

## 열증착에 의한 아연박막 밀착성에 관한 연구

김영호, 김경미, 신순범, 이상래

부산대학교 금속공학과

A Study on the Adhesion of Zinc thin Film Deposited  
by Thermal Evaporation

Y. H. Kim, K. M. Kim, S. B. Shin, and S. L. Lee

Department of Metallurgical Engineering  
Graduated School Pusan National University

## Abstract

The relationship between the amount of deposited--Zn and the adhesion of Zn film has been investigated. This study changed the mild steel substrate temperature range of 100°C ~ 250°C, with the aim of studying the adhesion of Zn film coated by PVD on substrates in  $10^{-2}$  ~  $10^{-3}$  torr and deoxidant gas atmospheres 50% H<sub>2</sub> ~ 50% N<sub>2</sub> and 75% H<sub>2</sub> + 25% N<sub>2</sub>. The result revealed that the adhesion of Zn film was remarkably good in a 75% H<sub>2</sub> + 25% N<sub>2</sub> gas atmosphere as well as deoxidant time was short, and with increasing the substrate temperature up to 250°C. While the amount of deposition tended to increase linearly with time at constant evaporation temperature. It was almost constant when the substrate temperature was lower than 200°C, slightly decreased between 200°C and 250°C and significantly decreased at 300°C.

## 1. 서 론

최근 자동차, 가전제품 또는 건축자재<sup>1)</sup> 등에 사용되는 표면처리강판에는 여러 종류가 있으나, 이들 중에서 아연도금강판이 가장 많이 사용되고 있다. 이 아연도금강판의 도금방법에는 대별해서 2 종류<sup>2)</sup>로 분류되고 있다. 즉 아연용탕(Molten Metal) 속에 소지철을 침지시켜서 도금하는 용융 아연도금방법(hot dip process : HD법)과 전해액 속에 철판을 통과시키면서 통전을 하여 도금하는 전기 아연도금방법(Electro plating process : EP법)이 있다. 이 2종류의 방법으로 철판을 도금할 때, HD법은 아연 부착량이 많아 장기 내식면에

있어서 뛰어난 성질을 나타내고 있으나, 도금층과 소지철 계면에는 Fe<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>형의 δ1상(FeZn<sub>7</sub>), T상(Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>), 및 ζ상(FeZn<sub>13</sub>)의 합금층이 나타나서 합금층을 열화시키는 요인이 되고 있다. 또한 이 HD법의 특수성 때문에 아연 부착량이 적은 강판을 생산하는 것은 상당히 어렵다.(50g/m<sup>2</sup> : 7μm 이하) 그러나 EP법은 합금층의 생성은 일어나지 않고 전기적인 절합을 하고 있기 때문에 밀착성 및 가공성은 상당히 우수하나 내식성을 증가시키기 위한 부착량의 증가(30g/m<sup>2</sup> : 4m 이상)는 원가의 상승 및 생산성의 저하를 초래하는 요인이 되고 있다.

따라서 HD법 및 EP법의 2종류에 대한 단점을

보완하고 장점을 활용하기 위하여 새로운 아연도금방법을 연구하여 제3의 도금방법이라고 할 수 있는 아연 진공증착법(Zn physical Vapour Deposition ; PVD법)을 개발하여 도금강판의 내식성과 가공성을 향상시키고 HD법과 EP법에서는 도금하기 어려운 부착량의 범위인 30g/m<sup>2</sup>에서 50g/m<sup>2</sup>까지의 도금뿐만 아니라, 각 도금방법에서의 최소 및 최대 범위까지의 도금도 가능하게 되었으나, PVD법에서는 증착된 아연의 밀착성이 약하다는 보고<sup>3)</sup>와 밀착성이 뛰어나다는 연구결과가 발표<sup>4)</sup>되어 있으며, 이것은 철판(기판)의 온도에 따라 밀착성이 다른 것으로 되어있다.

따라서, 본 연구는 현재 산업적으로 진공증착에 이용되는 10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup> torr의 진공도를 실험의 고정 factor로 설정하고, 기판의 화학적 전처리후 chamber내에서 증착을 하기 전 기판표면의 환원 반응을 위한 gas의 조성을 50%H<sub>2</sub>~50%N<sub>2</sub> 및 75%H<sub>2</sub>~25%N<sub>2</sub>의 2종류로 그리고, 기판의 온도는 100°C에서 250°C까지 50°C구간으로 설정하여 고찰하였으며, 또한 이 온도 범위에서 증착속도도 고찰하였다. 이러한 factor들에 관련된 적정 조건들을 찾아서 향후 제품생산시 도움을 주고자 한다.

또한 시편을 분석할 때, 표면조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope ; SEM)을 사용하였으며, 증착되는 아연의 집합조직의 우선성장방향과 밀착성의 관계를 알기 위해서는 X선회절기(X-ray Diffractometer ; XRD)와 만능시험기(Universal Test Machine ; UTM)를 이용한 시편의 bending을 고찰하였으며, 증착두께를 고찰하기 위해서는 weigh-strip-weigh 방법을 통해서 분석하였다.

## 2. 실험 방법

기판을 증착하기 위한 제작적 제통도는 Fig.1과 같으며 각 공정들의 자세한 사항은 아래와 같다.

### 2. 1. 기판 제작

기판제작은 표면조도가 0.1~0.2μm이고, 시편의 두께가 0.3mm인 SAE1006 냉간 압연강판을 이용하였다. 이는 실험장치의 한계성에 기인한 환원을 용이하게 하기 위해서 0.3mm박판을 선택하였다. 기판의 화학적 성분은 아래 Table 1과 같다.

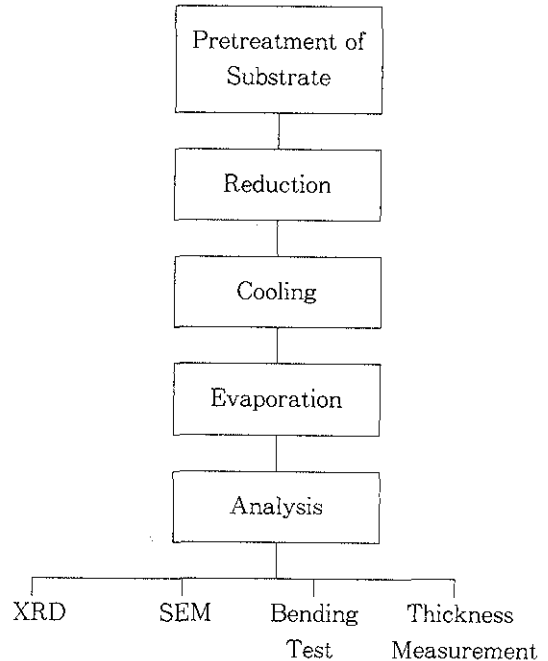


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure

Table 1. The chemical composition fo mild steel

C	Mn	Si	P	S	Al	Fe
0.04	0.025	0.012	0.009	0.013	0.043	balance

### 2. 2. 기판의 전처리

기판의 전처리는 표면에 도포된 방청용 oil 및 이물질과 산화막을 제거하기 위해 Fig.2와 같은 제통도에 의해서 시행하였다. 먼저, 알칼린 처리<sup>5)</sup>공정을 끝낸 뒤, 초음파 세척기 속의 아세톤에 기판을 넣고 알칼린 용액을 제거하기 위해 10분간 초음파세척을 행하였다. 그리고 증류수에서 수세<sup>6)</sup>를 하고 다시 10%HCl용액속에 넣어 30초간 산세를 하여 표면 산화층을 제거하고, 증류수속에서 다시 세척을 하여 Acetone에 침지한 후 drier로 건조시켰다.

### 2. 3. 실험 장치

본 실험에 사용된 장치의 개략도는 Fig.3에 나타나 있다. Evaporator장치는 크게 Bell jar형의

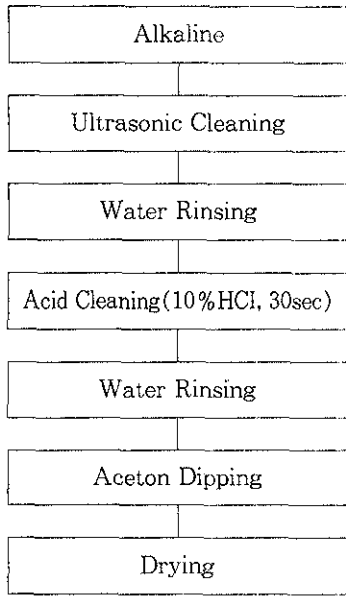


Fig. 2. Procedure of pretreatment

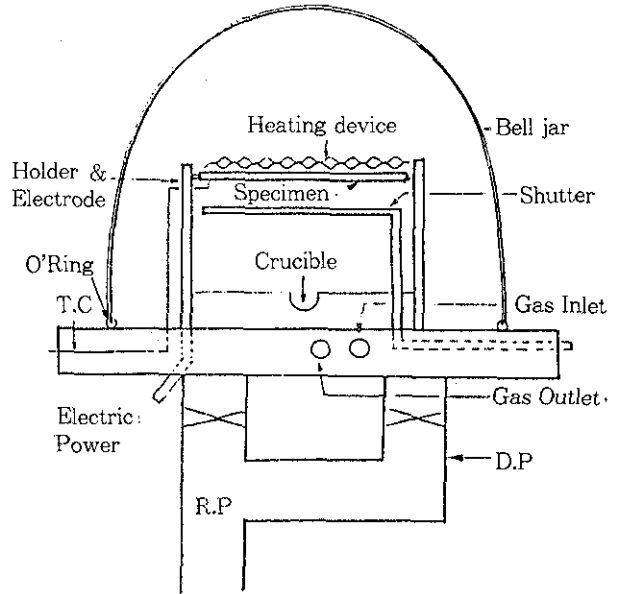


Fig. 3. The schematic experimental apparatus

진공용기, 진공 배기 장치, 가스 도입 장치 및 전력 공급장치로 구성되어 있고, Bell Jar 내는 시편 지지대와 Heater 그리고 Shutter와 Crucible로 이루어져 있다. 여기서 Crucible은 상부 지름이 10mm인 B-3type이 텅스텐 바스켓을 사용하였고, Crucible의 외부는 아연과의 반응을 피하기 위하여 알루미늄( $Al_2O_3$ )로 피복되어 있다<sup>7)</sup>. 장치 내부의 Shutter는 Crucible에서 아연의 증발되는 시간을 조절하기 위해 설치했고, 시편 상부의 Heater는 10mm, 길이 105mm인 Halogen Lamp 1kW용 4개로 구성되어 있으며, 장치 내에서 기판의 환원과 온도 조절을 위해 사용되었다.

그리고 기판의 온도를 알기 위해 기판의 하부에 CA선(Calomel-Alumel wire)을 접촉시켰다. 이것은 Digital 온도계에 연결되어 있고, 온도를 보정하기 위해 potentiometer를 사용하였다. 또한 기판은 전극에 불연성의 부도체를 입혀서 기판의 holder를 수평으로 유지하면서 가열하였다.

진공 배기 장치는 배기 속도가 150 l/min인 rotary vane pump를 사용하였고, 도달 압력은  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  torr로 설정하였으며, Crucible 및 기판가열용에 사용된 전원은 가변적인 AC 100V를 공급하였다.

#### 2. 4. 증착 방법 및 조건

준비한 기판을 holder의 가운데에 놓은 다음, 진공용 bell Jar를 닫고, bell Jar내에 들어 있는 공기를 1차로  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  torr까지 rotary vane pump로 배기하였다. 그리고 순도 99.999%의  $N_2$  Gas를 주입하여 대기압으로 만든 다음 다시 배기하여 기판이 잔류  $O_2$ 에 의해 환원시 산화 되는 것을 방지하도록 하였다.

이렇게 한 후 75%  $H_2 \sim 25\% N_2$  및 50%  $H_2 \sim 50\% N_2$ 를 주입하면서 수소 gas 조절에 대한 환원을 실시하였다. 이때의 기판의 온도는 600°C부터 750°C까지 50°C 구간별로 가열하면서 환원을 하였다.

그리고 Crucible은 상부가  $\phi 10$ mm인 알루미늄( $Al_2O_3$ )가 피복된 텅스텐basket(B-3type)속에 순도 99.995%(Table 2 참조)인 아연을 지름  $\phi 2 \sim 3$ mm로 하여 Crucible내에 넣은 다음 thermo-

Table 2. The chemical composition of zinc

(단위 : wt%)

Pb	Fe	Cd	Sn	Zn
0.002	0.001	0.001	0.001	balance

couple을 이용하여 용탕(molten metal)온도를 380~390°C로 일정하게 만든 후 shutter에 의해 증발되는 아연이 기판에 증착되는 것을 조절하였다. 기판의 온도는 100°C에서 300°C까지 50°C씩 구간을 정하여 각 조건별 증착 시간을 30sec, 1min, 2min, 3min, 6min으로 정하여 증착을 하였다. Crucible과 기판의 거리는 5cm로 일정하게 유지하여 평균자유행정<sup>9)</sup>을 다음과 같이 설정하였다.

$$l = \frac{k}{p}$$

K : Torr (Gas에 의존하는 정수)

P : Torr (압력)

### 2. 5. 피막의 특성 관찰

#### 2. 5. 1. X-Ray의 회절 시험

증착 아연 박막의 결정화나 상(Crystallization & Phase)그리고 집합 조직의 우선 성장 방향을 조사하기 위해 X-ray 회절 분석기 (X-Ray Diffractometer)를 사용하였으며, 사용조건은 가속전압을 40KV, 전류치는 20mA, Target는 graphite monochrometer로 단색광화한 CuK $\alpha$ 이며, scanning 속도는 8°/min.으로 하고, time constant는 1sec., full scale 800cps, slit제는 1°-0.6mm-1°였고, 측정범위 2 $\theta$ 는 20~90°로 하였다. 그리고 X선의 회절각도는 Sc.계수관으로 측정하였다.

#### 2. 5. 2. 증착 박막의 두께 측정

일정온도를 가지는 Crucible내에 용융아연을 증발시키면서 기판의 온도를 변화시킬 때 증착되는 아연의 양은 시간에 따라 직선적인 관계를 가지고 증착되었고, 기판의 온도에 따라 약간씩의 차이를 가지고 있었다. 이것은 Weigh-Strip-Weigh 방법<sup>9)</sup>으로 측정하여 증착박막두께를 결정하였으며, 동시편내의 전 아연량에 대한 평균값을 취하였고, 시료수는 각 조건별 5매씩 하여 전체를 평균한 값이다.

#### 2. 5. 3. 밀착성 시험

##### 1) Bending 시험<sup>10-11)</sup>

밀착성 시험을 하기 위해서는 UTM(Universal

Test Machine)을 사용하여 시편을 아래 Fig.4와 같이하여 bending하였다. 처음 As-coated 시편 (a)의 중앙을 중심으로 90° 이상 bending한 후 UTM으로 Fig.4의 (c)와 같이 180° bending(O-T bending)을 하여⇒부분(수평 bending 부분)의 crack이나 박리 등을 SEM으로 관찰하였다.

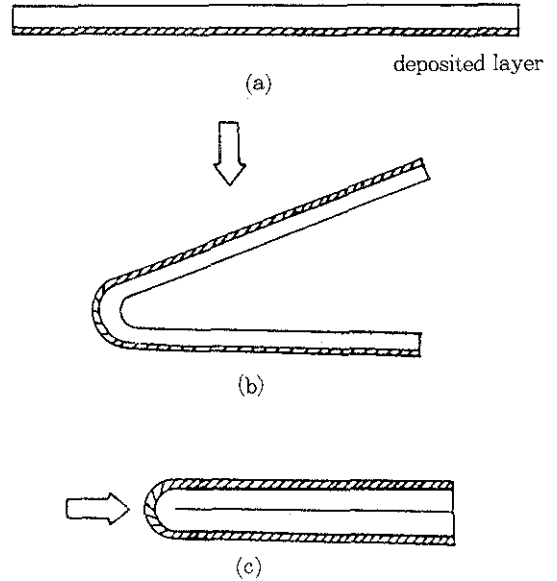


Fig. 4. 180° Bending procedure by UTM  
(a) As-coated  
(b) Intermediate bending step by UTM  
(c) Final step by UTM

##### 2) 파괴면 관찰<sup>12)</sup>

증착된 막 (thin film)과 소지철과의 밀착성을 관찰하기 위해 증착된 시편을 4mm×25mm(Fig.5 참조)로 만들어 증착된 시편의 후면 즉, 비 증착된 면의 중앙에 예리한 칼로서 notch를 준 다음에 -196°C의 액체 질소속에 침지하여 급냉시켰다. 침지시간은 60~80sec로 하였으며, 급냉된 시편을 꺼냄과 동시에 notch가 있는 방향으로 bending하여 파괴시켰다.

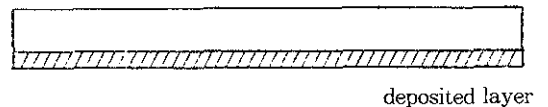


Fig. 5. The specimen before dipping in the liquid N<sub>2</sub>

2. 5. 4. 표면조도관찰

위에서 설명한 바와 같이 각 조건별로 만든 시편을 주사전자현미경(SEM)에 의해 시편의 온도별로 표면 상태를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 기판의 환원에 미치는 분위기 Gas 조성과 기판 온도의 영향

기판을 외부에서 전처리하고 난뒤, 이것을 chamber내에서 수소와 질소의 혼합 gas분위기 (Table3 참조)에서 기판을 상온에서 각 설정된 온도까지 승온시켜 일정시간 유지하여 환원시켰다.

분위기 gas조성비 중 25% $H_2$ +75% $N_2$ 는 실험 장치의 한계성으로 인하여 각 설정온도에서 환원을 시키기는 어려웠다. 때문에 본 연구에서는 분위기 gas조성비를 50% $H_2$ +50% $N_2$ 와 75% $H_2$ +25% $N_2$ 의 2종류를 가지고, 각 기판의 온도별로 기판을 환원시켰다. 일차적으로 육안 관찰에 의해 환원 상태의 유무를 파악하고, 육안으로 관찰하기 어려운 기판의 환원상태는 X-ray 회절기에 의해 표면의 산화막 형성에 의한 산화물 peak의 존재 유무로 판정하였으며, 이것을 Fig.6에 나타내었다. 환원시킨 기판의 표면에는 (110)면이 강한 peak를 형성하고 있으며, (220)면과 (112)면이 나타나고 있다. 그리고 수소의 체적비가 75% $H_2$ 이고 기판의 온도가 750°C일 때 약 20초 만에 환원이 이루어졌고, 700°C에서는 약 30초, 그리고 650°C에서는 60초, 600°C에서는 180초 정도의 시간이 소요되면 환원이 양호한 것으로 나타나 Fig.6과 같은 X-ray peak가 나타났다.

수소의 체적비가 50% $H_2$ 이고 기판의 온도가 750°C, 700°C, 650°C, 600°C에 따라 환원에 필요한 적정시간은 각각 30초, 50초, 100초 및 240초(4분)로 나타났다. 일정온도에서 일정시간 유지하여 환원을 시킨 기판은 질소 gas를 이용하여

Table 3. Condition of gas reduction

Condition	Factor
Gas Composition	50% $H_2$ -50% $N_2$ , 75% $H_2$ -25% $N_2$
Sustrate temp.	600°C, 650°C, 700°C, 750°C

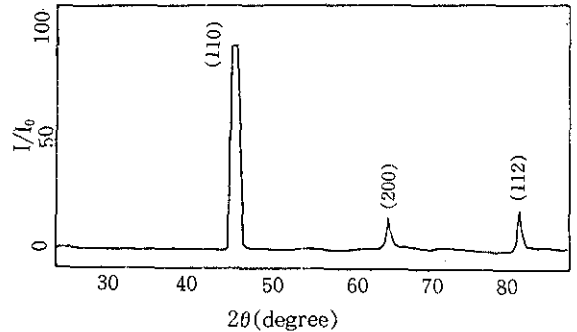


Fig. 6. X-ray diffraction pattern for reduced substrate

400~300°C까지 빠른 속도로 냉각시켰으며, 이후는 기판의 적정온도까지 서냉하여 아연을 증착시켰으며, 본 실험에 사용된 적정 환원조건은 75% $H_2$ +25% $N_2$ 의 환원 gas조성비와 기판의 온도가 750°C인 것으로 나타났다. 실험장치의 문제점으로 인하여 동일한 gas조성비와 기판의 온도를 650°C로 하여 환원시키고, 증착시간은 4~6분으로 설정하였다. 이러한 환원에 필요한 온도별 시간관계에 따른 환원 mechanism은 열역학적으로 많은 연구가 필요한 것으로 생각된다.

앞에서 서술한 바와 같이 수소와 질소의 분위기 gas조성비와 기판의 온도를 변화시키면서 chamber내에서 기판을 환원시켜 그 결과를 관찰하였다. Gas의 조성비와 기판의 온도는 Table 3에 나타나 있다. 이 때의 각 factor별 환원 상태는 Fig.7에 나타나 있다.

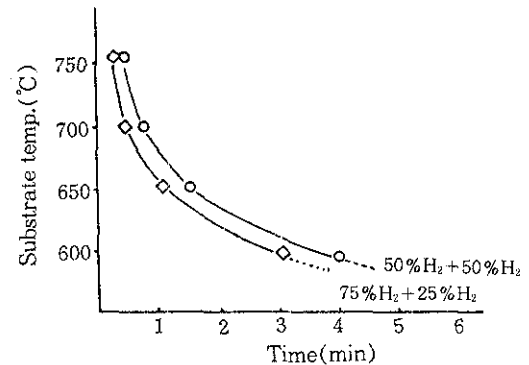


Fig. 7. The reduction condition between gas compositions and time

### 3. 2. 증발 시간 및 시편 온도에 따른 부착량 변화

진공 chamber내의 질소 분위기 압을  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  torr로 하고, crucible내의 용융 아연의 온도를  $380 \sim 390^\circ\text{C}$ 로 유지할 때, 기판의 온도에 따른 부착량(증착막두께)은 Fig.8에 나타나 있다. 증착 시간의 증가에 따라서 피막층의 두께는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

기판의 온도가  $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 까지는 증착 속도에 차이를 보이지 않고 있으나,  $250^\circ\text{C}$ 가 되면 부착량은 다소 감소하는 경향을 보이고 있고,  $300^\circ\text{C}$ 가 되면 현저히 감소하고 있다. 이것은 chamber내의 진공이  $10^{-2}$  torr일때 아연의 용융온도가  $342^\circ\text{C}$ 이고  $10^{-3}$  torr일때  $290^\circ\text{C}$ 로 되어 증발된 아연이 반발되어 나오는 것으로 생각된다.

증착 속도는 기판의 온도가  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  구간에서는 약  $0.7 \mu\text{m}/\text{min}$ , 그리고  $300^\circ\text{C}$ 에서는 약  $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착 속도를 가지고 있었다.

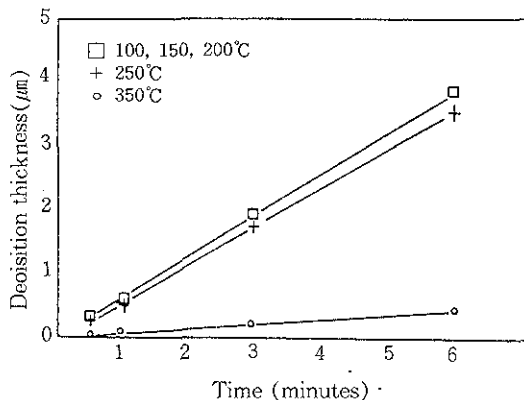


Fig. 8. Deposition thickness relating to vapor time

### 3. 3. 기판의 온도에 따른 집합 조직의 배향 구조

금속 박막의 결정 배향성이나 morphology는 실험조건에 따라서 변한다. 이 같은 결정배향성의 변화는 먼저 기판자신의 결정방위에 영향을 받는다.<sup>13)</sup>(예 : epitaxial growth). 그러나 다결정의 기판을 이용한 경우 박막의 결정배향성은 기판의 영향보다는 오히려 실험조건에 따라서 훨씬 더 영향을 많이 받는다. 박막의 결정성장은 핵생성으로부터 시작하고 기판이 다결정체이기 때문에 기판 결정립의 결정방위는 다양하다. 따라서, 기판표면

에 최초로 형성되는 핵은 여러가지 결정방위를 가지고 있다고 생각된다. 이 때문에 박막의 결정배향성은 이것들의 결정핵이 얼마나 성장하는가에 따라 좌우된다. 그리고 기판의 온도가 극단으로 낮지 않으면 증착되는 금속은 기판의 표면에서 표면확산을 일으켜 결정으로서의 성장이 일어난다.

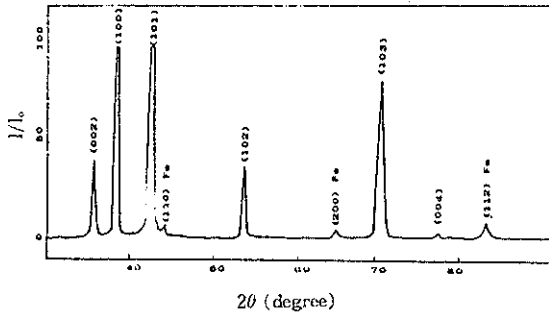
확산이 일어날 수 있는 조건은, 결정핵의 성장이 결정면의 표면 에너지의 이방성으로부터 결정면에 따라 성장속도가 다르다고 생각된다. 표면에너지가 높은 결정면이 불안정한 결정면으로 되어 원자를 흡착하는 능력이 크다고 생각되고, 또 표면에너지가 큰 면의 성장속도가 빠르고, 표면에너지가 작은 면의 성장속도가 상대적으로 느리다고 추정할 수 있다.

Fig.9를 보면 기판의 온도에 따라서 증착된 아연의 집합 조직을 X-Ray 회절(X-Ray Diffractometer)에 의해 조사한 결과 저온에서는 여러가지 peak가 나오지만 기판의 온도가 높아질수록 주 peak 수는 줄어들면서, 강도가 커지는 반면 다른 peak는 감소하여 뚜렷한 대조를 보이고 있다.

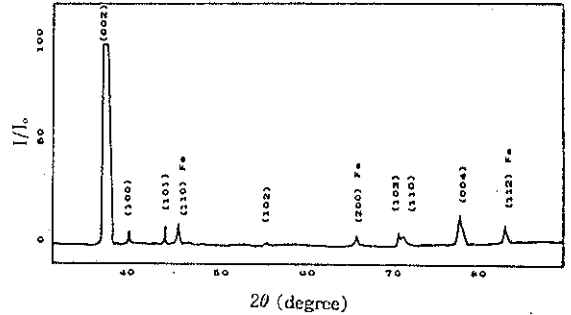
기판의 온도가  $100^\circ\text{C}$ 일 때는 (100), (101)과 (103)면이 주 peak를 이루면서(002), (102)면이 나타나 있다. 그리고,  $150^\circ\text{C}$ 일때는 (002)면과 (101)면이 상대적으로 높게 나타나고 기판의 온도가  $100^\circ\text{C}$ 일 때의 (100)면과 (103)면이 현저히 줄어든 반면 (102)면이 약간 나타나고 있다. 또한  $200^\circ\text{C}$ 일때는 (002)면만이 주 peak로 남아 있고, 기판온도가  $150^\circ\text{C}$ 일 때의 (101)면의 주 peak가 현저하게 작아졌고 (003)면과 (004)면만이 약간 높게 나타나고 있으며, 마지막으로  $250^\circ\text{C}$ 일 때는 (002)면이 주 peak로 남아 있고, 나머지의 peak는 아주 작은 peak로 남아 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 앞에서 언급된 BCC 구조로 된 Fe의 (110)면이 기판의 표면에 발달되어 있고, 이 기판 위에 증착되는 HCP구조의 우선성장 면의 집합 조직이 (001)면으로 배향될 때 밀착성이 가장 좋은 것으로 되어 있다.

### 3. 4. 기판의 온도에 따른 표면조직의 관찰

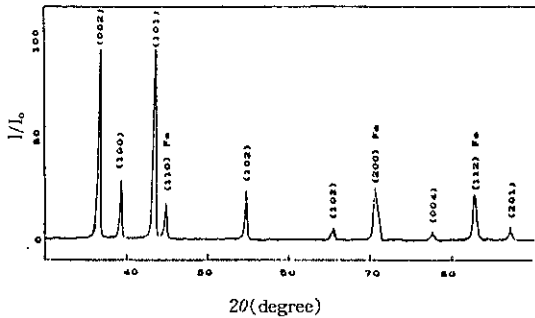
PVD법에 의한 금속박막의 morphology는 증착되는 금속의 종류에 따라 크게 다르지 않고 유사한 경향을 가진다. 즉, 금속박막의 morphology에 의한 기판온도의 영향은 Movchan이나 Thornton



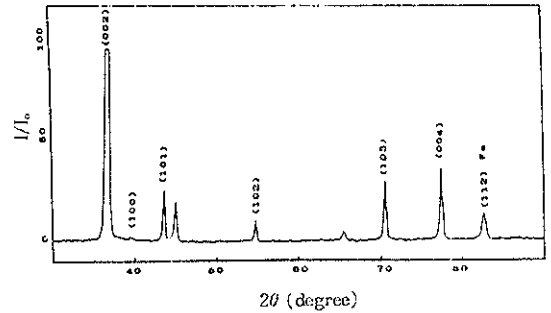
(a) X-ray diffraction pattern for substrate temperature 100°C



(c) X-ray diffraction pattern for substrate temperature 200°C



(b) X-ray diffraction pattern for substrate temperature 150°C



(d) X-ray diffraction pattern for substrate temperature 250°C

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Zinc films deposited by thermal evaporation at different substrate temperature.

의 Zone Model이 일반적으로 많이 적용된다<sup>14)</sup>. 그러나 박막의 morphology는 기판온도 만이 아니고 진공도(분위기 gas의양), 증착속도 등에 많은 영향을 받는다<sup>15)</sup>. 본 실험에서는 아연의 진공 증착시 기판의 온도에 따른 표면조직을 고찰하고자 한다.

기판의 온도가 100°C에서 증착된 아연의 표면 조직은 photo.1에서 보는 바와 같이 다공질의 침상을 주로 이루고 있는 가운데, 판상의 조직이 아주 작은 양으로 나타나 있다. 그리고, 기판의 온도가 150°C에서는 판상의 육방정 구조가 많이 나타나며, 상대적으로 침상의 조직은 줄어들고, 기공도 100°C일 때 보다는 훨씬 줄어들었다. 기판의 온도가 200°C에서는 기공이 아주 적은 치밀한 판상의 육방정 구조를 이루고 있고, 이들 사이에 침상의 조직이 아주 소량으로 보여지고 있으며,

250°C의 기판에서는 아주 치밀한 판상의 육방정 구조가 융합된 형태로 잘 발달되어 있다.

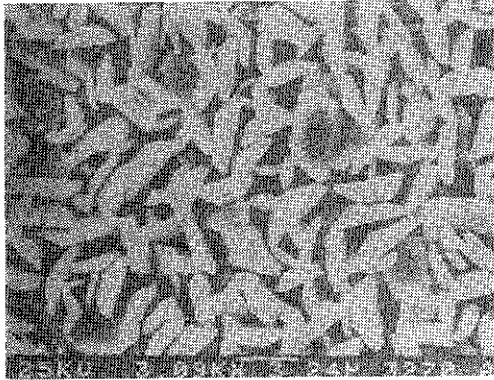
또한 200°C 이상에서는 기판의 표면과 육방정구조의 기저면이 잘 밀착되어 치밀한 조직을 나타내므로 내식성이 좋은 것으로 보인다.

### 3. 5. 기판의 온도에 따른 밀착성의 관찰

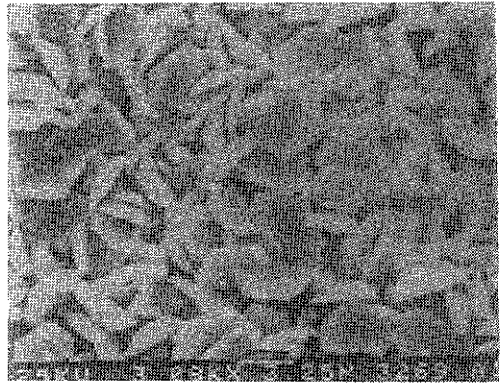
기판의 온도에 따른 밀착성을 파악하기 위하여 기판을 액체 질소에 침지하여 급냉시킨 후의 파괴면과 180° bending후의 기판 상호간의 상대적인 crack 발생량으로 밀착성을 비교 관찰하였다.

#### 3. 5. 1. 기판 파괴면에 의한 밀착성 관찰

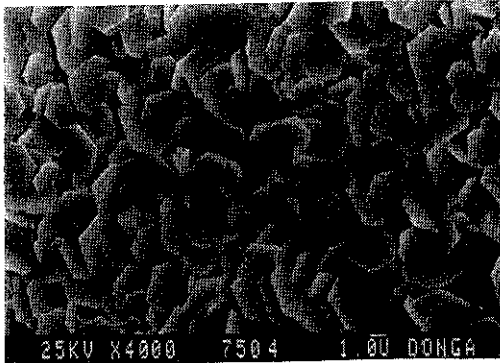
기판의 온도가 100°C일 때 증착된 아연의 파괴면은 (101), (102) 및 (103)이 발달되. 기판과



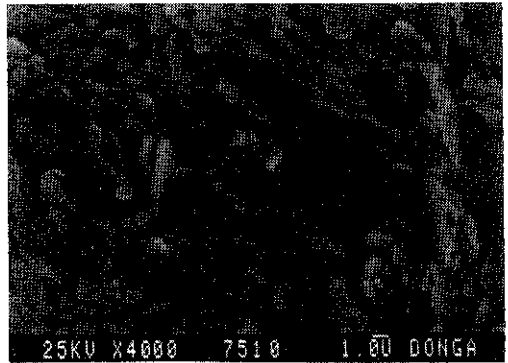
(a) 100°C



(b) 150°C



(c) 200°C



(d) 250°C

Photo.1. Scanning electron micrographs of top surface of Zn films deposited by thermal evaporation at different substrate temperature.

배향한 다공질의 주상정을 이루고 있고, 또한 증착 아연과 기판의 경계면이 약간 떨어져 있는 것은 파괴시에 생기는 것으로서 photo.2의(a), (b), (c), 및 (d)를 비교할 때 상대적으로 crack 발생이 가장 많으며 XRD분석 결과에 의한 결정면과도 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다.

기판의 온도가 150°C일 때는 파괴면이 (002)와 (101)이 발달되고 보다 치밀한 주상정조직을 보이고 있으나 증착층과 기판사이에 약간의 균열이 보이고 있다. 그리고 기판의 온도가 200°C일 때는 (002)가 강하게 배향한 육방정 조직의 주상정으로 이루어져 있고, 증착층과 기판사이에 균열은 미소하게 되었다. 반면에 기판의 온도가 250°C일 때는 (002)만이 나타나는 주상정을 이루고,

증착층과 기판사이에 균열은 보이지 않는다.

이것은 기판의 온도가 낮으면 증착되는 아연 원자가 기판상에서의 표면확산이 활발하지 못하고 기판의 온도가 어느 범위까지는 승온할수록 아연 원자의 표면확산이 기판표면에서 활발하기 때문에 치밀한 조직이 되는 것으로 생각된다.

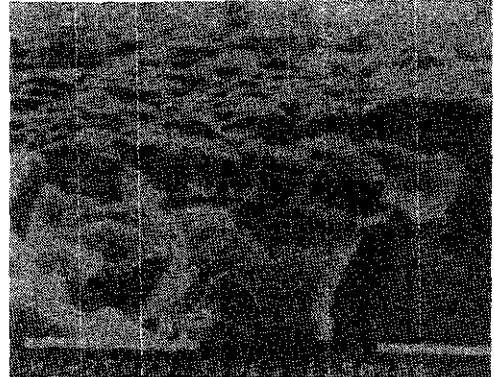
### 3. 5. 2. Bending에 의한 밀착성 관찰

Photo.3은 기판의 온도를 100°C에서 250°C까지 변화시키면서 증착시킨 시편을 180°로 bending(O-T bending)하여 가장 가공을 많이 받은 부위를 주사전자현미경으로 관찰한 상이다. Bending에 의한 밀착성은 일반적으로 0.7mm이하의 기





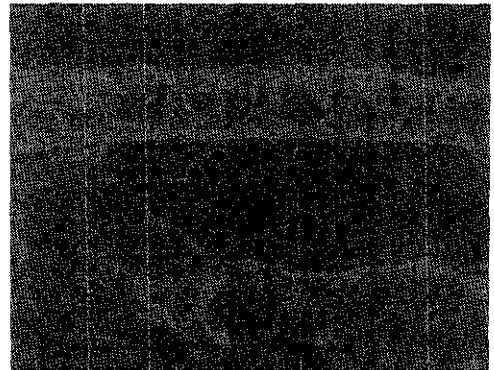
(a) 100°C



(b) 150°C



(c) 200°C



(d) 250°C

Photo. 2. SEM image of the fracture of substrate according to each temperature.

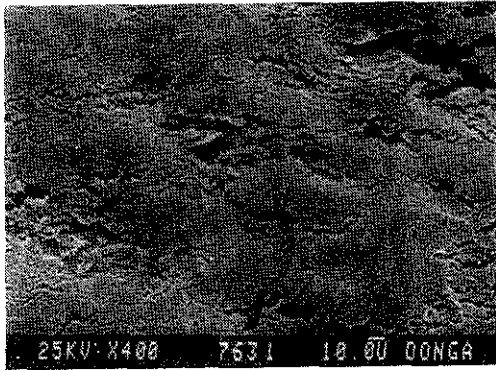
판에 대해서 많이 사용되고 있으며, 상대적인 평가에 많이 적용된다.

기판의 온도가 100°C에서는 bending 방향의 수평으로 많은 crack이 보여지고 있으나, 온도가 증가됨에 따라 crack 발생수는 현저하게 감소하고, 250°C가 되면 미세한 crack만이 나타나고 있어서 기판의 온도가 낮은 상태보다는 높은 상태에서의 증착아연과 기판과의 밀착성은 훨씬 뛰어난 것으로 알 수 있다. 그리고 향후 증발되는 원자나 이온의 속도에 따른 밀착성과 진공도의 변화에 따른 밀착성도 계속 연구해 나가야 할 과제라고 본다.

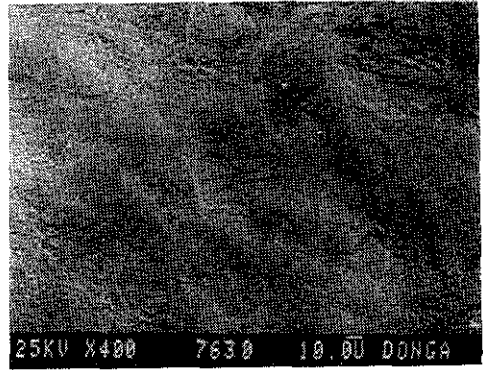
#### 4. 결 론

열증착에 의한 연강상에 아연박막의 밀착성을 연구하기 위하여 적정진공도( $10^{-2} \sim 10^{-3}$  torr)에서, 기판의 환원분위기를 50% $H_2$ +50% $N_2$ 와 75% $H_2$ +25% $N_2$ , 기판의 온도를 100°C~250°C로 변화시키면서, 증착되는 아연의 부착량과 밀착성 등의 관계를 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

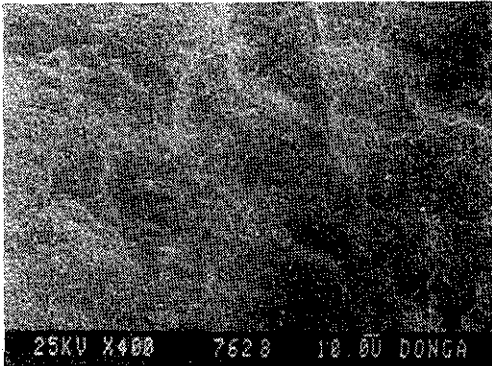
1. 기판을 chamber내에서 환원시키는 gas의 조성은 75% $H_2$ +25% $N_2$ 일 때 기판의 환원시간이 짧고, 가장 양호한 밀착성을 나타내었다.



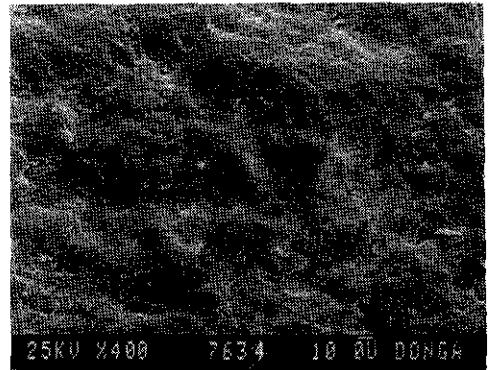
(a) 100°C



(b) 150°C



(c) 200°C



(d) 250°C

Photo. 3. SEM image of the 180° bending substrate according to each temperature.

2. 기판의 온도가 증가할수록 밀착성은 양호했고, 250°C에서 가장 뛰어난 밀착성을 나타내었다.
  3. 증발온도가 일정하면 부착량은 시간에 따른 직선적인 증가 경향을 나타내었고, 기판의 온도 구간별로 보면 200°C 이하에서는 부착량이 거의 일정하였으나, 250°C가 되면 아연의 증발에 따라 부착량이 약간 감소하고, 300°C일 때는 현저히 감소하는 경향을 나타내고 있다.
- 5. 참고 문헌**
1. Schiller, s., Heisig, U. : Bedampfungs technik. S. 2-3.
  2. M.Maeda and T. Ito : Design and Operation of Zinc Vapor Deposition Process. Iron and Steel Engineer, Dec, 1988
  3. 長島敏一 : 物理的 蒸着法によるコーティング技術と應用, 防 管理, '85.9, P.154. 前田正恭 : 鐵と鋼, 第72年 第8號, (1986)182
  5. Metals Handbook 9th ed. (1982). P.3-8, P.22-25.
  6. アクネ 社. 眞空蒸着. 基板の前處理 S.82-85
  7. Metals Handbook 9th ed. vol.5 (1982). S.390
  8. Jaeckel, R. : Kleinste Drucke. berlin : Springer Verlag (1950)
  9. KS D0246 (1989). S.13
  10. KS D3506(1990)

11. L.I. Maissel, R.Glang : Handbook of Thin Film Tech. 970 S12-11
12. 鐵と鋼, '85-S1232, P.28
13. 王東冬, 沖猛雄 : PVD법 による金屬薄膜의 結晶配向性とMorphology.(1990)
14. J.A.Thornton : High rate Thick Film Growth, Annual Reviews of Material Science, 7 (1977) 239-260
15. 鐵と鋼. 眞空蒸着亞鉛めつき層 結晶形態 '85-S 1232, 28