

## Fabrication Technology of High Tc Superconducting Thick Films for Renewed Electric Power Energy

李 尚 憲<sup>\*</sup>  
(Sang-Heon Lee)

**Abstract** - YBaCuO superconducting ceramic thick films were fabricated by chemical process. YBaCuO films have been successfully grown on SrTiO<sub>3</sub> substrates without a template layer. The films show poor or non superconductivity although they have excellent crystalline properties. Ion channeling measurement made it clear that the strain in the films due to strong chemical bonding between the substrate and epilayer remains, resulting in the poor superconductivity. The X ray diffraction pattern of the YBaCuO thick films contained 90K phase. The self template method have resolved this problem. We obtained high-Jc as-grown YBaCuO on SrTiO<sub>3</sub> (100).

**Key Words** : YBaCuO, Electric properties, Chemical process.

### 1. 서 론

고온 초전도체의 발전은 산업전반에 무한한 응용성 때문에, 학문적인 측면뿐만 아니라, 초전도 소자들의 실현을 위해 electronics, computer technology 및 반도체와 초전도 현상을 응용한 hybrid 소자 등 다양한 분야에서 전 세계적으로 연구되고 있다[1-4]. 이와 같이 고온 초전도체의 응용은 현대 산업의 많은 분야에서 시도되고 있으며 그중 가장 실용화에 근접되어 있는 것으로 초전도 후막선재 제조 기술 분야가 특히 주목을 받고 있다. 초전도 후막 선재는 기술 개발의 성공 가능성이 클 뿐 아니라 실용화에 성공하여 기술을 선점할 경우 에너지 산업뿐 아니라 여러 기술에 미치는 영향이 매우 클 것으로 사료 된다.

고온 초전도 후막 선재의 합성기술 개발은 전력기기, 전기 설비, 에너지 저장 및 전력계통 전반에 걸친 다양한 응용 가능성을 가지고 있으며, 국내산업의 취약분야인 MRI, NMR 등의 의료 및 생명공학 분야에도 접목이 가능한 국가적 기초 기반기술로서, 향후 정책적이며, 체계적이고 집중적인 연구지원이 필요한 미래의 전기 에너지 및 생명 관련 개발의 핵심 기술이다.

초전도 선재 제조를 위해 물리적 증착법과 화학적 증착법이 제시되어 검토 되고 있다. 물리적 방법으로는 전자선 증발법 (e-beam evaporation), Sputtering법 및 PLD(Pulsed Laser Abrasion Deposition)법등이 연구 되고 있다. 그러나 위에 제시된 방법들은 모두 고진공의 장치가 필요한 동시에 연속적으로 공급되는 기판의 온도를 균일하게 유지하는데, 어려움이 있으며 장치의 가격이 비싸다. 따라서 산업적으로

세라믹 후막의 제조에 폭 넓게 사용 되고 있는 화학적 증착법이 그 대안으로 부상 되고 있다. 화학적 증착법은 물리적 증착법에 비하여 설비가 높지 않을 뿐만 아니라 낮은 진공도로 인하여 기판의 가열이 상대적으로 용이하다. 또한 앞서 언급한 바와 같이 산업현장에서 널리 사용되고 있을 정도로 기술적으로 완성 되어 있다.

본 연구에서는 기존의 물리적, 화학적 초전도체 제조기법의 제반 문제점으로 지적되고 있는 조성의 제어와 제조 공정의 문제점을 획기적으로 개선하기 위하여, 합성속도가 빠르고 제조 단가가 저렴하며 조성의 제어가 용이하고 제조 공정이 간단한 합성법을 이용한 초전도 후막 제조기법을 개 적용 하고자 한다. 이는 저가의 경쟁력 있는 전력전송용 케이블 재료 및 에너지 저장을 위한 초전도체 합성 기술의 개발로서 21C 나노 고도 산업화 사회로의 진입을 위해 반드시 연구 개발되어야 할 기반 기술이라 할 수 있다. 특히 향후 이 분야의 산업발달로 인하여 기하급수적으로 폭등할 것으로 예측되는 신 재생 에너지 관련 전력 수급 문제의 해결과 전기 전자소재 및 전력기기 등의 신뢰성을 유지하기 위해서는 꼭 필요한 기술이라고 예측된다. 본 기술에 의한 초전도체 합성 기술은 전력 및 전기기기 산업을 포함한 환경문제 및 전기 에너지 문제 등을 효과적으로 해결할 수 있는 핵심기술로서 이 분야 산업은 물론 공정기술, 신 기능성 재료 및 소자 기술 등의 초전도체 관련 분야에 걸쳐 산업·경제적으로 파급 효과가 큰 기반 기술이다.

특히 본 연구에서 개발하고자 하는 초전도 합성기술을 이용한 초전도 선재의 개발은 특별한 가공 없이 송전선이나 변압기, 발전기 그리고 전력 저장장치 등의 개발에 활용될 수 있어 전력계통의 효율을 극대화시킬 수 있는 기술로서 장치비용이 많이 드는 고 진공공정을 피하고 원료비가 적게

<sup>\*</sup> 교신저자, 正會員 : 선문대학교 전자정보통신공학부 교수

E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

接受日字 : 2006年 10月 30日

最終完了 : 2006年 11月 18日

들고 수율이 우수한 방법을 채택함으로써 에너지 대체기술로서의 원가절감과 효율 향상을 가져와 고품질의 전력 에너지저장 기술을 초전도 전력케이블, 변압기, 환류기 등 초전도 전력기기의 기반 핵심기술로 제공할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 화학 프로세스로 YBaCuO계 초전도후막을 제작하여 초전도 후막의 전기적 특성을 명확하게 조사 하는 것을 목적으로 하며, 이러한 전기적 효과의 기초물성에 대하여 정성적으로 고찰하고자 한다.

### 2. 실험방법

화학 액상법은 균일하고 미세한 입자의 전구체의 합성이 가능한 특징이 있다. 이러한 특징을 활용하여 고온 산화물 초전도체의 합성 프로세스를 확립 하였다. 제일 단계로서 출발 물질 및 미세입자의 성질 및 성능이 초전도체의 전기적 성능에 미치는 영향을 조사 하였다. 화학 액상법에 의한 초미립자의 성질 및 성능을 평가하는 수단으로서 본 연구의 화학 증착법 으로 후막을 형성 하였다.

precursor 재료로는 순도 99.9%의  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ 를 사용하였다. 순도 99.7%의 Zr을 첨가 하였으며, 질산 수용액에 용해 될 수 있는 순도 99%의  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 를 사용하였다. 원료 분말을 표 2에 제시하는 조성이 될 수 있도록 평량한후, 혼합하였다. Zr의 첨가량은 3~5wt%가 되도록 첨가하였고, Y에 대하여 2.5~5at%로 치환하였다.

원료분말을 질산에 용해한 후, 시트르산 수화물( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , 특급시약, 함량 61%) 및 에틸렌글리콜( $(CH_2OH)_2$ , 특급시약, 순도 99.5%)을 첨가하였다. 시트르산 및 에틸렌글리콜은 출발 원료중에 포함되는 금속이온의 총 원자가수 및 polymer상 화합물의 최적비에 대응하는 필요량을 첨가하였다. 혼합용액을 hot plate위에 놓고 약 90°C의 온도에서 2~3 시간 가열 각반 하여 하여 원료분말을 합성 하였다. 공기와 불순물과의 접촉을 차단하기 위하여 glove box 안에서 정량화 하였다.  $SrTiO_3$  (100)을 기판으로 하여 YBaCuO 초전도 후막의 증착 조건을 고찰 하였다. HCl과  $H_2O_2$ 의 혼합 용액에서 세척하여 기판 표면의 불순물을 제거하였다. 합성한 미세 입자를 gas deposition을 이용하여 약 2 $\mu m$ 의 후막을 제작 하였다. 기판의 온도는 700-800°C를 유지 하여, 950°C의 산소분위기에서 5-10시간 증착 하였다. 자세한 합성조건은 표 1에 나타내었다. YBaCuO 초전도 후막의 결정구조를 알고자 Rigaku사의 x-ray diffraction을 사용하였고, 초전도 후막의 온도에 따른 저항을 측정하기 위하여 측정부분에 실리콘 다이오드 온도센서를 설치하여 온도변화와 저항과의 관계를 AC 4단자법을 이용하여 전기저항을 측정하였다. 전류 및 전압 단자는 접촉저항을 줄이기 위하여 In을 전극 재료로 사용하였고, 리드선은 약 0.08mm $\Phi$ 의 구리선을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

표 1 YBaCuO 초전도 후막의 합성조건.

Table 1 Fabrication conditions of YBaCuO thick film.

Source speed	15 cm/min
Deposition Temperature	950°C
Flow rate of carrier gas	700sccm
Flow rate of reactant gas	200-500sccm
Deposition time	5-10 hours
Substrates	$SrTiO_3$ (100) single crystal

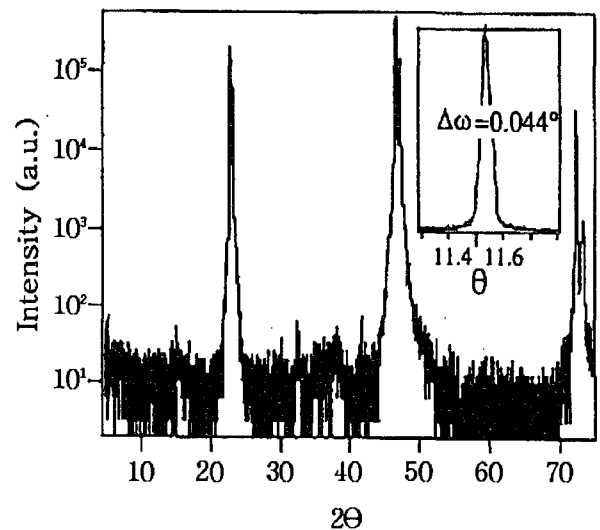


그림 1 YBaCuO 초전도 후막의 XRD pattern.

Fig. 1 XRD pattern of YBaCuO thick film.

본 연구에서 제작한  $SrTiO_3$  (100)을 기판으로 한 YBaCuO 초전도 후막의 X선 회절 분석 결과를 그림 1에 나타 낸다.

그림 1에서 a축의 YBaCuO는 관측되지 않고 c축으로 정렬된 YBaCuO phase가 main peak로 관측된다. 초전도 후막의 격자 상수 값은 c와 a축에서 각각 3.701nm 와 0.5401nm로 나타난다.

초전도 후막의 조직은 SEM을 이용하여 관찰 하였으며, 그림 2에 YBaCuO 초전도 후막의 SEM사진을 제시한다. 그림에서 SEM으로 단면을 측정한 결과, 본 연구의 초전도 후막의 두께는 약 2.0 $\mu m$ 로 나타났다.

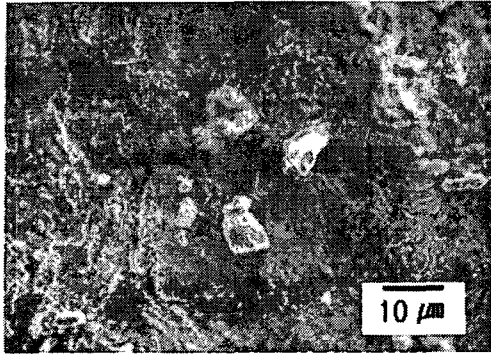


그림 2 YBaCuO 후막의 SEM사진.  
Fig. 2 SEM micrograph of YBaCuO..

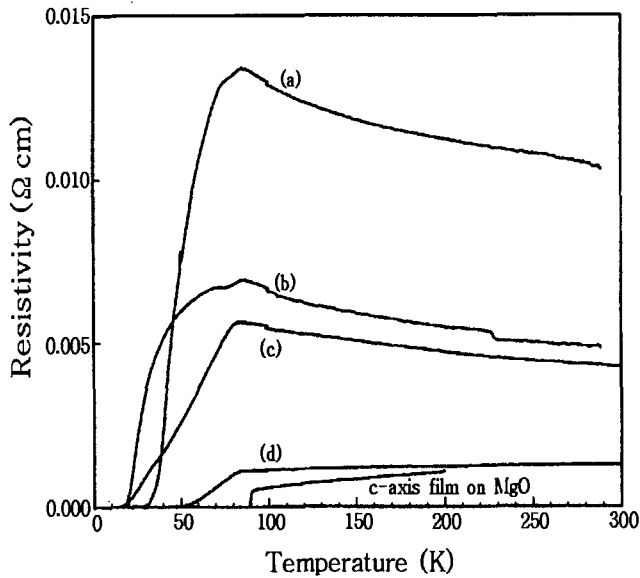
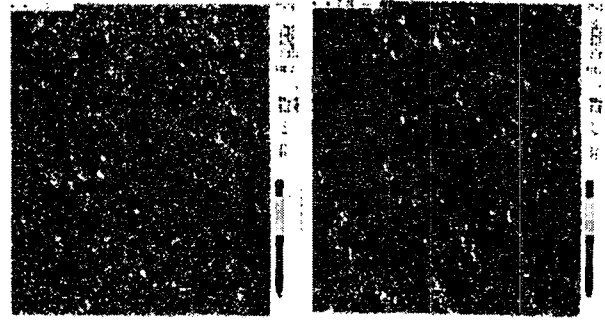
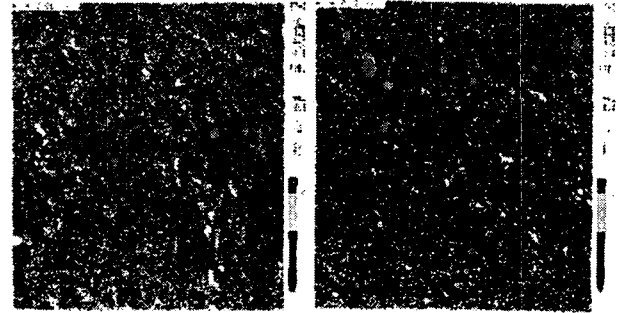


그림 3 YBaCuO 초전도 후막의 전기저항의 온도 의존성.  
Fig. 3 Temperature dependence of the electrical resistance of YBaCuO.

본 연구에서 제작한 YBaCuO 초전도 시료의 전기 저항의 온도 의존성을 그림 3에 나타낸다. 그림 3은 SrTiO<sub>3</sub> (100) 기판의 시료 (d), LSGO (100) 기판의 초전도 시료의 초전도 특성 [(a),(b), (c)]을 나타낸다. YBaCuO 초전도 후막의 전이 온도는 95K에서 97K를 나타내었다. 전체적으로 동일한 경향의 전기저항의 온도 의존성을 나타냈다. 측정 온도 20K에서 Zr을 2% 첨가한 YBaCuO 후막의 임계전류 밀도는  $6 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>로 비교적 양호한 결과를 나타냈다.



(a) Zr 0% (b) Zr 2%



(c) Zr 10% (d) Zr 20%

그림 4 YBaCuO 초전도 후막의 Zr 분포.  
Fig. 4 Pattern of the Zr distributions on the samples through the EPMA observation for (a) without Zr (b) doped a 2% of Zr (c) doped a 10% of Zr (d) doped a 20% of Zr.

초전도 후막의 조직은 EPMA를 이용하여 관찰 하였으며, 그림 4에 YBaCuO 초전도 후막의 EPMA사진을 제시한다. 2%의 Zr를 첨가한 원료분말에서 Zr의 미세한 입자와 균일한 분포가 관측되고 있다. 일한 첨가물로서의 Zr의 입자 배열이 임계 전류를 포함한 초전도 특성의 향상에 크게 관련 된 있는 것으로 사려 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 화학적 증착을 이용하여 YBaCuO 초전도 후막에서 c축의 주된 peak의 단일 상을 합성하였다. precursor 재료로는 열분해법을 이용한 초전도 원료 분말을 이용하였으며, SrTiO<sub>3</sub> (100)을 기판으로 하였다.

Zr을 2% 첨가한 YBaCuO 초전도 후막의 임계온도는 약 95K 이었고, 측정 온도 20K에서  $6 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>로 초전도 선 재료 응용이 가능한 임계 전류 밀도를 얻을 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- [1] B. Pate, Electronic Properties and Applications, eds. L.S. Pan and D.R.Kania (Kluwer Academic, Boston) Chap. 2, (1995).
- [2] A.A.Voevodin, S.J.P.Laube, S.D.Walck, J.S.Solomon, M.S.Donley, and J.S.Zabinski, J.Appl.Phys., 78, 4123 (1995).
- [3] F.Rossi, B.Andre, A.van Veen, P.E.Mijnarends, H.Schut, M.P.Delplancke, W.Gissler, J.Haupt, G.Lucazeau, and L.Abello, J. Appl. Phys., 75, 3121 (1994).
- [4] L.L.Maissel, and R.Glang, Hand book of Thin Film Technology (McGrow-Hill, New York) Chap.5, 5 (1970).
- [5] T.Suzuki, Y.Manita, T.Yamazaki, S.Wada, and T.Noma, J.Mater.Sci., 30, 2067 (1995).

---

## 저 자 소 개



### 이 상 헌 (李尙憲)

1989년 일본 TOKAI University 전자공학과 공학사. 1991년 일본 TOKAI University 전자공학과 공학석사. 1994년 일본 TOKAI University 전자공학과 공학박사. 1994년~1997년 동경전기대학 초전도물성연구센터 연구교수. 1995년~1997년 일본 ISTE(초전도공학연구소) 책임연구원. 1997년~현재 선문대학교 전자공학부 교수.