

## F-free Y & Cu 전구용액을 이용한 YBCO 박막 제조

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

김영국\*, 유재무\*\*, 고재웅\*\*, 정국채\*, 김영준\*\*\*, 한봉수#, X. L. Wang##, S. X. Dou##

Young-Kuk Km\*, Jaimoo Yoo\*\*, Jae-Woong Ko\*\*,  
Kuk Chae Chung\*, Young-jun Kim\*\*\*, Bong-soo Han#, X. L. Wang##, S. X. Dou##

**Abstract:** A new precursor solution with low fluorine content was synthesized for MOD processing of coated conductors. In this study, the precursor solution for MOD processing was synthesized using F-free yttrium and copper precursor. It was shown that crack-free and uniform precursor films were formed after calcination in humidified oxygen atmosphere. Less than 2 hours were required to finish the calcination process. The relatively gradual weight loss during the calcination process is attributed to the feasibility of fast calcination profile. The calcined precursor film was converted to a YBCO film without any secondary phases after annealing in wet Ar/O<sub>2</sub> atmosphere. Fully converted film shows uniform microstructure and high critical current density. ( $J_c=2.7\text{MA}/\text{cm}^2$ )

**Key Words:** MOD, YBCO, Fluorine content, HF.

## 1. 서 론

MOD (metal organic deposition) 공정은 비진공 공정이며,  $1\text{MA}/\text{cm}^2$  이상의 임계전류밀도를 가지는 YBCO coated conductor의 제조가 가능하여 실용화 가능성이 매우 높다[1-3]. 특히 경제성 측면에서 타 공정에 비하여 유리하며, 장선화가 용이하여 다방면으로 각광받고 있는 공정이다.

MOD 공정에서 있어 임계전류값이 높은 초전도 선재의 제조를 위해서는 미세조직 치밀화, 우수한 배향성 등 다양한 조건이 만족되어야 한다. 특히 합성된 전구 용액의 분해 및 상생성 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 20시간 이상의 장시간 동안 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 불소의 양을 제어하여 단시간의 calcination을 통해서도 결함이 없는 전구박막을 제조하고자 하는 노력이 이루어져 왔으며 이를 통해 초전도 특성을 지니는 YBCO 선재의 제조가 가능하다는 것이 보고된 바 있다[4-6]. 특히 일본 ISTECH의 경우 구리 전구체를 F-free 전구체인 Cu-naphenate로 치환하여 용액 중 불소함유량을 줄임으로써 calcination 공정 속도를 증진시킬 수 있는 용액의 개발을 보고한 바 있다[4]. 또한 미국의 ORNL의 경우 불소를 함유하지 않는 yttrium 및 copper 전구체를 적용하여 3시간 내에 calcination을 완료할 수 있는 전구용액을 개발한 바 있다[5].

본 연구에서는 yttrium 및 copper 전구체를 TFA 금속염이 아니라 불소를 함유하지 않는 금속염으로 대체하여 기존 TFA계 전구 용액에 대비하여 fluorine의 함량이 30% 정도인 전구용액을 제조하였으며, 짧은 시간 동안의 calcination을 거친 후에도 표면 균열 등의 결함이 없는 전구박막을 제조하고자 하였다.

## 2. 실험방법

일반적인 MOD-TFA용 용액 제조 공정에 따라 금속 아세테이트와 TFA를 이용하여 전구체 용액을 제조하였다. 이때 첨가되는 yttrium 및 copper 전구체는 따로 제조되어 불소의 함유량이 없는 금속염형태로 첨가되었다. 용액은 증류기를 이용하여 증류시킨 후 메탄올로 희석시켰다. 제조된 전구용액은 파란색을 띠는 일반적인 TFA계 전구용액과 달리 짙은 녹색을 띤다. 이는 전구용액에 포함되어 있는 전이금속인 구리 전구체의 구조가 서로 다르다는 점에 기인한다.  $\text{LaAlO}_3$  단결정은 isopropanol과 acetone으로 탈지한 후 산소분위기에서 열처리하여 사용하였다. Dip coating법으로  $\text{LaAlO}_3$  (폭 4mm) 단결정 기판 위에 유기금속 박막을 제조한 후 건조하였다. 건조된 gel film은 습윤 산소분위기에서 분당 5°C의 비율로 400°C까지 가열된 후 냉하였다. 이때 calcination 공정에 소요되는 시간은 2시간 이하였다. 이후 습윤한 Ar/O<sub>2</sub> 혼합 기체 하에서 열처리를 거쳐서 최종적으로  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  박막을 제조하였다. 이때 calcination 공정을 거쳐 형성된 전구체 박막은 carrier tape에 부착되어 reel-to-reel 방식으로 열처리하여 YBCO 박막으로 변환되었다. 기타 열처리

\* 정 회 원 : 한국기계연구원 선임연구원  
\*\* 비 회 원 : 일진전기(주) 전선사업부  
# 비 회 원 : 일진전기(주) 전선연구소  
## 비 회 원 : University of Wollongong  
원고접수 : 2006년 2월 6일  
심사완료 : 2006년 3월 22일

조건은 일반적인 MOD-TFA 공정과 동일하다[6].

### 3. 결과 및 논의

전술한 바와 같이 불소를 함유하지 않은 Yttrium 및 Cu 전구체를 적용하여 제조된 MOD 전구용액 (이하 F-free Y & Cu 전구용액으로 칭함)은 간단한 dip coating 과정을 통해 LAO 단결정 기판 위에 gel film 을 형성한다. 건조된 gel film은 2시간 이하의 calcination 공정을 거친 후 전구 박막을 형성하게 된다. 형성된 전구 박막은 X선회절 분석 결과  $Y_2O_3$ ,  $BaF_2$ ,  $CuO$ 로 이루어진 것을 알 수 있었으며, 균열, 편홀 등 가시적인 결함이 관찰되지 않고 표면이 균일하였다 (Fig. 1).

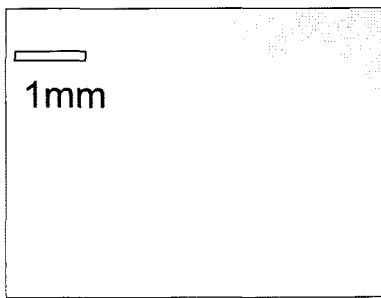


Fig. 1. Surface of precursor film after calcination. (optical microscopy)

기존 TFA계 전구용액과 대비하여 단시간의 calcination으로도 균일한 표면을 지니는 전구박막의 생성이 가능한 것은 용액 중 불소함량이 저감되었다는 사실에 기인하는 것으로 생각되며, 본 연구에서는 열분석 방법을 적용하여 전구용액의 분해 반응에 대해 조사하여 기존 TFA계 전구용액과의 차이점을 비교분석하였다.

Fig. 2에는 MOD 공정에 적용되는 각종 전구용액의 열분석 결과를 나타내었다. 비교실험을 위해 금속 TFA염 만으로 이루어진 전구용액, 불소를 함유하지 않은 구리 전구체를 이용하여 합성된 전구용액, 불소를 함유하지 않은 Yttrium 및 구리 전구체를 이용하여 합성된 전구용액 등 3가지 용액에 대해 분석하였다. 열무게 분석법 (Thermogravimetry, TG)에 의하여 5°C/min.의 속도로 가열하여 전구용액의 중량 변화를 분석한 결과 금속 TFA염 만으로 이루어진 전구용액의 경우 250~300°C의 온도 구간에서 급격한 중량 변화가 발생하는 것을 알 수 있었다. TFA계 전구용액의 경우 금속 TFA염 만으로 구성되어 있으므로 각각의 전구체에 대한 열분해 반응 결과로 발생하는  $COF$ ,  $HF$  등의 기체들이 거의 유사한 온도 구간 내에서 발생하게 되며 이에 따라 좁은 온도 구간 내에서 용액의 급격한 중량변화가 발생하는 것으로 보여진다 [3]. 따라서 TFA계 전구용액의 경우 이 온도구간에서 다량의 기체가 발생하게 되며, 전구용액의 부피가 급격히 변화하게 되므로 균열, 편홀 등 표면 결함이 발생하기 쉽다. 반면 전구체의 일부를 금속 TFA염이 아닌 불소를 함유하지 않은 금속염으로 대체한 전구용액의 경우 320°C 이하에서는 거의 전구간에 걸쳐 서서히 용액의 중량 변화가 발생하는 것을 알 수 있다. 그 결과 증발 및 열분해에 따른 기체 발생 및 전구용액의 부피

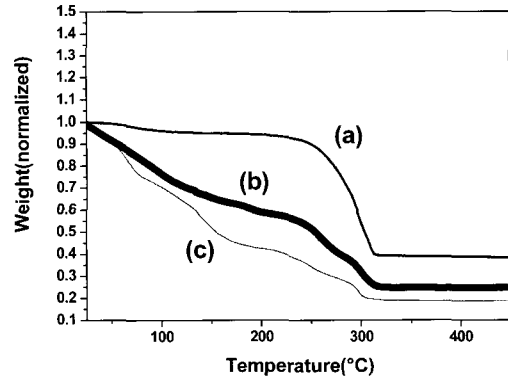


Fig. 2. Thermogravimetry (TG) result of precursor solution. (a) All TFA-based precursor solution, (b) F-free Cu precursor solution, (c) F-free Y & Cu precursor solution.

변화가 천천히 일어나므로 표면결합의 발생이 적은 것으로 사료된다.

전술한 바와 같이 F-free Y & Cu 전구용액의 경우 거의 전 온도구간에 걸쳐 완만한 무게 감소가 발생하며 시차열분석 (Differential thermal analysis, DTA) 결과 250°C 및 300°C 근처에서 열분해 반응으로 생각되는 발열반응이 발생하는 것을 알 수 있다(Fig. 3). 또한 중량변화의 경우 330°C이하에서 거의 종료되는 것을 알 수 있다. 이러한 분석 결과를 바탕으로 향후 calcination 공정의 온도 조건에 대한 최적화가 가능할 것으로 사료된다.

Calcination 공정을 거쳐 형성된 전구체 박막은 습윤한  $Ar/O_2$  혼합 기체 하에서 열처리하여 YBCO 박막으로 변환되었다. Fig. 4에는 제조된 YBCO coated conductor의 X선 회절분석 결과를 나타내었다.  $2\theta-\theta$  scan 결과로부터 제2상은 거의 관찰되지 않으며, YBCO (001) peak 만이 주로 관찰되고 있다(Fig. 4). F-free Y & Cu 전구용액을 적용하여 제조된 YBCO film의 표면은 전체적으로 균일하지만 수백 nm크기의 기공을 표면에 포함하고 있으며, 단면 분석 결과 YBCO film의 두께는 0.43 $\mu m$ 이었다(Fig. 5). 현재 용액 제조 공정 및 기타 열처리 공정의 개선 및 최적화를 통해 좀 더 치밀한 미세구조를 가지는 초전도층을 제조려는 시도가 진행 중이다.

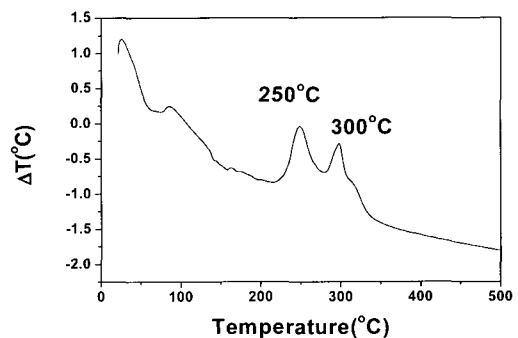


Fig. 3. Differential thermal analysis (DTA) result of F-free Y & Cu precursor solution.

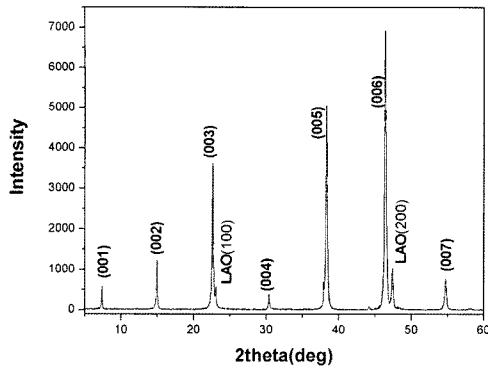


Fig. 4. X-ray diffraction (2θ-θ scan) of YBCO film on LAO substrate using F-free Y & Cu precursor solution.

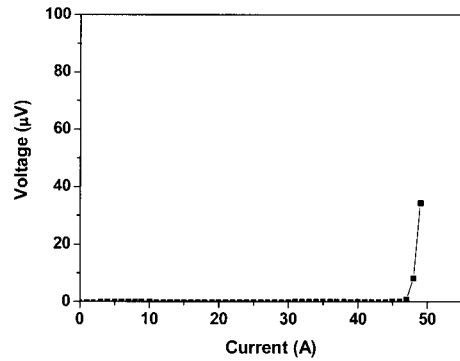


Fig. 6. Measurement of critical current of YBCO film on LAO substrate prepared with F-free Y & Cu precursor solution.

LAO 기판 (폭 4mm) 위에 제조된 YBCO film의 임계전류밀도값(Jc)을 통상적인 4 단자법을 이용하여 측정한 결과  $J_c=2.7\text{MA}/\text{cm}^2$ 였다( $I_c=118\text{A}/\text{cm}$ , Fig. 6 참조). 향후 전구용액 및 열처리공정의 최적화를 통해 치밀한 미세구조를 가지는 YBCO 초전도층을 제조할 수 있게 된다면  $3\text{MA}/\text{cm}^2$  이상의 임계전류밀도값을 가지는 YBCO 초전도층의 제조가 가능해 질 것으로 예상된다. 본 연구 결과로부터 불소를 함유하지 않는 yttrium 및 copper 전구체를 사용하여 제조된 전구용액을 적용하여 calcination 공정에 소요되는 시간을 상당 부분 단축시킬 수 있으며 임계전류밀도가 우수한 YBCO film의 제조가 가능함을 알 수 있다.

#### 4. 결론 및 요약

본 연구에서는 MOD-TFA 공정에서 주로 적용되는 TFA계 전구 용액에 대신에 불소를 함유하지 않는 Yttrium 및 구리 전구체를 사용하여 F-free Y & Cu 전구체 용액을 합성함으로써 용액 중 불소의 함량을 저감시켜 열분해 특성이 개선된 전구용액을 제조할 수 있었으며 그 결과 calcination 공정 시간을 2시간 이하로 단축할 수 있었다. 또한 상기용액을 단결정 기판에 적용하여 초전도층을 제조하였다. Calcination 공정을 거친 후 균일하고 표면결함이 없는 전구박막을 얻을 수 있었다. annealing 공정을 거친 후 제조된 YBCO 박막은 제 2상을 포함하지 않았으며, c-축 방향으로 배향되어 있었다. 또한 표면 분석결과 기공을 포함하고 있었으나, 4단자법에 의한 전기적 특성 분석 결과  $J_c=2.7\text{MA}/\text{cm}^2$ 의 임계전류밀도값을 가지는 것을 알 수 있었으며, 향후 용액 및 열처리 공정의 개선 및 최적화가 이루어지면  $3\text{MA}/\text{cm}^2$  이상의 임계전류밀도를 가지는 초전도층의 제조가 가능해 질 것으로 예상된다.

#### 감사의 글

본 연구는 21세기 프런티어 연구개발 사업인 차세대 초전도 응용기술 개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

[1] P. C. McIntyre, M. J.Cima and M. F.Ng, "Metalorganic deposition of high- $J_c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) $\text{SrTiO}_3$ ", J. Appl. Phys, 64, 4183 (1990).  
 [2] T. Araki, K. Yamagiwa and I. Hirabayashi, "Fabrication of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  film by metalorganic deposition method using trifluoroacetates and its process conditions ",

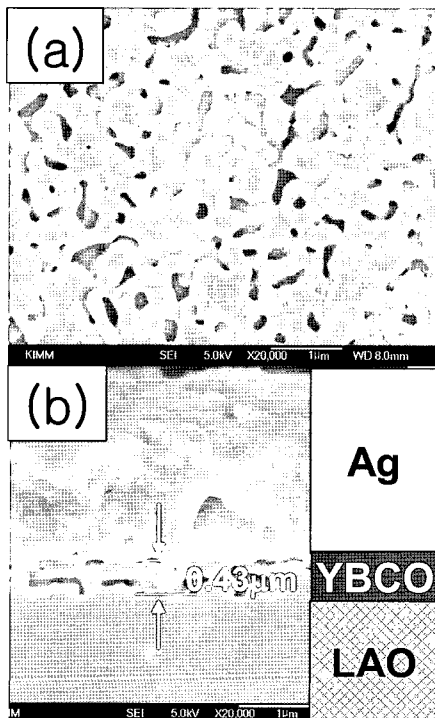


Fig. 5. SEM photos of the YBCO film: (a) surface, (b) cross-section.

Cryogenics 41, 675 (2001).

- [3] T. Araki, I. Hirabayashi, "Review of a chemical approach to  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -coated superconductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates" Supercond. Sci. Tech. 16, R71 (2003).
- [4] Y. Tokunaga, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto, A. Yoshinaka and A. Yajima "Advanced TFA-MOD process of high critical current YBCO films for coated conductors", Cryogenics 44, 817 (2004).
- [5] Y. Xu, A. Goyal, K. Leonard and P. Martin, "High performance YBCO films by the hybrid of non-fluorine yttrium and copper salts with Ba-TFA". Physica C. 421, 67 (2005).
- [6] 김영국, 유재무, 정국채, 고재웅, 김영준, 한봉수, "F-free 구리 전구용액을 이용한 YBCO 박막제조", 한국초전도저온공학회지, 7(3), 5 (2005).

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 신소재 공학부 금속공학과 졸업 현재 일진전기(주) 전선사업부 생산팀.

한봉수(韓奉洙)



1959년 03월 01일생, 1984년 인하대 공대 화학공학과 졸업. 현재 일진전기(주) 전선 연구소 책임연구원.

X. L. Wang



1999-present: Coordinator, Research Fellow, Institute for Superconducting and Electronic Materials (ISEM), University of Wollongong, Australia.

S. X. Dou



2002-present: ARC Australian Professorial Fellow  
1996-present: Director, of Institute for Superconducting & Electronic Materials.