

## Texturing of Cu Sheets and Fabrication of Oxide Buffer Layers for YBCO Superconductor Films

### YBCO 초전도체막을 위한 Cu 판의 배향화 및 중간 산화층의 제조

Mingji Jin, Eugene Kim, \*SangChul Han, \*TaeHyun Sung,  
\*Sang-Joon Kim, Kwangsoo No

김명희, 김유진, \*한상철, \*성태현, \*김상준, 노광수

373-1, KuSung-dong, YuSung-gu, Taejon, Korea 305-701,  
Electronic and Optical Materials Laboratory, Dep. of Mat. Sci. & Eng.,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology  
\*Korea Electric Power Research Institute

대전광역시 유성구 구성동 373-1,  
한국과학기술원 재료공학과 전자 및 광학재료 실험실  
\*한국전력연구원

The Cu sheets were selected for the substrate of the superconductor films. Pure Cu sheets with the thickness of  $50\mu\text{m}$  were fabricated using hot and cold rolling. The Cu sheets were heat treated to induce the biaxial texturing. The z-axis and x-y plane texturing of Cu sheets heat treated at different conditions were analyzed using XRD and a best heat treatment condition for the texturing was selected.  $\text{ZrO}_2$  film was dip coated on Cu sheets heat treated at the best condition to prevent possible reaction between Cu sheets and YBCO superconductors, to reduce possible cracking due to thermal expansion mismatch and to decrease the lattice mismatch for biaxial texturing. The texturing of the oxide buffer layers were also studied.

#### 1. 서론(Introduction)

현대의 과학기술과 산업의 발전에 따라 전기 에너지에 대한 수요가 급속히 증가하고 있으며 이에 따른 고온초전도 선재, 판재에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 최근 미국 ORNL 연구소에서 개발된 RABiTS(Rolling-Assisted Biaxial Textured Substrate) 공정은 기판의 texturing과 고임계전류밀도를 갖는 초전도 선재를 제조하는데 있어서 각광을 받고있는 중요한 방법이다. 이

는 rolling과 후속 열처리를 통해 배향된 금속기판 위에 중간층을 도입한 다음 YBCO 등 고온초전도체를 증착하여 선재, 판재를 제조하는 것이다. 이러한 방법으로 제조된 초전도체는 높은  $J_c$  등 우수한 초전도 특성을 갖고 있다. 지금까지 국내외에서 RABiTS 공정으로 수행된 연구에서는 대부분 Ni 또는 Ni의 합금을 기판이나 초전도체의 배향을 위한 seeding layer로 많이 사용하였다. 그러나 실제 연구결과 이러한 기판을 사용시 공정 및 응용상의 많은 제한성을 초래하고 있다.

본 연구에서는 Cu sheet를 기판으로 사용하여 배향화 및 중간 반응방지막을 제조하고 그 특성을 연구함으로써 YBCO 등 초전도체의 도입을 위하여 조건을 마련하였다. Ni에 비하면 Cu는 non magnetic 가공성이 우수하며 가격이 저렴한 등 많은 잇점을 갖고 있다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 50 $\mu$ m 두께의 Cu 기판은 전기동 → 주조 → 열간압연 → 냉간압연 → 표면산화물막 제거 → Cu sheet 의 과정을 거쳐 제조되었다. 이러한 Cu 기판을 H<sub>2</sub>분위기, 여러가지 온도 하에서 열처리하여 배향화 시킨 후 rocking curve와  $\phi$ -scan으로 배향성을 조사하였다. 배향화된 Cu sheets를 공기중, 250 $^{\circ}$ C에서 10시간 산화시켜 균일한 산화막을 제조하였다. 산화막의 조성 및 두께를 Galvanostatic method, AES 등 방법으로 확인하였다. 가장 좋은 texturing을 보이는 조건에서 배향화 시키고 산화되지 않은 Cu와 표면에 산화막이 형성된 Cu기판에 각각 ZrO<sub>2</sub>막을 sol-gel dip coating법으로 제조하였다. 용액의 조성은 Zr-n-propoxide, 1-propanol, acetic acid이었고 용액의 농도는 0.4mol/l이었으며 dipping 횟수는 5회로 하였다. Dip coating된 막은 350 $^{\circ}$ C의 온도에서 5분간 건조시킨 후 여러 가지 온도에서 결정화 시킨 다음 XRD로 결정화 여부를 확인하였고 SEM으로 표면 형상을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Cu 기판의 배향화

배향화되기 전의 Cu에서는 (111), (200), (220) 등 여러 가지 peak이 모두 존재하는 random한 구조를 보이며 그 중에서 (111) peak이 매우 큰 intensity를 보였다(Fig.1).

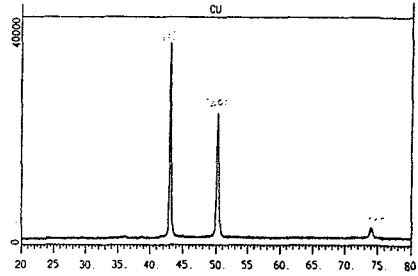


Fig.1 . XRD pattern of Cu sheet before rolling

압연과 저온 열처리 공정을 거친 시편의 경우 Cu (200) peak이 강한 우선 배향을 보이지만 열처리 온도가 증가함에 따라 (111), (220) peak의 intensity가 점차 커진다 (Fig.2, Fig.3). 특히 Cu의 용융온도에 근접한 1000 $^{\circ}$ C에서 Cu(111) peak의 intensity가 급격히 증가하는데 이는 Cu에서 (111) 결정면의 표면에너지가 가장 작고 close packing하기 때문으로 추정된다. 이로부터 Cu 기판의 열처리에 적합한 온도는 0~400 $^{\circ}$ C로 비교적 저온임을 알 수 있었다.

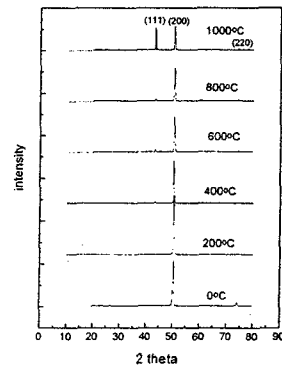


Fig.2. XRD patterns of Cu sheets annealed at different temperatures

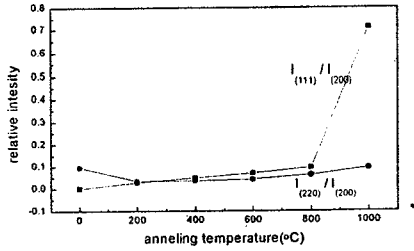


Fig.3. Relative Intensity of the (111), (220) Peaks to the (200) Peak

Cu sheet의 out-of-plane alignment 정도를 고찰하기 위하여 rocking curve를 측정하였다 (Fig.4). 결과 curve의 반가폭의 크기가 열처리전의 시편에서 비교적 큰 값을 보이다가

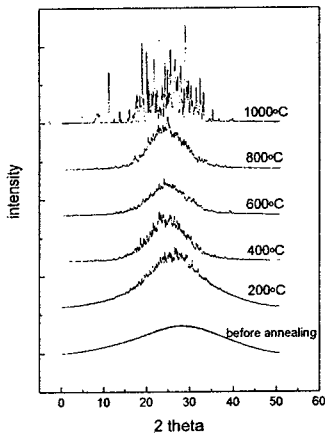


Fig.4. Out-of plane alignment

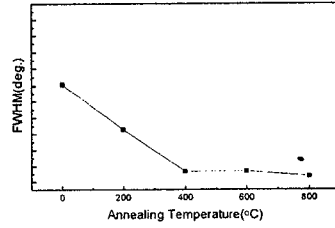


Fig.5. Out of plane alignment

열처리온도가 400°C까지 상승함에 따라 급격히 감소하였으며 400°C 이상의 온도에서는 거의 안정된 값을 보인다(Fig.5). 이는 열처리 온도가 일정한 정도까지 상승함에 따라 z-축방향에서의 alignment 정도가 증가됨을 의미하며 또한 z-축방향에서의 배향화에 적합한 온도는 400°C임을 알 수 있었다.

Cu sheet의 in-plane alignment 정도는  $\phi$ -scan으로 확인하였다 (Fig.6). 4-fold symmetry에 대응되는 반가폭의 크기는 열처리 온도가 400°C까지 상승함에 따라 감소하다가 400°C 이상의 온도에서는 점차 증가하는 추세를 보였다 (Fig.7). 열처리된 시편에서는 90도 사이에 180도 간격을 가진 새로운 peak이 존재하며 또한 열처리온도가 상승함에 따라 이러한 peak의 intensity가 증가함을 보이는데 이는 열처리시 발생하는 twin에 기인한 것으로 생각된다.  $\phi$ -scan 결과로부터 면방향에서의 alignment에 적합한 온도는 400°C임을 알 수 있었다.

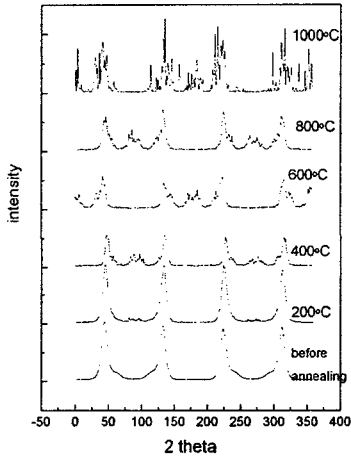


Fig.6. In-plane alignment

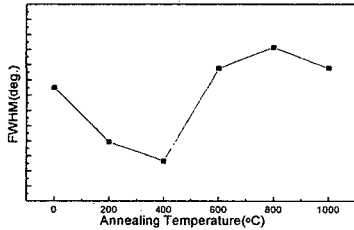


Fig.7. In-plane alignment

### 3-2. Cu 산화막의 제조

Cu는 산소 또는 공기 중에서 매우 쉽게 산화되어 표면에  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  등 산화물을 형성한다. Cu sheet 표면에 형성된 이러한 산화막이 반응방지막 역할과 배향성 전달 역할을 할 수 있는가 하는 것을 확인하기 위하여 산화막의 특성을 연구하는 것은 매우 중요한 일이다. 본 연구에서는 열처리전의 Cu(1#)와 200°C(2#), 400°C(3#)에서 annealing시킨 Cu sheet를 250°C에서 10시간 동안 산화시켜 표면에 Cu의 산화물막을 제조하였다.

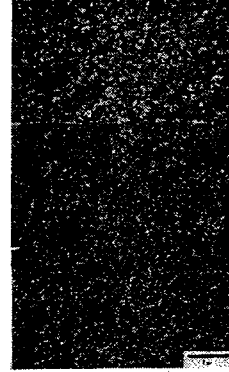


Fig.8. SEM images of Cu oxides films

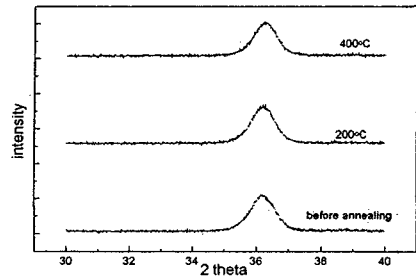


Fig.9. XRD patterns of Cu oxides oxidized different samples

Cu sheets의 표면에 형성된 Cu의 산화막을 SEM으로 관찰한 결과 비교적 치밀한 구조를 보이고 있었다 (Fig.8).

XRD로 분석한 결과  $2\theta=35-37^\circ$  사이에서 broad한 peak이 나타난다.  $2\theta=36.4^\circ$ 에서  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  회절선이 나타나고  $2\theta=35.4^\circ$ 에서  $\text{CuO}(002)$ 와  $\text{CuO}(111)$  회절선이 나타나 두 회절선의 Bragg angle이  $1^\circ$  차이밖에 나지 않으므로 두 peak이 겹쳐져 있는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 Cu sheet 표면에 존재하는 산화물은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와  $\text{CuO}$  두 종류임을 추측할 수 있었다.

Cu의 온도에 따른 산화층의 구조를 확인하기 위하여 galvanostatic reduction method로 potential-time curve를 측정하였다<sup>1)</sup>. Cathod에

일정한 전류를 통과시켜 금속표면에 존재하는 산화물을 환원시키는 과정에서 cathodic potential-time curve를 측정한 결과 2개의 potential step을 나타낸다. 이로부터 cathode에 CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu의 순서로 산화막이 존재함을 알 수 있었다. 대응되는 방정식은 각각  $CuO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cu + H_2O$  와  $Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2Cu + H_2O$  이다. Cathode에 전류가 일정하게 유지되므로 그 유지시간을 측정한 후 식  $\delta = iAtV/nF$  에 의하여 두께를 계산할 수 있다. 측정된 curve에 의하여 산화막의 두께를 계산하였다 (Table.1).

시편	Cu <sub>2</sub> O막의 두께(Å)	CuO의 두께(Å)	전체 산화막의 두께(Å)
1#	3217	169	3486
2#	3470	191	3661
3#	3720	224	3944

위에서 언급된 3개 시편의 AES depth profile을 측정하였고 산화막 제거시간을 확인하였다 (Table.2).

시편	산화막 제거 시간(분)
1#	24.8
2#	27.3
3#	30

일반적으로 동일한 sputtering 조건 하에서 산화막 두께와 이 산화막을 제거하는데 걸리는 sputtering 시간이 정비례한다. 이로부터 위의 측정결과에 의하면 1#→2#→3# 시편의 순서로 Cu 표면의 산화막 두께가 증가함을 알 수 있다. 즉 sample 1#→2#→3#의 순서로 oxidation rate가 증가하였다. Cu는 산화속도 이방성을 갖고 있는데 (100)>(111)>(110)>(311) 결정면의 순서로 산화속도가 작아진다고 보고되었다<sup>2)</sup>. 3개 시편에서 annealing 온도가 상온, 200℃, 400℃의 순서로 증가됨에 따라 배향화 정도가 증가하고 또  $I(200)/I(111)+I(220)$ 을 계산해보면 1#→2#→3#의 순서로 증가된다 (Fig.10). 그러므로 동일한 산화

시간 내에 1#→2#→3#의 순서로 산화막의 두께가 증가하는 것은 Cu 기판의 texturing 정도가 다르기 때문에 발생함을 알 수 있었다.

### 3-3. 중간층의 제조

중간 반응방지막으로 사용될 ZrO<sub>2</sub>막의 온도에 따른 결정화 양상을 보기 위하여 TG-DTA curve를 측정하였다 (Fig.11).

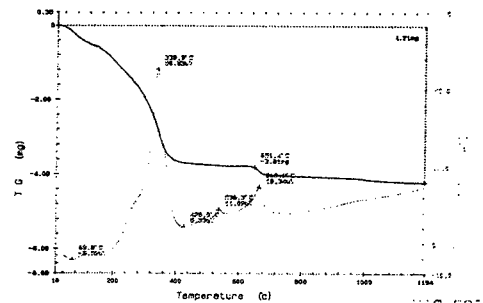


Fig.11. TG-DTA curve of ZrO<sub>2</sub> powder

ZrO<sub>2</sub>의 경우 대부분의 무게감량이 350℃ 이전에 발생하였고 전체적인 무게감량은 41.7% 정도였다. 338.9℃에서 큰 발열 peak이 나타남과 동시에 대부분의 유기물의 증발이 이루어진다. 660℃ 근처에서 결정화로 인한 발열peak이 나타나는 동시에 미량의 무게감소가 발생하였다.

이에 근거하여 Cu 기판을 T=350℃에서 산화시켜 copper oxide 막을 제조한 후 그 위에 ZrO<sub>2</sub>막을 dip coating하여 역시 350℃의 온도에서 drying 시켰다. ZrO<sub>2</sub>의 dip coating을 위하여 사용된 기판은 순수한 Cu기판(1#)과 350℃에서 10분간 산화시켜 산화막이 형성된 Cu기판(2#)이었다.

dip coating된 막은 350℃의 온도에서 5분간 건조시킨 후 공기 중, 400℃에서 5분간 결정화시켰다. ZrO<sub>2</sub> film과 기판의 접착은 비교적 우수하였고 표면형상을 관찰한 결과 비교적 치밀하고 균일한 구조를 보였다 (Fig.12). ZrO<sub>2</sub> film의 결정화 여부를 확인하기 위하여 glancing angle XRD을 측정한 결과 Cu, copper oxides, ZrO<sub>2</sub> peak을 동시에 관찰할 수 있었다 (Fig.13).

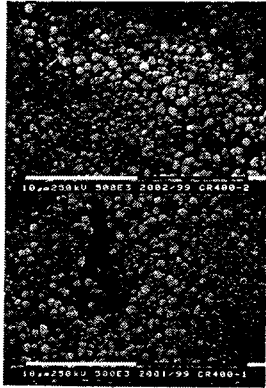


Fig.12. SEM images of the  $ZrO_2$  films heat treated at  $400^\circ C$

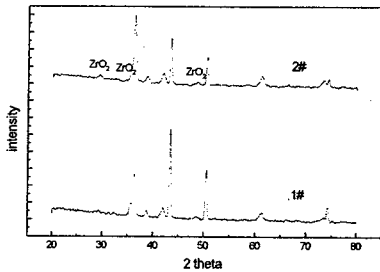


Fig.13. Glancing angle XRD patterns of  $ZrO_2/Cu$  and  $ZrO_2/Cu$  oxide/ $Cu$  films crystallized at  $400^\circ C$

$ZrO_2$ 막의 결정화 정도를 높이기 위하여 위의 조건 하에서 건조된 막을 공기 중,  $500^\circ C$ 에서 5분간 열처리하였다. 결과  $ZrO_2$ 막이 기판의 표면에서 박리되는 현상이 발생하였는데 이는 앞에서 제시한  $Cu$  산화막의 조성은  $Cu_2O$ 와  $CuO$ 이고 또한 온도가 높아짐에 따라  $Cu_2O$ 에서  $CuO$ 로 변화하며  $CuO$  막의 두께가 증가하는 것에 기인한다고 사료된다.

#### 4. 결론

고임계전류를 위한 배향화된 YBCO 초전도체의 도입을 위하여  $50\mu m$  두께의  $Cu$  기판을 압연

과 열처리 공정을 거쳐 배향화 시키고 그 위에 중간 반응방지막을 제조하였다.  $Cu$  기판은  $400^\circ C$  정도의 비교적 낮은 온도에서 우수한 배향성을 나타냈다.  $Cu$  기판이 공기 중에서 가열되어 형성된 산화막의 구조는  $CuO/Cu_2O/Cu$  인데  $Cu_2O$ 는 수천  $\text{\AA}$ ,  $CuO$ 는 수백 $\text{\AA}$ 의 두께를 갖는다. 반응방지막으로 사용될  $ZrO_2$ 는 sol-gel dip coating 방법으로 제조하였는데  $400^\circ C$  정도의 비교적 낮은 결정화 온도에서 기판과의 접착이 비교적 우수함을 확인하였다.

#### 참고문헌

- [1] U. R. Evans and H. A. Miley  
Nature, 139 (1937) 283.
- [2] Kenneth R. Lawless and Allan T. Gwthmey,  
Acta Metallurgica, Vol. 4, 15-163 (1956)