



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

투명 알파 알루미늄 코팅층의 미세구조와
투광성에 미치는 원료분말의 영향



2016년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

기 계 공 학 학 연 협 동 과 정

박 종 환



공 학 석 사 학 위 논 문

투명 알파 알루미늄 코팅층의 미세구조와
투광성에 미치는 원료분말의 영향

지도교수 박 찬

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2016년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

기 계 공 학 학 연 협 동 과 정

박 중 환

박종환의 공학석사 학위논문을 인준함

2015년 2월 26일



주 심 공학박사 최 희 락 (인)

위 원 공학박사 정 해 용 (인)

위 원 공학박사 박 찬 (인)

목차

Abstract

I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
1. 알루미늄	3
1. 1 알루미늄	3
1. 2 알루미늄 상	4
1. 3 α 알루미늄 특성	7
2. 에어로졸 테포지션(Aerosol Deposition, AD)	9
3. 상온진공과립분사(Granule Spray in vacuum, GSV)	10
4. 상온진공과립분사 적용 분야	12
4. 1 고체 산화물 연료 전지	12
4. 2 Light-Emitting Diode(LED)	14
4. 3 반도체 챔버 부품의 보호용 코팅	15
4. 4 생체적합성 코팅	17
4. 5 광촉매 코팅	18
4. 6 압전체 필름 코팅	19
III. 실험방법	20
1. 분말 준비	20
2. 상온진공과립분사 증착	21
3. 특성 평가	23
IV. 결과 및 고찰	25
1. 투명 알루미늄 코팅층 형성	25
2. XRD 분석	26
3. UV-vis 분석	28
4. 표면거칠기	29
5. SEM 분석	35
6. TEM 분석	40

V. 결론 46

VI. 참고문헌 48



Effect of raw powder on the microstructure and light transmittance of transparent alpha alumina films

Jong Hwan Park

MR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering
The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Raw powders (AP450, AL-160SG3, KLS-51, KAM) of alpha alumina which have different mean particle sizes were selected for investigating relationship between the mean particle size and transmittance of alpha alumina films. A mean particle size was measured by a particle size analyzer. Mean particle size of AP450, AL-160SG3, KLS-51 and KAM were $0.8\mu\text{m}$, $0.84\mu\text{m}$, $1.77\mu\text{m}$ and $4.44\mu\text{m}$, respectively. It was confirmed through XRD (X-ray diffraction) that raw powders were in alpha phase. For fabrication of alpha alumina films by GSV (granule spray in vacuum), raw powders were granulated by spray drying. Granules were heated to remove binders at 650°C for 2 hours in an electric furnace and then sieved for filtering large agglomerates.

After heating and sieving, transparent and dense alumina films were successfully deposited on slide glass and quartz by GSV. Phases of alumina films were determined alpha by SAD (selective area diffraction).

Three alumina films were fabricated by AL-160SG3 granules on quartz and their thicknesses were approximately $0.1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$, $1.0\mu\text{m}$. Transmittances of alumina films were measured through UV visible spectrometer. It was confirmed that the transmittance of alumina films decreased as thickness of alumina films increased.

Thicknesses of alumina films made by GSV using four kinds of granules which have different mean particle sizes were controlled to be approximately $1\mu\text{m}$. As particle size of alumina raw powder increased, the transmittance of the alumina film decreased. Surface roughness values (R_a , R_q) of alumina films made from AP450 and AL-160SG3 were smaller than those of alumina films

made from KLS-51 and KAM. The microstructures and cross-sections of alumina films were observed by TEM. Alumina films have nanoscale microstructure and their grain size were mostly 5-10nm. Above results revealed that the particle size of raw powder was closely related to the surface roughness of the alumina film. But any consistent relationship between the grain size in alumina films and particle size of raw powder/transmittance was not found.



I. 서론

시각적으로 투명한 세라믹 코팅은 OLED(Organic Light Emitting Devices), 바코드 리더기, 광학 렌즈, 윈도우와 같은 생산품에서 중요하다. 투명 알루미늄 박막(thin film) 제작에 대한 몇몇 보고가 있다. 하지만 유리나 고분자 위에 투명 보호 코팅층 제작을 위한 문제는 저온 공정이 필요하다는 것이다. 비결정 알루미늄 필름은 저온에서 전자빔증착법(electron beam deposition)이나 전기영동증착법(electrophoretic deposition)으로 증착이 된다. 이렇게 제작된 필름들 일부는 투명하나 기계적 특성들이 일부 응용에 적합하지 않다. 결정질 알루미늄 필름은 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 솔-젤, 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition), 화학기상증착법(chemical vapor deposition)과 같은 기존의 방법들로 증착할 수 있지만, 필름과 기판 사이의 열응력과 높은 열팽창계수 차로 인해 고온 증착 방법들에서 부가적인 문제들이 있다.

상온진공과립분사(granule spray in vacuum)은 과립을 이용하여 박막/후막을 형성하기 위해 열에너지보다는 운동에너지를 사용한 새로운 코팅 방법이다. 과립은 이송가스 안에 동반되고 노즐을 통하여 가속되며 기판상에 부딪치게 된다. 기판과 부딪힌 과립은 나노 크기를 가진 미립자로 파쇄되고 기판에 박히게 된다. 그리고 이 박힌 곳에 다른 과립이 부딪쳐 생성된 과립들이 적층된다. 일련의 과정이 연속적으로 일어나면서 상온에서 나노 결정립 미세조직을 가진 치밀한 코팅층이 성막 된다.

본 연구에서는 상온진공과립분사를 이용하여 글래스와 쿼츠 기판에 형성한 투명한 알루미늄 후막에 있어서 알루미늄 원료 입자 크기가 투광성에 어떻게

영향을 미치는지 알아볼 것이다.



II. 이론적 배경

1. 알루미나

1.1 알루미나

알루미나는 많은 특성이 있으므로 중요한 세라믹 재료 중의 하나이다. 알루미나는 전기적으로 절연성을 가지고, 시각적으로 투명하며, 기계적으로 경하고, 화학적으로 안정하다. 이러한 특성들로 인해 많은 응용에 활용된다. [1]

가장 중요한 동질이상들은 α , γ , θ 이다. α 상은 열역학적으로 안정한 동질이상이고 코런덤(corundum)이나 사파이어(sapphire)의 형태로 자연적으로 존재하고, 반면에 다른 상들은 벌크 형태에서 준안정적이다. 상 간의 특성 차이는 응용에서 중요하다. 예를 들어 α 상은 열안정성과 높은 경도 때문에 마모 저항 코팅으로 사용되고 γ , θ 상은 촉매반응에 이용 가능한 더 큰 활성 표면적을 초래하는 더 낮은 표면에너지 때문에 촉매 분야에 적당하다. α 알루미나는 녹는 점 전까지 전 온도에서 열역학적으로 안정하지만, 준안정상들은 성장 실험을 통해 1000°C 아래의 온도에서 형성된다. 이것은 준안정상들이 성장 초기 단계에서 표면에너지가 안정화되는 것 때문으로 보인다. [2]

1.2 알루미늄 상

알루미늄은 다수의 결정상이나 동질이상($\alpha, \gamma, \eta, \delta, \kappa, \chi...$)이 있다. 중요한 3가지 상은 α, γ, θ 상이다. α 상은 열역학적으로 녹는점 2051°C 까지 열역학적으로 안정하지만, 다른 γ, θ 와 같은 준안정상은 알루미늄 성장에서 나타난다.

[1]

동질이상은 후에 나오는 표와 같이 하나의 알루미늄 상의 특성이 다른 알루미늄의 특성과는 다르므로, 다양한 기술과학 분야의 응용에 활용된다. [3] 알루미늄 특성들을 table 1, 2에 요약하였다.



Table 1 Properties of α - , θ - , γ - alumina at room temperature [1]

	α -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Density (kg/m ³)	3980[4], 3990[3]	3560[4], 3600[3]	3200[4],3700[3]
Elastic modulus (GPa)	409[4], 441[5]	241[13]	210[9]
Hardness (GPa)	28[5]	28[14]	23.5[9]
Bulk modulus (GPa)	239[6]	198[12]	232[10]
Band gap (eV)	8.8[7]	7.4[8]	7.2[11]
Phase transition point (°C)	$\alpha \rightarrow$ liquid: 2051[4]	$\theta \rightarrow \alpha$: 1050 °C[3]	$\gamma \rightarrow \delta$: 700-800 °C[3]

Table 2 Alumina structure of stable and metastable phases[15,16]

		Lattice Parameters, angle (Å)		
Designation	Structure	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Alpha (Corundum)	Hexagonal (rhombohedral)	4.758		12.991
Eta	Cubic (spinel)	7.90		
Gamma	Tetragonal	7.95		7.79
Delta	Tetragonal	7.97		23.47
Theta	Monoclinic	5.63	2.95	11.86 103° 42'
Kappa	Orthorhombic	8.49	12.73	13.39
Beta	Hexagonal	5.59		22.6

1. 3 α 알루미나 특성

알루미늄 산화물의 α 상 형태는 코런덤(corundum)으로 알려져 있다. 이름은 순수한 α - Al_2O_3 로 이루어져 있는 자연적으로 형성된 광물 코런덤에서 유래되었다. 코런덤은 투명하고 색이 없으며 단결정의 형태는 사파이어(sapphire)로 알려져 있다. 사파이어는 재료 과학 분야에 사용되고, 보석으로도 존재한다. 루비는 α 알루미나에 소량의 크롬이 도핑된 것이고, 사파이어 원석은 α 알루미나에 철과 티타늄이 도핑된 것이다.

Fig. 1은 α 알루미나의 구조이다. 코런덤 구조는 Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , Fe_2O_3 과 같이 다수의 금속 2:3가 산화물들에 의해 형성이 된다. 코런덤 구조는 공간그룹 $R\bar{3}c$ 에 속하고 원시 단위격자(primitive unit cell)에 두 화학식 단위(formula unit/10원자)가 있다. 하지만 단위격자(unit cell)로 사용되는 대다수는 여섯 화학식 단위를 포함하는 육방정계로 묘사된다. [18] 육방정계 셀의 c 축은 팔면체 격자의 (111) 방향을 따른다. 코런덤 구조는 알루미늄 원자나 이온이 팔면체 침입형위치(octahedral interstice)의 2/3만 차지하고 부격자가 산소인 육방조밀격자로 묘사된다. 예를 들어, 알루미늄 원자는 6개의 산소와 가장 가까이 이웃한다. 알루미늄 1배위(팔면체)에는 4개의 알루미늄 이온들이 둘러싼 산소들이 있다. α 알루미나의 열역학적 안정성은 고온응용의 이용에 적합하다. α 알루미나의 다른 중요한 특성들은 화학적 불활성과 높은 경도이다. 이러한 특성들은 마모저항[19], 고온 확산 배리어 코팅[20]으로서의 α 알루미나 박막 활용을 고려하게 한다. 그리고 α 알루미나는 고온에서 안정하고 완전히 투명하므로, 8.8eV의 넓은 밴드갭으로 인한 절연체[21]와 광학으로서 전자장치에 사용된다.

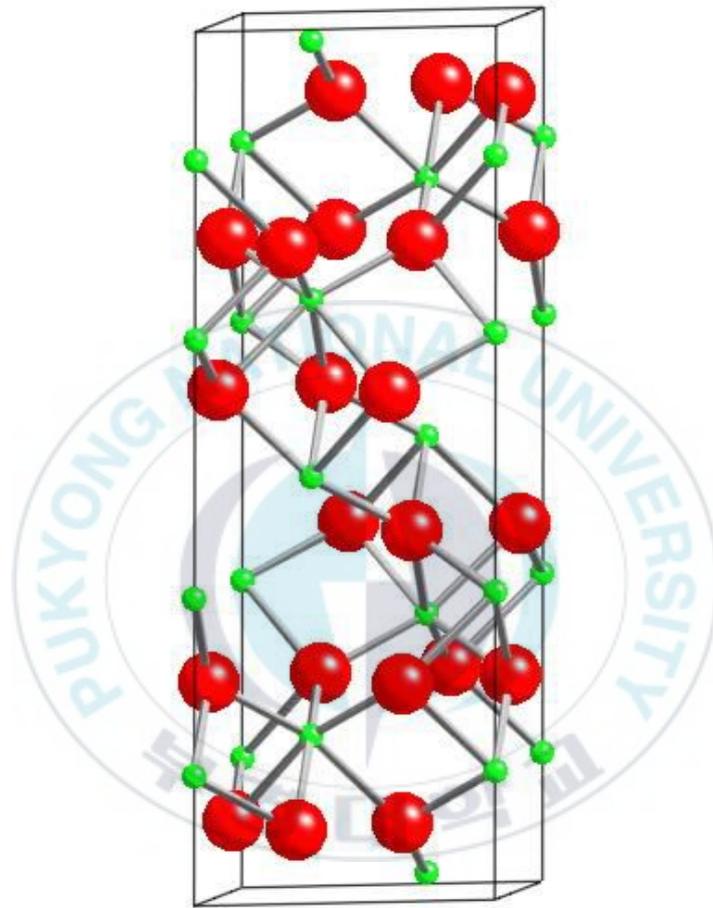


Fig. 1 α alumina structure. Large sphere is oxygen and small sphere is aluminum.

2. 에어로졸 데포지션

(Aerosol Deposition, AD)

에어로졸 데포지션[39]은 수백 nm에 수 μm 크기의 취성 재료 미립자들을 에어로졸화 기구에 넣고, 기계적 진동을 가하면서 이송가스를 에어로졸화 기구에 유입시켜 만들어진 에어로졸을 노즐을 통하여 기판에 직접 분사하여 상온에서 치밀하고 균열이 없는 코팅층을 제조하는 공정이다. 상온에서 코팅이 이루어지기 때문에 복잡한 조성의 화합물로 된 구성된 코팅층을 쉽게 제조할 수 있으며 다양한 기판에 적용할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 에어로졸 데포지션의 경우 기계적 진동으로 인하여 분말들이 시간이 지남에 따라 뭉침이 생겨, 장시간 사용 시 코팅층의 안정된 코팅이 어렵다.



3. 상온진공과립분사

(Granule Spray in Vacuum, GSV)

상온진공과립분사[22]는 상온에서 다양한 기판(플라스틱, 스테인리스, 유리, 세라믹)에 세라믹 코팅층을 형성시키는 기술이다. 이와 유사한 코팅 방법으로는 에어로졸 데포지션이 있다. 에어로졸 데포지션에서는 세라믹 수백nm에서 수 μm 크기를 가지는 취성 재료 입자의 분말을 사용한다.

에어로졸 데포지션에서 분말은 수분 또는 정전기적 상호작용에 의한 뭉침 일어나 오랫동안 균일하게 공급할 수 없다. 하지만 상온진공과립분사는 5-500 μm 평균 직경을 가진 취성 과립을 사용함으로써 상기의 결점을 해결하였다. 그러므로 오랫동안 연속적이고 균일한 공급이 가능해졌으며, 적절한 강도를 가진 과립을 노즐을 통하여 분사시켜 기판의 표면에 고밀도의 코팅 층을 형성이 가능해 졌다. 과립 질량은 에어로졸 데포지션에 쓰이는 분말보다 상대적으로 크며 따라서 관성이 크기 때문에, 에어로졸 데포지션과 비교해서 낮은 가스 유량으로 코팅층이 형성될 수 있으며 성막 속도가 향상될 수 있다. 따라서 과립은 세라믹 코팅층을 형성하기에 유용함을 알 수 있다. 상온진공과립분사를 이용하여 만든 코팅층은 10% 이하의 기공률을 보이며, 크랙과 큰 기공, 층상구조가 없는 균일하고 미세한 구조를 가진다. 한편, 과립의 강도가 충분하지 않으면, 구성 입자간의 약한 결합력으로 인한 과립 취급의 어려움과 기판과 부딪칠 때 “쿠셔닝 이펙트(cushioning effect)”로 인한 대부분의 운동에너지의 흡수, 입자들 사이의 미끄러짐으로 인한 기판의 표면의 적절한 코팅을 방해하는 운동에너지 소비 그리고 결합력의 약화로 인한 입자들의 다공성 압분체 혹은 부분적으로 강한 결합 부분과 콤팩트의 라멜라 구조와 같은 결합현상들을 겪게 된다. 이와는 반대로 과립의 강도가 너무 높을 경우 기판이나 이미 형성된 코팅층들은 충돌 중에 튕겨 나간다. 따라서 코팅층이 형성되지 않는다.

상온진공과립분사는 다음과 같은 단계를 포함하는 취성 재료의 코팅층을 형

성하는 방법이다. 1 단계는 취성 재료 과립을 과립 공급기(feeder)에 넣고, 진공 챔버에 기판을 배치하는 재료 준비 단계이다. 2 단계는 취성 재료 과립과 이송가스를 함께 혼합하는 가스 공급 단계이며, 3단계는 2단계에서 혼합시킨 이송가스와 과립을 노즐로 이송시키고 노즐을 통하여 1단계에서 배치한 기판 위에 분사하는 과립분사 단계이다. Fig. 2는 상온진공과립분사에 사용되는 기구의 개략도이다.

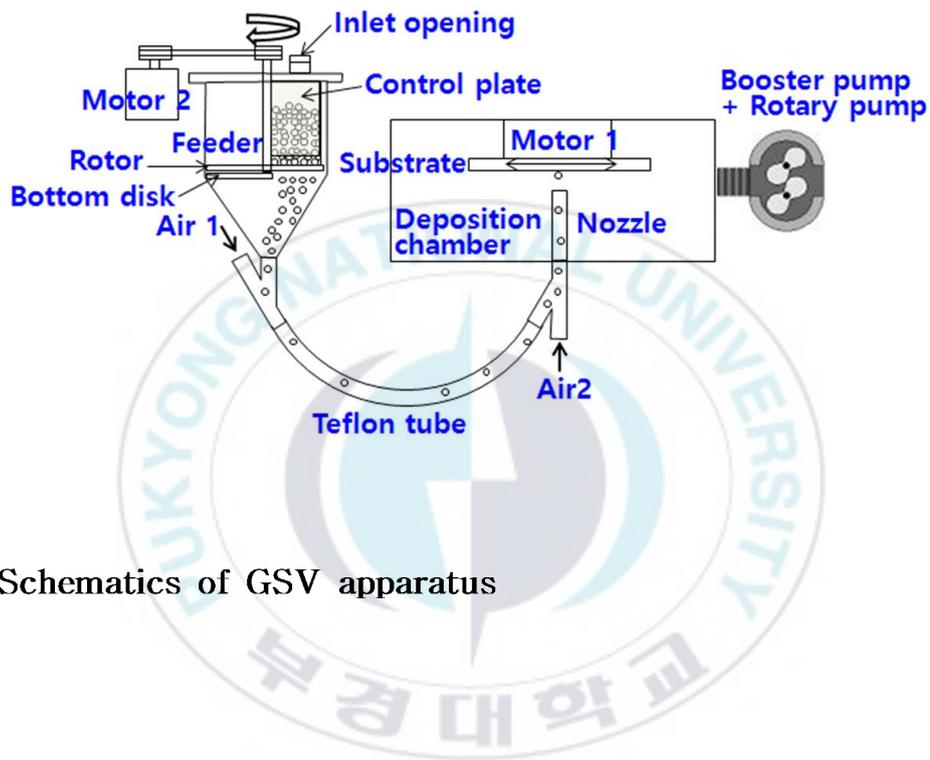


Fig. 2 Schematics of GSV apparatus

4. 상온진공과립분사 적용 분야

4. 1 고체 산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

연료전지는 연료와 산화제의 전기화학적 결합으로 가스 연료를 전기적 에너지와 열로 바꾸는 에너지 전환 장치이다. [23]

연료전지는 음극(anode), 전해질(electrolyte), 양극(cathode)으로 구성되어 있다. 외부 소스에서 공급받는 연료와 산화제는 각각 음극과 양극 쪽으로 넣는다. 연료와 산화제는 전기화학적으로 산화와 환원이 되어 가스로 된다. 작동 구동력은 전해질을 건너가는 이온들의 화학 퍼텐셜 구배이다. 직류 전기는 따라서 외부 회로(external circuit)에서 생성된다. 실제 활용에서, 연료전지들은 더 높은 outlet voltage를 얻기 위해 일련의 전지들로 연결된다. Interconnect plate는 한 전지의 음극과 다음 전지의 양극 사이의 전기적 접촉을 제공하기 위해 항상 설치되어 있어야 한다. [24]

고체 산화물 연료 전지는 가장 유망한 연료전지 시스템의 하나이다. 고체 산화물 연료 전지는 고온 작동과 연료 취급으로 인해 특히 관심을 받아왔다. [25]

다른 타입의 연료 전지들과 유사하게 고체 산화물 연료 전지는 전기 화학적으로 고온에서 반응하고, 전기 에너지를 생성하기 위해서 수소와 같은 연료와 산소나 공기 같은 산화제 반응 물질이 요구된다. 수소는 높은 전기화학적 활성도를 가졌기 때문에 연료로 사용되고, 일산화탄소도 수소와 함께 연료로써 사용된다. 수소와 일산화탄소를 대신해서 탄화수소의 직접적 사용은 내부 개질(internal reforming)로서 작동될 때 사용이 가능하다.

고체 산화물 연료 전지는 다른 타입의 연료전지와 다르게 많은 이점을 가진다. 일산화탄소뿐만 아니라 수소도 전환 시킬 수 있고, 높은 작동 온도는 가스

연료의 내부 개질을 해주고 에너지 전환과 고품질 열을 생산하기 위해 급격한 반응속도를 촉진한다. 하지만 이러한 연료전지는 몇 가지 단점이 있다. 산화 환원 조건에서의 안정성, 채택된 여러 세라믹스의 적합성, 큰 온도 범위에 걸친 여러 구성물의 열팽창 적합성, 막막(membrane)의 적절한 이온 전도도와 같은 세라믹 재료들의 필요조건들을 예로 들 수 있다. [26] 추가로, 높은 작동 온도로 인해 전지 내의 팽창과 수축 속도가 다른 물질의 팽창과 수축 때문에 야기되는 구조적 스트레스를 최소화하기 위해서 가열과 냉각 사이클을 위한 긴 대기 시간이 요구된다.

고체 산화물 연료 전지의 상용화를 위한 결정적인 난제 중 하나는 비용을 줄이고 신뢰성을 향상시키기 위해 충분히 낮은 온도에서 작동되게 하는 전지를 개발하는 것이다. 고체 산화물 연료 전지의 작동 온도를 낮게 하는 중요 이슈 중 하나는 전자 전도도를 무시할 만하고, 높은 화학 안정성을 가진 충분히 높은 이온 전도도를 전해질을 개발하는 것이다. 또한, 특히나 낮은 작동 온도에서 산소 환원과 관계있는 양극에서 파워 손실이 일어나기 때문에 높은 활성도를 가진 양극이 필요하다.

상온진공과립분사는 높은 증착 속도를 가지며 상온에서 높은 치밀화(>95%)와 부착력(>30MPa)을 얻을 수 있는 저온 공정이기 때문에 전해질과 양극 제작에 강한 잠재력을 가진다. [27]

4. 2 Light-Emitting Diode(LED)

LED의 접합부 온도는 광학 성능과 LED 신뢰도에 연관되어 있다. 접합부 온도가 올라가면 LED의 광학적 전력 출력이 저하되고, LED의 수명이 짧아진다. 그러므로 방열(heat dissipation)은 고출력 LED와 일반적인 조명응용에 중요한 이슈이다. 일반적으로 고출력 LED는 메탈 코어 배선판(metal-core printed circuit boards, MCPCBs) 메탈 코어 배선판은 절연을 위한 유전체 층이 있고 방열을 위한 두꺼운 금속 플레이트를 가지고 있다. 기존의 메탈 코어 배선판에서, 에폭시 폴리머와 무기물 분말의 복합재료의 유전층은 메탈 코어 배선판의 방열 성능을 향상시키기 위해 사용되었다. 메탈 코어 배선판 유전층 무기물 필러로 알루미나 분말들이 사용되었다. 복합재료의 열전도도는 유전층의 알루미나 분말의 양에 따라 2-5 W/m 이다. 더 높은 열전도도를 가진 메탈 코어 배선판의 유전층은 고출력 LED 응용을 위해 필수적이다.

H. M. Cho 등[28]은 고출력 LED 방열을 위해 에어로졸 데포지션으로 세라믹 유전층을 증착시킨 메탈 코어 배선판을 제작하였다. 기존의 메탈 코어 배선판과 비교했을 때, 에어로졸 데포지션으로 증착시킨 알루미나 유전층은 낮은 열 저항과 상당한 방열을 보였다.

4. 3 반도체 챔버 부품의 보호용 코팅

기존의 반도체 공정 챔버는 프로세스 존으로 규정된 챔버 바디, 가스를 가스 서플라이에서 프로세스존으로 공급하기 위해 개조된 가스 분배 장치, 기판 지지체 장치 상에 배치된 기판과 가스 배출을 처리하기 위하여 프로세스 가스에 가압을 주기위해 사용되는 가스 에너지저(gas energizer)를 포함한다. 플라즈마 공정 동안, 가압 가스(energized gas)는 프로세싱 챔버 부품의 노출된 부분을 부식하고 침식하는 매우 부식성을 가진 종(species)으로 되어있다. 침식된 챔버 부품들은 분해가 가속화된다. 부식성이 강한 종의 어택은 챔버 부품들의 수명을 감소시킨다. 그리고 챔버 부품의 침식된 부분의 파편은 기판 프로세싱 동안에 미립자 오염원이 될 수도 있다. 그러므로 프로세싱 챔버의 가동 수명을 증가시키고, 챔버 정지시간을 감소시키며, 정비 빈도를 줄이고, 기판 수율을 향상시키기 위해서 챔버 부품들의 플라즈마 부식 저항 향상이 바람직하다.

프로세싱 챔버 표면에 부식 공정 환경으로부터 보호층을 만들기 위해 양극산화처리가 된다. 그리고 AlN, Al₂O₃, SiO₂, SiC와 같은 유전층이나 세라믹층을 챔버 부품들의 표면 보호를 위해 부품 표면상에 코팅하거나 형성시킨다. 보호층을 형성하기 위해서 PVD(physical vapor deposition), CVD(chemical vapor deposition), 스퍼터링(sputtering), 플라즈마 스프레이 코팅이 이용되었다. 기존의 코팅 기술들은 부품 표면에 원하는 양의 재료를 스퍼터, 증착, 분사하기 위해 충분한 열에너지를 주기 위하여 상당히 높은 온도를 이용하였다. 하지만 고온 공정은 표면 특성을 악화시키거나 코팅된 표면의 미세조직을 변화시켜 불균일한 코팅층이나 온도 증가로 인한 표면 균열이 형성될 것이다. 코팅층과 기본 표면(underlying surface)이 미세 균열을 가지거나 코팅이 균일하지 않게 적용되었다면, 부품 표면은 시간이 지남에 따라 악화할 것이고 결국에는 기본표면이 부식성을 가진 플라즈마 어택에 드러나게 될 것이다. [29]

건식 에칭은 반도체 제작의 주요 공정이 되었다. 할로젠 가스는 고속 에칭과 웨이퍼의 수직에칭에 주로 사용된다. 고밀도의 부식성 플라즈마 소스는 에칭 공정 동안 모니터 윈도우, 튜브, 플레이트 같은 부품 표면에 심각하게 어택을 한다. 기존에는 퀴츠가 드라이 에칭 챔버 내의 모니터 윈도우 재료로 사용되었으나 플라즈마 어택으로 인한 흐려짐(blurring) 현상이 문제가 되었다.

퀴츠에 이트륨 산화물(Y_2O_3) 코팅은 모니터 윈도우의 흐려짐을 보호하는데 유망하다. 적용을 위해 이트륨 산화물은 1mm 이상이 되어야하고 높은 밀도가 요구된다. 하지만 솔-젤 공정을 이용하여 균열 없이 코팅층을 만드는 것을 어렵다. 균열은 기판과 코팅층의 열팽창계수 차이로 인한 것이다. 후막 코팅을 위해 잔류 응력을 완화하기 위해 다공질 층이 필요하다. 하지만 200nm 이상 코팅층 두께를 증가시키는데 어려움이 있다.

Junichi 등[30]은 에어로졸 데포지션을 이용하여 퀴츠에 이트륨 산화물을 제작하였으며 코팅층은 CF_4/O_2 가스 혼합물에 흘렀던 플라즈마 저항성을 가졌다.

4. 4 생체적합성 코팅[31]

상용 티타늄과 티타늄 합금은 높은 기계적 강도와 화학안정성, 생체적합성 때문에 치과와 정형외과의 임플란트 재료로 사용되어 왔다. 티타늄의 생체적합성은 표면 거칠기, 지형, 화학적 성질에 관한 자연치(natural teeth)의 표면 특성들과 밀접한 관계가 있다. 표면 처리에 관한 널리 사용되는 상용 기술은 Sand blasting with Large grit size and acid etching(SLA)이다. 치과 임플란트 위에 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite, HA)를 플라즈마 스프레이로 코팅하는 방법도 있다. SLA와 RBM(Resorbable blast media) 임플란트는 이 상적인 거칠기와 마이크로/나노 스케일의 텍스처로 인해 생활성(bioactivity)과 뼈 형성을 크게 향상시킨다. 하지만 상악 구치부(posterior maxilla)와 같은 부위의 골 품질이 좋지 않을 경우 임플란트 표면에 추가적인 변경이 필요하다. 게다가 SLA이나 RBM 표면처리방법은 골 형성과 빠른 고정을 달성하기에 충분한 생활성이 부족하다. 화학식이 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 인 사람 뼈의 무기물 요소인 HA는 주골(host bone)에 강화되고 가속화된 골유착(osseointegration)을 위해서 Ti 임플란트 위에 플라즈마 분사된다. HA는 뼈, 상아질, 에나멜의 광물상(mineral phase)에 구조적 형상과 비교했을 때 화학적/결정학적 특성들이 유사하다. HA는 우수한 생체적합성과 생활성 특성 때문에 의료와 치과학에 널리 사용된다. 하지만 최초의 플라즈마 스프레이 방법을 사용한 HA 코팅은 상대적으로 두껍고 다공질이었다. HA 코팅층의 불균일한 구조와 낮은 결합 강도는 많은 임상 실패에 주된 원인이었다.

많은 연구가 HA 플라즈마 스프레이 코팅의 결점들을 해결하기 위해 행해졌다. Ti기관 표면에 HA층을 코팅하기 위해 스퍼터링, 전자빔증착법, 플라즈마 스프레이, 레이저 증착, 솔-젤 코팅, 전기영동 증착법, 생체모방코팅과 같은 다양한 기술들이 사용되었다. 생체모방 코팅을 제외하고 결정화되지 않은 HA코팅은 쉽게 분해되고 골형성을 방해하기 때문에, 나머지 방법들은 진공챔버에서 HA 결정화를 위해 후열처리가 필요하다. 하지만 에어로졸 데포지션은 시

작 원재료의 상변화 없이 치밀하고 균일한 박막을 만들 수 있다. 후열처리 없이 에어로졸 데포지션을 사용한 HA 코팅은 좋은 생체적합성을 가졌고, 치과 임플란트 활용에서 골유착을 강화하기 위한 촉진전략(promoting strategy)을 제공하였다.

4. 5 광촉매 코팅

광촉매 TiO_2 나노 분말과 나노 결정립을 가진 박막/후막은 박테리아 박멸과 환경적인 오염원을 분해하는 우수한 광촉매 활성도와 친환경적인 안정성 때문에 지난 수 십 년간 널리 연구가 되어왔다. 하지만 광촉매 필름은 낮은 광 활성도, 낮은 결합강도, 느린 분해 반응속도로 인해 광촉매 분말과 비교하여 실용화를 달성할 수 없었다. 다공질의 TiO_2 필름은 표면적을 넓게 할 수 있고, 흡착 활성도를 향상시킴으로써 분해능의 반응속도를 증가시키기 때문에 매력적이다. 다공질의 TiO_2 필름을 제작하기 위해 수용액에서 전기화학적 양극산화(electrochemical anodization), 탄화 반응 같은 여러 방법이 있다. 하지만 이러한 방법들은 TiO_2 상의 결정화를 위해 추가적 열처리가 필요하고 기판 재료를 제한시키는 것은 불가피하다.

Ryu 등 [32]은 상온에서 에어로졸 데포지션법을 이용하여 바인더 없이 다공질의 TiO_2 코팅층을 제작하였다.

4. 6 압전체 필름 코팅

큰 변형과 고속반응이 필요한 마이크로 액추에이터, 마이크로펌프, 잉크젯 프린터 헤드, 고밀도 하드디스크 장치에 플래퍼 액추에이터, 초음파 장치처럼 마이크로 통합 분석 시스템 활용하는 미세 전자 기계 시스템(micro electromechanical systems, MEMS)에서, Si 기판 위에 1-100 μm 의 두께를 가지는 치밀한 압전 필름을 생성하는 것이 필수적이다.[33]

하지만 이런 두께의 필름은 기존의 박막 제조 기술인 솔-젤, 스퍼터링, CVD, PLD(pulsed-laser deposition)는 느린 증착속도와 공정 동안의 높은 응력이 생성되기 때문에 제작이 어렵다.[34]

에어로졸 데포지션은 기존의 코팅 방법과 비교할 때 높은 증착속도를 가졌다. Choi 등은 50-100 μm 두께를 가진 Lead zinc niobate-lead zirconate titanate 필름층을 에어로졸 데포지션 법을 사용하여 제작하였다.[35]

III. 실험방법

1. 분말 준비

입자 크기가 다른 4가지의 α 알루미나 분말(AP450, Pos-Hi Al., Ltd, Yeongam, Korea; AL-160SG3, Showa Denko, Tokyo, Japan; KLS-51, KAM, Korea Alumina Co., Ltd, Korea)을 선택한 후, 입도분석기(LS 13 320, Beckman Coulter, Inc, USA)로 분말들의 입자 크기를 측정하였다. 그리고 상온진공과립분사를 위해 알루미나 분말들은 분무 건조(spray drying)로 과립화시켰다. 과립화시킨 알루미나 과립들은 과립화를 위해 사용된 바인더를 제거하기 위해 전기로에 넣어 650°C-2h 열처리를 하였다. 열처리를 끝낸 후 과립의 무게를 측정하였다. 이는 열처리에 의한 무게 감량과 과립에 포함된 유기물의 양을 비교하여 과립에 포함되었던 유기물들이 완전히 제거된 것을 확인하기 위하여 수행되었다. 유기물이 제거된 과립들을 425 μ m체로 체질하여 뭉친 과립들을 걸러내었다.

2. 상온진공과립분사 증착

쿼츠와 슬라이드 글래스 기판에 상온진공과립분사를 사용하여 코팅하였다. 이 때 코팅두께가 투광성에 주는 영향을 알아보기 위해 AL-160SG3 과립으로 거의 $0.1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$, $1.0\mu\text{m}$ 에 가깝게 쿼츠 기판에 코팅하였다. 그리고 입자크기가 투광성에 주는 영향을 알아보기 위해 AP450, AL-160SG3, KLS-51, KAM 과립으로 슬라이드 글래스에 $1\mu\text{m}$ 두께로 코팅을 하였다. 코팅조건은 아래 table 3과 같다. 코팅층의 두께는 알파스텝(TENSOR P-11, KLA-Tencor Corp., San Jose, CA, USA)을 이용하여 측정하였다.

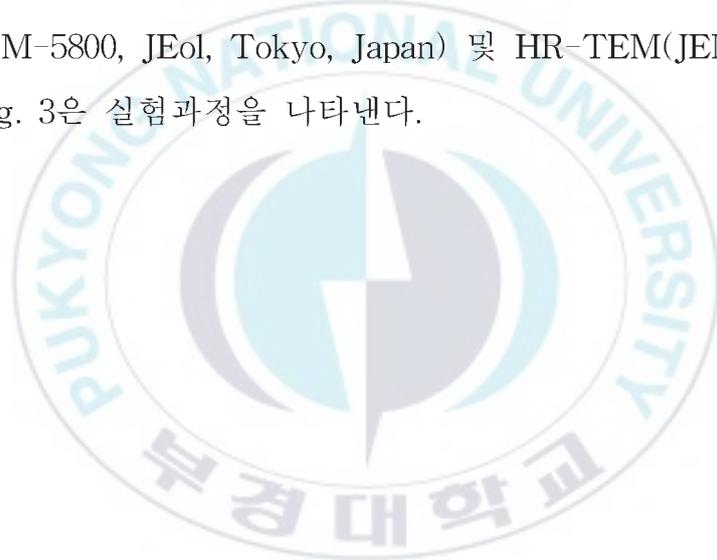


Nozzle size	35 mm x 0.8mm
Feeder voltage	1.7 V (consumption speed:7.2g/min)
Stand off	10 mm
Gas1	5 or 10 L/min
Gas2	20 L/min
Stroke	37 mm
Speed	200/400/1000mm/min
Repeat	2(AL-160SG3) 6(KLS-51) 8(AL-160SG3) 12(AL-160SG3) 18(KAM) 60(AP450)

Table 3. Condition of granule spray in vacuum

3. 특성평가

분말 및 코팅층의 상분석은 X-ray diffractometer(XRD, D-max 2200, Rigaku, Tokyo, Japan)을 사용하여 40kV, 30mA Cu K α 방사선이 생성된 상태에서 분석하였다. 하지만 코팅층의 상이 확인되지 않아 제한시야회절(SAD, Selected Area Diffraction)을 통하여 확인하였다. 상의 표면의 거칠기는 표면조도 측정기(MarSurf PGK120, Mahr, Gottingen, Germany)를 사용하여 측정하였다. 코팅층의 투광률은 UV-Vis-NIR spectrometer(Cary 5000, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)로 측정하였고, 코팅층의 미세구조와 단면은 SEM (JSM-5800, JEol, Tokyo, Japan) 및 HR-TEM(JEM2100F, Jeol)로 관찰하였다. Fig. 3은 실험과정을 나타낸다.



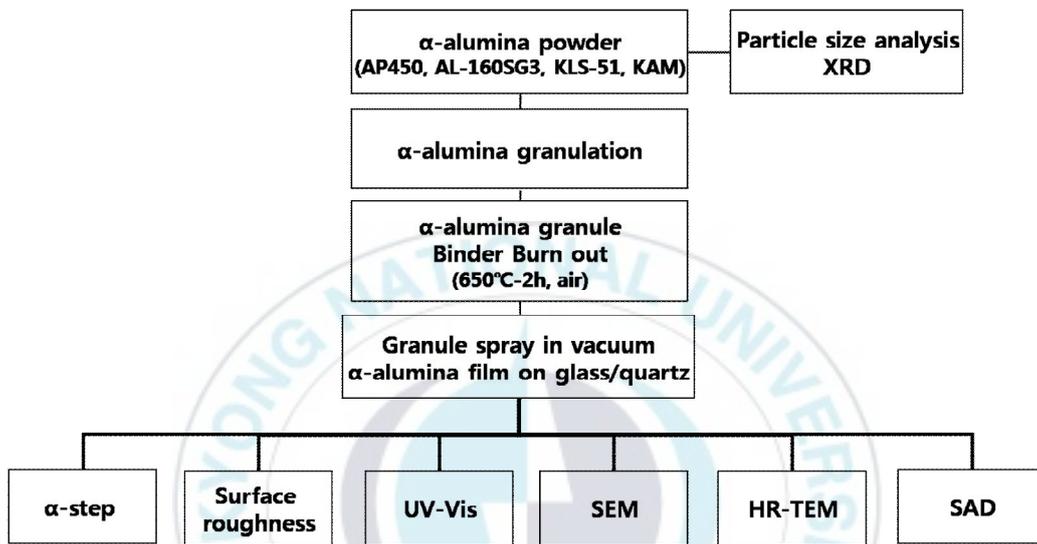


Fig. 3 Experiment procedures

IV.결과 및 고찰

1. 투명 알루미나 코팅층 형성

알루미나 과립(AL-160SG3)을 슬라이드 글래스에 분사시켜 fig. 4와 같이 성공적으로 두께 $2\mu\text{m}$ 의 투명한 코팅층을 제작하였다. 알루미나 코팅층이 투명한 이유는 기공이 거의 없는 치밀한 코팅을 이룬 것, 나노 크기를 가지는 미세조직[36], 코팅층 표면의 낮은 표면 거칠기[37] 로 인한 것으로 보인다.



Fig. 4 A transparent alumina film by GSV

2. XRD 분석

Fig. 5와 같이 XRD 결과를 통해 분말이 α 상임을 알았으나, 상온진공과립 분사로 만든 α 알루미늄 코팅층은 XRD분석이 되지 않아 확인할 수 없었다. 이것은 α 알루미늄 과립으로 만든 코팅층이 나노 크기의 결정립을 가졌기 때문이라고 생각된다. 코팅층이 α 상으로 되었는지 확인하기 위해 제한 시야 회절분석을 하였다. 제한시야회절 결과는 TEM분석 파트에 서술하였다.



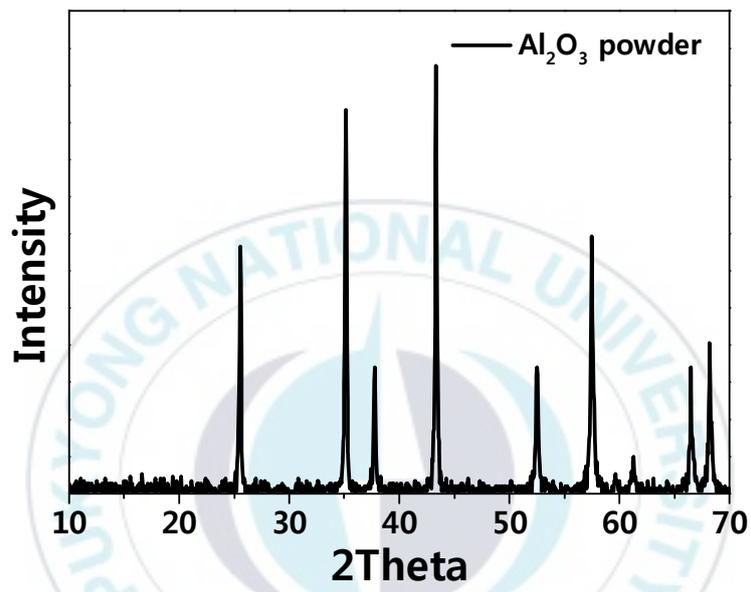


Fig. 5 XRD pattern of alumina powder

3. UV-Vis 분석

Fig. 6은 쿼츠 기판에 알루미늄(AL-160SG3)과립으로 거의 $0.1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$, $1.0\mu\text{m}$ 가까운 코팅층을 상온진공과립분사로 제작하고 파장 200-1200nm에서의 투광률을 측정한 결과이다. 코팅층의 두께가 증가할수록 투광률이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 두께가 증가함에 따라 미소결합들이 증가하여 감소된 것으로 추정된다. 다음으로 원료분말의 평균 입자 크기가 다른 알루미늄 분말을 분무건조하여 상온진공과립분사로 슬라이드 글래스 위에 코팅층을 제작하였다. Table 4은 네 가지 원료분말의 특성들을 정리한 것이다. Fig. 7은 원료분말의 평균 입자 크기가 다른 알루미늄 과립으로 거의 $1\mu\text{m}$ 에 가까운 코팅층을 제작하고 200-1200nm 파장영역에서의 투광률을 측정한 결과이다. 원료분말의 평균입자크기가 작은 과립으로 제작된 코팅층의 투광률이 가장 큰 것을 알 수 있다.

4. 표면거칠기

Table 5는 네 가지 과립알루미나 분말로 슬라이드 글래스에 증착시킨 코팅층의 표면거칠기를 측정한 결과이다. 표면 거칠기는 산술평균거칠기(Ra), 제곱평균거칠기(Rq)로 측정하였다. 원료분말의 평균입자크기가 작은 과립으로 증착시켰을 때 Ra, Rq가 작은 것을 알 수 있다. 표면거칠기 경향은 시작분말의 평균입자크기가 다른 것을 이용하여 에어로졸 데포지션으로 제작한 코팅층의 표면거칠기 경향과 같다.[38] Fig. 8은 400nm 파장에서 투광률과 표면거칠기의 관계를 도시한 것이다. 제곱평균거칠기(Rq)가 작을수록 투광률이 증가한다는 것을 알 수 있다. 이것은 표면거칠기가 증가하면 투광률이 감소한다는 연구와 일치한다. [37] AP450으로 만든 샘플이 AL-160SG3로 만든 샘플보다 투광률이 약간 높지만, 두 샘플간의 작은 거칠기 차이는 Ra값이 Rq보다 더 투광률과 상관관계가 있는지 분명하지 않다. 위의 결과로부터 표면거칠기와 투광률이 연관이 있다는 것을 알 수 있다.

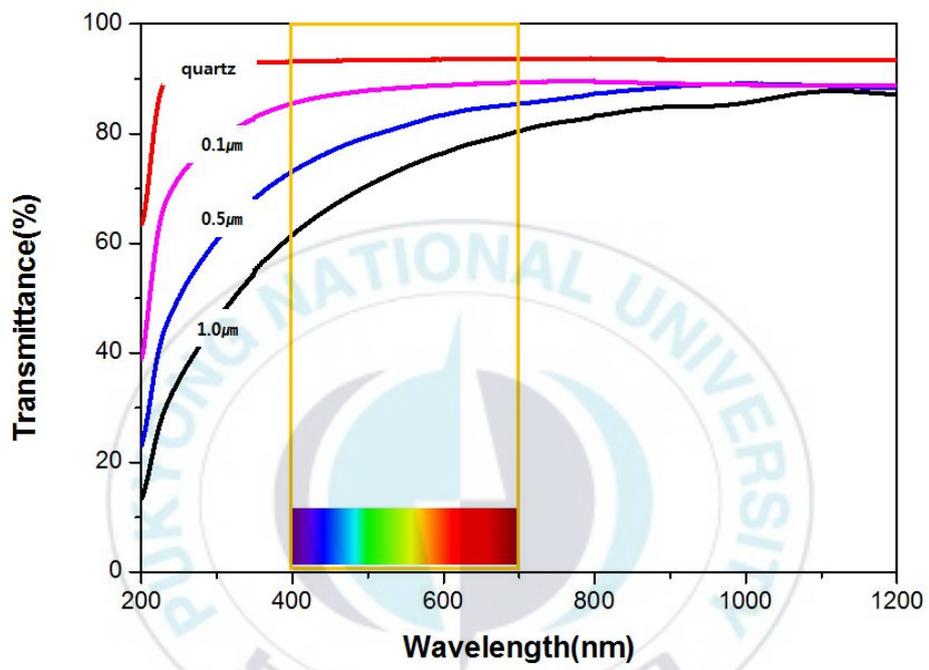


Fig. 6 Transmittances of alumina films on quartz

	AP450	AL-160 SG3	KLS-51	KAM
Mean particle size(μm)	0.80	0.84	1.773	4.447
Crystalline phase	α	α	α	α
Purity(%)	99.99	99.4	99.8	99.6
Manufacturing company	Poshial	Showa Denko	Korea Alumina Co., Ltd	Korea Alumina Co., Ltd

Table 4 Mean particle size, phase, purity and manufacturing company of raw powders

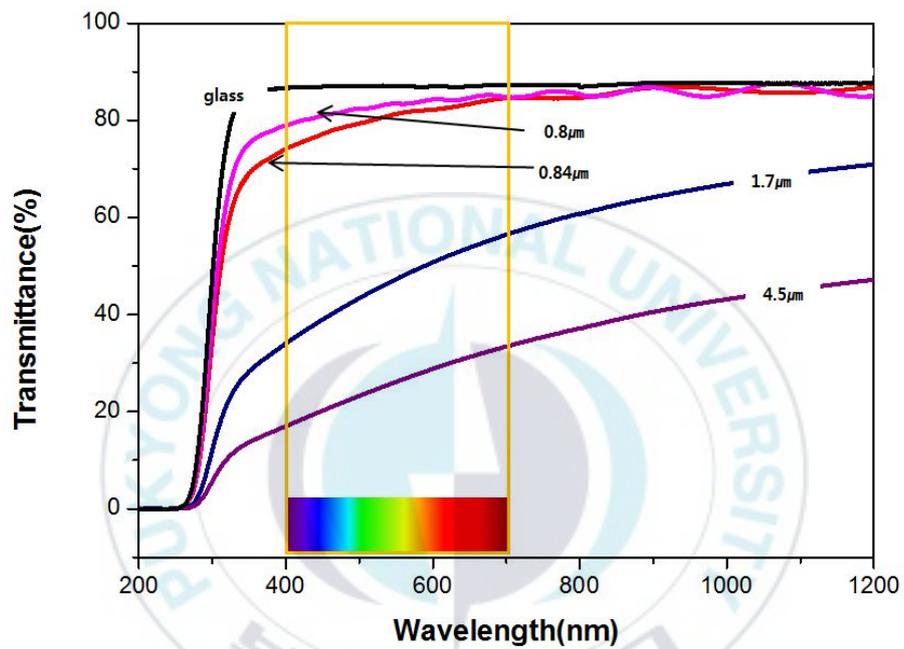


Fig. 7 Transmittance spectra of $1\mu\text{m}$ films prepared by using alumina granules which have a different mean particle sizes

	Slide glass	AP450	AL-160 SG3	KLS-51	KAM
Ra(nm)	6.9	18	19	50	80
Rq(nm)	9	25	24	70	100

Table 5 Surface roughness

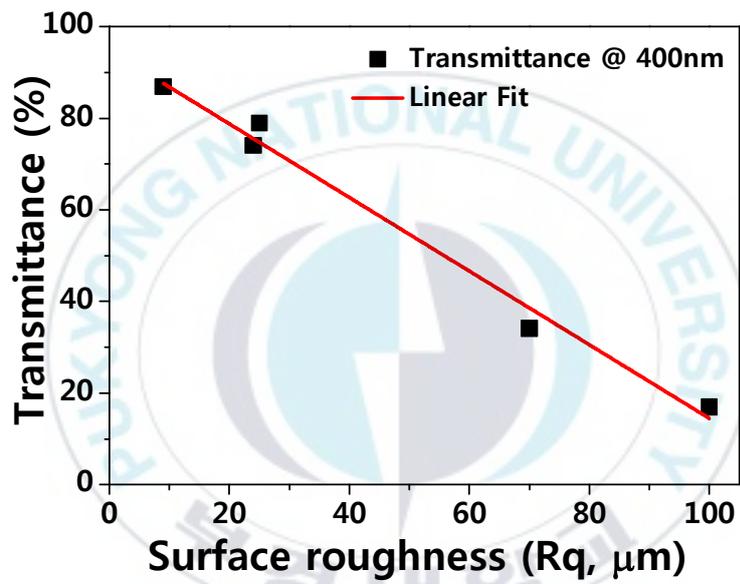


Fig. 8 Relationship between transmittance and surface roughness at 400nm

5. SEM 분석

Fig. 9은 슬라이드 글래스에 성막된 알루미늄 코팅층 표면을 관찰한 SEM사진이다. 원료분말의 평균입자크기가 작은 AP 450, AL-160SG3가 매끄러운 표면층을 가졌고, 원료분말의 평균입자크기가 큰 KLS-51, KAM은 표면이 거친 것을 확인할 수 있다. 원료분말의 평균입자크기가 작을수록 표면이 매끈하다는 것을 알 수 있다. 이것은 표면거칠기의 경향과 일치하다.

Fig. 10은 슬라이드 글래스에 $1\mu\text{m}$ 로 성막한 알루미늄 코팅층의 횡단면을 나타내는 SEM사진이다. 이 사진만으로는 알루미늄 코팅층 횡단면을 자세히 관찰할 수 없어 알루미늄 코팅층에 백금(Pt)을 증착시킨 FIB(Focused Ion Beam)샘플로 SEM분석을 하였다.

Fig. 11는 FIB샘플을 이용하여 횡단면을 관찰한 SEM사진이다. 백금층과 알루미늄 코팅층 사이의 계면은 알루미늄 코팅층의 표면이라고 볼 수 있다. Fig. 11 (a), (b)에서 알루미늄 코팅층이 치밀한 것을 알 수 있었으며, fig. 11 (a)의 알루미늄 코팅층의 어두운 부분은 SEM관찰 동안의 charging 때문에 일어난 것이다. Fig. 11 (a)-(d)를 통하여 알루미늄 코팅층의 표면거칠기가 다른 것을 알 수 있다. Fig. 11 (a), (b)를 비교해 볼 때, Ra값은 많이 차이가 나지 않았지만 AP450으로 성막한 알루미늄 코팅층이 AL-160SG3로 알루미늄 성막한 코팅층보다 약간 더 매끄러운 것을 알 수 있었다. 그리고 KLS-51로 성막한 코팅층은 AL-160SG3로 성막한 알루미늄 코팅층보다 거칠었고 KAM으로 성막한 알루미늄 코팅층이 가장 표면이 거칠었다.

흥미롭게도 글래스 기판과 알루미늄 코팅층 계면의 거칠기도 사용된 알루미늄 원료분말의 입자크기에 변화에 영향을 받았다. 알루미늄 원료분말의 입자크기가 증가하면 글래스/알루미늄 코팅층 계면의 거칠기가 증가했다. Harada 등은 박막과 글래스기판간의 계면 거칠기가 증가하면 투광률이 감소한다고 보

고하였다.[41] 그러므로 알루미늄 코팅층과 글래스 기판 사이의 계면거칠기와 알루미늄 코팅층의 표면거칠기는 투광률에 영향을 주는 인자임을 알 수 있다.

Akedo는 수 마이크로 크기의 알루미늄 입자는 AD에 의해 성막된 필름에 20nm보다 더 작은 파편들로 침투한다고 보고하였다.[40] 이 보고에 따르면 입자 파편들이 서로 결합하여 입자와 비슷한 체적을 가진 렌즈형상을 이룬다. 이 현상은 파편들이 형성된 자리에서 많이 움직이지 않는 것을 뜻한다. 즉, 입자는 갇힌 상태(confined state)에서 파쇄된 것으로 추정할 수 있다. 이 경우, 표면거칠기는 입자 크기가 증가하면 증가할 것이다. 에어로졸 테포지션에서와 같이 상온진공과립분사에서도 상온충격고화 현상에 의해 치밀한 알루미늄 코팅층이 형성된다. Table 4, table 5를 통하여 알루미늄 원료분말의 입자크기가 증가하면 코팅층의 표면거칠기가 증가한다는 것을 알 수 있었다.

상온진공과립분사에서 세라믹 코팅층 성막을 위해 공급되는 에너지는 입자 질량에 의존하는 입자의 운동에너지이다. Fig. 11 (a)-(d) 와 같이 알루미늄 코팅층/글래스의 사이의 계면거칠기 변화는 알루미늄 입자 크기 차이로 인한 충격에너지 차이로 설명이 가능하다. 입자크기가 커질수록 충격에너지는 더 커지고, 알루미늄 코팅층/글래스간 계면은 더 거칠어진다.

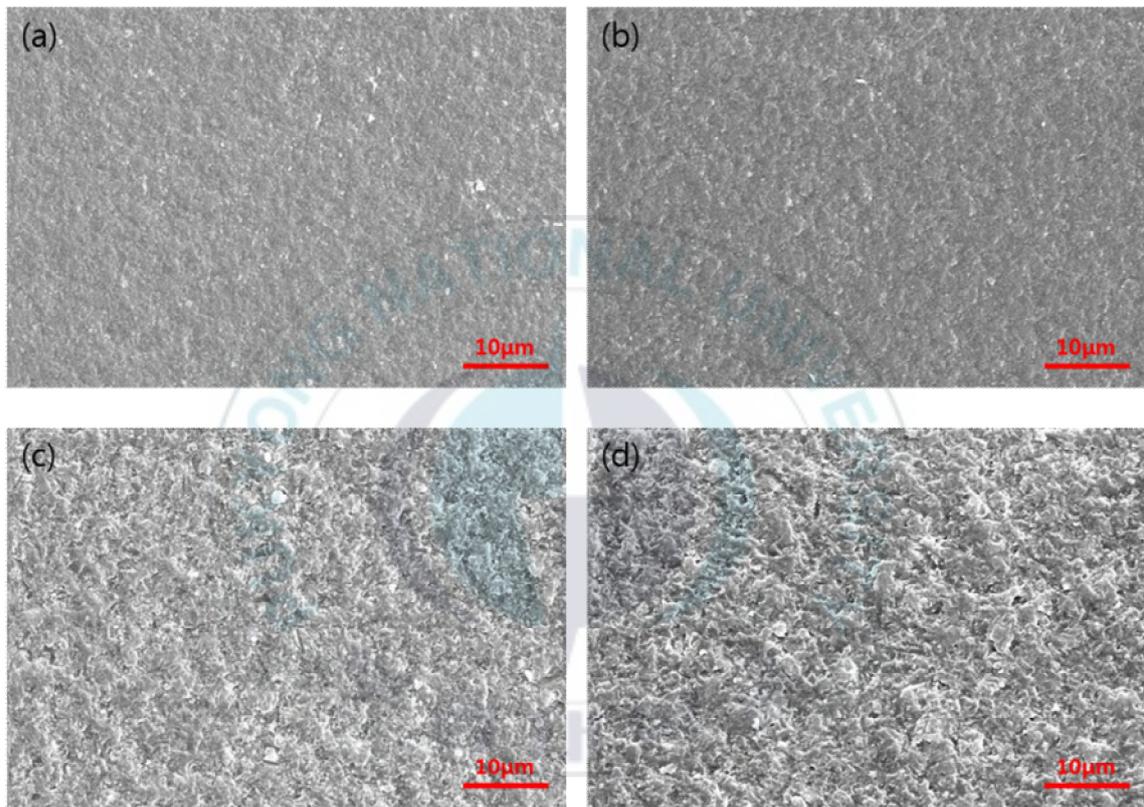


Fig. 9 SEM images of surface of alumina films (a) AP450, (b) AL-160SG3, (c) KLS-51, (d) KAM

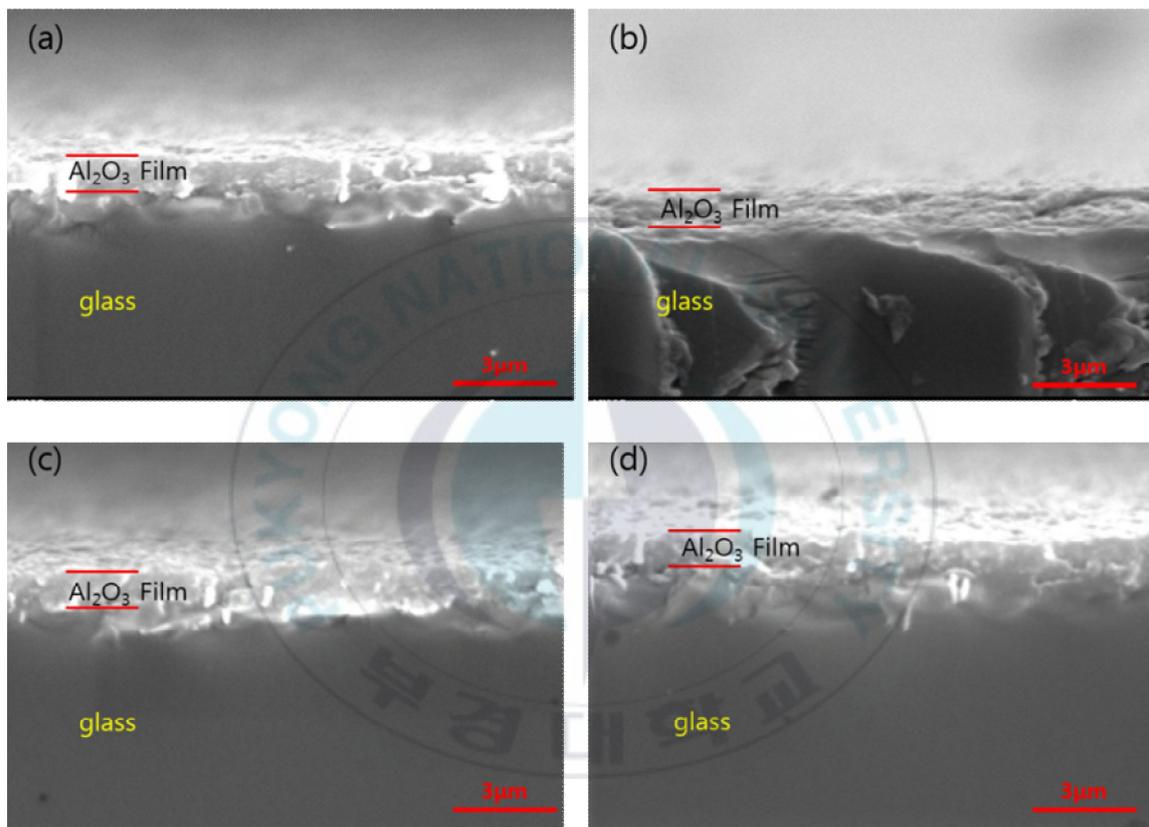


Fig. 10 SEM images of cross-section of alumina films (a) AP450, (b) AL-160SG3, (c) KLS-51, (d) KAM

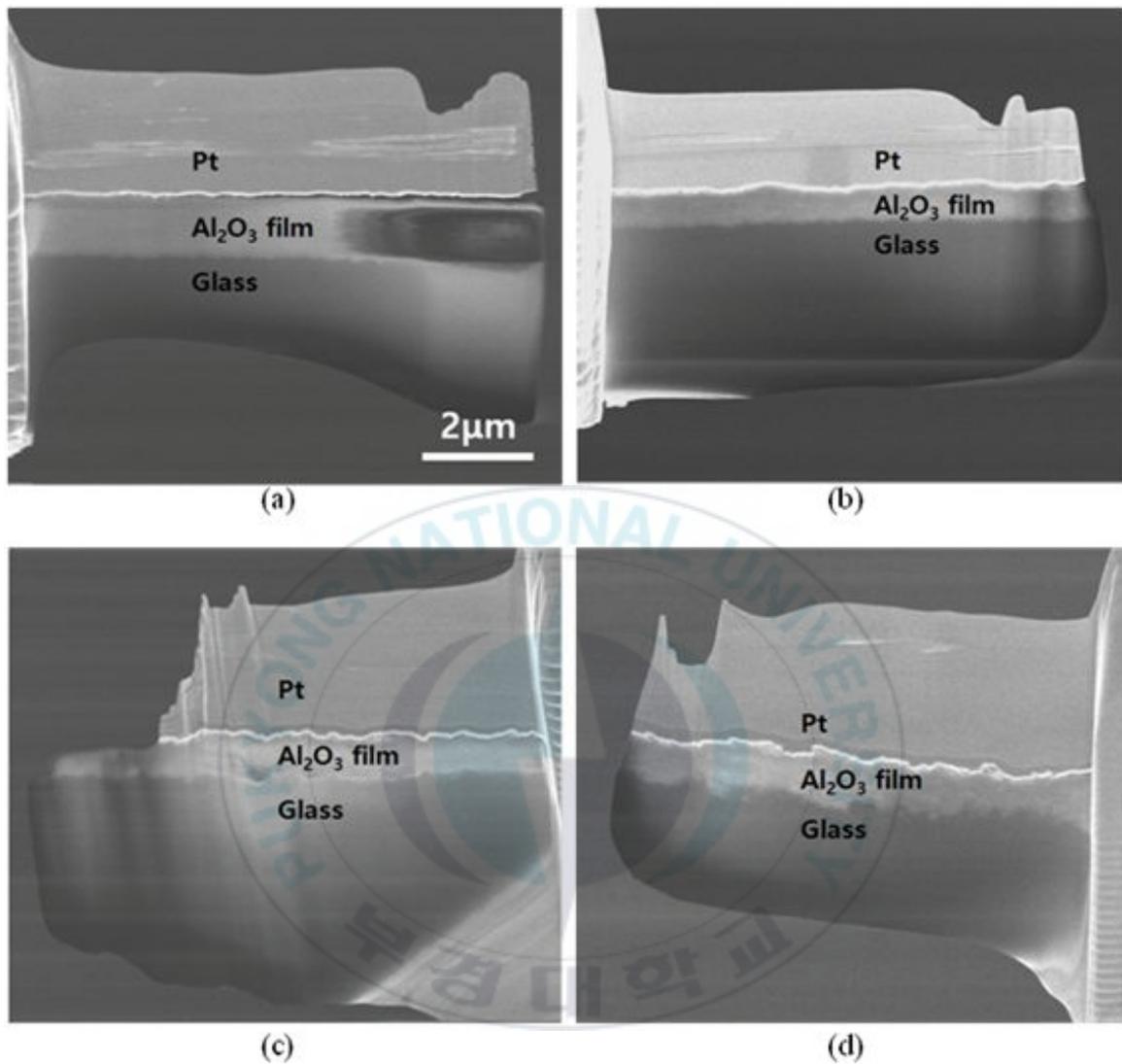


Fig. 11 Cross section SEM micrographs of the samples prepared by FIB: (a) AP450, (b) AL-160SG3, (c) KLS-51, (d) KAM

6. TEM 분석

Fig. 12 (a)-(d)는 fig. 11 (a)-(d)에서 보여준 글래스/알루미나 코팅층 계면을 찍은 TEM 사진과 SAD패턴 사진이다. Fig. 12 (a), (b)를 통하여 AP450, AL-160SG3로 성막된 코팅층과 글래스 계면이 KLS-51, KAM으로 성막된 코팅층과 글래스 계면보다 더 단순한 것을 알 수 있다. 다시 말해서 후자의 알루미나 코팅층이 전자의 알루미나 코팅층 계면보다 더 깊게 침투했다는 것을 뜻한다. 또한, SAD패턴을 통해 코팅층은 모두 결정질이고 α 상임을 알 수 있었다.

Fig. 12 (b)-(d)에서 알루미나 코팅층에 실과 같은 결함이 관찰되었으며, 결함들은 점선으로 표시하였다. 이 결함들은 기공으로 생각되며 표면거칠기의 경향과 비슷하게 원료분말의 평균입자크기가 증가하면 기공의 크기도 증가하였다. 결함은 알루미나 코팅층과 평행하게 형성 되었고 KAM으로 성막한 알루미나 코팅층의 경우 결함의 크기 일부는 수백 나노미터 길이였다.

실과 같은 결함은 입자간 기공들로 인해 발생한다고 볼 수 있다. 즉 코팅과정 초기에 시편 표면에 입자들이 쌓이고 이들 입자 사이에 기공이 존재한다. 입자들은 다음에 오는 입자들의 충격 때문에 짓뭉개지고 다져지면서 입자간 기공은 짓눌러진다. 작은 입자의 입자간 기공은 큰 충격 때문에 충분히 제거될 수 있을 만큼 작지만, 큰 입자들의 입자간 기공들은 완전히 제거 되지 않고 fig. 13 (b)와 같이 렌즈상이 남게 될 것이다.

렌즈상 기공들은 빛을 산란시키므로 투광률을 감소시킨다. 물론 기공율도 투광률에 영향을 준다. 하지만 현재 알루미나 코팅층의 기공율을 측정하기 어려워 투광률에 관한 기공 크기만 고려가 되었다. 기공에 의한 빛의 산란은 기공 크기가 증가함에 따라 촉진된다는 보고가 있다. [42] 광산란에 관한 기공 크기의 영향을 고려하면, fig. 12 (a)-(d)에서 관찰된 기공 크기에 관한 시편의

순서는 fig. 7의 투광률과 일관된 순서를 보인다.

Fig. 14는 AP450, AL-160SG3, KLS-51, KAM 알루미늄 코팅층의 HR-TEM 사진이다. 알루미늄 분말들의 입자크기를 고려했을 때, 과립형태로 분사된 알루미늄 입자들이 성막동안에 수십 나노미터의 과편으로 파쇄되고, 이 과편들이 글래스 기판에 박히면서 성막되는 상온충격고화(room temperature impact consolidation, RTIC)현상으로 인하여 매우 치밀한 코팅층이 성막 된다고 말할 수 있다. [40] 원료분말 평균입자크기가 다른 과립으로 코팅 하여도 결정립의 크기는 10nm 내외로 비슷하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 15는 diffraction spot으로 알루미늄 코팅층의 결정립을 본 사진이다. 마찬가지로 결정립 크기는 10nm내외로 비슷하다는 것을 알 수 있다. 이것은 원료분말의 평균입자크기가 알루미늄 코팅층의 결정립 크기에 커다란 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서 알루미늄 코팅층내 결정립 크기와 원료분말의 평균입자크기/투광률 간에 일관된 연관성이 없음을 알 수 있다.

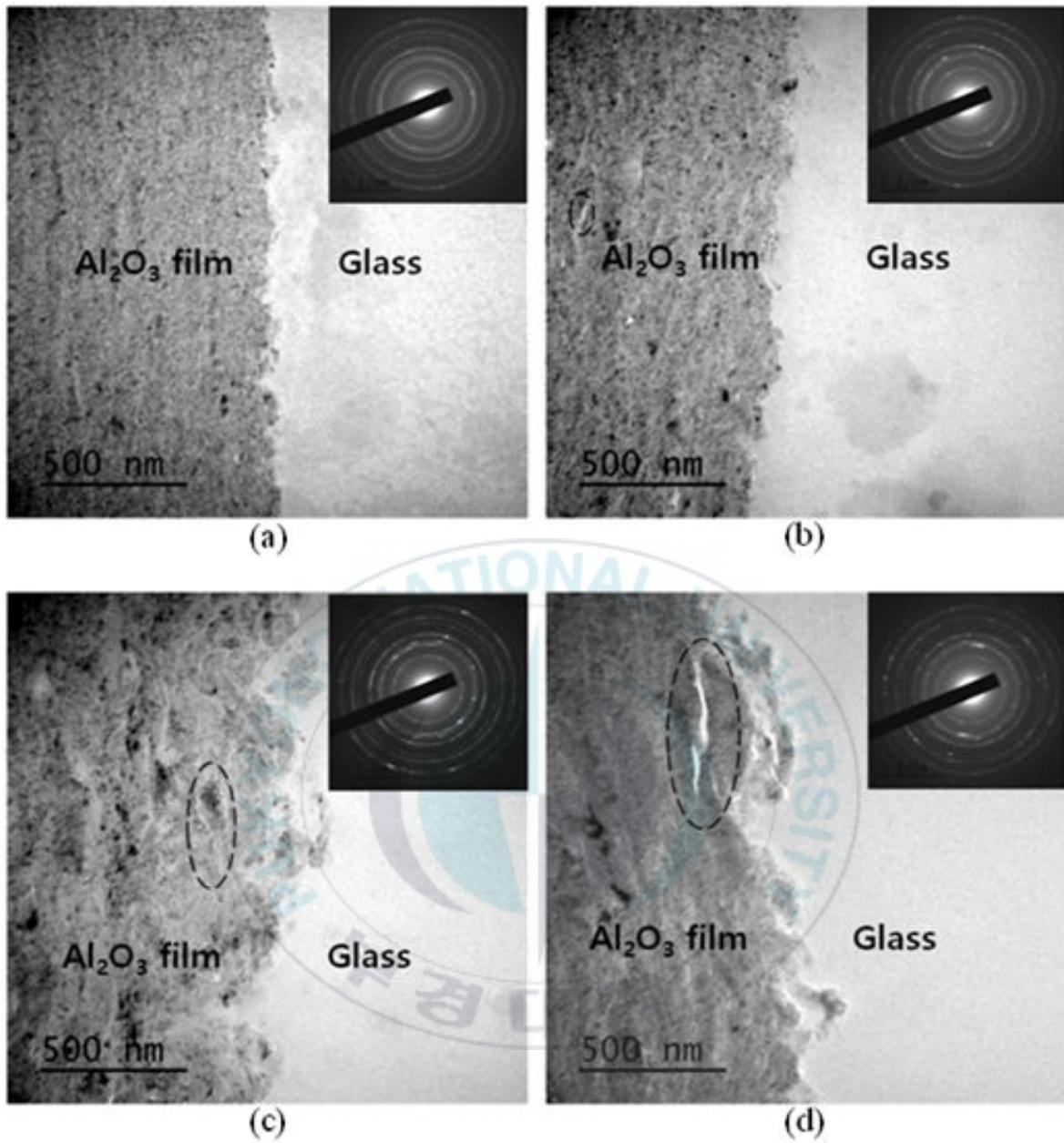
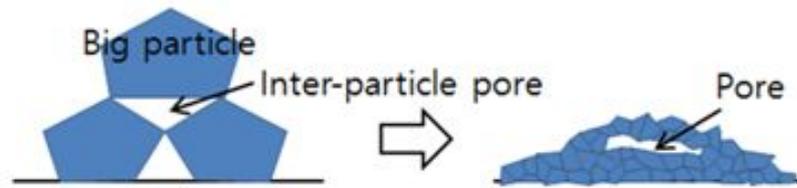
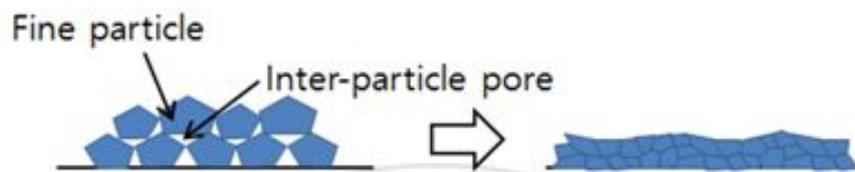


Fig. 12 TEM micrographs of the samples and SAD patterns of alumina films: (a) AP450, (b) AL-160SG3 (c) KLS-51 (d) KAM. Bright hair-like flaws were observed in the dashed circles in (b), (c) and (d).



(a)



(b)

Fig. 13 Schematic diagrams for the hair-like flaw formation in the alumina films during film deposition process: (a) large inter-particle pore surrounded by big alumina particles remained in a thin lens shape, and; (b) small inter-particle pores pressed down and disappeared by numerous impacts of following particles

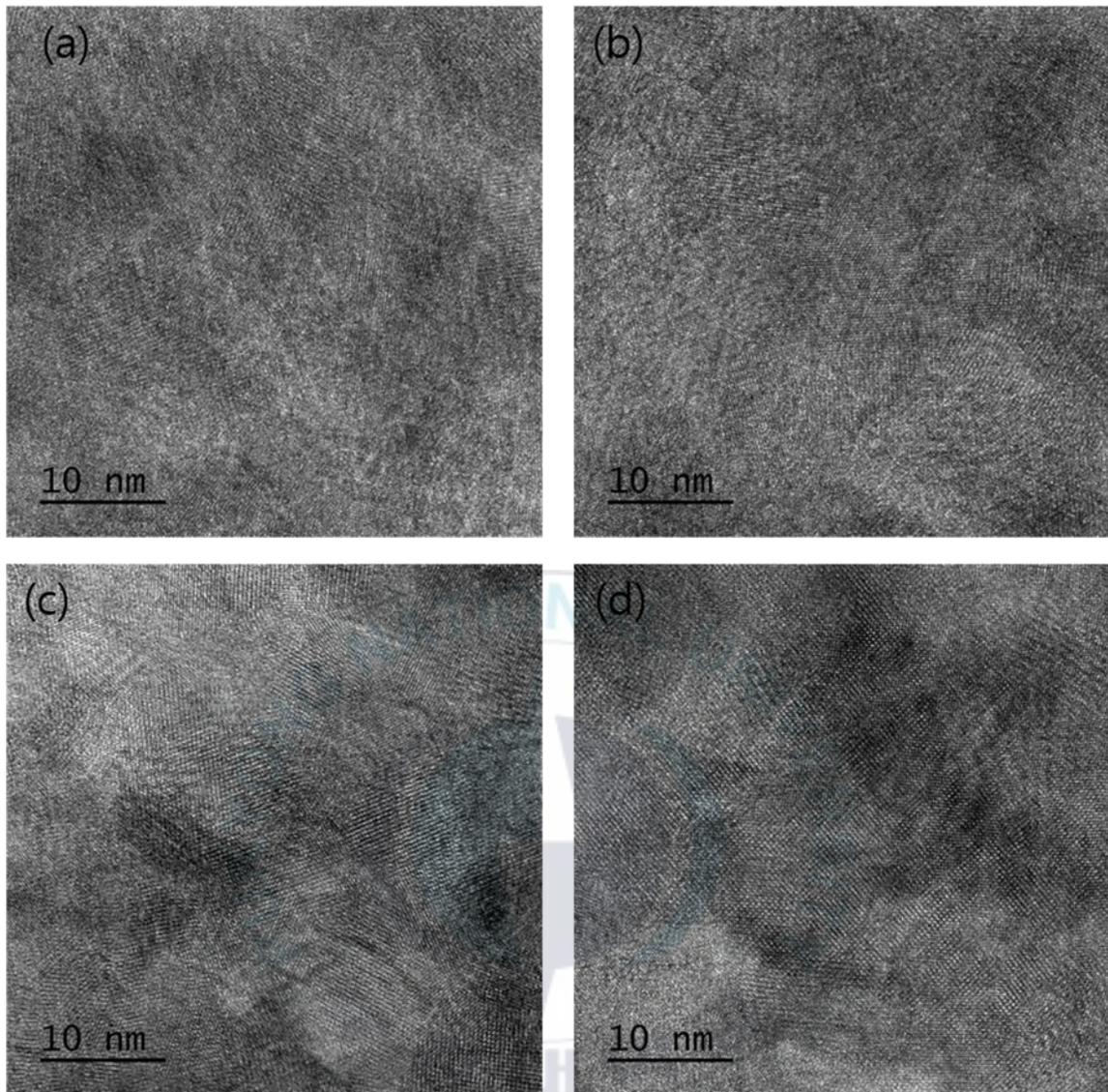


Fig. 14 TEM images of alumina films prepared from (a)AP450, (b)AL-160SG3,(c)KLS-51,(d)KAM

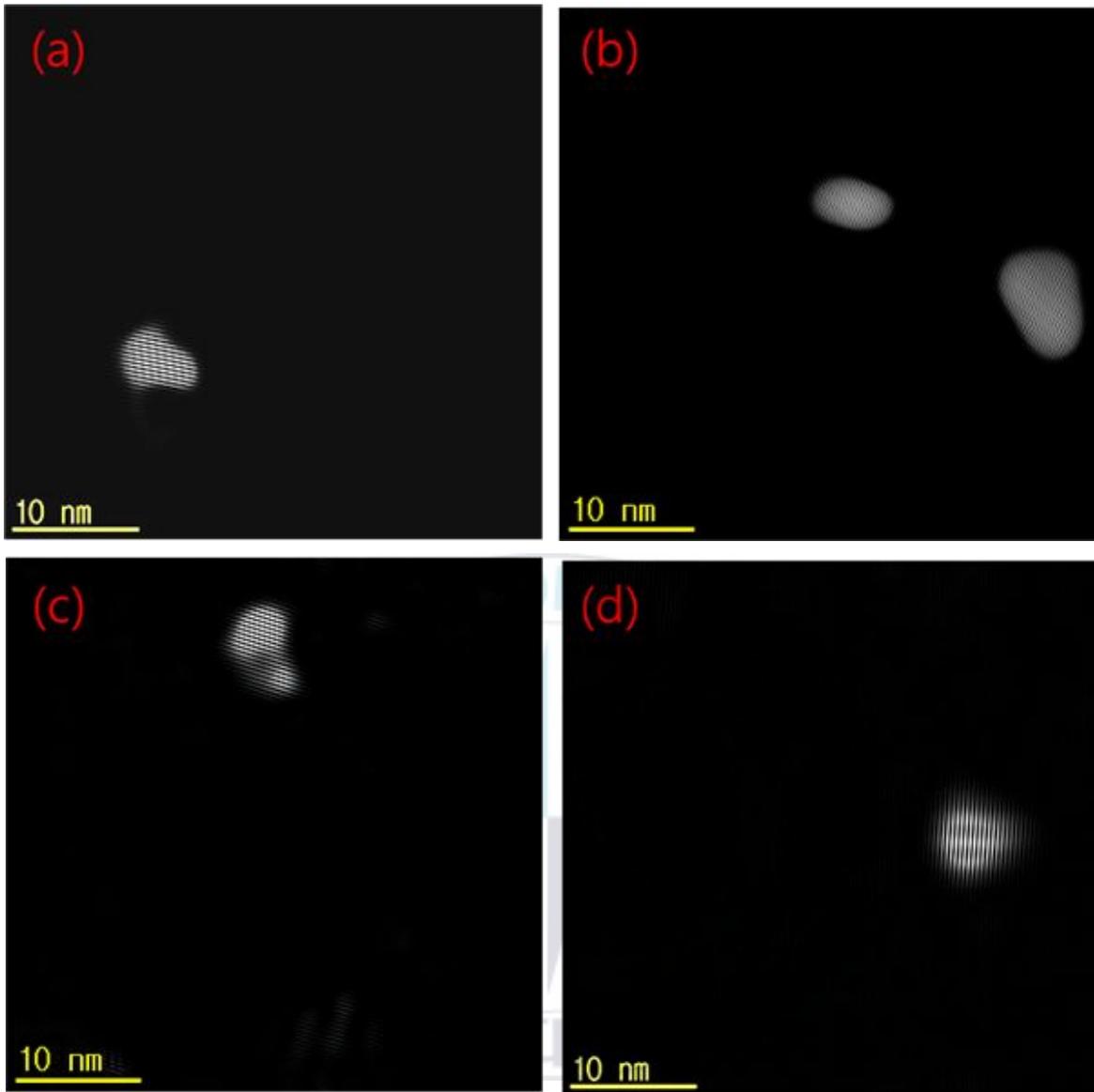


Fig. 15 Grain size of alumina films prepared from (a) AP450 (b) AL-160SG3 (c) KLS-51 (d) KAM

V. 결론

본 연구에서는 세라믹 코팅법 중 하나인 상온진공과립분사를 이용하여 투명한 α 알루미나 코팅층을 성막시켰다. 그리고 원료분말의 입자크기에 따라 코팅층의 투광률에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 그리고 실험결과들을 토대로 다음과 같은 결론을 내었다.

1. AP450, AL-160SG3, KLS-51, KAM과립으로 거의 $1\mu\text{m}$ 에 가까운 코팅층을 제작하였고, 400nm 의 파장에서의 투광률은 각각 79%, 74%, 34%, 17%였다. 코팅층의 투광률은 원료분말의 입자크기가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

2. AP450, AL-160SG3, KLS-51, KAM과립으로 거의 $1\mu\text{m}$ 에 가깝게 제작한 코팅층의 표면거칠기 R_a 는 각각 18nm, 19nm, 50, 80nm였고 R_q 는 25nm, 24nm, 70nm, 100nm 였다. 표면거칠기는 원료 분말의 입자크기와 연관이 있음을 알 수 있었고, 표면거칠기가 투광률에 영향을 미치는 요인이라는 것을 알 수 있다.

3. 알루미나 원료분말의 입자크기가 증가함에 따라 표면거칠기 뿐만 아니라 계면거칠기, 기판과 평행한 기공의 크기가 증가했다. 표면거칠기 뿐만 아니라 계면거칠기, 기판과 평행한 기공 또한 알루미나 코팅층의 투광률에 영향을 미

친다는 것을 알 수 있다.

4. 원료분말의 입자크기가 다른 4가지 과립으로 제작한 코팅층은 모두 10nm 내외의 결정립을 가지는 미세 조직을 가졌으며, 코팅층 내 결정립 크기와 원료분말의 입자크기, 코팅층 내 결정립 크기와 투광률 간의 일관된 연관성은 없었다.



VI. 참고문헌

- [1] Jon Martin Anderson, (2005), Controlling the Formation and Stability of Alumina Phases, Linköping, UniTryck
- [2] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perotta, and A. Navrotsky, (1997) Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas, Science 277, 788-7910.
- [3] I. Levin and D. Brandon, (1998), Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, J. Am. Ceram. Soc. 81, 1995.
- [4] W.H. Gitzen, (1970), *Alumina as a ceramic material*, The American Ceramic Society, Westerville, pp. 31, 46, 64.
- [5] W.C. Oliver and G.M. Pharr, (1992), An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments J. Mater. Res. 7, 1564.
- [6] Y. Sato and S. Akimoto, (1979) Hydrostatic compression of four corundum type compounds: α Al_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , and α Fe_2O_3 , J. Appl. Phys. 50, 5285.
- [7] R.H. French, (1990), Electronic Band Structure of Al_2O_3 , with Comparison to Alon and AlN, J. Am. Ceram. Soc. 73, 477 .
- [8] R. Franchy, G. Schmitz, P. Gassmann, and F. Bartolucci, (1997), Growth of thin, crystalline oxide, nitride, and oxynitride films on NiAl and CoGa surfaces, Appl. Phys.A 65, 551.
- [9] Citbor,C.,Bohac.P.,Stranyanek.M, Ctvrtlik,R., (2006), Structure and mechanical

properties of plasma sprayed coatings of titania and alumina J. Euro. Ceramic Soc. 26, 16, 3509–3514

[10] R Ahuja et al , (2004), Electronic and optical properties of γ -Al₂O₃ from *ab initio* theory Phys.: Condens. Matter 16 2891 - 2900

[11] R. Franchy, G. Schmitz, P. Gassmann, F. Bartolucci, (1997) Growth of thin, crystalline oxide, nitride, and oxynitride films on NiAl and CoGa surfaces, Appl. Phys. A 65, 551 - 566 (1997)

[12] E.Wallinet *al* , (2004), Effects of additives in α - and Θ -alumina: an *ab initio* study, J. Phys.: Condens. Matter 16 8971 - 8980

[13] P. Y. Hou, A. P. Paulikas and B. W. Veal, (2005), Stress Development and Relaxation in Al₂O₃ during Early Stage Oxidation of β -NiAl, 6th International Conference on the Microscopy of Oxidation, April 4–6, University of Birmingham, UK

[14] Endler.I, Hoehn. M, Aluminum oxide coated body and method for the production thereof, US20120141783 A1

[15] J.F. Shackelford and R.H. Doremus (eds.), Ceramic and Glass Materials: 1 Structure, Properties and Processing, Springer US, 3

[16] R.M. Dell, P.T. Moseley, 1981, Beta-alumina electrolyte for use in sodium/sulphur batteries: Part I. Fundamental properties, Journal of Power Sources, Volume 6, Issue 2, Pages 143–160

[17] Crystal and Molecular Structures Visualization and Diffraction, <http://som.web.cmu.edu/structures/S058-Al2O3.html>

[18] R.W.G. Wyckoff, (1964) *Crystal Structures*, 2nd ed., vol. 2, Interscience, New York, pp. 6–8.

[19] J.M. Schneider, W.D. Sproul, A.A. Voevodin, and A. Matthews, (1997), Crystalline alumina deposited at low temperatures by ionized magnetron sputtering, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 1084.

[20] J. Müller, M. Schierling, E. Zimmermann, and D. Neuschütz, (1999), Chemical vapor deposition of smooth α -Al₂O₃ films on nickel base superalloys as

diffusion barriers, *Surf. Coat. Technol.* 120–121, 16.

[21] R.H. French, (1990), Electronic Band Structure of Al₂O₃, with Comparison to Alon and AlN, *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 477.

[22] Park et al. granule of a brittle material for room temperature granule spray in vacuum, and method for forming a coating film using same Nov. 7, 2013, United States Patent Application Publication, US 2013/0295272 A1

[23] N. Q. Minh and T. Takahashi, (1995) *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, .

[24] N. Q. Minh, (1993) "Ceramic Fuel Cells," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, pp. 563–588, 1993.

[25] P. Aguiar, N. Lapena-Rey, D. Chadwick, and L. Kershenbaum, (2001), "Improving catalyst structures and reactor configurations for autothermal reaction systems: application to solid oxide fuel cells," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 651–658

[26] A. L. Lee, R. F. Zabransky, and W. J. Huber, (1990)"Internal reforming development for solid oxide fuel cells," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 29, pp. 766–773

[27] Kyung-Su Cho, Joon-Hwan Choi ,JunghoRyu, Byung-Dong Hahn, Woon-Ha Yoon, Jong-Woo Kim, Cheol -Woo Ahn, Jondo Yun, Dong-Soo Park, (2012), Low temperature preparation and characterization of LSGMC based IT-SOFC cell by aerosol deposition, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 115 - 121

[28] Hyun Min Cho and Hyeong JoonKim, (2008), Metal-Core Printed Circuit Board With Alumina Layer by Aerosol Deposition Process, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, VOL. 29, NO. 9, SEPTEMBER

[29] Sun et al., (2009) Low temperature aerosol deposition of a plasma resistive layer, United States Patent Application Publication, US 7,479,464, B2, Jan. 20

- [30] Junichi Iwasawa , Ryoichi Nishimizu, Masahiro Tokita, and Masakatsu Kiyohara, (2007) Plasma-Resistant Dense Yttrium Oxide Film Prepared by Aerosol Deposition Process, J. Am. Ceram. Soc., 90 [8] 2327 - 2332.
- [31] Dong-Soo Park, In-Sook Kim, Hyeongil Kim, Alex Hung Kuo Chou, Byung-Dong Hahn, Long-Hao Li, Soon-Jung Hwang, (2010) ,Improved biocompatibility of hydroxyapatite thin film prepared by aerosol deposition, JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH B: APPLIED BIOMATERIALS AUG 2010 VOL 94B, ISSUE 2
- [32] JunghoRyu, Byung-Dong Hahn, Jong-Jin Choi, Woon-Ha Yoon, Byoung-Kuk Lee, Joon Hwan Choi, and Dong-Soo Park, (2010), Porous Photocatalytic TiO₂ Thin Films by Aerosol Deposition, J. Am. Ceram. Soc., 93[1] 55-58
- [33] J. Akedo: Oyo Buturi68 (1999) 44 [in Japanese]
- [34] Q. F. Zhou, H. L. W. Chen, and C. L. Choy, (2000) "PZT Ceramic/Ceramic 0 - 3 Nanocomposite Films for Ultrasonic Transducer Applications," Thin Solid Films, 375, 95 - 9.
- [35] Jong-Jin Choi, Joo-Hee Jang, Byung-Dong Hahn, Dong-Soo Park, Woon-Ha Yoon, Jungho Ryu, and Chan Park, (2007), Preparation of Highly Dense PZN - PZT Thick Films by the Aerosol Deposition Method Using Excess-PbO Powder, J. Am. Ceram. Soc., 90 [11] 3389 - 3394
- [36] Rolf Apetz, Michel P. B. van Bruggen, (2003) Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, J. Am. Ceram., 86 [3] 480-86
- [37] Lucile Lallemand, Vincent Garnier, Guillaume Bonnefont, Abdelhak Marouani, Gilbert Fantozzi, Nouredine Bouaouadja, (2014), Effect of solid particle impact on light transmission of transparent ceramics: Role of the microstructure, Optics Materials, vol 37, 352-357
- [38] Dong-Won Lee, Hyung-Jun Kim and Song-min Nam, (2010), Effects of Starting Powder on the Growth of Al₂O₃ films on Cu Substrates Using the Aerosol Deposition Method, Journal of the Korean Physical Society,

Vol. 57, No. 4, pp. 1115-1121

[39] T. Tsurumi et al., (2009), Controlling factors of film-thickness in improved aerosol deposition method, J. Ceram. Soc. Jpn. 117[8] 868

[40] Akedo J. Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature: densification mechanism of ceramic layers. J Am Ceram Soc 2006;89;1834-39.

[41] Harada T, Murotani H, Matumoto S, Honda H. Influence of substrate surface roughness on light scattering of TiO₂ optical thin films. ChinOp. Lett 2013, 11, S10303-1 - S10303-4.

[42] Pecharroman C, Mata-Osoro G, Diaz LA, Torrecillas R, Moya JS. On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres. Opt Express 2009;17;6899-6912.

