KAERI/AR-752/2006

초전도 한류기용 YBCO 박막 제조를 위한 플라즈마 화학기상증착

(Plasma-enhanced chemical vapor deposition for YBCO film fabrication of superconducting fault-current limiter)

KAERI

2006. 5.

한 국 원 자 력 연 구 소

제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 고온초전도 저항스위치용 도체제조 기술개발 과제의 "초전도 한류기용 YBCO 박막 제조를 위한 플라즈마 화학기상증착"에 대한 기술현황 분석보고서로 제출합니다.

2006. 5.

주 저 자 : 전 병 혁

공 저 자 : 김 찬 중

요 약 문

I. 제목 : 초전도 한류기용 YBCO 박막 제조를 위한 플라즈마 화학기상증착

II. 기술현황분석의 필요성

1986년 산화물 고온 초전도체가 발견된 이후 많은 연구가 이루어져 왔으며 현재는 그 응용 분야를 모색하는데 노력이 수행되고 있다. 전 세계적으로 빠른 응답속도를 보이는 고 임계전류밀도를 갖는 YBCO 초전도체 박막의 한류기로의 응용이 모색되고 있다. 현재까지 단결정 기판위에 초전도 박막을 증착시키는 방법으로 한류기 시제품이 나와있으나 대면적의 넓은 단결정 기판이 필요하다는 점과 그에 따른 단가 상승이 경제성을 확보하는데 큰 단점이 되고 있다. 개발중인 YBCO coated conductor (CC)는 구리를 대체할 초전도 선재를 만드는 프로젝트로서 금속 기판의 사용이 기본 개념이다. 우수한 경제성을 지닌 이 기판 구조를 활용하여 초전도 한류기에 응용하고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 초전도 박막을 제조하는 물리적, 화학적 공정이 여러 가지가 있는데 화학적 증착법이 대면적을 제조하는데 가장 경제적인 것으로 판단된다. 그중 박막의 물성 균일도가 우수한 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD)이 유망한 증착법으로 인식되고 있다. Thermal CVD법으로 초전도 박막을 증착하는데 보통 800℃ 이상의 높은 증착 온도가 요구되어 금속기판과의 반응 또는 중간 버퍼층의 stability 문제등이 야기되어 초전도 물성의 저하를 야기시킨다. 이런한 문제를 해결하고자 열적 에너지원 뿐만 아니라 플라즈마라는 제 3의 에너지원을 결합시킨 화학기상증착법을 제시하고자 한다. 본 보고서에서는 초전도 한류기 제작 동향과 플라즈마 CVD에 의한 YBCO 박막 증착 예시 그리고 플라즈마 증착의 기초에 대하여 기술하였다.

III. 기술현황분석의 내용

본 보고서는 3장으로 구성되어져 있으며 1장은 한류소자용 초전도 박막 제조 및 세계적 동향에 대해서, 2장은 플라즈마 화학기상증착법에 의한 YBCO 초전도 박막 및 대면적 박막제조에 대한 문헌을 요약, 언급하였다. 3장은 플라즈마에 관한 정의 및 일반적인 특성과 이를 이용한 증착반응 경로에 대하여 간단히 언급하였다.

1 장. 한류소자용 초전도 박막
- 저항형 초전도 한류기의 동작 원리
- 국외 한류소자용 초전도체 개발 현황
- 금속기판을 이용한 한류소자용 초전도 박막의 구성

2 장. YBCO 초전도 박막 제조
- 플라즈마 화학기상증착법에 의한 YBCO 초전도 박막 제조
- 한류기용 대면적 초전도 박막 제조

3 장. 플라즈마에 관하여
- 플라즈마의 일반적인 특성
- 플라즈마 종류 및 증착 반응경로

IV. 활용계획

대면적 초전도 한류기용 박막을 제조하는 유망한 방법으로 낮은 증착온도, 박막 물성의 균일도, 물리적 증착법에 비하여 상대적으로 싼 장치가격 등의 장점을 갖는 플라즈마 화학기상증착법이 제시되었다. 그러나 현재까지 플라즈마를 이용하여 증착한 초전도 박막의 경우 대부분 단결정 기판위에 초보적인 연구가 진행된 상태이고 아직까지 눈에 띄는 좋은 물성을 보이는 결과를 얻지 못하였다. 원료공급 방식 및 증착조건의 개선, 높은 플라즈마

밀도를 갖는 타입의 플라즈마 방식을 선정하고 대면적 히터를 장착한 cold-wall 형태의 plasma-enhanced CVD 장치를 개발하여 단결정 및 금속 기판 위에 초전도 박막을 제작하는 연구를 계획중에 있다. 이 플라즈마 장치는 증착 뿐만 아니라 증착후 플라즈마 산소처리와 같은 후처리를 행하여 물성을 더 좋게 할 수도 있다고 보고된 바 있다.

참고로 경제적으로 가장 경쟁력이 있는 솔-젤 스핀 코팅의 경우, 열처리시 박막내 발생하는 pore로 인하여 두꺼운 박막을 만들기가 어려우며 무엇보다 불균일한 두께와 박막내 많은 결함으로 인하여 한류기 응용에 중요한 초전도 임계전류밀도의 균일성을 얻기 힘들다는 단점이 있다.

추후 대면적 및 균일한 초전도 박막을 제조하기 위하여 플라즈마 CVD 장치를 개발하고자 하며 이에 따른 국외 한류기 동향 및 박막 제조에 관한 문헌조사를 언급하고자 하였다.

목 차

제 1 장. 한류소자용 초전도 박막 ---------- 1
제 1 절. 저항형 초전도 한류기의 동작 원리 ---------- 1
제 2 절. 국외 한류소자용 초전도체 개발 현황 ---------- 2
제 3 절. 금속기판을 이용한 한류소자용 초전도 박막의 구성 ---------- 3
1. 금속 모재 및 중간층 제조 ---------- 3
2. 초전도 박막 제조 ---------- 5

제 2 장. YBCO 초전도 박막 제조 ---------- 7
제 1 절. 플라즈마 화학기상증착법에 의한 YBCO 초전도 박막 제조 --- 7
제 2 절. 한류기용 대면적 초전도 박막 제조 ---------- 17

제 3 장. 플라즈마에 관하여 ---------- 23
제 1 절. 플라즈마의 일반적인 특성 ---------- 23
제 2 절. 플라즈마 종류 및 증착 반응경로 ---------- 27
1. 플라즈마의 종류 및 장치 형태 ---------- 27
2. 증착 반응 경로 및 기구 ---------- 28

참고문헌 ---------- 31

제 1 장. 한류소자용 초전도 박막

초고속-고저항 한류소자를 위한 초전도체는 YBCO 박막이 가장 유망하다. 문제는 초전도 박막을 어떻게 제작하는가이다. 현재 상용화되어 있는 박막은 Al_2O_3 단결정인 sapphire 기판위에 제작한 박막으로 최대 4인치까지 가능한데, 기 상용화 되어 있는 sapphire 기판의 가격 인하를 기대할 수 없어 대량 생산시에도 경제성 확보가 어렵다. 또한 일정 두께의 사파이어 기판으로 인해 박막의 thermal mass가 크다. 이는 박막의 부피와는 관계없이 냉각이 느리다는 것으로, 추후 한류소자의 재투입 활용을 어렵게 한다. 이에 경제성 확보가 가능한 금속기판 위의 YBCO 박막의 제작이 제안되었다. 제작 방법으로는 우선 (1) 대면적 금속 기판을 제작 (2) 중간층을 제작 (3) YBCO 혹은 대등한 초전도 박막 제작 (4) 안정화재료를 설계 및 준비하고 박막을 가공하여 소자를 제작한다.

제 1 절. 저항형 초전도 한류기의 동작 원리

초전도 한류기는 여러 종류로 개발되었는데 그 중에서 저항 스위치 방식이 경제적으로나 기술적으로 가장 적절한 형식으로 인정되고 있다. 저항형 한류기는 초전도체-상전도체 상전이시 고속으로 저항이 발생함을 이용하는 수동소자이다. 사용되는 초전도체는 $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) 벌크, 박막 및 coated conductor, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (Bi2212) 벌크 (튜브 혹은 평판) 등이 주로 사용되고 있다.

초전도체의 한류동작은 간단하다. 초전도체의 임계전류밀도가 대단히 높아 구리 (copper) 전류밀도의 100 ~ 10,000배에 달한다. 따라서 적용 물질의 양이 적아 열용량이 아주 작다. 즉, 아주 작은 에너지 유입에도 온도가 급격하게 변할 수 있음을 뜻한다. 고장이 발생하여 전류가 일정 수준을 넘으면 초전도체는 상전도체로 변하여 저항이 발생하고, 따라서 열을 발생시키는데, 아주 약간의 열 발생에도 온도가 상승하여 전 영역을 상전도체로 변화시키고 (이것을 퀜치라 함) 일정 저항을 발생시켜 전류를 제한한다. 고장인식 전류를 조정할 수 있으며, 최대 상승 전류 값도 역시 조정할 수 있다. 최대 상

승 전류 값은 YBCO 박막의 경우 정격전류의 약 3배 이내, BSCCO 벌크 소자의 경우 약 10배 이내이다.

제 2 절. 국외 한류소자용 초전도체 개발 현황

한류소자용 도체로서 현재 개발되었거나 개발중인 도체로는 다음의 3개의 도체를 들 수 있다. (1) 사파이어 기판위의 YBCO 박막 (안정화재로 Au를 표면에 코팅), (2) Bi2212 벌크 (튜브 혹은 평판), (3) 미래의 도체로서 금속기판위의 YBCO 박막 등이다.

이 중 사파이어 기판위의 YBCO는 상용화 되어 있다. 독일 THEVA사 등에서 개발하여 판매중이며 4인치 sapphire/YBCO/Au 1매 당 1000 ~ 2000 Euro로 주문 조건 등에 따라 값이 다양하다. 이 도체는 J_c = 2.5 ~ 3 MA/cm^{2}이고 J_c 분포도 $\triangle J_c/J_c$ 가 5% 이내로서 대단히 우수한 성능을 보인다. 또한 대면적으로 8인치 wafer도 생산 가능하지만, 균일도가 떨어지고 sapphire 기판값이 면적비 이상으로 높아 기술적 및 경제적으로 부적합하여 활용이 지극히 제한적이다. 현재는 2인치 및 4인치 wafer가 가장 많이 이용된다.

이러한 한류소자의 경제성 문제를 해소하고자 제시된 도체가 Bi2212 벌크이다. Bi2212 벌크는 벌크이므로 J_c가 작음에도 I_c는 커서 정격전류 사양을 맞추는데 적합하다. 더욱 튜브 혹은 평판 (plate)의 제작을 자동화함으로써 생산단가를 낮추었다. 독일의 Nexans superconductor가 Bi2212 튜브를 bifilar coil 형태로 가공한 소자를 개발하여 CURL10 프로젝트의 한류기 제작에 공급한 바 있다. 한편, ABB Research Corporate는 Bi2212 plate를 meander 형태로 가공하여 한류소자를 제작하였다. 그러나 튜브든 평판이든 Bi2212 벌크는 J_c가 작아서 스위칭이 아주 느려 송전급 한류기용으로 사용되지 배전급 이하인 복합형 한류기에는 부적합하다.

또 하나의 한류소자용 도체로서 가장 실용 가능성이 큰 소재가 금속기판 (또는 저렴한 세라믹 기판위에) 제조하는 대면적 초전도 박막소재이다. 현재 개발 중인 초전도 coated conductor (CC)는 아직 매우 고가이며 선재형태로서 한류소자에 적합한 형태가 아니지만 제조공정기술을 일부 응용하여 개발

할 수 있으므로 실현 가능성이 크다고 할 수 있다. 현재 초전도 소재 분야에서 가장 많이 연구되고 있는 기술분야로 현재 미국의 AMSC, IGC-Superpower, 독일의 THEVA, 일본의 Fujikura, Showa, Sumitomo 등의 회사와 미국 ORNL, LANL, 일본 ISTEC 등의 여러 연구기관이 경쟁적으로 연구를 수행 중이다. CC 분야에서는 주로 높은 임계전류밀도를 가진 긴 길이의 선재를 제조하는데 중점을 두고, 연속공정에서의 특성 재현성을 높이는데 주력하고 있다.

제 3 절. 금속기판을 이용한 한류소자용 초전도 박막의 구성

금속기판 위의 YBCO (혹은 유사 초전도체) 박막인 CC는 아직 성숙단계인 기술이어서 미래 가격 인하를 기대할 수 있다. CC 중에서도 대면적 도체를 제조 및 가공함으로써 원하는 디자인의 소자를 제작할 수 있게 된다. 금속 기판을 사용함으로써 열용량을 줄일 수 있고, 따라서 고속 냉각이 가능하여 재투입용 한류소자로의 활용을 기대할 수 있게 된다.

CC의 특징은 금속기판 위의 YBCO 박막이라는 것이다. 금속 기판을 사용함으로써 사파이어의 크기 문제를 해결하고, 가격 또한 낮출 수 있다. 즉 사파이어와는 달리 기판은 가격이 낮으므로 초전도체 증착의 문제가 해결되면 대면적 박막의 경제성을 확보할 수 있다고 전망된다. 기술적으로 보면, 기판 금속은 일종의 전류 bypass 역할을 할 수 있도록 설계가 가능하여 현재 생산되는 YBCO 박막에 못지않은 초고속 스위칭을 실현할 수 있을 것으로 전망된다.

1. 금속 모재 및 중간층 제조

c 축으로 일축 정렬된 (uniaxially aligned) YBCO 박막은 다결정 기판 위에 쉽게 성장이 되지만 a, b 축이 어긋난 입계로 구성된 경우 우수한 초전도 특성을 얻을 수 없다. 따라서 c축 뿐만 아니라 a, b 축으로도 정렬된 이축 정렬된 (biaxially aligned) YBCO 막의 제조가 필수적이다. 즉 높은 임계전류밀도를 갖는 YBCO 대면적 박막소재 제조법의 주된 포인트는 어떻게 유연한

금속 모재를 사용하여 c 축, a-b 축 모두로 배향된 집합 조직을 갖는 구조를 실현하느냐는 것이다. 고온 초전도 박막소재는 금속 기판 위에 버퍼층과 YBCO 박막으로 구성된다. (그림 1 참조) 버퍼층은 YBCO 박막과 금속 기판 사이의 화학 반응을 억제하고 격자 불일치를 보완해주는 역할을 한다. YBCO 박막의 정렬도는 버퍼층의 정렬에 의존한다. 정렬된 버퍼층으로 이루어진 template는 ion beam assisted deposition (IBAD)와 rolling assited bi-axially textured substrate (RABiTS)라고 알려진 두 가지 방법으로 만들어진다. IBAD 공정의 경우 ion beam을 이용한 방향성을 갖는 증착법으로 금속 모재 기판의 집합 조직이 필요하지 않다. 반면 냉간 압연 (cold rolling)과 재결정 (recrystallization)으로 이루어지는 RABiTS 공정의 경우는 금속 모재의 집합조직을 그대로 초전도층에 전달할 수 있는 buffer 층의 제조가 필요하다. 현재 까지 연구된 금속 모재로는 Ni계가 가장 적합한데 이는 적절한 기계적 강도, 경도를 갖으면서 flexibility가 충분하고 합금의 경우 낮은 자화율을 가질 수 있다. 뿐만 아니라 이러한 이축 배향이 냉간 압연 후 적절한 열처리를 통하여 얻을 수 있다는 장점이 있다. buffer 층의 주된 역할은 RaBiTS 의 texture 조직의 전달과 초전도층과 금속기판의 반응을 방지하는 diffusion barrier 로 작용하는 것이다.

위 두 공정 모두에 있어서 미국 ORNL에서 사용한 CeO_2와 yttria stabilized zirconia (YSZ)가 YBCO 증착용으로 널리 알려진 버퍼층 물질 (YBCO/CeO_2/YSZ/CeO_2/Ni 구조) 이다. 여기서 CeO_2는 YBCO와의 격자 불일치를 잘 보완해주며 YSZ는 Ni 모재 기판으로부터 원자 확산을 막아주는 역할을 한다. 현재 일본의 경우는 독자적인 특허권을 확보하고자 YSZ 대신 거의 모든 기관에서 PLD-CeO_2/IBAD-$Gd_2Zr_2O_7$ (GZO)를 버퍼층으로 사용하고 있다. 그 외 IBAD-YSZ, IBAD-MgO, $LaMnO_3$ 등도 사용되고 있다. 이러한 버퍼층들은 주로 e-beam 증발법, 스퍼터링 또는 IBAD등과 같이 증착 속도가 느린 물리적 증착법 (physical vapor deposition, PVD)을 이용하여 제조되고 있다.

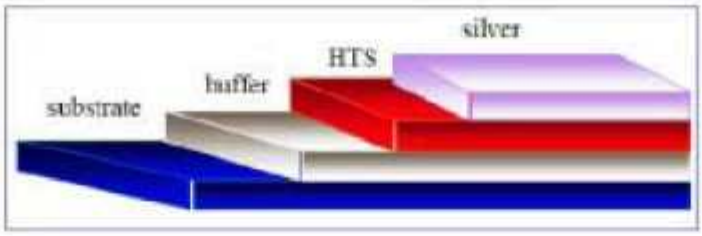


그림 1. 금속기판위 고온 초전도 박막 소재의 구조

2. 초전도 박막 제조

IBAD나 RABiTS 방법으로 중간 버퍼층을 제작하고 최종적으로 YBCO 초전도층 증착에 유리한 CeO_2와 같은 버퍼층을 coating한 템플릿에 초전도 층을 제작하는 방법은 초기에 개발된 PLD (pulsed laser deposition) 방법 외에도 여러 가지 방법이 시도되고 있다. 한류소자용으로 사용하기 위해서는 넓은 면적에서 균일한 초전도 특성을 보이는 것이 가장 중요하다고 할 수 있다. 이는 일반적인 coated conductor에서는 가장 낮은 곳의 임계전류밀도 특성이 기준값을 통과하면 되는 것에 비하여 박막 전체면적에서 임계전류밀도가 5% 이내로 균일하면서 높은 값을 보이는 것이 필요하다.

초전도 박막 소재의 실용화를 위해서는 고배향 금속 기판 위에 이축배향성이 우수하고 미세조직이 치밀한 초전도층을 균일하게 성막 시키는 기술이 요구되어진다. 초전도 박막 제조방법은 물리적 방법과 화학적 방법으로 나눌 수 있다. 물리적 방법은 현재 PLD, co-evaporation과 같은 PVD (physical vapor deposition)법 등이 적용되고 있으며, 초전도 층의 성질이 아주 균일하다는 장점이 있으나 초기 장치비용과 운영비가 커서 경제성이 떨어지는 것이 큰 단점이고, 화학적 방법은 유기금속 화학기상증착 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 및 유기금속증착 (metal organic deposition, MOD)법 등이 적용되고 있으며, 아직 박막의 특성이 PVD 방법에 의한 것보다 떨어지지만 설비비용과 운용비가 저렴하여 경제적이고 대량생산에 용이하다는 장점이 있다. 초전도 층은 물론이고 버퍼층을 화학적인 공정 (MOD or MOCVD) 공정으로 제조할 수 있다면 경제성과 생산성을 높일 수 있을 것이고 대면적으로 제조할 수 있는 거의 유일한 공정으로 예상

된다. 실험적인 단계이지만 일부 연구기관에서는 모든 층을 화학적 공정으로 제조하려는 노력을 기울이고 있다.

물리적 증착법과 비교하였을 때 화학적 증착법이 대면적과 다양한 모양의 증착에 많은 이점을 갖고 있다. 그러나 일반적인 단지 열을 이용하는 MOCVD는 양질의 초전도 박막을 얻기 위하여 850℃의 높은 증착온도가 요구되고 있다. 참고로 laser ablation이나 스퍼터링과 같은 물리적 증착법은 이보다 낮은 750℃ 근방에서 이루어지고 있다. 낮은 온도의 MOCVD를 이용한 초전도 박막 증착이 실질적인 응용을 위하여 필요하다. 즉, 높은 온도에서의 증착은 기판과 초전도체간의 반응을 유도하여 초전도체의 물성을 저하시킬 수 있으며 이에 따른 고온에서도 안정적인 버퍼층의 증착이 필수적으로 요구되는 단점이 있다. 또한 장치, 설비를 유지 보수하는 문제가 빈번하게 발생할 수 있다.

낮은 증착온도를 유도하는 가장 좋은 방법으로 plasma enhenced - metal organic chemical vapor deposition (PE-MOCVD)와 같은 플라즈마를 이용하는 방법이 있다. 2장에서는 플라즈마 화학기상증착을 이용하여 YBCO 초전도 박막을 만드는 방법과 그 물성에 대하여 언급하겠다.

제 2 장. YBCO 초전도 박막 제조

제 1 절. 플라즈마 화학기상증착법에 의한 YBCO 초전도 박막 제조

HTS 기술에 있어서 낮은 증착 온도와 넓은 면적의 증착 방법에 관심이 많다. 물리적 증착법과 비교하였을 때 화학적 증착법이 대면적과 다양한 모양의 증착에 많은 이점을 갖고 있다. 그러나 일반적인 단지 열을 이용하는 MOCVD는 양질의 초전도 박막을 얻기 위하여 850℃의 높은 증착온도가 요구되고 있다. 기판과 YBCO 사이의 반응을 억제하기 위하여 버퍼층이 요구되는데 가능한 낮은 온도에서 증착하는 것이 그 반응을 효과적으로 억제시킬 수 있다. 낮은 온도의 MOCVD를 이용한 초전도 박막 증착이 실질적인 응용을 위하여 필요하며 이를 유도하는 가장 좋은 방법이 플라즈마를 사용하는 것이다.

C. S. Chern et al. 은 plasma enhenced - metal organic chemical vapor deposition (PE-MOCVD)법으로 YBCO 박막을 증착하여 1991년에 발표하였다.[1] 기판으로 $LaAlO_3$ (LAO) 단결정 기판을 사용하였는데 이는 YBCO와 lattice mismatch는 2.3%이하로 작고 $SrTiO_3$ 기판과 비교하여 낮은 유전율을 갖는다. 또 낮은 마이크로웨이브 손실을 보여준다. 수직형 실린더 cold-wall 타입의 챔버와 5인치 기판 장착형 저항가열식 히터를 사용한 PECVD 장치를 사용하였다. 순수 N_2O 가스를 산소 반응가스로 사용하였는데 이는 CVD의 증착온도를 낮추는 효과가 있다. Remote 마이크로웨이브 플라즈마는 2.45 GHz의 마이크로웨이브 cavity에 의하여 가스종들을 활성화 시킨다. $Y(dpm)_3$, $Ba(dpm)_2$, $Cu(dpm)_2$ (dpm=dipivaloymetanate)가 각각 Y, Ba, Cu precursor로 사용되었다. 모두 고체 소스로서 히팅을 하여 증기압을 이용하여 Ar carrier 가스로 반응챔버로 운반된다. 증착은 LAO 기판위에 기판온도 730℃, 5 Torr 의 증착압력, 플라즈마 파워 100W, N_2O 500 sccm의 조건에서 약 0.3 ㎛ 의 두께의 박막을 만들었다. 그림 1의 상분석 결과 비교적 에피텍셜한 성장을 보였으며 88K의 임계온도 ($T_{c,zero}$), 0.5 MA/cm^2의 임계전류밀도 값 (@78K)을 나타내었다. 표면사진에서는 대략 0.2 ㎛ 크기의 핀홀들이 관찰되었다.

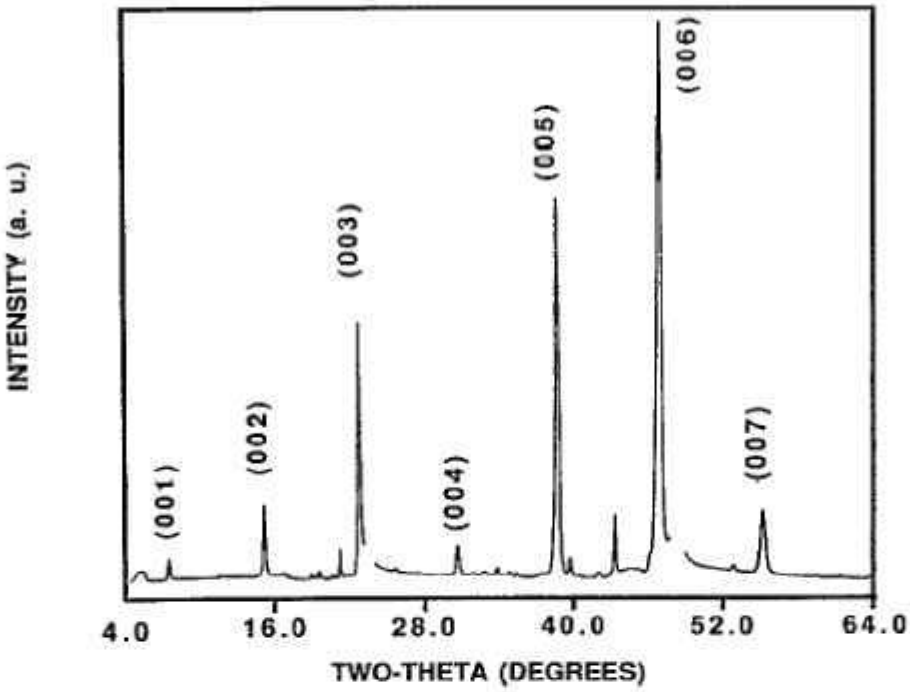


그림 1. PE-MOCVD 법으로 730℃에서 제조된 YBCO 박막의 XRD 패턴

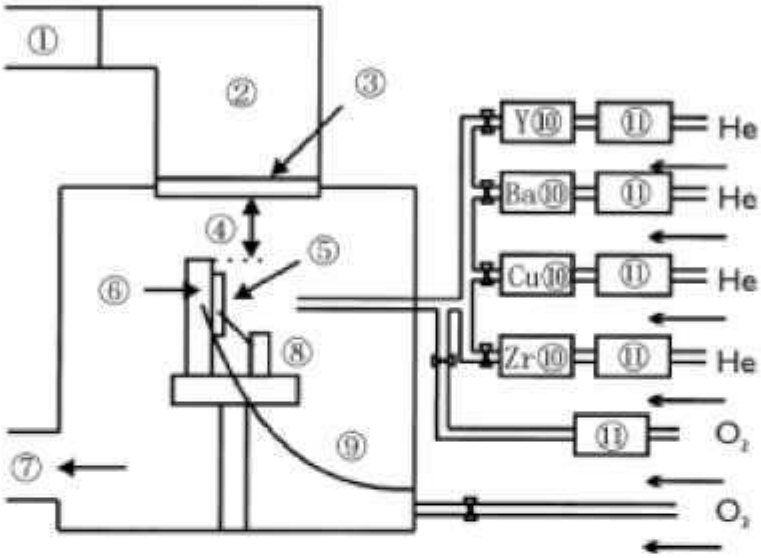
Y. Komatsu et al.은 마이크로웨이브 플라즈마 MOCVD 법을 이용하여 Si 기판위에 버퍼층 ZrO_2를 입히고 그 위에 YBCO를 증착하였다.[2] 일반적인 마이크로웨이브 플라즈마는 TE_{10} (rectangular) 모드인데 이를 TM_{01} (circular) 모드로 바꿔주면 더 높은 플라즈마 밀도를 얻을 수 있다. 이러한 모드 체인지를 통한 고밀도 플라즈마 CVD를 사용하여 Si (100) 기판위에 박막을 증착하였다. 산소 소스로 O_2 가스를 사용하였고 Y, Ba, Cu, Zr 소스로는 모두 (dpm) 계열을 사용하였다. 대략 수 Torr의 증착압력에서 700℃이하의 증착온도에서 증착을 하였다. (표 1 참조) 그림 2는 장비의 개략도를 보여준다. 300℃의 증착온도에서 테트라고날상 (111) 방향의 두께 90nm ZrO_2 박막을 제조하였다. 일반적인 MOCVD를 이용하면 탄소 또는 하이드로카본등의 불순물이 많이 박막내에 포함되나 플라즈마를 이용한 경우 거의 불순물이 검출되지 않았다. (FTIR 또는 ESCA 분석으로부터 확인)

(111) ZrO_2/Si 기판위에 0.3㎛ 두께의 YBCO 박막을 증착하였다. 650-700℃의 증착온도에서 c-축 배향된 YBCO 박막을 얻었다. (그림 3 참조) XRD 피크로부터 초전도층과 Si 기판과의 반응이 없음을 볼 수 있다. 4 단자법으로 측정된 YBCO 박막의 임계온도 및 임계전류밀도는 각각 85K, 1×10^5 A/cm^2 이었다. 650-700℃에서 증착된 평균 grain 크기는 0.1 ㎛ 정도였고 600℃의 경우 0.5 ㎛ 이었다. (그림 4)

표 1. 실험 조건

Table 1
Experimental conditions

	ZrO_2	YBCO		
Substrate temperature (℃)	265–500	600–700		
Microwave power (W)	400	100		
Substrate position (cm)	2.3	10		
Deposition time (min)	120	60		
Total pressure (Pa)	200	330		
O_2 partial pressure (Pa)	150	100		
Evaporation temperature (℃)	$Zr(DPM)_4$	$Y(DPM)_3$	$Ba(DPM)_2$	$Cu(DPM)_2$
	145	112	230	100



① Wave guide
② Mode converter
③ Quartz glass
④ Substrate position
⑤ Substrate
⑥ Substrate holder
⑦ Vacuum system
⑧ Thermocouple
⑨ Heater wire
⑩ Evaporator
⑪ Mass flow controller

그림 2. 모드 전환된 마이크로웨이브 플라즈마를 사용한 MOCVD 장치의 개략도

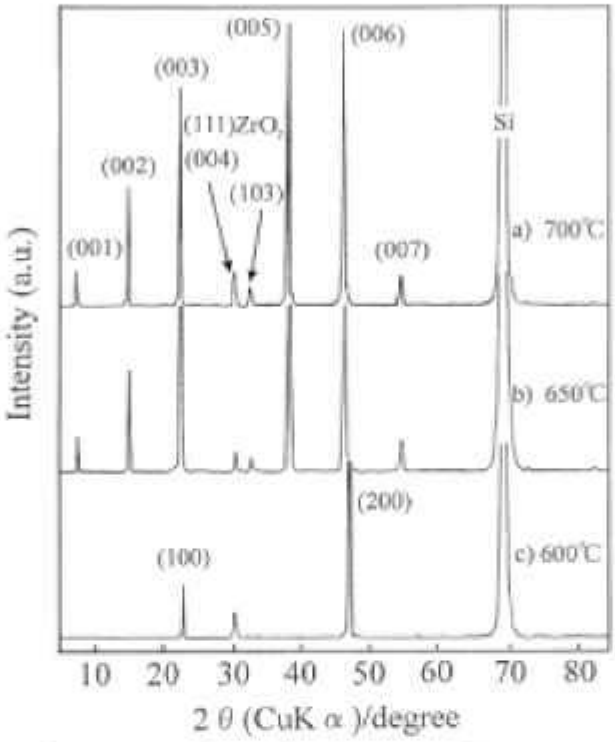
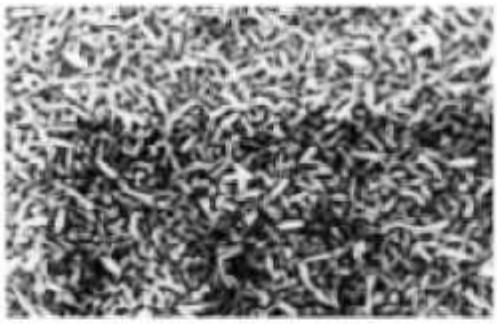
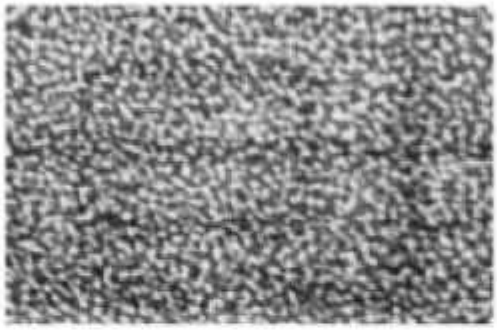


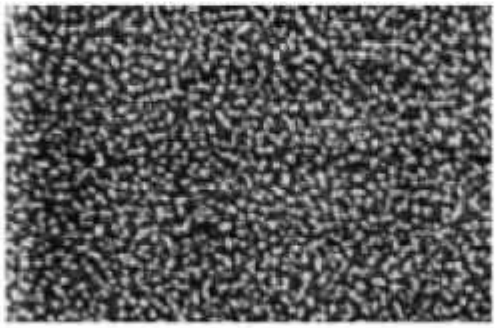
그림 3. 증착온도별 YBCO/ZrO_2/Si 의 XRD 패턴



a) 600℃



b) 650℃



c) 700℃

1μm

그림 4. YBCO/ZrO_2/Si의 표면 SEM 이미지

소량의 noble 금속이 초전도 구조에서 Cu를 대체하여 물성을 향상시킬 수 있는데 Ag가 대표적이고 적합한 dopant로 알려져 있다. Ag doping은 결정성과 c-축 배향을 향상시키고 이로써 임계전류밀도를 높일 수 있다고 보고되고 있다. 또한 고온 다습한 환경에서 보다 잘 견디는 것으로 알려져 있다. Naoyuki Takahashi et al.은 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ba(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 그리고 $AgNO_3$등의 금속질화물 원료물질을 deionized water에 녹여 mist microwave-plasma chemical vapor deposition (MPCVD) 방법으로 MgO (100) 단결정 기판위에 50 Torr의 증착 압력하에 800℃의 증착온도에서 YBCO 초전도 박막을 증착하였다.[3] (표 2, 3 참조) 참고로 증착온도가 앞에서 언급한 것보다 더 높음을 알 수 있는데 이는 nitrate의 무기물을 원료 소스로 사용할 경우, 유기금속 dpm을 사용할 때 보다 높은 결합력을 끊기 위하여 더 높은 온도가 요구된다. Y:Ba:(Cu,Ag) = 1:2:3, x=Ag/(Cu+Ag), 용액내 전체금속농도는 0.5 mol/l, 소스용액의 mist는 초음파발진기를 통하여 1-2 ㎛ 사이즈로 공급되었다. x를 변화시켜가며 실험하였으며 x=0.2일 때 임계온도 ($T_{c,zero}$)가 85K로 가장 높았고 저항값이 가장 낮았다. (그림 5 참조) 그 외 YBCO(002)/MgO(100) XRD intensity 비와 FWHM 또한 x=0.2 일 때 가장 좋은 값을 보여주었다. (그림 6 참조) 이러한 변화를 결정질의 향상으로 설명하였다.

표 2. 증착조건

Substrate	MgO(100)
Microwave power	300 W
Supply rate of mist	80 sccm
Total flow rate	300 sccm
Input molar ratio of oxygen	0.30
Total pressure of reactor	50 Torr
Duration of deposition	5 h

표 3. EPMA 분석에 의한 as-deposited 박막의 화학조성

Nominal compositions	Chemical compositions
Y:Ba:(Cu, Ag)	Y:Ba:(Cu, Ag)
1.00:2.00:(3.00, 0.00)	0.98:2.05:(2.98, 0.00)
1.00:2.00:(2.90, 0.10)	1.00:2.01:(2.88, 0.12)
1.00:2.00:(2.80, 0.20)	1.02:1.98:(2.82, 0.18)
1.00:2.00:(2.40, 0.60)	1.00:2.00:(2.38, 0.62)

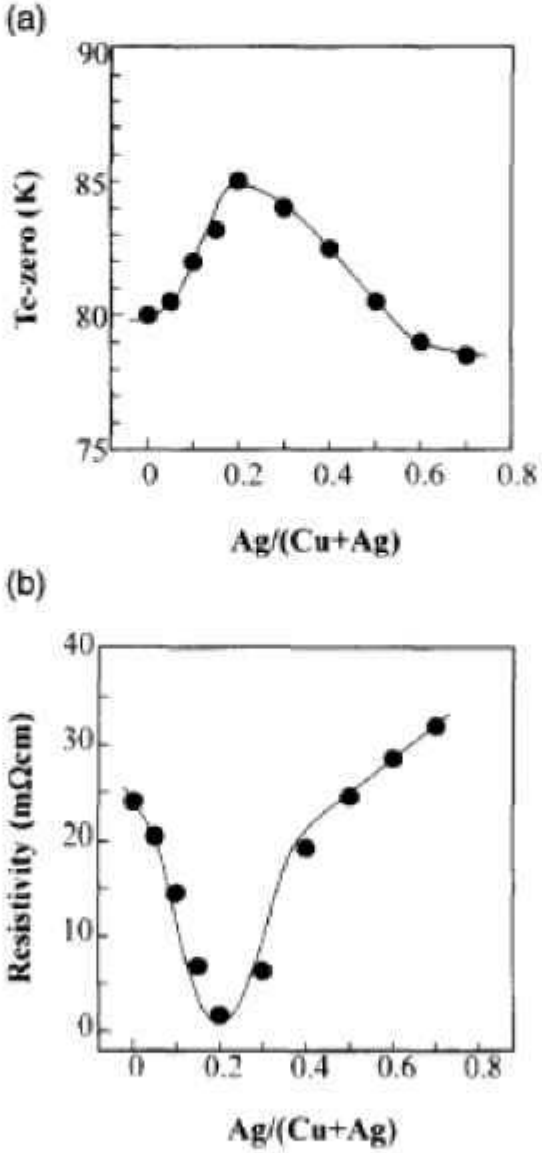


그림 5. Ag 함량에 따른 (a) 임계온도 및 (b) 300K에서 저항 변화

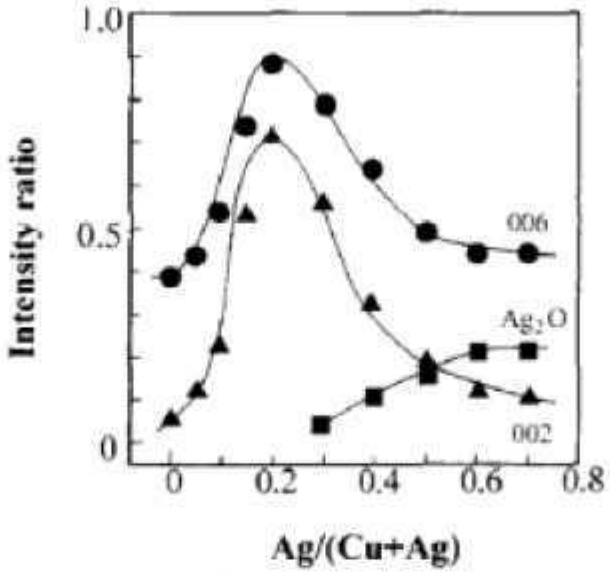


그림 6. x에 따른 XRD 크기 비 ; YBCO (002)/MgO (100), YBCO (006)/MgO (100), Ag_2O (111)/MgO (100)

W. M. Chen et al.은 YBCO 초전도체에 산소 플라즈마 처리 전후의 효과를 관찰하였다.[4] 이온화된 산소 가스는 산소 양이온, 전자 그리고 중성의 산소분자로 이루어진 일종의 플라즈마이다. 그중 산소 양이온은 상온에서도 매우 활발하여 YBCO 초전도체에 산소 플라즈마 효과는 일반적으로 알려져 있는 산소 열처리와는 다르다. 플라즈마 처리전 YBCO 벌크의 $T_{c,zero}$는 92K 이었고 40분간 산소 플라즈마 처리후 96K으로 증가하였다. (그림 7, 8) 이는 일반적인 4단자법이나 AC susceptibility 측정으로 동일한 결과를 보여주었다. Iodometric titration 분석을 통한 YBCO 벌크내 산소량은 플라즈마 처리 전후 동일하였다. 고주파의 전자기장은 초전도 벌크의 매우 얇은층만을 투과하게 된다. 즉, 고주파의 플라즈마 처리는 단지 YBCO 벌크 내부가 아닌 표면에만 영향을 주게 되어 위와 같은 결과를 보여주게 된다. 비록 산소량은 플라즈마 처리 전후에 변화가 없는 것으로 나타났지만 실제로 플라즈마는 표면층의 국부적인 산소량을 변화시켰으리라 예측되며 이로 인하여 물성이 향상된 것으로 사료된다. 상온에서 산소 플라즈마 처리는 YBCO의 초전도상 부피를 증가시키는 것으로 판단된다.

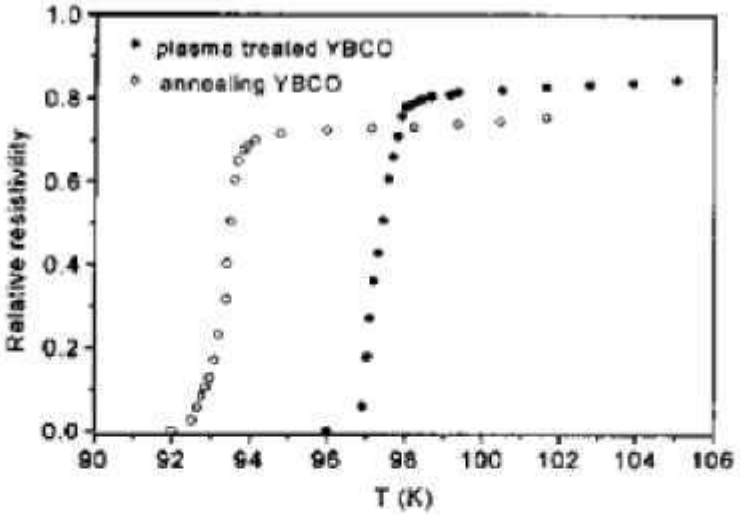


그림 7. 온도에 따른 저항 변화

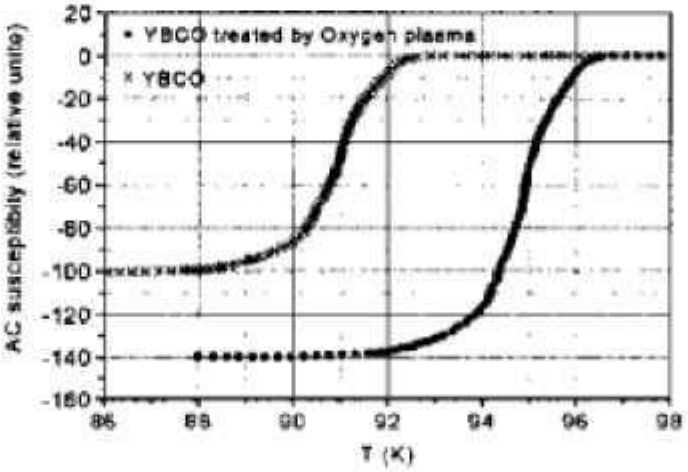


그림 8. 열처리된 YBCO 샘플의 온도에 따른 real AC susceptibility의 변화

제 2 절. 한류기용 대면적 초전도 박막 제조

1990년대 중반 Siemens AG 의 Neumuller는 독일내 그룹들과 공동연구로 저항형 초전도 한류기 연구를 하였다.[5] 대면적과 두꺼운 막 두께가 요구되는 YBCO 박막의 up-scaling이 향후 이루어져야 한다고 하였다. 100 kVA limiter 모델을 위해서는 400 cm^2의 넓이와 5 ㎛의 비교적 두꺼운 박막 두께가 요구되어진다. 박막 증착을 위한 여러 가지 방법이 있는데 20×20 cm^2의 넓이의 증착을 위하여 plused laser deposition (PLD), magnetron sputtering (MS), thermal evaporation (TE), plasma flash evaporation (PFE) 등이 제안되었다. 이 당시 CVD는 추후 고려대상이라고 되어있고 아직 관련된 데이터는 없었다. 기판으로써 단결정 웨이퍼나 다결정 세라믹 플레이트 (금속기판 위 세라믹 버퍼층을 의미함)가 고려되었다. 다결정 기판 위에는 높은 임계전류밀도 값을 위하여 고가의 장비인 ion beam assisted deposition (IBAD)에 의해 이축배향을 갖는 zirconia와 같은 버퍼층의 제조가 필요하다. 이렇게 만들어진 단시편의 경우, 10^5 A/cm^2가 넘는 임계전류밀도를 보여주었다. PLD의 경우, 5×5 cm^2, TE와 IBAD의 경우 10×10 cm^2, MS의 경우 2 inch, PFE의 경우 3×7 cm^2의 넓이에 증착이 이루어졌다. 박막두께는 PLD 4.5 ㎛, TE 1.4 ㎛, IBAD 1.6 ㎛, MS 0.4 ㎛ 이었다.

표 4는 여러 증착법으로 대면적 기판 위에 증착된 YBCO 층의 물성을 보여준다. 그림 9는 표 4의 2번째인 10×10 cm^2 IBAD YSZ (yttria stabilized zircornia) 버퍼층위에 TE 법으로 YBCO를 증착한 사진인데 1.4 kVA의 스위칭파워를 보였다. 또한 그림 10은 표 4의 5번째인 2 inch 넓이의 사파이어 단결정위에 MS법으로 YBCO를 증착한 사진이며 250 VA/cm^2의 면적당 스위칭파워를 보여주었다. 이 논문에서는 몇 개의 샘플이 직렬로 연결된다면 100 kVA FCL를 제작할 수 있으리라고 판단하였고 기판으로는 위에 언급한 IBAD YSZ의 금속 기판과 단결정 사파이어 기판을 이용하는 두가지 방법으로 이루어지리라 예측하였다.

표 4. 여러 증착법으로 대면적 기판 위에 증착된 YBCO 층의 물성

Deposition method	Substrate size (cm)	Substrate material	Layers	d (nm)	d_{ex} (nm)	j_c (kA cm^{-2})	P (VA)	P/A_{ex} (VA cm^{-2})
TE	Ø10	YSZ single	Y_2O_3/YBCO/Au	400	100	1500	150	75
TE	10×10	YSZ poly	YSZ-bias/Y_2O_3/YBCO	1350	0	30	1400	35
PLD	1×12.5	YSZ poly	YBCO	1700	0	19	150	15
PLD	5×5	YSZ poly	YSZ-bias/YBCO	1200	0	45	110	47
MS	Ø5	Al_2O_3 single	CeO_2/YBCO/Au	200	80	3000	760	250

P is the measured switching power and is lower than the maximum theoretical value of P_{max}.
A_{ex} is the effective film area which was used for measuring P.
TE: Thermal co-evaporation (Technische Universität München).
MS: magnetron sputtering (Forschungszentrum Jülich).
PLD: pulsed laser deposition (Universität Augsburg and Siemens AG Erlangen).

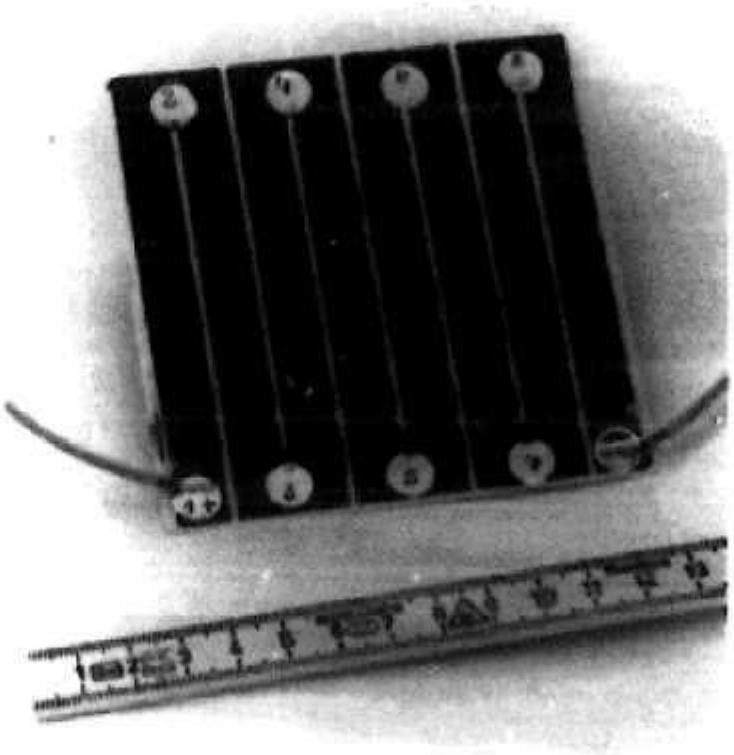


그림 9. 10×10 cm^2 IBAD YSZ (yttria stabilized zircornia) 버퍼층위에 TE 법으로 YBCO를 증착한 사진

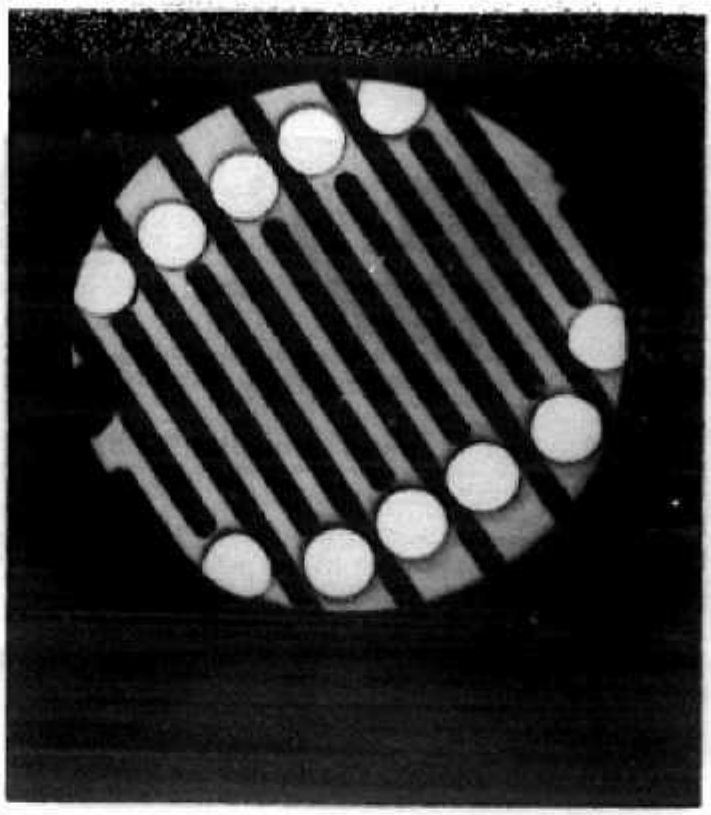


그림 10. 직경 2 inch 넓이의 사파이어 단결정 위에
MS법으로 YBCO를 증착한 사진

저렴한 가격과 비진공 기술을 이용한 coating-pyrolysis (CP) 또는 금속 유기증착 (metal-organic deposition, MOD)법이 YBCO 박막 제조법으로 각광을 받고 있다. 그중 trifluoroacetate (TFA) - MOD 가 가장 잘 알려진 기술이며 좋은 초전도 물성을 보여주고 있다. 또한 불소가 함유되지 않은 금속 acetylacetonate를 원료물질로 사용한 경우도 보고되고 있다.

일본에서는 Super-ACE라는 국가 프로젝트에서 초전도 저항형 한류기용 (resistive type fault-current limiter) 30×10 cm^2의 대면적에 1 MA/cm^2의 임계전류밀도를 요구하고 있다. 이 목표를 위해서는 먼저 quenching 시에 발생하는 많은 열적 스트레스를 방지하기 위하여 대면적의 sapphire 기판이 요구된다. 그런데 lattice mismatch의 큰 차이와 화학 반응으로 인하여 사파이어 기판 위에 직접 초전도 YBCO를 증착하는 것은 매우 어렵고 기판과 YBCO

박막 사이에 적절한 버퍼층이 요구되는데 CeO_2가 잘 알려진 중간 버퍼층이다.

Manabe et al. [6]은 12×3 cm^2의 직사각형 타입의 0.3 MA/cm^2의 임계전류밀도를 갖는 YBCO 박막을 CeO_2-buffered sapphire (CbS) 기판위에 성공적으로 증착한 후 세계에서 가장 큰 30×10 cm^2의 대면적 YBCO 박막을 CP 공정을 사용하여 제조하였다. (그림 11 참조) 먼저 40 nm 두께를 갖는 CeO_2 버퍼층은 독일 THEVA 사에서 evaporation 법으로 30×10 cm^2의 사파이어 기판위에 증착되었다. CbS 기판 위에 불소가 없는 금속 acetylacetonate-based 용액을 이용하여 스핀 코팅법으로 210 nm 두께의 YBCO 박막을 입혔다. 그림 12에서 보듯이 열처리 공정을 통한 YBCO 박막은 전 영역에 걸쳐 c-축 배향을 나타내었고 a-축 배향이나 $BaCeO_3$의 이차상은 존재하지 않았다. 이러한 결과는 열처리 온도의 최적화와 로의 온도 균일성과 CeO_2 버퍼층의 균일성이 좋았다고 언급하였다. 전 영역에 걸친 임계전류밀도 값은 유도형 J_c mapping 법으로 측정하였으며 최대 3.4 MA/cm^2 평균 2.6 MA/cm^2를 나타내었다. (그림 13 참조) 측정치의 85%가 평균값의 ±20%내에 속하였다. 이는 초전도 임계전류밀도의 균일도에 있어서 큰 편차라고 생각된다. 한류기 응용에 있어서 가장 중요한 점은 임계전류밀도 값의 분포 균일도인데 측정된 임계전류밀도 값의 fluctuation은 CeO_2 버퍼층의 표면 거칠기의 inhomogeneity에 기인한다고 하였다. 본 보고서 저자의 생각으로는 이는 초전도 막에 문제가 있다는 것을 다른 팀 (독일 THEVA)에서 제작한 버퍼층의 문제로 전가하는 듯한 느낌을 받는다.

스핀 코팅법으로 비록 넓은 면적의 증착과 수 MA/cm^2의 높은 J_c 값을 제시하였지만 J_c의 균일성이 좋지 않았고 초전도 박막의 두께도 0.3 ㎛로 매우 얇았다. 기판에 있어서도 단결정이 아닌 금속기판은 회전중에 구부러지기 쉬워 스핀 코팅을 할 수 없는 것이므로 대면적 단결정만을 사용해야하는 문제점을 갖고 있다. 따라서 이 방법에 의한 초전도 한류기로의 응용을 위해서는 해결해야할 숙제가 많다고 생각되어진다. 반면 플라즈마 화학기상증착을 이용할 경우, 기판 종류에 관계없이 비교적 낮은 증착온도에서 박막의 균일도와 두꺼운 막 두께등을 만족할 수 있는 박막 성장을 이룰 수 있으리라 예측된다.

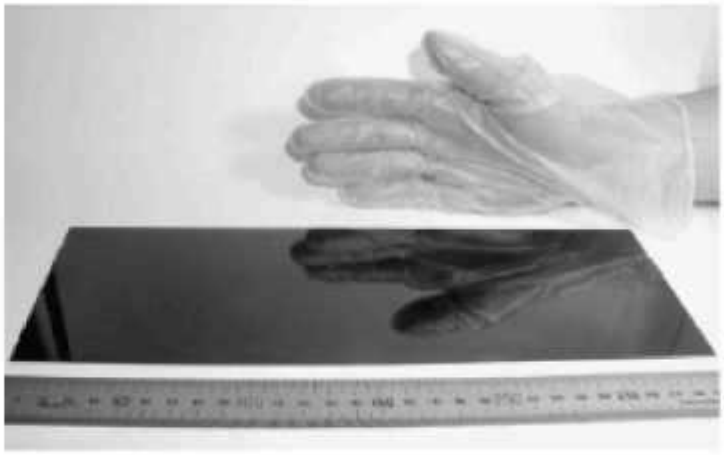


그림 11. 30×10 cm^2 크기의 YBCO 박막 사진

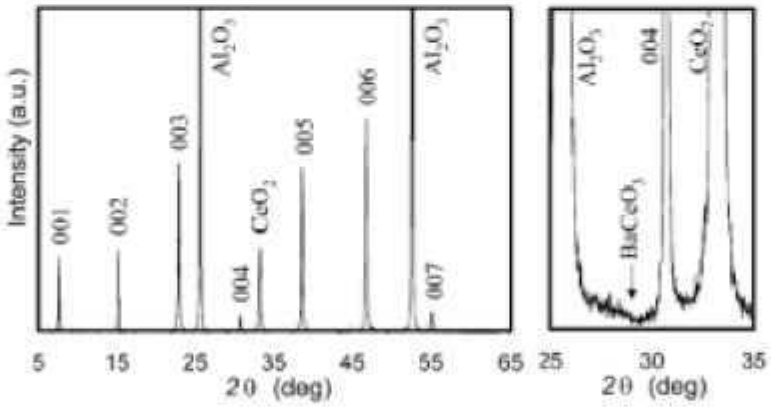


그림 12. 중앙부분에서 측정된 YBCO 박막의 XRD 패턴

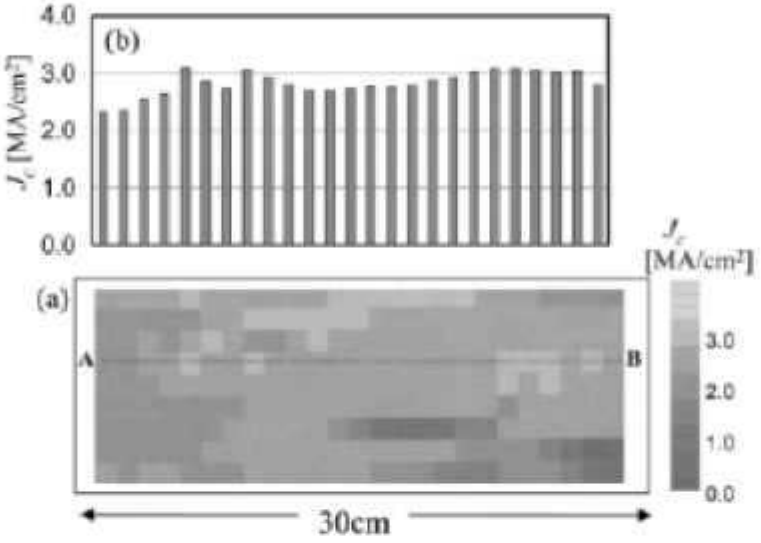


그림 13. 30×10 cm^2 YBCO의 inductive-Jc mapping ; (a) 1 cm × 1cm 간격의 J_c map, (b) A-B 라인에 따라 측정된 J_c 값 분포도

제 3 장. 플라즈마에 관하여

제 1 절. 플라즈마의 일반적인 특성

플라즈마란 부분적으로 이온화된 기체의 상태를 나타내는 것으로 전자와 이온 그리고 중성 입자가 전체적으로 가중성 (quasi-neutral state) 상태를 유지하며 집단적인 거동을 보이는 상태를 말한다. 전자 밀도 $10^8 \sim 10^{12}$ cm^{-3}, 전자에너지 1~30 eV 정도 범위의 플라즈마로서 계속적인 전류의 흐름으로 빛을 계속 발생시키는 상태를 glow discharge라고 한다.[7]

일반적으로 플라즈마는 electro-magnetic field (DC, RF, microwave등) 하에서 전기 또는 자기에너지에 의하여 활성화된 기체 분자에 의하여 발생되며 기체 분자의 비탄성충돌 즉 excitation과 relaxation, ionization과 recombination 과정으로 일정한 플라즈마 상태를 유지하며 전자의 에너지와 밀도로 플라즈마의 특성이 결정되며 전자의 밀도와 에너지에 따른 대표적인 플라즈마 형태를 그림 14에 나타내었다.[8]

플라즈마를 발생시키기 위한 electro-magnetic field 하에서 전하를 띤 입자들이 받는 에너지 W는 아래 식으로 표현된다.[7]

$$W = EeX = Ee\frac{1}{2}\frac{Ee}{m}t^2 = \frac{(Eet)^2}{2m} \qquad (1)$$

여기서 W : Energy of particle

E : Electric field

e : Electron charge

m : Particle mass

t : Collision free time

그러므로 electric field 하에서 전하를 띤 입자에 전달되는 에너지는 입자의 질량에 반비례하게 되어 전자가 이온보다 더 큰 평균 에너지를 갖게 된다. 탄성 충돌만을 고려할 때 전자에 전달되는 에너지와 기체 원자나 분자에 전달되는 에너지의 차이는 수천 eV 정도가 되는데 실제로는 전자의 에너

지가 10 eV 이상일 때는 비탄성충돌이 많이 일어나게 되어 전자의 높은 에너지를 중성이나 이온에 전달하게 되어 방전 (glow discharge)과 low pressure arc 상태에서 압력에 따른 전자와 gas의 에너지를 보면 그림 15와 같이 변화한다.[9] 그림에서 압력이 10 Torr 이상일 때는 mean free path가 짧게 되어 전자의 온도와 기체의 온도가 거의 같게 되며 이러한 상태의 플라즈마를 equilibrium plasma 또는 고온 플라즈마 (high temperature plasma)라고 한다. 반면 압력이 감소함에 따라 입자들의 mean free path가 증가하게 되어 질량이 작은 전자가 일정 전장에서 많은 에너지를 받게 되어 전자의 온도가 기체의 온도보다 훨씬 높게 되는데 이러한 상태의 플라즈마를 nonequilibrium plasma 또는 저온 플라즈마 (low temperature plasma)라고 한다.

보통 플라즈마를 이용한 화학증착은 저압에서 행하여지므로 기체의 온도는 800K이하의 저온이지만 전자의 온도는 $10^4 \sim 10^5$ K로 높은 운동에너지를 갖게 되며 비탄성 충돌에 의하여 전자가 갖고 있는 에너지를 중성 입자나 라디칼에 전달하여 이들을 excitation 또는 ionization 시킬 수가 있으며 이로써 화학증착반응이 일어나게 된다.

플라즈마 상태에서 입자들은 excitation과 relaxation, ionization과 recombination 과정이 연속적으로 일어나게 되어 일정한 이온화 정도를 유지한 상태에서 대부분의 기체는 중성을 유지하므로 전자의 밀도와 양이온의 밀도는 같게 되므로 random motion에 의한 각각의 charge flux는 다음과 같이 표시된다.

$$j_e = \frac{1}{4} e n_e \bar{c}_e \qquad (2)$$

$$j_i = \frac{1}{4} e n_i \bar{c}_i \qquad (3)$$

여기서 j_e : Electron flux

j_i : Ion flux

n_e : Electron density

n_i : Ion density

$\overline{c}_e$: Mean velocity of electron

$\overline{c}_i$: Mean velocity of ion

플라즈마 상태에서 전자는 이온에 비하여 온도가 높고 질량이 작아 평균 속도 $\overline{c}_e$는 $\overline{c}_i$보다 훨씬 크므로 j_e가 j_i보다 크게 되어 subatrate와 같은 곳에서 음전하가 쌓이게 되어 플라즈마 상태에 비하여 음전장 (negative potential)을 형성하게 되어 전자의 flux를 억제하게 되므로 j_e와 j_i가 같아지는 steady state에 도달하게 되는데 이때 형성되는 potential을 floting potential (V_f)이라고 하며 이는 poisson's equation과 Bohm sheath criterion에 의하여,[7]

$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \log_e\left(\frac{m_i}{2.3m_e}\right) \qquad (4)$$

여기서 V_p는 plasma potential로서 glow discharge의 glowing 부분의 potential이고 system의 어떤 부분보다 양의 potential이다. Plasma potential (V_p)에서 floating potential (V_f)로 변화되는 부분을 sheath region이라 하는데 여기서는 전자 밀도가 적어 상대적으로 어두운 부분으로 되어 있다. 이곳에서는 이온들은 플라즈마에서 표면으로 가속되어지고 전자는 표면에서 플라즈마 bulk로 가속된다. Sheath 두께는 전자의 mean free path에 의존하고 기체 압력이 감소함에 따라 증가한다.

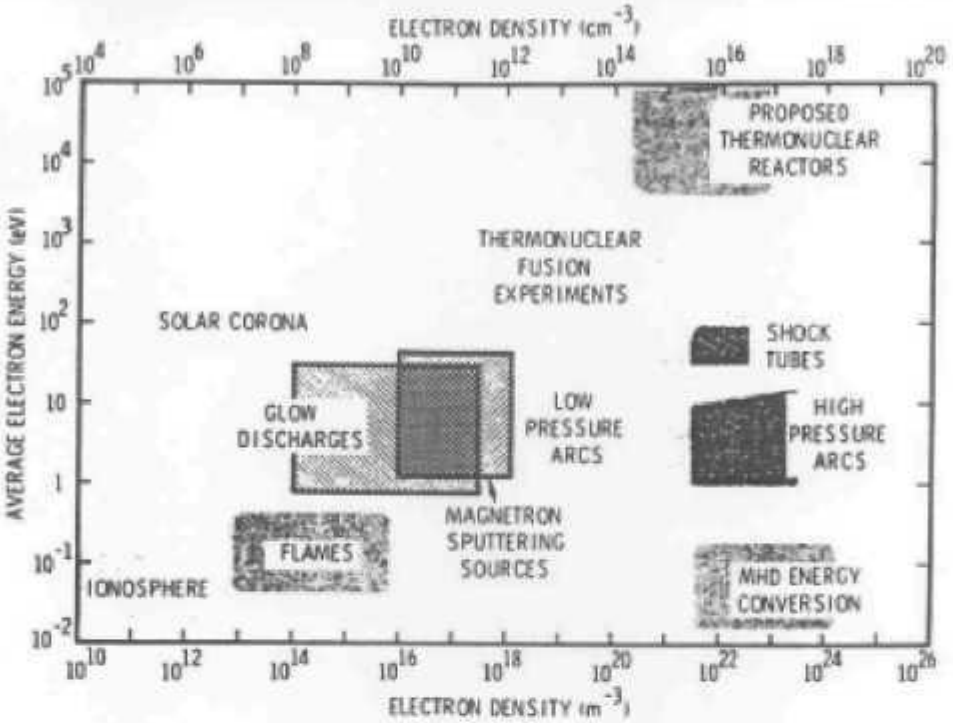


그림 14. 대표적인 플라즈마의 평균전자에너지와 전자밀도

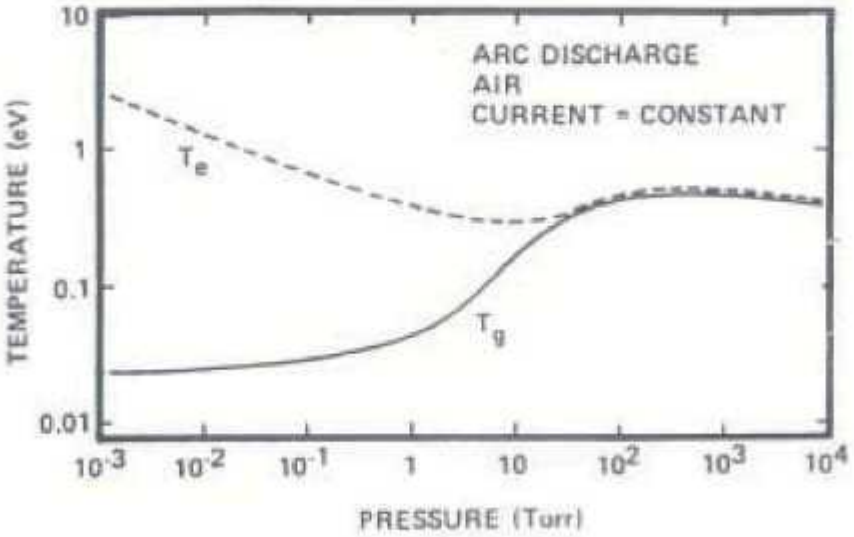


그림 15. 전기장하에 압력에 대한 전자온도와 기체온도의 의존성

제 2 절. 플라즈마 종류 및 증착 반응경로

1. 플라즈마의 종류 및 장치 형태

플라즈마는 그 생성 방법에 따라 ECR (electron cyclotron resonance), RF, DC, microwave 플라즈마등이 있다. 또한 플라즈마 발생챔버와 증착챔버가 일체형인지 분리형인지에 따라 parallel형과 remote형으로 나뉜다. RF remote와 parallel PECVD 형태의 상대적인 차이를 표 5에 나타내었다. 무엇보다도 remote 형태는 반응 소스를 나누어 넣어줌으로써 박막의 조성 조절이 용이하다는 장점이 있다.

표 5. RF remote 형과 parallel 형의 비교.

	Remote type	Parallel type
Plasma density	High ($\sim 10^{12} cm^{-3}$)	Low ($10^{10} \sim 10^{11} cm^{-3}$)
Plasma control	Easy	Difficult
Composition control	Easy	Difficult
Impurity content	Low	High
Deposition rate	Low	High
Surface damage	Little	Much
Hydrogen content	Low	High
Deposition temperature	Low	Low

2. 증착 반응 경로 및 기구

화학 증착 반응의 경로는 homogeneous reaction과 heterogeneous reaction으로 나눌 수 있는데 전자의 경우는 기상에서 화학 반응이 일어난 후 기판에 증착되는 것이고 후자는 반응기체가 기판에 흡착한 후 화학 반응이 일어나 증착되는 것이다. 일반적으로 homogeneous reaction의 활성화 에너지가 heterogeneous reaction의 활성화 에너지보다 크므로 속도론 적으로 heterogeneous reaction이 우선적으로 일어난다. 사실상 반응 기체의 평형 분압에 비해서 입력 분압이 클 때 일어나기 쉬운 homogeneous reaction으로 증착된 조직은 매우 porous 하므로 일어나지 않는 것이 바람직하다.

플라즈마 화학증착 반응 과정을 나열하면 다음과 같다.

① Free convection이나 forced convection에 의하여 모재 표면 주위에 mass transfer boundary layer 로의 반응기체의 전달
② 높은 에너지를 가진 전자와의 비탄성 충돌에 의한 활성화된 양이온이나 라디칼의 형성
③ 모재 표면 위로의 반응 기체 확산
④ 활성화된 양이온이나 라디칼, 중간반응 생성물, 원자 및 분자의 모재 표면으로의 흡착
⑤ 흡착된 반응물의 표면 확산 및 화학반응
⑥ 모재 표면으로부터 반응 생성물의 탈착
⑦ Bulk 기체로의 반응 생성물의 이동

이들 반응은 동시에 일어나며 과정들 중에서 속도가 가장 느린 어느 한 과정 또는 둘 이상의 과정의 조합에 의하여 증착속도가 지배된다. 큰 에너지를 가진 전자와 충돌에 의해 반응기체가 excitation, ionization, dissociation 과정을 통해 라디칼과 이온으로 분해되는데 이러한 과정을 primary reaction (표 6) 이라고 한다. 또 이러한 primary reaction에 의해 활성화된 라디칼이나 이온이 다시 반응하여 반응 기체를 화학적으로 활성화된 상태로 변화시키는 과정을 secondary reaction (표 7) 이라고 하는데 실제로 이 과정이 증

착속도나 박막의 물성에 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 아래 표 6과 표 7에 주요 반응들을 나타내었다.[7]

모재 기판으로 들어오는 flux는 이온보다는 라디칼이 많아 박막은 중성 라디칼이 표면에 결합함으로써 형성되며 이온은 증착과정에는 거의 기여를 하지 않고 ion bombardment 효과에 의해 박막의 물리적 성질에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 저온 플라즈마 상태에서 위의 여러 과정들을 통하여 반응 기체들이 증착 반응에 필요한 활성화 에너지를 얻음으로써 일반적인 화학증착에 비하여 낮은 온도에서 화학증착 반응이 일어날 수 있다.

표 6. Typical primary reaction and rate constants in plasma.

Process		Rate const. (cm^3/molecule · s)
Impact ionization	$A+e^- \rightarrow A^{++}2e^-$	$10^{-10} \sim 10^{-11}$
Excitation	$A+e^- \rightarrow A^*$	$10^{-6} \sim 10^{-10}$
Dissociation	$AB+e^- \rightarrow A+B+e^-$	$10^{-8} \sim 10^{-11}$
Dissociative attachment	$AB+e^- \rightarrow A^-+B$	$10^{-11} \sim 10^{-12}$
Dissociative recombination	$AB^++e^- \rightarrow A+B$	10^{-7}
Dissociative ionization	$AB+e^- \rightarrow A^++B+2e^-$	

표 7. Typical secondary reactions in plasma.

Associative detachment	$A^-+B \rightarrow AB+e^-$
Abstraction	$A+BC \rightarrow AB+C$
Atom-atom collision	$A+B \rightarrow A^++B+e^-$
Ion-neutral collision	$A^++BC \rightarrow AB^++C$
Radical-neutral collision	$A^{\cdot}+BC \rightarrow AB^{\cdot}+C$
Penning effect	$A^*+B \rightarrow A+B^++e^-$
Electron transfer	$A+B \rightarrow A^++B^-$
Charge transfer	$A+B^+ \rightarrow A^++B$

참고문헌

[1] C. S. Chern, J. Zhao, Y. Q. Li, P. Norris, B. Kear, B. Gallois, and Z. Kalmana, "Epitaxial thin films of YBCO on $LaAlO_3$ substrates deposited by PE-MOCVD", Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 185-187.

[2] Y. Komatsu, T. Sato, S. Ito, K. Akashi, "Preparation of YBCO/ZrO_2 thin films on Si by MOCVD using a mode converting type of microwave plasma apparatus", Thin Solid Films 341 (1999) 132-135.

[3] Naoyuki Takahashi, Akinori Koukitu, Hisashi Seki, "Effect of Ag addition on YBCO superconducting thin films prepared by mist microwave-plasma chemical vapor deposition", Journal of Crystal Growth 169 (1996) 463-468.

[4] W. M. Chen, S. S. Jiang, Y. C. Guo, H. K. Liu and S. X. Dou, "Increase in T_c of YBCO by oxygen plasma treatment", Physica C 341-348 (2000) 2451-2452.

[5] H.-W. Neumuller, W. Schmidt, H. Kinder, H.C. Freyhardt, B. Stritzker, R. Wordenweber, V. Kirchhoff, "Large area deposition of YBCO thick films for applications in resistive fault current limiting devices", Journal of Alloys and Compounds 251 (1997) 366-372.

[6] T. Manabe, M. Sohma, I. Yamaguchi, W. Kondo, K. Tsukada, S. Mizuta, T. Kumagai, "Preparation of high-J_c large-size YBCO films (30×10 cm^2) by coating-pyrolysis process on CeO_2-buffered sapphire", Physica C 412-414 (2004) 896-899.

[7] B. Chapman, "Glow Discharge Process", (John Wiley & Sons Inc., New York, 1980).

[8] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. & Technol. 15, 188, (1978).

[9] J. D. Cobine, "Gaseous Conductors", (Dover, New York, 1958).

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드
KAERI/AR-752/2006			

제목 / 부제	초전도 한류기용 YBCO 박막 제조를 위한 플라즈마 화학기상증착
연구책임자 및 부서명 (AR,TR 등의 경우 주저자)	전 병 혁, 원자력나노소재응용Lab.
연 구 자 및 부 서 명	김 찬 중, 원자력나노소재응용Lab.

출 판 지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2006. 05.
페 이 지	31 p.	도 표	있음(○), 없음( )	크 기	21×29 Cm.
참고사항					

공개여부	공개(○), 비공개( )	보고서종류	기술현황분석보고서
비밀여부	대외비( ), __ 급비밀		
연구위탁기관		계약번호	

초록

산화물 고온 초전도체가 발견된 이후 많은 연구가 이루어져 왔으며 현재는 그 응용 분야를 모색하는데 노력이 수행되고 있다. 균일한 임계전류밀도를 갖는 YBCO 초전도체 박막의 한류기로의 응용이 경제적인 금속 기판 구조를 활용하여 모색되고 있다. 초전도 박막을 제조하는 물리적, 화학적 공정이 여러 가지가 있는데 화학적 증착법이 대면적을 제조하는데 가장 경제적인 것으로 판단된다. 그중 박막의 물성 균일도가 우수한 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD)이 유망한 증착법으로 인식되고 있다. Thermal CVD법의 높은 증착 온도로 인한 문제점을 해소하기 위하여 제 3의 에너지원인 플라즈마를 결합시킨 화학기상증착법을 제시하고자 한다. 본 보고서에서는 초전도 한류기 동작 원리 및 제작 동향과 플라즈마 CVD에 의한 YBCO 박막 증착 예시 그리고 플라즈마 증착의 기초에 대하여 기술하였다.

주제명키워드 (10단어내외)	초전도 한류기, YBCO 초전도 박막, 플라즈마 화학기상증착 금속기판, 대면적 증착, 임계전류밀도, 균일도

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Stamdard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/AR-752/2006			

Title / Subtitle	Plasma-enhanced chemical vapor deposition for YBCO film fabrication of superconducting fault-current limiter
Project Manager and Department (or Main Author)	Byung-Hyuk Jun, Nuclear nanomaterials development lab.
Researcher and Department	Chan-Joong Kim, Nuclear nanomaterials development lab.

Publication Place	Deajeon	Publisher	KAERI	Publication Date	2006. 05.
Page	31 p.	Ill. & Tab.	Yes(○), No ( )	Size	21×29 Cm.
Note					
Open	Open(○), Closed( )		Report Type	State of the Art Report	
Classified	Restricted( ), ___ Class Document				
Sponsoring Org.			Contract No.		

Abstract

Since the high-temperature superconductor of oxide type was founded, many researches and efforts have been performed for finding its application field. The YBCO superconducting film fabricated on economic metal substrate with uniform critical current density is considered as superconducting fault-current limiter (SFCL). There are physical and chemical processes to fabricate superconductor film, and it is understood that the chemical methods are more economic to deposit large area. Among them, chemical vapor deposition (CVD) is a promising deposition method in obtaining film uniformity. To solve the problems due to the high deposition temperature of thermal CVD, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is suggested. This report describes the principle and fabrication trend of SFCL, example of YBCO film deposition by PECVD method, and principle of plasma deposition.

Subject Keywords (About 10 words)	Superconducting fault-current limiter, YBCO film plasma-enhanced chemical vapor deposition, metal substrate large area deposition, critical current density, uniformity