

## MOD 공정에 의해 제조된 YBCO 박막의 압력 의존성

### Total pressure dependence of YBCO films in MOD method

유재무\*, 정국채\*, 고재웅\*, 김영국\*, X. L. Wang\*\*, S. X. Dou\*\*

Jaimoo Yoo\*, Kookchae Chung\*, Jaewoong Ko\*,  
Youngkuk Kim\*, X. L. Wang\*\*, S. X. Dou\*\*

**Abstract:** The growth properties of MOD-YBCO films were investigated. To enhance the growth rate of YBCO layer and inhibit the build-up of HF gas during the annealing process in TFA-MOD for YBCO coated conductors, the method of low pressure annealing was employed. Total pressure was changed from 700Torr to 1Torr and its effect on growth of YBCO films was compared with atmospheric one. The lower pressure was effective to control the pore size in MOD method. Surface morphology of YBCO films processed at low total pressure was rough and composed of random YBCO (103) grains. But large pores, usually observed at atmospheric process in MOD disappeared and also the number of pores was reduced at low pressure annealing. Also discussed are the effects of Fluorine-free Y and Cu precursor solution on the development of microstructure. Dense surface morphology and with less and small pores can be provided through controlling Fluorine content.

**Key Words:** total pressure, YBCO, HF gas, growth rate.

## 1. 서 론

높은 임계전류를 흘릴 수 있는 고온초전도 선재를 만들기 위해 전 세계적으로 활발한 연구가 이루어지고 있다. 임계전류를 높이기 위해서는 초전도층의 두께가 1 $\mu\text{m}$  이상 되어야 하며, 두께 증가뿐 아니라 임계전류밀도 또한 1MA/cm<sup>2</sup> 이상의 값을 가져야 한다[1-3]. 초전도층의 두께가 증가하게 되면, 동시에 공정시간도 길어지게 되어, 장선재 제조에 있어 걸림돌이 될 것이다. Metal organic deposition(MOD)방법의 경우 YBCO 초전도층의 conversion rate는 진공을 사용하지 않는 대기압 공정에서는 약 0.1-1nm/s으로 느린 편이다. 공정의 특성상 완충층과 초전도층사이의 계면으로부터 초전도상이 성장하면서 HF 가스가 나오게 되어 표면에 층을 만들게 되므로 초전도층의 성장률을 낮추는 요인이 되고 있다[4-6].

Y. Tokunaga et al. 는 전구체 용액으로 사용해 왔던 yttrium, barium, 그리고 copper trifluoroacetate salts에서

copper naphthenate를 copper trifluoroacetate대신에 사용하여 Fluorine의 양을 1/2정도 줄였고 calcination 공정을 기존 공정에 비해 약 25배 정도 빨리 할 수 있었으며, 임계전류(임계전류밀도)는 그대로 유지되었다고 보고하였다[7]. 또한 기존의 TFA-MOD법의 annealing 공정에서 시료표면으로부터 HF 가스의 제거를 촉진시키며 YBCO 초전도상의 성장을 빨리 하기 위해서는 공정의 전체압력을 대기압보다 낮추어야 한다. Yoshizume et al 은 TFA-MOD 방법을 사용하여 1 $\mu\text{m}$  두께의 YBCO 초전도층의 성장률을 1Torr 전체압력에서 6.7nm/s 였다고 보고하였다[8].

본 연구에서는 MOD법의 annealing 공정에서 HF 가스를 효과적으로 제거하며, YBCO 초전도층의 성장률을 높이기 위해 전체압력을 낮추어서 초전도층의 성장 특성에 대하여 조사하였다. 또한 발생하는 HF 가스의 양을 줄이기 위해 Fluorine-free yttrium and copper 전구체 용액을 사용하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 전구체 용액은 Barium-trifluoroacetates와 Fluorine-free yttrium and copper 전구체로 구성되어 있다. 용액은 증류시킨 후, 유기용매제로 메탄올을 사용하여 희석시켰다. LAO 단결정 기판은 dip coating법에 의하여 전구체용액을 도포하였으며, 완충층이 입혀진 금속기판은 reel-to-reel dip coating법에 의하여 전구체용액을 도포하였다. 도포가 끝난 기판은 water bath를 통과한 산소를 사용하여 400°C까지 올리고, calcination 공정을 하여 전구체 박막을 만들었다. 기존 전구체 용액에 비하여 F-free Y & Cu 전구체 용액은 열처리 시간이 2시간이하로 줄었다. calcination 공정이 끝난 기판은 annealing 공정으로 이동하여 온도를 790°C까지 올려서 열처리 하였다. Annealing 공정은 reel-to-reel 방식을 사용하였는데, Stainless steel dummy tape 위에 calcination 공정이 끝난 전구체 박막 기판을 붙여서 열처리 조건 등을 실험하였다. 알콘과 산소 가스를 혼합하여 산소 부분압력을 조절하였고 박막의 표면에 대하여 수직방향으로 위에서 아래쪽으로 분사하는 방식을 사용하였다. Fig. 1에는 계면으로부터 시료의 표면에 나오는 HF 가스를 나타내었는데, 펌프를 사용하면 HF 가스를 효과적으로 제거할 수 있다. 진공은 대기압부터 최고 1Torr까지 변화시켰으며, 물 부분압력과 산소 부분압력은 각각 47Torr와 200mTorr으로 고정시켰다. annealing 공정이 끝난 YBCO 박막은 rf sputtering으로 은을 도포한 후, 500°C에서 산소 후 열처리 하였으며, 4단자 법으로 액체질소온도 77K, self field에서 임계전류를 측정하였다.

\* 정 회 원 : 한국기계연구원 신기능재료연구본부

\*\* 비 회 원 : ISEM, Univ. of Wollongong

원고접수 : 2006년 2월 6일

심사완료 : 2006년 3월 13일

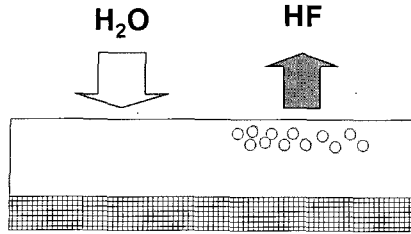


Fig. 1. Schematic diagram of HF build-up along the sample surface.

### 3. 실험결과 및 토론

Flourine-free Y & Cu를 사용한 전구체 용액은 calcination 공정을 약 2시간에 걸쳐 마쳤다. Fig. 2에서 보듯이 Optical microscopy로 표면을 보면 결함이나 균열이 없었다. X-ray diffraction으로 관찰한 결과도 기존의 TFA-MOD 공정과 마찬가지로  $Y_2O_3$ ,  $BaF_2$ , CuO의 상들을 관찰할 수 있었다. Fig. 3에는 annealing 공정에서 전체압력을 낮추어 50Torr와 3Torr에서 열처리한 YBCO 박막의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 것이다. 대기압 공정을 사용한 박막에 대하여 기공의 개수가 적어졌음을 볼 수 있다. 기판과 전구체박막의 계면에서 발생하는 HF가스를 효과적으로 빼주기 때문에 기공을 숫자가 준 것으로 보인다. 그러나 저압공정에서 만들어진 YBCO 박막의 표면은 매우 거칠어 보이며 큰 grain들로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

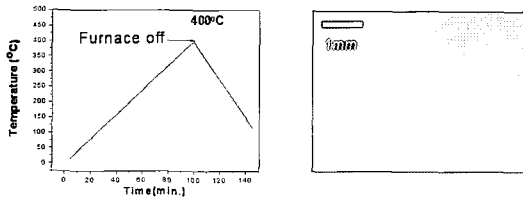


Fig. 2. Typical heating profile of fluorine-free Y and Cu precursor solution and optical microscopy of YBCO precursor films.

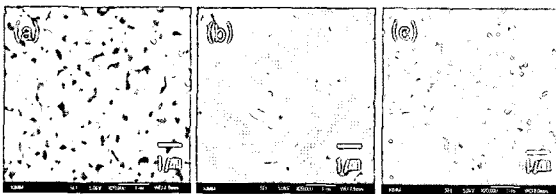


Fig. 3. total pressure dependence of MOD-YBCO films. (a) atmospheric, (b) 50Torr, (c) 3Torr(103) grain.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 YBCO (103) peak이 저압 공정으로 갈수록 커지는 것을 볼 수 있었다. Fig. 4의 X-ray diffraction 결과는 대기압공정으로 만들어진 YBCO 박막의 (005) peak에 대하여 Normalized한 것으로 실제 저압공정으로 만들어진 박막은 YBCO c-축 성장 강도는 상대적으로 약했다. 저압공정에 의해 YBCO 박막의 성장률이 증가했으나, 그로 인해 YBCO 들이 빠른 성장을 보인 것으로 판단된다. 저압공정인 경우 YBCO 박막의 성장률이 빠르므로 공정시간이 단축된다. 대기압공정의 경우 두께에 따라 차이는 있지만 0.3 $\mu$ m-0.5 $\mu$ m 두께의 박막의 경우 100분에서 200분 정도가 소요된다. 전구체 박막에 존재하는  $BaF_2$ 가 넣어진 물증기와 완전히 반응하여 열처리 후  $BaF_2$ 가 남아있지 않음을 X-ray diffraction로 확인하여 공정시간을 결정할 수 있고, 3Torr 압력의 경우 약 20분내에서 annealing 공정이 완료되었다. 따라서 저압공정의 경우 공정변수는 대기압 공정과는 다르며 각각의 압력에서 변수의 최적화가 필요하다.

Fig. 5에는 YBCO (103)상을 줄이기 위해 annealing 온도를 변화시켜 본 결과이다. 단결정 LAO 위에 F-free Y & Cu 전구체용액으로 코팅된 전구체 박막을 사용하였다. reel-to-reel 방식으로 annealing 공정을 하였으며, 전체압력은 200Torr, 물 부분압력은 47Torr, 그리고 산소 부분압력은 200mTorr이다. annealing 온도를 올렸을 경우 YBCO(103) peak이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 200Torr이하의 낮은 압력에서는 여전히 YBCO (103) peak 이 존재하고

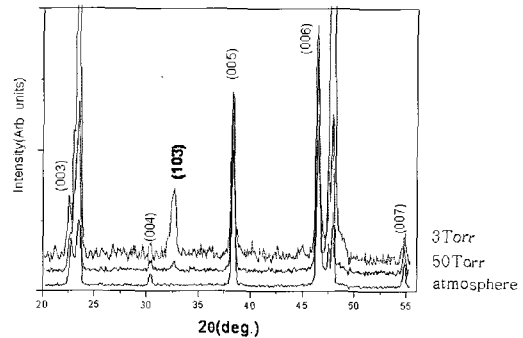


Fig. 4. XRD results from different total pressure. YBCO (103) peak is increasing as total pressure is lower.

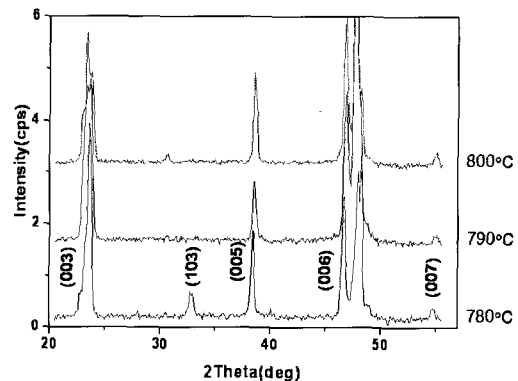


Fig. 5. XRD results showing effect of annealing temperature in MOD-YBCO films.

있으며, annealing 온도 이외의 공정 변수에 대한 최적화가 필요하다. 특히 저압공정일 수록 물 부분 압력과 산소 부분 압력에 민감한 것으로 보고되고 있다[6].

Fig. 6에는 저압공정을 이용하여 reel-to-reel 방식으로 금속기판위에 성장한 YBCO 박막을 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 표면의 미세구조는 대기압에서 annealing한 YBCO 박막과 비교하여 미세 기공들을 볼 수 있고 이것은 저압공정에 의한 결과로 판단된다. 화살표로 표시된 약 20nm이하의 미세 기공들은 자기장하에서 vortex의 pinning center의 역할을 할 것으로 판단되며, 최근 관련된 연구들이 진행되고 있다. 사용된 기판은 CeO<sub>2</sub>/IBAD-YSZ template이고, CeO<sub>2</sub>의 두께는 약 75nm, YSZ는 약 2μm이다. YBCO 박막의 두께는 0.5μm이며, 임계전류밀도는 1.3MA/cm<sup>2</sup>이다. 1m의 dummy tape 위에 4개의 IBAD-YSZ template을 25cm 간격으로 붙였다. reel-to-reel dip coating법에 의하여 전구체 박막을 제조하였고, reel-to-reel annealing 공정 의해 제조하였다. 전체압력 200Torr, 물 부분압력 47Torr, 그리고 산소 부분압력은 200mTorr이다. 임계전류는 77K, self field에서 각각 60, 68, 64, 그리고 58A/cm-w였다.

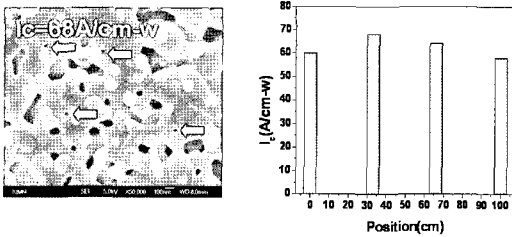


Fig. 6. Surface morphology of YBCO films on CeO<sub>2</sub>/IBAD-YSZ/SS tape(left) and Ic distribution of YBCO films attached on 1m dummy tape(right).

#### 4. 결 론

MOD 공정에 의한 고온초전도 YBCO 박막의 성장에 대하여 연구하였다. 단결정 LAO 기판위에 YBCO 전구체 박막을 만든 후 Reel-to-reel 연속 annealing 공정을 이용하여 YBCO 박막을 제조하였다. annealing 공정에서 전체압력을 대기압으로부터 1Torr까지 변화시켜가면서 압력에 대한 YBCO 박막의 성장특성을 살펴보았다. 대기압부터 200Torr까지는 표면의 미세구조는 비슷한 모양을 가지는 것으로 보였으며, 기공의 크기는 20nm 이하의 것도 발견되었다. 압력을 더 낮추어 50Torr 부근부터 1Torr까지는 표면의 미세구조는 많이 달라져 기공의 숫자가 크게 줄었으며, 표면의 미세구조도 많이 달라졌다. 표면이 매우 거칠며 YBCO (103)grain들이 표면에 많이 존재하였다. Annealing 온도를 올리게 되면 200Torr압력의 경우 (103) peak이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

단결정 기판 실험을 기초로 하여 완충층이 입혀진 금속기판을 Reel-to-reel 저압 annealing 공정으로 실험하였다. Stainless steel dummy tape 1m에 25cm 구

간으로 4개의 짧은 시료를 붙여 실험하였다. 임계전류는 각각 60, 68, 64, 그리고 58A/cm-w이고, 최고 임계전류는 68A/cm-w 이다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] T. Araki, T. Yuasa, H. Kurosaki, Y. Yamada, I. Hirabayashi, T. Kato, T. Hirayama, T. Iijima, and T. Saito, "High-Jc YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films on metal tapes by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates", Supercond. Sci. Technol. 15 L1-L3, 2002.
- [2] Y. Aoki, R. Teranishi, Y. Kitoh, H. Fuji, K. Nakaoka, T. Koyama, Junko S. Matuda, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Tokunaga, Y. Yamada, T. Goto, A. Yajima, "Fabrication of 10-m class Y-123 coated conductors using continuous reel-to-reel process by TFA-MOD method", Physica C 426-431, 945-948, 2005.
- [3] H. Fuji, R. Teranishi, Y. Kito, J. Matsuda, K. Nakaoka, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Yamada, A. Yajima, T. Saitoh, "Progress on TFA-MOD coated conductor development", Physica C 426-431, 938-944, 2005.
- [4] T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, H. Fuji, J. Shibata, T. Izumi, and Y. Shiohara, "Growth mechanism of YBCO films in Metal organic deposition method using trifluoroacetates", IEEE Trans. on Applied Superconductivity, VOL 13, No. 2, JUNE 2003.
- [5] R. Teranishi, T. Honjo, Y. Tokunaga, H. Fuji, J. Matsuda, T. Izumi, A. Yajima, and Y. Shiohara, "Fabrication of YBCO film by TFA-MOD process at low-pressure atmosphere", Physica C 412-414, 920-925, 2004.
- [6] J. Yoo, K. Leonard, H. Hsu, L. Heatherly, F. List, D. Lee, A. Gapud, P. Martin, S. Cook, M. Paranthanam, A. Goyal, and D. Kroeger, "The growth of YBCO films with high critical current at reduced pressures using the BaF<sub>2</sub> ex situ process", Supercond. Sci. Technol. 17, 1209-1214, 2004.
- [7] Y. Tokunaga, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto, A. Yoshinaka, A. Yajima, Cryogenics 44(2004) 817.
- [8] M. Yoshizumi, I. Seleznev, and M. Cima, "Crystal growth of YBCO coated conductor under low pressure", DOE wire workshop, Jan. 2003.

저 자 소 개



**유재무(劉載武)**

1963년 12월 30일생, 1987년 연세대 공대 금속공학과 졸업, 1990년 미국 미시간주립대 대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 1994년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1994~현재 신기능재료 연구부 초전도재료팀 책임연구원.



**정국채(鄭國采)**

1969년 10월 17일생, 1996년 경희대 물리학과 졸업, 1998년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학석사), 2004년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사), 현재 한국기계연구원 신기능재료 연구부 초전도재료팀 선임연구원.



**고재웅(高在雄)**

1964년 8월 31일생, 1987년 연세대 공대 요업공학과 졸업, 1989년 서울대 대학원 무기공학과 졸업(공학석사), 1989~ 현재 한국기계연구원 신기능재료 연구부 초전도재료팀 책임연구원.



**김영국(金榮國)**

1973년 2월 20일생, 1995년 고려대 공대 재료공학과 졸업, 1997년 포항공대 대학원 신소재공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 신소재공학과 졸업 (공학박사), 2002년~현재 한국기계연구원 신기능재료연구부 초전도재료팀 선임연구원.



**Xiaolin Wang**

Adjunct Professor, Shandong University of Science and Technology(2002-2005), Coordinator, Research Fellow, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong.



**Shi Xue Dou**

Ph. D. High-Temperature Chemistry, Dalhousie University, Canada(1984), Director of Institute for Superconducting & Electronic Materials(1996- ), ARC Australian Professorial Fellow(2002- ).