

### 초저속 순차증착으로 제작한 Bi2212 박막의 특성

이 희 갑, 박 용 필\*, 천 민 우\*  
 대한상공회의소 인력개발원, \*동신대학교 전기전자공학과

#### Characteristics of Bi2212 Thin Film Fabricated by Layer-by-Layer Deposition at an Ultra Low Growth rate

Hee-Kab Lee, Yong-Pil Park\*, Min-Woo Cheon\*  
 KCCI HRDI, \*Department of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University

**Abstract** - Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub> thin films were fabricated by atomic layer-by-layer deposition using an ion beam sputtering method. 10 wt% and 90 wt% ozone mixed with oxygen were used with ultraviolet light irradiation to assist oxidation.

At early stages of the atomic layer by layer deposition, two dimensional epitaxial growth which covers the substrate surface would be suppressed by the stress and strain caused by the lattice misfit, then three dimensional growth takes place. Since Cu element is the most difficult to oxidize, only Sr and Bi react with each other predominantly, and forms a buffer layer on the substrate in an amorphous-like structure, which is changed to SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by *in-situ* anneal.

### 1. 서 론

산화물 초전도체는 각 금속 원소의 산화물이 2 차원적으로 적층된 구조를 이루고 있어 자연스럽게 작성된 박막의 특성을 분석하였다[1]. 스퍼터 시간의 최적화 문제, 부분 반응에 의한 이상 생성의 문제를 분석하고 Bi 원자의 재탈리 과정을 통한 박막 결정의 품질과 성장속도를 검토하였다.

본 연구에서 고품질의 박막 제작을 목적으로 순차 증착(layer-by-layer deposition)법을 이용한 Bi 초전도 박막의 특성을 분석하였다[1]. 스퍼터 시간의 최적화 문제, 부분 반응에 의한 이상 생성의 문제를 분석하고 Bi 원자의 재탈리 과정을 통한 박막 결정의 품질과 성장속도를 검토하였다.

### 2. 실험

그림 1에 장치의 개략도를 표시하였다. 테이블 위에 Bi, SrO, Cu 및 Ca 타겟을 홈을 파서 부착하였고, 이 테이블을 컴퓨터 제어에 의하여 회전 및 정지할 수 있도록 하였다. 1 대의 이온 건으로부터 생성되는 이온 빔으로 각 타겟을 스퍼터하였으며, 장치의 배기계는 터보 펌프(1000 L/sec)와 로터리 펌프를 조합하여 구성하였고 최고 진공도는 1×10<sup>-8</sup> Torr이었다. 기판 출입 시 성막 장치 내를 청정한 분위기로 유지하기 위하여 예비 챔버를 설치하였으며 이를 통해 외부로부터 교환이 이루어졌다.

산화물 초전도체 박막을 제작하기 위해서는 기판을 강력한 산화 가스 분위기에서 최고 800 °C 온도까지 가열시켜야 하므로 산화에 강한 직경 1 mm의 백금선을 히터로 사용하였다. 히터에 흐르는 전류에 의해 발생한 자장이 RHEED(reflection high-energy electron diffraction) 전자선에 영향을 미치지 않도록 무유도권을 사용하였으며 이를 전기 절연성, 열전도성 및 기계적

가공성이 우수한 macerator 제의 블록에 장착하였다. 산화 분위기에서 기판을 부착하는 홀더의 성분이 생성막으로 혼입하는 것을 방지하기 위해 인코넬(Ni-Cr-Fe-Mn) 제의 홀더를 사용하였다. 기판 온도는 macerator에 매입한 열전대로 측정하였으며, 히터의 복사열에 의해 직접 기판을 가열하였다. 특히 성막은 테스트용 기판 표면에 PR 열전대를 부착하여 히터 온도와 기판 표면 온도와의 차이를 보정하였다.

순차 스퍼터법에 의한 성막에서는 Sr 금속 타겟 대신 SrO 타겟을 사용하였는데 SrO 타겟은 SrCO<sub>3</sub> 분말로 부터 제작하였다. 먼저 SrCO<sub>3</sub> 분말을 수소 가스 분위기에서 800~900 °C의 온도로 가소하여 탈탄산 과정을 거친 후 1,300 °C에서 환원하였다. 이 분말을 Ø=20 mm의 pellet 형으로 압축, 성형한 후 고무 튜브에 진공 봉입하여 CIP(cold isotatic press) 장치 내에 넣어 2,000 kgf/cm<sup>2</sup>로 가압하여 소결 밀도를 높였다. 이후 다시 수소 가스 분위기에서 1,300 °C로 소결하여 타겟을 제작하였다. 일반적으로 금속 상태인 경우와 산화물 상태인 경우 스퍼터 속도에 차이가 있다고 알려져 있으나 Sr에 대한 지금까지의 실험 결과들을 조사해본 바 큰 변화는 없는 것으로 판단된다.

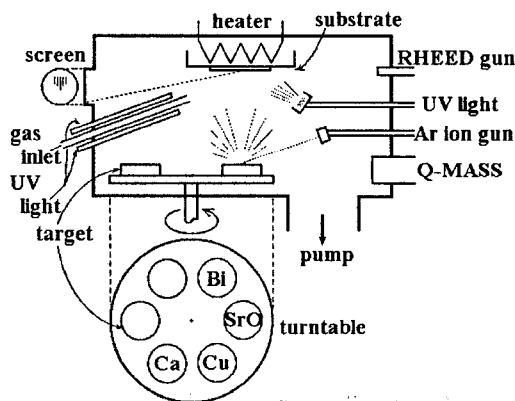


그림 1. IBS 장치의 개략도  
 Fig. 1. Schematic diagram of IBS apparatus (layer-by-layer deposition).

### 3. 결과 및 고찰

순차 증착에 의해 Bi 2212 박막을 제작하였다. Sr과 Cu의 스퍼터 시간은 Bi 2201 제작 시와 같은 시간(Sr=180 sec, Cu=23 sec)으로 설정하였으며 Bi 및 Ca는 각각 35~560 sec, 120~270sec로 변화시켰다.

Bi → Sr → Cu → Ca → Cu → Sr → Bi

의 순서로 스퍼터하여 이것을 1 유닛으로 하였으며 1 유닛의 성막시간은 600~1,800 sec 이다.

기판은 SrTiO<sub>3</sub>(100)을 사용하였고 기판온도는 780 °C로 설정하였다. 산화가스는 90 mol% 이상의 고농도 오존을 사용하였으며 산화가스 압력은 5×10<sup>-5</sup> Torr로 하였다. 지금까지 보고되고 있는 Bi 2212 박막의 순차 성막에 의한 성막속도는 0.025~0.042 nm/sec 정도로 [2-3] Bi 2212 유닛에 대해 1 분 이내의 시간으로 생각된다. 이것에 비해 본 연구에서는 0.0008~0.0025 nm/sec(0.048~0.15 nm/min)로 한 order 이상 낮은 속도로 성막을 하였다. 이들을 비교하여 순차 성막에 의한 성막속도의 문제를 고찰하였다.

생성막의 X선 회절 패턴을 그림 2에 나타냈다. Bi 2212가 생성되지 않고 대신 Bi 2201과 이상의 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되고 있는데 여기에서도 Bi와 Sr의 부분 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 생성막의 조성을 Bi 2212에 일치시키고자 하였으나 Bi 원자수가 매우 부족함을 알 수 있었으며 이를 근거로 Bi 원자수의 최적화 문제에 대해 분석하였다.

순차성막에서는 각 원자층을 성막할 때 적절한 수의 원자가 공급될 필요가 있다. 적절한 원자수는 에피택셜 성막을 행하는 기판 상에 완전한 결정이 형성되었을 때의 1 층 당의 원자수이다.

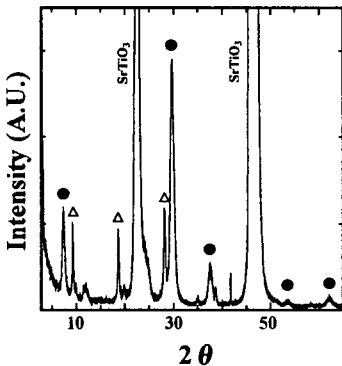


그림 2. 생성막의 XRD 패턴(Bi 2212 성막 시도).  
Fig. 2. Typical XRD pattern.

● : Bi 2201. △ : SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Bi 계에서는 각 원자층 내에 존재하는 금속 원자의 수는 같으며 각각의 원자층 내에 원자 1 개 당 점유면적은 근사적으로  $s = 0.382 \times 0.382 \text{ nm}^2$ 로 표시된다. 기판의 면적  $S = 10 \times 10 \text{ mm}^2$ 를 원자 1 개 당의 점유면적으로 나눌 때 1 원자층에 존재하는 금속 원자의 총수  $n$ 이 구해진다.

$$\begin{aligned} n &= S/s \\ &= 10 \times 10 \text{ mm}^2 / 0.382 \times 0.382 \text{ nm}^2 \\ &= 6.86 \times 10^{14} \end{aligned} \quad (1)$$

결국 순차 성막에 있어서는 각 원자층 당  $6.86 \times 10^{14}$  개의 금속 원자가 공급될 필요가 있다. 이 값과 적층 유닛 수를 곱하여 이상적인 박막에서의 원자 총수를 구할 수 있다. 본 연구에서 제작한 박막에서는 Bi 원자의 부족이 현저하게 나타났으므로 Bi 원자에 대해 상세하게 검토하였다.

Bi 2212의 제작을 의도한 순차 성막 박막에 대해 ICP 분석을 하여 생성막 층의 Bi 원자의 함유 총수

N(real)을 구하고 이상적인 성막에 대한 비율 R을 조사하였다.

$$R = N(\text{real}) / N(\text{ideal}) \quad (2)$$

N(real) = ICP 분석으로 구한 Bi 원자의 총수

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

이렇게 구한 Bi의 비율 R을 1 층의 증착 시간에 대해 plot한 그래프를 그림 3에 나타냈다. 이상적인 경우 Bi 원자의 함유 총수 비는 층층의 1 에 해당한다. 이에 대해 실제 박막 층의 함유 원자수는 최고 30 %에 달하고 있으며 이때 Bi 증착 시간은 70 sec 이다. 또한 1 층 당의 Bi 증착 시간을 증가하여도 이 값은 포화하고 있으며 시간의 증가가 과다한 경우 역으로 감소하는 경향을 발견할 수 있다.

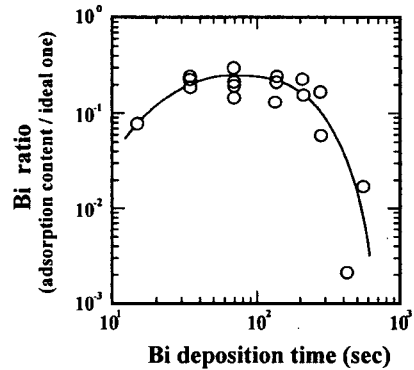


그림 3. 증착 시간에 따른 Bi의 비율.

Fig. 3. Bi deposition time vs Bi ratio.

Bi 계 산화물 초전도체는 Bi-O 층으로부터 Bi-O 층까지를 1 유닛으로 하고 있으며 이 유닛 단위로 전하 중성이 유지되고 있다. 그러나 유닛 내부의 각 원자층 자체는 전기적으로 중성상태는 아니다. 결국 순차 증착을 행하고 있는 도중 상태는 가장 표면의 원자층이 불안정한 상태로 존재하므로 표면 원자가 용이하게 응축하고 부분반응이 발생하는 것으로 판단된다. 따라서 RHEED 진동이 관측되는 것은 소수의 예만이 아니며, 일반적으로는 표면이 거친 3 차원적인 모폴로지로 변화하게 된다 [4-5].

SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형성 양상은 Bi 2201 벌크 결정 생성 시에는 3 원 상에도 나타나며 [6], 원소 공급이 Bi : Sr : Cu = 2 : 1 : 1로부터 벗어난 경우 또는 조성이 불균일한 경우의 생성물로서 존재하고 있다. 본 실험의 경우 1 유닛 셀 증착시간은 수백 초 정도인데 원자 사이의 반응시간 레벨을 고려할 때 매우 긴 시간이다. 따라서 성막 중 박막 표면은 이상 생성 반응이 발생하기 쉬운 환경이다. 그럼에도 불구하고 저속의 순차 증착법에서 Bi 2201 상이 생성되는 것은 새로운 현상으로 보여진다.

화합물 반도체 GaAs에서는 원자층이 1 층만 형성되어도 스스로 성장이 정지하는 기구(self-limiting)가 존재하는 반면 산화물 초전도체의 구성 원자에서는 동일한 양상의 기구에 대한 보고는 없는 실정이다. 따라서 산화물 초전도 박막을 순수하게 순차증착 과정으로 성막하기 위해서는 과부족이 없는 정밀한 원자 제어가 요구된다.

본 연구의 순차 증착에 의한 Bi 2201의 성막에서는 이러한 조건이 충분히 만족되었다고 판단되지 않으므로

성막 속도가 저속임을 고려할 때, 일부 성막한 박막 내부에서 원자 확산에 의한 Bi 2201이 재구성되었을 가능성을 배제할 수 없다고 생각된다.

Bi 2201의 제작에서는 각 원소의 스퍼터 시간 및 산화가스 압력을 최적화하는 것으로 c 축 배향막이 생성되는 것을 알 수 있었다. 그러나 스퍼터 시간을 다소 벗어난 경우나 산화 가스 압력이 과 부족한 경우 결정성은 급격히 악화되었다. 30 유닛의 성막 후에 어닐링한 막 및 120 유닛의 막에서는 이상으로서 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되었다. 이들은 성막 중 부분 반응 또는 기판과 경계면에 존재한 비정질의 추적막이 결정화하여 생긴 것으로 생각된다. RHEED 관찰에서는 반사 스폿 강도의 진동이 유닛 단위로 나타나는 경우도 있었지만 그 진동 강도는 약했으며 오히려 1 유닛 성막 시간보다 긴 시간 스케일로 완만한 회절 패턴의 변화가 나타났다.

한편 Bi 2212의 제작 시에는 Bi 및 Ca의 스퍼터 시간을 최적화함으로써 Bi 2212 상의 생성을 미소 부분 실현할 수 있었으나 실제로 생성된 것은 결정성이 좋지 않은 Bi 2201 상과 이상의 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>이었다. Bi 원소의 스퍼터 시간에 따라 성막 막 내에 포함된 Bi 원자수를 조사한 결과 이상 치의 30 %를 초과할 수 없음을 알 수 있었다.

이상을 정리하면 Bi 계 산화물 초전도 박막의 저속 순차 성막에서는 2 차원 성장은 이루어지지 않는다고 할 수 있다. 결정성장 시 가장 표면에서 조성을 벗어난 시간이 길 때에는 에너지적으로 안정된 이상의 결정 생성이 용이하며, 이상의 생성을 제어하기 위해서는 저속의 순차성막은 불리하다는 것을 명확하게 알 수 있었다. Bi 2201이 생성된 막에서도 순차성막이 성공적으로 이루어졌다기보다는 차라리 박막 내부에서 원자 확산에 의한 Bi 2201 상이 생성되었다고 생각하는 것이 타당하다고 판단된다. Bi 계를 순차 성막하기 위해서는 각 Bi 원자층을 추적할 때 Bi 원자의 재증발을 보상하는 여분의 Bi 원자를 공급할 필요가 있다고 판단된다.

#### 4. 결 론

순차 스퍼터 성막법에서 저속 성막을 하였다. 생성막을 평가한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

Bi 2212의 성막을 의도하였으나 Bi 2201과 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되었다.

Bi 원자에서 스퍼터 시간과 박막 함유 원자수의 관계를 조사하였는데 박막 함유 원자수는 이상 치의 30 % 이하 정도였으며, Bi의 스퍼터 시간을 증가한 경우 오히려 Bi의 함유 원자수는 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Bi 계 박막의 초저속 성막에서 Bi 원자의 재증발이 성막 속도와 비슷한 수준의 속도로 발생하고 있는 것이 원인으로 판단된다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] H. K. Lee, Y. P. Park, J. U. Lee, "Layer-by-layer Deposition of Bi-thin films by IBS Process", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, pp. 64-69, 2000.
- [2] D. G. Schlom, A. F. Marchall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessionneck, J. S. Harris Jr., and J. C. Bravman, "Molecular Beam Epitaxial Growth of Layered Bi-Sr-Ca-Cu-O Compounds", J. Crystal Growth 102, 361, 1990.
- [3] Y. Kasai and S. Sakai, "In-situ Growth of Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Superconducting Thin Films by Molecular Beam Epitaxy with a Pure Ozone Source", J. Crystal Growth, 115, 758, 1991.
- [4] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano, "Phase and their Relations in the Bi-Sr-Cu-O System",

Physica C(Netherland), Vol. 159, No. 1-2, pp. 93-104, 1989.

- [5] R. Müller, Th. Schweizer, P. Bohac, R. O. Suzuki and L. J. Gauckler, "Compositional Range of the Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> HT<sub>c</sub>-Superconductor and its Surrounding Phases", Physica C(Netherland), Vol. 203, No. 3-4, pp. 299-314, 1992.
- [6] D. Sedmidubsky and E. Pollert, "Phase Stability and Structural Properties of Bi<sub>2+x</sub>Sr<sub>2-y</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>6+y+z</sub> Solid Solutions", Physica C217, 203, 1993.