

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 차폐용 NbTi박막의 우선방향에 미치는 스퍼터링 압력의 영향

김봉서, 우병철, 변우봉, 이회용
한국전기연구소

Effects of Sputtering Pressure on Preferred Orientation of Shielding NbTi Thin Film by RF Magnetron Sputtering

Bong-Seo Kim, Byung-Chul Woo, Woo-Bong Byun, Hee-Woong Lee
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - NbTi thin films were prepared on Si wafer and Cu substrate by rf magnetron sputtering in the range of sputtering pressure 3×10^{-4} torr to 3×10^{-2} torr at room temperature. The influence of sputtering pressure and substrate type on crystallographic orientation and morphology of NbTi thin films was investigated by using X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM), respectively. And the effect of crystallographic orientation and morphology of NbTi film on electromagnetic behaviors was estimated by measuring critical current in various applied magnetic field. The film morphology changed from porous structure consisting of tapered crystallites to densely deposited film decreasing with sputtering pressure. The change of crystallographic orientation with the sputtering pressure and rf power was calculated from the texture coefficient of (002) plane based on XRD patterns. It was found that a change of texture coefficient of (002) plane increased with decreasing sputtering pressure. From observation of critical current in various applied magnetic field, we have identified that the change of critical current abruptly decrease applying with magnetic field and NbTi film produced at high sputtering pressure does not exhibit superconductivity but at low sputtering pressure shows superconductivity.

1. 서 론

최근 초전도기술의 급속한 발전과 함께 초전도현상을 측정기기, 의뢰기기와 정밀분석기기로의 응용이 증가하고 있으며, 이에 따라 초전도마그네트와 같은 초전도기기의 대형화와 장치장화가 요구되고 있다. 초전도기기의 장치장화에 따라 필요공간 이외로의 자속 누설이 문제점으로 대두되고 있으며, 필요공간 이외로의 자속이 누설되면 인체, 계측기, 휴대용 전자기기 등에 악영향을 미친다. 이와 같이 초전도기기를 둘러싸고 있는 공간 이외로의 자속누설을 방지하기 위하여 일반적으로는 퍼말로이(permalloy), 철갈은 투자율이 우수한 재료를 이용하는 수동적 차폐와 자장발생부 주위에 반대방향의 자장을 발생시켜 차폐하는 능동적 차폐법 등을 이용하여 강자장차폐를 하고 있으나, 강자성체로 차폐하는 경우, 테슬라(Tesla)수준의 자장에 대해서는 효과적으로 차폐할 수 없기 때문에 완전도체 특성과 완전반자성을 가지는 제2종 초전도체를 이용하는 초전도차폐법을 사용하고 있다.

제2종 초전도체 중에서도 급속계인 NbTi 등의 박막을 이용하여, 초전도마그네트를 이용하는 고자장 발생용 장치에서 발생하는 강자장을 차폐하기 위한 연구가 활발히 진행중이다. Ogawa 등의 연구에서는 rf 스퍼터링법으로 Al, Cu 박판(foil) 위에 박막 두께와 적층수에 따라, NbTi박막을 제조하여 차폐성능을 조사하였다.⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾

이와 같이 차폐용 NbTi 박막에 관련된 연구에서, 여러 가지 초전도특성을 이용한 차폐에 관한 연구는 많이 진행되고 있으나, NbTi 박막 자체에 대한 연구와 NbTi박막의 구조와 전기적 특성의 관계

에 대한 연구는 적은 실정이다. 일반적으로 박막의 특성은 제조 조건 및 박막형성 과정에 의해서 복잡하게 변화하므로 NbTi박막의 특성은 결정배향성이나 morphology 관점에서의 연구는 중요한 의미를 가지고 있다고 생각된다.

본 연구에서는 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 강자장 차폐용 NbTi박막을 제조하고 그 박막의 특성과 밀접한 관계를 가진 제조조건에 따라 박막의 집합조직계수를 이용하여 결정배향성과 morphology의 변화를 관찰하였다. 그리고 박막의 결정배향성과 morphology의 물리적 특성에 미치는 영향에 대해서 전기적 특성을 이용하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 NbTi박막의 제조

본 연구에 사용된 rf 마그네트론 스퍼터링장치는 Shimadzu사의 장비이며, 여기에 NbTi 타겟을 부착하여 순도 5N(99.999%)의 Ar 가스 분위기에서 NbTi박막을 증착하였다. 이때 사용된 기관은 두께측정 및 X-선 회절(X-ray diffractometer, Philips사)분석을 위하여 Si 웨이퍼와 Cu plate를 사용하였고, 전기적 특성을 조사하기 위하여 Cu plate를 사용하였다. 세척된 기관을 스퍼터링 chamber에 장입시킨 후 chamber내의 잔류가스의 영향을 최소로 줄이기 위하여 유회전펌프와 터보분자펌프를 이용하여 진공도를 2×10^{-4} torr까지 배기하였고, MFC(mass flow controller)를 이용하여 Ar가스의 유속을 조절하였으며, 주밸브를 이용하여 스퍼터링압력을 3×10^{-2} ~ 3×10^{-4} torr로 변화시켰다. 타겟의 오염물질을 제거하고 플라즈마의 안정화를 위해 프리스퍼터링(presputtering)을 20분 이상 실시한 후, 기관 위에 NbTi박막을 증착하였다. 이때 기관은 외부에서 열원을 가열하지 않았다.

스퍼터링 타겟은 Nb-47wt%Ti 조성의 고균질(high homogeneity) NbTi 봉(rod)을 압연하여 직경 10cm의 판상으로 가공하여 제조하였으며, 스퍼터링 조건은 표 1과 같다.

2.2 NbTi 박막의 특성분석

제조된 박막의 성분분석을 위하여 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)와 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 사용하였고, 증착시간과 스퍼터링 진공도의 변화에 따른 NbTi박막의 morphology관찰을 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 사용하였으며, α -step을 사용하여 Si 웨이퍼 기관 위에 증착된 NbTi박막의 두께를 측정하였다.

증착시 스퍼터링 압력에 따른 박막의 결정구조와 결정배향성은 X-선 회절장치(X-Ray Diffractometer)를 이용하여 조사하였다. XRD 자료를 기초로 하여, 박막의 우선배향성을 아래의 식에 의해 집합조직계수(texture coefficient)를 계산하였다.⁽⁷⁾

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{}} \quad \text{---①}$$

여기서 I는 측정된 X-선 강도, I₀는 JCPDS 파일에서의 NbTi 분말의 표준 강도, N은 X-선 회절실험 범위에서 존재하는 회절면의 수, TC(hkl)은 (hkl)면의 집합조직계수를 나타낸 것으로 집합조직계수(TC)가 커질수록 박막의 우선방향성이 증가함을 나타내고 있다. 또한 제조된 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 3x10⁻² torr ~ 3x10⁻⁴ torr의 스퍼터링압력 범위에서 Cu판 위에 NbTi박막을 여러 스퍼터링 압력에서 제조한 후, 액체 헬륨속에서 외부에서 인가하는 자장을 변화시키면서 NbTi박막의 임계전류를 측정하였다.

표 1. 스퍼터링 조건

Target composition	Nb-47wt%Ti
Substrate	Si wafer, Cu plate
Sputtering Temperature	room temperature
Target/substrate spacing	5cm
Base pressure	2x10 ⁻⁶ torr
Sputtering gas	Ar
RF power	300~500W
Sputtering pressure	3x10 ⁻² ~3x10 ⁻⁴ torr
Deposition time	3~60min.
Deposition rate	79~155nm/min

3. 결과 및 고찰

3.1 제조조건에 따른 박막의 결정구조

제조된 박막의 성분분석 결과, 타겟으로 사용된 NbTi bulk(Nb-47wt%Ti)와 유사한 Nb-46wt%Ti조성임을 확인하였고, 이 결과 스퍼터링에 의해 제조된 NbTi박막의 조성은 타겟으로 사용된 NbTi bulk와 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

그림 1은 증착시간에 따른 박막두께의 변화를 측정된 것으로서 증착시간에 대하여 직선적으로 증가하고 있고, rf power가 증가함에 따라서 박막두께가 증가하고 있음을 나타내고 있다. rf power가 300W에서는 108nm/min, 400W에서는 140nm/min, 500W에서는 161nm/min의 증착속도를 나타내었고, 이 값들은 최소자승법을 이용하여 증착속도를 구한 것으로 박막의 두께는 rf power에 직선적인 관계가 있음을 나타내고 있는 것으로, 전형적인 rf 스퍼터링 특성을 보여주고 있다.

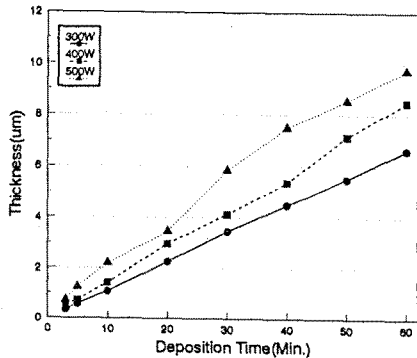


그림 1 증착시간과 rf power에 따른 박막두께 변화(3x10⁻³ torr)

그림 2에서는 스퍼터링압력을 변화시키면서 Si wafer위에 증착된 NbTi박막의 XRD결과를 나타낸 것으로서, 스퍼터링압력이 낮아질수록 NbTi (002)면의 피크강도가 증가하였고, 3x10⁻³ torr 이하의 진공도에서는 타겟으로 사용된 NbTi bulk와 유사한 XRD결과를 나타내고 있다. 이 XRD결과로부터 3x10⁻³ torr의 높은 스퍼터링 압

력에서 제조된 박막의 경우 NbTi(113)면과 NbTi(022)면의 회절강도가 크고, NbTi(002)면의 회절강도는 작았고, 또한 박막의 표면상태도 거칠었으며, 박막의 미세구조는 다공성의 테이퍼상 결정질 구조(porous structure consisting of tapered crystallites)의 전형적인 형태를 나타내었다. 그러나 스퍼터링압력이 낮아질수록 NbTi(002)면의 강도는 증가하였으며, NbTi(113)면과 NbTi(022)면의 상대회절강도는 감소하였고, 박막의 표면상태가 매우 양호하였고, 박막의 치밀도도 향상되었으며, 그림 3에 진공도와 rf power에 따른 박막의 단면형상을 나타내었다. 이것은 Thornton⁴⁰⁾이 제안한 진공도에 따른 박막형상 모식도와 일치하고 있다.

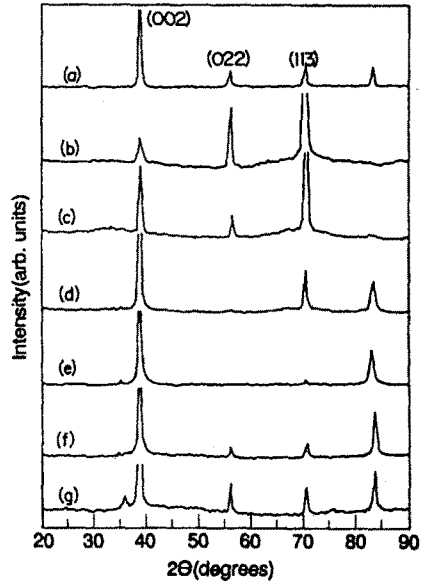


그림 2 스퍼터링 압력에 따른 박막과 타겟의 XRD 패턴 (rf power : 300W)

(a) target (b) 3x10⁻² torr (c) 1x10⁻² torr (d) 8x10⁻³ torr (e) 6x10⁻³ torr (f) 3x10⁻³ torr (g) 3x10⁻⁴ torr

그림 2에서 나타난 스퍼터링압력 변화에 따른 XRD 결과로부터, 2.2절의 ①식에 의해 집합조직계수(texture coefficient)를 계산하여 그 변화를 그림 4에 나타내었다. 이때 제조된 박막의 증착조건은 스퍼터링압력을 3x10⁻² torr에서 3x10⁻⁴ torr까지 변화시켰고, 300W의 rf power로 제조된 박막과 타겟으로 사용된 NbTi bulk의 집합조직계수(TC)를 비교하였다. 3x10⁻² torr와 같이 스퍼터링압력이 높은 경우, (113)면과 (022)면의 집합조직계수는 크고, (002)면의 집합조직계수는 작았지만, 스퍼터링압력이 낮아질수록 (002)면의 집합조직계수는 증가하여 8x10⁻³ torr 이하의 스퍼터링압력에서는 (002)면이 우선방향성을 가지는 것으로 나타났으며, 그림 3에서 나타난 바와 같이 제조된 박막의 표면상태가 양호해지고 박막의 치밀도도 증가하였다.

그림 5에서는 Cu판을 기판으로 사용한 경우의 집합조직계수(TC)를 나타낸 것으로, 스퍼터링압력이 높은 경우(3x10⁻² torr)에는 Si wafer기판(그림 4)에서는 (002)면의 집합조직계수가 매우 작지만, Cu판을 기판으로 사용하게 되면 (002)면의 집합조직계수가 Si wafer 기판에 비해 상대적으로 큰 값을 나타내었다. 이같이 기판의 종류에 따라 박막의 우선방향성이 변하는 것은 명확히 규명되어 있지 않지만 기판의 종류, 열전도도와 평활도 등에 따라 물성이 변하기 때문인 것으로 생각되며, 기판과 박막의 결합력이 변하고, 기판과 박막의 열팽창계수의 차이로 인해 응력이 발생될 수도 있다.¹⁰⁰⁽⁴¹⁾ 다른 종류의 기판을 사용하는 경우에도 NbTi박막의 집합조직계수 변화경향은 비슷하였고, 스퍼터링 압력에 주로 영향을 받



그림 3 rf power와 스퍼터링 압력에 따른 박막의 단면형상
 (a)300W, 3×10^{-2} torr (b)300W, 3×10^{-3} torr
 (c)500W, 3×10^{-2} torr (d)500W, 3×10^{-3} torr

고 있음을 알 수 있다. 플라즈마에서의 입자의 운동에너지는 rf power에 따라 증가한다. 낮은 스퍼터링압력에서 입자의 평균자유행로는 입자산란이 적어질수록 증가하고 플라즈마에서의 입자는 성장하고 있는 박막표면에 있는 adatom으로 운동에너지를 쉽게 전달할 수 있게 된다. 박막표면에서 충분한 운동에너지를 가진 원자들은 스스로 배열할 수 있기 때문에 박막표면의 atomic bombardment는

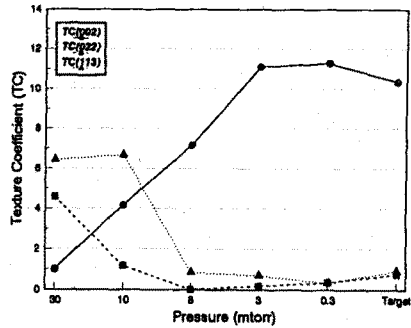


그림 4 스퍼터링 압력에 따른 박막의 집합조직계수
 (rf power : 300W 기판 : Si wafer)

미세조직에서 공공의 존재영역(voided region)의 감소에 따라 박막의 고밀도화를 수반하게 된다. 따라서 박막의 원자이동도는 박막표면에서의 에너지 전달이 증가됨에 따라 강화된다.

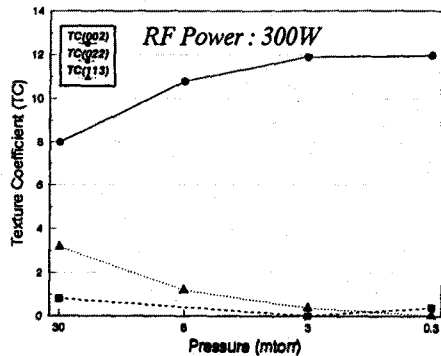


그림 5 스퍼터링 압력에 따른 박막의 집합조직계수
 (rf power : 300W 기판 : Cu plate)

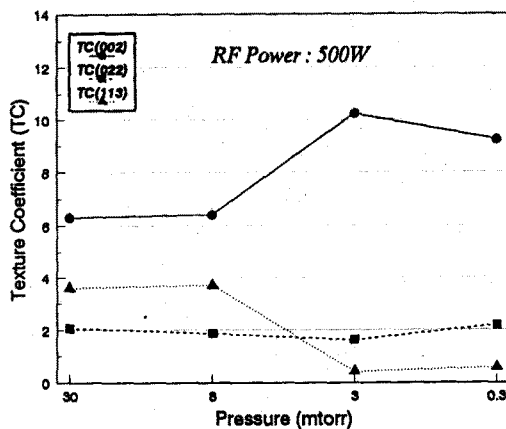


그림 6 스퍼터링 압력에 따른 박막의 집합조직계수
 (rf power : 500W 기판 : Cu plate)

그림 6에 500W에서 제조된 박막의 스퍼터링 압력의 변화에 따른 우선방향성을 나타내었다. 500W의 경우에도 스퍼터링압력이 낮아질수록 (002)면의 우선방향성은 증가하고, (022)면과 (113)면의

우선방향성은 감소하고 있고, 3×10^{-3} torr에서 타겟으로 사용된 NbTi bulk와 유사한 우선방향성을 나타내고 있다. (002)면의 경우 10 이상의 집합조직계수(TC)를 보이는 스퍼터링 압력이 300W(그림 5)에서는 8×10^{-3} torr이지만, 500W에서는 3×10^{-3} torr로 변하고 있다. NbTi 박막의 경우, rf power가 증가할수록 보다 낮은 스퍼터링 압력에서 동일한 우선방향성을 보이고 있다.

3.2 박막의 전기적 특성

제조된 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 박막의 임계전류를 측정하였다. 여기서, 임계전류는 완전히 정상적으로 초기저항 값으로 돌아오는 전류가 아니라, 영의 저항이 나타나지 않는 전류로서 정의된다.¹⁰⁾ 스퍼터링 압력이 3×10^{-3} torr에서 제조된 다공성의 테이퍼상 결정질 구조를 나타내는 박막의 임계전류 측정 결과 임계전류가 측정되지 않았으며, 이것으로부터 스퍼터링 압력이 낮은 경우(3×10^{-2} torr)에는 NbTi박막이 초전도성을 나타내지 않음을 알 수 있었다. 3×10^{-3} torr에서 제조된 박막은 초기의 스퍼터링 압력이 높은 것(3×10^{-2} torr)과 비교해서 공공이 많이 존재하는 테이퍼(taper) 형 구조가 아닌 박막의 밀도가 증가된 상태에서, 300W에서 10분, 30분 동안 증착한 NbTi박막의 임계전류(그림 7)를 측정하였다.

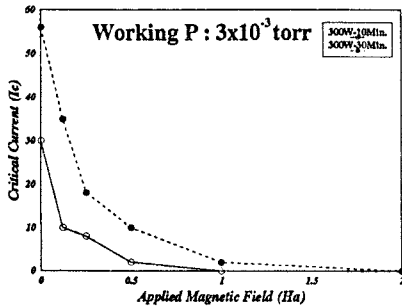


그림 7 외부자기장 인가시 박막의 임계전류변화 (스퍼터링 압력 : 3×10^{-3} torr)

그 결과 증착시간이 증가함에 따라 박막의 두께가 증가하여 임계전류는 증가되었고, 외부에서 가해진 자기장의 크기가 증가함에 따라 임계전류는 급격히 감소하였으며 이것은 제2종 초전도체의 전형적인 특성과 일치하는 것으로 나타났다. 또한 스퍼터링 압력이 높은 곳(3×10^{-2} torr)에서 제조된 박막은 초전도성을 나타내지 않았고, 3×10^{-3} torr보다 낮은 스퍼터링압력에서 제조된 박막은 초전도성을 보임을 알 수 있었다. 이같이 스퍼터링압력에 따라 박막의 전기적 특성이 변하는 것은 박막제조시 증착조건 및 박막형성과정에 의해서 증착물질의 구조가 복잡하게 변하기 때문으로 스퍼터링압력이 높으면 박막의 형상은 공공이 많이 존재하고 불균일하여 초전도성을 나타내지 않는 것으로 생각되며, 스퍼터링압력이 일정 압력이하로 낮아지면 박막의 치밀도가 향상되어 밀도가 증가하고 또한 그림 2에 나타난 바와 같이 결정구조도 초기의 NbTi bulk와 유사하게 되어 원래의 초전도성을 나타내는 것으로 생각된다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링에 의해서 제조된 강자장 차폐용 NbTi 박막의 스퍼터링압력이 박막의 우선 방향성과 전기적 특성에 미치는 영향에 대해서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 박막의 두께는 증착시간과 rf power에 따라 비례적으로 증가한다.
2. 스퍼터링압력이 3×10^{-3} torr이하에서 제조된 NbTi박막은 타겟으로 사용된 NbTi bulk와 유사한 X-선 회절 결과를 나타내었다.
3. 스퍼터링압력이 낮아질수록 NbTi (002)면의 집합조직계수

(TC)는 증가하고, NbTi (113)면과 NbTi (022)면의 집합조직계수는 감소한다.

4. 스퍼터링압력이 높은 곳에서 제조된 박막은 다공성 테이퍼상 결정질구조를 보이지만, 스퍼터링 압력이 낮아질수록 박막의 밀도는 증가하고 표면의 상태는 개선되었다.

5. 스퍼터링압력이 3×10^{-2} torr에서 제조된 박막은 초전도성을 보이지 않았고, 압력이 낮아지면(3×10^{-3} torr이하) NbTi박막은 초전도성을 나타내었고, 외부자기장이 증가하면 임계전류는 급격히 감소한다.

참 고 문 헌

1. 佐治 吉郎, 岩田 章, 佐藤 晋亨, "第2種 超傳導體による 磁場遮蔽 I", 神戸商船大學 紀要 第2類 第29號, p. 187, 1981.
2. S. Sato et al, "The magnetic field screening with NbTi", Pro. 9th Int'l. Cryo. Eng. Conf., p. 115, 1982.
3. S. Sato et al, "The study of superconducting NbTi films for magnetic shield", Pro. 11th Int'l. Cryo. Eng. Conf., p. 484, 1986.
4. 小川 倉一, 吉竹 正明 等, "超傳導 NbTi 薄膜による 磁氣遮蔽效果", 第 27回 眞空に 關する 聯合講演會 プロシナングス, p. 254, 1987.
5. S. Ogawa et al, "High magnetic field shielding device with superconducting NbTi-Cu multilayer", Advances in Cryogenic Engineering, vol. 35, p. 669, 1990.
6. S. Ogawa et al, "Possibility of high magnetic field shielding with large scale superconducting NbTi-Cu multilayer film", Advances in Cryogenic Engineering, vol. 37 part A, p. 505, 1992.
7. H.C. Lee, J.Y. Lee, J. Mater. Sci.:Mater. in Electronics, vol. 5, no. 4, p. 221, 1994.
8. J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci., p. 239, 1977
9. A.C. Rose-Innes, E.H. Rhoderick, Introduction to Superconductivity, Pergamon press, 1982, p. 82.
10. R. Brown, Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 45, p. 220, 1966.
11. G.R. Stilwell et al., J. Appl. Phys., vol. 34 no. 7, p.1941, 1963.