

## 유기 은 착체 화합물을 코팅용액으로 사용하여 연속적인 담금코팅방법에 의한 은 안정화층 제조

### Preparation of silver stabilizer layer on coated conductor by continuous dip coating method using organic silver complexes

이종범<sup>1,\*</sup>, 김지철<sup>1</sup>, 박신근<sup>1</sup>, 김병주<sup>1</sup>, 김재근<sup>1</sup>, 이희균<sup>2</sup>, 홍계원<sup>2</sup>

Jong-Beom Lee<sup>1,\*</sup>, Ji-Cheol Kim<sup>1</sup>, Sin-Keun Park<sup>1</sup>, Byeong-Joo Kim<sup>1</sup>, Jae-Geun Kim<sup>1</sup>,  
Hee-Gyoun Lee<sup>2</sup>, Gye-Won Hong<sup>2</sup>

**Abstract:** Silver stabilizing layer of coated conductor has been prepared by dip coating method using organic silver complexes containing 10 wt% silver as a starting material. Coated silver complex layer was dried in situ with hot air and converted to crystalline silver by post heat treatment in flowing oxygen atmosphere. A dense continuous silver layer with good surface coverage and proper thickness of 230 nm is obtained by multiple dip coatings and heat treatments. The film heat treated at 500°C showed good mechanical adhesion and crystallographic property. The interface resistivity between superconducting YBCO layer and silver layer prepared by dip coating was measured as  $0.67 \times 10^{-13} \Omega m^2$ . Additional protecting copper layer with the thickness of 20  $\mu m$  was successfully deposited by electroplating. The critical current measured with the specimen prepared by dip coating and sputtering on same quality YBCO layer showed similar value of  $\sim 140$  A and proved its ability to replace sputtering method for industrial production of coated conductor.

**Key Words:** organic silver complexes, silver stabilizer layer, coated conductor.

## 1. 서 론

고온 초전도 선체인 coated conductor(CC)는 구리를 대신하는 새로운 전도체로 각광 받고 있다. 이러한 CC를 케이블 및 전력기에 응용하기 위하여 단위선재에서의 높은 임계전류, 낮은 교류손실, 외부자기장하에서 높은 임계전류 밀도를 가져야 한다. 이러한 특성들을 만족시키기 위하여 많은 연구들이 진행되어 왔으며, 그 결과 선재의 특성적인 관점에서는 상업화에 매우 근접

해 있다. 그러나 상업화에 가장 중요한 가격과 생산성에 있어서는 아직도 해결해야 할 요소들이 많이 남아 있으며 이를 위한 지속적인 연구가 필요한 실정이다.

일반적으로 CC는 copper cap layer/ silver stabilizer layer/ superconductor layer/ buffer layer/ metal substrate 의 구조를 가진다. 구리 보호층과 은 안정화층은 켄치 시, 과전류의 by-pass와 열적 안정성을 제공하고 외부로부터 보호하는 역할을 한다. 이 중에서 은 안정화층은 초전도층과 외부전도체와의 연결하는 일차 도체막으로서 낮은 계면 저항과 열적 안정성을 가져야 하고, 구리 보호층의 하지층 역할을 충분히 할 수 있어야 한다. 이 두 금속 보호층의 제조 기술에 대하여 순수 금속 박막층으로 간주하여 그동안 많은 관심을 두지 않았다. 하지만 미국의 Superpower사에서 두 금속 보호층의 제조비용이 CC의 총 제조비용에 약 48 %를 차지한다는 보고를 하였으며 [1], 경제적인 금속 안정화층의 제조방법이 필요한 실정이다.

기술적인 관점에서는 CC의 고전압에서 전력기에 응용을 위해서는 선재의 모서리가 둥글게 처리되는 것이 바람직하며[1], 이를 실현하기 위하여 전기도금방법에 의한 양면 동시증착기술을 사용하기도 한다. 따라서 은 안정화층의 양면 코팅방법은 구리 안정화층을 형성을 위해 매우 중요하고, 많은 화학적 코팅방법 중 양면 코팅이 가능한 담금코팅 방법이 매우 유리하다.

최근 Lee 등은 나노 은 페이스트를 이용한 담금코팅 방법으로 기계적, 전기적 특성이 우수한 은 안정화층을 성공적으로 제조한 결과를 보고하였다[2]. 그러나 나노 은 페이스트는 나노크기의 은 미세입자를 용액 중에 고르게 분산시켜야 하기 때문에  $\alpha$ -terpineol과 같은 점도가 높은 유기용매가 사용되어야 하며 YBCO층에 대해 표면장력이 크기 때문에 고속공정에 적용하기 어려울 뿐 아니라 균일한 코팅 층을 형성하기 어렵다. 또한 페이스트는 취급이 불편하고, 높은 점도에 의한 용기에 묻어나는 손실이 크며, 용액의 안정성이 떨어지고, 공정 후 세척이 용이하지 않다. 이러한 이유로 실버페이스트를 대체할만한 새로운 담금코팅용액이 요구된다.

실버페이스트와 비교하여 complex type 잉크인 유기 은 착체화합물을 이용하면 나노실버페이스트에 비해 비교적 경제적인 가격으로 은층을 만들 수 있어 매우 유리하다. 또한 은이 분산되어 있는 상태가 아닌 염(Salt)상태로서 녹아있는 상태로 존재하기 때문에 비교적 낮은 점도를 가질 수 있어 고속 코팅이 가능하고, 코팅용액의 농도조절이나 코팅조건을 조절함으로써 두께조절과 균일한 양면 코팅 적용이 가능해진다.

<sup>1</sup>학생회원 : 한국산업기술대학교 에너지대학원

<sup>2</sup>정 회원 : 한국산업기술대학교 신소재공학과

\*교신저자 : noble1303@gmail.com

원고접수 : 2009년 11월 26일

심사완료 : 2010년 02월 11일

게재확정 : 2010년 02월 11일

이러한 공정은 간단한 코팅 후, 짧은 시간 소성에 의해 은층을 형성하기 때문에, 진공장비가 필요 없고 간단한 장치만으로도 공정이 가능하며, 하지 층과의 우수한 접착력을 기대할 수 있다. 코팅용액으로서 사용되어지는 유기 은 착체화합물은 카르복실산 또는 암모니아 등의 리간드를 포함할 수 있으며[3,4], 이것은 수습 나노크기의 은 입자가 화합물 형태로 유기용매 내에 녹아있는 상태이다. 이러한 유기 은 착체화합물로부터 순수한 은 (Silver)은 낮은 온도의 소성에 의하여 잔여 유기물과 2차상이 없이 만들어질 수 있다. 또한 유기 은 착체화합물의 분해온도, 용해정도, 빛의 민감도 같은 특성은 다양한 화학적 방법에 의하여 조절할 수 있다[5,6].

본 연구에서 우리는 스퍼터링 방법 대신하여 유기 은 착체화합물을 사용해 담금코팅 공정으로 CC의 은층을 형성하였고, 그 위에 구리 층을 전기도금방법으로 전착하였다. 그리고 유기 은 착체화합물을 사용하는 화학적 코팅방법의 안정성을 확인해보기 위하여 일반적인 스퍼터링방법과 비교하여 기계적 특성과 전기적 특성을 측정하였다. 또한 상업적 응용에 대한 가능성을 보기위하여, reel-to-reel 공정을 적용할 수 있는 담금코팅장비를 제작하여 고속코팅을 적용하였다.

## 2. 실험방법

본 실험을 위하여 은 안정화층이 없는 YBCO/Buffer/Ni alloy로 구성된 coated conductor를 모재로서 준비하였으며, 이러한 모재 위에 유기 은 착체 화합물을 사용하여 싱글코팅과 멀티코팅을 진행하였다. 이때 코팅속도는 5.76 m/hour였다.

코팅된 필름은 hot air에 의해 수 초 동안 건조되었으며, 건조되어진 필름은 200-600°C의 대기 중에서 약 5분 동안 소성되었다.

이렇게 형성된 은층 위에 구리 보호층을 형성하기 위하여 전기도금공정을 적용하였다. 이를 위해 코팅된 은층에 탈지를 위하여 NaOH로 표면처리를 하였으며, 구리층은 CuSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl과 몇몇 첨가제로 구성된 전해질안에서 상온에서 3 A/dm<sup>2</sup> 전류밀도로 약 20 μm두께로 전착하였다.

또한 코팅된 은층의 기계적 안정성을 측정하기 위하여 ASTM D 3359방법으로 YBCO층과의 접착력을 측정하였고, 코팅된 은층의 미세조직과 표면의 조밀도를 FESEM을 사용하여 관찰하였고, 코팅된 은층에 제 2상의 존재여부를 확인하기 위하여 정성분석으로 XRD 분석을 실행하였다. 또한 전기적인 특성을 측정하기 위하여 코팅된 은층을 가지는 CC의 임계전류값과 YBCO와

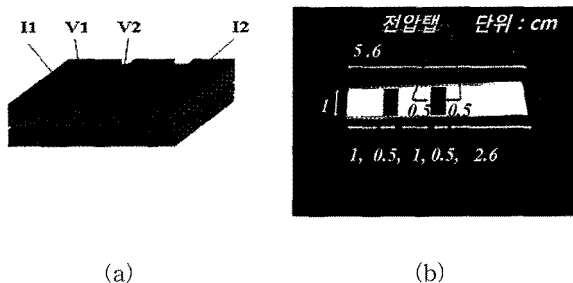


Fig. 1. Schematic illustration of the configuration for V-I measurement of contact resistance of interface between YBCO and silver stabilizer layer(a), and detail of sample size(b)[7].

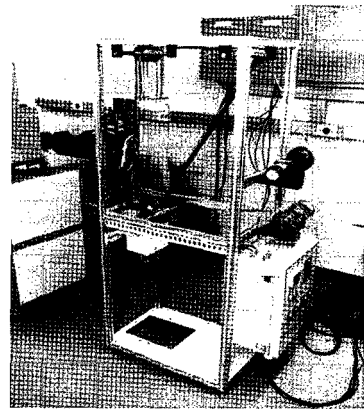


Fig. 2. continuous reel-to-reel dip coating system.

코팅된 은층의 계면저항값을 4단자법으로 77K self-field에서 측정하였다. 정확한 계면저항값을 측정하기 위하여 은층에 부분적으로 화학적 에칭을 하였으며, 이렇게 가공된 샘플의 구조는 Fig.1과 같았다[7]. 마지막으로 Fig.2와 같이 reel-to-reel system으로 담금코팅장비를 제작하여 연속공정에 적용하였다. 코팅속도를 증가시키기 위하여 코팅용액의 점도 조절과 열처리 조건을 조절하였다. 그 결과 빠른 코팅속도를 가질 수 있는 조건을 확립하였다.

## 3. 결과 및 토론

순수하고 조밀한 은층의 형성은 우수한 체적저항과 계면저항 값을 가지기 위하여 매우 중요하다.

Fig.3의 (a)와 (b)는 유기 은 착체화합물을 YBCO위에 싱글코팅과 멀티코팅을 각각 한 뒤, 500°C에서 5분 동안 소성한 은층의 표면 SEM사진이다.

Fig.3(a)는 싱글코팅된 30-50 nm의 얇은 두께를 가지는 은층이 잘 연결되지 않은 구조를 보여주었으며, 이는 YBCO층의 표면에너지와 코팅된 은층의 핵생성 및 입계의 크기증가에 의한 self-assembled silver가 형성한 모습이다. Fig.3(b)는 멀티코팅방법으로 박막을 비교적 두꺼운 두께인 230 nm로 형성시켜 은층이 잘 연결된 구조 가지는 것을 관찰 할 수 있었으며, 이와 함께 조밀한 박막이 형성된 것을 관찰 할 수 있었다. 이러한 결과는 코팅횟수를 증가시켜 입계두께이상을 형성하여야만 표면을 완벽히 덮는 조밀한 은층이 형성한다는 것을 의미한다.

Fig.4는 순수한 YBCO(a)와 YBCO위에 싱글코팅된 은층(b)과 멀티코팅된 은층(c)의 XRD 패턴이다. 잘

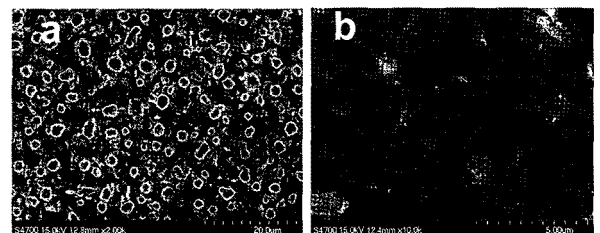


Fig. 3. Surface SEM micro graphs of the single coated(a : x2000) and multiple coated(b : x10000) silver layer for the coated conductor which was sintered at 500°C for 10 min.

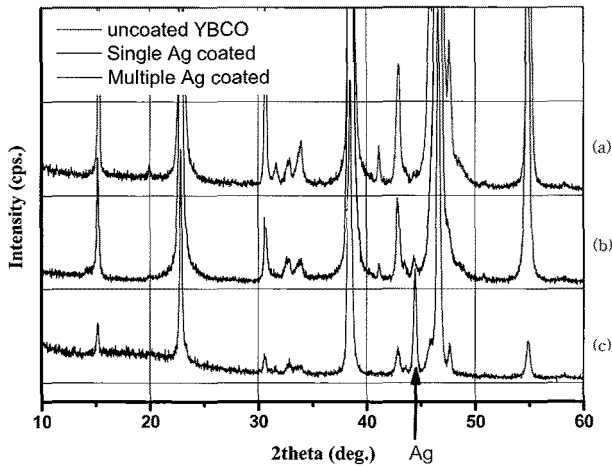


Fig. 4. XRD patterns of pure YBCO(a), single coated(b) and multiple coated silver layer(c) by organic silver complexes after sintering for 10 min at 500°C.

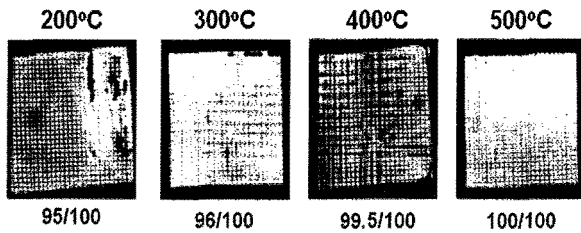


Fig. 5. Results of 3M tape test for the sample sintered at various temperature of 200–500°C.

textured된 YBCO 층위에 싱글코팅과 멀티코팅된 은 층은 42° 부근에서 2차상 없는 은 피크를 보여주고 있으며, 또한 두께가 더 두꺼워짐에 따라 은층의 intensity가 더 높은 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 유기 은 착체화합물과 같은 화학적 코팅방법으로 순수 은층을 형성할 수 있다는 것과 고온에서도 하지 층과 반응성이 없기 때문에 초전도층과 코팅된 은층의 계면에서 제 2상 형성이 없다는 것을 의미한다.

또한 소성 온도에 따른 YBCO와 코팅된 은층의 접착력을 테스트하기 위하여, ASTM D 3359방법인 3M tape 테스트 방법으로 측정하였다. 3M 테이프를 사용하는 peel-off test의 결과는 Fig.5에 보여주며, 200–500°C에서 약 5분 동안 소성에 의해 준비된 샘플 중 500°C에서 약 5분 동안 소성한 샘플 에서는 매우 우수한 접착력을 보였다.

Lee의 보고에 의하며 나노실버페이스트로 은 안정화층을 만들 경우 약 700°C 이상에서 수 시간 열처리를 하여 우수한 접착력을 가진다는 보고와 비교하여 [2], 유기 은 착체화합물을 사용하여 은 안정화 층을 만들 경우는 비교적 낮은 온도와 짧은 시간의 소성으로 제조할 수 있으므로, 대량생산에 더 적합하다고 사료된다.

Fig.6은 YBCO와 코팅된 은층간의 계면저항을 측정하기 위하여 가공된 샘플을 4단자법으로 self-field, 77K에서 0–100 A까지 측정한 I-V 곡선이다. 그래프의 기울기로부터 YBCO와 코팅된 은층간의 ohmic-contact을 관찰 할 수 있었으며, 그 평균기울기계면저항 값을 계산하였다. 계산된 계면저항 값은  $0.67 \times 10^{-13} \Omega\text{m}^2$ 였으며,

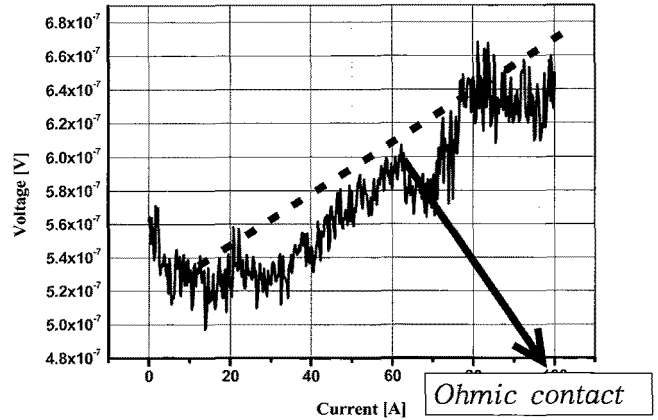


Fig. 6. I-V curves at 77K at zero magnetic filed for the coated sample with sintering at 500°C for 5min by organic silver complexes from 0 A to 100 A.

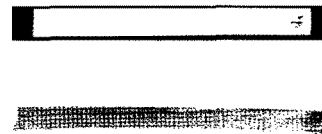


Fig. 7. Digital camera images of multiple coated sample by organic silver complexes on YBCO(a) copper deposited sample(b) on the prepared silver layer.

이것은 일반적으로 스퍼터링방법으로 형성된 은층과 초전도층간의 계면저항 값인  $0.5 \times 10^{-13} \Omega\text{m}^2$ 과 비슷한 결과이다[7].

Fig.7(a)는 유기 은 착체화합물로 은 안정화층을 만든 CC사진이며 (b)는 그 위에 구리층까지 전착하였고, 유기 은 착체화합물로 만들어진 은층은 일반적인 스퍼터링방법으로 만들어진 은층의 색깔과 비슷했다. 또한 구리층은 양면 모두에서 좋은 접착력과 빛나는 색깔을 가졌으며, 이것은 담금코팅에 의해 양면에 은층이 균일하게 형성되어서 얻어진 결과이다. 이러한 공정이 적용된 은층은 조밀한 표면을 가졌기 때문에 우수한 구리층 전착이 적용되었다.

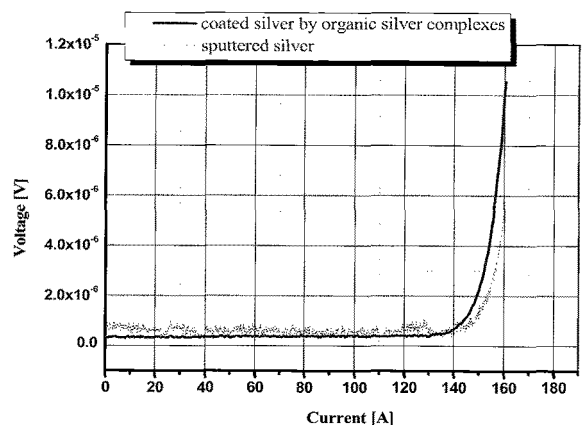


Fig. 8. I-V curves at 77K at zero magnetic field for the sample that silver stabilizer layer was prepared by dc sputtering method and dip coating method, respectively. Oxygenation and densification heat treatment was carried out at 500°C for 5min.

Fig.8은 각각 담금코팅방법과 스퍼터링방법으로 준비된 은 안정화층 위에 구리를 20 μm의 두께로 전착한 뒤의 self-field, 77K에서 측정된 임계전류 결과이다.

여기서 CC의 임계전류는 은 안정화 층의 제조방법에 상관없이 비슷한 전류 수용능력을 보여준다는 것을 알 수 있었다. Fig.9는 Fig.1의 연속코팅장치를 이용하여 은 안정화층을 형성하기 위한 코팅용액인 유기 은 착체 화합물의 화학적 조성 및 열처리 조건을 최적화 하여 코팅속도를 100 m/hour로 빠르게 코팅하여 약 3분의 소성으로 만든 은 안정화 층의 표면사진이다. 사진에서 보면 알 수 있듯이 은층이 표면을 잘 덮고 있음을 확인할 수 있었으며, 코팅된 은층은 하지층과 우수한 접착력을 가졌다. 이것은 코팅용액의 점도와 열처리 조건을 잘 조절하면 코팅속도를 향상시킬 수 있다는 것을 의미하며, 산업적 응용에 있어서 매우 좋은 기초자료가 될 수 있을 것이라고 사료된다.



Fig. 9. Digital camera images of multiple coated sample by organic silver complexes on YBCO with heat treatment at 450°C for 3 min using continuous reel-to-reel system.

#### 4. 결 론

본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. Coated conductor의 은 안정화층을 담금코팅공정을 적용하여 제조하였으며, 코팅용액으로는 유기 은 착체 화합물을 사용하였다.
2. 담금코팅공정을 적용하여 제조된 은층은 2차상과 잔여 유기물이 없는 순수한 은층을 형성하였으며, 이렇게 형성된 막은 매우 조밀하였다. 코팅된 은층의 소성은 500°C에서 약 5분동안 진행되었을 때 하지층인 YBCO 층과 우수한 접착력을 가졌다. 또한 스퍼터링 방법으로 은 안정화층을 형성한 CC와 비교한 결과, 거의 동일한 전기적 특성을 나타냈으며 코팅된 은층위에 구리 전착이 용이했다.
3. 코팅용액의 점도 및 열처리 조건을 조절함으로써, reel-to-reel system에서 코팅속도를 100 m/hour로 향상시켰으며, 소성시간을 3분으로 단축하여 240nm 두께의 은층을 형성하였다.

본 연구에서는 유기 은 착체화합물을 코팅용액으로 사용하여 담금코팅공정에 적용한 결과 우수한 기계적, 전기적 특성을 보여주었다. 이러한 제조방법은 장선화 CC의 은 안정화층의 제조에 매우 유리할 것이라고 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] X. Xiong, "Progress in high throughput processing of long length, high quality and low cost IBAD MgO buffer tape at Superpower", presented at Appl. Super. Conf. Chicago, IL, 4MX06. Aug. 18-22 2008.
- [2] J.B. Lee, S.U. Lee, S.S. Kim, B.J. Kim, H.J. Kim, Y.S. Yoo, J.G. Kim, G.W. Hong, H.G. Lee "Mechanical and electrical characteristics of silver stabilizer layer prepared by using nano silver paste for coated conductor", Physica C Vol. 469, pp. 952 - 955, 2009.
- [3] C. Oldham, "Complexes of simple carboxylic acids", Progress in Inorganic Chemistry Vol. 10, pp. 233, 1968.
- [4] E Pharaim Katchalski, Chaja Berliner-Klibanski, Arie Berger, "The Chemical Structure of Some Diamine Carbamates", Journal of the American Chem. Soc. Vol. 73, pp. 1829, 1951.
- [5] D.A. Edwards and M. Longley, "Silver(I) d d carboxylates-II. Some complexes of silver(I) acetate[1]", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry Vol. 40, pp. 1599, 1978.
- [6] G. Kaupp, U. Pogodda, A. Atfah, H. Meier, A. Vierengel, "A New reaction type in the conversion of enamines with 1,4-diphenyl-2-butene-1,4-dione to give cage compounds", Angewandte Chemie. International edition in English Vol. 31, pp. 770, 1992.
- [7] J.Y. Kato, N. Sakai, S. Tajima, S. Miyata, M. Konishi, Y. Yamada, N. Chikumoto, K. Nakao, T. Izumi, Y. Shiohara, "Diffusion joint of YBCO coated conductors using stabilizing silver layers" Physica C Vol. 445 - 448, pp. 686 - 688, 2006.

#### 저 자 소 개



이종범(李鍾範)

1983년 12월 29일생, 2006 호서대학교 신소재공학과 졸업, 2008 한국산업기술대학교 에너지대학원(공학석사), 2008~ 동대학원 박사과정.



김지철(金知徹)

1984년 10월 17일생, 2004~ 한국산업기술대학교 학부과정.



박신근(朴信根)

1982년 6월 9일생, 2005 한국산업기술대학교 신소재공학과 졸업, 2005~ 한국산업기술대학교 에너지대학원 석사과정.



**김병주(金炳柱)**  
1980년 4월 23일생, 2006 한국산업기술대학교, 에너지대학원(석사), 현 동대학원 신소재공학과 박사과정.



**김재근(金載根)**  
1981년 9월 22일생, 2006 한국산업기술대학교 신소재공학과 졸업, 2008 한국산업기술대학교, 에너지대학원(석사), 현 호주울롱공대학교 박사과정.



**이희균(李喜均)**  
1958년 3월 1일생, 1981년 서울대학교 공과대학, 금속공학과 졸업, 1983년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사), 1986년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1987 ~ 2001, 한국원자력연구소, 2001 ~ 2003, 미국 IGC SuperPower, 2003 ~ 한국산업기술대학교 신소재공학과 교수.



**홍계원(洪啓源)**  
1956년 4월 3일생, 1978년 서울대학교 공과대학 요업공학과 졸업, 1980년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사), 1983년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1983~2001, 한국원자력연구소 근무, 2001~한국산업기술대학교, 에너지대학원 정교수.