

# Layer-by-Layer 증착법으로 제작한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ 초전도 박막의 특성

유선종 · 천민우 · 박용필  
동신대학교

## Characteristics of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ Superconducting Thin Films Fabricated by Layer-by-Layer Deposition Method

Seon-jong You · Min-woo Cheon · Yong-pil Park  
Dongshin University  
E-mail : yppark@dsu.ac.kr

### ABSTRACT

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  superconducting thin films have been fabricated by atomic layer-by-layer deposition using IBS(Ion Beam Sputtering) method. During the deposition, 90 mol% ozone gas of typical pressure of  $1\sim 9\times 10^{-5}$  Torr are supplied with ultraviolet light irradiation for oxidation. XRD and RHEED investigations reveal out that a buffer layer with some different compositions is formed at the early deposition stage of less than 10 units cell and then Bi-2201 oriented along the c-axis is grown.

### 키워드

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ , Superconducting thin film, Layer-by-Layer Deposition Method, XRD, RHEED

## I. 서 론

물성 연구 및 전자 디바이스 분야에서 반도체가 차지하는 비중은 매우 크며 정보처리 시스템, 통신 시스템 등에서는 고도로 집적화된 반도체 디바이스의 지원 없이는 소기의 목적을 달성할 수 없다. 그러나 반도체 디바이스의 집적화 기술도 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 있는 실정이다.

초전도 박막을 이용한 스위칭 소자 디바이스는 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 경우이다. 또한 초전도 박막은 super 컴퓨터와 같은 초고속 LSI, 우주 통신용 안테나, 미서, 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. 특히 실용화를 고려할 때 액체

질소 온도 이상에서 응용 가능한 고온 초전도 박막의 개발이 절실히 요구된다. 따라서 본 연구에서는 산화물 초전도 박막의 고품질화를 목적으로 기초 연구를 수행하였으며, 순차 증착(layer-by-layer deposition)법[1]을 채택하여 Bi-초전도 박막을 제작, 그 특성을 분석하였다.

## II. 실험

그림 1에 순차 증착 장치의 개략도를 표시하였다. 테이블 위에 Bi, SrO, Cu 및 Ca 타깃을 흡을 파서 부착하였으며 컴퓨터 제어에 의해 회전 및 정지할 수 있도록 하였다. 1 대의 이온 건으로부터 생성되는 이온빔으로 각 타깃을 스퍼터하였으며, Bi2201 또는 Bi2212상의 결정 구조에 맞추어, Bi→Sr→Cu→(Ca→Cu)→Sr→Bi의 순으로 스퍼터하고, 이것을 단위격자의 반값으로 통상 40 사이클 반복했다. 히터, 기판 홀더 및 진공 배기 장치는 이미 보고한 동시 스퍼터 성막 장치와 동일하다[2]. 본 실험에서는 Sr 금속 타깃 대신 SrO 타깃을 사용하였는데 SrO 타깃은  $\text{SrCO}_3$  분말로부터 제작하였다. 먼저  $\text{SrCO}_3$  분말을 수소 가스 분

위에서 800~900 °C의 온도로 가소하여 탈탄산 과정을 거친 후 1,300 °C에서 환원하였다. 이 분말을  $\phi=20\text{mm}$ 의 pellet 형으로 압축, 성형한 후 고무 튜브에 진공 봉입하여 CIP(cold isotatic press) 장치 내에 넣어 2,000  $\text{kgf/cm}^2$ 로 가압하여 소결 밀도를 높였다. 이후 다시 수소 가스 분위기에서 1,300 °C로 소결하여 타겟을 제작하였다.

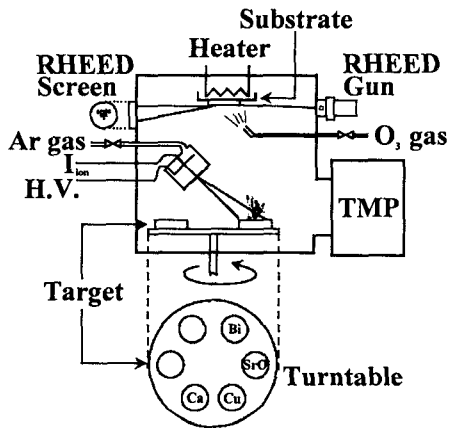


그림 1. 순차 증착 장치의 개략도.  
Fig. 1 Schematic diagram of Layer-by-Layer deposition.

### III. 결과 및 고찰

순차증착으로 Bi2201상을 제작한 후, XRD 패턴을 그림 2에 나타냈다.

이 때 1 회의 증착 과정은 Bi→Sr→Cu→Sr→Bi이다. XRD 패턴으로부터 c 축으로 배향한 Bi2201 단상 막이 얻어진 것을 알 수 있다. 피크의 반값의 폭은 약 0.2°이며 결정성은 양호하다. 단, 동시증착에서 제작한 Bi2201 박막에 보여진 라우에 진동 피크는 관측되지 않았다. 이처럼 기판 온도, 산화가스압을 최적화 함으로써 순차 증착법에서 Bi2201 단상 막을 비교적 용이하게 생성할 수 있다.

다음으로 순차증착으로 Bi2212 단상 막의 제작을 시도했다. 이 경우의 증착 과정은 Bi→Sr→Cu→Ca→Cu→Sr→Bi이다. 그림 3에 제작한 막의 대표적인 XRD 패턴을 나타냈다. XRD (a)에서는 Bi2212상 대신에 Bi2201상과 유사 스피넬 구조를 가진 a 축으로 배향한  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ 가 생성되고 있다. 또한 (b)의 샘플은 Bi의 스퍼터 시간을 길게 한 경우로  $\text{CaCuO}_2$  등[3][4] 불순물상의 피크밖에 볼 수 없다. 이처럼 Bi2212상의 생성을 목적으로 성막 했음에도 불구하고, 어떠한 기판온도, 오존 가스압 조건에서도 XRD의 피크에서는 Bi2212층의

생성은 확인할 수 없었다. 또한 박막의 조성은 Bi 원소의 경우 화학양론보다 현저하게 부족했다. 따라서 스퍼터 시간에 따라 박막에 포함된 원자의 수 및 조성을 조사하였다.

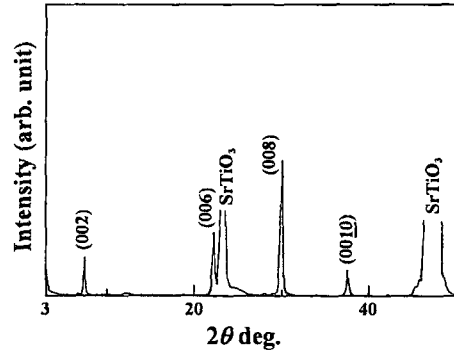


그림 2. 생성막의 X선 회절 패턴(Bi2201 생성막).  
Fig. 2 XRD patterns of the obtained films(Bi2201 formation).

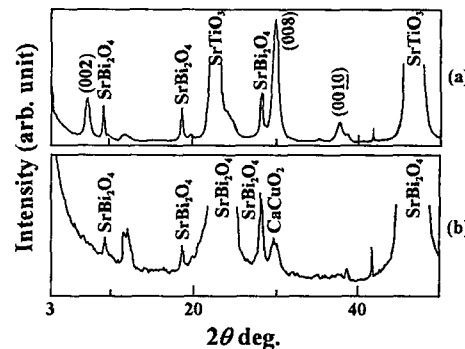


그림 3. 생성막의 X선 회절 패턴(Bi2212 생성막).  
Fig. 3 XRD patterns of the obtained films(Bi2212 formation).

순차 성막에서 각 원자층을 성막할 때 적절한 수의 원자가 공급될 필요가 있다. 적절한 원자수란 에피택셜 성막이 이루어지고 있는 기판 상에 이상적인 결정이 형성되었을 때의 한 층 당의 원자수다.

Bi2212상의 생성을 목적으로 제작한 막에서 Sr, Cu 및 Ca 원소의 1 회 당 스퍼터 시간에 대한 피복률의 변화는 각각의 타겟을 스퍼터하는 시간에 비례하여 상승하였다. Bi 원소의 스퍼터 시간에 대한 피복률의 변화를 그림 4에 나타냈다. 그림 중 ●는 Bi2201상이 얻어진 막, ○는 Bi2201상의 생성이 보여졌던 막을 나타낸다. 그림으로부터 초기에는 박막 중에 Bi 원소의 양이 스퍼터 시간과 함께 상승하고 있으나 약 70초를 경계로 급속

히 감소하는 것을 알 수 있다 이때 Bi 원소의 피복률은 최대 30%가 된다.

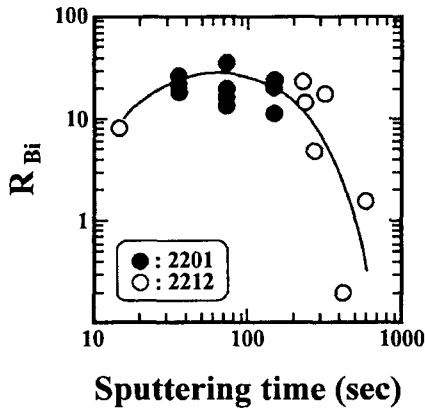


그림 4. Bi 원소의 스퍼터 시간에 대한 피복률.  
Fig. 4 Sputtering time vs covering rate of Bielement.

그림 5는 이때의 Bi원소의 스퍼터 시간에 대한 XRD 패턴의 변화를 보여주고 있다. 여기서 기타 타깃에 대한 스퍼터 시간, 기판온도 및 산화가스 압 등의 조건은 모두 일정하게 유지했다. XRD 패턴으로부터 200 sec보다 스퍼터 시간이 긴 경우에는 Bi2201상의 생성조차 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 Bi 원소의 피복률, 다시 말해 원자수와 생성상 사이에는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

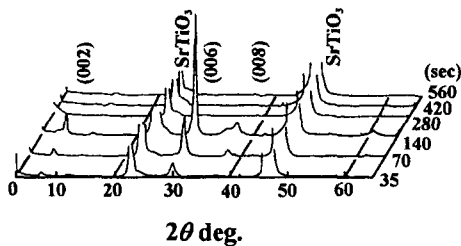


그림 5. Bi 스퍼터 시간에 대한 XRD 패턴.  
Fig. 5 Sputtering time vs XRD pattern of Bielement.

순차증착 과정에서는 기판에 부착한 Bi 원소는 일부는 산화되어 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 모양으로 기판 상에 머물지만, 산화되지 않은 원자는 용점이 낮기 때문에 즉시 재증발한다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용점은 824°C이지만, 보다 낮은 온도에서도 승화성을 갖기 위해 안정하게 존재할 수는 없고, 어떤 체재시간을 지나서

재증발한다고 생각할 수 있다. 이 때문에 Sr, Cu, Ca 원소를 증착하지 않고 Bi 원소만을 가열된 기판 상에 공급하면 Bi 원소는 부착하지 않는 것을 예비실험을 통해 확인할 수 있었다. 따라서 Bi 원소는 기판 상에서 어떤 형태로든 화합물을 형성하여 안정화되지 않으면 기판 상에 부착하지 않는다. 이 실험에서 Bi 원소의 부착을 저하와 동시에 Bi2201상이 생성되지 않는 결과는 이러한 사실을 뒷받침하고 있다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 이들 막에서는 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 CaCuO<sub>2</sub>같은 불순물이 생성되고 있다. 이 상들은 BSCCO 생성 시 조성이 화학양론으로부터 벗어난 경우의 부생성물로 종종 관측되는 것이다. 순차증착에서의 막 형성 도중 단계는 목적으로 하는 상의 결정구조가 완전히 형성되지 않은 중간 상태이므로 스퍼터 시간이 긴 경우 이상(異狀)의 형성이 용이한 것으로 판단된다[5]. 특히 CaCuO<sub>2</sub>의 형성은 구조 내에 Ca 원소가 삽입되는 것을 저해하는 요인이 되어, Ca를 필요한 양만큼 공급해도 Bi2212상의 생성이 발생하지 않는다고도 생각할 수 있다.

#### IV. 결 론

Ion Beam Sputtering System을 이용한 저속 순차 증착법으로 성막한 생성막을 평가한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

Bi 2212의 제작 시 Bi 및 Ca의 스퍼터 시간을 최적화함으로써 미량의 Bi 2212 상을 생성할 수 있었으나 실제로 생성된 것은 결정성이 좋지 않은 Bi 2201 상과 이상의 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>이었다. Bi 원소의 스퍼터 시간과 생성막 내에 포함된 Bi 원자수의 관계를 조사한 결과 이상 치의 30%를 초과할 수 없음을 알 수 있었다. Bi의 스퍼터 시간을 증가한 경우 역으로 Bi의 함유 원자수는 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Bi 계 박막의 저속 성막에서 Bi 원자의 재증발이 성막 속도와 비슷한 수준으로 발생하는 것이 원인으로 판단된다.

순차증착은 각 원료 원소를 필요한 수 만큼 스퍼터하기 위해 아주 오랜 시간이 소요되므로 Bi 원소의 재증발과 성막 도중 단계에서의 이상 생성을 제어하기 곤란했다. 순차증착 중 박막 표면의 조성은 항상 목적 조성과 상이하였고 결정학적으로도 매우 불안정한 상태로 에너지 면에서 안정된 중간 생성상을 형성하였다. 이처럼 초저속 순차증착으로 BSCCO 초전도상을 형성하는 것은 매우 어려운 과제라고 판단된다.

#### 참고문헌

[1] H. K. Lee, Y. P. Park, J. U. Lee, "Layer-by-Layer Deposition of Bi-thin films by

- IBS Process”, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, pp. 64-69, 2000.
- [2] Y. P. Park and J. U. Lee, Journal of KIEEME, 10, 5, pp. 425-433, 1997.
- [3] Y. P. Park and J. U. Lee, “Layer-by-layer deposition of BSCCO thin films using ion beam sputtering method”, J. of KIEEME, Vol. 11, No. 4, pp. 334-339, 1998.
- [4] K. Abe and S. Komatsu, “Ferroelectric properties in epitaxially grown  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin films”, J. Appl. Phys. Vol. 77, No 12, pp. 6461-6465, 1995.
- [5] S. H. Yang and Y. P. Park, “Comparison between Bi-superconducting thin films fabricated by co-deposition and layer-by-layer deposition”, J. of KIEEME, Vol. 13, No. 9, pp. 796-800, 2000.