

# MOCVD법에 의한 YBCO coated conductor용 YSZ 완충층 제작

선종원<sup>\*,\*\*</sup>, 김형섭<sup>\*\*</sup>, 정충환<sup>\*</sup>, 전병혁<sup>\*</sup>, 김찬중<sup>\*</sup>  
한국원자력연구소 원자력재료기술개발  
충남대학교 금속공학과

## Fabrication of YSZ buffer layer for YBCO coated conductor by MOCVD method

Jong-Won Sun<sup>\*,\*\*</sup>, Hyung Seop Kim<sup>\*\*</sup>, Choong-Hwan Jung<sup>\*</sup>, Byung-Hyuk Jun<sup>\*</sup>  
and Chan-Joong Kim<sup>\*</sup>

\*Department of Nuclear Materials Development, Korea Atomic Energy Research Institute

\*\*Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University

cjkim2@kaeri.re.kr

**Abstract** - Yttria stabilized zirconia (YSZ) buffer layers were deposited by a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) technique using single liquid source for the application of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) coated conductor. Y:Zr mole ratio was 0.2:0.8, and tetrahydrofuran (THF) was used as a solvent. The (100) single crystal MgO substrate was used for searching deposition condition. Bi-axially oriented CeO<sub>2</sub> and NiO films were fabricated on {100}<001> Ni substrate by the same method and used as templates. At a constant working pressure of 10 Torr, the deposition temperatures (660~800°C) and oxygen flow rates (100~500 sccm) were changed to find the optimum deposition condition. The best (100) oriented YSZ film on MgO was obtained at 740°C and O<sub>2</sub> flow rate of 300 sccm. For YSZ buffer layer with this deposition condition on CeO<sub>2</sub>/Ni template, full width half maximum (FWHM) values of the in-plane and out-of-plane alignments were 10.6° and 9.8°, respectively. The SEM image of YSZ film on CeO<sub>2</sub>/Ni showed surface morphologies without microcrack.

## 1. 서 론

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도 재료는 근본적으로 Ba<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 재료와 같은 입계의 연결성 및 기계적 가공에 의한 배향성 발달이 어려워 PIT 공정으로 YBCO 선재를 만들려는 초기의 시도들은 실패로 돌아갔다[1]. 이러한 문제점을 극복할 수 있는 기술개발의 가능성은 전자소자 응용을 위하여 개발된 YBCO 재료의 박막제조 공정에서 출발하였다. YBCO 박막제조를 위한 연구개발이 1990년대 초반부터 많이 시도되었으며

RF sputtering, Pulsed Laser Deposition (PLD), 전자선 증발법, 화학기상 증착법 등의 여러 방법에 의하여 단결정 수준의 특성을 보이는 박막이 개발되었다[2~5]. 그러나 전자소자 응용을 위한 박막제조기술은 SrTiO<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 단결정을 기판으로 사용하는 기술이므로 이를 전력분야에서 필요한 유연성이 있는 YBCO 박막 증착이 가능한 기판 조직을 가지도록 하는 다른 기술이 필요하였다.

1990년 초 ORNL의 John Budai는 단결정과는 완충층으로 입힌 template을 사용하면 잘 배열된 epitaxial YBCO 박막을 성장시킬 수 있음을 발견하였다. 지속적인 연구를 통하여 Ni과 같은 금속 tape을 특별히 개발된 압연과 열처리 공정에 의하여 강한 2축 집합조직을 가지도록 제조하였으며, 그 위에 같은 배향성을 갖는 산화물 완충층을 만드는 공정이 개발되었다[6]. 일반적으로 YBCO 박막의 templates에 사용되는 산화물 완충층(CeO<sub>2</sub>, YSZ)은 e-beam 증발법이나 sputtering 방법을 이용하여 제조한 후, PLD 방법으로 YBCO 박막층을 증착시켜 1 MA/cm<sup>2</sup> 이상의 임계전류 밀도를 가지는 초전도 시료를 만들 수 있었다. 이러한 완충층들이 필요한 이유는 YBCO와 Ni간의 결정격자 상수의 불일치를 완화하고, Ni 원자들이 초전도 층으로 확산되어 초전도 층의 특성을 떨어뜨리는 것을 방지하는 것이다.

지금까지 개발된 완충층 중에 가장 널리 사용되고 있는 물질은 CeO<sub>2</sub>/YSZ/CeO<sub>2</sub>/Ni [7]이다. CeO<sub>2</sub>는 YSZ에 비해 YBCO와의 격자 불일치가 적고, 열팽창계수가 비슷하며, YSZ는 YBCO와의 확산을 막아주는 역할을 한다. 이러한 완충층 구조는 대부분 PLD나 e-beam 증발법, sputtering과 같은 물리적 증착법에 의해 증착되었고, 특히 CeO<sub>2</sub> 완충층은 두께가 두꺼워지면 열응력에 의한 미세균열이 발생하고, 또한 Ni에 의한 확산억제 효과가 작다는 단점을

갖고 있다[8].

본 연구는 이러한 단점을 보완하기 위하여 MOCVD법을 이용하여 사전에 제작된 NiO/Ni, CeO<sub>2</sub>/Ni templates과 MgO 기판위에 YSZ를 증착하였다. 또한 YSZ 증착양상과 제조된 박막의 집합조직 및 표면특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

원료물질을 연속적으로 공급하기 위해 belt를 설치한 reel-to-reel 방식의 MOCVD 장치를 사용하였다. 원료로는 Y(thd)3과 Zr(thd)4 (thd: 2,2,6,6-tetramethyl-3-5-haptanedione) 킬레이트 화합물을 용매인 THF (tetrahydrofuran)에 녹여 사용하였다[9]. 이는 고체상대인 원료물질을 가열하여 원료물질을 공급할 경우, 가열 초기와 후반부에 원료의 기화양상이 다를 수 있고, 증착되는 박막의 특성에 영향을 준다. 따라서 원료를 균일하게 기화시키고자 원료를 액상에 넣어 완전히 녹인 후, 이 용액에 원료를 운반하기 위한 유리섬유 테이프를 넣어 적신 후, 다시 건조하여 원료물질을 tape에 균일하게 분산시켰다.

원료를 묻힌 유리섬유 테이프를 원료공급부에 설치한 다음, template을 홀더에 고정하여 반응관에 넣은 후, 진공펌프를 이용하여 반응관

내의 압력을 10-2 torr까지 낮추었다. 반응관 내의 압력이 안정되면 Ar을 흘리면서 반응관 내의 압력을 10 torr로 고정시킨 후 증착온도 680~800°C에서 원료와 O<sub>2</sub>(100~500 sccm)를 공급하여 10분동안 반응시켰다.

그림 1은 유리섬유를 500°C에서 1시간동안 열처리 후와 원료 용액을 유리섬유에 적셔서 건조한 후, 그리고 원료물질을 증발시키고 난 후의 유리섬유의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 그림에서와 같이 균일하게 분포되어 있던 원료물질이 실험 후 완전히 증발하였음을 알 수 있다. YSZ 박막의 특성을 조사하기 위해 집합조직과 표면 morphology 등을 측정하였다. 집합조직과 표면 morphology 분석은 각각 XRD (X-ray diffraction)과 atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscope (SEM)을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

NiO/Ni와 CeO<sub>2</sub>/Ni templates 위에 YSZ 박막을 증착하기 전 최적의 증착조건을 찾기 위해 단결정 MgO 기판위에 YSZ 박막을 증착하였다. 증착온도와 산소량을 변화시키면서 실험한 결과 그림 2와 같이 intensity ratio는 800°C에서 산소량에 관계없이 전반적으로 낮게 나타났고, 680°C와 740°C에서는 대부분 95% 이상의 결과를 나타냈다. 특히 740°C에서 산소량 300 sccm을 흘려주었을 때 intensity ratio는 가장 높게 측정되었다. 또한 이 조건에서의 in-plane ( $\phi$ -scan)과 out-of-plane ( $\theta$ -scan)의 반가폭은 각각 5°와 1.5°이고, RMS 거칠기는 약 4nm로 균질한 결정립을 가짐을 알 수 있다.

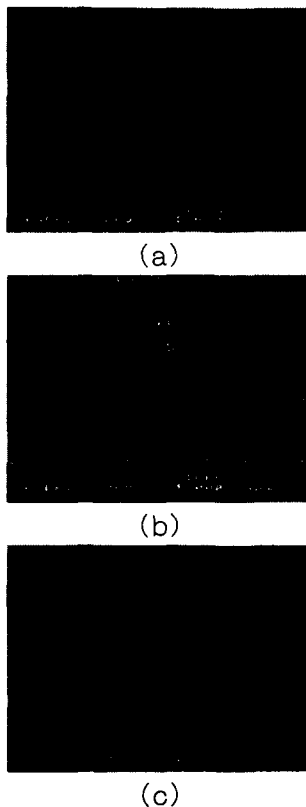


Fig. 1. SEM morphologies of the glass fiber: (a) as-received, (b) precursor-precipitated and (c) after the precursor particles were evaporated

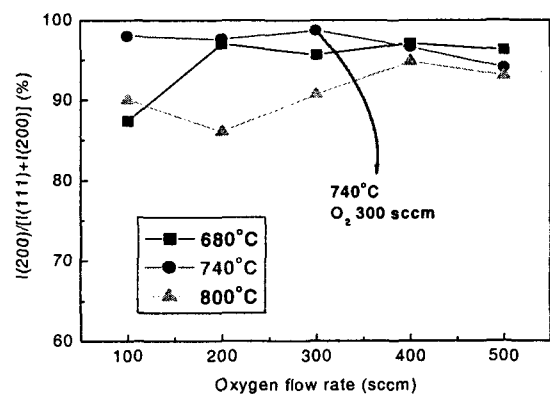


Fig. 2. I(200)/I(111)+I(200) of YSZ films deposited on MgO substrate

그림 3과 4는 YSZ 박막 증착을 위해 template으로 사용된 NiO/Ni[10]와 CeO<sub>2</sub>/Ni[11]의 XRD 회절과 극점도를 측정된 결과이다. 그림에서와 같이 NiO(200)과 CeO<sub>2</sub>(200)은 강한 회절강도를 보이며, NiO(111)의 회절강도는 약하게, CeO<sub>2</sub>(111)의 회절강도는 거의 측정되지 않았다.

또한 극점도 결과에서도 NiO와 CeO<sub>2</sub>의 (111) 극점도는 밀집된 대칭형으로 형성되었고, (200) 극점도도 정중앙에 분포한 극점을 보임으로써 강한 cube 집합조직이 형성되었음을 것을 알 수 있다.

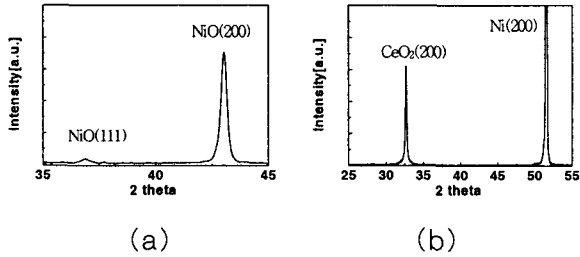


Fig. 3. XRD diffraction of (a) NiO and (b) CeO<sub>2</sub> deposited on textured Ni substrate

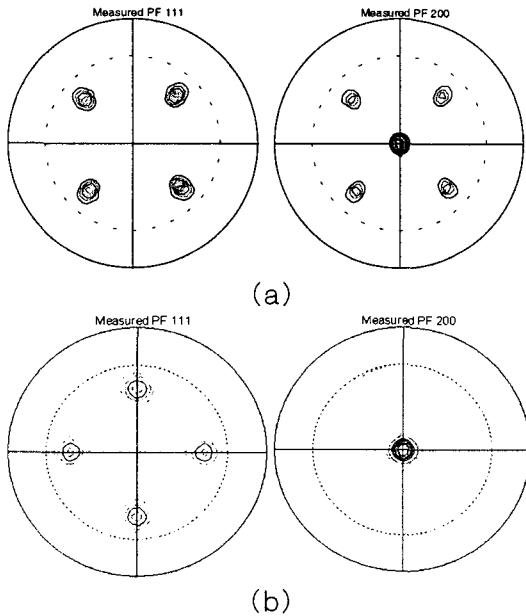


Fig. 4. XRD pole figures of (a) NiO and (b) CeO<sub>2</sub> deposited on textured Ni substrate

그림 5는 MgO 기판에서와 같이 증착온도 740°C와 산소량 300 sccm에서 NiO/Ni와 CeO<sub>2</sub>/Ni templates 위에 증착한 YSZ 박막의 XRD 회절이다. YSZ 박막을 NiO/Ni 위에 증착했을 때 그림 5(a)에서처럼 NiO와 YSZ는 (111) 회절이 측정되었다. 그러나 그림 5(b)에서처럼 CeO<sub>2</sub>/Ni 위에 증착한 YSZ에서는 CeO<sub>2</sub>와 YSZ 모두 (111) 회절은 측정되지 않았다. 이것은 그림 3에서 보인 결과에서와 같이 YSZ 박막의 정렬은 templates에 의존한다는 것을 알 수 있다.

위의 조건에서 증착된 YSZ 박막에서 (111) 회절이 측정되지 않음으로써 YSZ 박막이 cube 집합조직을 갖는지 확인하기 위해 XRD 극점도와 in-plane, out-of-plane을 측정하였다. 그림 6(a)는 YSZ(111)과 (200)의 극점도이다. 그림에서와 같이 YSZ(111)과 (200)은 각각 밀집된 대칭형

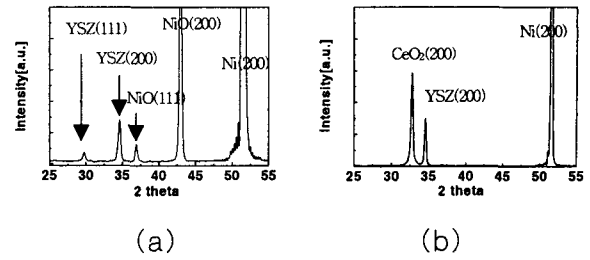


Fig. 5. XRD diffraction of (a) YSZ/NiO/Ni and (b) YSZ/CeO<sub>2</sub>/Ni

과 정중앙에 분포한 극점을 보인다. 그림 6(b)와 그림 6(c)는 YSZ 박막의 극점도 결과를 in-plane과 out-of-plane으로 나타낸 것을 나타낸 것으로 반가폭은 각각 10.6°와 9.8°로 측정되었다.

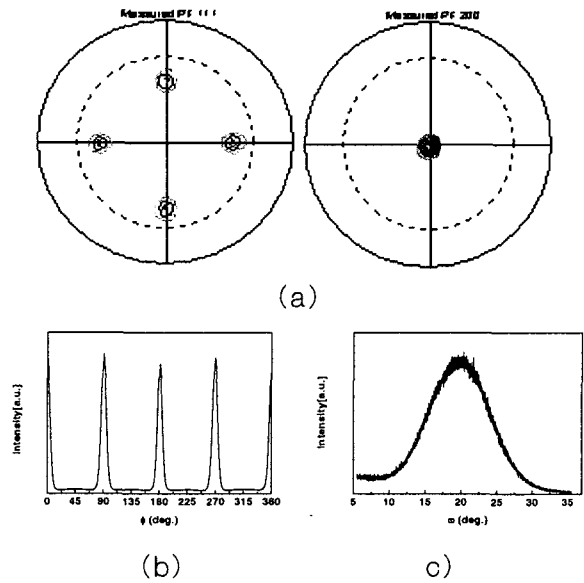


Fig. 6. (a) XRD pole figures, (b)  $\phi$ -scan and (c)  $\omega$ -scan of YSZ deposited on CeO<sub>2</sub>/Ni

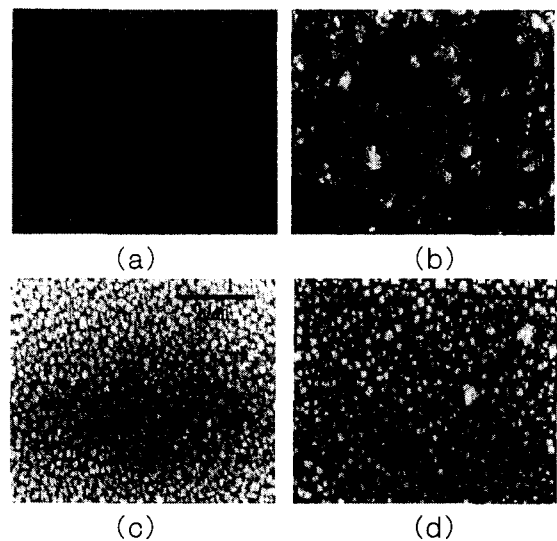


Fig. 7. SEM morphologies of (a) NiO/Ni, (b) YSZ/NiO/Ni, (c) CeO<sub>2</sub>/Ni and (d) YSZ/CeO<sub>2</sub>/Ni

그림 7(a)와 (c)는 Ni 기판 위에 증착된 NiO와 CeO<sub>2</sub>의 표면 사진이다. 각각의 표면은 모두 균질함을 알 수 있다. 그림 7(b)와 (d)는 NiO/Ni와 CeO<sub>2</sub>/Ni templates 위에 최적 조건에서 증착된 YSZ 박막의 표면이다. 보이는 바와 같이 YSZ의 grain은 NiO나 CeO<sub>2</sub> 보다 크고 거칠지만, 미세균열은 발견할 수 없었다. 또한 CeO<sub>2</sub>/Ni 위에 증착된 YSZ의 grain은 NiO/Ni 위에 증착된 YSZ의 grain보다 작고 균질하게 증착되었음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

모재로 사용된 NiO와 CeO<sub>2</sub>는 2축 정렬된 Ni 기판위에 MOCVD법으로 증착한 다음, YSZ 박막은 동일한 방법으로 NiO/Ni와 CeO<sub>2</sub>/Ni templates 위에 증착하였다. 최적의 증착조건을 알아내기 위해 YSZ 박막은 MgO 기판위에 증착 온도 660~800°C와 산소량 100~500 sccm로 변화를 주면서 실험하였다. 증착온도 740°C와 산소량 300 sccm에서 MgO 기판위에 증착된 YSZ 박막의 in-plane과 out-of-plane의 반각폭은 각각 5°와 1.5°였다. 동일한 실험조건에서 CeO<sub>2</sub>/Ni 위에 증착한 YSZ 박막은 in-plane과 out-of-plane의 반각폭이 각각 10.6°와 9.8°로 측정됨으로써 cube 집합조직을 가짐을 알 수 있었다. YSZ/CeO<sub>2</sub>/Ni의 표면은 약간 거칠게 보이지만 YSZ/NiO/Ni의 표면에 비해 균질하게 증착되었다. MOCVD법을 이용한 완충층 제작은 양질의 2축 정렬성을 가지는 완충층을 만들 수 있고, 경제적으로도 매우 유리한 공정으로 사료된다.

#### 감사의 글

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

#### [참고문헌]

- [1] K. Heine, J. Tenbrink and M. Thoner, *Qppl. Phys. Lett.*, 55, (1989) 2411
- [2] H. Yi., R. Wang, H. Li, Y. Chen, B. Yim, X. Rah and L. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 56, (1990) 2231
- [3] E. Wiener-Arner, G.L. Kerber, J.E. McFall, J.W. Spargo and A.G. Toth, *Appl. Phys. Lett.*, 56, (1990) 1802
- [4] R. B. Laibowitz, R. H. Koch, P. Chaudrahi and R. J. Gambino, *Phys. Rev. Lett.*, B35, (1987) 8821
- [5] C.A. Chang, C.C. Tsuei and T.R. McGuire, *Appl. Phys. Lett.*, 52, (1988) 72
- [6] 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. Hatfield and V.K. Sikka, *Appl. Phys.* 79, (1996) 1795
- [7] M. Parantaman et al., *Physica C* 275, (1997) 155
- [8] K. Hasegawa, N. Yoshida, K. Fujino, H. Mukai, K. Hayashi, K. Sato, T. Ohkuma, S. Honjyo, H. Ishii, and T. Hara, *Processdings of the 16th International Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference (Kitakyushu, Japan)*, (1996) 1413
- [9] D.J. Otway, B. Obi and W.S. Rees, *Journal of Alloys and Compounds* 251, (1997) 254
- [10] J.W. Sun, H.S. Kim, C.G. Jung, H.G. Lee, C.J. Kim and G.W. Hong, *Progress in Superconductivity Vol.3. No.1*, (2001) 125
- [11] H.J. Kim, J.H. J, T.W. J, B.H. Jun, C.H. Jung, S.D. Park, G.W. Hong and C.J. Kim, *KIASC Conference*, (2002) 91