

에어로졸 데포지션 (Aerosol deposition)에 의한 세라믹스 코팅공정 기술

박동수, 한병동, 최종진, 윤운하, 류정호 | 한국기계연구원

1. 서 론

우리의 산업동향을 보면, 시간의 흐름에 따라 다양한 부품들의 경박단소화가 요구되어져 왔고 향후에도 그럴 것으로 예상되고 있다. 예를 들면, 휴대폰 단말기의 경우에도 미국 모토로라가 슬림형 휴대폰 단말기를 소개한 후, 슬림형 단말기의 수요는 폭발적으로 증가했다. 각종 제품에 새로운 기능이 추가되는 것과 동시에 각 기능을 구현하는 부품들의 물리적인 크기는 최소화하고 성능은 극대화하는 것이 요구되고 있다. 이러한 부품들의 소형화는 비단 공간적인 잇점뿐 아니라 부품 구동을 위한 필요 에너지의 저하 등 다양한 잇점을 기대할 수 있다. 부품의 소형화를 이루는 소재·공정기술로 세라믹스 코팅기술이 있다. 현재 널리 사용되는 세라믹스 코팅기술은 디스플레이 산업에서 ITO (Indium Tin Oxide) 코팅을 위한 스퍼터링을 비롯한 PVD, 절삭공구의 성능과 수명 향상을 위한 CVD와 같은 두께 수 마이크로미터 이내의 박막을 제조하는 공정과 섬유기계 부품의 내마모 내식성 코팅을 위한 용사와 같이 두꺼운 코팅층을 제조하는 공정 등 수많은 공정들이 있다. 여기서는 상당히 최근에 개발된 코팅기술인 에어로졸 데포지션 공정에 대하여 소개한다.

에어로졸 데포지션 공정은 미세한 세라믹스 분말을 운송 가스에 실어서 기판에 분사함으로써 기판 표면에 세라믹스 코팅층을 형성하는 것이다 (그림 1). 여기서의 에어로졸은 수 nm이하의 직경을 갖는 극미세 입자들이 부유하고 있는 상태의 에어로졸과는 다소 차이가 있으며, 직경 수십 마이크로미터까지의 입자들이 가스에 실려서 운반되는 상태를 나타낸다고 보는 것이 옳다. 에어로졸 데포지션 공정은 최근에 일본에서 개발(1)되어 빠른 속도로 전파되는 새로운 코팅공정이다. 이렇게 빠른 속도로 전파되는 것은 이 공정이 갖는 여러 가지 장점들 때문인데, 여기에 그 장점들을 나열하였다.

1. 고속코팅 (코팅층 두께 형성속도: 분당 30 마이크로미터 가능)
2. 상온에서 치밀하고 균열이 없는 코팅층 형성
3. 광범위한 두께의 코팅 (서브 마이크로미터 ~ 수백 마이크로미터)
4. 코팅층의 조성 및 화학양론비의 제어 용이
5. 수십 나노미터 이내의 결정립들을 갖는 투명한 세라믹 코팅층 제작
6. 금속, 세라믹, 경질 고분자 등 다양한 기판 사용

7. 다양한 세라믹스 코팅 가능

특히, 상온에서 치밀한 세라믹 코팅이 이루어진다는 것은 공학적 관점에서 매우 흥미로운 것으로 이는 곧 플라스틱과 금속 등을 기판으로 하여 연화나 산화의 걱정 없이 코팅할 수 있다는 것을 의미한다. 또, 투명한 세라믹스 코팅이 가능하므로 플라스틱의 스크래치 방지용 보호막 제조 등이 기대된다. 코팅의 두께에 있어서, PVD나 CVD 등 널리 알려진 박막 코팅공정에 의한 코팅층은 두께가 수 마이크로미터 이상되면 균열이나 박리현상이 발생하는 것으로 알려져 있다. 반면, 용사공정은 고속으로 수백 마이크로미터 이상의 두께를 코팅할 수 있으나, 코팅층의 기공, 균열 등 결함이 있으며 두께 제어가 어렵고 표면이 매우 거칠다는 문제점이 있다. 본 공정은 공정변수의 제어에 의해 서브 마이크론 두께에서 수백 마이크로미터의 두께까지 균열이나 기공이 거의 없고 표면 조도가 양호한 양질의 막을 제조할 수 있으며 두께의 제어도 용이하다는 장점이 있다. 본 공정은 원료인 세라믹스 분말을 분사하여 코팅하고, 그 과정에서 세라믹스 분말에 일어나는 화학적 변화는 거의 없기 때문에 원료의 화학적 조성이 거의 그대로 코팅층에서 유지된다. 이뿐 아니라, 다양한 세라믹스 분말을 사용하여 다양한 세라믹스 코팅이 가능하기 때문에 그 응용분야가 이 후에 예들을 통하여 볼 수 있듯이 매우 넓다.

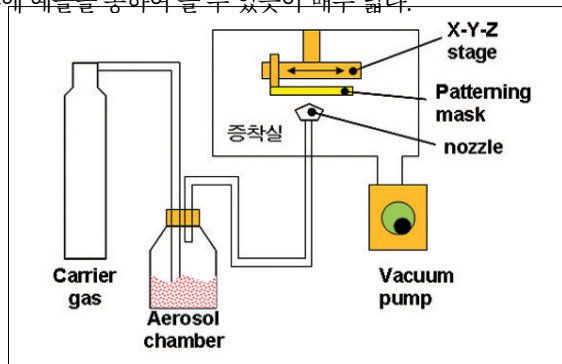


그림 1. 에어로졸 데포지션을 위한 장치의 개략도: 캐리어 가스가 세라믹 분말이 담긴 에어로졸 챔버로 유입되고 에어로졸 챔버 내에 부유하는 미세한 세라믹 분말들을 실어서 진공상태의 증착실 내에 있는 기판으로 노즐을 통하여 분사됨. 기판은 X축과 Y축으로 움직임.

2. 에어로졸 데포지션 코팅의 메카니즘

에어로졸 데포지션 코팅에 대하여 소개하면, 대부분의 사람들은 상온에서 치밀한 세라믹스 코팅이 단순한 분말 분사에 의해 이루어질 수 있다는 사실에 대하여 의문을 갖는다. 과연 그런 것이 가능한 것인지 그리고 무슨 원리로 설명될 수 있는지에 대한 질문은 항상 있다. 불행하게도 에어로졸 데포지션코팅의 메카니즘에 대한 명확한 설명은 아직 이루어 지지 못하고 있다. 지금까지 나타난 여러 가지 연구 결과들을 종합하여 보면, 에어로졸 데포지션에 의한 세라믹스 코팅은 그림 2와 같은 과정으로 이루어지는 것으로 추정할 수 있다. 이러한 과정은 Akedo와 Lebedev가 보고한 Alumina/PZT 복합 분말 코팅^[2]의 미세구조와 코팅층의 표면(그림 3)을 통하여 알 수 있다. 그림 2의 과정은 눈뭉치를 판에 던졌을 때, 판에 눈뭉치들이 붙는 것과 비슷한 현상으로 생각해 볼 수 있다. 그런데, 코팅층을 보다 면밀하게 살펴보면, 그림 4와 같이 수십 나노미터 이하의 극미세 결정립들과 비정질로 이루어짐을 알 수 있다. 원료 분말의 크기가 서브 마이크로미터 (수백 나노미터)라는 사실을 고려하면, 분사된 입자들이 기판

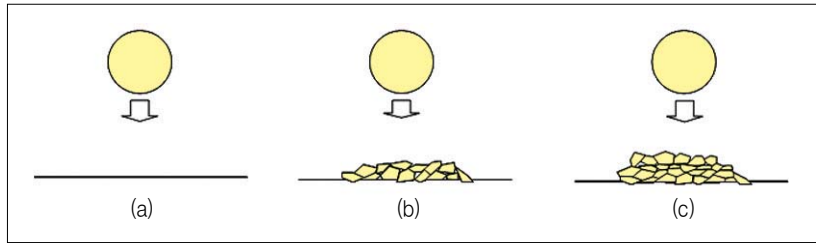


그림 2. 에어로졸 데포지션 코팅 과정; (a) 분사된 입자가 기판에 충돌함, (b) 입자가 분쇄되면서 일부 조각들이 기판에 박히거나 강력한 결합을 하고 다음 입자가 그 위에 충돌함, (c) 충돌된 입자가 분쇄되어 강한 결합을 이루는 층을 형성하고 다음 입자가 그 위에 충돌함.

또는 이미 형성된 코팅층과 충돌하면서 극히 미세하게 분쇄된다는 것을 알 수 있다. 입자들의 분쇄는 과정은 이해할 수 있지만, 문제는 어떤 원리로 이들 입자들이 기공 없이 서로 결합하는 가 이다. 아직 명확하게 규명되지 않은 것이 바로 이 부분이다. 상온에서 불과 수 torr에 불과한 저진공 상태의 증착실 분위기에서 어떤 결합력으로 이들 입자들이 치밀하게 서로 결합될 수 있는가하는 것이다. 여기에 대하여 향후 더 많은 연구가 필요하겠으나, 수십 나노 미터 이하의 극미세 입자들의 거동은 서브 마이크로 이상 입자들의 거동과 다를 것으로 예상되며, 이러한 거

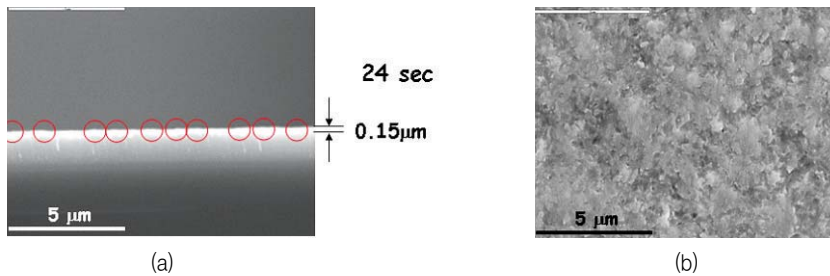


그림 3. 평균입경 0.8 마이크로미터의 분말을 사용한 PZT 세라믹 코팅층 (코팅시간 24초); (a) 단면 SEM사진, (b) 표면 SEM 사진.

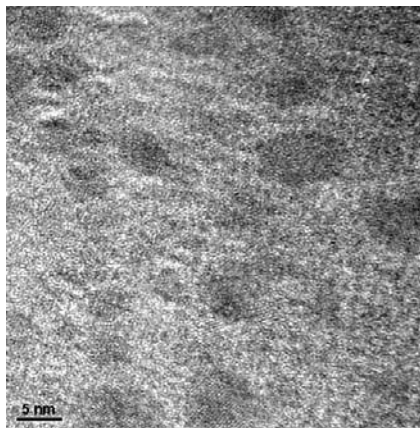


그림 4. 에어로졸 데포지션에 의해 제작된 PZT 코팅층의 고분해능 투과전자현미경 사진; 결정질을 나타내는 격자 이미지와 비정질을 확인할 수 있으며 결정질의 직경은 10nm 이하 임.

동의 차이가 에어로졸 데포지션 코팅층의 치밀한 구조를 설명하는데 도움이 될 것으로 생각된다.

3. 분말 분사 코팅공정들의 비교

3.1 용사공정

플라즈마 스프레이 코팅을 비롯한 용사공정은 분말 분사 코팅공정으로 가장 널리 알려져 있고, 상업적으로 활용되는 공정이다. 용사공정은 분말을 oxy-fuel combustion이나 plasma에 의해 녹여서 불꽃에 의해 가속하여 기판에 분사하는 것이다. 용사과정에서 분말에 가해지는 온도는 용사공정의 종류에 따라 차이가 있으나 3000K 이상 15,000K에 이르는 고온이 되고, 기판에 도달한 후의 냉각속도는 초당 10⁶K에 이르기도 한다^[3]. 분말들이 겪게되는 온도가 매우 고온이고 초음속의 빠른 분사속도를 사용하므로 원료분말의 입자크기는 수십 마이크로미터 이상의 것을 사용한다. 입자들이 녹아서 (splat) 기판에 부착되기 때문에 입자간의 결합력이 우수하지만, 고팅층 내에 기공이 존재하는 경우가 많고 입자들이 고온에 노출되어 증발이나 화학적 조성의 변화 등이 발생할 수 있으며 급속 냉각에 의해 비정질상이 형성되고 균열이 발생하기 쉽고 기판과의 결합력이 떨어진다. 또, 빠른 속도로 두꺼운 코팅층을 형성할 수 있으나, 코팅층의 두께 제어가 어렵고 표면이 거칠다 (그림 5).

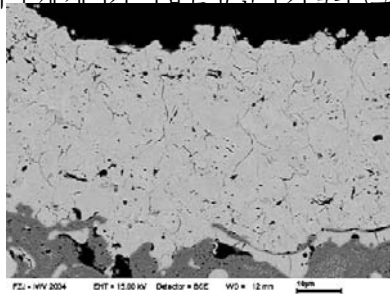


그림 5. 상압 플라즈마 용사공정으로 제작된 YSZ 코팅층의 단면 사진^[4].

3.2 Electrostatic Powder Impact Deposition (EPID)

정전입자 코팅공정은 10⁻⁴ torr 이하의 진공 분위기에서 서브 마이크로미터에서 나노미터 크기의 극미세 입자들을 두 전극사이에서 정전기적 가속도에 의해 전극 표면에 코팅되는 것이다 (그림 6)^[5]. 카본이나 금속입자 등과 같은 입자대전이 용이한 경우의 입자들만 코팅되며 세라믹 입자들은 코팅이 곤란하다^[6].

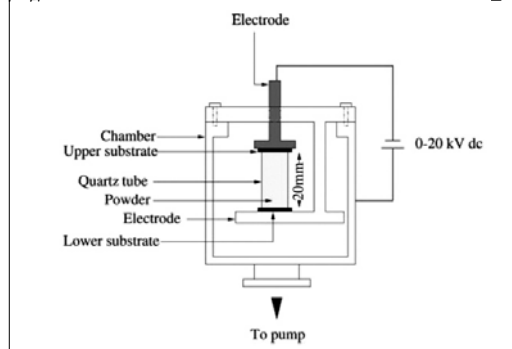


그림 6. EPID 공정을 위한 장치의 개략도^[5].

두께도 수 마이크로미터까지 가능하지만 수십 마이크로미터는 곤란하며, 코팅층은 비정질상이나 원료분말과 다른 결정상 (예: 흑연원료사용 DLC 코팅형성)이 존재하기도 한다. 코팅층 형성 메커니즘은 에어로졸 대포지선과 같이 명확하지 않다.

3.3 Gas Deposition (GD)

Hayashi에 의해 개발된 코팅 방법으로 금속을 용해 및 증발시켜서 만들어지는 직경 0.1 마이크로미터 이하의 초미립자와 직경 1 마이크로미터 이하의 미립자들을 200~400°C의 운송가스에 실어서 10^{-5} torr 이하의 진공 분위기에서 기판에 분사하여 코팅하는 방법이다^[7] (그림 7). 서브 마이크로미터 이하의 직경을 갖는 미립자들은 중력에 영향을 받지 않고 운송가스와 같은 속도로 이동하여 기판에 분사되며, 초미립자의 표면활성이 높아서 기판에 분사된 후 초미립자끼리 서로 강하게 결합한다는 사실을 이용한 것이다. 주로 금속 미립자를 사용하여 10 마이크로미터 이상의 두꺼운 코팅이 가능하며 부착력도 우수한 것으로 확인되었다^[6]. 코팅층의 미세조직을 살펴보면, 원료분말로 사용된 나노 입자들이 적층·융착된 것을 알 수 있어서, 초미립자를 사용하는 것이 주요한 기술인자임을 알 수 있다. 그러나, 금속 초미립자들은 산화하기 쉽고 표면 산화막이 생기지 않도록 원료 준비과정과 코팅과정 중에 주의하여야 한다 (진공도 유지 및 사용 가스의 고순도 확인).

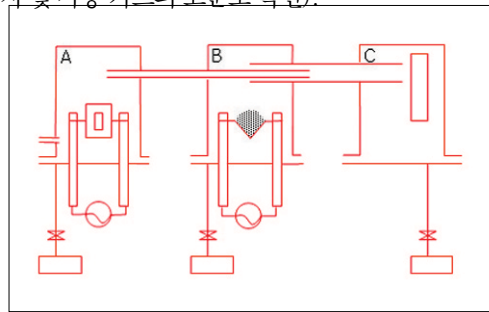


그림 7. Gas deposition 공정을 위한 장치의 주요부분 개략도; A, B-금속 원료 증발실, C-증착실; 금속 증발을 위한 발열체로 흑연 발열체, 몰리브덴 또는 텅스텐 발열체 사용^[7].

3.4 Cold Spray

Cold spray는 용사공정과 비슷하나 용사에서와 같은 고온의 가스 또는 플라즈마를 사용하지 않고 수백도 정도의 가스를 사용하여 수 마이크로미터 이상 크기의 금속입자들을 기판 표면에 분사함으로써 코팅하는 것이다. 분사되는 가스의 속도는 500m/s 이상으로 초음속이며 운동에너지와 가스의 열에 의해 입자들이 기판에 충돌시 소성변형되고 표면의 온도가 상승하여 융착되는 현상으로 코팅이 이루어지는 것으로 추정되나 명확하게 규명된 바는 없다. 코팅층의 두께는 수 mm에서 cm까지 가능하며, 미세조직을 살펴보면 원료입자들이 넓적하게 변형되어 적층된 구조를 나타내고 입자 미세화가 진행되었음을 알 수 있다. 비중이 낮거나 미세한 입자들은 고속 가스의 반류 (가스가 기판에 충돌한 후 되돌아 오는 흐름)에 의해 입자 흐름의 속도가 감소하여 코팅되지 않는다. 대기압 하에서 행하여 지므로 대면적 제품의 코팅에 적합하다.

그림 8은 각종 분말 분사 코팅공정을 사용되는 원료 분말의 입자크기와 가스의 분사속도로 나누어 나타낸 것이

다. 용사공정이 가장 큰 입자의 분말을 사용하며, 에어로졸 데포지션은 0.1~3 마이크로미터의 분말들을 사용한다. 가스의 분사속도도 에어로졸 데포지션은 500m/s이하로 낮은 반면, 용사공정이나 Cold spray공정 등은 1,000m/s이상의 초음속을 사용한다. 따라서, 코팅공정의 소유면에서도 에어로졸 데포지션은 매우 유리하다.

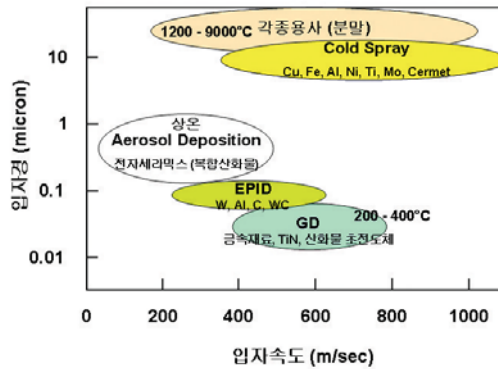


그림 8. 각종 분말 분사 코팅공정의 비교^[6].

4. 국내의 연구동향

에어로졸 데포지션은 일본 AIST에서 개발된 기술이다. 경제통산성의 NEDO 나노테크놀로지 프로그램의 하나로 2002년부터 5년간 지원되었으며, 주로 전자부품용 기능성 세라믹스 코팅제조를 위한 기술로 연구개발되어 왔다. 연구개발사업에 참여하는 기관들로 NEC-Tokin, Fujitsu, Sony, Toto, Brother, 일본전기 등의 기업과 오사카 대학, 동경공대, 동북대 등이 참여하고 있다 (그림 9). 기초기술은 AIST와 일부 대학에서 수행하고 있고, 기업들에서는 에어로졸 데포지션을 이용한 부품화 기술 개발을 수행하고 있으며 2007년부터 일부 개발품들의 산업화를 기대하고 있다. 대만의 ITRI와 중국에서도 압전 세라믹스 후막 코팅에 관하여 연구개발하고 있으며, 미국의 PSU 등에서도 많은 관심을 가지고 주시하고 있다.

국내에서는 한국기계연구원 재료기술연구소에서 2004년부터 독자적으로 장비를 설계하고 제작하여 가장 먼저 연구 개발을 시작하였고 전자기능 뿐 아니라 내마모 내식용 코팅, 생체 적합성 바이오 코팅 등 다양한 분야에 연구 개발을 진행하고 있다. 요업기술원과 전자부품연구원 등 연구기관과 광운대학 등의 대학에서는 전자기능성 세라믹스 코팅 등에 관하여 연구하고 있다.

아직, 국내외에 연구개발을 수행하고 있는 기관들의 수는 적으나, 빠른 속도로 전파되고 있기 때문에 국내와 국외에서 모두 연구개발에 참여하는 기관의 수가 급속히 늘 것으로 예상된다.

5. 적용분야

압전 세라믹스 공정을 다양한 세라믹스를 빠른 속도로 치밀하게 코팅할 수 있기 때문에 다양한 분야와 부품제조

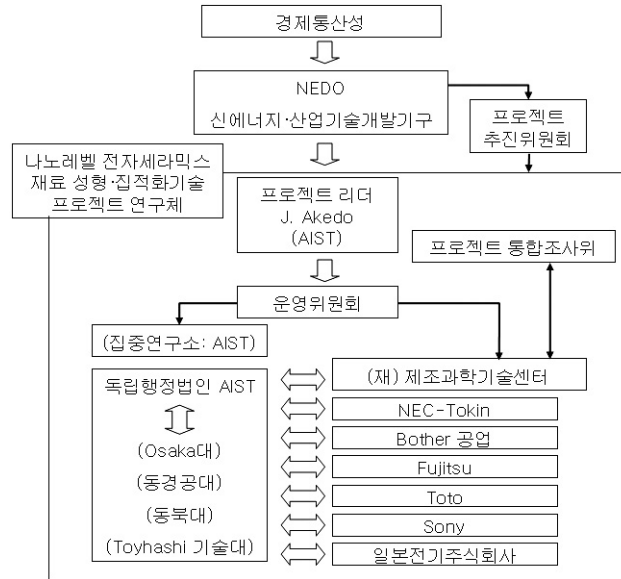


그림 9. 일본 통산성의 에어로졸 대포지션 연구개발 체제⁸⁾.



그림 10. 에어로졸 대포지션 공정이 적용되는 전자 부품⁸⁾.

에 적용할 수 있다. 그림 10은 에어로졸 대포지션 공정이 적용 가능한 전자부품들을 소개하고 있다.

5.1 압전소자

압전 코팅분야는 에어로졸 대포지션 공정을 통하여 가장 많이 연구된 분야 중의 하나이다. 압전 후막 코팅을 이용한 소자 개발을 살펴보면, 액추에이터로 압전식 골전도 스피커, 카메라 손떨림 보정 자이로, 사무용 및 산업용 잉크젯 프린터 헤드, 광스캐너를 비롯하여 노령화 사회의 안전성을 위한 마이크로파 센서, 폐에너지 활용을 위한 energy harvesting 소자 등이 있다. 이 가운데, 잉크젯 프린터와 광스캐너는 차세대 산업의 요소기술로 주목할 필요가 있다.

잉크젯 프린터는 사무용으로 개발되었으나 최근에는 레이저 프린터에 시장의 주도권을 잃고 주로 섬유산업이

나 현수막 제작 등에 사용되고 있다. 한편, 지금까지 전자 부품의 회로 패터닝 등을 위하여 사용되어 온 스크린 프린팅 공정은 환경오염과 자원 활용의 효율성 등의 관점에서 보다 효율적인 공정으로 대체하고자 하는 움직임이 있다. 이러한 공정으로 주목되는 것이 산업용 잉크젯 프린팅이다. 압전식 잉크젯 프린팅은 컴퓨터 등으로부터 오는 전기적 신호에 의해 압전소자가 변형되고 이러한 변형이 잉크를 담고 있는 압력실에 압력을 가함으로써 잉크가 노즐을 통해 토출되는 것을 이용한 것이다. 전기적 신호가 제거되면, 압전소자는 원래의 형태로 돌아오게 되고 압력실의 압력이 낮아지면서 잉크 저장소로부터 잉크가 흘러나와 압력실에 채워진다. 잉크젯 헤드는 2차원 평면에서 이동하면서 필요한 부분에만 전기적 신호에 따라 노즐을 통하여 나노입자를 포함한 잉크를 떨어뜨림으로써 패터닝하는 것이다. 나노 테크놀러지의 발전과 함께 은과 같은 도선용 금속 나노입자의 제조기술이 발전하고 이를 화학물질과 혼합하여 잉크를 제작할 수 있기 때문에 미세한 노즐을 통하여 분사하여도 걸림이나 노즐 막힘 등의 문제 없이 패터닝을 할 수 있기 때문이다. 산업용 잉크젯 프린팅은 TFT-LCD, PDP를 비롯하여 차세대 디스플레이로 주목되는 OLED, e-paper, flexible display에 적용될 것으로 기대되고 있으며, 이에 따라 압전 헤드의 시장규모¹⁰⁾도 2005년 세계시장 50억원, 국내시장 12.5억원에서 2010년 2,000억원과 500억원으로 각각 증가할 것으로 예상된다. 현재의 압전 잉크젯 프린터 헤드는 압전 소결체를 가공한 후 압력실 등에 접착제를 사용하여 부착하는 방식으로 제작되고 있으나, 공정의 복잡성과 접착제의 특성변화와 양 등이 변수로 작용하여 신뢰성 확보를 위하여 각별한 배려가 필요하다. 에어로졸 데포지션으로 제작하면, 접착제가 필요없이 압력실에 직접 압전 세라믹 소자를 코팅하여 제작하므로 접착제에 의한 변수를 제거할 수 있으며, 공정도 단순화될 수 있다.



그림 11. 에어로졸 데포지션에 의해 제작된 압전 후막 코팅 소자들의 적용분야¹⁰⁾;
(a) 골전도 스피커, (b) 손 떨림 보정 자이로, (c) 잉크젯 프린터 헤드.

광스캐너용 mirror actuator는 1차원 스캐너용으로 개발되었으나 이후에 2차원 스캐너용으로 발전된 소자가 개발되었다. 광스캐너는 차세대 디스플레이의 하나로 주목되고 있다. 그림 12는 휴대전화를 이용한 고화질(HD) 디스플레이와 그 작동에 대한 개략도이다¹⁰⁾. 즉 휴대전화 내에 초소형 3색 광원 레이저와 이들 레이저 빔을 반사하여 외부로 내보내는 mirror actuator가 있다. 핵심 부품의 하나인 mirror actuator는 압전소자에 의해 1초에 35,000번 진동하고 1280 × 678 픽셀을 10번 스캐닝할 수 있다. 압전 소자를 제작하기 적합한 방법으로 에어로졸 데포지션이 주목된다. 이러한 디스플레이가 개발되면 흰 면만 있으면 어디에서나 디스플레이가 가능하여 화상 통신, DMB 방송을 비롯하여 프레젠테이션 등에 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

5.2 Embedded Passives

유비쿼터스 사회의 구현을 위하여 현재의 이동통신용 단말기는 보다 다기능화와 소형화, 경량화, 고속화, 저가

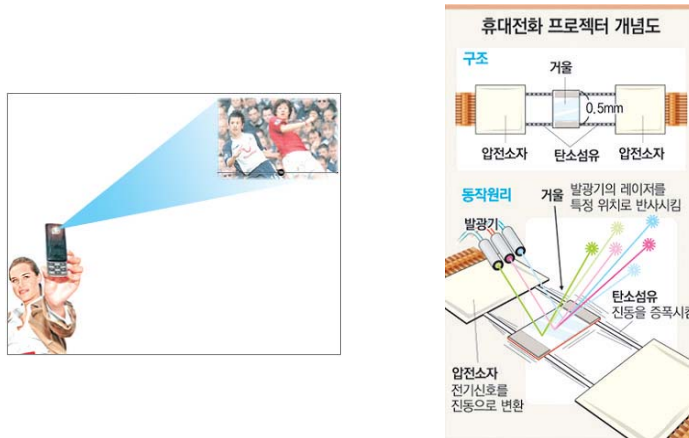


그림 12. 압전 mirror actuator를 채용한 휴대폰 프로젝션 디스플레이의 개념도^[10].

화 등이 요구되고 있다. 다기능화와 소형화를 이루기 위하여 단말기의 단위 면적당 부품의 수를 크게 증가시킬 필요가 있으며, 이에 따라 지금까지 단지 부품들의 지지를 위한 구조체로 사용되어 온 플라스틱 기판 내에 내장하는 embedded passive 개발 기술이 주목되고 있다^[11]. 그림 13은 embedded capacitor의 예를 나타내는 것으로 capacitor를 LSI의 바로 밑 접지층과 전원층 사이에 위치시킴으로써 접점수, 배선길이를 감소시킬 수 있고 기생 인덕턴스를 크게 감소시켜 노이즈를 저감시킬 수 있으며, 능동소자에서 발생할 수 있는 전압강하 등에 대하여 신속하게 전원을 공급할 수 있다. 또, 수동부품이 기판의 내부에 위치하기 때문에 기판의 크기나 비용이 크게 저감되어 소형화와 저가화에 기여할 수 있다.

현재, embedded passive를 제작하는 방법으로 에폭시와 유전체 세라믹스 분말을 혼합하여 제작된 테이프를 기판재료인 FR-4와 적층하여 제작하는 수지 프린팅 판 방식과 스퍼터링과 sol-gel coating 방법을 사용하여 박막형 capacitor를 제작하는 multi-chip module 방식, 유전체 테이프위에 도체를 스크린 프린팅하여 동시소성하여 제작하는 LTCC 방식 등이 있다. 그러나, 수지 프린팅 판 방식은 사용되는 에폭시가 세라믹보다 월등히 낮은 유전율을 나타내기 때문에 고용량 capacitor를 얻기 어렵고, multi-chip module 방식은 반도체 프로세스를 사용하므로 고가의 공정이며, LTCC 방식은 1000°C 정도에서의 소성공정이 들어가기 때문에 생산성이나 가격이 있어서 문제가 있다. 따라서, 기존의 embedded passive 제조 방식들은 저가화, 고주파수 특성 등에 있어서 문제가 있어 유비쿼터스 사회 구현을 위한 휴대용 단말기용 부품 제조기술의 요구조건을 모두 만족하는 기술은 없다. 에어로졸 데포지션은 상온에서 세라믹만으로 박막 및 후막을 제조할 수 있기 때문에 embedded passive의 제조기술로 유망한 기술이다. 그림 14는 Fujitsu에서 에어로졸 데포지션 공정으로 개발한 embedded capacitor의 사진이다. 수지기판인 FR-4 위에 다층 유전체 (BaTiO₃)를 제조할 수 있음을 보인다. Fujitsu는 이러한 방법으로 유전율 400이고 용량밀도가 사용기준인 100nF/cm²의 3배인 300nF/cm²의 capacitor를 제작한 바 있다.

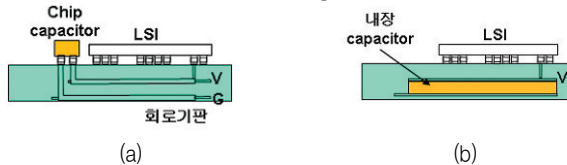


그림 13. 기판에 수동소자인 capacitor 실장 개략도; (a) 기존 기술인 표면 실장, (b) embedded capacitor^[11].

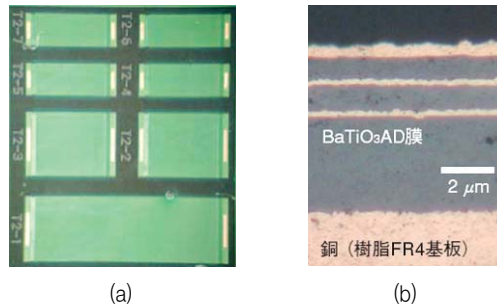


그림 14. Fujitsu사에서 개발한 에어로졸 데포지션에 의한 embedded capacitor용 BaTiO₃ 유전체의 사진; (a) 표면, (b) 단면.

5.3 자성코팅

최근의 이동통신기기의 급속한 보급에 따라 휴대전화, 무선 LAN 등 전자파의 이용이 급속하게 증가하고 있으며, 이에 따라 전자기 노이즈에 의한 기기들의 오작동 방지를 위한 대책이 요구되고 있다. 이러한 대책의 하나로 회로나 반도체 등에서 발생하는 노이즈 전류를 자성막 중에 가두어서 자기에너지를 열에너지로 변환하는 노이즈 억제제의 개발이 있다^[12]. 지금까지 자성막을 제조하는 방법은 PLD (pulse laser deposition)이나 sputtering, plating 등의 방법이 사용되어 왔으나 코팅속도가 느다는 단점이 있다. 에어로졸 데포지션은 빠른 속도로 코팅할 수 있는 방법으로 전자파 흡수체를 제조하는 데 적합한 방법으로 고려되고 있다. 그림 15는 에어로졸 데포지션에 의해 제작된 두께 6 μ m의 자성체 코팅을 나타낸다. 코팅층은 그림 16의 (a)에서와 같이 비정질과 극미세 결정립들이 혼재된 상태의 미세구조를 갖으나 열처리 후에는 그림 16(b)와 같이 나노미터 크기의 결정립들로 구성된 미세구조를 나타낸다^[13]. 그림 16에서 볼 수 있듯이, 현재의 기술수준은 전자파 흡수를 위한 코팅을 제작하려면 에어로졸 데포지션 후에 열처리 공정을 거쳐야 할 것으로 생각되며, 이를 개선하기 위한 노력이 필요하다. 에어로졸 데포지션에 의해 제작된 자성체 코팅의 전자파 흡수능과 가격 경쟁력은 그림 17에 나타내었다.

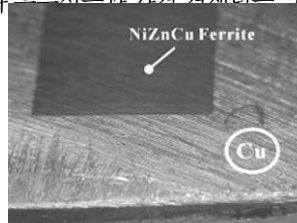


그림 15. 에어로졸 데포지션으로 제작된 NiZnCu ferrite의 사진^[13].

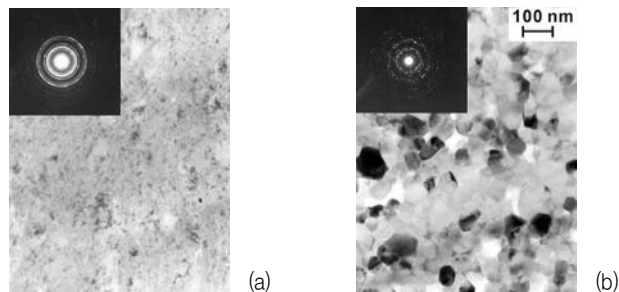


그림 16. 에어로졸 데포지션으로 제작된 NiZnCu ferrite 코팅층의 투과 전자 현미경 사진; (a) 코팅 직후, (b) 800 $^{\circ}$ C 공기 중에 5분간 열처리 후^[13].

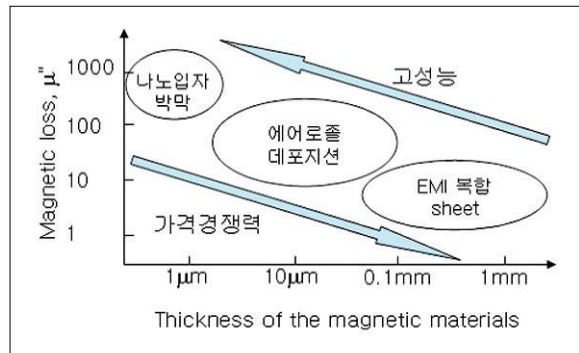


그림 17. 각종 전자파 흡수제들의 성능과 가격경쟁력의 비교^[12].

5.4 구조재료 코팅

에어로졸 데포지션에 의한 코팅층은 위에서 보듯이 나노 결정립으로 이루어지기 때문에 내마모 특성이 우수할 것으로 기대되며 기공이 거의 없으므로 세라믹스의 우수한 내식성을 활용할 수 있다. 그림 18은 에어로졸 데포지션 공정으로 제작한 구조 기능을 위한 알루미늄-지르코니아 세라믹스 코팅의 표면 사진들로 치밀한 코팅을 확인

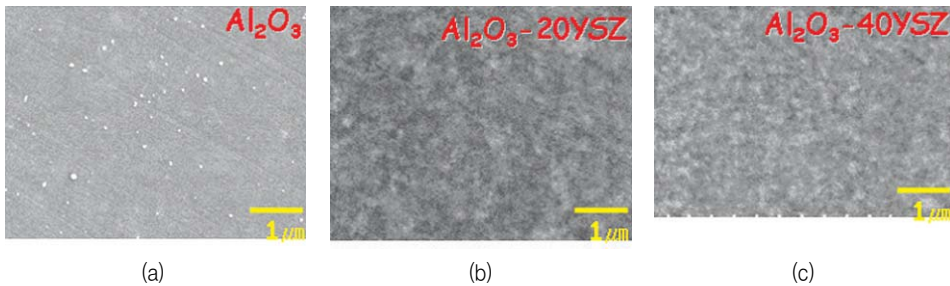


그림 18. 에어로졸 데포지션 공정으로 제작된 구조 기능 세라믹스 코팅: (a) 알루미늄, (b) 알루미늄-20wt% YSZ, (c) 알루미늄-40wt% YSZ; YSZ-Yttria Stabilized Zirconia.

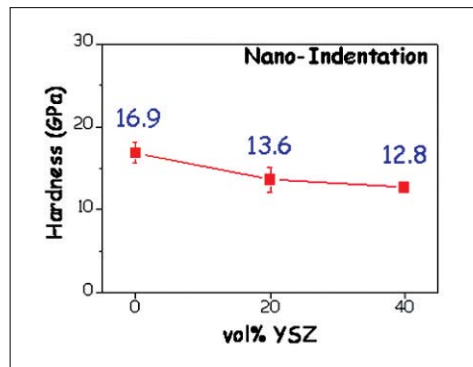


그림 19. YSZ의 함량에 따른 에어로졸 데포지션으로 제작된 알루미늄-YSZ 코팅층의 경도 변화^[14].

할 수 있다. 그림 19는 그림 18의 시편들을 나노 인덴테이션하여 측정된 경도값의 변화이다.

5.5 SOFC용 Interconnect 내산화 코팅

SOFC는 여러 종류의 연료전지 가운데 가장 다양한 연료를 사용할 수 있고 시스템이 상대적으로 간단하며 가스 터빈과의 연결을 통하여 발전효율을 80%까지 올릴 수 있을 것으로 기대되는 고효율 에너지 변환기기이다. SOFC에서 에너지 변환의 핵심이 되는 부분은 stack으로 연료극인 anode, 전해질, 공기극인 cathode 그리고 이들 unit를 연결하면서 연료와 공기를 공급하며 동시에 연료와 공기를 분리하는 interconnect로 구성된다(그림 20). 과거의 SOFC에서는 interconnect로 고온에서 전기 전도성을 갖는 oxide ceramic(예: doped lanthanum chromate) 소결체를 사용하였다. 그러나, SOFC기술의 발전에 따라 작동온도가 낮아지면서 저가의 금속계 interconnect의 사용이 검토되고 있다. 금속계 interconnect를 사용함으로써 stack 가격의 52%^[15]를 차지하는 interconnect의 가격을 크게 낮출 수 있어서 미국 SECA(Solid State Energy Alliance)가 제시하는 SOFC 가격 guide line인 \$400/KW를 만족할 수 있다^[16]. 그러나, SOFC의 작동온도가 아직 700~800℃ 정도로 높고, ferrite계 stainless steel은 이러한 온도에 노출되면 심각하게 산화되어 현재의 stainless steel만으로는 실제 적용이 어렵다. 충분한 내산화성을 갖는 금속 재료가 개발되기까지(작동온도에서 40,000시간을 견디어야 함) 현재의 ferrite계 stainless steel과 같은 금속재료의 표면에 전기 전도성을 갖는 내산화 코팅을 하는 것이 문제 해결의 한 가지 방법으로 생각된다. 내산화 방지용 전기 전도성 산화물 코팅을 위한 공정으로 여러 가지가 있으나 주로 검토되는 공정은 용사공정이다^[14]. 그러나, 대기 중 용사공정은 코팅층에 균열과 기공 등 결함을 많이 갖고 있으며, 표면이 거칠어 후가공이 필요하므로 가격 상승의 원인이 된다. 에어로졸 데포지션 공정을 이용하면 균열과 기공 등의 결함이 없고 표면조도가 우수한 내산화 코팅이 가능하다. 에어로졸 데포지션에 의해 제작된 LSCF($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$)와 LSM($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$)의 산화 실험 전후를 조사한 결과, 코팅층에 균열이나 기공 등의 결함이 없으며 기지인 ferrite계 stainless steel과의 계면 접착 상태도 산화 실험 전후 모두 양호함을 알 수 있었으며, 전기저항 역시 stainless steel은 단시간에 빠르게 증가하였으나 LSCF와 LSM을 코팅한 시편은 800℃ 100시간까지 노출하여도 충분히 낮은 값을 나타내었다^[17].

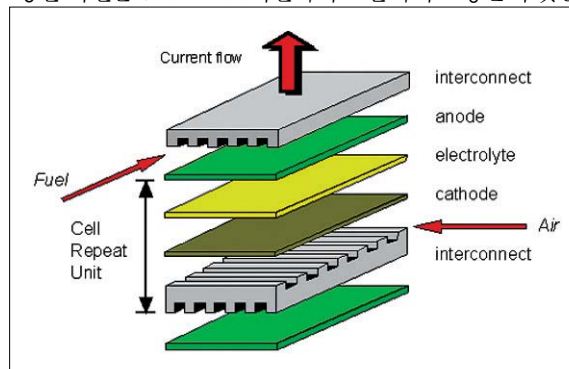


그림 20. SOFC stack의 기본 unit인 cell의 구조.

5.6 임플란트용 생체 적합성 코팅

고령화 사회의 도래와 사회의 복잡성이 심하여 집에 따라 치아와 뼈 등의 경조직이 손상되거나 퇴화되는 현상이 빈번해지고 있다. 경조직이 손상되면 이를 인공보철물(prosthesis)로 대체하게 되는데, 가장 많이 쓰이는 인공보

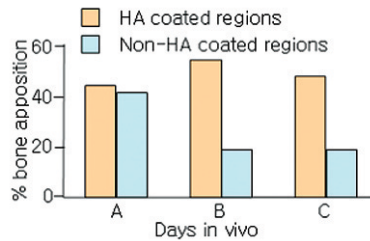


그림 21. 사체로부터 채취한 Ti계 인공 보철물의 표면에 뼈 조직이 덮힌 정도의 비교; 동일한 인공 보철물의 hydroxyapatite (HA) 코팅이 남아있는 부분과 벗겨진 부분에서의 뼈 세포 발달정도를 비교할 수 있음.

철물의 재료 중에 titanium 이나 stainless steel과 같은 금속재료가 있다. 금속재료는 가공이 용이하고 저가이지만 생체 적합성은 hydroxyapatite와 같은 세라믹스에 비하여 떨어진다. 생체 적합성이 떨어지면, 손상된 경조직을 인공보철물로 대체한 후에 치유되는 시간이 길어지므로 이를 개선할 필요가 있다. 한편, hydroxyapatite와 같은 세라믹 재료는 취성이 강하여 쉽게 깨어지고 높은 경도를 갖기 때문에 가공이 어려우며 고가이다. 인공보철물이 인체에 들어가면 인체 조직과 접촉하는 부분은 인공보철물의 표면이기 때문에 금속재 인공보철물의 표면에 생체 적합성이 우수한 hydroxyapatite를 코팅함으로써 금속재료의 장점과 세라믹스의 생체 적합성을 동시에 이용할 수 있다. 실제로 Porter 등은 사체 검사들 통하여 hydroxyl apatite 코팅된 부분이 코팅되지 않은 titanium 부분보다 뼈 세포의 발달정도 (degree of osseo-integration)가 높음을 보고한 바 있다 (그림 21)^[18]. Hydroxyapatite 코팅을 하면 특히 초기 치유속도가 빠르고 주위 뼈와의 결합이 강하여 빠른 회복에 도움이 되는 것으로 알려져 있다. 지금까지의 hydroxyapatite 코팅 공정으로 다양한 방법들이 보고되었으나^[19], 실제 의료용으로 시도된 것은 용사공정에 의해 제작된 것이다. 그러나, 용사공정에 의해 제작된 코팅은 이미 3.1절에서 언급한 바와 같이 기공과 균열 등 결함을 가지고 있고 용사과정 중에 hydroxyapatite 분말이 극도의 고온에 노출되기 때문에 dehydroxylation과 decomposition 등에 의한 조성 및 상의 변화가 발생하고 이를 제어하기 어렵다. 또, 용사공정에 사용되는 분말 입자의 크기가 크기 때문에 코팅층 내에 큰 hydroxyapatite 입자들이 존재하여 장기적으로 인체 내에서 뼈 조직의 발달을 오히려 저해할 수 있음이 지적된 바 있다^[19]. 이상을 종합하면, hydroxyapatite 코팅은 인공 보철물을 이용하여 뼈 손상부를 빠르게 치유하는데 효과가 분명하나 코팅층의 두께가 너무 두껍거나 코팅층의 질이 좋지 못하면 수년 후에는 오히려 치유를 방해할 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서, hydroxyapatite 코팅을 금속재 인공 보철물에 적용하되 초기 치유에만 유효하도록 얇게 코팅하여도 효과를 얻을 수 있는 치료분야에 우선 적용하고 장기적으로 안정된 성능을 발휘할 수 있도록 양질의 후막코팅을 개발한 후에 보다 넓은 분야에 적용하는 것이 바람직하다. 용사공정은 후막코팅을 빠르게 제작할 수 있으나 두께 제어가 어렵고 수 마이크로미터 이하의 균일한 코팅층을 형성하는데 적합하지 않다. 한편, 에어로졸 데포지션에 의하면 서브 마이크로미터 두께부터 백 마이크로미터 두께까지 균일한 두께의 치밀한 막을 제작할 수 있다 (그림 22(a)). 따라서, 치과용 임플란트 등 초기 빠른 치유효과를 얻고자 하는 분야에 적용하기 적합한 공정이다. 특히, 에어로졸 데포지션 공정에 의해 제작된 hydroxyapatite 코팅층은 인체의 뼈를 구성하는 무기성분인 carbonated hydroxyapatite와 유사한 크기인 수십 나노미터 크기의 결정립들과 뼈 세포의 발달에 도움이 되는 것으로 알려져^[20] 비정질로 구성되어 있어서 빠른 치유

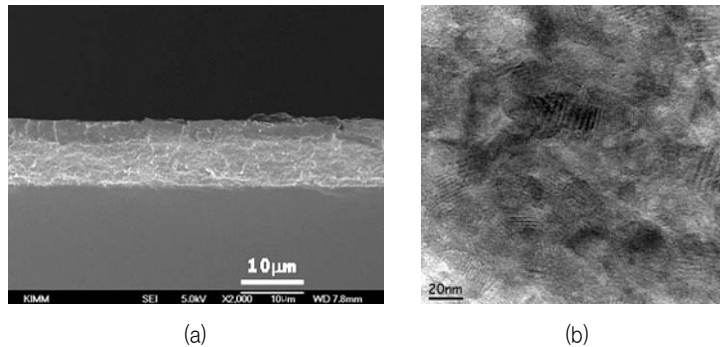


그림 22. Ti 기판위에 에어로졸 데포지션 공정으로 코팅한 hydroxyapatite: (a) 두께가 균일한 코팅층을 나타내는 SEM 사진, (b) 수십 나노미터 크기의 hydroxyapatite 결정립과 비정질로 구성된 치밀한 미세조직의 코팅을 보이는 HR-TEM 사진.

에 매우 효과적일 것으로 기대된다 (그림22(b)).

6. 결론 및 향후 발전방향

지면의 제한으로 간략하게 소개하였지만, 에어로졸 데포지션은 전자, 구조, 연료전지, 바이오 등 광범위한 분야에 적용될 수 있는 새로운 코팅기술임을 알 수 있다. 코팅층의 미세구조도 나노미터의 결정립들로 구성되어 있으며, 후처리를 통하여 크기와 결정성을 자유롭게 제어할 수 있고 이에 따라 코팅층의 특성과 성능을 제어할 수 있다. 향후의 발전 방향은 코팅공정에 있어서는 산업화 및 저가화를 위한 제반 공정변수들에 대한 연구가 필수적이며, 코팅층 재료에 있어서는 보다 다양한 종류의 분말을 이용한 적용분야의 확대, 다공질 코팅 제조와 같은 미세조직 제어, 기판 종류의 다양화 및 코팅층 특성 최적화를 위한 후처리공정 등에 대한 연구가 필요할 것으로 본다.

❁ 참고 문헌

- [1] J. Akedo, M. Lebedev, US Pat. Pub. No. US2005/0181208 A1, 2005.
- [2] J. Akedo, M. Lebedev, A. Iwata, S. Nakano, H. Ogiso, Aerosol deposition for nanocomposite materials synthesis—a novel method of ceramics processing without firing, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 24[3], 9–14 (2003).
- [3] H. Herman, S. Sampath, Thermalspraycoatings, <http://www.matscieng.sunysb.edu/tsl/theraml/article1.html>
- [4] D. Strover, D. Hathiramani, R. Vassen, R. J. Damani, Plasma-sprayed components for SOFC applications, *Surf. Coat. Tech.*, 201, 2002–05 (2006).
- [5] H. G. Svarsson, S. Olafsson, N. Hellgren, U. Helmersson, Electrostatic powder impact deposition (EPID) of Ge on Si and Cu substrates, microstructure and morphology study, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, 1155–60 (2000).
- [6] J. Akedo, Room temperature impact consolidation of ceramic particles by aerosol deposition, *Material Integration*, 18[5], 1–16 (2005).
- [7] C. Hayashi, JP 1994–116743, 1994
- [8] <http://www.mstc.or.jp/nano/nanopanf.pdf>
- [9] 한국산업기술재단, 부품소재 로드맵 Ink Jet/ Roll Printer 보고서, 2005.

- [10] [http://www.donga.com/fbin/moeum?n=it\\$&k_701&a=v&l=22&id=200610270143](http://www.donga.com/fbin/moeum?n=it$&k_701&a=v&l=22&id=200610270143)
- [11] Y. Imanaka, Organic substrate with embedded capacitor using aerosol deposition, *Material Integration*, 18[5] 31-36.
- [12] S. Sugimoto, Fabrication of magnetic thick film by aerosol deposition, *Material Integration*, 18 [5] 47-52.
- [13] M. Lebedev, J. Akedo, A. Iwata, S. Sugimoto, K. Inomata, NiZnCu ferrite thick film with nano scale crystallites formed by the aerosol deposition method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 1621-24 (2004).
- [14] 한병동, 김기훈, 최종진, 윤운하, 박동수, 박찬, 김도연, 에어로졸 증착법에 의한 알루미늄-지르코니아 필름의 제조, 2006년 한국세라믹학회 춘계 연구발표회, 성균관대학교, 2006.
- [15] <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/seca/adlstack.pdf#search='sofc%20cost%20analysis'>
- [16] 최병현, 이미재, 문지웅, 요업기술원 SOFC 연구개발 동향과 전망, *월간세라믹스*, 19[9] 61-65 (2006).
- [17] 최종진, 이주희, 한병동, 윤운하, 박동수, Oxidation resistance coating of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ on SOFC metallic interconnects by aerosol deposition process, 2006년 한국세라믹학회 추계 연구발표회, 호텔 인터불고, 2006.
- [18] A. E. Porter, P. Taak, L. W. Hobbs, M. J. Coathup, G. W. Blunn, M. Spector, Bone bonding to hydroxyapatite and titanium surfaces on femoral stems retrieved from human subjects at autopsy, *Biomater.*, 25, 5199-208 (2004).
- [19] L. Sun, C. C. Berndt, K. A. Gross, A. Kucuk, Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review, *J. Biomed. Mater. Res.*, 58[5] 570-92 (2001).
- [20] T. J. Webster, C. Ergun, R. H. Doremus, R. W. Siegel, R. Bizios, Enhanced functions of osteoblasts on



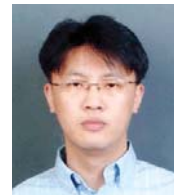
박 동 수

· 한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부장
· 관심분야 : 신코팅공정, 기능성 후막코팅
· E-mail : pds1590@kmail.kimm.re.kr



한 병 동

· 한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부 선임연구원
· 관심분야 : 에어로졸 공정을 통한 기능성 후막 제조, 지능형 후막의 미세구조 제어
· E-mail : cera72@kmail.kimm.re.kr



최 중 진

· 한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부 선임연구원
· 관심분야 : 배향성 솔-젤 필름, 에어로졸 공정에 의한 지능형 후막 제조
· E-mail : finaljin@kmail.kimm.re.kr



윤 운 하

· 한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부 선임연구원
· 관심분야 : 압전소자 설계 및 평가
· E-mail : uhyoon@kmail.kimm.re.kr



류 정 호

· 한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부 선임연구원
· 관심분야 : 지능형재료 및 소자
· E-mail : jhryu@kmail.kimm.re.kr