

나노기공성 기판을 사용한 산화물박막의 제조

박용일[†] · Fritz B. Prinz*

금오공과대학교 신소재시스템공학부

*Department of Mechanical Engineering, Stanford University
(2004년 11월 17일 접수; 2004년 12월 13일 승인)

Fabrication of Oxide Thin Films Using Nanoporous Substrates

Yong-Il Park[†] and Fritz B. Prinz*

School of Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kyungbuk 730-701, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Stanford University, CA94305-3030, U.S.A.

(Received November 17, 2004; Accepted December 13, 2004)

초 특

현재까지 개발되어 온 고체산화물 연료전지는 전해질로 사용되는 산소이온전도성 산화물의 저온에서의 낮은 전도도로 인해 그 사용영역이 제한되어 왔으며, 기판재료가 연료가스 확산층으로 사용되어야 한다는 점 때문에 저온작동을 위한 박막화 역시 명확한 한계를 가지고 있다. 이러한 문제점은 고도의 평활도를 갖는 균일한 나노기공성 기판재를 도입함으로써 해결될 수 있으며, 본 연구에서는 나노기공성 기판에 비정질 금속박막을 증착/산화하는 방안을 제시한다. 초박막형 성공정으로서, 산화 후 산소이온전도성 산화물을 구성하는 합금 타겟을 장착한 DC-magnetron sputter를 사용하여 20~200 nm의 기공크기를 갖는 나노기공성 양극산화 알루미늄 기판에 비정질 금속합금막을 형성하여 산화/열처리 과정을 거쳐 초박막 산화물 전해질의 제조공정을 실현하였다. 얻어진 박막의 가스투과특성, 입자/입계의 관찰, 상전이에 따른 결정구조/미세구조변화를 관찰하여 초박막 증착 및 전해질의 나노구조제어에 필요한 제반 기본물성데이터를 확보하였다.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells have a limitation in their low-temperature application due to the low ionic conductivity of electrolyte materials and difficulties in thin film formation on porous gas diffusion layer. These problems can be solved by improvement of ionic conductivity through controlled nanostructure of electrolyte and adopting nanoporous electrodes as substrates which have homogeneous submicron pore size and highly flattened surface. In this study, ultra-thin oxide films having submicron thickness without gas leakage are deposited on nanoporous substrates. By oxidation of metal thin films deposited onto nanoporous anodic alumina substrates with pore size of 20 nm~200 nm using dc-magnetron sputtering at room temperature, ultra-thin and dense ionic conducting oxide films with submicron thickness are realized. The specific material properties of the thin films including gas permeation, grain/gran boundaries formation, change of crystalline structure/microstructure by phase transition are investigated for optimization of ultra thin film deposition process.

Key words : Solid oxide fuel cell, Thin film, Nanoporous substrate

1. 서 론

고밀도 전해질 박막의 증착기술은 가스센서, 가스분리막 및 연료전지 분야에 있어 핵심기술의 하나이다. 특히, 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)에 있어서 전해질의 박막화에 의한 두께 감소는 연료전지 작동시의 주요저항의 하나인 ohmic 저항을 저하시키며, 이는 결과적으로 연료전지의 작동온도 범위의 확대를 의미

하므로 지금까지 많은 연구가 이 분야에 집중적으로 행하여져 왔다.¹⁻⁴⁾ 가장 일반적인 고체산화물 전해질의 제작방법은 μm 크기의 직경을 갖는 분말로부터 제조한 슬러리를 사용하는 tape-casting법이였다. 얻어지는 전해질막은 고밀도, 고강도 및 양호한 전기적 특성을 나타내지만 공정기술의 한계에 의해 전해질 막은 수백 μm 정도로 두꺼울 수밖에 없었으며, 필연적으로 높은 ohmic 저항치와 높은 작동온도를 가지게 된다.

그 후 개발된 것이 다공질 전극층 위에 비교적 얇은 두께를 가지는 전해질 막을 제조하는 방법이다. 이로써 전해질의 두께는 5~20 μm 까지 감소되었고, 연료전지 작동온도는 800~1000°C로부터 600~800°C까지 낮추어질 수 있

[†]Corresponding author : Yong-Il Park

E-mail : yipark@kumoh.ac.kr

Tel : +82-54-467-4365 Fax : +82-54-467-4478

었다.^{4,6)} 최근 PVD, CVD, PLD 및 sol-gel법 등의 반도체 공정을 사용한 전해질 박막의 증착이 시도되면서 전해질 박막두께의 획기적 감소가 보고되었다.^{1,7-10)} 그러나 이들 반도체 박막증착 공정들은 기본적으로 고 평활도를 가지는 기판, 즉 silicon wafer를 중심으로 개발되어 왔으므로,¹¹⁻¹⁴⁾ 거칠고 다공성인 연료전지용 전극 표면에 그대로 적용하기에는 많은 문제점이 있었으며, 따라서 수 μm 정도의 두께로 제한될 수밖에 없었다. 즉, 연료전지의 전해질 층은 반드시 연료가스의 확산층으로 기능하는 다공성 전극층 위에 형성되어야 하며 다음 특성들이 유지되어야만 한다. i) 고이온 전도성, ii) 고밀도 및 가스 불투과성, iii) 높은 가스압에 견딜 수 있는 기계적 강도, iv) 2차상의 생성이 없는 양호한 전극접착특성.

이들 여러가지 요구조건들에도 불구하고 연료전지의 저온작동에 대한 요구는 산업계를 중심으로 끊임없이 제기 되어왔다.¹⁵⁾

최근 마이크로미터 이하의 두께를 갖는 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 박막을 접성 알콕사이드를 출발물질로 하는 졸겔 공정을 사용하여 양극산화 알루미늄 기판 위에 형성시키는 방법이 제시되었다.¹⁶⁾ 양극산화알루미늄 기판^{17,18)}은 수십~수백 nm의 직경을 갖는 나노기공들이 column형태로 정렬된 구조를 가지며 고 평활도의 표면을 유지하므로 산화물 박막의 반도체 증착공정을 그대로 적용할 수 있는 기판형태라 할 수 있다. 그러나 졸겔 공정을 사용한 박막증착의 경우 열처리시의 큰 수축률과 높은 유기물 함량으로 인한 결함발생으로 인해 연료가스의 투과를 피할 수 없으며 필연적으로 막 두께는 증가할 수밖에 없다는 단점이 제기된다.

본 연구에서는 저온 SOFC용 초박막 전해질 개발의 일환으로써 양극산화 알루미늄 기판 위에 가스불투과성의 고밀도 산화물 박막을 증착하는 간단하고 효과적인 공정을 개발, 그 특성을 분석한다.

본 연구의 핵심기술 요소는 다음과 같다.

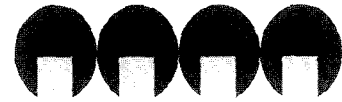
- i) 전해질 초박막 지지체로써 20~200 nm의 기공크기를 갖는 양극산화 알루미늄 기판을 사용한다.
- ii) 나노기공성 기판 위에 비정질 금속막을 DC-magnetron sputter를 사용하여 증착하고 400~700°C의 온도범위에서 산화시킨다.
- iii) 금속입자의 산화에 따른 부피팽창 및 소결과정에 의하여 박막의 고밀도화를 달성하고 동시에 박막을 통한 가스의 투과를 방지한다.
- iv) 비교를 위해 나노기공성 기판 위에 반응성 스퍼터링법을 사용하여 산화물 전해질 박막을 증착하고 어닐링 공정으로 고밀도화를 달성한다.

나노기공성 양극산화 기판은 절연성이므로 SOFC의 전극재료로 사용될 수 없으나 이를 replica로 사용하여 나노기공성 금속기판을 얻는 것으로 해결될 수 있다.

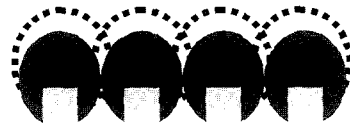
2. 실험 방법

실험에 사용된 재료와 실험 과정은 다음과 같다.

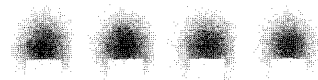
나노기공성 기판으로서 기공크기가 각각 20 nm, 200 nm 인 상용 양극산화 알루미늄 필터(Anodisc®, Whatman)를 사용하였다. 기판의 크기는 양극산화 알루미늄 기판의 경우 직경 4 cm, 두께 60 μm 의 원형이다. YSZ의 박막증착 방법으로서, i) DC-magnetron sputtering에 의한 금속박막 증착 및 열산화, ii) Reactive sputtering에 의한 산화물의 상온 증착의 두 가지 공정을 행하고 비교하였다. 두 경우 모두 99.9%의 Zr-Y (84-16 wt%)합금을 타겟으로 사용하였다. 금속박막증착-열산화공정의 경우, Y-Zr 합금박막을 Ar 유량 10-30 sccm, Ar 압력 1.2~2.8 Pa, 30 W의 조건으로 증착하였고 금속박막 증착 후의 후속 산화공정은 공



DC-magnetron sputtering of metal film on anodic alumina (Anodisc®) (Pore diameter = 20 nm, 200 nm)



Oxidation/Covering open pores (Heating up to 700°C)



Grain growth/Film density increase (700°C x 2 h)



Dense oxide thin film

Fig. 1. Schematic diagram for the oxidation procedure of the thin films.

기 중에서 관상로를 사용하여 400~700°C의 온도 범위에서 행하였다(Fig. 1). Reactive sputtering의 경우는 $O_2/Ar=0.2$ 의 유량비(O_2 : 2 sccm, Ar : 10 sccm)로 300 W의 조건을 사용하였다.

얻어진 박막의 Y/Zr 조성은 X-ray photoemission spectroscopy (SSI S-Probe Monochromatized XPS Spectrometer)를 사용하여 측정하였다.

산화물박막의 가스투과도를 측정하기 위하여 제조된 시료를 수소 실린더에 연결한 내경 3 mm의 실리콘 튜브에 고분자접착제를 사용하여 고정하였으며 이를 수조 속에 침전, 박막을 투과하는 수소량을 측정하였다. 이 때 사용한 수소압은(ΔP) 0.1 MPa였다.

박막의 미세구조는 SEM으로, 산화/온도에 따른 상변화는 XRD로 관찰하였다.

상온에서의 YSZ 박막의 전도도는 0.03 M NaCl 용액을 전극으로 사용하였으며, impedance analyzer(1260, Solartron)로부터 얻어진 Nyquist plot을 분석, 계산하였다. 고온에서의 전도도는 50 nm 두께의 백금을 증착한 양극산화 알루미늄 기판을 사용하여 백금층을 하부전극으로, YSZ 박막

위에 직경 2 mm로 증착된 Pt 전극을 상부전극으로 하여 ~400°C의 온도범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. YSZ 박막의 미세구조

Fig. 2(a)에 20 nm 기공크기를 가진 기판에 증착된 Y-Zr 합금 박막의 표면을 나타내었다. 기판상의 기공들이 금속 박막에 의해 완전히 덮여 있음을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 700°C에서 2시간 열처리한 후의 약 400 nm 두께의 Y/Zr 산화막이며 균열이나 pinhole이 없는 균질한 표면을 나타내고 있다. 기공구조와의 접촉면에서의 박막의 표면을 관찰하기 위해 1 N-NaOH 용액으로 기판을 에칭한 후 얻어진 박막의 밑면의 SEM 상을 Fig. 2(c)에 나타내었다. 박막의 밑면의 표면은 Fig. 2(b)와는 달리 많은 원형의 돌기들이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이는 산화과정에 의해 박막이 기공 안쪽으로 팽창하며 생긴 것으로 생각된다. Fig. 2(d)에 reactive sputtering법에 의해 상온에서 얻어진 YSZ 박막의 파단면을 나타내었다. 금속막산화의 경우

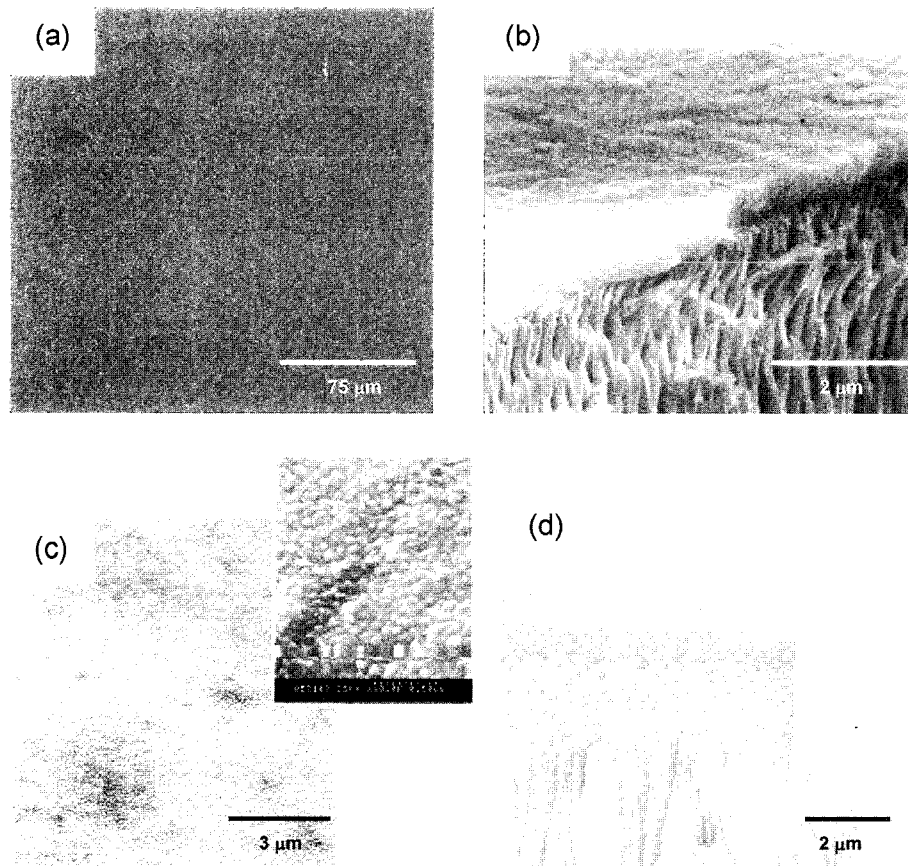


Fig. 2. SEM images of (a) the as-sputtered Y-Zr metal film on anodic alumina substrate (Anodisc®), (b) fractured section of Y-Zr film after oxidation, (c) bottom side of the oxidized Y-Zr film after etching the substrate, and (d) fractured section of a reactive sputtered YSZ film.

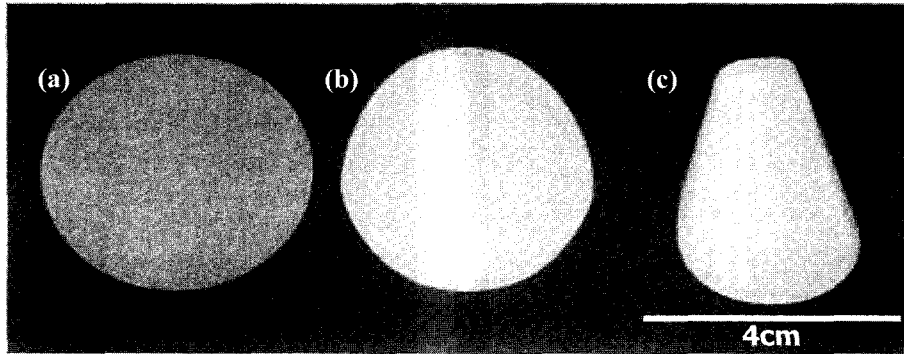


Fig. 3. Photograph of (a) an used anodic alumina substrate, (b) 120 nm-thick, and (c) 240 nm-thick YSZ films oxidized at 700°C for 2 h.

와 마찬가지로 균열이나 pin-hole 등의 결함이 없는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에 금속막의 산화에 의한 기판의 변형정도를 나타내었다. 열산화에 의한 금속박막의 부피팽창으로 인해 양극산화알루미나 기판의 변형이 박막의 두께 증가와 함께 증가한 것을 볼 수 있다. 공기 중에 금속 박막표면을 노출시킴으로써 산소의 금속표면에서의 투과가 개시되며, 이 표면산화반응은 전이금속에 대해 일반적으로 빠른 속도로 진행되고 금속의 종류에 따라 상온에서도 발생할 수 있다. 이 때 금속 표면은 산화막 형성에 의한 굴절을 변화로 빠른 색의 변화가 일어나며 산화가 완결되면 비정질 산화막으로서 투명하게 변화한다. 그러나 표면산화층 밑으로의 산소확산은 재료에 따라 다르게 나타난다. 예를 들어, 알루미늄은 표면에서 산화에 의한 보호막 층을 빠르게 생성하여 산소의 침투투과를 강하게 저지하지만,¹⁹⁾ 산소이온 전도성산화물을 구성하는 원소들로 이루어진 합금의 경우는 (예를 들어 doped zirconia 또는 doped ceria) 상대적으로 저온에서 보다 짧은 시간 안에 산화과정을 완결한다.

적절한 산소(혹은 공기)분위기에서의 열처리에 의해, 산소는 표면으로부터 금속층 내부로 확산하며 산화물을 형성하여 부피팽창을 일으킨다. 금속 지르코늄(HCP, $a=3.232$, $c=5.147$)으로부터 입방정 지르코니아($Y: 15 \text{ wt\%}$, FCC, $a=5.139$)²⁰⁾로의 이론적 부피 팽창율은 145%이다. 산화에 의한 부피팽창으로 각각의 금속입자는 서로 접촉하게 되고 동시에 나노기공성 기판의 열린 기공들을 덮으며, 이어지는 소결과정에 의해 결국 치밀한 가스 불투과성 산화막을 형성하게 된다. 이때 산화 및 부피 팽창에 의해 발생하는 입자들의 충돌에 의해 박막에는 압축응력이 발생하게 되며 두께방향으로의 비대칭성 부피팽창이 일어나게 된다. 따라서, 이론적인 박막의 선팽창율은 알루미늄의 경우 대칭방향으로 108.5%, 비대칭방향으로 127.9%까지, 입방정 지르코니아의 경우 대칭방향으로 113.2%, 비대칭방향 145%까지의 범위로 존재하게 된다. 부피팽창

과 함께 소결에 의한 물질이동도 진행되어 박막의 밀도 증가 및 기공율의 감소가 일어나게 된다. 전술한 금속박막증착-열산화 공정과는 달리 reactive sputtering의 경우는 상온에서 산화막이 증착되므로 부피팽창에 의한 기판의 변형이 관찰되지 않았다.

3.2. YSZ 박막의 수소 투과도

Fig. 4에 각각 200 nm, 20 nm의 기공크기를 갖는 양극

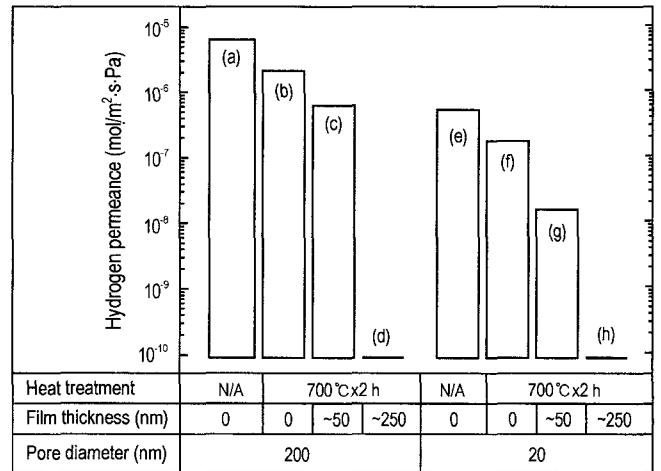


Fig. 4. Hydrogen permeance of the samples; (a) bare substrate (pore diameter : 200 nm), (b) bare substrate (pore diameter : 200 nm) after heat-treatment at 700°C for 2 h, (c) 50 nm-thick YSZ film on the substrate (pore diameter : 200 nm) after heat-treatment at 700°C for 2 h, (d) 250 nm-thick YSZ film on the substrate (pore diameter : 200 nm) after heat-treatment at 700°C for 2 h, (e) bare substrate (pore diameter : 20 nm), (f) bare substrate (pore diameter : 20 nm) after heat-treatment at 700°C for 2 h, (g) 50 nm-thick YSZ film on the substrate (pore diameter : 20 nm) after heat-treatment at 700°C for 2 h, and (h) 250 nm-thick YSZ film on the substrate (pore diameter : 20 nm) after heat-treatment at 700°C for 2 h.

산화 알루미늄 기판위에 증착한 각각 50 nm, 250 nm의 두께를 갖는 YSZ 산화막에 대한 한 수소투과도를 나타내었다. 사용한 압력차는 0.1 MPa이다. Fig. 4(c)는 50 nm 두께의 산화 YSZ 박막의 경우로서, 박막이 없는 기판만의 수소투과도 Fig. 4(a), (b)에 비하여 약간만 감소하였다. 이는 50 nm의 박막두께는 200 nm 직경의 기공을 덮는데 부족하였다는 것을 의미한다. 그러나 박막두께를 250 nm로 증가시켰을 때(Fig. 4(d)) 수소의 투과는 관찰되지 않았다.

20 nm 크기의 기공을 갖는 기판을 사용한 경우의 박막 투과도 측정결과를 Fig. 4(e)~(h)에 나타내었다. 50 nm 두께를 갖는 YSZ 박막의 투과도는 200 nm의 기공크기의 기판을 사용한 경우보다 감소하였으나 상당한 투과량을 나타내었다(Fig. 4(g)). 그러나 250 nm로 박막두께를 증가시키에 따라 수소투과는 관찰되지 않았다(Fig. 4(h)). SOFC를 작동하기 위해 허용되는 수소투과한계치는 $4.5 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 정도이므로, 얻어진 박막의 투과특성은 저온 SOFC 개발에 직접적으로 적용될 수 있음을 보여준다.

일정한 압력차(ΔP)에서 이론적으로 어느 정도의 박막두께가 실현 될 수 있는지 알아보았다. 본 연구에서 사용된 시료는 Fig. 5와 같이 단순화 될 수 있으며, 이를 모델로 하여 다음 계산식을 사용하여 최소 박막두께를 구하였다.²¹⁾

$$\sigma_{\max} = \{(3/8) \cdot (1 + \nu) \cdot (\Delta P \cdot R^2)\} / t^2 \quad (1)$$

$$t = [(3/8) \cdot (1 + \nu) \cdot \Delta P \cdot R^2 / \sigma_{\max}]^{1/2} \quad (2)$$

(σ_{\max} : Ultimate tensile strength, ΔP : Pressure difference, ν : Poisson's ratio, R : Pore radius, t : Film thickness)

8YSZ (Y/Zr=16/84) 박막을 사용할 경우의 최소 박막두께를 식(2)를 사용하여 20 nm의 기공크기, $\Delta P = 0.1 \text{ MPa}$, 상온의 조건에 대해 8YSZ bulk ceramic sheet에서 보고된 기계적 강도²²⁾를 적용하여 계산하면 약 0.15 nm의 결과를 얻는다. 그러나 벌크 세라믹과 박막은 입자크기, 밀도, 순도, 결합, 기공크기 및 농도 등 기계적 강도에 영향을 주는 각종 인자들의 차이가 매우 크므로 얻어진 수치를 직접 적용하는 데는 무리가 있다. 따라서 0.1 MPa의 압력차에 견딜 수 있는 실제 박막의 최소 두께는 0.15 nm보다 훨씬 커질 것이다. 그러므로 계산된 최소박막두께는 sputtering

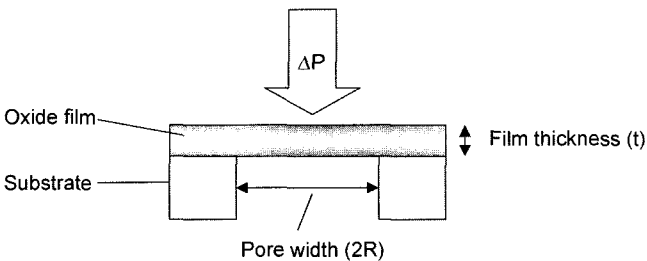


Fig. 5. Simplified model of the samples.

조건을 포함한 제반 공정의 최적화를 통해 지향해야 할 척도로서의 의미를 지니며 공정의 최적화에 의해 박막두께를 더욱 감소시키는 것이 가능하다는 것을 보여준다.

3.3. YSZ 박막의 산화 및 상전이

Y-Zr 금속 박막의 산화/상전이 특성을 관찰하기 위하여 시편을 열처리하여 그 XRD pattern을 Fig. 6에 나타내었다. (a)는 사용한 양극산화 알루미늄 기판의 경우이며 비정질을 나타낸다. (b)의 경우는 증착한 Y-Zr 합금박막의 경우이며 표면의 산화에 의한 넓은 비정질 피크를 보이고 있다. 박막은 700°C에서의 열처리에 의해 산화 및 결정화되어 명확한 Cubic 상을 나타내었으며(Fig. 6(c)), reactive sputtering의 경우(Fig. 6(d)), 금속박막-열산화의 경우와는 달리 증착 후 바로 YSZ의 특성 peak를 나타내고 있음을 알 수 있다(단, 이 경우 기판은 벌크 알루미늄판을 사용하였다).

Fig. 6(c)에서 얻어진 박막에 대한 결정 peak들, 즉 (111), (200), (311)의 상대강도를 $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ 의 벌크 YSZ의 상대강도와 비교하였다. 각 상대강도 값은 벌크 YSZ의

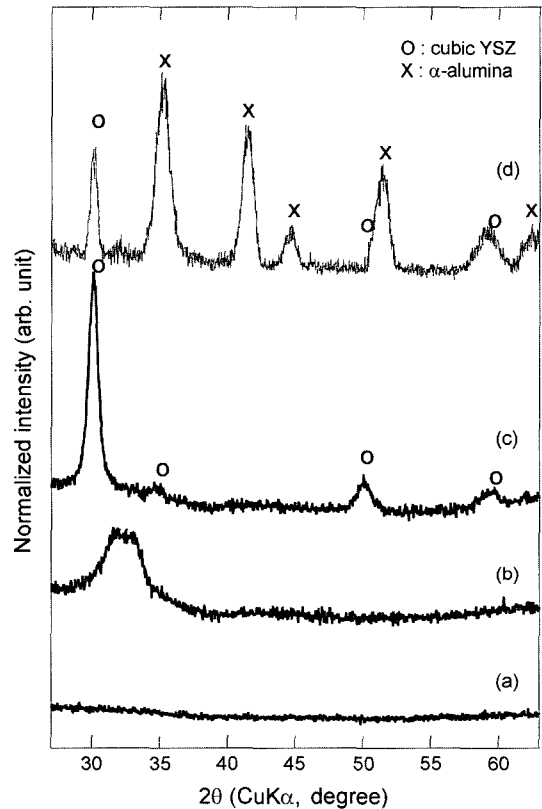


Fig. 6. XRD patterns of (a) bare anodic alumina substrate, (b) as-sputtered Y-Zr film on anodic alumina substrate, (c) Y-Zr film on anodic alumina substrate heat-treated at 700°C for 2 h, and (d) reactive-sputtered YSZ film on bulk alumina plate.

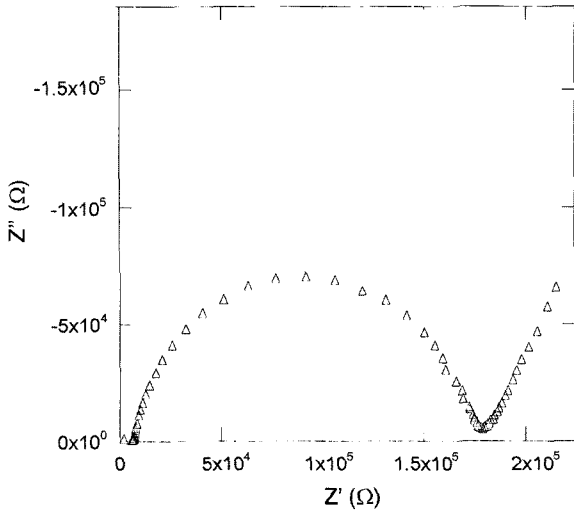


Fig. 7. Nyquist plot of the 320 nm-thick YSZ film measured at room temperature.

상대강도치와 일치하였으며, 얻어진 산화막은 무배향인 것으로 확인되었다.

Y-Zr계 합금박막은 300°C 이하의 저온에서도 쉽게 산화되어 투명한 산화막을 형성하였다. 즉, 산소의 투과율이 높은 이온전도성 산화막을 구성하는 합금, 즉 Y-Zr 또는 Gd-Ce 등은 매우 저온에서도 쉽게 산화막으로 전이함을 알 수 있으며, 본 연구에서 사용한 금속-산화 공정이 간단하고 효과적인 저온 산화막 형성 공정으로 이용되어 질 수 있음을 나타낸다. XPS로 측정된 박막의 조성은 Y:Zr:O=7.0:28.6:63.3으로, Y/Zr=19.6/80.4, 이론적인 산화물내의 산소에 대해 측정된 산소의 비율은 102.2%를 나타내어 산화가 완결되었음을 보였다.

3.4. YSZ 박막의 전도성

Fig. 7에 두께 320 nm의 산화 YSZ 박막에 대해 측정된 Nyquist plot을 나타내었다. 얻어진 Nyquist plot은 모두 두 개의 반구로 이루어져 있으며 왼쪽의 작은 반구는 전극으로 사용한 0.03 N-NaCl의 저항 추정치 약 6000 Ω과 잘 일치하고 있으며 오른쪽의 큰 반구는 전극용액과 접촉한 다공질 기판위의 YSZ 박막의 저항으로 생각된다. 계산된 전도도 값은 3.42×10^{-9} S/cm이었다. 측정된 전도도는 기존에 보고된 YSZ 벌크세라믹스의 고온영역에서의 활성화에너지로부터 계산한 값보다 약 10^5 배 큰 값을 나타낸다. 이는 Nafe 등²³⁾에 의해 보고된 저온 영역에서의 입계 전도의 영향으로 보여진다. 이를 확인하기 위하여 온도에 따른 전도도의 변화를 관찰하였다. Fig. 8에 약 650 nm의 두께를 가지는 산화 YSZ 박막으로부터 얻어진 Arrhenius plot을 나타내었다. 전도도는 상온 ~298°C의 온도영역에서 벌크 YSZ 보다 낮은 활성화에너지(약 0.5 eV)를 나타내었고 298°C 이상의 온도에서는 약 1.2 eV로 보고된 벌

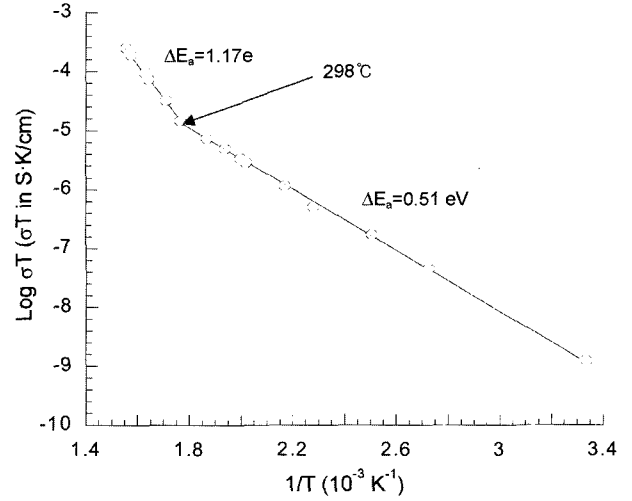


Fig. 8. Arrhenius plot of the 650 nm-thick YSZ film.

크 YSZ와 유사한 값을 보인다. 또 298°C 이상에서 측정된 박막의 전도도의 절대치는 벌크세라믹스에서 보고된 값보다 100배 가량 낮은 값을 나타내었다. 이러한 낮은 절대치와 활성화에너지의 변화는 아마도 비정질 → 나노 결정질 → 다결정질의 상전이 과정을 거치는 금속의 산화 과정에서 입계의 영향이 일반 세라믹스의 경우와 다르게 나타난 데 기인한 것이라 생각된다. 이러한 저온영역의 활성화에너지 변화는 이전에도 보고된 바 있으며 그 원인에 대해 여러 방향으로 검토되고 있다.²³⁻²⁶⁾ 금속박막의 산화/결정형성과정에 있어서의 이온 전도도의 측정은 매우 흥미있는 연구가 될 것이며 현재 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

4. 결 론

스퍼터링법을 사용하여 양극산화 알루미늄 나노기공성 기판에 50~320 nm의 두께를 갖는 가스 불투과성 초박막 YSZ 전해질을 증착하였다. 합금증착 및 산화공정의 경우 산소는 표면으로부터 금속층 내부로 확산하며 산화물을 형성하였으며 부피팽창을 동반하였다. 반응성 스퍼터링법을 사용한 경우에는 부피팽창에 의한 기판의 변형이 관찰되지 않았다. 두 경우 모두 700°C에서 안정한 입방정 YSZ상을 나타내었다.

YSZ 산화막의 수소투과도를 관찰한 결과, SOFC를 작동하기 위해 허용되는 수소투과한계치보다 작은 투과도를 나타내었으며 얻어진 산화막은 무배향인 것으로 확인되었다.

상온에서의 YSZ박막의 전도도 측정결과, 3.42×10^{-9} S/cm로서 예상치보다 훨씬 높은 전도도를 나타내었다. 고온에서의 전도도측정에 의하여 얻어진 Arrhenius plot으로부터 상온 ~298°C의 온도영역에서 박막은 벌크 YSZ 보

다 낮은 약 0.5 eV의 활성화에너지값을 가지는 것으로 나타났다. 298°C 이상의 온도에서는 약 1.2 eV로서 벌크와 유사한 값을 보였다. 또 전도도의 절대치 역시 벌크 YSZ의 보고치보다 100배 가량 낮은 값을 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교 연구비 지원(2003-104-090)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, and L. J. Gaukler, "Fabrication of Thin Electrolytes for Second-Generation Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **131** 79-96 (2000).
2. Y. Jiang and A. V. Virkar, "A High Performance, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Operating on Direct Methanol," *J. Electrochem. Soc.*, **148** [7] A706-A09 (2001).
3. B. Zhu, "Advantages of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells for Tractionary Applications," *J. Power Sources*, **93** 82-6 (2001).
4. R. Doshi, V. L. Richards, J. D. Carter, X. Wang, and M. Krumpelt, "Development of Solid-Oxide Fuel Cells that Operate at 500°C," *J. Electrochem. Soc.*, **146** [4] 1273-78 (1999).
5. B. C. H. Steele, "Materials for IT-SOFC Stacks, 35 Years R&D: The Inevitability of Gradualness," *Solid State Ionics*, **134** 3-20 (2000).
6. J. Schoonman, J. P. Dekker, J. W. Briers, and N. J. Kijwet, "Electrochemical Vapor Deposition of Stabilized Zirconia and Interconnection Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **46** [3-4] 299-308 (1991).
7. L. S. Wang and S. A. Barnett, "Sputter-Deposited Medium-temperature Solid Oxide Fuel Cells with Multi-Layer Electrolyte," *Solid State Ionics*, **61** 273-76 (1993).
8. A. F. Jankowski and J. P. Hayes, "Reactive Sputter Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia," *Surf. Coat. Tech.*, **76-77** 126-31 (1995).
9. C. Xia, S. Zha, W. Yang, R. Peng, D. Peng, and G. Meng, "Preparation of Yttria Stabilized Zirconia Membranes on Porous Substrates by a Dip-Coating Process," *Solid State Ionics*, **133** 287-94 (2000).
10. X. Changrong, C. Huaqiang, W. Hong, Y. Pinghua, M. Guangyao, and P. Dingkun, "Sol-Gel Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia Membranes through Controlled Hydrolysis of Zirconium Alkoxide," *J. Membrane Sci.*, **162** 181-88 (1999).
11. G. Koren, E. Polturak, B. Fisher, D. Cohen, and G. Kimel, "Highly Oriented As-Deposited Superconducting Laser Ablated Thin Films of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ on SrTiO₃, Zirconia, and Si Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **53** 2330-32 (1998).
12. N. Wakiya, T. Yamada, K. Shinozaki, and N. Mizutani, "Heteroepitaxial Growth of CeO₂ Thin Film on Si(001) with an Ultra Thin YSZ Buffer Layer," *Thin Solid Films*, **371** 211-17 (2000).
13. S. Horita, H. Nakajima, and T. Kuniya, "Improvement of the Electrical Properties of Heteroepitaxial Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Films on Si Prepared by Reactive Sputtering," *Vacuum*, **59** 390-96 (2000).
14. M. Hartmanova, K. Gmukova, M. Jergel, I. Thurzo, F. Kundracik, and M. Brunel, "Structural and Electrical Properties of Double-Layer Ceria/Yttria Stabilized Zirconia Deposited on Silicon Substrate," *Solid State Ionics*, **119** 85-90 (1999).
15. J. Van Herle, R. Ihringer, N. M. Sammes, G. Tompsett, K. Kendall, K. Yamada, C. Wen, T. Kawada, M. Ihara, and J. Mizusaki, "Concept and Technology of SOFC for Electric Vehicles," *Solid State Ionics*, **132** 333-42 (2000).
16. T. W. Kueper, S. J. Visco, and L. C. D. Jonghe, "Thin-Film Ceramic Electrolytes Deposited on Porous and Non-Porous Substrates by Sol-Gel Techniques," *Solid State Ionics*, **52** 251-59 (1992).
17. K. Masuda and P. Fukuda, "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structure of Anodic Alumina," *Science*, **268** 1466-68 (1995).
18. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, "Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid," *J. Electrochem. Soc.*, **144** L127 (1997).
19. H. Bolt, F. Koch, J. L. Rodet, D. Karpov, and S. Menzel, "Al₂O₃ Coatings Deposited by Filtered Vacuum Arc-Characterization of High Temperature Properties," *Surf. Coat. Tech.*, **116-119** 956-62 (1999).
20. JCPDS-ICDD file, Nos. 30-1468.
21. M. F. Ashby, "Materials Selection in Mechanical Design," p. 389, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
22. A. Atkinson and A. Seluk, "Mechanical Behaviour of Ceramic Oxygen Ion-Conducting Membranes," *Solid State Ionics*, **134** 59-66 (2000).
23. H. Näfe, "Fast Ion Transport in Solids," Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 327-336, 1993.
24. I. Kosacki, T. Suzuki, V. Peterovsky, and H. U. Anderson, "Electrical Conductivity of Nanocrystalline Ceria and Zirconia Thin Films," *Solid State Ionics*, **136** 1225-33 (2000).
25. H. L. Tuller, "Ionic Conduction in Nanocrystalline Materials," *Solid State Ionics*, **131** 143-57 (2000).
26. N. Sata, K. Eberman, K. Eberl, and J. Maler, "Mesoscopic Fast Ion Conduction in Nanometer-Scale Planar Hetero-Structures," *Nature*, **408** 946-49 (2000).