

## 화학증착법에 의한 고온 초전도 Y-Ba-Cu-O 박막의 제조 조건 확립에 관한 연구

박정식 · 조익준 · 김춘영 · 이희균\* · 원동연\* · 신형식

전북대학교 공과대학 화학공학과

\*한국원자력연구소 초전도체연구실

(1992년 2월 21일 접수, 1992년 8월 12일 채택)

### Establishment of Preparation Conditions for High-Tc Superconducting Y-Ba-Cu-O Thin Film by Chemical Vapor Deposition

Joung-Shik Park, Ik-Joon Cho, Chun-Yeong Kim,  
Hee-Gyoun Lee\*, Dong-Yeon Won\*, and Hyung-Shik Shin

Dept. of Chem. Eng., Chonbuk Nat'l Univ., Chonju 560-756, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 302-353, Korea

(Received February 21, 1992, Accepted August 12, 1992)

**요 약 :** 단결정 기판위에 증착된 고온 초전도 박막은 microelectronic 장치의 실제적인 응용을 위한 가능성을 보여주고 있다. 고온 초전도 Y-Ba-Cu-O 박막을 원료물질로서 Y(thd)<sub>3</sub>, Ba(thd)<sub>2</sub>와 Cu(thd)<sub>2</sub>의 유기금속 킬레이트를 사용하였고 단결정 MgO(100), YSZ(100), SrTiO<sub>3</sub>(100)와 다결정 SrTiO<sub>3</sub> 기판에 화학증착법을 통해 제조하였다. 박막의 증착두께는 증착시간이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 단결정 MgO(100), YSZ(100), SrTiO<sub>3</sub>(100) 기판 위에 증착한 Y-Ba-Cu-O 박막은 액체질소 비등온도( $T_{C, onset} = 87 \sim 89K$ ,  $T_{C, zero} = 85 \sim 86K$ ) 이상에서 초전도성을 나타내었으나 다결정 SrTiO<sub>3</sub> 기판은 액체질소 비등온도 이상에서 제로저항을 갖지 않았다.

**Abstract:** The superconducting thin films have shown a growing possibility for practical application in microelectronic fields in recent years. In this study, the high Tc superconducting Y-Ba-Cu-O thin films were prepared on various substrates by chemical vapor deposition method using organic metal chelates of Y(thd)<sub>3</sub>, Ba(thd)<sub>2</sub>, and Cu(thd)<sub>2</sub> as source materials. The deposition reactions were carried out on single crystalline MgO(100), YSZ(100), SrTiO<sub>3</sub>(100), and polycrystalline SrTiO<sub>3</sub> substrates. Deposition thickness of thin films was linearly increased with the increase of deposition time. It turned out that the Y-Ba-Cu-O thin films on MgO(100), YSZ(100), and SrTiO<sub>3</sub>(100) single crystal substrates showed superconductivities above liquid nitrogen temperature( $T_{C, onset} = 87 \sim 89K$ ,  $T_{C, zero} = 85 \sim 86K$ ), but the one on polycrystalline SrTiO<sub>3</sub> substrate did not.

#### 1. 서 론

1986년 스위스 IBM 연구소의 J.G.Bednorz와 K.

A.Müller[1]가 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조를 갖는 La-Ba-Cu-O계에서 30K 이상의 산화물 초전도체를 발견한 이후, 1987년 Chu 등[2,3]에 의하여 Y-Ba-Cu-O계에서

액체질소의 비등점온도(77K)보다 높은 90K 이상의  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (123 compound) 고온 초전도 산화물이 발견되었다. 또한, Maeda 등[4]에 의하여 Bi-Sr-Ca-Cu-O( $T_{c,zero}=105K$ )계의 산화물 초전도체와 Sheng 등[5]에 의하여 Tl-Ba-Ca-Cu-O( $T_{c,zero}=125K$ )계의 초전도체가 발견되어 산화물 초전도체의 연구에 많은 관심이 집중되고 있다.

한편, 많은 연구자들에 의해 고온 초전도 산화물의 실용화에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 이러한 고온 초전도 산화물의 응용은 발전기, 송전케이블, 전기저장 등의 전력시스템의 초전도화와 자기부상열차, 초고속 연산컴퓨터 및 초감도 계측기 등의 산업 전반에 걸쳐 응용될 전망이다. 또한, 고온 초전도 박막은 제조 및 물성 측면에서 비교적 가까운 장래에 microelectronics 분야의 응용이 기대되고 있는 분야 중의 하나이며, 이러한 초전도 박막의 응용에 필요한 일반적인 성질은 높은  $T_{c,zero}$ 와 좁은 전이온도 너비( $\Delta T$ ), 높은 임계전류밀도( $J_c$ ) 및 박막 표면의 균일성 등[6]이 요구되며 현재 여러가지 증착공정을 통하여 초전도 박막이 제조되고 있다.

일반적으로 박막 제조공정은 크게 PVD(Physical Vapor Deposition)공정과 CVD(Chemical Vapor Deposition)공정으로 나눌 수 있다. PVD공정을 이용한 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막의 제조 방법은 Electron beam evaporation[7,8], Magnetron sputtering[9,10], Ion beam deposition[11], Molecular beam epitaxy[12] 등이 있는데, 이와같은 증착 방법은 박막의 조성을 쉽게 조절할 수 있고, 좋은 재질의 박막을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있는 반면, 증착 반응 과정에서 고진공이 요구되며 장치 설치비가 높고 복잡할 뿐만 아니라 증착속도가 낮고 증착면적이 작기 때문에 큰 규모의 공정에 적합하지 않은 단점을 가지고 있다[13,14].

그러나 화학 증착법은 고온에서 기체상태의 반응기체가 반응구역으로 운반기체에 의해 전달되어 기상반응 또는 기판 표면위에서 화학 증착반응을 일으켜 고체상태의 증착층을 얻는 방법으로 PVD공정에 비하여 조적이 치밀하고 기판과의 접착력(adhesion)이 우수하며 반응물이 기체상태로 반응구역에 전달되기 때문에 복잡한 형태를 갖는 물질 위에 증착이 가능하다. 또한, PVD장치에 비하여 장치비가 적고 대규모 공정으로 scale-up이 쉽기 때문에 대량생산이 가능할 뿐만 아니라 고순도의 박막을 얻을 수 있는 장점을

가지고 있다[15,16].

본 연구에서는 원료물질로서 Y, Ba, Cu가 각각 결합된  $\beta$ -diketonate metal chelate를, 기판으로는 MgO(100), YSZ(100), SrTiO<sub>3</sub>(100)단결정과 SrTiO<sub>3</sub> 다결정을 각각 사용하여 저항 가열식 화학 증착법으로 Y-Ba-Cu-O고온 초전도 박막을 제조하였다. 그밖에 증착변수로서는 반응시간 및 기판의 위치를 변화시켜 초전도 박막을 제조하여 초전도 전이온도( $T_c$ ), 미세구조 및 박막두께 등을 각각 측정하였다. 이때 초전도 전이온도는 AC-four probe method를 사용하였고, 결정구조와 미세구조는 XRD 및 SEM결과를 분석함으로써 박막의 제조조건 및 그 특성을 연구하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 화학증착 반응의 경로

화학 증착반응은 기상 반응물이 기체상태에서 화학 반응을 일으킨 후 기판 위에 증착하는 균일 반응(homogeneous reaction)[17,18]과 기상 반응물이 기판 표면에 전달되어 흡착된 후 기판 표면에서 화학반응을 일으켜 박막을 형성하는 불균일 반응(heterogeneous reaction)[19]으로 분류할 수 있다. 일반적으로, 균일 반응은 반응온도가 높거나 반응가스의 분압이 높을 때 일어나며, 또 균일 반응의 활성화 에너지는 불균일 반응의 활성화 에너지보다 크기 때문에 화학 증착반응기 내에서는 불균일 반응이 주로 일어난다. 또한 균일 반응의 생성물은 다공성 구조의 분말 형태로 되는데 반하여, 불균일 반응에 의해 제조된 증착층은 매우 치밀한 구조를 갖는다. 이와 같이 매우 치밀한 증착층을 얻을 수 있는 불균일 반응은 실용화를 위한 고온 초전도 박막 제조에 적합한 반응이라 할 수 있으며, Fig. 1에 화학증착반응 경로의 개략도를 나타내었다.

- (i) 반응기체의 증착구역으로의 이동
- (ii) Bulk gas로부터 기판 표면으로의 반응기체의 확산
- (iii) 기판 표면에서의 반응기체의 흡착(Adsorption)
- (iv) 기판 표면에서 화학반응
- (v) 기판 표면에 기체 생성물의 탈착(Desorption)
- (vi) 탈착된 기체의 bulk gas stream으로의 확산

생성기체의 증착구역 밖으로의 이동  
화학증착반응은 Fig. 1에 나타난 7가지 단계를 따

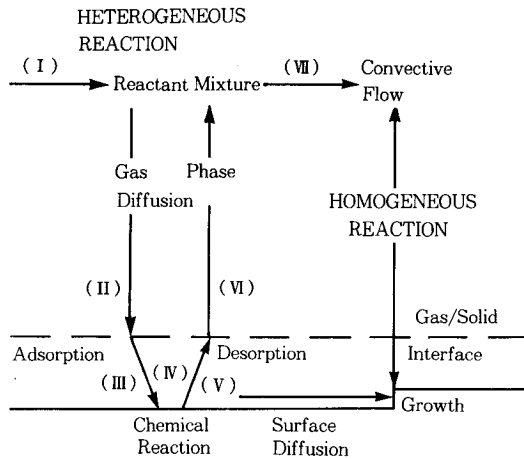


Fig. 1. Process of chemical vapor deposition.

라 연속적으로 일어나는데, 그 전체 반응속도는 7가지 단계 중 가장 느린 단계에 의해 결정된다. (i), (ii), (vii) 및 (viii) 단계 즉, 물질전달(mass transfer)에 의해 반응속도가 결정되거나, 또는 (iii), (iv) 및 (v)의 표면반응(surface reaction)이 속도결정 단계(rate determining step)가 되기도 한다.

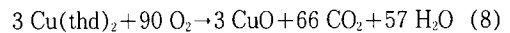
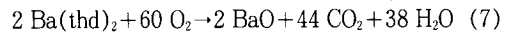
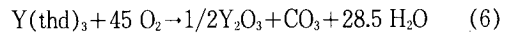
2. 2. 화학증착반응의 종류와 Y-Ba-Cu-O계의 증착 반응식

화학증착법에 의한 박막 제조에 따른 반응은 크게 5가지로 분류할 수 있다.

- i) 열분해 반응(Thermal decomposition reaction)  
 $AB(g) \rightarrow A(s) + B(g)$  (1)  
 여기서, AB=metal carbonyls 또는 metal hydride
- ii) 환원 반응(Reduction reaction)  
 $AB(g) + C(g) \rightarrow A(s) + BC(g)$  (2)  
 여기서, C=hydrogen 또는 metal
- iii) 산화반응(Oxidation reaction)  
 $AB(g) + 2D(g) \rightarrow AD(s) + BD(g)$  (3)  
 여기서, D=oxygen 또는 nitrogen
- iv) 가수분해 반응(Hydrolysis reaction)  
 $AB_2(g) + 2H_2O(g) \rightarrow AO(s) + 2BH(g) + H_2O$  (4)
- v) 중합 반응(Polymerization reaction)

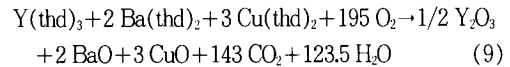


위의 5가지 반응중에서 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막 제조반응은 (3)식과 같이 기상의 반응물질이 산소와 반응하는 산화반응이며, 이상적인 조성비로 반응이 이루어졌다고 가정할 때 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

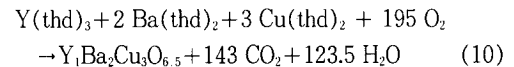


여기에서, thd는 2,2',6,6'-tetramethyl-3,5-heptanedione 또는  $C_{11}H_{19}O_2$ 을 나타낸다.

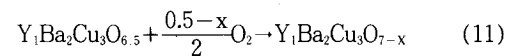
윗 세 반응식((6), (7), (8))을 더하면, 다음과 같이 표현된다.



(9)식의 기상 반응물이 기관 표면위에 흡착된 후 다음과 같은 반응이 일어난다.



(10)식에서 생성된  $CO_2$ 와  $H_2O$ 는 탈착되어 반응관 밖으로 빠져나가며, 기관 표면 위에 증착된  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$ 는 정방정계 상으로서 초전도 산화물은 아니며 초전도성을 갖는 사방정계 상으로 상전이를 일으키기 위해서는 산소분위기에서 대기압과 500℃의 온도로 산소 열처리를 하면  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 의 초전도 박막을 얻게 된다. 이 과정의 반응식은 다음과 같다.



3. 실험 및 측정방법

3. 1. 실험 장치

본 실험의 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막 제조를 위한 CVD장치는 크게 원료 공급계(feed system), 증착계(deposition system), 및 배기계(exhaust system)의 3부분으로 나눌 수 있다. 증착계의 반응관은 석영으로 제작하였으며, 장치의 개략도는 전에 보고한 것과 같다[20].

원료 공급계는 가스 실린더, 기체의 양을 측정하는

유량계(flow meter), 원료물질을 담은 보우트(boat) 및 원료물질의 가열장치 등으로 구성되며, 증발된 원료물질의 운반기체(carrier gas)로서 아르곤가스(순도 99.99%)를 사용하였고 증착 반응기체로서 산소 가스(순도 99.9%)를 사용하였다. 또한 각각의 원료 물질 가열은 비례 온도 조절기(proportional temperature controller)를 사용하여 일정한 가열온도에서 자동 온도조절이 되게 하였다.

증착계는 화학 증착반응이 일어나는 부분으로서 반응물이 증착하게 될 기판은 기체 흐름방향과 수직으로 설치하였으며, 기판과 같은 위치에 열전대(thermocouple)를 설치하여 기판의 온도를 PID 온도 조절기로 원하는 증착온도에서 자동 온도조절이 되게 하였다.

배기계에서는 반응관 내의 압력을 압력계(Pirani gauge, PG-1S)로 측정하였고, 진공 조절 밸브(vacuum control valve)를 사용하여 반응관 내의 압력을 조절하였으며 압력을 저압으로 유지하기 위하여 회전 진공 펌프를 사용하였다.

3. 2. 원료물질 및 기판준비

본 실험에서 원료물질은 무수물의 고체로서 상대적으로 낮은 온도에서 열적 안정성과 증발성이 있는  $\beta$ -diketonate metal chelate 화합물[21,22]로서 미국 Strem사의  $Y(thd)_3$ ,  $Ba(thd)_2$ ,  $Cu(thd)_2$  (여기에서, thd = 2,2',6,6'-tetramethyl-3,5-heptanedione)를 각각 사용하였다. 그리고 반응물이 증착하게 될 기판은 MgO(100), YSZ(100), SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정과 1450 °C에서 액상소결(liquid phase sintering)법으로 관형로(tube furnace)에서 제조한 SrTiO<sub>3</sub> 다결정 기판을 사용하였다. 또한, 실험에 사용한 모든 기판은 반응관에 장입하기 전에 알코올 용액에 담가 초음파 세척기로 세척한 후 건조하여 사용하였다.

3. 3. 실험방법

각각의 원료물질을 보트에 담아 원료 가열 부분에 넣은 후 기판을 susceptor에 고정시켜 반응관 내에 장입하고, 아르곤 가스와 산소 가스를 일정한 흐르게 하여 회전 진공 펌프로 반응관 내의 압력을 낮추었다. 이때 운반기체와 반응기체인 아르곤과 산소는 각 실험조건에서 항상 일정한 양을 흐르게 하였다. 그리고 진공 조절 밸브를 사용하여 일정한 반응압력으로 유지시킨 후, 증착반응이 일어나는 기판 부분을 가열하여 일정한 증착온도(deposition temperature)가 유

지되었을 때 각각의 원료부분을 가열하였다. 이때 원료부분의 온도가 설정된 온도(setting temperature)에 이르는 시간을 반응 초기시간으로 하였다.

일정시간 동안 증착시킨 다음 원료물질이 증발되지 않게하기 위하여 원료부분의 전원을 끄고, 대기압 상태에서 증착부분의 온도를 증착 온도에서 500 °C까지 15 °C/min 속도로 냉각하였으며, 그 후 500 °C에서 30분 동안 산소 열처리를 하고, 대기온도에 도달할때 까지 반응관 내에서 서서히 노냉시켜 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막을 얻었다. 냉각과정에서는 산소 가스만을 300ml/min로 흐르게 하였다.

Fig. 2는 화학증착법에 의한 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막의 제조에 따른 증착과정이며, Table. 1은 박막의 증착조건을 나타내었다.

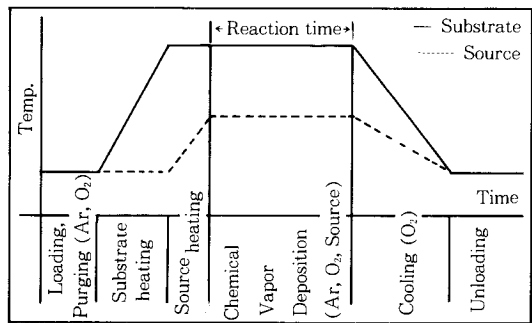


Fig. 2. Procedure of Y-Ba-Cu-O thin film deposition by chemical vapor deposition.

Table 1. Deposition Condition of Y-Ba-Cu-O Thin Film Prepared by Chemical Vapor Deposition

Vaporization temperature	Y : 140°C Ba : 246°C Cu : 145°C
Flow rate of carrier gas(Ar)	100ml/min, respectively
Flow rate of reactant gas(O <sub>2</sub> )	300ml/min
Reactor pressure	5~15 Torr
Substrate temperature	850~900°C
Reaction time	30~60min

3. 4. 측정방법

이 실험에서 제조한 시편은 silver-paste를 이용한 페인트 접착법으로 시편에 전극을 접착하였으며, 측정 부분에 온도센서를 설치하여 온도 변화와 저항과의 관계를 AC-four probe method을 이용하여 박막의 전기저항을 측정하였다. 또한, 기판위에 증착된 Y-Ba

-Cu-O계 초전도 박막의 결정구조를 알아보기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선 회절기로 분석을 하였으며, 이때 Cu(K $\alpha$ )-target를 사용하여 0~50° 구간을 2 $\theta$ ( $\theta$ : degree)간격으로 회절선을 분석하였다.

그리고 증착된 박막의 표면은 일본 AKASI사의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)을 통하여 관찰하였고 기판위에 증착된 박막을 반으로 절단하여 증착 두께를 주사전자현미경 사진을 통하여 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 증착시간에 따른 영향

MgO(100) 단결정 기판을 사용하여 850°C의 증착

온도와 15 torr의 압력의 증착조건에서 증착시간에 따른 영향에 대하여 실험하였다.

Fig. 3은 증착반응시간을 10, 20, 40분으로 하였을 때의 Y-Ba-Cu-O계 초전도 박막의 단면에 대한 주사전자현미경 사진이다. 그림의 결과로 부터 일정한 증착온도와 압력에서 증착반응 시간이 짧을 경우 입자 성장이 적었고, 증착반응 시간이 증가할수록 증착된 층은 전체적으로 큰 결정체(facet)로 되며, 결정이 성장된 것을 알 수 있다. 즉, 증착시간이 증가함에 따라 증착층이 preferred orientation을 가지면서 성장함을 알 수 있다.

Fig. 4는 주사전자현미경 단면 사진을 통하여 측정된 증착층의 두께와 증착시간과의 관계를 나타내었다. 위 결과로 부터 일정한 조건하에서 증착층의 두

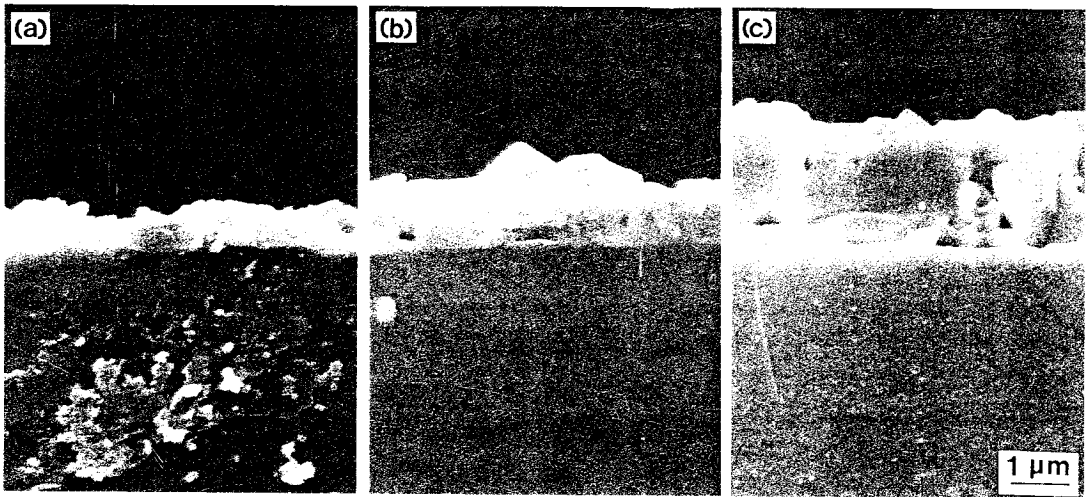


Fig. 3. Cross sectional SEM micrographs of the thin films prepared at (a) 10min, (b) 20min, and (c) 40min.

께는 증착시간이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 그래프의 직선의 기울기로 부터 계산된 증착속도(deposition rate)는 50nm/min의 값을 나타내었다.

#### 4.2. 기판의 위치에 따른 영향

증착반응에서 가스 유속, 기판온도, 압력, susceptor의 각도 및 기판의 위치 등의 여러가지 증착변수가 증착층의 두께 및 박막의 성질에 큰 영향을 준다. 본 실험에서는 기판과 혼합부 사이의 거리가 초전도 박막에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다른 증착변수

들을 일정하게 유지시킨 상태에서 박막을 제조하였다.

본 실험은 MgO(100) 단결정 기판을 사용하여 900°C의 기판온도와 5 torr의 압력에서 60분 동안 수행하였는데, 이때 기판을 반응기체의 혼합부로부터 2.5cm 떨어진 위치에서 4cm 떨어진 위치까지 0.5cm 간격으로 변화시키면서 증착시켰다.

Fig. 5는 위의 조건에서 기판의 위치 변화에 따른 온도와 저항과의 관계를 나타낸 것이다. 4cm의 시료를 제외한 모든 시료의 T<sub>C, onset</sub> 변화는 1K미만이었으며, T<sub>C, zero</sub>는 기판이 2.5~3.5cm 거리에 위치했을 때 86

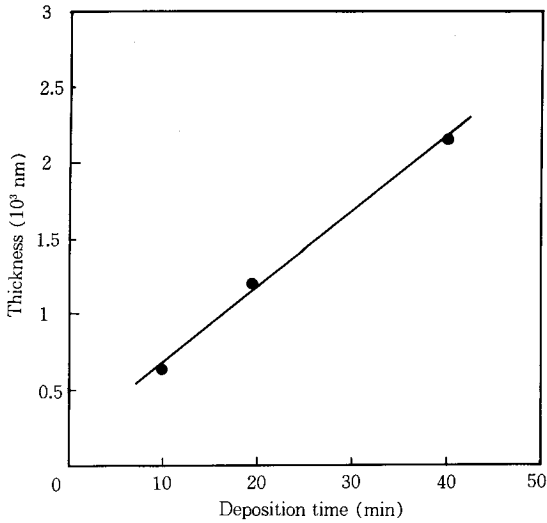


Fig. 4. Plot of thickness vs. deposition time for the thin films prepared at various deposition times of 10min, 20min, and 40min.

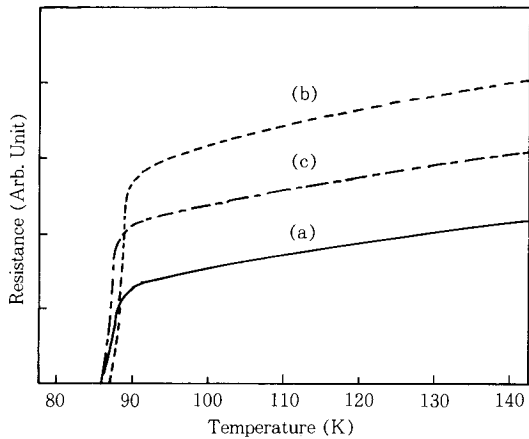


Fig. 5. Plot of electrical resistance vs. temperature for the thin films prepared at distances of (a) 2.5cm, (b) 3.0cm, and (c) 3.5cm.

~87K의 값을 나타내었다. 그리고  $\Delta T(T_{C_{onset}} - T_{C_{zero}})$ 는 2~3K로서 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

그러나 기판의 위치를 4cm로 하였을 때 증착된 박막의 온도-저항곡선은 온도가 감소함에 따라 저항이 증가하는 semiconductor-like 성질을 가지며,  $T_{C_{zero}}$  및  $T_{C_{onset}}$ 이 측정되지 않았다. 증착된 박막의 표면은 초전도상이 아닌 green phase(211)가 나타났으며 증착층도 2.5~3.5cm의 조건에서 보다 매우 얇은 증착층을 보

였다. 이러한 원인은 다른 연구자들이 보고한[23]것과 같이 기상반응물이 2.5~3.5cm 영역의 반응관 벽에 대부분 증착됨으로써 반응물의 고갈로 인해 뒷부분까지 전달되지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 6은 기판거리를 2.5cm로 유지하였을 때의 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것이다. 이 박막은 (001), (100) 및 (110) 피이크가 존재하고 (001)피이크의 상대적인 강도(intensity)가 높게 나타나며, 제2상의 CuO와  $Y_2Ba_4Cu_8O_{23}$  상이 존재함을 보이고 있다. 또, 이 박막은 Y-Ba-Cu-O계의 초전도상인 사방정계 구조를 갖는 것을 알 수 있었다.

결과적으로 기판의 위치 변화 실험을 통하여 알 수 있었던 것은 기판위치가 3.5cm이상 일 때는 초전도성이 급격히 저하되며 기판 위치를 3cm로 유지하였을 때 비교적 좋은 박막을 얻었다.

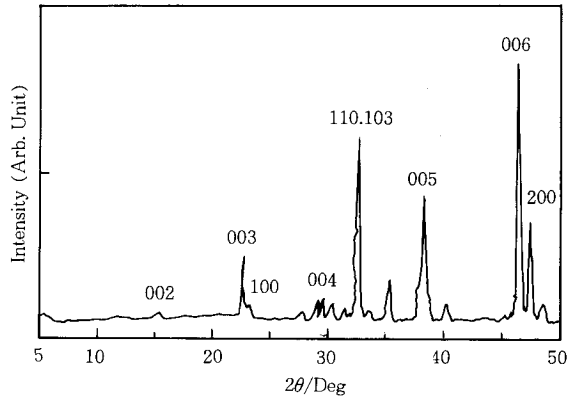


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the thin film prepared at distance of 2.5cm.

#### 4.3. 기판의 종류에 따른 영향

본 실험은 880°C의 증착온도와 15 torr의 압력하에서 30분 동안 반응하였을 때의 기판종류에 따른 Y-Ba-Cu-O 박막의 특성을 조사하였으며, 기판은 MgO(100), YSZ(100),  $SrTiO_3(100)$  단결정과  $SrTiO_3$  다결정 기판을 사용하였다.

각각의 기판에 증착한 Y-Ba-Cu-O 박막의 온도와 저항과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. 기판의 종류에 관계없이  $T_{C_{onset}}$ 은 87~89K로서 비슷한 값을 나타냈으나,  $T_{C_{zero}}$ 는 MgO(100), YSZ(100) 및  $SrTiO_3(100)$  단결정 기판 위에 증착한 박막이 각각 86K, 85K, 86K를 나타내었고  $SrTiO_3$  다결정 기판위에 증착된 박막

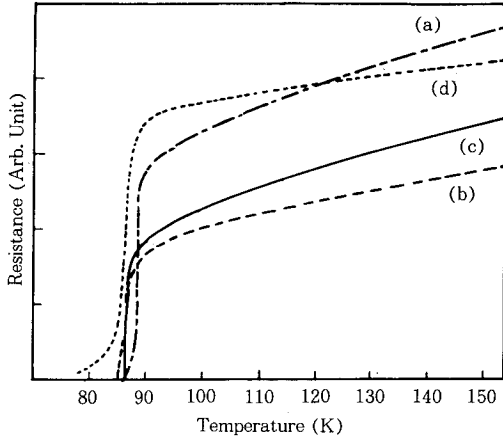


Fig. 7. Plot of electrical resistance vs. temperature for the thin films prepared on various substrates; (a) MgO(100), (b) YSZ(100), (c) SrTiO<sub>3</sub>(100), and (d) polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>.

은 액체질소 비등온도 이상에서 제로 저항이 나타나지 않았다. 그리고 SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 기판위에 증착된 박막의  $\Delta T(T_{C, onset} - T_{C, zero})$ 는 1K로서 매우 좁은 초전도 전이온도( $\Delta T$ )를 보인 반면, MgO(100)와 YSZ(100)의 전이온도( $\Delta T$ )는 3K로서 SrTiO<sub>3</sub>(100)에 비해 넓은 값을 나타내었다. 실제로 초전도 박막을 응용하고자 할 때 높은 임계전류밀도가 요구되는데, 임계전류밀도는 전이온도( $\Delta T$ )와 박막의 결정화(texturization)에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 MgO(100)과 YSZ(100) 기판을 사용한 경우 전이온도( $\Delta T$ )는  $\sim 3K$ 로서 비교적 넓은 값을 나타내었으며, 따라서  $\Delta T$ 를 감소시키는 연구가 요구된다고 하겠다.

그러나 액체질소온도 이상에서 제로저항을 보이지 않는 다결정 SrTiO<sub>3</sub> 기판은 액상 소결법에 의해 제조하여 경계층 내에 존재하는 불순물에 따른 나쁜 입계 특성 때문에 다결정 기판위에 증착된 박막보다 초전도 특성이 크게 저하됨을 알 수 있었다.

Fig. 8은 여러 기판위에 증착된 Y-Ba-Cu-O 박막의 X-선 회절곡선이다. 회절선으로부터 계산된 격자상수로부터, 기판의 종류에 관계없이 Y-Ba-Cu-O계 초전도상인 사방정계 결정구조를 가지며 산소함량이 6.5보다 큰 값을 갖는다. 그리고 MgO(100), YSZ(100) 및 SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 기판위에 증착한 박막은 (001), (100) 방위의 입자가 preferred orientation을 갖는 것을 알 수 있었다. 그러나 다결정 SrTiO<sub>3</sub> 기판위

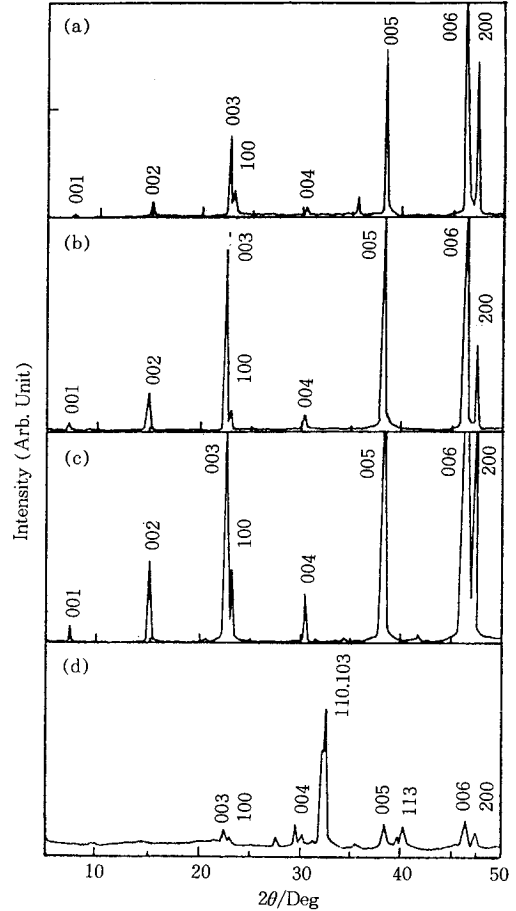


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the thin films prepared on various substrates; (a) MgO(100), (b) YSZ(100), (c) SrTiO<sub>3</sub>(100), and (d) polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>.

에 증착한 박막의 X-선 회절 형태는 (001), (100)와 (110) 및 Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub>상 등이 존재하여 매우 다양한 입자방위를 갖는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 여러 기판 위에 증착된 박막의 표면에 대한 주사전자현미경 사진이다. SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 기판위에 증착된 박막은 needle like의 입자들이 2차원적인 방위를 갖고 규칙적인 배열을 하고 있으며, MgO(100), YSZ(100) 기판위에 증착된 박막의 경우 (001), (100) 방위의 입자가 기판면에 수직인 축 중심으로 다양하게 형성된 것을 알 수 있었다. 그러나 다결정 SrTiO<sub>3</sub> 기판위에 증착된 박막은 기판의 입계 특성 때문에 매우 불규칙한 입자 배열을 하였고 큰

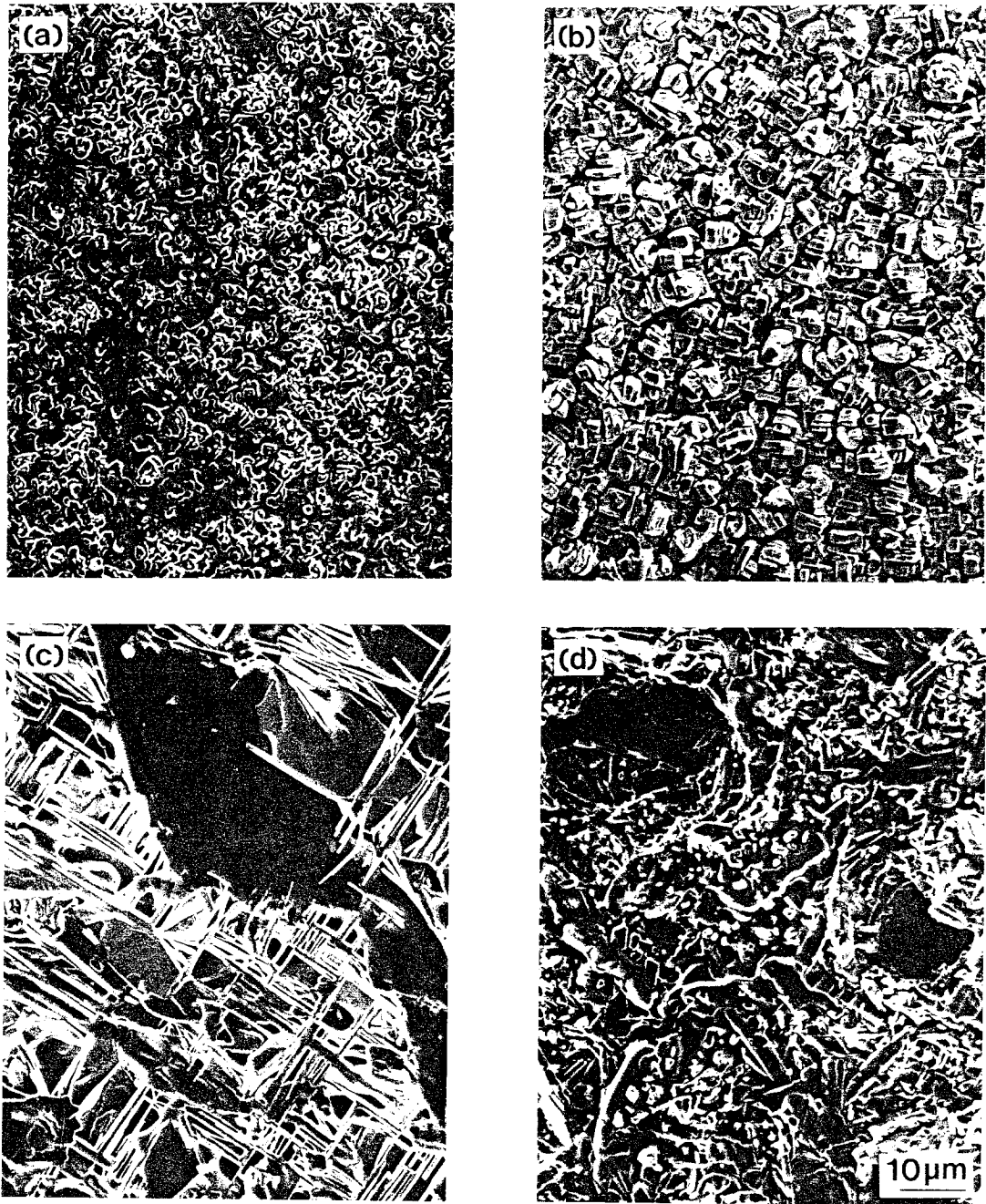


Fig. 9. Surface SEM micrographs of the thin films prepared on various substrates : (a) MgO(100), (b) YSZ (100), (c) SrTiO<sub>3</sub>(100), and (d) polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>.



공극이 존재하는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 기판위에 증착된 박막의 주사전자현미경 사진이다. SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 기판위에 증착된 박막의 표면은 평탄하고 치밀하게 증착되었으나, 다결정 SrTiO<sub>3</sub> 기판위에 증착된 박

막의 경우 거칠고 다공성 막이 형성됨을 알 수 있다. 이 결과로부터 같은 실험조건에서 박막을 제조하였을 경우 기판의 종류 및 결정형태에 따라 박막의 결정성장 및 초전도 특성에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

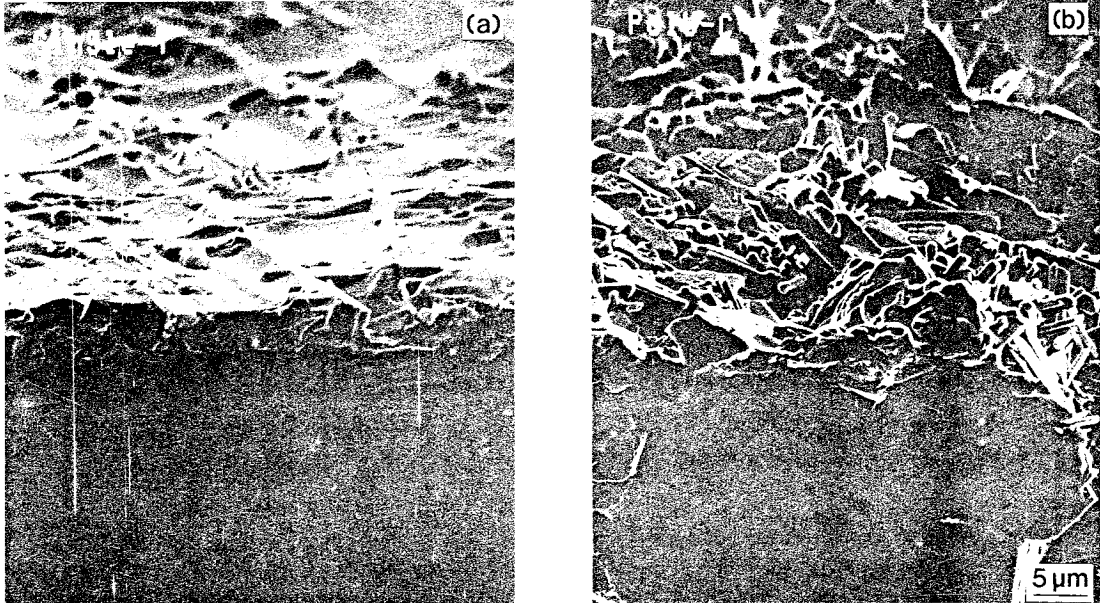


Fig. 10. Cross sectional SEM micrographs of the thin films prepared on substrates : (a) SrTiO<sub>3</sub>(100) and (b) polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>.

## 5. 결 론

이 연구에서는 Y, Ba, Cu가 각각 결합된  $\beta$ -diketone metal chelate 화합물을 원료물질로 사용하여 Y-Ba-Cu-O계 초전도 박막을 화학증착법에 의하여 제조하였고, 증착시간과 기판거리 및 기판의 종류에 따른 영향에 대하여 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 화학증착법에 의해 액체질소 비등온도(77K) 이상에서 초전도 특성을 갖는 Y-Ba-Cu-O계 박막을 제조하였으며, 동일 조건에서 증착시간이 증가함에 따라 증착두께는 선형적으로 증가하였다.

2. 동일 증착조건에서 기판의 위치를 변화시킴에 따라 Y-Ba-Cu-O계 박막은 위치가 4cm 이상 일때 초전도성이 급격히 저하됨을 알 수 있었으며, 화학증

착 반응에서 기판의 거리를 3cm로 유지하였을 때 비교적 좋은 박막을 얻었다.

3. 기판의 종류에 관계없이  $T_{c, onset} = 87 \sim 89K$ 로 비슷하였고 MgO(100), YSZ(100), SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 기판위에 증착된 박막은 제로저항이 85K~86K를 나타내었으며, 결정형태는 preferred orientation을 갖는 것을 알 수 있었다. 그러나 다결정 SrTiO<sub>3</sub>의 경우 preferred orientation이 관찰되지 않았으며, 제로저항은 77K 이상에서 나타나지 않았다.

4. 기판의 종류 및 결정형태에 따라 박막의 결정성장 및 초전도 특성에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1990년도 교육부 지원 한국학술진흥재단 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. J.G.Bednorz and K.A.Müller, *Z.Phys.*, **B64**, 189 (1986).
2. C.W.Chu, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J. Huang, and Y.Q.Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 405 (1987).
3. P.H.Hor, L.Gao, R.L.Meng, Z.J.Huang, Y.Q. Wang, K.Forster, J.Vassilious, C.W.Chu, M.K. Wu, J.R.Ashburn, and C.J.Jorng, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 911(1987).
4. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, and T.Asano, *Jpn. J.Appl. Phys.*, **27**, L209(1988).
5. Z.Z.Sheng, A.M.Herman, A.El Ali, C.Almasan, J.Estrada, T.Datta, and R.J.Matson, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 937(1988).
6. E.Wiener-Avneer, G.L.Kerber, J.E.McFall, J.W. Spargo, and A.G.Toth, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1802(1990).
7. C.A.Chang, C.C.Tsuei, C.C.Chi, and T.R. McGuire, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 72 (1988).
8. D.S.Ginley, J.F.Kwak, R.P.Hellmer, R.J. Baughman, E.L.Venturini, and B.Morosin, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 406(1988).
9. M.Hong, S.H.Liou, J.Kwo, and B.A.Davidson, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 694(1987).
10. H.Adachi, K.Setsune, T.Mitsuru, K.Hirochi, Y. Ichikawa, T.Kamada, and K.Wasa, *Jpn. J.Appl. Phys.*, **26**, L709(1987).
11. A.B.Harker, P.H.Kobrin, P.D.E.Morgan, J.F. DeNatale, J.J.Ratto, I.S.Gergis, and D.G. Howitt, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2186(1988).
12. K.Kwo, J.C.Hsieh, R.M.Felmeng, M.Hong, S.H. Liou, B.A.Davidson, and L.C.Feldman, *Phys. Rev.*, **B36**, 4039(1987).
13. G.R.Bai, W.Tao, R.Wang, L.M. Xie, X.K.Zhang, J.Huang, C.T.Qian, W.K.Zhou, C.Q.Ye, J.G.Ren, Y.Q.Li, W.M.Luo, and J.B.Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 194(1989).
14. J.Zhao, D.W.Noh, C.Chern, Y.Q.Li, P.Norris, and B.Gallois, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2342 (1990).
15. K.L.Chopra and I.Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum Press, New York, 25 (1983).
16. M.G.Hocking, V.Vasantasree, and P.S.Sidky, "Metallic and Ceramic Coatings : Production, High Temperature Properties & Applications", John Wiley, New York, 159(1989).
17. K.J.Sladek, *J.Electrochem. Soc.*, **118**, 654(1971).
18. B.A.Scott, W.L.Olbricht, B.A.Meyerson, J.A. Reimer, and D.J.Wolford, *J.Vac. Sci. Technol.*, **A2**, 450(1984).
19. D.W.Shaw, "Crystal Growth", Plenum Press, London, Ch.1(1974).
20. H.G.Lee, J.S.Park, H.S.Shin, C.Y.Kim, C.J.Kim, and D.Y.Won, *Jpn. J.Appl. Phys.*, **30**, L1977 (1991).
21. E.W.Berg and J.J.Chiang, *Anal. Chim. Acta*, **40**, 101(1968).
22. E.W.Berg and N.M. Herrera, *Anal. Chim. Acta*, **60**, 117(1972).
23. W.A.Bryant, *J.Mater. Sci.*, **12**, 1285(1977).