

금속 산화물 박막제작을 위한 오존 농도 분석

임중관, 박용필, 장경욱*, 이희갑**
 동신대학교, *경원전문대학, **대한상공회의소

Analysis of O₃ Concentration for Metal Oxide Thin Films Growth

Jung-Kwan Lim, Yong-Pil Park, Kyung-Uk Jang*, Hee Kab Lee**
 Dongshin Uni., *Kyungwon Coll., **KCCI

Abstract : Ozone is ambient gas which is useful for the fabrication of metal oxide thin films under conditions of molecular beam epitaxy. Ozone is condensed by the adsorption method and its concentration is analyzed using the thermal decomposition method. The concentration of ozone exceeds 90 mol% and ozone is supplied for a sufficiently long time to grow oxide thin films. The ozone concentration is also evaluated using a quadrupole mass analyzer and the accuracy of this method is compared with the results of the thermal decomposition method.

Key Words : ozone condensation system, thermal decomposition method, ozone concentration, quadrupole mass analyzer

1. 서 론

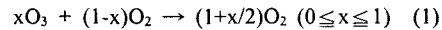
초전도 박막의 폭넓은 활용을 위해서는 무엇보다 양질의 초전도 박막제작이 필수적이며, 박막 제작 시 생성막의 결정 구조에 중요한 역할 인자에 대한 연구가 선행되어야 한다. 이에 산화가스에 관한 연구가 필수적이다. 산화가스 중 오존은 무성방전 장치를 이용하여 산소로부터 합성할 수 있고, 약 10 mol%까지의 묽은 오존가스를 쉽게 얻을 수 있다. 묽은 오존을 이용한 초전도 박막의 제작이 보고[1]되는 것으로부터 알 수 있듯이 오존은 산화력이 매우 강력하다.

본 연구에서는 오존을 산화가스로 사용하며, 충분한 산화력을 확보하기 위해 농축된 오존을 사용하였다. 오존의 농축법으로 실리카겔에 오존을 선택적으로 흡착시켜서 농축하는 방법을 채택하였다[2]. 이 방법은 실리카겔 입자 세공 내에 오존이 각각 물리적으로 흡착되어 연쇄적인 분해반응이 발생하지 않고, 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 산화가스로 사용하기 위해 농도 측정 및 그 특성을 열분해(T.D)법과 사중극 질량(Q-mass)분석법으로 평가하였다.

2. 실험

묽은 오존 가스는 오존발생기(SG-01A)를 이용하여 생성하고, 자외흡수법을 이용한 오존농도 분석장치(荏原實業株式會社製 : EG-2001)로 전류 1에 대해 생성된 묽은 오존의 농도 측정을 그림 1에 나타냈다. 농축된 오존은 열분해법[3]법으로 분석하였다. 측정 장비로 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 몰 수는 증가한다.



이 관계로부터 채취 가스 중 오존의 농도 C(mol%)는 다음과 같이 구할 수 있다[4].

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

여기서 P₀는 초기 압력 값, P₁은 오존 분해 후의 압력을 나타낸다. 열분해법에 의한 오존 농도 분석은 고농도 오존 영역에서 압력변화가 큰 경우 유효하게 기능하는 것을 알 수 있다. 반면 오존 농도를 성막 장치 내에서 측정하는 in-situ법이 있다. 電總聯의 Ichimura 등[5]이 사중극 질량분석계(Q-MASS)를 이용하여 오존 농도 분석을 보고하였다. 본 논문에서 이들 2가지 농도 측정법을 비교 분석하였다.

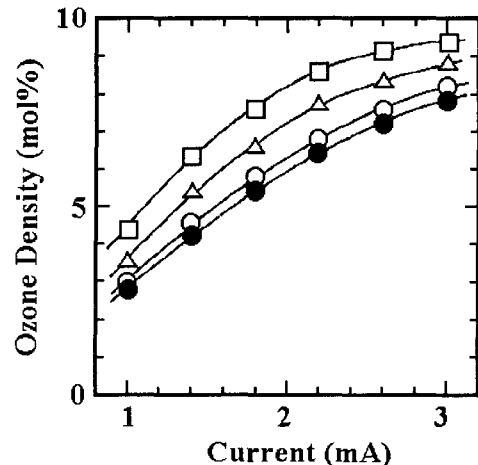


그림 1. 오존 발생기의 묽은 오존 생성 특성.

3. 결과 및 검토

붉은 오존 농도를 자외흡수법[6]과 열분해법으로 측정 한 값의 비교 결과를 그림 2에 나타냈다. 측정 오차의 원인으로 용기의 변형에 의한 체적 변화와 마노미터 지시(판독)값의 히스테리시스를 생각할 수 있다. 고농도 오존 영역에서는 압력변화가 큰 경우 유효하게 기능 하는 것을 위 식 (2)에서 알 수 있다 .

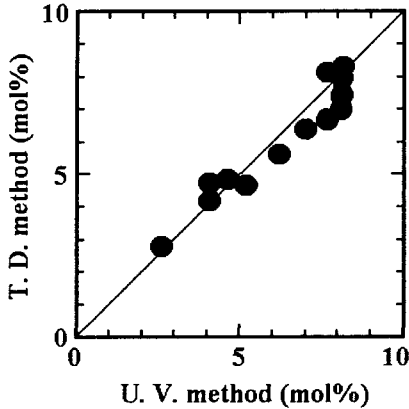


그림 2. UV와 열 분해법의 비교.

한편, 고농도 오존은 박막 제작에 필요한 시간이 기판 온도의 강하 시간까지를 포함하면 4 시간 이상을 필요로 하므로, 이 시간 동안 오존 농도의 안정성이 요구되어 실제 성막 시간 동안 고농도 오존 가스를 수회 분석하였다. 실험 조건으로 성막 장치내의 오존가스 압력은 5×10^{-5} Torr로 했는데 이 값은 본 연구에서 박막 제작 시 최고 오존 압력에 해당되고, 오존 분자가 2×10^{19} molecule/min의 비율로 노즐에서 기판으로 공급된다는 계산이다. 공급 시작 시에는 최고 97 mol%의 오존 농도가 얻어지며, 5 시간 이상에서도 90 mol%의 오존 농도가 유지되고 있다. 이렇게 해서 성막 시간 동안 오존가스 농도의 안정성이 확인되었다. 현재 오존 농축장치는 두 개의 실리카겔 용기를 병렬로 설치하여, 오존 농축과 성막 장치로의 오존 공급을 상호 교대로 하는 체제로 반영구적인 고농축 오존 공급을 실현하고 있다. 농도 해석은 Q-MASS에 나타나는 산소와 오존 피크의 강도 비($m=132/148$)를 바탕으로 구한다. 농도를 알고있는 붉은 오존(C_0 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.

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

로 나타낸다[5].

실리카겔 흡착법으로 생성된 오존가스를 같은 방법으로 분석했다. Q-MASS는 ANELVA 製の [AQA-100MPX]를 사용하였다. 산소 가스, 9.3 mol%, 90 mol%의 오존 가스를 각각 성막장치에 도입했을 때 Q-MASS 피크를 그림 3에 나타냈다. 이를 분석하면 O 원자의 피크($M=16$)는 어느 가스에서나 동일한 강도였다.

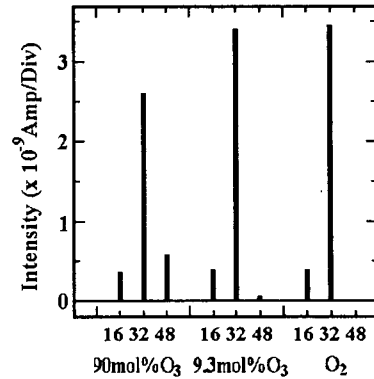


그림 3. 사중극 질량계의 각 가스 피크강도

9.3 mol%오존 영역에서는 양호한 응답성이 나타났으나, 90 mol% 오존 영역에서는 열분해법에 의한 측정에 비해 응답성이 열화 하였다. 이 원인은 Q-MASS 필라멘트의 열 전자에 의한 오존 분해 효과 등을 무시했기 때문이며, 오존 농도가 높을 때에는 Q-MASS 측정에 의한 오존 분해 효과가 커지기 때문이다.

4. 결론

초전도 박막 성장에 사용되는 오존가스를 오존발생기에서 생성한 후 통상의 산소와 비교 분석한 결과, Cu의 스퍼터 증착이 오존가스에서 크게 개선된 것으로 나타났다. 나아가 충분한 산화력을 확보하기 위해 이들 오존을 농축 실험을 하였다. 산화가스를 실리카겔의 선택 흡착법으로 농축하고 진공 배기에 의한 탈리법으로 고농도 오존 가스를 추출하였다. 가스의 오존 농도를 분석하기 위해 열분해법과 사중극 질량 분석계법을 사용하였다. 열분해법으로 고농도 오존가스를 분석한 결과, 최고 97 mol%의 고농도 오존가스가 생성되고 5 h 이상에서도 90 mol%가 유지되었다. 반면 Q-MASS를 이용해 성막 장치 내에서 in-situ분석을 시도했으나 장치 내 필라멘트의 열화로 정량적인 평가가 불가능하였다.

참고 문헌

- [1] J. Y. Kim, M. S. Kim, S. Y. Lee, S. I. Lee, and D. H. Ha, CAP 1, 157(2001).
- [2] Y. P. Park and J. U. Lee, J. of KIEEME 10, 425(1997).
- [3] M. Horvath, L. Bilitzky, and J. Huttner, Elsevier, Amsterdam, 110(1985).
- [4] J. T. Kucera, J. D. Perkins, K. Uwai, J. M. Graybeal, and T. P. Orlando, Rev. Sci. Instrum. 62, 1630(1991).
- [5] S. Ichimura, S. Hosokawa, H. Nonaka, and K. Arai, J. Vac. Sci. Technol. Ag, 2369(1991).
- [6] M. Horvath, L. Bilitzky, and J. Huttner, Elsevier, Amsterdam, 99(1985).