

PECVD에 의한 YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) 박막 제조

김기동 · 신동근* · 조영아 · 전진석 · 최동수 · 박종진*

한국가스공사 연구개발원

*한양대학교 금속재료공학과

Synthesis of YSZ Thin Films by PECVD

Ki-Dong Kim, Dong-Guen Shin*, Young-Ah Cho, Jin-Seok Jeon, Dongsoo Choi and Jong-Jin Pak*

Korea Gas Corporation, R&D Center, Ansan 425-150

*Dept. of Metall. & Mat'l's Engin., Hanyang University, Ansan 425-791

(1998년 9월 22일 받음, 1998년 12월 14일 최종수정본 받음)

초 록 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 을 이용하여 yttria-stabilized zirconia (YSZ) 박막을 제조하였다. 반응물질로 금속유기화합물인 Zr[TMHD]₄와 Y[TMHD]₃, 그리고 산소를 사용하였으며, 증착온도는 425°C, rf power 는 0~100W 까지 적용하였다. YSZ 박막은 (200) 면이 기판에 평행한 입방정상 구조를 가졌으며, 1시간 내에 1 μ m 두께를 형성하였다. EDX에 의한 막의 성분분석 결과로부터 환산된 박막내의 Y₂O₃의 함량은 0~36%의 범위였다. 버블러의 온도 및 운반기체의 유량이 증가함에 따라 박막의 두께 역시 비례하여 증가하였는데, 이는 precursor의 flux 증가로 인한 박막내의 Y₂O₃의 함량증가에 의한 것이었다. Zr 및 Y, O는 박막의 두께에 따라 일정한 조성비를 나타내었다. 운반기체를 Ar로 하였을 때 1000Å 이하의 크기를 갖는 YSZ 입자들이 column 모양으로 기판에 수직하게 성장하였으며, 운반기체가 He인 경우에도 column 모양으로 성장하였으며 입도가 1000~2000Å으로 Ar의 경우 보다 조대해졌다. XRD 분석결과 Y₂O₃의 함량이 증가함에 따라 YSZ의 격자상수 값이 약간씩 증가하였다. 이는 박막 전반에 걸쳐 형성된 균열에 의해 격자변형으로 인해 발생한 응력을 완화시켰기 때문이다.

Abstract Yttria-stabilized zirconia(YSZ) thin films were synthesized by plasma enhanced chemical vapor deposition process. Zr[TMHD]₄, Y[TMHD]₃ precursors and oxygen were used with the deposition temperature of 425°C and rf power ranging 0~100 watt. Effects of the deposition parameters were studied by X-ray diffraction and thickness analysis. YSZ thin films have cubic crystal structure with (200) orientation. From the results of EDX analysis, the converted content of Y₂O₃ was determined to be 0~36%, and the film thickness was increased with bubbling temperature which is considered to be due to increasing Y₂O₃ flux. The depth profiles of Zr, Y and O appeared relatively constant through film thickness. Columnar grains of 1000~2000Å grew vertical to the substrate surface for the case of Ar carrier gas. In case of He carrier gas, the grain size was observed to be about 1000~2000Å. X-ray diffraction data showed the increase of lattice constant with Y₂O₃ content. It was that the presence of the cracks formed during film deposition, partially released the stress generated by the increase of lattice constant.

1. 서 론

YSZ는 매우 우수한 산소이온 전도성을 가지고 있는 고체 전해질 이온전도체로 열적·화학적 안정하여 고체 전해질 센서, 연료전지, 산소 펌프, 산소분리 피막 등 다양한 분야에서 널리 이용되고 있는 재료이다.¹⁾ 특히 YSZ 막을 통해 산소이온이 이동되나 전자전도는 거의 없기 때문에 고체 산화물 연료전지(SOFCs: Solid Oxide Fuel Cells)의 전해질로서 널리 사용된다.^{2~4)} 또한 가스 감지 농도의 범위가 넓으며 반응시간이 짧기 때문에 산소 센서로서도 많이 이용되는 재료이기도 하다.^{5,6)}

YSZ는 bulk형이나 후막 또는 박막형 등의 다양한 형태로 제조되며, 박막 제조의 경우 CVD법이나 스퍼터링법, 이온빔 증착법 등에 의한 YSZ 박막 제조에 관한 연구가 다수 보고되고 있다.^{7,8~13)}

PECVD(플라즈마 화학 증착)는 플라즈마에 의해 활성화된 반응 기체를 이용하여 박막을 제조하는 방법으로 200~400°C의 낮은 온도에서 균일하고 우수한 박막을 얻을 수 있다. 또한 금속유기화합물을 반응물질로 사용하는 경우 역시 화학 증착 온도를 낮출 수 있으므로 경제적으로 박막을 제조할 수 있다.

PECVD에서 막의 특성에 영향을 주는 변수로는 증착 온도, 원료물질의 공급속도 및 휘발온도, 운반기체의 유량, 작용압력 외에도 rf power나 플라즈마 발생에 사용되는 기체의 종류 등이 있다. 이는 지난 연구에서 플라즈마 화학 증착법을 이용하여 지르코니아 박막을 제조¹⁴⁾한 것에 이어서 YSZ 박막 제조시 증착조건을 설정하였다.

본 연구에서는 상업용 금속유기화합물인 Zr[TMHD]₄와 Y[TMHD]₃를 원료물질로 하여 PECVD에 의해 YSZ 박막 제조를 제조하였으며 EDX, AES 분석을 통해 막의 성

분변화를 알아보았으며, SEM을 이용하여 막의 표면 및 단면을 관찰함으로써 막의 구조 및 성장거동 등을 확인하였다. XRD 분석과 stylus 방법에 의한 두께 분석을 통해 증착조건 변화에 따른 막의 특성변화를 알아보았다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 장치는 capacitor형 플라즈마 화학 증착 장치로 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 수직형으로 상부 덮개부분을 통해 상부전극으로 rf 전원이 공급되도록 하였다. YSZ 박막은 (100) 방향의 p-type silicon wafer를 기판으로 하여 그 위에 증착시켰으며, 이때 사용된 원료 물질은 금속유기화합물 전구체로 각각 zirconium tetramethyl heptandione, $Zr[TMHD]_4$ 와 yttrium tetramethyl heptanedione, $Y[TMHD]_3$ (STREM사 제품)이며 상온에서 흰색 고체로 존재한다. 이들 금속유기화합물은 acetyl-acetone을 기본으로 하는 금속 β -diketone으로 acetylacetone의 3H 또는 6H 기를 CH_3 기로 치환한 것이며 이러한 리간드들이 Zr(Y) 원자 주위에 4(3)개가 붙어 육방(8면체) 구조를 이루고 있다. Fig. 2에 원료물질의 분자 구조를 나타내었다. 각각의 원료물질은 고체전구체 용 버블러에서 휘발된 후 운반 기체와 함께 반응기 내로 유입되며 도중에 혼합기를 통과하여 산화 기체와 혼합되도록 되어 있다. 운반 기체는 Ar과 He를 사용하였으며 산화기체로 고순도 산소를 사용하였다.

화학 증착은 대부분의 경우 1시간 동안 수행하였으며 매 회 0.3~0.5g정도의 원료물질이 투입되었다. 기판온도 및 rf power를 각각 R.T.~500°C와 0~100W 범위에서 박막을 증착한 후 이 중 최적조건이라고 생각되는 기판온도 425°C, rf power 100W의 조건에 대해 운반기체의 유량과 버블러의 온도를 변화시켰다. 이때 rf 공급장치는 13.56 MHz의 주파수를 제공하는 Advance Energy 사의 RF-600 model을 사용하였으며 효율손실을 최소화하기 위해 동사제품의 matching network을 함께 사용하였다. Table 1에 본 실험에서의 각 변수에 따른 조건 변화를 나타내었다.

제조된 시편은 AES (PHI607 model) 및 SEM/EDX (JSM -5800LV model) 분석을 통해 박막의 조성 및 증착시 표면 형상을 관찰하였으며, Rikaku사의 XRD

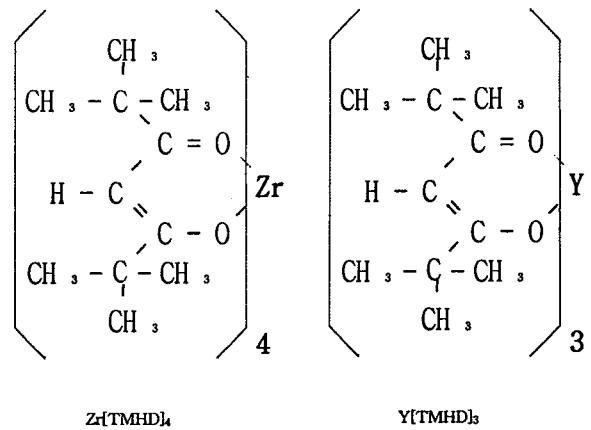


Fig. 2. Molecular Structures of $Zr[TMHD]_4$ and $Y[TMHD]_3$.

(RINT2000 /AFC model)와 Tencor사의 α -step surface profiler를 이용하여 막의 결정성 및 두께등 막 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

1) YSZ 박막의 성분 분석

YSZ 박막의 성분을 알아보기 위해 우선적으로 EDX 분석을 수행하여 증착된 박막 중 Zr과 Y의 함량비를 알아보았으며, 이를 ZrO_2 와 Y_2O_3 의 비로 환산하였다. Table 2는 몇몇 조건에서의 YSZ 막에 대한 EDX 분석 결과로 $Zr[TMHD]_4$ 의 버블러 온도와 운반기체 유량을 각각 230°C와 300sccm으로 일정하게 하고, $Y[TMHD]_3$ 의 버블러 온도와 운반기체 유량을 조절하여 dopant인 Y의 함량을 변화시켰다. 버블러 온도와 운반기체의 유량이 증가함에 따라 Zr의 함량은 14~40 at%로, Y의 함량은 0~27%까지 변화를 보였다. 또한 EDX 분석에 대한 환산치에서 Y_2O_3 의 함량은 0~36mol%의 범위를 보였다.

Fig. 3은 Auger depth profiling 결과로 YSZ 막의 두께가 변화함에 따라 각각의 원소에 대한 조성비의 변화를 나타내었다. Zr, Y, O의 조성은 막의 두께에 따라 일정하

Table 1. Experimental condition for YSZ thin film deposition.

deposition parameter	condition
deposition temperature	425°C
rf power	100W
carrier gas flow rate for $Zr[TMHD]_4$	300sccm
carrier gas flow rate for $Y[TMHD]_3$	0~200sccm
oxidant gas flow rate (O_2)	30sccm
$Zr[TMHD]_4$ source bubbling temperature	230°C
$Y[TMHD]_3$ source bubbling temperature	130~160°C
electrode distance	4.5cm
working pressure	$1.0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ torr
source loading	0.3~0.5g
reaction time	1 hour

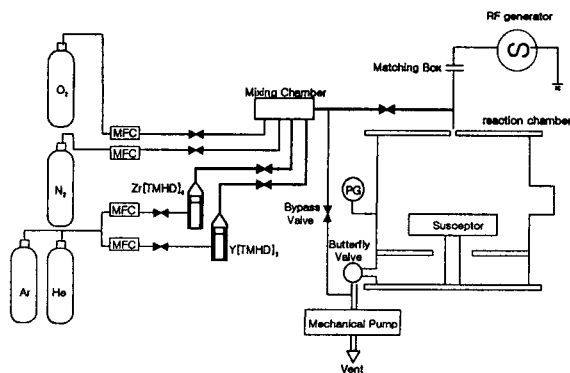


Fig. 1. Schematic diagram of a PECVD apparatus

Table 2. Compositional variation of the YSZ thin films with the deposition conditions.

Bubbling temperature Y[TMHD] ₃	Carrier gas flow Y[TMHD] ₃	Composition(atomic percent)			
		*Zirconium	**ZrO ₂	*Yttrium	**Y ₂ O ₃
140°C	30sccm	14.6	100	0	0
	100sccm	27.0	89.0	6.7	11.0
	200sccm	25.9	84.2	9.7	15.8
150°C	30sccm	4.02	96.40	0.3	3.6
	100sccm	25.7	88.3	6.8	11.7
	200sccm	32.6	70.3	27.6	29.7
160°C	30sccm	40.6	79.3	21.17	20.7
	100sccm	23.2	63.8	26.3	36.2
	200sccm	23.6	69.5	20.7	30.5

*EDX results based on Zr + Y + Si=100at%

**Converted content of ZrO₂ and Y₂O₃ from EDX results

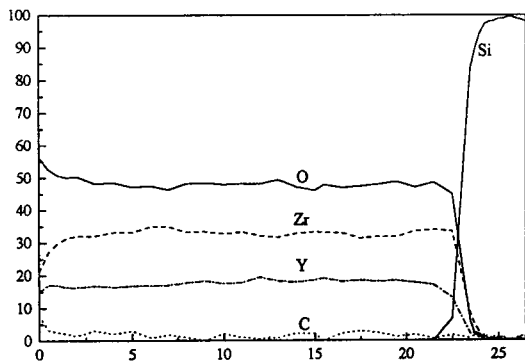


Fig. 3. Auger depth profiles of the YSZ thin film deposited at deposition temperature : 425°C, rf power : 100W reaction time : 1hr, Y[TMHD]₃ bubbler temperature : 160°C

게 관찰되었으며 C 성분은 박막 표면에서는 5% 정도이나 내부에서는 거의 나타나지 않았다. 이는 증착 중 전극체의 C가 반응 chamber로 공급된 산소와 반응하여 CO 또는 CO₂를 형성함으로써 박막 반응표면으로부터 탈착¹³⁾ 되는 것으로 보여진다.

2) YSZ 박막의 형상 및 결정구조

Fig. 4는 425°C, 100W의 조건에서 증착된 YSZ 박막에 대한 X-ray diffraction pattern으로 결정 성장방향이 (200)면에 수직인 방향이었으며, 입방정상의 결정구조를 가지고 성장했음을 알 수 있다. 또한 제조된 시편들에 대해 XRD분석 후 scherrer 관계식을 이용해 입자의 크기를 계산한 결과 100~300 Å 정도였다.

Fig. 5는 증착온도 425°C에서 Ar을 운반기체로 하여 성장시킨 YSZ 박막에 대한 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)와 (b)는 박막의 표면을 관찰한 결과로 막의 표면이 수백 Å 정도의 크기를 갖는 작은 알갱이 모양의 입자들이 조밀하게 분포된 형상을 하고 있었으며, 각각의 입자들은 봉오리와 계곡으로 확실히 구분되었고 그 크기 및 분포가 전체적으로 균일하였다. 또한 입자의 크기는 scherrer 관계식에 의해 계산된 크기와 유사함을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 5(a)에서 알 수 있듯이 박막 전반에 걸쳐 1~2μm 정도의 미세한 균열같은 형태가 관찰되었는데,

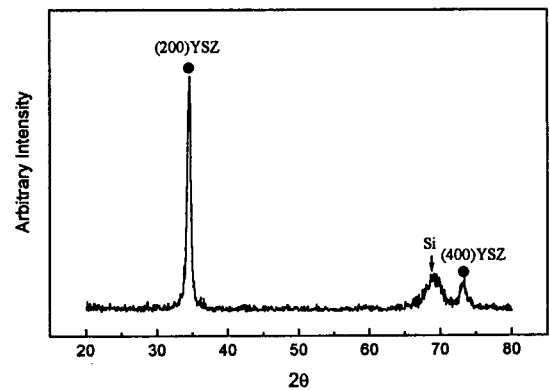
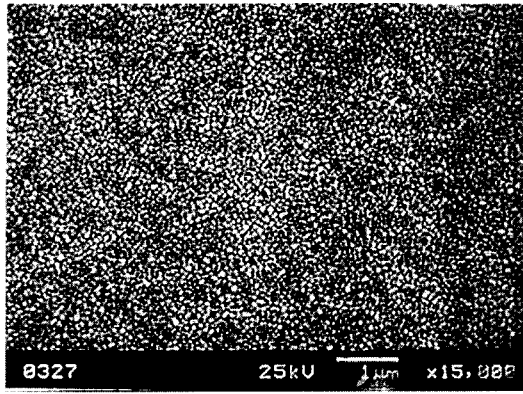


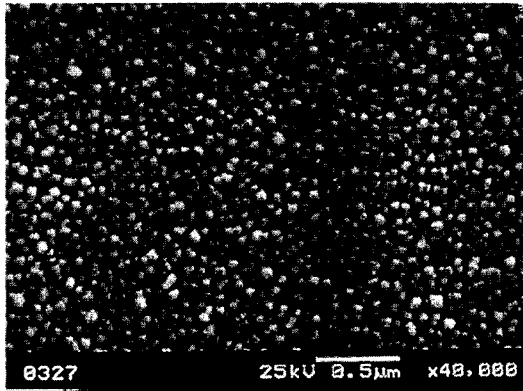
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the YSZ thin film deposited at deposition temperature : 425°C, rf power : 100W reaction time : 1hr, Y[TMHD]₃ bubbler temperature : 160°C

이러한 균열형태는 박막성장 중 발생하는 내부의 응력을 완화시키는 과정과 연관이 있다고 판단된다. Fig. 5(c)는 YSZ 박막의 단면모습으로 박막의 두께가 약 1μm 정도였다. 각각의 입자들은 column 모양으로 기판에 수직하게 성장하였다. 이는 지르코니아 박막 제조의 경우에도 동일하게 나타났으며 AFM 분석결과를 토대로 했을 때 3차원적인 island 형 성장방식을 따르고 있음을 알 수 있다.¹⁴⁾ 이러한 성장형태는 PECVD 법으로 제조된 박막들에서 많이 보이고 있으며^{13~16)} 증착 온도가 낮아 반응표면에서 확산 등에 필요한 에너지를 충분히 공급받지 못하기 때문에 성장시 island-column 형태를 갖게 된다.

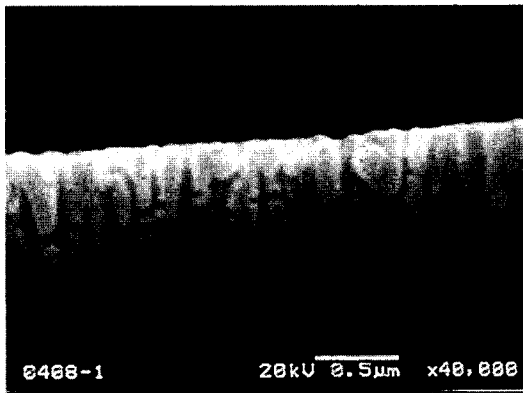
Fig. 6은 동일 조건에서 He를 운반기체로 하여 성장시킨 YSZ 박막의 표면에 대한 SEM 관찰 결과로 Fig. 6의 경우에 비해 입자의 크기가 1000 Å 이상으로 상당히 조대하며 발생한 균열 역시 1~2μm 정도의 크기로 매우 균일하게 분포하였다. 플라즈마 화학증착에서 원자의 이온화에너지는 플라즈마 밀도와 전자 밀도를 좌우하는 주요 인자이며 또한 플라즈마 밀도(전자 밀도)가 높으면 이와 비례하여 활성화 반응기체의 양도 증가하게 된다. 그렇기 때문에 He보다 플라즈마 밀도가 높은 Ar의 경우 동일 조건에서 반응 표면으로 제공되는 활성화 반응기체의 양이 많다고 볼 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM images of the YSZ thin films carrier gas : Ar deposition temperature : 425°C, rf power : 100W reaction time : 1hr, Y[TMHD]₃ bubbler temperature : 160°C (a) ×15K(surface) (b) ×40K(surface) (c) ×40K(cross section)

운반기체로 Ar을 사용한 경우가 He을 사용했을 때보다 입자크기가 작고 조밀하게 분포한 것은 핵생성 초기에 기관 표면으로 공급되는 활성화 기체의 양이 많기 때문에 즉 동일 조건에서 기관 표면에 흡착되는 반응기체의 양이 He보다 많기 때문이라고 판단된다.

3) Y [TMHD]₃ 버블러 온도의 영향

Fig. 7은 증착온도 425°C, carrier gas He의 조건에서 Zr[TMHD]₄ 버블러의 온도와 운반기체의 유량을 각각 230°C 및 300sccm으로 하였을 때, Y [TMHD]₃ 버블러의 온도변화에 따른 박막의 두께 변화를 나타내었으며, 이를

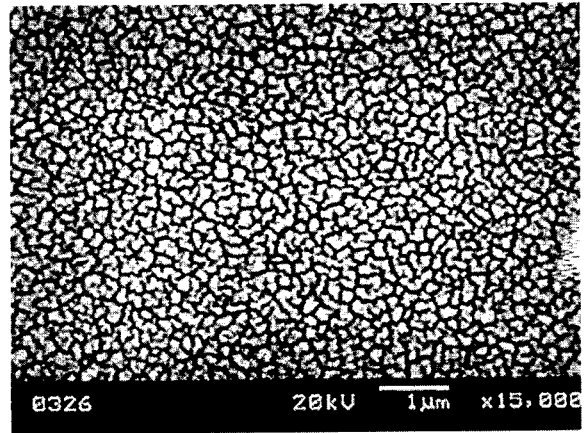


Fig. 6. Surface morphology of the YSZ thin film for He carrier gas deposition temperature : 425°C, rf power : 100W reaction time : 1hr, Y[TMHD]₃ bubbler temperature : 160°C

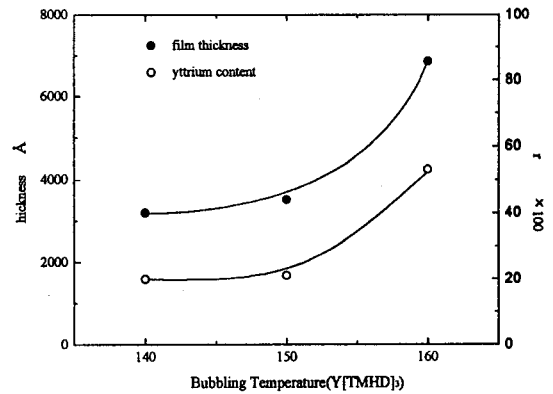


Fig. 7. Variations of the film thickness as a function of Y [TMHD]₃ bubbler temperature deposition temperature : carrier gas He, 425°C, rf power : 100W reaction time : 1hr, Zr [TMHD]₄ bubbler temperature : 230°C

Y의 함량비의 변화와 비교한 것이다. 버블러의 온도증가에 따라 박막의 두께도 증가하였는데, 140°C나 150°C에 비해 160°C에서는 1시간의 반응시간내에 두께 6000Å 이상의 박막을 얻을 수 있었다. 160°C에서 수직증가가 큰 것은 150~160°C 사이에 Y [TMHD]₃의 증기압의 변화가 큰 것으로 생각되어지며 이는 증착후 bubbler에 남아있는 precursor의 양으로 확인할 수 있었다. 또한 버블러 온도변화에 따른 Y의 함량비 역시 두께 증가와 경향이 일치였다. 이로부터 Y [TMHD]₃ 버블러의 온도 증가로 인해 기상에서의 precursor의 flux가 증가하게 되고 이에 따라 박막의 Y₂O₃ 함량이 증가하여 조성의 변화가 발생하였으며 이것이 박막 두께 증가의 원인으로 작용하였음을 알 수 있다.

4) Y [TMHD]₃ 운반기체의 영향

Fig. 8은 Y [TMHD]₃ 버블러의 온도를 150°C로 하였을 때 운반기체의 유량을 각각 100sccm 및 200sccm으로 변화시킨 경우에 대한 XRD 결과를 비교한 것이다. YSZ 입방정상의 (200) peak의 위치가 저각으로 약간의 이동을 보임을 알 수 있는데, 이는 YSZ 막 내의 Y₂O₃ 함량이 증가함에 따라 Y와 Zr의 전자가 (valence) 차이로 인한 산소

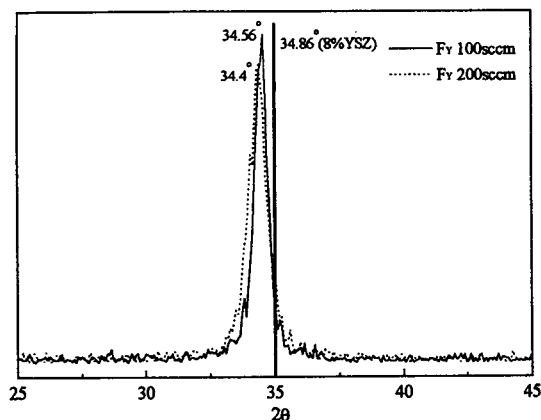


Fig. 8. Comparison of X-ray diffraction peaks of the YSZ thin films with that of 8% YSZ

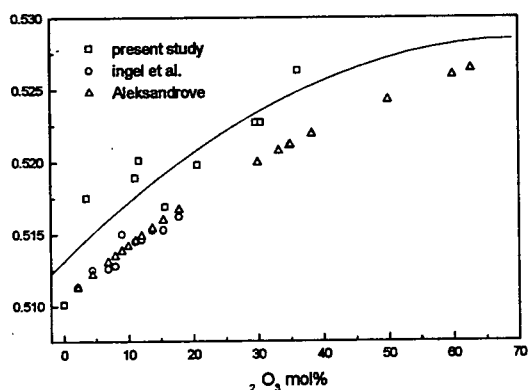


Fig. 9. Variations of the lattice constant as a function of Y_2O_3 mole percent

공공 등이 발생하며, 이를 수반한 격자의 변형으로 인해 격자상수 값이 약간씩 증가하였기 때문이다.

Fig. 9은 JCPDS card로부터의 8%YSZ의 (200) peak를 기준으로 하였을 때 Table 2의 결과와 Aleksandrov model 및 Ingel 등의 연구결과를 비교한 것이다.¹⁷⁾ Ingel 등은 그들의 연구결과와 Aleksandrov model이 거의 일치한다고 하였으나 Y_2O_3 의 농도가 20% 이하의 범위에 대한 내용이며 Aleksandrov model 또한 그 자체가 '지르코니아 화합물이 단결정이며 이온들은 완전 구형으로 쌓아올린 형태'라는 가정을 전제로 하여 계산된 값으로 다결정의 경우와 dislocation이나 grain boundary 등의 defect 또는 제 2상 등의 존재를 고려치 않았다. 이러한 원인으로 인해 본 실험결과와의 편차를 생성시키는 것으로 보여진다. Holzschuh¹²⁾ 등은 플라즈마 화학증착법을 이용하여 넓은 조성범위에서 YSZ 박막을 제조하였으며 XRD 분석을 통해 3.5~80% Y_2O_3 범위에서 완전안정화 지르코니아가 생성된다고 하였다. 그러나 $ZrO_2-Y_2O_3$ 계에 대한 XRD peak의 위치가 거의 동일하여 XRD 분석만으로는 존재하는 상을 확실히 알 수 없다.

본 연구에서의 결과는 Y_2O_3 의 농도가 0~36% 범위였으며 다른 결과에 비해 격자상수 값이 전체적으로 큰 값을 나

타내고 있음을 알 수 있다.^{8,12,17)} 이는 제조된 YSZ가 박막이며 막의 전체 면적에 비해 입체가 차지하는 면적이 크다는 점과 Zr-Y-O 계의 제 2상의 석출¹⁸⁾ 등도 원인이 될 수 있다. 본 연구에서는 SEM 표면관찰 결과로부터 박막 전반에 걸쳐 균일하게 형성된 균열형태가 막의 성장 중 발생한 응력을 완화시키는 역할을 한 것으로 보여진다.

4. 결 론

YSZ 박막은 결정성장방향이 (200) 인 입방정상 구조를 가졌으며, 1시간 내에 1 μ m 두께의 막을 형성하였다. EDX를 이용한 막의 성분 분석결과로부터 환산된 Y_2O_3 의 함량은 0~36%였다. 버블러의 온도 및 운반기체의 유량이 증가함에 따라 막의 두께 역시 비례하여 증가하였는데, 이는 precursor의 flux 증가로 인한 박막내의 Y_2O_3 의 함량증가가 원인으로 작용하였다. AES 분석에서 Zr 및 Y, O는 두께에 따라 일정한 조성비를 나타내었다. SEM 관찰 결과로부터 1000Å 이하의 크기를 갖는 YSZ 입자들이 column 모양으로 기판에 수직하게 성장하였으며 미세한 균열 같은 형태가 박막전반에 걸쳐 관찰되었다. 운반기체를 Ar과 He으로 하였을 때 박막의 형상을 비교한 결과 He를 운반기체로 했을 때 입자의 크기가 1000Å 이상으로 Ar의 경우보다 조대하였다. XRD 분석결과 Y_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 (200) 입방정상의 peak가 저각으로 약간씩 이동하였는데, 이로부터 YSZ 박막 내부의 격자변형으로 인해 박막의 격자상수 값이 커졌음을 알 수 있었다. 박막 전반에 걸쳐 형성된 미세한 균열형태는 격자변형으로 인해 발생한 응력을 완화시키는 역할을 한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. C.Xia and T.L.Ward, J. Electrochem.Soc., **145** (1), L4-L8 (1998)
2. T.Tsai and S.A.Barnett, J. Vac.Sci.Technol., **A13** (3), 1073-77 (1995)
3. S.Souza and S.J.Visco, J. Electrochem.Soc., **144** (3), L35-L37 (1997)
4. J.Sasaki, C.Yakawa and M.Suzuki, J. Appl.Phys., **74** (7), 4608-13 (1993)
5. K.D.Kim, J.S.Jeon and D.Choi, Theories & Applications of Chem. Eng., **3** (1), 1257-60 (1997)
7. J.Vetrone and C.Foster, Preprint
8. H.Yamane and T.Hirai, J. Crystal Growth, **94**, 880-884 (1989)
9. E.T.Kim and S.G.Yoon, J. Electrochem.Soc., **140** (9), 2625-29 (1993)
10. P.Ding-kun, F.Qi, H.Ke-ao and M.Guang-yao, 8th International Symposium on Plasma Chemistry Tokyo, 1142-47 (1987)
11. M.Balog and M.schieber, J. Electrochem.Soc., **126** (7), 1203-1207 (1979)
12. H.Holzschuh and H.Suhr, Appl. Phys.Lett, **59** (4),

- 470-472 (1992)
13. C.-B.Cao, J.-T.Wang, W.-J.Yu, D.-K.Peng and G.-Y.Meng, *Thin Solid Films*, **249**, 163-167 (1994)
 14. K.D.Kim, Y.A.Cho, D.G.Shin et al., Preprint
 15. C.Xia, T.L.Ward, C.Xu, P.Atanasova and Robert W.Schwartz, *J. Electro-chem. Soc.*, **145**(1), L4-7 (1998)
 16. K.O.Lee and K.S.Kim, *J. Mater.Res.*, **11** (5), 1051-1060 (1996)
 17. R.P.Ingel and D.LewisIII, *J. Am.Ceram.Soc.*, **69** (4), 325-332 (1986)
 18. Yoshimura.M, *American Ceramic Society bulletin*, **67**, 1950-55 (1988)