

rf-sputtering법에 의한 MgO 나노점의 형성 연구

MgO nanodot formation using the rf-sputtering method

정국채^{1,*}, 유재무¹, 김영국¹, X. L. Wang², S. X. Dou²K. C. Chung^{1,*}, J. M. Yoo¹, Y. K. Kim¹, X. L. Wang², S. X. Dou²

Abstract: MgO nanodots have been deposited and formed on top of the substrate surface. Mg was sputtered to form the MgO nanodots on the single crystal substrates by rf-sputtering method and followed by heat treatment in the oxygen ambient. The deposition and formation of MgO nanodots have been controlled systematically using the process variables such as substrate temperature, sputtering time, and rf-power. As the substrate temperature increased from the room temperature the density of MgO nanodots decreased. The optimal conditions of MgO nanodots formation using the rf-sputtering was investigated and the maximum density of more than $230/\mu\text{m}^2$ on single crystal substrates was obtained when the rf-power of 100 watts was applied for 30 seconds at room temperature. The typical size of MgO nanodots was identified to be $\langle 160 \text{ nm}(\text{diameter}) \text{ and } 4\text{-}30 \text{ nm}(\text{height})$ by atomic force microscopy. The modulated surface morphology was examined through surface images and cross-section analysis and discussed for the artificial pinning sites in the superconducting films.

Key Words: MgO, nanodots, flux pinning sites, rf-sputtering, superconductor.

1. 서 론

고온 초전도체의 발견이후 이를 실질적인 응용에 사용하기 위하여 많은 연구와 개발들이 이루어져 왔다. 저항 없이 전류를 흘릴 수 있는 매력적인 장점에도 불구하고 고온 초전도 물질은 자기장하에서 통전 능력이 급격하게 저하되는 단점을 가지고 있다 [1,2]. 자기장하에서 높은 초전도 전류를 유지하기 위해서는 초전도 내부로 들어온 자속을 효과적으로 고정시키는 것이 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 이를 위해 초전도 물질 내부에 자속고정점을 도입하기 위한 많은 시도들이 이루어지고 있다. 또한 효과적인 자속고정 특성을 유도하기 위한 이론적인 연구도 활발하게 진행되고 있다. 중이온 조사나 자발적 형성의 나노점을 이용하여 인위적으로 도입된 인공 자속고정점은 전 세계적으로

잘 알려져 있으며 초전도체에 가해진 자기장하에서도 가장 강한 자속고정 특성을 보여주고 있다. 그러나 위에 언급된 방법들은 고가의 장비를 필요로 하게 되며 실질적인 고온 초전도 선재 개발에 적용하기에는 한계를 가지고 있다 [1,2].

최근 초전도층을 증착하기 위해 사용되는 기판의 표면에 나노점을 형성하는 연구들이 수행되어 왔다. 기판의 표면에 형성된 나노점은 초전도 물질과 격자 상수가 다르며 또한 화학적인 반응을 통하여 나노점 위에 증착되는 초전도 물질은 결정성장을 하지 못하게 유도할 수 있다. 이러한 방식을 사용하여 초전도 물질 내부에 자속고정점을 형성하는 보고들이 있었다 [3-5]. 실험에 사용된 방법으로는 크게 물리적인 증착법인 pulsed laser deposition 그리고 sputtering deposition 등이 있으며 화학적인 코팅공정으로도 기판 표면에 나노점을 형성하여 자속고정점을 유도하였다.

본 연구에서는 진공 증착법인 rf-sputtering법을 이용하였다. sputtering법은 널리 잘 알려져 있는 증착 공정이며 초전도층 뿐 아니라 완충층 등 여러 종류의 박막공정에 두루 사용되고 있는 매우 안정적이고 효과적인 방법이다 [5,6]. 고온 초전도 선재에 사용되는 이축 배향된 급속기판용 완충층의 증착에도 rf-sputtering법이 많이 사용되고 있다. 따라서 완충층의 증착 및 나노점의 형성을 한가지 방식으로 선택하여 연속적인 공정이 가능하므로 비용 절감 및 공정의 안정성을 보장할 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 논문에서는 rf-sputtering법으로 형성된 MgO 나노점의 형성 조건을 조사하였다. 형성된 나노점의 크기 및 밀도를 Atomic Force Microscopy(AFM)으로 측정 및 분석하였으며 나노점을 통하여 초전도 물질 내부에 형성될 자속고정점의 유도에 관하여 알아보았다.

2. 실험방법

rf-sputtering법을 이용하여 $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})$ 단결정 기판의 표면에 나노점을 형성하였다. 기판 표면에 MgO 나노점을 형성하기 위하여 Mg를 sputtering법을 이용하여 기판표면에 증착한 후 산화 처리하여 MgO를 형성하였다. rf-sputtering 시스템은 turbo molecular pump와 mechanical pump로 구성되어 초기 base pressure를 약 7×10^{-6} Torr까지 배기하였다. 이후 sputtering gas인 Ar를 약 30 cc/min로 sputter gun을 통하여 주입하였으며 pendulum valve를 조절하여 operating pressure를 약 4-6 mTorr로 맞추었다. silver paste를 사용하여 기판을 sample holder에 부착하였으며 기판과 sputtering target사이의 거리는 약 7 cm를 유지하였다. MgO 나노점의 형성 조건을 조사하기 위

¹정 회 원 : 한국기계연구원 부설 재료연구소

²비 회 원 : ISEM, Univ. of Wollongong

*교신저자 : kcchung@kmail.kimm.re.kr

원고접수 : 2009년 01월 22일

심사완료 : 2009년 02월 23일

게재확정 : 2009년 02월 23일

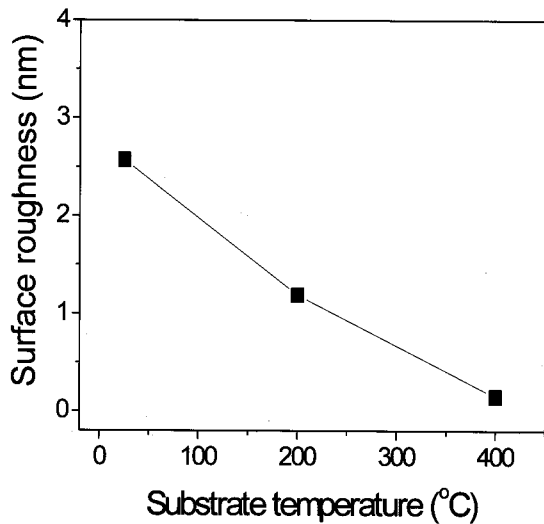


Fig. 1. Surface roughness dependence of MgO nanodots on the substrate temperature. The sputtering was performed at 100 watts for 30 seconds.

하여 기판의 온도를 상온에서부터 400°C까지 변화시켰으며 증착 시간도 약 10초부터 수분까지 조절하였다. 또한 sputtering power에 대한 나노점의 변화를 관찰하기 위해 최대 약 200 watts까지 조사하였다. MgO 나노점의 크기 및 밀도는 AFM을 사용하여 측정하였으며 나노점의 형상을 조사하기 위해 표면 및 단면 분석을 실시하였다.

3. 실험결과 및 토론

초전도체의 실질적인 응용을 위해서는 가해진 자기장에서 높은 임계전류를 유지하여야 한다[1,2]. 기판 표면에 형성된 나노점은 초전도 물질의 자속고정 특성을 향상시킬 수 있는 자속고정점을 유도하기 위한 일종의 종자점 역할을 하게 된다 [3-5]. rf-sputtering법은 나노점 형성에 매우 유리한 방법으로 알려져 있으며 [3] 또한 초전도 선재용 완충층 증착에도 적용이 가능하다 [5].

증착온도에 따른 MgO 나노점의 형성을 조사하기 위하여 기판의 온도를 상온에서부터 400°C까지 변화시켰다. 이때 다른 실험 변수인 rf-power나 sputtering time은 각각 100 watts와 30초로 고정시켰다. MgO 나노점 형성에 사용될 LAO 기판의 평균표면조도는 0.25 nm이하로 관찰되었다. Fig.1에서와 같이 상온에서 증착한 MgO 나노점이 형성된 기판의 평균표면조도는 약 2.57 nm로 증가되었다. 그러나 온도를 200°C로 증가시켜 증착된 MgO 나노점이 형성된 기판은 1.19 nm의 표면조도를 보여주었으며 표면에는 200-500 nm 크기의 나노입자 몇 개만이 발견되었다. 기판 온도 400°C에서는 예상과 같이 표면은 평탄한 모양으로 다른 입자를 발견할 수 없었으며 표면조도 또한 0.15 nm로 감소하였다. 이러한 현상은 target으로부터 증발된 Mg vapor가 높은 기판 온도로 인하여 재증발이 일어났던 것으로 이해할 수 있다 [3,7,9].

rf-sputtering의 power 변화에 대한 MgO 나노점의 형성 및 표면조도를 조사하였다. 이때 기판의 온도는

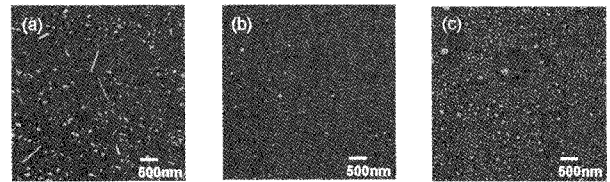


Fig. 2. Three different surface morphology was obtained as shown in AFM surface images of MgO nanodots. The rf-sputtering was carried out at 100 watts and room temperature for 30 seconds.

상온으로 유지하였으며 증착시간은 30초 동안 실시하였다. rf-power값이 50 watts일 때 평균표면조도는 0.13 nm로 측정되었으며 rf-power를 100 watts로 증가시킨 경우 평균표면조도는 2.57 nm로 증가하였다. 한편 rf-power를 150과 200 watts로 증가시킨 경우 평균표면조도는 급격하게 줄어들어 0.22와 0.23 nm로 측정되었다. AFM 측정을 통해 표면을 관찰해 보면 100 watts의 경우에만 나노점을 확인할 수 있고 나머지 경우는 특이한 모양이 없는 평탄한 표면 형상을 보여주었다. 50 watts의 sputtering power의 경우 sputtering yield가 매우 낮아서 본 연구에서 사용한 실험 조건에서는 실질적으로 기판 표면에 도달하는 Mg 입자는 거의 없을 것으로 예상된다. 한편 150과 200 watts의 rf-power를 사용한 경우 100 watts의 경우보다 평균표면조도가 낮게 나왔으며 이는 기판 표면이 MgO층으로 완전히 덮여 있는 것에 기인한다. 본 실험실에서 연구한 Y₂O₃ 나노점 형성 실험의 경우 상호 연결되어 있는 섬 구조의 층을 발견할 수 있었으며 평균표면조도도 2.65 nm로 높게 측정되었고 기판 표면이 Y₂O₃층으로 완전하게 덮여질 경우 평균표면조도가 다시 낮아진다는 것을 확인한 바 있다 [5,8].

증착시간이 MgO 나노점의 형성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다 [3]. 다른 실험 변수인 기판온도와 rf-sputtering power는 각각 상온과 100 watts로 고정하였다. 10초 동안 증착한 경우 평균표면조도는 약 0.27 nm로 나타났으며 사용한 LAO 기판의 조도와 비슷한 값을 갖고 있었다. 증착 시간이 30초인 경우는 MgO 나노점을 확인할 수 있었으며 평균표면조도는 2.57 nm로 증가하였다. 60초로 증착시간을 늘렸을 경우 평균표면조도는 다시 0.33 nm로 줄어들었고 위에 언급한 바와 같이 기판 표면 전체가 MgO층으로 덮였을 것으로 예상된다.

Fig.2와 3에 상온, 100 watts에서 30초동안 rf-sputtering법에 의해 형성된 MgO 나노점의 크기 및 형상에 대하여 AFM으로 표면 및 단면을 분석한 것을 각각 나타내었다. Fig.2의 표면 images를 보면 같은 조건에서 증착된 MgO 나노점의 형상이 각각 다르다는 것을 확인할 수 있다. 평균표면조도는 각각 2.57 nm, 0.95 nm, 그리고 5.32 nm로 측정되었다. Fig. 3에서 MgO 나노점의 평균적인 직경 및 높이는 각각 (a) <160 nm, ~26 nm, (b) <140 nm, ~4 nm, 그리고 (c) <160 nm, ~30 nm로 측정되었다. MgO 나노점의 밀도를 계산해 보면 각각 (a) >9/μm², (b) >112/μm², 그리고 (c) >230/μm²로 측정되었다. 전체적으로 표면 관찰에서는 원형에 가까운 형상을 보여주고 있지만 같은 조건에서 실험한 Fig. 2a에서와 같이 막대 모양의 nanorod로 관찰이 되었다. 현재 이에 대한 정확한 이유에 대해서는 잘 이해가 되지 않고 있다. 자속고정점의 크기 및 분포와 실제 호를 수 있는 초전도 전류에 대한 유효면적을 고려해 보면 자속고정점의 크기 및

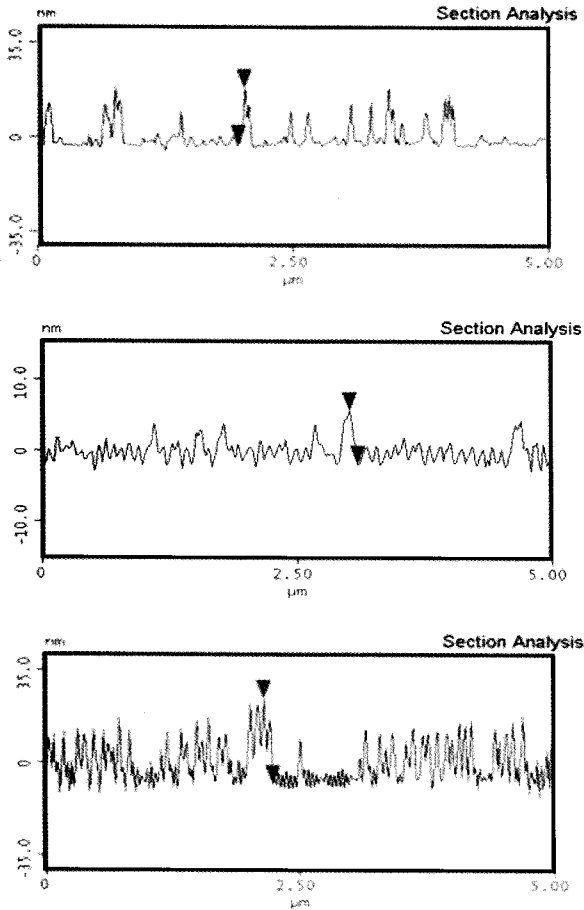


Fig. 3. AFM cross-section analysis of MgO nanodots processed at 100 watts and room temperature for 30 seconds.

밀도는 최적의 이론적 값을 가지게 되며 초전도물질의 간섭길이에 해당하는 1-3 nm, 자속고정점 상호간의 거리가 약 10 nm 부근일 때 최대 전류를 얻을 수 있다고 알려져 있다. 마찬가지로 기판 표면위에 나노점을 종자점으로 하여 초전도 물질 내부에 자속고정점을 효과적으로 유도시키기 위해서는 나노점의 직경은 더 줄어들어야 하며 밀도를 높이는 연구가 필요하다. 하지만 나노막대 형태의 종자점과 자속고정점간의 반응 형태에 대해서는 더 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

인공적인 자속고정점을 유도하기 위해 단결정 LAO 기판위에 rf-sputtering법을 이용하여 MgO 나노점을 형성하였다. 실험변수인 기판 온도, rf-power, 그리고 증착 시간을 변화시켜가면서 나노점의 크기 및 밀도의 관계를 분석하였다. 형성된 MgO 나노점의 크기 및 밀도를 AFM 측정 및 분석을 통해 조사하였다. 기판 온도를 상온으로 유지하고 rf-power 100 watts에서 30초 동안 증착시킨 시료에서 최대 밀도 $>230/\mu\text{m}^2$ 을 얻을 수 있었다. MgO 나노점은 평면상 원형의 모양에 가까웠으며 크기는 160 nm 이하로 측정되었고 단면 분석을 통해 나노점의 높이는 4-30 nm임을 확인하였다. rf-sputtering법은 초전도층 및 완충층의 증착에도 많이 사용되고 있는 방법이므로 같은 방식을 사용하여 나노점을 유도함으로써 향후 초전도 장선화 공정 및

비용절감에도 유리한 방법이라 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 2006년도 국제과학기술협력재단 Global Partnership Program의 지원을 받아 수행되었습니다. (No. M60602000012)

참 고 문 헌

- [1] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, D. F. Lee, "High-Performance High- T_c Superconducting Wires", *Science*, 311, pp. 1911, 2006.
- [2] S. Wee, A. Goyal, Y. Zuev, C. Cantoni, "High performance superconducting wire in high applied magnetic fields via nanoscale defect engineering", *Supercond. Sci Technol* 21, 092001, 2008.
- [3] A. Crisan, S. Fujiwara, J. C. Nie, A. Sundaresan, H. Ihara, "Sputtered nanodots: A costless method for inducing effective pinning centers in superconducting thin films", *Appl. Phys. Lett.*, 79, pp. 4547, 2001.
- [4] J. Nie, H. Yamasaki, H. Yamada, Y. Nakagawa, K. Develos-Bagarinao, Y. Mawatari, "Evidence for c -axia correlated vortex pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on sapphire buffered with an atomically flat CeO_2 layer having a high density of nanodots", *Supercon. Sci. Technol.* 17, 845, 2004.
- [5] K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, S. Horii, Y. Oshida, M. Mukaida, "Critical Current Control in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Films Using Artificial Pinning Centers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, L246, 2005.
- [6] T. Aytug, J. Wu, B. Kang, D. Verebelyi, C. Cantoni, E. Specht, A. Goyal, M. Paranthaman, D. Christen, "An all-sputtered buffer layer architecture for high- J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors", *Physica C* 340, pp. 33, 2000.
- [7] D. Caceres, I. Colera, I. Vergara, R. Gonzalez, E. Roman, "Characterization of MgO thin films grown by rf-sputtering", *Vacuum* 67, 577, 2002.
- [8] K. Chung, J. Yoo, Y. Kim, X. Wang, S. Dou, Unpublished work, 2008.
- [9] A. Pomar, A. Llordes, M. Gibert, S. Ricart, T. Puig, X. Obradors, "Tuning the superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tapes grown by chemical methods", *Physica C*, 460-462, pp. 1401, 2007.
- [10] S. Kang, A. Goyal, J. Li, P. Martin, A. Ijaduola, J. R. Thompson, M. Paranthaman, "Flux-pinning characteristics as a function of density of columnar defects comprised of self-assembled nanodots and nanorods in epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films for coated conductor applications", *Physica C*, 457, pp. 41, 2007.

저 자 소 개



정국채(鄭國采)

1969년 10월 17일생, 1996년 경희대 물리학과 졸업, 1998년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학석사), 2004년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사), 2004년 -현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 나노기능분말연구그룹 선임연구원.



유재무(劉載武)

1963년 12월 30일생, 1987년 연세대 금속공학과 졸업, 1990년 미국 미시간주립대대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 1994년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1994-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 나노기능분말연구그룹 책임연구원.



김영국(金榮國)

1973년 2월 20일생, 1995년 고려대 공대 재료공학과 졸업, 1997년 포항공대 대학원 신소재공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 신소재공학과 졸업(공학박사), 2002년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 나노기능분말연구그룹 선임연구원.



Xiaolin Wang

1999 - present : Coordinator, Research Fellow, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, NSW 2522, Australia.



Shi Xue Dou

Ph. D. High-Temperature Chemistry, Dalhousi University, Canada(1984), Director of Institute for Superconducting & Electronic Materials(1996 -), ARC Australian Professorial Fellow(2002-).