

F-free 구리 전구용액을 이용한 YBCO 박막 제조

Fabrication of YBCO films in MOD processing using F-free Cu precursor solution

김영국*, 유재무*, 고재웅*, 정국채*, 김영준**, 한봉수**

Young-Kuk Km*, Jaimoo Yoo*, Jae-Woong Ko*, Kuk Chae Chung*,
Young-jun Kim**, Bong-soo Han**

Abstract: Superconducting YBCO films were successfully fabricated by MOD process using F-free Cu precursor solution. In this study, a chemically modified precursor solution for MOD processing was synthesized using metal-organic salts and F-free Cu precursor. It was shown that crack-free and uniform precursor films were formed after calcination in humidified oxygen atmosphere. Less than 3 hours are required to finish the calcination process. XRD measurement shows that BaF_2 , CuO , Y_2O_3 are major constituent of precursor films. Furthermore, YBCO films without any secondary phases were successfully fabricated after annealing in wet Ar/O_2 atmosphere. The YBCO film prepared on a $LaAlO_3$ single crystal substrate (10mmx10mm) gives transport I_c of 10A at 77K. This chemical modification approach is a possible candidate for improving MOD-processing of YBCO coated conductor.

Key Words: MOD, YBCO, YBCO powder.

1. 서 론

임계전류 특성이 우수한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) coated conductor의 실용화를 위하여 다양한 공정법이 적용되고 있다. 그 중에서도 MOD-TFA 공정은 비진공 공정이며, $1MA/cm^2$ 이상의 임계전류밀도를 가지는 YBCO coated conductor의 제조가 가능하여 실용화 가능성이 매우 높다[1-3]. 임계전류값이 높은 초전도 선재의 제조를 위해서는 미세조직 치밀화, 우수한 배향성 등 다양한 조건이 만족되어야 한다. MOD 공정에서는 특히 합성된 용액의 특성이 초전도 선재의 임계전류값에 매우 큰 영향을 미친다. 일반적인 MOD-TFA 공정에서 적용하고 있는 전구용액은 주로 trifluoroacetic acid의 금속염을 이용하여 제조되고 있다. 그러나 통상적인 MOD-TFA 공정은 calcination 공정에서 15시간 이상의 장시간 동안의 열처리를 거쳐야 표면에 균열이 없고 적절한 반응성을 지니는 전구박막의 제조가 가능하다는 단점이 있다. MOD-TFA 공정에 있어 장시간의 calcination이 요구되는 것은

calcination 공정에서 발생하는 HF등의 부식성 기체의 다량 발생에 기인한다[4]. 또한 HF의 다량발생으로 인하여 생성된 박막의 미세구조에 악영향을 줄 가능성이 크다. 따라서 전구용액 내에 존재하는 Fluorine의 양을 제어하여 단시간의 calcination을 통해서도 결함이 없는 전구박막을 제조하고자 하는 노력이 이루어져 왔으며 이를 통해 높은 임계전류값을 가지는 YBCO 선재의 제조가 가능하다는 것이 보고된 바 있다[4].

본 연구에서는 기존의 통상적인 MOD-TFA 공정에서 전구체로 사용되던 TFA계 전구 용액에 대비하여 Fluorine의 함량이 절반정도인 전구용액을 제조하여 짧은 시간 동안의 calcination을 거친 후에도 표면 균열 등의 결함이 없는 전구박막을 제조하고자 하였다. 또한 본 전구체 용액을 적용하여 완충층이 형성된 RABiTS 기판($CeO_2/YSZ/Y_2O_3/Ni$)을 적용하여 YBCO 박막을 제조하였다.

2. 실험 방법

일반적인 MOD-TFA용 용액 제조 공정에 따라 금속 아세테이트와 TFA를 이용하여 전구체 용액을 제조하였다. 이때 첨가되는 구리 전구체는 따로 제조되어 불소의 함유량이 없는 금속염형태로 첨가되었다. 용액은 증류기를 이용하여 증류시킨 후 메탄올로 희석시켰다. $LaAlO_3$ 단결정은 isopropanol과 acetone으로 탈지한 후 산소분위기에서 열처리하여 사용하였다. Dip coating법으로 $LaAlO_3$ 단결정 기판 위에 유기금속 박막을 제조한 후 건조하였다. 이후 최적화된 온도 및 분위기에서 열처리를 거쳐서 최종적으로 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막을 제조하였다. 이때 Calcination 공정을 거쳐 형성된 전구체 박막은 습윤한 Ar/O_2 혼합 기체 하에서 열처리하여 YBCO 박막으로 변환되었다. 자세한 열처리 공정은 일반적인 MOD-TFA 공정과 동일하다[5]. 또한 YBCO CC의 제조를 위해 전기연구원에서 완충층을 형성시킨 RABiTS 기판($CeO_2/YSZ/Y_2O_3/Ni$)을 적용하였다. 이때 각각의 공정 조건은 기판의 종류에 관계없이 동일하다.

3. 결과 및 논의

F-free Cu 전구체를 적용하여 제조된 MOD 전구용액의 열분해 특성을 TG/DTA를 이용하여 조사하였다. Fig. 1에는 전구용액의 열분석 결과를 나타내었다.

200°C 근처에서 급격한 무게 감소가 발생하며 350°C 근처에서 무게 변화가 종료된다는 것을 알 수 있다. 특히 DTA 분석 결과 250, 300, 320°C에서 열분해 반

* 정 회 원: 한국기계연구원 신기능재료연구본부

** 비 회 원: (주)일진전기

원고접수: 2005년 09월 12일

심사완료: 2005년 09월 23일

응이 주로 발생한다는 것을 알 수 있다.

전구용액의 열분해 특성 조사 결과를 바탕으로 본 연구에서는 dip coating법으로 LAO 단결정 기판 위에 전구용액을 도포하고 4°C/min.의 승온 속도로 400°C까지 가열한 후 로냉하였다. Fig. 2에는 calcination공정 후 생성된 전구 박막의 표면을 나타내었으며, 균열이 없고 균일한 표면이 생성되었음을 알 수 있다.

calcination 후 전구박막을 X-선 회절분석한 결과 전구박막은 Y₂O₃, BaF₂, CuO로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이는 일반적인 MOD-TFA 공정에서 15시간 이상의 calcination 후 얻은 전구박막의 상조성과 일치한다[5].

한편 calcination 후 전구박막 표면의 미세구조를 분석한 결과 F-free Cu전구체를 적용하여 화학적으로 변형된 전구용액을 적용한 경우 calcination 후 표면에 20~40nm 크기의 입자들이 다량 존재하고 있는 것을 알 수 있다(Fig. 3(a)). 이들 입자는 CuO로 생각되나 금속trifluoroacetate로 구성된 전구용액을 사용하는 일반적인 MOD-TFA 공정에 의해 제조된 전구박막에 비하여 크기가 크다는 것을 알 수 있다[3]. 따라서 일반적인 MOD-TFA 전구용액에 의해 제조된 전구박막에 비하여 본 연구에서 제조된 전구용액에 의한 전구박막은 YBCO로 변환하는 경우 반응성이 다소 떨어질 것으로 예상된다. Calcination 공정을 거쳐 형성된 전구체 박막은 습윤한Ar/O₂ 혼합 기체 하에서 열처리하여 YBCO 박막으로 변환되었다.

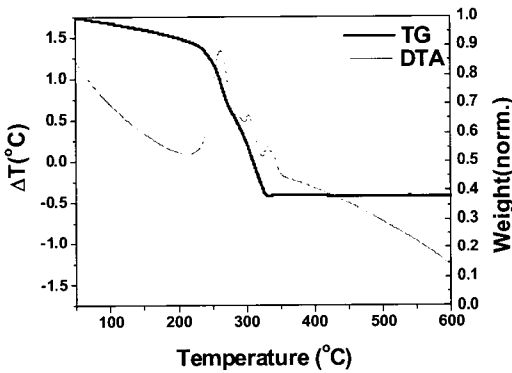


Fig. 1. TG/DTA result of the chemically modified precursor solution.

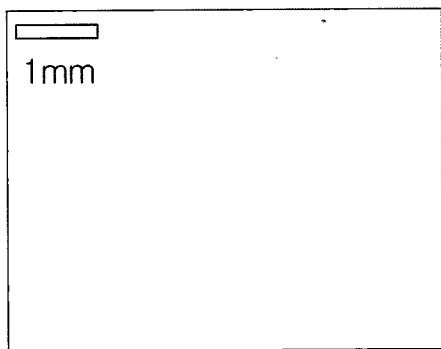


Fig. 2. Surface of precursor film after calcinations (optical microscopy).

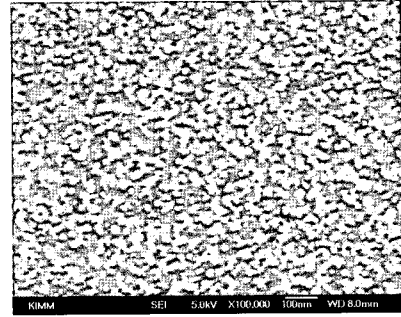


Fig. 3. Surface of YBCO precursor film after calcination.

제조된 YBCO박막의 XRD 분석 결과 제2상은 관찰되지 않았으나 (103) peak이 존재하는 것을 알 수 있다(Fig. 4(a)). 이는 calcination 후 생성된 CuO의 크기가 일반적인 MOD-TFA 공정에 비해 큰 편이므로 YBCO 상생성 및 배향성에 영향을 준 것으로 보인다. 따라서 현재 전구박막을 구성하고 있는 CuO 입자의 크기를 제어하고 전구박막의 반응성을 향상시키기 위하여 calcination 공정에 대한 추가적인 연구가 진행 중이다.

LAO 기판(10mmX10mm) 위에 제조된 YBCO 박막을 통상적인 4단자법을 이용하여 측정한 결과 I_c=10A였다(Fig. 4(b)). 본 연구 결과로부터 F-free Cu전구체를 적용하여 제조된 전구용액을 이용하여 calcination 공정에 소요되는 시간을 상당 부분 단축시킬 수 있으며 초전도성을 지니는 YBCO 박막의 제조가 가능함을 알 수 있다.

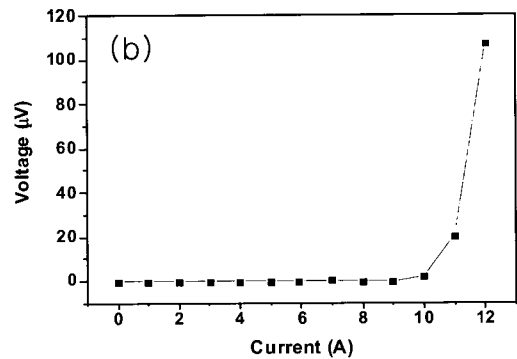
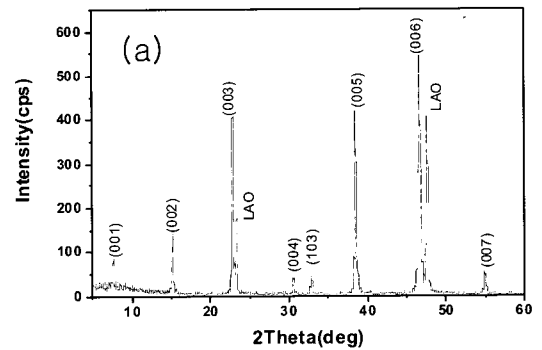


Fig. 4. (a) XRD (2θ-θ scan) and (b) critical current of YBCO film on LAO substrate using chemically modified precursor solution.

한편 CeO₂/YSZ/Y₂O₃/Ni-3%W (한국전기연구원 제공)의 구조를 가지는 Buffered RABiTS tape (폭 4mm, 길이 2cm)를 적용하여 YBCO coated conductor를 제조하였다. Fig. 5(a)에는 제조된 YBCO coated conductor의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 2θ-θ scan 결과로부터 제2상은 거의 관찰되지 않으며, YBCO (001) peak 만이 주로 관찰되고 있다. 4단자법에 의한 임계전류 측정 결과 Ic=20A/cm-w의 값을 나타내었다. 초기 실험의 결과로 상기와 같은 결과를 얻었으며, 특히 추가적인 공정 최적화를 통해 임계전류 특성의 향상이 가능할 것으로 사료되고, 현재 공정 개발이 진행되고 있다.

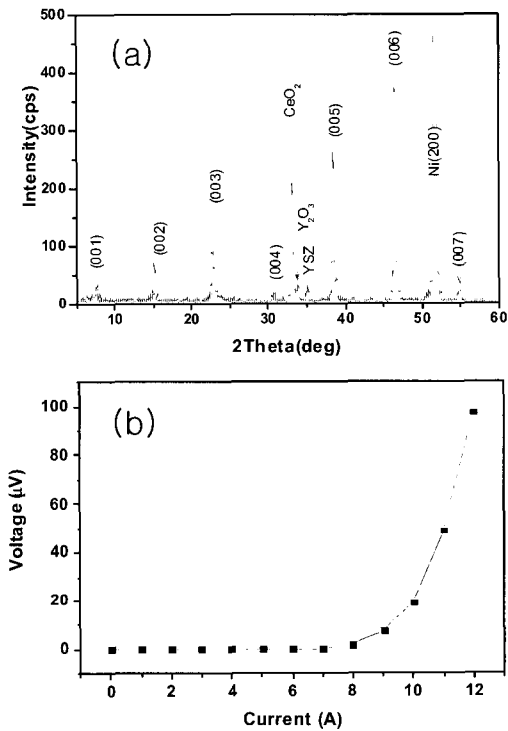


Fig. 5. (a) XRD (2θ-θ scan) and (b) critical current of YBCO film on buffered RABiTS substrate using chemically modified precursor solution.

4. 결론 및 요약

본 연구에서는 MOD-TFA 공정에서 TFA계 전구 용액에 F-free Cu전구체를 적용하여 용액 중 불소의 함량을 저감시킴으로써 열분해 특성이 변형된 전구용액을 제조하여 calcinations 공정 시간을 단축할 수 있는 전구용액을 제조하였으며, 상기용액을 단결정 기관 및 buffered RABiTS 기관(CeO₂/YSZ/Y₂O₃/Ni)에 적용하여 초전도체를 제조하였다. Calcinations 공정을 거친 후 전구 박막의 표면에는 20~40nm 크기의 CuO 입자가 존재하였으며, 이에 따라 최종적으로 제조된 YBCO 박막의 배향성이 약간의 영향을 받는 것으로 사료된다.

임계전류 측정 결과 단결정 기관의 경우 Ic=10A였으며 RABiTS 기관을 적용한 경우 Ic=20A/cm-w였다. 현재 개별 공정에 대한 최적화 연구가 진행 중이며 향후 YBCO coated conductor 제조에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

This research was supported by a grant from Center for Applied Superconductivity Technology of the 21st Century Frontier R&D Program funded by the Ministry of Science and Technology, Republic of Korea.

References

- [1] P. C. McIntyre, M. J.Cima and M. F.Ng, J. Appl. Phys, 64, 4183 (1990).
- [2] T. Araki, K. Yamagiwa and I. Hirabayashi, Cryogenics 41, 675 (2001).
- [3] T. Araki, I. Hirabayashi, Supercond. Sci. Tech. 16, R71 (2003).
- [4] Yoshitaka Tokunaga, Tetsuji Honjo, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Yasuhiro Iijima, Takashi Saitoh, Tomotaka Goto, Atsuya Yoshinaka and Akimasa Yajima, Cryogenics 44, 817 (2004).
- [5] 위성훈 et al., 한국초전도저온공학회지, 6, 12 (2004).

저 자 소 개



김영국(金榮國)
1973년 2월 20일생, 1995년 고려대 공대 재료공학과 졸업, 1997년 포항공대 대학원 신소재공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 신소재공학과 졸업(공학박사), 2002년~현재 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원.



유재무(劉載武)
1963년 12월 30일생, 1987년 연세대 공대 금속공학과 졸업, 1990년 미국 미시간주립대 대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 1994년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1994~현재 한국기계연구원 재료연구부 책임연구원.



고재웅(高在雄)
1964년 8월 31일생, 1987년 연세대 공대 요업공학과 졸업, 1989년 서울대 대학원 무기공학과 졸업(공학석사), 1989~현재 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원.



정국채(鄭國采)
1969년 10월 17일생, 1996년 경희대 물리학과 졸업, 1998년 한국과학기술원 물리학과 졸업(공학석사), 2004년~한국과학기술원 물리학과 졸업(공학박사), 현재 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원.



김영준(金榮俊)
1973년 10월 30일생, 1999년 전북대 신
소재 공학부 금속공학과 졸업, 현재 일
진전기(주) 전선사업부 생산팀.



한봉수(韓奉洙)
1959년 03월 01일생, 1984년 인하대 공
대 화학공학과 졸업. 현재 일진전기(주)
전선연구소 책임연구원.