

활성이온식각법에 의한 Y-Ba-Cu-O 고온초전도 박막의 미세선 제작

박종혁 · 한택상 · 김영환 · 최상삼

한국과학기술연구원 응용물리연구소

Patterning of Y-Ba-Cu-O thin films by reactive ion etching (RIE)

J. H. Park, T. S. Hahn, Y. H. Kim, and S. S. Choi

Applied Physics Laboratory, Korea Institute of Science and Technology

초 록 *In-situ* on-axis rf magnetron sputtering 방법으로 $Y_1Ba_{2-x}Cu_{4-x}O_x$ 의 비화학 양론적인 타겟을 사용하여 $T_{c, zero} = 88.2K$, $\Delta T_c < 1.5K$ 의 고온초전도 박막을 제조하고, 활성이온식각법으로 이 박막을 patterning하여 그 특성을 조사하였다. 제조된 패턴은 깨끗한 경계면을 가지고 있음이 관찰되었으며, 패턴 폭이 $5\mu m$ 에서 $2\mu m$ 로 좁아짐에 따라 임계온도와 임계전류밀도의 특성저하가 나타났으나, 그 저하폭이 크지 않아 소자로서 응용하기에 충분한 특성을 가지고 있음을 확인하였다. 한편 RIE 방법에 의하여 미크론 이하의 선폭 제조가능성을 확인하였다.

Abstract We have fabricated Y-Ba-Cu-O superconducting thin films by *in-situ* on-axis rf magnetron sputtering method using $Y_1Ba_{2-x}Cu_{4-x}O_x$ nonstoichiometric target. Reactive ion etching (RIE) method was used in patterning the films. We have investigated the properties of patterned films, and compared the properties of the films before and after patterning. As the line width of the pattern decreases from $5\mu m$ to $2\mu m$, a slight but not significant degradation in superconducting properties of the patterned films is observed. The bridge patterns are found to have clean edges and good electrical properties enough to be applied in device applications. From the result of this research, the possibility of submicron patterning by RIE is confirmed.

1. 서 론

임계온도가 액체질소가 끓는점(77K) 이상인 고온초전도체의 발견 이후¹⁾ 수년동안 이 물질의 실용화를 위한 연구가 국내외적으로 활발하게 진행되어 왔다. 초전도 재료의 응용범위는 크게 나누어 볼 때 고에너지 분야와 전자공업 분야로 구분할 수 있다. MHD 발전, 에너지 저장, 핵융합로, 자기부상열차, 입자가속기 등 고에너지 관련 분야의 실용화를 위해서는 초전도체 벌크(bulk)를 이용한 선재화(線材化) 기술의 확립이 필수적이고, 전자공업 분야에 있어서는 초전도 박막을 이용한 초전도양자간섭소자(SQUID), 조셉슨 접합, 적외선 센서, 마이크로파 및 mm파 검지기, 초전도 트랜지스터, 초전도 배선 등의 소자 제작 기술의 확립이 요망된다.

그러나 산화물 고온초전도체는 급속으로 만

들어지는 기존의 저온 초전도체와는 달리 유연성이 없고 기계적 강도가 낮으며 기공이 많은 미세구조 등으로 인하여 선재화의 어려움이 따를 뿐 아니라 다결정 구조인 관계로 임계전류 밀도가 낮고 외부 자장에 민감한 영향을 받는다. 물론 은(Ag) 피복법이나 부분 용융법 등과 같은 여러가지 기술을 사용하여 이러한 어려움들을 어느정도 극복하였으나 고에너지 분야의 실용화에 요구되는 수준에까지는 이르지 못하고 있다²⁾. 반면에 박막을 이용한 microelectronics 분야에서는 실용화에 요구되는 큰 임계 전류밀도(J_c)와 높은 임계온도(T_c)를 가지며 표면 평활도가 우수하고 일정한 방향으로 배향된 에피택셜 박막이 여러가지 방법에 의하여 제작되어 SQUID나 마이크로파 소자 등과 같은 일부 소자는 상품화 단계에 이르고 있다. 이러한 소자 개발에 있어서 필수적으로 요구되는 것이 박막의 전기

적 특성 저하를 일으키지 않고 여러가지 형태의 구조를 가지는 미세선 가공 기술의 확립이다.

고온초전도체의 미세 회로 제작에는 화학적 습식 식각법³⁾, lift-off 방법^{4,5)}, ion milling 방법⁶⁾, 레이저 쓰기(laser writing)^{7,8)}, sputtering etching, 활성이온식각법(reactive ion etching; RIE) 등의 여러가지 방법이 있다. 그 중 화학적 습식 식각법은 공정 중에 초전도체와 수분과의 접촉이 불가피하므로 초전도 특성의 저하가 수반되기 때문에 마이크론이나 그 이하의 선폭을 가지는 회로의 제작에는 적합하지가 않다. 여러가지 면을 고려할 때 ion milling 방법이 가장 우수한 건식 식각법이지만 장비가 고가인 단점이 있다¹⁰⁾. 반면에 RIE 방법은 장치의 제작이 비교적 쉽고, sputtering할 때 주입되는 Ar과 같은 불활성 기체에 의한 물리적인 식각과 SF₆, CH₄, C₂H₂ 등과 같은 활성 기체에 의한 화학적 식각이 동시에 이루어지기 때문에 식각 속도가 빠르고, 적절한 가스의 선택에 의하여 선택적 식각과 비등방성 식각이 가능하며 넓은 면적을 균일하게 식각할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 고온초전도체 박막의 미세회로 제작에 적합한 건식식각 방법인 RIE 방법을 사용하여 Y-Ba-Cu-O 박막의 미세선을 제작하고 이의 전기적 특성을 조사하였다. 본 논문에서는 회로 제작 과정에서의 특성 변화에 관한 결과를 중점적으로 다루었으며, 제작된 회로를 사용한 광반응 특성 등 소자 응용에 대한 연구 결과를 추후에 보고할 예정이다.

2. 실험 방법

2.1 박막의 제조

본 연구에 사용한 박막은 *in-situ* rf magnetron sputtering 방법으로 제작하였다. 기판으로는 LaAlO₃(100) 단결정 기판을 사용하였고 증착 중에 기판의 온도를 750°C로 유지하였다. Chamber의 초기 진공을 10⁻⁷ Torr로 유지한 후 Ar과 O₂를 10 : 2로 혼합 유입하고, 증착중에는 throttle valve를 작동하여 180 mTorr로 유지하였다. 이 실험에 사용한 직경 2"의 타겟은 Y₂O₃, BaCO₃, CuO 원료를 양이온 조성비가 1 : 1.7 : 4.2되도록 혼합하고

고상반응법으로 소결하여 제작하였으며, 80 watt의 rf power를 인가하여 약 4시간 동안에 두께 0.4μm의 박막을 증착할 수 있었다.

기판을 가열하지 않고 증착한 후 별도의 열처리 과정을 거치는 *ex-situ* 과정¹¹⁾과는 달리 *in-situ* 방법에서는 기판을 가열하면서 증착하기 때문에 증착과정에서 초전도 구조가 이루어지나 충분한 산소 분압에서 증착이 이루어지지 않으므로 산소의 양이 부족하다. 따라서 증착이 끝난 후 산소 분압을 400 Torr로 상승시키고 온도 500°C에서 2시간 동안 annealing하여 산소를 충분히 공급하여 초전도성을 향상시켰다. 본 연구에 사용한 박막의 제조 조건을 요약하면 표 1과 같다.

Table 1. Sputtering conditions for preparation of Y-Ba-Cu-O thin films.

Target Composition	Y ₁ Ba _{2.7} Cu _{4.2} O _x
Substrate	LaAlO ₃ (100) Single Crystal
Substrate Temperature	750°C
Sputtering Gas	Ar+O ₂ (Ar : O ₂ =8 : 2)
Base Pressure	10 ⁻⁷ Torr
Working Pressure	180 mTorr
RF Power	80 watt
Growth Rate	-17 Å/min

2.2 박막의 미세선 제작

Y-Ba-Cu-O 박막의 미세선 제작 단계는 크게 박막의 PR(photoresist) 마스크링, PR, 마스크의 패터닝(patterning), 그리고 그 박막을 chamber에 넣은 후의 식각 공정으로 나누어진다. PR 마스크를 만들기 위하여 spin coating 장치를 사용하여 3,500 rpm의 속도로 초전도 박막에 PR(Hoechst사 제품 AZ-4210)막을 입혔다. PR이 입혀진 박막을 90°C에서 10분간 soft baking한 후, 제작하고자 하는 초전도 패턴의 크롬 마스크를 통하여 자외선에 적정시간 노광하고, 현상액(Hoechst사 제품 AZ-400K)으로 현상하여 증류수에서 충분히 세척하였다.

현상이 끝난 박막은 RIE 장치를 사용하여 식각하였다. 그림 1에 본 연구에서 사용한 RIE 장치를 보였다. 석영유리를 음극 위에 놓

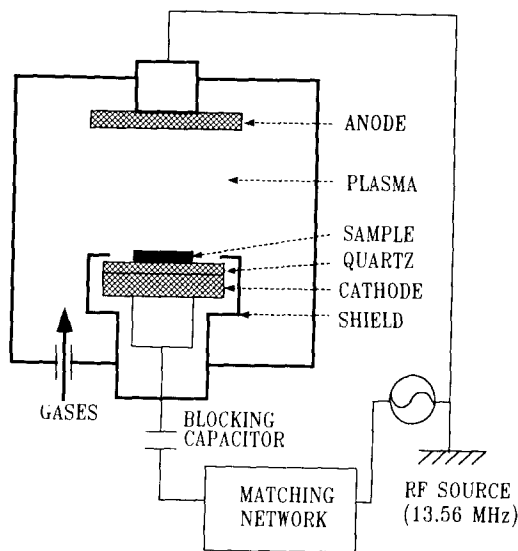


Fig. 1. Schematic diagram of RIE system.

고 그 중심에 PR 마스크된 박막을 밀착시킨 후 chamber의 진공도가 10^{-4} Torr 이하가 되도록 한다. 활성기체인 SF_6 와 불활성의 sputtering 가스인 Ar을 5:2의 비율로 혼합하여 전체 가스 유량을 약 5 sccm으로 하여 chamber 압력을 65 mTorr가 되도록 유지하였다. 박막시료를 효과적으로 냉각하기 위하여 냉각수를 흘려주고, 약 $3\sim 5$ watt/cm² 밀도의 전력을 공급하면서 matching unit를 조절하여 최대 전력이 인가되도록 한 후 식각을 시작하였다. 두께 약 $0.4\mu\text{m}$ 인 박막을 식각하는 데에 약 2분이 소요되었으며, 통상적인 RIE 조건을 요약하면 표 2와 같다.

Table 2. Typical RIE conditions for patterning of Y-Ba-Cu-O thin films of $0.4\mu\text{m}$ thickness.

• RF power density	$3\sim 5$ watt/cm ²
• RF Frequency	13.65 MHz
• Chamber Pressure	~ 65 mTorr
• Gas Composition	$SF_6 : Ar = 5 : 2$
• Total Gas Flow	~ 5 SCCM
• Cathode Diameter	50mm
• Etching Time	~ 2 min

2.3 전기적 특성 측정

Patterning이 완료된 박막 위에 e-beam evaporation 장치를 사용하여 Ag 전극을 증착한 후 500°C 에서 20분간 산소 분위기에서 열처리하여 전극의 접촉저항을 최소화하였다¹⁴⁾. 그림 2는 패터닝 후 전극이 증착된 박막시편의 개략도를 보여준다. 하나의 시편에 선폭이 다른 두 쌍의 가교패턴(bridge pattern)을 만들고, 8개의 전극을 그림과 같이 증착하여 4단자법으로 온도-저항 특성과 전류밀도 특성을 측정하였다. 1, 2, 3, 4번 전극을 사용하여 bridge를 통과하지 않은 부분의 전기적 특성을 측정하고, 3, 4, 5, 6번 또는 5, 6, 7, 8번 전극을 사용하여 bridge를 통과하여 측정함으로써, bridge의 통과여부 및 bridge의 선폭에 따른 전기적 특성을 비교하였다.

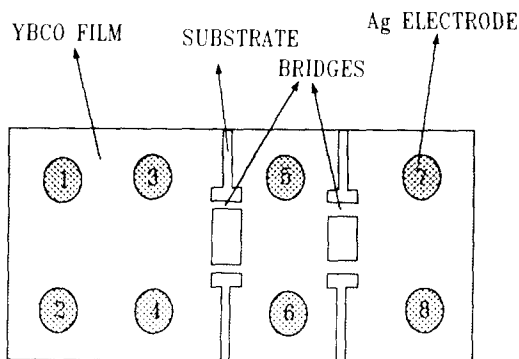


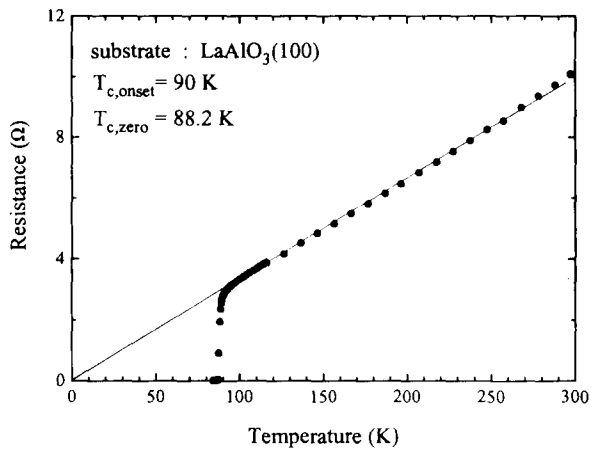
Fig. 2. Schematic presentation of thin bridge pattern with Ag electrodes.

3. 실험결과 및 토의

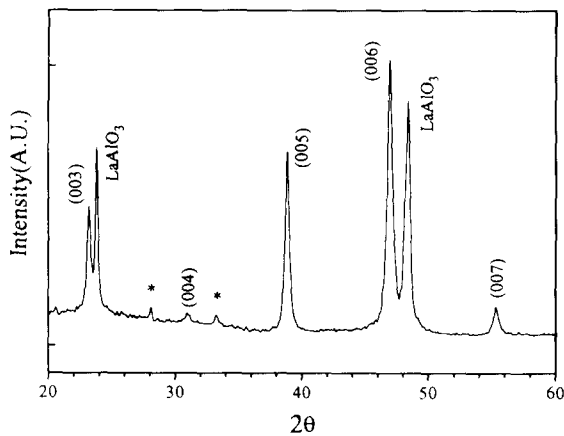
3.1 박막의 특성

그림 3은 *in-situ* on-axis rf magnetron sputtering 방법으로 제작하여 미세선 가공하기 전에 측정된 Y-Ba-Cu-O 박막의 특성을 보여준다. 그림 3(a)는 온도-저항 특성을 직류 4단자법으로 측정한 결과이고, 그림 3(b)는 이 박막의 X-선 회절도이다. 그림 3(a)에서 이 박막이 $T_{c, \text{onset}} = 90\text{K}$, $T_{c, \text{zero}} = 88.2\text{K}$, $\Delta T_c < 1.5$ 의 우수한 특성을 가진 박막임을 알 수 있다. 박막의 온도-저항 특성을 측정한 결과 상온저항을 외삽한 직선이 원점을 통과할 경우에 에피택셜(epitaxial) 성질이 강하고 불순물이 없는 양질의 박막임을 나타내는데, 이 박막의

경우도 외삽직선이 거의 정확하게 원점을 통과하는 결과를 보이고 있다. 그림 3(b)의 X-선 회절도에서는 (00 l) peak가 잘 발달하여 이 박막이 c-축으로의 배향이 매우 잘 이루어져 있으며 에피택셜 박막일 가능성도 보여주고 있다. *Ex-situ* 박막에서는 열처리하는 과정에서 박막의 입성장이 일어나 표면평활도가 좋지 않아서 Ag를 doping하는 등의 방법^{12,13)}으로 표면 평활도를 향상시켰으나, *in-situ* 방법을 사용한 본 연구에서는 제작 직후의 박막이 위에서 본 바와 같은 우수한 특성을 보이



(a)



(b)

Fig. 3. Properties of Y-Ba-Cu-O thin film prepared by *in-situ* rf magnetron sputtering; (a) Resistance-temperature characteristics and (b) X-ray diffraction pattern.

고 그 표면도 거울면을 가지고 있었다.

3.2 미세선 제작 결과

RIE 장치를 사용하여 초전도 특성에 영향을 미치지 않고 제작 가능한 최소 선폭을 알

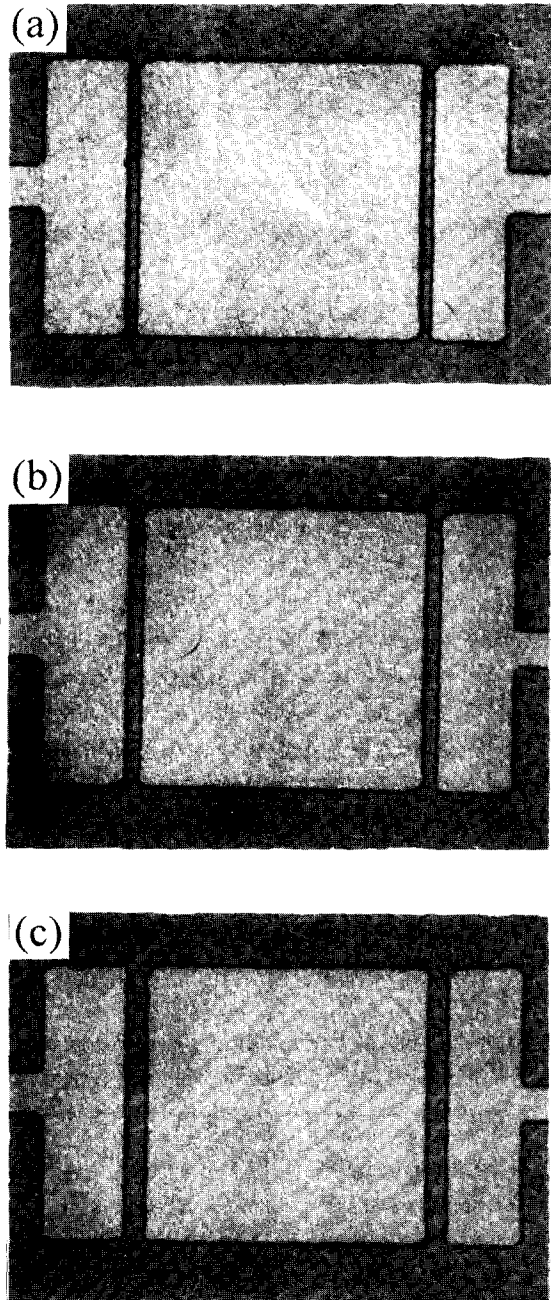


Fig. 4. Optical micrographs of twin bridges with different line widths patterned on Y-Ba-Cu-O thin films: Linewidth is (a) 2 μ m, (b) 3 μ m, and (c) 4 μ m.

기 위하여 여러가지의 선폭을 가지는 twin bridge 패턴을 제작하였다. 그림 4(a), (b), (c)는 선폭이 각각 $2\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$ 인 패턴의 광학 현미경 사진으로 모두 경계면이 깨끗하고 선명도가 우수함을 알 수 있다. 특히 그림 4(a)에서 볼 수 있는 선폭 $2\mu\text{m}$ 의 패턴 결과에서는 bridge가 시작되는 부분의 선폭이 약 $1\mu\text{m}$ 로 중간부분의 절반 정도의 넓이를 가지는데, 이는 PR 패턴에 사용한 mask 패턴 자체가 이러한 모양을 가지기 때문이다. 여기서 주목하고자 하는 것은 미크론 이하의 PR 패턴만 이루어진다면 RIE 방법에 의하여 미크론 이하의 선폭을 가지는 미세선의 제작도 가능하리라고 판단되는 점이다. 이와 같은 사실은 다음에서 논의하게 될 bridge의 전기적 특성 조사에서 좀 더 명확하게 규명할 수 있다.

3.3 미세선의 전기적 특성

그림 5는 패턴 제작이 완료된 각기 다른 선폭의 bridge들에 대한 온도에 따른 저항 특성을 나타낸 것이다. 그림 5(a)는 미세선 가공된 박막에서 bridge를 통과하지 않은 4개의 전극 (그림 2의 1, 2, 3, 4번 전극)을 사용하여 온도-저항 특성을 측정한 결과로서 $T_{c, \text{onset}} = 90\text{K}$, $T_{c, \text{zero}} = 88\text{K}$ 의 특성을 보여주고 있다. 또 상온저항을 외삽한 직선이 원점에 일치하여 그림 3의 패턴하지 않은 박막의 온도-저항 특성과 차이를 보이지 않아, PR 마스크의 현상과정에서 접촉하는 현상액이나 RIE 과정에서의 스퍼터링이 박막의 특성 변화를 거의 초래하지 않음을 알 수 있다. 그림 5(b), (c), (d), (e)는 각각 선폭이 $5\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ 의 bridge를 통과하여 측정한 저항곡선으로, 선폭이 작아짐에 따라 상온저항의 증가가 뚜렷이 나타나고, 초전도 전이온도(T_c)는 bridge를 통과하지 않은 경우와 거의 비슷하게 나타나고 있으며, 상온저항의 외삽직선이 원점에서 상당히 벗어나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 뒤에서 설명하게 될 weak-link의 영향이라고 생각된다.

패터닝 과정에서의 전이온도 저하를 보다 자세히 알아보기 위하여 전이온도 부근인 $80\text{K} \sim 100\text{K}$ 범위의 온도-저항 곡선을 그림 6에 나타내었다. 이 온도 범위에서는 선폭이 $5\mu\text{m}$ 에서 $2\mu\text{m}$ 로 작아짐에 따라 전이온도 폭

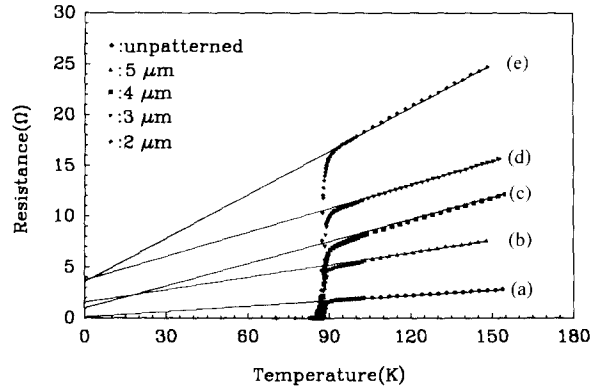


Fig. 5. Resistance-temperature characteristics of patterned film with various linewidth; (a) unpatterned, (b) $5\mu\text{m}$, (c) $4\mu\text{m}$ (d) $3\mu\text{m}$, (e) $2\mu\text{m}$.

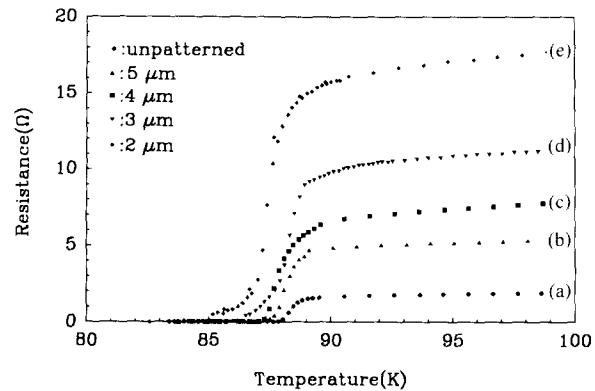


Fig. 6. Resistance-temperature characteristics of patterned film near transition region with various linewidth; (a) unpatterned, (b) $5\mu\text{m}$, (c) $4\mu\text{m}$ (d) $3\mu\text{m}$, (e) $2\mu\text{m}$.

$\Delta T_c (T_{c, \text{onset}} - T_{c, \text{zero}})$ 가 점점 증가하여 특성 저하가 일어남을 알 수 있다. 이러한 특성 저하가 미세선의 소자 응용에 있어서 실제로 중요한 요소인 임계전류밀도에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 온도에 따른 임계전류밀도의 변화를 $1\mu\text{V}/\text{cm}$ 기준을 적용하여 각각 다른 선폭의 bridge에 대하여 측정하였다. 그림 7의 (a), (b), (c), (d)는 각각 선폭이 $2\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ 인 bridge의 온도에 따른 임계전류밀도의 변화를 나타내었고, bridge를 통과하지 않았을 경우는 본 연구실의 장비로 측정이 불가능하였다. 이는 패턴하지 않은 박막의 경우 임계전류밀도 측정을

위해 큰 전류를 흘려야 하고, 큰 전류를 흘릴 경우 전류에 의한 발열 효과로 박막이 파괴되기 때문이다. 저항 측정 결과와 마찬가지로 임계전류밀도 특성도 선폭이 감소함에 따라 다소 저하됨을 볼 수 있다.

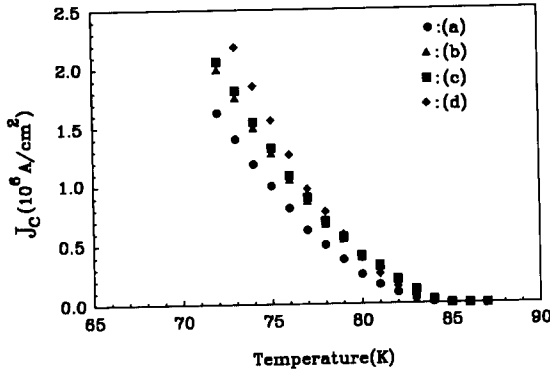


Fig. 7. Temperature dependence of critical current density of patterned films with various linewidth; (a) 2 μ m, (b) 3 μ m, (c) 4 μ m (d) 5 μ m.

그림 8은 미세선폭의 변화에 따른 온도-저항 곡선에서의 ΔT_c 의 변화와 77K에서의 임계전류밀도의 변화를 한 그래프에 나타낸 것으로, ΔT_c 는 선폭의 감소에 따라 거의 선형적으로 증가하는 반면, 임계전류밀도는 선폭 3 μ m까지는 완만하게 감소하다가 2 μ m 부근에서는 변화폭이 커짐을 알 수 있다. 이러한 효과는 bridge 내부에 존재하는 낮은 임계전류 밀도를 가지는 weak-link들의 역할이 지배적으로 작용하는 현상으로 설명이 가능하다. 즉 어느 선폭까지는 bridge 내의 초전도 Path가 weak-link를 피해서 이루어 질 수 있으므로 dissipation 없이 초전도 전류가 흐를 수 있으나, 임계선폭 이하에 다다르면 weak-link를 통해서 초전도 전류가 흐르기 시작하므로 임계전류밀도가 빠르게 감소한다. 따라서 이러한 특성 저하는 RIE를 통한 패터닝 과정에서 일어난다기 보다는 패터를 만들 때 사용한 박막의 고유한 특성에 기인하여 선폭이 감소함에 따라 그 영향이 증가한다고 볼 수 있다. 그림 5의 온도-저항 곡선에서 상온저항의 외삽 직선이 bridge를 통과하여 측정된 경우(그림 5b~e)에 원점에서 다소 벗어나 있는 이

유도, 박막에 weak-link가 존재하지만 넓은 면적에서는 영향을 미치지 못하다가(그림 5a) 좁은 폭의 bridge에서 그 영향이 나타나기 때문인 것으로 풀이된다. 따라서 weak-link가 거의 없는 박막을 이용하여 미세선 제작을 한다면 위와 같은 특성 저하는 보다 적게 일어나리라고 본다. 한편, 우리가 측정한 미세선의 전기적 특성 측정 결과에서 볼 때, 77K에서의 임계전류밀도가 5 μ m bridge에서 9.7×10^5 A/cm²이고 2 μ m bridge에서 6.3×10^5 A/cm²로 나타나 실제로는 큰 차이가 없으며, 이 정도의 특성은 소자제작에 충분히 응용가능한 수준이기 때문에 큰 문제는 없는 것으로 판단된다.

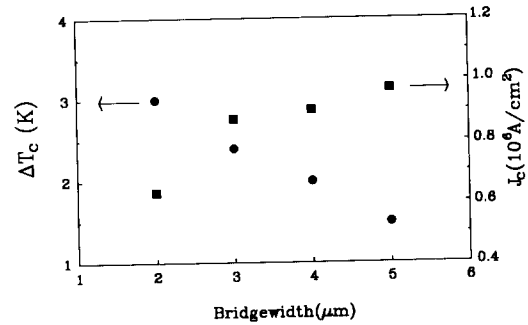


Fig. 8. Variation of transition width and current density with the line width.

4. 결 론

고온초전도 박막을 소자로 응용하기 위하여 필수적으로 해결하여야 하는 과제인 박막의 미세선 제작에 관한 연구를 수행하였다. *In-situ* on-axis rf magnetron sputtering 방법으로 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 비화학양론적인 타겟을 사용하여 $T_{c,zero} = 88.2K$, $\Delta T_c < 1.5K$ 의 고온초전도 박막을 제조하고, RIE 방법으로 이 박막을 patterning 하여 그 특성을 조사하였다. 미세선 가공된 가교 패턴은 그 경계선이 매우 깨끗하였으며, 가교 패턴의 폭이 5 μ m에서 2 μ m로 좁아짐에 따라 임계온도와 임계전류밀도의 특성저하가 나타났으나, 그 저하폭이 크지는 않아 소자로서 응용하기에 충분한 특성을 가지고 있음을 확인하였다. 한편 RIE 방법에 의하여 미크론 이하의 선폭 제조가능성을 확인

하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 연구비 지원으로 1991년~1992년에 수행된 특정연구개발사업(N08871)의 연구 결과의 일부임을 밝히며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M.K. Wu, J.R. Ashburn, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
2. R. Flukiger, B. Hensel, A. Jeremi, M. Decroux, H. Kupfer, W. Jahn, E. Saibt, W. Goldaker, Y. Yamada, and J. Q. Xu, Supercond. Sci. Technoi, 5, S61 (1992)
3. W. Eidelloth, W.J. Gallagher, R.P. Robertazzi, R.H. Koch, B. Oh, and R.L. Sandstrom, Appl. Phys. Lett. 59, 1257 (1991)
4. 주 흥, 염상섭, 김영환, 한택상, 최상삼, 새물리(한국물리학회), 30, 722 (1990)
5. B. Roas, Appl. Phys. Lett. 59, 2594 (1991)
6. B. Roas, L. Schultz, and G. Enders, Appl. Phys. Lett. 53, 1557 (1988)
7. Y.Q. Shen, T. Freltoft, and P. Vase, Appl. Phys. Lett. 59, 1365 (1991)
8. R.R. Krchnavek, S.J. Allen, S.W. Chan, F. De Rosa, M.K. Kelly, S. Sampere, C.T. Rogers, and P.F. Miceli, SPIE, 1187, 262 (1989)
9. T.S. Hahn, S.S. Yom, Y.T. Kim, J.H. Park, S.S. Choi, and S.J. Park, J. Mater. Sci. Lett. 9, 967 (1990)
10. L.R. Harriot, P.H. Polakos, and C.E. Rice, Appl. Phys. Lett. 55, 4951 (1989)
11. Y.H. Kim, T.S. Hahn, S.S. Choi, and S.J. Park, J. Mater. Sci. 27, 5276 (1992)
12. T.S. Hahn, S.Y. Lee, Y.H. Kim, S.S. Choi, and S.J. Park, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L779 (1990)
13. S.Y. Lee, T.S. Hahn, T.H. Kim, and S.S. Choi, J. Appl. Phys. 68, 856 (1990)
14. Y. Tzeng, A. Holt, and R. Fly, Appl. Phys. Lett. 52, 155 (1988)