

○* * * * *
박성진, 김민기, 최성환, 최효상, 황종선, 한병성

* 전북대학교 대학원 전기공학과 ** 전북대학교 전기공학과 부교수

The preparation of $YBa_2Cu_3O_x$ superconducting thin film using rf - magnetron sputtering system

○* * * * *
S. J. PARK, M. K. KIM, S. H. CHOI, H. S. CHOI, J. S. HWANG, B. S. HAN

* Dep. of Elec. Eng. Graduate School, Chonbuk National University

** Associate prof., Dep. of Elec. Eng., Chonbuk National University

Abstract

Since the discovery of High-Tc superconducting Y-Ba-Cu-O ceramics with critical temperature of about 90K, numerous efforts to prepare superconducting thin films with excellent qualities such as High-Tc and critical current density have been made.

The samples were deposited onto SiO_x substrates heated at $540^\circ C - 600^\circ C$ in a single target rf - magnetron sputtering system. The film thickness has $2000 \text{ \AA} - 5000 \text{ \AA}$ with a rate of $16 \text{ \AA}/\text{min}$, and distance between target and substrate was 50 mm.

The films were characterized by X - ray diffraction, scanning electron microscopy and critical temperature.

I. 서 론

1986년 임계온도 약 90K의 값을 갖는 Y:Ba:Cu:O계 고온 초전도체가 발견된 이래 초전도 재료의 완전 도전성 및 반자성, 자속양자화, 조셉슨효과, 에너지 갭등의 특성을 응용하려는 수많은 연구가 세계각국에서 본격적으로 행해지고 있으며 특히 응용분야 중에서 실용화에 가장 빠르게 접근하고 있는 분야는 전자공학에 있어서 박막을 이용한 소규모 응용이라고 할 수 있다. 따라서 박막에 대한 연구는 전 세계적으로 활발히 진행되고 있으며, 미국의 경우는 이미 고온 초전도체 마이크로웨이브 공진기가 상용화되는 단계에 이르렀다.

고온 초전도체를 박막으로 응용하기 위해서는 여러가지 박막제조기술이 이용되고 있는데 대표적인 방법으로는 높은 에너지를 가진 이온을 target의 표면에 충돌시켜 운동량 교환에 의해 표면의 이온이 떨어져 나오게 하는 sputtering법, electron-gun에 의한 고에너지 전자선을 사용하여 target을 증발시키는 Electron Beam Evaporation법, pulsed laser 혹은 excimer laser를 이용하여 산화물계 초전도 target을 evaporation한 후 이들 cluster를 기판위에 증착하는 Laser Ablation법, 그리고 정밀한 화학반응이 이루어진 cluster를 침전시키는 MBE법과 CVD법, Spray Pyrolysis법등이 있다.

Laser Ablation법이 고온 초전도체 박막을 제작하는데 가장 중요한 문제인 조성비(stoichiometry)를 맞추어 주는데 최적합한 것으로 알려져 있으나 박막의 표면상태가 고르지 못한 단점이 있으며 MBE는 단결정 박막을 얻는데 큰 장점을 가지고 있긴 하지만 장치가 너무 고가이다.

따라서 본 실험에서는 deposition기술중 가장 많이 사용되고 있는 sputtering방법중에서 rf plasma를 이용한 rf sputter를 사용하여 기판의 온도를 각각 $540^\circ C$, $560^\circ C$, $580^\circ C$, $600^\circ C$ 로 각기 다르게 한다음 양질의 고온 초전도 박막을 제조하고 그 특성을 평가하였다.

II. 실험방법

본 실험에서는 rf - magnetron sputtering system을 사

용하여 두께 약 2000 Å 정도의 Si 기판위에 YBCO계 초전도 박막을 sputter deposition 하였다.

Sputtering이란 고에너지 이온을 소재의 표면에 입사시켜 운동량 교환에 의해 소재표면의 물질이 분리되게 하는 공정이고 sputter deposition은 진공에서 분리된 물질을 기판위에 증착시키는 과정을 말한다. 이때 증착시킨 소재를 target이라 하고 충돌시키는 통상 무거운 불활성 기체의 이온으로 Ar이나 O₂가 가장 많이 쓰인다.

본 연구에 사용된 target은 99.99%순도의 Y₂O₃, CuO, BaCO₃분말을 사용하여 고상 반응법으로 제조하였으며 Y:Ba:Cu의 조성비가 1:2:3이 되도록 하였다.

Substrate holder위에 실리콘 기판을 올려놓은 후 mechanical pump 와 diffusion pump를 이용하여 pumping을 시작 하였는데 이때 chamber내의 진공도는 2 * 10⁻⁶ torr정도 였다. 이후 산소와 아르곤의 혼합 기체를 공급하여 chamber의 압력이 0.8 * 10⁻³ torr가 되도록 조절 하였다. 이때 기판의 온도는 540°C 로 가열하였으며 target의 표면을 깨끗하게 하기 위해서 shutter를 닫고 10분간 pre-sputtering한 후 90분 가량 main sputtering함으로써 두께 약 3000Å 박막을 얻었다. 이때 기판과 target 간의 거리는 50mm로 하였다. 증착 후에는 아르곤과 산소의 혼합기체를 4:1의 비율로 공급하여 기판의 온도를 실내온도까지 냉각하여 증착된 박막을 꺼내었다. 일반적으로 산화물 고온 초전도체를 박막화 했을경우 증착 직후에는 비정질 상태로 알려지 있으므로 본 실험에도 마찬가지로 비

표 1. Sputtering Condition

Target	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ sintered powder
Substrate	SiO ₂ (100)
Sputtering gas	Ar:O ₂ = 4:1
Gas pressure	8 * 10 ⁻³ torr
Substrate temp.	540°C - 600°C
Rf input power	50 w
Growth rate	16Å / min.

정질 상태로 증착된 박막을 산소 분위기하에서 900°C 의 온도로 3시간동안 열처리 하였다.

기판의 온도를 560°C, 580°C, 600°C로 각기 다르게 한 시편의 실험방법도 위에서 설명한 바와 똑같은 조건하에서 행하였다. 이때 사용한 sputtering조건은 표 1과 같다.

III. 결과 및 고찰

본 실험에서는 SiO₂(100) 단결정 기판을 사용하여 기판의 위치나 가스압력, rf power등 동일한 조건에서 단지 기판의 온도만을 540°C, 560°C, 580°C, 600°C 로 각각 변화 시키면서 제조한 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도박막의 특성을 분석하였다.

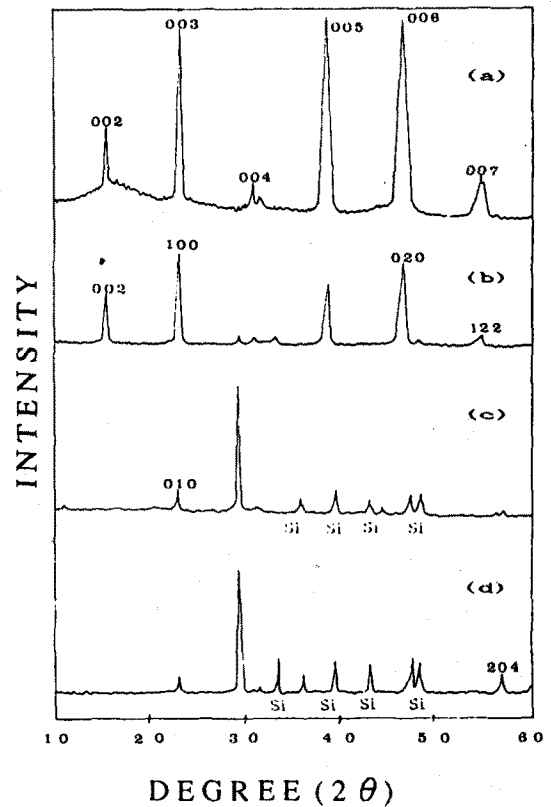


그림 1. 기판의 온도를 각기 다르게 한 YBa₂Cu₃O_x 초전도박막의 X선 회절 분석

(a) 600°C (b) 580°C (c) 560°C (d) 540°C

그림 1은 기판의 온도를 각기 다르게 하여 제조한 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도박막의 X선회절 분석결과이다. 기판의 온도를 540°C (그림 1-d), 560°C (그림 1-c)로 가열한 경우 각각 204, 010방향의 초전도 피크를 제외하고는 실리콘 피크가 다소 존재하고 있음을 알 수 있었으며, 기판의 온도를 580°C (그림 1-b)로 상승시킨 후 부터는 남아있던 실리콘 피크가 사라지고 002, 100방향등 초전도상이 차차 증가함을 알 수 있었다. 또한 기판의 온도를 600°C 로 가열한 시편 (그림 1-a)의 경우에는 거의 모두가 초전도상으로 존재해 있었으며 이들 피크로부터 orthorhombic구조의 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도체임을 확인할 수 있었다.

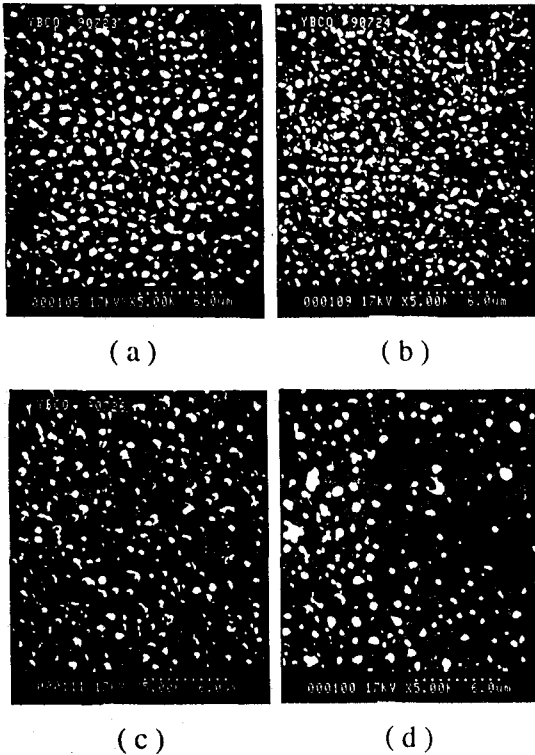


그림 2. 기판의 온도를 각기 다르게 한 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도박막의 주사전자현미경 사진

(a) 600°C (b) 580°C (c) 560°C (d) 540°C

그림 2는 박막의 미세구조를 주사전자현미경을 통하여 관찰한 사진으로써 기판의 온도를 600°C (그림 2-d)로 가열한 박막의 결정립이 가장 잘 발달된 것을 알 수 있었다.

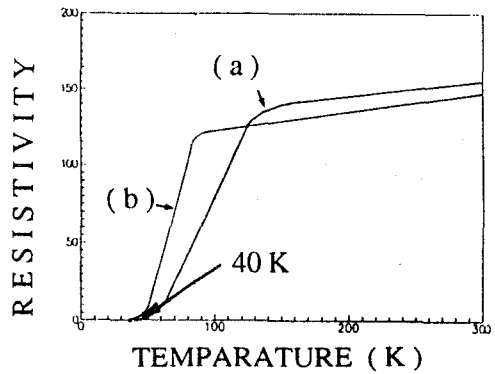


그림 3. 기판의 온도에 따른 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도박막의 임계온도

(a) 600°C (b) 580°C

또한 이들중 비교적 좋은 시편 (열처리 온도 ; 580°C , 600°C)을 4단자법으로 저항을 측정된 결과 그림 3에서 볼 수 있듯이 임계온도 약 40K부근에서 저항이 영이 되었으나 기판의 온도가 540°C 와 560°C 인 시료의 경우는 초전도상으로 변화되지 않아 저항값이 측정되지 않았다.

IV. 결 론

YBCO계 고온 초전도체가 Bi계나 Tl계보다 조성도 간단하고 비교적 많은 연구가 진행되어 그것의 결정구조나 초전도 특성이 잘 알려져 있으므로 고온 초전도배선 및 소자연구에는 Y계 고온 초전도박막이 유리하다. 그리고 이들 고온 초전도 박막은 새로운 초전도 전자소자개발에 이용될 수 있을 뿐만 아니라 고온 초전도체의 특성을 이해하는데 매우 유용하다. 따라서 본 실험에서는 rf-magnetron sputtering 방법을 사용하여 $YBa_2Cu_3O_x$ 계 고온 초전도 박막을 제조하고 그 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 기판의 온도를 적절히 조절함으로써 증착효과를 높일 수 있다.
- (2) 비정질 박막을 결정화시키고 초전도상으로 변화시키기 위해서는 박막후 열처리공정이 필요하다.
- (3) 동일 조건하에서 초전도 박막을 제현하는데 어려움이 있다.

지금까지의 실험결과를 종합해볼 때 rf-magnetron sputtering법에 의해 실리콘 기판이나 SrTiO₃위에 증착된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도박막에 대한 연구는 sputtering 가스의 분압을 조절함으로써 그 특성이 향상되리라 예상하며 임계온도는 연구가 진행됨에 따라 더욱 상승하리라 기대된다.

V. 참고 문헌

1. C. W. Chu et al., Phy. Rev. Lett. 58, 908(1987).
2. H. Adachi, K. Setsune, et al., Jan. J. Appl. Phys. 26(5), L709(1987)
3. H. Asano, K. Tanobe, Et al., Jan. J. Appl. Phys. 26(7), L1221(1987)
4. G. J. Clark, R. B. Laibowitz, et al., Apply. Phys. Lett. 51(2), 139(1987).
5. P. Chaudhari, R. H. Koch, et al., Phys. Rev. Lett. 58(25), 2684(1987).
6. P. E. Dyer, R. D. Greenough, et al., Apply. Phys. Lett. 53(6), 534(1988).
7. C. Webb, S. L. Weng, et al., Appl. Phys. Lett. 51(15), 1191(1987).