

Cu-free 전구체를 이용하여 구리 기판 위에 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 초전도 후막의 제조 및 특성

Fabrication and Characterization of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Superconductor Thick Films on Cu Substrates using Cu-free Precursors

한상철*, 김상준*, 한병성**, 한영희*, 성태현*
(Sang-Chul Han*, Sang-Joon Kim*, Byoung Sung Han**, Young-Hee Han*, Tae-Hyun Sung*)

Abstract

Well-oriented $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212) superconductor thick films were fabricated successfully on Cu tapes by liquid reaction between Cu-free precursors of $\text{Bi}_x\text{Sr}_y\text{CaO}_z$ ($x=1.2-2$) and Cu tapes. Cu-free Bi-Sr-Ca-O powder mixtures were screen-printed on Cu tapes and heat-treated at 850-870°C for several minutes in air, oxygen, nitrogen and low oxygen pressure. In order to obtain the optimum heat-treatment condition, we studied the effect of the precursor composition, the printing thickness and the heat-treatment atmosphere on the superconducting properties of Bi2212 films and the reaction mechanism. Microstructures and phases of thick films were analyzed by optical microscope and XRD. The electric properties of superconducting films were examined by the four probe method. At heat-treatment temperature, the thick films were in a partially molten state by liquid reaction between CuO of the oxidized copper tape and the precursors which were printed on Cu tapes. During the heat-treatment procedure, Bi2212 superconducting particles nucleate and grow in preferred orientations.

Key Words(중요용어): Bi2212 superconductor, copper tape, partial melting, screen printing, Cu-free precursor

1. 서론

고온초전도 선재 제조기술은 고온초전도체의 발견 이후 다양한 응용성 때문에 현재 활발히 연구가 진행되고 있고 지난 몇 년 동안 대전류 응용분야에서 괄목할 만한 진전이 이루어져서[1,2] 이미 미국 전력회사에서는 2000년에 초전도 케이블을 설치하겠다고 선언[3]할 정도로 실용화 차원에 접근한 기술이다.

고온초전도 선재가 응용되기 위해서는 유연하면서도 강한 기계적 특성과 미세조직을 배향화하여 큰 전류를 수송할 수 있는 능력이 있어야만 한다. Bi-계 고온초전도체는 Y-계 고온초전도체 보다 가공성이 우수하다. 따라서 지금까지 초전도 선재 제조기술 연구는 Bi-계 고온초전도체를 중심으로 기계적 특성을 향상시키기 위한 피복재 연구와 임계전류밀도를 높이기 위한 제조공정 개발에 집중되었고 그 결과 은 피복을 사용한 PIT(Powder In Tube) 공정이 개발되었다[4]. 현재 가장 많이 사용되고 있는 이 공정은 은 튜브에 초전도 분말을 넣고 열처리 전에 압연과 인발을 통하여 선재나 테이프를 만든 후 열처리를 하는 방법으로서 미세조직의 배향화를 높이기 위해서 열처리 중간에 수 차례

* : 한국전력공사 전력연구원
(대전광역시 유성구 문지동 103-16, FAX : 042-865-5804, E-mail : schan@kepri.re.kr)

** : 전북대학교 전기공학과
2000년 1월 24일 접수, 2000년 3월 13일 심사완료

의 압연이나 인발 작업이 추가되는 방법이다. 제조된 선재는 실용화에 가장 근접해 있는 고온초전도 자석 및 고온초전도 케이블에 적용되고 있으나, PIT 법으로 제조된 은 피복 Bi-계 고온초전도 선재는 제조공정이 복잡하고 제조시간이 길어서 대량생산하는데 문제가 있고 피복재로 은을 사용하기 때문에 제작비용이 비싸다는 결정적인 단점을 갖고 있다. 미국의 DOE에 따르면 경제성 있는 선재 가격은 \$0.01/ampere-meter인데 반하여 현재 은피복 선재의 제조비용은 \$1/ampere-meter 수준이다[5]. 이와 같은 고비용은 고온초전도 선재가 사용되는 초전도 기기들이 상용화되는데 걸림돌이 되고 있다.

본 연구는 금속피복재로 은 대신 동을 사용하여 저비용으로 Bi2212 고온초전도 선재 제조를 목적으로 하였다. 이 기술의 장점은, 무엇보다도 먼저 획기적인 비용의 절감이 예상되고, 또한 종래 기술인 PIT법은 고상반응으로 제조하는데 수 십시간이 소요되는데 반하여, 동피복 기술은 액상반응을 이용하여 수분간으로 획기적으로 공정시간을 단축할 수 있는 등 은을 동으로 대체함에 따른 비용절감 뿐만 아니라 공정시간이나 절차 면에서도 획기적으로 개선되는 기술[6]이다.

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 CuO를 제외한 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ 혼합분말을 입혀서 열처리하여 초전도 후막을 합성하는 방법이다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 대한 정확한 상태도가 아직까지 정립되지 않았고 시간에 따라 Cu 기판의 계속적인 산화로 인하여 후막의 CuO 조성이 변하고 있는 상황이기 때문에 미세구조가 결정학적 c-축으로 배향된 초전도 단상 조직을 얻기 위한 조건을 찾기는 쉽지 않다. 따라서 본 논문에서는 피복재로 은(Ag) 대신 동(Cu)을 사용하고 Cu 위에 입히는 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ 혼합분말의 조성 변화, 인쇄 두께 변화, 열처리 분위기 등을 변화시키면서 다양한 온도에서 실험을 행하여 결정학적 c-축으로 잘 배향된 초전도 조직을 형성시키기 위한 최적의 공정 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 원료분말은 순도 99.99%의 Bi₂O₃, CaCO₃와 99.9%의 SrCO₃이다. 이 분말들은 Bi_{2-x}Sr₁Ca₁O_z(이하 BSCO)의 조성(x=0, 0.5, 0.7,

0.8)이 되도록 측량한 후 약 200 cc의 attrition mill 용 지르코니아 용기에 원료분말 50 g과 지르코니아 볼(직경 1 cm 볼 20개, 직경 0.5 cm 볼 40개)을 넣고 용기 높이의 70%까지 에탄올을 채운 다음 planetary pot mill을 이용하여 2 시간동안 혼합 및 분쇄한 다음 건조하여 준비하였다. 분쇄 후 분말의 입자크기는 1 μm 내외이다. 스크린 프린팅을 위한 paste 제조에 사용한 유기물은 표 1에서 제시한 여러 가지 첨가제를 섞어서 제조하였고, 준비된 전구체 분말과 유기물 첨가제를 무게 비로 7 : 3의 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 1회 프린팅 하였다. 한번 프린팅 했을 때 후막의 두께는 약 20-25 μm 정도였다. 이 후막을 820℃-880℃의 다양한 분위기(질소, 저산소, 공기, 산소)에서 수분간 열처리하였고 가열 및 냉각은 급열 및 급냉하였다. 열처리한 막의 결정구조와 미세구조는 XRD와 광학현미경을 이용하였으며 직류 4 단자법에 의하여 전기적특성을 측정하였다.

표 1. 페이스트내의 무기물 첨가제

Table 1. Organic additives in the paste.

성분	기능	원료분말 및 첨가제	무게비 (wt%)
결합제	green strength 향상	Ethyl cellulose	3
가소제	성형성 향상	Glycerol	0.8
분산제	계면의 흡착성 조절	Triolein	0.2
용매	유동성	Butyl carbitol + Terpeneol	26
원료분말	초전도형성 반응	Bi:Sr:Ca=2-1.3:1 인 전구체분말	70

3. 결과 및 고찰

3.1 Bi2212 상이 형성되는 조건 확립

구리 기판 위에 전구체 분말을 1-4회 인쇄한 후 막을 공기 중 870℃에서 열처리해보면 1회 인쇄한 후막은 특정한 열처리시간에서 표면이 c축으로 잘 배향된 Bi2212막을 얻었지만 인쇄 회수가 증가할수

록 Bi2212상이 형성되지 않고 액상과 다양한 제2상이 공존하는 반응양상을 보였다. 이러한 반응양상에 대한 해석은 뒤에 다시 하도록 하겠다. 열처리 분위기가 초전도 형성반응에 끼치는 영향이 아직까지 정확하게 밝혀지지는 않았지만 산소압이 높을수록 부분용융온도는 증가하고 부분용융 시에 액상과 공존하는 제 2상은, 부분용융온도 아래로 서냉할 때 액상과 반응하여 Bi2212 초전도 상을 형성하는 $(Ca,Sr)_4Cu_2O_x$ 상으로 알려져 있다 [7,8]. 이런 이유로 은 위에 초전도 후막을 형성시킬 때 높은 산소분압 분위기를 이용하지만 구리 기판을 사용하는 본 연구에서는 열처리 온도의 증가와 Cu의 과도한 산화를 유발하여 짧은 열처리에도 CuO가 막 표면에 형성되는 문제점이 있다. 분위기에 따른 반응양상도 뒤에 다시 논의하도록 하겠다.

Figure 1은 불비가 Bi : Sr : Ca = 2 : 1 : 1인 조성의 분말을 구리 기판 위에 1회 인쇄하고 820°C에서 1 분간 열처리한 다음 850°C-870°C사이의 온도에서 다양하게 실험한 조건을 보이는 그림이다. 820°C에서 1차로 1분간 열처리하는 것은 결합제를

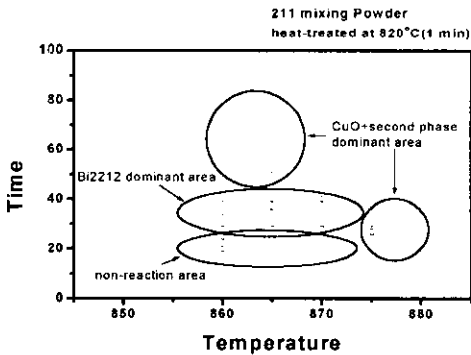
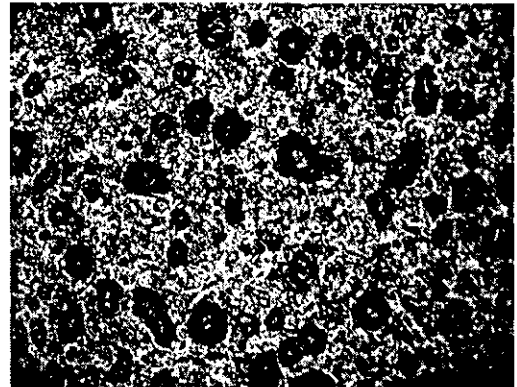


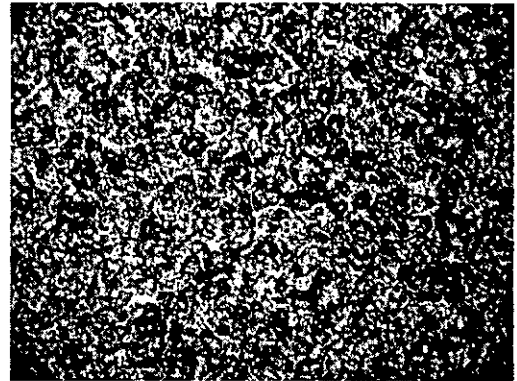
그림 1. 동판 위에 Bi_2SrCaO_x 전구체분말을 인쇄한 후막의 열처리시간과 온도에 대한 상집단.

Fig. 1. The phase colony for heat-treatment temperature and time of Cu/Bi_2SrCaO_x powder.

제거하고 전구체 분말내의 카보네이트를 분해시키며 인쇄한 후막과 반응할 Cu 산화층을 형성시키기 위한 것이다. 각 시편의 표면미세조직을 관찰해 본 결과, Fig. 2에서 보듯이, 820°C에서 열처리를 하지 않은 것에 비해서 표면에 기공들이 많이 줄어든 것을 확인 할 수 있었고 각 시편의 XRD 결과로부터 Bi2212 상이 주된 상이 되는 특정한 조건 영역을



(a)



(b)

그림 2. 동판 위에 Bi_2SrCaO_x 전구체분말을 인쇄한 후 공기 중에서 (a)870°C, 40 초간, (b) 820°C, 1 분간 → 870°C, 40 초간 열처리한 Bi2212 후막의 표면 광학미세조직. (× 100)

Fig. 2. Optical microscopy for the surface of the Bi2212 thick film screen-printed the Bi_2SrCaO_x precursor on Cu plate and (a) 870°C for 50 sec, (b) heat-treated at 820°C for 1 min → 870°C for 50 sec in air. (× 100)

찾아 낼 수 있었다.

앞에서 언급한 실험결과를 바탕으로 211 혼합분말을 사용할 경우 최적의 열처리 조건 및 특성 분석 결과는 다음과 같다. Figure 3은 Cu기판 위에 211혼합 분말을 1회(약 25 μm) 인쇄한 후막을 820°C에서 1분간 열처리 한 다음 870°C, 공기 분위기에서 50초간 열처리한 후, 830°C에서 3분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과이다. 830°C에서 3분간 3

차 열처리하는 것은 870°C에서 2차 열처리 후 잔류하고 있는 액상을 초전도 상으로 변태시키기 위한 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, CuO나 Cu_2O

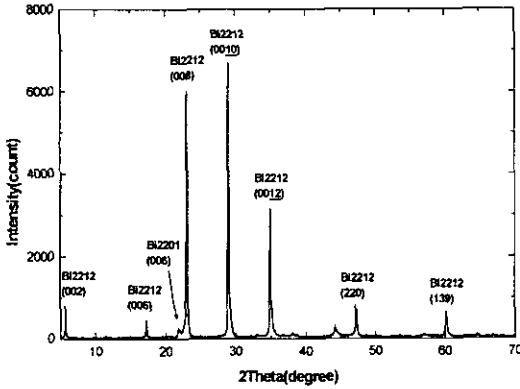


그림 3. 동판 위에 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 공기 중에서 820°C, 1 분간 → 870°C, 50 초 → 830°C, 3 분간 열처리한 Bi2212 후막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 3. XRD pattern of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 820°C for 1 min → 870°C for 50 sec → 830°C for 3 min in air.

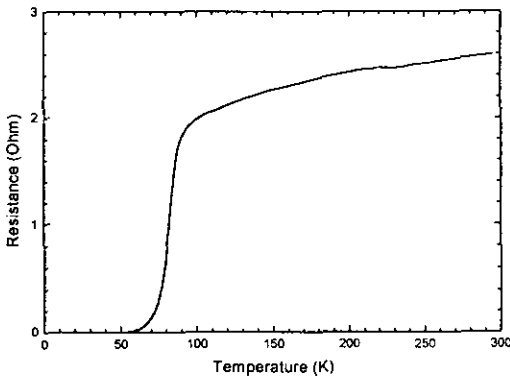


그림 4. 동판 위에 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 공기 중에서 820°C, 1 분간 → 870°C, 50 초 → 830°C, 3 분간 열처리한 Bi2212 후막의 온도에 따른 전기저항 변화.

Fig. 4. Electric resistance vs. Temperature graph of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 820°C for 1 min → 870°C for 50 sec → 830°C for 3 min in air.

피크는 거의 데이터 상에 나타나지 않았다. 주성분은 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (이하 Bi2212) 상으로서 (0 0 1) 방향으로 정렬되어 있고 제 2상으로는 소량의 $\text{Bi}_2\text{SrCuO}_y$ (이하 Bi2201) 상이 존재하고 있다. Figure 4는 Fig. 3 시편의 온도-저항 곡선이다. 임계온도는 약 70 K 정도이고 70 K 아래에서 저항값이 완만해 지는 것은 소량의 Bi2201상의 영향인 것으로 추측된다.

3.2 프린팅 층의 두께 영향

Figure 5는 Cu 기판 위에 211 하소분말을 1회, 2회, 그리고 3회 screen printing 한 다음 870°C에서 36 sec동안 열처리한 시편들의 XRD 패턴이다. 1회 screen printing된 시편에서는 Bi2212상이 다량 생성되고 소량의 Bi2201상이 생성되었다. 그리고 이들 상들이 결정학적 c-축, 즉 (001)방향으로 잘 배향이 되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 2회, 3회 screen printing된 시편에서는 소량의 Bi2201상만이 형성되고 나머지 대부분은 CuO로 Cu가 과다하게 산화된 것을 알 수 있다. 2회, 3회 screen printing된 시편에서 다량의 CuO가 생성되는 것은 두 가지로 생각할 수 있는데, 첫 번째로 2회, 3회 screen printing된 시편에서는 1회 screen printing된 시편보다 다

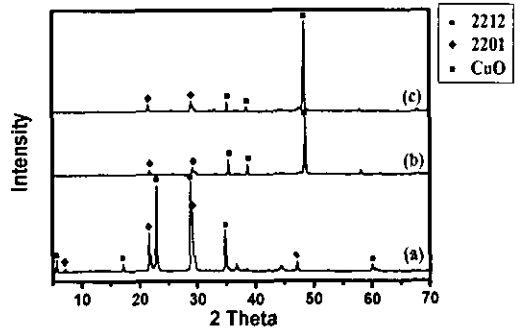
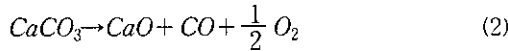
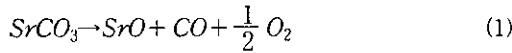


그림 5. 동판 위에 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ 조성의 하소된 전구체분말을 각각 (a) 1회 (b) 2회 그리고 (c) 3회 인쇄한 후 870°C, 공기 중에서 36 초간 열처리한 시편의 X-선 회절 결과.

Fig. 5. XRD patterns for the specimen of Cu/ $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ calcination powder heat-treated at 870°C for 36 sec in air : (a) 1 time printing, (b) 2 times printing, (c) 3 times printing.

량의 액상이 형성되고, 그로 인해 Bi2212상이 형성될 수 있는 영역을 벗어나므로써 Bi2212상이 전혀 생성되지 않는 것이다. 두 번째로는 출발원료에 포함되어 있는 CO₃의 분해이다.



출발원료에 포함되어 있는 SrCO₃ 와 CaCO₃가 위의 식과 같이 분해가 일어나고, 생성된 CO가스가 Cu기판 위에 screen printing된 전구체를 통과하여 분출이 된다. 하지만 CO₃가 분해되면서 남아 있는 O₂가 Cu와 반응하여 다량의 Cu를 산화시키는데, 결과적으로 1회 screen printing된 시편보다는 2회, 3회 screen printing된 시편에서 더 많은 O₂가 생성되고, Fig. 5에서 보듯이, screen printing 층이 두꺼워질수록 Cu가 다량 산화되는 것이다.

3.3 전구체 분말의 조성변화 영향

전구체 분말 내의 Bi는 앞에서 언급했듯이 액상형성의 용이성에 영향을 끼친다. 열처리온도가 높을수록 액상형성이 용이하겠지만 Bi-free 상과 같은 원하지 않는 상들이 형성될 가능성이 높고 Cu 기판이 과도하게 산화되는 경향이 있다. 또한 전구체 분말 내에 Bi 양이 많으면 미세조직이 결정학적 c-축으로 잘 배향된 Bi2212 초전도 상을 얻기는 용이하지만 Fig. 3에서 보는 바와 같이 2차 열처리 후에도 잔류액상이 남아 있는 문제점이 있어서 Bi2212 단상을 얻기가 힘들다.

Figure 4에서 임계온도가 완만하게 감소하는 결과에서 보듯이 Bi : Sr : Ca = 2 : 1 : 1인 전구체 분말을 프린팅하여 열처리한 시편에서는 액상형성을 용이하게 하는 Bi 성분이 다량 포함됨으로 인하여 830°C에서 후 열처리 후에도 액상과 제 2상들이 잔류하고 있다. 초전도 특성에 나쁜 영향을 미치는 잔류 액상과 제 2상을 감소시키기 위하여 전구체 분말내의 Bi 성분의 양을 줄여서 실험을 행하였다. Figure 6은 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.5 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 845°C, 공기중에서 50초간 열처리한 시편의 표면 미세조직이다. Figure 7은 Fig. 6의 미세구조를 갖는 시편의 온도-저항 곡선이다. 845°C는 830-870°C 사이에서 열처리한 시편의 미세조직과 임계온도 특성이 가장 우수한 온도이다.

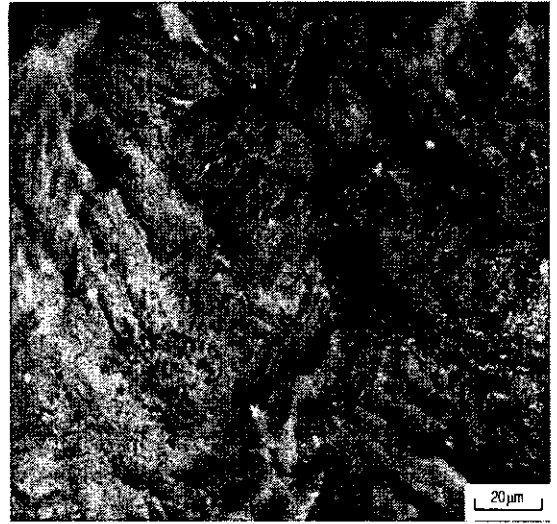


그림 6. 동판 위에 Bi_{1.5}SrCaO_x 전구체분말을 인쇄한 후 845°C, 공기중에서 50 초간 열처리한 Bi2212 후막 표면의 주사전자현미경 사진.

Fig. 6. SEM image for the surface of Cu/Bi_{1.5}SrCaO_x mixture powder heat-treated at 845°C for 50 sec in air.

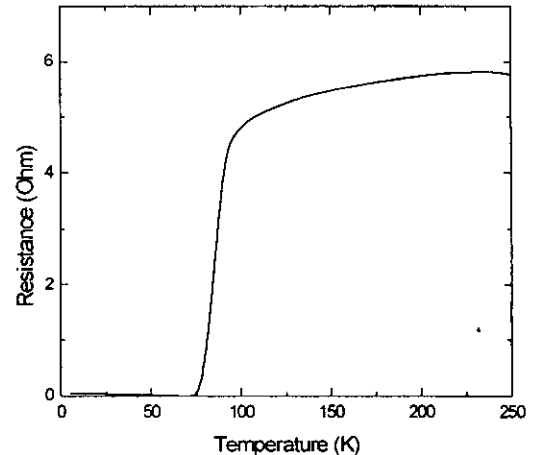


그림 7. 동판 위에 Bi_{1.5}SrCaO_x 전구체분말을 인쇄한 후 845°C, 공기중에서 50 초간 열처리한 Bi2212 후막의 온도에 따른 전기저항 변화.

Fig. 7. Electric resistance vs. Temperature graph of Cu/Bi_{1.5}SrCaO_x mixture powder heat-treated at 845°C for 50 sec in air.

820°C에서 전 열처리를 하지 않은 이유는 Bi : Sr : Ca = 2 : 1 : 1인 전구체 분말의 경우와는 달리 기체 발생으로 인한 표면기공이 거의 관찰되지 않았기 때문이다. 미세조직 상 특징은 Bi2212 초전도 상이 표면에 평행하게 빠르게 성장한다는 것이다. 전구체 분말 내의 Bi 몰수가 2인 경우와 달리 830°C에서 후 열처리를 하지 않았음에도 불구하고 임계온도는 76 K였고, 임계온도 근처에서 저항이 빠르게 감소하는 것으로 보아 잔류액상과 제 2상이 많이 줄었으며 Bi2212 초전도상의 입자 크기가 증가했다는 것을 알 수 있다.

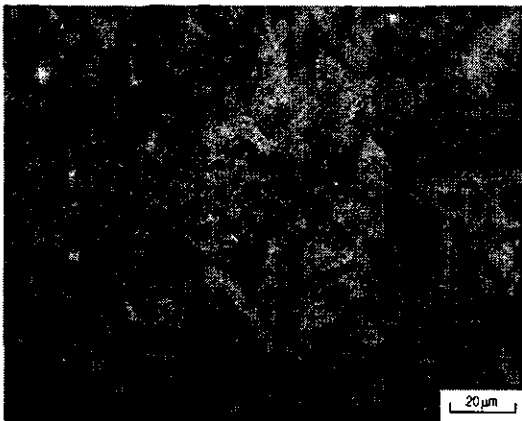


그림 8. 동판 위에 $\text{Bi}_{1.3}\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 855°C, 공기중에서 50 초간 열처리한 Bi2212 후막 표면의 주사전자현미경 사진.
Fig. 8. SEM image for the surface of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_{1.3}\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 855°C for 50 sec in air.

Figure 8은 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 855°C, 공기중에서 50초간 열처리한 시편의 표면 미세조직이고 Fig. 9는 Fig. 8의 미세구조를 갖는 시편의 온도-저항 곡선이다. 855°C는 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 830-870°C 사이에서 열처리한 시편의 미세조직과 임계온도 특성이 가장 우수한 온도이다. Figure 8의 미세구조 특징은, 전구체 분말 내의 Bi 몰비가 1.5인 경우에 비하여 Bi 양이 줄어서 부분용융 상태에서 액상의 양이 상대적으로 적어졌기 때문에 Fig. 6의 미세구조 보다 잔류하는 제 2상의 양은 증가하였지만 임계온도는 79 K로서 전구체 분말 내의 Bi 몰수가 1.5인 경우보다 높은 것으로 보아 잔류의 흐름을 크게 방해하는 잔

류액상은 줄어든 것으로 생각된다.

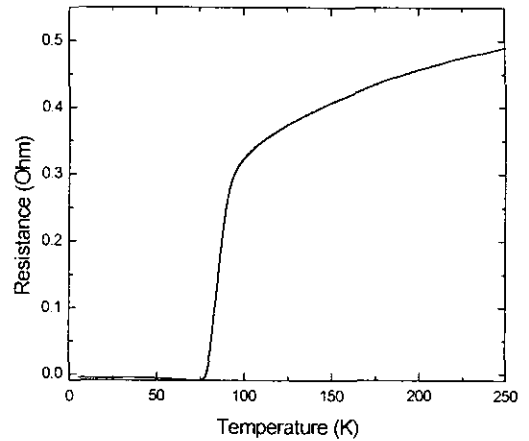


그림 9. 동판 위에 $\text{Bi}_{1.3}\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 855°C, 공기중에서 50 초간 열처리한 Bi2212 후막의 온도에 따른 전기저항 변화.
Fig. 9. Electric resistance vs. Temperature graph of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_{1.3}\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 855°C for 50 sec in air.

전구체 분말 내의 Bi 몰비가 2에서 1.3으로 줄어들수록 임계온도는 70 K에서 79 K로 증가하였으나 부분용융상태에서의 액상량 감소로 표면미세조직의 c-축 배향성이 떨어지고 구리 기판과의 결합력이 약해지는 문제가 있다.

3.4 열처리 분위기 영향

열처리 분위기가 Bi2212 초전도 형성반응에 끼치는 영향이 아직까지 정확하게 밝혀지지는 않았지만 기존의 연구결과를 종합하면, 산소압이 높을수록 부분용융온도는 증가하고 부분용융시에 액상과 공존하는 제2상은, 부분용융온도 아래로 서냉할 때 액상과 반응하여 Bi-2212 초전도 상을 형성하는 $(\text{Ca,Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ 상으로 알려져 있다[7,8].

Figure 10의 (a)-(d)는 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 인쇄하여 870°C에서 50초간 각각 질소, 12N₂+O₂, 공기, 그리고 산소분위기에서 열처리한 시편의 표면 미세조직이다. 855°C가 아니라 870°C에서 열처리한 이유는 산소분

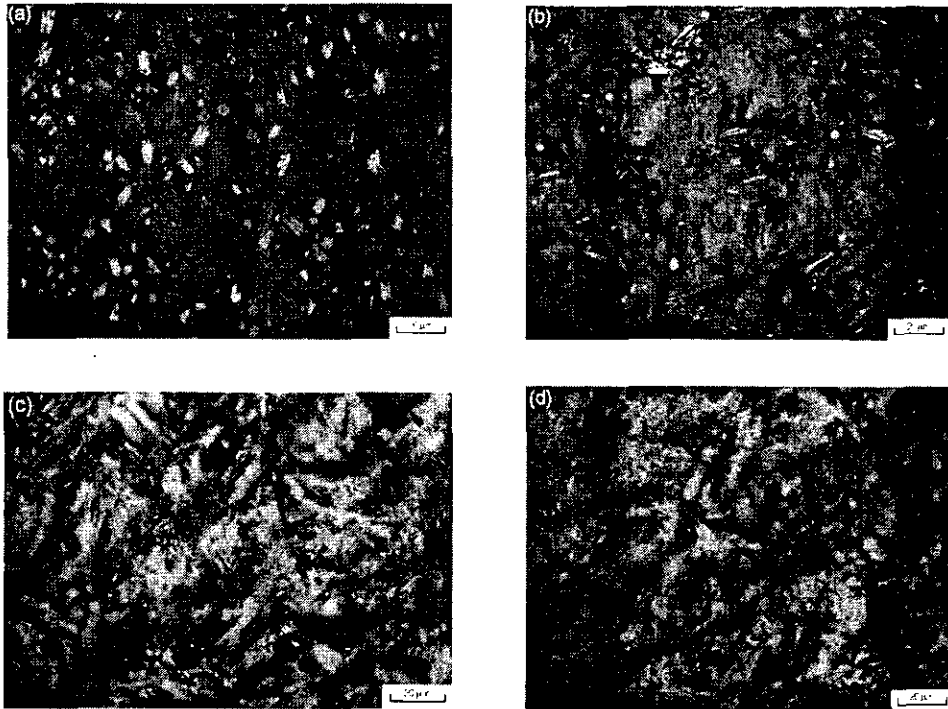


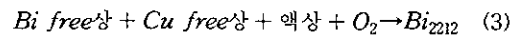
그림 10. 동판 위에 $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 850°C , 50 초간 (a) N_2 , (b) $12\text{N}_2+\text{O}_2$, (c) 공기 그리고 (d) O_2 분위기에서 열처리한 시편의 표면 미세조직.

Fig. 10. Optical image for the surface of $\text{Cu}/\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ mixture powder heat-treated at 870°C for 50 sec in (a) N_2 , (b) $12\text{N}_2+\text{O}_2$, (c) air, and (d) O_2 , respectively.

압에 따른 미세조직과 초전도특성의 변화를 극명하게 보여주기 위해서이다. 질소분위기에서는 액상과 제2상으로 구성되어있고 $12\text{N}_2+\text{O}_2$ 분위기에서는 공기 중 고온에서 나타나는 것으로 알려진 금색의 제2상과 소량의 다른 2상 그리고 Bi_{2212} 상으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 공기 중에서는 금색의 제2상은 관찰되지 않고 소량의 2상과 대부분의 Bi_{2212} 상으로 구성되어 있다. 산소분위기에서는 아주 미량의 제2상이 존재하고 거의 대부분은 Bi_{2212} 상으로 구성되어 있다. Figure 11은 Fig. 10 중에서 (b), (c), 그리고 (d)의 미세구조를 갖는 시편의 온도-저항 곡선이다. Figure 10(a)의 온도-저항 곡선은 액상이 용고된 반도체적인 성질을 나타냈다.

본 실험에서, 열처리 초기에는 분위기와 상관없이 구리기판의 산화로 형성된 CuO 의 양이 적기 때문에 전구체분말과 소량의 CuO 가 반응하여 액상과 Cu-free 상으로 구성된 부분용융상태를 이룬다. 질

소 분위기를 제외하고는 부분용융상태에서 시간이 지남에 따라 CuO 의 계속적인 공급으로 Cu-free 상 이외에 Bi-free 상이 형성되기 시작하고 최종적으로 액상과 제2상이 반응하여 Bi_{2212} 상을 형성하게 된다. Bi_{2212} 상이 형성되는 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다.



Bi_{2212} 단상이 형성되기 위한 각 반응상의 정확한 몰수는 아직까지 확실하지 않지만 반응식에서 알 수 있듯이 Bi_{2212} 상이 형성되기 위해선 산소가 필요하다. 따라서 질소 분위기에선 Fig. 10(a)에서 보듯이 Bi_{2212} 초전도상이 형성될 수 없고 저산소압($12\text{N}_2+\text{O}_2$)에서는 불충분한 산소로 인하여 100% Bi_{2212} 로 변태되지 못하고 많은 액상과 제2상들이 잔류하게 된다. 공기중에서는 저산소압 보다는 잔류액상과 제2상이 많이 줄었지만 잔류하고 있고 산

소분위기에서는 대부분이 Bi2212상으로 변태되었다. 미세구조적인 면뿐만 아니라 임계온도(T_c)측정 결과도 이러한 설명을 뒷받침한다. Figure 11에서 보듯이 저산소압과 공기중에서 열처리한 후막은 잔류액상과 제 2상 때문에 220 K이상에선 반도체적인 성질을 나타내고 있으며 저산소압의 경우에는 임계온도 근처에서 저항이 완만하게 감소하는 것으로 보아 상당량의 잔류액상도 있다는 것을 알 수 있다. 산소분위기에서 열처리한 후막은 제 2상이나 잔류액상의 흔적이 거의 없고 임계온도는 77 K였다.

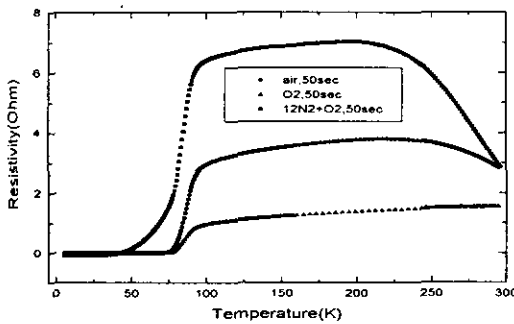


그림 11. 12N₂+O₂(■), air(●), 그리고 O₂(▲) 분위기에서 870°C, 50 초간 열처리한 Cu/Bi_{1.3}SrCaO_x 시편들의 전기저항과 온도의 관계

Fig. 11. Electric resistance vs. Temperature graph of Cu/Bi_{1.3}SrCaO_x mixture powder heat-treated at 870°C for 50 sec in 12N₂+O₂(■), air(●), and O₂(▲), respectively.

3.5 Bi2212 초전도 후막 형성 기구

막 표면의 미세조직이 결정학적 c-축으로 잘 배향되고 단상의 초전도 상을 얻기 위한 필요조건은 초전도 형성 반응이 액상이 존재하는 상태에서 진행되어야 하고 적절한 양의 액상이 존재해야 한다는 것이다. 이러한 관점에서 전구체 분말 내의 Bi는 액상형성의 용이성에 영향을 끼친다. 전구체분말 내에 Bi 양이 많으면 미세조직이 결정학적 c-축으로 잘 배향된 Bi-2212 초전도 상을 얻기는 용이하지만 잔류액상이 남아 있는 문제점이 있어서 Bi2212 단상을 얻기가 힘들다. Bi 양이 적으면 중간 반응과정에서 액상량이 적기 때문에 배향된 초전도 후막을 얻기 힘들뿐만 아니라 초전도 형성 반응도 매우 느려져서 구리 기판의 과도한 산화분해

가 발생하게 된다. 열처리온도가 높을수록 액상형성이 용이하겠지만 Bi-free 상과 같은 원하지 않는 상들이 형성될 가능성이 높고 Cu 기판이 과도하게 산화되는 경향이 있다.

Bi2212 초전도 상이 형성되는 과정은 다음과 같이 설명될 수 있다. 구리 기판 위에 프린팅 된 Cu 없는 전구체 분말이 용융되기 위해선 CuO 성분을 공급받아야만 한다. CuO 성분은 열처리 초기에 다공성의 프린팅 층을 통한 산소 공급에 의해서 구리 기판이 산화되서 형성되고 동시에 CuO 층과 접촉하고 있는 전구체 분말이 CuO를 공급받아서 부분 용융이 일어나기 시작한다(Fig. 12).

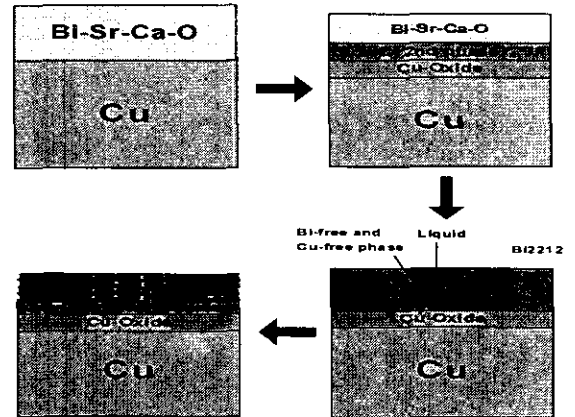


그림 12. 열처리 시간에 따라 Bi2212 초전도 후막이 형성되는 과정을 보여주는 도식적 그림.

Fig. 12. Schematic diagram of Bi2212 superconductor formation reaction with heat-treatment time

Figure 13의 (a)-(d)는 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.5 : 1 : 1인 전구체 분말을 2회(약 50 μm) 프린팅하여 850°C, 공기중에서 40, 45, 50, 그리고 55초간 열처리한 시편의 표면 미세조직이다. 850°C에서 열처리한 이유는 그 온도에서 알려진 상태도와 비교하기 위해서이고 2회 인쇄한 이유는 액상량 증가로 상변화 관찰이 용이하기 때문이다. 40초간 열처리한 시편은 액상과 제 2상(Cu-free상, (Ca,Sr)O상)으로 구성되어 있고 45초에서 Bi2212상이 핵형성되기 시작하여 성장하기 시작한다. 55초간 열처리하면 후막 표면 전체는 Bi2212상으로 덮히게 된다. Figure 14는 Fig. 13(a)의 XRD 패턴으로서 부분용융이 일어날 때 존재하는 상들은 다량의 Bi-rich 액상, Bi-free 상, Cu-free 상 그리고 (Sr,Ca)O 인 것으로 분석되었다.

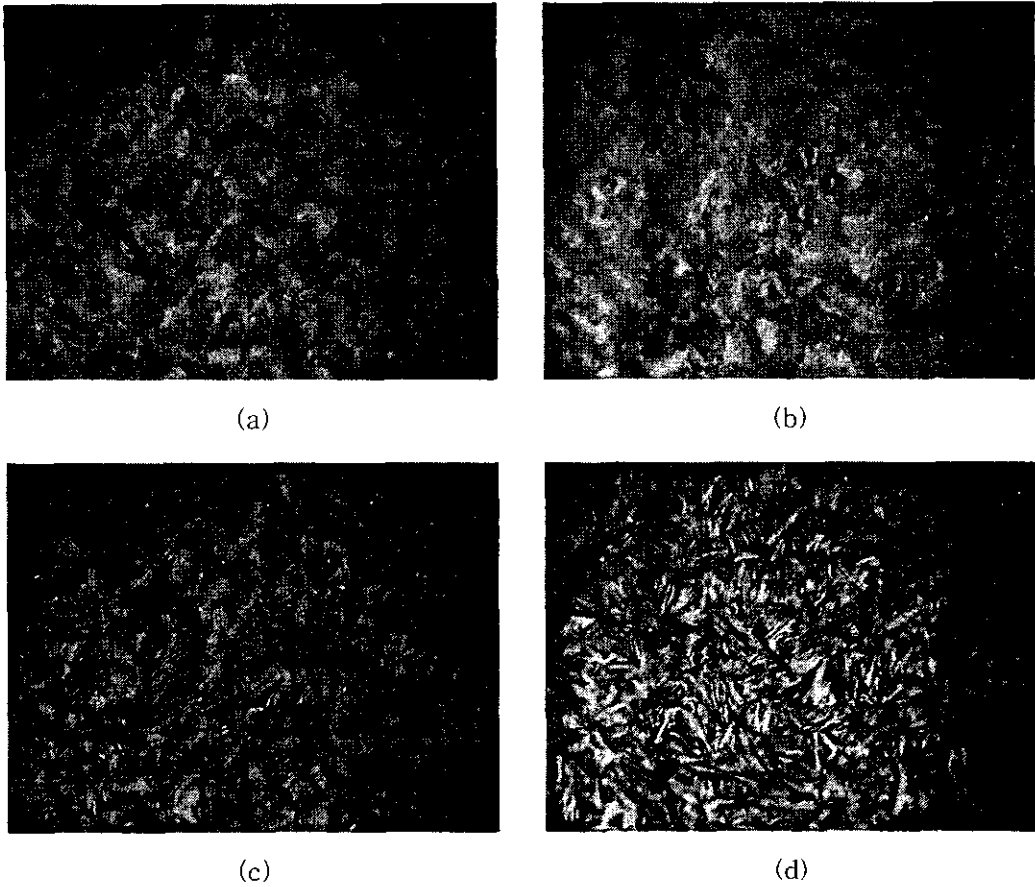


그림 13. 동판 위에 $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 850°C , 공기 중에서 (a) 40 초간 (b) 45 초간 (c) 50 초간, 그리고 (d) 55 초간 열처리한 시편의 표면 미세조직.

Fig. 13. Optical image for the surface of $\text{Cu}/\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ mixture powder heat-treated at 850°C for (a) 40 sec, (b) 45 sec, (c) 50 sec, and (d) 55 sec in air. ($\times 200$)

구리 기관의 산화로 CuO 를 공급받고 전구체 분말로서 Bi_2O_3 , CaCO_3 , 그리고 SrCO_3 를 사용하는 본 연구에서는 정해진 온도에서 일정 시간동안 열처리하여 c-축으로 잘 배향된 $\text{Bi}2212$ 초전도 상이 형성되는 과정을 설명하기 위해선 두 가지 변수를 고려해야 한다. 첫 번째는 부분용융 후에도 CuO 가 계속 공급되기 때문에 구리 기관 위의 부분용융막의 총 조성이 CuO 가 증가하는 방향으로 변한다는 것이고 두 번째는 열처리 초기에 부분용융이 일어날 때 전구체 분말 내의 카보네이트가 급격하게 액상 내로 용해되면서 짧은 시간 안에 다량의 액상형성을 가능하게 해 줄 수 있다는 점이다.

이 두 가지 변수가 동시에 작용하여 어떤 상호작용을 일으키는 지는 알 수 없지만 후막의 초기 조

성과 열처리 후에 예상되는 조성을 상태로로부터 유추할 수 있고 카보네이트 분해반응으로 부분용융 반응이 빠르게 진행되기 때문에 상태로로부터 최종적인 상 집단을 예상할 수는 있다. 상태도[9]로부터 유추해 보면 혼합 전구체 분말($\text{Bi}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{O}_x$) 내의 Bi 양이 2~1.3 인 경우 CuO 의 양이 적을 때에는 Cu-free 상 + $(\text{Sr,Ca})\text{O}$ + 액상이었다가 CuO 의 양이 증가하면 Bi-free 상과 $\text{Bi}2212$ 상이 나타났다가 CuO 양이 더욱 증가하면 $\text{CuO} + \text{Bi}2223 +$ 액상이 공존하는 상태에 도달하게 된다. 그러나 $\text{Bi}2223$ 상은 형성속도가 매우 느리기 때문에 본 실험과 같이 열처리 시간이 짧은 경우에는 $\text{CuO} + \text{Bi}2212 +$ 액상이 공존하는 준 안정상태를 유지할 것이다.

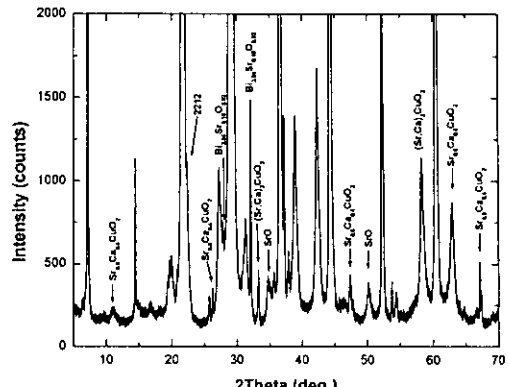
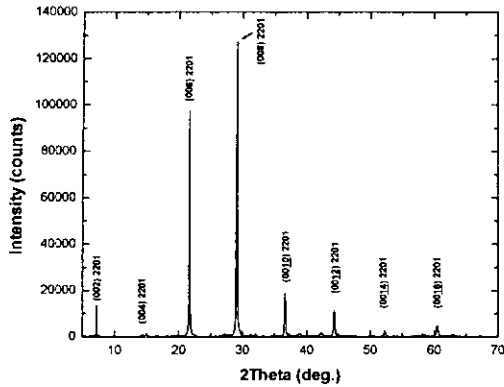


그림 14. 동판 위에 $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 공기 중에서 850°C , 40 초간 열처리한 $\text{Bi}2212$ 후막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 14. XRD pattern of the $\text{Bi}2212$ thick film screen-printed the $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 850°C for 40 sec in air.

4. 결론

Bi계 고온초전도 선재 개발을 위하여 종래 기술에서는 피복재로 고비용의 은을 이용하고 있으나, 가격이 저렴한 동을 이용한 선재 개발을 수행하여 저비용 공정개발을 목표로 동판 위에 $\text{Bi}2212$ 고온초전도 후막 제조 연구를 시작하였다. Cu 기판 위에 Cu 없는 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 혼합분말을 인쇄한 다음 열처리하여 성공적으로 $\text{Bi}2212$ 후막을 제조하였다. 또한, Cu 기판 위에 입히는 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 혼합분말의 조성 변화, 인쇄 두께 변화, 열처리 분위기 등을 변화시키면서 다양한 온도에서 실험을 수행하고 분석하여 결정학적 c-축으로 잘 배향된 초전도 조직을 형성시키기 위한 최적의 공정 조건을 찾기 위한 기반을 마련하였다. Cu 기판에 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} = 1.5 : 1 : 1$ 인 전구체 분말을 1회 프린팅하는 경우에는 845°C , 공기중에서 50초간 열처리 한 시편에서 76 K의 임계온도를 얻었고 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} = 1.3 : 1 : 1$ 인 전구체 분말을 사용했을 때에는 855°C , 공기중에서 50초간 열처리 한 시편에서는 초전도 막과 구리기판 사이의 결합력은 다소 약해졌지만 79 K의 높은 임계온도를 얻었다.

참고문헌

[1] A. P. Malozemoff, Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, in: B. Batlogg et al.(Eds.), World Scientific, Singapore, 1996,

p47.
 [2] K. Sato, Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, in: B. Batlogg et al.(Eds.), World Scientific, Singapore, 1996, p617.
 [3] Gerry George, "Detroit Edison to Install Superconducting Cable," Transmission & Distribution World, **51** (1999) 40.
 [4] J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, "Preparation of the textured Bi-based oxide tapes by partial melting process", IEEE Transactions on magnetics, **27** (1991) 1254.
 [5] "Superconductivity for Electric Systems Program Plan: FY 1996-FY 2000", U.S. Department of Energy, 1996.
 [6] 한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 정상진, "동피복 재법을 이용한 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도 후막 제조," 한국초전도·저온공학회 제1회 학술대회 논문집, **1** (1999) 22.
 [7] J. L. MacManus-Driscoll, J. C. Bravman, R. J. Savoy, G. Gorman, and R. B. Beyers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 2305.
 [8] W. Zhang and E. E. Hellstrom, *Physica C*, **218** (1993) 141.
 [9] P. Majewski, "Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag" Supercond. Sci. Technol., **10** (1997) 453.