

동태이프 위의 Bi-계 초전도 후막에서 전구체분말 조성의 영향

논문
12-10-19

The Effect of the Precursor Powder Composition for Bi-System Superconducting Thick Films on Cu Tapes

한상철*, 성태현*, 한영희*, 이준성*, 최희락**, 김상준*

(Sang-Chul Han*, Tae-Hyun Sung*, Young-Hee Han*, Jun-Sung Lee*, Hee-Lack Choi**, and Sang-Jun Kim*)

Abstract

A well oriented $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212) superconductor thick films were fabricated by screen printing with a Cu-free Bi-Sr-Ca-O mixture powder on a copper plate and heat-treating at $820\sim 880^\circ\text{C}$ for several minute in air. During the heat-treatment, the printed layer partially melted by liquid reaction between the Cu-free precursor and CuO of the oxidized copper plate. In the partially melting state, the solid phases were identified Bi-free phase and Cu-free phase, and the composition of the liquid was around Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 0 : 1 by using EPMA. The Bi2212 superconducting phase is formed through liquid reaction at Bi-free phase/liquid interface by nucleation and grows. With decreasing amount of Bi element in the composition of precursor powder, the critical temperature (T_c) of the fabricated Bi2212 thick film increased to 79 K.

Key Words(중요용어) : Bi2212 superconductor, copper tape, partial melting, screen printing, Cu-free precursor

1. 서 론

고온초전도 선재 제조기술은 초전도 기술 분야 중 에서 핵심적인 기술로, 고온초전도체의 발견 이후 새 롭게 떠오른 기술이다. 이 기술은, 임계온도 아래에서 초전도체의 전기저항이 0이 되어 전류손실이 거의 없다는 독특한 현상 때문에, 다양한 응용이 가능하여 현재 활발히 연구가 진행되고 있고 이미 미국 전력회 사에서는 2000년에 초전도 케이블을 설치하겠다고 선언하였다[1]. 이는 초전도 선재기술이 상용화 차 원에 접근하였음을 말하여 주는 것이다. 이 기술이 적용될 수 있는 응용분야는 케이블, 발전기, 한류기,

SMES, 전동기와 같은 전력/수요분야와 MRI와 같 은 의료분야로서 각 분야의 기기들이 상용화되면 산 업혁명에 버금가는 변화를 가져다 줄 것으로 기대된 다.

고온초전도 선재가 응용되기 위해서는 유연하면서도 강한 기계적 특성과 미세조직을 배향화하여 큰 전 류를 수송할 수 있는 능력이 있어야만 한다. Y-계 고온초전도체는 수분에 약하고 취약하며 일방향 성장 을 위한 열처리온도가 피복재(Ag)의 녹는점(960.5°C)보다 높기 때문에 선재 형태의 가공이 어렵다. 따 라서 지금까지 초전도 선재 제조기술 연구는 Bi-계 고온초전도체를 중심으로 기계적 특성을 향상시키기 위한 피복재 연구와 임계전류밀도를 높이기 위한 제 조공정 개발에 집중되었다. 피복재는 연성이 좋은 금속을 이용하여 산화물이 갖는 취성을 보완해서 가 공성을 높여 주고, 열 전달이 잘 이루어져서 냉각효 과를 크게 하고, 초전도 특성을 잃어버렸을 때 대신 해서 전류를 흘릴 수 있게 해주는 등의 역할을 하는 것으로 Ag, Cu, Au, Pt 등이 있다. Au나 Pt는 초 전도체와 반응하여 제 2상을 형성하기 때문에 응용에

* : 대전광역시 유성구 문지동 103-16, 한전전력연 구원 전력계통연구소

** : 부산광역시 남구 용당동 산100, 부경대학교 재 료공학과

1999년 7월 23일 접수, 1999년 9월 17일 심사완료
<'99 춘계학술대회에서 추천된 논문임>

제약이 있다[2]. Ag는 산화가 되지 않고 산소의 용해도를 가지므로 초전도체를 열처리할 때, 피복재료를 통과하여 산소를 산화물 내부로 공급할 수 있고 초전도 재료와도 반응하지 않기 때문에 초전도 선재의 경우 Ag를 피복재로 사용하고 있다. 그러나 고가의 Ag 가격으로 인하여 초전도 선재를 응용한 초전도 기기 들이 상용화되기 어렵기 때문에, 최근에 국내에서는 Cu를 피복재로 사용한 Bi-계 고온초전도 테이프 제조 연구를 진행하고 있다[3].

Cu를 피복재로 사용하기 위해선 초전도 선재를 제조하기 위한 열처리 시에 Cu가 산화되는 문제를 해결해야만 한다. 이에 대한 해결방법은 산화되는 CuO를 초전도 합성에 필요한 성분인 CuO의 공급원으로 이용하는 것이다. 즉, Cu 기판 위에 Cu-free Bi-Sr-Ca-O 혼합분말을 입혀서 열처리하여 초전도 후막을 합성하는 방법이다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 대한 정확한 상태도가 아직까지 정립되지 않았고 시간에 따라 Cu 기판의 지속적인 산화로 인하여 후막의 CuO 조성이 변하기 때문에 잘 배향된 초전도 단상 조직을 얻기 위한 조건을 찾기는 쉽지 않다. 따라서 본 논문에서는 피복재로 은(Ag) 대신 동(Cu)을 사용하고 Cu 위에 입히는 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ 혼합분말의 조성을 변화시키면서 다양한 온도에서 실험을 행하여 결정학적 c-축으로 잘 배향된 초전도 조직을 형성시키기 위한 최적의 공정 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

크기가 1 cm×1 cm×1 mm인 Cu 기판을 1 μm 알루미늄 분말을 사용하여 표면이 경면이 되도록 연마하였다. 원료분말은 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ 분말을 Bi_{2-x}Sr₁Ca₁O_y(이하 BSCO)의 조성(x=0, 0.5, 0.7, 0.8)이 되도록 측량한 후 planetary mill을 이용하여 분쇄 및 혼합한 다음 건조하여 준비하였다. 분쇄 후 분말의 입자크기는 1 μm 내외이다. 스크린 프린팅을 위한 paste 제조에 사용한 유기물은 다음과 같다. 결합제는 성형성, 결합강도 면에서 우수한 성질을 갖고 있고 무엇보다도 비연소성 잔류물이 적은 ethyl cellulose를 선정하였고 paste의 성형성을 증가시키는 가소제는 결합제인 ethyl cellulose와 잘 부합되는 glycerol을 사용하였으며 덩어리 형성을 억제하는 분산제는 glyceryl trioleate로 더 잘 알려진 triolein을 사용하였다. 유기물 첨가제와 원료분말 사이의 매체 역할을 하는 용매로는 butyl carbitol과 terpeneol을 적당한 비율로 섞어서 용매로

사용하였다.

준비된 전구체 분말과 유기물 첨가제를 무게 비로 7 : 3의 비율로 마노 유발에 넣고 붓을 이용하여, 덩어리를 깨는데 필수적인 전단 용력을 가함으로써 적당한 점도와 좋은 혼합상태의 paste를 만들었다. Screen printing은 150 mesh 실크스크린과 탄력성이 좋은 고무 squeezer를 이용하여 1회 프린팅 하였다. 한번 프린팅 했을 때 후막의 두께는 약 20~25 μm 정도였다. 이 후막을 820℃~880℃, 공기 중에서 다양한 시간동안 열처리하였다. 가열 및 냉각은 급열 및 급냉하였다. 열처리한 막의 결정구조는 XRD를 이용하여 확인하였고 미세구조는 광학현미경을 이용하여 있으며 cryocooler를 사용하여 임계온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cu기판 위에 Bi : Sr : Ca = 2 : 1 : 1 인 전구체 분말을 1회(약 25 μm) 인쇄한 후막을 870℃, 12N₂+O₂(N₂ : O₂ = 12 : 1(vol %)) 분위기에서 50초간 열처리한 후, 840℃에서 3분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과이다. 840℃에서 3분간 2차 열처리하는 것은 870℃에서 1차 열처리 후 잔류하고 있는 액상을 초전도상으로 변태시키기 위한 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 CuO나 Cu₂O 피크는 거의 데이터 상에 나타나지 않는 정도의 극미량으로만 존재한다. 주성분은 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x(이하 Bi2212) 상으로서 (0 0 1) 방향으로 정렬되어 있고 제 2상으로는 소량의 Bi₂Sr₂CuO_y(이하 Bi2201) 상이 존재하고 있다. 그림 2는 그림 1 시편의 온도-저항 그래프이다. 임계온도는 약 70 K 정도이고 저항감소가 완만해지는 것은 소량의 Bi2201상의 영향인 것으로 추측된다.

막 표면의 미세조각이 결정학적 c-축으로 잘 배향되고 단상의 초전도 상을 얻기 위한 필요조건은 초전도 형성 반응이 액상이 존재하는 상태에서 진행되어야 하고 적절한 양의 액상이 존재해야 한다는 것이다. 이러한 관점에서 전구체 분말 내의 Bi는 액상형성의 용이성에 영향을 끼친다. 열처리온도가 높을수록 액상형성이 용이하겠지만 Bi-free 상과 같은 원하지 않는 상들이 형성될 가능성이 높고 Cu 기판이 과도하게 산화되는 경향이 있다. 또한 전구체 분말 내에 Bi 양이 많으면 미세조각이 결정학적 c-축으로 잘 배향된 Bi2212 초전도 상을 얻기는 용이하지만 그림 2에서 보는 바와 같이 2차 열처리 후에도 잔류액상이 남아 있는 문제점이 있어서 Bi2212 단상을 얻기가

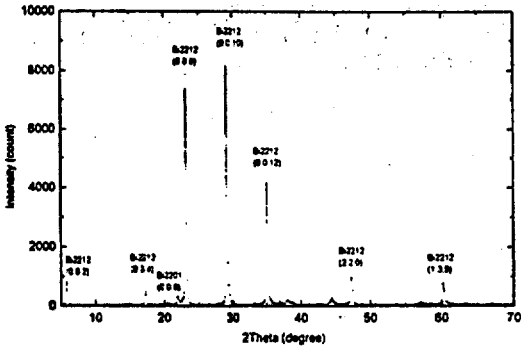


그림 1. 동판 위에 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 $12\text{N}_2+\text{O}_2$ 분위기에서 870°C , 50 초 $\rightarrow 840^\circ\text{C}$, 3 분간 열처리한 Bi2212 후막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD pattern of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and reacted at 870°C for 50 sec $\rightarrow 840^\circ\text{C}$ for 3 min in $12\text{N}_2+\text{O}_2$.

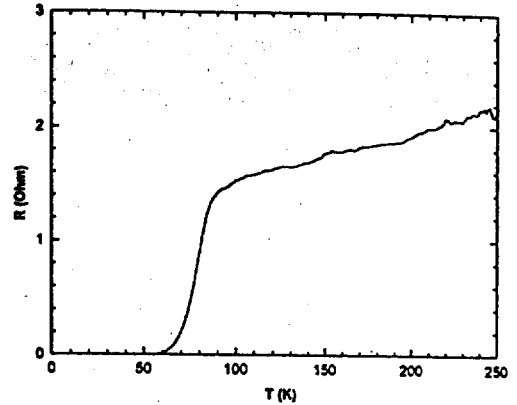


그림 2. 동판 위에 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 $12\text{N}_2+\text{O}_2$ 분위기에서 870°C , 50 초 $\rightarrow 840^\circ\text{C}$, 3 분간 열처리한 Bi2212 후막의 온도에 따른 전기저항 변화.

Fig. 2. Electric resistance vs Temperature graph of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and reacted at 870°C for 50 sec $\rightarrow 840^\circ\text{C}$ for 3 min in $12\text{N}_2+\text{O}_2$.

힘들다. 가열속도는 빠를수록 원하는 온도까지 가열되는 동안 중간상의 형성을 최대한 피할 수 있다.

본 논문에서는 Cu 없는 전구체 분말 내의 Bi 양을 변화시키면서 Bi2212 초전도 상이 형성되는 과정을 표면 미세조직과 직류 4단자법을 이용한 임계온도 (T_c) 측정결과를 기초로 현재까지 연구된 초전도 반응 양상을 소개하도록 하겠다. 실험에 사용한 전구체 분말은 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 원료분말을 $\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{O}_x$ (이하 BSCO)의 조성이 되도록 측량한 후 planetary mill을 이용하여 분쇄 및 혼합하여 준비하였다.

그림 2에서 임계온도가 완만하게 감소하는 결과에서 보듯이 Bi : Sr : Ca = 2 : 1 : 1인 전구체 분말을 프린팅하여 열처리한 시편에서는 액상형성을 용이하게 하는 Bi 성분이 다량 포함됨으로 인하여 2차 열처리 후에도 액상과 제 2상이 잔류하고 있다. 초전도 특성에 나쁜 영향을 미치는 잔류 액상과 제 2상을 감소시키기 위하여 전구체 분말내의 Bi 성분의 양을 줄이고 가열속도를 빨리 해서 가열도중 제 2상의 성장을 최대한 억제하기 위하여 시편을 금판 위에 접촉한 상태로 토내에 장입하여 실험을 행하였다. 그림 3은 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.5 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 845°C , 공기중에서 50초간 열처리한 시편의 표면 미세조직이다. 그림 4는 그림 3

의 미세구조를 갖는 시편의 온도-저항 그래프이다. 845°C 는 $830\sim 870^\circ\text{C}$ 사이에서 열처리한 시편의 미세조직과 임계온도 특성이 가장 우수한 온도이다. 미세조직 상 특징은 Bi2212 초전도 상이 표면에 평행하게 빠르게 성장한다는 것이다. 2차 열처리를 하지 않았음에도 불구하고 임계온도는 76 K로서 전구체 분말 내의 Bi 몰수가 2인 경우보다 임계온도가 높고, 또한 임계온도에서 저항이 빠르게 감소하는 것으로 보아 잔류액상과 제 2상이 많이 줄었고 Bi2212 초전도상의 입자 크기가 증가했다는 것을 알 수 있다.

그림 5는 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 855°C , 공기중에서 50초간 열처리한 시편의 표면 미세조직이고 그림 6은 그림 5의 미세구조를 갖는 시편의 온도-저항 그래프이다. 855°C 는 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 $830\sim 870^\circ\text{C}$ 사이에서 열처리한 시편의 미세조직과 임계온도 특성이 가장 우수한 온도이다. 그림 5의 미세구조 특징은, 전구체 분말 내의 Bi 몰비가 1.5인 경우에 비하여 Bi 양이 줄어서 부분용융 상태에서 액상의 양이 상대적으로 적어졌기 때문에 그림 3에서처럼 빗살무늬 모양의 빠르게 성장한 흔적은 보이지 않았다. 하지만 임계온도는 79 K로서 전구체 분말 내의 Bi 몰수가 1.5인 경우보다 임계온도가 높고, 또한 임계온도에서 저항

그림 3. 동판 위에 $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 845°C , 공기중에서 50 초간 열처리한 Bi2212 후막 표면의 주사전자현미경 사진.

Fig. 3. SEM image for the surface of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 845°C for 50 sec in air.

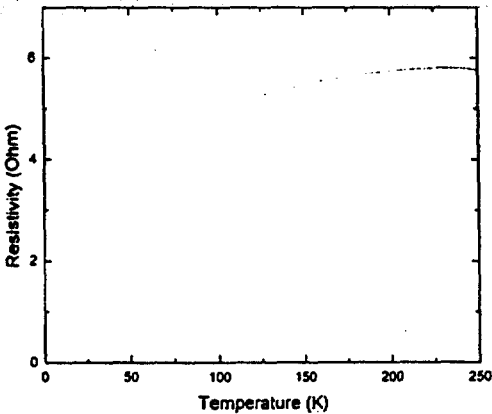


그림 4. 동판 위에 $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 845°C , 공기중에서 50 초간 열처리한 Bi2212 후막의 온도에 따른 전기저항 변화.

Fig. 4. Electric resistance vs Temperature graph of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 845°C for 50 sec in air.

이 빠르게 감소하는 것으로 보아 전류액상과 제 2상

그림 5. 동판 위에 $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 855°C , 공기중에서 50 초간 열처리한 Bi2212 후막 표면의 주사전자현미경 사진.

Fig. 5. SEM image for the surface of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 855°C for 50 sec in air.

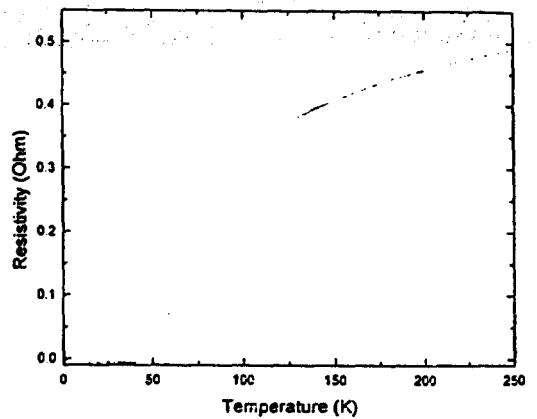


그림 6. 동판 위에 $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ 전구체분말을 인쇄한 후 855°C , 공기중에서 50 초간 열처리한 Bi2212 후막의 온도에 따른 전기저항 변화.

Fig. 6. Electric resistance vs Temperature graph of the Bi2212 thick film screen-printed the $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 855°C for 50 sec in air.

이 많이 줄었다는 것을 알 수 있다.

이와 같이 1분 이내에 미세구조가 c-축으로 잘배향

된 Bi2212 초전도 상이 형성되는 결과는 기존의 은 기관 위에 Bi2212 초전도 분말을 입힌 다음 부분용융을 이용하여 수 시간에 걸쳐서 열처리하는 것과 비교하면 정이로운 결과이다.

Bi2212 초전도 상이 형성되고 빠르게 성장하는 기구는 다음과 같이 설명될 수 있다. 구리 기관 위에 프린팅 된 Cu 없는 전구체 분말이 용융되기 위해선 CuO 성분을 공급받아야만 한다. CuO 성분은 열처리 초기에 다공성의 프린팅 층을 통한 산소 공급에 의해서 구리 기관이 산화되어 형성되고 동시에 CuO 층과 접촉하고 있는 전구체 분말이 CuO를 공급받아서 부분용융이 일어나기 시작한다. 부분용융이 일어날 때 존재하는 상들은 Bi-rich 액상, Bi-free 상, Cu-free 상 그리고 Ca가 과다하게 첨가되었기 때문에 CaO가 존재할 것으로 추측된다.

구리 기관의 산화로 CuO를 공급받고 전구체 분말로서 Bi₂O₃, CaCO₃, 그리고 SrCO₃를 사용하는 본 연구에서는 정해진 온도에서 일정 시간동안 열처리하여 c-축으로 잘 배향된 Bi2212 초전도 상이 형성되는 과정을 설명하기 위해선 두 가지 변수를 고려해야 한다. 첫 번째는 부분용융 후에도 CuO가 계속 공급되기 때문에 구리 기관 위의 부분용융막의 조성성이 CuO가 증가하는 방향으로 변한다는 것이고 두 번째는 열처리 초기에 부분용융이 일어날 때 전구체 분

말 내의 카보네이트가 급격하게 액상 내로 용해되면서 짧은 시간 안에 다량의 액상형성을 가능하게 해 줄 수 있다는 점이다.

이 두 가지 변수가 동시에 작용하여 어떤 상호작용을 일으키는 지는 알 수 없지만 후막의 초기 조성과 열처리 후에 예상되는 조성을 상태도로부터 유추할 수 있고 카보네이트 분해반응으로 부분용융반응이 빠르게 진행되기 때문에 상태도로부터 최종적인 상 집단을 예상할 수는 있다.

그림 7은 850℃, 공기 중에서 Bi₂O₃-(SrO + CaO)/2-CuO 계의 상태도이다[4]. 상태도에서 보는 바와 같이 혼합 전구체 분말(Bi_xSr_{1-x}Ca₂O_x) 내의 Bi 양이 2~1.3 인 경우 CuO의 양이 적을 때에는 Cu-free 상 + (Sr,Ca)O + 액상이었다가 CuO의 양이 증가하면 Bi-free 상과 Bi2212 상이 나타났다가 CuO 양이 더욱 증가하면 CuO + Bi2223 + 액상이 공존하는 상태에 도달하게 된다. 그러나 Bi2223 상은 형성속도가 매우 느리기 때문에 본 실험과 같이 열처리 시간이 짧은 경우에는 CuO + Bi2212 + 액상이 공존하는 준 안정상태를 유지할 것이다. Bi2212 상의 핵형성 및 성장기구는 아직까지 확실하게 밝혀지지는 않았지만 Bi-free 상과 액상 사이의 계면에서 핵생성된다는 보고는 있다[5]. 본 실험에서 CuO 양의 증가는 일정한 온도에서 열처리

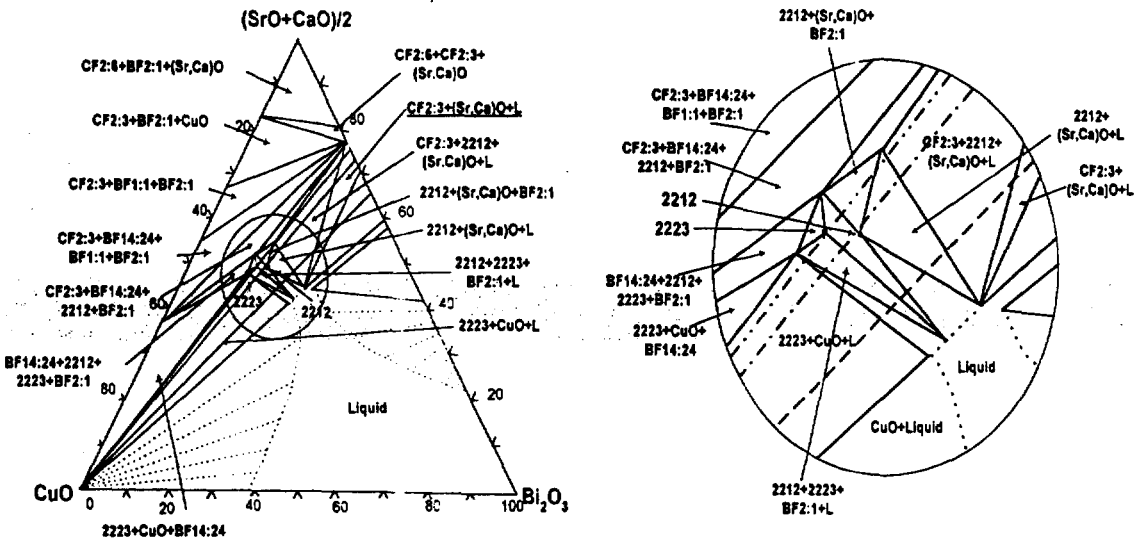


그림 7. 공기중 850℃에서 Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO 계의 (SrO+CaO)/2-Bi₂O₃-CuO 절단면을 나타내는 상태도.
 Fig. 7. The phase diagram of the (SrO+CaO)/2-Bi₂O₃-CuO section through the system Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO at 850℃ in air

시간의 증가와 함께 생각할 수 있다. 실험 조성 영역에서 최종적인 상 집단은 같지만 전구체 분말 내의 Bi의 조성에 따라서 집단 내의 각상의 상대적인 양은 상태에서 유추할 수 있듯이 매우 다르고 이러한 유추는 그림 2, 4, 그리고 6에서 보았듯이 Bi의 양이 줄어들수록 잔류하는 액상과 제 2상이 줄어드는 결과와 일치한다.

4. 결 론

기존의 은피복을 이용한 Bi계 고온초전도 후막 제조는 상용화 시점에서 온 가격으로 인한 고비용이 걸림돌이 될 것이기 때문에 동판 위에 Bi2212 고온초전도 후막 제조 연구를 시작하였다. Cu 기판 위에 Cu 없는 BSCO 혼합분말을 인쇄한 다음 열처리하여 성공적으로 Bi2212 후막을 제조하였다. Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.5 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하는 경우에는 845℃, 공기중에서 50초간 열처리 한 시편에서 76 K의 임계온도를 얻었고 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 사용했을 때에는 855℃, 공기중에서 50초간 열처리 한 시편에서 79 K의 높은 임계온도를 얻었다. 향후 연속 공정에 의한 동태이프 Bi2212 장선재를 제조할 예정이다.

참 고 문 헌

1. Gerry George, "Detroit Edison to Install Superconducting Cable", *Transmission & Distribution World*, 51 (1999) 40.
2. J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, "Preparation of the textured Bi-based oxide tapes by partial melting process", *IEEE Transactions on magnetics*, 27 (1991) 1254.
3. 한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 정상진, "동피복재법을 이용한 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도 후막 제조", *한국초전도·저온공학회 제1회 학술대회 논문집*, 1 (1999) 22.
4. P. Majewski, "Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag" *Supercond. Sci. Technol.*, 10 (1997) 453.
5. 신동찬, "YBCO 박막의 Cation Disorder와 Bi계 초전도체에서 제2상의 거동", Ph. D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 1997.