

Fabrication of YBCO thin films by a MOCVD technique using a single solution source

Ho-Jin Kim^{a,b*}, Jin-Ho Joo^b, Choong-Hwan Jung^a, Hee-Gyoun Lee^a, Gye-Won Hong^c, and Chan-Joong Kim^a

^a Functional Materials Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute

^b Schools of Advanced materials Engineering, Sungkyunkwan University

^c Korea Polytechnic University

단일원료를 사용한 MOCVD법에 의한 YBCO 박막의 제조

김호진^{a,b*}, 주진호^b, 정충환^a, 이희균^a, 홍계원^c, 김찬중^a

Abstract

To establish the deposition condition of YBCO thin film on MgO single crystal substrates, processing parameters of deposition temperature, chemical composition and oxygen partial pressure were controlled. When using a Ba-deficient composition of $YBa_{1.8}Cu_3O_x$, non-superconducting phase like CuO, $CuYO_2$ were formed, but BaCuO₂ was formed together with Y123 phase when the starting composition was Ba-rich ($YBa_{2.3}Cu_3O_x$). The epitaxially grown Y123 phase was formed at 760-810 °C and P_{O_2} = 0.29-0.91 Torr.

Keywords : YBCO thin film, MOCVD(Metalorganic chemical vapor deposition), Composition, Oxygen partial pressure (P_{O_2})

1. 서 론

고온초전도체 재료의 발견이후 많은 연구자들에 의해 실용화에 대한 연구가 활발히 진행되어져 왔다. 특히, 전력기기 분야의 응용에 기대되고 있는 초전도 선재의 경우 산업화에 필요한 경쟁력을 확보하기 위해서는 높은 임계전류밀도와 장선재의 제작이 요구되어진다.

초전도 선재의 연구는 그간 PIT 공정[1]을 이용한 Ag/Bi-2223 선재가 활발히 연구되어져 왔으나 강한 자기장 하에서 통전 능력이 현저

하게 저하되는 단점을 극복하지 못하고 있다.

이에 반해, 1996 년 미국 Oak Ridge National Laboratory 에서 RABiTS[2]라는 집합조직을 형성시킨 금속기판 위에 초전도체를 증착시키는 공정이 개발되어 연속적인 선재가공의 가능성이 확인된 이후, 높은 자장에 유리한 YBCO 박막 선재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

일반적으로 박막 제조공정은 크게 PVD(Physical vapor deposition)공정과 CVD(Chemical vapor deposition)공정으로 나눌 수 있는데, PVD 공정의 경우 좋은 재질의 박막을 얻을 수 있으나 증착 반응 과정에서 고진공이 요구되며 증착 속도가 낮고 증착면적이 작기 때문에 장선재 공정에 많은 어려움을 가지고 있다[3,4]. 그러

*Corresponding author: Tel: +82-42-868-2029 ;

Fax: +82-42- 862-5496 ; e-mail: sep1040@mail.skku.ac.kr

나, CVD 공정은 우수한 재질의 박막을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 PVD 공정에 비하여 증착 속도가 빠르고 대면적 증착이 가능하며 장시간 증착시킬 수 있는 장점[5,6] 때문에 선재공정의 상업화에 유리하다. 그 중에서도 유기 화합물을 원료로 사용하는 MOCVD 가 가장 가능성이 있는 공정으로 인식되어지고 있다.

CVD 원료로 사용하는 유기 원료 중에서도 바륨(Ba)은 공기 중의 수분과 잘 반응하여 증착 반응에 있어 불안정한 원인을 제공하여 박막의 성질을 저하시킨다[7,8]. 조성이 정확하지 않을 경우에는 박막 표면에는 초전도 상이외에도 원하지 않는 이차상들이 존재할 수 있는데 Ba 성분이 많은 조성의 경우 주로 $BaCuO_2$, BaO 나 $BaCO_3$ 가 생성되는 반면, Ba 성분이 부족한 조성의 경우 Y_2O_3 , CuO 나 Y_2CuO_5 와 같은 이차상들이 존재하게 된다[9].

MOCVD 를 통한 박막의 대면적화를 이루기 위해서는 재현성 박막의 균질성을 높여야 한다. 그러기 위해서는 원료의 조성, 증착온도와 산소분압과 같은 CVD 조건들이 정확하게 조절되어야만 한다. 특히 증착온도(T_s)와 산소분압(P_{O_2})은 YBCO 박막의 결정화에 큰 영향을 미치는 변수이므로 CVD 공정에서 증착온도(T_s)와 산소분압(P_{O_2}) 사이의 관계 조건을 잘 이해해야 한다.

본 연구에서는 초기 원료 조성 중 Ba 의 성분을 변화시켜 박막의 증착거동을 관찰하였고, 증착온도(T_s)와 산소분압(P_{O_2})를 조절하여 박막 형성에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험방법

원료물질로는 열적 안정성이 있으면서 비교적 낮은 온도에서 큰 증기압을 갖는 $Y(thd)_3$, $Ba(thd)_2$, 및 $Cu(thd)_2$ (thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-hepta-nedione) 킬레이트 화합물을 사용하였다. 원료 물질은 정량하여 THF(tetrahydrofuran, Aldrich 사) 용매에 녹인 다음, 유리섬유 테이프를 원료용액에 넣어 원료용액이 유리섬유에 스며들도록 하였다. 유리섬유가 용액에 충분히 적셔지면 후드에서 유리섬유를 펼쳐서 건조시켰다. 이렇게 제조한 원료 테이프를 CVD 장치(Fig. 1)의 원료 공급부에 설치

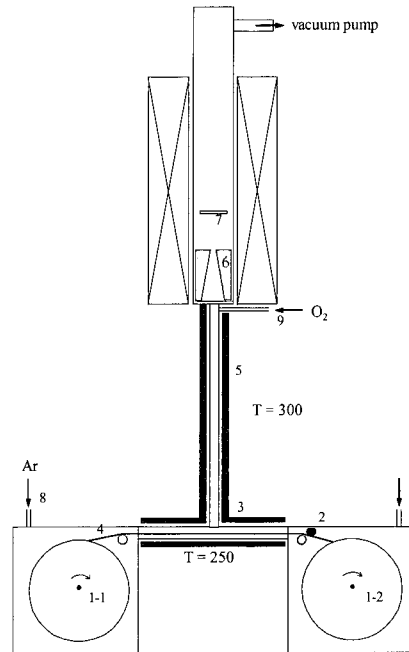


Fig. 1. Schematic diagram of the belt-type MOCVD system ; 1-1: feeding spool with tension, 1-2: winding spool, 2: DC motor, 3: evaporation zone, 4: glass fiber band, 5: band heater, 6: nozzle, 7: substrate.

한 다음, 기판을 홀더에 고정하여 반응관 입구에 넣은 후, 회전진공펌프를 이용하여 반응관 내의 압력을 10^{-1} Torr로 낮췄다. MOCVD 장치는 원료를 안정적으로 공급하기 위하여 belt 식 화학 증착 장치를 사용하였다.

Ar 가스를 1,000 sccm 으로 흘려주며 전체압력을 10 Torr로 유지하고, 반응관내의 전체압력이 안정해지면 10 분간 $MgO(001)$ 단결정 기판($10 \times 10 \text{ mm}^2$)을 $760 \text{ }^\circ\text{C} - 810 \text{ }^\circ\text{C}$ 예열, 유지하였다. 예열이 끝나면 O_2 가스를 50 - 200 sccm 으로 원료와 함께 공급하여 10 - 30 분 동안 반응시켰으며, 증착 후 온도를 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 낮추면서 산소분위기에서 열처리하였다.

MgO 단결정 기판 위에 증착한 YBCO 초전도 박막의 결정구조 및 생성된 상을 Rigaku사의 XRD로 조사하였다. X-선 회절분석은 35 kV, 15 mA에서 $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) target을 사용하였고, X-선 회절각(2θ)은 $5 \sim 40^\circ$ 구간에서 측정하였다.

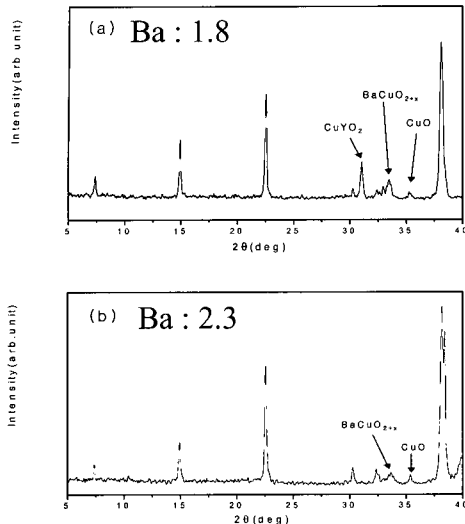


Fig. 2. XRD patterns for YBCO films with the different Ba composition of (a) $\text{YBa}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_x$ and (b) $\text{YBa}_{2.3}\text{Cu}_3\text{O}_x$.

3. 결과 및 고찰

3-1. Ba 성분 변화에 따른 이차상 생성

Fig. 2는 YBa_xCu_3 에서 Ba의 조성이 $x = 1.8$ 과 2.3일 때의 박막의 XRD 패턴이다. 증착온도 800 °C에서 10 분간 증착시킨 것으로 산소 분압은 0.7 Torr 였다. $x = 1.8$ 에서는 Y123 초전도상들이 (00 l) 방향으로 잘 성장하였으나 CuO 나 CuYO_2 와 같은 이차상들이 존재하는 것을 볼 수 있다. 반면, $x = 2.3$ 에서는 BaCuO_2 와 같은 Ba-rich 이차상들이 존재함을 알 수 있다.

3-2. 증착온도(T_s)와 산소분압(P_{O_2}) 에 따른 박막 형성의 영향

Fig. 3은 원료조성이 Y:Ba:Cu = 1:2:3 일 때 증착온도(760 °C와 780 °C)와 산소 분압 변화에 따른 XRD 패턴이다. Fig. 3(a)는 증착온도를 760 °C로 유지하고 산소분압을 0.48 - 1.67 Torr로 변화시켰을 때의 결과이다. 산소분압이 0.48 Torr일 때 회절강도가 가장 높았으며 $P_{O_2} = 1.30$ Torr 이상부터는 초전도상의 회절선은 나타나지 않고 CuO 나 BaCuO_2 와 같은 이차상들의 회절선만 나타났다. Fig. 3(b)는 증착온도를 780 °C로 유지하고 산소 분압을 0.48 - 1.30 Torr로 변화시켰을 때의 결과로 $P_{O_2} = 1.30$ Torr 까지 초전도상의 회절선이 나타났다. 산소분압

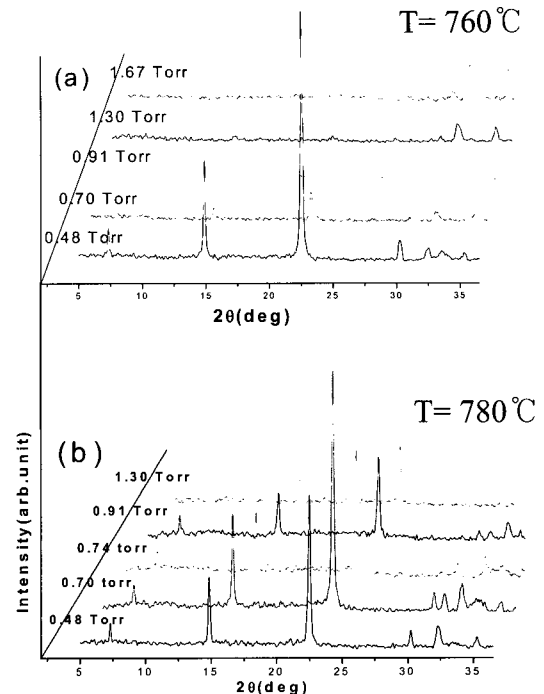


Fig. 3. XRD patterns for YBCO films prepared from $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ at various oxygen partial pressures and at 760 °C and 780 °C.

0.70 Torr에서 회절강도가 가장 높았다.

Fig. 4는 원료조성이 Y:Ba:Cu = 1:2:3 일 때 증착온도(760 °C, 780 °C와 800 °C)와 산소 분압 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 증착온도 760 °C에서 산소분압을 0.15 - 0.91 Torr로 변화시켰을 때의 XRD 결과이다. 0.29 Torr에서 초전도상 회절선이 나타나기 시작하였으며 회절강도가 가장 높았다. 0.91 Torr에서는 초전도상이 증착되기는 하나 회절강도가 낮게 나타났다. Fig. 4(b)는 증착온도를 780 °C로 조절하였을 때의 산소분압 0.48 - 1.30 Torr 일 때의 XRD 패턴이다. 모든 범위에서 초전도상의 회절선이 나타나며 0.70 - 0.83 Torr에서 회절강도가 가장 높았다. Fig. 4(c)는 증착온도 800 °C에서 산소분압을 0.29 - 1.30 Torr로 변화시켰을 때의 결과이다. 모든 범위에서 초전도상의 회절선이 나타나며 0.91 Torr에서 회절강도가 높았다. 이 결과는 증착온도 760 °C, 0.91 Torr에서 회절강도가 상

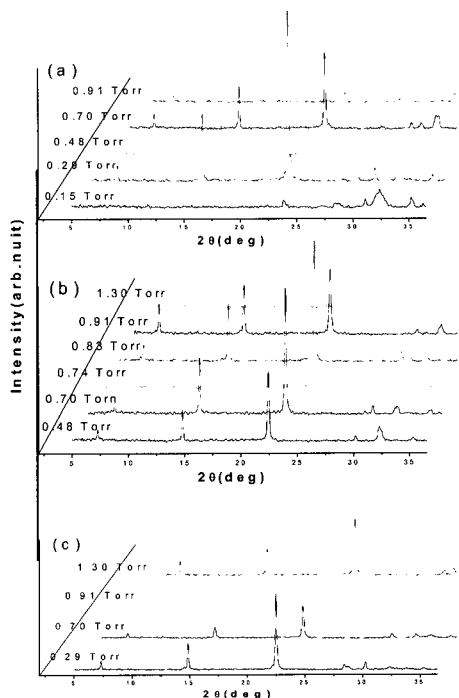


Fig. 4. XRD patterns for YBCO films prepared from $YBa_{2.3}Cu_3O_x$ at various oxygen partial pressure of (a) 760 °C, (b) 780 °C, and (c) 800 °C.

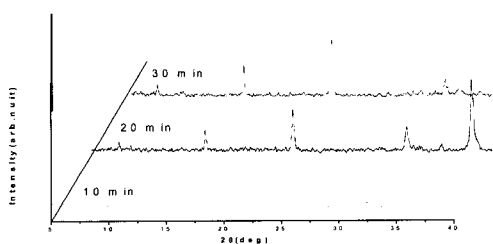


Fig. 5. XRD patterns for the film with $YBa_{2.3}Cu_3O_x$ composition prepared at various deposition time of (a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 30 min.

대적으로 매우 낮게 나타난 결과와 비교된다. Fig. 3 과 Fig. 4 의 결과로부터, 조성에 관계없이 증착온도가 증가할수록 박막 성장에 필요한 산소분압도 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 Lindemer 등이 보고한 T_s - P_{O_2} 관계[10-12]와 잘 일치한다. 또한 본 연구에서는 YBCO 열역학 안정선보다 P_{O_2} 가 조금 높은 조건에서 YBCO 증착이 잘 이루어졌는데, 이는 hot-wall

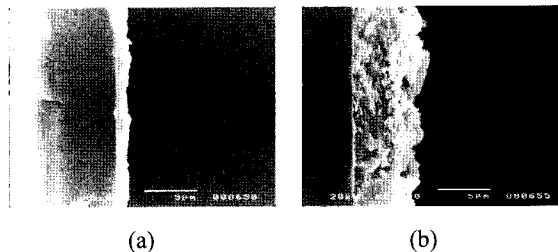


Fig. 6. SEM images of cross section in the film with $YBa_{2.3}Cu_3O_x$ composition prepared at various deposition time of (a) 10 min and (b) 30 min.

형태를 사용하는 MOCVD 경우 O_2 가스가 Y123 초전도 상의 결정화 뿐만 아니라 THF 나 thd 와 같은 유기 물질을 열분해하는 과정에도 사용되기 때문에 상태도보다는 좀 더 많은 산소 가스가 요구되어진다고 보고한 Onabe 등[13]의 결과와 일치한다.

3-3. 증착시간에 따른 박막에 미치는 영향

Fig. 5 는 $YBa_{2.3}Cu_3O_x$ 조성으로서 증착온도를 810 °C, 산소분압을 0.70 Torr 로 고정시킨 뒤 증착시간을 10 분, 20 분, 30 분으로 변화시켰을 때의 XRD 패턴이다. 그림의 결과로부터 일정한 증착온도와 산소분압에서 증착 반응시간이 증가할수록 회절강도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 Fig. 6 에서와 같이 증착시간이 증가함에 따라 박막의 두께도 증가함을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

YBCO 박막증착에 대한 원료조성, 증착온도 (T_s), 산소분압(P_{O_2})의 영향을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ba-deficient 에 해당하는 $YBa_{1.8}Cu_3O_x$ 조성에서는 Y123 초전도 상들이 (00 l) 방향으로 잘 성장하였으나 CuO 나 $CuYO_2$ 와 같은 이차상들이 생성하였고, 반면 Ba-rich 에 해당하는 $YBa_{2.3}Cu_3O_x$ 조성에서는 $BaCuO_2$ 와 같은 Ba-rich 이차상들이 존재하였다.
2. 증착온도가 증가할수록 박막 성장에 필요한 산소분압도 증가하였는데 이는 T_s - P_{O_2} 관계와 잘 일치하며 hot-wall 형태를 사용하는

MOCVD 경우 O₂ 가스는 Y123 초전도 상의 결정화 뿐만 아니라 THF 나 thd 와 같은 유기 물질을 열분해하는데도 사용되어지기 때문인 것으로 사료된다.

3. 일정한 증착온도와 산소분압에서 증착 반응 시간이 증가할수록 회절강도가 증가하였으며 박막의 두께도 선형적으로 증가하였다.

참고문헌

- [1] J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, *IEEE Trans. Magn.*, **27** (1991) 1254.
- [2] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klaub-unde, E. Harfield, and V. K. Sikka, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 12 (1996) 1795.
- [3] 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** (1989) 194.
- [4] J. Zhao, D. W. Noh, C. Chern, Y. Q. Li, P. Norris, and B. Gallois, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2342.
- [5] K. L. Chopra and I. Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum Press, New York, **25** (1983).
- [6] M. G. Hocking, V. Vasantasree, and P.S. Sidky, "Metallic and Ceramic Coatings : Production, High Temperature Properties & Applications", John Wiley, New York, 159 (1989).
- [7] B. Schulte, M. Maul, P. H?ssler, W. Becker, M. Schmeiz M. Steins and H. Adrian, *J. Alloys Comp.*, **195** (1993) 299.
- [8] R. Hiskes, S. A. Dicarolis, J. L. Young, S.S. Laderman, R.D. Jacowitz and R.C. Taber, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 606.
- [9] R.S. Roth, J.R. Denis, K.C. Davis, *Adv. Ceram. Mater.*, **2** (1987) 303.
- [10] T.B. Lindemer, F.A. Washburn, C.S. MacDougall, R. Feenstra, O.B. Cavib, *Physica C*, **178** (1991) 93.
- [11] R. Bormann and J. N?ting, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989) 2148.
- [12] R.H. Hammond and R. Bormann, *Physica C*, **162-164** (1989) 703.
- [13] K. Onabe, S. Nagaya, Y. Iijima, N. Sadakata, T. Saitoh, and O. Kohno, *Proc. of CEC/ICMC'97* (1997) HA-3.