

PVD法에 의한 Al金屬의 薄膜製作과 그 電氣化學的 特性에 關한 研究

文 慶 萬 · 沖 猛 雄 *

韓國海洋大學校 材料工學科, *日本 名古屋大學 工學部 材料工學科

A Study on the Film deposition process of Al Metals by PVD Method and on its Electrochemical Property

Kyung-Man Moon and Takeo Oki*

*Dept. of Materials Eng, Korea Maritime University, *Dept. of Materials Eng, Nagoya University*

Al thin films were prepared on SPCC steel substrates by thermo-electron activation ion plating process. The influence of argon gas pressure and substrate bias voltage on the crystal orientation and morphology of the films was investigated by using x-ray diffraction and scanning electron micrography(SEM), respectively. And the effect of crystal orientation and morphology of Al thin film on corrosion behaviors was estimated by measuring anodic and cathodic polarization curves in 3% NaCl solution. The film morphology changed from columnar to granular structure and crystal grain size on surface was also getting smaller with increasing of argon gas pressure regardless of bias voltage and with decreasing of bias voltage at a constant argon gas pressure. Corrosion resistance of these films deposited with granular structure and with finer grain size was better than that of the films with columnar structure and of larger grain size. Eventually it is suggested that corrosion resistance of Al film can be controlled by crystal orientation and morphology of the film as a function of bias voltage and argon gas pressure.

1. 緒 言

各種 産業의 發展과 더불어 그 基礎를 지탱하는 材料에 대한 研究는 점점 더 增加하고 있다. 從來 新材料의 開發이라고 하면 新合金의 開發 (Bulk材 그 自體에 대한)에 限定된 것처럼 간주 되어 왔으나, 近年에는 材料의 表面만을 改質시키는 表面改質法이 점점 注目을 받고 있다. 表面改質法中에서 Plasma源을 利用하는 PVD(Physical Vapour Deposition) Ion Plating法은 蒸發 → 이온化 → 蒸着의 3段階를 순서대로 容易하게

制御하는 低溫 그리고 比熱平衡 Process로서 高溫度 및 均質의 良質膜을 얻을 수 있는 最尖端 表面改質法이라 할 수 있다. 그리고 上記한 表面改質法中의 하나인 Al薄膜製作은 Al의 輕量化 및 그 薄膜의 細密한 酸化膜의 形成에 의한 高耐蝕을 나타내는 우수한 特性을 가지고 있으므로 海洋, 航空, 宇宙, 自動車, 電子部品 등의 産業에 폭 넓은 利用이 期待되고 있으며 여기에 대한 研究가 最近 注目되고 있는 實情이다.^{1~11)} 그런데 薄膜의 特性은 그 物質의 固有成分은 물론 製作條件 및 形成過程에 의해서 複雜하게 變

化하므로 그 薄膜의 特性을 結晶方向性이나 Morphology의 觀點에서의 研究는 重要한 意味를 가지고 있다고 思料되나 여기에 대한 研究는 적은 實情이다.^{5~7)}

따라서 本 研究에서는 低溫 Plasma Process의 하나인 Ion Plating法에 의해서 Al薄膜을 製作하고 그 薄膜의 特性과 密接한 關聯을 가진 製作條件에 따라 薄膜의 結晶配向性和 Morphology의 變化를 觀察했다. 그리고 이들의 結晶配向性和 Morphology가 耐蝕性에 미치는 影響에 대해서 電氣化學的 特性을 利用해서 考察했다.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

本 實驗에 사용된 實驗裝置를 Fig. 1에 나타내고 있다. 實驗裝置는 抵抗加熱方式의 蒸發源을 가진 熱電子活性化型 Ion Plating 裝置를 利用했다.⁶⁾ 이온化率을 높이고 反應이 容易하게 進行될 수 있도록 도가니 2cm 높이의 上部에 이온化用的 Ta필라멘트를 設置했다. 그리고 이온化 필라멘트와 도가니 사이에는 250V의 直流電壓을 印加하여 熱電子를 도가니의 方向으로 加速시켰다. 實驗에 利用한 蒸着用基板으로서는 冷間壓延鋼板(SPCC: JIS G3310)을 利用했다.(Ta-

ble. 1) 基板은 Sand Paper 2000番까지 研磨하고 buff研磨 後 아세톤 溶液에서 30分間 超音波洗淨을 한 後 實驗容器內에 固定시켰다. 그리고 實驗에 利用한 蒸發金屬은 99.99% Al壓延材이다.(Table.2)

實驗容器的 內部는 7.0×10^{-5} Torr의 眞空狀態로부터 約 1Pa까지 아르곤가스壓을 導入한 後, 基板에 -1kV의 電壓을 印加해서 10分間 ion bombarding 處理를 실시했다. 그 後 다시 7.0×10^{-5} Torr까지 排氣한 後, 實驗容器內에 設定한 아르곤가스壓까지 壓力調節 밸브로서 調節했다. 本 實驗에서는 주로 아르곤가스壓과 바이어스電壓을 變數로 해서 實驗을 하였고, 基板은 冷却을 하지 않았으므로 實驗 中の 基板溫度는 185℃ 였다. 實驗 中の 蒸着條件을 Table. 3에 나타낸다.

그리고 실험에 의해서 구해진 Al 薄膜에 대해서는 電氣化學的 方法에 의해서 陽極 및 陰極分極舉動에 의한 耐蝕性 考察과 함께 X-線回折 및 走査型 電子顯微鏡(SEM)에 의한 結晶配向性和 Morphology를 觀察했다.

Table 1. Composition of substrate specimen.
Steel(SPCC)

Element	C	Mn	P	S	Si
Wt.-%	<0.12	<0.5	<0.04	<0.045	--

Table 2. Composition of evaporation source specimens.
99.99% Aluminium

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ga	Ti	Pb
Unit PPM	8	9	46	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.8

Table 3. Deposition conditions of Al films

Initial gas pressure(Torr)	$5. \times 10^{-5}$
Source-to-substrate distance(cm)	7.5
Crucible heating temperature(℃)	1000 ± 200
Substrate temperature(℃)	~185
Ionization voltage(kV)	0.25
Deposition time(min)	20
Ar gas pressure(Torr)	$10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-4}(\times 5.i)$
Bias voltage(kV)	0, -0.2, -1.0

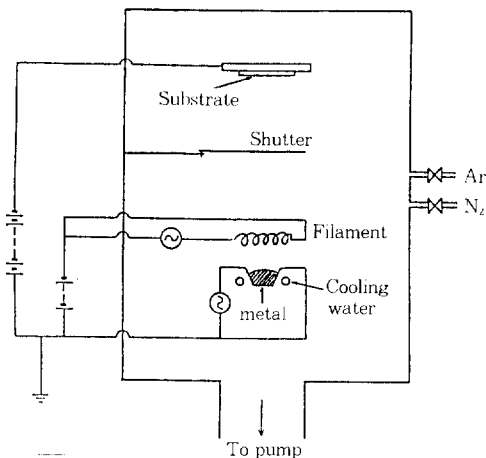


Fig. 1. Schematic diagram of the ion plating system.

3. 實驗結果

3.1 Al薄膜의 結晶配向性 및 Morphology

本 實驗은 Table.3의 data에 準한 Ion Plating 法 및 眞空蒸着法을 利用해서 Al薄膜을 製作하고 X-線回折에 의한 結晶配向性 및 Morphology를 觀察했다. Fig.2의 (A)는 眞空蒸着한 경우 X-線回折 結果를 보여주고 있다. 가스壓力이 5.5×10^{-5} Torr로서 낮은 경우(a)에는 ASTM카드와 類似한 強度를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 가스壓力이 5.5×10^{-4} Torr의 경우(b)에는 모든 面의 強度가 增加했다. 그리고 가스壓力이 5.5×10^{-3} Torr의 경우(c)와 5.5×10^{-2} Torr의 경우(d)에는 다시 ASTM카드와 같은 傾向을 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편 바이어스電壓을 0.2kV 印加했을 경우(Fig.2의(B))에는 가스壓力이 낮은 5.5×10^{-5} Torr에서(a)는 (200)面의 強度가 特히 增加했으며 가스壓力이 점진적으로 높은 (b), (c)의 경우에도 거의 같은 形狀을 보여주고 있음을 알 수 있다. 그리고 가스壓力이 가장 높은 (d)의 경우에도 全體적으로 強度는 減少하고 있음을 알 수 있다. 또한 바이어스電壓을 1.0kV 印加했을 경우(Fig. 2의 (C)), 가스壓力이 낮은 5.5×10^{-5} Torr의 경우(a), (200)

面의 強度가 減少하고 오히려 (110), (220), (311)面의 強度가 增加했다. 그리고 가스壓力이 5.5×10^{-4} Torr에서(b)는 ASTM카드와 같은 傾向을 보여주고 있음을 알 수 있다. 그러나 가스壓力이 5.5×10^{-3} Torr(c)에서는 (111)面의 強度가 顯著하게 減少했음을 보여주고 있다.

Fig. 3은 Al薄膜의 Morphology에 대한 表面의 SEM의 寫眞이다. 바이어스電壓이 0kV 즉, 眞空蒸着인 경우 아르곤가스壓力이 增加함에 따라 表面의 結晶粒이 微細化되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 現象은 바이어스電壓 0.2kV, 1.0kV에서도 같은 傾向을 나타내었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 各各의 바이어스電壓과 아르곤가스壓力의 變數에 따른 Al薄膜의 斷面에 대한 SEM寫眞이다. 眞空蒸着의 경우(0kV) 아르곤가스壓力에 關係없이 全體적으로 粒狀晶을 나타내고 있으며 結晶粒과 結晶粒 사이에 間隔이 存在하고 있음을 알 수 있다. 0.2kV의 바이어스電壓에서는 아르곤가스壓力이 5.5×10^{-5} Torr의 경우에는 斷面이 柱狀晶形態를 나타내며, 아르곤가스壓力이 增加할수록 柱狀晶으로부터 緻密한 粒狀晶으로 變化하고 있음을 알 수 있다. 그리고 바이어스電壓이 1.0kV의 경우 즉, 柱狀晶이 두꺼운 形態를 나타내며 아르곤가스壓力이 5.5×10^{-2} Torr에서도 柱狀

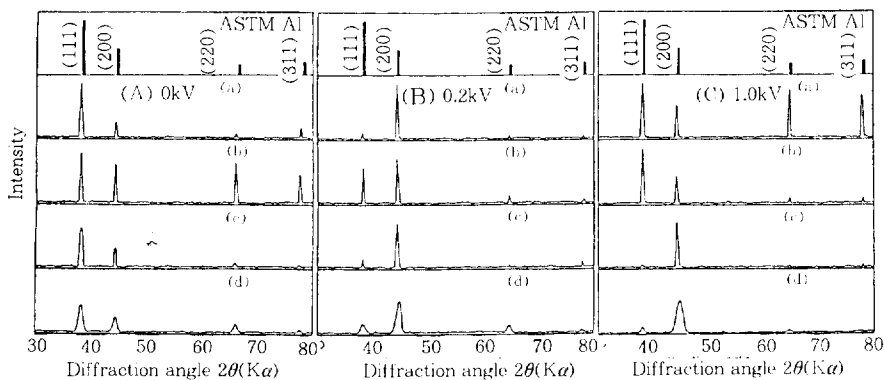


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Al films deposited at different argon gas pressure of (a) 5.5×10^{-5} Torr, (b) 5.5×10^{-4} Torr, (c) 5.5×10^{-3} Torr, (d) 5.5×10^{-2} Torr. (B) 0.2kV 0.1

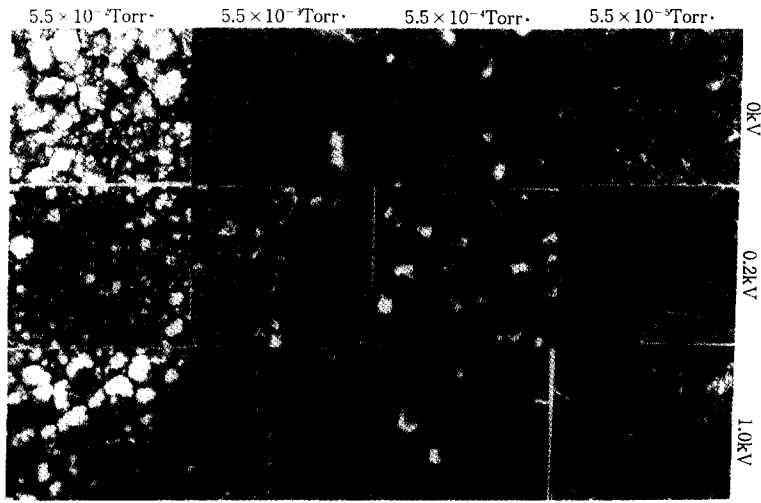


Fig. 3. SEM photographs of top surface for Al films.

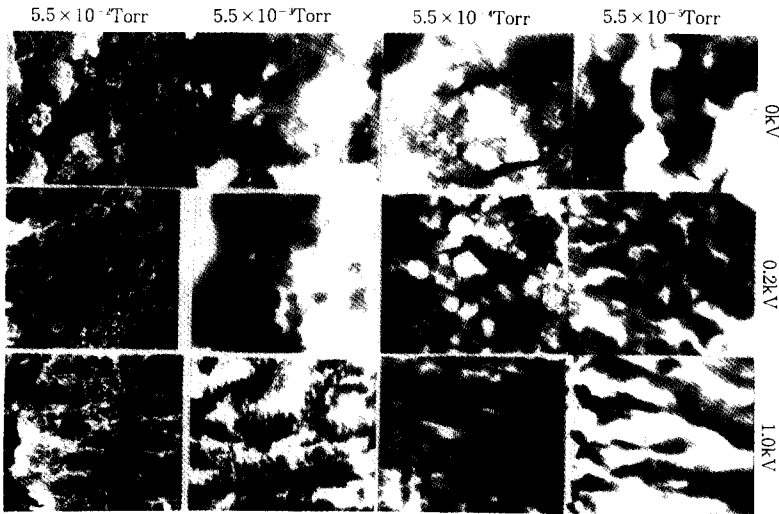


Fig. 4. SEM photographs of cross section for Al films.

晶形態가 殘在하고 있음을 알 수 있다.

3.2 Al薄膜의 腐食舉動

Fig.5는 바이어스電壓 0.2kV에서 아르곤가스壓의 變化에 따른 陰極分極曲線이다. 그림에서 알 수 있듯이 아르곤가스壓이 높을수록 分極曲

線上的 腐食電流密度는 적어지고 아르곤가스壓이 낮을수록 腐食電流密度는 增加하고 있음을 알 수 있다. 예를들면 아르곤가스壓이 5×10^{-2} Torr의 경우 대략적인 腐食電流密度는 $0.06 \mu A/cm^2$ 인데 비추어 아르곤가스壓이 5.5×10^{-5} Torr의 경우에는 무려 $1.75 \mu A/cm^2$ 로서 아르곤가스

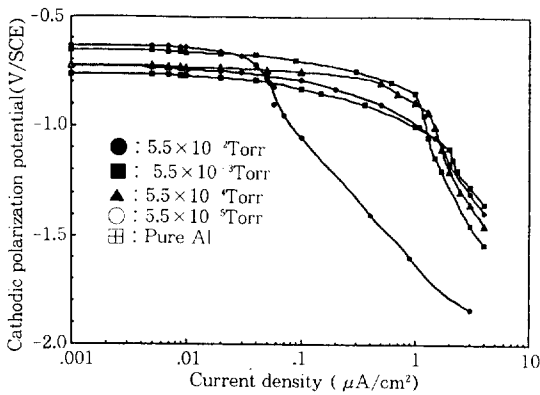


Fig. 5. Variation of cathodic polarization curves as a function of Ar gas pressure on constant bias voltage (0.2kV) in 3% NaCl solution.

壓이 낮을수록 腐食電流密度는 增加하고 있음을 알 수 있다. 그런데 純 Al의 경우 腐食電流密度는 $1.82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이었다. 따라서 아르곤가스壓이 낮을수록 腐食電流密度는 增加하나 純 Al 보다 腐食電流密度값이 적음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 Fig. 5의 陰極分極曲線상의 data를 정리해서 求한 腐食電位와 腐食電流密度의 關係를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 腐食電位가 낮아질수록 腐食電流密度는 增加하고 있음을 알 수 있다. 즉, 아르곤가스壓이 낮을수록 腐蝕電流密度는 增加하고 同時에 腐食電位는 卑方向으로 移行하고 있음을 알 수 있다

Fig. 7은 바이어스電壓 0.2kV에서 아르곤가스壓의 變化에 따른 陽極分極曲線이다. 단, 陽極分極曲線을 測定할 때 腐食電位에서 바로 陽極分極을 測定하지 않고 陰極分極(走査速度: $1\text{mV}/\text{sec}$)을 시켜서 陰極分極電位가 $-2.0\text{V}(\text{SCE})$ 가 되었을 때 逆方向으로 陽分極시켜서 求한 陽極分極曲線이다. 따라서 Fig. 7의 $10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 上的 腐食電位는 陰分極에서 陽分極시킬 때 供給電流密度(i_p)가 거의 Zero가 되었을 때의 電位값이다. 따라서 처음부터 腐食電位로부터 陽極分極曲線을 測定하면 孔蝕電位값은 相互間에 比較可能하지만 不動態化 Peak電位 및 不動態維

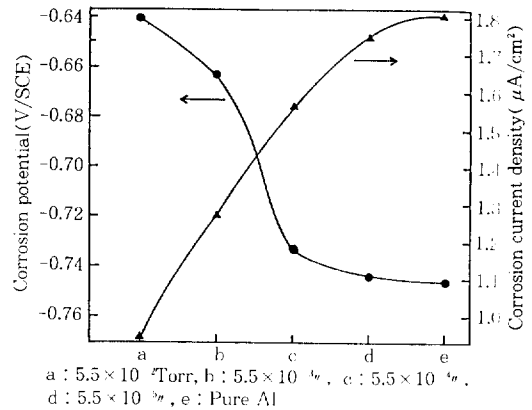


Fig. 6. Relation between corrosion potential and corrosion current density.

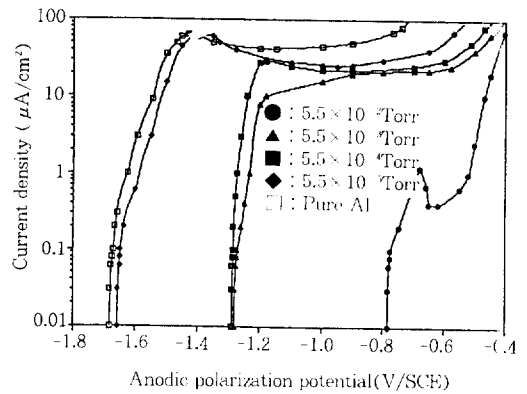


Fig. 7. Anodic polarization curves as a function of Ar gas pressure on constant bias voltage(0.2kV) in 3% NaCl solution.

持電流값을 求하기 어렵기 때문에 上記와 같은 방법으로 測定하였다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 아르곤가스壓이 높을수록 不動態化 Peak電流密度 및 不動態維持電流密度값이 적어지고 아르곤가스壓이 적을수록 그 값은 커짐을 알 수 있다. 그리고 孔蝕電位도 아르곤가스壓이 클수록 높은 값을 가짐을 알 수 있었다. 예를들면 아르곤가스壓이 $5.5 \times 10^{-2} \text{Torr}$ 의 경우 不動態維持電流密度 및 孔蝕電位가 $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, -0.52V 임에 비추어 아르곤가스壓이 $5.5 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 에서는 각

각 $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 및 -0.68V 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

따라서 Fig. 5의陰極分極曲線上에서 求한 腐食電流密度와 Fig. 7의陽極分極曲線上에서 求한 不動態化 Peak電流密度 및 不動態維持 電流密度 사이에는 相互 密接한 關係가 있음을 알 수 있었다. 특히 흥미로운 事實은 陰極分極시킨 後 逆方向의 陽分極을 시켰을 때 $i_p \approx 0$ 이 되었을 때의 自然電位가 卑方向으로 移行할수록 不動態化 Peak電流密度 및 不動態維持 電流密度는 큰 값을 나타내고 있는 相互 關聯性이 있었다. Fig. 6에서도 腐食電位가 卑方向으로 移行할수록 腐食電流密度가 큰 값을 나타내고 있음을 언급한 바 있다. 따라서 最近 日本에서는 海洋構造物의 鐵筋콘크리트의 腐蝕性을 評價할 때 非破壞檢査의 한 方法으로 鐵筋콘크리트의 腐食電位만을 測定해서 全般的인 耐蝕性 評價를 하고 있다.⁷⁾ 앞으로 우리나라에서도 모든 構造物의 耐蝕性 評價에는 腐食電位의 正確한 測定 및 그 活用에 關心을 가져야 되리라 思料된다.

Table. 4는 아르곤가스壓을 $5.5 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 로 一定히 하고 바이어스電壓을 變化시켰을 경우 陽極 및 陰極分極曲線上에서 求한 耐蝕性 評價 data들이다. Table. 4에서 알 수 있듯이 바이어스電壓이 增加할수록 腐蝕電流密度는 增加하고 孔蝕電位는 낮아지고 있음을 알 수 있다. 그런데 不動態有持 電流密度는 바이어스電壓이 클수록 逆으로 적어짐을 알 수 있다. 그리고 1.0kV 에서는 아르곤가스壓이 $5.5 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 보다 $5.5 \times$

10^{-4}Torr 의 경우가 오히려 耐蝕性이 우수한 것을 알 수 있다. 그런데 Fig. 5에서는 바이어스電壓 0.2kV 에서 아르곤가스壓이 낮을수록 耐蝕性이 좋지 않은 相反된 傾向을 보여주고 있다.

4. 考 察

以上の 實驗結果에서 觀察되어진 Al薄膜의 結晶 配向性과 Morphology의 形成要因은 蒸着原子의 熱에너지에 의한 原子活動度 뿐만 아니라 成長 薄膜에 影響을 미치는 아르곤가스 및 殘留가스 에 注目할 必要가 있다고 思料된다. 一般的으로 PVD法에서 薄膜을 製作하는 경우 眞空容器內의 O_2 , H_2O 등의 殘留가스에 의한 影響을 無視할 수 없다.^{8~11)} 本 實驗에 利用되어진 Ion Plating 法에서는 基板에 蒸着物質의 原子 및 이온外에 아르곤가스의 原子 및 이온도 多數到達한다. 따라서 蒸着物質 以外에 殘留가스나 아르곤 原子 및 이온등의 粒子가 成長結晶核에 蒸着해서 蒸着膜의 結晶配向性과 Morphology에 큰 影響을 미친다. 王⁸⁾등에 의하면 結晶核의 成長은 結晶 面의 表面에너지의 異方性에 의해서 結晶面의 成長速度가 틀리고 表面에너지가 높은 結晶面은 不安定한 結晶面이며 單位面積當의 끊어지는 본 드數가 많기 때문에 原子를 吸着하는 能力이 크다. 따라서 表面에너지가 높은 面의 成長速度가 빠르고, 表面에너지가 낮은 面의 成長速度가 相對的으로 늦어진다고 생각되어진다. 그러나 成長表面에 아르곤가스나 殘留가스등의 吸着인히 비터가 存在하면 表面에너지가 높은 面에 인히 비터가 優先的으로 吸着되어 蒸着物質의 成長이 늦어지고 相對的으로 表面에너지가 낮은 面이 오히려 蒸着物質의 成長速度가 빨라지게 됨을 의미한다. 즉 吸着인히 비터가 적고 眞空도가 높은 경우에는 表面에너지가 높은 面의 膜成長速度가 빨라지게 됨으로 相對的으로 膜成長速度가 늦은 즉, 表面에너지가 낮은 面의 面積占有率이 큰 結果가 되어 X-線回折에서는 表面에너지가

Table 4. Corrosion properties as a function of bias voltage on constant Ar gas pressure($5.5 \times 10^{-3}\text{Torr}$)

	0kV	0.2kV	1.0kV	*1.0kV	Remark
E_{cor}	-0.398	-0.715	-0.741	-0.71	V/SCE
i_{cor}	0.2	1.27	2.2	0.23	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
i_p	80	42.5	17	14.5	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
E_p	-0.48	-0.62	-0.72	-0.67	V/SCE

* : $5.5 \times 10^{-4}\text{Torr}$, i_p : Passivity current density
 E_p : Pitting Potential

낮은 面의 相對強度는 增加하게 된다. 그리고 眞空도가 낮은 경우 즉, 吸着인히비터가 存在하는 경우에는 逆으로 表面에너지가 높은 面에 인히비터가 優先적으로 吸着되고 同時에 膜의 成長速度는 늦어지게 된다. 따라서 表面에너지가 낮은 面의 膜成長速度가 빨라지게 되어 表面에너지가 높은 面의 面積占有率이 큰 結果가 되어 X-선회折上의 相對強度는 增加하게 된다.

以上の 觀點에서 Fig. 2의 X-線회折 結果를 考察한다. 優先 Al結晶面의 表面에너지를 近似的으로 計算한 相對値를 Table. 5에 표시한다.¹³⁾ Table. 5에 의하면 (111)面이 가장 表面에너지가 낮으며 (200), (220), (311)順으로 에너지가 增加함을 알 수 있다. Fig. 2의 (A)에서 眞空蒸着의 경우 아르곤가스壓이 5.5×10^{-5} Torr(a)의 낮은 경우에는 吸着인히비터의 效果가 거의 없으므로 ASTM카드와 類似한 形態를 보여준다. 그러나 아르곤가스壓이 5.5×10^{-4} Torr(b)에서는 吸着인히비터가 表面에너지가 높은 (220), (311)面에 吸着되어 이들 面의 相對強度가 增加했음을 알 수 있다. 그리고 아르곤가스壓이 5.5×10^{-3} Torr(c) 및 5.5×10^{-2} Torr(d)의 경우에는 吸着인히비터가 全體面에 均一하게 吸着되어 다시 ASTM카드와 비슷한 傾向을 보여주고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2의 (B)의 바이어스電壓 0.2kV를 印加했을 경우, 아르곤가스壓 5.5×10^{-5} Torr(a)에서 (200)面의 相對強度가 높다. 이것은 眞空容器內의 殘留가스가 優先적으로 (200)面에 吸着되어 強度가 높아진 것으로 思料된다. 그리고 5.5×10^{-4} Torr(b), 5.5×10^{-3} Torr(c), 5.5×10^{-2} Torr(d)에서도 거의 같은 傾向을 보여주고 있다. 그

리고 (111)面의 強度가 낮은 것은 이 面의 吸着인히비터가 Sputtering效果¹⁴⁾에 의해서 (111)面의 成長이 促進된 것으로 思料된다. 바이어스電壓이 1.0kV의 Fig. 2(C)의 경우, 아르곤가스壓이 5.5×10^{-5} Torr(a)에서는 오히려 (200)面의 相對強度가 적고 다른 面의 強度가 높은 傾向을 보여주고 있다. 이것은 바이어스電壓이 높은 경우 Sputtering效果를 (200)面이 가장 많이 받은 結果 (200)面이 다른 面에 비해서 優先적으로 成長하는 것으로 思料된다. 그리고 全體面의 強度가 큰 것은 眞空도가 높고 바이어스電壓이 높으므로 새로운 核의 生成보다 生成된 核의 成長이 促進되어 各各의 面의 面積占有率이 높은 것에 基因하는 것으로 思料된다. 한편 아르곤가스壓이 5.5×10^{-4} Torr(b)의 경우에는 ASTM카드와 같은 強度를 보여주고 있음을 알 수 있다. 그리고 5.5×10^{-3} Torr(c) 및 5.5×10^{-2} Torr(d)에서는 다시 (200)面에 優先적으로 吸着인히비터가 吸着하여 相對強度가 높은 것으로 思料된다.

Fig. 3, Fig. 4의 SEM寫眞의 結果에 의하면 바이어스電壓의 有無에 關係없이 아르곤가스壓이 增加함에 따라 結晶粒은 微細化 되고 斷面은 柱狀晶으로부터 粒狀晶으로 變했다. 그리고 柱狀晶은 바이어스電壓이 增加할수록 아르곤가스壓이 높은 경우에도 나타나는 것을 알 수 있었다. 바이어스電壓이 높고 아르곤가스壓이 적은 경우 즉, 眞空도가 높은 경우에는 表面에너지가 높은 面에 도달한 蒸着物質이 優先적으로 成長해서 柱狀晶으로 變하기 쉽다. 그리고 아르곤가스壓이 커지면 容器內의 吸着인히비터가 增加하고 이들의 吸着인히비터는 全表面에 蒸着되어 表面에너지가 높은 面의 成長은 制御될 뿐만 아니라 蒸着物質의 核成長도 制御됨과 同時에 새로운 核의 發生이 反復되어 結晶粒은 微細化 된다고 思料된다. 그리고 柱狀晶에서 粒狀晶으로 變化하게 된다. 그리고 바이어스電壓이 높은 경우 아르곤가스壓이 높아도 斷面이 柱狀晶으로 나타나는 것은 바이어스電壓의 增加에 따른 容器內

Table 5. Relative value of surface free energy of Al.

Crystal face	Relative value of surface free energy
(111)	1.000
(200)	1.154
(220)	1.223
(311)	1.223

의 Plasma 밀도가 증가하고 또한 Sputtering 효과도促進되어 基板表面의 蒸着인히비터의 蒸着이 制御되어 表面에너지가 높은 面의 膜成長이 優先적으로 빨라지는 結果에 基因하는 것으로 思料된다.

Fig. 5, 7에서 바이어스電壓 0.2kV의 경우 아르곤가스壓이 낮을수록 腐食電流密度 및 不動態電流密度는 增加했다. 그런데 Fig. 3, 4에서 아르곤가스壓이 높을수록 結晶粒은 微細化되고 斷面은 粒狀晶으로 變하고 가스壓이 낮을수록 結晶粒은 粗大化되고 斷面은 柱狀晶으로 變했다. 따라서 結晶粒이 微細化되고 粒狀晶으로 되어 있는 Al薄膜은 大氣中에서 酸化力이 강한 즉, 平衡酸素分壓이 낮은 特性으로 인해 表面에는 緻密하게 酸化膜이 形成¹⁵⁾되어 結晶粒이 粗大化되고 斷面이 柱狀晶으로 되어있는 경우보다 耐蝕性이 우수한 것으로 思料된다. 그리고 Table. 4에서 아르곤가스壓이 5.5×10^{-5} Torr에서도 바이어스電壓이 높을수록 腐食電流密度가 增加하는 것은 Fig. 3, 4의 SEM寫眞에서 알 수 있듯이 結晶粒이 粗大化되고 斷面은 粒狀晶에서 柱狀晶으로 變하였기 때문에 耐蝕性이 低下하는 것으로 思料된다. 그런데 Table. 4에서 바이어스電壓이 높을수록 즉, 結晶粒이 粗大化되고 斷面이 柱狀晶으로 되어도 不動態維持 電流密度의 값은 오히려 적어짐을 알 수 있었다. 이것은 바이어스電壓이 높아질수록 蒸着된 Al薄膜의 두께가 두꺼우므로 陽極分極曲線을 測定할 때 活性溶解되어도 Al薄膜의 酸化膜이 存在하기 때문이며 바이어스電壓이 낮으면 蒸着된 Al薄膜의 두께가 얇아서 陽極活性溶解中 Al薄膜의 酸化膜形成과 함께 SPCC鋼이 表面에 노출되어 不動態維持電流密度값은 오히려 커진다고 思料된다. 그리고 Table. 4에서 바이어스電壓이 1.0kV일 때 아르곤가스壓이 5.5×10^{-3} Torr보다 5.5×10^{-4} Torr경우가 오히려 耐蝕性이 우수한 結果가 나왔다. 이것은 0.2kV와는 反對의 結果이다. 바이어스電壓이 0.2kV에서는 아르곤가스壓의 크기에 따라

吸着인 히비터의 影響이 크지만, 1.0kV에서는 Sputtering 효과에 의해서 아르곤가스壓이 높아도 吸着인히비터가 吸着하지 못하므로 表面에너지가 높은 面이 優先적으로 成長하여 斷面은 粒狀晶으로 變하며 아르곤가스壓이 낮을수록 表面에너지가 높은 面이 優先적으로 成長하는 傾向은 더욱 強하고 同時에 大氣中에서도 表面에너지가 높은 面에 強한 酸化膜이 形成되어 耐蝕性은 增加된다고 思料된다.

5. 結 論

지금까지 Ion Plating法에 의해서 製作된 Al薄膜의 結晶配向性和 Morph-ology 및 그 薄膜의 耐蝕性에 대해서 考察한 結果 다음과 같은 結論을 얻을 수 있었다.

1. 眞空蒸着의 경우(바이어스電壓 0kV) 아르곤가스壓이 낮은 5.5×10^{-5} Torr에서의 X-線回折 結果는 ASTM카드와 類似한 形態를 나타내었다.
2. 바이어스電壓이 0.2kV의 경우 아르곤가스壓이 낮은 5.5×10^{-5} Torr에서는 (200)面に 吸着인히비터가 優先적으로 吸着되어 相對強度가 높았으나 1.0kV에서는 Sputtering 효과에 의해서 逆으로 相對強度가 낮은 傾向을 보였다.
3. 바이어스電壓의 有無에 關係없이 아르곤가스壓이 增加하면 結晶粒은 微細化되고 斷面은 粒狀晶으로 變했다. 그러나 바이어스電壓이 높으면 結晶粒은 粗大化되고 斷面은 柱狀晶으로 變했다.
4. 아르곤가스壓의 增加에 의해서 斷面이 粒狀晶으로 되면 바이어스電壓의 增加에 의해서 形成된 柱狀晶보다 耐蝕性이 우수하였다.
5. 바이어스電壓이 增加된 1.0kV에서는 아르곤가스壓이 낮을수록 斷面은 柱狀晶이나 耐蝕性은 良好한 結果가 나왔다.

本 研究는 1993年 教育部 國費 海外派遣教授로 選拔되어 日本 名古屋大學 工學部 沖教授와

共同으로 研究한 結果입니다. 教育部 關係者 여러분에게 眞心으로 感謝드립니다.

參 考 文 獻

1. J. E. Curran, J. S. Page, and U. Pick : *Thin Solid Films*, **97**, 259 (1982).
2. C. M. Egert and D. G. Scott : *J. Vac. Sci. Technol.* A5(4), 2724 (1987).
3. 橘高敏晴 : 表面技術, **42**, 169 (1991).
4. 中田一博 : 金屬, **5**, 46 (1990).
5. D. D. Wang and T. Oki : *Thin Solid Films*, **185**, 219 (1990).
6. D. D. Wang and T. Oki : *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 3163 (1990).
7. 片脇清, 森芳徳 : 콘크리트構造物の電氣防蝕に關する共同研究報告書, 整理番號第14號 (1991).
8. 王東冬, 村田英昭, 沖猛雄 : 表面技術, **41**, 382 (1990).
9. J. D. Reimer : *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 242 (1984).
10. M. J. Verkerk and W. A. M. C. Brankert : *Thin Solid Films*, **139**, 77 (1986).
11. P. B. Barna, F. M. Reicha, L. Gosztola, and F. Koltai : *Vacuum*, **33**, 25 (1983).
12. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* A11, 666 (1974).
13. 日本金屬學會編, 薄膜·微粒子の構造と物性 **14**, 363 (1974).
14. 長谷川恭孝, 李明勳, 興戸正純, 沖猛雄 : 表面技術, **44**, 131 (1993).
15. 井上哲雄, 沖猛雄 : 輕金屬, **40**, 45 (1991).