

## 산화물 초전도 박막의 합성



· 이상현 ·  
선문대  
전자정보통신공학부 교수

### 1. 서론

카멜린-온네스가 1911년 초전도 현상을 발견한 이후, 일 원소 물질인 금속계 초전도체로부터 합금, 금속간의 화합물계 초전도체에 이르기까지 많은 연구가 진행되어 1973년에는 초전도의 최고 임계온도가 23.2K에 달하였다. 그러나, 그후 10년이 지나도록 임계온도의 상승은 이루어지지 않았는데 1986년의 층상 Perovskite형 구조를 갖는  $(La, A)_2CuO_4$ 계 산화물(A = Ca, Sr, Ba) 발견을 계기로 하여 초전도체의 임계온도는 급격하게 상승하였다. 특히 1987년 이트륨, 바륨, 구리산화물계 초전도체의 발견에 의해 액체질소중에서 초전도성이 얻어져 고온 초전도의 시대가 열리게 되었다. 이후 LaBaCuO계[1] 및 YBaCuO계 High-Tc 산화물에 대하여 기초물성, 결정구조, 합성법 등에 관한 방대한 연구가 이루어졌고[2~3], 임계온도가 100K를 넘는 BiSrCaCuO계 및 120K를 넘는 TlBaCuO계가 잇달아 발표되는 등 매우 급속한 발전이 이루어지고 있는데다가 10T 이상의 고자장 환경에서  $10^8 A/m^2$  이상의 임계 전류밀도를 갖는 BiSrCaCuO 선재가 실용화할 수 있을 정도의 긴 길이로 제작되어 그 활용도는 앞으로 무한히 확장될 것으로 보인다[4~5].

고온초전도체는 임계온도 이외에도 여러 가지 성질이 종래의

금속초전도체와는 판이하게 다른 것으로 알려져 있다. 세라믹의 특성인 층상구조로 인하여 여러 가지 물리적 성질, 전기저항, 임계자장, 간섭길이, 에너지 간격 등이 심한 이방성을 나타내며 부서지기 쉽고 원하는 모양으로 만드는데 어려움이 있다. 그러나 유리한 점은 고온 초전도로서 전체 혹은 일부시스템을 운영할 경우 액체 헬륨 대신 액체질소를 냉매로 쓸 수 있기 때문에 저온초전도시스템과 비교해 볼 때 열적 단열을 위한 비용의 감소뿐 아니라 전체적인 비용도 상당히 감소되는 것이다. 이러한 점 때문에 고온초전도체의 응용은 많은 분야에서 시도되고 있으며 그중 가장 실용화에 근접되어 있는 것으로 초전도 센서 분야가 주목을 받고 있다. 이는, 초전도 상태에서 상전도 상태로 혹은 상전도 상태에서 초전도 상태로의 상전이때 발생하는 저항의 변화를 디바이스의 동작으로 응용할 수 있기 때문이다. 따라서 고온초전도체의 전자소자로서의 응용은 초전도 산업화를 위해서도 대단히 중요한 의미를 갖는다. 본 연구에서는 초전도 전자 디바이스를 개발하기 위한 기초단계로서, Magnetron Sputter법을 이용하여 산화물 초전도 박막체의 epitaxial 성장기술에 대하여 검토하였다. 특히 다원계 산화물의 조성, 구조제어, 초전도특성의 재현성 확보 등의 기본적인 과제 해결과 in-situ박막의 성장방위제어를 달성하는데 중점을 두었다.

특히, 산화물 초전도체 중에서 90K를 넘는 높은 임계온도를 나타내어 공업적 응용에 있어서도 중요한 의미를 갖는 123화합물 초전도체를 대상으로 하였다.

산화물 초전도박막을 합성하는 방법으로서 단일 화합물 target에 의한 Magnetron Sputter법을 채택하였는데 그 이유는 다음과 같다.

- 1 고산소 분위기에서 박막제작이 가능하다.
- 2 박막특성의 높은 재현성이 기대된다.
- 3 면내 균일성, 대면적화에 적합하다.

고온 초전도체가 다원산화물로 구성되어 있고, 초전도특성에 있어서 산소량이 밀접하게 관련되어 있으므로 1은 산화물 초전도 박막의 성장에 유리한 조건이 될 수 있다. 2, 3의 조건은 제작된 박막을 이용하여 전자 소자로 응용할 경우 필수 불가결한 조건으로서 특히 3의 조건은 장래 초전도체를 대규모 집적회로로 응용할 경우 매우 중요한 특성으로 보인다.

본 연구에서는 이와 같은 Sputter법의 특징에 주목하여, 박막의 조성변동, 박막과 기판과의 반응성, epitaxy제어 등의 원인이 되는 고에너지 입자충격에 대하여, 실제장치의 구성 및 Sputter parameter에 의존한 구체적인 거동의 파악을 중점을 두었다.

## 2. 실험 방법

박막합성에 이용한 Sputter장치의 기본구성을 그림 1과 같이 하였다.

이 구성의 특징은 기판가열 holder의 상하 이동기구에 의해 target과 기판과의 거리, 위치관계를 임의로 변경할 수 있게 구성하였다.

Sputter가스는 고순도의 Ar 및 O<sub>2</sub>가스 (순도 : 5N)를 혼합하여 박막성장실에 도입하였다. 박막합성에 이용한 target은 단일산화물 소결체를 이용하였다.

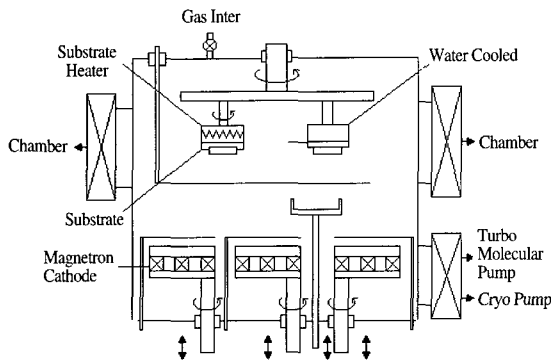


그림 1. magnetron sputtering 장치개략도.

기본적인 조성은 Nd<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>의 화학양론적 조성으로 하였다. 산화물 target소결체는 형상 및 치도가 Planer형 magnetron Cathode가 disc형(80~90mm  $\phi$ , 6~8mmt)으로 되어있고, 逆同軸형 Magnetron Cathode가 원통형(40~60mm  $\phi$ ×56~76mm  $\phi$ , 25mmt)이며 밀도는 ~5g/cm<sup>3</sup>가 된다.

수냉식 Magnetron Cathode 본체에 밀착시키기 위하여 소결체 뒷면을 100mm $\phi$ ×1mmt의 Cu제 plate에 고정하였다.

본 연구에서는 박막용 기판재료로서 초전도체와 반응성이 적고, 초전도 산화물과 격자정수가 흡사한 mSrTiO<sub>3</sub>(100)을 기판으로 하였다. 본 연구에서 이용한 박막분석 및 평가 방법을 표 1에 정리하였다. 산화물 초전도 박막의 합성에 있어서 중요한 조성에 대해서는 에너지 분산형 X선 마이크로 분석(EDX)로 측정하였는데, 이 방법은 박막과 같은 절대중량이 매우 작은 시료의 조성분석에 매우 적합한 방법으로 사료된다. 아울러, 러더포드 후방 산란(RBS)과 유도결합 플라즈마 분광분석(ICP)을 이용하여 박막조성을 검토하였다. 결정배향 및 결정성은 X선 회절분석으로 평가하였다.

초전도박막의 직류 전기적 특성은 4단자 전기 저항법을 이용하여 실온에서부터 액체 헬륨온도(4.2K) 혹은 액체질소 온도(77K)의 범위에서 측정하였다. 임계 전류밀도는 박막을 Photo process와 이온밀링에 의해 패터화한시료(대표적 척도 : 폭 10 $\mu$ m × 길이 100 $\mu$ m)로 측정하였다. 초전도박막과의 접촉은 Demetron Silver를 박막에 직접 도포하든가 혹은 박막에 금(or 은)전극을 입힌 후 그 위에 도포하는 방법으로 형성하였다. Photo Process를 수행하지 않는 경우에는 초전도박막과 금과의 접촉저항은 10<sup>-2</sup>~10<sup>-4</sup>( $\Omega$ cm<sup>2</sup>)로서 비교적 적은 저항값이 얻어졌으나, Photo Process를 적용한 박막에서는 금과의 접촉저항이 10<sup>-1</sup>( $\Omega$ cm<sup>2</sup>)이상으로 높게 측정되었다.

이러한 박막은 전기로를 이용하여 산소분위기에서 400~600(°C)로 2~5분간 열처리하여 10<sup>-4</sup>( $\Omega$ cm<sup>2</sup>)이하로 하였다. 박막의 임계전류밀도는 10 $\mu$ V/cm의 전압이 발생하는 전류치로 결정

표 1. 실험 조건.

평가항목	방 법	장치 및 조건
조 성	에너지 분산형 X선 마이크로 분석(EDX)	장치 : HORIBA EBAX-3000 조건 : 가속전압 20kV
	러더포드 후방산란(RBS)	선원에너지 : 2MeV
	유도결합 플라즈마 분석분광(ICP)	장치 SEIKO SPS-4000
결정 구조배합	X선회절분석	장치 : RIKAKU RAD-RB MAC MXP3 조건 : CuK <sub>2</sub>
결정성	러더포드후방산란	선원에너지 75MeV
표면 관찰	주사형 전자현미경(SEM)	장치 : HITACHI X-650 JEOL JSM-890
		가속전압 10~20KV

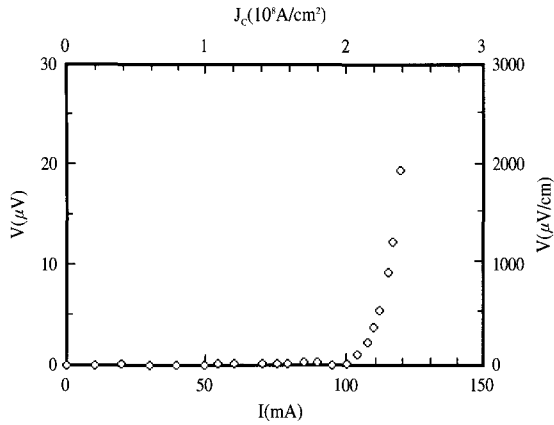


그림 2. 임계전류 특성.

하였다. 또한 박막의 두께는 마이크로 밸러스를 이용한 기판의 중량변화로 측정하였으며, 아울러 Step단자 측정법을 병용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Sputter법에서는 조건면에서

- ① Sputter gas의 종류, 압력, 유량
- ② Sputter의 방전형태(DCRF), 전력, 전류, 전압
- ③ 박막체적속도
- ④ 기판의 종류, 기판온도등이, 장치면에서는
- ⑤ Magnetron Cathode의 구조, 자장분포
- ⑥ target의 조성, 크기, 형상
- ⑦ target과 기판과의 배치관계, 거리

등이 중요한 제작 요인이 된다.

우선 이와 같은 제작 Parameter가 123화합물 박막의 조성, 특성에 미치는 영향을 조사하여 박막제작과정에서 생기는 현상을 파악하였다.

화학양론 조성의  $Nd_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ (NBCO) target을 Planer형 Magnetron Cathode에 고정하고, Ar+O<sub>2</sub> 혼합가스를 주입하여 RF플라즈마 방전법으로 박막을 제작하였다. 우선 기판온도 Sputter gas압력, gas조성 등을 주된 Parameter로 하여 제작한 박막을 EDX, ICP등으로 박막조성을, X선회절분으로 구조평가를 하였다.

기판은 SrTiO<sub>3</sub>(100)으로 target에 대하여 직상 위치 on-axis 로 배치하였다.

그림 3은 Sputter gas를 76mTorr(=10Pa)의 (Ar+10% O<sub>2</sub>)로 하고, 기판온도를 바꿔가며 박막조성의 거동을 조사한 결과로서 박막의 조성은 기판온도에 크게 의존하는 결과를 보이며, 주변온도가 높을수록 Ba/Nd Cu/Nd의 비율이 현저하게 감소되는 결과를 나타내었다.

다음으로 기판온도를 500°C로 일정하게 하고 Sputter gas압력

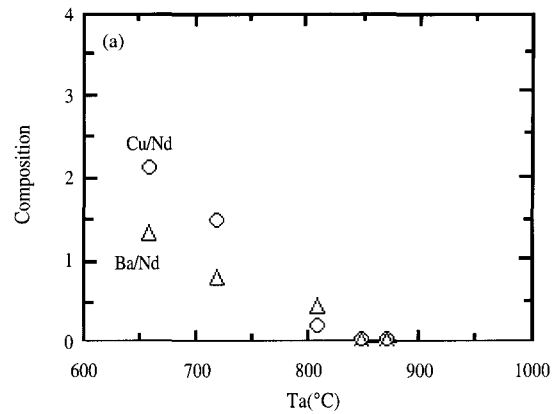


그림 3. 박막 조성비의 기판온도의존성.

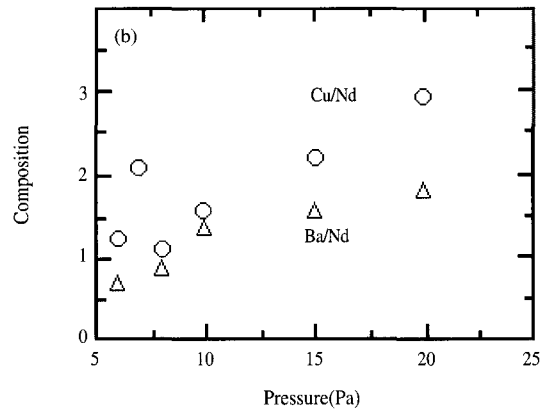


그림 4. 박막조성비의 스퍼터 가스압력의존성.

을 변화시켜가며 박막조성을 상세히 측정된 결과를 그림 4에 제시한다.

gas압력이 10Pa(=76mTorr) 이하에서 Ba/Nd, Cu/Nd의 비율이 화학양론비보다 작고, 15Pa(=114Torr) 이상에서는 Ba/Nd, Cu/Nd의 비율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상으로부터 고 기판온도, 저 gas압력일수록 박막의 조성이 크게 변동함을 알 수 있다.

이러한 결과로서 박막을 합성하는 경우에는, 여러 가지의 제작상의 문제점이 명백히 나타나게 되었다. 그것은 Sputter gas압력, Ar+O<sub>2</sub>비율 투입전력, 기판온도 뿐 아니라, target과 기판간의 거리, target의 두께 등도 박막조성에 크게 영향을 미치고 있다. 또한 동일한 조건에서 채적된 박막이라 하여도 run-to-run으로 조성이 크게 변동하는 경우도 발생되었다. 조성이 이와 같이 변동하는 현상은 Tc, 결정의 배향성, 표면특성을 향상시키는데 있어서 큰 문제점이 된다.

이와 같은 특성을 각각 제어하기 위하여 Sputter의 Parameter를 어느 특정한 조건으로 고정하여 화학 영향적인 조성에 맞는 박막을 얻기란 어려우며, 조성변동의 본질을 파악함으로써 이 문제를 근본적으로 해결하는 것이 최우선의 방법으로 사료된다. 이제까지의 제작과정의 검토로서 1inch(=25.4mm)각의 기판을 이용한 경우, 기판면내에 있어서 박막의 두께나 조성에 불균일한 분포가 발견되었다. 이러한 분포는 박막의 합성조건에 따라 약간은 다르나 대부분의 경우 기판의 중심부에서 박막이 두껍게 입히고, 외곽일수록 그 두께가 얇게 되는 경향이 있다. 박막의 불균일한 분포는 기판면내의 온도분포에 의한 현상이 주된 원인으로 사료되었으나, 기판의 최 외각부분에도 박막이 체적 되는 현상을 보면, 이 원인은 기판의 온도 분포에만 관련된 것이 아니라, target으로부터 도래하는 Sputter입자의 분포에도 밀접한 관련성이 있는 것으로 예상된다. 이러한 현상을 명확히 하고자 기판의 위치를 target의 w 직상부분으로부터 수평방향으로 이동시켜가며 그 분포를 조사하기로 하였다.

화학양론의 NBCO target를 이용하여 target으로부터 기판까지 거리  $m(L_r)$ 를 일정하게 하고, Ar+10% O<sub>2</sub> gas중에서 DC방전(150V, 0.4A)법으로 박막체적을 실시하였다. 그림 6은 target으로부터 기판까지의 거리와 Sputter gas압을 Parameter로 하여 기판의 위치를 target의 중심부분에서 off-center 방향으로 변화시킨 경우, off-center거리( $L_o$ )와 체적속도의 변화를 Plot한 결과를 나타낸다. 또한 본 실험의 Cathode구조와 Gauss Meter로 측정된 target표면의 자장의 크기를 그림 7에 제시한다. 자석은 Cathode의 중심으로부터 36mm의 위치에 배치되어있고, 자장은 중심으로부터 약 18mm의 위치에서 최대 160G가 되는 분포를 갖고 있다.

또한 Cathode본체의 표면자장은 400G이며, target의 두께는 변화시키면 target의 표면자장의 세기 또한 변화한다.

그림 5에 있어서, 박막 체적속도의 최소위치는 본 Cathode의 최대 자장위치, 즉 target의 방전 ring위치(중심으로부터 18mm)에 해

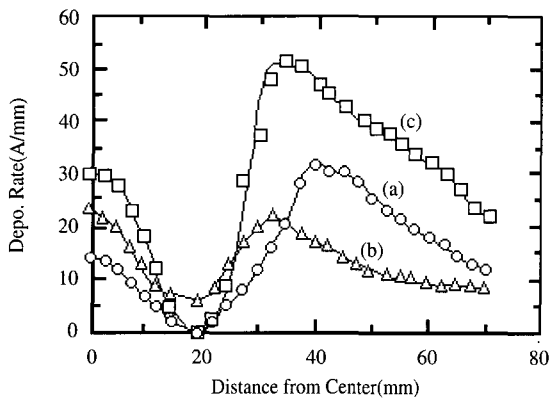


그림 5. 증착 rate 변화.

당된다. 중심으로부터 약 40mm정도의 위치까지는, Sputter Parameter에 의해 박막체적속도가 현저하게 변화한다. 또한 target으로부터 기판까지의 거리( $m L_r$ )를 60mm로 한 (a)와 (b)의 비교로부터 gas압이 높은 경우 (b)  $P=152\text{mmTorr}(=20\text{Pa})$ 가 체적속도 분포가 작게 나타난다. 또한 그림 5에서 가스압력을 일정하게 한 ( $P=61\text{mTorr}(=8\text{Pa})$ ) (a)와 (c)의 비교에서 target으로부터 기판까지의 거리가 작은 경우( $m L_r=60\text{mm}$ )에서는 중심근방의 위치에서도 비교적 체적속도가 크게 나타난다. 한편 중심으로부터의 거리가 약 40mm이상의 위치에서는 Sputter Parameter에 의존하지 않고, 외각부분을 향하여 체적속도가 서서히 감소하는 경향을 보인다.

이처럼 기판 위치에 의존한 체적속도의 거동으로부터 체적입자의 공간적 분포에 대하여 다음과 같은 현상이 사료된다. 일반적으로, Planer형 Magnetron Sputter에서는 target위에 ring형의 플라즈마 방전이 발생되므로 이 위치에서 target이 우선적으로 Sputter된다. 일반적으로 이 방전위치에 대항하는 기판위치에서 체적속도가 크게 나타난다. 특히 target의 직경이 100mm이하로 그다지 크지 않은 경우에는 target의 중심에 대항하는 기판의 위치에서 체적속도가 가장 크고, 플라즈마 방전영역으로부터 바깥쪽을 향하여 서서히 체적속도가 적어지는 분포를 나타낸다. 그러나, 본 실험에 경우에는 target의 플라즈마 방전 위치에 대항하는 기판 위치에서 체적속도가 극단적으로 감소하며, gas의 압력이 10pa이하로 저하되면 이 기판위치에서 박막이 전혀 체적 되지 않는다.

이러한 결과, target의 플라즈마 방전부로부터 입자가 발생되어

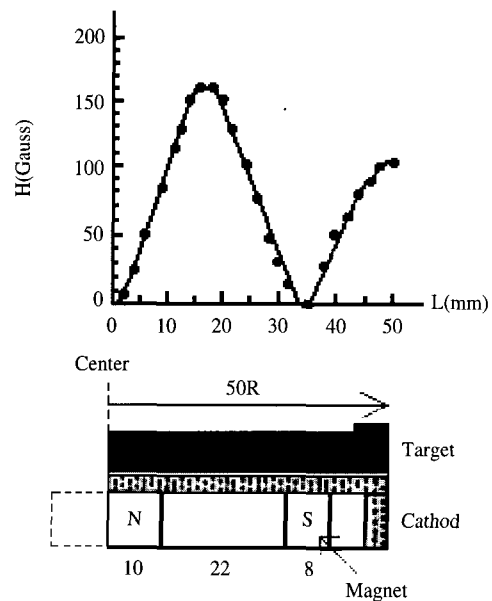


그림 6. 캐소드의 자계특성.

이 입자가 target으로부터 Sputter된 Nd, Ba, Cu 혹은 산화물 Sputter 입자가 기판위치에 도달되는 것을 억제하고 있다고 사료된다. 또한, 박막체적을 저해하는 입자에 대하여 target위의 방전부분의 임의의 1점으로부터 발생하는 분포를 고려하여보면 방전부분의 중심으로부터 Gauss형의 분포를 보이며 그림 6과 같은 조건에서 중심으로부터 양측에 약 20mm 정도까지 넓게 분포되는 것으로 예상된다. 따라서 박막체적에는 이러한 입자의 영향이 미치지 않는 범위에서 박막의 위치를 선정하는 것이 유리하다.

특히 target의 표면에 남은 산소·이온이 방전시스의 전위에 의해 가속되어 고에너지 입자가 되어 이 입자가 박막표면에 충격을 줌으로써 체적입자가 선택적으로 재 Sputter되어 화학양론 조성에서 벗어나게 되는 현상으로 사료된다. 이 고에너지 입자의 본질에 대해서는 산소·이온보다는 중성 입자, 혹은 2차입자가 거론되었으나 플라즈마 전위와의 관계나 Sputter가스의 산소분압 영향 등으로 현재는 산소·이온이 지배적인 경향이다. 또한 고에너지 입자의 영향은 조성변동뿐 아니라 박막의 결정성, 표면 모포지 등에도 영향을 주어 epitaxial성질을 저해하는 요인으로 여겨진다.

Ba, Cu의 양을 보강한 target을 이용하는 방법으로는 특정의 박막합성 조건에서 박막조성이 화학 양론적 조성이 되었다고는 하나 기판에 성장하는 박막은 표면에 충격을 받으면서 성장하므로 기판과의 반응, 결정성의 저하가 생긴다. 그 결과로서 얻어진 박막은 초전도성도 불충분( $T_c < 80K$ )하고 경년 안정성도 좋지 않으며 박막은 Sputter장치로부터 꺼낸 후 시간 동안에 박막의 표면이 투명하게 변색된다. 이러한 검토결과로부터 산화물 초전도박막의 Sputter합성에 있어서도 고에너지 입자의 대책이 시급한 과제로 결론된다.

#### 4. 결론

123 화합물 초전도 박막의 Sputter와 형성에 있어서 기본적인 과제의 해결,  $T_c > 90K$ 를 나타내는 in-situ박막의 성장에 필요한 기본적인 요건의 해명에 대한 검토를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Magnetron Cathode를 이용한 검토로부터, target표면의 방전 플라즈마로 발생하는 고에너지 입자에 의한 기판 표면충격이 박막의 화학양론적 조성변동을 가져오는 주원인이 된다. 이러한 고에너지입자는 조성변동뿐 아니라 박막의 표면손상, 기판과의 반응성등에도 치명적인 영향을 가져오는 요인으로 사료된다.
- 2) 고에너지 입자의 공간분포를 고려하여 Cathode의 직상에 기판을 배치하여 박막을 체적하는 방법을 고안하였다. 이 방법으로 기판온도, Sputter gas, 체적속도등에 의한 성장조건에 의존하지 않는 안정된 박막의 화학양론적 조성비를 실현하였다.
- 3) High  $T_c (> 90K)$ 를 보이는 in-situ박막의 성장에는 체적입자

에 필요한 표면이동도를 부여하는 기관은 도와 산소분압의 구성 및 체적 후 산소 이탈을 방지하기 위한 기관 급냉이 필요하다.

#### 참고 문헌

- [1] J.G.Bednorz, K.A.Muller, "Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", Z.Phys., B64, 189, 1989.
- [2] J.Fujita, T.Yoshitake, A.Kamio, T.Sato, H.Igarashi, "Preferentially oriented epitaxial Y-BaCu-O films prepared by the ion beam sputtering method, J.Appl.Phys., 64, 1, 1292, 1988.
- [3] J. Schutzmann, S.Tajima, S.Miyamoto, Y.Sato, R.Hauff, "Doping and Temperature dependence of c-axis optical phonons" Physical Review B, 52, 18, 13665, 1995.
- [4] J. Zhu, "Micromagnetic Modeling theory and Applications in Magnetic Thin Films, MRS Bulletin, 10, 49, 1995.
- [5] C.B.Eom, J.G. Sun, B.M.Lairson, "Synthesis and properties of YBaCuO thin films grown in situ by single magnetron sputtering", Physica C, 171, 354, 1990.

## 저 사 약 력

성명 : 이상헌

#### ❖ 학 력

- 1989년 일본 TOKAI Univ. 전자공학과 공학사
- 1991년 일본 TOKAI Univ. 전자공학과 공학석사
- 1994년 일본 TOKAI Univ. 전자공학과 공학박사

#### ❖ 경 력

- 1994년 4월 - 1997년 2월  
일본 東京 電機대학교 연구교수
- 1995년 4월 - 1997년 2월  
일본 통산청 초전도공학연구소 (ISTEC)  
주임연구원

#### ❖ 주 관 심 분 야

- 초전도 대면적 박막, 초전도 Conductor, 초전도선재 재료분야
- 반도체소자, Diamond 합성 및 센서