

논문 17-11-16

연속 공정 PVD 방법에 의한 Coated Conductor 제조

Fabrication of Coated Conductor by Continuous PVD Methods

고락길^{1,3,a}, 정준기¹, 김호섭¹, 하홍수¹, Dongqi Shi¹, 송규정¹, 박 찬¹, 유상임², 문승현², 김영철³
(Rock-Kil Ko^{1,3,a}, Jun-Ki Chung¹, Ho-Sup Kim¹, Hong-Soo Ha¹, Dongqi Shi¹, Kyu-Jeong Song¹,
Chan Park¹, Sang-lm Yoo², Seung-Hyun Moon², and Young-Cheol Kim³)

Abstract

Continuous physical vapor deposition (PVD) method is one of many processes to fabricate long length coated conductor which is required for successful large-scale application of superconducting power devices. Three film deposition systems (pulsed laser deposition, sputtering, and evaporation) equipped with reel-to-reel(R2R) metal tape moving apparatus were installed and used to deposit multi-layer oxide thin films. Both RABiTS and IBAD texture templates are used. IBAD template consists of CeO₂(PLD)/YSZ(IBAD) on stainless steel(SS) metal tape, and RABiTS template has the structure of CeO₂/YSZ/Y₂O₃ which was continuously deposited on Ni-alloy tape using R₂R evaporation and DC reactive sputtering in a deposition system designed to do both processes. 0.4 m-long coated conductor with I_c(77 K) of 34 A/cm was fabricated using RABiTS template. 0.5 m and 1.1 m-long coated conductor with I_c(77 K) of 41 A/cm and 26 A/cm were fabricated using IBAD template.

Key Words : Coated conductor, PVD, RABiTS, IBAD, YBCO, Reel-to-reel

1. 서 론

제 2 세대 고온초전도 선재로 불리는 YBCO coated conductor는 권선 가능한 금속 테이프 위에 YBCO를 박막형태로 증착 시켜서 제조되며, Bi-2223를 이용하여 Powder-In-Tube(PIT) 공정으로 제조되는 제 1세대 고온초전도 선재에 비해 액체 질소온도에서 높은 임계 전류 밀도와 우수한 고자장 특성을 가지면서 더 경제적으로 제조 가능하다. 이러한 장점 때문에 고온초전도체의 전력기기 응용을 위한 주역으로 각광 받고 있으며, 최근에는 실용 가능한 장선의 coated conductor(CC) 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3].

일반적으로 coated conductor는 2축 배향성을 갖는 금속 기판/ 다층 산화물 완충층/ 초전도층/ 보호층의 구조를 갖는다. 금속 기판 위에 2축 배향성을 가지는 산화물 박막을 증착하기 위해서는 Rolling-Assisted-Biaxially-Textured-Substrate (RABiTS)[4], Ionized-Beam-Assisted-Deposition (IBAD)[5], Inclined-Substrate-Deposition (ISD)[6] 등의 공정이 이용되고 있다. RABiTS은 냉간 압연과 열처리 공정을 통해 얻어진 2축 배향성을 가지는 금속 기판 위에 같은 정도의 2축 배향성을 가지는 산화물 박막을 증착하는 공정이다. IBAD, ISD는 다결정 금속 기판 위에 산화물 증착 시 assisting ion gun을 특정 각도로 주사하거나, 기판과 타겟 사이에 특정 각도를 갖게 하여 인위적으로 2축 배향성의 산화물 박막을 얻는 방법이다.

위와 같은 방법을 이용하여 2축 배향성을 가지는 template을 만들고, 그 위에 다층 산화물 완충층을 증착하기 위해 pulsed laser deposition (PLD), evaporation, sputtering과 같은 물리적인 증착 방

1. 한국전기연구원 초전도재료연구그룹

(경남 창원시 성주동 28-1)

2. 서울대학교 재료공학과

3. 부산대학교 물리학과

a. Corresponding Author : rkko@keri.re.kr

접수일자 : 2004. 9. 3

심사완료 : 2004. 10. 5

법(Physical Vapor Deposition; PVD)과 sol-gel, MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), MOD (Metal Organic Decomposition)과 같은 화학적 증착(Cheical Vapor Deposition; CVD) 방법 등 여러 가지 박막 증착 방법이 이용되고 있다. 이러한 다층의 완충층은 template의 배향성을 초전도층까지 전달하고, 금속 기판으로부터 금속이 초전도층으로 확산되는 것을 막아야 하며, 초전도층과 금속 기판 사이의 격자 상수 및 열팽창 차이로부터 오는 stress를 완화 시켜 줄 수 있어야 한다.

본 연구에서는 RABiTS와 IBAD template을 사용하였으며, 금속 테이프를 연속적으로 이동하면서 증착할 수 있는 박막증착 장치 (PLD, sputtering, evaporation)를 구축하여 reel-to-reel 연속 공정으로 CC를 제조하였다. CeO₂/YSZ/Y₂O₃의 구조를 가지는 완충층은 sputtering과 evaporation을 이용하여 2축 배향성을 가지는 Ni-W 합금 테이프 위에 연속적으로 증착하였다. YBCO 초전도층은 연속 PLD 방법으로 증착하고, Tc, Ic, XRD, SEM을 통해 그 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 Texture template

CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW의 구조를 갖는 RABiTS template은 reel-to-reel 방식의 연속 공정으로 thermal evaporation과 DC reactive sputtering 증착법을 모두 사용할 수 있는 특수하게 설계된 증착 장비를 통해 in-situ로 제조되었다. 2축 배향된 너비 10mm, 두께가 약 50 μm인 Ni-3 %W(Ni-3 W) 테이프 위에 약 68 nm 두께의 Y₂O₃ seed layer를 DC reactive sputter 방법으로 증착한 후, 확산 장벽 역할을 하는 YSZ를 400 nm 두께로 DC reactive sputter를 이용하여 증착하였다. 그 다음 CeO₂ cap layer를 thermal evaporation 방법으로 25 nm 두께로 증착하였다.

IBAD template는 독일의 ZFW(Zentrum Fuer Funktionswerkstoffe GmbH)에서 제작된 것을 사용하였다. 너비 4 mm, 두께 0.1 mm stainless steel (SS) 테이프 위에 IBAD 방법으로 yttria- stabilized ZrO₂(YSZ)를 약 1.7 μm 두께로 증착한 후 CeO₂ capping layer를 PLD로 증착한 것으로 CeO₂/YSZ/SS의 구조를 갖는다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 coated conductor 구조를 보여주고 있다.

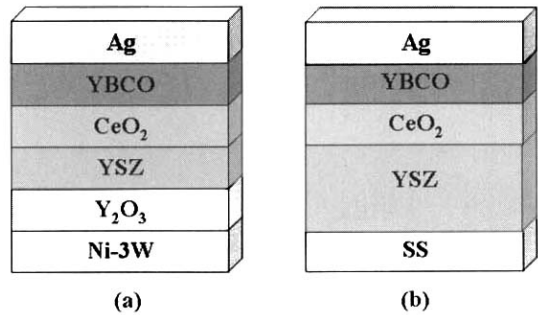


그림 1. (a) RABiTS와 (b) IBAD template 기반의 coated conductor 구조.

Fig. 1. Architecture of coated conductor based on (a) RABiTS and (b) IBAD template.

2.2 PLD 연속 공정 장치

YBCO 초전도층 증착에 있어서 PLD 방법은 양질의 초전도 박막을 얻는 매우 유용한 방법으로 알려져 있다. 장선의 coated conductor의 제조를 위해서는 금속 선재를 연속적으로 이동시키면서 증착할 수 있는 reel chamber를 갖춘 PLD 박막 증착 장비가 필요하다. 본 연구에 사용한 reel-to-reel PLD system은 이동되는 금속 테이프가 균일한 증착 온도를 유지하면서 증착 영역을 지나 갈 수 있도록 제조 되었으며, 히터 박스가 위치한 main chamber를 중심으로 진공을 유지하면서 reel이 장착될 수 있는 reel chamber가 양쪽에 있다. 금속 테이프의 이동 방향 및 속도, 장력은 각각 2개의 servo 모터와 장력 조절기에 의해 조절된다. 장착된 금속 테이프는 양방향 이동이 가능하며, 최저 32 cm/hr 부터 최고 64 m/hr까지 속도 조절이 가능하다. 지름 3 인치 세라믹 타겟 4개가 동시에 장착 가능하며, PLD 증착용 타겟은 자전 및 rastering을 통해 효율적인 ablation이 가능하다. 에너지원으로는 Lamda Physik LPX220i, 248 nm의 KrF excimer laser를 사용하였다. 그림 2는 본 연구에 사용한 reel-to-reel PLD system을 보여준다.

2.3 YBCO 증착

YBCO 초전도층 증착을 위해 너비 10 mm의 RABiTS template와 너비 4 mm의 IBAD template을 준비하였다. 각 template와 동일한 너비를 가진 stainless steel 테이프를 template 양끝에 spot welding 시켜서 reel-to-reel 장치에 장착시킨 후 증착하였다.

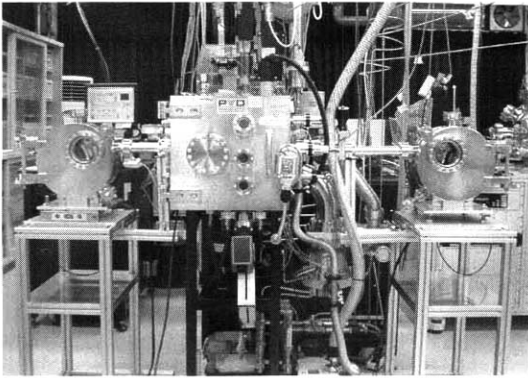


그림 2. 연속공정 reel-to-reel PLD 장치.
Fig. 2. Reel-to-reel PLD system.

RABiTS template의 경우 72 cm/hr 속도로 증착 영역을 양방향으로 두 번 지나도록 테이프를 이동 시키면서 pulsed repetition rate(PRR) 200 Hz를 사용하여 증착하였다. 첫 번째 층은 증착온도 785 °C에서 증착하였고, 두 번째 층은 800 °C를 사용하였다. IBAD template의 경우 증착 온도 810 °C에서 기판을 32 cm/hr 속도로 이동 시키면서 PRR 100 Hz로 증착하였다. YBCO 증착 시 산소 분압과 레이저 에너지는 모두 200 mTorr와 100 mJ/pulse를 사용하였다.

증착된 시료는 quench 발생 시 열적 안정성과 외부로부터의 물리적인 손상 및 전기적인 연결을 위해 Ag 보호층이 필요하다. Ag 보호층은 30 mTorr의 Ar 분위기에서 reel-to-reel rf sputter를 이용하여 300 W의 power로 연속 공정을 통해 약 5 μm 두께로 증착하였다. 그리고, 550 °C의 온도에서 고순도 산소를 흘리면서 90분간 후열처리 공정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

증착된 각 층의 결정학적 분석을 위해 Bruker사의 General Area Detector Diffraction System (GADDS)를 갖춘 D8 DISCOVER XRD를 사용하여 θ -2 θ scan, ϕ -scan을 수행하였다. 그림 3은 (a) YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW와 (b) YBCO/CeO₂/YSZ/SS의 XRD θ -2 θ scan을 보여주며, 모든 층이 out-of plane 방향으로 (00 ℓ) texture가 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

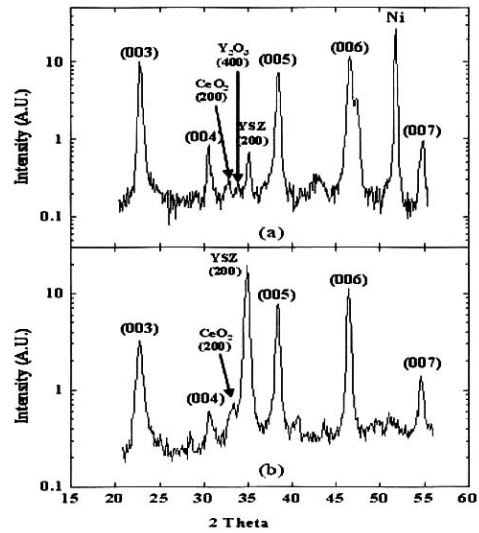


그림 3. (a) YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW와 (b) YBCO/CeO₂/YSZ-IBAD/SS 구조를 갖는 CC의 XRD θ -2 θ scan.

Fig. 3. XRD θ -2 θ scan of (a) YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW, (b) YBCO/CeO₂/YSZ-IBAD/SS.

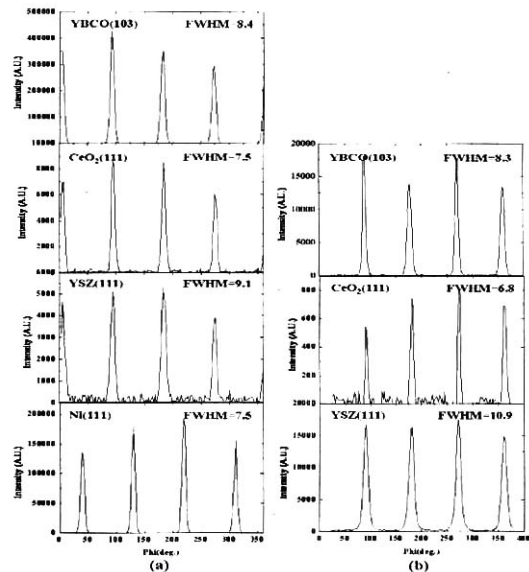


그림 4. (a) YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW와 (b) YBCO/CeO₂/YSZ-IBAD/SS 구조를 갖는 CC의 XRD ϕ -scan.

Fig. 4. XRD ϕ -scan of (a) YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW (b) YBCO/CeO₂/YSZ-IBAD/SS.

그림 4의 XRD ϕ -scan은 RABiTS과 IBAD template 위에 제조된 CC 각층의 in-plane texture를 보여준다. texture template의 2축 배향성이 완충층을 거쳐 초전도층까지 잘 전달되었음을 확인할 수 있고, YBCO(103)의 ϕ -scan FWHM은 8.4° (RABiTS), 8.5° (IBAD)로 비슷하게 측정되었다.

그림 5는 YBCO 표면에 대한 SEM 사진을 보여주고 있다. 그림 5(a)를 통해 RABiTS template 위에 YBCO를 증착한 시료에서는 YBCO의 a-axis에 대응되는 outgrowth networks가 생성되어 layer간에 서로 겹쳐지고 있음을 확인하였다. 반면 IBAD template 위에 YBCO를 증착한 시료의 경우 그림 5(b)에서 매우 균일하면서 치밀한 표면을 보여주고 있다.

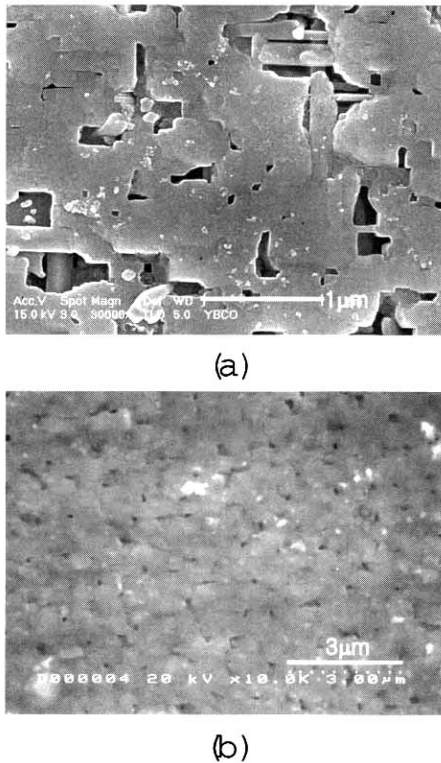


그림 5. (a) YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW와 (b) YBCO/CeO₂/YSZ/SS 구조를 갖는 CC의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM images of (a) YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW (b) YBCO/CeO₂/YSZ/SS

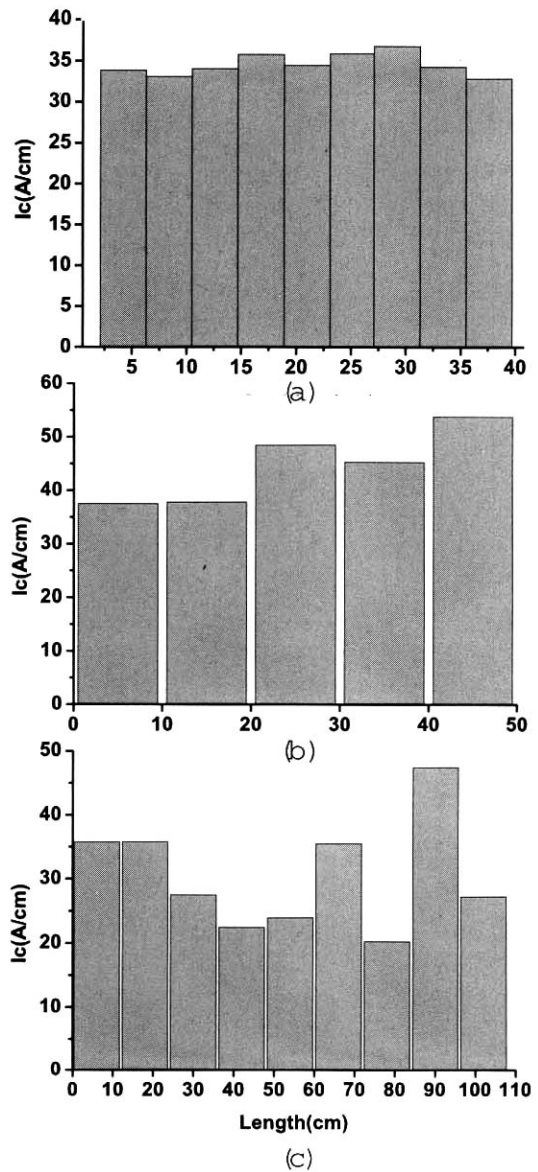


그림 6. (a) 0.4 m RABiTS CC, (b) 0.5 m IBAD CC and (c) 1.1 m IBAD CC의 길이에 대한 I_c 분포.

Fig. 6. I_c distribution of (a) 0.4 m CC on RABiTS template, (b) 0.5 m CC, and (c) 1.1 m CC on IBAD template.

전기적인 특성 평가를 위해 일반적인 4단자법을 사용하여 self-field, 77 K에서 I_c 및 T_c를 측정하였고, 1 μ N/cm 기준을 적용하였다. 그림 6은

RABiTS template을 사용하여 제조한 0.4 m 길이의 CC (0.4 m RABiTS CC, 그림 6(a))와 IBAD template를 사용하여 제조한 0.5 m 길이의 CC (0.5 m IBAD CC, 그림 6(b)), 1.1 m 길이의 CC (1.1 m IBAD CC, 그림 6(c))에 대해서 길이 방향에 따른 I_c 분포를 보여준다. 0.4 m RABiTS CC의 $I_c(77\text{ K})$ 는 34 A/cm 이고, 두께는 약 1 μm 로 측정되었다. 그림 6(a)로 부터 전 길이에 대해 매우 균일한 I_c 의 분포를 확인 할 수 있었으며 J_c 와 T_c 는 각각 0.34 MA/cm²와 82 K 이었다. 0.5 m IBAD CC의 $I_c(77\text{ K})$ 는 41 A/cm, J_c 와 T_c 는 각각 1.2 MA/cm²와 87 K이었다. 그리고, 1.1 m IBAD CC의 $I_c(77\text{ K})$ 는 26 A/cm였고, J_c 와 T_c 는 각각 0.7 MA/cm²와 89 K이었다. 0.5 m IBAD CC와 1.1 m IBAD CC의 두께는 약 0.35 μm 으로 측정되었다. 그림 6의 (b), (c)로부터 IBAD template 이용하여 제조한 선재의 I_c 분포 차이가 있으며, 이는 장선의 선재를 제조하기 위한 장시간의 증착 과정에서 생기는 문제로 사료되고, 그 원인은 증착 온도, 레이저 에너지의 안정화, YBCO 타겟의 균일성 등 매우 다양할 수 있다.

4. 결론

PVD 방법으로 Ag/YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW 와 Ag/YBCO/CeO₂/YSZ-IBAD/SS 구조의 coated conductor를 연속 공정으로 제조하였다. YBCO 초전도층은 PLD를 사용하였고, 완충층은 thermal evaporation과 DC reactive sputter 방법으로 증착하였다. RABiTS template를 사용하여 $I_c(77\text{ K})$ 가 34 A/cm인 길이 0.4 m coated conductor를 제조하였고, IBAD template를 사용하여 $I_c(77\text{ K})$ 가 26 A/cm인 길이 1.1 m coated conductor와 $I_c(77\text{ K})$ 가 41 A/cm인 길이 0.5 m coated conductor를 제조하였다. template에 따른 최적의 증착 조건과 장선화로 인해 발생하는 불균일한 I_c 분포 문제 등의 분석과 해결 방법에 대한 연구가 진행 중이다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Kimura, K. Takeda, and T. Saitoh, "Reel to reel continuous formation of Y-123 coated conductors by IBAD and PLD method", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, Vol. 11, No. 1, p. 2816, 2001.
- [2] A. Usoskin, H. C. Freyhardt, A. Issaev, J. Dzick, J. Knoke, M. P. Oomen, M. Leghissa, and H. W. Neumueller, "Large-area YBCO-coated stainless steel tapes with high critical currents", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, Vol. 13, No. 2, p. 2452, 2003.
- [3] V. Selvamanickam, H. G. Lee, Y. Li, J. Reeves, Y. Qias, Y. Y. Xie, K. Lenseth, G. Carota, M. Funk, K. Zdum, J. Xie, K. Likes, M. Jones, L. Jope, and D. W. Hazelton, "Scale up of high-performance Y-Ba-Cu-O coated conductors", IEEE Trans. Appl. Super., Vol. 13, No. 2, p. 2492, 2003.
- [4] 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., Vol. 69, p. 1795, 1996.
- [5] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno, and O. Kohno, "Biaxially aligned YBCO thin film tapes", Physica C, Vol. 185, p. 1959, 1991.
- [6] K. Fujino, N. Yoshida, S. Okuda, T. Hara, T. Ohkuma, and H. Ishii, "One meter long thin film tape with J_c more than 105 A/cm² fabricated by pulsed laser deposition", Advances in superconductivity VII, Tokyo: Springer, p. 629, 1995.