

## Preparation of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film by MOCVD Method

Woo-Young Jung<sup>a,b</sup>, Byung-Hyuk Jun<sup>a</sup>, Hai-Woong Park<sup>b</sup>,  
Gye-Won Hong<sup>c</sup>, Chan-Joong Kim<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, Korea

<sup>b</sup> Korea University of Technology and Education, Chunan, Korea

<sup>c</sup> Korea Polytechnic University, Siheung, Korea

## MOCVD 공정을 이용한 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 제조

정우영<sup>a,b</sup>, 전병혁<sup>a</sup>, 박해웅<sup>b</sup>, 홍계원<sup>c</sup>, 김찬중<sup>a</sup>

### Abstract

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were successfully deposited on a cube-textured Ni and (100) SrTiO<sub>3</sub> (STO) single crystal substrates by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) method using H<sub>2</sub>O vapor as an oxidant. H<sub>2</sub>O vapor was used in order to avoid the oxidation of Ni substrate. The working pressure and Ar flow rate were 10 Torr and 600 sccm, respectively. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on STO were formed at high temperatures above 900 °C. While XRD peaks from Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were hardly detected at 900 °C, the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400) texture was developed for the films grown at deposition temperatures above 950 °C. The AFM surface roughness of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, grown on STO, was in the range of 6~10nm for the film deposited at 950 °C with a H<sub>2</sub>O vapor partial pressure of 5.5 Torr and deposition times of 3 and 5mins. For cube-textured Ni substrate, both Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222) and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400) textures were developed textures at deposition temperatures above 850 °C.

*Keywords* : Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, buffer layer, MOCVD, texture

### I. 서론

YBCO 초전도체는 임계전류가 높고 외부 자기장에 대한 저항성이 높아 초전도전력기기 응용에 적용이 가능하여 많은 연구가 진행되고 있다.

높은 임계전류밀도를 갖는 YBCO 초전도선재를 제조하기 위해서는 YBCO 박막을 이축배향

시켜야 한다. 이축배향 YBCO 선재를 만들기 위한 방법은 이축배향된 모재를 만드는 방법에 따라 RABiTS(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 공정 [1] IBAD(Ion Beam Assisted Deposition) 공정 [2], 그리고 ISD(Inclined Substrate Deposition) 공정 [3]등으로 크게 3 가지로 구분된다.

RABiTS 공정에서 Ni 기판 위에 바로 YBCO 박막을 증착시키면 Ni 모재와 YBCO 박막간 원소들의 상호 확산으로 인하여 양질의 초전도

\*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275  
e-mail : sengka@hanmail.net

박막을 제조하는데 어려움이 발생하게 된다. 이를 해결하기 위해 Ni 기판 위에 산화물 완충층을 증착시키는 연구가 많이 시도되고 있다. 완충층 제조 공정은 물리적 혹은 화학적 방법이 폭넓게 사용될 수 있다. 일반적으로 완충층은  $\text{CeO}_2$  [4,6,7],  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , YSZ [5],  $\text{BaZrO}_3$  등이 많이 연구되고 있다.  $\text{CeO}_2$  를 완충층으로 사용할 경우 두꺼운  $\text{CeO}_2$  층이 열충격에 의해 미세 균열이 자주 발생하기 때문에 완충층으로서의 역할을 제대로 수행하지 못한다 [6,7]. 따라서,  $\text{CeO}_2$  의 두께는 수백 nanometer 로 제한된다 [8].

## II. 실험 방법

CVD의 장점중 하나는 넓은 면적에 빠른 증착속도로 박막의 증착이 가능하다는 점이다. 그러나 MOCVD의 경우는 source 물질이 고체이기 때문에 고체상의 source를 가열하여 기화시켜 CVD 공정의 원료로 사용한다. 그러나, 고체 소스를 각각 증발시켜 증착을 하는 경우, 재현성이 좋지 않기 때문에 [9] 본 실험에서는 tetrahydrofuran (THF) 용매에 고체상의 source인  $\text{Yb}(\text{tmhd})_3$  화합물을 용해 시킨 액체 원료를 사용하였다. MOCVD 반응부에 원료를 연속적으로 공급하기 위하여 Fig. 1과 같이 reel-to-reel 반응챔버를 만들어 이곳에 원료를 균일하게 분산시킨 유리섬유 테이프를 장착시킨 다음, 진공을 뽑으며 섬유 테이프를 이동시켜 용매인 THF를 증발시켰다. 증발 부위를  $300^\circ\text{C}$ , 증발부 라인온도를  $320^\circ\text{C}$ 로 가열하여 테이프를 이동시키면서 증발되는 고체 원료를 600 sccm고순도 Ar 을 carrier gas로 사용하여 반응챔버 안으로 이송시켰다. 기판은 RABiTS 공법을 이용하여 자체제작한  $100\mu\text{m}$  두께의 Ni-5%W과 고순도 (100)  $\text{SrTiO}_3$  단결정을 기판으로 사용하였다. 기판은 챔버 옆에 부착된 load lock system 을 이용하여 챔버 자체의 진공을 깨지 않고 넣을 수 있도록 하였다. 산화반응 기체로는 기존에 사용하던 산소가 아닌 수증기를 사용하였다. 이것은 산소와 Ni 기판이 만나게 되면 NiO (111) 이 생성되어  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  성장을 방해하는 요인으로 작용하기 때문에 챔버 분위기를 환원분위기로 만들어 주기 위해 수증기를 사용하였다. 10 Torr의 증착압력에서 수증기는 700 sccm으로 공급하였으며, 증착 온도, 증착 시간을 변화시켜가며 박막이 (400) 우선방위를 갖는 최적의 증착 조건을 찾고자 하였다. x-ray diffraction (XRD)를 이용하여 생성상 및 우선방위를 분석하였으며 energy dispersion spectroscope (EDS) 시스템을 장착한 scanning electron microscope (SEM)를 이용하여 표면 형상 및 단면을 관찰하였고, 표면 조도는 atomic force microscopy (AFM)으로 분석하였다.

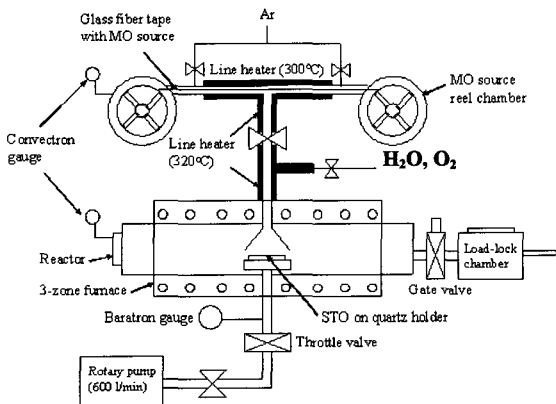


Fig. 1. Schematic diagram of hot-wall MOCVD system.

$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 는 Ni 기판과 YBCO 모두의 격자 상수 불일치가 작아 완충층으로서의 역할을 충분히 할 것으로 예상되나 완충층으로써 많은 연구가 선행되지 않았다. 화학적 증착 방법중 하나인 MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) 법은 장비가 단순하고 증착 속도가 빠르며 기판의 모양과 크기에 큰 구애를 받지 않는다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 hot-wall 형태의 MOCVD 시스템을 이용하여 양질의 완충층을 제조하기 위한 공정변수를 확립하고자 하였다. 초기에 (100)  $\text{SrTiO}_3$  단결정 기판을 이용하여 공정변수를 확립한 후 Ni 기판 위에  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  완충층 증착을 시도하였다. 증착 온도에 따른 상의 형성 분석, 표면 형상, 표면 거칠기 등을 분석하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 Ni-5W 기판위에 반응가스를 산소와 수증기를 각각 반응가스로 사용하여 증착한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  상의 형성에 관한 XRD 분석 결과이다. 이 때 산소와 수증기의 분압은 5.5 Torr이 되도록 조절하였다.

Fig. 2(a)는 산소를 이용하여 증착온도  $900^\circ\text{C}$ 에서 5분간 증착시킨  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 의 XRD 결과로, 산화가 발생하여 NiO (111) 피크가 생성되어 니켈기판이 산화된 것을 알 수 있으며  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

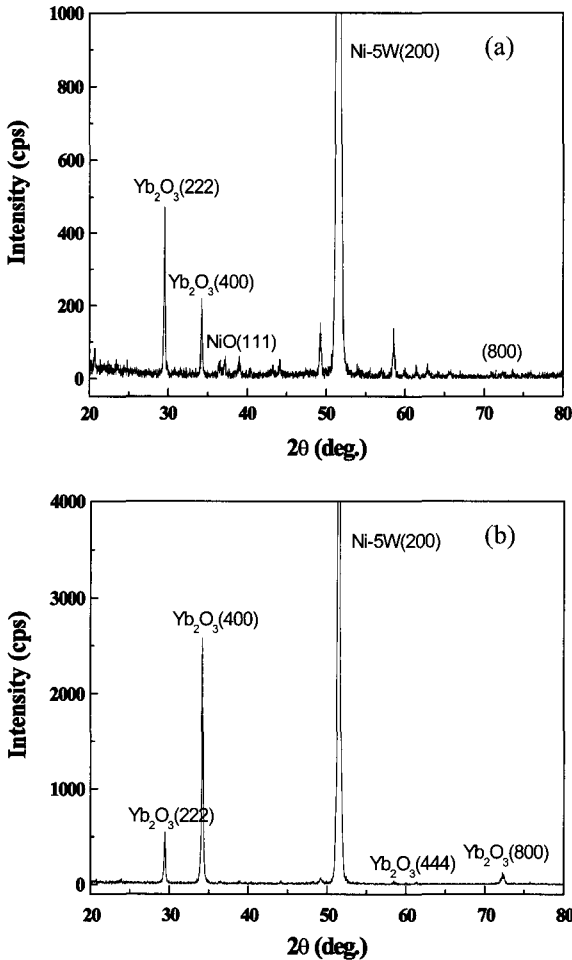


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  films deposited at  $950^\circ\text{C}$  for 5 min Oxidant was using (a)  $\text{O}_2$  gas ( $P_{\text{O}_2}=5.5$  Torr) and (b)  $\text{H}_2\text{O}$  vapor ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.5$  Torr) respectively (on Ni-5W).

(222)의 강도가  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400)에 비해 높게 나타나고 전체적인 강도가 매우 낮아 상이 제대로 형성되지 않음을 알 수 있다.

Fig. 2(b)는 수증기를 이용하여  $950^\circ\text{C}$ 에서 5분간 증착한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 의 상분석 결과로,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400) 피크의 강도가 크고  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222) 피크가 낮았다 NiO 피크가 나타나지 않은 것은 수증기를 사용한 경우 산화력이 NiO를 형성 하기에는 낮기 때문이라고 사료된다. 따라서, 본 실험에서는 수증기 분위기 하에서  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막의 결정 성장 특성을 알아보려고 (100)  $\text{SrTiO}_3$ 기판 위에 박막을 증착시켰다.

#### III -1 수증기를 사용하여 (100) $\text{SrTiO}_3$ 기판 위에 제조한 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 박막 증착

Fig. 3은 수증기 분압 5.5 Torr에서 증착 온도를 변화시켜 STO 기판 위에 제조한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 의 상분석 결과이다.

$900^\circ\text{C}$  이하에서는 상  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  상이 잘 형성되지 않고  $950^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222) 피크가 나타나지 않고  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400)만 성장됨을 볼 수

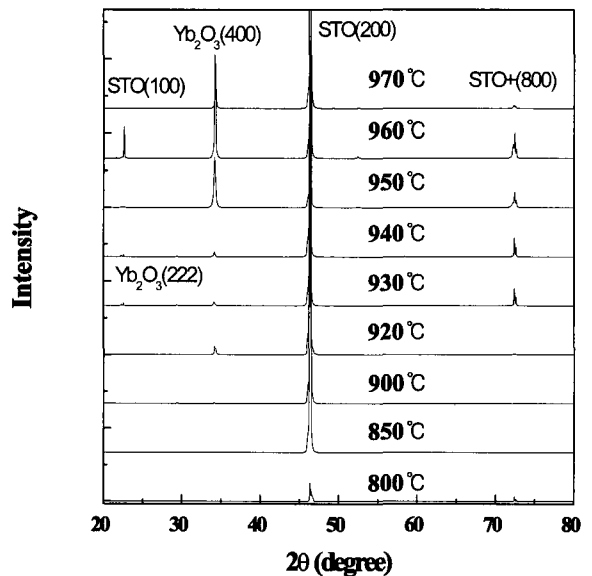


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  films deposited at various deposition temperatures for 5 min,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  was 5.5 Torr (on STO).

있다. 그러나, 1000°C 근처의 고온에서는 다시  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222) 피크가 성장 되었다.

Fig. 4는 STO 단결정을 사용하여 수증기 분압 5.5 Torr, 증착온도 950°C에서 증착 시간을 변화시켜 제조한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  상분석 결과이다. 증착 시간에 관계없이  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400)의 성장이 일어남을 볼 수 있다.

Fig. 5(a), (b)의 SEM 사진에서 보여주는 바와 같이 STO 단결정 위에 제조한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막은 입자들이 식별되지 않을 정도로 표면이 매우 균일하고 깨끗함을 알 수 있다. 양질의 초전도

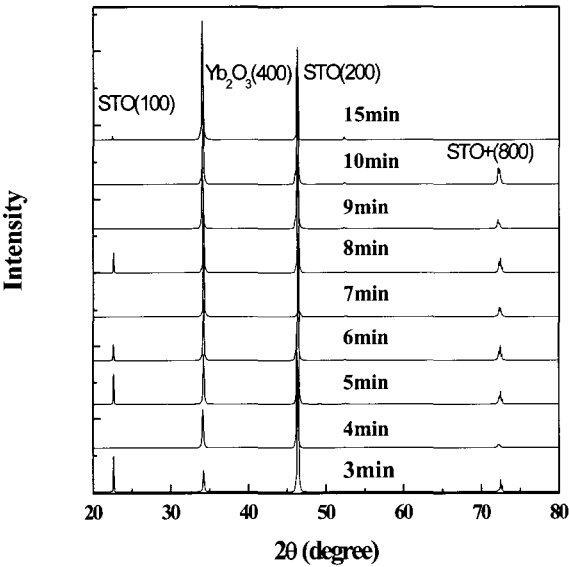


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  films deposited for various deposition times. Deposition temperature was 950°C and  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  was 5.5 Torr (on STO).

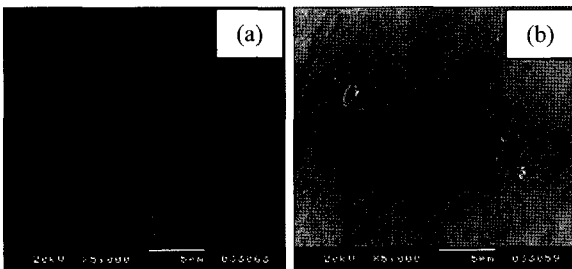


Fig. 5. SEM images of the  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  films deposited on STO at 950°C. Deposition time was (a) 3 and (b) 5 mins.

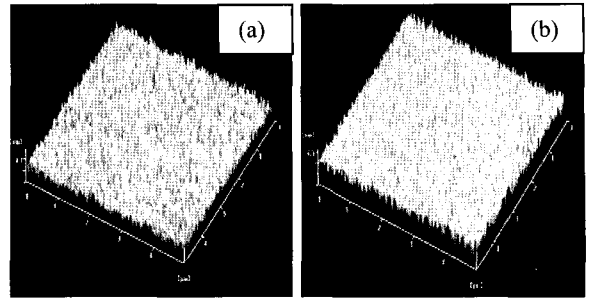


Fig. 6. AFM images of the  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  films deposited on STO at 950°C. Deposition time was (a) 3 and (b) 5 mins.

박막을 증착하기 위해서는 모재와 완충층의 표면이 평활한 것이 유리하다.

AFM을 이용하여 증착 시간을 변화시켜 제조한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막층의 표면조도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 증착 시간이 3분과 5분인 경우 표면조도(RMS) 값은 6nm과 10nm로 측정되었다. 증착시간이 증가하면 RMS 값이 증가하였다. 8분간 증착시킨 박막의 두께는 2.5  $\mu\text{m}$ 이었으며 이 두께로부터 증착속도를 계산한 결과 300nm/min 이었다.

### III-2 수증기를 사용하여 Ni-5%W 기판 위에 제조한 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 박막 증착

이상의 실험에서 (100)  $\text{SrTiO}_3$  기판을 사용하여  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400) 우선방위가 형성되는 증착조건을 구할 수 있었으며 적용하여 같은 조건에서 이축 배향된 Ni-5%W 기판을 사용하여  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막을 제조하였다. 박막의 제조는 증착온도가 800~970°C, 수증기 분압이 5.5 Torr로 STO 기판과 동일한 조건에서 수행하였다.

Fig. 7(a)는 Ni 기판 위에 증착 온도를 변화시켜 제조한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막의 XRD 결과이다. 800~850°C에서는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막이 제대로 성장하지 못하였고, 900°C 이상의 온도가 되어야  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400)의 성장이 이루어 졌으나  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222) 피크의 강도가 강하게 나타났다. STO 단결정과 마찬가지로 950°C에서  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222) 피크의 강도가 줄고  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400) 피크의 강도가 강하게 나타났다. 970°C로 온도가 증가하자 다시  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222) 피크의 강도가 증가하였다.

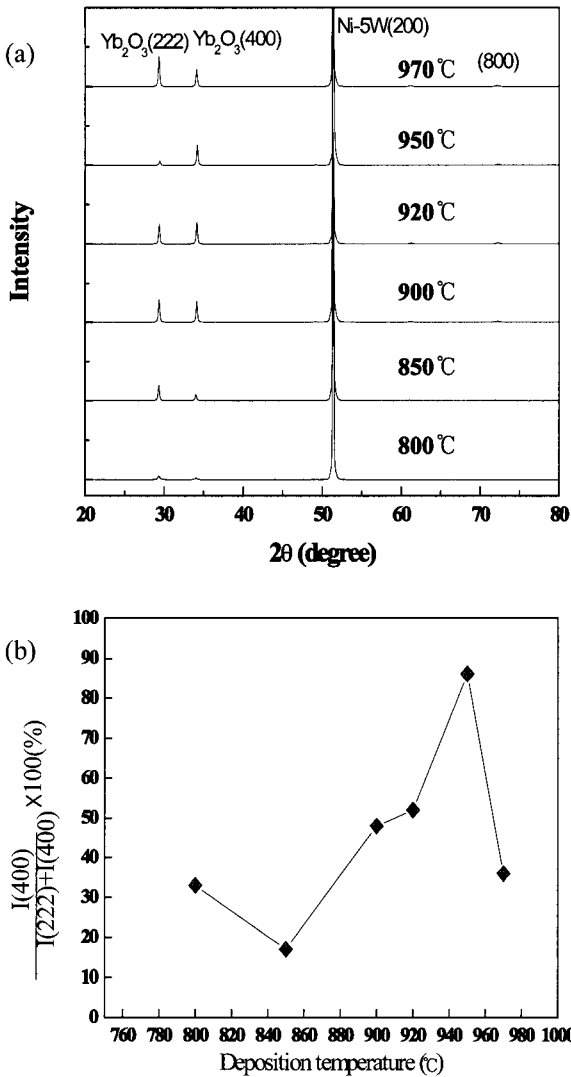


Fig. 7. (a) XRD patterns and (b) intensity ratio of  $I(400)/\{I(400)+I(222)\}$  for the  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  films deposited on Ni-5%W substrate at various deposition temperatures.

STO 단결정의 경우에  $1000^\circ\text{C}$ 의 고온으로 온도가 증가하면  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400) 피크의 강도가 낮아지고  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222) 피크의 강도가 높아지게 되는데 Ni의 경우엔  $970^\circ\text{C}$ 부터  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222) 피크의 강도가 높게 나타났다. Fig. 7(b)는 증착 온도에 따른  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막의 XRD결과를  $I(400)/\{I(222)+I(400)\}$ 의 상대 회절 강도비를 나타낸 그래프이다.  $950^\circ\text{C}$ 에서 88%의 회절 강도비를 나타내

었다. 증착 온도가  $950^\circ\text{C}$  이외의 온도에서는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222) 피크의 강도가 높아 낮은 회절강도비를 나타 내었다.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막은 증착온도에 따라 그 성장방위가 달랐으며 특정온도인  $950^\circ\text{C}$ 에서 (400)으로 성장이 비교적 잘 이루어졌다. 그 이외의 온도에서는 (222) 방향과 (400) 방향으로 혼재되어 나타났다.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막의  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400) 방향으로 배향하기 위해서는 증착온도에 따른 변수 실험 이외에도 수증기 유량과 Ar 유량에 따른 변수 실험도 진행되어야 할 것으로 사료된다.

#### IV. 결론

수증기를 산화가스로 사용하여 STO 단결정과 양축 정렬된 Ni-5%W 기판위에 MOCVD 공정으로  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막을 증착하였다. STO 단결정에 증착시  $950^\circ\text{C}$  이하에서는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222)와  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400)이 혼합된 조직이 발달하였으며,  $950^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400) 방위가 우선적으로 발달하였다.

AFM으로 측정한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막의 표면 거칠기는 증착시간이 증가하면 약간 증가하였으며 6~10nm으로 평활하였다. STO 단결정을 이용하여 확립한 증착조건으로 Ni-5%W 기판에서 증착하였으나, STO 단결정과는 다르게 완전한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (400) 배향이 이루어지지 못하였다.  $900^\circ\text{C}$  이하에서는 증착이 잘 이루어 지지 못하였고, STO 단결정과 같이 특정온도인  $950^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (222)의 강도가 감소하여  $I(400)/\{I(222)+I(400)\}$ 의 상대 회절 강도비가 88%로 상대적으로 크게 나타내었으나, 그 이외의 온도에서는 (222) 방향과 (400) 방향으로 혼재 되어 나타났다.

#### Acknowledgments

본 연구는 산업자원부 전력산업기반기금 과제의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- [1] David. P. Norton, Amit Goyal, John. D. Budai, David K. Christen, Donald M. Kroeger, Eliot D. Specht, Qing He, Bernd Saffian, M. Paranthaman, Charles E. Klaubunde, Dominic F. Lee, Brian C. Sales, Fred A. Science, 274, 755 (1996).
- [2] Y. Iijima, N. Tandabe, O. Kohno and Y. Ikeno, Appl. Phys, Lett. 60, 769 (1992).
- [3] K. Hasegawa, N. Yoshida, K. Fujino, H. Mukai, K. Hayashi, K. Sato, T. Ohkuma, S. Honjyo, H. Ishii, and T. Hara, Proceedings of the 16th International Cryogenic Engineering conference and International Cryogenic Materials Conference (Kitakyushu, Japan). 1413 (1996).
- [4] L. Gianni, A. Baldini, M. Bindi, A. Guzzi, S. Rampino, S. Zannella, Physica C 426-431 872-877 (2005).
- [5] A. Goyal, David. P. Norton, John. D. Budai, M. Paranthaman, Eliot D. Specht, Donald M. Kroeger, David K. Christen, Qing He, Bernd Saffian, Fred A. List, Dominic F. Lee, P. M. Martin, Charles E. Klaubunde, E. Hatfield, V.K. Sikka, Applied Physics Lett 69, 1795 (1996).
- [6] J. L. Zhang, J. E. Evetts, J. Mat. Sci. 29 778 (1996).
- [7] D. Dierickx, I. Houben. J. D. Budai, E. D. Specht, D. F. Lee, A. Goyal, D. P. Norton, M. Paranthman, F. A. List, D. M. Kroeger, Physica C 275, 155 (1997).
- [8] Qing He, D. K. Christen, J. D. Budai, E. D. Specht, D. F. Lee, A. Goyal, D. P. Norton, M. Paranthaman, F. A. List and D. M. Kroe, Physica C 275, 151 (1997).
- [9] B. H. Jun, J. K. Choi, H. J. Kim and C. J. Kim, September. The Korea Institute of Applied Superconductivity and Cryogenics 6 (3), pp. 16-20, (2004).