

초전도 선재용 완충층의 결정성장 연구

Epitaxial growth of buffer layers for superconducting coated conductors

정국채^{1*}, 유재무¹, 김영국¹, X. L. Wang², S. X. Dou²Kookchae Chung^{1*}, Jaimoo Yoo¹, Youngkuk Kim¹, X. L. Wang², S. X. Dou²

Abstract: All three buffer layers of Y_2O_3 , YSZ, and CeO_2 have been deposited on the biaxially textured metal substrates using rf-sputtering method. The first 50-70nm thick Y_2O_3 films were grown epitaxially on biaxially textured metal substrates as a seed layer and followed by the diffusion barrier ~100nm thick YSZ and subsequent capping layer ~200nm thick CeO_2 deposited epitaxially on top of Y_2O_3 seed layer. The epitaxial orientation of all three layers were all (100) grown with rocking curve Full Width at Half Maximum(FWHM) of $4-5^\circ$ and in plane phi-scan FWHM of $6-8^\circ$ using X-ray diffraction analysis. The NiO phases formed during the Y_2O_3 seed layer deposition seem to degrade the crystallinity and roughen the surface morphology of the following layer observed by AFM(Atomic Force Microscopy). The buffered tapes were used as substrates for long length YBCO coated conductors with high critical current density J_c . The five multi-turn of metal tapes was employed to increase the thickness of films and production rate to compensate the low growth rate of rf-sputtering method.

Key Words: rf-sputtering, buffer layer, YBCO.

1. 서 론

초전도 장선재를 제조하기 위해서 크게 두 가지 templates이 사용되고 있다[1]. Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate(RABiTS)와 Ion Beam Assisted Deposition(IBAD)이다[2-3]. RABiTS 공정은 이축 배향성을 가지고 있는 금속기판위에 완충층을 epitaxial 성장을 시켜 초전도층을 위한 template으로 사용하며, IBAD공정의 경우 배향성이 없는 금속기판위에 증착된 완충층이 배향성을 가지도록 성장시킨 template이다. 전체 초전도 선재의 구조에서 완충층의 제조가 차지하는 비용이 가장 크며, 향후 초전도 선재의 응용을 위해서도 저가의 공정개발이 요구된다. 화학적인 방법에 의한 완충층의 제조는 가격 경쟁력 면에서 뛰어나므로 많은 연구들이 진행되고 있으나, 물리적인 증착법인 Pulsed laser deposition(PLD), e-beam evaporation, 그리고 sputtering법, 등에 비하여 완충층 특성이 떨어진다[4-5].

한편, 물리적인 증착법을 완충층 종류마다 다른 증착방식을 사용한다면 경제적인 측면이나, 박막의 특성에도 좋지 않다. 따라서 한 가지 증착방식으로 완충층 전체 구조를 제조하는 것이 바람직하다[6].

RABiTS template의 경우 보통 서로 다른 3층의 완충층을 증착하게 되는데 첫 번째 층은 seed층으로서 금속기판위에 epitaxial growth하여 다음 층으로 texture를 전달하는 기능을 담당한다. Seed 층으로는 Y_2O_3 , CeO_2 , MgO 등이 많이 사용된다. 두 번째 증착되는 완충층은 아래쪽의 금속기판으로부터 금속원소의 확산을 방지하는 역할을 한다. 대표적인 물질로서 Yttria Stabilized Zirconia(YSZ), $LaMnO_3$ 등이 많이 증착되었다. 최종 capping층은 아래에 증착된 완충층과 초전도층의 격자 불일치 해소 및 초전도층과의 compatibility를 고려하여 선택되며, 전 세계적으로 가장 많이 증착되는 물질이 CeO_2 이다. 특히 Metal Organic Deposition(MOD)공정에 가장 적합한 완충층 물질로 알려져 있다[7].

특히 seed층의 결정성장이 어려운 이유는 밑에 있는 금속기판은 산화가 되지 않아야 하고, 증착되는 물질은 산화물로서 충분히 산화되어야 한다. 또한 seed층은 금속기판의 표면 상태에 아주 민감하여 epitaxial growth를 유도하기 위한 환원 열처리 및 표면 열처리 등이 필요한 것으로 알려져 있다[8].

본 연구에서는 rf-sputtering방법을 사용하여 이축 배향된 금속기판(Ni-5%W)위에 Y_2O_3 /YSZ/ CeO_2 구조를 갖는 완충층을 제조하였다. 특히 seed층의 경우 환원 열처리 등의 공정 없이 epitaxial growth를 연구하였으며, 각각의 완충층의 박막 특성 및 결정성장을 조사하였다.

2. 실험방법

이축 배향 금속기판(Ni-5%W)표면위에 완충층 구조 Y_2O_3 /YSZ/ CeO_2 를 모두 rf-sputtering법으로 증착하였다. 이축 배향 금속기판은 독일 Evico에서 구입한 기판을 사용하였으며, 기판은 폭 4mm, 80 μ m두께이다. 완충층의 증착은 Fig. 1에 나와 있는 Reel-to-reel multi-turn rf-sputtering system을 사용하여 증착하였다. Carrier tape위에 spot welder를 사용하여 이축 배향된 금속 기판을 붙였다. 챔버 내부의 진공이 7×10^{-6} Torr에 이르면 증착가스인 알곤 가스를 주입하였다. 알곤 가스는 각각 3개의 sputtering gun에서 각각 분사되어 나오게 되어 있으며, 증착 시 압력은 4mTorr에서 10mTorr까지 변화시켰다.

한편, rf-sputtering법은 증착률이 낮으므로 금속기판을 타겟 위에서 5회 multi-turn을 하도록 구성하여 production rate를 증가시켰다. 이축 배향 금속기판인 Ni-5%W은 강도가 상온에서 150MPa정도로 약하기 때문에 증착온도에서는 연성이 증가하여 금속기판 늘어

¹정 회 원 : 한국기계연구원 부설 재료연구소

²비 회 원 : ISEM, Univ. of Wollongong

*교신저자 : kcchung@kmail.kimm.re.kr

원고접수 : 2007년 9월 14일

심사완료 : 2007년 9월 19일

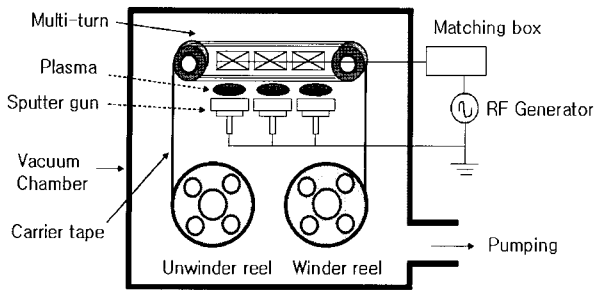


Fig. 1. Schematic diagram of Reel-to-reel multi-turn rf-sputtering system.

날 수 있으므로 금속기판의 텐션 조절이 중요하다. 본 증착 시스템에서는 이중 텐션 조절장치를 설치하여 높은 증착 온도구간에서도 테이프가 늘어나지 않도록 조절하였다. 또한 금속기판의 이동속도를 조절하여 증착률을 조절하였으며, 이동속도는 증착물질에 따라 2cm/min에서 10cm/min까지 변화 시켰다. 증착온도는 각각의 완충층에 따라 최적의 조건을 조사하여 실험했으며, 증착이 끝난 후 같은 증착분위기내에서 상온까지 온도를 내렸다. 이 후 타겟을 교환하여 Y₂O₃층 위에 계속해서 YSZ층과 CeO₂층을 증착하였다[6]. 각각의 완충층에 대하여 금속기판표면에 대하여 수직 성장과 평면상 결정 성장을 X-ray diffraction으로 측정 및 분석하였으며, 표면 조도를 Atomic Force Microscopy로 조사하였다.

그리고 rf-sputtering법에 의한 완충층과 초전도층의 반응을 알기 위해서 MOD법을 사용하여 초전도층 YBCO를 증착하였으며, 4 단자법을 사용하여 임계전류 특성을 조사하였다.

3. 실험결과 및 토론

이측 배향된 금속기판위에 rf-sputtering법을 사용하여 완충층을 성장시켰다. 사용된 완충층의 구조는 Y₂O₃/YSZ/CeO₂이다.

금속기판위에 seed층으로 증착된 Y₂O₃는 크게 두 가지 역할을 한다. 하나는 금속기판으로 산소가 확산되어 들어가는 것을 방지하는 것이고, 두 번째는 위에 증착되는 완충층과의 epitaxial relation을 가져야 한다. rf-sputtering 증착 중 금속기판인 Ni-5%W는 산화가 되지 않도록 하여야 하고, Y₂O₃는 산화물로 증착되어야 한다. 일반적으로 금속기판의 산화 방지를 위해 환원 분위기 열처리와 결정성장을 위해 H₂S 분위기 열처리를 한 후 연속해서 seed층을 증착한다. 한편, 완충층 증착이 끝나고 초전도층을 입힌 후 금속기판표면과 완충층 사이의 계면에서 delamination현상이 일어나는 경우가 있는데, 그 원인이 금속기판 내부에 포함되어 있는 carbon이라고 알려져 있다. 따라서 금속기판내부의 carbon을 제거하기 위하여 산소분위기에서 열처리하기도 한다[8].

본 연구에서는 환원 열처리나 carbon제거 열처리 없이 Y₂O₃를 epitaxial growth시켰다. 공정 속도를 증가시킬 수 있으며, 별도의 열처리 장비를 설치하지 않아도 되므로 많은 장점을 갖고 있다. 즉 Fig. 1에서와 같이 carrier tape에 spot welder로 붙인 이측 배향 금속기판은 heating zone으로 바로 들어가지 않고, multi-turn system에서 위쪽으로 먼저 이동하여 열처리과정을 거치게 된 후 증착 zone으로 들어가게 되며, 이 과정에서 자연스럽게 열적인 전처리를 겪게 된다.

Y₂O₃ seed층의 두께 조절을 위해서 rf-sputtering의 power 및 이동 속도를 변화시켜 증착하였다. FE-SEM으로 단면을 관찰해 보면 약 50-70nm의 두께를 얻을 수 있었고, 증착속도는 8cm/min에서 2.3nm/min로 성장했음을 알 수 있다.

Fig. 2에는 Y₂O₃증착 중에 생성된 NiO상을 보여준다. Y₂O₃층은 금속기판 표면에 대하여 c-축으로 수직 성장하였으나 금속기판과 Y₂O₃층의 계면에 NiO가 생겼을 경우 표면의 조도는 나빠진다는 것을 알 수 있다. Atomic Force Microscopy(AFM)으로 측정한 결과 표면 조도는 23nm로 측정되었다. 금속기판의 표면조도 <5nm에 비하여 약 5배 정도로 거칠어졌다. 위와 같은 현상은 증착 분위기내에 산소가 과다한 경우에 종종 나타나며 증착 중 산소 분위기가 seed층 증착에 영향을 준다는 것을 보여준다. 정확한 산소압력과 NiO상의 성장에 대해서 연구가 진행중에 있다[9-10].

Seed층 Y₂O₃가 이측 배향 금속기판위에 epitaxial growth하게 되면 그 위에 증착되는 완충층 산화물층은 어렵지 않게 증착할 수 있다. 즉 epitaxial relation만 성립하면 가능하며, 크게 증착 분위기의 영향을 덜 받게 되며, 필요에 따라 산소량을 증가할 수 있어 산화물 완충층의 안정성에도 도움을 준다. 보통 산화물 완충층은 증착 중 안정성을 위하여 산소가 혼합된 분위기에서 많이 증착된다[6,10]. Fig. 3에 rf-sputtering법으로 모든 완충층을 제조한 후 결정 성장을 XRD로 확인한 결과이다. 이측 배향 금속기판 Ni-5%W의 Ni(200) omega-scan의 FWHM 4.4°에 대하여 Y₂O₃(004), YSZ(002), CeO₂(002)는 각각 4.8°, 3.9°, 3.8°를 얻었다. 위에 증착된 완충층 일수록 금속기판표면에 대하여 수직방향으로 결정 정렬성이 좋아졌다.

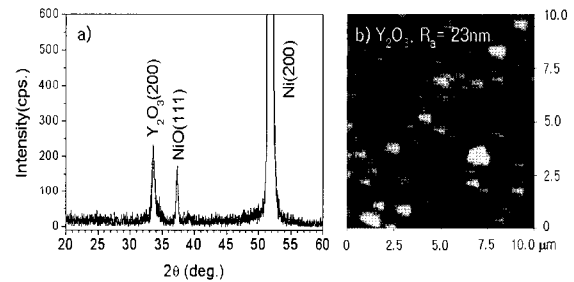


Fig. 2. NiO phase formed during Y₂O₃ seed layer deposition and AFM surface image of Y₂O₃.

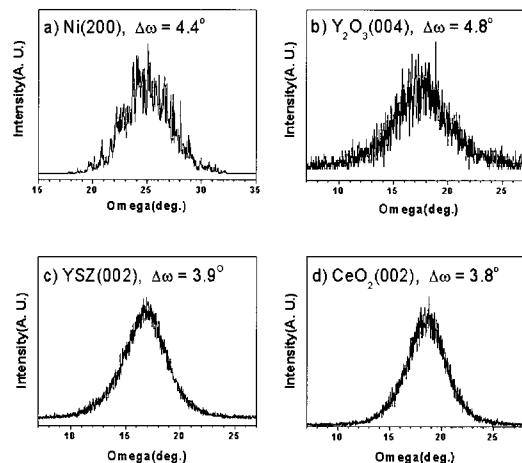


Fig. 3. XRD omega-scans of buffer layers deposited on Ni-5%W using rf-sputtering method.

금속기판에 대하여 평면상의 결정 정렬성은 Fig. 4에 나타내었다. Ni(111) phi-scan의 FWHM 5.9°에 대하여 Y₂O₃(222), YSZ(111), CeO₂(111)은 각각 7.3°, 7.3°, 6.5°로 측정되었다. 이축 배향 금속기판의 결정 배향성을 따라 epitaxial growth했음을 보여주는 결과이며, 결정 성장의 방향관계는 Ni(111)에 대하여 Y₂O₃(222)는 45° 회전하였고, YSZ(111), CeO₂(111)는 결정방향이 Y₂O₃(222)와 평행한 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 즉, Fig. 3, 4를 통하여 이축 배향된 금속기판에 대하여 rf-sputtering법으로 증착된 모든 완충층은 epitaxial growth했음을 보여준다.

Fig. 5에는 금속기판 및 rf-sputtering으로 증착된 모든 완충층에 대하여 각각 표면조도를 측정된 결과를 나타내었다. 금속기판 Ni-5%W의 경우 4.9nm로 측정되었다. 독일 evico에서 구입한 상태에서 바로 측정된 결과이다. 금속기판은 압연과정 및 열처리과정에서 별도의 표면 처리는 없었으며, 광학현미경으로 관찰해 보면 길이방향으로 압연과정에서 생긴 scratch 정도가 관찰되었다. Y₂O₃의 표면조도는 4.6nm로 관찰이 되었으나, 증착이 진행 될수록 표면조도는 나빠진 것을 볼 수 있다. 각각 YSZ는 6.6nm, CeO₂는 7.6nm로 측정되었다. 표면 사진에서 보면 300nm - 1000nm 크기의 큰 입자들이 존재한다.

이런 입자들이 전체 표면조도에 영향을 주어 표면조도 값이 증가되었음을 확인할 수 있다. 즉, 금속기판 표면에 있는 결함이 있을 경우 그 주위로 큰 입자들이 생성될 것으로 보이며, 좀 더 엄밀한 연구가 요구된다.

이축 배향된 금속기판위에 rf-sputtering에 의하여 Y₂O₃/YSZ/CeO₂ 완충층 구조를 증착하였고, 그 위에 YBCO 초전도층을 Metal Organic Deposition법으로 증착하였다. Sm이 첨가된 Fluorine-free Y & Cu 전구체 용액을 사용하여 400°C, 습윤의 산소분위기에서 초전도 전구체박막을 만든 후 증착온도, 산소 부분압력, 그리고 물 부분압력이 각각 690°C, 300ppm, 그리고 4.2%에서 열처리하여 초전도박막으로 변환시켰다.

Fig. 6의 XRD θ -2 θ scan에서 볼 수 있듯이 초전도층 YBCO는 완충층 위에 수직 방향인 c-축으로 결정 성장을 하였다. 폭 4mm에 임계전류는 39A로 측정되었고, 초전도 YBCO의 두께 650nm에 대하여 계산하면 임계전류밀도는 1.5MA/cm²이다. 초전도 임계전류 향상을 위해서 rf-sputtering법에 의한 완충층 증착 조건 최적화와 표면 특성 개선 및 초전도층과의 반응성에 대한 연구가 진행중이다.

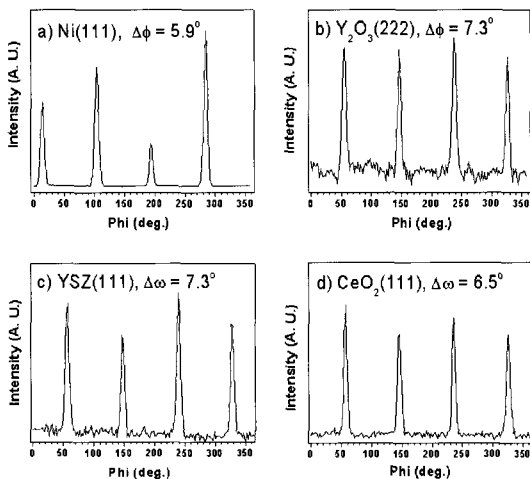


Fig. 4. XRD Phi-scans of buffer layers deposited on Ni-5%W using rf-sputtering method.

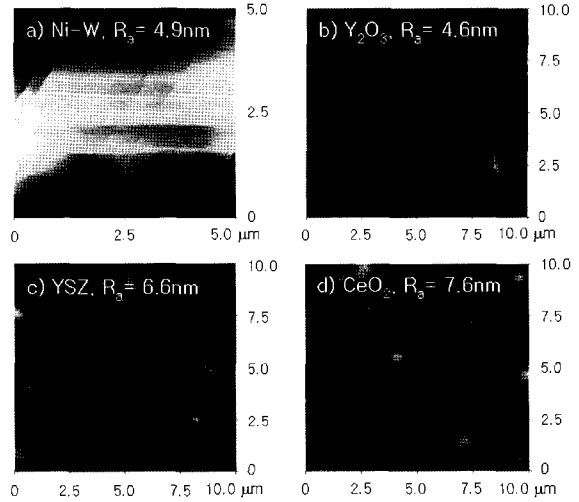


Fig. 5. Surface roughness of buffer layers deposited on Ni-5%W using rf-sputtering method.

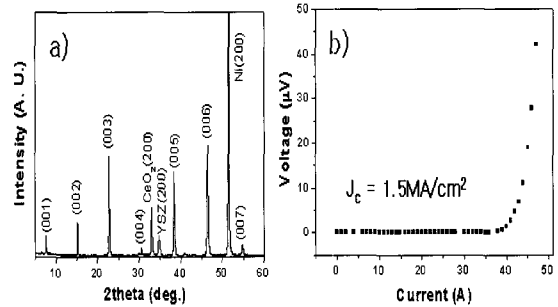


Fig. 6. XRD 2theta-scan of MOD-YBCO films on YBC-buffered Ni-5%W and I-V curve.

4. 결 론

이축 배향 금속기판위에 Y₂O₃/YSZ/CeO₂ 완충층 구조를 모두 rf-sputtering법으로 증착하였다. 모든 완충층은 금속기판 Ni-5%W 표면의 수직과 평면방향에 대하여 epitaxial growth하였다. 금속기판 표면의 수직 방향에 대한 완충층 omega-scan의 FWHM은 4-5°를 얻었으며, 평면방향에 대한 phi-scan의 FWHM은 6-8°로 측정되었다. Y₂O₃ seed층은 환원 열처리 및 carbon 제거 열처리 없이 결정 성장을 유도하였다. 한편, 증착 중 산소 분위기에 의해 NiO상이 생성될 경우 표면 조도는 23nm로 금속기판 <5nm에 비해 크게 증가했다. 완충층의 표면조도는 Y₂O₃, YSZ, 그리고 CeO₂에 대하여 각각 4.6nm, 6.6nm, 그리고 7.6nm로 측정되었으며, 표면의 큰 입자들이 증착이 진행됨에 따라 증가하여 표면 조도에 영향을 주었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 재원으로 2006년도 국제과학기술협력재단의 지원(M60602000012-06E0200-01210)과 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대초전도용 용기술개발사업단의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] X. Li, M. W. Rupich, W. Zhang, N. Nguyen, T. Kodenkandath, U. Schoop, D.T. Verebelyi, C. Thieme, M. Jowett, P. N. Arendt, S. R. Foltyn, T. G. Holesinger, T. Aytug, D. K. Christen, M. P. Paranthaman, "High critical current MOD ex situ YBCO films on RABiTS and MgO-IBAD templates," *Physica C* 390 (2003) 249.

[2] M. Paranthaman, D. F. Lee, A. Goyal, E. D. Specht, P. M. Martin, X. Cui, J. E. Mathis, R. Feenstra, D. K. Christen, and D. M. Kroeger, "Growth of biaxially textured RE₂O₃ buffer layers on rolled-Ni substrates using reactive evaporation for HTS-coated conductor," *Supercon. Sci. Technol.* 12 (1999) 319.

[3] P. N. Arendt, S. R. Foltyn, L. Civale, R. F. DePaula, P. C. Dowden, J. R. Groves, T. G. Holesinger, Q. X. Jia, S. Kreiskott, L. Stan, I. Usov, H. Wang, J. Y. Coulter, "High critical current YBCO coated conductors based on IBAD MgO," *Physica C* 412-414 (2004) 795.

[4] M. Parans Paranthaman, S. Sathyamurthy, L. Heatherly, P. M. Martin, A. Goyal, T. Kodenkandath, X. Li, C. L. H. Thieme, M. W. Rupich, "All MOD buffer/YBCO approach to coated conductors," *Physica C* 445-448 (2006) 529.

[5] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, S. Kang, D. F. Lee, K. Salama, "Growth of epitaxial Y₂O₃ buffer layers on biaxially textured Ni-W substrates for YBCO coated conductors by MOD approach," *Physica C* 422 (2005) 95.

[6] T. Aytug, J. Z. Wu, B. W. Kang, D. T. Verebelyi, C. Cantoni, E. D. Specht, A. Goyal, M. Paranthaman and D. K. Christen, "An all-sputtered buffer layer architecture for high-J_c YBCO coated conductors," *Physica C* 340, (2000) 33.

[7] Y. Iijima, K. Kakimoto, Y. Yamada, T. Izumi, T. Saitoh, and Y. Shiohara, "Research and Development of Biaxially Textured IBAD-GZO Templates for Coated Superconductors," *MRS bulletin* (2004) 564.

[8] F. A. List, L. Heatherly, D. F. Lee, K. J. Leonard, and A. Goyal, "Oxidation of carbon on nickel-based metallic substrates: Implications for high-temperature superconductor coated conductors," *J. Mater. Res.* 20 (2005) 765.

[9] D. K. Finnemore, K. E. Gray, M. P. Maley, D. O. Welch, D. K. Christen, D. M. Kroeger, "Coated conductor development: an assessment," *Physica C* 320 (1999) 1.

저 자 소 개



정국채(鄭國采)

1969년 10월 17일생, 1996년 경희대 물리학과 졸업, 1998년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학석사), 2004년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사), 2004년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 에너지재료연구그룹 선임연구원.



유재무(劉載武)

1963년 12월 30일생, 1987년 연세대 금속공학과 졸업, 1990년 미국 미시간주립대 대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 1994년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1994-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 에너지재료연구그룹 책임연구원.



김영국(金榮國)

1973년 2월 20일생, 1995년 고려대 공대 재료공학과 졸업, 1997년 포항공대 대학원 신소재공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 신소재공학과 졸업(공학박사), 2002년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 에너지재료연구그룹 선임연구원.



Xiaolin Wang

1999 - present : Coordinator, Research Fellow, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, NSW 2522, Australia.



Shi Xue Dou

Ph. D. High-Temperature Chemistry, Dalhousie University, Canada(1984), Director of Institute for Superconducting & Electronic Materials(1996-), ARC Australian Professorial Fellow(2002-).