

Fabrication of cube textured Au/Ni template using electroless-plating

Jun Hyung Lim^a, Jung Ho Kim^a, Seok Hern Jang^a, Kyu Tae Kim^a, Jin Sung Lee^a,
Kyung Min Yoon^a, Jinho Joo^{*a}, Chan-Joong Kim^b, Hong-Soo Ha^c, Chan Park^c

^aThe School of Metallurgical and Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

^bNuclear Material Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, Korea

^cApplied Superconductivity Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Korea

Received 16 August 2004

무전해 도금법을 이용한 cube 집합조직을 가지는 Au/Ni template 제조

임준형^a, 김정호^a, 장석현^a, 김규태^a, 이진성^a,
윤경민^a, 주진호^{*a}, 김찬중^b, 하홍수^c, 박 찬^c

Abstract

We fabricated the Au/Ni template for YBCO coated conductors and evaluated texture formation and the microstructural evolution. The cube textured Ni substrate was fabricated by rolling and recrystallization annealing, and subsequently Au layer formed on the substrate by electroless-plating method. The texture was evaluated by pole-figure with x-ray goniometer with orientation distribution function (ODF) analysis. The surface roughness and grain boundary morphology of template were characterized by atomic force microscopy (AFM)

We observed that Au layer deposited epitaxially on Ni substrate and formed a strong cube texture when plating time was optimized. The full-width at half-maximum (FWHM) was 8.4° for out-of-plane and 9.98° for in-plane texture for plating time of 30 min. Microstructural observation showed that the Au layer was homogeneous and dense without formation of crack/microcrack. In addition, we observed that root-mean-square (RMS) and depth of grain boundary were 14.6 nm and 160 Å for the Au layer, respectively, while those were 27.0 nm and 800 Å for the Ni substrate, indicating that the electroless-plated Au layer had relatively smooth surface and effectively mollified grain groove.

Keywords : electroless-plating, pole-figure, texture, YBCO coated conductor

I. Introduction

YBCO 박막 초전도 선재는 1세대 BSCCO

초전도 선재에 비해 고자장 하에서의 임계전류 밀도의 감소가 작기 때문에 2세대 초전도 선재로의 적용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. YBCO 초전도체는 ab면으로의 약결합(weak link)의 단점을 극복하기 위해 다양한 방법으로 양축 집합조직을 형성시키는 공정이 개발되고

*Corresponding author. Fax : +82 31 290 7371
e-mail : jinho@skku.ac.kr

있다. 초전도 박막층은 집합조직을 가지는 기판(substrate/template) 위에 epitaxial하게 증착되며 이러한 기판을 제조하는 공정법으로는 IBAD(ion beam assisted deposition), ISD(inclined substrate deposition) 그리고 RABiTS(rolling assisted biaxially textured substrate) 등이 있다 [1-3]. 이 중 RABiTS법은 다결정 금속을 연속적인 냉간 압연과 재결정 열처리를 통해 배향성을 가지게 하는 공정으로 상압에서 진행되며 상대적으로 다른 공정법에 비해 경제적이다. 기존의 연구들은 두께의 균일성이나 상호확산(interdiffusion) 등의 단점들로 인해 주로 CeO₂-YSZ-CeO₂의 3층 구조 또는, Y₂O₃-CeO₂-YSZ-CeO₂의 4층의 복잡한 중간층을 갖는 구조로 제조되고 있어 재현성과 상업적으로 응용에 제한 받고 있다.

이러한 단점을 해결하기 위해서는 박막의 균일성, 표면 제어, 균열(cracking) 및 확산 방지의 특성을 가지는 새로운 형태의 template가 개발되어야 하며 이를 이용하여 궁극적으로 간단한 구조를 갖는 박막 선재가 개발되어야 한다. 기존의 중간층은 세라믹 재료가 주로 사용되었으나 본 연구에서는 Ni 및 YBCO와의 반응성이 낮은 금속계 재료를 새로운 중간층으로 적용하는 연구를 시도하였다. 금속계 재료 중 전술한 요구 조건을 충족하는 Au를 선택하여 경제적인 무전해 도금법을 이용하여 Ni substrate에 epitaxial하게 증착시키는 공정을 연구하였으며 또한 도금 시간을 최적화하여 집합조직의 형성 유무와 미세조직 변화를 연구하였다.

II. Experimental

집합조직을 가지는 Ni substrate를 제조하기 위하여 먼저 봉재 형태의 초기 시편을 분말법으로 제조하였다. 순도 99.99%의 Ni 분말 70 g을 silicon rubber에 충전하고, 200 MPa의 냉간 정수압을 가하여 rod 형태의 compact (길이 120 mm, 직경 7 mm)로 만들었다. 제조된 compact를 1100°C, Ar-4%H₂ 분위기에서 6시간 동안 소결하였으며, 승온 및 냉각 속도는 300°C/hr로 하였다. 압연 공정은 단계별 감소율 10% 이하, 최종 감소율 98.6%로 압연하였다. 냉간 압연된

tape 형태의 Ni substrate를 tube 로에서 1000°C에서 유지 시간 30분, 승온, 냉각 속도 300°C/hr로 재결정 열처리를 하였다. 이때 시편의 표면 산화를 억제하기 위해 Ar-4%H₂ 감압 분위기에서 재결정 열처리를 진행하였다.

Ni substrate 위에 Au 박막을 무전해 도금법을 이용하여 증착시켰다. 일반적으로 무전해 도금은 금속 이온을 수용액 상태에서 석출시키는 방법으로 전기를 사용하지 않고 촉매를 이용하여 원하는 금속을 도금하는 방법을 말한다. 오염 물질을 제거하기 위하여 NaOH + Na₂PO₃·12H₂O + Na₂CO₃용액을 사용하여 60°C에서 5분 간 탈지 공정을 하였다. 또한 15% 염산을 이용하여 10분 간 상온에서 soft etching을 한 후 3회 수세를 행하였다. 실험에 사용된 전해액은 촉매제로 칼륨을 사용하였으며 도금액은 시안화금칼륨(KAu(CN)₂)과 증류수를 사용하여 제조하였다. 도금 온도 68-72°C에서 도금 시간을 15-60분으로 달리하여 도금하였다.

집합조직 분석을 위해서 X-선 goniometer (BRUKER-D8)를 이용하여 극점도로 평가하였으며 파장이 1.5406 Å인 Cu-k_{α1} 선을 사용하였다. 시료의 크기는 1.0×1.0 mm²이고, ω는 0~70°, φ는 0~360° 범위에서 5° 간격으로 유지 시간 1초로 하여 측정하였다. 정량적인 집합조직의 분석을 위해서 φ1, φ, φ2로 표현되는 3차원 방위 분포 함수로 나타내었다. 미세조직은 주사 전자 현미경 (SEM, XL-30, ESEM-FEG)과 AFM(APEM-1000)을 이용하여 관찰하였다.

III. Results and discussion

Fig. 1은 도금 시간을 달리하여 제조한 Au층의 극점도이다. 도금 시간에 관계 없이 cube 집합조직이 형성되었음을 확인하였으며 도금 시간이 15분인 시편과 30분인 시편은 (200) 극점도에서 4대칭의 극(pole)이 측정되었다. 이는 도금 두께가 두껍지 않아 Ni substrate의 (111)면이 측정된 것이다. 그러나 도금 시간이 60분인 시편에서는 도금 두께가 증가하였으므로 Ni면의 극(pole)이 측정되지 않았다. 도금층의 두께는 도금 시간이 15분, 30분 그리고 60분에서 각각 0.35 μm, 1.02 μm, 1.45 μm로 측정되었다.

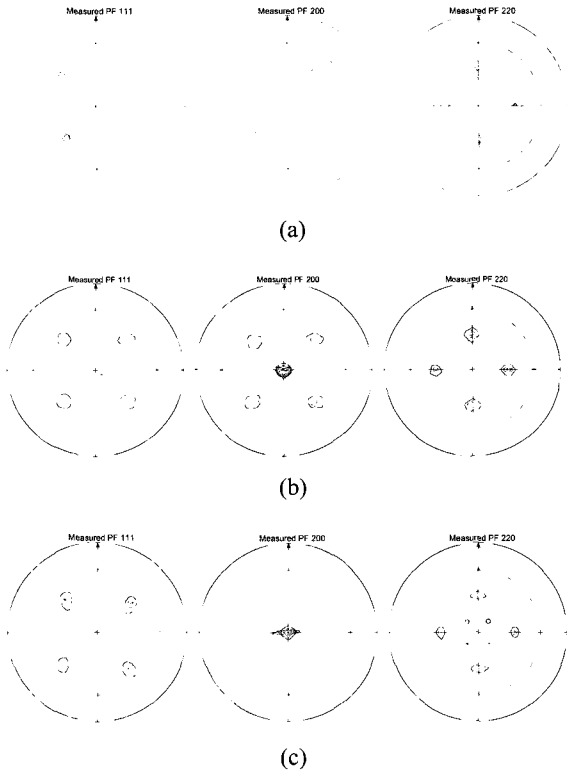


Fig. 1. Pole-figures of Au/Ni template; processing time of (a) 15 min., (b) 30 min., and (c) 60 min.

도금 시간이 15분인 경우의 시편은 cube 집합조직이 형성되었지만 다른 집합조직도 일부 공존함을 알 수 있었으며, cube 집합조직의 pole의 강도는 16.25로 측정되었으며 in-plane, out-of-plane 반가폭은 각각 9.05°, 10.82°로 측정되었다.

도금 시간을 30분과 60분으로 증가시킴에 따라 극점도 상의 pole의 강도가 각각 24.08, 43.25로 증가하였다. 또한 30분을 도금한 시편의 경우에 in-plane, out-of-plane 반가폭이 각각 8.4°와 9.98°로 측정되어 강한 cube 집합조직이 형성되었음을 알 수 있었으며 다른 집합조직은 관찰되지 않았다. 60분을 도금한 시편의 경우에는 in-plane, out-of-plane 반가폭이 각각 8.2°와 10.01°로 측정되어 30분 이상의 도금 시간에서 집합도의 변화는 그다지 크지 않았으나 60분을 도금한 시편의 경우에는 다른 집합조직이 일부 형성되었음을 알 수 있었다. 이는 Au 막의 두께가 증가할수록 표면 에너지가 불안정하여

epi-growth의 특성이 저하됨으로써 cube 집합조직 이외의 집합조직이 형성된 것으로 판단된다 [4].

일반적으로 직접 측정된 극점도는 2차원적 방위분포를 나타내기 때문에 정확한 집합조직 분석을 위해서는 3차원 방위 분포 함수를 계산하여 정량적인 집합조직 분석을 하여야 한다 [5]. 도금 공정이 15분인 시편에 존재하는 cube 집합조직 이외의 집합조직의 정확한 분석을 위해 Fig. 2에서 3차원 Euler 공간에서 ϕ_2 가 0°에서 ϕ_1 과 ϕ 의 관계를 나타낸 방위 분포 함수로 표현하여 분석하였다. Fig. 2 (a)는 도금 시간이 15분인 시편의 방위 분포 함수로서 주 집합조직은 cube 집합조직이고 그 이외의 집합조직은 (023)<100>, (112)<100> 그리고 (110) <112>으로 나타났다. 전술한 바와 같이 도금 시간이 30분인 시편의 경우(Fig. 2(b))에는 다른 집합조직이 형성되지 않았으며 cube 집합조직만이 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 도금 시간 15분과 30분인 시편의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다. 두 시편 모두 전 영역에 걸쳐 Au 막이 균일하게 증착된 것을 확인할 수 있었으며 미세 균열과 같은 결함은 존재하지 않음을 알 수 있었다. 기존에 중간층으로 흔히 사용하는 CeO₂, YSZ, Y₂O₃의 격자상수는 각각 5.41 Å, 5.16 Å, 10.60 Å이고 열팽창계수는 9.5×10⁻⁶ K⁻¹, 10×10⁻⁶ K⁻¹, 7.7×10⁻⁶ K⁻¹으로 Ni의 3.52 Å과 13.4×10⁻⁶ K⁻¹에 대해 큰 차이를 보인다. 반면 Au의 격자상수는 4.08 Å이고 열팽창계수는 14.2×10⁻⁶ K⁻¹으로 상대적으로 Ni과 비슷한 격자 상수와 열팽창계수를 가지며

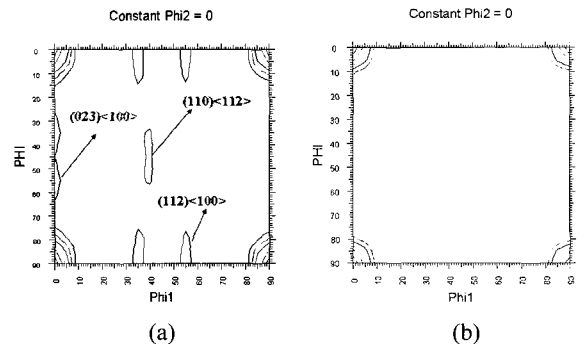


Fig. 2. Cross sections of ODFs of template of processing time (a) 15 min., and (b) 30 min.

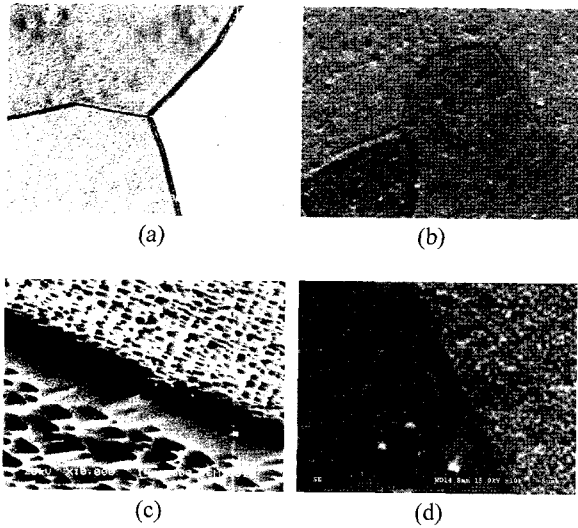


Fig. 3. SEM micrograph of the template of processing time of (a) and (c) 15 min. and (b) and (d) 30 min.

로 도금에 따른 미세균열이나 crack등이 발생할 가능성이 낮은 것으로 사료된다 [5].

Fig. 3 (a)와 (b)는 각각 도금 시간이 15분과 30분인 시편의 ab면을 1,000배 확대한 미세 조직 사진이다. 도금 시간이 15분인 경우에는 Au 막이 조밀하지 않음을 알 수 있다. 이는 도금 시간이 Au 입자가 완전히 Ni substrate의 표면에 증착될 만큼 충분하지 못하기 때문인 것으로 사료되며 따라서 YBCO 증착 시 Ni의 확산을 완벽히 막아주지 못할 것으로 판단된다. 또한 Fig. 3 (c)에서 보여지듯이 Ni 결정립계의 grooving 현상을 완화시켜주지 못하였으며 결정립 간의 방향성이 상이한 것처럼 나타났다. 이것을 Fig. 1 (a)의 극점도의 결과와 연관하여 해석하면 cube 집합조직 이외의 집합조직이 원인인 것으로 추측되며, electron backscattered diffraction(EBSD) 등의 추후 분석을 통해 자세한 원인이 규명되어야 한다. 반면 도금 시간이 30분인 시편의 경우에는 결정립 내부에서 Au 막이 상대적으로 균일하며 치밀하게 형성되었다. Fig. 3 (d)에서 보여지듯이 결정립계의 grooving 현상이 완화되었으며 앞서 도금 시간이 15분인 시편의 경우에 보여졌던 결정립 간의 상이한 방향성은 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 Ni substrate와 도금 시간이 30분인 시편의 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 영역의 atomic force microscope

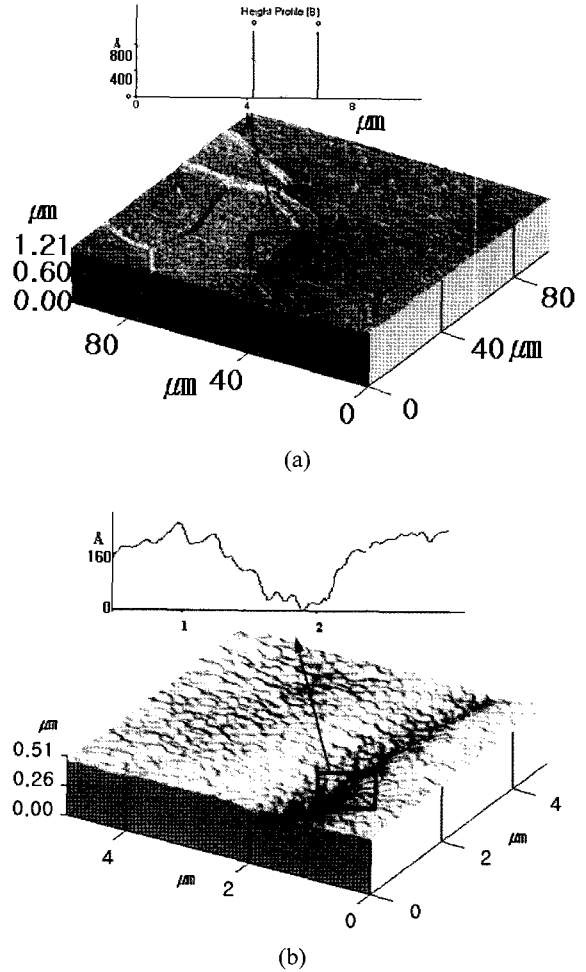


Fig. 4. AFM profiles of (a) Ni substrate and (b) Au/Ni template of processing time 30 min.

(AFM) image이다. Ni substrate의 RMS (root-mean-square) 값은 27.01 nm 였으나 도금 시편의 RMS 값은 14.9 nm 로 측정되었으며 결정립계의 깊이를 측정된 결과, 각각 800 \AA 와 160 \AA 로 약 5 배정도 완화된 것으로 측정되었다. 이러한 결정립 grooving의 완화 효과는 최종 YBCO 증착 시 강한 집합조직 형성에 효과적일 것으로 사료된다.

본 연구에서는 무전해 도금법을 이용하여 Ni substrate 위에 집합조직을 갖는 Au 층을 성공적으로 형성시켰으며, 제조된 Au/Ni template가 YBCO 박막 선재에 적용되기 위해서는 추후 YBCO 증착 공정 동안에 Au 층의 Ni 확산 방

지 효과를 연구하여야 할 것으로 사료된다.

IV. Conclusions

본 연구에서는 무전해 도금 공정을 이용한 cube 집합조직 가지는 Au/Ni template을 제조하였다. 공정 변수로 도금 시간을 달리하여 집합조직의 변화를 관찰하였으며 도금 시간 30-60 분인 시편에서 in-plane의 반가폭이 8° 내외, out-of-plane의 반가폭이 10° 내외로 우수한 집합조직을 형성하였다. 도금 시간 30분인 시편에서는 강한 cube 집합조직이 형성되었으며 그 외의 다른 집합조직은 형성되지 않았다.

또한 미세조직 관찰 결과 Au 막이 균일하고 치밀하게 형성된 것을 확인할 수 있었으며 표면 조도는 Ni substrate에 비해 약 2배 정도 향상하였으며 결정립계 깊이는 약 5배 정도 완화되었다. 본 실험에서 제조된 template은 강한 cube 집합조직이 형성되었으며 표면조도도 우수하므로 박막 선재용 template으로 적용이 가능할 것으로 사료된다.

Acknowledgments

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

References

- [1] X. D. Wu, "Properties of YBa₂Cu₃O₇ thick films on flexible buffered metallic substrates", Appl. Phys. Lett., 67, pp. 2397, 1995.
- [2] K. Hasegawa, "Biaxially aligned YBCO film tapes fabricated by all pulsed laser deposition", Appl. Supercond., 4, pp. 487, 1996.
- [3] A. Goyal, "fabrication of long range, biaxially textured high temperature superconducting tapes", Appl. Phys. Lett., 67, pp. 1795, 1996.
- [4] M. Ohring, "The materials Science of thin films", Academic Press, pp.195-219, 1992.
- [5] D. D. Pollock, "Physics of Engineering materials", Prentice hall, pp.191, 1990.