

MOD-TFA 방법으로 YBCO coated conductor 제조 시 용매의 영향

허순영, 유재무, 고재웅, 김영국
한국기계연구원 재료연구부

Effect of solvent on YBCO coated conductor prepared by MOD-TFA method

S.Y. Heo, J.M. Yoo, J.W. Ko, Y.K. Kim

Department of Materials engineering, Korea Institute of Machinery & Materials

syheo30@lycos.co.kr

Abstract - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) thin films were fabricated by MOD-TFA process via dipping method on LaAlO_3 (LAO) single crystalline substrates. In this study, we investigated effect of solvent on the microstructure and crystallinity of YBCO thin films. The YBCO films derived from solvent with low boiling point has good surface morphologies.

1. 서 론

박막공정에 사용되는 코팅 방법으로는 modified molecular beam epitaxy, sputter deposition, pulsed laser ablation deposition (PLD) 등과 같은 물리증착법과 sol-gel, MOD법과 같은 화학증착법이 대표적이다. 금속유기증착법(MOD)은 YBCO coated conductor를 제조하기 위하여 가장 널리 사용되고 있는 방법 중 하나이다. 이 공정은 조성의 조절이 용이하고, 넓은 범위의 코팅에도 적용될 수 있으며, 증착속도가 빠르고, 고진공이 필요 없는 저비용 공정 등의 장점을 가지고 있다. 이 방법에서 chelating agent로 가장 널리 사용되어지고 있는 TFA(trifluoroacetic acid)는 열처리 공정 중 BaCO_3 대신 BaF_2 를 중간체로 형성한 후 최종적으로 Y-Ba-Cu-O를 형성한다고 알려져 있다.[1] 물리 화학적 코팅 공정 중에서 발생하는 공통적인 문제로서 열처리 조건에 따른 2차상의 성장이 issue화 되어 지고 있다. 열처리 조건은 미세구조에 직접적인 영향을 제공하고, 나아가 임계전류 밀도와 같은 초전도체의 직접적인 물성에 영향을 미치므로 초전도체 제조에 있어서 가장 중요한 요인 중 하나이다. 최근에 발표된 연구 결과에 의하면 결정화 온도를 최적화하기 위한 노력으로 분위기 중의 산소 분압을 변화시키는 연구[2]를 비롯하여, Sm[3]을 Y과 치환하여 사용하거나, Ag[4]를 사용하여 결정화 온도를 낮추기도 하였

다. TFA를 chelating agent로 사용하는 공정에서 가장 문제시 되는 부분은 BaF_2 가 최종적인 열처리 공정이 종료된 후에서 film에 남아 초전도성을 저하시키는 현상이다. 이러한 문제에 대한 해결책으로 열처리 공정 중 수분의 함량을 조절하거나, film의 조밀도와 표면을 향상시키고자 고비점 solvent를 적용하는 등의 연구가 활발히 진행되어지고 있다.[5,6]

본 연구에서는 MOD-TFA process로 안정한 mother-gel을 제조하여 서로 다른 비점을 갖는 solvent에 희석하고 dip-coating 공정으로 precursor film을 제조한 후 미세조직과 결정화를 확인하여 용매가 film에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

연구에 사용된 precursor는 yttrium acetate, barium acetate, copper acetate이다. 이들 precursor는 아무런 전처리 없이 사용하였다. 조성비가 정확히 조절된 precursor는 MOD-TFA method로 precursor gel을 제조하였다. 이 단계에서 사용되는 solvent가 YBCO film의 미세조직에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위하여 서로 비점이 다른 용매를 적용하였다. 용매로서는 가장 널리 사용되고 있는 methanol을 사용하였으며, 비교실험으로 acetone, ethanol, 2-propanol, 1-butanol을 사용하였다. 결과물의 비교와 공정상의 error를 줄이기 위하여 precursor solution의 농도는 동일하게 조절하였다. Coating 공정을 포함한 다른 공정도 모두 동일한 조건에서 처리하여 완성된 YBCO thin film을 제조하고, XRD, SEM-EDS로 특성을 분석하였다.

2.2 실험결과

서로 다른 비점을 갖는 용매에 대한 YBCO film의 결정화를 관찰하기 위한 control 실험으로 진행된 methanol을 용매로 사용하였을 경우의 XRD 결과를 Fig.1.에 나타내었다.

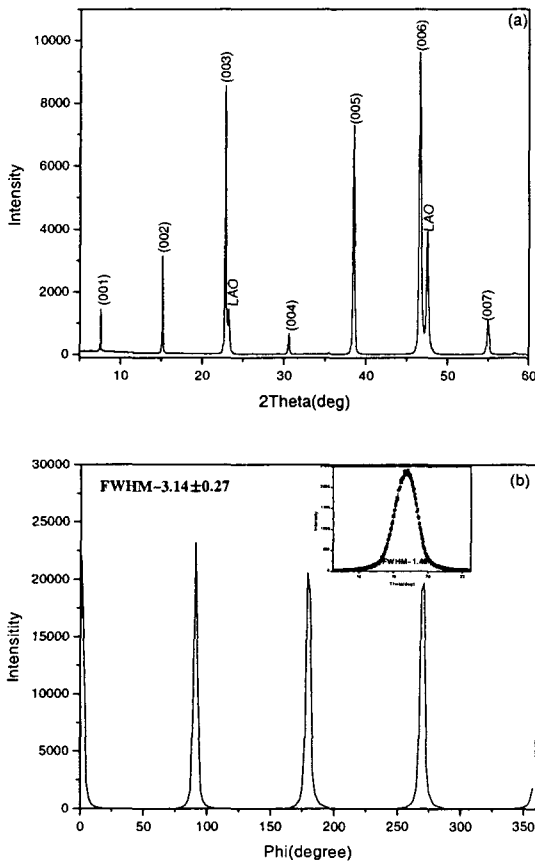


Fig. 1. XRD patterns of YBCO film derived from methanol. (a) 2theta-theta scan, (b) (103) phi scan and (005) omega scan(inset).

Methanol을 용매로 사용하여 제조된 YBCO film은 2차상이 거의 없고 결정화가 우수한 결과를 나타내었으며, phi scan에서도 FWHM이 약 3.1° , omega scan에서 약 1.4° 로 비교적 우수한 결정화를 갖는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과를 바탕으로 동일조건에서 서로 다른 용매를 사용하였을 때 관찰되는 특성 peak는 Fig. 2에 비교하여 나타내었다. Fig. 2에서 관찰할 수 있듯이 methanol보다 비점이 낮은 acetone의 경우 methanol에 비하여 더 높은 결정화를 나타내고 XRD에서도 어떠한 2차상들이 관찰되지 않았다. 반면 methanol보다 비점이 높은 용매의 경우에는 비점이 높아질수록 결정화가 낮아지는 경향성이 관찰되었다. 이러한 결과는 MOD 공정의 단점의 하나로 열처리 공정에서 발생하는 유기물의 휘발로 인하여 표면에 많은 crack이 발생하고 이는 곧 결정화의 감소를 유발하는 것이다. 이와 같이 실험에 사용된 비교적 고비점의 용매는 methanol의 분자크기 보다 더 크고, 휘

발성도 낮아 동일 공정에서 건조과정 중 기판에서 완전히 휘발되지 않고 구조 내에 존재하게 된다. 이렇듯 상대적으로 많은 양의 유기용매를 함유하고 있는 film은 열처리 과정 중 많은 질량손실이 발생하고, 내부에서 발생된 배가스는 구조 내부에서 방출하기 위하여 film을 손상시키는 역할을 하여 발생된 결과로 추측된다. 반면, methanol보다 비점이 낮은 acetone의 경우에는 건조과정 중 용매는 충분히 건조되어지고, 구조 속에 있는 이중결합은 precursor gel 내에서 bridging되지 못한 여분의 금속 분자들을 chelating하여 안정된 상태로 증착되기 때문에 XRD에서 더 높은 결정화를 나타내는 것으로 생각된다.

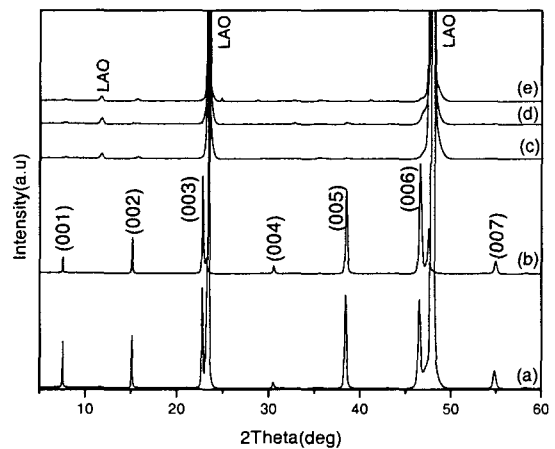


Fig. 2. XRD patterns of annealed YBCO films derived from (a) acetone, (b) methanol, (c) ethanol, (d) 2-propanol, (e) 1-butanol.

용매에 따른 YBCO film의 (103)면에 대한 결정화를 Table 2에 요약하였다. Table 2에서 관찰할 수 있듯이, precursor solution을 제조하기 위하여 사용된 용매의 비점이 높아질수록 FWHM 값도 비례하여 높아짐을 확인할 수 있다.

Table 1. FWHM from phi-scan for YBCO films using different solvent.

Solvents	FWHM
acetone	$2.49^\circ \pm 0.64^\circ$
methanol	$3.14^\circ \pm 0.27^\circ$
ethanol	$3.68^\circ \pm 0.27^\circ$
2-propanol	$4.37^\circ \pm 0.83^\circ$
1-butanol	$10.43^\circ \pm 3.40^\circ$

Fig. 3은 control 실험으로 진행된 methanol을 사용하여 제조된 YBCO film의 미세조직을 관찰한 SEM image이다.

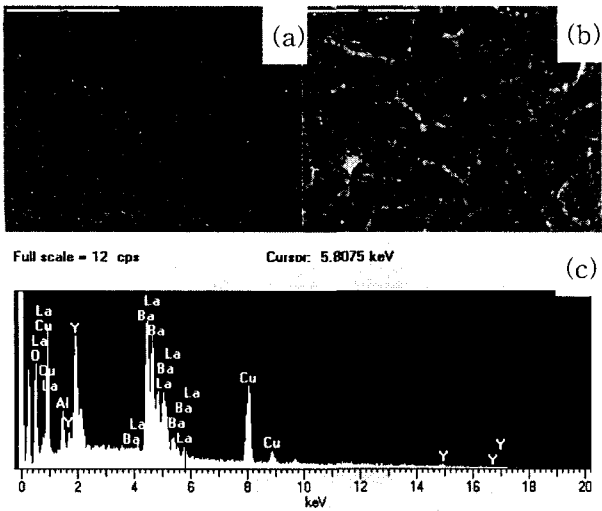


Fig. 3. SEM and EDS images of YBCO film derived from methanol. (a) $\times 1,000$, the white scale bar indicate $50\mu\text{m}$, (b) $\times 5,000$, the white scale bar indicate $10\mu\text{m}$ and (c) EDS image from center of (a).

Fig. 3 (a)에서 관찰할 수 있듯이 전체적으로 균일한 형태의 모습이 관찰되며, 2차상으로 추정되는 입자들은 거의 관찰되지 않는다. 이를 확대하여 관찰한 (b)에서는 흰색 격자모양의 a 축으로 성장한 입자들도 관찰되고, 흰색의 알갱이 형태로 나타나는 Cu rich 상들도 관찰되지만 그 분율은 높지 않다는 것을 확인할 수 있다. (c)는 methanol로 제조된 YBCO film의 성분 분석결과를 제시하였는데, 전형적인 123 조성으로 관찰되었다.

다른 용매로부터 관찰된 미세조직 결과는 Fig. 4.에 나타내었다.

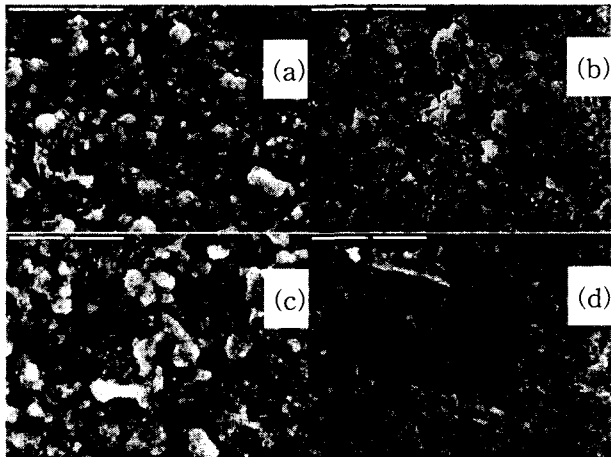


Fig. 4. SEM images YBCO films derived from (a) acetone, (b) ethanol, (c) 2-propanol and (d) 1-butanol. All white scale bars indicate $5\mu\text{m}$.

Methanol에서 관찰된 미세조직과는 달리 격자모양의 a 축으로 성장된 상은 관찰되지 않지만, 사용된 용매의 비점에 따라 입자들의 응집현상은 심해지는 것을 관찰할 수 있다. 반면, 비점이 methanol 보다 낮은 acetone의 경우에는

비점의 영향보다는 구조 속에 존재하는 이중결합에 의한 추가적인 chelating 효과가 더 높아 입자의 응집을 심화시키는 것으로 생각된다.

3. 결 론

이 연구를 통하여 MOD-TFA 공정에서 사용되는 YBCO precursor solution을 제조하기 위하여 사용되는 용매의 비점과 구조는 YBCO의 특성에 직접적인 역할을 하는 것으로 관찰되었다. 특히 acetone과 같은 휘발점이 낮고 구조 속에 2중 결합을 갖고 있는 용매의 경우에는 YBCO의 특성을 더욱 향상시키는 결과를 보이는 것으로 관찰되었다.

Acknowledgement

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] P.C. McIntyre, M.J. Cima, "Microstructural inhomogeneities in chemically derived $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films: Implications for flux pinning" *J. Mater. Res.* 9, 2778-2787 (1994).
- [2] G. Risse, B. Schlobach, W. Häbler, D. Stephan, T. Fahr, K. Fischer, "Textured YBCO film formation by sol-gel process and annealing" *J. Eur. Cer. Soc.*, 19, 125-130 (1999).
- [3] S. Kohayashi, S. Nagaya, "The curved bulk material of a melt-processed SmBaCuO system superconductor" *Physica C*, 378-381, 657-659 (2002).
- [4] D. Soh, Y. Shan, J. Park, Y. Li, Y. Cho, "Preparation of YBCO superconducting thick film by electrophoresis" *Physica C*, 337, 44-48 (2002).
- [5] T. Araki, K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, "Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film by metalorganic deposition method using trifluoroacetates and its process conditions" *Cryogenics*, 41, 675-681, (2001).
- [6] J.T. Dawley, P.G. Clem, M.P. Siegal, D.R. Tallant and D.L. Overmyer "Improving sol-gel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film morphology using high-boiling-point solvents" *J. Mater. Res.*, 17, 1900-1903 (2002).