

Coated Conductor에서의 복제방법의 가능성

Feasibility of the replication method for coated conductors

임선미*, 유재은**, 염도준***

Sunme Lim*, Jaeun Yoo**, and Dojun Youm***

Abstract: We propose a replication method to solve the problem of large percent failure in texturing processes of coated conductors. This problem is due to the individual texturing process for each coated conductor that is very long tape having no single defect spot. We tested two different methods of replication process that are based on a well-textured Ni template. First method has structure of Ni/BaO/STO/CeO₂/SmBCO/Ag. So BaO layer is dissolved in water that we can separate STO/CeO₂/SmBCO/Ag layers. In this processing, the property of STO is conserved but the superconductivity of SmBCO is deteriorated. So we can consider another method. Second method has structure of template(STO)/BaO/STO/Pt/STO. After dissolving BaO then we deposited YBCO. The result of these experiments showed the feasibility of replication.

Key Words: coated conductor, replication, BaO.

1. 서 론

현재 세계 여러 나라에서 coated conductors(CC)의 상업화를 위해 많은 노력을 기울이고 있다[1]. 이들의 목표는 가격을 낮추고, 특성은 좋은 초전도도를 개발하여 시장에 공급하고자 하나 현재 그 단계에 이르지 못하고 있다[2]. CC는 양측으로 정렬된 초전도 박막이 금속기판위에 증착되어 있다. 초전도층이 기판에 수직 성장하여야만 한다. 이러한 CC를 제작하는 방법으로 여러 가지가 있는데, 대표적으로 IBAD, RABiTS, ISD 방법이 있다[3-5].

CC가 실제 이용되기 위해서는 길이가 수백 미터에서 수 킬로미터에 이르러야하는데, 그러한 길이에 단 하나의 결손점도 있어서는 안 된다. 대량생산에 있어 중간부분의 결손이 없기는 쉽지 않다[6]. 이러한 난제로 인해 가격이 낮아지기 어렵다. 더욱이 각각의 완충층이나 초전도층 증착의 과정의 단가가 대량생산을 위해서는 더욱 낮아져야 한다. 이를 위해 기판을 다시 사용할 수 있는 복제방법을 생각해 볼 수 있다. 복제방법으로 두 가지를 생각할 수 있는데, 첫 번째 방법은 초전도층 증착 후 기판에서 분리하는 방법이 있고,

두 번째 방법은 초전도 증착 전에 복제된 층을 기판에서 분리하여 후에 초전도를 증착하는 방법이 있다.

첫 번째 방법은 Fig. 1 (a)에서와 같이 분리할 수 있도록 하는 층(s-layer, SA), 완충층(BU), 초전도층(SC), 지지층 및 보호층(SM)이 기판(TM)에 증착이 된다. SM을 제외하고는 모두 결정성장하여야 한다. SA층을 물에 녹여서 TM에서 분리하여 완충층/초전도층/보호층으로 구성된 복제 CC를 얻는다. 이러한 복제 CC가 구부러지는 것을 막기 위해 산화층을 보호층 위에 증착하는 것도 생각해 볼 수 있다.

두 번째 방법은 Fig. 1 (b)에서와 같이 SA, BU와 SM이 연속적으로 TM에 증착된다. 이 층들은 모두 결정성장하여야 한다. 이를 물에 넣어 녹여서 분리한 후 이것에 초전도층을 증착한다. 초전도층을 vortex state로부터 보호하기 위해 금속층(SVM)을 초전도 위에 증착하기도 한다.

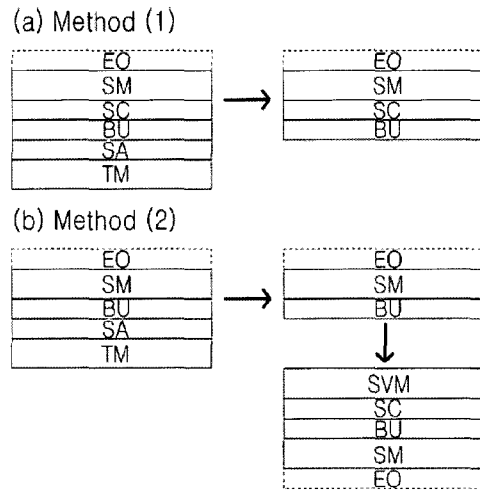


Fig. 1. Two types of replication processes. (a) Method (1), the separation is processed after deposition of superconducting layer. The s-layer (SA), the buffer layers (BU), the superconducting layer (SC), and the supporting layer (SM) are deposited successively on the original template tape (TM). After dissolving SA in solvent, the tape of BU, SC and SM is separated from TM. (b) Method (2), the deposition of superconducting layer is processed after separation. SA, BU and SM are deposited successively on TM. After dissolving SA in solvent, the tape of BU and SM is separated from TM. Then SC is deposited epitaxially on BU of the separated tape.

* 학생회원 : 한국과학기술연구원 물리학과 박사과정
 ** 비 회 원 : 한국과학기술연구원 물리학과 연구교수
 *** 정 회 원 : 한국과학기술연구원 물리학과 교수
 원고접수 : 2006년 7월 31일
 심사완료 : 2006년 9월 4일

이러한 복제 방법에는 4가지의 요소가 필요하다. 첫 번째는 무엇보다 기판의 정렬성이 좋아야 한다. 복제가 반복적으로 일어나야 하므로 금속기판은 어느 정도 두꺼워야 할 것이고 복제 후 깨끗하게 세척되고 표면도 산화막을 제거하여야 한다. 두 번째는 분리를 위해 SA층이 필요한데, 이 층 위에 증착되는 물질들도 결정성장하여야 하므로 결정성장을 할 수 있도록 하는 SA층이 필요하다. 세 번째는 첫 번째 복제방법(1)에서 초전도층이 결정성장하여야 하므로 완충층의 결정성장이 중요하고, 이러한 초전도층을 보호하기 위해 두꺼운 금속 보호층이 필요하다. 이 층은 초전도의 성질을 보호하고 전체적으로 물리적으로 지지하는 역할을 담당한다. 마지막은 두 번째 복제방법(2)에서 완충층 증착시 증착되는 금속층은 수직성장 하여야 하고, 그 위에 산화층이 다시 존재하여 절연되므로 초전도 증착 후에 그 위에 다시 보호층을 증착하여야만 한다.

(1)의 방법에서는 두꺼운 금속층은 두가지 역할인 보호와 지지를 하고 (2)에서는 완충층 사이의 금속층은 지지이고 초전도층 위의 금속층은 보호의 역할을 담당한다.

지지층을 담당하는 금속층은 수 마이크론에 이르는 두꺼운 두께여야 하고, stress나 strain에 강하여야 한다. 그리고 증착이 빨리 될 수 있어야 한다. 이러한 방법으로 제작된 CC는 기존의 CC에 비해 기판 부분이 빠지로 전체 두께가 얇다.

우리는 복제방법의 가능성을 제시하기 위해 예전의 논문[8]을 인용하였다. 이 경우 BaO를 YSZ 단결정에 증착하였고, STO/Pt/STO를 증착하여 분리한 후 YBCO를 증착하였다. 이 논문은 작은 열용량을 갖는 bolometer 제작 가능성을 위한 것이었고, 이 논문을 통해 BaO가 SA층으로 적합하다는 것을 확인하였다.

2. 실험방법

두께 3mm의 Ni판을 80 μ m의 두께로 압연하여 1000°C의 온도에서 Ar-H₂(10%) 분위기에서 열처리하면 양측으로 정렬된 기판을 얻을 수 있다. 열처리 중의 수소 분위기는 금속 Ni의 표면의 산화를 방지한다. 표면의 산화막인 NiO는 이후 자연적으로 생기고 이를 증착 직전에 수소 열처리를 650°C, 30min, 100mTorr의 조건에서 행한다.

Ba 금속 덩어리를 stainless 보트에 넣어 thermal evaporation 방법을 통해 증발시킨다. 이때 물 분압은 1x10⁻⁵Torr 정도이고, 산소 분압은 <1x10⁻⁷Torr이다. 증착중의 물분압은 계속 유지되고 기판의 온도는 700°C이고 증착 속도는 0.1nm/sec 정도이다. BaO의 두께는 D(BaO)로 표현하였고, 증착 두께는 수정진동자를 이용하여 얻었다.

STO는 120nm 정도의 두께로 RF-sputtering을 통해 BaO 위에 증착하였다. 기판온도는 700°C이고 증착중 720°C까지 증가한다. STO는 BaO 증착 후 진공중에서 곧바로 증착하여, BaO가 CO₂, H₂O에 의해 오염이 되는 것을 막아준다. BaO와 STO 사이에는 solid solution이 발생하여 Sr_xBa_{1-x}TiO₃의 상을 만들기도 하는데[12] 이는 물에 녹지 않는 것으로 알려져 있다. 그래서 BaO 층이 분리층으로 작용하기 위해 충분히 두꺼운 층의 증착이 요구된다. BaO, STO, SmBCO의 결정성은 XRD θ -2 θ scan 으로 확인되고, in-plane의

결정성을 확인하기 위해 STO의 (110), (111) pole figure를 확인하였다.

(1)의 방법을 확인하기 위해 Ni/BaO/STO 위에 CeO₂를 50nm thermal evaporation으로 600°C에서 증착한 후 SmBCO 역시 같은 방법으로 250nm 증착하였다[9]. 초기에는 STO 위에 곧바로 SmBCO를 증착하였으나 SmBCO의 특성이 좋지 않아 CeO₂를 증착하였다. 이는 STO와 SmBCO의 화학반응을 생각해 볼 수 있게 한다. SmBCO 대신 YBCO와 같은 초전도 층도 복제방법에는 관계가 없다. SmBCO 증착시 산소 분압은 5nTorr 이고 기판온도는 700°C 이다. 초전도 특성은 R-T와 I-V 곡선을 측정하여 확인하였다.

초전도층을 보호하고 지지하기 위해 Ag를 thermal evaporation으로 50 μ m 증착하였다. Ag 대신 Ni나 Inconel과 같은 합금 물질도 생각해 볼 수 있다. 이러한 시료를 물속에 2시간 동안 담귀 BaO를 녹여 Ag/SmBCO./CeO₂/STO를 분리하였다. 분리는 외부에서 큰 힘을 가하지 않아도 자연스럽게 이루어진다. 이후 결정성과 초전도 특성을 보기 위해 XRD와 R-T를 측정하였다.

(2)의 방법을 확인하기 위해서는 완충층을 분리하여 XRD를 측정하고 초전도 층을 측정하여 R-T를 측정하였다[8].

3. 결과 및 토론

일반적으로 CeO₂는 Ni 금속기판 위에 증착하는 첫 번째 완충층으로 많이 이용된다[10]. CeO₂는 물에는 녹지 않기 때문에 우리는 BaO 층을 첫 번째 완충층으로 사용하였다. Ce는 증착중 물에 의해 산화되는데 이는 전기음성도가 Ni(1.8eV)이나 H(1.2eV)에 비해 낮은 1.1eV를 갖기 때문이다. 이와 유사하게 BaO도 0.9eV로 낮은 값을 갖기 때문에 물에 의해 산화될 수 있고, 진공의 고온에서 수직 성장하게 된다. 증착중 물분압은 Ce와 유사하고, 증착률에 관계없이 1x10⁻⁵Torr로 유지하였다.

Ba는 BaCO₃를 상온의 물에서도 쉽게 형성하는데, 700°C 정도에서는 BaCO₃가 분해하여 BaO 상을 만든다[10]. BaO 증착 후 BaCO₃가 형성되는 것을 막기 위해 곧바로 STO가 증착된다.

STO는 BaO와의 계면에서 inter-diffusion하여 Sr_xBa_{1-x}TiO₃을 형성한다[12]. STO의 결정성은 D(BaO)와 기판온도에 의해 결정된다. Sr_xBa_{1-x}TiO₃는 물에 녹지 않으므로 D(BaO)는 분리를 위해 충분히 두꺼워야 한다. 이들의 diffusion은 기판의 온도에 영향을 받고 기판의 온도가 감소하면 D(BaO)도 작아도 된다. 그러나 BaCO₃ 형성 조건을 고려하여 기판의 온도는 700°C로 결정하였다.

D(BaO)의 최적 조건을 결정하기 위해 XRD 결과를 Fig. 2에 나타냈다. D(BaO)는 0-80nm의 두께의 범위에서 변화시켰다. D(BaO)가 0일 때는 STO(111)이 주로 성장하였고, 조금의 STO(110)과 거의 없는 STO(200)의 상을 갖는다. D(BaO)가 1nm가 되면 BaO의 영향으로 STO(200)의 크기가 46.5도에서 급격히 증가하고, STO(100)인 22.8도에서 증가한다. 그리고 작은 값의 STO(111)의 peak를 갖는다. 한편 STO(110) peak와 BaO(200) peak는 XRD data 상으로 구별이 거의 불가능하다. 이의 결과는 BaO의 두께가 0-60nm에서 STO가 수직성장함을 보여준다.

Fig. 3은 Fig. 2의 결과를 정리한 것으로 STO의 것인 $I(200)/(I(200)+I(111)+I(110))$ (circles), $I(111)/(I(200)+I(111)+I(110))$ (triangles), $I(110)/(I(200)+I(111)+I(110))$ (squares)을 계산한 값이다. $I(lmn)$ 은 (lmn) 의 XRD peak의 Intensity를 의미한다. STO의 좋은 결정성은 $D(\text{BaO})$ 가 10-60nm에서 이루어진다. 70nm에서는 결정성이 나빠지는 것을 그림에서 확인할 수 있다.

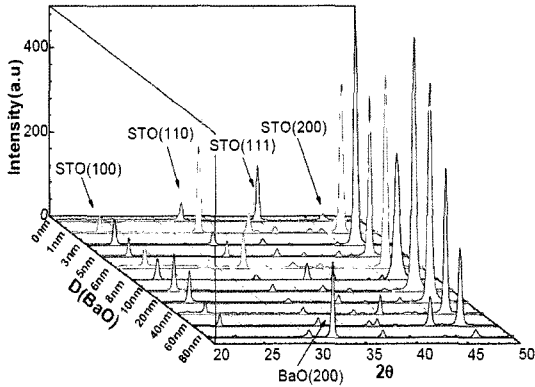


Fig. 2. XRD θ - 2θ scan results of STO/BaO buffer layers. The thickness of BaO, $D(\text{BaO})$, layers was varied from 0nm to 80nm.

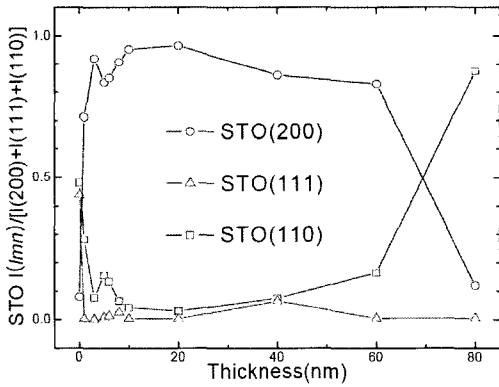


Fig. 3. Calculated $I(lmn)$ for the results of Fig. 2.

Fig. 4 (a)와 Fig. 4 (b)는 전형적인 XRD pole figure로 STO(110)에 대한 것이다. 시료는 BaO의 두께가 20과 40nm일 경우이다. 이를 통해 STO가 수직 성장하였음을 알 수 있고 이것의 in-plane 결정성은 13도 정도이다. 즉 XRD의 결과를 통해 BaO의 최적 두께는 20-60nm임을 알 수 있다. 초전도 층 증착 후 Ag를 50 μm 증착하여 20nm의 $D(\text{BaO})$ 의 시료에 대해 2시간 동안 물에 담구어 분리해 내면 20nm의 경우는 분리가 잘 되지 않았다. 즉 BaO와 STO의 경계면에 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 를 형성함을 짐작할 수 있다. 그래서 BaO의 두께를 50nm로 하여 분리층으로 이용하였다.

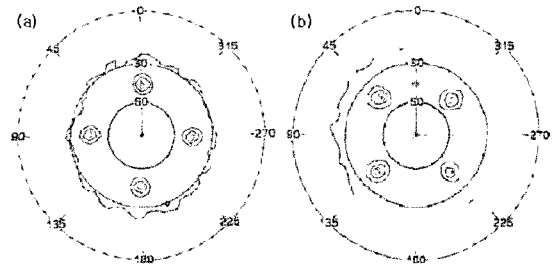


Fig. 4. Pole figure of STO(110) (a) $D(\text{BaO})=20\text{nm}$, (b) $D(\text{BaO})=40\text{nm}$.

Fig. 5는 Ni/BaO/STO/CeO₂/SmBCO의 XRD 결과를 보여주고 있다. 이는 물에 넣기 전으로 기판의 peak Ni(002)=51.8도가 존재함을 알 수 있다. STO(001)과 SmBCO(003)이 겹치고, STO(002)와 SmBCO(006)이 겹친다. 그리고 수직 성장한 SmBCO(001), (005), (007)을 볼 수 있다. 이를 통해 초전도 층이 SmBCO은 수직성장 하였다는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 R-T와 I-V이고 I-V는 77K에서 측정하였다. $J_c \approx 4 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ 정도로 좋은 초전도 특성을 보여주지는 못했다.

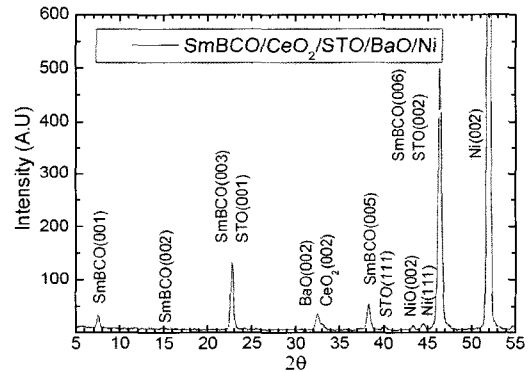


Fig. 5. XRD θ - 2θ scan of the sample before separation in method (1).

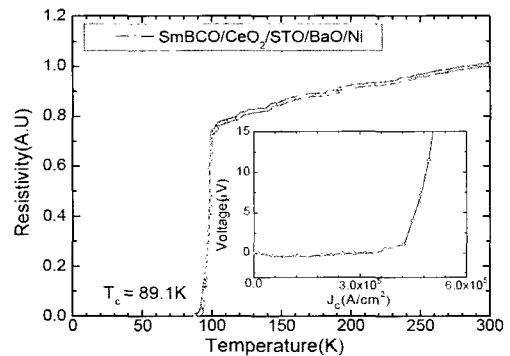


Fig. 6. R-T and I-V curve of the sample in Fig. 5.

Fig. 7의 결과는 초전도층 위에 Ag를 증착한 후 물에 녹여서 XRD를 측정하였다. 이 경우 STO의 결정성은 남아있는데 SmBCO의 결정성은 사라진 것을 볼 수 있다. 이는 SmBCO와 Ag 사이에 큰 stress가 존재하여 분리 중에 영향을 미친 것으로 이해된다. 다른 가능성은 Ba가 물에 녹아 Ba(OH)₂의 알칼리성을 띠 수 있는데 이것이 초전도의 특성에 영향을 미쳤을 것으로도 예상된다. 그리고 Ag 증착시 상온에서 증착을 하는데 증착층의 stress와 strain이 증착 중에는 SmBCO의 특성이 유지되나 해제를 하면 특성을 잃는 것으로 해석된다.

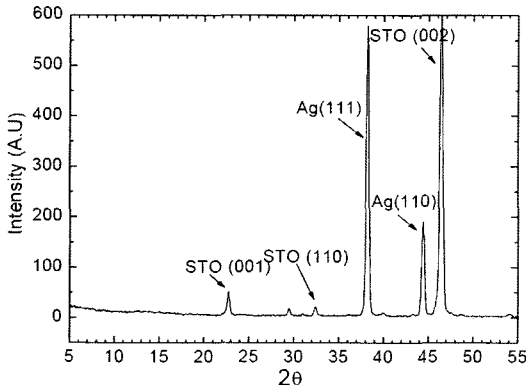


Fig. 7. XRD-2θ scan of the separated sample in Fig. 5.

Fig. 8을 통해 STO는 분리 중 그 결정성을 유지함을 알 수 있다. 이를 통해 (2)의 방법을 고려해 보면 분리된 STO/Pt/STO 위에 초전도층을 증착하는 것은 문제가 없음을 짐작할 수 있다. 이는 논문[8]의 결과를 인용하여 이야기하겠다. 단결정 YSZ 기판 위에 BaO를 증착하고 STO/Pt/STO를 증착한다. Pt는 지지층의 역할을 한다. 이후 물에 녹여 분리하여 YBCO를 증착하였다. 이러한 YBCO의 특성을 측정된 결과가 Fig. 8에 있다. YBCO는 SmBCO와 같이 co-evaporation의 방법으로 이루어졌다. Fig.8의 삽입그림에 R-T 곡선이 있다. 즉 (2)의 방법을 통해 복제 방법이 가능함을 알 수 있다.

복제방법은 많은 공정으로 이루어지는 단점이 있으나 단 하나의 결손점의 문제를 해결할 수 있을 것으로 여겨진다.

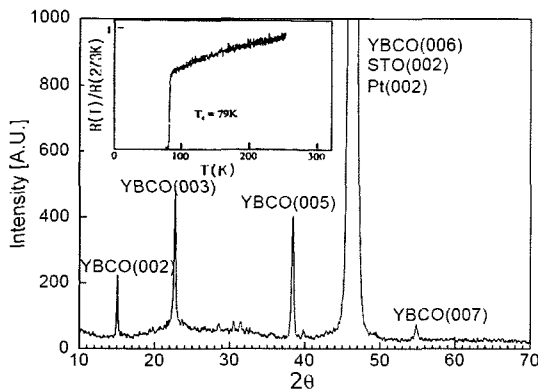


Fig. 8. XRD and R-T curve of the YBCO deposited on the separated buffer layer and supporting metal in Ref[8].

4. 결 론

CC는 수백 미터 이상의 장선화가 이루어져서 상업화가 되어야 하는 것으로, 중간에 단 한군데의 결손점도 포함하면 안 된다. 더욱이 각각의 단계에서의 경제적으로 원하는 단가가 현재 높은 편이다. 복제방법은 잘 정렬된 단 하나의 기판을 통해 결손점의 문제를 해결하고자 한다.

우리는 금속 Ni 기판을 이용하여 (1)의 방법을 실험하였고, (2)의 방법을 통해 가능성을 살펴보았다. (1)의 방법은 BaO/STO/CeO₂/SmBCO/Ag 층을 다 증착한 후 분리한 과정이었고, (2)의 과정은 완충층과 지지층을 증착하여 분리한 후 초전도층을 후에 증착하는 방법이다. (1)의 방법에서 분리 후에도 STO의 결정성이 보존 되므로 (2) 방법이 가능함을 살펴보았다.

감사의 글

본 과제는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 초전도 응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] 2004 Annual DOE Peer Review. Internet on-line address is www.energetics.com/supercon04.html.
- [2] Robert F. Service, Science 308, 348, 2005.
- [3] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett. 60, 769, 1992.
- [4] 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. 69, 1795, 1996.
- [5] H.Kinder, P.Berberich, W.Prusseit, S.Rieder-Zecha, R.Semerad, and B.Utz, Physica C 282-287, 107, 1997.
- [6] Superpower Inc. 2005 Annual DOE Peer Review. Internet on-line address is www.energetics.com/supercon05.html; T. Watanabe, Y. Shiohara, and T. Izumi, IEEE Trans. Appl. Supercond. 13, 2445, 2003.
- [7] Superconducting Magnets, Clarendon Press Oxford, Martin N. Wilson, 1983.
- [8] Jaeryong Yoon, Keunho Ahn, and Dojun Youm, Physica, C324, 143, 1999; Doohoon Goo, Dojun Youm, Jaeun Yoo, Keunho Ahn, and Jaeryong Yoon, Physica, C282, 615, 1997.
- [9] B S Lee, K C Chung, S M Lim, H J Kim, D Youm, and C Park, Supercond. Sci. Technol. 17, 580, 2004.
- [10] M Paranthaman, D F Lee, A. Goyal, E D Specht, P M Martin, X Cui, J E Mathis, R Feenstra, D K Christen, D M Kroeger, Supercond. Sci. Technol. 12, 319, 1999.
- [11] V. L. Stout, Phys. Rev. B89, 310, 1953.
- [12] Saso Sturm, Aleksander Recnik, Masahiro

Kawasaki, Takashi Yamazaki, Kazuto Watanabe,
Makoto Shiojiri and Miran Ceh, JEOL News
Vol. 37E No.1 22, 2002.

저 자 소 개



임선미(林善美)
1977년 03월 01일생, 2000년 고려대 이
과대학 물리학과 졸업, 2002년 KAIST
대학원 물리학과 졸업 (이학석사), 현
재 동대학원 물리학과 박사과정.



유재은(柳在垠)
1971년 09월 09일생, 1994년 KAIST 물
리학과 졸업, 1996년 동대학원 물리학
과 졸업 (이학석사), 2001년 동대학원
이학박사 (물리학), 현 KAIST 물리학
과 연구교수.



염도준(廉道俊)
1952년 02월 15일생, 1974년 서울대학
교 물리학과 졸업, 1979년 동대학원 물
리학과 졸업 (이학석사), 1986년 캘리포
니아주립대학, 샌디에고 이학박사(물리
학), 현 KAIST 물리학과 교수.