

연속 슬롯-다이 코팅 및 하소공정을 이용한 MOD-YBCO 초전도 선재 제조

Continuous Slot-die coating & Calcination process for long length MOD-YBCO coated conductors

정국채^{1,*}, 유재무¹, 고재웅¹, 김영국¹

Kookchae Chung^{1,*}, Jaimoo Yoo¹, Jae-Woong Ko¹, Young-Kuk Kim¹

Abstract: The slot-die coating & calcination process was adopted to fabricate the long YBCO precursor films on the buffered metal tape for the 2nd generation coated conductors. To obtain the smooth and crack-free surface of long YBCO precursor films, the parameters of slot-die coating and the process variables of calcination step must be optimized simultaneously in reel-to-reel method. Among the parameter of slot-die coating process, the viscosities of the precursor solution was controlled from 60cP to 200cP to obtain the thicker films from on single coating. The slot-die gap, the injection rate of precursor solution, the moving speed of buffered metal tape etc. are controlled for the full coverage and smooth surface of YBCO precursor films. The slot-die coated films are moved through the tube furnace with predetermined heating profiles in humid oxygen ambient. The YBCO precursor films was identified with Y₂O₃, BaF₂, and CuO phase by XRD and consisted of fine grains of about 20nm size observed by FE-SEM. The YBCO films show the critical current density over MA/cm² using the precursor films formed by the continuous slot-die coating & calcination process.

Key Words: MOD, Total pressure, YBCO.

1. 서 론

2세대 고온 초전도 선재의 상용화를 위한 제조 방식 중의 하나인 metal organic deposition(MOD) 방법은 가격이 낮고 장선 공정이 가능하여 전 세계적으로 활발히 연구되고 있다[1]. YBCO 고온 초전도 선재의 임계전류를 높이기 위해서는 초전도층의 두께를 증가시켜야 한다[2]. 만약에 두께에 따라 임계전류밀도가 일정하다면, 단순히 두께를 증가시킴으로서 높은 임계전류를 얻는 것이 가능하다. MOD 방식을 사용하여 YBCO 초전도층을 형성하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 dip-coating법이고, 다른 하나는 slot-die coating법이다. 현재 두 가지 방법을 사용하여 초전도층을 형성하고 있는 연구 결과를 살펴보면, dip-coating법의 경우, 한 번 코팅을 통해 약 0.2-0.3μm 정도의 두께를

얻으며, multi-coating을 반복하여 1μm이상의 초전도층의 두께를 형성시킨다[3]. 한편 slot-die coating법의 경우는 한 번 코팅으로 약 0.8μm 두께를 얻고 있으며 두 번 코팅을 실시하여 1.4μm 두께의 초전도층을 제조하고 있다[4]. 공정 속도 측면에서 본다면 slot-die coating법으로 한번에 두껍게 코팅하는 것이 유리하다. 또한 dip-coating법으로 초전도 전구체 용액을 코팅할 경우 완충층이 입혀진 금속 테이프의 뒷면에도 용액이 코팅되므로 하소공정에서 많은 HF 및 CO₂ 가스를 발생시키게 되어 전구체 박막의 형성에 나쁜 영향을 미치게 된다. 연속 dip-coating법의 경우 코팅 후 하소공정에 들어가기 전에 테프론 롤러를 사용하여 뒷면에 묻어있는 초전도 전구체 용액을 제거하고 있다[5]. slot-die coating법은 산업체에서도 널리 사용하는 방법으로 한번 코팅으로도 균일하게 두껍게 코팅이 가능하며 뒷면에 용액이 코팅되지 않으므로 유리하다.

본 연구에서는 Fluorine-free Y & Cu 전구체 용액을 사용하여 연속 slot-die coating & calcination process에 적용하여 완충층이 입혀진 금속 테이프위에 균일하고 균열이 없는 YBCO 전구체 박막을 제조하였다. slot-die coating & calcination의 공정변수를 조절하여 YBCO 전구체 박막의 두께, 폭 방향에 대한 균일 코팅, 길이 방향에 대한 균일 코팅, 그리고 박막의 미세구조 등을 조사하였다.

2. 실험방법

Fluorine-free Y & Cu 전구체 용액을 사용하여 연속 slot-die coating & calcination process에 적용하여 완충층이 입혀진 금속 테이프위에 YBCO 전구체 박막을 제조하였다. Fig. 1에는 연속 slot-die coating & calcination process에 대한 개략도를 나타내었다. 릴에서 풀려져 나온 완충층을 입힌 금속 테이프는 backing

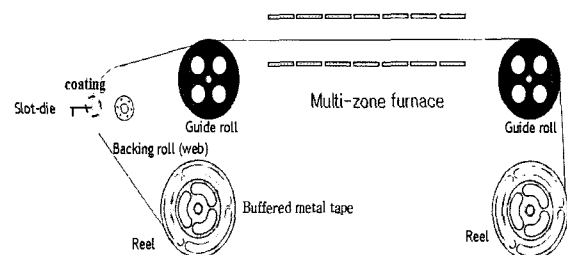


Fig. 1. Schematic diagram of continuous slot-die coating & calcination process.

¹정 회 원 : 한국기계연구원 신기능재료연구본부

*교신저자 : kcchung@kmail.kimm.re.kr

원고접수 : 2007년 2월 9일

심사완료 : 2007년 3월 6일

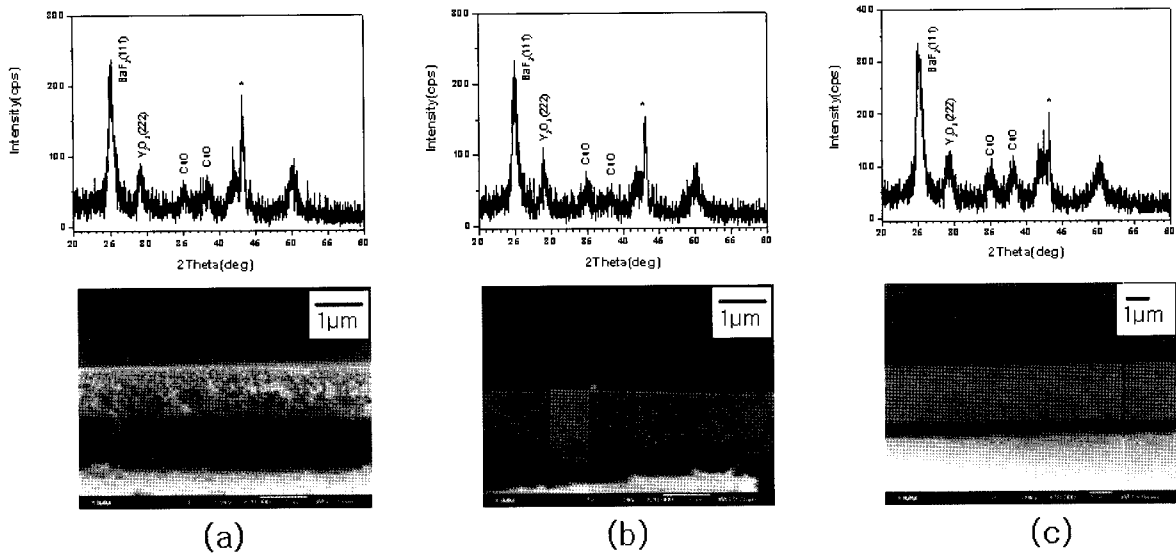


Fig. 2. Viscosity of coating solution varied for the thicker films from on single coating. For the preliminary test of slot-die coating method, slot-die coating was performed on the stainless steel tape. the viscosity of coating solution and thickness of YBCO precursor films are 62.12cP and 1.2µm (a), 104.32cP and 1.6µm (b), and 229.2cP and 2.5µm respectively.

roll에 밀착되어 slot-die쪽으로 이동한다. slot-die gap을 통해 YBCO 전구체 용액이 주입되며 backing roll과의 사이에서 코팅이 이루어진다. 이후 guide roll을 지나서 calcination process를 거치게 된다. calcination process를 위하여 직선의 multi-zone 로가 사용되었으며 미리 calcination process에 필요한 heating profile이 형성되어 있다. 짧은 시료의 calcination process와 똑같이 습윤의 산소 분위기에서 calcination process를 실시하였다. 습윤 분위기는 산소 가스를 일정한 온도를 가지고 있는 물통을 통과시켜 만들게 된다. 연속 slot-die coating & calcination process는 약 5m/h의 속도로 이루어지며 calcination process에 소요되는 시간은 약 2시간의 짧은 시간내에 마칠 수 있다.

slot-die coated films의 두께는 YBCO 전구체 용액의 점도, 용액의 주입량과 속도, 그리고 금속 테이프의 이동속도 등의 적절한 조절을 통하여 이루어진다. 완충층이 입혀진 금속 테이프의 폭이 정해져 있으므로 전체 폭 방향에 대하여 균일한 코팅을 얻는 것이 중요하다. 특히 용액의 코팅 특성상 균일한 두께를 조절하는 것이 어려우며, MOD법에 의한 YBCO 박막의 두께는 약 0.2µm정도의 두께 불균일이 존재한다고 알려져 있다[6]. 필요에 따라 두꺼운 전구체 박막을 얻기 위해 multi-coating을 2회 내지 3회 실시하였다. Calcination process를 마친 YBCO 전구체 박막은 XRD를 통한 상분석과 FE-SEM을 사용하여 표면 상태 및 단면을 관찰하였다. 하소공정이 끝난 YBCO 전구체 박막의 두께를 측정하기 위하여 YBCO 전구체 박막이 입혀진 금속 테이프를 절단하여 사용하였다.

Calcination process가 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. 가스 분사는 위에서 아래쪽으로 분사하여 움직이는 박막의 표면 위를 향하게 하였다.

열처리 반응의 핵생성 및 성장속도를 조절하기 위하여 반응 산소가스 압력, 물 부분 압력, 가스유량, 그리고 열처리 온도 분포 등을 변화시켰다[7-8].

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

3. 실험결과 및 토론

연속 slot-die coating & calcination process를 사용하여 meter급 이상의 YBCO 전구체 박막을 형성하였다. 완충층이 입혀진 금속기판위에 폭 방향과 길이 방향에 대하여 균일하고 균열 없는 YBCO 전구체 박막을 얻기 위하여 slot-die coating 변수의 조절과 calcination process의 공정변수를 변화시켰다. Fig. 2에는 slot-die coating법의 예비실험으로 얻어진 결과를 나타내었다. YBCO 전구체 용액의 점도를 60cP에서 200cP로 변화시키면서 한 번 코팅에 의해 얻을 수 있는 전구체 박막의 두께를 조사하였다[6]. 62.16cP, 104.32cP, 그리고 229.2cP에서 각각 1.2µm, 1.6µm, 그리고 2.5µm의 두께를 얻었다. XRD 분석결과 YBCO 전구체 박막은 Y₂O₃, BaF₂, CuO 상이 관찰되었으며 두께가 두꺼워짐에 따라 XRD 회절곡선의 강도 또한 증가함을 볼 수 있었다.

slot-die coating법의 변수들은 서로 밀접한 상관관계를 가지고 있으므로 하나의 변수만의 효과를 관찰하기가 쉽지 않다. Fig. 2에서와 같이 주입된 YBCO전구체 용액의 점도만의 효과를 관찰하기 위하여 금속 테이프의 이동속도, slot-die와 backing roll 사이의 gap은 고정시켰다. 한편 사용된 금속 테이프의 폭은 10mm로 일정하기 때문에 전체 폭에 균일하게 코팅하기 위해서 YBCO 전구체 용액의 주입량, 주입속도는

각각의 점도에 따라 조금씩 수정을 하였다. 즉 용액의 점도가 높을수록 주입속도도 높게 사용하였다. 같은 점도의 용액을 사용할 경우 금속 테이프의 이동속도를 일정하게 하여 코팅할 때에도 용액의 주입속도에 따라 폭 방향 전체에 대한 코팅상태가 달라진다. 주입속도가 낮을 경우 폭 전체가 코팅되지 않으며 양쪽 가장자리는 그대로 남아 있게 된다. 그리고 주입속도가 높을 경우에는 양 가장자리에 용액이 많이 몰리게 되어 두꺼워지며 calcination process 후 양 가장자리는 심한 균열이 발생된 것을 확인할 수 있다. 주입속도를 더 높일 경우에는 양 가장자리를 넘쳐 흘러가게 된다.

또 하나의 중요한 코팅 변수는 slot-die gap과 backing roll 사이의 gap이다. 더 정확하게 표현하자면 slot-die의 lip과 완충층을 입힌 금속 테이프와의 간격이다. 일반적으로 gap이 너무 가까울 경우 코팅 상태는 테이프의 이동속도에 민감하게 반응하게 되며 테이프 폭 너머로 쉽게 넘쳐흐르게 된다. 또한 gap이 멀 경우에는 용액 자체의 무게가 모세관 현상의 한계를 넘어 중력과의 평형이 깨어지므로 아래쪽으로 흘러내리게 된다.

Fig. 3에는 slot-die coating법으로 완충층을 입힌 금속 테이프위에 YBCO 전구체 용액을 코팅하는 사진을 나타내었다. 사용된 금속 테이프는 이축 배향된 Ni-5%W 위에 Y₂O₃/YSZ/CeO₂ 3층의 완충층이 증착된 것이며, 오른 쪽에 calcination process가 끝난 YBCO 전구체 박막의 XRD와 표면 형상을 나타내었다. 전구체 박막은 BaF₂, CuO, Y₂O₃로 구성되었으며, 외형적인 결함이나 균열은 없었다. FE-SEM으로 관찰한 결과 표면은 약 20-30nm의 알갱이들로 구성되어 있었다.

연속 slot-die coating & calcination process가 끝난 YBCO 전구체 박막 테이프에서 약 2cm 가량 짧은 시료를 잘라내어서 연속 reel-to-reel 방식으로 열처리 하였다. 77K, self-field에서 측정된 초전도 임계전류밀도는 MA/cm² 이상이었으며, 가장 높은 임계전류밀도 3.4MA/cm² (226A/cm-width)를 얻었다.

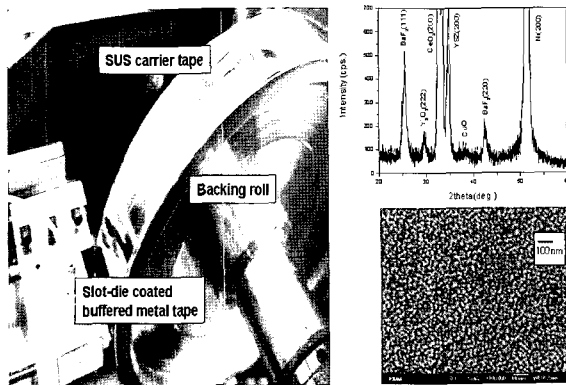


Fig. 3. Image of slot-die coating part where buffered metal tape is slot-die coated with YBCO precursor solution between the slot-die gap and the backing roll. The typical XRD scan and surface micrograph of YBCO precursor films are shown on the right.

4. 결 론

연속 slot-die coating & calcination process를 이용하여 완충층이 입혀진 금속 테이프위에 YBCO 전구체 박막을 형성하였다. 균일하고 균열 없는 코팅막을 얻기 위해 slot-die coating 변수를 조절하였다. 한 번 코팅으로도 두꺼운 전구체 박막을 형성하기 위하여 코팅 변수에 대하여 조사하였고, 전구체 용액의 점도가 약 200cP에서 2.5μm두께의 YBCO 전구체 박막을 얻었다. 연속 slot-die coating & calcination process로 제조된 YBCO 전구체 박막의 특성을 알아보기 위하여 약 2cm 가량의 시료를 잘라내어서 reel-to-reel 방식으로 열처리 하여 MA/cm² 이상의 임계전류밀도를 얻었으며, 최고 임계전류밀도는 3.4MA/cm²였다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] Y. Aoki et al, "Fabrication of 10-m class Y-123 coated conductors using continuous reel-to-reel process by TFA-MOD method," Physica C 426-431, 945-948, 2005.
- [2] R. Teranishi et al, "High-I_c processing for YBCO coated conductors by TFA-MOD process," Physica C 426-431, 959-965, 2005.
- [3] H. Fuji, T. Honjo, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, R. Teranishi, k M. Yoshimura, Y. Iijima, T. Saitoh, "Fabrication processing of Y123 coated conductors by MOD-TFA method," Physica C 378-381, 1013, 2002.
- [4] M. W. Rupich et al, "The Development of Second Generation HTS Wire at American Superconductor," Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, August 27, 2006.
- [5] R. Teranishi, T. Izumi, and Y. Shiohara, "Highlights of coated conductor development in Japan," Supercond. Sci. Technol. 19 S4-S12, 2006.
- [6] H. Fuji et al, "Processing for long YBCO coated conductors by advanced TFA-MOD process," Physica C 412-414, 916-919, 2004.
- [7] H. Fuji et al, "Progress on TFA-MOD coated conductor development," Physica C, 426-431, 938-944, 2005.
- [8] J. H. Su, P. P. Joshi, V. Chintamaneni, and S. M. Mukhopadhyay, "The influence of the heating rate on YBCO films prepared by the trifluoroacetate metal-organic deposition process," Supercond. Sci. Technol. 18, 1496-1501, 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 초전도재료팀 책임연구원.



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 신기능재료연구부 초전도재료팀 선임연구원.