

# 화학적으로 제어된 전구체용액을 사용하여 MOD법으로 제조된 YBCO 박막

유재모, 김영국, 고재웅, 허순영, 홍계원\*, 이희균\*, 김철진\*\*, 정경원\*\*\*

한국기계연구원, \*한국산업기술대학교, \*\*경상대학교, \*\*\*대주전자재료(주)

## MOD-processed YBCO thin films prepared by chemically controlled precursor solution

J.M.Yoo, Y.K.Kim, J.W.Ko, S.Y.Heo, G.W.Hong, H.G.Lee, C.J.Kim, K.W.Chung, Korea Institute of Machinery and Materials(KIMM), \*Korea Polytechnic University, \*\*Kyungsang National University, \*\*\*Daejoo Electronic Materials Co. Ltd.

yjm1682@kmail.kimm.re.kr

**Abstract** Solution-based MOD-TFA deposition technology of YBCO layers offers a route to low-cost YBCO coated conductors. Since the structures and properties of grown thin film by MOD process are strongly influenced by chemistry of precursor solution, the chemical modification of precursor solution for MOD process are important for improvement of the electrical properties of YBCO films. In this study, the precursor solution for MOD process are modified by chemical additives and solvents. The microstructure and texture of YBCO films grown by chemically modified precursor solution were characterized with SEM/EDS, XRD.

결정된다. 따라서 전구체 용액의 화학적 제어에 의하여 초전도체 박막의 미세구조 및 전기적 특성을 제어할 수 있을 것으로 생각된다.

일반적으로 균열, 기공, 제2상 등 초전도체의 미세 구조에 포함된 결함들은 전류수송 특성을 저하시키는 역할을 한다. 또한 MOD-TFA 공정 중에서 구리가 금속염의 형태로 일부 침전하여 최종적으로 다량의 CuO를 형성하여 YBCO층 내의 조성 불균일을 일으키는 경우도 보고되고 있다[3]. 이러한 조성 불균일의 발생을 억제하기 위해 전구체의 조성을 변화시키는 등의 노력이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 전구체 용액 제조공정에 있어 각종 유기 첨가제와 용매를 사용하여 전구체 용액을 화학적으로 제어하고, 최종적으로 제조된 YBCO 초전도체의 미세구조를 향상시키고, 조성 불균일을 억제하고자 하였다.

## 1. 서 론

유기 금속 전구체 용액을 사용하는 MOD 공정은 YBCO 박막을 제조하는데 있어, i) 비진공 공정, ii) 저가 공정이라는 장점을 지니고 있다. 특히 MIT에서 개발된 MOD-TFA 공정은 제조된 YBCO박막의 임계 전류밀도값( $J_c$ )이 우수하여 금속 기판 위에 성장시키거나, 박막의 두께를 증가시키는 등의 연구가 활발히 진행되고 있다 [1].

최근 AMSC사는 MOD-TFA법을 이용하여 7.5m급 장선재에서  $I_c=127A/cm-w$ 를 나타내는 YBCO coated conductor를 제조하였다[2].

MOD-TFA공정에 의한 YBCO 박막의 제조는 금속염과 TFA 등으로 제조된 전구체 용액을 spin coating 또는 Dip coating하여 이루어지므로 전구체 용액의 특성이 제조되는 초전도체 박막의 미세구조 및 전기적 특성에 큰 영향을 미치게 된다. MOD-TFA 공정에 있어 전구체 용액은 유기금속 화합물로 이루어져 있으므로 전구체 용액의 특성은 화합물의 화학적 특성에 의해

## 2. 본 론

### 2.1 실험 방법

일반적인 MOD-TFA용 용액 제조 공정에 따라 금속 아세테이트와 TFA를 이용하여 전구체 용액을 제조하였다. 이때 유기 첨가제로서 Diethanolamine (DEA), Dimethylformamide (DMF) 및 Polyethylene glycol (PEG)을 첨가하였다. 최종적으로 Methanol을 이용하여 용액을 희석하였다. 또한 각종 유기 용매(acetone, 1-propanol, 1-butanol, ethanol)를 적용하여 전구체 용액을 제조하여 유기 용매의 종류에 따른 초전도체 박막의 구조 및 특성을 분석하였다. 이때, Methanol 이외의 용매를 사용한 경우에는 유기 첨가제를 사용하지 않았다.

LaAlO<sub>3</sub> 단결정은 isopropanol과 acetone으로 탈지한 후 산소분위기에서 열처리하여 사용하였다. Dip coating법으로 LaAlO<sub>3</sub> 단결정 기판 위에 유기금속 박막을 제조한 후 hot

plate위에서 건조하였으며, 이들 공정을 3회 반복하여 코팅하였다. 이후 최적화된 온도 및 분위기에서 열처리를 거쳐서 최종적으로  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  박막을 제조하였다.

생성된 YBCO 박막은 XRD, SEM/EDS 등으로 결정배향성 및 미세구조를 관찰하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

Fig. 1은 MOD-TFA법으로 제조된 YBCO 박막의 X선 회절 결과이다. 이때 박막 제조 공정에서 유기 첨가제는 사용되지 않았다.  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 존재를 나타내는 회절peak들이 지배적으로 나타나고 있으며, CuO 등의 제 2상도 일부 관찰되고 있다. YBCO의 경우 (001) 이외의 off-axis를 나타내는 peak들은 관찰되지 않으므로, c-축 배향성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있다.

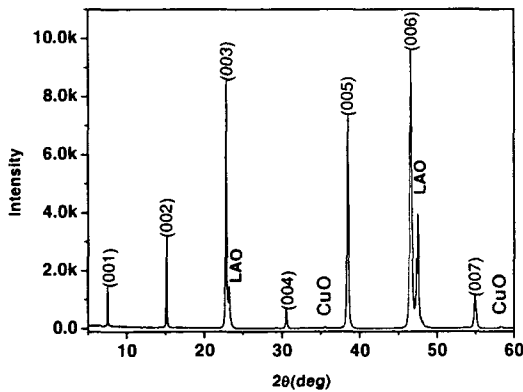


Fig. 1. A 2 $\theta$ - $\theta$  scan profile of YBCO thin film prepared by MOD-TFA method without additives

이때 (005) peak을 이용한 rocking curve의 FWHM은 대략  $\Delta\theta = 1.49^\circ$ 로서 c-축 방향의 배향성이 잘 발달되어 있다는 것을 알 수 있었다.

한편 YBCO의 경우 고특성 초전도층을 제조하기 위해서는 a,b-축 방향의 배향성이 중요한 parameter이므로 YBCO (103)에 대한 극점도 및

$\phi$ -scan을 이용하여 YBCO의 in-plane orientation을 분석하였다. Fig. 2에는 YBCO 박막에 대한 YBCO (103)에 대한 극점도를 나타내었다. (103) 극점도는  $\phi$ 각 방향으로  $90^\circ$  간격으로 떨어져 있는 4개의 점으로 이루어져 있다. 또한  $\phi$ -scan에서 각각의 peak에 대한 평균 FWHM은 대략  $\Delta\phi = 3.41^\circ$ 였다. 따라서 제조된 YBCO 박막은 a,b-방향으로 매우 우수한 배향성을 지니고 있다는 것을 알 수 있다.

그러나 성장된 박막의 표면은 미로 같은 무늬를 포함한 미세구조로 이루어져 있으며, a-축 성

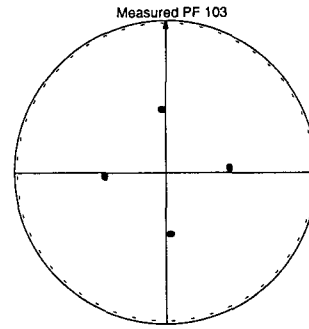


Fig. 2. (111) pole figure of a YBCO film.

장 결정을 나타내는 침상 결정이 다량 존재한다 (Fig. 3(a)).

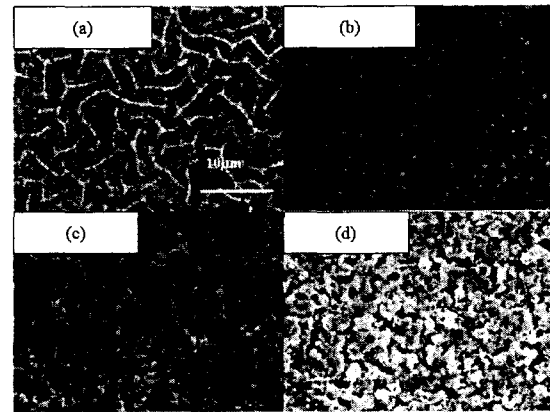


Fig. 3. Surface morphology of grown YBCO films prepared with various additives. (a) none, (b) DEA, (c) DMF, and (d) PEG

SEM/EDS 결과 Cu-rich phase인 것을 알 수 있었으며, Fig. 1의 X-선회절 결과를 고려해 보면 미로 같은 무늬를 나타내는 것은 CuO라는 것을 알 수 있다. 이와 같이 표면에 다량 석출되어 있는 CuO는 박막 제조시 용매가 증발할 때 Cu-phase가 먼저 침전하기 때문으로 생각된다. 또한 내부에는 다량의 침상 결정이 포함되어 있다. Fig. 3(b-d)에는 첨가제를 사용하여 제조한 YBCO 박막의 미세구조를 나타내었다. DEA를 첨가제 사용하였을 경우에는 CuO에 의한 미로 형태의 미세구조가 사라지고 또한 a-축 배향을 나타내는 침상결정도 존재하지 않는다. 다만 표면에 소량의 점 형태의 제2상이 존재한다. DEA를 첨가한 경우 박막의 표면은 c-축으로 배향된 기지(matrix)와 구형의 제2상으로 이루어져 있는 것을 알 수 있다. EDS 분석 결과 제2상은 CuO라는 것을 알 수 있었다. DEA의 경우 금속 이온에 대한 chelating agent로 작용하므로 MOD 공정에서 발생하는 Cu-phase의 침전을 억제하는 효과를 가지고 있는 것으로 예상된다. 이에 따라 첨가제 없이 제조된 YBCO 박막에 비하여 미세구조가 향상되었다고 볼 수 있다.

한편 DMF 및 PEG를 첨가한 경우 DEA를

첨가한 경우에 비하여 기공 등이 다량 존재하며 제2상의 경우 약간 억제되는 것으로 나타났다. 따라서 DMF 및 PEG를 첨가하여 제조된 YBCO의 경우 첨가에 따른 미세조직 향상 효과가 크지 않은 것으로 보인다.

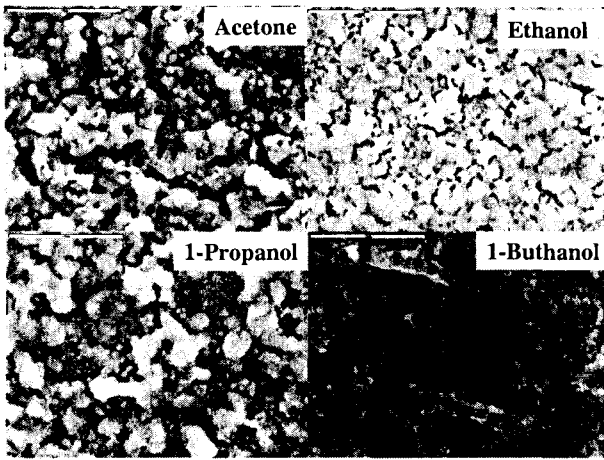


Fig. 4. Microstructures of YBCO films prepared by MOD solution with various solvent.

한편 용매의 종류에 따른 YBCO박막의 미세구조를 살펴보면 methanol이외의 용매를 사용하여 제조된 YBCO 박막은 치밀하지 못하고 다량의 기공을 포함하고 있는 미세구조를 가진다(Fig. 4). 또한 XRD 분석결과 ethanol, 1-propanol, 1-butanol 등 methanol보다 끓는점이 높은 용매를 사용한 경우 YBCO 박막의 결정성이 떨어지는 것으로 나타났다. 그러나 acetone을 사용하여 제조된 YBCO박막의 경우 우수한 결정성을 나타내었다.

Fig. 5는 첨가제에 따른 YBCO 박막의 이축 배향성을 나타내었다. 특히 DEA 또는 DMF를 사용하여 제조한 YBCO 박막이 우수한 이축 배향성을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 acetone을 용매로 사용한 경우에도 이축 배향성이 향상되었

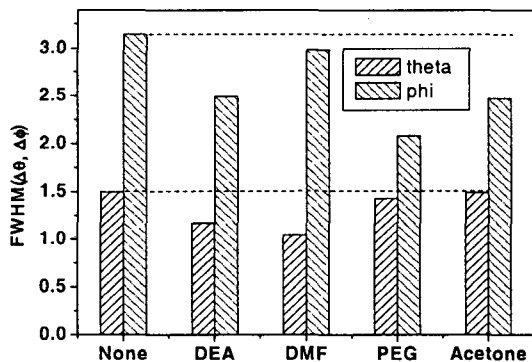


Fig. 5. Biaxial textures of YBCO films prepared with chemically modified precursor solutions.

다. 따라서 첨가제 및 용매치환을 통한 전구체

용액의 화학적 제어를 통해 YBCO 박막의 배향성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

### 3. 결 론

본 연구의 결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 통상적인 MOD-TFA법을 이용하여 제조된 YBCO 박막의 표면에서 CuO 등의 제2상에 의한 미로 형태의 미세구조가 관찰되었다.
2. 소량의 유기 첨가제를 이용하여 YBCO 박막의 미세구조와 이축배향성을 개선시킬 수 있었다.
3. 전구체 용액의 용매를 치환하는 경우 YBCO 박막의 결정성이 저하되었으며, acetone을 용매로 사용한 경우 결정성이 향상되었다.

### Acknowledgments

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 초전도 응용기술 개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

### (참 고 문 헌)

- [1] P. C. McIntyre, M. J. Cima, J. A. Smith, Jr., R. B. Hallock, M. P. Siegel, and J. M. Philips, *J. Appl. Phys.*, 71, 1868 (1992).
- [2] D. T. Verebelyi, U. Schoop, C. Thieme, X. Li, W. Zhang, T. Kodenkandath, A. P. Malozemoff, N. Nguyen, E. Siegal, D. Buczek, *Supercond. Sci. and Tech.* 16, L19 (2003).
- [3] J.T. Dawley, P.G. Clem, M.P. Siegal, D.R. Tallant and D.L. Overmyer, *J. Mater. Res.*, 17, 1900 (2002).