

TFA-MOD법을 이용한 YBCO 박막의 열처리 온도와 두께의 영향

Effects of the Heat Treatment Temperature and Thickness of YBCO Film Fabricated by TFA-MOD Method

장석현¹, 임준형¹, 이진성¹, 윤경민¹, 김규태¹, 주진호^{1,a}, 김찬중², 나원수³
(Seok Hern Jang¹, Jun Hyung Lim¹, Jin Sung Lee¹, Kyung Min Yoon¹,
Kyu Tae Kim¹, Jinho Joo^{1,a}, Chan-Joong Kim², and Wansoo Nah³)

Abstract

We fabricated the YBCO films on LAO substrate using the TFA-MOD method and evaluated the effects of heat treatment temperature and film thickness on the microstructure, degree of texture, and critical properties. The calcining and firing were performed at the temperature range of 370 °C-460 °C and 750 °C-800 °C, respectively. For the films fired at 775 °C after calcining at 400 °C-430 °C showed highest critical temperature (T_c -onset) of 89.5 K and critical current (I_c) of 40 A/cm-width which corresponds to critical current density (J_c) of 1.8 MA/cm². The highest critical properties are probably attributed to the formation of purer YBCO phase, stronger biaxial texture, and higher oxygen content, according to the XRD, pole-figure, SEM, Raman analysis. From the multi-coated films, the I_c increased from 39 to 169 A/cm-width as the coating repeated to four times, while the corresponding J_c was measured from once to be in the range of 0.8-1.2 MA/cm². Both I_c and J_c degraded as the coating repeated further, indicating that the optimum thickness is in the range of 1.0 μm - 1.7 μm.

Key Words : Critical current, Multi-coating, Pole-figure, TFA-MOD process, YBCO coated conductor

1. 서론

YBCO 박막선재는 액체질소 온도의 고자장하에 서도 높은 임계전류밀도 (J_c)를 가지기 때문에 다양한 전력 시스템 (초전도 송전선, 모터, 발전기, 변압기 등)에 적용할 수 있을 것으로 기대되고 있다. YBCO 박막선재의 주요 제조 방법으로는 PLD (pulsed laser deposition), MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), co-evaporation, MOD (metal organic deposition) 등의 증착방법이 이용되

고 있으며, 이들 방법 중 MOD법은 다음과 같은 여러 장점을 가지고 있다. 1) YBCO 상의 화학조성비 조절이 간단하고, 2) 고가의 진공장비를 사용하지 않으므로 증착비용이 저렴하며, 3) 증착물질의 제약이 적다는 장점을 때문에 MOD법은 폭넓게 연구가 진행되고 있다[1-3].

초기 MOD법의 전구체로서는 metal-acetylacetonates[4]나 metal-naphthenates[5]이 광범위하게 사용되었다. 그러나 이들 전구체는 YBCO 박막의 증착과정에서 열적, 화학적으로 안정한 BaCO₃의 중간상을 형성하게 되며, YBCO 상을 형성하는 상형성 열처리 동안에 분해가 어렵고, 박막 내에 2상으로 존재하여 박막선재의 임계전류 (I_c)를 저하시키게 된다. 반면에 metal-acetate와 TFA (trifluoroacetic acid)를 전구체로 사용하는 TFA-MOD법은 중간상으로 BaF₂를 형성하며, BaF₂는 열처리 동안 가습 분위기를 사용함으로써 분해가 가능하여 박막 내에 2상으로 잔류하는 것을 억제할 수 있다.

1. 성균관대학교 신소재공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
2. 한국원자력연구소 원자력재료기술개발부
3. 성균관대학교 정보통신공학부
a. Corresponding Author : jinho@skku.ac.kr
접수일자 : 2005. 11. 17
1차 심사 : 2006. 2. 27
심사완료 : 2006. 4. 13

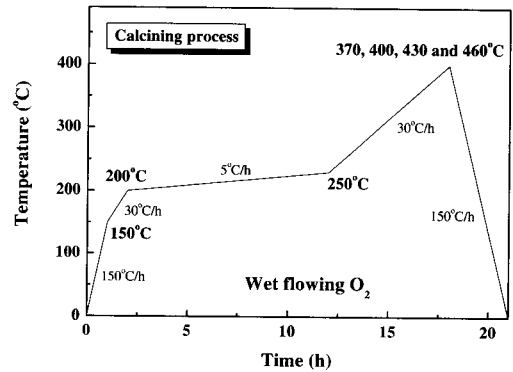
TFA-MOD법은 ex-situ BaF₂ 프로세스의 연장으로서 A. Gupta 등에 의해 처음 제안 되었다[6]. 일반적으로 TFA-MOD법은 metal-acetate를 trifluoroacetic acid (TFA)에 용해시킨 후 기판에 dip-coating 또는 spin-coating하고 열처리를 거쳐 박막전체를 제조하는 방법이다. TFA-MOD법으로 제조한 YBCO 박막전체는 3.6×10^6 A/cm² 이상의 높은 임계전류밀도를 가지는 것으로 보고되고 있다[7].

TFA-MOD법을 이용한 YBCO 박막전체의 제조는 많은 연구가 진행되고 있으며 임계특성에 영향을 주는 공정변수들이 단편적으로 많이 보고되고 있다[2,3]. 그러나 공정변수중 우수한 임계특성을 보이는 최적의 열처리 온도는 LaAlO₃ (LAO) 단결정 기판을 사용한 경우 연구자에 따라 750 °C[8], 830 °C[9]로 매우 상이하게 보고되고 있다. 박막두께에 따른 임계전류밀도 (J_c)의 변화도 두께증가에 따라 함께 증가하는 경향[10]과, 반대로 감소[11]하는 양분된 경향이 모두 보고되고 있다. 또한, 열처리 온도가 제 2상 형성, 미세조직, 집합도에 미치는 영향과 박막두께 증가에 따른 집합도와 임계전류밀도 변화에 대한 체계적인 연구보고가 부족한 편이다. 따라서 본 연구에서는 열처리온도와 박막두께가 미세조직, 집합도, 초전도 임계특성에 미치는 영향을 체계적으로 확립하고자 하였다.

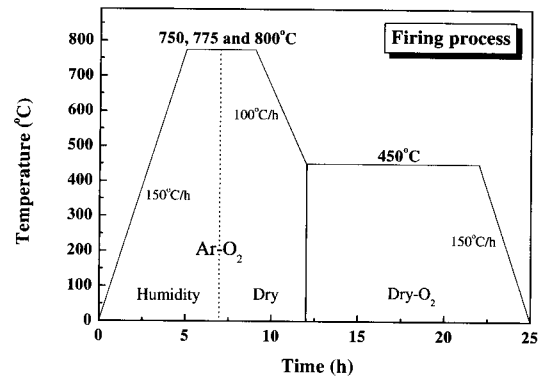
2. 실험 방법

Y:Ba:Cu=1:2:3의 금속 이온비를 가지는 전구체 용액을 제조하기 위해 Y-, Ba-, Cu-acetate (aldrich, 99.99 %)를 측량하여 TFA에 2 M의 농도가 되도록 용해하였다. Metal-acetate가 용해된 용액은 74 °C에서 4 시간동안 환류 냉각한 후 잔류 아세트산과 TFA를 제거하기 위해 메탄올로 희석하고 감압증류를 3회 반복하여 청색 잔류물을 얻었으며 3 M의 농도가 되도록 메탄올을 첨가하여 전구체 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 단결정 기판 (0.4 cm × 1.5 cm)에 32 mm/min의 일정속도로 dip-coating하고 150 °C, 진공분위기에서 10 분간 건조하였다.

전구체 용액을 코팅한 기판은 유기물 분해와 균일한 고상불화박막 형성을 위한 하소 열처리와, 집합조직을 가진 YBCO 박막을 형성하기 위한 상형성 열처리로 나누어 열처리 하였다. 하소 열처리는 370 °C-460 °C 범위에서 30 °C의 간격으로 수분을 포함한 산소 분위기에서 열처리 하였으며, 수분 분



(a)



(b)

그림 1. 열처리 스케줄 개략도 (a) 하소 공정 (b) 상형성 공정.

Fig. 1. Schematic illustration of the heat-treatment schedules of (a) calcining step and (b) firing step.

압 (P_{H2O}) 12.1 %를 사용하였다. 상형성 열처리는 750 °C-800 °C 범위에서 25 °C의 간격으로 Ar-1000 ppm O₂ 분위기에서 수분 분압 (P_{H2O}) 12.1 %를 사용하여 4 시간 열처리한 후, 450 °C 산소 분위기에서 10 시간 열처리하였다. 그림 1에 하소 및 상형성 열처리 스케줄을 나타냈다. 또한, 코팅두께를 증가시키기 위해 dip-coating과 하소공정을 1-5회 반복하였다.

박막의 미세 조직을 관찰하기 위해 주사전자현미경 (SEM, XL-30, ESEM-FEG)을 이용하였으며, YBCO 박막의 상형성과 집합도 관찰은 X-ray goniometer (BRUKER-AXS, D8 DISCOVER)를 이용하여 극점도를 측정하여 분석하였으며, 파장이

1.5406 Å인 Cu-K_{α1} 선을 사용하여 ω는 0°-75°, φ는 0°-360° 범위에서 5° 간격으로 유지시간 1초로 측정하였다. YBCO 박막의 산소함량과 2상 정보를 얻기 위해 라만분광분석기 (micro Raman spectroscopy)를 사용하였으며, 1064 nm 파장과 50 mW 출력의 Nd-YAG 레이저 (laser)를 사용하여 300회 스캔 (scan) 하였다. 임계온도와 임계전류를 측정하기 위해 YBCO 박막위에 1 μm 두께로 은 (Ag)을 스퍼터링 (sputtering)하여 증착하였다. 임계온도는 온도조절기 (LakeShore, Model-330)와 헬륨 냉동기 (CTI-350)를 사용하여 30 K-120 K의 온도범위에서 4 단자법 (four-point probe)으로 인가전류 10 mA로 측정하였고, 임계전류도 동일한 방법으로 77 K, 0 T에서 1 μV/cm 기준으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

하소 및 상형성 온도에 따른 박막의 조성을 관찰하기 위하여 다양한 온도에서 박막을 열처리하고 XRD 패턴을 분석하였다. 그림 2(a)는 370 °C -460 °C 범위에서 30 °C 간격으로 하소한 후 775 °C에서 상형성한 박막의 XRD 패턴이다. 370 °C에서 하소한 박막은 YBCO (00l)의 강도값 (intensity)이 매우 낮은 결과를 보이고 있으며, 이는 낮은 하소 온도에 의해 c-축 배향성이 잘 발달되지 않은 것으로 사료된다. 반면에, 400 °C-460 °C 범위에서 하소한 경우에는 우수한 c-축 배향성을 가지며 하소온도가 증가됨에 따라 YBCO (00l)의 강도는 증가하였고 2상은 관찰되지 않았다.

그림 2(b)는 400 °C에서 하소한 후 750 °C, 775 °C, 800 °C에서 상형성 열처리한 YBCO 박막의 XRD 패턴이다. 750 °C에서 하소한 박막은 낮은 YBCO (00l)의 강도값을 가지며 BaF₂의 2상이 형성되었다. 이는 낮은 온도에서 상형성한 박막에서 결정립 성장이 제한되고 낮은 c-축 배향성과 함께 BaF₂의 충분한 분해가 일어나지 못했기 때문으로 판단되며 T. Araki의 보고와도 일치한다[12]. 반면에, 775 °C-800 °C 범위에서 상형성한 박막은 YBCO (00l)의 강도가 증가하였고 2상은 관찰되지 않아 YBCO 박막이 이 온도범위에서 (00l) epitaxial 성장이 발달하고 대부분의 BaF₂가 분해된 것으로 사료된다. 따라서 XRD 결과로부터 400 °C 이상의 하소온도와 775 °C 이상의 상형성 온도에서 우수한 c-축 배향성을 가지며 동시에 2상이 존재하지 않는 박막이 형성되는 것으로 판단된다.

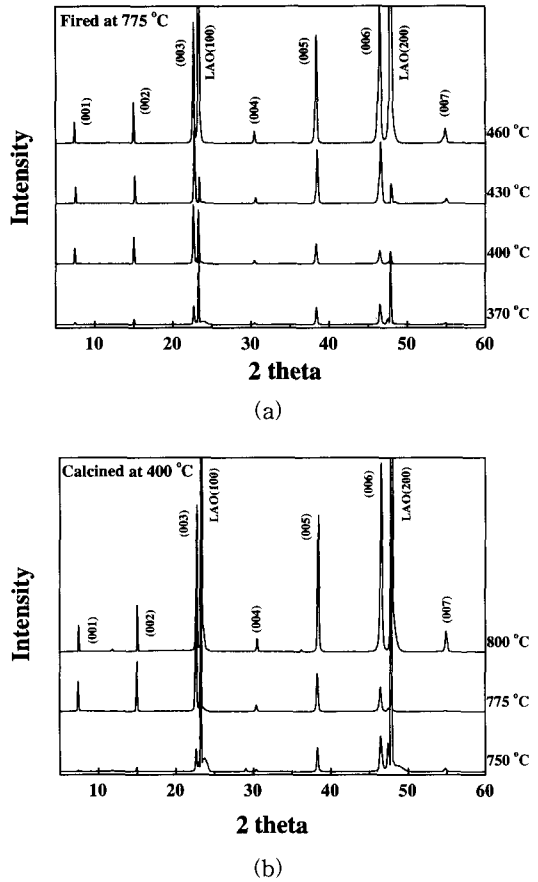
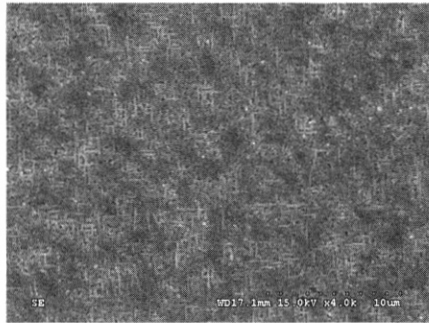


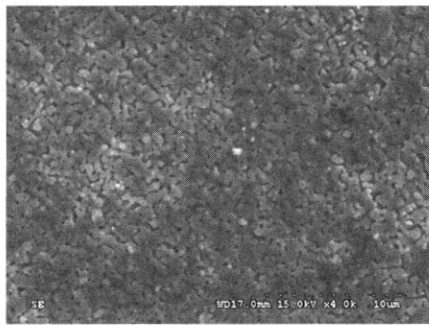
그림 2. (a) 370 °C, 400 °C, 430 °C, 460 °C에서 하소한 후 775 °C로 상형성 (b) 400 °C에서 하소한 후 750 °C, 775 °C, 800 °C에서 상형성 한 박막의 XRD 패턴.

Fig. 2. The XRD patterns of the (a) films fired at 775 °C after calcining at 370 °C, 400 °C, 430 °C, and 460 °C, and (b) films fired at 750 °C, 775 °C, and 800 °C after calcining at 400 °C.

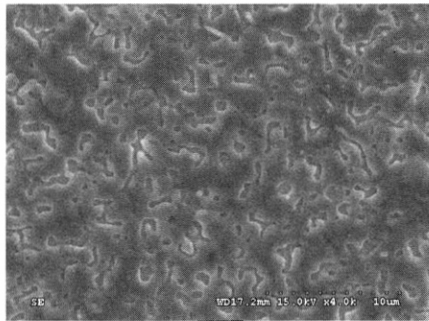
열처리 온도에 대한 미세구조를 관찰하기 위해 400 °C에서 하소한 후 750 °C, 775 °C, 800 °C에서 상형성한 박막의 미세조직 사진을 그림 3에 나타냈다. 모든 상형성 온도에서 박막표면에 미세균열 (micro-crack)과 2상이나 불순물 등은 관찰되지 않았으나 온도에 따라 각기 다른 표면형태를 보였다. 그림 3(a)에 보이듯이 750 °C에서 열처리한 시편의 경우 매우 작은 결정립이 형성되었고, 박막 전 영역에 걸쳐 a-축 결정립 (needle-shaped grains)들



(a)



(b)



(c)

그림 3. 400 °C에서 하소한 후 750 °C, 775 °C, 800 °C에서 상형성 한 박막의 미세조직.

Fig. 3. SEM micrographs of films fired at (a) 750 °C, (b) 775 °C, and (c) 800 °C after calcining at 400 °C.

이 다수 관찰되었다. 반면에, a-축 결정립들은 그림 3(b)와 (c)에 보이듯이 박막의 상형성온도 증가에 따라 결정립 성장과 함께 c-축 방향으로 정렬하려는 경향을 보이는데 이는 XRD 결과와도 일치한다. 또한, 775 °C에서 800 °C로 열처리 온도가 증가하면 판상형의 c-축 결정립들의 크기와 밀도

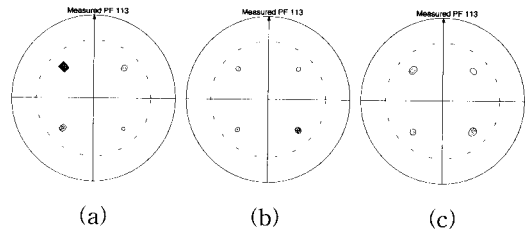


그림 4. 400 °C에서 하소한 후 750 °C, 775 °C, 800 °C에서 상형성 한 박막의 (113) 극점도.

Fig. 4. (113) pole-figures of the films fired at (a) 750 °C, (b) 775 °C, and (c) 800 °C after calcining at 400 °C.

는 증가하며 기공 (pore)들은 감소하는 경향을 보인다. 상형성 열처리 온도에 따른 결정립 크기의 변화는 일반적으로 온도의 증가에 따라 박막 내의 증가된 확산 에너지에 의한 물질이동이 활발하게 되고, 이에 따라 결정립이 성장하여 박막의 밀도가 증가하고 공공의 감소가 일어난 것으로 판단된다.

상형성 열처리 온도가 증가함에 따라 YBCO 결정립의 방위가 a-축 결정립으로부터 c-축 결정립으로 변화하는 현상은 격자불일치이론[13]으로 설명될 수 있다. 즉, 결정립 방위의 변환은 기판과 박막사이 격자불일치의 상대적인 크기에 영향을 받으며 격자불일치에 의한 응력변형에너지를 최소화하는 방향으로 성장하게 된다[14]. YBCO의 a-축의 열팽창계수 ($\alpha = 9.6 \times 10^{-6}/K$)가 c-축 ($\alpha = 17.6 \times 10^{-6}/K$)의 열팽창계수 보다 작기 때문에 상형성 온도의 증가에 따라 a-축과 LAO 기판사이의 격자불일치는 c-축과 LAO 기판사이보다 더 작게 된다. 따라서 고온에서 YBCO의 a-축이 기판에 평행하게 성장 (c-축 결정립) 하려는 경향이 더 크게 되는 원인으로 사료되며 이러한 관찰은 다른 연구의 보고와도 일치한다[15].

400 °C에서 하소한 후 750 °C, 775 °C, 800 °C에서 상형성 열처리 한 박막들의 집합도를 평가하기 위해 (113) 극점도 분석을 하였으며 그림 4에 나타났다. YBCO 박막은 모든 온도에서 양축정렬된 cube 집합조직이 형성되었고, 우수한 극점도 대칭성 (pole symmetry)을 가지는 것으로 관찰되었다. 또한, cube 집합조직 이외의 다른 성분 (minor texture component)은 관찰되지 않았다. 그러나 온도가 증가함에 따라 극점도 강도 (pole intensity)는 750 °C와 800 °C에서 상형성 한 박막의 경우 각

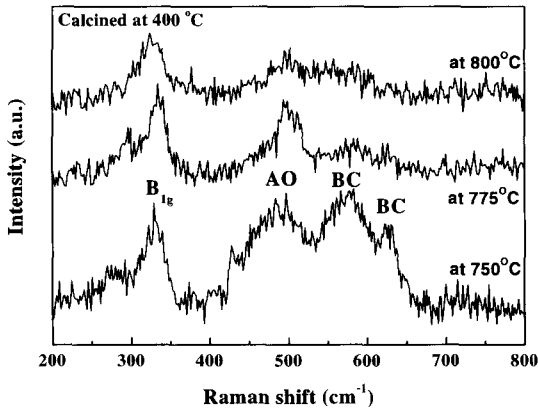


그림 5. 400 °C에서 하소한 후 750 °C, 775 °C, 800 °C에서 상형성 한 박막의 Raman 분광분석.
 Fig. 5. Raman spectra of YBCO films prepared by films fired at 750 °C, 775 °C, and 800 °C after calcining at 400 °C.

각 48.6과 40.9로 낮은 값을 가지며, 775 °C에서 상형성한 박막에서 103.9로 가장 우수한 강도값을 가지는 것으로 확인 되었다. 극점도 분석에서 in-plane의 반가폭 (FWHM; full-width at half-maximum)을 측정하였다. 750 °C, 775 °C, 800 °C에서 열처리한 박막의 in-plane 반가폭은 각각 5.8°, 5.2°, 8.3°이며 out-of-plane 반가폭은 각각 6.1°, 8.4°, 6.7°로 측정되었다. 온도에 따른 반가폭의 차이는 2°-3° 범위로 크진 않으나 in-plane과 out-of-plane 반가폭의 변화경향은 서로 일치하지 않으며 열처리 온도에 따라서도 일정하지 않게 나타났다.

상형성 온도에 따른 YBCO 박막의 Raman 스펙트럼을 그림 5에 나타냈다. Raman 분광분석은 박막 표면에서 입사 레이저와 관찰 방향이 수직인 xx/yy mode[16]를 이용하였으며 YBCO 박막의 산소함량, 2상 형성 등에 대한 정보를 간접적으로 알 수 있다. 그림에서 YBCO 박막과 관련된 phonon 모드인 340 cm⁻¹ (B_{1g}), 500 cm⁻¹ (AO), 590 cm⁻¹ 과 630 cm⁻¹ (BC)의 3가지 Raman 모드가 관찰되었다. 3가지 모드중 B_{1g} 모드는 YBCO 구조중 CuO₂면의 out-of-phase bending bond를 나타내며, AO 모드는 O-O 결합의 stretching bond 정보를, BC 모드는 Ba-rich상의 존재를 나타낸다[17].

750 °C에서 상형성한 박막의 경우 480 cm⁻¹ - 500 cm⁻¹의 범위에 걸쳐 넓은 영역을 가진 AO 모드가

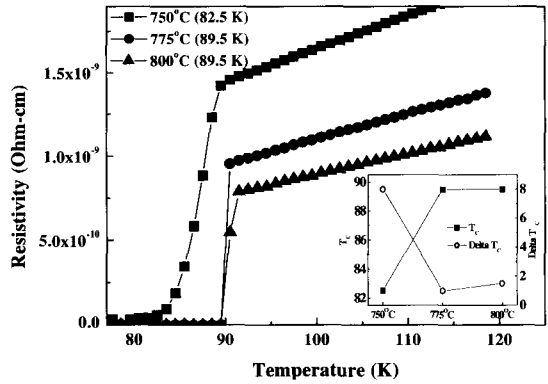


그림 6. 400 °C에서 하소한 후 750 °C, 775 °C, 800 °C에서 상형성 한 박막의 임계온도.
 Fig. 6. Critical temperature of the films fired at 750 °C, 775 °C, and 800 °C after calcining at 400 °C.

관찰되었다. 500 cm⁻¹의 Raman shift는 YBCO 박막의 7.0에 근접한 산소 화학량론을 나타내며, Raman shift의 감소는 산소함량의 감소를 의미한다. 따라서 750 °C에서 열처리한 박막은 7.0 이하의 넓은 분포를 가지는 산소함량을 가지며 임계온도의 저하가 예상된다. 또한, 590 cm⁻¹과 630 cm⁻¹의 광범위한 BC 모드가 관찰되어 BaCuO₂와 같은 Ba-rich 상이 존재하는 것을 알 수 있다[18]. 775 °C와 800 °C에서 상형성한 박막의 경우 BC 모드가 관찰되지 않으며, 500 cm⁻¹의 AO 모드가 관찰되므로 Ba-rich 상이 존재하지 않고, 또한 YBCO 박막의 산소함량이 750 °C 시편 보다 상대적으로 높고 7.0에 근접할 것으로 예상된다.

그림 6에 YBCO 박막의 임계온도 (T_c)와 전이 온도 구간 (ΔT_c)을 나타냈다. 750 °C에서 상형성한 박막의 경우 T_c-zero와 T_c-onset은 각각 82.5 K와 90.5 K의 낮은 값을 가지며 8 K의 넓은 전이온도 구간을 가진다. 임계온도는 격자내 산소함량과 산소의 ordering에 매우 민감하게 의존하므로, 이 박막의 낮은 임계온도와 넓은 전이온도 구간을 가지는 원인은 YBCO 내의 낮은 산소 함량이 직접적인 원인인 것으로 사료된다. 반면에, 775 °C와 800 °C에서 상형성한 박막의 경우 89.5 K의 높은 임계온도와 2 K 이하의 전이온도 구간을 가지므로 산소함량이 7.0에 근접할 것으로 사료되며 이러한 결과는 Raman 분석결과와도 일치한다.

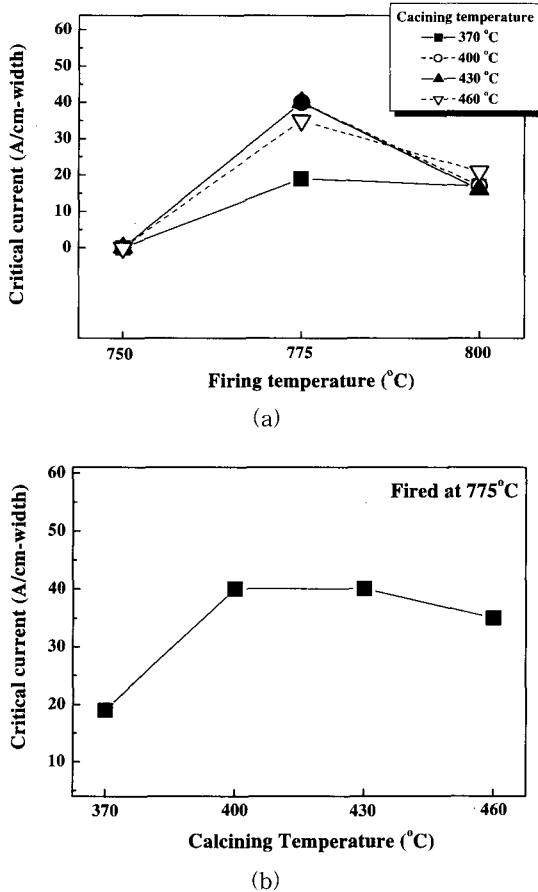


그림 7. 열처리 온도와 임계전류의 관계. (a) 임계전류 vs. 하소 및 상형성 온도 (b) 임계전류 vs. 하소 온도.

Fig. 7. Relation of heat-treatment temperatures and critical current. (a) critical current vs. calcining and firing temperatures, and (b) critical current vs. calcining temperatures.

그림 7(a)는 하소와 상형성 온도에 대한 박막들의 임계전류를 나타낸다. 가장 낮은 온도인 750 °C에서 열처리한 박막의 경우 하소 온도에 관계없이 모두 임계전류가 측정되지 않았으며 775 °C에서 열처리한 박막의 경우 모든 하소 온도에서 임계전류가 증가하여 가장 높은 값이 측정되었다. 그리고 800 °C에서 열처리한 박막은 임계전류가 다소 감소하는 경향을 보인다. 750 °C에서 열처리한 박막에서 임계전류가 측정되지 않은 원인으로서는 82.5 K의 낮은 임계온도와 함께 미세조직에서 관찰된

다수의 a-축 결정립의 존재, 그리고 XRD와 Raman 분석에서 관찰된 Ba-rich상이 2상으로 존재하기 때문인 것으로 사료된다. Ba-rich상과 같은 2상들은 일반적으로 YBCO 결정립 사이에 존재하는 것으로 알려져 있으며, 결정립들간의 weak-link[15]를 증가시켜 임계전류가 감소하는 경향을 보이게 된다.

반면에, 775 °C로 열처리한 박막에서 가장 높은 임계전류가 측정된 원인은 상형성 온도가 증가함에 따라 2상이 형성되지 않았고, a-축 결정립의 급격한 감소와 함께 미세조직과 집합도가 개선되고 결정립 크기가 증가하면서 박막의 치밀화가 진행된 것에 기인한다. 이러한 경향은 앞선 박막의 미세조직 분석, Raman 분광분석, 극점도 분석 결과와도 일치한다. 열처리 온도가 800 °C로 증가하면서 임계전류가 다시 감소하는 원인은 명확하게 이해되지 않고 있다. 즉, 800 °C에서 열처리한 시편은 YBCO상의 형성정도, 집합도, 기공율 등의 미세조직이 775 °C에서 열처리한 시편과 유사하게 나타났으므로 임계전류값과 미세조직과의 연관성에 대해 추후 더 세밀하게 연구되어야 할 것으로 사료된다.

최적 상형성 열처리 온도인 775 °C에서 하소 온도의 변화에 대한 임계전류값을 그림 7(b)에 다시 나타냈다. 370 °C의 가장 낮은 온도에서 하소한 박막의 경우 18 A/cm-width의 임계전류가 측정되었고, 400 °C, 430 °C, 460 °C로 하소 온도가 증가한 박막의 경우 각각 40, 40, 35 A/cm-width의 향상된 임계전류가 측정되었다. 370 °C로 하소한 박막에서 낮은 임계전류가 측정된 원인은 그림 2(a)에서와 같이 결정립의 배향성이 낮기 때문인 것으로 보인다. 400°C-460°C의 고온에서 하소한 박막들의 임계전류는 큰 변화가 없었으며, 40 A/cm-width의 임계전류와 1.8 MA/cm²의 임계전류밀도 값이 가장 우수한 특성으로 측정되었다. 따라서 열처리 온도에 대한 임계전류 특성으로 미루어 400 °C 이상의 하소 온도와 775 °C의 상형성 온도에서 최적의 임계전류를 보이는 것을 알 수 있다.

박막두께에 따른 임계전류 특성을 평가하기 위해 dip-coating과 하소 열처리를 1-5회 반복하여 박막두께를 증가시켰으며, 하소 및 상형성 열처리는 각각 400 °C와 775 °C로 하였다. 그림 8은 반복 코팅한 박막들의 XRD 결과를 나타내었다. 1회 코팅한 박막은 우수한 c-축 배향성과 함께 높은 YBCO (00l)의 강도값을 가지며, BaF₂를 포함한 2상은 관찰되지 않았다. 반면에 3-5회 반복코팅한

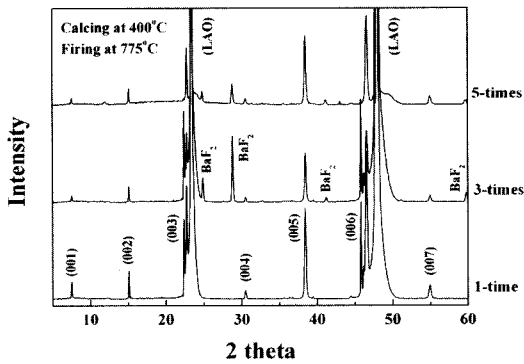


그림 8. 1, 3, 5번 반복 코팅한 박막의 XRD 패턴.
 Fig. 8. The XRD patterns of the film dip-coated by (a) once, (b) 3th and (c) 5th times.

박막은 두께가 증가하면서 BaF₂가 열처리 공정중 완전히 분해되지 않고 2상으로 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 박막두께가 증가함에 따라 YBCO 상형성이 완전히 일어나기 위해서는 열처리 시간을 증가시켜야 할 것으로 예상된다.

그림 9(a)는 반복코팅 횟수에 따른 박막의 두께 변화를 나타냈다. 1회, 2회, 3회, 4회, 5회 코팅시 박막의 두께는 각각 약 0.4 μm, 0.8 μm, 1.1 μm, 1.7 μm, 2.2 μm로 선형적으로 증가하는 경향이 관찰되었다. 반복코팅 횟수에 따른 임계전류 밀도 및 임계전류 밀도를 그림 9(b)에 나타냈다. 39 A/cm-width의 임계전류가 측정된 1회 코팅한 박막에서 160 A/cm-width가 측정된 4회 반복코팅 박막까지 임계전류는 증가하는 경향을 보이다가 5회 반복 코팅한 박막에서 50 A/cm-width로 임계전류가 급격히 감소하는 경향을 보인다. 임계전류밀도는 1-4회 반복 코팅한 박막에서 0.85 MA/cm²-1.21 MA/cm²의 범위를 가지며 이후 5회 코팅한 박막은 0.23 MA/cm²로 급격하게 감소하였다.

이러한 원인으로는 박막의 두께가 적절한 두께 이상으로 증가하면 하소된 박막에서의 건조응력(drying stress)에 의한 균열(crack) 발생, 불균일한 두께 및 표면조도, 집합도 저하와 2상의 불충분한 분해 등에 의해 임계전류밀도가 감소한 것으로 추측된다. T. Honjo는 YBCO 박막의 성장 메커니즘과 속도는 가습분위기에 의한 박막표면의 HF 제거속도에 의존한다는 것을 mass transfer model로 설명하였다[20]. 즉, HF와 H₂O는 각각 박막의 성장방향과 반대방향으로 확산되며, 박막은 이들의

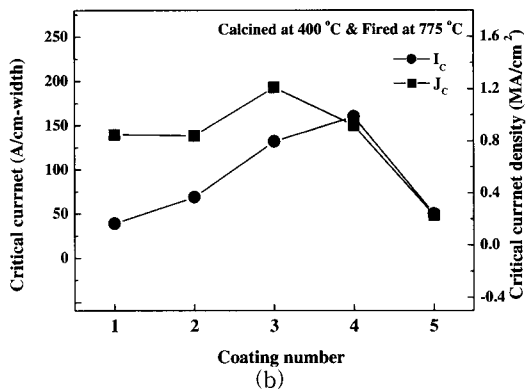
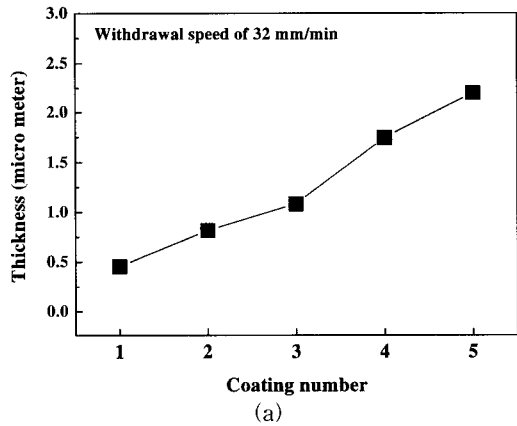


그림 9. 코팅횟수에 따른 (a) 박막두께와 (b) 임계전류와 임계전류 밀도.

Fig. 9. Dependence of (a) film thickness and (b) critical current and critical current density on the coating number.

확산에 의존하여 성장하게 되므로 박막의 두께가 증가하게 되면 H₂O의 내부 확산이 불충분하게 되고, YBCO 박막의 성장이 제한적이며 BaF₂등의 2상은 완전히 분해되지 않고 박막 내에 잔류하여 임계특성을 저하시키는 원인이 된다. 따라서 박막의 두께 증가에 대하여 충분한 H₂O의 확산이 가능하도록 열처리 시간을 증가[21] 시키거나 가습분위기의 습도를 증가[22] 시키는 방법으로 완전한 YBCO 상형성과 2상의 제거를 통해 임계전류특성의 저하를 최소화 할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 두께증가에 따른 미세조직의 변형을 최소화시키기 위해 코팅용액에 DEA (diethanolamine)를 첨가하여 박막의 잔류응력을 제거하고 표면조도를 향상시킴으로써 반복 코팅한 박막의 미세조직을 균일하게 유지할 필요가 있는 것으로 판단된다[23].

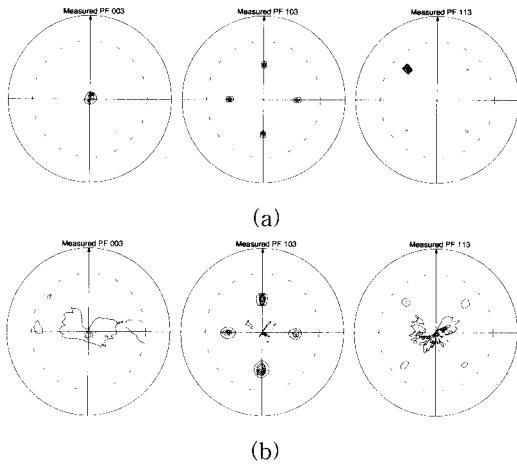


그림 10. 1, 5번 반복 코팅한 박막의 (003), (103), (113) 극점도.
 Fig. 10. (003), (103), and (113) pole-figures of the film dip-coated by (a) once and (b) 5th times.

박막의 두께증가에 따른 집합도를 평가하기 위해 1회 코팅한 박막과 5회 코팅한 박막의 극점도 분석결과를 그림 10에 나타냈다. 1회 코팅한 박막의 극점도는 그림 4(b)와 유사하게 우수한 극점도 대칭성을 가진 양측정렬된 cube 집합조직을 형성하였으며, 다른 성분 (minor texture component)은 관찰되지 않았다. 또한 in-plane과 out-of-plane의 반가폭은 각각 5.8°와 10.9°로 측정되었다. 5회 코팅한 박막에서는 박막두께가 증가하면서 집합도의 저하와 다른 성분들이 함께 관찰되고 있으며, in-plane과 out-of-plane의 반가폭은 각각 8.4°와 11.8°로 1회 코팅한 시편에 비하여 크게 나타났다. 이러한 집합조직의 감소는 박막의 두께가 증가함에 따라 기판과의 계면으로부터 박막의 성장방향으로 무질서한 방향성을 가지는 결정립이 성장하여 집합도가 저하되고, 또한 그림 8의 XRD 결과에서 확인된 BaF₂의 2상이 박막내에 잔류하기 때문으로 사료된다.

일반적으로 PLD, MOCVD, co-evaporation[24-26]등으로 제조한 선재에서 박막의 두께가 증가함에 따라 임계전류밀도는 감소하는 경향을 가지나, MOD법으로 제조된 박막의 경우는 이와 달리 적절한 두께까지 임계전류밀도가 증가하는 경향이 보고되었다[10,27]. T. Muroga는 박막의 두께가 적정수준까지 증가하여도 임계전류밀도의 감소가 발

생하지 않으며, 임계값 이상으로 두께가 증가되면 임계전류가 감소하는 경향을 가지는 것으로 보고하였다[28]. 본 연구에서는 코팅을 3회와 4회 반복한 경우, 즉 박막두께가 1.1 μm와 1.7 μm인 시편에서 임계전류밀도와 임계전류가 각각 가장 높게 측정되었으며, 두께가 더욱 증가되면 임계전류특성은 감소되는 것으로 관찰되었다. 따라서 박막의 상형성과 집합도가 저하되지 않는 범위에서 박막의 두께를 증가시키면 임계전류특성을 효과적으로 향상시킬 수 있을 것이다.

4. 결론

TFA-MOD법을 이용하여 LAO 단결정 위에 YBCO 박막을 증착하였다. 박막은 하소 및 상형성 열처리 온도와 박막두께를 변화하여 제조하였으며 미세조직, 집합도, 2상 형성, 임계특성 등을 평가하였다. 박막의 임계전류, 집합도, 산소함량, 결정립 크기와 방향성은 상형성 온도에 민감하게 영향을 받았으며, 400 °C-430 °C에서 하소하고 775 °C에서 상형성한 박막에서 89.5 K의 가장 높은 임계온도와 40 A/cm-width (J_c=1.8 MA/cm²)의 임계전류가 측정되었다. 우수한 임계온도와 임계전류가 측정된 원인으로는 박막이 치밀하고, 우수한 집합도를 가지며, Ba-rich상과 같은 2상이 형성되지 않은 것과 관련이 있는 것으로 판단된다.

박막의 두께증가에 대한 임계특성을 평가하기 위해 1-5회 반복코팅 하였다. 박막의 두께는 코팅 횟수에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며 측정된 임계전류는 1회 (0.4 μm) 코팅시 39 A/cm-width에서 4회 (1.7 μm) 코팅시 160 A/cm-width로 박막두께 증가에 따라 향상되었으며, 임계전류밀도는 1-4회 코팅까지 0.8-1.2 MA/cm²의 범위를 가지는 것으로 측정되었다. 이후 5회 코팅한 박막에서는 임계전류와 전류밀도가 급격하게 0.23 MA/cm²로 감소하였으며 이는 4번 반복코팅까지는 박막의 미세조직의 균일성이 크게 저하되지 않았기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2003-041-D00268).

본 연구의 Raman 분석에 많은 조언과 도움을 주신 이화여자대학교 조월림 교수님께 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Y.-A. Jee, M. Li, B. Ma, V. A. Maroni, B. L. Fisher, and U. Balachandran, "Comparison of texture development and superconducting properties of YBCO thin films prepared by TFA and PLD processes", *Physica C*, Vol. 356, p. 297, 2001.
- [2] B. Zhao, H. B. Yao, K. Shi, Z. H. Han, Y. L. Xu, and D. L. Shi, "Effect of precursor stoichiometry on the superconducting properties of fluorine-free sol-gel YBCO thin films", *Physica C*, Vol. 386, p. 348, 2003.
- [3] 김선미, 박미화, 이기진, 차덕호, T. Ishibashi, K. Sato, "MOD 방법을 이용한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ 박막제작", 전기전자재료학회논문지, 16권, 11호, p. 1035, 2003.
- [4] T. Manabe, W. Kondo, I. Yamaguchi, M. Sohma, T. Tsuchiya, K. Tsukada, S. Mizuta, and T. Kumagai, "Critical current density and microwave surface resistance of 5-cm-diameter YBCO films on LAO substrates prepared by MOD using an infrared image furnace", *Physica C*, Vol. 417, p. 98, 2005.
- [5] X. L. Ma, K. Yamagiwa, and Y. Ikuhara, "YBCO and YbBCO superconducting films prepared by chemical solution deposition on STO (001) substrate", *Chemical Physics Letters*, Vol. 347, p. 285, 2001.
- [6] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, and B. W. Hussey, "Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 52, p. 2077, 1988.
- [7] T. Izumi, Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, J. Matsuda, S. Asada, T. Honjo, Y. Shiohara, T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, Y. Yamada, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto, A. Yoshinaka, and A. Yajima, "Progress in development of coated conductors by TFA-MOD processing", *Physica C*, Vol. 412-414, p. 885, 2004.
- [8] Y.-A. Jee, B. Ma, V. A. Maroni, M. Li, B. L. Fisher, and U. Balachandran, "Texture development and superconducting properties of YBCO thin films prepared by a solution process in low oxygen partial pressure", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 14, p. 285, 2001.
- [9] O. Castano, A. Cavallaro, A. Palau, J. C. Gonzalez, M. Rossell, T. Puig, F. Sandiumenge, N. Mestres, S. Pinol, A. Pomar, and X. Obradors, "High quality YBCO thin films grown by trifluoroacetates metalorganic deposition", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 16, p. 45, 2003.
- [10] S. Annavarapu, N. Nguyen, S. Cui, U. Schoop, C. Thieme, M. W. Rupich, T. Kodenkandath, D. Verebelyi, W. Zhang, X. Li, Q. Li, M. Paranthaman, A. Goyal, C. Cantoni, M. M. Kowalewski, and F. A. List, "Progress towards a low-cost commercial coated conductor", *Mater. Reas. Soc. Symp. 2002-Proc.*, p. 689, 2002.
- [11] M. W. Rupich, U. Schoop, D. T. Verebelyi, C. Thieme, W. Zhang, X. Li, T. Kodenkandath, N. Nguyen, E. Siegal, D. Buczek, J. Lynch, M. Jowett, E. Thompson, J.-S. Wang, J. Scudiere, A. P. Malozemoff, Q. Li, S. Annavarapu, S. Cui, L. Fritzscheier, B. Aldrich, C. Craven, F. Niu, R. Scudiere, A. Goyal, and M. Paranthaman, "YBCO coated conductors by an MOD/RABiTS process", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Vol. 13, No. 2, p. 2458, 2003.
- [12] T. Araki and I. Hirabayashi, "Review of a chemical approach to YBCO-coated superconductors-metalorganic using trifluoroacetates", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 16, No. 11, p. R71, 2003.
- [13] J. Fujita, T. Yoshitake, A. Kamiyo, T. Satoh, and H. Igarashi, "Preferentially oriented epitaxial Y-Ba-Cu-O films prepared by the ion beam sputtering method", *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, p. 1292, 1988.
- [14] R. K. Singh and J. Narayan, "Nature of epitaxial growth of high- T_c laser-deposited Y-Ba-Cu-O films on (100) strontium titanate substrates", *J. Appl. Phys.*, Vol. 67, p. 3785, 1990.

- [15] Y.-A. Jee, B. Ma, V. A. Maroni, M. Li, B. L. Fisher, and U. Balachandran, "Texture development and superconducting properties of YBCO thin films prepared by a solution process in low oxygen partial pressure", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 14, p. 285, 2001.
- [16] M. J. Pelletier, "Analytical applications of Raman spectroscopy", Blackwell Science, p. 66, 1999.
- [17] K. Venkataraman, D. F. Lee, K. Leonard, L. Heatherly, S. Cook, M. Paranthaman, M. Mika, and V. A. Maroni. "Reel-to-reel X-ray diffraction and Raman microscopy analysis of differentially heat-treated Y-BaF₂-Cu precursor films on metre-length RABiTS", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 17, p. 739, 2004.
- [18] S. Hong, H. Jo, H. Cheong, and G. Park, "Characterization of defect modes in YBCO thin films probed by Raman scattering", *Physica C*, Vol. 418, p. 28, 2005.
- [19] D. behera and N. C. Mishra, "Granularity controlled percolative current conduction in YBCO/Ag composite thick films", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 15, p. 72, 2002.
- [20] T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, H. Fuji, J. Shibata, T. Izumi, and Y. Shiohara, "Growth mechanism of YBCO films in metal organic deposition method using trifluoroacetates", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Vol. 12, No. 2, p. 2516, 2003.
- [21] R. teranishi, H. Fuji, T. Honjo, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, J. Shibata, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, and M. Yoshimura, "Growth mechanism of Y123 film by MOD-TFA process", *Physica C*, Vol. 378-381, p. 1033, 2002.
- [22] T. Araki, Y. Takahashi, K. Yamagiwa, T. Yuasa, Y. Iijima, K. Takeda, S. B. Kim, Y. Yamada, and I. Hirabayashi, "Fabrication of YBCO films on buffered metal tapes fired at low temperature by MOD method using trifluoroacetate salts", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Vol. 11, No. 1, p. 2869, 2001.
- [23] J. T. Dawley, P. G. Clem, T. J. Boyle, L. M. Ottley, D. L. Overmyer, and M. P. Siegal, "Rapid processing method for solution deposited YBCO thin films", *Physica C*, Vol. 402, p. 143, 2004.
- [24] 문병무, "'Off-axis' 레이저 기법에 의한 고온 초전도 YBCO 박막의 특성", *전기전자재료학 회논문지*, 8권, 3호, p. 285, 1995.
- [25] B.-H. Jun, J.-K. Choi, H.-J. Kim, and C.-J. Kim, "Fabrication of YBCO superconducting tape by metal organic chemical vapor deposition", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Vol. 15, No. 2, p. 2751, 2005.
- [26] 김호섭, Dongqui Shi, 고락길, 정준기, 하홍수, 송규정, 박 찬, "초전도 테이프 제작을 위한 니켈기판 상의 산화물 박막 증착", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 12호, p. 1356, 2004.
- [27] T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, Y. Tokunaga, H. Fuji, J. Shibata, S. Asada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, A. Kaneko, and K. Murata, "Fabrication and growth mechanism of YBCO coated conductors by TFA-MOD process", *Physica C*, Vol. 392-396, p. 873, 2003.
- [28] T. Muroga, T. Araki, T. Niwa, Y. Iijima, T. Saito, I. Hirabayashi, Y. Yamada, and Y. Shiohara, "CeO₂ buffer layers deposited by pulsed laser seposition for TFA-MOD YBCO superconducting tape", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Vol. 13, No. 2, p. 2532, 2003.