

미립액상 분말에 의한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 초전도체의 PECVD 증착법

정용선, 오근호

한양대학교 세라믹소재연구소, 서울, 133-791

A study on the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ phase deposition by liquid aerosol PECVD

Yong Sun Chung and Keun Ho Auh

Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 액상의 미립자를 이용하여 저온 플라즈마 반응로 안에서 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 초전도체상을 MgO 단결정 위에 in-situ 증착하였다. 금속화합물의 용해도, 분해온도와 용매의 증기압이 이 공정 방법에서 중요한 인자로 나타났으며, 초전도체상의 증착실험 조건은 산소분압이 0.3에서 2.7 kPa, 증착온도가 800°C에서 940°C까지이었다. 초전도체상을 위한 최적의 증착조건은 CuO 상전이선에 근접하게 나타났다.

Abstract The superconducting phase, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO), was in-situ deposited on the single crystal MgO substrates, using an aerosol decomposition process in a cold plasma reactor. The solubility and decomposition temperature of the chemical precursors, and the vapor pressures of the solvents, were determined to be the factors crucial to achieving a stoichiometric, crystalline YBCO phase. The deposition parameters for the YBCO phase were 0.3 to 2.7 kPa for the oxygen partial pressure and 800°C to 940°C for the substrate temperature. The optimum deposition conditions for the YBCO phase were observed along the CuO decomposition line.

1. 서 론

세계 여러곳의 과학자들이 YBCO 초전도체를 여러 가지의 기판위에 증착시키기 위해

서 많은 노력을 기울였으나, Ba 화합물의 저 증기압에 의해 증착속도가 느리고, 재현성이 낮아지는 문제점을 극복하기 어려웠다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 원료분말을 반응로안에서 기화시키는 방법이 사용되었다. Lackey에 의하면 세라믹 섬유에 초전도체 재료를 연속적으로 증착시키기 위해서 금속 유기화합물의 분말을 혼합한 후 반응로안에 투입하여 기화시킴으로서 증착속도를 증가시킬 수 있다[1,2]. 그러나 분말투입방법 또한 해결되어야 될 여러 문제점을 유발하였다. 예로서 분말원료의 완전한 혼합이 어렵고, 원료의 혼합이 균일하게 이루어졌다고 하더라도 분말간의 입자크기와 밀도차이 때문에, 운반가스에 의해 반응로안에 수송되는 도중에 분리되는 경향이 있어 반응가스의 조성이 분말원료의 조성과 상이해지고, fiber 형태의 기관의 경우 증착되는 물질의 조성이 위치에 따라 달라지게 된다.

만일 분말원료를 용매에 녹여서 액상 aerosol의 미립자 형태로 투입할 경우, 분말원료를 직접 투입하는 경우보다 더 좋은 결과를 기대할 수 있게 될 것이다. 즉 원료를 액상 형태로 공급하므로써 조성이 균일해지고, 이로 인해 반응가스의 조성도 향상되며 값싼 무기 화합물을 사용할 수 있는 장점도 있다. 이러한 aerosol 투입방법을 사용한 화학증착법의 대부분은 대기압하에서 시행되었기 때문에 저압 화학증착법의 장점을 활용하지 못하고 있다. 예컨대, Kern에 의하면 저압 화학 증착법을 사용한 경우 가스의 높은 diffusivity에 의해 균일한 두께를 갖는 양질의 박막을 얻을 수 있고, defects와 step coverage가 향상된 박막을 얻을 수 있다[3].

Hammond에 의하면[4] 초전도체(YBCO) 박막은 저산소분압과 저온(약 10Pa과 750°C 이하) 상태에서 in-situ 생성될 수 있으며

YBCO의 grain size는 atomic mobility가 높아지는 CuO 상전이 부근에서 커진다. 액상 aerosol을 이용하는 이 공정법에서 증착압력은 용매의 증기압에 제한을 받기 때문에, 또한 높은 온도와 압력 영역에서의 더 높은 atomic mobility가 기대되기 때문에 지금까지 보고된 것과는 다른, 후열처리(post-annealing) 방법이 사용되는 영역부근인 상대적으로 온도와 압력이 높은 부분에서 in-situ 방법으로 YBCO상의 증착을 시도하였다.

2. 실험 방법

플라즈마를 생성시키고 동시에 기관을 가열시키기 위해서 50 kW radio frequency(R.F.) generator를 2.87 MHz에서 작동시켰다. 플라즈마 생성을 위해 사용된 Ar과 O₂의 혼합가스는 또한 aerosol을 반응로안으로 수송하는 운반가스용으로 사용하였다. 운반가스는 먼저 aerosol 생성실로 흘러들어간 다음 직경 4.5cm, 길이 97cm의 SiO₂ tube로 만들어진 반응로안으로 흘러들어 갔다. 플라즈마 증착장치의 개략도는 Fig. 1에 나타나 있다. (100)면의 MgO 단결정(1×1×0.1 cm)을 증착실험을 위한 기관으로 사용하기 위하여 아세톤으로 세척한 후 반응로안에 삽입하였다. 기관이 놓인 각도는 석영관의 축 방향에 대하여 약 13° 정도가 되었다. 또한 thermo-

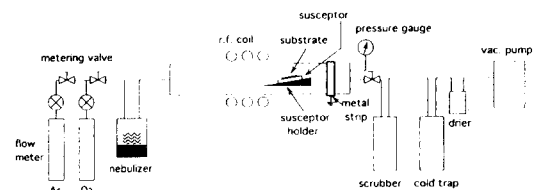


Fig. 1. Schematic diagram of the aerosol PECVD apparatus.

phoresis에 의해 플라즈마와 반응하지 못한 aerosol 입자가 기관 위에 내려앉는 것을 줄이기 위해 석영관의 중심부분에 기관이 위치하도록 하여 운반가스가 기관의 위 아래 부분으로 흘러가도록 하였다.

1.63 MHz의 초음파 분무기를 사용하여 직경 0.5에서 5 μ m에 달하는 에어졸 미립자를 생성할 수 있었는데 미립자 방출속도가 초음파 분무기속의 용액양에 영향을 받는것으로 나타나서 항상 같은 양의 미립자가 공급될 수 있도록 용액의 양과 분무기의 transducer에 공급되는 전력을 고정시켰다. 모든 증착 실험은 30분간 행하여졌으며 각각의 실험조건은 Table 1에 요약되어 있다.

박막의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM

(Hitachi S-800)을 사용하였으며, 박막의 화학조성을 위해서는 KEVEX Energy Dispersive X-ray(EDX) Microanalysis를, 상분석과 성장방향을 분석하기 위해 Philips Automated Powder Diffractometer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Aerosol 용액에 대한 고찰

증착실험은 산소분압 1.3 kPa, 800°C에서 MgO 단결정위에 시도하였으며 실험에 사용한 용액들의 특성은 Table 2에 요약되어 있다. 용액 A에 의해 생성된 박막에서는

Table 1

Deposition parameters of YBa₂Cu₃O_x films deposited in the study of substrate temperature and oxygen partial pressure effects

Specimen number	Substrate temperature	O ₂ partial pressure	Working pressure	Flow rate of O ₂	Flow rate of Ar	R.F. power
	°C	kPa	kPa	sccm	sccm	kW
SM134	800	0.3	5.2	15	135	5.6
SM138	830	0.3	4.9	15	135	7.4
SM136	850	0.3	5.1	15	135	7.2
SM137	900	0.3	5.2	15	135	7.1
SM127	850	1.3	7.1	75	150	6.5
SM129	880	1.3	7.1	75	150	7.2
SM128	900	1.3	7.1	75	150	8.5
SM131	940	1.3	7.2	75	150	9.3
SM120	850	2.7	8.1	150	150	8.5
SM123	880	2.7	8.1	150	150	8.5
SM121	900	2.7	8.1	150	150	9.3
SM122	940	2.7	8.0	150	150	9.5

Table 2

Chemical compositions of the solutions used for the film deposition

	Solute			Solvent (100 ml)	Y : Ba : Cu ($\times 10^{-3}$ mole)
	Y	Ba	Cu		
Solution A	Nitrate	Nitrate	Nitrate	Distill water	1 : 2.2 : 2.2
Solution B	ACAC*	ACAC	ACAC	Ethly alcohol	0.1 : 0.22 : 0.22
Solution C	Nitrate	ACAC	Nitrate	Dilute benzoic acid	0.15 : 0.33 : 0.33

* Acetylacetonate.

YBCO와 $Y_2Cu_2O_5$ 상이 관찰되었으며 일반적으로 YBCO 성분에 비해 Ba 성분의 양이 높았고 Cu 성분이 낮은 것으로 나타났다. 모든 박막들은 약 1-2 μm 정도의 직경을 갖는 입자들로 덮여있는 particulate 형태로써 (Fig. 2) 대부분의 입자, 특히 큰 입자들은 다결정질이며 Slamovich에 의해 보고된 것과 유사한 형태를 나타내고 있다[5]. 이들 입자들이 기판에 결합된 상태는 매우 약해서

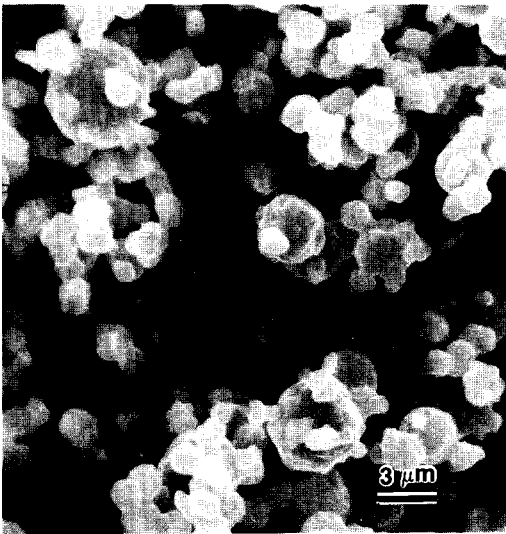


Fig. 2. $YBa_2Cu_3O_x$ film produced from a nitrate solution at 800°C and 1.33 kPa oxygen partial pressure.

입자와 기판 사이에는 어떠한 화학적 결합이 되어 있지 않았다. 비교적 높은 분해온도를 갖는 Ba-nitrate 때문에 박막의 미세구조가 particulate 형태를 갖는 것으로 사료된다. 열중량 분석법에 의하면 Y와 Cu의 화학물은 각각 540°C와 300°C 정도에서 분해가 완료되는 반면에 Ba의 경우는 730°C 정도의 높은 온도가 필요하였으며 또한 Ba성분 없이 Y와 Cu-nitrate만을 사용하여 증착실험을 한 경우 입자형태의 특성이 없어지고 표면이 평탄해진 박막을 얻어질 수 있었다.

용액 B의 경우, 용매의 높은 증기압때문에 반응로내의 압력조절이 어려웠으며, 분무하기전의 증발에 의해 용액의 농도가 높아져서 용액내에 침전물이 생기는 것을 방지하기 위해 초기의 용액농도를 잘 선택해야 하는 문제점도 고려해야 한다[6]. 이 용액에 의해 만들어진 박막은 초전도체와 같은 검은색이었으나 유기용매에 의한 탄소성분이 많이 함유된 것으로 나타났다. 즉 유기용매의 높은 증기압에 의해 산소분압과 반응로내의 압력을 조절하는 것이 매우 어려운 것으로 나타났다.

세번째로 용액 C의 경우 Cu-ACAC의 낮은 용해도 때문에 Cu-nitrate를 대신 사용하였으며 만일 Y-ACAC을 nitrate로 대체한

경우 용액의 농도를 약 3배가량 증가시킬 수 있었는데 이는 Cu성분의 용해도에 영향을 미치는 ACAC-ligand의 감소 때문인 것으로 사료된다. 마지막으로 Tetramethyl-heptanedionate(TMHD)를 묶은 benzoic acid용액에 녹이려고 했으나, Cu-TMHD의 낮은 용해도 때문에 용액의 농도가 극히 낮아져서 실험하기에는 부적당하였다.

이상의 실험결과를 고찰해 보면 에어졸 미립자를 이용해서 박막을 형성할 경우 중요한 인자로서 (1) 금속 화학물 용해도 (2) 화합물의 분해온도 (3) 용매의 증기압을 들 수 있다. 용매의 증기압은 산소분압과 반응로내의 압력을 조절하기 위해서 가능한 낮은 것이 바람직하다. 만일 반응로내의 압력이 높아지면 안정된 plasma를 유지하기 위해서 높은 R.F.에너지가 필요하고 따라서 기관의 온도 조절이 어려워지게 된다. 증착속도를 조절하기 위해 폭넓은 농도범위가 필요하므로 높은 용해도가 바람직하며 화합물의 분해온도는 증착과정에 직접적인 관계가 있으므로 매우 중요하다. Cold plasma가 금속화학물을 완전히 증발시켜줄 것으로 예측하였으나 실제로는 분해온도가 500°C 이상인 경우 화학물이 완전히 기화되지 못하고 남은 부분이 기관위에 착상되어 결과적으로 박막의 미세구조와 화학조성에 좋지않은 영향을 끼치고 있다. 넓은 구역에 걸쳐서 균일한 증기의 조성을 얻기 위해서는 각 성분의 분해온도가 유사한 경우가 바람직하며, 이 경우 박막의 조성은 용액의 조성과 일치하는 경향이 강해진다. 또한 용액의 농도를 최대치 이하가 되도록 유지해야 한다. 그렇지 않으면 용매의 증발에 의해 용액의 농도가 증가하게 되고, 또한 용액의 온도도 낮아져서 용해도가 저하되어 침전물이 생겨 조성이 변하게 된다[6]. Y, Cu-nitrate와 Ba-ACAC을 높은 용해도와

낮은 분해온도 때문에 박막증착을 위한 에어졸 용액의 용질로 택하였으며 안전성[7,8], 낮은 증기압[9], 여러종류의 화합물을 용해시킬 수 있는 특성 때문에 benzoic acid를 에어졸 미립자 공정에 적합한 용매로 선택하였다. 그러나 benzoic acid의 농도가 화합물의 용해도에 미치는 영향과 산소분압에 미치는 영향은 아직 연구되지 않은 상태로 이의 효과를 고찰해 봐야 할 것이다.

3.2. YBCO 박막성장에 대한 고찰

증착온도에 따른 미세구조의 변화를 보기 위하여 각각의 산소분압에 대하여 CuO의 상전이선을 중심으로 해서 증착온도를 설정하였다[4]. 산소분압의 범위는 0.3에서 2.7 kPa이었으며 로내의 압력은 13.3 kPa 이하로 유지하였다. 그렇지 않으면 plasma의 온도증가에 의해 로벽이 뜨거워져서 냉각수를 R.F. coil부근에 설치해야 하는 어려움이 생기기 때문이다. 증착시간은 30분으로, 생성된 박막이 부분적으로 기관위에 증착된 형태이지만 증착된 상의 크기와 모양의 변화를 관찰하기에는 적합한 증착시간이었다. 산소분압 1.3 kPa에서 생성된 박막의 미세구조가 Fig. 3에 나타나 있으며 이에 해당하는 X-선 회절도가 Fig. 4에 실려 있다. Fig. 3 (a)에 의하면 약 3 μm 크기의 장방형의 YBCO상을 850°C에서 증착한 시편 SM127에서 볼 수 있다. 또한 적은 양의 BaCuO₂(011)상이 YBCO상 주위에 생성되어 있다. 880°C에서 증착된 시편 SM129에서는 YBCO상이 납작해지고 크기도 약 30 μm 정도로 YBCO상간의 결합이 많이 향상되었다. C-축 방향의 YBCO상이 대부분이었으며 Y₂BaCuO₅(211)상도 관찰되었다. Feenstra가 관찰한 표면형태에 의하면, 시편 SM129의 증착 조건은

CuO 상전이선 부근인 것으로 나타났다[10]. 900°C에서 생성된 시편 SM129은 211상이 대부분이었으며 $Y_2Cu_3O_5(101)$ 상도 관찰되었다. 211상은 길이 방향으로 배열된 형태였고 YBCO상은 SM129에서 나타나지 않았다. 940°C에서 증착된 시편 SM131의 경우는

211상이 기판위에 균일하고 더 치밀하게 배열된 형태였으며 시편 SM128보다 더 평탄하였다. 주어진 산소분압 조건에서 증착온도가 CuO 상전이선 쪽으로 증가할수록 YBCO 입자의 크기가 증가함과 동시에 더 평탄해졌다. 즉 표면을 거칠게 만들고 입자간의 결합

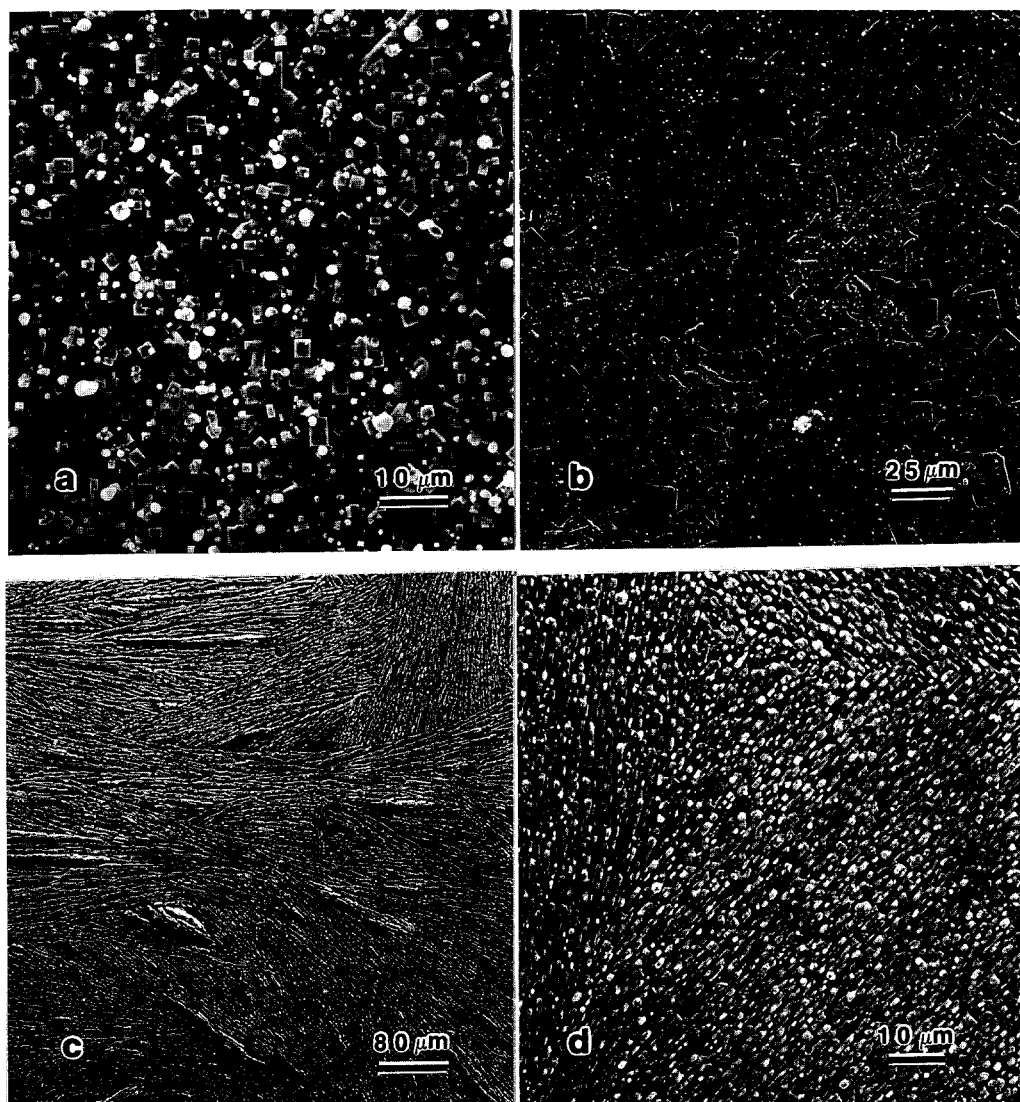


Fig. 3. Microstructures of films deposited at 1.33 kPa oxygen partial pressure ; (a) SM127, (b) SM129, (c) SM128 and (d) SM131.

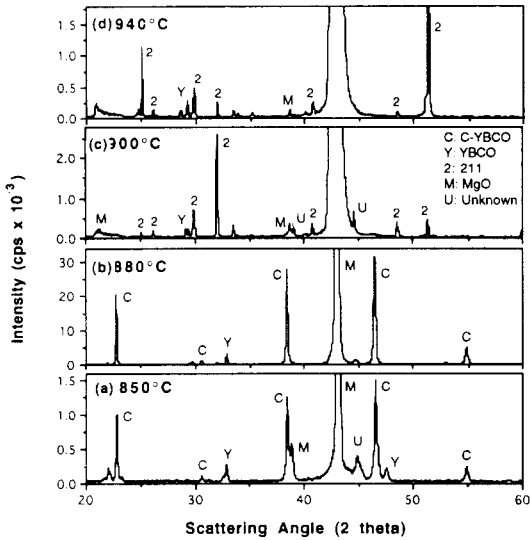


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the four films deposited at 1.33 kPa oxygen partial pressure ; (a) SM127, (b) SM129, (c) SM128 and (d) SM131.

을 저해하는 YBCO 입자들의 불규칙한 중첩 현상이 없어졌다. 더 높은 온도에서는 YBCO상이 없어지고 211상의 분포가 더욱 균일해졌다. YBCO상의 증착에 대한 온도의 영향은 민감해서 50°C 간격내에서 작은 입자들이 큰 입자로 변화되었다가 없어지는 급격한 변화를 나타내었다.

이상의 실험결과는 산소분압의 증가가 증착온도의 감소와 같은 효과를 나타내는 것으로 Hammond[4]에 의해 예측되었던 것과 같은 결과이다. 그러나 산소분압보다는 증착온도의 영향이 더욱 큰 것으로 관찰되었다. 박막의 미세구조에 대한 온도와 산소분압의 영향은 Feenstra[10]에 의해서 후열처리한 박막에서 관찰되었으나, 증착조건이 다른 in-situ 영역에서 생성된 박막에서도 같은 현상을 볼 수 있었다. 증착이 끝난 후 박막은 냉각속도 조절의 어려움 때문에 대체로 급냉

에 가까운 속도로 냉각되었기 때문에 박막의 산소함유량은 냉각과정에 따라 다른 것으로 나타났으며 따라서 초전도성을 얻기위해서 후열처리가 필요하였다. 일반적으로 211상의 배열은 증착온도와 산소분압이 증가할수록 향상되었다.

각 시편에서 관찰된 주상과 2차상이 Table 3에 요약되어 있다. Feenstra가 이미 언급했듯이 YBCO상의 최적증착조건을 정하는 데에는 어려움이 있는데 특히 211과 YBCO상이 넓은 온도 범위에 걸쳐서 나타날 때는 더욱 그러하였다. 211상이 CuO 상전이 전보다 높은 조건에서만 생겨난다는 점과 211상이 비교적 소량 관측될 때 증착조건이 CuO 상전이선 부근이라는 점을 고려하여 YBCO 증착조건을 정하였으며 이를 Fig. 5 (J. App. Phys.와 저자로부터 압력-온도의

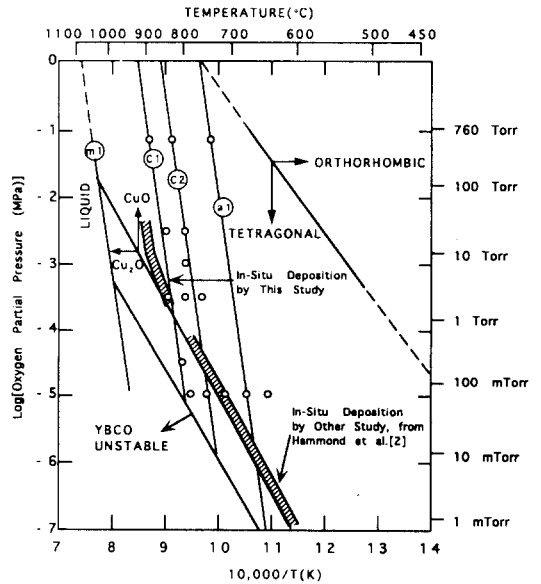


Fig. 5. Pressure-temperature diagram from Feenstra et al., illustrating the conditions necessary for the in-situ deposition of crystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, with the data from this study superimposed.

Table 3

Major phases observed in the films deposited in the study of temperature and pressure effects

Oxygen pressure (kPa)	Substrate temperature (°C)					
	940	900	880	850	830	800
2.7	211(011)*	211(011)	c-123(211)	c-123(α -123)	—	—
1.3	211	211	c-123(211)	c-123(011)	—	—
0.3	—	211	—	c-123(211)	c-123	c-123

* Minor phases appear in parenthesis. The c (or a) - 123 designation indicates the YBCO phase oriented with c (or a) axis perpendicular to substrate.

상태도 인용에 대한 허가를 받았음.)에 나타내었다. Fig. 5에 의하면 0.3 kPa 때의 YBCO의 증착조건은 상전이선 부근이었으나 산소분압이 증가할수록 증착조건은 낮은 온도쪽으로 변위하였다. 즉, 1.3 kPa의 경우 20°C, 2.7 kPa의 경우는 40°C 정도의 변화가 생겼다. 이러한 증착온도의 저하에 대하여 두가지의 설명이 가능하다. 첫째 산소분압이 증가할수록 플라즈마가 YBCO의 증착에 미치는 영향을 생각해 볼 수 있다. 산소분압이 증가하면 더 높은 R.F. 에너지가 필요하기 때문에 결국 플라즈마의 온도가 증가하게 되어 더 많은 산소 원자들이 여기되어 YBCO의 생성에 관계할 수 있게 되므로 높은 에너지를 갖는 산소에 의해 증착온도가 낮아질 수 있다. 둘째, 증착온도가 증가할수록 증착조건이 YBCO상의 용융조건(Fig. 5의 ml)에 근접하게 되어 atomic mobility가 증가하게 된다. 즉 YBCO 증착온도 변화는 플라즈마의 영향보다는 atomic mobility에 기인할 수 있다. 끝으로 액상의 미립자가 반응로안에서 거치는 변화에 대하여 자세한 연구가 되어 있지 않은 상태여서 증착이 이루어지는 과정을 밝히기 위해, 액상 미립자의 열변화에 대한 연구가 필요하다.

4. 결 론

액상미립을 이용한 플라즈마증착 방법에 있어서 용액을 선정할 때 고려해야 할 인자로는 증착속도를 조절하기 위해 높은 용해도를 갖는 금속화합물이 필요하며 고상미립자의 박막착상을 방지하기 위해 가능한 화합물의 분해(혹은 기화)온도가 낮은 것이 좋으며 반응로내에서의 균일한 기상성분을 유지하기 위해서는 각 화합물의 분해온도가 비슷한 영역인 것이 바람직하다. 또한 산소분압과 로내의 압력을 조절하기 위해 용매의 증기압이 낮아야 한다. 플라즈마 반응로내에서 미립의 aerosol을 분해시키는 방법으로 c-축 방향으로 성장된 YBCO 초전도체 박막을 증착하였다. 박막의 미세구조는 평탄한 입자들이 서로 결합된 형태였으며 증착온도가 높을수록 YBCO 입자의 크기가 증가하였으며 입자간의 결합도 향상되었고 박막의 표면도 평탄해졌다. YBCO상의 최적증착조건은 CuO 상전이선 부근이었으며, Hammond의 결과와 유사하였다. 산소분압이 증가할수록 YBCO 증착조건이 CuO 상전이선으로부터 낮은 온도쪽으로 변위하기 시작하였으며 그 원인으로 높은 에너지를 갖는 여기된 산소, 혹은

증착조건이 YBCO상의 용융조건에 근접하여 atomic mobility가 향상된 것에 기인한 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] W.J. Lackey, W.B. Carter, J.A. Hanigofsky, D.N. Hill, E.K. Barefield, G. Neumeire, D.F. O'Brien, M.J. Shapiro, J.R. Thompson, A.J. Green and T.S. Moss, Applied Physics Letters 56 (1990) 1175.
- [2] W.J. Lackey, J.A. Hanigofsky, M.J. Shapiro, W.B. Carter, D.N. Hill, E.K. Barefield, E.A. Judson, D.F. O'Brien, Y.S. Chung, T.S. Moss and K.L. More, 195-210 in Proc. 11th Int. Conf. on CVD, Edited by K.E. Spear and G.W. Cullen. Electrochemical Society (Pennington, NJ 08534, 1990).
- [3] W. Kern and R. Rosler, J. Vac. Sci. Tech. 14 (1977) 1082.
- [4] R.H. Hammond and R. Bormann. Physica C, 162-164 (1989) 703.
- [5] E.B. Slamovich and F.F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3368.
- [6] S. Chadda, T.L. Ward, A. Carim, T.T. Kostas, K. Ott and D. Kroeger, J. Aerosol Sci. 22 (1991) 601.
- [7] Edited by M. Windholz, The Merck Index, Merck & Co. Inc., 10th edition, (1983) p. 252.
- [8] Edited by M. Grayson, Encyclopedia of Chemical Technology 17, Wiley-Interscience, 3rd Edition (1982) 416.
- [9] Edited by R.C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 66th edition (1985-86) D214.
- [10] R. Feenstra, T.B. Lindemer, J.D. Budai and M.D. Galloway, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6569.