

양축정렬된 textured Ni 기판위에 MOCVD법을 이용한 YBCO coated conductor 완충층용 NiO 증착

Deposition of NiO on bi-axially textured Ni substrates for YBCO coated conductor by a MOCVD method

선종원*, 김형섭**, 박순동*, 정충환*, 전병혁*, 김찬중*

(Jong-Won Sun**, Hyoung-Seop Kim**, Sun-Dong Park*, Choong-hwan Jung*, Byung-Hyuk Jun*, Chan-Joong Kim)

Abstract

NiO buffer layers for YBCO coated conductors were deposited on bi-axially textured Ni substrates by MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) method, using single solution source. To establish the processing condition, oxygen partial pressure and deposition temperature were changed. The surface orientation and degree of texture were estimated by X-ray diffraction, X-ray pole figure and atomic force microscopy. The FWHMs of in-plane and out-of-plane of the NiO films were about 10° . The surface roughness was a function of deposition temperature. The AFM surface roughness of NiO films is in the range of 3~10 nm, when NiO films was grown at 450~530°C.

Key Words : NiO, MOCVD

1. 서론¹⁾

초전도 기기의 응용을 위한 차세대 고온 초전도 선재는 Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate (RABiTS)[1], Ion Beam Assisted Deposition (IBAD)[2], Inclined Substrate Deposition (ISD)[3] 공정을 이용하여 개발되고 있다.

YBCO 박막을 양축 정렬된 Ni 기판 위에 직접 증착시키려는 시도가 있었으나, Ni 모재와 YBCO 박막의 상호 확산에 의해 양질의 초전도 박막을 제조하는데 어려움이 있었다. 이런 문제점을 해결하고자 NiO, CeO₂, SrTiO₃, MgO, YSZ, Y₂O₃, LaAlO₃, BaZrO₃ 등과 같은 완충층이 연구되고 있으며[2,4,5], 이 중 초전도체와 결정격자가 비슷하고 열적안정성을 갖는 CeO₂, YSZ, MgO, Y₂O₃ 등

이 완충층 재료로 가장 적합할 것으로 여겨지고 있다[2,4,6].

니켈의 표면에는 몇 개의 원자층이 NiO 산화물 형태로 존재한다. 이 산화물층은 니켈 위에 다른 완충층을 증착시킬 때 그 목적 완충층의 결정방위 제어에 영향을 준다. K. Matsumoto[7]는 니켈 위에 형성된 자연 산화층 자체를 산소분위기에서 인위적으로 생성시켜 모재와 초전도체간의 확산 억제층으로 사용하려는 연구를 시행하였다. 그러나 Ni을 산화시켜 (200) 방위의 집합조직을 얻으려면 1000°C 이상의 고온이 필요하다. 또한 NiO의 결정방위제어가 어렵고, 생성된 산화막의 조직이 치밀하지 못하다는 단점이 있다. 어떤 경우에는 Ni이 YBCO 박막내부로 종종 침투하는 등 증착시킨 YBCO 초전도체의 특성도 좋지 않았다.

반면, MOCVD (Metal organic chemical vapour deposition)법을 이용하여 NiO 증착시킬 수 있다면, 낮은 온도에서 산화막을 생성시킬 수 있고, 물질간의 상호확산이 필요하지 않기 때문에 산화막

* 한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀
(대전시 덕진동 150번지, Fax: 042-862-5496,
E-mail: cjkim2@kaeri.re.kr)

** 충남대학교 금속공학과

의 두께제어가 쉽고, 보다 균질한 산화박막층을 얻을 수 있을 것으로 예상된다[8].

본 연구는 기초연구로서, YBCO coated conductor용 NiO를 MOCVD법을 이용하여 증착하였으며, 증착온도 및 산소분압에 따른 NiO의 증착양상과 제조된 박막의 집합조직 및 표면특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

원료물질을 연속적으로 공급하기 위해 belt를 설치한 reel-to-reel 방식의 MOCVD 장치를 사용하였다. 본 실험에서는 낮은 온도에서 열적 안정성을 갖는 Ni(tmhd)₂ (tmhd: 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-haptanedione) 킬레이트 화합물을 용매인 THF(tetrahydrofuran)에 녹여 사용하였다.

이는 고체상태인 원료물질을 가열하여 원료물질을 공급할 경우, 가열 초기와 후반부에 원료의 기화양상이 다를 수 있고, 증착되는 박막의 특성에 영향을 준다. 따라서 원료를 균일하게 기화시키고자 원료를 액상에 넣어 완전히 녹인 후, 이 용액에 원료를 운반하기 위한 유리섬유 테이프를 넣어 직선 후, 다시 건조하여 원료물질을 테이프에 균일하게 분산시켰다.

원료를 묻힌 유리섬유 테이프를 원료공급부에 설치한 다음, Ni 기판을 홀더에 고정하여 반응관 입구에 넣은 후, 진공펌프를 이용하여 반응관의 압력을 10⁻² Torr까지 낮추었다.

반응부는 먼저 환원가스인 Ar+H₂(Ar: 96 %, H₂: 4 %)를 1000 sccm으로 흘려주었으며, 압력을 10 Torr로 유지하였다. 수소를 포함한 환원가스를 사용한 이유는 금속 니켈표면에 초기에 형성된 산화층을 제거하기 위함이다. 반응관 내의 압력이 안정되면 기판을 반응부까지 밀어 넣고, 10분간 Ni 기판을 예열하여 표면의 산화막과 기타 유기 불순물들이 제거되도록 하였다. 예열이 끝난 후 Ar+H₂ 혼합가스를 Ar로 바꾸고, 증착온도 450℃ ~ 530℃에서 원료와 O₂(100 ~ 500 sccm)를 공급하여 10분 동안 반응시켰다. 반응 후 반응기에서 증착된 기판을 꺼내서 상온으로 냉각하였다.

Ni 기판과 NiO 완충층의 특성을 조사하기 위해 집합조직과 표면의 morphology 등을 측정하였다. 집합조직과 표면 morphology 분석은 각각 X-선 회절(X-ray diffraction : XRD)과 AFM (atomic force microscopy)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

증착온도와 산소분압에 따른 NiO의 XRD 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)는 산소분압을 1.67 Torr로 고정시키고 증착온도를 450℃ ~ 530℃로 변화시켜 얻은 NiO 완충층의 XRD intensity ratio로, 각각의 온도에서 NiO (200) 나타났으나, 470℃에서 NiO (200)이 가장 높으면서 NiO (111)이 가장 낮게 측정되었다. 이것은 SOE(self oxidation epitaxial)에 의한 NiO (200) 형성온도가 1000℃ 이상인 것과 비교하면 MOCVD 공정은 상대적으로 낮은 온도에서 양측 정렬된 NiO를 얻을 수 있음을 나타낸다.

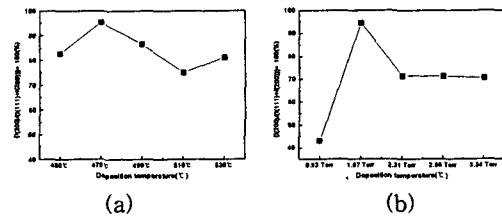


그림 1. (a) 증착온도와 (b) 산소분압의 변화에 따른 X-ray 회절의 I(200)/(I(111)+I(200))

Fig. 1. Intensity ratio of I(200)/(I(111)+I(200)) of NiO buffer layers deposited on Ni substrates; (a) with various temperatures at oxygen partial pressure of 1.67 Torr, (b) with various oxygen partial pressures at deposition temperature 470°C.

그림 1(b)는 그림 1(a)에서 NiO (200) 집합조직이 가장 잘 발달한 온도인 470℃에 온도를 고정하고, 산소 분압을 0.91 Torr에서 3.34 Torr까지 변화시켜 얻은 XRD intensity ratio이다. 산소분압이 증가하더라도 NiO (111)은 특별한 변화가 없고 NiO(200) 회절강도는 변화가 있었다. 산소분압이 변할 때 NiO (200)은 대체적으로 낮았고, 1.67 Torr일 때 NiO (200)가 가장 높았다. 따라서 MOCVD법에 의한 NiO (200) 집합조직은 증착온도가 470℃이고, 산소분압이 1.67 Torr일 때 가장 잘 발달한다고 할 수 있다.

그림 2는 증착온도를 470℃와 산소분압을 1.67 Torr로 일정하게 유지한 후 Ni 기판 위에 증착시킨 극점도 결과이다. 그림에서처럼 잘 발달된 극점도 결과를 얻을 수 있었는데, 이는 그림 1의 결과에서와 같이 이 온도와 산소분압에서 NiO (200) 집합조직이 잘 발달되기 때문이다.

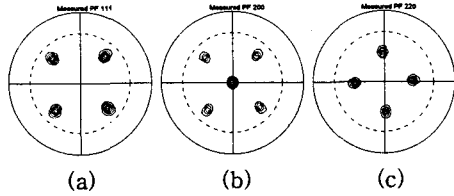


그림 2. 470°C, 1.67 Torr에서의 NiO 완충층의 극점도; (a) NiO (111), (b) NiO (200), (c) NiO (220)

Fig. 2. Pole figures of the NiO buffer layer on Ni substrate at 470°C and 1.67 Torr; (a) NiO (111), (b) NiO (200), (c) NiO (220)

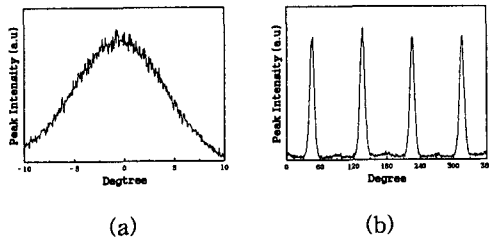


그림 3. 470°C, 1.67 Torr에서의 NiO 완충층의 (a) rocking curve와 (b) Φ -scan

Fig. 3. X-ray (a) rocking curve and (b) Φ -scan of the NiO buffer layer on Ni substrate at 470°C and 1.67 Torr.

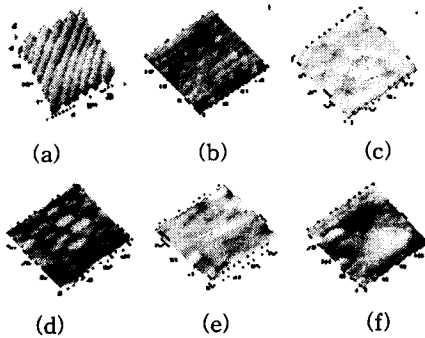


그림 4. 증착온도의 변화에 따른 AFM 사진; (a) Ni 기판, (b) 450°C, (c) 470°C, (d) 490°C, (e) 510°C and (f) 530°C

Fig. 4. AFM images of Ni substrate and NiO buffer layers deposited on textured Ni substrates at oxygen partial pressure of 1.67 Torr with various deposition temperatures; (a) Ni substrate, (b) 450°C, (c) 470°C, (d) 490°C, (e) 510°C and (f) 530°C

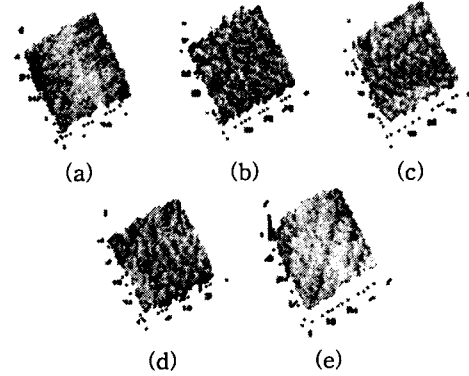
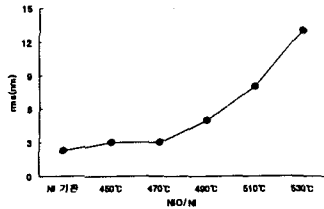


그림 5. 산소분압의 변화에 따른 AFM 사진; (a) 0.91 Torr, (b) 1.67 Torr, (c) 2.31 Torr, (d) 2.86 Torr and (e) 3.34 Torr

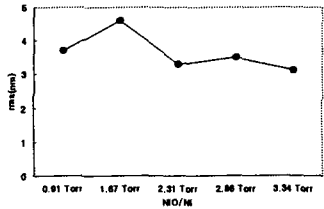
Fig. 5. AFM images of Ni substrate and NiO buffer layers deposited on textured Ni substrates at deposition temperature of 470°C with various oxygen partial pressures; (a) 0.91 Torr, (b) 1.67 Torr, (c) 2.31 Torr, (d) 2.86 Torr and (e) 3.34 Torr

그림 3은 그림 2와 동일한 조건에서 증착시킨 NiO 완충층의 ω -scan과 Φ -scan 결과이다. 이 결과는 그림 2의 대칭형 극도점 결과의 4개 회절선을 나타낸 것으로 이들의 반가폭(half width)을 알면 양측 집합도를 알아낼 수 있다. ω -scan의 반가폭은 10.34°이고, Φ -scan의 반가폭은 10.00°로 측정되었다.

양질의 초전도 박막을 증착하기 위해서는 모재와 중간완충층의 표면이 깨끗해야 한다. 이를 알고자 AFM으로 제조된 NiO 박막층의 표면조도를 측정하였다. 그림 4와 그림 5는 실험에 사용한 Ni 기판과 산소분압을 1.67 Torr로 일정하게 유지하며 증착온도를 변화시킨 NiO 완충층, 그리고 증착온도를 470°C로 유지하여 여러 산소분압에서 제조한 NiO 완충층의 AFM 사진들이다. 이 사진들의 RMS 거칠기는 그림 6에 나타내었다. 모재로 사용된 Ni 기판은 2.3 nm의 RMS 거칠기를 갖는다. 이 기판 위에 증착된 NiO 완충층들의 거칠기는 증착온도를 달리하였을 때는 약 3~13 nm, 산소분압을 달리하였을 때는 3.1~4.6 nm로 나타났다. 모재로 사용된 Ni 기판의 표면조도는 산소분압을 달리한 NiO 완충층들은 모재의 거칠기보다 약간 높기는 하지만 표면이 대단히 양호한 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 6. (a) 증착온도와 (b) 산소분압의 변화에 따른 Ni 기판과 NiO 완충층의 AFM 거칠기

Fig. 6. AFM roughness of Ni substrate and NiO buffer layers: (a) at oxygen partial pressure of 1.67 Torr with various deposition temperatures (b) at deposition temperature of 470°C with various oxygen partial pressures.

물리적인 방법에 의한 완충층 제조와 coated conductor 제조에 대한 연구는 많이 진행되었으나 MOCVD 공정에 대한 많은 연구가 진행되지 않고 있다. 본 연구결과는 MOCVD 공정이 NiO 완충층을 증착에 대단히 효과적인 공정이라는 것을 보여 준다. 본 실험에서는 초기 연구임에도 불구하고 집합도가 10° 정도인 양질의 박막을 증착할 수 있었다. 아직 완전한 NiO (200) 집합조직을 갖는 완충층을 제조하지는 못했지만 향후 공정변수를 확립하게 된다면 집합도가 10° 이내인 우수한 완충층을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 증착온도와 산소분압을 달리하여 양축 집합조직을 갖는 Ni 기판 위에 MOCVD 공정으로 NiO 완충층을 증착하였다. 산소분압이 1.67 Torr 일 때 증착온도가 증가할수록 NiO (111)의 NiO (200)이 혼합된 조직이 발달하였으며, 고온에서는 NiO (111) 형성이 우선적이었다. 본 연구의 실험 조건에서는 증착온도가 470°C와 산소분압이 1.67 Torr 일 때 ω -scan의 반가폭은 10.34°로 나타났으며, Φ -scan의 반가폭은 10.00°으로 가

장 우수한 NiO 집합조직을 얻을 수 있었다.

AFM으로 측정된 NiO 박막의 표면거칠기는 산소분압보다는 증착온도에 더욱 민감하였다. 모재로 사용된 Ni 기판의 거칠기가 2.3 nm일 때, 이 기판 위에 증착된 NiO 완충층들의 거칠기는 증착온도를 달리하였을 때는 약 3~13 nm, 산소분압을 달리하였을 때는 3.1~4.6 nm로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] A. Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.M. Kroeger, D.K. Christen, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin, C.E. Klaubunde, E. Harfield, and V.K. Sikka, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 12, 1795(1996).
- [2] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno, *Appl. Phys. Lett.* 60, 769 (1992)
- [3] K. Hasegawa, N. Yoshida, K. Fujino, H. Mukai, K. Hayashi, K. Sato, T. Ohkuma, S. Honjyo, H. Ishii and T. Hara, *Proceedings of the 16th International Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference (Kitakyushu, Japan, 1996)* pp.1413-1416
- [4] A. Goyal et al *J. Mater. Res.* 12 2924 (1997)
- [5] D. Dierickx, I. Houben, J. Lapin, F. Delannay, Q. Van der Biest, *J. Mat. Sci. Lett.* 15 (1996) 1573.
- [6] Sanghyun Oh, Jaeun Yoo, Kyuhan Lee, Jun Ho Kim, D. Youm, *Physica C308*, 91~98 (1998)
- [7] K. Matsumoto, S.B. Kim, J.G. Wen, I. Hira bayashi, T. Watanabe, N. Uno and M. Ikeda, *IEEE Trans. on Appl. Superconduct.* 9, 1539 (1999)
- [8] H.G. Lee, Y.M. Lee, C.H. Jung, and G.W. Hong, *Metals and materials*, 6(30), 261 (2000)