

ALD Pt 나노입자의 고온 거동에 대한 연구

Study on the Nanoscale Behavior of ALD Pt Nanoparticles at Elevated Temperature

안지환^{1,✉}
Jihwan An^{1,✉}

¹ 서울과학기술대학교 MSDE 전공 (Department of Manufacturing Systems and Design Engineering, Seoul National University of Science and Technology)

✉ Corresponding author: jihwanan@seoultech.ac.kr, Tel: +82-2-970-7276

Manuscript received: 2016.5.10. / Revised: 2016.6.22. / Accepted: 2016.6.28.

This paper covers the investigation of the microscale behavior of Pt nanostructures fabricated by atomic layer deposition (ALD) at elevated temperature. Nanoparticles are fabricated at up to 70 ALD cycles, while congruent porous nanostructures are observed at > 90 ALD cycles. The areal density of the ALD Pt nanostructure on top of the SiO₂ substrate was as high as 98% even after annealing at 450 °C for 1hr. The sheet resistance of the ALD Pt nanostructure dramatically increased when the areal density of the nanostructure decreased below 85 - 89% due to coarsening at elevated temperature.

KEYWORDS: Atomic layer deposition (원자층증착법), Platinum catalyst (백금 촉매), Thermal stability (열적안정성), Nanostructure (나노구조)

1. 서론

원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition, ALD)은 기판상에서 기체 상태 화학 물질들의 화학반응에 기반하여 박막을 증착하는 화학 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)중의 한 종류로서, 기존 박막 증착법 대비 다양한 장점으로 인하여 많은 관심을 받고 있다. 먼저 원자층 증착법을 이용하면 박막의 두께를 원자층 단위 (Å 단위)로 제어할 수 있다. 일반적인 화학 기상 증착법과 물리 기상 증착법 (Physical Vapor Deposition, PVD)에 비해 높은 종횡비 (High Aspect-Ratio) 구조상에 균일한 박막을 증착할 수 있다는 장점 (Conformality)을 가지며, 또한 편향이 없는 고밀도의 박막을 증착

할 수 있다.^{1,2}

백금 (Platinum, Pt)은 매우 우수한 촉매 특성으로 인하여 촉매 반응기 (Catalytic Converter) 및 연료전지 (Fuel Cells)등 에너지 변환 장치에 많이 사용되는 물질이다. 그러나 백금은 매우 한정된 매장량으로부터 비롯된 비싼 단가(2016년 현재 최근 5년 평균 약 \$ 50/g)로 인하여 사용이 극히 제한되고 있으며, 백금을 이용한 소자 및 장치들의 가격 경쟁력에 큰 영향을 미치는 요인이 되고 있다. 예를 들어, 최근 출시되고 있는 연료전지 자동차의 동력 발생용으로 쓰이고 있는 고분자막전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 경우, 백금 가격이 전체 연료전지 스택 가격의 30%에 이르고 있다. 백금을 이용하는 소자

및 장치의 수가 증가할수록 백금의 가격은 더욱 상승할 것으로 예상되고 있다.²

따라서 최근 원자층 증착법등의 박막 증착법을 이용하여 제작된 백금 나노입자 또는 다공성 나노 구조를 연료전지 등의 촉매 물질로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁶ 원자층 증착법을 이용하면 촉매로 사용되는 고가의 백금 촉매 로딩량을 최소화하면서도 입자의 표면적을 극대화하여 높은 성능을 가진 촉매 구조를 제작할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 원자층 증착법으로 제작된 백금 나노입자와 같이 단위부피당 표면적비 (Surface-To-Volume Ratio)가 큰 구조의 경우, 백금의 높은 표면에너지로 인하여 고온 구동시 결정립 조대화 (Coarsening)현상이 일어나게 되어 입자의 수 및 표면적이 감소하게 되는 것으로 알려져 있다. 이는 촉매 구조의 성능을 악화시켜, 장기간 구동시 소자 전체의 성능을 크게 저하시키게 된다. 따라서 원자층 증착법으로 제작된 백금 (ALD Pt) 나노입자 및 나노구조의 적용 분야를 더욱 넓히기 위해서는 고온 구동시 ALD Pt 나노입자 및 나노구조의 변화를 정확히 이해하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 직접 제작된 ALD 장비를 이용하여 다양한 사이클 수 (< 200 Cycles), 즉 다양한 두께의 Pt 나노입자 및 나노구조를 제작하였다. ALD Pt 나노입자 및 나노구조는 실리콘 웨이퍼 및 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 그리드 상에 증착되었다. TEM 그리드 상에 증착된 ALD Pt는 450°C에서 2시간동안 열처리를 해 주었다. 이후 Plan-View/Cross-Sectional TEM 및 이미지프로세싱 프로그램 (ImageJ)을 이용하여 열처리 전/후의 나노스케일의 형상을 분석 및 비교하였다. TEM으로 분석된 ALD Pt 구조의 나노스케일 거동을 열처리 전/후의 ALD Pt층의 면저항 (Sheet Resistance) 변화 결과와 비교 및 분석하였다. 최종적으로 ALD Pt 나노구조의 거동 및 면저항 분석 결과를 기존의 스퍼터링 기법을 이용하여 증착되었던 Pt 나노구조와 비교 및 분석하였다.

2. 실험 방법

ALD Pt 공정을 위하여 Pt 프리커서로는 trimethyl (Methylcyclopentadienyl) platinum (IV) (99%, Strem Chemicals)가 이용되었고 산화제로는 공기를 이용하였다. ALD 공정중의 기판온도는 300°C로 유지되었다. Pt 프리커서 및 공기의 Pulse Time은 0.5

s, 0.1 s로 유지되었다. 캐리어 가스로는 10 sccm의 질소(99.999%)가 사용되었고, 공정 압력은 약 0.4 Torr로 유지되었다.

ALD Pt 증착은 p-doped Si wafer 및 SiO₂ (250 μm x 250 μm, 15 nm 두께)층을 가진TEM 그리드 (TedPella)상에 이루어졌다. 30 - 180 cycles의 ALD Pt가 증착되었다. 증착된 후의 열처리는 450°C에서 2시간이 이루어졌다. 나노 구조의 이미징을 위하여 200 kV투과전자현미경 (TEM, FEI Tecnai G2 F20 X-TWIN)을 이용하였으며, 나노 입자의 표면 밀도 등 이미지의 정량적 분석을 위하여 기존에 보고된 바와 같이 이미지 프로세싱 프로그램 (ImageJ)을 이용하였다.⁷ ALD Pt의 두께 측정을 위해서는 Cross-Sectional TEM 이미지를 이용하였다. 조성 분석을 위해서는 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 이용하였다. ALD Pt와 Sputtered Pt의 비교를 위하여 Sputtered Pt가 10 Pa의 질소 분위기에서 50 W의 파워로 DC 스퍼터링을 이용하여 증착되었다. 증착시간은 100초, 150초이며, 각각의 두께는 약 55 nm, 83 nm로 측정되었다.

면저항 측정을 위해 DC스퍼터링을 이용하여 ALD Pt 층위에 1 mm x 1 mm 크기, 100 nm 두께의 Dense Pt 전극을 500 μm 간격을 두고 패터닝 하였으며, 두 전극 사이의 저항을 측정한 후 면저항을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Si 기판상에 110, 140, 180 Cycle이 증착된 ALD Pt의 두께를 Cross-Sectional TEM이미지를 이용하여 측정하고, 이와 ALD Pt cycle수의 관계를 나타낸 그래프이다. ALD Pt 110, 140, 180 Cycle의 두께는 각각 6.6, 8.4, 10.4 nm 로 측정되었으며, 이를 토대로 계산된 단위사이클당 증착률 (Growth Rate Per Cycle, GPC)은 약 0.06 nm / Cycle이었다. 이는 동일한 프리커서를 이용하여 동일 증착온도에서 기존에 보고되었던 ALD Pt의 GPC와 비슷한 값이다.²

Fig. 2는 증착된 ALD Pt의 XPS측정 결과이다. 0 - 600 eV의 결합 에너지 (Binding Energy) 영역에 걸쳐 Pt의 신호가 검출되고 있으며, 산소는 검출되지 않았다. 또한 284 eV 부근에서 탄소 (C1s) 신호가 검출됨이 확인되었다. 정량적 분석결과 탄소의 함량은 약 2%로 계산되었으며, 이는 산화제로 쓰인 공기내의 이산화탄소 등이 Pt 프리커서와 반응하였거나, Pt 프리커서가 산화제와 반응 시 리간드

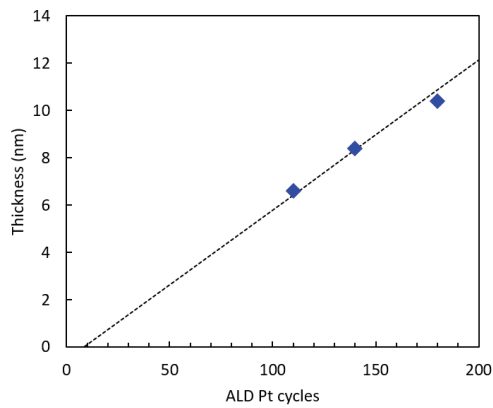


Fig. 1 The number of ALD Pt cycles vs. film thickness plot

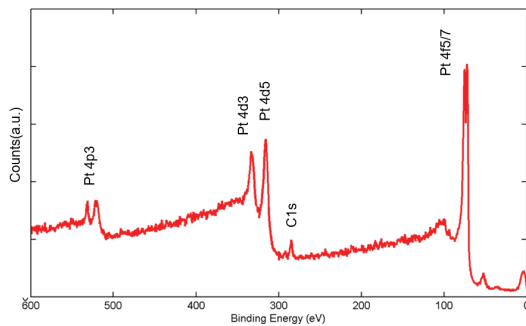


Fig. 2 XPS spectra of the ALD Pt film

교환반응이 완벽하게 이루어지지 않아 생기는 현상으로 추측된다.

Fig. 3은 30, 50, 70 Cycles 샘플의 450℃에서의 1시간 열처리 전후의 나노스케일 형상 변화를 보여주는 Plan-View TEM 결과이다. 이들 샘플들은 열처리 전/후에 서로 분리된 나노입자의 형태로 ALD Pt가 증착이 된 것을 확인할 수 있다. 열처리 이전과 비교하여 열처리 이후에는 나노입자들의 밀도가 줄어들고, 입자의 크기가 성장한 것을 정성적으로 확인할 수 있다. 또한 입자간 간격이 증가한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 90, 120, 180 cycles 샘플의 450℃에서의 1시간 열처리 전후의 나노스케일 형상 변화를 보여주는 Plan-View TEM 결과이다. 이들 샘플들은 열처리 전/후에 서로 연결된 다공성 나노구조의 형태로 ALD Pt가 증착이 된 것을 확인할 수 있다. Fig. 3에서와 마찬가지로, 열처리 이후에 공극의 크기가 증가하였다. 180 Cycles 샘플에서는 열처리 전

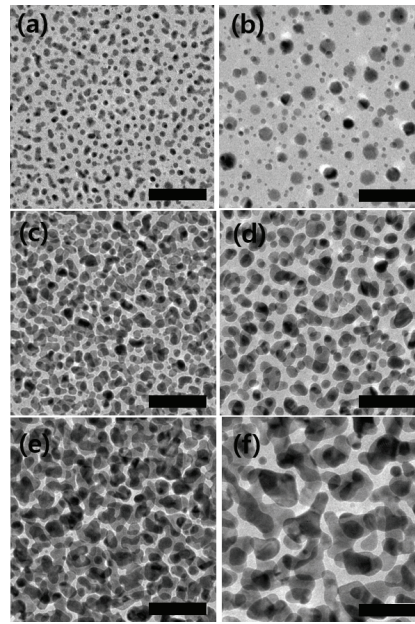


Fig. 3 Plan-View TEM images of the ALD Pt films: before ((a) 30 Cycles, (c) 50 Cycles, (e) 70 Cycles) and after((b) 30 Cycles, (d) 50 Cycles, (f) 70 Cycles) annealing (Scale Bar: 50 nm)

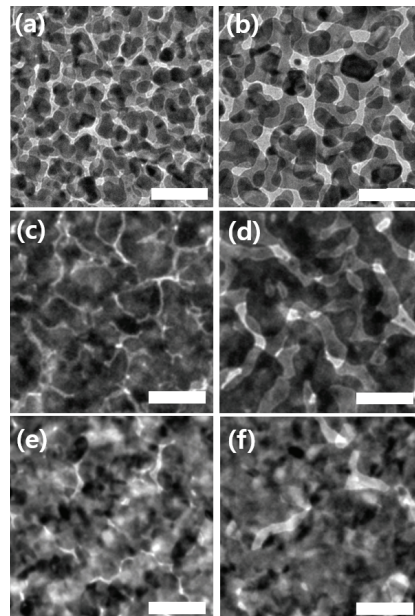


Fig. 4 Plan-View TEM images of the ALD Pt films: before ((a) 90 Cycles, (c) 120 Cycles, (e) 180 Cycles) and after ((b) 90 Cycles, (d) 120 Cycles, (f) 180 Cycles) annealing (Scale Bar: 50 nm)

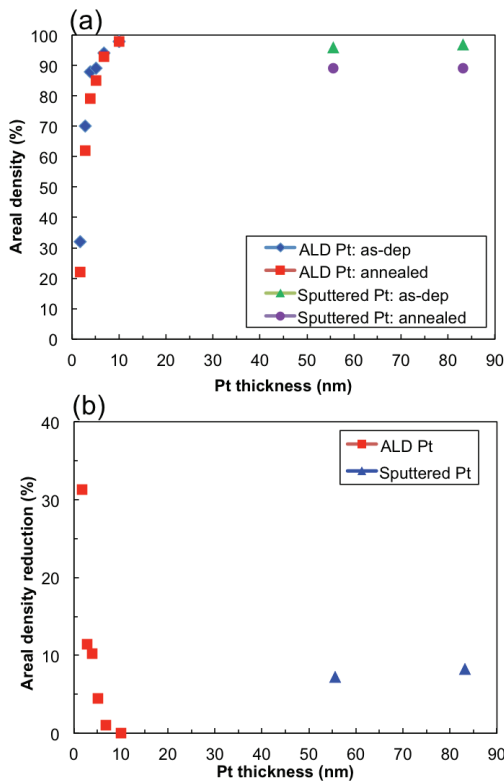


Fig. 5 (a) Areal density change between before and after annealing, and (b) Areal density reduction rate after annealing

/후에 표면의 거의 100%가 ALD Pt로 덮혀 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 앞서 Figs. 3과 4에서 보여진 Plan-View TEM 이미지를 토대로 열처리 전후의 TEM그리드 상 ALD Pt의 표면 밀도를 정리한 그래프이다. 비교를 위하여 55 nm, 83 nm의 sputtered Pt의 열처리 전후의 TEM분석 결과가 추가되었다 (Sputtered Pt의 TEM이미지는 보여지지 않음). Fig. 5(a)에서 보여지다시피 ALD Pt는 180 Cycles (약 10 nm 두께) 샘플의 경우 98%의 표면 밀도를 보이며, 450°C에서의 열처리 후에도 여전히 표면 밀도는 98%로 높게 유지된다. 기존에 다공성 Pt 전극 제작을 위하여 많이 이용되고 있는 스퍼터링을 이용하여 Pt 구조를 제작하여 비교해 보았다. 그 결과 두께가 두꺼워질수록 열적내구성이 강화되는 기존의 연구 결과에도 불구하고, sputtered Pt의 두께가 ALD Pt 두께의 5.5배, 8.3배인 55 nm, 83 nm일 때 열처리 전에는 ALD Pt의 표면 밀도와 비슷한 각각 96%,

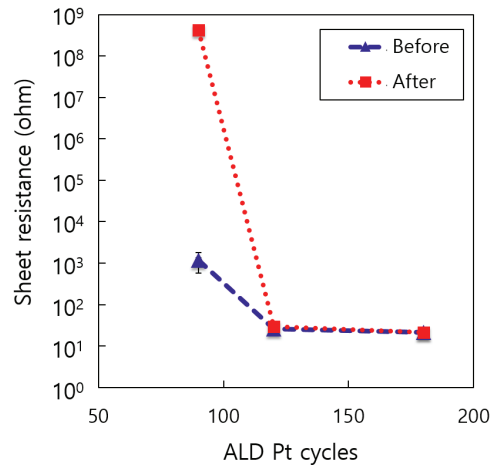


Fig. 6 Sheet resistance change between before and after annealing at 450°C

97%의 높은 값을 갖지만, 450°C에서 1시간 열처리 후에는 상당 부분 감소하는 경향을 볼 수 있다. Fig. 5(b)는 표면 밀도의 감소율을 정량적으로 분석한 것이다. 앞서 논한 바와 같이, ALD Pt의 경우 두께가 증가할수록 표면 밀도의 감소폭이 낮아져 180 Cycles (10 nm)의 ALD Pt 구조는 열처리 후에도 표면 밀도가 전혀 감소하지 않는다. 반면 sputtered Pt 구조는 55 nm, 83 nm 두께에서 약 5 - 10%의 표면 밀도 감소가 일어남을 볼 수 있다. ALD Pt 구조의 sputtered Pt 구조 대비 높은 열적내구성은 ALD와 스퍼터링으로 각각 증착된 박막의 기관과의 결합력 차이 때문으로 분석된다. 화학적 기상증착법의 일종인ALD의 경우, 기관상에 박막이 증착되기 위해서는 기관상에 존재하는 O-H 결합과 전구체 간의 화학 반응이 일어나야 한다. 그러나 물리적 기상증착법의 일종인 스퍼터링의 경우 이러한 박막과 기관간의 화학 반응에 기반하고 있지 않다. 따라서 열에너지가 가해졌을 때, 표면 입자들의 물리적 이동에 기반한 결정립 조대화 (Coarsening) 현상이 ALD로 증착된 구조의 경우에 상대적으로 덜 일어날 것으로 추측되며, 이로 인해 ALD Pt 구조와 sputtered Pt 구조간의 고온 거동의 차이가 생겨나는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 90, 120, 180 Cycles의 ALD Pt 구조의 열처리 전/후의 면저항을 측정된 결과이다. 90 Cycles 이하의 ALD Pt 구조는 나노 입자 형태이기 때문에 의미있는 면저항이 측정되지 않았다 (> 10⁹ ohm/□). 120, 180 Cycles의 ALD Pt 구조는 열처리 전/후에

큰 면저항의 변화가 측정되지 않았다 (전/후의 면저항 30 ohm/□). 그러나 90 Cycles ALD Pt 구조의 경우 열처리 전에는 10^3 ohm/□의 면저항을 보이나, 열처리 후에는 10^9 ohm/□으로 급격히 증가하는 양상을 보인다. 90 Cycles ALD Pt 구조의 열처리 전/후의 표면 밀도가 각각 89%, 85%임을 고려하였을 때, 표면 밀도 85 - 89%의 구간에서 나노 구조의 조대화로 인한 입자간 연결성의 급격한 저하가 발생함을 짐작할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 ALD로 Pt 나노 입자 (< 70 Cycles) 및 다공성 나노 구조 (> 90 Cycles)를 증착하여 이들 나노 구조의 고온 거동을 분석하였다. 450°C에서 1시간의 열처리 시 나노 입자와 다공성 나노 구조는 결정립 조대화 현상을 보였으며, 이로 인하여 표면 밀도의 저하 현상이 관찰되었다. ALD Pt 구조의 경우, 두께가 두꺼워짐에 따라 표면 밀도 저하 현상이 급격히 저하되어 10 nm 두께의 구조가 열처리 전/후에 변함없이 98%의 높은 표면 밀도를 나타내었다. 반면 대조군으로 설정된 sputtered Pt 구조의 경우 50 - 80 nm의 두께에도 불구하고 열처리 후에 약 10%의 표면 밀도 감소가 관측되었다. ALD Pt 구조의 열처리 전/후 면저항 측정 결과를 통하여 나노 구조의 표면 밀도가 85 - 89%보다 낮을 시 면저항이 급격히 증가하여 전극으로서의 활용도가 저하됨을 알 수 있었다. 본 논문에서 보고된 ALD Pt 나노 구조는 향후 연료전지를 포함한 수소 생산 장치, 촉매 변환기 등의 다양한 에너지 저장 및 변환 장치에 적용되어 촉매 반응 속도 및 소자의 효율을 높이는 데 광범위하게 응용될 수 있을 것으로 보이며, 앞으로 그 활용도가 더욱 증가될 것으로 예상된다.

후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행하였음.

REFERENCES

1. Yoon, K.-J. and Song, O.-S., "Property of the Nano-Thick TiO₂ Films Using an ALD at Low Temperature," Korean Journal of Materials Research, Vol. 18, No. 10, pp. 515-520, 2008.
2. An, J., Kim, Y. B., and Prinz, F. B., "Ultra-Thin Catalytic Electrodes Fabricated by Atomic Layer Deposition," Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 15, No. 20, pp. 7520-7525, 2013.
3. Tanveer, W. H., Ji, S., Yu, W., and Cha, S. W., "Characterization of Atomic Layer Deposited and Sputtered Ytria-Stabilized-Zirconia Thin Films for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," Int. J. Precis. Eng. Manuf., Vol. 16, No. 10, pp. 2229-2234, 2015.
4. Lee, W. Y. and Prinz, F. B., "Localized Charge Transfer Reactions Near the Pt-YSZ Interfaces Using Kelvin Probe Microscopy," Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Tech., Vol. 1, No. 3, pp. 201-205, 2016.
5. Choi, H., Cho, G. Y., and Cha, S. W., "Fabrication and Characterization of Anode Supported YSZ/GDC Bilayer Electrolyte SOFC Using Dry Press," Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Tech., Vol. 1, No. 2, pp. 95-99, 2014.
6. Seo, Y. H., Kim, H. J., Jang, W. K., and Kim, B. H., "Development of Active Breathing Micro PEM Fuel Cell," Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Tech., Vol. 1, No. 2, pp. 101-106, 2014.
7. An, J., Kim, Y. B., Jung, H. J., Park, J. S., Cha, S. W., et al., "Structural and Compositional Analysis of Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes Using Transmission Electron Microscopy," Int. J. Precis. Eng. Manuf., Vol. 13, No. 7, pp. 1273-1279, 2012.