

## 동피복재법을 이용한 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도 후막 제조

한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 정상진

대전광역시 유성구 문지동 103-16, 한전전력연구원 전력계통연구소

### Fabrication of Cu-Sheathed Bi-Sr-Ca-Cu-O High Temperature Superconductor Thick Films

Sang-Chul Han, Tae-Hyun Sung, Young-Hee Han, Jun-Sung Lee, and Sang-Jin Jung

103-16 Munji-dong, Yusong-ku, Taejon, Korea 305-380,  
Power System Laboratory, Korea Electric Power Research Institute

schan@kepri.re.kr

**Abstract** - A well oriented Bi-2212 superconductor thick films were fabricated by screen printing with a Cu-free Bi-Sr-Ca-O powder on a copper plate and heat-treating at 820-880°C for several minute in low oxygen pressure or air. At 870 °C, the printing layer partially melted by reaction between the Cu-free precursor and CuO of the oxidizing copper plate. It is believed that the solid phase is Bi-free phase and Cu-rich phase, and the composition of the liquid is around Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 0 : 1. It is likely that the Bi-2212 superconducting phase is formed at Bi-free phase/liquid interface by nucleation and grows.

#### 1. 서 론

고온초전도 기술의 응용 분야 중 송전선, 자석, 에너지 저장 장치 등의 선재 및 벌크를 이용한 부분은 박막 분야에 비하여 규모가 대규모이며, 파급효과가 크기 때문에 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다.[1,2] 이 중에서 실용화 단계에 있어서 선재 개발은 가장 중요한 핵심 기술 중에 하나이다. 초전도 선재의 성공적 실용화를 위해서는 고임계 전류밀도와 훌륭한 기계적 신뢰성을 갖는 장선재와 저렴한 제작비용을 만족해야만 한다. 초전도체 중 Bi계 초전도체는 수분에 강하며, 고유 결정 구조와 재료 특성상 선재화하기 쉽다는 장점을 이용하여 현재 km급의 선재가 개발되고 있고 국내·외에서도 Ag나 Ag합금을 피복재로 하는 powder in tube(PIT)법을 이용하여 양질의 초전도 선재를 개발 중에 있다[3]. 그러나 은피복을 사용한 PIT법은 수 차례의 압연과 수십 시간의 열처리공정을

거쳐야 하기 때문에 제조시간이 길고 장비가 대형화되며 대량생산에 문제점이 있다. 또한 은을 피복재로 사용하기 때문에 초전도 선재 재료비 중 90% 이상을 은값이 차지하게 되고 차후에 상용화할 때 경제성이 문제가 된다.

본 연구에서는 경제성을 고려하여 Cu를 피복재로 사용하였고 제작시간을 단축하고 수차례의 압연과정을 생략하기 위하여 용융응고반응을 이용하여 초전도 후막을 제조하였다. Cu를 피복재로 사용하기 위해선 초전도 선재를 제조하기 위한 열처리 시에 Cu가 산화되는 문제를 해결해야만 한다. 이에 대한 해결방법은 산화되는 CuO를 초전도 합성에 필요한 성분인 CuO의 공급원으로 이용하는 것이다. 즉, Cu 기판 위에 Cu-free Bi-Sr-Ca-O 혼합분말을 입혀서 열처리하여 초전도 후막을 합성하는 방법이다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 대한 정확한 상태도가 아직까지 정립되지 않았고 시간에 따라 Cu 기판의 지속적인 산화로 인하여 후막의 CuO 조성이 변하고 있는 상황이 때문에 잘 배향된 초전도 단상 조직을 얻기 위한 조건을 찾기는 쉽지 않다. 피복재로 은(Ag) 대신 동(Cu)을 사용하고 Cu 위에 Cu-free Bi-Sr-Ca-O 혼합분말을 입혀서 820-880°C, 저산소압 또는 공기 중에서 수분간 열처리하여 결정학적 c-축으로 잘 배향된 Bi2212 초전도 후막을 제조하였다. 또한 일정한 열처리온도에서 열처리시간에 따른 표면미세조직의 변화를 관찰 및 분석하였다.

#### 2. 실험방법

크기가 1 cm×1 cm×1 mm인 Cu 기판을 1 μm 알루미늄 분말을 사용하여 표면이 경면이 되도록 연마하였다. 원료분말은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 분말을 Bi<sub>2-x</sub>Sr<sub>2-y</sub>Ca<sub>z</sub>O<sub>z</sub>(이하 BSCO)의 조성이 되도록 측량한 후 planetary mill을 이용하여 분쇄 및 혼합하거나 800°C에서 하소한 후 분쇄한 분말을

준비하였다. 준비된 원료분말과 유기물 첨가제를 적당한 비율로 마노 유발에 넣고 붓을 이용하여, 덩어리를 깨는데 필수적인 전단 응력을 가함으로써 적당한 점도와 좋은 혼합상태의 paste를 만들었다. Screen printing은 150 mesh 실크스크린과 탄력성이 좋은 고무 squeezer를 이용하여 1-4번을 printing하였다. 한번 printing 했을 때 후막의 두께는 약 20-25  $\mu\text{m}$  정도였다. 이 후막을 500-60

(약 25  $\mu\text{m}$ ) 인쇄한 후막을 820°C에서 1분간 열처리한 다음 870°C, 공기 분위기에서 50초간 열처리한 후, 830°C에서 3분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과이다. 820°C에서 1차로 1분간 열처리하는 것은 전구체 분말내의 카보네이트를 분해시키고 인쇄한 후막과 반응할 Cu 산화층을 형성시키기 위한 것이다. 830°C에서 3분간 3차 열처리하는

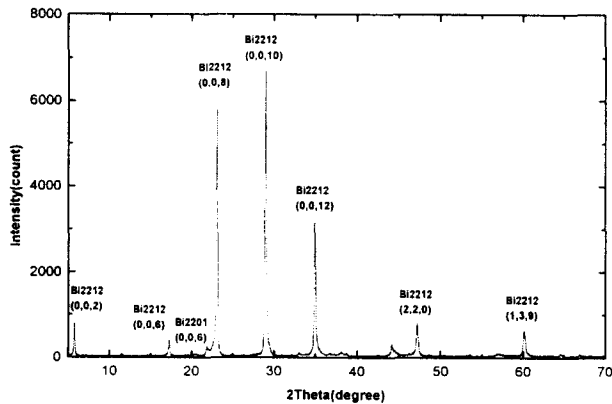


Fig. 1. XRD pattern of the Bi2212 screen printed on Cu plate and reacted at 820°C for 1 min → 870°C for 50 sec → 830°C for 3 min in air.

0°C에서 수분간 열처리하여 유기물 첨가제의 제거와 구리 산화막을 형성시킨 후, 820°C-880°C의 다양한 분위기(질소, 산소, 공기, 저산소압)에서 수분간 열처리하였다. 가열 및 냉각은 급열 및 급랭하였다. 열처리한 막의 결정구조는 XRD를 이용하여 확인하였고 미세구조는 광학현미경을 이용하였다.

### 3 결과 및 고찰

그림 1은 Cu기판 위에 BSCO혼합 분말을 1회

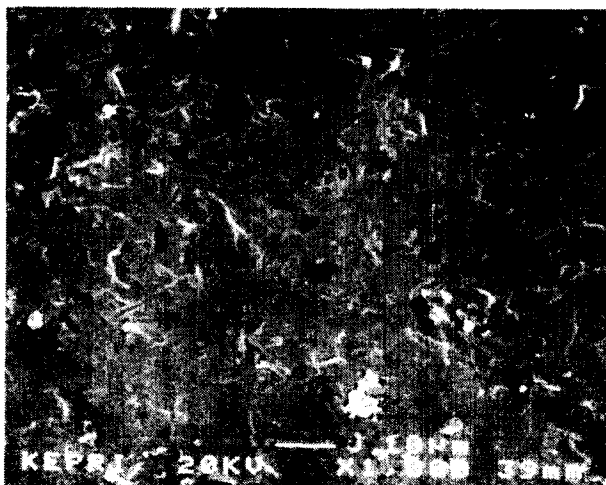


Fig. 2. SEM image for the surface of Cu/BSCO mixture powder heat-treated at 820°C for 1 min → 870°C for 50 sec → 830°C for 3 min in air.

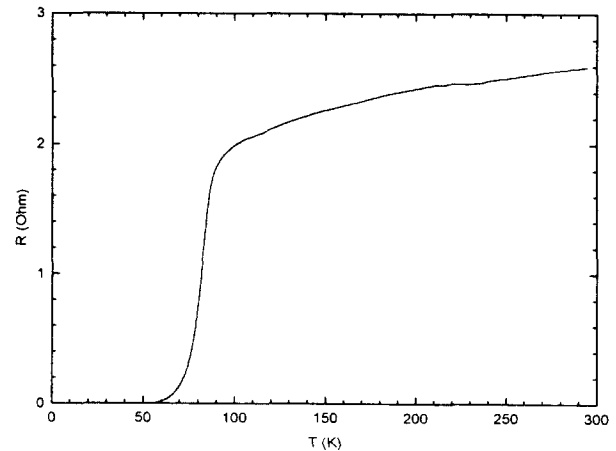


Fig. 3. Electric resistance vs Temperature graph of the Bi2212 screen printed on Cu plate and reacted at 820°C for 1 min → 870°C for 50 sec → 830°C for 3 min in air.

것은 870°C에서 2차 열처리 후 잔류하고 있는 액상을 초전도 상으로 변태시키기 위한 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 CuO나 Cu<sub>2</sub>O 피크는 거의 데이터 상에 나타나지 않는 정도의 극 미량으로만 존재한다. 주성분은 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (이하 Bi2212) 상으로서 (0 0 l) 방향으로 정렬되어 있고 제 2상으로는 소량의 Bi<sub>2</sub>SrCuO<sub>x</sub> (이하 Bi2201) 상이 존재하고 있다. 그림 2는 그림 1의 결과를 나타냈던 시편의 표면 미세조직이다. Bi2212 상의 미세조직이 (0 0 l) 방향으로 잘 정렬되어 있고 XRD 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 그림 3은 그림 2 시편의 온도-저항 그래프이다. 임계온도는 약 74K 정도이고 70K 아래에서 저항감소가 완만해 지는 것은 소량의 Bi2201상의 영향인 것으로 추측된다.

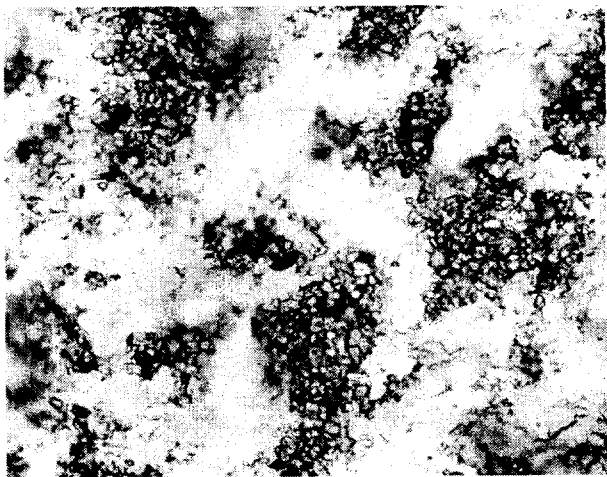
Cu 기판 위에 Cu-free BSCO 분말을 후막으로 입혀서 고온에서 열처리하여 초전도 막을 형성시키는 본 실험은 Cu 기판의 산화로 형성된 CuO가 BSCO 분말과 반응하여 초전도 상을 형성하는 상황이다. 따라서 잘 배향된 Bi2212 초전도 단상을 성공적으로 제조하기 위해서는 전구체 분말의 조성, 가열속도, 열처리온도, 열처리시간, 후막의 두께 그리고 분위기와 같은 조건을 잘 조합하여 최적의 조건을 도출해 내야한다. 그러나 실험적으로 이러한 최적의 조건을 찾는 것은 경우의 수가 너무 많기 때문에 현실적으로 불가능하다. 따라서 각 조건이 초전도 형성반응에 끼치는 영향을 파악하고 초전도 상이 어떻게 형성되는 지를 분석하는

것이 최적의 조건을 찾는 첫 단계라고 할 수 있다.

막 표면의 미세조직이 결정학적 c-축으로 잘 배향된 초전도 상을 얻기 위한 필요조건은 초전도 형성 반응이 액상이 존재하는 상태에서 진행되어야 한다는 것이다. 이러한 관점에서 전구체 분말 내의 Bi는 액상형성의 용이성에 영향을 끼친다. 열처리온도가 높을수록 액상형성이 용이하겠지만 Bi-free 상과 같은 원하지 않는 상들이 형성될 가능성이 높고 Cu 기판이 과도하게 산화되는 경향이 있다. 가열속도는 빠를수록 원하는 온도까지 가열되는 동안 중간상의 형성을 최대한 피할 수 있다. 후막의 두께에 따른 변화는 일정한 열처리 온도에서 후막이 두꺼워질수록 반응양상이 매우 달라진다. 구리 기판 위에 전구체분말을 1-4회 인쇄한 후막을 공기 중 870°C에서 열처리해보면 1회 인쇄한 후막은 특정한 열처리시간에서 표면이 c-축으로 잘 배향된 Bi2212막을 얻었지만 인쇄 회수 증가할수록 Bi2212상이 형성되지 않고 액상과 다양한 제2상이 공존하는 반응양상을 보였다. 이러한 반응양상에 대한 해석은 현재 진행 중이다. 열처리 분위기가 초전도 형성반응에 끼치는 영향이 아직까지 정확하게 밝혀지지 않았지만 산소압이 높을수록 액상형성 반응은 용이하게 일어나지만 Cu의 과도한 산화로 인하여 짧은 열처리에도 CuO가 막 표면에 형성되는 단점이 있다.

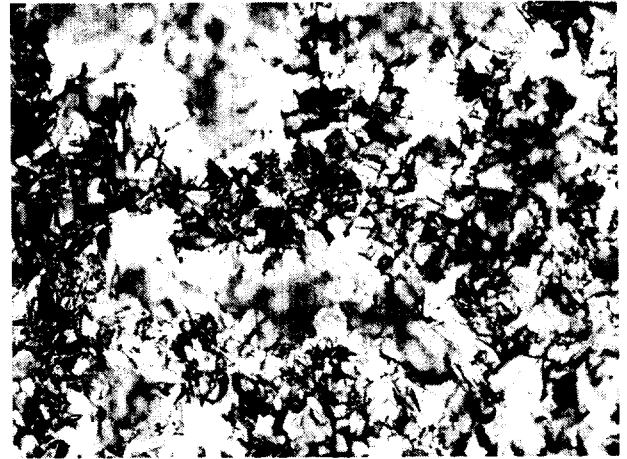
본 연구에서 채택한 Cu판과 BSCO 전구체 분말의 부분 용융에 의한 Bi2212 초전도 상 형성반응은 지금까지 연구된 바가 없기 때문에 초전도 상이 형성되는 지의 여부는 물론이고 그 반응기구도 밝혀진 것이 없다. 특히 열처리가 진행됨에 따라 산소의 계속적인 공급으로 인하여 Cu 기판의 산화가 지속적으로 일어나기 때문에 막의 총 조성은 변한다는 사실이 초전도 상의 형성기구를 연구하는데 어려움을 준다.

본 논문에서는 일정한 열처리온도에서 열처리시



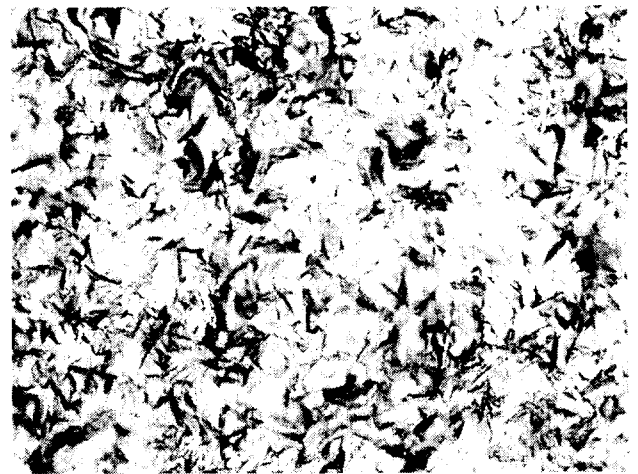
(a)

Fig. 4. Optical image for the surface of Cu/BSCO calcination powder heat-treated at 550°C for 5 min → 870°C for (a) 35 sec, (b) 40 sec, (c) 45 sec, and (d) 50 sec in air. (× 500)



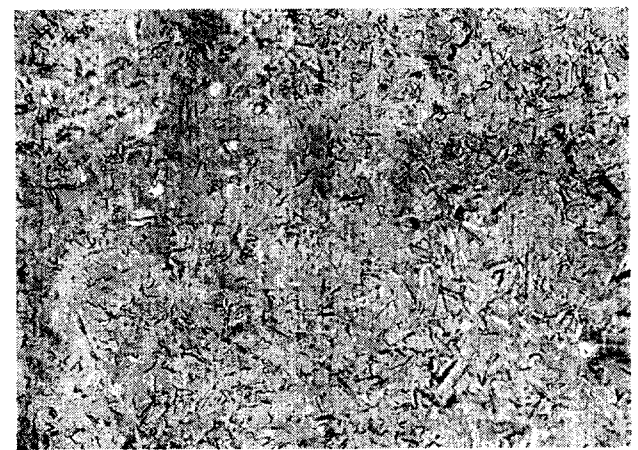
(b)

Fig. 4. Continued



(c)

Fig. 4. Continued



(d)

Fig. 4. Continued

간에 따라 Bi2212 초전도 상이 형성되는 과정을 표면 미세조직 결과를 기초로 현재까지 연구된 초전도 반응 양상만을 소개하도록 하겠다. 실험에 사용한 전구체 분말은 열처리 중에  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{SrCO}_3$ 의 카보네이트가 분해할 때 발생하는  $\text{CO}_2$

가스에 의한 영향을 제거하기 위하여 BSCO 혼합 분말을 800°C에서 48시간 하소한 다음 분쇄한 분말을 사용하였다. 그림 4(a)-(d)는 Cu 기판에 BSCO 하소분말을 1회 인쇄한 후막을 550°C에서 5분간 열처리한 다음 870°C 공기 중에서 35-50초 동안 열처리한 시편의 표면미세조직 변화를 보여주는 사진이다. 550°C에서 5분간 열처리한 이유는 Cu 기판 위에 인쇄한 paste내에 존재하는 결합제를 제거하고 2차 열처리 시에 인쇄된 Cu-free BSCO 하소분말과 초전도 형성반응을 일으킬 구리 산화물을 형성시키기 위함이다. 그림 4(a)는 870°C에서 35초간 열처리한 표면미세조직으로서 부분용융이 일어나고 있음을 알 수 있다. 그림 4(b)에서 보듯이 40초간 열처리하면 액상과 침엽수 모양의 제 2상 그리고 아직 표면 수직방향이 결정학적 c방향으로 배향되지 않은 Bi2212상이 혼재되어있고 그림 4(c)에서 보듯이 45초간 열처리하면 최소한 표면부에서는 침엽수모양의 제 2상과 액상이 사라지고 아직 배향되지 않은 Bi2212상이 주류를 이루고 있다. 50초 동안 열처리하면 그림 4(d)에서 보듯이 표면 수직방향이 결정학적 c방향으로 완벽하게 배향된 Bi2212상이 형성되는 것을 관찰 할 수 있었다.

부분용융이 일어날 때 존재하는 것으로 생각되는 상으로는 액상, Bi-free 상, Cu-rich 상이며 열처리시간이 증가하면 핵형성 위치를 정확히 알 수는 없지만 Bi2212상이 핵생성하여 성장하기 시작한다. 액상의 정확한 조성은 알 수 없지만 부분용융이 진행되고 있는 시편을 급랭한 다음 XRD 분석을 해 보았더니 c-축으로 완벽하게 배향된 Bi2201 상의 피크와 일치하였다. Bi2201 상은 온도에 의존적인 Bi와 Sr 함량과 높은 Ca 용해도를 갖고 있다고 알려져 있기 때문에[4,5] 액상의 조성은 저온에서 Bi2201 상이 안정할 수 있는 조성 범위 내에 있을 것으로 생각된다.

후막의 표면이 c축으로 배향된 Bi2212 초전도상이 형성되는 원인은 아직까지 명확하게 밝혀지지 않았지만 그림 4(d)의 50초간 열처리한 시편의 단면을 분석해본 결과 표면을 덮고있는 Bi2212상 밑으로 액상과 구리 산화물 그리고 제 2상들이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것으로 미루어 얇은 판상형태의 Bi2212상이 표면에서 random한 형태로 액상과 공존하다가 액상의 표면장력에 의하여 배향이 되거나 액상과 wetting되지 않아서 판상의 초전도 상이 액상 위에 떠서 배향되는 것으로 추측된다.

이러한 성장 양상에 대한 자세한 원인 및 기구는 현재 연구 진행 중이다.

#### 4. 결론

Cu 기판 위에 BSCO 전구체분말을 screen printing 하여 열처리함으로써 결정학적 c-축으로 배향된 초전도 막을 제조하였다. 그러나 전구체분말의 조성, 가열속도, 열처리온도, 열처리시간,

후막의 두께 그리고 분위기와 같은 열처리 변수들이 많아서 실험적으로 잘 정렬된 초전도 단상을 얻기 위한 최적의 조건을 찾는 것은 현실적으로 어려움이 많다. 표면 미세조직상의 특징적인 점은 배향된 Bi2212 상의 형성이 액상과 random한 배향의 Bi2212가 표면에 공존하는 과정을 거쳐서 이루어진다는 실험적 사실이다. 이러한 실험적 사실을 바탕으로 열처리 조건이 초전도 형성반응에 끼치는 영향을 파악하고 초전도 상이 어떻게 형성되는지를 분석한다면 잘 배향된 Bi2212 단상을 얻을 수 있는 최적의 조건을 찾을 수 있을 것으로 기대된다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] R. Hawsey and J. Daley, JOM, 47 (1995) 56.
- [2] W. E. Brockenborough and A. P. Malozemoff, JOM, 47 (1995) 59
- [3] J.M. Yoo, J.W. Ko, and H.S. Chung, Submitted to Physica C.
- [4] K.Schulze, P.Majewski, B.Hettich, and G.Petzow, Z. Metallkde. 81(1990) 836.
- [5] Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimomura, Y. Que, and K.Inaba, Physica C 159(1989) 93