

Coating behavior of zirconia film fabricated by granule spray in vacuum

Ochirkhuyag Tungalaltamir, Young-Lim Kang, Woon-Ik Park, Dong-Soo Park* and Chan Park†

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea
*Functional Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 51508, Korea

(Received September 14, 2022)
(Revised September 21, 2022)
(Accepted September 22, 2022)

Abstract The Granule Spray in Vacuum (GSV) process is a method of forming a dense nanostructured ceramic coating film by spraying ceramic granules on a substrate at room temperature in a vacuum. In the Granule Spray, the granules made by agglomerating particles with the size from submicrometer to micrometer can be sprayed into the substrate. Once the granules were squashed upon collision with the substrate, they become several dozens of nanometer-sized crystals in vacuum process. The zirconia of the monoclinic phase transform into tetragonal phase at 1150°C. At this time, its volume is changed by about 6.5%. For this reason, it is widely held that it is difficult to acquire a compact of monoclinic zirconia sinter. In this study, the effect of particle treatment temperature and standoff distance on the substrate of zirconia granules were investigated in GSV. Also, particle treatment temperature, standoff distance, coating efficiency, and microstructure of the film were considered in forming the monoclinic zirconia coating film in GSV without any heating process. The deposited films exhibited monoclinic zirconia phase without any other detectable phase by X-ray diffractometer (XRD).

Key words Granule spray in vacuum (GSV), Zirconia film, Deposition efficiency, Standoff distance, Monoclinic zirconia

상온진공 과립분사에 의한 지르코니아 필름의 코팅거동

Ochirkhuyag Tungalaltamir, 강영림, 박운익, 박동수*, 박찬†

부경대학교 재료공학과, 부산, 48547
*재료연구소 기능성재료그룹, 창원, 51508

(2022년 9월 14일 접수)
(2022년 9월 21일 심사완료)
(2022년 9월 22일 게재확정)

요약 GSV (Granule Spray in Vacuum)는 상온의 진공하에서 나노 크기의 치밀한 세라믹 코팅층을 형성하는 방법이다. 일반적으로, 단사정의 지르코니아는 1150°C에서 정방정으로 변태하며, 이때 6.5%의 체적변화를 일으켜 치밀한 단사정의 지르코니아를 만들기 어렵다. 본 연구에서는 코팅 효율에 대한 두 가지 처리 변수의 효과를 조사하는 데 중점을 두었다. 아울러, 특별한 가열과정 없이 형성된 필름의 미세구조에 관찰하였다. 샘플 기판에 증착된 지르코니아 필름에 대한 X-ray diffractometer (XRD) 분석은 단사정 지르코니아 필름이 성공적으로 증착되었음을 보여주었다.

1. 서론

Granule spray in vacuum (GSV) 공정은 상온의 진공 분위기에서 이송가스에 과립을 실어 노즐을 통하여 기관에 분사함으로써 코팅이 이루어지는데, 공정 중에 투입되는 에너지는 과립 내의 입자들의 운동에너지가 유일하다. 입자들의 운동에너지는 입자의 질량과 기관과의 충돌속도에 의해 결정되며, 과립의 충돌 속도를 증가시키

기 위하여 이송가스에 추가로 보조가스를 투입하면 과립이 노즐을 통과할 때 더욱 빠르게 가속되어 충돌속도를 증가시킬 수 있다[1,2]. 이 기술의 가장 큰 장점은 기존에 30분 정도 소요되는 물리 및 화학 코팅(증착) 공정을 단 1분으로 무려 30배까지 단축할 수 있다는 점이다. 공정 후 진공 챔버에 남은 분말을 재활용할 수도 있다. 상온에서 모든 공정을 완료하기 때문에 분말과 기관 간 밀착성이 뛰어나고, 설비도 대체로 간단하다. 적용 분야는 새집증후군을 예방하는 환경정화용 광촉매 세라믹 코팅, 임플란트 등 인체 적합성 향상 세라믹 코팅, 초음파 진단용 센서 세라믹 코팅, 철판이나 마그네슘의 부식을 막

†Corresponding author
E-mail: chanpark@pknu.ac.kr

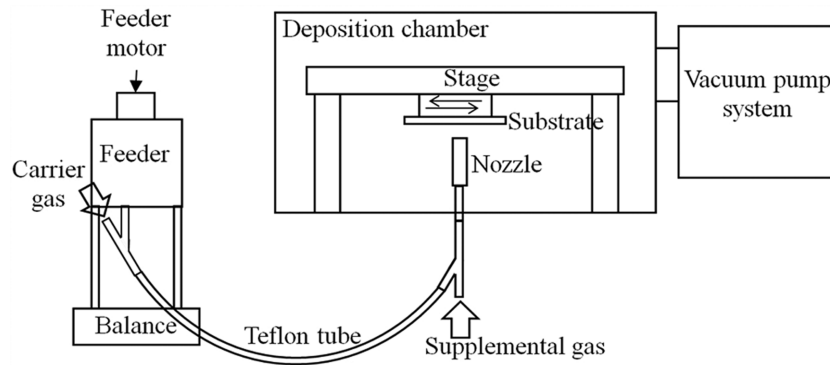


Fig. 1. Schematic image of the granule spray in vacuum (GSV).

는 금속 세라믹 코팅 등 다양하다. 또한, 실온에서 박막을 생산하는 데 사용할 수 있고, 생산된 필름은 건조 및 저온 공정을 포함하여 기관 열화가 발생하지 않기 때문에 여러 가지 유망한 응용 분야가 적용 가능하다. GSV와 AD로 제조된 세라믹 필름은 고체 산화물 연료 전지 뿐만 아니라 압전소자[3-5], 및 각종 센서로도 사용될 수 있다[6-11]. 예를 들어, 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 이트륨 산화물, $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Sr}_{0.4}) \text{TiO}_3$ 및 납 지르코네이트 티타네이트(PZT)와 같은 산화물의 필름과 질화알루미늄 및 붕화마그네슘의 필름도 쉽게 얻을 수 있다. 지르코니아 피막 형성에 관한 연구들이 여러 건 있지만[12-14], Deposition efficiency에 대한 구체적인 데이터는 거의 없는 실정이다. 지르코니아 필름에는 여러 가지 유망한 산업 응용 분야가 있으나 GSV에 의한 지르코니아 막 형성에 대한 제한된 정보를 바탕으로 지르코니아 막 형성이 어렵다고 추측된다. 따라서, 본 연구는 GSV 방법의 코팅 효율에 미치는 열처리 온도 및 standoff distance의 영향을 관찰하고자 하였으며, 이를 바탕으로 지르코니아 막 형성을 위한 최적의 조건을 성공적으로 결정하고 가장 높은 코팅 효율 결과를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 과립 준비

원료 분말은 단사정 지르코니아 분말(Grade MIZ, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., Osaka, Japan)이다. 입자 크기 분석기(LS 13320, Beckman Coulter, Inc., Fullerton, CA, USA)로 측정된 분말의 평균 입자 크기(d_{50})는 $1.1 \mu\text{m}$ 였다. 분말의 결정상을 XRD analyzer(D/Max-2500VL/PC, Rigaku, Tokyo, Japan)로 분석한 결과 얻어진 단사정 지르코니아(JCPDS 카드 번호 13-307)였으며, 안산 동진기술원에서 분무 건조하여 과립화하였다. 분무 건조를 위해 첨가된 유기물을 제거하기 위

해 과립을 공기 중에서 2시간 동안 700°C 로 가열하였다. 열처리 후 약 2 wt% 감소하였는데 이는 동진기술원의 유기 첨가물 함량 정보와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 열처리 후에 $425 \mu\text{m}$ 메쉬의 체에 과립을 통과시켰으며, 그 후에 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)(JSM 5800, Jeol, Tokyo, Japan)으로 과립을 관찰하였다. 기관은 가로 60 mm, 세로가 90 mm인 두께 2 mm의 일반 강화 유리를 사용하였으며, $65 \text{ mm} \times 38 \text{ mm}$ 의 면에 단사정 지르코니아(monoclinic zirconia) 성막 되었다.

2.2. GSV 공정

Figure 1은 GSV 장치를 보여준다. 열처리 후에 지르코니아 과립을 feeder 통에 넣고, 기관을 스테이지에 고정시킨 다음, 진공 펌프와 부스터 펌프를 작동시켜 코팅하였다. Deposition chamber의 진공도가 5×10^{-2} torr 이하에 도달하면 Carrier gas를 10 Liter/min의 속도로 공급되었다. 아울러 feeder 통에 기계적 진동을 가하였다. 이 진동에 의해 feeder 통 안에서 만들어진 미세 입자들이 캐리어 가스에 의해 슬릿($0.8 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$) 모양의 노즐로 기관에 분사됨으로써 필름이 형성된다. 이때 스테이지를 200 mm/s의 속도로 이동시킴으로 $65 \text{ mm} \times 38 \text{ mm}$ 면적의 지르코니아 필름을 형성하였으며 stage를 20회 왕복시켰다. 형성된 시편의 상분석은 초음파 세척 후에 X선 회절기(D-Max 2200, Rigaku Co., Tokyo, Japan)를, 증착된 코팅층의 두께는 표면 조도계(Alpha step P-11, Tencor Co., Mooresville, NC, USA)를 사용하여 식각의 깊이를 구하였다. 미세구조는 SEM을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리 온도

Figure 2는 다양한 처리 온도에서 생산된 샘플의 색상

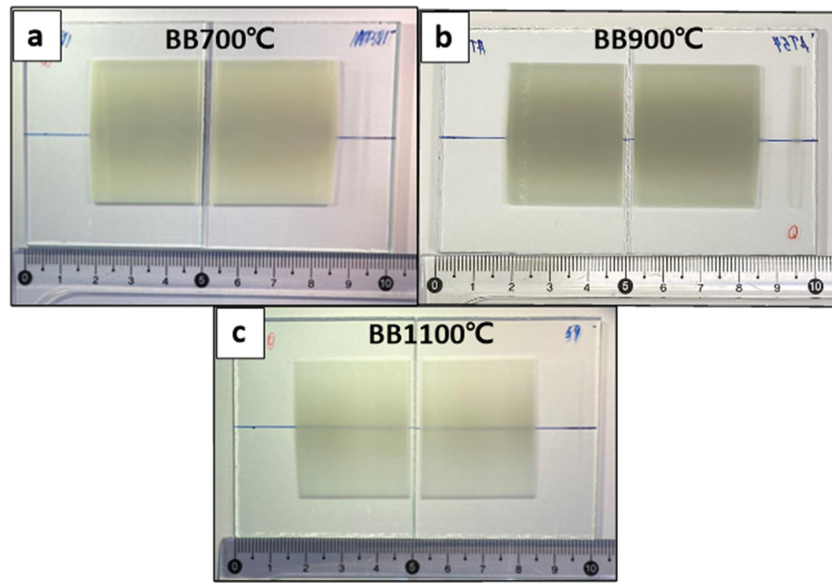


Fig. 2. Deposition film by Granule spray in vacuum samples; (a) 700°C, (b) 900°C, and (c) 1100°C.

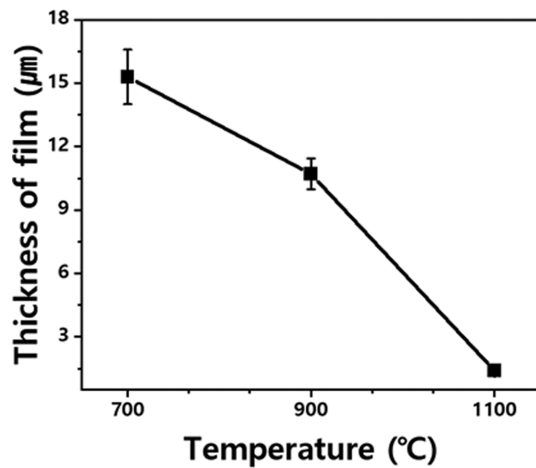


Fig. 3. Thickness of ZrO₂ film obtained at different temperature.

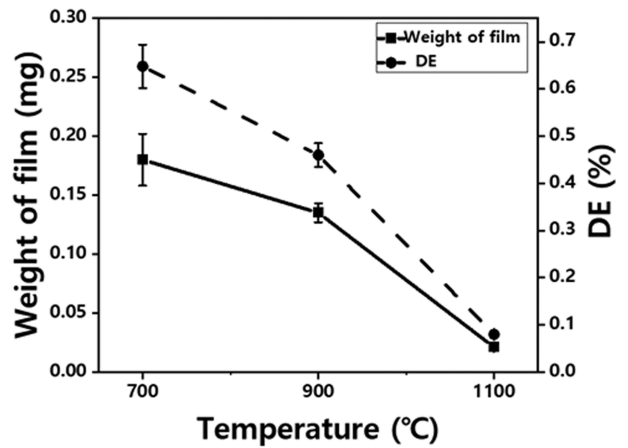


Fig. 4. Weight of ZrO₂ film and deposition efficiency obtained at different temperature.

(외관)을 보여준다. Fig. 2(a)는 700°C에서 생산된 샘플, Fig. 2(b)는 900°C, Fig. 2(c)는 1100°C 샘플이다. 온도가 상승함에 따라 샘플의 색상이 옅고 얇어지는 것을 관찰할 수 있다.

다양한 처리 온도(700°C, 900°C, 1100°C)에서 증착된 필름 두께의 비교는 Fig. 3에 요약되어있다. 이 때, 5개의 시편에 대한 시험결과와 평균값과 표준편차를 구하였다. 일반적으로, 온도가 증가함에 따라 필름 두께가 증가하는 것이 정상적이거나 본 연구에서는 반대로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 온도가 높아질수록 형성되는 입자 크기가 임계치를 초과하여 너무 커서 기판에서 떨어지므로 원활한 증착이 발생하지 않았다. Figure 4는 온도에 따른 필름의 무게와 증착 효율을 나타낸 것으로, 일반적으로 증착 효율은 증착된 필름의 무게에 정비례함

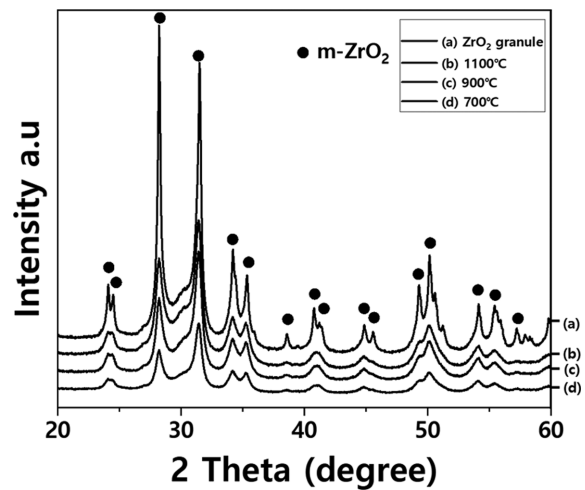


Fig. 5. XRD patterns of monoclinic zirconia granule and zirconia films at different temperatures.

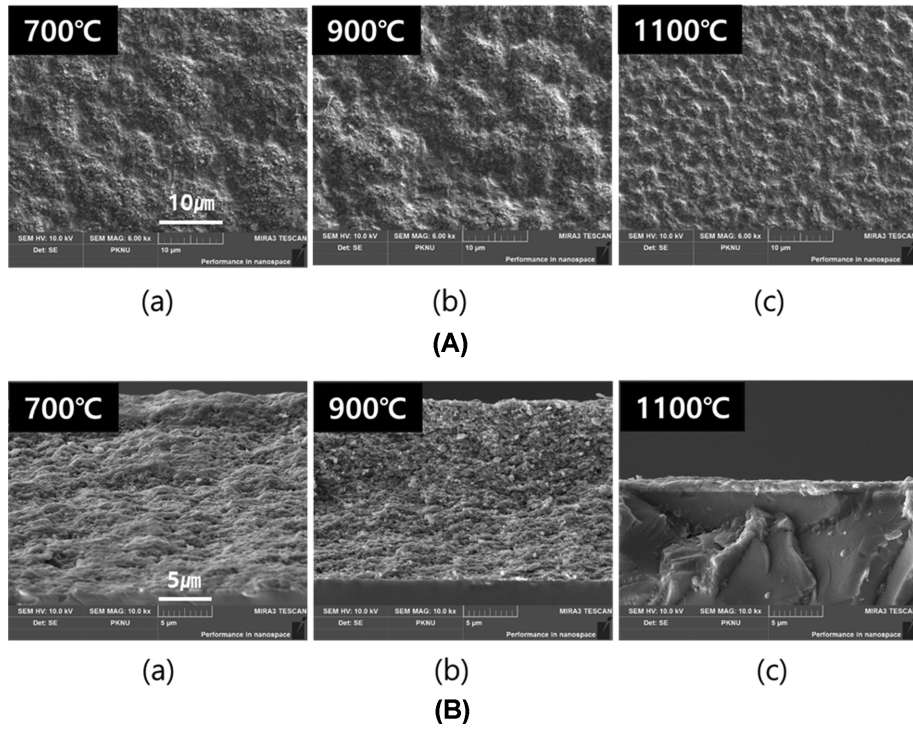


Fig. 6. (A) SEM micrographs of top surface of samples; (a) 700°C, (b) 900°C, and (c) 1100°C. (B) SEM micrographs of fractured edge surface of samples; (a) 700°C, (b) 900°C, and (c) 1100°C.

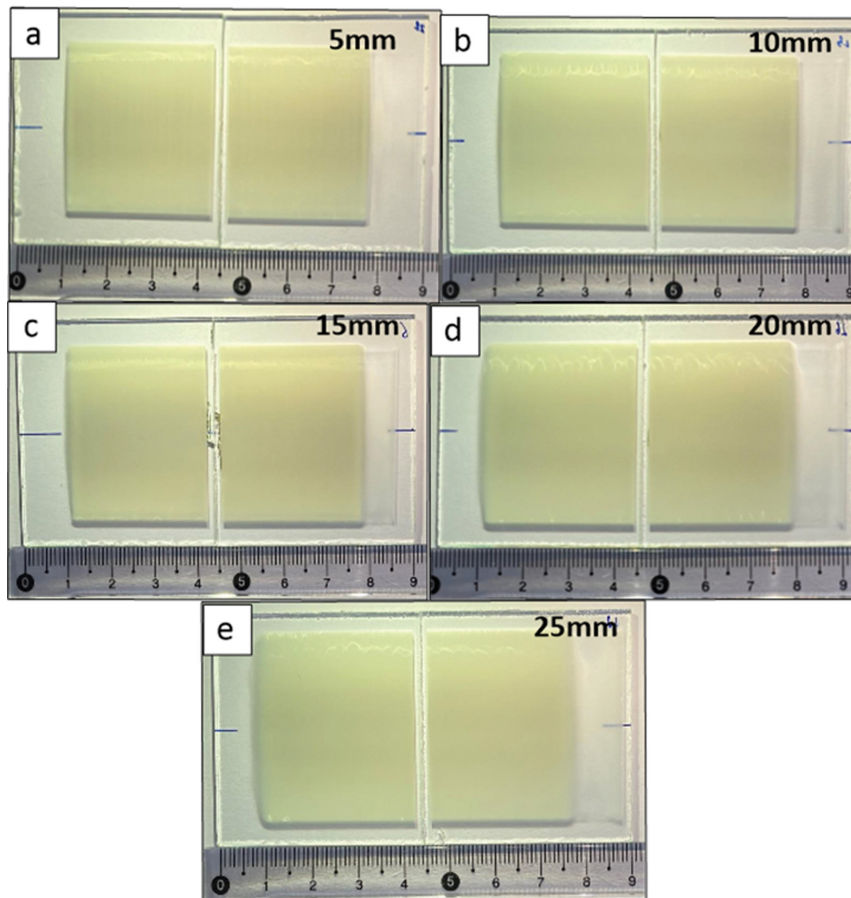


Fig. 7. Samples of deposition film by granule spray in vacuum; (a) 5 mm (b) 10 mm (c) 15 mm (d) 20 mm, and (e) 25 mm.

을 알 수 있다. 그러나 증착 효율과 필름의 무게는 온도에 따라 감소함을 알 수 있다.

Figure 5는 지르코니아 필름(JCPDS 카드 번호 13-307)의 XRD 패턴과 얻어진 XRD 패턴이 잘 일치함을 보여준다. 증착된 필름은 다른 상의 존재는 확인되지 않았고 단사정 지르코니아 상을 나타냈다. 필름의 패턴은 과립보다 약한 강도로 피크가 넓어졌다. 약한 강도는 비교적 얇은 코팅층에 기인하며 필름의 피크 확장은 이전에 보고된 바[1]와 같이 결합이 있는 나노 크기의 결정이 필름에 포함되어 있음을 의미한다.

Figure 6(A)의 (a)~(c)는 지르코니아 필름의 상부 표면을 보여준다. AD 또는 GSV 세라믹 필름의 전형적인 특징인 능선과 계곡을 보여준다. Figure 6(B)의 (a)~(c)는 필름을 절단하여 얻은 단면의 SEM 사진이다. 필름은 매우 치밀하였으며 강한 입계 결합을 나타내었다. 모든 시편은 Gold deposit으로 코팅한 후 관찰하였다.

3.2. Standoff distance

Figure 7의 (a)~(e)는 각각 5, 10, 15, 20 및 25 mm의 Standoff 거리에서 생성된 샘플의 사진이다. 모든 필름의 색상은 거의 균일하였으며 이는 모든 Standoff 거리에서 필름의 두께가 10 μm 이상으로 성공적으로 잘 증착되었음을 의미한다.

Figure 8은 Standoff 거리와 필름 두께의 관계를 나타낸 것으로, 그림에서 관찰할 수 있듯이 필름의 두께는 Standoff 거리가 5 mm 일때 14.99 μm 로 가장 낮고 15 mm에서 20.09 μm 로 가장 높았다. 한편 Standoff 거리가 15 mm 이상으로 증가하면 필름의 두께는 계속 감소하였는데 이는 입자의 충격력 약화에 따른 증착의 어려움 때문으로 판단된다. Figure 9는 Standoff 거리에 따른 필름 무게 및 코팅 효율의 관계를 보여주는 그래프를 나타

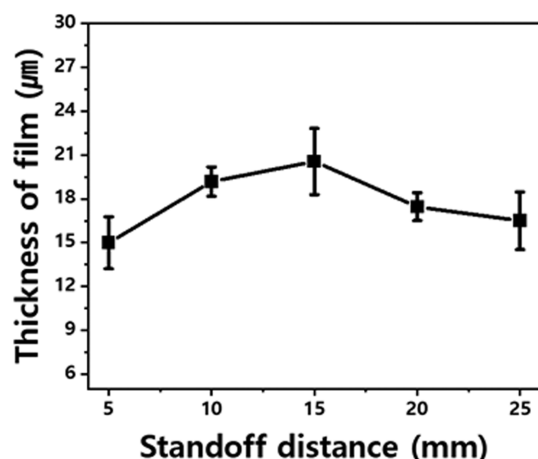


Fig. 8. Thickness of ZrO₂ film obtained at different standoff distance.

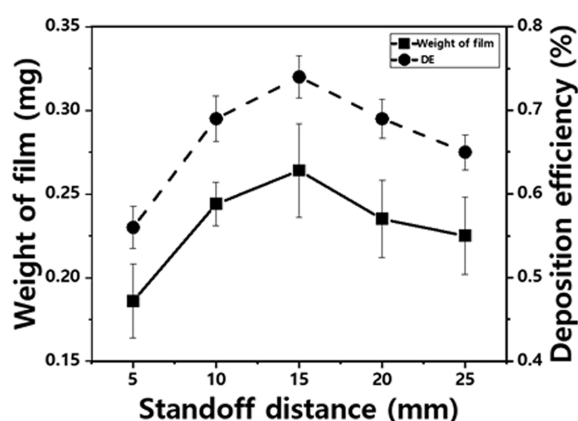


Fig. 9. Weight of ZrO₂ film and deposition efficiency obtained at different standoff distance.

낸다. Figure 8과 유사하게 최적의 필름 무게와 증착 효율은 15 mm의 Standoff 거리에서 발생한다. 이들은 각각 0.264 mg과 0.741%로 가장 높다. 이 거리를 넘으면 코팅 효율의 감소가 시작되며 필름과 코팅 효율의 무게는 Standoff 거리가 5 mm에서 15 mm로 증가할 때 증가하지만 15 mm에서 25 mm로 증가할 때는 감소한다.

Figure 10은 Standoff 거리에 따른 단사정 지르코니아와 증착된 필름의 XRD 패턴을 나타낸 그림이다. 지르코니아 필름(JCPDS 카드 번호 13-307)의 XRD 패턴과 얻어진 XRD 패턴이 지르코니아와 잘 일치함을 보여준다. 증착된 필름은 단사정 지르코니아 상이며 필름의 패턴은 과립보다 약한 강도로 피크가 넓어짐을 알 수 있다. 이는 이전에 보고된 바와 같이 결합이 있는 나노 크기의 결정이 필름에 포함되어 있음을 의미한다.

Figure 11(A)의 (a)~(e)는 지르코니아 필름의 표면의 SEM 사진을 나타내며, AD 또는 GSV 세라믹 필름의 전형적인 특징인 능선과 계곡을 보여준다.

Figure 11(B)의 (a)~(e)는 필름의 단면 SEM 사진으로

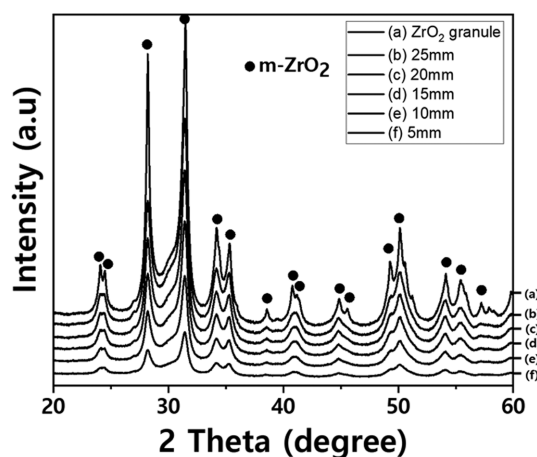


Fig. 10. XRD patterns of monoclinic zirconia granule and zirconia films at different standoff distance.

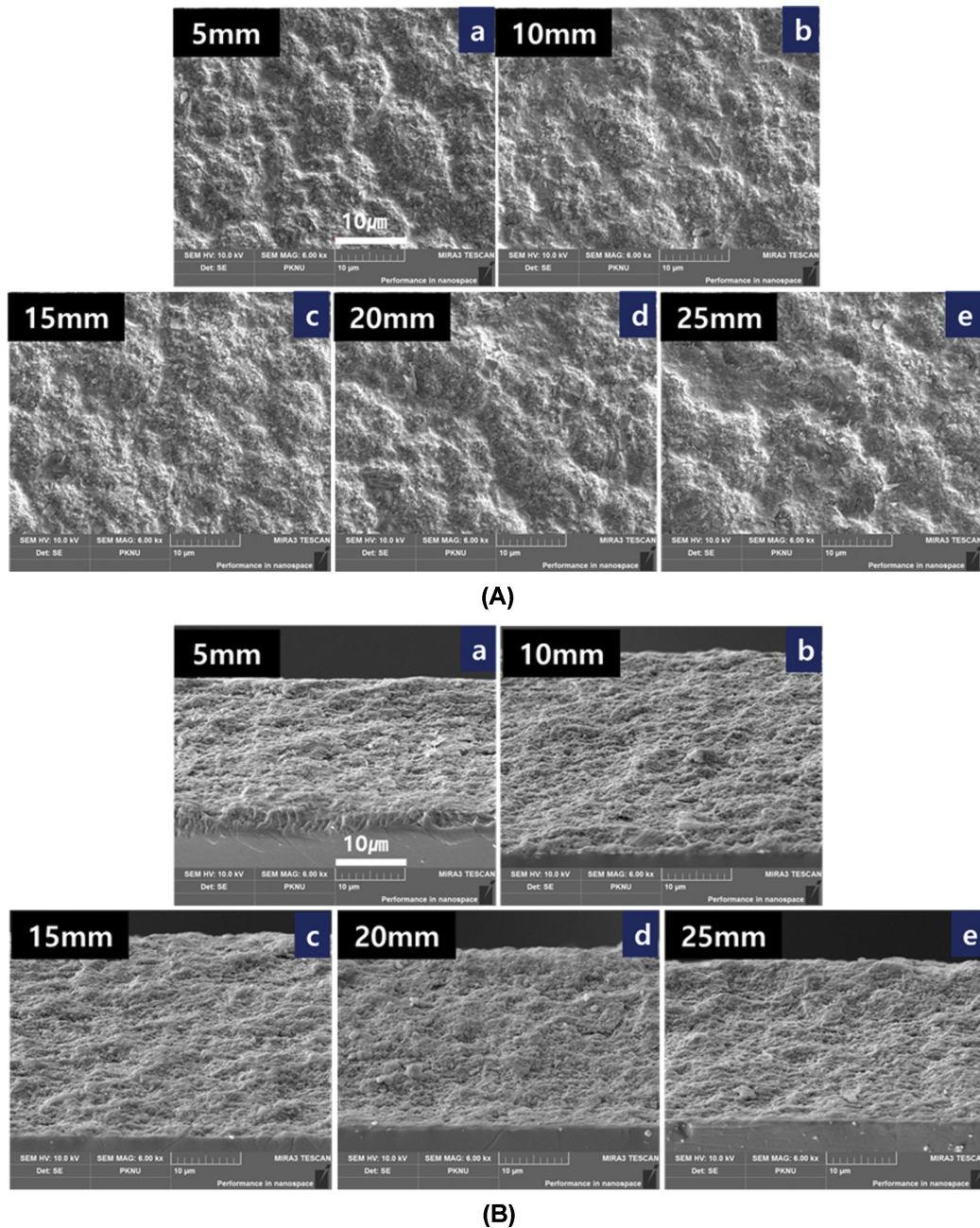


Fig. 11. (A) SEM micrographs of top surface of samples; (a) 5 mm, (b) 10 mm, (c) 15 mm, (d) 20 mm, and (e) 25 mm. (B) SEM micrographs of fractured edge surface of samples; (a) 5 mm, (b) 10 mm, (c) 15 mm, (d) 20 mm, and (e) 25 mm.

Standoff 거리가 15 mm보다 넓으면 입자의 충격력이 약해지고 코팅이 성공적으로 이루어지지 않으며, 반대로 너무 좁으면 입자가 노즐에서 작은 속도로 나온다. 이것은 노즐의 모양과 관련이 있으며 필름은 매우 조밀하며 입계 결합이 강함을 알 수 있다.

4. 결 론

이 연구는 GSV(Granule Spray in Vacuum) 방법에

의한 지르코니아 막 형성의 코팅 효율에 대한 두 가지 처리 변수의 효과를 조사하는 데 중점을 두었다. 변수로는 입자 처리 온도 및 standoff 거리를 사용하였다. 처리 온도는 700°C, 900°C, 1100°C이었으며, 입자 처리온도가 증가함에 따라 코팅 효율이 감소하는 것이 관찰되었다. GSV 법을 이용한 필름 제작에 관한 본 연구의 결과, 성공적인 증착을 위해서 가장 바람직한 온도는 700°C였다. Standoff 거리는 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm 및 25 mm의 5가지 값으로 관찰하였으며, standoff 거리가 15 mm보다 넓을 때 입자의 충격력이 약해지고 원활한

코팅을 얻을 수 없었다. 반대로 더 작으면 입자가 노즐에서 너무 저속으로 나오므로 성공적인 증착을 위해서는 10~15 mm가 GSV 공정을 사용하는 필름 제작에 가장 적합한 standoff 거리라고 결론지었다. 샘플 기판에 증착된 지르코니아 필름에 대한 XRD 분석은 단사정 지르코니아 필름이 성공적으로 증착되었음을 보여주며 나노 크기의 결정으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의기술연구비(2021년)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/ β -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 hydroxy-apatite 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 ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ 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 Magnetics* 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 nanophase ceramics", *Biomaterials* 21 (2000) 1803.
- [12] S.D. Johnson, D. Schwer, D.S. Park, Y.S. Park and E.P. Gorzkowski, "Deposition efficiency of barium hexaferrite by aerosol deposition", *Surf. Coatings Technol.* 332 (2017) 542.
- [13] G. Quinn, J. Eichler, U. Eisele and J. Rodel, "Fracture Mirrors in a Nanoscale 3Y-TZP", *Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 513.
- [14] J. Akedo, "Ceramic coating at room temperature with aerosol deposition method", *J. Vac. Soc. Jpn.* 54 (2011) 118.