

PLD, ALD, Sputter 로 증착한 YSZ 박막의 특성 비교

A study on properties of YSZ thin films deposited by PLD, ALD and sputter

*백준열¹, #차석원¹, 장익황², 박준호¹, 지상훈²

*J. Y. Paek¹, #S. W. Cha(swcha@snu.ac.kr)¹, I.W. Chang², J. H. Park¹, S. H. Ji²

¹서울대학교 기계항공공학부, ²서울대학교 지능형융합시스템학과

Key words : Yttrium-Stabilized Zirconia(YSZ), Pulsed Laser Deposition(PLD), Atomic Layer Deposition(ALD), Sputter, Thin films, Characterization

1. 서론

신재생에너지는 공해물질을 배출하지 않고 연료를 자연에서 무한히 얻을 수 있기 때문에 화석 에너지를 대체할 수 있는 에너지로 각광받고 있다. 이 중 연료전지는 수소와 산소를 연료로 하여 전기에너지를 발생시키는 수소연료전지가 대표적으로써 다른 신재생 에너지에 비해 안정적이고 높은 출력의 전기에너지를 생산할 수 있다는 장점이 있다.

연료전지는 작동 온도에 따라 저온형(30°C~80°C), 중온형(200°C~400°C), 고온형(700°C 이상)으로 분류할 수 있다. 이 중 고온형 연료전지에는 대표적으로 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)가 있는데 효율이 매우 높고 우월한 연료의 유동성 때문에 최근 10년간 가장 각광받는 연료전지로 꼽히고 있다. 하지만 고체산화물 연료전지는 높은 작동 온도(700°C 이상)로 인해 물질의 안정성과 성능의 지속성 측면에서 단점을 가지고 있다.

이와 같은 단점들을 극복하기 위해 Yttrium-stabilized zirconia(YSZ)가 고체산화물 연료전지의 전해질로 각광을 받고 있다. YSZ는 높은 이온 전도도를 가지고 있고 화학적으로 매우 안정하기 때문에 고체산화물 연료전지의 전해질과 고온용 전기화학 센서, 가스 분리막 등에 많이 사용되고 있다.

또한, 작동 온도를 낮추고 ohmic 손실을 줄이기 위해 치밀하고 결점이 없는 박막(nm 단위 두께)을 증착하는 방법이 많이 연구되고 있다. 대표적인 증착 방법으로는 Pulsed Laser

Deposition(PLD), Atomic Layer Deposition(ALD), Sputter 기법이 있다.

하지만 현재까지 이 세 가지 기법을 비교·분석한 연구는 이루어지지 않고 있다. 그래서 본 논문에서는 PLD, ALD, Sputter를 이용해 YSZ를 증착하고 증착된 YSZ의 구조와 조성, 결정성 등을 분석하여 최적의 YSZ 증착 기법을 찾아보고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 PLD, ALD, Sputter를 이용하여 Si wafer 위에 YSZ를 증착하였다.

PLD를 이용하여 YSZ를 증착할 때의 기본 조건은 800°C의 온도, 0.013mbar의 chamber 내부 산소 분압, 레이저 power와 진동수는 각각 1.2J/cm²와 6Hz, Target-substrate distance는 5cm의 조건에서 30분 증착하였다.

ALD를 이용하여 증착할 때는 이트륨과 지르코늄의 precursor로 각각 Tris(methylcyclopentadienyl)yttrium, Y(MeCp)₃와 Tetrakis(dimethylamido)Zirconium, Zr(NMe₂)₄를 사용하였다. ALD sequence는 precursor pulse 3초, 질소 gas purging 20초, 산소 pulse 1초, 질소 gas purging 10초로 설정하였다. 그리고 증착 시 chamber의 온도는 250°C, 이트륨의 precursor와 이트륨 line의 온도를 각각 180°C, 210°C로 설정하였고 지르코늄 precursor와 지르코늄 line의 온도를 각각 40°C, 65°C로 설정하고 증착을 시행하였다. 또한 지르코늄과 이트륨의 cycle 비율을 7:1로 하고 총 1000cycle 증착하였다.

Sputter 를 이용하여 증착할 때에는 400°C의 온도, 5mTorr 의 chamber 안 Ar 압력, 50W 의 파워로 3 시간 증착하였다.

증착한 샘플은 Field Emission Scanning Electron Microscope(FESEM)과 Focused Ion Beam(FIB)를 이용하여 cross-sectional Morphology 를 관찰하고 구조를 분석하였다.

3. 실험 결과

Fig 1 은 PLD, ALD, Sputter 를 이용하여 증착한 YSZ 박막의 단면 구조이다. 구조를 살펴보니 ALD 로 증착한 박막의 다른 두 개의 박막보다 치밀한 구조를 띄는 것을 확인할 수 있었다. 이는 ALD 공정이 다른 두 개의 증착 기법과 다르게 Chemical Vapor Deposition(CVD) 공정이기 때문에 분자 단위의 아주 작은 입자가 증착되어 치밀한 구조를 띄는 것으로 생각된다.

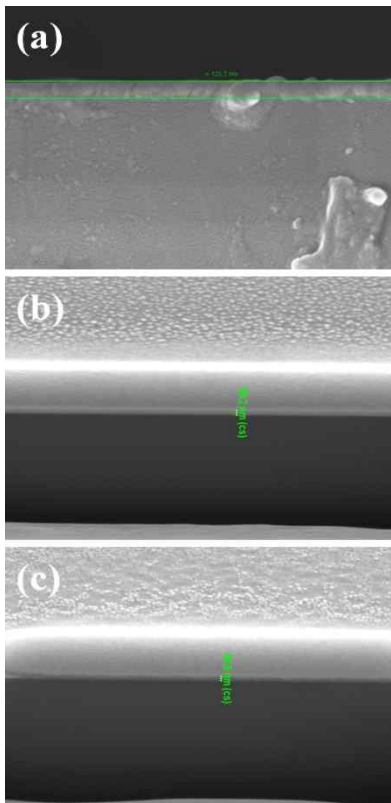


Fig. 1 Cross-sectional morphology of YSZ thin films deposited by (a) PLD (b) ALD (c) Sputter

4. 결론

이번 논문에서는 증착 기법에 따른 YSZ 박막의 단면 구조를 관찰하였다. 그 결과 ALD 를 이용해 증착한 YSZ 박막이 PLD, Sputter 를 이용해 증착한 박막보다 치밀한 구조로 형성이 되었다는 것을 확인할 수 있었다. 이 논문을 토대로 다른 특성들(박막의 조성, 표면의 구조와 거칠기, 이온 전도도)을 분석하여 최적의 YSZ 증착 기법을 찾아보고자 한다.

후기

본 연구는 교육과학기술부 중견연구자-협동(2011-0029576)과제의 지원 및 서울대학교 BK21 및 정밀공동기계설계연구소 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

1. Martin I. Hoffert, "Advanced Technology Paths to Global Climate Stability : Energy for a Greenhouse Planet, Science Vol 298, 981, 2002
2. Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella and Fritz B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals 2nd edition", John Wiley&Sons, Hoboken, 9~12, 2009
3. Anna Infortuna, Ashley S. Harbey and Judwig J. Gauckler, "Microstructures of CGO and YSZ Thin Films by Pulsed Laser Deposition", Advanced Functional Material 18, 127~135, 2008
4. Masaya Yano, Atsuko Tomita, Mitsuru Sano and Takashi Hibino, "Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells : A review", Solid state Ionics 15, 3351~3359, 2007
5. Ho-Sung Noh, Jong-Sung Park, Ji-Won Son, Heon Lee, Jong-Ho Lee and Hae-Weon Lee, "Physical and Microstructural Properties of NiO- and Ni-YSZ Composite Thin Films Fabricated by Pulsed-Laser Deposition at T≤700°C", Journal of American Ceramic Society 92, 3059~3064, 2009