

## 4원타깃 RF마그네트론 스퍼터링법을 이용한 Bi계 고온 초전도체 박막의 제작

논문  
10-9-1

### Fabrication of Bi-based High-Tc superconducting thin films by 4-target RF magnetron sputtering methods

이현수\*, 강형곤\*\*, 임성훈\*\*\*, 한병성\*\*\*\*

(Hyun-Soo Lee, Hyeong-Gon Kang, Sung-Hun Lim, Byoung-Sung Han)

#### Abstract

Bi based superconducting thin films were fabricated by 4-target RF magnetron sputtering using the method of controlling the on-off time. These thin films showed better crystal structures. The ratio of Cu/Bi decreased but the critical temperature increased with increasing the temperature of the substrate. High temperature phase, low temperature phase, and semiconducting phase can be formed by controlling the on-off time of the shutter, respectively.

**Keywords(중요용어)** : Thin film(박막), High temperature phase(고온상), Low temperature phase(저온상), Semiconducting phase(반도체상)

#### 1. 서 론

고온초전도체의 응용연구에는 전력응용, 전자소자 응용 등이 있고 국내외 연구기관에서 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>1)</sup> 초전도체를 이용한 전자소자는 다른 소자와 비교하여 고속, 저전력, 고감도등 여러 가지의 뛰어난 특징을 갖고 있으며 산화물 고온 초전도체도 이러한 방향으로 응용이 기대되고 있다.

박막을 제작할 때는 표면이 균일하고 평활하며, Tc가 높은 박막을 재현성이 좋게 만들어야 한다. 또 as-grown<sup>2,3)</sup> 상태에서, 즉 박막을 만든 후 열처리를 하는 것이 다음단계인 소자화를 위하여 필요하다. 그러므로 박막을 만들때의 기판온도는 될 수 있으면 낮게 하는 것이 좋다.

한편, 현재 박막화의 연구가 행하여지고 있는 재료는 주로 Y계 초전도체와 Bi계 초전도체이다. 이

중 Bi계 초전도체는 Y계 초전도체에 비하여 많은 특징을 갖고 있기 때문에 유망시 되고 있으나, 박막 제작이 상당히 어렵다. 그 이유는, Bi계 초전도체는 고온상과 저온상인 2개의 초전도상을 갖고 있으며, 이 2상의 분리가 어렵기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 결정성이 개선되고 박막 제작 온도를 내리는 것도 가능하다고 생각되어 셔터제어를 이용한 4원 타깃형 RF마그네트론 스퍼터에 의해 Bi계 고온 초전도체를 as-grown으로 제작하였다. 셔터제어는 각 타깃 위에 부착된 셔터의 개폐를 제어하는 것이고 이것에 의해 박막의 적층화 및 조성의 미세조정을 할 수 있다.

#### 2. 장치 및 박막 제작

##### 2-1. 장치

본 연구에서 사용한 장치는 최대 4개의 타깃을 각각 스퍼터 할 수 있는 4원 타깃형 스퍼터링장치이며 그림 1에 그 장치의 개요도를 나타내었다.

타깃은 아래에 있는 구조의 스퍼터 UP 방식으로 타깃은 기판이 위에 있는 동일 기판의 원주상에 설치되어 있으며 그 위를 기판이 회전하도록

\* : 마산전문대 전기공학과  
\*\* : 전북대학교 전기공학과  
접수일자 : 1997년 7월 8일  
심사완료 : 1997년 9월 22일

되어있다. 회전속도, 타겟과 기판사이의 거리는 자유롭게 변화될 수 있다.

또, 각 타겟에는 셔터가 독립적으로 부착되어 있으며 이 셔터는 전기적으로 제어되어 설정된 시간마다 자동적으로 개폐된다. 기판 홀더에는 가열하여 박막이 형성될 수 있도록, 히터가 설치되어 있다. 이 히터의 온도제어를 위한 열전대는 히터 중앙부에 부착되어 있다. 그러나, 이 열전대가 나타내는 히터 온도와 실제 기판표면온도와는 차이가 있다.

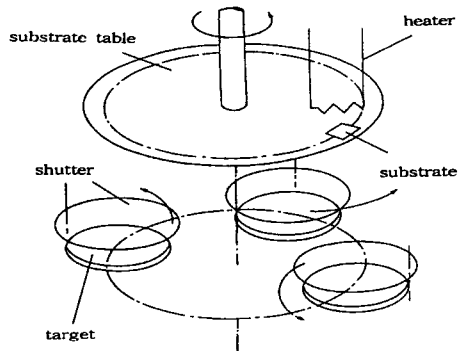


그림 1. 스퍼터링 장치의 챔버내 구조  
Fig. 1. Schematic diagram of 4-target sputtering system

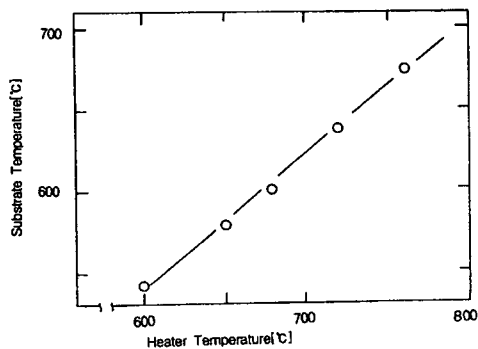


그림 2. 히터온도와 기판온도의관계  
Fig. 2. The relationship between the heater temperature and the substrate temperature

그림 2에 실제 측정된 온도 결과를 나타내었다. 이것으로 부터 알 수 있는 바와 같이, 히터온도와 기판표면 온도와는 약 80[°C]의 차이가 있다. 이후 기판의 온도는 히터의 온도에서 80[°C]를 빼

온도를 적용하였다. 그림 3에 박막제조 장치의 개략도를 나타내었다.

각각의 셔터 이외에 메인셔터가 설치되어 있는데 이것은 사전 스퍼터링 때에 사용한다. 기판 제조로써는 Y-Ba-Cu-O 박막 제작시에 많이 이용하는 표면연마된 MgO(100) 단결정 기판 (10×10×0.5[mm])을 이용하였다. MgO의 결정구조는 입방정으로 c축방향의 길이는 약 4.2 Å이다. 이 기판 위에 Bi-Sr-Ca-Cu-O 박막은 c축이 기판면에 수직으로 되도록 배향하여 성장하였다.

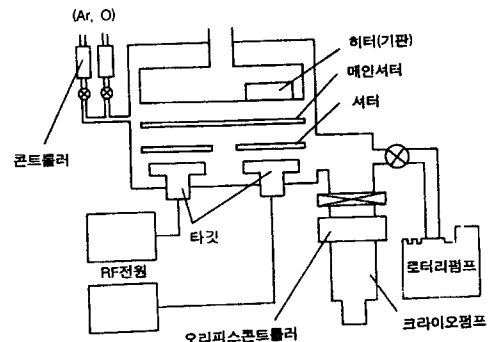


그림 3. 장치의 개략도  
Fig. 3. Schematic diagram of sputtering system

## 2-2. 박막 제작

먼저 기판을 히터에 부착시켜 타겟을 설치한 후 대략 10[Pa]까지 유압 회전펌프로 배기하였다. 그 후 크라이오 펌프로 약  $2 \times 10^{-4}$ [Pa] 정도까지 챔버 내를 재 진공으로 하였다. 약 1시간 정도 지난 후 유량조절기의 스위치를 on 하여 Ar과 O<sub>2</sub>의 가스를 적정량 챔버의 내부로 넣고, 오리피스 콘트롤러로 전체의 압력을 조정하였다. 오리피스 콘트롤러는 크라이오펌프의 입구에 부착되어 있어 펌프의 배기 단면적을 변화시키는 작용을 한다.

스퍼터링 때의 가스압은 1.0 Pa, Ar와 O<sub>2</sub> 분압비는 4:1(Flow 비율)로 하였으며, 가스 도입 후 RF 전원을 인가하면 방전이 시작된다. 10 w 정도의 전력으로 10분 정도 사전 스퍼터링을 한 후, 본 스퍼터링을 시작하였다. 스퍼터링 종료후, 히터의 전원을 차단하고 O<sub>2</sub>가스 또는 공기로 냉각하였으며 냉각에 필요한 시간은 760 °C에서 200°C까지 약 30분 정도 걸렸다. 산소를 사용하여 냉각하는 이유는 저항-온도 특성을 개선하기 위해서이다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. Bi-Sr-Ca-Cu-O 박막의 제작<sup>4,5)</sup>(저온상)

3-1-1. 온도에 의한 조성변화

기판온도를 600 °C, 640 °C, 680 °C로 변화시키면서 박막을 제작하였다. 이 기판온도에 따른 박막의 조성변화 결과를 그림 4에 나타내었다.

이 Sr/Bi, Cu/Bi의 비는 형광 X선 XRD 분석에 의해 측정된 값이며, Ca는 감도가 약하기 때문에 그림에 나타내지 않았다. 그림에서 알 수 있듯이 Sr/Bi의 값은 기판온도에 대하여 거의 변화하지 않지만 Cu/Bi의 값은 기판온도가 높게 되면 감소하는 경향이 있다. 이처럼 기판 온도의 변화에 의해 다소 조성이 틀리지만 보정은 하지 않았다.

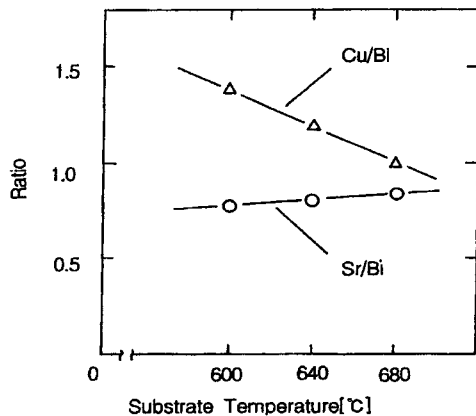


그림 4. 기판온도에 대한 박막의 조성변화  
Fig. 4. Composition variation of thin films as a function of the temperature of the substrate.

3-1-2. 셔터의 효과(저온상)

고온상을 제작하기 전 단계로서 셔터를 제어하여 층상으로 박막을 제작하는 경우가 효과적인지를 살펴보았다. 우선 박막제작시에 셔터를 사용한 박막과 사용하지 않았을때 박막의 저항-온도 특성과 결정성을 비교하였다. 셔터를 사용하였을 때의 개폐타이밍을 그림 5에 나타내었고 스파터링 조건은 표 1에 나타내었

그림 6에 기판온도 600 °C에서 제작된 Bi계 박막의 저항-온도 특성을 나타내었다.

셔터를 사용하여 층상으로 제작된 박막은 저항이 낮고 약 25 K에서 초전도성을 나타낸다. 반면

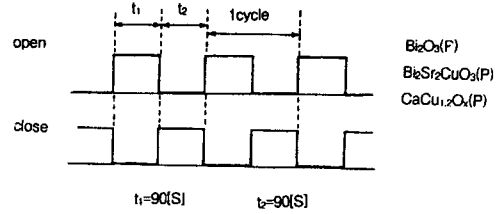


그림 5. 셔터의 개폐시간  
Fig. 5. On-off time of shutter

표 1. 스파터링 조건

Table 1. The conditions of sputtering

|             |   |
|-------------|---|
| 사용타겟 및 인가전력 | No.1 : Bi <sub>2</sub> O (파우더) 25[W]<br>No.2 : Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>x</sub> (파우더) 0[W]<br>No.3 : CaCu <sub>1.2</sub> O <sub>x</sub> (파우더) 50[W] |
| 가스압         | 1 Pa (Ar : O <sub>2</sub> = 4 : 1)  |
| 타겟과 기판간격    | 65 mm   |
| 기판회전속도      | 24 rpm  |

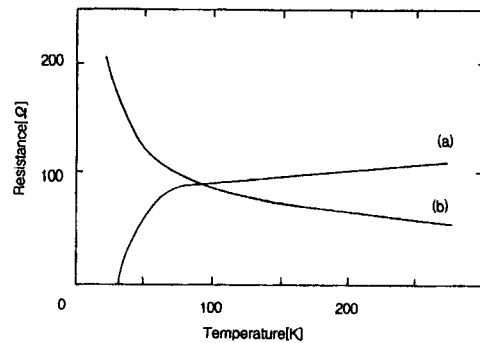


그림 6. 기판온도 600[°C]에서 제작한 시료의 저항-온도 특성  
(a) 셔터제어에 의한 박막  
(b) 연속스파터에 의한 박막

Fig. 6. Resistivity-Temperature curve fabricated in 600 °C  
(a) Bi thin film by continuous sputtering  
(b) Bi thin film by the control of shutter

셔터를 사용하지 않고 연속적으로 스파터링을 한 시료는 저항이 높은 반도체로, 초전도성을 나타내

지 않았다. 이것은 명백히 셔터제어가 효과가 있음을 나타내고 있으며 기판온도가 낮게 됨에 따라 결정성에 차이가 있음을 보여 주고 있다.

그림 7에 기판온도 570 °C에서 제작한 박막의 X선회절 패턴을 나타냈다.

셔터제어한 박막은 좋은 저온상의 c축 배향을 하고 있지만 셔터제어를 무시한 박막은 전반적으로 피크의 강도가 약하여 나타나지 않은 피크도 있으며, 결정화가 매우 약한 것으로 판명된다.

최고의 결정성을 반영하는 (002)면의 기판온도 변화에 의한 결정성의 변화를 그림 8에 나타냈다. 셔터제어를 한 박막은 연속적으로 제작된 박막과 비교하여 결정성이 좋고 또, 셔터의 효과는 기판온도가 낮게 되면 될 수록 현저하게 된다. 이처럼 셔터제어를 하여 층상으로 박막을 제작할 경우 박막의 결정화를 촉진시키는 것임을 알 수 있다.

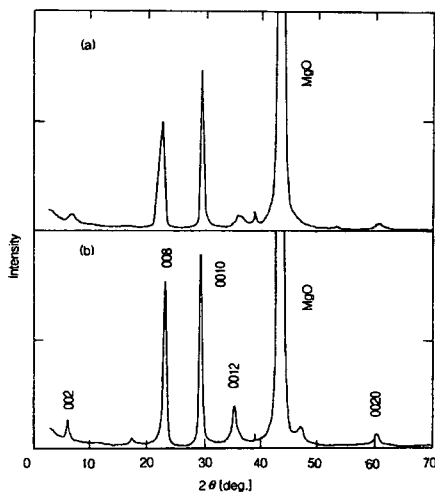


그림 7. 기판온도 570 °C에서 제작한 Bi계 박막의 X선회절패턴  
(a) 연속 스퍼터링에 의하여 제조한 박막  
(b) 셔터제어에 의하여 제조한 박막  
Fig. 7. X-ray patterns of thin films fabricated in 570°C  
(a) Bi thin film by continuous sputtering  
(b) Bi thin film by the control of shutter

### 3-2. 기판온도에 의한 저항-온도 특성 및 표면 상태의 변화(저온상)

기판온도가 상승하면 박막이 어느 정도 영향을

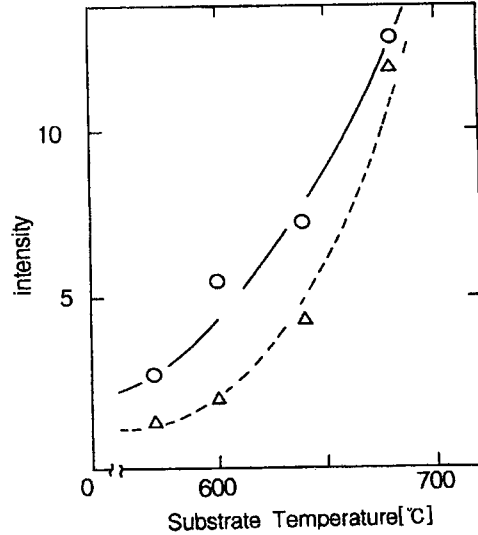


그림 8. 기판온도 변화에 의한 결정성의 변화  
○ : 셔터제어    △ : 셔터제어무시  
Fig. 8. The crystallization of thin films due to temperature of the substrate  
○ : with control of shutter  
△ : without control of shutter

받을 것인가는 그림 9에 기판온도를 변화시켰을 때의 저항-온도 특성으로 나타내었다. 이들의 시료는 모두 셔터제어에 의해 제작한 것이고 X선 회절로 조사한 결정구조는 저온상이었다. 기판온도 600 °C일 때 영 저항온도( $T_c$ , zero)는 25 K, 650 °C일 때는 45 K, 680 °C일 때는 65 K이다.

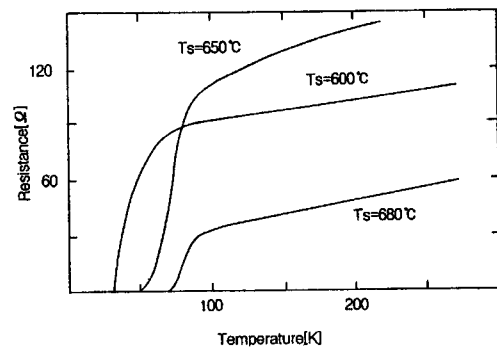


그림 9. 기판온도에 대한 저항-온도 특성  
Fig. 9. Resistivity-temperature plot due to variation of the substrate temperature

그림 9에서와 같이 기판온도가 상승함에 따라 임계온도가 상승한다. 본 연구에서 사용한 장치는 기판온도가 최대 680 °C까지 밖에 올라가지 않기 때문에 그 이상의 기판온도에서는 실험을 할 수 없었다. 실험을 실시한 범위내에서 기판온도는 높을수록 박막의 질은 좋다고 생각되지만, 기판온도가 높으면 기판표면에 직경0.5 μm 정도의 입자가 관찰되고<sup>3)</sup> 표면의 거칠기가 증가함을 알 수 있었다.

**3-3. 스파터링 종료후의 조건**

스파터링 종료후 냉각시에 산소(또는 공기)를 도입하는 것은 앞에서 기술하였듯이 저항-온도 특성의 개선을 위한 것이고 기판온도를 내렸을 때의 가스 분위기도 박막특성에 커다란 영향을 준다. 이러한 결과를 그림 10에 나타내었다.

(a)는 종료후 O<sub>2</sub> 를 대기압까지 유입한 시료이고 (b)는 스파터링 때의 가스압 즉, 1 Pa (Ar:O<sub>2</sub>=4:1)의 상태로 냉각한 시료이며 (c)는 스파터링 종료후 진공으로 한 시료이다. 특성은 (a)가 가장 좋고, 좋은 저항-온도특성을 얻기 위해서는 스파터링 종료후 냉각시에 O<sub>2</sub>를 유입할 필요가 있음을 알았다.

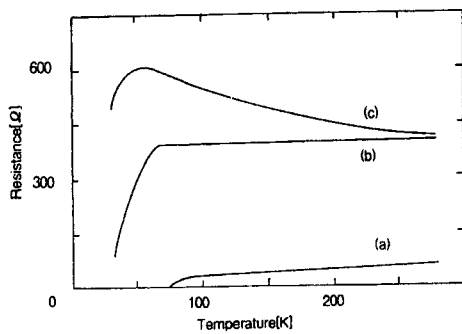


그림 10. 저항-온도 특성  
(a) O<sub>2</sub> 분위기 (b) Ar : O<sub>2</sub> = 4:1 (c) 진공  
Fig. 10. Resistivity- temperature plot  
(a) O<sub>2</sub> ambience (b) Ar : O<sub>2</sub> = 4:1 (c) vacuum

이 3개 시료의 X선 회절 분석패턴을 그림 11에 나타냈다. 저항-온도 특성은 어느정도 다르나 회절패턴은 피크의 위치, 세기 모두 거의 차이가 보이지 않았다. 이것으로부터 냉각시에 도입한 산소는 결정성에 변화를 일으키지 않아, X선 회절에는 나타나지 않지만 입계부분에 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다.

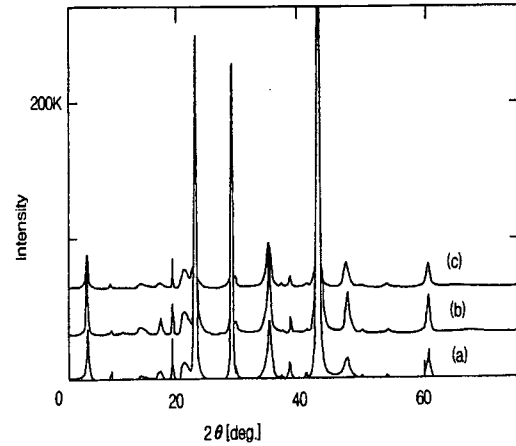


그림 11. X선 회절 패턴  
(a)O<sub>2</sub> 분위기 (b) Ar : O<sub>2</sub> = 4:1 (c) 진공  
Fig. 11. X-ray patterns of 3 kinds of Bi based thin films  
(a)O<sub>2</sub> ambience (b) Ar : O<sub>2</sub> = 4:1 (c) vacuum

**3-4. 고온상 단상의 제작**

**3-4-1. 저온상과 고온상의 제작**

지금까지는 저온상의 제작에 대하여 기술하였지만 지금 부터는 셔터제어를 이용한 고온상의 제작에 대하여 기술하고자 한다. Bi계 고온 초전도체의 고온상은 저온상보다 Bi-O층에 좁혀진 페로브스카이드층<sup>6)</sup>이 1개층 많은 결정구조를 하고 있다. 박막을 만들 때 페로브스카이드층을 많게하면 고온상이 된다. 구체적으로 Ca-Cu-O의 스파터링 시간을 저온상 때보다 길게 하면 고온상이 된다.

이때 셔터의 개폐 타이밍을 그림 12에 나타냈다.

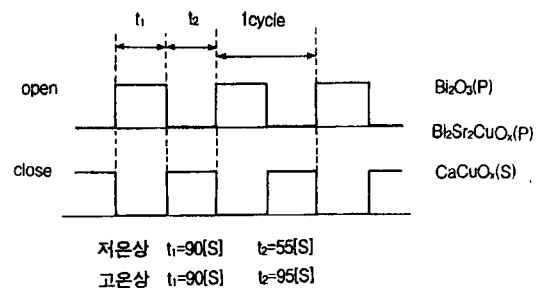


그림 12. 셔터의 개폐조건  
Fig. 12. On- Off condition of shutter

타겟으로서  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (파우더),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (파우더),  $\text{CaCuO}_x$ (sinter)의 3종류를 이용하였다. 저온상 제조의 경우  $\text{CaCuO}_x$ 의 스퍼터링시간은 55초, 고온상의 경우는 95초이다. 이러한 형태로 제작한 저온상, 고온상 그리고 반도체상 시료의 X선회절 패턴을 그림 13에 나타냈다.

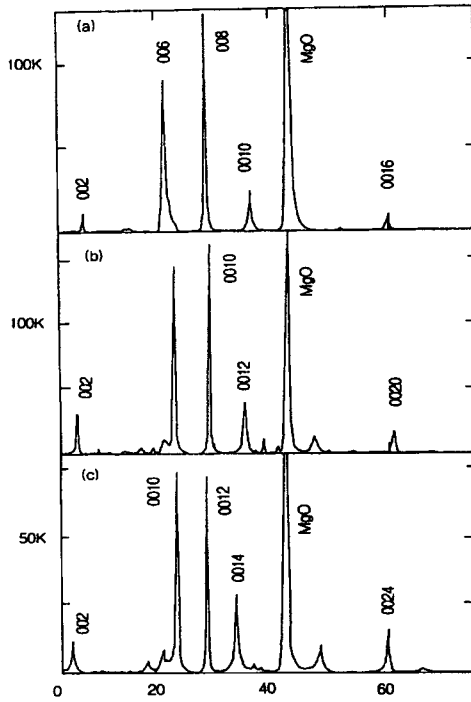


그림 13. 3상의 X선 회절패턴  
(a) 반도체상 (b) 저온상 (c) 고온상  
Fig. 13. X-ray patterns of 3 phases  
(a) semiconducting phase  
(b) low temperature phase  
(c) high temperature phase

반도체상은  $\text{CaCuO}_x$ 의 스퍼터시간을 0초로 하는 것에 의해 얻어졌다. 회절패턴에서 보면 각각의 시료는 단일상처럼 보이지만 고온상은 회절강도가 약하기 때문에 결정성이 나쁘다. 따라서 고온상으로 결정화되어 있는 부분은 저온상, 반도체상에 비하여 회절강도가 작다고 생각된다.

그림 14에 각각의 박막의 저항-온도 특성을 나타냈다. 저온상은  $T_c=65\text{ K}$ , 고온상은  $T_c=55\text{ K}$ 이었으며 반도체상은 초전도상을 나타내지 않았다. 고온상은 원래 저온상보다 임계온도가 높지만 이 박막에서는 반대로 되어있다. 이러한 이유는 고온상의 시료가 결정성이 나쁘기 때문으로 생각된다.

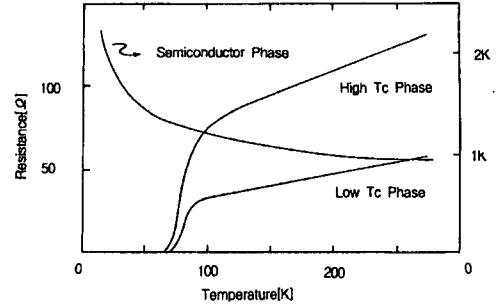


그림 14. 3상의 저항-온도 특성  
Fig. 14. Resistivity-temperature of 3 phases

### 3-5. 저온상에서 고온상으로의 전이변화

$\text{Ca-Cu-O}$ 의 스퍼터링 시간을 서서히 높여가면 저온상과 고온상 사이의 중간을 제작하는 것도 가능하다. 그림 15에  $\text{Ca-Cu-O}$ 의 스퍼터링 시간을 서서히 증가시켜 만든 박막의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 이용한 타겟은  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x(\text{P})$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{P})$ ,  $\text{Ca}_{1.2}\text{CuO}_x(\text{P})$ 이다.  $\text{Ca-Cu-O}$ 의 스퍼터링 시간이 100초 일때는 저온상, 160초 일때는 고온상에 해당하는 결정구조로 되어있다.

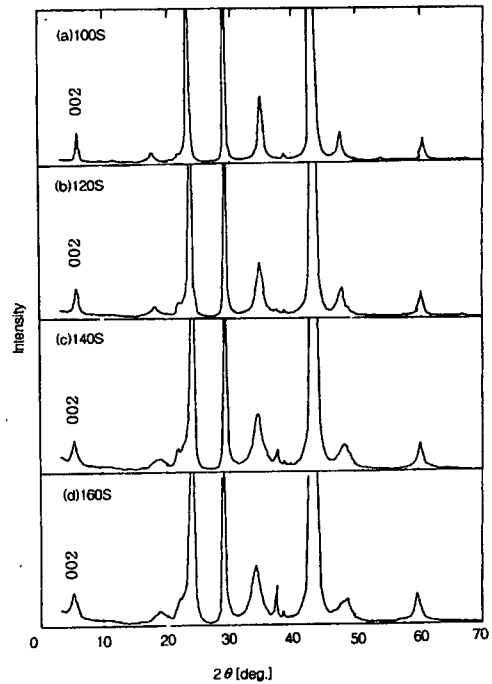


그림 15. 스퍼터링 시간에 따른 X선 회절패턴  
Fig. 15. X-ray patterns with the time of sputtering

120초, 140초 일때의 박막은 그 어느상에도 고정되지 않고 저온상과 고온상의 중간적인 형상을 나타내고 있다. 결정구조에는 저온상과 고온상의 중간에 해당하는 것이 존재하지 않기 때문에, 이 중간 상태는 저온상과 고온상이 뒤섞인 상태라고 생각된다. 여기서 그림 15의 (002)면의 피크를 보면 c-축 방향의 길이가 연속적으로 변하고 있는 것처럼 보인다. 그러나 30도 부근인 피크, 이것은 저온상의 경우 (0010)면, 고온상의 경우 (0012)면에 대응하지만 이 피크의 위치가 거의 변화하지 않는 것에 주의할 필요가 있다. 이것은 중간 상태의 박막이 저온상과 고온상의 2상으로부터 형성되어 있는 것을 의미하고 있다. (002)면의 피크가 2개로 분리되지 않는 것은 이들의 2상이 복잡하게 얽혀 결정구조가 일그러져 있기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

① 서터제어에 의해 층상으로 박막을 제작하므로 결정성이 개선되는 것을 확인하였다. 이것은 Bi계 초전도체가 층구조를 하고 있기 때문이고 층상박막 기술은 박막의 결정성을 돕는 것으로 생각된다.

② 스퍼터링시 기판온도를 올려주면 저항-온도 특성이 좋게된다. 그 이유는 온도가 높은 시료에서 결정화 하기 쉽기 때문이다.

③ 산소가 결정성에 어떠한 변화도 주지않지만, 냉각과정에서는 산소를 도입하면 특성이 좋게된다. 이로부터 산소는 단지 박막의 입계부분에 영향을 미치고 있다고 생각된다.

④ 층상박막 기술에 의해 반도체상, 저온상, 고온상을 만들 수 있다. 각각의 상은 X선 피크로부터 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) M.K.Wu J.R. Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao. Z.J.Huang, Y.Q.Wang, and S.W.Chu : Phys. Rev. Lett.,58,908(1987)
- 2) T.Sato. T.Yoshitake, S.Miurs, J.Fujita, Y. Kubo, and H.Igarasi : Appl. Phys. Lett., 55, L702(1989)
- 3) K.Kuroda, K.Kojima, M.Tanioku, K.Yokitama, and K.Hamanaka : Jpn.J.Appl. Phys.,28,L586 (1989)
- 4) J.M.Tarascon, Y.LePage, L.H.Greene, B.G.

Bagley, P.Barboux, D.N.Hwang, G.W.Hull, W.R.Mckinnon, and M.Giound : Phys. Rev., b, 38, L2504(1987)

- 5) C.Michel, M.Hervieu, M.M.Borel, A. Grandin, F.Desiandes, J.Provost, and B. Raveau : Z.Phys.B Condensed Matter, 68, 421 (1987)
- 6) T.Kanai, T.Kamo, and S.Matsuda : Jpn. J. App. Phys, 28, L551(1989)

#### 저자소개

##### 이현수



1959년 12월 5일생. 1984년 2월 명지대학교 공대전기공학졸업. 1986년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사) 1989년 12월-1991년 2월 일본 나고야 대학 공동연구원. 1993년 3월-현재 마산전문대학 조교수

##### 강형곤



1967년 11월 20일생. 1995년 전북대 전기공학과 석사 졸업. 1997년-현재 동 대학원 박사과정.

##### 임성훈



1973년 11월 1일생1996년 전북대 전기공학과 졸업. 1997년-현재 동 대학원 석사과정.

##### 한병성



1951년 12월 22일생. 1975년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 1981년 동 대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 프랑스 루이파스퇴르 대학(공박). 1988년 프랑스 CNRS(프랑스 국립과학연구소) 연구원. 1996년 현재 전북대학교 전기전자제어 공학부 교수.