Structural and Corrosive Properties of ZrO_2 Thin Films using N_2O as a Reactive Gas by RF Reactive Magnetron Sputtering

Seung Hyun Jee, Seok Hee Lee, Jong Hyuk Baek*, Jun Hwan Kim*, and Young Soo Yoon[†]

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

(Received November 25, 2010; Revised December 8, 2010; Accepted December 14, 2010)

N_2O 반응 가스를 주입한 RF Reactive Magnetron Sputtering에 의한 ZrO_2 박막의 구조 및 부식특성 연구

지승현 · 이석희 · 백종혁* · 김준환* · 윤영수[†]

연세대학교 신소재공학과

*한국원자력연구원

(2010년 11월 25일 접수 ; 2010년 12월 8일 수정 ; 2010년 12월 14일 승인)

ABSTRACT

A ZrO_2 thin film as a corrosion protective layer was deposited on Zircaloy-4 (Z-4) clad material using N_2O as a reactive gas by RF reactive magnetron sputtering at room temperature. The Z-4 substrate was located in plasma or out of plasma during the ZrO_2 deposition process to investigate mechanical and corrosive properties for the plasma immersion. Tetragonal and monoclinic phases were existed in ZrO_2 thin film immersed in plasma. We observed that a grain size of the ZrO_2 thin film immersed in plasma state is larger than that of the ZrO_2 thin film out of plasma state. In addition, the corrosive property of the ZrO_2 thin films in the plasma was characterized using the weight gains of Z-4 after the corrosion test. Compared with the ZrO_2 thin film immersed out of plasma, the weight gains of ZrO_2 thin film immersed in plasma were larger. These results indicate that the ZrO_2 film with the tetragonal phase in the ZrO_2 can protect the Z-4 from corrosive phenomena.

Key words : Protective layer, N_2O reactive gas, Zirconium oxide(ZrO_2), Cladding material, Corrosion

1. 서 론

ZrO_2 박막은 높은 광학적, 기계적, 화학적 특성으로 인하여 광학, 기계 및 마이크로 전자공학 산업의 응용분야에서 폭 넓게 사용되어지고 있다.^{1,2)} ZrO_2 박막은 Sol-Gel,³⁾ Metal Organic Chemical Vapor Deposition,⁴⁾ Electron-beam Evaporation,⁵⁾ Ion-beam-assisted deposition,⁶⁾ Atomic layer deposition,⁷⁾ Sputtering⁸⁻¹⁰⁾ 등의 다양한 증착법으로 사용되고 있다. 최근, ZrO_2 박막은 pressurized water reactor (PWR)의 fuel assembly의 피복관 재료인 Zircaloy-4 (Z-4)의 보호막으로 고려되어져 왔다.¹¹⁾ 고온 고압에서의 nuclear reactor의 작동 중에 Z-4의 표면 산화의 발생이 가장 중요한 문제 중의 하나이며, 이를 해결하기 위한 많은 연구들이 진행 중이다. ZrO_2 박막은 monoclinic 결정구

조와 tetragonal 결정구조가 동시에 존재하는 박막을 형성하는데, 두 가지 구조 중에 monoclinic 결정구조의 경우에는 nuclear reactor operation동안의 Z-4의 표면 산화 현상을 방지하지 못하는 반면, tetragonal 결정구조의 경우에는 Z-4의 표면 산화를 매우 효과적으로 막아내었다. 이러한 현상은 monoclinic 결정구조와 tetragonal 결정구조의 Oxygen 확산 계수의 비교에서 비롯되어진다. 그러므로 Z-4의 산화 방지 보호막으로서의 목적을 갖는 ZrO_2 박막의 경우에는 반드시 tetragonal 결정구조로 Z-4의 위에 증착이 되어져야만 한다.^{12,13)}

이 연구에서 우리는 Z-4의 표면에 증착된 ZrO_2 보호막의 효과를 알아보기 위하여, plasma immersion에 따라 상온에서 RF reactive magnetron sputtering에 증착된 ZrO_2 의 결정 구조적 특성과 부식특성을 알아보았다.

2. 실험방법

Z-4의 보호를 위한 zirconium dioxide (ZrO_2) 박막은 on-

[†]Corresponding author : Young Soo Yoon

E-mail : yoonys@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-7892 Fax : +82-2-2123-8145

Fig. 1. ZrO₂-deposited semi-cylindrical zircaloy-4 cladding materials.

axis-type의 RF magnetron sputtering 방법으로, Zr metal target을 사용하여 Ar gas (99.99%)와 N₂O reactive gas (99.99%) 분위기로 증착하였으며, 증착시 N₂O의 분율은 10, 30, 50%를 각각 유지하였다. 기판은 반원통 형태의 Z-4를 사용하였으며, Grid SiC paper로 기계적으로 1차 연마한 후에 화학적으로 Pickling Solution(5% HF, 45% HNO₃, 50% H₂O 혼합용액)에 의한 2차 연마 공정을 진행하였다. 모든 Z-4는 초음파 세척기에서 acetone과 isopropyl alcohol의 혼합용액 내에서 10분 동안 세척을 하였다. RF magnetron sputtering에 의한 ZrO₂ 박막을 증착하기 전에 앞서서, zirconium sputtering target 표면에 존재하는 산화막을 제거하기 위하여 RF sputtering Power를 200 W에서 Ar⁺ ion plasma를 이용하여 pre-sputtering을 진행하였으며, 5×10^{-3} Torr의 작동 압력에서 20분 동안 유지하여 주었다. sputtering 과정에서 플라스마 외부(out-plasma)에서 증착시킨 것을 S1, S3, S5로 지정하였으며, 플라스마 내부(in-plasma)에서 증착시킨 것을 S2, S4, S6로 지정하였다. out-plasma 상태의 경우 Zr target과 기판과의 거리는 12 cm, in-plasma 상태의 경우 Zr target과 기판과의 거리는 5 cm이며, Fig. 1은 ZrO₂가 RF magnetron sputtering에 의해 증착된 반원통 Z-4를 보여준다. 결정 구

조를 분석하기 위하여, X-ray Diffraction(XRD)를 이용하였으며, Scanning electron microscopy (SEM)를 이용하여, 표면 및 단면 특성을 분석하였다. Rutherford backscattering spectrometry (RBS)를 사용하여 N₂O gas의 분율에 따른 ZrO₂의 조성을 분석하였다. 부식 특성 평가는 American Society for Testing and Materials (ASTM)에 의거하여 static autoclave에서 10.3 MPa, 400°C의 steam으로 3~30일 동안 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 ZrO₂는 3가지 결정 구조를 갖는다. 상온에서의 ZrO₂는 monoclinic 결정 구조를 갖는다. 고온에서는 tetragonal 결정 구조와 cubic (입방) 결정 구조를 함께 갖는다. Fig. 2는 N₂O 반응 가스의 분율을 10, 30, 50%로 각각 변화시키며 증착한 시편의 XRD 분석 결과이다. Out-plasma 상태에서 증착한 시편인 S1, S3, S5에서는 대부분 monoclinic(-111) 구조가 나타났으며, tetragonal 구조는 거의 나타나지 않은 것으로 분석되었다. 그러나 in-plasma 상태에서 증착한 시편인 S2, S4, S6에서는 monoclinic(-111) 구조뿐만 아니라, tetragonal(002) 구조가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, tetragonal(002) 구조는 N₂O gas의 분율이 10%와 30%에서는 존재하였으나, 50%에서는 존재하지 않는 것으로 나타났다.

플라스마 안에서 생성된 활성화된 N₂O에서 분리된 산소 음이온은 기판을 향해 가속된다. 이런 활성화된 산소 음이온은 기판에 충격을 가하게 되는데 이것은 기판의 다른 구조의 특성을 야기하게 된다. 결국 이온의 충격은 증착된 ZrO₂의 주된 상의 변화를 일으키는 에너지를 제공하게 된다. 결과적으로, 증착된 ZrO₂의 결정 구조는 이온 충격에 강하게 의존하게 된다. 이러한 종류의 이온충격

Fig. 2. XRD analysis of ZrO₂ thin film by plasma immersing effect.

Fig. 3. Surface images of ZrO₂ thin films for Plasma immersing effect.

Fig. 4. Cross-section images of ZrO₂ thin films for Plasma immersing effect.

효과는 만약 기관이 in-plasma에 위치해 있을 때 더욱 더 주되게 일어나게 되며, 이러한 이온 충격효과는 ZrO₂ 박막의 tetragonal을 더욱 야기하는 것으로 판단할 수 있다.¹⁴⁾

Fig. 3은 분위기 반응 gas를 N₂O로 변화시킨 후 증착한 ZrO₂ 박막의 표면을 FESEM에 의해 측정 한 결과이다. ZrO₂ 박막의 측정 결과, in-plasma 상태에서 증착한 ZrO₂ 박막이 out-plasma 상태에서 증착한 ZrO₂ 박막보다 표면 거칠기가 높은 것을 확인할 수 있었다. In-plasma 상태에서 증착한 시편의 경우 평균 입자 사이즈는 약 20 nm로 나타났다. 이러한 결과는 O₂에서 증착한 결과에 비해서 매우 큰 입자사이즈를 갖는 것으로 분석되었으며,⁹⁾ N₂O의 분위기 반응가스가 O₂ 분위기 반응가스에 비해 가스와의 반응성이 상대적으로 우수하여, 동일 조건대비 큰 입자사이즈를 갖는 것으로 분석되었다.

Fig. 4는 FESEM에 의해 각 조건에서 증착한 ZrO₂ 박막의 단면(cross section)을 측정 한 결과이다. 측정 결과, out-plasma 상태에서 증착한 시편의 경우 평균 90 nm의 두께를 나타낸 것으로 분석되었으며, in-plasma 상태에서는 평균 180 nm의 두께를 나타낸 것으로 분석되었다. 모든 시편에서는 granular structure가 나타났으며, pore 등의 박막 결함들은 나타나지 않은 것으로 분석되었다. 결과적으로, 모든 ZrO₂ 박막에서 결함이 없는 치밀한 구조를 보이는 ZrO₂ 박막이 형성되었음을 FESEM 결과를 통해서 알

수 있었다.

N₂O 가스 분율에 따른 박막의 질소 원소의 검출 여부를 알아보기 위해 RBS를 이용하여 증착한 ZrO₂ 박막의 조성비를 분석하였다. Fig. 5는 본 연구에서 증착한 ZrO₂ 박막의 시편의 조성비를 분석한 결과이다. N₂O의 분율이 10%에서 제작된 S1 박막의 경우, Zr₁O_{2.1}로써 이론적인 수치에 비해 O₂의 조성비가 다소 높은 것으로 분석되었으며, N₂O의 분율이 50%에서 증착한 S5 시편의 경우, Zr₁O_{2.25}N_{0.2}로 질소 성분이 검출되었다. 결과적으로, N₂O의 분율이 낮은부분에서는 질소 성분이 검출되지 않았으나, 점차 증가함에 따라 질소 성분이 검출된 것으로 분석되었다. 이는 N₂O의 분율이 50%에서 tetragonal 구조가 나타나지 않는 이유는 ZrO₂ 박막 내의 질소성분이 박막 형성 시 tetragonal 구조의 형성을 방해하는 것으로 추측할 수 있다. 그러므로, N₂O 가스를 이용한 RF magnetron Sputtering을 이용한 ZrO₂ 박막의 최적의 N₂O 가스 분율은 약 10%였다.

부식 특성 분석은 ASTM-G2⁶⁾ 절차에 따라 400°C steam 분위기에서 실시하였고, 시편들의 무게 증가량을 측정하여 부식특성을 분석하였다. Fig. 6 (a), (b)는 400°C 수증기 분위기에서 부식 특성을 분석한 결과를 보여주고 있다. Fig. 6 (a)는 out-plasma 상태에서 증착한 시편의 부식 특성 결과를 나타내고 있다. 15일후에 분석한 시편에서는

Fig. 5. Stoichiometry of ZrO_2 thin films by RBS for Plasma immersing effect.

Fig. 6. Corrosion properties of Zircaloy-4 with ZrO_2 films.

N_2O 가 30%에서 증착한 시편이 가장 낮은 무게 증가량을 보이고 있으나, 3일후에 분석한 시편과 30일후에 분석한 시편간의 무게 증가 비율을 고려하여 보면 가장 낮은 무게 증가율을 보인 시편은 N_2O 10%인 시편의 무게가 40.07 mg/dm^2 에서 69.89 mg/dm^2 로 가장 낮은 증가율을 보이고 있다. 이러한 결과는 in-plasma 상태에서 증착한 시편에서도 같은 결과를 볼 수 있다. In-plasma 상태에서 증착한 시편의 경우에서도 N_2O 10%인 시편의 무게가 36.40 mg/dm^2 에서 60.61 mg/dm^2 로 증가한 것으로 나타났다. 이는 N_2O 가스의 분율이 증가함으로 인해 ZrO_2 박막 내부의 질소 성분이 부식특성을 저하시키는 것으로 예상할 수 있다. 또한, 전체적인 무게 증가율은 in-plasma 상태에서 증착한 시편의 경우가 out-plasma 상태에서 증착한 시편보다 상대적으로 낮은 무게 증가율을 보이고 있다. 이러한 결과는 tetragonal 결정구조의 존재가 zircaloy-4 cladding 소재의 부식 특성을 향상시키는데 있어 중요

한 요소 중에 하나임을 나타내고 있다.

4. 결 론

Z-4의 보호막으로써의 ZrO_2 박막은 N_2O 반응가스를 주입한 on-axis RF magnetron sputtering에 의해 증착되었다. 증착된 ZrO_2 박막의 구조적 특성은 XRD, SEM에 의해 분석되었다. Non-immersed in plasma 상태로 증착된 ZrO_2 의 경우 monoclinic 결정 구조만을 갖는 반면 immersed in plasma상태로 증착된 ZrO_2 의 경우 tetragonal 결정구조도 함께 갖는다. RBS 측정을 통해 N_2O 반응가스의 분율이 높아질수록 ZrO_2 박막에서 질소 원소의 검출이 됨을 확인하였다. 30일 동안 부식 테스트 후, sample의 weight gain은 immersed in plasma 상태에서 증착된 ZrO_2 박막이 작은 값을 나타내었다. 막에서의 weight gain의 이유중 하나는 tetragonal 구조의 물 분율의 증가가 그 원인이 되었

다. 이러한 결과들은 ZrO₂ 박막의 RF magnetron sputtering의 immersion plasma가 tetragonal 구조의 생성을 야기하고 Z-4의 부식저항성을 감소시키는 것을 나타낸다.

Acknowledgment

This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MEST) (No.: 2010-0017574)

REFERENCES

1. S.-H. Chae, Y.-W. Kim, I.-H. Song, H.-D. Kim, and J. S. Bae, "Effects of Template Size and Content on Porosity and Strength of Macroporous Zirconia Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [1] 35-40 (2009).
2. K.-H. Lee, J.-P. Ahn, J.-S. Park, Y.-S. Lee, and B.-H. Lee, "Preparation and Characterization of Black Color Zirconia by Impregnation Method Used by Graphite(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [4] 379-84 (2009).
3. M. I. Maleto, L. I. Solovjeva, E. P. Turevskaya, K. A. Vorotilov, and M. I. Yanovskaya, "Alkoxy-Derived Y₂O₃-stabilized ZrO₂ Thin-Films," *Thin Solid Films*, **249** [1] 1-5 (1994).
4. J. S. Kim, H. A. Marzouk, and P. J. Reucroft, "Deposition and Structural Characterization of ZrO₂ and Yttria-Stabilized ZrO₂ Films by Chemical-Vapor- Deposition," *Thin Solid Films*, **254** [1] 33-8 (1995).
5. D. D. Hass, P. A. Parrish, and H. N. G. Wadley, "Electron Beam Directed Vapor Deposition of Thermal Barrier Coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16** [6] 3396-401 (1998).
6. N. Sonnenberg, A. S. Longo, M. J. Cima, B. P. Chang, K. G. Ressler, P. C. McIntyre, and Y. P. Liu, "Preparation of Biaxially Aligned Cubic Zirconia Films on Pyrex Glass Substrates Using Ion-beam Assisted Deposition," *J. Appl. Phys.*, **74** [2] 1027-34 (1993).
7. J. H. Lee, J.H Koo, H. S. Shim, and H. T. Jeon, "Characteristic of ZrO₂ Films Deposited by Using the Atomic Layer Deposition Method," *J. Kor. Phys. Soc.*, **44** 915-19 (2004).
8. Nobuya Iwamoto, Yukio Makino, and Masayoshi Kamai, "Characterization of Rf-sputtered Zirconia Coatings," *Thin Solid Films*, **153** 233-42 (1987).
9. S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, and M. Nardin, "Characterization of Zirconia Films Deposited by r.f. Magnetron Sputtering," *Mater. Sci. Eng. B*, **57** [1] 28-39 (1998).
10. Kuo D.H. and Chien C.H., "Growth and Properties of Sputtered Zirconia and Zirconia-silica Thin Films," *Thin Solid Films*, **429** [1] 40-5 (2003).
11. S. H. Kim, K. H. Lee, J. H. Ko, and Y. S. Yoon, "Structural and Corrosive Properties of ZrO₂ Thin Films on Zircaloy-4 by RF Reactive Magnetron Sputtering," *J. Kor. Phys. Soc.*, **49** [3] 1207-10 (2006).
12. J. H. Baek, Y. H. Jeong, and I. S. Kim, "Effects of the Accumulated Annealing Parameter on the Corrosion Characteristics of a Zr-0.5Nb-1.0Sn-0.5Fe- 0.25Cr Alloy," *J. Nucl. Mat.*, **280** 235-45 (2000).
13. J. B. Kang, "Mechanical Properties Observation of Ce-TZP Ceramics by Quantity Change of CeO₂(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [5] 439-44 (2010).
14. S. H. Choi, J. S. Kim, and Y. S. Yoon, "Effect of Plasma Immersion on Crystallinity of V₂O₅ Film Grown by dc Reactive Sputtering at Room Temperature," *Thin Solid Films*, **493** [1] 1-5 (2005).