

## CeO<sub>2</sub>첨가와 도포물질의 입자크기가 확산공정을 이용한 고온초전도 후막의 특성에 미치는 영향

### Effect of CeO<sub>2</sub>-addition and Particle Size of Doping Material on Characteristic of High-T<sub>c</sub> Superconducting Thick Film Using Diffusion Process

임성훈\*, 강형곤\*, 홍세은\*, 윤기웅\*, 황종선\*\*, 한병성\*

(Sung-Hun Lim\*, Hyeong-Gon Kang\*, Se-Eun Hong\*, Ki-Woong Youn\*, Chong-Sun Hwang\*\*, Byung-Sung Han\*)

#### Abstract

For the fabrication of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thick film using diffusion process between Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and BaO+CuO, each material was selected as substrate and doping material. In this paper, we investigated the characteristic of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thick film due to both addition of CeO<sub>2</sub> into substrate and initial particle size of doping material. Through X-ray diffraction patterns and SEM photographs, the variation of composition and thickness of the formed phase was observed. It was from the experiment obtained that the addition of CeO<sub>2</sub> into Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> substrate and the initial particle size of doping material play important part in promoting the reaction between substrate and doping material.

**Key Words** : diffusion process, doping materials, SEM(scanning electron microscope)

#### 1. 서론

고가의 증착장비를 이용하여 제작되는 고온초전도 박막은 일방향으로 성장시키는 것이 가능하여 높은 임계전류밀도값을 얻을 수 있으나 고가의 장비를 필요로 하고 복잡한 공정조건제어가 필수적이다. 또한 증착 속도가 낮아 원하는 두께를 갖는 막을 형성하기 위해서는 장시간의 공정시간을 필요로 하는 문제점이 있고 기판의 선택에 있어 단결정기판을 필요로 하기 때문에 전력응용을 위한 대면적박막제작이 어려운 단점이 있다. 이에 비하여 고가의 박막 제조장비를 사용하지 않고 경제성이 있는 기판의 선택과 함께 대면적의 막을 제작함과 더불어 두께의 제어가 용이한 점때문에 후막제조법에 관한 연구가 진행되어 왔다. 또한 박막으로 제작시 문제시

되었던 기판과의 상호반응이나 응집력과 같은 문제들은 후막으로 제작시 고온초전도상의 일부성분을 기판으로 사용함으로써 해결할 수 있어 이에 대한 연구를 가속시키는 요인이 되고 있다.

본 연구에서는 기판과 도포물질로서 고온초전도상의 일부조성을 갖는 기판과 도포물질을 준비하여 후막제작기술중 하나인 실크스크린프린팅법을 이용, 이 두 물질의 포정은도 부근에서 용융공정과 확산공정을 통해 고온초전도후막을 제작하였다.

기존의 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 고온초전도체제작시 이용한 용융공정에서, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>내에 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>상의 도입을 더욱 미세화하고 균일화시켜 보다 높은 임계전류밀도를 얻을 수 있었던 CeO<sub>2</sub>물질을 기판물질에 첨가하여 X선회절패턴을 통해 첨가량에 따른 형성된 상의 조성변화를 분석하고 전자현미경사진을 통해 형성된 상의 크기 및 막의 두께를 관찰하였다. 또한 확산을 통해 형성되는 상의 조성과 형성된 상의 크기 및 두께에 밀접한 영향을 주는 공정변수로서 초기 액상도포물질의 입자크기에 따른 영향을 실험을 통해 조사하였다. 따라서 본 연구를 통해 부분용융공정을 통해 형성된 상

\* : 전북대학교 전기공학과

(전북 전주시 덕진구 전북대학교, Fax: 063-277-0918

E-mail : dolphine@shinbiro.com)

\*\* : 전남 담양대학 전기공학과

2000년 11월 21일 접수, 2001년 1월 15일 심사완료

의 조성과 두께에 미치는 공정변수 및 이질변수의 영향을 조사함으로써 앞으로 고온초전도후막을 이용한 소자개발과 함께 이를 이용한 응용시 요구되는 대면적후막제작을 위한 연구의 기틀을 마련하고자 한다.

## 2. 실험 방법

확산을 이용한  $YBa_2Cu_3O_x$  후막을 제작하기 위해  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말의 물비가 1 : 1 : 1이 되도록 혼합하여 하소를 거친 다음 지름 15 mm 두께 1.5mm 가량인 원형펠렛을 준비하였다. 이와 같이 준비된 원형기판위에 도포할 첫번째 물질로  $BaCO_3$  와  $CuO$ 의 물비가 3:5가 되도록 혼합하여 산소분위기에서, 860 °C 와 900 °C로 각각 24 시간동안 하소한 후  $CeO_2$ 을 첨가한 기판과 첨가하지 않은 기판을 준비하여  $CeO_2$ 을 첨가한 시편은 시프셰이커(sieve shaker)를 이용하여 일정한 크기로 분쇄하였고 다른 하나는 도포할 시료의 입자 크기에 따른 영향을 조사하기 위해 각기 다른 눈금크기를 갖는 시브를 통해 시프셰이커를 이용하여 일정시간동안 분쇄시켰다.

위에서 준비된 각각의 도포물질에 용질로 ethyle cellulose를 4wt%가량 첨가하여 isopropyl alcohol매개로 2시간에 걸쳐 균일하게 혼합되도록 밀링하였다. 이와 같이 균일하게 혼합된 분말에 용매로 n-butyl carbitol acetate 40wt%가량을 첨가하여 기판위에 도포할 끈끈한 점도를 갖는 페이스트를 준비하였다.

$CeO_2$ 첨가량에 따른 특성실험을 위한 기판위에 입힐 패턴을 200메쉬 실크망에 형성시키기 위해 실크망에 감광액을 고루 입힌 다음 감광기를 통해 일정시간 감광시켰다. 감광된 실크망을 물로 세척한 후 건조기를 통해 건조시켰다. 마지막으로 실크망틀과 스퀴저를 이용하여 위에서 준비된 각각의 페이스트를  $Y_2BaCuO_5$ 기판위에 프린팅을 실시하였다.

기판에 도포한 물질과 기판간에 확산을 통한 YBCO초전도상을 형성시키기 위해 다음과 같이 열처리를 실시하였다. 먼저 용매성분을 제거하기 위해 140 °C에서 45 분유지하고, 용질을 연소시키기 위해 350 °C에서 약 20 분간 유지하였다. 그 후 포정반응을 이용하여 YBCO를 형성시킨 후 460 °C에서 상전이를 위한 산소함량을 증가시키기 위해 약 6 시간동안 산소분위기 하에서 열처리를 실시하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

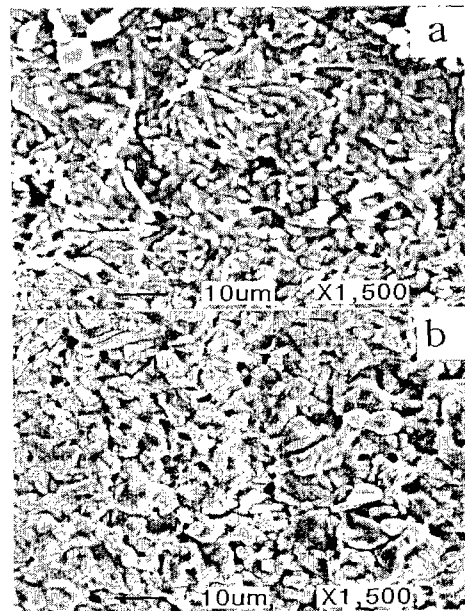
### 3.1 $Y_2BaCuO_5$ 기판에 $CeO_2$ 첨가에 따른 후막특성

$Y_2BaCuO_5$ 기판에  $CeO_2$ 첨가량을 0~3wt%첨가한 경우의  $Y_2BaCuO_5$ 기판의 밀도 변화를 표 1에 나타내었다. 첨가량이 증가함에 따라 기판의 밀도가 증가하는 것을 볼 수 있으며 이는  $CeO_2$ 는  $YBa_2Cu_3O_x$  내에  $Y_2BaCuO_5$ 상의 도입을 더욱 미세화하고 균일화시키는 역할을 한다는 기존의 보고로부터 유추할 수 있는 결과이다.

그림 1은  $Y_2BaCuO_5$ 기판에  $CeO_2$ 의 첨가에 따른 기판위에 성장된  $YBa_2Cu_3O_x$  후막의 표면사진을 보여주고 있다. 그림 1-(a)에서는 액상성분과  $Y_2BaCuO_5$ 기판의 확산에 의해 성장된 것으로 보이는 구상의  $YBa_2Cu_3O_x$ 을 관찰할 수 있다.

표 1.  $CeO_2$ 첨가량에 따른  $Y_2BaCuO_5$ 기판의 밀도.  
Table 1. Density of  $Y_2BaCuO_5$  substrate with  $CeO_2$  addition amount

$CeO_2$ 첨가량	0 wt%	1 wt%	2 wt%	3 wt%
Relative Density[%]	70.00	71.66	73.06	74.50



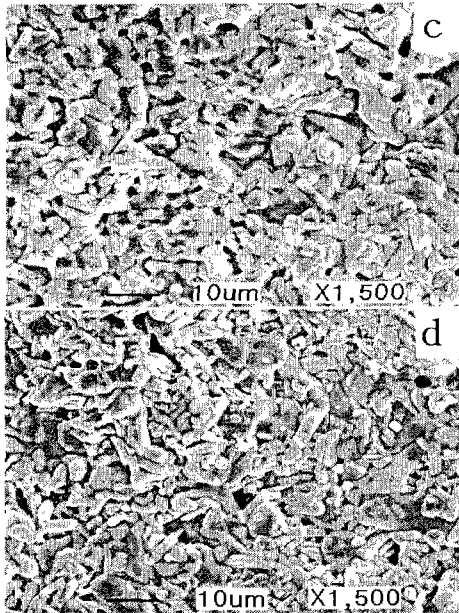


그림 1. Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>기판에 CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 YBCO 후막표면의 전자현미경사진.

- (a) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 0wt%
- (b) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 1wt%
- (c) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 2wt%
- (d) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 3wt%

Fig. 1. SEM micrograph of surface of YBCO thick film with CeO<sub>2</sub> addition amount into substrate.

- (a) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 0wt%
- (b) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 1wt%
- (c) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 2wt%
- (d) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 3wt%

CeO<sub>2</sub>첨가량이 1wt%, 2wt%인 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>사진(그림 1-(b), 1-(c))에서는 CeO<sub>2</sub>첨가량이 증가됨에 따라 성장된 입자의 크기가 상당히 증가되는 것을 볼 수 있으며 전체적인 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>입자수는 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 CeO<sub>2</sub>첨가량이 3wt%인 표면사진(그림 1-(d))에서는 다시 입자크기가 감소하고 미반응한 상으로 보이는 입자들을 관찰할 수 있었다. 위의 결과로부터 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>기판에 CeO<sub>2</sub>첨가는 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>상의 성장을 향상시켜주는 역할을 하며 그 첨가량을 3wt%로 했을 경우에는 약간의 미반응한 상들이 표면위에 관찰되는 것으로 보

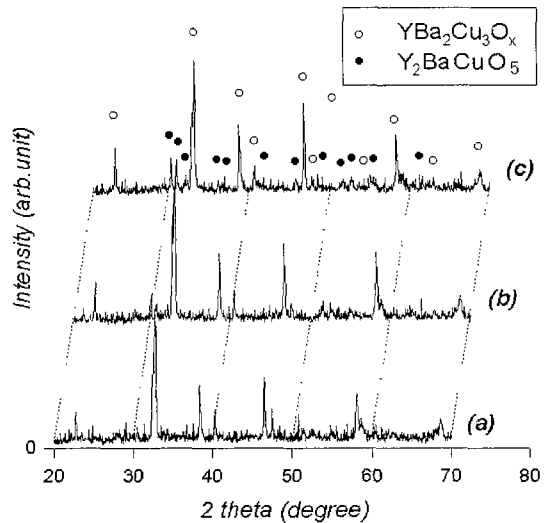


그림 2. 기판에 CeO<sub>2</sub>첨가량에 따른 YBCO후막의 X-ray 회절패턴.

- (a) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 1 wt%
- (b) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 2 wt%
- (c) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 3 wt%

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of YBCO thick film with CeO<sub>2</sub> addition amount into substrate.

- (a) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 1 wt%
- (b) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 2 wt%
- (c) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 3 wt%

아 적합한 첨가량은 2wt%인 것으로 판단된다.

기판에 CeO<sub>2</sub>첨가량에 따른 BaO+CuO와 기판의 확산두께변화에 대한 관찰(그림 3)에서도 볼 수 있듯이 CeO<sub>2</sub>첨가량에 따라 액상도포물질과 기판과의 반응이 활발하게 일어나 생성된 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>두께가 점점 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 위와 같은 사실은 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>기판에 CeO<sub>2</sub>첨가가 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>상의 성장을 향상시켜 주는 역할을 함을 뒷받침해 주는 것으로 사료된다.

CeO<sub>2</sub>첨가량에 따른 X-ray 회절패턴(그림 2)에서도 CeO<sub>2</sub>첨가량이 증가됨에 따라 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>에 해당하는 피크와 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>에 해당하는 피크강도가 증가되는 것을 관찰할 수 있었다.

### 3.2 도포물질의 초기입자크기에 따른 후막특성

두 번째 실험으로 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>분봉용융물질을 이용한 후막제작시 초기 액상도포물질의 입자크기가

확산을 통해 형성되는 상의 조성과 형성된 상의 크기와 두께에 주는 영향을 조사하였다. 이를 위해 눈금의 크기가 각각 45 $\mu\text{m}$ , 63 $\mu\text{m}$ , 90 $\mu\text{m}$ 인 시브와 시브셰이커를 이용하여 여러번의 순차적인 분쇄작업을 거친 도포물질로 첫 번째 실험과 동일한 방법으로 후막을 제작한 시편의 표면사진을 그림 4에 나타내었다.

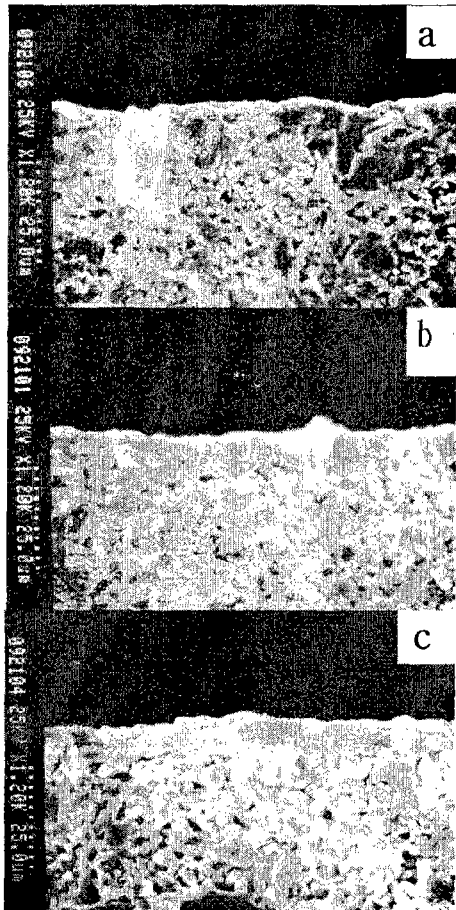


그림 3. 기판에  $\text{CeO}_2$  첨가량에 따른 형성된 YBCO 후막층의 주사전자현미경사진.

- (a)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{CeO}_2$  1 wt%
- (b)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{CeO}_2$  2 wt%
- (c)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{CeO}_2$  3 wt%

Fig. 3. SEM micrograph of layer of YBCO formed with  $\text{CeO}_2$  addition amount into substrate.

- (a)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{CeO}_2$  1 wt%
- (b)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{CeO}_2$  2 wt%
- (c)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{CeO}_2$  3 wt%

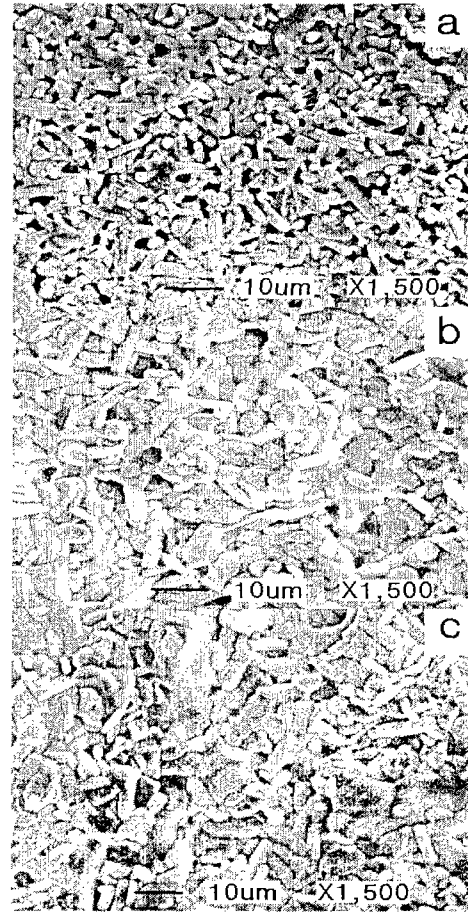


그림 4. 도포물질의 초기입자크기에 따른 YBCO 후막표면의 전자현미경사진.

- (a) 사용한 시브의 눈금크기 (90 $\mu\text{m}$ )
- (b) 사용한 시브의 눈금크기 (63 $\mu\text{m}$ )
- (c) 사용한 시브의 눈금크기 (45 $\mu\text{m}$ )

Fig. 4. SEM micrograph of surface of YBCO thick film dependent on initial particle size of doping material.

- (a) The scale size of sieve (90 $\mu\text{m}$ )
- (b) The scale size of sieve (63 $\mu\text{m}$ )
- (c) The scale size of sieve (45 $\mu\text{m}$ )

눈금의 크기가 90 $\mu\text{m}$ 인 시브를 거친 도포물질을 사용한 후막의 표면사진(그림 4(a))에서 볼 수 있듯이 형성된 막과 미반응한 것으로 보이는 입자들을 관찰할 수 있고 이는 X-ray분석에서 알 수 있듯이 액상성분( $\text{BaO}$ ,  $\text{CuO}$ )과 기판물질인  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 가 주

된 상임을 알 수 있다. 사용한 시브의 눈금크기가 90 $\mu\text{m}$ , 63 $\mu\text{m}$ , 45 $\mu\text{m}$ 로 감소함에 따라 전체적인 공극의 수가 줄어들음을 관찰할 수 있고 측정된 X-ray 분석(그림 5)에서는 초기도포 입자크기가 작아짐에 따라  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 에 해당되는 피크가  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 의 피크보다 커짐을 알 수 있으며 이는 부분용융을 이용한 확산과정동안 초기도포물질의 입자크기가 작을수록  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 과 액상이 반응하여  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 상이 형성되는 속도가  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 과 액상의 분해속도보다 크기때문인 것으로 판단된다.

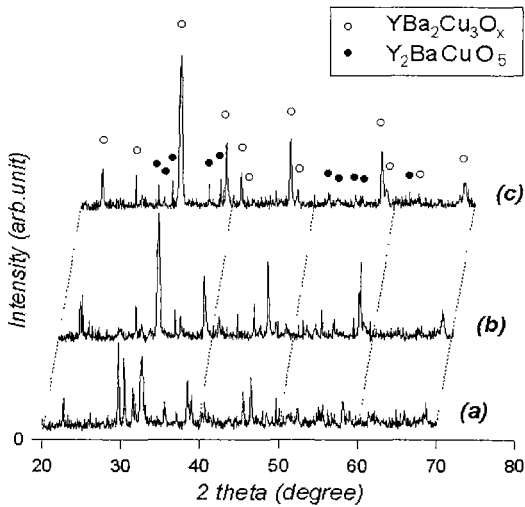


그림 5. 도포물질의 초기입자크기에 따른 YBCO 후막의 X-ray 회절 패턴.

- (a) 사용한 시브의 눈금크기 (90 $\mu\text{m}$ )
- (b) 사용한 시브의 눈금크기 (63 $\mu\text{m}$ )
- (c) 사용한 시브의 눈금크기 (45 $\mu\text{m}$ )

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of YBCO thick film dependent on initial particle size of doping material.

- (a) The scale size of sieve (90 $\mu\text{m}$ )
- (b) The scale size of sieve (63 $\mu\text{m}$ )
- (c) The scale size of sieve (45 $\mu\text{m}$ )

도포물질의 입자크기에 따라 형성된 후막의 단면 사진(그림 6)을 보면 입자크기에 따른 형성된 막의 두께 변화에는 별다른 변화가 없음을 볼 수 있다. 이는 앞의 첫 번째 실험의 경우와는 달리 초기도포물질의 입자크기는 형성되는 막의 두께 제어에는 별다른 영향이 없으나 확산을 통해 형성되는 막의 조성

에 영향을 주어 입자크기가 작아짐에 따라 형성되는 막의 조성에는  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 상이 증가함을 알 수 있었다.

본 연구를 바탕으로 기판의 입자크기나 다른 액상 조성을 갖는 도포물질을 이용하여 완전한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 상으로 구성된 막을 형성시키기 위한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

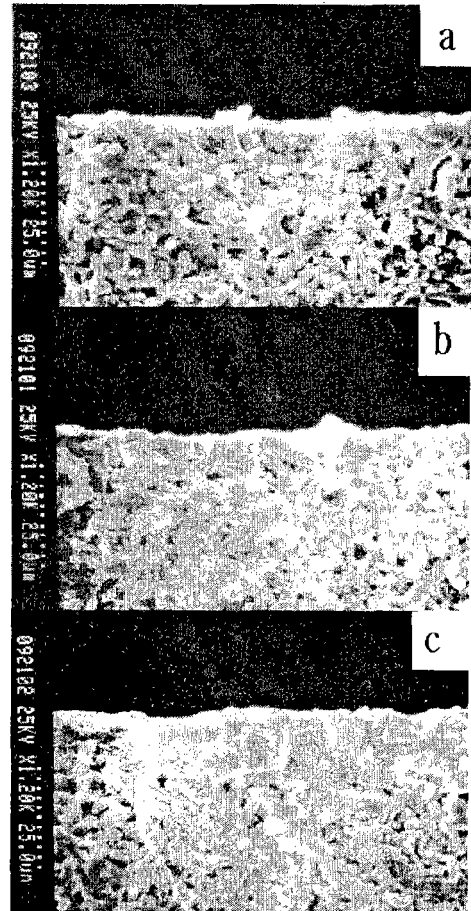


그림 6. 도포물질의 초기입자크기에 따른 YBCO 후막층의 주사전자현미경 사진.

- (a) 사용한 시브의 눈금크기 (90 $\mu\text{m}$ )
- (b) 사용한 시브의 눈금크기 (63 $\mu\text{m}$ )
- (c) 사용한 시브의 눈금크기 (45 $\mu\text{m}$ )

Fig. 6. SEM micrograph of layer of YBCO thick film formed dependent on initial particle size of doping material

- (a) The scale size of sieve (90 $\mu\text{m}$ )
- (b) The scale size of sieve (63 $\mu\text{m}$ )
- (c) The scale size of sieve (45 $\mu\text{m}$ )

#### 4. 결론

고온 초전도 박막 제조시 어려움을 극복하기 위해 후막 공정의 하나인 비교적 제조공정이 간단한 스크린 프린팅법을 이용 확산공정을 통해 고온초전도 후막을 제작하였다. 도포물질로서  $YBa_2Cu_3O_x$  부분용융물질의 일부성분( $3BaCuO_2+CuO$ )을 택하였고 열처리를 통해 기판과 도포물질과의 확산을 이용하여  $YBa_2Cu_3O_x$  초전도체상을 형성시켰다.

- 1) 기판물질에  $CeO_2$  첨가량에 따른 형성되는 막의  $YBa_2Cu_3O_x$  상조성비와 확산두께의 변화를 비교 관찰하였다. 기판에  $CeO_2$  물질첨가는 액상도포물질과 기판과의 반응을 촉진하는 역할을 하며 이로 인해 생성된 막의 두께가 점점 감소되는 사실을 알 수 있었다.
- 2)  $YBa_2Cu_3O_x$  부분용융물질을 이용한 후막제작시 초기 액상도포물질의 입자크기가 확산을 통해 형성되는 상의 조성과 형성된 상의 크기와 두께에 주는 영향을 조사하였다. 초기액상도포물질의 입자크기가 감소함에 따라 전체적인 공극의 수가 줄어들음을 관찰할 수 있었고  $YBa_2Cu_3O_x$ 에 해당되는 피크가  $Y_2BaCuO_5$ 의 피크보다 커짐을 알 수 있으며 이는 부분용융을 이용한 확산과정동안 초기도포물질의 입자크기가 작을수록  $Y_2BaCuO_5$ 과 액상이 반응하여  $YBa_2Cu_3O_x$ 상이 형성되는 속도가  $Y_2BaCuO_5$ 과 액상의 분해속도보다 크기 때문에 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1999년도기초전력공학공동연구소(과제번호 : 98-중기-04)연구비의 지원하에 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] Kwang soo No, Byung Hyuk Jun, Jongwan Choi, Eugene Kim, Tae Hyun Sung, Sang Chul Han, "Fabrication of Epitaxial Superconductor Thick Films Using Partial Melts", Proceedings of the 8th Korean Conference on Materials and Applications of Superconductivity, pp.250-253, 1998.
- [2] Z. Han, D. Skov-Hansen and T. Freltoft, "The mechanical caeformation of superconducting  $BiSrCaCuO/Ag$  compositers", Supercond. Sci. Technol., Vol. 10, pp. 371-387, 1997.

- [3] Monot, M. Lepropre, J. Provost, G Desgardin, B. Raveau, D.Bourgault, J.M. Barbut, D. Braithwaite and R. Tournier, "High performance in a bulk melt textured  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ceramic", Supercond. Sci. Technol., pp. 712-718. 1992.
- [4] F. Wellhofer, J. S. Abell, D. Holland and E. A. Logan, "Interface Studies on Screen Priented YBCO Superconducting Ceramics", Physica C, 153-155, pp. 399-400, 1988.
- [5] Jai mooYoo, Hyung sik Chung, Jae Woong Ko, Sung Chang Park, Hai Doo kim, "Long-length processing of BSCCO2223 tape and its application to multistrand conductor for power cable", Proceedings of the 8th Korean Conference on Materials and Applications of Superconductivity, pp. 318-321, 1998.
- [6] N. V. Vuong, E. V. Raspopina and B. T. Huy, "Thick films of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  prepared on  $Y_2BaCuO_5$  substrates", Supercon. Sci. Technol. 6 pp. 453-459, 1993.