

유기물을 첨가한 금속산화물 피막제조공정 최적화에 관한 연구

채 경 선, 한 애 란, 최 형 기, 안 준 흥*, 송 요 승*, 이 득 용**
기술 표준원, 한국항공대학교 항공재료공학과*, 대림대학교 재료정보공학과**

A Study on Optimization Process of Metal Oxide Coating with Organic Vehicle

Kyung Sun Chae, Ae Ran Han, Hyeong Ki Choi
Joon Hong Ahn*, Yo Seung Song*, Deuk Young Lee**

Agency for Technology and Standards, Kyunggido, 427-010, Korea

*Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Kyunggido, 412-791, Korea

**Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Kyunggido, 431-715, Korea

The thin films of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ with additional materials to improve electrochemical property were deposited on titanium substrate by the sol-gel process. The additional materials on the $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ film were the ethyl-cellulose(100cP) and the α -terpineol. The life time of the $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ films was improved according to increase an amount of the ethyl-cellulose but the current density of the $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ films was decreased. The optimal conditions to improve the life time of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ films were as follows: the weight ratio of the conductive powder and the ethyl-cellulose is 95 to 5, the volume ratio of the iso-propanol and the α -terpineol is 9 to 1 and the 2nd heat treatment temperature is 550°C. But, the optimal conditions to improve the current density of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ films were as follows. The weight ratio of the conductive powder and the ethyl-cellulose is 99 to 1, the volume ratio of the iso-propanol and the α -terpineol is 9 to 1 and the 2nd heat treatment temperature is 500°C

Keywords : $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ film, ethyl-cellulose, optimal condition

1. 서 론

$\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 피막은 전기방식 법의 양극에 사용되는 우수한 전기적 성능을 가지고 있는 대표적인 보호 피막 재료이다.^{1),2)} 본 연구에서 보호피막의 제조 공정으로는 sol-gel법 중 dip coating법을 사용하였고, 기판으로는 titanium plate 그리고 유기 vehicle 을 sol-gel 과정 중 피막의 미세 균열의 생성 감소

와 이에 따른 접착력 증진을 위해 첨가제로 사용하였다. 이때, 사용 가능한 유기 vehicle의 종류는 후 열처리 공정 중 350°C 이하에서 완전히 제거되어 산화물 피막의 소결 후의 특성에 영향을 주지 않도록 해야된다. 따라서, 본 연구에서 사용한 유기 vehicle은 결합제로 ethyl-cellulose 100cP(cent-poise)와 solvent로 α -terpineol를 사용하였다.^{3),4)} 그리고 다구치 실험계획법을 이용 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 보호

피막의 전기 화학적인 성질에 첨가제인 유기 vehicle 이 어떠한 영향을 미치는지를 관찰하였다. 다구치 실험계획법에 사용한 공정 제어변수로는 sol-gel 용액을 만들기 위한 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ powder 양과 첨가제인 ethyl-cellulose 100cP binder 양의 비율, iso-propanol 과 α -terpineol 의 부피 비율, 그리고 2차 열처리 온도로 설정하였다.

2. 실험방법

2.1 다구치 실험계획법을 이용한 실험설계

본 실험에서는 다구치 실험계획법 중 하나인 허용차 설계를 하였다. 허용차 설계란 기초 시험에 의해 가장 좋은 결과치를 나타내는 공정변수($\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ powder 양과 첨가제인 ethyl-cellulose 100cP binder 양의 중량 백분율이 97:3 이고 iso-propanol 과 α -terpineol의 부피 비율이 90 ml:10 ml 그리고 2차 열처리 온도는 500°C.)를 기준으로 각각의 변수들을 일정 범위에서 변화 시켜 최적의 공정 변수를 설계하기 위한 실험계획법을 말한다. Table 1은 본 실험에 사용되는 다구치 실험계획법의 직교 표이며 $L_9(3^4)$ 의 배열을 갖고, 각 공정변수는 다구치의 정의에 의해서 배치하였다. 본 연구에서 중점적으로 관찰하고자 하는 공정조건으로 산화물 powder 와 binder의 중량 백분율, iso-propanol 용액과 α -terpineol 용액의 부피 비율 그리고 2차 열처리 온도변화를 선택하였으며, 이를 각각 A, B, C

Table 1. The experimental conditions of $L_9(3^4)$ orthogonal table

No.	A(wt%)	B(ml)	C	e
1	95:5	100:0	450°C	-
2	95:5	90:10	500°C	-
3	95:5	80:20	550°C	-
4	97:3	100:0	500°C	-
5	97:3	90:10	550°C	-
6	97:3	80:20	450°C	-
7	99:1	100:0	550°C	-
8	99:1	90:10	450°C	-
9	99:1	80:20	500°C	-

Table 2. The factors and levels of the $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ coating process

Factor	A (in wt%) (conductive powder : ethyl-cellulose)			B (in ml) (iso-propanol : α -terpineol)			C (2nd heat treatment temperature in °C)		
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Level	95:5	97:3	99:1	100:0	90:10	80:20	450	500	550

로 표시하였다. 또한 각각의 변수를 3가지 수준으로 정하였다. 여기서 3가지 수준이란 각각의 변수를 3번씩 변화시켰다는 것을 의미하며 허용차 설계를 하기 위해 오차를 두었다는 것을 의미한다. Table 2에 이들 각 변수와 수준을 나타내었다. 그리고 e항은 실험에서 고려해야 할 오차 항으로 정의하였다.^{5),6)}

Table 1에서 각 실험번호에 해당하는 공정조건으로 시편을 제조하고 제조된 피막의 특성 평가를 위해서 피막의 전류밀도와 수명 시간을 각각 측정하였고 전류밀도와 수명시간이 유기 vehicle과 어떤 관계를 유지하는 지를 SN비 값으로 분석하였다. 분석할 때 사용되는 SN비는 식(1)에 의해 목표 값을 SN비 값으로 환산하였고 이때 그 값은 망대특성에 해당한다. 망대특성이란 얻고자 하는 값이 크면 클수록 좋다는 의미를 가진다.

$$SN_i = -10 \log \left\{ \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{y_{ij}^2} \right\} \quad \text{식(1)}$$

n : 한 실험 점에서의 y의 반복 수

y_{ij} : 설계변수 행렬의 i번째 실험 점에서 관측된 j 번째의 성능 특성치

2.2 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 피막 제조방법

50×50×3mm Ti plate를 sand paper (#220)로 polishing 한 후 90°C 6N HCl용액에 1시간 동안 etching 시킨 후 흐르는 증류수로 세척하였다. 전도성 powder($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 비율이 중량 백분율로 1:9의 염화물을 사용하였다.)에 ethyl-cellulose를 첨가하고 다구치 실험계획법에 정한 일정한 비율의 isopropanol 과 α -terpineol 용액에 용해시켜 전체 농도가 0.6M/l 가 되도록 하였다.

이때 사용한 유기 binder인 ethyl-cellulose는 100cP 용액을 사용하였다.

Ethyl-cellulose를 α -terpineol에 고용시킬 때는 hot plate에서 60°C로 가열하고, teflon 수지가 코팅된 bar를 이용해 충분히 교반하였다. 유기용매 특성상 가열을 하여야 α -terpineol의 유동성이 증가하며 ethyl-cellulose가 잘 고용된다. 대략 40분 정도 교반하여 유기 vehicle을 만들었다. Sol-gel 용액은 금속 염화물을 iso-propanol에 고용한 액과 ethyl-cellulose를 α -terpineol에 고용시킨 것을 합하여 다시 1시간동안 상온에서 교반하였다. 이렇게 제조된 sol-gel 용액에 Ti plate를 1회 침지한 후 1차로 130°C에서 15분 건조를 통해 solvent와 염기성 물질을 증발시켜 Ir과 Ru의 중량비가 1:9인 비정질 상태를 얻고, 2차 건조 시(주어진 조건 온도에서 5분간 열처리) 산소량을 3sccm으로 일정하게 furnace에 주입하여 산화성 분위기를 만들어 IrO₂와 RuO₂의 금속산화물 피막이 형성할 수 있도록 유도했다. 이러한 방법을 5회 반복한 후 최종 열처리를 통해 각 침지 공정중 발생하는 계면을 제거하기 위해 물질이 확산할 수 있는 충분한 시간을 두었고 비정질로 남아있는 잔류 IrCl₄ 과 RuCl₄를 최종 열처리를 통하여 완전하게 금속산화물로 변화시켜 IrO₂-RuO₂ 코팅 층을 형성시켰다.

2.3 전류밀도 성능 시험

ASTM G5에 기초한 분극전지 모델로 개략도는 Figure 1과 같다. Working electrode(작동전극)은 전지의 중앙에 위치하고, 균일한 전류분포를 위한 쌍의 counter electrode(상대전극)이 양쪽에 위치하며 기준전극(reference electrode)은 전지 외부에 위치한다. 작동 전극과의 전위는 루진관(Luggin probe)을 통해서 측정한다. 상대전극으로는 흑연전극(graphite electrode)을 기준전극으로는 saturated calomel electrode(SCE)를 사용하였다. 전해액으로는 pH 6-7인 3.5% NaCl 용액을 사용하였다. Potentiostatic method의 경우는 1.5V SCE에서 시간에 따른 전류밀도를 측정했다. 그리고, potentiodynamic method의 경우는 부식전위(corrosion potential)에서 시작하여 potential sweep을 0.6V/h의 속도로 1.6V SCE 까지 측정하였다.

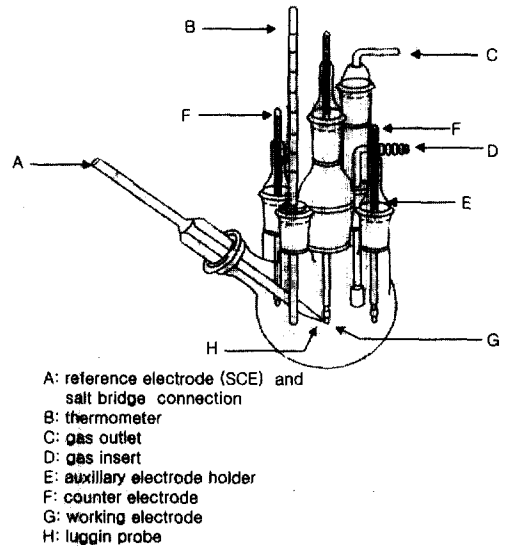


Fig. 1. The schematic diagram of the corrosion measurement.

2.4 수명 예측 시험

수명시험을 위하여 전기 화학적 분극측정의 한 방법인 정전류법(galvanostatic method)을 이용하여 일정전류에서 시간에 따른 전위변화를 측정하여 전위가 초기전위에서 3배이상 증가했을 때를 수명(service life)의 한계로 간주하여 실험을 마쳤다. 실험 장치로는 flat cell 형태로 Figure 2와 같다. 작동전극이 한쪽 끝에 위치하고, 상대전극은 다른

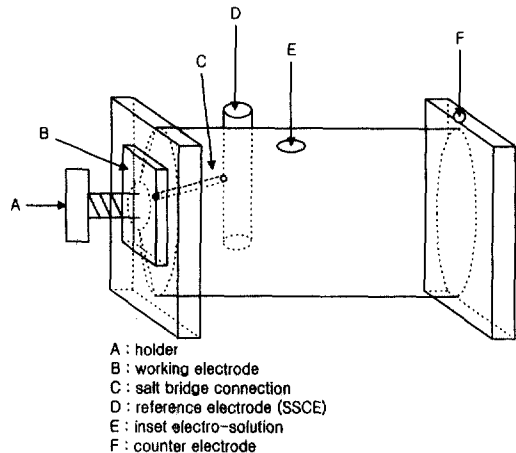


Fig. 2. The schematic diagram of accelerated corrosion test apparatus (Flat Cell).

쪽 끝에 위치하며 기준전극은 전지 내부에 위치하여 염 다리만으로 작동전극과 연결된다. 상대전극으로 백금 봉이 기준전극으로는 saturated silver chloride electrode(SSCE)가 사용되었다. 25°C, 4M/l, H₂SO₄ 용액에서 1A/cm²의 가속조건으로 전류밀도를 일정하게 유지하며 시간에 따른 전위를 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 다구치 실험계획법에 의한 IrO₂-RuO₂ 피막의 성능분석

식(1)을 이용하여 피막의 전류밀도와 수명 값을 SN비로 환산하여 피막의 특성(내부식성)을 수명과 양극의 전류밀도 두 가지 측면에서 분석하였다. Table 3에서는 각각의 실험번호에 해당되는 피막의 수명 값과 전류밀도 값을 SN비 값으로 환산하여 level별로 나타내었다. SN비 편차 값이 클수록 그 영향력이 크게 나타남을 의미한다. 양극 수명에 대한 변수의 기여도를 Figure 3에 표시하였다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 편차의 크기는 A(6.08) > C(5.15) > B(3.77) 순서로 나타났다. SN비 값의 편차가 클수록 목표값(피막의 수명)에 큰 영향을 미치는 것을 의미하므로 A인자가 IrO₂-RuO₂ 피막의 수명특성을 크게 변화시키는 것을 뜻한다.

Figure 4에서는 양극 전류밀도에 대한 변수의 기여도를 나타냈다. SN비 편차 값을 보면 C(1.79) > B(0.96) > A(0.83) 순서로 나타났다. 대체적으로 Figure 4의 SN비 편차 값이 Figure 3의 SN비 편차 값보다 작은 값을 나타내는데 이는 제어변수의

Table 3. The results of Taguchi analysis

실험 번호	A	B	C	e	피막의 수명 SN비	피막의 전류밀도SN비
1	95:5	100:0	450°C	-	29.6824	34.2714
2	95:5	90:10	500°C	-	36.0284	34.3932
3	95:5	80:20	550°C	-	38.1586	34.5719
4	97:3	100:0	500°C	-	28.7344	37.2306
5	97:3	90:10	550°C	-	35.7776	34.3467
6	97:3	80:20	450°C	-	30.8210	33.6519
7	99:1	100:0	550°C	-	31.1508	34.0572
8	99:1	90:10	450°C	-	29.1272	37.8039
9	99:1	80:20	500°C	-	23.0615	36.4851

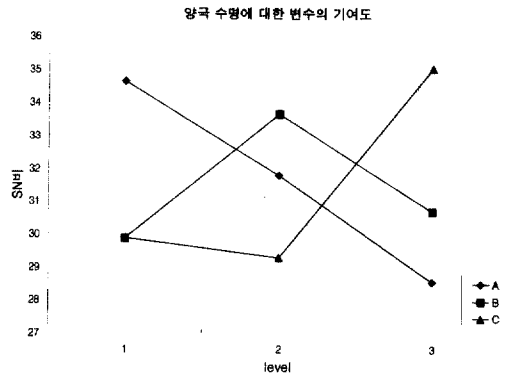


Fig. 3. The effect of the standard deviation of the life for A, B and C factors.

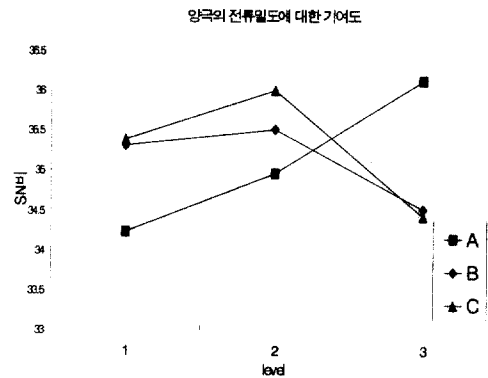


Fig. 4. The effect of the standard deviation of the current density for A, B and C factors.

변화에 대해서 피막의 전류밀도 성능이 크게 민감하지 않다고 볼 수 있다.

기여도의 분석을 통해서 양극의 수명 값의 최적 조건과 전류밀도의 최적 조건을 위한 최적 공정조건을 선택 할 수 있다. 즉, 각 변수에 있어서 level의 SN비 값이 큰 변수를 선택하는 것이다.

따라서, Figure 3에서 나타나듯이 피막의 수명을 최대 값으로 얻기 위한 최적의 공정변수는 A₁B₂C₃ (전도성 powder와 ethyl-cellulose의 중량 비율이 95 : 5, isopropanol과 α - terpineol의 부피 비율이 9 : 1 그리고, 2차 건조온도는 온도 550°C이다)이다. 그리고 Figure 4에서 피막의 최대의 전류밀도 성능을 얻기 위한 최적의 공정변수는 A₃B₂C₂(전도성 powder와 ethyl-cellulose의 중량 비율이 99 : 1, isopropanol과 α - terpineol의 부피 비율이 9 : 1 그

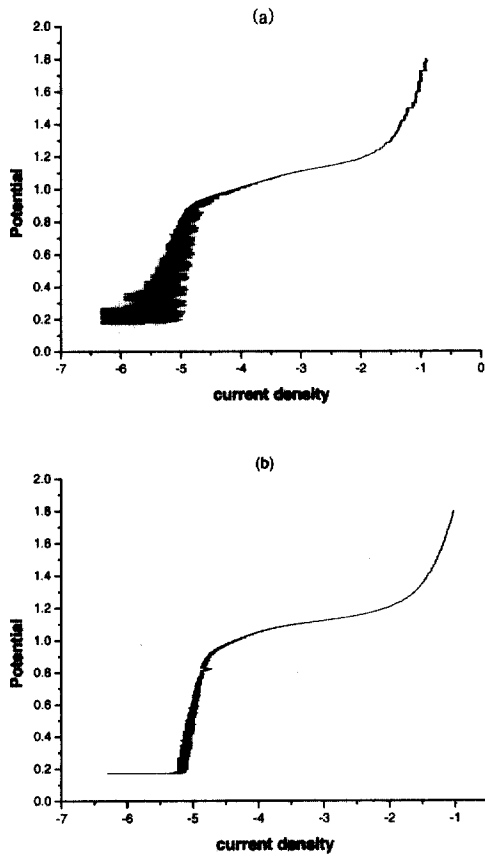


Fig. 5. The current density of cell with IrO₂-RuO₂ film. (a) The current density of cell with IrO₂-RuO₂ film in the optimal condition. (b) The current density of cell with IrO₂-RuO₂ film in the existence condition.

리고 2차 건조온도는 온도 500°C이다) 나타났다. 예비 시험을 통한 기존의 공정(전도성 powder와 ethyl-cellulose의 중량 비율이 97 : 3, isopropanol과 α - terpineol의 부피 비율이 9 : 1 그리고, 2차 건조 온도 온도 500°C)과 두 가지 최적조건을 비교하면, 유기용매에 해당하는 α - terpineol의 양은 피막의 내식 특성에 관하여 크게 영향을 미치지 못한 것으로 나타났다. 그러나, ethyl-cellulose는 양에 따라 피막의 수명 성능과 피막의 전류밀도 성능 모두에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다.

그리고, 기존의 공정으로 제조된 IrO₂-RuO₂ 피막의 전류밀도 성능(0.0536A/cm²)과 최적 공정으로 제조된 피막의 성능(0.0730A/cm²)에 있어 Figure 5에

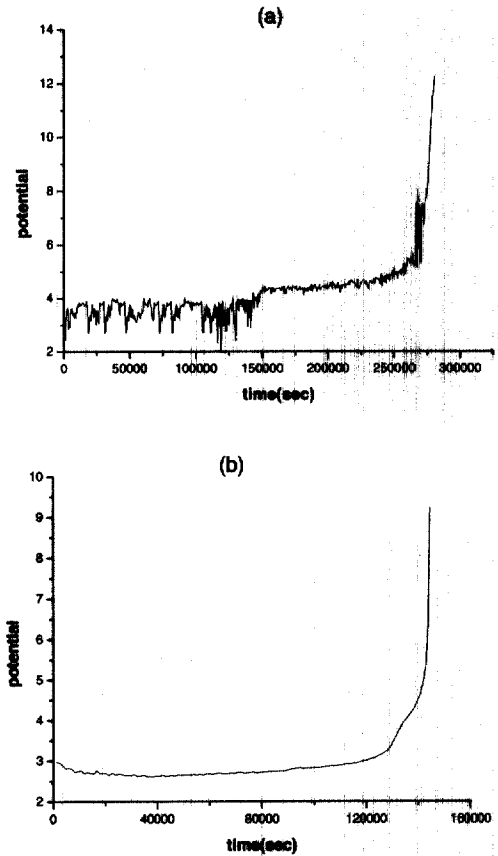


Fig. 6. The life of cell with IrO₂-RuO₂ film. (a) The life of cell with IrO₂-RuO₂ film in the optimal condition. (b) The life of cell with IrO₂-RuO₂ film in the existence condition.

서 볼 수 있듯이 큰 차이 없이 비슷한 성능을 일정하게 유지한 것으로 나타났지만, Figure 6에 나타듯 최적의 조건으로 제조된 피막 (a)의 경우 276,500초 이상에서 전압 상승이 이루어 졌고, 기존의 조건으로 제조된 (b)는 144,180초 이상에서 전압 상승으로 인한 양극의 파괴가 이루어져 최적의 조건으로 제조된 피막 수명 성능이 우수하게 나타났다. 특히 이러한 큰 차이를 보이는 것은 다구치 실험계획법의 분석에서 나타난 피막의 수명에 대한 공정변수 중 가장 영향력이 큰 제어변수인 A(전도성 powder와 ethyl-cellulose 중량 비율)가 그 원인으로 사료된다.

Figure 7의 (a)는 전도성 powder와 ethyl-

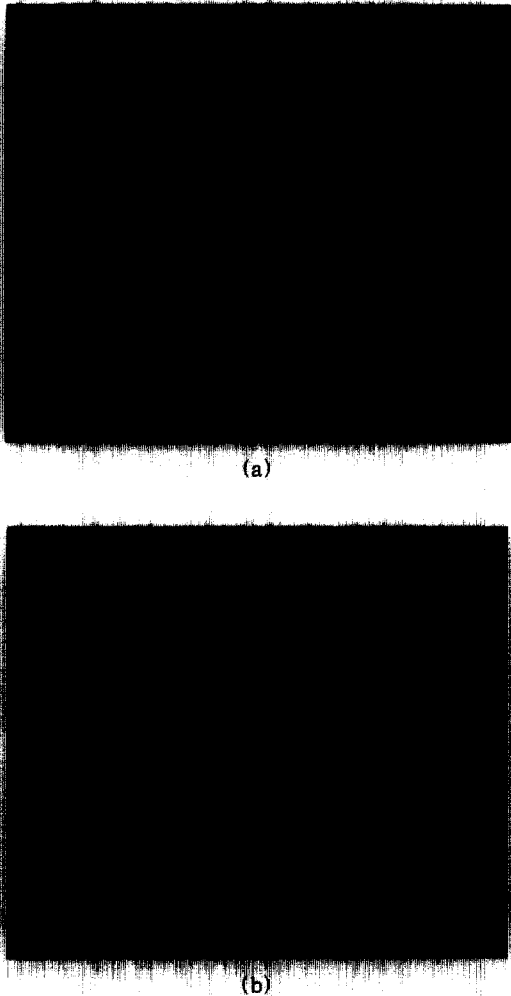


Fig. 7. The surface morphology of cell with IrO₂-RuO₂ film.

- (a) The weight ratio of the conductive powder and the ethyl-cellulose is 95 to 5.
- (b) The weight ratio of the conductive powder and the ethyl-cellulose is 99 to 1.

cellulose의 중량 비율이 95 : 5, isopropanol과 α -terpineol의 부피 비율이 9 : 1 그리고, 1차 건조온도는 130°C, 2차 건조온도 온도는 550°C 인 최적의 제조공정 조건으로 형성된 양극의 표면이고, (b)는 전도성 powder와 ethyl-cellulose의 중량 비율이 99 : 1 그리고 그 외의 조건은 (a)조건과 동일한 두 가지 피막표면을 SEM으로 비교 분석하였다. Figure 7에서 볼 수 있듯이 두 피막의 표면 형상이 다르게 나타남을 알 수 있다. (b)의 경우 표면이

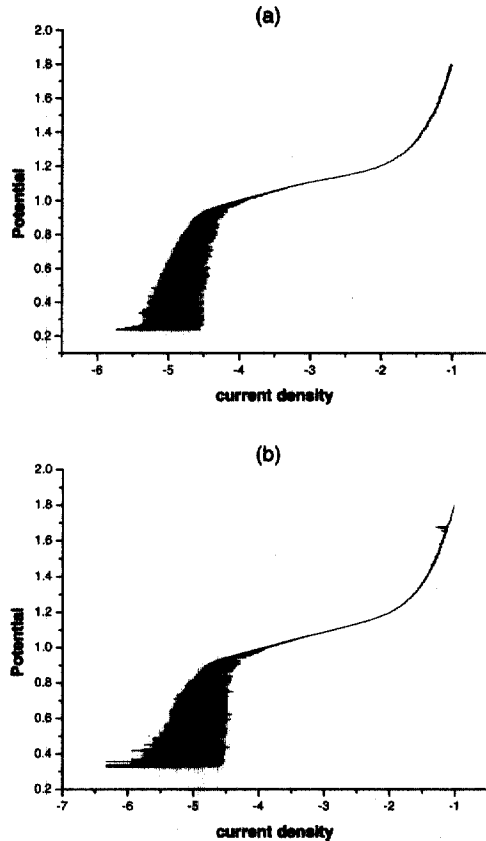


Fig. 8. The current density of cell with IrO₂-RuO₂ film.
 (a) The weight ratio of the conductive powder and the ethyl-cellulose is 95 to 5.
 (b) The weight ratio of the conductive powder and the ethyl-cellulose is 99 to 1.

균일하지 못하고 표면이 거칠게 형성되어 있음을 알 수 있고 (a)의 경우(ethyl-cellulose가 5wt%정도 첨가)는 (b)에 비해 표면이 매끄럽고 크랙 숫자가 적음을 알 수 있다. 이것은 Ethyl-cellulose의 가장 큰 역할로 1차 건조 시 코팅 액이 비정질 상태로 기판 위에 생성될 때 코팅 액에 포함되어있는 수분, 염기, 유기용매 그리고 알콜 등이 증발하면서 표면에 발생하는 크랙 및 porosity를 경감시켜 표면을 균일하게 치밀 화 시켜준다고 사료된다.^{7),8)}

따라서, (b)의 경우가 (a)에 비해 IrO₂-RuO₂피막의 치밀성이 떨어지고 크랙이 많이 나타나 양극의 수명성능을 감소시키는 결과를 나타낸다. 그러나, 양극의 전류밀도 측정에서는 Figure 8에서 볼 수 있듯이 (a)는 0.05259A/cm², (b)는 0.06039A/cm²

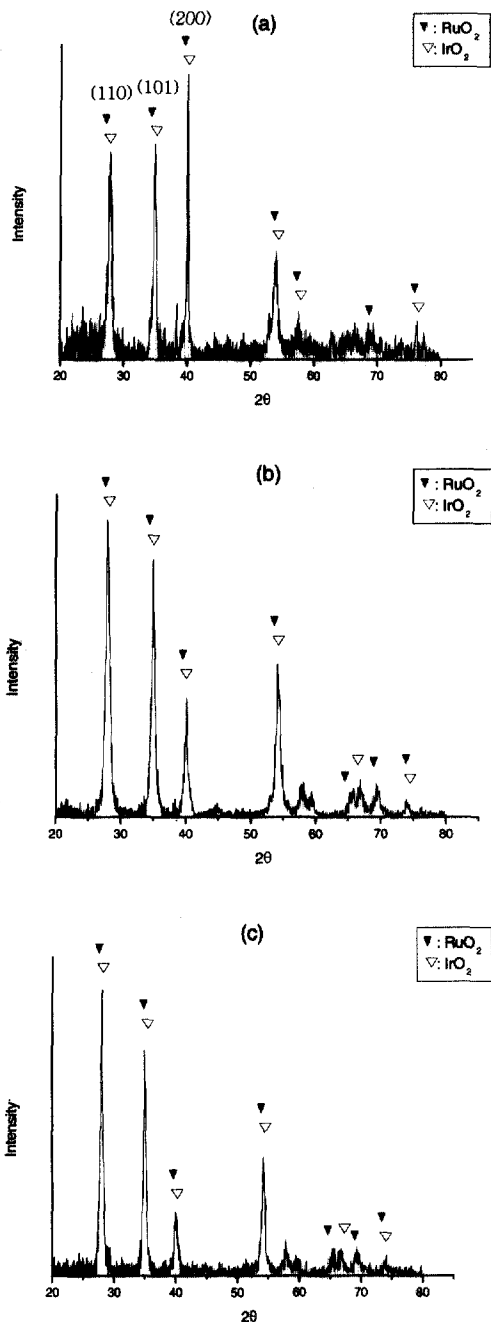


Fig. 9. The XRD analysis of cell with IrO₂-RuO₂ film.
 (a) The weight ratio of the conductive powder and the ethyl-cellulose is 95 to 5.
 (b) The weight ratio of the conductive powder and the ethyl-cellulose is 97 to 3.
 (c) The weight ratio of the conductive powder and the ethyl-cellulose is 99 to 1.

로써 오히려 ethyl-cellulose가 적게 첨가된 (b)의 경우 전류밀도 성능이 조금 더 우수한 것으로 나타났다. 그렇지만, (a), (b)의 전류밀도 값을 오차 범위에서 비슷하다고 가정하면 최적 공정조건은 수명 성능을 중요시하여 피막을 제조함이 바람직하다고 생각된다.

3.2 XRD 분석 과 피막의 수명

Figure 9은 (a) 전도성 powder와 ethyl-cellulose의 중량비가 95 : 5, (b) 전도성 powder와 ethyl-cellulose의 중량비가 97 : 3, (c) 전도성 powder와 ethyl-cellulose의 중량비가 99 : 1로 ethyl-cellulose의 양을 변화시키고 그 외 제조공정은 다구치 실험 계획법의 분석 결과 피막수명 성능의 최적조건 (isopropanol과 α - terpineol의 부피 비율은 9:1, 1차 건조온도는 130°C 그리고, 2차 건조 온도는 55 0°C)으로 제조한 양극 피막을 XRD로 분석을 하였다.

ethyl-cellulose의 비율이 점차 증가할수록 IrO₂-RuO₂의 주 peak인 (110), (101), (200)에서 intensity의 차이를 보였다. 특히 (b), (c)의 경우 주 peak인 (110), (101), (200) 위치에서 비슷한 intensity를 나타내며 성장하였지만, ethyl-cellulose의 함유 양이 가장 많은 (a)의 경우 (200), (101), (110) 순서로 intensity가 변하여 결정성장을 가져왔다. 그리고, Figure 10에서 나타난 것처럼 양극의 수명 측정결과 IrO₂-RuO₂ 피막의 XRD분석 결과 (200), (101), (110)의 순서로 피막의 intensity가 형성된 양극의 수명이 다른 것 보다 우수한 것으로 판명됐다.

4. 결 론

본 실험에서 sol-gel 과정 중 피막의 미세 균열의 생성 감소와 접착력 증진을 위해 유기 vehicle을 첨가제로 사용하여 전도성 보호피막을 생성 분석하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. IrO₂-RuO₂ 피막의 수명 성능 향상을 위한 최적의 공정 조건은 전도성 powder와 ethyl-cellulose의 중량비가 95:5, isopropanol과 α - terpineol의 부피 비율이 9:1, 2차 건조온도 온도는 550°C, 1차 건

조 온도는 130°C, 건조시간 15분 그리고, 주입 공기량은 3sccm일 때로 분석 결과 나타났다.

2. 피막의 전류밀도 성능 향상의 최적 공정 조건은 전도성 powder와 ethyl-cellulose의 중량비가 9:1 isopropanol과 α -terpineol의 부피 비율이 9:1, 2차 건조온도 온도 500°C, 1차 건조온도 130°C, 건조시간 15분 그리고 주입 공기량은 3sccm으로 나타났다.

3. ethyl-cellulose의 첨가 비율이 1, 3 그리고 5wt%로 증가할 수록 피막의 수명 성능은 향상되나 전류밀도 성능에는 미치는 영향은 미비하다. IrO₂-RuO₂ 피막의 주 peak의 상대 강도가 (200), (101), (110)순서로 결정 방향이 성장하면 피막의 수명 성능이 향상된다.

후 기

본 연구는 산업기반기술사업에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

References

1. W. Von Baeckmann, W. Schwenk and W. Prinz Handbook of Cathodic Corrosion Protection, 3rd Ed., pp 214-300, Gulf Publishing Company, (1989).
2. C. F. Schrieber and G. L. Mussinelli, "Characteristics and Performance of the LIDA Impressed Current System in Natural Water and Saline Muds", pp 156-170, 1987 National Association of Corrosion Engineers.
3. C. H. Comninellis and G. P. Vercesi, "Problem in DSA Coating Deposition by Thermal Decomposition", J. Appl. Electrochem., 21, 136 (1991).
4. M. Blouin and D. Guay, "Activation of Ruthenium oxide, Iridium oxide and Mixed Ru_xIr_{1-x} oxide Electrodes during Cathodic Polarization and Hydrogen Evolution", J. Electrochem., Vol.144, 215 (1997).
5. B. J. Yeom, S. W. Ko, and S. J. Kim, *Kyungyeong-Kwahak*, 7, 156(1990).
6. B. J. Yeom, *Poomjil-Kwa-Kyungyeong*, 89 (1991).
7. J. A. Park, H. R. Lee, and J. W. Moon, *J of the Korean Ceramic*, 34, 3 (1997).
8. Charles A. Harper 'Handbook of Thick Film Hybrid Microelectronics', pp 210-220, McGRAW-HILL Company.