

초전도 테이프 제작을 위한 니켈기판상의 산화물 박막증착에 대한 연구

김호섭, Dongqui Shi, 정준기, 하홍수, 고락길, 최수정, 박유미, 송규정, 염도준*,박찬
한국전기연구원, 한국과학기술원*

Study on depositing oxide films on Ni substrate for superconducting tape

Ho-Sup Kim, Dongqui Shi, Jun-Ki Chung, Hong-Soo Ha, Rock-Kil Ko, Soo-Jeong Choi,
Yu-Mi Park, Kyu-Jeong Song, Chan Park.

Korea Electrotechnology Research Institute, Korea Advanced Institute Science and Technology*

Abstract

초전도 coated conductor는 보호층/ 초전도층/ 완충층/ 금속기판의 구조를 가지며 완충층은 다층산화물 박막으로 이루어져 있다. 본 연구에서는 니켈 기판의 원자가 초전도층으로 확산 침투하는 것을 방지하는 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 박막의 증착방법 및 최적조건에 대하여 소개하고자 한다. 금속타겟을 사용하며 산화반응가스로서 수증기를 사용하는 것을 특징으로 하는 DC reactive sputtering을 이용하여 YSZ를 증착하였으며 기판 온도는 850°C 이며 증착시 수증기 분압은 1mTorr이었다. YSZ의 최적두께를 알아보기 위하여 CeO₂(12.2nm)/Ni 상부에 130nm, 260nm, 390nm, 650nm로 두께를 달리하여 YSZ층을 증착하고 SEM으로 박막 표면상태를 관찰한 결과 columnar grain growth를 하며 두께가 두꺼워 질수록 표면조도가 증가함을 알 수 있었다. 4개의 각 시료위에 thermal evaporation 증착법을 이용하여 CeO₂를 18.3nm의 두께로 증착한 후 PLD를 이용하여 YBCO 초전도 박막을 300nm 두께로 증착하였고 77K, 0T에서 임계전류가 각각 0, 6A, 7.5A, 5A로 측정되었다. 이는 YSZ층의 두께가 두꺼워질수록 기판 구성원자의 확산방지막을 충실히 하는 반면에 표면조도는 증가함을 알 수 있었다.

Key Words : 완충층, YSZ, YBCO, DC reactive sputtering

1. 서론

초전도선재는 보호층/초전도층/완충층/금속기판의 구조를 기본으로 하며 완충층의 역할은 다음과 같다. 첫째, 기판의 구성원자가 초전도층으로 확산 침투하는 것을 방지하고 둘째, 기판의 grain 정렬도를 초전도층까지 전달하며 셋째, 기판과 초전도층의 열적팽창계수 및 격자상수 차이에 의한 stress를 완화하여 준다[1].

현존하는 texture template 제작방법은 크게 RABiTS 와 IBAD로 나뉘며 RABiTS는 정렬된 금속기판 상부에 산화물박막을 증착하는 방법이고 IBAD는 비정렬된 금속기판 상부에 산화물박막의

정렬을 유도하면서 증착하는 방법이다[2].

본 연구에서는 RABiTS 방법으로 제작된 Ni기판을 사용하였고 CeO₂/YSZ/CeO₂의 다층 박막으로 이루어진 완충층을 CeO₂ 층은 thermal evaporation의 증착기술을 이용하여, YSZ층은 금속타겟을 사용하며 타겟물질의 산화작용가스로서 수증기를 사용하는 DC reactive sputtering의 증착기술을 이용하여 증착하였다.

금속타겟을 사용하는 reactive sputtering은 장시간의 사용에도 타겟의 변질이 없고 고속 및 안정된 증착이 가능하며 세라믹타겟에 비하여 가격이 저렴하고 조성비 및 산소도핑량 등 박막물성 제어가 용이하다는 장점이 있다.

본 연구는 기판의 구성원자가 초전도층으로 확산 침투하는 것을 방지하며 기판의 결정정렬도를 윗층까지 전달하는 역할을 하는 YSZ층의 증착방법 및 최적조건 등을 중심으로 소개하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험장치

DC reactive sputtering을 이용한 YSZ층의 증착 시 다음과 같은 사항을 만족시켜야 한다. 첫째, 타겟의 산화를 방지하는 동시에 증착된 타겟물질은 충분히 산화시켜야 한다. (일반적으로 타겟 표면이 산화되면 전하가 타겟 표면에 축적되어 아르곤 이온의 가속전압이 낮아져서 증착률이 급감하기 때문이다[3]) 둘째, 금속상태로 기판에 증착되므로 세라믹상을 형성하기 위하여 기판 주위에는 산화분위기가 형성되어야 한다.

이를 만족시키기 위하여 다음과 같은 특수한 챔버를 설계 및 제작하였다. 챔버는 타겟물질이 스퍼터링되는 영역과 증착된 물질이 산화되는 영역으로 이분화 되어 있다. 수증기는 산화영역에서 흘러나오고 아르곤 가스는 스퍼터링 영역에서 나온다. 두 영역을 분리하는 분리판이 챔버의 중간에 존재

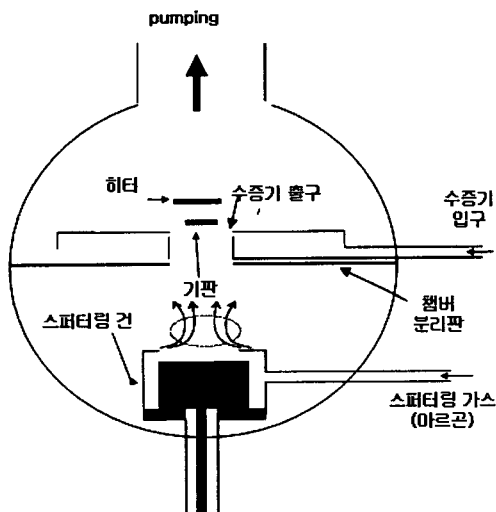


그림 1. YSZ 증착을 위한 DC reactive sputtering system 개략도

하고 분리판 중앙에 타겟의 원자가 통과하여 증착될 수 있도록 직사각형 형태의 구멍이 존재한다.

2.2 증착과정

RABITS방법에 의하여 제작된 Ni기판을 폭 10mm, 길이 50mm, 두께 80 μ m로 준비하였다. 기판들 사이에는 dummy용 Stainless steel tape를 spot welder를 이용하여 접합시킨 후 챔버에 장착하였다. 챔버에는 reel to reel 챔버가 장착되어 있어 테이프를 reel의 회전에 의하여 이송할 수 있다.

챔버의 진공도가 1×10^{-6} Torr이하에 도달했을 때 Ar/4% H_2 혼합가스를 챔버의 진공도가 200mTorr가 되도록 흘려준다. 이 상태에서 기판 가까이에 놓여있는 열전대의 온도가 700 $^{\circ}$ C가 되도록 온도를 상승시킨다. 그 다음 4개의 기판을 reel to reel 이송시스템에 의하여 이동하면서 각각 10분 동안 수소열처리한다. 이는 기판표면의 산화층을 제거하기 위한 과정이다. 수소열처리가 끝난 후 Ar/4% H_2 혼합가스 밸브를 잠그고 1×10^{-6} Torr에 이르도록 펌핑한다. 분압이 1×10^{-5} Torr가 되도록 수증기를 흘려주면서 4개의 기판위에 CeO_2 층을 6nm/min의 증착률로 18.3nm의 두께가 될 때까지 증착한다. YSZ층은 온도: 800 $^{\circ}$ C, Ar/4% H_2 : 5mTorr, 수증기: 1mTorr, 증착률:24nm/min의 동일한 조건으로 두께를 130nm, 260nm, 390nm, 650nm로 달리하면서 증착한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CeO_2/Ni 의 증착조건

니켈기판 수직방향으로 원하는 결정방향을 가진 CeO_2 박막을 얻기 위해서는 계면에 매우 중요하다. 만일 CeO_2 가 증착되기 전 계면에 원치 않는 결정방향으로 성장한 산화층이 생성되었을 경우 원하는 결정방향을 가진 CeO_2 박막을 얻기가 힘들다. 예를 들어 NiO 결정이 니켈기판 표면에 니켈기판의 수직방향과 평행하게 [111] 방향으로 성장하였을 경우 CeO_2 결정도 [111] 방향으로 성장하게 된다. 따라서 CeO_2 박막을 증착하기 전 수소열처리 과정을 통하여 NiO층을 제거해야 하며 Ce의 산화원으로 수증기를 사용하여야 한다. 이때 Ce과 수증기의 반응의 결과로 수소가 생성되고 수소와 수증기의 분압비는 열역학적으로 NiO를 환원상태로 만들어 준다[4].

기판온도 400 $^{\circ}$ C~800 $^{\circ}$ C, 수증기분압 6×10^{-6} Torr~ 1×10^{-4} Torr의 넓은 범위에서 기판의 수직방향으로 [001] 방향을 가진 박막을 얻을 수 있었다.

그림 2는 Ni기판 상에 증착된 CeO_2 의 XRD Φ scan 및 SEM 사진을 보여준다. 결정정렬도 및 표면조도가 우수하며 크랙이 존재하지 않음을 알 수 있다.

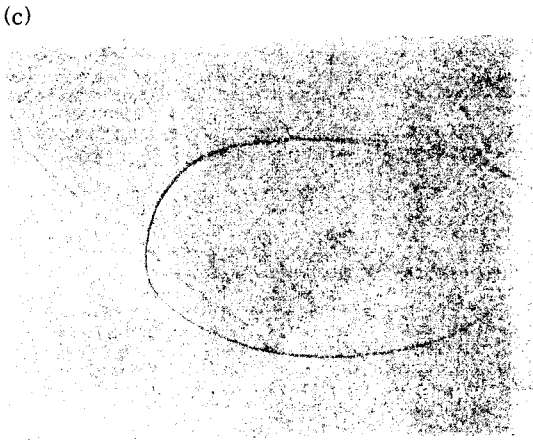
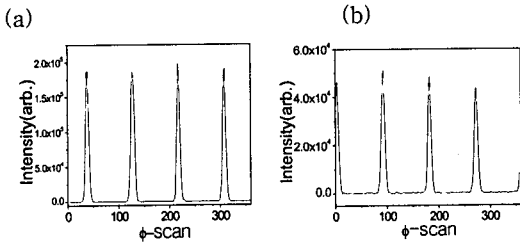


그림 2. (a) CeO_2/Ni 의 Ni(111) XRD Φ scan(FWHM:7.36°); (b) CeO_2/Ni 의 CeO_2 (111) XRD Φ scan(FWHM:7.46°) (c) CeO_2/Ni 의 SEM사진

3-2. CeO_2/Ni 상에 증착된 YSZ 박막의 수증기 분압 및 온도에 따른 결정성장 방향

YSZ층의 온도 및 수증기 분압의 최적 조건을 알아보기 위하여 600°C, 700°C, 800°C의 온도에서 24nm/sec의 증착률로 수증기 분압을 변화시키면서 기판 수직방향으로의 결정성장 방향을 XRD 2 θ scan를 통하여 조사하였다. 그림 3에서 경계라인을 중심으로 아래쪽 영역에서는 YSZ(001) 이외의 peak가 존재하며 위쪽 영역에서는 YSZ(001)의 peak만 존재한다. YSZ 결정은 stability line을 중심으로 위쪽 영역에서 YSZ[001] 결정방향이 니켈 기판의 수직방향과 평행하게 안정적으로 성장함을 알 수 있다. stability line은 온도가 증가함에 따라 수증기 분압이 감소하는 경향을 보인다. 이로 보건데 YSZ [001] 방향으로 성장하기 위해서 필요로

하는 수증기분압은 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

특정온도에서 수증기분압이 결정배향성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 기판온도를 700°C로 고정하고 수증기분압을 1mTorr, 4mTorr로 달리하면서 증착된 2개의 시료의 YSZ(111) Φ scan을 측정하였다. FWHM이 각각 13.96°, 8.95°로 측정되었다. 좋은 결정배향성을 얻기 위해서는 적절한 수증기분압이 필요함을 알 수 있다.

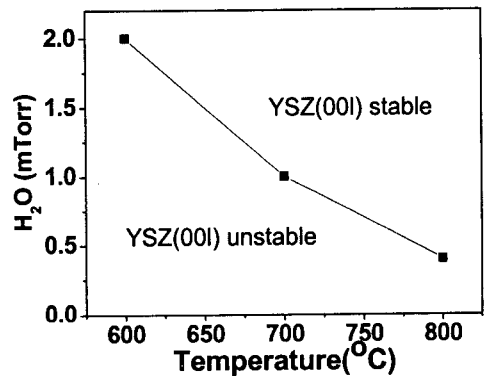


그림 3. CeO_2/Ni 상에 증착된 YSZ 박막의 결정성장 방향

3-3. YSZ 박막의 두께가 표면조도에 미치는 영향

YSZ 두께가 표면 조도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 YSZ 두께를 달리하는 YSZ(130nm, 260nm, 390nm, 650nm)/ CeO_2 (12.2nm)/Ni의 구조를 가지는 4개의 시료를 준비하였다. 4개의 시료를 SEM 전자현미경을 통하여 관찰한 결과 그림 4에서 볼 수 있듯이 기본적으로 columnar grain growth를 하며 두께가 두꺼워질수록 grain 크기가 증가함을 알 수 있었다.

3-4. YSZ 박막의 두께가 초전도 특성에 미치는 영향.

YSZ 두께가 초전도 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 YSZ층의 두께를 달리하는 CeO_2 (18.3nm)/YSZ(130nm,260nm, 390nm,650nm)/

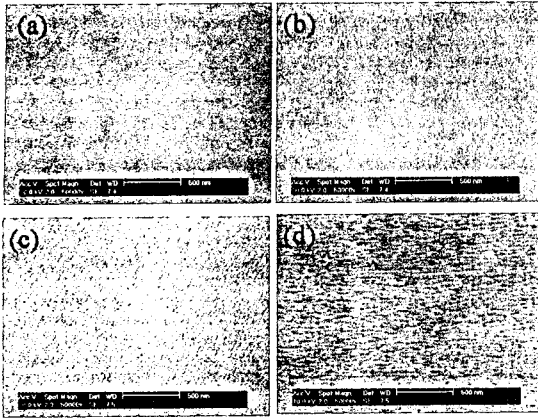


그림 4. YSZ/CeO₂/Ni SEM사진. YSZ 두께는 다음과 같다. (a)130nm, (b)260nm, (c)390nm, (d)650nm

CeO₂(12.2nm)/Ni의 구조를 가지는 4개의 시료상에 YBCO 초전도 박막을 Pulsed Laser Deposition(PLD) 증착법을 이용하여 동일한 조건에서 증착하였다. YBCO 증착 조건은 기판온도: 775°C, 산소: 200mTorr, 레이저 에너지 및 주파수: 150mj, 10Hz이며 YBCO 두께는 300nm이다.

초전도 박막의 임계전류는 4단자법을 이용하여 측정하였고 온도 77K에서 임계전류가 각각 0, 6A, 7.5A, 5A로 측정되었다. YSZ두께가 390nm 일때 가장 좋은 임계전류를 얻을 수 있었다. YSZ의 두께가 얇을 때 임계전류가 낮은 이유는 기판의 니켈 원자가 초전도층으로 확산침투하여 초전도 특성을 저하시켰기 때문이다. YSZ 층의 두께가 두꺼울 때 임계전류가 다소 낮아지는 경향을 보이는데 이는 그림 4에서 볼 수 있듯이 YSZ박막의 표면상태가 임계전류에 영향을 주었으리라고 추측된다.

4. 결 론

초전도 테이프의 구성요소 중 완충층에 대하여 연구하였다. Ni 기판상에 CeO₂ 증착시 상당히 넓은 온도와 수증기 분압에서 원하는 결정방향으로 성장한 박막을 얻을 수 있었다. YSZ층은 DC reactive sputtering을 이용하여 증착하였다. 본 연구에서 사용된 DC reactive sputtering 시스템은 금속타겟을 사용하며 산화반응가스로서 수증기를 사용하는 것을 특징으로 한다. YSZ층의 최적두께를 알기 위하여 기판 온도 850°C, 수증기 분압 1mTorr, 증착

률 24nm/sec 증착조건에서 CeO₂(12.2nm)/Ni 상부에 130nm, 260nm, 390nm, 650nm의 두께로 YSZ층을 증착하였다. SEM으로 박막의 표면상태를 관찰한 결과 columnar grain growth를 하며 두꺼워질수록 grain 크기가 증가함을 알 수 있었다. 4개의 시료위에 thermal evaporation 증착법을 이용하여 CeO₂를 18.3nm의 두께로 증착하였다. 이어서 PLD를 이용하여 YBCO 초전도 박막을 300nm 두께로 증착하였다. 온도 77K에서 임계전류가 각각 0, 6A, 7.5A, 5A로 측정되었다. YSZ두께가 두꺼워질수록 기판 구성원자의 확산방지역할을 충실히 하는 반면에 표면조도는 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, Science, Vol. 274 No. 755, 1996.
- [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. Klabunde, E. Hartfield, and V. K. Sikka Appl. Phys. Lett. Vol. 69, No 17, 1996.
- [3] Nicolas Martin, Christophe Rousselot, Surface and Coatings Technology, Vol. 110, P. 158, 1998.
- [4] T.J.Jackson, B.A.Glowacki, J.E.Evetts, Physica C, Vol. 296, P. 215, 1998.