

## 졸-겔법에 의한 이트리아 안정화 지르코니아박막의 결정화

서원찬, 조차재, 윤영섭, 황운석

인하대학교 금속공학과

### Crystallization of Yttria-Stabilized-Zirconia Film by Sol-Gel Process

W. C. Seo, C. J. Jo, Y. S. Yoon and W. S. Hwang

Dept. of Metallurgical Engineering, Inha University 402-751, Incheon

#### Abstract

Fabrication and crystallization characteristics of yttria( $Y_2O_3$ ) stabilized zirconia(YSZ) thin film by sol-gel process were studied. YSZ sol was synthesized with zirconium n-propoxide ( $Zr(OC_3H_7)_4$ ) and yttrium nitrate pentahydrate ( $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ). YSZ film was prepared by depositing the polymeric sol on porous  $Al_2O_3$  substrate by spin-coating, and the film characteristics were investigated by FTIR, TG-DTA, XRD, DSC, optical microscopy and SEM. The film topology was uniform and cracks were not found. It was found that the annealing temperature and the concentration of stabilizer affect the crystallization of YSZ film. The YSZ film began to crystallize from amorphous to tetragonal phase at  $400^\circ C$ , and it was not converted to cubic structure until  $1100^\circ C$ . It seemed that the grains were formed over  $700^\circ C$  and the average grain size was obtained about  $0.2\mu m$ .

#### 1. 서 론

$Y_2O_3$ , MgO, CaO 등의 안정화제가 첨가된 안정화 지르코니아는 우수한 내열특성 및 인성으로 인하여 고온용 구조재로서 사용될 뿐만 아니라, 안정화제 첨가로 생성된 산소이온공격자로 인하여 높은 이온전도성을 지니고 있다. 안정화 지르코니아가 산소이온의 전도특성에 의해 산소를 이동시킨다는 현상이 1898년 Nernst<sup>1)</sup>에 의해 발견된 이후, 안정화 지르코니아는 산소이온전도성의 고체 전해질로서 많은 연구와 개발이 행하여져 왔다<sup>2)</sup>.

이 중에서 이트리아 안정화지르코니아 (YSZ;

$Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$ )는 넓은 전해질 영역의 특성과 화학적 안정성을 지닌 산소이온전도체로서, ① 산소펌프 ② 연료전지 ③ 산소센서분야에 사용되고 있다<sup>3,4)</sup>. 최근 안정화 지르코니아 고체전해질에 대한 연구는 bulk 형태로부터, 두께감소로 인한 저항치의 감소특성 등 여러 면에 있어서 잇점을 지니고 있는 박막형으로 전환되고 있는 실정이며<sup>5,6)</sup>, 이미 1986년에 스퍼터링 (sputtering)에 의해 제조된 박막형 산소센서가 개발되어 소개된 바 있고, 최근에는 박막형 고체전해질을 이용한 다기능 센서에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다.

졸-겔법은 (1) 비교적 낮은 온도( $600^\circ C$ 이하)에

서 산화물 박막의 제조가 가능하고, (2) 스퍼터링이나 화학적 기상증착법 (CVD) 등의 방법보다 상대적으로 넓은 면적의 기판위에 코팅이 가능하며, (3) 원료물질이 액체상태에서 혼합되므로 균질하고 높은 순도의 코팅막을 얻을 수 있고, (4) 대기 분위기하에서 세라믹 코팅을 할 수 있고, (5) 장비설치 소요비용이 상당히 저렴하다는 장점을 지니고 있어서<sup>7,8)</sup>, 반도체분야를 비롯하여 강화재로서의 섬유제조 및 금속표면보호용 세라믹코팅등<sup>9,10)</sup> 여러 분야에서 활발하게 연구되고 있다.

이에 본 연구에서는 산화물 제조에 있어서 여러 정점을 지니고 있는 졸-겔법(sol-gel)을 이용하여 안정화 지르코니아 고체전해질막을 제작하고 그 결정화 특성을 조사하여 박막형 고체전해질로서의 사용에 대한 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 YSZ 졸의 합성

YSZ 졸을 제조하기 위한 출발물질로써 Zirconium n-Propoxide( $Zr(OC_3H_7)_4$ ), Yttrium nitrate pentahydrate ( $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ )를 사용하였으며, 용매로는 비등점( $125^\circ C$ )이 높고 증기압이 낮은 2-Methoxyethanol (EthyleneGlycol-Monomethyl Ether :  $CH_3OCH_2CH_2OH$ )을 사용하였다. 촉매로는 질산 ( $HNO_3$ )을 사용하고 가수분해를 위해 증류수를 사용하였다. 출발물질로 사용되는 alkoxide는 공기중의 수분에 매우 민감하게 반응하기 때문에 용액의 칭량과 혼합은 대기중 수분의 영향을 최소화하기 위해서 습도 30%이하의 글로브박스내에서 이루어졌고, 실험실 습도 60% 이하인 조건에서 증류장치를 이용하여 질소분위기하에서 stock solution을 제조하였다. 안정화제로 첨가하는 이트리아의 농도는 3, 4.5, 6, 8mol%  $Y_2O_3-ZrO_2$ 로 달리하여 용액을 제조하였고, 가수분해반응에 참여하게 되는 물의 양은  $H_2O/alkoxide = 1 \sim 1.5$  몰비로 하였다. 졸합성 절차와박막형성 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

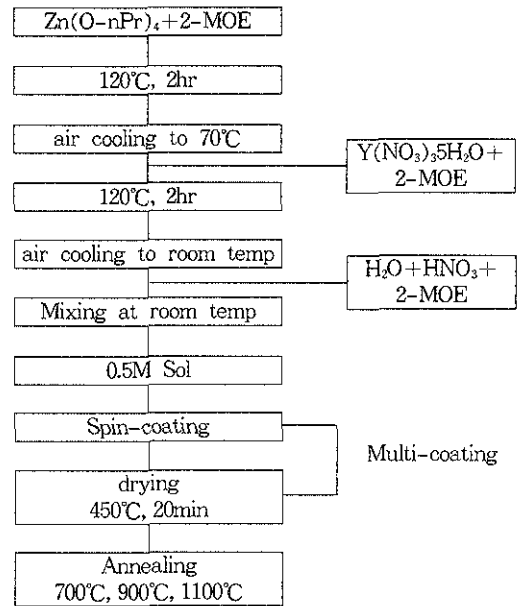


Fig. 1 Experimental procedure of YSZ film fabrication

### 2.2 Film 형성 공정

YSZ 박막을 성형하기 위해 스프인코팅(spin coating)방법을 이용하였으며, YSZ 박막제조공정에 사용된 기판은 박막형 산소센서에 있어서 기판역할을 하는 다공성  $Al_2O_3$  판재를 사용하였다. 코팅공정은 먼지 및 불순물의 영향을 줄이기 위하여 clean bench내에서 실시하였다. 최종적인 코팅용액을  $0.2\mu m$  필터(Gelman Science Co.)를 사용하여 수화 과정중에서 발생된 불순물 및 부유물을 제거한 다음 기판위에 점적시켜 spin-coater를 이용하여 행하였다. 스프인코팅시 회전수는 2000-4000 r.p.m.의 범위에서 변화시켜가면서 코팅을 실시하였고, 코팅시간은 30sec와 60sec의 두가지를 채택하였다. 1회 코팅을 실시한 후 가열로에서 건조시킨 후에 다시 코팅을 실시하는 반복코팅으로 형성되는 막의 두께를 조절하였고, 코팅횟수, 졸의 점도, r.p.m., 코팅시간이 코팅층의 두께에 미치는 영향을 검토하였다.

### 2.3 분석 및 측정

박막의 열적거동을 직접 분석하는 것은 매우 어렵기 때문에 건조겔분말을 이용하여 간접적으로 유추하는 방법을 이용하였다. YSZ 졸을 70°C에서 건조하여 겔화 시킨후, 열처리에 따른 FTIR분석(Bomen, MB series FTIR)과 DTA-TGA분석(Thermal Analyst 2000, TA instruments)을 통하여 유기물 결합의 종류와 분해되는 온도, 결정으로 상전이 되는 온도를 확인하여 건조 및 열처리온도범위를 선정하는데 참고로 하였다.

알루미늄기판위에 형성된 지르코니아막의 열처리 공정을 거친 후 결정화 거동 및 생성된 결정상을 확인하기 위하여 겔상태, 300°C, 450°C, 700°C, 900°C, 1100°C의 열처리 온도에 따른 결정화 변화와, 3, 4.5, 6, 8mol%로 첨가된 안정화제양의 변화에 따라 박막 XRD측정과 DSC분석을 이용하였다. X-선 회절기(Philips, X'PERT-MPD DY-616)에 의한 측정조건은 Target -Cu K $\alpha$ , 가속전압 40kV, 40mA, 주사범위는  $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ , 입사각은  $0.5^\circ$ 이다.

반복코팅 및 열처리에 의해 발생하는 균열존재 여부를 관찰하기 위하여 광학현미경으로 지르코니아 막의 표면을 코팅횟수와 열처리 온도를 변화시켜가면서  $\times 50$ ,  $\times 200$ ,  $\times 400$ ,  $\times 1000$ 배의 배율로 관찰하였다.

열처리온도 및 제조조건에 따른 지르코니아막의 미세구조와 형성된 막의 두께측정을 위해 SEM을 이용하여 관찰하였다. 각 시편은 열부식(thermal etching) 시킨 후 Au코팅을 실시하여 주사전자현미경(HITACHI X-650)으로 가속전압 25kV의 조건으로 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 제조된 YSZ의 물성

최종적으로 얻어진 0.5M졸용액을 건조한 분말의

열처리에 따른 FTIR분석 결과는 Fig. 2와 같다. 겔상태에서의 스펙트럼에서는 가수분해에 이용된 물과 잔류된 알콜의 -OH기가  $3400\text{cm}^{-1}$ 에서 넓게 분포하고,  $2900\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H의 비대칭신축진동과 대칭신축진동의 흡수띠가 보인다. 1740, 1460,  $1000\text{--}1100\text{cm}^{-1}$ 의 흡수띠는 에스테르 스펙트럼에서 특징적으로 강한 C=O와 C-O의 신축진동으로, 이는 졸을 만드는 과정에서 사용된  $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 에 의해 생성된 에스테르때문으로 생각된다. FTIR 분석으로만으로는 정확히 확인하기 힘들지만, 금속과 산소의 결합으로 이루어진  $490\text{cm}^{-1}$ 부근의 흡수띠가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 열처리온도가 상승함에 따라 -OH, C-H, C=O의 흡수띠크가 감소하고, 특히 450°C이상에서는  $490\text{cm}^{-1}$ 부근의 흡수띠가 강해지는 경향을 확인할 수 있는데, 이는 수분 및 모든 유기물들의 휘발로인해 금속과 산소의 결합만이 존재하기 때문으로 생각된다.

DTA-TGA 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다.  $100^\circ\text{C}$ 부근의 흡열 피크(peak)는 증류수와 용매인 2-methoxyethanol의 증발에 기인한 것이며,  $210^\circ\text{C}$ 와  $320^\circ\text{C}$ 부근의 발열피크는 유기물의 증발로 인한 것으로, 이는 Fig. 2의 열처리된 겔의 FTIR결과와도 일치한다. TG 곡선에서 알 수 있는 바와 같이 약  $380^\circ\text{C}$ 까지의 구간에서 전체적으로 약 40%정도의 중량감소가 나타났다. 따라서

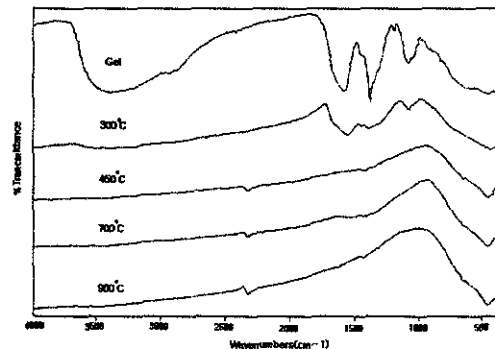


Fig. 2 FTIR spectra of the heat treated YSZ powder

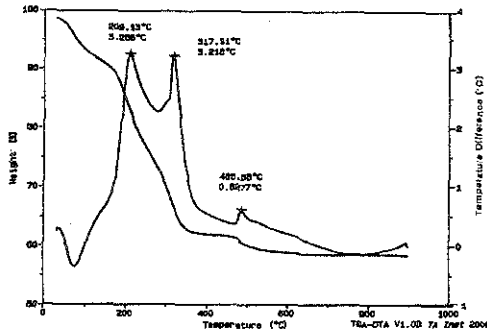


Fig. 3 TGA-DTA curve of the 6mol%  $Y_2O_3-ZrO_2$  gel heated at 70°C

건조온도는 대부분의 중량감소가 이루어진 약 400°C 이상에서 실시해야 함을 알 수 있었다. 또한 400°C 부근을 전후로 하여 중량변화 없이 일정한 온도구간이 있는데, 이 부근부터 비정질상에서 결정상으로의 상전이 시작되는 것으로 예상되며, 이는 후술하는 DSC와 XRD 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 480°C 부근에서 발열피크와 미소한 중량감소가 나타나는데, 이는 지르코늄 유기금속화합물의 분해온도가 450°C 부근이라는 보고<sup>11)</sup>로부터 가수분해와 축중합반응에 참여하지 않은 잔여 지르코늄 알콕사이드의 결합이 끊어지면서 유기물의 증발이 일어나는 것으로 생각된다. 이와 같은 분석을 통하여 박막의 건조온도는 400°C 이상에서, 열처리 온도는 500°C 이상에서 실시하는 것으로 선정하였다.

### 3.2 박막의 물성

열처리된 막을 광학현미경으로 관찰한 결과 전체적인 표면은 매우 양호한 상태를 확인할 수 있었다. 일반적으로 코팅박막을 열처리 할 때 용매의 휘발이나 유기물의 연소로 인한 체적변화 때문에 큰 내부응력이 발생하고 이때 균열이 발생하게 된다. 또한 균열의 발생은 박막과 기판사이의 열팽창률 차이로 인해 발생하기도 하는데, 본 실험

의 결과에 따르면 이러한 균열의 발생은 거시적으로는 확인되지 않았다. 이는 박막과 기판사이의 접착성이 비교적 우수하여 내부응력이 박막에 균등하게 분포하여 응력의 집중이 발생하지 않는 것으로 판단된다.

M. Shane<sup>12)</sup>은 446 Steel 기판위에 YSZ 졸을 스핀코팅한 후 기판과의 열팽창계수의 차이에 기인하여 발생한 듯한 균열이, 열처리온도의 상승에 따라(약 900°C 정도) 결정입들의 형성으로 인하여 자연치유(self-heal)되는 과정을 거치는 것으로 보고하고 있다. 이러한 점으로 미루어 보아 코팅막의 열처리 과정에서 발생하는 균열은 그다지 큰 문제가 되지 않는 것으로 생각된다.

YSZ 졸을 15회 반복 spin-coating을 실시한 후 900°C에서 1시간동안 열처리를 행한 시편의 표면과 단면의 주사전자현미경사진을 Fig. 4에 나타내었다. 코팅막의 두께는 SEM 관찰로 확인할 수 있었는데 5회 코팅시 약 0.5 $\mu$ m 정도의 코팅막이 형성됨을 알 수 있었으나 코팅횟수의 증가에 따라 일정한 비례관계가 성립되지는 않았다.

코팅막의 두께에 영향을 미치는 인자로 졸의 점도가 중요한 요소로 작용하나 본 실험에서 스핀코팅에 사용된 졸의 점도는 유안으로 판단하기에 거의 1에 가까운 것으로 생각된다. 따라서 졸의 점도조절에 따른 코팅막의 두께변화양상이 추가로 연구되어야 할 것으로 생각된다. 또한 스핀코팅시간이나 회전수에 따라 형성된 코팅막의 두께에는 거시적인 변화가 보이지는 않았다.

Fig. 4에 나타난 표면조직사진결과 큰 결정립들이 작은 결정립들과 섞여서 여러 곳에 산재해 있는 양상을 보여주고 있다. 작은 결정립들의 크기는 0.2 $\mu$ m 정도로 균일한 모습을 지니고 있으며, 이 정도의 결정립크기는 현재 사용되고 있는 소결법에 의한 산소센서의 고체 전해질(평균 결정립크기 0.2~0.8 $\mu$ m)의 것과 비교하여 비슷하거나 작은 것이다. 결정립크기가 전해질의 전기전도성에 미치는 영향을 생각해 보면 결정립 크기가 보다 작은

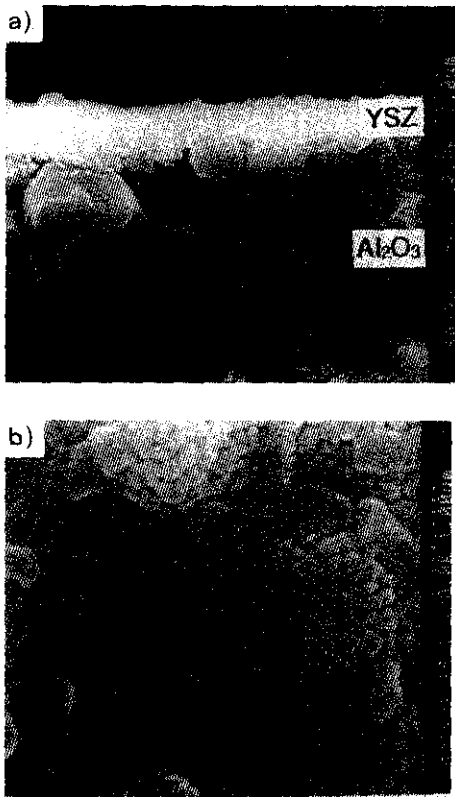


Fig. 4 SEM images of YSZ film on  $Al_2O_3$  substrate. (coated 15 times by spin coater, 4000 r.p.m, annealed at  $900^\circ C$  for 1hr.)  
(a) cross section (b) surface

것이 유리하며, 따라서 본 실험조건이 지르코니아 고체전해질 막의 결정립 형성조건에는 매우 적합한 것으로 생각된다. 또한 YSZ 박막의 결정립 형성은 표면의 SEM 분석결과  $700^\circ C$  이상의 열처리 온도에서 시작되는 것으로 판단된다.

X선회절분석 결과 검출된 피크는 모두 정방정의 지르코니아 피크로 확인되었다.

최근의 보고에 의하면 정방정의 지르코니아가 고온상인 입방정에 비하여 전기전도도나 열충격(thermal shock)에 대한 저항성이 우수한 것으로 보고되어 있는데<sup>13)</sup>, 본 실험에 따른 연구결과는 이에 비추어 보아 매우 바람직한 결과로 생각된다.

Fig. 5 (a)는 열처리온도에 따른 XRD분석결과

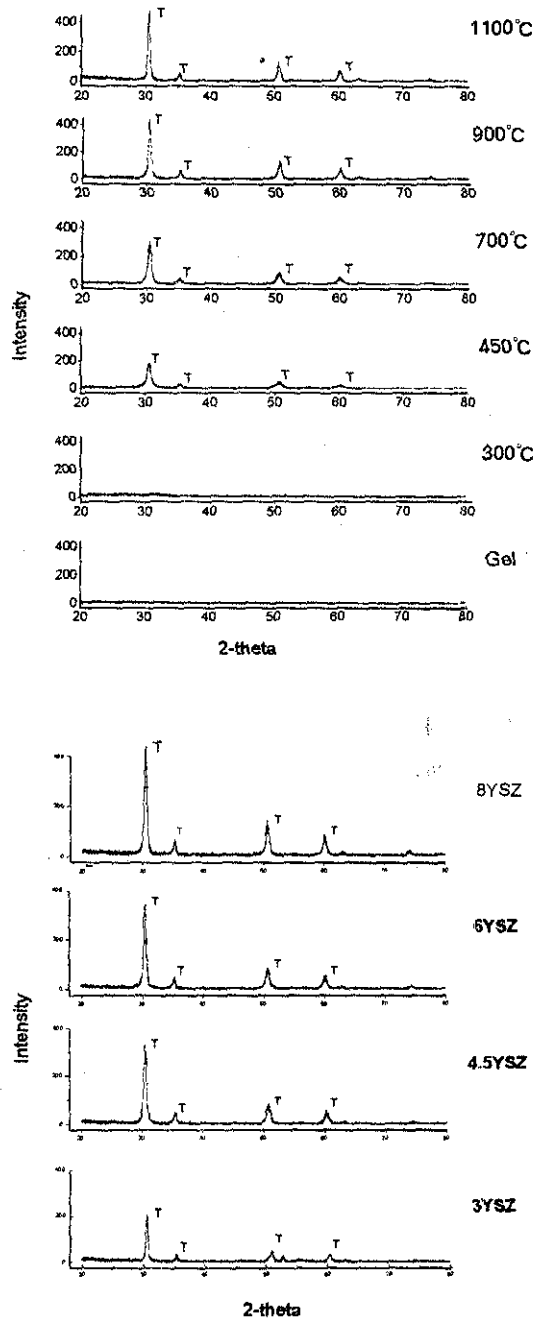


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of (a) 8mol%  $Y_2O_3-ZrO_2$  film at the various annealing temperature for 1hr, and (b) YSZ film of the various stabilizer concentration annealed at  $900^\circ C$  for 1hr.

를 나타내었다. 열처리온도에 따라 나타나는 지르코니아 피크의 강도가 크게 증가되고 그 형태 또한 날카로운 것을 확인할 수 있었으며, 따라서 열처리온도의 증가가 비정질상태의 지르코니아 박막의 결정화에 크게 기여함을 알 수 있다.

300°C에서 건조까지만 행한 시편의 경우 정방정의 피크가 검출되지 않은 반면 450°C에서는 뚜렷한 정방정의 결정상 피크가 검출됨을 알 수 있다.

열처리온도가 1100°C에 이르러서도 단사정상이 형성되지 않았다. 다른 연구자의 보고<sup>14)</sup>에 의하면 안정화원소로 이트리아가 지르코니아에 첨가될 경우 400°C이상에서 정방정상이 생성된다고 보고한 바 있다. 이로써 결정화는 약 400°C부근 부터 시작되는 것으로 판단되며, 이러한 사실은 앞선 FTIR, TGA-DTA분석을 통해 예견했던 결과와 일치되는 것이다.

Fig. 5 (b)는 안정화제의 양에 따른 XRD분석 결과를 나타내었다. 안정화제의 양이 증가함에 따라 최대피크의 크기가 증가함을 확인할 수 있는데, 이는 안정화제의 첨가로 인해 비정질상의 젤 박막이 정방정상으로의 결정화에 크게 기여하는 것으로 판단된다.

### 3.3 결정화 거동

Fig. 6은 열처리 온도에 따른 DSC분석결과이다. 젤상태의 경우 100°C부근에서 수분증발로 인한 흡열피크와 유기물 증발로 인한 210°C, 320°C에서의 발열피크를 보인다. 450°C이후의 발열피크는 비정질상에서 결정질상으로의 상전이에 의해 발생된다. 상전이에 사용된 엔트로피는 DSC곡선에서 발열피크의 면적에 해당하므로 Fig. 6의 450°C이후 결정화에 사용된 발열피크 면적비를 각 열처리온도에서의 DSC곡선에서 구하여 결정화도를 정량화할 수 있다. 계산에 사용된 식(15)은 다음과 같다.

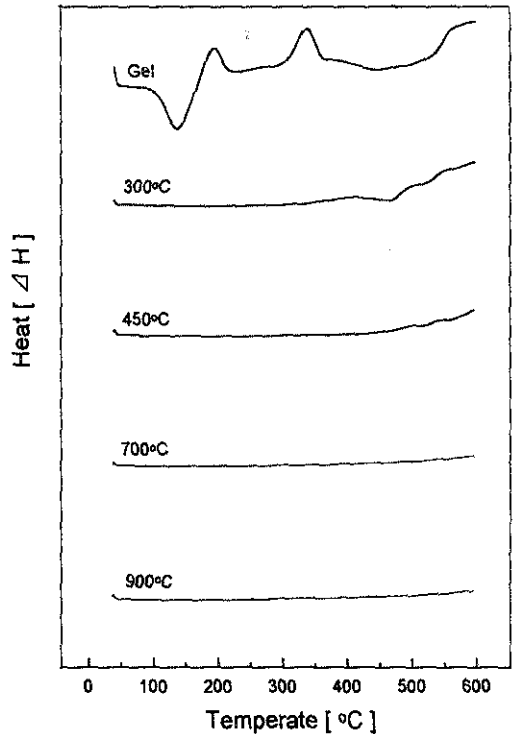


Fig. 6 DSC curves of the heat treated YSZ powder

$$V_f = \frac{\Delta H_{am} - \Delta H_{cr}}{\Delta H_{am}} \times 100$$

( $V_f$ : 결정상의 체적분율,  $\Delta H_{am}$ : 비정질상의 엔탈피 변화량,  $\Delta H_{cr}$ : 결정질상의 엔탈피 변화량)

열처리조건에 따른 각각의 DSC곡선에서 450°C 이상의 면적을 구하여 제시된 바와 같이 결정화도를 구하였다. 그리고, 열처리온도에 따른 XRD 최대 피크값의 경향을 Fig. 7에 함께 나타내었다.

DSC와 XRD에 의한 결과에서 모두 350°C이상에서부터 결정화가 직선적으로 증가하기 시작하여 900°C 이상에서는 포화되는 경향을 나타내며, 900°C에서 결정화가 완료됨을 알 수 있다.

Fig. 8은 900°C에서 10, 20, 30, 40, 60분의 열처리시간에 따른 결정화도 변화를 측정한 결과이다. 결정화가 활발히 진행되는 900°C에서는 20분

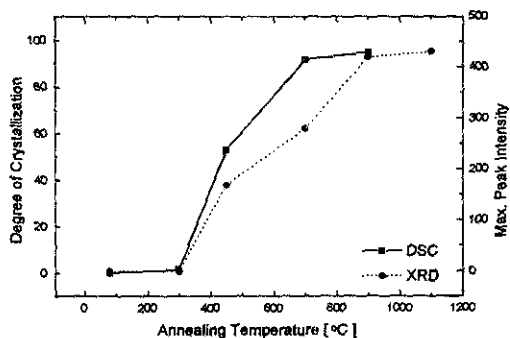


Fig. 7 Effect of annealing temperature on the degree of crystallization

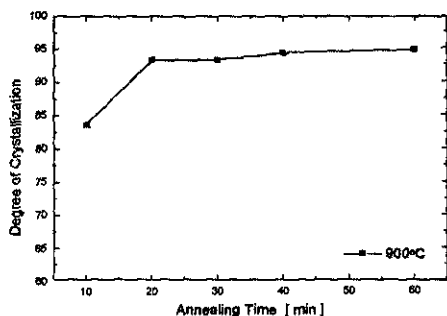


Fig. 8 Effect of annealing period on the degree of crystallization

이내에 결정화가 대부분 진행되어 20분 이후에는 결정화가 거의 완성되는 것으로 나타났다.

1100°C 부근에서는 결정화도가 가장 우수하고 XRD 분석에서도 단사정의 형성이 관찰되지 않아 최적의 열처리 조건으로 판단되나, 향후 지르코니아 고체 전해질막의 전기전도성이나 열충격 저항성에 대한 검토가 수행되어 이에 대한 상관관계가 검증되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1) 지르코늄알콕사이드를 출발물질로 하여 안정화 지르코니아졸을 제조한 뒤, 스펀코팅공정을 이용하여 이를 박막화하였다. 형성된 막의 두께는

1 $\mu$ m내외로, 형성된 막의 topolgy는 양호하였고, 반복코팅과 열처리 과정에서 균열은 발견되지 않았다.

2) YSZ film은 비정질 상태에서 약 400°C 부근부터 결정화가 시작되었고 전기전도성이나 열충격 저항성이 우수한 것으로 보고되어있는 정방정상을 이루고 있었다. 열처리 온도의 증가에 따라 결정화정도가 증가되는 양상을 나타내었다.

3) 졸-겔법으로 제조된 지르코니아막은 700°C 이상의 열처리온도에서 결정립을 형성하는 것으로 보이며, 900°C에서 열처리한 막의 결정립은 약 0.2 $\mu$ m의 크기를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구의 일부는 1995년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Nernst, Z. Electrochem., 6, 41, 1900.
2. 오영재, 정형진, 이희수, J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 23, No. 6, p. 37, 1986
3. J. Weissbart and R. Ruka, J. Electrochem. Soc., 109(8), pp 723-726, 1962.
4. 이주신, 요업재료의 과학과 기술 9(2), p. 208, 1994.
5. A. M. Azad et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No.12, 3690 (1992)
6. T. Takeuchi, Proceedings of the 2nd international meeting on chemical sensors, pp. 69-77, 1986.
7. C. J. Brinker and G.W. Scherer, SOL-GEL SCIENCE-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York, 1990.

8. Azar Nazeri, *Ceram. Eng. & Sci. Proceeding*, Vol. 14, 1993.
9. 김동규, 이흥로, *J. Kor. Int. of Sur. Eng.*, Vol. 29, No. 3, p. 186, 1996
10. 김병호, 홍 권, 신동원, *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 31, No. 9, p. 1060, 1994.
11. A. Srivasta, and M.Dongare., *Mater. Lett.* 3(111), 1987.
12. M. Shane and M. L. Mecartney, *J. Mat. Sci.* 25, pp. 1537-1544, 1990.
13. T. Sato, M. Ishitusuka, T. Fukushima, T. Endo, and M. Shimata, *Ceramic Developes-Material Science Forum* Vol. 34-36, p. 189, 1988.
14. 황진명, 은희태, 권혁기, *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 31, No. 1, p. 104, 1994.
15. 최갑송, 김영환, 조현기, *J. Kor. Int. of Met. & Mater*, Vol. 33, No. 2, p. 235, 1995