

## 기상성장법에 의한 산화물 고온초전도박막의 제작

### Preparation of High $T_c$ Superconducting Thin Films by Chemical Vapour Deposition Method

이 현 수\* · 한 상 옥\* · 이 덕 출\*\*

Hyun-Soo Lee · Sang-Ok Han · Duck-chool Lee

#### 요 약

본 연구는 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapour Deposition)법을 이용한 Y-Ba-C-O계 산화물 초전도체 박막을 제작하여 박막의 조성비와 결정성, 임계온도에 대하여 측정 분석하였다.

이 박막의 조성비는 Y : Ba : Cu = 1 : 0.97 : 3.39로 나타났으며 임계온도  $T_{c\ on} = 86K$ ,  $T_{c\ zero} = 61K$ 이다.

연구 결과 우수한 초전도체 박막을 제작하기 위해 지속적인 연구가 필요하며, 불순물 잔류도 고려하여야 한다.

#### ABSTRACT

The composition rate, crystallization and critical temperature of Y-Ba-Cu-O superconducting thin films were studied, which were made by MOCVD. The composition rate of them was Y : Ba : Cu = 1 : 0.97 : 3.39 and the critical temperature,  $T_{c\ on} = 86K$  and  $T_{c\ zero} = 61K$ .

From these results, a continuous study is necessary for excellent superconducting films and the impurities must be considered.

---

\* 충남대학교 전기공학과

\*\* 인하대학교 전기공학과

### 1. 서 론

1911년 Onnes에 의하여 수은 임계온도 약 4K에서 초전도체가 발견된 이래 1973년 Nb<sub>3</sub>Ge가 액체 질소의 불점(佛点)을 넘는 23.5K에서 초전도체로 전이하는 것이 알려지기까지 초전도체의 임계온도는 단계적으로 갱신되어져왔다.

최근 1986년 약 30K에서 초전도로 될 가능성이 La-Ba-Cu-O계의 산화물에서 나타났으며 이 산화물에서 또한 완전반자성이 확인된 이래 이 계에 대한 연구가 상당히 진행되었다. 그 후 La-Ba-Cu-O의 Ba를 Sr로 치환한 산화물 (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>에서 40K을 넘는 임계온도를 실현하였다. 1987년 La를 Y로 치환한 Y-Ba-Cu-O계 산화물에서 액체 질소온도 (77K)을 넘는 90K'이상의 임계온도를 갖는 초전도체를 발견하였다. 이 Y-Ba-Cu-O계의 Y : Ba : Cu 조성이 1 : 2 : 3인 산화물 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>에서 산소의 조성이 7에 근사한 반응 고임계온도를 갖는 초전도체인 것이 확인되었다. 이 산화물 고온 초전도체의 출현으로 일렉트로닉스분야에 주는 영향은 상상할 수 없을 정도로 크다.

한편, Nb계의 초전도체가 이용되어지고 있는 SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)나 고속스위칭소자등의 초전도 디바이스에의 응용이 산화물 고온 초전도체에서 기대되어지고 있기 때문이다.

산화물 고온초전도체를 전자분야에 응용을 위해 박막화와 결정성이 양호한 에피텔 설한 단결정박막<sup>2,3)</sup>이 요구되어진다. 현재, 산화물 고온초전도체의 박막화 방법으로는 스파터링법과 증착법등이 많이 이용되고 있다. 그러나, 디바이스의 실용화를 고려하면 기상성장법<sup>4,5,6)</sup>(CVD=Chemical Vapour

Deposition)이 유망적이다.

본 연구에서는 CVD법 더우기 금속유기 화합물을 원료로써 이용한 MOCVD<sup>7,8)</sup>(Metal Organic Chemical Vapour Deposition)법을 이용하여 Y-Ba-Cu-O박막을 제작하고, 형성된 박막의 조성과 결정성을 측정 분석하였다.

### 2. 실험방법

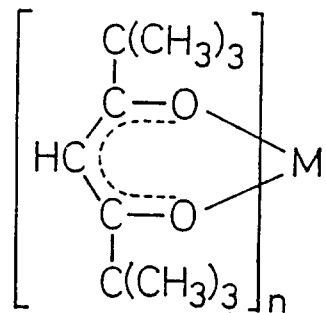
#### 2.1. 원 료

MOCVD법을 이용한 Y-Ba-Cu-O계 박막제작에 사용되는 원료로써는 β-디케토네이트(β-diketonate)금속단체가 많이 이용되며, 이 금속단체는 합성과 정련이 용이하고, 공기중에서 안정하여 취급이 쉬운편이다.

본 연구에서도 Y-Ba-Cu-O박막의 원료로써 β-디케토네이트 금속단체를 이용하였다. Y, Ba 및 Cu에 대하여 Y(DPM)<sub>3</sub>, Ba(DPM)<sub>2</sub> 및 Cu(DPM)<sub>2</sub>을 이용하였다.

(DPM=Dipivaloylmethanate)

#### Source materials



M ( D P M )<sub>n</sub>

M = Y	n = 3
Ba	2
Cu	2

그림 1. β-디케토네이트 금속단체의 구조식  
Fig.1. Molecular structure of the β-diketonate.

표 1. 각 원료의 특성

Table 1. Properties of Source materials.

	Y(DPM) <sub>3</sub>	Ba(DPM) <sub>2</sub>	Cu(DPM) <sub>2</sub>
분자식	Y(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Ba(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
분자량	638.24	503.8	429.77
외관	백색 결정	백색 고체	자색 고체
용점	169-172.5℃	172℃	198℃
안정성	공기중에서 안정	공기중에서 안정	공기중에서 안정

그림 1에 β-디케토네이트 금속단체의 구조를 나타내었고, 표1에 각각의 원료 특성을 표시한다.

2.2. 장 치

실험에 사용한 장치의 개략도를 그림 2에 나타낸다. 이 장치는 진공증착장치와 비슷한 구조로 되어 있고, 일반적인 CVD장치에서 이용하고 있는 원료를 기화시키는

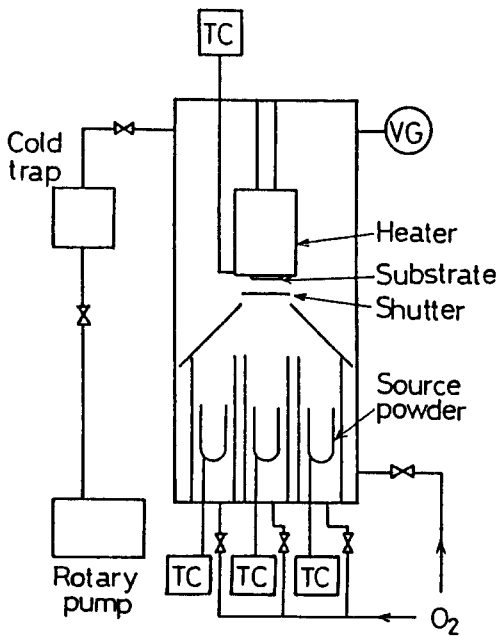


그림 2. CVD장치의 개략도

Fig.2. A schematic diagram of the apparatus for CVD.

TC : Temperature controller

VG : vacuum gauge

기화기를 이용하고 있지 않다. 이 장치는 원료가스의 유량에 의한 제어는 되지 않기 때문에 장치가 일반의 CVD장치에 비해 매우 간단한 이점을 갖고 있다.

Y, Ba, Cu의 각 유기금속원료는 챔버내의 도가니속에 넣어서 각각의 증발온도로 가열되어진다. 또, 증착시에는 챔버 하부로부터 O<sub>2</sub>가스가 도입되어진다. 이 O<sub>2</sub>가스는 원료가스를 기판표면까지 수송하는 캐리어가스의 역할을 한다. 가스의 배기는 로터리 펌프에 의해 행하여지고, 챔버내는 감압되어져 있다.

3. 실험결과 및 고찰

제작된 박막에 대한 조성에 관하여는 형광X선(EDX=Energy Dispersive X-ray) 측정을 하였고, 결정성에 관하여는 X선 회절(JDX-8020 x-ray diffractometer system)을 이용하여 평가하였다.

온도, 저항특성은 4단자법에 의해 측정하였다.

3.1. 박막의 형성조건

박막형성에 이용된 원료의 특성을 참고로하여 조성성분 및 X선 회절의 결과에 의해 다음과 같이 박막의 형성 조건이 결정된다.

1) 원료의 온도

- Y(DPM)<sub>3</sub> : 130℃
- Ba(DPM)<sub>2</sub> : 210℃ - 240℃
- Cu(DPM)<sub>2</sub> : 120℃

2) 기판 : MgO(100)

3) 기판 온도

(이하 T<sub>s</sub>로 표시) : T<sub>s</sub> = 700℃ - 790℃

4) 진공도 : 2 × 10<sup>-1</sup> torr

5) 시간 : 30분

6) 냉각 방법 : 박막의 형성온도로부터 O<sub>2</sub>가스중에서 5℃/min 비율로 100℃까

지 냉각하였다. 이때의 진공도는 8torr정도이다.

### 3-2. 조성의 평가

Y-Ba-Cu-O박막은 그 조성이 Y:Ba:Cu=1 : 2 : 3으로 되어있는 것이 가장 좋은 초전도성을 나타낸다.<sup>9,10)</sup>이 조성에 크게 영향을 주는 것이 원료의 온도이다. 그림 3

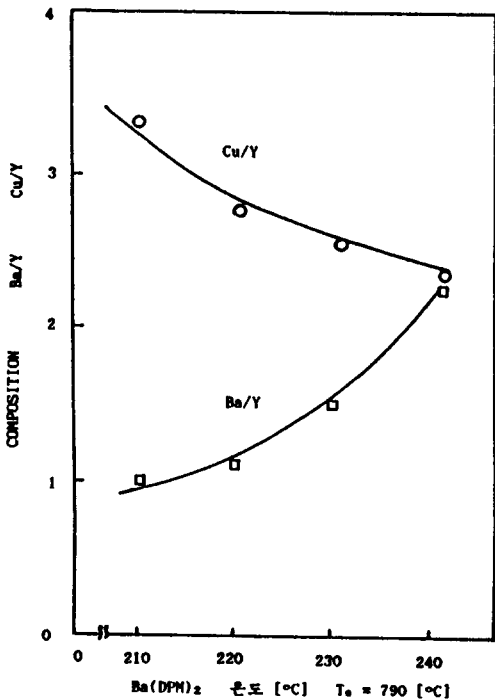


그림 3. Ba(DPM)<sub>2</sub>의 온도변화에 대한 조성비

Fig.3. Composition ratio of films on the temperature of Ba(DPM)<sub>2</sub>

에 Ba(DPM)<sub>2</sub>의 온도를 변화시켰을때 조성의 변화를 나타낸다. Ba(DPM)<sub>2</sub>는 다른 2개의 원료에 비하여 휘발성이 나쁘기때문에 Ba(DPM)<sub>2</sub>의 온도가 210°C에서 Cu/Y=3에 근사하게 되도록 Y(DPM)<sub>3</sub> Cu(DPY)<sub>2</sub>의 온도는 각각 130°C, 120°C로 설정하였다.

그림 3을 보면 조성이 Ba/Y=2로 되기

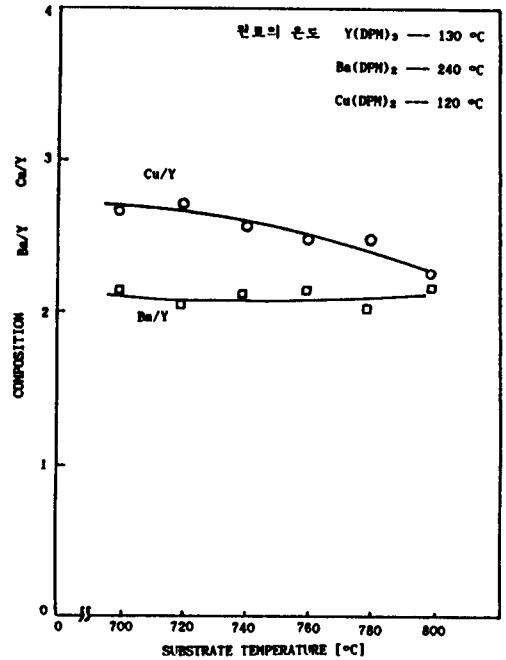


그림 4. 기판온도 변화에 의한 조성비

Fig.4. Composition ratio of films on the substrate temperature.

위해서는 Ba(DPM)<sub>2</sub>의 온도를 240°C까지 상승시켜야 함을 알 수 있다. 그림 3에서 Cu/Y로 나타내고 있지만, Ba(DPM)<sub>2</sub>온도를 올려 Ba/Y가 증가됨에따라 Cu/Y가 감소한다라고 하는 결과로 되어 있다.

이들은 챔버내의 전체압력을 일정하게 유지하기위해 Ba(DPM)<sub>2</sub>의 온도를 올려 증발량이 증가하면 다른 원료가 증발하기 어렵게 되어 그 영향이 Y(DPM)<sub>3</sub>보다 Cu(DPM)<sub>2</sub>에 크게 작용하고 있다고 고려되어진다.

그림 4에 기판온도를 변화시켰을때의 조성변화를 표시한다.

이들에 의하면, Ba/Y는 기판온도에 그다지 영향을 받지 않지만, Cu/Y는 기판온도가 상승함과 더불어 서서히 감소하고 있다.

조성에 관하여보면 T<sub>s</sub>=700°C, Y(DPM)

3, Ba(DPM)<sub>2</sub>, Cu(DPM)<sub>2</sub>의 온도가 각각 130°C, 240°C, 120°C의 경우, 조성이 Y : Ba : Cu=1 : 2 : 3에 근사한 Y : Ba : C = 1 : 2.20 : 2.81으로 되었다.

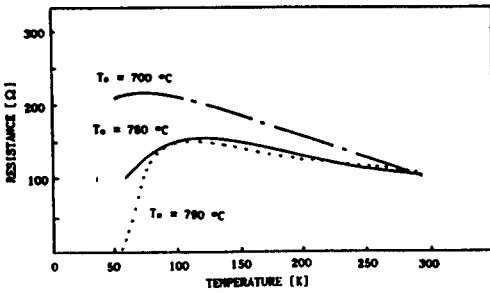
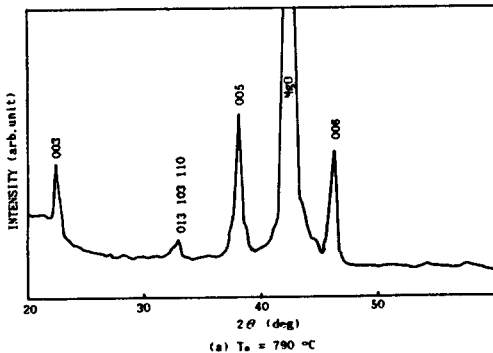


그림 5. 기판온도( $T_s$ )에 의한 온도-저항 특성  
Fig.5. Temperature dependence of resistance for specimens prepared at 700°C, 760°C, 790°C.

3-3. 온도-저항특성 및 결정형의 평가

기판온도( $T_s$ )를 700°C, 760°C, 790°C로 변화시켰을때의 온도-저항특성을 그림 5에 표시한다.  $T_s=700^\circ\text{C}$ 의 샘플에서 ON-SET는 나타나지 않았으며  $T_s=760^\circ\text{C}$ 의 샘플에서 ON-SET는 나타나나 초전도성이 나쁘고,  $T_s=790^\circ\text{C}$ 의 샘플은 ON-SET가 86K



이고 전기저항이 zero로 되는 온도는 61K이다.

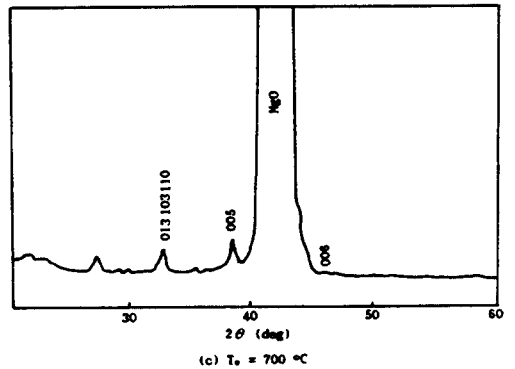
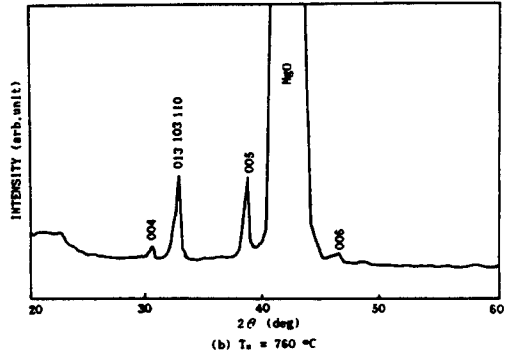


그림 6. X선 회절의 결과

Fig.6. X-ray diffraction pattern for specimens.

또, 이들 샘플의 X선 회절결과를 그림 6에 나타낸다.

이들을 보면, Y-Ba-Cu-O의 결정성이 좋을 때에 나타나는 (006)면의 피크가 기판온도가 높은 샘플일수록 강하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

또, (006)면 보다도 강도가 나쁜 (005)면의 피크가 강하게 나타나는 것은 YBCO (005)면과 같은  $2\theta=38.5^\circ$  부근에 있는 CuO의 피크가 겹쳐져 있기때문인 것으로 사료되어진다. 이와같이 기판온도는 박막의 결정성에 커다란 영향을 주고 기판상에 Y-Ba-Cu-O을 완전하게 반응시키기 위해서는 기판온도를 최소 790°C이상으로 할 필요가 있다.

#### 4. 결 론

MOCVD법을 이용하여 Y-Ba-Cu-O박막을 제작하였다. 이 박막의 임계온도는  $T_{c, on} = 86K$ ,  $T_{c, ZFRO} = 61K$ 이고, 또한 조성비는 Y : Ba : Cu = 1 : 0.97 : 3.39이다. 이 조성비는 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3에 비교하여 크게 벗어나는 결과이다. 그리고 제작된 박막의 온도-저항특성은 반도체특성을 갖고 있음을 알았다.

본 연구의 결과로서 매우 좋은 초전도체 박막을 제작하기 위해서는 Y : Ba : Cu의 조성비가 1 : 2 : 3이 되도록 지속적인 연구가 필요하며 불순물 잔류도 고려해야 한다.

#### 참 고 문 헌

- 1) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J. Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu ; *Phys. Rev.Lett.* **58**, 908(1987)
- 2) T.Terashima, K.Iijima, K.Yamamoto, Y.Baudo, H.Mazaki ; *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**, L91(1988)
- 3) H.Myoren, Y.Nishiyama, H.Nasu, T.Imura, Y.Osaka, S.Yamanaka, H.Hattori ; *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**, L1068(1988)
- 4) T.Nakamori, H.Abe, T.Kanamori, S.Shibata ; *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**, L1265(1988)
- 5) J.Zhao, K.H.Dahmen, H.O.Marcy, L.M.Tonge, T.J.Marks, B.W.Wessels, C.R.Kannewurf ; *Appl.Phys.Lett.* **53**, 1750(1988)
- 6) K.Shinohara, F.Munakata, M.Yamanaka ; *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**, L1683(1988)
- 7) A.D.Berry, D.K.Gaskill, R.T.Holm, E.J.Cukauskas, R.Kaplan, R.L.Henry ; *Appl.Phys.Lett.* **52**, 1743(1988)
- 8) H.Abe, T.Tsuruoka, and T.Nakamori ; *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**, L1473(1988)
- 9) K.Zhang, B.S.Kwak, E.P.Boyd, A.C.Wright, A.Erbil ; *Appl.Phys.Lett.* **54**, 380(1989)
- 10) M.Ottosson, T.Andersson, J.O.Carlsson, A.Harsta, U.Jansson ; *Appl. Phys.Lett.* **54**, 2476(1989)

(1991년 7월 10일 접수)