

# DCA-MOD 법에 의한 High $J_c$ YBCO 박막의 제조

김병주, 김혜진, 이금영, 이종범, 이희균, 홍계원  
한국산업기술대학교,

## The Preparation of High $J_c$ YBCO Films by DCA-MOD Method

Byeong-Joo Kim, Hye-Jin Kim, Keum-Young Yi, Jong-Beum Lee, Ho-Jin Kim\*, Hee-Gyoun Lee, Gye-Won Hong  
Korea Polytechnic Univ.

**Abstract :** High  $J_c$   $YBa_2Cu_3O_x$  superconducting films were fabricated by MOD method using fluorine-free dichloroacetic acid(DCA) as chelating solvent for preparing precursor solution. DCA-MOD precursor solution was coated on a single crystal (001)  $LaAlO_3$ (LAO) substrate by a dip coating method with a speed of 25 mm/min. Coated films were calcined at lower temperature up to 500°C and Conversion heat treatment was performed at various temperatures of 780~810°C. SEM observations showed that films have very dense microstructures for the films prepared at the temperature higher than 800 °C regardless of diluting solvent; methanol or 2-methoxyethanol. A High critical current density ( $J_c$ ) of 1.28 MA/cm<sup>2</sup> (@77 K and self-field) was obtained for the YBCO film prepared using 2-methoxyethanol as a solvent.

**Key Words :** coated conductor, dichloroacetic acid(DCA), MOD, YBCO,  $J_c$

### 1. 서 론

초전도층을 제조하기 위한 방법에는 PLD(pulsed laser deposition) [1], MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) [2], MOD(metal organic deposition) [3] 등이 있는데 초전도 선재의 상업화를 위해서는 특성이 우수할 뿐만 아니라 제조비용이 저렴하여 싼 비용으로 선재를 제조할 수 있어야 한다. 이런 점에서 여러 가지 제조방법 중에서 MOD 공정이 조성의 조절이 용이하고 상압(1 atm) 공정이 가능하며, 장치비가 저렴하여 다른 공정에 비해 상업화에 유리한 것으로 평가되고 있다.

MOD 공정에서는 용매로 사용되는 유기산이 중요한 역할을 하는데 이제까지의 연구결과는 Gupta 등에 [4] 의하여 개발된 TFA-MOD 방법이 여러 연구자들에 의하여 개량, 발전되어 가장 우수한 특성을 보이고 있다.

본 연구에서는 fluoroacetic acid의 불소가 염소로 치환된 dichloroacetic acid(DCA)를 사용하여 금속염과 반응시켜 불소 대신 염소가 치환된 유기금속화합물로 구성된 전구용액을 개발하여 산화물 단결정 기판 위에서 이축배향성을 보이는 초전도 박막이 합성될 수 있음을 보였다 [5]. DCA-MOD공정은 최근에 개발된 기술로 아직 많은 연구가 이루어지지 않았다. 따라서 희석 용매, 열처리 공정, 용액 제조 공정 등이 박막의 특성에 주는 영향에 대한 추가 연구를 통하여 박막의 특성을 향상시키는 것이 필요하다.

본 연구에서는 DCA-MOD 방법에 의한 초전도 박막의 특성향상 및 공정 확립을 위하여 DCA를 용매로 사용하는

$YBa_2Cu_3O_6$  전구용액의 합성 시 gel의 희석에 사용하는 용매의 종류와 열처리 공정변수의 변화가 제조되는 초전도 박막의 미세구조 및 초전도 특성에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

### 2. 실험

Y, Ba, Cu의 초산염(acetate)을 원료로 사용하여 DCA-MOD용 전구용액을 제조하였으며 금속 이온의 화학양론비가 Y:Ba:Cu=1:2:3이 되도록 하였다. 칭량된 acetate 원료를 증류수에 희석한 후 DCA를 넣고 80°C에서 교반 가열하였다. 이 용액을 파란색의 점성이 큰 겔이 형성될 때까지 감압 건조하였다. 감압 건조된 겔은 methanol 또는 2-methoxyethanol을 용매로 희석하여 총 금속 양이온을 기준으로 2 M 농도의 DCA-MOD 전구용액을 제조하여 박막 제조에 사용하였다.

제조된 용액은 dip coater를 사용하여  $LaAlO_3$  (100) 단결정 기판(폭 4 mm, 길이 12 mm)을 25 mm/min 속도로 올리면서 코팅하여 DCA 전구체 박막을 제조하였다. 하소열처리와 변환열처리의 2 단계로 분리하는 열처리 공정으로 수행하였다. 하소열처리는 수증기가 포함된 산소 분위기에서 하였고 가스의 유량은 500 sccm, 수증기압은 7.2%를 유지하면서 100°C에서 500°C까지 0.278°C/min 승온속도로 가열한 후 노냉하였다. 변환열처리는 TFA-MOD 공정과 유사하게 산소 1000 ppm 을 포함하는 아르곤 가스에 9.45%의 수증기가 포함된 분위기에서 780°C~810°C 범위에서 열처리를 진행하였다. 이때, 가스 유량은 1000 sccm으로 진행하였다.

제조된 YBCO 박막은  $Cu-K \alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) X선을 사

용한 X선 회절분석을 행하여 합성된 화합물의 종류 및 결정성을 분석하였고, FE-SEM을 이용하여 박막의 미세구조 및 박막의 두께를 분석하였다. I-V 특성을 측정한 후 SEM를 통해 관찰한 박막의 두께로 나누어 임계전류밀도( $J_c$ ) 값을 구하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1는 DCA 금속화합물 전구체 용액에 methanol과 2-methoxyethanol을 용매로 사용하여, 변환 열처리온도를 780°C, 790°C, 800°C, 810°C로 변화시켜 열처리한 YBCO 박막의 XRD 패턴이다. YBCO상이 c-축 배향성을 갖는 것을 알 수 있으며 온도가 증가함에 따라 XRD 패턴은 전체적으로 YBCO(001)의 강도(Intensity)가 증가하는 경향을 보였다. 열처리 온도와 사용한 희석용매의 종류에 관계없이 YBCO 박막의 모든 XRD 패턴에서 35.5°, 38°에서 CuO로 추측되는 peak가 보였다. 용매로 methanol을 사용하여 790°C에서 실험한 시편에서는 BaCuO<sub>3</sub>로 추측되는 peak들이 20.7°, 42.6 부근에서 관찰되고 있다.

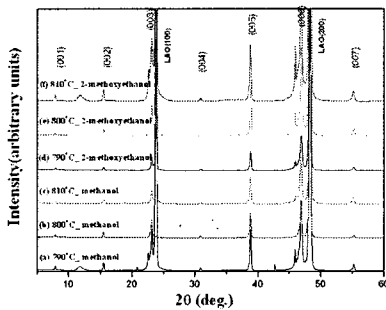


그림 1. 제조된 시편의 X-ray 패턴.

열처리 온도가 780°C로 낮은 경우 박막의 표면에서 미세 기공이나 2상 입자가 관찰되나 800°C 이상의 온도에서 열처리한 박막에서는 거의 기공이나 2차상이 관찰되지 않았다. 2 단계 열처리 공정을 사용하여 제조한 박막의 경우 전체적으로 기공이 적고 조밀도가 높은 미세조직을 형성함을 알 수 있었다.

YBCO 박막의 임계전류는 2-methoxyethanol을 용매로 사용한 박막에서 methanol을 용매로 사용한 시료에서 보다 임계전류가 거의 2배로 높게 측정되었고, 800°C에서 열처리한 시료에서 12 A 정도로 가장 높게 측정되었다. 그림 6에는 열처리 온도와 용매에 따른 임계전류와 임계전류밀도( $J_c$ )를 함께 나타내었다. SEM으로 관찰한 YBCO 초전도 박막들의 두께는 용매에 따라 달랐는데 Methanol을 용매로 사용한 박막은 0.25~0.3 $\mu$ m 정도였고, 2-methoxyethanol을 용매로 사용한 초전도 박막에서는 0.23 $\mu$ m 정도로 2-methoxyethanol을 사용한 경우 더 얇은 두께를 보였다. 이번의 실험에서는 2-methoxyethanol을 사용해서 2 step 열처리 공정으로 800°C에서 실험한 YBCO 박막의 임계전류

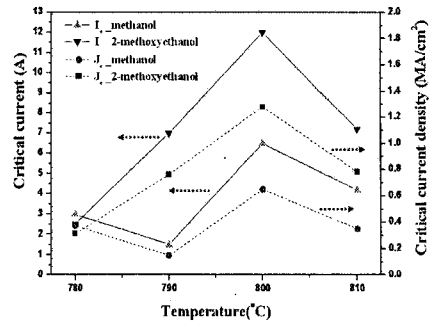


그림 2. 변환열처리 온도에 따른  $I_c$ ,  $J_c$  결과.

밀도( $J_c$ ) 값은 1.28 MA/cm<sup>2</sup> 정도를 나타내었다.

### 4. 결론

본 연구에서는 DCA-MOD 전구용액으로 YBCO 초전도 박막을 제조한 실험결과는 다음과 같다. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  박막 제조를 위하여 TFA 대신에 불소가 포함되지 않은 DCA (Dichloro-acetic Acid)을 용매로 사용한 DCA-MOD 법으로 1 MA/cm<sup>2</sup> (77 K, self-field) 이상의  $J_c$ 를 갖는 우수한 특성의 초전도 박막을 제조하였다. DCA-MOD 도포 용액 제조 시 2-methoxyethanol을 희석용매로 사용하는 경우가 methanol을 사용하는 경우에 비해 더 치밀한 박막이 형성되었으며 2배 정도 높은  $J_c$ 를 얻었다. 하소열처리와 변환 열처리를 분리하여 행하는 2 step 열처리 공정을 개발하여 산소분압, 수증기압, 승온속도, 열분해온도 등 공정변수를 최적화할 수 있었다.

### 감사의 글

This research(2003-A-AA14-P-02) was partly supported by the grant from Energy Education Center program funded by Ministry of Commerce, Industry and Energy(MOCIE), Republic of Korea.

### 참고 문헌

- [1] Y Iijima, Kimura M, Saitoh T and Takeda K, Physica C 335, 15 (2000).
- [2] H. Yamane, T. Hirai, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto, M. Hasei, and H. Kurosawa, J. Appl. Phys., 69, 7948 (1991).
- [3] P.C. McIntyre, M.J. Cima, J.A. Smith, Jr., M.P. Siegal, J.M. Phillips, and R.B. Hallock, J. Appl. Phys. 71, 4, 1868 (1992).
- [4] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, and B. W. Hussey, Appl. Phys., 52, 2077 (1988).
- [5] Byeong-Joo Kim, Sun-Weon Lim, Ho-Jin Kim, Gye-Won Hong, Hee-Gyoun Lee, Phys C, 445-448, 582-586 (2006)