

산화물 전구체 기반의 MOD방법을 이용한 YBCO 고온초전도 선재의 batch-type 제조 공정

Batch-type fabrication process of YBCO coated conductor using oxide-precursor-based MOD method

정국채*, 유재무*, 고재웅*, 김영국*

Kook-chae Chung*, Jai-moo Yoo*, Jae-Woong Ko*, Young-Kuk Kim*

Abstract: $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) coated conductor has been fabricated by batch-type process using oxide-precursor-based metal-organic deposition (MOD) method. The batch-type process can be scaled up more simply to produce long-length YBCO conductor than the reel-to-reel process. Also, it has less handling problems and is adequate to the ambient gas environment. In this work, YBCO oxide powder was used as a starting precursor for MOD method. After reel-to-reel dip coating process, meter-long-buffered metal tape was wound around a cylinder and underwent calcination and annealing processes. Annealed YBCO films showed good c-axis alignment and dense surface morphology with no cracks, but exhibited very low critical current density of 10^5 A/cm².

Key Words: batch-type process, YBCO, TFA-MOD method.

1. 서 론

전 세계적으로 고온 초전도 선재의 상용화를 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있는 가운데, 최근에는 최대길이 100m급 정도의 선재에서도 높은 임계전류특성을 얻었다는 결과가 보고되었다[1,2,5]. 금속선재 위에 초전도 물질을 증착하는 방법은 크게 물리적 방식과 화학적 방식으로 나누어지는데, 이 중 화학적 방식은 조성의 정확한 조절이 가능하고 다양한 크기와 모양의 물체에 코팅이 가능하며 높은 진공을 필요로 하지 않고 가격이 싸다는 장점들을 가지고 있어 산업체에서도 선호되는 방법이다. 특히 최근 화학적 방식 중 trifluoroacetates(TFA)를 이용한 metal-organic deposition (MOD) 방법을 통해 1MA/cm²에 이르는 높은 임계전류밀도(임계전류)를 갖는 초전도 선재를 제작하였다는 보고가 이루어진 바 있다[3,4].

수 m 이상의 고온초전도 선재를 제작하는 방식은 크게 reel-to-reel 방식과 batch-type 방식으로 나눌 수 있다. Reel-to-reel 방식은 한쪽 spool에서는 선재를 풀어주고 다른 한쪽에서는 감으면서 중간영역에서 전구용액의 도포와 열처리를 진행하는 과정으로 구성된다. 이것은 현재 가장 많이 사용되고 있는 방식이며,

최근 생산율을 증가시키기 위해 증착 또는 열처리되는 영역에서 multi-turn으로 감아서 하는 방법, 그리고 선재의 폭을 넓혀 나중에 slitting하는 방법 등이 시도되고 있다[5]. Batch-type process는 구조가 간단하며 장선재의 제조도 어렵지 않은 장점을 가진다. 또한 가스 분위기의 조절도 reel-to-reel 방식에 비해 쉬운데, 특히 MOD 방식에 batch-type process를 적용하면 하소(calcination)와 열처리(annealing)를 동시에 동일한 furnace에서 수행할 수 있다. 이 방법에서 장선재 제조는 원통만 충분히 크다면 얼마든지 가능하여 약 1km의 coated conductor를 만들기 위해 직경 1m, 길이 1.5m 정도의 원통만 갖추면 된다.

본 연구에서는 batch-type furnace에서 고온초전도 산화물을 초기 원료로 사용한 TFA-MOD법으로 완충층이 도포된 금속기판 위에 제조한 YBCO 초전도 박막의 공정조건에 따른 박막의 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

전구체 용액은 YBCO산화물 분말을 TFA수용액에 첨가하여 약 2시간 동안 완전히 해리시킨 후 약 1시간 동안의 증류과정을 거치게 되면 파란색의 gel 상태가 되며, 메탄올로 희석하여 농도를 맞추어 사용하였다.

고온 초전도 박막을 제조하기 위한 templates로 $CeO_2 / YSZ (IBAD) / SS$ 와 $CeO_2 / YSZ / Y_2O_3 / Ni-3\%W (RABiTS)$ 의 서로 다른 두 종류의 금속기판을 사용하였다. 전구용액을 Reel-to-reel방식의 dip coating에 의해 coating한 후 원통의 둘레에 감아서 Fig. 1과 같이 설치하였다. 이때 사용한 원통의 직경(D)은 9 cm에서 19cm까지 조절할 수 있고, 길이(L)는 하소공정의 경우는 48cm까지, 그리고 열처리공정은 20cm까지 사용이 가능함을 온도분포 실험을 통해 확인하였다. Fig. 2는 온도분포를 측정하기 위한 열전대의 배치도로 batch furnace 내부에 12cm 구간마다 열전대를 설치하였다. 하소공정은 coating이 된 박막을 약 400°C까지 온도를 증가시키면서 수분을 포함한 산소가스를 흘려주어 균일한 전구체 박막을 만든다. 하소공정 후 전구체 박막을 꺼내지 않고 바로 batch furnace에서 열처리공정까지 진행하였다. 전구체박막을 최고온도 800°C까지 올리고, 수분을 포함한 아르곤과 산소의 혼합가스를 흘려주면서 열처리하였다. 열처리공정에서는 산소 분압을 100ppm에서 2000ppm까지 변화시켰으며, 물의 분압은 일정한 온도로 가열된 water bath에 열처리 가스를 일정한 유량으로 통과시켜 조절하였다. 최종 열처리된 YBCO films은 X-ray diffraction을 이용하여 상생성에 대해 조사

* 정 회 원 : 한국기계연구원 신기능재료연구본부
원고접수: 2005년 09월 12일
심사완료: 2005년 09월 23일

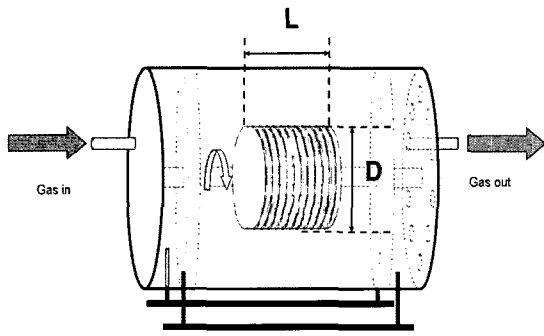


Fig. 1. Schematic diagram of Batch-type process.

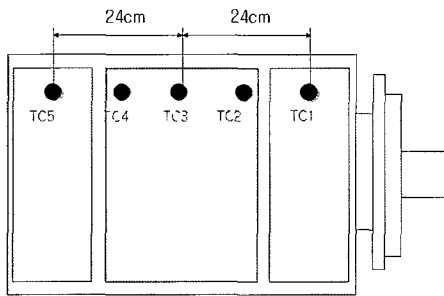


Fig. 2. Schematic arrangement of thermocouple to measure the temperature distribution of batch furnace.

하였으며, FE-SEM으로 미세구조를 관찰하였다. 초전도 특성을 조사하기 위하여 표면에 rf sputtering으로 은을 도포한 후 500°C에서 산소열처리 한 후 4단자 법으로 77K에서의 임계전류밀도(임계전류)를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 토론

Batch furnace에서 하소공정을 거친 전구체 박막을 Optical Microscopy로 보면, 표면은 옅은 노란색을 띠고 있으며 두께가 두꺼워짐에 따라 좀 더 짙은 색깔을 보이기도 한다. 하소된 전구체 박막은 BaF₂상, CuO상, 그리고, Y₂O₃상들로 이루어졌음을 X-ray diffraction을 통해 관찰할 수 있었다. 또한 FE-SEM으로 표면을 측정된 결과 전구체 박막을 이루고 있는 입자들은 nanometer 크기로 매우 작음을 알 수 있었다. Fig. 3, Fig. 4에 batch-type process로 만들어진 전구체 박막의 전형적인 θ -2 θ 회절곡선을 나타내었다. 그림3과 그림4는 각각 IBAD 기판과 RABiTS기판 위에 제조한 초전도 막의 X-선 회절곡선이다. 사용한 IBAD기판은 stainless steel 금속위에 Ytria-stabilized zirconia(YSZ) 완충층을 Ion Beam Assisted Deposition(IBAD)방법으로 증착한 후 약 75nm 두께의 CeO₂ capping layer를 Pulsed Laser Deposition(PLD) 방법으로 증착된 것을 사용하였다. RABiTS 기판은 이축 배향성을 가진 기판위에 완충층으로 Y₂O₃와 YSZ층이 D.C.sputtering으로 증착되었으

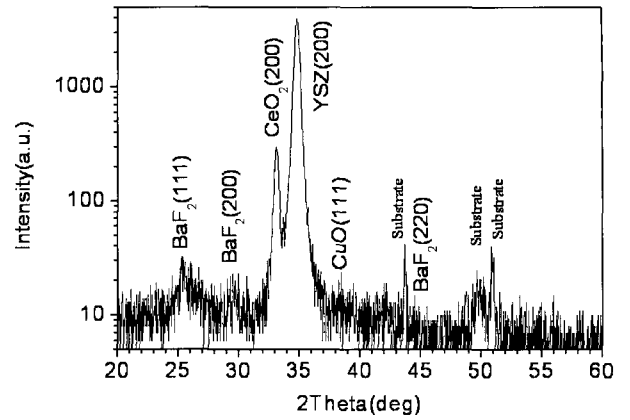


Fig. 3. Typical 2-theta scans of YBCO precursor films deposited on IBAD template.

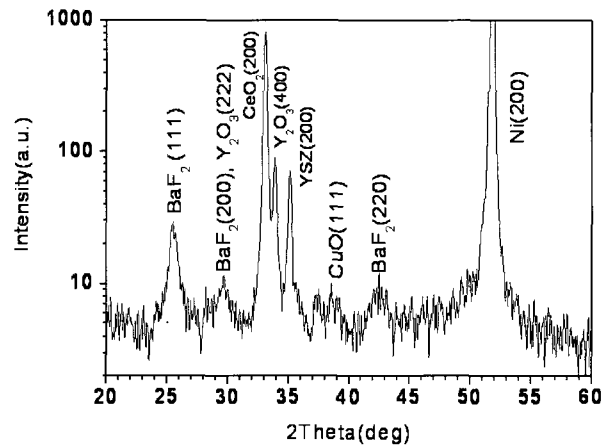


Fig. 4. Typical 2-theta scans of YBCO precursor films deposited on RABiTS template.

며 마지막 capping layer는 PLD 방법으로 CeO₂층이 증착된 것을 사용하였다[6,7].

전구용액을 도포한 박막은 하소공정을 통해 하소공정을 통해 BaF₂상, CuO상, 그리고, Y₂O₃상들로 이루어진 전구체 박막으로 바뀌게 되며 이 때 박막에 응력이 발생한다. 열처리과정에서 생기는 응력을 적절하게 조절하지 않으면 박막에 균열이 생겨 좋은 특성의 박막을 만들 수 없게 된다. 응력을 완화시키는 방법으로는 크게 균열과 뒤틀림으로 나눌 수 있다. Batch-type process는 원통둘레에 감으므로 하여 생기는 bend strain이 추가적인 응력의 요인으로 작용하게 되므로 이를 해결해야 하는 문제가 생기게 되었다. Fig. 5에는 하소공정 후 표면에 생긴 균열을 광학현미경 사진이다. 일반적인 하소공정의 경우 잔류 탄소의 제거를 위해 온도상승구간을 두게 되는데 이 구간에서 온도상승률에 따라 균열이 많이 발생된다고 알려져 있다. 따라서 온도상승률을 조절함으로써 균열이 없는 전구체 박막을 만들 수 있을 것이다.

하소공정 후의 전구체 박막은 높은 온도에서 열처리공정을 거치게 된다. Batch-type process에 의해 만

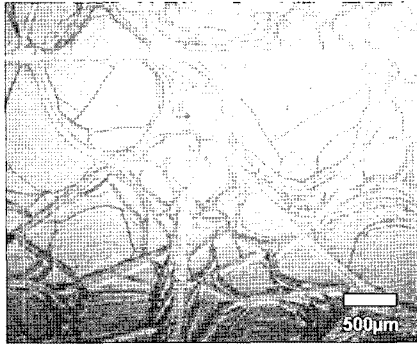


Fig. 5. Optical microscopy of precursor films with cracks on surface.

들어진 전구체 박막을 약 1m 길이의 Ni dummy tape 위에 3-4개 붙여서 열처리 하였다. 열처리온도를 770°C에서 800°C로 달리하면서 온도에 따른 YBCO 박막의 성장특성을 연구하였다. 가스가 나오는 출구 쪽에 산소분석기를 설치하여 반응 중의 산소 분압을 측정하였다. 열처리 중의 산소 분압을 조절하기 위해서 고순도 아르곤 가스를 흘려주어서 노 안의 산소 분압이 10ppm 정도 까지 내려갔을 때 산소-아르곤 혼합가스를 흘리면서 산소 분압을 100ppm에서 2000ppm까지 맞추었다. 가스의 유량은 분당 3L정도 흘려주었으며, 열처리시간은 2시간에서 3시간정도로 하였다. 산소 분압이 낮을 경우 표면이 벗겨지거나 얇게 증착된 것처럼 보였으며 X-선 회절곡선으로부터 YBCO 초전도상이 제대로 형성되지 않았음을 알 수 있었다. 물의 분압은 약 4.2%로 고정하여 실시하였다. 열처리 온도 790°C와 산소 분압 1000ppm의 실험 조건에서 IBAD와 RABiTS templates 위에 성장한 YBCO 박막의 θ -2 θ 회절곡선을 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 두 기관 모두에서 YBCO가 c-축이 기관에 수직하게 성장했음을 알 수 있다. BaCeO₃(110) 회절선이 높게 나타났으며 TFA-MOD 공정으로 제조된 전형적인 결과로 CeO₂ capping layer와 전구체 박막 사이에 반응이 강하기 때문이다. CeO₂완충층과 YBCO층사이의 계면에서 반응에 의해 생기는 층으로 거의 100-200nm의 두께에 걸쳐 생기는 것으로 알려져 있다. 그림 8에 두 templates 위에 성장한 YBCO 박막의 표면 FE-SEM 사진을 나타내었다. 전형적인 TFA-MOD 표면형상보다는 좀 더 치밀해 보이며, 균열도 보이지 않는다. 하지만 여전히 기공이 군데군데 보이는 것을 확인할 수 있다. 두 시료에 대하여 은 코팅 후 약 500°C에서 산소를 흘려주면서 산소 후열처리를 하고 4단자 법으로 임계전류(77K, self field)를 측정하였다.

IBAD template의 경우 임계전류는 10A/cm, 임계전류밀도는 2X10⁵A/cm²로 나왔고, RABiTS templates의 경우 임계전류는 5A/cm, 임계전류밀도는 1X10⁵A/cm²로 나왔다. 결정성장이 우수하고 미세구조가 치밀한 것에 비하면 상대적으로 임계전류밀도가 작은 편이다. 초전도 특성이 좋지 않은 원인 분석을 위해서는 결정의 배향성 및 입계에 대한 분석과 초전도 전이특성에 대한 조사가 필요할 것으로 사료된다. 이 부분에 관해서는 좀 더 연구가 진행될 예정이다.

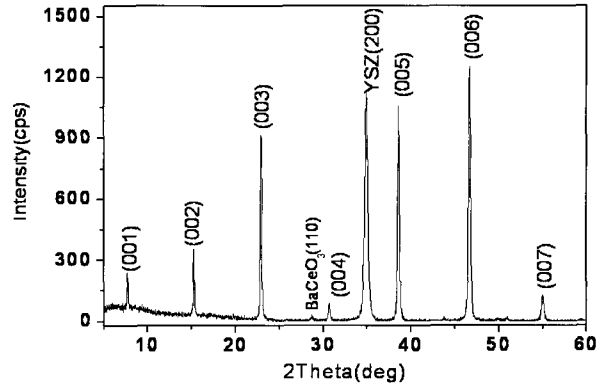


Fig. 6. Typical 2-theta scans of annealed YBCO films on IBAD template.

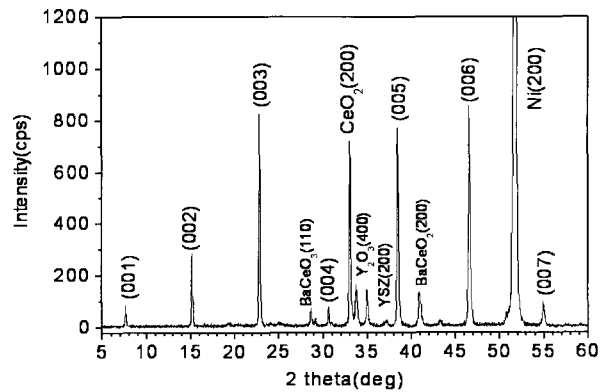


Fig. 7. Typical 2-theta scans of annealed YBCO films on RABiTS template.

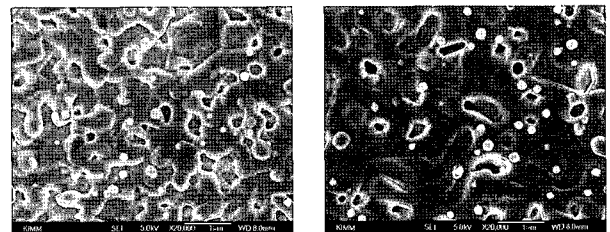


Fig. 8. FE-SEM images of annealed YBCO films on IBAD(left) and RABiTS(right) templates.

4. 결 론

산화물 전구체 기반의 MOD 방법을 이용한 batch-type 제조 공정은 장선의 초전도선재를 개발하는데 있어 매우 유망한 방법이다. 본 연구에서는 완충층을 증착한 금속기관(IBAD와 RABiTS templates)을 전구체 용액으로 코팅한 후 원통 돌레에 감아서 하소공정과 고온 열처리과정을 거쳐 YBCO 초전도 선재를 제조하였다. 이 공정을 통해 제조된 YBCO 초전도 박

막은 평면에 대해 수직방향으로 c축이 정렬된 치밀한 미세구조와 균열이 없는 표면형상을 나타내었다. 그러나 두 가지 templates 모두 약 $10^5 A/cm^2$ 의 낮은 임계전류밀도를 나타내었다. 향후 공정변수인 물의 분압과 산소 분압의 최적화를 통한 임계전류를 증가시키는 연구가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

“본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.”

참고 문헌

[1] T. Araki, T. Yuasa, H. Kurosaki, Y. Yamada, I. Hirabayashi, T. Kato, T. Hirayama, Y. Iijima and T. Saito, “High-Jc $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films on metal tapes by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates”, Supercond. Sci. Technol. 15 L1-L3, 2002.

[2] T. Araki and I. Hirabayashi, “Review of a chemical approach to $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -coated superconductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates”, Supercond. Sci. Technol. 16, R71-R94, 2003.

[3] M. W. Rupich *et al*, “YBCO Coated Conductors by an MOD/RABiTS™ Process”, IEEE Trans. Applied Superconductivity, VOL13, No.2, JUNE 2003.

[4] M. P. Siega, P. G. Clem, J. T. Dawley, R. J. Ong, M. A. Rodriguez, “All solution-chemistry approach for $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -coated conductors”, Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 15, 2710-2712, 15 April 2002.

[5] A. Malozemoff, M. Rupich, and U. Schoop, “Scale-Up of Coated Conductor(2G) Technology at American Superconductor”, Superconductivity for Electric Systems 2004 Annual Peer Review, July 27-29, 2004.

[6] K. J. Leonard, A. Goyal, S. Kang, K. A. Yarbrough and D. M. Kroeger, “Identification of a self-limiting reactionlayer in Ni-3 at. %W rolling-assisted biaxially textured substrates”, Supercond. Sci. Technol. 17, 1295-1302, 2004.

[7] A. Goyal, S.X. Ren, E.D. Specht, D.M. Kroeger, R. Feenstra, D. Norton, M. Paranthaman, D.F. Lee, D.K. Christen, “Texture formation and grain boundary networks in relling assisted biaxially textured substrates and in epitaxial YBCO films on such substrates”, Micron 30, 463-478, 1999.

저자 소개

정국채(鄭國采)



1969년 10월 17일생, 1996년 경희대 물리학과 졸업, 1998년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학석사), 2004년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사), 현재 한국기계연구원 신기능재료연구부 초전도재료팀 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 신기능재료연구부 초전도재료팀 책임연구원.

고재웅(高在雄)



1964년 8월 31일생, 1987년 연세대 공대 요업공학과 졸업, 1989년 서울대 대학원 무기공학과 졸업(공학석사), 1989~현재 한국기계연구원 신기능재료연구부 초전도재료팀 책임연구원.

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 신기능재료연구부 초전도재료팀 선임연구원.