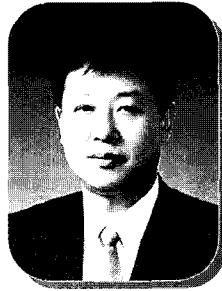


이온 빔 스퍼터법에 의한 산화물 초전도 박막의 에피택셜 성장



• 박용필 •
동신대
전기전자정보통신공학부 교수

1. 서론

산화물 초전도체의 물성 연구와 디바이스로의 응용을 고려할 때 고품질의 박막 제작이 필수적인데, 현재의 산화물 초전도 박막을 반도체 인공 격자막 등과 비교하면 질적으로 많은 차이가 있고, 실험 결과나 제작된 디바이스의 신뢰성에는 많은 의문이 남아 있다. 또한 결정의 품질을 향상시키기 위해서는 결정 성장 기구의 해석과 결정 제작기술의 확립이 절실히 요구되고 있으나 결정 성장기구에 관한 기초적인 정보가 부족한 실정이다.

따라서 본 원고에서는 산화물 초전도 박막의 고품질화를 목적으로 기초 연구에 채용되고 있는 이온 빔 스퍼터링법(ion beam sputtering method)에 의한 산화물 초전도 박막의 에피택셜 성장(epitaxial growth)에 대해 기술하고자 한다.

2. 에피택셜 성장

성장하는 박막의 결정 방위를 기판의 결정 방위로 제어하여 배향막을 얻는 것을 에피택셜 성장이라고 한다.

이 절에서는 에피택셜 성장을 제어하는 파라미터 즉, 기판 선

택 시의 요점과 산화물 초전도 분야에서의 현상을 논한다. 이어서 일반적인 결정 성장 이론에서 성장 속도가 성장양식에 미치는 영향에 대해 고찰한다. 마지막으로 박막 성장 표면의 *in-situ* 관찰 기술로 RHEED(reflection high energy electron diffraction)를 소개하고, 회절 패턴과 표면 구조의 관계를 기술한다.

2.1 기판의 선택

2.1.1 기판 선택의 요점

에피택셜 성장에서는 기판과 생성 박막 사이에 격자 정수의 일치, 결정 구조의 유사성 등 친화성이 중요하다. 특히 산화물 초전도체에서 에피택셜 성장이 이루어지는 기판은 다음과 같은 조건이 요구된다.

- (1) 산화물 초전도체의 결정 구조는 이방성이 커 *c*축으로 성장하는 박막 생성이 용이하며, 기판과 접촉하는 계면은 *ab*면이 된다. 따라서 기판 결정 표면의 대칭성 및 격자 정수는 산화물 초전도체의 *ab*면과 근사한 값이 요구되어 진다.
- (2) 격자 정수의 일치뿐만 아니라 결정 구조의 유사성이 중요한데, 산화물 초전도체는 암염구조와 페로브스카이트(perovskite) 구조가 적용된 구조로 이루어져 있다. 따라서

이들과 동일한 결정 구조를 가진 기판을 사용함으로써 생성막 원자는 기판 표면에서 안정된 사이트를 확보할 수 있게 된다.

(3) 산화물 초전도체의 에피택셜 박막 제작에는 600~800°C의 기판온도가 요구되나 생성막을 이용한 연구와 개발은 극저온에서 이루어진다. 따라서 기판과 박막은 1,000K에 이르는 폭 넓은 온도 범위에서도 열 팽창 계수가 일치해야 하며, 특히 이 온도 범위에서 결정구조의 전이가 없어야 한다. 위의 조건들이 만족되지 않는 경우 생성막은 박리(parting), 균열 등이 발생하고 품질 열화의 원인이 된다.

2.1.2 기판 결정의 문제점

산화물 초전도 박막 제작 시 자주 사용되는 기판 재료로는 암염 구조의 MgO, 페로브스카이트 구조의 SrTiO₃가 있는데 이들은 모두 입방정(cubic structure)으로 MgO의 격자 정수는 $a=0.4212$ nm, SrTiO₃는 $a=0.3905$ nm이다. 저가로 구입이 쉬워 현재 이들 기판이 가장 많이 사용되고 있으나 기판의 결정성이 완전하다고 할 수는 없고, 단결정 기판을 X선 회절 패턴으로 해석할 때 나타나지 않아야 할 피크가 관측되는 경우가 있다. 그림 1 (a)에 MgO(100) 기판, (b)에 SrTiO₃(100) 기판의 X선 회절 패턴을 표시하였다.

MgO는 $a=0.4212$ nm의 입방정이지만, MgO 안에는 Mg 사이트 및 O 사이트가 각각 체심입방(body centered cubic) 배치를 하고 있으므로 (100) 피크는 나타나지 않는다. MgO의 메인 피크는 (200)으로 $2\theta=42.9^\circ$ 에 있다. 그러나 그림에서 $d=0.410, 0.614$ nm의 위치에 피크가 나타나고 있으며, 각각 a 축 길이와 그 1.5배에 해당된다. 또한 그림에서 화살표의 위치에서도 작은 피크가 관찰된다.

SrTiO₃는 $a=0.3905$ nm의 입방정으로, 그림 (b)에서는 큰 (100) 피크가 나타난다. 이보다 저각 측에서는 $d=0.551$ nm와 $d=0.756$ nm 위치에서 피크가 관측되는데 이들은 격자 정수의 $\sqrt{2}$ 배와 2 배에 해당한다[1]. 단결정 기판에 나타나는 이들 피크의 기원은 불분명하나, 기판의 결정성이 완전하지 않음을 시사하고 있다.

이 외에도 단결정 기판 내 전위 밀도의 문제, 표면 변질층의 존재, 표면의 결손문제 등이 지적되고 있고, 현재 산화물 단결정의 육성기술 및 연마기술은 반도체 재료에 비하면 아직 불안정하다.

기판 표면의 오염 제거와 불완전성을 보완하기 위해 성장 장치 내에서의 고온 어닐링과 기판 재료의 호모 에피택셜 등이 이루어지고 있다. 또한 격자의 불일치와 기판의 표면 거칠기를 제거하여 산화물 초전도 박막 생성에 유리한 조건을 형성하는 방법으로 버퍼층(buffer layer)의 적층도 시도되고 있다.

2.2 성장 속도와 성장 양식의 관계

결정 성장 양식을 지배하는 큰 파라미터로는 2 차원 핵 형성을 위해 기다리는 시간(waiting time) τ_w 과 한 개의 2 차원 핵이 성장하

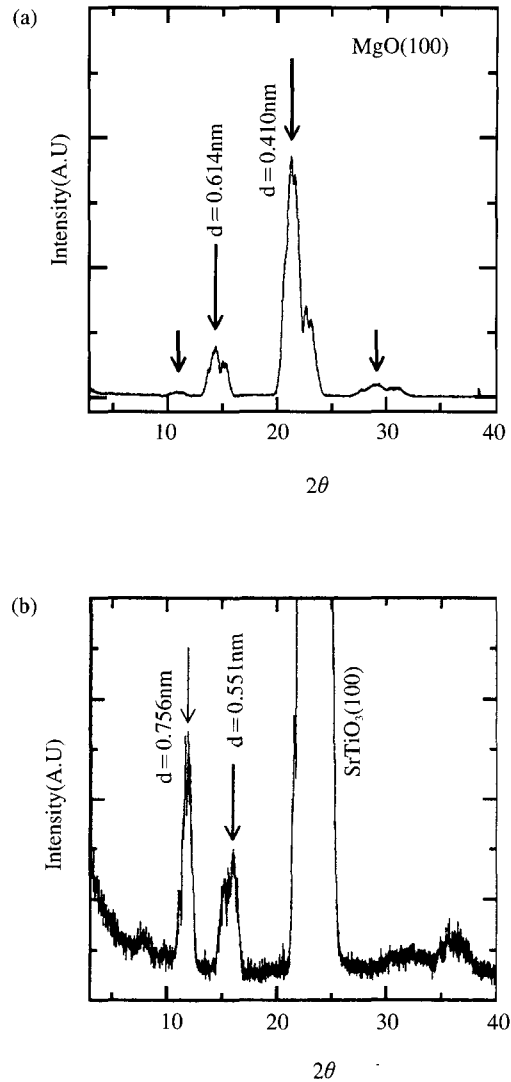


그림 1. 단결정 기판의 X 선 회절패턴에 나타난 특이 피크. (a) MgO(100) 기판, (b) SrTiO₃(100) 기판.

여 결정 표면을 소인(掃引; sweep)하는 시간(sweeping time) τ_s 로 집약할 수 있다. 이들 파라미터의 대소 관계가 박막 성장 기구를 지배하며 그 내용은 다음과 같다[2].

$\tau_s \ll \tau_w$ 일 때, 한 개의 2차원 핵은 새로운 핵이 생성되기 전에 빠르게 성장하고 결정 표면을 소인한다. 이 같은 성장을 단일 핵 양식이라 하며, 현실적으로 단일 핵 양식의 가능성은 작지만 성장하는 핵의 크기가 큰 만큼 입계의 밀도는 감소하고 결정성이 향상된다.

한편, $\tau_s \gg \tau_w$ 일 때 결정 표면에는 높은 밀도로 2차원 핵이 생성된다. 이들은 성장이 개시되면 서로 간섭하여 합하기 위해 작은

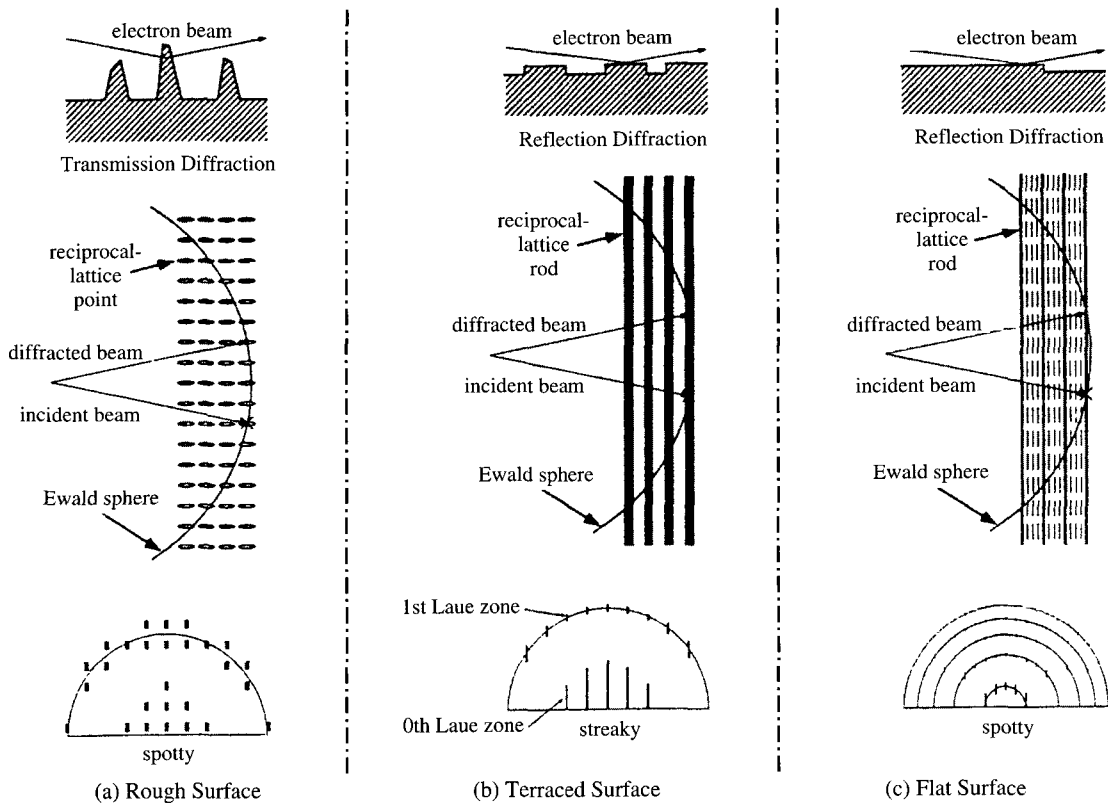


그림 2. 결정의 표면구조와 RHEED 패턴에 대한 개념도[7].

도메인 사이즈로만 성장하므로 입계가 다수 발생한다. 이와 같은 성장을 다핵 양식이라고 한다.

박막 제작 시 대기 과정은 2차원 핵 형성을 기다리는 시간 τ_n 이다. 새로운 2차원 핵이 형성되기 위해서는 결정 표면에 도달된 원자끼리 운동, 회전하는 동안 충돌하여 응축하는 것이 필요하다. 이 확률은 표면에 도달하는 원자의 밀도에 의존한다. 즉 성장 속도는 τ_n 을 지배한다.

성장 속도를 낮게 억제함으로써 새로운 2차원 핵 생성이 억제되고, 이미 존재하고 있는 2차원 핵의 성장이 촉진됨으로써 박막의 품질 향상을 기대할 수 있다. 특히 산화물 초전도체와 같이 대칭성이 낮은 결정을 성장할 때에는 도메인 사이의 계면에 쌍정(twin) 전위가 발생할 가능성이 높기 때문에 한 개의 도메인이 크게 성장할 수 있도록 저속 성막이 요구된다.

저속 성막의 유효성은 유기 금속 기상 증착(MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition)법으로 Bi계 초전도 산화물 박막을 제작한 Endo 그룹[3] 및 반응성 공증착법(reactive ion plating)으로 Y계 산화물 초전도 박막을 제작한 Tazoh 그룹[4]에 의해 보고되었다.

2.3 박막성장 시 *in-situ* 관찰

박막 제작 중 표면을 관찰하는 방법으로 고속전자선회절(RHEED) 장치를 이용한 회절상 해석이 있다. RHEED는 5~30 keV의 전자선을 시료 표면에 입사하여(약 $2\sim 6^\circ$) 전면의 스크린에 전자선회절 패턴을 만든다. 회절상 해석과 반사 스폿(spot) 휘도를 시간변화에 따라 관측함으로써 표면 구조의 2차원성과 3차원성을 관찰할 수 있다[5-6]. 그림 2는 결정 표면의 산란 상태와 이에 대응하는 회절 패턴을 나타내고 있다.

SrTiO₃의 호모 에피택셜 관찰[8]을 시작으로 산화물 초전도 박막 제작에서도 RHEED는 표면의 2차원성 관찰과 성장중 시간 변화에 따른 표면 형태의 변화를 모니터링하기 위해 이용되고 있다. 또한 이 진동을 제어, 성장중 어닐링 시간을 적용하여 표면 평탄성의 회복을 기대하는 연구[9] 및 표면 확산을 조사하는 연구[10]가 보고된 바 있다.

완전히 평탄한 표면이 형성되면 RHEED 패턴은 원호상으로 늘어진 스폿을 이루지만(그림 2(c)) 표면의 평탄도가 그 수준에 도달하지 않는 경우 RHEED 패턴은 스트리크(streak)를 형성한다(그림 2-(b)).

3. 이온 빔 스퍼터법에 의한 성막

본 절에서는 스퍼터 현상과 그 기구를 해설하고, 이온 빔 스퍼터법에 의한 성막의 이점을 기술하였다. 그리고 연구에 이용되고 있는 냉음극 새들 필드(saddle field)형 이온 건의 원리를 소개하고, 다양한 연구사례를 기초로 스퍼터링 파라미터를 설정하였다. 또한 이온 건의 동작 특성을 분석, 연구 목적과의 부합성을 조사하였다.

3.1 스퍼터링 현상과 기구

수십 eV 이상의 운동 에너지를 가진 이온 빔을 타깃(target) 표면에 조사했을 때 타깃을 구성하고 있는 원자 또는 분자가 표면 부근에서 진공으로 방출되는 현상을 스퍼터링(sputtering)이라 한다.

스퍼터링 현상은 타깃 원자가 입사 이온의 운동량을 취한 결과로 발생하는 것이고, 다음과 같은 특징을 갖는다[11-12].

- (1) 스퍼터 입자가 비산하는 방향은 열중발인 경우에 부합되지 않는다.
- (2) 입사 이온의 질량과 타깃을 구성하는 원자의 질량비로 스퍼터량이 변화한다.
- (3) 입사 이온의 입사 각도에 의해 스퍼터량이 변화한다.

스퍼터 현상은 타깃 가장 표면의 원자에서 발생하는 것이 아니라 알려져 있다. 현재 폭 넓게 받아들여지고 있는 충돌 캐스케이드(knock-on cascade) 이론[13]을 소개한다. 그림 3에 설명도를 나타냈다[14]. 타깃 원자가 입사 이온으로부터 운동량을 취하고, 그 결과 운동 에너지가 결정 격자의 퍼텐셜 에너지를 초과했을 때 타깃 원자는 격자 위치에서 방출된다. 이를 'knock-on'이라 한다. 이 knock-on 원자가 주위 격자에 위치한 원자와 충돌하여 계속 knock-on 원자를 발생하고 캐스케이드를 형성한다. 이 충돌 캐스케이드가 타깃 내부로부터 표면에 이르렀을 때, 원자의 운동 에너지가 표면 원자의 결합 에너지를 초월하게 되면 그 타깃 원자는 표면으로부터 진공으로 비산할 수 있다. 그림 4는 5 keV로 가속된 Ar⁺ 이온이 Cu 시료로 입사할 때의 몬테카를로 시뮬레이션 결과이다[15]. 그림 (a)의 좌측에 입사 이온의 시료 내에서의 궤적을, 우측에 knock-on된 Cu 원자의 시료 내에서의 궤적을 표시하였다. 그림 (b)는 스퍼터 현상에 의해 시료 표면으로부터 비산하는 Cu 원자의 궤적을 나타내고 있다.

입사 이온 1 개에 대한 타깃 원자의 평균 방출 개수를 스퍼터링 수량(sputtering yield) Y라고 부르며, 일반적으로 10⁻¹~10 atoms/ion의 값을 얻는다. 이온 충돌에 의해 형성된 충돌 캐스케이드가 선형이라 가정하고, 수직 입사인 경우 스퍼터링 수량을 다음 식으로부터 구할 수 있다[13].

$$Y = 0.042 \cdot \alpha (M_s/M_t) S_n(E)/U, \quad (1)$$

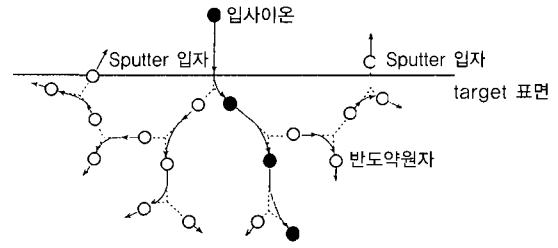


그림 3. 충돌 캐스케이드와 스퍼터 입자[14].

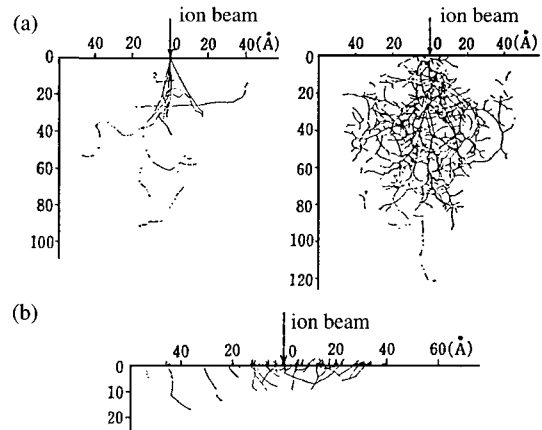


그림 4. 몬테카를로 시뮬레이션 결과[15].

여기서 $\alpha (M_s/M_t)$ 는 시료 원자와 입사 이온의 질량비로 정해진 정수이다. U는 표면 결합에너지이고, 시료 표면에서 원자의 결합 강도를 나타낸다. S_n(E)는 표면 부근에서의 핵 저지 단면적(stopping cross section)이다.

(1) 식으로부터 알 수 있듯이 입사 이온의 종류, 입사 이온의 에너지, 입사 각도, 타깃의 종류 및 상태(단결정, 다결정, 단체, 화합물) 등에 의해 스퍼터링 수량은 변화한다.

3.2 이온 빔 스퍼터법에 의한 성막

3.2.1 스퍼터 성막법의 특징

스퍼터 성막법의 특징으로 다음과 같은 것을 들 수 있다.

- (1) 성막 장치의 구성이 간단하다.
- (2) Cu(T_m=1,083°C)와 같은 고융점 재료의 성막이 가능하다.
- (3) 용융 포트에서는 시료 원소의 교환이 불가능하지만, 스퍼터 성막에서는 타깃을 쉽게 교환할 수 있다. 따라서 성막 재료의 변화에 빠르게 대응할 수 있다.
- (4) 스퍼터된 입자의 에너지가 진공 증발 원자보다 크기 때문에 기관으로의 강력한 부착력이 기대된다.

일반적인 스퍼터 성막법으로는 직류 스퍼터법 및 고주파(RF)

스퍼터법이 있으며[14], 이들 성막법은 타겟과 기판 사이의 공간에 글로우 방전을 발생시켜 플라즈마를 생성한다. 플라즈마를 생성하기 위해서는 10^{-3} Torr 이상의 가스압이 필요하므로 청정 환경에서의 성막이라고는 할 수 없으며, 원자의 평균 자유행정이 10 cm 이하로 타겟으로부터 기판까지 도달하기 위해 수십 회 충돌, 확산하는 과정이 반복되어 원자 공급량에 대한 제어가 불확실하다. 따라서 다원계 화합물의 제작에 직류 스퍼터 및 RF 스퍼터 성막법을 적용하는 데에는 난점이 있다.

이들의 문제에 대처할 수 있는 이온 빔 스퍼터법을 다음에 소개한다.

3.2.2 이온 빔 스퍼터법의 특징

이온 빔 스퍼터법[14]은 성막실과 독립하여 이온 빔 생성실을 갖춘 성막법으로 다음과 같은 특징을 들 수 있다.

- (1) 차동 배기에 의해 타겟과 기판을 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr의 고진공 중에 배치할 수 있고, 박막 내로 스퍼터가스의 혼입을 적게 할 수 있다.
- (2) 막 형성 시 플라즈마의 영향이 없고, 스퍼터링 조건이 독립적이고 정밀제어가 가능하다.
- (3) 콤팩트한 이온 건을 성막 장치 내에 복수로 설치하여 조성을 제어하는 다원 스퍼터가 가능하다.

초전도 산화물 박막 제작 시 이온 빔 스퍼터법에 의한 성막을 보고한 예가 있으며[16-19], 이들 보고에서는 Kaufman형[20]으로 불리는 열음극형 이온 건을 사용하여 스퍼터링을 하고 있다. 그러나 이 방법은 산화가스 분위기에서 필라멘트의 수명이 짧아지며, 스퍼터링 이온 전류값을 *in-situ*로 모니터링할 수 없다는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해서는 스퍼터링 시 이온 전류를 *in-situ* 모니터링하여, 기판에 공급하는 원자수를 정밀히 제어할 수 있는 냉음극 새들 필드형 이온 건[1]을 채택하여 보완할 수 있다.

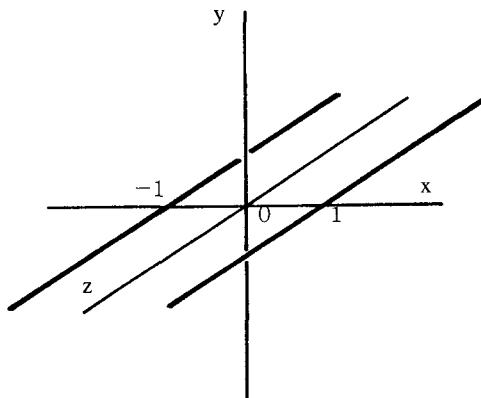


그림 5. x 좌표의 1과 -1을 통해 z축 방향에 평행으로 배치된 2본의 도선.

3.3 냉음극 새들 필드형 이온 건의 원리와 특징

3.3.1 정전계에서 전자의 진동운동

그림 5에서와 같이 평행한 두 도선이 진공 중에 놓여있을 때 이들 도선을 따라 만들어진 평면을 $x-z$ 평면이라 한다. x 축은 도선에 수직인 방향, z 축은 도선과 평행한 방향, 원점은 두 도선의 중점에 위치한다. 법선 방향은 y 축으로 한다. 도선은 무한히 길고, 단부의 효과는 무시한다.

지금 z 축 방향을 무시하고 $x-y$ 평면에서의 현상을 고찰한다. 두 도선에 정의 전하를 동량 축적하면 원점에 saddle-point를 가진 전계가 형성된다. 지금, 이 전계 내에 전자가 유입되었다고 가정한다. 전자의 전하가 공간의 정전계에 영향을 주지 않을 정도로 작다고 하면 이 전자는 두 도선의 정전하에 의한 쿨롱력의 균형에 의해, 어느 도선에 충돌할 때까지 공간 내에서 장시간 진동 운동을 할 수 있게 된다[21].

전자의 진동운동을 시뮬레이션한 결과를 그림 6 (a)에 나타냈다. 이 같은 진동 궤적을 얻기 위해서는 전자 운동의 시점을 적절한 위치에 선택하지 않으면 안 된다. 따라서 $x-y$ 평면상 여러 위치에서 전자의 운동을 시작하여 안정된 진동운동이 얻어지는 시점의 좌표를 구한다. 그 결과를 그림 6 (b)에 표시하였다. 진동 궤적을 얻기 위한 전자의 시점은 방추형 내부로 제한한다. 이보다 외부에서 운동을 시작한 전자는 안정된 진동 궤적을 나타내지 못하고 불규칙한 운동을 하여 빠르게 정 전극에 흡수된다.

3.3.2 이온 건의 동작원리

전자의 진동 궤적 내에 회귀 가스 원자가 존재하면 전자와 충돌하여 원자는 이온화된다. 생성된 이온은 전계로부터 힘을 받아 정 전극에서 먼 방향으로 가속된다. 가속 이온은 y 축 방향으로 강한 분포를 가지며 이온 빔을 형성하게 되어 선상의 이온 빔 발생원이 생성된다[22-23]. 그림 6과 같은 구조로는 z 축 방향 즉, 도선과 평행한 방향으로 전자의 드리프트 운동이 발생하기 때문에 진동

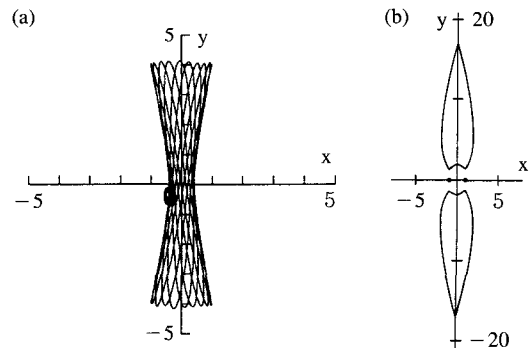


그림 6. (a) 전자의 진동궤적 시뮬레이션, (b) 안정된 진동궤적이 실현된 전자의 시점 영역.

운동을 하는 전자의 밀도가 감소하고 이온 전류의 저하가 생긴다. 여기서 전자 밀도의 감소를 억제하기 위해 두 도선의 양단을 달아 루프상의 정 전극을 이용하는 방법이 시도되었고[24-25] 스폿상의 이온 빔 생성이 가능하게 되었다. 이 이온 건은 열음극을 사용하지 않고, saddle-point를 갖는 전계에 의해 전자가 진동 운동을 하여 이온 빔을 생성하고 있으므로 '냉음극 saddle field 형 이온 건'이라 한다.

3.3.3 냉음극 새들 필드형 이온 건의 특징

- (1) y축의 정·부 좌표에 대해 대칭인 전자 궤적이 생성된다. 즉 동일한 세기의 이온 빔이 대칭 방향으로 생성된다. 따라서 이온 빔의 한쪽을 스퍼터링에 사용하고 다른 한쪽으로 이온 전류를 모니터할 수 있다.
- (2) 동작가스 압력은 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr로 낮기 때문에 성막실을 고진공으로 유지하는 것이 가능하다.
- (3) 이온 건의 사이즈가 작고 복수의 이온 건을 성막 장치 내에 설치할 수 있다.
- (4) 자장을 사용하지 않기 때문에 다른 분석장치에 영향을 미치지 않는다.

특히 산화물 초전도 박막의 제작을 목적으로 고진공에서의 성막과 복수 원소의 조성 제어에 중점을 두는 경우 이온 건의 특징을 다음과 같이 활용할 수 있다.

- (1) 이온 전류 모니터에 의한 스퍼터량의 *in-situ* 제어.
- (2) 고진공 환경에서 산화물 박막의 제작, 산화 가스 공급량의 독자 제어.
- (3) 박막을 구성하는 각 원소의 개별 스퍼터에 의한 다원소 조성 제어 실현.
- (4) RHEED에 의한 성막 중 성장 표면 동시 관찰.

3.3.4 냉음극 새들 필드형 이온 건의 제작

그림 7에 본인이 실험에 사용한 이온 건의 설계도를 나타냈다. 캐소드 및 애노드는 SUS304를 사용하여 선반 가공으로 제작하였으며 절연부는 알루미나 애자를 이용했다. 집속된 스폿상의 이온 빔을 추출하기 위해서는 캐소드와 애노드의 중심축이 정확하게 일치되어야 한다.

이온 빔을 추출하는 입구는 고 에너지 이온의 충돌로 인해 쉽게 손상되므로 캐소드 본체와는 분리해서 제작하고 교환이 가능하도록 하였으며 부품 재료로는 알루미늄을 사용했다. 스퍼터된 알루미늄이 이온 건 내부에 부착된 경우 알칼리 용액에 캐소드와 애노드를 담가 알루미늄을 제거할 수 있다. 또한 알루미늄은 자성을 갖지 않으므로 이온 빔에 의해 미량의 알루미늄이 생성막에 혼입된 경우, 박막의 물성에 미치는 영향은 무시할 수 있다.

고온 절연재료인 $KMg_3AlSi_3O_{10}F$ 를 가공해 전극 홀더를 제작하고 이 내부에 알루미늄 전극을 설치하였으며, 절연 홀더를 이온

빔 추출구 측에 설치하여 이온 건과 일체형으로 하여 정확히 이온 전류를 모니터하였다.

3.4 스퍼터링 파라미터의 설정

3.4.1 스퍼터링 가스 종류의 선택

입사 이온의 질량과 스퍼터링 수량의 관계를 그림 8에 표시하였다[26]. 일정한 에너지의 각종 이온을 Ag 타겟에 입사했을 때의 스퍼터링 수량을 나타내고 있다. 이 그래프는 (1) 식의 $\alpha (M_2/M_1)$ 에 해당한다. 스퍼터링 수량은 원자번호에 따라 희귀가스를 피크로 하는 주기성을 띄고있다. 희귀가스 중 본 연구팀에서는 Ar^+ 이온에 의한 스퍼터링을 하였다.

3.4.2 입사 이온의 에너지 설정

입사 이온의 에너지에 대한 스퍼터링 수량의 관계를 그림 9에

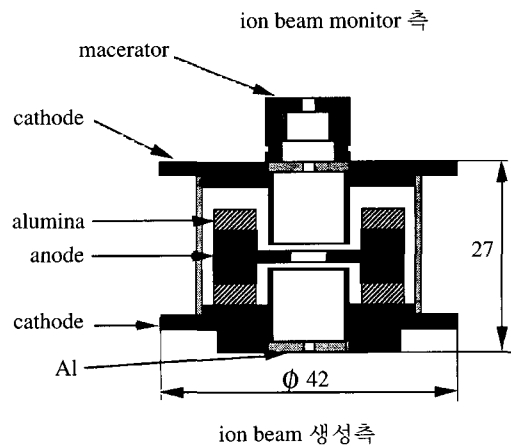


그림 7. 이온건의 설계도.

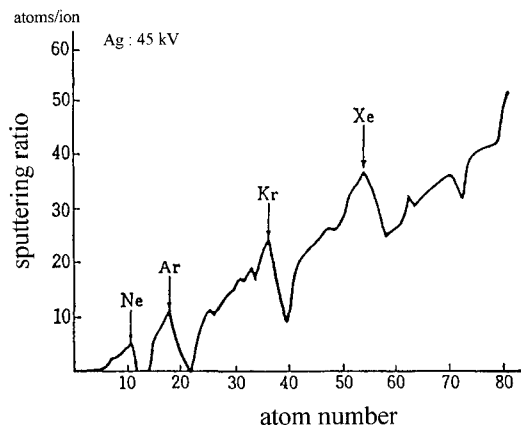


그림 8. 입사이온의 질량과 스퍼터링 수량의 관계[26].

나타냈다[27]. Cu에 Ar⁺ 이온을 입사했을 때 스퍼터링 수량의 가속전압 의존성이다. 이는 (1) 식의 S_n(E)에 해당하는 것으로 입사 이온의 에너지가 커지면 수량도 커진다. 그러나 에너지가 너무 커지면 충돌 캐스케이드가 타겟 내부로 이행되어 수량이 포화되고 역으로 감소하는 것을 알 수 있다. 스퍼터링 수량이 포화하는 이온 에너지는 타겟에 따라 다르지만, 지금까지 얻어진 실험 결과 [28]에 의하면 약 10~100 keV이다. 본 연구팀에서는 이온 건의 가속전압을 7 kV로 설정했다. Ar⁺ 이온의 평균 에너지는 약 6 keV가 된다.

3.4.3 타겟에 대한 이온 빔 입사 각도의 설정

입사각 θ 도 수량에 큰 영향을 주는 파라미터이다. 수직입사에서 수평입사에 이르기까지 각도 θ 를 변화시키기에 따라 표면 부근에서 캐스케이드 과정이 증대되어 스퍼터링 수량이 증가한다.

Sigmund 이론[13]에 따르면,

$$Y(\theta)/Y(0) = \cos(\theta)^{-f} \quad (2)$$

이 얻어지며, 지수 f 는 1에 가까운 수이다. Andersen 등[28]의 연구에 따르면 입사각이 커지는 경우 스퍼터링 수량이 증대하는 것을 실험적으로 확인할 수 있으며, 큰 각도에서는 스퍼터링 수량이 포화하여 감소하는 경향을 볼 수 있다. 큰 각도에서는 입사 이온에 대한 반사가 발생하므로 충돌 캐스케이드가 감소함으로써 이 같은 현상이 발생한다. 실험에서는 $\theta = 70 \sim 80^\circ$ 에서 수량이 포화하는 결과를 볼 수 있다.

본 연구팀에서도 스퍼터링 수량을 증가시키기 위해 입사각을 설정하였는데 이온 빔은 1~2 mm의 스폿 길이를 갖고 있어 큰 입사 각도로 설정한 경우에는 스퍼터된 면적이 세로방향으로 넓어진다. 이 때 입사 각도에 미소한 오차가 생기면, 이온 빔의 일부가

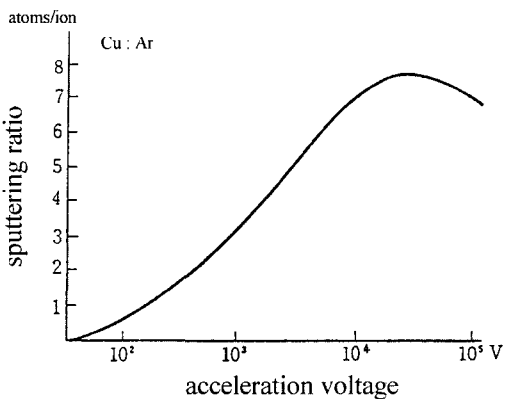


그림 9. Cu 시료에 Ar⁺ 이온을 입사했을 때 스퍼터링 수량의 가속전압 의존성[28].

타겟에서 벗어날 우려가 있다. 이점을 고려하여 이온 빔의 입사각을 이온 건의 동작시험 때에는 $\theta = 45^\circ$, 성막 실험 때에는 $\theta = 60^\circ$ 로 하였다.

3.4.4 스퍼터링 수량의 예측

(1) 식에 의하면, 스퍼터링 수량은 표면 결합 에너지 U_s 의 역수에 비례한다. 그림 10 (a)에는 400 eV의 Ar⁺ 이온 빔에 의해 얻어진 여러 가지 시료의 스퍼터링 수량을 나타내고, 그림 10 (b)에는 일련의 시료에 대한 승화 에너지의 역수를 나타냈다[29]. 원소의 종류에 따라 양자 유사한 경향을 보이고 있으며, 표면 결합 에너지 U_s 가 승화 에너지에 대응하는 것을 알 수 있다.

Bi 계 산화물 초전도의 연구에 사용하는 원소 Bi, Sr, Ca, Cu의 승화 에너지를 구체적으로 산출하는 것은 어렵기 때문에 그림 10 (a)의 스퍼터링 수량의 원자번호 의존성이 '각 원소의 외곽 전자

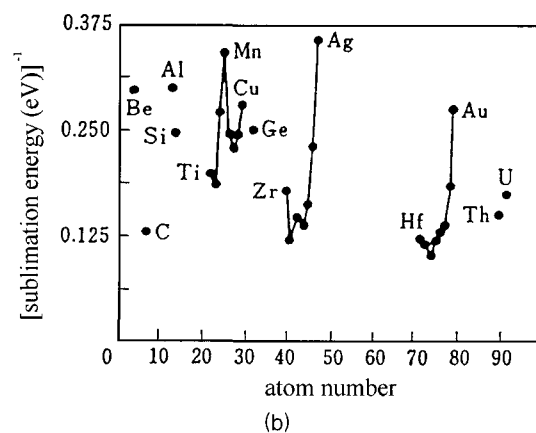
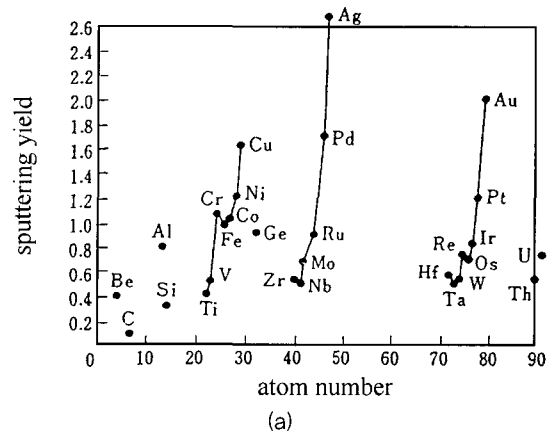


그림 10. (a) Ar⁺ 이온(400 eV)에 대한 각종 시료의 스퍼터링 수량, (b) 각종 시료에 대한 승화 에너지의 역수치[29].

수에 대응' 하는 경향에 주목하면, Bi 또는 Cu의 스퍼터링 수량이 큰 것에 비해 알칼리토류의 Sr 및 Ca는 스퍼터링 수량이 작을 것으로 예측할 수 있다. 이는 실제의 실험 결과와 일치하는 경향이 있다.

3.4.5 타깃의 표면 상태

타깃의 상태에 따라 수량이 크게 변화하는 것도 중요한 요소가 된다. 단결정 타깃을 스퍼터할 때에는, 결정 방위에 의존하여 스퍼터링 수량이 얻어진다. 그러나 성막 시에는 타깃의 배치에 무관하게 균일한 스퍼터링 수량이 요구된다.

또 타깃 표면에 산화물 층이 형성된 경우에는 원자의 결합 상태가 크게 변화하고 이와 함께 스퍼터링 수량도 현저하게 변화한다. 이 변화는 증기압의 변화와 대응하는 것으로 지적된다. 연구에 사용되고 있는 타깃 원소 중 알칼리토류의 Sr과 Ca은 진공에서도 잔류 가스 중 산소 및 수분과 반응하여 표면에 산화층을 형성한다. 성막 시 안정된 스퍼터링 수량을 얻기 위해서는 이 산화층을 제거할 필요가 있다. 따라서 성막 실험을 하기 전에 충분히 예비 스퍼터링을 하여 타깃 표면에서의 금속 광택을 확인할 필요가 있다.

3.4.6 스퍼터링 입자의 에너지 분포

스퍼터된 증성 원자의 평균운동 에너지는 진공 증발 원자에 비해 매우 크다. 스퍼터로 얻어진 원자의 에너지 분포를 그림 11에 표시하였다. 단결정 Cu의 (100) 표면에 Kr⁺ 이온 빔을 여러 가지 에너지로 입사한 경우의 실험 결과이다[30]. 스퍼터된 원자의 에너지 피크는 수 eV이고, 고에너지 측으로 길게 tail을 이루는 것을 알 수 있다. 진공증착 원자와 비교하면 증발원 온도가 1,500 K일 때 에너지 분포의 피크는 0.13 eV, 평균 0.26 eV이며 1 eV 이상의 에너지를 갖는 입자는 거의 없다. 이에 비해 스퍼터링에서는 900 eV에서 스퍼터한 경우 90% 이상 1 eV 이상의 에너지를 가지고, 피크 에너지는 2.5 eV, 평균 9.25 eV로 50 eV 이상의 에너지를 갖는 입자도 있다. 평균 9.25 eV의 증발 원자를 얻기 위해서는 5.5×10^4 K의 증발원 온도가 필요하다고 계산된다. 이 같이 스퍼터된 입자의 에너지는 진공증착의 경우 보다 1~2 order 크다.

이와 같이 큰 에너지로 방출된 증성원자는 10^{-4} Torr 이상의 고진공 중에서는 직진하여 기판 위로 입사하고, 활발한 표면 확산(migration)에 의해 막을 생성한다. 그러나 수 10 eV 이상의 고속 입자는 반대로, 한번 부착한 원자를 knock-on해서 재 방출시킬 가능성이 있어 문제가 된다.

3.5 이온 건의 동작특성

이온 건의 성능은 이온 전류값으로 평가할 수 있다. 이온 건으로의 Ar 가스의 도입량, 가속전압을 변화시켰을 때 이온 전류의 변화를 관찰, 이온 전류를 제어하여 Cu 타깃을 스퍼터하고, 수정 진동자 모니터로 Cu의 추적 속도를 조사한다. 이들에 대한 동작

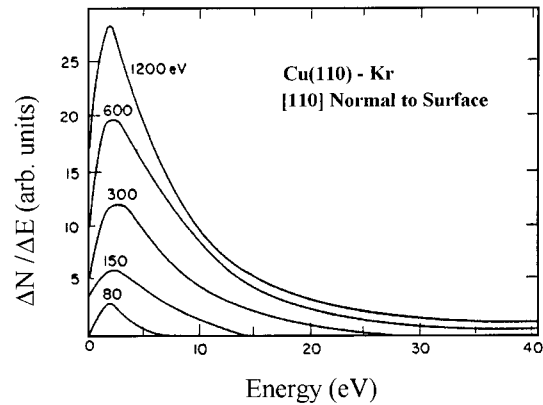


그림 11. 스퍼터링 입자의 에너지 분포[30].

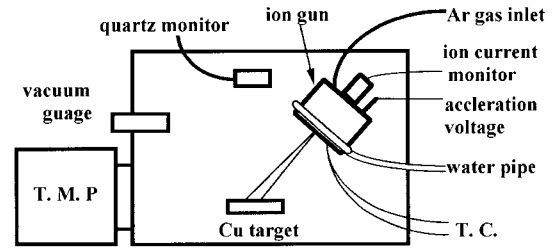


그림 12. 이온 건의 동작실험 장치도.

시험은 그림 12와 같은 진공 장치 내에서 가능하다.

3.5.1 이온 빔의 출력조절

Ar⁺ 이온 빔의 출력 조절은 우선 고압 전원에는 의해 4 kV의 전압을 인가한 상태에서 아르곤 가스를 도입하여 이온 빔을 발생시킨다. 거기에 다시 가스 유량을 밸브로 조절해서 이온 전류를 목적인 값에 맞춘다. 이온 전류의 미세 조절에는 인가전압을 변화시키는 방법이 용이하다. 수 kV의 가속전압 영역에서는 이온 가속전압의 변화에 대한 스퍼터링 수량의 변화는 적기 때문에 전압의 미소 변화의 영향은 무시할 수 있다.

3.5.2 이온 건의 수냉 효과

수냉을 하지 않고 이온 건을 작동시켰을 때, 이온 빔 추출구의 온도가 상승하여 이온 빔의 출력이 저하하게 된다. 이는 온도 상승에 따라 캐소드와 애노드의 축 중심과 평행도가 어긋나거나, 열전자의 대량생산에 의해 정전계가 일그러진 것을 그 원인으로 생각할 수 있다. 따라서 수냉 파이프를 이용하여 캐소드를 냉각하면 이온 건을 작동시키면 온도 상승은 억제되고, 장시간에 걸쳐

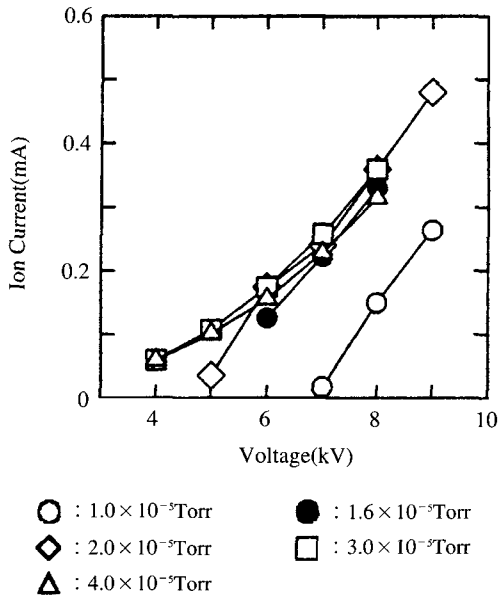


그림 13. 이온전류의 가속전압 의존성.

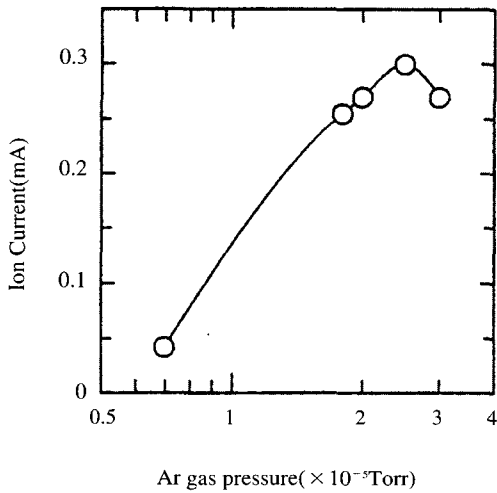


그림 14. 이온전류의 가스압력 의존성.

이온 빔 출력이 안정성을 유지하게 된다.

3.5.3 이온전류의 가속전압 의존성

이온 건으로 유입되는 Ar 가스량은 미세하여 유량계에 의한 측정은 불가능하므로, 장치내의 진공도를 모니터링하여 Ar 가스 도입량으로 대응할 수 있다. Ar 가스 압력을 일정하게 유지한 상태에

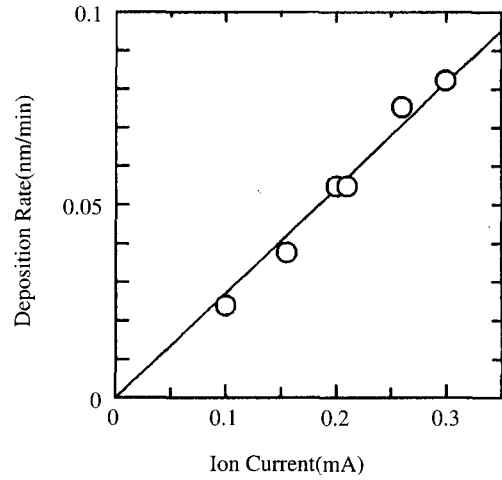


그림 15. 스퍼터링 원자의 추적 속도와 이온 전류의 관계.

서 가속전압을 변화시켰을 때의 이온 전류의 변화를 그림 13에 표시하였다. 이온 전류를 생성하기 위한 가속전압에는 문턱값이 있으며 문턱값 이상의 가속전압에 대해서 이온 전류는 선형으로 증가하고 있다.

3.5.4 이온전류의 가스압력 의존성

가속전압을 일정하게 유지한 상태에서 Ar 가스 압을 변화시킨 경우 이온 전류의 변화를 그림 14에 나타냈다. 가스압이 증가함에 따라 이온 전류가 포화하는 것을 알 수 있다. 이는 이온 건 내부에 생성된 이온 및 2차 전자의 전하에 의해 정전계가 비틀리고, 전자의 진동운동이 방해받음으로써 발생하게 된다[31-32]. 즉 과잉 가스의 공급이 이온 빔 생성에 악영향을 주는 것을 알 수 있다.

3.5.5 성막 속도와 이온 전류의 관계

이온 건을 이용해서 Cu 타깃을 스퍼터하고, 수정진동자 모니터로 Cu의 부착속도를 모니터링하여 이온 전류값과 Cu의 추적 속도의 관계를 그림 15에 나타냈다. 비례 관계로부터 이온 전류에 의한 성막속도의 제어가 매우 양호하다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

산화물 초전도 에피택셜 박막을 제작하기 위한 조건을 기술하였다.

기관 재료와 박막 사이의 격자 정수 및 결정 대칭성의 일치, 열팽창 계수의 일치 등 원자 레벨에서의 친화성이 요구된다. 일부 기관재료가 실용화되고 있지만, 현재로서는 결정성과 표면 평탄

성 등 해결해야 할 과제가 있다.

성막 속도가 성장 양식에 미치는 영향을 고찰하여 2차원 핵의 형성 확률을 억제함으로써(저속 성막) 고품질의 박막 제작이 가능함을 확인하였고, 박막의 표면을 *in-situ* 해석할 수 있는 RHEED 장치에 대해 기술하였다.

연구사례를 참고로 이온 건에 의한 스퍼터링에서 각종 파라미터의 설정과 전류의 가속전압 의존성 및 가스압력 의존성에 대해 조사한 결과, 고진공 환경에서 이온 건의 동작 성능을 밝혀낼 수 있었다. 따라서 스퍼터링 원자의 추적속도와 이온 전류 사이의 선형관계로부터 이온 전류 제어에 의해 성막속도가 선형적으로 제어될 수 있음을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] 박용필, 이준웅, "IBS 법으로 제작한 Bi 계 초전도 박막의 동시 증착 특성", 전기전자재료 학회논문지, 10권, 5호, p. 425, 1997.
- [2] 大川 章哉, "結晶成長", 用物理學選書 2, 裳華房, 1977.
- [3] K. Endo, T. Shimizu, A. Ando, S. Yoshida, H. Tokumoto, and K. Kajimura, "Super-conducting transport properties and irreversibility fields of Bi-oxide super conductors", Proc. of 6th Int. Sympto. on Supercon., TFP-32, Hiroshima, Japan, 1992.
- [4] Y. Tazoh and S. Miyazawa, "Extremely smooth YBa₂Cu₃O_x thin films grown using the reactive coevaporation technique in radical oxygen at an ultralow growth rate", Appl. phys. Lett., Vol. 62, No. 4, p. 408, 1993.
- [5] 一宮 彪彦, "RHEED 形の読み方(1)", 表面 科學 第10卷, 第11号, p. 573, 1989.
- [6] 一宮 彪彦, "RHEED 形の読み方(2)", 表面 科學 第10卷, 第11号, p. 908, 1989.
- [7] M. Naito and H. Sato, "Reflection high-energy electron diffraction study on the SrTiO₃ surface structure", Physica C, Vol. 229, p. 1, 1994.
- [8] M. Y. Chern, A. Gupta, B. W. Hussey, and T. M. Shaw, "Reflection high-energy electron diffraction intensity monitored homo-epitaxial growth of SrTiO₃ buffer layer by pulsed laser deposition", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 11, No. 3, p. 637, 1993.
- [9] T. Frey, C. C. Chi, C. C. Tsuei, T. Shaw, and F. Bozso, "Effect of atomic oxygen on the initial growth mode in thin epitaxial cuprate films", Phys. Rev. B, Vol. 49, No. 5, p. 3483, 1994.
- [10] T. Ishibashi, Y. Okada, and M. Kawabe, "Surface Diffusion of Bi₂Sr₂CuO_{6+x}, Thin films grown by molecular beam epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 6A, p. L 763, 1994.
- [11] H. Fetz, "Über die kathodenzerstaubung bei schiefem aufprall der ionen", Z. Phys., Vol. 119, p. 590, 1942.
- [12] G. K. Wehner, "Controlled sputtering of metals by low-energy Hg ions", Phys. Rev., Vol. 102, No.3, p. 690, 1956. ; ibid "Sputte-ring yields for normally incident Hg⁺-ion bombardment at low ion energy", Vol. 108, No. 1, p. 35, 1957 ; ibid "Low-energy sputtering yields in Hg⁺", Vol. 112, No. 4, p.1120, 1958.
- [13] P. Sigmund, "Theory of sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets *", Phys. Rev., Vol. 184, No. 2, p. 383, 1969.
- [14] 吉田 貞史, "薄膜" 応用物理學選書 3, 培風館, 1990.
- [15] 合志陽一 前田浩五郎, 佐 公降, "イオン 勵起のスペクトロスコーピーとその 応用", 日本分光學會 測定法 ツリース 14, 學會出版センター, 1987.
- [16] J. Fujita, T. Tatsumi, T. Yoshitake, and H. Igarashi, "Epitaxial film growths of artificial (Bi-O)/(Sr-Ca-Cu-O) layered structures", Appl. Phys. Lett. Vol. 54, No. 23, p. 2364, 1989.
- [17] J. Fujita, T. Yoshitake, H. Igarashi, and T. Satoh, "In situ epitaxial growth of Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_x films by ion beam sputtering with an atomic oxygen source", Appl. Phys. Lett., Vol. 56, No. 3, p. 295, 1990.
- [18] J. Fujita, T. Yoshitake, T. Satoh, T. Ichihashi, and H. Igarashi, "In-situ epitaxial growth study of Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_x films by ion beam sputtering on cleaved MgO substrates", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 27, No. 2, p. 1205, 1991.
- [19] J. A. Kittl, C. W. Nieh, D. S. Lee, and W. L. Johnson, "Correlations between deposition parameters and structural and electrical properties of YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films grown in situ by sequential ion beam sputtering", Appl. Phys. Lett., Vol. 56, No.24, p. 2468, 1990.
- [20] H. R. Kaufmn, "Technology of ion beam sources used in sputtering", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 15, No. 2, p. 272, 1978.
- [21] A. H. McIlraith, "A Charged particle oscillator", J. Vac. Sci. & Technol., Vol. 9, No. 1, p. 209, 1972.
- [22] G. J. Rushton and R.K.Fitch, "The performance of the twin wire electrostatic charged particle oscillator *", Vacuum, Vol. 21, No. 10, p. 449, 1971.
- [23] G. J. Rushton, K. R. O' shea, and R. K. Fitch, "Modes of operation of an electro-static ion gun", J. Phys. D, Vol. 6, p. 1167, 1973.
- [24] J. Franks and A. M. Ghander, "A saddle field ion source of spherical configuration for etching and thinning applications",

- Vacuum, Vol. 24, No. 10, p. 489, 1974.
- [25] J. Franks, "Properties and applications of saddle-field ion sources", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 16, No. 2, p. 181, 1979.
- [26] G. K. Wehner, "Note on electron diffraction patterns of CuO", J. Appl. Phys., Vol. 26, No. 8, p. 1056, 1955.
- [27] L. I. Maissel, "Physics of Thin Films", Academic Press 3, p. 61, 1966.
- [28] H. H. Andersen and H. L. Bay, "Sputtering by particle bombardment I", Topics in Applied Physics 47, R. Behrish ed., Springer-Verlag, 1981.
- [29] N. Laegreid and G. K. Wehner, "Sputtering yields of metals for Ar⁺ and Ne⁺ ions with energies from 50 to 600eV*", J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 3, p. 365, 1961.
- [30] R. V. Stuart and G. K. Wehner, "Energy distribution of sputtered Cu atoms*", J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 6, p. 1819, 1964.
- [31] P. J. Harrold and T. A. Delchar, "Discharge characteristics of a saddle field ion source", J. Phys. D, Vol. 22, p. 1275, 1989.
- [32] X. Godechot, H. Bernardet, and C. Lejeune, "Optimization and performance of a saddle field ion source", Rev. Sci. Instrum., Vol. 61, No. 10, p. 2608, 1990.

저 자 약 력

성 명 : 박 용 필

❖ 학 력

- 1977년 3월 - 1981년 2월
광운대 전기공학과 졸업(공학사)
- 1981년 8월 - 1983년 8월
광운대 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)
- 1988년 3월 - 1992년 2월
광운대 대학원 전기공학과 졸업(공학박사)

❖ 경 력

- 1992년 3월 - 현재
동신대학교 전기전자정보통신공학부 부교수
- 1994년 1월 - 현재
한국전기전자재료학회 평의원, 편집위원,
학술이사, 편집이사, 협력이사
- 1994년 8월 - 현재 한국정신과학학회 평의원
- 1995년 8월 - 1996년 8월
OSAKA 대학 공학부 전기공학과 객원 교수
- 1999년 7월 - 현재 동신대학교 TIC 연구개발부장
- 2000년 7월 - 현재 국립기술표준원 전문위원
- 2001년 8월 - 현재 과학기술부 전문평가위원

