

(100) SrTiO₃ 단결정 기판위에 단일 액상 원료 MOCVD 법에 의한 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막 제조

Fabrication of YBa₂Cu₃O_{7-x} film on a (100) SrTiO₃ single crystal substrate by single liquid source MOCVD method

전병혁*, 최준규**, 김호진***, 김찬중*

Byung-Hyuk Jun*, Jun-Kyu Choi**, Ho-Jin Kim*** and Chan-Joong Kim*

Abstract: YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) films were deposited on (100) SrTiO₃ single crystal substrates by a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) system of hot-wall type using single liquid source. Under the condition of the mole ratio of Y(tmhd)₃:Ba(tmhd)₂:Cu(tmhd)₂ = 1:2.1:2.9, the deposition pressure of 10 Torr, the MO source line speed of 15 cm/min, the Ar/O₂ flow rate of 800/800 sccm, YBCO films were prepared at the deposition temperatures of 780~890°C. In case of the YBCO films with 2.2 μm thickness deposited for 6 minutes at 860°C, XRD pattern showed complete c-axis growth and SEM morphology showed dense and crack-free surface. The atomic ratios of Ba/Y and Cu/Ba in the film were 1.92 and 1.56, respectively. The deposition rate of the film was as high as 0.37 μm/min. The critical temperature (T_{c,zero}) of the film was 87K. The critical current of the film was 104 A/cm-width, and the critical current density was 0.47 MA/cm². For the thinner film of 1.3 μm thickness, the critical current density of 0.62 MA/cm² was obtained.

Key Words: single liquid source MOCVD, YBCO film, critical current.

1. 서 론

세계적으로 2세대 고 임계 전류 초전도 선재를 개발하려는 연구가 진행되고 있다[1,2]. 지난 10여년간 BSCCO powder-in-tube 기술에 기반한 1세대 고온 초전도 선재를 개발, 제조하여 왔다. Bi계 고온 초전도체와 비교하였을 때 2세대 YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) coated conductors는 고 자장하에서도 MA/cm²급의 더 높은 임계 전류 밀도값을 갖는다.

YBCO coated conductor 기술을 개발하려는 많은 시도가 여러 증착법에 의하여 연구되고 있다. 스퍼터링(sputtering), 증발법(evaporation) 그리고 펄스레이저 증착법(pulse laser deposition, PLD) 과 같은 물리적 증착 공정이 먼저 시도되었다. 반면 1988년 화학 증착

법(chemical vapor deposition, CVD)에 의하여 처음으로 YBCO 초전도 박막을 증착한 이후로[3] 장비와 유기 금속(metal organic, MO) 소스에 대한 많은 연구가 행하여져 왔다. MOCVD 법에 의한 박막의 증착은 장비가 단순하고 증착 속도가 빠르며 기판의 모양과 크기에 큰 구애를 받지 않는다는 점 등이 장점으로 알려져 있다. 반도체 공정과 같은 산업체에서 이미 입증된 바와 같이, 화학 증착법에는 많은 장점을 갖고 있지만 장비와 증착이 되는 물질에 따라 문제점이 발생하기도 한다. YBCO 화학 증착의 경우, 각 원소의 MO 소스 물질로는 모두가 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate(tmhd) 계열의 고체 소스를 사용한다. 그런데 예전의 고체 소스를 각각 증발시켜 증착을 하는 경우, 재현성이 좋지 않은 결과를 보였다. 이것은 주로 Ba(tmhd)₂에 의한 것으로 소스 자체가 불안정하고 증발이 어렵기 때문이다. 이를 개선하기 위하여 본 연구에서는 용매에 고체 소스들을 함께 녹인 용액을 이용하여 실험의 재현성을 높이는 방법을 채택하였다. MOCVD 법을 이용한 YBCO coated conductor 제조 연구는 세계적으로 많지는 않지만 일본, 미국, 유럽 등의 일부 기관에서 연구되고 있다[4-6]. 일본의 경우는 non-textured Ag 기판 위에 YBCO 장선재를 제조하고 있으며 미국과 유럽의 경우는 ion-beam assisted deposition (IBAD) 또는 rolling assisted biaxially textured substrates (RABiTS) 템플릿 위에 선재를 제조하고 있다. 이들은 모두가 고체 소스를 용매에 녹이는 방식을 채택하고 있으며 단결정 및 금속 템플릿 등에 YBCO 박막을 제조하였는데 반응 챔버에 용매의 유입 여부를 차이점으로 들 수 있다.

본 연구에서는 양질의 YBCO 박막 제조를 위하여 용매가 반응 챔버로 들어가지 않는 hot-wall 형태의 MOCVD 시스템을 제작하였으며 증착 변수를 확립하고자 하였다. YBCO 박막 제조를 위한 공정 변수 연구를 (100) SrTiO₃ (STO) 단결정 기판을 이용하여 진행하였으며 증착된 박막에 대하여 상 분석, 표면 형상, 조성, 임계 온도, 임계 전류 등을 측정하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 3-zone furnace를 이용하여 제작한 hot-wall 형태의 MOCVD 시스템의 개략도를 보여 주고 있다. 이 시스템은 소스 증발 및 공급을 위한 reel to reel 챔버와 박막 증착을 위한 반응 챔버로 구성된다. 반응 챔버에는 load-lock 챔버가 별도로 부착되어 있어 고온의 furnace에서 박막이 증착된 단결정 기판을 이송시키고 새로운 기판 교체를 하는데 있어서 용

* 정 회 원: 한국원자력연구소 원자력재료기술개발부

** 비 회 원: 한국원자력연구소 원자력재료기술개발부

*** 학생회원: 성균관대 신소재공학과 & 원자력연구소
원고접수: 2004년 6월 18일

심사완료: 2004년 8월 4일

이하에 만들어졌다.

단일 액체 원료는 tetrahydrofuran(THF) 용매에 유기 금속 고체 소스를 녹여 만든다. YBCO 증착을 위한 유기 금속 고체 소스로는 Y(tmhd)₃, Ba(tmhd)₂ 그리고 Cu(tmhd)₂가 사용된다. 고체 소스는 수분과 산소에 민감하므로 glove box에서 작업을 해야 하는데 그 안에서 고체 소스들을 정해진 조성 물 비율로 THF 50 ml에 녹인 후, 유리 섬유 테이프를 넣어 용액이 유리 섬유에 흡수되도록 만든다. 이와 같이 만들어진 섬유 테이프를 원료 공급 reel to reel 챔버에 장착시킨 후 진공을 뽑으면서 섬유 테이프를 이동시키며 우선 용매 THF를 날려버린다(반응 챔버와 소스 릴 챔버 사이의 운반 라인에 그림에서와 같이 고온용 차단 밸브가 있으므로 용매 휘발시 반응 챔버의 오염은 없다). 그 다음, 증발 부위를 300℃로 가열하고 반응 챔버로 가는 라인을 320℃로 맞추어 15 cm/min의 일정 선 속도로 테이프를 이송시키면 테이프에 붙어있던 고체 소스의 증발이 일어나 고순도 Ar carrier 가스와 함께 반응 챔버로 들어가게 된다. 이때 운반 라인 중간 부근에 T자 형태로 산소 라인과 만나 반응 챔버에 함께 들어가 화학 반응이 일어나게 된다.

기판으로는 5×10×1 mm의 (100) SrTiO₃ 단결정을 사용하였다. 10 Torr의 증착 압력, Y(tmhd)₃:Ba(tmhd)₂:Cu(tmhd)₂의 원료 조성 물비를 1:2.1:2.9, MO 소스 선 속도 15 cm/min, carrier Ar 유량 800 sccm, 산소 유량 800 sccm에서 증착 온도, 증착 시간을 변화시키며 c-축 배향을 갖는 최적의 증착 조건을 찾았다. 각 증착된 박막은 500℃ 5시간, 450℃ 5시간동안 산소 어닐링을 통하여 상변화를 행하였다.

상 분석은 x-ray diffraction(XRD)를 이용하였으며 energy dispersion spectroscope(EDS) 시스템을 장착한 scanning electron microscope(SEM)를 이용하여 원소 조성비와 표면 및 단면 형상을 관찰하였다. 임계 온도 및 임계 전류는 4 단자법으로 측정하였다.

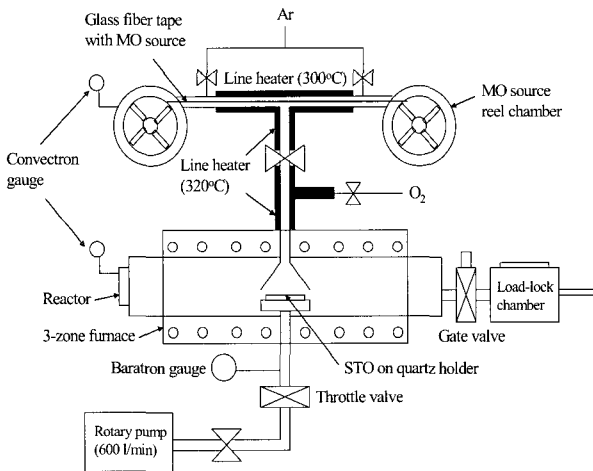


Fig. 1. Schematic diagram of hot-wall MOCVD system.

3. 결과 및 고찰

본 MOCVD 장비의 공정 확립에는 매우 많은 변수가 존재한다. 가장 큰 변수로는 Y(tmhd)₃:Ba(tmhd)₂:Cu(tmhd)₂의 원료 조성 물비라고 할 수 있다. 조성

물비를 무작정 1:2:3으로 할 수 없는데 그 이유는 각 고체 소스의 증기압 차이로 인하여 동일한 히팅 온도에서 증발되는 정도가 다르며, YBCO 초전도체의 flux pinning 효과를 향상시키려면 나노 크기의 CuO 또는 Y₂O₃와 같은 2차상의 존재도 필요하기 때문이다. 적절한 Ba/Y 및 Cu/Ba 원자비에 대한 여러 가지 보고가 있는데 EDS에 의한 증착된 박막의 Ba/Y 비는 1.9 이하, Cu/Ba 비는 1.5 이상에서 초전도 성질이 좋다고 알려져 있다[7-9]. 본 실험실의 다른 형태의 MOCVD인 cold-wall type의 YBCO 박막 연구를 통하여 측정된 노하우로 얻은 원료 조성 물비는 1:2.1:2.9로서 본 연구에서는 이 물비를 사용하였다.

Y(tmhd)₃:Ba(tmhd)₂:Cu(tmhd)₂의 원료 조성 물비가 1:2.1:2.9, 증착 압력 10 Torr, 증착 온도 860℃, 소스 선 속도 15 cm/min, 소스 증발부/운반부 온도 = 300/320℃, Ar/O₂ = 800/800 (sccm)의 증착 조건하에서 STO 기판위에 4분간 증착된 YBCO 박막의 대표적인 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 완벽한 c-축 성장을 보여주고 있다. 810℃ 이하의 낮은 증착 온도의 경우는 주로 a-축 배향이며 (103) 피크가 생성됨을 확인할 수 있었으며 830℃ 이상부터 c-축이 지배적으로 바뀐다.

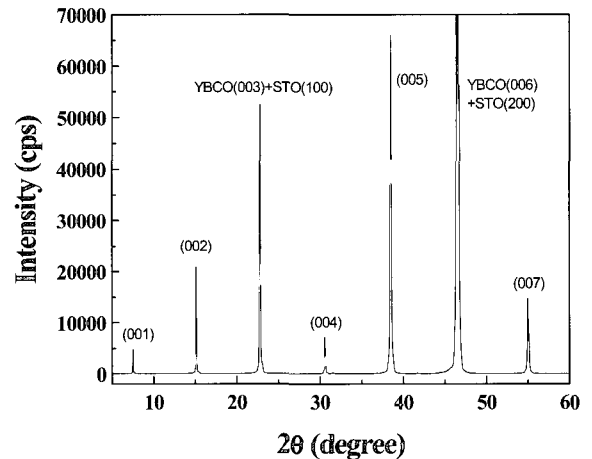


Fig. 2. XRD pattern of YBCO film deposited for 4 min at 860℃.

Fig. 3은 830℃에서 4분간 증착된 YBCO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. YBCO (h00) a-축 피크가 존재함을 확인할 수 있다. 890℃에서도 c-축이 잘 성장되며 증착 온도가 증가함에 따라 두께가 두꺼워지는 것을 확인하였으며 lattice mismatch로 인하여 a-축 배향이 조금 나타나는 것을 볼 수 있었다.

860℃에서 증착된 박막의 c-축 배향성의 정도를 확인하기 위하여 (005) 피크에 대한 rocking curve를 측정하였으며 얻어진 반가폭은 약 0.2°의 낮은 값을 나타냄으로서 c-축 배향이 매우 잘 되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Y(tmhd)₃:Ba(tmhd)₂:Cu(tmhd)₂ = 1:2.1:2.9, 증착 압력 10 Torr, 증착 온도 860℃, 소스 선 속도 15 cm/min, 소스 증발부/운반부 온도 = 300/320℃, Ar/O₂ = 800/800 (sccm)의 증착 조건하에서 (100) STO 기판위에 6분간 증착된 YBCO 박막의 표면 (×2,000) 및 단면 (×15,000) 사진을 보여주고 있다.

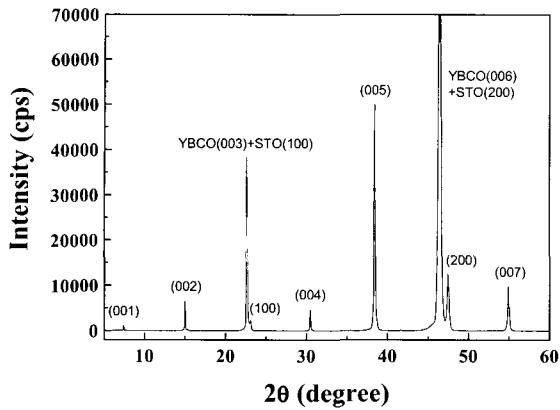


Fig. 3. XRD pattern of YBCO film deposited for 4 min at 830°C.

계열임을 EDS mapping 결과 확인할 수 있었다. 미세 조직에서 관찰된 조대하고 기지상으로부터 고립되어 있는 CuO 2차상은 초전도의 전기적 transport 성질에는 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다. 이 박막의 단면 사진이 Fig. 4(b)에 나타나 있는데 보이는 바와 같이 매우 치밀한 박막임을 알 수 있다. 박막의 두께는 약 2.2 μm로서 박막 증착 속도는 0.37 μm/min (62 Å/sec)의 매우 빠른 것을 알 수 있다. 이 박막의 EDS 조성 분석 결과, YBCO 박막의 Ba/Y 원자비는 1.92, Cu/Ba 원자비는 1.56로 나타났다. Ba의 양을 기준으로 할 때, 박막 조성은 Y123가 대부분을 차지하고 과량으로 있는 Y와 Cu는 Y₂O₃ 또는 CuO 과 같은 2차상의 형태로 존재한다고 생각할 수 있다.

반면, 동일 조건에서 증착 온도가 비교적 낮은 830°C, 4분 증착한 YBCO 박막의 SEM 표면 (×2,000)을 Fig. 5에 보여주고 있다. 침상 구조로 보이는 것이 a-축 배향이며 치밀하게 보이는 c-축 배향과 함께 존재하는 것을 볼 수 있다.

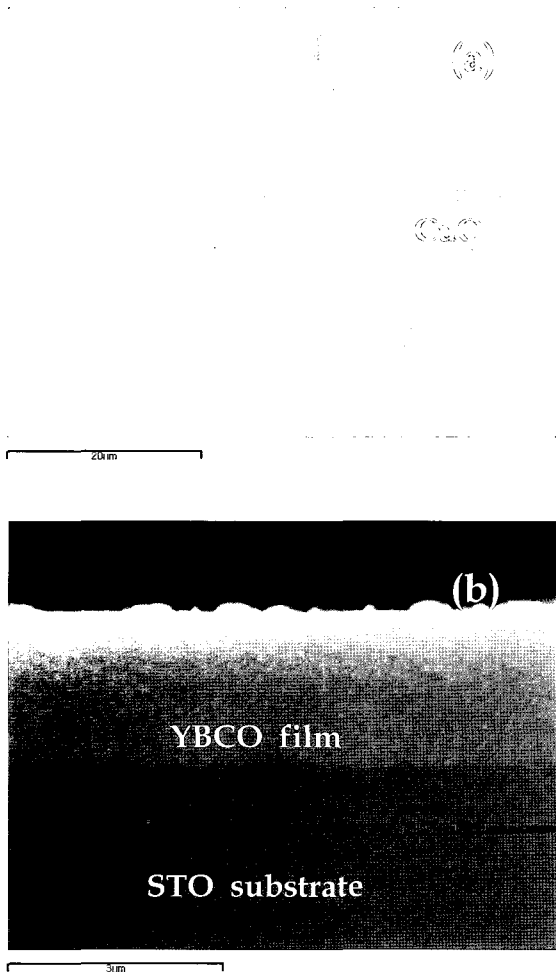


Fig. 4. SEM morphologies for (a) surface (scale bar length: 20 μm) and (b) cross section view (scale bar length: 3 μm) of YBCO film deposited for 6 min at 860°C.

Fig. 4(a)의 표면 사진에서 보듯이 micro-crack 이 존재하지 않으며 c-축 배향으로 보이는 비교적 매끈한 표면으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 수 마이크론 크기의 둥근 모양의 것은 2차상으로서 주로 CuO

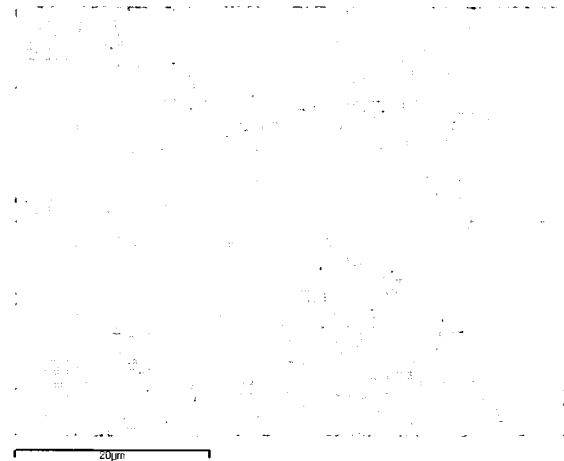


Fig. 5. SEM surface morphology of YBCO film deposited for 4 min at 830°C. (scale bar length: 20 μm)

증착 온도 860°C 조건에서 얻어진 박막의 임계 온도 (T_c)를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. T_c (onset) 값은 89K, T_c (zero) 값을 87K를 보여주고 있다. 이외 810°C 이상에서 STO 기판위에 증착된 YBCO 박막의 T_c (zero) 값은 85~87K의 범위의 값을 나타내었다.

같은 조건에서 증착된 YBCO 박막을 RF sputtering 법으로 Ag coating을 하여 임계 전류 (I_c)를 측정하였다. 77K, 0T 하에서 1 A/sec의 속도로 전류를 가하면서 Fig. 7과 같은 I-V 곡선을 얻었다. 임계 전류는 1 μW/cm 가 되는 지점을 기준으로 하였다. 5 mm의 폭의 YBCO/STO에서 52A의 값이 측정되었으므로 104 A/cm-width의 임계 전류라고 할 수 있다. 앞에서 측정된 두께 (2.2 μm)로 계산된 임계 전류 밀도 값은 0.47 MA/cm² 이었다. 동일 증착 조건에서 박막 증착 시간을 3.5분, 4분으로 줄여 상대적으로 박막 두께를 얇게 만든 경우는 임계 전류 값이 각각 80 A/cm-width, 90 A/cm-width 이었으며 (각각의 박막 두께가 1.3 μm, 1.48 μm) 이때 임계 전류 밀도는 거의 동일한 0.62 MA/cm²를 나타내었다. 일반적으로 알려진 박막 두께의 증가에 따른 임계 전류 밀도값의 감소

를 확인할 수 있었다. 얇은 두께의 박막의 증착은 시도하지 않았지만 박막 두께가 0.5 μm 이하로 얇을 경우, 임계 전류 밀도 값은 1 MA/cm²를 충분히 넘으리라 예상된다. 대부분의 보고에 의하면 YBCO 박막 공정 방법에 상관없이 수 MA/cm²를 나타낸 결과는 박막 두께가 0.5 μm 이하로 얇은 경우에 한한다. 전류 밀도값 보다는 전류 값이 중요하다는 측면에서 두꺼운 박막에서 많은 전류를 흘리는 것이 실제 응용에 적합하리라 사료된다.

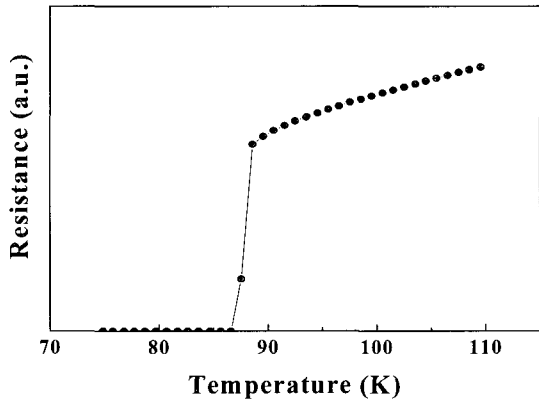


Fig. 6. Critical temperature of YBCO film deposited at 860°C.

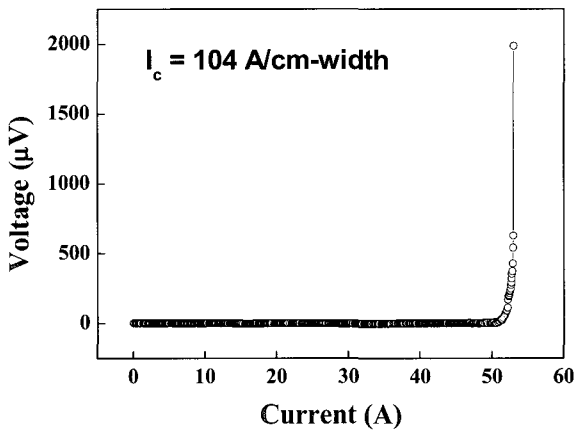


Fig. 7. Critical current of YBCO film (5 mm width) deposited for 6 min at 860°C.

4. 결 론

MOCVD 법으로 (100) STO 단결정위에 YBCO 박막을 증착하였다. 여러 가지 변수 중에서 원료 소스 몰비 Y(tmhd)₃:Ba(tmhd)₂:Cu(tmhd)₂ = 1:2.1:2.9, 증착 압력 10 Torr, 소스 선 속도 15 cm/min, 소스 증발부/운반부 온도 = 300/320°C, Ar/O₂ 기체유량 = 800/800 (sccm)의 최적 조건하에서 증착 온도에 따른 실험을 행하였다. 그 중 860°C에서 증착한 박막이 가장 좋은 c-축 배향과 치밀한 표면을 보여 주었으며, 6분간 증착하여 2.2 μm의 두께를 갖는 박막의 경우는 104 A/cm-width의 높은 임계 전류를 보여주었다. 이 조건에서 증착된 박막의 증착 속도는 0.37 μm/min의 높은 값을 보여주었다. 임계 전류 밀도 측면에 있어서는 위

증착 조건의 박막은 0.47 MA/cm², 증착 시간을 3.5분으로 줄여 1.3 μm의 두께를 갖는 박막은 0.62 MA/cm²를 보여주었다. 보고된 바에 의한 예측으로 박막 두께가 얇아짐에 따라 임계 전류 밀도값은 더 증가하리라 사료된다. 임계 전류값은 본 실험에서 얻어진 두께 보다 두꺼운 박막에서 더 높은 전류를 흘릴 수 있을 것이라고 판단된다. MOCVD 법에 의한 YBCO 박막 증착은 재현성이 좋다는 것과 빠른 증착 속도임에도 불구하고 치밀하고 비교적 매끈한 표면을 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있다. 이와 같이 확립된 증착 조건을 바탕으로 IBAD 또는 RABiTS 템플릿에도 동일하게 적용하여 차세대 coated conductor 개발에 응용될 수 있으리라 생각한다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klaubunde, E. Harfield, V. K. Sikka, "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa₂Cu₃O_x thick films on biaxially textured metals", Appl. Phys. Lett. 69 (12), pp.1795-1797, 1996.
- [2] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, Y. Ikeno, "In-plane aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films deposited on polycrystalline metallic substrates", Appl. Phys. Lett. 60 (6), pp. 769-771, 1992.
- [3] A. D. Berry, D. K. Gaskill, R. T. Holm, E. J. Cukauskas, R. Kaplan and R. L. Henry, "Formation of high T_c superconducting films by organometallic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. 52 (20), pp. 1743-1745, 1988.
- [4] K. Onabe, T. Doi, N. Kashima, S. Nagaya, T. Saitoh, "Preparation of YBa₂Cu₃O_x superconducting tape formed on silver substrate by chemical vapor deposition technique", Physica C, 378-381, pp. 907-910, 2002.
- [5] O. Stadel, J. Schmidt, G. Wahl, F. Weiss, D. Selbmann, J. Eickemeyer, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, C. Jimenez, "Continuous YBCO deposition by MOCVD for coated conductors", Physica C, 372-376, pp. 751-754, 2002.
- [6] S. Donet, F. Weiss, J. P. Senateur, P. Chaudouet, A. Abrutis, A. Teiserskis, Z. Saltyte, D. Selbmann, J. Eickemeyer, O. Stadel, G. Wahl, C. Jimenez, U. Miller, "YBCO films on buffered Ni RABiT substrates by pulsed injection MOCVD", Physica C, 372-376, pp. 652-655, 2002.
- [7] M. Doudkowsky, J. Santiso, S. Berton, A. Figueras, J. Bassas, "Barium incorporation in

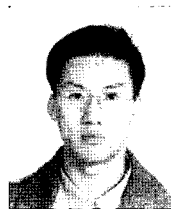
c-axis oriented YBCO thin films deposited by metalorganic chemical vapor deposition" Physica C, 288, pp. 1-9, 1997.

- [8] J. Hudner, O. Thomas, E. Mossang, P. Chaudouet, F. Weiss, D. Boursier, J. P. Senateur, M. Ostling, and A. Gaskov, "Thin-film growth and compositional effects in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ layers prepared by metalorganic chemical vapor deposition", J. Appl. Phys. 74 (7), pp. 4631-4641, 1993.
- [9] Y. Q. Li, J. Zhao, C. S. Chern, P. Lu, B. Gallois, P. Norris, B. Kear and F. Cosandey, "Effects of composition on microstructure and superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films prepared by plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition", Physica C, 195, pp. 161-170, 1992.



최준규(崔俊圭)

1970년 10월 20일생. 1997년 한밭대학교 화학공학과 졸업, 1999 충남대학교 공업화학과 졸업(공학석사), 2003년 충남대학교 공업화학과 졸업(공학박사), 현재 한국원자력연구소 Post-Doc.



김호진(金晷振)

1971년 11월 25일생. 1999년 수원대학교 전자재료공학과 졸업, 2001년 성균관대학교 신소재공학과 졸업(공학석사), 현재 동대학원-한국원자력연구소 학연 박사과정.



김찬중(金贖中)

1958년 10월 26일생. 1983년 성균관대학교 금속공학과 졸업, 1986년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사), 1990년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학박사), 1992-1993년 미국 Notre Dame 대학 전기공학과(Post-Doc.), 현재 한국원자력연구소 책임연구원.

저 자 소 개



진병혁(全炳赫)

1970년 10월 17일생. 1993년 고려대학교 재료공학과 졸업, 1995년 한국과학기술원 전자재료공학과 졸업(공학석사), 1998년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학박사), 2000-2001년 일본 이화학연구소(Post-Doc.), 현재 한국원자력연구소 선임연구원.