

LPMOCVD에 의한 Li₂O 및 Li₂CO₃ 박막의 증착

정 상 철[†] · 안 호 근* · 이마이시 노부유키**

순천대학교 공과대학 환경공학과, *순천대학교 공과대학 화학공학과, **큐슈대학교 기능물질과학연구소
(1998년 8월 21일 접수, 1998년 11월 17일 채택)

Li₂O and Li₂CO₃ Thin Film Growth by LPMOCVD

Sang-Chul Jung[†], Ho-Geun Ahn*, and Nobuyuki Imaishi**

Department of Environmental Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

*Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

**Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, Kasuga 816, Japan

(Received August 21, 1998; accepted November 17, 1998)

요 약: Li(DPM)을 원료로 hot wall 수평 관형 반응기를 이용하여 질소-산소 및 아르곤-산소의 분위기에서 Li₂O 고체박막을 LPMOCVD법으로 합성하였다. XRD와 ESCA 분석으로부터 질소-산소 분위기에서는 Li₂CO₃막이, 아르곤-산소의 분위기에서는 Li₂O막이 성장하였음을 알아냈다. 성장된 산화리튬과 리튬카보네이트는 기판의 실리콘 성분과 반응하여 실리케이트를 형성하였다. 마이크로 trench법과 Monte Carlo 시뮬레이션에 의해 기상반응 속도상수 및 표면반응 속도상수가 얻어졌으며 이를 이용한 성장속도 계산치와 실험치를 비교한 결과 실험조건범위 내에서 잘 일치하였다.

Abstract: Low pressure metal organic chemical vapor deposition (LPMOCVD) of Li₂O solid thin films from Li(DPM) in nitrogen-oxygen or argon-oxygen atmosphere was experimentally investigated by using a small hot wall tubular type reactor. XRD and ESCA analysis revealed that Li₂CO₃ film grew in nitrogen-oxygen atmosphere and Li₂O grew in argon-oxygen atmosphere. The grown lithium oxide or carbonate reacted with silicon or silica base materials to produce silicates. The CVD model analysis by means of the well-known micro trench method and Monte Carlo simulation was not fully successful, but a set of data on gas phase reaction rate constant and surface reaction constant was obtained.

Key words: Li₂O, CVD, Reaction Rate Constant, Sticking Coefficient, Monte Carlo Method

1. 서 론

복합산화물결정에는 여러 가지 기능을 가지는 물질들이 있으며, 전자재료 및 광학재료 등에 여러 형태로 응용되고 있다. 그 중에서, 리튬과 니오브의 복합산화물인 니오브산리튬(LiNbO₃)은, second harmonic generation (SHG) 등의 비선형광학특성과 surface acoustic wave (SAW) 등의 전기음향특성을 가지고 있어, optoelectronics재료로서 중요성이 높아지고 있다. 특히 디바이스에 응용을 할 경우에는 박막상의 결정 성장이 필요하며, 복합산화물박막의 합성법 중에서 비교적 저온조작이 가능하다는 이유로부터 화학 기상증착법 chemical vapor deposition (CVD)이 주목을 받고 있다 [1-4]. 복합산화물박막 CVD는 넓은 표면적에서의 조성 및 막 두께를 고도로 제어할 수 있는 장치의 설계, 조작조건의 선정이 중요한 문제가 되고 있다. Akiyama들은 다성분 산화물박막 중 yttria stabilized zirconia (YSZ) low pressure metal organic chemical vapor deposition (LPMOCVD) 반응의 해석방법 개발과 CVD장치의 반응공학설계기준의 설정에 관하여 연구 보고하였다[5]. 이들은 각각의 단성분 산화물박막의 CVD반응을 먼저 해석하고, 단성분계 CVD반응해석에서 얻어진 속도상수 등의 결과를 다성분계에 적용하여 복합산화물 CVD반응을 해석하였다. LiNbO₃에 관

하여 Jung들은, Nb(DPM)₂Cl₃를 원료로 하는 Nb₂O₅박막의 LPMOCVD 반응기구에 관하여 보고하였고[6], LiNbO₃합성에 관한 연구결과는 현재 투고중이다[7]. 본 연구에서는, Li의 dipivalolmethane (DPM) 착체 (Li(C₁₁H₁₉O₂)), 이하 Li (DPM))를 원료로 하는 LPMOCVD에 의한 박막 합성에 관하여 보고한다.

2. 실험

본 연구에서 이용한 LPCVD 실험장치를 Figure 1에 도시하였고, hot wall 수평 관형 CVD반응기와 반응관내의 온도분포를 측정된 결과를 Figure 2에 나타내었다. 석영으로 제작된 반응관 (내경 17 mm, 외경 19 mm, 길이 400 mm)을 5개 영역으로 나뉘 가열 제어하는 관형 전기로 (내경 20 mm, 길이 340 mm)에 넣어 가열하여 약 200 mm 정도의 균일한 온도분포를 얻었다. 기판으로는 외경이 반응기의 내경과 거의 일치하는 길이 약 20 mm의 석영단관(石英短管)들을 반응기내에 충전하여 그 내측면에 성장하였으며, 실험 전후의 석영단관의 중량변화로부터 원료공급 위치에 따른 성장속도분포(成膜速度分布)를 구하였다. 표면반응속도 고찰을 위하여 μm 스케일의 트렌치 패턴이 식각된 실리콘칩(5~20 mm) 위에 막을 석출시켜 관찰하였다. 한편 기판재료의 영향을 관찰하기 위하여 석영, 실리콘, 그리고 알루미늄기판(5~20 mm)들을 반응기내의 몇 부분에 충전하여 성장하였다. 출발원료인 dipivalolmethanate

† 주 저자 (e-mail: jsc@suncheon.suncheon.ac.kr)

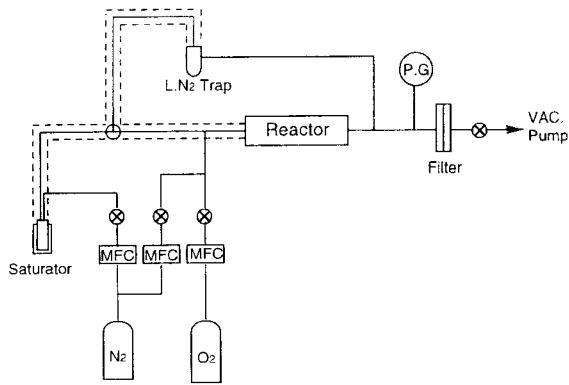


Figure 1. Schematic drawing of the LPCVD apparatus.

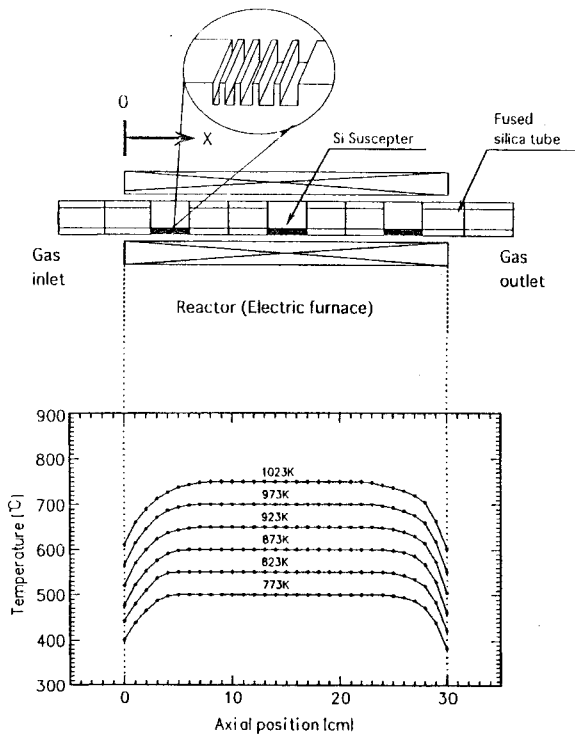


Figure 2. Details of the reactor tube in the electric furnace and temperature distributions of the reactor tube wall.

lithium (Li(DPM))은 접촉표면적을 증가시키기 위한 알루미늄과 함께 증발기에 충전하여 성막반응 중에 일정량이 공급되도록 조절하였다. 원료증기는 증발기로부터 운반가스 (질소 혹은 아르곤)에 의하여 운반되어, 반응관 입구에서 산화제인 산소가스 및 유량조절용 운반가스와 혼합되어 반응관에 공급된다. 모든 가스의 유량은 각각 mass-flow controller로 제어하여 공급하였으며, 유로내의 압력은 절대압 transducer를 가지고 반응관 출구에서 측정하면서 조절하였다. 배기는 로타리펌프를 사용하였으며, 반응관 뒤에 테프론 필터 (세공 10 μm)를 설치하여 미반응 입자를 포집하였다. 모든 온도는 PID 온도조절기로 제어하였고, 실험 온도에 도달하기 전과 실험이 끝난 후 냉각시에 발생하는 원료가스는 액체질소로 트랩하였다. 각 실험마다 성막량, 액체질소 트랩량, 필터 수집량에 의한 Li의 물질수지를 아래 식에 의하여 검토하여 실험의 정확도를 조사하였다.

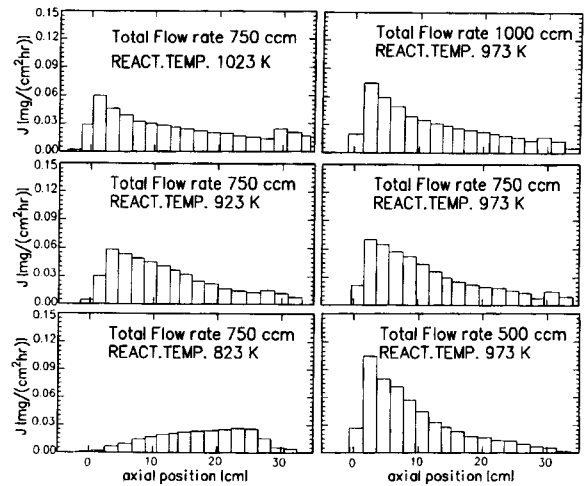


Figure 3 Distribution of local growth rate in the reactor tube, grown from Li(DPM) in N₂-O₂ 50 mol % gas, P = 0.66 kPa.

$$\text{막 수율(\%)} = \frac{\text{[막막 중의 Li 몰수]} / (\text{증발량} - \text{액체질소 트랩량} - \text{필터 수집량}) \text{ 중의 Li 몰수}}{\text{증발량}} \times 100 \quad (1)$$

트랜치에서의 적층형상은 SEM으로 관찰하였고, 막의 결정성과 화학조성은 XRD와 ESCA를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. N₂ 운반가스에 의한 실험

Li(DPM) 분말을 출발원료로 하여 운반가스는 질소를 사용하고 산화제로는 산소를 사용하여 반응관 입구의 조성을 50 mol %로 조절하여 다음과 같은 실험 결과를 얻었다.

3. 1. 1. 성막속도분포

조작압력을 0.66 kPa로 유지하면서 성막온도와 총유량을 변화시켜 얻어진 성막속도분포를 Figure 3에 나타내었다. 여기서, 종축(縱軸)은 증발기준의 성막속도이고, 횡축(橫軸)은 반응관 입구로부터 축방향 거리를 나타내며, 막대그래프의 폭은 전술한 석영단관 1개에 해당된다. 성막온도가 높으면 성막속도의 최대값 위치가 반응관 입구 쪽에 위치하며, 성막온도가 낮아질수록 최대값의 위치가 반응관 후방으로 이동하면서 성막속도가 전체적으로 감소하였다. 또한 등온조건에서 유량이 감소하면 성막속도 최대값이 반응관 입구 쪽으로 이동하였고, 조작압력을 증가에 의하여 최대값 위치가 입구 쪽으로 이동하는 경향을 나타내었다. 온도의 증가에 의하여 반응관 입구 부분의 성막속도가 빨라지고, 유량 감소에 의하여 반응관 입구 부분에서의 원료의 체류시간이 길어졌기 때문에, 결과적으로 반응관 입구에서 원료가 많이 소비되어 반응관 출구에서는 성막속도가 감소하였다. 이러한 성막속도분포는 이제까지 반응해석을 목적으로 한 여러 CVD 반응계에 나타난 현상과 일치하는 것으로부터[5-9], 본 실험의 CVD반응도 원료가 기상 중에서 반응하여 활성을 갖는 중간체로 변화하는 기상반응, 그 중간체가 기상 중을 확산하여 도착한 기-고계면(氣-固界面)에서 일어나는 표면반응 그리고 열·물질의 이동과 상호작용으로 반응기구가 구성되는 것을 예측할 수 있다.

각 온도에서 성막한 막막의 화학조성이 Li₂O와 Li₂CO₃라고 가정을 하고, 막수율을 계산한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 성막된

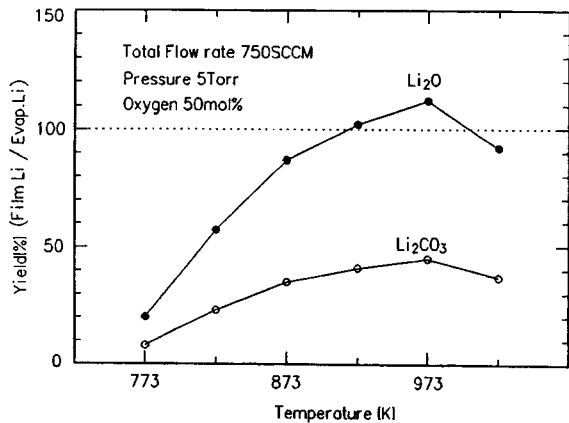


Figure 4. Effect of the temperature on the film-yield.

막이 Li₂O라 가정을 하면 반응관내에 석출한 막 중의 리튬이 원료로서 공급한 리튬보다 많게 되는 결과가 된다. 이러한 모순을 규명하기 위하여 성막된 막들의 조성을 검토하였다.

3.1.2. 막의 조성

질소-산소 분위기에서 성막온도를 973 K로 하여 실리콘기판, 석영기판, 그리고 알루미늄기판 위에 성장된 고체막의 XRD스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. 어떤 기판에서도 Li₂O 피크는 전혀 발견되지 않았고, 실리콘과 석영기판에서는 탄산리튬 (Li₂CO₃)과 리튬실리케이트 (Li₄SiO₄, Li₂SiO₃)가 동시에 관찰되었다. 한편 알루미늄기판 위에서는 기판성분인 알루미늄 (Al₂O₃)와 탄산리튬만이 관찰되었다. 이렇게 산화리튬이 관찰되지 않는 현상은 성막온도 및 조작압력과 관계없이, 질소를 운반가스로 사용하는 모든 실험조건에서 관찰되었다. 이 XRD결과를 확인하기 위하여 ESCA를 이용하여 구성된 화학종의 depth profile을 측정하였다.

실리콘 기판위에 석출된 박막의 ESCA 측정결과를 Figure 6에 나타내었다. 그래파이트상의 탄소 (C1s: 286.5 eV)는 표면에서만 관찰되었고, 박막 중에는 탄산염에 해당되는 탄소피크 (C1s: 292.5 eV)가 관찰되었다. 이 피크는 표면으로부터 내부로 갈수록 약해져, 약 0.2 μm의 깊이에서 없어졌다. 한편, 제3층 (약 0.06 μm)부터 아래로 SiO에 해당하는 실리콘 (Si2p: 105.5 eV)의 피크가 나타났으며, 제15층 (0.3 μm) 이후부터는 원소상의 실리콘피크(Si2p: 99.2 eV)가 나타나면서 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 ESCA 및 XRD 측정결과로부터, 실리콘기판 위에 석출한 Li₂CO₃이 Si와 반응하여 실리케이트를 형성하는 것을 알 수 있다. 이러한 반응은 석출된 막의 표면에서 조금 들어간 부분에서 진행되며, 실리케이트 막 내부를 Si이 확산되면서 공급되는 것으로 추정된다. 또한, 이 반응은 높은 성막온도 아래서 막 석출기간 중에 지속적으로 일어난다고 생각된다.

석영기판 위에 두껍게 (5 μm) 석출한 고체막을 ESCA로 분석한 결과, 막의 표면으로부터 약 0.5 μm 이내에서는 Si2p의 피크는 검출되지 않고 L1s, O1s, 그리고 C1s의 피크만이 관찰되었다. 이러한 것로부터 석출되는 박막의 주성분은 Li₂CO₃이라는 것을 알 수 있다. 그러나 석출막과 석영과의 계면부근에서는 SiO₂와 Li₂CO₃가 반응하여 실리케이트가 관찰되었는데, 이 실리케이트가 XRD분석에서 검지 되었다고 생각된다. 석영기판 중의 Si는 실리콘기판 중의 Si에 비하여 쉽게 이동하기 어렵기 때문에, 석영기판 위에서의 실리케이트 생성반응은 성막 초기의 계면부근으로 제한된다고 생각된다.

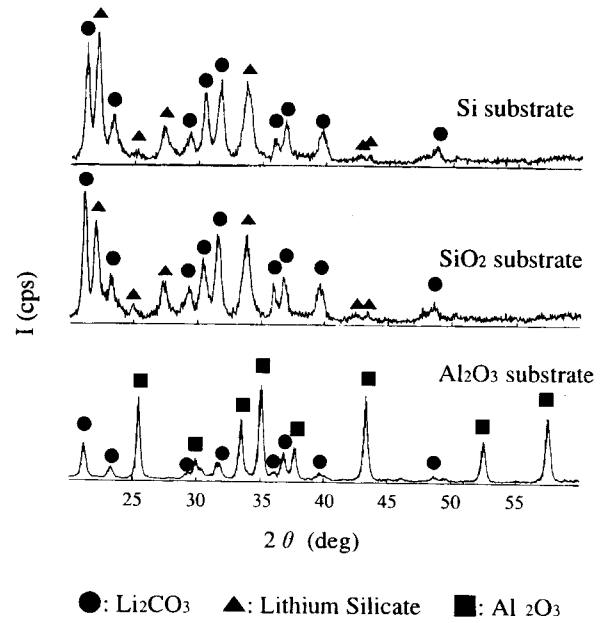


Figure 5. X-ray diffraction patterns of the films grown from Li(DPM) on various substrates in N₂-O₂ 50 mol % atmosphere at T = 973 K, P = 0.66 kPa, Q = 750 sccm.

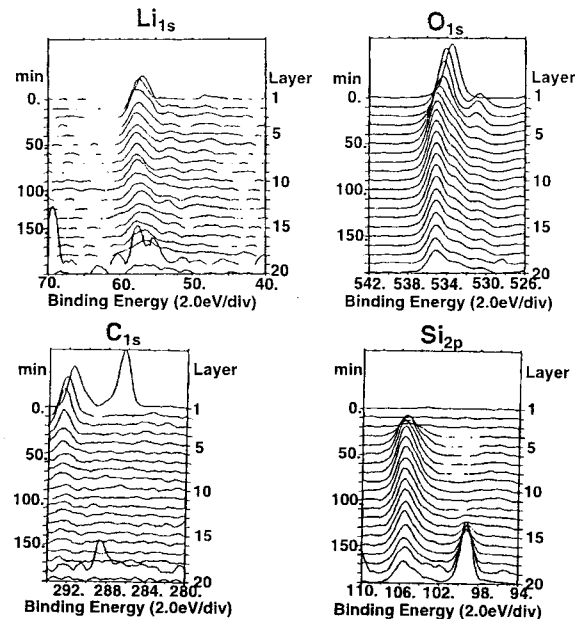


Figure 6. Narrow range ESCA spectra of the film grown on silicon substrate from Li(DPM) in N₂-O₂ 50 mol % atmosphere at T = 973 K, P = 0.66 kPa, Q = 750 sccm.

또한, 알루미늄기판 위에 성장한 막의 경우는, 박막 표면에만 그래파이트상의 탄소 (C1s: 286.5 eV)가 미량 존재할 뿐 막 중에는 없었으며, 탄산염을 구성하는 리튬 L1s, 산소 O1s, 탄소 C1s만이 관찰되었다. 이러한 분석결과로부터 알루미늄기판 위에 석출되는 고체막도 산화리튬 (Li₂O)이 아니라 탄산리튬 (Li₂CO₃)이라는 것을 알았다.

본 실험에서는 CVD반응의 조작온도를 Li₂CO₃의 융점 (891 K)

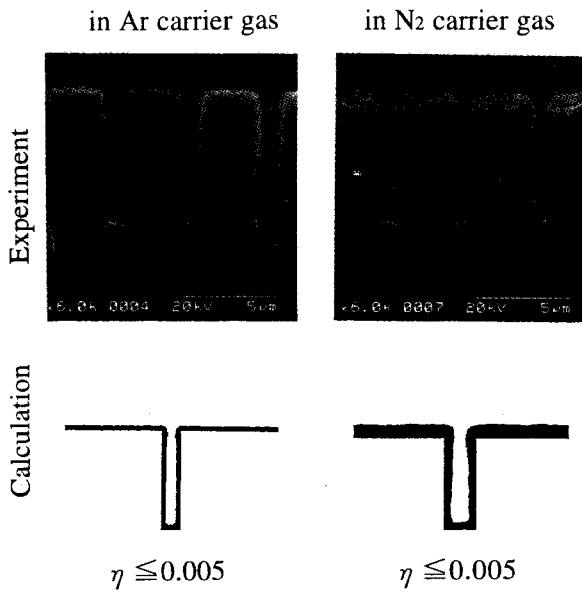


Figure 7. Observed and simulated step coverages on micro-trenches grown from Li(DPM) in N₂-O₂ and Ar-O₂ (O₂: 50 mol %) atmosphere at T = 973 K, P = 0.66 kPa, Q = 750 sccm.

보다 높게 하거나 낮게 하여도, 또한 압력 (0.5~2 kPa)을 변화시켜도 같은 결과를 나타내었다. 이상으로부터, N₂+O₂ (50 mol %) 분위기의 모든 실험범위에서 Li(DPM)을 원료로 하는 열CVD반응에서 석출되는 막은 탄산리튬이며, 경우에 따라서는 탄산리튬이 기판을 구성하는 화학종과 반응을 일으키는 것을 알았다.

반응관내에 석출하는 박막의 주성분이 Li₂CO₃이라고 가정을 하면, 거의 모든 실험에서 90%이상의 물질수지를 얻었다. 한편, 공급 원료 중의 Li을 고온 반응관에서 박막으로 회수한 "막수율"은 Figure 4에 나타난 것과 같이 30~50% 정도로, DPM착체를 원료로 하는 다른 산화물박막 열 CVD에서의 값과 일치하고 있다.

3.1.3. Micro Trench 위에서 성막거듬

Micro trench 위에서의 성막형상을 SEM으로 관찰하여 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에 함께 나타낸, 운반가스를 아르곤으로 한 경우와 Monte Carlo 시뮬레이션 결과는 다음절에서 논하겠다. 질소를 운반가스로 한 CVD계에서는 전 압력범위 (0.5~2 kPa) 및 모든 성막온도 (Li₂CO₃의 용점 (891 K) 이상 및 이하)에서 전자현미경 사진에 나타난 것과 같이 trench의 가장 아래부분까지 균일하게 막이 적층이 되었다. 또한, 반응관 내의 전 부분에서 위치와는 관계없이 trench 위에서 균일한 적층형상을 관찰하였다.

3.2. Ar 운반가스에 의한 실험

3.2.1. 성막속도분포

운반가스를 아르곤으로 하여 성막온도 변화에 따른 반응관 내에서의 성막속도분포를 Figure 8에 나타내었다. 질소를 운반가스로 하였을 경우와 비교하여 전체적으로 성막속도가 낮아졌으며, 성막속도 최대값의 위치가 입구 쪽으로 이동한 것이 차이점이라 할 수 있으나, 일반적인 열CVD 반응에서 나타나는 성막속도분포를 나타내고 있다.

3.2.2. 막의 조성

Figure 9에 아르곤을 운반가스로 하여 여러 가지 기판 위에서

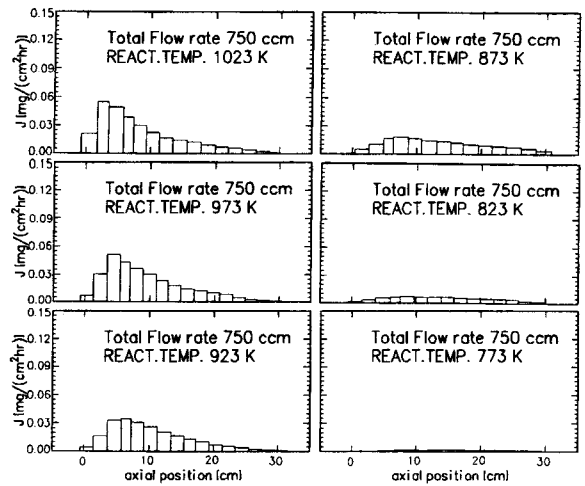


Figure 8 Distribution of local growth rate in the reactor tube, grown from Li(DPM) in Ar-O₂ 50 mol % gas, P = 0.66 kPa.

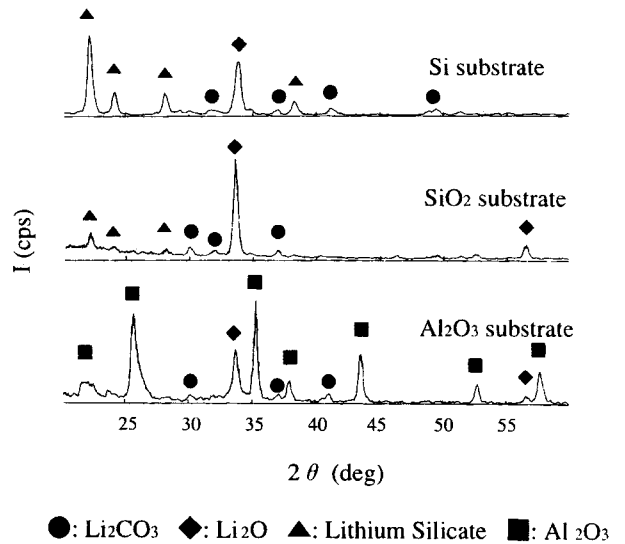


Figure 9 XRD patterns of the films grown on different substrates from Li(DPM) in Ar-O₂ 50 mol % atmosphere at T = 973 K, P = 0.66 kPa, Q = 750 sccm.

성막된 막들의 XRD 분석결과를 나타내었다. 알루미늄기판 위에 성장한 박막의 XRD패턴은, 강한 Li₂O과 약한 Li₂CO₃이 관찰되었다. 실리콘기판 위에 성장한 박막은, Li₂O과 실리케이트 그리고 약한 Li₂CO₃의 피크가 검출되었다. 석영을 기판으로 한 경우에는 실리콘기판과 비교하여 강한 산화리튬의 피크를 나타내는데, 상대적으로 실리케이트 생성반응이 약하기 때문으로 생각된다. 알루미늄기판 위에 석출된 박막을 ESCA를 이용하여 각 화학종의 depth profile을 측정하여 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 박막표면에 그래파이트상의 탄소와 탄산염에 해당되는 탄소가 약하게 검출되었으며, 전 박막 층에서 산화리튬에 해당되는 리튬과 산소가 검출되었다. 이러한 결과로부터, 운반가스를 질소에서 아르곤으로 변화시킨 것만으로, Li(DPM)을 원료로하는 열 CVD에서 생성되는 고체막의 주성분이 Li₂CO₃에서 Li₂O으로 변화하는 것을 알았다. 한편, Jung 등은 질화막 제조 반응계가 아닌 열CVD계에서도 질소가

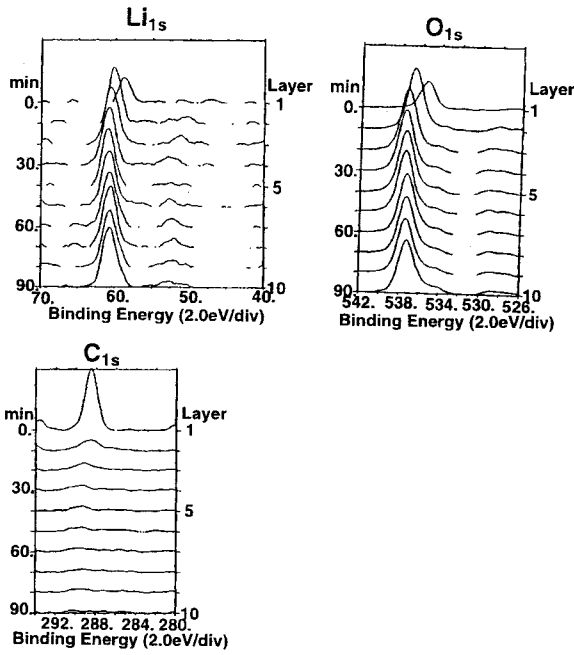


Figure 10. Narrow range ESCA spectra of the film grown on alumina substrate from Li(DPM) in Ar-O₂ 50 mol % atmosphere at T = 973 K, P = 0.66 kPa, Q = 750 sccm.

스를 운반가스로 할 경우, 질소가스가 CVD반응에서 반응중간체 생성에 관여하는 연구결과를 보고하였다[7,8]. 또한, 실리콘기판과 석영기판 위에 석출된 박막의 ESCA분석결과들에서 석출된 고체막이 기판으로부터 확산된 실리콘과 반응하여 실리케이트를 형성하는 것이 관찰되었다. 전술한 질소를 운반가스로 하였을 경우와 비교하여 아르곤의 경우 전체적으로 성막속도가 낮아진 이유는 증량에 의한 속도분포를 측정하였기 때문으로, 공급원료 중의 Li을 박막으로 회수한 막수율은 DPM착체를 원료로 하는 다른 산화물 박막 열CVD에서의 값과 일치하고 있다. 운반가스에 의해 생성된 고체박막의 화학조성이 변화하는 반응기구는 아직 규명이 되지 않았으며, 성막 직후에 분석 (XRD, XPS)을 곧바로 실시하여 질소분위기에서는 탄산리튬, 그리고 아르곤분위기에서는 산화리튬이 성막 반응에 의하여 생성되는 것을 확인하였다. 또한, 아르곤 분위기에서 생성된 산화리튬을 공기 중에 방치하여 탄산리튬으로의 변화를 관찰하였으나 변화가 없었다.

3.2.3. Micro Trench 위에서 성막거동

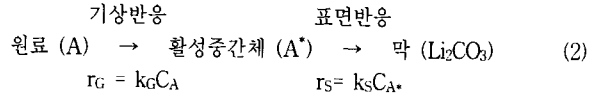
아르곤을 운반가스로 사용하여 CVD법으로 micro trench 위에 고체막을 성장시켜 그 단면을 전자현미경으로 관찰하여 Figure 7에 나타내었다. 질소 운반가스의 경우와 마찬가지로, 전 실험범위에서 micro trench 하단부까지 균일한 성막형상을 나타내었다.

4. Simulation에 의한 반응해석

4.1. 반응모델의 개요

본 실험에 있어서 질소를 운반가스로 하는 CVD 성막특성을, Zr(DPM)₄[5], Y(DPM)₃[5], Nb(DPM)₂Cl₆[6] 등의 DPM착체를 원료로 하는 산화물박막의 열CVD계와 같은 반응모델로 해석을 시도하였다. 즉, 원료 A가 기상 중에서 열화학반응에 의하여 활성을 가진 반응중간체 B로 변화하고, 중간체 B가 기판위로 이동하여, 표면반

응을 통하여 고체를 형성하는 모델을 고려하였다.



여기서 활성중간체 (A*)의 크기를 결정하기 위하여, Inagaki들[10]의 방법을 이용하였다. 즉, 화학반응속도가 매우 빨라 성막중의 물질이동속도가 되는 고온영역에서의 성막속도분포를 가스흐름거리에 대하여 편대수 (片對數) 플롯트하여 얻어진 직선의 경사로부터 다음 식에 의하여 성막중의 확산계수 D_{AB}를 산출하여, 성막중의 크기를 추정하였다.

$$\text{Slope} = 4 \cdot \text{Sh} \cdot D_{AB} / (u \cdot d^2) \qquad (3)$$

식 중의 Sh는, 충분히 발달된 원관형내의 층류흐름에서는 3.66[11]의 값을 갖는다. 그 결과, 본 CVD계에 있어서 활성중간체는 원료와 거의 같은 질량을 갖는 것으로 추정되었다.

4.2. Micro Simulation에 의한 표면반응해석

Akiyama들[5]이 개발한 Monte Carlo법에 의한 micro 성막형상 simulation을 본 CVD계에 적용하여 그 계산결과를 Figure 7에 SEM사진과 비교하여 나타내었다. 그림중의 η는, 기상반응으로 생성된 활성중간체가 고체표면에 충돌할 때에 표면반응을 통하여 고체로 변화하는 확률로, 즉, 반응성부착확률 (reactive sticking coefficient)이다. Micro simulation에 의하면, 반응성부착확률이 1 ≥ η ≥ 0.05의 범위에서는 그 값이 조금만 변해도 성막형상이 변화하여, 성막형상으로부터 η의 값을 정확히 결정할 수 있다. 그러나 η ≤ 0.05의 범위에서는 η의 값이 변화하여도 균일한 성막형상만을 나타내기 때문에, 성막형상은 η에 대하여 감도를 잃어버려 표면반응속도를 결정하는 수단으로 이용되기에는 어렵다. Figure 7의 결과와 같이, 본 CVD계에서의 η의 값은 모든 실험조건에서 0.005이하 (표면반응속도: k_s = 0.04~0.4 [m/s]이하)로 추정되었으며, 표면반응속도정수의 온도의존성에 관하여는 정확한 정보를 얻지 못하였다.

4.3. Macro Model에 의한 반응해석

Li(DPM)을 원료로 하는 Li₂O(혹은 Li₂CO₃)의 CVD 반응기구는 불확실한 요소가 남아있지만, 전술한 반응모델을 적용하여 석출되는 고체막이 Li₂CO₃으로 가정하고 각각의 반응속도상수를 결정하였다. 먼저 표면반응속도상수를 전 실험온도범위에서 k_s = 0.04~0.4 [m/s] 정도의 값으로 하고, Macro Model[5,6]을 적용하여 원료가 공급방향에 의한 성막속도분포를 가장 잘 표현하는 기상반응속도상수를 시행착오법으로 결정하였다. 이렇게 결정한 각각의 반응속도상수를 아래에 나타내었다.

$$k_s = 0.46 \cdot \exp(-1000/(R \cdot T)) \qquad (4)$$

$$k_G = 1.70 \times 10^{13} \cdot \exp(-1.7 \times 10^5/(R \cdot T)) \qquad (5)$$

Figure 11에 실험에서 얻어진 성막속도분포와 위에서 결정된 반응속도상수들을 사용하여 계산한 결과들을 함께 나타내었다. 그림 속의 점선은 표면반응만을 고려한 계산결과이고, 파선은 기상반응만을 고려한 계산 결과이며, 직선은 표면반응과 기상반응을 함께 고려한 계산 결과이다.

본 CVD모델은 ZrO₂[5], Y₂O₃[5], Nb₂O₅[6] 등의 CVD특성과 여러 가지 점에서 일치하며, 반응속도파라메타의 신뢰성도 높다고 생각된다. 그러나 Li(DPM)으로부터 Li₂O 혹은 Li₂CO₃의 CVD특성을

사 용 기 호

| | | |
|----------|--|---|
| C_i | = concentration of species i | $[\text{mol}/\text{m}^3]$ |
| d | = diameter of inner short tube | $[\text{m}]$ |
| D_i | = diffusion coefficient of species i | $[\text{m}^2/\text{s}]$ |
| J | = growth rate | $[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ |
| k_G | = gas-phase reaction rate constant | $[\text{l}/\text{s}]$ |
| k_s | = surface reaction rate constant | $[\text{m}/\text{s}]$ |
| P | = pressure | $[\text{Pa}]$ |
| Q | = total volumetric flow rate | $[\text{m}^3/\text{s}]$ |
| R | = gas constant | $[\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}]$ |
| r_G | = gas-phase reaction rate | $[\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$ |
| r_s | = surface reaction rate | $[\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}]$ |
| Sh | = sherwood number | $[-]$ |
| T | = temperature | $[\text{K}]$ |
| u | = average axial velocity | $[\text{m}/\text{s}]$ |
| γ | = reactive sticking coefficient | $[-]$ |

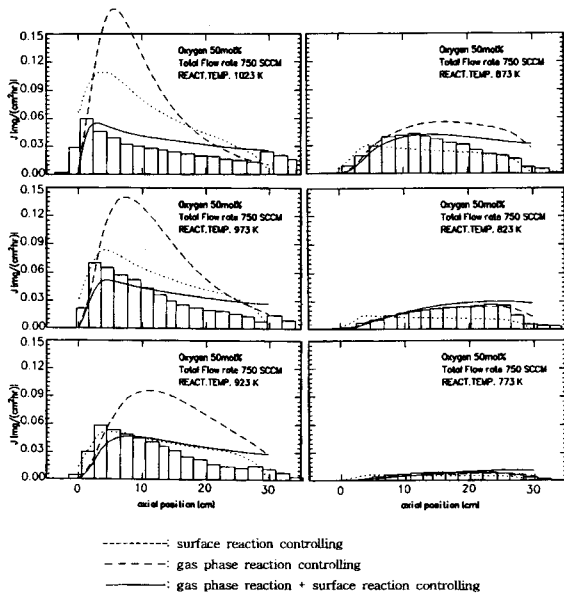


Figure 11. Growth rate distributions compared with simulation results for Li_2CO_3 growth from $\text{Li}(\text{DPM})$ in $\text{N}_2\text{-O}_2$ 50 mol % atmosphere, $P = 0.66$ kPa.

이 모델로 완전히 설명하는 것은 불가능하며, 본 연구에서 제안한 반응속도상수의 적용범위는 본 실험의 범위내로 한정되며, 조작조건 (온도, 압력)이 크게 변화하면 적용할 수 없다.

5. 결 론

$\text{Li}(\text{DPM})$ 을 원료로 하여 압력 0.5~2 kPa, 반응온도 773~1023 K의 범위에서 LPMOCVD에 의하여 박막 성장실험을 하였다. 반응관 입구에서 기상중의 산소분율은 50 mol %였으며, 운반가스는 질소와 아르곤을 사용하였다. 이 CVD계에서는 질소 운반가스의 경우 Li_2CO_3 이 생성되었으며, 아르곤 운반가스의 경우에는 주로 Li_2O (미량의 Li_2CO_3 을 포함)막이 생성되었다. 이러한 석출막들은 기판의 실리콘 혹은 석영과 고상반응을 일으켜 실리케이트를 생성하였다. 이때 실리콘은 실리케이트막 중을 확산하여 석출막의 표면부근에서 반응을 일으켰다.

운반가스에 의한 생성고체막막의 화학조성이 변화하는 반응기구는 아직 설명되지 않았으며, 운반가스가 반응중간체 생성에 미치는 영향, 생성된 막과 공기중의 CO_2 와의 반응, 반응중간체가 기판에 흡착 한 뒤에 유기성분의 탈착기구 등의 많은 검토가 필요하다.

Micro-macro CVD simulations 시뮬레이션으로 기상반응 속도상수 및 표면반응 속도상수를 구하였고, 이를 이용한 성장속도 계산치와 실험치를 비교한 결과 실험조건범위 내에서 잘 일치하였다.

참 고 문 헌

1. B. J. Curtis and H. R. Brunner, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 515 (1975).
2. T. Takagi, I. Kobayashi, K. Tominaga and M. Okada, *Nippon Kagaku Kaishi*, **7**, 831(1993).
3. R. Hiskes, S. A. Dicarolis, J. Fouquet, Z. Lu, R. S. Feigelson, R. K. Route, F. Leplingard and C. M. Foster, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **335**, 299(1994).
4. A. A. Wernberg, H. J. Gysling, A. J. Filo and T. N. Blanton, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 946(1993).
5. Y. Akiyama, T. Sato and N. Imaishi, *J. Cryst. Growth*, **147**, 130(1995).
6. S. C. Jung, N. Imaishi and H. C. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L775(1995).
7. S. C. Jung and N. Imaishi, Submitted to *Korean J. Chem. Eng.*
8. S. C. Jung, N. Imaishi and H. C. Park, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 143(1995).
9. S. C. Jung, N. Imaishi and H. C. Park, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 358(1995).
10. T. Inagaki and H. Komiyama, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 849(1989).
11. T. Sato and N. Imaishi, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 483 (1990).