

전자빔 증착법으로 이축배향된 Ni-3%W 기판 위에 높은 증착률로 제조된 CeO₂ 완충층에 대한 연구

A study on CeO₂ buffer layer on biaxially textured Ni-3%W substrate deposited by electron beam evaporation with high deposition rate

김혜진¹, 이종범¹, 김병주¹, 홍석관¹, 이현준¹, 권병국², 이희균³, 홍계원^{3,*}

H. J. Kim¹, J. B. Lee¹, B. J. Kim¹, S. K. Hong¹, H. J. Lee¹,
B. G. Kwon², H. G. Lee³, G. W. Hong^{3,*}

Abstract: CeO₂ has been widely used for single buffer layer of coated conductor because of superior chemical and structural compatibility with ReBa₂Cu₃O_{7-δ} (Re=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, etc.). But, the surface of CeO₂ layer showed cracks because of the large difference in thermal expansion coefficient between metal substrate and deposited CeO₂ layer, when thickness of CeO₂ layer exceeds 100 nm on the biaxially textured Ni-3%W substrate. The deposition rate has been limited to be less than 6 Å/sec in order to get a good epitaxy. In this research, we deposited CeO₂ single buffer layers on biaxially textured Ni-3%W substrate with 2-step process such as thin nucleation layer(>10 nm) with low deposition rate(3 Å/sec) and thick homo epitaxial layer(>240 nm) with high deposition rate(30 Å/sec). Effect of deposition temperature on degree of texture development was tested. Thick homo epitaxial CeO₂ layer with good texture without crack was obtained at 600 °C, which has Δφ value of 6.2 °, Δω value of 4.3 ° and average surface roughness(Ra) of 7.2 nm within 10 μm × 10 μm area. This result shows the possibility of preparing advanced Ni substrate with simplified architecture of single CeO₂ layer for low cost coated conductor.

Key Words: CeO₂ single buffer, 2-step process.

1. 서 론

높은 임계전류특성을 가진 2세대 고온초전도 선체인 ReBCO Coated Conductor(CC)가 주목받기 시작한 이후로, 현재까지 선재의 장선화를 위한 노력이 국내외적으로 이루어지고 있다. 이러한 ReBCO 선재의 임계전류특성은 ReBCO의 결정배향성에 따라 좌우되며, 이

에 따라 높은 이축배향성을 가진 기판이 요구된다[1]. 이러한 이축배향성을 가지는 초전도 장선재용 기판을 제작하는 기술로서 Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate(RABiTS) 공정[2]과 Ion Beam Assisted Deposition(IBAD) 기술[3, 4]로 크게 두 가지로 나누어져 연구가 진행되어 왔으며, ReBCO 선재는 이러한 공정으로 제조된 기판 위에 초전도층을 증착한 박막형 선재형태로 제조된다. 이 때 기판과 초전도층 사이에는 금속 기판의 성분이 확산되는 것을 방지하고, 금속 기판과 초전도층 사이에 격자불일치를 줄여 초전도층의 결정정렬을 도와주는 역할을 하는 완충층을 필요로 한다. RABiTS 공정을 이용하여 선재를 제조하는 경우, 완충층은 CeO₂/YSZ/CeO₂ 또는 CeO₂/YSZ/Y₂O₃ 다층박막의 일반적인 구조를 가지고 있지만, 이러한 다층박막 완충층을 단일박막 완충층으로 대체한다면 상업화에 있어 매우 중요한 요소인 제조공정 시간의 단축과 공정비용의 절감을 기대할 수 있다. 현재 Y₂O₃[5, 6], La₂Zr₂O₇[7], La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃[8], LaMnO₃[9, 10], SrTiO₃[11], YSZ[12], CeO₂와 같은 물질들이 단일 완충층으로 사용되고 있다. 이 중에서도 CeO₂는 우수한 열적안정성과 ReBCO 초전도체와의 낮은 격자불일치도(-0.62 %)를 가지기 때문에 단일 완충층으로 사용할 경우, 다층 완충층의 역할을 동시에 담당할 수 있어 단일 완충층으로의 여러 연구가 진행되어왔다[13, 14]. 그러나 CeO₂를 RABiTS 기판에서 단일 완충층으로 사용할 경우, Ni과 CeO₂의 큰 열팽창계수 차이 또는 큰 격자불일치로 인하여 수십 nm이상의 두께에서 크랙이 발생한다고 보고되어있다[15, 16]. 이에 따라 원자가 일정한 자리를 잡아가면서 성장하는 에피택시얼한 박막을 만들기 위하여 낮은 증착률이 요구된다.

본 연구진은 전자빔 증착법을 이용하여 이축배향된 Ni-3%W 기판 위에 CeO₂ 층을 2단계에 걸쳐 증착함으로써 이러한 문제를 해결하려고 시도하였다. 1단계에서는 낮은 증착률을 가지는 CeO₂ 단일 완충층을 위한 핵생성 층으로서 수 nm두께로 증착하였으며, 이는 2단계 CeO₂ 에피택시얼 층을 증착할 때 Ni-3%W 기판과 CeO₂ 층 사이의 격자불일치도에 의한 응력을 완화시켜주며, Homo Epitaxy를 유도함으로써 표면에너지를 낮춰 저온에서 에피택시얼한 박막을 만들어 열응력을 최소화 할 수 있을 것이라고 예상하였다. 2단계에서는 높은 증착률을 가지는 CeO₂ 층을 비교적 낮은 온도에서 에피택시얼한 박막을 증착하였으며, 저온에서 짧게 노출되는 박막은 열응력에 대한 손실을 줄일 수 있을 것이라고 예상하였다. 본 연구에서는 2단계로 만들어진 CeO₂층의 단일 완충층의 결정성, 표면조도,

¹학생회원 : 한국산업기술대학교 에너지대학원

²학생회원 : 한국산업기술대학교 신소재공학과

³정 회원 : 한국산업기술대학교 신소재공학과 부교수

⁴정 회원 : 한국산업기술대학교 에너지대학원 주임교수

*교신저자 : gwhong@kpu.ac.kr

원고접수 : 2010년 10월 08일

심사완료 : 2011년 02월 18일

게재확정 : 2011년 02월 18일

높은 증착률 그리고 크랙발생이 없는 임계두께에 대한 최적조건에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 CeO₂ 완충층을 증착하기 위하여 전자빔 증착법을 사용하였다. 기본적인 장치 구성은 챔버의 진공을 유지하기 위한 turbo 펌프, cryo 펌프 그리고 가스 종류 및 유량을 조절할 Mass Flow Controller(MFC)가 장착되어있으며, 금속 기판을 증착 온도까지 올리기 위하여 1500 W의 할로겐 램프와 막 두께를 측정/제어하기 위해 2개의 Quartz Crystal Microbalance(QCM)를 사용하였다.

타겟은 CeO₂(99.9 %)를 사용하였으며, 기판으로는 이축배향된 Ni-3%W 기판을 사용하였으며, 증착 전 기판을 800 °C에서 O₂(99.99 %)가스를 5 sccm을 흘려 NiO 환원열처리를 해주었다. 전자빔 증착을 위해 O₂(99.99 %) 가스를 사용하였고 유량은 5 sccm, 챔버의 진공도는 1 × 10⁻⁶ Torr으로 각각 유지하였으며, 타겟과 기판의 거리는 68 cm이었다. 핵생성 층은 Ni-3%W 기판 위에 증착속도는 3~12 Å/sec로 유지하였으며, 800 °C의 온도에서 5~30 nm의 두께로 증착하였다. 에피택시얼 층은 핵생성 층 위에 증착속도는 30 Å/sec로 유지하며, 600~800 °C로 온도를 변화시켜 핵생성 층과 합쳐 100~300 nm의 두께로 증착하였다.

시편의 결정성은 X-ray diffractometer(XRD)로 epitaxy 성장을 확인하기 위하여 θ -2 θ scan을 하였으며, in-plane 및 out-of-plane texture를 확인하기 위하여 CeO₂(220)의 ϕ -scan 및 ω -scan을 측정하였다. 또한 미세조직과 표면 거칠기를 관찰하기 위하여 Scanning Electron Microscope(SEM)와 Atomic Force Microscope(AFM) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

첫 번째로 CeO₂ 핵생성 층의 에피택시얼하게 성장시키기 위한 증착속도와 두께에 따른 CeO₂ 박막의 결정성에 대한 실험을 진행하였다.

그림 1은 이축배향된 Ni-3%W 기판 위에 증착된 CeO₂ 박막의 증착속도에 따른 XRD 회절 패턴을 보여준다. 3, 6, 12 Å/sec로 증착속도를 각각 변화시키며 증착을 하였고, 증착온도 800 °C에서 100 nm 두께의 박막을 증착하였다. 모든 증착속도에서 CeO₂(100) 회절 피크(2 theta = 33° 부근)를 확인할 수 있었으나, 증착속도가 높아질수록 CeO₂(111) 회절피크(2 theta = 28° 부근)의 강도 값도 커지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 증착속도가 느려질수록 CeO₂(100) 회절피크의 강도 값이 커지는 것을 확인하였는데, 이는 CeO₂층이 이축배향된 기판 위에서 hetero epitaxial growth를 할 때 CeO₂(100) 상으로 성장하기 위하여 적당히 낮은 증착속도가 필요하다는 것을 의미한다.

그림 2는 1단계 CeO₂ 핵생성 층의 두께에 따른 XRD 회절 패턴을 보여준다. 핵생성 층의 증착속도는 3 Å/sec, 증착온도는 800 °C로 유지하여 두께는 5~20 nm로 변화시켜 증착하였으며, 그 위에 2단계 CeO₂ 층을 증착속도 30 Å/sec으로 증착온도는 800 °C에서 성장시켜 최종두께를 100 nm까지 증착하였다. 핵생성 층의 두께가 5 nm일 경우에는 CeO₂(100) 회절 피크의 강도 값이 매우 낮은 것을 확인할 수 있었으며, 두께

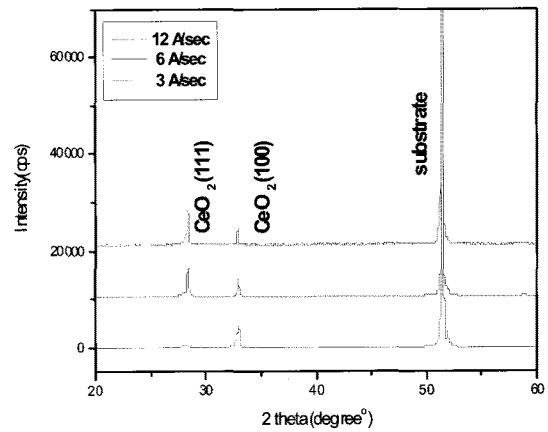


Fig. 1. XRD patterns of the CeO₂ layers with deposition rates(from 3 Å/sec to 12 Å/sec).

가 10 nm이상일 경우에는 CeO₂(100) 회절피크의 강도 값이 높아 c-축으로 우선배향 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 핵생성 층의 증착속도는 3 Å/sec로 유지하여 증착온도는 800 °C로 고정하여 10 nm의 두께로 증착하였다. 또한, 에피택시얼 층의 증착속도는 30 Å/sec로 고정하였다. 그림 3은 CeO₂ 단일 완충층으로서 핵생성 층이 삽입되지 않은 경우와 삽입된 경우의 XRD 회절 패턴을 비교하여 보여준다. 그림 3(a)는 Ni-3%W 기판 위에 CeO₂를 핵생성 층 없이 증착속도와 증착온도는 각각 30 Å/sec와 800 °C로 유지하여 100 nm의 두께의 막을 증착한 결과이며, 그림 3(b)는 핵생성 층 위에 에피택시얼 층을 증착하였으며 증착속도와 증착온도는 각각 30 Å/sec와 800 °C로 유지하여 90 nm의 두께의 박막을 증착한 결과이다. 그림 3(a)의 경우에는 1단계 공정으로 CeO₂(111)과 CeO₂(100)의 다결정 입계가 성장된 것을 확인할 수 있는데 원자들이 일정하게 규칙적인 자리에 배열하는 에피택시얼 성장하기에는 증착속도가 너무 높아서 생기는 현상으로 사료되었다. 하지만 그림 3(b)처럼 핵생성 층을 형성하고 고속으로 CeO₂를 증착한 경우에는 c-축 방향으로 에피택시얼한 박막이 잘 성장되었다. 이는 Hetero epitaxial growth에서는 높은 표면에너지를 가지기 때문에 높은 driving force가 요구

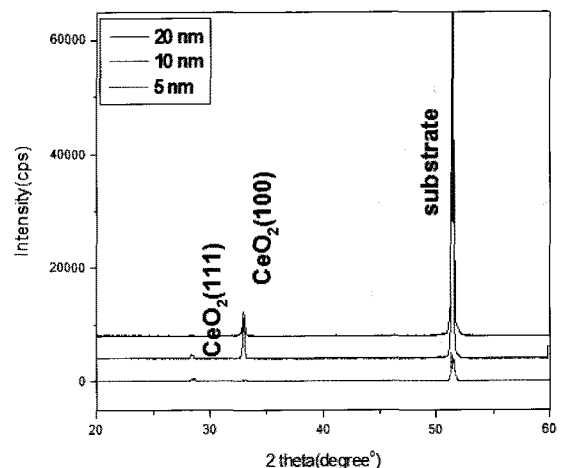


Fig. 2. XRD patterns of the CeO₂ layers with thickness(5 nm~20 nm).

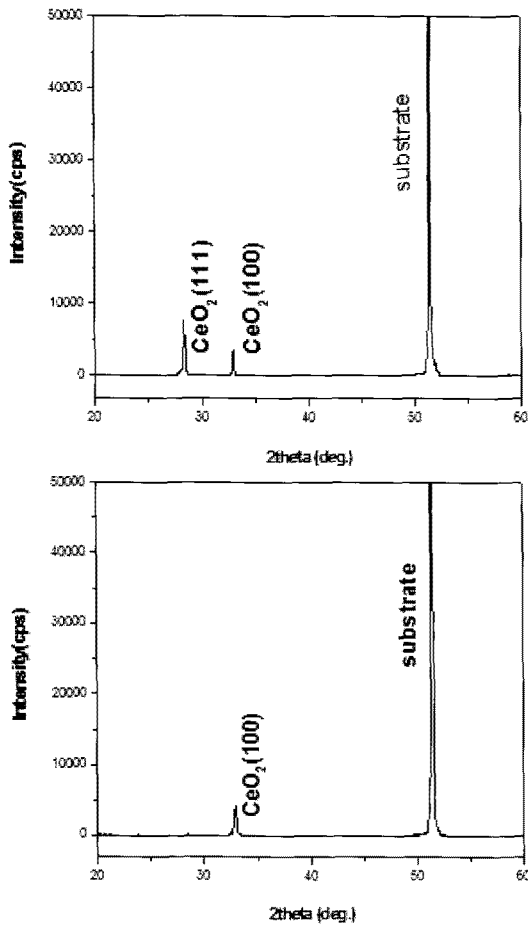


Fig. 3. XRD patterns of the CeO₂ layers with no inserting nucleation layer(a)(100nm, 30Å/sec) and inserting nucleation layer(b)(10nm, 3Å/sec and 90nm, 30Å/sec).

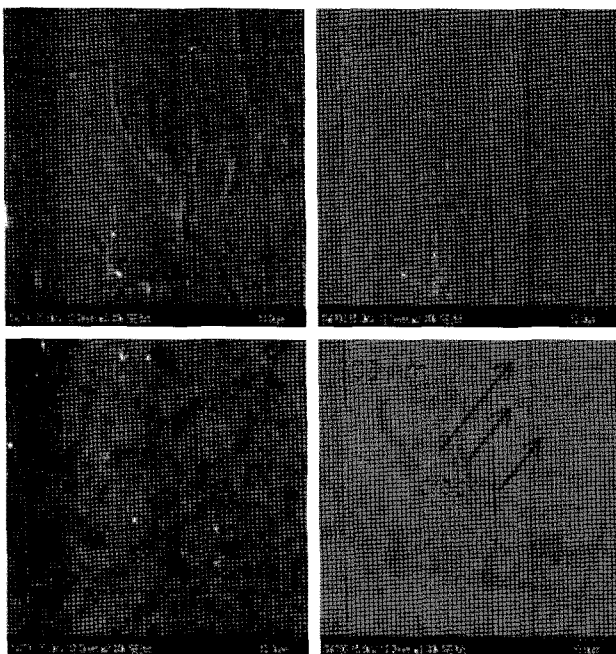


Fig. 4. SEM surface microstructure of the CeO₂ single buffer layers prepared by 2-step process with final thickness(100 nm~300 nm).

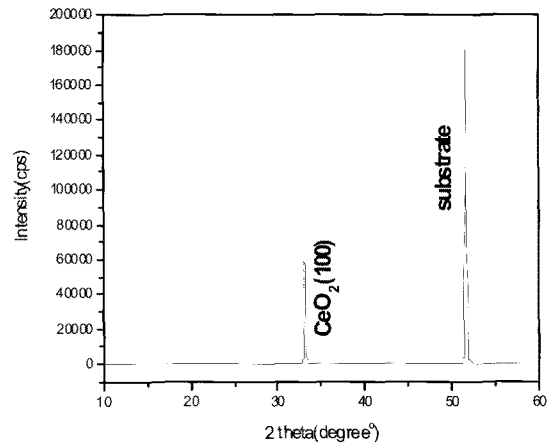


Fig. 5. XRD pattern of the CeO₂ single buffer was prepared by 2-step process.

되지만, 핵생성 층을 포함한 epitaxial growth의 경우는 Homo epitaxial growth를 하기 때문에 낮은 표면 에너지를 가져 이러한 결정성장의 변화가 생기는 것으로 사료된다.

그림 4는 2단계 공정으로 제조된 CeO₂ 단일 완충층의 두께에 따른 박막의 미세구조를 보여준다. 일반적으로 Ni과 CeO₂ 사이의 열팽창계수와 격자불일치도의 차이가 크기 때문에 수십 nm 두께이상일 경우 크랙이 발생한다고 알려져 있다[16]. 하지만 그림 4를 보았을 때 250 nm까지는 크랙이 발생하지 않았으며, 이것은 Ni과 CeO₂ 에피택시얼 층 사이에 핵생성 층이 삽입되어 격자불일치에 대한 응력을 완화시키고 표면에너지를 조절함으로써 저온에서 높은 증착속도로 증착이 가능했기 때문이라고 사료된다.

그림 5과 그림 6은 250 nm두께의 CeO₂ 단일 완충층의 XRD 패턴과 표면거칠기를 보여준다. 이 시편의 증착조건은 앞의 실험과 모두 동일하지만, 에피택시얼 층을 600 °C의 증착온도에서 증착을 하였다. 그림 5에서는 높은 CeO₂ (100) 회절 피크 강도 값을 확인하여 우수한 결정성을 확인할 수 있으며, 그림 6에서는 Ra 값이 7.2 °로 우수한 표면 거칠기를 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 그림 7에서는 CeO₂(220)면의 a-b면 내 배향성($\Delta\phi$) 과 c-축 배향성($\Delta\omega$) 측정 결과, 각각 5.3 °와 4.3 °로 우수한 이축배향성을 가지는 것을 확인하여 단일 완충층으로서 상업적 응용에 적합한 것으로 사료된다.

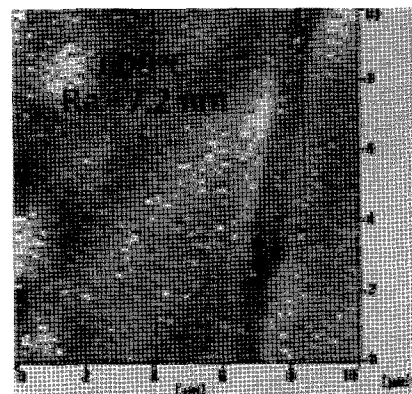


Fig. 6. AFM images of the CeO₂ layers with deposition temperature of epitaxial layers.

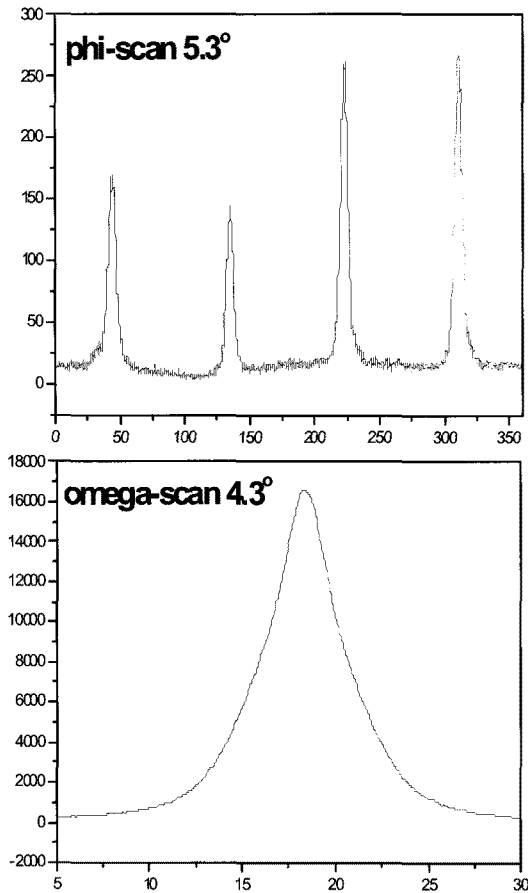


Fig. 7. Phi-scan and omega-scan of CeO₂(220) p lane.

4. 결 론

본 연구에서는 전자빔 증발법을 이용하여 이축배향된 Ni-3%W 기판 위에 2단계 공정으로 CeO₂ 단일 완충층을 제조하였다. Ni-3%W 기판과 CeO₂ 에피택시얼 층 사이에 낮은 증착속도(3 Å/sec)로 증착된 얇은 CeO₂ 핵생성 층(>10 nm)을 삽입함으로써 낮은 기판 온도와 높은 증착률을 가지는 CeO₂을 제조할 수 있었다. 또한 2단계 공정으로 CeO₂ 단일 완충층을 제조하였을 경우에는 250 nm의 두께에서도 크랙이 발생하지 않았고 Ra 값이 7.2 nm로 우수한 표면 거칠기를 나타내었다. XRD 측정결과, 우수한 c-축 배향성을 가지며 a-b 면내 배향성이 약 5°로 우수한 결정성을 나타내어 단일 완충층으로서 우수한 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 산업적 응용이 가능할 것이라고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 전력산업원천기술개발 사업 2010T100100662 의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Mannhart, "Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa₂Cu₃O₇ bicrystals," *Phys. Rev. B.*, 41, pp. 4038, 1990.
- [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, "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa₂Cu₃O_x thick films on biaxially textured metals," *Appl. Phys. Lett.*, 69, pp. 1795, 1996.
- [3] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, "In-Plane aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films deposited on polycrystalline metallic substrate," *Appl. Phys. Lett.*, 60, pp. 769, 1992.
- [4] C. P. Wang, K. B. Do, M. R. Beasley, T. H. Geballe, and R. H. Hammond, "Deposition of in-plane textured MgO on amorphous Si₃N₄ substrate by ion-beam-assisted deposition and comparisons with ion-beam-assisted-deposited yttria-stabilized-zirconia," *Appl. Phys. Lett.*, 71, pp 2955, 1997.
- [5] D. Q. Shi, R. K. Ko, K. J. Song, J. K. Chung, H. S. Ha, H. S. Kim, S. H. Moon, S. I. Yoo and C. Park, "Deposition of Y2O3 film on textured metal substrates for a single buffer layer of a YBCO coated conductor," *Supercond. Sci. Technol.* 18 561, 2005.
- [6] H. S. Kim, C. Park, R. K. Ko, D. Q. Shi, J. K. Chung, H. S. Ha, Y. M. Park, K. J. Song and D. J. Youm, "High rate DC-reactive sputter deposition of Y2O3 film on the textured metal substrate for the superconducting coated conductor," *Physica C*, pp 426 - 431, 926, 2005.
- [7] S. Sathyamurthy, M. P. Paranthaman, H.-Y. Zhai, S. Kang, H. M. Christen, C. Cantoni, A. Goyal, and P. M. Martin, "Solution processing of Lanthanum Zirconate films as single buffer layers for high I_c YBCO coated conductor," *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, vol. 13, pp. 2658 - 2660, 2003.
- [8] T. Aytug, M. Paranthaman, B. W. Kang, S. Sathyamurthy, A. Goyal, and D. K. Christen, "La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃: a single, conductive-oxide buffer layer for the development of YBa₂Cu₃O_{7-d} coated conductors," *Appl. Phys. Lett.* 79, 2205, 2001.
- [9] M. P. Paranthaman, T. Aytug, S. Kang, R. Feenstra, J. D. Budai, D. K. Christen, P. N. Arendt, L. Stan, J. R. Groves, R. F. DePaula, S. R. Foltyn, T. G. Holesinger, "Fabrication of high J_c YBa₂Cu₃O_{7-δ} tapes using the newly developed lanthanum manganate single buffer layers," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 13 2481, 2003.
- [10] T. Aytug, M. Paranthaman, S. Kang, H. Y. Zhai, K. J. Leonard, C. E. Vallet, S. Sathyamurthy, H. M. Christen, A. Goyal, D. K. Christen, "LaMnO₃: a single oxide buffer layer for high-J_c YBa₂Cu₃O_{7-δ} coated conductors," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 13 2661, 2003.

- [11] J. T. Dawley, R. J. Ong, and P. G. Clem, "Chemical solution deposition of (100)-oriented SrTiO₃ buffer layers on Ni substrates," *J. Mater. Res.* 17, 1678, 2002.
- [12] C. Park, D. P. Norton, D. F. Lee, D. T. Verebelyi, A. Goyal, D. K. Christen and J. D. Budai, "Epitaxial yttria-stabilized zirconia on biaxially-textured (001) Ni for YBCO coated conductor," *Physica C* 341-348 2481, 2000.
- [13] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht. "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa₂Cu₃O_x thick films on biaxially textured metals," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 69, No 12, pp.1795, 1996.
- [14] L. Gianni, A. Baldini, M. Bindi, A. Gauzzi, S. Rampino, S. Zannella, "High J_c coated conductors with a simple buffer layer architecture," *Physica C*, 426, pp 872-877, 2005.
- [15] M. Paranthaman, A. Goyal, A. List, E. D. Specht, D.F. Lee, P.M. Martin, Q. He, D. K. Christen, D. P. Norton, J. D. Budai, D. K. Kroeger, "Growth of biaxially textured buffer layers on rolled-Ni substrates by electron beam evaporation," *Physica C*, 275, 266, 1997.
- [16] Qing He, D. K. Christen, J. D. Budai, E. D. Specht, D. F. Lee, A. Goyal, D. P. Norton, M. Paranthaman, F. A. List, D. K. Kroeger, "Deposition of biaxially-oriented metal and oxide buffer-layer films on textured Ni tapes: new substrates for high-current, high-temperature superconductors," *Physica C* 275, 155, 1997.



김병주(金炳柱)
1980년 4월 23일생, 2006년 한국산업기술대학교 화학공학과 졸업, 2006년 한국산업기술대학교 에너지대학원(공학석사), 2006~동대학원 박사과정.



홍석관(洪錫官)
1980년 12월 27일생, 2007년 한국산업기술대학교 신소재공학과 졸업, 2007~한국산업기술대학교 에너지대학원 석사과정.



이현준(李賢俊)
1983년 10월 27일생, 2010년 한국산업기술대학교 신소재공학과 졸업, 2010~한국산업기술대학교 에너지대학원 석사과정.



권병국(權秉國)
1985년 5월 15일생, 2004~한국산업기술대학교 신소재공학과.



이희균(李喜均)
1958년 3월 1일생, 1981년 서울대학교 공과대학 금속공학과 졸업, 1983년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사), 1986년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1987~2001년 한국원자력연구소, 2001~2003년 미국 IGC SuperPower, 2003~한국산업기술대학교 신소재공학과 교수.



홍계원(洪啓源)
1956년 4월 3일생, 1978년 서울대학교 공과대학 요업공학과 졸업, 1980년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사), 1983년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1983~2001년 한국원자력연구소 근무, 2001~한국산업기술대학교 에너지대학원 정교수.

저 자 소 개



김혜진(金惠珍)
1985년 7월 8일생, 2008년 한국산업기술대학교 신소재공학과 졸업, 2010년 한국산업기술대학교 에너지대학원(공학석사), 현재 한국산업기술대학교 초전도응용연구소 연구원.



이종범(李種範)
1983년 12월 29일생, 2006년 호서대학교 신소재공학과 졸업, 2008년 한국산업기술대학교 에너지대학원(공학석사), 2008~동 대학원 박사과정.