

## 순차 증착에 의한 BSCCO 박막의 에피택셜 성장

### Epitaxial Growth of BSCCO Films by Layer-by-Layer Deposition

안준호\*, 박용필\*\*, 김정호\*\*\*

(Joon-Ho Ahn\*, Yong-Pil Park\*\*, Jeong-Ho Kim\*\*\*)

#### Abstract

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x(\text{Bi-2201})$  thin films were fabricated by atomic layer-by-layer deposition using an ion beam sputtering method. 10 wt% and 90 wt% ozone mixed with oxygen were used with ultraviolet light irradiation to assist oxidation. XRD and RHEED investigations revealed that a buffer layer is formed at the early stage of deposition (less than 10 unit cell), and then *c*-axis oriented Bi-2201 grows on top of it.

**Key Words** :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x(\text{Bi-2201})$  thin film, layer-by-layer deposition, ozone, buffer layer

#### 1. 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, 믹서, 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)법을 채택하여 Bi-초전도 박막을 제작, 그 특성을 분석하였다.

#### 2. 실험

그림 1에 장치의 개략도를 표시하였다. 테이블 위에 Bi, SrO, Cu 및 Ca 타깃을 흡을 파서 부착하였고, 이 테이블을 컴퓨터 제어에 의하여 회전 및 정지할 수 있도록 하였다. 1 대의 이온 건으로부터 생성되는 이온빔으로 각 타깃을 스퍼터하였으며, 기판 홀더 및 진공 배기 장치는 이미 보고한 동시 스퍼터 성막 장치와 동일하다[1,2].

\* : 광운대학교 대학원 전기공학부

\*\* : 동신대학교 전기전자공학부

(전남 나주시 대호동 252,

Fax : 061-330-2909

E-mail : yppark@white.dongshinu.ac.kr)

\*\*\* : 한국광기술원

2001년 6월 16일 접수, 2001년 7월 7일 1차심사완료

2001년 7월 18일 2차심사완료

순차 스퍼터법에 의한 성막에서는 Sr 금속 타깃 대신 SrO 타깃을 사용하였는데 SrO 타깃은 SrCO<sub>3</sub> 분말로부터 제작하였다. 먼저 SrCO<sub>3</sub> 분말을 수소 가스 분위기에서 800~900 °C의 온도로 가소하여 탈탄산 과정을 거친 후 1,300 °C에서 환원하였다. 이 분말을  $\phi=20$  mm의 pellet 형으로 압축, 성형한 후 고무 튜브에 진공 봉입하여 CIP(cold isotatic press) 장치 내에 넣어 2,000 kgf/cm<sup>2</sup>로 가압하여 소결 밀도를 높였다. 이후 다시 수소 가스 분위기에서 1,300 °C로 소결하여 타깃을 제작하였다.

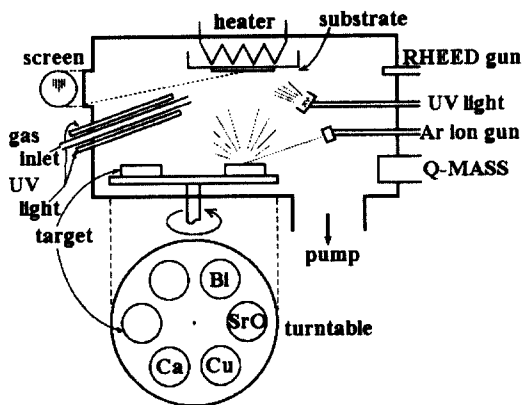


그림 1. 순차 증착 장치.  
Fig. 1. The apparatus for layer-by-layer deposition.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Bi 2201의 성막

기판은 SrTiO<sub>3</sub>(100)을 사용하였고 기판 온도는 700 °C로 설정하였다. 산화가스로는 10 mol%의 오존을 사용하였으며 압력은  $1\sim 9 \times 10^{-5}$  Torr로 변화하였다. 각 타깃의 스퍼터 시간은 생성막의 조성을 ICP 분석하여 최적화하였으며 Bi→Sr→Ca→Sr→Bi을 1 유닛으로 성막을 하였다.

ICP 분석에 의한 조성 분석 결과를 근거로 하여 각 타깃의 최적 스퍼터 시간을 Bi=68 sec, Sr=180 sec 및 Cu=23 sec로 결정하였다. 각 타깃의 스퍼터 시간이 생성막의 결정구조에 미치는 영향을 그림 2에 나타냈다. 최적 스퍼터 시간의 경우를 (a)에 나타냈으며 (b)는 Bi=78 sec, Sr=190 sec로 증가한 경우, (c)는 Bi=58 sec, Sr=167 sec로 감소한 경우를 나타냈다. 최적 스퍼터 시간에서 벗어난 막

에서는 피크의 반값의 폭(FWHM ; full width at half maximum)이 증가되고 있으며 결정성이 나쁜 것을 알 수 있다. ICP 분석을 통해 최적 스퍼터 시간으로 성막한 박막의 조성을 조사한 결과 Bi : Sr : Cu = 1.99 : 3.25 : 1.00 이었다. Sr이 다소 많은 것은 기판의 영향으로 고려된다.

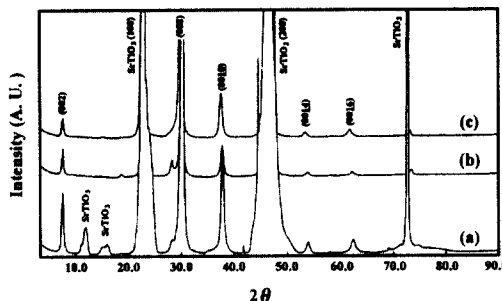


그림 2. 스퍼터 시간에 따른 XRD 패턴.  
Fig. 2. XRD patterns of thin films under various sputtering time.  
(a) Bi=68 sec, Sr=180 sec, Cu=23 sec  
(b) Bi=78 sec, Sr=190 sec, Cu=23 sec  
(c) Bi=58 sec, Sr=167 sec, Cu=23 sec

10 mol% 오존 가스 압력에 대한 생성막의 결정 구조의 변화를 그림 3에 나타냈다. 산화 가스압력이  $5 \times 10^{-5}$  Torr 때에 결정성이 가장 양호하였으며 이보다 산화 가스압이 높거나 낮은 경우에는 결정성이 나쁜 것으로 나타났다. 산화 가스압에 대해 결정성이 민감하게 변화된 것은 낮은 농도(10 mol%)의 오존 사용과 순차 성막 조건에서의 박막 제작이 주원인으로 생각된다.

30 유닛 및 120 유닛으로 성막한 막의 X 선 회절 패턴을 그림 4에 나타냈다. 30 유닛 박막은 성막 후 성막 환경 상태 그대로 1 시간 동안 어닐링 과정을 거쳤다. 30 유닛의 박막에 비해 120 유닛 박막에서는 회절 피크의 FWHM은 매우 좁아지며 기판에서도 동일한 수준의 FWHM이 얻어졌다. 어느 경우나 이상(異相)의 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 피크가 생성되어 있는데, 당시 스퍼터법에서 생성되지 않던 이상이 생성되고 있는 것은 저속의 순차 증착이라는 특수한 환경이 원인이라고 판단되며, Bi, Sr이 적층 순으로 추적된 단계에서 부분 반응이 발생하여 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성된 것으로 판단된다. 유닛 수가 적은 막에서 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 피크가 상대적으로 큰 것으로부터 성막 초기에 이러한 이상이 생성되고 있

는 것으로 판단된다.

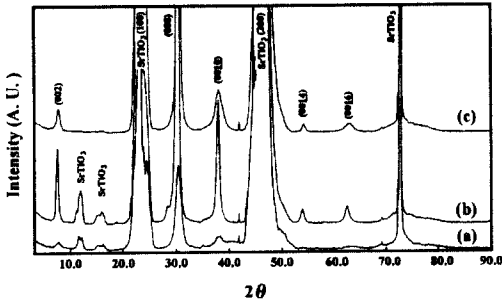


그림 3. 산화 가스 압력에 따른 생성막의 XRD 패턴.

Fig. 3. XRD patterns of thin films prepared under various gas pressures.  
(a)  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr, (b)  $5.0 \times 10^{-5}$  Torr,  
(c)  $9.0 \times 10^{-5}$  Torr

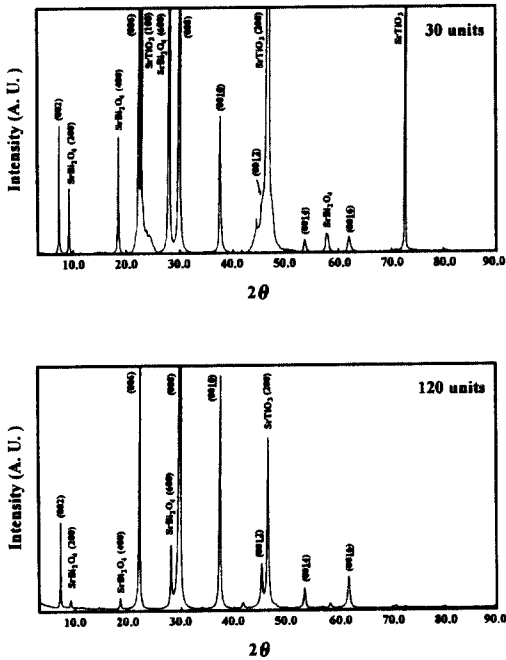


그림 4. 30 유닛 및 120 유닛 생성막의 XRD 패턴.

Fig. 4. XRD patterns of 30 and 120 units' films after annealing.

RHEED 패턴의 반사 스폿에 광검출기를 장착하여 휘도의 시간 변화를 조사한 결과를 그림 5에 나타냈다. 각 성막 유닛을 주기로 반사 스폿의 휘도가 변화하고 있는 것을 알 수 있다. Bi 증착 시에 휘도가 가장 약한데 이는 가장 표면의 Bi 원자층이 불안정한 상태로 있음을 나타내는 것으로 드물게 관찰되는 양상이다.

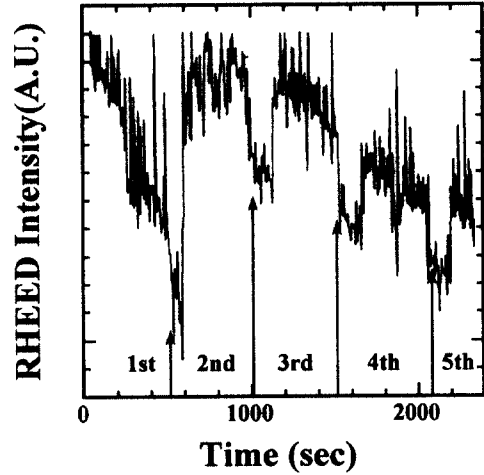


그림 5. RHEED 강도의 변화.

Fig. 5. Variation of RHEED intensity.

그림 6에는 RHEED 패턴의 변화를 나타냈다. (a)는 SrTiO<sub>3</sub> 기판, (b)는 최초 2 유닛 Bi를 추적한 후, (c)는 4 유닛을 추적한 직후 그리고 (d)는 10 유닛을 추적한 후이다. (b)에서는 3 차원 성장을 나타내는 스폿 패턴이 나타나 있으며, (c)에서는 원호상의 라인이 나타나 있고 결정의 배향이 산란되어 있는 양상을 알 수 있다. 그리고 10 유닛 추적 후 다시 스트리크가 회복되어 결정 표면에 평탄성이 나타나 있다. 스트리크 선단은 분열되어 있으며 SrTiO<sub>3</sub> (100) 기판상의 BSCCO 막이 2 개 직교하는 방위로 성장한 것을 관찰할 수 있다.

### 3.2 Bi 2212의 성막

기판은 SrTiO<sub>3</sub>(100)을 사용하였고, 기판 온도는 780 °C로 설정하였다. 산화가스는 90 mol% 이상의 고농도 오존을 사용하였으며 산화가스 압력은  $5 \times 10^{-5}$  Torr로 하였다. Sr과 Cu의 스퍼터 시간은 Bi 2201 제작 시와 같은 시간(Sr=180 sec, Cu=23 sec)으로 설정하였으며 Bi 및 Ca는 각각 35~560 sec와 120~270 sec로 변화시켰다. Bi→Sr→Cu→Ca

→Cu→Sr→Bi의 순서로 스퍼터하여 이를 1 유닛으로 하였으며 1 유닛의 성막시간은 600~1,800 sec이다.

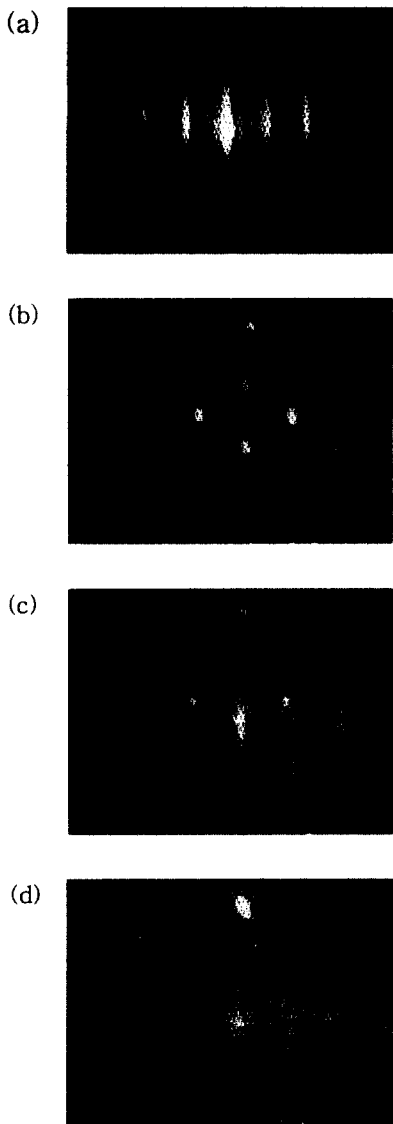


그림 6. RHEED 패턴.

Fig. 6. RHEED patterns.

(a) SrTiO<sub>3</sub> 기판 (b) 2 유닛 추적 후  
(c) 4 유닛 추적 후 (d) 10 유닛 추적 후

지금까지 보고된 Bi 2212 박막의 순차 성막에 의한 성막속도는 0.025~0.042 nm/sec 정도로[3,4] Bi 2212 유닛에 대해 1 분 이내의 시간이다. 이에 비해 본 연구에서는 0.0008~0.0025 nm/sec(0.048~0.15 nm/min)로 한 order 이상 낮은 속도로 성막을 하였다. 이들을 비교하여 순차성막에 의한 성막속도의 문제를 고찰하였다.

생성막의 X선 회절 패턴을 그림 7에 나타냈다. Bi 2212가 생성되지 않고 대신 Bi 2201과 이상의 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되고 있는데 여기서도 Bi와 Sr의 부분 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 생성막의 조성을 Bi 2212에 일치시키고자 하였으나 Bi 원자수가 매우 부족함을 알 수 있었으며 이를 근거로 Bi 원자수의 최적화 문제에 대해 분석하였다.

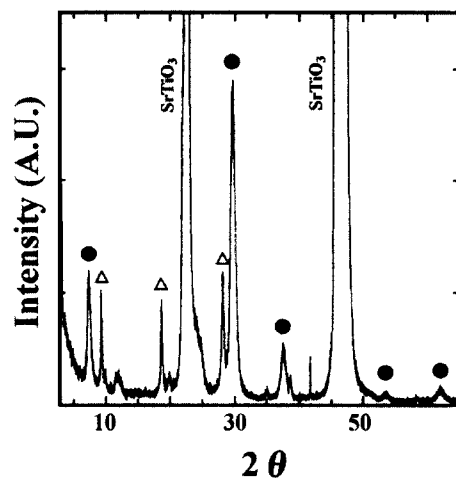


그림 7. XRD 패턴.(Bi 2212 성막 시도)

●: Bi 2201, △: SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Fig. 7. Typical XRD pattern.(adjust to Bi 2212 composition)

순차성막에서는 각 원자층을 성막할 때 적절한 수의 원자가 공급될 필요가 있다. 적절한 원자수는 에피택셜 성막을 하는 기판 상에 완전한 결정이 형성되었을 때의 1 층 당의 원자수이다.

c 축 배향막이 생성될 때에는 a, b 면내에 존재하는 원자수에 대해 고찰한다. Bi 계에서는 각 원자층 내에 존재하는 금속 원자의 수는 같으며 각각의 원자층 내에 원자 1 개 당 점유면적은 근사적으로  $s = 0.382 \times 0.382 \text{ nm}^2$ 로 표시된다. 기판의 면적  $S = 10 \times 10 \text{ mm}^2$ 을 원자 1 개 당의 점유면적으로 나눌 때 1 원자층에 존재하는 금속 원자의

총수  $n$ 이 구해진다.

$$\begin{aligned} n &= S/s & (1) \\ &= 10 \times 10 \text{ mm}^2 / 0.382 \times 0.382 \text{ nm}^2 \\ &= 6.86 \times 10^{14} \end{aligned}$$

결국 순차 성막에 있어서는 각 원자층 당  $6.86 \times 10^{14}$  개의 금속 원자가 공급될 필요가 있다. 이 값과 적층 유닛 수를 곱하여 이상적인 박막에서의 원자 총수를 구할 수 있다. 본 연구에서 제작한 박막에서는 Bi 원자의 부족이 현저하게 나타났으므로 Bi 원자에 대해 상세하게 검토하였다.

Bi 2212의 제작을 의도한 박막에 대해 ICP 분석을 하여 생성막 중의 Bi 원자의 함유 총수  $N(\text{real})$ 을 구하고 이상적인 성막에 대한 비율  $R$ 을 조사하였다.

$$\begin{aligned} R &= N(\text{real}) / N(\text{ideal}) & (2) \\ N(\text{real}) &= \text{ICP 분석으로 구한 Bi 원자의 총수} \\ N(\text{ideal}) &= 6.86 \times 10^{14} \times 2 \times (\text{유닛 수}) \end{aligned}$$

이렇게 구한 Bi의 비율  $R$ 을 1 층의 증착 시간에 대해 plot한 것을 그림 8에 나타냈다. 이상적인 경우 Bi 원자의 함유 총수 비는 종축의 1에 해당한다. 이에 대해 실제 박막 중의 함유 원자수는 최고 30%에 머무르고 있으며 이때 Bi 증착 시간은 70 sec 이다. 또한 1 층 당의 Bi 증착 시간을 증가하여도 이 값은 포화하고 있으며 시간의 증가가 과다한 경우 역으로 감소하는 경향을 알 수 있다.

Bi 계 산화물 초전도체는 Bi-O 층으로부터 Bi-O 층까지를 1 유닛으로 하고 있으며 이 유닛 단위로 전하 중성이 유지되고 있다. 그러나 유닛 내부의 각 원자층 자체는 전기적으로 중성상태는 아니다. 결국 순차 증착이 진행되고 있는 도중 상태는 가장 표면의 원자층이 불안정한 상태로 존재하므로 표면 원자가 용이하게 응축하고 부분반응이 발생하는 것으로 판단된다. 따라서 RHEED 진동이 관측되는 것은 소수의 예만이 아니며, 일반적으로는 표면이 거친 3 차원적인 모폴로지로 변화하게 된다.

$\text{SrBi}_2\text{O}_4$ 의 형성은 Bi 2201 벌크 결정 생성 시 3 원 상도에도 나타나고 있으며[5], 원소 공급이 Bi : Sr : Cu = 2 : 1 : 1로부터 벗어난 경우 또는 조성이 불 균일한 경우의 생성물로 위치해 있다. 본 실험의 경우 1 유닛 셀 증착시간은 수백 초 정도이며 원자 사이의 반응시간 레벨을 고려할 때 매우

긴 시간이다. 따라서 성막 중 박막 표면은 이상 생성 반응이 발생하기 쉬운 환경이다. 그럼에도 저속의 순차 증착 시 Bi 2201 상이 생성되는 것은 새로운 현상으로 보여진다.

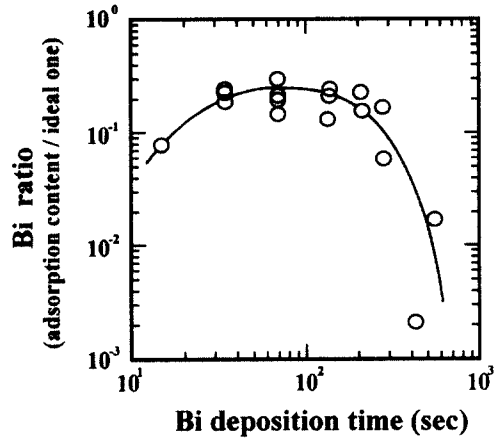


그림 8. 증착 시간에 따른 Bi의 비율.  
Fig. 8. Deposition time vs. Bi ratio.

GaAs에서는 원자층이 1 층만 형성되어도 스스로 성장이 정지하는 self-limiting 기구가 존재하는 반면 산화물 초전도체의 구성 원자에서는 동일한 양상의 기구를 보고한 예는 없는 실정이다. 따라서 산화물 초전도 박막을 순수하게 순차 증착으로 성막하기 위해서는 과부족이 없는 정밀한 원자 제어가 요구된다. 본 연구의 순차 증착에 의한 Bi 2201의 성막에서는 이러한 조건이 충분히 만족되었다고 판단되지 않으므로 성막 속도가 저속임을 고려할 때, 일부 박막 내부에서 원자 확산에 의한 Bi 2201이 재구성되었을 가능성을 배제할 수 없다고 생각된다.

#### 4. 결론

저속 순차 스퍼터법으로 Bi 초전도 박막을 제작, 평가한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

- (1) 각 원소의 스퍼터 시간과 산화 가스 압력을 최적화하는 것으로 Bi 2201의  $c$  축 배향막을 생성하였다. 스퍼터 시간 및 산화 가스 압력이 최적 치로부터 벗어나면 생성막의 결정성은 급격히 악화되었다. 30 유닛 성막 후 어닐링한 막

및 120 유닛의 막에서는 이상으로서  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ 가 생성되었다. 이들은 성막 중 부분 반응 또는 기판과 경계면에 존재한 비정질의 추적 막이 결정화하여 생긴 것으로 생각된다. 또 RHEED 관찰에서는 반사 스폿 강도의 진동이 유닛 단위로 나타나는 경우도 있었지만 그 진동 강도는 약했으며 오히려 1 유닛 성막 시간보다도 긴 시간 스케일로 완만한 회절 패턴의 변화가 나타났다.

- (2) 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  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ 이었다. Bi 원소의 스퍼터 시간과 성성막 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.
- (3) 순차 성막이 이루어지고 있는 박막의 가장 표면은 목적 조성으로부터 벗어난 상태에 있으며 결정 구조의 전하 중성 조건을 예상한 곳의 표면은 불안정하다는 것을 알 수 있었다. 결국 Bi 2212 상에서도 에너지 면에서 안정된 Bi 2201 상이나 기타의 이상이 용이하게 생성된다. 특히 Bi 계에서는 Bi 원자의 증발을 고려할 때 저속 성장에 의한 순차 성막은 불리하다는 것을 알 수 있었다. Bi 2201 상이 생성된 막에서도 순차 성막에 의한 막 생성이라기 보다는 박막 내부에서의 원자 확산 과정에 의해 생성된 것으로 생각된다.

### 참고 문헌

- [1] Y. P. Park and J. U. Lee, "Characteristics of Co-deposition for Bi-superconductor Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method", Journal of KIEEME, 10, 5, 425-433, 1997.
- [2] Y. P. Park and J. U. Lee, "Layer-by-layer Deposition of BSCCO Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method", Journal of KIEEME, 11, 4, 334-339, 1998.
- [3] D. G. Schlom, A. F. Marchall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessonneck, J. S. Harris Jr. and J. C. Bravman, "Molecular Beam Epitaxial Growth of Layered Bi-Sr-Ca-Cu-O Compounds", J. Crystal Growth 102, 361, 1990.
- [4] Y. Kasai and S. Sakai, "In-situ Growth of Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Superconducting Thin Films by Molecular Beam Epitaxy with a Pure Ozone Source", J. Crystal Growth, 115, 758, 1991.
- [5] D. Sedmidubsky and E. Pollert, "Phase Stability and Structural Properties of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-y}\text{Cu}_1\text{O}_{6.7+\epsilon}$  Solid Solutions", Physica C 217, 203, 1993.