

Y-Ba-Cu-O 초전도체의 제조공정기술



한상철
전력연구원 에너지환경고등연구
소 선임연구원



한승호
전력연구원 에너지환경고등연구
소 선임연구원



성태현
전력연구원 에너지환경고등연구
소 신기술그룹 선임연구원

1. 머리말

고온초전도 기술의 실용화가 급진적으로 추진되고 있는 세계 추이에 적극적으로 대응하기 위하여 고온초전도체의 임계전류밀도의 향상에 관한 연구는 절대적으로 필요한 것이며, 이 문제는 무엇보다 미세구조적 측면에서 풀어나가야만 할 것이다. 따라서 많은 연구 그룹들이 여러 재료제조 공정 및 화학조성의 첨가 또는 변화를 주며 임계전류밀도를 향상시키려는 노력을 하고 있다 [1-6]. 대표적인 제조기술은 고상소결법, 용융용고법, 화학액상법, 그리고 박막법이 있고 그 중 고온초전도체의 용융용고 제작법은 임계전류밀도(J_c)를 증가시키는 데 가장 좋은 방법이며 실제 응용을 위한 많은 연구노력 중에서 가장 중요한 연구영역 중 하나이다.

고온초전도체의 임계전류밀도에 영향을 주는 인자로서는 짧은 코히런스 길이, 이방적 결정구조, 약한 결합(weak link), 결정의 불규칙적 배향, 그리고 로렌츠 힘 등을 들 수 있다. 이 중에서 짧은 코히런스 길이와 이방적 결정구조는 고온초전도체의 고유특성이므로 인위적으로 개선하기 어렵다. 그러나 약한 결합으로 작용하는 고경각입계와 결정의 불규칙한 배향, 그리고 자속고정점(flux pinning center) 역할을 하는 미세결합들은 미세구조를 제어함으로써 인위적으로 개선 될

수 있다. 이러한 입계나 미세결합 등은 용융용고법을 이용한 초전도벌크 제작공정 중에 조절될 수 있고 초전도 용융분야에 따라 요구되는 초전도특성이 다르기 때문에 요구에 맞는 다양한 용융용고법이 개발되었다.

고온초전도체 응용에는 크게 세 종류가 있다. 첫 번째 종류는 전력손실 없이 고전류를 수송하고 고자기장을 발생시키기 위한 고임계전류밀도(J_c)를 갖는 선재와 테이프이고, 둘째는 부양과 차폐를 위한 강한 자력고정능력을 갖는 벌크재료이다. 그리고 셋째는 Josephson tunneling effect와 같은 양자 현상을 일으키는 초전도소자에 응용하기 위한 박막이 있다. 첫 번째와 두 번째 종류는 자기장을 가한 상태에서 높은 임계온도 뿐만 아니라 10^4 - 10^6 A/cm² 수준의 임계전류밀도(J_c)를 필요로 한다. 한편, 세 번째 종류는 전자 소자를 만들기 위해 원자적으로 편평한 표면과 명확한 계면을 갖는 박막을 필요로 한다. 결합 없는 벌크 단결정은 용융체로부터 성장시키는 방법으로는 만들 수 없다. 그러므로 용융체를 이용한 결정성장 방법과 결정성장 기구를 잘 이해해야만 초전도 응용에서 중요한 역할을 하는 미세구조를 조절할 수 있다.

요업공정에서는 소결이 매우 일반적이고 많은 장점을 갖고 있지만, 입계에 존재하는 약한 결

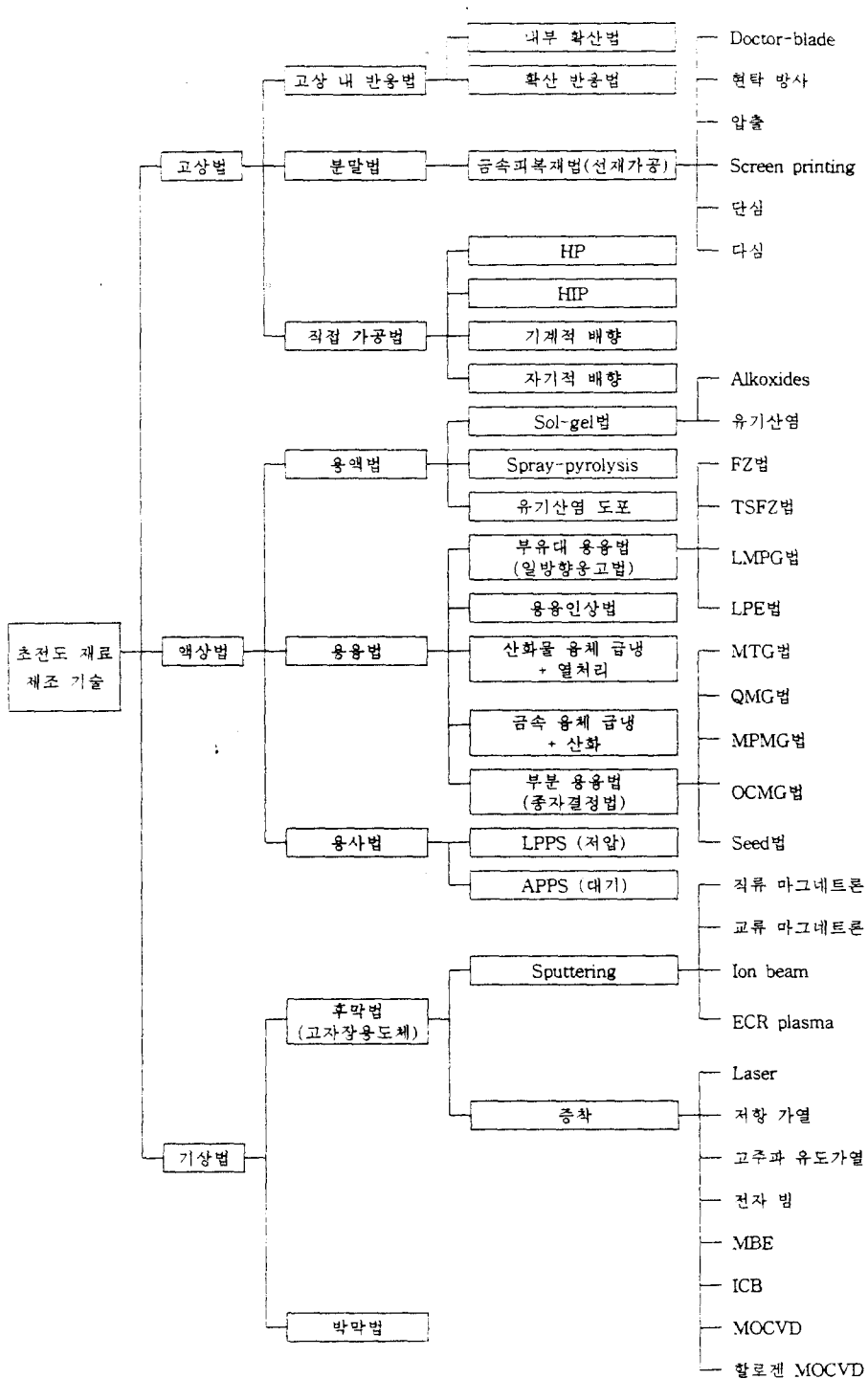


Fig. 1. Tree of high temperature superconductor processing technologies.

합의 존재 때문에 고임계전류밀도(J_c)를 갖는 산화물 초전도체 제작에는 실패했다. 산화물 초전도체는 초전도 전류가 Cu(2)-O면으로만 이동하는 매우 이방적 성질을 갖고 있고 이러한 큰 이방성을 고려하여, 많은 연구자들이 특정한 방향, 즉 ab면을 따라서 입자들을 정렬시키려고 하였다. 그러한 노력 중의 하나가 자기장이나 단축응력을 가해준 상태에서 소결하는 것이었는데 입자들을 정렬시키는 데에는 효과적이었지만 Cu(2)-O면의 coupling이 많이 개선되지는 않았다. 다행히 Y-Ba-Cu-O 고온초전도체는 1010°C 정도의 녹는점(포정 온도)을 갖고 있기 때문에, 단결정 및 일방향 집합조직을 얻는데 효과적인, 다양한 용융용고법이 개발되었고 많은 연구자들에 의해 약한 결합 문제가 극복되었다.

초전도 제조기술은 그림 1에서 보듯이 크게 고상법, 액상법, 그리고 기상법으로 나눌 수 있고 그 아래에 많은 세부기술들이 있다. 이 글에서는 가장 응용가능성이 높은 고온초전도체 합성기술을 고상소결법, 용융용고법, 화학액상법, 그리고 박막법으로 나누어 설명하였다.

2. 고온초전도 제조기술

2-1. 고상 프로세스

(1) 소결법

고상프로세스는 원료의 분말을 원하는 조성대로 배합한 후 성형, 가공하여 고상선 온도 이하에서 소결하는 방법으로, 통상의 세라믹스 프로세스에 해당한다.

이 프로세스는 우선 원료로서 분말을 사용하기 때문에 성형성과 가공성이 아주 우수하고 자유롭게 배합비를 변화시킬 수 있어

서, 비교적 용이하게 원하는 조성의 초전도체를 만들 수 있다. 그림 2는 고상소결법으로 만든 초전도체의 미세구조로서 배향되지 않은 길쭉한 모양을 갖고 있다[7]. 일반적으로 소결된 Y123의 임계전류밀도는 약 100-1000 A/cm²(77K, 0T) 정도로서 매우 낮다. 이와 같이 배향성과 치밀성을 높이기가 어려우므로, 임계전류밀도를 높이는 데는 이것이 큰 장애가 된다. 그러나 여러 가지 프로세스의 개선에 따라 최근에는 비교적 높은 임계전류밀도가 얻어지고 있다.



Fig. 2. Microstructure of YBCO superconductor prepared by sintering process[7].

여기서는 높은 임계전류밀도를 얻는 대표적인 방법으로 은 피복재법과 핀고정점을 도입한 특수 프로세스에 관하여 설명하겠다.

(2) 은피복재법

은피복재법은 소결법으로 곤란한 배향화를 기대할 수 있는 프로세스로서 최근 주목을 받고 있다. 게다가 긴 선재를 만드는 것이 가능하여 선재화 프로세스로도 좋은 방법이다.

이 방법에서는 우선 은 파이프에 초전도체 분말을 봉입하고 파이프를 가공하여 고온초전도 선재 혹은 테이프제를 제조한다. 구체적으로는 고상소결법과 똑같은 방법으로 제조한 소결체를 분

쇄하여 은 파이프에 넣은 후 압연가공을 한다. 그러나 압연가공 후의 상태로서는 초전도 특성을 보이지 않기 때문에 재차 열처리를 해야 한다. 피복재로서 은을 사용하는 이유는 은이 비교적 산소를 통과시키기 쉬워, 초전도 산화물 내부의 산소비를 열처리 분위기에 따라 조절하기 쉽기 때문이다. 이 방법으로 만든 Bi계의 임계전류밀도는 24,000 A/cm² [8]이고 Y계, T1계의 임계전류밀도는 각각 4,100 A/cm²와 10,800 A/cm² (77K, 0T)로 Bi계에 비해서 낮다.

(3) 핀고정점 도입을 위한 특수 프로세스

YBa₂Cu₃O_{7-x}(Y124)은 고압하에서 안정하며 YBa₂Cu₃O_x(Y123)에 비해 저온에서 안정 영역을 갖는 화합물이다. 여기에서 소개하는 열분해법에 의한 핀고정점 도입법은 이러한 성질을 이용하여 Y124상을 고온에서 분해시켜 <CuO> 상을 Y123상 입자내에 석출시키는 방법이다.

구체적으로는 YBa₂Cu₃O_x 분말과 산화구리(CuO) 분말을 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 4의 비율로 혼합하여, 산소분위기 810°C에서 12일간 열처리하여 일단 124상 결정을 만든다. 그 다음 5분내에 920°C까지 온도를 올려 90초간 이 온도를 유지하며 분해 반응을 진행시킨 후, 약 1분내에 750°C까지 냉각시킨다. 그 후 산소 분위기 중에서 16시간 동안 380°C까지 천천히 냉각시켜 분해 생성물인 Y123상에 산소를 공급한다.

이 방법으로 제작된 소결체의 임계전류밀도는 10⁶ A/cm²(77K, 0.9T) 정도로 앞에서 서술한 고상소결법에 의한 소결체의 임계전류밀도보다 100배 우수해진 것을 알 수 있다. 이 시편의 미세조

직 관찰해 보면 1,000-4,000 Å의 산화구리가 Y123상 내에 분산해 있고, 동시에 미세한 결합이 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다. 이러한 것들이 판고정점으로 작용하고 있는 듯하다.

2-2. 용융-응고법

(1) Melt - Textured - Growth (MTG) 법

초전도체의 임계전류밀도를 향상시키기 위해서는 임계의 면적을 최소한으로 줄이고 특히 전류가 흐르는 방향에 c 축이 놓이지 않게 하는 일이 중요하다. 용융 공정은 이러한 관점에서 소결 공정의 단점을 상당부분 개선할 수 있었다. 용융 공정은 초전도 재료를 일단 용융시켰다가 재결정시키는 방법으로, 용융된 상태에서 온도구배를 주어 서서히 응고시키면 온도구배의 방향으로 단결정이 형성되는 현상을 이용한 것이다. 그림 3의 상태도에서와 같이 1200°C와 1000°C 부근에서

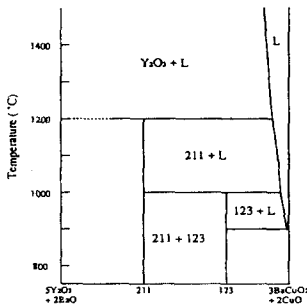


Fig. 3. Pseudo-binary phase diagram of Y-Ba-Cu-O.

포정 반응이 있고 1010°C 이하에서 Y123 초전도상이 안정한 영역이 된다. 이 공정은 Y123 조성의 초전도 분말을 1010°C 이상으로 가열하여 Y₂BaCuO₅상 (Y211)과 Ba-Cu-O 액상으로 부

분 용융 (partial melting) 시킨 후 다시 Y123 상이 생성되는 온도로 서서히 냉각시켜 초전도 입자들을 성장시키면 그림 4와 같이 입자크기가 크고 한 방향으로 배열된 조직을 얻을 수 있다.

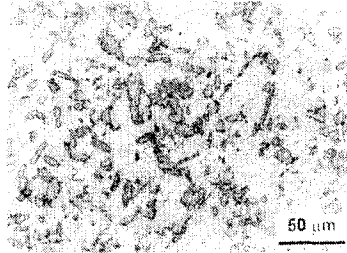


Fig. 4. Microstructure of YBCO superconductor prepared by melt process[7].

이 방법을 사용하여 개선된 사항들은 크게 두 가지로 볼 수 있다. 첫번째로, 입자들을 c축 방향으로 적층시켜 전류가 흐르는 방향에 고각 임계가 놓이지 않게 함으로써, 전자기적 성질의 이방성이나 짧은 coherence length로 인해 유발된 임계의 약결합 문제를 어느 정도 극복할 수 있었다. 두번째, (Y211+액상)으로 부분 용융된 상태에서 다시 Y123이 형성되는 과정에서 미반응된 Y211 입자들이 Y123 결정립 내에 포획된다. 이 Y211 입자들은 Y123의 미세조직을 향상시키며, 정확한 기구는 판명되지 않았지만 플럭스 피닝에도 기여하여 임계전류밀도와 자기부상력에 유익한 것으로 알려져 있다. 그림 4는 a-b면 방향으로 길게 배열된 결정립과 그 내부에 포획된 Y211 입자들을 나타낸다.

이 방법은 Jin[6] 등에 의해 용융집합공정 (MTG: melt texture growth)라는 이름으로 처음 개발되었으며 그 이후에 여러가지로 변형되어 연구되었다. 서냉 시에 온도구배를 주면

MTG에서와 같이 한 방향으로 길게 자란 미세조직을 얻을 수 있지만, 온도구배 없이 서냉할 경우에는 결정의 방향성은 없으나 그 크기가 수 cm 단위에 이르는 큰 결정립들을 얻을 수 있다. 또 Y123 상을 1200°C 이상의 (Y₂O₃+액상) 영역으로 용융시켜서 Y₂O₃ 단계에서부터 Y211과 Y123의 형성을 제어하고자 하는 방법도 시도되었으며, 제 3의 원소를 첨가하여 Y211의 분포를 조절하려는 연구도 있었다. 이러한 방법들은 모두 Y123 결정립의 방향성을 향상시키고, 자장속박에 기여하는 Y211 입자들을 미세화, 균일화하기 위하여 비롯된 것이다.

MTG 시편의 임계전류밀도 (J_c)는 자기장이 없는 77K에서 10⁴ A/cm²를 초과한다. 이것은 입자 정렬이 약한 결합을 상당히 제거하고 J_c의 자기장 의존성이 소결 시편보다 우수하다는 것을 가리킨다.

(4) Seeded-Melt-Growth 법

Y123상의 핵형성 속도는 원칙적으로 과냉/과포화에 의존한다. 그러므로 한 시편 내에 얼마나 많이 어떤 배향을 갖는 입자가 성장하는 지는 모른다. 그러나 앞에서 언급했듯이 고온초전도체는 결정학적으로 이방적이고 고경각 임계는 임계전류밀도를 감소시키기 때문에 결정 배향과 입자수를 조절할 필요가 있다.

최근에 Y₂O₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃, ZrO₂ 분말과 MgO 단결정과 같은 특정한 물질이 Y123상 형성을 위한 비균질 핵생성 씨앗으로 사용될 수 있다는 보고가 있었다 [9,10]. 소량의 이런 물질이 부분적으로 용융된 Y123 시편 위에 놓일 때, 입자 성장 초기에 씨앗 주위의 Y123 성장은 잘 조

절된다. 이런 씨앗 재료들은 녹는점들이 Y123의 포정온도보다 높기 때문에 melt texturing를 위한 서냉 단계 동안 비균질 핵형성 자리로 작용될 수는 있지만 Y123와 결정구조 및 격자상수가 다르기 때문에 단결정 Y123 입자를 얻기가 쉽지 않았고 결정배향도 완벽하게 조절될 수 없었다.

Y123보다 높은 포정온도를 갖고 있는 Sm123와 Nd123같은 희토류 RE123 단결정이 씨앗으로 사용될 수 있고 Y123가 포정온도 이상으로 가열된 다음 서냉 또는 과냉할 때 Y123와 Sm123의 격자상수가 비슷하기 때문에 Sm123/Y211+액상 계면에서 Y123가 epitaxial하게 단결정으로 성장하게 된다. 이렇게 자라난 단결정은 크기가 수 cm에 이르며 강력한 자기부상력을 나타낸다. 그림 5는 종자결정 성장법으로 만든 단결정을 위에서 본 모습이다. 사각형 모양의 Y123 단결정이 성장된 모습을 보여준다. 이 방법에 의해 제조된 단결정의 물성은 열처리온도나 시간, 냉각방법 속도, 조성, 그리고 종자결정을 Y123 성형체 위에 올려 놓는 방법 등의 여러 가지 공정 변수에 따라 좌우되며 현재 이에 대한 연구가 진행 중이다.

이 중에서 고품위의 단결정을

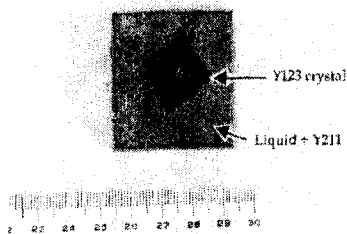


Fig. 5. YBCO superconductor grown by top-seeded melt process[7].

빨리 성장시킬 수 있는 2단계 과냉공정에 대하여 간략하게 소개하겠다. 냉각방법에 해당하는 변수는 2 가지가 있는데 서냉과 과냉방법이다. 일반적으로 서냉을 통하여 단결정을 제조할 때 냉각 속도는 1°C/h 정도로 하는 것이 보통이며 약 100 시간 가량의 시간이 냉각에 소요된다. 서냉 시에는 반응 도중에도 계속 온도가 변하므로 단결정의 성장속도가 계속 변화하고, 따라서 결정의 특성도 균일하지 않게 된다는 단점이 있다. 반면 과냉으로 단결정을 제조할 경우에는 정해진 온도에서 등은 열처리를 하는 것이므로 결정의 특성이 시편전체에 걸쳐 균일하다는 장점이 있다. 또한 정해진 조건에서의 결정 성장과 반응을 분석하기가 용이하며 서냉에 비해 비교적 짧은 시간에 결정성장이 이루어진다는 특성을 지니고 있다.

과냉으로 단결정을 제조할 경우 결정 성장 속도와 성장된 결정의 방향성은 서로 상반되는 결과를 보였다. 과냉이 작을 때는 핵생성과 결정성장의 구동력이 작기 때문에, 방향성이 우수한 결정을 얻을 수 있었지만 공정에 매우 긴 시간이 소요되었다. 이보다 큰 과냉에서는 핵생성과 결정성장 구동력이 증가하므로 상대적으로 짧은 시간 안에 결정을 성장시킬 수 있다. 그러나 매우 큰 과냉에서는 성장속도는 빠르지만 핵생성의 구동력 또한 매우 커서 결정의 방향성을 제어하기 어렵다는 단점이 있었다. 그러나 단결정 제조공정에서는 방향성이 우수한 결정을 얻는 것이 중요하므로 시간이 오래 걸림에도 불구하고 높은 온도로 과냉하는 방법을 택할 수밖에 없었다. 따라서 단결정의 방향성을 해치지 않으면서도 짧은 시간 안에 공정을

완료할 수 있는 2단계 과냉방법을 개발하여, 즉 핵생성과 결정성장의 구동력을 단결정 성장에 적합하도록 활용하여 초전도특성 저하 없이 공정에 소요되는 시간을 단축시킬 수 있었다. 이는 과냉이 작은 온도에서 Y123의 핵을 안정화시킨 후 과냉이 큰 온도에서 이를 빨리 성장시킨다는 개념으로부터 출발한 것이다. 2단계 과냉법을 이용하면 기존의 과냉법에 비하여 초전도특성은 떨어지지 않으면서 공정시간을 약 1/3로 줄일 수 있다.

2-3. 화학액상 프로세스

(1) 화학액상법

화학액상법이란 원하는 조성의 구성금속성분을 포함한 화합물의 용매를 사용하여 미세 분말을 만들거나, 가공 프로세스와 연결시켜 직접 섬유나 후막을 만드는 프로세스이다. 이 프로세스의 특징은 우선 구성금속성분의 혼합이 용액 중에서 행하여지므로 이온 차원에서의 균일 합성을 할 수가 있다는 점이다. 또한 화학반응에 의한 침전을 이용하므로 미세화가 가능하며, 따라서 저온합성도 가능해진다. 다만 공정이 복잡하고 대량생산에 문제가 있다는 단점이 있다.

(2) 졸겔법

최근에 용해도가 낮은 구리의 원료에 질산염을 사용하여, 균일성이 높은 Y계 초전도 미세분말을 제조하는 데 성공하였다. 이 방법은 Y-부록사이드나 Ba-에톡사이드를 각각 크실렌이나 에탄올에 용해시킨 질산염을 첨가하여 60°C의 질소 기류 중에서 24 시간 놓아둔 후 알코올을 증발시켜 겔(gel)을 만든 다음, 150°C에서의 진공 건조를 통해 잔류 질산을 제거한다. 또한 $YBa_2Cu_3O_x$

분말 제조는 이 겔을 진공 중에서 10시간 소성한 후, 650°C와 500°C 산소분위기에서 수십 시간 내지 수백 시간 열처리하는 것이다. 이렇게 하여 얻어진 분말은 1차 입경이 0.05 μm 이하의 초미립자로, 이 방법에 의한 미세화는 원료의 선정에 따라 탄산염 생성을 방지하여 저온 소성이 가능해진 덕분인 것이다.

(3) 스펀 코팅법

이 방법은 탄산염의 생성을 방지하기 위하여 원료인 BaCO_3 , $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 를 에탄올 중에서 트리플루오로아세틸산과 반응시켜 출발 재료를 얻고 있다. 이 출발 재료를 1 μm 이하의 두께로 SrTiO_3 기판 위에서 스펀코팅하며, 이것을 저산소압 수증기 분위기에서 700°C까지 승온시켜 1 시간을 유지한 다음 분위기를 건조 산소 분위기로 바꾸어 400°C까지 서냉시킨 후, 8 시간 이상 유지하여 시료를 얻게 된다. 이 시료는 표면이 평탄하며 기판에 대해 수직으로 c축이 배향한 조직을 갖고 있어, 77K에서 $11 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 임계 전류밀도를 나타낸다.

2-4. 박막 프로세스

(1) 스퍼터링법

산화물 고온초전도체의 박막화에 최초로 성공한 것이 바로 스퍼터링법이다. 이 방법은 기판과 타깃 사이에 플라즈마를 생성하여, 그 플라즈마 입자에 의해 타깃 표면의 원자를 부딪치게 하여 기판 위에 축적시키는 방법으로, 비교적 높은 산소분위기(0.01~100 Pa)에서도 성막이 가능하다. 따라서 산화물 박막의 제조에 적합한 방법이라 할 수 있다. 특히 산소 플라즈마라고 하는 활성화한 산소 중에서도 성막이 가

능하기 때문에, 처음부터 산소원에 있어서 그리 큰 문제는 없었다. 그러나 원소의 차이에 따라서 생기는 스퍼터 속도의 차이나 기판 위에서의 부착계수의 차이, 생성된 박막 표면의 재스퍼터 등에 의해 얻어진 박막과 타깃과의 조성의 차이가 문제시되었다. 특히 구리가 박막 내부에 들어가기 어렵다는 것이 지적되어 조성 맞추기가 첫번째 과제로 제시되었다. 이 문제는 타깃 조성에 미리 구리를 많이 놓아두거나 또는 기판을 플라즈마 밖으로 내놓아 플라즈마에 의한 재스퍼터를 방지하는 방법 등으로 해결하여 왔다.

(2) 레이저 애블레이션법

스퍼터링법보다도 높은 산소 분위기 속에서 성막이 가능한 것이 레이저 애블레이션법이다. 사용되는 레이저 광의 종류에 따라 그 프로세스의 차이는 있으나, 최근에는 불화 아르곤(Ar) 레이저로 대표되는 단파장 엑시머 레이저를 사용하는 방법이 일반화되었다.

이 방법은 타깃 표면에 단파장 레이저광의 펄스를 조사하여 타깃 표면의 분자를 한꺼번에 부딪치는 방법이다. 그러나 빛을 조사한다기보다도 에너지를 타깃 표면에 부딪치게 한다는 의미로 받아들이는 편이 보다 쉽게 이해될 것이다. 이렇게 하여 타깃 표면층을 한번에 불어 날리는 것과 동시에, 기판과 타깃 사이에 일시적으로 플라즈마를 생성시켜 산소를 활성화시키는 것이다. 타깃 표면으로부터 나온 입자는 이온, 원자, 클러스터(원자의 덩어리)등 여러 종류로 되어 있으며 이것들이 산소 분위기 혹은 산소 플라즈마 속에서 기판 쪽을 향하여 날아다닌다. 1 펄스당 증

착량은 최고 1 초간 100 분의 1 ml로, 성막으로서서는 상당히 큰 것이다. 펄스간의 시간을 변화시킴으로써 외관상의 성막속도를 자유롭게 설정할 수 있으며, 이런 의미에서 볼 때 일종의 디지털 증착법이라도 할 수 있다. 이 방법에 의해서 생성된 박막의 조성은 타깃의 조성과의 차이가 없으며, 이런 점에서 스퍼터링보다 우수하다. 그러나 클러스터와 같은 큰 입자도 기판 위에 도달할 수 있기 때문에 마이크로적인 견지에서 볼 때 표면이 거칠어질 염려가 있다.

(3) 진공증착법

고진공 중에서 화합물의 구성 원소를 독립으로 증착시키는 이 방법은 산소 공급 방법이 처음부터 큰 문제로 대두되었다. 이것이 스퍼터링법에 비해 뒤쳐지는 주된 원인인 것이다.

연구 초기의 시료는 전부 성막시킨 후 산소 중에서 가열 처리하였고, 충분한 산소를 도입시켜 초전도체 화하였다. 그 후 갑자기 주목받게 된 것이 반응성 증착으로, 이는 가스와 금속을 반응시켜 가면서 증착시키는 데 자주 이용되던 방법이다. 이 방법을 통하여 0.01 Pa (1 Pa는 0.01 mbar, 표준 대기압은 10만 Pa)의 산소 플라즈마 중에서 각 원소를 전자빔으로 가열하여 증발시켜 증착시키는 것으로 분자의 산란이 적고 결정성이 좋은 초전도 박막을 얻을 수 있었다. 이 방법으로 얻어진 박막은 오늘날 날에도 양질의 박막 중 하나에 속한다.

(4) 화학기상 성장법

화학기상 성장법(CVD)은 원료로서 금속의 할로젠 화합물을 사용하는 것(할로젠화 CVD)과

유기금속을 사용한 방법(MOCVD)으로 크게 분류한다. 특히 MOCVD에 있어서는 원료의 종류가 중요한 포인트가 되기 때문에, 우선 원료의 개발이 중요한 연구 과제로 되었다. 원료는 기판 부근까지 안정하게 수송시켜 기판 위치에서 분해시켜야 하므로, Ba과 같이 반응성이 높은 알칼리 토류금속 원료의 개발에 좀더 많은 시간이 걸렸던 것이다. 그 때문에 앞에서 설명한 물리적 방법에 비해 결과적으로 크게 뒤쳐지게 된 것이다. 그러나 일단 원료가 개발되면 원료가스의 유량을 제어함으로써 성장 속도, 막의 두께 제어를 어느 정도 자유롭게 조절할 수 있게 된다. 현재는 100 Å 이하의 초박막의 제도가 진행되고 있다. CVD는 가스를 원료로 하므로 대량 생산에 적합한 방법이며 실용화하기에는 가장 효과적인 성막법 중의 하나일 것이다. 그러나 실용화에 있어서의 문제점을 들면 기판 부근에서의 화학반응을 필요로 하기 때문에 기판 온도를 고온으로 유지해야 하는 것이다. 이와 같은 열 CVD법에 반하여, 최근에는 플라즈마를 병용한 플라즈마 CVD, 빛을 이용한 광 CVD 등에 의해 성막 온도는 점차 저온화되고 있다.

3. 맺 음 말

고온초전도체의 응용을 위해 우선적으로 확보해야 할 고온초전도체 제조공정기술이 소개되었

다. 초전도체 제조기술은 고상소결법, 용융용고법, 화학액상법 그리고 박막법으로 분류하여 각각의 제조 방법 및 장단점 등을 고찰해 보았고 특히 응용가능성에 가장 가까이 다가와 있는 벌크 형태의 고온초전도체를 단결정이나 일방향으로 배향된 다결정으로 성장시키는 용융용고법과 종자결정법이 RE123 초전도체를 중심으로 고찰되었다. 여러 가지 용융용고법을 사용하여 성장시킨 결정의 임계전류밀도는 1 Tesla, 77 K에서 10^4 A/cm²을 넘어섰고 고품위 단결정의 크기는 2 in에 육박하였다. 이러한 결과는 가까운 장래에 고온초전도체가 응용될 수 있는 가능성을 제시해 준다. 아직까지 확실하게 규명되고 있지 않은 Y123 성장기구나 자속고정점의 형성기구가 밝혀진다면 응용시기는 더욱 앞당겨질 것이다.

참 고 문 헌

[1] K. Chen, B. Maheswaran, Y. P. Liu, B. C. Giessen, C. Chan, and R. S. Markiewicz, Appl. Phys. Lett., 55권, pp.289, 1989.
 [2] Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, In-Soon Chang, and Dong-Yeon Won, J. Mater. Res., 8권, pp.699, 1993.
 [3] Y. Kanamori and Y. Shiohara, J. Mater. Res., 11권, pp.2693, 1996.
 [4] S. Honjo, M. J. Cima, M.

C. Flemings, T. Ohkuma, H. Shen, K. Rigby, and T. H. Sung, J. Mater. Res., 12권, pp.880, 1997.

[5] X. Yao, M. Sumida, and Y. Shiohara, J. Mater. Res., 11권, pp.2711, 1996.
 [6] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith, Appl. Phys. Lett., 52권, pp.2074, 1988.
 [7] 성태현, 김진중, 현옥배, 한승호, 한상철, 이준성, "고임계 전류밀도를 갖는 고온초전도체 연구", 한국전력공사 전력연구원 중간보고서, pp.191, 1998.
 [8] Ling Hua, Jaimoo Yoo, Jaewoong Ko, Haidoo Kim, Hyungsik Chung, and Guiwen Qiao, Proceedings of the 8th Korean Conference on Materials and Applications of Superconductivity, Yongpyung, Kangwondo, Korea, pp.312, 1998.
 [9] Masato Murakami, Melt Processed High Temperature Superconductors, World Scientific, Singapore, 1992.
 [10] A. Kondoh, S. Kagiya, H. Takaichi, N. Sakai, M. Murakami, H. Fujimoto, N. Nakamura, N. Koshizuka, and S. Tanaka, Proc. Int. Workshop on Supercond., Honolulu, Hawaii, pp.272, 1992.

< 주진호 위원 >