

초전도 박막 제작을 위한 산화 시스템의 특성(1)

임중관, 박용필, 양동복, 김정호*, 이희갑**, 박노봉***
동신대학교, 한국광기술원*, 대한상공회의소**, 충주대학교***

Characteristics of Oxidation System for Superconductor Thin Film(1)

J. K. Lim, Y. P. Park, D. B. Yang, J. H. Kim*, H. K. Lee**, and N. B. Park***
Dongshin Univ., KOPTI*, KCCI**, Chungju Univ.***

Abstract

An ozone condensation system is evaluated in the viewpoint of an ozone supplier for oxide thin film growth. Ozone is condensed by the adsorption and distillation method. Then their concentrations are 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 96 mol%. The ozone is supplied for a sufficiently long time to grow oxide thin films.

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

1. 서론

반응성이 높은 오존은 산소 원소로만 구성된 가스로 무성방전 장치를 이용하여 산소로부터 합성할 수 있고 묽은 오존을 이용해 Bi 계 초전도 박막의 제작이 보고[1]되는 것으로부터 알 수 있듯이 산화력은 매우 강력하다.

산화물 초전도체 박막 제작 시 고농도의 가스를 사용함으로써 산화가스의 압력을 작게 할 수 있을 뿐만 아니라 충분한 산화력을 확보할 수 있다.

일반적으로 알려진 오존 농축법으로는 액화에 의한 증류법이 있다. 이 방법으로 농축한 고농도 오존을 사용, 산화물 초전도 박막을 제작한 연구는 처음으로 Berkley 등에 의해 보고되었다[2][3]. 그러나 액화 오존의 취급은 매우 위험하여 폭발도 보고되고 있어[4], 취급에 어려운 점이 있다. 이에 비해 냉각 실리카겔에 오존을 선택적으로 흡착시켜서 농축하는 방법이 있다. 이 방법은 오존 분자가 안정하게 존재하고 있다는 특징이 있다. 따라서

실리카겔에 의한 선택 흡착을 이용, 오존을 농축하였다. 생성된 오존은 열분해법과 Q-mass 분석계를 활용하여 분석하였다.

2. 실험

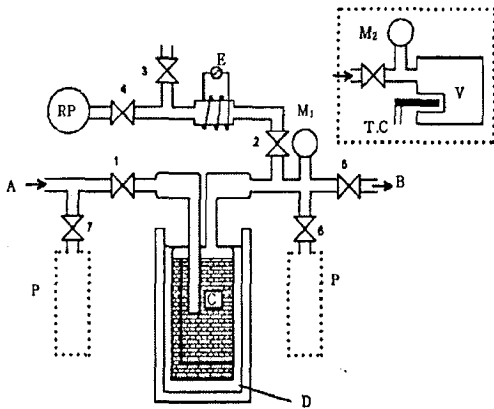
2.1. 오존 농축장치

오존 농축장치의 개략도를 그림 1에 나타냈다. 분말 상태의 실리카겔은 진공 배기 과정에서 분출되어 배관 내에 흡착될 가능성이 있어 입상으로 준비하여 파이렉스 유리 용기에 넣었다.

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

오존을 실리카겔에 흡착시키기 위해 실리카겔 용기를 냉매에 담가 195 K로 냉각한다. 냉매는 드라이아이스/에탄올의 혼합물을 dewar에 넣어 제조

했다. 그림 1의 밸브 1, 2, 3을 열어, A로부터 묽은 오존가스를 도입한다. 묽은 오존은 오존발생기를 사용, 산소가스를 무성 방전하여 생성하였으며 약 8 mol%의 오존가스를 2 l/min로 유입하였다. 실리카겔이 들어있는 파이렉스 유리 용기를 dewar 위 방향에서 관찰하면, 오존이 흡착된 실리카겔이 짙은 청색으로 변색하는 것을 확인할 수 있다. 오존농도 약 8 mol% 가 모니터를 통해 검출되는 2.5 h에 농축을 완료한다.



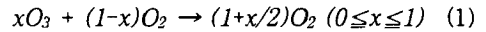
A: Ozonizer Gas(8~10 mol%), B: Film Fabrication Chamber, C: Silica Gel Beads, D: Dry Ice/Ethanol Mixture(195 K), E: Ozone Decomposition Heater, M1, M2: Capacitance Manometer(100 Torr F.S.), P: Gas Sampling Port, RP: Rotary Pump, T.C.: Thermocouple(CA), V: Aluminium Vessel, 1~7: Valves

그림 1. 흡착법을 이용한 오존 농축 장치.

Fig 1. Ozone condensation system using the adsorption method.

2.2. 오존농도의 측정

오존가스의 농도를 정밀하게 분석하기 위해 열분해법[6]을 채용하였다. 열전대와 커패시턴스 마노미터, 스톱 밸브가 부착된 알루미늄제의 용기를 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℃에서 20 분 동안 가열하여 분해반응을 완료했다. 가스 중 오존과 산소의 몰분율을 $x:(1-x)$ 라고 하면 오존이 분해됨으로서 전체 몰수는 증가한다. 즉,



따라서 오존 분해 반응 종료 후에 용기의 온도를 초기 값과 동일한 온도로 내려주면, 기체의 상태 방정식에 따라 압력 변화는 몰 수 변화에 대응한다. 이 관계로부터 채취 가스 중 오존의 농도 $C(\text{mol}\%)$ 는 다음과 같이 구할 수 있다[7].

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

여기서 P_0 는 초기 압력 값, P_1 은 오존 분해 후의 압력을 나타낸다.

오존 농도의 가장 이상적인 측정법은 성막 장치 내에서의 in-situ 측정이다. Ichimura 등[8]은 Q-MASS 분석계를 이용한 in-situ 오존 농도 분석을 보고하였다. 그들은 액화 오존을 생성하여 이를 증발시켜 얻은 고농도 오존가스를 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 묽은 오존($C_0 \text{ mol}\%$)으로부터 얻어진 산소 분자와 오존 분자의 피크 비 m_1 을 이용해 고농도 오존 가스에서 산소와 오존의 피크 비 m_2 를 해석하여 농도 ($C \text{ mol}\%$)를 구한다. 계산식은

$$C = [1 + (1 - C_0) / (C_0 \cdot m_1 / m_2)]^{-1} \quad (3)$$

로 나타난다[8].

3. 결과 및 고찰

3.1. 열 분해법에 의한 오존농도의 측정

묽은 오존 농도를 자외흡수법과 열분해법으로 측정된 값의 비교 결과를 그림 2에 나타냈다. 측정 오차의 원인으로 용기의 변형에 의한 체적 변화와 마노미터의 지시(판독)값의 히스테리시스를 생각할 수 있다. 결과로부터 열분해법이 묽은 오존 영역에서 농도분석에 유용하다는 것을 알 수 있으며 고농도 오존 영역에서는 압력변화가 큰 경우 유효하게 기능하는 것을 알 수 있다.

박막 제작에 필요한 시간은 기판 온도의 강하 시간까지를 포함하면 4 시간 이상이 요구되므로, 이 시간 동안 오존 농도의 안정성이 요구된다. 그래서 실제 성막시간 동안 고농도 오존 가스를 수회 분석하였다.

성막 장치내의 오존가스 압력은 5×10^{-5} Torr로 이 값은 본 연구에서 박막 제작 시 최고 오존 압력에 해당되고, 오존 분자가 2×10^{19} molecule/min의 비율로 노즐에서 기관으로 공급됨을 의미한다. 수회의 박막 제작 실험에서 측정된 오존 농도를 가스 공급 시간에 대해 플롯한 것을 그림 3에 나타냈다. 공급 시작 시에는 최고 96 mol%의 오존 농도가 얻어지며, 5 시간 이상에서도 90 mol%의 오존 농도가 유지되고 있다. 이렇게 해서 성막시간 동안 오존가스 농도의 안정성이 확인되었다.

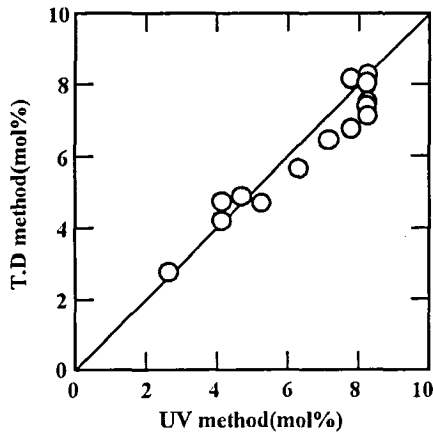


그림 2. 자외흡수법과 열분해법의 비교.
Fig. 2. Comparison between ultraviolet absorption and thermal decomposition methods.

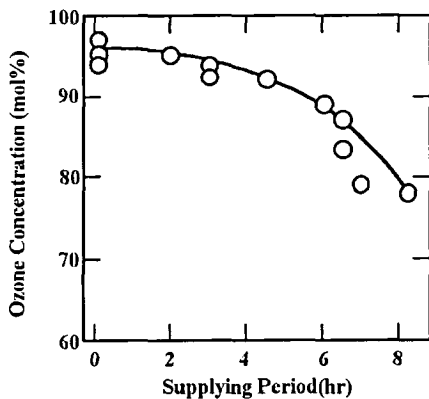


그림 3. 공급시간과 오존농도의 관계.
Fig. 3. Relation between the ozone concentration and the supplying period.

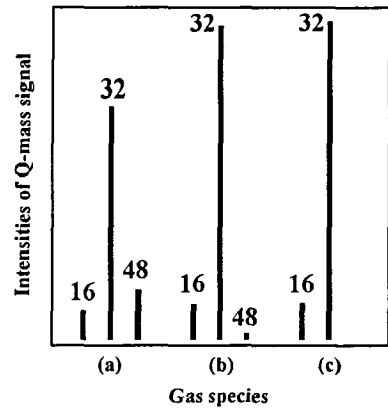


그림 4. Q-mass 분석계의 피크. (a) 90 mol% (b) 9.5 mol% (c) 산소 가스
Fig. 4. The intensities of mass signals determined using a Q-mass analyzer for the gases of (a) 90 mol% (b) 9.5 mol% (c) pure oxygen.

3.2. Q-mass 분석계에 의한 오존농도의 측정

Q-MASS는 ANELVA 제품의 [AQA-100MPX]를 사용하고 성막장치 내에 산소 가스, 9.5 mol%의 묽은 오존 가스, 90 mol%의 고농축 오존 가스를 도입했을 때 Q-MASS 피크를 그림 4에 나타냈다. Ichimura 등의 보고와 같이 산소 분자가 분해되어 나타나는 O 원자(M=16)의 피크는 어느 가스에서나 동일한 강도였다. 묽은 오존 영역에서는 양호한 응답성이 나타났으나, 고농도 오존 영역에서는 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.

4. 결론

Bi 초진도 박막 제작에 산화력이 강한 오존 가스를 사용했다. 그리고 묽은 오존을 농축해 성막 장치로 공급하는 장치를 개발하였다. 이 장치는 195 K로 냉각한 실리카겔로의 오존의 선택 흡착을 이용해 농축하고 10 Torr로 진공 배기하여 96 mol%의 고농도 오존 가스를 생성한다.

이 고농도 오존 가스를 열분해법 장치로 확인하였으며 성막 장치에 공급한 결과, 5 시간 이상 약 90 mol%의 고농도 안정공급을 실현하였다.

Q-MASS를 이용, 오존 농도를 성막 장치 내에서 in-situ로 분석하는 방법을 시도했으나 정량적인 평가는 불가능하다는 것을 알았다.

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. Tuominen, 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] D. D. Berkley, A. M. Goldman, B. R. Johnson, J. Morton, and T. Wang, "Techniques for the growth of superconducting oxide thin films using pure ozone vapor", Rev. Sci. Instrum. 60, p. 3769, 1989.
- [4] M. Horvath, L. Bilitzky, and J. Huttner, "Ozone", Elsevier, Amsterdam, 1985
- [5] in ref. [4], p.58.
- [6] in ref. [4], p.110
- [7] 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.
- [8] 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, p. 2369, 1991.