스퍼터링 타겟용 Cu-50In-13Ga 3원계 합금 분말의 소결 및 압연 거동

김대원 · 김용호 · 김정한 · 김대근 · 이종현^a · 최광보^b · 손현택*

한국생산기술연구원 동력부품연구그룹, ^a충남대학교, ^b(주)창성

Sintering and Rolling Behavior of Cu-50In-13Ga Ternary Alloy Powder for Sputtering Target

Dae-Won Kim, Yong-Ho Kim, Jung-Han Kim, Dae-Guen Kim,
Jong-Hyeon Lee^a, Kwang-Bo Choi^b and Hyeon-Taek Son*

Automotive Components R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, 1110-9 Oryong-dong,
Buk-gu, Gwangju 500-480, Korea

^aChungnam National University, Yuseong, Daejeon 305-764, Korea

^bChangsung co., Yuseong, Incheon, Korea

(Received May 11, 2012; Revised July 12, 2012; Accepted July 23, 2012)

Abstract In this study, we mainly focus on the study of densification of gas-atomized Cu-50 wt.%In-13 wt.%Ga alloy powder without occurrence of crack during the forming process. Cu-50 wt.%In-13 wt.%Ga alloy powder was consolidated by sintering and rolling processes in order to obtain high density. The phase and microstructure of formed materials were examined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM), respectively. Warm rolling using copper can result in the improvement of density. The specimen obtained with 80% of rolling reduction ratio at 140°C using copper can have the highest density of 8.039 g/cm³.

Keywords: Cu-In-Ga powder, Rolling, Sintering, Densification

1. 서 론

최근 화석 연료 사용에 따른 지구 환경의 오염, 화석 연료 고갈의 위험을 극복하기 위해 신재생에너지에 대한 인식은 크게 증가하고 있다. 신재생에너지산업 중에서도 빠르게 성장하고 있는 산업이 바로 태양광 산업이다. 이러한 급격한 태양전지 시장의 성장에 따라 박막 태양전지 소재에 대한 관심이 높아지고 있으며[1], 그중에서도 광전흡수층으로 Cu, In, Ga, Se의 4가지 원소로 구성된 CIGS 박막 태양전지는 10⁵ cm⁻¹ 이상의 높은 광흡수계수로 인하여 두께 1~2 μm의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기광학적 안정성이 우수한 특성을 지니고 있어 연구가 활발히 이루어지고 있다[2-4].

스퍼터링 공정 중 타겟의 미소한 특성 변화는 최종제품의 성능에 중요한 영향을 미치기 때문에 기본적으로 타겟 물성의 안정성 및 고순도화 등의 요소가 매우 엄격히 제한되고 있다. 특히 스퍼터링 타겟의 밀도에 따라 박막 공정 시 큰 영향을 미치는데 밀도가 불충분해지면 다수의 기공이 존재하게 되고 이러한 기공은 고전압이 발생하는 스퍼터링 공정 중에 Arcing을 발생 시켜 박막 표면에 입자(Particle)를 형성 시킴으로써 불순물 가스가 방출되어 타겟 표면에 불균일한 부식이 형성시켜 셀 효율을 떨어뜨린다. 따라서 균일하고 우수한 특성의 박막을 제조하기 위해서는 순도 2N~4N, 밀도 99%이상을 갖는 타겟 소재의 특성이 요구된다고 보고되고 있다[5-7].

스퍼터링 타겟의 제조방법은 크게 용해 주조와 분말야

*Corresponding Author : Hyeon-Taek Son, TEL: +82-62-600-6310, FAX: +82-62-600-6149, E-mail: sht50@kitech.re.kr

금을 방법으로 나눌 수 있다. 용해 주조는 조성이 불균질하고 결정립이 조대하여 고성능의 타겟 제조에 한계를 보이는 반면에 분말 야금 공정은 조성이 균질하고 결정립 미세화의 장점을 가지고 있다. 분말 야금 방법 중 타겟 제조 방법으로는 온도와 압력을 동시에 가하여 고밀도의 소결체를 얻을 수 있는 HIP(Hot Isostatic Pressing)과 HP(Hot pressing) 방법이 주로 사용되어 왔으나 긴 성형 시간에 따른 결정립 제어의 한계, 외부 가열 방식에 의한 소결체 내·외부간 물성치 차이 및 값비싼 공정 단가 등의 문제점과 최근 신재생에너지 산업의 급격한 발전에 따른 고성능, 고효율의 스퍼터링 타겟 소재가 요구 되고 있어 새로운 공정 기술이 요구되고 있다[8-11].

본 연구에서는 가스아토마이저법으로 제조된 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 3원계 합금 분말을 이용해 소결 및 압연 공정에 따른 성형성 및 치밀화 거동의 변화에 대한 연구를 수행하였다. 또한 각각의 소결 및 압연 공정 조건이 미세조직 및 치밀화 거동에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 진공 가스 아토마이저법으로 제조된 Cu-50 wt.%In-13 wt.%Ga 조성을 가지는 3원계 합금 분말을 사용하였다. Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 분말의 크기는 6.9~43.4

Fig. 1. Size distribution (a) and SEM image (b) of the gas atomized Cu-50wt.%In-13wt.%Ga powder.

μm 의 입도 분포를 가지고 있었고, 평균 분말 크기는 약 19.0 μm 로 측정되었다(그림 1(a)). 그림 1(b)에서는 주사전 자현미경을 사용하여 관찰한 초기 합금 분말의 형상을 나타낸 것이다. 대부분 구형 형상을 가지고 있었으며, 분말 표면에 미세한 위성 분말이 존재함을 관찰할 수 있었다.

Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 3원계 합금 분말을 성형하기 위하여 소결 및 압연 공정을 수행하였다. 먼저 소결 전 합금 분말을 상온에서 25 mm 직경의 몰드에 장입하고 압분 한 후 수소 환원 소결을 진행하였다. 소결은 질소가스 90%와 수소 10%의 혼합 가스 분위기에서 승온 속도를 4°C/min로 하였고, 최종 온도에서 5시간 유지하였다. 소결온도는 300°C, 400°C 및 500°C로 변화시켰으며, 초기 압분 밀도를 6.0 g/cm³, 6.5 g/cm³ 및 7.0 g/cm³으로 하여 소결온도 및 초기 압분 밀도에 따른 소결거동을 평가하였다.

Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 합금 시편의 소결 후 밀도를 향상시키기 위해 압연온도 및 압하율을 변화시켜 열간압연을 수행하였다. 압연조건으로는 롤 크기 200 mm, 롤 속도는 5RPM로 하였고, 압하율은 20%, 40% 및 60%로 변화시켰다. 압연온도는 상온에서 600°C까지 100°C 간격으로 변화시켜 압연을 수행하였다.

압연공정의 다른 공정으로 순수 구리 캔에 분말을 압분 후 소결 공정을 거치지 않고 직접 압연하는 공정을 시도하였다. 압연온도는 140°C로 설정하였으며, 압하율은 40%, 60% 및 80%로 변화시켜 저온에서 압연 시 치밀화 거동의 변화에 대해 연구하였다.

소결 및 압연으로 제조된 시편을 가지고 SiC 페이퍼를 이용하여 #1200까지 연마 후 다시 Collodial Silica Suspension을 이용하여 최종 연마 한 후 에탄올로 세척을 하고, 8 mL 염산, 25 mL 질산, 100 mL 증류수를 이용하여 에칭 하였다. 미세조직 분석은 광학현미경(OM; Nikon), 주사전자현미경(FE-SEM; JSM7000F)으로 분석하였으며, 상 분석은 XRD (X'pert-PRO)를 이용하여 분석하였다. 소결 및 압연 시편의 밀도 측정은 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2(a)는 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 3원계 합금 분말을 소결온도 300°C, 400°C 및 500°C, 초기 압분 밀도는 6.0 g/cm³, 6.5 g/cm³ 및 7.0 g/cm³으로 변화시키면서 소결한 성형체의 밀도를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 300°C의 온도에서 소결한 소결체의 경우 초기 압분 밀도가 6.0 g/cm³에서 소결 후 7.394 g/cm³로 증가하였으며, 초기 압분 밀도가 7.0 g/cm³인 시편은 소결 후 7.606 g/cm³로 증가하였다. 따라서 300°C의 낮은 소결

Fig. 2. (a) Density of the sintered Cu-50wt.%In-13wt.%Ga specimens as a function of the sintering temperature and density of initial compacts and (b) the sintered specimen at 300°C.

온도에서는 초기 압분밀도가 증가함에 따라 소결밀도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 하지만 500°C에서 소결한 시편의 경우 초기 압분밀도가 각각 6.0 g/cm³에서 7.0 g/cm³으로 증가하여도 소결 후 시편의 밀도는 7.841 g/cm³에서 7.892 g/cm³으로 0.05 g/cm³으로 거의 차이가 나타나지 않았다. 비교적 높은 소결 온도인 500°C에서는 초기 압분 밀도의 영향이 크게 나타나지 않음을 확인하였다. 그림 2(b)은 300°C 소결 온도에서 제조된 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 소결재 사진을 나타낸 것으로써, 소결체 표면에 용탕이 빠져 나오는 용출 현상이 발생함을 알 수 있다. 비교적 저온인 300°C의 온도에서 소결한 시편의 경우에도 액상이 밖으로 빠져나오는 용출 현상을 관찰 할 수 있었다.

소결 시 발생하는 용출 현상의 원인을 분석하기 위하여 그림 3에 Cu-In-Ga 3원계 상태도 [12] 및 DTA 열분석 결과를 나타내었다. Cu-In-Ga 3원계 상태도(그림 3(a))에서 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga의 조성은 그림에서 표시된 곳에 위치한다. 따라서 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 합금 조성에서는 Cu-In상, Cu-Ga 상 및 In 상의 3 종류의 상으로 구성되어 있음을 알 수 있으며, DTA 열분석 결과(그림 3(b)) 150°C 근처에서 나타나는 첫 번째 peak는 인듐의 용해로 말미암아 형성됨을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 소결온도가 150°C 이상의 온도에서 이루어졌으므로 인듐의

Fig. 3. (a) Phase diagram of Cu-In-Ga and (b) DTA analysis of Cu-50wt.%In-13wt.%Ga alloy powder.

용해에 의해 소결재의 표면 쪽으로 인듐이 용출된 것으로 판단된다. Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 3원계 분말의 소결 시 인듐의 용출현상을 방지하기 위해서는 150°C의 낮은 온도에서 소결을 해야 하지만 너무 낮은 온도에서 소결을 수행 시에는 소결이 진행되지 않은 문제점이 발생한다. 또한 DTA를 분석한 결과 2개의 흡열 반응이 관찰되는데, 약 156°C의 피크는 위에서 언급한 In의 용해에서 비롯된 것이며, 650°C에서의 흡열 반응은 Cu₉In₄의 상이 액상으로 상변화 되기 때문으로 사료된다.

그림 4는 초기 압분밀도 및 소결온도 변화에 따라 제조된 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 소결재의 광학현미경 사진을 나타내고 있다. 소결온도 300°C 및 400°C에서 제조된 시편의 경우 소결 후에도 초기 분말의 경계 부분이 관찰되며, 많은 기공들이 존재함을 알 수 있다. 또한 초기 압분 밀도가 증가할수록 기공의 분율이 약간 감소되고 치밀화

Fig. 4. Optical micrographs of the sintered Cu-50wt.%In-13wt.%Ga as a function of sintering temp. and initial compacts : (a) 300°C, (b) 400°C and (c) 500°C.

Fig. 5. The XRD patterns of sintered Cu-50wt.%In-13wt.%Ga specimens as a function of sintering temperature : (a) Initial powder, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C.

되었다. 500°C에서 소결한 시편의 경우 분말 경계가 관찰되지 않으며, 기공들이 현저하게 감소하였다. 하지만 높은 온도에서 소결을 수행함으로써 결정립의 크기가 커지며, 또한 인듐이 용해되어 결정립계 부분에서 분포함을 알 수 있다. 또한 결정립 내부에는 인듐의 용해에 의해 빠져나간

것으로 추측되는 기공들이 관찰되었다.

그림 5는 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 3원계 합금 분말 및 소결 온도 변화에 따라 제조된 소결재의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다. 모든 소결온도에서 Cu_9Ga_4 상, $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ 상 및 In상이 검출되었다.

3원계 합금 분말 소결재에서 밀도가 가장 높은 500°C에서 소결한 시편의 압하율을 20%로 고정하고 상온 및 열간에서 압연을 수행하면서 성형거동을 조사하였다. 상온 및 저온에서도 크랙 없이 압연재의 제조가 가능하였으며, 상온부터 200°C의 압연재는 주로 압연방향으로 시편이 연신되나 300°C이상에서는 압연방향 뿐만 아니라 폭방향으로도 시편이 연신되는 경향을 나타내었다. 그림 6은 500°C로 소결한 시편을 상온에서부터 600°C까지 압연한 후 시편의 밀도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 소결재의 밀도와 비교하여 압연된 모든 시편에서 밀도가 감소하는 특이한 현상이 발생되었다. 일반적으로 소결재를 압연할 경우 밀도가 증가하나, 500°C에서 소결한 Cu-50 wt%.Ga-13 wt%.In 3원계 합금 소결재를 압연할 경우 확연하게 밀도가 감소함을 알 수 있었다. 압연온도가 증가함에 따라 밀도가 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다.

In의 용출이 일어나지 않는 온도인 상온 및 100°C에서

Fig. 6. Density of the rolled Cu-50wt.%In-13wt.%Ga specimens as a function of rolling temperature.

압하율 변화에 따라 압연을 수행하였다. 상온 및 100°C에서 압하율을 20%, 40% 및 60%로 증가시켜 제조한 압연재에서는 어떠한 크랙이나 결함이 발견되지 않는 건전한 상태를 보였다. 그림 7은 상온 및 100°C에서 압하율 변화에 따라 제조된 압연재의 밀도 변화를 나타낸 것으로, 압하율이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 밀도가 7.892 g/cm³인 소결 후 시편을 상온에서 압하율을 20%에서 60%로 증가시켜 압연하였더니 밀도가 7.586 g/

Fig. 7. Density of the rolled Cu-50wt.%In-13wt.%Ga specimens as a function of rolling reduction ratio.

cm²에서 7.202 g/cm²으로 감소하였고, 100°C의 압연온도에서는 7.586 g/cm²에서 7.321 g/cm²으로 감소하였다.

압하율이 증가함에 따라 밀도의 감소의 원인을 찾기 위하여 그림 8에서 보는 것처럼 압연온도 100°C에서 압하율에 따른 시편의 미세조직을 분석하였다. 압하율이 증가함에 따라 미세 기공의 분율이 증가함을 알 수 있으며, 결정립 내부에 형성되어진 needle 형상의 기공 폭의 크기가 압하율이 증가함에 따라 커지는 현상을 알 수 있다. 따라서

Fig. 8. Optical micrographs of the rolled Cu-50wt.%In-13wt.%Ga specimens at 100°C as a function of reduction ratio : (a) 20%, (b) 40% and (c) 60%.

Fig. 9. The perpendicular sections (a) and density (b) of as-rolled Cu-50wt.%In-13wt.%Ga specimens at 140°C as a function of reduction ratio using cooper can.

압하율이 증가함에 따라 밀도의 감소 원인은 소결재에서 존재하던 미세 기공들이 압연에 의한 심한 변형으로 인해 기공 크기가 커졌기 때문에 압연을 했음에도 불구하고 밀도가 감소하는 것으로 판단된다.

위에서 언급한 것처럼 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 3원계 분말 소결재의 압연 시 기공 형성에 따른 밀도 감소 원인은 먼저 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 3원계 분말의 경우 Cu-In 및 Cu-Ga 금속간화합물뿐만 아니라 In이 단일 상으로 분말 내부에 존재하며, 소결 공정 시 인듐이 용해됨으로써 분말 내부에 needle 형상의 기공이 형성되고 분말 경계 부근으로 빠져나오는 용출현상 때문이다. 소결 시에 형성된 미세 기공들은 압연 시 큰 소성변형에 의해 기공의 폭이 증가하여 밀도의 감소 원인으로 작용한 것으로 판단된다. 따라서 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 분말의 경우 조성적으로 인듐이 존재함으로써 압연재의 밀도 감소는 소결 시 발생하는 인듐의 용융에 의한 용출 현상에서 기인한 것으로 사료된다. 결과적으로 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 3원계 분말의 고밀도 성형체를 얻기 위해서는 인듐의 용해가 일어나지 않는 저온에서 성형하는 공정이 수반되어야 함을 알 수 있다.

Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 3원계 합금분말의 소결 및 압연 공정에 의해 인듐의 용출이 성형체의 밀도를 감소시키는 원인으로 작용함으로써 인듐의 용출이 일어나지 않은 낮은 온도에서 소결 공정을 거치지 않고 압연 공정을 수행하기 위해 구리 캔을 이용한 저온 canning 압연 공정을 수행하였다. 구리 캔에 가스아토마이저로 제조된 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga의 분말을 압분 후 인듐의 용점보다 낮은 온도인 140°C도에서 30분유지 후 압하율 변화에 따

Fig. 10. Optical micrographs of as-rolled Cu-50wt.%In-13wt.%Ga specimens using copper can as a function of reduction ratio : (a) 40%, (b) 60% and (c) 80%.

라 3원계 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 압연재를 제조하였다. 그림 9(a)는 구리 캔을 활용한 압연공정으로 140°C에서 40%, 60% 및 80%의 압하율 변화에 따라 제조된 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 압연재의 단면을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 저온인 140°C의 낮은 온도에서 압하율 80%까지 크랙이나 결함 없이 건전한 압연재를 제조할 수 있었다. 그림 9(b)는 압하율 변화에 따라 제조된 압연재의 밀도변화를 나타낸 값으로, 압하율이 40%인 시편은 7.933 g/cm³, 압하율이 60%인 시편은 7.993 g/cm³, 압하율이 80%인 시편은 8.039 g/cm³값을 보임으로써 압하율이 증가함에 따라 밀도가 증가하였다. 특히 80%로 압연한 시편의 경우 진 밀도로 가정한 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 분말의 밀도 8.0635 g/cm³의 99.7%로 높은 밀도를 얻을 수 있었다.

그림 10은 Canning 압연공정으로 140°C에서 압하율 변화에 따라 제조된 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 압연재의 광학현미경 사진을 나타낸 것이다. 인듐의 용출이 일어나지 않는 온도인 140°C에서 압연을 수행하였으므로, 인듐의 용출에서 발생하는 기공 및 결정립계에 In의 분포와 같은 현상들은 모든 압연재에서 관찰되지 않았다. 압하율이 40%에서는 일부 분말의 형태, 경계 부분 및 미세 기공이 관찰되지만 압하율이 60%에서는 분말형태 및 경계부분이 사라지고, 압하율이 80%로 증가하면 기공의 분율이 감소하여 치밀한 압연재를 제조할 수 있었다. Canning 압연공정을 적용하여 인듐의 용출이 일어나지 않는 저온에서 99%이상의 밀도를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스 아토마이즈법으로 제조된 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 합금 분말의 소결 및 압연 거동을 고찰 하였으며, 크랙 없이 고밀도의 성형체를 제조할 수 있었다. 3원계 분말의 소결 공정시 소결 온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하여 500°C에서 가장 높은 밀도를 나타내

었다. 하지만 모든 소결온도 조건에서 인듐의 용출현상이 발생되었다. 3원계 분말 성형체의 압연 성형성이 우수하여 상온 및 저온에서 크랙 없이 건전한 압연재의 제조가 가능하였으나, 인듐의 용출현상에 의해 기공이 발생하고 압연 공정시 기공이 크기가 증가함에 따라 소결재의 밀도보다 압연재의 밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. 인듐의 용출을 최대한 억제하기 위해 인듐의 용출이 일어나지 않는 저온에서 Cu-50wt.%In-13wt.%Ga 분말을 Canning 압연공정을 적용하여 99%이상의 고밀도 압연재를 제조하였다.

참고문헌

- [1] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K. D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva and F. H. Karg: Thin Solid Films, **387** (2001) 262.
- [2] N. G. Dhere: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **91** (2007) 1376.
- [3] B. Dimmler and R. W. R. Wr: Thin Solid Films, **515** (2007) 5973.
- [4] T. Nakano, T. Suzuki, N. Ohnuki and S. Baba: Thin Solid Films, **334** (1998) 192.
- [5] Z. Ning, Z. Da-Ming and Z. Gong: Materials Science and Engineering B (2010) 34-40.
- [6] J. W. Lim, J. W. Bae, Y. F. Zhu, S. Lee, K. Mimura and M. Isshiki, Surf. Coat. Technol., **201** (2006) 1899.
- [7] J. Sarkar, P. McDonald and P. Gilman: Thin Solid Films, **517** (2009) 1970.
- [8] B. C. Choi, D. Y. Park, H. J. Kim, I. K. Oh and K. A. Lee, J. Korean Powder Metall. Inst., **18** (2011) 552. (Korean)
- [9] 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. (Korean)
- [10] G. Bertrand, S. Deleonibus, B. Previtali, G. Guegan, X. Jehl, M. Sanquer and F. Balestra: Solid-State Electron, **48** (2004) 505.
- [11] M. Moriyama, T. Morita, S. Tsukimoto, M. Shimada and M. Murakami: Mater. Trans., **46** (2005) 1036.
- [12] M. Purwins, R. Enderle, M. Schmid, P. Berwian, G. Müller, F. Hergert, S. Jost and R. Hock, Thin Solid Films, **515** (2007) 5895.