

## 고온초전도테이프 제작을 위한 YSZ 박막의 고속증착방법

### High speed deposition technique of YSZ film for the superconducting tape

김호섭\*, 석동기\*\*, 정준기\*, 고락길\*, 하홍수\*, 송규정\*, 염도준\*\*\*, 박찬\*

Ho-Sup Kim\*, Dongqui-Shi\*\*\*, Jun-Ki Chung\*, Rock-Kil Ko\*, Hong-Soo Ha\*,  
Kyu-Jeong Song\*, Do-Jun Youm\*, Chan Park\*

**Abstract:** High temperature superconducting coated conductor has a structure of <protecting layer>/<superconducting layer>/<buffer layer>/<metallic substrate>. The buffer layer consists of multi layer, and the architecture most widely used in RABiTS approach is CeO<sub>2</sub>(cap layer)/YSZ(diffusion barrier layer)/CeO<sub>2</sub>(seed layer). Evaporation technique is used for the CeO<sub>2</sub> layer and DC reactive sputtering technique is used for the YSZ layer. A chamber was set up specially for DC reactive sputtering. Detailed features are as following. A separator divided the chamber into two halves a sputtering chamber and a reaction chamber. The argon gas for sputtering target elements flows out of the cap of sputtering gun, and water vapor for reaction with depositing species spouts near the substrate. Turbo pump is connected with reaction chamber. High speed deposition of YSZ film could be achieved in the chamber. Detailed deposition conditions (temperature and partial pressure of reaction gas) were investigated for the rapid growth of high quality YSZ film.

**Key Words:** DC reactive sputtering, coated conductor, buffer layer, YSZ.

### 1. 서 론

초전도선재는 보호층/초전도층/완충층/금속기판의 구조를 기본으로 하며 완충층의 역할은 다음과 같다. 첫째, 기판의 구성 원자가 초전도층으로 확산 침투하는 것을 방지하고 둘째, 기판의 grain 정렬도를 초전도층까지 전달하며 셋째, 기판과 초전도층의 열적팽창계수 및 격자상수 차이에 의한 stress를 완화하여 준다[1].

본 연구에서는 RABiTS방법으로 제작된 Ni기판상에 CeO<sub>2</sub>/YSZ/CeO<sub>2</sub>의 다층 박막으로 이루어진 완충층을 증착하였다. YSZ층은 DC reactive sputtering, CeO<sub>2</sub>층은 thermal evaporation 증착법을 이용하였다.

DC reactive sputtering 증착법은 다음과 같은 장점

이 있다.

첫째, 금속 타겟을 사용하므로 고속증착이 가능하다. 일반적으로 세라믹 타겟을 사용한 RF sputtering 증착법보다 10배 이상의 증착률로 증착할 수 있다. 둘째, 금속 타겟을 사용하므로 장시간의 사용에도 타겟의 변질이 없고 안정된 증착이 가능하며 세라믹 타겟에 비하여 가격이 저렴하고 조성비 및 산소도핑량 등 박막 물성 제어가 용이하다는 장점이 있다. 셋째, 효율적인 챔버 디자인에 의하여 증착가능 영역을 최대한 활용하여 대면적 증착을 할 수 있다. 넷째, 저렴한 가격으로 챔버를 구축할 수 있다.

상기 장점들을 충분히 이용하면 초전도 선재를 상용화 하기 위해 필요한 고속증착, 저렴한 제작비, 균일성 및 재현성의 조건들을 만족시킬 수 있다.

본 연구는 DC reactive sputtering 증착법을 이용하여 고속증착을 구현하기 위한 증착시스템의 최적 구조 및 YSZ 완충층의 증착조건을 중심으로 소개하고자 한다.

### 2. 증착시스템 구조

DC reactive sputtering을 이용한 YSZ층의 증착 시 다음과 같은 사항을 만족시켜야 한다. 첫째, 타겟의 산화를 방지하는 동시에 증착된 타겟 물질은 충분히 산화시켜야 한다. (일반적으로 타겟 표면이 산화되면 전하가 타겟 표면에 축적되어 아르곤이온의 가속전압이 낮아져서 증착률이 급감하기 때문이다[3].) 둘째, 금속 상태로 기판에 증착되므로 세라믹 상을 형성하기 위하여 기판 주위에는 증착된 물질의 산화분위기가 조성되어야 한다. 셋째, 금속기판을 사용 시 기판 주위의 가스 분위기가 금속기판에게는 환원분위기이며 기판 상에 증착된 물질에게는 산화분위기이어야 한다.

상기 증착 조건을 만족시키기 위하여 Fig. 1과 같은 증착시스템을 구축하였다. 간략히 설명하면 챔버는 분리판에 의하여 두 영역으로 나누어져 있다. 분리판 아래쪽 영역에서는 스퍼터링 건에 장착된 타겟에서 입자가 떨어져 나오고 분리판 위쪽 영역에서는 타겟의 입자가 기판에 증착되어 산화반응가스와 반응한다. (이하 분리판 위쪽 챔버를 반응챔버, 분리판 아래쪽 챔버를 스퍼터링챔버로 명명한다.) 터보펌프는 반응챔버에 연결되어 있다.

산화반응 가스는 기판 가까이에서 분사되며 산화반응 가스로서 산소 및 수증기가 가능하지만 본 연구에서는 수증기를 사용하였다. 아르곤가스는 스퍼터링 건의 캡에서 흘러나온다. YSZ 금속 타겟은 Fig. 2와 같

\* 정 회 원: 한국전기연구원 초전도재료연구그룹

\*\* 정 회 원: 한국과학기술원 물리학과 교수

\*\*\* 비 회 원: 한국전기연구원 초전도재료연구그룹

원고접수: 2004년 8월 25일

심사완료: 2004년 9월 10일

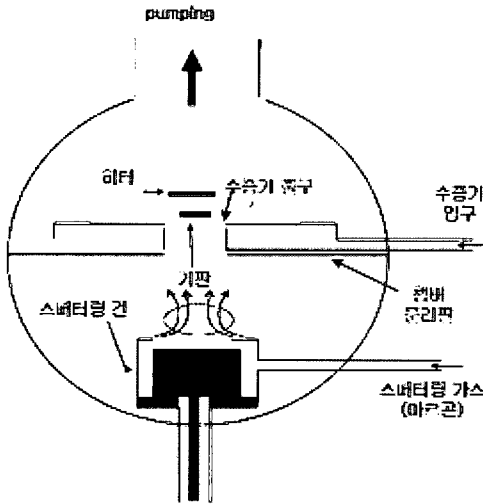


Fig. 1. DC reactive sputtering deposition system for buffer layers.

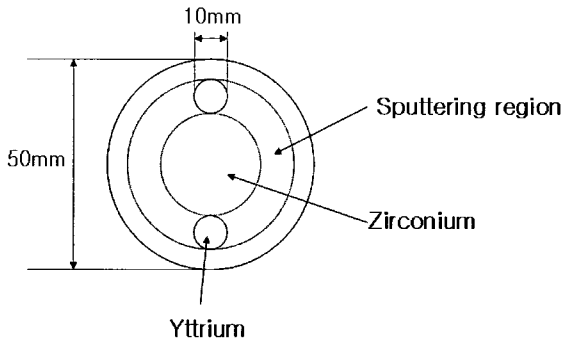


Fig. 2. YSZ metallic target for DC reactive sputtering.

이 2인치 Zr 타겟의 스퍼터링 영역에 직경 10mm Yttrium 원판을 모자이크 식으로 2개 삽입하여 제작하였다.

Fig. 3은 아르곤 분압을 5mTorr로 고정시키고 산소 분압을 증가시키면서 YSZ의 증착률을 측정할 것이다. 스퍼터링 건의 discharge voltage를 266V, discharge current를 1024mA으로 고정시키고 챔버내 산소 분압을 점차 증가시키면 산소분압 1mTorr 이하에서는 일정한 증착률을 유지하다가(1,2 data points) 산소분압 1mTorr 이상에서는 증착률이 감소한다.(3,4 data points) 이런 현상은 다음과 같은 원인에 의해서 발생한다. 산소분압이 1mTorr 이하에서는 (1,2 data points) 스퍼터링 속도(단위시간당 타겟에서 떨어져 나온 입자의 수)보다 산화속도(단위시간당 타겟표면의 산화된 입자의 수)가 크기 때문에 타겟 표면은 금속상태를 유지하게 된다.(3) 산소분압을 1mTorr 이상(3,4 data points) 증가시키면 산화속도가 스퍼터링 속도보다 커지면서 타겟의 표면이 산화되기 시작한다. 표면이 산화되기 시작하면서 타겟의 표면에 전하의 축적으로 discharge voltage가 감소하게 되고 이는 sputtering yield의 감소로 이어지게 된다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 다른 조건을 동일하게 고정시키고 전력을 변화시키면 다음과 같은 경향성을 보이게 된다. 첫째, 전력을 증가시키면 산소분압이 0일 때의 증착률이 증가하게 된다. 둘째, 전력을 증가시키면 증착률이 일정하게 유지되는 산소분압의 범위가 점점 증가하게 된다(6, 5, 2 data points).

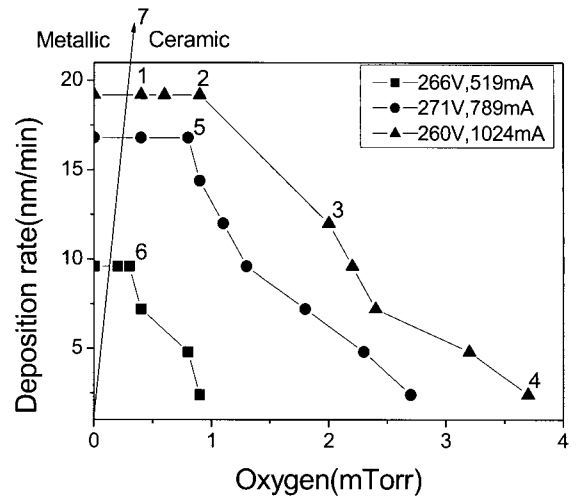


Fig. 3. YSZ deposition rate vs oxygen partial pressure in DC reactive sputtering.

7의 화살표를 중심으로 오른쪽 영역에서는 기관에 증착된 타겟 물질이 완전히 산화하여 세라믹상이 형성되고 왼쪽 영역에서는 산화량이 부족하여 부분적으로 금속상이 형성된다. 따라서 증착은 7번 화살표의 오른쪽 영역에서 이루어져야 하는데 오른쪽 영역에서 증착물이 급격하게 떨어지는 영역이 있으므로 실제 증착은 증착률이 일정하게 유지되는 산소분압 범위에서 이루어지게 된다(예를 들어 discharge voltage: 260V, discharge current: 1024mA일 때 산소분압 0.4mTorr에서 1mTorr 1 data point에서 2 data point).

증착률이 일정하게 유지되는 산소분압 구간은 고속 증착에 있어서 상당히 중요하다. 이 구간이 넓으면 산소분압의 증착 조건 범위가 넓어진다. 이는 박막 품질의 재현성 및 균일성과 연관된다. 또한 전력을 증가시켜 증착률을 높더라도 이 구간이 부분적 금속상태 영역(7번 화살표 왼쪽영역)으로 완전히 이동하지 않으므로 높은 증착률 상태에서 완전산화를 이루게 된다. 이 구간이 넓다는 의미는 기관 주위의 높은 산소분압에서도 타겟의 표면이 산화되지 않고 일정한 증착률을 유지한다는 의미를 지니고 있다. 이는 산화반응가스가 타겟 근처로 유입되는 것을 최소화 할 때 가능하다.

증착률이 일정하게 유지되는 산소분압 구간을 넓히기 위해서는 챔버가 어떠한 구조로 되어 있어야 하는지 각 경우별로 살펴보기로 하자.

아르곤을 스퍼터링 건의 캡에서 분사하였을 때와 스퍼터링 챔버 벽면에서 분사하였을 때 산소 분압을 증가시키면서 증착률을 측정하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 증착률이 일정하게 유지되는 산소분압구간은 아르곤이 챔버 벽면보다 스퍼터링 건 캡에서 분사될 때 더 넓은 산소분압구간을 가진다. 아르곤이 스퍼터링 건 캡에서 분사될 때 타겟 주위에 높은 아르곤 분압이 형성되고 짧은 mean free path로 인하여 타겟 방향으로 산소의 확산속도가 느려졌기 때문이다.

챔버의 중간에 분리판을 설치하였을 때와 분리판을 제거했을 때 산소분압을 증가시키면서 증착률을 측정하였다(Fig. 5). 증착률이 일정하게 유지되는 산소분압구간은 분리판을 설치하였을 때 더 넓음을 알 수 있다. 이는 분리판이 반응챔버에서 분사된 산소가 스퍼터링 챔버로 확산되는 것을 어느 정도 방지하는 역할을 하기 때문이다.

1) 아르곤 분사 입구 위치

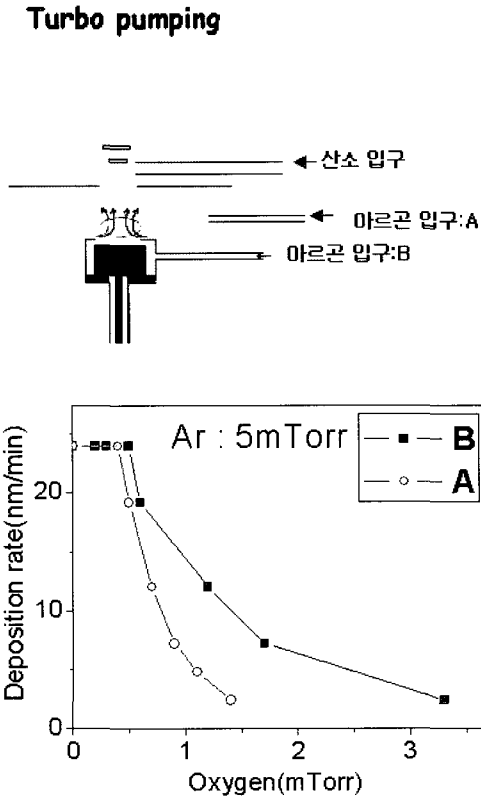


Fig. 4. YSZ deposition rate vs oxygen partial pressure with different Ar spouting nozzle position in the DC reactive sputtering system.

2) 분리판

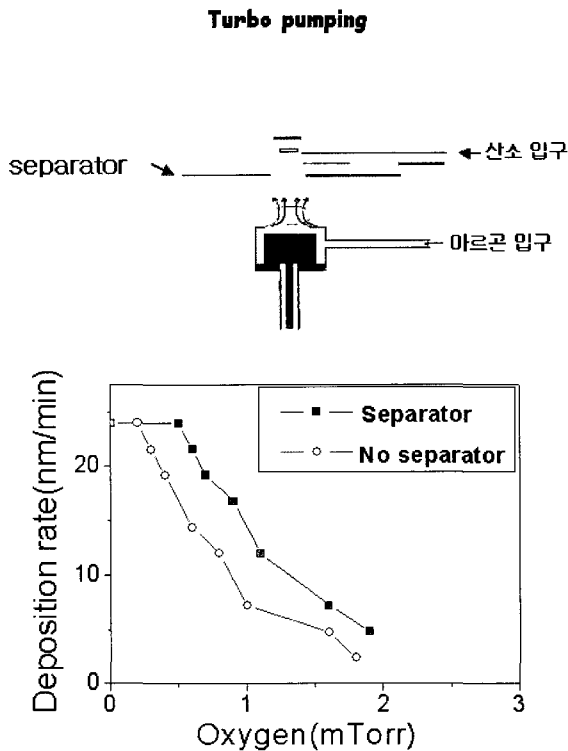


Fig. 5. YSZ deposition rate vs oxygen partial pressure with separator and without separator in the DC reactive sputtering system.

반응챔버에서 펌핑할 때와 스퍼터링 챔버에서 펌핑할 때 산소분압을 증가시키면서 증착률을 측정하였다 (Fig. 6). 증착률이 일정하게 유지되는 산소분압구간은 반응챔버에서 펌핑할 때 더 넓은을 알 수 있다. 이는 반응챔버에서 펌핑할 때 반응챔버에서 분사된 산소를 신속히 배출시키고 가스의 흐름을 위쪽방향으로 향하게 함으로서 산소가 스퍼터링 챔버로 확산되는 것을 어느 정도 방지하기 때문이다.

3) 펌핑 위치

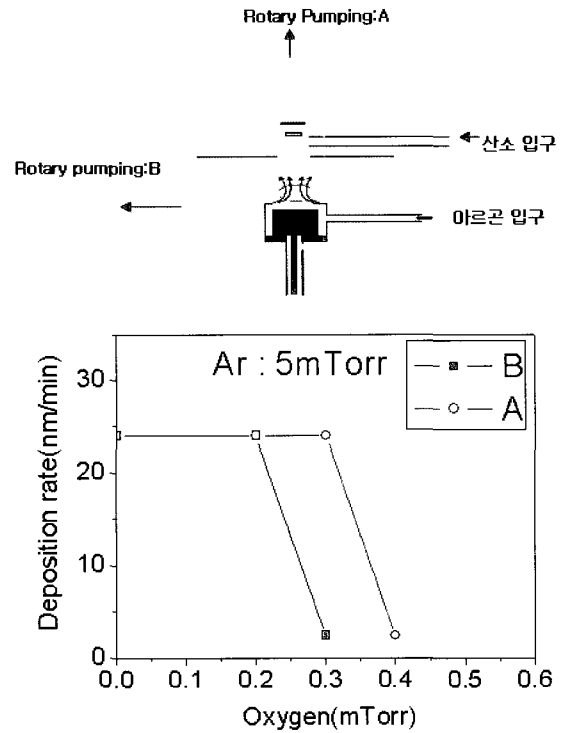


Fig. 6. YSZ deposition rate vs oxygen partial pressure with different pumping region in the DC reactive sputtering system.

반응챔버에 연결된 펌프의 펌핑 속도를 달리하면서 증착률을 측정하였다 (Fig. 7). 증착률이 일정하게 유지되는 산소분압구간은 터보펌프로 펌핑 속도를 높일 때 더 넓은을 알 수 있다. 이는 펌핑 속도를 높일 때 반응영역의 산소는 더 신속히 배출되며 스퍼터링 건의 캡에서 분사속도가 높아지고 타겟 표면에 더 높은 아르곤 분압 형성이 가능하게 되고 분리판 중앙의 증착용 구멍을 통하여 스퍼터링 챔버에서 반응챔버로의 가스 흐름이 더 빨라지기 때문이다.

4) 펌핑속도

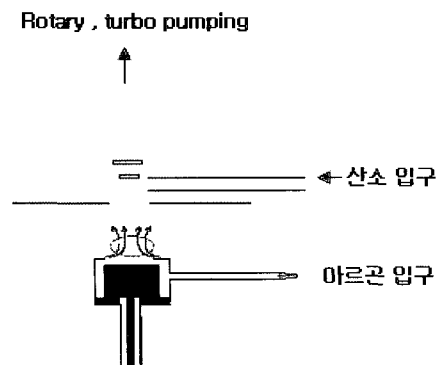


Fig. 7. YSZ deposition rate vs oxygen partial pressure with different pumping speed in the DC reactive sputtering system.

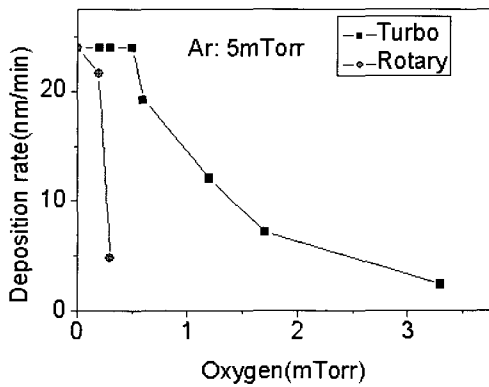


Fig. 7. YSZ deposition rate vs oxygen partial pressure with different pumping speed in the DC reactive sputtering system.

기판에 증착된 타겟물질을 산화시키기 위한 반응가스가 수증기일 때와 산소일 때 반응가스의 분압을 증가시키면서 증착률을 측정하였다(Fig. 8). 증착률이 일정하게 유지되는 산화반응가스분압구간은 반응가스가 수증기 일 때 더 넓음을 알 수 있다. 이는 수증기와 금속타겟 물질과 반응하여 수소가 생성되어 금속타겟의 산화반응속도가 줄어들었기 때문이다.

5) 반응가스 종류

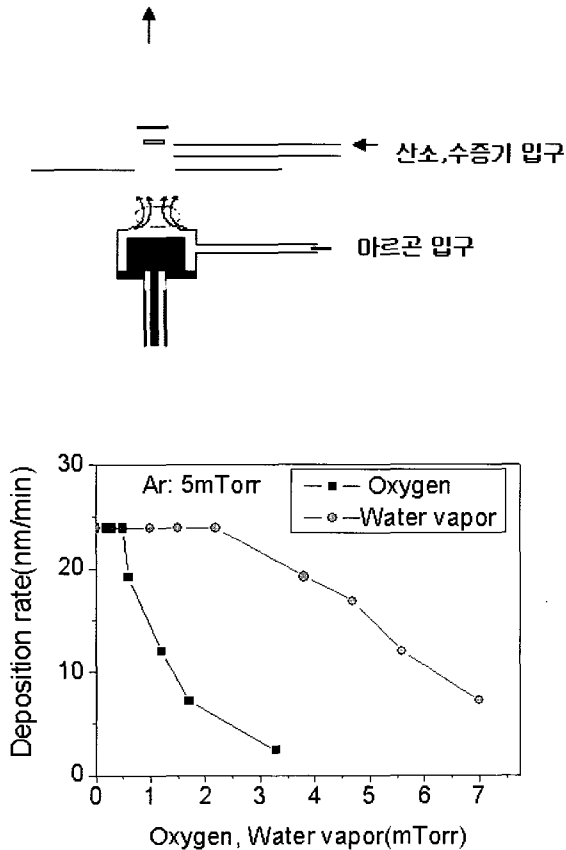


Fig. 8. YSZ deposition rate vs oxygen partial pressure with different reaction gas in the DC reactive sputtering system.

스퍼터링 건의 챔프로부터 Ar+4% $H_2$  혼합가스를 분사할 때와 아르곤을 분사할 때 산소의 분압을 증가시키면서 증착률을 측정하였다(Fig. 9). 증착률이 일정하게 유지되는 산소분압구간은 Ar/4% $H_2$  혼합가스를 분사할 때 더 넓음을 알 수 있다. 이는 금속타겟 주위에 수소 분압의 증가로 인하여 금속타겟의 산화반응 속도가 줄어들었기 때문이다.

6) 스퍼터링 가스 종류

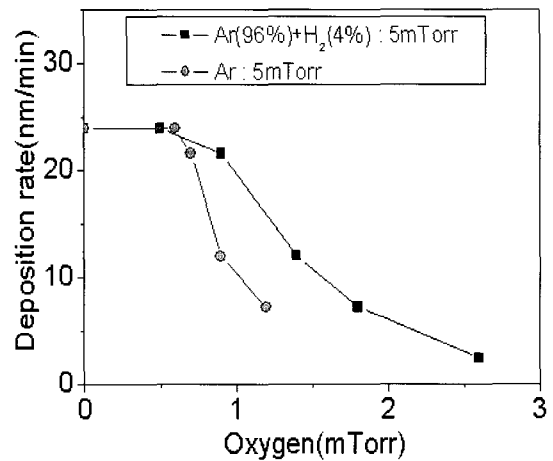
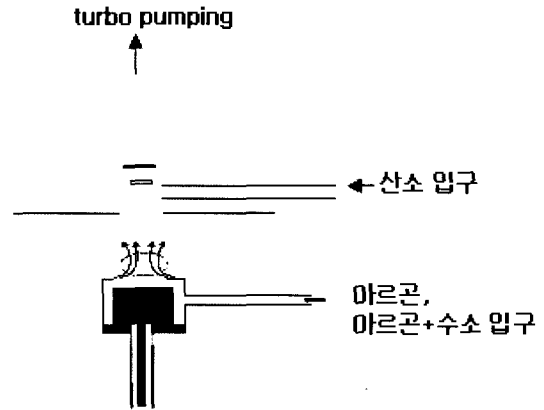
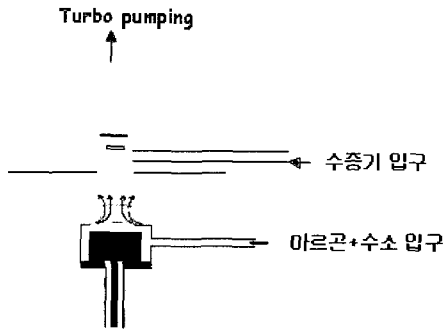


Fig. 9. YSZ deposition rate vs oxygen partial pressure with different sputtering gas in the DC reactive sputtering system.

1)에서 6)의 실험결과를 종합하여 보면 최적의 챔버의 구조는 Fig. 10(a) 이며 최악의 챔버 구조는 Fig. 10(b)이다. Fig. 10은 최적의 챔버와 최악의 챔버에서 반응가스의 분압을 증가시키면서 증착률을 측정한 그래프이다. 증착률이 일정하게 유지되는 산소분압구간은 최적의 챔버에서 더 넓음을 알 수 있다.

7) 최적 챔버 구조 및 최악 챔버 구조

(a) 최적 챔버 구조



(b) 최악 챔버 구조

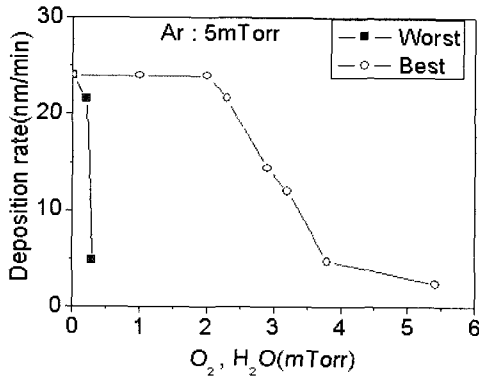
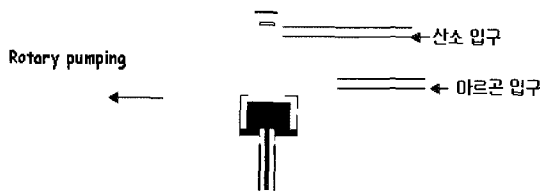


Fig. 10. YSZ deposition rate vs oxygen partial pressure with best designed chamber and worst designed chamber in the DC reactive sputtering system.

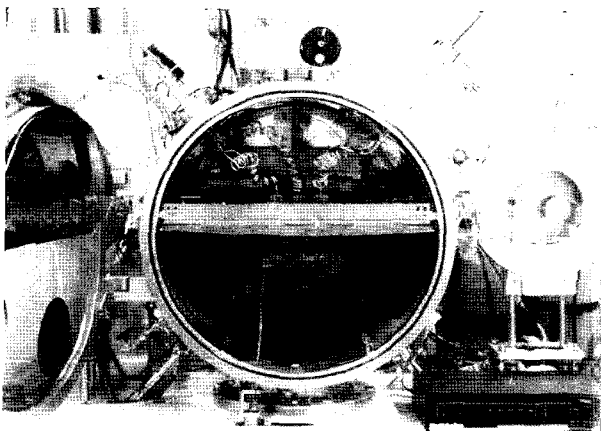


Fig. 11. DC reactive sputtering system in KERI.

3. YSZ층의 온도 및 수증기 분압의 최적 조건

YSZ층의 온도 및 수증기 분압의 최적 조건을 알아보기 위하여 10cm길이의 CeO<sub>2</sub>/Ni 테이프 상에 600°C, 700°C, 800°C의 온도에서 24nm/sec의 증착률로 수증기 분압을 변화시키면서 증착하였다. 증착방법은 온도, 수증기분압, 증착률이 평형상태에 도달했을 때 Reel to Reel 이송시스템으로 기판을 이동하면서 증착하였다. 그리고 기판 수직방향으로의 결정성장 방향을 XRD 2θ scan를 통하여 조사하였다. Fig. 12에서 경계라인을 중심으로 아래쪽 영역에서는YSZ(001) 이의 peak가 존재하며 위쪽 영역에서는YSZ(001)의 peak만 존재한다. YSZ 결정은 stability line을 중심으로 위쪽 영역에서 YSZ(001) 결정방향이 니켈기판의 수직과 평행하게 안정적으로 성장함을 알 수 있다. stability line은 온도가 증가함에 따라 수증기 분압이 감소하는 경향을 보인다. 이로 보건데 YSZ (001) 방향으로 성장하기 위해서 필요로 하는 수증기분압은 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

특정온도에서 수증기분압이 결정배향성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 기판온도를 700°C로 고정하고 수증기분압을 1mTorr, 4mTorr로 달리하면서 증착된 2개의 시료의 YSZ(111) Φ scan을 측정하였다. FWHM이 각각 13.96°, 8.95°로 측정되었다. 좋은 결정 배향성을 얻기 위해서는 충분한 수증기분압이 필요함을 알 수 있다.

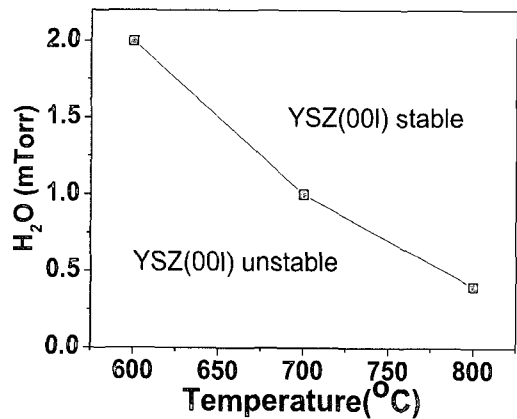


Fig. 12. the crystallographic growth direction of YSZ on CeO<sub>2</sub>/Ni according to water partial pressure and temperature.

4. 결 론

고속증착이 가능한 원충층 증착용DC reactive sputtering system을 구축하였다. 증착시스템을 간략히 설명하면 챔버는 분리판에 의하여 두 영역으로 나누어져 있다. 분리판 아래쪽 영역에서는 타겟에서 입자가 떨어져 나오고 분리판 위쪽 영역에서는 타겟의 입자가 기판에 증착되어 산화반응가스와 반응한다. 진공펌프는 반응 챔버 상단에 연결되어 있다. 스퍼터링을 위한 아르곤 가스는 스퍼터링 건의 캡에서 분사되고 기판에 증착된 물질의 산화를 위한 수증기는 기판 가까이에서 기판을 향하여 분사된다. 이런 구조로 제작된 증착시스템에서 재현성 및 균일성이 우수한 YSZ 박막을 고

속으로 증착할 수 있었다.

YSZ [001] 방향으로 성장하기 위해서 필요로 하는 수증기분압은 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 또한 좋은 결정배향성을 얻기 위해서는 충분한 수증기 분압이 필요함을 알 수 있다.

**감사의 글**

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

**참 고 문 헌**

- [1] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, Science, Vol. 274 No. 755, 1996.
- [2] 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. Hartfield, and V. K. Sikka Appl. Phys. Lett. Vol. 69, No 17, 1996.
- [3] Nicolas Martin, Christophe Rousselot, Surface and Coatings Technology, Vol. 110, P. 158, 1998.

**저 자 소 개**



**김호섭(金昊燮)**  
1972년 3월 4일생. 1995년 연세대 물리학과 졸업. 2003년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사). 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



**Dongqi Shi**  
Birthday. 1963\_06\_14. Bachelor degree in 1985. Nankai University, China Master degree in 1988, Nankai University, China Ph. D in 2003. University of Wollongong, Australia Invited scientist now, Korea Electrotechnology Research Institute.



**정준기(鄭俊基)**  
1969년 11월 29일생. 1995년 국립 경상대학교 무기재료공학과 졸업, 1997년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학박사). 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



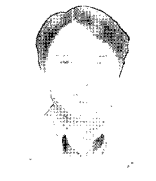
**교락길(高樂吉)**  
1972년 5월 1일생. 1995년 배재대학교 물리학과 졸업, 1997년 동 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



**하홍수(河洪秀)**  
1969년 5월 21일생. 1995년 성균관대 공대 금속공학과 졸업, 1997년 동 대학원 금속공학과 졸업(공학석사). 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



**송규정(宋奎丁)**  
1963년 4월 14일 생, 1986년 고려대학교 물리학과 졸업, 1988년 동대학원 졸업(이학석사), 1999년 미국 테네시주립대 대학원 졸업(이학박사), 1989~1993 기초과학연구원 연구원, 199~1999 미국 오크리지 국립연구소 위촉연구원 및 테네시주립대학교 연구교수, 1999~2000 미국 메사추세츠주립대 박사후 연구원, 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



**엄도준(廉道俊)**  
1951년 2월 15일 생, 1976년 2월 서울대 물리학과 졸업, 1979년 동대학원 졸업(이학석사), 1986년 Univ. of California at San Diego 졸업(이학박사), 현재 한국과학기술원 물리학과 교수.



**박찬(朴燦)**  
1964년 4월 30일생, 1986년 서울대학교 무기재료공학과 졸업, 1988년 동 대학원 졸업(공학석사) 1996년 New York State College of Ceramics at Alfred University 졸업(공학박사), 1996~2000년 미국 Oak Ridge 국립연구소 Research Associate, 2000~2001 미국 IGC-SuperPower senior materials scientist, 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.