

## 초전도 박막 제작을 위한 산화 시스템의 특성(II)

안인순, 박용필, 임중관, 장경욱\*, 이희갑\*\*, 김귀열\*\*\*, 이준웅\*\*\*\*

동신대학교, 경원전문대학\*, 대한상공회의소\*\*, 한국기술교육대학교\*\*\*, 한국전기전자재료학회\*\*\*\*

## Characteristics of Oxidation System for Superconductor Thin Film(II)

I. S. An, Y. P. Park, J. K. Lim, K. U. Jang\*, H. K. Lee\*\*, G. Y. Kim\*\*\*, J. U. Lee\*\*\*\*

Dongshin Univ., KyungWon Coll., KCCI\*\*, KUT Univ.\*\*\*, KIEEME\*\*\*\*

### Abstract

An ozone condensation system is evaluated from the viewpoint of an ozone supplier for oxide thin film growth. Ozone is condensed by the adsorption method and its concentration is analyzed by three methods; ultraviolet absorption, thermal decomposition and Q-mass analyzing methods. Thermal decomposition method is found to be available to the concentration evaluation from dilution to highly condensed ozone. The highest ozone concentration condensed by the adsorption method is evaluated to be 97 mol%

**Key Words** : absolute ozone concentration, thermal decomposition method, Q-mass analyzing method

### 1. 서 론

오존은 산소 원소로만 구성된 반응성이 높은 가스로 무성방전 장치를 이용하여 산소로부터 합성할 수 있고, 약 10 mol%까지의 묽은 오존가스를 쉽게 얻을 수 있다. 묽은 오존을 이용한 Bi 계 초전도 박막의 제작이 보고[1]되는 것으로부터 알 수 있듯이 산화력은 매우 강력하다.

일반적으로 알려진 오존 농축법으로는 액화에 의한 증류법이 있다. 오존의 액화점이 162 K, 산소의 액화점이 90 K인 점을 이용하여 (오존/산화가스) 중 오존만을 응축시킬 수 있다. 이 방법으로 농축한 고농도 오존을 사용, 산화물 초전도 박막을 제작한 연구는 처음으로 Berkley 등에 의해 보고되었다[2]. 그러나 액화 오존의 취급은 매우 위험하여 액화 오존 용기 내에 촉매가 되는 금속 분이 침투하면 급격하게 오존 분해반응이 발생하여 폭발이 일어난다. 또한 기계적인 충격과 빛의 조사에 의한 폭발도 보고되고 있어[3], 취급에 어려운 점이 있다.

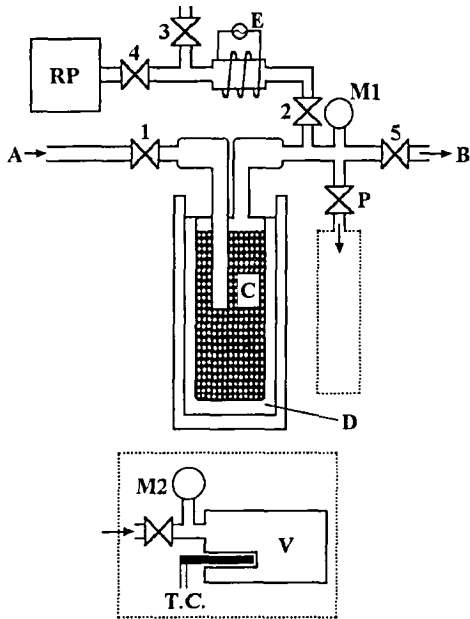
이에 비해 냉각 실리카겔에 오존을 선택적으로 흡착시켜서 농축하는 방법이 있다[4]. 이 방법은 실리카겔 입자 중에 다수 존재하는 세공 내의 흡착점에 오존이 각각 물리적으로 흡착되어 연쇄적인 분해반응이 발생하지 않고, 또 흡착 에너지에 상당하는 속박을 받고 있기 때문에 오존 분자가 안정하게 존재하고 있다는 특징이 있다.

따라서 실리카겔에 의한 선택 흡착을 이용해 오존을 농축, 추출하고 초전도 박막 제작 시 산화 가스로 채용하기 위해 그 특성을 분석하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 오존 농축장치

오존 농축장치의 개략도를 그림 1.에 나타냈다. 분말 상태의 실리카겔은 진공 배기 과정에서 분출되어 배관 내에 흡착될 가능성이 있어 입상(키시다化學製)으로 준비하여 170 g을 파이렉스 유리 용기(약 200 cc)에 넣었다.



A: Ozonizer Gas(8~10 mol%), B: Film Fabrication Chamber, C: Silica Gel Beads, D: Dry Ice/Ethanol Mixture (195 K), E: Ozone Decomposition Heater, M1, M2: Capacitance Manometer(100 Torr F.S.), P: Gas Sampling Port, RP: Rotary Pump, T.C.: Thermocouple(CA), V: Aluminium Vessel, 1~5: Valves

그림 1. 흡착법을 이용한 오존 농축 장치.

Fig 1. Ozone condensation system using the adsorption method.

오존은 1.2 ppm이 되면 인체에 유해하며[5] 로터리 펌프 오일을 산화, 고화시키므로[6] 가스 배기 시스템 중간에 오존 분해 히터를 취부하여 대기와 로터리 펌프로 오존가스가 유출되는 것을 방지하였다.

실리카겔에는 공기의 모든 성분, 물 및 불순물이 이미 흡착되어 있다고 생각할 수 있다. 먼저 이들을 탈리시키기 위해 실리카겔을 넣은 용기를 산소 가스로 수 회 치환한 후 리본 히터를 감아 약 150 °C로 가열하면서 진공 상태를 만들어 2~3 시간 유지하였다. 그 후 히터를 제거하고 진공을 유지한 채로 실온까지 서서히 냉각하였다.

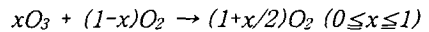
오존을 실리카겔에 흡착시키기 위해 실리카겔 용기를 냉매에 담가 195 K로 냉각한다. 냉매는 드라이아이스/에탄올의 혼합물을 듀어(dewar)에 넣어 제조했다. 그림 1의 밸브 1, 2, 3을 열어, A로부터

부터 붉은 오존가스를 도입한다. 붉은 오존은 오존발생기를 사용, 산소가스를 무성 방전하여 생성하였으며 약 8 mol%의 오존가스를 2 l/min로 유입하였다. 실리카겔이 들어있는 파이렉스 유리 용기를 듀어 위 방향에서 관찰하면, 오존이 흡착된 실리카겔이 짙은 청색으로 변하는 것을 확인할 수 있다.

## 2.2. 열 분해법(T.D)에 의한 오존농도의 측정

오존가스의 정밀한 농도 분석에 대응할 수 있는 열분해법[7][8]의 측정법에서 열전대와 커패시턴스 마노미터, 스톱 밸브가 취부된 알루미늄제의 용기(540 cc)를 준비하였다.

농도 분석을 위해 먼저 용기를 로터리 펌프를 사용하여 진공 상태로 만든 후, 가스를 채취하였다. 이 때의 압력과 용기 온도를 초기 값으로 한다. 그리고 용기를 가열하여 가스 내 오존을 분해하였는데 150 °C에서 20 분 동안 가열하여 분해반응을 완료했다. 가스 중 오존과 산소의 몰분율을  $x:(1-x)$ 라고 하면 오존이 분해됨으로서 전체 몰수는 증가한다.



이 관계로부터 채취 가스 중 오존의 농도 C(mol%)는 다음과 같이 구할 수 있다[9][10].

$$C = 2 \cdot [(P_1 - P_0) / P_0] \cdot 100$$

여기서  $P_0$ 는 초기 압력 값,  $P_1$ 은 오존 분해 후의 압력을 나타낸다. 열분해법에 의한 오존 농도 분석은 고농도 오존 영역에서 압력변화가 큰 경우 유효하게 기능하는 것을 알 수 있다.

## 2.3. 사중극 질량분석계에(Q-mass) 의한 측정

오존 농도의 가장 이상적인 측정법은 성막 장치 내에서의 in-situ 측정이다. 電總聯의 Ichimura 등[11]은, 사중극 질량분석계(Q-MASS)를 이용한 in-situ 오존 농도 분석을 보고하였다. 그들은 액화 오존을 생성하여 이를 증발시켜 얻은 고농도 오존 가스를 Q-MASS를 이용해 진공 장치 내에서 분석하였다. 농도 해석은 Q-MASS에 나타나는 산소와 오존 피크의 강도 비( $m = I_{32} / I_{48}$ )를 바탕으로 구한다. 농도를 알고있는 붉은 오존( $Co$  mol%)으로부터 얻어진 산소 분자와 오존 분자의 피크 비  $m_1$ 을 이용해 고농도 오존 가스에서 산소와 오존의 피크 비

$m_2$ 를 해석하여 농도(C mol%)를 구한다. 계산식은

$$C = [1 + (1 - C_0) / (C_0 \cdot m_1 / m_2)]^{-1}$$

로 나타난다[11]. 실리카겔 흡착법으로 생성된 오존가스를 같은 방법으로 분석했다. Q-MASS는 ANELVA製の [AQA-100MPX]를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 오존농도의 측정

오존 농도를 자외흡수법으로 측정한 값과 열분해법 및 사중극 질량분석계에 의한 측정값을 비교한 결과를 그림 2에 나타냈다. 측정 오차의 원인으로 용기의 변형에 의한 체적 변화와 마노미터의 지시(판독)값의 히스테리시스를 생각할 수 있다. 그래서 산소 가스를 용기에 도입하여 분석을 실시하여 이들 원인에 의한 오차가 무시될 수 있을 만큼 미소하다는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 열분해법이 묽은 오존 영역에서의 농도분석에도 유효하다는 것이 나타났다.

한편 열분해법에 의한 오존 농도 분석은 고농도 오존 영역에서도 압력변화가 큰 경우 유효하게 기능하는 것을 알 수 있으며 Q-MASS로 오존 농도를 분석한 결과 열분해법에 의한 측정에 비해 응답성이 열화하였다. 이 원인은 Q-MASS 필라멘트의 열전자에 의한 오존 분해 효과 등을 무시했기 때문이며, 오존 농도가 높을 때에는 Q-MASS 측정에 의한 오존 분해효과가 커지기 때문이다. 현재 단계에서는 Q-MASS를 이용한 in-situ 측정은 정성적인 평가에 머물고 있다.

#### 3.2. 농축 오존의 안정적 공급

박막 제작에 필요한 시간은 기판 온도의 강하 시간까지를 포함하면 4 시간 이상을 필요로 하므로, 이 시간 동안 오존 농도의 안정성이 요구된다. 실험 조건으로 성막 장치내의 오존가스 압력은  $5 \times 10^{-5}$  Torr로 했는데 이 값은 본 연구에서 박막 제작 시 최고 오존 압력에 해당되고, 오존 분자가  $2 \times 10^{19}$  molecule/min의 비율로 노즐에서 기판으로 공급된다는 계산이 된다. 수회의 박막 제작 실험에서 측정된 오존 농도를 가스 공급 시간에 대해 플롯한 것을 그림 3에 나타냈다. 공급 시작 시에는

최고 97 mol%의 오존 농도가 얻어지며, 5 시간 이상에서도 90 mol% 이상의 오존 농도가 유지되고 있다.

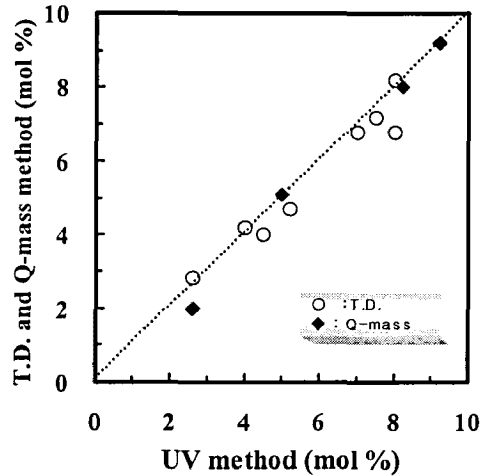


그림 2. UV와 열 분해법 및 질량계 법의 비교.  
Fig. 2. Comparison of T. D. and Q-mass methods with UV one.

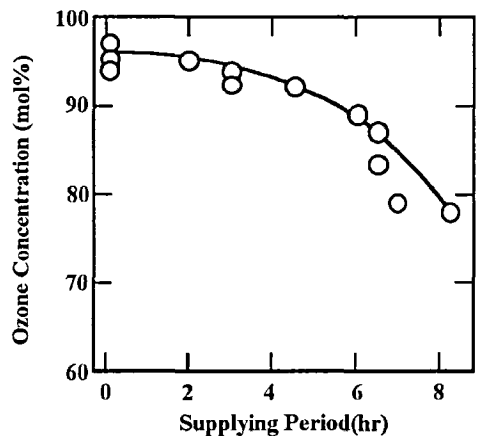


그림 3. 성막 장치 내 오존가스의 농도 분석 결과  
Fig. 3. Relation between the ozone concentration and the supplying period of condensed ozone to the film growth chamber.

#### 4. 결 론

Bi 초전도 박막 제작에 유효한 산화가스로 오존 가스를 선택했다. 그리고 묽은 오존을 농축해 성막 장치로 공급하는 장치를 개발했다. 이 장치는 195 K로 냉각한 실리카겔로의 오존의 선택 흡착을 이용해 농축하고 10 Torr로 진공 배기하여 고농도 오존 가스를 생성한다.

이 가스의 오존 농도를 분석하기 위해 열분해법에 의한 분석장치를 제작했다. 고농도 오존가스를 분석한 결과, 최고 97 mol%의 고농도 오존가스가 생성되는 것을 알았으며 성막 장치에 공급한 결과, 박막제작 시간 고농도 안정공급을 실현하였다.

#### 참고 문헌

- [1] S. Yokoyama, T. Ishibashi, M. Yamagami, and M. Kawabe, "Atomic Layer Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O by Molecular Beam Epitaxy Using Ozone under UV Irradiation", Jpn. J. Appl. Phys. 30, L106, 1991.
- [2] D. D. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conroy, A. M. Goldman, K. Mauersberger, M. L. Mecartney, J. Morton, M. Tuoaminen, and Y.-J. Zhang, "In situ formation of superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin films using pure ozone vapor oxidation", Appl. Phys. Lett. 53, p. 1973, 1988
- [3] M. Horvath, L. Bilitzky, and J. Huttner, "Ozone", Elsevier, Amsterdam, 1985
- [4] G. A. Cook, A. D. Kiffer, C. V. Klumpp, A. H. Malik, and L. A. Spence, Ozone chemistry and technology, H. A. Leedy (Ed.). In "Advances in chemistry series", No. 21 (Proc. Int. Ozone. Conference, Chicago, Nov. 1956); American Chemical Society: Washington, DC, p.44, 1959.
- [5] in Ref.[4], p.58.
- [6] E. Coleman, T. Siegrist, D. A. Mixon, P. L. Trever, and D. J. Trever, "A versatile low-pressure ozone source", J. Vac. Sci. Technol. A9, p. 2408, 1991.
- [7] in Ref.[4], p.110
- [8] J. Ghaieb, R. S. Bes, and G. Dartigues, "A new device for the measurement of ozone in the gas phase", Ozone Sci. Eng. 14, p. 91, 1992.
- [9] J. T. Kucera, J. D. Perkins, K. Uwai, J. M. Graybeal, and T. P. Orlando, "Detection of ozone using a silver coated quartz crystal rate monitor", Rev. Sci. Instrum. 62, p. 1630, 1991.
- [10] ムーア 基礎物理化學, p.311
- [11] S. Ichimura, S. Hosokawa, H. Nonaka, and K. Arai, "Evaluation of new ozone generator designed for oxide film formation by molecular beam epitaxy method", J. Vac. Sci. Technol. Ag, 2369, 1991.