

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
H01L 39/12

(11) 공개번호 특2002 - 0074256
(43) 공개일자 2002년09월30일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0014042
(22) 출원일자 2001년03월19일

(71) 출원인 학교법인 포항공과대학교
경북 포항시 남구 효자동 산31번지

(72) 발명자 강원남
경상북도포항시남구지곡동교수숙소6동203호
이성익
경상북도포항시남구지곡동교수숙소9동2203호
최은미
경상북도포항시남구효자동포항공과대학교물리학과
김형진
경상북도포항시남구효자동포항공과대학교물리학과

(74) 대리인 이영필
이해영

심사청구 : 있음

(54) 초전도 마그네슘 보라이드(Mg B₂) 박막의 제조 방법 및 제조 장치

요약

본 발명은 초전도 마그네슘 보라이드(Magnesium Boride: MgB₂) 박막, 그 제조방법 및 이의 제조장치를 제공한다. 상기 제조방법은 기판상에 보론 박막을 형성하는 단계; 및 보론 박막이 형성된 기판과 마그네슘을 열처리한 다음, 이를 냉각시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 명시된 방법으로 박막을 제조하면, 기판에 수직하게 c축 배향성을 갖는 초전도 마그네슘보라이드 박막을 얻을 수 있다. 본 발명에 의해 제조된 마그네슘보라이드 박막은 초전도체 박막을 이용하는 전자장비 예를 들어, 미세자기장을 탐지하는 초전도양자간섭소자(SQUIDS)를 이용하는 의료용 정밀진단 장비와 위성통신에서 사용되는 마이크로파 통신장비, 조셉슨 소자 등에 이용이 가능하며, 이를 이용하며 컴퓨터를 제작하면 현재의 경우보다 연산속도가 100배 이상 향상되는 컴퓨터를 제조하는 것이 가능해진다.

대표도
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일구현예에 따른 보론 박막 제조시 이용되는 레이저 증착 장비의 구성을 개략적으로 나타낸 도면이고, 도 2는 본 발명에 따른 초전도 마그네슘보라이드 박막의 열처리 장치에 대한 구성을 개략적으로 나타낸 도면이다.

< 도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명 >

11... 레이저 빔 방향 12... 기판 고정판

13... 고진공 박막 성장실 14, 21... 기판

15... 보론이 증발되는 모양 16... 타겟

17... 타겟 고정판 20... 보론 박막

22... 마그네슘 24... 제1 보호 부재

25... 제2보호 부재 26... 가열수단

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 초전도 마그네슘보라이드(MgB_2) 박막의 제조 방법 및 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 c축 배향성을 갖고 있고 고온 초전도성을 갖고 있는 마그네슘보라이드 박막, 이의 제조방법 및 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치에 관한 것이다.

최근, 나가마쓰 그룹에서는 마그네슘보라이드(MgB_2) 초전도체에 대한 연구 결과를 발표하였다(J. Nagamatsu et al., Nature 410, 63(2001, 3.1)). 이 연구 결과에 의하면, 상기 마그네슘보라이드(MgB_2) 초전도체는 초전도 전이온도가 39K로서 기존의 금속 초전도체의 경우(23K)와 비교하여 초전도 전이온도가 매우 높고 전도전자 밀도가 커서 전류 수송특성이 양호하므로 향후 기존에 사용되는 모든 초전도에 관련된 장치들이 마그네슘보라이드로 대체될 가능성이 크다.

상술한 바와 같이 마그네슘보라이드 초전도체의 응용가능성이 매우 높기 때문에 현재 이 마그네슘보라이드 초전도체에 대한 연구가 전세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 예를 들어, 미국 아이오와 주립대학의 캔필드 그룹은, 실용화가 가능한 초전도 선재(Superconducting wire)를 개발하였다(P.C. Canfield et al., Phys. Rev. Lett. 86, 2423 (2001)).

한편, 마그네슘보라이드 초전도체를 각종 전자장비에 응용하기 위해서는 박막 형태로 만드는 것이 선결과제이다. 그런데, 아직까지 마그네슘보라이드 초전도체를 박막 형태로 성공적으로 만든 연구 결과는 아직까지 전혀 보고된 바 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 초전도 마그네슘보라이드 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 방법에 따라 제조된 초전도 마그네슘보라이드 박막을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, (a) 기판위에 보론 박막을 형성하는 단계; 및

(b) 보론 박막이 형성된 기판과 마그네슘을 열처리한 다음, 이를 냉각시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드(MgB₂) 박막의 제조방법을 제공한다.

상기 (a) 단계에서, 보론 박막은 레이저 증착(Pulsed Laser Deposition: PLD), 스퍼터링 증착(sputtering deposition), 전자빔 증발(electron beam evaporation), 화학적 유기 금속 증착(Modified Organometallic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) 또는 화학적 증기 증착(Cheical Vapor Deposition: CVD)법에 의하여 형성된다. 그리고 상기 (b) 단계의 보론 박막이 형성된 기판과 마그네슘의 열처리온도는 600 내지 1000°C로 유지되고, 공기 등 기타 반응성이 강한 기체가 배제된 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하다.

상기 (b) 단계가, 보론 박막이 형성된 기판과 마그네슘을 탄탈륨 용기내에 수용하고, 이를 수정용기에 넣어 보론 박막이 형성된 기판과 마그네슘을 이중으로 밀폐시킨 상태에서 열처리하는 과정에 따라 실시되는 것이 초전도 특성이 우수한 마그네슘보라이드 박막을 얻을 수 있다.

상기 탄탈륨 용기의 양 말단은 불활성 가스 분위기하에서 아크 용접함으로써 밀폐시키고, 상기 수정용기의 내부는 진공 상태로 양 말단을 밀폐하는 것이 바람직하며, 상기 (b) 단계의 열처리시 수평형 전기로가 사용되는 경우, 전기로의 온도를 600 내지 1000°C로 올리고, 여기에 보론 박막이 형성된 기판과 마그네슘을 넣고 이 온도에서 1 시간 이내로 속성 열처리한 다음, 이를 밀폐된 상태에서 상온까지 냉각하는 것이 바람직하다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는 상기 방법에 따라 제조되어 c축 배향성을 갖는 초전도 마그네슘보라이드 박막을 제공함으로써 이루어진다.

본 발명의 세번째 기술적 과제는 보론 박막이 형성된 기판과 마그네슘;

상기 기판과 마그네슘을 수용하고 있고, 보론 박막과 마그네슘이 공기에 의하여 산화되는 것을 막기 위한 제1보호 부재 ;

상기 제1보호 부재를 수용하고 있고, 제1보호부재가 산화되는 것을 막기 위한 제2보호 부재; 및

상기 제2보호 부재와, 제1보호 부재안에 수용된 보론 박막이 형성된 기판과 마그네슘을 열처리하기 위한 가열수단을 구비하는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치에 의하여 이루어진다.

상기 보론 박막이 형성된 기판은 사파이어 단결정 및 스트론튬타이타네이트 단결정으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나로 이루어지는 것이 바람직하며, 이러한 재료의 기판을 사용하면 고온에서 보론 박막과 기판간의 바람직하지 못한 반응을 억제시킬 수 있기 때문이다. 그리고 제1보호 부재는 탄탈륨 용기 또는 나이오비움(Niobium: Nb) 용기이고, 제1보호 부재 내부는 불활성가스 분위기로 유지됨으로써 제1보호 부재안에 수용되어 있는 보론 박막과 마그네슘의 산화를 효과적으로 억제시키는 것이 바람직하다.

또한, 제1보호 부재를 수용하는 상기 제2보호 부재는 수정 용기이고, 그 내부가 진공상태를 유지하는 것이 제1보호부재가 공기와 접촉하여 산화되는 것을 효과적으로 막을 수 있어 바람직하다.

본 발명의 마그네슘 - 보론 박막 제조방법은 크게 2단계로 나눌 수 있다.

1단계는 물리적 박막 증착 장비를 이용하여 마그네슘보라이드의 프리커서(Precursor)인 보론 박막을 형성하는 과정이고, 2단계는 상기 보론 박막에 마그네슘을 반응하여 보론 박막내에 마그네슘을 확산시켜 초전도 마그네슘보라이드 박막을 형성하는 과정이다.

1단계의 보론 박막 형성시 레이저 증착, 스퍼터링 증착, 전자빔 증착, 화학적 유기 금속 증착, 화학적 증기 증착 등의 방법을 모두 사용할 수 있다. 그리고 본 발명에서는 상기 방법에 따라 형성된 보론 박막은 비정질 또는 결정질 형태 모두 다 사용가능하며, 그 제조방법에 따라 보론의 박막 특성이 약간씩 달라진다.

도 1을 참조하여, 상기 레이저 증착법을 이용한 1단계 보론 박막 형성공정에 대한 설명은 다음과 같다.

레이저 증착법에 의하여 보론 박막을 형성하기 위해서는 타겟(16)이 우선적으로 필요하다. 보론 박막 형성용 타겟(16)은 입경이 1 내지 5 μm 인 보론 분말을 동전 모양으로 찍어낼 수 있는 실린더모양의 틀(직경 10 내지 100 mm)에 넣고 이를 5 내지 50 톤 정도의 압력으로 가압하여 만든다. 이렇게 형성된 타겟(16)을 도 1의 타겟 고정판(17)에 고정시킨 후, 엑시머 레이저 빔을 조사하면 타겟(16)에 있는 보론이 증발되면서 기판 고정판(12) 상부에 고정된 기판(14)위에 보론 박막이 형성된다. 도 1에서 참조번호(11)는 레이저 빔 방향을 나타내고, 참조번호(15)는 보론이 증발되는 모양을 나타낸 것이다.

상기 증착 조건은 레이저 진동수는 1 내지 10 Hz 범위이고, 바람직하게는 약 8 Hz가 적당하다. 그리고 레이저빔의 에너지밀도는 보론의 기화온도를 고려하여 20 내지 30 J/cm^2 범위로 조절한다. 이러한 조건에서 약 1 내지 2 시간동안 증착시키면 표면이 거울같이 반짝거리는 비정질 마그네슘 보라이드 박막이 약 0.5 내지 1 μm 두께로 얻어진다.

상기 보론 박막이 형성되는 기판(14) 재질로는 사파이어 단결정(Al_2O_3) 또는 스트론튬 타이타네이트 단결정(SrTiO_3)이 바람직하는데, 이는 이들 기판이 고온에서 화학적으로 안정하므로 박막과의 반응을 효과적으로 줄일 수가 있기 때문이다.

2단계는 보론 박막과 마그네슘을 열처리하여 보론 박막내로 마그네슘을 확산시키고 이와 동시에 단일 배향성을 갖는 마그네슘 보라이드 결정상이 형성되게 함으로써 초전도 마그네슘 보라이드 박막을 형성하는 과정이다.

마그네슘은 화학적 특성이 산화가 용이하고 용융온도가 650°C, 기화온도가 1107°C로서 보론의 용융온도인 2100°C, 기화온도인 4000°C에 비하여 매우 낮기 때문에 상압에서는 반응성이 나쁘고 고압 조건하에서 반응을 실시해야 한다. 이 때 마그네슘은 고온에서 증기압이 높기 때문에 밀폐된 용기에 넣고 가열을 하면 고압 조건을 만들 수가 있다. 이러한 마그네슘의 특성을 감안하여 본 발명에서는 고압 조건을 유지하면서 보론 박막과 마그네슘을 반응시킨다. 이러한 과정을 도 2를 참조하여 설명하기로 한다.

1단계에 따라 기판(21)상에 보론 박막(20)을 형성하고, 이 보론 박막이 형성된 기판(23)과 마그네슘(22)을 제1보호부재(24)내에 넣고, 이를 제2보호부재(24)에 넣는다. 여기에서 마그네슘(22)은 어떠한 형태로 부가하여도 무방하나, 분말, 리본, 터닝(TURNING) 형태 중, 터닝 형태가 오염이 될 수 있는 표면의 면적이 분말이나 리본에 비하여 작기 때문에 불순물을 줄이므로 보다 바람직하다.

그 후, 상기 제2보호부재(24)를 가열수단(26)에 의하여 열처리하고 이를 냉각시킴으로써 목적하는 초전도 마그네슘보라이드 박막을 얻을 수 있다. 도 2에서는 가열수단(26)에 대한 한가지 예로서 수평형 전기로를 사용하는 경우를 도시하고 있다.

상기 보론박막과 마그네슘의 열처리온도는 600 내지 1000°C인 것이 바람직하다. 만약 열처리온도가 600°C 미만인 경우에는 반응이 잘 안되고, 1000°C를 초과하는 경우에는 원하지 않은 다른 구조의 결정상이 형성되는 문제점이 있다. 특히 상기 가열수단(26)은 특별히 제한되지 않으며, 수직형 전기로나 박스형 전기로를 사용해도 된다. 열처리는 다음과 같이 속성으로 진행하는 것이 바람직하다.

전기로의 온도를 600 내지 1000°C로 올린 후, 시편을 30분 이내에, 바람직하게는 5분 동안에 걸쳐 시편을 전기로의 온도가 균일한 중심 영역까지 이동시키고 이 온도에서 2시간 이내에서, 바람직하게는 30분 이내에 속성 열처리하고 바로 전기로 밖으로 꺼내어 30분 내지 2시간, 특히 1시간 이내로 냉각한다. 이와 같은 방법으로 열처리를 속성으로 진행하게 되면 마그네슘보라이드 박막과 이 박막이 형성되는 기관간의 화학반응으로 인하여 발생하는 박막 품질의 저하되는 것을 최대한 막을 수 있다.

한편, 상기 제1보호부재(24)는 보론 박막(20)과 마그네슘(22)이 산화되는 것을 막기 위한 것으로서, 고온에서 마그네슘과 화학반응을 일으키지 않는 물질로 이루어지는 것이 바람직하다. 이런 특성을 갖는 물질로는 탄탈륨과 나이오비움을 들 수 있다. 그리고 제1보호부재(24)안은 아르곤 가스 등과 같은 불활성 가스 분위기로 조절하는 것이 바람직한데, 그 이유는 보론 박막과 마그네슘의 산화를 방지하기 위함이다. 특히 마그네슘은 공기중에 있는 산소와 결합하여 산화마그네슘을 형성하므로 시편을 산소와 격리시킨 상태에서 반응을 진행시켜야 순도가 높은 마그네슘보라이드 결정을 성장시킬 수 있다. 그리고 상기 제1보호부재(24)는 그 형태가 특별히 제한되지는 않지만, 본 발명을 일구현예에서는 탄탈륨용기 특히 탄탈륨관을 사용하고, 이 관의 양 말단은 아크 용접에 의하여 밀폐된 상태이다.

또한, 상기 제2보호부재(25)는 고온에서 제1보호부재(24)가 공기와 접촉되어 산화되는 것을 막기 위한 기능을 하며, 그 형태는 특별히 제한되지는 않는다. 본 발명의 일구현예에서는 제2보호부재(25)로 수정용기 특히 수정관을 사용하고 있고, 관의 양 말단은 밀폐된 상태이다. 그리고 제2보호부재(25)안의 분위기는 진공 상태로 조절하여 제1보호부재(24)가 공기에 의하여 산화되는 것을 막는다.

상기 과정에 따라 제조된 초전도 마그네슘보라이드 박막은 X-선 회절 분석법을 이용하여 분석해보면, c축 배향성을 갖는 것을 알 수 있다 (첨부논문의 그림 3 (b) 참조). 참고로 마그네슘보라이드 분말를 제조한 나가마쓰 그룹이나 마그네슘보라이드 선재를 제조한 캔필드 그룹에서 제조한 마그네슘 보라이드의 경우 X-선 회절 분석결과는 일정한 배향성이 없이 무질서한 방향으로 성장되어 다결정상임이 입증되었다. 그리고 본 발명방법에 의해 제조된 마그네슘 보라이드의 초전도성 특성은 초전도 임계온도가 39K이며, 임계전류밀도가 전기도선 단면적 1cm²당 8,000,000 암페어를 수송할 수 있다. 이와 같은 초전도 임계온도는 초전도 선재에서 확인된 온도와 동일하지만, 임계전류밀도는 현재까지 알려진 가장 큰 전류수송능력을 보여주는 선재에 비하여 약 20배 이상 큰 전류수송능력을 갖고 있다.

발명의 효과

본 발명에서 사용된 제조방법에 따르면, c축 배향성을 갖는 결정상과 우수한 초전도 특성을 갖는 마그네슘보라이드 박막을 얻을 수 있다. 본 발명에 의해 제조된 초전도 마그네슘보라이드 박막은 초전도체 박막을 이용하는 전자장비 예를 들어, 미세자기장을 탐지하는 초전도양자간섭소자(Superconducting Quantum Interference Devices: SQUIDS)를 이용하는 의료용 정밀진단 장비와 위성통신에서 사용되는 마이크로파 통신장비, 조셉슨 소자 등에 이용가능하며, 이를 이용하며 컴퓨터를 제작하면 현재의 경우보다 연산속도가 100배 이상 향상되는 컴퓨터를 제조하는 것이 가능해진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 기관상에 보론 박막을 형성하는 단계; 및

(b) 보론 박막이 형성된 기관과 마그네슘을 열처리한 다음, 이를 냉각시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드(MgB_2) 박막의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 보론 박막이 레이저 증착, 스퍼터링 증착, 전자빔 증발, 화학적 유기 금속 증착 또는 화학적 증기 증착법에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계가, 공기가 배제된 분위기하에서 보론 박막이 형성된 기관과 마그네슘을 600 내지 1000°C로 가열하는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계가,

보론 박막이 형성된 기관과 마그네슘을 탄탈륨이나 나이오비움 용기내에 수용하고, 이를 수정용기에 넣어 보론 박막이 형성된 기관과 마그네슘을 이중으로 밀폐시킨 상태에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 탄탈륨 용기의 양 말단이 불활성 가스 분위기하에서 아크 용접함으로써 밀폐되고, 상기 수정용기의 양 말단을 밀폐하는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막의 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 열처리시 수평형 전기로가 사용되는 경우, 전기로의 온도를 600 내지 1000°C로 올리고, 여기에 보론 박막이 형성된 기관과 마그네슘을 넣고 이 온도에서 10 내지 60분 이내로 속성 열처리한 다음, 냉각하는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막의 제조방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 보론 박막이 형성되는 기관이 사파이어 단결정 및 스트론튬 타이타네이트 단결정으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막의 제조방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되어 c축 배향성을 갖고 있는 초전도 마그네슘보라이드 박막.

청구항 9.

보론 박막이 형성된 기관과 마그네슘;

상기 기판과 마그네슘을 수용하고 있고, 보론 박막과 마그네슘이 공기에 의하여 산화되는 것을 막기 위한 제1보호 부재 ;

상기 제1 보호 부재를 수용하고 있고, 제1 보호부재가 산화되는 것을 막기 위한 제2보호 부재; 및

상기 제2보호 부재와, 제1보호 부재안에 수용된 보론 박막이 형성된 기판과 마그네슘을 열처리시키기 위한 가열수단;을 구비하는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 모든 박막이 형성된 기판이 사파이어 단결정 및 스트론튬타이타네이트 단결정으로 이루어진 군 으로부터 선택된 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 제1보호 부재가 탄탈륨 용기 또는 나이오비움 용기이고 제1보호 부재 내부가 불활성가스 분위기로 유지되는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치.

청구항 12.

제9항에 있어서, 상기 제2보호 부재가 수정 용기이고 제2보호 부재 내부가 진공 상태로 유지되는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치.

청구항 13.

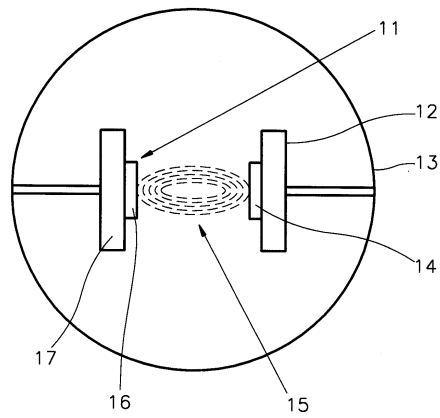
제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 탄탈륨 용기나 나이오비움 용기의 양 말단이 불활성 가스 분위기하에서 아크 용접 함으로써 밀폐되고, 상기 수정용기의 양 말단을 밀폐하는 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치.

청구항 14.

제9항에 있어서, 상기 가열수단이 수평형 전기로인 것을 특징으로 하는 초전도 마그네슘보라이드 박막 제조장치.

도면

도면 1



도면 2

