Progress in Superconductivity Vol.5 No.2 pp132-135 30 April 2004

Fabrication of Cu-Sheathed YBCO Thick Films by Screen Printing Method Using Y_2BaCuO_5 and $BaCO_3$ Powders

K. J. Kim [*, a], S. C. Han [a], Y. H. Han [a], B. S. Park [a], N. H. Jeong [a], H. J. Yun [a], J. M. Oh [a], H. R. Choi [b], T. H. Sung [a]

[a] *Korea electric power research institute, Taejeon, Korea*

[b] *Pukyung National University, Pusan, Korea*

Y211 및 $BaCO_3$ 분말로 Screen Printing 법을 이용한 Cu-sheath의 YBCO 후막 제조

김경진[*, a], 한상철 [a], 한영희 [a], 박병삼 [a], 정년호 [a], 윤희중 [a], 오제명 [a], 최희락 [b], 성태현 [a]

Abstract

We fabricated YBCO thick films by using a screen printing method with Y_2BaCuO_5(Y211) and $BaCO_3$ powders on Cu-substrate in N_2 atmosphere. Cu-sheathed YBCO thick film process is more simple and economic than YBCO coated conductor methods. The heat treatment is performed in the range of 860 – 875 ℃ for 5 min in the tube furnace of N_2 atmosphere. The flow rate of N_2 gas is fixed 60 mℓ/min. Microstructure and phases of thick films were investigated by optical microscope, X-ray diffraction(XRD) and SEM. At heat-treatment temperature, the thick films were partially melted by liquid reaction between CuO of oxidized copper substrate and the powders screen-printed on Cu-sheath. During the heat-treatment procedure, YBCO superconducting grains nucleate.

Keywords : partial melting, Cu-sheath, screen printing, N_2 gas

I. 서론

Bednortz와 Miiller에 의해 고온 초전도체가 발견된 이후[1], 고온 초전도체를 전력기기에 응용하기 위한 여러가지 초전도 선재 연구가 활발히 진행되어 오고 있으며 현재 Bi-계열 초전도 선재와 Y-계열 초전도 선재를 중심으로 연구되어 지고있다. 그러나, Bi-계열 초전도 선재는 가공성은 좋은 반면 높은 자장하에서는 임계 전류 밀도(J_c)가 현저히 떨어지는 단점을 가지고 있어 고자기장 하에서도 높은 임계전류 밀도를 가질 수 있는 Y-계열 초전도 선재가 실제 전력기기에 응용하는 데 있어 장점을 가지므로 이를 중심으로 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이들 Y-계열 초전도 선재 제조 공정도 여러가지가 있으며 대표적인 것으로는 RABiTS(rolling assisted biaxially textured substrate)[2], IBAD(ionized beam assisted deposition)[3] 및 ISD(inclined substrate deposition)

*Corresponding author. Fax : +82 42 865 5979
e-mail : jinie69@empal.com

[4]등이 있다. 하지만, 이들 공정들은 금속 기판위에 완충층을 증착시키고 또한 고진공 공정을 거쳐야 하므로 공정 절차가 복잡하고 경제적인 측면에서 효용이 떨어진다. 본 실험은 Cu 성분이 없는 전구체를 구리 기판에 입힌 후 열처리 할 때 Cu의 산화로 인해 생성되는 CuO를 $YBa_2Cu_3O_x$(YBCO) 상 형성에 필요한 성분의 공급원으로 이용하는 것이다. 게다가 screen printing을 이용함으로써 진공 공정을 필요로 하지 않고 또한 완충층을 증착 시킬 필요가 없으므로 coated conductor 공정들에 비해 상대적으로 간단하면서도 경제적인 측면에서 효용이 더 높다고 할 수 있겠다.

II. 실험 방법

본 실험에서는 금속 기판으로서 평균 두께가 0.3 ㎜인 순도 99.9%의 Cu 기판을 1 ㎝ x 1 ㎝ 크기로 하여 준비하였다. 연마하지 않은 Cu기판이 기판과 산화물간의 접착성을 유지하기에 유리하므로 미세 연마 공정은 생략하였다[5]. 준비된 기판은 에탄올을 이용하여 초음파 세척기에서 약 1시간동안 세척하여 건조시켰다.

Paste는 Y211(superconductivity components co. Ltd) 및 $BaCO_3$(99%+, Aldrich) 분말을 이용하여 각각 준비하였다. 각각의 원료분말을 마노유발을 이용하여 적당히 분쇄한 다음 결합제와 혼합하여 paste를 제조하였다. 결합제는 α-terpineol 67.5wt%, butyl carbitol 22.5wt%, Ethyl cellulous 10wt%를 혼합하여 hot plate로 가열하였으며 혼합분말과 결합제의 비는 7:3으로 유지하고 AR-250 paste 혼합기로 3분간 혼합한후 2분간 탈포하였다.

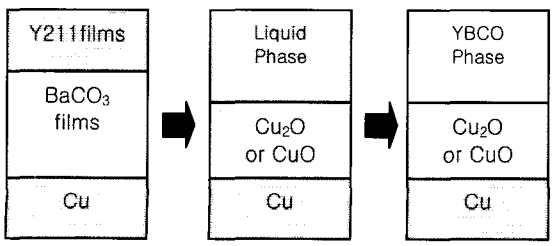


Fig. 1. Schematic of the fabrication of YBCO superconductor on Cu substrate using Cu-free films

결합제와 혼합된 paste를 1회 도포 시 9개의 시편을 도포할 수 있는 200mesh의 screen printing기로 도포하였으며 도포되는 막의 두께는 약 15~20 ㎛이었다. 먼저 $BaCO_3$ paste를 2회 도포한 다음 Y211 paste를 1회 도포하였다.

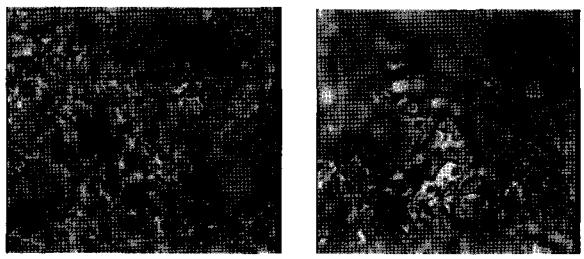
Figure 1은 본 실험의 개략적인 process를 모식도로 나타낸 것이다.

열처리는 Lindberg 튜브 로에서 Au crucible을 이용하여 공기분위기(915 ℃~935 ℃)에서와 N_2 분위기(860 ℃~875 ℃)에서 수행되었다. N_2 분위기는 튜브 로에 N_2 가스를 흘려줌으로서 형성하였고, N_2 gas의 flow rate를 60 ㎖/min 으로 고정하였다. 열처리시 가열 및 냉각 방법은 급열 및 급냉으로 처리하였다. 열처리한 막의 미세구조와 결정구조는 광학 현미경, XRD 및 SEM 등을 통하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

Figure 2는 935℃, 공기 분위기에서 각각 5분(a), 10분(b) 동안 열처리한 시편의 광학 현미경 사진이다. 열처리 시간이 증가하면서 Cu의 산화가 활발하게 일어나면서 시편의 표면에는 원하지 않는 CuO가 과다하게 생성되어 시편의 표면 전체는 대부분이 CuO로 뒤덮여 있는 것처럼 나타나고 있다.

아래의 Fig. 3은 935℃, air 분위기에서 10분간 열처리한 시편의 XRD pattern이다. Figure 3에서 보듯이 전체적으로 CuO peak가 지배적이라는 것을 알 수 있다.



(a) (b)

Fig. 2. Optical microscopy for the surface of thick film screen printed the Y211 and $BaCO_3$ precursors on Cu plate and (a) 935 ℃ for 5 min, (b) heat-treated at 935 ℃ for 10 min in air (X50).

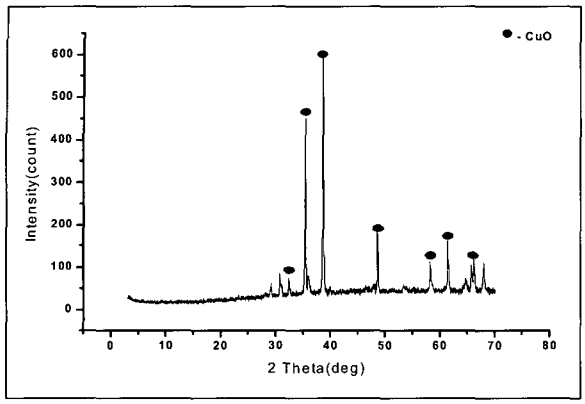


Fig. 3. XRD pattern of thick film screen-printed using Y211 and $BaCO_3$ precursors on a Cu substrate and heat-treated at 935 ℃ for 10 min in air.

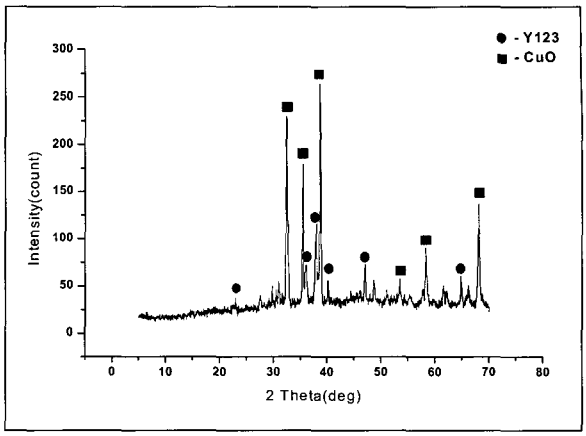
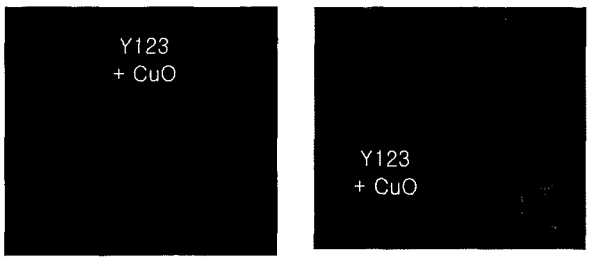
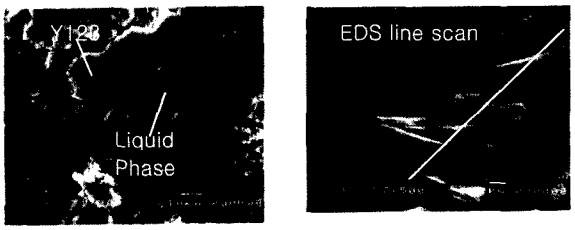


Fig. 5. XRD pattern of thick film screen-printed using Y211 and $BaCO_3$ precursors on Cu substrate and heat-treated at 860 ℃ for 5 min in N_2.



(a) (b)

Fig. 4. Optical microscopy for the surface of thick film screen-printed using Y211 and $BaCO_3$ precursors on Cu plate and (a) heat-treated at 860 ℃ for 5 min, (b) heat-treated at 865 ℃ for 5 min in N_2 (X50).



(a) (b)

Fig. 6. SEM images for the thick film screen-printed using Y211 and $BaCO_3$ precursors on Cu substrate and heat-treated at 865 ℃ for 5 min in N_2. (b) is a close up image of dark field in (a).

Figure 4 는 질소 분위기 중 860 ℃에서 5분(a), 865 ℃에서 5분간(b) 열처리 한 시편의 광학 현미경 사진이다. Air 분위기와는 달리 860~870 ℃의 상대적으로 낮은 온도에서도 충분히 partial melting이 일어났음을 알 수 있다. 그러나 여전히 Cu의 산화를 완전히 제어할 수는 없었다.

N_2 분위기에서 열처리를 한 이유는 열처리 온도가 상대적으로 높아 열처리 시 Cu의 산화가 폭발적으로 일어나 CuO의 제어가 어려우므로 CuO의 급격한 생성을 막기 위해서이다.

또한, 액상과 Y211이 반응하여 Y123를 형성하는 변태 온도가 낮아지는 것으로 생각했기 때문이다. $BaCO_3$ 층과 Cu 기판에서 산화된 CuO가 열처리 동안에 먼저 반응하여 중간 액상을 생성하게 되고, 그 후 생성된 중간 액상과 Y211 층이 반응하여 Y123 상을 생성하는 것으로 생각된다. Y123가 생성될 때 화학 반응식 상 O_2 가스가 발생되기 때문에 저산소압에서는 Y123를 형성하려는 구동력이 크게 되고 열역학적으로 상변태 온도를 낮추는 효과가 있다. 본 실험에서는 비록 정량적으로 산소 분압에 따른 부분 용융 온도를 측정하지는 못했지만 860~870 ℃에서 N_2 분위기중 partial melting이 일어나는 것은 이해 될 수 있다. 다만, 공기중에서는 과도한 CuO의 생성으로 인해 partial melting을 확인하지 못하였다.

위의 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 CuO peak와 함께 Y123 peak가 나타나고 있으며, 이는 시편의 표면에서 Y123상이 형성됨을 알 수 있다. 비

록 표면 전체가 Y123상으로 이루어지지 않고 CuO와 혼재되어 생성된 것으로 나타나고 있으며 균일하게 형성되지 못하고 있지만 Cu 기판에 screen printing을 이용하여 YBCO thick film을 제조할 수 있는 가능성을 확인하는 계기가 되었다. 또한 상대적으로 낮은 온도인 860 ℃ 부근에서 열처리가 가능하게 되었다.

Figure 6은 질소 분위기 중 865 ℃에서 5분간 열처리한 시편의 SEM 사진이다. (a)의 검게 보이는 부분에서 Y123상이 나타남을 알 수 있었고, (b)는 이 부분을 더욱 확대한 사진이다. (b)의 line 부분을 EDS를 통하여 line scanning 한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. EDS 실험을 수행한 이유는 Fig. 5의 XRD pattern에서 Y123상과 CuO 상이 혼재되어 나타나기는 하였으나 미세조직상 Y123를 확인하고 그 성장 양상을 확인하고자 수행하였다.

아래의 Fig. 7에서도 나타나듯이 EDS line scan 한 부분에서 Y123의 흔적을 확인할 수 있었다.

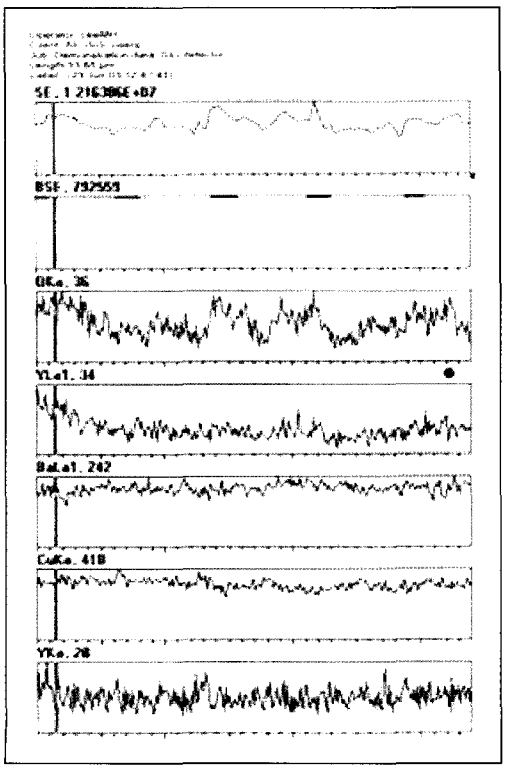


Fig. 7. EDS line scan data along the line in a (b) of Fig. 6

IV. 결론

본 실험은 Cu-free의 전구체 분말을 screen printing을 이용하여 Cu substrate에 초전도 후막을 제조하는 실험으로 열처리 시 Cu의 폭발적인 산화를 초전도상 형성에 필요한 CuO의 공급원으로 이용하는 것이 목적이었다. Air 분위기에서는 열처리 온도가 상대적으로 높아 과도한 CuO의 산화로 인해 시편의 표면 전체가 CuO로 뒤덮이게 되었지만 N_2 분위기 중에서는 비교적 낮은 온도에서도 partial melting이 어느 정도 이루어져 CuO와 함께 Y123 상이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 비록 아직 완전하게 표면에 Y123상이 형성되는 것은 아니지만 Cu-sheath에서 Y123상을 생성 시킬 수 있다는 가능성을 확인하는 계기가 되었다. 이 후로는 제조된 시편을 산소 열처리 등을 통하여 시편이 어느 정도의 T_c 및 J_c를 가지는지를 살펴보아야 하겠으며, 또한 지속적인 실험을 통하여 최적화 조건을 찾는데 노력해야 할 필요성을 가지게 되었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국전력공사와 전력산업연구개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

[1] J. G. Bednortz and K. A. Müller: Z. Phys. B 64 (1986) 189.

[2] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. specht, Q. He, B. Saffian, M. Parathaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, Science, 274, 755 (1996).

[3] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett. 60. 769 (1992).

[4] K. Hasegawa, K. fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii, and Y. Iwata, Applied Superconductivity, 4, 487 (1996).

[5] H. S. Hwang, "Fabrication and characterization of screen-printed YBCO superconductors on Cu plates", a master's thesis, KAIST, 27-46 (2003).