

초전도 테이프 제작을 위한 니켈기판 상의 산화물 박막 증착

Study on Depositing Oxide Films on Ni Substrate for Superconducting Tape

김호섭^{1,a}, Dongqui Shi¹, 고락길¹, 정준기¹, 하홍수¹, 송규정¹, 박 찬¹

(Ho-Sup Kim^{1,a}, Dongqui Shi¹, Rock-Kil Ko¹, Jun-Ki Chung¹, Hong-Soo Ha¹,
Kyu-Jeong Song¹, and Chan Park¹)

Abstract

High temperature superconducting coated conductor has a structure of <protecting layer>/<superconducting layer>/<buffer layer>/<metallic substrate>. The buffer layer consists of multi-layer, this study reports the deposition method and optimal deposition conditions of YSZ(Yttria-stabilized zirconia) layer which plays a important part in preventing the elements of substrate from diffusing into the superconducting layer. YSZ layer was deposited by DC reactive sputtering technique using water vapor for oxidizing deposited elements on substrate. To investigate optimal thickness of YSZ film, four YSZ/CeO₂/Ni samples with different YSZ thickness(130 nm, 260 nm, 390 nm, and 650 nm) were prepared. The SEM image showed that the surface of YSZ layer was getting to be rougher as YSZ layer was getting thicker and the growth mode of YSZ layer was columnar grain growth. After CeO₂ layer was deposited with the same thickness of 18.3 nm on each four samples, YBCO layer was deposited by PLD method with the thickness of 300 nm. The critical currents of four samples were 0, 6 A, 7.5 A, and 5 A respectively. This shows that as YSZ layer is getting thicker, YSZ layer plays a good role as a diffusion barrier but the surface of YSZ layer is getting rougher.

Key Words : Buffer layer, YSZ, YBCO, DC reactive sputtering

1. 서 론

초전도선재는 보호층/초전도층/완충층/금속기판의 구조를 기본으로 하며 완충층의 역할은 다음과 같다. 첫째, 기판의 구성원자가 초전도층으로 확산침투하는 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(Rolling Asisted

Biaxially Textured Substrates)[2] 와 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)[3]로 나뉘며 RABiTS는 정렬된 금속기판 상부에 산화물 박막을 증착하는 방법이고 IBAD는 비정렬된 금속기판 상부에 산화물 박막의 정렬을 유도하면서 증착하는 방법이다. 본 연구에서는 RABiTS 방법으로 제작된 Ni 기판을 사용하였고 CeO₂/YSZ/CeO₂의 다층 박막으로 이루어진 완충층을 CeO₂ 층은 thermal evaporation의 증착기술을 이용하여, YSZ층은 금속 타겟을 사용하며 타겟 물질의 산화작용가스로서 수증기를 사용하는 DC reactive sputtering의 증착기술을 이용하여 증착하였다.

금속 타겟을 사용하는 reactive sputtering은 장시간의 사용에도 타겟의 변질이 없고 고속 및 안정된 증착이 가능하며 세라믹 타겟에 비하여 가격

1. 한국전기연구원 초전도재료연구그룹

(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : kimhosup@keri.re.kr

접수일자 : 2004. 9. 2

1차 심사 : 2004. 9. 14

심사완료 : 2004. 11. 5

이 저렴하고 조성비 및 산소도평량 등 박막물성 제어가 용이하다는 장점이 있다.

본 연구는 Ni 기판 상에 CeO₂층 및 YSZ층의 증착조건 및 증착방법을 중심으로 소개하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험장치

Thermal evaporation system은 주로 Ni 기판 상에 CeO₂, Y₂O₃등의 seed layer를 증착할 때 사용된다. 기본적인 챔버 구성요소는 챔버를 펌핑하기 위한 터보펌프 및 diffusion 펌프가 장착되어 있고 챔버 내의 가스 종류 및 분압을 측정하기 위한 RGA(Residual Gas Analyzer)가 장착되어 있으며 금속원을 증발하기 위한 thermal evaporator가 장착되어 있다.

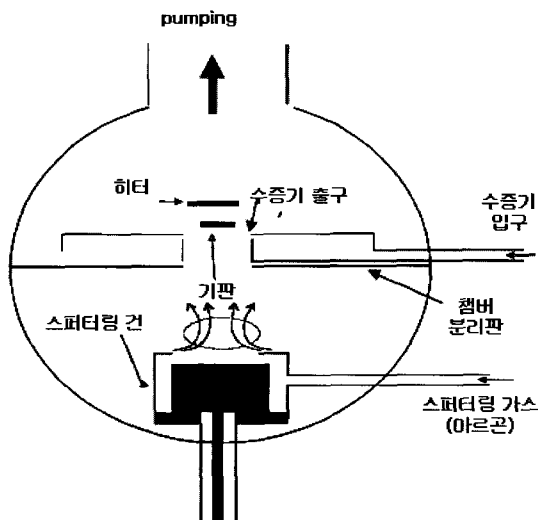


그림 1. YSZ 박막을 증착하기 위한 DC reactive sputtering system의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of DC reactive sputtering system for depositing YSZ film.

DC reactive sputtering system은 YSZ박막을 증착할 때 사용되며 증착 시 다음과 같은 사항을 만족시켜야 한다. 첫째, 타겟의 산화를 방지하는 동시에 증착된 타겟 물질은 충분히 산화시켜야 한다. (일반적으로 타겟 표면이 산화되면 전하가 타겟 표면에 축적되어 아르곤 이온의 가속전압이 낮

아져서 증착률이 급감하기 때문이다[4]. 둘째, 금속 상태로 기판 상에 증착되므로 세라믹상을 형성하기 위하여 기판 주위에는 산화분위기가 형성되어야 한다.

이를 만족시키기 위하여 그림 1과 같은 특수한 챔버를 설계 및 제작하였다. 챔버는 타겟 물질이 스퍼터링되는 영역과 증착된 물질이 산화되는 영역으로 이분화 되어 있다. 수증기는 산화영역에서 흘러나오고 아르곤 가스는 스퍼터링 영역에서 흘러나온다. 두 영역을 분리하는 분리판이 챔버의 중간에 존재하고 분리판 중앙에 타겟의 원자가 통과하여 증착될 수 있도록 직사각형 형태의 구멍이 존재한다.

2.2 증착과정

RABiTS방법에 의하여 제작된 Ni 기판들을 폭 10 mm, 길이 50 mm, 두께 80 μm로 준비하였다. 기판들 사이에는 dummy용 stainless steel tape를 spot welder를 이용하여 접합시킨 후 reel to reel 챔버가 연결된 증착챔버에 장착하였다.

챔버의 진공도가 1×10^{-6} Torr이하에 도달했을 때 Ar/4 %H₂ 혼합가스를 챔버의 진공도가 200 mTorr가 되도록 흘려준다. 이 상태에서 챔버 중앙에 놓여 있는 히터의 온도를 700 °C까지 상승시킨다. 그 다음 dummy용 stainless steel tape에 붙어 있는 기판을 reel to reel 이송시스템에 의하여 히터 위치까지 이동하면서 각각 10분 동안 수소열처리한다. 이는 기판표면의 산화층을 제거하기 위한 수소열처리 과정이다. 수소열처리가 끝난 후 Ar/4 % H₂ 혼합가스 밸브를 잠그고 펌핑한다. Base pressure가 1×10^{-6} Torr에 도달하면 수증기 분압이 1×10^{-5} Torr가 되도록 수증기를 흘려주면서 기판 상에 CeO₂층을 6 nm/min의 증착률로 12.2 nm의 두께가 될 때까지 증착한다. YSZ층은 온도: 850 °C, Ar/4 %H₂: 5 mTorr, 수증기 분압: 1 mTorr, 증착률: 24 nm/min의 동일한 조건으로 두께를 130 nm, 260 nm, 390 nm, 650 nm로 달리하면서 증착한다.

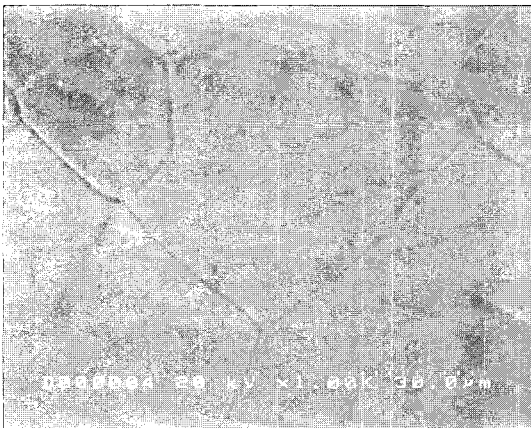
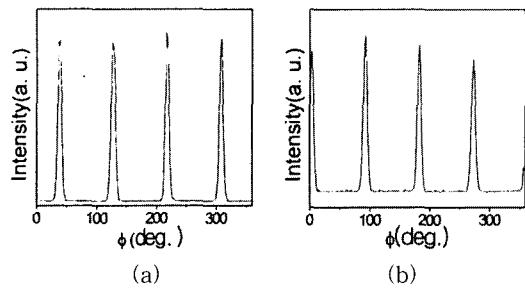
3. 결과 및 고찰

3.1 Ni기판 상에 증착된 CeO₂ 박막의 증착 조건

본 연구에서는 thermal evaporation증착법을 이용하여 CeO₂ 박막을 Ni 기판 상에 증착하였다. Ni 기판 수직방향으로 원하는 결정방향을 가진 CeO₂

박막을 얻기 위해서는 계면이 매우 중요하다. 만일 CeO₂가 증착되기 전 계면에 원치 않는 결정방향으로 성장한 산화층이 생성되었을 경우 원하는 결정 방향을 가진 CeO₂ 박막을 얻기가 힘들다. 예를 들어 NiO 결정이 Ni 기판 표면에 기판의 수직 방향과 평행하게 [111] 방향으로 성장하였을 경우 CeO₂ 결정도 [111] 방향으로 성장하게 된다. 따라서 CeO₂ 박막을 증착하기 전 수소열처리 과정을 통하여 NiO층을 제거해야 하며 Ce의 산화원으로

어 주기 때문이다[5]. CeO₂층을 Ni 기판 상에 증착할 때 기판온도 400 °C~800 °C, 수증기분압 6×10⁻⁶ Torr~1×10⁻⁴ Torr의 넓은 범위에서 기판의 수직방향으로 CeO₂ [001] 결정방향으로 성장한 박막을 얻을 수 있었다. 그림 2는 Ni기판 상에 증착된 CeO₂의 XRD ϕ scan 및 SEM 사진을 보여 준다. Ni 기판의 Ni(111) XRD ϕ scan의 반가폭이 7.4 ° 일 때 CeO₂(111) XRD ϕ scan의 반가폭은 7.5 ° 였다. CeO₂ 층이 에피택시 성장하였음을 알 수 있고 SEM 사진을 통하여 표면이 매끄러우며 crack이 존재하지 않음을 알 수 있다.



3.2 CeO₂/Ni 상에 증착된 YSZ 박막의 반응가스 분압에 따른 증착률의 변화

YSZ박막을 CeO₂/Ni 상에 DC reactive sputtering 증착법을 이용하여 증착할 때 Yttrium 금속 및 Zirconium 금속을 모자이크 방식으로 배열한 2인치 금속타겟을 사용하며 금속의 산화원으로 수증기를 사용한다. 금속의 산화원으로 수증기를 사용하는 이유는 그림 3에서 알 수 있다. 그림 3의 가로축은 챔버 내에 존재하는 반응가스(수증기, 산소)분압이며 세로축은 YSZ 박막의 증착률이다.

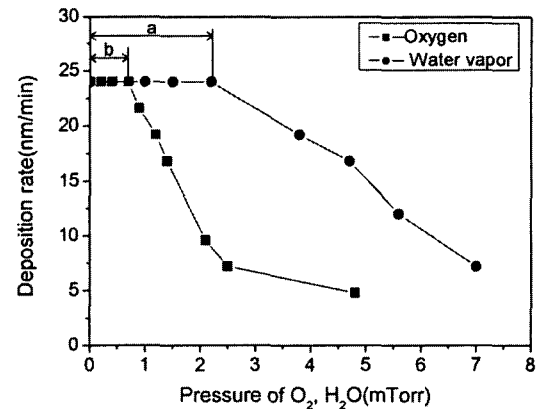


그림 2. (a) CeO₂/Ni에서 Ni(111) XRD ϕ scan, (b) CeO₂/Ni에서 CeO₂(111) XRD ϕ scan, (c) CeO₂/Ni의 SEM 사진.

Fig. 2. (a) Ni(111) XRD ϕ scan of CeO₂/Ni, (b) CeO₂(111) XRD ϕ scan of CeO₂/Ni, and (c) SEM image of CeO₂/Ni.

수증기를 사용하여야 한다. 왜냐하면 Ce과 수증기의 반응의 결과로 수소가 생성되고 수소와 수증기의 분압비는 열역학적으로 NiO를 환원상태로 만들

그림 3. DC reactive sputtering system에서 산화 반응가스로서 수증기 혹은 산소를 사용할 때 산화반응가스의 분압에 따른 증착률의 변화.

Fig. 3. YSZ deposition rate vs partial pressure of oxygen(solid square) or water vapor (solid circle) in the DC reactive sputtering system.

반응가스로서 챔버에 산소를 넣어줄 때, 산소분압을 증가시키면 특정분압구간(b 구간)에서는 일정한 증착률을 유지하다가 그 이상의 산소분압에서는 증착률이 감소한다. 반응가스로서 챔버에 수증기를 넣어줄 때, 수증기분압을 증가시키면 특정분압구간(a 구간)에서는 일정한 증착률을 유지하다가 그 이상의 수증기분압에서는 증착률이 감소한다.

a 및 b 구간 이상에서 증착률이 감소하는 이유는 금속타겟의 산화로 가속전압이 낮아졌기 때문이다[4]. 수증기를 사용할 때 증착률이 일정하게 유지되는 구간이 더 넓다. 증착률이 일정하게 유지되는 구간이 넓으면 다음과 같은 장점이 있다. 첫째, 높은 산화반응가스분압을 유지할 수 있으므로 기판에 금속상태로 증착된 물질을 효과적으로 산화시킬 수 있다. 둘째, 분압구간 내에서 타겟 표면이 금속상태를 유지하므로 안정된 플라즈마를 유지할 수 있다.

3.3 CeO₂/Ni 상에 증착된 YSZ 박막의 증착 조건

YSZ층의 증착온도 및 수증기 분압의 최적 조건을 알아보기 위하여 600 °C, 700 °C, 800 °C의 온도에서 24 nm/sec의 증착률로 수증기 분압을 변화시키면서 제작된 시료들의 기판 수직방향으로의 결정성장 방향을 XRD 2θ scan을 통하여 조사하였다. 그림 4에서 경계라인을 중심으로 아래쪽 영역에서는 XRD 2θ scan에서 YSZ(00l) 이외의 peak가 존재하며 위쪽 영역에서는 YSZ(00l)의 peak만 존재한다. YSZ 결정은 stability line을 중심으로 위쪽 영역에서 YSZ[001] 결정방향이 Ni 기판의 수직방향과 평행하게 안정적으로 성장함을 알 수 있다. stability line은 온도가 증가함에 따라 수증기 분압이 감소하는 경향을 보인다. 이로 보건데 YSZ [00l] 방향으로 성장하기 위해서 필요로 하는 수증기분압은 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

그림 4의 solid circle 옆의 숫자들은 solid circle의 좌표에 해당하는 증착조건에서 CeO₂/Ni 상에 YSZ 박막을 증착하여 YSZ(111) phi-scan의 FWHM의 크기를 측정된 뒤 좌표평면에 표시한 것이다. Ni 기판의 Ni(111) phi-scan의 FWHM이 7.9° ± 0.2°임을 고려하여 분포를 분석하여 보면 YSZ 박막의 결정은 온도가 높을수록, 수증기 분압이 높을수록 잘 정렬됨을 알 수 있다.

그러나 그림 3에서 볼 수 있듯이 수증기 분압이 특정 분압보다 증가하면 금속 타겟의 산화로 인하

여 증착률이 감소하므로 최대 수증기 분압은 제한되어 있다. 또한 기판의 최대 가열온도도 증착시스템에 의하여 850 °C로 제한되어 있다. 따라서 본 증착시스템을 이용하여 YSZ박막을 증착할 때 증착조건은 기판온도: 850 °C, 수증기 분압: 1 mTorr로 정하여 증착하였다.

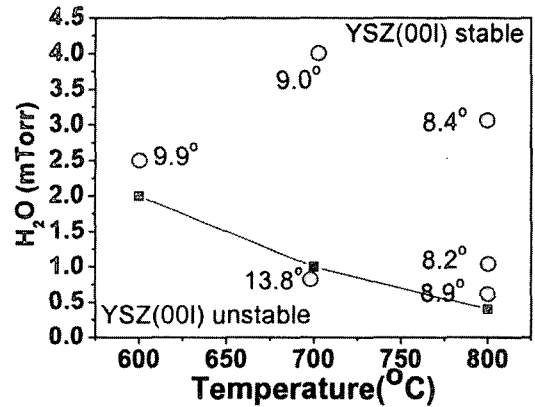


그림 4. CeO₂/Ni 상에 증착된 YSZ 박막의 기판 온도 및 수증기 분압에 따른 기판의 수직방향으로의 결정성장 방향 및 YSZ(111) phi scan의 FWHM 분포도.

Fig. 4. The stability line of the crystallographic growth direction of YSZ film on CeO₂/Ni and the distribution of the FWHM of YSZ(111) phi scan.

3.4 YSZ 박막의 두께가 표면 상태에 미치는 영향

YSZ 두께가 표면 상태에 미치는 영향을 알아보기 위하여 YSZ/CeO₂/Ni의 구조를 가지며 YSZ 두께를 달리하는(130 nm, 260 nm, 390 nm, 650 nm) 4개의 시료를 기판온도: 850 °C, 수증기 분압: 1 mTorr, 증착률: 24 nm/min로 증착하였다. 각 4개의 시료를 SEM 전자현미경을 통하여 관찰한 결과 그림 5와 같은 경향을 볼 수 있었다. columnar grain growth를 하며 두께가 두꺼워질수록 grain 크기가 증가하는 경향을 보이고 입자 경계면의 흠이 깊어짐을 볼 수 있다. YSZ 두께가 130 nm 일 때 grain 크기는 10~20 nm 이며 YSZ 두께가 650 nm 일 때 100~150 nm 이었다.

3.5 YSZ 박막의 두께가 초전도 특성에 미치는 영향.

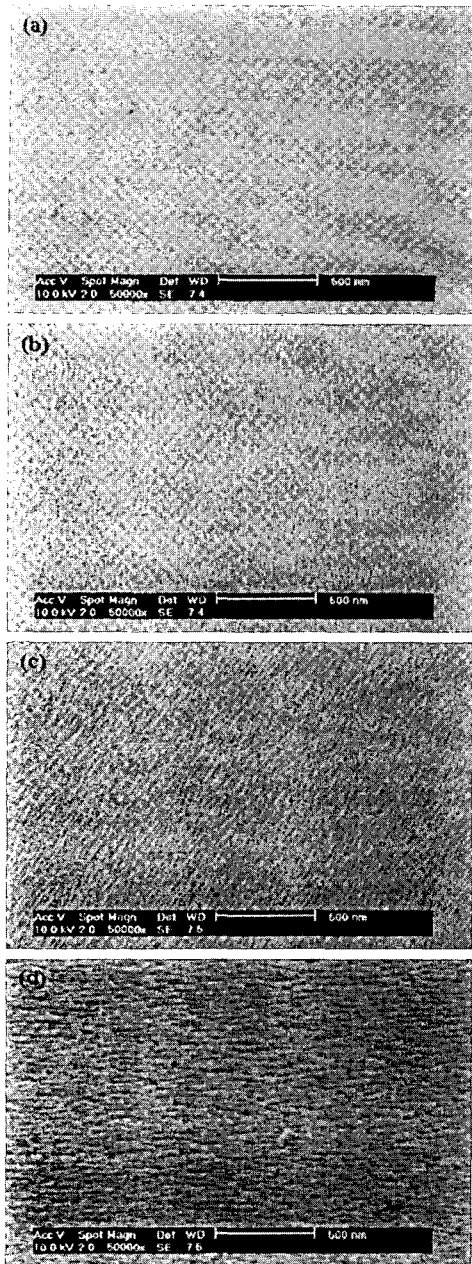


그림 5. YSZ/CeO₂/Ni의 SEM 사진. (YSZ 박막 두께; (a) 130 nm, (b) 260 nm, (c) 390 nm, (d) 650 nm).

Fig. 5. SEM image of YSZ/CeO₂/Ni. the thickness of YSZ film is (a) 130 nm, (b) 260 nm, (c) 390 nm, and (d) 650 nm.

YSZ 두께가 초전도 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 YSZ층의 두께를 달리하는 CeO₂(18.3 nm)/YSZ(130 nm, 260 nm, 390 nm, 650 nm)/CeO₂(12.2 nm)/Ni의 구조를 가지는 4개의 시료 상에 Pulsed Laser Deposition(PLD) 증착법을[6] 이용하여 YBCO 초전도 박막을 증착하였다. YBCO 증착 조건은 기판온도: 775 °C, 산소: 200 mTorr, 레이저 에너지 및 주파수: 150 mj, 10 Hz이며 YBCO 두께는 300 nm이었다. 초전도 박막의 임계전류는 4단자법을 이용하여 측정하였고 온도 77 K에서 임계전류가 각각 0, 6 A, 7.5 A, 5 A로 측정되었다. YSZ두께가 390 nm일 때 가장 좋은 임계전류를 얻을 수 있었다. YSZ의 두께가 얇을 때 임계전류가 낮은 이유는 기판의 Ni 원자가 초전도층으로 확산 침투하여 초전도 특성을 저하시켰기 때문이다. YSZ 층의 두께가 두꺼울 때 임계전류가 다소 낮아지는 경향을 보이는데 이는 그림 5에서 볼 수 있듯이 YSZ박막의 표면 거칠기가 임계전류에 영향을 주었으리라고 추측된다.

4. 결론

초전도 테이프의 구성요소 중 완충층에 대하여 연구하였다. Ni 기판 상에 CeO₂ 증착 시 상당히 높은 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. YSZ박막은 증착온도가 높을수록, 수증기 분압이 높을수록 결정정렬도가 좋아짐을 알 수 있었다. YSZ층의 최적두께를 알기 위하여 기판 온도 850 °C, 수증기 분압 1 mTorr, 증착률 24 nm/min 증착조건에서 CeO₂ (12.2 nm)/Ni 상부에 130 nm, 260 nm, 390 nm, 650 nm의 두께로 YSZ층을 증착하였다. SEM으로 박막의 표면 상태를 관찰한 결과 columnar grain growth를 하며 두꺼워 질수록 grain 크기가 증가하고 입자 경계면의 흠이 깊어짐을 알 수 있었다. 4개의 시료위에 thermal evaporation 증착법을 이용하여 CeO₂를 18.3 nm의 두께로 증착하였다. 이어서 PLD를 이용하여 YBCO 초전도 박막을 300 nm 두께로 증착하였다. 임계전류가 각각 0, 6 A, 7.5 A, 5 A(77 K, self field)로 측정되었다. YSZ두께가 두꺼워 질수록 기판 구성원자의 확산방지역할을 충실히 하는 반면에 표면 거칠기는 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 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, "High Critical Current Density Superconducting Tapes by Epitaxial Deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thick Films on Biaxially Textured Metals", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, No. 12, p. 1795, 1996.
- [2] 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, "Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ on biaxially textured (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density", *Science*, Vol. 274, p. 755, 1996.
- [3] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, "In-plane Aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thin Films Deposited on Polycrystalline Metallic Substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 60(6), p. 769, 1992.
- [4] Nicolas Martin, Christophe Rousselot, "Use of a theoretical model to investigate RF and DC reactive sputtering of titanium and chromium oxide coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 110, p. 158, 1998.
- [5] T. J. Jackson, B. A. Glowacki, and J. E. Evetts, "Oxidation thermodynamics of metal substrates during the deposition of buffer layer oxides", *Physica C*, Vol. 296, p. 215, 1998.
- [6] 고락길, 정준기, 김호섭, 하홍수, Dongqi Shi, 송규정, 박찬, 유상임, 문승현, 김영철, "연속 공정 PVD 방법에 의한 Coated conductor 제조", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 11호, p. 1241, 2004.