

화학증착법에 의한 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막 제조에 있어서 기판의 표면상태에 따른 박막의 특성변화 연구

신형식 · 조익준 · 박정식 · 양석우 · 이희균* · 원동연*

전북대학교 공과대학 화학공학과

*한국원자력연구소 초전도연구실

(1992년 2월 21일 접수, 1992년 12월 10일 채택)

A Study on the Property Changes According to Surface States of Substrate in the Preparation of Y-Ba-Cu-O High- T_c Superconducting Thin Films by Chemical Vapor Deposition

Hyung-Shik Shin, Ik-Joon Cho, Joung-Shik Park, Seog-Woo Yang,
Hee-Gyeun Lee* and Dong-Yeon Won*

Dept. of Chem. Eng., Chonbuk National University

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 21 February 1992; accepted 10 December 1992)

요 약

고온 초전도 박막을 전자장치에 이용할 반도체 소자로서 사용하기 위해서는 가능한 한 낮은 온도에서 제조되어야 하며, 매끄러운 표면과 균일한 미세구조를 갖고 있어야 한다. 기판의 표면상태에 따른 초전도 박막의 특성 변화를 살펴보기 위하여 as-prepared 상태의 MgO(100) 기판과 15 N HNO₃ 용액에 1시간 동안 식각한 MgO(100) 기판을 사용하였다. 본 연구에서 화학증착법으로 Y계 고온 초전도 박막을 후열처리 없이 제조하였으며, 원료물질과 반응가스는 각각 β -diketone 킬레이트 화합물과 O₂를 사용하였다. 650°C의 증착온도와 0.0126 torr의 산소 분압하에서, 식각되지 않은 기판에 증착한 박막이 식각된 기판에 증착한 박막보다 초전도 특성이 우수한 것으로 확인되었다.

Abstract—Since the discovery of superconducting oxides, enormous amount of research has been conducted on the preparation of high- T_c superconducting films. It is obvious that future microelectronic devices will require well-crystallized films of smooth surface and uniform structure prepared at substrate temperatures as low as possible. The high- T_c superconducting Y-Ba-Cu-O thin films in this work were prepared by thermal chemical vapor deposition method on MgO(100) substrate without postannealing using β -diketone metal chelates of Y(thd)₃, Ba(thd)₂, and Cu(thd)₂ as source materials and O₂ as a reactant gas. Superconductivity above liquid nitrogen temperature ($T_{c, onset} = 90.1$ K and $T_{c, 0} = 87.3$ K) was obtained for the film prepared at 650°C and 0.0126 torr. The thin films consisted of Y-Ba-Cu-O with mostly c-axis perpendicular to the substrate plane and with small amounts of a-axis normal to film surface.

1. 서 론

Berry 등[1]이 1988년 화학증착(Chemical Vapor Deposition; CVD) 법으로 β -diketone 킬레이트 화합물을 원료물질로 하여 MgO 기판에 임계온도(critical temperature zero; T_{C0})가 20 K인 Y계($YBa_2Cu_3O_7$) 초전도 박막을 처음으로 제조하는데 성공하였다. Yamane 등[2-4]은 $SrTiO_3(100)$ [3] 기판을 사용하여 T_{C0} 가 91.5 K이고 임계전류밀도(critical current density; J_c)는 77 K와 0 Tesla에서 3.9×10^5 A/cm²인 Y계 고온 초전도(high T_C superconducting; HTSC) 박막을 제조하여 초전도 양자 간섭계(Superconductive Quantum Interference Device; SQUID) 또는 rf sensor에 이용할 수 있음을 보여주었다.

그러나 위와 같이 Y계 고온 초전도 박막을 제조할 때 증착온도 또는 기판온도(substrate temperature; T_s)는 800°C 이상인데, 이러한 높은 온도에서는 기판과 박막간에 반응성으로 인해 반도체 등과 같은 전자산업 분야의 응용에 부적합하므로 증착온도를 낮추는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

그동안 Tsuruoka 등[5]은 활성화 반응가스(active reactant gas)로 N_2O 를 사용하여 $SrTiO_3(100)$ 기판에 650°C의 증착온도에서 T_{C0} 가 79 K인 Y계 고온 초전도 박막을 제조하였으며, Ohnishi 등[6]은 활성화 반응가스인 오존(O_3)을 산소(O_2)에 첨가하여 MgO(100) 기판에 650°C에서 T_{C0} 가 80 K인 Y계 고온 초전도 박막을 만든 것을 보고한 바 있다. 또한, Zhao[7] 등은 플라즈마 화학증착(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition; PECVD)법으로 반응가스를 에너지가 높은 플라즈마상태로 이온화시켜 670°C의 증착온도에서 T_{C0} 가 89 K이고 J_c 는 77 K와 0 Tesla에서 10^6 A/cm²인 Y계 고온 초전도 박막을 제조하였다. 그리고 Kanehori 등[8]은 반응압력을 10 torr에서 1.5 torr로 변화시켜서 $SrTiO_3(100)$ 기판에 700°C에서 Y계 고온 초전도 박막을 제조하였으며, 최근에 Yamane 등[9]은 산소분압을 0.036 torr로 낮추어 650°C의 증착온도에서 T_{C0} 가 84 K인 Y계 고온 초전도 박막을 제조한 바 있다.

본 연구팀은 산소분압을 0.516 torr에서 0.00208 torr까지 변화시키면서 MgO(100) 기판에 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막을 제조한 바 있는데, 산소분압이 0.0126 torr일 때 650°C의 증착온도에서 가장 우수한 박막을 얻을 수 있었다[10, 11]. 따라서, 본 연구에서는 0.0126 torr의 산소분압과 650°C의 증착온도를 제조조건으로 선택하여, CVD법으로 β -diketone 킬레이트 화합물을 원료물질로 사용하여 MgO(100) 기판의 표면상태(식각후, as-prepared)에 따른 초전도 박막의 특성변화를

연구하였으며, 선재화로의 응용을 알아보기 위하여 은(Ag)을 기판으로 650°C에서 Y계 초전도 박막을 제조하였다. 위와 같이 제조한 박막의 전기저항, 결정구조 및 미세구조를 각각 조사하였는데, 이 때 전기저항은 AC-4단자법(four probe method)을 사용하였으며, 표면 미세구조와 결정구조는 각각 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 사진과 X-선 회절(X-Ray Diffraction; XRD)을 분석함으로써 박막의 제조조건 및 그 특성을 연구하였다.

2. 이론적 배경

일반적인 화학증착 반응은 고온 분위기의 반응구역으로 반응물을 기체상태로 보내어 기판위에서 화학반응을 일으켜 고체상태의 증착층을 얻는 방법이다.

Y계 초전도 박막에 대한 Hammond 등[12]이 전기화학적 방법으로 증착온도와 산소분압간에 밀접한 열역학적 관계가 있음을 확인하여, Y계 초전도 박막을 제조할 때, T_C 와 같은 초전도 특성에 산소 함유량이 큰 영향을 끼친다고 보고한 바 있다.

Kanehori 등[8]은 700°C의 증착온도에서 산소분압을 553 Pa(4.15 torr)에서 80 Pa(0.6 torr)로 낮추면서 점차 양호한 초전도 특성이 나타남을 보여주고 있으며, Yamane 등[9]도 증착조건을 $T_s=650^\circ\text{C}$ 및 $P(O_2)=0.036$ torr에서 제조하였을 때, 초전도 특성($T_C=85$ K)이 800°C 이상의 증착온도에서 제조한 박막과 유사한 결과를 얻었다.

3. 실험 및 측정방법

3-1. 실험장치

본 연구에서 사용한 CVD장치는 크게 원료 공급계(feed system), 증착계(deposition system) 및 배기계(exhaust system)의 3부분으로 나눌 수 있다. 반응관은 석영으로 제작하였으며, 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

원료 공급계는 가스 실린더, MFC(mass flow controller), 원료물질을 담은 보우트(boat), 원료물질의 가열 장치 및 tape heater 등으로 구성되며, 증발된 원료물질의 운반가스(carrier gas)로서 Ar과 반응가스로서 O_2 를 각각 사용하였다. 가스들은 MFC에 의하여 그 유량이 조절되며, 각각의 원료물질은 비례온도 조절기(proportional temperature controller)를 사용하여 일정한 가열온도에서 자동적으로 조절이 되게 하였고 tape heater를 사용하여 증발된 원료물질이 기판(substrate)에 도달하기 전에 반응관 내벽에 달라 붙지 않도록 하였다.

증착계는 화학증착 반응이 일어나는 부분으로서 기

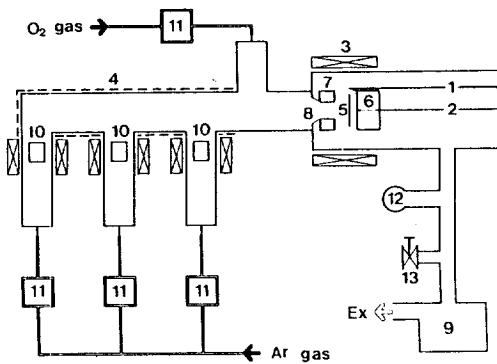


Fig. 1. Schematic diagram of chemical vapor deposition system.

- | | |
|--------------------|--------------------------|
| 1. Thermocouple(A) | 8. Nozzle |
| 2. Thermocouple(B) | 9. Notary vacuum pump |
| 3. Heater | 10. Source material |
| 4. Tape heater | 11. MFC |
| 5. Substrate | 12. Pirani gauge |
| 6. Susceptor | 13. Vacuum control valve |
| 7. Ring | |

판을 지지하는 모재(susceptor) 및 열전대(thermocouple)로 이루어져 있으며, 기판은 가스 흐름방향과 수직으로 설치하였고, 기판의 온도는 비례온도 조절기로 원하는 증착온도에서 자동조절되게 하였다. 또한 본 실험의 가장 중요한 변수인 기판온도를 정확히 측정하기 위하여 두 개의 열전대를 사용하였는데, 열전대(B)는 온도 조절용으로 모재 내에 설치하였고, 열전대(A)는 기판과 같은 위치에 설치함으로써 온도를 정확히 측정할 수 있도록 하였다.

배기계에서는 반응관 내의 압력을 Pirani Gauge로 측정하였고, 압력 조절밸브를 사용하여 반응관 내의 압력을 조절하였으며 진공을 유지하기 위하여 회전 진공펌프를 사용하였다.

3-2. 원료물질 및 기판준비

본 연구에서 사용한 원료물질은 무수물의 고체로서 비교적 낮은 온도에서 열적 안정성과 증발성이 있는 미국 Strem사의 $Y(thd)_3$, $Ba(thd)_2$ 및 $Cu(thd)_2$ ($thd = 2,2,6,6$ -tetramethyl-3,5-heptanedione) β -diketone 킬레이트 화합물[13]을 사용하였으며, 기판은 MgO(100)과 Ag를 사용하였다.

3-3. 실험방법

원료물질의 양을 정확히 칭량한 후 보우트에 담아 반응관 내의 정한 위치에 넣은 다음, 기판을 수직으로

모재에 고정시켜 반응관 내에 장입하였고 운반가스와 반응가스는 MFC를 이용하여 일정량 흐르게 한 뒤 기판부분을 가열하면서 회전 진공펌프를 작동시켜 반응관 내의 압력을 낮추었다. 그리고 압력 조절밸브를 사용하여 반응관 내의 압력을 일정하게 유지시켰다. 반응 초기 시간은 기판이 원하는 증착온도에 도달한 후, 각각의 원료부분을 가열한 때로 정하였다. 40분 동안 증착시킨 후 원료 가열부분의 전원을 끄고 산소 분위기에서 증착부분의 온도를 증착온도로부터 500°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 냉각하였으며, 그후 500°C 에서 5분간 유지한 후 300°C 까지 서서히 냉각하였다. 냉각과정에서는 산소가스만을 $300\text{ ml}/\text{min}$ 으로 흐르게 하였다.

3-4. 측정방법

3-4-1. 전기저항의 측정

초전도체의 특성중의 하나는 T_{C0} 이하에서 그 물질의 전기저항이 영이 되어 전기전도도가 무한대로 되는 것이다. 이를 확인하기 위하여 시편을 T_{C0} 보다 더 낮은 온도인 액체질소 비등점인 77 K 까지 서서히 냉각시키면서 온도에 따른 전기저항을 측정하였다.

본 실험에서 제조한 시편은 silver-paste를 이용한 포인트접촉법을 사용하였으며, 측정부분에 온도센서를 설치하여 온도변화와 저항과의 관계를 AC-4단자법을 이용하여 박막의 전기저항을 측정하였다.

측정값의 저항이 급격히 떨어지기 시작하는 온도를 $T_{C, onset}$ 이라 하고 저항이 영으로 되는 온도를 T_{C0} 라 하며, $T_{C, onset} - T_{C0}$ 를 전이온도 폭인 ΔT 라 한다.

3-4-2. 미세조직의 분석

기판에 증착된 Y계 초전도 박막의 결정구조를 알아보기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선 회절분석기를 사용하였는데, $Cu(K\alpha_1)$ target을 사용하였고 5° - 55° 의 구간을 2θ 간격으로 회절산을 분석하였다.

본 실험에서 제조된 Y계 초전도 박막의 표면을 일본 AKASI사의 SEM을 통하여 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. MgO(100) 기판의 표면상태가 Y계 초전도 박막에 미치는 영향

본 연구는 MgO(100) 기판의 표면상태에 따른 초전도 박막의 특성 변화를 연구하였다. 먼저 as-prepared 상태의 MgO(100)와 15 N 의 HNO_3 용액에서 1시간 동안 식각한 MgO(100) 기판에 650°C 의 증착온도와 0.0126 torr 의 산소분압에서 Y계 초전도 박막을 제조하였다.

여기에서, as-prepared란 MgO를 단결정 성장시켜 제조한 것으로 표면에 굴곡이 없는 매끄러운 표면상태를

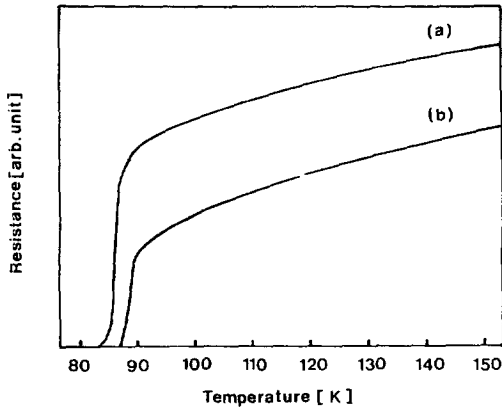


Fig. 2. Temperature vs. electrical resistance for the films prepared on MgO(100) substrates after (a) chemical etching and (b) as-prepared at 650°C under $P(O_2)=0.0126$ torr by thermal CVD.

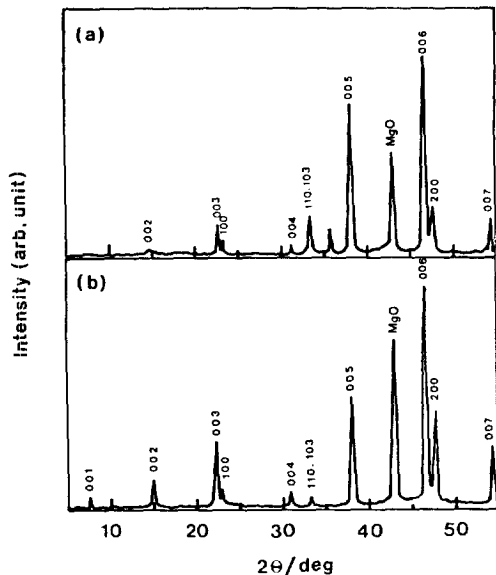


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for the films prepared on MgO(100) substrates after (a) chemical etching and (b) as-prepared at 650°C under $P(O_2)=0.0126$ torr by thermal CVD.

나타내는 말이며(시편 b), 식각한 기판은 as-prepared 상태의 기판을 산 등으로 기판표면을 식각한 것(시편 a)을 의미한다.

Fig. 2는 제조한 초전도 박막의 온도변화에 따른 저항곡선을 나타낸 것이다. 시편 (a)에서 저항이 급격히 떨어지기 시작하는 $T_{C, onset}$ 과 저항이 zero가 되는 $T_{C, 0}$ 가 각각 88 K와 83.5 K로 나타났으며, 시편 (b)에서 그 값은



Fig. 4. Surface SEM micrographs for the films prepared on MgO(100) substrates after (a) chemical etching and (b) as-prepared at 650°C under $P(O_2)=0.0126$ torr by thermal CVD.

각각 90.1 K와 87.3 K로 나타났다. 실용화 및 높은 J_c 값을 얻기 위해서는 ΔT 값이 작아야 하는데 본 연구에서 ΔT 는 (a)와 (b)가 각각 4.5 K와 2.8 K로서 (b)가 (a)보다 더 좋은 특성을 갖는 것을 알 수 있었다.

이 결과는 Moeckly 등[14]이 Laser Ablation으로 MgO(100) 기판에 Y계 초전도 박막을 제조하였을 때 기판의 표면상태에 따라 T_c 값이 변했다는 보고와 일치하고 있다.

Fig. 3은 XRD 분석결과로부터 두 개의 시편 모두 기판의 표면상태와 관계없이 a-축과 c-축이 기판에 수직한 (h00) 및 (00l)의 방향성을 가지며 성장하였고, (110)과 (103)의 약한 peak도 보이고 있다. 그리고 회절선으로부터 계산한 박막의 결정구조는 orthorhombic 구조를 갖는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 SEM사진으로, 시편 (a)와 (b)모두 입자크기가 0.5-1 μm 로 비슷하였고, 박막의 다공성이 큰 것으로 나타났다. 또한, 시편 (b)가 (a)보다 입자의 형태 및 2차원적 배열이 분명하게 나타나 있다.

이상과 같이 as-prepared MgO(100) 기판에서 제조한 초전도 박막(시편 b)이 전이온도 및 SEM결과 등에서 우수한 것으로 나타난 것은 기판의 상태가 증착초기 초전도상의 핵 형성에 큰 영향을 끼치는데, 시편 (a)의 경우 etching에 따른 표면구조의 불균일성이 초전도상의 적층성장에 불리하게 작용했기 때문이라고 판단된다.

4-2. 은 기판에 Y계 초전도 박막의 제조

CVD법으로 550°C 이하의 저온에서 Y계 초전도 박막을 제조하려는 가장 큰 이유중의 하나는 기판으로 사용할 수 있는 재료를 폭 넓게 얻기 위한 것이다. 초전도 박막과 반응성이 작은 세라믹 기판은 고가이며 가공이 어렵다는 단점이 있다. 또한, 산화물 초전도체의 부서

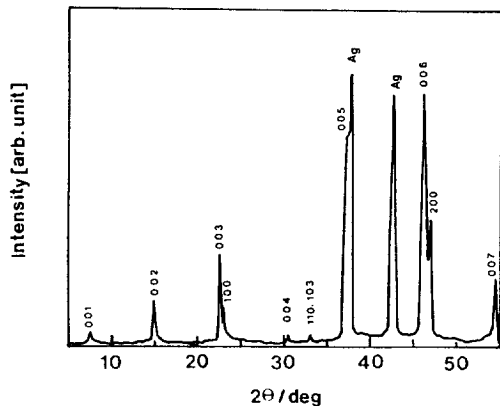


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for the film prepared on Ag substrate at 650°C under oxygen partial pressure of 0.0126 torr by CVD.

지기 쉬운 점과 나쁜 열전도성은 응용하는데 장애요인이 된다. 그러나 유연하고 높은 열전도도를 갖는 금속기판에서 제조한 초전도체는 산화물 초전도체의 단점을 보완해 줄 수 있을 것이다[15]. 이런 관점에서 은은 고온 초전도 물질과 화학적인 상화성(compatibility), 높은 전기 및 열전도성, 우수한 기계적 특성 등을[16, 17] 갖고 있기 때문에 금속기판으로 합당한 재료라고 생각된다.

본 연구에서는 650°C의 증착온도와 0.0126 torr의 산소분압에서 은을 기판으로 사용하여 Y계 초전도 박막을 제조하였다.

은에 증착한 초전도 박막의 온도에 따른 저항 측정은 초전도 박막이 매우 얇아 저항측정시 전류가 기판인 은으로 직접 흐르기 때문에 큰 noise가 발생하여 측정이 불가능하였다.

Fig. 5는 은에 증착한 초전도 박막의 XRD 분석결과이다. X-선 회절선으로부터 a-축과 c-축이 기판에 수직인 방향성을 가지며 적층성장함을 보이고 있고 (h00) peak 보다 (001) peak 강도가 크게 나타났으며 약하게 (110) 및 (103)의 peak도 보였다.

5. 결 론

본 연구에서는 CVD법으로 β-diketone 킬레이트 화합물을 원료물질로 사용하여 650°C의 저온에서 MgO(100) 기판의 표면상태에 따른 Y계 초전도 박막의 특성을 조사하였으며 또한, 은을 기판으로 사용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) MgO (100) 기판에서, as-prepared 상태의 기판

에서 제조된 초전도 박막이 질산으로 식각된 기판에 제조된 박막보다 전기적 특성 및 미세구조 등에서 초전도 특성이 우수한 것으로 확인되었다.

(2) 650°C의 증착온도에서 은을 기판으로 초전도 박막을 제조하여 X-선 회절분석한 결과, a-축과 c-축이 기판에 수직인 방향성을 가지며 적층성장하였다.

감 사

이 연구는 1991년도 한국과학재단의 연구비지원(과제번호 911-1002-031-2)에 의하여 이루어진 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Berry, A. D., Gaskill, D. K., Holm, R. T., Cukauskas, E. J., Kaplan, R. and Henry, R. L.: *Appl. Phys. Lett.*, **52**(20), 1743(1988).
- Yamane, H., Masumoto, H., Hirai, T., Iwasaki, H., Watanabe, K., Kobayashi, N. and Muto, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **53**(16), 1548(1988).
- Yamane, H., Kurosawa, H., Hirai, T., Watanabe, K., Iwasaki, H., Kobayashi, N. and Muto, Y.: *J. Cryst. Growth*, **98**, 860(1989).
- Yamane, H., Kurosawa, H., Suhara, A., Hirai, T., Watanabe, K., Iwasaki, H., Kobayashi, N. and Muto, Y.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **184**, 343(1990).
- Tsuruoka, T., Kawasaki, R. and Abe, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(10), L1800(1989).
- Ohnishi, H., Harima, H., Kusakabe, Y., Kobayashi, M., Hoshinouchi, S. and Tachibana, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(11), L2041(1991).
- Li, Y. Q., Zhao, J., Chern, C. S., Lemoine, E. E., Gallois, B., Norris, P. and Kear, B.: *Appl. Phys. Lett.*, **58**(20), 2300(1991).
- Kanehori, K., Sughi, N., Fukazawa, T. and Miyachi, K.: *Thin Solid Films*, **182**, 265(1989).
- Yamane, H., Hasei, M., Kurosawa, H. and Hirai, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(6A), L1003(1991).
- Lee, H. G., Park, S. D., Yang, S. W., Shin, H. S. and Won, D. Y.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(2), (1992).
- Lee, H. G., Park, S. D., Yang, S. W., Shin, H. S. and Won, D. Y.: *Physica C*, (in press).
- Hammond, R. H. and Bormann, R.: *Physica C*, **162-164**, 703(1989).
- Eisentraut, K. J. and Sievers, R. E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1931(1967).

14. Moeckly, B. H., Russek, S. E., Lathrop, D. K., Buhman, R. A., Li, J. and Mayer, J. W.: *Appl. Phys. Lett.*, **57**(16), 1687(1990).
15. Zhao, J., Li, Y. Q., Chern, C. S., Norris, P., Gallois, B., Kear, B. and Wessels, B. W.: *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1), 89(1991).
16. Dwir, B., Affronte, M. and Pavuna, D.: *Appl. Phys. Lett.*, **55**(4), 399(1989).
17. Miller, Jr. J. H., Holder, S. L. and Hunn, J. D.: *Appl. Phys. Lett.*, **54**(22), 2256(1989).