

## Sm 첨가 F-free Y & Cu 전구용액의 합성 및 열처리 공정의 최적화

### Synthesis of F-free Y & Cu precursor solution and optimization of annealing process

김영국<sup>1\*</sup>, 유재무<sup>1</sup>, 정국채<sup>1</sup>, 고재웅<sup>1</sup>

Young-Kuk Kim<sup>1\*</sup>, Jaimoo Yoo<sup>1</sup>, Kookchae Chung<sup>1</sup>, Jaewoong Ko<sup>1</sup>

**Abstract:** The total Fluorine content in the precursor solution for MOD processing of YBCO coated conductors can be significantly reduced by synthesizing precursor solution with F-free Y & Cu precursor and Barium trifluoroacetate (TFA). It was shown that crack-free and uniform precursor films were formed after calcinations in humidified oxygen atmosphere. Less than 2 hours are required to finish the calcinations process and XRD measurement shows that BaF<sub>2</sub>, CuO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are major constituent of calcined precursor films. Film thickness after calcinations was improved to be 2.8um by applying slot-die coating method. In particular, addition of Samarium shows critical current of  $I_c = 273A/cm-w (J_c = 3.8MA/cm^2)$ . It is shown that uniform and fast processing route to YBCO coated conductor with high  $I_c$  can be provided by employing F-free Y & Cu precursor solution in MOD process.

**Key Words:** MOD, F-free Y & Cu precursor solution, coated conductor, critical current.

MOD-TFA 공정에 있어 장시간의 calcination이 요구되는 것은 calcination 공정에서 발생하는 HF 등의 부식성 기체의 다량 발생에 기인한다[4]. 따라서 전구용액 내에 존재하는 불소의 양을 제어함으로써 단시간의 calcination을 통해서도 결함이 없는 전구박막을 제조가 가능하다는 연구결과가 여러 연구팀에서 보고되고 있다[4-6]. 특히 일본 ISTE의 경우 구리 전구체를 F-free 전구체인 Cu-naphtenate로 치환하여 용액 중 불소함유량을 줄임으로써 calcination 공정 속도를 증진시킬 수 있는 용액의 개발을 보고한 바 있다[4]. 또한 미국의 ORNL의 경우 불소를 함유하지 않는 yttrium 및 copper 전구체를 적용하여 3시간 내에 calcination을 완료할 수 있는 전구용액을 개발한 바 있다[5].

본 연구에서는 yttrium 및 copper 전구체를 TFA 금속염이 아니라 불소를 함유하지 않는 금속염으로 대체하여 기존 TFA계 전구 용액에 대비하여 불소의 함량을 70% 가량 저감시킨 전구용액을 제조하였으며, 짧은 시간 동안의 calcination을 거친 후에도 표면 균열 등의 결함이 없는 전구박막을 제조하고자 하였다. 또한 전구용액에 Samarium을 첨가하여 임계전류특성이 우수한 coated conductor를 제조하고자 하였다.

## 1. 서 론

MOD (metal organic deposition) 공정은 경제성 측면에서 타 공정에 비하여 유리하며, 장선화가 용이하여 다방면으로 각광받고 있다[1-3]. MOD 공정에 있어 임계전류값이 높은 초전도선재를 제조하기 위해서는 무엇보다도 특성이 우수한 전구용액의 개발이 선행되어야 한다. 특히 합성된 전구 용액의 분해 및 상생성 거동은 제조된 초전도층의 임계전류 특성에 큰 영향을 미친다. 특히 1990년대 초반에 개발되어  $1MA/cm^2$  이상의 임계전류밀도값을 갖는 YBCO 박막을 제조할 수 있는 공정으로 MOD-TFA이 있다. MOD-TFA 공정에서는 trifluoroacetic acid의 금속염을 이용하여 제조한 전구용액을 적용하여 2단계의 열처리를 통해 최종적인 초전도상을 얻을 수 있다. 그러나 MOD-TFA 공정은 calcination 공정에서 20시간 이상의 장시간 동안 열처리를 거쳐야 표면에 균열이 없고 적절한 반응성을 지니는 전구박막의 제조가 가능하다는 단점이 있다.

## 2. 실험방법

불소함량이 적은 전구용액을 제조하기 위하여 Yttrium 및 Copper의 불소를 함유하지 않는 금속염과 Ba-trifluoroacetate를 methanol에 용해시켜 전구용액을 제조하였다. 제조된 전구용액은 파란색을 띠는 일반적인 TFA계 전구용액과 달리 짙은 녹색을 띤다. 이는 전구용액에 포함되어 있는 전이금속인 구리 전구체의 구조가 서로 다르다는 점에 기인한다. 제조된 전구용액은 열분석을 통하여 가열시 분해특성을 분석하였다. 기판 위에 gel film을 형성시킨 후 건조된 gel film은 습윤 산소 분위기에서 400°C까지 가열된 후 로딩하였다. 이때 calcination 공정에 소요되는 시간은 2시간 이하였다. 이후 습윤한 Ar/O<sub>2</sub> 혼합 기체 하에서 열처리를 거쳐서 최종적으로 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 박막을 제조하였다. 사용된 기판은 LaAlO<sub>3</sub> (LAO) 단결정 기판 및 CeO<sub>2</sub>/YSZ/CeO<sub>2</sub>/Ni-W 구조를 가지는 완충층기판 (전기연구원 제공)을 적용하였다. calcination 공정을 거쳐 형성된 전구체 박막은 carrier tape에 부착되어 reel-to-reel 방식으로 열처리하여 YBCO 박막으로 변환되었다. 기타 열처리 조건은 일반적인 MOD-TFA 공정과 동일하다[6].

<sup>1</sup>정 회 원 : 한국기계연구원 신기능재료연구본부

\*교신저자 : voice21@kmail.kimm.re.kr

원고접수 : 2007년 1월 8일

심사완료 : 2007년 3월 2일

### 3. 결과 및 논의

전술한 바와 같이 불소를 함유하지 않은 Yttrium 및 Cu 전구체를 적용하여 제조된 MOD 전구용액 (이하 F-free Y & Cu 전구용액으로 칭함)은 간단한 dip coating 과정을 통해 LAO 단결정 기판 위에 gel film을 형성한다. 본 연구에서는 열분석 방법을 적용하여 전구용액의 분해 반응에 대해 조사하여 기존 TFA계 전구용액과의 차이점을 비교분석하였다. 열무게 분석법 (Thermogravimetry, TG)에 의하여 5°C/min.의 속도로 가열하여 전구용액의 중량 변화를 분석한 결과 금속 TFA염 만으로 이루어진 전구용액의 경우 250-300°C의 온도 구간에서 급격한 중량 변화가 발생하는 것을 알 수 있었다 (Fig. 1).

TFA계 전구용액의 경우 금속 TFA염 만으로 구성되어 있으므로 각각의 전구체에 대한 열분해 반응 결과로 발생하는 COF, HF 등의 기체들이 거의 유사한 온도 구간 내에서 발생하게 되며 이에 따라 좁은 온도 구간 내에서 용액의 급격한 중량변화가 발생하는 것으로 보여진다(3). 따라서 TFA계 전구용액의 경우 이 온도구간에서 다량의 기체가 발생하게 되며, 전구용액의 부피가 급격히 변화하게 되므로 균열, 휨 등 표면결함이 발생하기 쉽다. 반면 전구체의 일부를 금속 TFA염이 아닌 불소함유하지 않은 금속염으로 대체한 전구용액의 경우 320°C 이하에서는 거의 전구간에 걸쳐 서서히 용액의 중량 변화가 발생하는 것을 알 수 있다. 그 결과 증발 및 열분해에 따른 기체 발생 및 전구용액의 부피변화가 천천히 일어나므로 표면결함의 발생이 적은 것으로 생각된다. 따라서 기존 MOD-TFA 공정과 달리 상대적으로 빠른 calcinations 공정을 적용할 수 있을 것으로 예상된다.

400°C까지 승온 후 로냉하는 단순한 열처리 공정을 통해 기판 표면에 도포된 gel film을 calcination 한 결과 균열 등의 표면결함이 없는 전구박막을 얻을 수 있었다. 기존 TFA계 전구용액과 대비하여 단시간의 calcination으로도 균일한 표면을 지니는 전구박막의 생성이 가능한 것은 용액 중 불소함량이 저감되었다는 사실에 기인하는 것으로 생각된다. 이때 calcination 공정에 소요되는 시간은 2시간 이내였으며, 형성된 전구박막은 X선회절 분석 결과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub>, CuO로 이루어진 것을 알 수 있었다(Fig. 2).

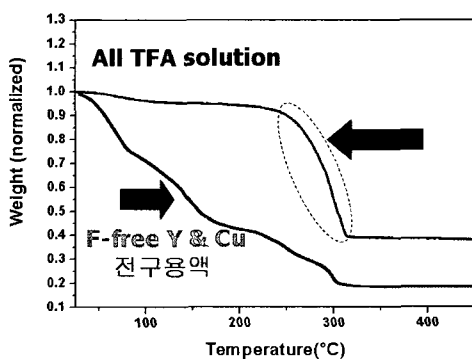


Fig. 1. TG/DTA result of the chemically modified precursor solution.

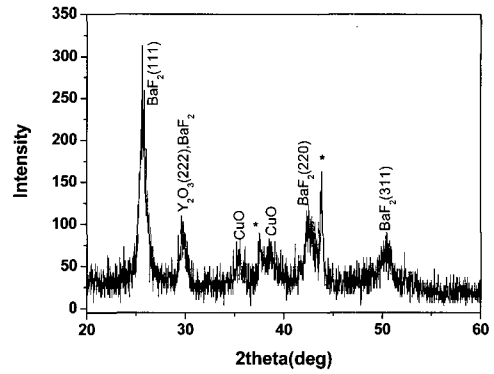


Fig. 2. X-ray diffraction result of calcined precursor film.

Calcination 공정을 거쳐 형성된 전구체 박막은 습윤한 Ar/O<sub>2</sub> 혼합 기체 하에서 열처리하여 YBCO 박막으로 변환되었다. Fig. 3에는 제조된 YBCO coated conductor의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 2θ-θ scan 결과로부터 제2상은 거의 관찰되지 않으며, YBCO (001) peak 만이 주로 관찰되고 있다(Fig. 3).

한편 F-free Y & Cu 전구용액에 Samarium 전구체를 첨가하여 전구용액을 제조하였다. F-free Y & Cu 전구용액에 Samarium 전구체를 첨가한 후 전구용액의 점도가 급격히 증가하였다. 제조된 전구용액을 LAO 기판 위에 도포하고 calcination 및 annealing 공정을 거친 후 제 2상이 존재하지 않는 YBCO 상을 제조할 수 있었다. 이 annealing 후 형성된 YBCO 막의 임계온도는 Samarium의 첨가에 상관없이 90K의 값을 나타내었다(Fig. 4).

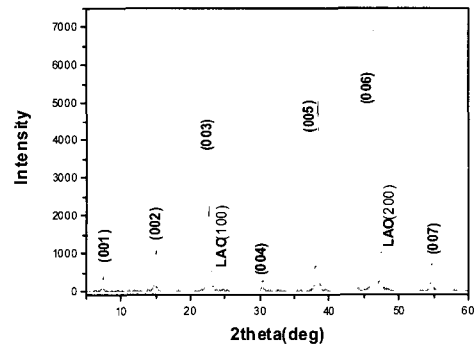


Fig. 3. X-ray diffraction result of annealed film(LaAlO<sub>3</sub> substrate).

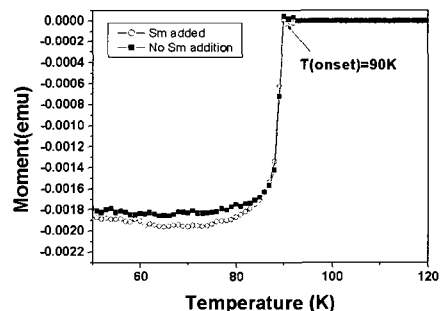


Fig. 4. superconducting phase transition of YBCO layers MOD-processed with F-free Y & Cu solution (zerofield).

한편 YBCO coated conductor를 제조하기 위해 CeO<sub>2</sub>/YSZ/CeO<sub>2</sub>/Ni-W 구조를 가지는 완충층기판(전기연구원 제공)을 적용하여 MOD 공정을 실시하였다. 이때 사용된 용액은 Samarium이 첨가된 F-free Y & Cu 전구용액이었다. annealing 온도 변화에 따른 YBCO coated conductor의 특성 변화를 분석하기 위해 760-790°C의 범위 내의 여러 온도 조건에서 열처리하였다. 제조된 YBCO coated conductor의 임계전류값을 통상적인 DC 4-probe 방법으로 측정된 결과 모두 100A/cm 이상의 높은 임계전류값을 나타내었다(Fig. 5). 특히 780°C에서 annealing된 시편의 경우 226A/cm의 최대 임계전류값을 가지는 것으로 나타났다. 또한 calcination 온도를 낮추어서 780°C에서 annealing한 결과 273A/cm의 임계전류값을 가지는 YBCO coated conductor를 제조할 수 있었다(Fig. 6). 이때 시료의 폭은 1.5mm였다.

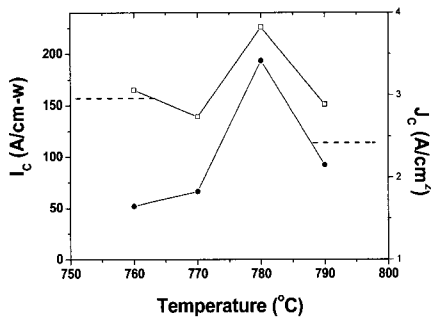


Fig. 5. Critical current values of YBCO coated conductors with respect to their annealing temperatures.

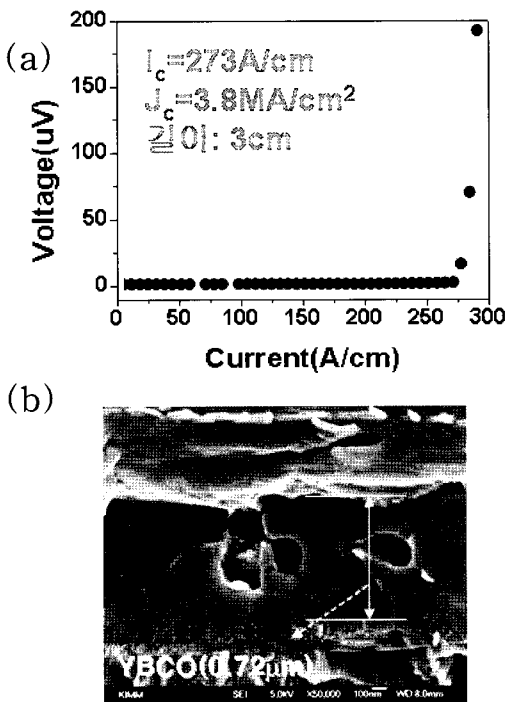


Fig. 6. (a) Measurement of critical current and (b) cross-sectional observation of YBCO coated conductors prepared with Sm added F-free Y & Cu solution.

이때 YBCO 층은 0.72um의 두께를 가지며 facet이 발달된 미세구조를 나타내었다(Fig. 6(b)). 임계전류밀도값을 계산해 본 결과 3.8MA/cm<sup>2</sup>의 값을 가지는 것으로 나타났다.

본 연구 결과로부터 불소를 함유하지 않는 yttrium 및 copper 전구체를 사용하여 제조된 전구용액을 적용하여 calcination 공정에 소요되는 시간을 상당 부분 단축시킬 수 있으며 특히, Samarium이 첨가된 F-free Y & Cu 전구용액을 적용하여 임계전류밀도가 우수한 YBCO coated conductor의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는MOD-TFA 공정에서 주로 적용되는 TFA계 전구 용액에 대신에 불소를 함유하지 않는 Yttrium 및 구리 전구체를 사용하여 F-free Y & Cu 전구체 용액을 합성함으로써 용액 중 불소의 함량을 저감시켜 열분해 특성이 개선된 전구용액을 제조할 수 있었으며 그 결과 calcination 공정 시간을 2시간 이하로 단축할 수 있었다. 또한 상기용액을 단결정 기판에 적용하여 초전도층을 제조하였다. Calcination 공정을 거친 후 균일하고 표면결함이 없는 전구박막을 얻을 수 있었다. annealing 공정을 거친 후 제조된 YBCO 박막은 제 2상을 포함하지 않았으며, c-축 방향으로 배향되어 있었다. 4단자법에 의한 전기적 특성 분석 결과 273A/cm의 임계전류값을 나타내었으며 향후 장선재 공정에 적용하여 임계전류 특성이 우수하고 길이가 긴 YBCO coated conductor를 제조할 수 있을 것으로 예상된다.

#### 감사의 글

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

#### 참 고 문 헌

- [1] P. C. McIntyre, M. J. Cima and M. F. Ng, "Metalorganic deposition of high-Jc YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films from trifluoroacetate precursors onto (100)SrTiO<sub>3</sub>," J. Appl. Phys, 64, 4183, 1990.
- [2] T. Araki, K. Yamagiwa and I. Hirabayashi, "Fabrication of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> film by metalorganic deposition method using trifluoroacetates and its process conditions," Cryogenics 41, 675, 2001.
- [3] T. Araki, I. Hirabayashi, "Review of a chemical approach to YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-coated superconductors -metalorganic deposition using trifluoroacetates," Supercond. Sci. Tech. 16, R71, 2003.
- [4] Y. Tokunaga, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto, A. Yoshinaka and A. Yajima "Advanced TFA-MOD process of high critical current YBCO films for coated conductors," Cryogenics 44, 817, 2004.

- [5] Y. Xu, A. Goyal, K. Leonard and P. Martin, "High performance YBCO films by the hybrid of non-fluorine yttrium and copper salts with Ba-TFA," Physica C, 421, 67, 2005.
- [6] 김영국, 유재무, 정국채, 고재웅, 김영준, 한봉수.. "F-free 구리 전구용액을 이용한 YBCO 박막제조," 한국초전도저온공학회지, 7(3), 5, 2005.

저 자 소 개



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 재료연구부 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 한국기계연구원 재료연구부 책임연구원.



고재웅(高在雄)  
1964년 8월 31일생, 1987년 연세대 공대 요업공학과 졸업, 1989년 서울대 대학원 무기공학과 졸업(공학석사), 1989~현재 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원.



정국채(鄭國采)  
1969년 10월 17일생, 1996년 경희대 물리학과 졸업, 1998년 한국과학기술원 물리학과 졸업(공학석사), 2004년~한국과학기술원 물리학과 졸업(공학박사), 현재 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원.