

YBCO 급랭 시료를 이용한 고온초전도 후막 제작

Fabrication of HTS thick film using YBCO quenched powder

홍세은*, 두호익**, 임성우**, 한병성***

Se Eun Hong, Ho Ik Du, Seong Woo Yim, Byoung Sung Han

Abstract

YBCO HTS thick films coated using powder, Y_2O_3+L , quenched over $1200^\circ C$ was studied. Quenched powder was crushed and mixed well in order to obtain uniformly dispersed Y211. Also, the powder was prepared with various condition in other to acquire optimum micro structure. As a result, it was found that the quenched sample on $1300^\circ C$, holding time of 30min, has a better characteristic than other sample.

On the other hand, the effect of film thickness was investigated. We concluded that the initiate film thickness has to be over $150\mu m$. Especially, it was found that the film coated over 3 times with $50\mu m$ was best quality.

Key Words : YBCO, HTS, quench, thick film.

1 장 서론

현재 초전도 소자 및 초전도 한류기 등의 응용에 있어 대부분 박막을 이용한 방법이 주를 이루고 있다.[1,2] 고온초전도 박막은 높은 임계전류밀도를 보이고, 정밀한 기기의 제작이 가능하여 안정적인 특성을 얻는다는 장점이 있으나, 고가의 기판을 사용해야 하며, 대형의 기기를 제작하는데는 한계가 존재한다. 반면, 고온초전도 후막의 경우, 임계특성이 아직 박막에 미치지 못하고, 제작방법이 안정적이지 못하지만, 특성향상이 가능하다면 실 계통 적용 시 보다 현실적이라 할 수 있다.

이러한 관점에서, 초전도 후막의 특성 향상을 위한 연구 또는 후막을 이용한 응용 기기 등의 연구가 활발히 진행되어 임계 특성에 있어 일부 분야에서는 박막에 근접하는 결과를 얻고 있다.[3,4]

한편, YBCO 계열의 초전도체의 제작에 있어 Y211 과 액상의 포정반응에 의한 Y123 제작방법이 주로 사용되고 있다. 특히 초전도 시료를 고온에서 급랭시킨 후 분쇄하여, 이 시료를 시작 분말로 하는 방법은 Y211상을 고르게 분포시키도록 제어할 수 있고 이를 핀닝센터로 작용시켜 초전도체의 임계특성을 크게 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. [5,6]

이를 바탕으로, 본 실험에서는 초전도 한류기 또는 초전도 소자의 재료로써 응용할 수 있도록 고 임계전류를 얻을 수 있는 초전도 후막을 제작하고자, 2차 포정반응 온도 이상에서 급랭시킨 YBCO 시료를 이용하여 초전도 후막을 제작하였다. 우수한 초전도 특성을 얻기 위하여 급냉 온도 또는 고온에서의 유지시간 등을 변수로 조사하였으며 초전도 후막의 공정 확립을 위하여 후막 제조방법으로 잘 알려진 스크린 프린팅법을 이용하여 후막두께 및 제작기법에 대해 연구하였다.

* 전북대학교 전기공학과 석사과정
** 전북대학교 전기공학과 박사과정
*** 전북대학교 전자정보공학부 교수
전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 전북대학교
Fax:063-277-0918, E-mail:ad0927@hanmail.net

2 장 실험 방법

2.1 시료 제조

순도 99.9%의 Y_2O_3 , $BaCO_3$, $CaCuO$ 를 사용하여 $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$ 시료를 정확한 몰비로 칭량하여 제조하였다.[5] 이렇게 제작된 시료로부터 Y_2O_3 와 액상을 얻기 위하여 2차 포정반응 온도 이상의 온도로 급열시켰다. 이 때의 온도는 각각 1260℃, 1300℃, 1340℃이었으며, 또한 이들 중 1300℃의 시료는 각각 30분, 1시간, 1시간 30분을 유지하여 유지시간에 따른 변화를 알아보려고 하였다. 이 후 알루미늄 도가니에 용융 상태에 있던 시료를 상온으로 직접 꺼내어 구리판 위에서 급랭시켰다. 다음, 고체 상태의 시료를 자동유발기를 이용, 약 1시간 동안 미세하게 분쇄한 후, 오븐을 이용하여 완전히 건조시켰다. 이렇게 얻어진 시료는 900℃의 하소 및 분쇄과정을 거친 후 후막에 입히기 위해 유기바인더와 혼합하였다. 이 때 사용된 바인더는 에칠셀룰로즈와 터피놀이 9:1로 포함되었으며, 초전도시료와 바인더는 7:3의 무게비로 혼합되어 묽은 겔 상태로 만들어졌다.[7,8]

2.2 후막 제작

후막제작에 사용된 기판은 Al_2O_3 였으며, 스크린 프린팅 법을 이용하여 패턴을 입혔다. 이 때 초기두께에 따른 후막의 형성 특성을 알아보기 위하여 두께를 $50\mu m \sim 300\mu m$ 사이에서 각각 5단계로 변화를 주었으며, 또 다른 시도로써, $50\mu m$ 로 1~3회 겹칠하여 시편을 준비하였다.

이러한 조건으로 제작된 시편은 2차 포정반응을 통해 Y123상의 형성을 얻기 위해 설정된 열처리 공정이 행해졌다.

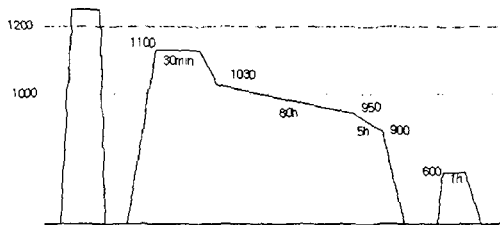


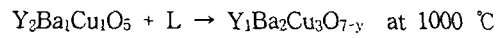
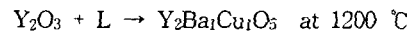
그림 1. 열처리 상태도

Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment

이 때 적용된 열처리 온도는 그림 1과 같다. 그림 1과 같이 1100℃의 온도로부터 Y211상을 형성시킨 후 1030℃에서부터 서서히 온도를 내려 2차 포정반응에 의한 Y123상의 형성을 촉진하고자 하였다.

3 장 실험 결과

YBCO 초전도체는 다음과 같은 두 번의 포정반응을 갖는 것으로 알려져 있다.



위와 같이 1200℃에서 나타나는 1차 포정반응에 의해 형성되는 Y211상을 얻기 위해, 먼저 1차 포정반응 이상의 온도에서 급냉시킨 시료의 특성을 조사하였다.

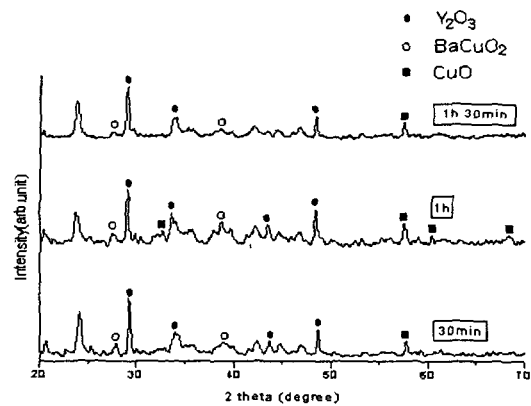


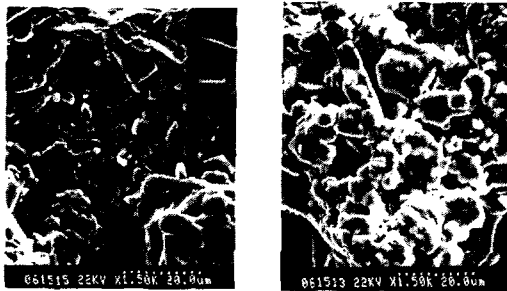
그림 2. 유지시간에 따른 시료의 X선회절분석 (1300℃)

Fig. 2 XRD patterns of YBCO quenched powder with various holding time (1300℃)

우선, 각각 1260℃, 1300℃, 1340℃의 고온에서 급냉시킨 시료를 분쇄하여 X선회절분석을 행한 결과, 1300℃의 온도에서는 Y_2O_3 상과 액상이 가장 잘 형성된 것을 알 수 있었다. 그러나 1260℃와 1340℃에서는 특정 원소의 강한 피크가 보이지 않고, 전체적으로 다양한 상이 골고루 형성되었으며, 이는 열처리 공정에서 Y211과 Y123상의 형성에 영향을 미칠 것으로 판단되었다.

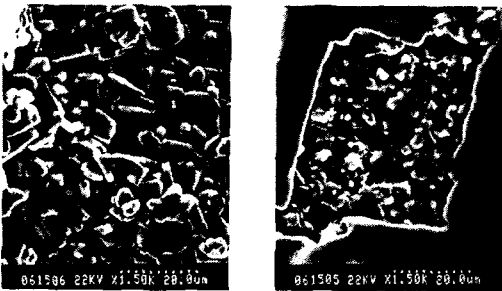
한편 급냉시킨 시료의 유지시간에 따른 영향을 조사하기 위하여 1300℃에서 각각 30분, 1시간, 1시간 30분을 유지시킨 후 급냉시켜 분쇄하여 시료를 분석한 결과, 그림 2와 같이 30분을 유지한 시편이 가장 확실한 피크를 보여 양호한 특성을 보이는 것으로 판단되었다.

이상과 같이 각각의 온도에서 급냉시킨 후 얻어진 시편을 분쇄하여 유기 바인더와 시료를 혼합하고, 기관 위에 입혀 후막을 제작하였다.



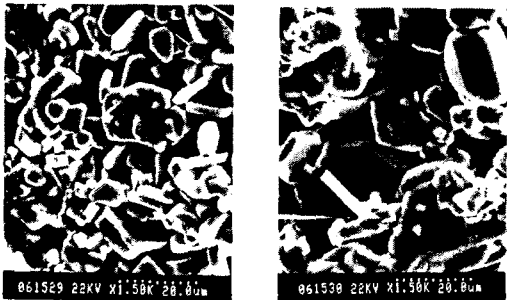
(a) 1260℃

(b) (a)의 표면사진



(c) 1340℃

(d) (c)의 표면사진



(e) 1300℃ (30분 유지)

(f) (e)의 표면사진

그림 3. 열처리 후 후막의 주사전자현미경 사진
Fig. 3 SEM of HTS thick films after heat treatment

그림 3은 제작된 후막의 결정 분포상태를 주사전자현미경을 통하여 관찰한 결과이다. 그림 3의 (a) 및 (c)와 같이 1260℃와 1340℃에서 급랭한 시료를 사용하여 제작한 후막의 경우 형성된 상은 밀도나 크기에 있어 큰 차이를 보이지 않았으나, 그림 3의 (b) 및 (d)에서 보이는 바와 같이 표면상태에 있어서는 큰 차이를 보였다. 특히 1340℃의 표면은 반응하지 않은 액상이 상당부분을 차지하고 있다. 이것은 급냉 후 각각의 온도에서 포함된 액상의 차이에 의한 것으로 사료된다.

이와 같은 결과를 바탕으로, 1300℃에서 30분간 유지한 후 급냉시킨 시료를 이용하여 후막을 제작하였다. 그림 3의 (e)와 같이 형성된 상은 다른 조건에서 제작한 시편에 비하여 훨씬 크게 형성되었으며, 표면 역시 비교적 양호하게 형성되었다.

그림 4는 1300℃에서 30분간 유지한 시편의 X선회절분석에 대한 결과이다. 분석 결과, 1300℃에서 급랭한 경우, Y211상과 Y123상이 비교적 잘 형성된 것으로 판단되었다. 그러나 초전도 특성과는 관계없는 불순물 상이 포함되었으며, 공극이 다수 발견되었는데 이것은 Y211과 Y123 형성을 위한 열처리 제어, 그리고 바인더의 영향에 의한 것으로 사료된다.

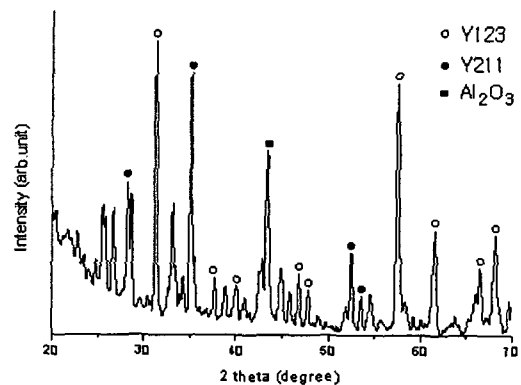


그림 4. 열처리 후 후막의 X선회절분석
Fig. 4 XRD pattern of HTS thick film after heat treatment

최종적으로 기관 위에 형성된 초전도 상은 전체적으로 밀도가 고르지 못했으나 상층과 기관 사이에 형성된 중간층의 상은 비교적 잘 형성되어 특성 향상의 가능성을 보였다. 특히 전체적인 밀도의 분포가 고르지 못한 것은 바인더가 증발하면서 생긴 현상으로 판단된다.

두께에 따른 후막의 특성을 조사해 본 결과, 초기에 $100\mu\text{m}$ 이하로 입혔을 때의 시편은 녹색을 띄며 Y211상이 주를 이루었으며, 생성된 후막의 두께 역시 고르지 못하여 적합하지 못하였다. 그러나 $150\mu\text{m}$ 이상의 시편에서는 비교적 양호한 후막이 형성되었다.

여러 층을 덮어서 제작한 후막의 경우, 같은 두께로 제작한 후막일지라도 훨씬 양호한 특성을 보였다. 특히 3번 이상 덮어서 도포한 후 제작하였을 때 가장 양호한 표면이 나타났다.

4. 결 론

2차 포정 반응 온도 이상에서 급랭시킨 YBCO 시료를 이용하여 Y211상을 형성시킨 후 이를 통하여 Y123 상이 형성된 초전도 후막을 얻고자 하였다.

각각 1260°C 와 1300°C 그리고 1340°C 에서 급랭시킨 시료를 사용하여 후막을 제작 분석한 결과, 상의 분포에 있어서는 큰 차이를 보이지 않았으나, 표면의 미 반응 액상의 분포에 큰 차이를 보였다.

한편 유지시간에 따른 상의 형성을 조사한 결과 30분 유지 시 가장 좋은 특성을 보이는 것으로 판단되었으며 이 결과를 바탕으로 1300°C 에서 30분 유지한 후 급랭시킨 시료를 사용하여 후막을 제작한 결과, 후막의 표면과 내부의 고른 상을 얻을 수 있었다.

또한 후막의 형성을 위해서는 초기 시료 도포 시 $150\mu\text{m}$ 이상으로 하는 것이 타당하다는 결론을 얻었으며, 특히 $50\mu\text{m}$ 로 3회 이상을 덮어서 도포시켰을 때 가장 양호한 상태의 후막을 얻을 수 있었다.

그러나 제작된 후막의 결정 상태에 있어 바인더의 증발 시 나타난 공극이 다수 발견되었고, 특히 부분적으로 매우 거친 단면을 보임으로써 개선해야 할 점이 보였다. 이의 개선은 적합한 바인더의 사용, 열처리 시 산소 공급량의 제어, 은 첨가 등의 방법으로 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

참고 문헌

[1] H. Hubota, Y. K. Arai, M. Yamazaki, H. Yoshino, "A new model of fault current limiter using YBCO thin film", IEEE transactions on applied superconductivity, VOL. 9, NO. 2, pp. 1365-1368, June 1999.

[2] L.P.Ivrissimtzis, M. G. Lancaster, T.S.M. Maclaeen, "On the design and performance of electrically small printed thick film $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ antennas", IEEE transactions on applied superconductivity, VOL. 4, NO. 1, pp. 33-40, March 1994.

[3] J. Tabuchi and K. Utsumi, "Preparation of superconduction YBaCuO thick film with preferred c-axis orientation by a screen printing method", Appl. Phys. Lett. 53(7), pp. 606-608, 1998

[4] Alexander Y. Ilyushechkin, Brean Williams, Felix Lo, Toru Yamashita and Peter Talbot, "Continuous Production of Bi-2212 thick film on silver tape", IEEE transactions on applied superconductivity, VOL. 9, NO. 2, pp.1912 - 1915, June 1999.

[5] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, Y. Shiohara, N. Koshiwaka and S. Tanaka, "Melt processing of bulk high T_c superconductors and their application" IEEE transactions on magnetics, VOL. 27, NO. 2, pp. 1479-1486, march 1991.

[6] M. Murakami, "Melt processing of YBaCuO superconductors and critical currents", Mod. Phys. Lett. VOL. 4, pp. 163-179, 1990.

[7] F. Yang, Y. Lin, K. H. Wu, G. Larkins, "Thermal cycling behavior of YBCO high temperature Superconductor thick films", IEEE transactions on applied superconductivity, VOL. 9, NO. 2, pp. 1975 - 1978, June 1999.

[8] A. Bailey, G. Alvarez, T. Puzzer, "Josephson behavior for high critical current density $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ thick films on YSZ substrates", Physica C167, pp.133-138, 1990.