

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

Byeong-Joo Kim^{*,a}, Hye-Jin Kim^a, Keum-Young Yi^a, Jong-Beum Lee^a,
Ho-Jin Kim^b, Hee-Gyoun Lee^a, Gye-Won Hong^a

^a Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Korea

^b Backend Module Owner (FCB Development team) SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO.,LTD, Korea

Received 17 August 2006

DCA-MOD 법에 의한 High J_c YBCO 박막의 제조

김병주^{*,a}, 김혜진^a, 이금영^a, 이종범^a, 김호진^b, 이희균^a, 홍계원^a

Abstract

High J_c YBa₂Cu₃O_x superconducting films were fabricated by MOD method using fluorine-free dichloroacetic acid(DCA) as chelating solvent for preparing precursor solution. Coating solutions were prepared by dissolving Y-, Ba- and Cu-acetates in DCA solvent followed by drying in rota vapor to obtain the blue gel that is diluted in methanol and 2-methoxyethanol for adjusting the cation concentration. DCA-MOD precursor solution was coated on a single crystal (001) LaAlO₃(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 in flowing oxygen atmosphere with a 7.2% humidity. Conversion heat treatment was performed at various temperatures of 780~810 °C for 2 h in flowing Ar gas containing 1000 ppm oxygen with a humidity of 9.45%. 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. X-ray diffraction analysis showed that YBCO grains grew with a (001) preferred orientation. A High critical current density (J_c) of 1.28 MA/cm² (@77 K and self-field) was obtained for the YBCO film prepared using 2-methoxyethanol as a solvent.

Keywords : coated conductor, dichloroacetic acid(DCA), MOD, YBCO, J_c

I. Introduction

금속기판 위에 YBCO 박막을 도포하여 제조하는 CC(coated conductor)는 최근 그 특성이 크

게 향상되어 이를 이용한 초전도 전력기기의 제조에 관한 연구가 진행되고 있으며 고온초전도체 선재의 상업화가 가까운 장래에 실현될 것으로 기대되고 있다. CC의 산업화를 위해서는 300 A/cm-w 이상의 임계전류(I_c)를 흘릴 수 있는 장선재를 제조할 수 있는 공정기술의 개

*Corresponding author. Fax : +82 31 496 8339
e-mail : 99140008@kpu.ac.kr

발이 필수적이다. 특성이 우수한 초전도체를 제조하기 위해서는 초전도층이 높은 이축배향성을 가져야 하며, 균열이나 기공이 없는 미세구조를 가져야 한다. 이축배향성을 갖는 초전도층을 제조하기 위해서 RABiTS [1] 또는 IBAD 법 [2]을 이용하여 이축배향성을 갖는 모재를 제조하여 그 위에 YBCO 초전도층을 epitaxial 하게 성장시킨다.

초전도층을 제조하기 위한 방법에는 PLD (pulsed laser deposition) [3, 4], MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) [5], MOD(metal organic deposition) [6, 7] 등이 있는데 초전도 선재의 상업화를 위해서는 특성이 우수할 뿐 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 [6] 의하여 개발된 TFA-MOD 방법이 여러 연구자들에 의하여 개량, 발전되어 가장 우수한 특성을 보였으며 최근 AMSC에 의하여 길이가 77 meter이고 I_c 가 250A/cm-width 인 장선재가 개발되었다 [8].

그 동안 TFA 이외에 다른 물질을 사용하여 MOD의 새로운 원료를 개발하려는 몇몇 시도가 있었으며 그 중 acetylacetonate를 사용하거나 [9], trimethylacetate를 사용한 결과도 발표되었으나 [10] 아직 상업화에 충분한 특성을 보이는 기술은 완성되지 않았다. TFA-MOD 공정에 의하여 제조된 선재가 고 자장용 전력기에 필요한 특성에 거의 근접하고 있으나 전구용액에 포함된 불소의 처리를 위하여 열처리 분위기의 조절이 까다롭고 발생가스의 처리가 어려우며, 완충층과의 반응성이 있으므로 이를 개선할 수 있는 새로운 MOD 원료 용액의 개발이 coated conductor의 상용화를 위하여 매우 중요하며 국내 상업화를 위해서는 독자적인 기술개발의 필요성이 더 크다고 할 수 있다.

염소는 화학적으로 불소와 유사하며 많은 경우에 불소 대신 염소가 치환되면 분자의 구조는 그대로 유지하며 성질이 비슷한 경우가 많다. 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 [11, 12]. 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 $YBa_2Cu_3O_8$ 전구용액의 합성 시 gel의 희석에 사용하는 용매의 종류와 열처리 공정변수의 변화가 제조되는 초전도 박막의 미세구조 및 초전도 특성에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

II. Experimental

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 가열하면서 acetate 원료가 완전히 용해되도록 하였다. 용해가 완료된 용액은 연한 파란색을 띠었으며 이 용액을 파란색의 점성이 큰 겔이 형성될 때까지 rotary evaporator를 사용하여 감압 건조하였다. 감압 건조된 겔은 methanol 또는 2-methoxyethanol을 용매로 희석하여 총 금속 양이온을 기준으로 2 M 농도의 DCA-MOD 전구용액을 제조하여 박막제조에 사용하였다. 같은 물 농도인 경우 2-methoxyethanol을 용매로 사용한 전구용액이 더 높은 점성을 보였다.

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. DCA 전구체 코팅막의 열처리 조건은 Fig. 1과 같다.

이전의 DCA-MOD 공정은 1차 하소 열처리와 2차 변환열처리를 동시에 수행하는 1 step 열처리 공정을 사용하였다 [11, 12]. 1 step 열처리 방법은 한번의 투입으로 박막을 완성할 수 있다는 장점이 있으나 공정변수의 최적화가 어

렵고, 장선재 제조를 위해서는 연속열처리 장비가 커지는 단점이 있다. 따라서 이를 하소열처리와 변환열처리의 2 단계로 분리하는 열처리 공정을 채용하여 각 열처리조건의 최적화하기 위한 연구를 행하였다. 나누어서 실시하는 먼저 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(Fig. 1(a)). 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(Fig. 1(b)). 이때, 가스 유량은 1000 sccm으로 진행하였다.

제조된 YBCO 박막은 Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) X 선을 사용한 X선 회절분석을 행하여 합성된 화합물의 종류 및 결정성을 분석하였고, FE-SEM(Field emission scanning electron microscope)을 이용하여 박막의 미세구조 및 박막의 두께를 분석하였다. 전류-전압 (I-V) 특성을 측정한 후 SEM를 통해 관찰한 박막의 두께로 나누어 임계전류밀도(J_c) 값을 구하였다.

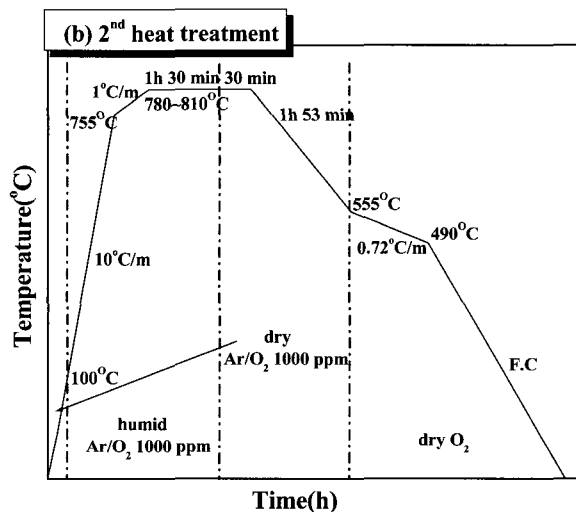
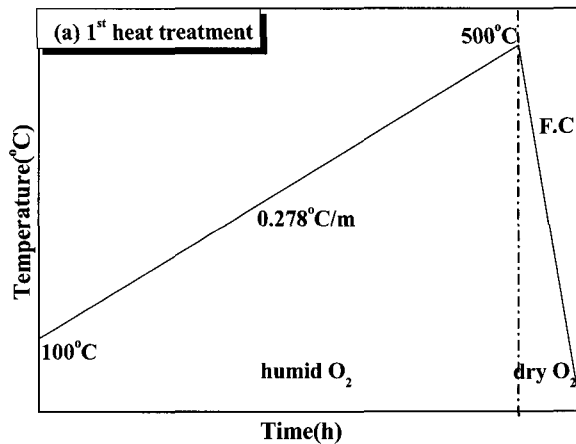


Fig. 1. Heat treatment schedules for the calcinations (a) and the conversion (b).

III. Results and discussion

Fig. 2는 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 methanol를 사용하여 790°C에서 실험한 시편에서는 BaCuO₃로 추측되는 peak들이 20.7°, 42.6 부근에서 관찰되고 있다.

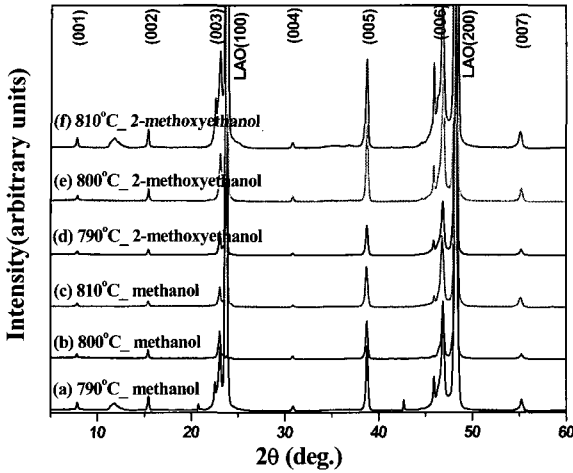


Fig. 2. X-ray diffraction of YBCO films prepared by the DCA-MOD at various temperatures and different dilution solutions of methanol and 2-methoxyethanol.

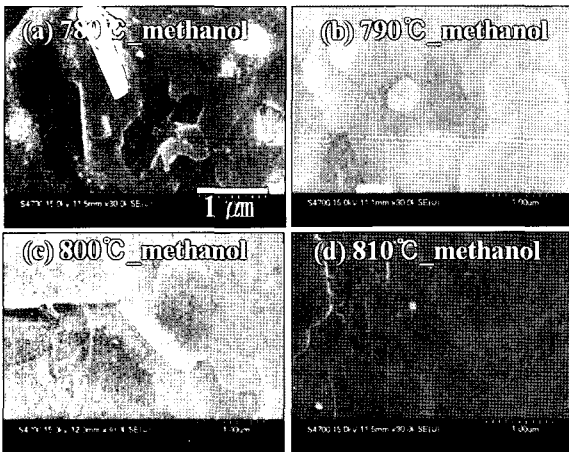


Fig. 3. SEM images of YBCO films prepared with methanol. Conversion heat treatment temperature was (a) 780°C (b) 790°C (c) 800°C (d) 810°C.

Fig. 3과 Fig. 4는 DCA-MOD 공정으로 제조한 YBCO 박막의 표면미세조직 변화를 열처리 온도와 용매에 따라 나타낸 것이다. 열처리 온도가 780°C로 낮은 경우 박막의 표면에서 미세한 기공이나 2상 입자가 관찰되나 800°C 이상의 온도에서 열처리한 박막에서는 거의 기공이나 2상입자가 존재하지 않는 치밀한 판상결정이 성장한 것이 관찰되며 결정립 사이의 연결성도

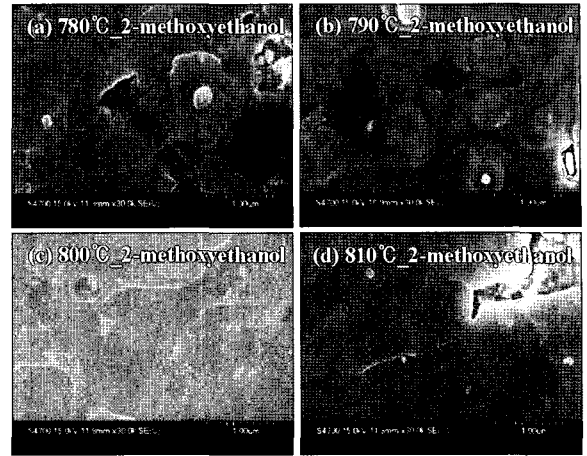


Fig. 4. SEM images of YBCO films prepared with 2-methoxyethanol. Conversion heat treatment temperature was (a) 780°C (b) 790°C (c) 800°C (d) 810°C.

양호한 것을 볼 수 있다. DCA-MOD 공정 중 하소열처리와 변환열처리를 동시에 수행한 1 step 열처리 공정에서는 대부분의 REBCO 박막에서 기공이 많고 조밀도가 떨어지는 것이 관찰되었으나 [11, 12], 2 단계 열처리 공정을 사용하여 제조한 박막의 경우 전체적으로 기공이 적고 조밀도가 높은 미세조직을 형성함을 알 수 있었다. 또한 methanol을 용매로 사용했을 때 보다 2-methoxyethanol을 사용하여 제조한 박막의 경우에 결정립 사이의 연결성이 더 우수하고 조밀도가 더 높게 관찰되었다.

Fig. 5는 직류 4단자법을 이용하여 77 K에서 자기장을 가하지 않은 상태에서 박막의 임계전류(I_c)를 측정된 결과이다. 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. Fig. 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 μm 정도였고, 2-methoxyethanol을 용매로 사용한 초전도 박막에서는 0.23 μm 정도로 2-methoxyethanol을 사용

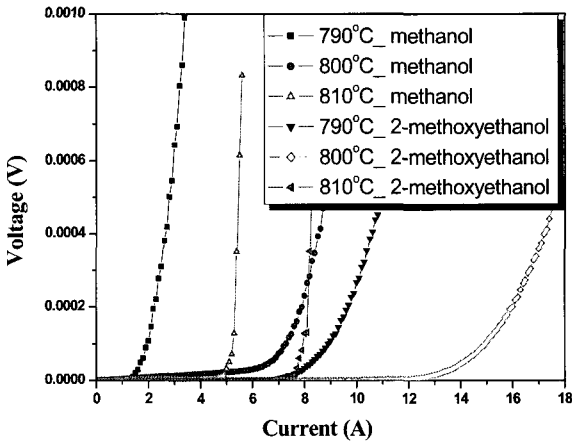


Fig. 5. I-V curves of YBCO films prepared with methanol and 2-methoxyethanol.

한 경우 더 얇은 두께를 보였다. 이는 SEM을 이용한 미세조직 관찰 결과 2-methoxyethanol을 용매로 사용하여 제조한 박막이 더 조밀하기 때문에 2-methoxyethanol의 비등점이 methanol보다 높아 하소열처리 시 박막의 밀도를 높여 준 것으로 사료되며 이에 대한 구체적인 분석이 이루어져야 할 것으로 생각된다. 이전의 연구에서 1 step DCA-MOD 공정으로 제조한 GdBCO 초전도 박막의 임계전류밀도 값은 0.5 MA/cm² 정도를 나타내었는데 [11, 12], 이번의 실험에서는 2-methoxyethanol을 사용해서 2 step 열처리 공정으로 800°C에서 실험한 YBCO 박막의 임계전류밀도(J_c) 값은 1.28 MA/cm² 정도를 나타내었다. 본 실험의 결과 미세조직이 매우 치밀하여 더 높은 임계전류밀도를 보이는 박막의 제조가 가능할 것으로 생각하며 또한 이번 실험결과는 한번의 coating에 의하여 얻어진 결과로서 앞으로 multi coating에 의하여 막의 두께를 높이고 열처리 공정변수의 최적화가 더 진행되면 아주 높은 임계전류를 보이는 초전도 박막의 제조가 가능할 것으로 판단된다. 또한 DCA 공정에서 주목할 점은 열처리 전의 coating thickness가 두꺼워도 하소 열처리에 균열이 생기는 것이 크게 억제되어 빠른 하소 열처리에 의해서도 균열이 없는 우수한 박막을 얻을 수 있다는 점이다.

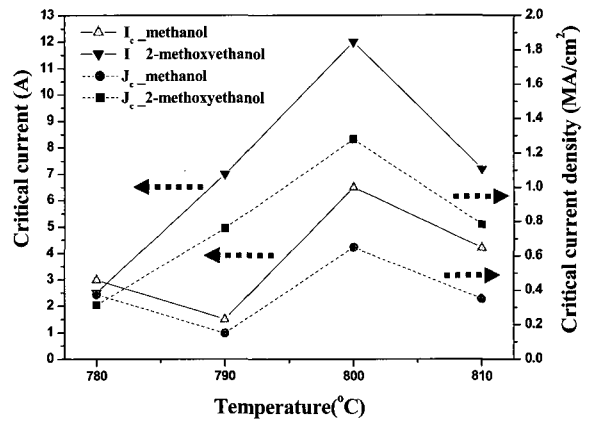


Fig. 6. Variation of I_c and J_c of the YBCO films with conversion heat treatment temperature.

IV. Conclusion

본 연구에서는 DCA-MOD 전구용액으로 YBCO 초전도 박막을 제조한 실험결과는 다음과 같다.

1. $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ 박막 제조를 위하여 TFA 대신에 불소가 포함되지 않은 DCA(Dichloroacetic Acid)을 용매로 사용한 DCA-MOD 법으로 1 MA/cm² (77 K, self-field) 이상의 J_c 를 갖는 우수한 특성의 초전도 박막을 제조하였다.
2. 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.
3. 하소열처리와 변환열처리를 분리하여 행하는 2 step 열처리 공정을 개발하여 산소분압, 수증기압, 승온속도, 열분해온도 등 공정변수를 최적화할 수 있었다.

Acknowledgments

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.

References

- [1] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, "Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ on biaxially textured nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density," *Science*, vol. 274, 755 (1996).
- [2] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, "In-plane aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films deposited on polycrystalline metallic substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, 769 (1992).
- [3] Y Iijima, Kimura M, Saitoh T and Takeda K, *Physica C* 335, 15 (2000).
- [4] Iijima Y, Kakimoto K, Kimura M, Takeda K and Saitoh T, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11, 2816 (2001).
- [5] H. Yamane, T. Hirai, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto, M. Hasei, and H. Kurosawa, "Preparation of a High- J_c YBa-Cu-O Film at 700°C by Thermal Chemical Vapor Deposition" *J. Appl. Phys.*, 69, 7948 (1991).
- [6] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, and B. W. Hussey, "Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors", *Appl. Phys.*, 52, 2077 (1988).
- [7] P. C. McIntyre, M. J. Cima, J. A. Smith, Jr., M. P. Siegal, J. M. Phillips, and R. B. Hallock, "Effect of Growth Conditions on the Properties and Morphology of Chemically Derived Epitaxial Thin Films of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ on (001) LaAlO_3 " *J. Appl. Phys.* 71, 4, 1868 (1992).
- [8] S. Fleshler, A. Malozemoff and M. Rupich, 2006 DOE peer review on superconductivity, July 25, Washington (2006).
- [9] I. Yamaguchi, T. Manabe, M. Sohma, K. Tsukada, W. Kondo, K. Kamiya, S. Mizuta, and T. Kumagai, "Metal Organic Deposition of Epitaxial Y123 Films Using a Low-Cost Vacuum Technique", presented at 2004 Applied Superconductivity Conference.
- [10] Haibo Yao, Bing Zhao, Kai Shi, Zhenghe Han, Yongli Xu, Donglu Shi, Shixin Wang, L.M. Wang, Christophe Peroz, Catherine Villard, "Fluorine-free sol gel deposition of epitaxial YBCO thin films for coated conductors", *Phys. C*, 392-396, 941 (2003).
- [11] Byeong-Joo Kim, Sun-Weon Lim, Ho-Jin Kim, Gye-Won Hong, Hee-Gyoun Lee "Development of Fluorine-free MOD Precursor Solution for fabricating REBCO Superconducting Films", *Progress in superconductivity*, vol. 2, No.2, 152 (2006).
- [12] Byeong-Joo Kim, Sun-Weon Lim, Ho-Jin Kim, Gye-Won Hong, Hee-Gyoun Lee "New MOD solution for the preparation of high J_c REBCO superconducting films" *Physica C* (2006) in press.