

복합동시증착 방법을 이용한 In-situ MgB₂ 박막제조

The growth of in-situ MgB₂ thin film by ESSD method

송규정*, 김호섭*, 김태형*, 이영석*, 고락길*, 하홍수*, 하동우*, 오상수*, 문승현**, 박찬***, 유상임***

K. J. Song*, H. S. Kim*, T. H. Kim*, Y. S. Lee*, R. K. Ko*, H. S. Ha*, D. W. Ha*, S. S. Oh*, S. H. Moon**, C. Park*** and S. -I. Yoo***

Abstract: We obtained in-situ MgB₂ thin films in an one-step process using ESSD (Evaporation Sputtering Simultaneous Deposition) method. In our approach, the Ma evaporator is designed specially. Mg and B are simultaneously evaporated and sputtered, respectively, in the specially designed ESSD chamber. The background pressure was less than 1×10^{-6} Torr. The substrate temperature was kept at 623 K. The film properties were investigated by both electrical resistivity and PPMS. As a result, typical T_c of films was 11 K.

Key Words: superconductor, MgB₂ thin film, evaporation, sputtering.

1. 서 론

2001년도 초에 MgB₂ 초전도체가 처음으로 알려진 이후[1], 현재까지도 많은 연구자들의 많은 관심을 계속하여 끌어오고 있는 MgB₂ 초전도체는 2성분계 중간 금속성(intermetallic) 초전도체이다. 특히, MgB₂ 초전도체는 임계전이온도가 약 39 K로 기존의 BCS 초전도체보다 현저하게 높으며, impurity scattering 증가로 인한 상부임계자기장(H_{c2})의 현저한 상승[2-3] 및 두 개의 에너지 갭을 소유하는 물리적 특성[4-6] 등을 보여주고 있다. 그리고 저온초전도체와 고온초전도체의 이론적 메커니즘을 연결할 수 있는 개연성 때문에, MgB₂ 초전도체와 관련된 연구자들의 학문적 흥미는 매우 뜨겁다.

아울러 MgB₂ 초전도체는 2성분계 초전도체로서 4성분계인 고온초전도체에 비하여 상대적으로 제조가 쉽다. 따라서 2001년도 발견 초기부터 MgB₂ 초전도체의 산업적 응용을 위한 경제적인 MgB₂ PIT 선재제조 연구[7-9] 등이 활발하게 진행되었고, 이에 대한 기술발전이 상당히 진척되어 MgB₂ 초전도선재 상용화의 목전에 두고 있다. 한편, MgB₂ 초전도체의 선재 응용 이외에, 20 K 온도 영역에서 초전도 소자(device) 응용을 위한 MgB₂ 소자응용 연구 등이 2001년 초기부터 또한 활발히 진행 되었다[10-11].

일반적으로 MgB₂ 초전도 박막을 제조함에 있어, 마그네슘(Mg)이 보론(B) hexagonal cage내의 충분히 안정된 위치에 들어가기 위해서는 매우 높은 마그네슘 증기압(vapor pressure)이 필요하기 때문에, 양질의 MgB₂ 초전도 박막을 얻기란 쉽지 않다. 현재까지 알려진 박막제조 방법으로는 two-step 및 in-situ one-step 방법 등으로 크게 나뉜다. Two-step 방법이란, 먼저 보론(B)을 물리적 증착방법 중의 한 방법으로 증착시킨 후, 높은 마그네슘 증기(vapor) 상태에서 후 열처리를 통한 마그네슘 확산(diffusion)을 여기서킴으로서, 최종적으로 MgB₂ 박막을 성장시키는 것인데, 이와 같은 방법으로 2001년도 세계 최초로 포항공대 연구팀에서 최고 좋은 성능의 박막을 제조하는데 성공하였다[12]. 그러나 two-step 방법으로는 다층박막 제조의 어려움과 dead surface layer 발생문제 등이 따르기 때문에, two-step 방법으로 초전도 소자(device) 개발 및 응용이 비교적 어렵다.

따라서 많은 MgB₂ 초전도 소자 응용관련 연구자들은 in-situ one-step 방법에 의한 MgB₂ 박막제조를 시도하였는데, 2002년도 미국 Pennsylvania 주립대학교 연구팀에서 HPCVD(Hybrid Physical Chemical Vapor Deposition) 방법[13]으로 세계최고 성능의 in-situ MgB₂ 박막을 성공한 이래, electron beam evaporators MBE[14], Reactive Evaporation[15], Co-sputtering, Co-evaporation, 혹은 Sputtering과 Evaporation 결합 방법[16] 등, 다양한 방법으로 in-situ MgB₂ 박막제조 연구들이 활발히 전개되고 있다. 한편, MgB₂ 초전도 소자로서 응용이, 고도의 in-situ MgB₂ 박막제조 기술발전과 더불어 고온초전도 소자에서 bottle neck인 MgB₂ 조셉슨 접합(Josephson Junction) 기술발전이 서로 병행되어야 가능하기 때문에, 이에 관련된 많은 연구들이 세계적으로 진행되고 있다[17-20].

본 논문은 경제적인 in-situ MgB₂ 박막제조에 관한 연구로서, 기존의 방법과 상이한 ESSD (Evaporation Sputtering Simultaneous Deposition) 장비설계 및 구축, 그리고 이를 이용한 in-situ MgB₂ 박막제조에 관한 내용의 일부이다.

2. 실험방법

2.1. ESSD 장비 소개

Fig. 1에 도식적으로 보여준 것처럼, 하나의 챔버(chamber) 안에 보론(B)의 RF-스퍼터링(sputtering)과 마그네슘(Mg)의 열-증발기(thermal evaporation)를 구축하고, 동시 복합적으로 스퍼터링과 열-증발이 일어나게 함으로서, 히터(heater)에 부착된 기관에 MgB₂ 박막을 성장시키는 개념이다. 본 장치의 가장 중요한

* 정 회 원 : 한국전기연구원 초전도재료연구그룹

** 정 회 원 : 주식회사 서남

*** 정 회 원 : 서울대학교 재료공학부 부교수

원고접수 : 2006년 8월 14일

심사완료 : 2006년 9월 18일

개념은, 매우 높은 마그네슘 증기압이 필요하다고 서론에서 언급하였듯이, 히터에 부착된 증착기판 근처에 높은 마그네슘 증기상태를 유지시키는 것이다. 따라서 마그네슘 열-증발 도가니의 끝부분을 노출형태로 만들어 높은 마그네슘 증기 상태가 히터에 부착된 기판 주위에 유지토록 고안하였다. 한편, 많은 양의 마그네슘이 증발되어 히터에 부착된 증착기판 국소부분에 높은 마그네슘 증기 상태를 유지하더라도, 보론 스퍼터링이 일어나는데 방해요소가 없도록, 챔버 전체 내부압력을 mTorr 정도 유지토록 챔버는 계속하여 펌핑(pumping)을 유지토록 하였다. 최종적으로, Fig. 1에서 보여준 도식적인 개념처럼 ESSD (Evaporation Sputtering Simultaneous Deposition) in-situ MgB₂ 박막제조 시스템을 본 실험실에서 설계 제작하였다.

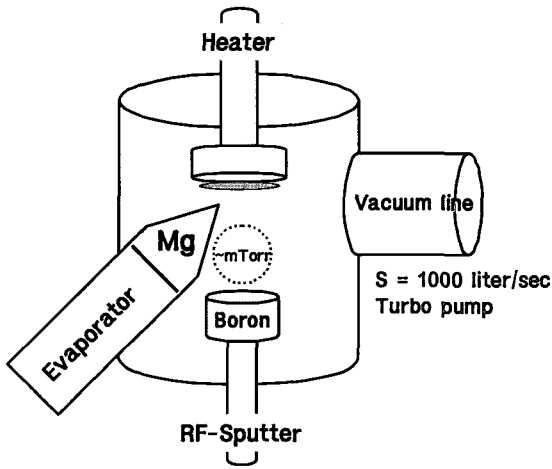


Fig. 1. Schematic diagram of the ESSD system.

2.2. ESSD 장비구축

앞의 2.1. ESSD 장비 소개에서 언급한 것처럼, 본 ESSD 장비를 2단계에 걸쳐 구축하였는데, 1단계로 RF-스퍼터링 부분이 부착된 주-챔버가 구축되었고, 주-챔버 포트(port) 부분에 적합한 크기의 마그네슘 열-증발 장치가 Fig. 2에 보여준 것처럼 벨로우즈 연결을 통하여 상하이동이 가능한 도가니 부분과 도가니를 가열할 수 있는 유도가열장치(induction heating system) 부분을 구축하였다.

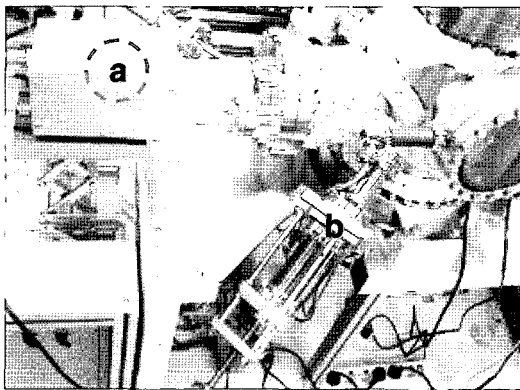


Fig. 2. Mg-evaporation parts in the ESSD system; (a) shows the induction heating system of a Mg crucible, and (b) bellows fitting part connected to the Mg crucible which can move up and down freely.

한편, 마그네슘은 매우 폭발성이 강하고, 반응성이 매우 활발하며, 특히 산소(O₂)와의 반응으로 MgO 형성 등이 매우 쉽게 일어나므로, in-situ MgB₂ 박막제조에 있어 챔버 내의 산소는 치명적이다. 따라서 최대한 챔버 내의 산소량을 제거하여야 하는데, 이를 위하여 챔버의 진공도도 중요하지만, 스퍼터링을 위한 유입 알곤(Ar) 가스의 순도 또한 매우 중요하다. 챔버 내에 유입되는 알곤 가스에 포함되어 있을 수 있는 산소를 제거하기 위한 장치로서, Fig. 3과 같은 산소정제 장치를 구성하여 부착하였는데, Fig. 3-b 부분에 마그네슘 도가니를 설치하고, 도가니 내부를 알곤 가스가 통과하게 함으로서, 알곤 가스에 포함되어 있는 산소가 마그네슘과 반응하여 MgO를 형성하고, ESSD 챔버 내에는 오직 순수한 알곤 가스만 유입되게 하는 장치를 구축하였다. Fig. 4는 Fig. 2의 마그네슘 열-증발 장치와 Fig. 3의 알곤 가스 산소정제 장치 등을 부착하여, 현재 실험실에 구축한 전체적인 ESSD 시스템을 보여주고 있는 사진이다.

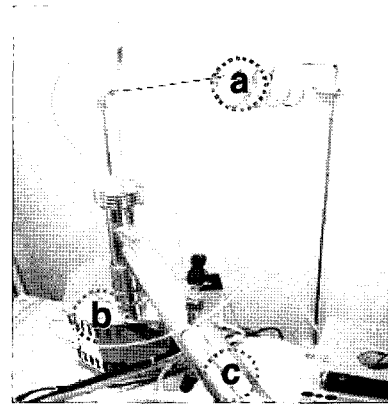


Fig. 3. Ar-gas purification system: (a) is an inflow tube of Ar-gas, (b) Mg crucible part, and (c) cooling part connected to ESSD chamber.

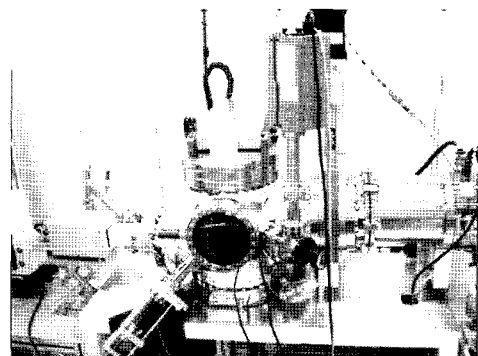


Fig. 4. The picture of ESSD system.

3. 실험결과 및 논의

3.1. ESSD 방법으로 MgB₂ 박막제조

앞서 설명한 Fig. 4와 같이 구축된 ESSD system을 이용하여 in-situ MgB₂ 박막제조를 시도하는데, 먼저 LAO 및 Al₂O₃ 단결정 기판들을 히터(heater)에 은-페이스트(Ag-paste)를 이용하여 부착하였다. ESSD 챔버 내부의 산소를 충분히 제거하기 위하여 거의 8 x 10⁻⁷ torr 정도까지 펌핑(pumping)한 후에 증착을 실시하였는데,

Fig. 5는 증착 시작하기 전에 얻은 RGA 분석 데이터이다. Fig. 5에서 보여주고 있듯이 ESSD 챔버 내의 잔류 산소량은 10^{-9} 정도(order)로서 매우 작으나, 잔류 수분(H_2O)량은 10^{-6} 혹은 10^{-7} 정도로 약간의 문제가 될 수는 있으나, ESSD 챔버를 가열(heating)하거나 장시간 펌핑(pumping)으로 해결할 수 있는 문제이기도 하다.

따라서 Fig. 5와 같은 비슷한 ESSD 챔버 진공조건에서 보론 스퍼터링의 RF 파워(power)는 200 W로 고정하고, 증착기판의 온도 및 마그네슘 열-증발 온도를 조정하면서 in-situ MgB_2 박막성장 실험을 수행하였는데, 챔버 내의 셔터(shutter)로 증착기판을 가리고(close), 보론 스퍼터링 타겟(target)의 표면에 산화층막 등의 불순물층 등을 제거하기 위하여 약 30분정도 보론 예비-스퍼터링(pre-sputtering)을 실시한 후, 셔터를 열고(open) 정해진 증착기판 온도에서 약 20분 동안 보론 스퍼터링 및 마그네슘 열-증발을 동시에 실시하여, in-situ MgB_2 박막을 성장시켰다. Fig. 6은 증착기판 온도를 623 K 그리고 마그네슘 열-증발 도가니 온도를 773 K로 고정하여, 본 ESSD 방법으로 얻은 in-situ MgB_2 박막들을 보여주고 있다.

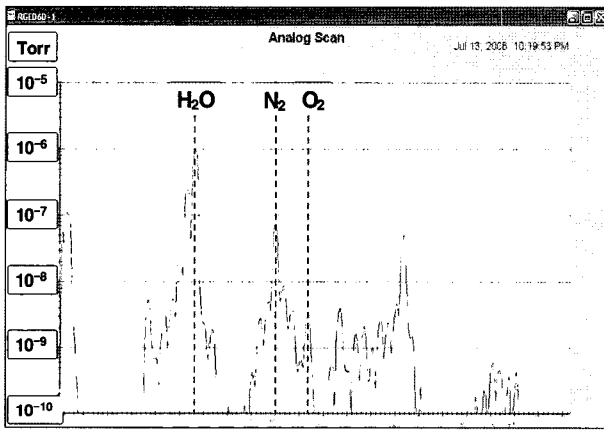


Fig. 5. The RGA data of the ESSD chamber.

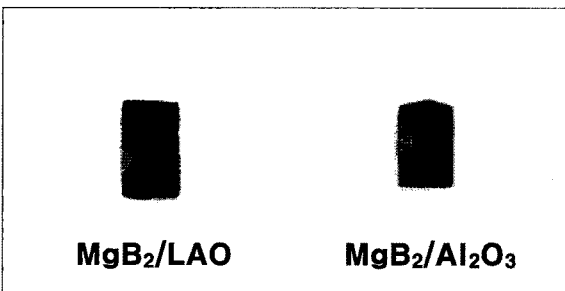


Fig. 6. The MgB_2 thin films fabricated by ESSD system.

3.1. MgB_2 박막 특성분석 결과 및 논의

본 실험실에 구축된 ESSD 시스템을 이용하여 얻은 in-situ MgB_2 박막들은 육안으로 검정갈색을 띠며, 유리면처럼 깨끗하였다. Fig. 7은 Fig. 6의 MgB_2 박막 시편들의 초전도 특성평가를 위한 테스트로서, 임계전이온도(T_c)를 미국 Quantum Design사의 PPMS 9 T 장비를 이용하여 자화도(magnetization) 측정 방법으로 zfc(zero field cooling) 및 fc(field cooling) 조건하에서

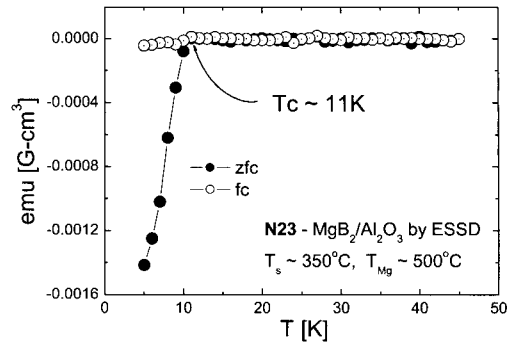


Fig. 7. zfc and fc data of N23-samples using PPMS.

측정한 데이터이다. Fig. 7에 보여준 것처럼, 본 ESSD 방법으로 성장시킨 in-situ N23- MgB_2/Al_2O_3 시편은, 비록 임계전이온도(T_c)가 11 K 정도 이지만, MgB_2 초전도 상(phase)이 성공적으로 성장되었음을 보여주고 있다. 따라서 국내 처음으로 본 실험실에서 고안되고, 설계 구축된 ESSD 시스템을 이용하여, in-situ MgB_2 박막제조에 성공하였으며, 현재 증착기판 온도 및 마그네슘 열-증발 도가니 온도 등의 최적조건 연구 등을 통하여, in-situ MgB_2 박막성장을 위한 최적의 MgB_2 상(phase) 형성 조건연구를 수행 중에 있으며, 이에 대한 결과를 추후에 발표할 예정이다.

4. 결 론

마그네슘 열-증발과 보론 스퍼터링 방법들을 하나의 독립된 챔버 내에 구성하여, 국내외 최초로 고안되고, 마그네슘 도가니 가열(crucible heating)을 위한 유도가열장치(induction heating system) 및 알곤 가스내 불순물 산소 정제장치 등을 구성하여 부착한 ESSD (Evaporation Sputtering Simultaneous Deposition) 시스템을 성공적으로 구축하였다. 본 구축된 ESSD 시스템을 이용하여, 증착기판 온도를 623 K 그리고 마그네슘 열-증발 도가니 온도를 773 K로 고정하고, 임계전이온도(T_c)가 11 K인 in-situ MgB_2 박막을 성공적으로 성장시켰다. 이것을 기반으로 우리는 ESSD 시스템의 최적 증착조건 연구 등을 통하여, 임계전이온도(T_c)가 35 K 이상 되는 우수한 성능의 in-situ MgB_2 박막 성장 연구를 수행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 한국전기연구원 기본연구사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, "Superconductivity at 39K in magnesium diboride", Nature, 401, pp. 63-64, 2001.

- [2] S.A. Gurevich, "Enhancement of the upper critical field by nonmagnetic impurities in dirty two-gap superconductors", *Phys. Rev. B* 67, pp. 184515-1-13, 2003.
- [3] S.A. Gurevich, S. Patnaik, V. Braccini, K.H. Kim, C. Micike, X. Song, L.D. Cooley, S.D. Bu, D.M. Kim, J.H. Choi, L.J. Belenky, J. Giencke, M.K. Lee, W. Tian, X.Q. Pan, A. Siri, E.E. Hellstrom, C.B. Eom, D.C. Larbalestier, "Very high upper critical fields in MgB₂ produced by selective tuning of impurity scattering", *Supercond. Sci. Technol.*, 17, pp. 278-286, 2004.
- [4] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, S.G. Louie, "The origin of the anomalous superconducting properties of MgB₂", *Nature*, 418, pp. 758-760, 2002.
- [5] H. Schmidt, J.F. Zasadzinski, K.E. Gray, D.G. Hinks, "Evidence for two-band superconductivity from Break-Junction Tunneling on MgB₂", *Phys. Rev. Lett.*, 88, pp. 127002-1-4, 2002.
- [6] M.R. Eskildsen, M. Kugler, S. Tanaka, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, O. Fischer, "Optical and Thermal-transport properties of an inhomogeneous d-wave superconductor", *Phys. Rev. Lett.*, 89, pp. 187003-1-4, 2002.
- [7] S. Jin, H. Mavoori, R.B. van Dover, "High critical currents in iron-clad superconducting MgB₂ wires", *Nature*, 411, pp. 563-565, 2001.
- [8] G. Grasso, A. Malagoli, C. Ferdeghini, S. Roncallo, V. Braccini, A.S. Siti, M.R. Cimberle, "Large transport critical currents in unsintered MgB₂ superconducting tapes", *Appl. Phys. Lett.*, 79, pp. 230-232, 2001.
- [9] K.J. Song, N.J. Lee, H.M. Jang, H.S. Ha, D.W. Ha, S.S. Oh, M.H. Sohn, R.K. Ko, C. Park, Y.K. Kwon, K.S. Ryu, "Single-filament composite MgB₂/stainless-steel ribbons by powder-in-tube process" *Physica C*, 370, pp. 21-26, 2002.
- [10] G. Burnell, D.J. Kang, H.N. Lee, S.H. Moon, B. Oh, M.G. Blamire, "Planar superconductor normal superconductor Josephson junctions in MgB₂", *Appl. Phys. Lett.*, 79, pp. 3464-3466, 2001.
- [11] G. Burnell, D.J. Kang, D.A. Ansell, H.N. Lee, S.H. Moon, E.J. Tarte, M.G. Blamire, "Directly coupled superconducting quantum interference device magnetometer fabricated in magnesium diboride by focused ion beam", *Appl. Phys. Lett.*, 81, pp. 102-104, 2002.
- [12] W.N. Kang, H.-J. Kim, E.-M. Choi, C.U. Jung, S.-I. Lee, "MgB₂ superconducting thin films with a transition temperature of 39 Kelvin", *Science*, 292, pp. 1521-1523, 2001.
- [13] X.H. Zheng, A.V. Pogrebnikov, A. Kotcharov, J.E. Jones, X.X. Xi, E.M. Lyszczek, J.M. Redwing, S.Y. Xu, Q. Li, J. Lettieri, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, Z.K. Liu, "In situ epitaxial MgB₂ thin films for superconducting electronics", *Nat. Mater.*, 1, pp. 35-38, 2002.
- [14] K. Ueda, M. Naito, "As-grown superconducting MgB₂ thin films prepared by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, 79, pp. 2046-2048, 2001.
- [15] Brian H. Moeckly, Menlo Park, Ward S. Ruby, "Growth of in situ thin films by reactive evaporation", US Patent Application Publication, US 2005/0116204 A1, pp. 1-17, 2005.
- [16] R. Schneider, J. Geerk, G. Linker, F. Ratzel, A.G. Zaitsev, B. Obst, "In situ deposition of MgB₂ thin films by magnetron cosputtering and sputtering combined with thermal evaporation", *Physica C*, 423, pp. 89-95, 2005.
- [17] G. Carapella, N. Martucciello, G. Costabile, C. Ferdeghini, V. Ferrando, G. Grassano, "Josephson effect in Nb/Al₂O₃/Al/MgB₂ large-area thin-film heterostructures", *Appl. Phys. Lett.*, 80, pp. 2949-2951, 2001.
- [18] R. Schneider, J. Geerk, F. Ratzel, G. Linker, A.G. Zaitsev, "In situ synthesis of MgB₂ thin films for tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.*, 85, pp. 5290-5292, 2004.
- [19] T.H. Kim, J.S. Moodera, "Demonstration of all in situ magnesium diboride superconductor thin-film tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.*, 85, pp. 434-436, 2004.
- [20] H. Shimakage, K. Tsujimoto, Z. Wang, M. Tonouchi, "All-MgB₂ tunnel junctions with aluminum nitride barriers", *Appl. Phys. Lett.*, 86, pp. 072512-1-3, 2005.

저 자 소 개



송규정(宋奎丁)

1963년 4월 14일 생, 1986년 고려대학교 물리학과 졸업, 1988년 동 대학원 졸업 (이학석사), 1999년 미국 테네시주립대 대학원 졸업 (이학박사), 1999. 8 ~ 2000. 12 미국 메사추세츠주립대 물리학과 박사후 연구원, 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임 연구원.



김호섭(金昊燮)

1972년 3월 4일 생, 1995년 연세대 물리학과 졸업, 2003년 한국과학기술원 물리학과 졸업 (이학박사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임 연구원.



김태형(金泰亨)

1969년 4월 20일 생, 1993년 경북대 금속공학과 졸업, 1996년 동 대학원 금속공학과 대학원 졸업 (공학석사), 2001년 동 대학원 금속공학과 박사수료, 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 연구원.



이영석(李泳錫)
1978년 5월 20일 생, 2005년 경상대 세라믹공학과 졸업.



고락길(高樂吉)
1972년 5월 1일 생, 1995년 배재대 물리학과 졸업, 1997년 동대학원 졸업 (이학석사), 현재 한국전기연구원 선임연구원.



하홍수(河洪秀)
1969년 5월 21일 생, 1995년 성균관대 공대 금속공학과 졸업, 1997년 동 대학원 금속공학과 졸업 (공학석사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



하동우(河東雨)
1962년 7월 12일 생, 1985년 경북대 금속공학과 졸업, 1987년 동 대학원 졸업 (공학석사), 2001년 연세대 대학원 금속공학과 졸업 (공학박사), 2004. 7 ~ 2005. 7 미국 NHMFL 방문연구원, 현재 한국전기연구원 초전도재료그룹 책임연구원.



오상수(吳詳秀)
1959년 11월 1일생, 1982년 경북대 금속공학과 학사졸업, 1989년 일본 Kyoto대학 재료공학과 졸업 (공학석사), 1992년 일본 Kyoto대 대학원 재료공학과 졸업 (공학박사), 현재 한국전기연구원 책임연구원, 초전도재료연구그룹 그룹장.



문승현(文勝鉉)
1964년 9월 23일생. 1987년 서울대학교 (이학박사), 1994 ~ 2002년 LG전자기술원 선임연구원, 책임연구원, 2002 ~ 현재 서울대학교 재료공학부 BK계약 조교수.



박찬(朴燦)
1964년 4월 30일생, 1986년 서울대 대학원 무기재료공과 졸업, 1988년 서울대 대학원 무기재료공과 졸업 (공학석사), 1996년 New York State College of Ceramics at Alfred University 졸업 (공학박사), 현재 서울대 재료공학부 부교수.



유상임(劉相任)
1959년 10월 10일생, 1982년 서울대 대학원 무기재료공과 졸업, 1984년 동 대학원 무기재료공과 졸업 (공학석사), 1992년 Iowa State University 졸업 (공학박사), 현재 서울대 재료공학부 부교수.