

## 초전도 박막의 에피택셜 성장에 관한 연구

### A Study on the Epitaxial Growth of Superconducting Thin Film

이희갑\*, 박용필\*\*, 김귀열\*\*\*  
(Hee-Kab Lee\*, Yong-Pil Park\*\*, Gwi-Yeol Kim\*\*\*)

#### Abstract

Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub>(Bi-2201) 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.

**Key Words** : BSCCO, layer-by-layer deposition(순차 증착), epitaxial growth(에피택셜 성장)

#### 1. 서론

산화물 초전도체는 각 금속 원소의 산화물이 2 차원적으로 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.

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

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.

#### 2. 실험

순차 스퍼터법 장치는[1]을 사용하였다. 성막에서는 Sr 금속 타겟 대신 SrO 타겟을 사용하였는데 SrO 타겟은 SrCO<sub>3</sub> 분말로부터 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 ϕ=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. 기판은 SrTiO<sub>3</sub>(100)을 사용하였고 기판 온도는 700 °C로 설정하였다. 산화가스로는 10 mol%의 오존을 사용하였으며 압력은 1~9×10<sup>-5</sup> Torr로 변화하였다. 각 타겟의 스퍼터 시간은 생성막의 조성을 ICP 분석하여 최적화하였으며 Bi→Sr→Ca→Sr→Bi를 1 유닛으로 성막을 하였다. X 선 회절 분석

\* : 대한상공회의소 인력개발원  
(경기도 파주시 교하읍 동패리 66)  
Fax : 031-946-0459  
E-mail : hkleeeks@yahoo.co.kr

\*\* : 동신대학교 전기전자공학부

\*\*\* : 한국기술교육대학교 정보기술공학부

및 ICP 분석을 통해 생성막의 조성을 해석하여 각 원소의 스퍼터 시간을 최적화하였다. 산화 가스 압력에 의한 결정성의 변화에 대해서도 동일한 방법으로 조사하였다. 일반적으로 순차 성막에서는 추적(推積) 원소의 변화에 대응한 RHEED 진동이 나타나는 것으로 알려져 있는데 본 연구에서는 저속 성막에 의한 RHEED 진동 및 회절 패턴의 변화 양상을 관찰하여 성막 속도가 표면 구조에 미치는 영향을 고찰하였다.

ICP 분석에 의한 조성 분석 결과를 근거로 하여 각 타깃의 최적 스퍼터 시간을 Bi=68 sec, Sr=180 sec 및 Cu=23 sec로 결정하였다.

10 mol% 오존 가스 압력에 대한 생성막의 결정 구조의 변화를 조사하였으며, 이때 산화 가스압은  $1 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  및  $9 \times 10^{-5}$  Torr로 설정하였다. 그림 1에 그 결과를 나타냈다.

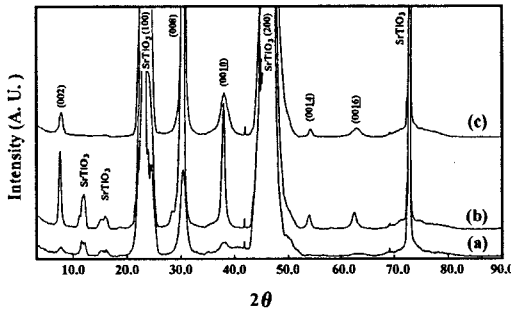


그림 1. 산화가스 압력에 따른 생성막의 결정 구조 변화

Fig. 1. XRD patterns of thin films prepared under various gas pressures. (a)  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr, (b)  $5.0 \times 10^{-5}$  Torr, (c)  $9.0 \times 10^{-5}$  Torr

산화 가스압력이  $5 \times 10^{-5}$  Torr 때에 결정성이 가장 양호하였으며 이보다 산화 가스압이 높거나 낮은 경우에는 결정성이 나쁜 것으로 나타났다. 산화 가스압에 대해 결정성이 민감하게 변화된 것은 낮은 농도(10 mol%)의 오존을 사용하여 순차 성막 조건으로 박막을 제작한 것이 주원인으로 생각된다.

30 유닛 및 120 유닛으로 성막한 막의 X 선 회절 패턴 분석 결과를 그림 2에 나타냈다. 30 유닛 박막은 성막 후 성막 환경 상태 그대로 1 시간 동

안 어닐링 과정을 거쳤다.

30 유닛의 박막에 비해 120 유닛 박막에서는 회절 피크의 FWHM은 매우 좁아지며 기판에서도 동일한 수준의 FWHM이 얻어졌다. 어느 경우나 이상(異相)의 피크가 생성되어 있으며 이들은  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ 에 대응한다. 동시 스퍼터법에서 생성되지 않던 이상이 생성되고 있는 것은 저속의 순차 증착이라는 특수한 환경이 원인이라고 판단되며, Bi, Sr이 적층 순으로 추적된 단계에서 부분반응이 발생하여  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ 가 생성된 것으로 판단된다. 유닛 수가 적지 않은 막에서  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ 의 피크가 상대적으로 큰 것으로부터 성막 초기에 이러한 이상이 생성되고 있는 것으로 판단된다.

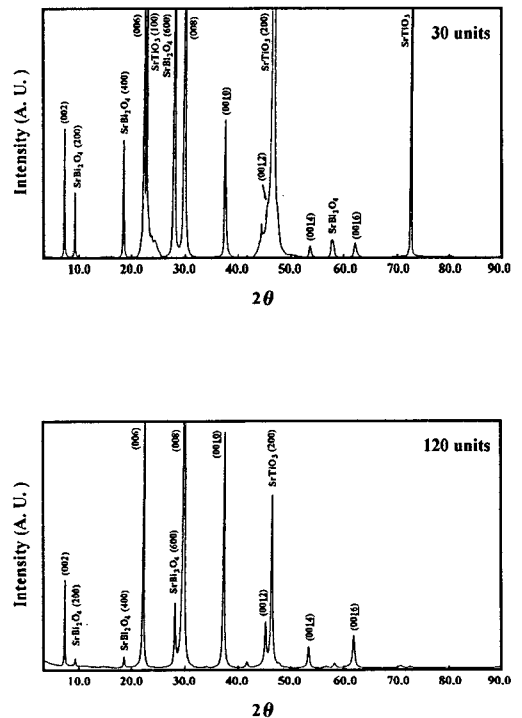


그림 2. 30 유닛 및 120 유닛 생성막의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD pattern of 30 and 120 units' film after annealing.

RHEED 패턴[2-7]의 반사 스폿에 광검출기를 장착하여 휘도의 시간 변화를 조사한 결과를 그림 3에 표시하였다. 각 성막 유닛을 주기로 반사 스폿의 휘도가 변화하고 있는 것을 알 수 있다. Bi 증

착 시에 휘도가 가장 약한데 이는 가장 표면의 Bi 원자층이 불안정한 상태로 있음을 나타내는 것으로 드물게 관찰되는 양상이다.

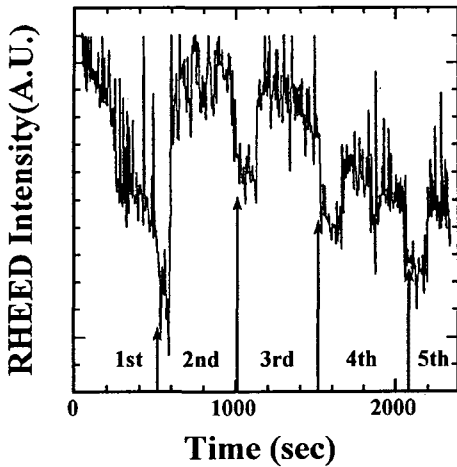


그림 3. RHEED 반사 스폿의 진동  
Fig. 3. Variation of RHEED Intensity.

### 3. 결과 및 고찰

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.

SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형성 양상은 Bi 2201 벌크 결정 생성 시에는 3 원 상도에도 나타나며[8], 원소 공급이 Bi : Sr : Cu = 2 : 1 : 1로부터 벗어난 경우 또는 조성이 불 균일한 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 형

성되어도 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. 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 재구성 되었을 가능성을 배제할 수 없다고 생각된다.

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 생성막을 평가한 결과 순차 성막이 이루어지고 있는 박막의 가장 표면은 목적 조성으로부터 벗어난 상태에 있으며 결정 구조의 전하 중성 조건을 예상한 곳의 표면은 불안정하다는 것을 알 수 있었다. Bi 2201 상이 생성된 막에서도 순차 성막 과정에 의한 막 생성이라기보다는 오히려 박막 내부에서의 원자 확산 과정에 의해 생성된 것으로 생각된다.

각 원소의 스퍼터 시간과 산화 가스 압력을 최적화하는 것으로 Bi 2201의 c 축 배향막을 생성하였다. 스퍼터 시간 및 산화 가스 압력이 최적 치료부터 벗어나면 생성막의 결정성은 급격히 열화하였다. 성막 후 어닐링을 한 막 및 장시간 생성을 한 막에서는 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 이상이 나타났다. 또 RHEED진동이 나타나는 것도 있었지만 대개는 성막 유닛의 시간에 무관한 완만한 변화가 나타났다.

[참고문헌]

- [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] 一宮 彪彦, "RHEED 図形の 読み方(1)", 表面科學 第10卷 第11号, 573, 1989.
- [3] 一宮 彪彦, "RHEED 図形の 読み方(2)", 表面科學 第10卷 第11号, 908, 1989.
- [4] M. Naito and H. Sato, "Reflection High-energy Electron Diffraction Study on the SrTiO<sub>3</sub> Surface Structure", Physica C 229, 1, 1994.
- [5] M. Y. Chern, A. Gupta, B. W. Hussey, and T. M. Shaw, "Reflection High-energy Electron Diffraction Intensity Monitored Homo epitaxial Growth of SrTiO<sub>3</sub> Buffer Layer by Pulsed Laser Deposition", J. Vac. Sci. Technol. A11, 637, 1993.
- [6] T. Frey, C. C. Chi, C. C. Tsuei, T. Shaw, and F. Bozso, "Effect of Atomic Oxygen on the Initial Growth Mode in Thin Epitaxial Cuprate Films", Phys. Rev. B 49, 3483, 1994.
- [7] T. Ishibashi, Y. Okada, and M. Kawabe, "Surface Diffusion of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+x</sub> Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. 33, L763, 1994.
- [8] 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+ε</sub> Solid Solutions", Physica C217, 203, 1993.