

Fabrication of YBCO films in MOD processing via chemically modified precursor solution

Y. K. Kim^{*,a}, J. M. Yoo^a, K. C. Chung^a, J. W. Ko^a, Y. J. Kim^b, B. S. Han^b

^a Korea Institute of Machinery and Materials

^b Iljin Electric Co. Ltd.

Received 18 August 2005

화학적으로 변형된 전구용액을 이용한 YBCO 박막 제조

김영국^{*,a}, 유재무^a, 정국채^a, 고재웅^a, 김영준^b, 한봉수^b

Abstract

Superconducting YBCO films were successfully fabricated by MOD process using chemically modified precursor solution. In this study, a chemically modified precursor solution for MOD processing was synthesized using metal-organic salts and organic additives. It was shown that crack-free and uniform precursor films were formed after calcination in humidified Oxygen atmosphere. Less than 3 hours are required to finish the calcination process. XRD measurement shows that BaF₂, CuO, Y₂O₃ are major constituent of precursor films. Furthermore, YBCO films without any secondary phases were successfully fabricated after annealing in wet Ar/O₂ atmosphere. The YBCO film prepared on a LaAlO₃ single crystal substrate (10mmx10mm) gives transport I_c of 10A at 77K. This chemical modification approach is a possible candidate for improving MOD-processing of YBCO coated conductor.

Keywords : MOD, YBCO, coated conductor

I. Introduction

임계전류 특성이 우수한 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(YBCO) coated conductor의 실용화를 위하여 다양한 공정법이 적용되고 있다. 그 중에서도 MOD-TFA

공정은 비진공 공정이며, 1MA/cm² 이상의 임계 전류밀도를 가지는 YBCO coated conductor의 제조가 가능하여 실용화 가능성이 매우 높다 [1-3] 그러나 통상적인 MOD-TFA 공정은 calcination 공정에서 15시간 이상의 장시간 동안의 열처리를 거쳐야 표면에 균열이 없고 적절한 반응성을 지니는 전구박막의 제조가 가능하다는 단점이 있다. MOD-TFA 공정에 있어 장시간의

*Corresponding author. Fax : +82 55 280 3343
e-mail : voice21@kmail.kimm.re.kr

calcination이 요구되는 것은 calcination 공정에서 발생하는 HF등의 부식성 기체의 다량 발생에 기인한다 [4]. 따라서 전구용액 내에 존재하는 Fluorine의 양을 제어하여 단시간의 calcination을 통해서도 결함이 없는 전구박막을 제조하고자 하는 노력이 이루어져 왔으며 이를 통해 높은 임계전류값을 가지는 YBCO 선재의 제조가 가능하다는 것이 보고된 바 있다 [4].

본 연구에서는 기존의 통상적인 MOD-TFA 공정에서 전구체로 사용되던 TFA계 전구 용액에 유기 첨가제를 적용하여 열분해 특성이 변형된 전구용액을 제조하여 짧은 시간 동안의 calcination을 거친 후에도 표면 균열 등의 결함이 없는 전구박막을 제조하고자 하였다. 또한 본 전구체 용액을 적용하여 LaAlO₃ (LAO) 단결정 기판 및 완충층이 형성된 RABiTS 기판 (CeO₂/YSZ/Y₂O₃/Ni)을 적용하여 YBCO 박막을 제조하였다.

II. 전구용액의 특성 및 calcination 공정

유기첨가제를 적용하여 제조된 MOD 전구용액의 열분해 특성을 TG/DTA를 이용하여 조사하였다. Fig. 1에는 전구용액의 열분석 결과를 나타내었다.

200°C 근처에서 급격한 무게 감소가 발생하

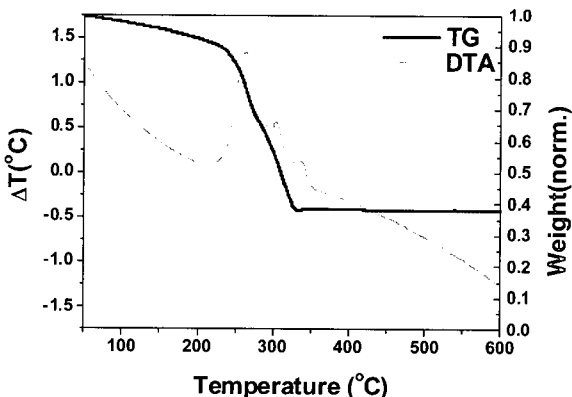


Fig. 1. TG/DTA result of the chemically modified precursor solution.

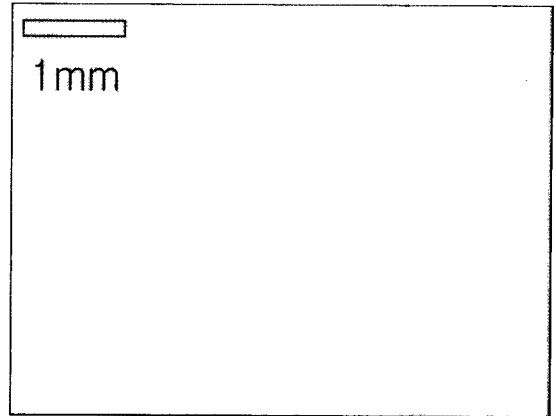


Fig. 2. Surface of precursor film after calcinations (optical microscopy).

며 350°C 근처에서 무게 변화가 종료된다는 것을 알 수 있다. 특히 DTA 분석 결과 250, 300, 320°C에서 열분해 반응이 주로 발생한다는 것을 알 수 있다.

전구용액의 열분해 특성 조사 결과를 바탕으로 본 연구에서는 dip coating법으로 LAO 단결정 기판 위에 전구용액을 도포하고 4°C/min.의 승온 속도로 400°C까지 가열한 후 로냉하였다. Fig. 2에는 calcination공정 후 생성된 전구박막의 표면을 나타내었으며, 균열이 없고 균일한 표면이 생성되었음을 알 수 있다.

calcination 후 전구박막을 X-선 회절분석한 결과 전구박막은 Y₂O₃, BaF₂, CuO로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이는 일반적인 MOD-TFA 공정에서 15시간 이상의 calcination 후 얻은 전구박막의 상조성과 일치한다 [5].

한편 calcination 후 전구박막 표면의 미세구조를 분석한 결과 유기첨가제를 적용하여 화학적으로 변형된 전구용액을 적용한 경우 calcination 후 표면에 20~40 nm 크기의 입자들이 다량 존재하고 있는 것을 알 수 있다(Fig. 3(a)). 이들 입자는 CuO로 생각되나 금속 trifluoroacetate로 구성된 전구용액을 사용하는 일반적인 MOD-TFA 공정에 의해 제조된 전구박막에 비하여 크기가 크다는 것을 알 수 있다(Fig. 3(b)) [3]. 따라서 일반적인 MOD-TFA 전구용액에 의해 제조된 전구박막에 비하여 본 연

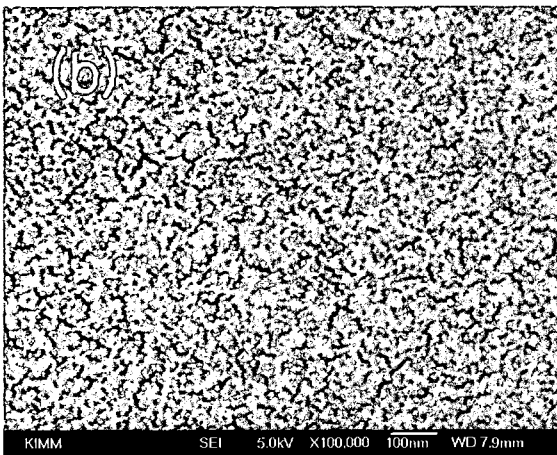
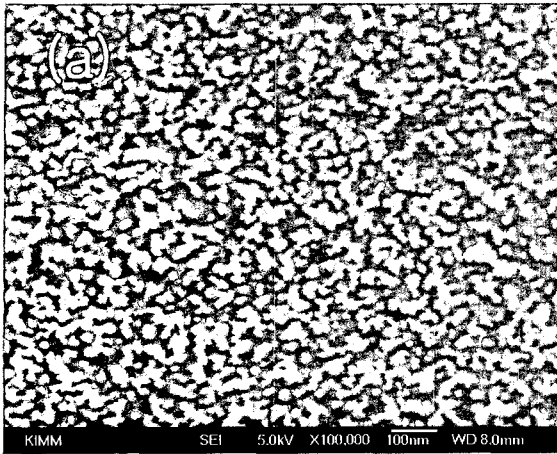


Fig. 3. Microstructures of precursor film after calcination. (a) chemically modified precursor solution, (b) conventional MOD-TFA solution.

구에서 제조된 전구용액에 의한 전구박막은 YBCO로 변환하는 경우 반응성이 다소 떨어질 것으로 예상된다.

Calcination 공정을 거쳐 형성된 전구체 박막은 습윤한 Ar/O₂ 혼합 기체 하에서 열처리하여 YBCO 박막으로 변환되었다. 제조된 YBCO 박막의 XRD 분석 결과 제2상은 관찰되지 않았으나 (103) peak이 존재하는 것을 알 수 있다 (Fig. 4(a)). 이는 calcination 후 생성된 CuO의 크기가 일반적인 MOD-TFA 공정에 비해 큰 편이므로 YBCO 상생성 및 배향성에 영향을 준 것으로 보인다. 따라서 현재 전구박막을 구성

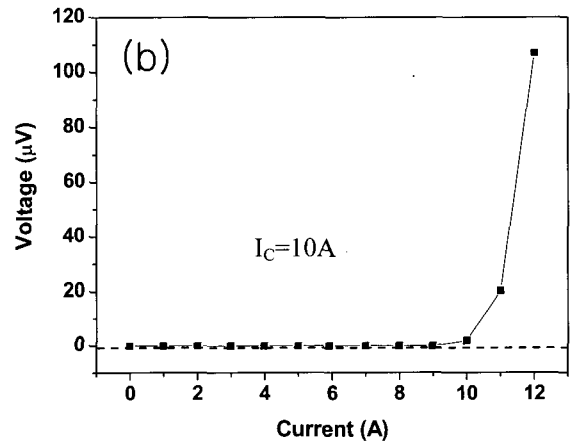
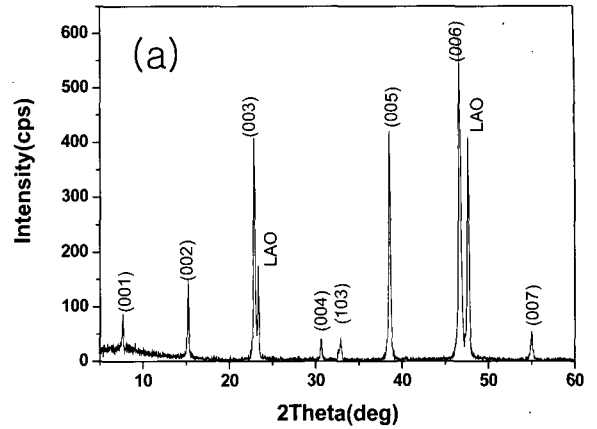


Fig. 4. (a) XRD (2θ -scan) and (b) critical current of YBCO film on LAO substrate using chemically modified precursor solution.

하고 있는 CuO 입자의 크기를 제어하고 전구 박막의 반응성을 향상시키기 위하여 calcination 공정에 대한 추가적인 연구가 진행 중이다.

LAO 기판(10 mm×10 mm) 위에 제조된 YBCO 박막의 임계전류 측정을 위해 RF-sputtering 장비를 이용하여 박막 표면에 1 μm 두께의 Ag를 성막시켰다. 4단자법을 이용한 박막 시료의 임계전류 측정하였다(전압 tap간 거리: 5 mm). 본 연구 결과로부터 유기 첨가제를 적용하여 제조된 전구용액을 이용하여 calcination 공정에 소요되는 시간을 상당 부분 단축시킬 수 있으며 초전도성을 지니는 YBCO 박막의 제조가 가능함을 알 수 있다. 특히 공정 최적화를 통해 임

계전류 특성의 향상이 가능할 것으로 사료되며 현재 공정 개발이 진행되고 있다.

한편 $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -3%W (한국전기연구원 제공)의 구조를 가지는 Buffered RABiTS tape (폭 4 mm, 길이 2 cm)를 적용하여 YBCO coated conductor를 제조하였다. Fig. 5(a)에는 유기첨가제를 적용하여 제조된 YBCO coated conductor의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 2 - scan 결과로부터 제2상은 거의 관찰되지 않으며, YBCO (00l) peak 만이 주로 관찰되고 있다. 4단자법에 의한 임계전류 측정 결과 $I_c=20\text{A}/\text{cm-w}$ 의 값을 나타내었다.

IV. Conclusions

본 연구에서는 MOD-TFA 공정에서 TFA계 전구 용액에 유기 첨가제를 적용하여 열분해 특성이 변형된 전구용액을 제조하여 calcinations 공정 시간을 단축할 수 있는 전구용액을 제조하였으며, 상기 용액을 단결정 기판 및 buffered RABiTS 기판($\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ni}$)에 적용하여 초전도층을 제조하였다. Calcinations 공정을 거친 후 전구 박막의 표면에는 20~40 nm 크기의 CuO 입자가 존재하였으며, 이에 따라 최종적으로 제조된 YBCO 박막의 배향성이 약간의 영향을 받는 것으로 사료된다.

임계전류 측정 결과 단결정 기판의 경우 $I_c=10\text{A}$ 였으며 RABiTS 기판을 적용한 경우 $I_c=20\text{A}/\text{cm-w}$ 였다. 현재 개별 공정에 대한 최적화 연구가 진행 중이며 향후 YBCO coated conductor 제조에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgment

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 초전도 응용기술 개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] P. C. McIntyre, M. J. Cima and M. F. Ng, *J. Appl. Phys.*, 64, 4183 (1990).
- [2] T. Araki, K. Yamagiwa and I. Hirabayashi, *Cryogenics* 41, 675 (2001).
- [3] T. Araki, I. Hirabayashi, *Supercond. Sci. Tech.* 16, R71 (2003).
- [4] Yoshitaka Tokunaga, Tetsuji Honjo, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Yasuhiro Iijima, Takashi Saitoh, Tomotaka Goto, Atsuya Yoshinaka and Akimasa Yajima, *Cryogenics* 44, 817 (2004).
- [5] 위성훈 *et al.*, 한국초전도저온공학회지, 6, 12 (2004).

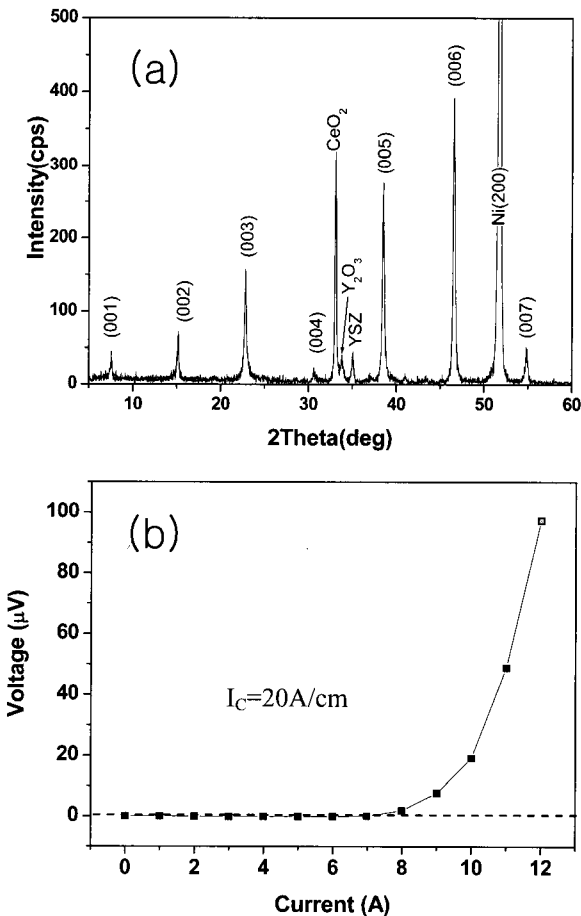


Fig. 5. (a) XRD (2θ -scan) and (b) critical current of YBCO film on buffered RABiTS substrate using chemically modified precursor solution.