

## 스퍼터링 법과 증발 법으로 제작한 초전도 박막의 비교

천민우, 박노봉, 양승호, 박용필, 김혜정\*

동신대학교 전기전자공학과, \*(주) 프로텍 광부품기술연구소

### Comparison between Superconducting Thin Films Fabricated by Using the Sputtering and the Evaporation Method

Min-Woo Cheon, No-Bong Park, Sung-Ho Yang, Yong-Pil Park

Department of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University, \*PRO-TECH Co., Ltd.

#### Abstract

The  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n-1}\text{O}_x$  superconducting thin film fabricated by using the sputtering method was compared with the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n-1}\text{O}_x$  superconducting thin film fabricated by using the evaporation method. In doing the ultra-low deposition because each element can exist on the substrate surface, both the sputtering method and the evaporation method could easily fabricate single phase of the Bi2212 phase. Also, it is confirmed that by optimizing the deposition condition, each single phase of the Bi2201 phase and the Bi2212 phase can be fabricated, the sticking coefficient of Bi element is clearly related to the changing of substrate temperature and the formation of the Bi2212 phase.

**Key Words** : Sputtering method, Evaporation method,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n-1}\text{O}_x$ ( $n \geq 0$ ), Superconducting thin film

#### 1. 서 론

인류 문명의 발달과 함께 발전해 온 반도체 디바이스의 집적화 기술도 이미 물리적인 한계에 달하고 있어 미세화, 발열 처리 및 고속화 등이 큰 문제로 제기되고 있으며 특히 저 소비 전력화와 고속화 등 양대 문제를 동시에 해결할 수 있는 신소재와 디바이스의 개발이 절실히 요구되어지고 있다.

초전도 박막을 이용한 스위칭 소자는 이러한 문제에 대응할 수 있는 유망한 소자의 하나로, 조셉슨 전류와 자계와의 간섭을 이용하여 극히 미약한 자장을 검출할 수 있는 초전도 양자 간섭계(SQUID)는 초전도 현상을 실용화한 대표적인 경

우이다. 또한 초전도 박막은 super 컴퓨터와 같은 초고속 LSI, 우주 통신용 안테나, 믹서, 군사 장비, 초전도 트랜지스터, 초전도 센서 및 초전도 한류기 등에 광범위하게 응용할 수 있으며, 이의 연구·개발에는 첨단 고급 기술의 축적이 요구되므로 인접 학문 및 주변 산업의 진보를 촉진시킬 수 있어 파급 효과가 매우 큰 연구 분야라 할 수 있다. 이렇듯, 초전도 박막은 첨단 디바이스는 물론 다양한 산업분야에서 응용이 가능하여 기대가 크다. 하지만, 초전도 박막의 활용을 위해서는 무엇보다 고품질의 초전도 박막제작이 필수적이며, 양질의 박막을 제작하기 위해서는 생성막의 조성을 엄밀히 제

제 6 회 일렉트렛 및 응용기술 연구회

어할 수 있는 원자 단위의 성장 메커니즘에 대한 연구가 선행되어야 한다. 박막 제작과정 시 기관으로 입사된 모든 원자가 결정구조 형성에 기여하는 것은 아니고, 평균재제시간과 표면확산거리를 얻어 표면의 안정사이트에 도달한 원자는 결정으로 기여하지만 그렇지 않은 원자는 표면으로부터 이탈한다. 이러한 성장 메커니즘을 통해 원자의 흡수, 이동, 결합 및 재증발 등 박막의 성장에 관련된 다양한 정보를 얻을 수 있다.

본 논문에서는 스퍼터링 법과 증발 법으로 초전도 박막을 제작하고 제작된 각각의 박막의 특성을 해석하였다.

2. 실험

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  박막은 스퍼터링 법[1]과 증발 법[2]으로 제작하였으며, 초저속으로 성장시켰다. 이온 건의 Ar 이온 전류값에 따라 기관으로 공급되는 각각의 원소에 대한 공급 원자수는 수정 진동자 막두께 측정 장치를 사용, 추적 속도를 조사하여 산출하였다

그림 1에 스퍼터링 시스템의 개략도를 나타냈다. 냉음극 saddle-field 형 이온 건을 진공 챔버 내부에 장착하고 Bi, Sr Ca 및 Cu 금속 타겟을 동시에 스퍼터 하였으며, 기관은 Mg(100)을 사용하였다. 산화가스로는  $\text{O}_3$ 를 사용하였으며[3],  $1\sim 50\times 10^{-6}$  Torr의 오존 가스 압력 하에서 기관 온도를  $600\sim 720$  °C로 변화시키며 박막을 성장시켰다.

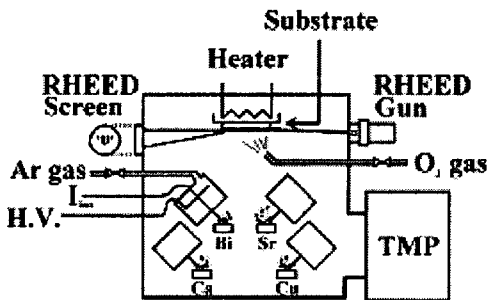


그림 1. 스퍼터링 시스템의 개략도

그림 2에 증발 시스템의 개략도를 나타냈다. 냉음극 saddle-field 형 이온 건을 진공 챔버 내부에 장착하고 Sr, Ca 및 Cu 금속 타겟을 동시에 스퍼

터 하였으며, Bi 원소는 유출 셀로부터 증착하였다. 기관은 Mg(100)을 사용하였고 산화가스로는 오존가스를 사용하였으며[3],  $1\sim 20\times 10^{-6}$  Torr의 오존 가스 압력 하에서 기관 온도를  $660\sim 720$  °C로 변화시키며 박막을 성장시켰다.

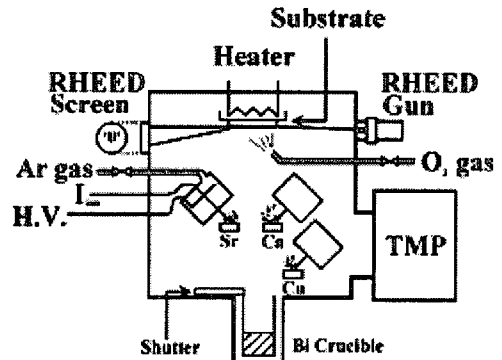


그림 2. 증발 시스템의 개략도

3. 결과 및 고찰

박막에서 Cu 원소의 실제 원자수는 ICP 분광 장치를 이용하여 분석하였는데 기관 온도에 따라 다소 차이를 보였으나 거의 일정한 값을 보였다. 이는 입사된 Cu 원소의 원자수가 박막을 구성하는 원자수와 거의 일치함을 보여주는 것이다.

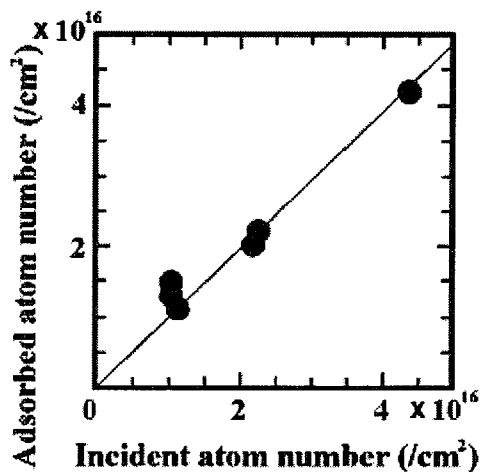


그림 3. Cu 원소의 입사 및 부착 원자수의 관계.

일반적으로, 원소의 부착계수는 박막을 구성하는 결정구조에 크게 좌우된다. 따라서, 제작된 박막을 구성하는 각 원소의 부착계수를 구하기 위해 제작된 박막의 결정 구조를 X 선 회절 분석 장치(XRD)를 이용하여 관찰하였다.

그림 3는 Cu 원소에 대해서 입사원자수와 부착원자수의 관계를 나타내고 있다. 이 직선의 기울기로부터 부착계수를 구하면 Cu가 0.97, Sr이 0.69였다. 이 결과 구리 원자의 부착계수는 기판 온도에 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다.

### 3.1 Sputtering method

그림 4에 Bi의 부착계수를 온도에 대한 함수로 표시하였다. 그림으로부터 Bi의 부착계수는 온도에 따라 크게 두 개의 영역으로 구별할 수 있다.

금속 Bi의 용점은 271 °C로 박막 성장 온도보다 낮으므로 순수한 Bi 원소는 기판 상에 거의 존재할 수 없게 된다. 휘발성 Bi 산화물의 기화(HV) 엔탈피는 1098~1193 K 온도 범위에서  $\Delta HV(Bi_4O_6) = 37.2$  및  $\Delta HV(Bi_2O_3) = 56.7$  kcal/mol이며, 승화(HS) 엔탈피는 1003~1098 K의 온도 범위에서  $HS(Bi_4O_6) = 55.9$  및  $HS(Bi_2O_3) = 66.1$  kcal/mol이다[4].

$Bi_2O_3$ 의 2 분자체인  $Bi_4O_6$ 는  $Bi_4O_6$ 와  $Bi_2O_3$  사이의 엔탈피 차이를 고려해볼 때 가장 존재 가능성이 많은 증발 물질로 판단된다.

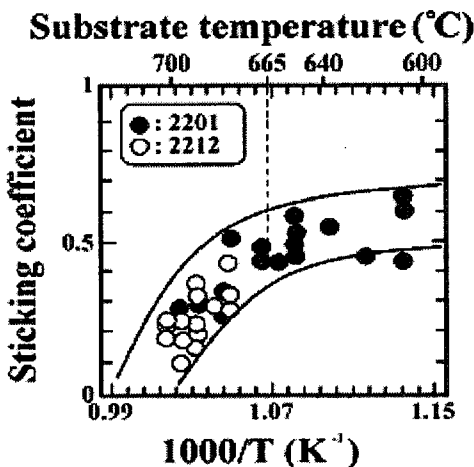
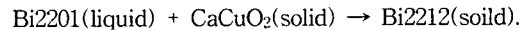


그림 4. 스퍼터링 법으로 제작한 박막의 Bi 원소 부착 특성.

Bi 원자는 표면에 도달하면 일부는 Bi 산화물로 산화되며 Bi나  $Bi_2$  분자는 기판으로부터 바로 재증발 할 수 있다.  $Bi_2O_3$ 도 한정된 체류 시간을 가지고 있기 때문에 승화, 증발하여 2 분자체인  $Bi_4O_6$ 을 형성하게 된다. 진공 상태에서 기판온도가  $Bi_2O_3$ 의 용융 온도를 초과하게 되면 증발은 증가하고 부착계수는 감소하게 된다. Bi 부착계수의 이런 거동은 상 형성에 반영된다. Bi2201 상은 조성비를 만족시키는 한 넓은 온도 범위에서 쉽게 형성되어 질 수 있다. 반면, 그림 4에서 알 수 있듯이 조성비가 일치하는 경우에도  $Bi_2O_3$ 의 융점보다 낮은 온도 영역에서는 Bi2212 상으로의 전이는 용이하지 않다. 이는 Bi2212 상의 형성에  $Bi_2O_3$  액상이 개입되고 있음을 암시하는 것이다. 따라서, Bi 2212 상은 아래와 같은 반응을 통해 Bi 2201 박막 내에 부분적으로 용융되어 있는  $Bi_2O_3$  액상의 지원에 의해 형성된다.



이 반응은 c 축 상의 Sr-O-Cu 결합을 깨뜨리며 발생하며,  $CaCuO_2$ 의 삽입은 (Sr과 O-Cu) 또는 (Sr-O와 Cu) 사이의 결합을 자르게 된다. 결과적으로, Bi2212상은  $Bi_2O_3$  액상의 지원에 의해 형성 될 것이다.

### 3.2 Evaporation method

Bi 원소의 재증발이 현저하게 높은 기판온도에서도 안정된 원소 분자량을 확보하기 위해 페러데이 컵을 이용한 증발법으로 Bi 원소를 공급했다.

페러데이 컵의 특성을 그림 5에 나타냈다. 챔버에서 분출하는 증기분자는 분자류라 할 수 있고 증기의 분포는 Knudsen의 평면 증발원 분포에 따른다. 이 경우 페러데이 컵으로부터의 분자선 강도는 온도만의 함수가 되며 페러데이 컵 내 원료 원소의 양에는 의존하지 않는다[5]. 따라서 온도 제어 정밀하게 함으로써 항상 안정된 Bi 원소의 공급이 가능하며, Ar 이온 빔 건과 동등한 우수한 제어성을 실현할 수 있다. 페러데이 컵을 이용함으로써 Bi 원소의 증발량은 스퍼터링 법으로 증발한 경우에 비해 10~100 배의 양을 확보하는 것이 가능했다. 따라서 이 경우 Bi 원자에 대한 부착계수의 온도의존성에 대해 재검토하여 그림 6에 그 결과를 나타냈다.

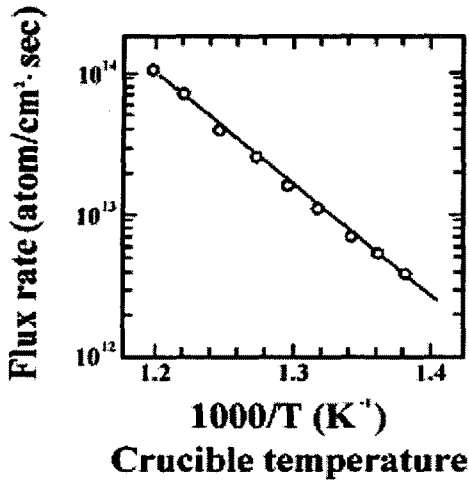


그림 5. 페러데이 컵의 특성.

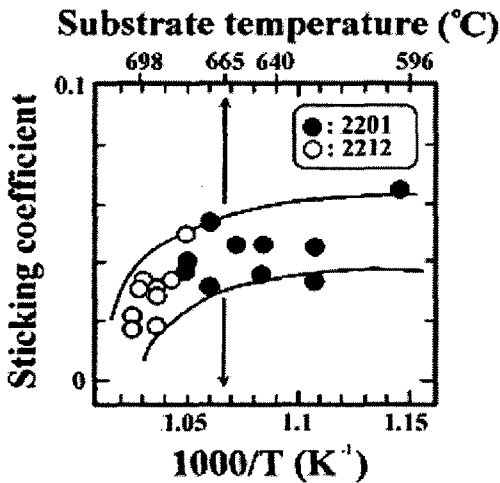


그림 6. 증발 법으로 제작한 박막의 Bi 원소 부착 특성.

그림에서 ○는 Bi2212상, ●은 Bi2201상이 생성된 막을 각각 표시한다. 기판온도 665 °C 부근을 경계로 그 이상의 온도에서 Bi 원소의 부착계수가 급격하게 감소하고 있다. 이 영역에서 Bi2212상이 생성되고 있으며 스퍼터링 법으로 Bi 원소를 공급한 경우와 동일한 결과를 나타내고 있다. 따라서 부착계수의 절대값을 비교하면 증발 법이 스퍼터링 법인 경우에 비해 약 1/10 정도로 그 값이 낮아

지고 있다. 스퍼터링에 의해 발생한 입자의 에너지는 입사 이온의 에너지에 의존하지 않고 거의 2~3 eV이다. 한편 저항가열에 의해 발생한 증기 에너지는 도가니의 온도를 600°C로 하면

$$\frac{k_B T}{e} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 873}{1.6 \times 10^{-19}} = 0.075 \text{ eV}$$

정도이다. 이들 입자가 보유한 에너지의 차이가 부착계수의 차이로 발현되는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

저속 성막시, 스퍼터링 법과 증발 법 모두 각 원소가 기판상에 존재할 수 있어 용이하게 Bi2212상의 단상막을 얻는 것이 가능하다는 것을 알았다. 또한 성막 조건을 최적화함으로써 Bi2201상 및 Bi2212상의 단상막을 얻을 수 있고 Bi 원소의 부착계수는 기판 온도 변화와 Bi2212상 생성에 명확히 관계되어 있음을 확인하였다.

스퍼터링 법으로 Bi 원소를 공급하는 경우 기판 표면에서 확산거리가 길어져 입자가 안정 사이트에 확보할 확률이 높아졌고, 증발 법의 경우 확산 거리는 짧지만 증발을 통한 Bi 원자의 수를 충분히 확보하였던 것으로 추정된다.

#### 참고 문헌

- [1] Y. P. Park, "Characteristics of Bi-superconducting thin film fabricated by layer-by-layer and co-sputtering method", J. of EEIS, Vol. 3, No. 4, pp. 491, 1998.
- [2] D. G. Lee and Y. P. Park, "Thermodynamic conditions for formation of single phase in BSCCO thin films", J. of KIEEME, Vol. 15, No. 2, pp. 173, 2002.
- [3] H. K. Lee and Y. P. Park, "Evaluation of ozone condensation system by T. D. method", J. Trans. on EEM, Vol. 1, No. 2, pp. 18, 2000.
- [4] L. N. Sidrov, I. I. Minayeva, E. Z. Zazorin, I. D. Sorokin, and A. Ya. Borschchevsky, "Mass Spectrometric investigation of gas-phase equilibria over bismuth trioxide", J. High Temp. Sci. Vol.12, pp. 175, 1980.
- [5] A. H. McIlraith, "A charged particle oscillator", J. Vac. Sci. Technol, Vol. 9, No. 1, pp. 209, 1972.