

동의 부식과 VPI 에 의한 동 부식억제제의 연구

Corrosion Inhibition Study on Cu by Volatile Phase Inhibitor(BTA)

조 제 현

영남대학교 공과 대학 금속공학 및 재료공학부

1. 초 록(Abtract)

구리와 BTA (benzotriazole)의 계는 가장 좋은 부식 억제 시스템으로 알려져 있으며, 구리 단결정을 이용한 BTA의 부식 억제에 관한 연구가 고진공 STM과 LEED를 이용하여 원자 단위로 연구되었다. BTA 흡착의 STM의 영상은 ordered된 $c(4 \times 2)$ superstructure의 흡착구조를 보여 주고 있으며, monolayer coverage 이상에서는 폴리머의 형상의 불규칙 상으로 인하여 commensurate/disorder transition 일어났다. 반면 BTA의 산소가 흡착된 $c(110)-2 \times 1$ 구조 위의 흡착구조는 disorder의 클러스터 구조의 형상으로서 초기부터 BTA 폴리머가 형성되는 것을 알 수가 있었다. clean $Cu(110)-1 \times 1$ 상과 산소에 의해 induced 된 $Cu(110)-2 \times 1$ 상 위의 BTA 흡착구조의 방향을 추론 해본 결과 "Flat adsorption position" 으로 해석하였다.

2. 서론

동과 동합금의 Inhibitor로서 개발된지 40 년 동안 가장 좋은 부식 억제제로 알려진 BTA(Benzotriazole)의 대기부식에 의한 산화 연구를 시도하였다. 산화 환경들로부터의 보호를 위해서 BTA가 산업계에 널리 사용되어 왔으며, 표면 technique을 이용하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 부식억제제에 의한 기구모델은 여러 가지가 제안되어 왔지만, 이러한 모델들과 기구들은 아직까지 많은 문제점들을 가지고 있고, 학계에서 지금까지 상당한 논란이 되어져 왔다. 이는 chelate구조에 의해 억제가 된다고 하는 이론과, network구조 형태 이론, chemisorption 기구, 진공 중에서 이론은 upright의 position 이론과 Hollander와 May의 평행 위치 이론을 주창하였으며 Nilsson등은 흡착 방향은 표면으로부터 약간 tilted 되어 있다고 보고되었다. 이 외에도 산화동의 존재가 Cu-BTA protective film의 형성을 선결조건, 필수조건이라는 이론과 다른 group들은 cuprous complex (Cu-BTA)가 산화구리 위에 형성이 되고 그것은 구리 표면 위에서 protective layer로서 변천된다고 발표되었다. 또한 산화구리와 깨끗한 구리 위에서의 형성과정을 연구하였는데, 두꺼운 BTA film의 형성을 주장하였다. 따라서 이러한 여러 흡착 이론 형성에 대한 확실한 기구를 원자단위로 해석하여, 구리와 구리합금에서의 산화나 부식의 억제제의 보다 강력한 재료 개발을 위해 필요하다. 이를 위해 극고진공에서 STM 과 AES 등을 이용하여 BTA/copper 시스템을 연구하였다.

3. 실험

실험은 극고진공 상태에서 STM을 이용하여 수행하였는데, 여기에는 FIM이 장착되어 있

고, low energy electron diffraction (LEED)와 AES 또한 함께 장착 되어있는 장비를 이용하였다. 단결정등의 (110) 구조를 극고진공의 환경에서 clean을 시도하였고 sputtering 후 annealing 처리를 하였다. 그리고 BTA의 흡착과정 중에서 증기압은 약 $2.5-4 \times 10^{-10}$ torr정도 였는데 UHV chamber내의 기본 기압은 약 1.0×10^{-10} torr였다. 그리고, STM image는 constant current mode로 얻어 졌는데 주로 tunneling current는 30-60 pA로 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

Cu(110)표면에서의 STM image는 흡착의 거동은 BTA 분자가 adsorption geometry가 step edge를 따라 수직으로 형성되어 있으며, BTA 분자를 더 증가시켜 흡착을 시키면(0.3 ML), BTA가 step 과 domain boundary 근처에서 흡착된다. 그러나, BTA의 흡착이 1ML(full coverage)이상일 경우에는 분자의 흡착 구조 row가 아주 ordered structure로 형성하고 있는데, 이때에 보여지는 구조는 바로 $c(4 \times 2)$ commensurate구조이며 이것은 LEED pattern으로도 증명 이 된다. 이 경우에 각 분자간의 spacing distance는 STM 이미지에서 corrugation distances로 측정하여 약 6.2 Å임을 알 수 있다. 또한 BTA는 바로 깨끗한 구리에서도 아주 잘 흡착이 될 수 있으며, 이것은 이전의 연구자의 정설인 산화구리가 없을 경우에는 BTA가 흡착하지 않는다는 이론에 대한 결과와 상반되는 결과이다. BTA 흡착된 구조는 계산을 했을 때 약 1.2Å을 볼 수 있는데 이것은 바로 BTA자체의 높이가 flat adsorption을 했을 때의 높이와 같으며 따라서 우리는 이전에 연구되어 왔던 BTA의 기구가 upright position 기구와 다름을 알 수 있다. 그리고, 이러한 BTA 분자에 이웃하는 분자와의 거리가 약 6.2Å로 계산될 수 있는데, 이것은 이전의 연구결과를 구리자체의 원자와 nitrogen pair로서의 결합으로 생성된 upright position의 BTA 흡착 기구를 반대되는 이론이다. 산화동 위의 흡착구조는 바로 구리 (110)- 2×1 표면 위에서의 과정인데 이때 BTA의 분자는 random한 흡착구조를 가지고 있고 특별하게 2×1 oxygen induced area에서 나타나는데 이때의 BTA분자들은 coalesce의 형상을 가지고 있고 바로 이것이 cluster형으로서 형성이 되며, 과정에서 BTA의 분자의 특별하게 우선흡착과정을 전혀 보여주지 않고 있는데 이것은 앞에서 보여진 깨끗한 구리 표면에서 보여진 step edge라던가 domain boundary 등에서 나타나는 현상과는 반대인 현상이다. 두개의 공존하는 clean Cu(110)- 1×1 과 산소의 induced- 2×1 상에서 관찰되어지는 BTA 분자의 다른 흡착 구조와 성장거동 및 흡착속도는 산소에 의해 재구성된 동 의 표면과 산화동의 존재는 BTA의 흡착을 쉽게 하고 film의 성장속도를 촉진시킨다는 것을 알 수가 있다.

5. 결론

BTA의 clean-Cu(110)- 1×1 상에서의 흡착된 구조는 $c(4 \times 2)$ commensurate 구조를 갖고 있으며 clean 동에서도 BTA가 잘 흡착됨을 확인할 수가 있었다. 그러나 BTA의 산소로 인한 induced- 2×1 상에서는 완전히 disorder 상태였다. 제안된 BTA의 흡착구조는 두개의 다른 표면 상태이지만 clean-Cu(110)- 1×1 상이나 산소의 induced- 2×1 상에서 "flat adsorption position"으로 제안한다. 이러한 흡착구조와 multilayer film의 구조는 BTA가 동 의 표면에 완벽하게 흡착을 하여 기타의 공격적인 화합물로부터 차단하여 동 의 산화와 부식으로부터 보호하게 된다.