

Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films by MOCVD using single liquid solution source

단일액상원료를 사용하는 MOCVD법에 의한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 박막 제조에 관한 연구

Bo-Ryoun Kim, Hee-Gyoun Lee *, Gye-Won Hong *, Young-A Jee *, Hyung-Shik Shin

김보련, 이희균 *, 홍계원 *, 지영아 *, 신형식

Department of Chemical Engineering and Technology, ChonBuk National University
** Functional Materials Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute*

전주시 덕진구 덕진동 664-14, 전북대학교 화학공학부
* 한국 원자력 연구소 기능성 재료실

A new single solution source MOCVD technique for the deposition of YBCO film has been developed, using a ultrasonic atomizer to feed the precursors into an evaporation zone. This method being investigated as a basis for future long wire fabrication, for example the electric power use, the magnetic applications, etc.. YBCO films were prepared on MgO(100) substrate, using mixture of Y, Ba, and Cu β -diketonate chelate was dissolve in tetrahydrofuran as a solution sources. X-ray diffraction measurement indicated that the thin film grew epitaxially with the c-axis orientation perpendicular to the surface of the surface.

1. 서론

1988년 Berry 등[1-2]이 처음으로 YBCO박막을 화학증착법으로 제조하는 데 성공한 후로 많은 연구자들이 높은 임계 전이온도(T_c)와 임계 전류 밀도(J_c)를 갖는 박막을 얻기 위해 원료물질이나 장치개발 및 증착조건에 관한 연구가 수행되고 있다. 이제까지의 연구에 의하여 단결정을 기판으로 사용하는 경우 높은 품질의 박막을 제조할 수 있게 되었으며 초고속 연산컴퓨터와 SQUID같은

전자소자의 개발이 진행 중이다. 그러나 대전류를 사용하는 전력 분야에 응용하기 위해서는 선재 형태의 박막제조가 필수조건인데 고체 원료물질을 그대로 증발시키는 고전적인 화학증착법으로는 원료물질의 휘발성과 안정성의 제어가 어렵기 때문에 양질의 박막을 장시간 연속적으로 재현할 수 없었다. 대면적, 장선재를 만들기 위해서는 원료를 장시간 반응시켰을 때 외부영향에 의한 변화가 없어야 하며, 연속적으로 원료를 공급할 수 있어야 한다. 이런 문제점은 원료의 형태를 변화 시킴으로써 해결할 수 있는데 고체원료를 특정

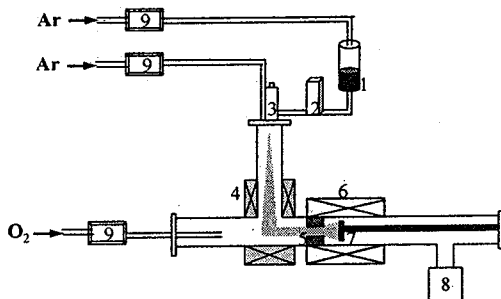
용매에 녹이는 방법이 많이 이용되고 있다[3-4]. 이때 용매는 원료물질과 반응하지 않으면서 완전히 녹일 수 있는 것을 택해야 하며 원료 증발온도보다 낮은 휘발도를 가지고 있어야 한다[5]. 액상원료를 사용하는 MOCVD장치에서는 원료공급부가 상온에 놓여있기 때문에 열에 의한 원료손실을 막을 수 있다는 장점을 가지고 있다[6].

본 연구는 YBCO계 초전도 박막을 연속적으로 제조할 수 있는 연속식 CVD공정개발의 기초연구과정이다. 그래서 액상을 포함하는 MOCVD 장치를 고안하였고, 이를 이용하여 원료물질이 반응기 안에서 균일하게 증발시켜 박막을 제조하여 그들의 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 액상형태의 단일원료는 $Y(thd)_3$, $Ba(thd)_2$, $Cu(thd)_2$ (thd=2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione) β -diketonate 킬레이트 화합물의 양이온의 몰비가 1.0:1.8:2.4가 되도록 칭량하여 유기용매인 THF에 녹여 제조하였다.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 MOCVD 장치도를 나타내었다. 이 장치는 원료공급부, 예열부(용매 증발부), 원료물질 증발부, 그리고 증착부 4부분으



- | | |
|-----------------------|--------------|
| 1. precursor solution | 5. nozzle |
| 2. L-MFC | 6. furnace |
| 3. atomizer | 7. substrate |
| 4. pre-heating | 8. pump |

Fig. 1 Schematic diagrams of chemical vapor deposition system.

로 나눌 수 있다. 원료공급부에서 액상원료가 0.2 cm^3/min 속도로 흐르도록 액체 유량조절기(L-MFC)를 제어하였다. 제어된 용액은 atomizer로 유입되어 mist형태로 반응기 안으로 분사되는

데, 이때 액상을 예열부까지 도달할 수 있도록 atomizer 옆에 운반기체인 Ar을 일정한 양으로 흐르도록 유량계를 사용하여 조절하였고 반응가스는 산소를 사용하였다. Atomizer에 의해 mist 형태로 반응기내에 분사된 용액은 예열구역에서 유기용매와 킬레이트 화합물이 증발하여 원료가 기체형태로 된 후 반응구역으로 이송되며 기판표면에서의 화학반응에 의하여 YBCO박막이 증착된다. 반응기 안에는 기판을 수직으로 고정하여 장입하였고 반응기체인 산소는 반응기내에 일정량이 수평으로 흐르도록 하여 원하는 전체압력이 유지되도록 하였다. 증착부와 예열부의 온도가 일정온도에 도달하면 반응시킨 후 상온에서 급냉한 시편을 500℃의 산소 분위기에서 10분간 유지한 후 300℃까지 서서히 냉각하였다. 냉각과정에서는 산소가스만을 300 ml/min으로 흐르게 하였고 Table 1.에 박막의 증착조건을 정리하였다.

Table 1. Deposition condition of Y-Ba-Cu-O thin film prepared by Chemical Vapor Deposition

sources materials	$Y(thd)_3$, $Ba(thd)_2$ $Cu(thd)_2$
solvent	THF(tetrahydrofuran)
molar ratio of precursors	1.0 : 1.8 : 2.7
injection rate of solution	0.2 cm^3/min
flow rate of carrier gas(Ar)	600 sccm
flow rate of reactant gas(O_2)	400 sccm
total pressure	8 Torr
deposition temperature	760 ~ 830 $^{\circ}C$
pre-heating temperature	270 ~ 400 $^{\circ}C$
deposition time	10 min

위와 같은 조건에서 제조된 박막은 XRD 및 SEM등을 통하여 결정구조 및 미세구조 등을 관찰하여 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 예열부의 온도에 따른 영향

Fig. 2는 예열부의 온도를 270℃~400℃로 변

화시키고 증착부의 온도를 830°C로 고정한 상태에서 각각의 온도에서 제조한 시편의 XRD 분석이다. 270°C에서 380°C로 온도가 상승함에 따라 123상이 증가하지만 230°C, 300°C의 낮은 예열온도에서는 (110), (103) 피이크와 함께 CuO등 불순물 피이크가 나타났으며, 이보다 온도가 높은 400°C에서는 감소함을 알 수 있다.

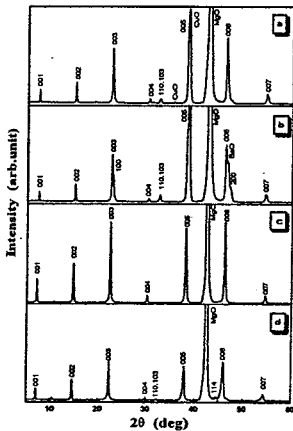


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for the films prepared at various preheating temperature of (a) 270°C, (b) 300°C, (c) 380°C, (d) 400°C.

Fig. 3은 각각의 온도에서 생성된 박막표면을 관찰한 것이다. 박막은 모두 육안으로 살펴봤을 때 거울상이었지만 예열부의 온도변화에 따라 표면구조에 많은 변화가 있음을 알 수 있다. 시편(c)는 불순물상이 많이 생성되진 않았지만 아주 매끄러운 표면은 아니다. 낮은 온도에서 제조된 박막은 돌출성장을 관찰 할 수 있었다. 이러한 표면은 전이온도에 나쁜 영향을 줄 것으로 판단된다.

Fig. 4는 각각의 온도에서 제조한 시편의 온도-저항곡선을 나타낸 것이다. X-선 회절분석에서 c-축 성장만을 보인 박막의 경우 T_{c0} 가 88.7 K였다. 그러나 다른 박막은 이보다 낮은 전이 온도를 가짐을 알 수 있다.

3.2. 증착온도에 따른 영향

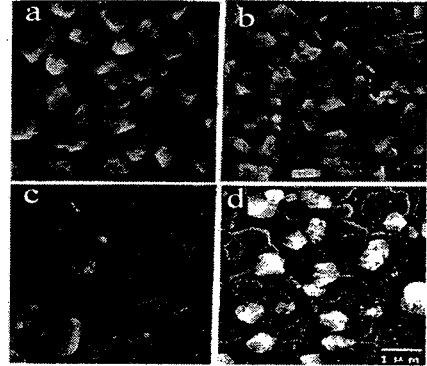


Fig. 3 Surface SEM micrographs of the thin films prepared at various preheating temperatures of (a) 270°C, (b) 300°C, (c) 380°C and (d) 400°C.

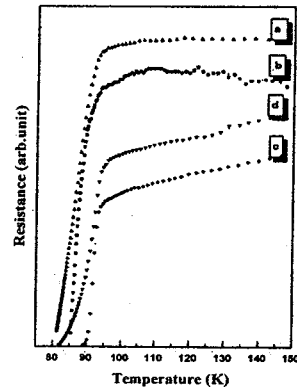


Fig. 4 Temperature vs. electrical resistance for the thin film prepared at various preheating temperature of (a) 270°C, (b) 300°C, (c) 380°C and (d) 400°C.

화학증착법으로 YBCO박막을 제조할 때 증착온도는 초전도상의 형성 및 박막의 epitaxial growth에 가장 크게 영향을 미친다. 본 실험에서는 증착온도 변화에 따른 박막의 성장방향성을 관찰하였다.

Fig. 5는 증착온도를 760°C, 800°C, 830°C 및 860°C로 각각 변화시키면서 박막을 제조하였을 때의 X-선 회절분석이다. 870°C인 경우 123상이 가장 잘 성장했으며 온도가 상대적으로 낮거나 높으면 123상 성장이 덜 활발하거나 불순물이 함께 증착되는데 이는 일정 산소압과 화학조성에서 123상 생성에 적합한 적정 산소압

이 존재하기 때문이다[8].

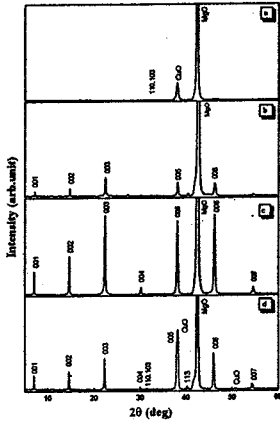


Fig. 5 X-ray diffraction patterns for the films prepared at various substrate temperatures of (a) 760°C, (b) 800°C, (c) 830°C and (d) 860°C.

Fig. 6은 증착온도 변화에 따른 증착속도의 변화를 각각 측정하여 활성화 에너지를 계산하기 위하여 Arrhenius plot을 하였다. 일반적으로 활성화 에너지가 10 kcal/mol보다 작은 경우에는 반응속도는 물질전달에 의하여 영향을 받고, 10 kcal/mol보다 큰 경우에는 표면반응에

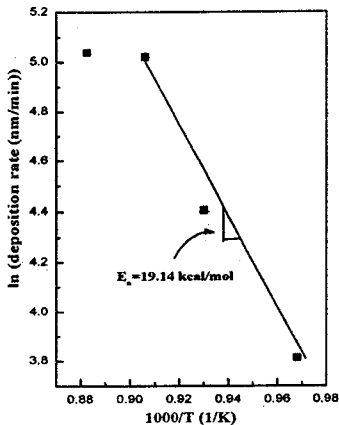


Fig. 6 Arrhenius plot for the films prepared at various substrate temperature of (a) 760°C, (b) 800°C, (c) 830°C and (d) 860°C.

의하여 영향을 받는다고 알려져 있다.

Arrhenius plot의 결과를 살펴보면 830°C부근에서 표면반응에 의한 영향에서 물질전달에 의한 영향으로 변하는 것을 알 수 있으며, 이때의 활성화 에너지는 19.14 kcal/mol이다.

참고문헌

- [1] A. D. Berry, D. K. Gaskill, R. T. Holm, E. Cukauskas, R. Kaplan and R. L. Henry, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 1743(1988).
- [2] H. Yamane, H. Kurosawa, and T. Hirai, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 939(1988).
- [3] F. Weiss, K. Frohlich, R. Haase, M. Labeau, D. selbmann, J. P. Senateur, and O. Thomas, *Journal de Physique IV*, 33, 321(1993).
- [4] S. Matsuno, F. Uchikawa, and S. Utsunomiya, *Appl. Phys. Lett.*, 60(2427), (1992).
- [5] K. V. Salazar, K. C. Ott, R. C. Dye, K. M. Hubbard, E. J. Prterson, J. Y. Coulter, and T. T. kodas, *Physica C*, 198, 303(1992).
- [7] M. Becht, accepted for publication in "Applied Superconductivity" (1997).
- [8] R. H. Hammond, R. Bormann, *Physica C*, 162-164, 703(1989).