[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 4, No. 4 (1994)

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의한 a-축 배향 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 박막의 제조

이재준* · 김영환 · 신 진** · 이경희* · 최상삼 · 한택상

한국과학기술연구원 정보전자연구부
*명지대학교 무기재료공학과
**서울대학교 무기재료공학과

Preparation of a-axis oriented $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films by RF magnetron sputtering

J. J. Lee*, Y. H. Kim, J. Shin**, K. H. Lee*, S. S. Choi, and T. S. Hahn

Division of Electronics and Information Technology, Korea Institute of Science and Technology
**Dept. of Inorganic Materials Eng., Myong Ji University*
***Dept. of Inorganic Materials Eng., Seoul National University*

초 록 a-축으로 배향된 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 고온 초전도 박막을 $LaAlO_3$(100) 단결정 기판에 이중 타게트 off-axis rf 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다. 박막은 기판온도(T_S) 590℃와 680℃ 사이에서 단일공정으로 증착하는 one-step 방법과, 590℃의 저온에서 a-축으로 배향된 YBCO박막(두께 ~ 30nm)을 먼저 만들어 틀로 작용시킨 후 그 틀위에 나머지 부분을 기판온도를 승온하면서 증착하는 방법인 two-step 방법 등 두 가지 방법을 사용하여 증착시켰다. One-step 방법에서는 T_S가 600℃ 부근에서 a-축 배향성이 우세하였고, Cu과다상이 표면에 석출되었다. 이 석출물들은 T_S가 증가함에 따라 감소하였으며, (00*l*) 피크는 증가하였다. Two-step방법으로 증착한 박막은 증착속도가 감소함에 따라 (*h*00)피크가 우세하게 나타났다. 박막의 미세구조는 a-축, c-축 배향성이 혼재하여 핀홀과 같은 결함들이 생성 되었다. 모든 경우 T_S가 감소함에 따라 a-축 배향성은 우세하였으나 전기적 특성은 저하되었고, 긴 전이온도 폭을 가졌다.

Abstract A-axis oriened YBCO thin flims were grown on $LaAlO_3$ single crystal substrate by off-axis rf magnetron sputtering method. We used two kinds of process to get a-axis oriented films;one-step process and two-step process. In one-step process, films are grown in single step in which substrate temperature(T_S) is in the range of 590℃ to 680℃. On the other hand, in two step process a-axis oriented thin film templates of about 30nm thickness is deposited at low temperature first, and subsequently films are grown at elevated temperature to the final thickness of about 100nm. In the case of one step process(T_S ~600℃), prefered a-axis orientation is dominant and Cu-rich phases segregate at the surface. Segregations decrease and (00*l*) peaks increase upon increasing T_S. The films prepared by two step method appeared to have strong(*h*00) peaks as the deposition rate increased. Microstructure shows pin holes resulted from mixed phases of a-axis and c-axis oriented films. In both cases of one step and two step process, as T_S decreases, prepared films show stronger a-axis orientation. However electrical properties of the films are depressed with lower T_c and wider ΔT as T_S decreases.

1. 서 론

고온 초전도체를 SQUID, FET(field effect transistor), 초전도체-절연체-초전도체(SIS) 다층접합과 같은 조셉슨 접합(Josephson junction)을 이용한 소자(device)에 응용하기 위해서는 a-축 방향으로 증착된 박막이 필요하다[1~3]. 조셉슨 접합은 두 개의 초전도체가 아주 얇은(1~2nm) 절연층으로 연결되어 있는 구조로 되어 있다. 이 절연층을 통하여 초전도

전자가 터널링(tunneling) 하는 경우를 조셉슨 접합이라 한다. 이 절연층을 어떻게 증착하였는가에 따라 평판형, bicrystal을 사용한 접합, step edge 접합 등 몇 가지로 구분할 수 있다. 평판형 접합이 반도체 집적회로처럼 원하는 위치에 필요한 소자를 제작할 수 있어 가장 이상적인 방법이나 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(YBCO) 고온 초전도체는 이방성 결정구조를 가지고 있기 때문에 전기적 특성 또는 결정방향에 따라 달라지므로 실용화에 큰 어려움이 있다. 즉, c-축으로 성장된 박막은 양질의 특성을 가지고 있으나, c-축 방향으로는 간섭길이(coherence length)가 액체질소의 비등점인 77K에서 1nm 이하이므로 절연층의 두께가 이처럼 얇지 않고서는 조셉슨 접합효과를 기대하기 어렵다. 또 얇은 절연층일수록 불균일한 막이 형성되기 쉬우므로 전극간의 연결성이 좋지 않을 확률이 그만큼 커져서 원하는 접합을 얻기가 어려워진다. 위와 같은 문제점을 해결하기 위하여 a-축 방향으로 성장된 박막을 증착하는 연구가 진행되고 있다[4].

a-, b-축 방향으로의 간섭길이는 액체질소 비등점에서 c-축 방향보다 약 5배 정도 더 긴 3~5nm정도 이므로 상대적으로 두꺼운 절연층을 사용할 수 있어 접합제작이 좀 더 용이하다. 그러나 일반적으로 c-축으로 성장된 박막의 특성과 비교해 볼 때 a-축으로 배향된 YBCO 박막은 양이온 결함이나 적층결함이 억제되어 표면 평활도가 우수하다는 장점이 있는 반면에 임계전류밀도와 임계온도가 낮다는 점이 액체질소 온도에서 작동할 수 있는 소자제작에 큰 장애요인으로 작용한다[5,6]. 아울러 일반적인 절연층을 사용할 경우 절연층 위의 박막이 에피텍샬로 성장하지 않게 되어 전체적인 박막의 특성이 저하되므로 YBCO와 격자상수가 거의 같은 $PrBaCu_3O_{7-\delta}$(PBCO)를 완충층 및 초기 틀(template)로 사용하여 a-축 성장 및 에피텍샬 성장이 되게 하는 방법과 YBCO와 $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 초전도체의 a-, b-축의 격자상수와 거의 일치하는 $LaGaO_3$(100), $NdGaO_3$(100), (110), $SrTiO_3$(001), $LaAlO_3$(001) 등의 기판에 유기금속 화합물을 사용한 화학증착법(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)[7], 동시증착법(co-evaporation), pulsed laser를 사용하는 laser ablation법(PLD)[8,9] 및 rf 마그네트론 스퍼터링법[10,11]으로 증착하는 방법 등이 많이 연구되고 있다.

본 연구에서는 c-축 배향된 YBCO박막보다 간섭길이가 긴 a-축 방향으로 YBCO박막을 방향의 $LaAlO_3$(100) 단결정 위에 낮은 기판온도(590℃~680℃)에서 증착하여 온도에 따른 박막의 배향성과 표면 평활도 및 전기적 특성을 조사하였다. 증착방법으로는 비교적 재현성과 신뢰성이 보장되는 RF마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하였고 재스퍼터링에 의한 조성의 변화를 방지하기 위해서 기판과 타게트가 수직으로 배열된 off-axis방법을 사용하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험장치

본 실험에서 사용한 박막 제조 방법은 off-axis rf magnetron sputtering법이다. 이 장치는 그림 1에서 보인 바와 같이 기판과 타게트를 수직하게 배열함으로써 재스퍼터링(resputtering)에 의한 박막과 타게트의 조성 불일치를 최소화 하도록 설계하여 제작하였다. 또 두개의 타게트를 마주보게 배치하여 off-axis 방법의 단점으로 지적되고 있는 박막 두께의 불균일성과 낮은 증착속도를 개선하고자 하였다.

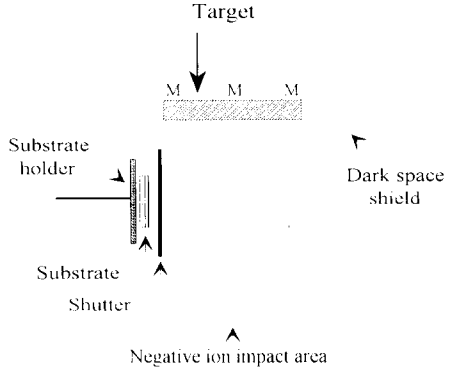

Fig. 1. Off-axis geometry for avoiding resputtering by negative ions.

2.2 박막제조

박막 제조를 위하여 사용한 기판은 (100) 방향의 단결정 $LaAlO_3$(LAO)이며 타게트는 2

인치 크기의 stoichiometric(123상) YBCO 소결체를 사용하였다. 반응기 내의 기초진공은 4×10^{-6}torr이하로 하였고, working pressure는 150mtorr(아르곤 : 산소=4 : 2)로 유지하였으며 rf power 밀도는 4watts/cm^{2}로 하였다.

a-축으로 성장된 박막을 얻기 위해 다음과 같은 두가지 방법을 사용하였다. 첫번째 방법은 기판온도를 일반적인 c-축 성장 온도인 720℃~780℃보다 낮은 590℃~680℃에서 박막을 성장시킨 경우로 one-step 방법이고, 두번째 방법은 초기에 낮은 기판온도(590℃)에서 박막 총두께의 약 10-20%를 a-축으로 증착하여 틀(self-template)을 만든 후 기판온도를 740℃로 승온한 다음 그 위에 다시 박막을 성장시키는 two-step방법이다. Two-step 방법을 채택한 이유는 낮은 기판온도에서 증착하는 one-step방법의 경우 a-축 배향성은 향상되나 전기적 특성이 저하되기 때문에 이를 개선하기 위해 시도한 방법이다. 표 1에 자세한 실험조건을 나타내었다.

Table 1. Growth Conditions for One-step and Two-step Methods

a) one-step method

Sputtering Pressure	150mtorr
R. F. Power	80watts
Deposition Time	210min.
Substrate Temp.	590℃~680℃
Sputtering Gas	Ar : O_2=4 : 2
Substrate	$LaAlO_3$(100)

b) two-step method.

Sputtering Pressure	Initial : 150mtorr Final : 60-180mtorr
R. F. Power	Initial : 80watts Final : 30-100watts
Deposition Time	Initial : 30min. Final : 40-60min.
Substrate Temp.	Initial : 590℃ Final : 740℃
Substrate	$LaAlO_3$(100)
Sputtering Gas	Ar : O_2=4 : 2
Heating Rate	20℃/min.
Cooling Rate	2℃/min.
Annealing Condi.	60min. at 500℃

2.3 박막의 특성분석

증착된 YBCO박막의 배향성을 알아보기 위해 XRD(X-ray diffraction) 분석을 하였고, 표면의 평활도 및 미세 구조를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)으로 관찰하였다. 증착된 박막의 전기적 특성은 표준 dc 4단자법으로 저온 측정장치(cryostat)를 이용하여 측정하였다. 이때 증착된 박막과 구리선 사이의 접촉저항을 최소화하기 위하여 은(Ag)을 열증발(thermal-evaporation)법으로 증착하여 전극으로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 LAO(100) 기판에 one-step 방법으로 증착한 초전도 박막의 X-선 회절도이다. 이 그림으로부터 기판 온도가 590℃일 때 성장된 박막은 기판에 a-축이 수직으로 배향되어 (h00) 피크만이 존재하며, 기판 온도가 증가할수록 기판에 c-축이 수직으로 배향되어 (00l) 피크의 강도가 증가함을 볼 수 있다. (005) 피크에 대한 (200) 피크의 상대강도($I_{(200)}/[I_{(200)}+I_{(005)}]$)를 구해본 결과, 590℃에서는 순수한 ($h$00)피크만 존재하며, 기판온도 610℃에서는 (200)피크의 비율이 96%로 감소하고, 기판온도 630℃에서는 95.8%로, 그리고 650℃에서는 88%로 감소하여 기판온도가 증가함에 따라 a-축 배향성이 감소함을 알 수 있었다. 또한 증착된 박막의 격자상수 변화를 (200) 및 (005) 피크로부터 구해본 결과, a-축 격자상수는 590℃에서 3.86Å, 610℃에서 3.81Å, 650℃에서 3.82Å으로 변화하였고, c-

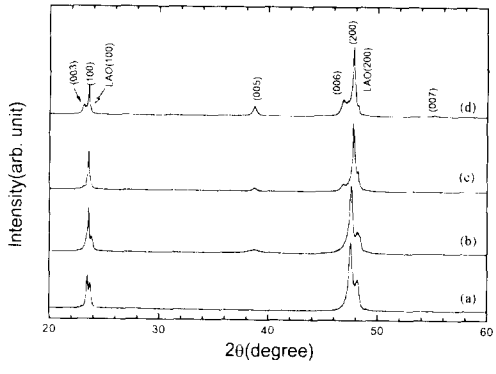

Fig. 2. XRD patterns of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films deposited on $LaAlO_3$(100) at (a) 590℃, (b) 610℃, (c) 630℃ and (d) 650℃.

축 격자상수는 610℃에서 11.78Å, 650℃에서 11.76Å, 680℃에서 11.71Å으로 변화하여 기판온도가 증가함에 따라 감소하였다. 저온에서는 상당량의 YBCO 정방정상이 존재하다가 기판온도가 증가함에 따라 높은 산소함량을 갖는 사방정상으로 전이하기 때문에 이러한 결과가 얻어진 것이라고 생각한다.

그림 3은 박막의 초기 배향성이 이후 박막의 배향성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 증착속도에 따른 배향성의 변화를 조사한 X-선 회절 결과이다. $T_{c\,zero}$를 향상시키기 위해 a-축 배향성이 가장 좋은 590℃ 온도를 초기 기판 온도로 설정하여 박막을 증착시킨 후 740℃를 최종 온도로 선택하는 two-step 방법을 사용하였다. Rf power 밀도를 1.5~5watt/cm²로 조절하여 증착속도를 0.85Å/min부터 0.63Å/min까지 변화시켰으나 이 값은 thickness monitor 상에 나타난 수치이며 절대적인 값은 아니다. 이값을 그대로 사용한 이유는 이 실험이 증착속도를 상대적으로 비교할 목적으로 수행되었기 때문이며 실제 증착속도는 이의 약 10배에 달한다. (a)와 같이 증착속도가 빠른 경우, 초기에 a-축으로 성장된 박막의 방향과 무관하게 c-축이 뚜렷하게 발달하였다. 시편(b)에서는 미량의 a-축 배향이 포함되어 있는 것이 XRD 수치 data에서 관찰되었으나 거의 무시할 수 있을 정도였고, 가장 증착속도가 느린 시편(c)에서는 a-축 배향이 현저하게 발달하여 (200)피크와 (005) 피크의 상대적 강도의 비는 2 : 1정도로 나타났다. LAO(200)을 100으로 한 상대강도는 YBCO(200)이 $2\theta=47.85°$에서 38.2이고, YBCO(005)가 $2\theta=38.71°$에서 18.65이었다. 일반적으로 증착속도가 클 경우에 a-축 배향성이 우수하고 증착속도가 작을 경우에는 양이온 species들이 확산할 충분한 시간이 주어지므로 c-축 성장이 유리하다는 보고[5,6]가 있다. 그러나 본 two step 방법에서는 그 반대의 결과가 나타났는데, 이는 일반적인 증착속도의 개념과 다소 다른 관점에서 해석될 수 있을 것으로 생각된다. 즉, two step 방법의 경우 성장 초기 즉 낮은 기판온도에서 a-축으로 증착된 박막이 틀(template) 역할을 하여, 증착속도가 작을수록 틀에 순차적으로 이온들이 쌓이기에 유리하기 때문에 a-축 성장이 용이하게 되는 것으로 생각된다.

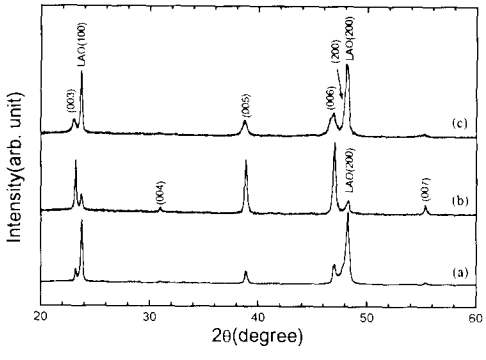

Fig. 3. XRD patterns of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films deposited on $LaAlO_3$(100) by two-step process at various growth rate : (a) 0.85 Å/min, (b) 0.77 Å/min, and (c) 0.63 Å/min(as read in thickness monitor).

그림 4는 LAO(100) 기판에 증착된 YBCO 박막의 저항-온도 의존성을 표준 4단자법을 이용하여 측정한 것으로 증착 온도가 증가함에 따라 $T_{c\,zero}$는 증가하고, 전이온도 폭(ΔT)은 감소함을 볼 수 있다. 기판온도가 610℃이하에서는 반도체(semiconducting) 거동을 보이고 있는데, 이는 기판과 증착된 박막 사이의 격자상수 불일치와 열팽창 계수 차이(LAO : $\sim 9\times10^{-6}$/℃, YBCO(c-축) : $\sim 25\times10^{-6}$/℃)로 인하여 박막에 인장응력(tensile stress)이 가해지기 때문으로 생각한다[12]. 기판온도가 낮을 경우에는 쌍정(twin)이나 전위(dislocation) 발생이 어려워 구리-산소 면에서 산소가 빠져 나가면서 응력을 해소한다.

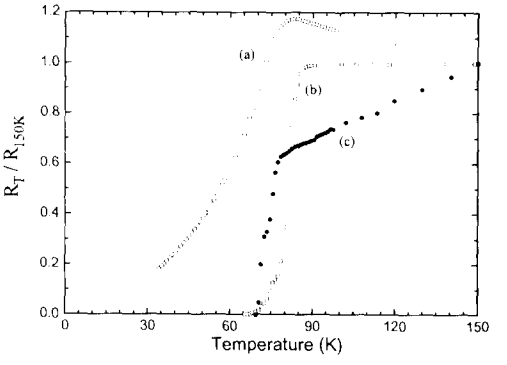

Fig. 4. Normalized resistance vs. temperature curves for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films deposited on $LaAlO_3$ (100) at (a) 610℃, (b) 630℃ and (c) 680℃

이로 인해 산소 결핍현상이 초래되어 $T_{c,zero}$도 감소한다[12]. 기판온도 630℃와 680℃에서 증착한 초전도 박막의 $T_{c,zero}$는 각각 65K, 70K로 순수하게 c-축으로만 성장한 박막의 전이온도와 비교할 때 상당히 낮은 값임을 알 수 있다.

그림 5는 two-step 방법으로 증착한 박막의 저항-온도 특성을 측정한 결과이다. 세 가지 경우 모두 초기 기판온도 590℃에서 30분간 증착한 후 최종 기판온도를 740℃로 올린 다음 다시 성장시킨 경우로 증착조건을 달리하여 시편(a)에서 시편(c)로 갈수록 증착속도를 느리게 하였으며, 기판온도를 승온하는 도중에는 증착을 중단하였다. 최종 기판 온도가 740℃로 높음에도 불구하고 낮은 $T_{c,zero}$을 보이는 것은 두 step에서의 기판온도 차이로 인한 열응력 발생이 원인이라고 생각된다[8,12]. 그림 3에서 보는 바와 같이 시편(a)는 거의 완전한 c-축 배향 박막이며 (b)는 a-축 배향이 미량 포함된 c-축 배향 박막인데, 증착속도가 감소될수록 $T_{c,zero}$가 10K에서 60K이상으로 증가하는 것은 발생한 열응력이 해소될 시간적 여유가 그만큼 커지기 때문이라고 생각한다. 가장 낮은 속도로 증착한 시편(c)가 경향성에서 벗어나 (b)보다 낮은 T_c를 가지는 것은 열응력의 영향보다는 a-축 배향성이 현저하게 나타남에 따라 a-축과 c-축 배향의 혼재로 인한 영향이 더 지배적으로 작용하기 때문인 것으로 보인다.

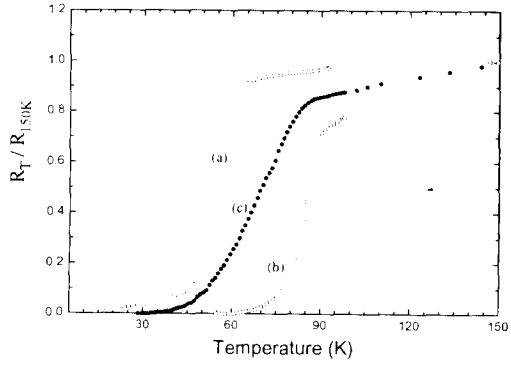

Fig. 5. Growth rate dependence of normalized resistance vs. temperature characteristics of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films deposited on $LaAlO_3$(100) at 590℃ followed by at 740℃ : (a) 0.85Å/min, (b) 0.77Å/min, and (c) 0.63Å/min(as read in thickness monitor).

그림 6은 one-step 방법으로 증착한 YBCO 박막의 표면 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 기판온도 590℃에서 증착한 시편(a)의 표면은 매우 치밀하고 결정입계들이 보이지 않았으나 초전도상이 아닌 제2상(YBCO 211상)과 좁쌀 모양의 Cu-rich phase가 표면에 석출되었다. 650℃의 기판 온도에서 증착한 시편(b) 표면에서는 경계면이 나타나기 시작했으며 반면에 Cu-rich phase는 감소하였다. 기판온도

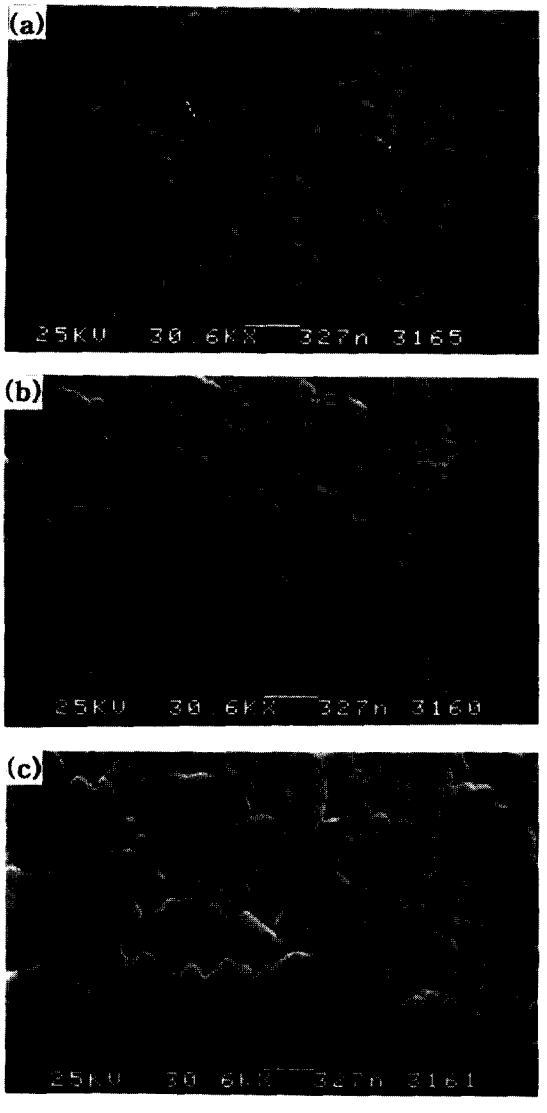

Fig. 6. SEM micrographs of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films deposited on $LaAlO_3$(100) at (a) 590℃, (b) 650℃ and (c) 680℃

680℃에서 증착한 시편(c)의 표면에서는 석출물은 거의 보이지 않았으나 표면의 거칠기는 기판온도 590℃에서 증착한 박막보다 증가하였다. 이 결과에서 기판온도가 증가함에 따라 불순물상이 소멸되어 전기적 특성이 향상되는 것과 부합됨을 알 수 있다.

그림 7은 two-step 방법으로 증착한 박막의 표면 SEM사진이다. 증착속도를 크게 하여 성장시킨 시편(a)에서는 핀홀(pin-hole)이 존재하고, 증착속도를 낮게 하여 증착한 시편(b)에서는 핀홀은 완전히 소멸되고 폭 0.1㎛에 길이 1㎛ 정도의 주상 입자들이 관찰되었다. 그림 3의 XRD 결과와 J. Fujita 등[13]의 보고를 참고하면 이 주상 입자들이 a-축 배향을 이루는 결정적인 것으로 추정된다. 이것은 응력 발생에 의해 $T_{c,zero}$가 낮아지는 것과 일치하며, 증착된 박막의 표면 평활도가 좋지 않는 것과도 일치함을 알 수 있다.

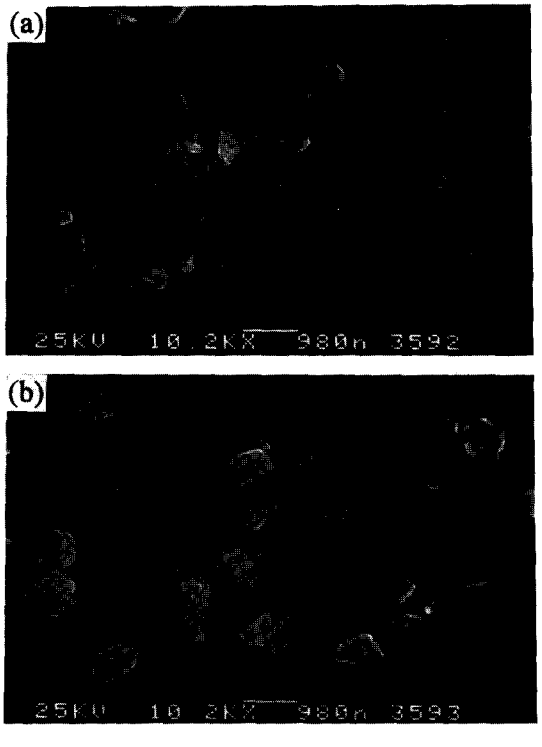

Fig. 7. SEM micrographs of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films deposited on $LaAlO_3$(100) at 590℃ followed by at 740℃ : (a) 0.77Å/min and (b) 0.63Å/min (as read in thickness monitor).

4. 결 론

One-step 방법과 two-step 방법을 사용하여 in-situ off-axis rf 마그네트론 스퍼터링법으로 $LaAlO_3$(100) 기판에 a-축으로 배향된 YBCO 초전도 박막을 제조하였다. One-step 방법의 경우 기판온도가 낮아질수록 a-축 배향성이 우세하게 나타났으나 $T_{c,zero}$는 감소하였다. 대부분의 박막표면에서 나타난 Cu과다 불순물상과 비초전도상(YBCO-211상)은 기판온도가 증가함에 따라 감소하였고, a-축으로 발달된 박막의 표면평활도는 매우 우수하였다.

임계온도를 높이기 위해 시도한 two step 방법의 경우 박막의 증착속도가 매우 중요함을 관찰하였다. 증착속도가 빠른 경우 초기에 a-축으로 성장된 박막의 방향과 무관하게 c-축이 뚜렷하게 발달하였으나, 증착속도가 느려질수록 a-축이 다시 발달함을 확인할 수 있었다. a-축 배향이 잘 이루어질수록 박막의 임계온도($T_{c,zero}$)는 감소하였다.

Off-axis방법으로 성장시킨 박막의 미세구조는 on-axis 방법으로 증착된 박막에 비해 표면평활도가 매우 우수하였는데, 이는 스퍼터링 도중에 재충돌이 억제되었기 때문이라고 생각한다. 표면평활도가 향상된 a-축 수직 박막은 sub-micron 단위까지의 미세회로화가 가능하며, 초전도체-절연체-초전도체(SIS) 다층구조를 갖는 소자제작에 응용될 수 있을 것으로 전망되며 본 연구에서는 증착온도와 증착속도에 따른 연구를 수행하였으나 추후 산소분압 등의 영향에 관한 연구를 계속 수행할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 과학기술처의 연구비 지원으로 수행된 1992년도 특정연구개발사업의 연구결과의 일부임을 밝히며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Wiener-Arnear, G. L. Kerber et al., Appl. Phys. Lett., **56**(18), 1802(1990)
2. A. Gupta, G. Koren, R. J. Baseman, A. Segmuller, and W. Holber, Physica C **162-164**, 127(1989).
3. A. Inam, C. T. Rogers, R. Ramesh, K.

Remschnig, L. Farrow, D. Hart, T. Venkatesan, and B. Wilkens, Appl. Phys. Lett, **57**, 2484(1990).
4. K. H. Young and J. Z. Sun, Appl. Phys. Lett., **59**, 448, (1991)
5. R. Ramesh, C. C. Chang, T. S. Rami, D. M. Hwang, and A. Inam, X. X. Xi, Q. Li, X. D. Wu, and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **57**, 1064(1990)
6. C. B. Eom, A. F. Marshall, S. S. Laderman, R. D. Jacowitz. T. H. Geballe, Science. **249**, 1549(1990)
7. Y. Q. Li, J. Zao, C. S. Chern et al., Appl. Phys. Lett., **58**(6), 648(1991)
8. H. Takashi, T. Hase, H. Izumi, K. Ohata, T. Morishita and S. Tanaka, Physica C **179**, 291(1991)
9. H. Takahashi, N. Homma, S. Okayama, and T. Morishita, Physica C **193**, 385 (1992)
10. N. Homma, S. Okayama, H. Takahashi, I. Yoshida, T. Morishita, and S. Tanaka, Appl. Phys. Lett., **59**(11), 1383(1991)
11. G. Linker, X. X. Xi, et al., Solid State Comm., **69**(3), 249(1989)
12. H. Takahasihi, K. Ohata, and T. Morishita, Physica C **201**, 273(1992)
13. J. Fujita, T. Yoshitake, A. Kamijo, T. Satoh, and H. Igarashi, J. Appl. Phys. **64** (3), 1292(1988)