

## Deposition of YBCO Films on Moving Substrate by a Spray Pyrolysis method

Jae-Geun Kim<sup>\*,a</sup>, Suk-Kwan Hong<sup>a</sup>, Ho-Jin Kim<sup>b</sup>, Seok-Koo Yu<sup>a</sup>, Han-Woo Cho<sup>a</sup>,  
Ji-Hyun Ahn<sup>a</sup>, Jin-Ho Joo<sup>c</sup>, Hee-Gyoun Lee<sup>a</sup>, Gye-Won Hong<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Korea Polytechnic University, 2121 Jung Wang Dong, Siheung Shi, Gyeonggi-do, Korea

<sup>b</sup> Backend Module Owner (FCB Development team) SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO.,LTD, Korea

<sup>c</sup> Schools of Metallurgy and Materials Science Engineering, Sungkyunkwan University, South Korea

Received 17 August 2006

## 분무 열분해 CVD법으로 이동 중인 LaAlO<sub>3</sub> (100) 단결정 위에 증착시킨 YBCO 박막의 특성

김재근<sup>\*,a</sup>, 홍석관<sup>a</sup>, 김호진<sup>b</sup>, 유석구<sup>a</sup>, 조한우<sup>a</sup>,  
안지현<sup>a</sup>, 주진호<sup>c</sup>, 이희균<sup>a</sup>, 홍계원<sup>a</sup>

### Abstract

YBCO films were deposited on a moving substrate by a spray pyrolysis method using nitrate aqueous solution as precursors. Deposition was made on LaAlO<sub>3</sub> (100) single crystal substrate by spraying precursor droplets generated by a concentric nozzle. The cation ratio of precursor solution was Y:Ba:Cu = 1:2.65:4.5. The distance between nozzle and substrate was 15 cm. Substrate was transported with a speed ranging from 0.23 cm/min to 0.5 cm/min. Films were deposited at the pressure ranging from 10 Torr to 20 Torr and the deposition temperature was ranged from 740 °C to 790 °C. Oxygen partial pressure was controlled between 1 Torr and 5 Torr. Superconducting YBCO films were obtained from 740 °C to 790 °C with an oxygen partial pressure of 3 Torr. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) observation revealed that films are smooth and highly texture with (001) plans parallel to substrate plane. Highest J<sub>c</sub> was 0.72 MA/cm<sup>2</sup> at 77K and self-field for the film with a thickness of 0.15 μm prepared at a substrate temperature of 740 °C and PO<sub>2</sub> = 3 Torr.

*Keywords* : moving substrate, spray pyrolysis, nitrate precursor, YBCO, J<sub>c</sub>

### I. 서론

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) 박막형 고온 초전도 선

재는 높은 통전특성으로 인해 차세대 모터, 발전기, 변압기 등 초전도 전력기기에 널리 사용될 것으로 기대 되고 있다. YBCO 박막 선재의 제조법으로는 PLD (Pulse Laser Deposition) [1-2], MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)

\*Corresponding author. Fax : +82 31 496 8319

e-mail : hglee@kpu.ac.kr

[3], MOD (Metal Organic Deposition) [4], thermal [5] or e-beam evaporation [6] 등의 다양한 방법으로 연구되고 있다. 상기의 방법을 사용하여 제조하는 박막의 특성 및 제조공정은 매우 안정되어 현재 길이가 300 meter 이상의 선재에서 Ic가 290 A/cm-width인 우수한 선재의 제조가 가능하다 [7]. 그러나 PLD의 경우에는 고진공을 사용하는 동시에 고가의 laser장비가 필요하며, MOCVD의 경우 고가의 원료를 사용한다. 또한 MOD의 경우에는 공정이 느린 단점이 있다. 따라서 박막형 고온초전도 선재의 상용화를 위해서는 이들의 장점만을 살리고 단점을 없앤 공정의 개발이 필요하다. 분무 열분해법은 MOCVD의 장점을 갖고 있는 한편 값싼 질산염을 사용하는 또 다른 장점을 가지고 있어 상용화에 적합한 기술이라고 할 수 있다.

분무 열분해를 이용한 CVD (Chemical Vapor Deposition)법은 질산염 무기금속 화합물을 원료로 사용하여 Imperial college (영국) [8], Grenoble Univ. (프랑스) [9]를 중심으로 연구가 진행되어 왔으며, 최근에 Grenoble 대학에서  $J_c=1.4 \text{ MA/cm}^2$ 의 우수한 특성을 갖는 초전도 박막을 성공적으로 제조하였다. 그러나 분무 열분해법을 이용한 초전도 박막의 제조는 아직  $850^\circ\text{C}$  이상의 높은 증착온도가 필요하며 또한 후열처리가 필요하기 때문에 낮은 증착온도에서 in-situ 공정의 개발이 필요하다 [10-12]. 최근에 대기압이 아닌 진공 상태에서 분사 열분해법으로 고가의 유기금속 화합물 원료를 값싼 질산염 무기금속 화합물로 대체한 분사 열분해 CVD 공정이 개발되어  $800^\circ\text{C}$  이하의 낮은 온도에서 YBCO박막의 제조가 가능하게 되었다 [13-14]. 저압 분무 열분해법에 의해 저온에서 높은  $J_c$ 의 YBCO박막의 제조에 성공하였으나 이 기술을 이용하여 장선재를 제조하기 위해서는 이동 중인 기판에서 우수한 성질의 초전도 박막을 제조하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 질산염 무기금속 화합물을 원료로 사용한 분무 열분해 CVD방법으로 coated conductor를 제조하기 위한 연구로서  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정을 이동시키면서 YBCO 박막을 증

착하고, 증착 조건에 따른 YBCO 박막의 미세 조직, 상분석 그리고 초전도 특성을 측정함으로써 저압 분무 열분해법에서 연속적인 공정 개발 가능성 확인을 확인하였다.

## II. 실험 방법

순도 99.9%의  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich사), 99.999%의  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich사), 99.9%의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Wako사) 질산염 무기금속 화합물을 증류수에 용해시켜 원료용액을 제조하여 사용하였다. 원료용액을 미세한 액적 상태로 만들기 위해 미세한 concentric 노즐을 이용하여 원료를 분사하였으며, 원료용액의 농도는 0.18 M, 원료용액내의 양이온 비는 Y: Ba: Cu = 1.00: 2.65: 4.5로 조절하였다.

Fig. 1은 미세노즐을 이용한 분사방식의 모식도를 나타낸 것이다. 기판은  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정을 기판으로 사용하였으며 silver paste를 사용하여 SUS tape 위에 기판을 부착하였다. 미세 유량펌프와 back pressure regulator 사용하여 일정한 양의 원료를 주입하고, 이동 중인  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정 기판 위에 concentric nebulizer를 사용하여 미세한 액적을 분사시켜 YBCO 박막을 증착하였다.

증착 조건으로 증착 압력은 10 Torr, 20 Torr로 유지하였으며, 산소 분압은 3 Torr, gas의 총 유량은 3500 sccm을 흘렸다. 정확한 증착 온도를 확인하기 위하여 기판 위에 헤드 노출형 열전대를 부착하여 측정하였으며, 증착 온도는  $740, 750, 760, 770, 780, 790^\circ\text{C}$ 에서 실험하였다.

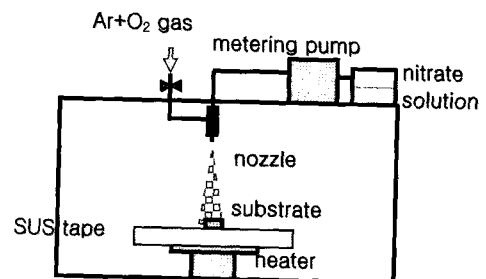


Fig. 1. Schematic diagram of deposition system.

또한  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정의 이동하는 속도를 변화하였고, 기판의 이동 속도는 0.23, 0.3, 0.37, 0.44, 0.5 cm/min 범위에서 조절하여 실험하였다. 증착 후 산소 분위기에서 500°C로 12시간 동안 열처리하고 박막의 특성을 분석하였다.

Cu  $K\alpha$ 을 이용한  $\theta$ -2 $\theta$  X-선 회절 분석을 통해 증착된 박막 결정립의 구조 및 배향성을 분석하였으며, 표면 미세조직을 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi, model S-4700)으로 관찰하였으며 상분석을 위해 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 실시하였다. 초전도 특성을 알아보기 위해 4 단자법을 사용하여 임계전류를 측정하였으며, 박막의 두께는 시편의 절단면을 SEM으로 관찰하여 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 증착 온도 변화에 따른 YBCO 박막의 X선 회절곡선이다. 증착 압력은 10 Torr, 산소 분압은 3 Torr, 증착 온도는 740 ~ 790°C이며, 0.5 cm/min의 속도로 이동하는  $\text{LaAlO}_3$  (100) 기판 위에 YBCO 박막을 증착시켰다. 모든 증착 온도에서 YBCO 초전도 박막이 형성된 것을 알 수 있으며 (001) 회절선이 주 peak을 형성하고

있다. 이는 YBCO 박막이  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정 기판면에 a-b 면이 평행한 c-축으로 성장이 되었음을 나타낸다. 740°C와 760°C에서 증착한 박막에서 회절선의 강도가 비교적 높게 나타났다.

Fig. 3에 증착 온도를 740 ~ 790°C에서 0.5 cm/min의 속도로 이동하여  $\text{LaAlO}_3$  기판 위에 증착된 YBCO 박막의 임계전류 측정 결과를 나타내었다. 740°C에서 2.5 A와 770°C에서 1A로 측정되었다. 증착온도에 따른  $I_c$  값의 변화는 증착 온도에 따라 특별한 상관관계를 보이지 않고 있다. 그러나 이러한 결과는 반복 실험을 통해 비슷한 경향을 보였다. 기판 온도가 740°C로 낮은 경우에  $I_c$ 가 가장 높으며 750°C ~ 790°C로 기판온도가 더 높은 경우 상대적으로  $I_c$ 가 낮았다. 우수한 특성의 박막이 형성되기 위해서는 증착 온도, 산소 분압 및 원료 조성 등이 잘 조절되어야 한다. 무기금속화합물을 사용하는 분무 열분해법은 금속염이 용해된 원료수용액을 작은 액적으로 분무하며 액적은 기판에 도달하기 전에 건조 및 분해 과정을 거쳐 가열된 기판 위에서 산소와 만나 YBCO 박막을 형성하게 된다. 위의 과정은 매우 복잡하며 상호연관되어 있어 한 가지 변수의 변화로 전 반응 과정을 이해하기는 어렵다. 따라서 공정의 최적화를 위한 많은 실험이 필요한 것으로 사료된다. Fig. 4는  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정 기판의 이동

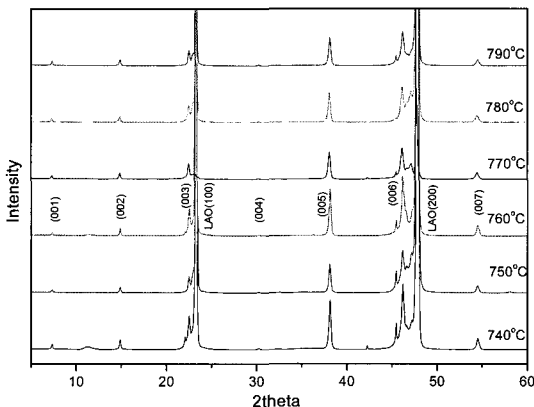


Fig. 2. XRD patterns of YBCO films deposited LAO (100) single crystal substrates (deposition temperature : 740~790°C, moving speed : 0.5 cm/min).

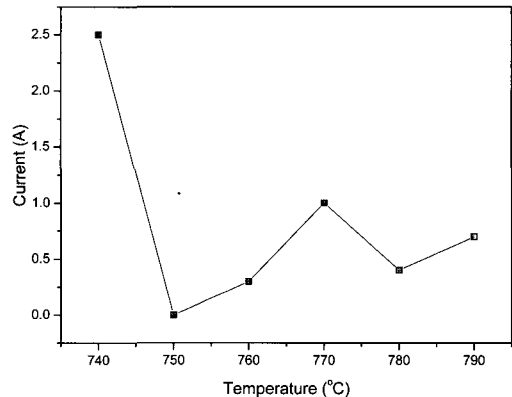


Fig. 3. Critical current of YBCO films deposited on LAO (100) single crystal substrates (deposition temperature : 740~790°C, moving speed : 0.5 cm/min).

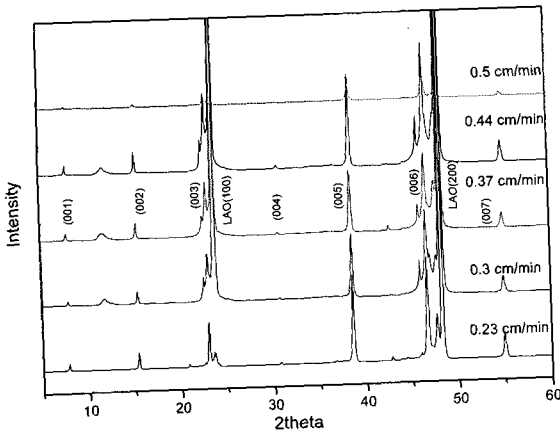


Fig. 4. XRD patterns of YBCO films deposited on LAO (100) single crystal substrates (deposition temperature : 740 °C, moving speed : 0.23 ~ 0.5 cm/min).

속도에 따른 XRD 패턴이다. 증착 압력은 20 Torr, 산소 분압은 3 Torr, 증착 온도 740 °C이며, 0.23 ~ 0.5 cm/min로 이동하는 LaAlO<sub>3</sub> (100) 단결정 기판 위에 YBCO 박막을 증착시켰다. 0.23 ~ 0.5 cm/min의 모든 기판 이동속도에서 c-축으로 정렬된 YBCO 박막을 얻을 수 있었으며, 0.23, ~ 0.44 cm/min의 이동속도에서 높은 강도값 (intensity)을 나타내었으나 이동 속도가 0.5 cm/min로 빠른 경우에는 (001) 회절선의 강도가 낮았다. 또한 초전도 상 이외에 2상인 CaO 상이 관찰되었으며 이는 원료 조성비 및 공정 조건이 최적화되지 않았기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 LaAlO<sub>3</sub> (100) 단결정 기판의 이동 속도에 따른 YBCO 박막의 표면 미세조직 사진이다. 기판의 이동속도는 각각 Fig. 5 (a)는 0.37 cm/min (Fig. 5 (a)), 0.44 cm/min (Fig. 5 (b))였다. 제조된 YBCO 박막은 표면이 거칠고, 전 영역에 걸쳐 a/b-축 결정립 (needle-shaped grains)이 다수 관찰되었는데 이 결과는 Fig. 4의 XRD 결과와 일치한다. 이러한 a/b-축 방향성을 가지는 결정립은 YBCO 박막의 임계전류를 저하시키는 것으로 보고되고 있다 [15].

Fig. 6은 증착 온도 740 °C에서 0.23 ~ 0.5 cm/min의 속도로 이동시킨 LaAlO<sub>3</sub> (100) 기판 위에 증착된 YBCO 박막의 임계전류 측정 결과이다. 4단자법으로 측정한 임계전류는 0.37와

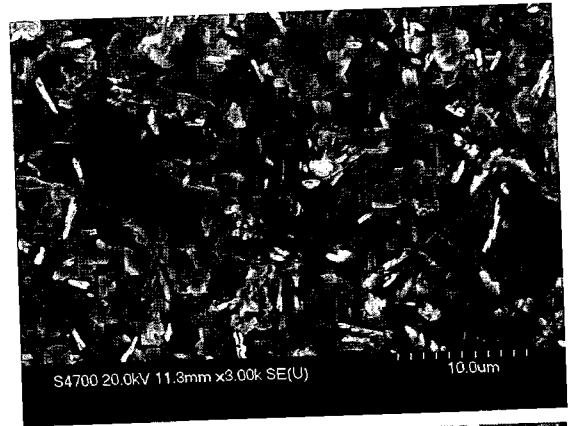


Fig. 5. SEM surface view of YBCO films deposited on a moving LAO (100) single crystal substrates with a speed of (a) 0.37 cm/min (b) 0.44 cm/min). Substrate temperature was 740 °C.

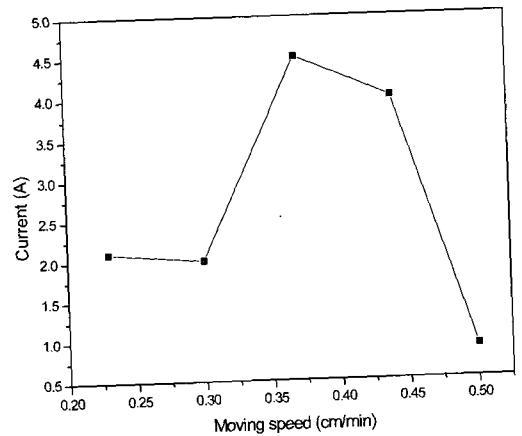


Fig. 6. Critical current of YBCO films deposited on a moving LAO (100) single crystal substrates at the various speed of 0.23~0.5 mm/min. Substrate temperature was 740 °C.

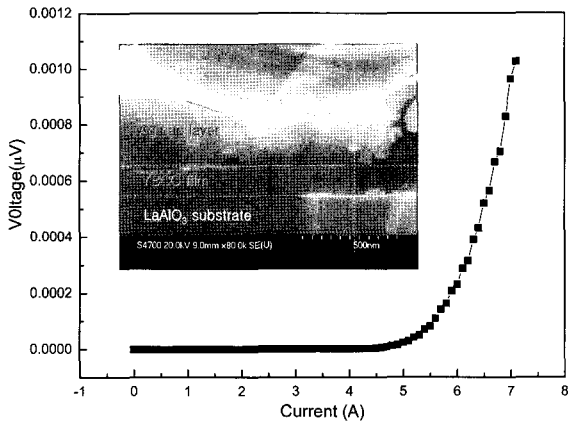


Fig. 7. I-V curves and SEM image for cross-section of YBCO film deposited at a deposition temperature of 740°C and at a moving speed of 0.37cm/min).

0.44 cm/min의 속도로 이동한 기판이 각각 4.5와 4 A로 가장 높게 측정되었다.

Fig. 7은 증착 압력 20 Torr, 산소 분압 3 Torr, 증착 온도 740°C에서 LaAlO<sub>3</sub> (100) 단결정이 0.37 cm/min으로 이동하는 기판에 증착시킨 YBCO 박막의 임계전류 측정 결과로 4.5 A로 측정되었다. SEM으로 관찰한 YBCO 층의 두께는 0.156 μm로서 단결정 기판의 너비가 4 mm이므로 계산한 임계전류밀도는 0.72 MA/cm<sup>2</sup>이었다.

#### IV. 결론

질산염 무기금속 화합물을 초기 원료로 사용하여 분사 열분해 CVD 공정으로 이동 중인 LAO (100) 단결정 기판 위에 YBCO 박막을 제조하였다. c-축 배향성이 우수한 YBCO 박막이 형성되었으나, a/b-축의 결정립 또한 다수 관찰되었다. 기판온도, 기판이동 속도에 따라 박막의 특성이 변화하였고, 증착 온도 740 °C, 기판 이동 속도 0.37 cm/min 조건에서 0.72 MA/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도를 갖는 우수한 초전도 박막을 제조하였다.

분사 열분해 CVD 공정으로 기판을 이동하면서 YBCO 박막을 제조함으로써 연속 공정의

가능성을 확인하였다. CVD공정을 최적화하면 향후 연속공정으로 우수한 초전도 박막을 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구(R-2004-0-194)는 산업자원부, 전력연구개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] Iijima Y, Kimura M, Saitoh T and Takeda K, *Physica C* 335, 15 (2000).
- [2] Iijima Y, Kakimoto K, Kimura M, Takeda K and Saitoh T, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11, 2816 (2001).
- [3] Yamane H, Hirai T, Watanabe K, Kobayashi N, Muto Y, Hasei M and Kurosawa H, *Appl. Phys.* 69, 7948 (1991).
- [4] P. C. McIntyre et al., *J Appl. Phys.* 71, 1868 (1992).
- [5] K. C. Chung, S. C. Choi, H. S. Kim, B. S. Lee, S. M. Ihm and D. Youm, *Physica C*, 384(3), 291 (2003).
- [6] W. Prusseit, G. Sigl, R. Nemetschek, C. Hoffmann, J. Handke, A. Lumkemann, H. Kinder, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 15(2), 2608 (2005).
- [7] V. Selvamanickam et al., 2006 DOE peer review on superconductivity, July 25, Washington(2006).
- [8] A. Ferreri et al., *Physica C*, 372-376, 873-875 (2002).
- [9] P. Oldier et al., *Supercond. Sci. Technol.*, 17, 1303-1310 (2004).
- [10] T. C. Shields et al., *Supercond. Sci. Technol.*, 15, 99-103 (2002).
- [11] M. Schindl et al., *IEEE Transactions on applied superconductivity*, 11-1, 3313-3316 (2001).
- [12] M. Liu et al., *Physica C*, vol. 386, 366-369 (2003).
- [13] Ho-Jin Kim et al., *Progress in Superconductivity* 7(1), 52 (2005).
- [14] Ho-Jin Kim et al., *Physica C*, (2006) in press.
- [15] J. A. Smith et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, 9, 2, 1531, (1999).