

플라즈마 유기금속 화학증착을 이용한 지르코니아 박막제조

김기동 · 조영아 · 신동근* · 전진석 · 최동수 · 박종진*

한국가스공사 연구개발원
*한양대학교 금속재료공학과

Fabrication of Zirconia Thin Films by Plasma Enhanced Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

Ki-Dong Kim, Young-Ah Cho, Dong-Guen Shin*, Jin-Seok Jeon, Dongsoo Choi, and Jong-Jin Pak*

Korea Gas Corporation, R&D Center, Ansan, Kyunggi-Do, 425-150

*Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan, Kyunggi-Do, 425-791

(1998년 8월 14일 받음, 1998년 12월 8일 최종수정본 받음)

초 록 PECVD를 이용하여 균일한 zirconia 박막을 제조하였다. Zirconia 박막 제조시 기판온도 등의 증착조건에 따라 많은 영향을 받으므로, 최적의 증착조건과 증착기구를 XRD와 FT-IR 등을 이용하여 살펴보았다. Zirconia 박막에 대한 온도의존성 실험결과 523K 이하에서는 amorphous zirconia가 제조되었으나, 그 온도 이상에서는 (200)의 우선 배향성을 가진 cubic상이 형성되었다. FT-IR로 저온 증착물을 분석한 결과 증착물은 Zr[TMHD], 전구체의 유기결합을 보유한 채 기판위에 흡착되어 있었다. 한편 RF power 영향에서는 623K의 경우 RF power가 커질수록 전구체의 radical과 이온증가에 의해 zirconia 박막 결정화가 향상되었으나, 773K의 경우 RF power에 크게 영향을 받지 않았으나 지나치게 RF power가 강한 경우 박막이 etching되었다. 한편 Zr[TMHD], 전구체를 담고있는 bubbler 온도는 최적점이 존재하였고 그 점은 503K이었다. 그리고 전구체를 운반하는 운송기체 유량이 클수록 기상의 Zr[TMHD], mole 수가 커져 zirconia 박막 결정성이 증가하였다. AFM을 이용하여 zirconia 박막성장을 분석한 결과 막은 island 성장을 하였다.

Abstract Zirconia thin films of uniform structure were fabricated by plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition. Deposition conditions such as substrate temperature were observed to have much influence on the formation of zirconia films, therefore the mechanism of decomposition of Zr[TMHD], precursor and film growth were examined by XRD, FT-IR etc., as well as the determination of the optimal deposition condition. From temperature dependence on zirconia, below the deposition temperature of 523K, the amorphous zirconia was formed while the crystalline of zirconia with preferred orientation of cubic (200) was obtained above the temperature. Deposits at low temperatures were investigated by FT-IR and the absorption band of films revealed that the zirconia thin film was in amorphous structure and has the same organic band as that of Zr precursor. In case of high temperature, it was found that Zr precursor was completely decomposed and crystalline zirconia was obtained. In addition, at 623K the higher RF power yielded the increased crystallinity of zirconia implying an increase in decomposition rate of precursor. However, it seems that RF power has nothing with the zirconia deposition process at 773K. It was found that the proper bubbler temperature of Zr[TMHD], precursor is needed along with high flow rate of carrier gas. Through AFM analysis it was determined that the growth mechanism of the zirconia thin film showed island model.

1. 서 론

Zirconia (ZrO_2)는 녹는점이 2700°C로 상당히 높고 화학적으로 매우 안정한 화합물로 상대적으로 작은 유전상수와 낮은 전기전도도 등의 성질을 가지고 있다. Zirconia는 hafnia와 유사하고, 그것의 결정구조는 온도에 따라 3가지의 동질이상(polymorphism)-cubic, monoclinic, tetragonal-를 가진다.¹⁾ 그래서 zirconia 결정이 어느 온도범위에서 상변화가 발생하는 것을 방지하기 위해 안정화제를 첨가하며, 안정화제로는 CaO, MgO, Y_2O_3 등이 사용된다. 한편 zirconia의 강도, 인성(toughness), 화학적 저항성 성질을 이용하여 alumina-zirconia, 안정화 zirconia 등의 화합물

을 만들어 여러 응용분야 예를 들면 산소센서, 미소전자학(microelectronics)에서의 유전체, 수소제조, 유리산업 등에 적용되고 있다.^{2~3)}

Zirconia는 후막형, 벌크형, 박막형의 다양한 형태로 제조되었는데, 특히 zirconia 박막은 조밀구조, 회로에서의 저소비 전력, 소형화, 대량생산 등의 박막고유의 장점으로 인해서 많은 연구자들의 제조 시도가 있었다.^{3~14)} 여러 문헌들의 조사를 통해 알려진 zirconia 박막제조는 e-beam evaporation,⁴⁾ plasma spray,⁵⁾ thermal CVD,⁶⁾ MOCVD,^{7~12)} PECVD^{13,14)} 등 다양하였다. 위의 방법을 크게 두 가지로 분류하면 화학증착과 물리증착으로 나눌 수 있는데, 일반적으로 화학증착은 물리증착보다 고온을 필요로 하지만 step

coverage가 좋고, 특히 MOCVD와 플라즈마를 이용한 CVD 기술로 저온증착이 가능하여 많은 연구자들이 화학증착을 이용한 제조를 시도하였다.

MOCVD를 이용한 연구에서는 각 증착변수에 대한 영향이 보고되고 있으나 기판에 흡착하는 흡착물의 종류에 대한 구체적인 연구가 미흡하고, RF-PECVD 연구에서는 증착 온도, RF power 등의 일부 변수들에 대한 영향만 조사하였다. 이에 본 연구에서는 플라즈마와 유기금속화합물을 동시에 사용한 PECVD를 이용하여 zirconia 박막제조를 하였으며, 또한 증착조건에 따른 제조된 박막의 결과와 그것들의 물리적 성질을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2-1. PECVD증착시스템

Zirconia 박막제조는 저압, 수직반응기 PECVD장비로 수행하였다(그림 1). 박막이 성장하는 기판은 4" 원형 stainless steel susceptor을 사용하였고, 기상의 반응전구체가 susceptor에 끌고루 주입되게 chamber를 설계하였다. 플라즈마는 matching network가 부착되어있는 Advanced Energy사의 RF generator를 사용하여 발생, 유지하게 배치하였으며 공급되는 AC 주파수는 13.56MHz 이었다. 상부전극에 유도되는 DC bias voltage는 RF generator에 부착되어 있는 readout장치로 측정하였다. Zr [TMHD], 전구체는 고체 bubbling시스템을 이용하여 기체 상태로 chamber로 유입하게 하였고, bubbler는 고상의 전구체가 승화되는 온도로 항상 유지한 상태에서 정량의 운송 기체를 불어주어 공급되는 전구체 양과 플라즈마의 상태를 일정하게 유지하였다. 증착압력은 반응기 후단에 놓여있는 butterfly밸브와 반응기에 투입하는 운송기체의 양과 보충 가스의 양으로 제어하였다. 증착의 세부조건은 표 1에 나타내었다.

2-2. 반응물

반응전구체로는 상업용으로 이용 가능한 Zr [TMHD]₄를 Strem사로부터 구입한 후, 전처리과정없이 증착반응에 사용하였다. 또 산화제로는 고순도 산소를 사용하였고, 반응 전구체와 반응기로 들어가기 전 혼합기에서 예혼합후 반응기로 공급하게 하였다. 전구체의 응축을 방지하기 위해 각 공급라인은 전기히터로 가열하였고, 전구체를 공급하는 운

반기체로는 고순도 He과 Ar을 사용하였고, 박막증착이 이루어지는 기판은 단결정 p형 Si(100)으로 산화물제거 없이 사용하였다.

2-3. 박막물성분석

증착된 zirconia박막의 물리적 특성은 여러 분석기기를 이용하여 조사하였다. 각 증착변수에 대한 zirconia 결정성 분석을 위해서 Rigaku사의 RINT2000/AFC형 XRD를 사용하였고, 박막의 두께는 Tencor사의 α -step 500 surface profiler을 사용하여 측정하였다. 또한 박막의 표면과 단면상태를 위해 JEOL사 JS-5800LV을 이용하여 SEM 분석을 수행하였으며, 전구체 및 증착된 박막의 상태 분석을 위해 Perkin Elmer사 Spectrum-2000 FT-IR을 이용하였다.

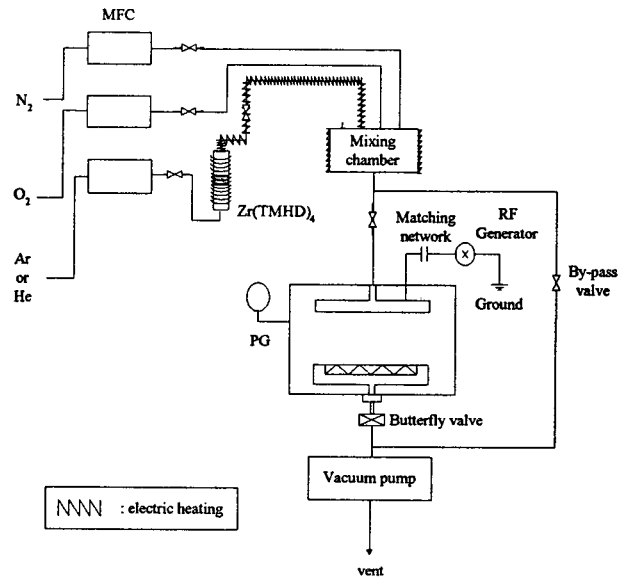


Fig. 1. The schematic diagram of a PECVD apparatus for the deposition of zirconia thin films.

3. 결과 및 고찰

3-1. Zirconia 박막의 결정구조

그림 2는 PECVD로 증착한 zirconia박막에 대한 XRD 결과를 보여주고 있다. 제조된 zirconia는 cubic 결정구조이었으며 그것의 주 배향성은 (200)이었다. 또한 증착된

Table 1. The deposition conditions for zirconia thin films.

Substrate	SiO ₂ (3,000 Å)/Si single crystal	
Temperature	Zr source[Zr(TMHD) ₄]	200~300°C
	Substrate	300~600°C
	Source feeding line	320°C, 300°C
Flow	He(or Ar) as carrier gas	0~100sccm
	Oxygen as oxidant	0~100sccm
Working Pressure	Controlled by butterfly valve	0.1~1torr
Plasma generator	Advanced Energy Co.	Max. power 600W

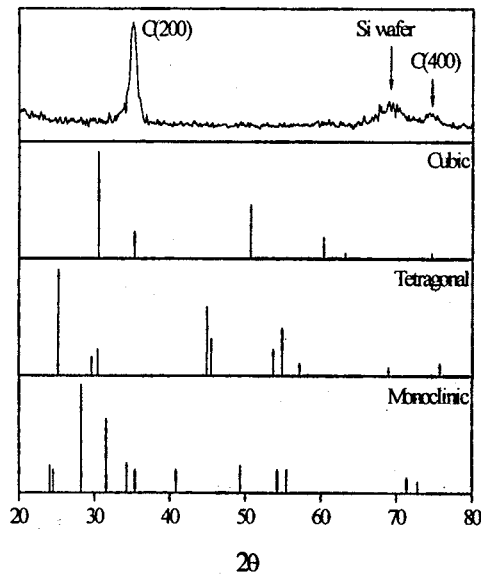


Fig. 2. XRD pattern of zirconia thin film on silicon wafer.

박막의 색깔은 불투명하면서 연녹색을 띠었다. Zirconia의 상평형도를 살펴보면 1073K까지 안정한 구조는 monoclinic 구조이다.¹⁾ 문헌에 보고된 대부분의 실험결과에서 zirconia 박막은 monoclinic 이나^{7,8,12)} 여러 다른 경우에는 종종 상평형에 무관한 결정을 가지기도 하였다. Takahasi 등¹⁰⁾에 따르면 증착온도가 낮은 경우에는 tetragonal 결정을 가졌다가 온도가 상승하면 monoclinic 결정으로 변화하였고, Klinger 등⁴⁾의 결과는 zirconia가 증착 초기에는 cubic 결정으로 성장하다가 어느 정도의 두께가 되면 monoclinic 결정으로 성장하였다. 본 실험에서 얻은 zirconia 박막 두께는 4,625 Å으로 Klinger 등의 결과에서 cubic 결정에서 monoclinic으로 전환되는 영역이 아닌 cubic 영역안에 포함되어 있었다.

3-2. 박막 증착조건 영향

3-2-1 온도의존성

증착온도 변화에 따른 zirconia 박막의 결정구조 변화를 그림 3으로 나타내었다. 그림 3을 살펴보면 저온에서 고온으로 증착온도가 변함에 따라 zirconia 결정상의 변화가 없음을 알 수 있었고, 증착온도 723K 이상의 증착온도에서만 zirconia 결정이 관찰되었다. 한편 증착온도 623K 이하 (그림 3의 (a) ~ (c))에서 제조된 박막은 amorphous를 암시하는 회절 pattern을 보여주었다. 그런데 그림 3의 (a) 경우 상온에서의 증착으로 amorphous의 zirconia가 확실하나 (b)와 (c)의 XRD 결과로부터 523K와 623K에서 각각 증착한 박막이 결정인지 amorphous인지를 조사하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였다(그림 4). 그림 4를 살펴보면 (a)와 (b)는 유사한 흡수 스펙트럼을 보여주어 실온에서 증착한 박막은 Zr 전구체의 유기결합을 가진 채 기판 위에 쌓여 있는 것임을 다시 한번 확인할 수 있었다. 일반적으로 화학증착에서 저온 증착의 경우 반응물의 활성화와 기판 위의 반응 radical 혹은 이온간의 heterogeneous 반응을 촉진하지 못함으로, 생성되는 박막의 거의 전부가

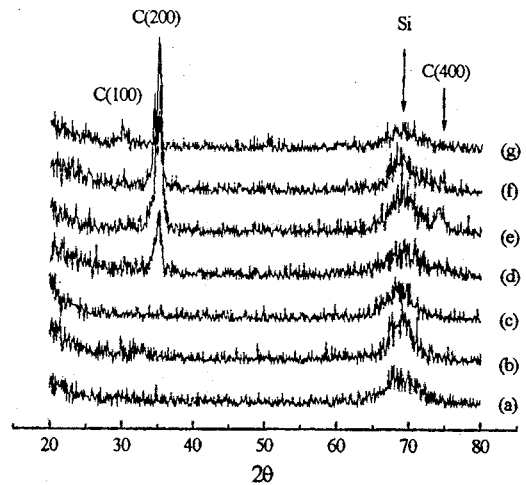


Fig. 3. Variation of zirconia films as a function of deposition temperature.

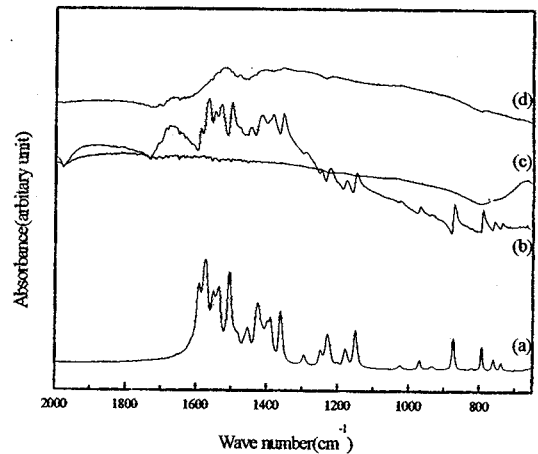


Fig. 4. IR spectra of Zr[TMHD], precursor and the thin films deposited at low temperatures.

amorphous 형태의 미반응 반응전구체나 결합력이 약한 결정으로 형성된다. 그러므로 이 결과로부터 zirconia 증착기 구중 일부는 전구체가 기판위에 흡착하는 과정에서 흡착물 질은 플라즈마에 의해 완전 분해된 Zr 이온이나 중성 Zr 전구체가 아닌, 일부 유기리간드가 떨어져간 Zr 유기화합물임을 알 수 있었다. 한편 그림 4의 (c)는 약한 흡수 스펙트럼을 보여주어 미량의 유기결합을 보여주고 있으나 이를 773K, 산소분위기에서 열처리하면, 그림 4의 (d)와 같은 흡수 스펙트럼을 얻게 되어, 523K에서 증착된 박막이 amorphous임을 확인하였다.

저온 증착된 zirconia 박막의 열처리효과를 그림 5는 보여주고 있다. 그림 5의 (a), (b)는 열처리 전후에 거의 같은 회절패턴을 보여주었지만, (b)의 경우는 저온 증착물이 열처리과정에서 전부 증발되어 실제로는 증착물의 분석은 아니었다. 그러나 그림 4의 (c)와 (d)를 (a), (b)와 비교해보면 523K에서의 amorphous 증착물은 증착온도에 의해 부분적으로 분해된 Zr 화합물로 고온 열처리과정을 통해 zirconia 결정으로 상변화 되었음이 관찰되었다.

한편 증착속도의 온도의존성을 그림 6과 7에 나타내었

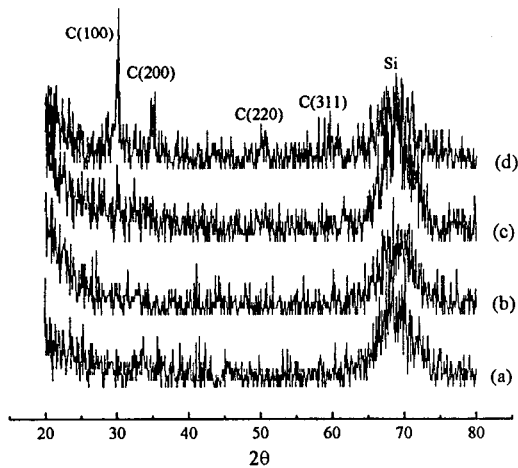


Fig. 5. Effects of heat treatment on the zirconia thin films deposited at low temperatures.

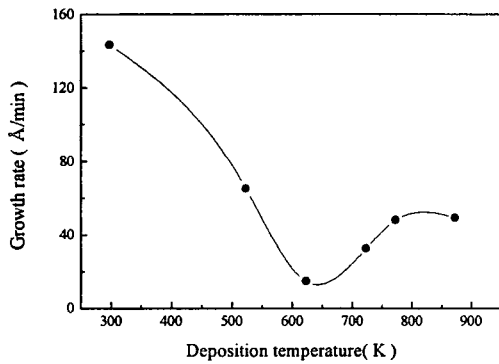


Fig. 6. Variation of the growth rate as a function of deposition temperature.

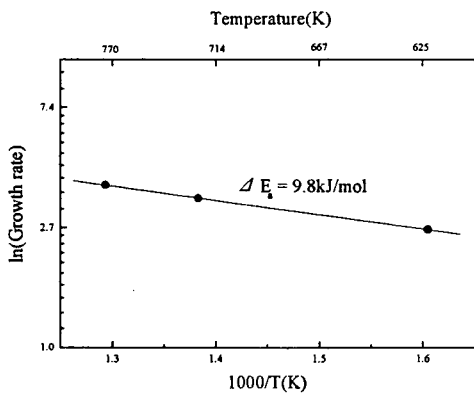


Fig. 7. Growth rate versus deposition temperature.

다. 증착속도는 온도가 상승하면서 감소하다가 623K 이상을 기준으로 그 이상에서는 증가하였다. 이것은 Kim과 Yoon⁶⁾의 결과와 비슷한 경향을 보여주었는데, 그들은 etching반응과 atomic mobility와의 경쟁반응의 우선에 따른 결과로 이 현상을 설명하였다. 그러나 본 연구에서 사용된 전구체가 Kim과 Yoon이 사용한 것과 다르고, 앞서의 온도에 따른 zirconia 결정구조의 변화 결과로부터 얻을 수 있는 원인은 증착온도 623K를 중심으로 그 아래온도에서

증착한 것이 amorphous이기에 성장속도가 크고, 623K 이상에서 증착한 zirconia는 결정물질이라 amorphous보다 성장속도가 작다. 그러므로 623K 이하와 이상에서의 박막 표면화학 반응과 관련된 활성화에너지가 다르다. 623K 이상의 zirconia 결정 박막 증착에 대한 측정된 활성화에너지는 9.8kJ/mol이다. 이 값은 Hwang과 Kim¹²⁾이 얻은 값, 28kcal/mol, 보다는 작고, 그들이 Balog 등⁹⁾의 결과를 통해 계산한 값 [2.4kcal/mol]과 유사하였다.

3-2.2 플라즈마 영향

Thermal CVD와는 다르게 PECVD에서는 플라즈마에 의해서 반응 전구체가 활성화되며, 활성화정도는 플라즈마의 온도와 전자밀도에 의존한다. RF을 이용한 플라즈마 발생은 RF의 전력과 플라즈마의 온도, 밀도가 밀접하게 연관되어 있으므로 623K와 773K에서 RF power변화에 따른 zirconia 증착 영향을 살펴보고, 그 결과를 그림 8과 9에 나타내었다. 그림 8을 살펴보면 RF power가 높을수록 회

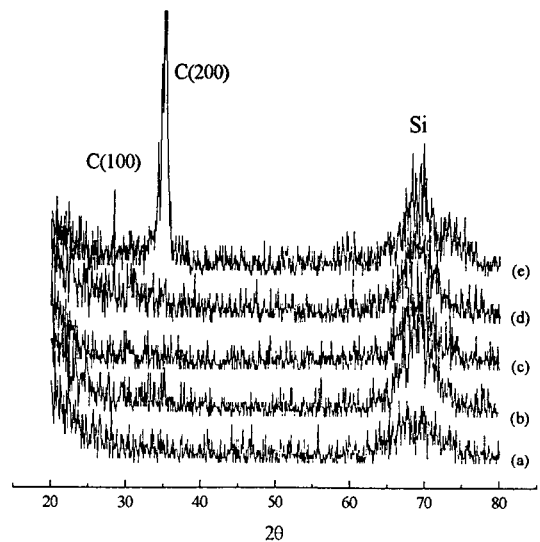


Fig. 8. Effects of RF power on the deposition of zirconia thin films at 623K.

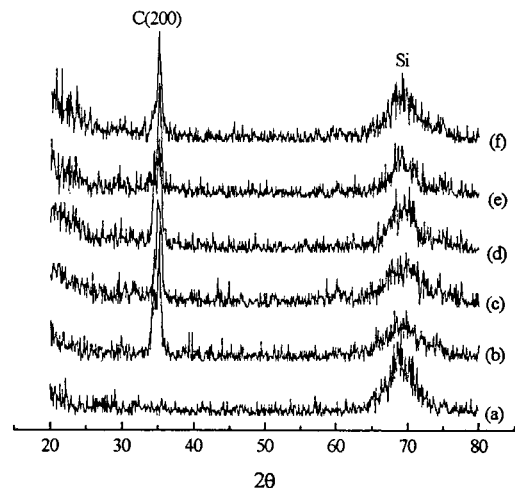


Fig. 9. Effects of RF power on the deposition of zirconia thin films at 773K.

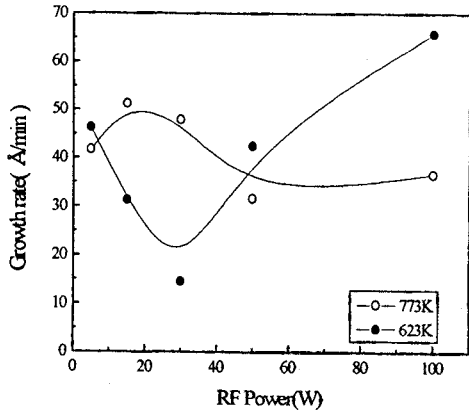


Fig. 10. Dependence of the growth rate of zirconia thin films deposition on RF power.

결정강도가 증가하였다. 결정에서 XRD intensity 증가는 결정입자 크기가 커지는 것과 입자크기는 일정하면서 박막 두께증가에 의한 두 가지 인자에 의해서 나타날 수 있는데, 본 연구에서는 후자인 박막 두께 증가에 따른 것으로 보여진다. 그림 8의 XRD 결과로부터 얻은 입자크기는 127 Å이었으며, RF power 변화에 따른 크기변화가 거의 없으므로 623K에서 증착된 박막의 XRD 결과는 박막 두께가 증가되어 생긴 것이다. 증착이 이루어질 수 있는 충분한 온도에서 박막성장은 기관위에 존재하는 흡착물(Zr 전구체)의 농도와 비례하는데, 플라즈마의 에너지와 전자밀도가 높을수록 기상에서의 라디칼과 이온 등의 활성체의 농도 증가로 인한 기관표면에서의 흡착농도가 증가하여 이성질 반응을 통한 막 성장이 빠르기 때문에 고출력의 RF에서 좋은 결정박막이 제조되었다. 한편 저출력 RF인 경우 저밀도, 저에너지의 플라즈마로 인해 활성화된 전구체의 양이 적어 막 성장이 제한을 받아 뚜렷한 결정성을 보여주지 못하였다.

그러나 그림 9와 같이 773K에서는 RF power 변화에 따라 막 증착과 성장이 크게 의존되지 않음을 보여주었다. 기관온도가 고온인 경우 플라즈마에 의해서만 Zr [TMHD], 전구체를 활성화하는 것이 아니라 기관온도에 의한 기상의 반응전구체의 활성화 기여가 커지고 플라즈마의 온도와 밀도의 영향이 상대적으로 줄어들었기 때문이다. 그러므로 향후 고밀도 플라즈마를 사용할 경우 기관온도를 상당히 낮출 수 있다고 생각된다.

그림 8과 9의 결과와 연계하여 RF power 변화에 따른 zirconia 박막 증착속도를 살펴보았다(그림 10). 그림 10에서 623K의 결과는 최적의 RF power가 존재함을 알 수 있었다. RF power가 30W 이상에서는 power 증가에 따른 활성화물질의 농도 증가에 의해 증착속도가 향상되었다. 그러나 30W 이하에서는 power 증가에 따라 오히려 감소하는 경향을 보여주었다. 한편 773K의 결과는 증착된 zirconia 박막은 결정물질로 밀도가 증가하여 두께가 623K에서의 결과보다 작게 나타났으나 50W 이상의 고에너지 플라즈마에 의해 박막이 etching되어 증착속도가 줄어들었다.

3-2.3 증착압력 의존성

A) Zr [TMHD], 전구체 분압의 영향

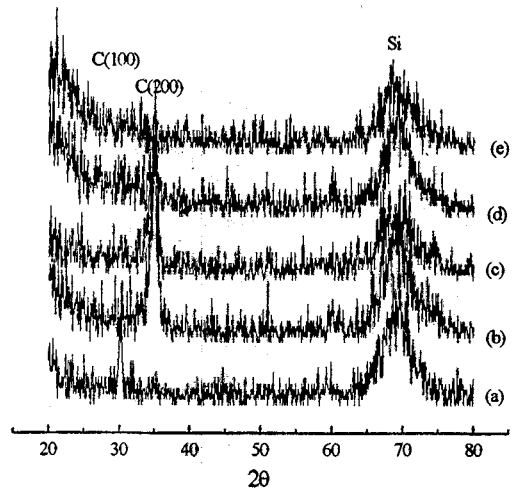


Fig. 11. Effects of Zr bubbler temperature on zirconia deposition.

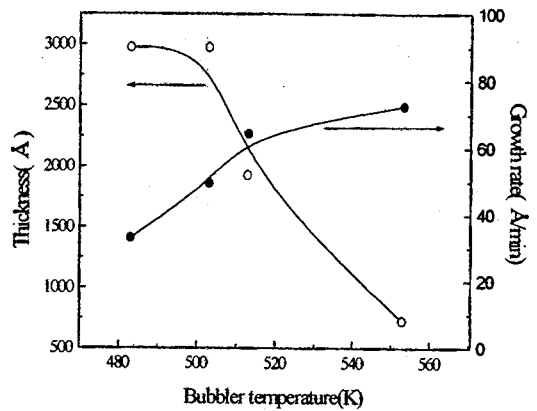


Fig. 12. Variations of film thickness and film growth rate as a function of bubbler temperature.

Zirconia 증착시 전구체의 분압에 대한 영향을 많이 받으므로 이의 영향을 살펴보았다. 반응전구체의 분압은 다음과 같은 두 가지 방법으로 chamber로 공급되는 전구체의 양을 제어하였다.

i) 일정유량의 운송기체가 흐르는 상태에서 Zr [TMHD], bubbler 온도를 변화하여 평형증기압을 조절하는 방법

ii) 일정온도에서 Zr [TMHD], bubbler를 통과하는 운송기체 유량을 변화

위의 i)의 경우인 bubbler 온도 변화에 대한 zirconia 박막 증착 영향을 살펴보았다(그림 11, 12). 그림에서 알 수 있듯이 최적의 bubbler의 온도가 존재하였다. 그림 12에서 bubbler 온도가 높아지면서 경우 증착속도가 향상됨을 쉽게 알 수 있다. Bubbler 온도가 높아질수록 기상의 Zr [TMHD], mole 수가 비례적으로 많아짐에 따라 증착속도가 증가된다. 그러나 한꺼번에 많은 양이 반응기로 유입되는 경우 전체 증착은 반응물이 기관에 전달되는 물질전달에 의해서 좌우되고, 저온에서 박막 결정이 성장하는데에는 적절한 반응시간이 필요한데 기관위에 박막이 성장하는 데 충분한 시간이 부족하여 오히려 zirconia 결정성은 저하된다.

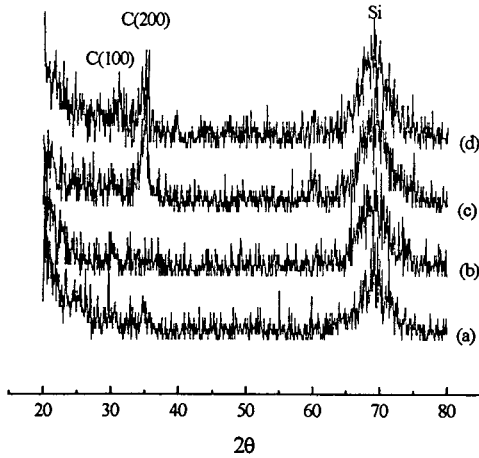


Fig. 13. Variation of zirconia film as a function of carrier gas flow rate.

그러나 bubbler의 온도가 낮은 경우 반응기로 공급되는 전구체의 분압이 작아짐에 따라 박막성장과 반응수율이 떨어져 결정화가 작아진다. 그러므로 그림 11의 (b), (c)와 같이 bubbler의 온도를 적절하게 설정해야 zirconia 박막을 증착할 수 있음을 알 수 있다.

ii)의 경우에서의 영향은 그림 13에 나타내었다. 운송기체의 유량이 증가할수록 zirconia 박막 결정성이 증가하는 경향이 관찰되었는데, 이것은 운송기체의 양이 증가할수록 기상의 Zr[TMHD], 전구체 mole수가 높아짐에 따라 기관 위에 흡착하는 Zr전구체의 농도증가로 인해 박막성장이 빨라져 생긴 것이다. 일반적으로 전구체의 기상 mole수가 증가하는 경우 박막내에서의 양의 증가는 거의 비례적인 관계를 갖는다.

B) 산소분압의 영향

그림 14는 반응전구체 분압과 더불어 산화제인 산소분압의 변화에 따른 막 성장 영향을 보여주고있다. 그림 14(a)의 경우 전혀 zirconia 박막증착이 이루어지지 않았고, zirconia 형성에는 전구체안에 포함되어 있는 산소원자가 참

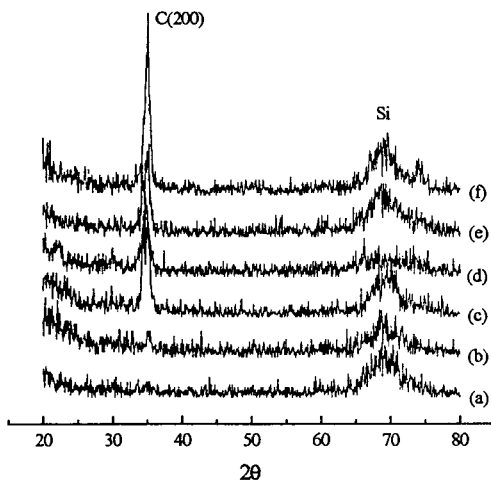


Fig. 14. Effects of oxygen partial pressure on zirconia deposition.

여하고 있지 않음이 확인되었다. 그리고 공급되는 산소분압이 증가할수록 박막의 결정성이 증가하지만 어느 농도이상에서는 산소분압에 대한 의존성이 없어지는 것을 관찰되었다. 산소분압이 큰 경우에 zirconia 막 증착이 영향을 받지 않으므로, 산소와 Zr 전구체가 반응전 기관에 흡착하는 site가 다르거나 zirconia 전구체만 기관 표면에 흡착하고 이것이 기상의 산소와 반응하여 zirconia 막을 생성할 것이다.

3-2.4 운송기체에 의한 영향과 최적조건

CVD에서 전구체를 운반하는 기체의 종류에 따라 막 증착의 영향은 거의 없는 것으로 보고되고 있다. 그러나 PECVD에서는 플라즈마가 운송기체의 종류에 따라 그것의 이온화에너지와 질량차 등으로 서로 다른 에너지와 밀도를 갖는 플라즈마를 생성시키므로 박막의 증착에 많은 영향을 준다.

그림 15는 운송기체를 He에서 Ar으로 전환하였을 경우의 온도의존성을 보여주고 있다. 그림 3의 결과와 비슷하게 저온에서는 amorphous가 만들어졌고, 온도가 증가하면서 박막 결정성이 증가하였다. 그런데 He의 경우와 다르게 생성된 막의 결정구조는 monoclinic이었으며, 623K의 XRD 결과를 비교해 보면, 박막은 운송기체가 Ar인 경우가 He를 사용한 것 보다 결정성이 우수하였다. 그러나 tape test와 간단한 scratch test를 통해 증착된 zirconia의 기관과의 접착력 분석결과는 He의 경우가 더욱 우수하였다(표 2). 이것은 질량이 큰 Ar을 사용할 경우에 He보다 플라즈마 에너지를 높여 같은 증착온도에서 더욱 효과적으로 전구체를 활성화시키나, 커다란 질량으로 인해 성장하는 zirconia막에 충돌하는 고에너지의 입자로 인해 막의 접착력은 상대적으로 떨어지기 때문이다. 또한 저온에서 증착된 박막의 접착력저하는 격자에너지가 적은 amorphous물질이 증착되어 있음을 시사해준다.

또한 앞서의 zirconia 박막증착의 온도, 압력, 플라즈마 등의 영향에 대한 결과를 통해 얻은 자료로 최적조건을 설정하여 RF power 변화에 따른 영향을 살펴보았다(그림

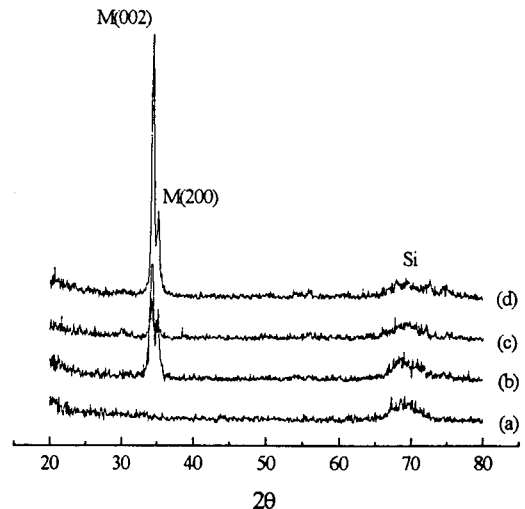
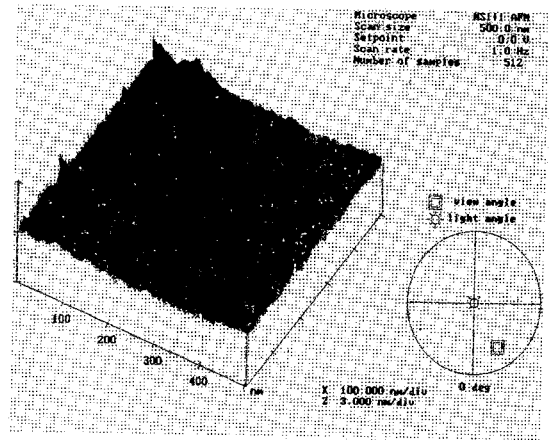
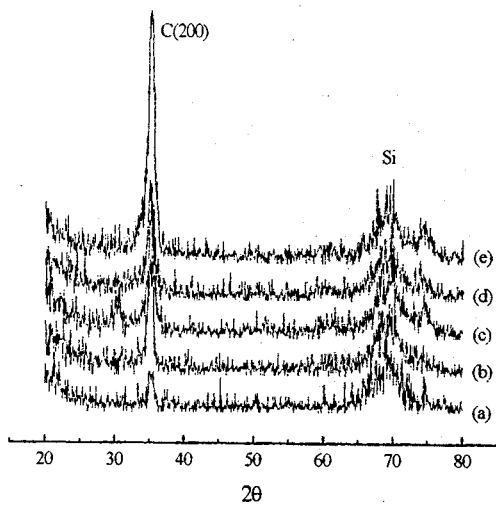


Fig. 15. Variations of zirconia film as a function of deposition temperature using Ar.

Table 2. Adhesion test results of zirconia thin films.

Temp.(K)	Cond.	Carrier gas He		After heat treatment		Carrier gas Ar		After heat treatment	
		Tape test	Scratch test	Tape test	Scratch test	Tape test	Scratch test	Tape test	Scratch test
273		×	×	No exist	-	×	×	○	×
523		○	×	○	○	○	×	○	×
623		○	○	○	○	○	×	-	-
673		○	○	-	-	-	-	-	-
698		○	○	-	-	○	○	-	-
723		○	○	-	-	-	-	-	-
753		○	○	-	-	-	-	-	-
773		○	○	-	-	○	○	-	-
873		○	○	-	-	-	-	-	-

○ : Good, × : Bad



(a)

Fig. 16. Effects of RF power on zirconia films using He gas.

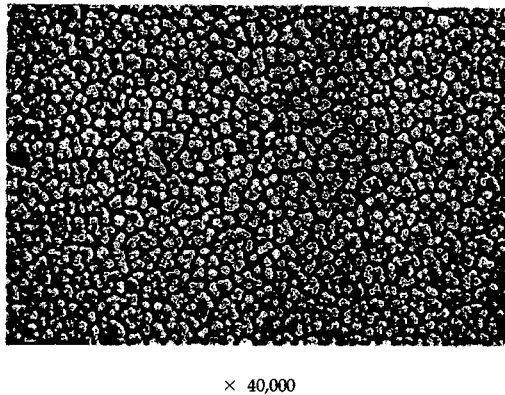
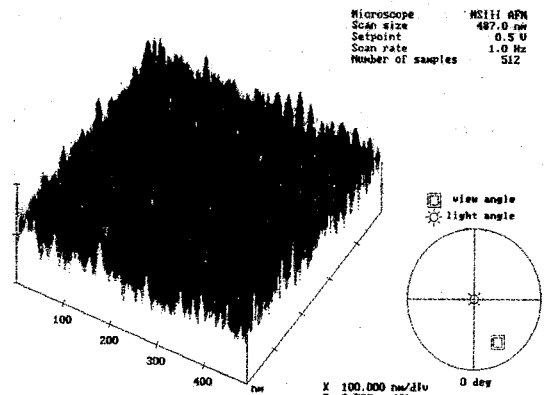


Fig. 17. SEM image of top view of the zirconia thin films deposited at 698K.



(b)

Fig. 18. AFM images showing zirconia thin film growth at 679K as a function of deposition time.

16). Ar의 경우와 마찬가지로 RF power가 증가할수록 radical과 이온종들의 농도증가에 따라 zirconia의 결정화가 향상되었다.

3-3. Zirconia 박막의 morphology와 성장기구

PECVD로 제조된 zirconia박막에 대한 morphology 조사를 위해 SEM을 이용하여 막표면을 분석하였다(그림 17). 증착된 zirconia는 조밀한 구조를 가지고 있었으며

grain크기도 균일하였다.

Zirconia박막 성장기구를 AFM을 이용하여 증착시간에 따른 성장을 살펴보았다(그림 18). 증착의 초기 단계에 증착기구의 대부분이 결정된 다음, 그 바탕위에 zirconia가 성장을 계속해 나가므로 증착시간 10분안에 기판위에서 발

생하는 박막성장 형태를 조사하였다. 그림 18의 (a)와 (b)를 살펴보면 일반적으로 알려진 박막성장은 island model에 따라 성장하였다. 증착시간이 5분과 10분의 z scale이 서로 다르지만, 5분의 경우 여러 다른 site에서 핵생성이 생성된 다음 island모양을 이루면서 박막이 성장함이 관찰되었다.

4. 결 론

플라즈마 유기금속 화학증착에 의해서 zirconia 박막을 제조하였다. zirconia 박막증착을 위해서는 523K 이상의 온도가 필요하며, 그 이하 온도에서 증착하면 비정질이 형성된다. 제조된 박막의 결정은 cubic이며, 주 배향성은 (200)이다.

저온증착시 zirconia 박막은 RF power에 많이 의존하였는데 RF power가 클수록 radical, 이온 등의 농도증가에 따라 zirconia 박막 증착속도가 향상되었다. 반면에 고온증착인 경우에는 충분한 반응온도로 인해 RF power 의존성이 줄어들었다. 한편 Zr[TMHD]₄ bubbler의 온도는 반응에 알맞게 설정돼야 하며, 전구체를 운반하는 운송기체의 양이 클수록 전구체 농도증가에 따라 zirconia 결정성이 증가하였다. 그리고 zirconia 박막 생성을 위해서는 산화제가 필요하며, Zr[TMHD]₄ 전구체와 산소는 서로 다른 흡착 site에 흡착하고 그것의 성장기구는 island 성장이었다.

감사의 글

본 연구는 한국가스공사 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Yoshimura, *Ceramic Bulletin*, **67**(12), 1950-

- 1955(1988)
2. W.S. Rees Jr., *CVD of Nonmetals*, pp.238, VCH, (1996)
 3. A. Stamper, D.W. Greve, D. Wong, T.E. Schlesinger, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(20), 1746-1748 (1988)
 4. R.E. Klinger, C.K. Carniglia, *Appl. Optics*, **24**(19), 3184-3187(1985)
 5. N.R. Shankar, H. Herman, S.P. Singhal, *Thin Solid Films*, **119**, 159-171 (1984)
 6. K. Brennfleck, E. Fitzer, G. Mack, *Proc. 8th Int. Conf. on CVD*, 672-684 (1981)
 7. K. Kamata, S. Matsumoto, Y. Shibata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**(1), 54-55 (1982)
 8. M. Balog, M. Schieber, M. Michman, S. Patai, *Thin Solid Films*, **47**, 109-120 (1977)
 9. M. Balog, M. Schieber, M. Michman, S. Patai, *J. Electrochem. Soc.*, **126**(7), 1203-1207 (1979)
 10. Y. Takahashi, T. Kawae, M. Nasu, *J. of Crystal Growth*, **74**, 409-415 (1986)
 11. D.Y. Kim, C.H. Lee, S.J. Park, *J. Mater. Res.*, **11**(10), 2583-2587 (1996)
 12. C.S. Hwang, H.J. Kim, *J. Mater. Res.*, **8**(6), 1361-1367 (1993)
 13. E.T. Kim, S.G. Yoon, *Thin Solid Films*, **227**, 7-12 (1993)
 14. P. Dingkun, M. Guangyao, Y. Hui, F. Qi, Q. Lingian, S. Yisheng, *172nd Electrochem. Soc. Meeting. Extended Abstracts.*, No. 1124 (1984)