

## Substrate dependence of the deposition behavior of CeO<sub>2</sub> buffer layer prepared by MOCVD method

Byung-Hyuk Jun<sup>\*,a</sup>, Jun-Kyu Choi<sup>a</sup>, Woo-Young Jung<sup>a,b</sup>,  
Hee-Gyoun Lee<sup>c</sup>, Gye-Won Hong<sup>c</sup>, Chan-Joong Kim<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nuclear Nanomaterials Development Lab., Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon, Korea

<sup>b</sup> Korea University of Technology and Education, Cheonan, Korea

<sup>c</sup> Korea Polytechnic University, Siheung, Korea

Received 12 August 2005

## MOCVD 법에 의해 제조된 CeO<sub>2</sub> 버퍼층 증착 거동의 기판 의존성

전병혁<sup>\*,a</sup>, 최준규<sup>a</sup>, 정우영<sup>a,b</sup>, 이희균<sup>c</sup>, 홍계원<sup>c</sup>, 김찬중<sup>a</sup>

### Abstract

Buffer layers such as CeO<sub>2</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for YBCO coated conductors were deposited on (100) SrTiO<sub>3</sub> single crystals and (100) textured Ni substrates by a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) system of the hot-wall type. The substrates were moved with the velocity of 40 cm/hr. Source flow rate, Ar/O<sub>2</sub> flow rate and deposition temperature were main processing variables. The degree of film epitaxy and surface morphology were investigated using XRD and SEM, respectively. On a STO substrate, the CeO<sub>2</sub> film was well grown epitaxially above the deposition temperature of 450 °C. However, on a Ni substrate, the XRD showed NiO (111) and (200) peaks due to Ni oxidation as well as (111) and (200) film growth. For the films deposited with O<sub>2</sub> gas as oxygen source, it was found that the NiO film was formed at the interface between the buffer layer and the Ni substrate. The NiO layer interrupts the epitaxial growth of the buffer layer. It seems that the epitaxial growth of the buffer layer on Ni metal substrates using O<sub>2</sub> gas is difficult. We are considering a new method avoiding Ni oxidation with H<sub>2</sub>O vapor instead of O<sub>2</sub> gas.

*Keywords* : CeO<sub>2</sub> buffer layer, MOCVD, coated conductor, Ni oxidation

### I. 서론

전 세계적으로 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) 화합물을

사용하여 고온 초전도 (High temperature superconductor, HTS) coated conductor를 개발하려는 연구가 많이 진행되고 있다 [1-3]. YBCO coated conductor의 주된 장점은 높은 J<sub>c</sub> 값, J<sub>c</sub>-B 성질, 좋은 기계적 flexibility 그리고 낮은 AC

\*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275

e-mail : bhjun@kaeri.re.kr

loss이다. YBCO coated conductor 연구의 주된 목표는 YBCO의 pinning properties를 활용하여 고자장하에서도 작동이 가능한 초전도 선재를 제작하는 것이다.

c축으로 일축 정렬된 (uniaxially aligned) YBCO 박막은 단결정 기판 위에 쉽게 성장이 되지만 a, b 축이 어긋난 입계로 구성된 경우 우수한 초전도체 성질을 얻을 수 없다. 따라서 c축 뿐만 아니라 a, b 축으로도 정렬된 이축 정렬된 (biaxially aligned) YBCO 막의 제조가 필수적이다. 즉 높은 입계전류 밀도를 갖는 YBCO coated conductor의 제조법의 주된 포인트는 어떻게 유연한 금속 모재를 사용하여 c 축, a-b 축 모두로 배향된 집합 조직을 갖는 구조를 실현하는 것이다. 고온 초전도 선재는 금속 기판 위에 버퍼층과 YBCO 박막으로 구성된다. 버퍼층은 YBCO 박막과 금속 기판 사이의 화학 반응을 억제하고 격자 불일치를 보완해주는 역할을 한다. YBCO 박막의 정렬도는 버퍼층의 정렬에 의존한다. 정렬된 버퍼층으로 이루어진 template는 ion beam assisted deposition (IBAD) [3-5]과 rolling assisted bi-axially textured substrate (RABiTS) [2]라고 알려진 두가지 방법으로 만들어진다. IBAD 공정의 경우 ion beam을 이용한 방향성을 갖는 증착법으로 금속 모재 기판의 집합 조직이 필요하지 않다. 반면 냉간 압연 (cold rolling)과 재결정 (recrystallization)으로 이루어지는 RABiTS 공정의 경우는 금속 모재의 집합조직을 그대로 버퍼층에 전달해 주어야 하기 때문에 이축 정렬된 금속 모재가 필요하다. 금속 모재로는 Ni계가 가장 적합하는데 이는 적절한 기계적 강도, 경도를 갖추면서 flexibility가 충분하고 합금의 경우 낮은 자화율을 갖을 수 있다. 뿐만 아니라 이러한 이축 배향이 냉간 압연 후 적절한 열처리를 통하여 얻을 수 있다는 장점이 있다.

위 두 공정 모두에 있어서 미국 ORNL에서 사용한 CeO<sub>2</sub>와 yttria stabilized zirconia (YSZ)가 YBCO 선재용으로 널리 알려진 버퍼층 물질 (YBCO/CeO<sub>2</sub>/YSZ/CeO<sub>2</sub>/Ni 구조 [6]) 이다. 여기서 CeO<sub>2</sub>는 YBCO와의 격자 불일치를 잘 보완

해주며 YSZ는 Ni 모재 기판으로부터 원자 확산을 막아주는 역할을 한다. 현재 일본의 경우는 독자적인 특허권을 확보하고자 YSZ 대신 거의 모든 기관에서 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (GZO)를 버퍼층으로 사용하고 있다. 이러한 버퍼층들은 주로 e-beam 증발법, 스퍼터링 또는 IBAD등과 같이 증착 속도가 느린 물리적 증착법 (physical vapor deposition, PVD)을 이용하여 제조되었다.

본 연구에서는 비교적 빠른 증착 속도의 경제성을 갖고 있는 유기 금속 화학 증착법 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)을 사용하여 CeO<sub>2</sub>와 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 버퍼 박막을 (100) STO 단결정과 RABiTS 기판 위에 증착 온도에 따라 제조하였으며 기판에 따른 증착 양상을 관찰하였다.

## II. 실험방법

그림 1은 본 연구에 사용된 hot-wall 형태의 reel-to-reel MOCVD 장비를 보여주고 있다. 왼쪽에 설치된 reel-to-reel 챔버는 소스의 증발과 운반의 역할을 맡고 있는 소스 공급부이고 아래의 reel 챔버는 추후 장선재를 고려하여 제작된 것으로 움직이는 stainless steel (SS) 선재 위에 단결정 및 Ni 금속 기판을 Ag paste를 이용하여 부착한 후 원하는 선속으로 움직여가며 증착을 할 수 있게 만들어졌다. 움직이는 선재의 온도 균일성을 위하여 3-zone furnace를 사용한 hot-wall 타입으로 제작되었다. 액상 원료는 Ce(tmhd)<sub>4</sub>와 Yb(tmhd)<sub>3</sub>의 유기 금속 고체 소스를 tetrahydrofuran (THF) 용매에 녹여 만들었다. 이 용액에 유리 섬유 테이프를 적신후 소스 증발 챔버 reel에 건다. 진공을 뽑아가며 테이프를 이송시키면서 용액내 용매를 증발시키고 유기금속 소스 용질만 테이프에 남게된다. 이후 증발 온도를 300도, 운반 온도를 320도에 세팅한 후 테이프를 이송시키면 소스가 증발하면서 증착 챔버내로 유입된다. 이송되는 중간 부분에서 산소와 만나게 되고 증착 챔버내에서 박막 성장이 이루어진다.

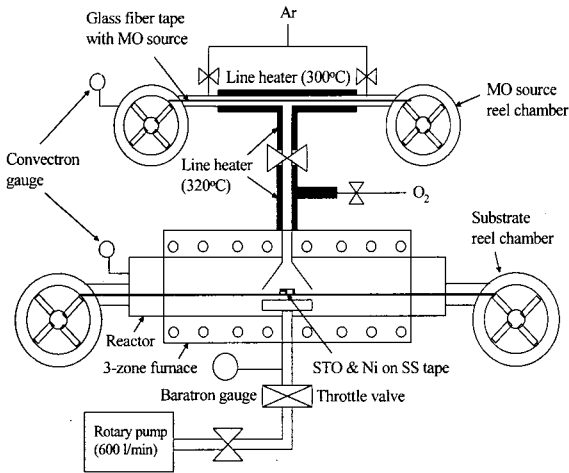


Fig. 1. Schematic diagram of hot-wall type reel-to-reel MOCVD system.

사용된 기판은  $0.5 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 (100) SrTiO<sub>3</sub> 단결정과  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 (100) textured pure Ni 이었다. 이를 stainless steel 선재 위에 Ag paste로 부착하여 40 cm/hr의 속도로 이동시켜가며 박막을 제조하였다. 약 0.013 g/min의 소스 유량, Ar/O<sub>2</sub> 유량 = 800/800 sccm 그리고 10 Torr의 증착 압력 하에서 450 ~ 850 °C의 증착 온도를 주 변수로 하여 실험을 행하였다. 증착된 박막은 XRD와 SEM을 이용하여 각각 상 분석과 표면 형상을 관찰하였다.

### III. 결과 및 고찰

40 cm/hr의 움직이는 (100) STO 단결정 기판 위에 증착 온도를 450도에서 850도로 변화시켜가며 증착된 CeO<sub>2</sub> 박막의 XRD 상 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 증착 온도에 관계없이 CeO<sub>2</sub> 박막이 (100) 에피텍셀 성장을 보여주었다. 저온에서는 결정성이 낮아 피크 강도가 작았으나 증착 온도가 800도까지 증가함에 따라 피크 강도는 높아졌으며 800도에서 가장 결정성이 좋은 것을 알 수 있었다. 반면 850도로 높아지게 되면 막의 결정성이 나빠지기 시작하는 것을 볼 수 있다. 그림 3은 증착 온도에 따라 STO 기판 위에 증착된 CeO<sub>2</sub> 박막의 표면

형상을 보여주고 있다. 800도 이하에서는 모두 균질하고 치밀하며 거칠기가 고른 표면을 보여주고 있으나 850도에서 증착된 박막의 경우 grain size가 증가하고 표면도 거칠게 됨을 알 수 있다. XRD 결과를 함께 고려해 볼 때 850도에서 증착된 박막은 오히려 결정성과 표면조도가 함께 나빠지는 것을 알 수 있다. 참고로 700도의 증착 온도, 40 cm/hr의 이송 속도하에서 증착된 박막의 두께는 약 0.8 μm로 비교적 두꺼운 막을 얻을 수 있었다.

STO 기판과 함께 증착된 textured Ni 기판 위의 CeO<sub>2</sub> 박막의 증착 온도에 따른 상 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 450도에서 850도까지의 결과를 보여주고 있는데 모든 증착 온도 범위에서 NiO 상이 검출되었다. 500도 이하에서 증착된 경우 NiO peak이 잘 보이지 않으나 모든 증착 온도에서 37도 근방에 (111), 43도 근방의 (200) NiO peak가 존재한다. 이러한

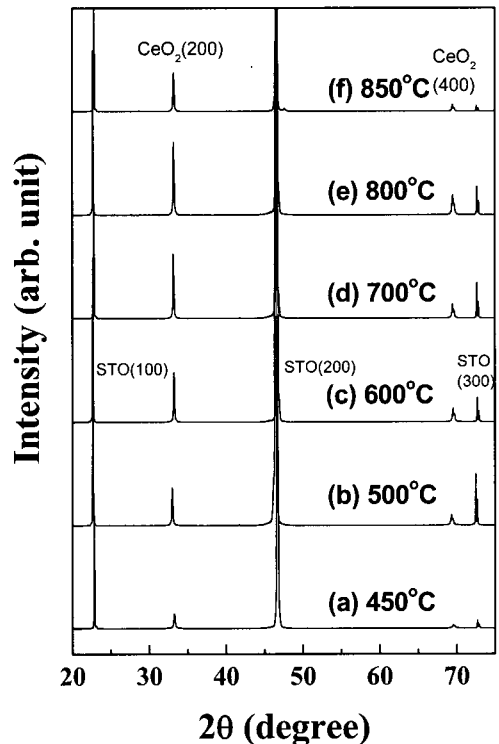


Fig. 2. XRD patterns of CeO<sub>2</sub> films prepared on STO substrates at various deposition temperatures.

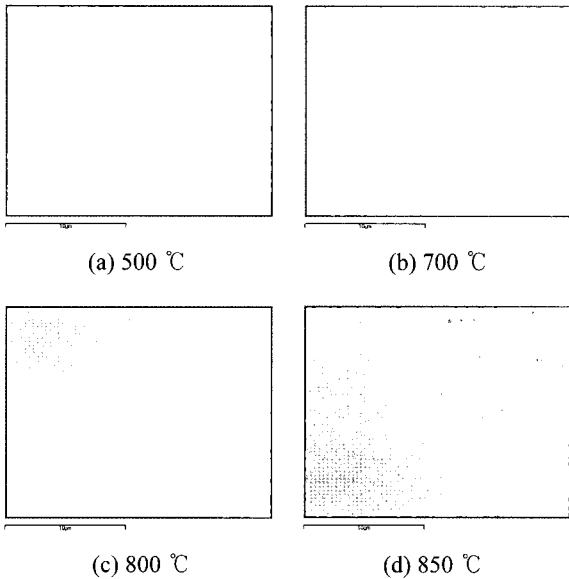


Fig. 3. Surface morphologies of  $\text{CeO}_2$  films prepared on STO substrates at various deposition temperatures (Scale bar length :  $10 \mu\text{m}$ ).

원하지 않는 NiO 산화막의 존재로 인하여  $\text{CeO}_2$ 의 에피택셜한 성장은 이루어지지 않음을 알 수 있고 고온 증착으로 갈 수록 그 영향은 더 커지는 것을 볼 수 있다. 그림 5는 RABiTS 기판 위에 500도와 850도에서 증착된  $\text{CeO}_2$  박막의 SEM 표면 형상을 보여주고 있다. 500도의 저온에서는 비교적 입자 성장이 작고 표면 거칠기가 작았으나 850도의 높은 온도에서 증착된 박막은 입자 성장이 크고 표면도 거칠게 되었다. 고온에서 증착된 경우, 원하지 않는 Ni 금속 기판과의 산화 반응으로 인하여 입자 성장이 크고 거칠기도 증가하는 것으로 사료된다.

열역학적 반응으로 보았을때  $\text{CeO}_2$  생성이 NiO 보다 안정하지만 유기금속 소스와 산소를 반응기에 주입시 반응하지 않고 남은 산소가 Ni 과 반응하는 것으로 사료된다. 특히 지금의 단선재 증착이 아닌 장선재의 증착의 경우를 가정해보면, 선재 입구부터 고온의 반응기내에 산소 분위기로 되어있으므로 더 쉽게 NiO가 생성되리라 여겨진다. 이때 문제는 그 온도에서 NiO가 (100) 성장이 아닌 (111) 성장을 하기 때문이다. 참고로 (100) self epitaxy oxydation

(SOE) NiO는 1200도 이상의 높은 온도가 요구된다 [7]. 반면 STO 단결정 위에서의 박막 증착은 주입된 산소가 단결정과 반응이 없기 때문에 에피택셜한 성장을 얻을 수 있었다.

$\text{CeO}_2$  박막 대신 새로운 버퍼층 물질로서 본 연구에서는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 를 선정하여 증착 온도에 따른 실험을 행하였다. 이 물질은 YBCO, Ni과의 격자상수 불일치 정도가 비교적 작으며 아직 버퍼층으로 시도가 되지 않은 것이다. MOCVD 법에 의한  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막은 대략 600도 이상부터 성장이 잘 이루어지는 것을 확인하였으며 기판에 따른 증착 양상은  $\text{CeO}_2$ 의 경우와 동일함을 알 수 있었다. 즉, STO 기판과 Ni 기판에 성장된  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막의 상 분석과 표면 형상을 관찰한 결과, RABiTS 기판 위에서는 NiO 생성이 관찰되었고 고온 증착시 입자 성장이 크고 거칠기도 증가하였다.

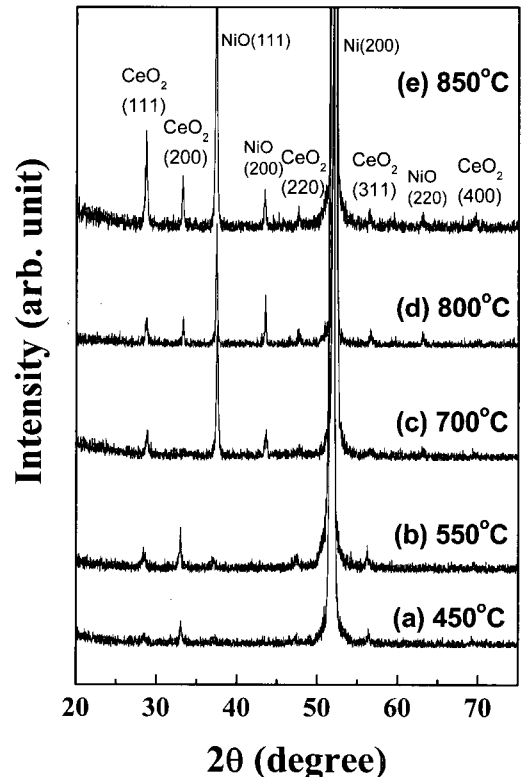


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{CeO}_2$  films prepared on (100) textured Ni substrates at various deposition temperatures.

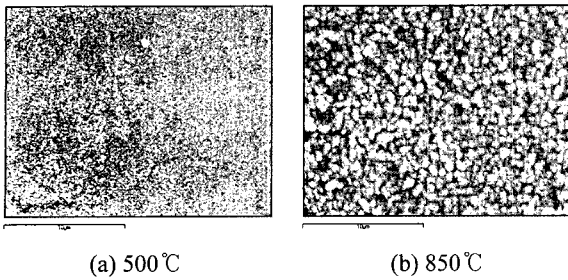


Fig. 5. Surface morphologies of  $\text{CeO}_2$  films prepared on Ni substrates at two different deposition temperatures (Scale bar length : 10  $\mu\text{m}$ ).

이와같이 박막 증착이 기판에 따라 다르게 증착되는 것을 확인하였으며 선재로의 응용을 위해서는 Ni 산화를 막는 방법을 강구하는 것이 급선무라고 할 수 있다. 본 실험실에서는 textured Ni 금속 모재 위에 버퍼 산화막을 얻기 위하여 산소 대신 수증기를 사용한 실험을 진행하고 있으며 그 가능성을 연구하고 있다.

#### IV. 결론

MOCVD 법으로  $\text{CeO}_2$  박막과  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막을 증착 온도를 변수로 하여 (100)  $\text{SrTiO}_3$  단결정 기판과 RABiTS 기판 위에 제조하였다.  $\text{CeO}_2$  박막은 450도 이상부터  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  박막은 600도 이상부터 증착이 가능함을 알 수 있었다. 모든 증착 온도 구간에서 기판에 따라 다른 증착 양상을 보였는데, STO 기판에서는 에피텍셜한 박막 성장을 이룬 반면 Ni 금속 기판에서는 NiO의 생성으로 인하여 배향된 성장을 얻지 못하였다. 선재로의 응용을 위해서는 RABiTS 금속 모재에 버퍼층을 올려야 하는데 원하지 않는 배향을 갖는 NiO 산화막의 존재를 없애기 위하여 수증기를 사용하는 방법을 모색하고 있다.

이 방법으로 Ni 산화막을 막을 수 있다면 MOCVD 장치가 갖고 있는 빠른 증착 속도와 경제성을 고려해 볼 때 버퍼층으로서 YBCO 선재로의 응용이 가능하리라 생각한다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] J.W. Ekin, K. Salama, V. Selvamanickam, Nature 350, 26 (1991).
- [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. Klaubunde, E. Harfield, V.K.Sikka, Appl. Phys. Lett. 69, 1795 (1996).
- [3] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett. 60, 769 (1992).
- [4] Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tonabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno, K. Takeda, J. Mater. Res. 12, 2913 (1997).
- [5] H.C. Freyhardt, J. Weismann, K. Heinemann, J. Hoffmann, J. Dzick, A. Usoskin, F. Garcia-Moreno, S. Sieves, IEEE Trans. Appl. Supercond. 7, 1426 (1997).
- [6] M. Paranthaman, A. Goyal, F.A. List, E.D. Specht, D.F. Lee, P.M. Martin, Q. He, D.K. Christen, D.P. Norton, J.D. Budai, D.M. Kroeger, Physica C 275, 266 (1997).
- [7] T. Watanabe, K. Wada, Y. Ohashi, M. Ozaki, K. Yamamoto, T. Maeda, I. Hirabayashi, Physica C 378-381, 911 (2002).