

# RF magnetron 스퍼터링과 급속 열처리에 의한 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도체 박막의 특성

Characteristics of rapid-thermal-annealed YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>  
superconducting thin-films grown by  
rf magnetron sputtering

신 현 용\*  
Hyun-Yong Shin

### 요 약

본 연구에서는 rf magnetron 스퍼터링으로 (100) 사파이어 기판에 퇴적시킨 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 박막을 열처리하기 위하여 급속 열처리 방법을 사용하였다. XRD, AES, 그리고 4단자 비저항 측정법을 사용하여 급속 열처리로 형성시킨 초전도체 박막과 기판사이의 상호확산을 조사하였다. 제조된 박막은 91K에서 T<sub>c</sub>(onset)를, 80K에서 T<sub>c</sub>(zero)를 나타내었다. AES 분석 결과, 급속 열처리 방법의 경우 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> HTS 박막과 기판사이의 계면에서 상호확산이 감소되는 것을 확인하였다. XRD 분석 결과, 급속 열처리에 의해 형성된 HTS 박막은 주로 c-축이 기판의 표면에 수직인 구조를 가지고 있었다.

### Abstract

In this paper, a rapid-thermal-annealing(RTA) was utilized as a post-annealing method for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin-films deposited on (100) sapphire single crystal substrates by rf magnetron sputtering. Interactions between RTA processed superconducting thin films and substrates were investigated by XRD, AES, and four-point probe resistivity measurements. The films show an T<sub>c</sub>(onset) of 91K with T<sub>c</sub>(zero) at 80K. AES analysis proved that the RTA is suitable for reducing the reaction at an interface between YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> HTS thin-film and substrate. XRD analysis showed that the RTA processed HTS thin-films had a highly textured pattern with preferentially c-axis normal to the substrate surface.

### 1. 서론

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>와 그와 유사한 성분의 산화물 초전도체 박막을 제조하는 방법으로는

thermal evaporation[1-3], electron beam evaporation[4-6], laser ablation[7-8], 그리고 스퍼터링[9-11]과 같은 여러가지의 물리적 퇴적(deposition)방법들이 사용되고 있다. 일반적으로 이러한 물리적 퇴적 방법들은 600-700℃ 또는 그 이상의 높은 기판 온도에서 박막을 퇴적시키며, 퇴적후 초전도성

\* :플로리다 주립대 전기공학파  
接受日字:1993年 3月 18日

박막을 얻기 위하여 850-920°C의 고온에서 보통 1시간에서 수시간 동안의 열처리를 행한다. 그러나 이 경우 기판과 박막 사이의 계면에서 상호확산이 일어난다. 따라서 전형적인 전기로 열처리법에 의한 초전도 박막의 제작은 MgO나 SrTiO<sub>3</sub> 같은 유전체 재료, 특히(100) SrTiO<sub>3</sub> 단결정을 주로 기판으로 사용하여 왔다.

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도체 박막을 실용화시키기 위하여는 현재 사용되는 반도체 디바이스와 초전도체 산화물을 이용한 디바이스를 집적화시킬 필요가 있다. 이를 위해 높은 기판 온도를 낮추고 긴 열처리 시간을 줄임으로서 기판과 초전도체 박막 사이에서 발생하는 상호확산을 감소시켜 기판에 대한 제한을 제거시킬 필요가 요구되고 있다.

후막형과 벌크형의 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도체를 이용한 직류 미세자계 측정용 자력계용 센서에 대한 연구 결과 초전도체 자계센서의 두께에 대한 면적의 비가 증가할 수록 센서의 감도가 증가함이 발견되었다[12]. 이 자력계용 초전도체 센서의 감도를 증가시키기 위하여 가격이 비교적 저렴한 기판에 제작한 초전도체 박막을 고려하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 일반적으로 초전도체 박막의 제작에는 부적합한 것으로 인정되고 있는 사파이어 기판 위에 낮은 온도에서 rf magnetron 스퍼터링으로 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 박막을 퇴적시키고 급속 열처리(rapid thermal annealing)법으로 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도 박막을 형성시켜 그 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

본 실험에 사용한 Y-Ba-Cu-O 스퍼터링 target은 순도 99.99% 이상의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO 분말을 이용하여 고상 반응법으로 다음과 같이 제작하였다. 잘 혼합된 원료분말을 공기 중에서 400°C에서 30분, 920°C에서 4시간 하소하였다. 하소된 화합물을 분쇄한 후 5000psi의 압력으로 압축하여 원판형으로 만들어 하소와 같은 온도 추이를 이용하여 소성하였다. 이와같이 제작된 Y-Ba-Cu-O target의 밀도는 4.8-5.2 g/cm<sup>3</sup>이었다.

다음과 같은 조건에서 rf magnetron 스퍼터링으로 (100) 단결정 사파이어 기판에 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 박막을 퇴적하였다. rf 전력은 50W, 기판의 온도는 400°C, 기판과 target사이의 거리는 40mm이었고, 스퍼터링 가스로는 아르곤 95%와 산소 5%의 혼합가스를 사용하였다.

이때, 혼합가스의 압력은 0.15 Torr이었으며 chamber내의 압력은 2x10<sup>-3</sup> Torr이었다. 퇴적공정을 시작하기 전에 10분간 스퍼터링을 행하여 target 표면의 오염을 제거하였다. H.Akoh등에 의하여 보고된 박막 두께의 T<sub>C</sub>와 J<sub>C</sub>에 대한 영향을[13] 피하기 위하여 박막의 두께를 0.6μm가 되도록 퇴적시켰다. 박막 퇴적 공정중에 quartz crystal monitor에 의해 측정된 박막의 퇴적속도는 5nm/min이었다.

위와 같이 퇴적시킨 박막은 검고 윤이나는 절연성 층으로 초전도체로 상전이를 시키기 위하여 급속 열처리 방법을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 급속 열처리 장비는 텅스텐-할로젠 램프 군(群)을 가열원으로 사용하였으며 열처리의 온도는 A.H.Hamdi등에 의해 보고된 Cu-rich 박막의 형성을[14] 방지하기 위하여 920°C를 넘지않도록 유의하였으며, 기판의 온도는 thermocouple을 부착시킨 별도의 사파이어 기판을 박막이 퇴적된 기판과 나란히 배열하여 측정하였다. 기판의 온도를 895°C까지 100°C/sec의 비율로 증가시켰으며 895°C에서 60초 동안 열처리한 후 50°C/min의 비율로 100°C까지 온도를 내린 다음에 전원을 차단시켰다. 급속 열처리 chamber는 열처리를 시작하기 전에 헬륨 가스로 3-5분 동안 세척하였다. 온도를 증가시키기 시작하여 895°C에 도달한 후 15초까지는 대기압의 헬륨 가스를, 그 이후부터 열처리 공정이 끝날 때 까지는 대기압의 산소 가스를 사용하였다.

급속 열처리로 제조한 초전도체 박막과 비교하기 위하여 전형적인 전기로 열처리 방법으로 제작한 박막의 제작 공정은 다음과 같다. rf 전력은 50W, 기판의 온도는 650°C, 기판과 target 사이의 거리는 40mm이었고, 스퍼터링 가스로는 아르곤 80%와 산소

20%의 혼합가스를 사용하였으며 혼합가스의 압력은 0.15 Torr이었다. 퇴적시킨 박막은 Lindberg tube furnace를 이용하여 880℃에서 30분, 그리고 2℃/mm의 속도로 450℃까지 내린 후 450℃에서 1시간 동안 유지시키고 같은 속도로 사온까지 식혔다. 이 전기로를 이용한 열처리는 880℃까지는 대기압의 헬륨 분위기에서, 880℃부터 열처리의 끝까지는 대기압의 산소 분위기에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

금속 열처리 또는 전기로 열처리를 마친 박막들은 광학 현미경을 이용하여 표면에 혼합상, 주로 연녹색의 비초전도상이 존재하는 지를 조사한 다음 SEM, XRD, AES등을 이용하여 박막의 물리적 특성을 측정하였다. 그림 1은 4 단자법으로 측정한  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  초전도체 박막의 온도-비저항 특성 곡선이다. 측정을 위한 전류원으로는 10-100μA의 직류를 사용하였다.

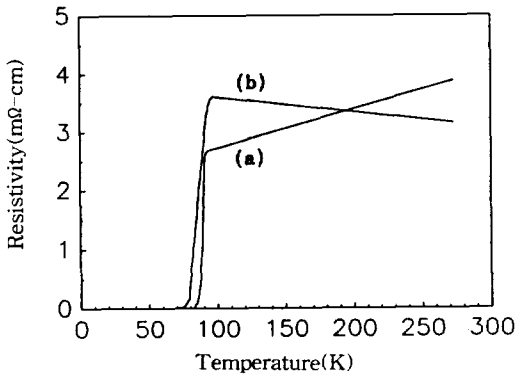


그림 1  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  초전도체 박막의 비저항-온도 곡선 : (a)금속 열처리, (b)전기로 열처리

Fig. 1 Resistivity vs.temperature curves for  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconducting thin-films post-annealed by (a)RTA, and by (b)furnace annealing.

금속 열처리한 박막과 전기로 열처리한 박막의 비저항은 상온에서 각각 3.88mΩ-cm, 3.16mΩ-cm이었다. 그림에서 보는 바와 같이 금속 열처리한 박막은 91K에서  $T_c(\text{onset})$ 을

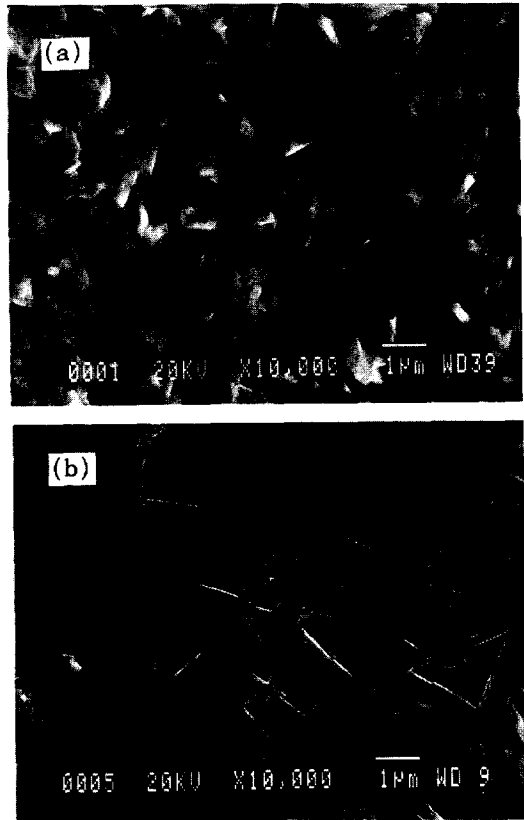


사진 1  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  초전도체 박막의 SEM사진

(a)금속 열처리, (b)전기로 열처리

Pho. 1 SEM photographs of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconducting thin-films post-annealed by (a)RTA, and by (b)furnace annealing.

보였으며 그 이상의 온도에서는 금속과 같은 특성을 나타내었고, 또한 80K에서 비저항이 0으로 떨어졌으나 전이온도 폭,  $\Delta T$ ,는 약 4K이었다. 그러나 전기로로 열처리한 박막의 경우는 97K에서  $T_c(\text{onset})$ 이 나타났으나 그 이상의 온도에서는 반도체와 유사한 특성을 보였다. 반도체와 유사한 이 특성과 20k이상의 넓은 전이온도폭, 그리고 긴 저온에서의 꼬리는 초전도체와 비초전도체의 복합성이 퇴적후의 열처리 공정 중에 형성되었음을 나타내고 있다. 이것은 그림 3에 주어진 XRD 결과와도 잘 일치하고 있다.

금속 열처리에 의해 제작된 박막의 전류밀도를 측정하기 위하여 사진 식각법으로 0.1mm x 0.5mm의 다리모양(bridge

pattern)을 제작한 후 박막의 온도를 350°C로 유지시키며 약 1000Å의 음전극(0.5mm x 2mm, 4개)을  $1 \times 10^{-5}$ Torr의 진공중에서 증착시켰다. 이 음전극에 직경 50 $\mu$ m의 구리선을 silver paste로 접착시켜 측정된 박막의 임계 전류밀도(Jc)는  $6.1 \times 10^4$ A/cm<sup>2</sup>이었다.

사진 1은 열처리 공정후의 박막들의 표면을 보여주는 전형적인 SEM사진이다. 사진 1(a)에서 볼 수 있듯이 급속 열처리한 박막은 1 $\mu$ m x 1 $\mu$ m이하의 작은 판상의 구조를 가졌으나 전기로로 열처리한 박막은 사진 1(b)에 보여진 것 같이 가늘고 긴 판들이 무질서한 바늘모양의 구조로 서로 연결되어져 있음을 나타내고 있다. 이와 같은 구조상의 차이는 급속 열처리시에는 결정들이 서로 결합할 수 있는 충분한 시간이 주어지지 않았으므로 매우 작은 판상의 모양판을 이루었으나 고온의 전기로 열처리 공정에서는 충분한 시간이 주어져 작은 판상의 구조들이 서로 결합하여 넓은 판모양을 이루었다고 생각되어진다. 그러나 EDS 분석 결과는 이 박막들이 서로 다른 열처리 공정의 결과 서로 상이한 표면구조를 가지고 있지만 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도체와 매우 근사한 조성을 가지고 있음을 보였다.

그림 2는 급속 열처리에 의해 형성된 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도체 박막의 조성을 보여주는 AES depth profile로서 급속 열처리에 의해 형성된 박막과 기판사이에는 매우 작은 정도의 상호확산이 있었음을 보여준다. AES에서 시작되는 박막의 두께는 스퍼터링 시간에 비례하므로 0.6 $\mu$ m의 박막 두께 중에 0.035 $\mu$ m 정도가 계면에서 상호확산 되었음을 그림에서 알 수 있는데, 이는 전기로에서 고온으로 열처리한 박막과 비교할 때 매우 작은 것으로 나타났다. 이 사실은 급속 열처리 방법이 박막과 기판사이의 계면에서 열처리 공정중에 발생하는 상호확산을 감소시키는 데 적합한 것임을 입증하는 것이다. 또한 AES depth profile은 박막의 표면에서 계면까지 화학적 조성이 거의 변화가 없음을 나타내고 있다. 그러나 바륨은 다른 원소들에 비해 다소 깊이 확산되었음을 볼 수 있는데 이는 바륨이 다른 원소들보다 쉽게 사파이

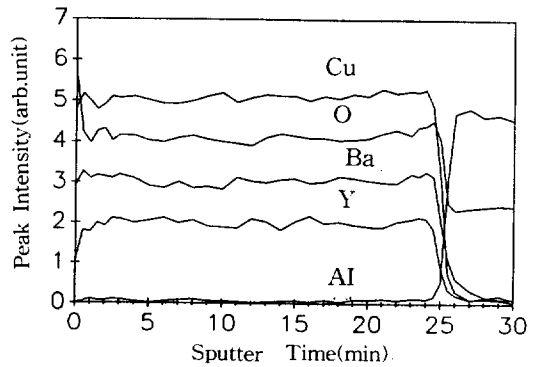


그림 2 급속열처리에 의해 형성된 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도체 박막의 AES depth profile  
Fig. 2 AES depth profile for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconducting thin-films post-annealed by RTA.

어 기판과 반응함을 의미한다고 생각된다.

AES depth profile 분석에 의해 확인된 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도체 박막의 정확한 구조 분석을 위하여 XRD 분석을 실시하였다. 그림 3은 급속 열처리에 의해 형성된 박막과 일반적인 전기로에서 고온 열처리한 박막의

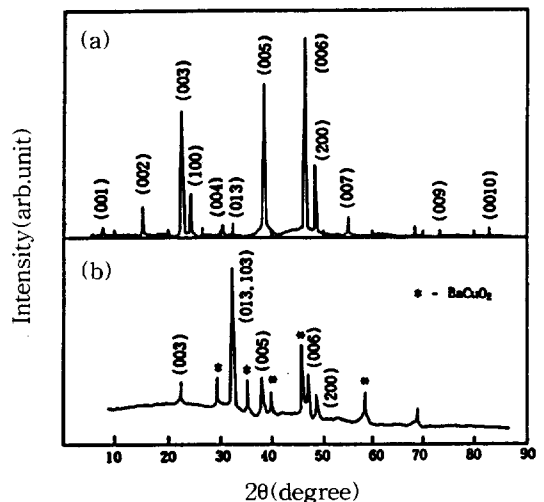


그림 3 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도체 박막의 X-선 회절 모양 : (a)급속 열처리, (b)전기로 열처리

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconducting thin-films post-annealed by (a)RTA, and by (b)furnace annealing.

XRD 스펙트럼이다. 그림 3(a)는 급속 열처리에 의해 형성된 박막으로부터 얻어진 XRD 스펙트럼으로써 (001), (002), ..., 등 (00L)의 회절 peak들의 크기가 매우 큼과 함께 무질서하게 배열된 다결정  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 에서 가장 강하게 나타나는 것으로 알려진 (103) peak가[15] 매우 작은 것으로 형성된 박막의 c-축이 주로 기판에 수직으로 배열되어 있음을 나타내고 있다. 그림 3(b)는 전기로에서 고온으로 열처리한 박막으로부터 얻은 XRD 스펙트럼이다. 이 XRD 스펙트럼의 분석 결과 박막내에는 K.Y. Yang 등이[16] 실험적으로 상태도에 존재함을 확인한 비초전도성의  $BaCuO_2$ 와 초전도성의  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 가 존재하고 있으며 큰 (103)회절 peak는 초전도성의  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 는 무질서하게 배열되어 있음을 보여주고 있다.

#### 4. 결론

급속 열처리 방법을 이용하여 rf magnetron 스퍼터링에 의해 사파이어 단결정 기판 위에 퇴적된 박막으로부터  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  초전도체 박막을 제작하였다. 이 박막의 임계온도는  $T_c(\text{zero}) = 80\text{K}$ ,  $T_c(\text{onset}) = 91\text{K}$ 이었으며 전이온도 폭,  $\Delta T$ ,는 약 4K로 매우 좁았다. 또한 제작된 박막의 온도-저항 특성은 급속과 같은 특성을 나타냈으며 임계 전류밀도는  $6.1 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 이었다. 급속 열처리에 의해 제작된 박막과 기판의 계면에서 상호확산 깊이는 약  $0.035\mu\text{m}$ 이었다. 그리고 제작된 박막은 주로 c-축이 기판에 수직인 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 본 연구의 결과 rf magnetron 스퍼터링과 급속 열처리에 의해 특성이 우수한  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  초전도체 박막을  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 와 쉽게 반응하는 것으로 알려진 사파이어 기판에 제작할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. D.D. Berkley et al., "Preparation of

$Y_2Ba_4Cu_8O_{20}$  thin-films by thermal coevaporation", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 53, no.8, pp. 708-709, 1988.

2. P. Berberich, J. Tate, W. Dietsche, and H. Kinder, "Low-temperature preparation of superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  films on Si, MgO and  $SrTiO_3$  by thermal coevaporation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, no. 10, pp. 925-926, 1988.

3. M.S. Osofsk et al., "Thin-film high  $T_c$  superconductors prepared by a simple flash evaporation technique", *Appl. Phys. Lett.*, vol.53, no. 17, pp. 1663-1664, 1988.

4. Chin-An Chang, C.C. Tsuei, C.C. Chi, and T.R. McGuire, "Thin-film  $YBaCuO$  superconductors formed by  $CuBaO/Y_2O_3$  layer structures", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 1, pp. 72-74, 1988.

5. A.Mogro-Campero et al., "Y-Ba-Cu-O superconducting thin films by simultaneous or sequential evaporation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 7, pp. 584-586, 1988.

6. M. Mukaida et al., "Synthesis of superconducting  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin films by electron beam deposition", *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 2, pp. L211-L213, 1988.

7. S. Komuro, Y. Aoyagi, T. Morikawa, and S. Namba, "Preparation of high- $T_c$  superconducting films by Q-switched YAG laser sputtering", *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 1, pp. L34-L36, 1988.

8. X.D. Wu et al., "Low-temperature preparation of high  $T_c$  superconducting thin films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 9, pp. 754-756, 1988.

9. G.K. Wehner, Y.H. Kim, D.H. Kim and A.M. Goldman, "Sputter deposition of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  films using a hemisph-

- erical target in a Hg triode plasma”, Appl. Phys. Lett., vol. 52, no. 14, pp. 1187-1189, 1988.
10. J. Gao et al., “High Tc Y-Ba-Cu-O thin films by ion beam sputtering”, Appl. Phys. Lett., vol.53, no. 26, pp. 2675-2676, 1988.
  11. S.J. Lee, “Preparation of Y-Ba-Cu-O thin films on MgO by dc magnetron sputtering from a stoichiometric  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  target”, Appl. Phys. Lett., vol. 51, no. 15, pp. 1194-1196, 1987.
  12. 신현용, “미세 직류자기 측정을 위한 전류 주사식 YBCO고온 초전도체 센서”, 대한전기학회 논문지, Vol. 42, no.4, pp. 47-52, 1993.
  13. H. Akoh, F. Shinoki, M. Takahashi, and S. Takada, “Thickness dependence of superconductivity in rf sputtered Y-Ba-Cu-O thin films”, Appl. Phys. Lett., vol. 52, no. 20, pp. 1732-1734, 1988.
  14. A.H. Hamdi et al., “Grain growth of rapid-thermal-annealed Y-Ba-Cu oxide superconducting thin films”, Appl. Phys. Lett., vol. 53, no. 5, pp. 435-437, 1988.
  15. M. Ohkubo and T. Hioki, “ $YBa_2Cu_3O_x$  superconducting thin-film formation studied by Rutherford Backscattering Spectroscopy for the multilayer deposition method”, Jap. J. Appl. Phys., vol. 27, no. 4, pp. L613-L616, 1988.
  16. K.Y. Yang, et al., “Phase diagram and oxygen stoichiometry of Y-Ba-Cu-O thin films”, Appl. Phys. Lett., vol. 53, no. 9, pp. 808-810, 1988.

### 著者紹介



#### 신현용

1952년 6월 12일생. 1979년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1981년 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 Louisiana State Univ. 전기공학과 졸업(공학박사). 1987-88년 Florida

State Univ. 전기공학과 박사후 연구원 겸 강사. 현재 Florida State Univ. 전기공학과 조교수. 1993년 3월 현재 연세대학교 산업기술연구소 객원연구원.