

# 금속 산화물 박막 제작을 위한 산화 시스템의 평가

임중관<sup>\*</sup> · 김종서<sup>\*</sup> · 박용필<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>동신대학교 전기전자공학부

## Evaluation of Oxidation System for Metal Oxide Thin Film

Jung-Kwan Lim<sup>\*</sup> · Jong-Seo Kim<sup>\*</sup> · Yong-Pil Park<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Dept. of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University

E-mail : yppark@dsu.ac.kr

### 요 약

금속 산화물 박막 제작에 유효한 산화가스로 오존가스를 채택했다. 고품질의 산화 박막을 얻기 위해 고농도 오존이 필요하여 오존 농축 시스템을 구축 및 평가하였다.

이 장치는 실리카겔로 오존의 선택 흡착을 이용해, 농축 공정 시작 후 유입 농도 8.5 mol%가 검출되는 2.5 h에서 농축이 완료되고, 진공 배기로 고농도 오존가스를 생성하였으며, 성막 장치까지 가스가 공급되는 몇 분 동안은 자연분해 효과를 무시할 수 있었다.

### ABSTRACT

Ozone is a strong and useful oxidizing gas for the fabrication of oxide thin films. In order to obtain high quality oxide thin films, higher ozone concentration is necessary. In this paper an ozone condensation system was evaluated from the viewpoint of an ozone supplier for oxide thin film growth. Ozone was condensed by an adsorption method and the ozone concentration reached 8.5 mol% in 2.5 h after the beginning of the ozone condensation process, indicating high effectiveness of the condensation process. Ozone was continuously desorbed from the silica gel by the negative pressure. We found the decomposition in the ozone concentration negligible if the condensed ozone is transferred from the ozone condensation system to the film growth chamber within a few minutes.

### 키워드

ozone condensation, adsorption method, thermal decomposition method

### 1. 서 론

금속 산화물 박막 기술은 정보처리 시스템, 통신 시스템 등 폭넓은 산업분야에 응용이 가능하여 기대가 크다. 금속 산화물 박막의 정보 저장기능을 활용하기 위해서는 고품질의 자성체 금속 산화물과 초전도성 박막 제작이 필수적이며, 양질의 박막 제작에 중요한 역할을 하는 산화가스에 대한 연구가 선행되어야 한다. 산화가스 중 산소는  $10^{-4}$  Torr 진공을 유지했을 때 Cu 원소를 2가까지 산화시키기 위해,  $550^{\circ}\text{C}$  이하가 되어야함을 알 수 있다. 반면에 초전도 구조의 형성 및 결정화하기 위한 반응에서, 원자의 여기 상태를 극복하는 에너지가 필요하므로 보다 높은 온도에서의 성막이 요구된다. 성막 공정 시 초전도 상에 대응하는  $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 의 제작온도 범위에서 기관의

충분한 산화력 확보와 가스 압력을 낮추기 위해 고농도 오존이 필요하여 오존을 농축하는 실험을 하였다.

일반적으로 알려진 오존 농축법에는 액화에 의한 증류법이 있으며, 농축된 오존은 Berkley 등에 의해 처음으로 연구, 보고되었다[1], 그 후 많은 연구 그룹이 농축 오존의 유효성을 보고하였다 [2].

액화 오존은 매우 위험하며 폭발도 보고되고 있어[3], 취급에 어려운 점이 있다. 이에 비해 냉각 실리카겔에 오존을 선택적으로 흡착시켜서 농축하는 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.

본 논문에서는 실리카겔에 의한 선택 흡착을 이용해 오존을 농축, 추출하고 성막 장치까지 가스가 공급되는 시간 동안 오존 농도의 자연분해 효과를 분석하였다. 아울러 오존의 산화력을 연구하기 위해 고농도 오존가스에 의한 CuO 제작 시, 그 특성을 X선 회절 패턴으로 평가하였다.

## II. 실험

### 2.1. 오존 농축 장치

그림 1에 오존 농축장치의 개략도를 나타냈다. 오존은 반응성이 풍부한 가스이므로 장치를 구성하는 재료 선택에는 주의가 필요하다[4].

장치의 배관은 모두 스테인리스로, 가능한 한 매끄럽게 가공하고, 관 내부의 불순물은 조립 전에 질소가스를 분사해서 제거하였다.

특히 고농도 오존 가스를 성막 장치에 도입하는 부분은 전해 연마한 스테인리스 관으로 구축하였다. 대체로 1/4 inch의 파이프로, 유연성이 요구되는 부분에는 코일 모양의 1/8 inch 관을 사용했다.

테프론 튜브는 오존 가스에 불활성이고 유연성도 풍부하여 사용에 적합하다고 판단했지만, 실제로 진공 장치계에 사용한 결과, 두께 1 mm의 튜브에서도 공기 분자가 관내에 침입하는 것이 관측되었다. 오존 추출 과정에서 오존 농축 장치와 그 배관은 모두 저 진공 상태로 배기되므로 공기의 침입은 오존 농도의 저하를 가져온다. 따라서 본 연구에서, 테프론 튜브는 오존가스의 배기 경로에만 활용하며, 밸브의 윤활제는 실리콘 계 그리스를, O 링은 테프론 코팅 제품을 사용하였다.

분말 상태의 실리카겔은 진공 배기 과정에서 분출되어 배관 내에 흡착될 가능성이 있어 임상(키시 化學製)으로 준비하여 170 g을 파이렉스 유리 용기(약 200 cc)에 넣었다. 오존은 인체에 유해하며 로터리 펌프 오일을 고화시키므로 가스 배기 장치 중간에 오존 분해 전기 히터를 설치하여 대기와 로터리 펌프로 오존가스가 유출되는 것을 방지하였다.

### 2.2. 오존 농축 과정

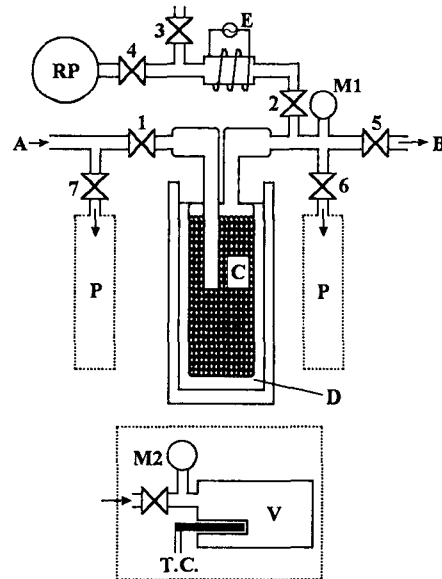
실리카겔에 있는 공기의 모든 성분, 물 및 불순물을 탈리시키기 위해 실리카겔이 담긴 용기를 산화가스로 수 회 치환한 후 리본 히터로 감아 약 150 °C로 가열하면서 진공 상태를 만들어 2~3시간 유지하였다. 그 후 히터 제거 및 진공을 유지한 채로 실온까지 서서히 냉각하였다. 오존을 실리카겔에 흡착시키기 위해 실리카겔 용기를 냉매에 담가 195 K로 냉각한다. 냉매는 드라이아이스/에탄올의 혼합물을 듀어(dewar)에 넣어 제조

했다. 그림 1의 밸브 1, 2, 3을 열어, A로부터 오존가스를 유입한다. 묽은 오존은 오존발생기를 사용, 산소가스를 무성 방전하여 생성하였으며 약 8.5 mol%의 오존가스를 2 l/min로 유입하여 농축과정을 관찰하였다. 오존이 흡착된 실리카겔이 짙은 청색으로 변색하는 것을 확인할 수 있다.

흡착에 요구되는 시간은 오존 농도 모니터를 사용하여 결정했다. 실리카겔 용기와 오존 분해 히터 사이에 모니터를 설치하여 시스템을 작동하면, 농축이 시작될 때에는 묽은 오존 가스 중 오존은 모두 실리카겔에 흡착되므로 용기 출구에서의 오존농도는 나타나지 않는다. 반응이 진행되면 오존 흡착이 포화되기 시작하여 흡착되지 않았던 오존이 용기로부터 그대로 통과되어 모니터에 오존 농도가 검출된다. 농축장치에 유입되는 농도와 거의 같은 농도에 도달했을 때 농축을 완료한다.

### 2.3. 농축 오존의 추출

오존 농축이 완료되면 낮은 온도와 저압에 안전한 진공 배기 법으로 탈리시킨다.



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.

오존발생기로부터 묽은 오존 공급을 중지하고 밸브 1을 닫는다. 밸브 2, 3도 닫고 나서, 밸브 4

를 열고, 로터리 펌프를 시동한 후, 밸브 2를 천천히 열어 실리카겔을 넣은 용기의 진공 배기를 시작한다. 장치에 부착된 게이지와 커패시턴스 마노미터(ULVAC 社 製 ; CCM-100)를 사용해 압력의 변화를 읽고, 10 Torr가 되도록 밸브 2를 조절한다. 10 Torr로 유지하는 것으로 항상 실리카겔로부터 오존 탈리가 진행되어 새로운 오존이 추출됨과 동시에 체류해 있는 오존은 배기된다. 밸브 5를 열고 생성, 공급되는 오존을 성막 장치에 도입한다. 성막실에서의 공급량 정밀조정은 성막실 니들밸브로 한다.

#### 2.4. 고농도 오존을 이용한 산화 박막 제작

고농도 오존을 열분해 측정용 용기에 채워해 실온으로 유지하고 가스압의 변화를 조사했다. 이를 기초로 농도와 시간의 관계를 분석하고 산화력과 비교하기 위해, 고농도 오존 가스에 의한 Cu 산화막 제작 실험으로, MgO(100) 기판 위에서 1 시간 동안 성막하고 결과를 평가하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 3.1. 오존 농축

8.5 mol%의 묽은 오존가스를 2 l/min로 농축 장치 내 유입한 후 실리카겔이 들어있는 파이렉스 유리 용기를 관찰하면, 오존이 흡착된 실리카겔은 짙은 청색으로 변색하는 것을 확인할 수 있으며, 흡착에 요구되는 시간은 오존 농도 모니터를 사용하여 결정했다. 반응이 진행되면 오존 흡착이 포화되기 시작하여 흡착되지 않았던 오존이 용기로부터 그대로 방출되며, 모니터의 오존농도 8.5 mol% 가 검출되는 2.5 h에서 농축이 완료된다. 그림 2에 농축 시간과 오존 농도의 관계를 나타낸다.

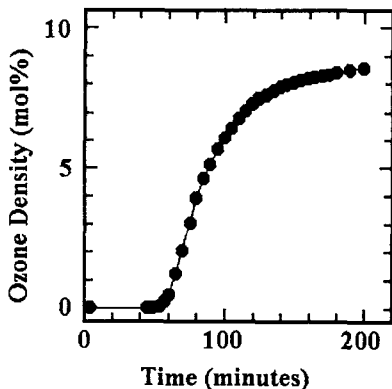
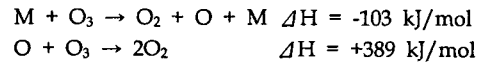


그림 2. 실리카겔 출구 오존농도.

#### 3.2. 농축 오존의 자연분해

고농도 오존을 열분해 측정용 용기에 채워해 실온으로 유지하고 가스압의 변화를 조사했다(초기 가스압 10 Torr). 이를 기초로 시간변화에 따른 오존 농도의 관계를 그림 3에 나타냈다. 8 h 이상 경과하면 오존 농도는 50 mol%까지 저하하는 것을 알 수 있다. 그러나 오존 농축 장치에서 성막 장치까지 가스가 공급되는 몇 분 동안은 자연분해 효과를 무시할 수 있다. 그림 3으로부터 고농도 오존가스의 반응차수 해석을 하였다. 오존의 분해과정에 대해 다음의 반응기구를 생각할 수 있다.



M은 오존을 포함한 가스분자를 의미하며, 오존 분해 반응 속도는

$$d[O_3]/dt = k \cdot [O_3]^2/[O_2] \quad (1)$$

로 나타낸다.

일반적인 분해반응의 속도는

$$d[O_3]/dt = k \cdot [O_3]^n \quad (2)$$

로 표시된다.

측정한 오존의 자연반응에 이들 식을 적용해, 고농도 영역에서 반응 구조를 분석했다. (1), (2) 식을 변수 분리로 적분하여 얻어지는

$$t \sim -1/C - \ln C \quad (1)'$$

$$t \sim C^{n+1} \quad (n \neq 1) \quad (2)'$$

식을 해석하였다. 여기서  $[O_3]=C$ ,  $[O_2]=1-C$ 로 되며, 적분 정수 및 비례 상수는 생략되어 있다.

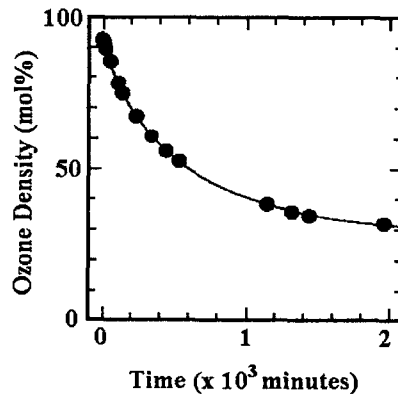


그림 3. 성막 장치 내 오존 농도 변화.

(1) 식에 실험에서 얻어진 오존 농도를 대입하여 시간과의 사이의 직선성을 조사하여 그 결과를 그림 4에 나타냈다.

고농도 영역에서는 적용되지 않는다. 반면에 (2) 식을 적용한 경우, 그림 5와 같이 고농도 영역에서 선형성이 얻어진다. 반응 차수  $n$ 을 변화시켜 해석한 결과,  $n=3$  일 때 가장 양호한 직선 관계가 얻어졌다. 이로부터 고농도 오존 가스의 자연 분해에는 알려져 있는 (1) 식보다 오히려 3 개의 오존 분자가 관여한 (2) 식의 반응기구가 확실하다는 결론을 얻을 수 있다.

### 3.3. 고농도 오존을 이용한 CuO 박막 제작

90 mol%의 고농도 오존 가스에 의한 Cu 산화막 제작 실험의 결과를 그림 6에 나타냈다. MgO(100) 기판 위에 1 시간 동안 성막한 결과이다. 막 두께는 약 140 nm이고 기판 온도는 825 °C로 설정했다. X 선 회절 패턴에서 CuO의 침예한 피크가 나타나며, 이 같은 온도에서도 Cu가 충분히 산화되어 2 가로 되는 것을 알 수 있다.

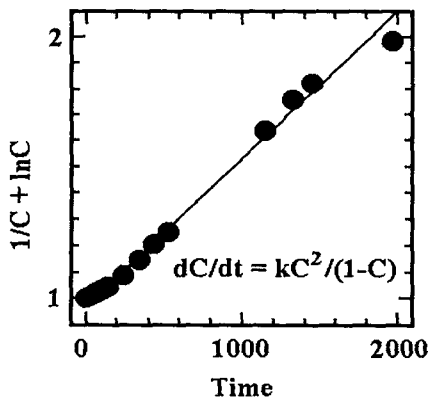


그림 4.  $1/C - \ln C$ 와 시간의 관계.

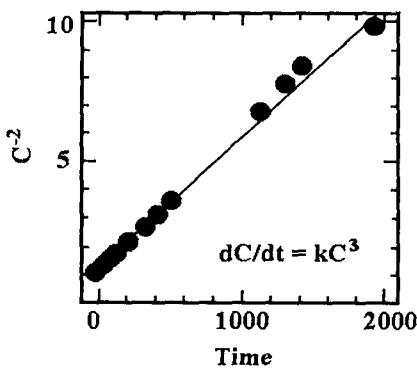


그림 5.  $C^{-n+1}$ 와 시간의 관계.

## IV. 결 론

금속 산화물 박막 제작을 위해 묶은 오존을 농축, 성막실 내로 공급하는 산화시스템을 구축하고, 성막실로 도입 과정 오존 농도 변화를 분석하였다. 이 장치는 195 K로 냉각한 실리카겔로 오존의 선택 흡착을 이용해 농축하고, 10 Torr의 진공 배기로 고농도 오존 가스를 생성하였으며, 성막 장치까지 가스가 공급되는 몇 분 동안은 자연 분해 효과를 무시할 수 있었다. 생성된 고농도 오존을 이용해 CuO 박막을 제작한 결과, Cu가 충분히 산화되는 것을 XRD 패턴으로 확인하였다. 본 연구로 고농축 오존 가스는 고품질 초전도 박막 생성에 매우 중요한 파라미터로 작용하리라 판단된다.

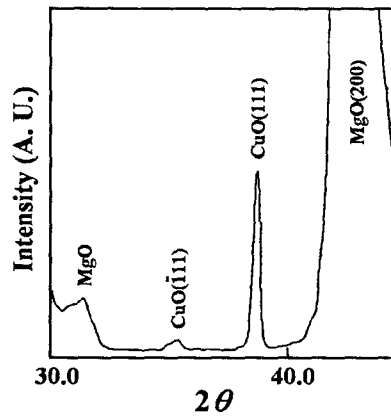


그림 6. Cu 박막의 X선 회절 패턴.

## 참고문헌

- [1] 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.
- [2] Y. P. Park and J. U. Lee, "Characteristics of co-deposition for Bi-superconductor thin film using Ion Beam Sputtering method", J. of KIEEME, Vol. 10, No. 5, p. 425, 1997.
- [3] M. Horvath, L. Bilitzky, and J. Huttner, "Ozone" Elsevier, Amsterdam, p. 57, 1985.
- [4] 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.