

순차 스퍼터법에 의한 Bi-초전도 박막의 제작

Fabrication of Bi-superconducting Thin Films by Layer-by-layer Sputtering Method

심상홍, 양승호, 박용필
(Sang-Heung Shim, Sung-Ho Yang and Yong-Pil Park)

Abstract

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ thin films have been fabricated by atomic layer-by-layer deposition using ion beam sputtering(IFS) method. During the deposition, 10 and 90 wt%-ozone/oxygen mixture gas of typical pressure of $1\sim 9\times 10^{-5}$ Torr are supplied with ultraviolet light irradiation for oxidation. XRD and RHEED investigations reveal out that a buffer layer with some different compositions is formed at the early deposition stage of less than 10 units cell and then Bi-2201 oriented along the c -axis is grown.

Key Words : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ thin film, layer-by-layer deposition, ozone, buffer layer

1. 서론

산화물 초전도체의 물성 연구와 디바이스로의 응용을 고려할 때 고품질의 박막 제작이 필수적인데, 현재의 산화물 초전도 박막을 반도체 인공 격자막 등과 비교하면 질적으로 많은 차이가 있고, 실험 결과나 제작된 디바이스의 신뢰성에는 많은 의문이 남아 있다. 또한 결정의 품질을 향상시키기 위해서는 결정 성장기구의 해석과 결정 제작기술의 확립이 절실히 요구되고 있으나 결정 성장기구에 관한 기초적인 정보가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 산화물 초전도 박막의 고품질화를 목적으로 기초 연구를 수행하였으며, 순차(layer-by-layer) 스퍼터법을 채택하여 Bi-초전도 박막을 제작, 분석하였다.

산화물 초전도체는 각 금속 원소의 산화물이 2차원적으로 적층된 구조를 이루고 있어 자연스럽게 작성된 초격자로 생각할 수 있다. 박막 제작 시 이 적층 순서에 따라 적절한 원자수를 공급하여 결정을 제작하는 방법을 순차 증착이라 한다.

2. 실험

그림 1에 순차 스퍼터 장치의 개략도를 표시하였다. 테이블 위에 Bi, SrO, Cu 및 Ca 타깃을 홈을 파서 부착하였으며 컴퓨터 제어에 의해 회전 및 정지할 수 있도록 하였다.

1 대의 이온 건으로부터 생성되는 이온빔으로 각 타깃을 스퍼터하였다. 히터, 기관 홀더 및 진공 배기 장치는 이미 보고한 동시 스퍼터 성막 장치와 동일하다[1].

본 실험에서는 Sr 금속 타깃 대신 SrO 타깃을 사용하였다.

* : 삼척대학교 전기공학과

** : 동신대학교 전기전자공학부

(520-714, 전남 나주시 대호동 252)

Fax : 061-330-2909

E-mail : yppark@white.dongshinu.ac.kr)

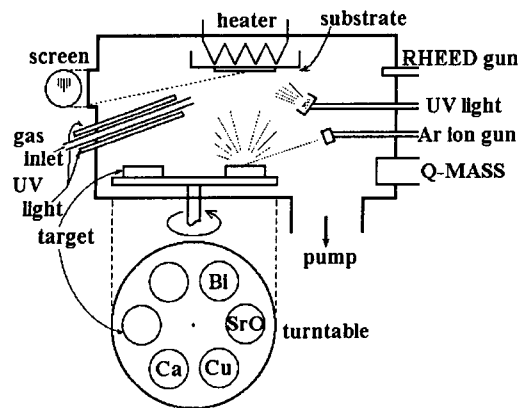


그림 1. 순차 증착 장치의 개략도.
Fig. 1. The apparatus for layer-by-layer deposition.

3. 결과 및 고찰

2.1 Bi 2201 막의 성막

SrTiO₃(100) 기판을 채택, 기판 온도를 700 °C로 설정하고 산화가스 10 mol%의 오존을 이용하였으며 압력은 $1 \sim 9 \times 10^{-5}$ Torr로 하였다. 각 타겟의 스퍼터 시간은 생성막의 조성을 ICP 분석하여 최적화하였으며 Bi→Sr→Ca→Sr→Bi를 1 유닛으로 성막을 하였다.

ICP 분석을 통해 각 타겟의 최적 스퍼터 시간은 Bi=68 sec, Sr=180 sec 및 Cu=23 sec로 결정하였다. 각 타겟의 스퍼터 시간이 생성막의 결정구조에 미치는 영향을 그림 2에 나타냈다. 최적 스퍼터 시간을 벗어난 막에서는 FWHM(Full Width at Half Maximum)이 증가되고 있으며 결정성이 나쁜 것을 알 수 있다. ICP 분석으로 최적 시간으로 스퍼터한 막막의 조성을 조사한 결과 Bi : Sr : Cu = 1.99 : 3.25 : 1.00 이었다. Sr이 다소 많은 것은 기판의 영향으로 고려된다.

산화 가스압을 1×10^{-5} , 5×10^{-5} 및 9×10^{-5} Torr로 설정하여 10 mol% 오존 가스 압력에 대한 생성막의 결정 구조의 변화를 조사한 결과 가스압이 5×10^{-5} Torr 때에 가장 결정성이 양호하였으며 이보다 산화가스압이 높거나 낮은 경우에는 결정성이 나쁜 것으로 나타났다. 산화가스압에 대해 결정성이 민감하게 변화한 것은 낮은 농도의 오존 사용과 순차 성막 조건이 그 원인으로 생각된다.

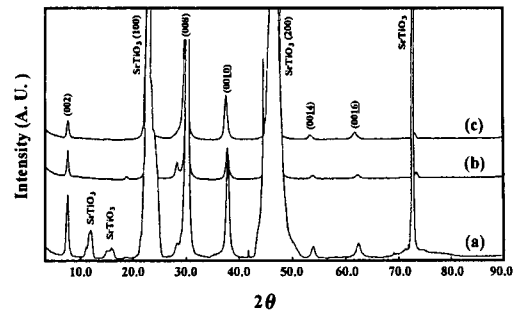


그림 2. 스퍼터 시간에 따른 X선 회절 패턴.
Fig. 2. XRD patterns vs. sputtering time.
(a) 최적, Bi=68sec, Sr=180sec, Cu=23sec
(b) Bi, Sr 과잉, Bi=78sec, Sr=190sec, Cu=23sec
(c) Bi, Sr 부족, Bi=58sec, Sr=167sec, Cu=23sec

30 유닛 및 120 유닛으로 성막한 막의 X 선 회절 패턴을 분석해 본 결과 30 유닛의 박막에 비해 120 유닛의 박막에서 FWHM이 매우 좁아지게 나타났다. 어느 막에서나 SrBi₂O₄에 대응하는 이상(異相)의 피크가 생성되었는데 지속의 순차 증착이 원인으로 판단된다. 즉, 적층 순으로 추적 단계에서 부분반응이 발생하여 SrBi₂O₄가 생성된 것으로 판단된다. 유닛 수를 고려하면 성막 초기에 이상의 생성이 진행되고 있음을 추론할 수 있다.

RHEED 패턴 반사 스폿에 광검출기를 설치하여 휘도의 시간 변화를 조사한 결과, 그림 3과 같이 성막 유닛을 주기로 반사 스폿의 휘도가 변화하고 있으며 Bi 증착 시에 휘도가 가장 낮은 것을 알 수 있다. 이는 가장 표면의 Bi 원자층이 불안정한 상태로 있음을 시사하고 있다.

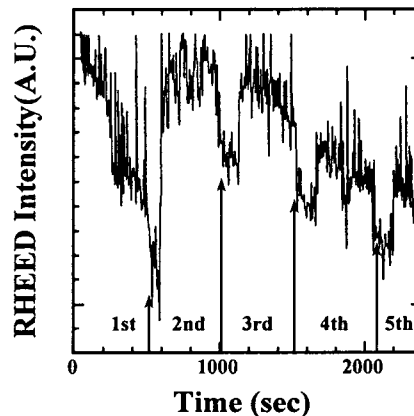


그림 3. RHEED 강도의 변화.
Fig. 3. Variation of RHEED intensity.

그림 4에 Bi 추적 시간에 대한 RHEED 패턴의 변화를 나타냈는데 (b)에서는 3 차원 성장을 나타내는 스폿 패턴이 나타나 있으며, (c)에서는 원호상의 라인이 나타나 있고 결정의 배향이 산란되어 있는 양상을 알 수 있다. 10 유닛 추적 후에는 다시 스트리크가 회복되어 결정 표면에 평탄성이 나타나 있다. 스트리크 선단은 분열되어 있으며 SrTiO₃(100) 기판에 BSCCO 막이 직교하는 방향으로 성장하는 것을 알 수 있다.

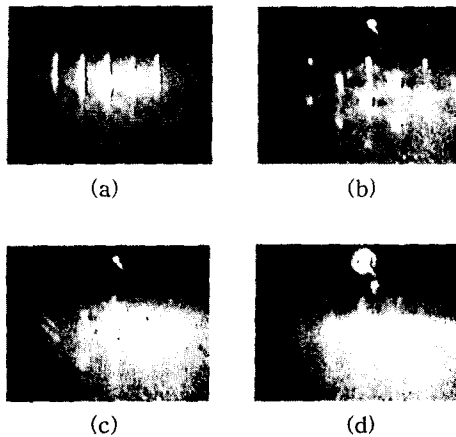


그림 4. RHEED 패턴.
Fig. 4. RHEED patterns
(a)SrTiO₃ 기판 (b) 2 unit 분의 Bi 추적 후
(c)4 unit 추적 후 (d)10 unit 추적 후

2.2 Bi 2212 막의 성막

기판 온도를 780 °C로 설정하고 90 mol% 이상의 고농도 오존을 사용, 5×10^{-5} Torr에서 Bi→Sr→Cu→Ca→Cu→Sr→Bi을 1 유닛으로 성막을 하였으며 1 유닛의 성막시간은 600~1,800 sec 이다. Sr과 Cu의 스퍼터 시간은 Bi2201의 성막 시와 같은 시간으로 설정하였으며 Bi 및 Ca는 각각 35~560 sec와 120~270 sec로 변화시켰다.

지금까지 보고된 Bi2212 박막의 순차 성막에 의한 성막속도는 0.025~0.042 nm/sec이나[2-4] 본 연구에서는 0.0008~0.0025 nm/sec로 매우 낮은 속도로 성막을 하였다

생성막의 X 선 회절 패턴을 그림 5에 나타냈다. 조성을 Bi2212에 일치시키고자 하였으나 Bi2212가 생성되지 않고 Bi2201과 SrBi₂O₄가 생성되어 있어 Bi와 Sr의 부분 반응 모델이 적용됨을 알 수 있다.

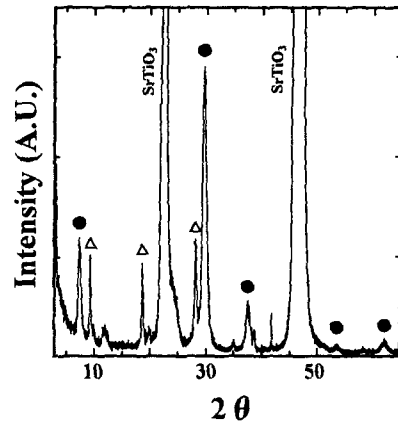


그림 5. X 선 회절 패턴(●: Bi2201, ▲: SrBi₂O₄)
Fig. 5. XRD pattern

순차성막에서는 각 원자층의 성막 시에 적절한 수의 원자가 공급될 필요가 있다. Bi 계에서는 각 원자층 내에 존재하는 금속 원자의 수는 같으며 각각의 원자층 내에 원자 1 개 당 점유면적 s 는 약 $0.382 \times 0.382 \text{ nm}^2$ 로 표시된다. 기판 면적 S 가 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 때 1 원자층에 존재하는 금속 원자의 총수 n 은 $S/s = 6.86 \times 10^{14}$ 이 되어 순차 성막에서는 각 원자층 당 6.86×10^{14} 개의 금속 원자가 공급될 필요가 있다. 여기에 적층 유닛 수를 고려하면 이상적인 원자총수가 구해진다.

Bi2212의 제작을 시도한 박막에 대해 ICP 분석을 하여 생성막의 Bi 원자의 총수 $N(\text{real})$ 을 구하고 이상적인 성막에 대한 비율 R 을 조사하였다.

$$R = N(\text{real}) / N(\text{ideal})$$

$$N(\text{real}) = \text{ICP 분석으로 구한 Bi 원자의 총수}$$

$$N(\text{ideal}) = 6.86 \times 10^{14} \times 2 \times (\text{유닛 수})$$

이렇게 구한 Bi의 비율 R 을 1 층의 증착 시간에 대하여 plot한 것을 그림 6에 나타냈다. 이상적인 경우 Bi 원자의 총수 비는 종축의 1 에 해당한다. 이에 대해 실제 박막의 원자수는 최고 30 %에 머무르고 있다. 이때 Bi 증착 시간은 70 sec 이다. 1 층 당의 Bi 증착 시간을 증가시켜도 이 값은 포화하고 있으며 시간 증가가 과도한 경우 역으로 감소하는 경향을 발견할 수 있다.

Bi 계 산화물 초전도체는 Bi-O 층에서 Bi-O 층까지를 1 유닛으로 하며 이 유닛 단위로 전하 중성이 유지되고 있다. 그러나 유닛 내부의 각 원자층 자신은 전기적으로 중성상태는 아니다. 결국 순

차 증착을 행하고 있는 도중 상태는 가장 표면의 원자층은 불안정한 상태에 있으므로 표면 원자가 용이하게 응축하며 부분반응이 발생하게 된다.

SrBi₂O₄의 형성은 Bi2201 벌크 결정에서는 3 원상도에도 나타나 있으며[5], 원소 공급이 Bi:Sr:Cu=2:1:1로부터 벗어난 경우 또는 조성이 불균일한 경우의 생성물로 위치해 있다. 본 실험의 경우 1 유닛 셀 증착시간은 수백 초이며 원자끼리의 반응시간을 고려해 볼 때 대단히 긴 시간이다. 따라서 성막 중 박막 표면은 이상 생성 반응이 발생하기 쉬운 환경이다. 그럼에도 본 실험의 저속 순차 증착에서 Bi2201 상이 생성되는 것은 새로운 발견이었다.

GaAs에서는 원자층이 1 층만 형성되어도 자동으로 성장이 정지하는 기구(self-limiting)가 있는데 비해 산화물 초전도체의 구성 원자에서는 동일한 양상의 기구에 대한 보고는 없다. 따라서 산화물 초전도 박막을 순수하게 순차증착 과정으로 성막하기 위해서는 과부족이 없는 엄밀한 원자 제어가 요구된다. 본 연구의 순차 증착에 의한 Bi2201의 성막에서 이러한 엄밀한 조건이 만족되었다고 생각되지는 않는다. 성막 속도가 늦은 문제를 생각해 보면 일부분 성막된 박막 내부에서의 원자 확산에 의한 Bi2201의 재구성 가능성이 있다.

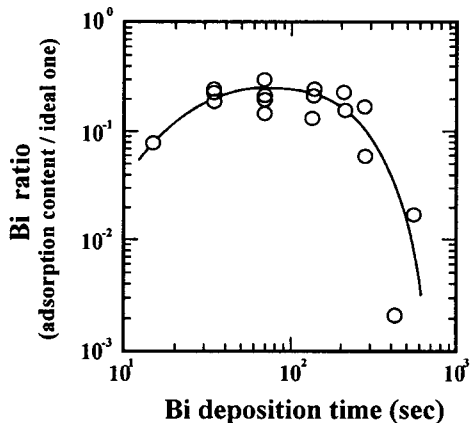


그림 6. Bi 증착시간에 대한 Bi의 비율.

Fig. 6. Deposition time vs. Bi ratio.

4. 결론

저속 순차 스퍼터법으로 Bi 초전도 박막을 제작, 평가한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

- (1) 스퍼터 시간과 산화 가스 압력을 최적화하여 *c* 축으로 배향한 Bi2201 막을 생성할 수 있었으며, 스퍼터 시간 및 산화 가스 압력이 최적치로부터 벗어나면 생성막의 결정성은 급격히 열화하였다. 성막 후 어닐링한 막과 장시간 성막한 막에서는 SrBi₂O₄의 이상이 나타났다.
- (2) Bi2212 막의 성막을 시도했으나 Bi2201과 SrBi₂O₄이 생성되었다. Bi 원자에 대해 성막 시간에 따른 원자수를 조사한 결과 이상치의 30% 이하였으며, 스퍼터 시간을 과도하게 증가시킨 경우 Bi의 원자수는 역으로 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 저속 성막에서 Bi 원자의 재증발이 성막 속도와 같은 수준으로 발생하는 것이 그 원인으로 판단된다.
- (3) 순차 성막이 이루어지고 있는 가장 표면은 목적 조성으로부터 벗어난 상태에 있으며 불안정하다는 것을 알 수 있었다. 결국 Bi2212로의 성막 시 에너지 면으로 안정된 Bi2201이나 기타 이상이 더 용이하게 생성됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Y. P. Park and J. U. Lee, Journal of KIEEME, 10, 5, pp. 425-433, 1997.
- [2] K. Uchinokura, Y. Nakayama, I. Tusukada, I. Terasaki, and A. Maeda, Proc. Conf. Scienc and Technology of Thin-Film Superconductors, Denver, 1990.
- [3] D. G. Schlom, A. F. Marchall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessonneck, J. S. Harris Jr. and J. C. Bravman, J. Crystal Growth 102, 361, 1990.
- [4] Y. Kasai and S. Sakai, J. Crystal Growth, 115, 758, 1991.
- [5] D. Sedmidubsky and E. Pollert, Physica C 217, 203, 1993.