

MOD 공정에 의한 산화물 완충층 제조

Fabrication of oxide buffer layers for coated conductors

김영국*, 유재무*, 고재웅*, 정국채*

Young-Kuk Km*, Jaimoo Yoo*, Jae-Woong Ko*, Kuk Chae Chung*

Abstract: Oxide buffer layers for YBCO coated conductors were fabricated using MOD processing and development of microstructure and texture were investigated. A CeO₂ buffer layers were formed on RABiTS tape. Acetate-based precursor solution was employed to synthesize the precursor solution. Subsequently, the precursor solution was stabilized and modified with triethanolamine. CeO₂ precursor gel film was coated and annealed in Ar/H₂ atmosphere at high temperature. An annealed CeO₂ film shows mixed orientation with high (001) texturing. It was shown that (111) texture of CeO₂ layers were enhanced by multiple coating. This degradation was attributed to development of microcracks in the multiply coated CeO₂ films. Also discussed are the synthesis and the characterization of La₂Zr₂O₇ (LZO) buffer layers on RABiTS tape. A biaxially textured LZO buffer layer was fabricated with MOD processing method using metal alkoxide based precursor solution. It was shown that the LZO film were epitaxially grown on RABiTS tape and crack-free & uniform surface was obtained after annealing in Ar/H₂ atmosphere.

Key Words: MOD, YBCO, buffer, sol-gel.

1. 서 론

고온 초전도 선재 중 최근 연구가 활발히 진행되고 있는 coated conductor는 YBCO계 초전도체를 이축배향성 금속기판위에 성장시킨 형태의 선재이다. 특히 금속기판으로부터의 물질확산을 방지하면서 금속기판의 배향성을 초전도체에 전달하기 위하여 완충층이 사용되어야 한다[1].

coated conductor를 위한 완충층은 금속기판 또는 초전도체와의 격자불일치(Lattice mismatch) 및 반응성 등이 적어야 하며 표면 상태가 균일하고 배향성이 우수하여야 한다. 현재 CeO₂, YSZ, Ln₂O₃(Ln=La, Gd,...) 등 여러 가지 완충층이 도입되었으며, coated conductor의 개발에 적용되고 있다[2-5].

치밀하고 배향상이 우수한 완충층을 제조하기 위해 현재 PLD, sputtering, thermal evaporation 등 다양한 공정이 적용되고 있다. 그러나 상기 공정 들은 성막 공정에 소요되는 시간이 길고, 고가의 고진공 장비를

필요로 하므로 생산속도 및 비용 측면에서 개선이 필요하다. 이에 따라 sol-gel, MOD 등 비진공 공정을 이용하여 완충층을 성장시키고자 하는 연구가 진행되고 있다[5].

미국 Oak Ridge National Lab.의 Chirayil 등은 sol-gel 공정을 이용하여 La₂Zr₂O₇ (LZO) 층을 성막하였으며 이축배향 니켈 기판 위에 (100) 방향으로 LZO 층이 형성됨을 확인하였다. 이들은 LZO 제조를 위한 전구체로 alkoxide 전구체 만을 사용하였다. 일반적으로 alkoxide 전구체는 sol-gel 반응을 통해 산화물 박막 제조에 적용되고 있으나, 수분과의 반응성이 커서 용액 제조가 까다로운 편이며, 전구체 자체의 가격이 높다. 따라서 alkoxide 전구체의 일부 또는 전부를 금속 acetate, nitrate 등 수분과의 반응성이 적고 가격이 저렴한 전구체로 대체한다면 합성 및 보관이 용이하고 가격이 저렴한 전구용액을 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 기존 연구에서 적용한 alkoxide 전구체를 가격이 저렴하고 수분과의 반응성이 적은 금속염 금속염으로 대체하여 기존 alkoxide계 전구 용액에 대비하여 저렴하고, 수분과의 반응성이 크지 않은 전구 용액을 제조하였다. 또한 이를 이축배향 니켈 기판 위에 도포하여 이축배향된 CeO₂ 및 La₂Zr₂O₇ 산화물 완충층을 제조하였다.

2. 실험방법

* CeO₂ 전구용액 제조

Cerium acetate를 전구체로 사용하여 전구용액을 제조하였다. Cerium acetate는 methyl alcohol에 용해된 후 안정화를 위하여 triethanolamine이 첨가되었다. 제조된 전구용액은 투명하였으며, 미반응물은 관찰되지 않았다.

* La₂Zr₂O₇ 전구용액 제조

Sol-Gel 법을 이용한 박막 성장을 위해 La-nitrate hexahydrate 및 Zr-propoxide를 원료물질로 이용하여 전구용액을 제조하였다. 이들을 2-Methoxyethanol에 녹여서 적절한 La-Zr-O sol을 제조하였다. 이때 Zr-propoxide의 안정화를 위하여 Zr대비 5배수의 안정화제를 첨가하였다.

제조된 전구용액은 dip coating법을 이용하여 기판 위에 성막하였다. 이때 (200)방향으로 고배향된 Ni-3%W 박판(고려제강 제공)을 이용하여 박막을 형성하였다. 이때 사용된 기판의 배향도는 Δφ=8°였으며, 표면 거칠기는 R_a=7nm였다. 형성된 막은 300°C에서 건조한 후 1000°C에서 열처리하였다. 후열처리는 Ar/H₂(5%)분위기에서 이루어졌다.

* 정 회 원 : 한국기계연구원 신기능재료연구본부
 원고접수 : 2006년 8월 14일
 심사완료 : 2006년 9월 14일

3. 결과 및 논의

3.1. CeO₂ 완충층 제조

전술한 바와 같이 금속 acetate를 적용하여 제조한 CeO₂ 전구용액을 dip coating 공정으로 이축배향 Ni-W 금속 기판 위에 도포한 후 열처리 하여 CeO₂ 완충층을 제조하였다. 형성된 완충층의 결정 배향성을 XRD를 이용하여 분석한 결과 (h00) 방향으로 배향되어 있음을 알 수 있다 (Fig. 1).

또한 out-of-plane orientation과 in-plane orientation을 분석하기 위하여 CeO₂(200) peak에 대한 theta scan 및 CeO₂ (111) phi scan 결과 $\Delta\theta = 5.35^\circ$ 및 $\Delta\phi = 10.8^\circ$ 였다(Fig. 2).

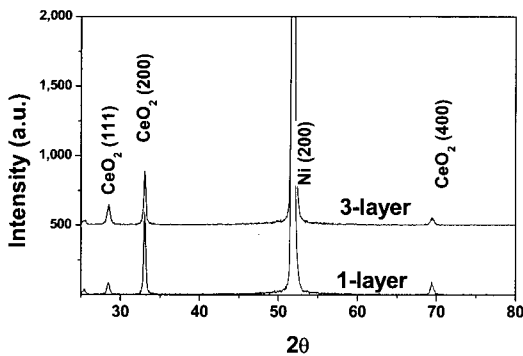


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) profile of CeO₂ films.

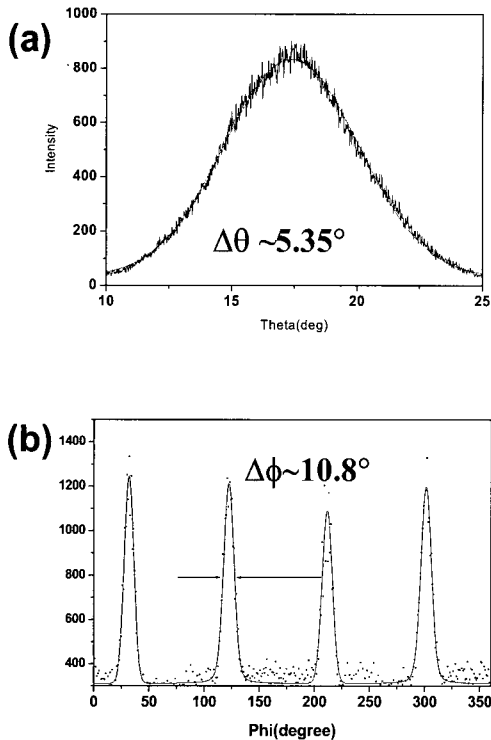


Fig. 2. X-ray diffraction profile of CeO₂ films. (a) CeO₂ (200) theta scan, (b) CeO₂ (111) phi scan.

그러나 CeO₂ (111) peak이 일부 존재하며 coating 횟수를 3회로 증가시키면 CeO₂ (111) peak의 크기가 증가한다. CeO₂ 전체 peak의 적분 강도 대비 CeO₂ (111) peak의 적분 강도 비율을 살펴보면 1회 coating한 시편의 경우 대략 0.11 정도의 값을 가지는데 비하여 3회 coating한 시편이 경우 0.36 정도로 상당량 증가하였다. 더불어 이축배향성의 경우도 1회 coating된 시편의 경우 $\Delta\phi = 10.8^\circ$ 이었으나, 3회 coating된 시편의 경우 $\Delta\phi = 11.2^\circ$ 로 나빠지는 것을 확인할 수 있었다.

한편 Fig. 3에는 니켈 기판 위에 형성된 CeO₂ 층의 표면을 나타내었다. 표면에 다량의 미세 균열이 존재하는 것을 알 수 있다. CeO₂ 층에서의 이러한 결함의 발생은 주로 니켈 기판과 CeO₂ 층 간의 열팽창 계수 차이에 기인하는 것으로 알려져 있다. 미세균열의 발생에 따라 결정성이 저하되는 것으로 생각된다. 현재 현재 CeO₂의 일부를 다른 성분으로 대체하여 균열발생을 억제하려는 연구가 진행되고 있다.

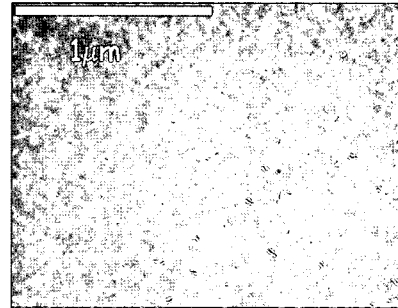


Fig. 3. Surface of MOD processed CeO₂ film after 3 layer coating.

3.2. La₂Zr₂O₇ 완충층 제조

한편 금속염 및 금속 alkoxide를 이용하여 합성된 전구용액을 적용하여 니켈 기판 위에 La₂Zr₂O₇ 완충층을 제조할 수 있었다. 전구용액은 상온에서 보관하였으며, 시간에 따른 용액 특성 변화는 관찰되지 않았다. dip coating 공정으로 전구용액을 고배향 니켈 기판 위에 도포한 결과 전구박막을 쉽게 형성할 수 있었다. 전구박막을 300°C에서 건조한 후 표면 균열 등 결함은 관찰되지 않았다. 또한 1000°C에서 결정화 열처리를 겪은 후에도 상기 시편의 표면에는 결함이 관찰되지 않았다. 주사전자현미경을 이용한 표면관찰결과 앞서 언급한 CeO₂의 경우와 달리 미세균열은 관찰되지 않았으며, 수십 nm 크기의 결정립으로 이루어져 있음을 알 수 있었다(Fig.4).

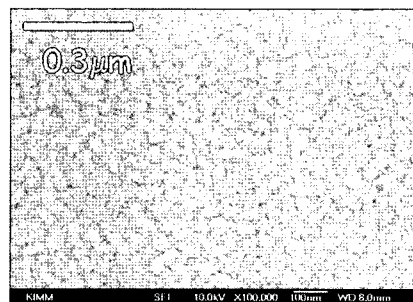


Fig. 4. Surface of La₂Zr₂O₇ film.

따라서 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 경우 CeO_2 에 비하여 coated conductor 제조를 위한 완충층으로 적용하는 것이 유리함을 알 수 있다. 성장된 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 XRD 분석 결과 CeO_2 와 달리 (111) 방향의 peak이 관찰되지 않고 오직 (200) peak만이 관찰되었다. 따라서 c-축방향에 대한 결정 배향성이 우수함을 알 수 있다.

또한 XRD 분석 결과 NiWO_3 상이 일부 관찰되었다. 생성된 NiWO_3 상은 배향성을 갖고 있지 않았으며, 열처리 과정에서 Ni-W기판이 잔류 산소와 반응하여 완충층과 기판의 계면 근처에서 산화물을 형성한 것으로 생각되나, 완충층/기판 계면의 미세 분석이 필요할 것으로 사료된다.

한편 out-of-plane orientation과 in-plane orientation을 분석하기 위하여 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(200)$ peak에 대한 theta scan 및 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(111)$ phi scan 결과 $\Delta\theta = 5.24^\circ$ 및 $\Delta\phi = 9.3^\circ$ 였다(Fig. 2). CeO_2 완충층에 비하여 완충층의 이축배향성이 1도 정도 향상 되었으나, coated conductor용 완충층 기판으로 적용하기 위해서는 이축 배향성의 향상이 필요하다.

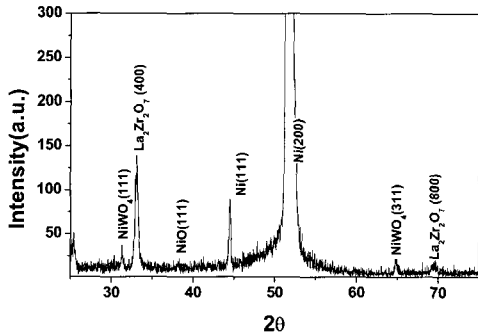


Fig. 5. X-ray diffraction (XRD) profile of CeO_2 films.

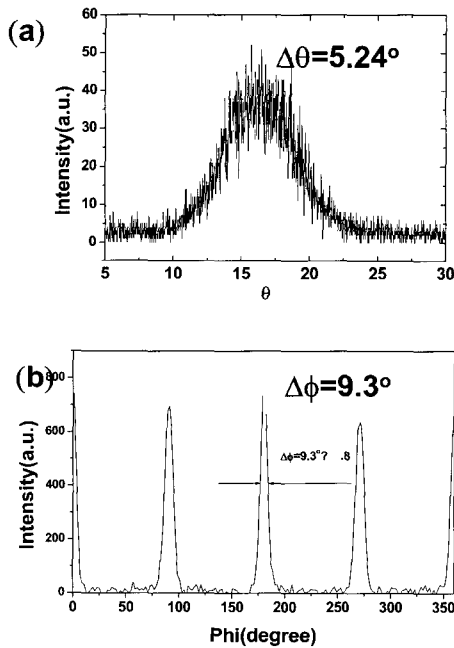


Fig. 6. X-ray diffraction profile of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ film. (a) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(200)$ theta scan, (b) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(111)$ phi scan.

4. 결론 및 요약

본 연구에서는 기존 연구에서 적용한 alkoxide 전구체를 가격이 저렴하고 수분과의 반응성이 적은 금속염 금속염으로 대체하여 기존 alkoxide계 전구 용액에 대비하여 저렴하고, 수분과의 반응성이 크지 않은 전구 용액을 제조하였다. 또한 이를 이축배향 니켈 기판 위에 도포하여 이축배향된 CeO_2 및 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 산화물 완충층을 제조하였다.

(1) CeO_2 완충층의 경우 $\Delta\theta = 5.35^\circ$ 및 $\Delta\phi = 10.8^\circ$ 의 이축배향성을 가지고 있었으나, 3회 coating한 경우 이축배향성이 떨어지며, 표면에 미세 균열이 다량 발생하였다. 또한 XRD 상에서 (111) peak이 일부 존재하여 배향성이 c-축 배향성이 좋지 않다. 따라서 향후 coated conductor의 완충층으로 응용하기 위해서는 미세균열의 억제가 필요하며 배향성이 향상되어야 할 것으로 생각된다.

(2) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 경우 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(200)$ peak에 대한 theta scan 및 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(111)$ phi scan 결과 $\Delta\theta = 5.24^\circ$ 및 $\Delta\phi = 9.3^\circ$ 로서 CeO_2 완충층에 비하여 이축배향성이 우수하였으나, coated conductor용 완충층 기판으로 적용하기 위해서는 이축배향성의 향상이 필요하다. 또한 CeO_2 완충층표면에 미세균열이 관찰되지 않았다. 향후 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 두께 및 배향성을 향상시키면 coated conductor 제조를 위한 완충층 기판으로 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프런티어 연구개발 사업인 차세대 초전도 응용기술 개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] A. Goyal et al., "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBCO thick films on biaxially textured metals," Appl. Phys. Lett., 69, pp. 1795, 1996.
- [2] M. Falter, W. Haessler, B. Scholobach, B. Holzapfel, "Chemical deposition of YBCO films by dip coating," Physica C, 372-376, pp. 46, 2002.
- [3] R. P. Reade, "Laser deposition of biaxially textured yttria-stabilized zirconia buffer layers on polycrystalline metallic alloys for high critical current Y-Ba-Cu-O thin films," Appl. Phys. Lett., 61, pp. 2232, 1992.
- [4] M. A. Arantz et al., "An experimental study of main involved parameters in the epitaxial growth of CeO_2 buffer layers on nickel tapes," Physica C, 366, pp. 109-116, 2002.
- [5] Q Li et al., "Progress in solution-based YBCO coated conductor," Physic C, 357-360, pp. 987, 2001.

[6] T. G. Chirayil, M. Paranthaman, D. B. Beach, D. F. Lee, A. Goyal, R. K. Williams, X. Cui, D. M. Kroeger, R. Feenstra, D. T. Verebelyi and D. K. Christen, "Epitaxial growth of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thin films on rolled Ni-substrates by sol-gel process for high T_c superconducting tapes", Physic C, 336, pp. 63, 2000.

저 자 소 개



김영국(金榮國)
1973년 2월 20일생, 1995년 고려대 공대 재료공학과 졸업, 1997년 포항공대 대학원 신소재공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 신소재공학과 졸업(공학박사), 2002년~현재 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원.



유재무(劉載武)
1963년 12월 30일생, 1987년 연세대 공대 금속공학과 졸업, 1990년 미국 미시간주립대 대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 1994년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1994~현재 한국기계연구원 재료연구부 책임연구원.



고재웅(高在雄)
1964년 8월 31일생, 1987년 연세대 공대 요업공학과 졸업, 1989년 서울대 대학원 무기공학과 졸업(공학석사), 1989~현재 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원.



정국채(鄭國采)
1969년 10월 17일생, 1996년 경희대 물리학과 졸업, 1998년 한국과학기술원 물리학과 졸업(공학석사), 2004년~한국과학기술원 물리학과 졸업(공학박사), 현재 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원.