

## 부착율 개선을 위해 증발 법으로 제작한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ 박막의 부착 특성

### Sticking Characteristics in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ Thin Films Fabricated by using the Evaporation Method to Improve the Sticking Ratio

천민우, 박용필\*

(Min-Woo Cheon and Yong-Pil Park)

#### Abstract

The  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$  superconducting thin films are fabricated by using the sputtering and evaporation method. Because we confirmed the sticking ratio of Bi element in the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$  superconducting thin film fabricated by using the sputtering method was much lower than the expected value, to get the enough number of the flakes of Bi, faraday cup was used to evaporate Bi element. As a result of the fabrication, Bi 2201 and Bi 2212 single phases could be made by the optima of deposition condition. And we confirmed the sticking coefficient of Bi element was clearly related to the temperature change of the substrate and the generation of Bi2212 phase

**Key Words** : Sputtering system, Evaporation system,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$  thin film, Bi 2201 phase, Bi 2212 phase

#### 1. 서론

전자 디바이스 분야 및 물성 연구에서 반도체가 차지하는 비중은 매우 크며 정보처리, 통신 시스템 등에서는 고도로 집적화된 반도체 디바이스의 지원 없이는 소기의 목적을 달성할 수 없다. 그러나 반도체 디바이스의 집적화 기술도 이미 물리적인 한계에 이르렀으며 특히 저 소비 전력화와 고속화의 양대 문제를 해결할 수 있는 디바이스의 개발이 절실히 요구되어지고 있다.

고온 초전도 박막은 전자 디바이스 분야를 비롯하여 다양한 산업 분야에서 첨단 디바이스로 응용할 수 있어 많은 기대가 모아지고 있다. 이러한 초전

도 박막의 응용을 위해서는 고품질의 박막 제작이 필수적이며, 양질의 박막을 제작하기 위해서는 원자 단위에서의 성장 메커니즘이 연구되어야 한다.

그 연구 방법의 하나인 구성 원소의 부착 특성은 무엇보다 선행되어야 할 부분이다. 부착 계수는 "기판으로 입사된 원자수와  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$  ( $n \geq 0$ ; BSCCO) 구조를 형성하고 있는 원자수의 비율"로 정의할 수 있는데, 이로부터 박막 내에서 원자의 흡수, 이동, 결합 및 막 표면에서의 재증발 등 박막 성장 메커니즘과 관련된 다양한 정보를 얻을 수 있다.

스퍼터링 법을 이용하여 BSCCO 초전도 박막을 제작한 결과, Bi 원소의 특이한 온도 의존성과 낮은 부착율을 알 수 있었다[1]. 따라서 본 논문은 Bi 원소의 부착율 개선을 목적으로 페러데이 컵을 이용한 증발 법으로  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$  박막을 제작, 구성하고 있는 Bi 원소의 부착 특성을 해석하고, 스퍼터링 법으로 제작한 박막과 비교하였다.

\* : 동신대학교 전기전자공학과  
(전남 나주시 대호동 252,  
Fax: 061-330-2909,

Corresponding Author : yppark@dsu.ac.kr)

2003년 4월 16일 접수, 2003년 5월 9일 1차 심사완료,  
2003년 6월 9일 최종 심사완료

## 2. 실험

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$  박막은 스퍼터링 법[2]과 증발 법[3]으로 제작하였으며, 초저속으로 성장시켰다. 기관으로 공급되는 각각의 원소에 대한 공급 원자 수는 수정 진동자 막두께 측정 장치를 사용, 퇴적 속도를 조사하여 산출하였다.

### 2.1 스퍼터링 법

그림 1에 스퍼터링 시스템의 개략도를 나타냈다. 냉음극 saddle-field 형 이온 건을 진공 챔버 내부에 장착하고 Bi, Sr Ca 및 Cu 금속 타깃을 동시에 스퍼터하였으며, 기관은 MgO(100)을 사용하였다. 산화가스로는  $\text{O}_3$ 를 사용하였으며[4],  $1\sim 50\times 10^{-6}$  Torr의 오존 가스 압력 하에서 기관 온도를  $600\sim 720^\circ\text{C}$ 로 변화시키며 박막을 성장시켰다.

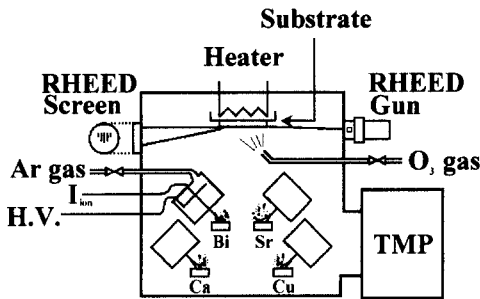


그림 1. 스퍼터링 시스템의 개략도.  
Fig. 1. Schematic diagram of the sputtering system.

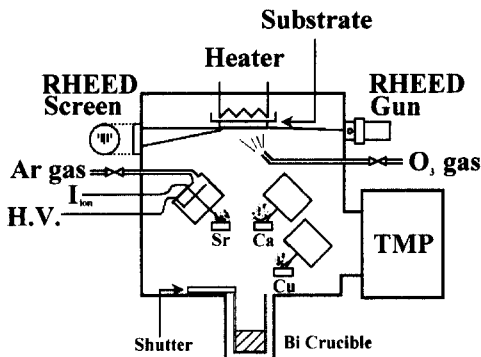


그림 2. 증발 시스템의 개략도.  
Fig. 2. Schematic diagram of the evaporation system.

### 2.2 증발 법

그림 2에 증발 시스템의 개략도를 나타냈다. 진공 챔버 내부에 이온 건을 장착하고 Sr, Ca 및 Cu 금속 타깃을 동시에 스퍼터 하였으며, Bi 원소는 유출 셀로부터 증착하였다. 기관은 MgO(100)을 사용하였고,  $1\sim 20\times 10^{-6}$  Torr의 오존 가스 압력 하에서 기관 온도를  $660\sim 720^\circ\text{C}$ 로 변화시키며 박막을 성장시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

박막에서 Cu 원소의 실제 원자수는 ICP 분광 장치를 이용하여 분석하였는데 기관 온도에 따라 다소 차이를 보였으나 거의 일정한 값을 보였다.

그림 3는 Cu 원소의 입사 원자수와 생성된 박막 시료의 ICP 분석으로 구한 부착원자수의 관계를 나타내고 있다. 이 직선의 기울기로부터 Cu의 부착계수는 약 1.0임을 알 수 있으며 Bi 계 초전도 산화물 제작 시 Cu의 부착 원자수는 입사 원자수와 일치하는 것을 의미하므로 Cu 원소에 관해서는 단순히 성막 시간에서의 입사원자수를 부착한 총 원자수로 보는 것이 가능하다.

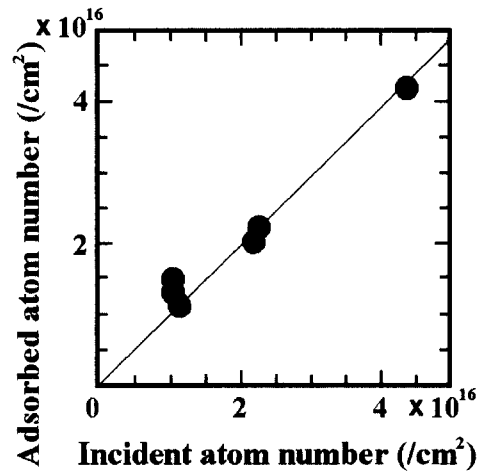


그림 3. Cu 원소의 입사 원자수와 부착 원자수의 관계.  
Fig. 3. Relation between the adsorbed atom and incident atom number of the Cu element.

Sr과 Ca의 부착계수를 그림 4와 5에 성막온도에 대한 함수로 표시하였다. EDX에 의한 조성분석에

서는 각 데이터의 분산이 크며 이들 그림으로부터 상세한 특성을 관찰하는 것은 곤란하다. 이 원인은 Sr의 경우에는 기관으로부터의 Mg의 강한 형광 피크가 나타나기 때문에 오차가 발생하고, Ca의 경우에는 경원소이므로 형광강도가 약한 것에 기인하고 있다. 그러나 이들을 통계적으로 정리하면 측정된 온도범위에서는 온도 의존성은 작고 Sr 및 Ca의 부착계수는 각각  $0.69 \pm 0.15$ ,  $0.61 \pm 0.12$ 로 계산된다.

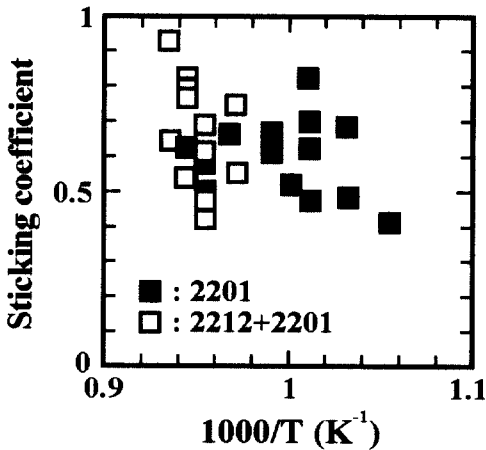


그림 4. 성막 온도에 대한 Sr 원소의 부착계수.  
Fig. 4. Sticking coefficient of Sr element against inverse temperature of the deposition.

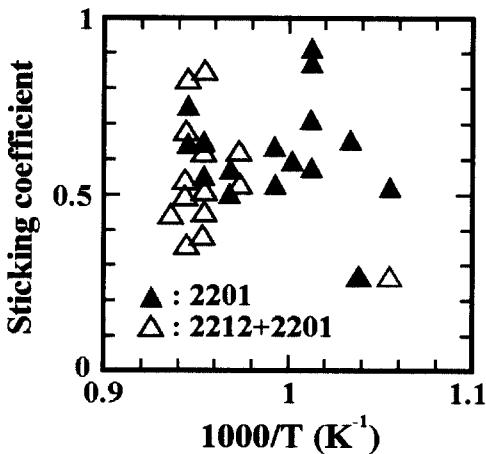


그림 5. 성막 온도에 대한 Ca 원소의 부착계수.  
Fig. 5. Sticking coefficient of Ca element against inverse temperature of the deposition.

부착계수의 온도 의존성이 작은 것은 산화물 형성과정으로부터 다음과 같이 추론된다. 즉, Sr 또는 Ca 원자는 오존 가스와의 반응을 통해 기관 도달 직후 에너지적으로 가장 안정된 SrO(Solid ; 융점 2,430℃)과 CaO(Solid ; 융점 2,850℃)의 형으로 몰리 흡착 또는  $Sr^{2+}-O^{2-}$ ,  $Ca^{2+}-O^{2-}$ 의 형으로 화학 흡착되고 이들 산소와 금속과의 결합물에서 탈리에너지가 충분히 커서 성막온도 영역에서 온도의존성이 작아진다고 생각된다.

### 3.1 스퍼터링 법으로 제작한 박막의 특성

그림 6은 Bi 부착계수의 기관온도( $1000/T$  sub  $K^{-1}$ )의 의존성이다. 그림에서 ○는 Bi2212상이 생성된 막을 ●는 Bi2201상이 생성된 막을 각각 나타낸다. 본 연구에서 부착계수 R의 정의는

$$R = \frac{\text{생성막에 포함된 원자수}}{\text{공급 원자수}}$$

으로 부착율과는 다소 의미가 다르다고 할 수 있다.

그림 6에서 보는 바와 같이 Bi의 부착계수는 매우 특이한 온도의존성을 나타냈다. 그림 6으로부터 부착계수의 변화는 기관온도 약 665℃를 경계로 두 개의 영역으로 나뉘어지는 것을 알 수 있다. 이보다 높은 온도 영역에서는 Bi의 부착계수는 기관온도의 상승에 따라 거의 직선적으로 감소하고 있다. 이 온도 영역은 거의 Bi2212상 생성영역과 일치한다. 또한 이 온도 영역에서 부착계수의 값은 10% 이하이다. 한편 650℃보다 낮은 온도 영역에서는 부착계수는 온도와는 관계없이 일정한 값을 나타내고 있고, Bi2201상의 생성을 볼 수 있지만 Bi2212와 Bi2223상은 생성되지 않는다. 이와 같이 Bi의 부착계수가 어느 온도 이상에서 급속히 감소하는 것은 이 온도 이상에서 표면에 액상 상태가 형성됨에 따라, Bi의 재증발이 활발하게 되기 때문이라고 생각할 수 있다. 박막제작 과정에서 표면에 액상이 형성되는 것을 관찰한 보고가 다수 나와 있는데[5] 이를 위에 기술한 기관 온도, 생성상 및 Bi 원소의 부착계수의 관계와 함께 고려해 보면, Bi2212상의 생성에 관해서는 어떤 형태로는 액상 상태가 관계된 모델을 생각할 수 있다. 현재로서는 이 액상이 어떤 것인지 분명하지는 않지만, 이 때의 반응과정으로서



를 생각할 수 있다.

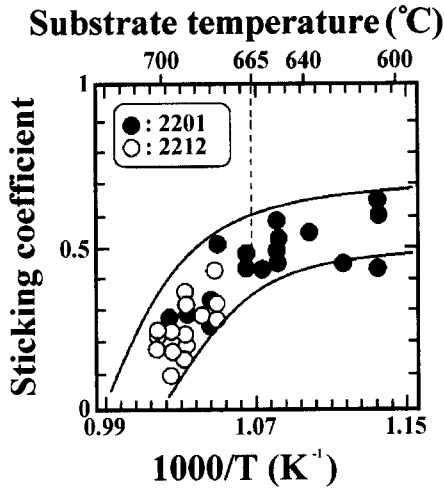


그림 6. 스퍼터링 법으로 제작한  $B_2S_2C_nC_{n+1}O_x$  박막의 Bi 원소의 부착 특성.

Fig. 6. Sticking characteristics of Bi element in the  $B_2S_2C_nC_{n+1}O$  thin films fabricated by using the sputtering method.

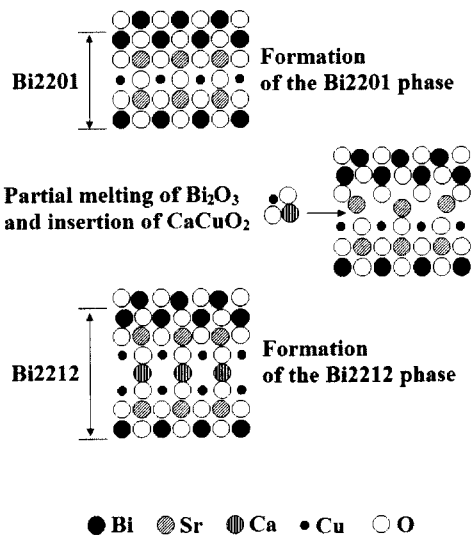
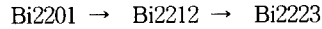


그림 7. Bi2212 상의 성장 모델.

Fig. 7. Model of Bi2212 phase growth.

일반적으로 Bi2201상은 넓은 온도 범위에서 생성되지만 Bi2212와 Bi2223상의 생성 범위는 상당히 좁혀진다. 고상반응에서 BSCCO의 생성 과정은



으로 생각할 수 있다[6].

이 반응이 우측으로 진행되기 위해서는, Bi2201 상 결정의 결합을 끊고 그 사이에 Ca와 Cu가 삽입되어야 한다. 이를 위해서는 계가 액상상태를 거쳐야 한다. 이러한  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$  상의 성장 모델을 그림 7[7]에 나타내었다.

### 3.2 증발 법으로 제작한 박막의 특성

Bi 원소의 재증발이 현저하게 높은 기판온도에서도 안정된 원소 공급량을 확보하기 위해 페러데이 컵을 이용한 증발법으로 Bi 원소를 공급했다.

페러데이 컵의 특성을 그림 8에 나타냈다. 챔버에서 분출하는 증기분자는 분자류라 할 수 있고[8] 증기의 분포는 Knudsen의 평면 증발원 분포에 따른다. 이 경우 페러데이 컵으로부터의 분자선 강도는 온도만의 함수가 되며 페러데이 컵 내 원료 원소의 양에는 의존하지 않는다[9]. 따라서 온도 제어를 정밀하게 함으로써 항상 안정된 Bi 원소의 공급이 가능하며, Ar 이온 빔 건과 동등한 우수한 제어성을 실현할 수 있다. 페러데이 컵을 이용함으로써 Bi 원소의 증발량은 스퍼터링 법으로 증발한 경우에 비해 10~100 배의 양을 확보하는 것이 가능했다.

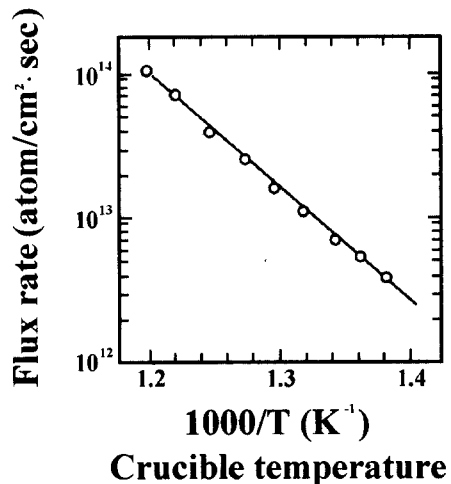


그림 8. 페러데이 컵의 특성.

Fig. 8. Characteristics of faraday cup.

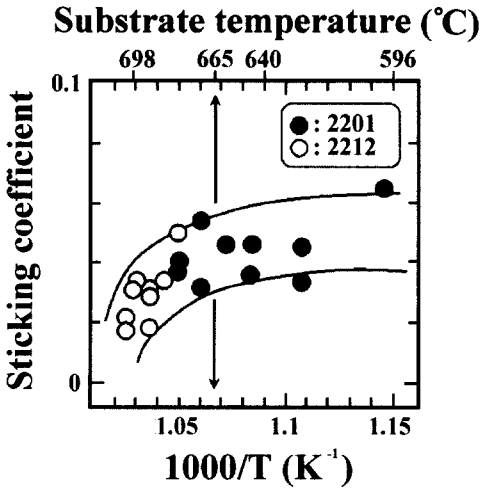


그림 9. 증발 법으로 제작한  $B_2S_2C_nCu_{n+1}O_x$  박막의 Bi 원소의 부착 특성.

Fig. 9. Sticking characteristics of Bi element in the  $B_2S_2C_nCu_{n+1}O$  thin films fabricated by using the evaporation method.

따라서 이 경우 Bi 원자에 대한 부착계수의 온도의존성에 대해 재검토하여 그림 9에 그 결과를 나타냈다. 그림에서 ○는 Bi2212상, ●은 Bi2201상이 생성된 막을 각각 표시한다. 기판온도 665°C 부근을 경계로 그 이상의 온도에서 Bi 원소의 부착계수가 급격하게 감소하고 있다. 이 영역에서 Bi2212상이 생성되고 있으며 스퍼터링 법으로 Bi 원소를 공급한 경우와 동일한 결과를 나타내고 있다. 따라서 부착계수의 절대값을 비교하면 증발 법이 스퍼터링 법인 경우에 비해 약 1/10 정도로 그 값이 낮아지고 있다. 스퍼터링에 의해 발생한 입자의 에너지는 입사 이온의 에너지에 의존하지 않고 거의 2~3 eV이다[10].

한편 저항가열에 의해 발생한 증기 에너지는 도가니의 온도를 600°C로 하면

$$\frac{k_B T}{e} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 873}{1.6 \times 10^{-19}} = 0.075 \text{ eV}$$

정도이다. 이들 입자가 보유한 에너지의 차이가 부착계수의 차이로 발현되는 것으로 판단된다.

기판상으로 날아온 입자는 기판 표면에서 확산 운동을 하고, 그 사이에 안정 사이트를 확보한 입자는 결정 내로 부착하지만, 그렇지 않은 것은 즉

시 증발한다. 표면확산 활성화 에너지를 Q라 하면 이 확산거리 R은 날아온 입자가 보유한 에너지 E에 의존한다. 즉,

$$R = E \exp(-Q/kTs)$$

로 된다[11].

#### 4. 결 론

스퍼터링 법과 증발법으로  $Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_x$  초전도 박막을 제작하여 특성을 비교하였다. 저속 성막시, 스퍼터링 법과 증발 법 모두 각 원소가 기판 상에 존재할 수 있어 용이하게 Bi2212상의 단상막을 얻는 것이 가능하다는 것을 알았다. 또한 성막 조건을 최적화함으로써 Bi2201상 및 Bi2212 단상막을 얻을 수 있고 Bi 원소의 부착계수는 기판 온도 변화와 Bi2212상 생성에 명확히 관계되어 있음을 확인하였다. 스퍼터링 법으로 Bi 원소를 공급하는 경우 기판 표면에서 확산 거리가 길어져 입자가 안정 사이트를 확보할 확률이 높아졌고, 증발법의 경우 확산 거리는 짧지만 증발을 통한 Bi 원자의 수를 충분히 확보 하였던 것으로 추정된다.

산화물 초전도체와 같은 나원계 화합물에서는 안정, 준 안정상이 매우 많이 존재한다. 따라서 목적인 상을 얻기 위해서는 이상 생성이 발생하지 않는 반응경로를 규정해 주는 것이 중요하다. 그러나 박막 생성 프로세스는 기본적으로 비평형 반응이므로 반응 경로를 규정해 주는 것이 난해하다.

또한, Bi 계 초전도 박막의 생성에 관련된 매우 중요한 파라미터인 부착계수 및 온도 의존성은, Bi 계 고온 초전도 산화물의 결정성장 기구의 해명에도 다양한 정보를 제공하리라 판단되며, 이 액상 증개에 의한 결정 성장 아이디어는 Tl 계 및 Hg 계 초전도 박막의 제작에도 적용될 수 있으리라 기대된다.

#### 참고 문헌

- [1] M. W. Cheon, Y. P. Park, and S. I. Lee, "Analysis of sticking coefficient in Bi-superconducting thin film", J. of KIEEME, Vol. 15, No. 11, p. 997, 2002.
- [2] Y. P. Park, "Characteristics of Bi-supercon-

- ducting thin film fabricated by layer-by-layer and co-sputtering method”, J. of EEIS, Vol. 3, No. 4, p. 491, 1998.
- [3] D. G. Lee and Y. P. Park, “Thermodynamic conditions for formation of single phase in BSCCO thin films”, J. of KIEEME, Vol. 15, No. 2, p. 173, 2002.
- [4] Y. P. Park, “Evaluation of ozone condensation system by T. D. method”, Trans. on EEM, Vol. 1, No. 2, p. 18, 2000.
- [5] 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”, Journal of Crystal Growth, 115, p. 758, 1991.
- [6] D. G. Schlom, A. F. Marshall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. M. Ecdstein, I. Bozovic, and K. E. von Dessonneck, “Molecular beam epitaxial growth of layered Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds”, Journal of Crystal Growth, 102, p. 361, 1990.
- [7] H. K. Lee, Y. P. Park, K. H. Lee, and J. U. Lee, “Evaluation of sticking coefficient in BSCCO thin film fabricated by co-sputtering”, J. of KIEEME, Vol. 13, No. 1, p. 80, 2000.
- [8] 高樞清, “分子線エビタキシー技術”, (工學調査會), 1984.
- [9] A. H Mcilraith, “A charged particle oscillator”, J. Vac. Sci. Technol, Vol. 9, No. 1, p. 209, 1972.
- [10] 吉田 貞史, 筭模 (應用物理工學選書3, 培風館), 1991.
- [11] S. Hendricks and E. Teller, “X-Ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices”, J. Chem. Phys., Vol. 10, No. 3, p. 147, 1942.