

할로우 캐소드 스퍼터링에 의한 대면적 고온초전도 박막의 제작에 대한 연구

12-6-12

A Study on the Large Area HTS Thin Film Deposition by Hollow cathode Sputtering

곽민환*, 서정대**, 한석길**, 강광용**, 김상현*

(Min-Hwan Kwak*, Jeong-Dae Suh**, Suk-Kil Han**, Kwang-Yong Kang**, Sang-Hyun Kim*)

Abstract

Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films were deposited on MgO(100) substrates using hollow cathode sputtering system. Hollow cathode sputtering method give rise to higher deposition rate than off-axis sputtering method. We investigated electrical properties of YBCO thin films at various sputtering conditions such as the substrate temperature and sputtering gas ratio and sputtering power. Uniform YBCO thin film with 2 inch diameter was obtained, which is applicable to microwave devices.

Key Words(중요용어) : High Temperature Superconductor, Large Area HTS Thin Film, Superconducting Thin Film, Hollow Cathode Sputtering

1. 서 론

지금까지 발견된 많은 고온초전도 물질 중 박막 제작에 응용되는 물질로 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) [1, 2], $(Tl, Pb)SrCaCuO$ [3], $TlBaCaCuO$ [4]가 있다. Tl계 고온초전도 박막의 경우 *in situ*로 박막을 제작하기가 어렵고, Tl이 독특한 물질이므로 임계온도가 높아 여러 가지 장점을 가지고 있지만 일반적으로 널리 연구되고 있지는 않다. 이에 반해 YBCO는 단일상 박막제작이 용이하고 *in situ*로 박막 제작이 가능하기 때문에 지금까지 가장 많은 연구가 이루어져 소자제작에 이용할 수 있는 양질의 박막제작이 가능하게 되었다.

고온초전도 박막을 이용하여 이동통신이나 위성통신용 필터, 안테나와 SQUID 어레이 등과 같은 실용화 가능한 전자회로로 제작하기 위해서는 2-3인치의

대면적 박막이 필수적으로 요구된다.

지금까지 연구된 고온초전도 YBCO박막을 제조하는 방법으로 스퍼터링 [5], 펄스레이저 증착법 [6], MOCVD [7], 열증발 증착법(coevaporation) [8] 등이 보고되고 있다. 스퍼터링법은 on-axis법 [9]과 off-axis법 [10]이 있는데 on-axis의 경우 이온화된 산소가 박막의 표면을 손상시키므로 off-axis법이 많이 사용되고 있으나 박막의 증착 속도가 매우 느린 단점이 있다. 그리고 펄스레이저 증착법은 레이저빔의 폭의 크기가 작기 때문에 대면적 박막을 증착하기 위해서는 빔을 스캔해야 하므로 균질한 대면적 박막을 증착이 어렵고 박막 표면에 Boulder가 증착되는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 대면적 박막 성장의 문제점을 보완한 할로우 캐소드 스퍼터링(Hollow Cathode Sputtering)장치를 사용하였다. 이 장치는 산소이온에 의한 YBCO박막의 손상이 없으면서 증착 속도가 비교적 빠르고 균질한 대면적 박막을 제조할 수 있는 장점이 있다. 이러한 이유는 스퍼터링 건의 구조가 Anode와 타겟이 90° off-axis로 되어 있어 산소 이온에 의한 박막의 손상이 없고 원통형 타겟에서 스퍼터링 되는 증착 물질의 양이 멀티 타겟의 그것보다 많고 분위기 기체가 Anode의 뒤쪽에서 공급되므로 증착 물질을 기판 쪽으로 이동시킬 수

* : 경상대학교 전기공학과(정보통신연구센터)
(경남 진주시 가좌동 900, Tel : 0591-751-5345, Fax : 0591-759-2723 E-mail : mhkwak@cecc-1.gsnu.ac.kr)

** : 한국전자통신연구원 원천기술연구본부 무선통신
기반기술 연구팀

1999년 3월 10일 접수, 1999년 5월 27일 심사완료

있어서 박막의 증착의 속도를 증가시킨다. 그리고, 플라즈마가 원통형의 타겟 전체에서 플라즈마가 발생하기 때문에 타겟의 지름에 따라 균질한 대면적 박막 증착이 가능하다.

본 연구에서는 이러한 장점을 갖는 할로우 캐소드 스퍼터링 장치를 이용하여 분위기 기체(Ar/O₂)의 비, 기판온도, 스퍼터링 파워, 기판과 타겟의 거리 등의 증착 변수에 따른 YBCO박막의 최적 증착 조건을 결정 한 후 결정성, 미세구조, 초전도 특성을 고찰하였으며 이를 바탕으로 마이크로파 소자의 응용에 요구되는 2 inch 대면적 MgO(100)기판위에 YBCO 박막을 증착하였다.

2. 실험방법

5 mm × 5 mm와 지름 2 inch 크기의 MgO(100)기판을 아세톤으로 초음파 세척을 3분간 행한 후 에탄올로 다시 3분간 세척하였다. 세척한 기판은 온패인트를 이용해서 히터에 부착한 후 챔버에 히터를 부착하였다. 기판이 히터에 잘 부착되게 하기 위해 140 ℃까지 승온한 후 10분간 유지하여 온패인트의 솔벤트를 휘발시키고 3 × 10⁻⁶ Torr까지 진공을 빼면서 증착온도까지 승온하였다.

할로우 캐소드 스퍼터링 장치는 2 inch 이상의 대면적 박막을 얻기 위하여 지름이 10 cm의 원통형 타겟을 장착하도록 설계되었고 YBa₂Cu₃O_{7-x}의 조성을 가지는 세라믹 타겟을 사용하여(그림1) YBCO 박막의 최적 증착 조건을 찾고자 하였다.

5 mm × 5 mm MgO(100)기판을 사용하였으며, 증착압력을 200 mTorr로 고정하고 각각의 조건에서 2 시간 동안 YBCO박막을 증착하였다. 기판의 온도는 720 ℃에서 820 ℃까지 변화시켰고, 분위기 기체로 사용한 Ar 대 O₂의 비율 0.5에서 7.2 까지 변화시켰다. 스퍼터링 파워가 박막의 초전도 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 DC파워를 90 Watt에서 180 Watt까지 변화시켰으며, 기판과 타겟 사이의 거리에 대한 의존성을 알아보기 위하여 10 mm에서 20 mm까지 변화시켰다. 앞의 조건에서 증착된 시편은 in situ로 760 Torr의 O₂ 분위기에서 550 ℃에서 30분간 열처리를 행하였고, 자연냉각 하였다. 실험 조건은 표 1과 같다.

표 1. 실험조건
Table 1. Experimental Conditions

Target	Ceramic YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}
Substrate	MgO(100) Single Crystal
Substrate Size	5×5 mm, 2inch diameter
Total Pressure	200 mTorr
Gas Mixture Ratio	Ar/O ₂ 0.5 to 7.2
Sputtering Power	90 to 180 Watt
Deposition Temperature	720 to 800 ℃
Substrate to Target Distance	10 to 20 mm
Annealing Temperature	550 ℃
Deposition Time	120 min

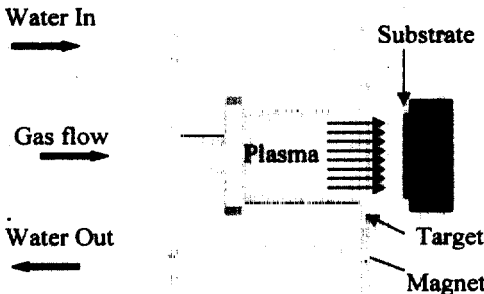


그림 1. Hollow Cathode Sputtering Gun의 단면도
Fig. 1. Cross Section of Hollow Cathode Sputtering Gun

본 실험에서 사용한 할로우 캐소드 스퍼터링 장치의 파워공급장치가 고전압 저전류의 부하가 걸리도록 설계되었기 때문에 180 W 이상의 파워에서 저전압에 대전류가 공급되어 발열 현상을 보이기 때문에 스퍼터링 파워에 따른 조건 실험이외에는 대부분의 실험을 발열 현상을 보이지 않는 150 W로 행하였다.

이렇게 얻어진 최적 증착 조건에서 2 inch의 MgO(100)박막을 사용하여 대면적 YBCO박막을 증착하였다. 증착된 시편의 특성 조사는 극저온 냉각 장치에서 4단자법을 이용하여 임계온도를 측정하였고, AC 자화를 측정장치를 이용하여 초전도 특성을 관찰하였으며 X-선 회절분석과 전자현미경으로 결정성과 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

할로우 캐소드 스퍼터링에서 O₂의 양이 YBCO 박막의 초전도 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 기판과 타겟의 거리 15 mm, 증착온도 760 °C, 스퍼터링 파워 150 Watt, 증착압력 200 mTorr에서 Ar/O₂의 비를 0.5에서 7.2까지 변화시켜 온도에 따른 저항의 변화를 측정하였다. 그림 2에서처럼 Ar/O₂의 비가 0.9일 때 가장 높은 86.2 K의 임계온도를 나타내었고 Ar/O₂의 비 0.5에서는 임계온도가 84 K, 0.9이상으로 O₂ 가스의 비가 높아지면 점차 임계온도가 낮아지는 특성을 보였다. 이 시편에 대한 자화를 측정(그림 3)에서도 임계온도에서 급격한 완전 반자성 성질을 나타내는 것으로 보아 양질의 YBCO박막임을 알 수 있었고, 인가자장의 세기가 커짐에 따라 완전 반자성을 나타내는 온도가 낮아지고

자화곡선의 기울기도 점차 둔화되는 전형적인 고온초전도체의 특성을 나타내었다. 이 시편에 대한 X-선 회절분석(그림 4)에서 c-축 배향성의 YBCO 박막이 성장하였음을 알 수 있었다.

위와 같은 조건에서 스퍼터링 파워를 150 Watt로 하고 기판의 온도를 720 °C에서 800 °C까지 변화시켜 YBCO박막의 기판온도 의존성을 관찰하였다(그림 5). 기판의 온도가 740 °C와 760 °C사이에서 YBCO박막의 임계온도가 높게 나타났고 그 이하와 이상의 온도에서는 박막의 특성이 저하되는 현상을 보였다. 특히 800 °C이상에서는 박막이 열화되는 현상이 나타났다. Ar/O₂의 비 0.9, 기판온도 760 °C, 기판과 타겟의 거리 15 mm, 증착압력 200 mTorr에서 스퍼터링 파워가 YBCO박막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 DC 파워를 90 Watt에서 180 Watt까지 증가시켜 박막의 임계온도를 측정할 결과 오차의 범위내에 있는 작은 차이지만 스퍼터링

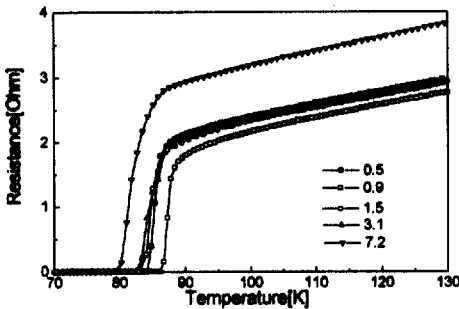


그림 2. Ar/O₂ 비에 따른 YBCO박막의 임계온도 특성
Fig. 2. Critical Temperature of YBCO Thin Films as a Function of Ar/O₂ Ratio

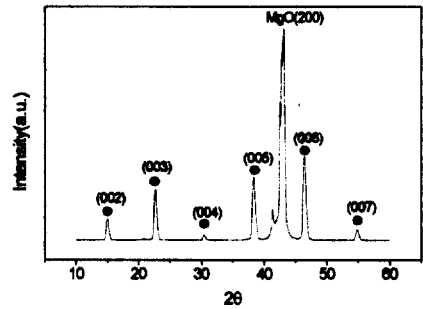


그림 4. YBCO 박막의 X-선 회절 분석
Fig. 4. XRD Analysis of YBCO Thin Film

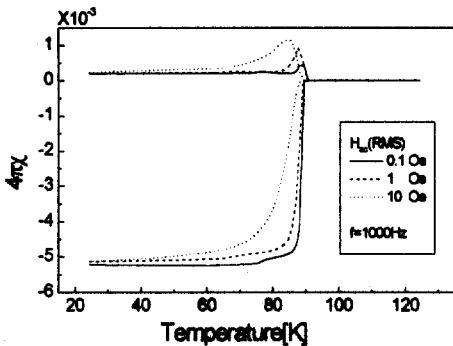


그림 3. YBCO 박막의 자화율 특성 곡선
Fig. 3. AC Susceptibility Curve of YBCO Thin Film.

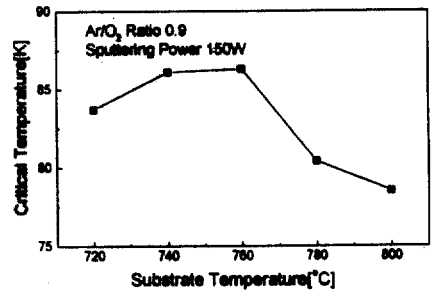


그림 5. 기판 온도 변화에 따른 YBCO박막의 임계온도 특성
Fig. 5. Critical Temperature of YBCO Thin Films Deposited at Various Substrate Temperature

파워가 증가함에 따라 임계온도가 올라감을 알 수 있었다(그림 6). 이는 적정량 이상의 스퍼터링 파워가 박막의 특성에 지배적인 영향을 미치지 않는 반면 높은 스퍼터링 파워가 스퍼터된 YBCO 입자의 운동량을 크게 하므로 기판에 타겟의 조성대로 잘 증착되도록 하기 때문에 이러한 경향을 보인다고 판단된다.

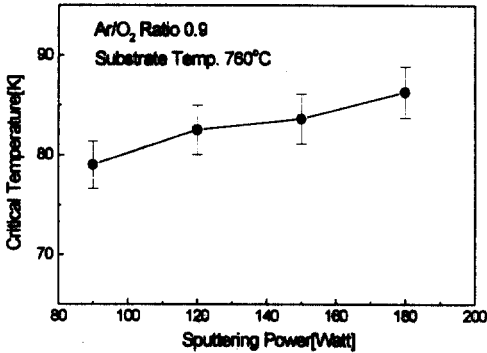


그림 6. 스퍼터링 파워에 따른 YBCO 박막의 임계 온도 특성
 Fig. 6. Critical Temperature of YBCO Thin Films Deposited at Various Sputtering Power.

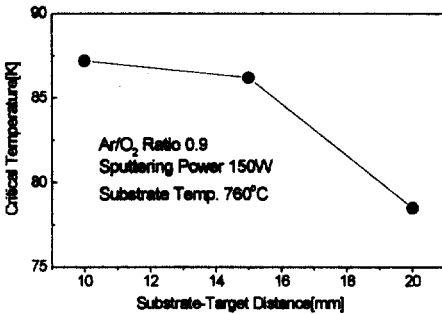


그림 7. 기판과 타겟의 거리에 따른 YBCO 박막의 임계 온도 특성
 Fig. 7. Critical Temperature of YBCO Thin Films Deposited at Various Substrate-Target Distance.

YBCO 박막의 특성이 기판과 타겟 사이의 거리의 의존성을 알아보기 위해서 기판과 타겟의 거리를 각각 10, 15, 20 mm로 두고 실험을 행하였다. 기판과 타겟의 거리가 10 mm일 때 87 K로 가장 높은 임계

온도 특성을 보였고 15 mm일 때 86 K, 20 mm 일 때 78 K로 기판과 타겟의 거리가 15 mm 이상으로 멀어질수록 YBCO 박막의 임계 온도 특성이 급격히 나빠지는 경향을 보였는데 이는 앞에서 살펴 본 스퍼터링 파워의 변화에 대한 실험의 결과와 마찬가지로 스퍼터된 YBCO 입자의 운동량과 관계가 있을 것으로 생각된다(그림 7). 그러나 타겟과 기판의 거리를 10 mm로 하는 경우에는 타겟과 높은 온도를 가진 히터의 거리가 너무 가깝기 때문에 타겟의 표면이 타겟의 표면이 열화되어 동일한 조건에서도 박막의 특성이 급격히 나빠지는 경향이 있어 2-3회 실험 후 타겟의 표면을 연마해야 한다. 이와 같은 결과에서 증착압력 200 mTorr, 기판 온도 760 °C, Ar/O₂의 비 0.9, 스퍼터링 파워 180 Watt, 기판과 타겟의 거리 10 mm에서 최적의 YBCO 박막의 제작 조건을 얻을 수 있었다.

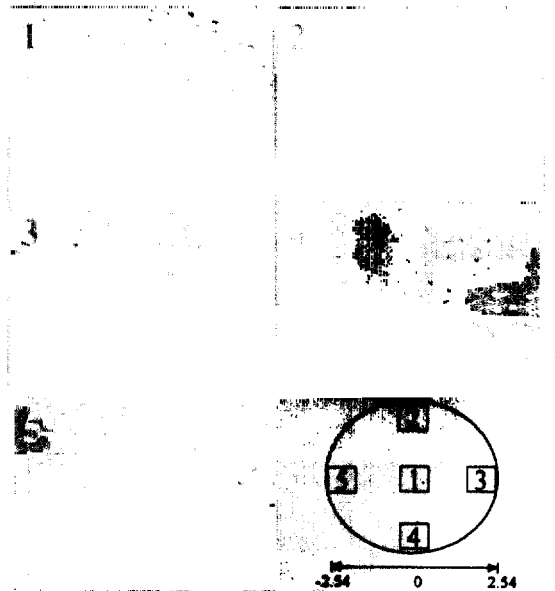


그림 8. YBCO 박막의 미세구조
 Fig. 8. SEM Micrograph of YBCO Thin Films.

위의 결과에서 2 inch YBCO 대면적 박막의 제작 여부를 조사하기 위해서 히터의 2 inch 면적에 5 mm×5 mm의 MgO(100)기판 9 개를 부착한 후 앞에서 얻은 실험조건에서 스퍼터링 파워만 150 W로 하고 2시간 동안 증착을 행하였다. 이렇게 얻어진 시

편들의 임계온도를 측정한 결과 중심부에서 85 K의 임계온도를 얻었고 가장자리에서는 82 K를 얻어 비교적 균일한 특성을 보였다. 이 시편들의 결정구조를 알아보기 위해서 2 inch 면적에 5 mm×5 mm

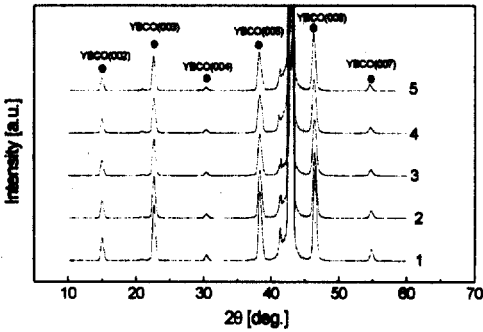


그림 9. 위치에 따른 YBCO박막의 X-선 회절분석
Fig. 9. XRD Analysis of YBCO Thin Films at Various Position.

의 MgO(100)기판 5 개를 부착한 후 앞에서와 같은 조건에서 증착한 후 증착된 시편의 미세구조를 살펴본 결과 그림 8에서의와 같은 비교적 평활한 표면을 가진 박막을 얻을 수 있었고 이 시편들에 대한 X선 회절분석을 행한 결과(그림 9) 다섯 개의 시편 모두가 c-축 배향으로 잘 성장하였음을 알 수 있었으며, 박막의 두께 분포를 측정한 결과 가운데 시편의 두께는 130 nm, 가장자리 시편의 두께는 120 nm로 두께 편차 10%내의 균일한 박막으로 조사되었다. 이를 바탕으로 2 inch의 MgO(100)기판 위에 YBCO박막을 증착하여 그림 10의 균질한 대면적 박막을 증착하였다.

4. 결 론

할로우 캐소드 스퍼터링 증착법을 사용하여 증착한 YBCO박막의 전기적, 구조적 특성을 고찰한 결과 YBCO박막은 760 °C의 증착온도, 증착압력 200 mTorr에서 Ar/O₂의 비가 0.9, 180 Watt의 스퍼터링 파워, 그리고 10 mm의 기판과 타겟 거리에서 C축 배향성과 87 K의 임계온도를 갖는 박막을 성장할 수 있었다. 이러한 조건을 바탕으로 2 inch 대면적 YBCO박막의 제작여부를 알아보기 위하여 2 inch 면적에 5mm×5mm의 MgO(100)기판을 일정하게 분포시켜 각각의 위치의 YBCO박막에 대한 임계온도, 박막두께, 결정성, 표면형상 등을 조사한 결과 2 inch 영역내의 모든 YBCO박막은 C축 배향성을 나타내었고, 박막표면은 평활 하였으며, 임계온도 분포와 두께 분포가 비교적 균질한 2 inch 크기의 대면적 YBCO 박막을 성장하였으며 이는 대면적 박막 증착에서 가장 중요한 문제점인 균질한 특성을 갖는 박막 성장에 할로우 캐소드 스퍼터링 증착법이 효율적임을 입증한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 경상대학교 부설 정보통신연구센터의 연구비 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa, "Bulk superconductivity at 91K in single-Phase oxygen-deficient per-

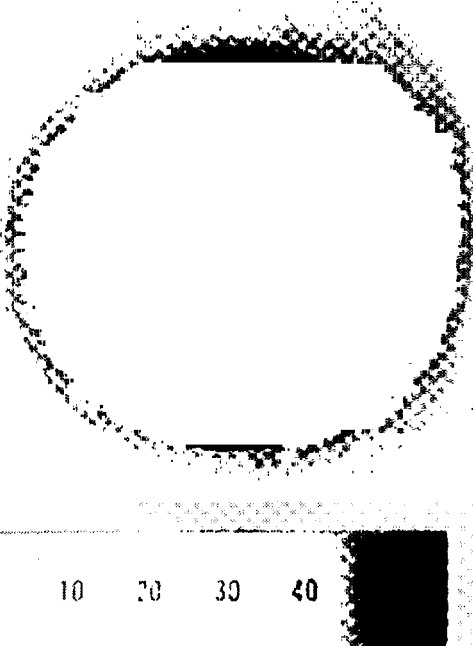


그림 10. 2 inch 대면적 YBCO 박막
Fig. 10. Large Area YBCO Thin Film with 2 inch Diameter

- ovskite $Ba_2YCu_3O_{9-x}$ ", *phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 16, p. 1676, 1987.
2. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. j. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, "Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Phys. Rev. Lett.* vol. 58, p. 908, 1987.
 3. M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. Gopalkrishnan, P. L. Gai, J. D. Calabrese, T. R. Askew, R. B. Flippen, and A. W. Sleight, "Bulk superconductivity up to 122K in the Tl-Pb-Sr-Ca-Cu-O system", *Science*, vol. 242, p. 249, 1988.
 4. Z. Z. Sheng and A. M. Herman, "Bulk superconductivity up to 120K in the Tl-Ca-Ba-Cu-O system", *Nature*, vol. 332, p. 138, 1988.
 5. C. B. Eom, J. Z. Sun, K. Yamamoto, A. F. Marshall, K. E. Luther, T. H. Geballe, S. S. Laderman, "In situ grown $YBa_2Cu_3O_7$ thin films from single-target magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.* vol. 55, p. 595, 1989.
 6. J. A. Green and M. D. Tabaat, "Large-area Pulsed Laser Deposition : Techniques and Applications", *J. Vac. Sci. Technol. A* vol. 13, p. 1175, 1995.
 7. R. Hiskes, S. A. DiCarolis, J. L. Young, S. S. Laderman, R. D. Jacowitz, and R. C. Taber, "Single source metalorganic chemical vapor deposition of low microwave surface resistance $YBa_2Cu_3O_7$ ", *Appl. Phys. Lett.* vol. 54, p. 581, 1989.
 8. H. Kinder, P. Berberich, B. Utz and W. Prusseit "Double Sided YBCO Films on 4" Substrate by Thermal Reactive Evaporation", *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, vol. 5, p. 1575, 1995.
 9. U. Kger, R. Kutzner, R. Wrdenweber, G. Mank, A Kraemer-Flecken "Highly stabilized sputter deposition of $YBa_2Cu_3O_7$ " *Appl. Phys. Lett.* vol. 62, p. 1559, 1993.
 10. R. A. Rao, Q. Gan and C. B. Eom "Uniform deposition of $YBa_2Cu_3O_7$ thin films over an 8 inch diameter area by a 90° off-axis sputtering technique", *Appl. Phys. Lett.* vol. 69, p. 3911, 1996.