

정전분무법을 이용한 YSZ 박막 제조

권병완 · 김진수[†] · 박정훈*

경희대학교 환경·응용화학대학, *한국에너지기술연구원 화석에너지 환경연구부
(2007년 12월 12일 접수, 2007년 12월 28일 채택)

Preparation of Thin YSZ Film by Electrostatic Spray Deposition

Byeongwan Kwon, Jinsoo Kim[†], and Jung Hoon Park*

College of Environment & Applied Chemistry, Kyunghee University, Gyeonggi-do 449-701, Korea

*Fossil Energy & Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received December 12, 2007; accepted December 28, 2007)

본 연구에서는 정전분무법을 이용하여 YSZ 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 제조시 전구체 용액, 지지체 온도 등에 크게 영향을 받았으며, 특히 지지체 온도가 400 °C 일 때 치밀한 YSZ 박막을 형성할 수 있었다. 최적조건 하에서 정전분무법을 활용하면 약 12 μm/h의 속도로 치밀한 YSZ 박막을 형성할 수 있었다. 제조된 박막은 XRD, FE-SEM, EDX 등을 이용하여 분석하였다.

In this study, thin YSZ film was prepared by electrostatic spray deposition. The morphology of thin film was strongly influenced by precursor solution and substrate temperature. Especially, dense YSZ film was obtained at the substrate temperature of 400 °C. The YSZ film growth rate was 12 μm/h at the optimum conditions. Product film was characterized by XRD, FE-SEM and EDX.

Keywords: YSZ, thin film, electrostatic spray deposition, SOFC, electrolyte

1. 서 론

최근 고부가가치 산업의 하나로 정밀하고 고기능성을 갖는 재료가 요구됨에 따라 각종 재료의 성질을 개선하고 고부가가치의 세라믹스를 제조하려는 연구가 끊임없이 계속되고 있으며 이에 따라 기존의 재료가 갖지 못하는 우수한 기능성 재료들이 개발되고 있다[1,2].

Zirconia (ZrO₂)는 화학적 안정성이 매우 뛰어나고 기계적, 전기적 특성까지 가지고 있어 폭넓게 연구가 진행되고 있다. 그러나 순수한 ZrO₂의 경우 상온에서 단사정계(monoclinic) 결정구조를 갖고 있으며, 1170 °C 이상에서는 정방정계(tetragonal) 결정구조로, 2370 °C 이상에서는 입방정계(cubic) 결정구조로 바뀌며, 부피 변화에 의해 기계적 물성의 변화가 나타난다[3]. 이와 같은 물리적 물성 변화는 zirconia의 활용에 장애가 된다. 따라서 최근에는 다양한 금속이나 희토류 산화물을 zirconia에 도핑하여 상온에서 녹는점까지 입방정계 결정구조를 유지할 수 있는 고용체(solid solution)의 제조에 관한 연구가 진행되고 있다[4]. 특히, ZrO₂-Y₂O₃ (yttria stabilized zirconia, YSZ) 계는 MgO-ZrO₂, CaO-ZrO₂ 등의 계에 비하여 입방정계 결정구조의 상영역이 넓고, 저온에서도 안정한 결정구조를 유지할 수 있다는 장점이 있다.

YSZ는 매우 우수한 산소이온전도도를 지니고 있는 고용체로 열적, 화학적으로도 안정하여 고체산화물연료전지의 전해질, 고온 산소 분리막, 산소 센서 등 다양한 분야에서 널리 이용될 수 있다[5,6]. 지금까지 치밀

한 YSZ 박막을 제조하는 방법으로는 화학증착법(CVD)과 스퍼터링(sputtering) 방법 등을 이용하여 제조되어 왔다[7,8]. 그러나, 이와 같은 방법은 고진공을 사용하기 때문에 제조 방법이 고가이며 또한 대면적 또는 복잡한 형태의 지지체에는 코팅이 용이하지 않다.

본 연구에서는 정전분무법(electrostatic spray deposition)을 이용하여 YSZ 박막을 제조해 보고자 한다. 정전분무법은 상압하에서 고전압(high voltage)을 이용하여 전구체 용액을 분무하고 지지체에 코팅하는 방식이다. 코팅된 박막은 정전분무시의 다양한 조건에 영향을 받게 되는데, 본 연구에서는 인가전압, 전구체 종류, 지지체의 온도 등을 조절하여 치밀한 YSZ 박막을 제조하기 위한 최적조건을 구하고, 제조된 박막을 분석하여 보았다.

2. 실험

2.1. 정전분무장치

정전분무 장치는 고전압 공급기(high voltage supply), 유량 공급기, 금속모세관, hot plate, 접지판(ground plate) 등으로 구성되어 있다. Figure 1은 정전분무 장치의 모식도를 나타낸다. 금속모세관은 내경이 0.20 mm 인 니들을 노즐로 사용하였으며, 전구체 용액의 유량은 실린지 펌프를 이용하여 조절하였다. 인가되는 고전압은 고전압 공급기를 통하여 4~14 kV의 범위에서 조절하여 사용하였으며, 접지판은 상온에서 600 °C까지 온도 조절이 가능한 hot plate 위에 설치하여 코팅 지지체의 온도를 조절

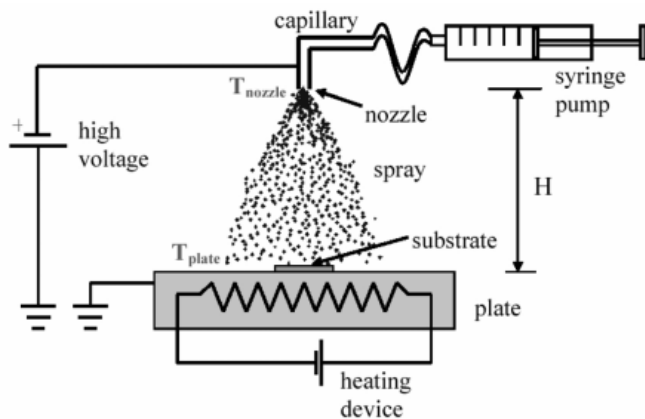
[†] 교신저자 (e-mail: jkim21@khu.ac.kr)

Table 1. Precursors Used for YSZ Feed Solution

Precursor	Supplier
Zr acetylacetonate $Zr(C_5H_7O_2)_4$	ALDRICH
Y chloride $YCl_3 \cdot 6H_2O$	ALDRICH
Y nitrate hexahydrate $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ALDRICH

Table 2. Operating Conditions for Electrostatic Spray Deposition

Feed rate	2.0 mL/h
Applied voltage	4~14 kV
Distance between needle and substrate	6 cm
Substrate temperature	250~600 °C

**Figure 1. Schematic of electrostatic spray deposition.**

하였다.

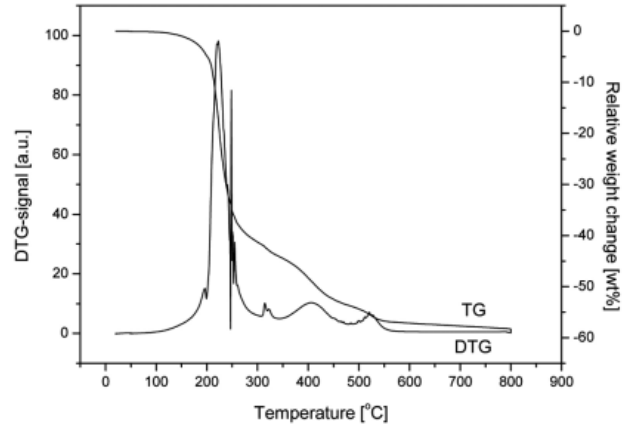
2.2. 전구체 용액의 제조

YSZ 전구체 용액은 $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 의 화학양론적인 값에 따라 준비되었다. 본 실험에서 YSZ 전구체 용액을 만들기 위해 사용한 시약은 Table 1과 같다. 용매의 물리적인 성질은 액적 크기 분포에 영향을 주기 때문에 형성된 박막의 구조에 영향을 준다. 용액의 전도도와 표면 장력은 정전분무 기술에서 안정화된 액적 형성에 가장 중요한 요소이다. 이 두 가지 요소들이 너무 큰 값을 가지게 되면 전기적으로 분열된 전하가 액적 형성에 방해가 되기 때문이다. 이러한 이유 때문에 보통 정전분무 기술에서 수용액 상태가 적용되기 힘들다.

용매에 대한 전구체의 용해도는 매우 중요한 요소이고 그것이 용매에서 최대 염 농도를 결정한다. 적당한 박막 형성 속도를 얻기 위해서는 전구체의 농도는 가능한 높아야 된다. 보통 ethanol에 전구체를 녹여서 많이 사용하지만, ethanol의 끓는점이 낮아서 빠르게 증발이 일어나게 된다. 용매의 증발 속도를 줄이기 위해서 ethanol과 함께 butyl carbitol을 1:1의 부피 비율로 섞어서 전구체 용액을 만들어서 사용하였다.

2.3. 정전분무법을 이용한 YSZ 박막 제조

제조된 전구체 용액을 가지고 정전분무법을 이용해서 다공성 지지체에 증착시킬 때 YSZ 박막의 표면 형태는 전구체 염의 종류, 용매, 지지체의 표면 온도 등에 따라 다른 형상을 나타낸다. 본 실험에서는 디스크형 다공성 NiO/YSZ 지지체(직경: 20 mm, 두께: 2 mm) 위에 정전분무법을 이용하여 YSZ 박막을 형성하였다. 또한, 지지체 온도에 따른 YSZ 박막

**Figure 2. TG-DTG graph of zirconium acetylacetonate at the nitrogen atmosphere.**

의 결정상을 살펴보기 위해서는 다공성 α -알루미나(직경: 20 mm, 두께: 2 mm)를 지지체로 사용하였다. Table 2는 본 실험에서 사용한 정전분무법의 전형적인 조작 조건을 나타낸다. 제조된 박막은 결정구조를 얻기 위하여 800 °C에서 2 h 동안 하소하였다.

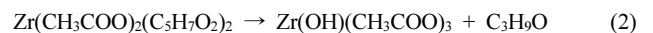
3. 결과 및 고찰

3.1. 전구체 용액의 TGA 분석

본 실험에서 사용한 전구체인 zirconium acetylacetonate의 열적 분해 반응에 관한 문헌은 거의 찾아 볼 수 없다. Wang 등[9]은 $Zr(C_5H_7O_2)_4$ 의 분해과정을 40 °C에서 500 °C까지 infrared (IR) spectrometry와 thermogravimetry (TG)를 이용하여 조사하였다. 공기 분위기에서 zirconium acetylacetonate의 질량 감소는 110~187 °C, 187~245 °C, 그리고 245~440 °C의 세 구간으로 나눌 수 있었으며, IR 결과는 모든 acetylacetonate 구조는 310 °C에서 완전히 분해되었음을 보여주었다. TG와 IR 분석결과는 zirconium acetylacetonate가 상압에서 승화되지 않고, 440 °C에서 분해가 완결된 것을 보여줬다.

Dyukov 등[10]은 Wang 등[9]이 밝힌 것과 같이 zirconium acetylacetonate의 분해를 세 구간으로 나누었다. 첫 번째 구간(100~200 °C)에서는 18.9%의 질량감소를 보이며 acetylacetonate의 리간드 하나가 끊어졌다. 그 이후의 두 구간(200~400 °C와 400~470 °C)은 Wang 등[9]의 결과와 비교하여 넓거나 좁아졌다.

본 연구에서는 위의 두 경우와 비교하여 다른 $Zr(C_5H_7O_2)_4$ 의 분해 거동이 관찰되었다. Figure 2는 질소 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 zirconium acetylacetonate의 TG 그래프를 나타낸다. 150~200 °C에서 5%의 무게 감소를 보이는데, 이는 식 (1)과 같이 두개의 C_3H_4 가 분해되는 과정이다. 200~240 °C의 온도 범위에서는 31.5%의 무게 감소를 보이는데, 식 (2)와 같은 분해 반응이 일어난다.



그 이후는 무게 감소가 다소 완만해져 340 °C에서 41.3%의 무게 감소를 보이고 식 (3)과 같은 분해 반응이 일어난다. 450 °C에서는 52.5%의 무게 감소를 보이는데 식 (4)와 같은 분해 반응이 일어난다. 마지막으로

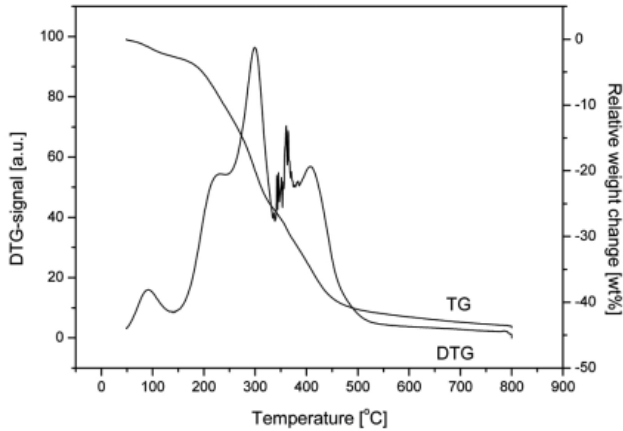
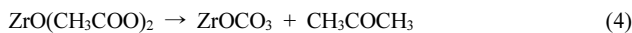
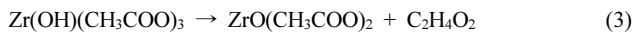


Figure 3. TG-DTG graph of YSZ precursor solution at the nitrogen atmosphere.

500 °C 부근에서 CO₂ 가스의 방출로 인한 ZrOCO₃의 부분적인 분해 과정이 일어나고 식 (5)에서와 같이 ZrO₂를 형성한다.



Yttrium chloride의 경우는 공기 분위기에서 110 °C에서 물을 잃기 시작한다. 그리고 375 °C에서부터 450 °C 사이에 빠르게 분해되어 450 °C 부터 YOCl을 형성한다.

위와 같은 zirconium acetylacetonate의 열분해와 yttrium chloride의 열분해 과정은 YSZ 전구체 용액의 열분해에도 적용될 수 있다. Figure 3은 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 가열 속도에서 YSZ 전구체 용액의 TG와 DTG 분석 결과이다. 100 °C 부근에서의 무게 변화는 에탄올과 수분의 증발에 의한 것이다. Butyl carbitol은 175 °C에서 가장 큰 증발 속도를 보이고 200 °C 아래에서 증발이 완결된다. 따라서 zirconium acetylacetonate의 두 개의 C₃H₄가 분해되는 과정 같이 일어나게 된다. 고체 zirconium acetylacetonate와 달리 300 °C 부근에서 가장 큰 무게 변화를 보이는 데 이것은 yttrium chloride의 분해 과정이 있어서 인 것 같다. 375 °C에서 450 °C 부근에서의 무게 변화는 YOCl의 분해 형성과정 때문으로 사료된다.

3.2. 인가전압에 따른 분무 형상

정전분무시 모세관에 걸리는 전압이 작은 경우 액체곡면에 작용하는 전기력과 양이온들의 반발력이 액체의 표면장력보다 작기 때문에 액적이 분무되지 않지만, 전압을 증가시키게 되면 액체 곡면에 작용하는 전기력과 양이온들 간의 반발력이 액체의 표면장력보다 커지게 되면서 모세관 팁에서 액적이 분무된다. 여기서 전압을 더 증가시키게 되면 모세관 팁에서 액체 곡면이 드리핑 모드(dripping mode), 콘젯 모드(cone-jet mode), 멀티젯 모드(multi-jet mode)로 차례로 변화하게 되는 현상을 관찰할 수 있었다.

Figure 4는 ethanol과 butyl carbitol을 1:1로 혼합한 용매를 사용하였을 때 전압에 따라 분무되는 분사 모드를 찍은 사진이다. Figure 4(a)에서와 같이 인가전압이 충분치 않은 경우는 액적이 방울 방울 떨어지는 드리

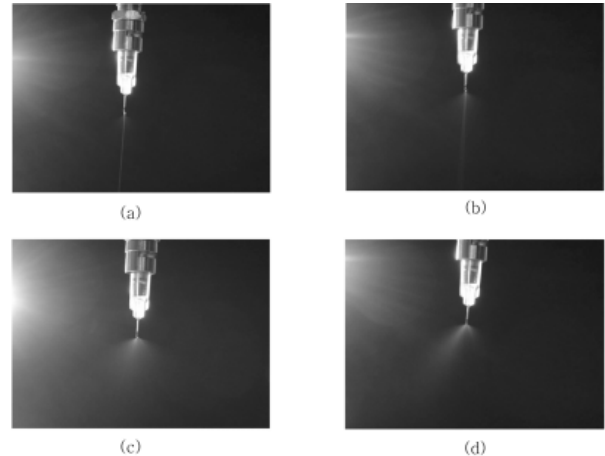


Figure 4. Spray mode as a function of applied voltage: (a) 4 kV, (b) 8 kV, (c) 12 kV, and (d) 14 kV.

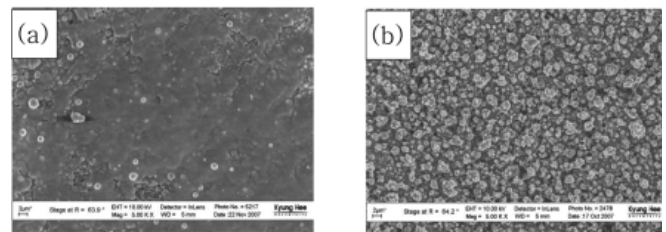


Figure 5. FE-SEM micrographs of YSZ film prepared by different precursor solutions: (a) 0.085 mol/L Zr(C₅H₇O₂)₄ + 0.015 mol/L YCl₃ · 6H₂O, and (b) 0.085 mol/L Zr(C₅H₇O₂)₄ + 0.015 mol/L Y(NO₃)₃ · 6H₂O.

핑 모드를 나타내며, 인가전압이 증가함에 따라 Figure 4(b)와 같이 드리핑 모드에서 콘젯 모드로 전이되는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서는 인가전압이 12 kV일 때 완벽한 콘젯 모드를 보이고, 14 kV 이상의 전압이 가해지는 경우는 멀티젯 모드로 전이되는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 전구체 용액 및 지지체 온도의 영향

정전분무법에서 전구체 용액의 선택은 매우 중요한 요소이다. 분무되는 과정에서 용매의 끓는점, 염의 분해 온도, 용액의 점성, 용매의 표면장력 에너지와 같은 인자는 노즐에 인가되는 전압에 상당한 영향을 미치게 된다. 또한 용매의 끓는점이나 염의 분해 온도는 코팅되는 전해질 박막의 표면 구조에 많은 영향을 주게 된다.

Figure 5는 YSZ 전구체 용액 중 yttrium 염의 종류에 따른 YSZ 박막의 표면 형상을 보여준다. 본 연구에서는 yttrium nitrate 보다는 yttrium chloride를 전구체로 사용할 경우보다 치밀한 박막을 형성하는 것을 확인할 수 있었다. Yttrium nitrate를 전구체로 사용하는 경우 치밀한 박막 보다는 표면이 거칠고 기공이 존재하는 막을 형성하였다.

지지체 표면 온도는 가장 중요한 정전분무의 요소이다. Figure 6은 정전분무법을 이용한 YSZ 박막 제조시 지지체 온도 변화에 따른 형성된 박막의 형상을 보여주고 있다. 지지체 온도가 350 °C 이하인 경우는 노즐로부터 분무된 액적이 지지체 표면으로 이동하면서 상대적으로 낮은 온도로 인하여 용매의 증발이 충분치 않아 젖은 상태로 지지체에 도달하게 된다. 이렇게 형성된 YSZ 박막층은 빠르게 건조되기 때문에 스트레스가 생기고 이로 인해서 crack이 형성되게 된다. 지지체 온도가 450 °C 이상인 경우는, 노즐로부터 분무된 액적이 지지체 표면으로 이동하면서

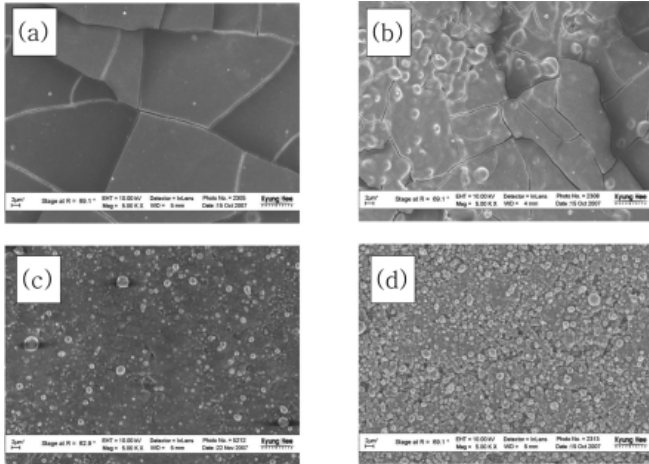


Figure 6. FE-SEM micrographs of YSZ film prepared at various substrate temperature: (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C, and (d) 450 °C.

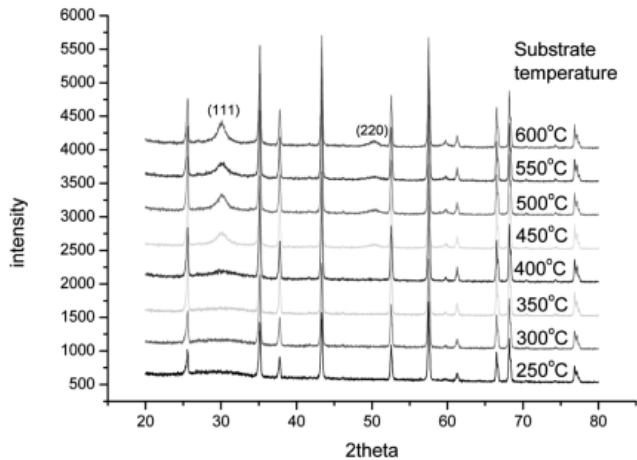


Figure 7. XRD patterns of YSZ film prepared at various substrate temperature.

액적 중의 용매가 대부분 건조되어 고체상으로 지지체에 도달하게 된다. 따라서, 고체 입자들이 지지체 위에 증착되기 때문에 형성된 박막 표면의 거칠기가 증가된다. 따라서, 기공이 존재하지 않는 YSZ 박막을 형성하기 위해서는 최적의 온도가 필요하며, 본 실험에서는 400 °C 부근에서 최적 조건이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 7은 지지체에 온도에 따른 정전분무법에 의해 형성된 YSZ 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. 본 실험에서는 지지체와 YSZ 박막의 peak를 구별하기 위하여 α -알루미나 지지체를 사용하였다. Figure 7에 나타난 것과 같이 지지체 온도가 400°C 이하인 경우 YSZ 박막은 무결정상(amorphous)을 나타낸다. 지지체 온도가 450 °C 이상이 되면 결정상을 보이기 시작하며, 온도가 증가함에 따라 주 피크인 (111)의 intensity가 증가하고 반가폭(full width at half maximum)이 다소 감소하는 것으로 보아 결정크기가 증가되는 것을 알 수 있다. 정전분무법에 의해 제조된 YSZ 박막이 무결정 또는 비교적 결정성이 낮은 산화물을 형성하고 있지만 하소 과정을 통해 fluorite cubic 결정을 형성하였다.

3.4. 정전분무법으로 제조된 YSZ 박막 특성

Figure 8은 정전분무법을 이용하여 400 °C에서 1.5 h 동안 분무하여

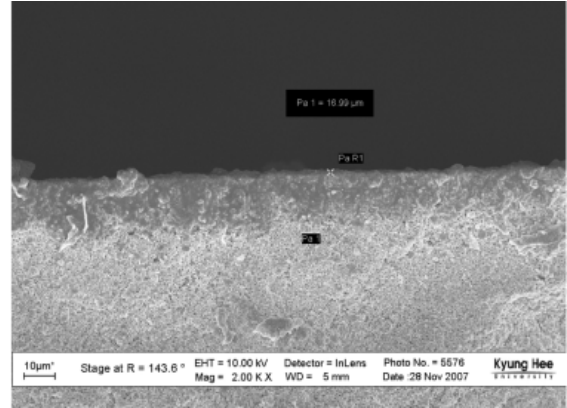


Figure 8. FE-SEM micrograph of YSZ film (cross-section).

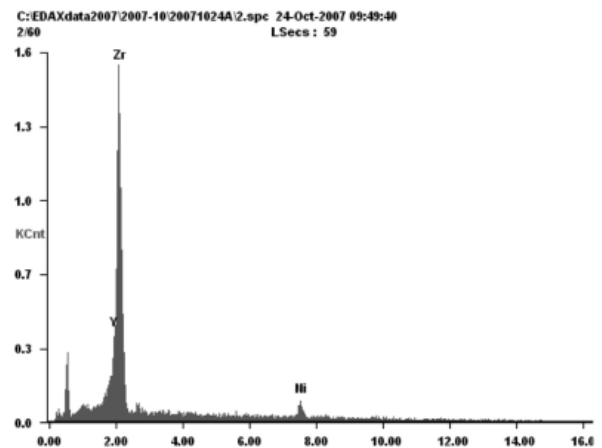


Figure 9. EDX result of YSZ film.

형성된 YSZ 박막의 단면(cross-section) 사진이다. 다공성 지지체 위에 약 17 μm 두께의 치밀한 YSZ 박막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. YSZ 박막의 두께는 분무 시간을 이용하여 조절이 가능하였으며, 약 12 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 속도로 증착이 가능하였다.

Figure 9는 YSZ 박막의 EDX 결과를 나타낸다. EDX 결과는 Zr의 wt%는 84.6%이고 Y의 wt%는 15.4%이다. 이 값을 가지고 mol 비를 계산해 보면 Zr은 84.3 mol%이고 Y는 15.7 mol%로 8.5 mol% Y_2O_3 조성을 보였는데, 이는 피드 용액 조성인 8 mol% Y_2O_3 과 비교하여 거의 유사한 값이다. 즉, 정전분무법을 이용하여 박막을 형성하는 경우 피드 용액의 조성과 형성된 박막의 조성이 거의 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 정전분무법을 이용하여 치밀한 YSZ 박막을 제조하였다. 정전분무시 분무 형상은 인가 전압에 크게 영향을 받았으며 12 kV에서 안정적인 콘젯 모드가 형성되었다. 형성된 YSZ 박막의 형상은 전구체 종류와 지지체 온도에 민감하였으며, 최적 조건은 지지체 온도 400 °C에서 zirconium acetylacetonate와 yttrium chloride를 사용하여 박막을 형성할 경우 치밀한 박막을 얻을 수 있었다. 최적 조건하에서는 약 12 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 속도로 치밀한 YSZ 박막을 형성할 수 있었으며, YSZ 조성은 피드 용액 조성과의 유사하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(AC2-101)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. Komarneni, I. R. Abothu, and A. V. P. Rao, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **15**, 263 (1999).
2. L. J. Alemany, M. A. Banares, E. Pardo, and F. Martin, *J. Adv. Oxid. Tech.*, **3**, 155 (1998).
3. C. W. Cheong, S. H. Park, K. C. Song, H. H. Lee, S. C. Oh, J. K. Dong, Y. Y. Cha, and T. G. Byun, *HWHAHAK KONGHAK*, **40**, 741 (2002).
4. T. H. Estell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 339 (1970).
5. N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).
6. H. Sasaki, C. Yakawa, S. Otoshi, and M. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **74**, 4608 (1993).
7. G. Meng, C. Cao, W. Yu, D. Peng, K. de Vries, and A. J. Burggraaf, *Key Eng. Materials*, **61**, 11 (1991).
8. L. S. Wang and S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, **61**, 273 (1993).
9. H. B. Wang, C. R. Xia, G. Y. Meng, and D. K. Peng, *Materials Letters*, **44**, 23 (2000).
10. V. V. Dyukov, S. A. Kuznetsova, L. P. Borilo, and V. V. Kozik, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **74**, 1636 (2001).