

일괄처리방식을 이용한 MOD 공정의 변수 최적화

Optimization of process variables in batch-type MOD process

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

Kookchae Chung*, Jaimoo Yoo*, Jae-Woong Ko*,
Young-Kuk Kim*, X. L. Wang**, S. X. Dou**

Abstract: Optimization of process variables, including oxygen and water partial pressure and also annealing temperature, was performed in batch-type process to fabricate YBCO films on LaAlO₃ single crystal. In this work, YBCO oxide powder was used as a starting precursor for metal-organic deposition(MOD)method. The precursor films were fabricated in batch furnace and they were converted to the epitaxial YBCO films at the same furnace with varying the process variables. The oxygen partial pressure was varied from 100ppm to 2000ppm and the water partial pressure from 1.2% to 12.2%. The window for optimal P(O₂) was narrow about 700ppm for batch-type process. YBCO films in batch-type MOD process were optimized at 740 - 770oC and P(H₂O) of 2.3%-7.3%.

Key Words: batch-type, MOD, YBCO.

1. 서 론

고온 초전도 선재의 장선화 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다. 최근에 PLD-YBCO/PLD-CeO₂/IBAD coated conductor(CC)구조를 이용하여 일본의 SRL-Nagoya Coated Conductor Center(NCCC)에서 YBCO 고온 초전도 선재의 길이 212.6m에 임계전류 245A의 결과를 발표하였다[1]. 고온 초전도 선재의 장선화 연구의 가능성을 확인해 주는 일이며, 앞으로 고온 초전도 선재를 이용하여 응용연구에 더욱 더 박차를 가할 수 있을 것이다. 고온 초전도 YBCO 박막을 제조하기 위한 증착법은 multi-plume and multi-turn PLD(MPMT-PLD)로 reel-to-reel 공정에서 초전도 박막의 증착 속도를 높이기 위해서 시도된 것이다. MPMT-PLD방식으로 약 3.75m/h 속도로 YBCO 초전도층을 증착하였고 걸린 시간은 약 56시간에 해당된다. 응용 및 상용화를 위해 초전도 선재의 길이가 500m이상 되어야 함을 고려해 볼 때 공정속도를 높이는 연구가 필요하며 여러 가지 다양한 시도들이 이루어지고 있다.

고온초전도 선재를 제작하는 방식 중 batch-type process를 사용한다면 공정시간 자체는 길이에 상관 없다[2-3]. 초전도 선재를 감을 원통의 크기가 직경

1m, 길이 1.5m면 4mm폭의 초전도 선재 1km를 10시간 이내에 만들 수가 있다. 또한 MOD공정의 경우에는 calcination공정과 annealing공정을 하나의 system 내에서 해결할 수 있어 한 공정과 다른 공정사이에서 생길 수 있는 운반상의 문제점을 없앨 수 있다. 이러한 장점으로 인해 기초 연구수준의 batch-type process에서 벗어나 수 백 m이상의 고온 초전도 선재를 batch-type process를 이용하여 제작하고 있다[4].

본 연구에서는 batch-type process를 이용하여 MOD법의 공정 변수 최적화에 대해 연구하였다. annealing온도, 산소 부분압력, 그리고 물 부분압력을 변화시키면서 YBCO박막의 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

Batch-type process에 사용된 전구체 용액은 YBCO 산화물을 TFA수용액에 완전 해리시킨 후 증류를 한다. 증류를 마친 파란색의 gel은 메탄올로 희석하여 원하는 농도로 맞추어 사용한다. LAO 단결정위에 YBCO 전구용액을 dip coating법으로 코팅하였다. 이때 dipping 후 시료를 끌어올리는 속도와 전구체 용액의 점도를 고려하여 원하는 두께를 조절할 수 있다. 본 연구에서사용된 전구체 용액의 점도는 약 20cP(centiPoise)이고 속도는 7cm/min으로 고정시켰다. 코팅이 끝난 gel 박막은 batch furnace 내부에 들어가는 원통의 둘레에 은접착제로 붙인다. 수분을 포함한 산소가스를 흘려주면서 약 400°C까지 온도를 올려서 calcination 공정을 한다. Calcination 공정이 끝난 전구체 박막은 연속해서 batch furnace을 이용하여 Fig. 1과 같이 annealing 공정을 수행한다.

Annealing 온도는 700°C에서 800°C까지 변화시켰으며, 산소 부분압력은 100ppm에서 1000ppm까지, 물 부분압력은 2.3%에서 12.2%까지 조절하면서 annealing 공정을 하였다. 산소 부분압력을 맞추기 위해서는 온도를 올리기 전에 순수 알곤 가스를 1시간에서 2시간 정도 흘려주어 충분히 내부에 존재하는 산소기체를 없

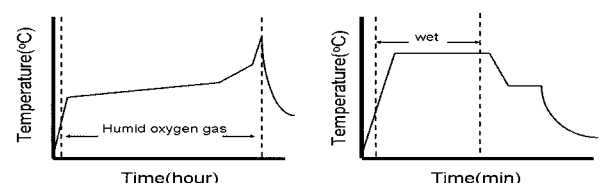


Fig. 1. Heating profile of calcination(left) and annealing process(right).

* 정 회 원 : 한국기체연구원 신기능재료연구본부

** 비 회 원 : ISEM, Univ. of Wollongong

원고접수: 2006년 2월 6일

심사완료: 2006년 3월 2일

엔 후, 알곤 가스와 산소 가스를 조절하여 혼합된 가스를 만들고 furnace를 빠져나오는 혼합 가스중의 산소량을 산소분석기를 통하여 측정하여 산소 부분압력을 맞추었다.

YBCO 박막의 특성은 X-ray diffraction으로 상생성을 조사하였고, 표면의 미세구조는 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 4전자법을 사용하여 액체질소 온도 77K(self field)에서 임계전류밀도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 토론

단결정 LAO 위에 dip coating법으로 YBCO 전구체 용액을 도포한 후 Batch furnace에서 calcination 공정을 실시하였다. 만들어진 YBCO 전구체 박막은 Optical microscopy로 표면을 관찰하였다. 전구체 박막의 가장자리의 두꺼워진 부분에서 약간의 균열이 발견될 뿐 전체적으로 균일하게 코팅이 된 것을 확인할 수 있었다. X-ray diffraction을 사용하여 YBCO 전구체 박막을 조사해 보면 Fig. 2에서와 같이 BaF₂상, CuO 상, 그리고 Y₂O₃상을 볼 수 있다[5-6]. Calcination 공정 후 YBCO 전구체 박막의 두께는 FE-SEM으로 단면을 관찰하였고 약 0.8 -1 μm 정도이다. Fig. 3에는 annealing 온도 760°C, 산소 부분압력 700ppm, 그리고 물부분압력 2.3%의 실험조건에서 만들어진 YBCO 박막의 θ-2θ 회절곡선이다. 기판표면의 수직방향으로 YBCO c-축이 성장했음을 확인할 수 있다. 온도영역 740°C에서 770°C에서 YBCO 박막이 c-축으로 성장했다. 열처리 온도가 740°C보다 낮은 경우에는 YBCO

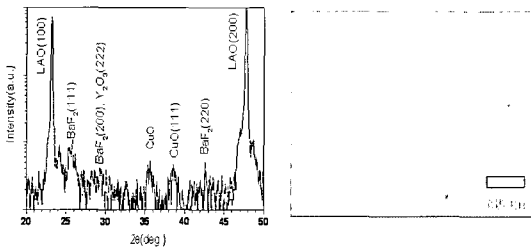


Fig. 2. Typical 2θ scans and optical microscopy of YBCO precursor films.

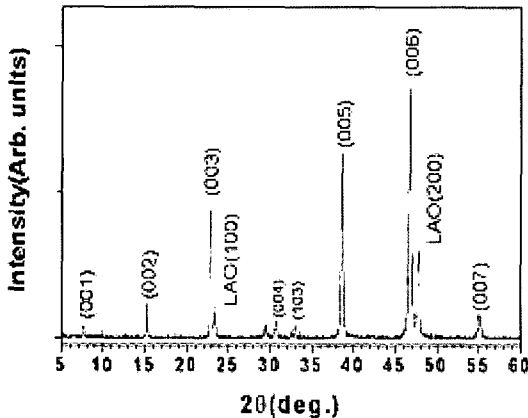


Fig. 3. Typical 2θ scan of YBCO films on LAO single crystal by batch-type process.

상의 회절곡선 강도가 낮았으며 전구체 박막에서 완전히 YBCO상으로 변화하지 않고 남아있는 BaF₂상이 관찰되었다.

Fig. 4에는 annealing 온도는 760°C이고 산소 부분압력을 700ppm으로 고정시킨 후, 물 부분압력을 각각 2.3%, 4.2%, 7.3%, 그리고 12.2%로 변화시켜 가면서 실험한 YBCO 박막의 표면의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 물 부분압력이 커짐에 따라 기공의 크기 및 a-축으로 정렬된 알갱이들이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 12.2%의 물 부분압력에서는 박막 표면 전체가 a-축 알갱이들로 덮혀 있었다[7]. Batch furnace는 일반 소형 tube furnace에 비하여 tube의 직경이 약 3배 정도 크기 때문에 온도 상승속도는 최대 15°C/min로 낮은 편이며, furnace로 들어가는 가스량에 대하여 부피가 매우 크므로 내부에서 가스가 머물러 있는 시간이 상대적으로 클 것으로 예상된다. 따라서 물 부분압력은 일반적인 tube furnace에 의한 MOD 공정결과에 비하여 낮은 압력에서 좋은 미세구조를 가진 YBCO 박막을 얻을 수 있었다. Fig. 5에는 산소 부분압력을 각각 350ppm, 700ppm, 그리고 1000ppm으로 변화시키면서 열처리한 YBCO 박막의 미세구조를 나타내었다. Annealing 온도와 물 부분압력은 각각 760°C, 2.3%으로 고정하였다. 산소 부분압력이 700ppm 보다 낮거나 높을 경우에는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 a-축의 성장이 보였고, 표면전체를 덮고 있었다. Batch furnace의 경우는 최적의 산소 부분압력이 매우 좁은 범위 안에 존재함을 알 수 있었다.

Batch-type process의 변수 최적화를 위하여 단결정 LAO 기판위에 전구체용액을 코팅하여 batch furnace에서 전구체 박막을 제조하고 동시에 batch furnace에서

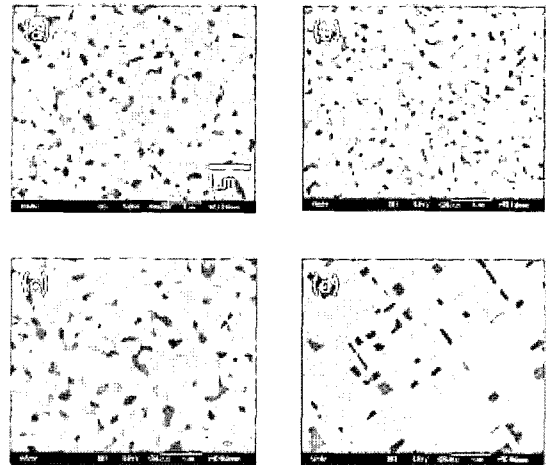


Fig. 4. Water partial pressure dependence of MOD-YBCO films (a) 2.3%, (b) 4.2%, (c) 7.3%, (d) 12.2%.



Fig. 5. Oxygen partial pressure dependence of MOD-YBCO films (a) 350ppm, (b) 700ppm, (c) 1000ppm.

annealing 공정을 수행하여 YBCO 초전도 박막을 만들었다. annealing 온도 740°C-770°C, 물 부분압력 2.3%-6.2%, 그리고 산소부분압력은 약 700ppm 부근에서 최적의 박막을 얻을 수 있었다. 액체질소 온도 77K, self field에서 4단자법으로 측정된 임계전류밀도는 0.6-1MA/cm²이고 YBCO 박막의 두께는 약 0.4μm이다. Batch-type process의 최적화된 변수를 적용하여 금속기판위에 YBCO coated conductor 제조에 대한 연구를 할 것이다.

4. 결 론

MOD법으로 고온초전도 YBCO 박막을 batch-type process를 이용하여 제조하였다. Batch-type process의 공정 변수 최적화를 위해 annealing 온도와 산소 부분압력, 그리고 물 부분압력을 변화시켰다. 740°C에서 770°C 온도 영역에서 c-축으로 정렬된 YBCO박막을 얻을 수 있었다. 물 부분압력이 4.2%보다 커질 경우 a-축으로 정렬된 알갱이들이 생기기 시작했으며, 산소 부분압력은 약 700ppm 부근의 좁은 영역을 가지고 있었다. 변수 최적화를 통해 얻어진 YBCO 박막의 임계전류밀도는 0.6-1MA/cm²(77K, self field)이다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] Y. Yamada, "High Ic and Long YBCO Coated Conductor by PLD and IBAD Method in SRL Nagoya Coated Conductor Center", International Workshop on Coated Conductors for Applications 2005, Dec. 4-7, 2005.
- [2] 정국채, 유재무, 고재웅, 김영국, "산화물 전구체 기반의 MOD방법을 이용한 YBCO 고온초전도 선재의 batch-type 제조공정", 한국초전도 저온공학 회논문지, 7권 3호, 2005.
- [3] B. Lee, K. Chung, S. Lim, H. Kim, D. Youm, and C. Park, "Fabrication of Sm1Ba²Cu³O⁷ coated conductors using the co-evaporation method", Supercon. Sci. Technol. 17, No 4, 580-584, 2004.
- [4] T. Koizumi, A. Kaneko, Y. Takahashi, T. Nakanishi, T. Hasegawa, Y. Aoki, S. Nomoto, T. Izumi, S. Miyata, Y. Yamada, and Y. Shiohara, "Development of YBCO coated conductor using TFA-MOD process", International Workshop on Coated Conductors for Applications 2005, Dec. 4-7, 2005.
- [5] T. Araki and I. Hirabayashi, "Review of a chemical approach to YBa²Cu³O^{7-x}-coated Superconductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates", Supercond. Sci. Technol. 16, R71-R94, 2003.
- [6] T. Niwa, T. Araki, T. Muroga, Y. Iijima, Y. Yamada, T. Saitoh, I. Hirabayashi, and Y.

Shiohara, "Calcining conditions for YBa²Cu³O^{7-x} films by metalorganic deposition using trifluoroacetates", IEEE Trans. on Applied Superconductivity, VOL. 13, No. 2, P2747, JUNE, 2003.

- [7] T. Izumi, T. Honjo, Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, Y. Iijima, T. Saitoh, Y. Nakamura, and Y. Shiohara, "High-Ic YBCO coated conductors by metal organic deposition method using trifluoroacetates", IEEE Trans. on Applied Superconductivity, VOL.13, No. 2, P2500, JUNE 2003.

저 자 소 개

정국채(鄭國采)



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

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 신기능재료연구부 초전도재료팀 책임연구원.

고재웅(高在雄)



1964년 8월 31일생, 1987년 연세대 공대 요업공학과 졸업, 1989년 서울대 대학원 무기공학과 졸업(공학석사), 1989~현재 한국기계연구원 신기능재료연구부 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



1999 - present : Coordinator, Research Fellow, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, NSW 2522, Australia.

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-).