

순차 스퍼터법으로 제작한 BiSrCaCuO 박막의 부착 특성

천민우*, 박용필*, 김정호**
동신대학교*, 한국광기술원**

Sticking Characteristics in BiSrCaCuO Thin Film Fabricated by Layer-by-Layer Sputtering Method

Min-Woo Cheon*, Yong-Pil Park*, and Jeong-Ho Kim**
DongShin Univ.*, KOPTI**

Abstract

BiSrCaCuO 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 SrBi₂O₄ by in-situ anneal.

Key Words : BiSrCaCuO, Superconducting thin film, Layer-by-Layer Deposition Method, X-Ray Diffraction, Reflection High-Energy Electron Diffraction.

1. 서론

반도체 디바이스의 집적화 기술은 이미 물리적인 한계에 달하고 있어 미세화, 발열 처리 및 고속화 등이 큰 문제로 제기되고 있다. 특히, 저 소비 전력화와 고속화 등 양대 문제를 동시에 해결할 수 있는 신소재와 디바이스의 개발이 절실히 요구되어지고 있는 실정이다.

초전도 박막은 첨단 디바이스는 물론 다양한 산업분야에 응용이 가능하여 많은 기대가 모아지고 있다. 초전도 박막의 활용을 위해서는 무엇보다도 고품질의 박막제작이 필수적이며, 양질의 박막을 제작하기 위해서는 생성막의 조성을 엄밀히 제어할 필요가 있고, 이를 위해 원자 단위에서의 성장 메커니즘에 대한 연구가 선행되어야 한다. 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)법[1]을 이용한 Bi 초전도 박막의 특성을 분석하였다.

2. 실험

그림 1에 순차 증착 장치의 개략도를 표시하였다. 테이블 위에 Bi, SrO, Cu 및 Ca 타깃을 흡을 파서 부착하였고, 이 테이블을 컴퓨터 제어에 의하여 회전 및 정지할 수 있도록 하였다. 1 대의 이온 건으로부터 생성되는 이온 빔으로 각 타깃을 스퍼터하였으며, Bi2201 또는 Bi2212상의 결정 구조에 맞추어, Bi→Sr→Cu→(Ca→Cu)→Sr→Bi의 순으로 스퍼터하고, 이것을 단위격자의 반값으로 통상 40 사이클 반복했다. 장치의 배기계는 터보 펌프(1000 L/sec)와 로터리 펌프를 조합하여 구성하였고 최고

진공도는 1×10^{-8} Torr이었다. 기관 출입 시 성막 장치 내를 청정한 분위기로 유지하기 위하여 예비 챔버를 설치하였으며 이를 통해 외부로부터 교환이 이루어졌다.

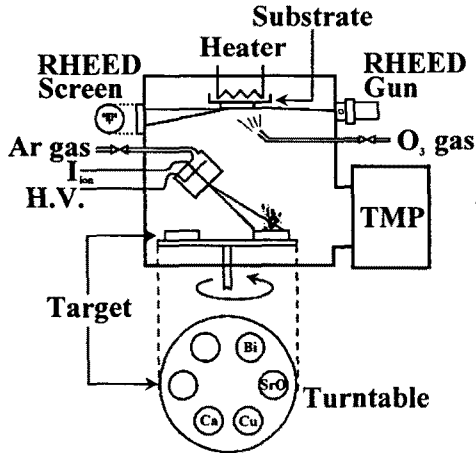


그림 1. 순차 증착 장치의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of Layer-by-Layer deposition.

산화물 초전도체 박막을 제작하기 위해서는 기관을 강력한 산화 가스[2] 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 기관을 부착하는 홀더의 성분이 생성막으로 혼입하는 것을 방지하기 위해 인코넬(Ni-Cr-Fe-Mn) 제의 홀더를 사용하였다. 기관 온도는 macerator에 매입한 열전대로 측정하였으며, 히터의 복사열에 의해 직접 기관을 가열하였다. 순차 스퍼터법에 의한 성막에서는 Sr 금속 타깃 대신 SrO 타깃을 사용하였는데 SrO 타깃은 SrCO₃ 분말로로부터 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi2201 제작시 1 회의 증착 과정은 Bi→Sr→Cu→Sr→Bi로 하였으며, Bi2212인 경우, Bi→Sr→Cu→Ca→Cu→Sr→Bi로 하였다.

Bi2201 박막의 경우, 동시증착에서 제작한 Bi2201 박막에 보여진 라우에 진동 피크는 관측되지 않았다. 이처럼 기관 온도, 산화가스압을 최적화함으로써 순차증착법에서 Bi2201 단상 막을 비교적 용이하게 생성할 수 있다.

그림 2에 제작한 Bi2212 박막의 대표적인 XRD 패턴을 나타냈다. XRD. (a)에서는 Bi2212상 대신에 Bi2201상과 유사 스피넬 구조를 가진 a 축으로 배향한 SrBi₂O₄가 생성되고 있다. 또한 (b)의 샘플은 Bi의 스퍼터 시간을 길게 한 경우로 CaCuO₂ 등 [3][4] 불순물상의 피크밖에 볼 수 없다.

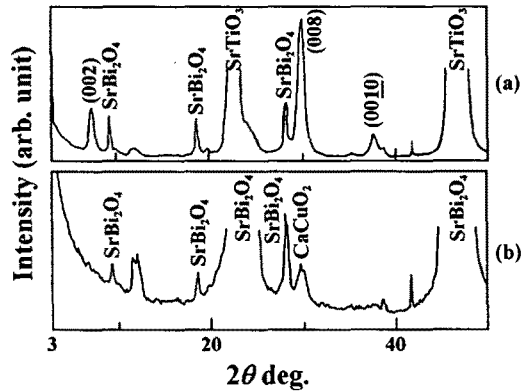


그림 2. 생성막의 X 선 회절 패턴(Bi2212 생성막).
Fig. 2. XRD patterns of the obtained films (Bi2212 formation).

이처럼 Bi2212상의 생성을 목적으로 성막 했음에도 불구하고, 어떠한 기관온도, 오존 가스압 조건에서도 XRD의 피크에서는 Bi2212층의 생성은 확인할 수 없었다. 또한 박막의 조성은 Bi 원소의 경우 화학양론보다 현저하게 부족했다. 따라서 스퍼터 시간에 따라 박막에 포함된 원자의 수 및 조성을 조사하였다.

순차 성막에서 각 원자층을 성막할 때 적절한 수의 원자가 공급될 필요가 있다. 적절한 원자수란 에피택셜 성막이 이루어지고 있는 기관 상에 이상적인 결정이 형성되었을 때의 한 층 당의 원자수다. 이용한 기관(1 cm×1 cm) 상에 c 축 배향한 BSCCO가 완전히 퇴적(堆積)되어 기관표면이 피복된다면 기관의 면적을 BSCCO 단위격자의 a-b면 면적으로 나눔으로써 1 원자층에 존재하는 금속원자의 총수가 얻어진다. 이때

$n = \text{기판의 면적/단위 격자의 } a-b \text{ 면내 면적}$
 $= 10 \times 10 \text{ mm}^2 / 0.38 \times 0.38 \text{ nm}^2 = 6.86 \times 10^{14} \text{ 개}$

이다. 순차증착에서는 1 회의 스퍼터로 6.86×10^{14} 개의 원자가 기판에 부착되지 않으면 안 된다. 이것과 ICP에 의해 구한 샘플 중에 포함되어 있는 각 원자의 수를 적층 회수로 나눈 값과의 비를 구한 것이 피복률 R이다.

그림 3에 Bi2212상의 생성을 목적으로 제작한 막에서 Sr, Cu 및 Ca 원소의 1 회 당 스퍼터 시간에 대한 피복률의 변화를 나타냈다. 여기서 각각의 피복률 즉, 시료에 포함된 원자수는 각각의 타깃을 스퍼터하는 시간에 비례하여 상승하고 있다는 것을 알 수 있다.

다음으로 Bi 원소의 스퍼터 시간에 대한 피복률의 변화를 그림 4에 나타냈다. 그림 중 ●는 Bi2201상이 얻어진 막, ○는 Bi2201상의 생성이 보여졌던 막을 나타낸다. 그림으로부터 초기에는 박막 중에 Bi 원소의 양이 스퍼터 시간과 함께 상승하고 있으나 약 70 초를 경계로 급속히 감소하는 것을 알 수 있다 이때 Bi 원소의 피복률은 최대 30%가 된다.

순차증착 과정에서는 기판에 부착한 Bi 원소는 일부는 산화되어 Bi_2O_3 의 모양으로 기판 상에 머물지만, 산화되지 않은 원자는 용점이 낮기 때문에 즉시 재증발한다.

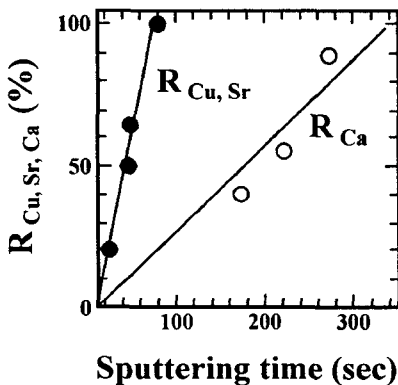


그림 3. Sr, Cu 및 Ca 원소의 스퍼터 시간에 대한 피복률.

Fig. 3. Sputtering time vs covering rate of Sr, Cu and Ca element.

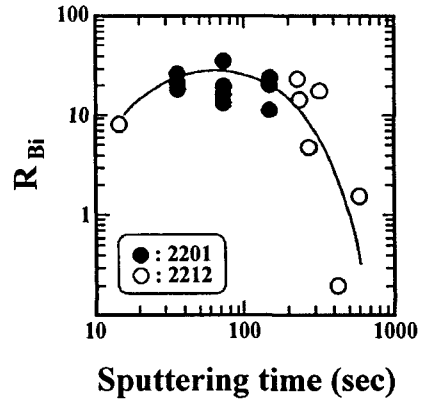


그림 4. Bi 원소의 스퍼터 시간에 대한 피복률.

Fig. 4. Sputtering time vs covering rate of Bi element.

Bi_2O_3 의 용점은 824°C 이지만, 보다 낮은 온도에서도 승화성을 갖기 위해 안정하게 존재할 수는 없고, 어떤 체제시간을 지나서 재증발한다고 생각할 수 있다. 이 때문에 Sr, Cu, Ca 원소를 증착하지 않고 Bi 원소만을 가열된 기판 상에 공급하면 Bi 원소는 부착하지 않는 것을 예비실험을 통해 확인할 수 있었다. 따라서 Bi 원소는 기판 상에서 어떤 형태로든 화합물을 형성하여 안정화되지 않으면 기판 상에 부착하지 않는다.

그림 2에서 볼 수 있듯 이들 막에서는 SrBi_2O_4 와 CaCuO_2 같은 불순물이 생성되고 있다. 이 상들은 BSCCO 생성 시 조성이 화학양론으로부터 벗어난 경우의 부생성물로 종종 관측되는 것이다. 순차증착에서의 막 형성 도중 단계는 목적으로 하는 상의 결정구조가 완전하게 형성되지 않은 중간 상태이므로 스퍼터 시간이 긴 경우 이상(異狀)의 형성이 용이한 것으로 판단된다[5]. 특히 CaCuO_2 의 형성은 구조 내에 Ca 원소가 삽입되는 것을 저해하는 요인이 되어, Ca를 필요한 양만큼 공급해도 Bi2212상의 생성이 발생하지 않는다고도 생각할 수 있다.

4. 결 론

Ion Beam Sputtering System을 이용한 저속 순차 증착법으로 BiSrCaCuO 박막을 성막 한 후, 평

가한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

순차증착은 각 원료 원소를 필요한 수 만큼 스퍼터하기 위해 아주 오랜 시간이 소요되므로 Bi 원소의 재증발과 성막 도중 단계에서의 이상 생성을 제어하기 곤란했다. 순차증착 중 박막 표면의 조성은 항상 목적 조성과 상이하였고 결정학적으로도 매우 불안정한 상태로 에너지 면에서 안정된 중간 생성상을 형성하였다.

Bi 2212의 제작 시 Bi 및 Ca의 스퍼터 시간을 최적화함으로써 미량의 Bi 2212 상을 생성할 수 있었으나 실제로 생성된 것은 결정성이 좋지 않은 Bi 2201 상과 이상의 $SrBi_2O_4$ 이었다. Bi 원소의 스퍼터 시간과 생성막 내에 포함된 Bi 원자수의 관계를 조사한 결과 이상 치의 30%를 초과할 수 없음을 알 수 있었다. Bi의 스퍼터 시간을 증가한 경우 역으로 Bi의 함유 원자수는 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Bi 계 박막의 저속 성막에서 Bi 원자의 재증발이 성막 속도와 비슷한 수준으로 발생하는 것이 원인으로 판단된다.

이처럼 초저속 순차증착으로 BSCCO 초전도상을 형성하는 것은 매우 어려운 과제라고 판단된다.

참고 문헌

- [1] H. K. Lee, Y. P. Park, J. U. Lee, "Layer-by-layer Deposition of Bi-thin films by IBS Process", 한국전기전자재료학회 춘계 학술대회논문집, pp. 64-69, 2000.
- [2] Y. P. Park, "Evaluation of Ozone Condensation System by T. D. Method", Transactions on Electrical and Electronic Materials, vol. 1, No. 2, pp. 18-22, 2000.
- [3] Y. P. Park and J. U. Lee, "Layer-by-layer deposition of BSCCO thin films using ion beam sputtering method", J. of KIEEME, Vol. 11, No. 4, pp. 334-339, 1998.
- [4] K. Abe and S. Komatsu, "Ferroelectric properties in epitaxially grown $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films", J. Appl. Phys. Vol. 77, No 12, pp. 6461-6465, 1995.
- [5] S. H. Yang and Y. P. Park, "Comparison between Bi-superconducting thin films fabricated by co-deposition and layer-by-layer deposition", J. of KIEEME, Vol. 13,