

저압공정을 이용한 MOD-YBCO 박막의 열처리 시간 효과

Effect of annealing time on MOD-YBCO films at reduced total pressure

정국채*, 유재무*, 고재웅*, 김영국*

Kookchae Chung*, Jaimoo Yoo*, Jae-Woong Ko*, Young-Kuk Kim*

Abstract: The effect of annealing time in Metal Organic Deposition(MOD) method was investigated at reduced total pressure. As the total annealing pressure was reduced, the growth rate of YBCO films increased from 0.14nm/sec at atmospheric pressure to 4.2nm/sec at 1 Torr. For the total pressure of 700, 500, 300, 100, and 1Torr, the optimal annealing times of 60, 40, 20, 10, 2minutes were found in our experimental conditions. When the annealing time was short, poor crystallinity or unreacted phase was obtained. Also, the degradation of YBCO films occurred when exposed longer to the humid ambient at the high annealing temperature. The reduced pressure was found effective to increase the growth rate and to control the pore size of the YBCO films in MOD method. A fast growth of MOD-YBCO films was realized with high critical current density over 1MA/cm² using reduced pressure annealing. Large pores, usually observed at atmospheric pressure in MOD method, disappeared and also, the number of pores was reduced.

Key Words: MOD, Total pressure, YBCO.

1. 서 론

고온 초전도 선재의 개발과 응용을 위한 연구가 전세계적으로 활발하게 이루어지고 있다[1-2]. 액체 질소 온도와 self-field하에서 높은 임계전류와 임계전류밀도가 짧은 시료뿐만 아니라 장선재에도 얻어지고 있다. Metal Organic Deposition(MOD) 방법은 고온 초전도 선재를 제조할 수 있는 유망한 방법 중 하나이다. 공정비용이 낮으며, 초전도 전구체의 정확한 조성비 조절이 가능하며, 장선화 공정을 위한 제조 시스템으로 손쉽게 전환이 가능하다. 또한 값비싼 진공 장비가 필요하지 않으며, 수십 meter 이상에서 높은 임계전류밀도와 임계전류를 얻을 수 있음이 증명되었다[1-3].

한편, 전형적인 TFA-MOD 공정에서 모든 금속원소에 대해 TFA를 사용했을 경우, 하소 공정에 걸리는 시간은 전구체 용액을 사용하여 1회 코팅의 경우에도 20시간 이상 소요된다. 하소 공정시간을 줄이기 위해서 Y과 Cu의 경우 Fluorine이 없는 전구체용액을 사용하였고, Ba은 TFA염 형태로 하여 YBCO 전구체 용액을 합성하였다. 새로 제조된 전구체 용액의 경우 하소

공정시간을 약 2시간 이내로 줄일 수 있었다. 하소공정을 통해 만들어진 YBCO 전구체 박막은 reel-to-reel 방식을 통해 연속적으로 열처리 하여 YBCO 박막을 제조하였다. 열처리 공정을 통해 YBCO 박막을 형성하는 과정에서는 다량의 HF 가스가 발생하게 된다. 표면에 쌓이게 된 HF 가스는 YBCO 박막의 성장을 저해하는 요소가 되며, 이를 효과적으로 제거하기 위해서 전체 공정압력을 조절할 필요가 있다. 또한 YBCO 박막의 성장속도는 물 부분압력의 제공근에 비례하며 전체 공정압력에는 반비례한다는 것이 알려져 있다[1]. 따라서 전체 공정 압력을 낮춤으로써 공정속도, 즉 공정시간의 단축이 가능하다.

본 연구에서는 Fluorine-free Y & Cu 전구체 용액을 사용하여 단결정 LaAlO₃ 위에 코팅한 후 2시간 이내의 하소공정을 통해 YBCO 전구체 박막을 제조하였다. YBCO 전구체 박막은 열처리 공정에서 각각 다른 압력 하에서 YBCO 박막으로 변환되었으며, 열처리 온도에 머무는 시간을 변화시켜 최적의 열처리 시간과 박막의 성장속도를 조사하였다.

2. 실험방법

Fluorine-free Y & Cu 전구체 용액을 사용하여 단결정 LaAlO₃위에 dip-coating 방법을 통해 YBCO 전구체 박막을 제조하였다. Dip-coating에서 기판을 위로 끌어 올리는 속도는 약 70mm/min이다. 전구체 용액이 도포가 된 단결정 기판은 습윤한 산소분위기에서 정해진 Heating profile을 사용하여 하소 공정을 하였다. 흘러준 산소 가스는 약 2L/min이며 Heating profile에서 습윤 구간에 사용된 물의 압력은 2.3%이다. 하소공정이 끝난 YBCO 전구체 박막의 표면은 광택이 나며 균열과 같은 결점은 보이지 않았다.

하소 공정이 끝난 YBCO 전구체 박막은 열처리 공정으로 옮겨서 reel-to-reel 방식으로 열처리 하여 YBCO 박막을 형성하였다. YBCO 전구체 박막을 Stainless Steel dummy tape위에 은 접착제를 사용하여 붙였다. 왼쪽 reel에서 오른쪽 reel로 움직이면서 정해진 Heating profile이 만들어진 튜브형태의 열처리로를 지나가게 하였다. 열처리 온도는 780°C이며, 열처리 분위기 가스는 알곤과 산소를 사용하였다. 가스 분사는 위에서 아래쪽으로 분사하여 움직이는 박막의 표면 위를 향하게 하였다. 열처리 공정의 산소 부분압력은 약 500ppm 그리고 물 부분압력은 6.3%이다. 열처리 공정의 전체 압력은 펌프를 사용하여 조절하였다. 대기압에서 1Torr까지 변화시켰으며, 각각의 전체 압력에 대하여 테이프의 움직이는 속도를 통하여 열처리 시간을 조절하였다[4-5].

* 정 회 원 : 한국기계연구원 신기능재료연구본부
원고접수 : 2006년 8월 9일
심사완료 : 2006년 9월 7일

X-ray diffraction을 통해 YBCO 박막의 상 생성을 조사하여 최적의 열처리 시간을 얻었으며, 박막 표면의 미세구조는 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 4단 자법을 사용하여 액체질소 온도 77K(self field)에서 임계전류밀도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 토론

Fluorine-free Y & Cu 전구체 용액을 사용하여 dip-coating법으로 도포한 후 약 2시간의 하소공정을 통하여 YBCO 전구체 박막을 만들었다. Fig. 1에는 YBCO 전구체 박막의 θ - 2θ 회절곡선과 표면사진을 나타내었다. 전구체 박막은 BaF_2 , CuO , Y_2O_3 로 구성되어 있으며, 외형적인 결함이나 균열은 없었다. FE-SEM으로 관찰한 결과 표면은 약 20-30nm의 알갱이들로 구성되어 있었다. 기존의, 모든 금속원소에 대해 TFA를 사용한 전구체 용액을 사용하여 제조된 전구체 박막의 경우와 같은 결과를 약 2시간의 하소공정을 통해 제조하였다. 제조된 YBCO 전구체 박막은 다음 단계인 열처리 공정을 실시하였다. 열처리 공정은 reel-to-reel 방식으로 Stainless Steel dummy tape위에 붙여서 튜브형태의 열처리로를 통과시켰다. Fig. 2에는 700Torr 압력에서 20min과 60min 동안 열처리를 한 YBCO 박막의 XRD와 표면사진을 나타내었다. 20min 열처리 한

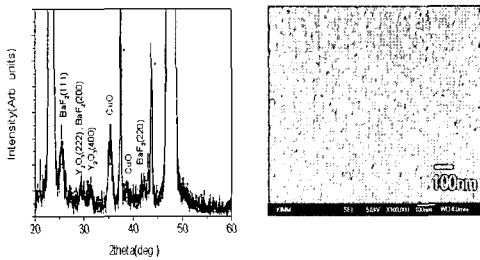


Fig. 1. XRD patterns and surface image of YBCO precursor films fabricated using fluorine-free Y & Cu precursor solution.

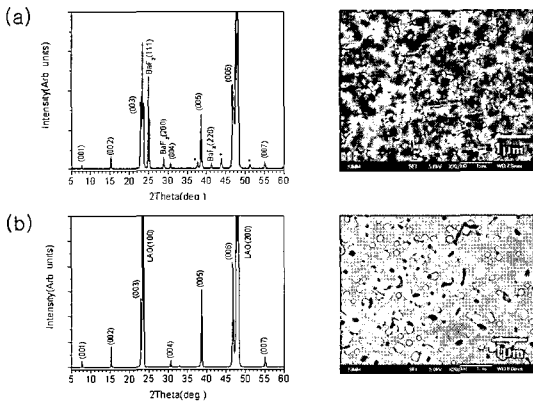


Fig. 2. XRD and surface micrograph of YBCO films annealed for 20min & 700Torr(a) and 60min & 700Torr(b).

박막의 경우 BaF_2 상이 남아 있었으며, 박막의 결정성이 떨어짐을 보였다. 그리고 표면에는 미반응상들이 남아 있었다. Fig. 2의 b)에서 볼 수 있듯이 60min의 열처리를 한 박막의 경우 기판표면의 수직방향으로 c-축 정렬된 상이 나타났으며, 표면사진은 전형적인 MOD공정에서 볼 수 있는 미세구조를 보여주었다[4-5]. 각각의 다른 압력에 대해서도 열처리 시간을 변화 시키면서 상생성과 표면의 미세 구조 그리고 초전도 특성을 측정하였다. 대기압에서는 약 80min의 열처리 시간에서 최적화된 YBCO박막을 얻었다. 비슷하게, 700Torr, 500Torr, 300Torr, 100Torr, 그리고 1Torr의 전체 열처리 압력에 대하여 60min, 40min, 20min, 10min, 그리고 2min의 열처리 시간을 얻었다. 한편 100Torr이하의 전체 열처리 압력의 경우, YBCO 박막은 XRD측정결과 YBCO(103)상이 대부분이며, c-축 정렬성도 낮았다.

Fig. 3에는 전체 열처리 압력 100Torr 그리고 열처리 시간 10min이 소요된 YBCO 박막의 XRD 회절곡선과 단면사진을 나타내었다. 반응이 완전히 끝나 BaF_2 상이나 미 반응물상이 보이지 않으며, 기판 표면에 대하여 수직으로 c-축으로 정렬된 YBCO(00L)상을 확인하였다. 박막의 두께는 약 500nm이며 성장속도는 0.82nm/sec로 계산되었다. 대기압의 경우보다 박막의 성장속도가 약 6배 빨라졌다. Fig. 4에는 초전도 임계전류밀도를 측정한 결과이다. 액체 질소 온도 77K, self-field에서 임계전류밀도 1.8MA/cm²을 얻었다. 그리고 FE-SEM으로 표면을 관찰한 결과 대기압에서 열처리한 박막의 표면과는 다른 형상을 보여주었다. 약 50nm 크기의 pore size가 관찰되었으며, pore의 개수도 많이 줄어들었다. Pore size와 pore의 개수에 따른 박막의 특성변화는 더 깊이 있는 연구가 진행되어야 한다.

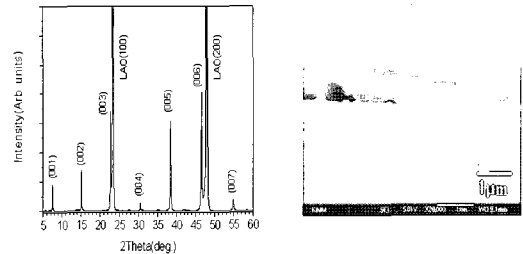


Fig. 3. XRD patterns and cross section image of YBCO films annealed at the total pressure of 100Torr.

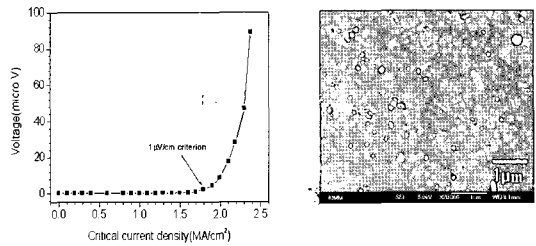


Fig. 4. Critical current density and surface micrograph of YBCO films annealed at the total pressure of 10min & 100Torr.

Fig. 5에는 전체 열처리 압력 변화에 대한 YBCO 박막의 성장속도를 나타내었다. 전체 열처리 압력이 낮아질수록 박막의 성장속도가 증가함을 볼 수 있다. 100Torr까지는 완만하게 증가하다가 100Torr이하에서는 성장속도가 급격하게 증가하였다. 1Torr에서 YBCO 박막의 성장속도 4.2nm/sec는 대기압의 경우에 비하여 약 30배 증가한 값이다. 열처리 공정의 다른 변수들, 즉 물 부분압력과 산소 부분압력, 그리고 열처리 온도에 대한 최적화가 이루어진다면 100Torr이하에서도 결정 정렬성과 초전도 특성이 우수한 박막을 얻을 것이다[5-6].

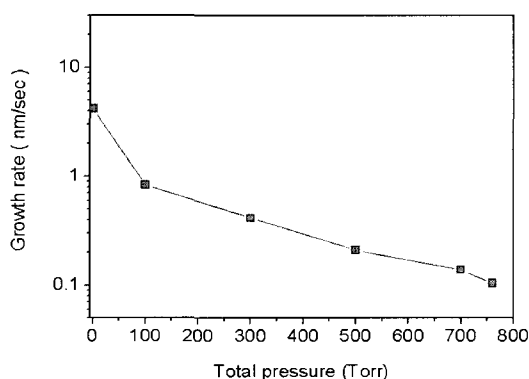


Fig. 5. Growth rate of MOD-YBCO films on LAO single crystal annealed at different total pressures.

4. 결 론

저압 공정에서 MOD-YBCO 박막의 열처리 시간효과에 대하여 조사하였다. 박막의 표면으로부터 HF 가스를 효과적 제거하기 위하여 펌프를 사용하였으며, 열처리 공정 압력을 대기압부터 1Torr까지 변화시켰다. 전체 열처리 압력이 낮을수록 YBCO 박막의 성장속도는 증가하였으며, 약 1Torr의 압력에서 4.2nm/sec의 성장속도를 얻었다. 각각의 전체 열처리 압력에 대하여 열처리 시간을 변화시켜가면서 최적의 열처리 시간을 얻었으며, 전체 열처리 압력이 낮을수록 박막의 성장속도가 빠르므로, 열처리 시간도 줄어들었다. 각각의 전체 열처리 압력에서 최적의 열처리 시간을 사용하여 1MA/cm² 이상의 임계전류밀도를 확인할 수 있었다. 전체 열처리 압력 100Torr에서 임계전류밀도 1.8MA/cm² 인 시료의 경우 열처리에 걸린 시간은 10min에 불과했다. 또한 전체 열처리 압력이 낮을수록 pore의 size가 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며, pore의 개수도 줄어드는 균일한 박막을 관찰하였다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] R. Teranishi, T. Izumi, and Y. Shiohara, "Highlights of coated conductor development in Japan", Supercond. Sci. Technol. vol. 19, pp. S4-S12, 2006.
- [2] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, D. F. Lee, "High-Performance High-Tc Superconducting Wires", Science, vol. 311, pp. 1911-1914, March 2006.
- [3] S. Fleshler, M. Rupich, and D. Verebelyi, "Scale-Up of 2G HTS Wire Manufacturing at American Superconductor", 2005 Annual Peer Review of the U. S. Superconductivity Program for Electric Systems, Washington, DC, 2-4 August, 2005.
- [4] X. M. Cui, B. W. Tao, J. Xiong, X. Z. Liu, J. Zhu, Y. R. Li, "Effect of annealing time on the structure and properties of YBCO films by the TFA-MOD method", Physica C vol. 432, pp. 147-152, 2005.
- [5] R. Teranishi, T. Honjo, Y. Tokunaga, H. Fuji, J. Matsuda, T. Izumi, A. Yajima, Y. Shiohara, "Fabrication of YBCO film by TFA-MOD process at low-pressure atmosphere", Physica C, vol. 412-414, pp. 920-925, 2004.
- [6] T. Puig, J. Gonzalez, A. Pomar, N. Mestres, O. Castano, M. Coll, J. Gazquez, F. Sandiumenge, S. Pinol, and X. Obradors, "The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of TFA-MOD YBa₂Cu₃O₇ films", Supercond. Sci. Technol. vol. 18, pp. 1141-1150, 2005.

저 자 소 개



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 초전도
재료팀 책임연구원.



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