

YSZ 박막의 성장속도와 특성에 미치는 전기화학증착 조건의 영향(I)

박동원 · 전치훈 · 강대갑* · 최병진 · 김대룡

경북대학교 공과대학 금속공학과

*한국원자력연구소 핵연료개발그룹

(1995년 9월 27일 접수)

Influences of Electrochemical Vapor Deposit Conditions on Growth Rate and Characteristics of YSZ Thin Films (I)

D. W. Park, C. H. Jeon, D. K. Kang*, B. J. Choi and D. R. Kim

Dept. of Metallurgical Eng., Kyungpook Nat. Univ.

*Nuclear Fuel Development Group, Korea Atomic Energy Research Institute

(Received September 27, 1995)

요 약

기판두께와 기공율을 달리하여 제작한 알루미늄 기판상에 전기화학증착(EVD)법을 이용하여 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 박막을 제조하였다. EVD층의 성장속도는 기판의 두께와 기공율이 증가할 수록 감소하였으며, 포물선속도법칙을 만족하였다. 포물선 속도정수로부터 구한 활성화에너지는 69.9 kcal/mol이었다. 증착시간의 변화에 따라 단사정상의 생성 및 소멸이 있었고, 증착온도가 감소할 수록 기판내부까지 YSZ 증착층이 깊이 침투하였다. YSZ 박막의 전기전도도는, 단결정 YSZ의 값과 유사하게 1000°C에서 0.09 S/cm로 나타났다.

ABSTRACT

Yttria stabilized zirconia (YSZ) thin films were prepared by the electrochemical vapor deposition (EVD) method on the porous Al_2O_3 substrates, which were fabricated by different substrate thickness and porosity. Film growth rates decreased with increase on the substrate thickness and porosity, and obeyed a parabolic rate law. Activation energy calculated from the parabolic rate constants was 69.9 kcal/mol. With increase on the deposition time, monoclinic phase was appeared and then disappeared. YSZ penetrated deeply into substrates when the EVD temperature decreased. Electrical conductivity of the films was 0.09 S/cm at 1000°C, similar to the value of YSZ single crystal.

Key words: EVD, YSZ, Parabolic rate law, Electrical conductivity

1. 서 론

각종 센서나 연료전지의 고체 전해질로 이용되는 산소 이온 전도성 재료들은 실제 응용시 빠른 응답속도와 낮은 내부저항을 얻기 위해 기밀성이 우수한 박막으로 제조하는 것이 유리하다¹⁾. 이러한 박막형 이온전도성 세라믹스를 제조하는 방법에는 여러가지가 제안되고 있는데 그 중에서 전기화학증착(EVD: electrochemical vapor deposition)법은 1977년 미국 Westing House사의 Isenberg²⁾에 의해 개발된 것으로서, 기존의 화학증착법(CVD: chemical vapor deposition)의 원리와 증착재료의 높은 산소이온전도성을 이용하는 새로운 박막제조법

이다³⁾. EVD에 의해 생성되는 증착층의 성장속도는 증착조건에 따라 수 $\mu\text{m/hr}$ 로 비교적 빠르며, 증착막 역시 매우 높은 기밀성을 가진다⁴⁾. 또, 반응기계의 입력비율을 적절하게 변화시키므로서 증착층의 조성도 목적에 따라 다양하게 조절할 수 있다⁵⁾.

최근, Lin과 Burggraaf⁶⁾는 다공질 기판에 YSZ를 전기화학적으로 증착시킬 때 기판의 두께와 기공크기에 따른 증착층의 성장속도에 관한 연구에서 EVD의 초기 단계인 기공채워과정에 대해 이론적 모델을 제시하였다. 또 Carolan과 Michaels^{4,7)}는 EVD에 의한 YSZ 막의 제조시 EVD 조건에 따른 증착층의 성장속도와 표면조직 변화에 대해 체계적인 연구를 하였으며, 실험결과와 이

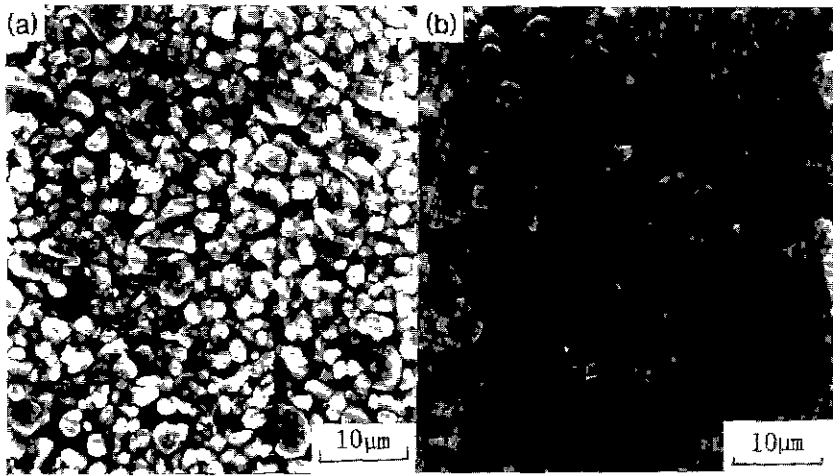


Fig. 1. SEM of Al_2O_3 substrates. (a) porosity 37%. (b) porosity 64%

론적인 해석을 통하여 EVD mechanism을 규명하고자 하였다. 그러나 다원계 산화물을 EVD 법으로 증착시킨 경우 실험변수가 많고 EVD 조건의 조절이 까다로우며, 반응장치가 복잡한 등 실험상의 어려움 때문에 문헌상에 소개된 실험적 data는 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 EVD 법을 이용하여 고온전도 성재료로 최근 널리 연구되고 있는 이트리아 안정화지르코니아(YSZ : yttria stabilized zirconia) 막막을 제조하였으며 이에 다공성기판의 두께와 기공도, 반응온도 및 시간이 EVD 반응의 증착속도와 결정구조, 미세조직 및 전기전도도 등에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 다공성 기판 제조

본 실험에서는 $4\mu m$ 의 평균입도를 갖는 일본 Sumitomo사의 AM-21을 EVD용 기판의 원료분말로 사용하였다. 이 분말에 PVB(polyvinylbutyral)와 PEG(polyethylene glycol)4000 및 TCE(trichloroethylene)등을 적당량 첨가하여 20시간동안 볼밀로써 혼합한 후 $3300\sim 3400\text{Ns/m}^2$ 정도의 점도를 가지는 slurry를 얻었으며, 이를 doctor blade법에 의해 green sheet 상태로 만들었다. 이것을 적당한 모양으로 성형한 후 $600^\circ C$ 에서 10분간 유지하여 결합제를 제거하고 $1300^\circ C$ 에서 1시간 동안 소결하여 최종적으로 $25\text{mm}\phi$ 의 원판형 다공질 기판을 제작하였다. 이렇게 제작된 다공성기판의 기공율을 liquid immersion법¹⁾으로 측정한 결과 결합제의 양을 달

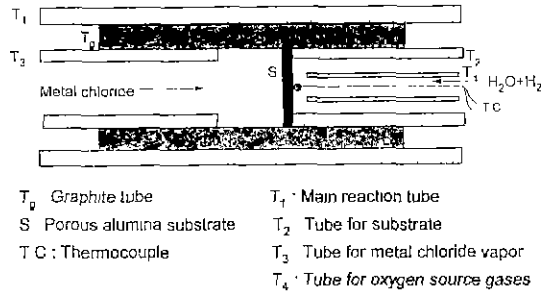


Fig. 2. Schematic diagram of EVD reaction zone.

리하여 제조하였을 때 각각 37%와 64%였다. 최종적으로 얻어진 기판의 표면상태와 특성은 Fig. 1과 같다.

2.2. 실험

본 실험에서 사용한 YSZ 증착용 EVD 반응장치는 반응기체공급부와 반응부, 그리고 진공배기부로 나누어져 있다. 이미 실험장치와 실험조건에 대해서는 앞서의 논문²⁾에서 소개한 바 있으며 반응기체공급부의 진공배기부는 일반적인 LPCVD 장치와 흡사하므로 Fig. 2에서는 EVD 장치의 반응부에 관해서만 나타내었다.

다공성 알루미늄 기판을 세라믹 접착재 Aron ceramic D-5(Toagosei Chemical Ind.)로 기판지지용 반응관(T_2)에 접착시키고, 이를 실온에서 24시간 건조한 후 다시 $150^\circ C$ 에서 4시간 유지하였다. 이때 기판과 반응관의 접착부위에 균열이 생기거나 박리가 일어나지 않도록 세심하게 주의를 하였다. 주반응관(T_1) 내에 기판지지용

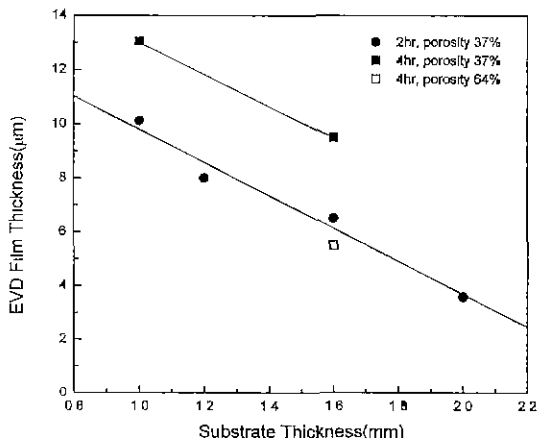


Fig. 3. Relationship between the EVD film thickness and substrate thickness at 1150°C.

반응관(T_2)과 금속염화물 증기공급관(T_3)을 일정한 거리로 유지한 후 흑연관(T_1)으로써 이음새를 연결하였다. 또 기판지지용 반응관 내부에는 수증기 공급관(T_4)을 설치하여 $H_2O + H_2$ 가 기판부근까지 안정적으로 공급되도록 하였으며 그 내부에 일전대(T.C)를 삽입하였다. 일정시간 동안의 EVD 반응이 끝나면 반응로의 온도를 실온까지 서냉하여 기판지지용 반응관을 분리하였다.

2.3. 조직관찰 및 분석

본 실험에서 얻어진 YSZ 박막 증착층의 두께와 단면 및 표면조직은, 주사전자현미경(Hitachi S-2500)을 사용하여 실험온도와 실험시간별로 비교, 관찰하였다. 또 YSZ의 결정구조를 확인하기 위하여 X-ray 회절시험기(Philips, X-perts)와 Raman 분광분석기(Innova 90-5)를 사용하였으며, 전기전도도는 van der Pauw⁹⁾에 의한 4 probe method로 600°C에서 1000°C까지 승온하며 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. YSZ의 증착속도

대부분의 EVD 실험은 고온 및 저압에서 이루어지며 또 다공성 기판의 양단에서 공급되는 각 반응물들의 제어가 어려우므로 다양한 실험조건에서 측정된 증착속도에 관한 data가 많지 않다. 본 연구에서는 압력과 반응기체의 임력비율을 일정하게 유지한 후 다공성기판의 상태에 따른 증착속도를 측정하였다. 일반적인 EVD 실험에서는 염화물 증기공급부쪽에 EVD 층이 생성되는데

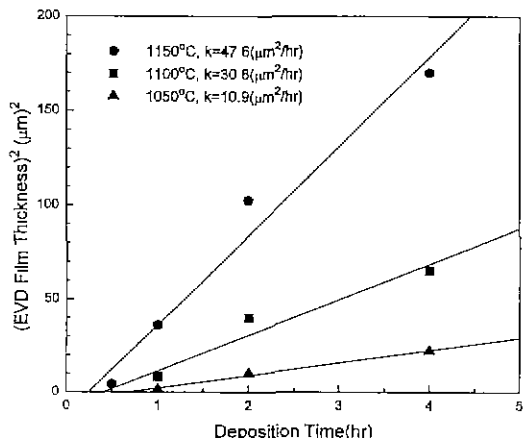


Fig. 4. Relationship between square of the EVD film thickness and deposition time at 1050°C, 1100°C and 1150°C.

그 이유는 금속염화물 증기의 확산속도보다 산소원의 확산속도가 더 크기 때문인 것으로 알려져 있다¹⁾. 따라서 EVD 기판의 두께가 증가하면 기공을 통한 산소원의 확산 저항이 커져서 증착속도는 감소할 것으로 예상된다. Fig. 3은 기공율을 달리한 두 종류의 기판에 대해 기판의 두께가 EVD 증착속도에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

기공율(porosity) 37%인 기판의 경우, 기판의 두께가 증가함에 따라 EVD 층의 두께가 직선적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또, 기판두께가 동일한 경우에는 기공율이 클 수록 더 낮은 증착속도를 보이고 있다. 그 이유는 Fig. 1의 SEM 사진에서 관찰한 바와 같이 기공율 64%인 경우에는 크기가 매우 다양한 기공이 분포하고 있어서 균일한 기공들이 분포되어 있는 기공율 37% 기판에 비해 EVD 반응층의 첫번째 단계인 기공폐쇄에 걸리는 시간이 길어지기 때문인 것으로 생각된다. 앞의 실험결과에서 기공율 37%의 기판이 1mm의 두께를 가질 때 증착속도가 가장 크게 나타났다. 따라서 증착온도와 증착시간에 대한 이후의 모든 실험에서는 기공율 37%, 두께 1mm인 기판을 사용하였다.

Fig. 4는 1050~1150°C의 범위의 각 온도에서 EVD 박막두께의 제곱값과 시간과의 관계를 보여주고 있다.

모든 온도에서 피막두께의 제곱값과 시간의 관계는 직선의 관계를 만족하고 있어서 EVD 피막층의 성장속도는 포물선 속도법칙을 만족하고 있음을 알 수 있다. 이 기울기로부터 포물선속도정수(parabolic rate constant)를 구하면 1050°C, 1100°C, 1150°C에서 각각 6.7 μm²/hr,

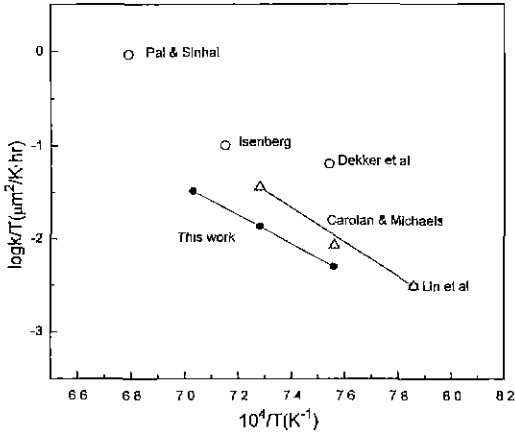


Fig. 5. Temperature dependence of the parabolic rate constant

19.1 μm²/hr, 46.9 μm²/hr의 값이 얻어진다. 이 값은, Carolan 등⁵⁾이 1000~1100°C에서 구한 4.0~5.0×10³ μm²/sec와 비교할 때 약간 적은 값으로서 이러한 차이가 나타나는 것은 Carolan 등⁵⁾이 산소분압이 높은 O₂+H₂O 혼합 기체를 산소원으로 사용 한 반면에, 본 실험에서는 산소분압이 낮은 H₂+H₂O를 사용했기 때문인 것으로 생각된다. 포물선 속도식이 적용되는 산화물내 물질전달에 관한 Wagner 이론에 의하면 속도정수는 다음 식으로 나타낼 수 있다⁶⁾.

$$k = \frac{RT}{2|Z|F^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \frac{(\sigma_i + \sigma_o)\sigma_e}{(\sigma_e + \sigma_i + \sigma_o)} d \ln P_{O_2} \quad (1)$$

여기서 R은 기체상수, T는 온도, Z는 산소의 이온가, F는 패라데이 정수(23060 cal/V·mol), σ_i, σ_o, σ_e는 각각 양이온, 음이온 및 전자(정공)의 전도도, P'_{O₂}와 P''_{O₂}는 각각 MCl₄/MO₂와 MO₂/H₂O 계면의 산소분압을 나타낸다. YSZ의 경우는 1 atm과 10⁻²⁰ atm 사이에서 σ_i와 σ_e가 σ_o에 비해 무시할 수 있을 정도로 작으므로 (1)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k = \frac{RT}{2|Z|F^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \sigma_e d \ln P_{O_2} \quad (2)$$

EVD 층의 성장과정이 박막을 통한 산소이온 및 전자의 전기화학적 이송(electrochemical transport)에 의해서 지배되고, 각 계면에서 산소분압이 일정하다고 가정한다면 (2)식은 다음과 같이 표시할 수 있다⁶⁾.

$$k = AT \exp(-Q_e/RT) \quad (3)$$

여기서 k는 포물선속도정수, T는 절대온도, A는 온도

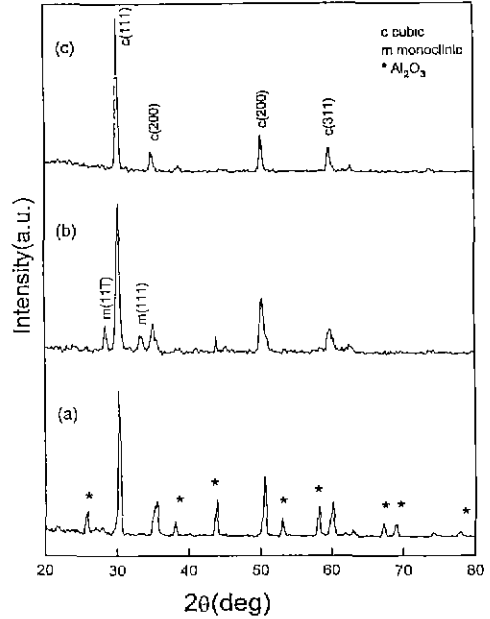


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the YSZ films deposited at 1150°C for (a) 30 min, (b) 1 hr, (c) 4 hr.

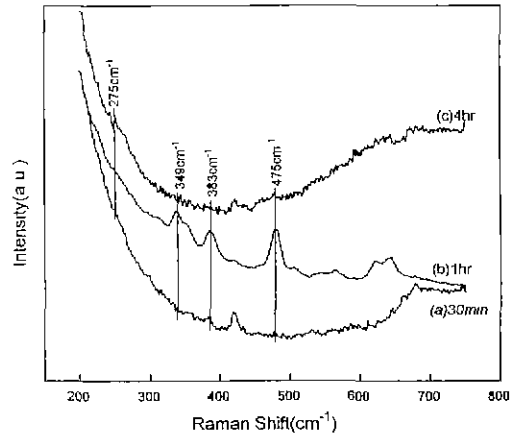


Fig. 7. Raman spectra of the YSZ films deposited at 1150°C for (a) 30 min, (b) 1 hr, (c) 4 hr.

에 무관한 상수를 나타낸다. 따라서 log(k/T)와 1/T의 관계로 부터 EVD 과정에 대한 활성화에너지를 구할 수 있다.

Fig.5에 본 실험에서 구한 포물선 속도정수의 온도의존성을 다른 연구자들의 결과와 비교하여 나타내었다.

Fig.5를 보면, log(k/T)와 1/T의 관계가 직선적으로 표현됨을 알 수 있다 또, 본 실험의 결과와 Carolan 등⁵⁾

의 결과를 비교해 보면, 본 실험에서 구한 활성화 에너지 값은 69.9 kcal/mol로서, Carolan 등이 1000~1100°C 범위에서 실험적으로 구한 89.9 kcal/mol보다 약간 작은 값을 나타내고 있다. 이러한 차이가 생기는 이유는 각 실험의 온도범위나 산소원의 종류, 기판조건등이 조금씩 다르기 때문인 것으로 생각된다.

3.2. 증착층의 결정구조와 성장특성

이트리아안정화 지르코니아의 미세결정구조는 전해질 자체의 특성에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 EVD 조건에 따른 박막층의 결정구조를 조사하였다. Fig. 6에는 증착 온도를 1150°C로 일정하게 유지했을 때 시간에 따른 YSZ 증착층의 X선 회절패턴의 변화를 나타내었다.

증착층의 성장초기단계인 30분(a)에서는 입방정 YSZ의 피크 이외에 기판인 알루미늄의 피크가 크게 나타나 있는데, 이것은 생성된 피막층이 매우 얇기 때문이다. 그러나 1시간 후인 (b)에서는 알루미늄의 피크는 거의 사라지고 단사정 지르코니아의 특성 피크가 저각도측에서 약하게 나타나며, 4시간 후인 (c)에서는 단사정 피-

크가 모두 사라지고 입방정 지르코니아의 특성 피크만이 나타나고 있다. 이러한 증착층내의 혼합상을 더욱 정밀하게 분석하기 위해 Raman spectroscopy로서 결정구조를 확인하여 Fig. 7에 나타내었다.

30분 증착시킨 (a)에서는 증착두께가 얇아 알루미늄 피크가 주로 나타나지만 1시간 증착시킨 (b)에서는 349 cm⁻¹, 383 cm⁻¹, 475 cm⁻¹ 등에서 단사정의 특성 피크가 나타났다. 그러나 4시간동안 증착시킨 (c)에서는 전체적으로 입방정의 특성을 나타내고 있으며 275 cm⁻¹ 부근에 약한 정방정상의 특성 피크가 관찰되었다. 증착시간에 따라 YSZ 박막의 결정구조가 변화하는 현상에 대해서는 아직까지 보고된 바가 없으며 이트리아안정화 지르코니아의 미세구조는 전기전도도에 큰 영향을 미치므로 좀 더 깊은 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

Fig. 8은 1150°C에서 2시간동안 증착시킨 EVD 층의 단면에 대한 SEM 조직과 Zr, Y, Al의 EDS 분석결과를 나타낸 것이다.

먼저 단면조직을 나타내고 있는 SEM 사진을 보면, 다공성기판위에 10 μm 정도의 치밀한 EVD 층이 성장해

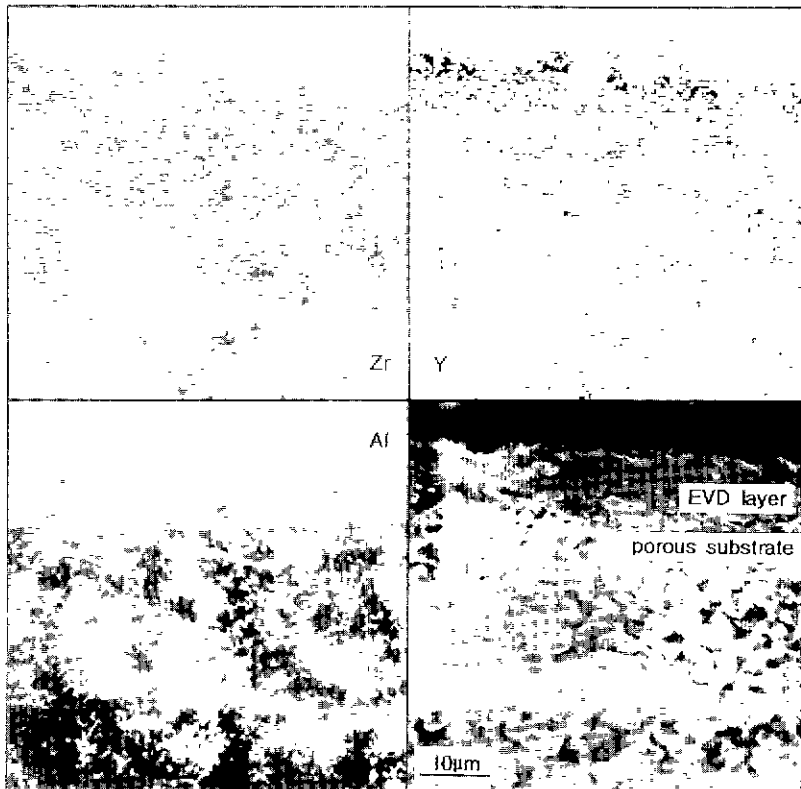


Fig. 8. Scanning electron micrograph and EDS maps of Zr, Y, Al for 1150°C, 2 hr.

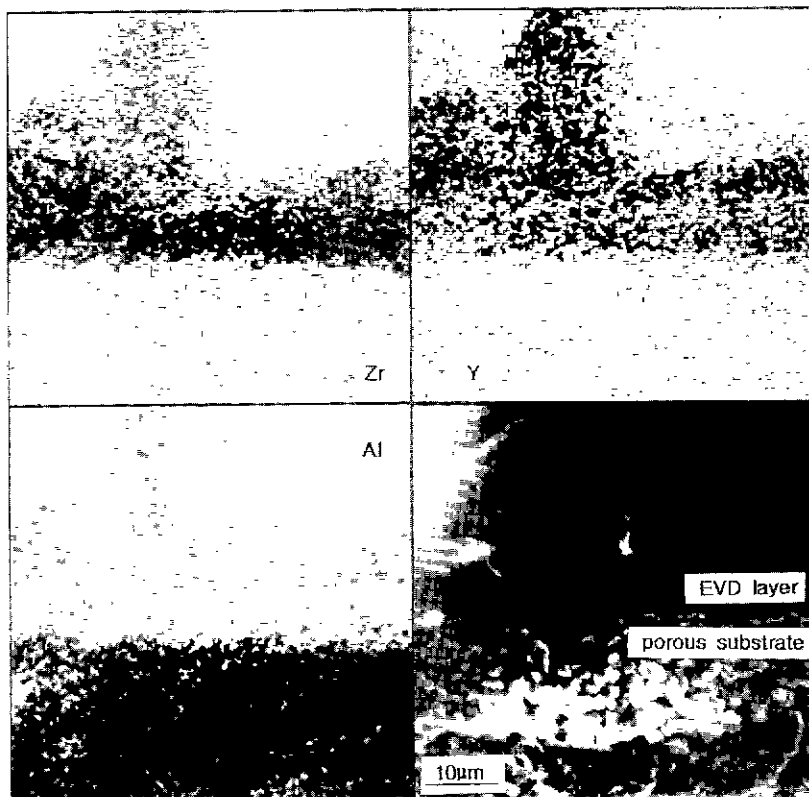


Fig. 9. Scanning electron micrograph and EDS maps of Zr, Y, Al for 1200°C, 2 hr.

있으며, 기판과 증착층의 경계부분을 중심으로 증착층 뿐만이 아니라 기판의 표면으로부터 약 30 µm 정도의 깊이까지 Zr과 Y가 존재하고 있음을 알 수 있다. 이것은 기판의 기공 내부에 상당량의 YSZ가 증착되었음을 뜻한다. 이와 같이 증착층 이외에 다공성기판 내부로 전해질층이 침투하게 되면 전해질층 자체의 흡저항이 증가하는 결과를 가져오므로 증착대의 폭(width of deposition zone)은 작을 수록 좋다¹³⁾. 한편 Fig. 9는 1200°C에서 2시간동안 증착시킨 경우로서, 이 때에는 Zr과 Y가 알루미늄기판 내부로 거의 침투하지 않았음을 알 수 있다.

Carolan 등⁴⁾은 평균기공반경이 30 µm인 단층기판과 각각 1 µm와 3 µm의 평균기공반경을 갖는 다공성 지지층위에 미세한 분말층을 입힌 복합층 기판을 사용하였을 때 증착조건에 상관없이 기판기공 크기의 2~3배 정도 되는 깊이까지 증착물이 침투한다고 보고하였으며 Lin 등⁶⁾도 0.2 µm의 기공크기를 갖는 기판을 사용하여 비슷한 결과를 얻었다고 보고하였다. 그들의 결과와 본 실험의 결과를 비교해 보면 큰 차이를 나타내고 있는데

이것은 EVD 반응에 의한 증착대의 폭이 단순히 기판의 조건에 따라서 결정되는 것이 아니라는 것을 나타낸다. 최근 Lin 등⁶⁾은 다공성기판을 사용하는 EVD 반응에서는 각 반응물의 농도와 기판의 pore dimension 그리고 증착온도등에 따라서 증착특성이 변화할 수 있다고 보고한 바 있으며 각 조건들의 조합에 의해 증착층의 형태가 다양하게 바뀐다고 주장하였다. Lin 등⁶⁾에 의하면 0.08 µm의 평균기공크기를 갖는 기판을 사용하였을 때 800°C에서 5 µm, 850°C에서 10 µm, 950°C와 1000°C에서 각각 10 µm, 15 µm 등으로 온도증가에 따라 증착대의 폭이 다소 증가하는 경향을 나타낸다고 보고하였다. 이것은, 본 실험의 경우 온도증가에 따라 증착대의 폭이 감소하는 것과는 반대의 현상으로서, 기공크기나 사용된 반응물의 농도등이 다르기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 10은, 1150°C에서 2시간동안 증착시켰을 때, 기판의 두께에 따른 EVD 증착층의 단면조직(a)의 표면조직(b)의 변화를 SEM으로 관찰한 것이다.

1 mm의 기판을 사용한 경우 10 µm 이상의 EVD 층이 알루미늄 기판의 염화물 증기층의 표면쪽에 성장해 있는

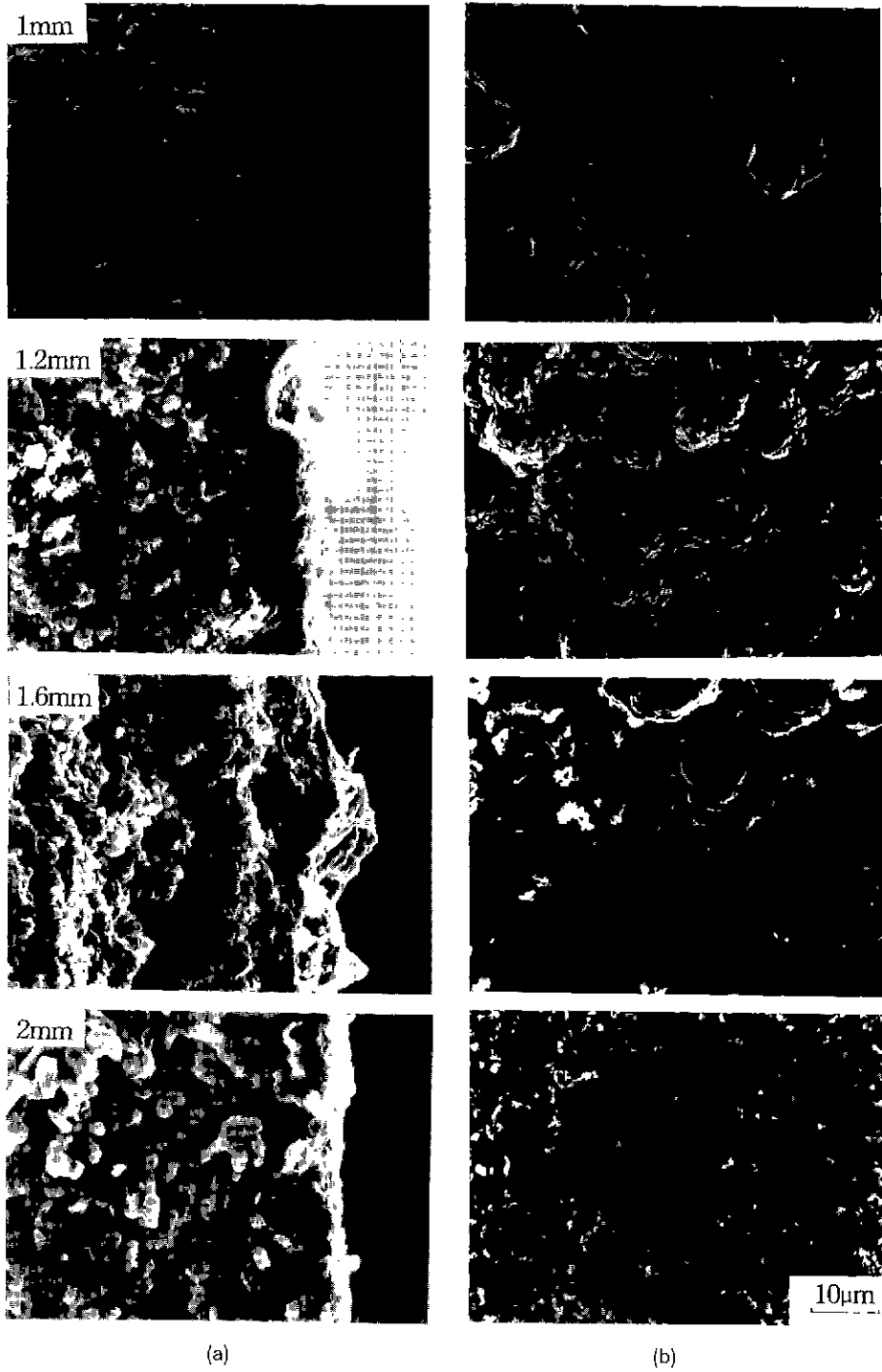


Fig. 10. Scanning electron micrographs of transverse fracture surface (a), and surface morphology (b), of the electrochemically vapor deposited layer for the different substrate thickness at 1150°C, 2 hr

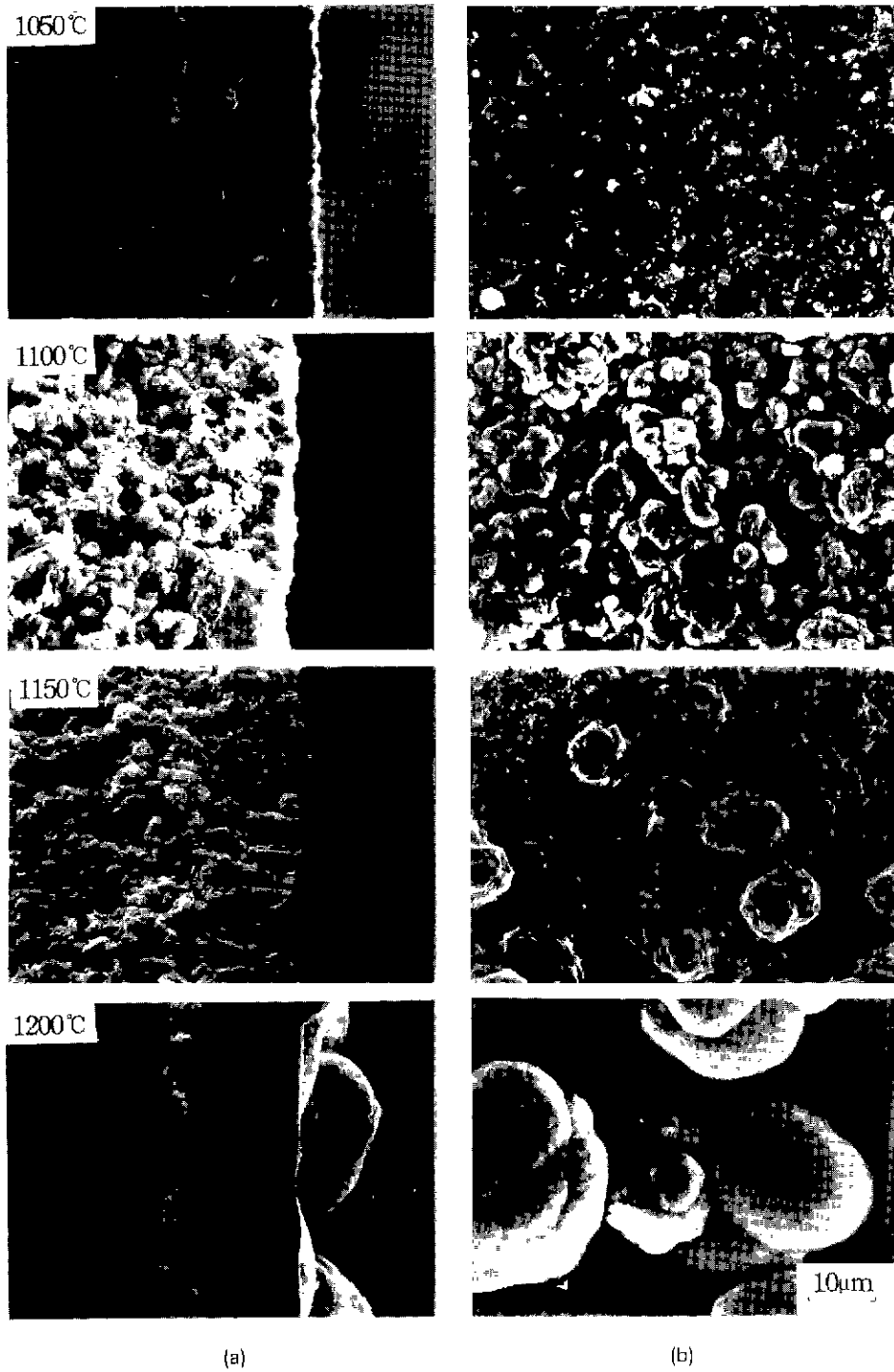


Fig. 11. Scanning electron micrographs of transverse fracture surface (a), and surface morphology (b), of the electrochemically vapor deposited layer for the different temperature, 2 hr.

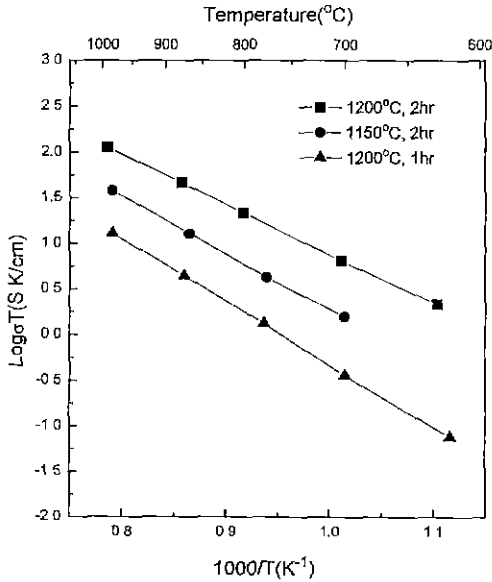


Fig. 12. Temperature dependences of electrical conductivities of the electrochemically deposited YSZ films for various EVD conditions.

것을 볼 수 있다. EVD 증착층 두께는 알루미늄기판의 두께가 증가함에 따라서 점차 감소하여 2 mm의 기판인 경우 약 3.6 μm 정도의 EVD 층을 나타내고 있다. 한편, 표면조직에 있어서 1 mm 두께의 기판을 사용한 경우에는 기밀질의 cauliflower 조직을 나타내고 있으며 기판 두께가 1.6 mm 정도까지도 표면조직의 별 다른 변화는 없다. 그러나 2 mm의 기판을 사용한 경우에는, 어느 정도 EVD 층이 성장해 있기는 하나 증착층이 얇아서 일부 알루미늄 기판의 표면형상이 그대로 나타나고 있다.

Fig. 11은 1050~1200°C에서 2시간동안 증착시켰을 때의 증착층의 단면(a)과 표면조직(b)을 온도별로 비교하여 나타낸 것이다.

먼저 단면조직을 나타낸 (a)를 보면, 1050°C의 경우에는 다공질 기판의 기공내부로 EVD 생성물이 침투하여 기공을 완전히 채우고 있는 모습을 보여주고 있다. 또 증착온도가 높아질 수록 증착층의 두께가 크게 증가하여 1200°C에서는 기판의 표면에 수직방향으로 잘 발달된 치밀한 columnar 조직이 나타나 있다. 또, 표면조직(b)은 온도 증가에 따라 완만한 형상으로 변해가는 것을 알 수 있다.

3.3. 증착층의 전기전도도

전도성박막의 경우 증착조건에 따라 전기전도도가 달

라질 수 있다. 더우기 EVD에 의해 제조된 YSZ 층은 증착조건에 따라 증착층의 두께, 조성, 단상점상의 존재, 증착층의 조직등이 약간씩 다르게 나타났기 때문에 몇 가지 서로 다른 조건하에서 증착된 YSZ 박막의 전기전도특성을 비교하여 보았다. 일반적으로 이온전도체의 전기전도도는 (4)식과 같은 온도의 함수로 표시된다¹¹⁾.

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

여기서 σ 는 전기전도도, σ_0 는 상수, Q 는 활성화에너지, R 은 기체정수 그리고 T 는 절대온도이다. Fig. 12는 온도와 시간을 달리하여 증착한 3가지 시편에 대해 전기전도도의 온도의존성을 $\log(\sigma \cdot T)$ 와 $1/T$ 의 관계로 나타낸 것이다.

600~1000°C의 측정온도 범위에서 직선적인 관계를 잘 만족하고 있으며, 1200°C에서 2시간동안 증착시킨 시편의 전기전도도가 가장 크게 나타났다. 가장 높은 전기전도도를 가지는 시편의 Y_2O_3 함량을 조사해 본 결과 약 9.7 mol%였으며, 1000°C에서 이 시편의 전도도값은 약 0.09 S/cm이었다. 10 mol%의 Y_2O_3 를 함유하는 단결정 YSZ의 1000°C에서의 전도도는 0.1 S/cm로 알려져 있는데¹⁰⁾ 이와 비교해 볼 때 본 실험에서 얻어진 YSZ 증착층의 전기전도 특성은 비교적 우수함을 알 수 있다. 그러나 1150°C에서 2시간 증착시킨 시편은 1200°C에서 2시간동안 증착시킨 시편에 비해 약간 낮은 전도도를 보이고 있다. 이것은 증착층내에 단상점상이 소량 존재하고 있기 때문이라 생각된다. 또, 1200°C에서 1시간동안 증착시킨 시편의 전기전도도는 같은 온도에서 2시간 증착시킨 시편에 비해 2-order 정도의 상당히 낮은 값을 나타냈다. 이것은 증착층의 두께가 상대적으로 얇고, 또 표면에 미세하게 성장한 휘스커³⁾ 등으로 인해 측정단자의 연결시 접촉저항이 커지기 때문이라 생각된다.

한편, Fig. 12의 결과로 부터 각 조건에서의 전기전도도에 대한 활성화에너지를 구해보면, 1200°C에서 2시간 동안 증착시킨 박막의 경우는 24.7 kcal/mol, 1200°C, 1시간의 경우는 30.5 kcal/mol, 1150°C, 2시간에서는 29.2 kcal/mol이었다. YSZ의 전기전도에 대한 활성화에너지는 Y_2O_3 9 mol% 다결정에서는 23.1~23.7 kcal/mol^{10,11)}, Y_2O_3 26 mol% 단결정에서는 29.0 kcal/mol¹²⁾로 보고되고 있는데 본 실험에서 구한 활성화 에너지 값과 매우 비슷하며 따라서 EVD 법으로 증착시킨 YSZ 박막은 우수한 전해질 특성을 나타낼 것으로 판단된다.

4. 결 론

전기화학증착(EVD)법을 이용하여 다공질 Al_2O_3 기판

상에 전도성 세라믹인 YSZ 박막을 제조하였다. 여러가지 증착조건에 따른 YSZ 증착층의 생성과정과 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EVD 층의 성장속도는 기판의 두께와 기공율이 증가할수록 감소하였다. 이는 기판내의 기공을 통한 산소원의 확산저항이 기판두께에 따라 증가하고, 기공율이 클수록 pore closure에 요하는 시간이 길어지기 때문인 것으로 생각된다.

2. EVD에 의한 YSZ 박막의 성장과정은 포물선 속도 법칙에 따르며, 기공율 37%, 두께 1 mm 기판인 경우의 속도정수 값은 1050°C에서 6.7 $\mu\text{m}^2/\text{hr}$, 1100°C에서 19.1 $\mu\text{m}^2/\text{hr}$, 그리고 1150°C에서 46.9 $\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 나타내었다. 또 속도정수의 온도의존성으로 부터 구한 활성화 에너지는 약 69.9 kcal/mol로 나타났다.

3. 증착시간에 따라 단사정 지르코니아상의 생성과 소멸현상이 있었으며, 증착온도에 따라 증착대의 폭이 변화함을 알 수 있었다.

5. 증착된 YSZ 층의 전기전도도는 1000°C에서 0.09 S/cm이었으며, 전기전도도의 온도의존성으로 부터 구한 활성화 에너지는 단결정 YSZ의 값과 비슷하였다.

REFERENCES

1. J. Schoonman, J.P. Dekker, J.W. Boers and N.J. Kwiwet, "Solid State Ionics in Solid Oxide Fuel Cells," *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, 210 (1991).
2. A.O. Isenberg, "Growth of Refractory Oxide Layers by Electrochemical Vapor Deposition (EVD) at Elevated Temperatures," *ECS symp Electrode Materials Proc., Energy Conversion and Storage*, 77(6), 572-583 (1977).
3. 정지원, 박동원, 전치훈, 최병진, 김대룡, "전기화학증착에 의한 이트리아 안정화 지르코니아 박막의 제조," *한국요업학회지*, 31(5), 477-484 (1994).
4. M.F. Carolan and J.N. Michaels, "Chemical Vapor Deposition of Yttria Stabilized Zirconia on Porous Supports," *Solid State Ionics*, 25, 207-216 (1987).
5. M.F. Carolan and J.N. Michaels, "Growth Rates and Mechanism of Electrochemical Vapor Deposited Yttria Stabilized Zirconias Films," *Solid State Ionics*, 37, 189-195 (1990)
6. Y.S. Lin, and A.J. Burggraaf, "CVD of Solid Oxides in Porous Substrates for Ceramic Membrane Modification," *AIChE J.*, 38(3), 445-454 (1992).
7. M.F. Carolan and J.N. Michaels, "Morphology of Electrochemical Vapor Deposited Yttria-Stabilized Zirconias Thin Films." *Solid State Ionics*, 37, 197-202 (1990).
8. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine Grained Barium Titanate." *J. Am Ceram. Soc.*, 49(1), 33-36 (1966).
9. L.J. van der PAUW, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape," *Philips Res. Repts.*, 13, 1-9 (1958).
10. E.C. Subbarao, "Solid Electrolytes with Oxygen Ion Conduction," *Solid State Ionics*, 11, 317-338 (1984).
11. H. Nafe, "Ionic Conductivity of ThO₂ and ZrO₂ Based Electrolytes Between 300 and 2000K." *Solid State Ionics*, 13, 255-263 (1984).
12. J.J. Bentzen, N.H. Andersen, F.W. Poulsen and O.T. Sorensen, "Evaluation of 2 and 4 Point Conductivity Measurements on Oxide Ion Conductors." *Solid State Ionics*, 28(30), 550-559 (1988).
13. G.Z. Cao, H.W. Brinkman, J. Meijerink, K.J. de Vries, and A.J. Burggraaf, "Pore Narrowing and Formation of Ultrathin Yttria-Stabilized Zirconia Layers in Ceramic Membranes by CVD/EVD," *J. Am Ceram. Soc.*, 76(9), 2201-2208 (1993).
14. Y.S. Lin, L.G.J. de Haart, K.J. de Vries and A.J. Burggraaf, "Modification of Ceramic Membranes by CVD and EVD for Gas Separation, Catalysis and SOFC Application," *Euro-ceramics*, 3(3), 590-595 (1989)