

논문 16-11-13

## MOD 방법을 이용한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ 박막 제작

### $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ Thin Films Grown on (100) MgO Substrate by Metallorganic Decomposition Method

김선미\*, 박미화\*, 이기진\*, 차덕준\*\*, Takayuki Ishibashi\*\*\*, Katsuaki Sato\*\*\*

(Sunmi Kim\*, Miewha Park\*, Kiejin Lee\*, Deokjoon Cha\*\*, Takayuki Ishibashi\*\*\*, and Katsuaki Sato\*\*\*)

#### Abstract

High  $T_c$  superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  (BSCCO2212) films were prepared by a metallorganic decomposition (MOD) method. The metal organic solution of BSCCO2212 was spin-coated on MgO (100) substrates at 3000 rpm for 1 min. To achieve a high critical current density, we controlled heat-treatment conditions and atmosphere. The films were annealed at temperature 750 °C ~ 800 °C in  $\text{O}_2$  or air. We obtained  $c$ -axis orientated BSCCO thin films on MgO substrates. The annealed sample at 770 °C with  $\text{O}_2$  showed the critical temperature about 77 K and critical current density of  $1.19 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  about 13 K.

**Key Words** : High  $T_c$  superconductor, BSCCO, MOD (metallorganic decomposition), Thin film

#### 1. 서론

고온 초전도체의 박막 형태는 극초단파 필터, 공진기, 안테나등 수동 소자 및 조셉슨 접합 소자를 포함한 터널 접합 소자들의 응용이 기대되고 있다.

정보용량의 증가와 함께 사용 주파수 대역이 고주파로 이동하면서 고주파 대역 필터 연구에 대한 필요성이 커지게 되었다. 고온초전도체는 표면저항 손실이 작고 큰 파워를 전달할 수 있기 때문에 필터 연구가 많이 진행되고 있다[1]. 특히 낮은 통과 대역 손실 및 급격한 skirt 특성, 높은 저지대역을 갖는 filter 제작을 위해서는 넓은 크기의 초전도 박막을 제작할 필요성이 있다.

이와 같은 고온초전도체의 응용을 위해서 선행되어야 할 일은 고온초전도 박막을 제작하는 것이다. 일반적으로 고온초전도 박막 제작을 위해 e-beam 증착, 스퍼터링, laser ablation, 화학적 증기 증착법(CVD), 금속유기물 용액 증착법(MOD) 등이 있다. MOD 법은 금속유기물 용액을 기판 위에 스핀 코팅 하여 고온열처리를 통해 대면적의 고온초전도 박막을 만들 수 있으며, 고가의 진공 시스템이 필요하지 않기 때문에 매우 경제적인 박막 증착 방법이다[2].

본 논문에서는 고진공이 필요없이 저가의 운용 시스템으로 대면적의 박막 제작이 가능한 MOD (metallorganic decomposition)법으로  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  박막을 제작하였다. 이를 통해 터널접합 소자와 같은 전자소자 및 마이크로파 필터 응용에서 요구되는 높은 임계전류 밀도 ( $J_c$ )를 갖는 고온 초전도 박막의 제작과 특성에 관하여 연구하였다.

MOD법으로 제작된 Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) 계 박막 연구는 1988년부터 코닥사에서 시작되었다[3]. 오늘날은 선재용 coated conductor를 제작하기 위하여 연구가 진행되고 있다[4,5]. 진공 시스템

\* : 서강대학교 물리학과  
(서울시 마포구 신수동1,  
Fax: 02-715-8429

Corresponding Author : klee@ccs.sogang.ac.kr)

\*\* : 군산대학교 물리학과

\*\*\* : Tokyo Institute of Agriculture and Technology  
2003년 3월 24일 접수, 2003년 4월 24일 1차 심사완료,  
2003년 5월 12일 최종 심사완료

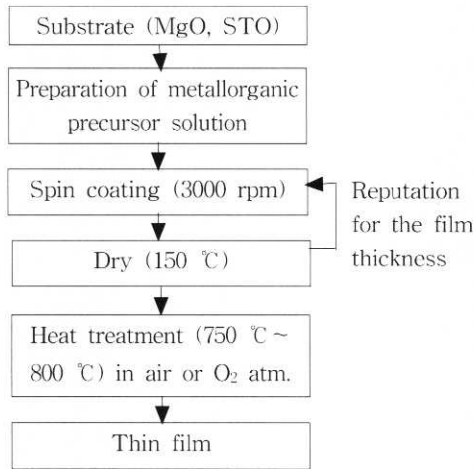


그림 1. BSCCO 박막을 만들기 위해 사용된 MOD법의 개략도.

Fig. 1. The schematic of MOD method for the fabrication of BSCCO thin film.

이 필요하지 않기 때문에 저가의 운용시스템에서 대면적의 고온초전도체 박막을 만들 수 있다는 장점이 있는 반면 측정된 임계전류 밀도가 잔류 탄소 오염원에 의해 수 차수 정도가 낮아 이를 해결할 수 있는 연구가 필요로 하나[6].

BSCCO 박막은 고온 초전도체 물질중 Y-Ba-Cu-O (YBCO)계와 함께 활발히 연구되는 고온초전도체로서 높은 임계온도와 큰 이방성을 가지고 화학적으로 안정되며 습기에 강해서 고온 초전도체의 응용 소자 연구에 기대되는 물질이다.

BSCCO계 고온초전도체는 연속적인 Bi-O층들 사이의 Cu-O층들의 수  $n = 1, 2, 3$ 에 대해  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$  (2201상),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  (2212상),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$  (2223상) 등 3개의 초전도 상을 가지며 각각의 임계온도는 단결정의 경우 10 K, 85 K, 그리고 110 K를 갖는다[7, 8]. 가장 높은 임계온도를 가진 BSCCO 2223 화합물은 초전도 상이 복잡한 형성 메커니즘을 가지기 때문에 초전도 상 2223상의 grain들이 잘 정렬되기 어려운 반면, BSCCO 2212상은 형성이 비교적 쉬우며 잘 정렬된 c-축 grain을 형성할 수 있는 이점이 있어서 미세구조 형성이 상대적으로 용이하다.

본 연구에서는 MOD 법을 이용하여 BSCCO 2212 고온초전도 박막이 단일 상을 가지며 높은 전류 밀도를 갖는 제작조건과 그 초전도 특성에 대하여 연구하였다.

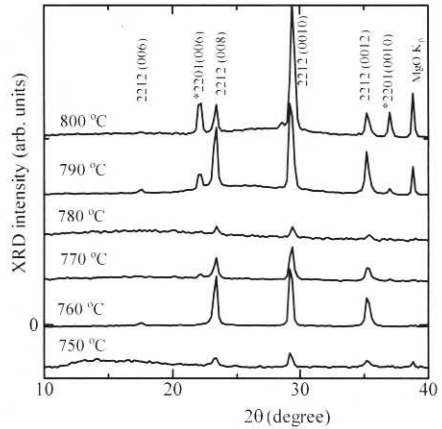


그림 2. BSCCO 박막의 XRD 특성.

Fig. 2. XRD data of BSCCO thin film.

## 2. 실험

MgO (100) 단결정을 사용하여 BSCCO 2212 고온초전도 박막을 그림 1과 같은 방법을 이용하여 제작하였다. MOD법에 사용된 금속유기물 용액은 Bi:Sr:Ca:Cu의 화학성분조성 비율이 2:2:1:2 이다 (SK-BSCCO-008 Kojundo Chemical Lab). 박막은 3000 rpm으로 1분 동안 스핀 코팅되었고 두께는 약 1000 Å 였다. 스핀 코팅된 박막은 150 °C의 hot plate에서 dry 된후 초전도 상을 형성하기 위해 고온의 전기로에서 다시 열처리 된 후 분당 5 °C의 비율로 시냉하였다. 기판 위 박막형태의 유기물 화합물은 550 °C 온도에서 서로 반응하여 유기 성분은 제거되고 760 °C ~ 780 °C 사이의 온도에서 Bi-Sr-Ca-Cu-O 물질이 서로 결합되어 정해진 성분비의 BSCCO 2212 초전도상을 형성한다. MOD 법에 의한 BSCCO 2212 초전도상의 형성에 중요한 변수인, (1) 소결과정에서의 열처리 온도 (750 °C ~ 800 °C), (2) 열처리 시간 (1시간 반, 3시간, 6시간) (3) 산소 주입을 통하여 박막 제작에 미치는 영향을 알아보았다.

박막 특성은 x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM)을 사용하여 구조적, 표면적 특성을 관찰하였다. 또한 전기적인 특성 측정을 위해 박막들은 100 μm의 너비의 bridge 모양으로 표준 포토 리소그라피에 의해 패터닝 되었으며, 4단자 법을 사용한 저항 온도 (R-T) 변화 및 전류-전압 (I-V) 특성등을 측정하여 임계

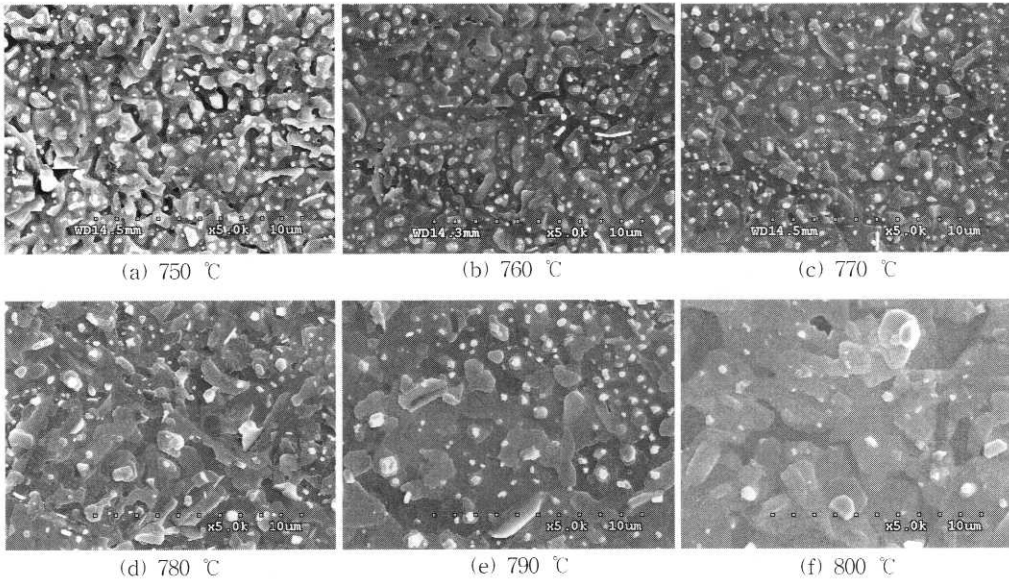


그림 3. 열처리 온도에 따른 BSCCO 박막의 SEM 이미지 (a) 750 °C, (b) 760 °C, (c) 770 °C, (d) 780 °C, (e) 790 °C, (f) 800 °C.

Fig. 3. SEM images of BSCCO thin films with different annealing temperatures: (a) 750 °C, (b) 760 °C, (c) 770 °C, (d) 780 °C, (e) 790 °C, and (f) 800 °C.

전류를 향상시킬 수 있는 박막제작 조건에 관해 연구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 열처리 온도에 따른 BSCCO 2212 박막의 특성

그림 2는 750 °C에서 800 °C까지 MOD법으로 성장된 BSCCO 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 측정된 결과를 통해 제작된 박막이 c-축 방향성을 가지고 성장하였으며 2212 고온 초전도상임을 확인하였다. 그러나 열처리 온도가 790 °C 이상에서는 2212의 단일상을 이루지 못하고 저온 초전도상인 BSCCO 2201 상과 혼재되었으며 800 °C로 온도가 증가할수록 2201 상의 XRD intensity가 더 커짐을 관찰하였다.

시료의 표면에 대한 SEM 이미지들은 그림 3에서 보여진다. 비교적 낮은 온도에서 열처리한 시료가 미세한 grain들을 보이는데 750 °C와 760 °C에서 열처리된 박막은 grain의 크기가 작고 grain들끼리 잘 결합되어 있지 않다. 온도가 증가할수록

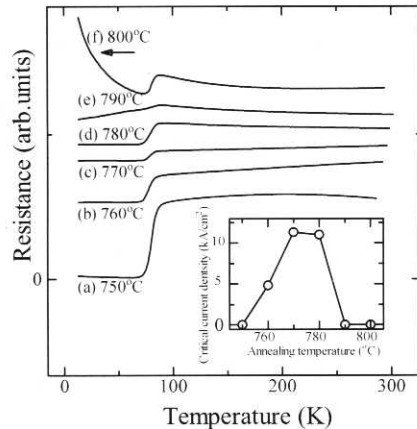


그림 4. 열처리 온도에 따른 BSCCO 박막의 저항-온도 특성, 삽화는 열처리 온도에 따른 임계전류밀도를 나타낸다.

Fig. 4. R-T curve of BSCCO thin film with different annealing temperature, An inset shows the critical current density as function of annealing temperatures.

grain 크기가 커지고, 770 °C 이상에서 grain 사이의 틈이 없어지면서 높은 온도로 갈수록 grain들 사이 표면 접촉이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 열처리 온도가 낮을 때 이온 확산 거리가 짧아 grain이 작고 밀도가 작은 표면 형태로 성장하였고 온도가 증가할수록 이온 확산 거리가 길어져 grain이 크고 균일한 박막 표면을 가짐을 알 수 있다.

또한 grain이 미세할수록 산소가 grain 내부로 침투하기에 보다 용이하여 grain 내부에서의 산소 농도가 높을 수 있다. 790 °C 이상에서 제작되는 박막은 grain이 크고 균일한 표면을 가지지만 grain 내 산소량이 적어 XRD 결과에서 보았듯이 790 °C 이상에서 관찰되는 2201상은 박막내 산소 농도의 부족으로 인해 형성되었음을 유추할 수 있다.

전기적 특성 또한 열처리 온도에 의존하며 저항의 온도 의존성 결과는 그림 4와 같다. 열처리 온도 (d) 780 °C ~ (f) 800 °C의 박막은 임계온도 이상에서 모두 반도체적인 온도 의존성을 보이다가 전이온도 아래에서 (d)는 초전도성을, (e)는 금속성을, (f)는 반도체성을 나타낸다.

이와 같은 저항의 반도체적 온도 의존성은 XRD와 SEM에서 관찰한 바와 같이 높은 열처리 온도로 갈수록 grain이 커지면서 grain내 산소와의 결합이 용이하지 못해 형성된 2201 상의 존재로부터 기인한 것으로 생각된다.

열처리 온도가 (b) 760 °C와 (c) 770 °C 박막은 임계온도 이상에서 금속성을 보이다가 임계온도 이하에서 초전도성을 보인다. 770 °C에서 열처리된 (c) 시료는 상온 저항이 가장 작고 임계온도와 임계 전류 밀도가 72.8 K와  $1.13 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>로 가장 높은 값을 보였다. 이와 같이 다른 열처리 조건들에 비해 높은 값을 보이는 이유는 저온 초전도상인 2201 상이 존재하지 않고 grain 사이의 표면 접촉 상태도 양호하여 좋은 전기적 특성을 얻을 수 있었던 것으로 보인다.

반면 (a) 750 °C 시료는 (b), (c) 보다 상대적으로 높은 상온 저항을 가지며 임계온도 아래에서 저항이 확연히 떨어지지만 완전히 0이 아닌 수 옴의 일정한 저항값을 갖는다. 이 시료의 XRD 측정 결과는 BSCCO 2212 단일상을 나타내지만 초전도성을 띄지 못하는 이유는 SEM 결과로부터 유추할 수 있다. 즉, 앞서서도 언급한 바와 같이 750 °C에서는 이온 확산 거리가 너무 짧아 밀도가 작은 grain들은 서로 결합이 원활하지 못해 임계온도 아래에서도 일정한 저항값을 갖게 된다.

열처리 온도에 따라서 BSCCO 초전도 박막내

grain 들의 이온 확산 거리가 달라지고 그에 따라 초전도 특성에 큰 영향을 미침을 알아보았다. 열처리 온도가 770 °C일 때 grain들이 미세하며 산소 침투가 용이하고 2201상이 없어 가장 높은 임계온도와 전류 밀도를 가진 BSCCO 박막을 얻을 수 있었다.

### 3.2 열처리 시간에 따른 박막 특성

열처리 온도와 함께 열처리 시간도 BSCCO 박막 형성에 매우 중요한 요소이다.

온도 780 °C에서 1 시간 반 (1.5 h), 3 시간 (3 h), 6 시간 (6 h) 열처리한 박막의 XRD 결과가 그림 5에 보여진다. 열처리 시간이 길어질수록 2201 상이 두드러지게 증가함을 알 수 있다.

그림 6의 SEM 이미지로부터의 표면 변화는 열처리 시간이 길수록 표면이 균일한 grain들이 형성됨을 보인다. 균일한 표면은 grain들 사이의 표면 접촉을 향상시켜 전기저항을 줄일수 있을 것으로 기대된다. 하지만 열처리 시간이 매우 길어질수록 XRD 결과처럼 저온 초전도상인 2201 상이 생성되어 박막의 전기적 특성을 악화 시킨다. 따라서 좋은 박막 제작을 위해서는 적절한 열처리 시간이 요구된다. 그림 7에서 1시간 반 열처리한 시료가 가장 높은 임계온도 및 임계 전류 밀도를 보이며 열처리 시간이 길어질수록 초전도 특성이 점점 감소함을 알 수 있다. 이는 균일한 박막 표면을 형성

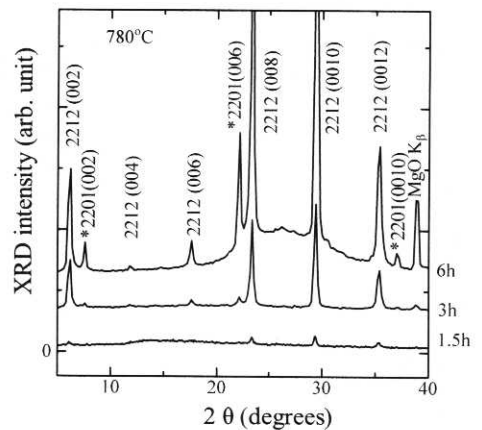


그림 5. 열처리 시간 (1.5 h, 3 h, 6 h) 에 따른 BSCCO 박막의 XRD 특성.

Fig. 5. XRD peaks of BSCCO thin film with different annealing time (1.5 h, 3 h, 6 h).

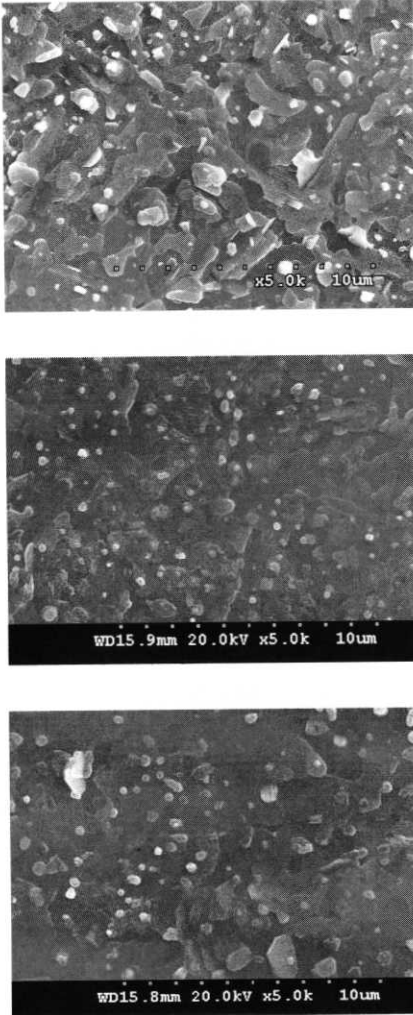


그림 6. 열처리 시간 (1.5 h, 3 h, 6 h) 에 따른 BSCCO 박막의 SEM 이미지.

Fig. 6. SEM images of BSCCO thin films with different annealing times (1.5 h, 3 h, 6 h).

하지만 오랜 열처리 과정에서는 2201 상을 생성 시키므로써 초전도성을 떨어뜨리는 것으로 보인다.

### 3.3 산소 분위기에서 열처리 효과

위에서 언급한 BSCCO 2212 고온초전도체는 MOD법을 이용해 공기중에서만 열처리된 박막들이다. 초전도 특성을 결정짓는  $\text{CuO}_2$  층 형성과 관

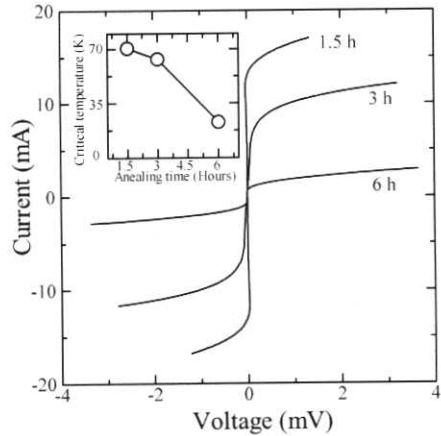


그림 7. 열처리 시간 (1.5 h, 3 h, 6 h) 에 따른 BSCCO 박막의 I-V 특성. 삽화는 열처리 시간에 따른 임계온도를 나타냄.

Fig. 7. I-V characteristics of BSCCO thin film with different annealing time (1.5 h, 3 h, 6 h). An inset shows critical temperature of BSCCO thin film.

계된 산소를 열처리후 박막을 식히는 과정에서 주입해 줌으로써 각 열처리 온도에 따른 영향을 알아보았다. 산소는 모두 2500cc/min 로 일정하게 주입된 상태에서 750 °C ~ 800 °C에서 1시간 반 열처리한 후 분당 5 °C의 비율로 서냉하였다.

제작된 박막들은 산소에 의해 전기적 특성이 민감하게 변화하였다. 임계전류 밀도는 770 °C에서 최대로 증가하였으며 780 °C에서 800 °C 까지 다소 향상되었다. 760 °C 이하에서는 임계전류 밀도가 저하되는 결과를 보였다.

위 결과들로부터 산소가 각 온도별로 미치는 영향에 차이가 있음을 관측하였다. 열처리 온도 760 °C이하의 박막들은 짧은 이온 확산 거리 때문에 박막 표면이 고르지 못하고 산소와 닿는 표면적이 넓다. 이 때문에 BSCCO2212의 박막내 산소 함유량은 과잉상태에 있을 수 있고 외부 산소 주입으로 인해 임계온도가 낮아지는 효과를 가져왔다.

또한 780 °C 이상에서는 grain입자가 커지면서 박막내 산소 침투는 비교적 어려워 지고 산소 함량이 부족한 상태에서 산소 주입이 임계 전류 밀도를 향상시킨 결과를 가져왔다.

그림 8은 770 °C에서 산소를 주입하며 서냉한 BSCCO 박막의 임계 전류밀도를 나타낸다. 공기중

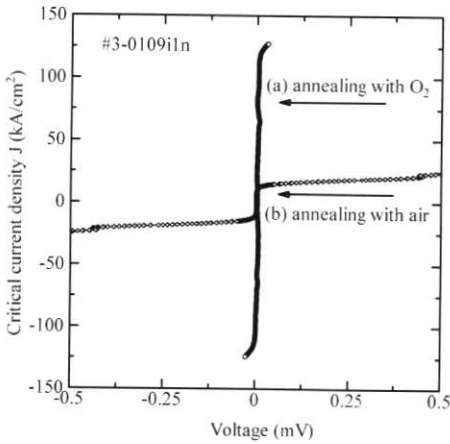


그림 8. 770 °C에서 열처리된 박막에 산소를 2500cc/min 주입에 따른 BSCCO 박막의 I-V 특성.

Fig. 8. I-V characteristics of BSCCO thin film annealed with (a) O<sub>2</sub> gas 2500cc/min and (b) air at 770 °C.

에서 770 °C로 열처리된 박막은  $1.13 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>의 임계 전류 밀도를 가졌으나 산소 주입시에는 임계전류 밀도가  $1.19 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>로 향상된 특성을 보였다. 이것은 산소 주입이 박막 표면에 CuO<sub>2</sub>내 산소 함유량을 높여주어 전류 밀도 향상을 초래 한 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

BSCCO 박막을 MOD 법을 이용하여 높은 임계 온도와 전류 밀도를 갖는 박막 제작을 하였다. 열처리 온도 770 °C에서 1시간 반응한 열처리한 후 산소를 주입 시키면서 서냉시켰을 때  $1.19 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>의 가장 높은 임계 전류 밀도를 가졌다. 이 조건에서 BSCCO 박막은 낮은 초전도 상을 갖는 2201 상이 없이 2212 단일 상을 나타내며 적절한 이온 확산 거리를 가져서 grain들 사이에 틈이 없이 서로 잘 연결되어 있어 부가적인 저항 발생을 줄일 수 있었다. 또한 산소 주입으로 인해 더 높은 임계전류 밀도를 얻을 수 있었다.

따라서 스핀 코팅 방식을 이용한 MOD 법을 이용하여 마이크로파 필터에 적합한 높은 전류 밀도를 갖는 BSCCO2212 박막을 제작할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003년 서강대학교 특별연구비 (20021503)와 한국 과학재단 목적기초 연구 (R01-2001-000-00042-0)지원으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] 이상열, 김성민, "통신용 고온 초전도 공진기 및 대역통과 필터 개발", 전기전자재료학회 논문지, 11권, 11호, p. 79, 1998.
- [2] Z. H. Zhang and K. R. Padmanabhan, "Formation of thin-film of high T<sub>c</sub> superconductors by methalorganic deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 2152, 1987.
- [3] J. A. Agostinelli, G. R. Paz-pujalt, and A. K. Mehrotra, "Superconducting thin films in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system by the decomposition of methallo-organic precursors", Physica C, Vol. 156, p. 208, 1988.
- [4] S. Sathyamurthy and K. Salama, "Processing aspects of MOD strontium titanate buffer layers for coated conductor applications", Physica C, Vol. 377, No. 3, p. 208, 2002.
- [5] B. K. Ji, T. W. Kim, J. Joo, W.-J. Kim, H.-G. Lee, and G.-W. Hong, "Effect of processing variables on microstructure and critical current density of BSCCO superconductors tape", J. of KIEEME, Vol. 11, p. 1014, 1998
- [6] 문병무, 이춘홍, "초전도의 이해와 응용", 에드텍, p. 306, 1997.
- [7] C. Manfredotti, M. Truccato, P. Volpe, P. Benzi, N. Rizzi, S. Sanguinetti, and D. Allasia, "Crystal growth dependence on the starting chemical compounds in the Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> system", Physica C, Vol. 303, p. 94, 1998.
- [8] D.-G. Lee and Y.-P. Park, "Thermodynamic conditions for formation of single phase in BSCCO thin films", J. of KIEEME, Vol. 15, No.2, p. 173, 2002.