

## 순차 스퍼터 법과 증발 법으로 제작한 박막의 특성

천민우\*, 박용필\*, 김정호\*\*

동신대학교\*, 한국광기술원\*\*

### Characteristics of Thin Films Fabricated by Using the Layer-by-Layer Sputtering and Evaporation Method

Min-Woo Cheon\*, Yong-Pil Park\*, and Jeong-Ho Kim\*\*

DongShin Univ.\*, KOPTI\*\*

#### Abstract

The thin films fabricated by using the layer-by-layer sputtering was compared with the thin film fabricated by using the evaporation method. Re-evaporation in the form of Bi atoms or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  molecules easily bring out the deficiency of Bi atoms in thin film due to the long sputtering time of the layer-by-layer deposition. On the other hand, the respective atom numbers corresponding to  $\text{BiSrCaCuO}$  phase is concurrently supplied on the film surface in the evaporation deposition process and leads to  $\text{BiSrCaCuO}$  phase formation. Also, it is confirmed that by optimizing the deposition condition, each single phase of the  $\text{Bi}2201$  phase and the  $\text{Bi}2212$  phase can be fabricated, the sticking coefficient of Bi element is clearly related to the changing of substrate temperature and the formation of the  $\text{Bi}2212$  phase.

**Key Words** : Layer-by-Layer, Evaporation,  $\text{BiSrCaCuO}$ , Superconducting thin film, Single crystal

#### 1. 서론

오늘날 반도체 산업에서의 성능 향상은 눈부시지만, 집적기술의 진보와 더불어 발열 문제가 심각해지고, 칩의 저소비 전력화가 큰 과제로 되고 있다. 그러나 디바이스의 저소비 전력화와 고속화는 기본적으로 상반되기 때문에, 얼마 안 있어 한계치에 달할 것으로 예측되고 있다. 이러한 점에서 초전도 박막을 이용한 디바이스를 채용함으로써 고성능화와 저소비 전력화가 일거에 해결될 가능성이 있으며 초전도 박막재료는 이러한 면에서 마지막 선택이 될 가능성이 높다. 하지만  $\text{BiSrCaCuO}$  초전도체는 다성분 화합물로서, 구성 성분들 사이

의 복합 반응에 대한 기초 정보 없이  $\text{BiSrCaCuO}$  단상을 제작하는 것은 거의 불가능한 일이다.

양질의 박막을 제작하기 위해서는 생성막의 조성을 엄밀히 제어 할 필요가 있고, 이를 위해 원자 단위에서의 성장 메커니즘에 대한 연구가 선행되어야 한다. 산화물 초전도체는 각 금속 원소의 산화물이 2 차원적으로 적층된 구조를 이루고 있어 자연스럽게 작성된 초격자로 생각할 수 있다. 박막 제작 시 이 적층 순서에 따라 적절한 원자수를 공급하여 결정을 제작하는 방법을 순차 스퍼터 법이라 하고, 증발을 통해 원자수를 공급하는 것을 증

발 법이라 한다.

본 논문에서는 고품질의 박막을 제작하기 위하여 순차 스퍼터 법과 증발 스퍼터 법을 선택하여 박막을 제작하여 그 특성을 분석하였다.

## 2. 실험

BiSrCaCuO 초전도 박막은 순차 스퍼터 법[1]과 증발 증착 법[2]으로 제작하였으며, 초저속으로 성장시켰다. BiSrCaCuO 구조의 격자를 매칭하기 위해서 증발 법으로 박막을 제작 할 때는 MgO(100) 단결정 기판을 사용하였고, 순차 스퍼터 법을 사용할 때는 SrTiO<sub>3</sub>(100)를 이용하였다. 이온 건의 Ar 이온 전류값에 따라 기판으로 공급되는 각각의 원소에 대한 공급 원자수는 수정 진동자 막두께 측정 장치를 사용, 추적 속도를 조사하여 산출하였다

그림 1에 순차 스퍼터 시스템의 개략도를 나타냈다. 타겟은 Bi→Sr→Cu→(Ca→Cu)→Sr→Bi의 순서로 스퍼터 되었다. 1 unit을 1 주기로 스퍼터 했다. 구성 분석과 전체 원소의 수는 EDX와 ICP 분석으로 각각 조사하였다.

그림 2에 증발 시스템의 개략도를 나타냈다. 냉음극 saddle-field 형 이온 건을 진공 챔버 내부에 장착하고 Sr, Ca 및 Cu 금속 타깃을 동시에 스퍼터 하였으며, Bi 원소는 유출 셀로부터 증착하였다. 산화가스로는 오존가스를 사용하였으며[3],  $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-5}$  Torr의 오존 가스 압력 하에서 기판 온도를 600~705 °C로 변화시키며 박막을 성장시켰다.

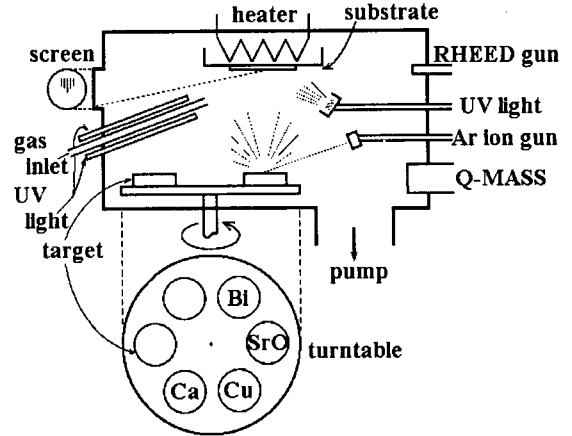


그림 1. 순차 스퍼터 시스템의 개략도.

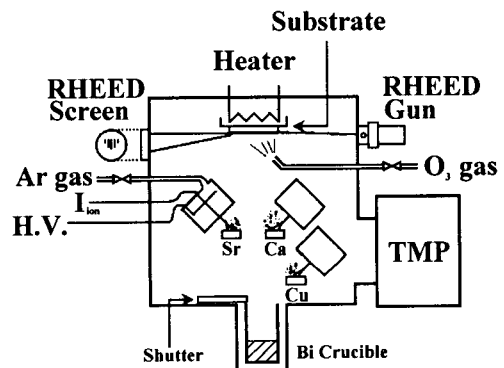


그림 2. 증발 시스템의 개략도.

표 1. 순차 스퍼터 법과 증발 법의 증착 특성.

	순차 스퍼터 법	증발 법
기판	SrTiO <sub>3</sub> (100)	MgO(100)
기판 온도	780 °C	660~720 °C
오존 압력	$5 \times 10^{-5}$ Torr.	$1 \sim 20 \times 10^{-6}$ Torr
타깃	Bi, SrO Ca, Cu	Sr, Ca, Cu

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 순차 스퍼터 법

Bi2201 제작시 1 회의 증착 과정은 Bi→Sr→Cu→Sr→Bi로 하였으며, Bi2212인 경우, Bi→Sr→Cu→Ca→Cu→Sr→Bi로 하였다. Bi2201 박막의 경우, 동시증착에서 제작한 Bi2201 박막에 보여진 라우에 진동 피크는 관측되지 않았다. 이처럼 기판 온도, 산화 가스압을 최적화함으로써 순차 증착법에서 Bi2201 단상 막을 비교적 용이하게 생성할 수 있다. 그림 3에 Bi2212상의 생성을 목적으로 제작한 막에서 Sr, Cu 및 Ca 원소의 1 회 당 스퍼터

시간에 대한 피복률의 변화를 나타냈다. 여기서 각각의 피복률 즉, 시료에 포함된 원자수는 각각의 타겟을 스퍼터하는 시간에 비례하여 상승하고 있다는 것을 알 수 있다. 다음으로 Bi 원소의 스퍼터 시간에 대한 피복률의 변화를 그림 4에 나타냈다.

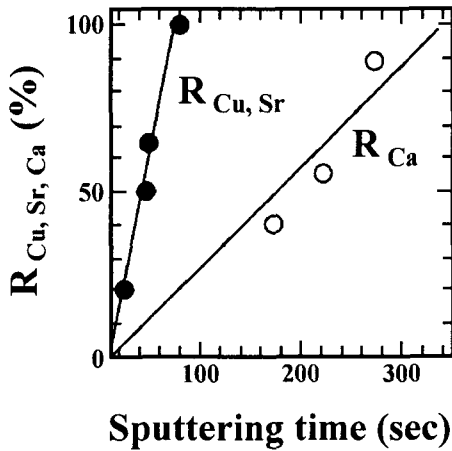


그림 3. Sr, Cu 및 Ca 원소의 스퍼터 시간에 대한 피복률.

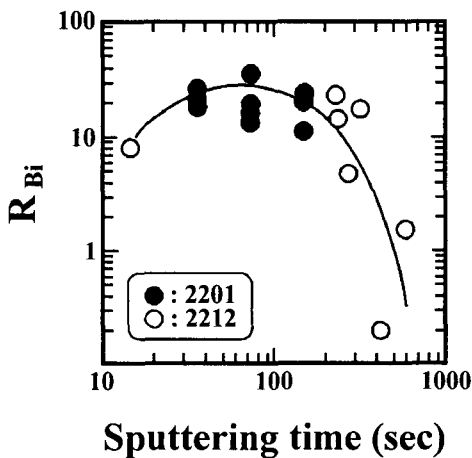


그림 4. Bi 원소의 스퍼터 시간에 대한 피복률.

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 70 초를 경계로 급속히 감소하는 것을 알 수 있다. 이때 Bi 원소의 피복률은 최대 30%가 된다. 순차 증착 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 체제시간을 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. 그림 2에서 볼 수 있듯 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 형성도중 단계는 목적으로 하는 상의 결정구조가 완전히 형성되지 않은 중간 상태이므로 스퍼터 시간이 긴 경우 이상(異狀)의 형성이 용이한 것으로 판단된다[4]. 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.

### 3.2 증발 증착 법

Bi 원소의 재증발이 현저하게 높은 기판온도에서도 안정된 원소 분자량을 확보하기 위해 페러데이 컵을 이용한 증발 법으로 Bi 원소를 공급했다. 페러데이 컵의 특성을 그림 5에 나타냈다.

챔버에서 분출하는 증기분자는 분자류라 할 수 있고 증기의 분포는 Knudsen의 평면 증발원 분포에 따른다. 이 경우 페러데이 컵으로부터의 분자선 강도는 온도만의 함수가 되며 페러데이 컵 내 원료 원소의 양에는 의존하지 않는다[5]. 따라서 온도 제어를 정밀하게 함으로써 항상 안정된 Bi 원소의 공급이 가능하며, Ar 이온 빔 건과 동등한 우수한 제어성을 실현할 수 있다.

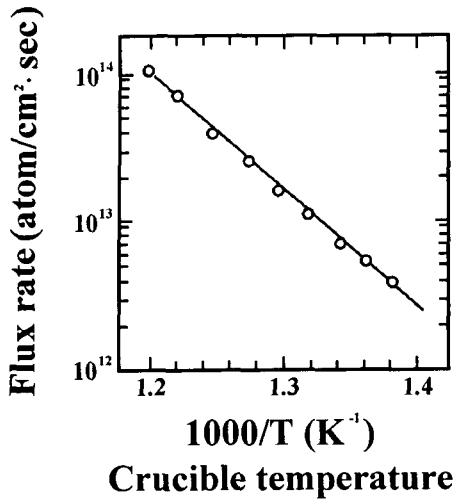


그림 5. 페러데이 컵의 특성.

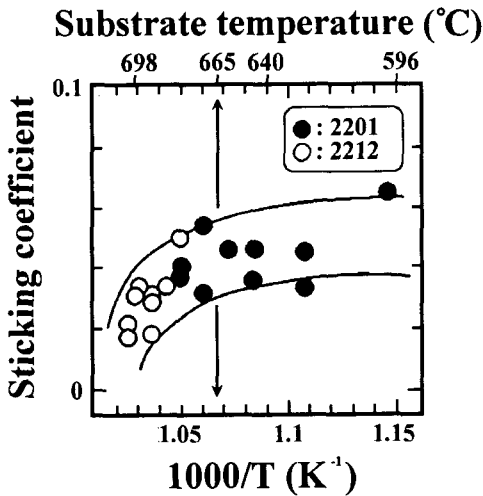


그림 6. 증발 법으로 제작한 BiSrCaCuO 박막의 Bi 원소의 부착 특성.

페러데이 컵을 이용함으로써 Bi 원소의 증발량은 스퍼터링 법으로 증발한 경우에 비해 10~100 배의 양을 확보하는 것이 가능했다. 따라서 이 경우 Bi 원자에 대한 부착계수의 온도의존성에 대해 재검토하여 그림 6에 그 결과를 나타냈다.

#### 4. 결론

순차 증착 법과 증발 법으로 BiSrCaCuO 박막을 제작하여 특성을 비교하였다. Bi 원자나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분자의 재증발은 순차 증착 시간이 길어지면 박막 안에서 쉽게 일어났다. Bi 부족은 기판 표면에서 구성의 이탈 원인이 되고 불순물 상의 형성을 만든다. 한편, 증발 증착법은 BSCCO 상의 박막 표면에 각각 필요한 양을 공급하고, Bi<sub>2</sub>212 상을 형성시킨다.

또한 성막 조건을 최적화함으로써 Bi<sub>2</sub>201상 및 Bi<sub>2</sub>212상의 단상막을 얻을 수 있고 Bi 원소의 부착계수는 기판 온도 변화와 Bi<sub>2</sub>212상 생성에 명확히 관계되어 있음을 확인하였고, 증발 증착법은 BiSrCaCuO 박막 제작 시, 순차 증착 법 보다 더 유리하다는 것을 알았다.

#### 참고 문헌

- [1] Y. P. Park, J. U. Lee, "Layer-by-layer deposition of BSCCO thin films using lon beam sputtering method", J. KIEEME, Vol. 11, No. 4, p. 334, 1998.
- [2] D. G. Lee and Y. P. Park, "Thermodynamic conditions for fomation of single phase in BSCCO thin films", J. of KIEEME, Vol. 15, No. 2, p. 173, 2002.
- [3] Y. P. Park, "Evaluation of ozone condensation system by T. D. method", Trans. on EEM, Vol. 1, No. 2, p. 18, 2000.
- [4] 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, p. 796, 2000.
- [5] A. H McIlraith, "A charged particle oscillator", J. Vac. Sci. Technol, Vol. 9, No. 1, p. 209, 1972.