스퍼터링 타겟용 저온 분사 Cu-15 at.%Ga 코팅 소재의 특성에 미치는 열처리 분위기의 영향

최병철 · 박동용^a · 김형준^b · 오익현^c · 이기안^{*}
국립 안동대학교 신소재공학부, (주)태광테크 기술연구소,
^b포항산업과학연구원, ^c한국생산기술연구원

Effect of Heat Treatment Environment on the Properties of Cold Sprayed Cu-15 at.%Ga Coating Material for Sputtering Target

Byung-Chul Choi, Dong-Yong Park^a, Hyung-Jun Kim^b, Ik-Hyun Oh^c, and Kee-Ahn Lee^{*}

School of Advanced Mater. Eng., Andong National University, Andong, 760-749, Korea

^aTae-Kwang Tech., Gyeongju, 780-784, Korea

^bRIST, Pohang, 790-600, Korea,

^cKITECH, Gwangju, 500-480, Korea

(Received September 26, 2011; Revised October 24, 2011; Accepted November 9, 2011)

Abstract This study attempted to manufacture a Cu-15 at.%Ga coating layer via the cold spray process and investigated the effect of heat treatment environment on the properties of cold sprayed coating material. Three kinds of heat treatment environments, 5%H₂+argon, pure argon, and vacuum were used in this study. Annealing treatments were conducted at 200~800°C/1 hr. With the cold sprayed coating layer, pure α -Cu and small amounts of Ga₂O₃ were detected in the XRD, EDS, EPMA analyses. Porosity significantly decreased and hardness also decreased with increasing annealing temperature. The inhomogeneous dendritic microstructure of cold sprayed coating material changed to the homogeneous and dense one (microstructural evolution) with annealing heat treatment. Oxides near the interface of particles could be reduced by heat treatment especially in vacuum and argon environments. Vacuum environment during heat treatment was suggested to be most effective one to improve the densification and purification properties of cold sprayed Cu-15 at.%Ga coating material.

Keywords: Cold spray deposition, Cu-15 at.%Ga, Sputtering target, Annealing heat treatment, Gas environment, Densification, Purification, Vacuum

1. 서 론

Cu계 태양 전지용 소재는 에너지 흡수계수가 높고 (10^4 cm^{-1} 이상) 뛰어난 안정성 및 우수한 광전압 특성을 가지고 있어, 주로 CIG(Cu-In-Ga), CIS(Cu-In-Se), CIGS(Cu-In-Ga-Se) 등의 태양 전지 박막 형성용 재료로 사용되고 있다[1-4]. 최근 화석 연료 대체 에너지원 발굴에 대한 필요성이 높아지고 있어 이러한 태양 전지용 소재 개발에 대한 연구가 활발히 이

루어지고 있다.

스퍼터링 타겟 소재의 특성은 제조되는 박막 특성에 중요한 영향을 미치며, 따라서 균일하고 우수한 특성의 박막을 제조하기 위해서는 순도 2N~4N, 결정립 크기 50 μm 이하, 밀도 99.9% 이상을 가지는 고성능 고효율의 타겟 소재 특성이 요구된다고 보고되고 있다[5-6]. 일반적으로 기존 타겟재를 만드는 데에는 압출 성형, 냉간 압연, 분말을 이용한 소결(sintering), HIP(hot isostatic pressing) 등의 공정이

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-820-5126; E-mail : keeahn@andong.ac.kr]

이용되고 있다[7-11]. 그러나 상기 공정들은 결정립 제어 및 고밀도 형성에 한계가 있으며 특히 고순도, 고밀도의 성능 향상을 위해서는 많은 비용이 소모되는 단점이 있다.

저온 분사 공정(cold spray deposition)은 보통 1~50 μm 의 입도를 가진 금속이나 복합재료 분말을 고압의 압축 가스(He , N_2 , Air , 혹은 혼합 가스)를 이용하여 초음속(500~1200 m/s)으로 가속화시켜 치밀한 코팅층을 형성하는 기술이다[12]. 저온 분사 공정은 고온의 열원을 사용하지 않고 운동에너지에 의한 소성변형을 통해 모재 표면에 입자를 고착시킬 수 있기 때문에, 타 용사 코팅 공정과는 다르게 산소와 반응성이 민감한 구리, 티타늄 소재 및 비정질, 나노 결정 소재의 코팅에 유용하며 이와 함께 코팅 소재의 높은 밀도를 함께 얻을 수 있는 공정으로 알려져 있다. 따라서 본 공정은 제조 도중 산화에 의한 상 변화 및 물성 저하 등의 단점을 최소화할 수 있고 높은 밀도의 코팅 소재 형성에 유용한 방법으로서, 고순도, 고밀도의 특성을 요구하는 스퍼터링 타겟의 제조가 가능한 신기술로 관심이 집중되고 있다.

본 연구진들은 상기 저온 분사 공정 기술을 적용하여 스퍼터링 타겟용 순수 Cu 코팅 소재(두께 20 mm)[13], Cu-20 at.%In 코팅 소재[14], Cu-20 at.%Ga 코팅 소재[15] 등을 제조하고 스퍼터링 타겟용 소재로서의 가능성을 제시한 바 있다. 또한 저온 분사 코팅 소재의 밀도를 향상시키기 위한 방법으로 어닐링 열처리가 유효함을 보고하였다[13-15]. 본 연구와 관련하여 현재까지 다른 연구자들에 의해 보고된 결과들은 주로 순수 구리, 티타늄 등과 같은 저온 분사 소재에서 코팅층의 제조 및 특성 평가, 전기 및 열전도도 특성, 열처리 효과 및 그 외 전자, 자동차, 전기 산업에서의 부품 적용 가능성 등과 같은 분야에 한정되어 있다[16-18]. 또한 고밀도, 고순도 타겟 제조를 위한 특성 향상 방안에 관해서는 기존의 타겟 제조 방법(분말 소결법 등)을 이용한 타겟 제조 시 소결 온도[19], 분말 밀링(milling) 시간[20] 등에 따른 박막 특성 변화에 대한 연구가 부분적으로 보고되어 있다. 한편 저온 분사된 코팅층에서 어닐링 열처리 시, 열처리 분위기(예를 들어 진공, Ar, H_2 분위기)가 소재의 밀도, 순도 특성에 영향을 미칠 것으로 예상되지만 현재까지 전혀 보고된 바 없다.

본 연구에서는 먼저 저온 분사 코팅 공정을 이용

하여 Cu-15 at.%Ga 코팅 소재(저온 분사 공정으로 는 보고된 바 없는)를 제조하였다. 이 코팅 소재를 이용하여 온도에 따른 어닐링 열처리를 수행하였고, 이 때 세가지 열처리 분위기(5% H_2 +Ar 혼합, 아르곤, 진공)가 소재의 특성 및 미세조직에 미치는 영향을 조사하여, 저온 분사된 Cu-15at.Ga 소재의 특성 향상 방안을 검토해보고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Cu-15 at.%Ga 조성을 가지는 초기 분말을 사용하였다. 그림 1(a)에 초기 분말의 입자 크기 분포를 나타내었다. 분말은 8~44 μm 의 입자 크기(particle size)를 가지고 있었고 평균 입자 크기는 24.35 μm 로 측정되었다. 그림 1(b)에서는 SEM을 사용하여 관찰한 초기 분말의 형상을 보여주고 있으며, (c)는 에칭 후 분말 단면의 내부 조직을 나타낸 것이다. 초기 분말의 형상은 주로 구상형(spherical)으로 나타났으며 분말 단면의 내부는 미세한 수지상(dendrite) 조직으로 구성되어 있었다.

상기 분말을 이용하여 저온 분사 실험을 수행하였으며, 그 결과를 바탕으로 한 표 1의 공정 조건으로 저온 분사 코팅을 실시하여 Cu-15 at.%Ga 코팅층을 제조하였다. 이 때 모재는 순수 Cu 였으며 분말 송급 가스는 N_2 를 사용하였다. 적층 효율을 높이기 위해 먼저 모재에 blasting 처리를 수행하였고, 초기 Cu-Ga 분말을 600°C로 예열한 후 저온 분사하였다. 코팅 전, 후의 순도 비교를 위해 ICP(inductively coupled plasma) 성분 분석을 실시하였고 갈륨, 탄소, 황, 산소, 질소 등의 성분을 조사하였다. 이때 초기 분말과 함께 코팅층의 표면을 연삭하여 얻은 칩을 사용하여 분석을 수행하였다.

제조된 코팅층을 사용하여 각각 세 가지 다른 열처리 분위기에서 어닐링 열처리를 수행하였다. 이 때 사용된 열처리 분위기는 각각 Ar(99.9% 순도), 5% H_2 +Ar 혼합 가스, 진공(vacuum, $\sim 10^{-2}$ torr) 분위기였다. 어닐링 열처리 온도는 200°C, 400°C, 600°C, 800°C 였으며, 목표 온도까지 승온 속도는 5°C/min. 이었다. 각 어닐링 온도 조건에서 1시간 열처리 후 노냉(furnace cooling)하였다. 코팅층의 as-sprayed 상태와 어닐링 열처리 후의 미세조직 관찰을 위하여 1 ml H_2O_2 + 40 ml NH_4OH 용액을 사용하

Fig. 1. (a) Size distribution of particles of Cu-15 at.%Ga powder stocks, (b) SEM image of powder particles, and (c) cross-sectional micrograph of Cu-15 at.%Ga powder.

여 에칭하였으며, SEM(Tescan, VEGA II LMU)을 이용하여 관찰하였다. 이와 함께 생성된 상을 조사하기 위하여 XRD(Rigaku, D/MAX RAPID-S) 및 EDS, EPMA를 이용한 분석을 수행하였다. 또한 코팅층 및 열처리 한 소재의 기공도를 분석하였다. 이 때는 에칭하지 않은 미세조직에서 이미지 분석 프로그램을 통해 총 15회 기공도를 측정 한 후 최대값, 최소값을 제외한 평균 값을 사용하였다. 이와 함께 비커스(Vickers) 경도기를 사용하여 경도를 측정하였다. 사용한 하중은 50 g이었으며 총 15회 측정 후 최대값, 최소값을 제외한 평균 값을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1의 초기 분말과 표 1에서 제시한 공정 조건으로 제조한 저온 분사 Cu-15 at.%Ga 코팅층의 매

Table 1. Manufacturing process parameters of cold spraying used in this study.

Process parameter	Optimum condition
Gas temp. (°C)	700
Powder preheating temp. (°C)	600
Substrate preheating temp. (°C)	-
Pressure (bar)	30
Gas	N ₂
Gun travelling speed (mm/sec)	50
Spray distance	30
Substrate	Pure Cu
Blasting	Yes

크로 사진을 그림 2에 나타내었다. 제조된 코팅층의 경우 코팅층과 모재 사이의 박리가 일어나지 않았으며 950 μm의 두께를 가지고 있었다. 이와 함께 필

Fig. 2. Macro image of cold sprayed Cu-15 at.%Ga coating material.

요할 경우 더욱 두꺼운 코팅층의 제조도 가능함을 확인할 수 있었다. ICP 성분 분석 결과(표 2) 초기 분말의 경우 0.038 wt.%의 불순물을 함유하고 있었으며, 저온 분사된 코팅층의 경우에는 불순물의 함량이 0.248 wt.%로 미량 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 비록 C 등 다른 불순물의 함량도 변화가 있었으나 증가한 불순물의 대부분이 산소인 것으로 나타났

다. 그러나 코팅에 따른 0.2%의 불순물 증가 수치는 다른 일반 용사 코팅 공정에 비하여 현저히 낮은 수준이며, 이는 상대적으로 낮은 온도에서 수행되는 저온 분사 코팅 공정의 장점을 잘 보여주는 결과라고 할 수 있다.

저온 분사 Cu-15 at.%Ga 코팅층의 미세조직 관찰 사진을 그림 3에 나타내었다. (a)는 코팅층과 모재사이의 계면 부위를 (b)는 코팅층 내부의 미세조직을 각각 보여주고 있다. 코팅층과 모재의 계면(a)에서는 모재(순수 Cu)에 고속으로 충돌하여 박혀있는 일부 분말 입자들의 모습이 관찰되었으며 결합 없이 잘 적층된 계면의 모습을 보여주고 있다. 내부 미세조직(b)의 경우 적층 방향과 수직인 방향으로 길쭉하게 늘어난 분말의 모습이 관찰된다. 이는 일반적으로 고속의 연성 분말 적층으로 인한 소성 변형의 결과로 알려져 있으며[21], 본 Cu-15 at.%Ga 코팅층의 경우에도 동일하게 적용될 수 있다. 적층된 입자(particle)를 보다 상세히 살펴보면 입자의 계면을 중심으로 변형이 집중적으로 일어난 것을 확인할 수 있다.

저온 분사된 Cu-15 at.%Ga 코팅층의 기공도를 측정한 결과 1.74%를 나타내었다. 1.74%의 기공도는

Table 2. ICP analysis results for Cu-15 at.%Ga powder and coating material

[unit : wt.%]

Composition	Cu	Ga	C	N	S	O
Ga powder	Bal	16.20	0.0049	0.018	0.0002	0.015
Coating layer	Bal	16.11	0.0320	0.016	0.0005	0.202

Fig. 3. SEM microstructures of the cold sprayed coating layer; (a) interface area between coating and matrix and (b) high-magnification image of the inside of coating layer.

이전에 본 연구자들에 의해 보고된 Cu-20at.%Ga 코팅층의 1.8%[15], Cu-20at.%In 코팅층의 3.54% [14]에 비하여 낮은 우수한 결과이며, 순수 Cu 코팅층의 1.4%[13]에 비해서는 조금 높은 값이다. 저온 분사된 Cu-15 at.%Ga 코팅층의 경도는 255.7 Hv로 측정되었으며 이는 초기 분말에서 측정된 197.7 Hv에 비해 증가한 값이다. 분말에 비하여 코팅층의 경도가 증가하는 결과는 분말이 고속으로 적층될 때 유발되는 소성 변형으로 인한 다짐 효과(peening effect)에 기인하는 것으로 알려져 있다[22].

S.J. Hong 등의 Cu-Ga의 이원계 상태도[23]에 따르면 Cu-15 at.%Ga 조성의 경우에는 모든 온도 영역에서 α -Cu 단상으로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 그림 4는 초기 분말과 저온 분사 공정으로 제조된 코팅층의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 초기 분말의 경우에는 단상 α -Cu로 구성되어 있으며 코팅층의 경우에도 분말과 유사하게 주로 α -Cu 상으로 구성되어 있으나 소량의 Ga계 산화물인 Ga_2O_3 도 함께 나타났다. 그림 5는 코팅층의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. 그 결과 적층된 입자 내부는 순수 α -Cu 구성되어 있는 반면, 입자 계면에서는 산소의 분율이 상대적으로 높게 나타나 갈륨계 산화물이

Fig. 4. XRD analysis results of Cu-15 at.%Ga powder and coating material.

입자 계면에서 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 앞에서 언급한 저온 분사에 따라 증가하는 코팅층의 산소 함량 증가 결과(표 2)와도 잘 일치하는 것이다. 즉 저온 분사 도중에 예열된 분말 입자의 표면에 부분적인 산화가 일어나며 이것이 적층되어 코팅층의 입자 계면 사이에서 소량의 산화물이 존재하는 것으로 사료된다.

Fig. 5. EDS analysis results of cold sprayed Cu-Ga coating layer.

Fig. 6. Variation of properties ((a) porosity and (b) hardness) of Cu-15 at.%Ga coating material with annealing temperature at three different heat treatment environments.

저온 분사 Cu-15 at.%Ga 코팅층을 이용하여 열처리(200~800°C/1 h)를 수행하였으며 열처리 시 열처리 분위기에 따른 기공도 및 경도 변화를 그림 6에 나타내었다. 그림 6(a)에서 볼 수 있듯이 기공도는 모든 열처리 분위기에서 온도가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보였다. 이 중에서 진공 분위기의 경우 모든 열처리 온도에서 다른 분위기와 비교하여 가장 낮은 기공도 수준(~0.2%, 400°C 이상에서)을 나타내고 있다. 한편 5%H₂+Ar 혼합가스의 경우에는 온도가 증가함에 따라서 기공이 점진적으로 감소하는 결과를 나타내고 있고 Ar 분위기에서는 400°C까지 기공도가 크게 감소하고 이후에는 0.48% 수준으로 수렴하는 경향을 보이고 있다. 이상의 결과에서 저온 분사 Cu-15 at.%Ga 코팅층에 열처리를 수행할 경우 기공도 감소를 통한 밀도 향상 효과가 확인하

Fig. 7. XRD analysis results of Cu-Ga coating layer with annealing temperature; at three different heat treatment environments of (a) 5%H₂+Ar gas, (b) Ar gas, and (c) vacuum.

며, 가장 우수한 진공 분위기에서는 열처리를 통해 기공도를 기반으로 한 밀도 99.82%(800°C/1 h 어닐

링 시)를 얻을 수 있었다. 경도의 경우도 (b), 세 가지 열처리 분위기에 모두에서 온도가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 나타내며, 열처리 온도가 증가함에 따라서 400°C까지는 상대적으로 급격한 경도 감소를 나타내다가 이후 그 감소폭이 작아지고 있다. 비록 낮은 온도(200~400°C)에서 열처리 할 경우 5% H_2 분위기, Ar 분위기, 그리고 진공 분위기의 순으로 경도 값의 크기가 나타나고 있으나 그 차이는 적은 수준이며, 상대적으로 열처리 온도가 증가함에 따라서 분위기에 관계없이 거의 유사한 경도 값을 나타내고 있다.

그림 7은 열처리 분위기 및 온도에 따른 저온 분사 Cu-15 at.%Ga 코팅층의 XRD 상분석 결과를 나타낸 것이다. 세 가지 열처리 분위기(5% H_2 , 아르곤, 진공)를 사용한 결과 거의 모든 온도구간에서 as-sprayed 소재의 상과 동일한 α -Cu와 Ga계 산화물(Ga_2O_3)이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 함께 800°C에서의 높은 온도에서는 기존의 상들 이외에 추가적인 $CuGa_2O_4$ 상도 검출되었으며 이러한 경

향은 상대적으로 5% H_2 , 아르곤 분위기에서 더 잘 나타났다. 본 XRD 실험 및 분석은 세 번 반복 수행하였고 그 결과들은 생성되는 상의 종류를 명확히 파악하기에는 유효하였으나, XRD가 가지는 국부적인 영역 분석의 한계 때문에 열처리 분위기 및 온도에 따른 산화물의 양 변화를 언급하기에는 어려움이 있었다.

그림 8은 저온분사 코팅 소재의 열처리 분위기 및 온도에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. 저온 분사된 코팅층(그림 3)과 비교하여 살펴보면, 먼저 저온 분사된 코팅층의 적층된 입자(particle) 계면에 집중되어 있던 소성 변형 영역(그림 3)들이 열처리를 수행함에 따라 낮은 열처리 온도에서부터 사라짐(그림 8)을 알 수 있다. 이와 함께 입자(particle) 내부에서 확연한 미세 조직의 변화(evolution)가 나타난다. 즉 코팅층에서 나타나던 입자 내부의 수지상 조직들이 낮은 열처리 온도에서부터 흐릿해지기 시작하며 열처리 온도가 증가함에 따라 회복, 재결정, 결정립 성장 등에 의해 입자 내에서 균일한 조직으로 변화된

Fig. 8. Microstructural evolution of Cu-15 at.%Ga coating material with annealing temperature; at three different environments of (a) 5% H_2 +Ar gas, (b) Ar gas, and (c) vacuum.

다. 이와 함께 600°C 이상의 열처리 온도에서는 분위기에 따라서 부분적인 쌍정(twin)도 함께 관찰된다. 그러나 본 연구에서 입자 내부에서의 상기 미세조직 변화는 활발하게 일어나고 있지만, 순수 Cu 저온 분사 코팅층에서와 같은 초기 입자들(particles)이 합쳐져서 새로운 결정립(grain)을 형성하며 더욱 조대해지는 미세조직의 변화는 나타나지 않았다[16]. 이와 함께 초기 코팅층에서 집중적 소성 변형으로 구분이 되던 입자의 경계가 다른 형태의 계면, 즉 입자 계면 사이에 얇은 새로운 층을 형성하며 보다 명확해지는

형상(산화물로 추정)으로 변화되어 가는 것도 주목할 만하다. 열처리 분위기에 따른 미세조직을 보다 상세히 살펴보면 열처리 온도가 증가함에 따라서 바뀌어지는 미세조직의 변화 경향은 유사하나, 진공 분위기에서 온도 증가에 따라 더 빠른 미세조직의 변화 속도를 보이고 있으며, 그 다음으로 Ar 과 5% H_2 분위기의 변화 순으로 나타난다. 이와 함께 낮은 열처리 온도에 비하여 높은 열처리 온도에서는 열처리 분위기에 따른 미세조직의 차이가 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 열처리 온도 및 열처리 분위기에 따

Fig. 9. EPMA mapping analysis results of (a) cold sprayed coating layer, and 800°C/1 h annealed coating materials at three different heat treatment environments of (b) 5% H_2 +Ar gas, (c) Ar gas, and (d) vacuum.

른 미세조직의 변화는 그림 6(b)의 경도 변화 경향과도 잘 일치하고 있다.

그림 9는 저온 분사된 코팅 소재와 800°C에서 열처리된 소재의 열처리 분위기별 EPMA 분석 결과이다. 코팅 소재 및 세가지 분위기 별 열처리된 코팅 소재 모두에서 입자 계면(particle interface)에 산소와 갈륨이 집중 분포되어 있다. 그림 4, 그림 5, 그림 7의 XRD 및 EDS 분석 결과를 함께 고려해볼 때 갈륨계 산화물들이 저온 분사 코팅 및 열처리 소재의 입자 계면에 존재하는 것으로 판단된다. 산소 및 갈륨의 분포를 조금 더 자세히 살펴보면 초기 코팅된 소재 및 5%H₂ 분위기 열처리 소재에서는 많은 양의 갈륨계 산화물이 입자 계면에서 국부적으로 집중되어 분포하고 있는 반면에, 진공이나 아르곤 분위기 열처리 소재의 경우 산화물이 입자 계면을 따라 균일하고 고르게 분포하며 상대적으로 적은 산화물 양(그 중에서도 진공 분위기가 가장 적은)을 보이고 있다. 즉 저온 분사 코팅 소재를 진공이나 아르곤 분위기에서 열처리 할 경우 추가적인 불순물(입자 계면의 산화물) 저감 효과를 가져올 수 있다. 그러나 일반적으로 탈산에 효과가 있다고 알려져 있는 H₂ 분위기의 경우, 본 Cu-15 at.%Ga 코팅 소재에는 적용하기 어려운 것으로 나타났다.

이상에서와 같이 저온 분사 Cu-15 at.%Ga 코팅 소재의 열처리 시 진공 및 아르곤 분위기를 부여할 경우 큰 기공도의 감소 및 추가적인 불순물 저감 효과를 가져올 수 있었다. 한편 저감된 산소 농도 및 진공, 아르곤, 수소 각각의 분위기가 가져올 수 있는 미세조직 변화 기구(회복, 재결정, 결정립 성장 속도와 관련됨)에 대해서는 향후 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저온분사 코팅 공정을 이용해 Cu-15 at.%Ga 코팅 소재를 제조하였고 열처리 분위기(5%H₂, 아르곤, 진공)에 따른 열처리 후 미세조직 및 특성을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Cu-15 at.%Ga 분말을 사용하고 분말 예열, 모재 blasting 등을 수행하여 저온 분사된 코팅층을 제조할 수 있었다. 제조된 코팅 소재는 1.74%의 기공도를 가지고 있었으며 소성 변형의 결과로 분말에 비하여

경도는 증가하였다. 코팅층은 주 α -Cu 상과 미량의 갈륨계 산화물로 구성되어 있었으며 성분 분석 결과 0.25%의 불순물 함량을 나타내었다. 타 용사 코팅 공정 소재와 비교할 때 본 저온 분사 Cu-Ga계 코팅 소재는 상대적으로 불순물의 함량이 낮고 치밀한 우수한 특성을 가지고 있었다.

저온 분사 Cu-15 at.%Ga 코팅층을 이용하여 세 가지 열처리 분위기(5%H₂+Ar, 아르곤, 진공)에서 열처리를 수행한 결과 모든 열처리 분위기에서 열처리 온도가 증가함에 따라서 기공도 및 경도가 감소하였다. 초기 1.74%였던 기공도는 800°C에서 1시간 동안 열처리함에 따라 진공에서 0.18%, Ar 분위기에서 0.48%, 5%H₂ 분위기에서는 0.68%의 값을 나타내었다. 각 분위기에 따라서 기공 감소 경향은 차이가 있었으며 이 중에서 진공 및 아르곤 분위기는 저온 분사 Cu-Ga 코팅 소재의 치밀화 향상에 큰 효과가 있었다. 경도의 경우 낮은 열처리 온도에서는 분위기에 따라 차이를 나타내었으나 온도가 증가함에 따라 유사한 값을 보였다.

세 가지 분위기에서 열처리 수행 후 상분석한 결과, 주 구성상은 α -Cu상 이었으며 입자 경계에 소량의 갈륨계 산화물도 존재하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 입자 내부에서 수지상정 조직이 사라지며 균일한 단일 조직으로 변화하였고, 입자의 경계도 심한 소성 변형 영역에서 얇고 균일한 갈륨산화물의 조직으로 바뀌었다. 열처리 온도에 따른 이러한 미세조직 변화는 진공, 아르곤, 5%H₂ 분위기 순으로 빠르게 나타났다. 한편 진공 및 아르곤 분위기에서 열처리 할 경우 저온 분사된 코팅층에 존재하던 산화물 양이 적어져서 코팅층의 불순물 저감 효과를 함께 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 “지역혁신인력양성사업”과 지식경제부의 “산업원천기술개발사업”의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, T. Meyer, H.

- Zogg and A. N. Tiwari: *Thin Solid Films*, **431** (2003) 58.
- [2] M. Nouiri, Z. B. Ayadi, K. Khirouni, S. Alaya, K. Djessas and S. Yapi: *Mater. Sci. Eng. C*, **27** (2007) 1002.
- [3] K. Sakurai, R. Hunger, N. Tsuchimochi, T. Baba, K. Matsubara, P. Fons, A. Yamada, T. Kojima, T. Deguchi, H. Nadanishi and S. Niki: *Thin Solid Films*, **431** (2003) 6.
- [4] T. Nakano, T. Suzuki, N. Ohnuki and S. Baba: *Thin Solid Films*, **334** (1998) 192.
- [5] J. W. Lim, J. W. Bae, Y. F. Zhu, S. Lee, K. Mimura and M. Isshiki: *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006) 1899.
- [6] J. Sarkar, P. McDonald and P. Gilman: *Thin Solid Films*, **517** (2009) 1970.
- [7] K. S. Cho, I. B. Song, M. H. Chang, J. H. Yun, M. H. Oh, J. K. Hong and N. K. Park: *J. Korean Powder Metall Inst.*, **17** (2010) 365.
- [8] G. Bertrand, S. Deleonibus, B. Previtali, G. Guegan, X. Jehl, M. Sanquer and F. Balestra: *Solid-State Electron*, **48** (2004) 505.
- [9] M. Moriyama, T. Morita, S. Tsukimoto, M. Shimada and M. Murakami: *Mater. Trans.*, **46** (2005) 1036.
- [10] K. J. Kardokus, C. T. Wu, Parfeniuk, L. Chrstopher and E. B. Jane: U.S. Patent 6, 645,427. Nov. 11, 2003 "Copper Sputtering Target Assembly and Method of Making same".
- [11] C. F. Lo, P. McDonald, D. Draper and P. Gilman: *J. Electro. Mater.*, **34** (2005) 1468.
- [12] H. Thomasv and V. Steenkiste: *Key Engineering Materials.*, **197** (2001) 59.
- [13] J. H. Cho, Y. M. Jin, D. Y. Park, H. J. Kim, I. H. Oh and K. A. Lee: *Met. Mater. Int.*, **17** (2011) 157.
- [14] Y. M. Jin, J. H. Cho, D. Y. Park, J. H. Kim and K. A. Lee: *J. Therm. Spray Techn.*, **20** (2011) 497.
- [15] Y. M. Jin, D. Y. Park, H. J. Kim, I. H. Oh and K. A. Lee: *Met. Mater. Int.*, in press.
- [16] S. H. Kwon, D. Y. Park, H. J. Kim and K. A. Lee: *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **45** (2007) 216.
- [17] W. Kroemmer, P. Heinrich and P. Richter: *Thermal Spray 2003*, B. R. Marple and C. Moreau: Ed., ASM International, Orlando, FL, USA, (2003) 97.
- [18] J. Haynes and J. Karthikeyan: *Thermal Spray 2003*, B. R. Marple and C. Moreau: Ed., ASM International, Orlando, FL, USA, (2003) 97.
- [19] S. H. Chang, J. C. Choi, S. W. Choi and I. H. Oh: *Kor. J. Mater. Res.*, **18** (2008) 181.
- [20] B. Gabbitas, P. Cao, S. Raynova and D. L. Zhang: *Maters. Sci. Forum.*, **534** (2007) 805.
- [21] T. Stoltenhoff, C. Borchers, F. Grtner and H. Kreye: *Surf. Coat. Tech.*, **200** (2006) 4947.
- [22] W. L. Li, C. J. Li and H. L. Liao: *J. Therm. Spray Techn.*, **15** (2006) 1059.
- [23] S. J. Hong and C. Suryanarayana: *J. Applied Physics.*, **96** (2004) 6120.