擴散하려는 마그네슘粒子的 表面自由에너지는 減少한다. 즉, 核成長이 抑制되어 새로운 核의 發生이 반복되어 結晶粒을 微細化하면서 柱狀晶이 아닌 粒狀晶조직으로 된다고 생각한다.

다음은 Ar가스압의 증가와 더불어 막두께가 얇게 되는 원인을 생각해 본다. Ar가스압의 증가에 의해 減少한 증발속도와 더불어 蒸發源에서의 蒸發가스 原子와 Ar가스 등과의 相互衝突作用에 의해 증착물질(Mg)의 散亂量이 增加하고, 基板으로의 直進量이 감소하기 때문에 막두께는 얇아지게 된다. 한편, 바이어스전압의 증가에 의해 막두께가 커지는 것을 생각해 본다. 바이어스전압이 증가하게 되면, Ar가스이온에 의해 基板表面上的 증착물을 격렬하게 스퍼터시켜서, 一時的으로 좋은 眞空度를 만드는 效果를 갖는다. 따라서, 基板으로의 증착물질의 供給이 Smooth하게 되어 막두께

도 약간 증가하게 된다.

이처럼 생성된 박막의 결정배향성과 몰포로지 구조를 3.2절의 耐食性 結果와 관련시켜 생각해 본다. Ar가스압이 증가 될수록 표면의 結晶粒은 작게 되고, 粒狀晶의 斷面組織으로 되었다. 이때, 부동태화 臨界電流(活性溶解電流)와 不動態維持電流値는 낮아지며, 그 不動態領域은 넓어졌다. 또한, 孔食電位는 貴電位方向으로 移行하는 傾向을 나타냈다. 表面의 結晶粒이 작아졌다는 것은 表面에 차지하는 粒界의 面積비율이 커졌다는 것을 의미한다. 보통, 粒界는 一種의 缺陷이라고 알려져 있다. 그러나, 마그네슘의 경우, 그 粒界가 알루미늄 금속처럼 環境中에서 活性的으로 作用해서 오히려 粒內보다도 빠르게 緻密한 不動態의 酸化皮膜을 形成한다고 생각된다¹⁵⁾. 또한, 이처럼 粒界에 不動態皮膜이 形成될때, (002)면처럼 높은 표면에 에너지를 가진 配向面에서는, 근소하나마 입계처럼 活性的으로 作用해서 부동태피막의 形成이 促進된다고 생각한다⁴⁾. 표면에너지가 낮은면 보다 높은면일수록 化學的으로 不安定하기 때문에 活性的으로 作用한다고 생각된다. 즉, 表面의 結晶粒이 작고 (002)면으로 配向한 마그네슘 박막은 본 실험 용액에서 치밀한 부동태 피막을 만들기 때문에 Cl 에 의한 侵蝕이 어렵게 되어, 공식의 發生이 늦어지게 된다. 따라서 결정입이 큰 99.99% Mg-Ingot보다도 Ar가스壓의 증가에 의해 표면결정입이 작게된 것 일수록 부동태화 임계전류와 부동태유지전류値는 낮아지고, 공식전위가 貴전위方向으로 移動함에 의해 그 부동태영역은 넓어진다. 또한, 이때 공식의 진행이 시작되면, 柱狀晶보다 空孔缺陷이 적은 입상정조직이 공식용해속도가 작을것으로 예상된다⁴⁾. 이것은 粒狀晶이 構造的으로 柱狀의組織에 비해서 溶液에 露出되는 陽極의 絶對面積이 작게 되기 때문으로 생각된다.

5. 결 론

PVD法에 의해 제작한 마그네슘 박막에 대해서 結晶配向性과 몰포로지 및 그 耐蝕特性을 검토해서 다음과 같은 結果를 얻었다.

(1) Ar가스압의 증가에 따라서, 마그네슘 박막의 結晶面의 配向性은 變化했다. 또한, 그때 박막표면의 結晶粒度는 작게되었고, 그 斷面은 柱狀晶에서 粒狀晶組織으로 變化했다. 한편, 바이어스전압의 증가는 基板周邊의 아르곤가스 등의 吸着物을 스퍼터하기 때문에, 一時的으로 좋은 眞空度를 만드는 效果로써 作用했다.

(2) 본 實驗에서 얻어진 마그네슘 박막은 99.99%의 Mg-Ingot 보다도 우수한 내식성을 나타냈다. 또한, 결정입이 작고 입상정조직으로 될수록, 부동태유지전류밀도가 낮아지고 공식전위도 貴電位방향으로 移行하는 좋은 내식특성을 나타냈다.

참고문헌

- 1) K. C. Leaver and B. N. Chapman ; Thin Films, p. 1(Wykeham publications, London LTD. 1971)
- 2) 黒田司 ; 表面電子物性, p. 2(日刊工業新聞社, 1990)
- 3) D. D. Wang and T. Oki ; J. Vac. Sci. Technol., A8, 3163(1990)
- 4) 李明勳, 長谷川恭孝, 沖猛雄 ; 日本金屬學會, 57, 686(1993)
- 5) R. F. Bunsha, J. Vac. Sci. Technol., A11, 633 (1974)
- 6) D. G. Teer and B. L. Delcea, Thin Solid Films 54, 295(1973)
- 7) F. S. Ohuchi and P. E. Russell, J. Vac. Sci. Technol., A5, 1630(1987)
- 8) B. A. Morchan and A. V. Demchishin, Phys. Met. Metallogr. 28, 83(1969)
- 9) J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. A11, 666 (1974)
- 10) 諸住正太郎 ; 輕金屬, 36, 453(1986)
- 11) 王東冬, 村田英昭, 沖猛雄 ; 表面技術, 41, 382 (1990)
- 12) J. D. Reimer ; J. Vac. Sci. Technol., A2, 242(1984)
- 13) M. J. Verkerk and W. A. M. C. Brankaert ; Thin Solid Films, 139, 77(1986)
- 14) 日本金屬學會編 ; 薄膜微粒子の構造と物性14, 363 (1974)
- 15) 井上哲雄, 沖猛雄 ; 輕金屬, 40, 45(1990)