Striation of coated conductors by photolithography process

Byeong-Joo Kim^a, Miyeon Yoon^a, Myeonghee Lee^a, Sang Ho Park^a, Ji-Kwang Lee^b, Kyeongdal Choi^a, and Woo-Seok Kim^{*, a}

^a Tech University of Korea Siheung, Gyeonggi, Korea ^b Woosuk University Jeollabuk-do, Korea

(Received 9 December 2023; revised or reviewed 22 December 2023; accepted 23 December 2023)

Abstract

In this study, the photolithography process was chosen to reduce the aspect ratio of the cross-section of a high-temperature superconducting (HTS) tape by dividing the superconducting layer of the tape. Reducing the aspect ratio decreases the magnetization losses in the second-generation HTS tapes generated by AC magnetic fields. The HTS tape used in the experiment has a thin silver (Ag) layer of about 2 μ m on top of the REBCO superconducting layer and no additional stabilizer layer. A dry film resist (DFR) was laminated on top of the HTS tape by a lamination method for the segmentation. Exposure to a 395 nm UV lamp on a patterned mask cures the DFR. Dipping with a 1% Na₂CO₃ solution was followed to develop the uncured film side and to obtain the required pattern. The silver and superconducting layers of the REBCO films were cleaned with an acid solution after the etching. Finally, the segmented HTS tape was completed by stripping the DFR film with acetone.

Keywords: HTS, coated conductor, REBCO, striation, photolithography

1.서 론

초전도 변압기나 초전도 에너지 저장 장치, 대전류 초전도 케이블 등과 같은 교류환경에서 동작하는 초전도전력기기는 시변 자기장에 의한 교류 손실로 인해 발생하는 열손실, 저항손실, 전류손실, 고주파 손실 등에 기인하여 냉매 온도를 상승시키므로 냉매 온도를 낮추기 위한 에너지 소모가 크게 발생하게 된다 [1, 2].

금속 테이프 형태의 2세대 고온 초전도 선재인 REBCO (Rare-Earth: Y, Gd 등, REBa₂Cu₃O₇₋) 선재의 경우 선재의 수직으로 시변 자기장이 인가되면 1세대 고온 초전도 선재보다도 더 큰 자화 손실밀도가 발생할 가능성이 높다. 상용화 되고 있는 REBCO Coated Conductor (CC) 역시 교류자장에 의해 발생하는 높은 자화 손실 때문에 전력기기로의 응용에는 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 국내·외적으로 교류손실의 저감을 위해서 초전도 선재를 필라멘트 형태로 극세다심화 하여 트위스트한 선재 개발이 활발히 진행되고 있다 [3, 4].

2세대 고온초전도 선재의 교류손실의 밀도를 줄이기 위해, 박막 형태인 선재의 초전도층을 극세다심화 하는 것은 어려우므로 본 연구에서는 선재의 초전도층을 분할하여 단면의 종횡비를 줄이는 방법을 선택하였다. 선재 분할을 위해 레이저나 다이아몬드 커팅과 같은 물리적인 방법들을 사용할 수도 있지만, 레이저를 사용할 경우 열에 의해 선재의 손상이 우려되며 초기 장비 투자 비용이 많이 들고, 다이아몬드 커팅을 사용하는 경우에는 정밀가공이 어렵고 가공 시 진동에 의한 초전도 특성의 열화가 발생할 수 있다.

본 논문에서는 화학적인 방법인 포토리소그래피 공정

(Photolithography Process)으로 REBCO CC의 초전도층을 에칭 (Etching)하여 분할하는 방법을 진행하였다 [4]. 포토리소그래피는 광학기기와 미세 가공기술을 사용하여 미세 구조를 만들어 내는 기술을 의미하며 일반적으로 반도체 제조, 광학 장치 제조, 나노소자 제조 등 다양한 분야에서 활용되고 있다. 포토리소그래피 공정은 포토레지스트 (Photoresist) 필름을 코팅 또는 라미네이션 (Lamination) → UV 램프에 노출 (Exposure) → 현상 (Develop) → 식각 (Etch) → 필름 제거 (Strip) 과정으로 크게 5 단계로 구분하며, 반도체의 표면에 사진 인쇄 기술을 써서 회로 패턴 등을 만들어 넣는 기법으로 한 장의 사진 필름으로 여러 장 얻어내듯이 샘플 및 양산화 작업을 하는데 유용하게 사용된다.

따라서, 본 논문에서는 2세대 고온 초전도 REBCO 초전도 선재의 교류 손실을 줄이기 위한 방법으로 포토리소그래피 공정을 이용하여 안정화 층이 없는 REBCO 선재의 초전도층을 분할 작업하고 선재의 단면을 가공하여 박막의 미세조직을 관찰하고 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. REBCO 선재 제원

본 실험에서는 안정화 층이 없는 초전도층 위에 두께 2~3 때 정도 얇은 은 (Ag)층이 증착된 선재를 사용하여 분할 선재로 제작하였다. 시험에 사용된 고온초전도 선재의 사양을 표 1에 나타내었다. 선재 길이는 20 때 간격으로 컷팅하여 사용하였다.

2.2. 선재 분할 과정

포토리소그래피 방법을 이용하여 선재 분할 과정은 그림 1과 같다. 선재를 준비하고 드라이 필름 (Dry Film Resist: DFR)

^{*} Corresponding author: wskim@tukorea.ac.kr

SUPERCONDUCTING WIRE MATERIAL SPECIFICATIONS.	
Specification	Value
HTS Type	SuNAM 2G HTS tape
Multilayer structure	Hastelloy/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LMO/GdBCO/Ag
Width	4.0±0.1 mm
Thickness	Top layer Ag: $2 \sim 3 \ \mu m$
	Superconductor layer: 1.3 µm
Critical Current	Average 190 A

TABLE I

을 선재크기에 맞게 잘라서 붙인 후 롤러가 100~ 120℃로 가열된 라미네이터를 통과시켜 적층하였다 (그림 1-a). 드라이 필름과 선재가 분리되는 경우에는 패턴을 형성하고자 하는 부분 이외에 다른 부분으로 에칭 용액이 침투하게 되어 원하는 패턴을 형성할 수 없게 되므로 기포나 분리되지 않게 적층 하기 위해서 롤러에 2~3회 통과시키는 것이 유리하다. 선재에 패턴이 그려진 유리 마스크 (재질: 소다라임, 패턴 코팅: 크롬)를 대고 395 m UV 램프에 10초 동안 노출하면 드라이 필름이 경화되었고 (그림 1-b), 다음 현상 과정은 30℃의 1% Na₂CO₃용액에 담가 락킹 쉐이커 (Rocking Shaker)를 이용하여 90 초 동안 교반 하면 경화되지 않은 드라이 필름 쪽이 현상되어 필요한 패턴을 얻을 수 있다 (그림 1-c). REBCO 초전도 박막의 보호층 역할을 하는 은 (Ag) 부분은 인산 (H3PO4), 질산 (HNO₃), 아세트산 (CH₃COOH)을 45:2.5:35 중량비로 혼합한 용액으로 상온 20~30℃에서 5분 동안 에칭 후 수세하였고, REBCO 층은 인산 혼합용액을 1:1 부피비로 희석하여 에칭을 진행하였다 (그림 1-d). 현상이 완료된 REBCO 선재는 아세톤으로 드라이 필름을 박리하여 분할된 선재로 완성된다 (그림 1-e).

분할된 선재의 선폭 임계치수 (Critical dimension) 값을 확인하고 박막 내부로 용액 침투 여부를 확인하기 위해서 FIB-SEM (Focused Ion Beam-scanning electron microscope system) 단충촬영 기반으로 박막의 미세 조직을 관찰하고 성분 분석하였다.

3. 분할된 선재의 표면 및 단면 분석 결과

그림 2는 포토리소그래피 공정을 이용하여 제작된 2 분할, 4 분할된 선재의 사진을 보여주고 있고, 분할된 선폭은 40~43 때로 관찰되었다. 본 실험에서 사용된 노광 시스템은 반도체 공정에서 사용되는 고가의 노광기를 사용하는 대신에 PVC 박스, UV 램프, 플라이아이 글라스, 스캐너 등을 활용하여 자체 제작하여 사용하였다. 마스크 제작시 크롬코팅의 임계치수 값은 50 때로 제작되었고, 이와 같은 상황을 고려할 때 선폭 40 때 정도는 패턴 형성이 잘 이루어졌다.

초기 분할 실험 과정에서 REBCO 박막의 에칭용액으로 묽은 염산 (HCl)을 사용하였다. 염산으로 선재를 분할 공정 했을 때 현미경 확대해서 보면 분할된 엣지 표면이 검정색 띠 형태로 보였고, 이를 SEM-EDS 분석을 통해 염소 성분이 상당히 과량으로 존재하는 것을 확인하였다. 초전도 박막 에칭 과정 중 은과 염소 성분이 반응하여 염화은 (AgCl)을 형성하였다(그림 3-a, b). 초전도 박막을 에칭 하는데 염산은 부식성이 높은



Fig. 1. Etching process using photolithography (a) DFR coating with laminator (b) Exposure to UV lamp on a patterned mask (c) developed DFR (d) Etched HTS tape (e) stripping DFR film.



Fig. 2. Striation of HTS CC fabricated by photolithography process (a) Divided CC picture (b) SEM image.



Fig. 3. HTS CC etched with Hydrochloric acid solution (a) Microscope image (b) Graph of chlorine analysis by SEM-EDS (c) Cross-section image by FIB-SEM.





Fig. 4. HTS CC etched with Phosphoric acid mixed solution (a) Microscope image (b) Cross-section image by FIB-SEM.

산이라 에칭 농도, 에칭 시간 관리가 어렵다. 수초만 컨트롤 잘못되어도 초전도 박막 안쪽으로 용액이 침투하여 초전도 금속성분과 반응하여 순식간에 에칭 되고, 컨트롤이 잘 되어도 세척하는 과정에서 세정수와 반응하여 추가 에칭이 일어난다. 단면 가공을 위해서 FIB-SEM 장비로 염산 용액으로 분할된 선재를 이온 밀링 (ion milling)하여 단면 SEM 이미지를 얻었다(그림 3-c). 단면 사진에서는 용액침투가 13~15 때 정도 일어난 것으로 보이지만 단면 가공면을 넓히면 그림 3-a 현미경 사진의 검은색 띠만큼 최소 30 때 정도 반응이 이루어진 것으로 판단된다. 위와 같은 문제점을 보완하기 위해서 초전도 박막의 에칭 용액을 인산 혼합액으로 사용하기로 결정하였다.

그림 4는 보호층은 (Ag), 초전도 박막 모두 인산 혼합용액을 사용하여 제조된 선재을 표면과 단면을 관찰 사진이다. 표면의 SEM-EDS 분석 결과는 패턴 주변의 은 (Ag) 위에서 은 성분외 인 (P)과 같은 성분은 관찰되지 않았다. 선폭에 따른 해상도는 염산 에칭 용액을 사용했을 때 보다 균일하게 가공된 것을 볼 수 있고, FIB-SEM으로 가공된 단면에서 확인되듯이 에칭 용액이 침투한 깊이는 5 때 정도로 성공적으로 제작되었다.

인산 용액은 일부 비철 금속들은 약간 반응하거나 일부 조건에서 반응하지만, 대부분의 금속과 반응하지 않는 상대적으로 반응성이 낮은 산 중에 하나이다. 따라서 일반적으로 많은 금속은 인산에 의해 직접 녹이기 어렵기 때문에 보통 금속 부식에 단독으로 사용되지 않지만, 황산, 질산, 염산은 몇몇 금속에 대해 강한 부식 효과가 있기 때문에 인산과 혼합하여 사용한다. 아세트산 또한 위 내용과 마찬가지이다. 초전도 선재 분할 과정에서 사용되는 인산 혼합용액의 인산 역할은 다양한 화학 반응 환경에서도 pH의 안정성을 유지하고, 그로 인해 에칭 반응 속도 조절이나 부산물



Fig. 5. Element P analysis of HTS CC etched with Phosphoric acid mixed solution by SEM-EDS (a) Yellow line scan: Phosphorus residue remains (b) Red line scan: Phosphorus-free.

생성물의 형성을 제어하는데 사용된다. 중요한 것은 인산 용액의 함량이다. 혼합용액내 인산의 함량이 낮고 질산, 아세트산 함량이 높은 경우에는 에칭 속도 빨라지면서 에칭 얼룩이 생기는 원인이 되기 때문에 바람직하지 않다. 인산 함량이 높으면 에칭 속도가 느려지며 은 (Ag) 에칭 시간을 늘려야 하는데 이 때 드라이 필름도 영향을 함께 받아서 필름 일부가 녹거나 부착력이 약해지고 구멍이 날 수도 있다. 현상 과정 중에 드라이 필름의 영향을 적게 받으려면 에칭 시간은 5~6 분 정도가 적당하다. 인산, 질산, 아세트산 중량비가 45:2.5:35 일 때의 농도 범위라면 에칭 속도가 너무 낮지 않고, 드라이 필름의 영향도 적게 받고, 사이드 에칭도 없이 정밀도 높게 에칭 가공할 수 있으며 또한 초전도 내부로의 용액 침투도 최소화할 수 있다.

분할 된 표면 곳곳에서 수 µm 사이즈에 입자가 분포되어 있는 것이 관찰되었고, SEM-EDS 분석 결과 버퍼층도 함께 에칭 되어서 일부 Y₂O₃, LaMnO₃ 입자가 존재하였고, 대부분 Al₂O₃ 버퍼층만 에칭이 안된 것으로 확인되었다.

그림 5는 FIB-SEM으로 가공된 단면의 SEM-EDS 분석 결과 사진이다. 초전도 층 내부로 침투한 용액의 잔존 여부를 확인하기 위해서 성분 분석하였다. 그림 5-a의 노란선은 에칭 용액과 반응하여 초전도 층이 무너진 곳으로 판단되어 라인 스캔 검사로 성분을 확인하였다. 상의 분석 결과는 원소의 중량 퍼센트(w%) 비로 인(P) 성분이 6 % 검출되었다. 그림 5-b는 노란선 위치에서 5 ㎞ 정도 떨어진 곳으로서 (빨간선) 초전도 상이 용액과 반응해 보이지 않으며 성분 분석시 원소의 중량 퍼센트로 2 % 이내는 측정 노이즈로 판단되므로 용액의 인 (P) 성분은 검출되지 않았다. 분할 된 선재로 액화질소 실험 후 습기와 잔존하는 용액성분이 반응하여 초전도 층의 영향을 줄 것에 대해서는 면밀히 관찰해 볼 필요는 있지만 극히 적은 함량이고 인산은 금속 성분과 반응성이 낮기 때문에 초전도 층의 성능 저하에 직접적인 원인이 되지 않는다고 생각된다. 초전도상은 습기에 취약하기 때문에 오히려 습기와 반응하여 품질 저하의 원인이 될 수 있으므로 분할 선재를 장선화 할 경우엔 스퍼터링 (Sputtering), 콜드 스프레이 코팅 (Cold spray coating), 도금 방식 등으로 구리 (Cu), 은 (Ag)이 보호층으로 적층 되어야 한다.

4.결론

본 연구에서는 2 세대 고온 초전도 선재의 교류손실을 줄이기 위해서 포토리소그래피 공정을 이용하여 선재를 2 분할, 4 분할하는 방법을 실현하였다. 이 방법은 짧은 길이의 선재를 분할하는 방법으로는 매우 우수하다고 사료된다. 그 이유는 자체 제작된 노광기 비용이 적고 인산 혼합 용액의 농도와 온도를 이용하여 에칭 속도를 쉽게 조절할 수 있기 때문이다. FIB-SEM 및 EDS 분석을 통하여 초전도 박막 내부로 에칭 용액에 침투를 5 ㎞ 이내로 최소화된 것을 관찰하였다.

추후 연구에서는 5 분할, 6 분할을 시도해 볼 예정이며, 분할된 표면의 보호층 증착에 대한 연구를 진행할 예정이다.

ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science and ICT (2023R1A2C1005911), This research was supported by National R&D Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by Ministry of Science and ICT (2022M3I9A1076800), This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science and ICT (2021R1F1A1063208)

REFERENCES

- K. D. Choi, H. J. Lee, G. Cha, K. W. Ryu, W. S. Kim, and S. Y. Hahn, "Test of a High Tc Superconducting Power Transforme," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 10, no. 1, pp. 853-856, 2000.
- [2] J. K. Lee and G. Cha, "AC loss calculation of a multi-layer HTS transmission cable considering the twist of each layer," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 11, no. 1, pp. 2433-2436, 2001.
- [3] J. K. Lee, M. Park, H. Lim, H. Lee, G. Cha, and S. Lee, "Magnetization Loss and Shield Effect in Multi-Stacked Tapes With Various Stacking Configurations," *IEEE Trans. Applied Superconductivity*, vol. 16, no. 2, pp. 131-134, 2006.
- [4] Yi-Yuan Xie, et al., "Second-Generation HTS Conductor Design and Engineering for Electrical Power Applications," *IEEE Trans. Applied Superconductivity*, vol. 19, no. 3, pp. 3009-3013, 2009.