

초전도 박막 제작을 위한 산화 오존의 평가

임중관*, 박용필*, 이희갑**
통신대학교*, 대한상공회의소**

Evaluation of Oxidation Ozone for Superconductor Thin Film Growth

Jung-Kwan Lim*, Yong-Pil Park*, Hee Kab Lee**
Dongshin Uni., KCCI**

Abstract

Ozone is useful oxidizing gas for the fabrication of oxide thin films. Accordingly researching on oxidizing gas is required. In order to obtain high quality oxide thin films, higher ozone concentration is necessary. In this paper oxidation property was evaluated relation between oxide gas pressure and inverse temperature(CuO reaction). The obtained condition was formulated by the fabrication of Cu metal thin film by co-deposition using the Ion Beam Sputtering method. Because the CuO phase peak appeared at the XRD evaluation of the CuO thin film using ozone gas, this study has succeeded in the fabrication of the CuO phase at 825 °C.

Key Words : ozone condensation, IBS method, XRD pattern

1. 서 론

초전도 박막의 활용 및 응용은 정보처리, 통신 시스템 등 폭넓은 산업분야로서 기대가 크다. 초전도 산화물 박막의 정보 저장기능을 활용하기 위해서는 고품질의 자성체 금속 산화물과 초전도성 박막 제작이 필수적이며, 양질의 박막 제작에 중요한 역할을 하는 산화가스에 대한 연구가 선행되어야 한다. 산화가스 중 산소는 10^{-4} Torr 진공을 유지했을 때 Cu 원소를 2가까지 산화시키기 위해, 550 °C 이하가 되어야함을 알 수 있다. 반면에 초전도 구조의 형성 및 결정화하기 위한 반응에서, 원자의 여기 상태를 극복하는 에너지가 필요하므로 보다 높은 온도에서의 성막이 요구된다. 성막 공정 시 초전도 상에 대응하는 700~800 °C의 제작온도 범위에서 기관의 산화력 확보와 가스 압력을 낮추기 위해 오존가스가 필요하여 오존을 이용한 이온 빔 스퍼터(동시증착)로 Cu를 산화시키는 실험을 하였다.

일반적으로 알려진 오존발생기는 방전법[1], 전

해법[2], 광화학반응법을 이용하여 산소분자의 해리 및 산소 분자와의 결합으로 오존을 생성하며 방전법이 에너지 효율면, 조작의 간편성 및 성능의 안정성에서 다른 방법보다 우수함을 알 수 있고, 전해법은 고농도 오존의 생성에 유리하나 오존 생성에 비교적 많은 시간을 필요로 한다. 광화학반응법은 고농도의 오존을 얻을 수는 없지만 오존발생기 취급이 간단한 특징이 있다. 향후 오존발생기의 소형화와 공간 절약형 및 고효율성 구축이 기대된다. 본 논문에서는 Bi, Sr, Ca, Cu 산화물로 합성된 산화물 초전도체의 상 안정 한계에 관한 연구에서 Bi 계[3]는 CuO의 상 안정 한계와 밀접한 관계가 있음을 보고하고 있다[4]. 따라서 오존의 산화력을 연구하기 위해 산소가스, 산소원자 그리고 오존가스를 CuO 제작으로 그 특성을 X선 회절 패턴으로 평가하였다.

2. 실험

2.1 이온 빔 스퍼터법

그림 1에 동시 스퍼터 성막장치의 개략도를 나타냈다.

동시 스퍼터 성막법은 의도한 조성의 생성막이 얻어질 수 있도록 복수의 원소를 동시에 스퍼터해서 기판에 공급하는 방법이다. 고품질의 박막 생성 조건을 연구하기 위해서는 다양한 환경에서 제작한 최적 조성의 박막을 분석할 필요가 있다. 본 실험에서는 Bi 계 산화물 초전도체의 구성 원소인 Bi, Sr, Ca 및 Cu를 개별적으로 스퍼터하기 위해서 4 개의 이온 건과 타깃을 조합하여 성막을 하였다. 또한 박막 제작 시 매번 생성막의 결정구조, 조성을 분석하고 그 결과로부터 타깃 스퍼터량을 결정하였으며 기판 온도, 산화가스 압력 등 성막 환경을 제어하여 초전도상의 생성도를 구하였다.

장치의 배기계는 터보 펌프(1,000 l/sec)와 로터리 펌프를 조합하여 구성하였고 최고 진공도는 1×10^{-8} 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.

4 대의 냉음극형 새들 필드(saddle field)형 이온건을 설치하여 각각의 이온 건에 대해 Bi, Sr, Ca 및 Cu의 각 타깃을 지정하였으며 각 타깃의 사이는 직경 20 mm로 모두 금속 타깃을 사용하였

다.

이온 빔의 출구와 타깃의 거리는 동일하게 30 mm로 이온 빔이 타깃으로 입사되는 입사각은 수직 방향에서 60°가 되도록 설정하였다.

동시 스퍼터 성막을 성장시키기 위해서는 원소의 특성상 각 타깃 사이의 스퍼터링 수량의 차이를 조절할 필요가 있다. 따라서 기판에 공급하는 원자수를 조절하기 위해서 Cu 타깃과 기판 사이의 거리는 170 mm로 설정하였다.

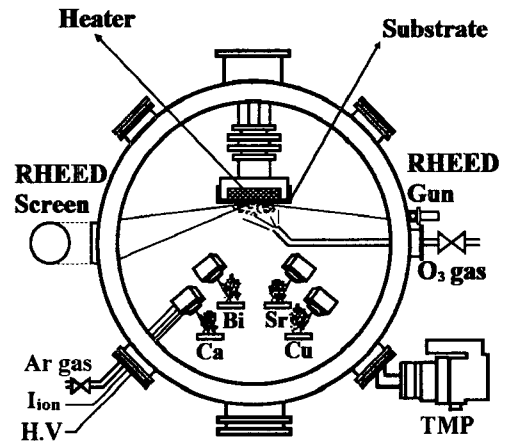


그림 1. IBS 장치도(동시 스퍼터법).

Fig. 1. Schematic diagram of IBS apparatus.

2.2 CuO 박막의 XRD 측정

물은 오존과 일반용 산소가스에서 산화력의 비교 실험을 하였다. SrTiO₃ 기판을 인코넬(inconel) 제 홀더에 취부하여 성막 장치내의 히터에 고정된 후 기판 온도를 700 °C로 상승시켜 이온 빔 스퍼터법으로 Cu를 스퍼터 증착하면서 산화가스를 공급했다. 산화가스는 수 mm 구경의 노즐을 통해 기판 면을 향해 방사하였으며 성막 장치의 진공도는 5×10^{-5} Torr를 유지하였다. 생성막, 700 nm의 구조를 X 선 회절로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화가스와 온도관계

산화가스의 선택은 여러 가지 것을 생각할 수 있다. 그림 2에서는 산화동(I)과 산화동(II)의 반응선을 산소가스, 산소 원자 그리고 오존가스에 대해 표시하였다[5]. 성막 환경과 이들의 반응선 관계에 대하여 고찰한다.

산소가스 압력을 10^{-4} Torr로 유지했을 때, 동 원소를 2 가까지 산화하기 위해서는 성막 온도를 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 내려야 하는 것을 상태도로부터 알 수 있다. 그러나 고상 반응에 의한 벌크 산화물 초전도체의 제작에서도 알 수 있듯이 초전도 구조를 형성하기 위해서는 원자가 확산할 수 있는 에너지와 결정화하기 위한 반응에서 여기 상태를 뛰어넘는 에너지가 필요하므로 보다 높은 온도에서의 성막이 요구된다.

오존은 산화력이 강하고, 산소에 비해 높은 산화 상태에서 안정 영역이 넓어진다. 성막에 적합한 온도 영역인 $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서도 오존의 압력은 10^{-10} Torr 이하로 충분하다는 것을 그림 2로부터 알 수 있다.

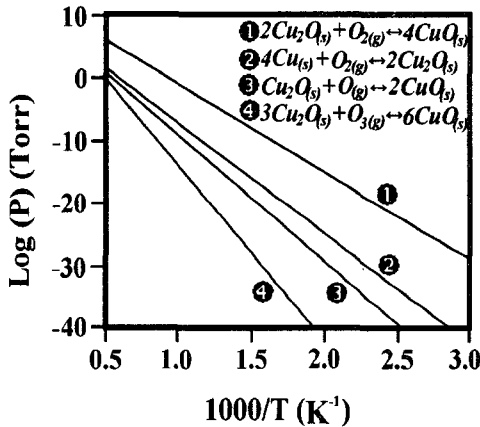


그림 2. 산화가스 압력과 온도관계(CuO반응).
Fig. 2. Relation between oxide gas pressure and inverse temperature(CuO reaction).

3.2 CuO 박막의 XRD 특성 평가

묽은 오존과 일반용 산소가스에서 산화력의 비교 실험 결과를 그림 3에 나타냈다.

보통의 산소를 이용한 경우에는 1 개의 동 피크가 크게 나타나고, 특히 산화되지 않은 금속 동 의 작은 피크가 관찰된다. 반면에 10 mol%의 묽은 오존을 이용한 경우 2 개의 산화동 (CuO)이 생성되고 있음을 알 수 있다. 즉, 묽은 오존을 사용함으로써 동일 조건에서 동의 산화 상태가 크게 개선된 것을 확인할 수 있다.

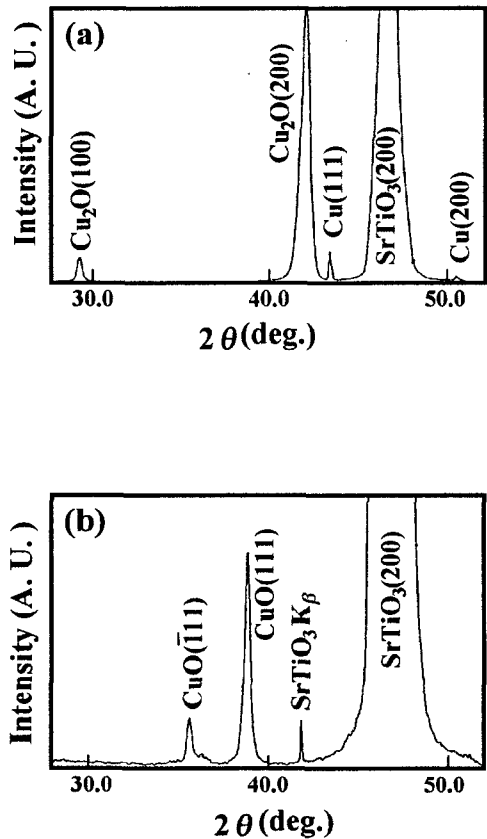


그림 3. (a) 산소, (b) 묽은 오존으로 제작한 Cu 박막의 XRD 패턴.

Fig. 3. XRD patterns of Cu-oxide thin film using (a) oxygen and (b) dilute ozone.

4. 결 론

오존은 산화력이 강하고, 산소에 비해 높은 산화 상태에서 안정 영역이 넓어진다. 성막에 적합한 온도 영역인 700~800 °C에서도 오존의 압력은 10^{-10} Torr 이하로 충분하다는 것을 알 수 있다. 한편, 이 온도 범위에서 충분한 산화력을 확보하기 위해 농축된 오존의 필요성이 대두되며, 고농도의 오존 가스를 사용함으로써 성막시 가스압력을 더욱 낮추는 것이 가능하여 고품질 초전도 박막 생성에 유효하리라 판단된다.

참고 문헌

- [1] M. Horvath, L. Bilitzky, and J. Huttner, "Ozone", Elsevier, Amsterdam, p.161. 1985.
- [2] M. Horvath, L. Bilitzky, and J. Huttner, "Ozone", Elsevier, Amsterdam, p.206. 1985.
- [3] U. Endo, S. Koyama, and T. Kawai, "Preparation of the high- T_c phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor", Jpn. J. Appl. Phys. 27, pp. L1476-L1479, 1988.
- [4] L. M. Rubin, T. P. Orlando J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope, and R. Beyers, "Phase stability limits of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ", Appl. Phys. Lett. 61, pp. 1977-1979, 1992.
- [5] D. J. Kubinski, D. W. Hoffman, R. E. Soltis, and E. M. Logothesis, "Reactive codeposition of *in situ* Y-Ba-Cu-O superconducting films using dilute mixtures of ozone in oxygen", J. Appl. Phys. 71, pp. 1860-1867, 1992.