

## 화학증착법에 의한 $ZrO_2$ 박막의 제조 및 반응변수에 따른 증착특성

최준후·김호기  
한국과학기술원 재료공학과  
(1990년 5월 9일 접수)

### The Fabrication of the $ZrO_2$ Thin Film by Chemical Vapor Deposition and the Effect of the Reaction Parameters on the Deposition Characteristics

Joon-Hoo Choi and Ho-Gi Kim

Department of Materials Science and Engineering, KAIST

(Received May 9, 1990)

#### 요 약

$ZrCl_4$ ,  $CO_2$  그리고  $H_2$ 를 반응기체로 하여 실리콘(Si) 기판위에 화학증착법으로 지르코니아( $ZrO_2$ ) 박막을 증착시켰다.

증착시간, 전체유속, 증착온도 그리고 반응기체의 조성을 반응변수로 하여 증착속도와의 관계를 조사하였다. 증착된 박막은 거의 화학양론적 단사정상의 지르코니아였다. 표면화학 반응 지배영역에서 지르코니아 화학증착과정의 결 보기 활성화에너지값은 19Kcal/mole 이었다.  $H_2$ 와  $CO_2$  기체의 반응에 의한  $H_2O$  형성과정이 전체반응속도를 지배하였다.

#### ABSTRACT

Zirconium dioxide( $ZrO_2$ ) thin films have been deposited by chemical vapor deposition technique involving the application of gas mixture of  $ZrCl_4$  and  $H_2O$  into silicon wafers.

The relationships between the deposition rate and various reaction parameters such as the deposition time, the gas flow rate, the deposition temperature, and the composition of reactant gases were studied. The film was identified as nearly stoichiometric monoclinic  $ZrO_2$ .

The apparent activation energy is about 19Kcal/mole at surface chemical reaction controlled region. The deposition rate is mainly influenced by the  $H_2O$ -forming reaction between  $CO_2$  and  $H_2$ .

#### 1. 서 론

지르코니아( $ZrO_2$ ) 박막의 응용 부분을 크게 3가지로 분류하면 첫째 ceramic thermal barrier로서의 용도이며, 둘째 내화학재료로서, 세계 전자재료 증에서 유전체재료

로서의 용도이다.

최근 많은 관심을 갖고있는 반도체의 유전체재료로서 지금까지 사용되어 오던  $SiO_2$ 는 물과 친화력이 있고 수증기나 기체가  $SiO_2$  박막에 확산되어 들어가며, 특히 알칼리 이온이 박막내에 용이하게 확산해 들어가 소자를 불안

정하게<sup>2)</sup> 한다. 이에 비해 지르코니아 박막은 화학적으로 매우 안정하고 유전상수가 22정도로서<sup>3)</sup> SiO<sub>2</sub>에 비해 매우 크고, masking 효과가 우수한 좋은 유전체 소재이다. 따라서 지르코니아는 전자재료 산업에서 diffusion mask, passivation film, gate insulator 등으로서 쓰이고 있다.

이러한 전자재료로서의 지르코니아 박막을 얻는 방법<sup>4-6)</sup>으로 다음과 같은 방법들이 있다.

- 1) RF sputtering
- 2) vacuum deposition
- 3) plasma spraying
- 4) CVD

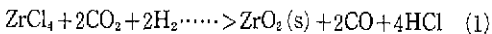
이들 방법 중에서 화학증착법은 고온도 및 정확한 화학조성이 요구되는 재료를 용이하게 제조할 수 있으며 화학증착 반응변수인 전제유량, 증착온도, 반응물의 입력비 등을 조절하여 증착층의 물리적성질(결정구조, 미세조직 등)과 화학적성질(화학조성, etching rate 등)을 변화시킬 수 있다. 이러한 장점을 갖는 화학증착법에 의한 지르코니아 박막을 얻는 방법으로

- 1) oxidation of ZrCl<sub>4</sub>
- 2) thermal decomposition of Zr-iso-propylat
- 3) hydrolysis of ZrCl<sub>4</sub> by direct injection of H<sub>2</sub>O vapor
- 4) hydrolysis of ZrCl<sub>4</sub> by forming H<sub>2</sub>O in a secondary reaction between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> 등이 있다.

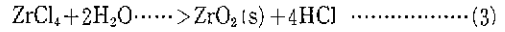
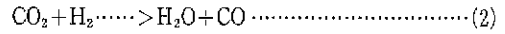
이들 방법 중 1), 2), 3) 번의 방법에 의한 증착반응은 반응물들 간의 반응이 격렬하여 균일한 증착층을 얻기 어려운 반면 이에 비해 4) 번의 방법, 즉 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 사이의 중간반응에 의해 형성되는 H<sub>2</sub>O 로써 ZrCl<sub>4</sub>를 가수분해(hydrolysis)시켜 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>) 박막을 얻는 것이 훨씬 유리하다.

지금까지는 주로 지르코니아 박막자체의 물성에 대한 연구가 대부분이었으며 화학증착시 일어나는 반응기구나 공정에 관한 연구는 아직도 미비하다.

화학증착법에 의한 산화막의 제조는 Powell 등의<sup>7)</sup> 보고에서 많이 알려져 있다. 반응기체로서 ZrCl<sub>4</sub> 기체와 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 기체를 사용한 지르코니아 박막의 화학증착은 다음과 같은 기체반응에 의해 증착반응이 일어난다.



이 반응은 다음의 두 단계에 걸쳐 일어난다.



즉 고온의 모재에서 (2)식의 반응에 의해 형성된 H<sub>2</sub>O 와 모재에 흡착된 ZrCl<sub>4</sub>가 식 (3)과 같은 반응에 의해 지르코니아 박막이 형성 된다고할 수 있다.

그러나 실제 ZrCl<sub>4</sub> 기체는 분말상태의 ZrCl<sub>4</sub>에서 기화되어 수소 기체에 의해 반응관 내에 공급되므로 반응관 내의 고온 분위기에서 일어나는 화학증착기구는 매우 복잡하여 아직 명확한 반응과정이 정립되어 있지 않은 상태이다.

본 실험에서 ZrCl<sub>4</sub>가 고온에서 운반기체인 수소와 반응하여 어떠한 중간생성물들을 생성하며, CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 사이의 반응에 의해 형성되는 H<sub>2</sub>O 와의 반응에 어떠한 중간생성물로서 참여할 것인가를 열역학적 고찰을 통하여 알아보고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 기관준비

본 실험에서 사용된 모재는 (100) 방위의 boron 첨가된

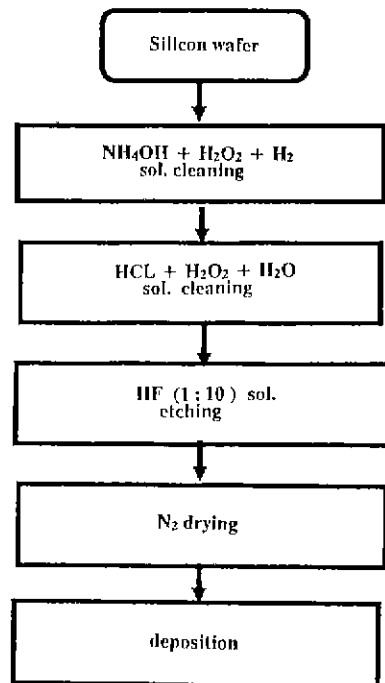


Fig.1. Wafer cleaning process.

실리콘(Si) wafer로서 저항은  $6\sim 9 \Omega \cdot cm$ 의 값을 가지고 있다. 증착속도와 증착변수의 관계를 알아보기 위해 도제는 Fig.1에 나타난 세척과정을 거쳐 사용하였다.

### 2.2. 지르코니아 박막의 화학증착 장치

본 실험에 사용된 화학증착 장치의 개형을 Fig.2에 나타내었다. 증착장치는 크게 입력부분, 수평 저항로로 된 증착부분, 배출부분으로 나누어진다. 입력부분은 gas cylinder, flow meter,  $ZrCl_4$  포화기(saturator) 그리고 예열기로 되어 있으며,  $ZrCl_4$ 는  $H_2$ 기체에 의해 운반되어 반응관으로 공급하였다. 이때  $ZrCl_4$ 는 상온에서 분말 상태이므로 운반기체에 충분히 포화되도록 포화기(saturator) 모양을 3층으로 글루를 주었으며 heating mantle로 일정한 온도를 유지하여  $ZrCl_4$ 의 평형증기압을 일정하게 유지시켜 주었다. 예열기는 반응기체가 반응구역으로 이르는 도중에 응축을 막기위해 포화기(saturator)온도보다 약  $20^\circ C$ 정도 높게 유지하였다.

반응관은 내경이 32mm인 quartz tube를 수평반응관으로 하여 시편이 놓인 quartz susceptor에 부착된 K-type 열전대(thermocouple)로 시편의 온도를 조절하였다. 배출부분은 alkali trap으로 증착반응 후 생긴 HCl기체를 중화시키고, 연소기는 반응후 배출 기체에 잔존하는  $H_2$ 를 연소시키는 역할을 하였다.

### 2.3. 지르코니아 박막의 화학증착 방법

대기압의 증착 압력에서 행하는 일반적인 화학증착법은 반응기체가 증착구역을 이동할 때 모재표면과의 마찰로 인해 불균일한 경계층(boundary layer)의 두께 분포가 생기게 되며, 또한 반응기체가 반응구역을 이동함에 따라 증착반응을 일으켜 반응물 농도가 감소하게 된다. 이러한 현

상들은 결국 모재표면에서 불균일한 증착속도의 분포를 일으키는 주된 원인이 된다. 따라서 이러한 증착속도의 불균일성을 최소로 하기 위해 15' 경사진 susceptor를 사용하였다. 세척과 etching의 처리단계를 거친 실리콘 wafer를 반응관내에 장입하고 반응관을 고순도  $H_2$ 를 흘리면서 반응온도까지 가열시킨 다음 10분간 유지한 후  $CO_2$ 와  $ZrCl_4$ 를 동시에 반응관 내에 유입시킴으로써 지르코니아( $ZrO_2$ ) 화학증착실험을 시작하였다. 이때 반응압력을 50 torr로 유지하기 위하여 mechanical rotary pump를 사용하였으며 반응관의 압력은 compound vacuum gauge 눈금이 50torr에 해당하도록 배출구에 부착된 regulator valve를 이용하여 조절 하였다. 반응변수로서 전체유량, 증착온도, 반응기체의 양을 변화시키면서 각 조건에서의 증착특성을 조사하였다.

### 2.4. 증착층조사

증착층의 두께는 ellipsometry를 이용하여  $1\mu m$  이하의 두께를 측정하였으며 그 이상의 두께는 증착층의 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 측정하였다. 또한 시간에 따라 증착속도기 직선적인 관계를 토대로 가능한  $1\mu m$  이하의 증착층을 얻어 ellipsometry를 이용하여 증착속도를 계산하였다.

증착층의 성분분석은 X-ray diffractometer와 IR spectroscope를, 미세구조는 주사전자현미경(SEM)을 통하여 관찰하였으며 조성분석을 하기 위하여 XPS를 사용하였다.

### 3. 열역학적 고찰

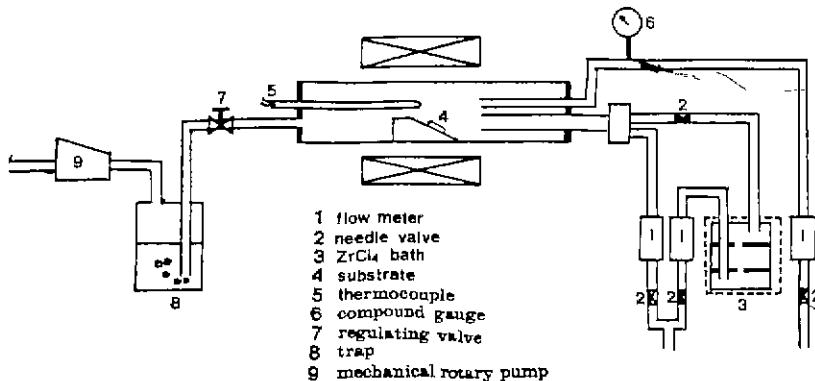


Fig.2. Schematic diagram for  $ZrO_2$  deposition system.

본 연구의 열역학적 고찰은 다음과 같은 목적을 갖고 있다.

첫째, 각 반응변수의 변화에 따른 Zr-O-Cl-H-C 계의 화합물의 열역학적 평형조성을 관찰함으로써, 열역학적으로 가능한 반응조건을 규명하고, 열역학적 수율이 최대가 되는 증착조건을 밝힌다.

둘째, 반응기체 중에 존재할 수 있는 화합물들의 평형조성을 관찰함으로써 기상에서의 화학반응에 있어서 중요하게 고려해야 할 화합물들을 결정한다.

White<sup>8)</sup>와 Erikson<sup>9)</sup>은 화학증착반응과 같은 complex mixture에서의 열역학적 평형농도의 계산방법에 대해 다음과 같이 설명하고 있다. *i* 번째의 화학종이  $x_i$  mole 존재하며, *n* 개의 화학종으로 구성된 혼합물의 총자유에너지 *G*는 식(4)와 같이 된다.

$$G = \sum f_i \dots\dots\dots (4)$$

$$f_i = x_i [C_i + \ln(x_i/x_i^0)] \dots\dots\dots (5)$$

$$C_i = (G_i^0/RT) + \ln P_i \dots\dots\dots (6)$$

여기서,  $P_i$  = total pressure

$$x_i = \sum x_i$$

$$\sum a_{ij} x_{ij} = b_j \quad (j=1, 2, 3, \dots, m) \dots\dots\dots (7)$$

식 (7)에서 *j*는 서로 다른 화학원소를 나타내며 그 수는 *m*개이다.  $a_{ij}$ 는 화학종 *i*에서 화학원소 *j*의 원자수를 나타내는 formula number이며,  $b_j$ 는 입력물 중에 원래 존재하는 화학원소 *j*의 총원자수를 나타내고 있다.

음수가 아닌  $x_i$ 의 각각의 적당한 조합으로 식 (7)의 mass balance를 유지하면서 식 (4)의 총자유에너지 *G* 값을 최소로 하는  $x_i$  값들을 구하면, 각각의  $x_i$ 가 평형조성에서의 화학종 *i*의 mole 수가 된다. 본 연구에서는 SOLGASMIX-PV program을 이용하였으며, 이때 각 상의 표준자유에너지,  $G^0(i)$ 는 JANAF thermochemical table을 이용해 구했다.

3.1. 반응조건에 따른 Zr-O-Cl-H-C 계의 평형조성

3.1.1. 반응온도에 따른 Zr-O-Cl-H-C 계의 평형조성  
반응온도에 따른 Zr-O-Cl-H-C 계의 평형조성 계산결과를 Fig.3에 나타내었다. 이때 반응계의 압력은 50torr이며, 입력 반응기체 중에서 ZrCl<sub>4</sub> 분율은 0.1%, CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 비는 1이었다.

Fig.3에서 살펴보면 온도가 증가함에 따라 ZrO<sub>2</sub>의 평형 분율이 거의 변화가 없다. 또한 입력 반응물인 ZrCl<sub>4</sub>의 양

도 변화가 없는 것으로 보아 입력된 ZrCl<sub>4</sub>는 다른 중간생성물을 형성하지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 모재 표면에서의 화학증착반응은 ZrCl<sub>4</sub> 기체가 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 중간

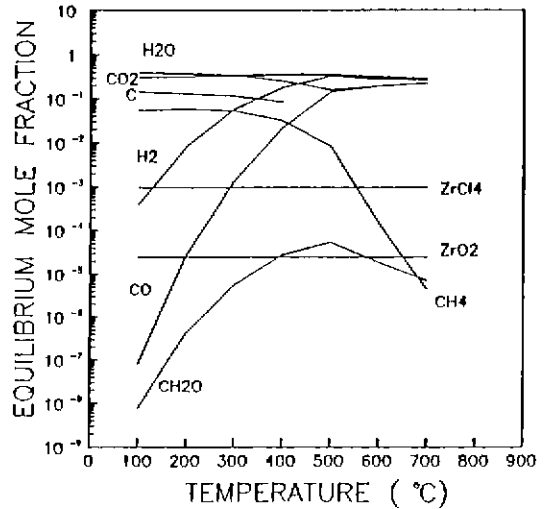


Fig.3. Calculated equilibrium mole fraction of ZrCl<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system at the different temperature range, 100-800°C. (System pressure 50torr, ZrCl<sub>4</sub> mole fraction: 1×10<sup>-2</sup>, mole ratio of CO<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>: 1).

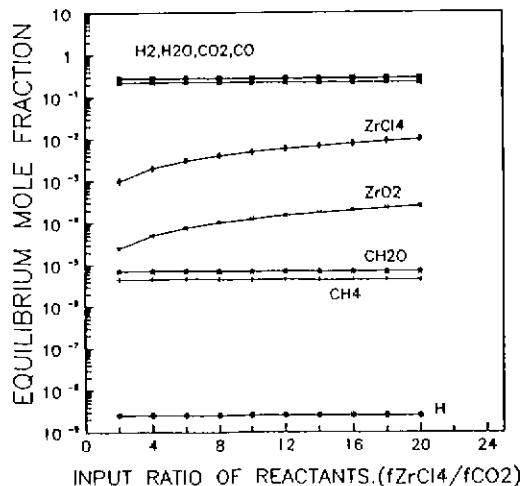


Fig.4. Calculated equilibrium mole fraction of ZrCl<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system at different input ratio of reactant (Temperature: 700°C, system pressure: 50torr.).

반응에 의해 형성된 H<sub>2</sub>O와 직접 반응하여 지르코니아가 형성되는 것이 주된 화학증착반응이라고 생각할 수 있다. 또한 입력된 CO<sub>2</sub>로 인한 탄소(C)의 존재가 400°C 이상에서는 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

3.1.2. ZrCl<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 입력비에 따른 Zr-O-Cl-H-C 계의 평형조성

ZrCl<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 입력비 (=f<sub>ZrCl<sub>4</sub></sub>/f<sub>CO<sub>2</sub></sub>)에 따른 Zr-O-Cl-H-C 계의 열역학적 평형조성 결과를 Fig.4에서 살펴보면 입력비가 증가함에 따라 ZrO<sub>2</sub>의 평형분율이 증가하고 있음을 보인다. 이런 결과는 입력비의 증가에 따라 기상에서의 균질반응(homogeneous reaction)의 가능성이 높아지고 있음을 의미한다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 증착층의 구조 및 성분 분석

Fig.5와 Fig.6은 ZrCl<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>를 반응기체로 하여 화학증착한 증착층의 구조를 조사하기 위한 X-ray diffraction pattern과 IR spectrum을 나타낸 그림이다. 이때 증착조건은 증착압력 50torr, 증착온도 900°C, 전체 유량 2000cc/min, ZrCl<sub>4</sub> 분율 0.1%이며 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 비를 1로 하였다. Fig.5에서 볼 수 있듯이 거의가 단사정상(monoclinic)이며, Fig.6의 IR-spectrum은 지금까지 보고된 단사정상(monoclinic) 지르코니아 박막에 대한 IR-spectrum<sup>10)</sup>과 일치하고 있다.

Fig.7은 본 실험에서 제조한 지르코니아 박막의 단면의 SEM 사진이며 Fig.8은 온도증가에 따른 증착층의 표면사진을 보여주고 있다. 이상의 결과로부터 증착층은 아주

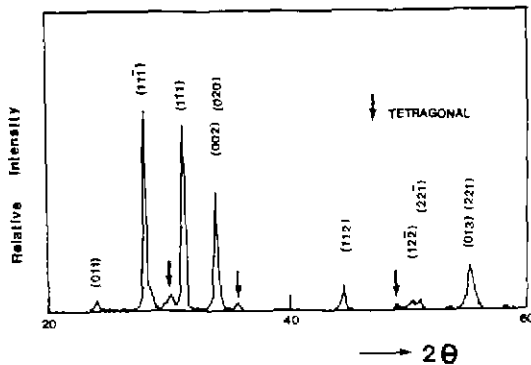


Fig.5. X-ray diffraction pattern of the film deposited on silicon substrate at 900°C.

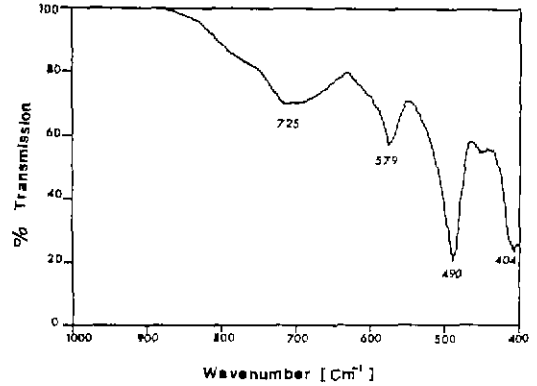


Fig.6. Infrared transmission spectrum for ZrO<sub>2</sub> thin film.

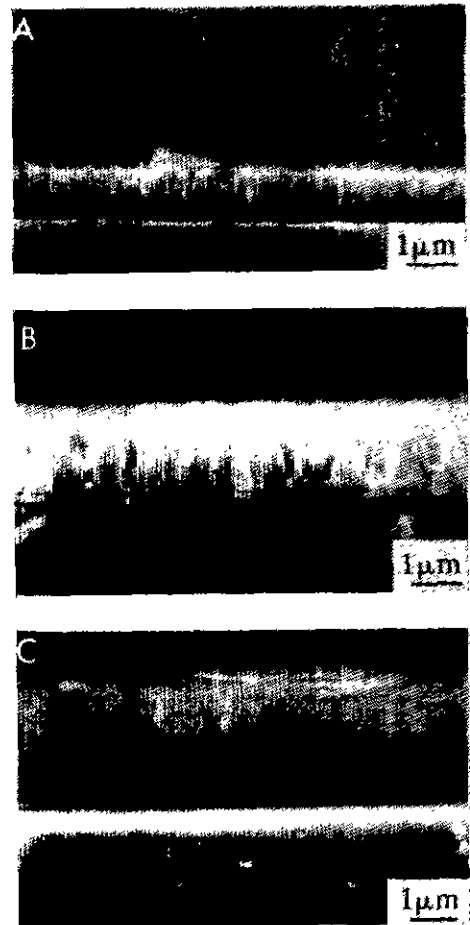


Fig.7. Scanning electron micrographs of the fractured surface of ZrO<sub>2</sub> film (Deposition time : (a) 20, (b) 40, (c) 60min., deposition temperature 800°C, total flow rate : 200sccm, ZrCl<sub>4</sub> 0.1%, mole ratio of CO<sub>2</sub> to H<sub>2</sub> : 1).

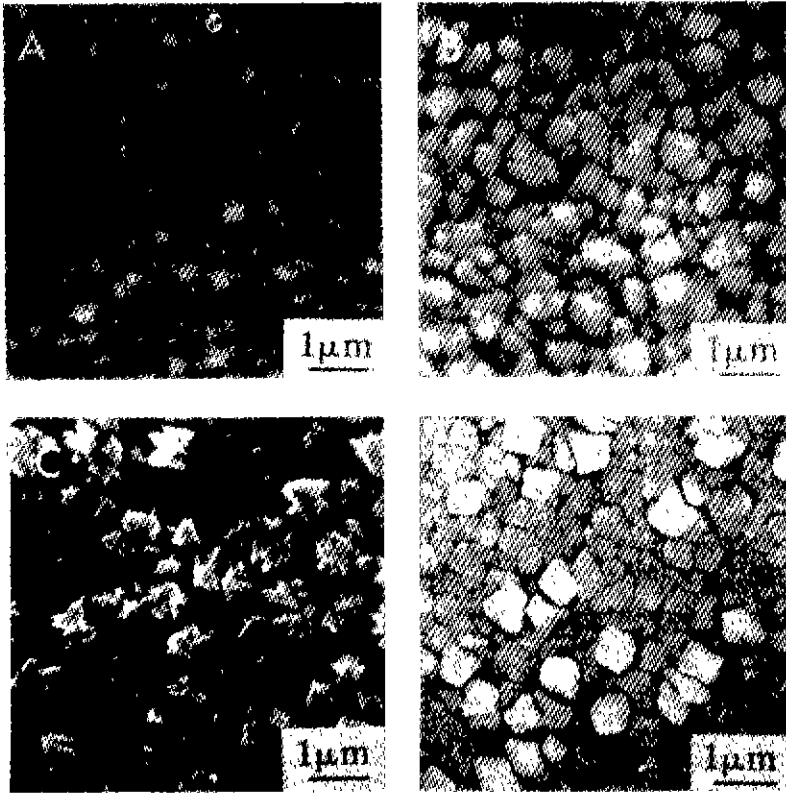


Fig.8 Scanning electron micrographs of the surface morphology of  $ZrO_2$  film (Total flow rate : 2000sccm,  $ZrCl_4$  : 0.1%, mole ratio of  $CO_2$  to  $H_2$  : 1, deposition temperature : (A) 600°C. (B) 700°C, (C) 800°C, (D) 900°C.).

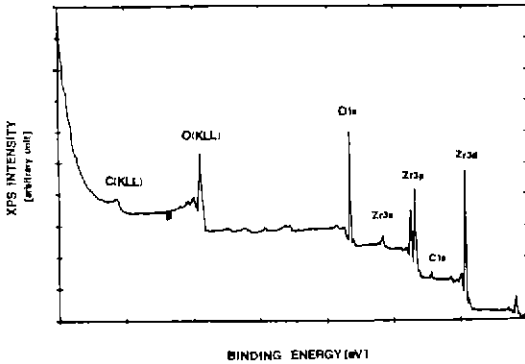


Fig.9 XPS spectrum of chemical vapor deposited zirconium dioxide film.

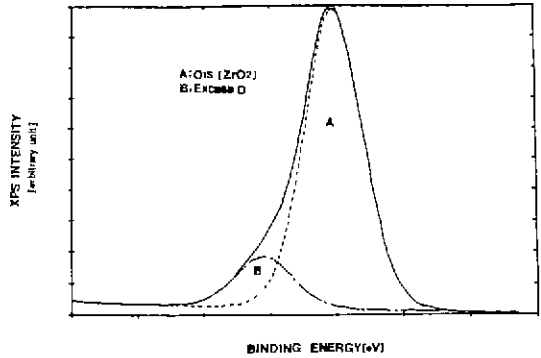


Fig.10. XPS spectrum of  $O1s$  peak of chemical vapor deposited  $ZrO_2$  film

순수한 단사정상(monoclinic phase)의 지르코니아가 기판인 실리콘 기판 위에 수직의 주상구조로 자라고 있음을 알 수 있다.

Fig.9, 10은 증착층의 조성을 알아보기 위한 XPS spectrum 결과이다. Core level XPS data는 정량적 분석뿐만 아니라 화학양론(stoichiometry), 결함(defect), 그리고

화학결합(chemical bonding) 상태 등의 확인에도 아주 유용한 결과를 제공한다. 더욱이 effective mean free path의 자도 의존성은 증착층의 깊이에 따른 조성을 결정하는데 정성적으로, 때로는 정량적으로 이용될 수 있다. 그러나 AES에 비해서 단점은 분석시간이 길며 큰 면적을 분석대상으로 한다는 것이다. 이것은 표면 불순물인 C와 O의 양이 더 많이 검출된다는 것을 의미한다. Fig.9는 전체유량 2000sccm, 증착온도 800°C, ZrCl<sub>4</sub> 0.1%에서 화학증착한 지르코니아 증착층의 XPS spectrum이다. 불순물로서 탄소가 검출되고 있다. 이는 공기중의 잔류 탄소(C)으로 생각되며 Fig.10은 O1s peak의 면적을 가지고 조성을 분석한 결과 Zr과 O의 비가 정확히 1:2가 아닌 1:2.13으로 산소과잉(oxygen excess)로 분석되었다.

4.2. 증착시간이 지르코니아 화학증착에 미치는 영향

지르코니아 박막의 화학증착속도를 결정하기 위하여 증착시간에 따른 증착층의 두께 변화에 대해 살펴보고자 한다. 이때 실험조건은 증착온도 600°C, 700°C, 800°C, 900°C와 증착압력 50torr ZrCl<sub>4</sub>, 분율 0.1%, CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 비를 1, 전체유량 2000sccm(standard cc per minute)으로 하였으며, 그 실험 결과는 Fig.11에 나타내었다.

Fig.11의 실험결과를 살펴보면 각각의 증착온도 모두에서 증착층의 두께는 증착시간 증가에 따라 직선적으로 증가함을 보여주고 있으며, 이러한 실험결과로부터 본 실험

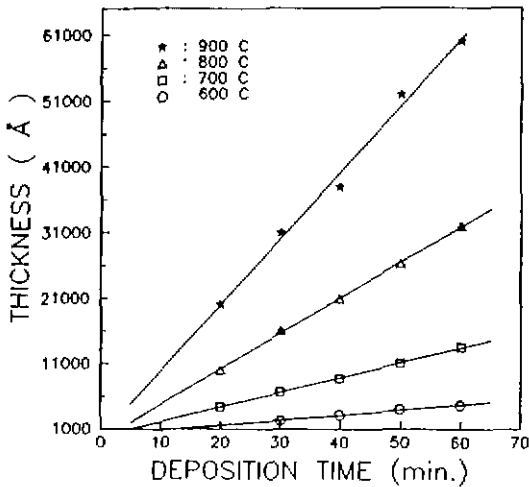


Fig.11. Dependence of deposit thickness on deposition time(Total flow rate. 2000sccm, ZrCl<sub>4</sub> 0.1%, mole ratio of CO<sub>2</sub> to H<sub>2</sub> 1, system pressure 50torr.).

에서의 지르코니아 박막의 화학증착은 증착속도가 증착시간에 따라 일정한 정상상태에서 이루어짐을 알 수 있다. 또한 Fig.11에서 증착온도가 증가함에 따라 직선의 기울기가 증가하고 있으며 직선의 기울기의 증가는 곧 증착속도의 증가를 의미한다.

4.3. 전체유량이 증착속도에 미치는 영향

지르코니아 박막의 화학증착반응의 지배기구를 규명하기 위하여, 먼저 전체유량이 증착속도에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 이때 실험 조건은 증착온도 600°C, 700°C, 800°C, 900°C와 증착압력 50torr ZrCl<sub>4</sub>, 분율 0.1%, CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 비를 1로 각 온도에서 전체 유량에 따른 증착속도 변화들 조사하여, 그 실험결과를 Fig 12에 나타내었다.

Fig.12에서의 실험결과를 살펴보면 전체유량이 2000 sccm 까지는 증착속도가 전체유량의 증가에 따라 급격하게 증가하지만, 전체유량이 2000sccm 이상에서는 증착속도가 전체유량의 변화에 관계없이 거의 일정한 증착속도를 나타내고 있다. 이러한 전체유량에 따른 증착속도의 변화는 증착반응의 지배기구의 변화로 인해서 일어난다는 연구 보고가 있다<sup>11)</sup>.

본 실험결과에 있어서는 전체유량 2000sccm 이하에서 증착속도가 전체유량에 대해 약 1/2 승의 지수관계를 가지는 것으로 나타났다. Shaw<sup>12)</sup>와 Takahashi의 보고와

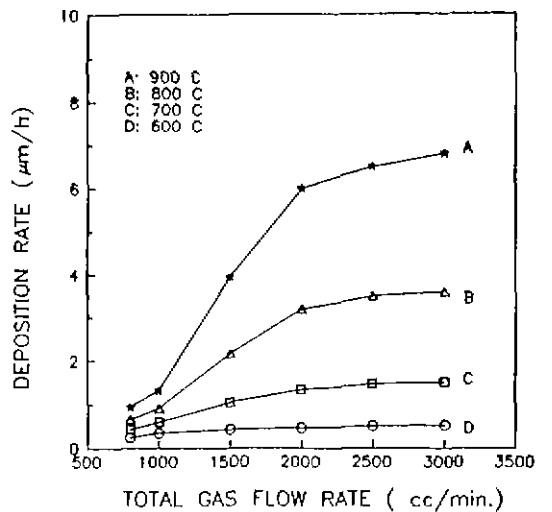


Fig.12. Effect of the gas flow rate on the deposition rate(ZrCl<sub>4</sub> : 0.1%, mole ratio of CO<sub>2</sub> to H<sub>2</sub> 1, system pressure 50torr.).

비교할 때, 전체유량 2000sccm 이하에서는 증착반응이 물질전달에 의해 지배받고 있음을 알 수 있다

Fig.12에서 전체유량 2000sccm 이상에서는 전체유량을 증가시키도 증착속도는 거의 변화하지 않고 일정한 증착속도를 보여주고 있다. 이러한 현상은 모재표면에서의 화학반응에 의해 증착반응이 지배받을 때 나타나는데, 그것은 다음과 같은 이유 때문이다. 모재표면에서의 화학반응에 필요한 반응물의 농도는 반응기체 분압과 온도에 의해서 결정된다. 즉 반응기체의 분압과 온도를 일정하게 유지할 때, 전체유량의 변화는 모재표면에 흡착되어 화학반응에 참여하는 반응물의 농도에 전혀 영향을 미치지 못한다. 따라서 Fig.12에서의 전체유량 2000sccm 이상에서 증착속도가 전체유량의 변화에 관계 없이 일정한 값을 갖는 것은 증착반응이 모재표면에서의 화학반응에 의해 지배받고 있음을 나타내 준다.

4.4. 증착온도가 증착속도에 미치는 영향

지르코니아 박막의 증착반응의 지배기구를 좀 더 확실히 규명하기 위해서는 전체유량이 증착속도에 미치는 영향 뿐만 아니라 증착온도가 증착속도에 미치는 영향에 대해서도 조사해야 한다.

증착속도의 증착온도에 대한 변화를 조사하기 위하여 증착압력 50torr,  $ZrCl_4$  분율 0.1%,  $CO_2$ 와  $H_2$ 의 비가 1인 증착조건에서 실험하여 얻어진 증착속도를 증착온도에 대하여 Arrhenius plot 한 것을 Fig.13에 나타내었다.

Fig.13에서의 실험 결과를 살펴보면, 증착온도 600°C로부터 900°C까지의 범위에서 증착속도를 log로 취한값이 증착온도의 역수에 직선적으로 변화하고 있음을 알 수 있다. 이러한 Arrhenius plot의 기울기로부터 결보기 활성화 에너지(apparent activation energy)를 계산할 수 있는데, Fig.13에서 계산된 결보기 활성화 에너지값이 전체 유속이 1500sccm에서 약 15Kcal/mole, 증착반응이 물질전달에 의해 지배받고 있다고 생각되는 그 이하의 유속에서는 약 9kcal/mole. 그리고 증착반응이 표면반응에 의해 지배받고 있다고 생각되는 전체유량 2000sccm 이상에서는 결보기 활성화 에너지 값이 약 19Kcal/mole로 계산되었다. 이러한 결보기 활성화 에너지값과 증착반응의 지배기구는 밀접한 관계가 있는데, 이에 대해 살펴보면 우선 물질전달에 의해 증착반응이 지배될 때는 반응기체의 flux  $J_1$ 는 온도에 대해 0.25승에서 0.45승 사이의 지수 관계를 갖는다. 이러한  $J_1$ 의 온도 의존성을 Arrhenius plot하여 결보기 활성화 에너지를 구해보면 10Kcal/mole 이

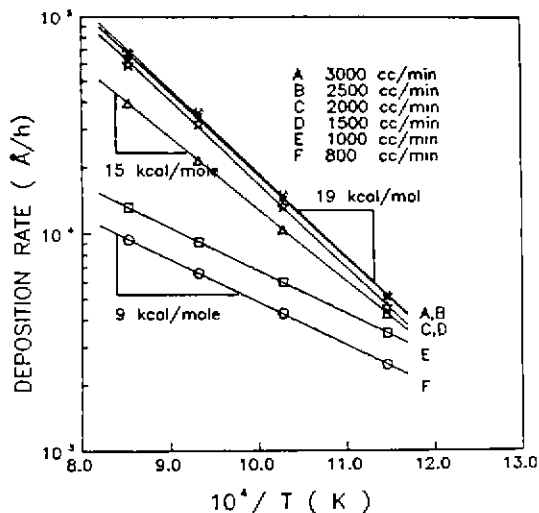


Fig.13. Effect of temperature and flow rate on the deposition rate ( $ZrCl_4$ : 0.1%, mole ratio of  $CO_2$  to  $H_2$ : 1, system pressure: 50torr.).

의 값을 갖는다. 따라서 물질전달이 전체 증착반응을 지배하게 될 때는 결보기 활성화 에너지 값이 10Kcal/mole 이하의 값을 갖게 된다. 반면 증착표면에서의 화학반응이 증착반응을 지배할 때는 표면에서의 화학반응이 열활성화 과정이므로(thermally activated process), 표면반응 속도  $r$ 은 다음과 같은 Arrhenius 식으로 표현된다.

$$r = A \exp(-\Delta E_{app}/RT)$$

- 여기서,  $r$  : chemical reaction rate
- $A$  : constant
- $\Delta E_{app}$  : apparent activation energy
- $R$  : gas constant
- $T$  : temperature (K)

그리고 일반적으로 화학증착의 경우 증착반응이 증착표면에서의 화학반응에 의해 지배될 때 활성화 에너지 값은 10~50kcal/mole 정도의 값을 갖는다고 보고되고 있다<sup>3,10</sup>. 따라서 본 실험에서 얻어진 결보기 활성화 에너지 값이 전체유속이 1500sccm에서 약 15Kcal/mole, 그 이하의 유속에서는 약 9Kcal/mole, 그리고 전체유량 2000 sccm 이상에서는 결보기 활성화 에너지 값이 약 19Kcal/mole로 계산되었다. 이는 전체유량의 증착속도에 미치는 영향에 대한 실험결과와 함께 고려해 볼때 전체유량이 1500sccm인 영역에서는 전체유량의 증가에 대해 증착속



도가 증가하며 또한 결보기 활성화 에너지가 약 15Kcal/mole 로써 열활성화에 필요한 아주 큰 결보기 활성화 에너지값을 갖는 것으로 보아 증착반응이 물질전달 지배기구와 표면화학반응이 복합적으로 나타나고 있다고 생각된다. 그리고 전체유량이 1500sccm 이하 영역에서는 물질전달에 의해 지배 받고, 2000sccm 이상의 영역에서는 증착속도가 전체유량에 무관할 뿐만 아니라 결보기 활성화 에너지값도 약 19Kcal/mole 로써 열활성화에 필요한 10 Kcal/mole 이상의 큰 값을 갖는 것으로 보아 표면화학반응이 증착반응을 지배하고 있음을 알 수 있었다.

4.5. ZrCl<sub>4</sub> 분율이 증착속도에 미치는 영향

Fig 14의 결과는 증착반응이 표면반응에 의해 지배 받고 있는 영역의 실험조건에서 ZrCl<sub>4</sub>의 분율이 증착속도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig.14의 결과에서 알 수 있듯이 ZrCl<sub>4</sub>분율이 3×10<sup>-2</sup>까지는 증착속도가 ZrCl<sub>4</sub> 분율에 비례하여 증가하다가 어느정도 이상에서는 열역학적 고찰에서 ZrCl<sub>4</sub> 입력비가 증가함에 따라 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)의 수율이 증가한다는 결과와 달리 그 이상에서는 오히려 지르코니아 박막의 증착속도가 감소하는 경향을 보인다. 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다.

지르코니아 박막의 증착 속도의 ZrCl<sub>4</sub> 분율에 대한 의존성은 Zr donor와 oxygen donor의 상대적 양에 의해 결정된다고 할 수 있다. 따라서 전체유량을 일정하게 하고 ZrCl<sub>4</sub> 분율을 증가시키면 상대적으로 (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>)의 분율

이 감소하게 된다. 열역학적 고찰 결과 ZrCl<sub>4</sub>가 Zr의 유일한 donor로 생각할 수 있으며, oxygen donor로서 CO<sub>2</sub>가 oxygen을 포함하고 있는 유일한 반응물이라고 생각할 수 있지만 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 사이의 반응에 의한 H<sub>2</sub>O가 oxygen donor로서 보다 효과적이라는<sup>15)</sup> 보고가 있다 따라서 ZrCl<sub>4</sub> 분율이 낮을 때는 oxygen donor에 비해 Zr donor의 비가 작기때문에 증착속도가 ZrCl<sub>4</sub>의 증가에 따라 비례적으로 증가하게 된다. 한편 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 사이의 반응에 의해 H<sub>2</sub>O의 형성에 있어서 속도론적인 제한 때문에 ZrCl<sub>4</sub> 분율이 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 감소로 인해 oxygen donor가 Zr donor에 비해 상대적으로 적어지기 때문에 증착속도가 더이상 증가하지 않고 오히려 다소 감소하는 경향을 보인다.

본 실험결과로부터 ZrCl<sub>4</sub> 분율이 3×10<sup>-2</sup>일 때 Zr donor와 oxygen donor가 속도론적으로 균형을 이루는 상태라고 생각 할 수 있다.

4.6. CO<sub>2</sub> 분압이 지르코니아 박막의 화학증착속도에 미치는 영향

Fig.15는 증착온도 900℃, 전체유량 2000sccm, 증착압력 50torr, ZrCl<sub>4</sub> 분율 0.05%, 0.1%, 0.2%에서 CO<sub>2</sub> 분율에 따른 증착속도의 변화를 보여주고 있다. 전체유량이 일정하기 때문에 CO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>의 양이 상대적으로 감소하게 된다. Fig.15의 결과에서 알 수 있듯이 CO<sub>2</sub>의 분율이 증가함에 따라 증착속도가 증가하다가

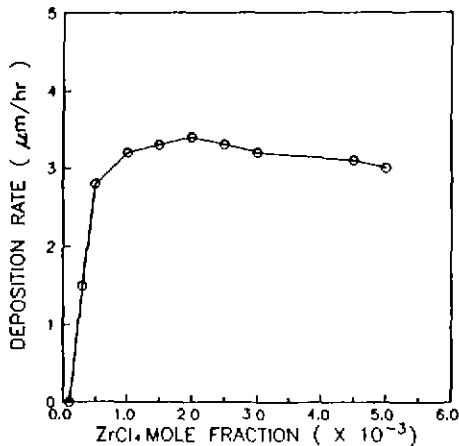


Fig.14. Effect of ZrCl<sub>4</sub> mole fraction on the deposition rate (Deposition temperature : 800℃, total flow rate : 2000sccm, mole ratio of CO<sub>2</sub> to H<sub>2</sub> : 1, system pressure : 50torr.)

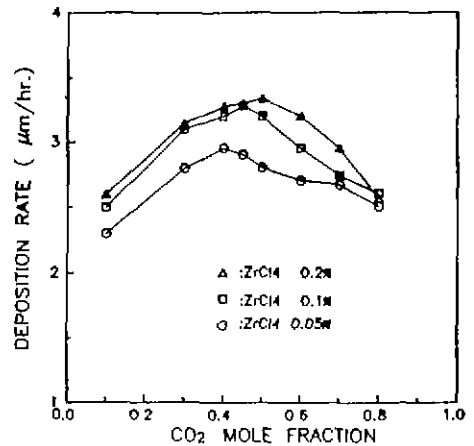


Fig.15. Effect of CO<sub>2</sub> mole fraction and ZrCl<sub>4</sub> mole fraction on the deposition rate (Deposition temperature 800℃, total flow rate : 2000 sccm, system pressure : 50torr.)

최대값을 지나 다시 감소함을 알 수 있다. 이것은 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>로 부터 형성되는 H<sub>2</sub>O가 CO<sub>2</sub>보다 oxygen donor로서 보다 효과적임을 의미한다. 이것은 Wong 과 Robinson<sup>10</sup>의 보고와 일치한다. 그리고 증착속도가 최대가 되는 CO<sub>2</sub>의 분율이 ZrCl<sub>4</sub>의 분율이 증가함에 따라 0.5%쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이것은 앞에서 전술하였듯이 지르코니아 박막의 화학증착은 Zr donor와 oxygen donor가 속도론적으로 균형을 이루어 진행됨을 알 수 있다.

### 5. 결 론

1) 열역학적 고찰결과 ZrCl<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>계에서 반응온도 영역에서 ZrCl<sub>4</sub>는 다른 중간생성물을 형성하지 않고 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>사이의 중간반응에 의해 형성되는 H<sub>2</sub>O와 직접 반응하여 ZrO<sub>2</sub> 증착 반응이 일어난다.

2) 증착온도 700°C 이상, 전체유량 1500sccm을 경계로 증착반응기구가 물질전달 지배기구에서 표면반응 지배기구의 전이가 일어난다.

3) ZrO<sub>2</sub> 화학증착반응은 열활성화 반응이며 물질전달 지배영역에서의 결보기 활성화 에너지값이 9Kcal/mole, 혼성 영역에서는 15Kcal/mole, 그리고 표면반응 영역에서는 19Kcal/mole 이었다.

4) ZrCl<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>계에서 ZrO<sub>2</sub> 화학증착 반응은 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 사이의 반응에 의한 H<sub>2</sub>O 형성의 속도론적 제한 때문에 ZrCl<sub>4</sub>의 분율이 증가함에 따라 증착속도가 최대값을 갖고 다시 감소하는 경향을 보인다.

5) ZrCl<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>계에서 ZrO<sub>2</sub> 화학증착반응의 oxygen source로서는 CO<sub>2</sub>보다 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 사이의 반응에 의해 형성되는 H<sub>2</sub>O가 보다 효과적이었다.

### REFERENCES

1. J.T. Milek (eds.), "Handbook of Electronic Materials," Vol.3, Plenum Publishing Co., New York, 2 (1971)
2. R.N. Tauber, A.C. Dumber and R.E. Caffrey, "Preparation and Properties of Pyrolytic Zirconium Dioxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 747-754 (1971).
3. N. Iwamoto, Y. Makino and M. Kamai, "Characterization of R.F.-Sputtered Zirconia Coatings," *Thin Solid Films*, **153**, 233-242 (1987).
4. G.A. Muranova, E.I. Fadeeva and A.F. Perveev, "Dependence of the Index of Refraction and Microporosity of Zirconium Dioxide Films on the Deposition Conditions," *Sov. J. Opt. Technol.*, **44** (11) 682-683 (1977).
5. N. Iwamoto and N. Umesaki, "Characterization of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings by X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy," *Thin Solid Films*, **127** 129-137 (1985)
6. W.A. Bryant, "The Fundamentals of Chemical Vapor Deposition," *J. Mater. Sci.*, **12**, 1285-1306 (1977).
7. C.F. Powell, J.H. Oxley and J.M. Blocher, Jr., Editors, "Vapor Deposition," John Wiley, pp.384-403.
8. W.B. White, S.M. Johnson and G.B. Dantzig, "Chemical Equilibrium in Complex Mixtures," *J. Chemical Physics*, **28** (5) 751 (1985)
9. G. Eriksson, "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria," *Acta Chemica Scandinavica*, **25**, 2651-2658 (1971).
10. N.T. McDevitt and W.L. Baun, "Infrared Absorption Spectroscopy in Zirconia Research," *J. Am. Ceramic Soc.*, **47**, 622 (1964).
11. S.G. Yoon, Ph. D. Thesis, KAIST, (1988).
12. D.W. Shaw (eds), "Crystal Growth," Plenum Press, London, (1971) ch.1.
13. O.A. Hougen and K.M. Watson, *Chemical Process Principles*, (John Wiley & Sons, N.Y., 1961), pp.908.
14. K.E. Spear, Proc. of 9th Int Conf on CVD, Cincinnati, The Electrochem. Soc N.J 1984), pp.81.
15. B.J. Curtis and J.P. Dismukes, in Proceedings of the 4th International Conference on CVD, edited by G.F. Wakefield and J.M. Blocher, Jr, Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1973), p 218.
16. P. Wong and M. Robinson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**, 617 (1970).