

NdBaCuO 초전도박막 합성

이상현, 이상근*

선문대학교 전자정보통신공학부, 산업자원부 기술표준원*

Fabrication of NdBaCuO Superconducting Thin Film

Lee Sang Heon, Lee Sang Keun*

Department of Electronics Information and Communication Engineering
Sun Moon University, Korean Agency for Technology and Standards*

Abstract

NdBaCuO thin films were prepared on SrTiO₃ substrates by RF magnetron sputtering. These as-grown films were classified into 3type. The resistivity of the deposited films are usually lower than of the YBCO film. The T_c (onset) and T_c (R=0) in the optimized thin films are as high as 90 and 80K, respectively. These as-grown films are highly uniform and semi-transparent and have a room temperature resistivity of 0.3 mΩcm

Key Words : NdBaCuO, SrTiO₃, sputtering, Current density.

1. 서론

고온초전도체는 임계온도 이외에도 여러 가지 성질이 종래의 금속초전도체와는 판이하게 다른 것으로 알려져 있다. 세라믹의 특성인 층상구조로 인하여 여러 가지 물리적 성질, 전기저항, 임계자장, 간섭길이, 에너지 간격 등이 심한 이방성을 나타내며 부서지기 쉽고 원하는 모양으로 만드는데 어려움이 있다. 그러나 유리한 점은 고온 초전도체로서 전체 혹은 일부시스템을 운영할 경우 액체 헬륨 대신 액체질소를 냉매로 쓸 수 있기 때문에 저온초전도시스템과 비교해 볼 때 열적 단열을 위한 비용의 감소뿐 아니라 전체적인 비용도 상당히 감소되는 것이다. 이러한 점 때문에 고온초전도체의 응용은 많은 분야에서 시도되고 있으며 그중 가장 실용화에 근접되어 있는 것으로 초전도 센서 분야가 주목을 받고 있다. 이는, 초전도 상태에서 상전도 상태로 혹은 상전도 상태에서 초전도 상태로의 상전이때 발생하는 저항의 변화를 디바이스의 동작으로 응용할 수 있기 때문이다. 따라서 고온초전도체의 전자소자로서의 응용은 초전도 산업화를

위해서도 대단히 중요한 의미를 갖는다. 본 연구에서는 초전도 전자 디바이스를 개발하기 위한 기초 단계로서, Magnetron Sputter법을 이용하여 산화물 초전도 박막체의 epitaxial 성장기술에 대하여 검토하였다. 특히 다원계 산화물의 조성, 구조제어, 초전도특성의 재현성 확보 등의 기본적인 과제 해결과 in-situ박막의 성장방위제어를 달성하는데 중점을 두었다.

특히, 산화물 초전도체 중에서 90K를 넘는 높은 임계온도를 나타내어 공업적 응용에 있어서도 중요한 의미를 갖는 123화합물 초전도체를 대상으로 하였다.

target에 의한 Magnetron Sputter법을 채택하였는데 그 이유는 다음과 같다.

- 1 고산소 분위기에서 박막제작이 가능하다.
- 2 박막특성의 높은 재현성이 기대된다.
- 3 면내 균일성, 대면적화에 적합하다.

고온 초전도체가 다원산화물로 구성되어 있고, 초전도특성에 있어서 산소량이 밀접하게 관련되어 있으므로 1은 산화물 초전도박막의 성장에 유리

한 조건이 될 수 있다. 2., 3의 조건은 제작된 박막을 이용하여 전자 소자로 응용할 경우 필수 불가결한 조건으로서 특히 3의 조건은 장래 초전도체를 대규모 집적회로로 응용할 경우 매우 중요한 특성으로 보인다.

본 연구에서는 이와 같은 Sputter법의 특징에 주목하여, 박막의 조성변동, 박막과 기판과의 반응성, epitaxy 제어 등의 원인이 되는 고에너지 입자충격에 대하여, 실제장치의 구성 및 Sputter parameter에 의존한 구체적인 거동의 파악을 중점을 두었다.

2. 실험방법

박막합성에 이용한 Sputter장치의 기본구성을 Fig 1.과 같이 하였다.

이 구성의 특징은 기반가열 holder의 상하 이동 기구에 의해 target과 기판과의 거리, 위치관계를 임의로 변경할 수 있게 구성하였다.

Sputter가스는 고순도의 Ar 및 O₂가스 (순도 : 5N)를 혼합하여 박막성장실에 도입하였다. 박막합성에 이용한 target은 단일산화물 소결체를 이용하였다.

기본적인 조성은 Nd₁Ba₂Cu₃O_{7-y}의 화학양론적 조성으로 하였다. 산화물 target소결체는 형상 및 척도가 Planer형 magnetron Cathode가 disc형(80~90mm φ, 6~8mmt)으로 되어있고, 逆同軸형 Magnetron Cathode가 원통형(40~60mm φ × 56~76mm φ, 25mmt)이며 밀도는 ~5g/cm³가 된다.

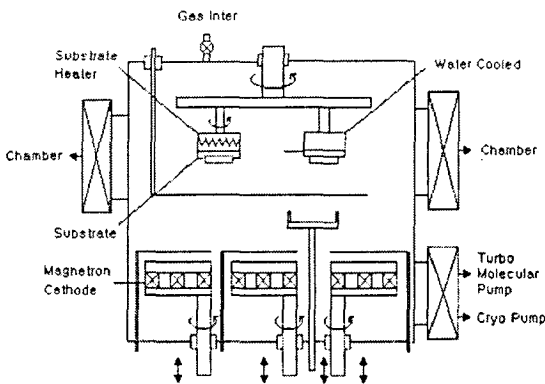


그림 1. magnetron sputtering 장치개략도

Fig. 1. RF magnetron sputtering apparatus

수냉식 Magnetron Cathode 본체에 밀착시키기 위하여 소결체 뒷면을 100mm φ × 1mmt의 Cu제 plate에 고정하였다.

본 연구에서는 박막용 기판재료로서 초전도체와 반응성이 적고, 초전도 산화물과 격자정수가 흡사한 SrTiO₃(100)을 기판으로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서 이용한 박막분석 및 평가 방법을 Table 1.에 정리하였다. 산화물 초전도 박막의 합성에 있어서 중요한 조성에 대해서는 에너지 분산형 X선 마이크로 분석(EDX)로 측정하였는데, 이 방법은 박막과 같은 절대중량이 매우 작은 시료의 조성분석에 매우 적합한 방법으로 사료된다. 아울러, 러더포드 후방 산란(RBS)과 유도결합 플라즈마 분광분석(ICP)을 이용하여 박막조성을 검토하였다. 결정배향 및 결정성은 X선 회절분석으로 평가하였다.

표 1. 실험 조건

Table 1. Experimental conditions.

평가항목	방법	장치 및 조건
조성	에너지 분산형 X선 마이크로 분석(EDX)	장치 : HORIBA EBAX-3000 조건 : 가속전압 20kV
	러더포드 후방산란(RBS)	선원에너지 : 2MeV
	유도결합 플라즈마 분석분광(ICP)	장치 SEIKO SPS-4000
결정구조 배합	X선회절분석	장치 : RIKAKU RAD-RB MAC MXP3 조건 : CuK2
결정성	러더포드후방산란	선원에너지 75MeV
표면관찰	주사형 전자현미경(SEM)	장치 : HITACHI X-650 JEOL JSM-890 가속전압10~20KV

초전도박막의 직류 전기적 특성은 4단자 전기저항법을 이용하여 실온에서부터 액체 헬륨온도(4.2K) 혹은 액체질소 온도(77K)의 범위에서 측정하였다. 임계 전류밀도는 박막을 Photo process와 이온밀링에 의해 패터화한시료(대표적 척도 : 폭 10μm × 길이 100μm)로 측정하였다. 초전도박막과의 접촉은 Demetron Silver를 박막에 직접 도포하든

가 혹은 박막에 금(or 은)전극을 입힌 후 그 위에도포하는 방법으로 형성하였다. Photo Process를 수행하지 않는 경우에는 초전도박막과 금과의 접촉저항은 $10^{-2} \sim 10^{-4} (\Omega \text{cm}^2)$ 로서 비교적 적은 저항값이 얻어졌으나, Photo Process를 적용한 박막에서는 금과의 접촉저항이 $10^{-1} (\Omega \text{cm}^2)$ 이상으로 높게 측정되었다. 이러한 박막은 전기로를 이용하여 산소분위기에서 $400 \sim 600 (^{\circ}\text{C})$ 로 2~5분간 열처리하여 $10^{-4} (\Omega \text{cm}^2)$ 이하로 하였다. 박막의 임계전류밀도는 $10 \mu\text{V}/\text{cm}$ 의 전압이 발생하는 전류치로 결정하였다. 또한 박막의 두께는 마이크로 밸러스를 이용한 기관의 중량변화로 측정하였으며, 아울러 Step단자 측정법을 병용하였다.

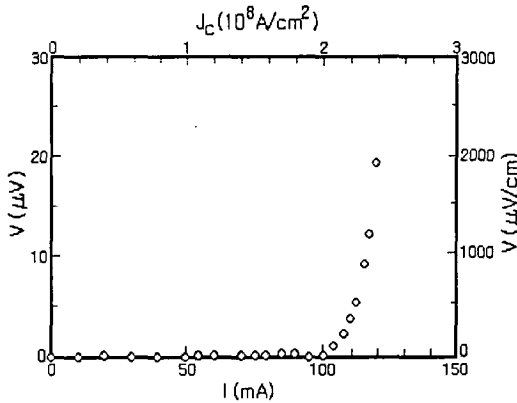


그림 2. 임계전류 특성
Fig. 2. Variation of $I_c(R=0)$

Sputter법에서는 조건면에서 ① Sputter gas의 종류, 압력, 유량 ②Sputter의 방전형태(DC/RF), 전력, 전류, 전압 ③박막체적속도 ④기관의 종류, 기관온도등이, 장치면에서는 ⑤Magnetron Cathode의 구조, 자장분포 ⑥target의 조성, 크기, 형상, ⑦target과 기관과의 배치관계, 거리등이 중요한 제작 요인이 된다.

우선 이와 같은 제작 Parameter가 123화합물 박막의 조성, 특성에 미치는 영향을 조사하여 박막체적과정에서 생기는 현상을 파악하였다.

화학양론 조성의 $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (NBCO) target을 Planer형 Magnetron Cathode에 고정하고, $\text{Ar}+\text{O}_2$ 혼합가스를 주입하여 RF플라즈마 방전법으로 박막을 제작하였다. 우선 기관온도 Sputter gas

압력, gas조성 등을 주된 Parameter로 하여 제작한 박막을 EDX, ICP등으로 박막조성을, X선회절분으로 구조평가를 하였다.

기관은 $\text{SrTiO}_3(100)$ 으로 target에 대하여 직상 위치 on-axi 로 배치하였다.

Fig 3.는 Sputter gas를 76mTorr(=10Pa)의 ($\text{Ar}+10\%\text{O}_2$)로 하고, 기관온도를 바꿔가며 박막조성의 거동을 조사한 결과로서 박막의 조성은 기관온도에 크게 의존하는 결과를 보이며, 주변온도가 높을수록 Ba/Nd Cu/Nd의 비율이 현저하게 감소되는 결과를 나타내었다.

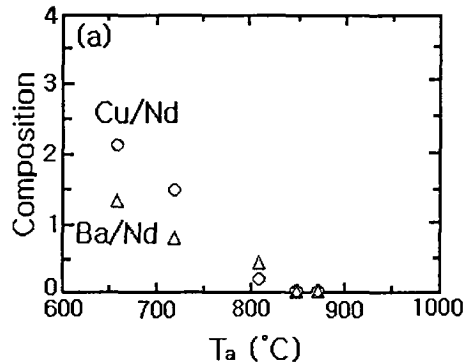


그림 3. 박막 조성비의 기관온도의존성
Fig. 3. Substrate temperature dependence of composition for as sputterde films.

다음으로 기관온도를 500°C 로 일정하게 하고 Sputter gas압력을 변활시켜가며 박막조성을 상세히 측정 한 결과를 Fig 4.에 제시한다.

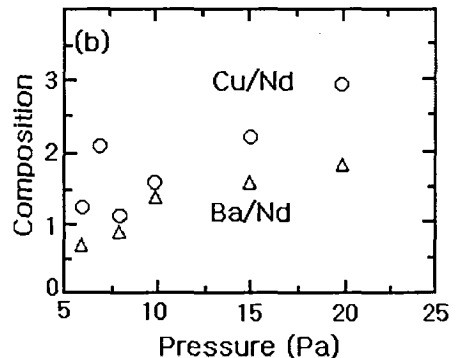


그림 4. 박막조성비의 스퍼터 가스압력의존성
Fig. 4. Pressure dependence of sputtering gas for NdBaCuO super conductor.

gas압력이 10Pa(=76mTorr) 이하에서 Ba/Nd, Cu/Nd의 비율이 화학양론비보다 작고, 15Pa (=114Torr) 이상에서는 Ba/Nd, Cu/Nd의 비율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상으로부터 고기판온도, 저 gas압력일수록 박막의 조성이 크게 변동함을 알 수 있다.

4. 결 론

123 화합물 초전도 박막의 Sputter와 형성에 있어서 기본적인 과제의 해결, $T_c > 90K$ 를 나타내는 in-situ박막의 성장에 필요한 기본적인 요건의 해명에 대한 검토를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Magnetron Cathode을 이용한 검토로부터, target표면의 방전 플라즈마로 발생하는 고에너지 입자에 의한 기판 표면충격이 박막의 화학양론적 조성변동을 가져오는 주원인이 된다. 이러한 고에너지입자는 조성변동뿐 아니라 박막의 표면손상, 기판과의 반응성등 에도 치명적인 영향을 가져오는 요인으로 사료된다.
- 2) 고에너지 입자의 공간분포를 고려하여 Cathode의 直上에 기판을 배치하여 박막을 체적하는 방법을 고안하였다. 이 방법으로 기판온도, Sputter gas, 체적속도등에 의한 성장조건에 의존하지 않는 안정된 박막의 화학양론적 조성비를 실현하였다.
- 3) High $T_c(>90K)$ 를 보이는 in-situ박막의 성장에는 체적 입자에 필요한 표면이동도를 부여하는 기판온도와 산소분압의 구성 및 체적후 산소 이탈을 방지하기 위한 기판 급냉이 필요하다.

참고 문헌

- [1] J.B. Bednorz, and K.A. Muller : Z. Phys, B64, 189. 1986
- [2] H.Takagi, S.Uchida, K.Kitazawa, and S.Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. 26 L123. 1987
- [3] C.W.Chu, P.H.Har, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Hualg, Y.Q.Wang: Phys. Rev. Lett. 58, 405. 1987
- [4] S.M. Rossnagel, and J.J.Cuomo : A.I.P. Coference Proceedings. American Institute of Physices 1988

- [5] W.Y.Lee, J. Salem, V. Lee, T.Hung, R.Savoy, V.Deline, and J.Duran : Apl. Phys. Lett. 52,2263 1988