

## MOD 공정으로 제조된 고임계전류 YBCO 후막

### High- $I_c$ YBCO thick film fabricated by the MOD process

신거명<sup>1</sup>, 송규정<sup>2</sup>, 문승현<sup>3</sup>, 유상임<sup>4\*</sup>

Geo-Myung Shin<sup>1</sup>, Kyu-Jung Song<sup>2</sup>, Seung-Hyun Moon<sup>3</sup>, Sang-Im Yoo<sup>4\*</sup>

**Abstract:** We have investigated the MOD process successfully for the fabrication of the YBCO thick film on the  $\text{LaAlO}_3$  (001) single crystalline substrate. The cracking problem in YBCO thick film, a serious problem in the conventional TFA-MOD method, could be overcome with a careful control of precursor materials. Thus coating solution was prepared for the YBCO thick film by using fluorine-free precursor material. The precursor solutions were coated on the LAO (001) single crystalline substrate using the dip coating method, calcined at the temperature up to  $500^\circ\text{C}$ , and fired at various high temperatures for 2 h in a reduced oxygen atmosphere. Optimally processed YBCO thick film exhibited high critical current ( $I_c$ ) over 200 A/cm-width at 77K in self-field.

**Key Words:** YBCO thick film, MOD process, critical current.

## 1. 서 론

세계 여러 연구그룹에서 유기금속증착법 (metal-organic deposition)을 이용한 YBCO 고온 초전도선재 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기금속증착법은 기본적으로 진공장비를 사용하지 않는 경제적인 공정으로 pulsed laser deposition, e-beam co-evaporation, sputtering과 같은 물리기상증착법 (physical vapor deposition)과 metal-organic chemical deposition과 비교하였을 때 실제 응용분야에 적용하기 쉬운 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 유기금속증착법과 졸-겔법과 같은 진공장비를 사용하지 않는 공정은 고온 초전도선재를 제조함에 있어서 큰 주목을 받고 있다. 초기의 유기금속증착법 (MOD)은 열분해 (pyrolysis) 공정에서  $\text{BaCO}_3$  상이 형성되는 것을 피하기 위해 A. Gupta [1]등이 trifluoroacetate (TFA)를 사용하였고, McIntyre [2]등에 의해 처음으로 단결정 기판 위에  $1 \text{ MA/cm}^2$  이상의  $J_c$ 를 갖는 YBCO 박막이 보고 되었다. 하지만 Y, Ba, Cu 모두 TFA를 사용하는 유기금속증착법(MOD)은 열분해 공정에서 많은 양의 HF 가스가 발생해서 후막 증착 시 crack이 생겨 고임계전류를

가지는 후막을 제조할 수 없는 단점을 가지고 있다. 따라서 고임계전류를 요구하는 고온 초전도선재에는 부적합해서 fluorine를 사용하지 않는 전구체가 요구되어 진다[3-5].

이에 본 논문에서는 fluorine이 포함되지 않은 전구체를 출발물질로 사용하여 열처리 온도가  $\text{LaAlO}_3$  기판 위에 제조된 YBCO 후막의 미세구조와 초전도 특성에 미치는 영향을 보고하고자 한다.

## 2. 실험방법

먼저 fluorine를 사용하지 않은 Y과 Cu 전구물질을 용매에 상온에서 용해하였고, Ba는  $\text{BaCO}_3$  보다 안정한  $\text{BaF}_2$ 를 만들기 위해 Ba acetate를 trifluoroacetic acid에 용해하였다. 각각의 전구물질이 완전히 용해되어 투명해질 때 까지 3 시간동안 교반한 후, 용액을  $80^\circ\text{C}$ 까지 가열하면서 용매를 제거하였다. 가열된 용액은 용매가 증발하면서 진한 녹색의 매우 점성이 큰 겔을 형성한다. Y, Cu가 포함된 겔과 Ba가 포함된 겔을 각각 일정량의 메탄올에 녹이고 각 용액을 혼합하고 2 시간 동안 교반 후 전구체 용액을 제조하였다.

(100)  $\text{LaAlO}_3$  단결정 기판위에 dip coating를 사용하여 전구체 박막을 제조하였다. 먼저 500 cc/min 이상 산소를 흘려주면서 산소 분위기에서 수증기압을 4.2% 유지하면서  $500^\circ\text{C}$ 까지 열처리하였다. 이 때 전구체 박막은 금속과 결합하고 있던 유기물이 분해되면서  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ , CuO를 형성하게 된다. 이를 다시 100 ppm의 산소 분압을 유지하면서  $775\text{-}850^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 2 시간 동안 열처리하였다. 이때 수증기압은 형성된 YBCO박막이  $\text{H}_2\text{O}$ 와 반응에 의하여 상분해 되는 것을 막기 위하여 열처리가 끝나기 10 분전에 0%로 유지하였다. 마지막으로 산소 여닐링을 위하여  $525^\circ\text{C}$  이하에서는 산소분위기로 치환하여  $450^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지한 후 상온까지 냉각하였다.

박막의 상과 배향성을 분석하기 위해 XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan으로 분석하였다. 박막의 표면 미세구조와 두께는 전계 방출 주사전자현미경(field-emission scanning electronmicroscope)으로 분석하였다.

박막의 초전도 물성은 직류 4단자법을 이용하여 저항-온도 ( $R$ - $T$ ) 특성과 전류-전압 ( $I$ - $V$ ) 특성을 측정 한 후, 임계 온도 ( $T_c$ )와 임계 전류 밀도 ( $J_c$ ) 값을 구하였다.

## 3. 본 론

### 3.1. 열처리 온도에 따른 YBCO 후막 제조

그림 1은 2차 열처리 온도 변화에 따른 YBCO 후막의  $\theta$ - $2\theta$  X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 이 그

<sup>1</sup>학생회원 : 서울대 대학원 재료공학부 박사과정

<sup>2</sup>정 회 원 : 한국전기연구원 초전도재료연구그룹

<sup>3</sup>정 회 원 : 주식회사 서남

<sup>4</sup>정 회 원 : 서울대학교 재료공학부 부교수

\*교신저자 : siyoo@snu.ac.kr

원고접수 : 2008년 01월 10일

심사완료 : 2008년 02월 29일

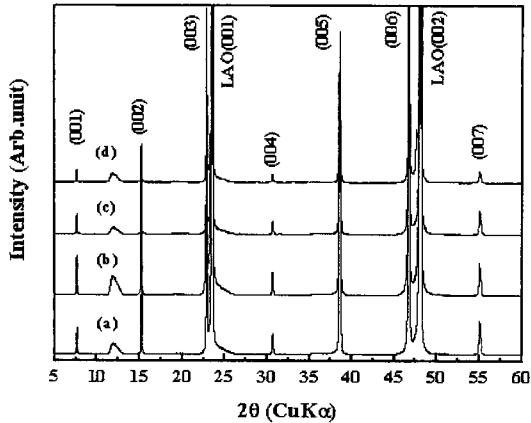


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the YBCO films fired at (a) 775°C, (b) 800°C, (c) 825°C, (d) 850°C.

그림에서 모든 후막의 YBCO상은  $c$ -축 배향성을 갖는 것을 알 수 있다. 2차 열처리를 통하여 전구체 후막은 YBCO상으로 바뀌게 되는데, 2차 열처리 온도가 낮거나 시간이 부족하면, 완전히 반응하지 못하고  $BaF_2$ 와 같은 미반응상이 남게 된다. 하지만 모든 시편에서  $BaF_2$  상이나 이차상 피크는 발견되지 않은 것으로 보아 열처리 온도가 반응이 완료되기에 충분히 높은 온도임을 알 수 있다. 또한 낮은 온도에서 열처리 시 23.274°와 46.725°에서 발견할 수 있는  $a/b$ -축 배향성을 갖는 회절피크도 관찰되지 않았다.

그림 2는 2차 열처리 온도 변화에 따른 박막의 미세구조를 나타낸 것이다. 800°C 이상에서 열처리한 시편들에서는 기존의 TFA-MOD법에 의해 제조된 기공이 많은 YBCO 막과는 다르게 매우 조밀한 형태의 미세구조를 보이고 있다. 하지만 그림 2(a)에 나타낸 775°C에서 열처리한 박막의 경우, 앞서 언급한 800°C 이상에서 열처리한 시편보다 기공이 많은 미세구조를 보이고 있으며 보다 자세히 관찰해보면 군데 군데  $c$ -축 방향으로 길이가 짧은 침상의 결정립이 존재하고 있는데, 이런 형상의 결정립은 앞서 X-선 회절분석 상에서는 관찰되지 않았지만, 일반적으로  $a/b$ -축 배향된 YBCO 결정립으로 알려져 있으며, 낮은 열처리 온도에서 흔히 관찰되는 것으로 보고되어 있다(6). 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 YBCO 결정립의 크기가 증가하여 결정립계를 관찰할 수 없을 정도로 결정립들 간의 연결성이 향상됨을 알 수 있다. 이로 미루어 보아 상대적으로 고온에서 열처리한 시편들은 고임계전류 특성을 가짐을 짐작해 볼 수 있다.

### 3.2. YBCO 후막의 초전도 특성

YBCO박막의 열처리 온도 변화에 따른  $T_{C,zero}$ 와  $T_{C,onset}$ 를 그림 3에 나타내었다. 모든 열처리 온도에서 88 K 이상 높은  $T_{C,zero}$ 를 갖는 우수한 YBCO 후막을 얻을 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라  $T_{C,zero}$ 와  $T_{C,onset}$  모두 증가하는 것을 알 수 있으며 825°C에서 열처리한 시편의 경우  $T_{C,onset} = 91$  K,  $T_{C,zero} = 89.7$  K로 가장 우수한 초전도 특성을 보이고 있다. 850°C에서 열처리한 시편은 오히려 임계온도가 약간 감소함을 보이고 있는데 이는 결정립간의 연결성은 좋

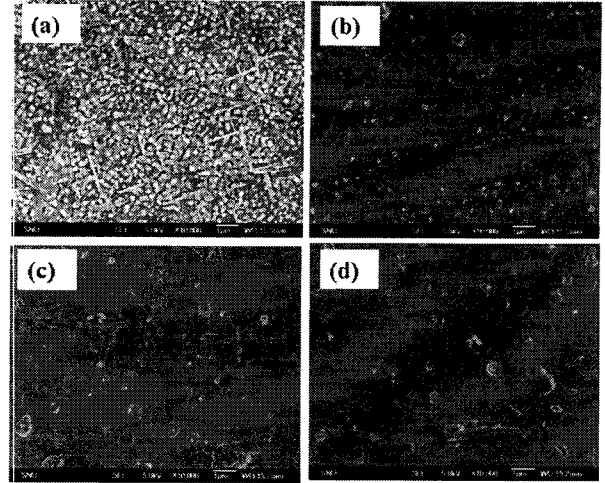


Fig. 2. Surface morphology of the YBCO films on (100)  $LaAlO_3$ , fired at (a) 775°C, (b) 800°C, (c) 825°C, (d) 850°C.

지만 열처리 온도가 너무 높아 overfiring 영향으로 임계온도가 감소한 것으로 사료된다.

그림 4은 800°C와 825°C에서 열처리한 박막의  $I-V$  곡선과  $J_c$  값을 나타내었다. 시편의  $I-V$  곡선은 4-5×10 mm의 크기의 샘플에 1.5 μm 두께의 Ag 전극을 dc magnetron sputtering 방법으로 입힌 후, 0.2 A 전류로 전류를 가하면서 측정된 것이다.  $I_c$ 는 1 μV/cm를 기준으로 계산하였으며 박막의 두께(0.8 μm)를 고려하여  $J_c$  값을 계산하였다. 775°C에서 열처리한 박막은  $I_c$  값이 0이었는데 그림 2(a)의 미세구조에서 관찰할 수 있듯이 YBCO 결정립 간의 연결성이 좋지 않고 침상의  $a/b$ -축으로 배향된 결정립의 존재로 얻어진 결과로 생각되고, 800°C와 825°C에서 열처리한 박막은 165.5 A/cm-width와 174.5 A/cm-width, 이에 대응하는  $J_c$  값은 각각 2.07, 2.18 MA/cm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다는데 800°C보다 825°C에서 열처리한 박막의 더 큰  $I_c$  값을 나타낸 이유는 825°C에서 열처리한 박막이 결정립 간에 연결성이 좋아 임계에서의  $I_c$  감소가 상대적으로 덜 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

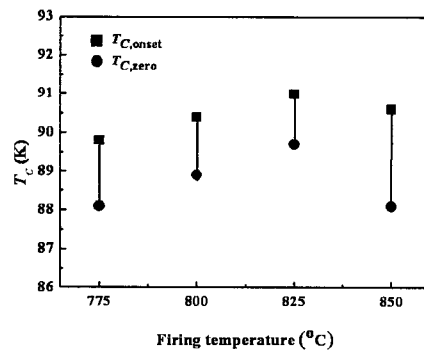


Fig. 3.  $T_{C,onset}$  and  $T_{C,zero}$  of the YBCO films as a function of firing temperatures.

참고 문헌

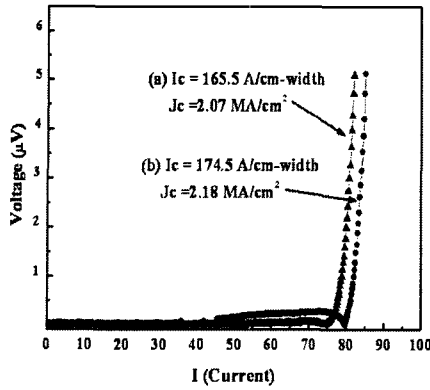


Fig. 4. *I*-*V* curves of the YBCO films on (100) LaAlO<sub>3</sub> fired at (a) 800°C and (b) 825°C for 2h.

4. 결 론

Fluorine를 함유하지 않은 Y과 Cu 전구물질을 사용하여 제조한 전구체 용액을 dip coating법으로 LaAlO<sub>3</sub> (100) 단결정 기판위에 코팅한 후, 동일한 조건으로 500°C까지 1단계 열처리를 마친 박막에 대해, 온도 구간 775-850°C에서 2시간 동안 2단계 열처리 할 경우 제작된 YBCO 후막의 미세구조와 초전도 특성에 미치는 영향을 체계적으로 분석한 결과, 다음의 결론을 얻을 수 있었다. 첫째, 열처리 온도가 775°C인 경우 *T<sub>C,zero</sub>*가 88K로 비교적 우수한 임계온도 특성을 보이거나 775°C 이상의 열처리 온도 경우와 비교해 보았을 때 상대적으로 많은 기공과 나쁜 결정립간의 연결성, 또한 *a/b*-축으로 배향된 결정립의 존재로 임계전류값을 보이지 않음을 알 수 있다. 따라서 고임계전류값을 가지는 YBCO 후막을 제조하기 위해서는 775°C 이상의 열처리 온도가 요구된다. 하지만 너무 고온인 경우에도 결정립간의 연결성은 좋지만 overfiring의 영향으로 임계전류값을 보이지 않는다. 둘째, 열처리 온도가 증가함에 따라, 775°C 시편에서 관찰되던 약간의 *a/b*-축 배향 YBCO 결정립이 사라질 뿐 아니라, *c*-축 배향 결정립의 평균 입경이 증가하고 결정립 간의 연결성이 향상되며, 850°C 시편을 제외하고는 *I<sub>C</sub>* 값을 증가시키는 요인으로 작용한다. 따라서 상압 하 액체 질소 온도 및 self-field에서 *I<sub>C</sub>*가 200 A/cm-width가 넘는 우수한 후막을 800°C 이상의 열처리 온도에서 얻을 수 있었다. 이번 결과는 fluorine를 함유하지 않는 Y과 Cu 전구물질을 사용하는 MOD 공정으로도 고임계전류값을 가지는 고온 초전도선재 제조가 가능함을 알 수 있게 해준다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

- [1] 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. Lett.*, 52, 2077-2079, 1988.
- [2] Paul C. McIntyre, Michael J. Cima, Man fai Ng, "Metalorganic deposition of high-*J<sub>C</sub>* Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO<sub>3</sub>", *J. Appl. Phys.*, 68, 4183-4187, 1990.
- [3] Young-Kuk Kim, Jaimoo Yoo, Kookchae Chung, Jaewoong Ko, "Synthesis of stable precursor for MOD-processing of YBCO coated conductors", *Physica C*, 445-448, 574-577, 2006.
- [4] Y. Xu, A. Goyal, K. Leonard, L. Heatherly, and P. Martin, "Liquid phase enhanced hybrid MOD approach for high performance YBCO films development", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15, 2617-2619, 2005.
- [5] Kenichi Tsukada, Iwao Yamaguchi, Mitsugu Sohma, Wakichi Kondo, Kunio Kamiya, Toshiya Kumagai, Takaaki Manabe, "Preparation of epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> films on CeO<sub>2</sub>-buffered yttria-stabilized zirconia substrates by fluorine-free metalorganic deposition", *Physica C*, 458, 29-33, 2007.
- [6] J. A. Smith, M. J. Cima and N. Sonnenberg, "High Critical Density Thick MOD-Derived YBCO Films", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9, 1531-1534, 1999

저 자 소 개



신거명(愼居明)

1977년 9월 18일 생, 2003년 인하대 공대 화학공학과 졸업, 2003~현재 서울대학교 대학원 재료공학부 석박사 통합과정.



송규정(宋奎丁)

1963년 4월 14일 생, 1986년 고려대학교 물리학과 졸업, 1988년 동대학원 졸업(이학석사), 1999년 미국 테네시주립대 대학원 졸업(이학박사), 1989-1993 기초과학연구원 연구원, 1995-1999 미국 오크리지국립연구소 위촉연구원 및 테네시주립대학교 연구조교, 1999-2000 미국 메사추세츠주립대 박사 후 연구원, 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 책임연구원.



**문승현(文勝鉉)**

1964년 9월 23일생, 1987년 서울대학교 물리학과 졸업, 1994년 동 대학원 졸업(이학박사), 1994~2002년 LG전자기술원 선임연구원, 책임연구원, 현재 주식회사 서남 대표이사



**유상임(劉相任)**

1959년 10월 10일생. 1982년 서울대학교 무기재료공학과 졸업. 1984년 동 대학원 무기재료공학과 졸업 (공학석사), 1992년 (미국) Iowa State University 졸업 (공학박사), 1992-1993년 (미국) Ames Laboratory 박사후기 연구원, 1993-1995년 (일본) ISTECH 초빙연구원, 1995-1998 (일본) Railway Technical Research Institute 주임연구원, 1998-현재 서울대학교 재료공학부 부교수