PLD법에 의한 YBCO Coated Conductor를 위한 다층 산화물 박막의 증착 조건 연구

신기철, 고락길*, 박유미*, 정준기*, 최수정*, Dongqi Shi*, 송규정*, 하홍수*, 김호섭*, 박찬*, 손영국
부산대 무기재료공학과, 한국전기연구원*

Study on deposition condition of multi -layer oxide buffer by PLD for YBCO Coated Conductor

K. C. Shin, R. K. Ko*, Y. M. Park*, J. K. Jung*, S. J. Choi*, D. Shi*, K. J. Song*, C. Park*, Y. G. Son
Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
Applied Superconductivity Laboratory, Korea Electrotechnology Research Institute*

chul1658@empal.com

Abstract

The multi-layer oxide buffer layer for the coated conductor was deposited on biaxially textured Ni substrates using pulsed laser deposition. Oxygen partial pressure, 4%H_2/Ar partial pressure, and deposition temperature were deposition variables investigated to find the optimum deposition conditions. Y_2O_3 seed layer was deposited epitaxially on metal substrate. The full buffer architecture of Y_2O_3/YSZ/CeO_2 was successfully prepared on metal substrate.

1. 서 론

송전 케이블, 변압기, 한류기, 모터 등의 전력기기에 고온초전도체를 이용하기 위하여 반드시 필요한 장선의 초전도 선재를 개발하려는 노력이 고온초전도체의 발견 직후부터 꾸준히 있어왔고, 1세대 고온 초전도선재로 알려져 있는 Powder -in-tube (PIT) 초전도선재가 상용화되었다. PIT 선재의 재료로 사용되는 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도체는 액체질소온도와 고자장하에서 흘릴 수 있는 전류의 양이 일부 대용량 전력기기에서 요구하는 수준보다 낮다는 단점이 있다. 액체질소 온도에서 자장특성이 우수한 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) 고온초전도체를 전기/전력 및 전자와 같은 광범위한 응용을 위해 벌크 혹은 박막의 형태로 제조하는 연구가 많이 이루어져왔다. 특히 박막형태의 YBCO를 이용하여 초전도선재를 제조하려는 노력이 1990년대 초반부터 시작되었으며, 지난 수 년 동안 그 개발이 빠른 속도로 진행되어 2002년에 수십 미터 길이의 박막형 초전도선재가 개발되었다.

고온초전도 재료는 입계의 misorientation angle이 클수록 그 입계를 통과하여 흐를 수 있는 전류의 양이 줄어들며, 10° 이상의 misorientation angle을 가지는 입계는 통전능력을 현저하게 저하시킨다고 알려져 있다. 이러한 weak link현상에 의한 통전능력의 저하는 YBCO 재료에서 특히 심하게 나타나며[1], 이 현상을 줄이면서 유연성 있게 장선으로 만들어야 한다는 것이 초전도 선재의 제조 공정에서 반드시 요구된다.

2세대 초전도 선재로 알려져 있는 YBCO 박막형 선재 (coated conductor)는 2축 배향성을 가지는 금속 기판 혹은 다결정 금속기판위에 증착된 2축배향 산화물층을 이용한 다층 산화물 hetero-epitaxial 박막 증착 방법으로 만들어진다. Coated conductor는 금속 모재/여러층의 산화물 완충층/초전도층/보호층의 구조를 가지며, 초전도층에 요구되는 2축배향 (textured template)을 얻는 방법에 따라 Rolling-Assisted-Biaxially-Textured-Substrate (RABiTS)[2], Ionized Beam Assisted Deposition (IBAD)[3], Inclined Substrate Deposition (ISD)[4]등의 방법으로 제조된다.

RABiTS는 cube texture를 가지는 금속테입 위에 여러층의 산화물 완충층과 초전도층 박막을 epitaxially 증착하여, in-plane 및 out-of-plane texture를 가지는 초전도층을 제조하여 우수한 통전능력과 유연성이 있는 초전도 선재를 제조하는 공정이다. 2개 이상의 산화물 다층 박막으로 이루어진 완충층은 금속기판 혹은 1차 완충층의 집합조직을 초전도층까지 전달하는 역할, 금속기판의 금속이 초전도층으로 확산되어 초전도층의 전기적 특성을 열화시키는 것을 막아주는 확산장벽으로의 역할 등을 수행한다.

RABiTS 공정에서의 1차 산화물 완충층은 금속기판의 집합조직을 유지하여야하며, 금속기판의 산화를 방지하면서 증착 되어야 한다.

본 연구에서는 RABiTS를 이용한 coated conductor 제조에서 가장 널리 이용되어 왔던 YBCO\$CeO_2$\YSZ\$CeO_2$\Ni 구조에서 1차 완충층인 CeO_2의 수십 nm 이상의 두께에서의 cracking 현상을 보완하기 위해 이를 Y_2O_3로 대처하고 나머지 산화물 박막들의 최적의 증착조건을 찾아 장선의 선재제조를 위한 초기 연구로 Pulsed Laser Deposition (PLD)법을 이용하여 cube texture를 가지는 금속기판위에 다층 산화물 박막을 증착하는 연구를 수행하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 연구에서는 YBCO/CeO_2/YSZ/Y_2O_3 다층 박막 구조의 최적의 증착조건을 찾기 위한 연구를 수행 하였다. 먼저 1차 완충층의 증착조건을 찾기 위해 폭과 길이가 각각 3mm, 10mm 인 〈100〉{100} cube-textured Ni 기판을 이용하여 펄스레이저 증착법으로 Y_2O_3 박막을 증착하였다. 증착에 이용된 PLD system은 PVD Products 사의 PLD 2000 로 그림 1.과 같다.

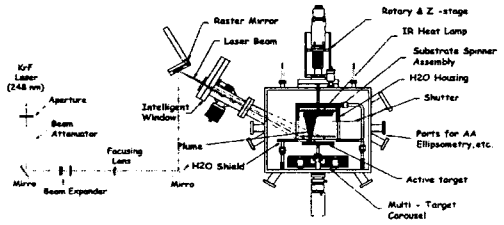


Fig 1. Schematic of Raster type PLD System

base pressure는 5×10^{-6}Torr 였으며, Ni의 산화를 방지하기 위하여 P(H_2/Ar) = 200mTorr에서 증착온도까지 가열한 후, 같은 분위기에서 수 nm 두께의 Y_2O_3 박막을 증착하고, 그 다음 산소를 주입하여 산화분위기에서 나머지 Y_2O_3 박막을 증착시켰다. KrF 엑시머 레이저 (Lamda Physik Lpx 220i, 248nm)를 이용하였으며, 레이저 에너지 200mJ, 타겟과 기판 사이의 거리 6.5 cm, 증착 온도 500~900℃, 산소분압 0.01~20mTorr가 사용되었다. 여기서 제조된 양질의 Y_2O_3박막위에 나머지 완충층들의 조건을 찾기 위한 실험을 수행하였다. in-plane 및 out-of-plane texture 정도를 알기위한 ϕ-scan 및 ω-scan을 XRD (Bruker사의 D8 discover with GADDS)를 이용하여 얻었으며, 표면 미세구조와 박막 두께는 각각 SEM (Hitachi, S-2700)과 stylus profilometer (Tencor, Alpha -step 500)를 이용하여 분석하였다.

2.2 결과 및 고찰

Y_2O_3박막의 두께는 ~200nm 이고, 증착속도는 ~0.02 nm/pulse였다. 그림 2는 증착온도를 500, 600, 700, 750, 800, 900℃로 변화 시키면서 각각의 증착온도에서 레이저 에너지 200mJ, Ni의 산화방지를 위해 P(H_2/Ar) = 200 mTorr, 5Hz의 레이저 펄스를 이용하여 ~5nm 두께의 Y_2O_3 template layer를 증착한 후 다시 진공을 뽑은 다음 산소 0.1mTorr를 주입하여 나머지 두께 ~200 nm를 증착한 Y_2O_3 박막의 θ-2θ XRD 패턴을 보여 준다. 그림 3은 증착온도 650℃, 레이저 에너지 200mJ, P(H_2/Ar) = 200 mTorr, 5Hz의 레이저 펄스를 이용하여 ~5nm 두께의 Y_2O_3 template layer를 증착한 후 나머지 ~200nm 두께의 박막을 산소 분압을 0.01, 0.1, 1, 20mTorr로 변화시키면서 증착한 Y_2O_3 박막의 θ-2θ XRD 패턴이다. 그림 2와 3의 θ-2θ XRD 패턴은 Y_2O_3박막의 out-of-plane 방향성을 보여준다. 그림 2와 3에서 박막의 방향성이 증착온도와 산소 분압에 따라 달라지는 것을 관찰하였고, 기판온도가 600~750℃, 산소 분압 0.01~0.1mTorr 사이인 경우 out-of-plane 방향으로 texture가 이루어진 것을 알 수 있으며, 이 온도와 산소 분압에서 각각 (100) peak의 강도가 큰 Y_2O_3를 얻었다. 그림 4는 그림 2에의 실험에서 증착온도를 변화 시키면서 증착한 Y_2O_3의 XRD peak 강도 ratio의 온도 의존성을 보여준다. θ-2θ XRD 패턴에서 Y_2O_3의 (222)과 (400) peak을 적분하여 얻은 Y_2O_3의 (222) peak 강도에 대한 (400) peak 강도 ratio ($P(I) = I_{Y2O3(400)}/\{I_{Y2O3(400)} + I_{Y2O3(222)}\}$)는 증착온도가 증가함에 따라 증가하다가 750℃ 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 경향을 보였으며 증착온도 600~750℃에서 out-of-plane 방향으로 texture가 이루어진 것을 알 수 있다.

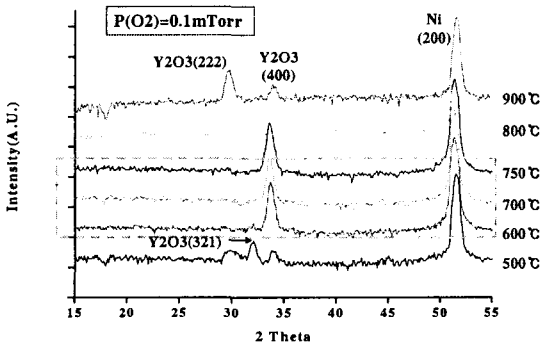


Fig 2. XRD θ-2θ scan of Y_2O_3 deposited on Ni at different temperatures.

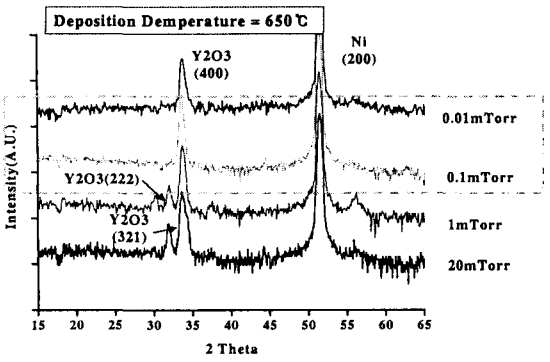


Fig 3. XRD θ-2θ scan of Y_2O_3 deposited on Ni at different oxygen partial pressure.

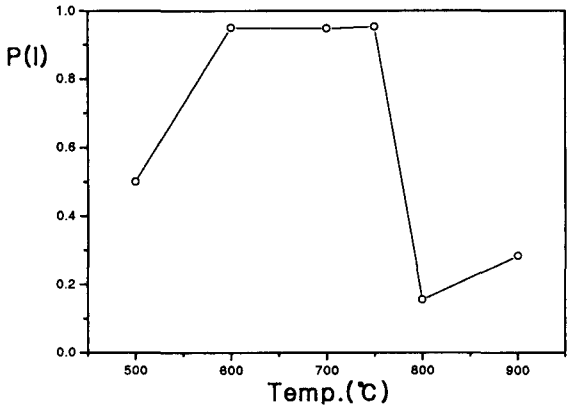


Fig 4. (400) and (222) XRD integrated peak intensity ratio graph of Y_2O_3 film deposited at different substrate temperatures.

표 1은 그림 2의 Y_2O_3 박막증착에서 사용된 Ni 기판과 Y_2O_3 박막의 XRD ω-scan을 통한 out-of-plane 과 Φ-scan을 통한 in-plane full width at half maximum (FWHM) 값이다. 이 값들을 통해 금속기판의 집합조직이 1차 완충층인 Y_2O_3 박막으로 제대로 전달되었음을 알 수 있다. 각각의 증착온도에서 달라지는 Ni의 ω-scan과 Φ-scan FWHM값은 장선의 Ni 테입의 방향성이 길이 방향으로 완전히 일정하지 않기 때문이다.

Table. 1. XRD ω and Φ-scan FWHM values of Y_2O_3 film deposited at $P(O_2)$=0.1mTorr and 600, 700, 750℃.

	Dep. Temp.(℃)	600	700	750
Δω	Y2O3 (400)	7.621	7.318	6.339
	Ni (200)	8.24	7.717	6.499
ΔΦ	Y2O3 (222)	11.44	11.245	11.04
	Ni (111)	11.545	11.7	10.805

공기와 접촉 시 Ni 표면에 형성되는 natural NiO층이 Y_2O_3 박막 증착이 시작되기 전에 사라지지 않거나, 사라지더라도 Y_2O_3 타겟에 포함되어 있는 산소에 의하여 Y_2O_3 증착 전에 Ni 기판 표면이 산화되는 경우에는 그림 2의 θ-2θ XRD 패턴에서 NiO peak이 관찰될 수 있다. 또한 NiO의 존재로 인하여 Y_2O_3박막이 Ni 기판과 결정학적인 관계없이 증착될 수 있으며, 이는 표 1에서 Ni과 전혀 다른 집합조직을 나타내는 ω-scan과 Φ-scan FWHM 값을 가질 수 있다. 그림 2, 3, 4와 표 1은 본 실험에서 Y_2O_3 박막이 NiO형성 없이 금속기판의 집합조직을 그대로 유지하면서 증착되었음을 보여준다. 그림 5는 그림 2의 실험에서 500, 700, 800, 900℃에서 증착한 Y_2O_3 박막의 표면 미세구조를 SEM으로 관찰한 것이다. 700℃에서는 아무런 특이사항이 없는 깨끗한 입자와 입계를 가지는 Y_2O_3가 증착되었으며, Y_2O_3 (400) 외의 다른 peak이 보이는 (그림 2) 온도에서는 박막의 표면도 거칠어지는 것을 관찰할 수 있었다.

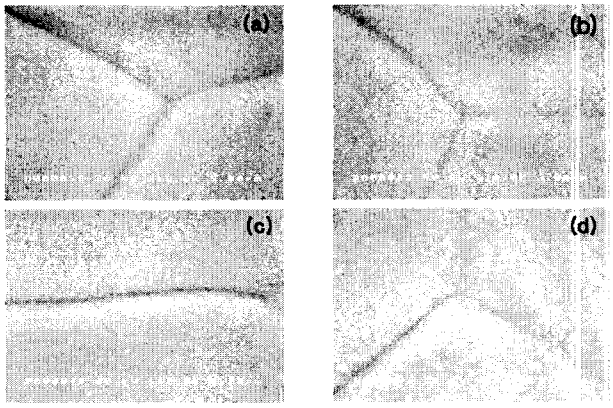


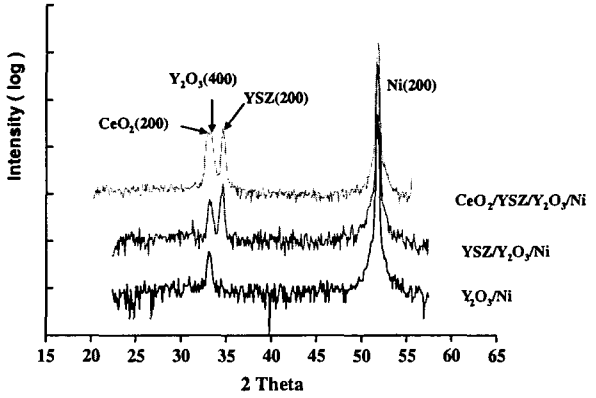
Fig 5. SEM image of Y_2O_3 film deposited at (a) 500℃, (b) 700℃, (C) 800℃, (D) 900℃.

이상의 실험에서 얻은 정보를 기초로 나머지 YSZ와 CeO_2 박막을 증착하였다. Y_2O_3와 YSZ 박막의 두께는 ~200 nm , CeO_2박막은 ~50nm였으며, 증착속도는 각각의 박막이 ~0.02 nm/pulse였다. 표 2는 증착조건을, 그림 6은 각각의 증착조건에서의 다층산화물 박막의 θ-2θ XRD 패턴을 보여 준다. Y_2O_3박막은 그림 2,3의 실험 결과에서처럼 Ni의 집합조직을 그대로 유지하며 증착되었고(그림 6(a)) 그 위에 YSZ 박막을 증착온도 750℃, 산소분압 0.1mTorr, 레이저 에너지 200mJ, 레이저 펄스 10Hz에서 증착하여 θ-2θ XRD 패턴(그림 6 (b))을 통해 out-of-plane 방향의 texture를 확인하고 ω-scan과 Φ-scan을 통해 박막의 epitaxial 성장을 확인하였다. 최종 YBCO 초전도층을 증착함에 있어서의 공정의 단순화를 위해 1차 완충층을 제외한 나머지 완충층들의 증착온도를 780℃로 고정하고, 연속공정으로 그림 6(a)의 조건으로 Y_2O_3를 증착하고 산소분압 0.1mTorr, 레이저 에너지 200mJ, 레이저 펄스 10Hz에서 YSZ박막 ~200nm와 cap layer CeO_2박막을~50nm 증착하였다. 그림 6(c)에서

보는 바와 같이 모든 완충층들이 강한 (100) peak을 보이며 Ni 기판의 집합조직을 그대로 유지하며 증착되었다

Table 2. Deposition condition of each buffer layers.

Parameter	Y_2O_3	YSZ	CeO_2
Laser Energy (mJ)	200	200	200
Substrate Temp. (℃)	650	750	780
Laser Pulse (Hz)	5~10	10	10
Thickness (nm)	~200	~200	~50
$P(O_2)$ (mTorr)	0.1	0.1	0.1
$P(H_2/Ar)$ (mTorr)	200		



3. 결 론

YBCO coated conductor 제조의 한 단계로 cube texture된 Ni 기판 위에 Y_2O_3 1차 완충층 박막의 최적 증착 조건을 찾기 위해 증착 챔버의 산소 및 H_2/Ar 혼합가스 분압과 기판온도를 변화시키면서 산화물 박막을 증착 하였다.증착 온도 600~750℃, 산소분압 0.01~0.1mTorr에서 금속 기판의 집합조직을 그대로 유지하며 박막이 증착되었고 다른 증착 온도와 산소 분압에 비해 상대적으로 깨끗한 표면을 가지는 Y_2O_3 박막을 얻을 수 있었다. 또한 그 위에 증착온도 780℃, 산소분압 0.1mTorr에서 증착된 나머지 YSZ와 CeO_2박막도 out-of-plane 방향으로 texture가 이루어졌음을 확인하였다.

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

[참 고 문 헌]

[1] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, and F. K. LeGoues, "Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in $YBa_2Cu_3O_{7-delta}$ Bicrystals.", Phys. Rev. Lett., Vol. 61, pp. 219-222, 1988.

[2] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Scales and F. A. List, "Epitaxial YBa2Cu3O7 on biaxially Textured Nickel(001): An approach to superconducting tapes with high critical current density.", Science, Vol. 274, pp. 755, 1996.

[3] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno, "processing and transport characteristics of YBCO tape conductor formed by IBAD method.", Appl. Phys. Lett., Vol. 60, pp. 769, 1996.

[4] K. Fujino, K. Hasegawa, H. Mukai, K. Sato, T. Hara, T. Ohkuma, H. Ishii, S. Honjo, in: Advances in Superconductivity Ⅷ, Springer-Verlag, Tokoy, pp. 675, 1996.