

## YSZ 박막의 성장속도와 특성에 미치는 전기화학증착 조건의 영향(II)

박동원 · 전치훈 · 김대룡  
경북대학교 공과대학 금속공학과  
(1995년 12월 29일 접수)

### Influences of Electrochemical Vapor Deposition Conditions on Growth Rate and Characteristics of YSZ Thin Films (II)

D. W. Park, C. H. Jeon and D. R. Kim  
Dept. of Metallurgical Eng., Kyungpook Nat. Univ.  
(Received December 29, 1995)

#### 요 약

전기화학증착(EVD)법으로 다공성 알루미늄 기판상에 이트리아 안정화 지르코니아 박막을 제조하였다. YSZ 박막중의  $Y_2O_3$  mol%는 기상중 이트륨 몰분율( $X_{YCl_3}$ )에 직선적으로 비례하였다. 기상중의 이트륨 몰분율이 클수록( $X_{YCl_3}=0.18$ ) 각진면으로 이루어진 치밀한 박막이 성장하였으며, 이트륨 몰분율이 작을 때( $X_{YCl_3}=0.04$ )는 porous한 형상의 박막이 증착되었고 단사정상이 증가하였다. 다공성기판 사이의 압력차가 증가할수록 penetration depth는 감소하였으며, 증착층 표면의 기공율과 박막중 단사정상의 양은 증가하였다.

#### ABSTRACT

Yttria stabilized zirconia (YSZ) thin films were prepared by the electrochemical vapor deposition (EVD) method on the porous  $Al_2O_3$  substrates.  $Y_2O_3$  mol% of thin film was linearly increased with yttrium mole fraction of vapor phase. As yttrium mole fraction ( $X_{YCl_3}=0.18$ ) increased, dense and faceted thin films were enhanced. However, as the yttrium mole fraction ( $X_{YCl_3}=0.04$ ) decreased, porous thin films with monoclinic phase prevailed. With increasing pressure difference of substrate sides, penetration depth decreased, porosity and amount of monoclinic phase in the films increased.

**Key words:** EVD, YSZ, Yttrium mole fraction, Pressure difference

#### 1. 서 론

앞서 보고한 'YSZ 박막의 성장속도와 특성에 미치는 전기화학증착조건의 영향(I)'에서는 EVD(electrochemical vapor deposition)법을 이용하여 고온전도성재료로 널리 이용되고 있는 이트리아안정화 지르코니아의 제조 시 다공성기판의 두께와 기공도, 반응온도 및 시간이 EVD 반응의 증착속도와 결정구조, 미세조직 및 전기전도도등에 미치는 영향에 대하여 조사한 바 있다<sup>1)</sup>.

전기화학증착법으로 이온전도성 박막을 성장시킬 때 증착된 각 시편의 이온전도도는 첨가된 도우펀트의 함량에 크게 영향을 받게된다. 또, 공급되는 금속염화물의 증기압비를 조절함으로써 박막의 조성을 임의로 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있으나<sup>2)</sup> 이때 morphology의 변화에 대해서는 아직까지 연구된 바가 없다.

한편, 전기화학증착법을 연구한 대부분의 연구자들은 기판양단의 압력을 동일하게 설정하여 실험을 해왔으나 Isenberg<sup>3)</sup>는 다공성기판에 대한 증착방법과 장치라는 특허문에서 다공성기판양단의 반응부를 연결하는 판의 압력을 조절함으로써 금속염화물이나 염소 또는 염화수소기체등에 의해 기판이 침식당하는 것을 방지할 수 있고 또, 균열이 발생할 때마다 심한 압력차를 경감시킴으로써 균열의 전파를 막고 오히려 균열부에서의 성장을 촉진시킬 수 있다고 제안하였다. 그러나 실제로 YSZ에 대한 전기화학증착실험에서 금속염화물공급부와 수증기공급부간의 압력차에 따른 증착속도와 증착층의 물성변화에 대해서는 상세하게 알려진 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 자체 제작한 EVD 장치를 사용하여 전도성 세라믹스인 YSZ를 제조할 때 반응기체의 입력비에 따른 증착막의 morphology와 결정구조변화에

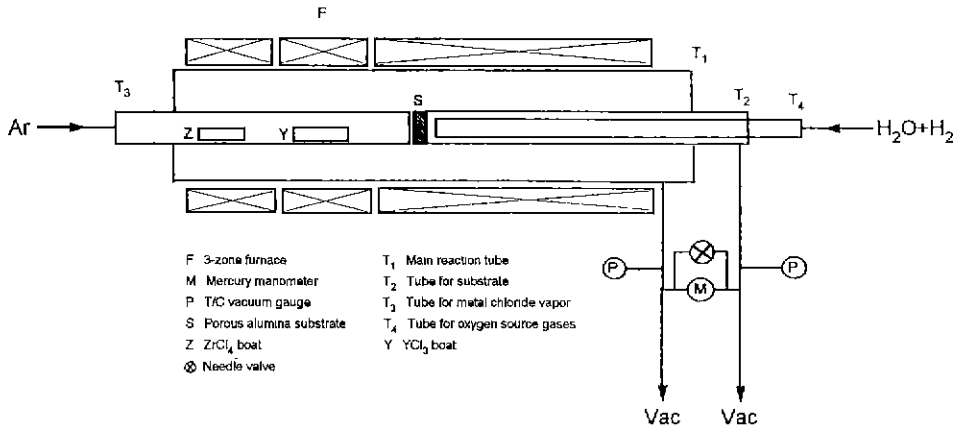


Fig. 1. Schematic diagram of EVD apparatus.

대해 조사하였으며 다공성기판 양단의 압력차가 전기화학증착반응 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험

YSZ 제조용 EVD 장치는 전보<sup>1)</sup>에서 사용하였던 것을 기본으로 하였으나 다공성기판양쪽의 압력차이를 정확하게 조절하기 위해 Fig. 1과 같이 T/C 진공계(P) 이외에 수은 압력계(M)와 needle valve를 설치하였다.

다공성 기판으로서서는 앞선 실험에서 증착특성이 가장 우수했던 37% 기공율을 가지는 알루미늄 기판을 사용하였고 증착막층의 이트리아 함량을 조절하기 위해 정해진 위치에  $ZrCl_4$ 와  $YCl_3$ 가 장입된 알루미늄 boat(Z,Y)를 각각 삽입하였다. 초기의 진공배기시 급한 밸브조작에 의해 기판접착부가 파손될 우려가 있으므로 주반응관( $T_1$ )과 기판지용관( $T_2$ ) 사이의 압력조절용 needle valve를 완전히 열어서 수은 압력계(M)의 압력차가 0 torr가 되도록 하였다.로의 각 부위가 목적온도로 유지된 후에 금속염화물 수송용 및 분위기조절용 아르곤가스와 수증기수송용 수소가스를 주입하여 EVD 반응을 개시하였다. 이때 기판 양단의 압력차는 needle valve로써 조절하였다. Table 1에는 본 연구에서 사용한 중요한 실험조건을 명시하였다.

### 2.2. 조직관찰 및 분석

본 실험에서 얻어진 YSZ 박막 증착층의 표면형상과 penetration depth는 주사전자현미경(Hitachi S-2500C)을 사용하여 관찰하였다. 또, YSZ 층의 결정구조는 전보<sup>2)</sup>와 같이 XRD(Philips X-pert)로써 확인하였으며 Raman 분

Table 1. Experimental Conditions of Electrochemical Vapor Deposition of YSZ.

Variables	Conditions
EVD Temp.	1000~1200°C
Evap. Temp. of $YCl_3$	632, 684, 700, 714°C
Evap. Temp. of $ZrCl_4$	196°C
Flow rate of chloride vapor carrier gas (Ar)	30 sccm
Flow rate of water vapor carrier gas ( $H_2$ )	7 sccm
Temp. of water bubbler	17°C
Pressure difference ( $\Delta P = P_{H_2O, side} - P_{MCl_4, side}$ )	5~40 torr
Pressure of metal chloride ( $P_{MCl_4, side}$ )	10 torr

광분석기(Innova 90-5)를 보조적으로 사용하였다. 증착층내의  $Y_2O_3$  함량은 XRD를 사용하여 격자상수를 알아낸 후 Ingel과 Lewis식<sup>3)</sup>에 대입하여 계산하였다. 한편 증착조건에 따른 YSZ의 XRD결과들로부터 단사정상의 분율을 계산하기 위해 Garvie와 Nicholson법<sup>4)</sup>을 이용하였다. 또, 전기전도도는 Van der PAUW<sup>5)</sup> 방법을 이용하여 600~1000°C 사이에서 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 증착층의 $Y_2O_3$ 함량에 미치는 원료가스 입력비의 영향

본 실험에서는 기상중 전체금속염화물에 대한  $YCl_3$ 의

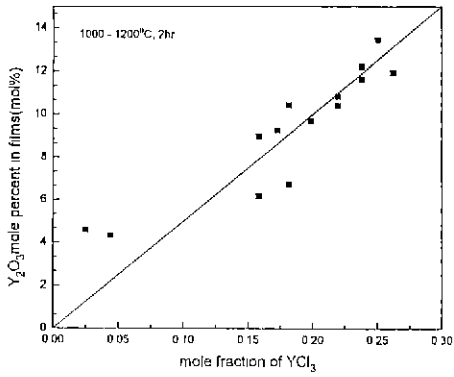


Fig. 2. Change of  $Y_2O_3$  mole percent in the films with mole fraction of  $YCl_3$  in metal chloride mixture.

비를 변화시키고, 이때  $YCl_3$  몰분율( $X_{YCl_3}$ )이 박막의 조성에 미치는 영향을 알아보았다.

Fig. 2는 기상중  $YCl_3$  몰분율에 대한 EVD 박막의 조성을 나타낸다. 이때 EVD 증착온도는 1000~1200°C였다. 그림내의 직선은 기상중 Zr:Y의 비율이 증착층내에 그대로 존재한다고 가정했을 때 이론적으로 계산된 값으로서 박막중의  $Y_2O_3$  mol%는 기상중 이트륨 몰분율에 직선적으로 비례하는 경향을 나타내며, 이론치와 근사한 값을 가지고 있다. 이와 같은 경향은 전기화학증착반응기내에 공급되는 금속염화물가스의 비가 금속산화물 mol%에 거의 직선적으로 비례한다고 한 Carolan과 Michaels<sup>30</sup>의 결과와도 잘 일치하고 있다.

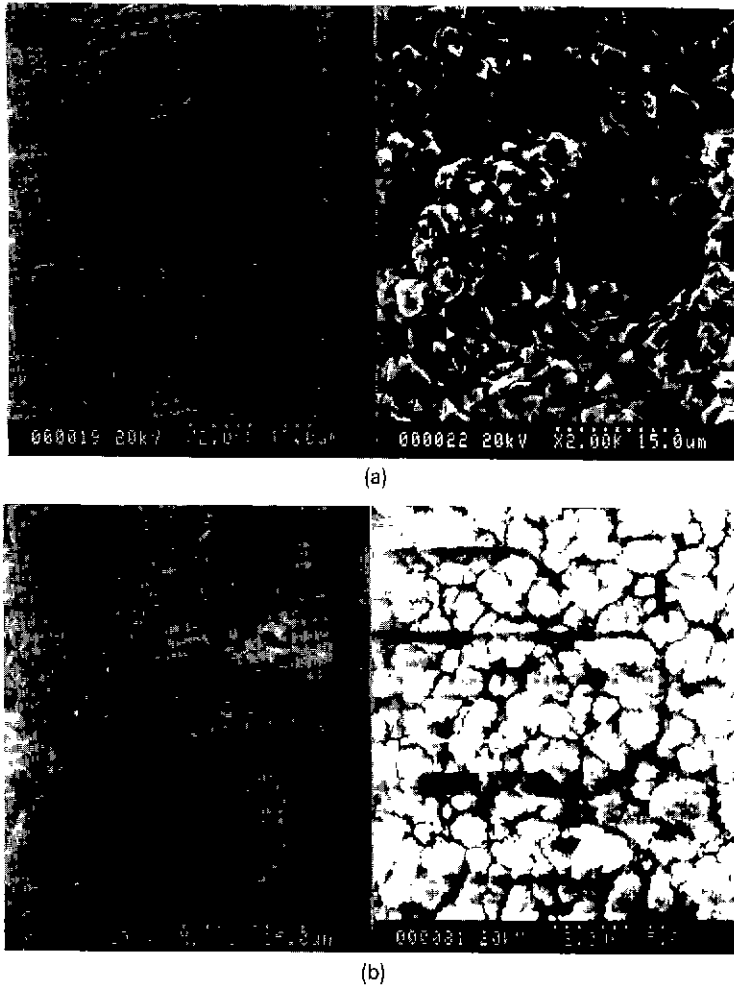


Fig. 3. SEM of transverse fracture surface (lefthand) and surface morphology (righthand) of EVD layer for different  $YCl_3$  mole fraction in metal source gas, deposited at 1150°C for 2 hr.  
(a)  $X_{YCl_3}=0.18$ , (b)  $X_{YCl_3}=0.04$

3.2. 금속염화물 입력비에 따른 증착층의 형상 및 결정구조

EVD에 의한 YSZ 박막의 제조시 박막층의 이트리아 조성은 기상중 이트륨의 농도로서 조절할 수 있다는 결과를 토대로 하여 이트륨 몰분율이 EVD 박막의 형상과 결정구조에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. Fig. 3은 기상중 이트륨몰분율이 (a) 0.18과 (b) 0.04인 경우 1150°C에서 2시간 증착한 EVD 박막의 표면과 단면형상을 각각 나타낸 것이다.

(a)의 경우는 3~4 μm 크기의 각진면으로 이루어진 치밀한 박막의 형태를 나타내고 있으며 (b)에서는 porous한 형상을 보이고 있다. 이 두 경우에 대한 XRD 분석결과, 증착층중의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 각각 10.43 mol%와 4.33 mol%로서 박막의 형상은 이트리아의 함량에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 위의 두 경우에 대해 XRD로 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 X<sub>YCl3</sub>=0.18인 경우 알루미늄 기판의 피크는 거의 나타나지 않고 YSZ의 피크만이 나타남을 알 수 있다. 반면에 X<sub>YCl3</sub>=0.04인 경우에는 YSZ 박막이 porous하여 기판인 알루미늄 피크가 많이 존재하고 있으며 특히 m(111̄)와 m(111)의 단사정지르코니아 피크가 크게 발달해 있다. 이러한 단사정 피크의 적분 강도로부터 박막중의 단사정 몰분율을 정밀하게 측정하기 위해 XRD 분석 조건중 step angle을 0.01, scan speed를 0.01로 하여 2θ=27~32.5° 사이를 정밀하게 측정하고 이를 Fig.

5에 나타내었다.

각 피크의 상대강도비를 Garvie와 Nicholson식<sup>2)</sup>으로 계산한 결과 기상중 YCl<sub>3</sub>의 몰분율이 0.18인 경우와 0.04일 때 단사정상의 분율은 각각 0.08과 0.93으로 나타났다 또, 두 시편에 대한 Raman spectroscopy 분석결과(Fig. 6)에서도 X<sub>YCl3</sub>=0.04인 경우 피수 475 cm<sup>-1</sup>와 349 cm<sup>-1</sup>에서 단사정의 특성 피크가 크게 나타나며 X<sub>YCl3</sub>=0.18인 경우는 단사정상의 피크는 크게 줄어들고 파수 275 cm<sup>-1</sup>에서 매우 약한 정방정상의 특성 피크가 나타

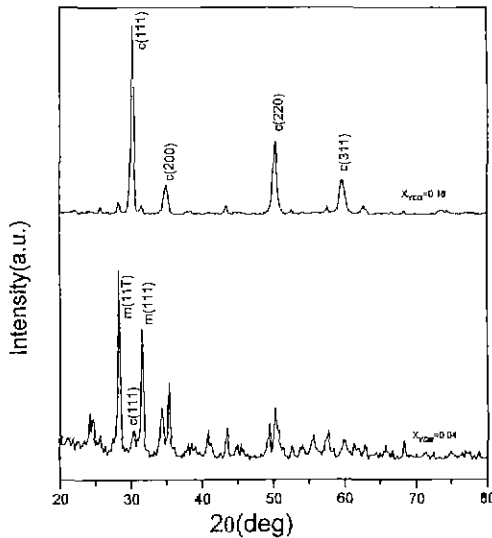


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the YSZ films for different yttrium mole fraction, deposited at 1150°C for 2 hr.

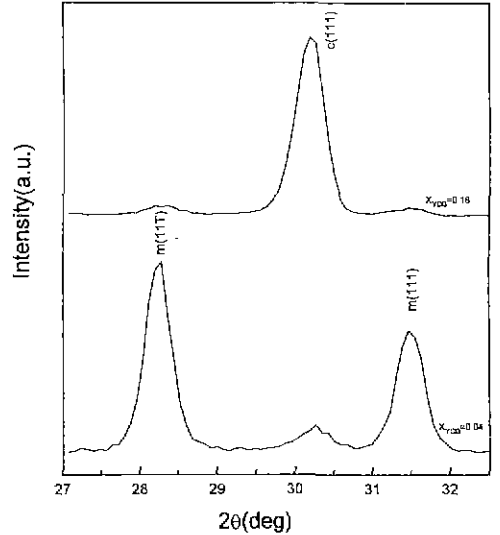


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the YSZ films for different yttrium mole fraction, deposited at 1150°C for 2 hr. (2θ=27~32.5°)

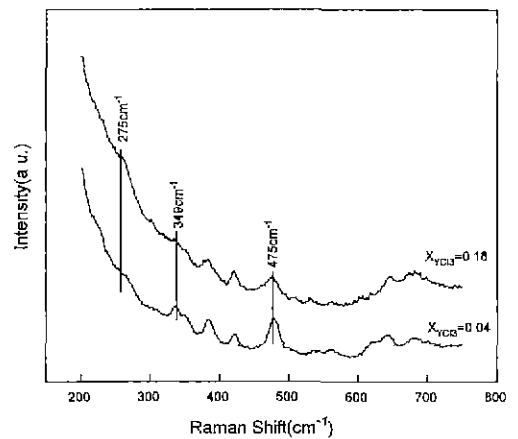


Fig. 6. Raman spectra of the YSZ films for different yttrium mole fraction, deposited at 1150°C for 2 hr.

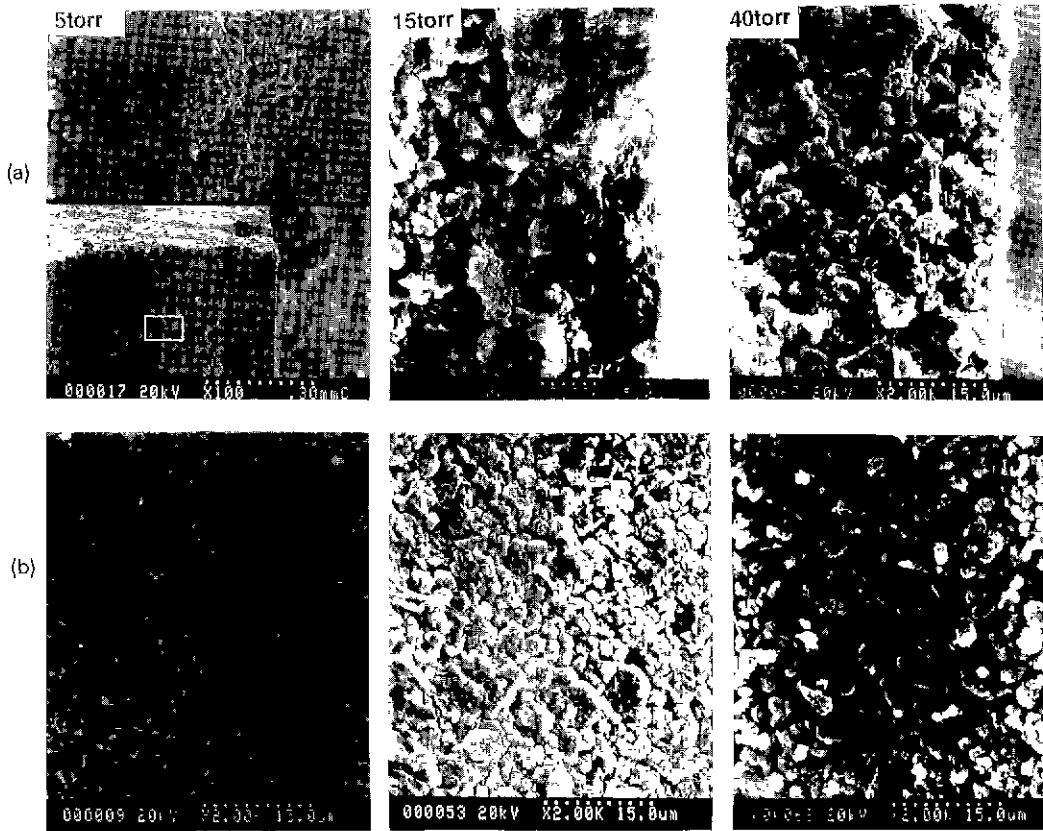


Fig. 7. SEM of transverse fracture surface (a) and surface morphology (b) of EVD layer with various pressure difference, deposited at 1150°C for 2 hr.

나고 있다.

Iwamoto 등은 plasma spray 법으로 제조한 지르코니아 박막에 대해 X-ray diffraction과 Raman spectroscopy를 병행하여 도우펀트의 조성에 따른 상변화를 조사한 결과, 이트리아 함량이 3 mol% 이하일 때는 단상 정상이 대부분이며, 이트리아의 함량이 증가할 수록 정방정 및 입방정상이 점차 증가한다고 보고한 바 있는데, 본 실험의 결과도 그와 유사하게 나타났다.

### 3.3. 다공성기판 사이의 압력차가 전기화학증착에 미치는 영향

EVD 과정에서는 기판 기공속으로 확산되어온 수증기가 금속염화물 증기와 반응하므로써 화학증착 및 전기화학증착반응이 일어나게 되는데, 본 실험에서는 수증기공급부와 염화물공급부의 압력치를 5~40 torr까지 변화시켰으며 이에 증착층의 형상과 결정구조변화를 조사하였다.

Fig. 7은 1150 C, 2시간의 조건으로 다공성 기판 양단의 압력차( $\Delta P = P_{H_2O, \text{inlet}} - P_{Cl_2, \text{inlet}}$ )에 따른 EVD 증착층의 표면과 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 먼저 표면형상을 나타낸 (b)를 보면  $\Delta P = 5$  torr일 경우, 직전면으로 이루어진 치밀한 층이 형성되어 있으며, 15 torr에서는 이러한 층 사이에 pore가 생기남을 볼 수 있다. 또, 40 torr일 때는 표면에 pore의 수가 크게 증가함을 알 수 있다.

이와 같이 압력차가 매우 클 때 표면의 기공이 많아지는 것은 기판을 통한 수증기 가스의 확산분출속도가 매우 빨라지기 때문에 염화물 증기와 수증기가 기판계면에서 미처 반응하지 못하고 배기구 쪽으로 빠져나가기 때문인 것으로 생각된다.

한편  $\Delta P$ 에 따른 증착층의 단면변화를 나타낸 (a)를 보면  $\Delta P = 5$  torr일 때는 약 270  $\mu\text{m}$  정도의 깊이까지 YSZ가 penetration 되어 있는 것을 알 수 있다. 즉 하단의 사진은 기판의 단면을  $\times 100$ 의 배율로 나타낸 것인데 사진중 흰색 직사각형부분을 10배로 확대한 상단의 사

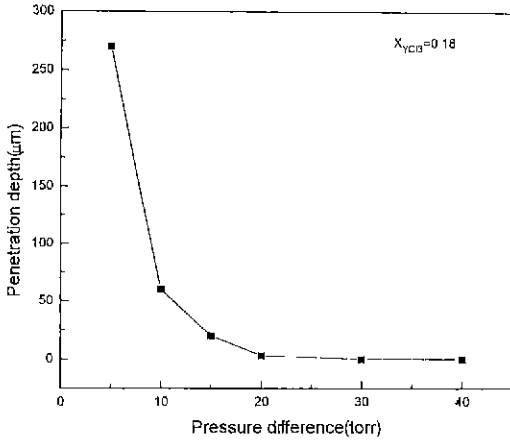


Fig. 8. Change of penetration depth with pressure difference, deposited at 1150°C for 2 hr.

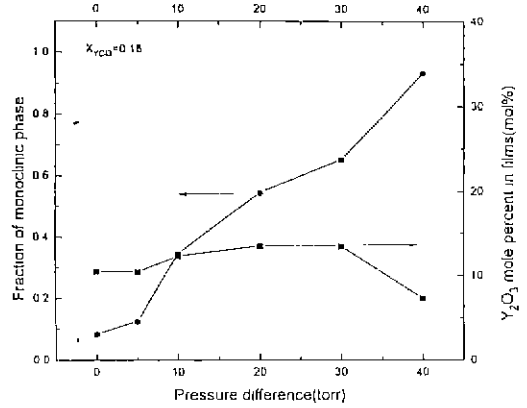


Fig. 10. Changes of fraction of monoclinic phase and  $Y_2O_3$  mol% in films with pressure difference, deposited at 1150°C for 2 hr.

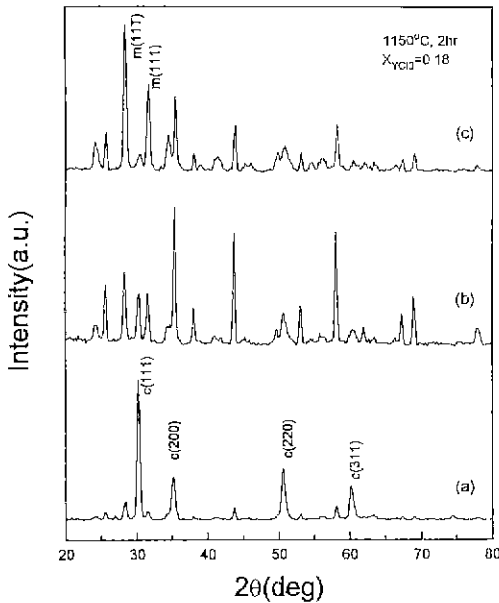


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of electrochemical vapor deposited YSZ layers at various pressure difference.

(a)  $\Delta P=10$  torr, (b)  $\Delta P=30$  torr, (c)  $\Delta P=40$  torr

진은 이 부분이 경계부임을 명확히 해주고 있다. 이와 같은 경계층의 위치는 압력차가 증가할 수록 염화물공급부쪽 계면으로 이동하고 있음을 보여준다.

Fig. 8은 1150°C, 2시간의 조건으로  $\Delta P$ 를 5~40 torr로 변화시켰을 때의 YSZ 증착층이 시작되는 경계층의 위치 즉, penetration depth의 변화를 나타낸 것이다.

Penetration depth는 압력차가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있는데 압력차가 5 torr일 때 270  $\mu m$  정도의 값을 가지나 20 torr 이상에서는 거의 0  $\mu m$ 로 감소하고 있다. 이와같은 변화는 압력차이가 클수록 수증기가스의 분출속도가 증가하기 때문인 것으로 추측된다. 따라서 가스 기밀질의 고체전해질 박막을 얻기 위해서는 위와 같은 증착조건에서 최소한 15 torr 이하의 압력차일 경우에 가능할 것으로 생각된다.

또한 Fig. 9에 압력차에 따라 증착된 EVD 생성물의 결정구조변화를 조사한 결과를 나타내었다.

압력차가 클 수록 알루미늄이나 피크의 강도가 크게 나타나고 있으며 특이한 것은 단사정상의 상대적 강도가 증가하고 있다는 점이다. 이 경우에 대해서도 Fig. 5와 같은 조건으로 XRD 분석을 행한 결과 아래의 Fig. 10과 같이 압력차가 증가함에 따라 단사정상의 비율은 거의 직선적으로 비례하여 40 torr인 경우에는 0.95 정도로 나타나고 있다.

Fig. 10에는 Ingel과 Lewis<sup>6)</sup> 식으로 계산된 각 증착 YSZ 층의  $Y_2O_3$  mol%를 함께 나타내었다. 이와 같은 결과들을 살펴볼 때 단사정상의 양은 단순히  $Y_2O_3$  mol%에 비례하는 것이 아니라는 것을 알 수 있다. Winubst와 Bunggraaf<sup>10)</sup>는 Y-TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystal)를 hot water 속에서 시효하므로써 나타나는 상 변화에 대하여 연구한 바 있는데  $H_2O$ 는 Y-TZP 입계에서 Y와 반응하여  $\alpha-Y(OH)_3$  상을 형성하게 되며 이러한 반응 후 Y-TZP 입계에 가까운 곳에서는 Y의 감소가 일어난다고 하였다. 따라서 정방정상은 Y의 함량이 Lange의 임계치<sup>11)</sup> 이하의 값을 갖게 되어 단사정상으로 변태하게 된다. 즉 압력차가 커질수록 기판을 통해 확산 분출되는  $H_2O$ 의

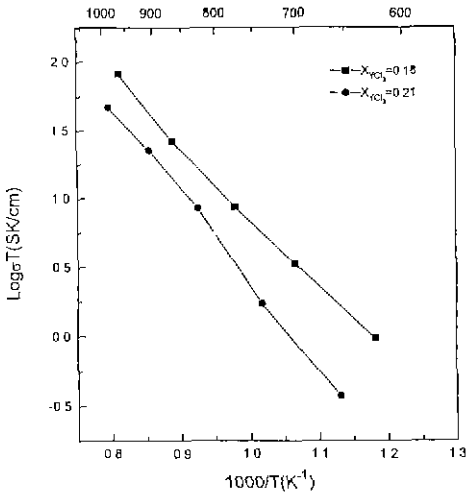


Fig. 11. Temperature dependence of electrical conductivities of the YSZ films deposited at 1150°C for 2 hr. ( $\Delta P=10$  torr)

양이 많아지고 증착중인 YSZ 층의 입체에서 Y와 수증기가 고온에서 반응하여  $\alpha$ -Y(OH)<sub>3</sub> 상과 같은 수화물을 만들게 되므로 성장중인 YSZ 박막은 단사정상으로 쉽게 변태 하는 것으로 생각된다.

### 3.4. 증착층의 전기전도도

Fig. 11은 1150°C, 2시간의 조건에서 기판 양단의 압력차  $\Delta P$ 가 10 torr일 때  $X_{YCl_3}$ 의 변화에 따른 전기전도도의 온도 의존성을  $\log(\sigma \cdot T)$ 와  $1/T$ 의 관계로 나타낸 것이다.

600~1000°C의 측정온도범위에서 직선적인 관계를 어느정도 만족하고 있으며  $X_{YCl_3}=0.18$ 인 경우가  $X_{YCl_3}=0.21$ 인 경우보다 전 온도구간에 걸쳐 더 높은 전기전도도를 나타내고 있다. 각각의 단사정상량은 0.08과 0.15 정도로서  $X_{YCl_3}=0.21$ 의 경우가 시편내에 포함된 단사정상량이 더 많으므로 낮은 전기전도도를 나타낸다고 생각된다.  $X_{YCl_3}=0.04$ 와  $\Delta P=40$  torr인 시편에 대해서도 전기전도도측정을 행하였으나, 두 시편의 경우 표면저항이 수 메가 ohm으로 나타나 van der PAUW 방법으로는 측정이 불가능하였다.

## 4. 결 론

본 실험에서는 EVD 법에 의해 YSZ 박막을 제조하였다. 이때 원료가스의 입력분율과 반응기내의 압력차가 전기화학증착에 미치는 영향에 관하여 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EVD에 의해 생성된 YSZ 박막중의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol%는 기상중 이트륨 물분율에 직선적으로 비례하는 경향을 나타내었다.

2. 금속염화물 입력비에 따라 박막의 morphology와 상분율은 크게 변화하였다. 기상의 이트륨물분율이 높을수록 각진면으로 이루어진 치밀한 박막이 성장하였으며 이트륨물분율이 낮을 때는 porous한 형상의 박막이 증착되었고 단사정상이 증가하였다.

3. EVD 기판 양측의 압력차가 증가할 수록 penetration depth는 감소하였으며 증착층 표면에 기공의 수가 증가하였다. 또 압력차가 커질수록 증착된 박막의 단사정상의 양이 증가하였다.

## REFERENCES

1. 박동원, 전치훈, 강대갑, 최병진, 김대룡, "YSZ 박막의 성장속도와 특성에 미치는 전기화학증착 조건의 영향 (I)," 한국요업학회지, **33**(1), 25-34 (1996).
2. M.F. Carolan and J.N. Michaels, "Growth Rates and Mechanism of Electrochemical Vapor Deposited Yttria-Stabilized Zirconia Films," *Solid State Ionics*, **37**, 189-195 (1990).
3. M.F. Carolan and J.N. Michaels, "Morphology of Electrochemical Vapor Deposited Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films," *Solid State Ionics*, **37**, 197-202 (1990).
4. A.O. Isenberg et al, "Appratus and Method for Depositing Coating onto Porous Substrate," *U.S. Patent*, **4**, 609, 562. Sep, 2, 1986.
5. 정지원, 박동원, 전치훈, 최병진, 김대룡, "전기화학증착에 의한 이트리아 안정화 지르코니아 박막의 제조," 한국요업학회지, **31**(5), 477-484 (1994).
6. R.P. Ingel and D. Lewis, "Lattice Parameters and Density for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(4), 325-332 (1986).
7. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 303-305 (1972).
8. L.J. van der PAUW, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape," *Philips Res. Repts*, **13**, 1-9 (1958).
9. N. Iwamoto and N. Umesaki, "Characterization of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings by X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy," *Thin Solid Films*, **127**, 129-137 (1985).
10. A.J.A. Winbust and A.J. Burggraaf, "The Aging Behavior of Ultrafine-Grained Y-TZP in Hot Water," *Advances in Ceramics*, **24**, 39-47 (1988).
11. F.F. Lange, G.L. Dunlop and B.I. Davis, "Degradation During Aging of Transformation Toughened ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials at 250°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 237-240 (1986).