

MOCVD 공정에 의한 초전도 coated conductor 개발

전병혁, 김찬중
한국원자력연구소

1. 서 론

전 세계적으로 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) 화합물을 사용하여 고온 초전도 (High temperature superconductor, HTS) coated conductor를 개발하려는 연구가 많이 진행되고 있다. YBCO coated conductor의 주된 장점은 높은 J_c 값, J_c -B 성질, 좋은 기계적 flexibility 그리고 낮은 AC loss이다. YBCO coated conductor 연구의 주된 목표는 YBCO의 pinning properties를 활용하여 고자장하에서도 작동이 가능한 초전도 선재를 제작하는 것이다. 그러기 위해서는 몇가지 문제를 해결해야 한다. YBCO는 intergranular weak link로 인하여 입계에서의 전류 흐름이 용이하지 않다. 높은 임계전류밀도 값을 갖기 위해서는 grain boundary misorientation 각이 수도 이하로 작아져야 한다. 이러한 문제를 해결하기 위한 기상 증착법 (vapor phase deposition)을 이용하여 YBCO conductor를 개발하고자 하는 노력이 이어지고 있다. c축으로 일축정렬된 (uniaxially aligned) YBCO 박막은 다결정 기판위에 쉽게 성장이 되지만 a, b 축으로 어긋난 입계의 존재하기 때문에 우수한 초전도체 성질을 얻을 수 없다. 따라서 c축 뿐만 아니라 a, b 축으로도 정렬된 양축정렬된 (biaxially aligned) YBCO 막의 제조가 필수적이다. 즉 높은 임계전류밀도를 갖는 YBCO coated conductor의 주된 포인트는 어떻게 유연한 금속모재를 사용하여 c 축, a-b 축 모두로 배양된 집합조직을 갖는 구조를 실현하느냐는 것이다.

YBCO coated conductors를 만드는 방법들로 다음 세가지가 있다. 1) 다결정 금속모재위에 인위적인 textured 버퍼층을 입히고 그 위에 YBCO를 기상 상태에서 증착, 2) textured 된 금속 모재위에 완충층을 입히고, 그 위에 다시 YBCO를 증착, 3) 금속 모재

위에 YBCO 막을 비진공 화학공정으로 증착. 첫 번째 토픽에서 중간 버퍼층의 제작에는 ion beam asisted deposition (IBAD) 와 modified biased sputtering (MBS) 그리고 inclined substrate deposition (ISD) 방법들이 이용된다. 두 번째 방법은 금속모재를 압연 (rolling), 재결정화를 통하여 texture를 갖게 하는 방법이다. Cube-textured silver tape, rolling-textured silver tape, cube-textured nickel tape, surface-oxidation epitaxy (SOE)등이 기판 재료에 포함된다. 위 두가지 방법 모두 이축정렬된 중간층 위에 YBCO를 증착하는 방법으로는 metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) 또는 pulse laser deposition (PLD) 법이 사용되고 있다.

세 번째 non-vacuum 공정으로는 liquid-phase epitaxy (LPE)와 metal-organic deposition (MOD)가 있다. 본 논문에서는 현재 원자력연구소가 택하고 있는 textured 모재 기판과 그 기판을 사용하여 YBCO coated conductor를 MOCVD 법으로 제조한 국제적 동향에 대하여 서술하고자 한다.

2. Textured 기판

YBCO coated conductor를 위한 금속 모재가 가져야 할 조건들이 있는데 먼저 적절한 기계적 강도, 경도를 갖으면서 flexibility가 충분하여야 하고 거울과 같은 flat surface를 가져야 한다. 또 YBCO의 높은 증착 온도에서 견디어야 하며 가능한 YBCO와 화학 반응을 일으키지 않아야 하며 낮은 자화율을 가져야 한다. 은이나 니켈같은 FCC 금속은 격자 상수가 YBCO의 a축 길이와 비슷하므로 이축정렬 모재로서 적합하다. 뿐만 아니라 이러한 이축 배향이 냉간 압연 후 적절한 열처리를 통하여 얻을 수 있다는 큰 장점이 있다. 이와같

은 금속모재의 방향을 조절할 수 있다는 것은 장선재의 높은 임계전류밀도를 얻는데 매우 효과적인 방법이라고 할 수 있다.

2-1. Textured Ag 기판

1993년 Toshiba에서 은 (110) 테잎에 PLD 법으로 YBCO를 입혀 좋은 in-plane 방향을 얻었다. 구리가 함유된 은이나 PLD 타겟에 구리가 rich한 경우 높은 J_c 를 얻을 수 있었는데 1m 길이에서 6.1×10^4 A/cm² (77K, 0T) 의 값을 얻었다. 비록 은과 YBCO 사이의 misfit 으로 인하여 방향 조절이 쉽지는 않지만 버퍼층 없이 압연된 은 테잎 위에 초전도 막을 직접 입힐 수 있다는 장점이 있다. 반면, 은의 기계적 강도를 높이는 것이 또 하나의 문제이기도 하다.

2-2. Textured Ni 기판 및 중간 버퍼층

앞에서 언급한 IBAD에 의한 에피택셜 YBCO 박막을 성장시키기에는 상당한 시간이 필요하였다. 1994년 미국 ORNL의 Goyal 연구팀은 이러한 공정시간을 단축시키는 rolling assisted biaxially textured substrates (RABiTS) 이라는 방법을 개발하였는데 이는 이축 정렬된 버퍼층을 (100) 면을 갖는 니켈이나 니켈 합금 모재 위에서 얻는 기술이다. 니켈 테이프 자체의 기술적인 문제로는 기계적 강도와 자성등이 있다. 즉 높은 기계적 강도와 비자화율이 상업적인 응용에 바람직한데 이러한 문제는 니켈 복합체 구조 또는 합금등의 방법을 통하여 해결하는 연구들이 진행되고 있다.

중간 버퍼층의 대표적인 구조는 YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni 이며 수 m 의 경우 1 MA/cm²의 값을 나타내었다. 이 방법은 금속 모재와 YBCO 막 사이의 화학 반응을 억제하고 초전도체의 결정성을 향상시키기 위하여 다층의 버퍼층을 사용해야 하는 단점이 있다. 일본 Tokai 대학의 Ichinose 등은 전자빔 증발법을 이용하여 (100)으로 textured Ni 위에 single oxide 층을 입히는 시도를 하였다. 그 한 예가 Y₂O₃ 버퍼층이다. 하지만 이 경우 결정 방향, 표면 상태등이 증착 조건에 상당히 민감한 어려움이 있다. Sputtering으로 Yb₂O₃를 Y₂O₃위에 입히고 PLD로 YBCO를 성장시킨 경우 J_c 가 1 MA/cm² 이었다. 본 연구에서는 YBCO와 격자 불일치가 적고, 열팽창 계수가 비슷하다는 장점을 지니고 있는 CeO₂를 MOCVD법으로 Ni 기판 위에 증착하여 중간

층으로서의 가능성을 알아보고 있다. (200)방위로 우수하게 정렬된 CeO₂ 버퍼층을 실현시켰으며, 균질하고 평평한 상태의 박막 표면하에서 In-plane이 8°정도의 우수한 집합도를 나타내었다 [1].

Ni위에 CeO₂는 자연 산화막인 NiO의 성장을 억제하기 위하여 적용된 것인데 이를 긍정적인 측면으로 사용하려는 연구가 1997년 ISTEK의 Matsumoto에 의해 시도되었다. 그것은 surface-oxidation epitaxy (SOE)법으로써 니켈 테잎 위에 이축배향을 갖는 NiO 성장을 실현하였다. 이 방법은 니켈기판을 단순히 전기로에 넣어서 열처리하면 되는 것으로 상대적으로 쉽게 버퍼층 제조가 가능하며 공정이 단순하기 때문에 제조 측면에서 유리한 점이 있다. NiO의 Ψ -scan 값은 대략 10-12도이었다. NiO와 YBCO 막 사이에 50nm 두께의 MgO 층을 넣음으로써 0.3 MA/cm²의 임계전류밀도를 얻었다. 한국원자력연구소에서는 자연 산화에 의한 NiO는 표면거칠기가 좋지않기 때문에 자연 산화가 아닌 Ni 소스를 함께 공급하는 NiO를 MOCVD 법을 사용하여 증착하였다. Textured Ni 위에 NiO를 증착했을때 470°C 근처에서 (100)으로 성장한 NiO 박막을 얻을 수 있었다. (111) 성장에 대한 (100)의 intensity ratio는 95% 이상이었고, NiO의 집합도는 10° 정도이며 표면 거칠기는 3nm 정도로 측정되었다. 이 결과 표면 산화에 의한 NiO보다 MOCVD법에 의한 박막이 보다 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있었다 [2].

3. MOCVD 법을 사용한 YBCO 제조에 관한 국제적 동향

MOCVD 법에 의한 박막의 증착은 장비의 단순함과 빠른 증착속도 그리고 기판의 모양과 크기에 큰 구애를 받지 않는다는 점등이 장점으로 알려져 있다. 반면에 단점으로는 박막 조성을 맞추기 어렵다는 점으로 공정변수를 확립하여 최적 조건을 찾아야 한다. 국제적으로 MOCVD를 사용하여 YBCO를 증착하는 그룹은 그리 많지 않다. 국가별로는 일본, 독일, 프랑스, 한국이다.

일본의 경우부터 말하자면, Fujikura Ltd.의 K. Onabe가 10년전부터 연구하고 있다. Tetrahydrofuran (THF) 용매에 Y(tmhd)₃, Ba(tmhd)₂, Cu(tmhd)₂ 등의 MO 소스를 1:1.8-1.9:2.4-2.7의 비로 녹여 일정속도로

분사시킴으로 YBCO를 증착하며 700-900도의 온도와 산소 분압등을 변수로서 변화시킨다. 기판은 주로 이축 정렬된 YSZ 버퍼층을 갖는 hastelloy를 사용하였으며 10cm 정도의 단선재에서 $\sim 105 \text{ A/cm}^2$ 의 J_c (77K, 0T)를 얻었다 [3]. 버퍼층의 공정과 단가를 고려할 때 Ag 위에 곧바로 YBCO를 입히는 것이 효율적이라고 판단하여 textured 또는 non-textured Ag를 기판으로 사용하는 시도를 2000년 이후에 시도하고 있다 [4]. 2002년도에는 100m non-textured Ag 기판위에 YBCO를 제작하기도 하였다. 이 경우, 장선재의 증착속도를 높이기 위하여 원료분사헤드를 6개로 늘려 장비를 개조하여 사용하였다.

두 번째 그룹으로 독일 Institut fur Oberflachentechnik und Plasmatechnische Werkstoffentwicklung (IOPW)의 O. Stadel [5, 6]은 같은 MOCVD 법이지만 원료를 공급하는데 있어 앞의 Onabe 그룹과 차이가 있다. 용매로 Diglyme 또는 Xylene을 사용하고 MO 소스는 동일하다. 용매에 녹인 용질을 함께 분사하는 방식이 아닌 용매를 날려버리고 실제로 증착 챔버에 들어가는 것은 MO 소스만 참여하게되어 좀더 양질의 박막을 얻고자 하였다. 이를 위해서는 원료공급장치가 특별히 고안되어야 하며 용액을 떨어뜨리는 것과 differential pumping 등의 노하우가 필요하다. CYC (CeO₂/YSZ/CeO₂) 버퍼층을 갖는 textured Ni 기판위에 증착된 YBCO는 0.25 MA/cm²의 J_c 를 보여주었다.

프랑스 그룹으로 LMGP-ENSPG 사의 S. Donet는 pulsed injection MOCVD를 사용하여 박막을 만들었다 [7]. 독자 개발한 flash evaporation 원리를 이용한 단일 액체 소스 (용매 monoglyme, 용질은 tmhd)를 사용하여 막을 제조하였으며 앞에 언급한 Stadel과도 함께 공동연구를 수행하는 것으로 보인다. Ni RABiTS의 CYC 구조에서 대략 0.5 MA/cm²의 J_c 를 얻었다.

세 그룹 모두 원료 소스를 공급하는 방식이 조금씩 달랐으며 나름대로 최적화 시켜가며 연구를 진행하고 있다. 약 10년 전에도 MOCVD 법에 의한 YBCO 증착은 시작되었으나 이때 원료공급방식은 각 고체 (tmhd) 소스를 제각기 증발시켜 소스 공급이 불균일한 방식을 사용하였다. 현재는 용매에 MO 소스를 녹여 균일한 공급이 가능한데 원료의 분사 방식이 중요한 노하우중의 하나이다. 현재 본 연

구소에서도 효율적인 원료분사 방식에 연구하고 있으며 이에 대한 장치 개발이 앞으로의 장선재 개발의 큰 관건이 되리라 생각한다. 그 외 미국 IGC-Superpower 에서는 1m 길이에서 IBAD buffer 위에 I_c 100A, J_c 1 MA/cm²를 달성하였다.

현재 한국원자력연구소에서는 단선재용 MOCVD 장비를 2대 운용중에 있다. 단선재 5cm 급 정도로 실험하고 있으며 현재 최적화 공정을 잡아가고 있다. MO 소스로는 metal-tmhd를 사용하고 있으며 용매로는 THF를 사용한다. 원료 공급 방식으로는 용액 속에 유리섬유 테이프를 넣어 적신 후 reel to reel 챔버에 넣어 용매를 증발시킨다. 남아있는 원료소스는 250-300 도 정도의 히팅을 통해 증착 챔버로 들어가 산소와 만나 800도 정도의 기판위에서 YBCO가 증착된다.

30m 급 장선재용으로 한 대의 MOCVD 장비를 설계, 제작중에 있으며 현재 원료 분사 방식을 제작중에 있다. 앞에서 언급한 두 번째 독일 그룹과 비슷한 방식을 채택하고 있다.

4. 결 론

초전도 coated conductor 연구는 고온 초전도 선재연구의 마지막 보루라고 할 수 있다. 현재까지 합성된 고온 산화물 초전도체의 단점을 극복한 새로운 초전도체가 개발되지 않는 한 초전도 선재연구는 coated conductor 공정으로 해결하여야 한다. 고온 산화물 초전도체의 단점은 입계의 weak link, current anisotropy, short coherence length, brittleness이다. 화합물 초전도체처럼 입계가 flux pinning site로 작용하거나 cooper pair를 이루는 거리가 길고 전류흐름의 이방성이 해결된다면 초전도 선재개발과 이에 따른 응용이 보다 쉬워질 것이다. 이제까지 개발된 coated conductor 선재공정 중에서도 MOCVD나 MOD와 같은 화학공정이 공정야 단순하고 대량생산에 유리하기 때문에 기존의 물리적 공정보다 높은 경제성을 확보하고 있다. 향후 수년의 연구를 통해 coated conductor가 장선화가 가능할 것인지와 상업적으로 경제성을 확보할 수 있을 것인지를 알 수 있게 될 것이다. 이런 관점에서 우리나라도 차세대 초전도 선재기술인 coated conductor의 기반기술을 확보에 노력을 기울여야 할 것이다.

참고 문헌

- [1] C.-J. Kim, H.-J. Kim, J.-W. Sun, B. K. Ji, H.-S. Kim, J. Joo, B.-H. Jun, C.-H. Jung, S.-D. Park, H.-W. Park, G.-W. Hong, "Deposition of CeO₂ and NiO buffer layers for YBCO coated conductors on biaxially textured Ni substrates by a MOCVD technique", *Physica C*, 386, 327, 2003.
- [2] 선중원, 김형섭, 지봉기, 박해웅, 홍계원, 박순동, 정충환, 전병혁, 김찬중, "Deposition condition of NiO deposited on biaxially textured Ni by a MOCVD process", *한국초전도 저온공학회*, 4(2), 5, 2002.
- [3] K. Onabe, S. Nagaya, Y. Iijima, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno, "Fabrication of YBa₂Cu₃O_x superconducting tape by continuous MOCVD technique", *Proc. of CEC/ICMC 97*, HA-3, 1997.
- [4] K. Onabe, T. Doi, N. Kashima, S. Nagaya, T. Saitoh, "Preparation of YBa₂Cu₃O_x superconducting tape formed on silver substrate by chemical vapor deposition technique", *Physica C*, 378-381, 907, 2002.
- [5] O. Stadel, J. Schmidt, G. Wahl, C. Jimenez, F. Weiss, M. Krellmann, D. Selbmann, N. V. Markov, S. V. Samoylenkov, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, "Continuous YBCO deposition onto moved tapes in liquid single source MOCVD systems". *Physica C*, 341-348, 2477, 2000.
- [6] O. Stadel, J. Schmidt, G. Wahl, F. Weiss, D. Selbmann, J. Eickemeyer, O. Yu.

Gorbenko, A. R. Kaul, C. Jimenez, "Continuous YBCO deposition by MOCVD for coated conductors", *Physica C*, 372-376, 751, 2002.

[7] S. Donet, F. Weiss, J. P. Senateur, P. Chaudouet, A. Abrutis, A. Teiserskis, Z. Saltyte, D. Selbmann, J. Eickemeyer, O. Stadel, G. Wahl, C. Jimenez, U. Miller, "YBCO films on buffered Ni RABiT substrates by pulsed injection MOCVD", *Physica C*, 372-376, 652, 2002.

저자이력



전병혁

1970년 10월 17일생,
1993년 고려대 재료공학과 졸업,
1998년 KAIST 재료공학 박사, 현재 한국원자력연구소 선임연구원.



김찬중

1977-1983년 성균관대학교 금속공학과, 1984-1986년 한국과학기술원 재료공학과, 1987-1990년 한국과학기술원 재료공학과, 1992-1993년, 미국 Notre Dame 대학 전기공학과 (Post Doc.) 현재 한국원자력연구소 책임연구원