

Bi 고온 초전도 박막의 부착 공정

천민우, 김태곤, 박용필

동신대학교

Sticking processing of Bi high T_c superconducting thin films

Min-Woo Cheon, Tae-Gon Kim, and Yong-Pil Park

DongShin Uni.

Abstract

Bismuth high T_c superconducting thin films are fabricated via a co-deposition process by an ion beam sputtering with an ultra low growth rate, and sticking processing of the respective elements are evaluated. The sticking processing of bismuth element in bismuth high T_c superconducting thin film formation was observed to show a unique temperature dependence; it was almost a constant value of 0.49 below about 730°C and decreased linearly over about 730°C . This temperature dependence can be elucidated from the evaporation and sublimation rates of bismuth oxide, Bi_2O_3 , from the film surface. It is considered that the liquid phase of the bismuth oxide plays an important role in the bismuth phase formation in the co-deposition process.

Key Words : Bismuth thin film, Co-deposition, Sticking processing, Bismuth phase

1. 서론

고온 초전도 박막은 전기 분야 뿐 아니라 다양한 산업 분야에 응용이 가능하여 많은 기대가 모아지고 있다. 특히, 발열 및 고속화의 문제에 부딪혀 그 발전 속도가 더디어진 반도체 소자 분야에서 가능성은 극대화 되고 있다. 산업 분야에 초전도 박막을 응용하기 위해서는 양질의 초전도 박막 제작이 필수적이며, 이를 위해서는 박막의 조성을 매우 엄밀히 제어 할 수 있어야 한다. 이를 위해서 원자 단위의 성장 메커니즘이 연구되어야 하고 가장 중요한 메커니즘인 구성 원소의 부착 공정의 연구는 다른 어떤 메커니즘 보다 먼저 선행 되어야 할 부분이다. 초전도 박막 제작을 위해 입사된 모든 원자가 결정 구조를 형성하는 것은 아니고, 기판 표면에 확산한 후, 안정 영역에 도달한 원자만이 결정 구조를 형성한다.

따라서 부착 공정에서 중요한 부착 계수는 “기판에 입사된 원자수와 결정을 형성하는 원자수의 비율”로 정의 할 수 있으며, 이로부터 박막 형성 시 발생하는 원자의 흡수, 이동, 결합 및 박막 표면에서의 재 증발 등 부착 공정과 관련된 메커니즘의 정보를 얻을 수 있다.

본 실험을 통해 Bi 고온 초전도 박막의 부착 공정 시 Bi 원소의 특이한 온도 의존성을 알 수 있었고, 박막 성장 시 필요한 정보를 얻을 수 있었다.

2. 실험

이온 빔 스퍼터링 법(Ion Beam Sputtering Method)에 의한 공 증착법[1-2]으로 Bi 고온 초전도 박막을 제작하였으며, 박막의 성장 속도를 0.17~0.27 nm/min의 초 저속으로 제작하였다.

본 연구에서는 산화 가스로 오존을 사용하였으며[3], 기판은 MgO(100)을 사용하였다. 이때 오존

가스의 압력은 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$ Torr로 하였으며, 기판의 온도는 $650 \sim 820$ °C 범위로 설정하여 박막을 성장시켰다. 진공 챔버 내부에는 냉음극 saddle-field 형의 이온 건을 장착하여 Bi, Sr, Ca 및 Cu 금속 타깃을 동시에 스퍼터하였다.

이온 건의 Ar⁺ 이온 전류값에 따라 기판 쪽으로 공급되는 각 원소의 공급 원자 수는 수정 진동자 막 두께 측정 장치를 기판 위치에 부착하여 각 원소에 대한 추적 속도를 조사하여 산출하였다. 박막에서 Cu 원소의 실제 원자 수는 유도 결합 플라즈마 분광 장치를 이용하여 일부 시편에서 정밀하게 분석하였는데 부착 계수는 기판 온도에 따라 다소 차이를 보였으나 거의 일정한 값을 보였다. 이는 입사된 Cu 원소의 원자수가 박막을 구성하는 원자수와 거의 일치함을 보여주는 것이다.

일반적으로, 원소의 부착계수는 박막을 구성하는 결정구조에 크게 좌우된다. 따라서 Bi 고온 초전도 박막을 구성하는 Bi, Sr, Ca 및 Cu 각 원소의 부착계수를 구하기 위해 제작된 박막의 결정 구조를 X 선 회절 분석 장치를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cu와 Sr 원소에 대해서 입사 원자수와 생성된 박막 시료의 ICP 분석으로 구한 부착 원자수의 관계를 나타내고 있다. 이 직선의 기울기로부터 부착계수를 구하면 각각 Cu가 0.97, Sr이 0.69였다. Cu의 부착계수는 약 1.0으로 Bi계 초전도 산화물 제작 시 Cu의 부착 원자 수는 입사 원자수와 일치하는 것을 의미하므로 Cu 원소에 관해서는 단순히 성장시간에서의 입사 원자수를 부착한 총 원자수로 보는 것이 가능하다.

그림 2에 Bi 고온 초전도 박막의 생성상도를 오존 가스압과 온도의 함수로 나타냈다. 생성상도는 크게 두 영역 즉, Bi2201 상 영역과 Bi2212+Bi2201 혼합 상 영역으로 구분할 수 있는데 Bi2212+Bi2201 혼합 상은 Bi2212의 주상에 Bi2201 상이 부분적으로 혼합된 상을 의미한다. 그림으로부터 Bi2201 상은 넓은 온도 영역에 걸쳐 성장하는 반면 Bi2212+Bi2201 혼합 상은 730 °C 이상의 온도에서 성장함을 알 수 있으며 특히, Bi2212의 단상은 730 °C보다 충분히 높은 온도에서 성장하고 있음을 확인할 수 있다. XRD 분석으로부터 CuO의 피크가 소량 관찰되었으나 다른 불순물 피

크는 관측되지 않았다.

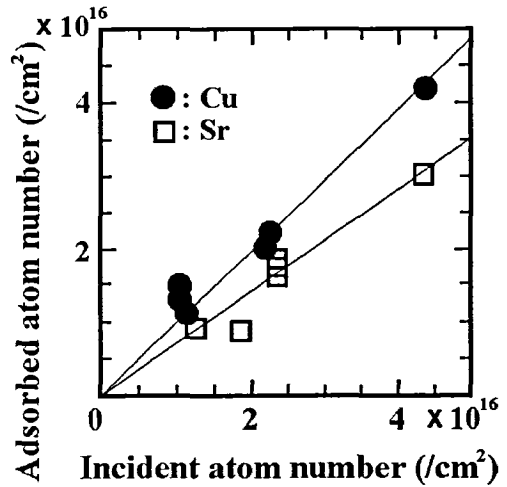


그림 1. 입사 원자수와 부착원자수의 관계.

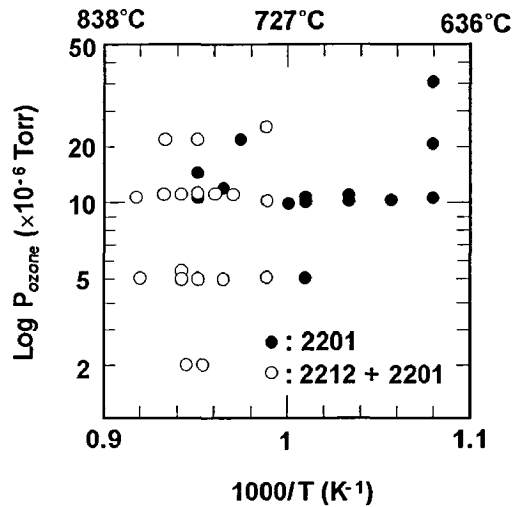


그림 2. 기판 온도와 오존 가스압에 대한 생성상도.

Bi의 부착계수의 온도 의존성을 그림 3에 나타냈다. Bi의 부착계수는 기타 원소와는 다른 온도의존성을 나타내고 있으며, 730°C까지는 일정한데 비해, 730°C보다 고온이 되면 선형적으로 감소하고 있다. 기판으로 입사한 Bi 원자의 산화가 불충분할 경우, 실험 온도인 600~800°C에서는 쉽게 증발하는 것을 알 수 있다. Bi 산화물로서 가장 안정된

것은 Bi_2O_3 이며 융점은 824°C 이다[4].

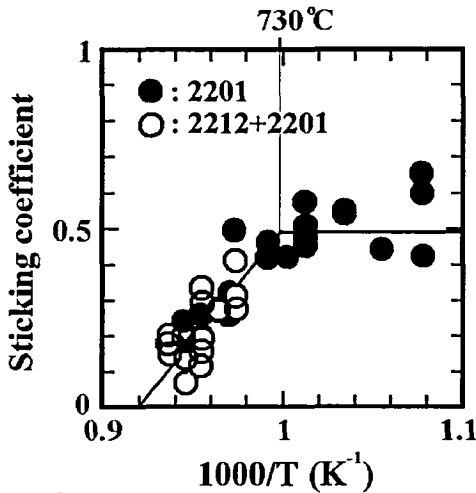


그림 3. 성막 온도에 대한 Bi 원소의 부착 계수.

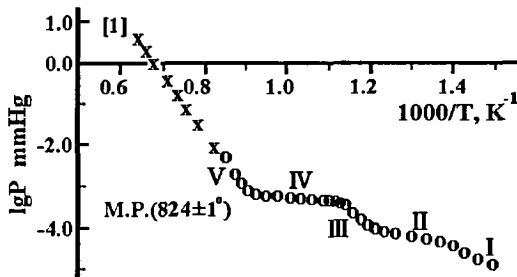


그림 4. Bi_2O_3 의 증기압과 온도와의 관계[4]

휘발성 Bi 산화물의 기화(HV) 엔탈피는 1098~1193 K 온도 범위에서 $\Delta\text{HV}(\text{Bi}_4\text{O}_6)=37.2$ 및 $\Delta\text{HV}(\text{Bi}_2\text{O}_3)=56.7$ kcal/mol이며, 승화(HS) 엔탈피는 1003~1098 K의 온도 범위에서 $\text{HS}(\text{Bi}_4\text{O}_6)=55.9$ 및 $\text{HS}(\text{Bi}_2\text{O}_3)=66.1$ kcal/mol이다[5]. Bi_2O_3 의 이합체인 Bi_4O_6 는 Bi_4O_6 와 Bi_2O_3 사이의 엔탈피 차이를 고려해볼 때 가장 존재 가능성이 많은 증발 물질로 판단된다. 증발법으로 Bi2212의 벌크 결정을 제작시, 대기 중에서 Bi의 증기압을 조사한 결과에서도 Bi_4O_6 의 증기압이 Bi_2O_3 증기압보다 큰 것을 알 수 있었다[6]. Bi_2O_3 의 증기압과 온도와의 관계를 그림 4에 나타냈다[4]. 이 그림으로부터 1기압, 융점 이상에 있어서 증발 엔탈피를 구한 결과, $\Delta\text{H}=73.32$

Kcal/mol이었다. 이 값으로부터, Clapeyron-Clausius의 식에 따라 진공 중에서의 융점(T_{mp}) 강하가 일어난다고 가정하면, 10^{-3} Torr 하에서의 융점은 773°C , 10^{-4} Torr에서는 709°C 가 된다. 또한 730°C 에서 T_{mp} 는 2.22×10^{-4} Torr로 본 실험 조건의 오존 가스압 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$ Torr보다 높다. 이는 성막시의 진공 챔버 내의 오존압이 $2 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr이고, 노출에 의해 기판 부근에서의 가스압이 상승하고 있는 것을 고려하면, 그림 3에 나타나 있는 부착 계수의 굴곡점 730°C 는 융점에 대응하고 있는 것으로 생각할 수 있다.

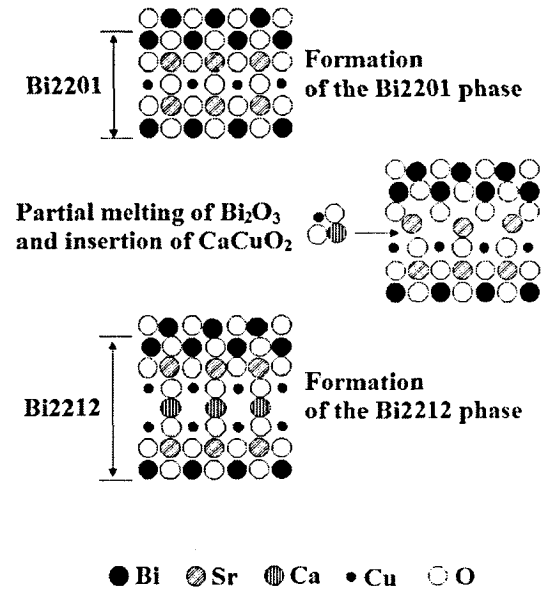
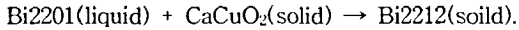


그림 5. Bi 고온 초전도 상의 성장 모델.

Bi2212 박막 성장 모델은 기판 표면에서 Bi의 거동을 고려하여 다음과 같이 제안할 수 있다. 즉, Bi 원자는 표면에 도달하면 일부는 Bi 산화물로 산화되며 Bi나 Bi2 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 Bi 고온 초전도 상 형성에 반영된다. Bi2201 상은 조성비를 만족시키는 한 넓은 온도

범위에서 쉽게 형성되어 질 수 있다. 따라서, Bi 2212 상은 아래와 같은 반응을 통해 Bi 2201 박막 내에 부분적으로 용융되어 있는 Bi₂O₃ 액상의 지원에 의해 형성된다.



이 반응은 c 축 상의 Sr-O-Cu 결합을 깨뜨리며 발생하며, 그림 5에서와 같이 CaCuO₂의 삼입은 (Sr과 O-Cu) 또는 (Sr-O와 Cu) 사이의 결합을 자르게 된다. 결과적으로, Bi2212상은 Bi₂O₃ 액상의 지원에 의해 형성될 것이다. 이 모델은 벌크 합성 시 Bi2212 상이 원료에서 Bi2201 상을 거쳐 형성된다는 사실과도 일치한다.

4. 결 론

Bi 고온 초전도 박막 제작 시 Bi, Sr, Ca 및 Cu 각 구성 원소의 부차 계수를 입사한 원자 수와 결정을 형성하는 원자수의 비율로 구하였다.

Cu원자의 부차계수는 0.97로 1에 근사하였으며, Sr 및 Ca 원자의 부차계수는 0.69±0.15, 0.61±0.12로 구해져서 온도 의존성은 거의 없다고 생각할 수 있다. 반면 Bi 원소의 부차계수는 독특한 온도 의존성을 나타내는 것으로 관찰되었다. 즉, 730 °C 보다 낮은 온도 영역에서는 약 0.49의 일정한 값을 보였으며, 730 °C를 초과하는 영역에서는 선형적으로 감소하였다. 730°C는 성막 조건하에서 Bi 산화물의 융점으로 볼 수 있다. 박막 제작 과정에서 Bi2212상이 750°C 이상에서 생성되는 이유는 Bi₂O₃를 포함한 액상 상태에서 Bi2212 상 c축 방향의 Sr-O-Cu 결합을 끊고 CaCuO₂가 삼입되어, Bi2201 상으로부터 Bi2212 상이 생성되는 과정으로 이해할 수 있다. 따라서 그림 5에 도시한 것과 같이 Bi 2212 박막은 부분 용융된 Bi 2201 상이 Bi₂O₃ 액상의 지원에 의해 형성되는 것으로 결론 내릴 수 있다.

이 액상 중개에 의한 결정 성장 아이디어는 Bi 고온 초전도 박막의 생성에 매우 중요한 파라미터로 박막 제작 시 시스템 제어는 물론 결정 성장 연구에도 다양한 정보를 제공할 것으로 판단되며 또한, TI 계 및 Hg 계 초전도 박막의 제작에도 적용될 수 있으리라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Y. P. Park and J. U. Lee, "Characteristics of Co-deposition for Bi-superconductor Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method", J. of KIEEME, vol. 10, No. 5, p. 425, 1997.
- [2] 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. 491-494, 1998.
- [3] Y. P. Park, "Evaluation of Ozone Condensation System by T. D. Method", Transactions on Electrical and Electronic Materials, vol. 1, No. 2, p. 18, 2000.
- [4] V. Il'in. "Vapor Pressure of Bi₂O₃", Russ. J. Inorg. Chem., vol. 21, p. 899, 1976.
- [5] 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", High Temp. Sci., vol. 12, p. 175, 1980.
- [6] T. Sata, K. Sakai and S. Tashiro, "Vapor pressures of bismuth, lead, and copper components in Bi₂Sr_{1.7}CaCu₂O_y and Bi_{1.7}Pb_{0.3}-Sr_{1.7}Ca₂Cu₃O_y superconductor ceramics", J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, No. 4, p. 805, 1992.