

## SPCC 강판위에 형성된 PVD 아연합금박막의 밀착특성

## Adhesion Properties of Zn Alloy Thin Films Formed by PVD on SPCC Steel Plate

배일용<sup>a</sup>, 김연원<sup>a</sup>, 이홍찬<sup>b</sup>, 양지훈<sup>c</sup>, 정재인<sup>c</sup>, 이명훈<sup>a\*</sup><sup>a\*</sup>한국해양대학교 기관시스템공학부(E-mail : [leemh@hhu.ac.kr](mailto:leemh@hhu.ac.kr))<sup>b</sup>중원대학교 에너지자원공학부, <sup>c</sup>포항산업과학연구원 설비·자동화연구본부

**초 록 :** 기관에 증착된 금속의 중요변수중 하나인 밀착성은 여러 가지 방법에 의해 연구되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 PVD법에 의해 제작된 Zn-Mg박막의 밀착성을 스크래치 테스트법에 의해 그 특성을 살펴 보았다. 즉, Mg함량의 증가에 따라 모재 표면의 결정립 미립화에 의해 증착금속의 박리폭이 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 이유는 Mg의 함량이 증가할수록 미립화된 Zn-Mg박막의 결정입내를 둘러싸는 입계의 상대적 면적이 증가하여 활성화적으로 작용하게 되고, 활성화된 입계는 모재와 박막사이에 결합력을 강화시키는 역할을 하기 때문이다. 이것은 표면에너지가 높은 (002)이 많이 배향된 증착금속 일수록 모재와 박막의 밀착성을 향상시키는 것처럼 상대적 입계면적이 증가되고, 활성화된 입계의 영향은 밀착성을 향상시키는 요인으로 작용하는 것으로 사료된다.

## 1. 서론

진공 중에서 제작한 박막은 가스압, 바이아스 전압, 모재 온도, 잔류 가스 등에 의해서 표면 및 단면의 물포로지에 영향을 받는다. 특히, 진공도에 따라 증착된 물질 이외의 잔류가스는 목적하는 결정핵에 증착함으로써 결정성장과 표면형상 등에 방해하는 작용을 하게 된다. 따라서, 제작된 박막의 물포로지를 파악하기 위해서는 증발원자, 증착 표면에서의 확산과 이동효과뿐만 아니라, 합금 원소의 흡착에 의한 영향, 잔류가스 등에 의한 영향도 분석하여야 한다. 그리고, 기관의 형상은 박막의 물포로지에 미치는 영향이 크므로 기관의 표면상태에 따라 박막의 표면 활동도, 결정상태, 표면에너지 등이 달라진다.

그리고, 박막 표면의 결정방위는 이온 플레이팅, 스퍼터링, 진공증착법 등의 박막을 제작하는 방법에 따라 다르게 나타난다. 또한, 박막의 결정구조 및 결정 배향성은 진공 챔버 내부의 물, 산소, 아르곤 등과 같은 잔류가스, Zn, Mg등과 같은 증착금속의 성분, 기관 모재 종류의 결정방위 이방성에 따라 많은 영향을 받는다. SPCC강판과 같은 다결정 기관은 증착 초기에 증착 입자들이 기관의 영향을 받게 되나, 결정배향성은 증착이 진행되면서 기관의 영향보다는 여러가지 제작조건에 따라 특성이 나타나게 된다. 또한, 결정핵의 성장은 각각의 표면에너지의 차이에 따라 결정배향면의 성장속도는 다르게 나타나게 된다. 즉, 표면에너지가 낮은 결정면은 표면에너지가 높은 불안정한 결정면에 비해 단위면적당 증착원자와 결합하는 수가 적기 때문에 원자를 흡착하는 능력은 떨어진다. 따라서 표면에너지가 작은 표면의 성장속도는 느리게 되고, 표면에너지가 높은 면은 성장속도가 빨라지게 된다. 그리고, 잔류가스인 물, 산소, 아르곤 입자들은 주 증착금속의 표면에너지가 높은 면에 흡착하게 되어 결정성장을 방해하는 작용을 하게 된다. 즉, 표면에너지가 높은 면에 잔류가스가 먼저 증착하게 되고, 상대적으로 표면에너지가 낮은 면에는 증착물질이 증착하게 된다. 따라서 표면에너지가 낮은 면이 결정성을 하게 되어, 표면에너지가 높은 면의 면적 점유율이 증가하게 되고, X선 회절강도는 표면에너지가 높은 면이 많이 배향하게 된다. 따라서 본 연구에서는 일반구조용 강판으로 사용되는 SPCC강판위에 Zn-Mg박막의 표면 및 단면 상태를 조사하고, Zn에 대한 Mg의 함량 증가에 따라 박막의 변화를 분석하여, Zn-Mg박막의 형성 메커니즘과 밀착성에 대한 연구를 하고자 한다.

## 2. 본론

Mg의 함량 증가에 따라 증착된 Zn-Mg박막의 표면 형상은 Al의 중간층이 있는 것과 다르게 모재 표면의 영향을 많이 받은 것을 알 수 있다. 표면의 결정립은 Mg함량이 증가함에 따라 점차 작아지는 경향을 나타내었으며, 막의 두께는 Mg함량이 7.5% ~ 13%까지는 감소하다가 14%인 경우는 두께가 증가하는 것을 알 수 있었다. Zn-Mg 합금박막의 표면 및 단면의 형성 메커니즘은 다음과 같이 생각된다. 증착용 금속인 Mg과 Zn는 그 역할이 다르다. Mg은 Zn막의 결정성장을 방해하는 흡착 인히비터로 작용하게 된다. 즉, Mg양의 증가에 따라 제작된 Zn-Mg박막은 Mg의 영향으로 결정핵의 성장보다는 결정핵의 생성이 활발하게 일어나서 결정립이 작아지는 물포로지 형상을 나타내게 된다. 또한, 막 표면에서의 Zn 중심의 결정입자가 표면 확산 및 이동하는 것이 곤란하게 되어 핵성장보다는 핵생성이 활발하게 되는 것으로 사료된다. Mg은 타겟에서 증발하는 과정이나 모재 표면에 증착하는 과정 중 주위 가스와 흡수 또는 화합물을 만드는 게터 특성으로 인하여 Zn-Mg막의 성장을 방해하고 결정립을 미세하게 되는 것으로 판단된다. Al 중간층막이 없는 경우는 Fe모재상에 활동도가 큰 Zn와 Mg이 모재 표면에 잔존하는 FeO 산화막과 치환반응하여 생성된 MgO와 ZnO와 같은 산화물의 영향으로 Zn, Mg의 확산이동도가 적게 되어 Al 중간층이 있는 경우보다는 큰 결정립이 형성되었다. 또한 모재 표면의 형상에 따라 Zn-Mg의 결정입자가 형성되는 경향을 보였다.

## 3. 결론

기관과 박막사이에 중간층이 없이 제작한 Zn-Mg박막은 모재에 FeO산화피막이 형성되어 밀착성을 저하시키게 된다. 이와 같은 FeO의 산화피막은 챔버내에 존재하는 산소와 대기중에 존재하는 산소에 의해 형성된 것으로서 FeO산화피막은 이온 붐바드먼트 클리닝에 의해 모재 표면에서 대부분 제거된다. 그러나, 기관에 남아있는 FeO산화피막과 증착금속인 Zn, Mg입자가 충돌하면서  $FeO + Mg \rightarrow MgO$ ,  $FeO + Zn \rightarrow ZnO$ 가 형성된다. 이렇게 형성된 MgO, ZnO 산화피막은 기체상태로 비산증발되는 것이 아니고, 기관 표면에 남아있게 된다. 따라서, 이와 같은 산화피막에 의해 기관과 증착금속간의 밀착성은 떨어지는 것으로 사료된다.