

MOCVD 법에 의해 증착된 coated conductor용 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 증착조건

선종원, 전병혁, 김찬중
한국원자력연구소

Deposition conditions of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deposited by a MOCVD method for coated conductors

Jong-Won Sun, Byung-Hyuk Jun and Chan-Joong Kim
Korea Energy Atomic Research Institute (KAERI)

ex-sun@kaeri.re.kr

Abstract - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films for coated conductor application were deposited on a MgO single crystalline substrate by a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) system of a vertical type using a single liquid source. The film uniformity was enhanced by controlling the gas shower head structure, the distance between the shower head and substrate, and the rotation of the substrate. The source mole ratio of $\text{Y}(\text{thd})_3:\text{Ba}(\text{thd})_2:\text{Cu}(\text{thd})_2$ was changed for obtaining stoichiometric film. The phase formation, crystal orientation, surface morphology and film composition were investigated with different source mole ratios, and the critical temperature (T_c) was measured.

1. 서 론

고온초전도체 재료의 발견이후 많은 연구자들에 의해 실용화에 대한 연구가 활발히 진행되어져 왔다. 특히, 전력기기 분야의 응용에 기대되고 있는 초전도 선재의 경우 산업화에 필요한 경쟁력을 확보하기 위해서는 높은 임계전류밀도와 장선재의 제작이 요구되어진다.

초전도 선재의 연구는 그간 PIT 공정(1)을 이용한 Ag/Bi-2223 선재가 활발히 연구되어져 왔으나 강한 자기장 하에서 통전 능력이 현저하게 저하되는 단점을 극복하지 못하고 있다.

이에 반해, 1996년 미국 Oak Ridge National Laboratory 에서 RABiTS(2) 라는 집합조직을 형성시킨 금속기판 위에 초전도체를 증착시키는 공정이 개발되어 연속적인 선재가공의 가능성이 확인된 이후, 높은 자장에 유리한 YBCO 박막선재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

일반적으로 박막 제조공정은 크게 PVD (Physical Vapor Deposition) 공정과 CVD (Chemical Vapor Deposition) 공정으로 나눌 수

있다. PVD 공정의 경우 좋은 재질의 박막을 얻을 수 있으나, 증착반응 과정에서 고진공이 요구되며, 증착속도가 낮고 증착면적이 작기 때문에 장선재 공정에 많은 어려움을 가지고 있다(3,4). 그러나 CVD 공정은 우수한 재질의 박막을 얻을 수 있을 뿐 아니라, PVD 공정에 비하여 증착속도가 빠르고 대면적 증착이 가능하며 장시간 증착시킬 수 있는 장점 때문에 선재공정의 상업화에 유리하다(5,6). 그중에서도 유기 화합물을 원료로 사용하는 MOCVD가 가장 가능성 있는 공정으로 인식되어지고 있다.

MOCVD 원료로 사용되는 유기원료는 공기중의 수분에 민감하여 증착반응에 있어 불안정한 원인을 제공하여 박막의 성질을 저하시킨다. 또한 Y, Ba, Cu의 조성이 정확하지 않을 경우에는 박막 표면에 초전도상 이외에 Y_2O_3 , CuO , BaCu_2 등과 같은 이차상들이 생성될 수 있다(7~9).

박막의 대면적화를 이루기 위해서는 재현성 박막의 균질성을 높여야 한다. 그러기 위해서는 원료의 조성, 증착온도, 산소분압과 같은 조건들이 정확하게 조절되어야만 한다. 특히 증착온도와 산소분압은 YBCO 박막의 결정화에 큰 영향을 미치는 변수이므로 CVD 공정에서 증착온도와 산소분압 사이의 관계 조건을 잘 이해해야 한다.

본 연구에서는 YBCO 박막의 최적의 증착조건을 찾기 위해 YBCO와 격자상수가 비슷한 MgO 단결정을 기판으로 사용하였다. 또한 Ba과 Cu의 조성을 변화시켜 YBCO 박막의 증착거동을 관찰하였다.

2. 실험 방법

원료물질은 연속적으로 공급하기 위해 reel-to-reel 방식의 MOCVD 장치를 사용하였다. 원료로는 $\text{Y}(\text{thd})_3$ 과 $\text{Ba}(\text{thd})_2$, $\text{Cu}(\text{thd})_2$, (thd:2,2,6,6-tetramethyl-3-5-haptanedion) 킬레이트 화합물을 용매인 THF (tetrahydrofuran)에 녹여 사용하였다. 이는 고체상태인 원료물질을 가열하여 원료물질을 공급할 경우, 가열 초기와 후

반부에 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 테잎을 넣어 적신 후 균일하게 분산시켰다.

원료를 묻힌 유리섬유 테잎을 MOCVD 장치(그림 1)의 원료공급부에 설치한 다음, Ar 분위기에서 진공펌프를 이용하여 THF 용매를 증발시켰다. MgO 단결정 기판은 quartz 위에 고정시켜 반응관에 넣은 후, 진공펌프를 이용하여 반응관 내의 압력을 10^{-3} Torr까지 낮추었다. 반응관 내의 압력이 안정되면 Ar을 1000 sccm 흘리면서 반응관 내의 압력을 10 Torr로 고정시킨 후 O₂을 500 sccm 흘리면서 20분동안 반응시켰다. 또한 원료를 MgO 단결정에 고르게 증착시키기 위해 susceptor를 회전시켰다. 증착된 YBCO 박막은 상온까지 서냉시킨 후 tube furnace안에서 500°C에서 2시간동안 O₂ 분위기에서 열처리 하였다.

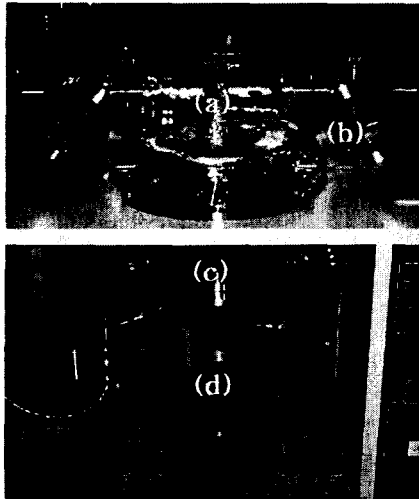


Fig. 1. A schematic diagram of single solution source MOCVD. : (a) Evaporation with band heater, (b) Belt-driven reel to reel chamber, (c) Reaction chamber, (d) Up-down & rotation system.

YBCO 박막의 특성분석을 위해 결정성은 XRD (X-ray diffraction), 표면 morphology는 SEM (Scanning Electron Microscope), 조성분석은 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 사용하였고, 임계온도는 4-point probe를 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과

그림 2(a)는 원료의 몰비율이 Y(thd)₃:Ba(thd)₂:Cu(thd)₂=1:2:2.5 일 때 증착된 YBCO의 XRD 패턴이다. 이 결과 c축으로 성장된 주 회절 peak와 함께 a축으로도 성장된 회절 peak도 보인다. 이

것은 750°C 이하의 낮은 온도에서 나타나는 현상으로 실제 증착온도가 낮게 설정되었음을 알 수 있다. 그림 2(b)는 그림 2(a) 박막을 500°C에서 2시간동안 열처리한 YBCO의 XRD 패턴으로 열처리하기 전 YBCO의 XRD 패턴에 비해 a축으로 성장된 회절 peak가 감소되었음을 알 수 있다. 또한 결정구조는 tetragonal 구조에서 orthorhombic 구조로 바뀌었다. 그림 3은 원료의 몰비율이 Y(thd)₃:Ba(thd)₂:Cu(thd)₂=1:2:2.5 일 때 열처리 후 YBCO의 표면 사진이다. 전체적으로 균일하게 증착되었으나 결정입자의 크기가 1~3μm로 원료와 O₂이 chamber 내에서 미리 반응하여 증착되었고, 빠른 growth rate에 의해 결정입자가 크게 성장된 것으로 사료된다. EDS 측정결과 Y:Ba:Cu의 조성은 1:1.8:3.8로 Cu의 양이 상대적으로 많이 검출되었다.

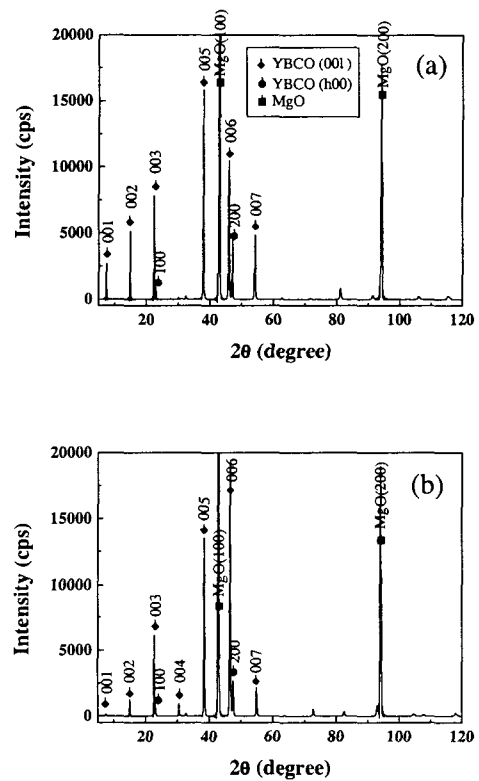


Fig. 2. XRD θ - 2θ scans of YBCO film deposited with source mole ratio of 1:2:2.5 : (a) as-deposited, (b) post annealed

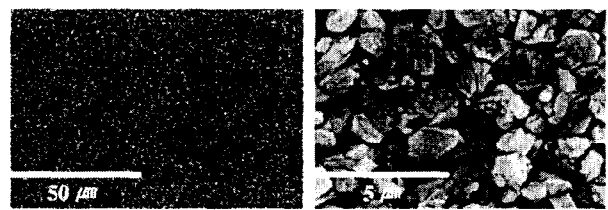


Fig. 3. SEM planar morphologies of YBCO film deposited with source mole ratio of 1:2:2.5 (post-annealed).

그림 4와 그림 5는 $Y(thd)_3:Ba(thd)_2:Cu(thd)_2=1:2.06:1.93$ 일 때 YBCO 박막의 XRD 패턴과 열처리한 표면 사진이다. 그림 4(a)와 (b)의 경우 그림 3(a)와 (b)에 비해 a축으로 성장한 회절강도가 줄었음을 알 수 있다. YBCO의 표면은 그림 5에 보이는바와 같이 운모상으로 대부분 결정입자들이 c축으로 성장되었지만, 수직으로 성장된 a축 결정입자들이 보인다. EDS 조성분석 결과 Y:Ba:Cu의 조성은 1:2.5:3.4로 원료의 몰비율을 변화시켰음에도 불구하고 Ba과 Cu의 양이 많이 측정되었다.

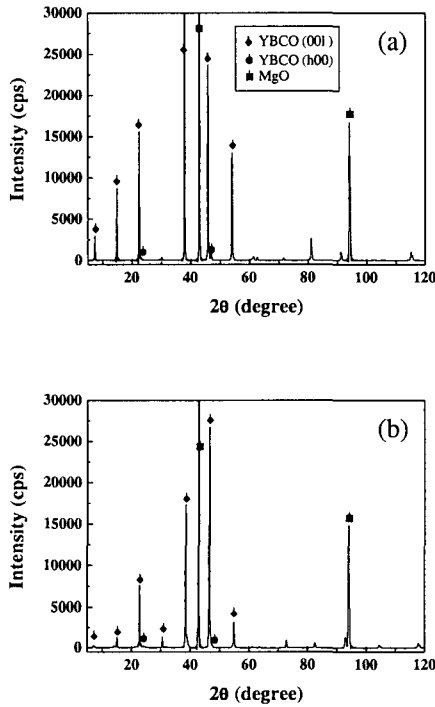


Fig. 4. XRD θ - 2θ scans of YBCO film deposited with source mole ratio of 1:2.26:1.93 : (a) as-deposited, (b) post annealed

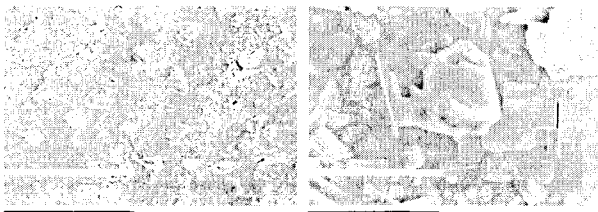


Fig. 5. SEM planar morphologies of YBCO film deposited with source mole ratio of 1:2.26:1.93 (post-annealed).

그림 6은 $Y(thd)_3:Ba(thd)_2:Cu(thd)_2=1:2.08:1.6$ 일 때 YBCO 박막의 XRD 패턴이다. 그림 6의 XRD 패턴에서는 다른 조성에서의 XRD에서와 같이 Ba과 Cu의 양을 변화시켰음에도 c축으로 성장된 peak들과 동시에 a축으로 성장된 peak들이 보인다. 이 결과는 증착온도와 산소량이 일정한 상태에서 미량의 조성의 차이는 YBCO 박막이 (00 l) 면으로 성장하는데 큰 영향이 없는 것

으로 사료된다. 다만 a축으로 성장된 peak들은 앞에서 언급한바와 같이 낮은 증착온도로 인해 생성되는 것으로 판단된다. YBCO 박막의 표면은 그림 7에서 보이는 것과 같이 거칠고 불균일하게 생성되었고 a축으로 성장한 YBCO 박막으로 보이지만, 그림 5의 표면사진과 그림 6(b)의 XRD와 비교했을 때 a축으로 성장한 박막으로 보기 어렵다. EDS 측정결과 Y:Ba:Cu의 조성은 1:2.1:3.1로 화학적으로 가장 안정된 조성을 보였다.

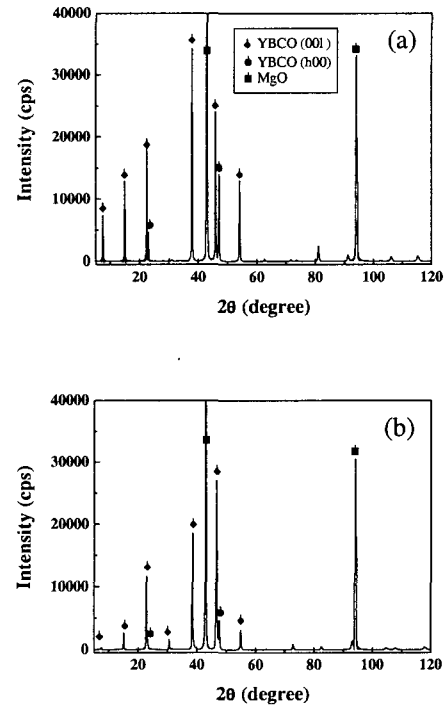


Fig. 6. XRD θ - 2θ scans of YBCO film deposited with source mole ratio of 1:2.08:1.6 : (a) as-deposited, (b) post annealed

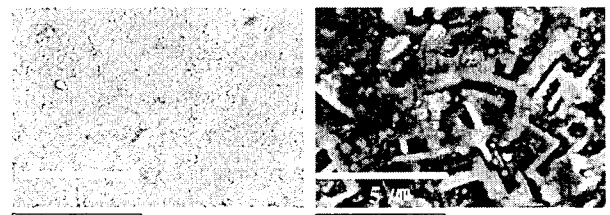


Fig. 7. SEM planar morphologies of YBCO film deposited with source mole ratio of 1:2.08:1.6 (post-annealed).

그림 8은 원료의 몰비율이 $Y(thd)_3:Ba(thd)_2:Cu(thd)_2=1:2.08:1.6$ 일 때 임계온도를 측정 한 결과이다. 임계온도는 84K으로 $Y(thd)_3:Ba(thd)_2:Cu(thd)_2$ 의 원료 몰비율이 각각 1:2:2.5와 1:2.26:1.93일 때 임계온도 80K과 79K보다 조금 높게 측정되었다. 이것은 화학적 조성비율이 안정됨에 따라 임계온도가 높아졌을 것으로 사료되며, 증착온도와 산소량을 변화시키고 YBCO의 성장속도를 감소시키면 좀 더 높은 임계온도가 측

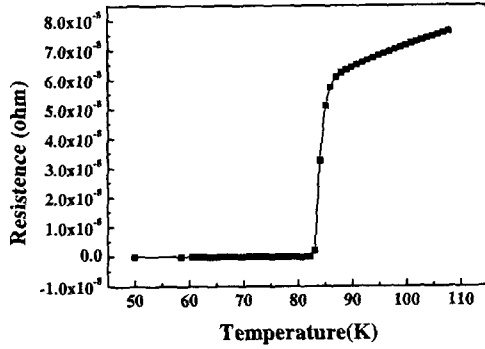


Fig. 8. Critical temperature of YBCO film deposited with source mole ratio of 1:2.08:1.6

정될 것으로 판단된다.

4. 결 론

YBCO 박막증착에 대해 원료의 조성을 변화 시킴으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD 분석시 원료의 조성에 관계없이 Y123 초전도 상들이 c축으로 잘 성장하였으나 a축으로 성장한 상들도 나타났다.
2. YBCO의 표면은 전체적으로 균일하게 증착되었다. 하지만 결정입자 크기가 대체적으로 크게 발달하였고 a축으로 성장한 결정입자들이 보이는데 이러한 현상은 박막의 빠른 성장속도와 낮은 증착온도가 영향을 미쳤을 것으로 사료된다.
3. 임계온도는 화학적 조성비 Y:Ba:Cu=1:2.1:3.1일 때 84K으로 측정되었고, Ba과 Cu의 양이 많거나 적을때 임계온도는 낮게 측정되었다.

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

[1] J. Kase, T. Morimoto, K. Tagano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, IEEE Trans. Magn., 27(1991) 1254.

[2] 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. Klaub-unde, E. Harfield and V. K. Sikka, Appl. Phys. Lett., 69, 12 (1996) 1795.

[3] G. R. Bai, W. Tao, R. Wang, L. M. Xie, X. K. Zhang, J. Huang, C. T. Qian, W. K. Zhou, C. Q. Ye, J. G. Ren, Y. Q. Li, W. M. Luo and J. B. Chen, Appl. Phys. Lett., 55 (1989) 194.

[4] J. Zhao, D. W. Noh, C. Chern, Y. Q. Li, P. Norris and B. Gallois, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2342.

[5] K. L. Chopra and I. Kaur, "Thin Film Device Application", Plenum Press, New York, 25 (1983).

[6] M. G. Hocking, V. Vasantasree and P. S. Sidky, "Metallic and Ceramic Coatings : Production, High Temperature Properties & Application", John Wiley, New York, 159 (1989).

[7] B. Schulte, M. Maul, W. Becker, M. Schmeiz, M. Steins and H. Adrian, J. Alloys Comp., 195 (1993) 299.

[8] R. Hiskes, S. A. Dicarolis, J. L. Young, S. S. Laderman, R. D. Jacowitz and R. C. Taber, Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 606.

[9] R. S. Roth, J. R. Denis, K. C. Davis, Adv. Ceram. Mater., 2 (1987) 303.