

전기화학증착법에 의한 CeO₂계 고체전해질 박막의 제조

박동원 · 김대룡

경북대학교 공과대학 금속공학과
(1997년 8월 28일 접수)

Preparation of CeO₂ Based Solid Electrolyte Thin Films by Electrochemical Vapor Deposition

D.W. Park and D.R. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University
(Received August 28, 1997)

요 약

전기화학증착(EVD)법으로 다공성 알루미나 기판상에 YDC(yttria doped ceria) 박막을 제조하였다. 이때 증착속도는 포물선속도법칙을 따랐으며 1200°C에서 259.0 m²/hr의 포물선 속도정수를 나타내었다. 표면형상은 1100°C 이상에서 기밀질의 박막으로 변화하였으며 YCl₃의 몰분율은 증착박막의 표면형상에 큰 영향을 끼쳤다. 전기전도도는 증착온도에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 X_{YCl₃}의 몰분율이 7.9×10⁻²인 경우, 1040°C에서 약 0.097 S/cm 정도의 전기전도도 값을 나타내었다. 또 이때 전도에 대한 활성화에너지는 약 26.6 kcal/mol이었다.

ABSTRACT

The yttria doped ceria (YDC) thin films were fabricated by electrochemical vapor deposition on the porous α -Al₂O₃ substrate. The growth rates of the films obeyed a parabolic rate law, which constant was 259.0 m²/hr at 1200°C. As deposition temperature (above 1100°C) increased, dense thin films were enhanced. Mole fraction of X_{YCl₃} had an effect upon surface morphologies. Electrical conductivity was increased with deposition temperature. The conductivity of YDC film prepared at X_{YCl₃} = 7.9×10⁻² was about 0.097 S/cm at 1040°C and the activation energy of conduction was calculated to be 26.6 kcal/mol.

Key words : EVD, YDC, Surface morphology, Electrical conductivity

1. 서 론

미국 Westinghouse사에서 개발한 전기화학증착(EVD: electrochemical vapor deposition)법은 기존의 화학증착(CVD: chemical vapor deposition)법의 원리와 증착재료의 높은 산소이온전도성을 이용하는 새로운 박막제조법으로서, 증착층의 성장속도는 수μm/hr로 비교적 빠르고 증착막 역시 매우 높은 기밀성을 가진다.^{1,2)}

최근까지 연구자들에 의해 EVD법으로 실험되어온 증착재료는 주로 YSZ(yttria stabilized zirconia)였다. YSZ는 우수한 안정성과 낮은 전자전송수(electronic transference number)를 가지므로 고체 전해질로서 가장 많이 사용된다. 그러나 YSZ를 전해질로 사용할 경우, 작동온도는 약 1000°C 정도의 고온이 필요하다. 이와같이 작동온도가 높게되면 구성재료간 열팽창계수차이의 불일치나

고온열화와 같은 문제점들이 발생하게 된다. 특히, SOFC(solid oxide fuel cell)의 경우는 평판형 적층 cell의 설계시 유연성이 좋은 금속재의 전극이 필요하므로 작동온도를 700~800°C로 낮추는 것에 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있다.^{3,5)}

따라서 저온에서도 우수한 전도도를 갖는 새로운 전해질의 개발이 시급하며 현재로서는 여러가지 전해질 중에 ceria계가 가장 유망한 재료로서 각광을 받고 있다.

Ceria계 전해질은 Bi₂O₃계 처럼 연료분위기하에서 환원되지 않으며, 몇몇 페로브스카이트 재료가 수소이온 전도(protonic conduction)를 보이는 반면에 산소이온에 의해서만 전도가 일어난다.^{6,10)} 그러나 ceria계 전해질을 전기화학증착법으로 제조하기 위한 연구는 최근 Jue등¹¹⁾에 의해 시도되었을 뿐 보고된 자료가 거의 없다. Jue등은 이온전도성 기판상에 순수한 CeO₂를 증착하

로써 EVD과정의 후반부 반응에 해당하는 산화물성장단계(scale growth stage)에 대해서만 반응속도를 조사한 바 있다. 그러나 yttria doped ceria (YDC)를 전기화학 증착하는 것에 관해서는 아직 체계적인 연구가 이루어진 바 없으므로 이에 대한 관련 실험이 반드시 필요할 것으로 생각된다.

따라서 본 논문에서는 YSZ 보다 우수한 전기전도도를 가진다고 알려져 있는 YDC 박막을 전기화학증착법으로 제조할 수 있는가에 대한 실험을 하였다. 이를 위해 다공성 알루미늄 기판을 사용하여 증착특성에 미치는 전기화학증착조건 즉, 시간과 온도에 따른 증착속도의 변화와 표면형상 및 전기전도도특성 등에 대하여 조사하였으며 YCl_3 물분율에 따른 증착특성과 전기전도도 변화에 대하여도 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험

YDC 제조용 EVD 장치는 Fig. 1과 같이 YSZ 박막 증착용으로 사용하였던 것^{11,12)}을 기본으로 하였으나 다공성 기판 양쪽의 압력차를 정확하게 조절하기 위해 T/C진공계(P)이외에 수은 압력계(M)와 needle valve를 설치하였다.

본 실험에서 사용한 전기화학증착용 기판은 전보¹¹⁾에서 가장 증착특성이 좋았던 기공률 37%, 두께 1 mm의 알루미늄나 소결체를 사용하였고, 증착막층의 이트리아 함량을 조절하기 위해 정해진 위치에 $CeCl_3$ 와 YCl_3 가 장입된 알루미늄나 boat(Ce, Y)를 삽입하였다. 초기의 진공배기시 기관접착부가 파손될 우려가 있으므로 주반응관(T_1)과 기관지지용관(T_2)사이의 압력조절용 needle valve를 완전히 열어서 수은압력계(M)의 압력차가 0torr가 되도록 하였으며, 로의 각 부위가 목적온도로 유지된 후에 금속염화물 수송용 및 분위기조절용 아르

Table 1. Experimental Conditions of Electrochemical Vapor Deposition

Variables	Conditions for YDC
EVD Temp.	1000~1200°C
Evap. Temp. of YCl_3	516, 593, 649°C
Evap. Temp. of $CeCl_3$	951°C
Flow rate of chloride vapor carrier gas(Ar)	30 sccm
Flow rate of water vapor carrier gas (H_2)	7 sccm
Temp. of water bubbler	17°C

곤 가스와 수증기 수송용 수소가스를 주입하여 EVD반응을 개시하였다. Table 1에는 본 연구에서 사용한 중요 실험조건을 명시하였다.

2.2. 조직관찰 및 분석

본 실험에서 얻어진 YDC박막 증착층의 표면과 단면형상은 주사전자현미경(Hitachi S-2500C)을 사용하여 관찰하였다. 또, YDC층의 결정구조는 XRD(Philips X-pert)로써 확인하였으며 Raman 분광분석기(Innova 90-5)를 보조적으로 사용하였다. 한편 증착층내의 Y_2O_3 함량은 EDS 분석을 통하여 결정되었다. 또, 전기전도도는 Van der Pauw¹³⁾ 방법을 이용하여 600°C~1050°C사이에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시간과 온도에 따른 증착특성

Fig. 2는 다공성 알루미늄 기판을 사용하여 압력, 반응기체의 입력비율등을 일정하게 유지하고 1000°C~1200°C의 범위에서 전기화학증착온도를 100°C간격으로 변화시켰을때 각각의 온도에서 시간에 따른 EVD증착층

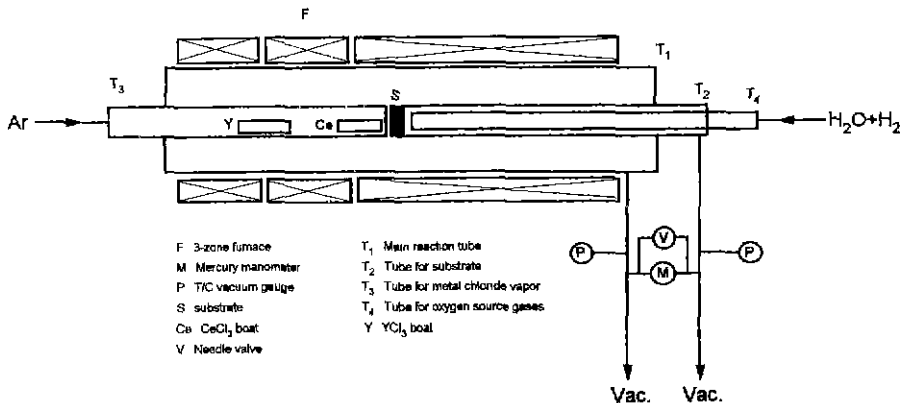


Fig. 1. Schematic diagram of EVD apparatus.

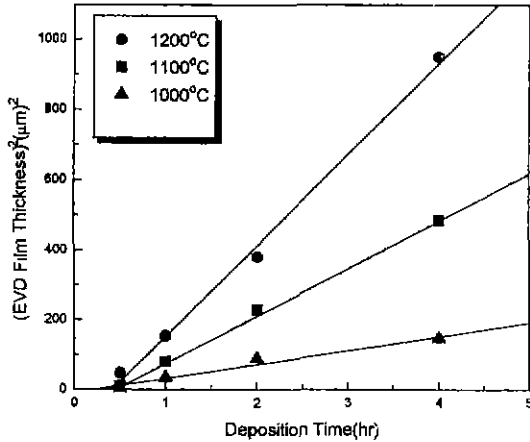


Fig. 2. Relationship between square of the electrochemical vapor deposited YDC film thickness and deposition time at various temperature.

의 두께변화를 포물선 속도법칙에 적용시켜 EVD피막두께의 제곱값과 시간의 관계로서 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 온도에서 피막두께의 제곱값과 시간의 관계가 근사적으로 직선의 관계를 만족시키고 있는 것을 알 수 있다. 전보^{11,15)}에서 살펴 본 YSZ의 EVD결과와 같이 증착층의 두께가 시간에 따라 포물선적(parabolic)으로 변화하는 것을 알 수 있으며, 이로부터 YDC에 대한 EVD과정도 증착된 박막을 통한 물질전달과정에 의해서 지배된다는 것을 알 수 있다. Fig. 2의 각각의 기울기로부터 포물선 속도정수를 구하면 1000°C에서 약 $39.9 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ ($1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$), 1100°C에서 약 $135.9 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ ($3.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$), 그리고 1200°C에서 약 $259.0 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ ($7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$) 정도의 값이 얻어진다. 이 값은 같은 조건에서 YSZ계에 대해 얻은 값보다 한 order정도 큰 것으로서 YDC자체의 전도도가 YSZ보다 크기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 증착시간을 4 hr로 했을때의 표면형상을 나타낸 것으로서 1100°C까지는 porous한 형태의 모양을 나타내지만 1200°C에서는 20 μm 이상의 facet으로 이루어진 기밀질의 박막이 형성되었다. Fig. 4는 증착온도를 1200°C로 고정하고 증착시간을 변화시킨 경우의 표면형상의 변화를 나타내고 있다. 시간이 증가함에 따라 facet의 크기가 증가함을 알 수 있으며 특히 2 hr이후부터 급격한 변화를 보여주고 있다. 이와같은 표면형상의 변화에 대해서는 C. Tanner^등²⁾이 기밀성 기판을 사용하여 순수한 CeO₂만을 증착한 경우 1150°C이상에서 8 μm 정도 크기의 polycrystalline구조를 갖는다고 보고한 바 있는데 본 실험의 1200°C에서 증착된 표면형상과 흡사한 경향을 보여준다. 하지만 이보다 저온에서의 표면형상에 대해서는 아직

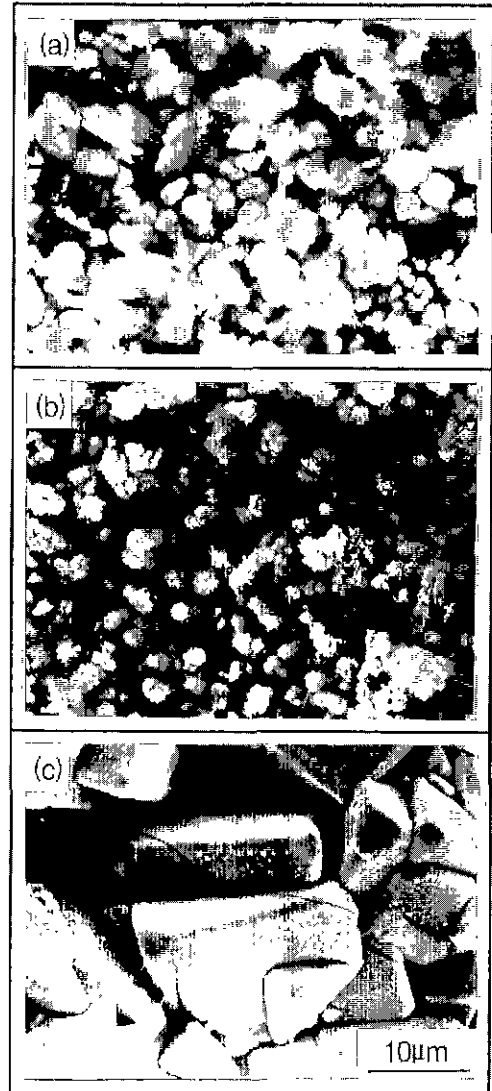


Fig. 3. Scanning electron micrographs of surface morphologies of the YDC films deposited by EVD for 4hr (a) 1000°C, (b) 1100°C and (c) 1200°C.

알려진 바가 없고 특히 본 실험과 같이 도우펀트를 첨가한 YDC박막에 대해서는 아직 보고된 바가 없다.

Fig. 5에 시간과 온도를 변화시키며 전기화학증착시킨 YDC박막의 전기전도도를 Van der Pauw방법으로 측정하여 $\log(\sigma T)$ vs. $1/T$ 로 나타내었다. 1200°C에서 4시간 증착한 YDC층은 EDS분석결과 4.2 mol%의 Y₂O₃를 함유하고 있는 것으로 밝혀졌으며 이 시편의 1035°C에서의 전기전도도는 약 0.073 S/cm이었다. 모든 시편들은 온도 증가에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 보이며 Arrhenius plot의 slope로부터 1200°C에서 제조된 YDC

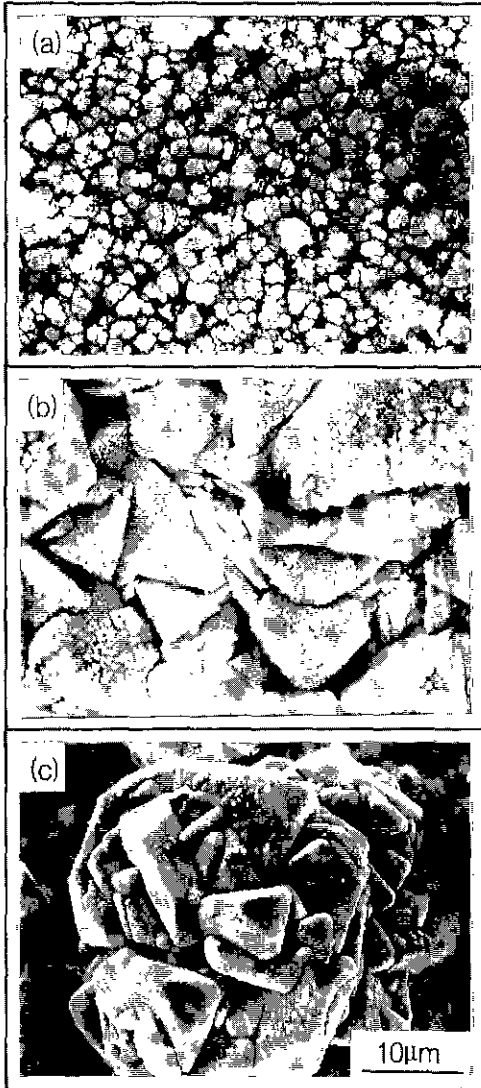


Fig. 4. Scanning electron micrographs of surface morphologies of the YDC films deposited by EVD at 1200°C (a) 1hr, (b) 2hr and (c) 4hr.

박막의 활성화에너지는 26.4 kcal/mol이었다. Wang등¹⁴⁾은 소결된 다결정 YDC 고체 전해질의 전기전도도를 조사한 결과, Y₂O₃ 6mol%와 Y₂O₃ 15 mol%일때 각각 23.3 kcal/mol과 26.5 kcal/mol의 활성화에너지를 갖는다고 하였다. 이는 본 실험에서 구한 활성화에너지값과 매우 비슷한 값을 나타낸다. 한편, 1200°C의 동일한 온도에서 시간을 증가시킨 경우는 전기전도도변화에 큰 영향을 미치지 못하였다.

3.2. 염화물 입력비에 따른 증착특성

요약화회지

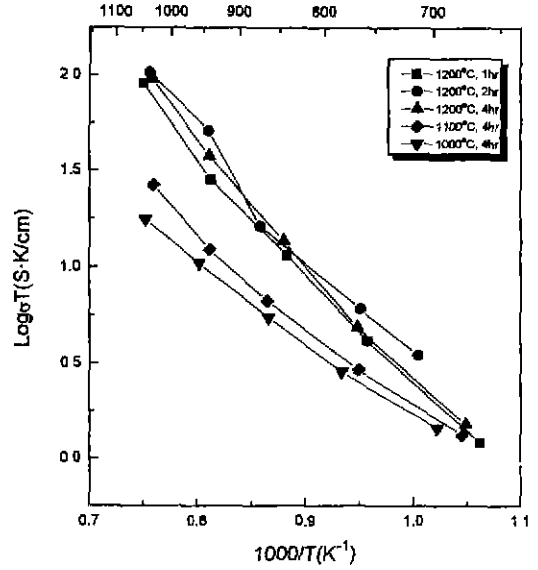


Fig. 5. Temperature dependences of electrical conductivities of the electrochemically deposited YDC films.

앞서 발표한 논문¹³⁾에서 EVD에 의한 YSZ 박막의 제조시 박막중의 이트리아 조성은 기상중 이트륨의 농도로써 조절할 수 있다는 결과를 얻었으며 이를 기초로하여 EVD에 의한 YDC 박막의 제조에 있어서도 비슷한

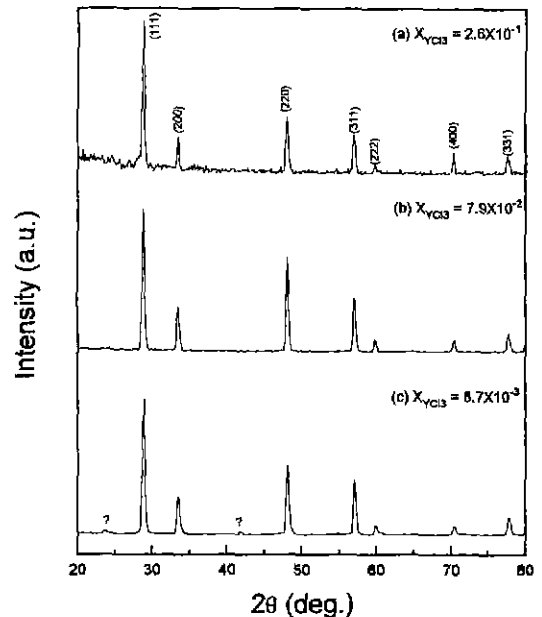


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the YDC films for different YCl₃ mole fraction, deposited at 1200°C for 4hr.

실험을 행하였다.

Fig. 6은 1200°C, 4 hr의 증착조건에서 기상중 전체금속염화물에 대한 YCl₃의 비를 변화시키고 이때 YCl₃ 물분율 (X_{YCl_3})이 YDC 박막에 미치는 영향을 알아보기 위해 X-ray 회절 pattern으로 나타낸 것이다.

세 경우 모두 기판의 영향은 나타나지 않았으며 $X_{YCl_3} = 8.7 \times 10^{-3}$ 의 경우 미확인 피크가 나타났다. 그리고 YCl₃의 물분율이 가장 높은 $X_{YCl_3} = 2.6 \times 10^{-1}$ 의 경우 (111)피크의 상대강도가 다른 두 시편에 비해 크게 나타났다. Fig. 7은 YCl₃의 물분율변화에 따라 증착된 YDC 박막에 대해 Raman spectroscopy로 분석한 결과이다. (a), (b)에서는 파수 466 cm⁻¹부근에서 YDC 박막의 특성 피크만 나타나고 있지만 YCl₃ 물분율이 낮은 (c)에서는 피크의 노이즈가 심하게 나타나고 있다. 일반적으로 Raman 피크의 노이즈는 시료의 성분농도가 낮을 때 심하게 나타나는 것으로 알려져 있으며 파수 620 cm⁻¹부근에서 알루미늄 피크의 윤곽이 드러나는 것으로 보아 기판 자체가 dense하지 못한 것으로 추측되었다. 따라서 YCl₃ 물분율에 따른 morphology의 변화를 알아보기 위해 Fig. 8에 각 시편의 표면형상을 나타내었다.

$X_{YCl_3} = 8.7 \times 10^{-3}$ 인 경우는 예측한 바와같이 porous한 표면형태를 나타내며 $X_{YCl_3} = 7.9 \times 10^{-2}$ 일 때는 술방울과 같은 형태의 표면형상을 보인다. 반면 $X_{YCl_3} = 2.6 \times 10^{-1}$ 인 경우는 조대한 facet형태의 표면이 나타나는 경향을 보인다. 본 실험과 같이 도펀트 Y의 농도에 따라 표면형

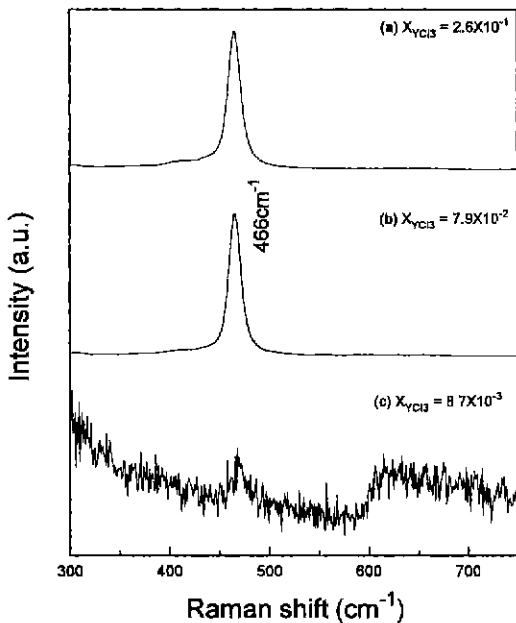


Fig. 7. Raman spectra of YDC deposited films with varying YCl₃ mole fraction.

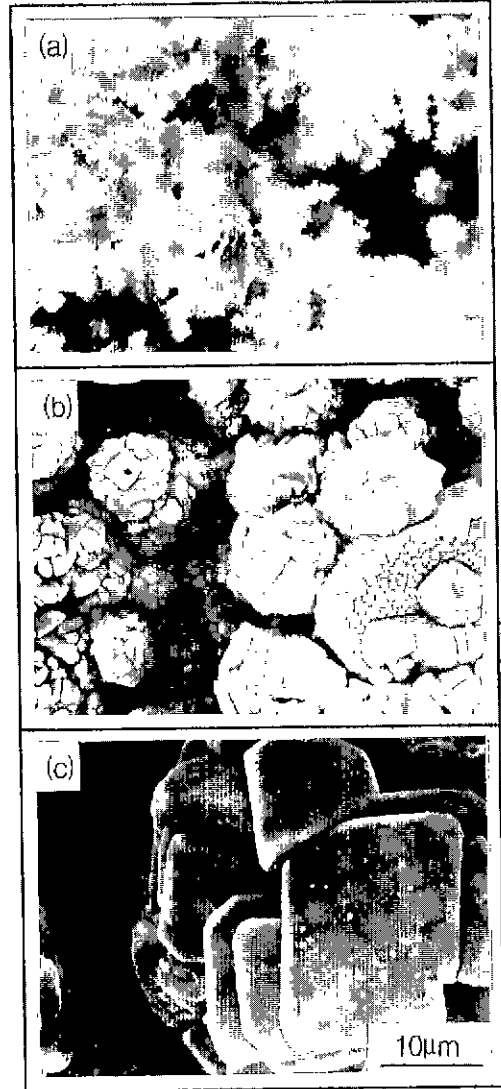


Fig. 8. Scanning electron micrographs of surface morphologies of the YDC films deposited by EVD for 1200°C, 4hr (a) $X_{YCl_3} = 8.7 \times 10^{-3}$, (b) $X_{YCl_3} = 7.9 \times 10^{-2}$ and (c) $X_{YCl_3} = 2.6 \times 10^{-1}$.

상이 급격한 변화를 보이는 현상에 대해서는 좀 더 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

Fig. 9는 $X_{YCl_3} = 7.9 \times 10^{-2}$ 에서 1200°C로 증착한 EVD 시편의 단면에 대해 EDS로 선분석을 행한 것이다. 약 56 µm정도의 기밀질막이 형성되어 있으며, 각 성분해당하는 profile을 보면 Ce와 기판성분인 Al은 중간부분에서 서로 공존하는 영역이 있음을 알 수 있다. 이와같은 현상은 YSZ의 EVD실험에서도 나타난 바 있는데 Ln¹⁰⁺등은 다공성기판을 사용하는 EVD반응에서는 각 반응물의 농도와 기판의 pore dimension 그리고 증착온도등에 따라

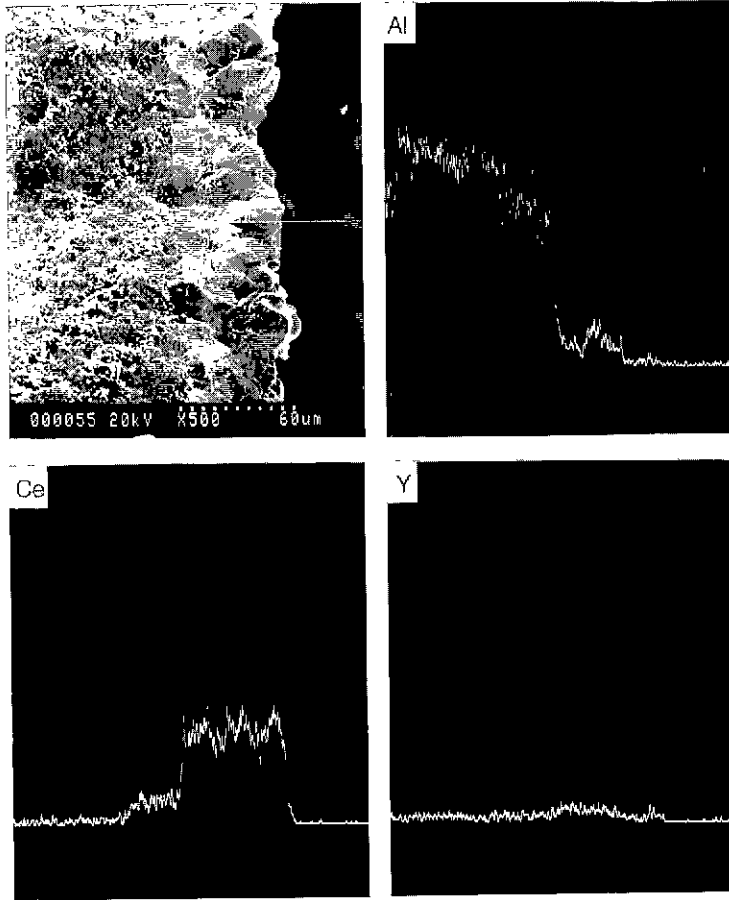


Fig. 9. Scanning electron micrograph and composition profiles of Ce, Y and Al in the EVD film for $X_{YCl_3} = 7.9 \times 10^{-2}$.

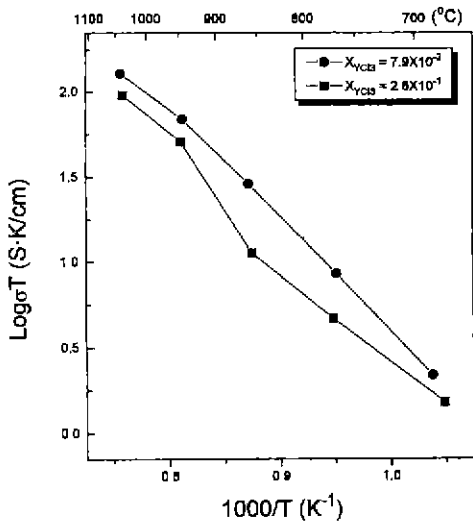


Fig. 10. Temperature dependences of electrical conductivities of the electrochemically deposited YDC films for different X_{YCl_3} .

서 증착특성이 변화할 수 있다고 보고한 바 있으며 각 조건들의 조합에 의해 증착층의 형태가 다양하게 바뀐다고 주장하였다.

Fig. 10은 X_{YCl_3} 의 값을 달리하여 증착한 시편들의 전기전도도를 측정된 결과이다. $X_{YCl_3} = 7.9 \times 10^{-2}$ 의 경우가 $X_{YCl_3} = 2.6 \times 10^{-1}$ 보다 더 우수한 전도도값을 나타내고 있음을 알 수 있다. $X_{YCl_3} = 7.9 \times 10^{-2}$ 의 경우 1040°C에서 측정된 전도도값은 약 0.097 S/cm였으며, 실제 응용시 중요한 800°C에서의 전도도는 0.013 S/cm정도로서 앞서 보고¹²⁾한 YSZ의 0.011 S/cm에 비해 우수한 값을 나타내고 있다. 이때 전기전도에 대한 활성화에너지는 26.6 kcal/mol로서 Fig. 5에서 구한 값과 비슷하였다. 따라서 전기화학증착법으로 제조한 YDC박막은 우수한 전해질 특성을 나타낼 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 EVD 법을 이용하여 다공성 기판상에

고체 전해질인 YDC 박막을 제조하였다. 각각의 증착 조건에 대해 YDC 박막의 생성과정과 생성된 박막의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기화학증착법에 의한 YDC박막의 성장은 증착된 박막을 통한 물질전달에 의해 지배되었으며, 1200°C에서 259.0 m²/hr(7.2×10⁻¹⁰ cm²/sec)의 포물선 속도정수를 나타내었다.

2. 증착온도 변화에 따라 표면형상은 저온에서는 분말상을 나타내었고 1100°C 이상의 고온에서는 기밀질의 박막으로 변화하였다. 또, YCl₃물분율에 따라 큰 변화를 보였다.

3. 전기화학증착된 YDC박막의 전기전도도 측정결과, 전도도는 증착온도에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, X_{YCl₃}=7.9×10⁻²의 경우 1040°C에서 약 0.097 S/cm 정도의 전기전도도 값을 나타내었다. 또 이때 전도에 대한 활성화에너지는 약 26.6 kcal/mol이었다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. J. F. Jue, J. Jusko and A. V. Virkar, "Electrochemical vapor deposition of CeO₂; Kinetics of deposition of a composite, two-layer electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **139**(9), 2458-2465 (1992).
2. C. Tanner, J. F. Jue and A. V. Virkar, "Temperature dependence of the kinetics of electrochemical vapor deposition of CeO₂," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(4), 1073-1085 (1993).
3. K. Tomida, T. Namikawa and Y. Yamazaki, "Tensile test of corrugated 8YSZ thin films for SOFC," *DENKI KAGAKU*, **62**(11), 1043-1047 (1994).
4. N. Tomita, T. Namikawa and Y. Yamazaki, "A flexible alloy-wire interconnection for planar SOFC cathode," *DENKI KAGAKU*, **62**(7), 638-639 (1994).
5. R. Okuyama and E. Nomura, "Preparation of SOFC by MSC (Multi-layer slurry casting) process," *DENKI KAGAKU*, **61**(3), 331-336 (1993).
6. R. N. Blumenthal and R. K. Sharma, "Electronic conductivity in nonstoichiometric cerium dioxide," *J. Solid State Chemistry*, **13**, 360-364 (1975).
7. E. L. Holverson and C. J. Kevane, "Electrical conduction by oxygen ions cerium oxide," *J. Chem. Phys.*, **44**(10), 3692-3696 (1966).
8. R. N. Blumenthal and B. A. Pinz, "Nature of the electrical conduction transients observed in CeO₂ and Ca-doped CeO₂," *J. Appl. Phys.*, **38**(5), 2376-2383 (1967).
9. R. N. Blumenthal, P. W. Lee and R. J. Pantener, "Studies of the defect structure of nonstoichiometric cerium dioxide," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(1), 123-129 (1971).
10. P. Kofstad and A. Z. Hed, "Defect structure model for nonstoichiometric CeO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(12), 681-682 (1967).
11. 박동원, 전치훈, 강대갑, 최병진, 김대룡, "YSZ 박막의 성장속도와 특성에 미치는 전기화학 증착 조건의 영향 (I)," *한국요업학회지*, **33**(1), 25-34 (1996).
12. 박동원, 전치훈, 김대룡, "YSZ 박막의 성장속도와 특성에 미치는 전기화학증착 조건의 영향(II)," *한국요업학회지*, **33**(3), 355-361 (1996).
13. 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).
14. D. Y. Wang and A. S. Nowick, "The grain-boundary effect in doped ceria solid electrolytes," *J. Solid State Chemistry*, **35**, 325-333 (1980).
15. 정지원, 박동원, 전치훈, 최병진, 김대룡, "전기화학증착에 의한 이트리아 안정화 지르코니아 박막의 제조," *한국요업학회지*, **31**(5), 477-484 (1994).
16. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "CVD of solid oxides in porous substrates for ceramic membrane modification," *AlchE. J.*, **38**(3), 445-454 (1992).