

## 전기화학증착에 의한 이트리아 안정화 지르코니아 박막의 제조

정지원 · 박동원 · 전치훈 · 최병진 · 김대룡

경북대학교 공과대학 금속공학과

(1994년 2월 18일 접수)

### Preparation of Yttria Stabilized Zirconia Films by the Electrochemical Vapor Deposition

J. W. Jeung, D. W. Park, C. H. Jeon, B. J. Choi and D. R. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University

(Received February 18, 1994)

#### 요 약

전기화학증착법(EVD)을 이용하여 연료전지의 고체전해질(SOFC)용 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 박막을 제조하였다. 반응기체는  $YCl_3 + ZrCl_4 + H_2O$ 를 사용하였으며, 감압하, 1000~1200°C의 온도범위에서 다공성 알루미나 기판상에 증착하였다. 증착된 YSZ 박막의 증착속도, 조성 및 성장형태는 SEM, XRD, EDS 등의 방법으로 조사하였다. 박막의 성장속도는 포물선 속도식을 만족하였으며, 이것은 YSZ의 성장과정이 박막을 가로지르는 전기화학적 이송에 의해 지배됨을 나타내었다. 박막중의  $Y_2O_3$  함량은 10 mol%로서, 금속염화물 반응기체의 조성파 동일하였다. 얻어진 YSZ 박막은 매우 치밀하였고, 단면조직은 주상정 구조를 보였으며, 표면형상은 EVD 조건에 따라 변화하였다.

#### ABSTRACT

The yttria stabilized zirconia(YSZ) thin films for solid oxide fuel cell(SOFC) were fabricated by an electrochemical vapor deposition(EVD) technique using  $YCl_3 + ZrCl_4 + H_2O$  gas system. The YSZ films were deposited under reduced pressure at the temperature of 1000~1200°C on the porous alumina substrates. The deposition rate, chemical composition and growth morphology were investigated by SEM, XRD, EDS. The growth rates of the films obeyed a parabolic rate law, representing that the growing process is controlled by an electrochemical transport through the YSZ film. The  $Y_2O_3$  content of the films was about 10 mol%, equal to the composition of metal chloride reactant gases, approximately. The YSZ films were highly dense, the growing features showed columnar structure and surface morphologies were changed with the EVD conditions.

#### 1. 서 론

이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia : YSZ)는 넓은 전해질 영역의 특성과 화학적 안정성을 가진 산소이온전도체<sup>1)</sup>로서 연료전지, 산소펌프, 산소센서 등에 응용될 수 있다<sup>2)</sup>. 이 중에서 특히 연료가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 장치인 연료전지에의 응용은 최근 대체에너지 개발 측면에서 크게 주목받고 있는 연구분야이다. YSZ를 전해질로 사용하는 SOFC(solid oxide fuel cell)에서의 전

극반응은 연료극/전해질계면과 공기극/전해질계면에서 일어나기 때문에, 연료와 공기의 확산이 용이하도록 각 전극은 30~40%의 다공질 재료로 제조된다. 또 전해질인 YSZ는 cell내에서 연료와 공기의 직접적인 반응을 방지하기 위해 기밀(gas tight) 상태이어야 하며, 적당한 강도를 유지할 수 있는 안정한 범위내에서 전해질 자체의 저항을 최소화시키기 위해 약 30~50 μm 정도의 박막으로 제작하는 것이 바람직하다<sup>3)</sup>. 고체전해질로 사용하기 가능한 기밀상태의 YSZ박막을 제조하기 위한 방법으로서 용사법, 소결법, 슬러리코팅법 등이 제안되어 있지만,

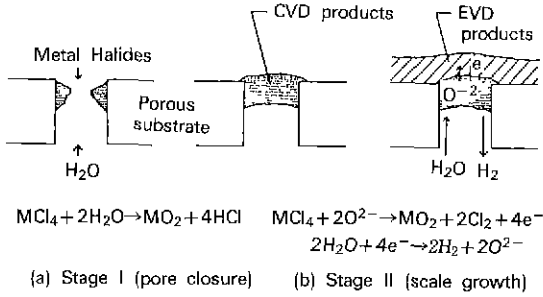


Fig. 1. Reaction stages of electrochemical vapor deposition.

최근 미국 Westinghouse사가 화학증착(CVD : chemical vapor deposition)법을 응용하여 개발한 전기화학증착(EVD : electrochemical vapor deposition)법에 의하여 제조된 전해질막의 특성이 가장 우수한 것으로 알려져 있다<sup>6)</sup>. 전기화학증착법에 의한 YSZ의 제조 과정에서는, 다공질 기판으로 분리된 반응부의 한쪽에는 Y와 Zr의 공급원인  $YCl_3$ 와  $ZrCl_4$ 의 증기를 일정한 비율로 공급하며, 다른 한쪽에는 산소공급원인 산소 또는 수증기를 공급한다. 이때 전기화학증착반응은 Fig. 1에 모식적으로 나타낸 바와 같이 다음과 같은 두 단계로 진행된다<sup>6)</sup>. 첫 번째 단계는 기공폐쇄단계(pore closure stage)로서, 증착과정의 초기에 다공질 기판을 통과한 산소 또는 수증기가 금속염화물과 반응하여 YSZ를 생성하며, 이 생성물이 기판내의 기공 주위에 퇴적하여 차츰 기공을 폐쇄하게 된다. 이 과정은 원리적으로 일반적인 CVD와 동일하므로 CVD단계로도 불리운다. 일단 기공이 폐쇄되면 각 반응물은 직접 접촉할 수 없으며, 두 번째 단계인 CVD단계에서는 생성된 YSZ막을 통한 확산에 의하여 공급되는 산소와 금속염화물의 반응에 의해 YSZ막의 성장이 계속된다. 이 과정을 EVD단계 또는 산화막 성장단계(scale growth stage)라 한다. 최근 여러 연구자들은<sup>7-9)</sup> 이러한 EVD과정에 대한 이론적인 속도식을 유도하고 이를 실험치와 비교하여 EVD반응기구를 규명하고자 하였다. 그러나 EVD과정이 복잡하고 실험조건제의 제어가 매우 어렵기 때문에 연구자들에 따라 그 결과가 서로 다르며, 또 EVD반응기구에 대한 해석도 차이가 있다. 따라서 본 연구자에서는 EVD법으로 YSZ를 제조할 때 증착온도, 증착시간에 따른 YSZ막의 성장속도, 조성, 결정구조 및 조직 등의 변화를 조사하고, 이를 이론적으로 해석하여 정확한 EVD반응기구를 알아보고자 하였다. 또 이 결과들을 지금까지 소개된 여러 연구자들의 결과와 비교하여 고찰하였다.

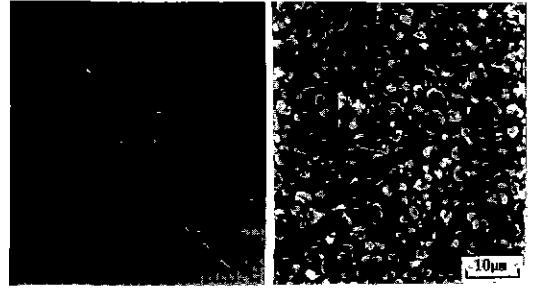


Fig. 2. Photograph (a) and SEM (b) of the  $Al_2O_3$  substrate.

## 2. 실험방법

### 2.1. 다공성 기관 제조

다공성 기관의 제작과정은 다음과 같다. 3  $\mu m$ 의 평균 입도를 가진 알루미늄분말에 결합제인 PVA(polyvinyl alcohol)를 1~2% 첨가하여 볼밀로써 20시간동안 혼합한 후, 1300  $kg/cm^2$ 의 압력으로써 냉간정수압(cold isostatic pressure)처리하여 원통형의 성형체를 제작하였다. 이 성형체를 600°C에서 약 10분간 유지시켜 결합제인 PVA를 완전히 휘발시킨 후, 1300°C에서 1시간 동안 소결하여 25 mm $\phi$ ×100 mmL 크기의 원통형 소결체를 얻었다. 이 소결체의 기공율은 약 37%였으며, 열린기공(open pore)의 크기는 2~3  $\mu m$ 였다. 이 다공성 알루미늄 소결체를 다이아몬드 절단기로써 절단하고, 연마하여 25 mm $\phi$ ×1 mmT의 원판형 다공질 기관을 얻었다. 제작완료된 시험편의 외관과 표면상태를 Fig. 2에 나타내었다.

### 2.2. 실험장치

본 실험에 사용된 YSZ증착용 EVD 반응장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 반응기체 공급부는 purge용 및 금속염화물 증기의 수송용 아르곤가스 볼베, YSZ의 산소원인 수증기 수송용 수소가스 볼베, 압력조절기 및 수증기 발생 장치 등으로 구성되어 있다. 여기서, YSZ의 산소공급원인 수증기는 항온조내의 water bubbler에 수소를 통과시켜  $H_2O/H_2$  비를 일정하게 하였고, 또 Y와 Zr의 공급원인  $YCl_3$ 와  $ZrCl_4$ 의 농도비는 1 : 4가 되도록 공급하였다. 또한 유량의 조절이 요구되는 부분에는 MFC(mass flow controller)를 장착하였다.

반응부는, EVD온도와 각각 다른 두 염화물의 기화온도를 일정하게 유지하기 위한 3-zone furnace, 주반응관, Y와 Zr의 공급원인 금속염화물 증기공급관, 기판지지용

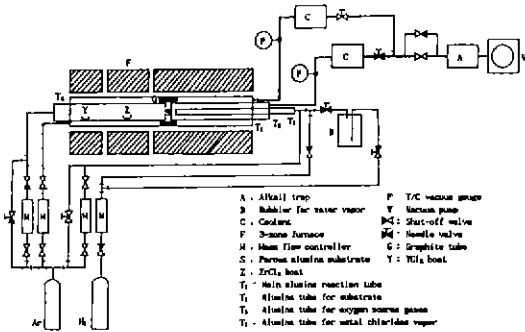


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus used to grow thin films of YSZ.

반응관과 그 내부에 위치한 YSZ의 산소원인 수증기 공급관 및 열전대 등으로 구성되어 있다. 그리고 주반응관 내부의 흑연튜브(O.D. 34 mmφ, I.D. 25 mmφ×150 mmL)는 염화물 공급부에 잔존하는 산소를 흡수하고 금속염화물 증기를 기판에 원활히 공급하기 위해 부착하였다. 진공배기부는 미반응물 또는 기체상태의 반응생성물을 포집하기 위해서 응축기와 alkali trap을 부착하였으며 금속염화물 공급부와 수증기 공급부의 압력은 T/C 진공계(thermocouple vacuum gauge)로 측정하였다.

2.3. 실험순서

연마와 초음파세척을 한 25 mmφ×1 mmT 크기의 원판형 다공질 알루미늄기판을 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 기판지지용 반응관의 한쪽 끝부분에 지르코니아계 세라믹 시멘트(Zircar Products Inc.)로 접착한다. 기판의 장착, 염화물의 장입 그리고 프랜지를 이용한 각 반응관들의 설치가 완료되면, 진공펌프로써 반응관 내부를 2×10<sup>-2</sup> torr 정도까지 배기시킨다. 아르곤가스 purge와 배기과정을 3회 반복하여 반응관 내부에 존재하는 불순물 가스를 충분히 제거한 후, 소량의 아르곤가스를 흘려주면서 기화로의 반응로의 온도를 목적온도까지 서서히 상승시킨다. 기판의 온도와 YCl<sub>3</sub> 및 ZrCl<sub>4</sub>의 기화온도가 목적온도에 도달하면, 금속염화물 수송용 및 분위기 조절용 아르곤가스와 수증기 수송용 수소가스를, MFC로 유량을 조절하며, 기판을 향해 서로 반대방향에서 반응관 내부로 흘려보내면 EVD반응이 개시된다. 본 실험의 개시시간과 종료시간은 수증기 수송용 수소가스의 주입시점과 종료시점으로 정하였다. 일정한 시간동안의 반응이 끝나면 수송용 아르곤가스와 수소가스의 주입을 중단하고, 소량의 아르곤가스를 주반응관 내부로 흘려 보내면서 기화로와 반응로의 온도를 상온까지 서서히 냉각한다.

Table 1. Experimental Conditions of Electrochemical Vapor Deposition of YSZ

Variables	Condition
EVD Temp.	1000~1200°C
Evap. Temp. of YCl <sub>3</sub>	697°C
Evap. Temp. of ZrCl <sub>4</sub>	196°C
Flow rate of chloride vapor carrier gas(Ar)	30 sccm
Flow rate of water vapor carrier gas(H <sub>2</sub> )	7 sccm
Temp. of water bubbler	17°C
Pressure	P <sub>M</sub> = 10 torr, P <sub>O</sub> = 20 torr

P<sub>M</sub>: Metal chloride chamber  
P<sub>O</sub>: O<sub>2</sub>-source chamber

상온이 되면 각 반응관들을 분리하고, 기판지지용 반응관에서 YSZ가 증착된 알루미늄기판을 다이아몬드 절단기로 발취하여 조직관찰 및 분석을 행하였다. 본 실험의 중요한 실험조건들을 Table 1에 나타내었다.

2.4. 조직관찰 및 분석

본 실험에서 얻어진 YSZ박막 증착층의 두께와 단면 및 표면조직은, SEM(Hitachi S-2500C)으로, 실험온도와 실험시간별로 비교, 관찰하였다. 또, YSZ의 결정구조를 X-ray(JEOL JDX-8E) 회절시험으로 조사하였으며, 또 이 X-ray 회절 data로부터 YSZ의 격자정수를 구하여 YSZ 내의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량과 격자정수의 관계를 나타낸 Ingel과 Lewis 관계식<sup>10)</sup>을 이용하여 YSZ 중의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 계산하였다. X-ray data로 구한 YSZ중의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 EDS(LINK, M-AM10000) 분석을 통한 측정치와 비교 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. YSZ의 증착속도

EVD 증착시 알루미늄 기판의 온도를 1150°C로 고정하였을 때, 증착시간에 따른 EVD 증착층의 두께변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이를 보면, 증착층의 두께가 시간에 따라 거의 포물선적으로 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 증착층의 두께가 포물선적으로 증가하는 것은 EVD 과정이 증착된 YSZ 층을 통한 물질전달과정에 의해서 지배됨을 의미하는 것으로서, Schoonman<sup>8)</sup> 및 Pal<sup>11)</sup>의 결과와도 잘 일치하는 것이다. 또 Fig. 4에 나타난 포물선을 연장하면 약 0.3 hr에서 시간축과 교차하는데, 이 시간은

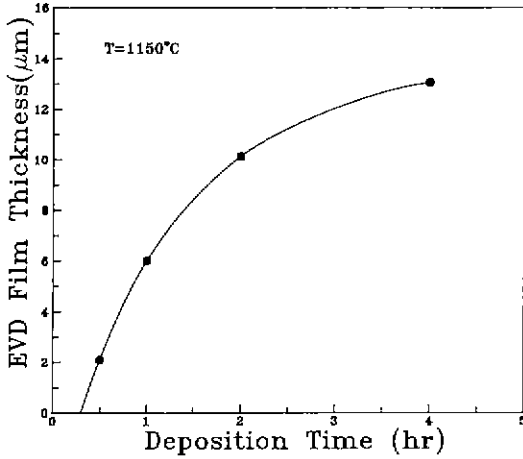


Fig. 4. Variation of EVD film thickness with the deposition time at 1150°C.

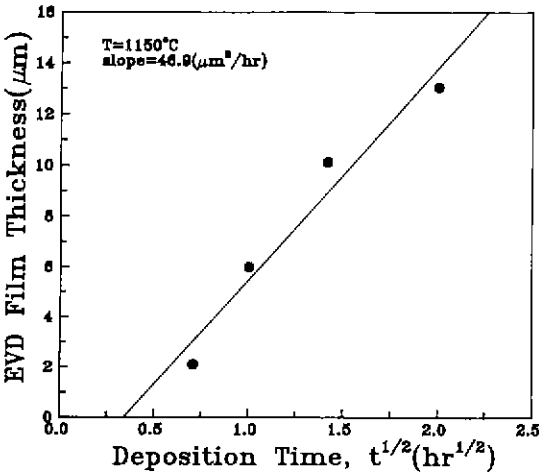


Fig. 5. Relationship between EVD film thickness and root of deposition time at 1150°C.

대략 본 실험조건에서의 기공폐쇄시간(pore closure time)에 해당하는 값이라 생각된다. Lin 등<sup>12)</sup>은 EVD의 초기단계에 대해서 실험과 이론적 모델해석을 통해서 기공폐쇄시간이 EVD조건(기판의 조건 및 반응기체의 농도 등)에 따라 다르게 됨을 밝힌 바 있으며, 이들은 1000°C에서 기공폐쇄시간이 약 0.75 hr라고 주장하였다. 그러나 Fig. 4에서 기공폐쇄시간이 다소 짧게 나타나는 것은, 본 실험조건이 Lin 등이 사용한 조건에 비해 기판의 기공크기가 작고 증착온도가 더 높는데 원인이 있는 것으로 생각된다.

이상의 실험결과를 포물선속도법칙(parabolic rate law)

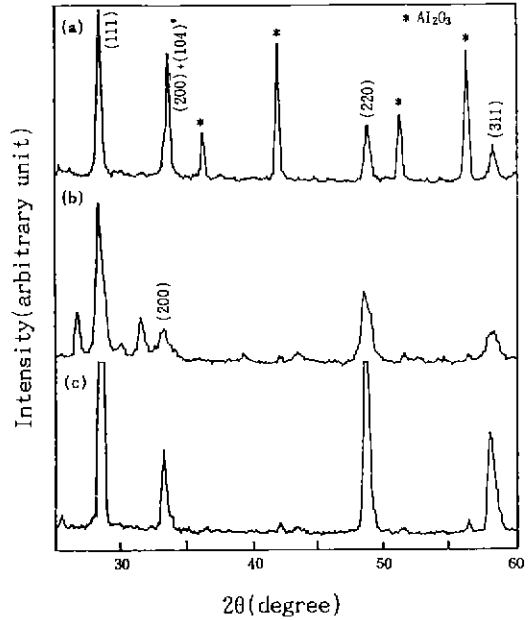


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the YSZ films deposited at 1150°C for (a) 30 min (b) 1 hr (c) 4 hr.

에 적용시켜 EVD 증착층의 두께와 증착시간( $\sqrt{t}$ )의 관계로서 Fig. 5에 다시 나타내었다. Fig. 5에서 증착층의 두께와 증착시간( $\sqrt{t}$ )은 근사적으로 직선적 관계를 잘 만족하고 있음을 알 수 있다. 이와같이 포물선속도법칙이 잘 만족되므로, EVD 증착층의 성장속도가 YSZ 내에서 물질전달과정에 의해 지배되는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Schoonman 등<sup>3)</sup>과 Pal 등<sup>7)</sup> 역시 Wagner<sup>13)</sup>의 산화물층 성장이론을 적용하여 이론 및 실험적으로 밝힌 바 있다. Fig. 5의 기울기로 부터 포물선속도정수(parabolic rate constant)를 구한 결과 약  $46.9 \mu\text{m}^2/\text{hr}$  ( $1.3 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{sec}$ )의 값을 얻을 수 있었으며, 이 값은, Pal 등<sup>7)</sup>이 1200°C에서 얻은  $3.7 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$ 와 Carolan 등<sup>8)</sup>이 1100°C에서 얻은  $1.3 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$ 와 비교할 때 상당히 작다. 이러한 차이가 나타나는 것은, Pal 등이나 Caloran 등은 산소원으로서 산소분압이 높은  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  혼합기체를 사용한 반면, 본 실험에서는 산소분압이 낮은  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 를 사용했기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.2. 결정구조 및 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 함량

기판온도 1150°C에서 증착시간에 따른 YSZ 증착층의 X선 회절패턴의 변화를 Fig. 6에 도시하였다. X선 회절 분석으로부터 증착된 물질은 입방정의 YSZ임을 확인할 수 있었다 또 증착초기에는 기판인 알루미늄 피크가

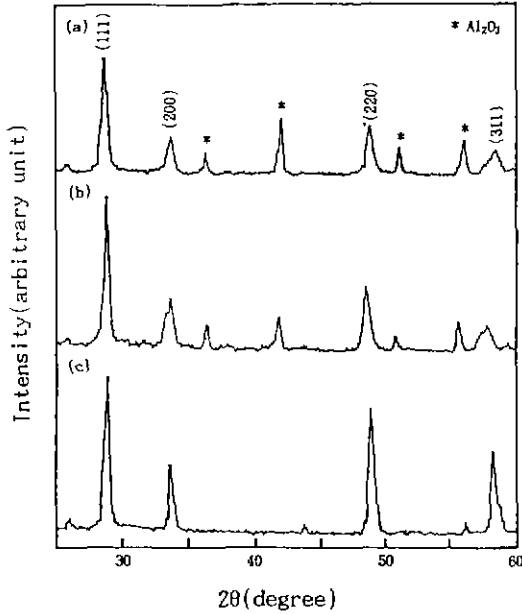


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the YSZ films deposited for 4 hr at the temperature of (a) 1000 °C (b) 1050°C (c) 1150°C.

나타나고 있으나 증착시간에 따라 YSZ의 피크의 강도가 크게 증가한 반면 알루미나 피크가 거의 소멸되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 4시간 동안 증착하였을 때 증착온도에 따른 YSZ의 X선 회절 패턴의 변화를 나타낸 것이다. 비교적 낮은 온도인 1000°C 및 1050°C 에서는 반응속도가 느리기 때문에 4시간 동안 증착했음에도 불구하고 YSZ 피크 뿐 아니라 기판인 알루미나의 피크가 함께 나타나고 있다 그러나 증착온도가 증가함에 따라 알루미나의 피크는 더 이상 보이지 않는다.

1200°C 및 1150°C 에서 2시간 동안 증착하여 얻은 시편의 단면조직 및 YSZ 증착층에 대한 EDS 선분석 결과를 Fig. 8 및 Fig. 9에 각각 나타내었다. 이 두 조직사진을 보면, 다공질 알루미나 기판의 표면(우)에 EVD에 의해서 생성된 치밀한 YSZ 증착층(좌)이 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 증착층에 대한 EDS분석결과, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 약 13.5 mol%인 것으로 나타났다. 또 조직사진에서는 명확하게 구분되지 않지만, EDS분석결과로 볼 때 다공질 기판 내부로 상당한 양의 YSZ가 존재하며, YSZ가 침투한 깊이는 약 20 μm 정도에 이르고 있다. 이러한 다공질 기판 내부에 존재하는 YSZ는 EVD과정의 제 1단계 즉, 기공쇄단체에서 생성된 것이며 표면에

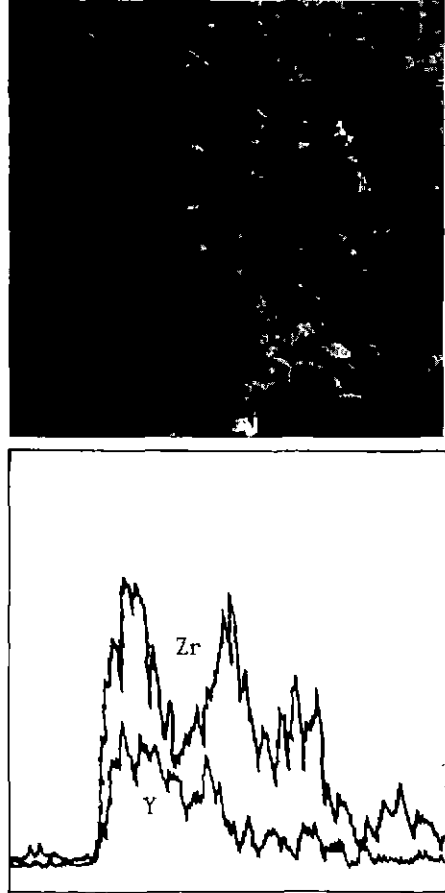


Fig. 8. Scanning electron micrograph of transverse section and concentration profiles of Y and Zr in the EVD film deposited for 2 hr at 1200°C.

존재하는 치밀한 YSZ층은 제 2단계인 확산에 의한 성장단계에서 생성된 것임을 알 수 있다.

1150°C 에서 2시간 동안 증착한 Fig. 9의 조직사진에서도 비교적 치밀한 YSZ 증착층을 관찰할 수 있으나, 앞의 Fig. 8과는 달리 기판내부로 침투한 YSZ층의 두께가 비교적 얇다. 이와 같은 차이는 EVD 증착시 다공성 알루미나 기판 양쪽의 압력차 때문인 것으로 생각된다. Fig. 9의 EDS분석결과에 의하면 증착층의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량이 약 10 mol%로 나타났다. Fig. 10은 본 실험에서 얻어진 YSZ 증착층내의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량을 증착온도와 시간별로 분석하여 본 것이다. Fig. 10의 결과중 일부는 그림에 표시된 바와 같이 X선 회절 패턴에서 구한 YSZ의 격자정수 값을 Ingel과 Lewis식<sup>10)</sup>에 적용하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량으로 환산한 값이며, 일부는 EDS 분석 결과로부터 구한 것이다. Fig.

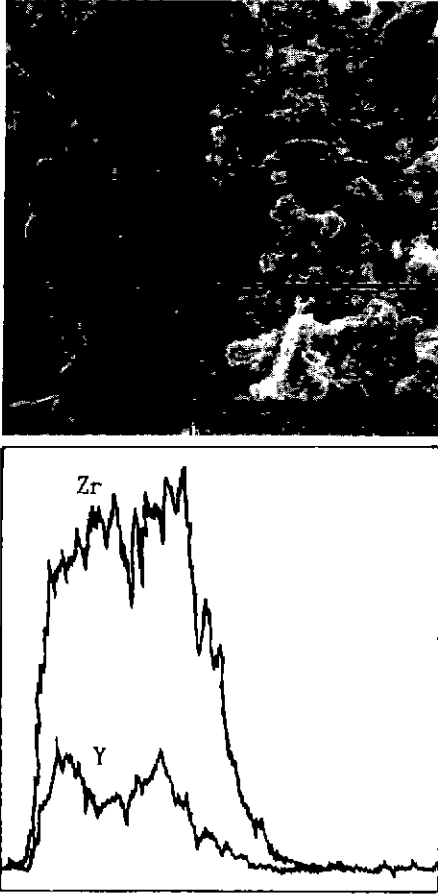


Fig. 9. Scanning electron micrograph of transverse section and concentration profiles of Y and Zr in the EVD film deposited for 2 hr at 1150°C.

10을 보면 격자정수로부터 구한 결과와 EDS 분석을 통하여 얻은 결과가 잘 일치하고 있으며, 전 온도범위에 걸쳐  $Y_2O_3$ 의 평균조성은 고체전해질로 적합한 약 10 mol% 정도임을 알 수 있다.

### 3.3. 조직변화

1150°C 및 1200°C 에서 증착시간에 따른 YSZ 증착층 단면(a) 및 표면조직(b)의 변화를 Fig. 11 및 Fig. 12에 각각 나타내었다. 먼저 단면조직인 (a)를 보면 증착시간이 경과함에 따라 YSZ 증착층의 두께는 점차 성장하여, 2시간 이상의 증착에 의해 10 μm 이상의 매우 치밀한 증착층이 얻어짐을 알 수 있다. 앞의 EVD에 의한 YSZ의 증착속도의 결과에서 언급하였듯이 본 실험에서의 기공 폐쇄시간은 약 20분이다. 따라서 30분 동안 증착시킨

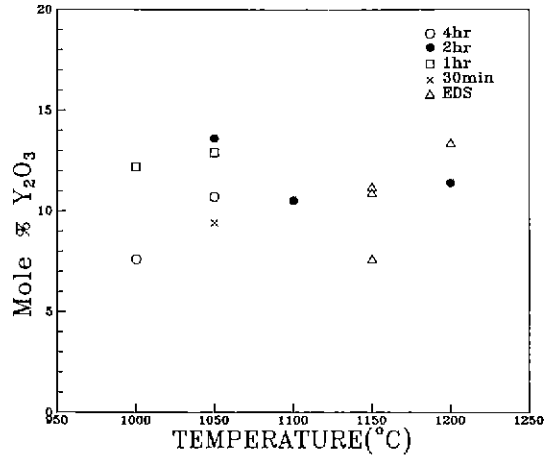


Fig. 10.  $Y_2O_3$  content in the electrochemically deposited YSZ films at the different deposition temperature and deposition times.

시편에서는 매우 얇은 YSZ층이 존재하기 때문에 조직 사진만으로는 증착층의 확인이 어렵다. 그러나 X-ray 회절실험의 결과, 상당량의 YSZ가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 또 증착시간이 증가하여 표면의 YSZ 피막층이 두껍게 성장해 감에 따라 피막층은 기판표면의 수직방향으로 잘 발달된 columnar 구조를 나타내게 된다.

Fig. 11의 (b)는 (a)와 동일한 시편에 대해서 시간에 따른 증착층의 표면상태의 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 30분동안 증착시킨 시편의 경우, 다공질 기판의 기공내부가 EVD 생성물인 YSZ로 채워져 있으며, 일부 표면에서는 YSZ 증착층이 어느 정도 성장하여 다공질인 표면층을 배우고 있다. 증착시간이 더욱 증가된 기판의 표면조직은 증착시간에 따라 다양한 표면상태를 보이고 있다. 증착시간이 1시간인 경우에는 무질서한 침상조직이 나타났으며, 2시간동안 증착시킨 시편표면은 전형적인 cauliflower조직을 보여주고 있다. Caloran 등<sup>14)</sup>에 의하면, EVD온도가 높아지면 증착층을 통한 전기화학적 이송 과정이 활발해져서 증착속도가 빨라지므로 일정한 증착층의 두께까지는 cauliflower구조가 나타난다고 하였다. 그러나 증착층이 점점 성장하게 되면 증착층의 두께에 따른 확산 경로의 차이에 의해 증착층의 두께가 평균화되어 평탄한 표면을 유지하게 된다 본 실험의 결과에서도 증착시간이 4시간인 경우 상당히 평탄한 표면상태를 보여주고 있다.

Fig. 12는 증착시간을 1시간으로 고정하고 온도변화에

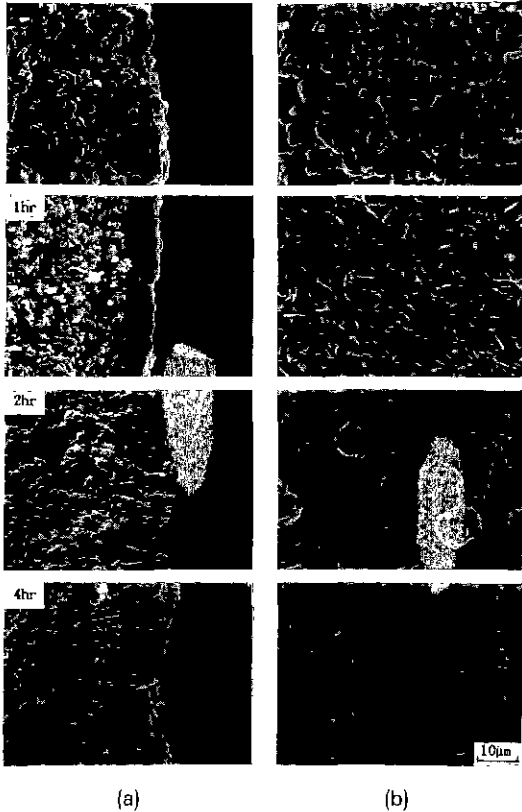


Fig. 11. Scanning electron micrographs of transverse fracture surface (a) and surface morphology (b) of the deposited layer at 1150°C for various time.

다른 EVD 증착층의 단면과 표면조직을 SEM으로 관찰한 것이다. 먼저 단면조직(a)를 보면, 1050°C 인 경우 다공질 기판의 기공내부로 EVD 생성물이 침투하여 기공을 완전히 메우고 있는 모습을 보여주고 있다. X-ray 회절 시험의 결과 기공내부에 퇴적한 이 생성물이 입방정의 YSZ임을 확인할 수 있었다. 또 증착온도가 높아질수록 증착층의 두께가 크게 증가하며, 1200°C 에서는 기판표면과 수직방향으로 성장한 치밀한 columnar 조직이 잘 발달되어 있다. 표면조직(b)를 보면, 1050°C 에서는 기공 폐쇄가 끝난 후 증착층의 성장이 거의 일어나지 않았기 때문에 다공질 기판의 표면상태를 그대로 유지하고 있으며 휘스커 모양의 결정들이 방사상으로 균일하게 자라고 있는 것이 전체 시편 표면을 통하여 관찰되었다 이와 같이 휘스커 모양의 결정들이 나타나는 이유는 반응온도가 낮기 때문에 EVD층을 통한 격자확산보다는 표면확산속도가 상대적으로 커지기 때문으로 생각되며,

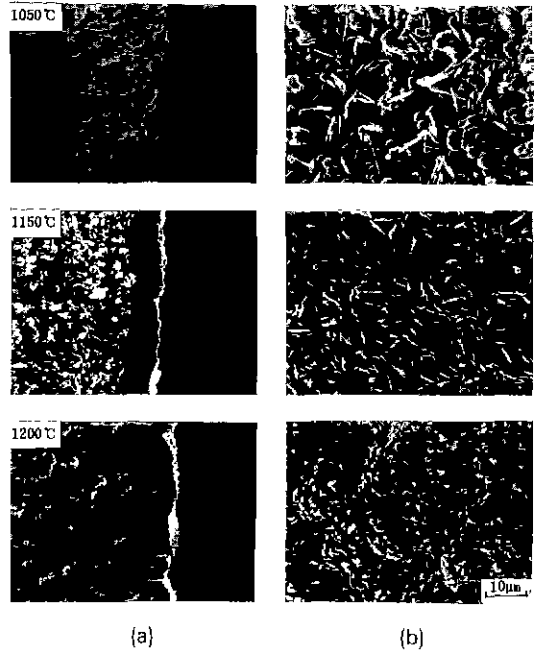


Fig. 12. Scanning electron micrographs of transverse fracture surface (a) and surface morphology (b) of the deposited layer at the different temperature for 1 hr.

Dekker<sup>15)</sup>나 Caloran 등<sup>16)</sup>도 이러한 표면형상의 천이온도가 1000°C ~ 1100°C 사이에 존재하고 있음을 보인 바 있다. 증착온도가 1150°C 인 시편에서는 앞에서 언급한 바와 같이 기공폐쇄가 끝나고 cauliflower 구조로 천이되기 전의 단계로 보이는 침상의 결정들이 무질서하게 발달되어 있는 것을 관찰할 수 있으며, 1200°C 에서는 어느 정도 평활화된 cauliflower 조직을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 EVD(electrochemical vapor deposition) 법을 이용하여 다공질 알루미늄 기판상에 고체전해질인 YSZ(yttria stabilized zirconia) 박막을 제조하였다. 여러 가지 증착조건에 대해 YSZ 증착층의 생성과정과 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EVD반응은 기공폐쇄단계와 산화물층성장단계로 구성됨을 확인 할 수 있었으며, EVD법으로 제조된 YSZ 피막층은 매우 치밀하여 고체전해질로 적합하다고 판단되었다.
2. EVD에 의한 YSZ 피막층의 성장속도는 포물선속

도법칙을 만족하였으며, 1150°C 에서 속도정수 값은 46.9  $\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 이었다.

3.  $\text{ZrCl}_4$ 와  $\text{YCl}_3$ 의 입력비율을 4:1로 하였을 때 증착층내의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  평균조성은 증착온도와 시간에 관계없이 약 10 mol%로 나타났다.

4. YSZ 증착층은 기판의 표면에 대해 columnar 구조로 성장하였으며, 성장의 초기에는 표면조직이 cauliflower 구조를 보이다가 증착시간이 증가함에 따라 평활한 표면으로 변화하였다.

## 후 기

본 연구는 상공자원부의 '92 대체에너지 연구사업비의 지원(92I301-305FPI)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. J. Weissbart and R. Ruka, "A Solid Electrolyte Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **109**(8), 723-726 (1962).
2. W. Feduska and A.O. Isenberg, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cell-Technical Status," *J. Power Sources*, **10**, 89-102 (1983).
3. J. Schoonman, J.P. Dekker and J.W. Broers, "Electrochemical Vapor Deposition of Stabilized Zirconia and Interconnection Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **46**, 299-308 (1991).
4. J.H. Enloe and G.P. Wirtz, "Characterization of Vapor Deposited Tin-Doped Indium Oxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, **133**(8), 1583-1587 (1984).
5. G.P. Wirtz and H.P. Takjar, "Oxygen Diffusion in Vapor-Deposited Indium Oxide Films," *J. Am. Ceram Soc.*, **64**(12), 748-752 (1981).
6. M.F. Carolan and J.N. Michaels, "Chemical Vapor Deposition of Yttria Stabilized Zirconia on Porous Supports," *Solid State Ionics*, **25**, 207-216 (1987).
7. U.B. Pal and S.C. Singhal, "Electrochemical Vapor Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Films," in *Proceeding of the 1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, edited by S.C. Singhal, pp.41-56, The Electrochem. Soc Inc., Pennington, N.J., 1989.
8. N.J. Kiwiet and J. Schoonman, "Electrochemical Vapor Deposition: Theory and Experiment," *IECEC* **3**, (1990)
9. M.F. Carolan and J.N. Michaels, "Growth rates and Mechanism of Electrochemical Vapor Deposited Yttria Stabilized Zirconia Films," *Solid State Ionics*, **37**, 189-195 (1990).
10. R.P. Ingel and D. Lewis "Lattice Parameters and Density for  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized  $\text{ZrO}_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (4), 325-332 (1986).
11. U.B. Pal and S.C. Singhal, "Growth of Perovskite Films by Electrochemical Vapor Deposition," *High Temp. Sci.*, **27**, 251-264 (1990).
12. Y.S. Lin, L.G.J. de Haart, K.J. de Vries and A.J. Burggraaf, "A Kinetic Study of the Electrochemical Vapor Deposition of Solid Oxide Electrolyte Films on Porous Substrates," *J. Electrochem Soc.*, **137**(12), 3960-3966 (1990).
13. K. Hauffe, "Oxidation of Metals," pp.1-7, Plenum Press, N.Y., 1965.
14. M.F. Carolan and J.N. Michaels, "Morphology of Electrochemical Vapor Deposited Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films," *Solid State Ionics*, **37**, 197-202 (1990).
15. J.P. Dekker, N.J. Kiwiet and J. Schoonman, "Electrochemical Vapor Deposition of SOFC Components," in *Proceeding of the 1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, edited by S.C. Singhal, pp.57-66, The Electrochemical Society Inc, Pennington, N.J., 1989.