

## Effect of processing parameters on TiO<sub>2</sub> film by room temperature granule spray in vacuum

Han-Gil Kim, Yoon-Soo Park, Kook-Soo Bang\*, Dong-Soo Park\*\* and Chan Park†

*Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea*

*\*Department of Advanced Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea*

*\*\*Functional Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 51508, Korea*

(Received October 7, 2016)

(Revised December 5, 2016)

(Accepted December 16, 2016)

**Abstract** TiO<sub>2</sub> films, thickness of 1~30 μm were deposited on glass substrate at room temperature by room temperature granule spray in vacuum. The starting powder was calcinated at 600°C for 4 h using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible in the furnace. The particle size of the TiO<sub>2</sub>, 1.5 μm was measured by a particle size analyzer. The effect of different process parameters such as number of pass, gas flow rate and feeder voltage was studied. As the number of passes increased, the film thickness increased proportionally due to adequate kinetic energy conserved. The effect of three different flow rates (i.e. 15, 25, and 35 LPM) on deposited film was investigated. As gas flow rate increased, the film thickness increased up to 25 LPM and then decreased. Higher feeder voltage with low flow rate of 15 LPM resulted in insufficient coating thickness due to insufficient kinetic energy. Microstructure of TiO<sub>2</sub> films was investigated by scanning electron microscope and high resolution transmission electron microscope.

**Key words** TiO<sub>2</sub> granule powder, Room temperature granule spray in vacuum process, Aerosol deposition method, Film thickness, Number of pass, Gas flow rate, Feeder voltage

## 상온진공과립분사에 의한 TiO<sub>2</sub> 코팅층에 미치는 공정변수의 영향

김한길, 박윤수, 방국수\*, 박동수\*\*, 박찬†

부경대학교 재료공학과, 부산, 48547

\*부경대학교 신소재시스템공학과, 부산, 48547

\*\*재료연구소 기능성재료그룹, 창원, 51508

(2016년 10월 7일 접수)

(2016년 12월 5일 심사완료)

(2016년 12월 16일 게재확정)

**요약** 상온진공과립분사에 의해 slide glass 기판 위에 1~30 μm의 두께를 가진 TiO<sub>2</sub> 코팅층을 제조하였다. TiO<sub>2</sub> granule 과립분말은 1.5 μm의 평균 입도를 가진 Rutile 형태로 600°C에서 4시간 하소 과정을 거쳤다. 공정변수로서는 반복횟수, 가스유량속도 및 과립투입속도로 하여 코팅층을 제조하였다. 반복횟수가 증가할수록 코팅층의 두께는 비례적으로 증가하였다. 이는 반복횟수의 증가에도 코팅층이 형성될 수 있는 적절한 운동에너지가 작용한 것을 알 수 있다. 가스유량속도에 따라 코팅층의 두께도 증가하였으나 1.7 V의 분말공급량에서는 25 LPM의 유량까지는 코팅층의 두께가 증가했지만, 35 LPM(L/min)의 유량에서는 두께가 감소하였다. 15 LPM의 낮은 유량속도에서는 분말공급량이 충분하더라도 성막에 필요한 운동에너지의 부족으로 코팅 층의 두께가 비례적으로 증가하지 않았다. TiO<sub>2</sub> 코팅층의 미세구조는 주사전자현미경 및 고성능 투과전자현미경을 이용하여 분석하였다.

### 1. 서 론

상온진공과립분사 공정은 세라믹 미립자를 에어로졸 상

태로 만들어 기판에 고속으로 충돌시킴으로써 상온에서 치밀한 후막을 제조할 수 있는 공정이다. 본 공정은 세라믹 분말을 분사하여 코팅하는 공정으로, 코팅 과정에서 세라믹 분말에 일어나는 화학적 변화가 거의 없기 때문에 원료와 코팅층의 화학적 조성 변화가 적다[1, 2]. 뿐만 아니라 다양한 세라믹 분말을 사용하여 다양한 세라믹 코

†Corresponding author

E-mail: chanpark@pknu.ac.kr

팅이 가능하며, 응용분야로는 압전소자[3-5], Embedded passives, 자성코팅[6], SOFC용 Interconnect 내산화 코팅[7], 임플란트용 생체 적합성 코팅[8-11], 범위가 매우 넓다. 그 중 취성재료 미립자의 응집과 이에 의한 불균 일한 분말 공급 현상을 방지할 수 있는 방법을 연구하던 중 취성재료 분말의 특성을 제어하여 유동성을 부여하고, 미립자 간의 물리적 결합에 의한 응집을 억제하며, 분말의 평균직경이 5 μm 이상의 적절한 강도를 가진 다립자 응집체 입자들을 해쇄하지 않고 직접 분사하여 기공이나 균열 또는 라멜라(lamella)와 같은 불균일성이 없는 균일한 미세구조의 치밀한 코팅층을 효율적으로 제조할 수 있는 취성재료 다립자 응집체 또는 과립의 특성제어 방법과 이를 이용한 취성재료 코팅층의 제조방법이다. 한편, 에어로졸은 극미세 입자들과 기체가 혼합된 상태를 의미하나, 기체와 혼합된 입자는 5~500 μm 크기의 과립이기 때문에 에어로졸이라 명명하기 어려워, 기존의 에어로졸 데포지션 대신 상온진공과립분사 공정이란 명칭을 사용한다.

본 연구에서는 상온진공과립분사 공정에서 폭 넓게 사용되고 있는 TiO<sub>2</sub>를 선정하여, 상온에서 코팅하는데 필요한 주요 인자들의 제어방법을 제시하고자 한다. Slide glass 기판 위에 치밀한 코팅층을 형성시키고 반복횟수, 압축공기 유량의 변화에 따른 코팅층의 두께, 미세구조 변화를 조사하고 그 결과들을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 준비된 과립분말을 이송가스에 실어 노즐을 통하여 스테이지에 부착된 기판에 분사하여 코팅층을 제조하였다. 장비는 가스라인과 연결된 2개의 챔버로 구성되어 있으며, 에어로졸을 발생시키는 에어로졸 챔버, 에어로졸의 분사와 막이 형성되는 데포지션 챔버가 있다. 데포지션 챔버는 진공 펌프에 의해 50~1 Kpa 전후로 감압된다. 가스라인을 통해 압축공기가 에어로졸 챔버 내에 들어가게 되면 준비된 과립분말과 압축공기가 혼합되어 에어로졸화 되고 두 챔버간의 내압 차에 의하여 생기는 가스 흐름에 의해 증착 챔버로 에어로졸이 반송, orifice 노즐을 통해 가속, 기판에 분사된다. 1 mm 이하의 미세개구인 노즐을 통해 분사되기 때문에 수백 m/sec까지 가속된다. 상온진공과립분사공정에서는 에어로졸 챔버를 과립공급기로 대체하여 실험하였다.

### 2.1. 과립분말 제조

TiO<sub>2</sub> 코팅을 위해 상업적으로 판매되어지고 있는 약 1.5 μm의 평균 입도를 가진 Rutile의 TiO<sub>2</sub> granule 과립

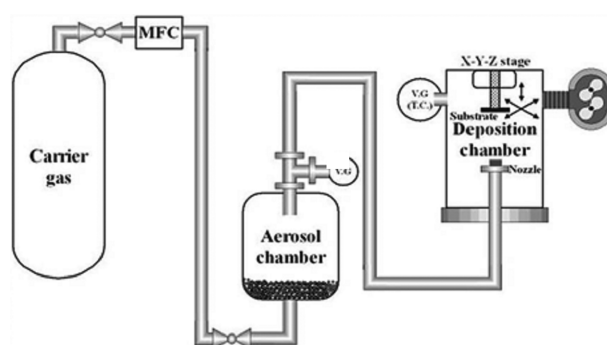


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

을 사용하였다. TiO<sub>2</sub> granule을 코팅을 하기 위한 적합한 과립 입도를 만들기 위해 600°C에서 4시간 하소 과정을 하였다(승온 5°C/min). 열처리가 완료된 분말은 체가름(sieving) 과정을 거쳤다.

### 2.2. 상온진공과립분사 공정

과립은 과립공급기 내의 과립을 수용하는 흡을 가진 회전판에 실어서 정량공급 되었으며, 이 때 과립의 공급을 원활하게 하기 위하여 과립공급기에 분당 5리터의 유량으로 압축공기를 공급하였다. 원활한 코팅을 위해 추가적으로 과립공급기를 거치지 않고 압축공기만을 추가로 투입하였다. 과립은 압축공기의 흐름에 의해 데포지션 챔버로 이동하고, 35 × 10 mm<sup>2</sup> 크기의 직사각형 형태의 노즐을 통과하여 기판에 충돌하였다. 위의 추가적인 압축공기 유량은 조건별로 달리하였다. TiO<sub>2</sub> 시편의 전체 표면을 자동화된 X-Y 스테이지로 이동시켜 코팅하였다. 이번 실험에서 사용된 공정변수는 총 2가지로 반복 횟수, 압축공기 유량을 변화시켜 실험하였다. 각 변수 당 실험 횟수는 5회로 하여 그 결과를 통계처리 하였다.

Fig. 2는 세라믹 분말이 코팅되는 메커니즘을 도식화 하였다. 세라믹 분말이 코팅되는 과정은 다음과 같다.

1. 가스와 챔버간 압력 차이에 의한 분말 입자 가속화
2. 높은 운동 에너지 입자와 기판과의 충돌
3. 기판과 충돌시 입자 표면에 균열 발생
4. 균열 전파로 인해 입자가 극미세 조각들로 분쇄됨
5. 일부 조각들이 기판에 박히는 anchoring effect 발생
6. 분쇄시 형성된 신생 표면과 분쇄된 조각 간의 강한

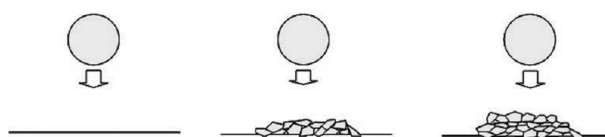


Fig. 2. Aerosol deposition process.

결합

7. 연속되는 분말 입자들의 충격에 의해 코팅층이 보다 치밀해짐

2.3. 미세구조 분석

주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, FEOL Co., Tokyo, Japan)과 고성능 투과전자현미경(HR-TEM, JEM-2100F, JEOL Co., Tokyo, Japan)을 이용하여 코팅층 표면의 미세조직을 분석하였다. 투과전자현미경 관찰을 위한 시편은 Focused Ion Beam(FIB)을 통하여 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 필름 두께

3.1.1. 반복횟수(Number of Pass)

상온진공과립분사 코팅으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 코팅층이 공정변수에 따라 어떻게 변화되었는지 확인하기 위해 코팅층의 두께를 측정하였다. 먼저 반복 횟수에 따른 두께변화를 Fig. 3에 도식화 하였다. 1.7 V의 Feeder Voltage에서는 반복 횟수를 4, 8, 12, 16회로 하였다. 3.4 V와 4.2 V에서는 2, 4, 6회의 반복횟수를 실시하였다. 3.4 V와 4.2 V의 조건에서 반복횟수를 12, 16회로 실험시 시편인 slide glass가 깨져 코팅층의 두께를 측정할 수 없었다. 기울기의 차이는 있지만 모든 조건에서 반복횟수를 증가시킨 결과 코팅층의 두께가 비례적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 25 LPM의 유량과 100 mm/min의 이동속도에서 코팅층 형성에 필요한 충분한 운동에너지였기에 반복 횟수가 증가할수록 코팅층의 두께가 비례적으로 증가하였다.

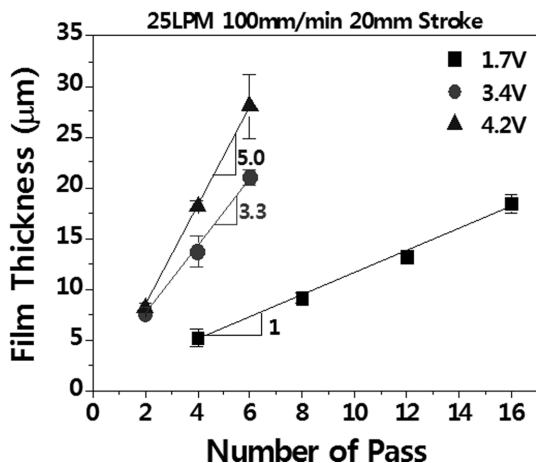


Fig. 3. TiO<sub>2</sub> film thickness as a function of the number of pass.

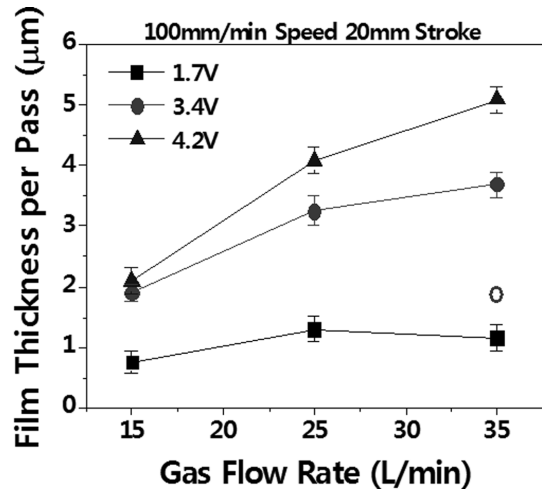


Fig. 4. TiO<sub>2</sub> film thickness as a function of the gas flow rate.

3.1.2. 압축공기 유량(Flow Rate)

Fig. 4은 압축공기의 유량 변화에 따른 코팅층의 두께를 그래프로 나타내었다. 1.7 V, 3.4 V, 4.2 V의 Feeder Voltage로 과립분말을 공급하였으며, 반복 횟수 4회, 100 mm/min의 이동속도를 동일조건으로 하고 15, 25, 35 LPM 유량 변화에 따른 코팅층의 두께를 관찰하였다. 유량이 증가할수록 코팅층의 두께는 증가하였다. 가스유량 속도에 따라 코팅층의 두께도 증가하였으나 1.7 V의 분말공급량에서는 25 LPM의 유량까지는 코팅층의 두께가 증가했지만, 35 LPM의 유량에서는 두께가 감소하였다. 이는 입자의 운동에너지가 커져, 코팅층을 깬 침식현상이 발생했기 때문이다.

3.1.3. 과립투입속도(Feeder Voltage)

Fig. 5는 Feeder Voltage(과립투입 속도)에 따른 코팅층의 두께를 나타내었다. 1.7 V, 3.4 V, 4.2 V 총 3가지 조건에서 실험하였다. Feeder voltage를 증가시 코팅층

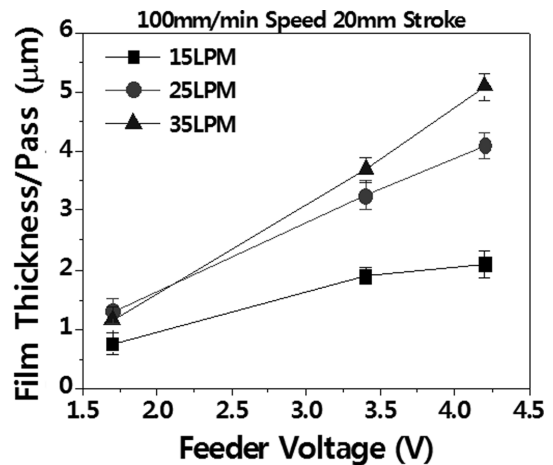


Fig. 5. TiO<sub>2</sub> film thickness as a function of the feeder voltage.

의 두께는 증가하였다. 1.7 V의 속도에서는 모든 유량에서 1 μm 정도의 두께가 나타났다. 이는 1.7 V의 Feeder Voltage에서는 유입되는 과립량이 적어 어떠한 조건의 유량에서도 비슷한 결과가 나온 것으로 생각된다. 이 후의 3.4 V, 4.2 V 과립투입 속도를 증가시켰을 경우에는 유량이 증가할수록 코팅층의 두께가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 3.4 V, 15 LPM의 조건과 4.2 V, 15 LPM의 조건에서는 코팅층의 두께차이가 크지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 투입되는 과립량에 비해 유량이 충분하지 않아 코팅층의 모두 형성되지 않은데 이는 유량의 증가없이 Feeder voltage의 증가만으로는 이미 형성된 코팅층에 더 이상 성막되지 못하고 코팅층 표면에 분말 형태로 묻어나오는 현상이 일어났으며, 추가적으로 생성될 충분한 운동에너지가 없었기 때문으로 생각된다.

### 3.2. SEM 분석

TiO<sub>2</sub> 과립분말을 상온진공분사하여 형성된 코팅층을 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 관찰하였고, 그 중 반복 횟수에 의한 코팅결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6은 4.2 V의 Feeder Voltage, 25 LPM의 조건에서 반복 횟수를 변화시켜 TiO<sub>2</sub> 과립을 상온진공분사하

여 코팅층이 형성된 모습이다. 반복 횟수가 2, 4, 6회로 증가시킨 결과 코팅층의 두께가 증가한 것을 알 수 있다. 이를 통해 TiO<sub>2</sub> 과립분말이 상온진공분사하여 조건에 따라 코팅층을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 압축공기 유량에 따른 코팅층의 변화를 살펴 보기 위해 1.7 V의 Feeder Voltage, 반복 횟수 4회의 조건에서 유량을 변화시켜 보았다. 유량 15 LPM에서 25 LPM으로 증가시킨 결과 코팅층의 두께가 증가하였다. 하지만 25 LPM에서 35 LPM으로 증가시켰을 때는 코팅층의 두께가 감소하였다. 이는 입자의 운동에너지가 너무 커서 이미 형성된 코팅층을 깎는 침식이 발생한 것이다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 상온진공과립분사 공정을 통하여 마이크로 크기의 Rutile TiO<sub>2</sub> 입자를 이용하여 나노 결정립을 가지는 박막을 slide glass에 조건을 변화시켜가며 제조하였다. 반복횟수가 증가할수록 코팅층의 두께는 비례적으로 증가하였다. 이는 반복횟수의 증가에도 코팅층이 형성될 수 있는 적절한 운동에너지가 작용한 것을 알 수 있다. 가스유량속도에 따라 코팅층의 두께도 증가하였으나 1.7 V의 분말공급량에서는 25 LPM의 유량까지는 코

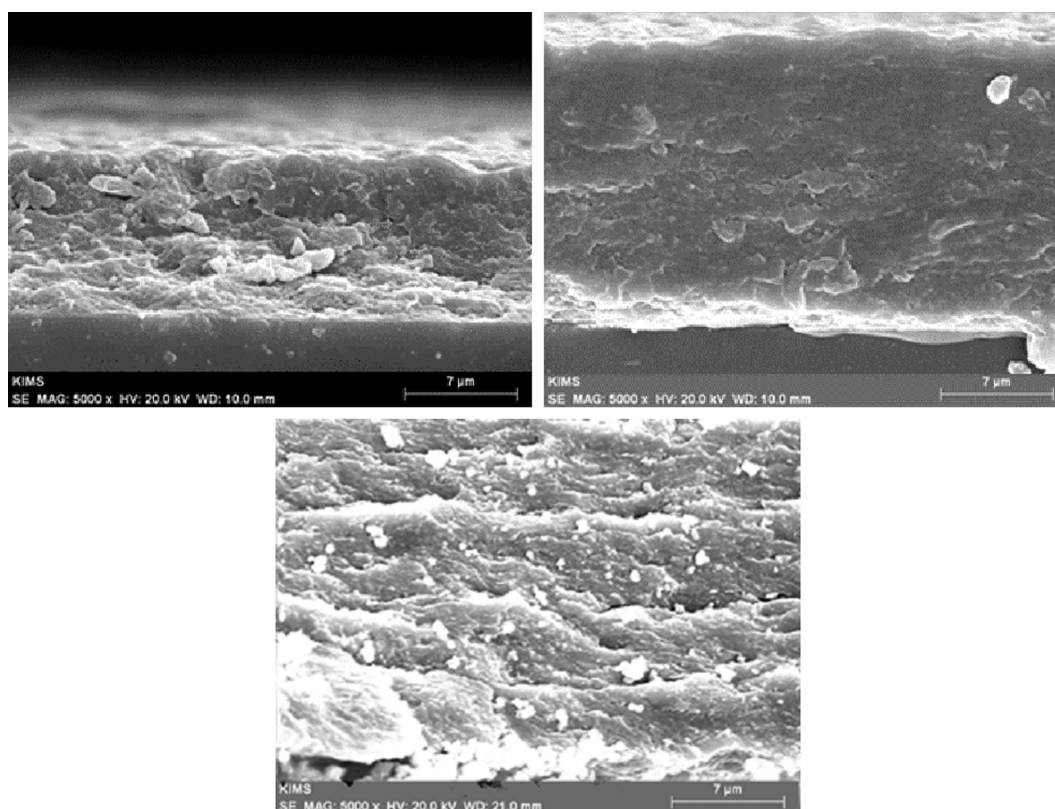


Fig. 6. SEM images of the cross section microstructures of the coatings deposited on slide glass (a) 4.2 V 25 LPM 2 cycles, (b) 4.2 V 25 LPM 4 cycles, (c) 4.2 V 25 LPM 6 cycles.

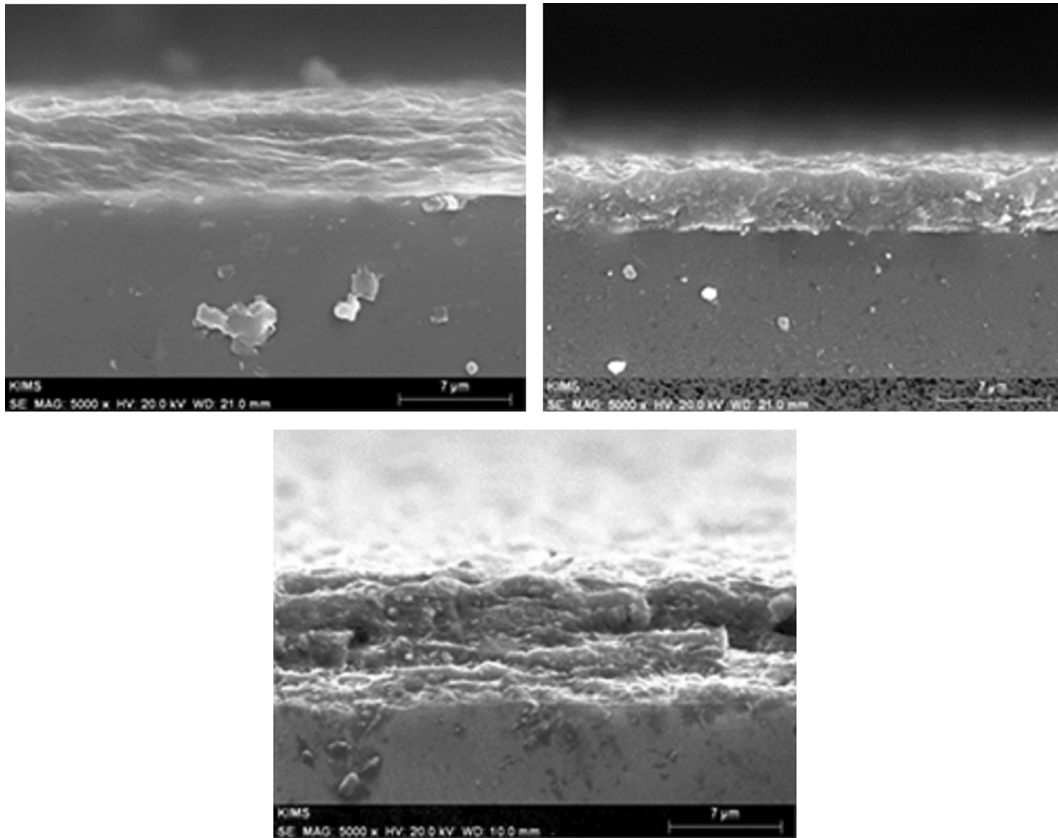


Fig. 7. SEM images of the cross section microstructures of the coatings deposited on slide glass (a) 1.7 V 25 LPM 4 cycles, (b) 3.4 V 25 LPM 4 cycles, (c) 4.2 V 25 LPM 4 cycles.

팅층의 두께가 증가했지만, 35 LPM의 유량에서는 두께가 감소하였다. Feeder voltage를 증가 시 코팅층의 두께는 증가하였다. 그러나 15 LPM의 낮은 유량속도에서는 분말공급량이 충분하더라도 성막에 필요한 운동에너지의 부족으로 코팅층의 두께가 비례적으로 증가하지 않았다.

## 감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의 연구비(2016년)에 의하여 연구되었음.

## References

- [ 1 ] B.D. Hahn, D.S. Park, J.J. Choi, J. Ryu, W.H. Yoon, B.K. Lee and H.E. Kim, "Effect of the HA/ $\beta$ -TCP ratio on the biological performance of calcium phosphate ceramic coatings fabricated by a room-temperature powder spray in vacuum", *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 793.
- [ 2 ] B.D. Hahn, J.M. Lee, D.S. Park, J.J. Choi, J. Ryu, W.H. Yoon, B.K. Lee, D.S. Shin and H.E. Kim, "Mechanical and in vitro biological performances of hydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings deposited on Ti by aerosol deposition", *Acta Biomaterialia*. 5 (2009) 3205.
- [ 3 ] J.H. Ryu, J.J. Choi, B.D. Hahn, D.S. Park, W.H. Yoon and K.H. Kim, "Fabrication and ferroelectric properties of highly dense lead-free piezoelectric  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  thin film by aerosol-deposition", *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 152901.
- [ 4 ] B.D. Hahn, K.H. Ko, D.S. Park, J.J. Choi, W.H. Yoon, C. Park and D.Y. Kim, "Effect of post-annealing on the microstructure and electrical properties of PMN-PZT films prepared by aerosol deposition process (in Korean)", *J. Korean Ceram. Soc.* 43 (2006) 106.
- [ 5 ] J.J. Choi, J.H. Jang, D.S. Park, B.D. Hahn, W.H. Yoon and C. Park, "Electrical properties of lead zinc niobate-lead zirconate titanate thick films formed by aerosol deposition process", *Solid State Phenomena*. 124-126 (2007) 169.
- [ 6 ] S. Sugimoto, T. Maeda, R. Kobayashi, J. Akedo, M. Lebedev and K. Inomata, "Magnetic properties of Sm-Fe-N thick film magnets prepared by the aerosol deposition method", *Transactions on Magnetism* 39 (2003) 2986.
- [ 7 ] J.J. Choi, J.H. Lee, D.S. Park, B.D. Hahn, W.H. Yoon and H.T. Lin, "Oxidation resistant coating of LSM and LSCF on SOFC metallic interconnects by aerosol deposition process", *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1926.
- [ 8 ] B.D. Hahn, J.M. Lee, D.S. Park, J.J. Choi, J. Ryu, W.H.

- Yoon, B.K. Lee, D.S. Shin and H.E. Kim, "Aerosol deposition of silicon-substituted hydroxyapatite coatings for biomedical applications", *Thin Solid Films* 518 (2010) 2194.
- [9] A.E. Porter, P. Taak, L.W. Hobbs, M.J. Coathup, G.W. Blunn and M. Spector, "Bone bonding to hydroxyapatite and titanium surfaces on femoral stems retrieved from human subjects at autopsy", *Biomaterials* 25 (2004) 5199.
- [10] L. Sun, C.C. Berndt, K.A. Gross and A. Kucuk, "Material fundamental and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review", *J. Biomed. Mater. Res.* 58 (2001) 570.
- [11] T.J. Webster, C. Ergun, R.H. Doremus, R.W. Siegel and R. Bizios, "Enhanced functions of osteoblasts on nano-phase ceramics", *Biomaterials* 21 (2000) 1803.