

YBCO Coated Conductor를 위한 texture된 금속 기판위의 epitaxial Y₂O₃ 완충층 증착 조건에 관한 연구

신기철, 고락길, 박유미, 정준기, Dongqi Shi, 최수정, 송규정, 박 찬, 손영국
부산대학교 무기재료공학과, 한국전기연구원

Study on deposition condition of epitaxial Y₂O₃ buffer layer deposited on textured metal substrates for YBa₂Cu₃O₇ coated conductors

K. C. Shin, R. K. Ko, Y. M. Park, J. K. Chung, D. Shi, S. J. Choi, K. J. Song,
C. Park, Y. G. Son

Applied Superconductivity Laboratory, Korea Electrotechnology Research Institute
Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National Univ.

Abstract

2세대 초전도 선재로 알려져 있는 YBa₂Cu₃O_{7-δ} coated conductor는 금속모재/완충층/초전도층/보호층의 구조를 가진다. 2개 이상의 산화물 다층 박막으로 이루어진 완충층은 금속기판의 집합조직을 초전도층까지 전달하는 역할, 금속기판의 금속이 초전도층으로 확산되어 초전도층의 전기적 특성을 열화시키는 것을 막아주는 확산장벽으로서의 역할 등을 수행한다. 1차 완충층은 금속기판의 집합조직을 유지하여야 하며, 금속기판의 산화를 방지하면서 증착 되어야 한다. coated conductor 제조를 위한 첫 단계로 Pulsed Laser Deposition법을 이용하여 cube texture된 Ni 기판 위에 Y₂O₃ 박막을 증착하였다. 최적의 증착 조건을 찾기 위해 증착 챔버의 산소 및 H₂/Ar 혼합가스 분압과 기판온도를 변화시키면서 증착 하였다. Y₂O₃층의 (100) 집합조직은 기판온도 600~750℃와 산소 분압 0.01~0.1mTorr에서 증착된 Y₂O₃ 박막에서 금속기판과 유사한 집합조직을 얻을 수 있었다. 최적의 증착 조건에서 Y₂O₃ (222) Φ -scan의 full width at half maximum (fwhm)이 11°이고 (400) ω -scan fwhm은 6°이었다.

Key Words: pulsed laser deposition, Buffer layer, Coated conductor, Texture

1. 서론

송전 케이블, 변압기, 환류기, 모터 등의 전력기에 고온초전도체를 이용하기 위하여 반드시 필요한 장선의 초전도 선재를 개발하려는 노력이 고온초전도체의 발견 직후부터 꾸준히 있어왔고, 1세대 고온 초전도선재로 알려져 있는 Powder-in-tube (PIT) 초전도선재가 상용화 되었다. PIT 선재의 재료로 사용되는 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도체는 액체질소온도와 고자장하에서 흘릴 수 있는 전류의 양이 일부 대용량 전력기기에서 요구하는 수준보다 낮다는 단점이 있다. 액체질소 온도에서 자장특성이 우수한 YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) 고

온초전도체를 전기/전력 및 전자와 같은 광범위한 응용을 위해 벌크 혹은 박막의 형태로 제조하는 연구가 많이 이루어져왔다. 특히 박막형태의 YBCO를 이용하여 초전도선재를 제조하려는 노력이 1990년대 초반부터 시작되었으며, 지난 수 년 동안 그 개발이 빠른 속도로 진행되어 2002년에 수십 미터 길이의 박막형 초전도선재가 개발되었다.

고온초전도 재료는 입계의 misorientation angle이 클수록 그 입계를 통과하여 흐를 수 있는 전류의 양이 줄어들며, 10° 이상의 misorientation angle을 가지는 입계는 통전능력을 현저하게 저하시킨다고 알려져 있다. 이러한 weak link현상에 의

한 통전능력의 저하는 YBCO 재료에서 특히 심하게 나타나며 [1], 이 현상을 줄이면서 유연성 있게 장선으로 만들어야 한다는 것이 초전도 선재의 제조 공정에서 반드시 요구된다.

2세대 초전도 선재로 알려져 있는 YBCO 박막형 선재 (coated conductor)는 2축 배향성을 가지는 금속 기판 혹은 다결정 금속기판위에 증착된 2축배향 산화물층을 이용한 다층 산화물 hetero-epitaxial 박막 증착 방법으로 만들어진다. Coated conductor는 금속 모재/여러층의 산화물 완충층/초전도층/보호층의 구조를 가지며, 초전도층에 요구되는 2축배향 (textured template)을 얻는 방법에 따라 Rolling-Assisted-Biaxially-Textured-Substrate (RABiTS)[2], Ionized Beam Assisted Deposition (IBAD)[3], Inclined Substrate Deposition (ISD)[4]등의 방법으로 제조된다.

RABiTS는 cube texture를 가지는 금속테입 위에 여러층의 산화물 완충층과 초전도층 박막을 epitaxially 증착하여, in-plane 및 out-of-plane texture를 가지는 초전도층을 제조하여 우수한 통전능력과 유연성이 있는 초전도 선재를 제조하는 공정이다. 2개 이상의 산화물 다층 박막으로 이루어진 완충층은 금속기판 혹은 1차 완충층의 집합조직을 초전도층까지 전달하는 역할, 금속기판의 금속이 초전도층으로 확산되어 초전도층의 전기적 특성을 열화시키는 것을 막아주는 확산장벽으로의 역할 등을 수행한다.

RABiTS 공정에서의 1차 산화물 완충층은 금속기판의 집합조직을 유지하여야 하며, 금속기판의 산화를 방지하면서 증착 되어야 한다. 이 1차 완충층의 집합조직과 표면 상태는 초전도층의 집합조직과 표면 상태 및 이들의 영향을 직접적으로 받는 초전도 특성을 결정하게 된다. 금속기판으로는 Ni 혹은 Ni-Cr, Ni-W 등의 Ni 합금 등이, 1차 완충층 재료로는 CeO_2 , Y_2O_3 , YSZ (Yttrium Stabilized Zirconia), NiO, LaZrO₃, LaAlO₃[5] 등이 사용되고 있다. 본 연구는 RABiTS를 이용하여 coated conductor를 제조하는 공정의 1차 완충층 증착 부분이다. 1차 완충층으로 가장 널리 사용되어져 왔던 CeO_2 와 달리 수십 nm 이상의 두께에서도 cracking 현상이 일어나지 않아서 1차 완충층 재료로 주목받고 있는 Y_2O_3 박막을, PLD (Pulsed Laser Deposition)법을 이용하여, cube texture를 가지는

금속기판위에 증착하는 최적의 조건을 찾는 연구를 수행하였다.

2. 실험

폭과 길이가 각각 3mm, 10mm 인 <100>(100) cube-textured Ni 기판을 이용하여 펄스레이저 증착법으로 Y_2O_3 박막을 증착하였다. 증착에 이용된 PLD system은 그림 1.과 같다. base pressure는

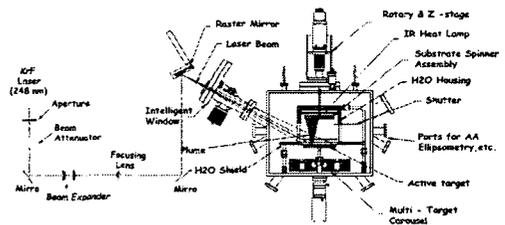


그림 1. Raster type PLD System의 모식도.

Fig 1. Schematic of Raster type PLD System.

5×10^{-6} Torr 였으며, Ni의 산화를 방지하기 위하여 $P(\text{H}_2/\text{Ar}) = 200\text{mTorr}$ 에서 증착온도까지 가열한 후, 같은 분위기에서 수십 nm 두께의 Y_2O_3 박막을 증착하고, 그 다음 산소를 주입하여 산화분위기에서 나머지 Y_2O_3 박막을 증착시켰다. KrF 엑시머레이저 (Lamda Physik Lpx 220i, 248nm)를 이용하였으며, 레이저 에너지 밀도 2 J/cm^2 , 타겟과 기판 사이의 거리 6.5 cm, 증착 온도 $500 \sim 900^\circ\text{C}$, 산소분압 $0.01 \sim 20\text{mTorr}$ 가 사용되었다.

in-plane 및 out-of-plane texture 정도를 알기 위한 ϕ -scan 및 ω -scan을 XRD (Bruker사의 D8 discover with GADDS)를 이용하여 얻었으며, 표면 미세구조와 박막 두께는 각각 SEM (Hitachi, S-2700)과 stylus profilometer (Tencor, Alpha-step 500)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Y_2O_3 박막의 두께는 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 였으며, 증착 속도는 $\sim 0.02 \text{ nm/pulse}$ 였다. 그림 2와 그림 3은 증착온도 500, 600, 700, 750, 800, 900°C 와 산소 분

압 0.01, 0.1, 1, 20mTorr에서의 Y_2O_3 박막의 θ -2 θ XRD 패턴을 보여 준다. Y_2O_3 의 방향성은 증착 온도와 산소 분압에 따라 달라지는 것을 관찰하였고, 증착 온도 600~750 $^{\circ}C$, 산소 분압 0.01~0.1mTorr에서 각각 (100) peak의 강도가 큰 Y_2O_3 를 얻었다. 표 1은 Y_2O_3 의 XRD peak 강도 ratio의 온도 의존성을 보여준다. Y_2O_3 의 (222)에 대한 (400) peak 강도 ratio는 증착 온도가 증가함에 따라 증가하다가 750 $^{\circ}C$ 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다.

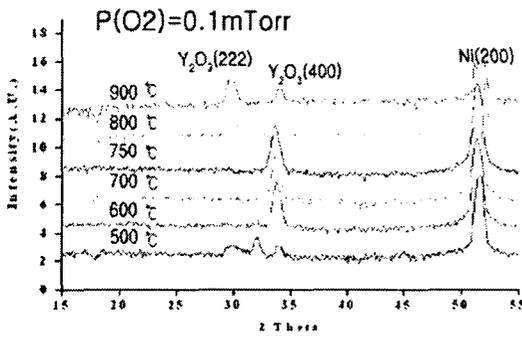


그림 2. 증착 온도에 따른 X 선 회절 패턴.
Fig. 2. XRD θ -2 θ scan of Y_2O_3 deposited on Ni at different temperatures.

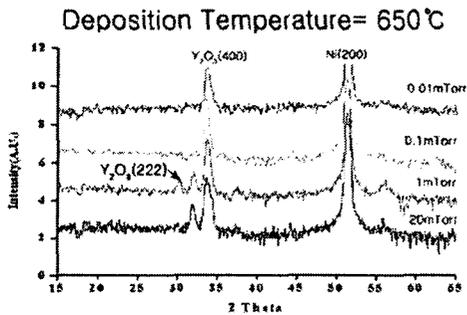


그림 3. 산소 분압에 따른 x 선 회절 패턴.
Fig. 3. XRD θ -2 θ scan of Y_2O_3 deposited on Ni at different oxygen partial pressure.

| Dep. Temp. ($^{\circ}C$) | $I_{(400)}$ | $I_{(222)}$ | $I_{(400)}/\{I_{(400)}+I_{(222)}\}$ |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------------------------------|
| 900 | 62.5 | 158 | 0.238 |
| 800 | 23.2 | 127 | 0.154 |
| 750 | 288 | 14.4 | 0.952 |
| 700 | 232 | 13 | 0.947 |
| 600 | 288 | 15.4 | 0.949 |
| 500 | 23.7 | 23.7 | 0.5 |

표 1. 증착 온도에 따른 Y_2O_3 박막의 (400), (222) XRD peak 강도비.

Table 1. (400) and (222) XRD peak intensity ratio of Y_2O_3 film deposited at different substrate temperatures.

그림 4는 증착된 Y_2O_3 박막과 Ni 기판의 ω -scan과 Φ -scan을 나타낸다. 사용된 Ni 기판의 out-of-plane 과 in-plane full width at half maximum (fwhm) 값은 각각 7.5 $^{\circ}$ 와 11 $^{\circ}$ 였다. 증착된 Y_2O_3 박막의 ω -scan과 Φ -scan fwhm은 $\sim 7^{\circ}$ 와 $\sim 11^{\circ}$ 이었으며, 이는 금속기판의 집합조각이 1차 완충층인 Y_2O_3 박막으로 제대로 전달되었음을 의미한다. 공기와 접촉시 Ni 표면에 형성되는 natural NiO층이 Y_2O_3 박막 증착이 시작되기 전에 사라지지 않거나, 사라지더라도 Y_2O_3 타겟에 포함되어 있는 산소에 의하여 Y_2O_3 증착 전에 Ni 기판표면이 산화되는 경우에는 그림 2의 θ -2 θ XRD 패턴에서 NiO peak이 관찰될 수 있다. 또한 NiO의 존재로 인하여 Y_2O_3 박막이 Ni 기판과 결정학적인 관계없이 증착될 수 있으며, 이는 그림 4에서 Ni과 전혀 다른 집합조각을 나타내는 ω -scan과 Φ -scan을 보여줄 수 있다. 그림 2, 3, 4는 본 실험에서 Y_2O_3 박막이 NiO형성 없이 금속기판의 집합조각을 그대로 유지하면서 증착되었음을 보여준다. 그림 6은 SEM으로 관찰한 Y_2O_3 박막의 표면 미세구조이다. 700 $^{\circ}C$ 에서는 아무런 특이사항이 없는 깨끗한 입자와 입계를 가지는 Y_2O_3 가 증착되었으며, Y_2O_3 (222) peak만 보이는 (그림 2) 온도에서는 박막의 표면도 거칠어지는 것을 관찰할 수 있었다.

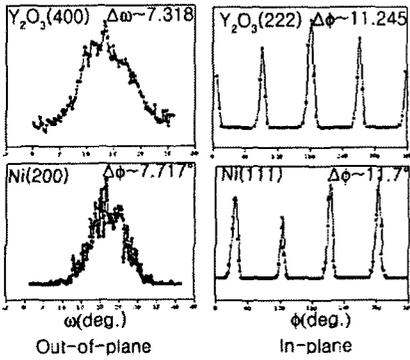


그림 4. 0.1mTorr 산소 분압과 700°C에서 증착된 Y_2O_3 박막의 XRD ω -scan 과 ϕ -scan.

Fig. 4. XRD ω and ϕ -scan of Y_2O_3 film deposited at $P(O_2)=0.1mTorr$ and $700^\circ C$.

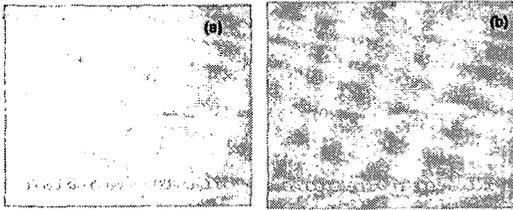


그림 5. (a)700°C, (b)800°C에서 증착된 Y_2O_3 의 SEM 표면 미세구조.

Fig. 5. Scanning electron micrograph image of Y_2O_3 film deposited at (a) $700^\circ C$ and (b) $800^\circ C$.

4. 결론

YBCO coated conductor 제조의 한 단계로 cube texture된 Ni 기판 위에 Y_2O_3 1차 완충층 박막의 최적 증착 조건을 찾기 위해 증착 챔버의 산소 및 H_2/Ar 혼합가스 분압과 기판온도를 변화시키면서 산화물 박막을 증착 하였다. 증착 온도 600~750°C, 산소분압 0.01~0.1mTorr에서 금속 기판의 집합조직을 그대로 유지하며 박막이 증착되었고 다른 증착 온도와 산소 분압에 비해 상대적으로 깨끗한 표면을 가지는 Y_2O_3 박막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, and F. K. LeGoues, "Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Bicrystals.", Phys. Rev. Lett., Vol. 61, pp. 219-222, 1988.
- [2] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Scales and F. A. List, "Epitaxial $YBa_2Cu_3O_7$ on biaxially Textured Nickel(001): An approach to superconducting tapes with high critical current density.", Science, Vol. 274, pp. 755, 1996.
- [3] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno, "processing and transport characteristics of YBCO tape conductor formed by IBAD method.", Appl. Phys. Lett., Vol. 60, pp. 769, 1996.
- [4] K. Fujino, K. Hasegawa, H. Mukai, K. Sato, T. Hara, T. Ohkuma, H. Ishii, S. Honjo, in: Advances in Superconductivity VIII, Springer-Verlag, Tokyo, pp. 675, 1996.
- [5] C. M. Carlson, J. C. Price, P. A. Parilla, D. S. Ginley, D. Niles, R. D. Blaugher, A. Goyal, M. Paranthaman, D. M. Kroeger and D. K. Christen, "Laser-ablated epitaxial $LaAlO_3$ buffer layers on biaxially textured Ni substrates for super.", Physica C, Vol. 304, pp. 82-88, 1998.