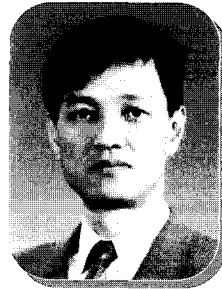


제2세대 초전도 선재-Coated conductors



◦ 김찬중 ◦
한국원자력연구소
원자력재료기술개발팀 책임연구원



◦ 홍계원 ◦
한국산업기술대
에너지 대학원 교수

1. 고온 초전도 선재개발

오래 전, 한 10년 전쯤에 독일 과학자에 의해 고온 초전도체가 발견되었다. 이 발견으로 제 2차 산업혁명이 일어날 것이라고 전 세계가 떠들썩하였고, 연구결과의 주인공들은 새로운 물질을 합성한 공로로 노벨 물리학상을 받았다. 이후 전 세계의 산업계와 과학계의 많은 연구자들이 새로운 에너지의 창출과 효율적인 운영을 기대하며 고온 초전도 개발에 열정을 바쳤다. 10여 년이 지난 열정의 시간이 지났지만 아직까지 초전도를 통한 산업혁명이 이루어질 기미는 보이지 않는다. 그 이유는 무엇일까? 이론적으로는 고온 초전도체가 실용화된다면 세계는 에너지 분야에서 새로운 전환점을 맞게 될 것임에 틀림이 없다. 초전도 전력기기를 이용해서 다량의 에너지를 효율적으로 생산하고, 손실 없이 에너지를 저장하고, 또 다른 곳으로 이동시키고, 현재의 에너지 관리 체계 보다 효율적인 에너지 관리가 가능하게 될 것으로 예상된다. 그러나 안타깝게도 현재까지 이러한 에너지 창출, 저장과 송전에 적합한 초전도 선재가 개발되지 못하고 있는 실정이다. 그 이유는 고온 초전도체의 몇 가지 치명적인 약점 때문이다. 우선 고온 초전도체는 산소와 금속이 결합한 산화물, 다른 말로 설명하면 돌처럼 아주 딱딱한 세라믹 물질이다. 이런 딱딱한 물질을 가느다란 선으로 가공한다는 것은 기술적으로 대단히 어렵다. 가

느다란 선재로 가공할 수 있다고 해도 이 선을 bobbin에 감아서 자석을 만들려면 상당한 기계적 성질이 요구된다. 또한 재료에 따라 다르지만 외부자장에 대한 내자장성이 약한 초전도체도 많다.

결국 초전도 산업의 실현은 고온 초전도체의 선재화에 달려 있다고 할 수 있다. 정말로 적합한 초전도 선재 개발은 요원한 것일까? 현재까지 개발된 초전도 선재 중에서 가장 그럴듯한 것이 Bi-계 초전도 선재이다. 선재로 만들려면 초전도 분말을 은(Ag) 관에 넣어서 인발, 압출 등의 가공공정을 통해 선재로 만든 다음, 압연으로 테이프 형태로 가공한다. 이러한 공정을 여러 번 거치게 되면 은 기지에 다심 초전도 선들이 분포한 테이프형 선을 만들 수 있다 (그림 1. 참조). 이 공정을 powder-in-tube (PIT)공정이라고 한다. 그러나 Bi-초전도선의 상용화에는 또 다른 문제가 있다. Bi-계

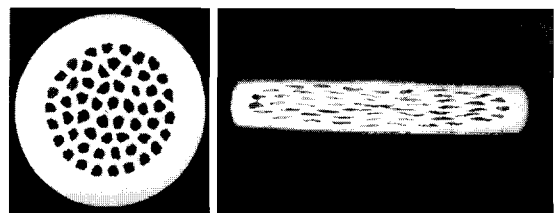


그림 1. BSCCO superconducting wire and tape fabricated by a power-in-tube method.

초전도체는 외부자장에 대한 저항성이 낮아서 77K, 고 자장 하에서의 응용이 어렵다. 따라서 이 재료의 응용은 외부자장이 적은 초전도 케이블이나 변압기와 같은 저 자장 응용이나 20-30K의 저온 응용에 제한된다. Bi-계 초전도체의 또 다른 문제는 초전도 선재의 가격이다. PIT 공정에서는 선재가공을 위한 피복재로 고가의 은을 사용하기 때문에 선재의 가격이 매우 높다. 대량생산을 한다고 하더라도 은 가격의 자체의 탄력성이 적기 때문에 현실적으로 사용자(전력기기 개발회사)가 제시하는 실용화 기준가격인 10US\$/[kA·m] (1 kA의 전류를 흘릴 수 있는 선재 1m의 가격이 10US\$)의 기준을 만족시키기가 어려울 것으로 예측되고 있다. 현재 Bi-계 초전도 선재의 가격은 200US\$/[kA·m]이며 대량생산 설비를 갖춘다고 해도 50US\$/[kA·m] 이하로 낮추기는 어려울 것으로 예상된다.

2. 대안은 없는가?

그렇다면 고온 초전도체의 상용화는 실현 불가능한 것인가? 꼭 그렇다고 말할 수는 없다. YBCO와 같이 고 자장에서도 사용 가능한 초전도체가 있지만 이 재료는 선재화가 어렵다. YBCO 초전도체는 수 테스라의 고 자장 하에서 우수한 초전도 특성을 갖기 때문에 초전도 선을 만들어 사용한다면 고 자장 하에서의 응용이 가능하다. Doctor blade, dip coating, metallic precursor와 Bi-계에 적용된 PIT공정 등 다양한 방법으로 선재화 시도되었으나 현재까지 만족스러운 결과를 얻을 수 없었다.

왜 Bi-계 초전도체와 달리 YBCO 초전도는 선재화하기 어려운 것일까? YBCO 초전도체는 입자의 배향성이 나쁘다. 금속 계 sheath를 사용해서 선재로 만들 수는 있지만 초전도입자간의 결합력과 입자 배향성이 떨어지기 때문에 높은 임계전류밀도를 얻을 수 없다. 이는 고온 초전도체의 고유특성인 입계 약결합(weak link)과 전자가 쌍을 이룰 수 있는 거리인 coherence length가 짧기 때문이다. 또한 초전도 결정입자의 이방성으로 인해 결정에서 초전도 전류의 흐름이 결정방위에 따라 극심한 이방성을 보인다. 이러한 결정을 극복하려면 결정입계를 없애거나, 그것이 원활치 않다면, 초전도 결정을 전자의 이동이 원활한 ab면으로 정렬해 주어야 한다. 제 2세대 초전도 선재 개발은 이런 기본적인 개념 하에서 시작되었고, 그 기술개발의 가능성은 전자소자 응용을 위해 개발된 박막제조 공정에서 출발하였다. 전자 소자제작용 초전도박막은 단결정을 모재로 사용하므로 결정입계가 존재하지 않는다. 또한 단결정 위에서는 초전도박막의 epitaxial 성장이 가능하므로 원하는 한 방향으로 성장시킬 수 있다.

YBCO 박막제조 연구는 1990년대 초반부터 많이 시도되었으며, RF sputtering, PLD(pulsed laser deposition), 전자선 증발법, 화학기상 증착법 등의 여러 방법에 의하여 단결정 수준의 YBCO 박막이 개발되었다. 전자소자 응용을 위한 박막제조기술은 SrTiO₃, MgO, Al₂O₃ 등의 단결정을 기판으로 사용하므로 양질의 초전도 박막을

쉽게 얻을 수 있으나 이 기술을 직접 선재 제조공정에 적용하려면 여러 가지 어려움이 있다. 우선 금속 모재 위에 직접 YBCO 박막을 입히는 것은 그다지 쉬워 보이지 않는다. 1988년 Lawrence Berkeley National Laboratories(LBNL)에서 이루어진 탐색적인 연구를 시작으로 1990년에는 Oak Ridge National Laboratories(ORNL)은 Ni 합금 위에 Y-stabilized ZrO₂(이하 YSZ)와 YBCO를 PLD 방법으로 결정립이 c-축으로 정렬된 초전도 박막층을 제조하였다. 그러나 이 당시 제조된 박막은 in-plane 배향성이 작아서 임계전류밀도(J_c)가 10 kA/cm²로 낮았다. Ni 합금위에 J_c가 높은 초전도선재를 증착하려면 c-축 뿐 아니라 a나 b축도 동시에 정렬되는 2축 정렬 집합조직(bi-axial texture)의 필요하다고 판단되었다.

이 분야에서의 최초의 의미 있는 연구결과는 1992년에 일본 Fujikura 회사와 LBNL의 Ion beam assisted deposition(IBAD) 방법을 이용하여 얻은 결과이다. Ni 합금 위에 2축 정렬 형태로 증착시킨 YSZ template 위에 동일한 배향성을 갖는 YBCO 초전도층을 증착한 결과, 77K에서 J_c가 600kA/cm²로 비약적인 진전을 보였다. Los Alamos National Laboratories(LANL)의 연구팀은 IBAD기술을 더욱 발전시켜 얇은 테이프 형태의 금속모재에 2축 정렬성이 향상된 YSZ를 증착시키고, 다시 그 위에 YBCO와 결정학적 특성이 비슷한 CeO₂층을 추가하는 등의 노력을 통하여 짧은 길이의 시료에서 1.3 MA/cm²의 높은 임계전류밀도를 발표하였다. 현재는 IBAD로 만든 template 위에 PLD 방법으로 양질의 초전도 박막선재를 손쉽게 제조할 수 있다. 그러나 IBAD 방법은 높은 진공도를 필요로 하는 기술로서 고가의 장비가 필요하고, 박막의 증착속도가 매우 느리므로 경제성 있는 공정이라 할 수 없다. 과연 어떤 공정이 경제성 있는 공정이냐에 대한 논의가 계속되고 있으며 고진공을 피할 수 있고 증착속도가 빠른 공정을 선택하여 박막선재를 제조하려는 노력이 경주되고 있다.

3. 중요한 진전-금속기판의 제조

일방향으로 가공된 금속 기판을 모재로 사용하여 박막을 증착하면 배향성이 좋은 초전도층을 쉽게 증착할 수 있다. 증착시킨 초전도층의 배향성은 모재의 특성에 대단히 민감하므로 배향성이 좋은 모재를 만드는 것이 중요하다. 이 분야의 가장 주목할 만한 결과는 미국 ORNL의 연구진에 의하여 발표된 Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate(RABiTS) 제조기술이다. ORNL의 연구진은 배향성이 없는 금속모재에 IBAD방법으로 배향화된 완충층을 제조하는 대신에 2축 정렬 집합조직이 뚜렷하게 발달되는 입방정(FCC: face-centered cubic) 구조의 금속(Cu, Ni, Ag 등) 모재를 사용하여 그 위에 배향성이 우수한 산화물 박막층을 만드는 방법을 개발하였다.

1990년 초 ORNL은 Ag foil, Ag 단결정 그리고 Ag를 완충층으로 입힌 template를 기판으로 사용해서 배향성이 우수한 YBCO 박막을 증착할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 압연공정으로 집합조

직을 갖는 금속 strip을 제조한 다음, 이 위에 초전도 박막을 증착시켜 결정 배향성이 우수한 초전도 장선재를 제조하는 공정을 제안하였다. 세계적으로 많은 연구진이 2축 집합조직을 가지는 금속 strip을 제조하고자 노력하였으나 금속의 고유한 변형특성으로 긴 strip 형상의 금속재에서 10° 이내의 결정학적 배열을 갖도록 하는 것은 매우 어려운 일이었다. Goyal 등은 금속 모재 표면에 초전도체와 화학적으로 반응하지 않는 noble metal층을 epitaxial하게 입히는 공정을 고안하여 이 문제가 일부 해결되었다. 계속적인 연구를 통하여 특별히 개발된 압연과 열처리 공정으로 강한 2축 집합조직을 갖는 니켈(Ni) 테이프를 제조하였으며 그 위에 배향성이 동일한 산화물 완충층을 증착할 수 있었다. E-beam 증발법이나 sputtering 방법으로 CeO₂/YSZ/CeO₂의 buffer 층을 증착하여 YBCO 증착을 위한 template를 만든 다음, PLD 방법으로 YBCO 박막층을 증착시켜 임계전류밀도가 1MA/cm²이상인 초전도 박막선재를 만들 수 있었다.

CeO₂/YSZ/CeO₂ 중간 완충층 없이 Ni 모재 위에 초전도 층을 직접 증착시킬 수 있다면 공정을 단순화 할 수 있어 가장 좋겠지만, YBCO와 Ni간의 결정격자 상수의 불일치를 완화하고, 초전도 박막의 증착 중에 Ni 모재의 산화를 방지하고, Ni원자들이 초전도 층으로 확산되어 초전도 층의 특성을 떨어뜨리는 것을 방지하기 위해 완충층이 반드시 필요하다. 개발 초기에는 순수한 nickel을 모재로, sputtering이나 e-beam 증발법으로 CeO₂/YSZ/CeO₂를 제조하여 완충층으로 사용하였다. RABiTS 공정의 장점은 모재인 니켈 선을 얼마든지 길게, 얇게 만들 수 있다는 점이다. ORNL은 금속의 순도와 관련된 연구를 통하여 모재의 두께를 매우 얇게 (25μm) 제조하였다. 모재의 두께가 얇을수록 초전도 선재의 공학적 임계전류밀도를 높일 수 있다(그림 2 참조).

4. RABiTS 공정의 의미

전술한 바와 같이, RABiTS 공정의 개발은 고온 초전도 응용에 있어서 매우 중요한 의미를 담고 있다. 이전에 개발된 PIT-BSCCO 선재의 경우 실질적으로 필요한 자장의 크기를 고려할 때 35K 이상의 온도에서는 사용이 제한된다. YBCO초전도체를 이용한 박막선재의 경우 이러한 제한 없이 77K에서도 높은 임계전류밀도를 얻을 수 있으므로 액체질소를 냉매로 사용하는 초전도 모터, 발전기, 변압기, 그리고 한류기와 같은 초전도 전력기기를 개발할 수 있다. 또한 고 진공이 필요한 IBAD 방법보다 저렴한 가격으로 초전도 산화물 층을 증착시킬 수 있는 template를 쉽게 제조할 수 있는 장점이 있다. 2-축정렬된 금속모재를 사용하기 때문에 중간층 제조에 sol-gel, LPE(liquid phase epitaxy), PLD, e-beam, sputtering, CVD(chemical vapor deposition), MOD(metal organic deposition)등의 보다 가격 경쟁력이 있는 다양한 공정을 적용할 수 있게 되었다. 그림 3은 대표적인 coated conductor 제조방법인 RABiTS과 IBAD 공정의 모식도이다.



그림 2. Bi-axially textured Ni tape fabricated by a KAERI-powder process.

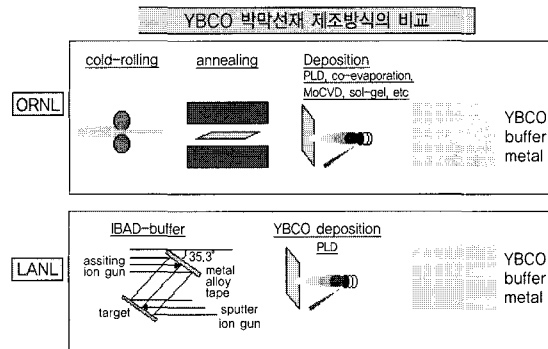


그림 3. Schematic comparison between RABiTS and IBAD processes.

5. 향후 기술개발의 문제점

여러 공정으로 YBCO 박막선재의 제조방법이 개발되었고, 현재에도 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만 문제점이 없는 것은 아니다. RABiTS 기술이 발표된 이후 대부분의 연구기관이 이에 대한 연구를 시작하였으며, 특히 미국의 American Superconductor Corporation (ASC), OXFORD Co., Midwest Superconductivity Inc.(MSI) 등은 ORNL과 특허 사용 계약을 맺고 연구를 수행중이다. 이외에도 Intermagnetic General Co. (IGC)와 독일의 Prime Tec, 일본의 Sumitomo Co., Fujikura 등에서 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 유럽에서는 박막선재 콘소시움을 결성하여 적극적으로

연구를 수행하고 있다. 세계적인 연구의 방향은 우선 현재 수십 m 정도에 머무르고 있는 선재의 길이를 늘리고 PLD 법의 약점인 느린 증착속도를 극복하기 위한 장치개발 연구를 수행 중이며, 이와 함께 CVD나 BaF₂ process 등 증착속도가 빠른 다른 공정을 적용하려는 시도도 활발하다. 표 1은 2000년까지 발표된 중요한 연구결과를 정리한 것이다.

가. 제조공정의 문제점과 경제성

IBAD와 RABiTS template의 개발로 높은 임계전류밀도를 갖는 선재의 개발이 가능하게 되었지만 연구수준은 아직까지 실험적인 단계에서 머무르고 있으며, 근본적인 기술에 대한 이해가 부족하다. 지금까지의 연구결과와 앞으로 해결되어야 할 문제점은 다음과 같다.

RABiTS방법으로 제작된 YBCO 박막형 선재는 PIT BSCCO 복합선재에 비하여 고자기장에서 임계전류밀도가 월등하지만 YBCO 박막의 두께가 1.5~2μm 이상 되는 경우 임계전류밀도가 감소하는 경향이 있다. 만일 초전도층의 두께를 높여도 전류밀도가 높아지지 않는다면 단일 테이프당 총 임계전류는 BSCCO에 비해 그리 높은 편이라고 할 수 없다. 이런 경우 초전도 선에 흐르는 총 전류량을 높이기 위해서는 박막선재를 여러 겹으로 묶어서 사용해야 한다. 또 다른 문제점은 도선 전체 단면적에 대한 임계전류밀도, 즉, 공학적 임계전류 밀도가 매우 작다는 점이다. 모재인 니켈과 완충층의 두께를 모두 포함하는 공학적인 임계전류밀도를 Ni의 두께 125μm에 대해 전류밀도를 계산해보면 임계전류밀도는 초전도층만을 고려했을 경우의 100분의 1로 감소한다. 이를 해결하려면 가능한 한 Ni 모재의 두께를 최소화하고 YBCO층의 두께를 늘려야 한다. YBCO 증착방법에 있어서 근본적인 한계가 있어서 이를 극복하기는 그다지 쉬워 보이지 않는다. 700°C 정도의 낮은 온도에서 YBCO를 구성하는 원소들이 과포화된 증기로부터 얻어진 박막은 안정된 열역학적 조건에서 형성된 것이 아니다. 이런 조건에서는 박막의 두께가 1μm 이상이 되면 표면상태가 급격히 나빠져서 균일한 박막의 증착이 어려워진다. 해결방안은 Ni 테이프를 수 μm까지 두께를 줄이거나 기존의 공정과는 다른 새로운 박막 제조공정의 개발이다. 니켈 테이프의 두께도 문제가 된다. 테이프의 두께는 고온초전도 테이프를 굽힐 수 있는 곡률 반경에 한계가 있다. Ni층이 얇을 수록 굽힘에 대하여 유리하다. 현재 10cm 정도의 곡률 반경이 가능할 것으로 보인다. 물론 여러 번 굽혔다 폈다하면 피로파괴에 의해 YBCO 증착층에 균열이 발생할 수 있다.

RABiTS방법에 의한 고온초전도 테이프는 아직까지 수십 m 정도의 시료가 시험제작 중이다. 그러나 실제 실용적으로 요구되는 테이프의 길이는 수백 m 이상 수 km에 이른다. 그리고 전체적인 최종의 임계전류 값은 각 부위마다의 최대 임계 전류값이 아니고 그것들의 최소치이다. 재현성이 떨어질 경우 고온초전도 테이프의 나쁜 부분을 찾아 잘라낸 후 연결해서 붙이는 것은 더욱 어렵

으므로, 완벽한 재현성과 연속성을 갖는 기술이 필요하다.

ORNL에서 YBCO 박막 증착에 사용한 방법은 PLD법이다. 이 방법으로 양질의 박막을 증착시킬 수는 있지만 결코 긴 테이프를 위한 연속적 대량생산하기는 쉽지 않다. 또한 스퍼터링은 증착속도가 너무 느리고, 동시증발법(co-evaporation)은 특수 산소 분압을 유지하기 위한 기판의 운용방식 때문에 긴 테이프의 연속증착이 매우 어렵다. 한편 YBCO의 template를 만드는 공정인 IBAD법은 RABiTS법에 비해서 공정이 매우 복잡하며 완충층의 제조에 많은 제약이 따른다. Sumitomo 전기에서 laser ablation 시 laser plume의 기판에 대한 입사각을 조절하여 완충층 제작에 성공하였으나, 이 또한 생산성이 낮은 PVD(Physical vapor deposition)법이라는 점이 문제가 된다. Munich대학에서 개발한 co-evaporation법은 YBCO 초전도체의 대면적화에는 성공하였으나 이를 장선재 제조에 응용하기 위해서는 해결해야 할 점이 많이 남아있다.

최근의 연구는 우선 장치비용이 많이 드는 고 진공 공정을 피하고 원료비가 적게 들고, 수율이 우수한 방법에 관심이 집중되고 있다. 가능성 있는 공정으로 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)을 들 수 있다. MOCVD 공정은 우선 고 진공을 필요로 하지 않기 때문에 장치가격이 저가이며, 대면적 증착이 가능하고, 테이프 양면에 균일하게 박막을 증착시킬 수 있으며, 장선의 테이프를 특별한 기술적 어려움 없이 제조할 수 있는 장점 있다. 미국의 IGC 에서는 IBAD 방법으로 제조된 template 위에 MOCVD 방법으로 임계전류 밀도가 1.4 MA/cm²인 YBCO 층의 증착에 성공하였으며, 단결정 기판을 사용한 이전의 연구결과를 참고할 때 연속적 증착이 가능한 증착장치의 개발이 성공하면 경제적으로 경쟁력 있는 공정이 될 것이라고 평가하고 있다.

현재 주목되고 있는 또 하나의 공정은 MOD(metal organic deposition)방법이다. 이 방법은 금속 유기물을 기판에 입힌 다음 열처리 공정을 통하여 YBCO 결정상을 형성시키는 방법으로, 대량생산에 적합한 방법으로 평가되고 있으며 ORNL의 연구팀이 RABiTS 기판에 TFA계 YBCO원료를 사용하여 임계전류 밀도가 1.9MA/cm²인 박막을 제조하였다. 다른 방법으로 BaF₂ 공정을 들 수 있다. 이 공정은 Y, Ba, Cu 중에서 Ba를 BaF₂의 형태로 기판에 입힌 다음, H₂O와 반응시켜 BaF₂를 Ba 산화물로 변환시키는 방법으로, 역시 ORNL에서 IBAD나 RABiTS 기판을 사용하여 임계전류 밀도가 각각 3.2MA/cm²와 2.4MA/cm²인 박막선재를 제조하였다. 또한 YBCO 초전도층의 증착 뿐만 아니라 산화물 중간층도 sol-gel이나 CVD 공정을 이용하려는 시도도 여러 곳에서 수행되고 있으며 현재 희망적인 연구결과가 발표되고 있다.

나. 화학공정으로 전환

현재 대부분의 YBCO 초전도 박막선재는 PLD나 laser ablation 방법을 사용하여 제조되고 있으며 임계전류밀도 또한 높다. 그러나 이들 공정은 박막의 증착속도가 느리고, 연속공정이나 대면적 증착이 어렵기 때문에 경제성 측면에서 유리한 공정이라고 할 수 없

다. 그 동안 연구되어 온 물리적인 증착공정을 대신하기 위한 여러 가지 다른 시도가 이루어지고 있으며 그들 중 대부분은 경제적인 측면에서 유리한 화학공정이다. 후보 공정으로서 sol-gel 공정, dip coating, MOD(metal organic deposition), aerosol spray pyrolysis, electro deposition, 전해법(electrophoresis)등을 들 수 있는데, 주로 유기/무기 금속 화합물을 전구체를 출발물질로, 이를 전달하기 위해 비 수용성 용매를 사용한다. 바람직한 출발원료는 사용가능성, 순도, 안정성, 준비의 용이성, 환경적인 고려, 박막에 결합을 줄 가능성, 가격 등을 고려하여 결정하여야 한다.

후보 코팅 공정 중에서 장단점을 따지기 위해서는, 1) 해당 공정에서 요구하는 기판 소재를 연속적으로 만들 수 있는가, 2) 부식, 결과물의 품질, 폐기물의 처리, 독성 등의 운전특성이 용이한가, 3) 대량 연속생산을 위한 제약이 있는가, 그리고 이를 해결할 수 있는 방법, 4) 이상적인 coating 공정의 형태 등에 대한 고려가 필

요하다.

다. 기판, template와 YBCO 초전도층

초전도 결정립의 배향성을 높이려면 금속기판의 표면 거칠기가 매우 중요하다. 아직까지 모재의 표면 거칠기와 초전도막의 배향성, 그리고 이들이 초전도층의 특성에 미치는 영향에 대한 정량적이고 조직적인 연구는 수행되지 않았다. 표면 거칠기와 두께가 다른 중간층 배향성의 관계, YBCO 층의 입계전류 특성에 미치는 영향, 표면 거칠기의 향상방법, slip plane, 입계 굴곡, 표면의 결합 등 표면특성과 입계전류밀도의 관계, 완충층 결정립의 조직학적 특성 등에 대한 기본연구가 필요하다.

Template 제조공정인 IBAD 공정에서 집합조직이 나타나는 기본원리에 대한 이해가 필요하다. 기판 위에서 성장하는 산화물 박막층은 특정결정 방향으로부터 입사되는 이온들에 의하여 조사

표 1. YBCO 박막선재의 주요연구 동향.

국가	기관	주요 연구결과
미국	ORNL	· 자기이력이 매우 적은 Ni-7%Cr 조성 RABiTS 개발 (1998)
		· Y-123/CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ /Ni-13Cr Jc=1.4 MA/cm ² (1999)
		· Y-123(양면, sol-gel법)/NdGaO ₃ /SrTiO ₃ 단결정, Jc=1MA/cm ² (1999)
		· Y-123(양면, sol-gel법)LaAlO ₃ /SrTiO ₃ (ASC 공급), Jc=2.2MA/cm ² (1999)
		· Y-123(BaF ₂)/CeO ₂ (sputtered)/YSZ(sputtered)/Eu ₂ O ₃ (sol-gel)/Ni, Jc=1.1 and 0.23MA/cm ² at 0 and 0.5T @77K, H//C(2000)
		· Y-123(BaF ₂) on IBAD-YSZ 3.2MA/cm ² , on RABiTS 2.7MA/cm ²
		· 길이 12와 20cm, Y-123(BaF ₂ e-beam co-evaporation)CeO ₂ /YSZ/Ni, 각각의 Jc=0.18과 0.082MA/cm ² (2000)
		· Y-123(PLD)/SrRuO ₂ (PLD)/LaNiO ₃ (rf magnetron)/Ni, Jc=1.3MA/cm ² (2000)
		· Ni RABiTS의 양면에 sol-gel법으로 Re ₂ O ₃ 와 LaZrO ₃ epitaxy 완충층을 길이 1m까지 증착하는데 성공하고, Re ₂ O ₃ 완충층을 증착한 후 Y-123를 증착하여 >1MA/cm ² 의 Jc를 얻음(1999)
		· Y-123(PLD)/CeO ₂ (sol-gel)/Eu ₂ O ₃ (sol-gel)/Ni, 0.2MA/cm ² @77K(2000)
미국	LANL	· IBAD+PLD법에 의한 Jc=3.2MA/cm ² Y-123 short sample (1999)
		· 길이 7cm, 2.4μm 두께의 Y-123 도체에서 Jc>0.83MA/cm ² , 길이 1m에서는 Ic~130A(1999)
		· 길이 87cm Y-123(PLD)/YSZ(IBAD)/Ni-alloy(폭 1cm, 두께 50~100μm), Ic=96A(75K)(1998)
		· 2001년까지 길이 10m, 2002년까지 길이 100m 개발 예정(1999)
	BNL	· Y-123(BaF ₂ -route, ex-situ post-anneal)/(100)SrTiO ₃ Jc=0.2MA/cm ² (1999)
	OST	· BaF ₂ route를 사용하여 2μm 두께의 Y-123 도체에서 Jc=0.86 MA/cm ² , (Ic=52A)(1999)
	WPAFL	· PLD법으로 증착한 Y-123/CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ /Ni에서 Jc=1.2MA/cm ² (1999)
	ASC	· Y-123(TFA-MOD법)/LaAlO ₃ /SrTiO ₃ 단결정 Jc=2.2MA/cm ² (1998)
		· Y-123(TFA-MOD법)/CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ /Ni Jc=1.9MA/cm ² , all PVD buffer(2000)
	MIT	· Y-123(TFA-MOD)/CeO ₂ (PVD)/YSZ(PVD)/Gd ₂ O ₃ (sol-gel)/Ni Jc=1.7 MA/cm ² for short, 1.1 MA/cm ² 1cm sample by reel-to-reel process 단결정 기판 위에 MOD 법으로 Jc>1 MA/cm ² 의 Y-123 증착 (1998)
독일	뮌헨대학	Y-123/YSZ(ISD)/Haste-alloy Jc=0.79MA/cm ² (1998)
	THEVA	Y-123(e-beam) on RABiTS, Jc=0.52MA/cm ² 20cm 길이(2000)
일본	Fujikura	기상법에 의한 길이 11m Y-123 도체 개발(1999) Y-123(PLD) on IBAD/Ni, Jc=1.1MA/cm ² (2000)
	Sumitomo	Y-123(PLD) on ISD/Ni, 0.15MA/cm ² for 1 m sample (2000)
	ISTEC/Furukawa	Y-123(PLD) on SOE NiO/Ni substrate, Jc=0.3MA/cm ² (1999)

되어 집합조직을 나타내게 된다. YSZ 박막의 최적 배향성은 박막의 두께가 증가할수록 향상되므로 1 μ m 정도의 두께가 필요하다. 이 과정은 시간이 오래 걸리고 값비싼 공정이다. 최근에 YSZ 대신으로 개발된 MgO는 10nm의 두께에서도 배향성이 우수하다. 물질마다 두께가 다를 때 배향성이 서로 다르다. IBAD 공정을 상업화하려면, 최적의 2축 집합조직을 가능한 한 짧은 시간에 얇은 두께에서 얻을 수 있도록 공정을 확립해야 한다. 또한 완충층으로 사용 가능한 다른 산화물에 대한 탐색적 연구와 대면적 증착이 가능하고 안정적인 ion gun 시스템의 개발, IBAD 공정을 대신할 수 있는 보다 값이 싼 공정을 모색할 필요가 있다.

RABiTS 금속 모재의 개발에서 가장 우선이 되는 것은 금속판재 집합조직의 순도와 결정의 균질성이다. 또한 완충층의 결정성, 접착성, 건전성 등도 중요한 문제이다. 일반적으로 YBCO 초전도층의 c-축 정렬성이 기판으로 사용된 완충층이나 금속 층의 배향성보다 더 나은 경향이 있지만, 초전도층의 결정립 부정합은 금속 층의 부정합에 의하여 결정되기 때문에 모재의 결정성은 대단히 중요하다. 쌍정(twin)이나 2차 재결정의 영향으로 금속 층에서 강한 부정합이 발생하게 되면, 이로 인해 완충층의 부정합이 초래되고, 최종적으로 초전도층에 고각입계를 형성시키거나 초전도층과 모재간의 반응을 유발하기도 한다.

앞에서 기술한 바와 같이, 완충층의 역할은 금속층과 초전도층을 화학적으로 단절시키고 금속 층의 결정 배향성을 초전도층으로 전달시키는 것이다. 완충층의 결정구조와 물질 확산 차단특성은 완충층의 제조방법과 공정조건에 따라 많이 달라진다. 현재는 2-3개의 층을 복합적으로 이용하고 있지만 두 가지 역할을 동시에 할 수 있는 단일 완충층의 개발이 경제성 확보에 필수적이다.

또한가지, 박막선재 개발을 위하여 해결해야 할 점은 기판재료에 대한 문제이다. 최초로 개발된 순수한 Ni은 집합조직은 잘 형성되나 기계적인 강도가 낮고, 변형에 약하여 다루기가 매우 어려웠다. 또한 Ni이 강자성체이기 때문에 교류 전력기에 사용 시 교류 손실이 발생한다. 이를 해결하기 위하여 Ni에 합금원소를 첨가하여 제반특성을 향상시키는 것이 좋다. 합금원소로는 입계에 석출하지 않고 고용강화 효과를 줄 수 있는 원소들이 적합하다. 현재까지 알려진 적합한 합금원소로 Cr과 W을 들 수 있다. Cr을 첨가할 경우, Ni-Cr 합금은 액체질소 온도에서 비자성체가 되며 기계적인 강도도 증가하나, 고온에서 완충층 증착시 표면으로의 Cr 확산이 문제가 될 수 있고, 과도한 합금첨가는 집합도를 떨어뜨릴 수 있다. W의 경우는 소량으로도 모재의 기계적 특성을 향상시키며 모재의 재결정 온도를 증가시켜 입성장을 억제해서 집합조직을 향상시켜 준다. 합금원소가 정해지면 열적 기계적 공정의 확립을 통한 집합조직의 발달에 미치는 공정변수에 대한 연구가 필요하다. 금속에 개입되는 불순물, 합금원소의 첨가, 초기 미세구조, 가공공정에 따른 배향성의 변화, 정열된 결정립의 비율, 2차 재결정이 일어나는 온도 등에 대한 연구가 필요하며 이와 함께 기계적 강도가 높고 자화특성이 적은 합금의 개발이 필요하다.

6. 국내의 연구동향

국내에서는 1997년부터 한국원자력연구소(KAERI)와 한국과학기술원(KAIST)에서 과학기술부의 지원으로 coated conductor 관련 연구를 수행하여 왔다. KAERI에서는 Ni 금속기판의 자성 감소를 위한 적절한 Ni 합금 조성과 열적 기계적 공정에 의한 2축 정열 집합조직 연구, 그리고 화학 기상증착법(MOCVD)에 의한 NiO, CeO₂, YSZ 등의 완충층 증착과 YBCO 박막 제조에 대한 기본기술이 연구되었으며, 현재 연속공정에 의한 시료제작 기술을 개발 중이다(그림 4 참조). KAIST에서는 rf-sputtering 방법으로 CeO₂, YSZ 완충층과 YBCO 증착기술을 개발하여 1999년에 1 MA/cm²의 Ni/CeO₂/YSZ/CeO₂/YBCO 박막선재를 제조하였으며, 현재는 전자빔 증발법에 의한 2중 드럼 방식의 반응기로 장선재 제조기술을 개발 중이다. 한국전기연구소(KERI)에서는 Ni/CeO₂/YSZ/

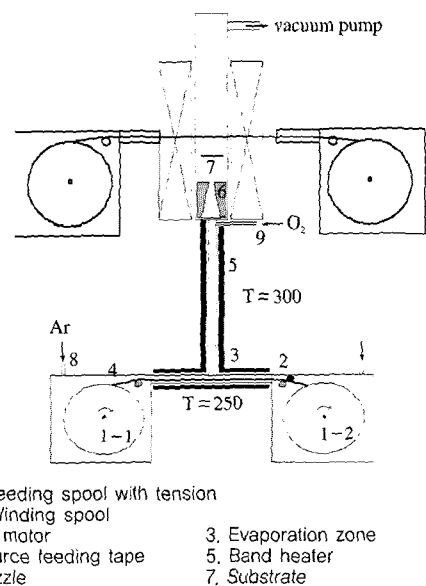
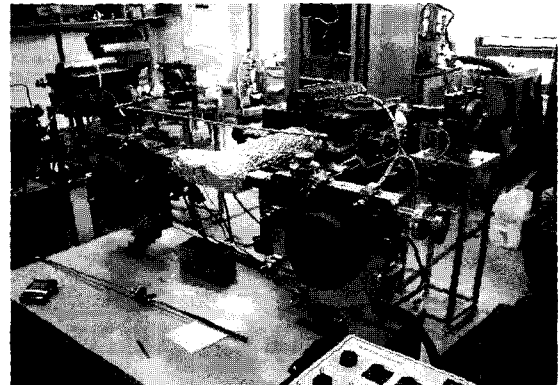


그림 4. KAERI continuous reel-to-reel type MOCVD reactor

CeO₂에 Cu를 증착한 후 전기화학적 방법에 의한 TI-1223 고온초전도 물질 전착 연구와 YBCO 박막신재를 연속적으로 제조하기 위한 PLD 공정을 연구중이다. 아직까지 국내 연구에서는 완전한 박막형 초전도 선재 제조에 대해서는 획기적인 결과가 나오지 않았으나 부분적으로는 매우 우수하고 독창적인 방법으로 연구가 수행되고 있으며 가까운 시일 내에 우수한 결과가 발표될 것으로 기대하고 있다.

박막형 coated conductor는 고온초전도체의 응용을 훨씬 앞당길 수 있는 획기적인 기술이지만 아직 많은 부분이 연구 개발 중이다. 향후 초전도 선재를 경제적으로 생산할 수 있는 공정이 확립된다면 초전도 기술의 산업화가 가능하게 될 것이다. 현재 많은 연구기관이 여러 가능성 있는 공정을 연구 중이며, 어떤 연구팀이 대량생산이 가능한 공정을 개발하게 된다면 그 방법이 표준기술로 정착될 것이다. 따라서 경제성 있는 공정 개발이 무엇보다 중요하다 할 수 있다. 국내에서도 이에 대한 연구를 활성화하여 초전도 선재의 기술표준을 선점하고 초전도 전력기기 응용을 실현할 수 있기를 기대한다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] M. Makita, S. Hanada and O. Izumi, "Recrystallization in Cold-rolled Pure Nickel", *Acta Metall.* vol.36, No.2, pp.403-412, 1988.

[2] Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata and O. Kohno, "Structural and Transport Properties of Biaxially aligned YBCO Films on Polycrystalline Ni-based alloy with Ion-beam-modified Buffer Layer", *J. Appl. Phys.*, vol.74, No.3, pp.1905-1911, 1993.

[3] M. Paranthaman, A. Goyal, F.A. List, E.D. Specht, D.F. Lee, P.M. Martin, Qing He, D.K. Christen, D.P. Norton, J.D. Budai and D.M. Kroeger, "Growth of Biaxially Textured Buffer Layer on Rolled-Ni Substrates by Electron Beam Evaporation", *Physica C*, vol.275, pp.266-272, 1997.

[4] Qing He, D.K. Christen, J.D. Budai, E.D. Specht, D.F. Lee, A. Goyal, D.P. Norton, M. Paranthaman, F.A. List and D.M. Kroeger, "Deposition of Biaxially-oriented Metal and Oxide Buffer-Layer Films on Textured Ni Tapes: New Substrates for High-current, High-temperature Superconductors" *Physica C* vol.275, pp.155-161, 1997.

[5] A. Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.M. Kroeger, D.K. Christen, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin,

C.E. Klabunde, E. Hatfield and V.K.Sikka, "High Critical Current Density Superconducting Tapes by Epitaxial Deposition of YBCO Thick Films on Biaxially Textured Metals", *Appl. Phys. Letts*, vol.69, p1795, 1996.

[6] E.D. Specht, A. Goyal, D.F. Lee, F.A. List, D.M. Kroeger, M. Paranthaman, R.K. Williams and D.K. Christen, "Cube textured Nickel substrate for high temperature superconductor", *Supercon. Sci. Technol.*, vol.11, pp.945-949, 1998.

[7] C. Park, D.P. Norton, D.K. Christen, D.T. Verebelyu, R. Feenstra, J.D. Budai, D.F. Lee, A. Goyal, E.D. Specht, D.M. Kroeger, M. Paranthaman, "Long length fabrication of YBCO on RABiTS using pulsed laser deposition", presented at the ASC 98 conference, Palm Desert, CA, U.S.A. Sep. 13-18, 1998.

[8] M. Hasegawa, Y. Soshida, M. Iwata, H. Akata, K. Higashiyama, "Preparation of Y123 thin films on the textured metallic tape by hot wall MOCVD", 1998 International Workshop on superconductivity, July 12-15, 1998, Okonawa, Japan. pp.203-204.

[9] Y. Iijima and K. Matsumoto, "High-temperature-superconductor coated conductor: technical progress in Japan", *Supercond. Sci. Technol.* vol.13 pp.68-91 2000.

[10] B. D. Boer, J. Eickemeyer, N. Reger, L. Fernandes G-R., J. Richter, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit and P. Berberich, "Cube textured nickel alloy tapes as substrates for YBa₂Cu_{7-y} coated conductors". *Acta. Mater.* vol.49 pp.1421-1428 2001.

저 자 약 력

성명 : 김 찬 중

❖ 학 력

· 1990년 한국과학기술원 재료공학과 공학박사

❖ 경 력

· 1986-현재

한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀
책임연구원

· 1993년 Univ. Of Notre Dame, USA 방문연구원

성명 : 홍 계 원

❖ 학 력

· 1983년 한국과학기술원 재료공학과 공학박사

❖ 경 력

· 1983년-2001년

한국원자력연구소 책임연구원

· 2001년-현재

한국산업기술대학교 에너지 대학원 교수