

화학선 증착법에 의한 MgF_2 박막 제조

박보현·백성기

포항공과대학교 재료·금속공학과

(1995년 11월 9일 접수)

Chemical Beam Deposition of MgF_2 Thin Films

Bo-Hyun Park and Sunngi Baik

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Pohang Univ. of Sci. and Tech. (POSTECH), Pohang, Korea

(Received November 9, 1995)

요 약

화학선 증착법에 의하여, $Mg(tfac)_2$ 전구체를 이용 Si(100) 기판위에 MgF_2 박막을 증착시켰다. 기판온도, 반응기 압력, 수소의 분압, 분출셀(effusion cell)의 온도등의 증착변수들을 변화시키며 증착속도 및 박막의 증착특성을 조사하였다. 증착된 모든 박막은 비정질 상태였으며, 후열처리를 통하여 결정화를 유도하였다. 결정화는 후열처리 분위기와는 무관하였다. 증착과정에서 수소가스와 $Mg(tfac)_2$ 와의 환원반응이 반드시 필요하며, 반응기 압력이 일정할 때 수소의 분율이 높을수록 증착속도가 증가했으며 결정성도 향상되었다. ESCA와 Auger 성분분석을 통해 Mg와 F 이외에도 상당량의 C와 약간의 O가 존재함을 알 수 있었다. 불순물의 함량은 조업압력이 낮고 기판온도가 적절하고 수소가 충분할 때 감소하였다. 증착변수에 따른 박막의 물성변화는 매우 크게 바뀌었으며, 박막의 표면이 매우 평활하고 결정성 및 순도가 높은 박막은, 기판의 온도 $550^\circ C$, 분출셀 온도 $210^\circ C$, 반응기 압력 10^{-4} torr 이하, $H_2 : Ar = 100 : 0$ 의 조건에서 증착시킨 후, 수소분위기에서 열처리하여 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

We investigated the feasibility of thin films deposition by pyrolysis of metalorganic precursors using chemical beam deposition (CBD) process. We attempted to understand the effects of deposition variables such as substrate temperature, operating pressure, effusion cell temperature, and H_2 partial pressure on the properties of MgF_2 grown by CBD. $Mg(tfac)_2$ was used as a precursor. MgF_2 thin films were always grown in an amorphous state and crystallized by post-annealing. The higher the substrate temperature and the lower the operating pressure, the less the impurities in the deposited MgF_2 thin films. H_2 gas has to be supplied for the pyrolytic reaction of $Mg(tfac)_2$ decomposition. MgF_2 films annealed in H_2 have lower C impurity than those annealed in O_2 . But their crystallinity was independent of annealing atmosphere. The optimum conditions for the preparation of MgF_2 films by CBD process were as following: The substrate temperature, $550^\circ C$; the operating pressure, 10^{-4} torr; effusion cell temperature, $210^\circ C$; the percentage of H_2 , 100%. Post-annealing in H_2 gas was required to remove residual carbon and to form MgF_2 crystalline phases.

Key words: MgF_2 , Chemical beam deposition, Post-annealing

1. 서 론

박막을 증착시키는 방법으로는 기상증착법이 널리 이용되고 있다. 기상증착법은 물리기상증착(Physical Vapor Deposition : PVD)과 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition : CVD) 방법으로 나누어지는데, 이 중 기체상태의 화합물을 분해한 후 화학반응에 의해 기판 위에 박막을 형성하는 CVD가 Sputtering 등과 같은 PVD에

비해 다양한 종류의 박막을 입힐 수 있고, 박막성장속도의 조절이 용이하며, 공정비용도 저렴하다는 여러 장점을 때문에 반도체 공업에서의 응용이 빠른 속도로 증가되고 있다.

그런데 갈수록 최로의 고집적화에 대한 욕구가 증대되어 머지 않아 GDRAM 급의 시대가 도래할 것임을 예고하고 있다. 이때에 중요한 것으로 높은 증착임도, 균일한 조성 등이 있지만, 무엇보다도 소자의 순도가

중요하다. 위에서 언급한 장점에 가장 접근한 것이 현재 산업현장에서 많이 이용되고 있는 상압(Atmospheric Pressure : AP) 혹은 저압(Low Pressure : LP) 하에서의 유기금속 화학기상증착법(Metalorganic Chemical Vapor Deposition : MOCVD)이다. 그러나 MOCVD 경우는 장비자체내의 환경이 깨끗하지 못하고, 수율도 낮고 안정성이 떨어지고, 무엇보다도 재현성이 적다는 문제를 안고 있다. 한편 전자선증착법(Electron Beam Deposition)은 박막증착시에 900°C 이상의 고온을 요구하게 된다. 그러나 이러한 고온공정은 단결정막을 손상시키는 Auto-doping이나 Solid State Diffusion 등을 일으켜 저온공정이 필요로 하게 되었다^{1,2)}

이와 같은 문제점들을 개선하기 위하여 CVD 공정에서 결정막성장예에 대한 메카니즘을 규명하고, 단결정막을 성장시킬 수 있는 최적의 공정조건을 예측하고자 하는 연구가 관심을 끌고 있다. 이를 위해서는 박막의 증착속도를 한 층 단위로 제어할 수 있는 박막증착방법과 Reflection High Energy Electron Diffraction(RHEED), Residual Gas Analyzer(RGA) 등의 *in-situ* 분석이 가능한 고진공(Ultra-High Vacuum : UHV)이 필수적이다. 고진공의 증착환경은 깨끗하고 순도가 높은 박막을 재현성있게 증착할 수 있는 유리한 조건을 갖게 된다.

고진공(UHV) 하에서의 박막증착의 방법으로는 분자선에피탁시(MBE : Molecular Beam Epitaxy)와 화학선증착법(CBD : Chemical Beam Deposition)으로 크게 나눌 수 있다^{3,4)}. CBD는 MBE의 장점을 가지면서도 유기금속(Metalorganic) 화합물을 원료로 사용하여 기판위에서 열분해과정을 통하여 박막을 증착함으로써 MBE보다 저온증착이 가능하고, 증착속도도 높고 경제적이다. 이러한 CBD 법으로써 주로 GaAs계 화합물반도체를 제조하는 연구⁵⁾가 진행되고 있다. 다른 종류의 박막은 거의 연구가 안된 상태이다. 특히 산화물이나 불화물 대한 연구는 전무하다.

본 연구에서는 CBD 시스템을 직접 제작하여 박막증착공정으로써 가능성을 조사하였다. 유기금속전구체인 Magnesium trifluoroacetyl acetate[Mg(tfac)₂]을 사용하여 Si(100) 기판 위에 MgF₂ 박막을 증착하였다. MgF₂은 무색의 정방결정(tetragonal)계 결정으로 결정구조는 루틸(rutile : a=4.625, c=3.052, Mg-F=1.982 Å)구조를 갖는다. 유전률은 5이고, 굴절률은 정상광선에 대해서는 1.378이고 비정상광선에 대해서는 1.390으로 상당히 낮아 광학적 손실이 적다. 렌즈에 무반사막 코팅이나 간섭필터 등의 광학재료로서 유용한 재료이다⁶⁻⁷⁾. 박막의 물성에 큰 영향을 미치는 기판 온도, 반응기 내부압력, Mg(tfac)₂

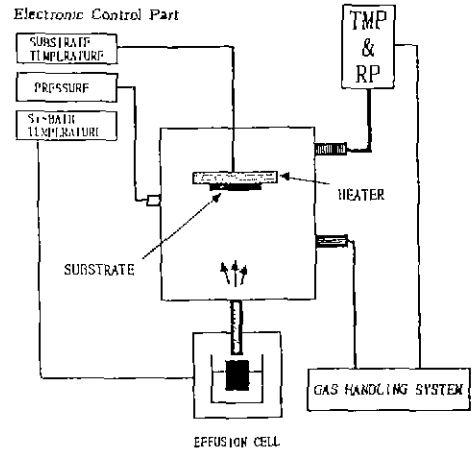


Fig. 1. Schematic diagram of Chemical Beam Deposition (CBD) systems.

대한 H₂의 비율, effusion cell 온도 등의 증착변수를 변화시키면서 각각의 증착변수에 따른 박막의 물성변화를 조사하였다. 최적의 박막 증착조건을 실험적으로 도출하고, CBD를 이용한 다른 종류의 박막증착에 대한 적용가능성을 타진하였다.

2. 실험방법

2.1. CBD 장치제작

본 실험실에서 제작하여 사용한 CBD 장치는 Fig. 1의 개략도와 같이 UHV 챔버, 진공배기장치, 가스주입장치, 유기금속기체 공급장치, 전기적 통제시스템으로 구성된다. UHV 챔버는 가능한 UHV용 표준 부품을 사용하여 제작하였다. 증착실 아래의 포트에 유기금속 전구체를 담은 Effusion cell을 연결할 수 있도록 설계하였다. 증착실 내부에는 900°C까지 가열이 가능한 기판 히터를 설치하였으며 가열 블럭 내부에 열전대를 삽입하여 기판의 온도를 측정할 수 있게 하였다. 가열 블럭의 외부는 증착실에 접지하였다. 기판과 effusion cell 사이에 셔터를 설치하여 증착시간의 조절을 가능하게 하였다. 증착실의 뒷쪽에는 진공펌프가 연결되어 있다. 가스 조절 시스템의 경우 가스공급관이 수소와 아르곤이 연결되어 있으며, 이 두 가스의 혼합가스를 증착실 내부로 주입할 수 있게 UHV용 조절밸브를 장착하였다. 증착실에 진공도 측정 장치와 기판전력 공급장치를 연결하였고 앞면에는 view 포트를 설치하여 증착실 내부를 관찰할 수 있도록 하였다.

진공배기 장치는 배기속도가 300 L/min인 rotary vane

Table 1. Deposition Conditions and Variables for CBD for the Preparation of MgF₂ Thin Films on Si (100) Substrates.

Deposition conditions	
Metalorganic precursor	Mg(tfac) ₂ (99.99%)
Substrate	Si (100) HF treated
Base pressure	$<3.0 \times 10^{-6}$ torr
Substrate-Target distance	20 cm
Deposition time	2 hours
Deposition variables	
Substrate temperature	400~640°C
Deposition pressure	$100 \sim 9.0 \times 10^{-6}$ torr
H ₂ /Ar ratio	0/100~100/0
Effusion cell temperature	190~230°C

pump와 배기속도가 500 L/sec이고 4×10^{-9} torr까지 배기 가능한 turbo molecular pump로 구성하였다. 증착실의 진공도 측정은 측정범위가 1×10^3 에서 1×10^{-8} mtorr인 Pirani gauge와 Penning gauge를 이용하여 저진공에서 초고진공까지 진공도를 측정할 수 있도록 하였다.

화학선(chemical beam)은 effusion cell을 적절한 온도로 가열, 유기금속화합물을 증발시켜 얻었다. 이의 가열은 Si-bath fluid를 사용하고 유기금속화합물이 들어있는 effusion cell 상부에 길이 10 mm, 지름 0.3 mm의 가는 모세관으로 만들어진 capillary를 통해서 증발한 유기금속가스 화학선이 균일유속의 방향성을 갖도록 하였다.

2.2. 전구체 준비

박막증착시에 사용한 유기금속 전구체는 STREM CHEMICALS 사로부터 구입한 Magnesium trifluoroacetyl acetate[Mg(tfac)₂]를 사용하였다. 불소기(-F)가 여섯개가 있는 Magnesium hexafluoroacetyl acetate [Mg(hfac)₂]은 증기압도 높고 마그네슘과 리간드의 결합력도 가장 약한 반면에 습기와 공기에 아주 민감하여 다루기 어렵고, 박막증착시에 재현성이 적은 단점이 있다. 불소기(-F)가 세개가 있는 Mg(tfac)₂은 습기와 공기에 모두 안정하고, 반응성도 비교적 좋으므로 Mg(tfac)₂를 전구체로 선택하였다. 한번의 증착실험에 1.5~2.0 g 정도의 전구체를 effusion cell에 넣은 후, 미리 일정한 온도까지 가열한 Si-bath fluid에 서서히 담그어 화학선을 발생시켰다.

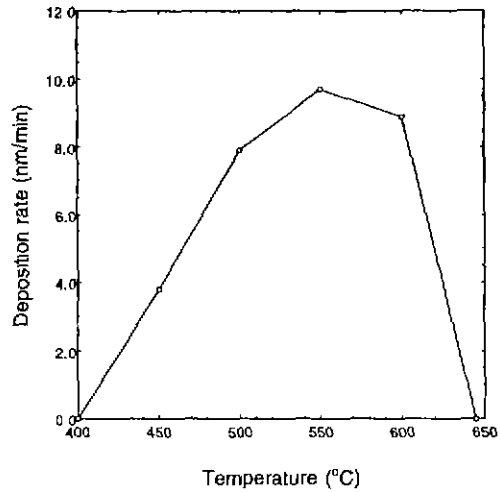


Fig. 2. Deposition rate vs. substrate temperature; Effusion cell temperature, 215°C; Chamber pressure, $3 \sim 5 \times 10^{-4}$ torr H₂.

2.3. 기판준비

기판은 2×2 cm가 되도록 절단한 Si 단결정으로 trichloroethylene, acetone, methyl alcohol 용액속에서 차례로 각각 20분씩 초음파 세척하였으며, 5% HF 수용액에 2분동안 담귀 Si 표면에 존재하는 자연 산화막을 제거한 다음, 탈이온수로 각각 1분씩 두번 세척한 후 공기중으로 물기를 제거한 즉시 챔버에 장착하였다. HF 처리를 함으로써 Si 기판표면과 수소원자가 dangling bonding을 형성하여, 이 수소원자가 기판이 공기와 반응하여 산화막을 형성하는 것을 막아주도록 하였다⁸⁾.

2.4. 박막증착

박막증착조건은 Table 1에 요약된 바와 같다. 증착실 압력을 조절하기 위해서 아르곤과 수소를 사용하였다. 증착과정은 세척한 기판과 전구체를 각각 기판홀더와 effusion cell에 정착한 후에 배기를 시작하여 3.0×10^{-6} torr의 진공을 얻은 후에 반응가스를 주입하여 원하는 압력으로 유지시키고 기판과 effusion cell을 가열하였다. 모든 환경이 안정된 후에 셔터를 열어준 후 두시간 동안 증착하였다.

2.5. 후열처리 및 시편분석

증착된 박막을 결정화시키기 위해서 전기노내에 석영 보트를 넣고 열전대를 보트위에 설치하여 온도를 보정한 후 600°C에서 30분간 열처리하였다. 열처리 분위기가 박막의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 수소,

산소, 아르곤 등 세가지 분위기를 이용하였다. 각각의 열처리가 끝난 후에 박막의 구조 및 성분을 XRD, ESCA, SEM 및 AUGER 등으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막증착 특성

3.1.1. 기판온도의 영향

반응기내의 압력을 수소를 사용하여 $3.0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ torr의 범위로 맞추고 effusion cell의 온도를 215°C 로 고정한 다음, 기판의 온도를 400°C 에서 640°C 로 변화시켜 가면서 박막을 증착시켰다. Fig. 2는 기판온도를 변화시켰을 때의 증착속도의 변화이다. 기판온도가 400°C 이하에서와 640°C 이상에서는 박막이 증착되지 않았다. $450 \sim 600^\circ\text{C}$ 범위에서는 550°C 근방에서 최고의 증착속도를 보였다. 일반적으로 흡착된 전구체 분자가 탈착하기까지 기판위에 존재할 수 있는 시간은 기판 온도의 증가에 따라 지수함수적으로 감소하며⁹⁾, 기판위에서 이동할 수 있는 능력은 기판의 온도증가에 따라 지수적으로 증가한다. 전구체가 열분해되는 정도도 기판온도가 증가할수록 증가하지만 온도가 너무 높을 경우 원하지 않는 리간드의 결합이 깨져 박막을 오염시키거나 박막원소(Mg, F)와 결합해서 재증발할 수 있다. 따라서, 가장 증착속도가 빠른 적정 온도가 존재하는 것으로 판단된다.

3.1.2. 반응기 압력변화의 영향

기판의 온도는 550°C , effusion cell의 온도는 215°C , 반응기내의 초기 압력은 $3.0 \sim 5.0 \times 10^{-6}$ torr로 고정한다음, 100% 수소가스를 사용하여 챔버내의 압력을 변화시켜 가면서 박막을 증착시켰다. 압력의 변화는 10^2 torr에서 9.0×10^{-6} torr 사이로 조절하였다. Fig. 3은 반응기압력의 증가에 따른 증착속도의 변화를 나타낸다. 10^{-4} torr와 10^{-3} torr 사이에서 최고의 증착속도를 보였다. 화학선증착(CBD)은 상용 화학기증착(CVD)에서 원료를 기판에 전달하기 위해서 운반가스를 사용하는 것과는 달리, 고진공하에서 원료의 평균자유행로가 충분히 길다는 것을 이용하고 있다. 이로 인해 기판으로의 원료공급은 내부압력과 평균자유행로에 크게 의존하게 된다. 10^{-1} torr 이상에서는 압력이 높아 원료의 평균자유행로가 짧아져 기판에 효율적으로 도달하지 못할 뿐 아니라 도달한 분자도 에너지를 거의 잃은 상태가 되어 증착이 어려운 것으로 판단된다. 또한 이 경우에는 effusion cell 내에 약간의 $\text{Mg}(\text{tfac})_2$ 가 증발하지 않고 남아 있는 것이 발견되는데, 이는 반응기내부와의 압력 차이가 작아 증발된 원료가 잘 분출되지 못하게 되고, 같은 증기압을 얻기 위해서는 더 높은 effusion cell의 온도가 필요하기 때문이다. 한편 10^{-6} torr의 낮은 압력에서도 증착이 되지 않는 이유는 수소분압이 너무 낮아 $\text{Mg}(\text{tfac})_2$ 을 환원시키기에 수소의 양이 너무 적기 때문으로 판단된다. 예를 들어 II가의 Cu 전구체, $\text{Cu}(\text{hfac})$, $\text{Cu}(\text{tfac})_2$, $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ 등을 원료로 하여 구리박막을 증착시킬 때 수소가 전구체의 양보다 3배 이상 많아야 한다고 보고된 바 있다¹⁰⁾.

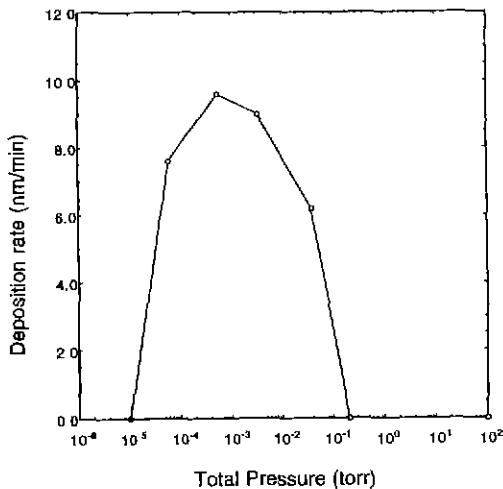


Fig. 3. Deposition rate vs. reaction chamber pressure of H_2 ; Substrate temperature, 550°C ; Effusion cell temperature, 215°C .

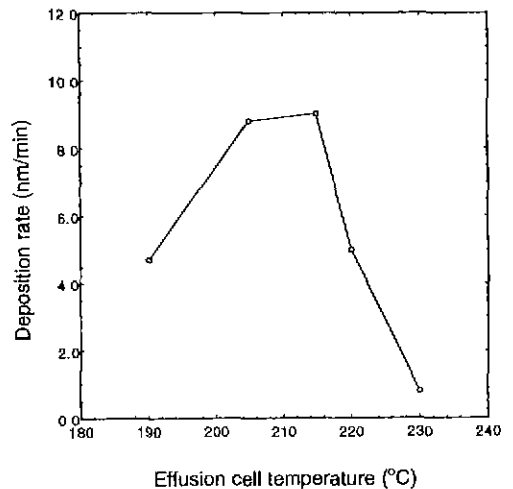


Fig. 4. Deposition rate vs. effusion cell temperature; substrate temperature, 550°C , 5×10^{-3} torr H_2 .

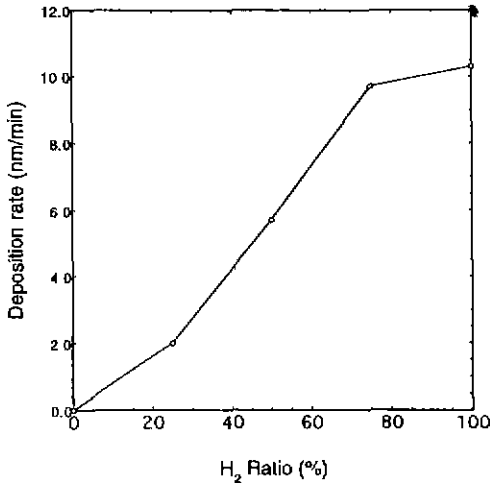


Fig. 5. Deposition rate vs. %H₂ in the reaction chamber; substrate temperature, 550°C; Total pressure, 5 mtorr; Effusion cell temperature, 215°C.

3.1.3. Effusion cell 온도의 영향

기판의 온도를 550°C, 챔버내의 압력을 5.0×10^{-3} torr H₂로 고정한 다음, effusion cell 온도를 190°C에서 230°C 까지 변화시키면서 effusion cell 온도에 따른 증착속도를 조사하였다. Fig. 4에서와 같이 공급되는 반응물은 effusion cell의 온도에 따라 증가하여 증착속도가 따라서 증가하는 것을 보여준다. 그러나 215°C 이상에서 증착속도가 오히려 감소하는 것을 보여준다. 이는 온도의 증가에 따라 증발되어 분출되는 입자의 수는 지수함수적으로 증가하여 한꺼번에 기판에 도달하게 되지만, 반면에 이 반응물이 반응을 일으킬 수 있는 기판위에 활성화된 자리(activated site)의 수는 일정하고, 환원제인 수소가스의 양도 일정하여 상당량의 전구체 분자가 기판표면에서 반응하지 못하고 다시 증발된다고 볼 수 있다. 결론적으로 effusion cell 온도가 205~215°C 영역에서 기판의 반응물의 공급속도와 기판위에서의 반응물의 분해 반응속도가 적절하여 증착속도가 최대가 된다고 판단된다.

3.1.4. 수소분압의 영향

기판의 온도를 600°C, 챔버내의 압력을 7.0×10^{-4} torr, 전구체셀의 온도를 210°C로 고정한 다음, 아르곤가스와 수소가스의 비를 0 : 100에서 100 : 0까지 변화시키면서 박막을 증착시켰다. Fig. 5는 수소의 분압이 박막증착속도에 미치는 영향을 보여주는 그림이다. 수소를 100% 사용하였을 때 최고의 증착속도를 보이는 반면 수소를 전혀 사용하지 않는 경우에는 박막이 증착되지 않는

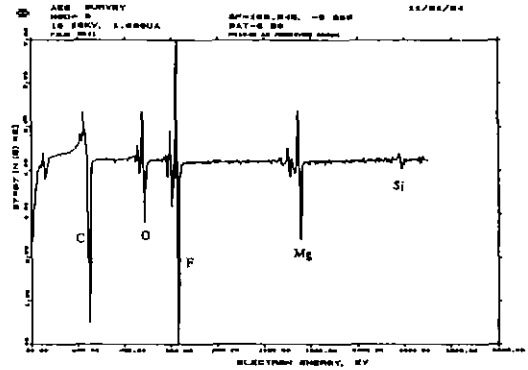


Fig. 6. Auger depth profile of deposited MgF₂ films. The deposition conditions are; Deposition pressure, 0.7 mtorr; Substrate temperature, 550°C; Effusion cell temperature, 215°C.

것으로 보아 수소는 전구체를 환원시켜 박막을 형성하는데 촉매 역할을 함을 알 수 있다. 그러나 100% 수소를 사용할 경우에는 수소의 압력이 10^{-3} torr에서 10^{-4} torr 사이일 때 최고의 증착속도를 보임을 앞의 Fig. 3에서 알 수 있다. 전자의 경우는 일정한 내부압력하에서 가스중 수소의 몰분율이 높은 경우에는 표면에 흡착된 전구체와 반응하여 휘발성 리간드를 많이 형성하기 때문에 증착속도가 높은 것이라고 생각된다. 반면에 표면에 도달하는 전구체의 수는 전자와 같은데 수소만 과량 공급된 경우에는 기판표면의 활성화된 자리를 수소가 잠식하여 기판 위로의 전구체입자의 흡착을 방해하기 때문에 오히려 증착속도가 감소하는 것으로 추정된다. 증착속도에 대한 수소분압의 영향으로부터 Mg(thac)₂ 전구체의 양과 수소의 양 사이에는 적절한 비가 존재함을 알 수 있다. 이는 Cu(hfac)₂로부터 구리박막을 증착시킬 때, 수소와 전구체 사이에 최적비가 존재한다는 결과와 일치하는 것이다¹³.

3.2. 박막분석

3.2.1. 화학적 조성 분석

Fig. 6은 기판온도 550°C, 반응기압력 7.0×10^{-4} torr, effusion cell 온도 215°C에서 수소만을 사용하여 증착된 박막의 성분을 AES를 이용하여 분석한 결과이다. Mg, F 외에 상당량의 C, O가 잔존하고 있음을 알 수 있다. Table 2는 기판온도의 변화 및 반응기 압력을 변화하였을 때 AES 분석결과, 박막의 조성의 변화를 보여주고 있다. 모두 상당량의 C가 잔존하고 있는 것으로 보이며, 열분해 반응에 의해서 F, O는 감소하는 반면에 C의 상

Table 2. Composition of Thin Films after Deposition (before annealing) Using $Mg(tfac)_2$ as a Precursor.

Film component (aw)	Mg(24)	F(19)	C(12)	O(16)	Pyrolysis Efficiency (%)	
Mass Concentration (%)						
Presursor	6.5	31.1	32.7	26.2		
Deposition Temperature* (°C)	450	9.38	9.03	58.10	18.46	24.2
	500	8.38	15.54	55.31	17.19	21.7
	550	15.27	25.68	45.05	10.98	39.5
	600	14.8	25.8	44.54	11.05	38.2
Deposition Pressure** (torr)	10^{-2}	12.11	14.83	57.51	12.66	31.2
	10^{-3}	14.92	16.12	49.83	14.3	38.5
	10^{-4}	15.27	25.68	45.05	10.98	39.5
	10^{-5}	8.72	8.95	58.31	20.81	22.8

*Pressure: 0.3~0.5 mtorr, Effusion cell temperature: 215°C, 100% H_2

**Substrate temperature: 550°C, Effusion cell temperature: 215°C, 100% H_2 .

대적인 비율은 오히려 증가한 경향을 볼 수 있다. 박막에 대한 X-ray 분석결과 결정상의 형성은 이루어지지 않은 비정질 박막으로 확인되었다.

Table 2에 나타난 박막의 성분으로부터 다음과 같이 열분해 정도(Pyrolysis Efficiency)를 추정하여 볼 수 있다.

$$\text{Pyrolysis Efficiency (\%)} = \frac{\text{mass of Mg in deposited film}}{\text{total mass of deposited film}} \times \frac{\text{total mass of pure } MgF_2}{\text{mass of Mg in pure } MgF_2} \times 100$$

Table 2에서 보여주는 바와 같이 본 실험의 조건에서 최고 40% 정도의 열분해 효율을 얻은 것으로 나타나고 있다. 더 높은 효율을 얻기 위해서는 H_2 의 공급량을 늘리거나 혹은 기판온도를 증가시키며, 규칙속도를 더욱 낮추어야 할 필요성이 있으나 CBD 법이 갖고 있는 한계 때문에 열분해가 잘 이루어지는 전구체의 선택이 이루어져야 할 것으로 보인다. 잔존하는 탄소를 제거하고 아울러 비정질 박막을 결정화시키기 위한 후열처리는 600°C에서 30분간 산소분위기, 수소분위기, 아르곤 가스 분위기에서 각각 실행해 보았다. 수소분위기에서 열처리한 박막의 경우 탄소가 거의 모두 제거되었음을 보여 주었고, 산소분위기에서 열처리한 경우에는 탄소가 거의 전량 잔존함을 볼 수 있었다. 이로써 박막에 잔존하는 탄소의 제거를 위해서는 수소분위기에서 열처리하는 것이 가장 효과적임을 알 수 있다. 이는 잔류탄소가 수소와 반응하여 C-H 화합물 형태로 제거되기 때문으로 보인다. 수소에서 열처리후의 최종박막의 조성은 대부분의

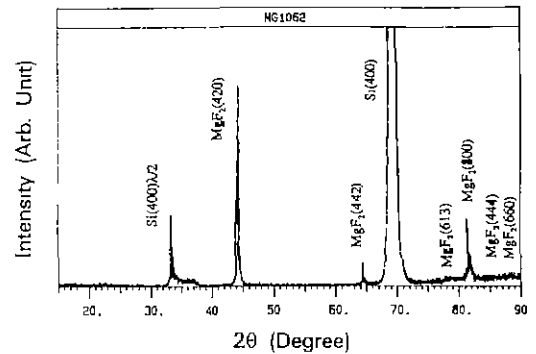


Fig. 7. XRD pattern of deposited MgF_2 thin film process on Si (100).

Mg, F 이외에 약 10% 정도의 탄소가 함유된 것으로 나타났다.

3.2.2. XRD, SEM 분석

앞에서 언급했던 바와 같이 CBD 증착후의 박막은 모두 XRD 분석결과 비정질박막이었으며, 이를 수소분위기에서 600°C, 30분간 열처리한 후에는 Fig. 7의 XRD 분석 결과에서 보여주는 바와 같이 MgF_2 로 결정화됨을 알 수 있었다. 이는 아직 비정질 상태로 남아 있는 것으로 보인다.

Fig. 8은 열처리 전후의 박막의 SEM 관찰결과를 보여준다. 비교적 평활한 박막이 형성되었으며 수소에서 열처리한 후(Fig. 8(b))에는 약 0.1 μm 크기의 미세한 결정입자로 형성되어 있음을 알 수 있다.

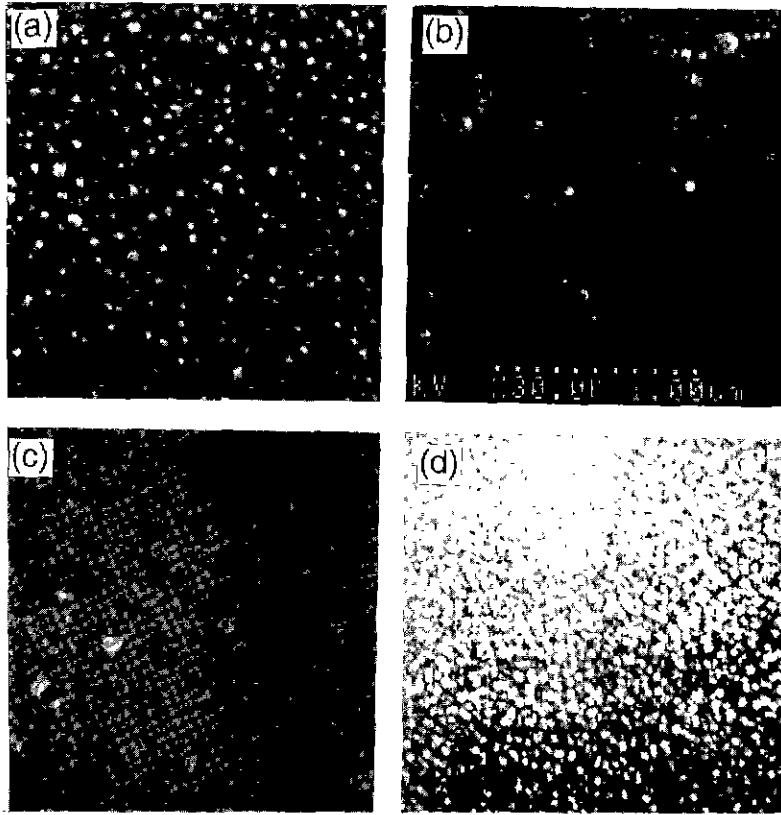


Fig. 8. SEM micrographs of MgF_2 thin films (a) as deposited at $550^\circ C$ in 100% H_2 , (b) after annealed at $600^\circ C/30$ min in H_2 atm, (c) in O_2 atm, and (d) in Ar atm.

4. 결 론

본 연구에서는 최근에 고진공하에서 박막의 성장에 대한 관심이 증대되고 있는 상황에서 화학선 증착(CBD) 장비를 직접 고안하고 제작하여 $Mg(tfac)_2$ 를 이용하여 MgF_2 박막을 증착시켰다. 기판온도, 반응기압력, 수소분압, effusion cell의 온도등 증착변수들을 변화시켜 가면서 MgF_2 박막제조에 관한 연구를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 실험에서 증착된 MgF_2 박막은 증착변수에 관계없이 비정질상태로 성장하였으므로, 이것을 후열처리하여 결정화를 유도하였다. H_2 , O_2 그리고 Ar 분위기에서 $600^\circ C$, 30분 열처리한 박막은 증착변수에 관계없이 모두 MgF_2 의 결정화가 효과적으로 이루어졌다. 수소분위기에서 열처리한 경우 잔류 탄소가 제거되었다. 증착과정에서 수소가스와 $Mg(tfac)_2$ 와의 환원반응이 반드시 필요하며, 반응기 압력이 일정할 때 수소의 분압이 증가함에 따라

증착속도가 증가했으며 결정성도 향상되었다. 최적의 MgF_2 박막 증착조건은 기판의 온도는 $550^\circ C$, 전구체셀 온도는 $210^\circ C$, 반응기 압력은 10^{-4} torr 이하였으며, $H_2 : Ar = 100 : 0$ 이었다. 위와 같은 결과로부터 CBD의한 고진공 박막증착의 가능성을 확인하였고 적절한 유기금속화합물 전구체 선택여하에 따라서 각종 산화물, 불화물, 탄화물 박막 제조가 가능할 것으로 보인다.

REFERENCES

1. 이종덕, 실리콘 직접회로 공정기술, 209-267, 대명사, 1987.
2. W.T. Tsang, "From Chemical Vapor Epitaxy to Chemical Beam Epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, **95**, 121-131 (1989).
3. W.T. Tsang, "Chemical Beam Epitaxy of GaInAs/InP Quantum Wells and Heterostructure Devices," *Journal of Crystal Growth*, **81**, 261-269 (1987).

4. W.T. Tsang, "Progress in Chemical Beam Epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, **105**, 1-29 (1990).
5. E.J. Denlinger, and A. Fathy, "High Performance YBCO Films," *Gov. Rep. Announce, Index*, **93**, 7 (1993).
6. Akito Fuiii, "IR Longpass Silicon Filters," *Jpn. Kocai Tokyo Koho JP*, **11**, (1992).
7. Shinichi Ogawa, "Color Filter Substrate," *Jpn. Kocai Tokyo Koho JP*, **08**, (1992).
8. Akhiro Miyauchi et al., "Low Temperature Si Epitaxial Growth on Si (100) after HF Treatment," *J. Electrochemical Soc.*, **137**(10), 3257-3260 (1990).
9. Milton Ohring, *The Material Science of Thin Films*, (Academic Press Inc., 1992) p. 212.
10. W.G. Lai, Y. Xie, and G.L. Griffin, "Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Copper Thin Films," *J. Electrochemical Soc.*, **138**(11), 3499-3504 (1991).
11. D.H. Kim, R.H. Wentorf, and W.N. Gill, "Low Pressure Vapor Deposited Copper Films for Advanced Device Metallization," *J. Electrochemical Soc.*, **140**(11), 3273-3279 (1983).