

Development of Fluorine-free MOD Precursor Solution for fabricating REBCO Superconducting Films

Byeong-Joo Kim, Sun-Weon Lim, Ho-Jin Kim, Gye-Won Hong and Hee-Gyoun Lee
Korea Polytechnic University, 2121 Jungwang dong, Siheung Shi, Gyunggi-do, Korea

Received 17 August 2005

REBCO 초전도 박막제조를 위한 Fluorine-free MOD 전구체 용액 개발

김병주, 임선원, 김호진, 홍계원, 이희균

Abstract

New precursor solution with dichloroacetic acid (DCA) was developed for fabricating high J_c REBCO film. DCA based-precursor solution was coated on $\text{LaAlO}_3(001)$ substrate by dip coating method. Processing parameters such as oxygen partial pressure, water vapor, ramping rate and pyrolysis temperature were controlled in order to obtain a good epitaxial film. The film with thickness of 0.5 micrometer was obtained by single coating and no crack was observed at calcined films. Oxygen partial pressure was controlled in the range of 100 ~ 1,000 ppm and conversion heat treatment was carried out at the temperature range of 705-765°C. A critical transition temperature (T_c) of 90 K and a critical transport current density (J_c) of > 0.5 MA/cm² (77 K and self-field) were obtained for the GdBCO film. It is thought that fluorine-free MOD solution using DCA is promising precursor solution for fabricating high quality REBCO films.

Keywords : Fluorine-free, J_c , REBCO, MOD precursor solution, DCA(dichloroacetic acid)

I. 서론

고온초전도체의 발견 이후 이를 전력기기 제조에 이용하기 위하여 선재로 가공하는 방법이 많은 연구자들에 의하여 개발되었다 [1]. 대표적인 방법으로 Bi-2223 분말을 은관에 채워 tape 형태로 압연하고 열처리하는 방법으로 높

은 임계전류밀도를 가지는 PIT(powder in tube) 선재가 미국의 AMSC(American Superconductor) 사, 일본의 Sumitomo 전기 등에 의하여 개발되어 고온초전도 전력기기 시제품 개발에 사용되어 왔다 [2,3]. 그러나 PIT BSCCO 선재는 높은 자기장에서 임계전류의 감소가 크고 생산비 절감의 한계로 인하여 상업화 단계에 이르지 못하여 이를 개선한 CC(coated conductor) 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. CC는 금속

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

모재위에 집합조직이 있는 완충층을 코팅하고 그 위에 초전도 산화물층을 코팅하여 제조된다. 이 때 초전도 층을 제조하는 방법이 여러가지로 시도되고 있는데 본 연구에서는 경제적으로 가장 유리한 것으로 평가되고 있는 MOD(metal organic deposition) 방법에 대하여 연구하였다.

MOD 방법은 화학용액을 원료로 이용하는 CSD(chemical solution deposition)의 하나로서 원료용액을 기판에 도포하고 열처리 과정을 통하여 초전도 산화물 상을 형성시키는 방법이다. CSD 방법은 액체용액을 원료로 사용하여 수율이 높고, 진공장비를 사용하지 않으므로 저렴한 비용으로 제조할 수 있는 장점이 있으며, 조성 조절이 쉽고, 생산성이 높아 복잡한 조성의 화합물 제조에 적합하다. 따라서 고온초전도 산화물과 같은 복잡한 조성의 박막을 제조하는데 적합한 것으로 평가되어 희토류 금속(RE = rare-earth elements), Ba, Cu의 금속유기화합물 전구용액을 기판에 도포하여 건조 및 열처리 과정을 거쳐 초전도 산화물층을 합성하는 MOD 법이 YBCO 고온초전도박막 제조를 위해 개발되었다 [4,5]. 금속기판 위에 YBCO 박막을 도포하여 제조한 CC를 초전도 기기에 응용하기 위해서는 100 A/cm-w 이상의 임계전류(I_c)를 흘릴 수 있는 장선재 개발이 필수적이다.

MOD 공정에서는 용매로 사용하는 유기산이 중요한 역할을 하는데 이제까지 YBCO 박막의 제조에 사용된 유기산 중에서 TFA(trifluoroacetic acid)를 용매로 사용한 TFA-MOD 방법이 가장 높은 J_c 를 보였으며 이 방법을 개선하거나 다른 유기산으로 대체하기 위한 많은 연구가 수행되었다 [5,6]. MIT의 Cima group은 A. Gupta 등[4]이 개발한 TFA-MOD를 개선하여 LAO 단결정 위에 J_c 가 1 MA/cm² 이상인 YBCO 초전도 박막을 성공적으로 제조하였고 현재 AMSC사에서 이 방법을 이용하여 수십 미터 길이에서 임계전류가 200 A 이상인 선재를 성공적으로 제조하고 있으며, ISTE과 같은 다른 연구기관에서도 우수한 특성의 박막제조 결과가 보고되고 있다 [7-9].

그 동안 TFA 이외에 다른 물질을 사용하여

MOD의 새로운 원료를 개발하려는 몇몇 시도가 있었으며 그 중 acetylacetonate를 사용하거나[5], trimethylacetate를 사용한 결과도 발표되었으나 [6] 아직 충분한 특성을 보이는 기술은 완성되지 않았다. TFA-MOD 공정에 의하여 제조된 선재가 고 자장용 전력기기에 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 중요하다고 할 수 있다.

염소는 화학적으로 불소와 유사하며 많은 경우에 불소 대신 염소가 치환되면 분자의 구조는 그대로 유지하며 성질이 비슷한 경우가 많다. 따라서 본 연구에서는 fluoroacetic acid의 불소가 염소로 치환된 chloroacetic acid를 사용하여 금속염과 반응시켜 유기금속화합물을 제조한 후 이를 원료로 사용하여 초전도 박막을 제조하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 상온에서 액상으로 존재하는 DCA(dichloroacetic acid)를 사용하여 TFA-MOD 법과 유사한 공정을 거쳐 특성이 우수한 REBa₂Cu₃O₈ 초전도 박막을 제조하고자 하였다.

II. 실험방법

DCA 전구체 용액을 제조하기 위하여 REBCO (REBa₂Cu₃O₈)(RE = Eu, Gd, Y) 산화물 분말을 증류수와 DCA의 혼합용액에 용해시킨후 80°C에서 12 시간정도 가열하였다. 완전히 용해된 용액을 rotary vaporizer를 사용하여 파란색의 점성이 큰 겔이 형성될 때까지 감압 건조하였다. 감압 건조한 겔에 메탄올을 희석제로 첨가하여 DCA 전구체 용액을 제조하였다.

제조된 용액은 dip-coater를 사용하여 LaAlO₃ (001) 단결정 기판(폭 4 mm, 길이 12 mm)을 20 mm/min 속도로 올리면서 코팅하여 DCA 전구체 박막을 제조하였다. 준비된 DCA 전구체 막

의 열처리 조건은 Fig. 1과 같다.

TFA-MOD 법의 표준 열처리는 1차 하소열처리와 2차 변환열처리를 나누어 수행한다. 그러나 본 실험에서는 TFA-MOD 표준열처리 공정과는 달리 하소(calcinations)와 변환(conversion)을 동시에 수행하는 1 step 열처리 공정을 사용하였다. 상온에서 T1(300~600°C) 까지 12 시간 동안의 calcinations 과정은 수증기가 포함된 산소분위기에서 수행하였고 가스의 유량은 1000~3000 sccm, 수증기압은 2.3~12.17%로 조절하였다. T1에서 T2(685~725°C)까지는 10°C/min의 속도로 온도를 증가시켰으며, 이 후 T3(705~765°C)까지 2 시간 동안에 승온하여 12 시간 유지하였다. 이 구간에서는 100~1000 ppm의 산소가 포함된 Ar 가스에 12.2~30.8 %의 수증기가 포함된 분위기를 사용하였다. 이 후 분위기를 건조한 산소로 바꾼 다음 500°C 까지 2 시간 동안 냉각한 다음 200°C 까지 12 시간에 걸쳐 서서히 냉각한 후 노냉하였다.

제조된 REBCO 박막의 물성 측정은 XRD (X-ray diffraction ; 40 kV, 30 mA에서 Cu-K α (λ =1.5418 Å) target을 사용), SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 결정구조 및 미세구조를 분석하였고 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)로 박막에 존재하는 2차 상들에 대하여 관찰하였다. 또한 pole-figure를 사용하여 배향성을 확인하였고, 4단자법으로 임계전이온

도(T_c)와 임계전류(I_c)를 측정하였다. 임계전류(I_c) 측정은 REBCO 박막 층의 보호를 위해 sputter를 사용하여 표면에 Ag 코팅을 한 후 측정하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 DCA 금속화합물 전구용액을 사용하여 제조된 (여기서부터 DCA-MOD 법으로 명명) REBCO 박막의 XRD 분석 결과이고 Fig. 3은 EuBCO 박막의 표면에 나타난 제 2상의 성분을 EDS로 분석한 결과이다. Fig. 2에서 REBCO-123 결정의 (001) peaks 들이 주로 관찰된 것으로부터 REBCO 결정의 c축이 기판에 수직하게 잘 성장한 것을 알 수 있다. 낮은 강도의 제 2상 peaks도 관찰되었는데, 이는 Fig. 3 SEM EDS 분석결과 Eu이 적고, Ba, Cu가 많은

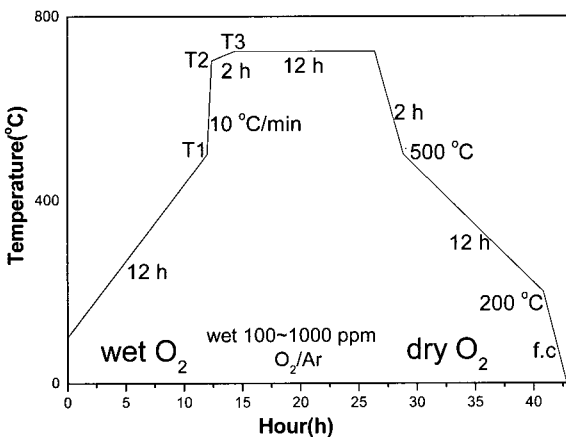


Fig. 1. Heat treatment schedule of REBCO films.

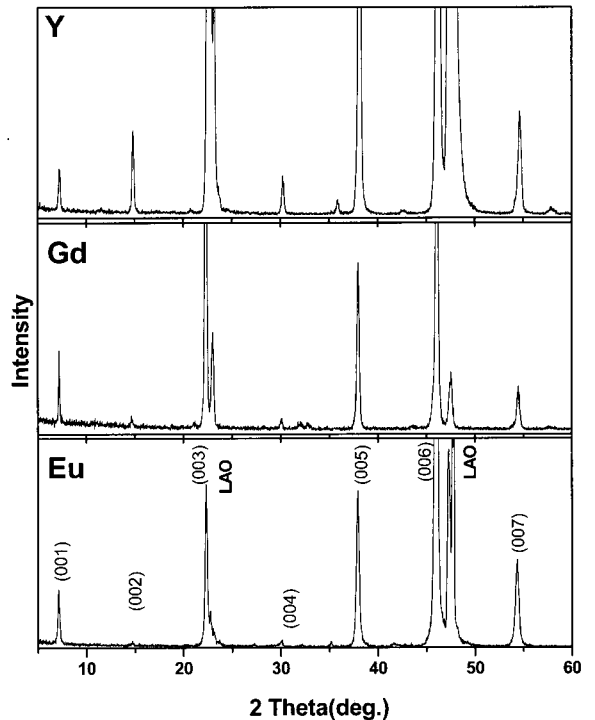


Fig. 2. XRD patterns of REBCO films deposited on LaAlO₃ by DCA-MOD. (Y=YBCO, Gd=GdBCO, Eu=EuBCO)

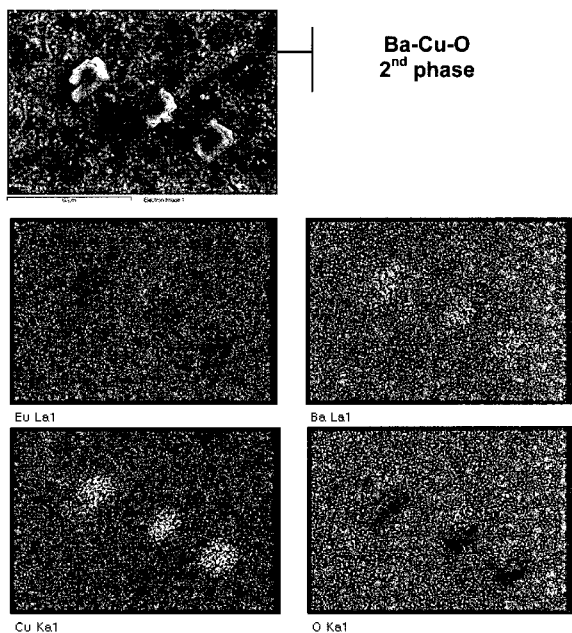


Fig. 3. EDS analysis results of 2nd phase particle in EuBCO films.

것으로 Ba-Cu-O의 2상으로 추측되며 자세한 화학성분비는 더 세밀한 측정이 필요한 것으로 보인다. GdBCO 박막이나 YBCO 박막의 경우에도 비슷한 제 2상 입자가 관찰되었다. YBCO의 경우에는 CuO로 추측되는 일부 peak가 관찰되기도 하였으나 더 자세한 분석이 필요하다. 전체적으로 사용한 희토류 금속의 종류에 관계없이 모든 박막에서 123 초전도 상의 X-선 회절선이 나타난 것으로 보아 DCA-MOD 법이 고온초전도 박막을 제조하는데 적합한 것을 알 수 있다.

Fig. 4은 DCA-MOD로 제조된 REBCO 박막 표면의 미세조직 사진이다. 대부분의 박막에서는 기공이 많이 남아 있는 것이 관찰되었고 EuBCO 박막은 다른 막에 비해 기공이 더 많았다. YBCO 박막의 경우에는 GdBCO 박막이나 EuBCO 박막 보다 더 조밀도가 높은 형태로 관찰되었다. DCA-MOD 방법으로 제조된 박막에서 다른 MOD 공정에서와 같이 비교적 많은 기공이 관찰된 것은 아직 공정변수의 최적화가 덜 이루어진 것으로 생각되며 이를 개선

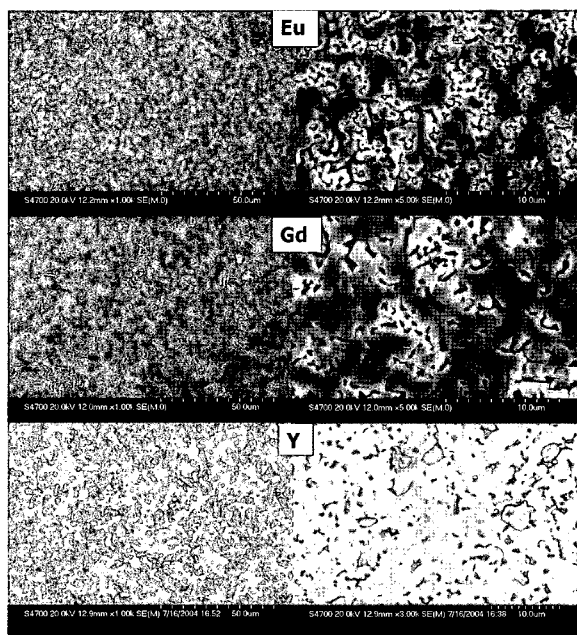


Fig. 4. SEM images of REBCO films deposited on LaAlO₃ by DCA-MOD.

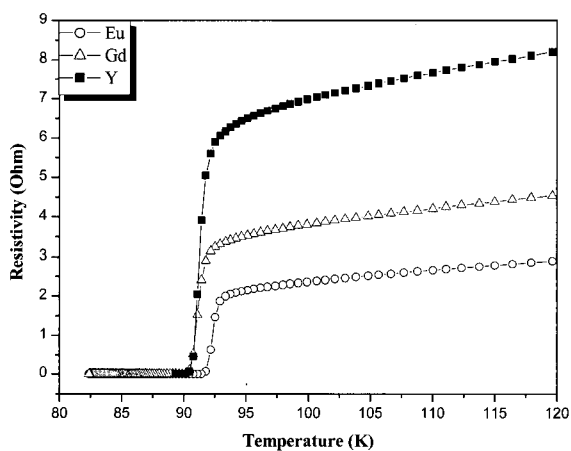


Fig. 5. Critical temperatures of REBCO films deposited on LaAlO₃ by DCA-MOD.

하기 위한 연구가 현재 진행 중이다.

Fig. 5는 제조된 박막의 임계전이온도(T_c) 측정 결과이다. 임계전이온도(T_{c0})는 90 K 이상이었고, ΔT 는 ~2.3 K로 확인되었다. Fig. 6은 직류 4단자법을 이용하여 77 K에서 자기장을 가하지 않은 상태에서 박막 시료의 임계전류(I_c) 측정 결과이다. REBCO 박막의 임계전류는 10~12

A로 측정되었다. GdBCO 박막의 경우 EuBCO, YBCO 박막보다 더 높은 임계전류 값을 얻었다. SEM으로 관찰한 초전도 박막들의 두께는 0.5 μm 로 상대적으로 두꺼운 박막을 한번의 도포에 의해 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 임계전류 값을 박막의 단면적으로 나누어 계산한 임계전류밀도(J_c) 값은 0.5~0.6 MA/cm^2 정도를 나타내었다.

Fig. 7은 제조된 YBCO 박막의 (103) 극점으로서 초전도 결정립이 (100)<001>의 cube texture를 형성하며 성장한 것을 알 수 있다. EuBCO

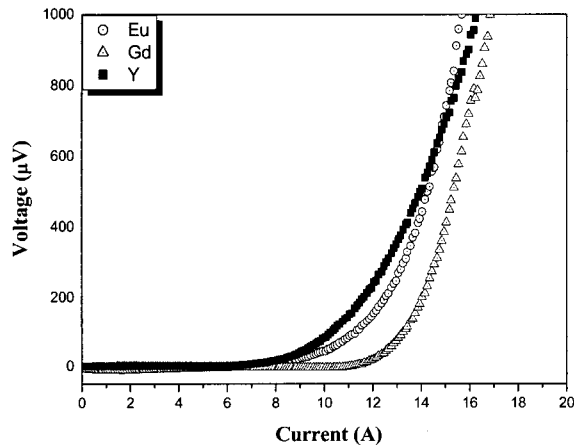


Fig. 6. I-V curves of REBCO films deposited on LaAlO_3 by DCA-MOD.

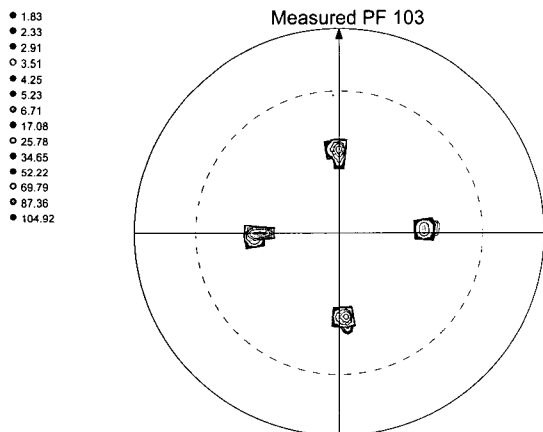


Fig. 7. (103) pole figure of YBCO film prepared by DCA-MOD method.

박막과 GdBCO 박막의 경우에도 비슷한 결과를 얻었다. (100)<001>의 cube texture가 형성된 것으로부터 초전도 박막이 기판과 epitaxial한 관계를 가지고 성장하였음을 알 수 있다.

IV. 결론

Fluorine이 포함되지 않은 유기산을 용매로 사용하여 제조한 REBCO 초전도 박막의 실험 결과는 다음과 같다.

1. 고 특성 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE=Y, Eu, Gd) 박막 제조를 위하여 유기용매로서 TFA 대신에 불소가 포함되지 않은 DCA을 사용하여 새로운 MO 전구용액을 제조하는데 성공하였다.
2. 공정변수로 산소분압, 수증기압, 승온속도 열분해온도 등을 조절하여 초전도 특성을 보이는 REBCO 박막의 제조에 성공하였다.
3. 한번의 코팅과 열처리로 0.5 μm 두께의 박막을 얻을 수 있었으며 제조된 박막의 초전도 임계온도(T_{c0})는 90 K 이상이었고 임계전류밀도(J_c)는 0.5 MA/cm^2 (77 K, self-field) 이상의 결과를 보였으며, 공정조건의 최적화를 통하여 막의 치밀도를 높이고 임계전류밀도를 향상시키기 위한 연구가 진행 중이다.

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] A. sheth, H. Schmidt and V. Lasrado, "Review and Evaluation of methods for application of Epitaxial buffer and superconductor layers", Appl. Supercond., 6 857 (1999).
 [2] AMSC web site; <http://www.amsuper.com/>

- [3] Gregory J.Yurek. "HTS INDUSTRY STATUS AND OUTLOOK" DOE peer review (2005).
- [4] 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).
- [5] 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.
- [6] 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).
- [7] Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films on biaxially textured metals," *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1795 (1996).
- [8] Hiroshi Fuji, Ryo Teranishi, Yutaka Kito, Junko Matsuda, Koichi Nakaoka, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Yutaka Yamada, Akimasa Yajima, Takashi Saitoh, "Progress on TFA-MOD coated conductor development", *Phys. C*, 426-431, 938 (2005).
- [9] A.P. Malozemoff, S. Annavarapu, L. Fritzemeier, Q. Li, V. Prunier, M. Rupich, C. Thieme, W. Zhang, A. Goyal, M. Paranthaman, and D.F. Lee, "Low-cost YBCO coated conductor technology", *Superconductor Sci. & Technol.*, 13, 473 (2000).