

양축 정렬된 Ni기판 위에 MOCVD법에 의한 YBCO 초전도 선재용 CeO₂ 완충층의 증착

김호진^{***}, 주진호^{**}, 전병혁^{*}, 정충환^{*}, 박순동^{*}, 박해웅^{***}, 홍계원^{****}, 김찬중^{*}

* 한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

** 성균관대학교 신소재공학과

*** 한국기술교육대학교 금속·재료공학과

**** 한국산업기술대학교 전자공학과

Deposition of CeO₂ buffer layer for YBCO coated conductors on bi-axially textured Ni substrate by MOCVD technique

Ho-Jin Kim^{***}, Jinho Joo^{**}, Byung-Hyuk Jun^{*}, Choong-Hwan Jung^{*}, Sun-Dong Park^{*},
Hai-Woong Park^{***}, Gye-Won Hong^{****} and Chang-Joong Kim^{*}

* Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute

** Schools of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University

*** Department of Metals and Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

**** Department of Electronics Engineering, Polytechnic University

e-mail : cikim2@kaeri.re.kr

Abstract - Textured CeO₂ buffers for YBCO coated conductors were deposited on biaxially textured Ni substrate by metalorganic chemical vapor deposition. The texture of deposited CeO₂ films was varied with deposition temperature(T) and oxygen partial pressure(P_{O₂}). (100) textured CeO₂ films were deposited at T= 500~520°C, P_{O₂}= 0.90~3.33 Torr. The growth rate of the CeO₂ films was 150~200 nm/min at T= 520°C and P_{O₂}= 2.30 Torr, which was much faster than that prepared by other physical deposition method.

1. 서 론

초전도체를 전력분야에 응용하기 위해서는 초전도체를 선재형태로 가공해야 하고, 동시에 수만 A/cm²의 통전 전류를 달성해야 한다. Powder-in tube 공정으로 제조된 Bi-계 초전도체는 77 K 부근에서 외부 자장에 대한 통전능력이 크게 저하되므로 액체질소에서의 응용에 어려움이 있다. 반면, 최근에 개발중인 YBCO 선재는 77 K에서 통전능력이 수십만 A/cm²급 이상으로 높고, 외부 자장에 대한 저항성도 우수하기 때문에 이 분야에 많은 연구가 집중되고 있다. 결정정렬성을 갖는 YBCO 선재는 일반적으로 RABiTS(rolled assisted biaxial texture) 공정으로 제조되는데, 이 공정은 압연과 후열처리를 통해 제작된 양축정렬된 Ni 테이프 위에 확산억제용 완충층을 증착하고, 최종적으로 완충층 위에 YBCO 박막을 증착하는 방법

이다[1,2].

초기 연구에서는 Ni 위에 직접 YBCO를 성장시켰으나[3], Ni이 YBCO 내부로 확산, 침투하여 초전도 특성을 저하시키는 문제들이 있었고, YBCO의 결정 구조를 조절하기 힘들었기 때문에 완충층이 필요하게 되었다.

여러 가지 완충층들이 연구되고 있지만, 가장 널리 사용되고 있는 물질은 CeO₂와 Y-stabilized ZrO₂(YSZ)이다. 이 중에 CeO₂는 YSZ에 비해 YBCO와의 격자 불일치가 적고, 열팽창계수가 비슷하기 때문에 더 적합한 완충층으로 알려져 있다[4]. CeO₂를 완충층으로 사용하고자 PLD[5,6], sputtering[7-9], e-beam evaporation[[10,11] 등의 많은 증착공정들이 시도되어져 왔으나, 두께 1000Å 이상의 박막에서는 미세균열이 발생[12-14]하여 YBCO 층으로의 Ni 확산을 억제하지 못하는 것으로 알려지고 있다.

본 연구에서는 아직 폭넓게 연구되어 있지 않은 MOCVD(Metal organic chemical vapour deposition) 공정을 이용하여 Ni 테이프 위에 CeO₂를 증착하였다. 변수는 증착온도(T)와 산소분압(P_{O₂})이었으며, 표면 미세조직을 관찰하여 미세균열의 존재여부를 알아보았고, 증착두께를 이용하여 증착속도를 측정하였다.

2. 실험 방법

원료물질로는 열적으로 안정하고 비교적 낮은 온도에서 큰 증기압을 갖는 Ce(thd)₄ (thd= 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) 킬레이트 화합물을 사용하였다. 원료물질을 정량하여

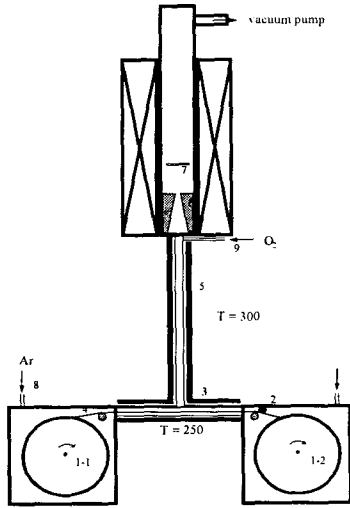


Fig. 1. Schematic diagram of belt-driven precursor feeding system and MOCVD reactor; 1-1: feeding spool with tension, 1-2: winding spool 2: DC motor 3: evaporation zone 4: glass fiber band 5: band heater 6: nozzle 7: substrate.

THF(tet-rahydrofuran, Aldrich사) 용매에 녹인 다음, 유리섬유 테이프를 원료 용액에 넣어 원료 용액이 유리섬유에 스며들도록 하였다. 유리섬유가 용액에 충분히 적셔지면 건조시킨 후 그림 1에 나타난 CVD장치의 원료 공급부에 장착하였다.

CeO₂박막의 증착조건은 표 1에 나타내었으며, 증착 이전에 Ar+H₂(Ar:96%, H₂:4%)를 1000 sccm으로 흘려주고 10 분간 Ni 기판을 가열하여 표면의 산화막과 기타 유기불순물들을 제거하였다. 전체압력과 증착시간 등은 일정하게 유지하고, 증착온도와 산소분압을 변화시켰다.

Table 1. Deposition parameters of CeO₂ films by chemical vapor deposition.

Precursor	Ce(thd) ₄
Deposition temperature, T(°C)	460 ~ 540
Total Pressure(Torr)	10
Oxygen partial pressure(Torr)	0.90 ~ 3.33
Deposition time(min)	10
Substrate angle (degree)	30 ~ 60
Substrate	Ni(200)

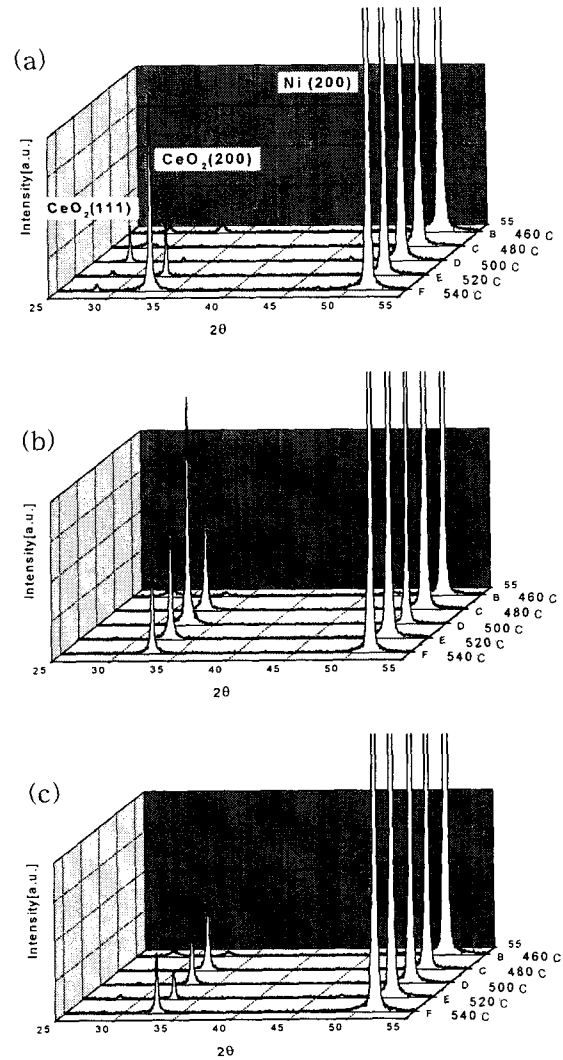


Fig. 2. XRD patterns for the CeO₂ films deposited at various oxygen partial pressures and deposition temperatures (a) 0.90 Torr. (b) 2.30 Torr and (c) 3.33 Torr.

Ni 위에 직접 증착시킨 CeO₂박막의 결정구조는 Rigaku사의 XRD로 조사하였다. X-선의 회절 분석은 35 kV, 15 mA에서 Cu-Kα(λ=1.5418Å) target을 사용하였고, X-선 회절각(2θ)은 25~55°구간에서 측정하였다.

또한, 증착한 박막의 표면 미세조직과 증착두께는 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 증착온도와 산소분압에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 알 수 있듯이, P_{O2}= 0.90 Torr에서는 증착온도가 460°C일 때 CeO₂박막의 (111) peak와 (200) peak 모두 관찰되었으며 회절강도도 매우 낮았다. 증착온도가 500°C일 때는 (200) peak는 거의 관찰되지 않고, (111) peak만 관찰되었다. 520°C이상에서는 (111)

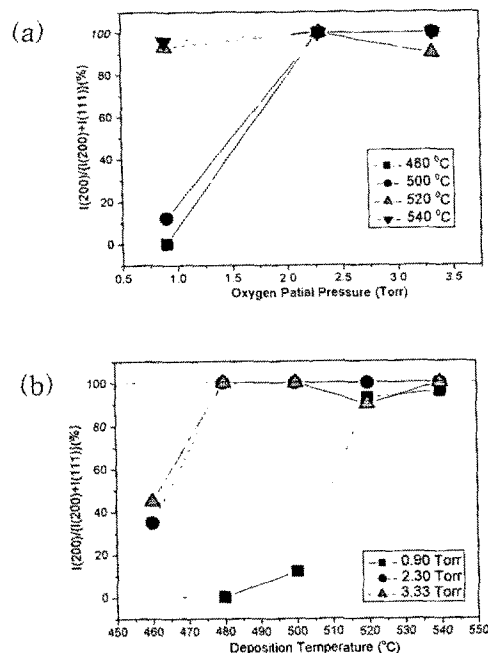


Fig. 3. Intensity ratio of $I(200)/\{I(200)+I(111)\}$ of CeO_2 buffer layer on Ni substrates with various oxygen partial pressures and deposition temperatures.

peak의 회절강도는 감소하였고, (200) peak의 회절강도는 증가하였다. 그러나 $P_{\text{O}_2} = 0.90$ Torr에서는 실험 온도 범위 내에서 단일 (200) peak의 회절강도는 얻을 수가 없었다. 그림 2(b)에 나타내었듯이, $P_{\text{O}_2} = 2.30$ Torr의 경우 460°C에서는 여전히 (111) peak와 (200) peak 모두 관찰되고 회절강도도 미약하였으나, 온도가 증가하여 480°C ~ 540°C 구간에서는 단일 (200) peak가 관찰되었다.

그림 2(c)에 나타난 $P_{\text{O}_2} = 3.33$ Torr의 경우에는 $P_{\text{O}_2} = 2.30$ Torr에서의 결과와 유사하나 상대적인 회절강도는 낮았다. 따라서, 산소분압이 2.30 Torr, 증착온도가 480°C ~ 540°C인 구간에서 (200)면의 성장이 원활한 것으로 사료된다.

그림 3은 전체압력을 10 Torr, 증착시간을 10 분으로 유지시키고 산소분압 0.90 ~ 3.33 Torr, 증착온도 460 ~ 540°C 조건에서 증착시킨 CeO_2 완층에 대한 $I(200)/\{I(200)+I(111)\}$ 의 회절강도비를 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서 알 수 있듯이, 증착온도가 480°C, 500°C인 경우, 산소분압이 2.30 Torr 이상에서 회절강도비가 100%에 가깝게 나타났는데, 이는 (111)면이 존재하지 않고 단지 (200)면 성장만이 이루어졌음을 의미한다. 520°C, 540°C인 경우에는 산소분압이 0.90 Torr에서부터 회절강도비가 높게 나타났으며, 2.30 Torr에서 100%에 가깝게 나타났다. 그림 3(b)에서 볼 때, 산소분압이 0.90 Torr의 경우 증착온도가 증가함에 따라 $I(200)/\{I(200)+I(111)\}$ 의 회절강도비가 증가하였으며, 증착온도가 520°C에서 (200)면 성장이 활발하게 이루어졌다. 산소분압이 2.30 Torr와 3.33 Torr의 경우, 증착온도가 480°C

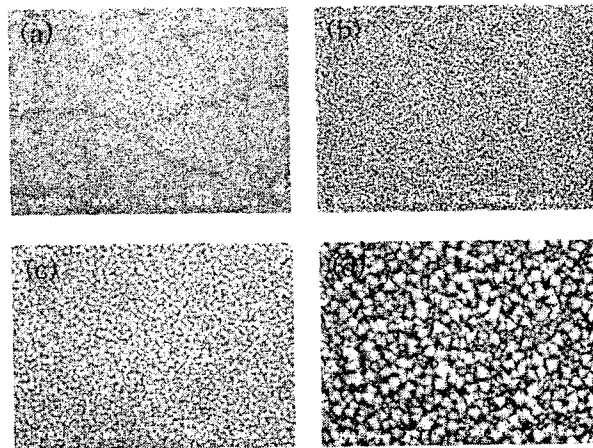


Fig. 4. SEM micrograph of the surface of deposited CeO_2 films at $P_{\text{O}_2} = 2.30$ Torr and $T =$ (a) 480°C, (b) 500°C, (c) 520°C and (d) 540°C

부터 대부분 (200)면 성장이 이루어졌다.

그림 4는 산소분압을 2.30 Torr로 일정하게 유지시키고 증착온도를 변화시켰을 때의 SEM 표면 미세조직이다. 증착온도가 증가할수록 결정 입자가 커지는 것을 관찰하였다. 480°C에서는 박막이 균질하고 입자 크기가 작았으나 시편 전체에 미세균열이 관찰되었다. 500°C에서는 박막이 균질하고 입자 크기도 작았으며 미세 균열도 관찰되지 않았다. 520°C에서도 박막표면이 전반적으로 균질하면서 입자 크기도 작았으며 미세 균열도 관찰되지 않았다. 그러나 540°C에서 제조한 박막은 표면이 0.5 μm 정도의 큰 입자들로 이루어져 있으며, 이는 온도 증가에 따른 입자 성장에 기인한 것으로 판단된다.

그림 5는 $P_{\text{O}_2} = 2.30$ Torr and $T = 520^\circ\text{C}$ 인 조건에서 10분간 증착시킨 CeO_2 박막의 단면을 관찰한 SEM사진이다. CeO_2 박막이 c축 방향으로 columnar 구조로 잘 증착되었음을 보여주며, 박막의 두께는 평균적으로 1.5 ~ 2.0 μm이었다. 이 두께로부터 증착속도를 계산한 결과 150 ~ 200 nm/min이었다. Electron beam evaporation 방법으로 CeO_2 박막을 증착시킨 M. Paranthman 등[14]의 결과에서의 증착속도는 6 nm/min였다. 또한 RF

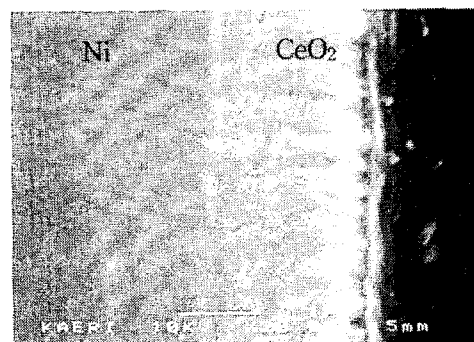


Fig. 5. SEM image of the cross section in CeO_2 film prepared at deposition time of 10 min, $P_{\text{O}_2} = 2.30$ Torr and $T = 520^\circ\text{C}$

sputtering법으로 증착시킨 M. Španková 등 [15]의 결과에서의 증착속도는 혼합가스(Ar:O₂=1:1) 분위기에서는 0.5 nm/min, 산소분위기에서는 0.35 nm/min 였다. 이는 PVD법보다 MOCVD법으로 CeO₂ 박막을 증착시킬 경우 상대적으로 빠르게 박막을 증착시킬 수 있다는 것을 의미한다.

4. 결 론

양축 정렬된 Ni 기판 위에 MOCVD법을 사용하여 CeO₂ 박막을 증착시켰다. 증착조건은 증착온도와 산소분압이었으며, 그에 따른 XRD 패턴과 표면 미세조직 및 두께를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소분압이 2.30 Torr, 증착온도가 480°C ~ 540°C인 구간에서 (200)면의 방향성성장이 원활하게 이루어졌다.

2. 480°C에서는 미세균열이 관찰되었지만 500°C이상의 온도에서는 관찰되지 않았다. 반면, 증착온도가 증가할수록 입성장에 의해 입자의 크기가 증가하였다.

3. 산소분압이 2.30 Torr, 증착온도가 520°C인 조건에서 10분간 증착시켰을 때의 증착속도는 150~200 nm/min으로 다른 PVD 공정에 비해 증착속도가 높았다.

감사의 글

“본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.”

(참 고 문 헌)

[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] David P. Noron, Amit Goyal, John D. BuBudai, David K. Christen, Donald M. Kroeger, Eliot D. Specht, Qing He, Bernd Saffian, M. Paranthaman, Charles E. Klaubunde, Dominic F. Lee, Brian C. Sales and Fred A. List, Science, **274**, 755, 1996

[3] B. Champagne, et. al, Supercon. Sci. and Tech., **2**, 1989
 [4] Anchuan Wang, John A. Belot, Tobin J. Marks, Paul R. Markworth, Robert P.H. Chang, Michael P. Chudzik, Carl R. Kannewurf, Physica C, **320**, 154-160, 1999
 [5] M.W. Denhoff, J.P. McCaffrey, J. Appl. Phys., **70**, 3986, 1991
 [6] X.D. Wu, R.C. Dye, R.E. Muenchansen, S. R. Foltyn, M. Maley, A.D. Rollett, A.R. Garcia, N.S. Nogar, Appl. Phys. Lett., **58**, 2165, 1991
 [7] S. Yaegashi, T. Kurihara, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 270, 1990
 [8] S. Guo, H. Arwin, S.N. Jacobson, K. JarJarrendahl, U. Helmersson, J. Appl. Phys., **77**, 5369, 1995
 [9] F. Wang, R. Wordenweber, Thin Solid Films, **227**, 200, 1993
 [10] T. Inoue, T. Ohsuna, L. Luo, X.D. Wu, C.J. Maggiore, Y. Yamamoto, S. Koyama, H. Chang, Appl. Phys. Lett., **59**, 36.4, 1991
 [11] I. M. Kotelyanskii, V.A. Luzanov, Yu. M. Dikaev, V.B. Kravchenko, B.J. Melekh, Thin Solid Films, **280**, 163, 1996
 [12] Sanghyun Oh, Jaeun Yoo, Kyuhan Lee, JunHo Kim, D. Youm, Physica C, **308**, 91, 1998
 [13] Qing He, D.K. Christen, J.D. Budai, E.D. Specht, D.F. Lee, A. Goyal, D.P. Norton, M. Paranthman, F.A. List, D.M. Kroeger, Physica C, **275**, 155, 1997
 [14] M. Paranthman, A. Goyal, F.A. List, E.D. Specht, D.F. Lee, M. Martin, Qing He, D.K. Christen, D.P. Norton, J.D. Budai, D.M. Kroeger, Physica C, **275**, 266, 1997
 [15] M. Španková, I. Vávra, Š. Gaži, D. Machajdik, Š. Chromik, K. Fröhlich, L. Hellermans and Š. Beňačka, J. Crystal.Growth, **218**, 287, 2000