

연속 공정 PVD 방법에 의한 coated conductor 제조

고락길, 정준기, 김호섭, 하홍수, Dongqi Shi, 박유미, 최수정, 송규정, 유상임*, 문승현*, 박 찬
한국전기연구원, 서울대학교*

Fabrication of coated conductor by continuous PVD methods

Rock-Kil Ko, Jun-Ki Chung, HoSup Kim, Hong-Soo Ha, Dongqi Shi, Yu-mi Park,
Kyu-Jeong Song, Sang-Im Yoo*, Seung-Hyun Moon*, and Chan Park
KERI, Seoul National University

Abstract

다층의 산화물 박막 구조를 갖는 coated conductor의 장선 제조를 위해서는 연속 증착 공정이 필요하다. 본 연구에서는 RABiTS와 IBAD 공정을 사용한 texture template을 사용하였으며, 금속 테잎을 연속적으로 이동하면서 증착할 수 있는 박막증착 장치 (PLD, sputtering, evaporation)를 구축하여 PVD 방법으로 coated conductor를 제조하였다. CeO₂/YSZ/Y₂O₃의 완충층을 sputtering 과 evaporation을 이용하여 2축 배향성을 가지는 NiW 위에 연속적으로 증착하였다. YBCO 초전도층은 연속 PLD 방법으로 증착하고, Tc, Ic, XRD, SEM을 통해 그 특성을 분석하였다. 그 결과 RABiTS template을 사용하여 Ic가 34A/cm(@77K)인 0.4m 길이의 coated conductor를 제조하였다. IBAD template을 사용하여 Ic가 41A/cm(@77K)인 0.5m길이의 coated conductor를 제조하였고, Jc는 1.2MA/cm² 이었다.

Key Words : coated conductor, RABITS, IBAD, PVD, YBCO, reel-to-reel

1. 서 론

제 2 세대 고온초전도 선재로 불리는 YBCO coated conductor는 권선 가능한 금속 테이프 위에 YBCO를 박막형태로 증착 시켜서 제조되며, Bi-2223를 이용하여 Powder-In-Tube(PIT) 공정으로 제조되는 제 1세대 고온초전도 선재에 비해 액체질소온도에서 높은 임계 전류 밀도와 우수한 고자장 특성을 가지면서 더 경제적으로 제조 가능하다. 이러한 장점 때문에 고온초전도체의 전력기기 응용을 위한 주역으로 각광 받고 있으며, 최근에는 실용 가능한 장선의 coated conductor(CC) 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1]-[3]

일반적으로 coated conductor는 2축 배향성을 갖는 금속 기판/ 다층 산화물 완충층/ 초전도층/ 보호층의 구조를 갖는다. 금속 기판 위에 2축 배향성을 가지는 산화물 박막을 증착하기 위해서는 Rolling-Assisted-Biaxially-Textured-Substrate (RABiTS)[4], Ionized-Beam-Assisted-Deposition (IBAD)[5], Inclined Substrate Deposition (ISD)[6]

등의 공정이 이용되고 있다. RABiTS은 냉간 압연과 열처리 공정을 통해 얻어진 2축 배향성을 가지는 금속 기판 위에 같은 정도의 2축 배향성을 가지는 산화물 박막을 증착하는 공정이다. IBAD, ISD은 다결정 금속 기판 위에 산화물 증착 시 assisting ion gun을 특정 각도로 주사하거나, 기판과 target 사이에 특정 각도를 갖게 하여 인위적으로 2축 배향성을 갖는 산화물 박막을 얻는 방법이다.

위와 같은 방법을 이용하여 2축 배향성을 가지는 template을 만들고, 그 위에 다층 산화물 완충층을 증착하기 위해 pulsed laser deposition (PLD), evaporation, sputtering과 같은 물리적인 증착 방법(Physical Vapor Deposition; PVD)과 sol-gel, MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), MOD (Metal-Organic Decomposition)과 같은 화학적 증착(Cheical Vapor Deposition; CVD) 방법 등 여러 가지 박막 증착 방법이 이용되고 있다. 이러한 다층의 완충층

은 template의 배향성을 초전도층까지 전달 하고, 금속 기판으로부터 금속이 초전도층으로 확산되는 것을 막아야 하며, 초전도층과 금속 기판 사이의 격자 상수 및 열팽창 차이로부터 오는 stress를 완화 시켜 줄 수 있어야 한다.

본 연구에서는 RABiTS와 IBAD template을 사용하였으며, 금속 테잎을 연속적으로 이동하면서 증착할 수 있는 박막증착 장치 (PLD, sputtering, evaporation)를 구축하여 reel-to-reel 연속 공정으로 coated conductor를 제조하였다. $CeO_2/YSZ/Y_2O_3$ 의 구조를 가지는 완충층은 sputtering과 evaporation을 이용하여 2축배향성을 가지는 Ni-W 합금 테잎 위에 연속적으로 증착하였다. YBCO 초전도층은 연속 PLD 방법으로 증착하고, Tc, Ic, XRD, SEM을 통해 그 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 Texture template

$CeO_2/YSZ/Y_2O_3/NiW$ 의 구조를 갖는 RABiTS template은 reel-to-reel 방식의 연속 공정으로 thermal evaporation과 reactive sputtering 증착법을 모두 사용할 수 있는 특수하게 설계된 증착 장비를 통해 in-situ로 제조되었다. 2축 배향된 너비 10mm, 두께가 약 500nm인 Ni-3%W(Ni-3W) 테잎 위에 약 68nm 두께의 Y_2O_3 seed layer를 thermal evaporation 방법으로 증착한 후, diffusion barrier 역할을 하는 YSZ를 400nm 두께로 reactive sputter를 이용하여 증착하였다. 그 다음 CeO_2 cap layer를 thermal evaporation 방법으로 증착하였다.

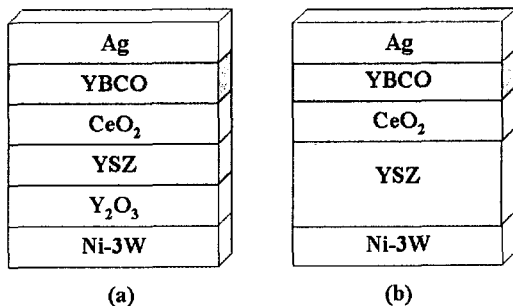


그림 1. architecture of coated conductor based on (a) RABiTS and (b) IBAD template.

$CeO_2/YSZ/SS$ 의 IBAD template는 독일의 ZFW(Zentrum fuer Funktionswerkstoffe GmbH)에서 제작한 것으로 너비 4mm, 두께 0.1mm stainless steel (SS) 테잎 위에 Ion-Beam-Assisted-Deposition (IBAD) 방법으로 yttria-stabilized ZrO_2 (YSZ)를 약 1 μ m 두께로 증착한 후 PLD로 CeO_2 capping layer를 증착하였다. 그림 1.은 본 연구에서 사용한 coated conductor 구조를 보여주고 있다.

2.2 PLD 연속 공정 장치

YBCO 초전도층 증착에 있어서 PLD 방법은 양질의 초전도 박막을 얻는 매우 유용한 방법으로 알려져 있다. 장선의 coated conductor의 제조를 위해서 금속 선재를 연속적으로 이동시키면서 증착할 수 있는 reel chamber를 갖춘 PLD 박막 증착 장비가 필요하다. 본 연구에 사용한 reel-to-reel PLD system은 이동되는 금속 tape가 균일한 증착 온도를 유지하면서 증착 영역을 지날 수 있도록 제조 되었으며, heater box가 위치한 main chamber를 중심으로 진공을 유지하면서 reel이 장착될 수 있는 reel chamber가 양쪽에 있다. 테이프의 이동 방향 및 속도, 장력은 각각 2개의 servo motor와 tension meter에 의해 조절된다. 장착된 테이프는 양방향 이동이 가능하며, 32cm/hr 부터 64m/hr 까지의 속도 조절이 가능하다. 지름 3 inch ceramic target 4개가 동시에 장착 가능하며, target은 자전 및 rastering을 통해 효율적인 ablation이 가능하다. 에너지원으로는 Lamda Physik의 LPX220i, 248nm의 KrF excimer laser를 사용하였다. 그림 2.는 본 연구에 사용한 reel-to-reel PLD system을 보여준다.

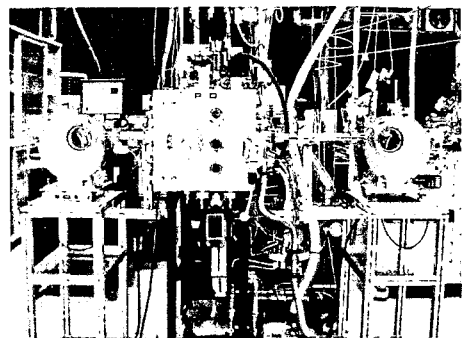


그림 2. reel-to-reel PLD system.

2.3 YBCO 증착

너비 10mm의 RABiTS template 0.4m와 너비 4mm의 IBAD template 0.5m를 준비하였다. 각 template와 동일한 너비를 가진 stainless steel 테일을 template 양끝에 spot welding 시켜서 reel-to-reel 장치에 장착시킨 후 증착하였다.

RABiTS template의 경우 72cm/hr 속도로 테일을 이동 시키면서 양방향으로 200Hz pulse로 증착 영역을 두 번 지나면서 증착하였다. 첫 번째 층은 785°C에서 증착하였고, 두 번째 층은 800°C를 사용하였다. IBAD template의 경우 증착 온도 810°C에서 기판을 32cm/hr 속도로 이동 시키면서 100Hz의 pulse로 증착하였다. YBCO 증착 시 산소 분압과 레이저 에너지는 모두 200mTorr와 100mJ를 사용하였다.

증착된 시료는 quench 발생시 열적 안정성과 외부로부터의 물리적인 손상 및 전기적인 연결을 위해 Ag 보호층이 필요하다. Ag 보호층은 30mTorr의 Ar 분위기에서 reel-to-reel rf sputter를 이용하여 300W의 power로 연속 공정을 통해 약 5 μ m 두께로 증착하였다. 550°C의 온도에서 고순도 산소를 흘리면서 열처리 로에서 90분간 후열처리 공정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

증착된 각 층의 결정학적 분석을 위해 Bruker사의 General Area Detector Diffraction System (GADDS)를 갖춘 D8 DISCOVER XRD를 사용하여 θ -2 θ scan, ϕ -scan을 수행하였다. 그림3은 (a) YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW와 (b) YBCO/CeO₂/YSZ/SS의 XRD θ -2 θ scan을 보여준다. out-of plane 방향으로 (001) texture가 이루어져 있음을 볼 수 있다.

그림 4의 XRD ϕ -scan은 IBAD template을 이용하여 제조된 CC 각층의 in-plane texture를 보여준다. texture template의 2축 배향성이 초전도층까지 잘 전달되었음을 확인할 수 있고, YBCO(103)의 ϕ -scan FWHM은 8.3°로 측정되었다.

그림 5는 YBCO 표면에 대한 SEM image을 보여주고 있다. RABiTS template 위에 YBCO를 증착한 시료 (a)에서는 YBCO의 a-axis에 대응되는 outgrowth networks가 생성되어 layer간에 서로 겹쳐지고 있음을 확인하였다. 반면 IBAD template

위에 YBCO를 증착한 시료 (b)의 경우 매우 균일 하면서 치밀한 표면을 보여주고 있다.

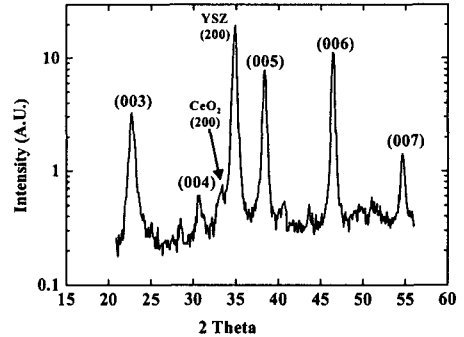


그림 3. XRD θ -2 θ scan of YBCO/CeO₂/YSZ/SS

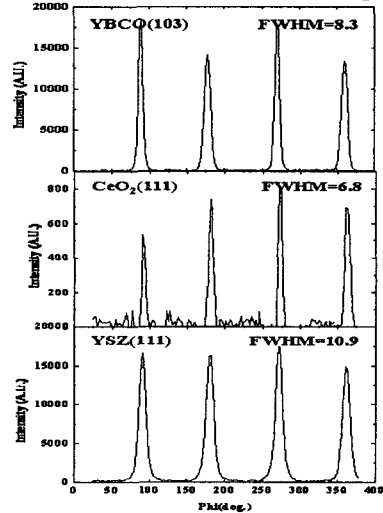


그림 4. XRD ϕ -scan of YBCO/CeO₂/YSZ/SS



그림 5. SEM images of
(a) YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW
(b) YBCO/CeO₂/YSZ/SS.

전기적인 특성 평가를 위해 일반적인 4단자법을 사용하여 self-field, 77K에서 I_c 및 T_c를 측정하였고, 1 μ V/cm 기준을 적용하였다. 그림 6은 RABiTS template을 사용하여 제조한 0.4m 길이의 CC (0.4m RABiTS CC, 그림 6. (a))와 IBAD template

를 사용하여 제조한 0.5m 길이의 CC (0.5m IBAD CC, 그림 6. (b))의 I_c 분포와 $I-V$ curve를 보여준다. 0.4m RABiTS CC의 $I_c(77K)$ 는 34A/cm 이고, 두께는 약 1 μ m로 측정되었다. 그림 6. (a)로 부터 전 길이에 대해 매우 균일한 I_c 의 분포를 확인 할 수 있었으며 J_c 와 T_c 는 각각 0.34MA/cm²와 82K 이었다. 0.5m IBAD CC의 $I_c(77K)$ 는 41A/cm였고, J_c 와 T_c 는 각각 1.2MA/cm²와 87K이었다. 0.5m IBAD CC의 두께는 약 0.35 μ m으로 측정되었다. 그림 6.의 (b)로부터 IBAD template 이용하여 제조한 선재의 I_c 분포 차이가 있으며, 이는 장선의 선재를 제조하기 위한 장시간의 증착 과정에서 생기는 문제로 사료되고, 그 원인은 증착 온도, 레이저 에너지의 안정화, target의 균일성 등 매우 다양할 수 있다.

4. 결론

PVD 방법으로 Ag/YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW 와 Ag/YBCO/CeO₂/YSZ-IBAD/SS 구조의 coated conductor를 연속 공정으로 제조하였다. YBCO 초전도층은 PLD를 사용하였고, 완충층은 thermal evaporation과 reactive sputter 방법으로 증착하였다. RABiTS template를 사용하여 $I_c(77K)$ 가 34A/cm인 길이 0.4m coated conductor를 제조하였고, IBAD template를 사용하여 $I_c(77K)$ 가 41A/cm인 길이 0.5m coated conductor를 제조하였다. template에 따른 최적의 증착 조건과 장선화로 인해 발생하는 불균일한 I_c 분포 문제 등의 분

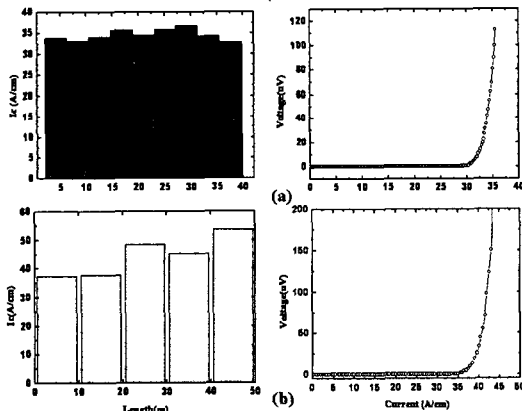


그림 6. I_c distribution and $I-V$ curve of (a) 0.4m CC on RABITS template, (b) 0.5m CC on IBAD template

석과 해결 방법에 대한 연구가 진행 중이다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Kimura, K. Takeda, and T. Saitoh, "Reel to reel continuous formation of Y-123 coated conductors by IBAD and PLD method", *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, vol. 11, no.1, p. 2816-2821, March 2001.
- [2] A. Usoskin, H. C. Freyhardt, A. Issaev, J. Dzick, J. Knoke, M. P. Oomen, M. Leghissa, and H. W. Neumueller, "Large-area YBCO-coated stainless steel tapes with high critical currents", *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, vol. 13, no.2, p. 2452-2457, June 2003.
- [3] V. Selvamnckam, et al. "Scale up of high-performance Y-Ba-Cu-O coated conductors", *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, vol. 13, no.2, p. 2492-2495, June 2003.
- [4] A. Goyal et al., "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of Y-Ba-Cu-O thick films on biaxially textured metals", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p1795, 1996
- [5] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno, and O. Kohno, "Biaxially aligned YBCO thin film tapes", *Physica C*, vol. 185, p.1959, 1991
- [6] K. Hasegawa et al., "In-plane aligned YBCO thin film tape fabricated by pulsed laser depositon", *Proceedings of ICEC16, Sapporo, Japan*, p.21, 1996