[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 6 (1999)

Cu-16 at % Ag 미세복합재료의 미세구조와 전도도

임문수 · 안장호 · 홍순익
충남대학교 금속공학과

Microstructure and Electrical Conductivity of Cu-16 at % Ag Microcomposite

Moon Su Lim, Jang Ho Ahn and Sun Ig Hong
Department of Metallurgical Engineering and RASOM, Chungnam National University, Taedok Science Town, Taejon 305-764

(1998년 10월 30일 받음, 1999년 4월 19일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 Cu-Ag 미세복합재료의 기계적 · 전기적 특성과 열처리에 의해 변형된 미세구조와의 상관관계에 대하여 연구하였다. 심하게 가공된 Cu-Ag 미세복합재료에서는 필라멘트의 간격이 매우 작기 때문에 안정한 내부 전위구조를 유지하기에는 미세조직이 너무 미세하고 Ag 필라멘트와 Cu 기지간의 계면적은 상당히 큰 것으로 관찰되었다. 대부분의 전위들은 가공율을 증가시켜감에 따라 필라멘트 계면으로 점차 이동되어 들어가는 것으로 생각되어진다. Cu-Ag 미세복합재료에서는 Ag 필라멘트 계면에서의 전자 산란이 비저항에 기여하는 주원인이 되는 것으로 판단되며, 높은 열처리 온도에서의 Ag 필라멘트의 재용해와 조대화는 전도도의 급격한 증가의 원인이 되는 것으로 나타났다. 인발한 Cu-Ag 미세복합재료의 295K와 77K의 비저항 비율(ρ_{295K} / ρ_{77K})이 상대적으로 낮은 것은 계면에서의 산란에 의한 것으로 설명될 수 있다.

Abstract In this study, the effect of the microstructural evolution on the electrical conductivity of Cu-Ag microcomposite was investigated. The nature of interfaces between silver filaments and Cu matrix may have pronounced effects on the physical properties of Cu-Ag filamentary microcomposites, little is known about these interfaces. In heavily drawn Cu-Ag filamentary microcomposites, the microstructure is too fine and the interfacial area is too large to maintain a stable internal dislocation structure because of closely spaced filaments. Rather, most dislocations are thought to be gradually absorbed at the interfaces as the draw ratio increases. The mechanical and electrical properties of Cu-Ag filamentary microcomposites wires were also examined and correlated with the microstructural change caused by thermomechanical treatments. The study on the electrical conductivity combined with microstructural analyses indicates that electron scattering at Cu-Ag interfaces makes the major contribution to resistivity in Cu-Ag filamentary microcomposites and the rapid increase of the electrical conductivity at high annealing temperatures is mainly caused by the dissolution and coarsening of silver filaments. The relatively low ratio of the resistivites at 295K and 77K(ρ_{295K} /ρ_{77K}) in as-drawn Cu-Ag microcomposites can also be explained by the contribution of the interface scattering.

1. 서 론

최근, 고자장 분야에 대한 연구에 관심이 고조되고 있으며 고밀도 자석제조분야에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.[1~3] 고전류 자석의 발전은 전기적 · 기계적 특성이 우수한 전도체가 개발되어야 가능하므로 여러 선진국에서는 새로운 전도체 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 고전류 자석 제조를 위한 전도체 재료는 줄 열을 줄이기 위해 높은 전도도를 갖고 고자장으로 인한 Lorentz 힘에 견딜수 있도록 높은 강도를 유지하여야 한다. 즉, 전도도는 소둔된 구리의 60% 이상, 인장강도는 1GPa에 가깝거나 그 이상이어야 하는데 Cu-Ag 또는 Cu-Nb 같은 미세복합재료 등이 이러한 조건을 만족시키는 것으로 알려져 있다.[1~5] 미세복합재료의 인장강도와 전도도는 합금조성, 냉간 가공량, 중간열처리공정[5,6] 등에 의해 조절되며 Cu-Ag와 Cu-Nb 미세복합재료 모두 상온에서 1GPa을 초과하는 인장강도와 60-70% IACS (International Annealed Copper Standard)의 전도도를 갖는다.[1,5~8]

최근 Benghalem과 Morris[9]는 SEM (Scanning Electron Microscope) 관찰 및 분석을 통하여 Cu-Ag 미세복합재료의 Cu 기지상의 크기(Cu 기지간 거리=3㎛-0.7㎛)가 Cu-20% Nb (Cu기지간 거리=400nm-40nm)에 비해서 큼에도 불구하고 높은 강도를 갖는다고 발표하였다. 이러한 결론은 Benghalem과 Morris[9]가 SEM으로 직경이 0.8~6nm인 Ag 필라멘트를 관찰하지 못하였으므로 신빙성이 없다. 따라서 Cu-Ag 미세복합재료의 기계적 · 전기적 특성을 이해하는데는 높은 가공율에서 Cu-Ag 미세복합재료의 미세조직의 크기가 매우 미세 하므로 보다 정밀한 분석을 위해 TEM관찰이 필수적이다.[9,10] 본 연구에서는 Cu-Ag 미세복합재료의 미세구조를 분석하고 상온 이상에서 열처리한 Cu-Ag 미세복합재료 전선의 미세구조와 전기적 특성과의 상관관계를 분석하였다.

2. 실 험 방 법

Cu-16 at % Ag합금을 연속주조한 후 450℃에서 열간 단조하여 10시간 내지 20시간 사이에서 450℃에서 소둔하였으며, 두 번의 중간 열처리공정을 거쳐 98.5%의 가공율($\eta = 4.2$)로 냉간가공하여 2mm×3mm의 단면적을 갖는 선재를 제조하였다. 세부적인 가공공정은 이전의 논문에 발표하였다.[5,6] 가공된 Cu-Ag 전선을 100℃, 200℃, 300℃, 400℃에서 1시간 동안 열처리한 시료들의 미세구조를 길이방향과 단면방향에서 관찰하였다. TEM 시편은 30㎛의 두께를 갖도록 딤플링하고, 액체 질소로 계속 시편을 냉각시키면서 이온 밀링하였다. 이온 밀링은 시편이 가장 낮은 온도에 도달할 수 있도록 액체질소에서 1시간 유지시킨 후에 밀링을 시작하였다.[11] TEM 관찰은 300KV로 작동하는 Pillips CM 30 전자현미경을 이용하였으며, 인장시험은 295K와 77K에서 $1.67\times10^{-3}sec^{-1}$의 변형속도로 MTS800 인장시험기를 이용하여 수행하였다. 비저항은 4점측정법으로 측정하였으며, 77K에서의 비저항 측정은 액체질소온도에서 수행되었다.

3. 결 과

3.1. 미세구조

그림 1(a)와 1(b)는 인발한 Cu-Ag 전선의 미세구조를 보여주고 있다. 그림 1(a)에 나타난 바와 같이 Cu-Ag 전선의 미세구조는 매우 미세한 Ag 필라멘트(그림 1(a)에 "A"로 표시), Cu-rich α상(그림 1(a)에 "B"로 표시), 그리고 비교적 두꺼운 Ag lamellae(그림 1(a)에 "C"로 표시)로 이루어져 있다. 그림 1(a)의 두꺼운 Ag lamellae의 형태는 그림 1(b)의 단면방향의 그림에서 더욱 자세히 알 수 있는데 그림 1(b)의 단면 그림에서 구상의 석출물처럼 보이는 것("A"라고 표시된 영역)은 긴 Ag 필라멘트의 단면을 나타낸다. 단면방향에서, Ag 필라멘트는 그림의 면에 수직하므로 작은 점으로 나타나고 있으며 밝은 영역이 Cu-rich α상("B"로 표시)이고, 몇몇 약간 어두운 선("C"로 표시)이 Ag lamellae이다.

길이방향의 Ag 필라멘트는 그림 2(a)와 2(b)에서 보여주는 바와 같이 고배율에서 더 명확하게 볼 수 있다. 그림 2(a)에는 Ag 필라멘트와 Ag 필라멘트에 수직하게 생성된 전위를 관찰할 수 있다. 그림 2(a)에 보여지는 {110}축에 대한 회절상에서 밝은 회절점의 안쪽에 있는 약한 회절점이 Ag 필라멘트에서 회절된 것이다. 이 그림은 Cu 기지와 Ag 필라멘트 사이에 정합관계가 있음을 보여주고 있으며, 이는 전에 발표된 pole figure 분석[5]과도 잘 일치한다. 그림 2(b)에서는 Ag 필라멘트가 촘촘히 배열되어 있고 전위들은 잘 관찰되지 않는다. 하지만 화살표로 나타낸 바와 같이 전위가 있다는 증거를 찾아볼 수 있으며, 이는 전위밀도가 필라멘트간 간격이 좁아짐에 따라 감소되는 것을 나타낸다. 필라멘트들의 배열로부터 19° 정도의 각을 이루고 있

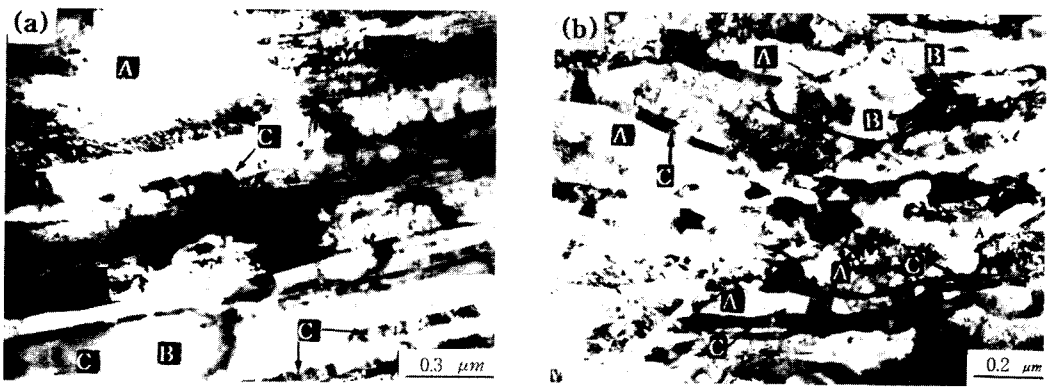

Fig. 1. The general microstructural feature of (a) the longitudinal and (b) the transverse section of as-drawn Cu-Ag wires.

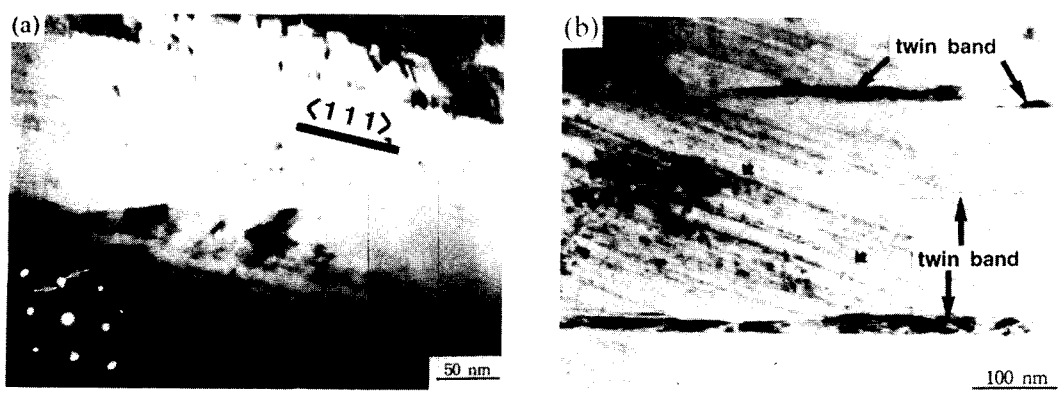

Fig. 2. As-drawn Cu-Ag TEM micrographs showing (a) a region with widely spaced Ag filaments and dislocations running approximately perpendicular to Ag filament : and (b) a typical region with closely spaced Ag filaments.

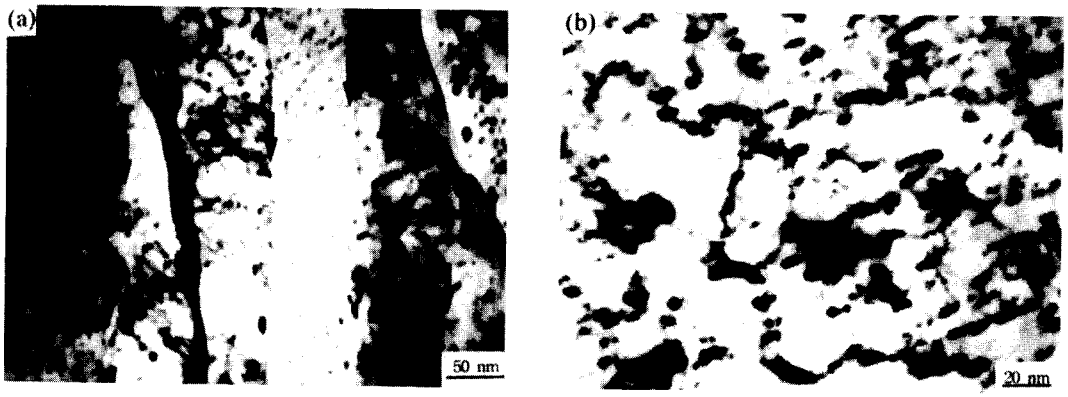

Fig. 3. (a)-(b) A transverse section of as-drawn Cu-Ag wires showing how the shape and distribution of Ag filaments varies.

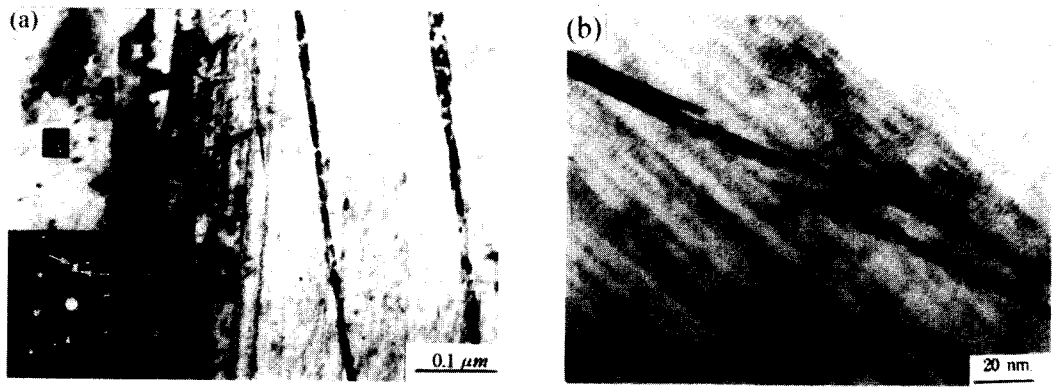

Fig. 4. (a) The longitudinal section of Cu-Ag following a one hour heat treatment at 100℃ : (b) A high magnification micrograph of the region containing fine Ag filaments and twin bands.

는 좁은 띠는 쌍정이며, 이 쌍정은 Ag 필라멘트를 가로질러 생성된다.[1] 그러나 쌍정 내의 필라멘트들은 매우 작으므로 쌍정 내의 필라멘트로부터의 회절상은 관찰되지 않았다.

그림 3(a)와 3(b)는 고배율로 관찰한 미세조직으로 인발한 Cu-Ag 전선의 단면방향에서 Ag 필라멘트와 lamellae의 다양한 모양과 분포를 보여주고 있으며, 그림 3(a)와 3(b)에서 보여주는 바와 같이 각각의 Ag 필라멘트는 단면방향에서 작은 둥근점으로 나타난다. 또한 그림 3(a)에서는 사진에서 검은 띠로 나타나는 Ag-rich lamellae에 의해 Ag 필라멘트가 있는 구역이 분리되고 있는 것을 관찰할 수 있는데, 이들 lamellae의 두께(20-80nm)는 그림 1(a)와 1(b)에서 관찰한 두께(20-80nm)와 매우 유사함을 알 수 있었다. 이들 시료들은 심하게 집합조직화 되어 있으므로 결정립 사이의 명암 차이가 잘 나타나지 않으나 자세히 관찰하면 Ag 필라멘트 구역은 화살표로 표시된 것과 같이 구분되어 있음을 알 수 있다. 아결정(화살표)을 가로지르는 명암의 미소한 변화로 보아 이들은 소경각 경계일 것으로 추정된다. 이러한 가정은 실험된 재료가 심하게 집합조직화[5] 되어 있고 그림 4(a)에 나타낸 바와 같이 이웃한 결정입계 사이의 명암 차이와 회절상의 차이가 크지 않다는 결과에 의해 뒷받침된다. 그림 3(a)와 (b)에서 관찰할 수 있는 것들 중에서 흥미로운 것은 Ag 필라멘트의 분포가 균일하지 않고 다발을 이루는 경향이 있는데 이러한 불균일한 분포에 의하여 필라멘트가 더욱 효과적인 장해물의 역할을 하는 것으로 보고되었다.[1]

그림 4(a)는 100℃에서 열처리한 Cu-Ag 전선의 길이방향의 사진이고, 그림 4(b)는 미세한 Ag 필라멘트와 쌍정이 존재하는 구역을 고배율에서 관찰한 사진이다. 그림 4(a)에서 흥미 있는 관찰은 100℃에서 관찰된 Ag 필라멘트와 쌍정대의 형태 변화가 없었음에도 불구하고 Cu-rich α상("A"로 표시)에서 작은 석출물이 생성되었다는 것이다. 그림 4(b)는 단면방향에서 관찰한 Ag 필라멘트 다발을 보여주고 있으며 미세구조의 변화를 관찰할 수 없었다. 즉, Ag 필라멘트는 100℃에서 열처리하는 경우 영향을 받지 않으며, 다만 Cu-rich α상에서 매우 작은 석출물이 석출함을 관찰할 수 있었다. 200℃에서 열처리한 경우도 필라멘트의 형태가 변하지 않았으며, Cu-rich α상에서 매우 작은 석출물이 관찰되었다.

300℃에서는 그림 5(a)에 나타낸 바와 같이 Cu 기지에서 초기단계의 재결정이 일어나기 시작한다. 그림 5(b)에 보여 주듯이 부분적으로 Ag 필라멘트들의 구상화가 관찰되고 있으며 필라멘트들의 용해에 의해 필라멘트 사이의 간격이 넓어지고 화살표로 표시된 바와 같이 일부 구역에서 재석출이 일어난다. 그림 6(a)와 6(b)는 400℃에서 열처리한 Cu-Ag 전선의 길이방향의 미세구조를 나타내는데 재결정이 매우 심하게 일어났고(그림 6(a)) 대부분의 구

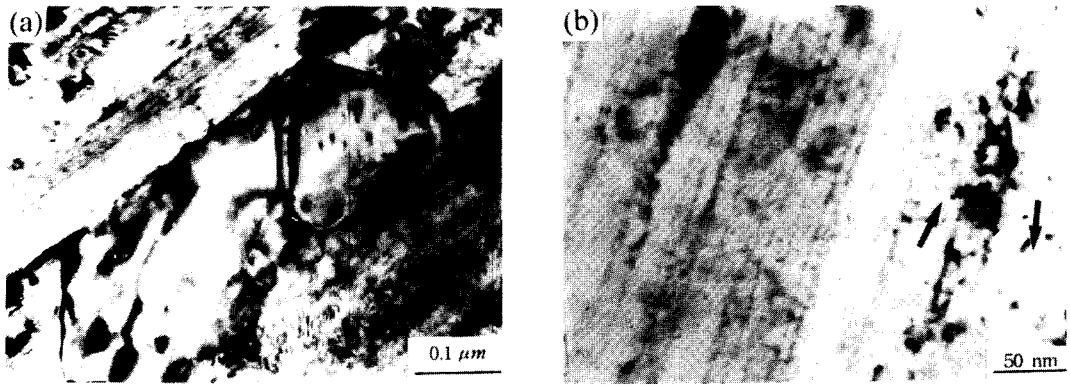

Fig. 5. (a) TEM micrograph showing the initial stage of recrystallization in Cu-Ag heat treated at 300℃ ; (b) Some of Ag filaments sphroidized and the spacing between Ag filamets increased.

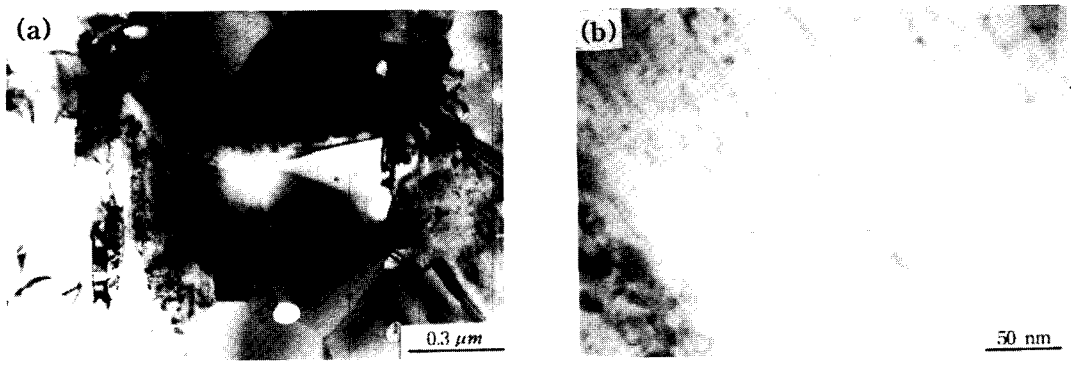

Fig. 6. (a) The general microstructure of the longitudinal sections of Cu-Ag wires heat treated at 400℃. Most regions containing Ag filaments were replaced by newly recrystallized grains ; (b) Filament coarsening in an unrecrystallized region

역에서 Ag 필라멘트 영역이 사라진 것을 관찰할 수 있다. 또한 그림 6(a)는 심하게 재결정된 재료에서 Ag 필라멘트 영역이 일부 남아 있음을 보여주고 있다. 고배율에서 관찰한 결과 400℃에서는 필라멘트의 구상화뿐만 아니라 조대화가 일어났음을 알 수 있다.

3.2. 기계적 · 전기적 특성

그림 7은 중간 열처리 온도에 따른 최대인장강도와 연신율의 변화를 보여주고 있다. 강도의 경우 300℃의 온도까지는 약 900MPa를 유지하고 300℃ 이상에서 급격히 감소하였다. 한가지 흥미로운 것은 100℃와 200℃에서 열처리하는 경우 강도는 약간 증가하고 연신율이 급격히 감소한다는 것이다. 이와 같이 연신율이 감소하는 현상은 Hall-Petch 강화 기구가 주요 강화 기구인 알루미늄 합금[11,12]에서도 관찰된다. 그림 7에 나타난 바와 같이 100℃와 200℃에서 열처리한 Cu-Ag 합금에서 연성이 감소한 것은 최대인장강도가 약간 증가한 것과도 관련이 있는 것으로 보여진다. 최근에 Hong과 Hill[1]은 Cu-Ag 미세복합재료의 강도는 온도에 민감하지 않은 장범위 방해물[13,14]에 의하여 결정된다고 보고하였는데, 이는 Cu-Ag 미세 복합재료의 강화 기구가 전위구조에 의한 것이 아니며 Ag 필라멘트가 강한 방해물임을 암시한다.

그림 8은 Cu-Ag 전선의 열처리 온도에 따른 전도도의

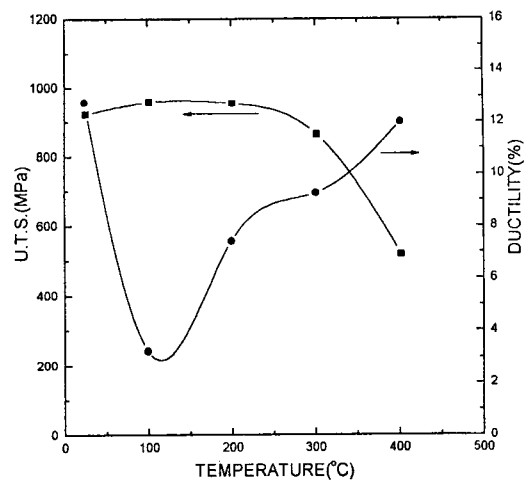

Fig. 7. The variation in U.T.S.(represented by closed squares) and the ductility (represented by closed circles) of Cu-Ag filamentary microcemposites as a function of heat treatment temperature.

변화와 295K와 77K의 비저항의 비의 변화를 나타내었다. 이 그림에서의 전도도는 20℃에서 1.724μΩ-cm로 측정한 표준 순동에 대한 백분율인 %IACS로 나타내었다. 그림에서 보듯이 전도도는 200℃까지의 온도에서 열처리시에는

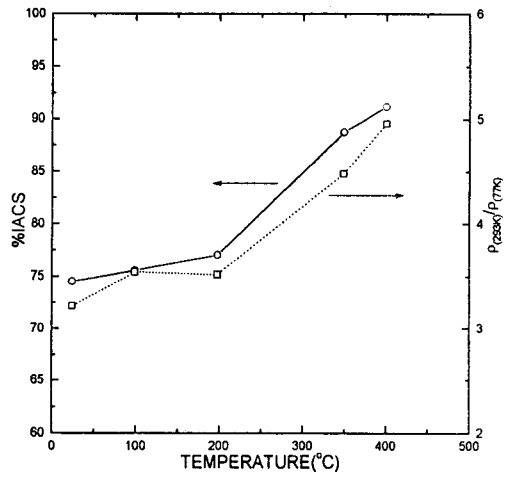

Fig. 8. The Variation in the electrical conductivity (represented by open circles) and the resistivity ratios, ρ_{295K}/ρ_{77K}, (represented by open squares) of Cu-Ag filamentary microcomposites as a function of heat treatment temperature.

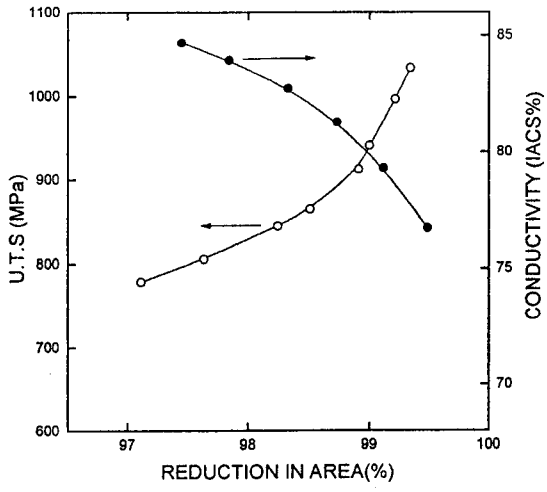

Fig. 9.The U.T.S. and the conductivity of Cu-24 wt % Ag microcomposites versus reduction in area. Data of Sakai et al.[6]

약간만이 증가하였고 300℃ 이상에서 열처리시 급격히 증가함을 알 수 있다. 295K와 77K에서의 비저항의 비율은 전도도의 변화경향과 비슷하게 나타난다. 그림 9는 가공도에 따른 인장강도와 전도도의 변화를 보여주고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 인장강도는 가공도에 따라 급격히 증가하며 전도도는 가공도에 따라 급격히 감소하고 있다.

4. 고 찰

4.1. 미세구조

본 연구에서 심하게 가공된 Cu-Ag 미세복합재료는 매우 미세한 Ag 필라멘트, Cu-rich α상, 그리고 두꺼운 Ag lamellae로 구성되어 있는 것으로 관찰되었다. 매우 미세한 Ag 필라멘트는 그 직경이 0.8-6nm로써 SEM에 의해서는 관찰할 수 없으며 최근에 발표한 Benghalem과 Morris[9] 그리고 Sakai와 Schneider-Muntau[10]에 의해서도 관찰되지 않았다. Benghalem과 Morris[9]는 Cu-15 % Ag 합금에서 미세한 Ag 필라멘트의 두께가 0.15-0.7㎛라고 발표하였다. 그러나 본 연구에서는 그림 1(a)에서 보듯이 미세한 Ag lamella의 두께가 약 0.3㎛로 나타나고 있다. 따라서 Benghalem과 Morris가 SEM으로 관찰하여 Ag 필라멘트라고 주장한 Ag가 포함된 조직은 본 연구에서 관찰된 Ag lamella임이 명백하다. 위에서 언급된 바와 같이 본 연구에서 관찰된 Ag 필라멘트의 직경은 0.8-6nm이므로 다른 연구자들이 SEM으로 관찰한 Ag가 포함된 조직의 크기(0.15-7㎛)에 비하여 상당히 미세하다.

이 상 Cu-Ag 미세구조의 중요한 특성중의 하나는 상용화된 Cu 기지 합금에 비해 Ag 필라멘트와 Cu 기지 간의 계면적이 아주 크다는 것이다. 최근에 Hong과 Hill[1]은 Ag 필라멘트상에 나타나는 Moire fringe는 <111> Moire fringe이며 fringe간의 간격은 1.81nm라고 예측하였다. 이러한 예측값은 실제로 관찰되는 간격(1.9nm)과 잘 일치한다. 두 격자 사이의 misfit값 δ는 0.122[1,15]로 이는 Cu-Cr 합금이나 Cu-Zr 합금[16] 등과 같은 다른 Cu 기지합금에 비해 훨씬 큰 값을 나타낸다. 이러한 misfit값을 이용하여 계산을 한 결과 Ag 필라멘트의 길이가 20Å보다 길어지면 정합관계를 잃게 됨을 알 수 있었다. 본 연구에서는 Cu-Ag 미세복합재료의 Ag 필라멘트의 길이가 아주 길게 관찰되므로(그림 2 참조) Ag 필라멘트와 Cu 기지가 정합관계를 유지 할 수 없다. Ag 필라멘트에서의 회절상은 Ag 필라멘트가 부분적인 정합관계나 부정합관계를 갖는다는 것을 암시한다. 그림 3에 보여지는 것과 같이 단면방향에서 필라멘트들이 둥근 석출물로 나타나는데, 이와 관련하여 정합변형이나 명암이 나타나지 않는 방향선[15,16]은 관찰되지 않았다. 그러나 Ag 필라멘트와 기지의 결정방향이 일치한다는 사실은 Ag 필라멘트가 부분적인 정합관계에 있음을 강하게 뒷받침하고 있다. 이것은 전위밀도가 초기에는 증가하다가 조직이 초미세한 크기가 되면 감소한다는 Frommeyer와 Wassermann[8]의 결과와도 잘 일치한다. 심하게 변형된 Cu-Ag 미세복합재료의 미세구조는 필라멘트들이 너무 가깝게 배열되어 있어 대부분의 전위들이 가공율이 증가할수록 계면으로 점차 흡수되어 들어가는 것으로 판단된다.

4.2 기계적 안정성과 전기적 특성

심하게 변형된 Cu 기지 미세복합재료의 강화기구는 현재 많은 토론의 주제가 되고 있다. Spitzig 등은[17~19] 장애물에 의한 강화기구모델을 제안하였고 Funkenbusch와 Courtney[20~22]는 심한 변형중에 집적된 전위들이 Cu-Nb 미세복합재료의 주강화기구라고 제안하였다. 본 연구에서는 295K와 77K에서의 항복강도의 비율(0.86)과 최대인장강도의 비율(0.83)이 영율의 비율(0.85)과 비슷함을 관찰하였으며, 이는 Cu-Ag 미세복합재료의 강도가 주로 장범위 장애물에 의해 지배됨을 나타낸다. 이러한 결과는 Cu-Ag 미세복합재료의 강도가 전위집적 모델[20~22]보다는 장애물에 의한 강화모델[17~19]에 의하여 설명될 수 있음을 나타낸다. 또한 본 연구에서 관찰된 비교적 낮은 전위 밀도와 미

세한 필라멘트의 존재는 장애물에 의한 강화모델을 잘 설명해주고 있다.

낮은 온도(100-200℃)에서 열처리한 Cu-Ag 미세복합재료의 최대인장강도가 약간 증가하는 것은 일부 Ag 원자들이 심한 가공 동안에 재용해되고(비록 상온에서의 Ag의 용해도는 무시 될 정도이지만) 낮은 온도에서 열처리하는 동안 재석출 되었음을 나타낸다. 석출물이 변형이 비교적 심한 영역에서 재용해된다는 것은 잘 알려진 사실이다.[23] 열처리 후 강도의 증가가 작다는 관찰결과는 두 번째 중간 열처리 후 마지막 인발가공 동안의 석출물의 용해가 작다는 것을 말해준다. 낮은 온도(100-200℃)에서 열처리 한 Cu-Ag 미세복합재료의 연성이 감소하는 것은 Cu-rich α상(그림 4(a)에서 A라고 표시) 영역에서 절단 가능한 작은 석출물들이 재석출되어 그곳에 변형이 집중되기 때문이다.[1] 다른 많은 합금들에서와 마찬가지로[24] Cu-Ag 미세복합재료에서 절단가능한 작은 석출물들이 존재하는 경우 국부적인 변형이 심화되며,[1] 이는 뚜렷한 연성 저하를 일으킨다. 반면 높은 온도(300℃ 이상)에서 열처리 한 경우 그림 5와 그림 6에서 볼 수 있는 것과 같이 Ag 필라멘트의 구상화와 조대화가 일어 나고 이에 따라서 연성의 증가와 인장강도의 감소를 야기한다.

Cu-Ag 미세복합재료의 비저항은 다음과 같은 네 가지 산란기구로부터의 조합으로 나타 낼 수 있다.

$$\rho_{Cu-Ag}=\rho_{pho}+\rho_{dis}+\rho_{int}+\rho_{imp}$$

여기서 ρ_{pho}는 음자에 의한 산란, ρ_{dis}는 전위에 의한 산란, ρ_{int}는 계면에 의한 산란이며 ρ_{imp}는 불순물 산란에 의한 비저항이다. 그림 8에서 250℃이하에서 열처리한 경우, 전도도가 약간 증가하는 것은 심한 가공 동안에 재용해된 Ag 원자들의 재석출에 의한 것으로 판단 된다. 즉, 전도도가 약간 증가하는 것은 최대인장강도의 증가와도 관계가 있으며, 이는 낮은 온도에서 열처리하여 생성된 석출물의 결과로 인장강도 및 전도도가 동시에 증가함을 알 수 있다(그림 4(a) 참조). 이러한 결과는 Cu 기지 미세복합재료에서 불순물 산란에 의한 기여도는 본질적으로 작다는 다른 연구자들의[25~28, 32, 33] 결과와 잘 일치한다.

음자에 의한 산란(ρ_{pho})이 온도에 의존한다는 것은 잘 알려져 있다.[31, 34] 반면, 전위 산란(ρ_{dis})과 불순물 산란(ρ_{imp})의 온도 의존성은 격자결함의 형태나 농도에 의존하지 않으며, 미세구조와 미세화학적조성이 안정하게 유지되는 한 무시되어질 수 있다.[31~34] 계면 산란은 자유행정거리가 온도가 감소함에 따라 급격하게 증가하게 되므로,[31] 미세구조의 크기가(즉 계면간의 간격) 전자의 자유행정거리보다 작아지거나 비슷하다면 온도에 의해 영향을 받게 된다. 낮은 열처리 온도(250℃ 이하)에서 비저항의 비(ρ_{295K}/ρ_{77K})가 약간 증가하는 것은 온도에 의존하지 않는 산란의 기여가 약간 감소했다는 것을 알려준다. 이러한 결과는 낮은 열처리 온도에서의 전도도의 증가가 불순물이나 용질원자들의 석출에 기인한 것임을 잘 뒷받침해 준다.

Karasek과 Bevk[27]은 전위들과 계면들로부터의 전자 산란이 미세 필라멘트를 가진 복합재료의 비저항에 대해서 특히 큰 기여를 한다고 보고하였다. 그들은 심하게 변형된 미세복합재료에서 전위 산란은 300K까지만 주된 산란 기구라고 판단하였다. 하지만 TEM 분석 결과 아주 높은 변형율에서 전위밀도는 1011/cm²을 넘지 않는다는 것을 알게 되었다.[1] 이러한 결과는 Cu 기지에서 상온 인발가공 동안에 동적 회복과 재결정이 일어난다는 것과 잘 일치한다. Gil-Sevillano 등[29, 30]은 심하게 가공된 fcc 재료에서 4단계 변형 형태가 일어나며, 전위밀도는 점진적으로 증가 하다가 심하게 가공되는 경우 회복과 재결정에 의하여 전위밀도가 더 이상 증가하지 않음을 관찰하였다. 필라멘트들의 간격, 크기, 전도도가 와이어의 지름에 대하여 감소한다는 관찰[25, 27]은 계면 산란이 Cu-Nb 미세복합재료에 있어 가장 크게 기여한다는 것을 설명하여 준다. Verhoeven 등은 TEM 분석을 통해 Cu-Nb 계면에서의 전자 산란이 심하게 가공된 와이어에서의 비저항에 중요한 영향을 미치고, 어닐링 후의 전도도의 증가는 Nb 필라멘트들의 조대화와 구상화에 의한 것이라고 주장하였다.

Frommeyer와 Wassermann은[8] 공정 조성을 갖는 Cu-Ag 합금에서 전위밀도가 초기에는 가공 정도에 따라서 증가 하다가 가공도가 높아 필라멘트가 미세화 되면 전위밀도가 급격하게 감소한다는 것을 관찰하였다. 미세복합재료의 비저항과 강도가 미세구조에 따라 크게 영향을 받는다는 것은 잘 알려진 사실이다. 대부분의 연구자들[8, 25~28, 31]은 강도와 비저항의 증가는 변형의 정도가 증가함에 따른 것이라고 생각하였다. Sakai[6] 등은 U.T.S와 비저항은 단면적이 감소함에 따라 증가한다고 보고하였다. Sakai[6] 등은 또한 Cu-Ag 미세복합재료의 U.T.S와 비저항은 용질원소 함량이 증가함에 따라서 증가하고, Ag가 20%일 때 포화된다고 보고하였다. 그림 9에 나타난 전도도와 인장강도의 가공도에 따른 의존도로 보아 전도도와 인장강도가 모두 미세구조의 변화에 의해 변하는 것으로 생각된다. Hong과 Hill[1]은 Cu-Ag 미세복합재료의 강도를 TEM에 의해 관찰된 세 영역(매우 미세한 Ag 필라멘트 영역, Cu-rich α상 영역, 비교적 두꺼운 Ag lamella 영역)에 대해 변형된 혼합법칙을 이용하여 계산하였다. 이들 세 영역 모두의 전위밀도는 Cu-Ag 미세복합재료의 높은 강도를 설명하기에는 너무 낮았으며,[1] 이는 다른 연구자들[8, 17~19, 25, 26, 28~33]의 관찰결과와도 일치하고 있다.

300℃ 이상의 온도에서 열처리함에 따라 전도도가 급격히 증가하는 것은 Cu-Ag 미세복합재료에서 열처리 하는 동안에 기지를 통한 재결정과 재용해 그리고 필라멘트들의 조대화(그림 6 참조)와 같은 미세구조의 변화와 관련되어진다. 많은 연구자들은 Cu-Nb 미세복합재료에서 400℃이상에서 열처리하는 경우 급격히 전도도가 증가하는 것은 필라멘트의 구상화와 조대화의 결과라고 보고하였다. Hong[5] 등은 Cu-Ag와 Cu-Nb 미세복합재료의 미세구조가 각각 300℃와 400℃까지 안정하다는 것을 관찰하였고, 300℃ 이상의 온도에서 열처리하는 경우 Cu-Ag 미세복합재료의 전도도가 증가하는 것은 Cu-Nb 미세복합재료에서 400℃

이상에서 나타나는 현상과 같이 해석될 수 있다. Frommeyer와 Wassermann[31]은 순은과 순동에서는 매우 높은 정도의 변형 후에도 전도도의 감소가 매우 작다는 것을 관찰하였고, 이에 따라 심하게 변형된 공정 Cu-Ag 합금에서 나타나는 전도도의 감소는 전자의 계면 산란이 주 원인이라고 결론 지었다. 이러한 모든 연구결과들은 심하게 가공된 Cu-Ag 미세복합재료에 있어서 Cu-Ag 계면에서의 전자산란이 비저항값을 증가시키는 주요한 원인이 되며 그림 8에서처럼 높은 열처리 온도에서 전도도가 급격히 증가하는 것은 주로 Ag 필라멘트의 용해와 조대화에 의한 것임을 잘 설명하고 있다.

인발한 Cu-Ag 미세복합재료에서 비교적 낮은 비저항의 비율(ρ_{295K}/ρ_{77K})은 계면산란에 의해 설명되어 질 수 있다. 만약 음자산란의 기여가 크다면 비저항의 비율(ρ_{295K}/ρ_{77K})은 대체적으로 높아질 것이다.[31, 34] 불순물 산란과 전위 산란의 온도의존성은 비교적 낮으나, 위에서 설명한 바와 같이 주요 산란기구로 작용할 수 없다.[31, 34] 상온에서 Cu의 평균 자유행정거리는 약 40nm[25, 31]이며 이는 Cu-Ag 미세복합재료에서[1] 집합된 필라멘트의 거리(25nm)보다 약간 크지만, 77K에서 Cu의 평균 자유행정거리는 약 140nm로 필라멘트의 간격(25nm)에 비하여 크게 증가하게 된다.[31] 77K에서의 비교적 높은 값의 평균자유행정거리는 77K에서 급격한 비저항의 감소를 가져오며 인발한 Cu-Ag 미세복합재료의 비저항의 비(ρ_{295K}/ρ_{77K})를 낮아지게 한다. 300℃이상의 높은 온도에서 열처리한 후의 평균 미세구조의 크기는 Ag 필라멘트들이 용해되고 조대해 지기 때문에 평균 자유행정거리보다 커지게 되며 비저항의 비율은(ρ_{295K}/ρ_{77K}) 그림 8에 나타난 것처럼 증가할 것이다.

5. 결 론

Cu-Ag 미세복합재료의 미세구조와 물리적 특성에 대한 연구에 기초한 결론은 다음과 같다.

1) 전위밀도는 필라멘트 간격이 감소함에 따라 감소하는 것으로 관찰되었다. 심하게 변형된 Cu-Ag 미세복합재료의 미세구조는 필라멘트들이 너무 가깝게 배열되어 있어 대부분의 전위들이 가공율이 증가할수록 계면으로 점차 흡수되어 들어가는 것으로 판단된다.

2) 낮은 온도(100-200℃)에서 열처리한 Cu-Ag 미세복합재료의 연성이 감소하는 것은 Cu-rich α의 영역에서 절단 가능한 Ag 석출물의 재석출과 관계가 있다. 절단 가능한 작은 석출물이 존재하는 경우 국부적인 변형이 심화되며, 따라서 연성이 감소한다.

3) 250℃이하에서 열처리한 Cu-Ag 합금에서 전도도가 약간 증가하는 것은 심한 가공 중에 용해되어 들어간 Ag 원자들이 석출되어 나온 것에 기인한다. 이는 낮은 온도(250℃이하)에서 열처리한 Cu-Ag 합금의 비저항비율(ρ_{295K}/ρ_{77K})이 약간 증가하는 현상에 의하여 뒷받침된다.

4) 미세구조 분석에 의한 전도도의 분석결과, Cu와 Ag의 계면에서의 전자 산란이 Cu-Ag 미세복합재료에서 비저항을 증가시키는 주원인이 되며, 높은 온도에서 열처리하는 경우 전도도가 급격히 증가하는 것은 Ag 필라멘트의 재용해와 조대화에 의한 것으로 보여진다.

5) 295K와 77K의 비저항 비율(ρ_{295K}/ρ_{77K})이 비교적 낮은 것은 Cu-Ag 미세복합재료에서 Cu-Ag 계면에서의 전자 산란이 비저항을 증가시키는 주 원인이라는 분석과 잘 일치한다.

참 고 문 헌

1. S.I. Hong and M.A. Hill, Acta Mater., **46**, 4111 (1998).
2. D. Dew-Hughes, Mater. Sci. Eng., **168A**, 35 (1993).
3. R. Gersdorf, L.W. Roeland and W.C.M. Mattens, Physica B, 155 (1989).
4. S. Foner, Int'l J.Appl. Electomagnetics in Materials, **1**, 111 (1990).
5. S.I. Hong, M.A. Hill, Y. Sakai, J.T. Wood and J.D. Embury, Acta Metall. Mater., **43**, 3313 (1995).
6. Y. Sakai, K. Inoue, T. Asano, H. Wada and H. Maeda, Appl. Phys. Lett., **59**, 2965 (1991).
7. W.A. Spitzig, Scripta Metall., **23**, 1177 (1989).
8. G. Frommeyer and G. Wassermann, Acta Metall., **23**, 1353 (1975).
9. A. Benghalem and D.G. Morris, Acta Metall. Mater., **45**, 1017 (1997).
10. Y. Sakai and H. J Schneider-Muntau, Acta Metall. Mater., **45**, 1017 (1997).
11. S.I. Hong and G.T. Gray III, Acta Metall., **40**, 3299 (1992).
12. H.G.F. Wilsdorf and D. Kuhlmann-Wilsdorf, Mater. Sci. Eng., **164A**, 1 (1993).
13. S. I. Hong and C. Laird, Mater. Sci. Eng., 128A, 155 (1990).
14. S.I. Hong and C. Laird, Acta Metall., **38**, 1581 (1990).
15. P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan, Electron Microscopy of Thin Crystals, Robert E. Krieger Publisher, Huntington, New York, 343 (1977).
16. J.B. Correia, H.A. Davies and C.M. Sellars, Acta Mater., **45**, 177 (1977).
17. W.A. Spitzig, J.D. Verhoeven, C.L. Trybus and L.S. Chumbly, Scripta Met., **24**, 1171 (1990).
18. W.A. Spitzig, J.D. Verhoeven, C.L. Trybus and L.S. Chumbly, Scripta Met., **24** 1181 (1990).
19. W.A. Spitzig, Acta Metall. Mater., **39**, 1085 (1991).
20. P.D. Funkenbusch and T.H. Courtney, Scripta Met., **23**, 1719 (1989).
21. P.D. Funkenbusch, J.K. Lee and T.H. Courtney, Met. Trans. A, **18A**, 1249 (1987).

22. P.D. Funkenbusch and T.H. Courtney, Scripta Met., **24**, 1175 (1990).
23. S. Horibe, J.K. Lee and C. Laird, Mater. Sci. Eng., **63**, 257 (1984).
24. V. Gerold and H.P. Karnthaler, Acta Metall., **37**, 2177 (1989).
25. J.D. Verhoeven, H.L. Downing, L.S. Chumbley and E.D. Gibson, J. Appl. Phys., **65**, 1293 (1989).
26. G.A. Jerman, I.E. Anderson and J.D. Verhoeven, Metall. Trans., **24A**, 35 (1993).
27. K.R. Karasek and J. Bevk, J. Appl. Phys., **52**, 1370 (1981).
28. A.R. Pelton, F.C. Laabs, W.A. Spitzig and C.C. Cheng, Ultramicroscopy, **22**, 1249 (1987).
29. J. Gil Sevillano, P. van Houtte and E. Hernoudt, Prog. Mater. Sci., **25**, 69 (1980).
30. J. Gil Sevillano and E. Hernoudt, Mater. Sci. Eng., **86**, 35 (1987).
31. G. Frommeyer and G. Wassermann, Phus. Stat. Sol. A, **27**, 99 (1975).
32. T.W. Ellis, L.E. Anderson, H.L. Downing and J.D. Verhoeven, Metall. Trans., **24A**, 21 (1993).
33. W.A. Spitzig, H.L. Dowing, F.C. Laabs, E.D. Gibson and J.D. Verhoeven, Metall. Trans., **24A**, 7 (1993).
34. D.D. Pollock, Physics of Engineering Materials, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **220** (1990).