

YSZ (yttria-stabilized zirconia) 박막을 이용한 센서 셀의 산소 감응

박준용 · 배정은 · 황순원 · 김기동* · 조영아* · 전진석* · 최동수* · 염근영

성균관대학교 재료공학과, *한국가스공사 연구개발센터
(1999년 6월 26일 접수)

Oxygen detection of sensor cells based on YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) thin films

J. Y. Park, J. W. Bae, S. W. Hwang, K. D. Kim,* Y. A. Cho,*
J. S. Jeon,* D. Choi,* and G. Y. Yeom

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, 440-746, Korea

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

(Received June 26, 1999)

요 약 - 본 실험에서는 산소 이온 전도체로서 8mol%-YSZ 고체전해질을 RF-magnetron bias sputtering 법을 이용하여 증착하였으며 YSZ 박막을 이용한 산소감응 센서 셀 구조는 SiO₂기판상/Ni-NiO/Pt/YSZ/Pt 다층 박막 구조로 제조하였다. 센서 셀의 정상상태에서의 기전력(electromotive force; EMF)은 산소분압(PO₂ : 1.013×10³ Pa ~ 1.013×10⁵ Pa)과 측정온도(300~700°C)를 변화시켜가며 측정하였다. 제작된 셀의 산소 감응 실험결과 500°C에서 가장 우수한 감응특성을 나타내었으나 300°C 이하에서는 산소 이온 이동의 어려움으로, 700°C 이상에서는 박막중간의 상호 확산으로 감응특성이 저조하였다. 특히 본 실험에서 제조된 YSZ 산소센서는 500°C 및 산소분압 1.565×10⁴ Pa 이상의 비교적 높은 산소 분압에서 Nernst equation에 근접한 산소 감응 특성을 나타내었다.

Abstract - 8 mol%-yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin films as oxygen ion conductor were deposited by rf-magnetron sputtering, and the oxygen gas sensors with the structure of SiO₂ substrate/Ni-NiO mixed reference layer/Pt/YSZ/Pt were fabricated and their oxygen sensing properties were investigated. The steady-state electromotive force (EMF) values were measured as a function of oxygen partial pressure (PO₂; from 1.013×10³ Pa to 1.013×10⁵ Pa) and operating temperature (300°C to 700°C). The fabricated YSZ oxygen sensor showed the best oxygen sensing properties at 500°C. However, oxygen sensing properties were very low at the temperature lower than 300°C due to the lack of oxygen ion mobility and at the temperature higher than 700°C due to intermixing of materials between the layers. Especially, the YSZ sensor operating at 500°C and oxygen partial pressure above 1.565×10⁴ Pa showed the oxygen sensing properties close to the values predicted by ideal Nernst equation.

1. 서 론

산소 이온 전도체(oxygen ion conductor)로 잘 알려진 이트륨 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia)는 다양한 전기 화학 소자(electrochemical device)에 사용되고 있는 여러 가지의 고체전해질들 중의 하나로서 fuel cell, oxygen pump, chemical sensor등 다양하게 응용이 되고 있다 [1,2].

YSZ는 지르코니아에 Y₂O₃ 소재를 첨가한 것으로 원자가가 다른 금속화합물 예를 들어 Y₂O₃, CaO, 그리고 MgO 등을 같이 고용시키면 정방정계 fluorite의 안정화된 구조를 이룬다. 또한 양이온의 원자가 차이에 의해 생기는 산소격자 공극(vacancy)에 의해 이온의 전도성을 가진다 [3,4], 산소 공극은 원자가가 다른 첨가제(dopant)의 첨가후에 요구되는 전하 중성효과(electroneutrality)에 의해 생기며, 이온의 전도는 실제적으로 많

은 수의 산소 공극의 이동으로 볼 수 있다.

현재 상용화되어 있는 YSZ 센서는 전통적인 bulk 형태의 세라믹으로 제작된 것으로 충분한 이온 전도성을 얻기 위해서는 600°C 이상의 상합성을 시켜야 하나 YSZ를 박막으로 제조시, 낮은 작동 온도를 가질 수 있을 뿐만 아니라, 소자의 소형화, 낮은 저항 손실, 그리고 낮은 ohmic loss 등 여러 가지 장점을 가질 수 있다. 반면 센서의 박막화에 따른 문제점은 진공장비를 이용하여 다층의 박막 구조를 가지는 소자를 제조하면서 생기는 공정의 어려움과 재현성 및 센서의 수명이 bulk에 비해 상대적으로 짧다는 점이다. 센서의 사용 온도가 높을수록 소자를 이루고 있는 물질들간의 확산의 증가로 다층구조를 이루는 박막의 중간 계면확산(intermixing)을 일으켜 센서의 수명을 단축시킬 수 있다.

YSZ 박막은 sol-gel, evaporation, chemical vapor deposition, RF-sputtering 등에 의한 방법으로 제조되어 왔다 [5-11]. 이들 가운데 RF-magnetron sputtering은 기판상에 target과 유사한 조성의 박막을 증착시킬 수 있을 뿐만 아니라 박막 증착시 산소 원자 분율(atomic percent)을 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이 방법을 이용하여 YSZ 박막을 제조하였고, 그 물질을 기판으로 한 가스센서를 제작하여 전해질 제조 변수에 따른 영향과 그에 따르는 산소농도 및 작동온도 의존성을 살펴보았다.

2. 실험방법

Ytria-stabilized zirconia(YSZ) 박막을 비롯한 다층박막의 증착은 그림 1에 나타낸 바와 같이 4개의 target

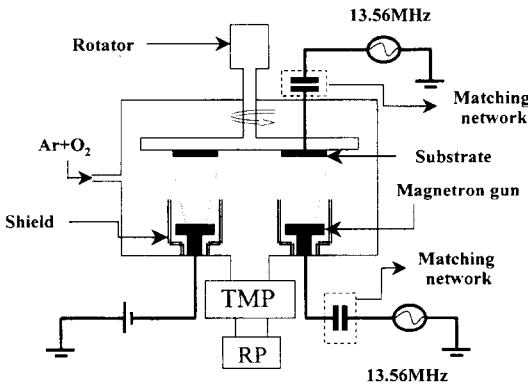


그림 1. Four target RF/DC sputter 장비 개략도.

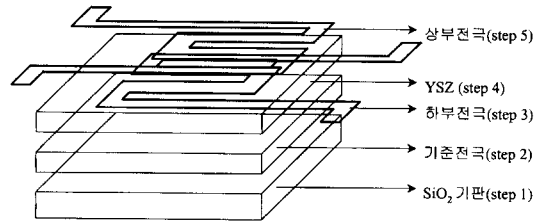


그림 2. 제작된 산소 가스 센서 셀의 모식도

을 지닌 RF/DC magnetron sputter system을 이용하여 증착하였다. Ni-NiO 혼합 기준전극은 RF/DC magnetron sputter를 사용한 Ni와 NiO의 co-sputtering으로 SiO₂ 기판상에 제작하였고 그 위에 하부전극인 Pt를 DC-magnetron sputtering법으로 증착하였다. 하부전극 위에 YSZ를 RF-magnetron sputtering법으로 증착시킨 후 그 위에 상부전극인 Pt를 다시 증착함으로써 SiO₂-기판/Ni-NiO/Pt/YSZ/Pt 구조를 갖는 산소 센서를 제조하여 그림 2에 나타내었다. 상하부에 증착한 Pt 전극의 경우 shadow mask를 사용하여 pattern된 구조로 증착하였다. YSZ는 순도 99.995%의 8 mol% Y₂O₃를 가진 ZrO₂ target을 사용하여 증착하였다.

기판 홀더는 상온으로 유지시키고 Ni-NiO mixed layer 증착 및 막의 균일도 향상을 위하여 회전시켰으며, 물성 및 접착력 등의 향상을 위하여 YSZ 박막 제조시에는 기판에 -45 V의 self-bias voltage를 유기 시켰다. 스퍼터링을 위한 플라즈마 형성기체 유입 전에 기본 압력은 5×10⁻⁵ Torr 이하로 유지하였으며 Ni-NiO 및 Pt 증착에는 Ar만을 sputter gas로 사용하였으나 YSZ 증착에는 Ar과 O₂를 혼합하여 사용하였다. RF Power는 100~300 Watt로 변화시켰으며 YSZ 증착시 Ar 가스 내에 산소가스는 10~30%이었다. 총 유량(total flow rate)은 20 sccm로 유지시켰으며 공정압력은 30 mTorr 이었다. SiO₂ 기판은 5000 Å의 SiO₂가 성장되어 입혀진 silicon wafer를 사용하였고, Ni-NiO 기준전극 2000~3000 Å, YSZ는 약 1 μm를 증착하였으며 상부 및 하부전극인 Pt는 2000 Å을 증착하였다.

제작된 SiO₂/Ni-NiO/Pt/YSZ/Pt 구조의 가스 센서를 수평의 전기로에 놓아 electrometer(HP-34401A)와 potentiostat (EG&G)를 이용하여 기체(O₂/N₂) 혼합비에 따른 감응테스트를 수행하였다. 기전력 측정 온도는 300~700°C로 변화시켰으며 혼합 가스의 총 유량은 100 sccm으로 유지시켰다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. YSZ 증착시 기판 바이어스의 효과에 따른 접착력의 변화

본 실험에서는 물리적인 증착 방법 중의 하나인 RF magnetron sputtering법으로 YSZ를 증착함에 있어서 박막의 밀도와 증착율, 그리고 기판 및 전극과의 접착력을 향상시키기 위해 증착되는 동안 기판 홀더에 RF-self bias를 가하였다. J. E. Greene and R. E. Klinger [12] 등의 연구 결과에 의하면 증착 과정 동안 기판에 가해주는 bias에 의해 기판에서 플라스마 쪽으로의 secondary-electron injection이 증가하여 전체적인 ionization이 늘어나 target의 sputter yield가 증가함으로써 박막의 증착율이 커진다고 보고되고 있다. 또한 이들은 bias가 -40 V 근처까지는 bias의 증가에 따라 증착율이 증가하나 -60 V 이상에서부터는 기판에서의 resputtering으로 인해서 증착율이 포화상태에 도달됨을 관찰하였다.

따라서 본 연구에서는 적절한 증착율의 증가와 박막의 특성 향상을 목적으로 제작되는 기판에 -45 V의 bias를 가하였다. 그림 3에는 self-bias의 유무에 따른 YSZ의 증착율을 나타내고 있다. Self-bias를 가한 경우 증착율은 가하지 않은 경우에 비해 1.6배 증가하였음을 알 수 있다. 또한 박막의 접착력 정도를 비교하기 위해 scratch tester를 사용하여 접착성을 측정한 결과 bias를 가하지 않은 경우는 load가 12 N에서, 그리고 bias를 가한 경우는 29 N에서 각각 YSZ 박막이 일어남을 관

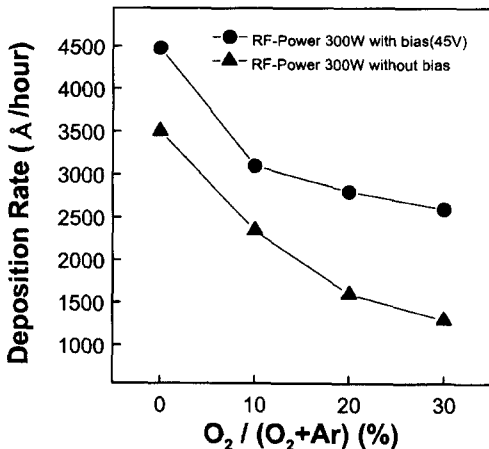


그림 3. 산소 첨가에 따른 YSZ 박막의 증착율.

찰할 수 있었다. 즉, sputtering시 bias 상태에서 증착된 YSZ 박막의 밀착성이 훨씬 우수함을 알 수 있다.

3.2. YSZ 증착시 가스내 산소의 효과

일반적으로 산화물을 물리적인 방법으로 증착 시킨 경우 증착된 박막의 성분중 산소의 변화량이 가장 크게 변할 뿐만 아니라 변화된 산소의 양은 박막의 특성에 영향을 미치는 요소 중의 하나로 작용한다. 따라서 본 실험에서는 물리적 증착 방법에서 박막 내 산소성분을 조절할 수 있는 가장 보편적 방법으로 sputter가스 내 산소 비율 변화 실험을 수행하였는데, sputter가스 내 산소의 첨가량을 0%에서 30%까지 변화시켜가며 YSZ 박막을 증착하였다. 그림 3은 반응가스 내 산소 첨가량 변화에 따른 YSZ의 증착율을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 산소량이 증가함에 따라 증착율이 급속히 떨어지다가 20%산소 첨가량부터 감소 경향이 완만해 졌다. 이는 다른 대부분의 산화물을 스퍼터링법으로 증착할 때 산소 첨가가 증착율 감소에 기여하는 결과와 같은 것으로 사료된다. ZrO₂ target을 reactive sputtering으로 제조한 K₂O [17]의 연구결과에 의하면 산소 첨가로 인해 target 표면은 완전한 화학적 양론비를 갖게되고, 이로 인해 증착율이 감소한다고 보고하였다. 또한 반응가스 내에 산소를 첨가함으로써 증착되는 YSZ 박막의 표면 거칠기는 첨가전 보다 매우 감소함을 그림 4의 SEM 그림으로부터 관찰할 수 있었다. 그리고 20% 이상에서 산소 첨가량 증가에 따른 추가적인 표면 거칠기의 향상은 거의 없었으나 표면에 입자들이 묻쳐있는 듯한 볼록한 부분이 산소량 증가에 따라 증가함을 관찰할 수 있었다. 이러한 반응가스의 혼입에 의한 박막의 물성 변화에 대한 정확한 반응 메커니즘의 해석은 어려우나 YSZ 박막 표면의 볼록한 부분은 산소 첨가에 따라 박막내 yttrium의 양이 증가하고 yttrium은 원자의 이동을 억제하는 역할을 함으로서 생기는 것으로 보고되었다 [13].

그림 5는 bias를 가한 상태에서 산소 첨가량 변화, 그리고 그림 6은 반응가스 내 산소 첨가 10%에서 증착된 YSZ 박막의 두께에 따른 결정성을 각각 보여준다. 모든 경우에서 증착된 YSZ 박막은 완전히 안정화된 지르코니아(fully stabilized- zirconia;FSZ)가 갖는 상인 정방정계 상만을 가진다. 또한 산소 첨가량이 증가하고 두께가 증가해도 결정성의 변화는 크지 않으며, cubic(111)의 우선 성장 방향은 변화가 없었다. 8 mol%의 이트리아가 첨가된 지르코니아 target을 사용한

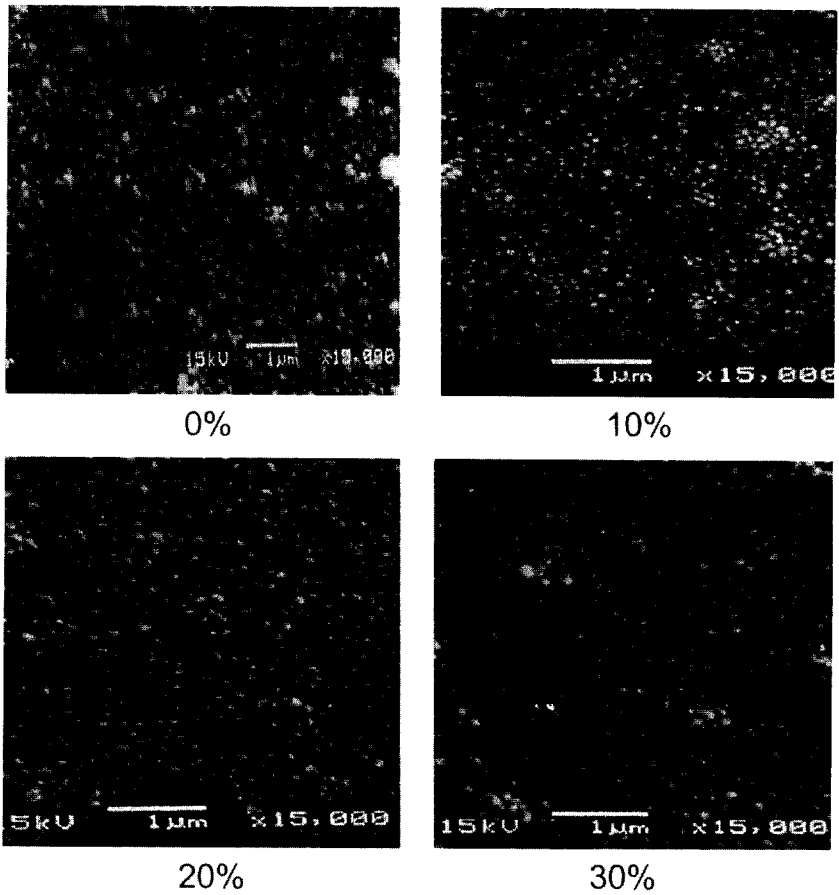


그림 4. 산소 첨가에 따른 YSZ 박막표면의 주사전자현미경 사진.

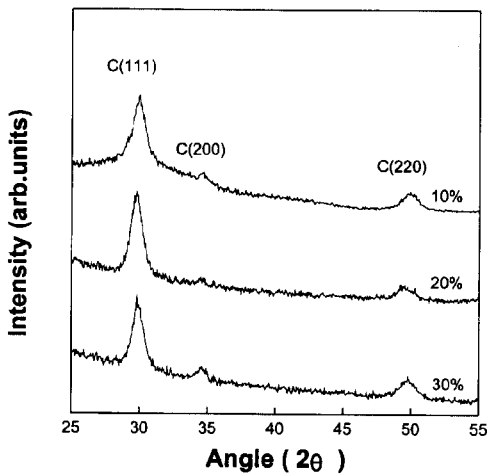


그림 5. 산소 첨가에 따른 YSZ 박막의 XRD pattern.

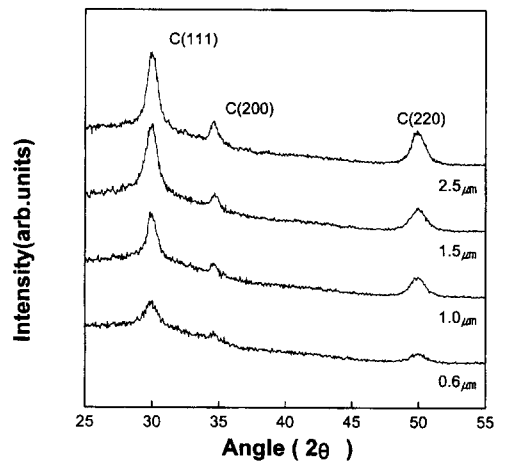


그림 6. YSZ 박막의 두께에 따른 XRD pattern.

산소 분압 변화실험의 모든 조건에서 정방정계 구조만을 보인 결과는 W. T. Pawlewicz [14] 등이 보고한 결과와 같다. 이들의 연구 결과에 의하면 이트리아가 7~47 mol% 첨가된 지르코니아는 반응가스 내의 산소분압이 변해도 cubic phase 만을 가지며 cubic(111)의 우선 성장 방향은 변하지 않는다고 보고하였다.

3.3. 센서 셀 구조의 산소감응 특성

산소 이온 도전체로서 YSZ를 박막화함에 따라 적은 power consumption과 낮은 온도에서 작동이 가능하다는 장점이 있는 반면 복잡한 공정 변수 및 고온에서 사용시 막의 열적 확산 등으로 인한 막의 센서로서의 작동능력은 상실하고 수명이 짧다는 단점들 또한 있다. 특히 센서가 다층 구조를 가짐에 따라 증착된 일부 박막이 고온에서 안정하지 못한 경우 센서구조의 파괴가 일어날 수 있다. 대체적으로 YSZ를 사용한 산소센서는 열적으로 파괴되거나 전극의 박리가 자주 일어나는 것으로 알려져 있다 [15].

본 연구에서 제조된 센서의 구조가 Si-substrate/SiO₂/Ni-NiO mixed layer/Pt/YSZ/Pt으로 다층 구조의 셀이고 이러한 구조에서는 고온 신뢰성을 위하여 각 박막층의 안정성이 우선적으로 요구된다. 우선 YSZ 박막층은 앞서의 산소첨가 및 기판에 negative bias를 가한 효과로 인하여 어느 정도 고온에서 안정된 박막을 형성하였으나 silicon dioxide 층위의 기준 적극인 Ni-NiO mixed reference layer를 증착시 열역학적으로 안정화된 상태가 아니므로 안정화에 대한 실험이 우선적으로 필요하다. Ni-NiO박막은 co-sputtering 법으로 Ni와 NiO 두개의 target을 사용하여 같은 증착율을 갖도록 power를 조절한 후 기판을 회전시켰으며 Ni-NiO mixed layer를 증착하였는데 as-deposited 상태의 O/Ni ratio는 0.43으로 metal이 2배정도 많은 metal rich 박막이 증착되었다. 기준 전극에 포함된 O/Ni의 ratio는 EDX (Energy Dispersive X-ray)를 통하여 기준 전극의 전체 면적을 측정된 뒤 이의 평균값으로 하여 5%이내의 오차 범위로 조성비를 구하였다. 증착된 Ni-NiO층의 열에 대한 안정성을 위해 furnace 안에서 산소 유량 10 sccm의 분위기에서 300~700°C까지 100°C의 간격으로 30분간 열처리를 하였고, 열처리 온도에 따른 O/Ni ratio를 그림 7에 나타내었다. 400°C의 열처리까지는 O/Ni ratio의 큰 변화가 없다가 500°C에서부터 다소 크게 증가한 후 700°C에선 증가율이 완만해졌다. 600°C에서

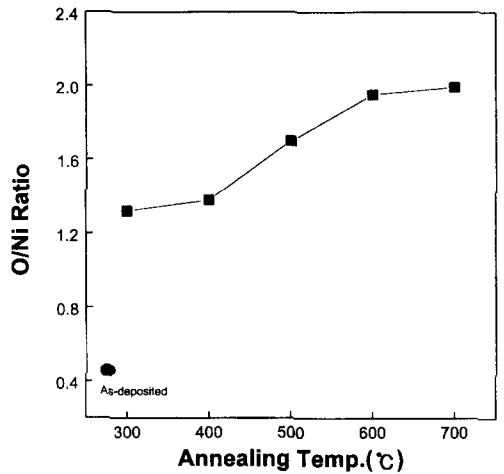


그림 7. 산소 분위기에서 열처리 온도에 따른 O와 Ni의 성분비율 변화.

O/Ni ratio는 as-deposited film의 조성비와는 정반대로 산소가 2배정도 많은 성분비를 갖는다. 다음 결과에서 보이겠지만, 구성된 센서 셀이 산소의 농도에 대해서 가장 안정되게 감응하는 온도는 500°C이다. 따라서 본 실험에 있어서 기준층의 열처리 온도는 600°C가 가장 적당한 것으로 관찰되었다. 또한 구성된 셀은 감응실험을 위해 600°C 이하의 고온에서 수 시간 동안 전기로 안에 있게 되고 실험과정에서 기전력 측정의 기준이 되는 기준층에서 산소 농도의 변화가 일정하게 유지되어야 한다. 이는 기전력을 측정하는 동안에 일어나는 산소 농도

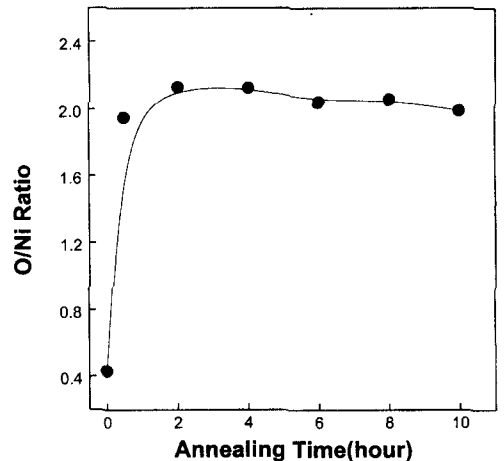


그림 8. 산소 분위기에서 열처리 시간에 따른 O와 Ni의 성분비율 변화.

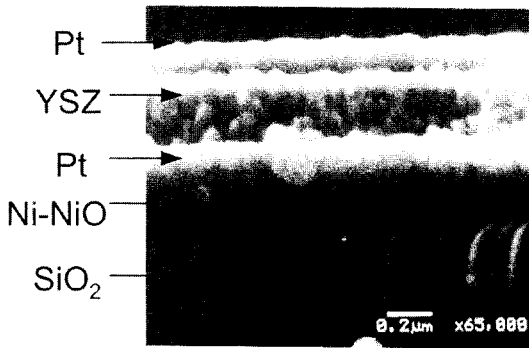


그림 9. 제조된 YSZ 산소 가스 센서의 단면구조.

의 변화를 최소화하여 신뢰성 있는 가스감응 특성을 얻을 수 있기 때문이다. 기준층을 600°C 전기로 안에서 30분부터 10시간까지 산소분위기 하에서 열처리 한 후 박막의 산소 조성비를 측정된 결과를 그림 8에 나타내었다. As-deposited 기준층의 O/Ni = 0.43의 성분비는 30분간의 열처리를 통해 O/Ni = 1.95로 변했으며, 이후 열처리 시간 증가에 따른 추가적인 성분비 변화는 매우 적었다. 이로써 Ni-NiO 기준층을 안정시키기 위한 열처리는 600°C, 30분으로도 충분함을 알 수 있었다.

위의 공정으로부터 산소 센서의 감응 실험 온도에서 감응 특성에 영향을 줄 수 있는 산소 조성비의 변화를 최소화한 공정 조건에서 silicon-substrate/SiO₂/Ni-NiO mixed layer/Pt/YSZ/Pt 산소 가스 센서 셀을 구성하였으며 이 셀의 단면 미세 구조를 그림 9에 나타내었다. Pt 전극의 두께는 1700~2000 Å이며, Ni-NiO reference의 두께는 2000 Å이다. 감응 특성 실험을 위해 센서를 전기로 안에 장착한 후 전기로의 온도를 300°C에서부터 600°C까지 100°C 간격으로 변화시켜가며 산소농도의 변화에 따른 기전력 특성을 조사하였다. 300°C에서는 센서의 감응 특성을 나타내지 못하였다. YSZ 박막 내에서 산소 이온의 이동은 박막내 존재하는 산소 공극을 통해 이루어진다. 따라서 충분한 이동성을 갖기 위해서는 YSZ의 lattice energy를 극복할 수 있도록 적정하게 높은 온도를 유지해야 한다. 유지된 온도는 Nernst's equation 관계로부터 EMF와 선형적인 비례관계가 있으며 산소 이온의 전도도 및 확산도를 결정짓는 가장 중요한 변수이다.

그림 10과 그림 11은 각각 400°C 그리고 500°C에서 구성된 셀의 산소농도 변화에 대한 감응 특성을 이론치와 비교하여 나타낸 그림이다. 점선은 Nernst's equation

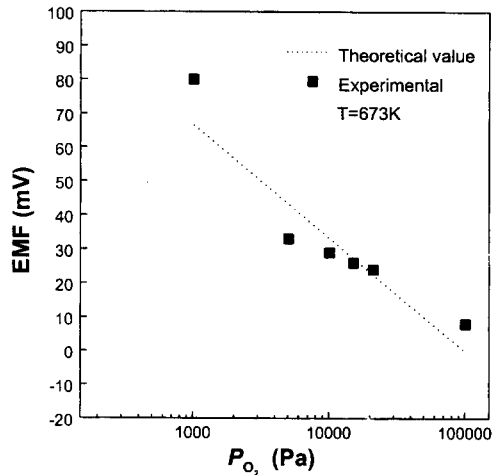


그림 10. 400°C 구성된 셀의 산소농도 변화에 대한 감응 특성.

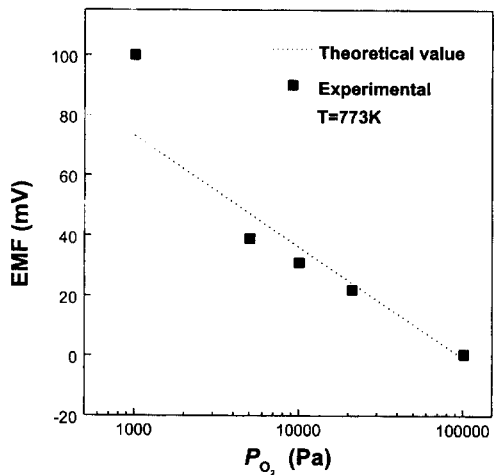


그림 11. 500°C 구성된 셀의 산소농도 변화에 대한 감응 특성.

에 의해 이론적으로 계산된 값을 나타내며, scatter point는 본 실험에서 제작된 센서에 대한 실험적인 값을 나타낸다. 두 경우 모두 산소분압이 1.013×10^4 Pa 이하에서는 이론치와 실제 실험 값 사이에 큰 차이를 보인다. 반면 1.565×10^4 Pa 이상의 산소 분압에서는 이론치에 가까운 기전력 값을 얻을 수 있었다. 400°C보다는 500°C에서 센서의 감응도 및 측정되는 기전력이 높을 뿐만 아니라 Nernstian에 더 근접한 거동을 보이는 것은 높은 온도에서 Pt 전극과 YSZ 계면, 그리고 YSZ 박막 안으로 산소의 확산도가 증가했고 또한 YSZ

박막 내에서 산소의 전도도가 증가하였기 때문에 사료된다. 측정되는 기전력은 Nernstian 관계에 의해 온도 (T)와 선형적 비례 관계이며, 전도도(σ)는 절대온도와 $\sigma \propto \exp(-\Delta E/kT)$ 의 관계를 갖고 있다 [16].

4. 결 론

8 mol%-yttria가 첨가된 YSZ 산소가스 센서를 4 target RF/DC magnetron sputter system을 이용하여 제작하였다. 센서 구조는 전극으로 Pt를 사용하고 기준층으로 Ni-NiO mixed layer를 적용한 SiO₂-substrate/Ni-NiO/Pt/YSZ/Pt 이었다. YSZ 증착 과정에서 기판에 가해진 -45 V의 bias는 박막의 증착율 증가에 기여했을 뿐만 아니라 박막의 밀도를 향상시켜 상하부의 Pt전극간 통전 방지에 기여하였다.

제작된 센서 셀은 300~700°C의 온도에서 산소 감응 실험을 하였는데, 300°C에서는 산소 이온이 박막 내에서 빠른 거동을 갖기 위한 충분한 에너지 공급이 이루어지지 않아 산소 농도의 변화에 대한 빠른 감응과 적절단 EMF 변화를 보이지 못했다. 그러나 온도가 증가함에 따라 감응 특성은 향상되었고, 500°C에서 가장 우수한 감응 특성을 나타내었다. 반면 600°C부터는 박막층간의 불안정성으로 감응 특성이 현저히 떨어지기 시작하다가 700°C에선 센서의 구조가 완전히 파괴되어 상하부 전극의 통전 상태와 같은 모든 산소분압의 변화에 대해서 EMF는 "0"이었다. 본 실험에서 제조된 YSZ 산소 센서는 500°C, 산소분압 1.565×10⁴ Pa 이상의 비교적 높은 산소분압에서 Nernstian에 가까운 산소 감응 특성을 보였다.

참고문헌

- [1] T. Usui, H. Yamamoto, K. Ishibashi, and M. Nakazawa, J. Journal of Appl. Phys. **29**, 606 (1990).
- [2] S. P. S. Badwal, Appl. Phys. **A50**, 449 (1990).
- [3] W. D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty, and D. C. Hill, J. Am. Ceram. Soc. **42**(8), 393 (1959).
- [4] J. Weissbart and R. Ruko, J. Electrochem. Soc. **109**(8), 723 (1962).
- [5] N. Miura, T. Raisen, G. Lu, and N. Yamazoe, J. Electrochem. Soc. **144**(7), L198 (1997).
- [6] G. Velasco, J. Schnell, and M. Croset, Sensors and Actuators **2**, 371 (1982).
- [7] N. R. Shankar, H. Herman, and S. P. Singhal, Thin Solid Films **119**, 159 (1984).
- [8] Y. Takahashi, T. Kawae, and M. Nasu, J. of Crystal Growth **74**, 409 (1986).
- [9] D. Y. Kim, C. H. Lee, and S. J. Park, J. Mater. Res. **11**(10), 2583 (1996).
- [10] E. T. Kim, and S. G. Yoon, Thin Solid Films **227**, 7 (1993).
- [11] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, and S. Patai, J. Electrochem. Soc. **126**(7), 1203 (1979).
- [12] J. E. Greene, R. E. Klinger, L. B. Welsh, and F. R. Szofran J. Vac. Sci. Technol. **14**, 177 (1977).
- [13] Y. K. Lee, Jong-Wan Park, J. Korean Vacuum Society **5**(2), 119 (1996).
- [14] W. T. Pawlewicz and D. D. Hays, Thin Solid Films **94**, 31 (1982).
- [15] 김용해, 가스센서와 그 응용, P. 70 (1993).
- [16] E. L. Shoemaker, M. C. Vogt, and F. J. Dudek, Solid State Ionics **92**, 285 (1996).
- [17] A. S. KaO and G. Hwang, J. Vac. Sci. Technol **A8**(), 3289 (1990).