

Deposition of MgB₂ Thin Films on Alumina-Buffered Si Substrates by using Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition Method

T. G. Lee^{*,a}, S. W. Park^a, W. K. Seong^a, J. Y. Huh^a, S.-G. Jung^a,
B. K. Lee^b, K.-S. An^b, W. N. Kang^a

^a BK21 Division and Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea

^b Device Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Republic of Korea

Received 1 April 2008

혼성물리화학기상 증착법에 의한 알루미나 완충층을 가진 실리콘 기판 위의 MgB₂ 박막제조에 대한 연구

이태경^{*,a}, 박세원^a, 성원경^a, 허지영^a, 정순길^a, 이병국^b, 안기석^b, 강원남^a

Abstract

MgB₂ thin films were fabricated using hybrid physical-chemical vapor deposition (HPCVD) method on silicon substrates with buffers of alumina grown by using atomic layer deposition method. The growth was in a range of temperatures 500 ~ 600 °C and under the reactor pressures of 25 ~ 50 Torr. There are some interfacial reactions in the as-grown films with impurities of mostly Mg₂Si, MgAl₂O₄, and other phases. The T_c 's of MgB₂ films were observed to be as high as 39 K, but the transition widths were increased with growth temperatures. The magnetization was measured as a function of temperature down to the temperature of 5 K, but the complete Meissner effect was not observed, which shows that the granular nature of weak links is prevailing. The formation of mostly Mg₂Si impurity in HPCVD process is discussed, considering the diffusion and reaction of Mg vapor with silicon substrates.

Keywords : magnesium diboride, thin film, HPCVD, alumina buffer, silicon substrate, superconductivity

I. 서론

초전도 임계온도가 $T_c \sim 39\text{K}$ 인 이봉소화 마그네슘 초전도체는 기존 금속간 초전도 화합물

들을 상업적으로 대체할 만한 유망한 재료로 보고되고 있다 [1]. 고온 산화물 초전도체와 비교하여 그 특성은 강한 입계간 결합, 긴 기간 섭길이 ($\sim 5\text{nm}$), 단순한 이원화합물로 구조적 이방성이 비교적 작다는 것이다 [2]. MgB₂ 합성은 bulk 형태와 박막으로 다양한 방법들이 고안되어 적용되고 있다. 그러나 마그네슘의

*Corresponding author. Fax : +82 31 290 7055
e-mail : tglee@chollian.com

저온 고휘발 특성과 붕소의 높은 녹는 점으로 인해 일반적인 합성방법의 적용은 용이하지 않다. 이러한 제조한계를 극복하기 위하여 단계별로 합성하거나 새로운 방법을 고안할 필요들이 생겨나게 되었다. 이러한 것들 중 성공적인 방법이 혼성 물리화학증착법 (HPCVD) 으로 in-situ 공정 [3 - 5] 으로 완료할 수가 있어 몇 단계의 공정을 거치는 방법이나 다른 ex-situ 방법에 비해 유리한 점이 많다 [6].

MgB₂ 박막은 물리적인 방법으로 기상상태의 마그네슘 원소와, B₂H₆ 가스의 화학적인 분해에 의해 활성화된 B 원소들이 반응하게 되어 증착된다. 열역학적인 Mg - B 상평형 도표를 보면 대개 마그네슘 기상 압력이 충분치 않은 경우 MgB₄ 와 같은 불순물 등이 고온에서 관측된다 [7 - 11].

에피택시얼한 MgB₂ 박막성장을 위해 사용되는 기판재료들로는 SiC, Al₂O₃, AlB₂ 형태구조의 이붕소화 금속들이 선택되고 있지만 실리콘 재료에 비해 상업적으로나 일반화된 재료와는 거리가 있다. 현대의 많은 전자재료는 대부분 실리콘 기술에 기반을 두고 있어 상업적 접목을 위해서는 실리콘 기판을 응용한 성장방법이 요구되리라 볼 수 있다. 그러나 순전히 실리콘 기판 위의 MgB₂ 박막성장은 성장과정 중 마그네슘의 기판 내부로의 확산으로 인하여 계면반응정도가 심하고 이로 인해 여러 가지 불순물 Mg₂Si, MgB_x (x > 4) 등이 형성되고 MgB₂ 결정립 형성이 제한되게 된다. 따라서 이러한 실리콘과의 계면반응을 억제하기 위해서는 실리콘에 적합한 완충층을 조사하는 것은 중요하다. 그리고 완충층은 MgB₂ 결정구조와 적합한 방위를 갖고 있어야 한다. 바람직한 완충층으로는 [12, 13] AlN, SiC, Al₂O₃, NbN 그리고 TiB₂ 등을 사용하여 in-situ reactive evaporation [14, 15], 펄스레이저증착법 [16 - 18], 분자선에피택시법 [19 - 21], 그리고 sequential E-Beam evaporation [22 - 26] 등 여러 가지 성장방법들에 적용되고 있다. 하지만 아직까지 완충층을 가진 실리콘 기판을 사용한 HPCVD 기술을 적용한 MgB₂ 박막성장에 대한 보고는 거의 없다.

원자층 증착기술에 의한 산화알루미늄 박막성장은 그 양호한 특성과 공정과정이 잘 알려져 있어 [27 - 29], 이러한 완충층을 가진 실리콘 위의 MgB₂ 박막성장은 여러 가지 잇점이 있다. 사파이어기판 위에 MgB₂ 박막들은 600 °C이상의 고온에서 성장한 경우, 박막과 기판 사이의 경계면에서 MgO 그리고 MgAl₂O₄ 상들이 형성되는 것이 알려져 있다 [30]. 따라서 알루미늄이나 완충층을 가진 실리콘 기판 위의 HPCVD MgB₂ 박막성장을 600 °C 이하의 저온 공정조건에서 수행되어야 한다.

본 연구에서는 Mg, Al₂O₃와 실리콘 기판과의 계면반응 정도를 조사하고 적절한 공정조건 및 MgB₂ 박막성장과정을 탐색하여 성숙된 실리콘 기술에 접목하는 데 도움을 주고자 한다.

II. 실험방법

MgB₂ 박막성장을 위한 실리콘기판은 산화알루미늄 완충층의 두께가 80, 300 nm 인 두 종류가 준비되었다. 산화알루미늄층은 p-type Si (100) 기판 위에 상업적인 ALD 반응기를 사용하여 성장시켰다. 여기서 아르곤가스를 수송 및 정화 가스로 사용하였고 반응소스로 trimethylaluminum 과 H₂O 를 사용하여 교대로 순차적 반응공정으로 완충층 박막을 성장시켰다. 알루미늄이나 완충층은 광학적인 타원편광 분석법으로 두께를 확인하였고 미세구조 및 성분은 RBS 및 TEM 으로 분석하여 비정질상 구조임을 알 수 있었다 [27 - 29].

HPCVD 방법에 의한 알루미늄 완충층을 가진 실리콘 기판의 MgB₂ 박막성장 과정은 기존에 보고된 문헌들 [4 - 6, 26] 의 증착공정과 비슷한 과정을 거쳤다. 실제 MgB₂ 성장공정 전에 Quartz tube 로 된 HPCVD chamber는 로터리 펌프로 수 mTorr 정도까지 배기한 후 고순도 (6N) 아르곤가스 및 수소가스를 사용하여 여러 번에 걸쳐 purge 하였다. 증착온도는 20 °C 간격으로 500 °C 에서 600 °C 까지 조절하였고 반응기 내부의 총압력은 25 ~ 50 Torr 범위 내에

Table 1. The growth conditions of MgB_2 thin films on alumina/Si substrate.

T_s (°C)	P (Torr)	B_2H_6 (sccm)	H_2 (sccm)	T_c (K)
600	50	10	100	38.9
580	50	10	100	39.4
560	50	10	100	39.2
540	25	10	100	39.6
520	25	10	100	39.6
500	25	10	100	39.8

서 고정하였고 MgB_2 박막성장은 15 분간 행해졌다. 표 1에 이러한 성장조건과 그 초전도 임계온도 T_c 의 변화를 요약해서 나타내었다.

X-선 회절패턴은 구리타겟의 K_α 선을 이용하여 θ - 2θ 배치에서 관측되었다. 온도에 따른 전기저항변화는 전극으로 실버페이스트를 사용한 사단자법으로 측정하였고 자기모멘트의 온도의존성은 quantum 사의 MPMS 시스템을 이용하여 측정되었다.

III. 결과 및 토의

성장온도에 따른 X-선 회절패턴은 그림 1에 나타내었다. MgB_2 , Mg_2Si , $MgAl_2O_4$ 상들과 관련된 회절피크가 확인되었고 관측된 상 중에서 Mg_2Si 상이 확연히 드러났다. 이는 성장온도를 증가시키기에 따라 마그네슘과 실리콘 기판과의 계면반응이 적지않다는 것을 의미한다. 그리고 MgB_2 결정의 c-축과 관련 있는 (001) 면 반사 및 (101) 면 반사를 볼 수 있다. 실제 박막은 MgB_2 상과 Mg_2Si 상이 혼합된 복합체로 볼 수 있다.

그림 2에서 박막표면의 주사전자현미경 사진을 보였다. 표면요철은 성장온도가 증가되면서 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다. 40 K 온도의 저항값으로 규격화한 저항측정 결과를 그림 3에 나타내었고 알루미나 완충층의 두께 ((a) 80 nm와 (b) 300 nm) 에 따른 차이와 성장온도에 따른 결과를 동시에 나타내어 비교하였다.

초전도 전이온도 T_c 는 완충층 두께 차이나 성장온도 차이로 인한 변화가 거의 없으나 그 전이폭은 완충층 두께가 얇은 경우와 성장온도가 증가함에 따라 커짐을 알 수 있다. 성장온도가 증가함에 따라 불순물상 비율이 증가하고 이러한 불순물 형성에 의해 초전도 결정입간 결합에 영향을 주고 초전도 전류를 감소시키는 경향이 현저함을 의미한다. MgB_2 결정립과 결정

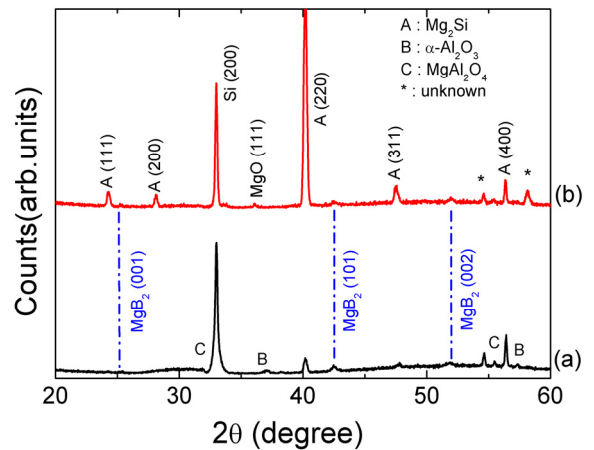


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of MgB_2 films deposited on Al_2O_3/Si substrate with 80-nm-thick buffer at the growth temperatures of (a) 500 °C and (b) 600 °C. The vertical dashed lines and reflection index indicate the MgB_2 phase.

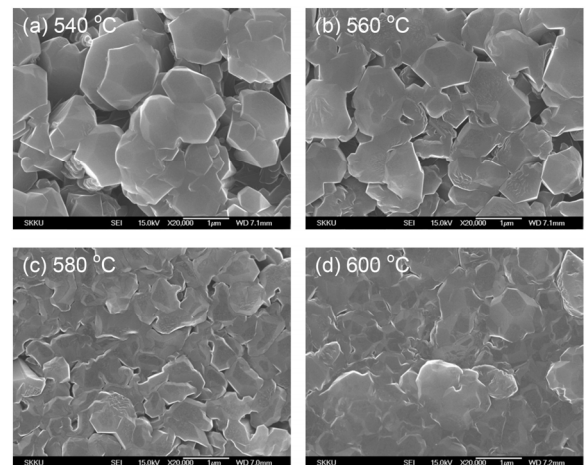


Fig. 2. SEM images of MgB_2 films on Si substrate with 80-nm-thick buffer grown at various temperatures of (a) 540 °C, (b) 560 °C, (c) 580 °C and (d) 600 °C.

입계 Mg_2Si , MgAl_2O_4 등 불순물 상의 혼재된 복합체가 형성된다고 볼 수 있다. 또한 알루미늄이나 완충층의 두께가 얇은 경우, 확산방지층 역할이 충분치 않아 실리콘 기판과의 계면반응이 심해짐을 알 수 있다.

그림 4는 영자장 냉각 후 10 Oe 자기장 하에서 측정된 MgB_2 박막에 대한 자화의 온도의존성을 나타낸 것이다. 알루미늄이나 완충층의 두께가 300 nm 인 경우가 80 nm 인 경우보다 그 자화의 절대값이 더 크음을 볼 수 있는데 성장된 박막의 두께가 일정하고 측정된 박막의 크기가 동일하다는 가정하에서 완충층이 얇은 경우 계면반응이 심하고 균일한 박막성장이 일어나지 않았다고 간주된다. 그리고 측정온도영역

(5 ~ 40 K) 에서 반자성포화가 관측되지 않았다. 이는 성장된 박막 내에 초전도상 비율이 상당히 작다는 것을 의미하고 주로 기판과의 계면반응에 의한 불순물형성에 의해 입계상들로 인한 결과라 여겨진다. 이러한 계면반응과 결정입계에 대한 조사는 MgB_2 박막성장 및 불순물 형성기구를 이해하기 위해서는 더 정밀한 미세구조가 조사되어야 한다.

MgB_2 박막에서 주된 불순물상은 Mg_2Si 임을 알 수 있었고, 기판의 계면반응은 성장온도에 따라 증가함에 따라 상당한 정도로 일어났고 얇은 알루미늄이나 완충층은 본 연구가 탐색한 공정조건에서는 확산방지막으로써 유효하지 않다고 여겨진다.

한편 마그네슘 증기가 기판에 흡착되는 비율은 300 °C 이상의 온도에서 현저히 감소하여 거의 영에 가깝게 감소한다. 본 연구에서 마그네슘과 기판과의 반응이 붕소와 기판 간의 반응보다 훨씬 우세하게 나타났다. B에 관련 MgB_2 상 이외의 불순물은 거의 관측되지 않았다. 그 원인이 어디에 있을 까를 고려하는 것도 하나의 연구주제로 충분하다고 여겨진다. 알루미늄이나 완충층은 결정질 Al_2O_3 상과는 차이가 있을 수 있고 비정질 상으로 준 안정 상태라서 다른 활성원소와 쉽게 결합 반응을 할 가능성도 있다. 주된 상이 Mg_2Si 상이 형성되는

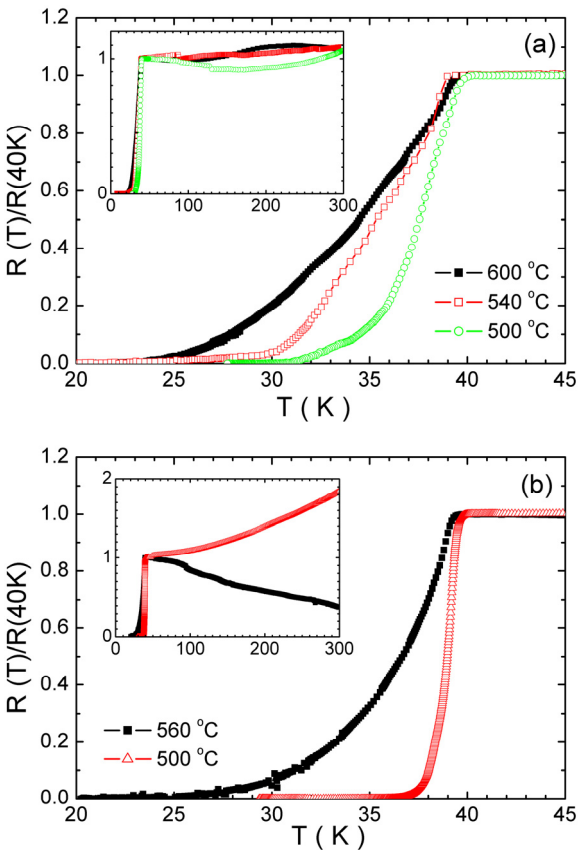


Fig. 3. Normalized resistance vs. temperature of MgB_2 thin films grown at various growth temperatures on silicon substrate with (a) 80-nm-thick alumina and (b) 300-nm-thick alumina buffer.

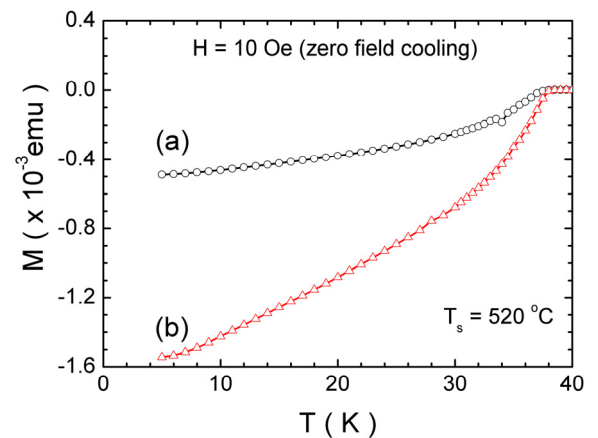


Fig. 4. Magnetizations as a function of temperature for MgB_2 thin films on Si substrates with alumina buffers of (a) 80 nm and (b) 300 nm in thicknesses.

한 원인으로 몇 단계를 걸치는 B₂H₆ 분해과정과 관련이 있는 것으로 사료된다. B₂H₆ 분해단계는 초기에 BH₃* 가스로 분해되고 반응물 M과의 결합으로 활성화된 BH₂ - M, 활성종 B* 그리고 마지막 화합물이 형성되고 관련 화합물상이 얻어지는 것으로 볼 수 있다 [31]. 이러한 분해과정 중 500 °C 이하의 임계 분해점 이하에서는 느린 진행속도를 보이고 운동학적으로 제한된 과정이 우세하고 그 이상의 온도에서는 대량 전이성장이 우세하게 나타나 B 반응비율이 급속히 일어난다고 알려져 있다.

본 연구에서 탐색한 조건들은 분해과정 그 분해 경계에 해당함으로 성장온도가 B₂H₆ 분해과정이 마그네슘 증발에 비해 충분치 않다고 볼 수 있다. 또한 가스상의 활성마그네슘 종은 직접 Al, O, B₂H₆, BH₃ 그리고 H₂ 와 접촉되어 있고 마그네슘 원자의 크기는 B₂H₆ 나 BH₃ 분자들 보다 작다. 기판표면 근처에서 마그네슘 원자의 확산은 BH₃ 보다 다소 빠를 수 있어서 알루미늄나 완충층의 두께가 얇은 경우 용이하게 기판의 실리콘 원자와 반응하여 Mg₂Si 상이 형성되는 것으로 보인다.

한편 수소원자는 실리콘에 흡착되기 쉬운데 이러한 반응을 통하여 활성화된 Si* 상이 형성되고 이러한 활성화된 원소들의 박막 표면으로의 이동가능성이 있다. 보다 더 열역학적인 고려가 필요하지만 실리콘 Boride 관련 상들이 형성되지 않을 수 있으며 주로 Mg₂Si 상들이 관측되는 것을 추측해 볼 수 있다.

성장온도 500 °C 미만에서 MgB₂ 박막성장은 본 연구에서 조사한 반응기압력조건에서 가능하지 않아 보다 더 최적화된 성장조건을 탐색해야 할 필요성이 있다.

IV. 결론

두께 300 nm 인 알루미늄나 완충층이 증착된 실리콘 기판 위에 HPCVD 기술을 이용하여 성장한 MgB₂ 박막은 T_c ~ 39 K, 초전도 전이폭이 3 K 정도의 초전도특성을 보였다. 증착된 박막

에서 불순물은 주로 Mg₂Si 상이 확인되었고 이는 마그네슘 증기와 실리콘 기판과의 계면반응에 의한 것이었다. 계면반응 정도는 성장온도를 낮추고, 알루미늄나 완충층의 두께가 300 nm 인 경우 상당히 감소함을 알 수 있었다. HPCVD 방법으로 알루미늄나 완충층을 가진 실리콘 기판 위에 MgB₂ 박막 성장은 적어도 성장온도 500 °C 이하 그리고 알루미늄나 완충층 두께가 300 nm 이상에서 더 나은 결과를 얻을 수 있다는 결론을 얻었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국과학재단 연구비지원 (KRF-2005-005-J11902 & KRF-2006-312-C00130) 과 부분적으로 전력산업기술평가 및 기획 지원 (R-2006-1-248) 에 수행되었고 이에 감사 드립니다.

References

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature 410 (2001) 63.
- [2] C. Buzea, T. Yamashita, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) R115.
- [3] X. H. Zeng, A. V. Pogrebnnyakov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi, E. M. Lyszczek, J. M. Redwing, S. Xu, Q. Li, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Pan, Z.-K. Liu, Nat. Mater. 1 (2002) 35.
- [4] X. H. Zeng, A. V. Pogrebnnyakov, M. H. Zhu, J. E. Jones, X. X. Xi, S. Y. Xu, E. Wertz, Q. Li, J. M. Redwing, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, Z.-K. Liu, O. Trithaveesak, J. Schubert, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2907.
- [5] X. X. Xi, A. V. Pogrebnnyakov, S. Y. Xu, K. Chen, Y. Cui, E. C. Maertz, C. G. Zhuang, Q. Li, D. R. Lamborn, J. M. Redwing, Z. K. Liu, A. Soukiassian, D. G. Schlom, X. J. Weng, E. C. Dickey, Y. B. Chen, W. Tian, X. Q. Pan, S. A. Cybart, R. C. Dynes, Physica C 456 (2007) 22.
- [6] W. N. Kang, H. J. Kim, E. M. Choi, C. U. Jung, S. I. Lee, Science 292 (2001) 1521.

- [7] Z. -K. Liu, D. G. Schlom, Q. Li, X. X. Xi, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3678.
- [8] Z.Y. Fan, D. G. Hinks, N. Newman, J. M. Rowell, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 87.
- [9] S. Brutti, A. Ciccioi, G. Balducci, G. Gigli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2892.
- [10] X. X. Xi, X. H. Zeng, A. Soukiassian, J. Jones, J. Hotchkiss, Y. Zhong, C. O. Brubaker, Z.-K. Liu, J. Lettieri, D. G. Schlom, Y. F. Hu, E. Wertz, Q. Li, W. Tian, H. P. Sun, X. Q. Pan, *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2002) 451.
- [11] J. Kim, R. K. Singh, N. Newman, J. M. Rowell, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 13 (2003) 3238.
- [12] T. He, R. J. Cava, J. M. Rowell, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 291.
- [13] Z.-J. Liu, S. H. Zhou, X. X. Xi, Z.-K. Liu, *Physica C* 397 (2003) 87.
- [14] B. H. Moeckly, W. S. Ruby, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) L21.
- [15] E. Monticone, C. Gandini, C. Portesi, M. Rajteri, S. Bodoardo, N. Penazzi, V. Dellarocca, R. S. Gonnelli, *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) 649.
- [16] H. Y. Zhai, H. M. Christen, L. Zhang, C. Cantoni, M. Paranthaman, B. C. Sales, D. K. Christen, D. H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2603.
- [17] A. Brinkman, D. Mijatovic, G. Rijnders, V. Leca, H. J. H. Smilde, I. Oomen, A. A. Golubov, F. Roesthuis, S. Harkema, H. Hilgenkamp, D. H. A. Blank, H. Rogalla, *Physica C* 353 (2001) 1.
- [18] D. Mijatovic, A. Brinkman, Guus Rijnders, H. Hilgenkamp, H. Rogalla, D. H. A. Blank, *Physica C* 372 (2002) 1258.
- [19] K. Ueda, M. Naito, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2046.
- [20] A.J.M van Erven, T. H. Kim, M. Muenzenberg, J. S. Moodera, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4982.
- [21] T. H. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.* 49 (2006) L1881.
- [22] S. Chromik, J. Huran, V. Stribik, M. Spankova, I. Vavra, W. Bohne, J. Rohrich, E. Strub, P. Kovac, S. Stancek, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) 577.
- [23] J. C. Cheang-Wong, M. Jergel, M. Jergel, S. Chromik, V. Stribik, C. Falcony, *Supercond. Sci. Technol.* 16 (2003) 879.
- [24] Y. B. Zhang, H. M. Zhu, S. P. Zhou, S. Y. Ding, Z. W. Lin, J. G. Zhu, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08M512.
- [25] M. Jergel, E. Andrade, S. Chromik, M. Jergel, C. Falcony, V. Stribik, M. F. Rocha, E. P. Zavala, *Physica C* 383 (2003) 287.
- [26] W. K. Seong, J. Y. Huh, Soon-Gil Jung, W. N. Kang, H. S. Lee, E. M. Choi, and S. I. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.* 51 (2007) 174.
- [27] W. Cho, K. Sung, K.-S. An, S. S. Lee, T.-M. Chung, Y. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) 1366.
- [28] G. S. Higashi, C. G. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1963.
- [29] M. Juppo, A. Rahtu, M. Ritala, M. Leskela, *Langmuir* 16 (2000) 4034.
- [30] S. D. Bu, D. M. Kim, J. H. Choi, J. Giencke, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, S. Patnaik, L. Cooley, C. B. Eom, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Q. Pan, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1851.
- [31] D. R. Lamborn, D. W. Snyder, X. X. Xi, J. M. Redwing, *J. Cryst. Growth* 299 (2007) 358.