

RF magnetron 스퍼터링과 급속 열처리에 의한 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막의 특성

Characteristics of rapid-thermal-annealed YBa₂Cu₃O_{7-x}
superconducting thin-films grown by
rf magnetron sputtering

신 현 용*
Hyun-Yong Shin

요 약

본 연구에서는 rf magnetron 스퍼터링으로 (100) 사파이어 기판에 퇴적시킨 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막을 열처리하기 위하여 급속 열처리 방법을 사용하였다. XRD, AES, 그리고 4단자 비저항 측정법을 사용하여 급속 열처리로 형성시킨 초전도체 박막과 기판사이의 상호확산을 조사하였다. 제조된 박막은 91K에서 T_c(onset)를, 80K에서 T_c(zero)를 나타내었다. AES 분석 결과, 급속 열처리 방법의 경우 YBa₂Cu₃O_{7-x} HTS 박막과 기판사이의 계면에서 상호확산이 감소되는 것을 확인하였다. XRD 분석 결과, 급속 열처리에 의해 형성된 HTS 박막은 주로 c-축이 기판의 표면에 수직인 구조를 가지고 있었다.

Abstract

In this paper, a rapid-thermal-annealing(RTA) was utilized as a post-annealing method for YBa₂Cu₃O_{7-x} thin-films deposited on (100) sapphire single crystal substrates by rf magnetron sputtering. Interactions between RTA processed superconducting thin films and substrates were investigated by XRD, AES, and four-point probe resistivity measurements. The films show an T_c(onset) of 91K with T_c(zero) at 80K. AES analysis proved that the RTA is suitable for reducing the reaction at an interface between YBa₂Cu₃O_{7-x} HTS thin-film and substrate. XRD analysis showed that the RTA processed HTS thin-films had a highly textured pattern with preferentially c-axis normal to the substrate surface.

1. 서론

YBa₂Cu₃O_{7-x}와 그와 유사한 성분의 산화물 초전도체 박막을 제조하는 방법으로는

thermal evaporation[1-3], electron beam evaporation[4-6], laser ablation[7-8], 그리고 스퍼터링[9-11]과 같은 여러가지의 물리적 퇴적(deposition)방법들이 사용되고 있다. 일반적으로 이러한 물리적 퇴적 방법들은 600-700℃ 또는 그 이상의 높은 기판 온도에서 박막을 퇴적시키며, 퇴적후 초전도성

* :폴로리다 주립대 전기공학과
接受日字:1993年 3月 18日

박막을 얻기 위하여 850-920°C의 고온에서 보통 1시간에서 수시간 동안의 열처리를 행한다. 그러나 이 경우 기판과 박막 사이의 계면에서 상호확산이 일어난다. 따라서 전형적인 전기로 열처리법에 의한 초전도 박막의 제작은 MgO나 SrTiO₃ 같은 유전체 재료, 특히(100) SrTiO₃ 단결정을 주로 기판으로 사용하여 왔다.

YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막을 실용화시키기 위하여는 현재 사용되는 반도체 디바이스와 초전도체 산화물을 이용한 디바이스를 집적화시킬 필요가 있다. 이를 위해 높은 기판 온도를 낮추고 긴 열처리 시간을 줄임으로서 기판과 초전도체 박막 사이에서 발생하는 상호확산을 감소시켜 기판에 대한 제한을 제거시킬 필요가 요구되고 있다.

후막형과 벌크형의 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체를 이용한 직류 미세자계 측정용 자력계용 센서에 대한 연구 결과 초전도체 자계센서의 두께에 대한 면적의 비가 증가할 수록 센서의 감도가 증가함이 발견되었다[12]. 이 자력계용 초전도체 센서의 감도를 증가시키기 위하여 가격이 비교적 저렴한 기판에 제작한 초전도체 박막을 고려하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 일반적으로 초전도체 박막의 제작에는 부적합한 것으로 인정되고 있는 사파이어 기판 위에 낮은 온도에서 rf magnetron 스퍼터링으로 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막을 퇴적시키고 급속 열처리(rapid thermal annealing)법으로 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도 박막을 형성시켜 그 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 Y-Ba-Cu-O 스퍼터링 target은 순도 99.99% 이상의 Y₂O₃, BaCO₃, CuO 분말을 이용하여 고상 반응법으로 다음과 같이 제작하였다. 잘 혼합된 원료분말을 공기 중에서 400°C에서 30분, 920°C에서 4시간 하소하였다. 하소된 화합물을 분쇄한 후 5000psi의 압력으로 압축하여 원판형으로 만들어 하소와 같은 온도 추이를 이용하여 소성하였다. 이와같이 제작된 Y-Ba-Cu-O target의 밀도는 4.8-5.2 g/cm³이었다.

다음과 같은 조건에서 rf magnetron 스퍼터링으로 (100) 단결정 사파이어 기판에 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막을 퇴적하였다. rf 전력은 50W, 기판의 온도는 400°C, 기판과 target 사이의 거리는 40mm이었고, 스퍼터링 가스로는 아르곤 95%와 산소 5%의 혼합가스를 사용하였다.

이때, 혼합가스의 압력은 0.15 Torr이었으며 chamber내의 압력은 2x10⁻³ Torr이었다. 퇴적공정을 시작하기 전에 10분간 스퍼터링을 행하여 target 표면의 오염을 제거하였다. H.Akoh등에 의하여 보고된 박막 두께의 T_C와 J_C에 대한 영향울[13] 피하기 위하여 박막의 두께를 0.6μm가 되도록 퇴적시켰다. 박막 퇴적 공정중에 quartz crystal monitor에 의해 측정된 박막의 퇴적속도는 5nm/min이었다.

위와 같이 퇴적시킨 박막은 검고 윤이나는 절연성 층으로 초전도체로 상전이를 시키기 위하여 급속 열처리 방법을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 급속 열처리 장비는 텅스텐-할로겐 램프 군(群)을 가열원으로 사용하였으며 열처리의 온도는 A.H.Hamdi등에 의해 보고된 Cu-rich 박막의 형성울[14] 방지하기 위하여 920°C를 넘지않도록 유의하였으며, 기판의 온도는 thermocouple을 부착시킨 별도의 사파이어 기판을 박막이 퇴적된 기판과 나란히 배열하여 측정하였다. 기판의 온도를 895°C까지 100°C/sec의 비율로 증가시켰으며 895°C에서 60초 동안 열처리한 후 50°C/min의 비율로 100°C까지 온도를 내린 다음에 전원을 차단시켰다. 급속 열처리 chamber는 열처리를 시작하기 전에 헬륨 가스로 3-5분 동안 세척하였다. 온도를 증가시키기 시작하여 895°C에 도달한 후 15초까지는 대기압의 헬륨 가스를, 그 이후부터 열처리 공정이 끝날 때 까지는 대기압의 산소 가스를 사용하였다.

급속 열처리로 제조한 초전도체 박막과 비교하기 위하여 전형적인 전기로 열처리 방법으로 제작한 박막의 제작 공정은 다음과 같다. rf 전력은 50W, 기판의 온도는 650°C, 기판과 target 사이의 거리는 40mm이었고, 스퍼터링 가스로는 아르곤 80%와 산소

20%의 혼합가스를 사용하였으며 혼합가스의 압력은 0.15 Torr이었다. 퇴적시킨 박막은 Lindberg tube furnace를 이용하여 880℃에서 30분, 그리고 2℃/mm의 속도로 450℃까지 내린 후 450℃에서 1시간 동안 유지시키고 같은 속도로 사온까지 식혔다. 이 전기로를 이용한 열처리는 880℃까지는 대기압의 헬륨 분위기에서, 880℃부터 열처리의 끝까지는 대기압의 산소 분위기에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

금속 열처리 또는 전기로 열처리를 마친 박막들은 광학 현미경을 이용하여 표면에 혼합상, 주로 연녹색의 비초전도상이 존재하는 지를 조사한 다음 SEM, XRD, AES등을 이용하여 박막의 물리적 특성을 측정하였다. 그림 1은 4 단자법으로 측정한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체 박막의 온도-비저항 특성 곡선이다. 측정을 위한 전류원으로는 10-100μA의 직류를 사용하였다.

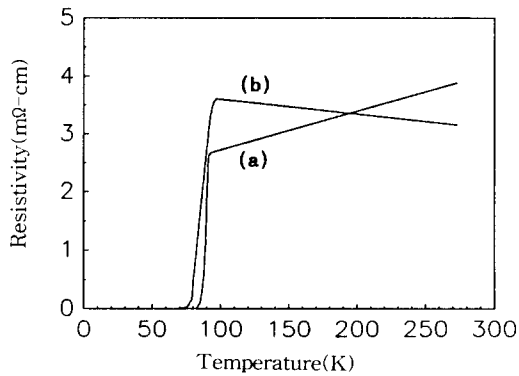


그림 1 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체 박막의 비저항-온도 곡선 : (a)금속 열처리, (b)전기로 열처리

Fig. 1 Resistivity vs. temperature curves for $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting thin-films post-annealed by (a)RTA, and by (b)furnace annealing.

금속 열처리한 박막과 전기로 열처리한 박막의 비저항은 상온에서 각각 3.88mΩ-cm, 3.16mΩ-cm이었다. 그림에서 보는 바와 같이 금속 열처리한 박막은 91K에서 $T_c(\text{onset})$ 을

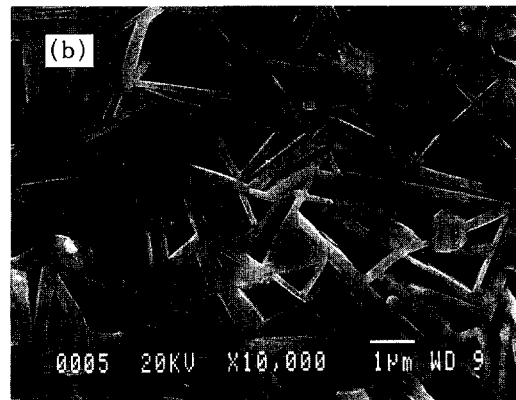
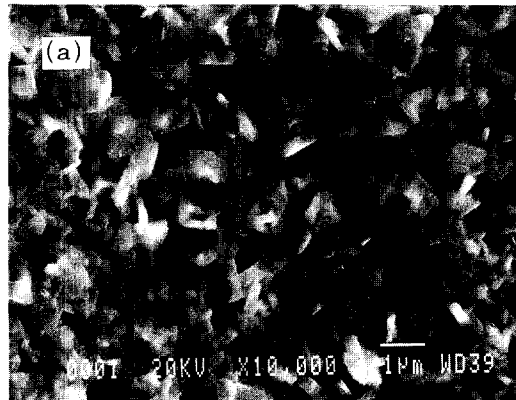


사진 1 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체 박막의 SEM사진 (a)금속 열처리, (b)전기로 열처리

Pho. 1 SEM photographs of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting thin-films post-annealed by (a)RTA, and by (b)furnace annealing.

보였으며 그 이상의 온도에서는 금속과 같은 특성을 나타내었고, 또한 80K에서 비저항이 0으로 떨어졌으나 전이온도 폭, ΔT ,는 약 4K이었다. 그러나 전기로 열처리한 박막의 경우는 97K에서 $T_c(\text{onset})$ 이 나타났으나 그 이상의 온도에서는 반도체와 유사한 특성을 보였다. 반도체와 유사한 이 특성과 20k이상의 넓은 전이온도폭, 그리고 긴 저온에서의 꼬리는 초전도체와 비초전도체의 복합성이 퇴적후의 열처리 공정 중에 형성되었음을 나타내고 있다. 이것은 그림 3에 주어진 XRD 결과와도 잘 일치하고 있다.

금속 열처리에 의해 제작된 박막의 전류밀도를 측정하기 위하여 사진 식각법으로 0.1mm x 0.5mm의 다리모양(bridge

pattern)을 제작한 후 박막의 온도를 350°C로 유지시키며 약 1000Å의 음전극(0.5mm x 2mm, 4개)을 1×10^{-5} Torr의 진공중에서 증착시켰다. 이 음전극에 직경 50µm의 구리선을 silver paste로 접착시켜 측정된 박막의 임계 전류밀도(Jc)는 6.1×10^4 A/cm²이었다.

사진 1은 열처리 공정후의 박막들의 표면을 보여주는 전형적인 SEM사진이다. 사진 1(a)에서 볼 수 있듯이 급속 열처리한 박막은 1µm x 1µm이하의 작은 판상의 구조를 가졌으나 전기로로 열처리한 박막은 사진 1(b)에 보여진 것 같이 가늘고 긴 판들이 무질서한 바늘모양의 구조로 서로 연결되어져 있음을 나타내고 있다. 이와 같은 구조상의 차이는 급속 열처리시에는 결정들이 서로 결합할 수 있는 충분한 시간이 주어지지 않았으므로 매우 작은 판상의 모양판을 이루었으나 고온의 전기로 열처리 공정에서는 충분한 시간이 주어져 작은 판상의 구조들이 서로 결합하여 넓은 판모양을 이루었다고 생각되어진다. 그러나 EDS 분석 결과는 이 박막들이 서로 다른 열처리 공정의 결과 서로 상이한 표면구조를 가지고 있지만 YBa₂Cu₃O₇ 초전도체와 매우 근사한 조성을 가지고 있음을 보였다.

그림 2는 급속 열처리에 의해 형성된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막의 조성을 보여주는 AES depth profile로서 급속 열처리에 의해 형성된 박막과 기판사이에는 매우 작은 정도의 상호확산이 있었음을 보여준다. AES에서 시작되는 박막의 두께는 스퍼터링 시간에 비례하므로 0.6µm의 박막 두께 중에 0.035µm 정도가 계면에서 상호확산 되었음을 그림에서 알 수 있는데, 이는 전기로에서 고온으로 열처리한 박막과 비교할 때 매우 작은 것으로 나타났다. 이 사실은 급속 열처리 방법이 박막과 기판사이의 계면에서 열처리 공정중에 발생하는 상호확산을 감소시키는데 적합한 것임을 입증하는 것이다. 또한 AES depth profile은 박막의 표면에서 계면까지 화학적 조성이 거의 변화가 없음을 나타내고 있다. 그러나 바륨은 다른 원소들에 비해 다소 깊이가 확산되었음을 볼 수 있는데 이는 바륨이 다른 원소들보다 쉽게 사파이

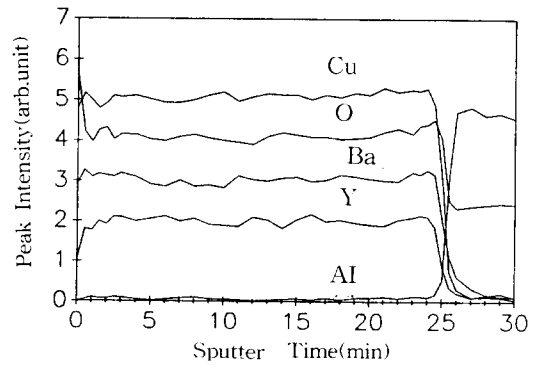


그림 2 급속열처리에 의해 형성된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막의 AES depth profile
Fig. 2 AES depth profile for YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting thin-films post-annealed by RTA.

어 기판과 반응함을 의미한다고 생각된다.

AES depth profile 분석에 의해 확인된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막의 정확한 구조 분석을 위하여 XRD 분석을 실시하였다. 그림 3은 급속 열처리에 의해 형성된 박막과 일반적인 전기로에서 고온 열처리한 박막의

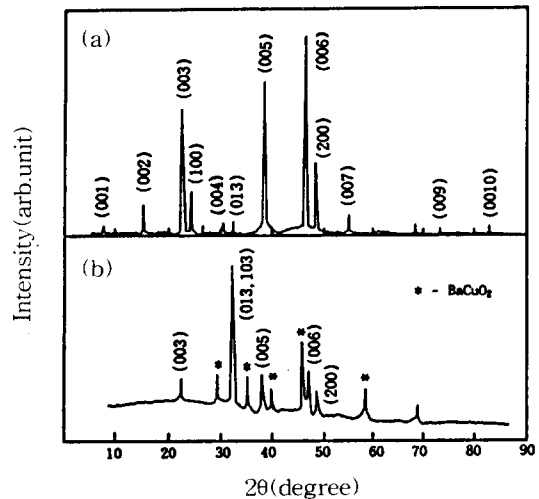


그림 3 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막의 X-선 회절 모양 : (a)급속 열처리, (b)전기로 열처리

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting thin-films post-annealed by (a)RTA, and by (b)furnace annealing.

XRD 스펙트럼이다. 그림 3(a)는 급속 열처리에 의해 형성된 박막으로부터 얻어진 XRD 스펙트럼으로써 (001), (002), ..., 등 (00L)의 회절 peak들의 크기가 매우 크고 함께 무질서하게 배열된 다결정 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 에서 가장 강하게 나타나는 것으로 알려진 (103) peak가[15] 매우 작은 것으로 형성된 박막의 c-축이 주로 기판에 수직으로 배열되어 있음을 나타내고 있다. 그림 3(b)는 전기로에서 고온으로 열처리한 박막으로부터 얻은 XRD 스펙트럼이다. 이 XRD 스펙트럼의 분석 결과 박막내에는 K.Y. Yang 등이[16] 실험적으로 상태도에 존재함을 확인한 비초전도성의 $BaCuO_2$ 와 초전도성의 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 가 존재하고 있으며 큰 (103)회절 peak는 초전도성의 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 는 무질서하게 배열되어 있음을 보여주고 있다.

4. 결론

급속 열처리 방법을 이용하여 rf magnetron 스퍼터링에 의해 사파이어 단결정 기판 위에 퇴적된 박막으로부터 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체 박막을 제작하였다. 이 박막의 임계온도는 $T_c(\text{zero}) = 80K$, $T_c(\text{onset}) = 91K$ 이었으며 전이온도 폭, ΔT_c 는 약 4K로 매우 좁았다. 또한 제작된 박막의 온도-저항 특성은 급속과 같은 특성을 나타냈으며 임계 전류밀도는 $6.1 \times 10^4 A/cm^2$ 이었다. 급속 열처리에 의해 제작된 박막과 기판의 계면에서 상호확산 깊이는 약 $0.035 \mu m$ 이었다. 그리고 제작된 박막은 주로 c-축이 기판에 수직인 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 본 연구의 결과 rf magnetron 스퍼터링과 급속 열처리에 의해 특성이 우수한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체 박막을 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 와 쉽게 반응하는 것으로 알려진 사파이어 기판에 제작할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D.D. Berkley et al., "Preparation of

$Y_2Ba_4Cu_8O_{20-x}$ thin-films by thermal coevaporation", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 53, no.8, pp. 708-709, 1988.

2. P. Berberich, J. Tate, W. Dietsche, and H. Kinder, "Low-temperature preparation of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films on Si, MgO and $SrTiO_3$ by thermal coevaporation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, no. 10, pp. 925-926, 1988.

3. M.S. Osofsk et al., "Thin-film high Tc superconductors prepared by a simple flash evaporation technique", *Appl. Phys. Lett.*, vol.53, no. 17, pp. 1663-1664, 1988.

4. Chin-An Chang, C.C. Tsuei, C.C. Chi, and T.R. McGuire, "Thin-film $YBaCuO$ superconductors formed by $CuBaO/Y_2O_3$ layer structures", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 1, pp. 72-74, 1988.

5. A.Mogro-Campero et al., "Y-Ba-Cu-O superconducting thin films by simultaneous or sequential evaporation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 7, pp. 584-586, 1988.

6. M. Mukaida et al., "Synthesis of superconducting $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films by electron beam deposition", *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 2, pp. L211-L213, 1988.

7. S. Komuro, Y. Aoyagi, T. Morikawa, and S. Namba, "Preparation of high-Tc superconducting films by Q-switched YAG laser sputtering", *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 1, pp. L34-L36, 1988.

8. X.D. Wu et al., "Low-temperature preparation of high Tc superconducting thin films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 9, pp. 754-756, 1988.

9. G.K. Wehner, Y.H. Kim, D.H. Kim and A.M. Goldman, "Sputter deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films using a hemisph-

- erical target in a Hg triode plasma", Appl. Phys. Lett., vol. 52, no. 14, pp. 1187-1189, 1988.
10. J. Gao et al., "High Tc Y-Ba-Cu-O thin films by ion beam sputtering", Appl. Phys. Lett., vol.53, no. 26, pp. 2675-2676, 1988.
 11. S.J. Lee, "Preparation of Y-Ba-Cu-O thin films on MgO by dc magnetron sputtering from a stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ target", Appl. Phys. Lett., vol. 51, no. 15, pp. 1194-1196, 1987.
 12. 신현용, "미세 직류자기 측정을 위한 전류 주사식 YBCO고온 초전도체 센서", 대한전기학회 논문지, Vol. 42, no.4, pp. 47-52, 1993.
 13. H. Akoh, F Shinoki, M. Takahashi, and S. Takada, "Thickness dependence of superconductivity in rf sputtered Y-Ba-Cu-O thin films", Appl. Phys. Lett., vol. 52, no. 20, pp. 1732-1734, 1988.
 14. A.H. Hamdi et al., "Grain growth of rapid-thermal-annealed Y-Ba-Cu oxide superconducting thin films", Appl. Phys. Lett., vol. 53, no. 5, pp. 435-437, 1988.
 15. M. Ohkubo and T. Hioki, " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconducting thin-film formation studied by Rutherford Backscattering Spectroscopy for the multilayer deposition method", Jap. J. Appl. Phys., vol. 27, no. 4, pp. L613-L616, 1988,
 16. K.Y. Yang, et al., "Phase diagram and oxygen stoichiometry of Y-Ba-Cu-O thin films", Appl. Phys. Lett., vol. 53, no. 9, pp. 808-810, 1988.

著者紹介



신현용

1952년 6월 12일생. 1979년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1981년 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 Louisiana State Univ. 전기공학과 졸업(공박). 1987-88년 Florida

State Univ. 전기공학과 박사후 연구원 겸 강사. 현재 Florida State Univ. 전기공학과 조교수. 1993년 3월 현재 연세대학교 산업기술연구소 객원연구원.