

## Bi 초전도 박막 성장을 위한 분위기가스의 특성

임중관, 박용필, 장경욱\*, 이희갑\*\*  
 동신대학교, \*경원전문대학, \*\*대한상공회의소

### Characteristics of Ambient Gas for Bi-Superconductor Thin Films Growth

Jung-Kwan Lim, Yong-Pil Park, Kyung-Uk Jang\*, Hee Kab Lee\*\*  
 Dongshin Uni., \*Kyungwon Coll., \*\*KCCI

**Abstract :** Ozone is useful oxidizing gas for the fabrication of BSCCO thin films. In order to obtain high quality oxide BSCCO thin films, higher ozone concentration is necessary. The growth rates of the films was set in the region from 0.17 to 0.27 nm/min. MgO(100) was used as a substrate. 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 :** IBS method, XRD pattern, BSCCO films

#### 1. 서론

Bi 박막을 폭넓은 산업분야에서 정보 저장기능을 활용하기 위해서는 양질의 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 박막성장이 요구된다. 성막 공정 시 초전도 상에 대응하는 700~850 °C의 제작온도 범위에서 기판의 산화력 확보와 가스 압력을 낮추기 위해 산화가스로 오존이 필요하여 오존을 이용한 이온 빔 스퍼터(동시증착)로 Cu를 산화시키는 실험을 하였다.

본 논문에서는 Bi, Sr, Ca, Cu 산화물로 합성된 산화물 초전도체의 상 안정 한계에 관한 연구에서 Bi 계[1]는 CuO의 상 안정 한계와 밀접한 관계가 있음을 보고하고 있다[2]. 따라서 오존의 산화력을 연구하기 위해 산소가스, 산소원자 그리고 오존가스를 이용한 CuO 제작으로 그 특성을 X선 회절 패턴으로 평가하였다.

#### 2. 실험

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.

기판 출입 시 성막 장치 내를 청정한 분위기로 유지하기 위하여 예비 챔버를 설치하였으며 이를 통해 외부로부터 교환이 이루어졌으며, 산화물 초전도체 박막을 제작하기 위해서는 기판을 강력한 산화 가스 분위기에서 최고

800 °C 온도까지 가열시켜야 하므로 산화에 강한 직경 1 mm의 백금선을 히터로 사용하였다.

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

이온 빔의 출구와 타깃의 거리는 동일하게 30 mm로 이온 빔이 타깃으로 입사되는 입사각은 수직 방향에서 60°가 되도록 설정하며, 기판에 공급하는 원자수를 조절하기 위해서 Cu 타깃과 기판 사이의 거리는 170 mm로 설정하였다.

그림 1에 Bi2212에 대한 상 안정 한계를 나타냈다. 800 °C 이상이 되면 한계선에 굴곡이 생기고, Bi2212가 분해 용융(incongruent melting)되고 있음을 알 수 있다. 800 °C 이하의 온도 영역에서는 CuO의 안정 한계선과 평행을 이루고 있다.

이와 같이 산화물 초전도체의 생성과 상의 안정성을 조사하기 위해서는 CuO의 상 안정을 논의할 필요가 있다.

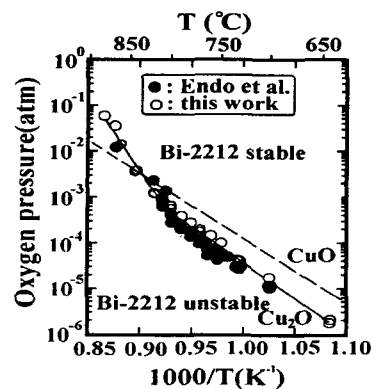


그림 1. Bi2212의 상 안정 한계선과 CuO-Cu<sub>2</sub>O[3].

### 3. 결과 및 검토

산화가스의 선택은 여러 가지 것을 생각할 수 있다. 그림 2에서는 산화동(I)과 산화동(II)의 반응선을 산소가스, 산소 원자 그리고 오존가스에 대해 표시하였다[4]. 성막 환경과 이들의 반응선 관계에 대하여 고찰한다.

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

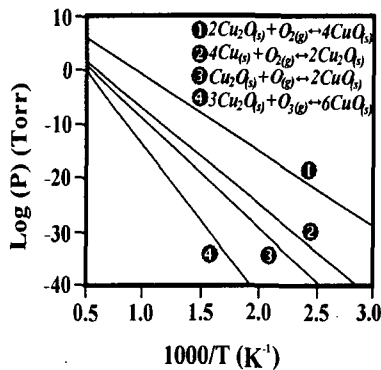


그림 2. 산화가스 압력과 온도관계(CuO반응).

붉은 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 붉은 오존을 이용한 경우 동 의 산화 상태가 크게 개선된 2 개의 산화동 (CuO)이 생성되고 있음을 알 수 있다.

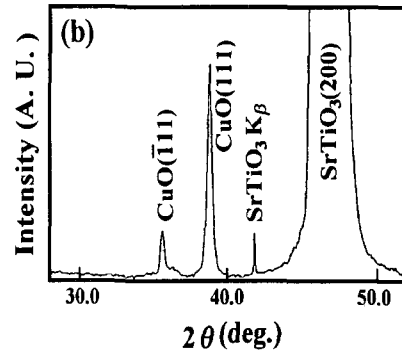
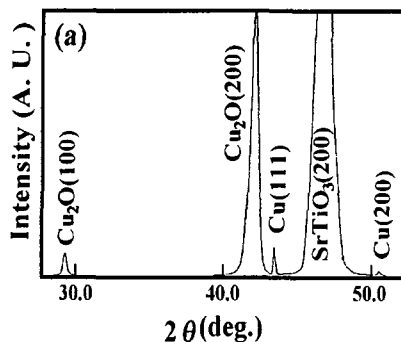


그림 3. (a) 산소 (b) 오존을 사용한 박막의 XRD 패턴.

### 4. 결론

오존은 산화력이 강하고, 산소에 비해 높은 산화 상태에서 안정 영역이 넓어진다. 박막제작에 적합한 온도 영역인  $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서도 오존의 압력은  $10^{-10}$  Torr 이하로 충분하다는 것을 알 수 있다. 한편, 이 온도 범위에서 충분한 산화력을 확보하기 위해 농축된 오존의 필요성이 대두되며, 고농도의 오존가스를 사용함으로써 성막 시 가스 압력을 더욱 낮추는 것이 가능하여 고품질 초전도 박막 생성에 유효하리라 판단된다.

### 참고 문헌

- [1] U. Endo, S. Koyama, and T. Kawai, "Preparation of the high-Tc phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor", Jpn. J. Appl. Phys. 27, pp. L1476-L1479, 1988.
- [2] L. M. Rubin, T. P. Orlando J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope, and R. Beyers, "Phase stability limits of Bi2Sr2Ca1Cu2O8+ and Bi2Sr2Ca2Cu3O10+δ", Appl. Phys. Lett. 61, pp. 1977-1979, 1992.
- [3] L. M. Rubin, T. P. Orlando J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope, and R. Beyers, "Phase stability limits of Bi2Sr2Ca1Cu2O8+ and Bi2Sr2Ca2Cu3O10+δ", Appl. Phys. Lett. 61, pp. 1977-1979, 1992.
- [4] 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.