

## 2축 정렬된 Ni 선재 위에 MOCVD법에 의한 NiO의 조직 및 표면 분석

선종원<sup>1</sup>, 김형섭<sup>2</sup>, 지봉기<sup>3</sup>, 박해웅<sup>4</sup>, 홍계원<sup>5</sup>, 박순동<sup>6</sup>, 정충환<sup>7</sup>, 전병혁<sup>8</sup>, 김찬중<sup>9</sup>  
<sup>1</sup>한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀,  
<sup>2</sup>충남대학교 금속공학과, <sup>3</sup>성균관대학교 신소재공학과,  
<sup>4</sup>기술교육대학교 금속재료공학과, <sup>5</sup>한국산업기술대학교 전자공학과

### Texture and surface analysis of NiO prepared on biaxially textured Ni substrates by MOCVD method

Jong-Won Sun<sup>1</sup>, Hyoung-Seop Kim<sup>2</sup>, Bong Ki Ji<sup>3</sup>, Hai-Woong Park<sup>4</sup>, Gye-Won Hong<sup>5</sup>, Sun-Dong Park<sup>6</sup>, Choon-Ghwan Jung<sup>7</sup>, Byung-Hyuk Jun<sup>8</sup>, Chan-Joong Kim<sup>9</sup>

<sup>1</sup>Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute

<sup>2</sup>Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University

<sup>3</sup>Schools of Advanced materials Engineering, Sungkyunkwan University

<sup>4</sup>Department of metals and materials Engineering, Korea University of Technology and Education

<sup>5</sup>Department of Electronic Engineering, Korea Polytechnic University

ex-sun@kaeri.re.kr

**Abstract** - The NiO buffer layers for YBCO coated conductor were prepared on textured Ni substrates by MOCVD method and the degree of texturizing and the surface roughness were analyzed X-ray pole figure and AFM and SEM. Processing variables were oxygen partial pressure and substrate temperature. (200) textured NiO layer was formed at 450~470°C and oxygen partial pressure of 1.67 Torr. Out-of-plane( $\omega$ -scan) and in-plane( $\Phi$ -scan) texture were 10.34° and 10.00° respectively. The surface roughness estimated by atomic force microscopy was in the range of 3.1~4.6 nm.

## 1. 서 론

2축 정렬된 Ni 기판 위에 YBCO 박막을 직접 증착시키려는 연구들이 있었으나[1], Ni과 YBCO 박막간의 상호 확산으로 인해 양질의 초전도 박막을 제조하는데 어려움이 있었다. 따라서 모재인 니켈과 초전도층간의 확산을 억제하기 위한 완충층의 도입이 필요하게 되었다. 완충층으로는 NiO, CeO<sub>2</sub>, STO(SrTiO<sub>3</sub>), MgO, YSZ, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, BZO(BaZrO<sub>3</sub>) 등이 널리 사용될 수 있으나, 이 중 CeO<sub>2</sub>, YSZ, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등은 가장 가능성이 높은 재료로 집중적인 연구가 진행 중이다[2,3,4,5]. 니켈 모재 위에는 공기 중에서 사화에 의해 얇은 산화피막이 형성된다. NiO는 열팽창계수의 차이에 의한 박막의 미세 균열 발생을 억제하고, 격자상수 차이에 의한 박막의 적층성장예 영향을 미친다. 초기 연구에서는 Ni 기판을 인위

적으로 산화시켜 생긴 NiO가 모재와 초전도층간의 확산 barrier가 되도록 하는 연구들이 있었으나[3,6], NiO의 결정방향제어가 어렵고, 생성된 산화막의 조직이 치밀하지 못하여 Ni이 YBCO 박막내부로 침투하는 문제를 완전히 해결할 수 없었다. 그러나 Ni 기판을 산화시키지 않고 MOCVD (Metal organic chemical vapour deposition)법 같은 박막 증착 공정으로 NiO를 증착시킨다면 보다 균질한 산화박막층을 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 아직 많은 연구가 진행되지는 않았지만, 몇몇의 연구에 따르면 MOCVD 공정으로 NiO를 증착시킬 수 있음이 보고되었다[7,8].

본 연구에서는 2축 정렬된 Ni 테이프 위에 MOCVD법을 이용하여 YBCO의 완충층으로 사용 가능한 NiO를 증착하였다. 증착온도 및 산소분압에 따른 NiO의 증착양상을 조사하였으며, 제조된 박막의 표면특성과 집합조직에 대하여 연구하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험방법

본 실험에서는 비교적 낮은 온도에서 큰 증기압을 가지면서 열적 안정성을 갖는 원료물질인 Ni(tmhd)<sub>2</sub>(tmhd: 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione) 킬레이트 화합물을 사용하였고, 고체상대인 원료물질을 액상으로 만들기 위한 용매로는 THF(Tetrahydrofuran, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)를 사용하였다.

사용하고자 하는 킬레이트 화합물을 THF 용매에 녹여 원료용액을 만든 다음 원료 용액에 원료 테이프인 유리섬유를 넣어 원료용액이 유리섬

유에 스며들도록 하였다. 유리섬유가 충분히 적셔지면 유리섬유를 건조시켰다.

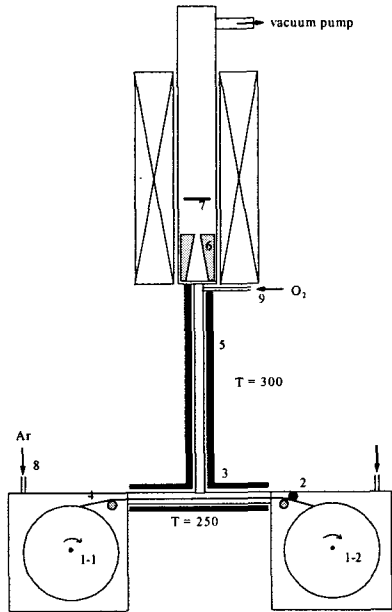


Fig. 1. Schematic diagram of belt-driven precursor feeding system and MOCVD reactor; 1-1: feeding spool with tension, 1-2: winding spool, 2: DC motor, 3: evaporation zone, 4: source feeding tape, 5: band heater, 6: nozzle, 7: substrate.

본 실험에서 사용한 반응기는 일반적인 MOCVD 장치를 연속적으로 사용하기 위해 원료 공급부에 벨트를 설치한 형태로, 크게 원료공급계(feeding system), 증착계(deposition system), 배기계(exhaust system)의 세 부분으로 나눌 수 있다. MOCVD 반응기의 계략도는 그림 1과 같다.

원료를 묻힌 유리섬유 테이프를 원료공급부에 설치한 다음, Ni 기판을 홀더에 고정하여 반응관 입구에 넣은 후, 회전진공펌프를 이용하여 반응관내의 압력을  $10^{-2}$  Torr까지 낮추었다. 완충층의 제조를 위해 환원가스인 Ar+H<sub>2</sub>(Ar : 96 %, H<sub>2</sub> : 4 %)를 1000 sccm으로 흘려주었으며, 압력을 10 Torr로 유지하였다. 수소를 포함한 환원가스를 사용한 이유는 금속 니켈표면에 형성된 산화층을 제거하기 위함이다. 반응관 내의 압력이 안정되면 기판을 반응부까지 밀어 넣고, 10분간 Ni 기판을 예열하여 표면의 산화막과 기타 불순물들이 제거되도록 하였다. 예열이 끝난 후 Ar+H<sub>2</sub>(Ar: 96 %, H<sub>2</sub>: 4 %)를 Ar로 바꾸고, 원료와 O<sub>2</sub>를 공급하여 10분 동안 반응시켰다. 반응 후 반응기에서 증착된 기판을 꺼내서 상온에서 냉각하였다.

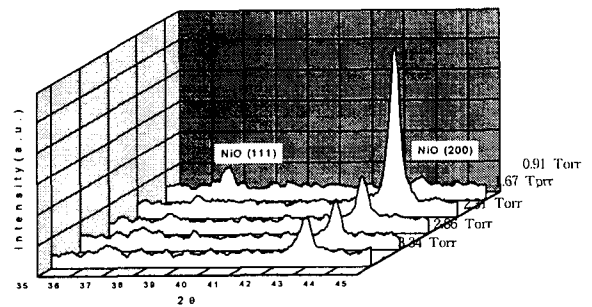
Ni 기판과 NiO 완충층의 특성을 조사하기 위해 결정구조와 미세구조, 표면의 morphology 등을 측정하였다. 결정구조와 미세구조의 분석은

각각 X-선회절(X-ray diffraction : XRD)과 전자 주사현미경(scanning electron microscopy: SEM)을 이용하였으며, 표면의 morphology는 AFM(atomic force microscopy)으로 분석하였다.

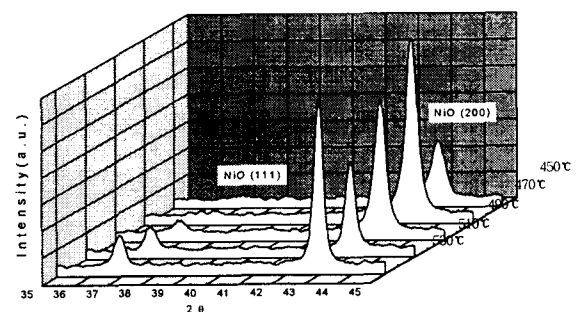
## 2. 2 실험결과 및 토의

그림 2(a)는 증착온도를 470°C로 고정시키고 산소 분압을 0.91~3.34 Torr 구간에서 변화시켜 제조한 NiO 완충층의 XRD 패턴이다. NiO (111) 회절강도는 산소분압에 관계없이 낮았고, 산소분압이 1.67 Torr일 때 NiO (200) 회절강도가 가장 높게 나왔다. 0.91 Torr에서는 NiO (200) 회절강도는 매우 약한 반면, NiO (111) 회절강도가 상대적으로 높았다.

그림 2(b)는 산소분압을 1.67 Torr로 고정시키고 증착온도(450~530°C)를 변화시킨 NiO 완충층의 XRD 패턴이다. 470°C에서 NiO (111) 회절강도가 가장 낮았고, NiO (200) 회절강도가 가장 높았다. 또한 온도가 증가할수록 NiO (111) 회절강도가 점진적으로 증가하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the NiO buffer layers deposited on Ni substrates; (a) at various oxygen partial pressures, (b) at various temperatures.

그림 3은 산소분압을 1.67 Torr로 일정하게 유지한 후, 증착온도를 달리하여 얻은 시편의 NiO (111)의 극점도 결과이다. 증착온도가 450°C

와 470°C일 때 잘 발달된 대칭형의 극점도 결과를 얻을 수 있었다. 이는 이 온도에서 집합조직이 잘 형성됨을 의미한다. 그러나 490°C 이상의 온도에서 집합조직은 거의 관찰되지 않았다.

그림 4는 집합조직이 관찰된 450°C와 470°C에서 증착된 NiO 완충층의  $\omega$ -scan과  $\Phi$ -scan 이다. 그림 4(a)에서 알 수 있듯이, 450°C에서  $\omega$ -scan의 반가폭은 9.81°, 470°C에서는 10.34°로 나타났으며, 그림 4(b)의 경우에는  $\Phi$ -scan은 450°C와 470°C에서 각각 11.38°와 10.00°로 나타났다. 증착온도 450°C와 470°C의 반가폭을 비교하면  $\omega$ -scan에서는 450°C가 470°C보다 0.53° 낮게 나타났고,  $\Phi$ -scan에서는 450°C가 470°C보다 1.38°높게 나타났다. 이 결과는 증착온도가 높을수록 out-of-plane의 집합조직은 덜 발달하나 in-plane은 더 잘 발달한다고 볼 수 있다.

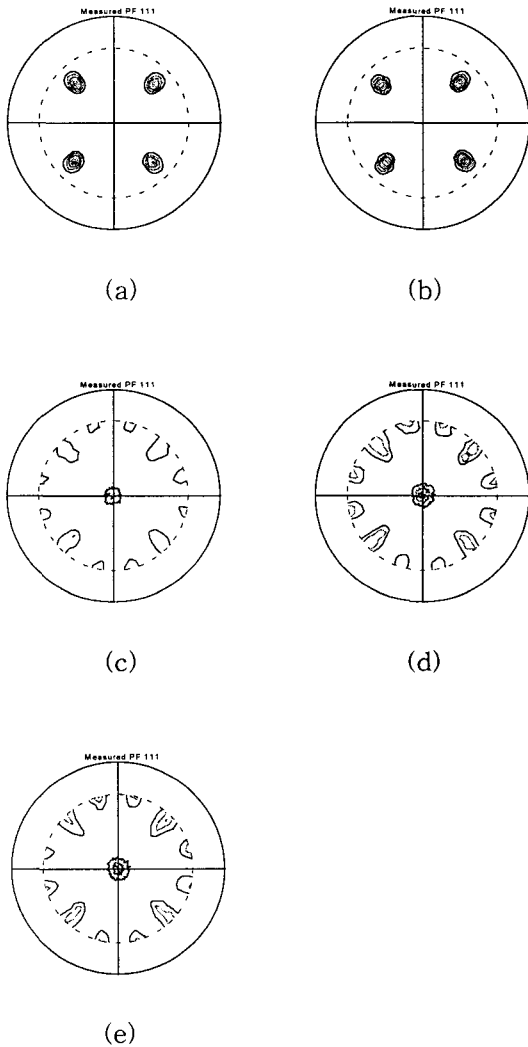


Fig. 3. NiO (111) pole figures of the NiO buffer layers deposited on textured Ni substrates at oxygen partial pressure of 1.67 Torr and various temperatures; (a) 450°C, (b) 470°C, (c) 490°C, (d) 510°C and (e) 530°C

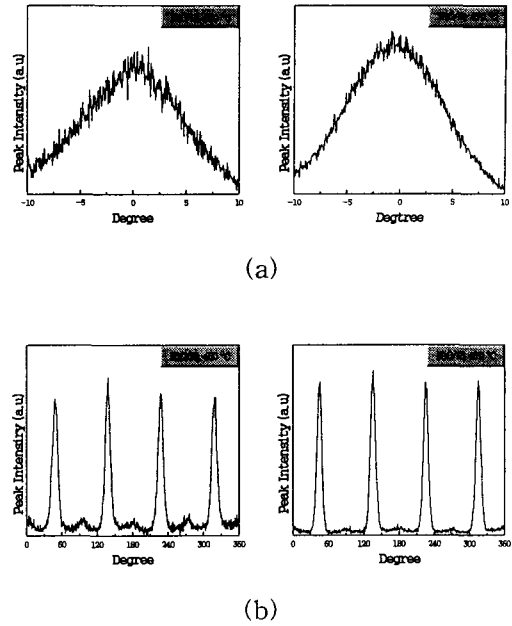


Fig. 4. (a) X-ray rocking curves and (b)  $\Phi$ -scan showing the out-of-plane and in-plane texture of the NiO buffer layers prepared at 450°C and 470°C, 1.67 Torr by MOCVD. Rocking curves of NiO (200) and  $\Phi$ -scan are presented for NiO (111).

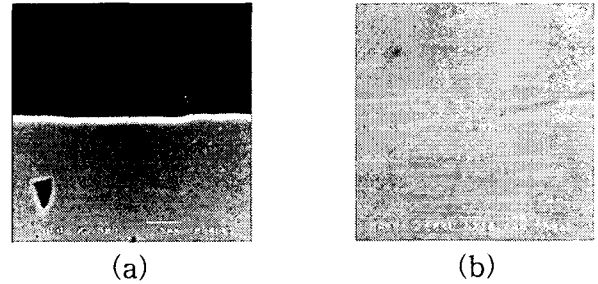


Fig. 5. SEM images of (a) the cross-section and (b) the surface of NiO buffer deposited on textured Ni at 470°C, 1.67 Torr.

그림 5는 증착온도 470°C와 산소분압이 1.67 Torr 일 때 NiO 완충층의 단면과 표면사진이다. 그림 5(a)에서 NiO 완충층의 두께는 약 1 $\mu$ m였고, 그림 5(b)에서는 NiO 결정이 균질하고 일정 방향으로 성장하였음을 알 수 있다.

그림 6는 textured Ni 기판과 증착온도 470°C 일 때, 여러 산소분압에서 제조한 NiO 완충층의 AFM 사진이며, 이 결과를 표 1에 RMS 거칠기와 pick-to-pick으로 요약하였다. 모재로 사용된 textured Ni 기판은 2.3 nm의 RMS 거칠기를 갖는다. 이 기판 위에 증착된 NiO 완충층들의 거칠기는 약 3.6~4.6 nm로 모재의 거칠기보다 약간 높았다. Pick-to-pick 값은 모재가 21.7 nm, 증착된 NiO 완충층이 25.6~98.7 nm였다.

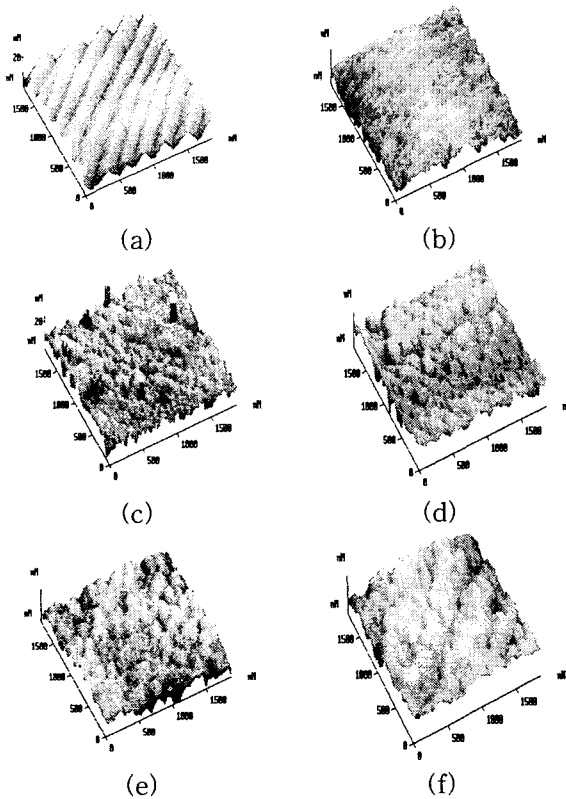


Fig. 6. AFM images of Ni substrate and NiO buffer layers deposited at 470°C and various partial pressures; (a) Ni substrate, (b) 0.91 Torr, (c) 1.67 Torr, (d) 2.31 Torr, (e) 2.86 Torr and (f) 3.34 Torr

Table. 1. AFM roughness and pick-to-pick of Ni substrate and NiO buffer layers deposited at 470°C and various partial pressures.

	rms (nm)	pick-to-pick (nm)
Ni substrate	2.3	21.7
NiO, 0.91 Torr	3.7	31.4
NiO, 1.67 Torr	4.6	98.7
NiO, 2.31 Torr	3.3	25.6
NiO, 2.86 Torr	3.5	33.3
NiO, 3.34 Torr	3.1	25.8

### 3. 결 론

증착온도와 산소분압을 달리하여 2축 집합조직을 갖는 Ni 기판 위에 MOCVD 공정으로 NiO 완충층을 증착하였다. 증착온도가 증가할수록 NiO (111)의 결정성장이 증가하였고, 증착온도가 470°C, 산소분압이 1.67 Torr일 때 NiO (200) 회절선만이 잘 발달된 NiO 증착이 이루어졌다.  $\omega$ -scan의 반가폭은 10.34°로 나타났으며,  $\phi$ -scan의 반가폭은 10.00°로 나타났다. 또한 증착온도가 490°C 이상에서는 집합조직이 거의 형

성되지 않았다. 표면 거칠기는 증착온도가 470°C 이고, 산소분압이 1.67 Torr일 때 4.6 nm로 측정되었으며, pick-to-pick 값은 98.7 nm였다.

### 감사의 글

“본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.”

### [참 고 문 헌]

- [1] B. Champagne. et al, Supercond. Sci. and Tech. 2 (1989)
- [2] A. Goyal, D.P. Norton, D.M. Kroeger, D.K. Christen, M. Paranthaman, D.F. Specht, J.D. Budai, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, E. Hatfield, P.M. Martin, C.E. Klabunde, J. Mathis, C. Park, J. Mater. Res. 12 (1997) 2924
- [3] K. Matsumoto, S.B. Kim, J.G. Wen, I. Hirabayashi, T. Watanabe, N. Uno and M. Ikeda, IEEE Trans. on Appl. Superconduct. 9, 1539 (1999)
- [4] Sanghyun Oh, Jaeun Yoo, Kyuhan Lee, Jun Ho Kim, D. Youm, Physica C308, 91~98 (1998)
- [5] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno, Appl. Phys, Lett. 60, 769 (1992)
- [6] A. Ginsbach, R. Schneider, H.W. Grueninger and G. Grabe, IEEE Trans. Mag., 27(2), 1410 (1991)
- [7] H.G. Lee, Y.M. Lee, C.H. Jung, and G.W. Hong, Metals and materials, 6(30), 261 (2000)
- [8] H.G. Lee, Y.M. Lee, H.S. Shin, C.H. Jung, and G.W. Hong, Supercond. Sci. Technol. 13, 1368 (2000)