

MOCVD (metal organic chemical vapor deposition)법으로 제조한 YBCO 초전도 coated conductors

김찬중, 전병혁, 최준규, 선종원, 김호진
한국원자력연구소

YBCO coated conductors fabricated by a MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) method

Chan-Joong Kim, Byung-Hyuk Jun, Jun-Kyu Chio, Jong-Won Sun and Ho-Jin kim
Korea Atomic Energy Research Institute

cjkim2@kaeri.re.kr

Abstract - MOCVD method is one of promising techniques which can fabricate YBCO coated conductors in a low price. A continuous reel-to-reel MOCVD device using a dispersed solid source was designed and manufactured. YBCO films were deposited on various substrates of metallic silver, (100) MgO and SrTiO₃ single crystals. The chemical composition of the metal organic sources was changed to optimize the processing condition associate to the deposition of the stoichiometric YBa₂Cu₃O_{7-y}. We report the superconducting transition temperature, surface morphology and chemical composition of the YBCO film surfaces.

1. 서 론

고온 초전도 박막선재는 다양한 물리, 화학적 증착공정[1-5]에 의해 제조된다. 증착된 박막의 특성만을 고려할 경우에는 물리적인 공정인 pulsed laser deposition 같은 공정이 좋다. 장선재를 만들려면 연속적으로 박막을 균질하게 증착해야 하기 때문에 박막증착 공정에 불연속 증착이나 불균일이 발생하지 않도록 해야 한다. 또한 제조공정의 경제성도 무시할 수 없다. 물리적 증착공정의 경우 증착속도를 높이고 연속공정이 가능하도록 하여야 한다. 또한 물리적 증착공정은 대부분 고진공을 이용하므로 장비가격이 비싸다. 이에 반해 화학적 공정은 아직까지 공정연구가 충분히 진행되지 않았지만 저진공, 대면적 증착등의 장점을 갖고 있다. 화학적 공정 중에서 Metal organic chemical vapor deposition(이하 MOCVD)와 metal organic deposition이 박막선재 제조에 적용되었으며, 이 공정으로 제조된 박막선재에서 물리적 증착공정으로 제조한 박막선재와 비슷한 수준의 물성이 보고 되고 있다[5].

우리나라에서도 초전도 프론티어 사업의 지원으로 MOCVD 장비를 구축하게 되어서 현재 단선재용 장비가 한국원자력연구소에서 가동 중이다. 본 연구에서는 MOCVD 공정장비의 설계 및 제작과 이 장비를 사용해서 얻어진 YBCO 박막선재에 대한 결과를 보고한다.

2. MOCVD 공정 장비

MOCVD 장비는 크게 원료공급부와 반응부로 나누어진다. MOCVD 공정으로 박막을 증착할 경우에는 증착에 필요한 적당량의 원료만을 확보하면 되지만 박막선재의 경우는 수 백 m 길이의 선재용 기관 위에 물질을 증착해야 하기 때문에 원료공급에 연속성이 있어야 한다. MOCVD의 원료는 고상이기 때문에 원료의 연속 공급이 불가능하다. 본 연구에서는 용질입자를 연속적으로 운반하기 위하여 용액에 녹여 액상을 만든 다음

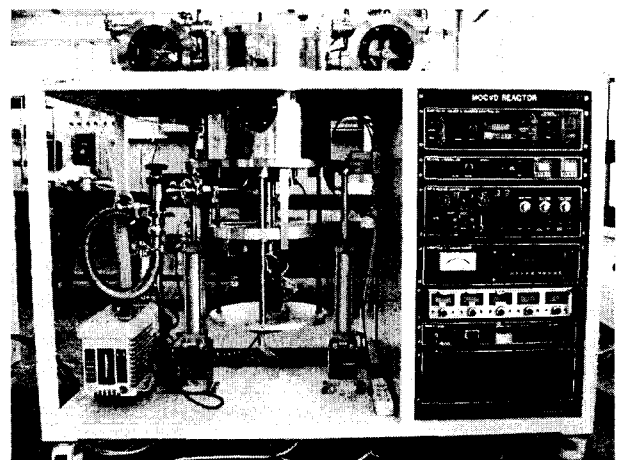


Fig. 1 Reel-to-reel MOCVD device developed by KAERI. Upper part is a source supplying reel-to-reel device and the center chamber is a deposition chamber.

벨트식 장비인 reel-to-reel 방식의 운반장비를 고안하여 연속적으로 원료를 공급하였다(그림 1 참조). 원료물질을 반응부로 연속적으로 공급하려면 원료를 액상으로 만들어 분무하거나 벨트식 운반기구를 통해 공급할 수 있다. 본 연구에서는 고상원료를 용매에 녹여서 사용하였다. 원료인 Y, Ba, Cu를 포함한 metal-(tmhd)_x (tmhd: 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione) 킬레이트 화합물을 용매인 THF(tetrahydrofuran)에 녹인 다음 이 용액에 원료를 운반하기 위한 glass fiber 테이프를 넣어 적신 후, 다시 건조하였다. 건조과정중에 용매가 기화하여 제거되므로 glass fiber 테이프에는 원료인 metal-tmhd만 남는다.

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

반응관 내의 압력이 안정되면 기판을 반응부까지 밀어 넣고, 10분간 기판을 예열하여 표면의 산화막과 기타 유기 불순물들이 제거되도록 하였다. 예열이 끝난 후 Ar+H₂ 혼합가스를 Ar로 바꾸고, 증착온도에서 원료와 O₂ (100-500 sccm)를 공급하여 수 분 동안 반응시켰다. 반응 후 반응기에서 증착된 기판을 꺼내서 상온으로 냉각하였다.

2. 실험결과

그림 2는 증착온도는 800°C에서 MgO 단결정 박막 위에 증착한 YBCO 박막의 X-선 회절패턴이다. YBCO 박막이 c-축 방향으로 성장했음을 보여준다. 일반적으로 YBCO 초전도상은 저온에서는 a 축으로 성장하고 고온에서는 c 축으로 성장한다. 그림 2의 YBCO 박막은 c 축 성장을 보이고 있기는 하지만 a 축 성장에 관련된 회절선들도 관찰되는 것으로 보아 소량의 a 축 성장입자들이 c 축 성장 기지에 혼재되어 있는 것으로 생각된다.

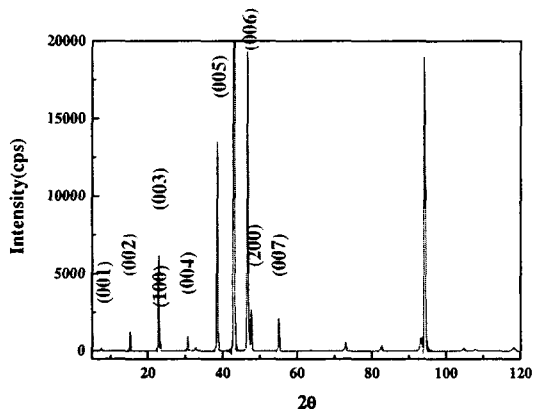


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of YBCO deposited on MgO single crystal substrate.

그림 3은 MgO 기판위에 증착시킨 YBCO 초

전도 박막의 온도-저항 곡선이다. 전기저항이 0 가 되는 온도(T_c)가 약 80 K이다. MgO 기판 대신 YBCO와 격자 불일치가 적은 SrTiO₃ 기판위에 증착시킨 YBCO 박막의 T_c는 84 K로 MgO 기판에 증착시킨 YBCO 박막보다 높다. 단결정 박막 기판이외에도 금속 Ag 기판을 사용하여 초전도 박막을 증착하였다. Ag 기판위에도 YBCO 박막이 잘 증착되었으나 c 축으로 발달하지는 않았다. 이는 Ag와 YBCO의 격자의 잘 일치하지 않기 때문으로 생각된다.

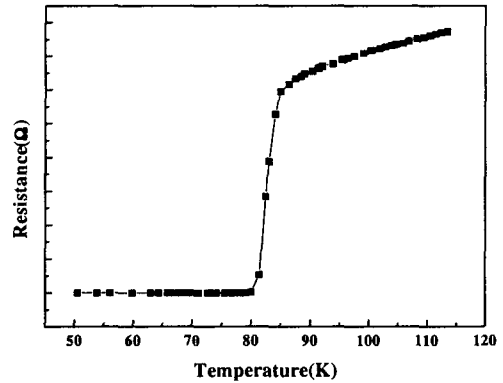


Fig. 3 Resistance-temperature curve of YBCO deposited on MgO substrate.

그림 4는 MgO 기판 위에 증착한 YBCO 박막의 주사전자현미경 사진이다. YBCO의 표면에는 수 마이크론 크기의 YBCO 초전도 grain들이 관찰된다. 증착된 YBCO 박막의 형상은 증착속도와 관계가 있다. 증착이 빠르면 아래 사진과 같은 granule형의 조직이 생성되고 증착이 느리면 평활한 조직이 생성된다. 공급되는 원료량을 줄이거나 공급속도를 줄일 경우 보다 나은 표면형상을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.



Fig. 4. SEM micrograph of YBCO films deposited in MgO substrate.

온도와 증착속도이외에도 원료의 조성, 증착압이 초전도 박막의 미세조직과 특성에 영향을 미

친다. 박막선재를 장산화하기 위해서는 단선에서의 조건을 확립한 후 이 조건을 장선제조에 적용해야 한다. 현재 단선재에서 조건을 확립하기 위한 연구가 진행 중이며 이 결과를 기초로 장선재 제조연구를 수행할 계획이다.

3. 결 론

초전도 박막선재 제조용 MOCVD 장치의 설계와 YBCO 박막 증착에 관한 연구를 수행하였다. 연속적으로 증착원료를 공급하기 위해 액상원료를 유리섬유에 묻혀 이송하는 원료공급기를 제작하였다. 이 장치로 초전도 박막을 제조한 결과 MgO 기판에서는 80 K, SrTiO₃ 기판에서는 84 K의 초전도 온도를 얻었다. c 축으로 배향된 증착된 초전도상을 얻을 수 있었으며 표면은 초전도 granule들로 구성되었다. 증착압력, 온도, 속도 등이 YBCO 박막성장의 중요한 변수로 작용하였다.

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno, Y. Ikeno, IEEE Trans. Appl. Supercond. 3 1510 (1993).
- [2] A. Goyal, D.P. Norton, D.M. Kroeger, D.K. Christen, M. Paranthaman, D.F. Specht, J.D. Budai, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, E. Hatfield, P.M. Martin, C.E. Klabunde, J. Mathis, C. Park, J. Mater. Res. 12 2924 (1997)
- [3] K. Matsumoto, S.B. Kim, J.G. Wen, I. Hirabayashi, T. Watanabe, N. Uno and M. Ikeda, IEEE Trans. on Appl. Superconduct. 9, 1539 (1999)
- [4] P.C. McIntyre, M.J. Cima, J.A. Smith Jr., R.B. Hallock, M.P. Siegal, J.M. Phillip, J. Appl. Phys. 71 1868 (1992).
- [5] O. Stadel, J. Schmidt, G. Wahl, F. Weiss, D. Selbmann, J. Eickemeyer, O. Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, C. Jimenez, Physica C 372-376 751 (2002).