工學碩士 學位論文

PVD Ion Plating法에 의한 Ag 薄膜의 形成과 特性 評價

Evaluation of Formation and Properties of Ag Thin Films Prepared by PVD Ion Plating

指導教授　　李 明 勳

2000年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關工學科

李 庚 晃

本 論文을 李庚晃의 工學碩士 學位論文으로 認准함

主審 工學博士 金鍾道 印

副審 工學博士 李柄雨 印

副審 工學博士 李明勳 印

2000年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關工學科

李庚晃

목 차

Evaluation of Formation and Properties of Ag Thin Films Prepared by PVD Ion Plating

KYUNG-HWANG, LEE

Department of Marine Engineering, Graduate School,
Korea Maritime University

ABSTRACT

In these days, mechanical materials are requested to posess the properties of more hardness, less wear, strong corrosion protection, excellent quality and decoration in accordance with gradual progress in industries.

In order to get these properties, many kinds of material surface modification methods have been applied to the surface of bulk materials. Generally, surface coating methods are used for many reasons, including the requirements for better physical and chemical properties to improve the surface of bulk materials, in many applications, economics, materials conservation, and design flexibility. Because surface properties can be separated from the bulk properties.

Silver thin films were deposited by ion plating of Physical Vapour Deposition (PVD) since silver was known to have a low shear strength, a good transfer-film forming tendency and a good corrosion resistance

etc.. The general parameters of deposition condition in ion plating technique are gas pressure, bias voltage of substrate, deposition rate and substrate temperature, etc.. Properties of the ion plating silver films have excellent tribological characteristics in vacuum environment.

In this work, the properties of deposited silver films were evaluated against deposition condition of gas pressure and bias voltage of substrate. Not only was the influence of gas pressure and bias voltage of substrate on their morphology and crystal orientation of coated films investigated by the scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffractor but also their properties were studied to relate with friction coefficient at vacuum ambient of physical properties and anodic polarization curves of electrochemical properties.

With an increase of gas pressure, surface film morphology changed to decrease of crystal grain size, and X-ray diffraction peaks of film became broader. The effect of increasing bias voltages was similar to that of decreasing gas pressure. Friction coefficient of silver films with vacuum ambient are decreased by smaller of crystal grain size and exposure to surface (111) plane of relatively low surface free energy with X-ray diffraction.

Also, the effects of morphology and crystal orientation of ion plated silver films on corrosion behaviors showed good corrosion resistance in 1*mol* HCl and 0.5*mol* Na2S solutions with observed smaller crystal grain size by SEM and exhibited (200) plane of higher surface free energy in preference to (111) plane by X-ray diffraction.

제 1 장 서 론

1.1 연구배경

최근 과학기술 발달에 힘입은 급격한 공업성장에 따라 각종 가혹한 환경에서 구동되는 기계 · 기기 등은 점점 증가하고 있는 추세이다. 예를 들면, 전자 · 반도체, 정보통신, 식품, 의료, 에너지 등의 공업분야에서 이용되는 생산기계, 측정기구, 입출력기구 등은 초고압, 고진공, 극고온, 극저온 등의 극한 분위기와 가혹한 부식분위기 등의 다양한 환경조건하에서 구동되고 있다. 따라서 이들 구동 기계 · 기구들의 내식성, 내구성 등의 신뢰성에 대한 요구는 절실해지고 있는 실정이다. 그중 기계 · 기구 구동 메카니즘에 따라 고체표면간의 마찰 · 마모 등의 문제를 감소시키며, 원활한 에너지 전달역할을 하는 베어링의 Tribology 특성향상을 위한 요구는 중요한 과제로 부각된다.1)

최근 영국, 미국, 일본, 독일등 선진국의 통계자료에 의하면, Tribology 특성을 향상시킴으로써 GNP의 0.5 2.6%의 직 · 간접 경비절감이 가능하며, 각종 구동 기계의 경우에는 효율향상 및 공정상의 Maintenance 경비 감축 그리고 생산 효율성을 극대화시킬 수 있는 것으로 보고하고 있다.2)

일반적으로 로켓엔진 연료로 사용되는 액체산소와 액체수소와 같은 -250℃ 이하의 저온 분위기, 인공위성 혹은 우주정거장등의 고진공상태 그리고 반도체 제조공정 중의 청진공상태등에서 구동되는 기계 · 기기들에 대한 Tribology 특성 향상을 위해서는 기존의 액체윤활 방식인 윤활유나 그리스 등의 사용으로는 한계가 있으므로 고체윤활 방식인 고체윤활제를 기계재료 표면에 코팅하여 적용하는 것이 불가피한 현실이다.

표면에 코팅하는 방법 중 기체상태로부터 막을 제작하는 Dry process는 액체 상태로부터 제작하는 Wet process(전기도금법, 무전해도금법, 용융염법

등)에 비해 그 적용 범위가 넓고, 고밀도의 균질막을 얻을 수 있다는 장점이 있다. Dry process에는 고온에서 기체상태의 화학반응에 의해 고체를 석출시키는 CVD법 및 과포화 기체의 생성과 응축을 기초로 하는 PVD법이 있다. 비평형 플라즈마 상태에서 박막을 제작하는 PVD법은 복잡한 막조성의 제어가 용이하다. 또한 처리하고자 하는 재료를 고온으로 가열할 필요가 없으며, 재료 선정에 제한이 거의 없고, 작업공정 중 환경오염을 유발하지 않기 때문에 최근 다종다양한 기능막 제작에 종종 상용되고 있다.3) (Table 1-1 참조)

이러한 프로세스 방법에 의해 제작한 고체윤활코팅막은 1960년대 미국에서 우주기지의 회전체에 충분한 윤활특성을 부여하기 위해 적용한 MoS_2 고체윤활막이 최초인 것으로 기록되어 있다. 그 이후 미국, 일본 및 유럽등을 중심으로 특수 환경용 고성능 고체윤활코팅 베어링에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있으며, 현재 일부 고체 윤활제를 이용한 베어링이 고부가가치의 상품으로 생산화하고 있는 실정이다. 반면 국내의 경우, 윤활코팅막에 대한 이론적인 연구가 부분적으로 진행은 되고 있지만 실용적인 면에 있어서 구체적인 성과를 얻지 못하고 있다. 현재 국내에서 고체윤활제를 이용해야 하는 특수환경용베어링 중 진공용 베어링의 수요는 년간 2 5만개(0.01 0.03%)로 금액으로 환산하면 20 50억(0.5 1%)정도이나, 전량을 외국으로부터 수입에 의존하고 있는 실정이므로 국산화의 개발이 시급히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 저온진공 Plasma 프로세스인 PVD Ion plating법의 증착조건 변화에 의해 Ag 박막 베어링을 제작하여 그 형성 메카니즘을 규명하고 특성분석을 하므로써 상기한 현실에 직면해 있는 국내의 요구 과제를 해결하는데 일조할 수 있는 연구를 수행을 하게 되었다.

Table 1-1 Various functions of thin film prepared by dry processes.

	코팅방법	코팅법 종류	특성	기능막 종류
Dry Process	CVD	열 CVD 레이져 CVD 플라즈마 CVD	광학적 특성 화학적특성 기계적 특성 전자기적 특성	전기적 Cr 막
				투명도전막
				발광소자막
				반사방지막
				선택투과막
				장식막
				가스센서막
				가스 분리막
				투명장벽막
				내식성막
				촉매막
				생체적합막
	PVD	진공증착 Ion Plating Sputtering		CBN 막
				다이야몬드 막
				고체윤활막
				복합피막
				내마모성막
				형상기억막
				집적회로
				초전도막
				광자기 기록막
				자기 기록막
				탄성표면피막
				태양전지막

1.2 연구목적

Table 1-2에 나타내는 것과 같이 진공기술은 다양한 공업분야와 관계를 갖고 발전하고 있으며, 진공기술 분야의 구동부에 적용되는 윤활방법은 고체윤활제를 이용하는 방법에 의해 시행되고 있다.4) 고체윤활제의 한 종류인 고체윤활막에 대한 연구는 미국, 일본 및 유럽선진국들에서 이미 오래전부터 진행되어 실용화되고 있으며, 현재 더욱 더 뛰어난 고성능의 고체윤활막 개발을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 일반적으로 고체윤활막으로 이용되고 있는 재료는 연질금속인 Ag, Pb, Au등과 층상구조 물질의 MoS_2, Graphite 그리고 고분자재료인 테프론(PTFE)등이 있다.5) 이들 각각의 윤활코팅막 재료들은 윤활특성에 다소 차이가 있으므로 습도, 온도, 진공 혹은 대기, 모재의 종류등의 사용환경에 따른 적절한 선정이 필요하다.6) 예를 들면, MoS_2 막의 경우, 윤활막이 습도에 매우 민감하여 습도가 높은 환경에서는 사용이 억제되고 있으며, PTFE 막은 약 150℃ 이상의 고온에서 사용이 어렵다는 문제점등이 지적된다. 또한 이들은 반도체산업과 같은 첨단산업에서 진공 중 구동되는 부분의 고체윤활막으로부터 방출되는 가스와 마모입자의 발생으로 인해 회로의 집적도 저해와 진공의 질을 저하시키는 등 악영향을 초래하는 경우도 있다. 이러한 방출가스와 마모입자로 인한 악영향을 최소화하기 위해서는 화합물인 MoS_2 고체윤활막 보다 Ag나 Pb등을 이용하는 연질금속 윤활막의 이용이 유리하다고 보고되고 있다.7)

일반적으로 고체윤활막은 다음과 같은 기본적인 성질이 요구된다.8)

(1) 고체윤활막의 전단강도가 작을 것

(2) 모재와의 부착력이 좋고, 이몰이착의 성질을 갖을 것

(3) 물리적 · 화학적 변화가 없이 안정하며, 경시변화가 적을 것

(4) 마찰면 재료에 부식 등의 유해한 거동을 동반하지 않을 것

(5) 주변의 환경에 악영향을 주지 않을 것

따라서, 본 연구에서는 이러한 고체윤활막의 요구조건을 만족시키기 위하여 증발-이온화-증착의 3단계를 각각 용이하게 제어하는 진공저온 Plasma 프로세스인 PVD Ion Plating법에 의해 고성능 박막베어링의 개발을 최종목표로 하며, 그 내용은 다음과 같다.

즉 Ion plating법의 증착파라메타인 가스압이나 바이어스전압 등의 조건에 따라 변화하는 코팅막의 Morphology나 Crystal Orientation이 윤활 또는 환경내식특성에 미치는 상관관계를 분석하고, 그 형성 메카니즘을 규명하고자 한다.

일반적으로 박막의 물리적, 화학적 또는 기계적인 특성은 그 물질 고유성분에 의해 결정된다. 그러나 동일물질의 박막이라 할지라도 제작조건에 따라 그 특성이 달라지는 경우가 종종 있다. 그것은 박막의 특성이 그 물질 고유의 분자적 성질 뿐만 아니라 생성막의 결정학적 혹은 기하학적인 형태에 따라 크게 영향을 받기 때문이다. 따라서 목적하는 특성의 박막을 제작하기 위해서는 증착 조건에 따라 변화되는 생성막의 Morphology나 Crystal Orientation과의 관계를 파악하고 또한 이들 박막의 특성을 각각 평가하여 제어할 필요가 있다.

이상의 연구를 통하여 생성막의 형성메카니즘을 명확히 이해하고 최적제작조건을 설정하므로서 고성능 Ag 박막코팅베어링 재료를 개발함은 물론 향후, 새로운 코팅 재료의 응용개발을 가능하게 하는 효과적인 설계지침을 제시한다.

Table 1-2 Relation of vacuum and various industries.

진 공

원자력 공업	재료제조, 누설탐지, 핵융합, 방사선검출기
물리 · 화학적 기구공업	전자현미경, 표면분석기. 질량분석기, 입자가속기
금속공업	금속의 증류, 탈가스, 소결, 주조, 용해, 용접, 표면처리
광학공업	렌즈코팅, 거울, 반사경, 분광기, 고온현미경
전자공업	전자관, TV관, 전등, 반도체장치제조, ISI, 광 IC, 재료제조 분석, 증착, CVD
자동차공업	열처리, 접합, 소입, 진공증착, 스파타링,누설탐지
화학, 의료품공업	비타민, 유지, 석유, 가성제의 증류, 탈가스, 탈수, 의료기의 동결건조
식품공업	건조, 증유, 농축, 탈가스, 진공포장, 야채의 진공냉각
건설업	콘크리트의 탈수, 분말, 액체의 전송
그외의 공업	저온공업, 우주개발, 에너지 개발, 장식공예품

제 2 장 기본 이론

2.1 표면코팅처리 기술의 소개

최근 과학과 공업이 비약적으로 발전하게 되어, 재료에 대한 요구는 점점 가혹한 환경에서의 고성능을 요구하게 되었다. 예를 들면, Tribology 특성(마찰계수 저하, 마모의 감소, 윤활성능 향상등), 피로강도의 향상, 장식성, 표면도체화, 광학부품(반사방지막, 반사경, 반투명막, EL박막, 광전도 Cell), 전기공업(셀렌 정류기, 게르마늄 정류기, 수정발전기, 회로부품, 박막콘덴서, 초전도체 박막), 자성막(자기기록매체, 논리소자), 반도체소자(IC, LSI, Si 에피탁시얼막, 박막 다이오드, 소자용 도체, 극판), 화학공업용(내식피막, 촉매, 내열피막)등 다수가 있다. 이러한, 고성능 재료의 표면개질기술 중에 재료의 박·후막 표면코팅처리의 방법은 Table 2-1에 나타내는 것과 같이 크게 분류된다.9)

코팅된 막의 두께에 대한 박막과 후막의 기준에 대하여 JIS C5610 (1975년)규정에서는 다음과 같이 정의하고 있다. 박막(Thin film)이란 “기판상에 진공증착, 이온 스파타링 등에 의해 얻어진 표면층으로 막 두께는 단원자층 혹은 단분자층에서 수㎛까지로 규정하며, 주로 인쇄법등에 의해 제작된 이보다 두꺼운 수㎛ 이상의 두께를 갖는 피막을 후막(Thick film)으로 박막과 구별하고 있다.

이러한 박·후막 제조법에서 건식법은 PVD (Physical Vapour Deposition ; 물리기상증착)와 CVD (Chemical Vapour Deposition; 화학기상증착)가 있고, PVD에는 진공증착, 이온플레이팅, 스파타링의 3 종류의 방법이 포함되며 최근 레이저를 열원으로한 Laser Ablation도 PVD 중에 포함하는 경우도 있다. 일반적으로 CVD는 예로부터 이용된 고온으로 화학반응을 이용한 열

CVD, 이것에 laser와 플라즈마의 도움을 얻는 방법인 Laser CVD와 플라즈마 CVD등이 있다.

이러한, CVD법과 PVD법의 공통된 특징은 진공장치를 이용한 것으로 진공을 필요로 하는 기본적인 이유는 박막형성과정 중 증발원으로부터 증발된 분자 또는 원자가 기판(시편)에 도달하기 전 가스분자와 반응하여 화합물을 만들거나 불순물이 혼입하는 것을 방지하기 위해서이다. 그 외 공기분자 특히 산소와 물분자에 의한 박막과 증발원 물질의 산화방지를 위해서이다.

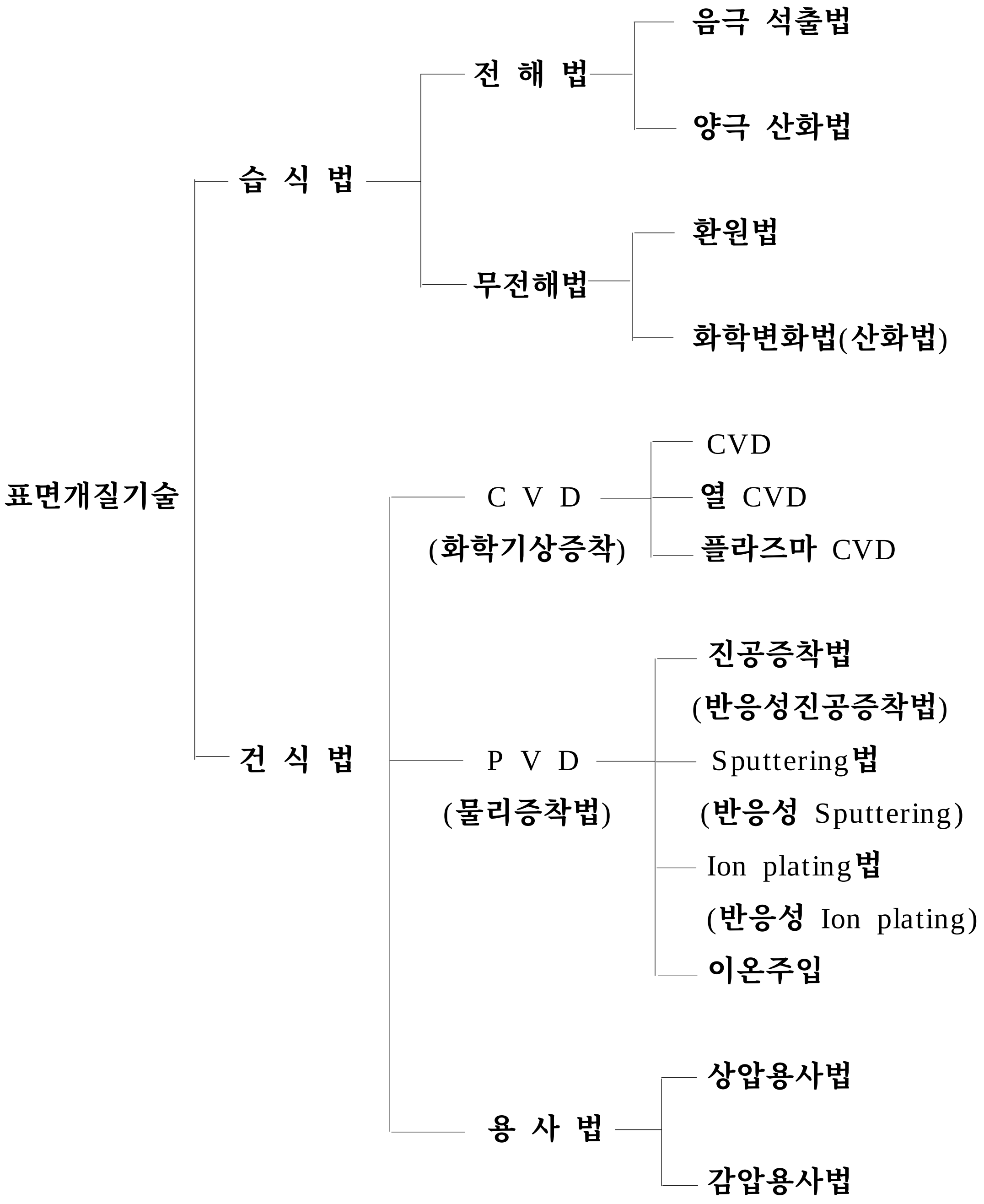
이와같이 진공을 기본으로 하는 PVD법은 다른 방법에 비교하여 다음과 같은 이점을 갖고 있다.10)

(1) 코팅하고자 하는 재료의 선택 범위가 넓다.
  - 금속, 화합물, 금속간 화합물, 세라믹, 유기화합물까지 막제작 가능.
(2) 기판의 온도가 비교적 저온이다.
  - 플라스틱과 같은 재료에도 막제작 가능.
(3) 진공상태하의 공정으로 불순물 혼입이 적어 고순도 막의 제작 가능.
(4) 막과 기판의 밀착성이 좋다.
(5) 막 제작을 위한 변수를 변화시켜 막 형태 제어가 용이하다.
(6) 습식법에 비해 환경오염에 대한 염려가 없다.
(7) 공정의 연속화와 복합화등의 공정설계가 용이하다.

이와 같은 이점 때문에 PVD법은 여러 방식이 개발되어 다양한 공업분야에서 이용되고 있다.

진공장치를 이용한 PVD법의 박막제작에 대한 형성 Mechanism에 대한 이해를 위해서는 “진공”의 의미와 원자·분자의 상태와 운동에 대한 기본적인 개념이 필요하며, 증착공정 중에 이용되는 방전현상과 플라즈마에 대한 기초적 지식이 필요하게 된다. 따라서 이러한 이론을 2.2장에서 간략히 살펴본다.

Table 2-1 Classification of material surface modification methods.



2.2 Dry process 코팅의 기초

2.2.1 진공의 필요성

건식 코팅 기술로 박막을 제작하기 위해서는 Chamber 내의 상태를 진공으로 할 필요가 있다.

JIS에서 규정하는 진공의 의미는 “대기압 보다 낮은 압력의 기체로 만족된 특정 공간의 상태”로 정의 하고 있다.

진공의 정의에 대하여는 과거 여러 가지로 생각하는 방법이 있었다. 그중의 하나로 [아무것도 없는 상태]라고 생각하는 쪽이 있었다. 그러나 현재 얻어지고 있는 $1\times10^{-13}Torr$ 정도의 진공도에서도 1㎤ 중에 약 4천개 정도의 기체 분자가 남아 있다는 것으로부터 이러한 정의는 불가능하다.

건식공정의 코팅 기술은 원자·분자 수준의 배열을 통하여 재료 표면을 제어하는 것으로 재료의 모든 분야에서 요구되는 가볍고, 얇고, 짧고, 작은 (經薄短小) 재료를 만들기위해서는 원자배열로 품질을 관리할 필요가 있다. 따라서 대기중 재료의 표면에 흡착하여 막형성을 저해하는 수분이나 산소의 영향을 줄이기 위해 공정 분위기를 대기압 이하인 진공상태로 한다.

2.2.2 기체와 진공의 성질11), 12)

1) 원자와 분자

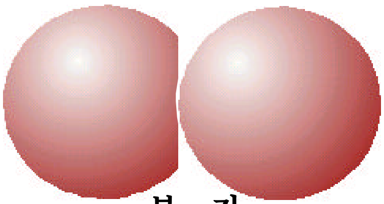
물질이 증발할 때 일반적으로 액체상태를 거쳐서 원자 혹은 분자의 형태로 기체가 된다. 액체 표면에서 공기중으로 날아간 분자들은 모든 공간에서 공기분자와 충돌하게 된다. 이 분자들의 크기, 간격, 운동등에 대한 상태를 알기위해서는 어떤한 정수를 이용하는 계산이 필요하다.

원자는 분자껍질로 둘러싸인 원자핵으로 이루어져 있고, 원자핵은 핵자라고 불리는 양자와 중성자로 되어있다. 원자 분자와 원자핵에 대한 개념도를

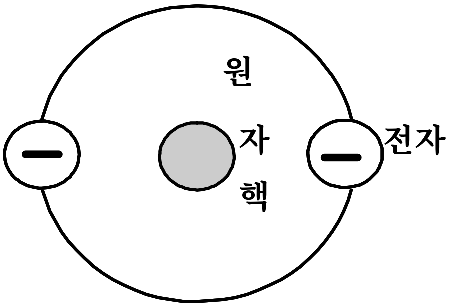
Fig. 2-1 보인다. 원자의 원자량이나 분자의 분자량은 원자 · 분자의 핵자 평균수를 나타내고 있으며, 원자핵 중 양자수는 핵을 둘러싸고 있는 전자수와 동등하다. 일반적으로 전자는 껍질을 만들고 있는 궤도에 있거나 어떤 에너지상태 또는 어떠한 에너지 레벨에 있다.

분자는 두 개 혹은 그 이상의 원자로 되어있고, 그들 원자끼리는 최외각전자를 공유하는 전자를 갖고 있다. 이것을 물분자에 적용하면 화학식 H_2O로 나타내는 것과 같이 서로 결합한 두 개의 수소원자와 한 개의 산소원자로 이루어져있다. 수소원자는 한 개의 핵자(양자)로 되어 있는 핵과 원자의 외각구조를 이루는 한 개의 전자로 이루어져있다. 또 산소원자는 16개의 핵자와 외각구조를 이루는 8개의 전자로 이루어져 있다. 따라서 물의 분자량은 수소 원자량 1 두 개와 산소원자량 16의 합인 18이 물의 분자량이 된다. 분자량에 핵자의 질량($1.66\times10^{-24}g$)을 곱하면, 물분자의 질량(중량)을 그램 단위로 나타낼 수 있다.

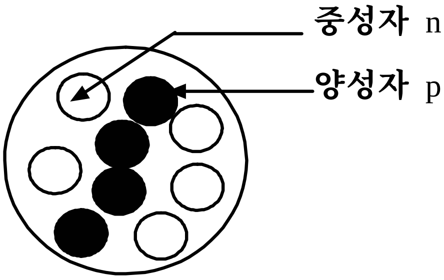
공기가 질소나 산소, 아르곤, 수증기 및 미량의 기타 기체로 이루어져 있으므로 실제로는 분자량은 존재하지 않지만, 이것들의 평균값을 갖는 분자량을 이용하고 있다. 액체 표면에서 날아든 분자량 18의 물분자는 그보다 60%무거운 공기분자와 충돌하기 때문에 물분자의 정면에서 공기분자에 충돌할 때에는 물의 표면에 다시 튀겨서 액상으로 되돌아 온다. 산소의 원자량(16)과 분자량(32)을 비교하면 산소분자는 2개의 산소원자로 되어 있는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 질소분자도 2개의 질소원자로 되어 있지만, 아르곤과 같은 불활성가스는 분자를 만들지 않고 원자의 형태로 존재하고 있는 것이다.



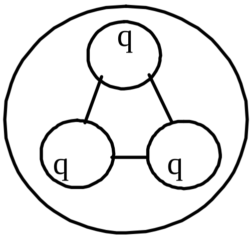
분 자



원 자



원 자 핵



핵자 (소립자)

Fig. 2-1 Distribution diagram of materials.

2) 분자의 직경과 기체분자간의 거리11)

분자의 질량으로부터 상대적인 크기에 대하여 고찰하여 본다. 우선 물분자의 실제 질량을 구하면, $18 \times 1.66 \times 10^{-24} g$ 즉 $2.99 \times 10^{-23} g$으로 대단히 작다. 한 분자의 질량이 $2.99 \times 10^{-23} g$이기 때문에 1g의 물중에는 $1 \div 2.99 \times 10^{-23} g$ = 3.34×10^{22}개의 매우 많은 물분자가 있다. $2H_2O$를 생각하면, 1g의 물이 액체상태인 경우, 3.34×10^{22}개의 물분자가 1㎤의 체적을 차지하게 된다. 고상이나 액상에서는 모든 원자나 분자는 서로 이웃하여 직접 접하고 있다고 생각할 수 있다. Fig. 2-2에 나타내는 것과 같이 원자나 분자를 고체나 액체의 작은 방을 한 개씩 차지하는 구(球)라고 생각하고 물분자를 공간이 작은 방에 분배하면, 한 개의 물분자가 차지하는 체적은 물의 밀도가 1g/㎤이므로 2.99×10^{-23}㎤이고, 그 입방체의 한변은 3.10×10^{-8}㎝로 된다. 따라서 물분자를 3.10×10^{-8}㎝의 직경을 갖는 구(球)라고 생각할 수 있다.

원자 혹은 분자의 크기를 계산하는 방법은 상술한 것과 같이 첫째로 원자량 혹은 분자량 M을 구한다. M에 핵자의 질량($1.66 \times 10^{-24} g$)을 곱하면 한 개의 원자 혹은 분자의 평균질량이 되고, 그것을 그 물질의 고체 혹은 액체에서의 밀도 d로 나누면 1원자가 차지하는 체적 $(1.66 \times 10^{-24}) M/d$를 구할 수 있다. 이 체적의 입방근을 산출해서 원자는 그 직경을 가진 구(球)라고 가정할 수 있다.

이와 같이 액체 및 고체에서는 원자나 분자는 각각 이웃한 입자와 접할 정도로 배열하고 있으므로 크기를 계산할 수 있었다. 기체에서는 통상 입자간 결합은 없고 충돌할 때에만 접촉한다. 기체의 원자간 거리를 계산하기 위해 액체 및 고체의 원자크기를 계산할 때에 이용하는 방법을 사용한다. 그것이 고체, 액체 혹은 기체에 관계없이 2.08×10^{22} 분자공기를 포함하고 있고, 문헌에 의하면 상온・상압에서의 공기밀도 (기체상태에서)는 $1.29 \times 10^{-3} g/$㎤이고,

여기에서 1g의 기체 공기는 775㎤의 체적을 차지하는 것을 알 수 있다. 2.08×10^{22}분자 공기의 체적이 775㎤이기 때문에 1분자의 공기는 3.73×10^{-20}㎤ 공극으로 둘러쌓여 있게 된다. 이 공극은 한변 3.34×10^{-7}㎝의 입방체로 간주할 수 있고, 각 분자가 그 입방체의 중심에 있다고 생각하면 분자간의 거리는 3.34×10^{-7}㎝로 된다. 이것은 대단히 짧은 거리지만, 상대적으로는 그다지 짧다고 말할 수 없는 것으로 한 개의 분자와 그 이웃한 분자사이에는 10개 이상의 분자가 들어 갈 수 있을 정도의 공극이 된다.

기체간의 평균간격을 계산하는 방법은, 원자량 M에 핵의 질량($1.66\times10^{-24}g$)을 곱하면 원자의 평균질량을 얻을 수 있고, 기체상태에서의 밀도 d(G)로 나누면 한 개의 기체분자의 체적 $S^3=(1.66\times10^{-24})M/d(G)$로 표현할 수 있다. 또 그 입방근을 취하면 한 개의 기체원자가 차지하는 입방체의 한 변을 구할 수 있다. 통상 각각의 기체원자는 그 입방체의 중심에 존재하기 때문에 그들 평균간격은 입방체 한 변의 길이 $S=[(1.66\times10^{-24})M/d(G)]^{1/3}$로 된다.

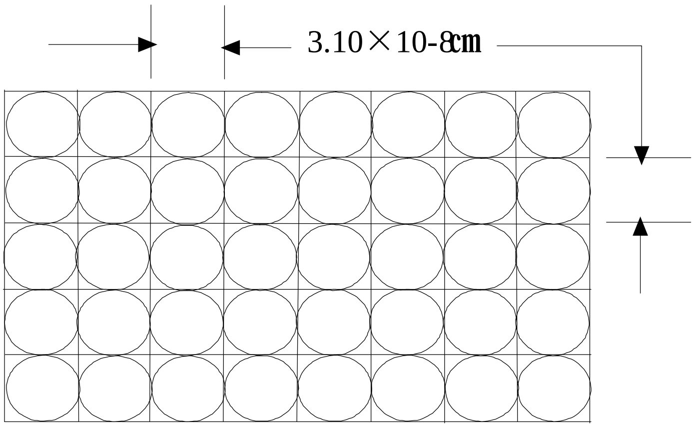


Fig. 2-2 Diagram of atomic size in liquid or solid.

3) 기체의 분자운동과 온도 · 압력12)

기체는 서로 충돌하면서 무질서의 운동을 행하고 있는 다수 분자의 집합체이다. 밀도 : n(개/㎥)의 분자(분자 1개의 중량: m)로 될 때, 기체의 온도(T)와 기체에 접하는 면(용기의 벽)에 가해지는 힘, 즉 기체의 압력(p)의 관계를 나타내는 이상기체의 상태방정식은

$$p = nk_BT \qquad (2\text{-}1)$$

로 표현된다

여기에서 온도(T)는 [일정한 압력하에 온도가 1℃ 상승하는 것에 대하여, 0℃인 경우의 기체의 체적(V_0)의 약 1/273배 정도 증가한다.]고 하는 것으로 t℃의 체적 $V = V_0(1 + t/273) = V_0((273 + t)/273)$로 샤를의 법칙으로부터 t(℃)를 이용하여 T = 273 + t(℃)로 표현되는 온도 단위(K;켈빈)로 절대온도라 한다. 엄밀하게는 0K(절대온도)= -273.15℃이다. 기체분자의 운동에너지 ($1/2mv^2$)의 평균값은

$$1/2mv^2 = 3/2k_BT \qquad (2\text{-}2)$$

로 온도에 비례한다. 여기에서 정수 k_B는 Boltzmann 정수이고, $k_B = R/N_A$ $= 1.38066\times10^{-23}(J/K)$의 값으로 온도와 분자 · 원자집단의 [평균에너지]를 연결하는 중요한 정수이다. 즉 식 (2-2)로부터 온도 T의 기체 분자의 평균속도 v_T(열적속도)는 온도(T)와 분자량(M)을 이용하여,

$$v_T = \sqrt{v_2} = \sqrt{(3k_BT/m)} \quad 158\sqrt{(T/M)} \qquad (2\text{-}3)$$

으로 나타낸다. 이상기체에서의 온도와 평균에너지 관계는 플라즈마 중의 전자와 이온에 대하여도 성립한다.

이와 같이 온도는 분자와 원자 집단의 평균에너지를 크게 하기 위한 목적

이다. 다시 말하면, 위에 기술한 이상기체의 분자운동(병진운동)에는 x, y, z 방향의 3개의 자유도가 있고, 식(2-2)로부터 [이상기체가 온도 T의 열적 평형상태로 있는 것은 1자유도 당 평균에너지가 1/2kT로 되는 것처럼 에너지가 분배 된다. (에너지의 보존법칙)]라는 것이 된다. 일반적으로 이상기체의 분자의 운동에너지 U는

$$U = U_T(\text{병진운동}) + U_R(\text{회전운동}) + U_V(\text{진동운동})$$

으로 나누어지고, 에너지의 보존법칙은 U의 각각의 에너지에 대하여 성립한다. 그러나 이 중에서 진동운동 에너지 U_V는 통상의 온도에서도 영점진동 에너지가 크고, 양자역학적인 상태로부터 기체의 온도가 대단히 높은 경우를 제외하고, 에너지 보존법칙이 성립하기 때문에 무시한다. 여기에서는 운동에너지만 고려하지만, 마찬가지로 통상의 온도에서는 후에 서술하는 원자 상태도 무시된다. Ar, He 등의 단원자분자의 경우는 U_T(자유도3)만 있기 때문에 온도 T에서의 분자 평균에너지는 $U = 3/2k_BT$로 된다. N_2, O_2, H_2등의 2원자 분자에서는 회전 자유도 2가 더해져 $U = 5/2k_BT$로 된다.

일반적으로 0℃, 1기압의 기체 1㎥중에는 4.46×1024개의 기체분자가 있다. 이와 같이 다수의 입자로 된 집단의 모든 입자에 대하여 앞서 설명한 것과 같은 운동의 각각에 대하여 조사하여 표현하는 것은 거의 불가능하다. Maxwell(1859년)은 기체의 분자운동론으로부터 절대온도 T의 열적평형상태에 있는 이상기체의 각 입자에 대한 병진운동 속도분포로써 다음과 같은 분포관계수 $g(v_x, v_y, v_z)$를 도입했다.

$$g(v_x, v_y, v_z) = (m/2\pi k_BT)3/2\exp(-mv^2/2k_BT) \qquad (2\text{-}4)$$

이것에 의해 속도의 절대값: $v = \sqrt{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$가, v와 $v + dv$의 사이에 있는 입자수 dN은,

$$dN = Ng(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = N(2m/\pi k_B T)3/2v^2 \exp(-mv^2/2k_B T)dv = Nf(v)dv$$

여기에서 나타나는 $f(v)$**는** $v = 0$**와** $v = \infty$**에서** 0**으로 된다. 이 분포관계수를 이용하여 기체분자의 평균속도** v**를 구하면,**

$$v = \int vf(v)dv = 2\sqrt{(2k_B T/\pi m)} \qquad (2\text{-}5)$$

으로 된다. 이상은 분자의 병진운동에 대하여 표현했지만, 다원자 분자의 경우 기체분자 운동에는 회전운동과 진동운동도 있다. 이것들을 포함하는 일반화된 분포법칙을 Maxwell - Boltzmann **분포법칙이라 한다**(1868).

4) **평균자유행정(平均自由行程)**13), 14)

평균자유행정은 정해진 진공상태에서 입자가 희박한 기체중의 분자와 충돌하는 것에 의해 분자의 충돌과 충돌간의 평균적인 이동거리를 뜻한다. 처음 기체원자간의 평균간격 S**를 계산을 통하여 한 개의 분자가 위치하는 정방형의 면적** S^2**을 구할 수 있다. 한 개의 원자는** Fig 2-3**에 나타내는 것과 같이 자신의 반경** r**과 다른 원자의 반경** r_1**의 합과 같은 반경의 원판면적** $\pi(r + r_1)^2$**과 같은 면적을 차지한다고 가정한다. 운동하고 있는 원자가 충돌하는 기회는 단순하게 이들** 2**가지의 면적비** $R = \pi(r + r_1)^2/S^2$**이다.**

어떤 원자는 제 1**층에서 충돌하고 다른 원자는 충돌하지 않고** 1/R**층을 통과한다. 그 이외의 원자는 그 중간층만 통과하여 충돌한다. 이때 평균적으로 통상의 원자는** 1/2R**층 통과한 후 처음 충돌한다고 할 수 있다. 따라서 평균자유행정**(Mean Free Path)**은** $\frac{S}{2}R$**로 된다.** R**을 이 식을 대입하면,**

$$MFP = S^3/2\pi(r + r_1)^2 \qquad (2\text{-}6)$$

으로 되고 $S^3 = 1/n$**을 대입하면,**

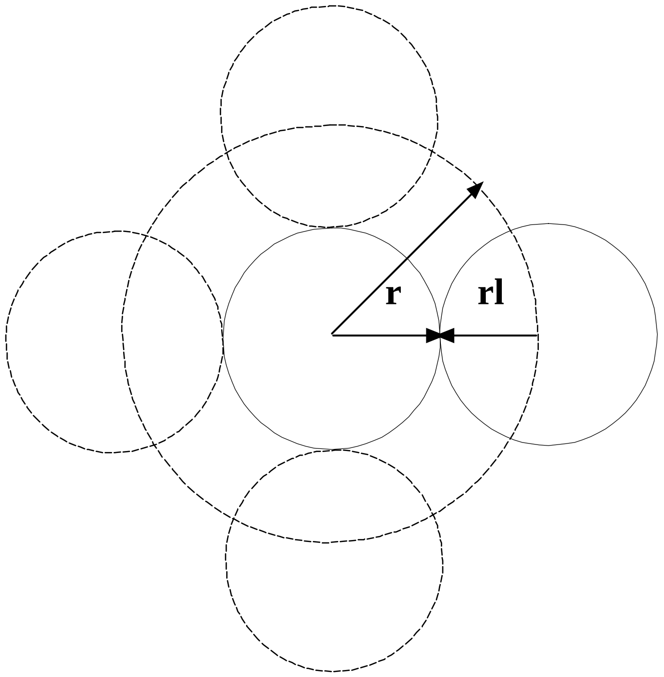


Fig. 2-3 Diagram of moving atom between with other atoms when approach at distance (r+rl).

$$MFP = \frac{1}{2}\pi n(r + r_1)^2 \qquad (2\text{-}7)$$

으로 된다. 여기서 n은 1㎤당의 원자수이다. 이 식은 평균자유행정이 1㎤당 원자수, 원자반경 및 한 원자가 충돌하는 다른 원자의 반경에 의존한다는 것을 알 수 있다. 여기에서 모든 원자 혹은 분자의 반경은 그다지 다르지 않으므로 $(r + r_1)^2$ 의 항은 실제적으로는 정수이기 때문에 MFP는 n에 반비례하는 함수라는 것을 알수 있다.

한편, S^3에 ($S^3 = (1.66\times10^{-24})M/d(G)$)을 대입하면,

$$MFP = (8.3\times10^{-25})M/\pi(r + r_t)^2\times d(G) \qquad (2\text{-}8)$$

로 된다. M, r 및 $d(G)$는 평균자유행정을 알고자하는 기체에 관한 값이고,

그것들 사이를 메우는 반경 r_1의 원자 혹은 분자가 연결되어있는 것으로 생각한다.

이 평균자유행정의 개념은 증착에 의한 막의 형성에서 증발원으로부터 날아와 기판에 부착하기 전에 잔류가스와 충돌하여도 주행방향이 변화되지 않아야 기판에 도달하여 부착된다. 따라서 평균자유행정이 기판과 증발원 사이의 거리보다 충분히 길게 되는 진공도가 요구된다.

5) 잔류가스 분자의 입사 입자수와 입자의 부착

잔류가스의 분자 밀도가 n인 진공용기에서 내벽을 포함한 용기 안에 있는 고체표면에 대하여, 단위시간 · 단위면적당 날아들어오는 잔류가스분자의 입사 입자수 ν는,

$$\nu = (1/4) n v \qquad (2-9)$$

로 표현된다. 여기에서 v는 기체분자의 평균속도($= 2\sqrt{(2k_B T/\pi m)}$)이다. 또한, 어떤한 압력의 분위기에서 더욱 떨어진 고체표면에 잔류가스분자가 입사하여 단원자층이 형성되기까지 시간(t_m)을 입사한 입자가 고체표면에 모두 부착한다고 할 경우를 계산하면, 10-7Pa과 같은 초고진공에서는 매우 긴 시간이 요구된다. 이와 같이 고체표면에 요구되는 청정한 표면을 갖기위해서는 대단히 높은 고진공이 요구되어진다는 것을 알 수 있다.

또한, 입사한 입자가 고체표면에 부착하고 있는 시간(흡착시간)은 입자의 종류에 따라 다르다. 이 흡착시간이 긴 입자의 경우에는 일단 고체표면에 흡착하면 쉽게 탈락하지 않기 때문에 진공도가 같은 경우 흡착시간이 짧은 입자에 비하여 고체표면의 오염이 더욱 심하다. 통상, 진공용기내의 잔류가스 입자의 종류는 공기, 수증기, 일산화탄소, 수소등이 대표적이지만, 이 외에 탄화수소계의 화합물이 존재하는 경우도 있다. 또한, 배기계에 사용하는 펌프(로타리 펌프, 오일확산펌프)로부터 유증기분자가 진공용기내에 역류하는

것도 있다. 이 유증기 분자는 수증기, 일산화탄소, 수소등에 비하여 흡착시간이 길다. 이 때문에 초고진공장치의 배기계에 로터리펌프, 오일확산펌프등을 사용하는 경우에는 진공용기내에의 역류에 주의해야한다.

일반적으로 식 (2-9)를 밀도 n으로 나누고, 단위면적당 입사되는 기체의 체적으로 나타내면,

$$\nu_v = (1/4)v \quad 3.64\sqrt{(T/M)}(l/\text{㎠}s) \qquad (2\text{-}10)$$

로 된다.

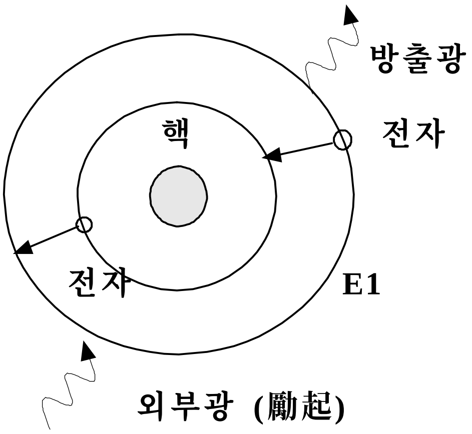
2.2.3 원자 · 분자의 전리 · 여기와 충돌과정 12), 15)

박막기술과 가공기술중에는 스파타링, 플라즈마 CVD, Reactive Ion Plating 등 방전에 의해 발생시킨 이온과 전자, 또는 여기된 원자 · 분자를 포함한 플라즈마와 이온을 이용하는 기술이 많다. 여기에서는 여기와 전리에 관련하는 기초적사항과 충돌과정에 대하여 서술한다.

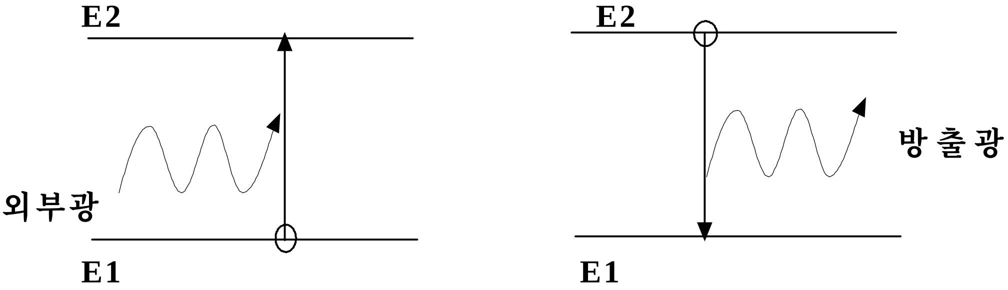
1) 여기와 전리

원자는 보통 상태에서는 가장 낮은 에너지 상태를 취급한다. 그러나, 외부로부터 원자에 빛 · 전자 혹은 이온등이 충돌하고, 핵외전자가 그것들의 에너지를 받으면, 높은 에너지 준위로 이행한다. 이와같은 현상을 여기라 부르고, 이러한 상태를 여기상태라한다. 여기상태에는 핵외전자가 어느정도의 에너지 준위로부터 보다 높은 에너지의 어떤 준위로 움직이는 가에 따라 여러 가지로 생각할 수 있다. 여기상태는 일반적으로 불안정한 상태이고, 매우 짧은시간 내에 빛을 방출하여 본래의 상태로 되돌아간다. 이들 원자상태의 변화에 대한 모식도를 Fig. 2-4에 나타낸다.

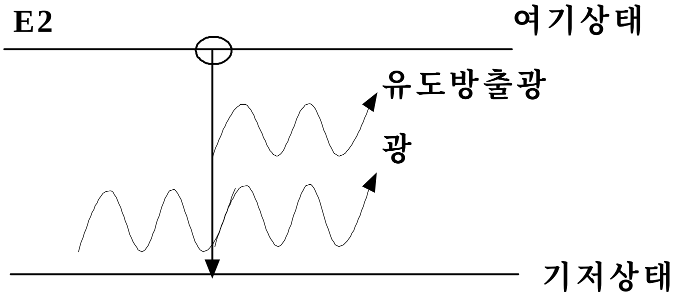
외부로부터 원자에 가해지는 에너지가 더욱 높으면, 그 에너지를 갖고 핵외전자가 원자 밖으로 나와 버리는 것을 전리라한다. 전리에 필요한 에너지



(a) 원자의 여기와 빛의 방출



(b-1) 흡수 (b-2) 자연방출



(b-3) 유도방출

(b) 원자에너지 상태의 변화

Fig. 2-4 Schematic diagram of changing on energy of atomic condition.

를 eV로 나타내는 것을 전리전압이라한다. 원자구조가 가장 간단한 수소원자의 전리전압은 $E_{\infty} - E_0 = 13.54eV$ 이다.

일반적인 원자의 핵외전자 수는 그 원자번호 Z에 해당하지만, 가장 작은 에너지로 전리되면 최외각 전자가 우선적으로 떨어진다. 기저상태의 원자로부터 최외각 전자를 무한원($E_{\infty} = 0$)으로 끌어내는데 필요한 에너지(단위는 eV)의 전압에 상당하는 것을 제 1전리전압이라한다. 원자에 더욱 많은 에너지가 주어지면, 내측의 전자도 전리하는 것이 가능하다. 즉 핵외전자가 되기까지, 제 2, 제 3등의 전리전압으로 정의 되지만, 통상 제 1 전리전압을 간단히 전리전압이라 부르고 있다. 핵외전자를 잃은 원자는 잃은 전자의 수에 대응한 정전하를 띠게 되고, 이것을 양이온(정이온)이라 한다. 이온은 높은 에너지 상태에서 중성원자보다 화학적 활성도가 높게 되어있다.

이와 같은 전자가 원자와 분자에 충돌하는 경우, 탄성충돌, 여기, 전리, 해리 중 어느쪽으로 일어난다. 즉, 여기상태로 있는 원자에 외부로부터 더욱 에너지가 가해지면, 더욱 많은 원자를 여기하거나, 전리하는 과정을 누적여기, 혹은 누적전리라고 한다.

2) 탄성충돌과 비탄성충돌

(1) 탄성충돌

운동에너지를 갖는 전자와 이온이 원자나 분자에 충돌하는 경우, 전자와 이온의 운동에너지가 작고, 원자를 여기상태로 가능하지 않을 때는 운동에너지의 교환만이 일어나는 탄성충돌이 생긴다. 즉, 충돌에 의한 원자의 내부상태에 몇 가지 변화가 발생하지만, 간단히 두 가지 강체구의 역학적인 충돌로 생각하는 것이 가능하다. 이 탄성충돌에서는 쌍방의 운동량의 합과 역학적 운동에너지의 합이 보존된다.

$e + A \rightarrow \mathrm{A} + \mathrm{e}$

$A^{+} + B \rightarrow A^{+} + B$

(2) 비탄성충돌

전자와 이온의 운동에너지가 수 eV 이상이 되면, 충돌에 의해 원자와 분자의 내부상태에 몇 가지의 변화, 즉 원자의 여기와 전리, 분자의 해리와 원자의 재결합, 혹은 전자의 부착이 발생하게 된다. 이와 같은 과정에 의해 원자와 분자 내부의 상태에 변화를 일으키는 충돌을 비탄성충돌이라 한다. 다음의 3)항에서는 비탄성충돌에 의해 생기는 충돌과정의 예를 나타낸다.

3) 충돌과정의 분류

(1) 여기과정(Excitation : 라디칼의 생성)

진동수 ν의 빛은 $h\nu$(h는 플라크정수)의 에너지를 갖는 입자, 즉 광자(photon)이고, $h\nu$가 충분하게 클때 원자의 여기가 행하여진다. 이것을 광여기라한다. 또한 여기를 위한 에너지가 전자와 이온의 운동에너지인 경우, 충돌여기라한다.

$h\nu + A \rightarrow A^{*}$ 광여기

$e + A \rightarrow A^{*} + e$ 전자충돌여기

$B^{+} + A \rightarrow A^{*} + B^{+}$ 충돌여기

(2) 순화과정 (Relaxation)

상기의 여기과정에 의해 생성된 여기상태는 일반적으로 불안정한 상태이고, 매우 단시간 내에 빛을 방출하고 원상태로 되돌아간다.

$A^{*} \rightarrow A + h\nu$ 광방출

앞으로 설명할 플라즈마가 발광하는 것은 거의 이 순화과정에 의한 것이다. 이때 방출되는 파장은 핵외전자가 어느 에너지 준위로부터 어느 정도 낮은 에너지 준위로 이동하는가에 의존하 ($h\nu = E_m - E_n$)기 때문에 원자 · 분자 고유의 빛을 방출하게 된다. 따라서 플라즈마의 발광 스펙트럼을 분광 분석하

는 것에 의해 플라즈마 중의 여기된 종류의 분석이 가능하게 된다.

(3) 해리과정(Dissociation)

몇 개의 원자로 된 분자가 각각의 원자로 되돌아가는 과정이다. 분자의 결합 에너지에 의해 큰 에너지를 충돌시켜 얻어지는 것이다. 공학적으로 이용하는 플라즈마 중에는 이 해리과정과 전술의 여기과정, 또한 후술의 재결합과정에 의해 기체분자로부터 여러 가지 여기종류(라디칼)가 형성된다. 이것을 이용하여 에칭과 박막형성이 시행된다.

$h\nu + AB \rightarrow A + B$ 광해리

$e + AB \rightarrow A + B + e$ 충돌해리

$c^{+} + AB \rightarrow A + B + C^{+}$ 충돌해리

또한, 분자 이온에 대하여 아래의 예와 같은 전리과정을 동반하는 해리 이온화라는 과정도 일어난다.

$h\nu + AB^{+} \rightarrow A^{+} + B$ 광해리

이상의 충돌해리 이외에, 다음절에서 서술하는 전리과정을 동반하는 해리 이온화라는 과정도 일어난다.

$e + AB \rightarrow A + B^{+} + 2e$ 해리이온화

(4) 전리과정(Ionzation : 이온의 생성)

광, 전자, 원자, 이온등의 충돌에 의해 에너지를 얻어, 원자 · 분자의 핵외전자가 원자 밖으로 나오고, 양이온을 생성하는 과정이다.

a) 광전리

진동수 ν의 광, 즉 $h\nu$의 에너지를 갖는 광전자에 의해 원자로 전리된다.

$h\nu + A \rightarrow A^{+} + e$

b) 전자충돌전리

전자의 충돌에 의해 중성입자를 전리하는 과정을 전자충돌전리라 한다. 그

러나, 전자 에너지가 충돌하는 상대를 충분히 전리와 여기 시킬수있어도 충돌에 의해 여기와 전리가 따로 일어나지 않고, 여기확율 혹은 전리확율로 일어난다. 전리확율은 전충돌수에 대하여 0.1 0.3%정도이다. 전리확율은 전자의 에너지에 대한 관계계수이고, 어떠한 에너지 값으로 최대가 된다.

$$e + A \rightarrow A^{+} + 2e$$

c) 전하교환 (Charge Transfer)

이온과 중성입자의 충돌에 의해, 이온이 갖는 전하가 중성입자로 이동하는 과정이다.

$A^{+} + B \rightarrow A + B^{+}$ 전하교환

$A + B \rightarrow A^{-} + B^{+}$ 전자교환

d) 페닝 전리 (Penning Ionization)

어떠한 여기 에너지로 여기된 중성 라디칼(A*)과, 그 에너지 보다 전리 에너지가 낮은 중성입자(B)가 충돌에 의해 중성입자가 전리하는 과정을 페닝 전리라 한다. A*가 불활성 가스(Ar, Ne등)의 라디칼인 경우에 해당된다. 즉, A*의 여기에너지와 B의 이온화 에너지의 차가 전자의 운동에너지로 되는 것이다.

$$A^{*} + B \rightarrow B^{+} + e + \mathrm{A}$$

e) 중성 라디칼 끼리의 충돌에 의한 전리(Metastable Ionzation)

어떠한 여기에너지에서 여기되고 있는 중성 라디칼 끼리 충돌할때, 그들의 에너지 합이 일반적으로 중성입자의 전리에너지 보다 큰 경우 전리가 일어난다. A^{*}의 여기 에너지와 B의 이온화 에너지와의 차가 전자 에너지로 된다.

(5) 부착과정 (Electron attachment : 부이온생성)

중성입자에 전자가 더하여져, 음이온을 생성하는 과정이다.

$e + B \rightarrow B^- + h\nu$ 방사성부착

$e + B^* \rightarrow B^- + h\nu$

$e + B \rightarrow B^{-**} \rightarrow B^- + h\nu$ 2전자 부착

$e + A + B \rightarrow B^- + A$ 3체부착

$e + A + B \rightarrow A^* + B^- + e$ 이온 대 생성

$e + AB \rightarrow AB^-$ 충돌부착

$e + AB \rightarrow AB^-$ 해리부착

이상의 부착과정이 일어날 확율은 중성입자(원자 · 분자)의 전자친화력에 의존하고, 전자친화력이 큰 것 외에 부착과정에 의해 음이온으로 되기 쉽다. 전자 친화력이 큰 것으로는 할로겐 원자(Cl, Br등) · 분자와 할로겐화합물(CCl_4, SF_6)등이 있다.

(6) 재결합과정 (Recombination : 중성종의 생성)

a) 중성원자 (기저상태)의 생성

$e + e + A^+ \rightarrow A + e$ 삼체재결합

재결합과정은 전리, 해리과정의 역과정이다. 상기의 전자에 의한 삼체재결합에 제삼체는 전자, 원자, 분자의 경우 각각이다. 이 중 제삼체가 전자에 의한 재결합은 전자밀도가 높고, 전자온도가 낮을 때에 일어나기 쉽다.

$A^+ + B^- \rightarrow AB + h\nu$ 상호재결합

$A^+ + B^- + C \rightarrow AB + h\nu$ 상호재결합

b) 중성 라디칼의 생성

$e + A^+ \rightarrow A^* + h\nu$ 방사재결합

$e + A^+ \rightarrow A^{**} \rightarrow A^* + h\nu$ 2전자재결합

$e + AB^+ \rightarrow A^* + B^*$ 해리재결합

$A^+ + B^- \rightarrow A^* + B^*$ 상호재결합

$e + B^- \rightarrow B + 2e$

c) 다른 분자(분자 이온)의 생성

이온과 분자의 충돌로 해리과정과 재결합과정이 복합되고, 다음과 같은 반응이 일어나는 경우가 있다.

$AB + C^+ \rightarrow A + BC^+$ 이온 - 원자 교환

$AB^+ + C \rightarrow A + BC^+$ 스위칭

이와 같이 이온과 분자의 반응 속도정수는 중성분자끼리의 반응 속도정수보다도 더욱 크다. 이것은 이온에 가까운 것으로 분자가 극을 나누어 여기쌍극자를 생성하고, 충돌단면적이 중성분자끼리의 경우보다도 크게 되기 때문이다.

2.2.4 가스방전과 Sputtering16), 17), 18)

1) 가스 방전

진공용기 내에 금속제의 평행평판전극을 거리 d만큼의 간격을 두고, 용기내의 기체를 진공 펌프로 배기하여 압력 p로 유지한다. 이 전극간의 전압을 서서히 올리면, 전압이 어떤 값을 넘어 갑자기 대전류가 흐르고, 전극간에 빛을 발하게 된다. 이때의 상태가 직류방전이 시작되는 시점이다. 즉, 이때의 전압을 방전개시전압 V_s(火花전압)이라 한다.

이 방전의 개시에 대하여, Fig. 2-5에서 처음 음(-)의 전압이 인가되고 있는 전극의 표면(음극면)에 전자가 1개 있다고 하면, 이 전자는 전극간의 전압에 의해 양극으로 향해 가속되고, 전자에너지가 어느 값 이상으로 기체분자

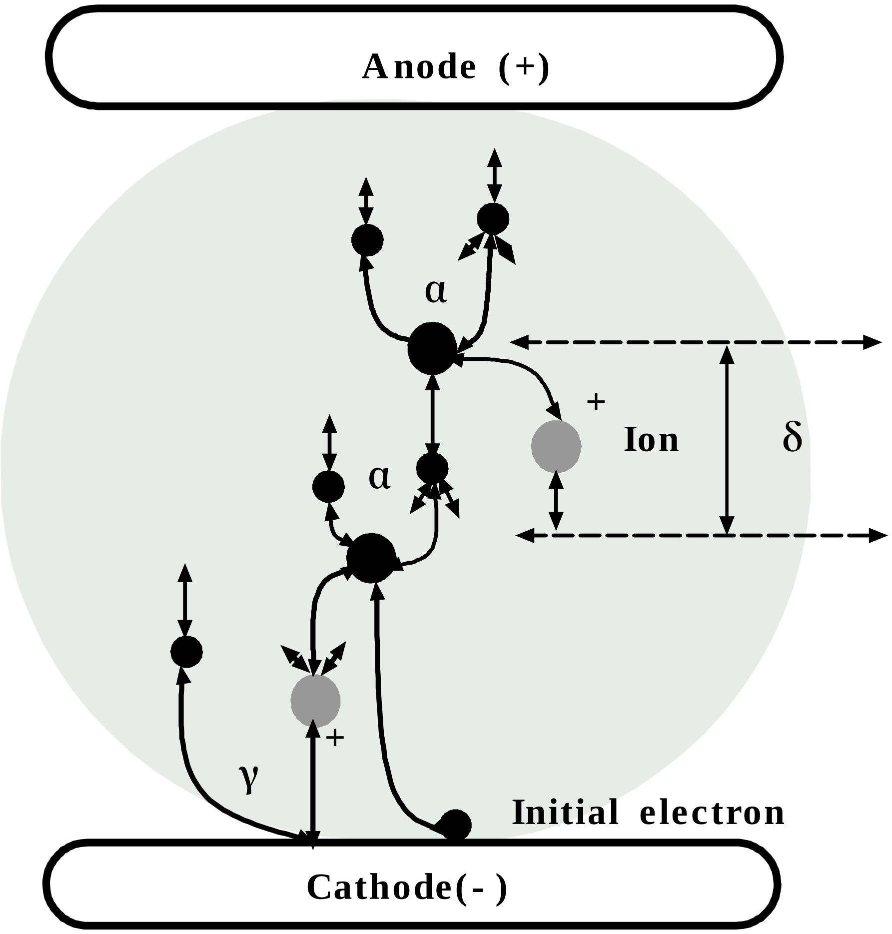


Fig. 2-5 Schematic diagram of the initial discharge and continue discharge.

와 충돌하여 기체 분자를 이온과 전자로 전리시킨다. 음극면에 나타낸 1개의 전자가 δ만큼 양극의 방향으로 진행하여 매번 충돌전리를 일으키고, 전자의 수가 1번 충돌 할 때마다 2배로 증가되는 모양을 나타내고 있다. 실제에는 전자의 충돌전리계수 (전자가 전계방향에 1m 진행할 때 충돌전리를 하는 회

수) a **로하고, 음극면**(x=0)**로 초기전자가** n_0**개 있다고 하면, 음극면으로 부터 거리가** x**인 곳에서 전자의 수** n**은,**

$$n = n_0 e^{ax} \qquad (2\text{-}11)$$

로 지수관계적으로 증가한다(a **작용**)**. 즉** Fig. 2-5**의 경우** a**는** ln2/δ**로 된다.**

일반적으로 전자보다도 질량이 무거운 이온은 전자에 비교하여 천천히 음극으로 향한다. 이 이온은 전압에 의해 가속되어 음극면에 충돌하고, 2**차전자를 방출시킨다.** 1**개의 이온이 음극면에 충돌할때 방출되는** 2**차전자의 평균수를** γ(2**차 전자방출계수**)**로 나타낸다.** γ**는 음극재료, 이온의 종류, 전계강도에 의존한다. 이 전자가 다른 이온과 충돌을 반복하여 충돌전리현상을 일으킨다**(γ**작용**) **. 이와 같은 상태가 되면, 외계**(**外界**)**에 의한 전자의 생성이 없어도 자연히 방전이 연속되어지기 때문에 이 방전 상태를 자속방전이라한다. 자속방전은 전자와 기체분자의 지수관계적인 충돌전리작용과 이온이 음극면에 충돌하는 것에 의해 발생하는** 2**차전자방출에 의해 유지된다. 음극면** (x=0)**에 초기전자가** n_0**개 있고, 양극에 도달하는 전자의 수를** n**으로 하면,**

$$n = n_0 e^{ax} / [1 - \gamma(1 - e^{ax})] \qquad (2\text{-}12)$$

로 된다. 이와 같은 자속방전이 성립하기 위한 조건은 분모가 한정되어 0**에 가까워 지는 것으로** $\gamma(1 - e^{ax}) = 1$**로 된다. 이 식을 전극간전압으로 나타낸 것이 전술의** V_s(**스파크전압**)**로 된다.** V_s**는 정수** A(γ**와 전자의 평균자유행정에 의존한 량**), B(**전자의 평균자유행정과 기체의 전리 에너지에 의존한 량**)**를 이용하여,**

$$V_s = Bpd / \log(Apd) \qquad (2\text{-}13)$$

로 나타낸다.

방전현상의 발생이 양단 극에 일정한 고전압을 흘렸을 경우 진공도에 따라 변화하는 대략적인 양상을 Fig. 2-6에 보인다.

이와 같이 자속방전이 생성하고 있는 가스방전에는 플라즈마의 기초가 되는 글로우 방전이 있다. Glow Discharge은 α작용과 γ작용에 의한 자속방전에서 비교적 저압력(수천 Pa 이하), 저전류(수십 mA 수백 mA)의 안정한 방전이 생성된다. 저압력(수백 Pa 정도)의 글로우 방전의 외관은 음극과 양극 사이에 암부와 발광부가 존재한다. 음극부근에는 음극강하부라 불리는 영역인 아스톤암부, 음극 글로우, 음극암부, 음극글로우가 생성된다. 또한, 파라데이 암부를 거쳐, 양광주라 불리는 넓은 발광부가 양극부근까지 이어진다.

Fig. 2-7에 글로우 방전이 일어나고 있는 동안 두 전극사이의 위치에 따라 전위와 광발산 강도의 분포를 나타낸다. 전위는 양극부근에서 일단 상승하고, 그 후 음극에 향하여 완만하게 감소하고 더욱 음극부근에서는 급격하게 저하한다. 전계는 단위거리당 전위의 변화로 그림에 나타내는 것처럼 양광주 부분에는 약하고 균일한 전계가 존재하고, 음극부근에서는 큰 전계가 존재한다.

2) Sputtering 현상

고체나 액체는 어떠한 온도에서 높은 에너지 원자(통상 이온)로 충격시키면, 이들 원자는 충돌과정을 통하여 에너지를 얻고 표면으로부터 밖으로 튀어나온다. 이와 같이 원자가 표면으로부터 튀어나오는 것을 Sputtering이라 부른다. 이것에 대한 이론은 많은 학자들에 의해 연구 되었다. G.K. Wehner가 주장한 강체구의 충돌에 의한 운동량 변화에 대한 이론에 따르면, 다음과 같다.

입사 이온은 거의 원자와 같은 크기이므로 그것이 표면에 입사하면, 처음에는 한 개의 표면원자와 충돌한다. Sputtering 현상이 충분하게 발생되는 상

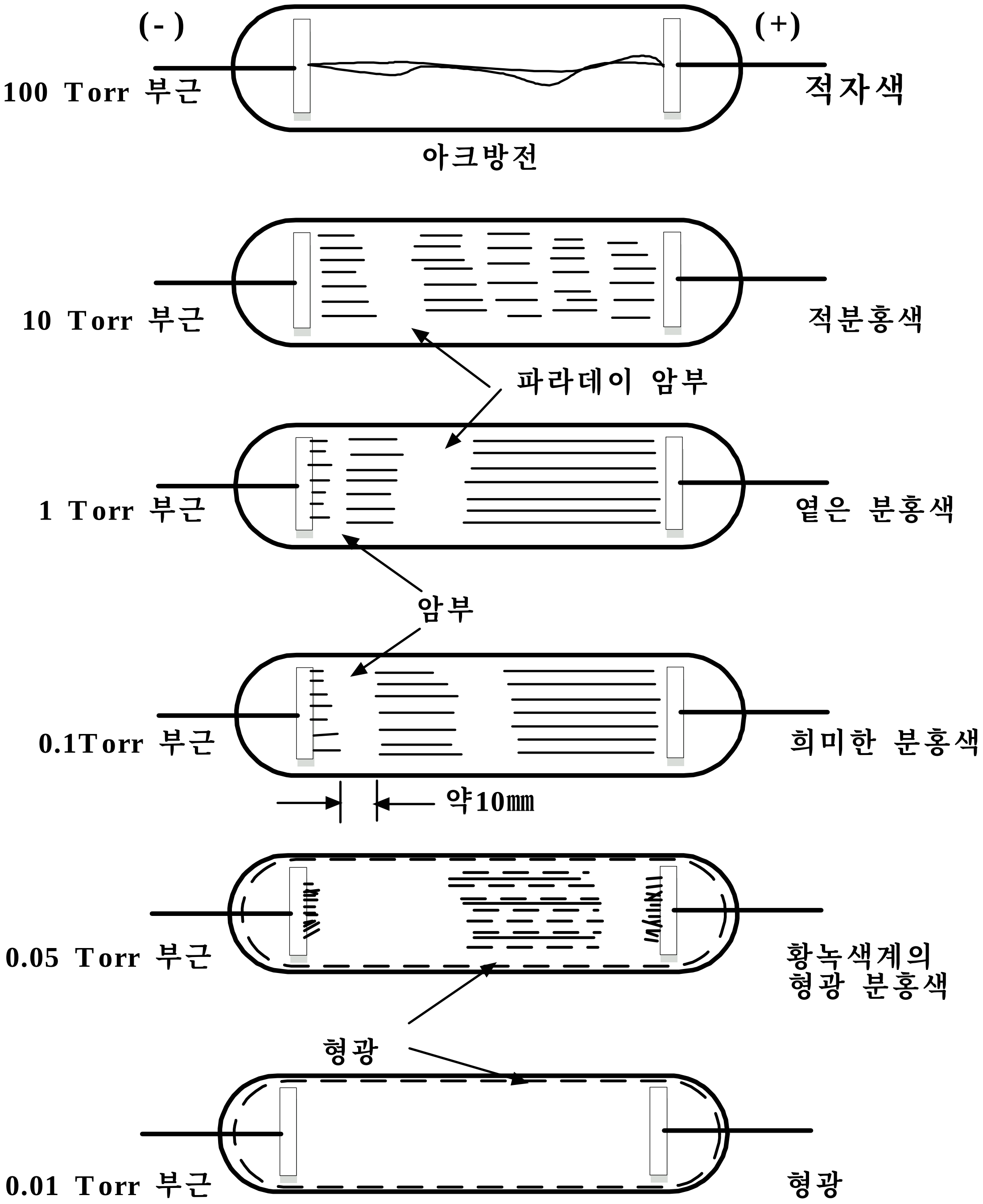


Fig. 2-6 Schematic diagram of discharge in tube according to vacuum.

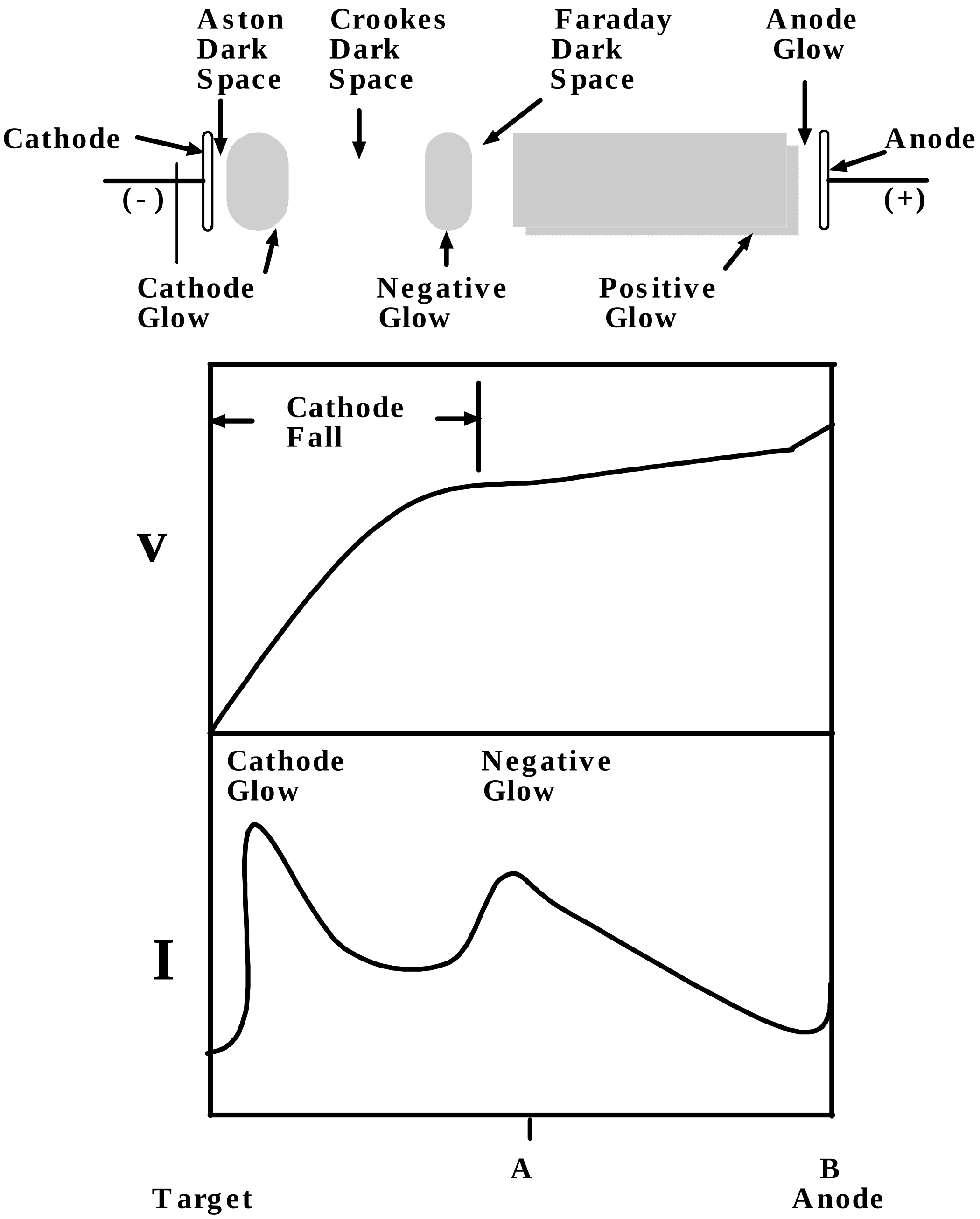


Fig. 2-7 A schematic diagram of various regions of the dc glow discharge showing the potential and optical emission intensity distribution.

태에서 입사이온과 표면원자 간의 에너지 교환은 격자에너지 혹은 격자원자의 진동에너지보다 약간 크게 된다. 이 결과, 근접한 원자들은 처음 충돌에 의해 영향 받지 않는 것으로 설명하였다.

그러나, 현재는 Wehner의 이론보다는 Sigmind의 충돌 Cascade 이론이 널이 받아들여지고 있다. Fig. 2-8는 충돌 Cascade sputtering의 모식도를 보이고 있다. 그림과 같이 Sputtering은 고속의 입사입자가 Target(가속입자가 충돌하는 표적)에 침투하여 에너지를 잃을때까지 원자와 충돌하고 어느 정도의 깊이가 되면 결국 정지한다. 입사입자의 운동에너지가 Target 원자 본래의 격자위치로부터 변위되는 것이 충분할 때 원자가 격자점에서 방출되고(Knock-on 혹은 recoil), 주변 원자와 순차적인 충돌을 거듭한다(Collision cascade). 충돌 Cascade 원자가 표면에 도달하고, 이때 원자의 운동에너지가 표면 결합에너지보다 크면, Target으로부터 떨어진다. 이것이 Sputter 원자이다.

이러한 이론에 의해 수직입사한 이온에 대한 Sputtering율은,

$$S(E) = \frac{3}{4\pi^2}\frac{\alpha\Gamma E}{U_0} \qquad E < 1\mathrm{keV} \qquad (2\text{-}14)$$

$$S(E) = 0.0420\frac{\alpha S_{n(E)}}{U_0} \qquad 1\mathrm{keV} < E < 10\mathrm{keV} \qquad (2\text{-}15)$$

로 얻을 수 있다. 여기에서 U_0는 승화열, $Sn(E)$는 고체에 들어간 투사물에 의해 단위거리당의 에너지 손실, $\Gamma = 4M_1M_2/(M_1+M_2)^2$은 완전탄성충돌에서 질량 M_1의 입자로부터 정지하고 있는 질량 M_2의 입자에 전해지는 에너지의 역할(에너지 전달계수), α는 (M_1/M_2)의 관계수이다. 이 식을 이용하여 스파타율이 타겟물질의 질량과 에너지 보존이 잘 설명된다.

일반적으로 Sputtering율은 입사물의 질량과 Target 원자, 입사 입자의 에너지, Target의 구조와 결정학적 방위, Target 물질, 충돌하는 입자의 입사

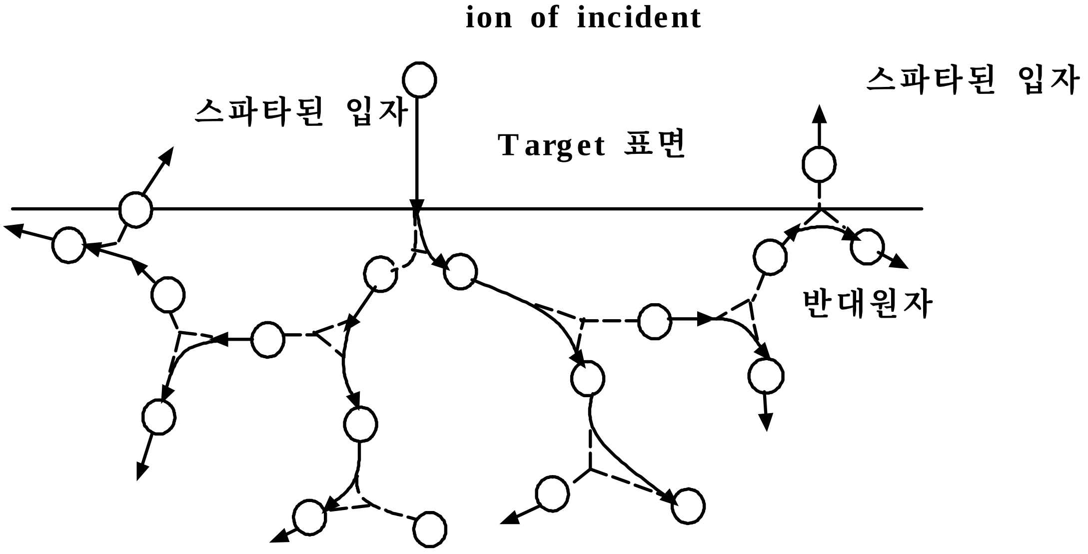


Fig. 2-8 Depiction of energetic particle bombardment effects on surface.(Cascade theory)

각도, 표면 결정구조, 가스압력등에 의존한다.

Sputtering율과 다른 중요한 요소는 Target의 침식율(R) 이다. 이 표현은 Sputtering cleaning 과 Bias sputtering 중에 Target으로부터 제거되는 물질의 량을 얻기위해 이용되어진다. 침식율은,

$$R = 62.3\frac{JYM_a}{\delta} \quad \text{Å}\,\text{min-1} \qquad (2\text{-}16)$$

J는 mA/㎠로 이온 전류밀도이고, Y는 원자당 이온의 Sputtering율이고, M_a 는 Target의 그램 원자량이며, δ은 타겟 물질의 밀도 (g/㎤)이다.

이러한 Sputtering의 원리는 가스방전(글로우 방전)중에 발생하는 공정에 매우 중요하다.

2.2.5 PLASMA 12), 19)

1) 플라즈마의 정의

플라즈마 (Plasma)라는 단어는 네온 가스등의 진공방전의 연구 과정에서 랭뮤어가 이용한 것이다. 진공방전 중의 양광주영역은 이온과 전자가 거의 같은 밀도로 분포하고, 전기적으로는 거의 중성상태이다. 이 영역은 보통 기체에는 없는 흥미 깊은 중요한 성질이 있기 때문에 플라즈마라는 새로운 명칭이 생기게 되었다. 현재 일반적으로 플라즈마는 [양의 전기를 갖는 입자와 음의 전기를 갖는 입자가 거의 동일한 밀도로 존재하고, 전체적으로는 전기적으로 거의 중성상태로 있는 입자집단]으로 정의되고 있다. 따라서, 고체, 액체, 기체의 3상태에 더하여 제4의 상태로 분류를 하고 있다. 플라즈마에는 대부분 중성입자 중에 중성입자의 일부가 전리하는 [약전리 플라즈마]와 모두 전리여 이온과 전자로 나누어진 [완전전리 플라즈마]가 있다. 박막기술에서는 약전리 플라즈마를 이용하는 것이 가장 많다.

공업적으로 이용하는 플라즈마는 불활성 기체 가스와 반응성 가스를 일정의 진공상태로 유지한 금속 혹은 유리 용기(진공용기, 챔버)내에 유도된 방전가스 플라즈마이다. 플라즈마는 용기 내에 설치한 전극 사이에 인가하는 직류전계, 고주파전력, 마이크로파 전력등에 의해 가속된 전자와 가스분자의 충돌전리를 이용하여 생성된다. 플라즈마 생성 방식에 따라 고주파 플라즈마, 마이크로파 플라즈마등으로도 불린다. 플라즈마 중에는 이온, 전자 외에 여기상태의 원자, 분자 혹은 분자의 해리에 의해 생긴 중성의 활성종(라디칼)등이 존재하고 있다. 또한 여기된 원자와 분자가 기저상태로 돌아가는 과정(순화)에서 원자고유의 발광이 생긴다. 게다가, 이온과 전자의 재결합이 플라즈마 중이나 용기 벽에서 발생한다. 플라즈마는 전리와 재결합이 평형상태로 있는 입자집단으로 있다.

2) 플라즈마의 온도

플라즈마 내에 기체분자(원자), 이온, 전자는 서로 충돌하면서 운동하고 있다. 이온과 전자는 기체분자의 열운동보다 큰 운동에너지를 전계에 의해 얻는 것이 가능하지만, 다른 입자와의 충돌에 의해 운동에너지가 교환되어 어떠한 정상상태로 된다. 이 분포를 Maxwell-Boltzmann 분포라 하고, 정상상태에서는 평균 운동에너지에서 온도(전자온도, 이온온도, 기체온도)를 정의하는 것이 가능하다. 즉, 이온과 다른 입자(원자, 분자)와의 탄성충돌에 의한 운동에너지의 교환이 크게 되고, 전자와 다른 무거운 입자(원자, 분자, 이온)의 탄성충돌에 의한 운동에너지의 교환은 작아진다. 따라서 단위시간당의 충돌회수가 작은 경우(저압력)에는 정상상태에 있기때문에 전자의 평균운동에너지는 높게 얻어지고, 다른 무거운 입자의 평균운동에너지와 일치한다. 즉, 전자와 이온 온도와 기체분자와의 사이에 열적인 평균이 성립하지 않는 상태의 플라즈마를 [비열평균 플라즈마]라 불린다. 이 플라즈마는 전자온도(T_e) ≫ 이온온도 (T_i) 기체온도 (T_n)의 상태이고, 기체온도가 저온(실온정도)이기 때문에, [저온플라즈마]라고도 부른다. 공업적으로 이용되는 대부분의 플라즈마는 이와 같이 비열평형 플라즈마(저온 플라즈마)이다. 플라즈마 중의 전자와 이온의 온도는 평균 운동에너지 (k_BT)로 나타내는 것이 많고, 그 단위는 eV가 이용된다. 온도의 단위 (K)와의 대응관계는,

$$1eV = 1.602\times10^{-19}/1.38066\times10^{-23}(J/K) = 11600K \qquad (2\text{-}17)$$

로 일반화 되어있다. 박막기술에서 이용되는 플라즈마의 전자온도는 수 10eV 정도로 있다.

압력을 높게 하면(아크방전), 단위시간당의 충돌회수가 많게되고, 전자와 다른 무거운 입자 사이에서도 운동에너지가 충분하게 교환 되어, 전자온도와 기체온도, 이온온도가 거의 동등한[열평형 플라즈마]의 상대로 된다.

3) 플라즈마의 전위

플라즈마는 중성입자만으로 된 전자·이온처럼 하전입자를 함유한 입자집단이다. 그러나 플라즈마 전체의 전하는 중성이기 때문에, 플라즈마중의 전하를 움직일 때 필요한 것은 거시적으로 보면 0이다. 즉 플라즈마 중의 전위 (Plasma potential : V_p)는 일정하다. 이 V_p를 결정하기 위해서는 플라즈마와 전위의 기준이 되는 물체와의 관계가 어떻게 되어있는가가 중요하다.

4) 플라즈마 효과

플라즈마 내의 이온은 물질고유의 성질과 함께 운동에너지, 운동량, 전하를 기판에 가속시킨다. 따라서 막형성을 행하는 이온이 갖는 운동에너지는 막형성의 초기단계에서 핵생성, 핵성장, 핵의 응집작용을 촉진하는 효과가 있다. 어느 정도까지 가속전압을 증가하면, 기판상에서 핵밀도가 증가하는 효과가 크게 된다. 또한, 이온 운동에너지의 효과로써 Sputter효과 (표면청정효과, 에칭효과, 부착력증가와 결정성, 배향성, 몰폴로지의 변화개선)로 물리증착 (0.1 0.5eV)이나 화학적흡착(1 8eV)이 되는 표면에 적당한 입사 에너지를 선정하여 표면의 손상을 적게하고 청정화하는 것이 가능하다. 이와 같은 적당한 이온 충돌은 결정핵생성, 성장을 촉진하고, 막생성의 초기단계에 효과적으로 작용한다. 즉, 핵생성과 성장에 주는 효과(핵생성, 핵성장, 핵의 응집, 성장 배향성, 몰포로지)로써 이온주입효과가 있고, 가열효과(결정배향성, 몰포로지, 화학반응의 촉진, 확산성)로는 이동효과(표면이동, 확산효과, 결정성 효과)가 가능하게 된다. 이온의 효과로는 화학반응의 촉진(산화막, 질화막, 탄화막, 붕화막, 실리사이드막등, 반응성, 성막의 저온화)등이 있고, 높은 전자 온도의 효과는 약한 표면에서 전자효과에 의해 반응, 석출, 막 제작에 양극의 효과가 있다.

2.3 PVD법에 의한 박막의 형성 및 결정배향성과 몰포로지의 특성

박막의 Morphology와 결정배향성은 그 막의 제반특성과 매우 밀접한 관계를 갖고 있다. 따라서 얻고자 하는 특성의 박막을 제작하기 위해서는 막의 Morphology와 결정배향성의 형성과정을 잘 이해하고, 이에 따라 막의 제작시에 각종의 Parameter의 변화를 고려해야한다.

일반적으로 PVD법에 의해 제작될 때 막의 변화에 영향을 주는 인자로는 기판과 박막의 조합성, 형성시 기판의 온도, 증착속도, 잔류 기체의 종류, 압력등이 있다.

2.3.1 박막의 형성

박막의 형성과정은 3가지 단계 즉, (1) 기체상태의 형성 (2) 증발원으로부터 발생한 기체의 기판에 이동 (3) 기판에 박막의 성장으로 나누어진다. Fig. 2-9에 박막형성과정의 3단계를 도식적으로 나타내고 있다.19), 20) 기판에 도달한 원자와 이온은 기판 표면에서 평균채류시간 동안 표면확산(Surface diffusion) 혹은 표면이동(Surface migration)을 하며 움직이고, 일부는 다시 분위기로 재증발되거나 한다. 기판 표면에 머무르는 동안 원자나 이온은 다른 원자 혹은 원자집단과 충돌, 합체(Coalescence)하여 막이 성장 축적된다. 박막의 초기형성과정은 다음의 3가지 기본형으로 분류된다.22)

(1) Volmer - Weber 형

기판상에 여러개의 원자나 이온이 모여 핵(核)으로 성장하고, 점점 많은 원자나 이온이 모여 서로 접촉, 융합하여 곧바로 연속적인 막으로 성장한다. 형성초기 막의 결정성은 3차원 핵으로 성장하여 3차원 핵생성이라고도 한다. 대부분의 증착막은 이 양식으로 박막이 형성된다. 증착원자와 기판원자 보다 증착원자끼리의 상호작용이 강한 경우 이 성장양식을 취하게 된다.

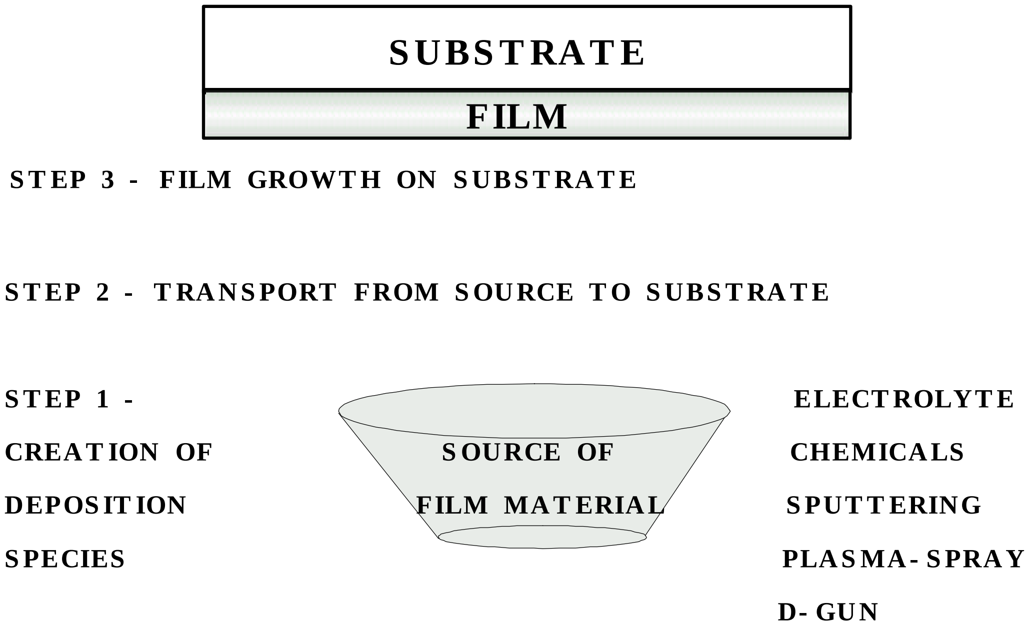
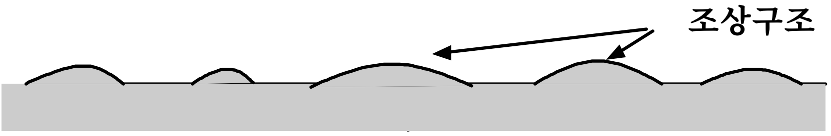
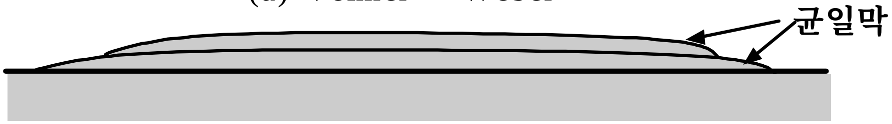


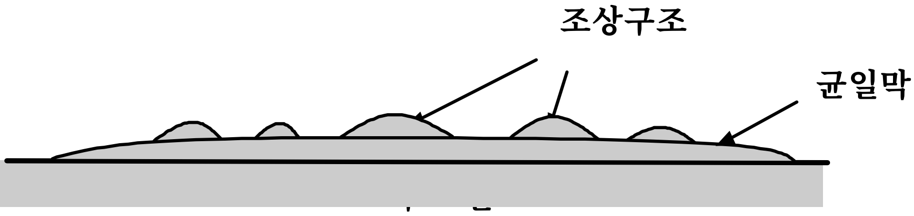
Fig. 2.9 Schematic illustration of three steps in deposition process.



(a) Volmer - Weber



(b) Frank - van der Merwe



(c) Stranski - Krastanov

Fig. 2-10 Schematic diagram of 3 types growth on thin films.

(2) Frank - Van der Merwe 형

초기부터 단원자층의 막이 형성되고, 단원자층이 여러층 중첩되어 형성된다. 이 형성 양식은 기판과 증착원자간의 상호작용이 강한 경우에 일어나기 쉽다. 따라서, 금속 기판위에 금속과 반도체 기판위에 반도체의 에피탁시얼 성장의 경우에 이 성장 형식으로 형성된다.

(3) Stranski - Krastanov 형

초기에 증발원으로부터 이동해온 원자나 이온이 동시에 기판 표면에 단원자층(2차원)을 형성하고, 그 위에 3차원적으로 핵이 성장하여 연속막으로 형성된다.

Fig. 2-10에 초기 박막형성의 형태에 대한 3가지 모델을 나타내고 있다. 이와 같은 3가지 모델은 박막의 형성과정과 박막의 몰포로지 및 결정배향성을 종합적으로 설명하는 것은 불가능하다.

진공증착 박막의 몰포로지에 대하여는 1960년 소련의 M&D23) (Movchand and Demchishin)가 최초로 Structure Zone Model을 제안한 것이 가장 유명하다. Fig. 2-11는 M&D에 의해 제안된 Ti, Ni, W, ZrO_2, Al_2O_3의 기판 온도에 따라 몰포로지에 미치는 영향에 대하여 나타낸 것이다. 각각의 영역은 특유의 구조와 물리적인 특성을 갖고 있다. Zone 1은 $Ts/Tm<0.3$ 으로 기판온도가 낮은 경우는 비정질의 Amorphous 구조를 나타내고, 이보다 기판의 온도가 약간 올라가면 미세한 결정을 갖지만, 막의 미세구조는 거칠어지고, 밀도가 낮게 되어 거품처럼 보인다.(Ts: 기판 온도, Tm: 재료의 융점) 기판온도가 임계온도 T1를 넘어 $0.3<Ts/Tm<0.5$인 Zone 2에서 증착막의 구조는 치밀하게 되고, 기판의 온도가 상승함에 따라 주상(柱狀)의 굵기는 점차 크게 된다. 막의 미세표면은 평활하고, 구조는 다결정이며 이 결정의 하나하나가 주상으로 한 방향으로 같다는 특징을 갖는다. 기판온도가 임계온도 T2를

초과하면, Ts/Tm>0.5인 Zone 3에서 증착막은 조대한 결정입으로 발달하고, 구조도 수지상(dendrite)으로 된다. 이와 같이 막구조를 변화시키는 임계온도 T1, T2는 금속박막의 경우 각각 금속 융점의 30%와 45%로 된다고 보고되는 것이 많다. 산화막의 경우 T1은 26%로 보고되고 있다.

Sputtering 기술이 개발됨에 따라 증착압력이 비교적 높은 영역에서 압력 인자의 영향도 고려해야하는 것이 필요하게 되었다. D & M의 Structure Zone Model에서 고려한 기판의 온도와 함께 Sputter 가스 압력의 관계를 고려한 Model이 후에 Thornton에 의해 제안되어, Sputtering법에 의한 피막에 적용되었다. 이 모델은 Sputtering법에 의해 제작된 Ti, Cr, Fe, Cu, Mo와 Al합금막의 결과를 기초로 한 것이다. Fig. 2-12에 Thornton24), 25)이 주장한 Structure Zone Model을 나타내고 있다. 이 모델은 임계온도 T1과 T2 사이에 천이영역의 온도 T을 삽입하여 설명하였다. 기판온도가 낮고 가스압력이 높은 경우에 형성되는 Zone 1은 증착압력이 너무 높아 증착하려는 원자들 사이에 서로 충돌하고 산란되어 비스듬한 방향에서 원자들이 증착이 된다. 이 영역의 미세구조는 일반적으로 Dom 형태의 표면을 갖는 Taper 결정구조를 형성하고, Void를 포함하는 경계로 나누어지고, 각 경계는 증착표면과 수직 방향으로 된다. 또한 결정의 크기는 작은 결정질(Crystalline) 혹은 비정질(Amorphous) 구조를 형성한다.

천이 구조를 갖는 Zone T의 미세구조는 수지상의 결정입을 갖는다. 결정입의 크기가 작고 구별하기 힘든 것은 Zone 1의 미세구조와 비슷하다. 영역 T의 온도 변화는 기판의 표면이 거칠거나 초기 핵생성으로 거칠어진 표면상태를 극복할 수 있을 정도로 표면확산이 활발하게 일어나는 온도 영역이어야 한다.

Zone 2의 온도 영역은 성장과정 중에 흡착된 원자들의 표면확산이 활발하

게 일어나는 T/Tm>0.3에서 나타난다. 이 영역의 미세조직은 주상정으로 되고, 전이(Dislocation)는 경계 주변에 존재한다. 결정의 크기는 T/Tm가 증가할수록 증가하게 된다.

Zone 3은 재결정화된 결정구조이다. 미세조직은 크기가 큰 Columnar 조직을 나타내거나, 등방의 입도조직(Equiaxed grain)을 형성 할 수도 있다. 이 영역의 미세조직을 형성하기 위해서는 흡착된 원자들의 표면확산이 활발하고, 이미 형성된 막의 내부확산(Bulk diffusion)이 활발하게 일어나는 온도 영역이어야 한다. 이와 같이 막의 구조변화는 증착입자가 기판표면에서 일으키는 확산 즉 원자의 이동도에 의해 설명된다.

이들 모델은 간단하고 명료하기 때문에 증착막의 몰포로지를 분류하기위해 잘 이용된다. 그리고 Messier26), 27)은 Thornton이 주장한 모델에 막의 두께에 대한 영향을 고려하여 변화되는 몰포로지를 기판의 온도 Tsub < 0.5Tm의 조건으로 제작한 막에 대하여 모델을 발표했다. Fig. 2-13에 이 모델을 나타낸다.

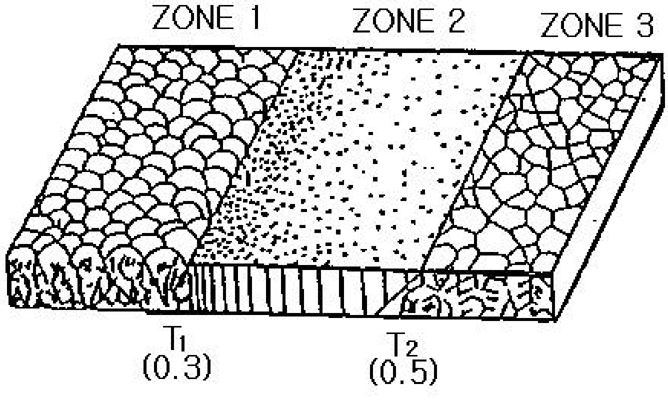


Fig. 2-11 Schematic representation of the influence of substrate temperature on structure zone model.
(By B.A. Movchan - A.V. Demchishin)

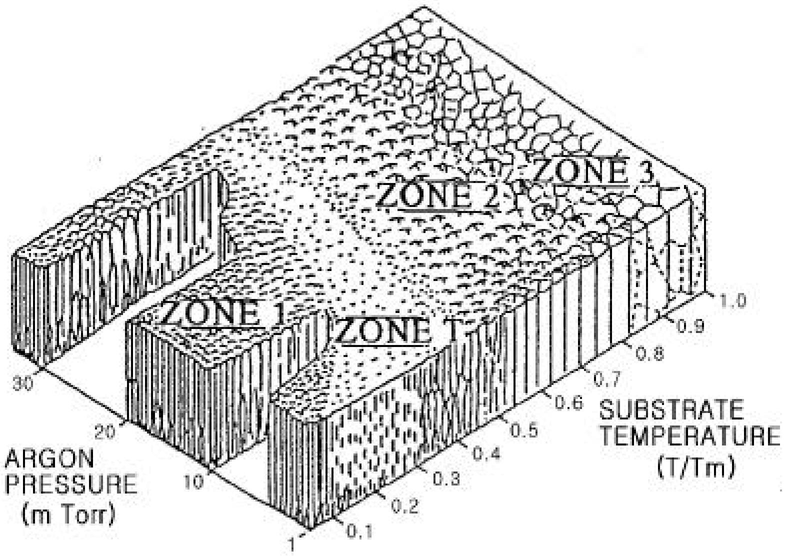


Fig. 2-12 The three-dimension zone structure model of Thonton showing the relation between film microstructure substrate temperature and pressure during film deposition.

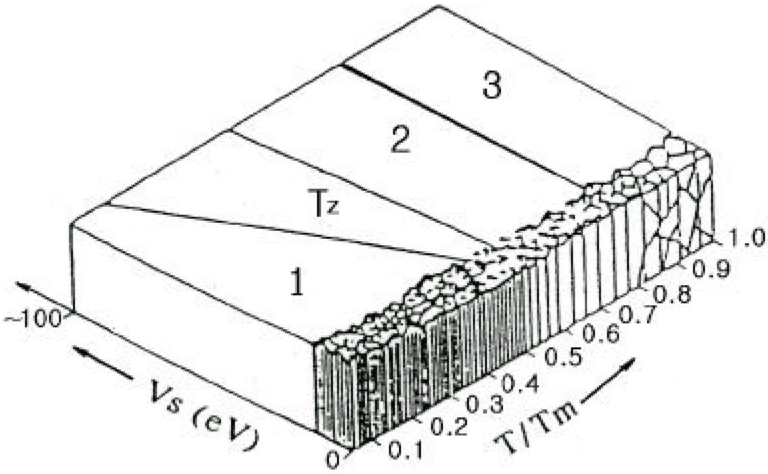


Fig. 2-13 The three-dimension zone structure model of R. Messier showing the relation between substrate temperature and film thickness during film deposition.

2.3.2 박막의 결정배향성에 대한 영향[28]

PVD법 중 진공증착법 및 이온플레이팅의 두 종류의 박막제작법을 이용하여 Cr(BCC), Ti (HCP), Si(Diamond)의 박막을 제작하였을때 박막의 제작조건 중 기판온도, 이온 Bombardment 조건, 이온화 전류등 제작조건을 거의 일정하게 유지하고 가스압과 바이어스전압에 따른 결정배향성의 변화에 대하여 조사한 것이다.

(1) 가스압에 의한 영향

아르곤 가스압에 의한 영향을 조사하기위해 기판온도와 증착율을 일정하게 유지하고 금속박막을 이온플레이팅법으로 제작하였을 때 결정배향성의 변화에 대한 고찰을 살펴본 보고에 의하면, 각각의 금속막을 제작한 XRD 결과 가스압(Ar)이 높은 경우와 가스압이 상대적으로 낮은 경우 즉 압력이 낮은 경우에 제작된 막의 결정면의 성장이 달라지고 일정한 변화 양식을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 결정면의 배향을 가스압과 상관관계를 나타내고 있다. Fig. 2-14는 Ar 가스압의 변화에 따라 이온플레이팅법에 의해 제작된 Cr 박막의 X선회절도를 보이고 있다.

(2) 바이어스 전압에 의한 영향

박막의 결정배향성은 이온플레이팅의 경우, Ar 가스압에 의해서만 변화되는 것은 아니고, 바이어스 전압의 영향에 의해서도 결정배향성이 변화한다. 가스압, 기판온도, 증착속도는 일정한 조건으로 박막을 제작하고 결정배향성을 조사했을 때, 바이어스 전압이 낮은 경우와 높은 경우에 상대 강도값이 현저한 차이를 나타내는 것을 알 수 있다. Fig. 2-15은 바이어스 전압에 따라 제작된 Cr 박막의 X-ray 회절 결과를 보인다.

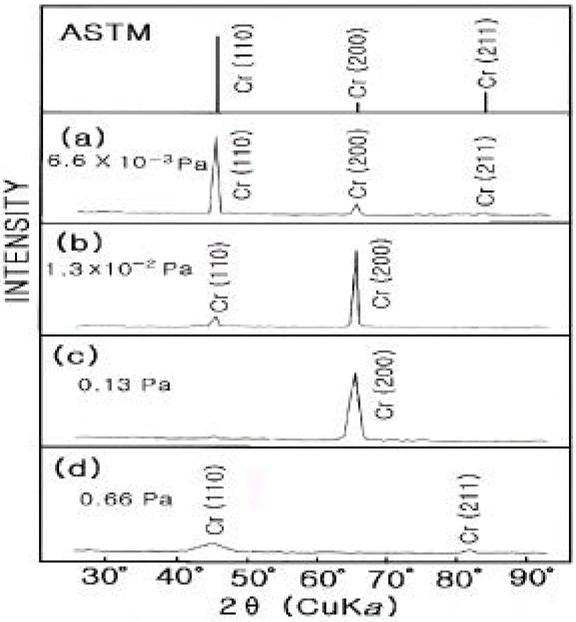


Fig. 2-14 X-ray diffraction patterns of Cr films deposited at various Ar gas pressures by Ion plating. (Bias V.: -1Kv)

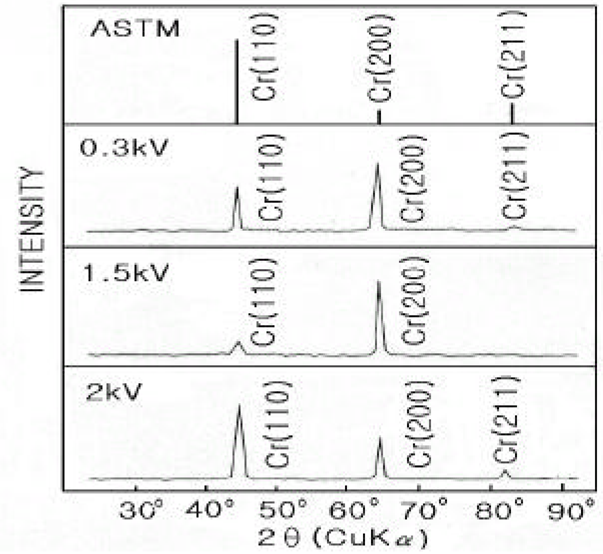


Fig. 2-15 X-ray diffraction patterns of Cr films deposited at various bias voltages by Ion plating. (Ar gas pressure: 1.3×10-2 Pa)

2.3.3 박막의 Morphology 대한 영향28)

(1) 가스압에 의한 영향

일반적으로 Ar 가스압에 의하여 박막의 몰포로지가 달라지며, Ar 가스압에 따른 결정배향성 변화의 XRD pattern과 일치하는 것을 알 수 있다. 예를 들면, $1.3\times10^{-2}Pa$과 $0.13Pa$에서 제작한 Cr의 박막은 (200)의 배향성을 나타내지만, 이들 박막의 표면 몰포로지의 변화는 정방형의 결정입을 나타낸다. Ar 가스압이 낮은 경우, Cr 박막은 주상정을 나타내지만, Ar의 가스압이 증가함에 따라 주상정의 기둥이 작게되고, 표면의 결정 크기도 작게 되었다. Ar 가스압이 가장 높은 조건에서는 박막의 몰포로지는 주상조직으로부터 잎상조직으로 변화했고, XRD pattern은 아몰퍼스에 가까운 미결정으로 보여진다.

(2) 바이어스 전압에 의한 영향

기판의 온도는 250℃, 증착속도 0.1㎛/min의 조건으로 이온플레이팅에 의해 제작된 Cr 박막의 경우, 바이어스 전압이 낮은 경우에는 주상조직이 선명하지 않고, 전압이 높아짐에 따라 박막의 결정배향성은 (200)면에서 (110)면으로 변화된다. (200)면의 배향성을 나타내는 박막의 표면형태는 정방형으로 된다. 또한 이때 제작된 막은 결정 배향성과 함께 막의 Morphology도 변화된다.

2.3.4 박막의 결정배향성과 몰포로지의 형성에 영향하는 흡착효과

2.3.2 항에서 살펴 본 바와 같이 박막의 결정배향성과 몰포로지의 형성에 영향을 주는 인자는 Ar 가스압과 바이어스 전압이 있다. 이외에 박막을 제작할 때 제작조건에 따라 결정배향성과 몰포로지가 변화하는 요소들을 살펴볼 필요가 있다.

(1) 잔류 가스

앞서 설명한 것과 같이, 성장막의 몰포로지 변화는 증착원자의 열에너지에 의한 원자 이동도 혹은 과포화도에 의하여 설명 될 수 있다. 그러나, 이것만으로는 불충분하다. 일반적으로 PVD법으로 박막을 제작할 때, 실험용기내를 진공으로 배기하고, 증착을 행하지만, 용기내를 고진공으로 배기 할지라도 잔류가스를 완전하게 배기하는 것은 불가능하다. 이와 같이 잔류가스에 의한 영향을 전혀 무시 할 수 없다. 진공용기 내의 기판표면에는 진공중 중성입자인 가스 원자와 분자로부터 충돌빈도는 약 4×1020 particles/㎠·s·Torr로 알려져 있다. 문헌상의 Sputtering법의 증착속도는 1015 particles/㎠·s 이고, 진공증착법의 증착속도는 (5 10)×1020particles/㎠·s이다. 만약, 실험용기내의 가스압이 1×10-5Torr라면, 기판에 충돌하는 가스입자가 도달할 확율은 성장박막의 원자와 거의 같은 정도로 된다. PVD법에 의한 박막 제작에서 가스압은 일반적으로 10^{-6} $10^{-3}Torr$의 범위이다.

또한, 스파타링과 이온플레이팅법에서는 실험중에 Ar 가스를 도입하기 때문에 증착기판의 표면에는 증착물의 원자와 이온 이외에 Ar 가스의 원자와 이온도 흡착 혹은 혼입한다. 이와 같은 가스입자는 박막의 성장과정에서 그의 결정배향성과 몰포로지에 영향을 준다. 게다가 반응성 PVD의 경우는, 충분히 활성화되지 않는 반응성 가스가 성장막 표면에서 흡착 인히비타로 역할을 하는 것으로 생각된다. 따라서, 박막의 몰포로지와 결정배향성을 설명하는 경우 증착원자와 이온의 열에너지에 의한 원자이동도만이 아닌 성장막 표면의 흡착 인히비션도 고려해야만한다.

(2) 기판의 결정방위

일반적으로 박막의 결정학적 배향성은 우선 기판 자신의 결정방위에 영향을 받는다. 그러나, 다결정의 기판을 이용하는 경우, 박막의 결정 배향성은

기판의 영향은 물론 제작조건에 의해 결정된다. 기판 재료가 다결정이기때문에 기판 표면결정입의 결정방위는 다양하다. 따라서, 기판표면에 초기 형성된 핵도 여러 가지 결정방위를 갖고있다고 생각된다. 따라서 박막의 결정배향성과 몰포로지는 결정핵이 어떻게 성장하는가에 의해 좌우된다. 단, 여기에서는 증착원자가 기판표면에서 확산이 가능하고, 과포화도가 비교적으로 낮은 조건이 필요하다. 확산이 가능하지 않은 경우(기판온도가 대단히 낮을 때)와, 과포화온도가 높은 경우 (증착속도가 빠를 때)에는 증착물은 기판표면에서 결정으로 성장이 가능하지 않고, 미세결정과 아몰퍼스로 되기쉽다. 또한 기판온도가 낮다면 증착원자는 확산하기 어렵기 때문에 결정면에 의한 성장속도의 차이가 작다. 이 때문에 박막은 특정의 배향을 하는것에 의해 다결정으로 되기쉽다.

(3) 표면에너지

확산이 가능한 조건에서, 결정핵의 성장은 결정면 표면에너지의 이방성에 의해 결정면의 성장속도가 다르다고 생각된다. 표면 에너지가 높은 결정면이 불안정한 결정면으로 단위면적당 결합의 수가 많기 때문에 원자를 흡착하는 능력이 크다고 생각된다. 일반적으로 표면 에너지 γ가 큰 표면의 성장속도는 빠르고, 표면 에너지가 작은 면의 성장속도는 상대적으로 작다. 그러나, 흡착 인히비터가 표면 에너지가 높은 결정면에 흡착하기 쉽게 된다. 따라서, 생성막의 결정배향성과 몰포로지를 이해하기위해, 표면 에너지의 결정면에 의한 이방성을 알아둘 필요가 있다. 결정면의 표면 에너지를 정확하게 계산하는 것은 대단히 어렵지만, 근사적인 계산법으로 다음과 같은 방법이 있다.

$$\gamma = \frac{pU_c}{zN\Delta S} \qquad (2\text{-}18)$$

또한,

$$\gamma = \frac{p\varepsilon}{2\Delta S} \qquad (2\text{-}19)$$

로된다. 여기에 p는 결정이 어떠한 면에서 두 개로 잘라질 때, 그 결정면 위에 있는 원자의 1개당 갈라지는 최근접 원자간의 결합의 수, ε는 최근접원자간의 결합 에너지, ΔS는 그 결정면에 한 원자당의 표면적, Uc는 응집 에너지이다. γ는 결정의 종류에 의해 p/z와 ΔS가 다르기 때문에 결정면에 의한 이방성이 발생된다.

(4) 흡착 인히비션에 의한 고찰

어떠한 박막의 경우도 가스압이 낮을 때, 표면 에너지가 작은 안정한 결정면의 배향성을 나타내고 있다. 그러나, 가스압이 증가하면, 표면에너지가 큰 결정면의 상대강도가 증가했다. 더욱 가스압을 높이면, 어떠한 박막도 X선 회절에서는 평평함이 일어나고, 미세결정과 아몰퍼스로 된다. 또한, 박막은 가스압이 증가함에 따라 주상조직으로로부터 입상으로 변한다. 이와 같은 결정 배향성의 변화에 대하여 흡착 인히비션의 관점에서 고려하면, 다음과 같이 된다.

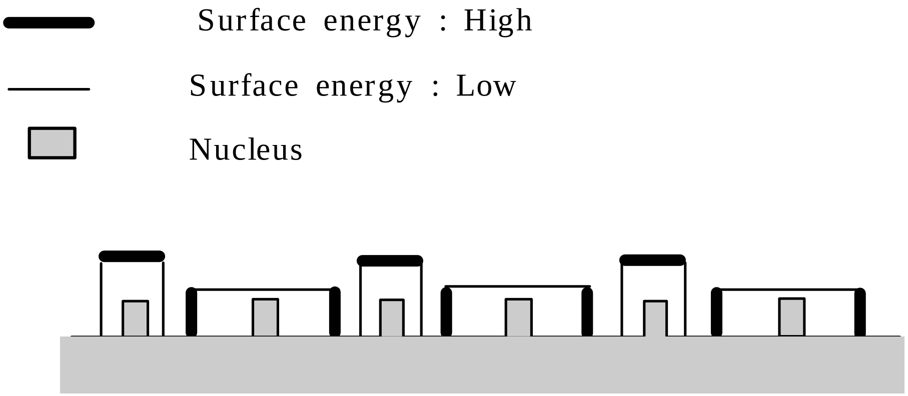
Fig. 2-16은 흡착 인히비션에 의한 박막의 결정배향성과 결정성장방향의 변화를 나타낸 것이다. 진공도가 높고, 가스압이 낮은 경우 증착원자 이외의 흡착 인히비타(가스 원자와 분자)가 거의 없는 상태에서 표면에너지가 큰 결정면은 표면 에너지가 작은 결정면 보다 성장하기 쉽다. 이 때문에 Fig.2-16(a)에 나타내는 것 처럼, 표면에너지가 작은 결정면의 박막표면의 면적 점유율이 크게 된다. 따라서, X선 회절에서는 표면에너지가 작은 면 상대강도는 크게 되고, 박막은 그 결정면의 배향성을 나타낸다. 결정핵이 기판과 평행한 방향의 성장은 그밖의 결정핵에 충돌할때까지 성장하고, 다른 결정핵에 충돌한 시점에서 이 방향의 성장은 멈춘다. 흡착 인히비타가 거의 없고 원자 이동도 양호한 경우에 결정은 기판에 수직방향으로 부드럽게 성장 가

능하기 때문에 확실한 주상정이 가능하고, 결정의 형태도 뚜렷하다. 물론, 주상정과 주상정이 혼합되어 더욱 굵게 되는 것도 있다. 이것은 표면에너지가 작게되기 때문에 보다 안정한 성장이 가능하기 때문이다.

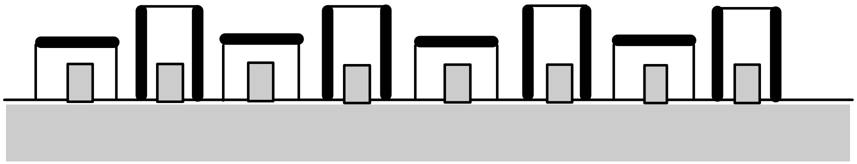
다음에 성장박막표면에 있어 흡착 인히비타가 증가하면 (예를들어, 가스압이 높은 경우), 흡착 인히비타는 표면에너지가 큰 결정면에 우선적으로 흡착한다. 또한 흡착 인히비타는 표면에너지가 큰 결정면에서의 체류시간이 표면에너지가 작은 결정면 보다 길다고 생각된다. 이 때문에 Fig2-16(b)에 나타내는 것처럼, 표면에너지가 큰 결정면의 성장속도는 표면에너지가 작은 결정면에 의해 상대적으로 지연된다. 따라서 이 경우, 박막의 표면에 있어 표면에너지가 큰 결정면의 면적점유율은 상대적으로 크게 되고, X선 회절에서는 표면에너지가 큰 결정면의 상대강도가 크게 되고, 그 결정면의 배향성을 나타내게 된다. 흡착 인히비타가 많기 때문에 일반적으로 결정은 부드러운 성장이 불가능하게 되고, 주상조직이 어렵고, 수지상으로 되는 것이 많다. 흡착 인히비타가 더욱 증가하면, 표면 에너지의 큰 결정면에서 더욱 성장하고, 표면 에너지가 작은 결정면에서도 흡착 인히비타가 증가하기 때문에 Fig. 2-16(c)에 나타내는 것과 같이 모든 결정면이 성장하기 어렵게 되고, 결정핵의 성장속도가 지연된다. 이러한 경우 핵이 성장하는 것에 의해 새로운 핵을 만드는 방법이 유리하기 때문에 새로운 핵이 점차 형성하여 핵밀도가 증가한다. 따라서 박막은 미립결정과 아몰퍼스적인 미결정으로되고, X선 회절 피크도 날카로운 것은 없고, 평평한 것으로 된다. 물론, 박막의 결정배향성은 나타내지 않는다.

(5) 결정배향성의 변화

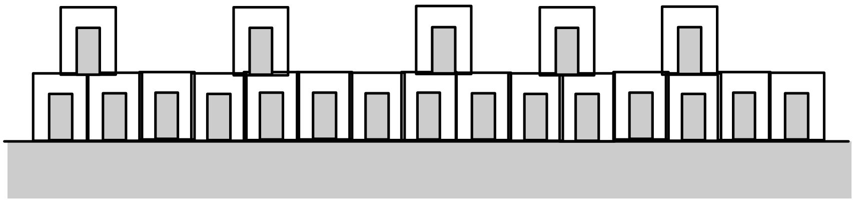
박막의 결정배향성의 변화에 대하여, 금속 Cr을 예로 구체적으로 설명하면 Fig. 2-17과 같이 된다. 진공도가 높을(가스압이 낮은)때, 성장막의 표면에



(a) Non - adsorption



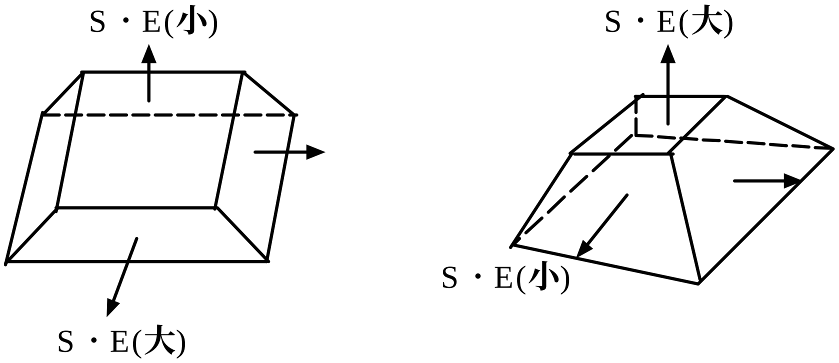
(b) Partial adsorption



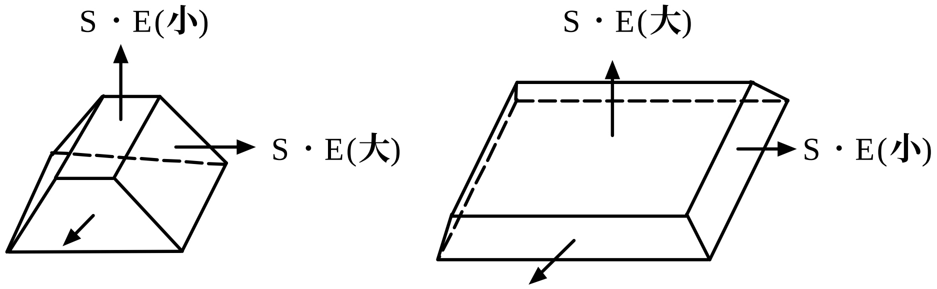
(c) Total adsorption

Fig. 2-16 Schematic of change on crystal orientation and crystal growth direction of adsorption inhibitor model.

S・E(大) : High Surface Energy
S・E(小) : Low Surface Energy



(a) Non adsorption



(b) Partial adsorption

Fig. 2-17 Schematic diagram of change on crystal orentation.

너지가 큰면의 성장속도가 표면에너지가 작은면 보다 빠르게 성장하여, 결과적으로 성장박막의 표면에 있는 S・E(小)면의 면적 점유율이 크게 된다. 박막의 표면에 있는 S・E(小)면의 면적 점유율이 크게 되면, S・E(小)면의 회절 피크의 상대강도는 강하게 된다. Ar 가스를 도입하면, 성장박막 표면에 있어 흡착 인히비터가 증가한다. 이 경우 흡착 인히비타가 표면에너지가 큰면에 우선적으로 흡착한다. 또한 흡착 인히비타가 표면에너지가 큰면에서 채

류하는 시간이 표면에너지가 작은 결정면 보다 큰 것으로 생각된다. 이 때문에 표면 에너지가 큰면의 성장속도는 표면 에너지가 작은 면 보다 상대적으로 지연된다. 따라서, Fig. 2-17(b)에 나타내는 것처럼 성장막 표면에 있는 S・E(大)면의 면적 점유율이 상대적으로 증가하는 것으로 된다. 따라서 S・E(大)면의 상대강도가 증가하게 된다. Ar 가스압을 더욱 높이면, 모든 결정면의 성장은 흡착 인히비타에 의해 방해된다. 핵의 성장속도가 지연되는 반면, 핵생성 밀도는 증가한다. 박막은 미세한 입상정 조직으로 되고, 배향성을 나타내게 된다.

(6) 이온 Bombardment

바이어스 전압은 가스압과 같은 양상으로 박막의 결정배향성과 몰포로지에 영향을 준다. 박막을 증착 할 때 기판에 바이어스 전압을 인가하면, 이온화된 금속과 가스 이온이 가속되어 높은 운동에너지를 갖고 기판에 도착한다. 더욱 바이어스 전압을 인가하면 기판 표면에 이온 Bombardment가 일어난다. 이온 Bombardment의 효과는 다음과 같다.

(a) 스파타링 효과
(b) 이온 주입 효과
(c) 이동(Migration)효과
(d) 표면 가열 효과
(e) 핵형성의 촉진 효과

이외 (a)의 스파타링 효과는 이온 충격(Ion impact)에 의해 기판 표면과 성장 박막 표면의 불순물과 흡착 가스원자(분자)의 탈리를 일으킨다. (b)의 이온 주입 효과는 기판 및 성장박막에의 박막구성입자를 주입시키는 효과에 의해 밀착성을 향상시킨다. 증착원자의 표면 이동도를 증가시키는 Migration(이동)효과와 이온화된 입자의 운동에너지 방출에 의한 표면가열효과로 표면

에 있는 입자의 확산을 증대시킨다. 그 효과 중 하나는 (e)의 핵형성 촉진효과가 있다. 표면확산이 증대하는 것에 의해 핵형성 혹은 핵성장이 쉽고 결정핵은 표면에너지가 작은 결정면의 배향이 쉽게 된다. 따라서, 바이어스 전압이 높은 쪽 증착기판이 이온 Bombardment가 확실하게 되기 때문에 성장막 표면에 있는 흡착 인히비타가 작게되며, 동시에 증착원자가 기판표면에 확산하기 쉽다. 결국 이것은 진공도가 높은 즉 가스압이 낮은 상태와 같게 된다. 따라서, 바이어스 전압이 증가함에 따라 X선 회절의 양상은 표면에너지가 작은 결정면의 상대강도가 크게 되는 것으로 설명된다.

이와 같이 흡착 인히비타의 관점으로부터 박막의 결정배향성의 변화를 이해하는 것이 가능하다.

또한, 본 실험예의 결과로부터 PVD에 의한 금속박막의 몰포로지를 Ar가스압(진공도)과 바이어스 전압을 인자로 하여 나타내면 Fig. 2-18으로 된다.

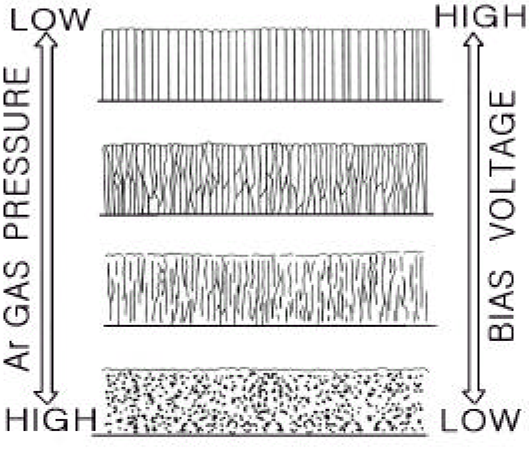


Fig. 2-18 Schematic diagram of change on the morphology at material films prepared at various Ar gas pressure and bias voltages by PVD.

2.4 Tribology 이론[29), 30), 31), 32)]

2.4.1 소개

Tribology란 단어는 1966년 영국의 H. P. Jost가 주최하는 FLW (Friction Lubrication and Wear) 임원회에서 제안되어 다음과 같이 정의되어있다. "The science and technology of interacting surfaces in relative motion and of the practiecs related thereto"
[상대운동으로 상호작용하여 맞닿는 표면 및 그것에 관계하는 실제 문제의 과학과 기술]로 되어있다. 이 내용은 매우 넓은 분야를 함축하고 있고, 대상으로 되는 것은 기계로 한정하지 않고, 자연현상과 생체에 까지 미치고 있다. 마찰 · 마모 및 윤활을 중심으로 그것에 관련하는 제반 문제를 포함하는 분야를 Tribology라고 칭하고 있다.

마찰면이란 고체와 고체의 경계 혹은 고체면 사이에 있는 극히 얇은 공간에서 역학적, 물리적, 화학적인자가 중량적으로 작용하여 문제를 복잡하게 하고 있다. 이 문제를 해결하기 위해서는 여러 측면에서의 접근이 필요하게 되었고, 최근에는 Tribology 특성을 개선하기 위해 적절한 표면처리를 하는 것이 주목을 받고 있다.

2.4.2 마찰면

일반적으로 금속 표면은 미세한 여러 가지 오염층으로 덮여 있다. Fig. 2-20은 금속표면의 단면을 모식적으로 묘사한 것을 나타내고 있다. 그림에서 알수 있는것과 같이 금속 소지의 표면층에 기계가공 방향에 따라 결정입이 미세화된 층과 유동 경화된 가공변질층이 있고, 그 위에 산화물층, 흡착분자막, 오염막이 형성되어져 있다. 일반적으로 오염막은 윤활막 역활을 하는 것이 많다. 이 오염막은 화학적, 물리적 처리를 통하여 흡착 물질막을 제

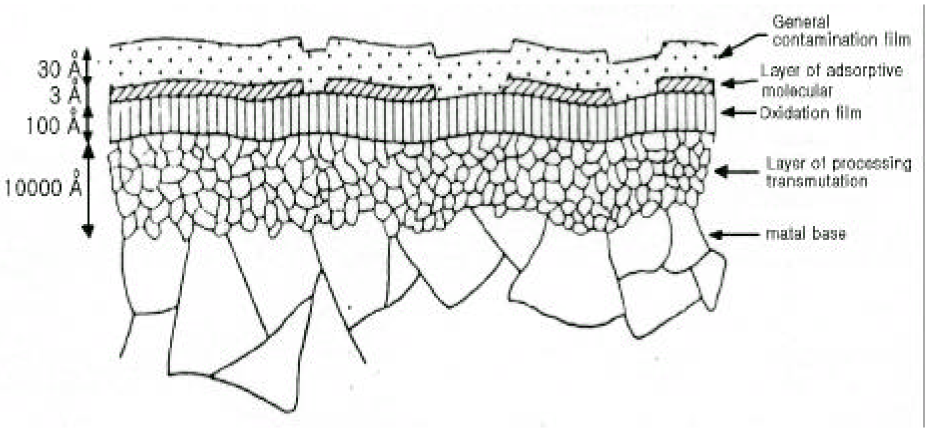


Fig. 2-20 Schematic diagram of cross section for material surface layer.

거하여 청정한 표면을 얻는 것이 가능하다. 마찰의 분류는 청정한 금속끼리의 마찰을 건조마찰, 마찰면이 기체와 액체의 흡착분자층으로 윤활되어질 때의 마찰을 경계마찰, 두면 사이에 두꺼운 유체막이 구성되어, 막내부의 유체압력이 하중을 지지하여 마찰을 행할때의 마찰을 유체마찰로 구별하고 있다. 보통 건조 마찰계수는 10-1 100, 경계 마찰계수는 10-1 10-2, 액체 마찰계수는 10-3 10-4의 범위에 있는 경우가 많다.

고체의 표면을 평활하게 가공한 2개의 금속면을 접촉하여 하중W를 가하면 면접촉, 점접촉, 선접촉을 갖고 두면이 접촉하게 된다. 이 두면에서는 접촉점에 의해 소성변형이 생기는 재료의 소성유동압력 Pf(Pf = 2.7 3Y, Y는 항복응력)과 이에 대한 저항력이 역학적으로 평형을 이룰때까지 실제접촉 면적은 증가한다.

$$A = \frac{W}{P_f} \qquad (2\text{-}20)$$

이와 같은 실제접촉면적은 2개의 금속 조각 접촉 면적에는 관계가 없고 보통의 기계 부품의 마찰면에서 그면 자체의 비율이 1/1000 1/10,000로 된다

고 보고되고 있다.

Table 2-2는 마찰에 따른 금속 재료의 표면 변화 양상을 나타내고 있다. 마찰에 따른 표면의 변화는 바깥 표면층에서 주로 발생되어 중요한 요인이 된다. 마찰면에 생성되는 주요한 표면 손상은 그슬림, 마모, 굴러서 낡음 3가지로 크게 분류하는 것이 가능하고, 이 중에 마모의 특징으로 마찰에 따른 재료표면의 감량현상을 나타낼 수 있다. 단위 마찰시간이나 마찰거리에 따라 마모량이 어느 정도 감소되면 마찰면을 이용하는 것이 불가능한 것은 아니지만, 양의 개념은 마모의 척도로써 통상적으로 고찰된다.

마찰면의 표면손상 중에 그을음(구움)은, 안정한 상태에서 마찰면에 갑자기 마찰열이 크게되고 면간에 거시적인 응착을 발생하여 기계가 정지하는 현상이다. 그을음에 기인하여 발생하는 마찰면 외관은 여러 가지로 Scuffing 혹은 Scoring이라 불리는 손상등이 관찰된다. 그을음이 발생하는 본질적인 원인은 윤활막의 파괴에 의해 발생한다.

Table 2-2 Change of surface for materials due to friction.

주요 형성 원인	변질의 형태
1) 기계적 작용 (소성변형)	결정의 미세화, 재배열, 소성유동, 쌍정변형, 가공경화, 가공유기변형등
2) 열적 작용 (마찰 열)	연화(일그러짐회복, 재결정), 상변태, 석출, 그슬림등
3) 1과 2의 양방향에 관계하는 것	표면편석, 화합물의 생성, 상변태, Machenical 반응(산화지), 이착에 동반하는 변질등

2.4.3 마찰의 기구

1) 응착부의 전단에 의한 마찰

(1) 건조마찰(Dry friction) · 고체마찰(Solid friction)

두면을 미끌리기 위해서는 각각의 미소한 실제접촉면의 응착부를 전단해야만한다. 응착설에 의하면, 미소한 실제접촉점의 응착부분을 전단하데 요구되는 힘의 총합이 마찰력이다.

재료의 응착부 평균전단강도를 S로하고, 미소한 전단면 면적의 총합이 실제 접촉면적 A의 근사값과 비슷하다면, 마찰력 F는

$$F = A \cdot S \qquad (2\text{-}21)$$

로 표현된다. 여기에 하중을 W, 부드러운 쪽 고체의 소성유동압력을 p_f로 하면, 식(2-20)과 (2-21)에 의해

$$F = \frac{W}{p_f} S \qquad (2\text{-}22)$$

으로 된다. 따라서 이 응착설에 의한 건조(고체)마찰계수 μ는

$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{S}{p_f} \qquad (2\text{-}23)$$

로 된다. 이와 같이 응착설에서 마찰계수는 전단강도와 소성유동압력의 비로 얻어지고, 이러한 관계는 재료의 압축시험, 전단시험 및 마찰시험의 결과, 거의 성립하는 것이 확인되었다.

금속에서 p_f와 S의 비는 거의 일정한 관계가 있기 때문에 마찰계수는 식(2-23)으로부터 재료의 경도에는 관계없이 일정한 것으로 된다. 실제에 건조마찰하에서 금속의 마찰계수는 금속의 조합에 관계없이 유사한 값(0.4 0.6)으로 된다. 여기에서의 건조마찰은 표면을 물과 유기용제등으로 세척하고, 건조시켜 얻은 표면을 공기중에서 마찰한 결과이다.

(2) 청정면의 마찰

위와 같은 값은 표면이 산화막, 산소의 흡착막, 수증기등의 얇은 막들로 피복되어 있는 상태이다. 따라서 이들 막의 영향을 제거하여 진공상태에서 한다면, 표면의 흡착막등이 제거되어 마찰계수는 증대한다. 또한 역으로 산소를 넣으면, 산소의 흡착막과 산화막이 형성되어 마찰계수는 저하한다. 초고진공 중에서 가열한다면 표면은 매우 청정하게 되기 때문에 마찰계수가 100 이상으로 되거나, 늘어 붙거나($\mu=\infty$)하는 것이 있다. 이러한 현상은 실제접촉면이 청정하게 되는 것에 의해 응착력이 강하게 되고 가공경화한 응착부에서 전단이 일어나는 것에 의해 접선력이 증가되기 때문에 실제접촉면적이 증가하게 된다.

2) 발굴 의한 마찰

단단한 표면이 부드러운 표면위을 미끌리는 경우 단단한 쪽 표면의 돌출부가 부드러운 쪽 표면을 파고들어 표면의 소성유동에 의해 굵어 일으켜 홈을 형성하는 것이다. 이 현상에 의한 저항이 마찰의 발굴항으로 불린다.

단단한 쪽의 표면이 Fig. 2-21과 같은 반정각 θ가 n 개의 원추방향 투영면적 A1에 대한 마찰력 F는 이동방향의 투영면적 A2에 작용하는 부드러운 쪽 재료의 소성유동압력 p_f와 균형을 이루기 때문에 기하학적 형상에 의해

$$W = A_1 p_f = n \cdot \frac{1}{8}\pi d^2 p_f \qquad (2\text{-}24)$$

$$F = A_2 p_f = n \cdot \frac{1}{4} d^2 p_f \cot\theta \qquad (2\text{-}25)$$

로 된다. 따라서 이 경우의 마찰계수 μ는 다음과 같이 된다.

$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{2}{\pi}\cot\theta \qquad (2.26)$$

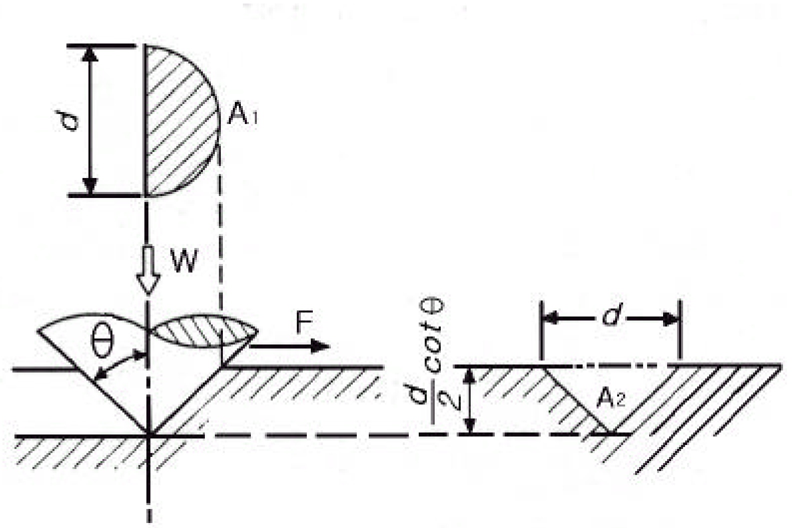


Fig. 2-21 Schematic of ploughing up the material by coincal projection.

2.4.4 마모

마모란 [마찰에 동반하여, 표면에서 작은 입자가 마모분으로 순차적으로 탈락하는 것으로 재료가 감량되는 현상]으로 설명되어진다. 따라서 마모는 기계적인 가공과 매우 가까운 관계가 있는 것을 알수있다.

건조마찰과 혼합윤활상태에서는 실제접촉으로 인하여 운동시에 마모가 발생한다. 마모가 발생하면, 기계는 정밀도가 저하하고, 운동이 부정확하게 되어 내부에 틈이 크게되기 때문에 진동 · 충격 · 소음등을 발생하고, 최후에 피로로 인한 파괴를 유발한다.

마모는 재료와 그 조합, 하중, 속도, 마찰면의 형태과 크기, 마찰 시간, 분위기, 온도, 습도, 고형입자의 존재등, 매우 많은 인자에 의해 영향받기 때문에 단순한 법칙성을 갖는 것은 곤란하다.

1) 마모의 종류

마모에는 많은 종류가 있고, 통상 그것들이 복합되어 생성하는 것이 많지만, 보우웰(J. T. Borwell, Jr)은 대표적으로 다음의 4종류를 열거했다.[33]

(1) 응착마모(Adhesive wear)

(2) 어브레시브 마모(Abrasive wear)

(3) 부식마모 (Corrosion wear)

(4) 표면피로마모 (Surface fatigue wear)

2) 응착마모

(1) 마모의 기구

실제접촉면에 응착이 발생 할 때, 표면사이의 접선방향에 상대이동이 있고, 응착부분 부근에서 파단이 발생하여 상대면에 이착한다. 이것이 반복되면, 이착물이 성장하여 최후에는 접촉면에서 배출되어 마모분으로 된다. 이와 같은 마모를 응착마모(또는 접촉마모)라 한다. Fig. 2-22에 응착마모의 기구에 대한 모식도를 보인다.[34]

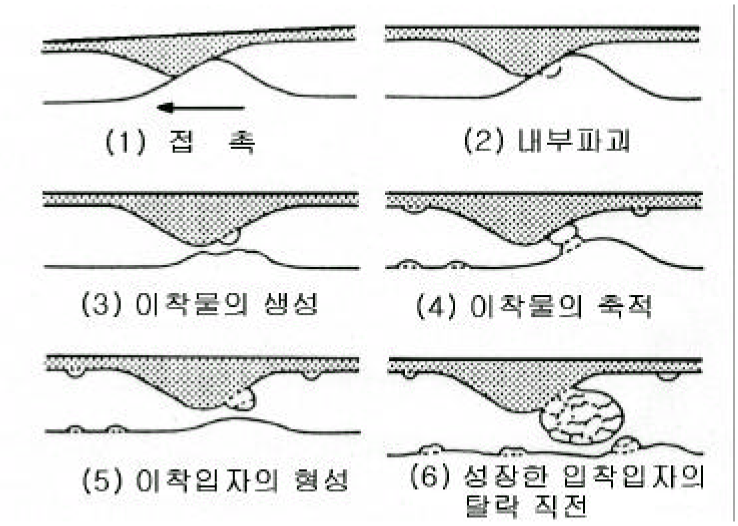


Fig. 2-22 Procedure of growth wear particle in adhesive wear.

(2) 비마모량과 마찰특성

반복 마찰에서는 기계가 실용에 공급되는 기간으로부터 본다면, 초기마모의 기간은 적고, 장기적인 마모량의 합계는 정상마모 쪽이 지배적이다.

단위표면적당의 마모량을 V, 마찰거리를 L, 하중을 W, 부드러운 쪽의 재료의 경도를 p_f로 한다면, 이들 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$V = w\frac{WL}{p_f} \qquad (2\text{-}27)$$

여기에 W는 p_f를 고려하지 않을($p_f = 1$이라 한다.)때, 비마모량라 불린다. 즉, 이 식(2-27)은 홀므(R. Holm, 1946년) 식이라 불린다.

응착마모에서 마찰속도가 작은 경우에는 실제접촉면 부근에서 전단된 면에 대하여, 상대면의 다음 돌기가 도착하기까지 충분한 시간이 있기 때문에 공기중의 산소에 의해 산화막이 형성되고, 이것이 표면을 보호한다. 그러나, 속도가 크게 되는 경우, 산화막을 형성하기에 시간이 부족하기 때문에 다음의 돌기에 의해 강하게 응착되어 큰 마모분을 생성하게 된다.

3) Abrasive 마모

Abrasive 마모는 마찰면의 한쪽이 미세한 줄(File)과 같이 단단하여 요철이 심한 경우에 발생하는 마모(이원 Abrasive 마모)와 두 면 사이에 단단한 고형입자가 들어있을 때 생성하는 마모(삼원 Abrasive 마모)가 있다. 전자의 이원 Abrasive 마모의 경우는 Fig. 2-23(a)와 같은 단단한 쪽이 연한 면에 침입하여, 운동에 의한 절삭의 형태를 취한다. 후자의 삼원 Abrasive 마모의 경우에는 Fig. 2-23(b)와 같이 입자가 부드러운 쪽 면에 박히고, 이 경우에는 단단한 면을 깍는다.

아브레시브 마모는 Fig. 2-24와 같은 모델로 설명된다.35) 즉, 단단한 돌기를 반정각 θ의 원추형으로 정의한다. 이것에 인가된 하중 W에 의해 깊이 h만큼 상대 재료에 파고들고, 그것이 L만큼 이동할 때 돌기가 미끌려 통과한

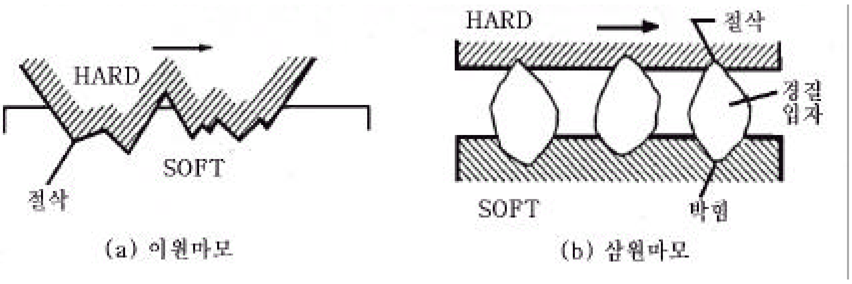


Fig. 2-23 Kinds of abrasive wear.

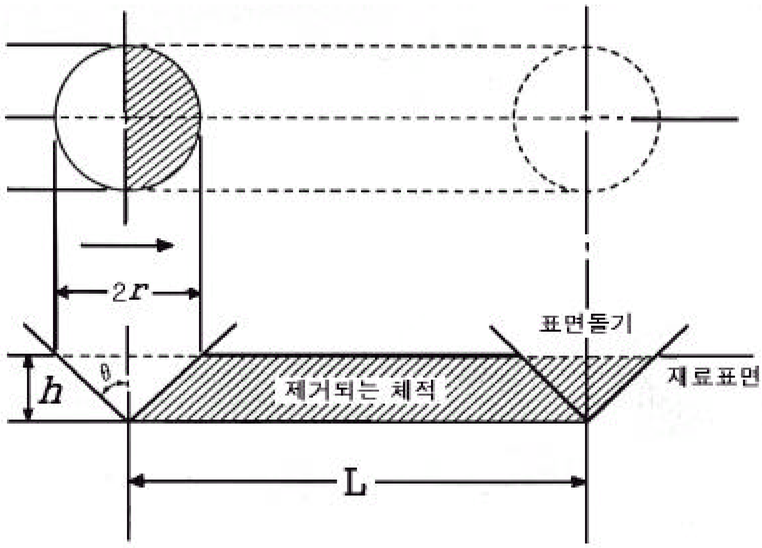


Fig. 2-24 Schematic diagram of abrasive wear model.

체적이 마모분으로 외부에 배출되는 것이다. 연질재료의 압입경도, 즉 소성 유동압력을 p_f**로 하면, 이동시의 받는 면압은 원추 진행방향의 반쪽면으로,**

$$W = \frac{1}{2} p_f \pi r^2 \qquad (2\text{-}28)$$

$$h = r \cot \theta \qquad (2\text{-}29)$$

로 된다. 여기서 마모량 V는 원추의 종단면적에 L을 곱한 량으로,

$$V = \frac{1}{2}(2r)hL = \frac{2WL\theta}{\pi p_f}. \qquad (2\text{-}30)$$

로 된다. 따라서 마모량은 돌기의 날카로움에 비례하고, 마모되는 쪽 재료의 경도에 역비례하는 것을 알 수 있다.

4) 표면 피로

이물질을 거시적으로 살펴보면 접촉부가 작고, 그것이 하중을 받으면, 그 부분은 변형되어 접촉면을 일으킨다. 이와 같은 접촉면에서는 응력에 의해 재료내부에 변형 전단응력이 발생한다. Fig. 2-25는 표면피로에 의한 변형과 응력에 대하여 도식적으로 나타낸다. 접촉면에서 떨어진 재료 내의 한 점 a에 정방형의 미소부분을 고려하면, 접촉면의 부근에서는 이것에 상당하는 부분은 b, c, d처럼 변형을 하고 있다. 접촉면의 중심 O가 오른쪽에서 왼쪽으로 이동한다고 생각하면, a의 정방형은 b→ c→ d의 과정으로 변형되어 가고, 접촉면이 통과하면, e 즉 a의 형태로 되돌아 간다. 이와 같은 반복적인 변형과 응력에 의해 표면에서 내부로 들어가며 피로 Crack이 발생하여 표면이 벗겨지는 마모가 발생한다. 즉, c의 전단응력은 b와 d에서의 전단응력보다 크지만, 접촉면의 이동에 의해 c의 응력은 일부 진동으로 되어, b와 s가 합쳐져 두 진동 응력으로 되기 때문에 이것이 피로 크랙의 원인으로 되는 것이다.

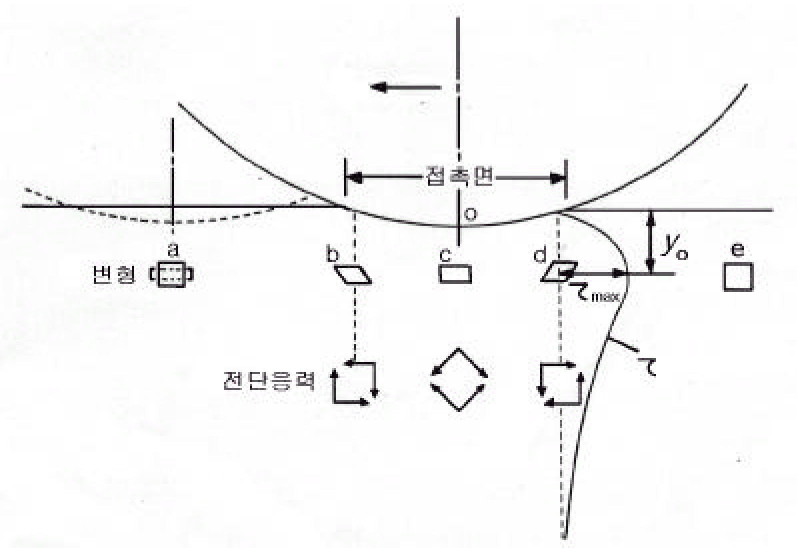
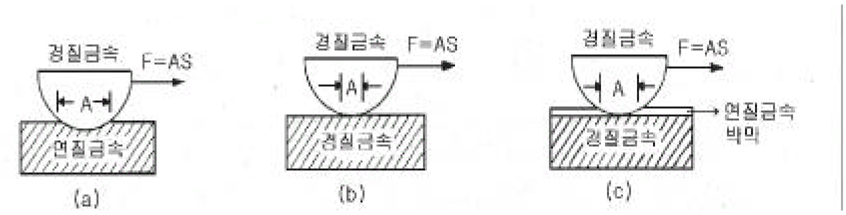


Fig. 2-25 Schematic illustration of deformation and stress in the contact surfaces.

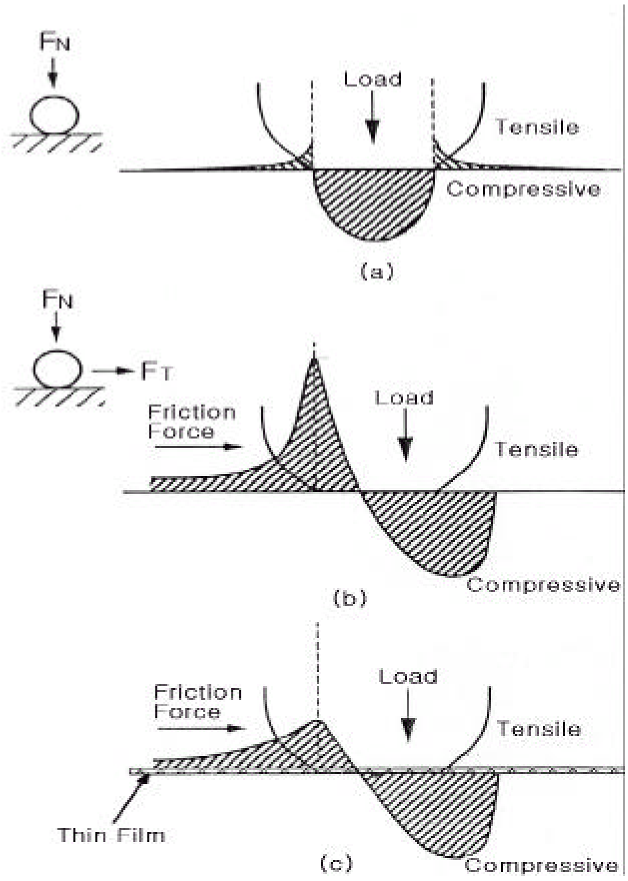
2.4.5 연질박막에 의한 윤활

1) 윤활 효과

마찰면에 0.5 1㎛**정도 두께의** Ag**나** Pb**등 연질금속을 피복하여 대기중에서 마찰하면**, μ**값은** 0.1 0.2**정도로 된다. 연질금속 박막이 윤활효과에 대한 마찰기구를** Fig. 2-26**에 두 가지 모델을 나타낸다.**36), 37) A**를 접촉면적** S**를 접촉면의 전단강도라 하면, 마찰계면에 접촉하는 두 면사이의 응착과 전단에 의해 발생하는 마찰력은** F=AS**로 표현된다. 따라서, 깨끗한 금속간의 마찰을 감소시키기 위해서는 가능한** A **와** S**를 작게 할 필요가 있다. 그러나 대다수의 금속재료의 경우,** S**가 작은 재료를 이용하여 마찰면에 적용하면, 연질이기 때문에 변형에 의해 접촉면적** A**는 크게된다** (Fig 2-26A(a)). **반대로** A**를 작게 하기 위해 경질금속을 적용하면** S**가 크게된다.** (Fig 2-26A (b)). **따라**



(A) Contact surface of different materials.



(B) Contact stress distribution during sliding.

Fig. 2-26 Schematic of illustration for friction mechanism of thin films.

서, 단단한 금속의 표면에 연질금속의 박막을 피복하면, 단단한 금속이 하중을 지지하고, 연질금속 박막 내에서 전단이 발생하기 때문에 A와 S 두가지를 작게 하는 것이 가능하고, 마찰력을 저하하는 것이 가능하다. (Fig 2-26A (c)). 이때 마찰계면의 전단강도 S는 S Sf에 가까운 것으로 기판도 소성변형하는 경우에는 마찰계수 μ는

$$\mu = S_f / H_s \qquad (2\text{-}31)$$

로 나타낸다. 단, S_f는 박막의 전단강도, H_s는 기판의 경도이다. 식(2-31)은 기판의 경도, 금속박막의 전단강도가 작은 정도에 의해 낮은 마찰계수가 얻어지는 것을 표현하고 있다. 또한, 그림 2-26(B)의 경우는 응력분포에 따른 마찰력의 변화를 도식적으로 나타낸 것이다. (a)는 두 고체의 접촉면에 정적인 상태하의 응력분포를 나타내고, (b)는 두 고체가 sliding 접촉시의 응력분포를 보이며, (c)는 박막을 코팅한 표면에서의 접촉시 응력분포를 나타내는 것으로 (b)에 나타내는 표면 인장력의 감소로 마찰력이 감소되는 것을 보이고 있다.

2) 박막의 마찰

금속의 전단강도와 경도의 비는 대개의 경우 0.25정도로 금속박막에 대하여 $S_f / H_f = 0.25$로 하면, 식 (2-31)로부터

$$\mu = 0.25 H_f / H_s \qquad (2\text{-}32)$$

로 된다. 즉 박막의 마찰계수는 박막경도와 기판경도의 비에 비례한다. 또는 박막재료가 Bulk상태로 있을때 마찰계수 μ_f는 $\mu_f = S_f / H_f$로 표현된다. 식 (2-31)로부터

$$\mu = \mu_f H_f / H_s \qquad (2\text{-}33)$$

로 되어 식 (2-33)과 같은 관계가 얻어진다.

위 식(2-31)은 다음의 가정 즉, (1) 하중은 기판이 지지하고, (2) 박막은 기

판의 조도에 영향을 받지않고, (3) 박막의 전단강도는 인가된 압력에는 영향받지 않는 다는 것으로부터 유도되었다. (1), (2)의 조건을 만족하는 마찰실험에서도, 그 결과가 식(2-31)에 잘 맞지 않는 원인은 Zisman38)의 주장과 같이 (3)항의 가정이 실제 성립되지 않기 때문이다. 재료의 전단강도는 그것에 더해진 압력의 증가에 동반하여 크게 된다. 이 사실은 Bridgeman39), 40)이 처음 실험적으로 발견한 것으로 금속과 유기물·물기물에서도 이것을 확립했다.

즉, 식 (2-31)은 일반적으로

$$\mu = S_f(P)/P \tag{2-34}$$

로 된다. 이 식에 포함된 압력 P는 소성접촉에 한정되지만, 탄성접촉 압력에도 관계없다. Bridgeman의 실험결과를 기초로 한다면, 박막재료의 전단강도의 압력의존성은

$$S_f = K_f P^n \tag{2-35}$$

로 나타낸다. 여기서, K_f는 정수, n은 지수이다. 따라서 식(2-34)는

$$\mu = S_f/P = K_f P^{n-1} \tag{2-36}$$

으로 된다. 이때 마찰계수는 하중에 의존하지 않는다. 일반적으로 접촉압력 P가 기판재료의 탄성한계보다 작고, 박막의 항복응력 보다 큰 경우는 헤르쯔식을 식 (2-35)에 대입하여, $S_f = K_f(K_s W^{1/3})^n$ 라는 식이 얻어진다. 따라서,

$$\mu = \frac{S_f}{P} = \frac{K_f(K_s W^{1/3})^n}{K_s W^{1/3}} = K_f K_s^{n-1} W^{(n-1)/3} \tag{2-37}$$

로 표현된다. 이때 Ks=1/π(KR)-2/3이고, W는 하중을 나타낸다.

정수 K_f와 n은 재료의 전단강도 S와 압력 P의 관계가 실험적으로 알려진 경우, log S와 log P를 그래프화했을 때 구배와 교점으로부터 구하는 것이 가능하다.

3) 박막의 전단강도

적절한 마찰조건을 선정하면, 마찰시험으로부터 박막의 전단강도 S를 구하는 것이 가능하다. 어떤 윤활용 재료막으로 피복한 평면에 Fig. 2-26(A) (c)와 같이 비교적 단단한 구를 탄성접촉시켜 미끌리면, 마찰에 의한 전단은 박막 내에서 생성되는 것이다. 이 때 접촉면적 A는 헤르쯔식에 의해 구하여진다. 그것에 마찰력 F를 측정하면,

$$S = F/A \qquad (2\text{-}38)$$

의 관계에서 박막의 전단강도 S가 구해진다.

4) 마찰재배향

결정성 재료를 강하게 마찰하면, 마찰면은 재배향한 미세결정의 집합조직을 나타내는 것처럼 된다. 특히, 흑연과 MoS_2와 같은 층상구조의 화합물은 결정층 사이에서 미끌리기 쉽기 때문에 결정의 저면이 마찰면에 거의 평행하게 배향한 층을 형성한다. Fig. 2-37에 흑연과 MoS_2의 층상구조의 결합구조를 나타낸다.

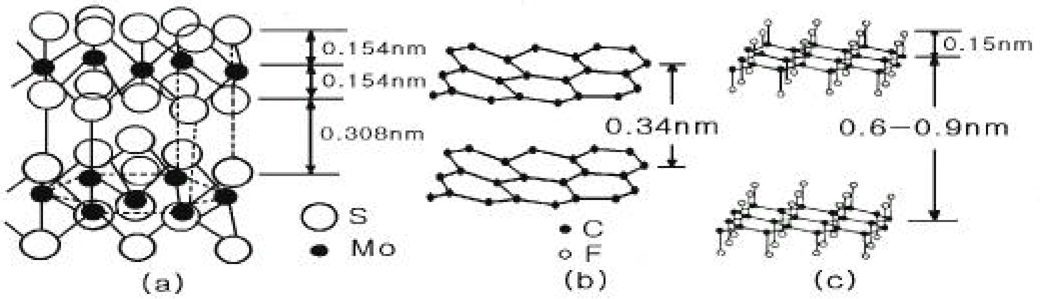


Fig. 2-37 Crystal structure of MoS_2 and graphite.

(a) MoS_2, (b) Graphite (c) Graphite of intervening F.

5) 막두께의 효과 41), 42)

박막의 마찰계수는 막두께가 0.1 1㎛의 범위에서 최소로 되고, 이 막두께보다 얇아도 두꺼워도 마찰은 크게 된다.

마찰계수의 막 두께 의존성은 정성적으로 다음과 같이 설명된다. 어떠한 최적의 막 두께 보다 얇게되면, 박막은 쉽게 파단하여 기판의 금속 돌기가 노출되어 접촉하는 빈도가 많아지므로, 마찰계수는 높게 된다. 일반적으로 막두께가 두꺼우면, 막의 부하능력이 작기 때문에 쉽게 소성유동하고, 그 결과 실제접촉면이 증가하여 마찰면의 전단저항은 크게 된다. 게다가 박막재료를 벗겨내는 저항도 가하여지기 때문에 막두께의 증가와 함께 마찰계수는 크게 된다. 이 때문에 마찰계수와 막두께의 관계는 기판 조도의 영향을 받는다.

이것에 대한 이론적 접근은 Halling에 의해 체계화 되었다. Fig 2-38과 같은 평활한 평면을 덮는 연질금속 박막에 요철면이 접촉하는 모델을 생각하면, 마찰계수 μ는 합성된 전단강도 S_e와 합성경도 H_e의 비

$$\mu = \frac{S_e}{H_e} = \frac{S_e A_s + S_f A_f}{H_s A_s + H_f A_f} \qquad (2\text{-}39)$$

로 표현된다. 여기에서 첨자 s와 f는 각각 기판과 박막을 의미하고, A_s는 돌기가 기판과 접촉하는 곳의 면적, A_f는 돌기가 박막과 접촉하는 돌기의 면적을 표현한다. 또한 H_e는 박막이 어떤 경우 실용적인 경도로 막 두께가 크게 되면, $H_e = H_f$로 된다. 이것에 Greenwood, Willamson의 조도 이론을 적용하고 A_s와 A_f의 역할을 구하면, 다음과 같은 이론식이 유도된다.

$$\mu = \frac{\mu_s H \xi + \bar{A}\,\mu_f}{\bar{H}\,\xi + [1 + (\bar{H} - 1)\exp(-c\lambda/\beta)]\bar{A}} \qquad (2\text{-}40)$$

단, $\bar{A} = A_s/A_f = \lambda[\exp(\lambda/\sigma) - 1 - \lambda/\sigma]$이다. 여기에, μ_s, μ_f는 각각 기판재료의 마찰계수와 박막재료가 큰상태(λ→∞)에서 마찰계수이며, ζ는 접촉시 재료

의 역학적 성질을 나타내는 인자로 ζ 1/2이다. H^{-} 는 기판 경도와 피막경도의 비 H_s/H_f, λ는 막 두께, σ는 표면의 평균조도, β는 돌기선단의 반경, c는 박막과 기판의 밀착강도를 나타내는 계수로 $0<c<1$ 범위이고 기판과 완전히 밀착하는 경우는 $c=1$이다. 이 식은 $\lambda\to 0$에서 $\mu=\mu_s$이고, $\lambda\to\infty$에서 $\mu=\mu_f$로 된다.

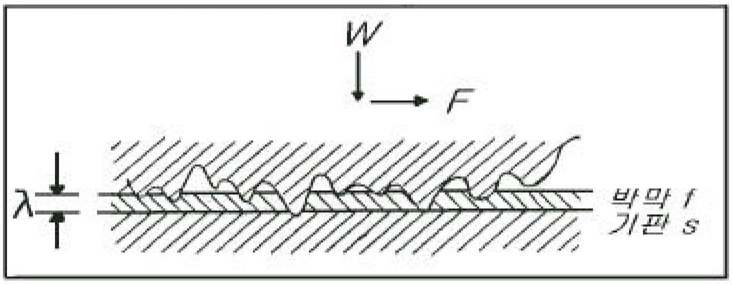


Fig. 2-38 Model of thin film due to contact of two surfaces.

제 3 장 실험방법

3.1 Ion plating 장치

본 실험에서는 Ag 코팅박막을 제작하기 위해 E-Beam을 이용하여 증발원을 증발시키고 Positive probe를 이용 플라즈마를 활성화하는 Ion Plating장치를 사용하였다. Fig. 3-1과 Fig. 3-2에 Ion Plating 장치의 사진과 개략도를 각각 보이고 있다. Ion Plating 장치는 크게 진공형성장치, 증발원과 이온화 활성원, 기판전원 인가장치와 가스도입 장치등으로 이루어져있다. 구성된 각각의 장치에 대하여 살펴보면 다음과 같다. 우선, 진공용기(Ø448×L495×t4.5㎜: 스테인레스) 내의 진공형성은 Rotary Pump를 이용하여 ×10-3Torr의 진공에 이르게 한 후, 충분히 예열시킨 Oil Diffusion Pump를 이용하여 10-4 10-6Torr의 진공을 조성할 수 있게 하였다.

증발장치로는 Electron Beam - Gun Unit(COMPLETE STIH - 270 - 1 CK/CKB SOURCE)를 이용하였다. 필라멘트로부터 방출된 전자빔이 가속 전장에 수직한 자장을 통과하면서 270° 회전하여 Graphite Crucible(4×7cc) 내에 채워진 금속(Ag) 표면에 입사되어 금속을 용융, 증발시킨다. 전자빔 장치의 사용조건은 용기내의 압력이 10-4Torr이하의 고진공에서 이용이 가능하며, 전자빔 gun의 최대출력은 8Kw로 전류의 공급을 변화시켜 증발량을 조절할 수 있는 증발원 가열방식을 채택하였다.

증발된 금속의 이온화율을 높이기위해서는 Crucible로부터 약 8㎝위에 타원형의 Positive Probe를 설치하였다. 전자빔에 의해 가열된 금속 용융체 위에 생성되는 얇은 Plasma Sheath의 내부에 존재하는 낮은 에너지의 2차 전자들을 양의 Probe 전압에 이끌리게 하여 플라즈마를 활성화 함으로써 이온화율을 높이는 원리이다.43) 실험에 이용된 Probe의 재료는 필라멘트용 텅스텐

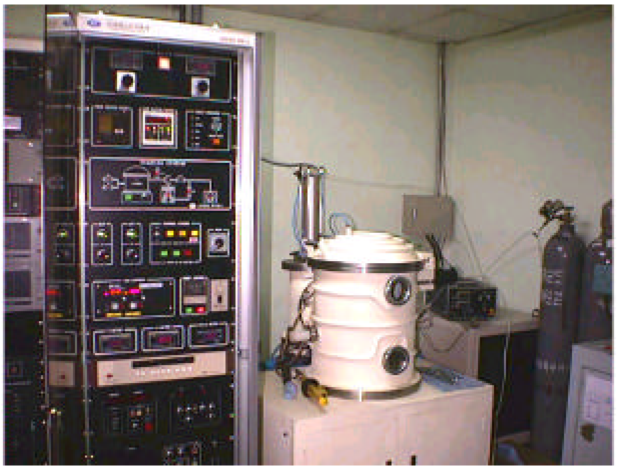


Fig. 3-1 Potograph of Ion plating apparatus .

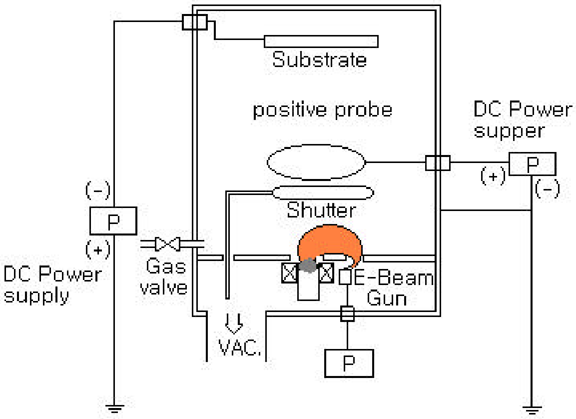


Fig. 3-2 Schematic diagram of Ion plating apparatus.

Wire를 사용하였으며, Probe 전압은 +350V와 +250V로 인가하여 조건에 따라 시편을 제작하였다.

양의 전압으로 인가된 Probe에 이끌린 2차 전자에 의해 플라즈마가 활성화되면, 금속원자나 분위기 가스입자들은 서로 충돌하여, 일부는 높은 에너지를 갖는 활성화된 상태로 된다. 2차 전자와 중성의 금속입자가 충돌하면 상호 작용에 의해 금속원자 내의 전자는 전리전압 이상의 에너지를 얻어 금속원자는 이온화된다. 또한, 전자와의 충돌에 의해 높은 에너지 준위를 갖는 일부 금속원자는 발광하며 기저상태로 되돌아가고, 일부는 금속원자 내에 에너지를 축적하여 화학적인 활성상태가 된다. 이러한 현상들은 앞서 문헌고찰에서 살펴 본 바와 같이 다음과 같은 형태로 나타낼 수 있다.

$$Ag \text{ 와 e의 충돌} \rightarrow \begin{array}{l} Ag^{+} + e \\ Ag^{*} + h\nu \end{array}$$

h: Planck's constant, υ: 진동수, *: 활성종 기호

충돌반응은 도입된 Ar 가스에도 같은 원리로 발생하게 된다. 금속원자와 가스원자들의 이온화에 필요한 에너지를 Table 3-1에 나타내었다. 따라서 Positive probe와 증발원 사이에서는 Glow 방전에 의한 저온플라즈마가 발생한다.

Table 3-1 Ionzation energy of several elements.44)

Element	M → M+	M → M2+
	Ionization energy	
Ag	7.57	29.05
Ar	15.76	43.38
N	14.54	44.14
N2	15.8	

생성된 플라즈마 내에 존재하는 이온화 및 활성화된 금속이온과 입자, 중성자는 부(-)의 전압으로 인가된 기판에 도달하여 박막을 형성한다. 기판에 인가된 음의 전압을 바이어스 전압이라 하며, 본 실험에서 바이어스 전압을 인가하기위해 이용된 전원공급장치는 0 1kV까지 전압을 공급할 수 있다. 또한, 가스공급을 위한 장치는 0 150 sccm (the Standard Cubic Centimeter per Minute)의 아르곤용 MFC (Mass Flow Controler)와 0 100sccm의 N2용 MFC를 설비하여 Variable leak valve로 가스량을 수동 조절할 수 있도록 되었다.

3.2 시편준비

Ag 박막 제작을 위해 이용된 기판의 재료는 기초실험을 위한 소다임 Glass(75×25㎜)와 열처리된 마르텐사이트계 SUS 440C의 평판시편(L35×W15×T5㎜)과 원판시편(Ø58×T6㎜)을 이용하였다. Table 3-2에 기판으로 이용된 SUS 440C의 화학조성과 경도값을 나타내었다.

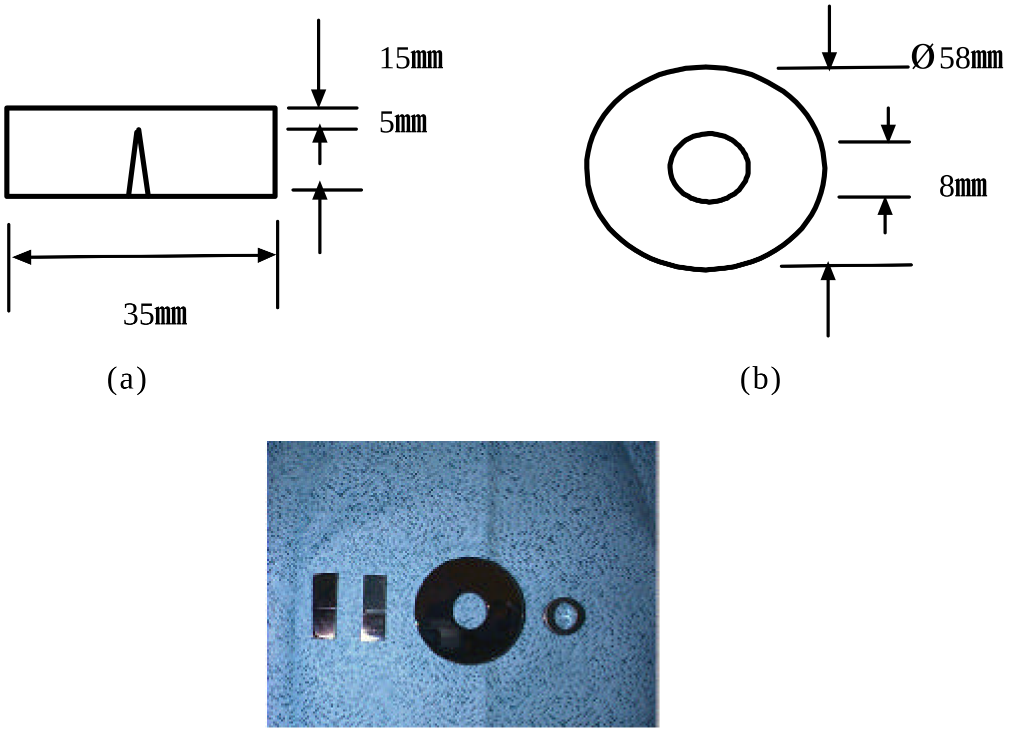
SEM(Scanning Electron Microscope), XRD (X-Ray Diffraction) 및 전기화학적 특성평가를 위해서는 평판시편을 이용하였고, 진공상태하에서 막의 마찰계수특성을 관찰하기 위해서는 원판시편을 사용하였다.

평판시편의 경우 박막의 단면 Morphology 관찰을 위해서는 증착 전 시편

Table 3-2 Chemical composition of SUS 440C for substrate.

Elements	**C**	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Ni**	**Cr**	**Mo**
Standard	**0.95 1.20**	**max. 1.0**	**max. 1.0**	**max. 0.4**	**max. 0.3**	**max. 0.6**	**16 18**	**max. 0.75**
Ladle Analysis	**0.98**	**0.27**	**0.34**	**0.25**	**0.08**	**0.34**	**16.3**	**0.41**

의 폭을 약 5㎜정도 남기고 Micro cutter를 이용하여 잘라내었다. Fig. 3-3에 시편의 형상도를 나타내었다. 이러한 각각의 시험편은 표면연마를 #100, #400, #600, #1000번의 S/C 연마지를 이용하여 순차적으로 연마하고, 6㎛와 1㎛의 Diamond paste를 이용한 Buff 연마로 평균조도 Ra=0.013㎛의 경면연마를 시행하였다. 경면 연마 후 시편의 표면조도는 조도측정계(Taylor - Hobson)를 이용하여 측정하였다. 준비된 시험편들은 진공용기에 장착하기 전에 시편의 표면에 흡착한 유분 및 이물질의 제거를 위해 알칼리 탈지유를 이용하여 20분간 초음파세척을 시행하고, 아세톤과 알콜에 각각 10분씩 순차적으로 초음파세척을 행하였다. 세척된 시험편을 진공용기 내에 Setting을 하고 막을 제작하였다.



(a) (b)

Fig. 3-3 Drawing of specimens for (a) crossectional investigation of deposit and (b) friction test.

3.3 박막의 제작

3.2항과 같이 준비된 시편을 실험용기에 Setting하고, 99.99%의 Ag를 Graphite crucible에 채운 후, 진공용기를 밀폐하고 진공형성을 위해 Pumping을 시작하였다. 진공의 형성은 약 6×10-3Torr까지 우선 Rotary pump를 이용하여 배기하고, 충분히 예열된 Oil diffusion pump를 이용하여 약 6 3×10-6Torr까지 용기 내를 충분히 고진공으로 배기하였다. 이때 진공용기 내의 진공도 측정은 10-3Torr이하의 진공도에서는 Pirani gauge를 이용하고, 그 이상에서는 Ion gauge를 이용하여 측정하였다.

고진공이 형성된 진공용기 내에 99.99%의 고순도 Ar 가스를 공급하여 Ion bombardment cleaning을 증착 전 모든 시편에 시행하였다. 이때의 조건은 아르곤 가스를 20sccm 진공용기에 공급하여 진공용기의 진공도를 6×10-4Torr로 유지하며 바이어스 전압을 -700V로 기판에 인가하였다. Positive probe 전압은 증착조건에 따라 +350V와 +250V를 인가하여 15분간 시행하였다. E-Beam의 전원은 Ion bombardment cleaning이 끝나기 전에 작동하여 증발원의 Melting pool이 정상적으로 형성되고 플라즈마가 Positive Probe와 증발원사이에 형성되면 증착조건에 따라 바이어스 전압과 작업진공도를 설정하고 Shutter를 개방하여 증착을 시작하였다. 증착시 E-Beam의 전압은 0.040A와 0.055A로 각각 시행하였다. 또한, 박막의 두께제어를 위해서는 증착조건 Table 3-3(b)의 경우는 일정시간 동안 증착을 행하였고, Table 3-3(c)의 경우에는 기판 근처에 설치된 Real time thickness monitor를 통하여 두께를 1㎛로 일정하게 하여 증착을 시행하였다. Table 3-3에 Ag 박막의 제작조건을 도표화 하여 나타내었다.

3.4 박막의 특성조사

3.4.1 표면 및 단면의 Morphology 관찰

박막의 표면 및 단면의 Morphology 관찰은 일반 주사형전자현미경(Normal - SEM)과 전계방사형전자현미경(FE SEM)으로 관찰하였다. 코팅된 막의 단면 Morphology관찰은 기판의 경도가 약 58 62HRC 정도로 매우 강하기 때문에 Fig. 3-3(a)의 Notch 시편에 증착하여 액체질소에 약 5분 이상 침지시킨 후 취성파괴시켜 SEM (JEOL: JSM - 840A)으로 관찰하였다. 비교적 낮은 배율로 박막의 표면 및 단면 Morphology를 관찰하는 경우에는 일반 SEM(JEOL)을 이용하였고, 결정입자가 미세화되어 SEM으로 관찰하기 힘든 경우는 높은 배율에서도 휘도가 높고 분해능이 뛰어난 FE SEM (HITACH: S-4200)을 이용하여 표면 Morphology를 관찰하였다. 사진의 표면 및 단면의 배율이 2,000, 10,000, 20,000배인 경우는 일반 SEM을 이용한 것이고, 50,000배의 표면사진은 FE SEM을 이용한 것이다. Normal SEM 사진의 촬영시 가속전압은 표면관찰은 7kV로 인가하였으며, 단면의 촬영시에는 20kV와 25kV로 하여 관찰하였다. 또한, FE SEM의 경우에는 15kV를 인가하였다.

3.4.2 막의 결정구조 분석

박막의 결정구조를 해석하고, 결정배향성을 측정하기위해 X선 회절장치를 이용하였다. 회절에 사용된 X선은 Cu kα이며, X-ray Tube의 전압과 전류는 각각 40kV와 40mA이었으며, 필터는 K-β를 이용하였다. 이때, Scan speed는 4deg./min로 2θ값의 범위는 30°에서 70°이었다. 제작된 시험편들의 X-ray peak pattern의 변화는 증착조건 Parameter인 기판온도, 증착속도등을 거의 일정하게 하고 분위기 가스압의 영향과 바이어스 전압에 따른 영향에 대하여 표면에너지의 대소(大小)에 따라 살펴보았다. 또한, 증착되는

개개의 이온 및 입자들이 증착조건에 따라 Total 입사에너지의 변화에 의한 증착물질의 Resputter 혹은 Reevaporation 되는 양적인 문제에 대하여 고찰해 보았다.

3.4.3 진공상태 하에서의 마찰계수 평가

증착조건에 따라 제작된 Ag 박막이 진공중에서 나타내는 마찰계수의 측정을 위해 Fig. 3-4에 보이는 진공마찰계수시험기를 이용하여 Ball-on-disk형식의 마찰계수 시험을 행하였다. 각각의 증착조건에 따라 원판에 증착된 Ag 박막 시험편을 진공용기에 setting하고 진공용기를 Rotary Pump와 Oil Diffusion Pump를 이용하여 10^{-6}Torr까지 배기를 하였다. 실험의 조건은 회전수를 100RPM으로 하고, 77g의 하중을 인가하여 마찰계수 시험을 행하였다. 진공중 마찰계수의 변화거동 고찰은 증착조건에 따른 영향(진공도, 바이어스 전압), 막두께에 의한 영향에 대하여 살펴보았다. 각각의 시험편은 10^5 Cycles이상(16km이상) 운전한 후 광학현미경을 통하여 Wear track을 관찰하고, Ag 박막의 Tribological 특성에 대한 변화거동을 살펴보았다.

3.4.4 박막의 전기화학적 특성 평가

여러가지 조건에 따라 제작된 Ag 박막 시험편의 전기화학적 평가를 위해 양극분극 시험을 통한 부식거동을 고찰해보았다. 일반적으로 Ag는 귀금속으로써 내식성이 뛰어난 금속으로 알려져 있다. 그러나, 사용환경이 염소이온(Cl^-)이나 황이온(S^{2-})이 존재하는 환경에서는 Ag와 이들 이온들과 반응하여 고형화물인 AgCl과 Ag_2S를 형성하여 Ag 금속이 지니고있는 전기적, 기계적 특성이 저하되는 경우가 발생하게 된다.45) 따라서, 본 연구에서는 이들 이온들의 영향에 대한 평가를 위해 분극장치를 통하여 염소이온(Cl^-)이 존재하는

Fig. 3-4 Photograph of test equipment for friction coefficient.

경우와 황이온(S^{2-})이 존재하는 경우 Ag 박막의 내식성을 분극시험을 통하여 평가를 해보았다. Fig 3-5와 3-6은 각각 분극장치의 전경과 개략도를 보이고 있다. 실험용액은 1mol의 HCl 수용액과 0.5mol의 Na_2S 수용액을 이용하였으며, 분극시험용 Potentiostat는 미국 Gamry Instruments사의 CMS100 종합 부식시험시스템을 사용하였다. 분극전지(Polarization Cell)는 Fig. 3-10에 보이는 것과 같이 시험편인 작동전극(Working Electrode)과 대응전극(Counter Electrode)이 서로 양극과 음극이 되고 포화카로멜 기준전극(Saturated Caromel Reference Electrode, SCE)이 연결되는 3전극계로 구성되고, 대응전극은 탄소봉을 이용하였다. 이때의 주사속도(Scan Rate)는 2.5mV/sec로 측정하였으며, 1mol의 HCl 수용액 중에서는 최종전위를 1.2V까지 주사하고, 0.5mol의 Na_2S 수용액 중에서는 2.0V까지 주사시켰다.

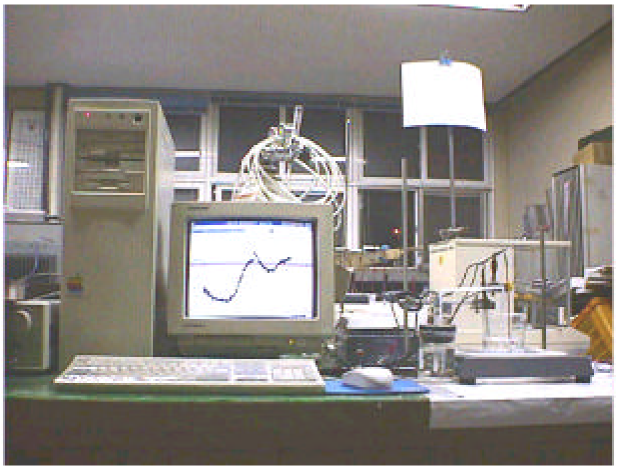


Fig. 3-5 Photograph of potentiostat apparatus tests.

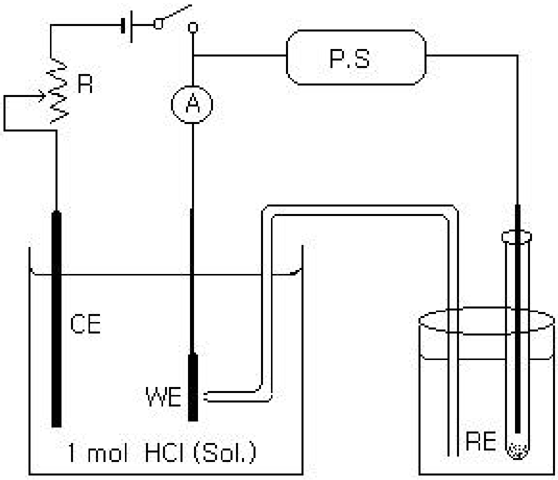


Fig. 3-6 Schematic diagram of potentiostat apparatus tests.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 표면 및 단면의 Morphology 관찰

4.1.1 진공도 변화에 따라 제작된 막의 Morphology 변화

Ion plating 공정시 박막의 Morphology에 영향을 미치는 주요변수는 크게 기판의 온도, 진공도, 바이어스 전압 및 증착속도46) 등이 있다.

진공도 변화에 따른 Morphology의 변화를 살펴보기 위해 기판의 온도와 바이어스 전압을 일정하게 유지하며 각각의 증착조건(진공도)에 따른 Ag 박막의 표면 및 단면의 SEM 사진을 Fig. 4-1에서 Fig. 4-5에 보이고 있다.

Fig. 4-1과 Fig. 4-2는 Table 3-3(b)에 나타낸 것과 같이 증착조건 중 E-Beam 전류량을 0.040A로 인가하여 증착물질을 증발시킨 경우의 표면 및 단면의 SEM 사진을 보이고 있다. Fig. 4-3과 Fig. 4-4 및 Fig. 4-5는 Table 3-3(c)에 나타내는 증착조건에 따라 E-Beam 전류가 0.055A로 인가된 경우이다.

Fig. 4-1은 바이어스 전압 -300V일 때 아르곤 가스량이 (a)에서 (d)로 감소함에 따라 결정입이 조대화 되는 경향을 보이고 있다. 이러한 Crystal grain size의 조대화는 전항(2.3.3)의 문헌고찰에서 살펴본 바와 같이 아르곤 가스량이 성장막 표면에 흡착인히비타로 작용하여 핵성장에 영향을 주는 것으로 이해된다. 즉 가스량이 감소하게 되면, 막의 표면에 가스의 흡착으로 인하여 핵의 성장을 방해나 저해하는 역할이 감소되어 핵성장이 촉진되지만, 역으로 가스량이 증가하면, 가스 흡착의 인히비타 효과에 의해 핵의 성장 이전에 가스의 흡착으로 핵성장이 방해를 받게 되는 동시에 또 다른 핵의 생성이 반복적으로 일어나게 되어 결정입이 미세화 되는 경향을 나타낸다. Fig. 4-2는 Fig. 4-1의 표면 Morphology에 대한 단면 Morphology의 SEM 사진을 보이

고 있다. 전체적으로 수지상 혹은 입상정의 구조를 나타내고 있다. 이것은 Au, Ag와 같은 귀금속이 10-4Torr 이하의 진공도에서 주상구조를 형성하지 않는다는 보고와 일치하는 결과를 나타낸다.47)

Fig. 4-3은 증착물질의 증발원의 전류를 0.055A로 인가했을 때 표면 Morphology를 보여준다. Fig. 4-1과 비교하면, 결정입자가 미립화 된 것을 알 수 있다. 이것은 증발원의 전류를 증가시킴으로써 증발량이 증가함과 함께 증착속도 역시 증가되었기 때문에 결정입이 미세화 된 것으로 생각된다. 46) 일반적으로 막의 성장과정 중에 증착속도가 증가하게 되면, 표면에서 확산이 진행되기 전에 다음 막층에 묻혀 표면이동도가 크더라도 막원자들이 표면에만 영향을 미치게 되어 결정입자가 미세화 되는 것으로 알려져있다.46)

증발량이 많고 적음에 따라 동일한 진공도에서 같은 체적당 증발성분외 가스입자의 수는 증발량이 많은 경우 상대적으로 증발량이 적을 때보다 적게 되므로, 증발량이 많은 경우 즉 증착속도가 증가하는 경우에는 가스흡착인히비타의 영향은 상대적으로 적게 일어난다. 따라서 가스의 흡착 인히비타 영향이 적고 증착속도가 빠르게 되면, 증착시 막에 미치는 영향은 가스 흡착에 의한 영향보다 증착조건에 따라 주어지는 입자 및 이온들의 역학적인 운동에너지에 의해 지배되는 영향이 크기 때문에 Total 에너지의 종합적인 관점으로 고찰 해야 한다고 생각된다.

Fig. 4-3은 1.7×10-4Torr에서 제작된 막 표면 Morphology가 1.7×10-5Torr에서 제작된 막보다 모든 바이어스 전압의 경우 결정입이 미립화된 경향을 나타낸다. 마찬가지로 전술했던 것과 같은 가스의 흡착 인히비타 효과로 인해 10-4Torr에서 보다 10-5Torr에서 핵성장이 촉진된 결과로 생각된다.

Fig. 4-4는 Fig. 4-3과 같은 증착조건에서 막두께를 1㎛로 일정하게 증착하였을 경우 단면 Morphology를 보이고 있다. 1.7×10-4Torr에서 제작된 막 단

면이 1.7×10-5Torr에서 제작된 막에 비해 Morphology가 조밀하지 않은 것으로 보인다. 이것은 아르곤등의 가스 흡착이 막 내부에 혼입된 것에 의한 영향이라 생각된다. 또한, 막 두께를 Thickness monitor를 통해 1㎛로 일정하게 증착을 시행하였음에도 불구하고 막의 두께는 가스량의 증가에 비례적으로 증가하는 경향을 나타내는 것은 막 내부로 가스의 혼입량이 증가하기 때문이라고 생각된다.

가스 흡착인히비타의 영향을 받지 않고(가스량이 없는 경우) 입자와 이온들 각각이 기판에 입사되는 Total 에너지적 관점으로 생각한다면, 분위기 압력이 고진공으로 갈수록 기판에 입사되는 입자 및 이온들의 에너지는 증가하게 된다. 따라서, 기판과 수직하게 성장하는 막 표면은 큰 에너지를 갖고 입사되는 입자 및 이온들에 의해 기판과 수평방향으로 원자들을 밀어내어 원자의 가장 안정한 자리로 이동하게 되고 조밀한 막을 형성하여 막의 두께가 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같이 입사 입자의 에너지적인 관점에서 진공도 변화에 따라 제작된 박막의 Morphology에 미치는 영향을 Fig. 4-5에 Table 3-3(c)의 증착조건에 따라 제작된 시편의 표면 및 단면 SEM 사진을 보이고 있다. Fig. 4-5 (a)와 (b)는 바이어스 전압이 -300V이고, (c)는 -0V 이지만, 가스압의 증가에 따라 박막의 표면 Morphology가 미립화되고 단면 Morphology에서는 막의 두께가 감소하는 경향을 보여주고 있다.

4.1.2 바이어스 전압에 따라 제작된 막의 Morphology 변화

진공도 및 증착공정의 변수를 일정하게 유지하며 바이어스 전압을 변화시켜 제작하는 막의 표면 및 단면 Morphology의 변화를 살펴본다.

Fig. 4-6과 Fig. 4-7은 Table 3-3(b)의 증착조건으로 제작된 막이 바이어스 전압에 따라 나타내는 표면 및 단면 Morphology의 SEM 사진이다. 작업진공

도 2.3×10-4Torr에서 E-Beam 전류를 0.040A로 인가하여 제작된 막 Morphology의 변화는 배율이 2000배인 경우 바이어스 전압 상승에 따라 표면에 큰 입자의 부착이 증가하는 경향을 나타낸다. 또한, 배율 10000배로 확대하여 결정입자를 관찰하였을 때, 바이어스 전압이 -300V에서 -800V로 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 기판의 전압이 증가함에 따라 기판 주변에 일시적인 진공현상이 발생하여 막 성장 주변에서의 가스흡착에 의한 핵성장의 방해·저해등 인히비타의 영향이 적어진다. 또한, 기판에 입사된 이온 및 입자들의 입사에너지 증가되어 기판막의 온도가 상승하게 되고 핵의 열적확산에 의해 핵성장이 촉진된 결과 결정입자의 크기가 조대화되는 것으로 생각된다. Fig. 4-7은 같은 조건에서의 단면 Morphology를 나타낸다. 바이어스 전압의 증가에 따라 박막의 두께가 감소하는 경향을 보이며, 대체적으로 입상정과 수지상의 구조를 나타낸다.

Fig. 4-8은 Table 3-3(c)의 증착조건에 따라 진공도를 각각 1.7×10-4Torr와 1.7×10-5Torr로 유지하며, 두 가지 진공도에서 바이어스 전압을 -300V, -500V, -700V, -900V로 각각 인가했을 때의 표면 및 단면 Morphology를 보이고 있다. (a)의 1.7×10-4Torr의 진공도에서 제작된 막은 바이어스 전압이 -300V에서 -700V로 증가함에도 불구하고 결정입의 크기는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 동일한 E-Beam 전류를 증발물질에 인가했음에도 불구하고, 증착속도가 다소 감소하는 경향과 함께 미량의 아르곤 가스등의 흡착율 증가의 상호 작용에 의한 것으로 생각된다. 그러나, 바이어스 전압이 -300V와 -900V인 경우를 비교하면, -900V를 인가한 경우가 다소 미립화된 것으로 보인다. 이것은 바이어스 전압이 -300V인 경우에 비하여 -900V에서 증착속도가 빨라져 결정입자가 미립화되는 것으로 생각된다. 또한, 입사되는 이온 및 입자들이 기판에 공급될때 가스의 흡착인히비타에 의한 영향보다는

상대적으로 이온들의 입사에너지가 증가한 복합적인 영향에 기인된 것으로 생각된다.

(b)의 1.7×10-5Torr에서 제작된 막의 경우는 Ar 가스의 공급 없이 증발된 입자들만으로 진공도를 유지한 경우로 가스의 흡착인히비타 영향은 거의 없으며, 단지 증착속도와 증착입자들 각각의 Total 입사에너지에 의한 영향을 받는 것으로 생각된다. 바이어스 전압이 -300V, -500V, -700V로 증가함에 따라 표면 Morphology의 결정입자는 조대화 되는 경향을 나타내고 있다. 이것은 가스압의 영향이 없고 바이어스 전압이 상승함에 따라 핵성장과 열적 확산 효과의 향상에 기인된 것으로 생각된다. 또한, 앞서 설명한 것과 같이 바이어스 전압이 -300V인 경우와 -900V를 비교하면, -900V에서 결정입이 미세화 되었다. 이것은 증착속도의 상승으로 인하여 미세화된 것으로 생각된다. Table. 4-1에 Fig. 4-8에 보이는 막들의 증착속도를 도표화하였다. 1.7×10-4Torr에서 보다 1.7×10-5Torr에서 각각의 바이어스 전압에 따라 증착속도가 지연된 것은 공정중 Ar 가스의 부족으로 인해 활성적인 플라즈마의 생성이 없었기 때문으로 추정된다.

Fig. 4-9는 Fig. 4-8의 표면에 대한 단면 Morphology를 보이고 있다. 바이어스 전압의 상승에 따라 단면의 형상은 입상정의 구조로 변화하는 양상을 보이고 있으며, Table 4-1에 나타낸것과 같이 증착속도의 감소로 막두께가 감소하는 경향을 두 진공도에 따라 각각의 바이어스 전압에서 관찰 할 수 있었다.

Table 4-1 Deposition rate of each deposited condition.

Vacuum(Torr)	**Bias V.(V)**	**E-Beam Current(A)**	**Film Thickness (kÅ)**	**Deposition Rate (㎛/min.)**
1.7×10-4	-300	0.05	10.15	0.2589
	-500		10.20	0.2429
	-700		10.10	0.1732
	-900		10.16	0.3078
1.7×10-5	-300		10.14	0.1333
	-500		10.16	0.1230
	-700		10.15	0.1740
	-900		10.20	0.2600

4.2 XRD를 통한 결정배향성 고찰

일반적으로 이온플레이팅에 의해 제작되는 막은 증착조건에 따라 결정배향성이 변화된다. 결정의 배향성에 크게 영향을 미치는 요소로는 주로 진공도(Ar가스압)와 바이어스 전압의 변화에 의한다. 본 장에서는 진공도 및 바이어스전압에 따라 제작된 막의 결정배향관계를 표면에너지가 다른 각 결정면의 이방성에 따라 증착성장 되는 결정면에 차이를 보이게 된다는 이론을 고려하여 표면 및 단면 Morphology와의 상관관계를 조사한다.

면심입방격자구조(FCC)가 갖는 각 결정면의 표면에너지 값을 계산식에 대입하여 구한 상대값을 Table 4-2에 보인다.48)

Table 4-2에 표면에너지 값이 가장 낮은 (111)면을 1로 보았을때 (200), (220)결정면의 순으로 표면에너지 값이 높은 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 결정구조적으로 나타내기 어려운 (220) 결정면을 제외하고 표면에너지가 상대적으로 높은 (200)과 이에 비해 낮은 (111)면을 중심으로 살펴보았다.

Table 4-2 Relative values of surface free energy for Ag planes.

Crystal plane	(111)	(200)	(220)
Relative value	1.000	1.154	1.223

4.2.1 진공도 변화에 따른 영향

Fig. 4-10(A), (B)와 (C)는 각각의 바이어스 전압에서 진공도의 변화에 따라 Table 3-3(a)의 증착조건으로 제작된 막의 X-ray peak pattern의 상대값을 보인다. (A)는 바이어스 전압이 -300V일때, 진공도 변화에 따라 제작된

막의 상대강도 값으로 일정한 경향성을 갖는 것을 알수 있다. 아르곤 가스량이 (a)에서 (d)로 증가함에 따라 제작된 막들이 나타내는 Peak pattern은 (111) 결정면에 대하여 (200)면의 결정배향성이 향상되는 것을 알 수 있다. 이것은 가스량의 증가에 따라 표면에너지가 상대적으로 높은 (200)면에 우선적으로 가스가 흡착되어 증착물질의 원자 공급이 원활하지 못하게 되어 핵성장이 방해를 받게 된다. 반면, 상대적으로 표면에너지가 낮은 (111) 결정면에는 원자의 공급이 원활해져 핵성장이 촉진된다. 이러한 가스흡착 인히비타의 영향은 가스압의 증가에 따라 증가되고, (111) 결정면의 성장에 의해 막 표면에서의 (200) 결정면의 면적이 증가됨으로써 막 표면에서 (200)면의 결정배향성이 향상된다. 앞서 2.3.2항(Fig. 2-16 & 2-17 참고)의 문헌고찰에서 살펴 본바와 같이 표면 에너지의 크고 작은 두면에 대하여 생각할 때 한면의 성장이 진행되면, 다른 한면의 면적이 증가되는 것을 쉽게 이해 할 수 있다. 이러한 경향은 바이어스 전압이 -500V와 -700V인 Fig. 4-10(B)와 (C)에서도 나타나며, 모든 바이어스 전압의 1.0×10-3Torr의 진공도에서는 구조적으로 나타나기 힘든 표면 에너지가 큰 (220) 결정면도 배향이 많이 된 것을 관찰할 수 있다. 이것은 Peak pattern이 전체적으로 Broad하게 되어가는 것으로 알 수 있다. 이러한 것은 전자현미경을 통하여 살펴보았던 처럼 아르곤 가스량의 증가에 따라 표면 Morphology의 결정입이 작아지는 것과 일치하는 결과를 나타내고 있다.

Fig. 4-11(A), (B)와 (C)는 Table 3-3(c)의 증착조건에 따라 제작된 막들의 X-ray 회절 피크의 상대강도값을 보이고 있다. (a)는 ASTM peak를 보이고 (b)는 1.7×10-4Torr과 (c)는 1.7×10-5Torr에서 제작된 각각의 막에 대한 상대강도 값을 보이고 있다. 이 경우는 Morphology의 관찰에서 살펴보았던 것과 같이 가스 흡착인히비타의 영향 그리고 증착속도의 증가와 기판에 입

사 되는 개개의 입자 및 이온들이 갖는 Total 에너지의 관점에서 살펴본다. 진공도 1.7×10-4Torr의 경우는 아르곤 가스가 소량 공급되었으며, 1.7×10-5Torr의 경우는 가스의 공급이 거의 없었다. 두 진공도 내에서 존재하는 개개의 입자 및 이온들에 주어지는 Total에너지는 진공도가 상대적으로 높은(가스량이 적은) 1.7×10-5Torr에서 크게 된다. 막의 제작시 기판에 입사되는 이온 및 입자들의 에너지가 증가함으로써 표면 에너지가 상대적으로 큰 (200)면에 원자의 공급이 매우 활발하게 진행된다. 이때 표면에너지가 큰면에 증착된 원자들은 안정한 자리로 이동하기 전에 또 다른 큰 에너지를 갖고 입사하는 이온 및 원자들의 충돌로 인해 Resputtering 혹은 재증발(Reevaporation)이 더욱 증가하게 되어 표면 에너지가 상대적으로 낮은 (111)면에 증발물질의 공급이 증가된다. 증착 중 비교적 빠른 증착속도에 의해 막의 성장은 촉진되어 (111)면의 성장이 빨라져 결국 표면에서 면적 점유율은 (200)면에서 증가되어 (200) 결정면이 우선 배향된 것으로 생각된다. 반면, 아르곤 가스량이 존재하는 진공도 1.7×10-4Torr에서의 경우는 가스의 흡착과 공급되는 증착물의 공급이 표면자유에너지가 큰 (200)면에서 원활하게 되어 (200)면의 성장이 증가하게 된다. 이것은 표면에서 (111)면의 면적이 증가되어 X-ray 회절시 (111) 결정면 조사 확률이 증가되어 (111)면이 우선 배향된 결과를 가져온 것으로 추정된다.

4.2.2 바이어스 전압에 따른 영향

Fig. 4-12(A) (D)는 증착조건 Table 3-3(a)의 바이어스 전압 변화에 따라 제작된 막에 대한 XRD peak값의 상대 강도값을 보인다. (A)의 1.0×10-3Torr에서 제작된 막의 경우 바이어스 전압이 증가함에 따라 경향성을 갖는 강도값의 변화를 나타내고 있다. 바이어스 전압이 (b)에서 (d)로 증가함에 따라 (200) 결정면의 Peak값이 다소 감소되는 경향을 나타내고 있다. 반면,

바이어스 전압이 -300V인 경우에는 구조적으로 나타나기 어려운 표면에너지가 큰 (220) 결정면의 Peak도 나타내고 있다. 이것은 가스의 흡착에 의한 영향이 지배적으로 작용을 하고 있으며, 바이어스 전압으로 인한 기판주위의 일시적 진공현상이 바이어스 전압이 큰것에 비해 약하고, 핵의 열적확산 효과에 의한 영향이 작기 때문으로 생각된다. 그러나 바이어스 전압이 증가함에 따라 (111) 결정면에 대한 (200) 결정면의 결정배향성은 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 4-12 (B), (C), (D)의 각각의 진공도 변화에 있어서도 표면 에너지가 상대적으로 낮은 (111)면에 대하여 표면 에너지가 높은 (200)면의 상대 Peak값이 바이어스 전압의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그림 (B)와 (D)에서 바이어스 전압이 -900V의 경우는 표면 에너지가 큰 (200)면의 Peak값이 증가된 것을 관찰할 수 있다. 이것은 바이어스 전압의 증가에 따라 전압강하의 차가 커지기 때문에 입자 및 이온들의 입사에너지가 증가하게 된다. 따라서, 입사에너지가 증가되어 입사하는 이온 및 입자들은 표면에너지가 상대적으로 높은 (200) 결정면에 입사되어 (200)면에 증착된 원자들을 재증발(Reevaporation) 혹은 Resputter시켜 (111)면에 원자의 공급을 원활하게하여 (111)면의 성장이 촉진된다. 따라서 (111)면의 성장에 대한 (200) 결정면의 면적은 증가되어 결정배향성이 향상되는 것으로 생각된다. 이때의 표면 Morphology의 변화는 4.1.2항에서 고찰한 것과 같이 바이어스 전압이 증가함에 따라 기판에 입사되는 에너지 증가로 열적확산이 향상되어 핵성장이 촉진되어 결정입자가 조대화 되는 현상을 나타낸다. 또한, 기판 주위의 일시적인 진공현상으로 가스흡착 인히비타의 영향이 감소하여 핵성장이 원활하게 되어 Crystal grain size가 커진 것으로 추정된다.

Fig. 4-13(A)와 (B)는 Table 3-3(c)의 증착조건에 따라 제작된 막에 대한 X-ray peak pattern의 상대값을 나타낸다.

(A)의 1.7×10-4Torr의 경우, 가스의 흡착 인히비타에 의한 결정면의 배향성을 나타내고 있다. 이것은 Fig. 4-12에서 살펴본 바와 같이 바이어스 전압이 -300V -700V로 증가함에 따라 (200)면의 상대강도 값이 감소 하지만, -900V에서 다시 증가하였다. 이것은 증착속도, 이온 및 입자들의 입사에너지의 증가 등 복합적인 원인에 의한 것으로 생각된다.

(B)의 1.7×10-5Torr인 경우는 박막의 제작시 주위 가스의 영향보다는 물리적인 이온 및 입자들에 대한 입사에너지의 대소(大小)에 따라 고찰한다. 바이어스 전압이 -300V, -700V, -900V로 증가함에 따라 표면에너지가 비교적 낮은 (111)면의 peak 값이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 바이어스 전압의 증가에 따라 기판에 입사되는 증발물질의 이온 및 입자들 개개에 대한 Total 에너지가 증가되었기 때문으로 생각된다. 입사되는 이온 및 입자들은 우선 표면에너지가 상대적으로 높은 (200)면에 입사되어 막을 형성한다. 이때 형성된 막은 또 다른 큰 입사에너지를 갖고 입사하는 입자 혹은 이온에 의해 재증발 혹은 Resputter 된다. 이러한 현상은 바이어스 전압이 증가함에 따라 입사에너지가 증가하기 때문에 증가 할 것으로 생각된다. 따라서, 재증발된 원자, 이온 및 입자들은 표면에너지가 상대적으로 낮은 (111)면에 원활하게 공급되어 성장을 촉진시켜 (200)면의 면적 점유율의 커짐으로 (200)면의 배향성을 향상시킨다. 이러한 결과를 역으로 생각한다면, (200)면을 기준으로 할 때 (200)면의 결정배향성의 증가는 (111)면의 배향이 감소한다는 것으로도 생각 할 수 있다. 이러한 원인들에 의해 1.7×10-5Torr의 진공도에서 바이어스 전압의 증가에 따라 (111)면의 배향은 감소하는 경향을 보인 것으로 추정된다.

4.3 진공상태하에서 마찰계수 값의 변화 거동

일반적인 연질막의 Tribology 특성은 면심입방정의 결정구조를 갖고 결정적으로 등방성이기 때문에 점도가 큰 유체와 유사한 거동을 나타내고 층상구조물질에 비하여 마찰계수 값은 다소 큰값을 나타낸다. 결정구조로부터 층상구조물질보다 내하중능이 다소 떨어지는 단점이 있지만, 연질금속의 유동에 의해 막이 파단되어도 자기회복을 하여 윤활성을 회복하는 효과가 뛰어나다는 특징이 있다. 따라서 본 연구에서는 은막이 갖는 Tribology 특성을 살펴보기위해 각각의 증착조건에 따라 제작된 막을 진공상태(<10-6Torr)하에서 Ball-on-disk test를 시행하여 막의 윤활거동을 조사해 보았다. 마찰계수 측정 시험을 위한 조건은 Table 4-3에 나타내는 것과 같으며, 실험결과 나타내는 막의 특성평가를 위해 막의 표면 및 단면 Morphology와의 관계와 X-ray 회절에 의해 나타내는 결정면 배향 및 활성적으로 작용하는 결정면에 의한 마찰계수값의 거동을 고찰해 보았다. Fig. 4-14에 FCC의 결정구조의 (111)면과 (200)면을 보이고 있다.

Table 4-3 Test conditions of friction coefficient for Ag films.

Factor	Vacuum(Torr)	Load(g)	RPM (m/sec)	Cycles (Km)
Condition	<8×10-6	77	100 (0.23)	>105 (>16)

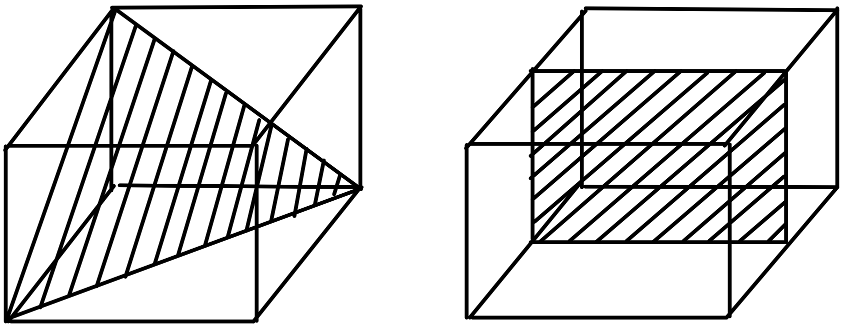

(a) (111) (b) (200)

Fig. 4-14 Lattice plane of cubic.

4.3.1 진공도 변화에 따라 제작된 막의 마찰계수의 변화

Ag 박막의 Tribology 특성은 처음 코팅층의 파손 없이 마찰에 대한 내력을 갖는 구간과 막의 거시적 파손이 발생하여 일시적으로 마찰계수값의 상승이 발생한 후 파괴된 막이 볼과 접촉면 표면에 물질전이로 인한 낮은 마찰계수 값을 나타낸 후 급격한 마찰계수 값 상승으로 막의 파괴가 일어나는 순차적인 현상을 나타낸다.

Fig. 4-15는 진공도 1.7×10-4Torr와 1.7×10-5Torr에서 바이어스 전압이 -300V로 Table 3-3(c)의 증착조건에 따라 제작된 막과 진공증착된 막의 마찰계수 값의 변화를 나타내고 있다. 1.7×10-4Torr에서 제작된 막의 경우 초기마찰계수 값이 낮은 마찰계수 값을 갖는 반면, 1.7×10-5Torr에서 제작된 막과 진공증착된 막의 경우는 초기 마찰계수 값이 큰 값으로 시작된다. 이것은 두 진공도 1.7×10-4Torr와 1.7×10-5Torr에서 제작된 막들의 표면 Morphology를 살펴보았듯, 1.7×10-5Torr에서 제작된 막보다 1.7×10-4Torr에서 제작된 막이 결정입자가 균일하고 미세화되었기 때문 일 것이다. 즉, 균일하고 미세화된 결정입자와 마찰계수의 관계를 생각해보면, 막의 균일화로

인해 Ball과 코팅된 표면막과의 접촉면적이 일정하게 되고, 접촉면적의 감소로 인해 초기 마찰계수가 안정하고 낮게 나타내는 것으로 추정된다.

Fig. 4-13(A)(a)와 (B)(a)의 X-ray 회절 결과 이 막들이 나타내는 (111), (200)의 결정면들은 Fig. 4-14에 나타내는 (111)면과 (200)면으로 생각할 수 있다. 각각의 두 결정면 원자의 면밀도 (ρ_p)를 살펴보면, $\rho_{(200)}$은 $\rho_{(111)}$ 보다 큰 것을 알 수 있다. 이러한 두 결정면의 면밀도에서 표면에 노출되는 결정면이 (111) 결정면 일 때 접촉면적이 작게 된다. 또한, 두 결정면의 표면에너지 관점으로부터 살펴본다면, (111) 결정면이 표면에너지가 다소 낮기 때문에 운전중 발생하는 10-2㎛ 혹은 10-1㎛ 정도 크기의 경질 마모입자의 흡착시간과 흡착확율이 상대적으로 적을 수 있다. 그리고, 금속간의 접촉에 의해 마찰력이 작용하는 경우 마찰 방향으로 인장력과 박막의 전단강도는 표면에너지가 낮은 (111) 결정면에서 감소될 것이라 추정된다. 이와 같은 모든 원인들의 복합적인 작용으로 표면에너지가 다소 낮은 (111) 결정면이 우선 배향된 1.7×10-4Torr에서 제작된 막이 (200) 결정면이 우선 배향된 1.7×10-5Torr에서 제작된 막보다 낮은 마찰계수를 나타내는 것으로 사료된다.

약 1시간 이후의 마찰계수 값의 변화는 두 진공도에서 제작된 막들 모두 마찰계수의 증가와 감소를 반복하고 있다. 이것은 Ball과 접촉면 사이의 면적이 증가되면서 Ag막의 파괴와 전이가 반복적으로 일어나는 것이다. 즉 Ag막의 이몰이착이 반복적으로 발생하여 마찰계수가 변화되는 것으로 생각된다. 약 900분이 경과한 후에는 막이 안정적인 마찰계수값을 나타낸다. 이후는 Graph 상에는 나타내지 않았지만, 갑작스런 마찰계수 값의 상승으로 윤활특성을 더 이상 발휘하지 못하였다. 이러한 마찰계수의 거동은 Ag 막의 전형적인 Tribology 특성을 잘보여주고 있다.

Fig. 4-16은 Fig. 4-15의 마찰계수 변화를 나타낸 막의 Wear track의 광학

현미경 사진을 보인다. Wear track의 폭(접촉면)을 비교해보면, 마모량은 1.7×10-5Torr의 막에서 큰 것으로 보인다.

4.3.2 바이어스 전압에 따라 제작된 막의 마찰계수 변화

Fig. 4-17은 Table 3-3(c)에서 1.7×10-4Torr의 진공도에서 바이어스 전압에 따라 제작된 막들의 마찰계수의 변화를 보인다. Fig. 4-8에서 보인 FE SEM 사진에서 표면 Morphology가 미세화되고 균일화된 막은 바이어스 전압이 -700V와 -900V인 경우이다. 이와 같이 Crystal grain size가 미세화된 막들의 마찰계수 변화는 안정적인 거동을 보이고 있다. 한편, 바이어스 전압에 따른 결정의 배향성을 고려해 보면, Fig. 4-13(A)에 나타낸 X-ray 회절 결과로에서 볼 있는 것과 같이 바이어스 전압이 증가함에 따라 표면에너지가 상대적으로 큰 (200) 결정면은 감소되는 경향을 알 수 있다. 전항(4.3.1)에서 서술한 바와 같이 (111)면에 비하여 활성적인 (200)면의 배향성이 증가된 막의 경우는 접촉면적의 증가, 막의 인장력 및 전단강도 증가와 활발한 마모입자의 흡착 등에 기인하여 높은 마찰계수를 나타낼 것이다. 따라서, 1.7×10-4Torr에서 제작된 막들이 바이어스 전압이 증가함에 따라 마찰계수가 감소된 것도 입자 미세화와 함께 상대적으로 기판에 수직한 (200)면이 감소되었기 때문인 것 같다.

Fig. 4-18은 Fig. 4-17의 마찰계수 값의 변화를 나타내는 막들의 광학현미경 Wear track 사진을 보인다. 바이어스 전압이 -700V인 경우 Wear track도 안정된 마찰계수를 보였다는 것을 추정 할 수 있다.

Fig 4-19는 Table 3-3(c)에서 1.7×10-5Torr의 진공도에서 바이어스 전압을 변하시켜 제작된 막들에 대한 마찰계수 변화를 보인다. 1.7×10-5Torr에서 제작된 막들은 모두 초기 마찰계수 값이 높은 경향을 보이고 있다. 이것은

Fig. 4-13(B)의 X-ray 회절 결과에서 볼 수 있듯 모든 바이어스 전압조건에서 제작된 막들의 주요 결정배향성장면은 (200)면이었기 때문으로 보인다. 여기에서 바이어스 전압이 -300V에서 -900V로 증가할수록 (200) 결정면에 대한 (111) 결정면의 결정배향성이 감소되는 것을 살펴 볼 수 있다. 마찰계수 값의 변화 역시 바이어스 전압이 -300V인 경우가 다소 낮은 값을 보이고 있다. 이때의 Wear track을 Fig. 4-20에 보이고 있다.

4.3.3 박막의 두께에 따른 마찰계수의 변화

일반적으로 박막을 이용하여 Tribology 특성을 기대하는 경우 막의 두께에 대한 영향도 중요하다. 대체적으로 막의 적정 두께는 문헌에 따라 다소 차이는 있지만, 보통 1㎛이상에서는 뛰어난 윤활특성은 나타내지 않는 것으로 보고되고 있으며, 막이 너무 얇은 경우는 막이 쉽게 파괴되어 기판 표면의 표면조도에 의해 기판 돌기부분과 접촉이 많아져 마찰이 크게 된다. 따라서 표면조도보다 얇은 막을 코팅하는 경우에는 막의 윤활특성은 크게 기대 할 수 없다. 또한, 막이 너무 두껍게 되면 부하능력이 작기 때문에 소성변형에 의한 실제접촉면적의 증가로 인해 마찰계수가 상승하게 된다.

Fig. 4-21은 Table. 3-3(c)의 증착조건에 따라 제작된 막의 두께 변화에 따른 마찰계수의 변화를 나타낸다. 이때 마찰계수의 측정조건은 Table. 4-2와 같은 조건으로 막두께 0.1㎛, 0.5㎛, 1㎛에 대한 마찰계수 실험결과를 보인다. 모든 막들은 진공도 1.7×10-4Torr에서 바이어스 전압 -300V를 인가하여 제작된 막으로 (111) 결정면이 우선 배향되었으며 표면 Morphology도 균일하기 때문에 초기 마찰계수는 모두 안정적인 거동을 나타내었다. 이 막들은 시간이 경과함에 따라 두께에 따른 변화의 양상을 조금씩 나타내고 있다. 두께 0.1㎛의 경우 기판의 표면 평균 조도가 약 Ra=0.013㎛로 기판의 표면

조도에 의한 영향은 거의 없는 것으로 생각된다. 그러나, 막이 파괴되어 이몰이착되는 특성이 다소 떨어져 윤활특성이 0.5㎛의 막 보다 다소 떨어지는 것으로 생각된다. 또한, 실제 베어링의 내륜 및 ball의 표면 조도는 0.013㎛보다 크기 때문에 0.1㎛ 두께의 적용은 실용상 다소 문제가 있을 것으로 추정된다. 하중 77g이 인가된 1㎛의 코팅막은 운전중 소성변형에 의한 막이 파괴로 인해 마찰계수가 다소 불안정하고, 높은 값을 나타내는 것으로 추정된다. Fig. 4-22는 막두께에 따라 제작된 막의 마찰계수 실험 후 wear track의 광학현미경 사진을 보여 주고 있다.

4.4 양분극 실험을 통한 막의 전기화학적특성 평가

Ag는 전기적, 기계적으로 특성이 뛰어나며, 귀금속으로 내식성이 우수한 금속으로 널리 알려있다. 그러나 대기중에 존재하는 황이온이나 염소이온에 노출될 경우에는 AgCl이나 Ag_2S의 부식 생성물로 인해 전기적, 기계적 장해를 유발하기도 한다. 따라서 Ag의 내식성 개선을 위해 합금을 개발하여 이용하는 등의 보고[49]도 있으며, 대기중에 노출된 은의 부식에 대한 많은 연구도 수행되어왔다.

4.4.1 *1mol HCl* 용액 중에서의 양극분극 특성

각각의 증착조건에 따라 제작된 은막이 사용되는 환경은 주로 진공이나. 진공과 대기의 반복, 진공 중 할로겐 가스의 영향을 받는 분위기에 처하게 된다. 따라서, Cl^-이온에 대한 영향을 살펴보기 위해 1mol HCl 용액중에서 양극분극 시험을 시행하였다. Table. 3-3(b)의 증착조건에 따라 제작된 막들에 대한 양극분극 결과를 Fig. 4-23에 나타내었다. 증착 중 바이어스 전압을 -300V로 일정히 하였을 때 진공도 변화에 따라 제작된 시편은 모두 부동태

거동을 나타내는 전형적인 양극분극 곡선의 형태를 나타내고 있다. 실험결과 모든 곡선은 귀한 자연전위값과 낮은 전류밀도를 나타내는 것으로 보아 모든 막들이 뛰어난 내식성을 갖는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 막들이 나타내는 양극분극곡선의 변화를 증착공정 중 가스압의 증가에 따른 표면 Morphology와의 관계를 통하여 분극곡선의 변화거동을 살펴본다. 수용액 중에 노출된 Ag막 표면에서의 결정입계와 결정입은 각각 양극과 음극의 Corrosion Cell을 형성하여 활발한 전자의 교환이 이루어져 전기화학적 반응을 일으키게 된다. 수용액 속에 노출된 Ag막의 단위면적당 결정입과 결정입계의 면적을 살펴보면, 양극으로 작용하는 결정입계의 면적은 결정입이 작을수록 증가한다. 일반적으로 입계는 일종의 결함으로 생각되지만, 활성적으로 작용함으로 입내보다 치밀한 부동태의 산화피막을 형성한다.[50] 또한, Ag막에 나타나는 결정면을 살펴 볼 때, (111)면보다 표면에너지가 이보다 높은 (200)면은 화학적으로 불안정하고, 두 결정면에 있어서 단위면적당 잘리는 원자의 경계는 (200)면이 많기 때문에 입계의 면적 비율이 증가하는 것과 같은 양상으로 부동태 산화피막의 형성을 촉진 시키는 것으로 생각된다. 따라서, 표면의 결정입이 작고, (200)면이 배향된 은막에서 치밀한 부동태 산화피막이 얻어져 Cl^- 이온에 의한 막의 파괴가 어렵게 된다.[51] 결국 이러한 경향은 양극분극곡선상에 낮은 전류밀도와 긴 부동태 구간 차를 얻는 것을 알 수 있으며, 높은 공식전위값을 나타내는 특징을 갖을 것으로 사료된다. 반면, 일반적으로 부동태 피막을 형성하는 금속의 경우 결정입이 조대화되면 단위면적당 양극으로 되는 입계의 면적은 작지만, 부동태 피막형성을 위해서는 더욱 활성적인 전류밀도 값을 가져야 함으로 결정입이 작은 것보다 많은 전류밀도와 낮은 공식전위를 갖게 된다. 이러한 관점으로부터 1.0×10^{-3}Torr 조건을 제외하고 Fig. 4-23을 살펴본다면, 증착 중 가스압이 증가함에 따라 표

면 Morphology의 결정입이 작아져 부식전류밀도가 낮고, 공식전위 값이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한, Fig 4-10(A)의 X-ray 회절에 따른 결정성장면을 살펴 볼 때, 가스압의 증가에 따라 표면에너지가 상대적으로 높은 (200)면의 결정배향성이 향상되는 결과를 가져왔다. 따라서 (200)면이 배향된 막에서 활성적으로 화학적 작용을 일으켜 치밀한 부동태 피막을 형성하여 낮은 부동태 전류밀도와 긴 부동태 구간차를 나타내는 것으로 생각된다.

진공도 1.0×10-3Torr의 경우는 실험 진행중 막의 박리로 인해 모재인 SUS 440C의 분극거동을 보이고 있다.

Fig. 4-24는 진공도 2.3×10-4Torr의 조건에서 바이어스 전압을 변화시켜 제작된 막들의 양극분극곡선을 보여주고 있다. 바이어스 전압이 큰 막일수록 부식전류밀도와 부동태 전류밀도가 크고 공식전위값이 상대적으로 낮은 경향을 보이고 있다. 이것은 바이어스 전압의 증가에 따라 Fig. 4-6에 보이는 것과 같이 표면 Morphology의 결정입자가 커졌고, X-ray 회절에서 (200)결정면의 배향성이 감소된 결과로부터 막의 표면에서 활발한 화학적작용이 상대적으로 적어 치밀한 부동태 산화피막이 형성되지 않았기 때문으로 추정된다.

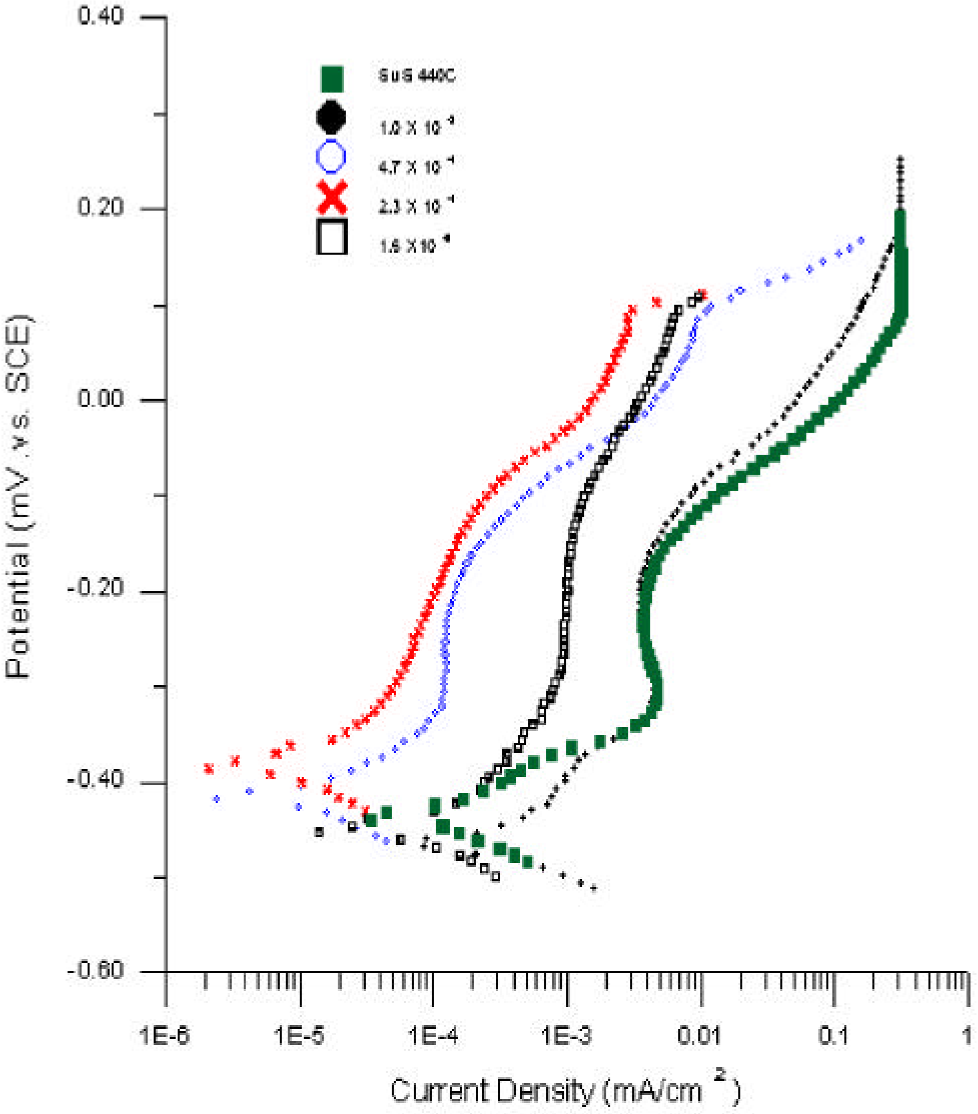


Fig. 4-23 Anodic polarization curves of Ag films deposited at various Ar gas pressures measured in 1mol HCl solustion.
(1.0×10-3Torr, 4.7×10-4Torr, 2.3×10-4Torr and 1.5×10-5Torr)

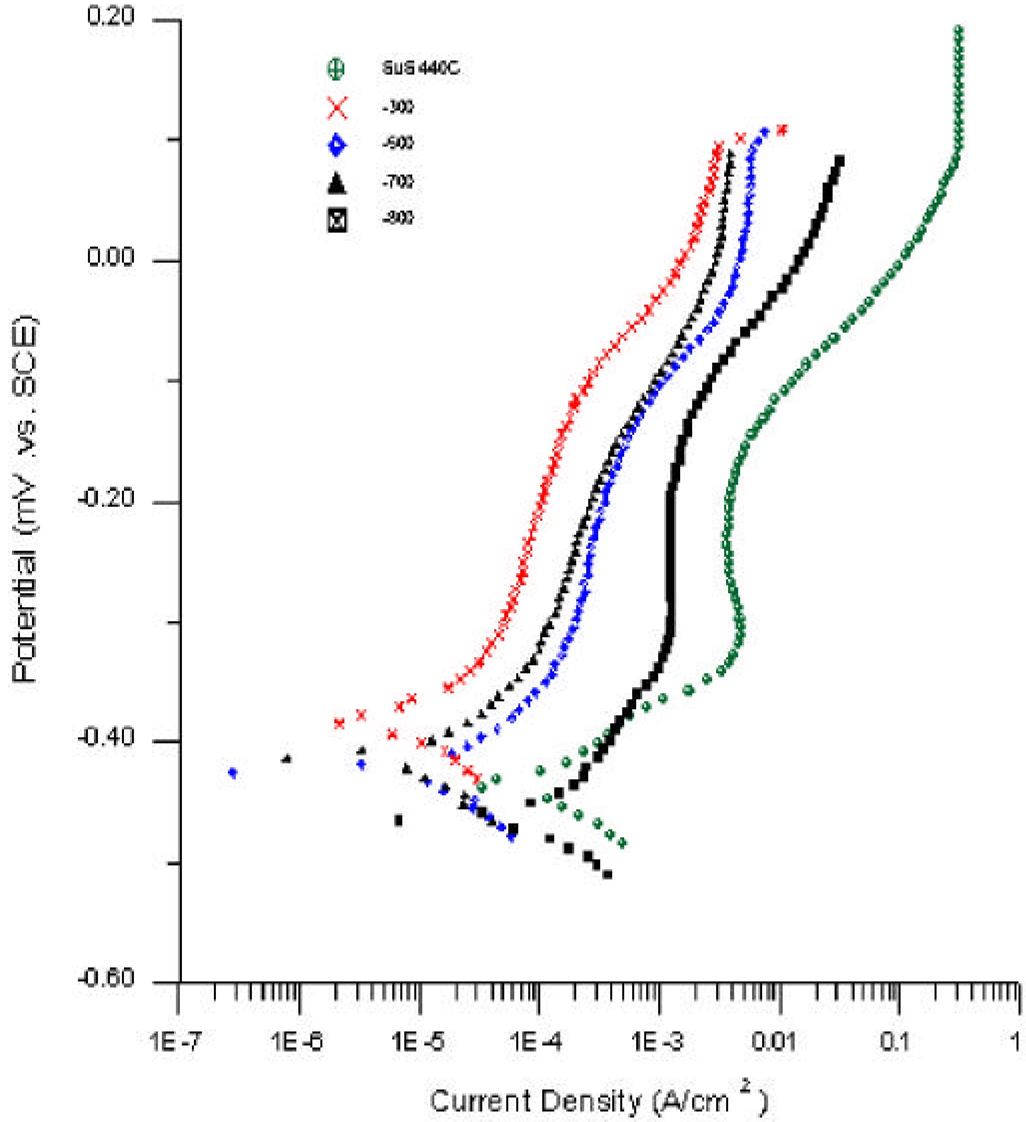


Fig. 4-24 Anodic polarization curves of Ag films deposited at various bias voltages measured in 1mol HCl solustion.

4.4.2 0.5mol Na_2S 수용액에서의 양극분극 특성

앞의 4.4절에서 언급한 바와 같이 Ag은 모든 환경에서 내식성이 우수한 귀금속이나, 황이온이 존재하는 분위기에서는 Ag_2S가 생성되면서 황화부식하기 쉬운 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.48), 49)

따라서, 본 절에서는 제작한 Ag 막들이 황이온이 존재하는 환경에 대한 내식성을 살펴보기위해 0.5mol Na_2S 용액중 Potentio-Stat에 의해 양극분극 특성을 측정하였다. 이들 측정 곡선을 Fig. 4-25(A) (D)에 각각 보이고 있다. 이 분극곡선 모두는 부동태 피막을 형성하는 분극거동을 보이고 있으며, 모든 시편에 있어 유사한 거동을 보이고 있다.

Fig. 4-25(A)는 바이어스 전압이 -300V인 경우, 진공도 1.7×10^{-4}Torr과 1.7×10^{-5}Torr에서 제작한 Ag막들의 0.5mol Na_2S 용액중에서의 양극분극곡선 그래프를 보인다. 이 들 두곡선의 분극거동을 살펴보면, 다음과 같이 생각된다.

초기에는 양극분극됨에 따라 Ag → $Ag^+ + e$의 Anode 반응이 활성화되면서 임계전류밀도(Critical Current Density)값이 급격히 커지는 활성태(Activity) 양상을 보이고 있다. 그러나, 더욱 양극분극이 진행됨에 따라 용액중에 존재하는 H_2O 및 O_2등과 초기에 용출된 Ag^+가 반응하여 Ag_2O의 산화피막을 형성하면서 안정한 부동태를 이룬다. 그러나, Na_2S 용액중 존재($Na_2S \leftrightarrow 2Na^+ + S^{2-}$)하는 S^{2-}와 반응하여 Ag_2S가 생성되기 시작하여 부동태 피막의 부분적인 파괴와 재생이 반복하게 된다. 결국 이것은 부동태 피막의 파괴가 진행되어 점진적으로 부식속도가 증가하는 경향을 갖는 것으로 생각된다. 이러한 경향은 -300V의 경우뿐만 아니라 각각의 바이어스 전압에서 제작한 은막에서도 유사한 거동이 관찰되었다.

진공도 1.7×10^{-4}Torr와 1.7×10^{-5}Torr에서 형성한 막의 부식거동 차이를 앞

절(4.4.1)에서 고찰한 것과 같이 결정구조적인 관점에서 좀더 구체적으로 생각해보면, 다음과 같이 생각된다.

표면 자유 에너지 값이 큰 (200) 결정면에서 화학적으로 불안정하게 되고, (111) 결정면에 비교하여 결정면에서의 원자 밀도는 (200)면이 증가하게 된다. 이것은 원자와 원자간의 bond 수가 증가된 것으로 생각할수 있으며, 원자와 원자가 결합되는 bond 부분은 화학적으로 활성이 되어 양극으로 작용하는 막내부에서의 미소 Cell을 형성하게 된다. 따라서, 초기 부동태 피막의 형성은 (200)면이 우선 성장된 1.7×10-5Torr에서 제작한 막의 경우가 낮은 부식전류밀도값을 나타낸다. 그러나, 전위값이 0.00V 이상에서는 1.7×10-4Torr에서 제작된 막보다 다소 부식전류밀도가 증가되었다. 이것은 표면 Morphology가 균일하지 않기 때문에 Ag_2S 형성에 대한 부동태 산화피막의 회복 능력이 1.7×10-4Torr에서 제작한 막보다 떨어지기 때문으로 생각된다.

마찬가지로 Fig. (B), (C), (D) 각각의 바이어스 전압에서 제작된 막의 경우도 비슷한 양상의 분극곡선 결과를 얻을 수 있었다. 이와 같이, Na_2S 수용액에서 은막은 부동태 피막의 형성정도에 의해 부식거동이 변화되고 있다. 초기 치밀한 부동태 산화피막을 형성하는 1.7×10-5Torr에서 제작된 은막은 표면에서의 결정배향성이 (200)면이 우선 배향된 결과로 생각되며, 이후에 0V 이상에서 역전되는 현상이 일어나는 것은 표면에서의 결정입자가 다소 불균일하기 때문에 치밀한 피막의 유지가 어렵고, Ag^+ 이온이 S^-이온과 화학적 반응을 위해 막 표면의 부동태 피막을 파괴시키는 것에 기인된 것으로 생각된다.

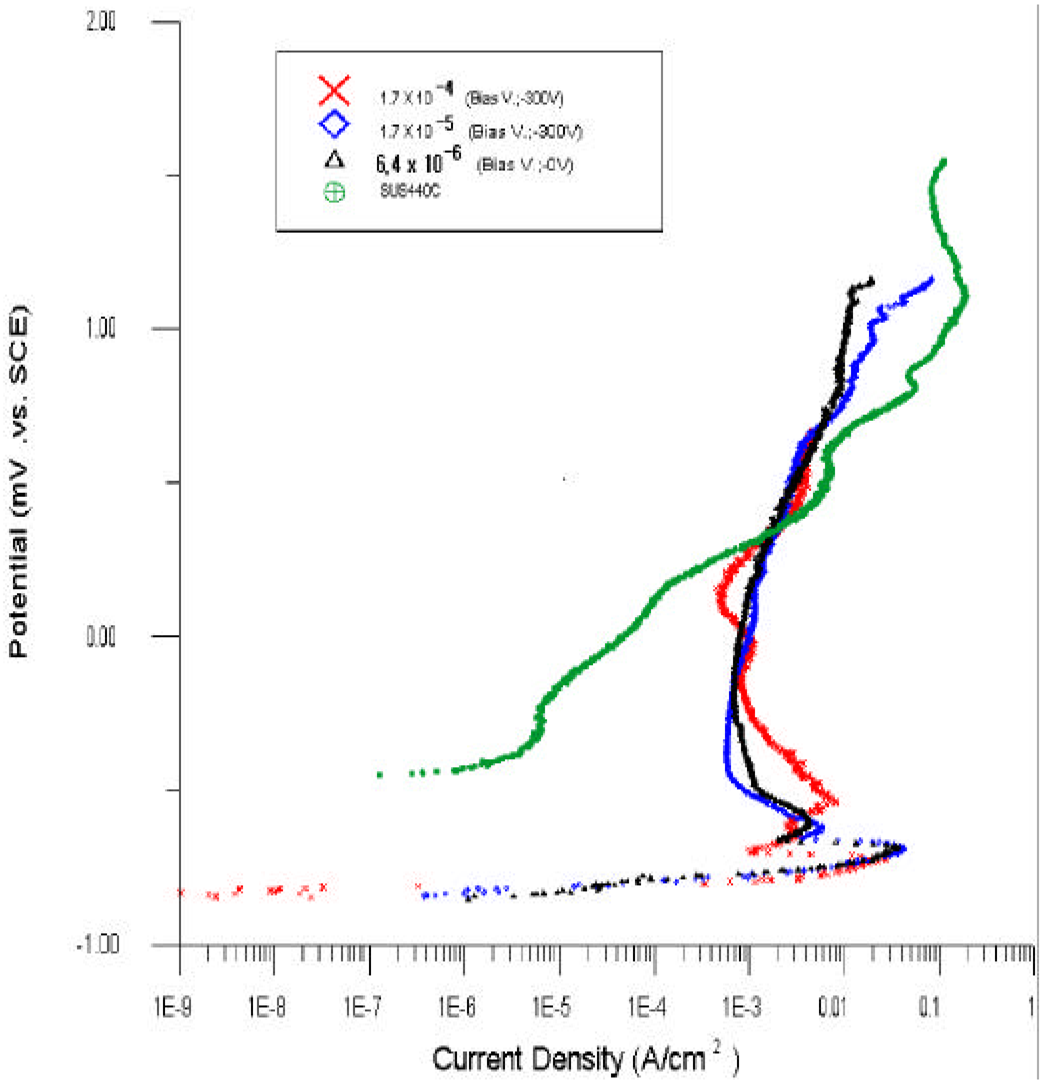


Fig. 4-25(A) Anodic polarization curves of Ag films deposited at different Ar gas pressures. (Bias V.: -300V)

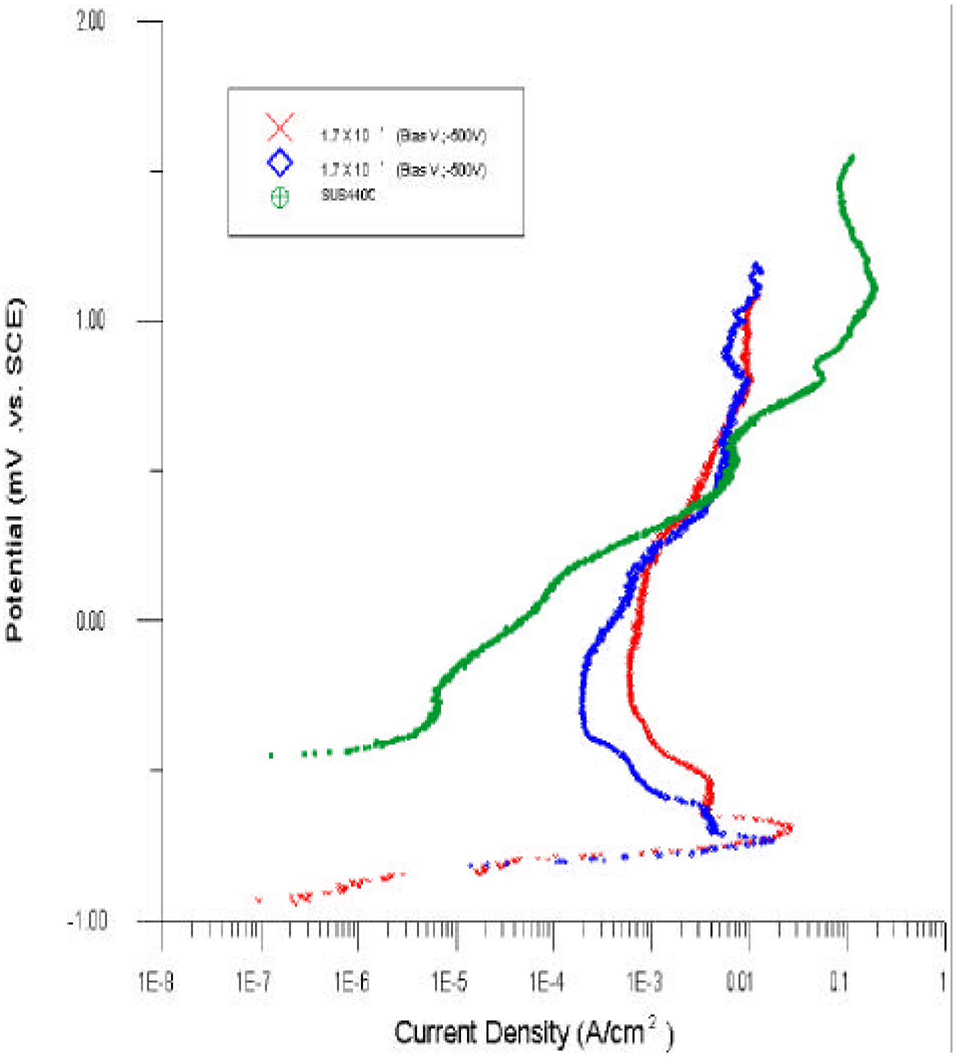


Fig. 4-25(B) Anodic polarization curves of Ag films deposited at different Ar gas pressures. (Bias V.: -500V)

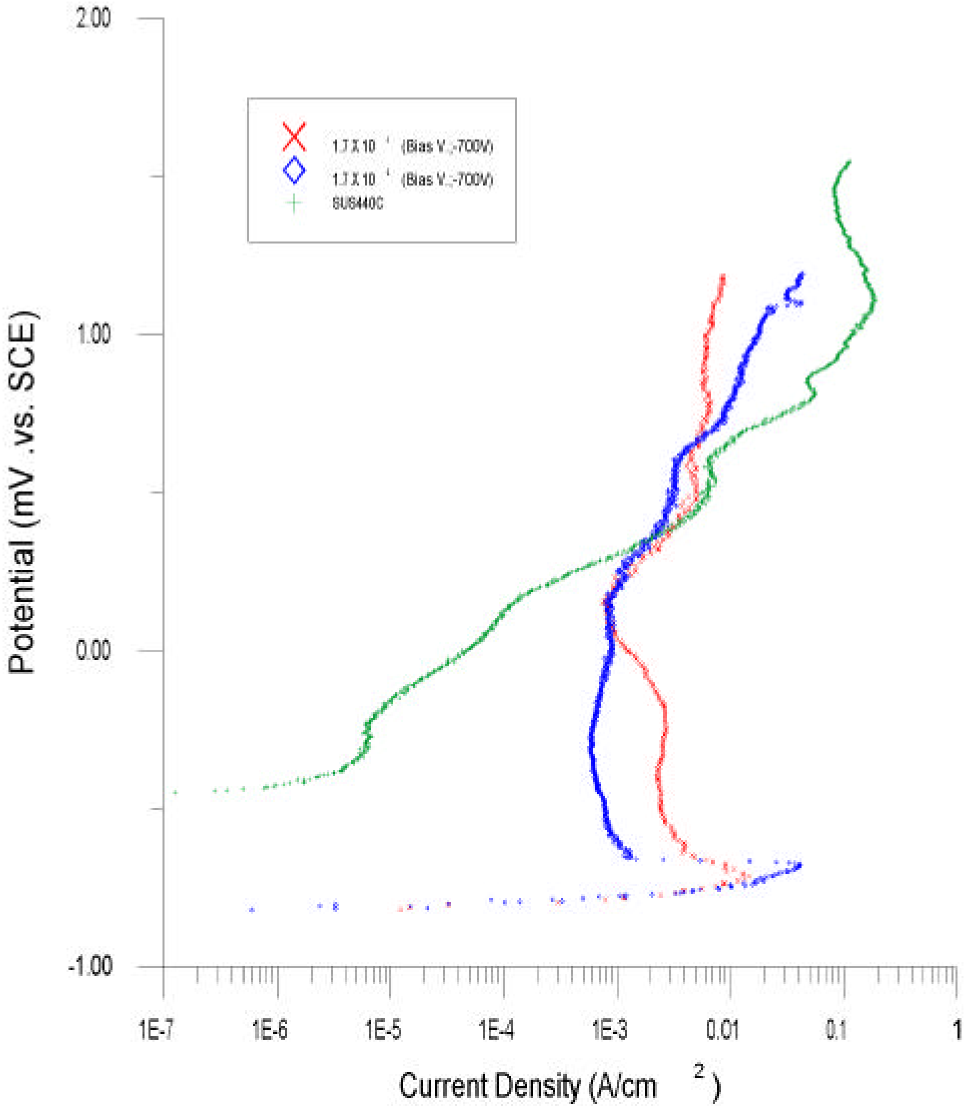


Fig. 4-25(C) Anodic polarization curves of Ag films deposited at different Ar gas pressures. (Bias V.: -700V)

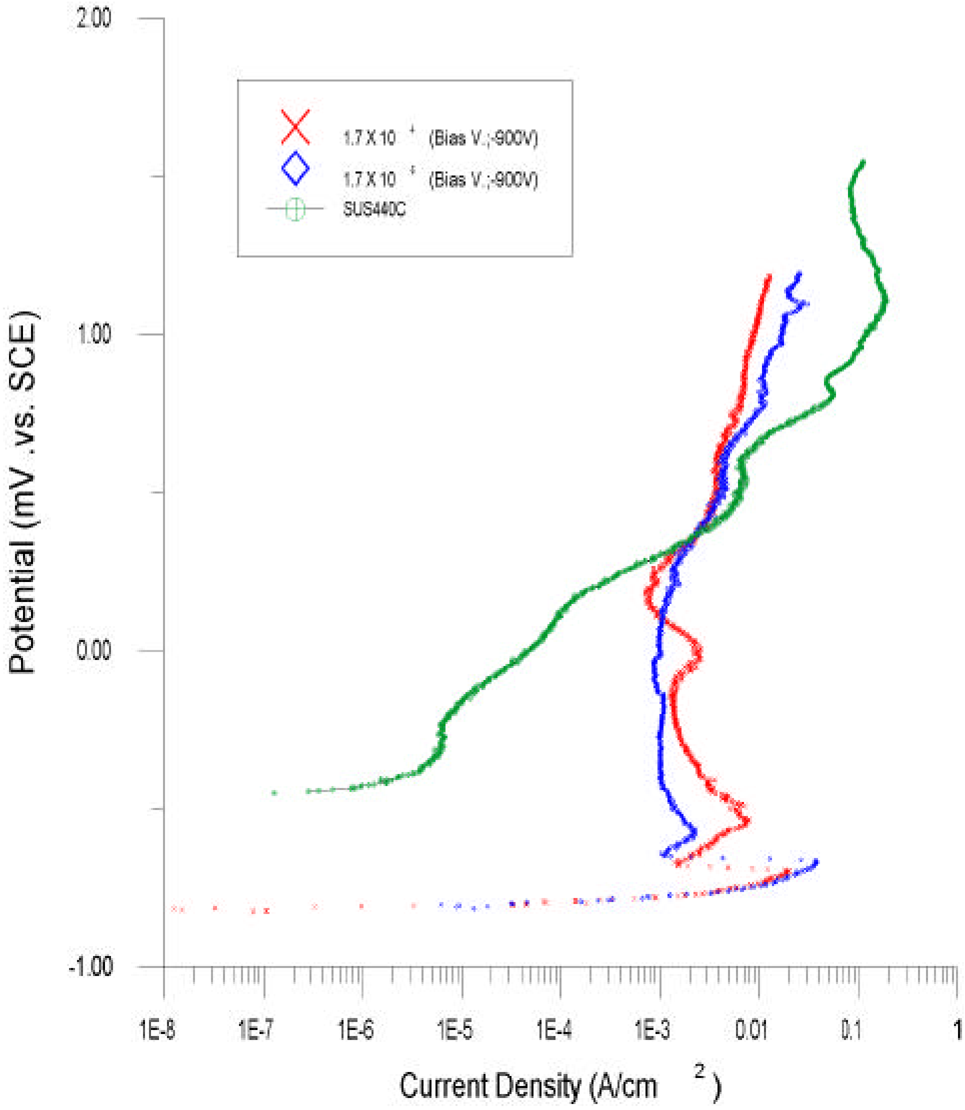


Fig. 4-25(D) Anodic polarization curves of Ag films deposited at different Ar gas pressures. (Bias V.: -900V)

제 5 장 결론

“PVD Ion Plating법에 의한 Ag 박막의 형성과 특성 평가”에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ion Plating법을 이용하여 Ag박막을 증착하는 경우, 증착변수 중 가스압이 증가하거나 바이어스 전압이 감소함에 따라 결정입의 Morphology는 작아지는 경향을 보였다. 이것은 장치내에 잔존하는 증착성분외 가스가 흡착인히비타로써 작용하여 핵이 성장되기 보다는 핵생성이 촉진된 결과때문이고, 바이어스 전압이 감소하는 경우에는 기판 주변에 생성되는 일시적인 진공현상이 상대적으로 적어지고 핵의 열적확산이 감소함에 의해 기인된 것으로 사료된다.

2. X-ray 회절 Pattern의 상대 강도값의 변화는 1.7×10-4Torr에서 제작된 막의 경우 (111) 결정면이 우선 배향되었고, 1.7×10-5Torr의 진공도에서는 (200)면이 우선 배향되었다. 이것은 증발 이온 및 입자들은 물론 장치내에 잔존하고 있는 성분의 가스의 흡착에 의한 영향으로 설명할 수 있다.

3. 진공상태 하에서 Ag막의 마찰계수 변화는 표면 결정입 Morphology가 작고 균일할 때 안정한 초기 마찰계수 거동을 보였다. 또한, 결정배향성과의 관계로부터 (111) 결정면이 (200)면 보다 접촉면에 원자의 표면 노출 면적이 적기 때문에 낮고 안정한 마찰계수의 거동을 나타낸 것으로 생각된다.

4. 막두께에 따른 마찰계수 실험결과 0.5㎛의 막두께에서 우수한 Tribology 특성을 보였다. 이 조건이 인가된 하중에 의한 막의 소성변형이나 기판의 조

도에 대한 영향을 받지 않고 Ag막의 마찰거동을 보인 것으로 생각된다.

5. 전기화학적 분극측정 결과에 의하면 결정입자가 작고 표면에너지가 상대적으로 높은 (200)결정면이 우선 배향성 배향할수록 부식전류밀도가 낮은 우수한 내식성을 나타내었다. 이것은 결정입이 작은 조건일수록 미세하게 분포되어 있는 양극입계면적이 증가하여, 또한 표면에너지가 높은 결정면이 배향한 것일수록 입계와 같은 원자들간의 Bond 수(배위수)가 증가하여 부동태피막을 균일하고 치밀하게 형성했기 때문으로 생각된다.

6. 이상의 결과를 통하여 현행 Ion plating 구성 시스템상 최적 Process조건은 Ar 가스압 10-4Torr, 바이어스 전압 -900V, 0.5㎛두께등으로 제어하여 제작하는 것이 좋을 것으로 생각한다. 또한, 향후에는 다른 증착조건 또는 다른 Plasma 활성화 방식을 다양하게 설정하여 실험하고 현재 얻어진 결과와 검토·확인 해보는 것도 좋을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. NSK Technical Journal No.648.“極超環境における潤滑の問題, pp 1 8.
2. Shigeyuki MORI: “いまトライボロジ―が面白い”、表面技術, Vol.47, No.2, 1996, pp. 2 6
3. 日刊工業新聞社: “身近な機能膜のはなし―”ドライプロセステクノロジ―", 1994
4. 中山 藤午: 眞空、 Vol. 28, 11, 831, 1985
5. 日本學術振興會薄膜第131任員會 編, 薄膜製作ハンドブッグ、 3編, 3章 “機械的性質と應用”, オ―ム社, pp 874 8784. 1983
6. E. J. Clauss: “Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids” Chap.3, pp. 45 30, Academic Press, New York and London, 1972
7. Y. Fujii and H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol., A9, pp2017、1991
8. 松永, 律谷: “固體潤滑ハンドブック”、 幸書房(1978)
9. 沖 猛雄: 表面機能改質技術の現狀と將來, 日本機械學會誌, Vol. 96, No. 896, pp. 3 8, 1993
10. 李明勳: “PVD法による製作した金屬薄膜の形成機構と評價”, pp 17 34, 1994
11. R. V. Stuart, 毛利 衛, 數坂小夫 共譯: “眞空・薄膜・スパッタリング” pp. 6 17, 1985
12. 平尾 孝, 吉全哲久, 早川 茂 共著: “薄膜技術と新潮流” pp13 23, 1998
13. 越源- 著: “眞空技術 第 2 版”, 東京大學出版會, pp. 9 13, 1992
14. 林泉 著 : “プラズマ工學”, 朝倉書店, pp. 19, 1990
15. 김동의, 고인용 공역, “플라즈마 금속학”, 반도출판사, pp. 23 62, 1992
16. Harcourt Brace Jovanovich: “The Materials Science of Thin Films”, Milton Ohring ACADEMIC Press. Inc, pp. 109 131.
17. 和佐清孝・早川 茂 著: “薄膜化 技術 第 2 版”, pp. 77 108
18. 岡本 幸雄: “プラズマプロセシングの 基礎,” pp. 71 88, 1993
19. Stephen M. Rossengel, Terome J.cUOMO, William D, Westwood:

"Handbook of Plasma Processing Technology", Noyes Publications, pp.14 66.

20. R. F. Bunchah: "In Deposition Technologies for Films and Coatings". edited by R.F Bunshah (Noyes, New JERSEY, 1982)
21. R. F. Bunahah and C. V. Deshpandey: J. Vac. Sci. Technol., A3, 553, 1985
22. B. Lewis and J. C. Anderson: "Nacleation and Growth of Thin Film" Academic Press. (New York. 1973)
23. B. A. Movchan and A. V. Demchishin: Phys. Met. Metallogr., 28, 83, 1969.
24. J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol. A11. 666, 1974
25. J. A. Thornton: Annu. Rev. Mater, Sci., A7, 239, 1977
26. R. Messier, A. P. Gili and R. A. Roy: J. Vac. Sci. Technol, A2, 500, 1984
27. R. Messier: J. Vac. Sci. Technol., A4, 490, 1986
28. 李明勳, "PVD法による製作した金屬薄膜の形成機構と評價", pp. 21 32, 1994
29. 岡體純三, 中山景次, 佐藤昌夫 共著,トライボロジー入門, 幸書房, pp1 52, 1994
30. 임우조, 이진열 편저: 潤滑工學, 형설출판사, pp. 31 68, 1996
31. V. A. Belyi, K. C. Luclema and N. K. Myshkin: Tribology in the USA and the Former Soviet Union(Studies and Applications), Allerton Press. Inc. New York, pp. 19 115
32. 山本好夫: "ブレーチングとコーチイングとトライボロジ(Ⅰ)" 表面技術, 第 6 卷, 第 6 號、 pp. 387 402、 1986
33. J. T. Brawell: Jr. wear. 1, (2), pp pp119, 1957
34. 笹田 : 日本潤滑學會, 第 20 回 夏期 セミナー講義線, pp. 49, 1986
35. E. Rabinowicz, A. Mutis: Wear, 8, pp.381, 1965
36. F. P. Bowden and D. Tabor: The Friction and Lubrication of Solids, Clarendon Press. Oxford, pp. 112, 1986
37. H. E. Sliney and T. Spalvins, Lubr. Eng., 49(2), pp.153 159, 1991
38. R. C. Bower and W. A. Zisman: J. Appl. Phys., Vol. 39, 12 5385, 1968
39. P. W. Bridgeman: Phys. Rev., Vol.48, pp.825, 1935

40. P. W. Bridgeman:Proc. Am. Acad. Arts. Sci. Vol. 71, pp. 387, 1937
41. T. Spalvins and B. Buzek: Thin Solid Films, Vol. 84, pp. 267, 1981.
42. J. Halling: Tribology International, Vol. 12, pp. 203, 1979
43. 武井厚: “PVD法による機能膜の創造”, 表面技術, Vol. 47, No.1, 1996
44. 學野良清, 律屋昇, 林田幸, 山下次郎 共譯: “固體物理學入門”, 第 6 版, pp. 62, 1988
45. T. E. Graedel: “Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere” J. E.lectrochem. Sci. Vol. 139, No7, 1992
46. Maissel and Reinhard: Handbook of Thin Film Technology, Chap. 8, “Condensation, Necleation, and Growth of Thin Films”
47. 應用物理學會/薄膜・表面物理分級編,: “薄膜製作ハンドブック”、第 4 章 “薄膜成長”, pp. 71, 1991
48. G. H. Gilmet and K. A. Jackson: In Current Topics in Materials Science edited by E. Ealdis, North Holland, Amsterdam, Vol. 2, Chapter2, 1977
49. 中田正降, 大澤正人, 鹿園直建, 本間久英, 塚本師子: “NaHSおよびNa2S水溶液によるAu-Ag合金の腐食” 表面技術, Vol.45, No.1 ,1994
50. 井上哲雄, 沖 猛雄: 輕金屬, Vol. 40, 45, 1990
51. 李明勳: 長谷川茶孝, 沖猛雄: 日本金屬學會誌 第57卷, 第 6 , pp. 686 691, 1993