

Fabrication and characterization of metal oxide films on textured metal substrates

배향화된 금속기판에 산화물막의 제조와 분석

EunChul Choi, Inki Hong, Changho Lee, *Tae-Hyun Sung,
and Kwangsoo No

최은철, 홍인기, 이창호, 성태현, 노광수

373-1, KuSung-dong, YuSung-gu, TaeJon, Korea 305-701,
*Electronic and Optical Materials Laboratory, Dep. of Mat. Sci. & Eng.,
Korea Advanced Institute of Science and Technology*

**Korea Electric Power Research Institute*

대전광역시 유성구 구성동 373-1,
한국과학기술원 재료공학과 전자 및 광학재료 실험실
**한국전력연구원*

Recently, metal oxide films such as MgO or ZrO₂ have been studied as buffer layers to fabricate the superconductor with preferred orientation and as diffusion barriers to prevent the reaction between superconductor and metal substrate. In this research, we focused fabrication and characterization of MgO and ZrO₂ films on textured metal substrates. We fabricated MgO and ZrO₂ films on the Ni metal sheets by sol-gel dipping method. The microstructures of the films were investigated by SEM and AES analyses. The films were coated with different cycles and dried at 400°C and 500°C. The final films were

heat-treated at 700°C, 800°C, and 1000°C in air atmosphere. We investigated the alignment of MgO and ZrO₂ films on Ni metal sheets by XRD and pole figure. The grain growth of metal oxide films was improved by the increase of the drying temperature and annealing temperature. The grain growth was increased with the annealing temperature.

The alignment of metal oxide films depended on the thickness..

1.서론(Introduction)

고온 초전도체의 대규모 응용분야에 있어서 봉재 (또는 선재) 및 판재의 제조는 필수적이지만 선재를 포함하는 초전도체의 경우 가공성이 나쁘다는 점과 낮은 임계전류밀도가 실용화를 가로막는 가장 큰 장애가 되고 있다. 그래서 현 시점에서 선재의 배향화에 관한 연구가 절실히 필요한 상태이다. 초전도체의 배향화 방법은 여러 가지 있을 수 있다. 본 연구에서는 먼저 배향화된 기판을 이용하려 한다. 그 이유는 이 방법이 생산성 면에서 우수하기 때문이다. 배향화된 기판에 관한 연구는 현재 세계적으로 가장 많이 개발이 되고 있는 RABiTS 방법을 이용하는 것이다. 중간층 막의 제조로 금속모재와 초전도체는 현재 이 연구에서 예상하는 공정온도 1000°C 이상에서 활발하게 반응한다. 그러므로 반응을 방지할만한 막의 제조가 필수적이다. 그 동안 초전도체/중간층/기판의 연구에서 적합한 중간층 물질을 선택하고 이들의 피복기술에 대한 연구를 수행하였다. 기존의 연구결과에 의하면 순수한 Cu를 기판으로 사용하여 cold rolling과 annealing 공정을 통해 우수한 Cube texture를 얻을 수 있었다. 그러나 Cu는 쉽게 산화되고 산화 막과 기판의 lattice mismatch와 열팽창계수의 차이가 크며 또

한 기판의 stacking fault energy가 낮은 등 여러 가지 문제점이 존재하기 때문에 실제 sol-gel processing으로 중간반응 방지 막을 제조하는데 문제점이 나타났다. 위의 문제점을 해결하기 위하여 이번 실험에는 Ni을 기판으로 texturing과 buffer layer에 관한 연구를 진행하였다.

이 실험의 특이할 만한 사항은 sol-gel dip-coating을 이용하였는데 그 이유는 양면에 고르게 입힐 수 있으므로 한 면에만 입혔을 때 발생 될 수 있는 열팽창에 의해 선재가 변형되는 것을 막을 수 있다. 본 연구에서는 가장 적합한 공정조건을 수립하는 연구를 수행하였으며 막의 각종 특성과 함께 반응 방지 막으로써의 역할에 대한 평가를 실시하였다. 또한 초전도 후막/중간층 막/금속 모재를 제조하기 위해 중간층 막을 제조하여 분석하는 연구를 수행하였다.

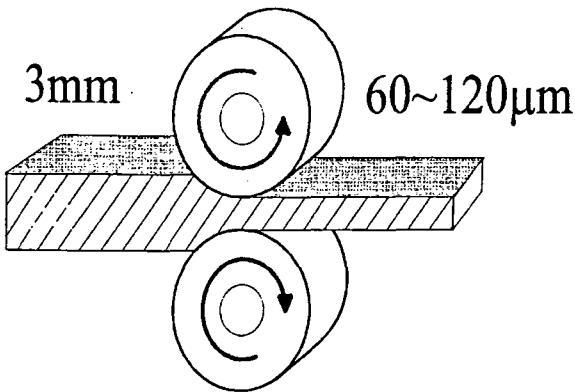
초전도후막을 MgO단결정 위에 성장시키기 위해 먼저 초전도후막/중간층막/금속 모재에서 금속모재가 배향화되는 것이 최우선이다. 그 위에 중간층막(MgO나 ZrO₂ 등, 혹은 combination)이 성공적으로 배향화되는 경우 초전도후막을 제조하고 적합한 용융공정을 시키게 되는 경우에 배향화된 고 전류용 초전도 선재를 제조할 수 있는 기술의 토대를 마련할 수 있다.

2. 실험방법

기판의 제작에 사용된 Ni는 Nilaco corporation의 Ni-313601로 순도는 99.95%이고 불순물의 함량은 Table.1에 Ni를 제외한 성분 별로 나타내었다. 기판의 배향화 작업은 한국과학기술원 물리학과와 실험장비를 사용하였는데 Fig.1에 나타낸 것과 같이 두께가 3mm인 Ni tape를 cold rolling하여 두께가 80-85 μ m 되게끔 만든 후 1m 길이의 연속 열처리 furnace에서 850-900 $^{\circ}$ C에서 시간당 12.5cm 이동시켜 전체 4~6시간 열처리시킴으로서 긴 선재에서 기판 전체가 일정한 배향성을 가지도록 하였다.

Table.1 Ni의 불순물 함량

불순물	C	Cu	Fe	Mn	Si
농도(%)	0.001	0.01	0.01	0.02	0.01

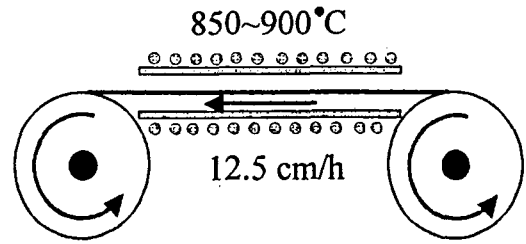


(a) rolling

기판의 basic data를 얻기 위해서 Ni의 rocking

curve 와 Φ -scan에서 FWHM의 값을 측정하였고 AFM photograph와 hight profile을 측정하였다.

그리고, 48시간 polishing 공정을 거친 기판을 500 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C, 1000 $^{\circ}$ C에서 10분간 Ni기판 산화실험을 수행하였다. 이 기초 실험에서 얻어진 data를 분석



(b) annealing

Fig.1 Schematic diagram of texturing process

하여 보다 좋은 우선 배향성을 얻기 위해서 제조된 MgO(1MOL)/ZrO₂(0.4MOL) sol-gel solution을 사용하여 20초간 dip-coating을 각각 1회, 3회, 5회 실시하였고 10분간 furnace에서 건조 후 10분간 700 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C, 1000 $^{\circ}$ C에서 각각 열처리하였다. 그리고 각각의 열처리 된 시편을 가지고 XRD, Pole Figure, SEM, AES등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni 기판의 배향화

다음 자료는 제조된 기판을 0.3 μ m 입자크기를 가진 alumina powder로 polishing 한 후 결정 배향성을 측정하였다. Fig.2의 pole figure와 Fig.3

의 XRD θ - 2θ scan에서 알 수 있는바와 같이 기판은 Ni(100) 방향으로 배향화 되었다.

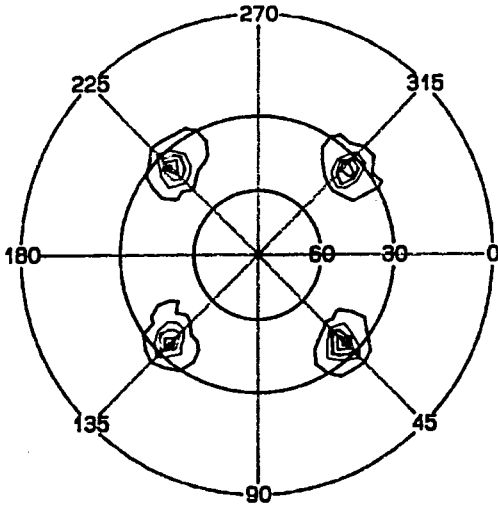


Fig.2 Ni(111) pole figure of the textured Ni substrate

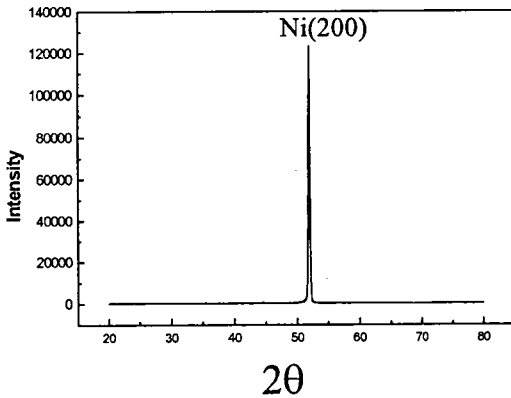


Fig.3 XRD θ - 2θ scan of the textured Ni substrates

Fig.4에 배향화된 Ni 기판의 rocking curve 와 ϕ -scan FWHM의 값은 각각 7° 와 9° 로서 축 방향과 면 방향에서 우수한 배향성을 갖는다는

사실을 확인하였다. Fig.5는 배향화된 Ni 기판의 AFM photograph와 high profile을 보여준다. 이 결과에서 바와 같이 polishing 한 후의 기판의 표면은 비교적 smooth하고 crack도 적었다. Fig.6은 Ni기판의 SEM 사진이다.

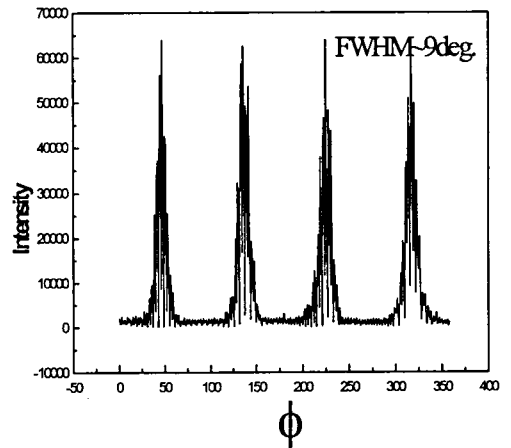
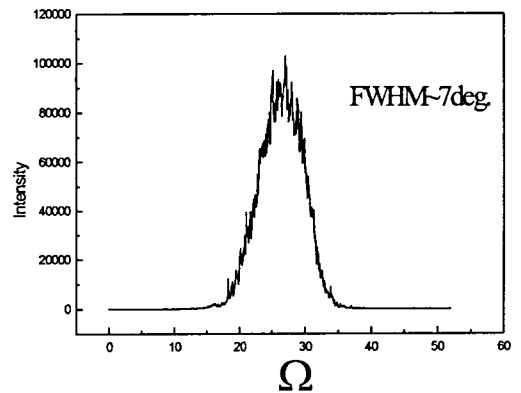


Fig.4 (a) Rocking curve and (b) ϕ -scan of the textured Ni substrate

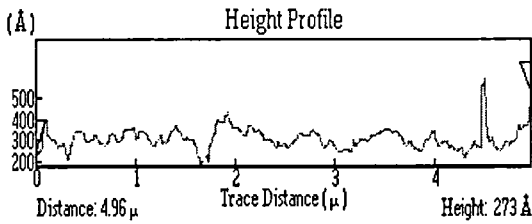
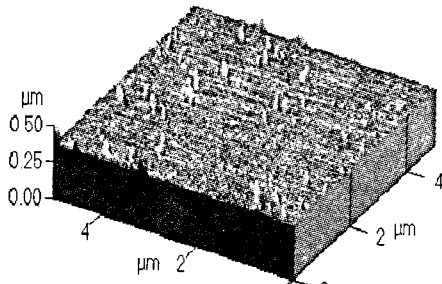


Fig.5 Atomic Force Microscopic(AFM) photograph of the Ni substrates

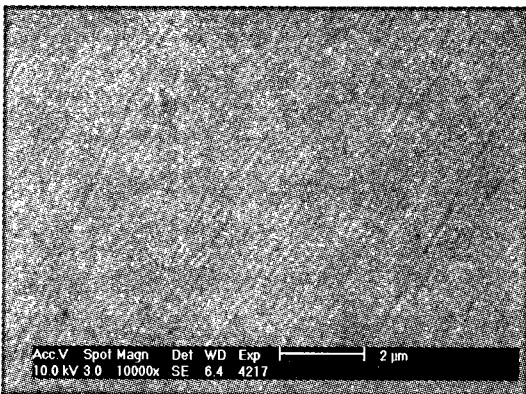


Fig.6 Ni surface($\times 10000$)

Fig.7의 XRD DATA로부터 500°C peak으로부터 이미 NiO 형성을 확인할 수 있었다. 1000°C peak에서 보면 poly하게 자라지만 (111)방향의 상대적 intensity가 큰 것으로 확인할 수 있으며, 800°C peak과 비교해 볼때 1000°C이상의 peak에서 (111) 방향으로 더욱 우선 성장할 것으로 생각된다. 실제 JCPDS card에서는 intensity가 (200) > (111) > (220) 순서임에 반해 실험에서는 (111) > (220) > (200)순서인데 이것은 NiO가 poly하게 자라는 중에도 (111) 방향으로 우선 성장한다고 판단된다.

Ni 기판과 NiO의 lattice mismatch를 계산해보면 Ni($a=3.514$)의 (200)방향과 NiO($a=4.18$) 방향에 대해 3:2 matching이 되는 경우 11% mismatch가 생기고 1:1 matching이 되는 경우 16%의 mismatch가 생기고 또한 (220) (200)에 대해 모두 약 16%의 mismatch를 이룬다는 계산을 얻어냈다. NiO/Ni 사이에서 energy는 이러한 lattice mismatch에 의한 strain energy와 surface energy의 합으로 나타낼 수 있는데 고온으로 올라갈수록 NiO의 두께가 두꺼워지고 따라서 mismatch term보다는 surface energy term이 더 dominant하게 작용해서 가장 closed pack 되어 surface energy를 낮출 수 있는 (111) 면에 대해 우선 성장하였다.

Fig.8의 800°C SEM 사진결과를 분석해 보면 상당히 porous한 NiO가 형성 반면에 Fig.9의 1000°C SEM 사진결과를 조사해보면 density가 높아졌으나 roughness 또한 크다는 결과를 얻었다.

3.2 NiO 산화막의 제조 및 배향성 분석

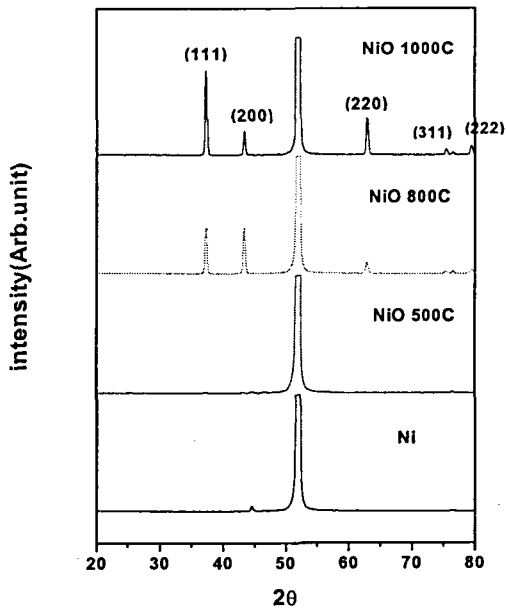


Fig.7 XRD patterns of Ni substrates at 500°C, 800°C, and 1000°C heat treatment

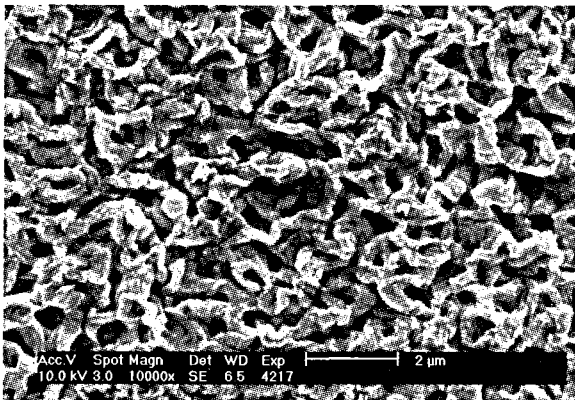


Fig.8 SEM image of Ni substrate at 800°C heat treatment

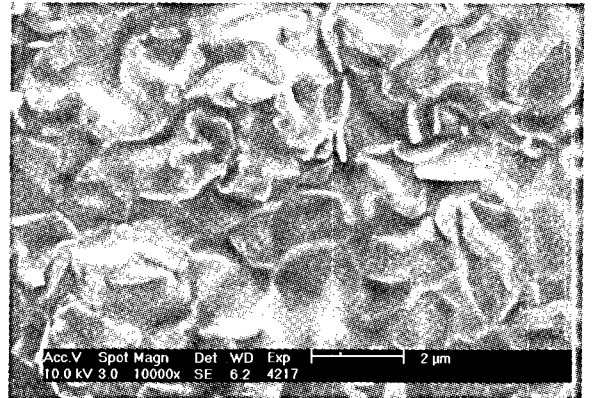


Fig.9 SEM image of Ni substrate at 1000°C heat treatment

3.3 Sol-Gel dip coating of MgO & MgO(1M0L)-ZrO₂ on NiO/Ni

Buffer layer로 사용될 MgO는 NiO와 동일한 결정구조(NaCl)를 갖고 있고 또한 lattice misfit가 0.86%밖에 되지 않기 때문에 중간 반응 방지 막에 매우 적합하다. 따라서 MgO막을 5회 dipping하였고 450°C에서 1시간 건조시켰으며 1000°C에서 1시간 결정화시켰다. Fig.10의 생성된 막을 SEM image로 관찰하였을 때에서 crack이 비교적 많았다. 막 표면의 EDS를 측정한 결과 Ni원소는 검출되지 않았다. 이는 MgO가 비교적 우수한 반응 방지 막 역할을 한다고 판단된다.

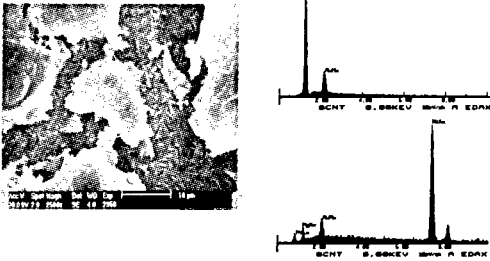


Fig.10 SEM image and EDS results of the MgO buffer layer dip coated on NiO/Ni

ZrO₂의 여러 dopant중 MgO를 doping시 lattice constant가 비교적 작기 때문에 기판 및 NiO와의 lattice misfit가 제일 작다. 본 연구에서는 MgO(1MOL) doped ZrO₂를 NiO/Ni위에 dip coating법으로 제조하였는데 Fig.11는 SEM image와 EDS 측정결과이다. 여기에서 알 수 있는바와 같이 ZrO₂막은

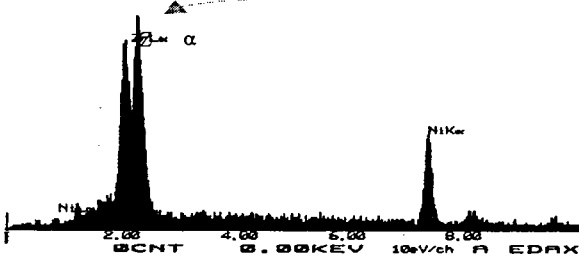
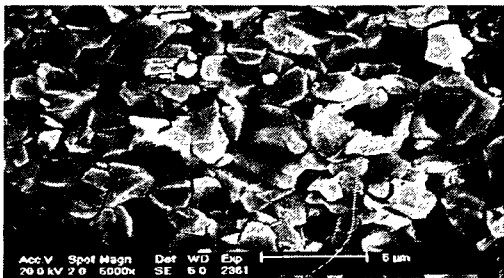


Fig.11 Analysis of SEM and EDS

비교적 치밀한 구조를 갖고 있었다. 그러나 문체점은 생성된 막이 배향성을 갖지 않는다는 점이 있다.

3.4 Sol-Gel dip coating of ZrO₂(0.4mol) on NiO/Ni

Fig.12의 XRD 결과를 보면 (400℃ 건조일 경우 도 동일) 경향을 보이지만 1000℃에서 NiO (220) peak이 (200) (111)에 비해 intensity가 강하게 나타났다. 이것은 제한적 환경에 따른 다른 경향성을 나타낸다고 생각된다. 400℃ 건조와 500℃ 건조 후 700℃/800℃ 열처리된 pole figure를 분석해보면 c축으로의 texturing 경향은 찾을 수 있지만 x-y축 방향으로 alignment 되어 있지 않았다. Fig.13,14,15 SEM의 사진을 보면 500℃부터 1000℃에 걸쳐 crack이 발견되는데 800℃부터는 이전의 직선적으로 날카로운 crack과는 다른 쪼개지는 zig zag crack이 발견되었다. 즉, 두 가지 형태의 crack이 함께 존재하였다.

따라서 두 crack 이 다른 mechanism에 의해 형성된 것으로 보여진다. Crack이 생기는 주원인은 internal stress에 의한 것이고 그 중에서 tensile stress에 기인한다. tensile stress가 일어나는 주요 mechanism은 ① 박막과 기판사이의 CTE의 차이에 의한 stress 발생, ② lattice가 매우 distort되어 있어서 lattice point에 vacancy와 같은 defect들이 loose하게 채워져 있는데 이러한 vacancy간에 short range attractive interaction에 의해 tensile stress 발생, 주로 lattice mismatch에 기인하며 셋째로 grain boundary relaxation에 의한 stress 발생 등으로 여겨진다. ②,③의 mechanism

은 박막이되는 경향이 있다. 두께가 두꺼워 짐에 따라 tensile stress의 accumulation이 증가하고 CTE의 영향보다 더 우세하게 나타났다

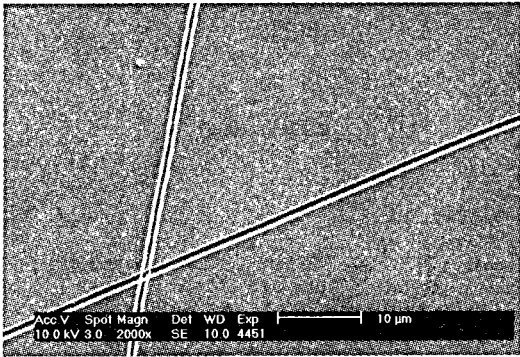


Fig.13 SEM image of crack formation at 50 °C drying

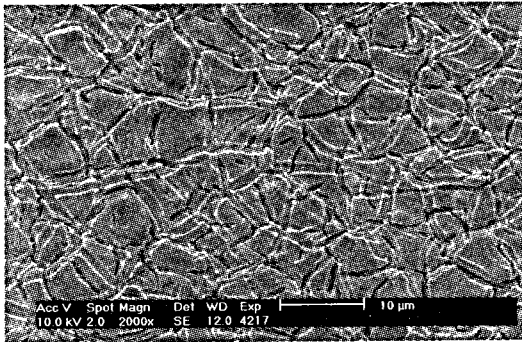


Fig.14 SEM image of crack formation at 400 °C drying

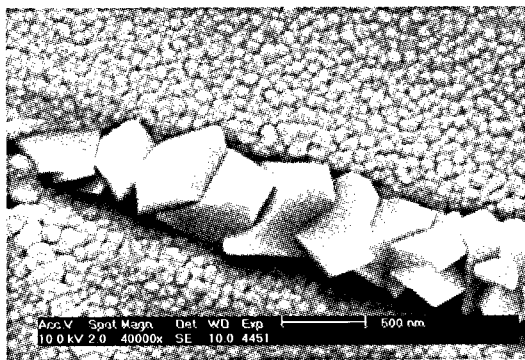


Fig.15 Formation of NiO along crack

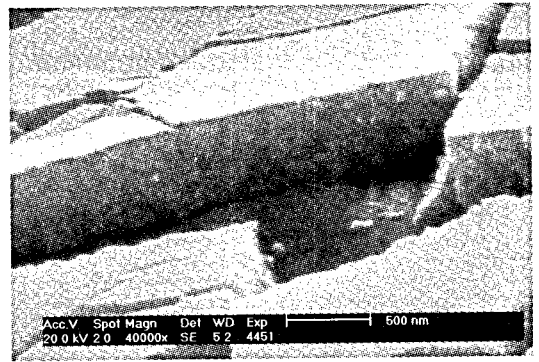


Fig.16 SEM image of ZrO₂/NiO/Ni

Fig.15 SEM 사진을 통해 보면 지그재그 crack이 시작된 800 °C는 NiO가 형성되는 온도이고 또 1000 °C에서 crack에 NiO가 형성되는 것을 통해 지그재그 crack은 NiO와 ZrO₂간의 mismatch에 기인한 것으로 판단된다. Fig.16은 기판의 단면을 촬영한 사진으로 NiO층위에 ZrO₂ 결정화가 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

또한 직선적인 crack은 건조과정에서부터 발생하였으므로 또 ZrO₂가 결정화되기 전에 이미 발생하였으므로 ZrO₂와 Ni 사이의 CTE차이에 기인한 것으로 생각된다. (그런데 한 논문에서는 buffer layer의 crack은 mismatch에 기인한다는 실험을 했다.[3]) 800 °C와 1000 °C SEM단면을 보면 ZrO₂의 두께가 얇아지면서 (700nm → 350nm) 결정화가 이뤄지고 반면 NiO 층은 두꺼워지고 있고, ZrO₂/NiO 사이의 adhesion은 ZrO₂/Ni, NiO/Ni에 비해 단단해 보였다.

ZrO₂가 cubic 구조를 갖고 있고 (111)방향으로의 intensity가 강하게 나타나며 (220), (200)순서로 peak이 나타나는데 이것은 JCPDS상의 intensity와 같은 양상이었다. 따라서 Ni기판의 영향으로 texturing되었다고 할 수는 없다. 1000 °C에서도 ZrO₂가 monoclinic 구조를 갖지만 peak intensity의 양상은

JCPDS card와 같음으로 역시 Ni 기판에 의해 texturing 되었다고 할 수는 없다. Fig.17의 800°C pole figure를 보면 가운데 붉은색에 (200)면의 peak이 존재하고, 입사면과 54.7°의 각을 이루는 (111)면을 pole figure 상에 주황색 선상으로 보면 x-y축으로 texturing 되어 있지 않고 random하게 배열되어 있음을 볼 수 있다. 푸른색 영역에도 ZrO_2 (311) (220) 면이 존재하는데 이 역시 texturing 되어 있지 않다. Fig.18의 1000°C pole figure에도 monoclinic 구조의 ZrO_2 에서 peak intensity가 가장 큰 (-111)과 (111)면에 대해 입사면에 대해 62.3°를 이루는데 그 역시 환영형태로 아무런 texturing 경향을 보이지 않았다.

NiO만 형성될 때와는 달리 1000°C에서 보면 NiO peak이 산화실험에서와는 달리 실제 jcpds card상에 나타난 intensity와 같은 양상을 보였다. 이것은 산화 실험 때와는 다른 주변환경에 기인하는 것으로 판단된다. 충분한 산소 공급과 외부직접적으로 노출된 surface에 대해 비교적 자유로운 grain들이 surface energy를 줄이는 방향으로 texturing되려는 경향을 보이려는 것과는 달리 1000°C에서도 ZrO_2 가 monoclinic 구조를 갖지만 peak intensity의 양상은 JCPDS card와 같음으로 역시 Ni 기판에 의해 texturing 되었다고 할 수는 없다.

결과적으로 400°C 건조부터 1000°C 열처리까지 완전히 불규칙한 crack이 생겼으며 700°C에서 ZrO_2 두께는 약 1 μ m 정도인데 단면촬영의 어려움으로 정확한 두께나 NiO형성은 AES분석을 가지고 분석하였다. Fig.19는 AES분석자료인데 Ni기판에 NiO층이 생성되어 있고 위에 ZrO_2 층이 있다는 것을 확인하였다.

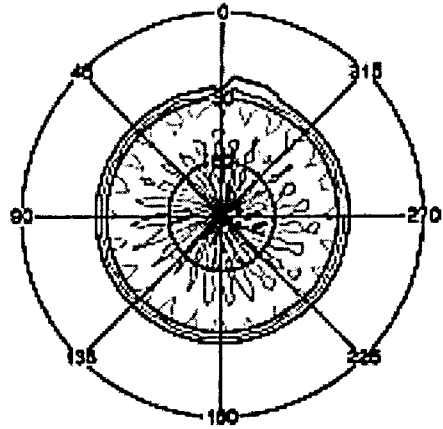


Fig.17 ZrO_2 (200) pole figure (Cubic)

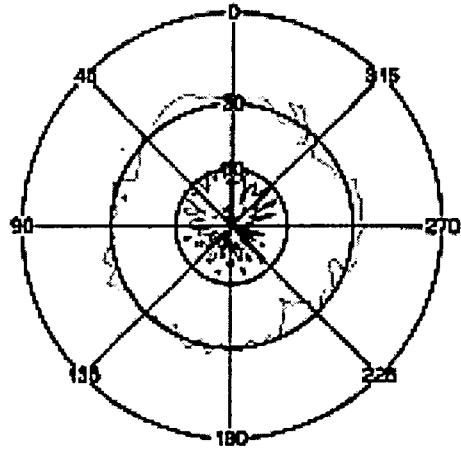


Fig.18 ZrO_2 (100) pole figure (Monoclinic)

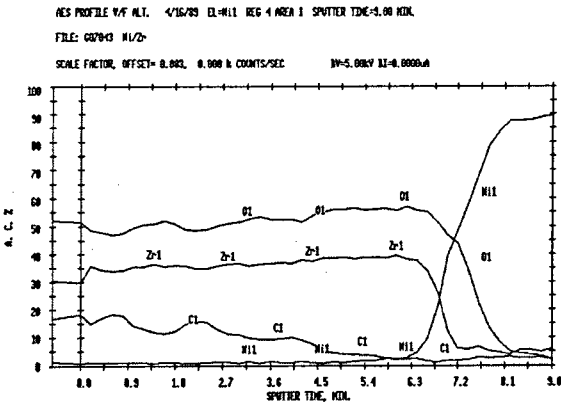


Fig.19 After 5-times coating and 500 °C dry, AES analysis of substrate at 700 °C heat treatment

4. 결론

고임계 전류를 위한 배향화된 YBCO 초전도 후막을 위한 Ni 기판의 산화, 중간 반응 방지 막의 도입 공정 중에 발생하는 NiO의 반응 방지 막의 역할은 NiO가 비교적 우수한 배향성을 나타냄으로 first buffer layer로써 사용 가능성을 시사하고 있다. MgO 막은 NiO와의 동일한 결정구조와 적은 misfit으로 적합한 중간 반응 막으로 생각되었으나 비교적 많은 crack의 생성과 생성된 막이 배향성을 갖지 않는 문제점이 있다. XRD, SEM 분석결과는 고온으로 갈수록

NiO의 density가 커지고 (111)방향으로의 우선 배향성이 확인되었다. 그러나 생성된 ZrO₂ 막이 배향성을 갖고 있지 않았다. Ni 기판을 ZrO₂에 5회 dipping 한 후 400 °C, 500 °C에서 각각 건조한 후 700 °C, 800 °C, 1000 °C에서 열처리하여 XRD, pole figure로 기판에 의한 반응 방지 막의 배향성을 확인하였다. ZrO₂는 500 °C 건조, 1000 °C 열처리를 ZrO₂의 결정화가 확인되었다. 400 °C, 500 °C 건조 조건시 모두 crack이 발생되지만 NiO가 온도가 올라감에 따라 crack을 통해 표면에 형성되어 ZrO₂는 기판과 달리 배향성을 갖지 않는다. 이 문제를 해결하기 위하여 dipping 횟수조절로 ZrO₂ 두께변화를 주어 반응 방지 막의 배향화시키기 위한 실험이 진행 중이다.

참고문헌

- [1] U. R. Evans and H. A. Miley
Nature, 139 (1937) 283.
- [2] Kenneth R. Lawless and Allan T. Gwthmey,
Acta Metallurgica, Vol. 4, 15-163 (1956)
- [3] Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings, Journal of Materials science
25(1990) 1537-1544