일본의 coated conductor 개발 동향

유 재 무
한국기계연구원 부설 재료연구소

1. 서 론

2007년 11월 한국에서 개최된 고온 초전도 coated conductor (CC) 관련 국제 workshop에는 총 91명의 분야 전문가들이 모여 최근 연구결과 및 연구 방향에 대하여 발표 및 토론의 시간을 가졌다. 이번 workshop은 "CCs for HTS power electric devices applications"라는 부제에서 말해 주듯이, 그동안 CC 연구개발에 있어 보여준 가능성을 바탕으로 이제는 실제 응용분야에서 요구되는 CC에 대하여 논의를 시작하게 된 뜻 깊은 자리였다. 전 세계적으로 CC 연구개발이 활발히 이루어지고 있는 가운데, 보다 고성능 저가의 공정을 개발하기 위한 경쟁이 일본, 미국, 유럽, 그리고 후발주자인 한국에서 치열하게 전개되고 있다.

일본의 경우, 2003년부터 5년간 CC 공정 개발을 위해, New Energy and Industrial technology Development Organization (NEDO)의 지원 하에 National Project을 수행하고 있으며, 크게 High Performance Type, Low Cost Type, 그리고 Extremely Low Cost Type 3부분으로 나누어 각각의 목표아래 연구개발을 진행해 왔다. Project는 4개의 그룹으로 구성되어 있으며 2개의 CC 공정 개발 그룹 외에 Characterizations group과 Material improvement group을 두어 CC 연구개발에 있어 상호 feedback을 통하여 CC 특성 향상을 위해 노력하고 있었다.

본고는 CCA2007에서 초청강연자의 강연내용을 바탕으로 일본에서 진행되고 있는 CC개발 동향에 대하여 살펴보고자 한다.

2. CC의 장선화 공정 연구

일본에서 진행되고 있는 장선화 공정은 Fujikura Ltd.에서 개발된 GZO(IBAD) 완충층을 사용하는 REBCO(PLD, MOD)공정이 Nagoya Coated Conductor Center(NCCC), Fujikura, 그리고 Showa Cable Systems Co. Ltd.(SWCC) 등에서 집중적인 연구가 이루어지고 있으며, 고성능 저가의 RABiTS공정 연구는 Sumitomo Electric Industry (SEI), Furukawa, 그리고 SWCC를 중심으로 연구가 진행 중이다 표 1에는 CC의 장선화 공정 연구에 대한 연구결과를 나타내었다.

연구 개발 초기, Fujikura Ltd.와 NCCC에서는 YBCO(PLD)/CeO_2(PLD)/GZO(IBAD)/Hastelloy 구조의 CC 연구에 집중하였다. Fujikura에 설치된 IBAD장비는 500m 길이의 GZO(IBAD)층을 10m/h로 제조하고 있으며, PLD법에 의하여 증착된 CeO_2는 Self-epitaxy 효과에 의하여 반치폭 $\Delta\phi$는 급격하게 줄어들어 약 4 -5도 이른다. NCCC에서는 2005년 YBCO(PLD)공정으로 당시 세계 최고 기록인 212.6m길이에서 245A를 얻었다. 이 후 자장하 임계전류 특성이 우수하고 높은 증착률을 보이는 GdBCO를 사용하여 2007년 3월 경 NCCC에서는 215.6m에서 220A/cm-w 그리고 Fujikura에서는 201.5m에서 318A/cm-w를 발표하였다. 곧 이어 2007년

Organization		Processing	Long Tape			Short Tape
			Ic [A/cm-w]	L [m]	Ic x L [Am]	$I_{c,sw}$ [A/cm-w] (J_c[MA/cm^2])
Super Power	USA	YBCO (MOCVD) - MgO (IBAD)	180	700	150,100	740 (2.6)
			120	105	43,000	
Fujikura	Japan	GdBCO (PLD) - GZO (IBAD)	305	368	112,186	540 (2.2)
SRL	Japan	YBCO (PLD) - GZO (IBAD)	213	246	52,185	480 (1.2)
Sumitomo	Japan	HoBCO (PLD) - NiW (RABiTS)	205	200	41,000	316 (1.8)
SWCC	Japan	YBCO (MOD) - GZO (IBAD)	201	200	40,200	370 (2.5)
ANSTO	USA	YBCO (MOD) - NiW (RABiTS)	350	94	32,900	560 (4.0)
EHTS	Europe	YBCO (PLD) - YSZ (IBAD)	253	100	25,300	574 (3.6)
Chubu	Japan	YBCO (MOCVD) - GZO (IBAD)	93	203	18,879	254 (1.6)
SRL	Japan	YBCO (MOD) - GZO (IBAD)	250	56	14,000	735 (2.4)
KERI	Korea	YBCO (EDDC) - MgO (IBAD)	305	27	8,190	550(2.3)

표. 1 Status of Long Coated Conductor(Dr. Shiohara의 CCA2007 발표자료 참조)

8월 Fujikura에서 368m에서 304.8A/cm-w를 얻었으며 세계 최초로 current x length 값이 112,166Am로 10만을 넘어섰다(그림 1).

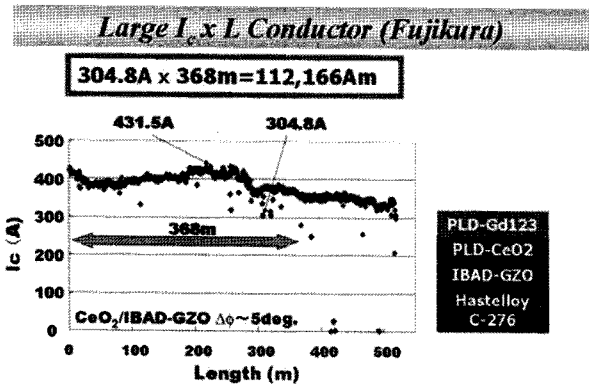

그림 1. Reel-to-reel 공정에 의한 PLD-GdBCO의 길이에 따른 임계전류 특성

생산속도면에서 GZO(IBAD)의 한계를 극복하기 위하여 MgO-type High rate IBAD system을 도입하게 되었으며, 현재 GZO(IBAD)의 경우 1400nm의 두께에서 13.5도(Δφ) 값을 가진데 비교하여 새로운 구조인 GZO(IBAD)/MgO(IBAD)의 경우 CeO_2(PLD, 500nm, 2.7도)/GZO(IBAD, 260nm, 11.1도)/MgO(IBAD, 30nm, 19.2도)로 전체 완충층의 두께는 약 1/5 -1/10으로 줄였고, 증착 속도도 3m/h에서 30m/h로 향상시켰다. MgO(IBAD)를 추가로 사용하는 구조에서는 Hastelloy 표면위에 Al_2O_3, Y_2O_3층을 더 증착해야 하는 부담감은 있지만, 오히려 전체 완충층 공정속도면에서는 크게 향상이 되었으며, NCCC에서 MgO-type High rate IBAD system을 사용하여 GdBCO(PLD)를 증착한 후 77K, 0T에서 316A/cm-w를 얻음으로써 가능성을 보여주고 있다.

한편, Low cost type의 경우 SWCC에서 장선화 연구 개발을 하고 있으며, 600m급 Reel-to-reel dip coating and calcination 장비와 200m급 Batch-type (crystalization) 장비를 설치하여 현재 200m에서 201A/cm-w를 얻었으며, MOD공정에 의한 CC로는 세계 최고값을 갖고 있다(그림 2). 그리고 SRL group에서는 Reel-to-reel방식에 의한 MOD 공정을 사용하여 56m에서 250A/cm-w를 달성했다.

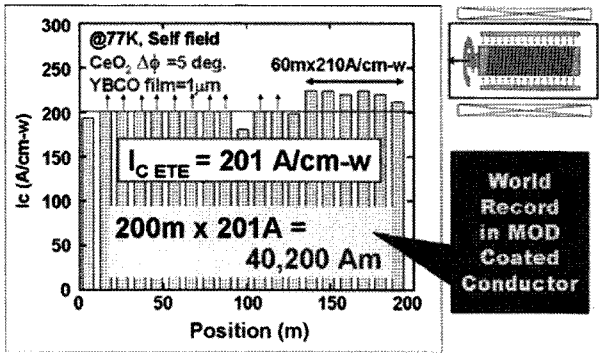

그림 2. Batch-type 공정에 의한 MOD-YBCO의 길이에 따른 임계전류 특성

Chubu Electric Power Co. 에서는 6개의 Multi-stages를 사용하여 50m/h의 빠른 속도로 MOCVD공정을 연구하고 있으며 길이 203m에서 93A/cm-w를 얻고 있다.

그리고, 고성능 저가를 목표로 RABiTS기판을 사용하는 공정의 경우, SEI에서 HoBCO (PLD)/RABiTS공정으로 200m, 205A /cm-w를 얻고 있으며, SWCC에서도 Batch-type 공정을 사용하여 YBCO(MOD)/RABiTS에서 15m, 135A/cm-w 성능을 보여주었다.

3. CC의 임계전류 향상 연구

77K, self field에서 short samples의 임계전류 향상에 대한 연구를 살펴보면, 먼저 NCCC에서 PLD법으로 증착한 YBCO는 박막의 두께가 증가함에 따라 a축으로 성장된 grains이 관찰되었다. 이는 모든 증착 조건이 일정하다고 가정할 때, YBCO의 증착 중 증착온도가 낮아졌다고 볼 수 있다. 즉, 증착 중 YBCO의 두께가 증가함에 따라 표면에서 열방사로 인하여 표면온도가 낮아질 수 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 두꺼운 박막의 경우 증착온도를 0.5μm두께마다 온도를 증가시켜서 해결했으며, short sample의 경우 4μm에서 최대값 480A/cm-w를 얻었다.

Chubu Electric Power Co. 에서 연구 개발중인 MOCVD 공정은 hot-wall type system으로 YBCO 증착중 실제 테이프 표면 온도는 열을 흡수하게 된다. 실제 일정한 증착온도에서 105A/cm-w에 얻은 것에 비해 증착 중 온도를 반대로내림으로써 임계전류를 증가시킬 수 있었으며 174A/cm-w를 얻었다.

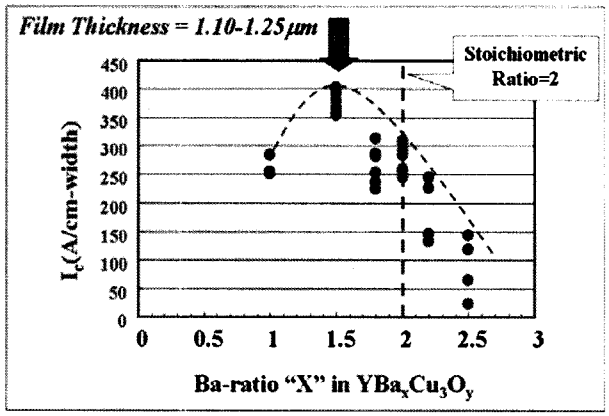

그림 3. MOD-YBCO공정에서 Ba조성비 변화에 따른 임계 전류 밀도

MOD공정에 대한 연구는 SRL과 SWCC에서 수행되었다. 공정속도 문제는 Cu-TFA salt를 Cu-Naphthenate로 교체 후 Cacination 공정에서 기존 공정에 대비하여 10배정도 개선이 이루어졌으나, 문제는 높은 임계전류를 얻기 위해서 박막의 두께를 증가시킬 경우 발생하는 crack이다. Crystalization 공정 연구를 통해 열처리 중 물 분압과 승온 속도를 낮춤으로써 2.3μm까지는 crack 문제를 해결을 할 수 있었고, 더 나아가 Intermediate heat treatment라는 새로운 방식을 도입하여 3μm에서 508A/cm-w를 얻었다. 이 방식은 전형적인 Crystallization 온도 (700℃ 이상)에 도달하기 전 약 500℃에서 2-3 시간을 머물러 주는 것이다.

또한 초전도 전구용액 내 Ba 함량을 화학양론적 비율에서 일정부분 저감시킴으로써 임계전류를 효과적으로 증가시키게 되었는데 그림 3에서 볼 수 있듯이, 조성비 변화실험에서 Ba이 1.5일때 최대값을 얻게 되었다. 이를 적용하여 두께를 증가시킴으로써 MOD 공정을 사용한 CC에서는 세계 최고의 임계전류 735A/cm-w (2.3μm, 3.2MA/cm^2)를 발표하였다(그림 4). Ba 조성비를 줄임으로써 grain boundary (GB)에서 Ba segregation을 억제할 수 있고, 이로 인해 GB를 통한 전류통전 성능의 향상을 가지고 온 것으로 설명할 수 있다.

4. 자장하 CC 성능 향상 연구

고온 초전도 CC의 실질적인 응용을 위해서

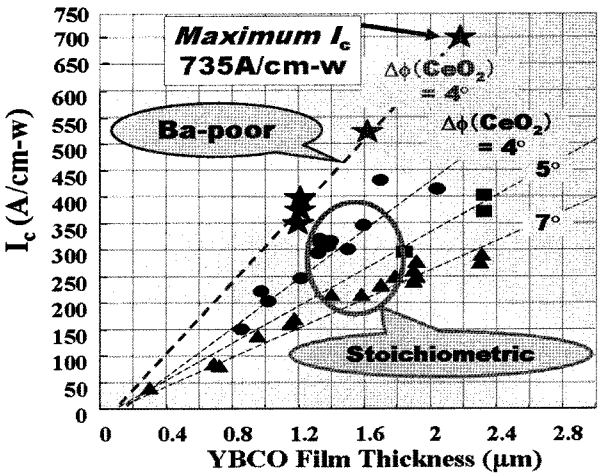

그림 4. MOD-YBCO 두께에 따른 임계전류 밀도 변화

는 자장하 임계전류 특성이 우수해야 하며, 자장의 방향에 대한 특성 변화도 작아야 한다. 따라서 초전도 물질 내부에 자속고정점(Flux pinning sites)을 유도하기 위한 연구들이 최근 들어 활발히 이루어지고 있다.

일본에서 진행되고 있는 자속고정점에 관한 연구 중 YBCO target에 YSZ를 첨가하여 PLD공정으로 증착한 경우, YSZ와 Ba이 반응하여 BZO nano-sized rods를 형성하였고, 77K, 3T에서 40.7A/cm-w를 얻었다. 여기서 BZO rods는 YBCO의 *c*-축에 평행하게 유도되며 bamboo 구조라고 불린다.

REBCO (RE ; Sm, Gd, etc) 초전도 물질은 YBCO 보다 자장하 특성이 우수하다고 알려져 있으며, REBCO 물질에 자속고정점을 도입하는 연구가 진행되었다. 그림 5에서 보듯이 NCCC에서 PLD공정을 사용하여 GdBCO와GdBCO + ZrO_2을 제조하였고, 자장하 특성이 YBCO 보다 향상됨을 볼 수 있다. 또한 자장 방향에 대한 비등방성도 감소함을 발표하였다.

그림 6은 GdBCO에 YSZ, LaO, ZrO_2를 첨가하여 자속고정점을 유도한 경우, 두께가 증가함에 따라 임계전류가 선형적으로 증가한다는 결과를 보여준다. 기존의 자속고정점이 없는 경우에는 약 1μm 두께 이상에서는 임계전의 증가가 줄어들었다. 그래프에서 GdBCO + YSZ + LaO(1vol%)를 보면 77K, 3T, B//C에서 65A/cm-w로 Project의 목표를 초과 달성했음을 알 수 있다.

MOD 경우 Ba 조성비 1.5를 사용하여 자장하 임계전류 특성이 향상되었으며, Y에 Sm

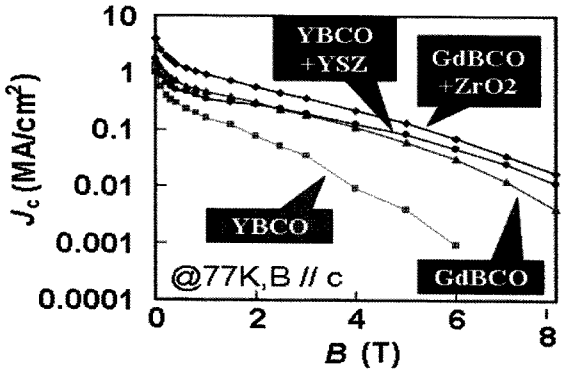

그림 5. 자속고정점이 첨가된 REBCO의 자장하 임계전류 특성

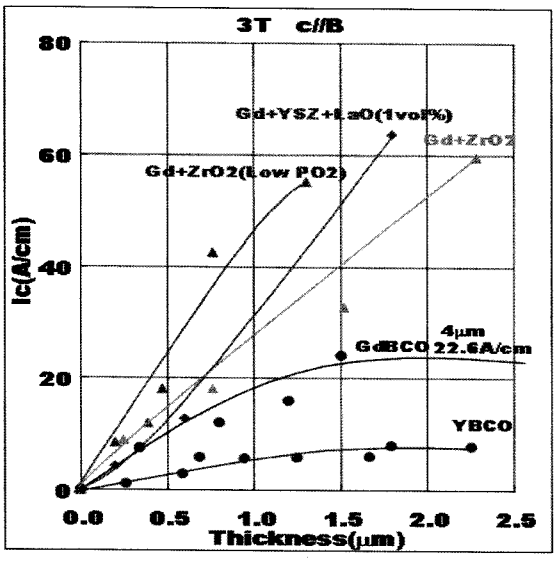

그림 6. 자속고정점이 첨가된 REBCO의 두께에 따른 임계전류 변화 곡선

을 치환한 경우 더 증가하여 77K, 3T에서 〉20A/cm-w를 얻었다고 발표하였다.

5. 맺음말

지금까지 2007년 11월 제주에서 열린 CCA2007에 발표된 내용을 중심으로 일본의 고온 초전도 CC 개발 현황에 대하여 살펴보았다. CC의 응용을 위한 예비적 연구를 포함하여 주목할 만한 많은 성과들이 있었으며, 아래와 같은 주요 연구결과들이 발표되었다.
1) 자체개발한 GZO(IBAD) 완충층 기반의 High Performance Type연구는 YBCO(PLD)보다 자장하 임계전류 특성이 우수하고 높은 증착률을 보이는 GdBCO(PLD)을 초전도층으로 사용하여 368m에서 304.8A/cm-w를 얻었다.
2) Low Cost Type의 MOD연구는 SWCC에서 200m, 201A/cm-w로 MOD법으로 길이 면에서 세계 최고의 CC를 제조하였으며, Inter mediate heat treatment라는 새로운 열처리 방식과 Ba 조성비 연구를 통하여 단선재에서 735A/ cm-w(77K, 0T)라는 높은 임계전류를 얻음으로써 가격 경쟁력이 있는 MOD방식의 실용화 가능성을 보여 주었다.
3) Extremely Low Cost Type의 연구는 $30/kAm이하를 목표로 하고 있으며, 최근 MgO-type High rate IBAD System을 도입하여 완충층 두께 1/10, 증착속도 10배의 생산속도 향상을 가져왔으며, GdBCO (PLD)를 증착하여 316A/cm-w(77K, 0T)를 얻었다.
4) 자장하 CC의 임계전류 향상을 위해 Flux pinning 관련 연구가 활발하며, 최근 자속고정점으로 YSZ와 LaO(1vol%)를 사용하여 GdBCO(PLD)에서 65A/cm-w (77K, 3T, B//C)를 얻어 우수한 자장하 임계전류특성을 보여 주었다.

향후 일본의 Coated Conductor연구는 초전도 프로젝트 목표인 ≥500m, ≥300A/cm-w를 2008년 3월까지 달성하기 위해 집중적인 연구 개발이 진행될 것으로 보인다. 또한 2012년 이후 시장진입을 위해 다음 단계인 5년간의 국가 프로젝트 준비에도 박차를 가하고 있다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프런티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

저자이력

유재무(劉載武)
1963년 12월 30일생, 1987년 연세대 금속공학과 졸업, 1990년 미국 미시간 주립 대 대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 1994년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학 박사), 1994- 현재 한국기계연구원 부설재료연구소 에너지재료연구그룹 책임연구원.