

MOD 법에 의한 CC 기술개발 현황 및 전망

홍 계 원

한국산업기술대학교 에너지대학원

1. 서 론

1986년의 산화물 고온초전도체의 발견 이래 많은 연구자들에 의하여 전력기기 및 전자 응용의 핵심소재인 초전도 선재의 제조기술이 연구되어 왔으며 1990년대 중반부터 은 피복 BSCCO 복합선재가 개발되어 여러 가지 전력기기가 개발되고 있다. 그러나 은 피복 BSCCO 선재의 낮은 경제성과 자장에 의한 심한 임계전류밀도 감소 특성 때문에 액체질소를 냉매로 사용하는 완전한 고온초전도 실용선재로 사용되기에는 적합하지 않은 점이 지적되어 에피택시알 박막제조기술을 이용하는 제 2 세대 선재 제조기술이 개발되고 있다. 제 2 세대 선재는 PLD, MOCVD, e-beam evaporarion, sputtering 등 여러 가지 방법에 의하여 연구되고 있으며 기술 간에 경쟁도 치열하다. 여러 가지 기술 중에서 화학용액법은 액체상태에서 막을 형성시키고 건조된 막의 열처리를 통하여 초전도 상을 합성하는 방법으로서 sol-gel 또는 MOD 공정이라고 한다. 이 글에서는 이러한 화학용액방법을 이용하는 박막 공정의 원리와 최근의 초전도 박막 분야에서의 연구현황, 그리고 전망에 관하여 기술하고자 한다.

2. 졸-겔(Sol-Gel)/MOD 공정

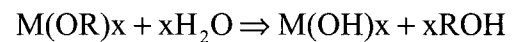
졸겔이나 MOD 공정은 넓은 의미에서 용액 상태가 화학적 및 물리적 반응에 의하여 고상화되는 과정을 이용하는 방법이다. 즉 액체상태의 원료를 기판에 도포하여 막을 형성시킨 다음 건조 및 합성열처리를 통하여 형성된 막을 초전도상으로 변화시키는 방법이다. 넓은 의미에서 sol-gel 방법이나 MOD 방법 모두 용액상태의 초전도 원료를 사용하여 막을 형성시키므로 solution process 라고도 할 수 있다. 고상화가 일어나는 반응기구에 따라 가장 콜

로이드 sol-gel 공정, 알콕사이드 sol-gel 공정, MOD 공정으로 분류한다.

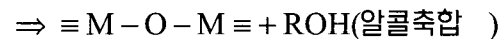
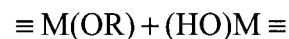
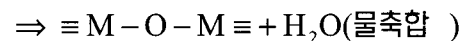
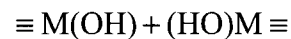
콜로이드 sol-gel 공정은 금속염 콜로이드의 응집에 의한 젤화과정을 통하여 박막을 성형하고 건조 및 소결열처리에 의한 지속적인 젤화 과정을 통하여 용액중의 용매 및 유기물을 제거하여 산화물 박막을 제조한다.

알콕사이드 sol-gel 공정은 금속 알콕사이드 $(M(OR)_x, R=Alkyl)$ 를 전구체로 사용하여 물과 알콜의 혼합용액을 만들고, 적절한 산이나 염기성 촉매를 사용하여 균일한 sol을 제조한다. 용액에서 다음과 같은 금속알콕사이드들의 가수분해 및 축합반응에 의하여 gelation이 일어나서 금속산화물을 만든다.

가수분해 (Hydrolysis)



축합 (Condensation)



가수분해 반응에서 알콕사이드는 물과 반응하여 수산화기 $[M(OH)]$ 를 형성하고 알콜을 발생시키며 가수분해에 의하여 생긴 수산화기는 다른 수산화기 또는 알콕시기 $[M(OR)]$ 와 반응하여 금속산화물 결합 $[M-O-M]$ 을 만든다. 이 반응의 복합적인 작용에 의하여 복잡한 금속산화물 network structure가 형성된다. 가수분해 및 축합반응이 물과 알콕사이드의 비율, 용액의 pH, 용매의 종류 및 양등의 여러 가지 요소에 의하여 반응속도와 최종적인 구조가 달라지게 되며 이들을 잘 조절하여야 한다. 높은 용융온도의 산화물을 알콕사이드 반응에 의하여 제조할 수 있으며 여러 가지 금속의 알콕사이드가 개발되어 비교적 간단한

산화물의 박막제조에 많이 사용되어 왔다. 그러나 금속알콕사이드의 반응성이 너무 크거나, 반응속도가 다른 두종을 함께 반응시키는 경우 반응속도의 차이에 의한 상분리가 발생하기 쉽다. 각 알콕사이드의 반응속도는 알콕사이드의 알콕시기의 분자량이 큰 것을 사용하거나 다른 킬레이트 제 등을 사용하여 sol의 안정성을 높여서 조절할 수 있다. 최근에는 알콕사이드 sol-gel 공정만을 sol-gel 공정이라고 부르기도 한다.

MOD(Metal Organic deposition) 공정은 초전도산화물과 같이 조성이 복잡한 경우 가수분해 및 축합반응을 모든 구성원소에 대하여 균일하게 조절하기 어려우므로 물의 첨가 없이 금속유기물들의 혼합용액을 사용하는 것을 MOD 법이라 부른다. 즉 금속유기물의 혼합용액을 바로 기판에 코팅하고 이후 열처리에 의하여 유기물의 분해 및 산화물의 network structure를 얻는다. 이 방법은 금속알콕사이드를 얻기 어렵거나 알콕사이드의 가수분해 및 축합반응이 빨라서 조절이 어려운 경우에 주로 사용하며 초전도 산화물과 같이 구성원소가 여러 가지이고 조성비가 엄격하게 유지되어야 하는 경우 많이 사용된다. 알콕시거나 아세테이트기를 가지는 금속유기물 전구체를 잘 녹는 용매에 녹여 균일한 용액을 만들고 기판에 코팅한 다음 열처리를 하여 원하는 조성과 구조의 박막을 얻는다.

MOD 공정에서는

$M(OR)_n, MO \text{ or } MCO_3$

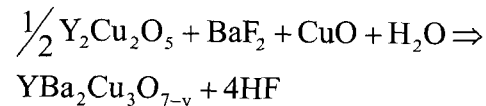
$MO + MCO_3 \Rightarrow M-O-M + CO_2$ 와 같은 열분해 반응이 주로 일어난다.

전구용액을 만든 다음 이를 이용하여 박막을 만드는 방법에는 spin coating 이나 dip coating, spray coating 등이 있는데 coated conductor의 제조에는 대면적 원판의 경우에는 spin coating, 연속 선재 제조에는 dip coating 방법이 사용될 것이고 spray coating 도 공정개발 여부에 따라 가능성이 있다고 하겠다. 그러나 액상법의 경우 spin coating 과 dip coating 이 가장 많이 사용되는 기술로서 형성되는 막의 두께는 주로 용액의 밀도, 표면장력, 휘발성 등이 주요 변수이다.

3. 연구동향

coated conductor 공정기술에서 sol-gel 법과 MOD 법 모두 중요하다. Ni 기판이나 IBAD 기술로 준비한 template 에 sol-gel 법으로 Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 과 같은 단일산화물이나 $BaZrO_3$, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$ 등을 coating하여 YBCO 초전도 층을 증착하기 위한 buffer 층을 만든다. 아직 e-beam 이나 sputtering으로 만드는 buffer 층에 비하여 특성이 떨어지는 것으로 알려지고 있지만 앞으로 연구를 통하여 긴 template를 연속적으로 dip coating하여 우수한 buffer 층을 만들 수 있는 여지는 충분하며 이미 AMSC 등에서 일부 연구가 수행되었다.

초전도 산화물층은 1990년 MIT 의 Cima group 에 의하여 개발된 TFA를 유기용매로 사용하는 TFA-MOD공정이 주로 연구되고 있다. 이 방법은 그림 1 에 나타낸 것과 같이 Y, Ba, Cu 의 아세테이트를 TFA용액에 1:2:3 의 양이온 비로 용해시킨다음 증발증류 및 refluxing 과정을 통하여 양이온비가 1:2:3 TFA 전구용액을 제조하여 이를 원료용액으로 사용한다. 전구용액을 기판에 coating 한 다음 일차 하소열처리를 통하여 TFA화합물에서 유기물의 분해 및 축합반응에 의하여 $Y_2Cu_2O_5$, CuO , BaF_2 등의 화합물이 형성되며 2 차 소결 열처리에 의하여 다음과 같은 반응을 통하여 초전도 상이 형성된 다고 알려져 있다.



현재 이 방법을 이용하여 많은 연구그룹들이 연구를 수행하고 있다. 주요 연구대상은 각 단계에서 열처리 분위기와 가열/냉각속도에 관한 것이며 원료용액의 제조에서 여러 가지 단계의 공정변수가 모두 실험대상이 된다. 이제 까지 발표된 연구결과 중에서 AMSC 와 ORNL그리고 MIT group 에 의하여 발표된 길이 10 meter 에서 180 A 의 임계전류를 낸 것이 가장

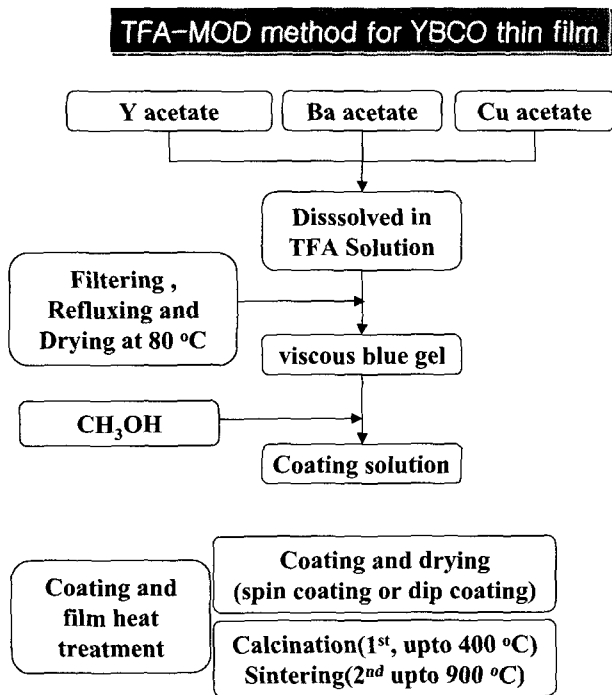


그림 1. TFA-MOD 공정에 의한 YBCO 박막 제조공정

우수한 결과로 평가 된다. 이 방법에서 중요한 점은 BaF₂를 효과적으로 변환하여 123를 형성시키는 분위기와 반응열처리 속도를 조절하는 것이다. AMSC의 연구 결과를 보면 어느 정도의 공정변수 연구가 마무리 된 것으로 보이며 이에 따라 다음 연구의 대상은 이들이 소유하고 있는 특허를 회피할 수 있는 방법이나 상쇄시킬 수 있는 대응기술의 연구가 필요하다고 할 수 있다. 현재 까지 이 공정에서 우수한 결과를 내는 그룹은 미국의 AMSC, ORNL의 sol-gel buffer 연구, 일본 ISTEK 그룹 등이다. 우리나라에서는 한국산업기술대, 원자력연구소, 서울대학교에서 연구가 2001년부터 연구가 시작되어 단결정기관에 초전도 박막을 제조가 시도되어 1 MA/cm²의 임계전류밀도를 보이는 시료를 제조하여 일차적인 공정을 개발하였다. 이들 기관의 공동연구로 출발원료로 아세테이트를 사용하지 않고 YBCO분말을 직접 이용하여 경제성이 뛰어난 TFA-전구 용액 제조방법을 개발하여 앞으로 이의 실용화에 기여할 수 있을 것으로 기대하고

있다. 이 기술은 MOD 공정에서 가장 원가구성비가 높은 아세테이트를 사용하지 않으며, 조성이 조절된 YBCO 분말을 사용하므로 TFA 용액을 제조한 다음 건조 과정을 단순화 시킬 수 있을 것으로 기대 된다.

4. MOD공정기술의 전망

MOD 공정은 다른 박막공정에 비하여 진공장치를 사용하지 않으므로 비교적 간단한 장치로 구현할 수 있으며 원리가 간단하여 경제적으로는 가장 유리한 방법으로 평가되고 있다. 이 방법을 완성하기 위해서는 원료용액의 사용율을 최대한으로 높여 100%의 활용이 가능하도록 할 것과 열처리 과정을 최적화 하여 빠른 열분해와 초전도 상 합성이 일어나 furnace의 비용을 최소화 시키는 것이 필요하다고 할 수 있다. 이미 AMSC가 발표한 연구결과 만으로도 10m 길이의 선재에서 180A의 임계전류를 보이는 선재가 제조되었으며, AMSC는 앞으로 초전도 전력 cable에 이 선재를 사용할 것이라고 발표하는 등 조만간 다른 기술의 진보가 빠르지 않는 경우 MOD 기술이 coated conductor의 표준기술이 될 수도 있을 것으로 예상된다. 즉 현재 발표되는 임계전류값이 PLD보다 적지만 가격대비 성능이라는 면에서는 \$10/kA.m를 가장 먼저 만족시킬 수 있을 것으로 예상하고 있다.

우리나라에서는 이미 발표된 TFA-MOD 공정을 실현하는 것과 새로운 MOD 공정을 개발하는 연구를 동시에 수행하여야 할 것이며 동시에 buffer 층을 위한 sol-gel 공정에서 독창적인 기술에 도전하는 연구가 필요하다고 하겠다.

참고문헌

- [1] A. P. Malozemoff et al., "HTS wire: status and Prospects", Proc. of ICMC 2002, Xian China, pp424-430 June 16-20 (2002)
- [2] D.T.Verebelyi et al., "Uniform performance of continuously processed MOD-YBCO-coated conductors using a

textured Ni-W substrate", Supercond. Sci. Technol., 16 pp L19-22 (2003)

[3] M .J. Cima and P. McIntyre "Preparation of highly textured oxide superconducting films from MOD precursor solutions", US Pat. 5231074, July (1993)

[4] M .J. Cima and J.A. Smith, "Controlled conversion of metal oxyfluorides into superconducting oxides", US pat 6172009, Jan (2001)

[5] A .P. Malozemoff et al., "Low cost YBCO coated conductot technology", Supercond. Sci. Technol. 13 473-476 (2000)

[6] A taru Ichinose et al., "Microstructure of YBCO precursor films including BaF2 annealed at a low pressure of oxygen atmosphere", Physica C 378-381 1052-1055 (2002)

[7] H iroshi Fuji et al., "Fabrication processing of Y123 coated conductors by MOD-TFA method", Physica C 378-381, 1013-1016 (2002)

저자이력



홍계원 (洪啓源)

1956년 4월 3일생, 1978년 서울대학교 요업공학과 졸업, 1980년, 한국과학원 재료공학과 졸업(공학석사) 1983년 3월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학박사), 1983-2001년 8월, 한국원자력연구소, 근무 1983-1984 canada AECL, 방문 연구원, 2001.9-현재 한국산업기술대학교 에너지대학원 조교수