

정전기 분무 증착법에 대한 최근 연구 동향 고찰

류성욱* · 이상용†

Research Issues of Electrostatic Spray Deposition (ESD) Technique

Sung Uk Ryu, Sang Yong Lee

Key Words: Electrostatic spray deposition(정전기 분무 증착법), Electrostatic sol-spray deposition(정전기 졸-분무 증착법), Surface morphology(표면 형상), Deposition parameter(증착 인자), Deposition process(증착 과정)

Abstract

Performance of thin films fabricated with the electrostatic spray deposition (ESD) technique is strongly governed by surface morphology, which depends on deposition parameters such as deposition time and temperature, solution properties, and surface characteristics of substrates. In this article, the state of the art on the relationships between the surface morphology and the deposition parameters is presented. Also studies on the electro-hydrodynamic atomization process and the motion of drops relevant to the ESD technique are briefly reviewed, and the future research works are suggested.

기호설명			
a	: droplet radius	[μm]	T : ambient temperature [K]
DV	: diffusion coefficient of drop vapour in air	[m^2/s]	Td : drop temperature [K]
d	: droplet size	[μm]	TW : substrate temperature [K]
I	: spray current	[A]	V : droplet normal velocity before impingement [m/s]
K	: electrical conductivity	[S/m]	We : Weber number [-]
M	: molecular weight of liquid	[g]	ϵ_0 : dielectric constant of the vacuum [$\text{C}^2/\text{N}\cdot\text{m}^2$]
m	: mass of droplet	[kg]	ϵ_r : relative dielectric constant [-]
p_∞	: partial vapour pressure away from drop	[Pa]	γ : surface tension [N/m]
p_d	: partial vapour pressure at drop surface	[Pa]	λ : mean free path of air [m]
Q	: liquid flow rate	[m^3/s]	μ : viscosity [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
qR	: charge	[C]	ρ : density [kg/m^3]
R	: gas constant	[J/mol*K]	

1. 서론

수 μm 이하 두께의 박막은 재료와 형상에 따라 응용할 수 있는 분야가 매우 다양하며 제조 기법 역시 여러 가지 종류가 있다. 다양한 종류의 제조기법 중 1990년대 초반 네덜란드 Delft 기술 대학의 응용무기화학 연구실에서 처음 선보인

* 한국과학기술원 기계공학과

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과

E-mail : sangyonglee@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3026 FAX : (042)869-8207

정전기 분무 증착법(Electrostatic Spray Deposition 또는 정전기 분무 열분해법(ESP))은⁽¹⁾ 전기수력학적 미립화 기법을 이용하여 미세한 액적들을 생성시킨 후, 생성된 액적들을 고온의 기판에 증착하여 박막을 제조하는 방법으로, 다른 박막 제조 기술들에 비해 여러 가지 장점들을 지니고 있어 최근까지도 관련 연구들이 매우 활발하게 진행되어 오고 있다. 높은 도착 효율(최대 80%까지 가능) 성능, 간단한 장치, 빠른 증착 속도, 박막의 형상 및 조성을 조절하는 데 있어서의 용이함, 원료물질 선택의 다양성, 넓은 도포 면적과 같은 특성들은 정전기 분무 증착법이 다른 기법들에 비해 부각되는 장점들이다.⁽¹⁻¹⁰⁾

정전기 분무 증착법을 이용한 박막 제조 기술은 PDP의 보호막⁽³⁻⁶⁾, 치아이식(implant) 코팅⁽⁷⁻⁸⁾, 이차전지의 전극^(1,9-13), 태양 전지의 전극^(2,14), SOFC (solid oxide fuel cell)의 전극⁽¹⁵⁾, 마이크로액추에이터(microactuator)⁽¹⁶⁾, HEX (heat exchange) 반응기(reactor)의 촉매막(catalyst layer)⁽¹⁷⁻¹⁸⁾ 등의 여러 응용분야에 적용된다.

정전기 분무 증착법에서 사용되는 원료 물질은 순수 용액 상태이거나 콜로이드 상태의 용액 모두 가능하며, 특히 콜로이드 상태의 용액을 이용한 방법을 정전기 졸-분무 증착법(Electrostatic Sol-Spray Deposition)이라 명명한다.⁽²⁾ Chen 등⁽²⁾은 나노 크기(100 nm 이하)의 입자로 구성된 박막의 제조 시에 정전기 졸-분무 증착법이 효과적으로 이용될 수 있으며 이는 콜로이드 용액 내에 이미 나노 입자가 존재하기 때문에 가능한 것이라고 설명하였다.

Fig. 1은 수직 하향 방식(vertical downward type)의 ESD 장치를 표현한 것으로, 크게 미립화 장치(atomizer), 유체 공급 장치, 가열 장치(heating element), 기판 등으로 구성된다. 수직 하향 방식 외에 수직 상향 방식(vertical upward type), 수평방식(horizontal type)의 장치들도 박막제조 시에 이용되는데, 생성된 박막의 형상 및 특성은 수평방식과 수직방식의 두 경우 모두 유사하나 구성 장치들을 밀집 배치하는 것이 가능한 수직방식이 장치의 크기를 줄일 수 있다는 측면에서 선호된다.⁽²⁾

요구되는 박막의 성능은 응용분야에 따라 달라지는데, 원료물질(전구체, precursor)의 특성 및 박막의 형상이 박막의 성능을 결정하는 주요인자가

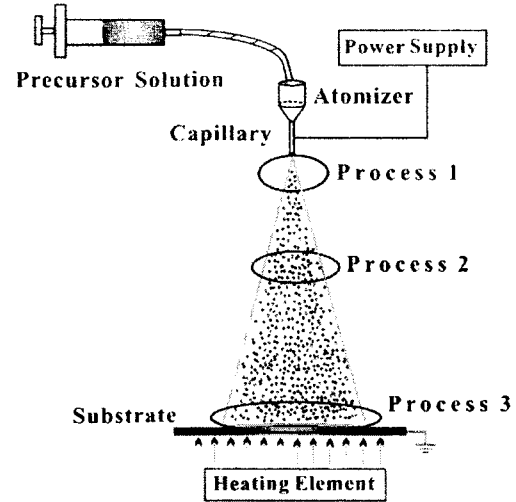


Fig. 1 A schematic diagram of a ESD set-up (Vertical downward type)

된다. 예를 들어 PDP 보호막의 경우 높은 광투과율이 요구되는데 이러한 특성은 박막을 구성하는 입자 크기의 균일성 및 표면조도와 밀접한 관련을 갖는다.⁽⁶⁾ 박막의 성능을 결정하는 인자 중 전구체의 특성은 쉽게 조절 가능한 요소가 아니므로 대부분의 경우, 박막의 형상을 조절하는 인자들을 찾아내고, 이를 변화시킴으로써 원하는 박막 성능을 얻으려는 노력들을 기울여 왔다. Chen 등⁽¹⁰⁾에 의하면 증착시간, 증착온도(기판의 온도), 전구체 용액의 농도, 전기장 세기, 기판 표면 및 용액의 물성치 등이 박막의 형상을 결정하는 주요 인자들이며, 이러한 인자들이 박막 형성의 각 단계에 영향을 주어 박막의 형상이 결정된다. 미립화기로부터 액적이 생성되어 최종적으로 박막이 형성되기까지는 Fig. 2에 표현된 것과 같은 물리적, 화학적 과정들을 거쳐 이루어진다.⁽¹⁰⁾ 이 그림에 표현된 세 단계 과정들은 반응이 이루어지는 위치(위치는 Fig. 1에 표현)에 따라 크게 분류한 것이며, Chen 등⁽¹⁰⁾이 정리한 내용들을 바탕으로 간략히 살펴보면 다음과 같다.

단계 1은 미립화기로부터 정전기력에 의해 액적들이 생성되는 단계이다. 단계 2는 생성된 액적들이 기판으로 이동하는 과정으로, 용매의 일부 혹은 전부가 증발하게 되는데, 이 때 용매의 증발로 인해 액적의 비전하량이 레일레이 한계(Rayleigh limit)에 도달하게 되는 경우에는 액적의 2차 분열 현상이 일어난다. 레일레이 한계란

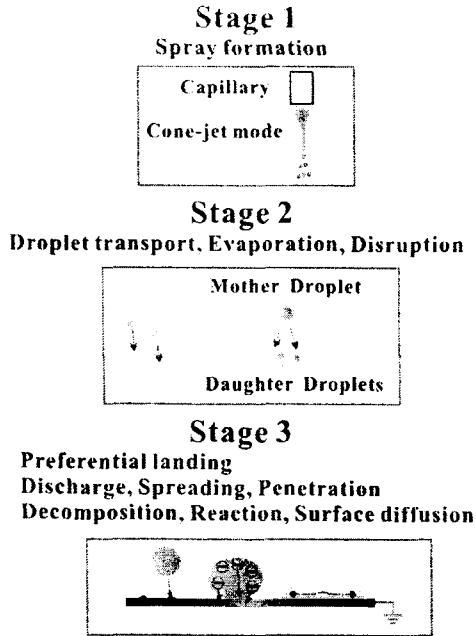


Fig. 2 Stages involved in ESD process

단위질량의 액적에 실릴 수 있는 최대 전하량을 의미한다.

단계 3에서는 액적이 기관에 도달한 후 박막이 형성되며, 이 과정에서 대전된 액적이 기관에 닿으면 액적에 실려 있던 전하들이 접지된 기관으로 이동하면서 방전현상(discharge)이 나타난다. 또한 일정한 운동량을 갖는 액적들은 기관으로 충돌하는 동안 그 형상이 변하게 되는데, 액적이 이미 형성된 박막층에 충돌할 경우에는 박막의 균열 부분이나 편홀을 통한 액적의 침투 현상 (penetration)도 나타난다. 액적의 용매가 완전히 증발한 후에는 최종적으로 액적에 포함된 용질의 열분해와 반응 현상을 통해 박막을 구성하는 입자들이 형성된다.

본 논문에서는 정전기 분무 증착법과 관련된 현재까지의 연구 결과들을 증착 시간, 증착온도, 용액 특성과 같은 증착 인자(deposition parameter) 들을 기준으로 분류하고 각각의 증착인자들이 박막의 형상에 미치는 결과 및 그 원인들을 살펴보았다. 또한, 박막이 형성되기까지의 각 단계에 대한 정확한 이해를 위해 각 단계 별로 관련된 연구들을 조사하고 정리하였다.

2. 증착 인자와 박막 형상간의 관계

Table 1은 박막의 형상과 각 증착 인자 간의 상관관계에 대한 연구들을 분류한 것이다. 박막의 형상은 공극률(porosity), 표면에서의 균열 생성 여부, 박막을 형성하는 입자들의 크기, 결정방향, 표면의 조도 특성 등을 일컫는 것으로 증착 인자가 박막이 형성되는 물리적, 화학적 과정에 영향을 주어 나타난 결과이다.⁽⁹⁾ 본 장에서는 각각의 증착인자가 박막의 형상에 미친 결과와 원인을 기존 연구 결과들을 토대로 정리하였다.

Table 1 Deposition parameters of ESD techniques

Deposition Parameters	References	Film Material
Deposition Time	Chen et al. ⁽¹⁰⁾	LiCoO ₂
	Nguyen et al. ⁽¹⁵⁾	Y ₂ O ₃ dopped ZrO ₂
	Chen et al. ⁽⁹⁾	LiCoO ₂
Deposition Temperature	Chen et al. ⁽²⁾	ZnO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃
	Kim et al. ⁽⁴⁾	MgO
	Chen et al. ⁽¹⁴⁾	TiO ₂
	Rhee et al. ⁽⁵⁾	MgO
Solvent	Lu et al. ⁽¹⁶⁾	Pb(Zr, Ti)O ₃
	Huang et al. ⁽¹⁹⁾	PbTiO ₃
	Chen et al. ⁽²⁰⁾	TiO ₂
Substrate	Kim et al. ⁽³⁾	MgO
	Chen et al. ⁽¹⁴⁾	TiO ₂
	Rhee et al. ⁽⁵⁾	MgO
	Chen et al. ⁽¹⁰⁾	LiCoO ₂

2.1 증착 시간(Deposition Time)

Chen 등⁽¹⁰⁾과 Nguyen 등⁽¹⁵⁾은 증착의 경과 시간에 따른 박막의 형상변화를 관찰하였다. 이들에 의하면 시간이 경과할수록 조밀한(dense) 박막 구조에서 다공성(porous) 구조의 박막구조로 형상이 변화하며, 이는 기관에 도달하는 액적의 퍼짐률(spreading rate)의 차이에 기인한다고 설명하고 있다. 다시 말해서, 증착과정이 어느 정도 진행되면 기관 표면 위에 박막층이 형성되며, 보통의 경우 박막층 위에서의 액적의 적심률보다 금속 기관에서의 적심률이 더 크므로 액적은 기관 위에서 훨씬 더 잘 퍼지게 된다. 이로 인해 생성된 박막의

형상도 조밀구조에 가까워진다.

위의 결과는 기관의 특성차이 중 적심률(wettability)의 차이에 기인한 것으로 기관의 표면 특성이 액적의 충돌 후 거동 특성을 변화시키는 인자가 되며 이로 인해 박막의 형상이 변화되었음을 의미한다. Sikalo 등⁽²¹⁾은 서로 다른 특성을 갖는 4종류의 기관과 3종류의 액체를 이용하여 적심률이 액적의 충돌 후 거동 영역 및 특성에 미치는 영향을 파악하는 실험을 수행하였다. 그들은 액적이 기관에 충돌한 후 충돌 액적의 하단 부에서 액막이 형성되고 성장하는 과정을 가시화 기법(CCD 카메라를 이용)을 이용하여 관찰하고 기관과 액적의 적심률에 따라 액막의 성장속도가 변화하는 정도를 정성적으로 파악하였다. 그러나 Sikalo 등⁽²¹⁾의 연구에서는 적심률과 액적의 퍼짐률 사이의 상관관계에 대한 정량적인 관계식이나 자료를 제시하지는 않았으며, 이에 관한 연구는 박막의 형상을 조절하기 위해 추후 수행되어야 한다. 액적의 퍼짐률을 정량화하는 것은 액적이 기관과 접촉하는 면적의 시간경과에 따른 변화율을 파악하는 것을 의미한다. 서로 다른 기관과 전구체 용액을 사용할 시에 액적의 적심률이 어떻게 변화하는지를 정량화하고 적심률과 액적의 퍼짐률 사이의 상관관계를 정량화하는 연구는 박막의 형상을 조절하기 위한 자료로서 활용 될 것이다.

2.2 증착 온도(Deposition Temperature)

Chen 등^(2,9,14), Lu 등⁽¹⁶⁾과 Huang 등⁽¹⁹⁾은 증착온도가 박막의 공극률에 미치는 영향을 연구하였는데, 이들에 의하면 온도가 높아질수록 박막의 공극률은 증가한다. 바꾸어 말하면, 이는 낮은 기관온도에서 조밀한(dense) 구조의 박막을 얻을 수 있음을 의미한다. Chen 등^(2,9,14)은 이 현상을 액적의 퍼짐률과 증발률(drying rate)사이의 관계로서 설명하였다. 즉, 기관의 온도가 낮아지면 액적에 포함된 용매가 완전히 증발하지 않은 상태에서 기관에 부착하며 이러한 액적들은 기관위에서 잘 퍼지게 되고, 또한 주위 액적들과 쉽게 결합할 수 있다는 것이다. 이는 기관의 온도가 액적이 기관으로 이동하는 단계에 영향을 주기 때문이다. 반대로 기관의 온도가 높아지면 기관 주위의 기체가 가열되고 이로 인해 용매의 증발이 활성화되는 것이다. 또한, 기관의 온도가 상승하면 동

일 상태의 액적이 기관에 도달하더라도 용매의 증발속도가 액적이 주위로 퍼지는 속도보다 빨라져 액적이 완전히 퍼지기 전에 박막을 구성하는 입자덩어리들(agglomerates)이 생성된다.

Lu 등⁽¹⁶⁾은 낮은 기관온도에서 조밀한 구조의 박막이 형성되는 원인을 액적의 퍼짐률과 함께 액적의 공극으로의 침투 가능성으로 설명하였다. 즉, 낮은 기관온도에서 많은 용매를 포함한 액적이 이미 생성된 다공성 구조의 박막층에 충돌하면 공극을 통해 액적들이 침투하여 그 공극을 메우게 된다는 것이다. 그 결과 낮은 기관온도에서는 박막의 구조가 조밀구조로 변화하기 쉽다는 것이다. 위의 결과들로부터 기관의 온도는 액적의 기관으로의 이동단계 및 액적의 부착 및 박막 형성 단계에 영향을 주어 박막의 공극률을 조절하는 인자로서 작용함을 알 수 있다.

Kim 등⁽³⁾은 증착 온도와 박막의 표면특성 간의 상관관계에 대한 연구를 수행하였다. 그들은 온도 상승이 전구체 용액의 열분해 및 반응과정을 촉진시켜 온도가 높아질수록 표면에 불규칙한 입자들이 생성되어 박막 표면의 조도가 커진다고 주장하였다. 이외에 Rhee 등⁽⁵⁾은 증착 온도와 결정의 방향성간의 상관관계에 대해 연구하였으며, 증착온도가 높아질수록 결정의 방향성은 증가한다고 주장하였다.

2.3 용액의 물성치(Solution Properties)

전구체 용액의 물성치 변화는 액적 생성 단계나 박막 형성 단계의 변화를 유발한다. 보통의 경우 물성치를 변화시키기 위해 첨가물을 혼합하게 되는데 Table 2는 관련 연구를 수행한 연구자들에 의해 사용된 첨가물의 종류를 열거한 것이다.

Chen 등⁽²⁰⁾은 용액의 특성이 박막의 표면에 나타나는 균열의 생성에 미치는 영향을 살펴보았다. 그들은 용매가 완전히 증발하지 않은 상태의 액적들이 기관에 도달할 경우 용매가 증

발하는 과정에서 표면에 균열이 발생한다고 하였으며, 전구체 용액의 전기전도도를 증가시킴으로서 균열의 발생량을 감소시킬 수 있다고 주장하였다. 즉, 용액의 전기전도도가 증가하면 미립화기로부터 보다 미세한 액적들이 생성되고 그 결과 액적이 기관으로 이동하는 과정에서의 용매 증발량이 증가한다는 것이다. 첨가물의 선택 시

유의해야 할 사항으로, 첨가물이 전구체 용액의 화학적 물성치를 변화시켜 최종적인 박막 구조를 변화시키지 않아야 한다. 따라서 이전의 연구자들이 사용한 염화리튬(lithium chloride)의 경우, 박막표면에 불순물이 생성되므로 첨가물로서 사용하는 것은 적절치 못하다고 설명하였다.

Kim 등⁽³⁾과 Rhee 등⁽⁵⁾은 용액의 특성과 박막의 표면 조도와 상관계수에 대한 연구를 수행하였다. 그들은 첨가물이 액적의 열분해 및 반응 과정에 영향을 주어 박막의 표면에 생성되는 불규칙한 큰 입자들의 생성을 억제시키는 역할을 한다고 주장하였다. 이외에 Chen 등⁽¹⁴⁾은 첨가물이 박막의 결정구조에 미치는 영향을 연구하였는데 첨가물로서 silicone dopant를 사용할 경우에 결정구조의 천이온도가 상승하여 박막의 결정구조가 변화한다고 주장하였다.

위의 연구 결과로부터 첨가물의 혼합을 통한 전구체 용액의 물성치 특성변화는 용매의 증발 단계, 용액의 열분해 및 반응 단계에 영향을 주므로 결과적으로 박막의 형상을 조절할 수 있는 인자가 되며, 첨가물의 종류는 조절하고자 하는 박막의 형상(균열 생성여부, 표면 조도, 결정구조)에 따라 달라야 함을 확인할 수 있었다.

이와 더불어 2.1 절에서 언급한 박막의 공극률에 영향을 주는 인자인 기판의 적심률은 용액의 표면장력 특성을 변화시킴으로서 조절이 가능할 것으로 판단된다. 동일한 기판일 경우라도 충돌하는 액적의 표면장력 특성에 따라 적심률이 달라지는데 액적의 표면장력은 계면활성제와 같은 첨가물의 혼합 시 그 특성이 변화하게 된다. 다만, 이러한 첨가물의 사용이 Chen 등⁽²⁰⁾이 언급한 바와 같이 전구체 용액의 화학적 물성치를 변화시키지 않도록 선별해서 사용해야 한다.

Table 2 Additives used in ESD technique

References	Additives
Chen et al. ⁽²⁰⁾	Acetic acid-HOAc
Kim et al. ⁽³⁾	1-butyl alcohol, 1-octyl alcohol
Chen et al. ⁽¹⁴⁾	Silicone dopant
Rhee et al. ⁽⁵⁾	Triethyleneglycol

2.4 기판 표면 특성

(Surface Characteristics of Substrates)

Chen 등⁽⁹⁾은 기판의 표면에 존재하는 균열 또는 공극이 박막의 형상에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 이들에 의하면 균열이나 공극이 있는 위치에서는 액적들이 더 잘 부착하기 때문에 표면이 매끈한 경우에 비해 덩어리 입자들의 생성이 늘어난다고 주장하였다. Chen 등⁽⁹⁾에 의하면 기판의 표면 조도가 박막의 형상을 변화시킬 수 있는 인자가 되며 이러한 특성은 전기장이 국부적으로 높은 지점에서 액적들이 더 잘 부착되기 때문이라고 설명하였다. 즉, 표면 조도가 큰 박막에는 곡률반경이 국부적으로 작은 지점들이 존재하고 이러한 영역에서는 상대적으로 더 강한 전기장이 발생한다. 이로 인해 곡률반경이 작은 위치에서는 대전된 액적에 더 큰 인력이 작용하여 덩어리 입자들의 생성에 유리한 조건이 형성된다. 이는 결과적으로 기판의 표면조도 특성이 액적의 부착과정에 영향을 줌을 의미한다.

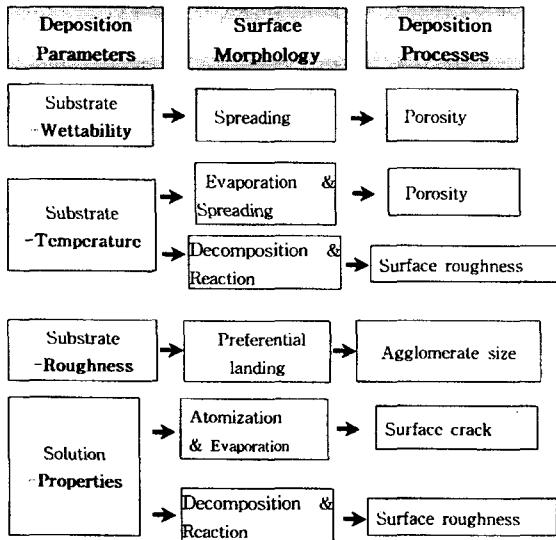
이상에서 다루었던 증착인자들(증착 시간, 증착 온도, 용액 특성, 기판 특성)은 궁극적으로 기판의 표면 특성과 전구체 용액의 물성치가 변화됨으로서 박막의 형상이 조절되는 원리를 갖고 있었다.

Table 3은 기판의 표면 특성들과 용액의 물성치 등의 증착인자들이 박막의 형상에 미친 결과들을 정리하여 표현한 것이다. 각각의 변수들은 박막 형성단계 중 액적 생성(미립화) 단계, 열분해 및 반응 과정, 퍼짐 과정 등에 영향을 주며 이러한 물리적, 화학적과정의 변화로 인해 최종적으로 박막의 형상이 결정된다. 따라서 박막의 형상에 영향을 주는 인자들을 조절하기 위해서는 기판의 표면 특성과 물성치 등의 변수들이 각각의 박막 형성단계에 미치는 영향들을 살펴보는 연구와 더불어 박막 형성단계에서의 물리적, 화학적 과정의 변화가 박막의 최종형상에 미치는 영향에 관한 연구를 모두 살펴보아야만 한다. 예를 들어 박막의 형상 중 공극률(porosity)을 조절하기 위해서는 기판의 적심률과 온도 등의 증착인자들이 퍼짐과정과 액적의 증발과정에 미치는 영향을 정량적으로 살펴보아야 한다. 이와 더불어 액적의 퍼짐률과 박막의 공극률 사이의 상관관계를 정량화하는 연구도 동시에 수행되어야 박막의 공극률을 임의로 조절하는 것이 가능하게

된다.

3장에서는 증착인자들이 박막 형성 단계에 미치는 영향들을 기존연구들을 바탕으로 살펴보도록 하겠다.

Table 3 Relationships between the deposition parameters and the surface morphology



3. 증착과정에서의 관련 연구

3.1 액적 생성 단계

전기수력학적 미립화기(모세관-관형)로부터 생성되는 액적들은 노즐의 기하학적 형상 및 재질, 분무 유량, 유체의 전기적, 물리적 물성치에 따라 분무 형태가 달라진다.⁽²²⁻²³⁾ Chen 등⁽²⁾에 의하면 콘-제트 모드에서는 균일한 미세 액적들을 얻을 수 있으며, 분무가 안정되고 도포 면적이 넓어서 박막형성에 가장 적합한 액적 형성 모드라고 주장하였다. 콘-제트 모드는 균일한 미세 액적들을 필요로 하는 많은 분야에서 관심의 대상이 되기 때문에 관련 연구도 매우 활발히 진행되어 왔다. Ganan-Calvo 등⁽²⁴⁾은 여러 가지 용매에 대한 실험 결과와 이론적인 해석을 바탕으로 콘-제트 모드에서 생성되는 액적의 크기 및 분무전류를 예측하는 다음의 관계식 (1), (2)를 제시하였다.

무차원 변수 A의 값의 범위에 따라 식 (1)과 (2)가 선별되어 사용되는데 A는 특성 축방향 길이 L_v (characteristic axial length)와 천이 길이

(transition length) L_o 의 비로 정의되며 점도와 전기전도도가 높은 유체의 경우 A의 값이 1보다 작아 관계식 (1)이 사용되며, 전기전도도가 낮은 유체의 경우 관계식 (2)가 사용된다. 식에서 사용된 변수 I_o , d_o , Q_o 는 Ganan-Calvo 등⁽²⁴⁾에 의해 정의된 특성 강도(characteristic intensity), 제트 직경(characteristic jet diameter), 유량(characteristic flow rate)이며 콘-제트 모드가 유지되기 위한 최소유량과 그 조건에서의 분무전류와 제트직경을 의미한다. 콘-제트 모드에서 생성되는 액적의 크기 및 분무전류량은 용액의 특성 및 유량에 의해 결정됨을 확인할 수 있다.

$$A < 1, \quad \frac{I}{I_o} = \frac{6.2}{(\epsilon_r - 1)^{1/4}} \left(\frac{Q}{Q_o} \right)^{1/2} - 2 \quad (1)$$

$$\frac{d}{d_o} = 1.6 (\epsilon_r - 1)^{1/6} \left(\frac{Q}{Q_o} \right)^{1/3} - (\epsilon_r - 1)^{1/3}$$

$$A > 1, \quad \frac{I}{I_o} = 11.0 \left(\frac{Q}{Q_o} \right)^{1/4} - 5.0 \quad (2)$$

$$\frac{d}{d_o} = 1.2 \left(\frac{Q}{Q_o} \right)^{1/2} - 0.3$$

where,

$$I_o = \left(\frac{\epsilon_o \gamma^2}{\rho} \right)^{1/2}, \quad d_o = \left(\frac{\epsilon_o^2 \gamma}{\rho K^2} \right)^{1/3}$$

$$Q_o = \frac{\epsilon_o \gamma}{\rho K}, \quad A = \frac{L_v}{L_o} = \left(\frac{\gamma^3 \epsilon_o^2}{\mu^3 K^2 Q} \right)^{1/3}$$

$$L_v = \frac{\rho Q}{\mu}, \quad L_o = \frac{\rho K Q}{\gamma \epsilon_o} \left(\frac{Q \epsilon_o (\epsilon_r - 1)^{1/2}}{\pi^2 K} \right)^{1/3}$$

Fig. 3과 4는 비유전율이 1.9(Heptane + 0.1% Stadis), 6.25(Dioxane + 4% Formamide)인 두 경우와 무차원 변수 A가 1보다 큰 유체들에 대해 무차원 전류와 입경의 변화 경향을 무차원 유량을 변수로 하여 표현한 그래프들이다.

Miao 등⁽²⁵⁾과 Balachandran 등⁽²⁶⁾은 정전기 줄-분무 증착법에 이용되는 콜로이드 용액의 전기수력학적 미립화 현상을 이해하기 위한 연구들을 수행하였다. 그들은 콘-제트 모드에서 콜로이드 용액을 미립화했을 때 발생하는 액적들의 입경 및 분무 전류량을 실험을 통해 측정하고 그 값을

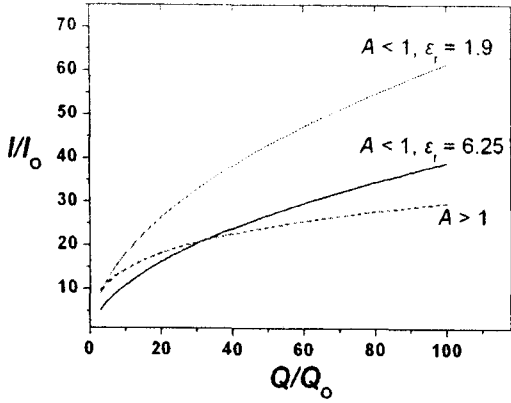


Fig. 3 Dimensionless current versus dimensionless flow rate

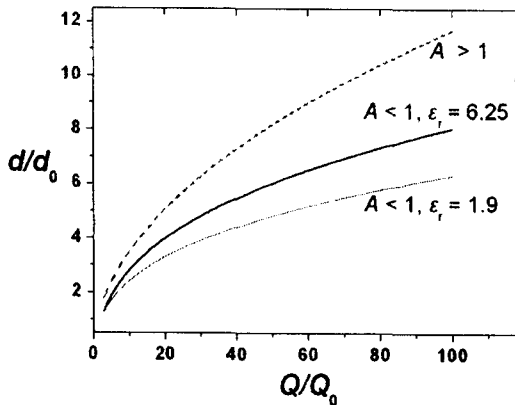


Fig. 4 Dimensionless diameter versus dimensionless flow rate

Ganan-Calvo 등⁽²⁴⁾의 관계식 (1), (2)를 통해 얻어진 예측값과 비교하여 예측식의 사용가능성을 검토하였다.

결과적으로 분무 전류량은 실험값과 예측값이 매우 유사하게 나타났다. 반면에 입경의 경우에는 유량의 변화에 따른 증가 경향은 동일하지만 크기의 차이가 나타난다고 주장하였다. 그러나 이러한 결과가 콜로이드 용액의 특성에 기인한 것이 아니라 입경을 측정하는 방법상의 오차 때문에 나타난 결과라고 설명하였다. 입경측정은 CCD 카메라를 이용한 영상처리방법을 이용하여 이루어졌는데 액적의 경계가 불명확하거나 두 개의 연속된 액적의 영상이 중첩될 경우 측정 오차가 발생할 수 있어 예측결과와의 차이가 발생할 수 있다고 주장하였다.

3.2 액적의 이동 단계

대전된 액적이 기관으로 이동하는 동안 용매의 증발현상으로 인해 액적의 입경 및 비전하량 (charge-to-mass ratio)이 변하게 된다. 그런데 액적의 대전여부가 용매의 증발에 미치는 영향에 대한 정확한 연구결과가 없기 때문에 대전된 액적의 증발 속도가 근사적으로 필요한 경우 Hinds⁽²⁷⁾의 휘발성 액적의 증발 속도에 대한 관계식 (3)이 많이 이용되고 있다.

$$\frac{dd}{dt} = -\frac{4D_V M}{Rpd} \left(\frac{P_\infty}{T} - \frac{P_d}{T_d} \right) \left(\frac{2\lambda + d}{d + 5.33(\lambda^2/d) + 3.42\lambda} \right) \quad (3)$$

$$\frac{q_R}{m} = \frac{q_R}{4\pi a^3 \rho / 3} = \frac{6}{\rho} \left(\frac{\gamma \epsilon_0}{a^3} \right)^{1/2} \quad (4)$$

용매가 증발하더라도 액적에 포함된 충전하량은 보존되므로⁽²⁸⁾ 액적의 비전하량은 용매의 증발과 더불어 증가한다. 액적의 비전하량이 식 (4)와 같이 표현되는 레일레이 한계⁽²⁹⁾에 도달하면 액적은 이차액적들로 분열하게 되며 액적의 균일도도 저하된다. 따라서 액적의 균일도 측면에서는 증발이 적어야 하며, 비휘발성 용매와 짧은 노즐-기관 사이의 거리, 낮은 증착 온도 조건일수록 유리하다.

3.3 액적의 부착 및 박막 형성 단계

액적과 기관간의 상호작용은 분무 냉각, 직접 분사식 엔진, 분무 도장 등의 여러 분야에서 관심의 대상이 되어 왔기 때문에 많은 연구 내용들이 축적되어 있다. 단일 액적이 고온의 기관에 충돌한 후의 수력학적 거동은 기관의 온도, 액적의 물성치와 운동량과 같은 변수들에 의해 결정되며⁽³⁰⁻³¹⁾ Bai 와 Gosman⁽³¹⁾은 기관 온도와 식 (5)와 같이 정의되는 무차원 변수인 웨버수를 축으로 하는 액적의 수력학적 거동선도를 구성하였다.

$$We = \frac{\rho V^2 d}{\gamma} \quad (5)$$

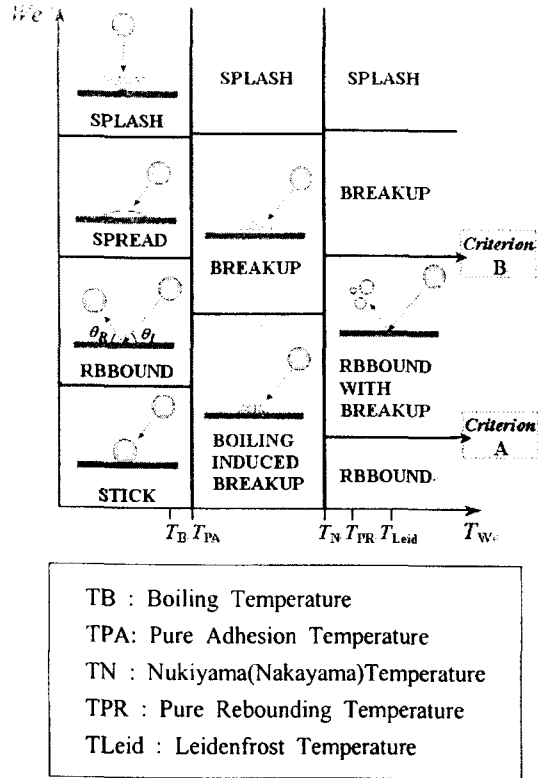


Fig. 5 Overview of droplet impingement regimes for a dry wall based on Bai and Gosman⁽³¹⁾

Fig. 5는 Bai 와 Gosman⁽³¹⁾의 수력학적 거동선도를 일부 보완한 선도이다.

정전기 분무 증착법에서는 고온의 기판에 액적들이 충돌하여 박막이 형성되므로, 이 경우를 Bai 와 Gosman⁽³¹⁾의 수력학적 거동선도에서 살펴보면 기판의 온도가 용액의 비등점보다 높은 영역에 해당한다. 기판의 온도가 용액의 Nukiyama 온도보다 높은 영역에서의 거동 천이 조건들(Fig. 5에서의 경계 A 와 B)은 Watcher 와 Westerling⁽³²⁾에 의해 연구되었다.

그들은 용액의 물성치와 충돌 전 액적의 종속도에 의해 결정되는 무차원 웨버수가 30과 80일 때 각각의 천이조건에 해당한다고 주장하였다. 그러나 기판의 온도가 용액의 비등점과 Nukiyama 온도 사이에 있을 경우의 천이조건에 대한 자료들은 현재까지 연구되어진 바가 거의 없으며 정전기 분무 증착법과 관련하여 추후 연구되어야 할 부분들에 해당한다.

4. 결론

정전기 분무 증착법에 대한 최근 연구 동향을 고찰한 결과, 박막 성능은 원료물질의 특성 및 박막 형상에 따라 성능이 결정되며, 박막의 형상은 증착시간, 증착온도, 용액 특성, 기판 표면 특성과 같은 증착 인자들이 박막이 형성되기까지의 각 3단계(미립화, 이동, 부착 및 반응과정)에 영향을 주어 조절됨을 확인할 수 있었다. 기존의 관련 연구들을 바탕으로 박막 형상(공극률, 표면 조도, 표면에서의 균열생성정도, 박막을 형성하는 입자의 크기)을 조절하기 위한 인자들을 정리하면 다음과 같다.

1) 박막의 공극률은 기판의 적심률(wettability)과 온도 특성과 같은 증착인자들이 액적이 기판으로 이동하는 과정에서의 증발정도와 기판에 충돌한 후의 퍼짐 과정에 미치는 영향을 파악함으로써 조절이 가능하다. 기판에 충돌한 후의 용매의 증발률이 액적의 퍼짐률보다 빠를수록 다공성 박막이 형성되는 경향이 나타났다.

2) 박막의 표면조도는 기판의 온도와 용액의 물성치 특성에 의해 조절되었으며, 이는 이러한 인자들이 액적의 열분해 및 반응과정에 영향을 준 결과로서 나타났다. 기판 온도가 상승할수록 열분해 및 반응과정이 촉진되어 표면에 불규칙한 입자들이 많이 생성되는 경향이 나타났다.

3) 기판 표면 특성 중 표면에 균열이나 공극이 존재하는 위치에서는 국부적으로 강한 전기장이 생성되어 박막을 구성하는 덩어리 입자의 생성에 유리한 조건이 형성되었다.

4) 박막의 표면에 생성되는 균열(crack)은 액적들이 기판에 도달한 후 용매가 증발하면서 흔히 발생하는 현상으로 이는 전구체 용액의 물성치를 변화시켜 미립화 및 증발과정을 조절함으로써 생성량을 감소시킬 수 있었다.

현재까지 박막이 형성되기까지의 각 과정과 관련된 많은 연구들이 진행되어져 왔지만 박막의 형상을 보다 정밀하게 제어하여 정전기 분무 증착법을 효율적으로 활용하기 위해서는 아래의

연구들이 추가적으로 진행되어야 할 필요성이 있다고 판단된다.(아래의 연구들은 액적의 열분해 및 반응 과정과 관련된 부분이 제외된 것이며, 이와 관련하여 추후에 현재까지의 연구들을 조사하고 정리하는 작업이 필요할 것이다.)

- 액적의 대전여부가 충돌 후의 수력학적 거동 특성 및 스프레딩 특성에 미치는 영향에 관한 기초 연구
- 기관의 적심률과 퍼짐률 사이의 상관관계를 정량화하는 연구
- 액적의 퍼짐률과 박막의 공극률 사이의 상관관계를 정량화하는 연구
- 기관의 온도와 액적의 퍼짐률 및 증발 속도 간의 관계에 대한 연구
- 전구체 용액의 물성치(표면 장력, 점도, 밀도 등) 변화에 따른 액적의 퍼짐 특성 및 열전달 특성 변화에 대한 연구

후 기

본 연구는 연소기술연구센터 사업(R11-2000-018303-02)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) C. H. Chen, E. M. Kelder, M. J. G. Jak and J. Schoonman, "Electrostatic spray deposition of thin layers of cathode materials for lithium battery," *Solid State Ionics*, Vol. 86-88, Part 2, 1996, pp.1301~1306.
- (2) C. H. Chen, M. H. J. Emond, E. M. Kelder, B. Meester and J. Schoonman, "Electrostatic sol-spray deposition of nanostructured ceramic thin films," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 30, 1999, pp.959~967.
- (3) S. G. Kim, K. H. Choi, J. H. Eun, H. J. Kim and C. S. Hwang, "Effects of additives on properties of MgO thin films by electrostatic spray deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 377-378, 2000, pp.694~698.
- (4) S. G. Kim, J. Y. Kim and H. J. Kim, "Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method," *Thin Solid Films*, Vol. 376, 2000, pp. 110~114.
- (5) S. H. Rhee, Y. Yang, H. S. Choi, J. M. Myoung and K. Kim, "Low-temperature deposition of highly [100]-oriented MgO films using charged liquid cluster beam," *Thin Solid Films*, Vol. 396, 2001, pp. 23~28.
- (6) S. G. Kim, "Electrostatic spray deposition and discharge of MgO protective layer for AC-plasma display panels," Ph.D. Thesis, Seoul National University, 2002.
- (7) M. C. Siebers, X. F. Walboomers, S. C. G. Leeuwenburgh, J. G. C. Wolke and J. A. Jansen, "Electrostatic spray deposition (ESD) of calcium phosphate coatings an in vitro study with osteoblast-like cells," *Biomaterials*, Vol. 25, 2004, pp. 2019~2027.
- (8) S. C. G. Leeuwenburgh, J. G. G. Wolke, J. Schoonman and J. A. Jansen, "Influence of precursor solution parameters on chemical properties of calcium phosphate coatings prepared Electrostatic spray deposition (ESD)," *Biomaterials*, Vol. 25, 2004, pp. 641~649.
- (9) C. H. Chen, A. A. J. Buysman, E. M. Kelder and J. Schoonman, "Fabrication of LiCoO2 thin film cathodes for rechargeable lithium battery by electrostatic spray pyrolysis," *Solid State Ionics*, Vol. 80, 1995, pp. 1~4.
- (10) C. Chen, E. M. Kelder, P. J. J. M. van der Put and J. Schoonman, "Morphology control of thin LiCoO2 films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique," *J. Mater. Chem.*, Vol. 6, 1996, pp. 765~771.
- (11) C. H. Chen, E. M. Kelder and J. Schoonman, "Electrode and solid electrolyte thin films for secondary lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, Vol. 68, 1997, pp.377~380.
- (12) W. S. Yoon, S. H. Ban, K. K. Lee, K. B. Kim, M. G. Kim and J. M. Lee, "Electrochemical characterization of layered LiCoO2 films prepared by electrostatic spray deposition," *Journal of Power Sources*, Vol.

- 97-98, 2001, pp. 282~286.
- (13) J. L. Shui, G. S. Jiang, S. Xie and C. H. Chen, "Thin films of lithium manganese oxide spinel as cathode materials for secondary lithium batteries," *Electrochimica Acta*, Vol. 49, 2004, pp. 2209~2213.
- (14) C. H. Chen, E. M. Kelder and J. Schoonman, "Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation of nanostructured TiO₂ thin films," *Thin Solid Films*, Vol. 342, 1999, pp. 35~41.
- (15) T. Nguyen and E. Djurado, "Deposition and characterization of nanocrystalline tetragonal zirconia films using electrostatic spray deposition," *Solid State Ionics*, Vol. 138, 2001, pp. 191~197.
- (16) J. Lu, J. Chu, W. Huang and Z. Ping, "Microstructure and electrical properties of Pb(Zr, Ti)O₃ thick film prepared by electrostatic spray deposition," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 108, 2003, pp. 2~6.
- (17) M. Nomura, B. Meester, J. Schoonman, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, "Improvement of thermal stability of porous titania films prepared by electrostatic sol-spray deposition (ESSD)," *Chem. Mater.*, Vol. 15, 2003, pp. 1283~1288.
- (18) M. Nomura, B. Meester, J. Schoonman, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, "Preparation of thin porous titania films on stainless steel substrates for heat exchange (HEX) reactors, Separation and Purification Technology," Vol. 32, 2003, pp. 387~395.
- (19) H. Huang, X. Yao, X. Q. Wu, M. Q. Wang and L. Y. Zhang, "Morphology control of ferroelectric lead titanate thin films prepared by electrostatic spray deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 458, 2004, pp. 71~76.
- (20) C. H. Chen, E. M. Kelder and J. Schoonman, "Effects of additives in electro spraying for materials preparation," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, 1998, pp. 1439~1443.
- (21) S. Sikalo, M. Marengo, C. Tropea and E. N. Ganic, "Analysis of impact of droplet horizontal surfaces," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 25, 2002, pp. 503~510.
- (22) M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, "Electrohydrodynamic spraying of liquids: main functioning modes," *J. Electrostat.*, Vol. 25, 1990, pp. 165~184.
- (23) M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, "Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 25, 1994, pp. 1021~1036.
- (24) A.M. Gañán-Calvo, J. Dávila and A. Barrero, "Current and droplet size in the electro spraying of liquids. Scaling laws," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 28, 1997, pp. 249~275.
- (25) P. Miao, W. Balachandran and J. L. Wang, "Electrostatic generation and theoretical modelling of ultra fine spray of ceramic suspensions for thin film preparation," *Journal of Electrostatics*, Vol. 51-52, 2001, pp. 43~49.
- (26) W. Balachandran, P. Miao and P. Xiao, "Electrospray of fine droplets of ceramic suspensions for thin-film preparation," *Journal of Electrostatics*, Vol. 50, 2001, pp. 249~263.
- (27) W. C. Hinds, *Aerosol Technology*, John Wiley and Sons, 1982.
- (28) M. A. Bbas and J. Latham, "The instability of evaporating charged drops," *J. Fluid Mech.*, Vol. 30, 1967, pp. 663~670.
- (29) L. Rayleigh, "On the equilibrium of liquid conducting mass charged with electricity," *Phil. mag. Series*, Vol. 5, 1882, pp. 184~186.
- (30) C. Tropea, and M. Marengo, "The impact of drops on walls and films," *Multiphase Science and Technology*, Vol. 11, 1999, pp. 19~36.
- (31) C. Bai, and A. D. Gosman, "Development of methodology for spray impingement simulation," SAE 950283, 1995.
- (32) L. H. Wachters and N. A. J. Westerling, "The heat transfer from a hot wall to impinging water drops in the spheroidal state," *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 21, 1966, pp. 1047~1056.