

## 고압 스퍼터링 방법으로 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 박막을 제조할 때 기판의 접지 여부와 인가전류의 양이 박막 성장에 미치는 영향

한재원 · 조광행 · 최무용

성균관대학교 이과대학 물리학과, 수원 440-746  
(1995년 2월 2일 접수)

## Effects of Substrate-Grounding and the Sputtering Current on $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ Thin-Film Growth by Sputtering in High Gas Pressures

Jae-Won Han, Kwang-Haeng Cho, and Mu-Yong Choi

Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746  
(Received February 2, 1995)

**요 약** - 직경 2 인치의  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  타겟을 사용하여 높은 스퍼터링 기체 압력 하에서 off-axis DC-마그네트론 스퍼터링 방법으로 MgO(100) 단결정 기판 위에  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  박막을 c축 방향으로 *in-situ* 성장시킬 때 기판의 접지 여부와 인가전류의 양이 박막 성장에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 접지 여부는 박막의 초전도 변환온도, 전기수송 특성, 결정 구조적 특성에는 영향을 거의 주지 않는 반면 표면상태에는 상당한 영향을 미치며, 인가전류의 양은 초전도 특성에 많은 영향을 미침을 발견하였다. 기판온도 670°C, 스퍼터링 기체압력 300 mTorr, 아르곤 대 산소 분압비 5 : 1의 조건에서 인가전류의 최적량은 300~500 mA이었으며 평균 박막 성장속도는 0.11~0.14Å/s로 매우 낮았다. 기판의 접지 효과와 낮은 성장속도의 원인에 대해 고찰해 본다.

**Abstract** - We have examined effects of substrate-grounding and the sputtering current on the superconducting and structural properties of the  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  thin-film grown on a MgO(100) single-crystal substrate by using the single-target off-axis DC-magnetron sputtering method. We found that grounding the substrate does not have any significant effect on the superconducting transition temperature and the structure, but changes the surface morphology of the grown film. We also found that the amount of sputtering current is one of the important parameters to decide the superconducting property of the film. The optimum amount of the sputtering current is found to be 300~500 mA for 670°C of the substrate temperature, 300 mTorr of the sputtering gas pressure, 5 : 1 of the partial-pressure ratio of Ar and  $O_2$  gas, and 2-inch diameter of a sputtering-target used. The deposition rate for 300~500 mA was as low as 0.11~0.14Å/s. Origins of the substrate-grounding effects and the low deposition rate are discussed.

### 1. 서 론

스퍼터링(sputtering) 방법으로 고온초전도 박막을 제조할 때 기판온도, 스퍼터링 기체의 총압력과 분압비, 타겟과 기판의 구도, 전압 인가 방식, 기판의 접지 여부, 인가전류, 타겟의 조성 등이 박막의 초전도 특성에 영향을 미칠 수 있다. 지금까지의 연구의 결

과로 기판온도[1], 스퍼터링 기체의 총압력과 분압비 [2], 타겟의 조성[3], 전압 인가 방식[4] 등의 성장 변수들의 영향에 대해서는 많이 밝혀졌다. 그러나 기판의 접지 여부와 인가전류에 대한 연구는 체계적으로 이루어진게 없어 이들 성장 변수들이 박막 성장에 어떤 영향을 미치는가에 대해서는 아직 잘 모르는 상태이다.

인가전류의 변화는 타겟에 입사하는 아르곤 양이 온의 양을 증가시켜 타겟의 스퍼터링 rate와 결과적으로 박막 성장속도를 변화시켜 박막의 특성에 영향을 줄 수 있기 때문에 박막의 특성에 영향을 미치는 주요한 성장 변수일 수가 있다. 기판의 접지 여부 역시 기판의 전위에 영향을 주어 타겟으로부터 떨어져나와 기판을 향하는 이트륨, 바륨, 구리, 산소 이온들에 선택적으로 영향을 미쳐 박막의 조성 등에 영향을 줄 가능성이 높다.

우리는 최근에 주로 사용되는 고압 off-axis 스퍼터링 방법을 이용하여  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (YBCO) 박막을 성장시킬 때 기판 접지 여부와 인가전류의 양이 박막의 성장에 어떤 영향을 미치는 가에 대해 연구하였다.

### 2. 실험 방법

스퍼터링 타겟은 우리 실험실에서 고체상태반응법으로 제작한 직경 50 mm의  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  원판을, 스퍼터링 소스는 Kurt J. Lesker사의 평면형 마그네트론 스퍼터링 소스를 사용하였다. 음이온에 의한 resputtering 효과를 줄이기 위해 타겟과 기판이 직각을 이루는 off-axis 구도를 사용하였으며, 타겟의 중심으로부터 기판의 중심까지의 수평거리는 55 mm, 수직 거리는 40 mm로 고정시켰다. 기판은 MgO(100) 단결정 기판을 사용하였으며, 기판의 열적 접촉을 좋게 하기 위해 silver paste를 사용하여 기판가열기에 부착하였다. 기판가열기는 Union Carbide 사의 직경 1.5 inch의 PBN/PG/PBN 타입의 히터를 사용하였으며, 기판의 온도는 K형 열전대를 사용하여 측정하였다.

고온에서 성장시킨 박막은 초전도성을 갖는데 필요한 산소가 모자란 상태이므로 박막 성장이 끝난 후 기판온도를 450°C로 낮추고 20 Torr의 산소 분위기에서 20분 동안 열처리를 함으로써 박막 내에 산소를 보충하였다. 각각 다른 조건에서 성장된 박막들은 X선 회절 실험, 주사전자현미경을 통한 표면조사, 4 단자 교류 측정 방식에 의한 저항 측정을 통하여 그 특성을 분석하였다.

### 3. 기판의 접지 효과

그림 1은 MgO(100) 기판을 접지시키거나 접지시

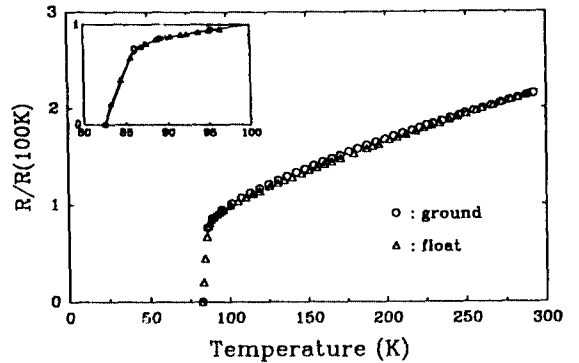


그림 1. 기판을 접지시킨 상태에서, 그리고 접지시키지 않고 float 시킨 상태에서 각각 제조한  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  초전도 박막들의 저항측정 결과.

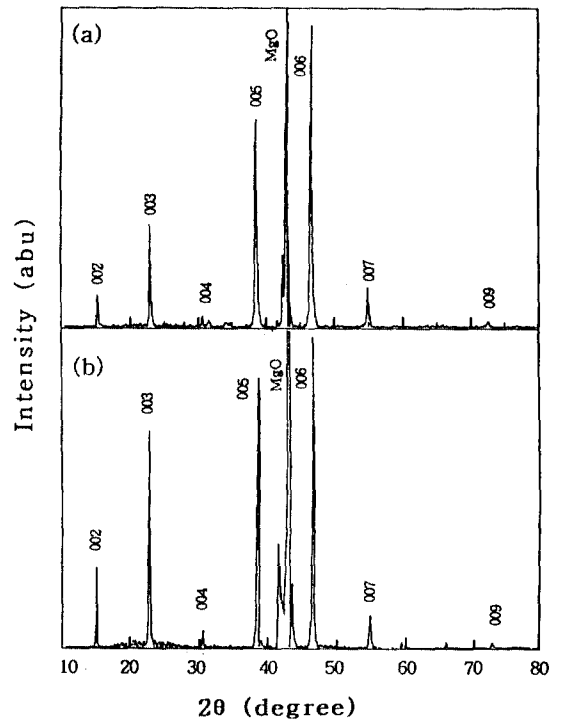


그림 2.  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  초전도 박막의 X선 회절 패턴. (a) 기판을 접지시킨 경우, (b) 기판을 float 시킨 경우.

키지 않고 float 시킨 두 가지 경우에 off-axis 방식으로 기판온도 720°C, 스퍼터링 기체 총압력 240 mTorr, 아르곤 대 산소의 분압비 4 : 1, 인가전류 500 mA에서 3시간 동안 스퍼터링하여 제조한 YBCO 박막들의 저항을 300 K에서 55 K까지 온도를 낮추면서 측정한

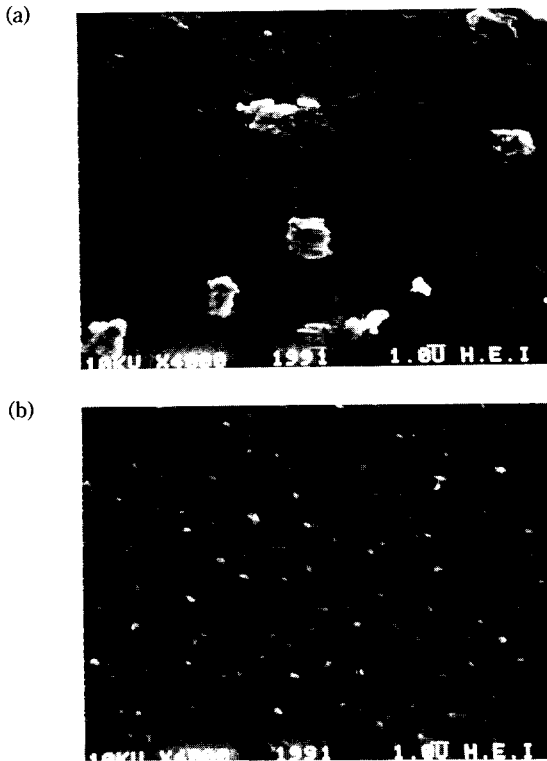


그림 3. 주사전자현미경을 통해 본  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  박막의 표면. (a) 기판을 접지시켜서 제조한 박막, (b) 기판을 float 시킨 상태에서 제조한 박막.

결과이다. 두 경우 모두 초전도 변환 시작 온도 85 K, 저항이 완전히 없어지는 온도 82.5 K, 초전도 변환온도 폭 2 K 미만, 300 K와 100 K에서 저항 값의 비가 2.3으로 저항의 온도에 대한 의존성이 거의 같다. 그림 2에 나타난 두 박막의 구리  $\text{K}\alpha$  X선 회절 실험 결과를 비교해 보면 YBCO의 초전도성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 산소 결핍도와 밀접한 상관관계를 갖는  $c$ 축 격자상수와 결정구조의 불규칙성과 결함의 정도를 나타내는 (005)면 peak의 FWHM(Full Width at Half Maximum)이 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 두 실험 결과는 접지 여부가 YBCO 박막의 초전도 변환온도, 전기수송 특성, 결정구조에 미치는 영향이 크지 않음을 보여준다.

그림 3의 (a)와 (b)는 각각 기판을 접지시키고 제조한 박막과 float시킨 채 제조한 박막의 주사전자현미경 표면 사진이다. 접지시킨 경우 0.5  $\mu\text{m}$  정도 크기의 작은 웅덩이들이 표면에 조밀하게 흩어져 있고

수  $\mu\text{m}$  크기의 흰 알갱이들이 드문드문 보이는 반면 접지시키지 않은 경우에는 작은 웅덩이 대신 0.3  $\mu\text{m}$  크기의 작은 알갱이들이 상대적으로 덜 조밀하게 흩어져 있음을 볼 수 있다. Chew 등[5]과 Guilloux-Viry 등[6]의 연구 결과에 의하면 YBCO 표면의 웅덩이는 구리원소의 부족 때문이고 알갱이들은 구리원소의 과다에 기인한다. 기판의 접지 여부가 구리원소의 양에 영향을 미치는 이유는 접지 여부가 기판의 전위를 변화시켜 타겟에서 스퍼터되어 기판에 도달하는 구리원소의 양을 변화시키기 때문으로 생각된다. 타겟에서 스퍼터되어 나오는 이트륨, 바륨, 구리, 산소 원자들은 상당량이 이온 상태로서 전하의 부호와 양, 운동에너지, 질량이 다르기 때문에 기판 근처의 전기장 속에서 받는 영향도 각기 달라 기판에 도달했을 때의 구성비가 타겟에서 튀어나올 당시와 다를 수 있다.

#### 4. 인가전류 효과

그림 4는 기판온도를 670°C, 스퍼터링 기체 총압력을 300 mTorr, 아르곤과 산소의 분압비를 5 : 1, 인가전류 200 mA에서 600 mA 사이의 값에서 MgO (100) 기판 위에 off-axis 방식으로 3시간 동안 성장시킨  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도 박막의 저항 측정 결과이다. 여기서 사용된 박막 성장 조건은 우리 실험실에서 체계적 실험연구를 통해 찾아낸 YBCO 박막의  $c$ 축 방향 성장의 최적조건이다. 실험에 사용한 박막들은 X선 회절 실험에 의해 모두  $c$ 축 방향으로 성장된 박막임이 확인되었다.

그림 4에서 우리는 인가전류의 양이 박막의 임계 온도, 즉 초전도 변환온도에 영향을 미침을 볼 수 있다. 인가전류를 200 mA에서 600 mA로 증가시킬 때 타겟에 걸리는 바이어스 전압은 -100V에서 -110 V로 큰 변화가 없었다. 그림 5와 그림 6은 저항측정 결과로부터 구한 초전도 변환 시작 온도, 저항이 영이 되는 온도, 100K와 300K에서의 저항비를 인가전류의 함수로 나타낸 것이다. 인가전류를 200 mA에서 600 mA로 증가시킴에 따라 초전도 변환 시작 온도는 89 K에서 90K로 비슷한 값을 가지지만, 저항이 영이 되는 온도는 84K에서 87K, 88K로 증가하다가 83.5 K로 다시 감소한다. 저항비도 이와 비슷한 거동을 보인다. 300, 400, 500 mA에서는 2.5~2.75인 반면 200

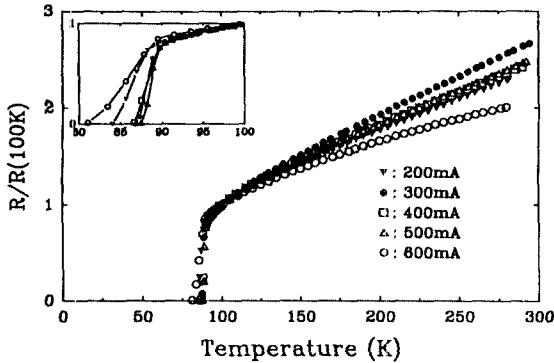


그림 4. 기판온도 670°C, 총압력 300 mTorr, 아르곤-산소 분압비 5 : 1인 조건에서 인가전류를 달리하여 MgO(100) 기판 위에 off-axis 방식으로 제조한  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  박막의 저항 측정 결과.

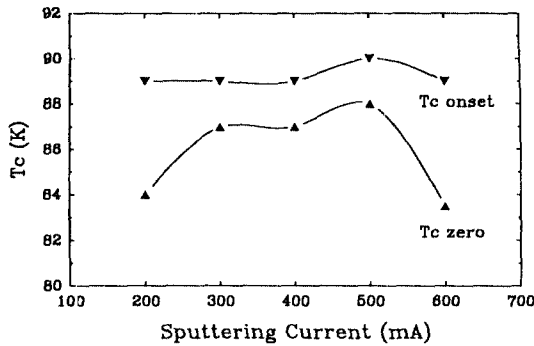


그림 5. 저항측정 결과로부터 구한 초전도 변환 시작 온도( $T_{c-onset}$ )와 저항이 사라지는 온도( $T_{c-zero}$ )의 인가전류의 양에 대한 의존성.

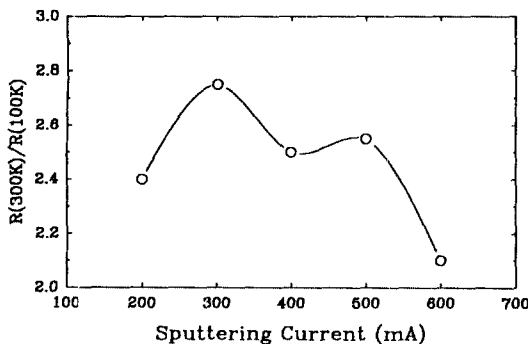


그림 6. 인가전류의 함수로 나타낸  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  박막의 100K와 300K에서의 저항비  $R(300K)/R(100K)$ .

mA와 600 mA에서는 각각 2.4, 2.1의 작은 값을 가진다. 작은 저항비는 큰 잔류 저항, 즉 불순물과 무

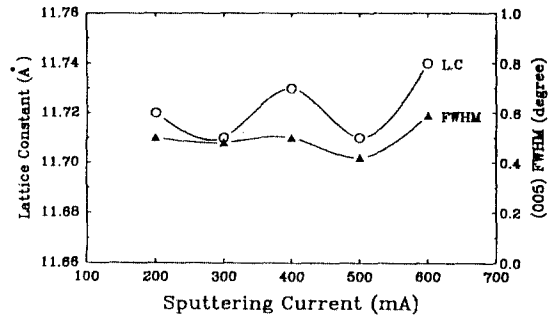


그림 7. 인가전류의 양을 달리하였을 때 나타나는  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  박막의 c축 격자상수와 (005) peak의 FWHM의 변화.

질서가 많음을 뜻하며 넓은 초전도 변환온도의 폭은 시료의 불균일성이 큼을 의미한다. 저항 측정 결과는 인가전류 300~500 mA에서 임계온도가 높고 불순물과 무질서가 적은 균일한 양질의 박막이 성장됨을 보여준다.

그림 7은 X선 회절 실험 결과로부터 구한 c축 격자상수와 (005) peak의 FWHM 값을 인가전류의 함수로 나타낸 것이다. 인가전류가 200 mA, 300 mA, 400 mA, 500 mA에서는 c축 격자상수 11.71~11.73Å, FWHM은 0.42~0.50°로 작은 값을 갖는 반면, 600 mA에서는 11.74Å, 0.59°로 큰 값을 갖는다. YBCO의 경우 c축 격자상수와 FWHM이 작은 것은 각각 박막 내의 산소 결핍[7-10]과 결정 구조상의 무질서가 적음을 의미한다. 초전도체는 일반적으로 불순물과 구조적 무질서가 적을수록 높은 임계온도를 가지며  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ [8,10]는 특히 산소 결핍도 y가 작을수록  $CuO_2$  평면 내의 양공의 수가 많아져 임계온도가 높고 임계전류가 큰 양질의 초전도체가 된다. X선 회절 실험 결과는 인가전류 300~500 mA에서 임계온도가 높고 저항비가 큰 박막이 제조되는 것이 이 조건에서 산소 결핍이 적고 구조적 결함이 적은 박막이 성장되기 때문임을 말해준다.

200 mA에서 제조된 박막의 경우, X선 회절 결과에 나타난 양호한 구조적 특성은 그것의 낮은 임계온도가 구조적 결함이 아닌 즉 600 mA에서 제조된 박막의 경우와는 다른 원인에 의한 것임을 암시한다. 200 mA에서 제조된 박막은 두께가 1000Å 정도로서 제조된 박막들 중 가장 얇다.(300~600 mA에서 제조된 박막의 두께는 1200~1800Å이다.) 기판과 박막의 격

자상수가 서로 다를 경우 기판에 가까운 박막 층들은 기판의 격자에 맞추어 자신의 평형 격자구조 보다 늘어나거나 수축되어 성장되며, 이와 같이 성장된 매우 얇은 박막은 덩어리 상태일 때와는 다른 물리적 특성을 갖는 것으로 알려져있다. 격자 부정합 정도가 1.3%인 SrTiO<sub>3</sub> 기판 위에 성장된 YBCO 박막의 경우 300Å 두께의 박막이 같은 조건에서 성장된 1000Å 두께 박막보다 10K 이상의 낮은 임계온도를 갖는다 [11]. MgO 기판을 사용할 경우, YBCO와의 격자 부정합 정도는 9.3%로 SrTiO<sub>3</sub> 기판보다 훨씬 크기 때문에 격자 부정합의 영향이 나타나는 박막의 두께는 상대적으로 클 것으로 예상할 수 있다.

인가전류를 600 mA로 증가시켰을 때 나타나는 박막의 초전도성 저하의 원인으로 생각할 수 있는 한 가지는 박막 성장속도의 증가로 인한 구조 결함의 증가이다. 박막의 epitaxy 성장에는 적정 성장속도가 존재하며 적정 성장속도를 넘어설 경우 구조 결함이 많은 박막이 성장된다. 다른 조건이 변하지 않은 상태에서 인가전류의 증가는 단위시간 동안 타겟을 두 드리하는 아르곤 이온의 갯수를 증가시켜서 결과적으로 스퍼터링 rate와 박막 성장속도를 증가시킨다. 200 mA, 300~500 mA, 600 mA에서 성장된 박막의 두께는 약 1000Å, 1200~1500Å, 1800Å이며 평균 성장속도는 각각 0.09Å/s, 0.11~0.14Å/s, 0.17Å/s로서 600 mA 일때 가장 크다.

적정 인가전류 300~500 mA에 대응하는 평균 박막 성장속도 0.11~0.14Å/s는 레이저 ablation 방법[12]의 성장속도에 비하면 1/10~1/1000 정도에 지나지 않는다. 낮은 압력의 스퍼터링 기체를 사용하였던 초창기의 YBCO 박막 제조 연구 결과[13]를 살펴보면 resputtering 효과 때문에 박막의 질은 상대적으로 낮지만 박막 성장속도는 2.2Å/s로 높은 것을 알 수 있다. 레이저 ablation이 금속산화물 박막 성장에 매우 효과적인 것은 레이저에 의해 타겟으로 부터 ablate 되는 금속원자가 1~10 eV 정도의 매우 큰 운동에너지를 가지며 이로 인하여 상대적으로 큰 산화 단면적(산소 기체와의 반응 단면적)을 갖기 때문으로 알려져 있다[14, 15]. 스퍼터링 방법은 레이저 ablation 방법과는 달리 박막 성장실 내에 아르곤 기체를 주입하기 때문에 타겟으로 부터 스퍼터되어 나온 구리 등의 금속원자들은 산소와 반응하기 전에 아르곤 기체분자들과 연쇄 충돌하여 많은 운동에너지를 잃게 되며

그 정도는 기체압력이 클수록 크다. 고압 스퍼터링 박막 성장의 경우, 박막 성장속도가 낮은 것은 이와 같은 thermalization으로 인하여 금속원자들의 산소 기체와의 반응성이 약해진 결과로 생각된다.

## 5. 결 론

직경 2 인치인 YBCO 단일 타겟을 사용하여 off-axis DC-마그네트론 스퍼터링 방법으로 MgO(100) 단결정 기판 위에 *in-situ*로 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> 고온 초전도 박막을 제조할 때 기판의 접지 효과와 인가전류의 영향을 조사하였다. 접지 여부는 박막의 초전도 변환온도, 저항비, 결정 구조적 특성에는 이렇다 할 영향을 미치지 않는 반면 표면상태에는 상당한 영향을 미친다는 사실을 발견하였다. 또한 인가전류의 양은 박막의 초전도성에 큰 영향을 미치며, 기판온도 670°C, 스퍼터링 기체 총압력 300 mTorr, 아르곤-산소 기체 분압비 5 : 1의 조건에서 인가전류 300~500 mA일 때 초전도 변환온도가 가장 높고 결정 구조적 특성이 좋은 초전도 박막을 얻을 수 있음을 발견하였다. 인가전류의 최적치 300~500 mA는 평균전류밀도 15~25 mA/cm<sup>2</sup>에 해당하며 평균 박막 성장속도는 0.11~0.14Å/s이었다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발 사업의 고온초전도 기술 개발 과제 연구비 지원에 의한 것임을 밝힙니다.

## 참고문헌

1. O. Michikami, M. Asahi and H. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L448 (1989). ; W. Shi, J. Shi, J. Sun, W. Yao and Zh. Qi, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 822 (1990).
2. Y. Terashima, M. Sagoi, K. Kubo, Y. Mizutani, T. Miura, J. Yoshida and K. Mizusima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L653 (1989).
3. C. B. Eom, J. Z. Sun, K. Yamamoto, A. F. Marshall, K. E. Luther, T. H. Geballe and S. S. Laderman, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 595 (1989).
4. J. R. Gavaler, J. Talvacchio, T. T. Braggins, M. G. Korrester and J. Grehhi, *J. Appl. Phys.* **70**, 4383 (1991).

5. N. Y. Chew, S. W. Goodyear, J. A. Edwards, J. S. Satchell, S. E. Blenkinsop and R. G. Humphreys, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1814 (1990).
6. M. Guilloux-Viry, M. G. Karkut, A. Perrin and M. Sergent, *Matt. Lett.* **10**, 126 (1990).
7. J. M. Tarascon, P. Barboux, B. J. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon and G. W. Hull, *ACS Sympo.* (1987), p. 198.
8. R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak and D. Werder, *Phys. Rev.* **B36**, 5719 (1987).
9. O. Michikami, M. Asahi and H. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L91 (1989).
10. E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B. Wuyts and Y. Brunseraede, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1627 (1992).
11. T. Venkatesan, X. D. Wu, B. Dutta, A. Inam, M. S. Hegde, D. M. Hwang, C. C. Chang, L. Nazar and B. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 581 (1989).
12. A. M. DeSantolo, M. L. Mandich, S. Sunshine, B. A. Davidson, R. M. Fleming, P. Marsh and T. Y. Kometani, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1995 (1988). ; X. D. Wu, R. E. Muenchausen, S. Foltyn, R. C. Estler, R. C. Dye, C. Flamme, N. S. Nogar, A. G. Garcia, J. Martin and J. Tesmer, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1481 (1990).
13. J. -J. Yeh, M. Hong and R. J. Felder, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1163 (1989).
14. S. P. Tang, B. G. Wicke and J. Friichtenicht, *J. Chem. Phys.* **68**, 5471 (1978).
15. C. E. Otis and R. W. Dreyfus, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2102 (1991).