

또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 유기금속전구용액은 출발 물질에서 양이온의 조성비를 RE:Ba:Cu = 1:2:3으로 시작하는 기존의 트리플루오르아세테이트 유기용매를 사용하는 것과 비교해 박막의 임계전류밀도가 더 우수한 박막의 제조를 가능하게 한 것이다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

산화물 초전도체를 제조하기 위한 전구용액 제조방법에 있어서,

금속이온들의 화학량론적 조성비가 RE : Ba : Cu = (1+ x):2:3 (0.05 < x < 0.25) 이 되도록 금속염 및 금속산화물을 출발원료로 하고, 전기 출발원료를 유기산과 물에 혼합·교반하고, 가열하여 용해시키는 용해과정(S1)과;

상기 출발원료가 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 용액이 점성이 있는 젤리 상태가 될 때까지 용매를 증발시키는 증발과정(S2)과;

상기 젤리상태의 유기금속화합물을 유기용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득과정(S3);을 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 금속염산화물은 RE₂O₃, CuO, BaCO₃ 또는 RE₂O₃, CuO, BaO를 사용하는 것을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 금속염은 RE-acetate, Ba-acetate, Cu-acetate를 모두 사용하는 것을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기 초전도 산화물은 REBa₂Cu₃O_z 인 것을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 5.

제 1항 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서,

RE는 Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 으로 이루어진 군으로부터 단독 혹은 2종이상 혼합사용됨을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서,

상기 유기산은 CA(chloroacetate)인 것을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서,

상기 유기산은 DCA(dichloroacetate)인 것을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 8.

제 1항에 있어서,

상기 유기산은 TCA(trichloroacetate)인 것을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서,

상기 유기산은 TFA(trifluoroacetate)인 것을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 10.

제 1항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸알콜, 에틸알콜중 어느 한가지로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 11.

제 1항에 있어서,

초전도 산화물 박막 제조용 전구용액 내 총 금속이온 농도는 1 ~ 20몰인 것을 특징으로 하는 유기금속전구용액 제조방법.

청구항 12.

유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법에 있어서,

금속이온들의 화학량론적 조성비가 RE:Ba:Cu = (1+x):2:3 (0.05 < x < 0.25) 이 되도록 금속염 및 금속산화물을 출발원료로 하고, 전기 출발원료를 유기산과 물에 혼합·교반하고, 가열하여 용해시키는 용해과정(S1)과;

상기 출발원료가 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 용액이 점성이 있는 젤리 상태가 될 때까지 용매를 증발시키는 증발과정(S2)과;

상기 젤리상태의 유기금속화합물을 유기용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득과정(S3)과;

유기금속화합물 전구용액을 기판 위에 도포하는 도포과정(S4)과;

도포된 유기금속화합물 박막을 열처리 조건(승온속도, 변환온도, 열처리 시간, P_{H2O}, 가스 유량, 산소 분압)을 조절함으로써 RE₂O₃, CuO와 BaF₂로 이루어진 박막으로 변환하는 하소과정(S5);

하소된 박막을 열처리 조건(승온속도, 변환온도, 열처리 시간, P_{H2O}, 가스 유량, 산소 분압)을 조절함으로써 RE-Ba-Cu 산화물로 변환하는 변환과정(S6)과;

최종 산소열처리를 통해 산화물초전도체 박막으로 변환시켜 77K에서 자장이 가해지지 않은 상태에서 통전 임계전류밀도가 1x10⁶ A/cm² 이상인 산화물초전도박막을 제조하는 열처리과정(S7);을 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 유기금속 증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 13.

제 12항에 있어서,

상기 하소과정에는 산화물 초전도체가 안정하게 존재할 수 있는 산소분압에서 유기금속화합물 박막을 가열하는 가열단계가 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 14.

제 12항 또는 13항에 있어서,

상기 산소분압은 100 ppm(parts per million)보다 크고 1 기압보다 작게 형성됨을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 15.

제 12항 또는 13항에 있어서,

상기 하소 및 변환과정에서 산소를 포함하는 가스유량은 50 ~ 500 cm³/cm² · min 으로 이루어짐을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 16.

제 12항 또는 13항에 있어서,

상기 하소 및 변환과정에서 산소를 포함하는 가스에는 10 °C ~ 100 °C 사이의 온도로 가열된 물을 통과시켜 가스에 습기가 포함되도록 함을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 17.

제 12항에 있어서,

상기 도포과정에서의 도포방법은, 담금, 회전, 슬롯다이, 스프레이 방식중 어느 한가지로 이루어짐을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 18.

제 12항에 있어서,

상기 도포과정에서 기관은, 유기금속화합물 전구용액이 도포되는 면이 이축 정렬된 집합조직을 갖도록 이루어짐을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 19.

제 12항에 있어서,

상기 도포과정에서 기관은, (100)<001> 방위를 갖는 단결정 세라믹으로 이루어짐을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 20.

제 12항 또는 18항에 있어서,

상기 도포과정에서 기관은, 금속으로 이루어지고 전구용액을 도포하는 면이 세라믹으로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 21.

제 19항에 있어서,

상기 (100)<001> 방위를 갖는 단결정 세라믹은, SrTiO₃, LaAlO₃, 지르코니아(Zirconia), 안정화 지르코니아(YSZ), MgO, CeO₂, 희토류원소(rare earth element) 산화물로 이루어진 군으로부터 단독 또는 둘이상 혼합 사용됨을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 22.

제 12항 또는 18항에 있어서,

상기 유기금속화합물 전구용액이 도포되는 면의 세라믹은 산화물 초전도체와 본질적으로 격자상수가 정합(lattice matched)을 이루는 것을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 23.

제 12항에 있어서,

상기 희토류원소(rare earth element)는 Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu으로 이루어진 군으로부터 단독 또는 둘이상 혼합 사용됨을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 24.

제 20항에 있어서,

상기 세라믹은 본질적으로 금속과 에피택시알한 관계를 갖는 것을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기금속전구용액 제조방법 및 이를 이용하여 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 유기금속 증착법(Metalorganic deposition method)에 의해 산화물 초전도체를 제조하는 과정에 필수적인 전구용액을 제조하는 방법과, 이 용액을 이용하여 모재(substrate)의 표면이 집합조직을 갖는(Textured) 기판(세라믹 단결정 또는 금속기판 위에 도포된 세라믹 박막이 집합조직을 갖는 금속-세라믹 복합기판)위에 에피택설(Epitaxial)한 산화물 초전도체 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

77K 이상의 온도에서 초전도 현상을 나타내는 산화물 초전도체의 발견 후 이들 산화물 초전도체를 산업분야에 이용하기 편리한 긴 선재형태로 가공하기 위한 여러가지 방법에 개발되었다. 이 중에서 박막이나 후막형태가 Jc, Tc, 집합조직이 우수한 특성을 나타내어 여러 가지 제조방법이 제안되었다. 산화물 초전도 박막은 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법에 의해 제조 될 수 있다.

상기 물리적 방법은 반응성 진공증착법(Reactive evaporation), 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 전자선 증착법(e-beam deposition)과 레이저증발증착법 (laser ablation)을 포함하는 것으로, 양질의 산화물 초전도 박막을 만들 수 있는 반면에 높은 진공도를 요구하기 때문에 매우 비싼 장비가 필요하다.

반면, 화학적 방법은 유기금속 화학 기상 증착법(MetalOrganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)과 유기 금속 증착법(MetalOrganic Deposition, MOD)등을 포함하는 방법으로 산화물 혹은 세라믹 박막을 제조하는데 산업적으로 널리 이용되고 특히 MOD 공정은 대기압 혹은 낮은 진공상태에서 양질의 산화물 초전도 박막을 제조할 수 있어 낮은 제조비용이 가능한 방법이다.

MOD 법은 희석된 유기금속화합물 용액을 세라믹 단결정 혹은 표면이 에피택시알 성장된 세라믹으로 도포된 이축 집합조직(biaxially textured)을 갖는 기판(세라믹 단결정 기판 혹은 금속기판(metal substrate)위에 세라믹 박막을 에피택시알 하게 도포한 기판)위에 담금 도포법(dip coating) 혹은 회전 도포법(spin coating)으로 도포한다. 이러한 도포 공정으로 만든 막은 한 단계 이상의 열처리 공정을 통해 금속화합물로 변환된다.

Cima 등은(US Patent 5,231,074) 유기산(트리플루오르아세트산; trifluoroacetic acid)에 금속 염을 녹여 준비한 유기금속화합물의 희석용액을 세라믹 단결정 혹은 표면이 이축 배향된 세라믹으로 에피택시알 성장된 세라믹으로 도포된 이축 집합조직(biaxially textured)을 갖는 기판(세라믹 단결정 기판 혹은 금속기판(metal substrate)위에 세라믹 박막을 에피

택시알 하계 도포한 기판) 위에 도포하여 이를 조절된 온도 및 분위기에서 열처리하여 YBCO 초전도박막을 제조하는 MOD법을 사용하여 77 K에서 자장이 가해지지 않은 상태에서 J_c 가 10^6 A/cm²인 0.1 micron 두께의 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} 박막을 LaAlO₃ 와 SrTiO₃ 단결정 위에 제조하였다.

Shi등은("Deposition and interface structures of YBCO thin films via a non-fluorine sol-gel route", Physica C 371 (2002) 97-103, "Fluorine-free sol gel deposition of epitaxial YBCO thin films for coated conductors", Physica C 392-396 (2003) 941-945) 불소(fluorine)을 포함하지 않는 유기금속화합물의 희석용액을 이용하여 77K에서 1×10^5 A/cm²이상의 J_c 를 가지는 초전도 박막을 성공적으로 제조하였다. 이들은 Y-TMA(Yttrium trimethyl acetate), 수산화바륨(barium hydroxide) 와 Cu-TMA(Copper trimethyl acetate)을 프로피온산(propionic acid)와 아민(amine)혼합용액에 산화물 농도가 0.1~0.5 mol/l이 되도록 녹인 다음, 알코올 또는 크실렌(Xylene)을 희석용액으로 사용하여 점도가 10~100 cp가 되도록 조절하여 도포용액을 준비하였다.

Apetrii등은 ("Preparation of YBCO thin films by fluorine-free polymer-based chemical solution deposition", Applied superconductivity conference, paper number 1MJ06 (2004) Oct. 3-8, Jacksonville, FL, U.S.A.) Y(이트륨)-질산염(nitrate), Ba-질산염, Cu-질산염을 디메틸포름아미드(dimethylformamide)에 폴리아크릴릭산(polyacrylic acid)를 녹인 용액에 용해시켜 준비한 불소를 포함하지 않는 유기금속화합물의 희석용액을 이용하여 77K에서 1×10^5 A/cm²이상의 J_c 를 가지는 초전도 박막을 성공적으로 제조하였다.

(100)<001>집합조직을 갖는 니켈, 구리, 니켈합금 또는 니켈합금 위에 세라믹 박막을 에피택셜하게 도포한 기판(template) 혹은 스텐레스 스틸 또는 하스텔로이(Hastelloy)위에 IBAD(ion beam assisted deposition)에 의해 이축 집합조직을 가지는 세라믹 박막을 도포한 기판 위에 초전도성을 가지는 REBa₂Cu₃O_{7-x}(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 산화물 초전도 박막을 유기금속 증착법으로 제조하기 위해서는 도포된 유기금속 화합물 박막이 산화물 초전도체 합성을 위한 열처리 중에 효과적으로 에피택셜한 초전도체 박막으로 변환될 수 있도록 유기금속 전구용액내의 금속이온들의 화학양론적 조성비가 산화물 초전도체를 구성하고 있는 금속이온들의 화학양론적 조성비와 본질적으로 같은 것이 필요하다.

또한, 유기금속 전구용액을 기판 위에 도포한 후 산소분압(P_{O2}), 수증기압(P_{H2O}), 열처리 온도, 열처리 시간, 가스유량 등이 효과적으로 조절되어야 유기금속 전구체가 초전도체로 변환되어 특성이 우수한 초전도체 박막이 기판 위에서 에피택셜하게 성장한다.

지금까지 개발된 산화물 초전도박막을 제조하기 위해 사용된 유기금속 증착법(MOD) 중 가장 우수하다고 평가되는 방법은 삼불화 아세테이트(Trifluoroacetate, TFA)를 금속이온과 결합시켜 희토류 원소(rare earth elements), 바륨, 구리의 TFA중합체를 제조하여 사용하였다.

종래의 전구용액 제조방법은, TFA용액에 이트륨(Y)-아세테이트, 바륨(Ba)-아세테이트, 구리(Cu)-아세테이트를 유기금속 전구용액내의 금속이온들의 화학양론적 조성비가 산화물 초전도체를 구성하고 있는 금속이온들의 화학양론적 조성비(예; Y:Ba:Cu=1:2:3)와 본질적으로 같도록 맞추어 각각 용해시킨 다음 이를 증발증류 및 재용해-증합(Refluxing) 공정을 거쳐서, Y, Ba, Cu의 양이온비가 1:2:3인 TFA 중합체로 이루어진 전구용액을 제조하여 기판에 도포하는 방법을 사용하였다.

종래의 방법에서는 Y, Ba, Cu의 아세테이트를 출발물질로 사용하여 물과 TFA 혼합용액에 이들을 녹인 다음 증합공정으로 Y : Ba : Cu=1:2:3의 조성비를 가지는 양이온 중합체를 형성시키고 이를 증류, 정제하여 젤리상태의 Y, Ba, Cu의 TFA 중합체를 얻고 이를 메탄올로 희석하여 도포용액으로 사용하는 TFA-MOD법이 있다.

이와같이 다양한 방법으로 제조된 초전도체 즉 고온초전도체는 궁극적으로 전류를 임계전류밀도 이상으로 흘리면 초전도 상태가 파괴되어 저항이 생성된다. 따라서, 초전도체의 장점이 사라지고 이를 사용한 초전도 기기의 작동이 불가능하게 되거나 혹은 파손되는 사고로 이어진다. 그러므로, 보다 높은 임계전류밀도를 갖는 초전도체 박막을 만드는 일은 매우 중요한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 상기 종래의 유기금속물증착법을 일부 변형함으로써 초전도박막의 특성을 향상시키기 위해 안출된 것으로,

유기금속 전구용액내의 금속이온들의 화학양론적 조성비를 산화물 초전도를 구성하고 있는 금속이온들의 화학량론적 조성비(예; Y:Ba:Cu=1:2:3)에서 벗어나게 만들어 보다 우수한 특성을 갖는 초전도 박막을 만들 수 있는 유기금속전구용액 제조방법 및 이를 이용하여 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성

상기 과제를 달성하기 위한 본 발명의 유기금속전구용액 제조방법은,

도 1의 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 유기금속전구용액의 제조과정을 도시한 블럭도를 참조한 바와같이, 산화물 초전도체를 제조하기 위한 전구용액 제조방법에 있어서, 금속이온들의 화학량론적 조성비가 $RE : Ba : Cu = (1+x):2:3$ ($0.05 < x < 0.25$) 이 되도록 금속염 및 금속산화물을 출발원료로 하고, 전기 출발원료를 유기산과 물에 혼합·교반하고, 가열하여 용해시키는 용해과정(S1)과; 상기 출발원료가 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 용액이 점성이 있는 젤리 상태가 될 때까지 용매를 증발시키는 증발과정(S2)과; 상기 젤리상태의 유기금속화합물을 유기용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득과정(S3);을 포함하여 이루어진다.

상기 금속염은 질산염, 탄산염, 수산화물, 염화물, 초산염으로 이루어진 군으로부터 단독 혹은 2종이상 혼합 사용될 수 있으며, 상기 금속산화물을 REO(rare earth oxide), BaO, CuO, $(RE^1_x RE^2_{1-x})Ba_2Cu_3O_y$, Y124, Bi-2212, Bi-2223, Tl-1234, Tl-2223, Hg-1234으로 이루어진 군으로부터 단독 혹은 2종이상 혼합 사용될 수 있다.

또한, 상기 $(RE^1_x RE^2_{1-x})Ba_2Cu_3O_y$ 는 $0 \leq x \leq 1$, $6.5 \leq y \leq 7$ 이고, RE^1_x 과 RE^2_{1-x} 은 Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 으로 이루어진 군으로부터 단독 혹은 2종이상 혼합사용될 수 있다.

또한, 상기 REO는 Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 으로 이루어진 군으로부터 단독 혹은 2종이상 혼합사용될 수 있다.

아울러 상기 유기산은 TFA(trifluoroacetic acid), CA(chloroacetate), DCA(dichloroacetate), TCA(trichloroacetate)를 사용할 수 있고, 유기용매는 메틸알콜, 에틸알콜을 사용할 수 있다.

또한, 제조된 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액의 금속이온 농도(총 금속이온 기준)는 1 ~ 20몰이다.

한편, 도 2의 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 산화물 초전도체 제조과정을 도시한 블럭도를 참조한 바와같이, 본 발명의 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법은, 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법에 있어서, 양이온의 조성비가 희토류원소(RE; Rare earth element)-바륨(Barium)-구리(Copper) 산화물 초전도 박막의 조성비 $RE:Ba:Cu = 1:2:3$ 에서 벗어난 조성비를 $RE:Ba:Cu = (1+x):2:3$ ($0.05 < x < 0.25$) 이 되도록 금속염 및 금속산화물을 출발원료로 하고, 전기 출발원료를 유기산과 물에 혼합·교반하고, 가열하여 용해시키는 용해과정(S1)과; 상기 출발원료가 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 용액이 점성이 있는 젤리 상태가 될 때까지 용매를 증발시키는 증발과정(S2)과; 상기 젤리상태의 유기금속화합물을 유기용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득과정(S3)과; 유기금속화합물 전구용액을 기관 위에 도포하는 도포과정(S4)과; 도포된 유기금속화합물 박막을 열처리 조건(승온속도, 변환온도, 열처리 시간, P_{H_2O} , 가스 유량, 산소 분압)을 조절함으로써 RE_2O_3 , CuO와 BaF_2 로 이루어진 박막으로 변환하는 하소과정(S5)과; 하소된 박막을 열처리 조건(승온속도, 변환온도, 열처리 시간, P_{H_2O} , 가스 유량, 산소 분압)을 조절함으로써 RE-Ba-Cu 산화물로 변환하는 변환과정(S6)과; 최종 산소열처리를 통해 산화물초전도체 박막으로 변환시켜 77K에서 자장이 가해지지 않은 상태에서 통전 임계전류밀도가 1×10^6 A/cm² 이상인 산화물초전도박막을 제조하는 열처리과정(S7);을 포함하여 이루어진다.

상기 하소 과정(S5)에는 도포된 유기금속화합물이 RE_2O_3 , CuO와 BaF_2 로 변환될 수 있도록 산소를 포함하는 가스유량은 $50 \sim 500 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 으로 이루어지고, 산소를 포함하는 가스는 $10 \text{ }^\circ\text{C} \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 온도로 가열된 물을 통과시켜 가스에 습기가 포함될 수 있도록 할 수 있으며, 바람직하게는 가스에 $20 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 온도로 가열된 물을 통과시켜 가스의 함수율을 조절할 수 있다. 단 가열 시에 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지는 물을 포함하지 않는 산소를 포함한 가스를 흘려준다.

상기 하소과정(S5)에는 산화물 초전도체가 안정하게 존재할 수 있는 가장 낮은 산소분압에서 유기금속화합물 박막을 가열하는 가열단계가 더 포함되며, 이 때 산소분압은 100 ppm(parts per million)보다 크고 1 기압보다 작게 조절한다.

또한, 산소를 포함하는 가스유량은 $50 \sim 500 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 으로 이루어지고, 산소를 포함하는 가스는 $10 \text{ }^\circ\text{C} \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 온도로 가열된 물을 통과시켜 가스에 습기가 포함될 수 있도록 할 수 있으며, 바람직하게는 가스를 $20 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 온도로 가열된 물을 통과시켜 가스의 함수율을 조절할 수 있다.

아울러, 상기 하소과정(S5)에서 열처리조건 중 $150 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 구간에서의 승온속도는 $0.1 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C/hr}$ 의 범위 내에서 이루어질 수 있고, 바람직하게는 $0.1 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C/hr}$ 의 범위 내에서 상대적으로 완만하게 승온이 이루어질 수 있도록 할 수 있다.

아울러, 상기 변환과정(S6)에서 열처리조건 중 승온속도는 상온 $\sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 구간에서 $100 \sim 3,000 \text{ }^\circ\text{C/hr}$ 의 범위 내에서 이루어질 수 있고, 바람직하게는 $200 \sim 1,000 \text{ }^\circ\text{C/hr}$ 의 범위 내에서 상대적으로 빠르게 승온이 이루어지도록 할 수 있다. 또한, RE_2O_3 , CuO와 BaF_2 로 이루어진 하소된 박막을 고온초전도 산화물 박막으로 변환시키는 변환온도는 $750 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위에서 이루어지게 할 수 있으나, 바람직하게는 산화물로의 전환이 활발하게 이루어지는 $770 \sim 830 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위에서 이루어지게 하는 것이다.

상기 도포과정(S4)에서의 도포방법은, 담금, 회전, 슬롯다이, 스프레이 방식 등 다양한 방법으로 이루어질 수 있다. 그리고, 상기 도포과정의 기관은, 유기금속화합물 전구용액이 도포되는 면이 이축 정렬된 집합조직을 갖도록 이루어지며, 이러한 기관은 (100)<001> 방위를 갖는 단결정 세라믹으로 이루어지거나, 금속으로 이루어질 수 있다.

상기 (100)<001> 방위를 갖는 단결정 세라믹은 $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, 지르코니아(Zirconia), 안정화 지르코니아(YSZ), MgO, CeO_2 , 희토류원소(rare earth element) 산화물로 이루어진 균으로부터 단독 또는 둘이상 혼합 사용될 수 있다. 또한, 상기 유기금속화합물 전구용액이 도포되는 면의 세라믹은 산화물 초전도체와 본질적으로 격자상수가 정합(lattice matched)을 이루어 질 수 있다.

또한, 상기 희토류원소(rare earth element)는 Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu으로 이루어진 균으로부터 단독 또는 둘이상 혼합 사용될 수 있다.

이하, 본 발명의 유기금속전구용액 제조방법 및 이를 이용하여 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법을 실시예와 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

도 3은 본 발명에 따른 도포 박막의 하소 열처리 공정의 개략도이고, 도 4은 본 발명에 따른 도포 초전도 박막의 변환 열처리 공정의 개략도이고, 도 5는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 초전도 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 도면이고, 도 6 은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 초전도 박막의 (103) 극점도를 나타낸 도면이고, 도 7은 제조된 초전도 박막의 미세조직을 나타낸 도면이며, 도 8은 초전도 박막의 임계전이 온도의 측정결과를 나타낸 도면이고, 도 9는 제조된 초전도 박막의 임계전류의 측정결과를 나타낸 도면이다.

본 발명은 우수한 집합조직(texture)를 갖는 산화물 초전도체를 유기금속 증착법으로 제조하는데 있어 출발 물질의 양이온 조성비가 $RE:Ba:Cu = (1+x):2:3$ ($0.05 < x < 0.25$) 이 되도록 금속염 및 금속산화물을 출발원료로 사용하여 유기금속 증착법에 적합한 용액을 만드는 방법과 이 용액을 사용하여 $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 이상의 높은 J_c 를 갖는 산화물 초전도체 및 이의 제조 방법으로 이루어진다.

본 발명의 제조방법에 의해 제조된 초전도 산화물 박막은 액체질소의 비등점(77K) 이상의 온도에서 저항이 없이 전류를 통전하는 초전도 특성을 나타낸다. 또한 제조된 초전도 산화물 박막은 이축 배향된 기판(단결정 세라믹 기판을 포함하여) 위에서 에피택시알하게 성장하여 $5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 이상의 (77K, self field조건에서) 우수한 임계전류밀도를 갖는다.

실시예 1

4/100 mol의 Y_2O_3 , CuO, BaCO_3 분말을 Y:Ba:Cu의 비가 (1+x):2:3 (여기서 x는 각각 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2이다) 이 되도록 칭량하여 100 cc의 물과 50cc의 TFA(trifluoroacetic acid)의 혼합용액에 넣고 이를 80°C의 온도로 가열하여 투명한 용액이 될 때까지 용해시킨다.

분말이 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 용액을 50°의 온도에서 감압분위기에서 증발시켜 점성이 있는 젤리 상태로 만든다.

용액의 유동성이 거의 완전히 없어지는 상태가 되면 가열을 중단하고 식힌다.

상온에서 굳어진 젤리상태의 화합물을 40cc의 메틸알콜에 녹여서 산화물 초전도체 박막을 유기금속 증착법으로 제조하기 위한 전구용액을 얻는다. 이 과정을 거친 전구용액은 Y, Ba, Cu 금속 원자에 TFA가 붙은 유기금속 착화물이 메틸알콜 용매에 용해되어 있는 용액 A로 된다.

실시예 2

4/100 mol의 Y-아세테이트, Ba-아세테이트, Cu-아세테이트 분말을 Y:Ba:Cu의 비가 (1+x):2:3 (여기서 x는 각각 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2이다)이 되도록 칭량하여 100 cc의 물과 50cc의 TFA(trifluoroacetic acid)의 혼합용액에 넣고 이를 80°C의 온도로 가열하여 투명한 용액이 될 때까지 용해시킨다.

분말이 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 용액을 50°의 온도에서 감압분위기에서 증발시켜 점성이 있는 젤리 상태로 만든다.

용액의 유동성이 거의 완전히 없어지는 상태가 되면 가열을 중단하고 식힌다.

상온에서 굳어진 젤리상태의 화합물을 40cc의 메틸알콜에 녹여서 산화물 초전도체 박막을 유기금속 증착법으로 제조하기 위한 전구용액을 얻는다. 이 과정을 거친 전구용액은 Y, Ba, Cu 금속 원자에 TFA가 붙은 유기금속 착화물이 메틸알콜 용매에 용해되어 있는 용액 B로 된다.

실시예 3

용액 A를 담금도포법에 의해 $\text{LaAlO}_3(100)$ 단결정 기판 위에 도포한다.

용액이 도포된 기판을 내경 5 cm의 튜브로에 넣어 건조한 산소가스를 흘리며 1시간에 걸쳐 상온에서 150°C까지 가열한다. 온도가 150°C에서 도달하면 30°C로 가열된 물을 통과시킨 습한 산소가스를 1000 sccm 흘리면서 150°C부터 250°C까지 12시간에 걸쳐 승온한다. 온도가 250°C에서 도달하면 30°C로 가열된 물을 통과시킨 습한 산소가스를 1000 sccm 흘리면서 250°C부터 400°C까지 2시간에 걸쳐 승온한다. 온도가 400°C에서 도달하면 30°C로 가열된 물을 통과시킨 습한 산소가스를 1000 sccm 흘리면서 상온까지 냉각한다.(도 3참조)

하소된 박막을 가열된 내경 5cm의 튜브로에 넣어 50°C로 가열된 물을 통과시킨 습한 1000ppm 산소를 포함하는 아르곤 가스를 1000 sccm 흘리면서 상온에서 770°C까지 1시간에 걸쳐 승온한다. 온도가 770°C에 도달하면 5시간 유지한다. 그 후 건조한 1000 ppm 산소를 포함하는 아르곤 가스를 흘리면서 500°C까지 2시간에 냉각한다. 500°C에 도달하면 가스를 건조한 산소 가스로 바꾼 후 500°C에서 2시간에 유지한다. 그 후 건조한 산소 가스 분위기에서 상온으로 냉각한다 (도 4참조)

도 5는 초전도박막의 X선 회절 분석 결과로써 초전도 결정입자의 c축이 기판 면에 수직하게 성장한 것을 보여준다.

도 6은 초전도박막의 (103) 극점도로 (100)<001> texture가 잘 발달한 것을 볼 수 있다.

도 7은 초전도 박막 표면 및 단면의 주사전자현미경 사진으로 초전도 결정립이 치밀하게 성장한 것을 보여준다.

도 8은 이렇게 제조한 $Y_{1+x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ ($x = 0 \sim 0.2$) 산화물 초전도 박막의 온도에 따른 저항의 변화 곡선으로 88~89 K에서 초전도로 전이하는 것을 볼 수 있다. 용액 A를 사용하여 제조한 초전도 박막에서 77K, self field 조건에서 측정된 임계 전류는 2 ~ 20 암페어로 측정되었으며 임계전류를 박막의 단면적으로 나눈 임계전류밀도 J_c 는 $0.5 \sim 2.25 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 로 계산되었다(도 9). 용액의 출발 조성을 금속이온들의 화학량론적 조성비가 Y:Ba:Cu = (1+x):2:3 (여기서 x는 각각 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2이다)이 되도록 하여 제조한 용액 A를 사용하여 제조한 초전도 박막에서 J_c 는 과잉으로 첨가한 이트륨량이 증가하면 따라서 증가하며 $x=0.15$ 즉 15%일 때 최대값을 보이며 그 이상 첨가되어 $x=0.2$ 즉 20%의 이트륨이 과잉으로 첨가되면 J_c 가 약간 감소하는 것을 볼 수 있다.

한편, 상기 서술한 예는, 본 발명을 설명하고자 하는 예일 뿐이다. 따라서 본 발명이 속하는 기술분야의 통상적인 전문가가 본 상세한 설명을 참조하여 부분변경 사용한 것도 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 유기금속전구용액 제조방법 및 이를 이용하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법은,

유기금속증착법을 이용하여 초전도 산화물 박막을 제조할 때 출발물질에서 금속이온들의 화학양론적 조성비가 산화물 초전도를 구성하고 있는 금속이온들의 화학량론적 조성비 RE:Ba:Cu=1:2:3이 아니라 이트륨을 과잉으로 첨가하여 RE:Ba:Cu의 비가 (1+x):2:3 ($0 < x < 0.2$)가 되도록 하여 보다 우수한 초전도 박막을 만들 수 있는 유기금속전구용액 제조방법 및 이를 이용하여 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 박막의 임계전류밀도가 $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 이상인 박막의 제조를 가능하게 한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1의 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 유기금속전구용액의 제조과정을 도시한 블록도이고,

도 2는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 산화물 초전도체 제조과정을 도시한 블록도이고,

도 3은 본 발명에 따른 도포 박막의 하소 열처리 공정의 개략도이고,

도 4은 본 발명에 따른 도포 초전도 박막의 변환 열처리 공정의 개략도이고,

도 5는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 초전도 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 6은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 초전도 박막의 (103) 극점도를 나타낸 도면이고,

도 7은 제조된 초전도 박막의 미세조직을 나타낸 도면이며,

도 8은 초전도 박막의 임계전이 온도의 측정결과를 나타낸 도면이고,

도 9는 제조된 초전도 박막의 임계전류의 측정결과를 나타낸 도면이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

S1 : 용해과정 S2 : 증발과정

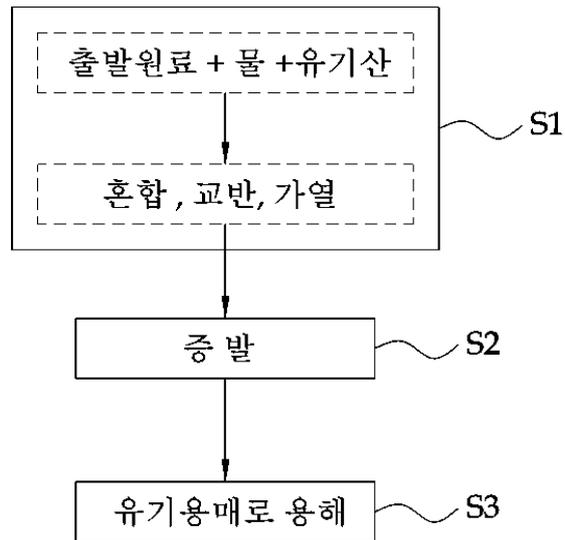
S3 : 전구용액수득과정 S4 : 도포과정

S5 : 하소열처리 과정 S6 : 변환과정

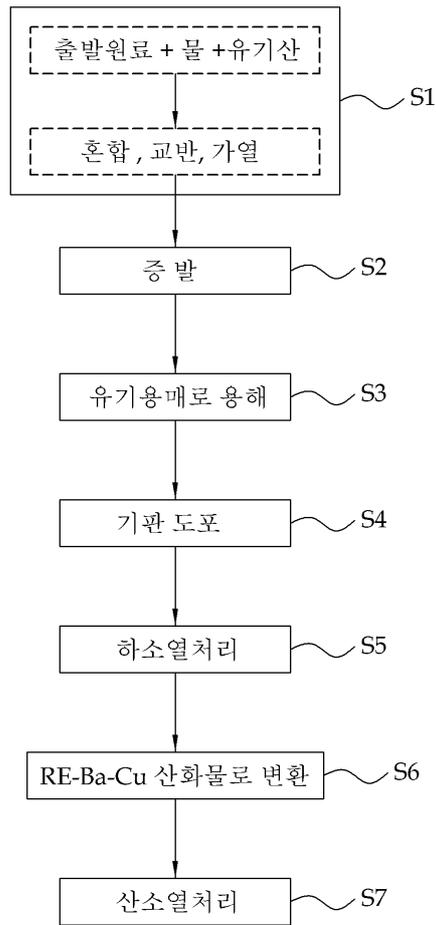
S7 : 열처리과정

도면

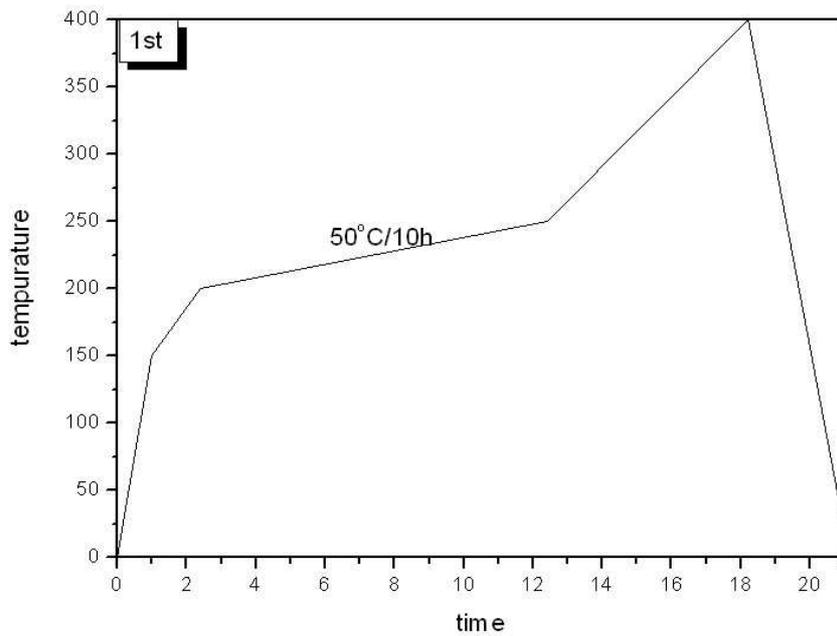
도면1



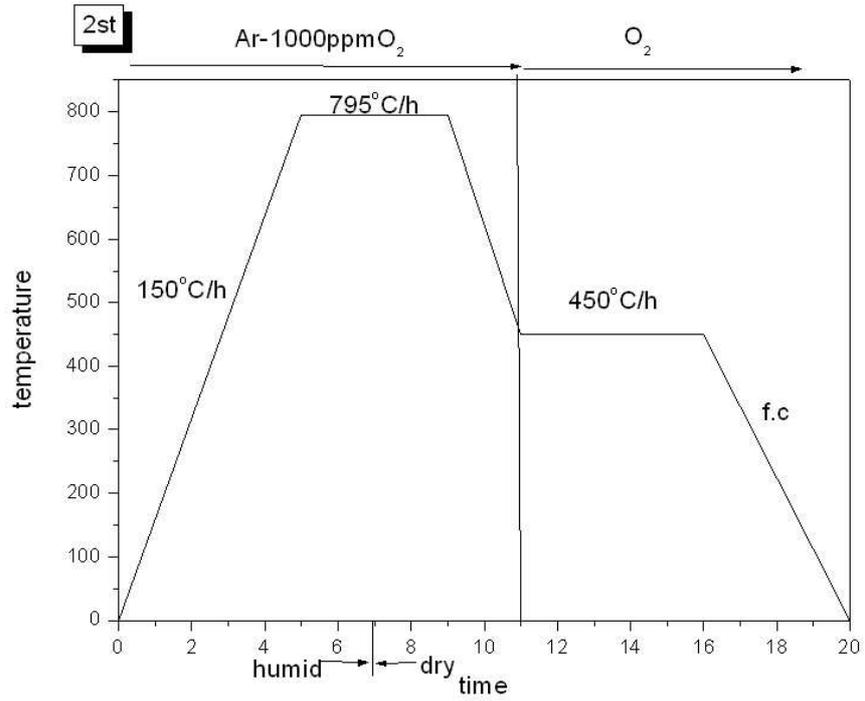
도면2



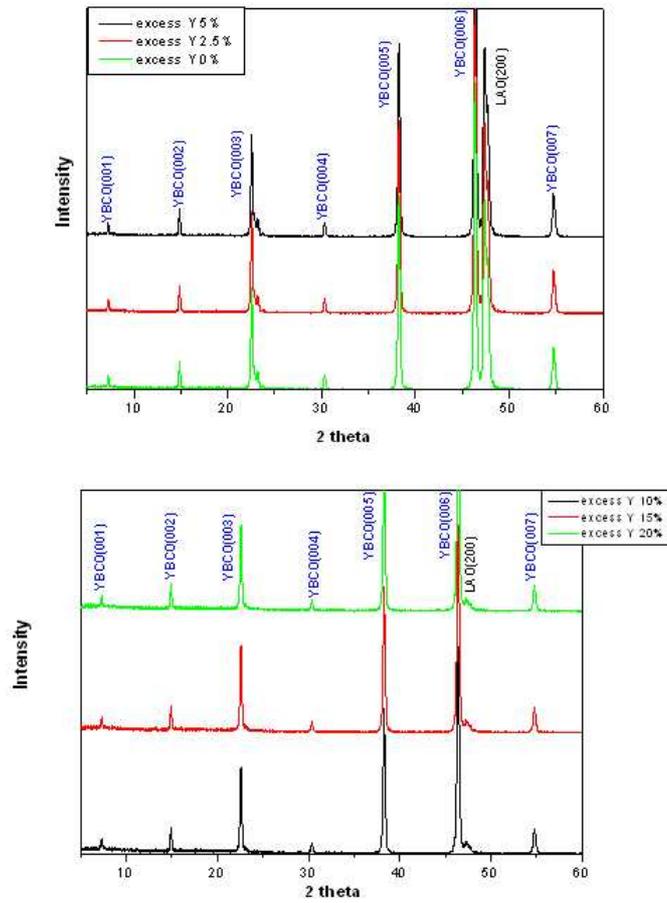
도면3



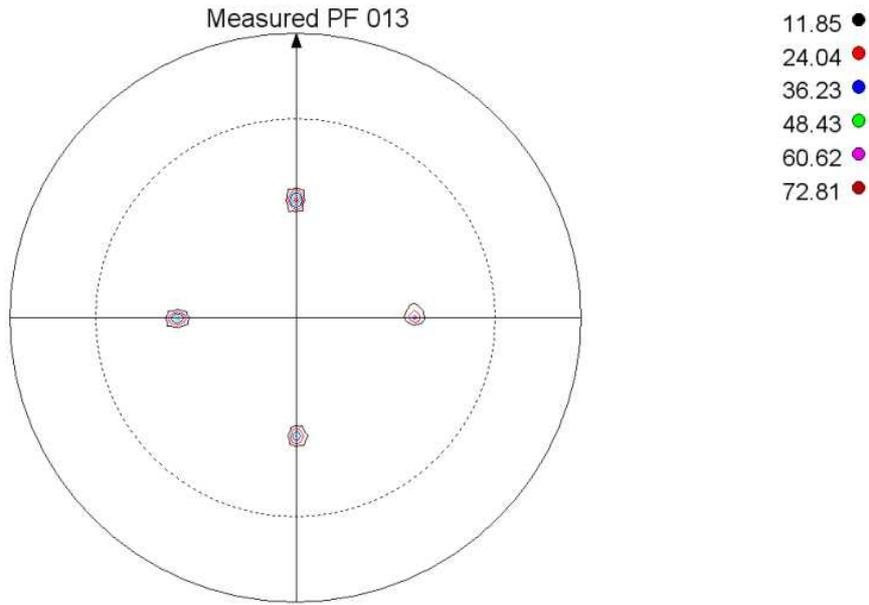
도면4



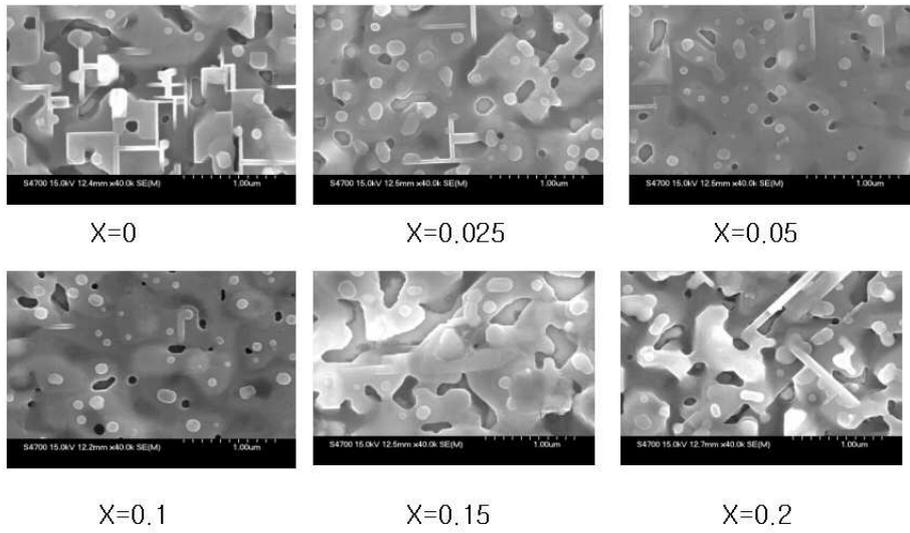
도면5



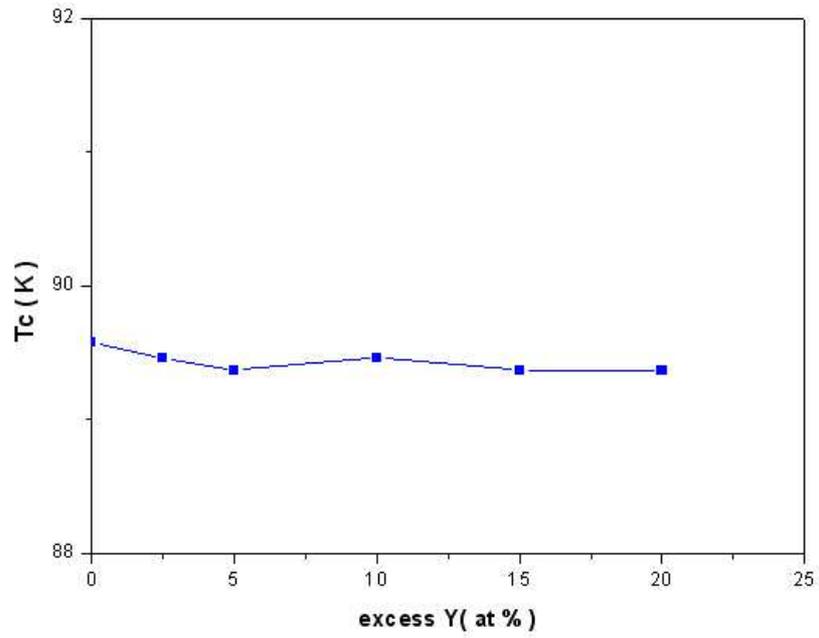
도면6



도면7



도면8



도면9

