

The effect of annealing temperature and solvent on the fabrication of YBCO thin films by MOD-TFA process

S. Y. Heo*, J. M. Yoo, Y. K. Kim, J. W. Ko, D. C. Lee

* Department of Materials Engineering
Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM)
66 Sangnamdong Changwon, Kyungnam, Korea

Received 18 August 2003

MOD-TFA 공정으로 YBCO 박막제조 시 열처리 온도와 용매의 영향

허순영*, 유재무, 김영국, 고재웅, 이동철

Abstract

YBa₂Cu₃O_{7-x}(YBCO) thin films were fabricated by MOD-TFA process via dip-coating method on LaAlO₃(LAO) single crystalline substrates. In this study, we investigated effect of annealing temperature and solvent on the microstructure and texture of YBCO thin films. The precursor films were annealed at various temperature to improve surface morphologies and phase purities. It was shown that the films annealed at relatively lower and higher temperature exhibit low phase purity and crystallinity. The effect of various solvents on surface morphologies and second phase has been investigated.

Keywords : YBCO, MOD-TFA, thin film, annealing temperature, solvent

I. Introduction

박막공정에 사용되는 코팅 방법으로는 modified molecular beam epitaxy, sputter deposition, pulsed laser ablation deposition 등과 같은 물리증기증착법과 sol-gel, MOD법과 같은 화학증착법이 대표적이다. 금속유기증착법(MOD)은 YBCO coated conductor를 제조하기 위하여 널리 사용되고 있는 방법 중 하나이다. 이 공정은 조성의 조절이 용이하고, 넓은 범위의 코팅에도 적

용될 수 있으며, 고진공이 필요 없는 저비용 공정 등의 장점을 가지고 있다. 이 방법에서 chelating agent로 가장 널리 사용되어지고 있는 TFA(trifluoroacetic acid)는 열처리 공정 중 BaCO₃ 대신 BaF₂를 중간체로 형성한 후 최종적으로 Y-Ba-Cu-O를 형성한다고 알려져 있다.[1] 물리 화학적 코팅 공정 중에서 발생하는 공통적인 문제는 열처리 조건에 따른 2차상의 성장이다. 열처리 조건은 초전도 입자의 결정화에 직접적인 영향을 제공하고, 나아가 임계 전류 밀도와 같은 초전도체의 물성에 직접적인 영향을 미치므로 초전도체 제조에 있어서 가장 중요한 변수 중 하나이다. 최근에 발표된 연구

*Corresponding author. Phone : +82 55 280 3346
e-mail : syheo30@lycos.co.kr

결과에 의하면 결정화 온도를 최적화 하기 위한 노력으로 열처리 분위기 중의 산소 분압을 변화시키는 연구[2-3]를 비롯하여, Sm[4]을 Y과 치환하여 사용하거나, Ag[5]을 사용하여 결정화 온도를 낮추기도 하였다. TFA를 chelating agent로 사용하는 공정에서 가장 문제시 되는 부분은 BaF₂가 최종적인 열처리 공정이 종료된 후에서 film에 남아 초전도성을 저하시키는 현상이다. 이러한 문제에 대한 해결책으로 열처리 공정 중 수분의 함량을 조절하는 연구는 Hirabayashi[6]등에 의하여 발표 되어졌다. 또한 film의 조밀도와 표면을 향상시키고자 고비점 solvent를 적용[7]하는 등의 연구가 이루어졌다.

본 연구에서는 MOD-TFA process로 안정한 mother-gel을 제조하여 solvent에 희석하고 dip-coating 공정으로 precursor film을 제조한 후 열처리 조건을 달리하여 열처리 온도가 결정화에 미치는 영향을 관찰하고, 비점이 각각 다른 용매를 사용하여 MOD-TFA 공정에 의해 제조된 YBCO 박막의 미세조직과 texture 발달정도를 확인하여 용매의 영향을 관찰하였다.

II. Experimental

열처리 온도가 박막상의 YBCO의 결정화도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 MOD-TFA 공정으로 제조된 YBCO gel을 매탄올에 희석시켜 전구체 용액을 제조하였다. 코팅은 3cm/min의 속도로 LaAlO₃ 단결정상에 코팅하여 하소를 실시하였다. LaAlO₃ 단결정 위에 도포된 전구체 막을 700~900°C에서 열처리 하여 생성된 YBCO 박막의 texture 및 조성을 XRD와 SEM-EDS로 분석하였다.

용매의 영향을 관찰하기 위하여 제조된 YBCO gel을 비점이 다른 용매에 같은 농도로 희석시켜 앞서 기술한 공정과 같은 방법으로 도포하여 열처리 한 후 XRD와 SEM-EDS로 분석하였다.

III. Results and discussion

Effects of annealing temperature

Fig. 1은 각각의 열처리 온도에서 결정화 된

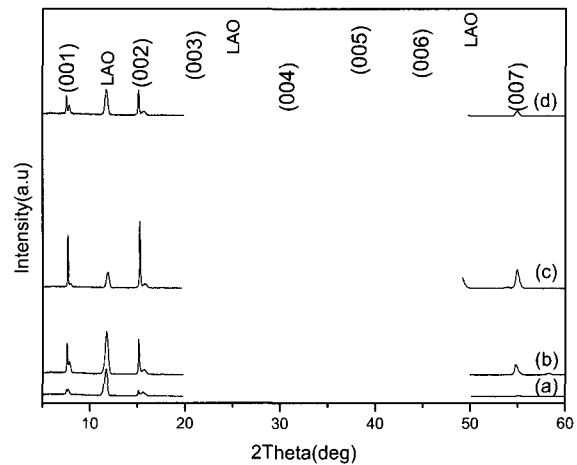


Fig. 1. XRD patterns of YBCO films annealed at (a) 750°C (b) 810°C (c) 815°C (d) 820°C.

YBCO film에 대한 XRD 결과이다.

대부분의 온도 영역에서 YBCO의 높은 결정화가 확인되었으나, 750°C이하의 영역에서는 낮은 결정화를 보였으며 2차상의 분율이 높아 짐을 확인 할 수 있었다. 800°C이상에서는 비교적 높은 결정화가 확인되었다.

생성된 박막의 결정학적 방위를 확인하기 위하여 측정된 ω -scan에서 구한 FWHM 값은 750°C에서 FWHM~2.7°로 측정되었으며, 815°C에서는 FWHM~1.2°를 보였다. 이 샘플의 경우 in-plane 값은 FWHM~3.14±0.27°로 확인 되었다.

MOD-TFA 공정을 통하여 생성된 박막은 0.5 μ m이상 두께를 얻기 위해 여러 번 도포를 하여야 되는 단점과, 생성된 박막은 많은 crack이 발생하고 두께가 일정하지 않는 단점을 동시에 갖고 있는데 본 연구에서 관찰된 결과로는 810°C에서 열처리된 박막은 두께가 일정하고 crack-free한 특성을 나타내었다.

Fig. 2 (a)에서 막은 전체적으로 크게 흰 주름 모양이 관찰되는 부분과 검은 부분으로 나뉘어진다. 흰 주름모양의 부분에 대한 확대된 사진을 Fig. 2 (b)에 나타내었는데 EDS 분석결과 Cu rich phase로 확인되었다. 반면 Fig. 2 (c)에서는 막은 조밀하고 균열이 없으며, 이 부분에 대한 EDS 분석결과 Y123상으로 확인되었다. YBCO 막의 두께는 0.32 μ m로 거의 대부분의 영역에서 균일한 두께를 갖는 것으로 확인되었다.

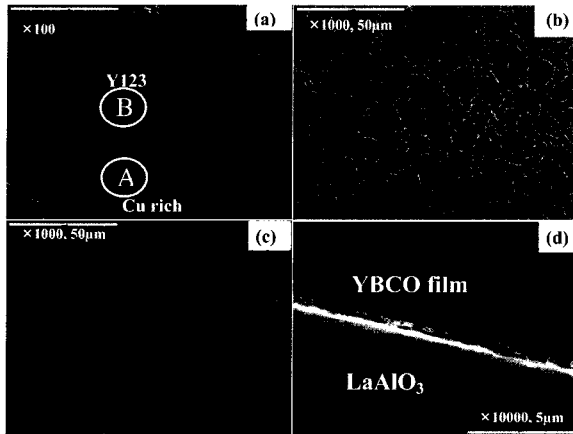


Fig. 2. SEM images of YBCO film annealed at 810°C. (a) top-view (b) high magnification of A (c) high magnification of B (d) cross sectional (thickness~ 0.32 μ m), view.

Effect of solvent

YBCO에 사용되는 solvent가 결정화에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 각각 다른 비점을 갖는 4가지의 용매를 적용하였다. 사용된 용매는, methanol(b.p.=64.7°C), ethanol(b.p.=78.3°C), 2-propanol(b.p.=82.4°C), 1-buthanol (b.p.=107.9°C)이다. Dip-coating에서 사용되는 용매는 휘발성이 적절하고, 용액에 영향을 주지 않는 안정한 용매가 필요하다. 실험과정에서도 상대적으로 비점이 높은 ethanol과 2-propanol, 1-buthanol은 코팅 후 건조과정에서 methanol에 비하여 오랜 건조시간을 요구하였다. 최종적인 열처리가 종료된 박막은 모두 기판과의 접착성이 우수하였으며, 박막의 결정화는 XRD를 통하여 확인하였다. Fig. 3은 각각 다른 비점을 갖는 용매로 회석된 YBCO 전구체 용액으로부터 제조된 YBCO 박막의 XRD 회절곡선이다. 결과에서 확인할 수 있듯이 methanol과 같은 저비점의 용매를 사용하여 제조한 박막의 경우 대부분이 YBCO로 결정화 되어 2차상이 거의 확인이 되지 않는 특징을 보인다. 반면, 비교적 비점이 높은 용매로부터 제조된 YBCO 박막의 경우 배향성은 확인이 되지만 특성 peak의 intensity가 매우 낮고 상대적으로 2차상이 많이 존재한다는 것을 알 수 있다.

Table 1은 용매에 따른 YBCO 박막의 (103)면의 Φ -scan 결과이다. 상대적으로 비점이 낮은

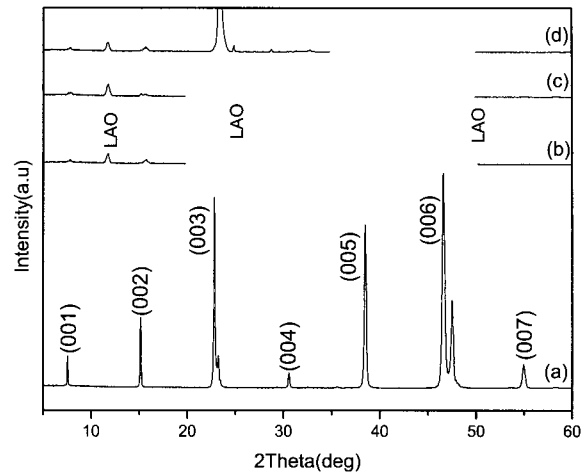


Fig. 3. XRD patterns of annealed YBCO films from (a) methanol, (b) ethanol, (c) 2-propanol, (d) 1-buthanol.

Table. 1. FWHM measured from YBCO(103) Φ -scans for YBCO films prepared using various solvent.

Solvents	Boiling point(°C)	FWHM($\Delta\Phi$)
Methanol	64.7	3.14° \pm 0.27°
Ethanol	78.3	3.68° \pm 0.27°
2-Propanol	82.4	4.37° \pm 0.83°
1-Buthanol	107.9	10.43° \pm 3.40°

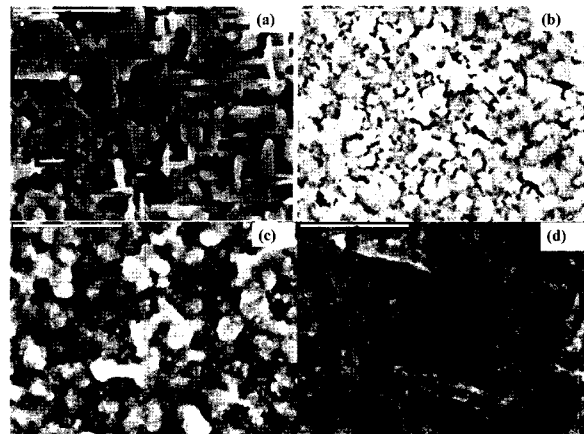


Fig. 4. Surface SEM images of YBCO film prepared using (a) methanol, (b) ethanol, (c) 2-propanol, (d) 1-buthanol. Scale bars indicate 5 μ m.

용매의 경우 좁은 반가폭을 보이지만 비점과 비례하여 반가폭은 증가한다. 1-butanol의 경우 반가폭이 10° 를 넘는 나쁜 texture를 보이고 있다.

Fig. 4는 각각 다른 용매로부터 생성된 박막의 미세조직을 나타낸 SEM image 이다. 비점이 낮은 methanol의 경우 2축 방향으로 정렬된 입자들이 관찰되지만, 비점이 높은 용매를 사용할수록 입자들이 응집하는 경향을 관찰할 수 있다. 따라서 제조된 precursor gel을 희석시키기 위하여 사용되는 용매는 비점에 따라 YBCO 결정의 생성 및 모양과 적지 않은 영향을 주는 것을 알 수 있다.

III. Summary

본 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면,

1. MOD-TFA 공정을 이용하여 균열이 없고 조밀한 박막을 제조하였다.
2. Dip-coating 공정에서 YBCO precursor solution 제조 시 사용되는 용매의 비점이 높으면 건조시간을 필요로 하였으며, YBCO 상의 생성과 미세구조에 나쁜 영향을 준다.

Acknowledgement

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인

차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

References

- [1] P.C. McIntyre, M.J. Cima, "Microstructural inhomogeneities in chemically derived $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ thin films: Implications for flux pinning", J. Mater. Res. 9, 2778-2787 (1994).
- [2] G. Risse, B. Schlobach, W. Häbeler, D. Stephan, T. Fahr, K. Fischer, "Textured YBCO-film formation by sol-gel process and annealing", J. Eur. Cer. Soc., 19, 125-130 (1999).
- [3] B. Zhao, Z. Y. Sun, K. Shi, J. Yang, Y. P. Sun, Z. H. Han, "Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films by MOD method using trifluoroacetate as precursor", Physica C, 386, 342-347 (2003).
- [4] S. Kohayashi, S. Nagaya, "The curved bulk material of a melt-processed $SrBaCuO$ -system superconductor", Physica C, 378-381, 657-659 (2002).
- [5] D. Soh, Y. Shan, J. Park, Y. Li, Y. Cho, "Preparation of YBCO superconducting thick film by electrophoresis", Physica C, 337, 44-48 (2002).
- [6] T. Araki, K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, "Fabrication of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ film by metalorganic deposition method using trifluoroacetates and its process conditions", Cryogenics, 41, 675-681, (2001).
- [7] J.T. Dawley, P.G. Clem, M.P. Siegal, D.R. Tallant and D.L. Overmyer "Improving sol-gel $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ film morphology using high-boiling-point solvents", J. Mater. Res., 17, 1900-1903 (2002).