(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
H01L 21/205 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0042447
(43) 공개일자 2007년04월23일

(21) 출원번호 10-2006-0094910
(22) 출원일자 2006년09월28일
심사청구일자 2006년09월28일

(30) 우선권주장 1020050098175 2005년10월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인 학교법인 한국산업기술대학
경기도 시흥시 정왕동 2121번지

(72) 발명자 이희균
서울 종로구 원서동 135-33 스카이빌 102호
홍계원
경기 성남시 분당구 금곡동 청솔마을대원아파트 814동 201호
김호진
경기 안산시 상록구 이동 575-2번지 402호

(74) 대리인 이풍우

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체제조방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 박막형 초전도체의 제조방법 및 장치에 관한 것으로, 금속 무기 화합물을 원료 물질로 사용하여 이를 증류수에 녹여 전구체 용액을 만들고, 상기 용액을 미세한 액적 상태로 분무한 다음, 열분해를 통해 기판(세라믹, 니켈금속, 니켈합금, 스텐레스 스틸 등)위에 에피택셜(Epitaxial) 박막을 코팅하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법 및 장치에 관한 것이다.

수용성을 가지는 금속 무기 화합물을 증류수에 녹여 전구체 용액을 제조하는 단계(S10)와; 상기 전구체 용액을 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적 상태로 만들어 원료저장부(11)에 저장하는 단계(S20)와; 상기 원료저장부(11)에 저장된 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적을 펌프(11a)를 통해 메인배관(11b)으로 이송시킴과 동시에 밸브(13) 작동에 의해 공급되는 운반 및 반응 가스와 함께 노즐(12)에 공급되는 단계(S30)와; 상기 노즐(12)에서 분무되는 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적을 보조열원부(14)로 가열하여 증류수는 증발시키고, 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이를 만드는 단계(S40)와; 상기 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이가 반응 가스와 반응하도록 테이블(15)에 형성되는 히터부(15a)의 온도를 높여 산화물로 형성시키는 단계(S50)와; 컨베이어(16)를 통해 상기 테이블(15)에 공급되는 집합조직을 가진 단결정 기판(20) 위에 상기 산화물이 “∧”형상의 스텐레스 판재(30,30a)에 의해 양측으로 균일하게 성막되어 상부에 집합조직을 가지는 산화물 피박재(Template)를 형성시키고, 다시 그 위에 산화물 완충층을 성막하여 제조한 단결정 기판(20)을 충분히 가열하여 산화물 박막을 형성시키는 단계(S60)와; 상기 산화물 박막을 산소 열처리를 통해 초전도 특성을 가지는 박막형 초전도체로 완성시키는 단계(S70)를 포함한다.

따라서, 본 발명은 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 박막형 초전도체의 제조방법에 있어, 저가의 금속 무기 화합물을 증류수에 용해시켜 제조한 전구체 용액을 사용하여 기존의 값비싼 β-chelate 화합물인 2,2,6,6- tetramethyl -3,5- heptanedione (tmhd)을 사용하는 경우보다 훨씬 경제적인 비용으로 초전도체를 만들 수 있는 효과가 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

금속 무기 화합물을 초기 원료로 이용하여 분무 열분해 화학 기상 증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조방법에 있어서,

수용성을 가지는 금속 무기 화합물을 증류수에 녹여 전구체 용액을 제조하는 단계(S10)와;

상기 전구체 용액을 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적 상태로 만들어 원료저장부(11)에 저장하는 단계(S20)와;

상기 원료저장부(11)에 저장된 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적을 펌프(11a)를 통해 메인배관(11b)으로 이송시킴과 동시에 밸브(13) 작동에 의해 공급되는 운반 및 반응 가스와 함께 노즐(12)에 공급되는 단계(S30)와;

상기 노즐(12)에서 분무되는 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적을 보조열원부(14)로 가열하여 증류수는 증발시키고, 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이를 만드는 단계(S40)와;

상기 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이가 반응 가스와 반응하도록 테이블(15)에 형성되는 히터부(15a)의 온도를 높여 산화물로 형성시키는 단계(S50)와;

상기 테이블(15)에 투입되는 단결정 기판(20) 위에 상기 반응 가스와 반응되는 금속 무기 화합물 알갱이가 테이블(15)에 구비되는 "∧"형상의 스텐레스 판재(30,30a)의 꼭지점을 기준으로 양측으로 균일하게 성막되어 단결정 기판(20) 상부에 집합조직을 가지는 산화물 피박재(Template)를 형성시키고, 다시 그 위에 산화물 완충층을 성막하여 제조한 단결정 기판(20)을 충분히 가열하여 산화물 박막을 형성시키는 단계(S60)와;

상기 산화물 박막을 산소 열처리를 통해 초전도 특성을 가지는 박막형 초전도체로 완성시키는 단계(S70)를 포함하는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 "∧"형상의 스텐레스 판재(30)는 양측에 홈(31)이 형성되어 테이블(15)의 넓이 방향으로 구비되어 단결정 기판(20)이 상기 홈(31)으로 투입되거나, 상기 "∧"형상의 스텐레스 판재(30a)는 테이블(15)의 길이 방향으로 구비되어 단결정 기판(20)이 스텐레스 판재(30a)의 좌우측으로 투입되는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 금속 무기 화합물은 수용성을 지닌 nitrate, chloride, sulfate 계열을 사용하여 증류수, 순수, 초순수에 용해시키는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기 금속 무기 화합물로 원료로 하여 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의해 제조된 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)박막의 양이온 조성이 RE:Ba:Cu=1:2:3의 비율을 이루는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서,

상기 금속 무기 화합물을 증류수에 녹인 전구체 용액의 농도가 0.01 내지 0.30M인 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서,

상기 전구체 용액을 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적 상태로 만들기 위하여, 수 천 Hz 이상의 주파수를 가지는 진동자를 사용하여 미세한 액적 상태의 안개를 형성한 다음 일정하게 흐르는 운반 가스를 통해 기판 쪽으로 이송시키는 방법과, 미세 유량 펌프를 사용하여 0.1 ~ 1.0 ㎖/min의 유량을 일정하게 미세 분사 노즐 내부로 방출하고, 고안 상태의 운반 가스와 반응 가스와 부딪히면서 미세한 액적 상태로 형성되어 기판 쪽으로 이송하는 방법 중 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서,

상기 운반 가스로는 불활성 가스인 Ar, N_2 가스와, 반응 가스로는 O_2, NO_2 가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 8.

제 1항에 있어서,

상기 집합조직을 가지는 금속이나 단결정 기판(20)은, 압연 열처리된 Ni, Ni계 합금(Ni-W, Ni-Cr, Ni-Cr-W 등), Ag 또는 Ag 합금, Ni-Ag 복합체 등의 입방정 금속이나 이들의 합금으로 금속 표면에 초전도 층과의 반응을 방지하고, 2축 배향된 집합조직의 결정성을 전달하는 역할을 하는 세라믹 중간층이 도포된 기판이나, MgO, $LaAlO_3$ 또는 $SrTiO_3$ 등과 같은 단결정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서,

상기 분무 열분해 화학 기상 증착시 작업 압력은 진동자를 이용하는 경우에는 500 ~ 760 Torr로, 미세 분말 노즐을 사용하는 경우에는 1 ~ 760 Torr 이하에서 사용하는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 10.

제 1항에 있어서,

상기 박막 증착 후 초전도 특성을 얻기 위해 분위기 로에서 산소 가스를 500 ~ 3000 scm 사용하여 500℃에서 1 ~ 15 시간 유지하는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법.

청구항 11.

금속 무기 화합물을 원료로 하는 박막형 초전도체 제조장치(10)에 있어서,

수용성 금속 무기 화합물을 증류수에 녹여 제조한 원료 용액을 미세한 액적 상태로 저장하는 원료저장부(11)와;

상기 원료저장부(11) 일측에 구비되는 펌프(11a)에 의해 액적 상태의 원료 용액이 메인배관(11b)을 타고 이송되어져 하부의 기판(20)에 분무시키는 노즐(12)과;

상기 메인배관(11b) 일측에 보조배관(13a)으로 연결되어 운반가스 또는 운반가스와 반응가스를 혼합한 혼합가스를 노즐(12)에 공급하는 밸브(13)와;

상기 노즐(12) 좌우측에 열원을 공급하는 보조열원부(14)와;

상기 노즐(12)에서 분무된 액적 상태의 원료 용액이 투입되는 기판(20) 위에 증착되어 박막이 형성되도록 안정된 열원을 가하는 히터부(15a)가 중앙 일면에 형성되는 테이블(15)과;

상기 테이블(15) 양끝단에 각각 설치되어 기판(20)을 이송시키는 컨베이어(16)와;

상기 컨베이어(16) 양단에 각각 설치되어 일방향에 권선된 단결정 기판(20) 또는 선재를 상기 컨베이어(16)로 이송시켜 타 방향에 권선되도록 하는 릴(17)로 구성되는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조장치.

청구항 12.

제 11항에 있어서,

상기 히터부(15a)가 형성되는 테이블(15) 상부에는 "∧"형상의 스텐레스 판재(30,30a)가 구비되되, 상기 스텐레스 판재(30)는 양측에 홈(31)이 형성되어 테이블(15)의 넓이 방향으로 구비되고, 상기 스텐레스 판재(30a)는 테이블(15)의 길이 방향으로 구비되는 것을 특징으로 하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 박막형 초전도체의 제조방법 및 장치에 관한 것으로, 더욱 세부적으로는 금속 무기 화합물을 원료 물질로 사용하여 이를 증류수에 녹여 전구체 용액을 만들고, 상기 용액을 미세한 액적 상태로 분무한 다음, 열분해를 통해 기판(세라믹, 니켈금속, 니켈합금, 스텐레스 스틸 등)위에 에피택셜(Epitaxial) 박막을 코팅하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법 및 장치에 관한 것이다.

지금까지 (100)<001>집합조직을 갖는 니켈, 니켈 합금 또는 니켈 합금 위에 산화물을 에피택셜하게 도포한 금속판 또는 스텐레스 스틸 위에 집합조직을 가지는 산화물을 도포한 피복재(Template), 단결정 기판 위에 초전도성을 가지는 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 초전도 박막을 화학 기상 증착법으로 증착하기 위해서 초기 원료로 금속 유기 화합물을 사용하였으며, 우수한 특성을 보이는 고온 초전도 박막을 제조하기 위해 그동안 사용된 원료는 비교적 휘발온도가 낮고 화학적으로 안정한 β 킬레이트 화합물인 2,2,6,6- tetramethyl -3,5- heptanedione (tmhd)이었다.

일반적으로 유기금속 화학 기상 증착법은 $Y(tmhd)_3$, $Ba(tmhd)_2$, $Cu(tmhd)_2$의 β 킬레이트 화합물을 최종 초전도 생성물의 양이온비(예; Y:Ba:Cu=1:2:3)에 맞추어 고체 상태에서 각각의 원료를 가열하여 휘발시키거나 THF (tetrahy - drofuran)에 녹인 다음 함께 기화시켜 기판으로 이송하여 화학 반응을 통해 증착하는 방법을 사용하고 있다.

그러나, 상기와 같은 과정에서 사용하는 $Y(tmhd)_3$, $Ba(tmhd)_2$, $Cu(tmhd)_2$의 β 킬레이트 화합물의 가격이 매우 고가이고, 특히 $Ba(tmhd)_2$는 휘발 온도가 높고 불안정하기 때문에 공정의 재현성이 떨어지는 문제점이 발생된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 값 비싼 금속유기 화합물 대신 상대적으로 저렴한 nitrate, chloride, sulfate 계열의 금속무기 화합물을 초기 원료로 사용하여 {100}<001>집합조직을 갖는 금속 모재 위에 하나 이상의 세라믹 완충막 (CeO_2, MgO, YSZ, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, RuSrO, Gd_2O_3, Y_2O_3 중의 하나 또는 그의 조합)을 에피택셜하게 증착시킨 금속기판(Template) 또는 세라믹 단결정 위에 화학적 방법을 이용하여 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 초전도 박막을 에피택셜하게 도포하는 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법 및 장치를 제공하는데 목적이 있다.

발명의 구성

목적을 달성하기 위한 제조방법으로는,

수용성을 가지는 금속 무기 화합물을 증류수에 녹여 전구체 용액을 제조하는 단계와; 상기 전구체 용액을 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적 상태로 만들어 원료저장부에 저장하는 단계와; 상기 원료저장부에 저장된 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적을 펌프를 통해 메인배관으로 이송시킴과 동시에 밸브 작동에 의해 공급되는 운반 및 반응 가스와 함께 노즐에 공급되는 단계와; 상기 노즐에서 분무되는 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적을 보조열원부로 가열하여 증류수는 증발시키고, 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이를 만드는 단계와; 상기 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이가 반응 가스와 반응하도록 테이블에 형성되는 히터부의 온도를 높여 산화물로 형성시키는 단계와; 상기 테이블에 투입되는 단결정 기판 위에 상기 반응 가스와 반응되는 금속 무기 화합물 알갱이가 테이블에 구비되는 "∧"형상의 스텐레스 판재의 꼭지점을 기준으로 양측으로 균일하게 성막되어 단결정 기판 상부에 집합조직을 가지는 산화물 피박재(Template)를 형성시키고, 다시 그 위에 산화물 완충층을 성막하여 제조한 단결정 기판을 충분히 가열하여 산화물 박막을 형성시키는 단계와; 상기 산화물 박막을 산소 열처리를 통해 초전도 특성을 가지는 박막형 초전도체로 완성시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 다른 특징으로서, 상기 "∧"형상의 스텐레스 판재는 양측에 홈이 형성되어 테이블의 넓이 방향으로 구비되어 단결정 기판이 상기 홈으로 투입되거나, 상기 "∧"형상의 스텐레스 판재는 테이블의 길이 방향으로 구비되어 단결정 기판이 스텐레스 판재의 좌우측으로 투입된다.

본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 금속 무기 화합물은 수용성을 지닌 nitrate, chloride, sulfate 계열을 사용하여 증류수, 순수, 초순수에 용해시킨다.

본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 금속 무기 화합물로 원료로 하여 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의해 제조된 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)박막의 양이온 조성이 RE:Ba:Cu=1:2:3의 비율을 이룬다.

본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 금속 무기 화합물을 증류수에 녹인 전구체 용액의 농도가 0.01 내지 0.30M이다.

본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 전구체 용액을 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적 상태로 만들기 위하여, 수 천 Hz 이상의 주파수를 가지는 진동자를 사용하여 미세한 액적 상태의 안개를 형성한 다음 일정하게 흐르는 운반 가스를 통해 기판 쪽으로 이송시키는 방법과, 미세 유량 펌프를 사용하여 0.1 ~ 1.0 ㎖/min의 유량을 일정하게 미세 분사 노즐 내부로 방출하고, 고안 상태의 운반 가스와 반응 가스와 부딪히면서 미세한 액적 상태로 형성되어 기판 쪽으로 이송하는 방법 중 선택하여 사용한다.

본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 운반 가스로는 불활성 가스인 Ar, N_2 가스와, 반응 가스로는 O_2, NO_2 가스를 사용한다.

본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 집합조직을 가지는 금속이나 단결정 기판(20)은, 압연 열처리된 Ni, Ni계 합금(Ni-W, Ni-Cr, Ni-Cr-W 등), Ag 또는 Ag 합금, Ni-Ag 복합체 등의 입방정 금속이나 이들의 합금으로 금속 표면에 초전도 층과의 반응을 방지하고, 2축 배향된 집합조직의 결정성을 전달하는 역할을 하는 세라믹 중간층이 도포된 기판이나, MgO, $LaAlO_3$ 또는 $SrTiO_3$ 등과 같은 단결정으로 이루어진다.

본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 분무 열분해 화학 기상 증착시 작업 압력은 진동자를 이용하는 경우에는 500 ~ 760 Torr로, 미세 분말 노즐을 사용하는 경우에는 1 ~ 760 Torr 이하에서 사용한다.

본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 박막 증착 후 초전도 특성을 얻기 위해 분위기 로에서 산소 가스를 500 ~ 3000 scm 사용하여 500℃에서 1 ~ 15 시간 유지한다.

목적을 달성하기 위한 구성으로는, 수용성 금속 무기 화합물을 증류수에 녹여 제조한 원료 용액을 미세한 액적 상태로 저장하는 원료저장부와; 상기 원료저장부 일측에 구비되는 펌프에 의해 액적 상태의 원료 용액이 메인배관을 타고 이송되어져 하부의 기판에 분무시키는 노즐과; 상기 메인배관 일측에 보조배관으로 연결되어 운반가스 또는 운반가스와 반응가스를 혼합한 혼합가스를 노즐에 공급하는 밸브와; 상기 노즐 좌우측에 열원을 공급하는 보조열원부와; 상기 노즐에서 분무된 액적 상태의 원료 용액이 투입되는 기판 위에 증착되어 박막이 형성되도록 안정된 열원을 가하는 히터부가 중앙 일면에 형성되는 테이블과; 상기 테이블 양끝단에 각각 설치되어 기판을 이송시키는 컨베이어와; 상기 컨베이어 양단에 각각 설치되어 일방향에 권선된 단결정 기판 또는 선재를 상기 컨베이어로 이송시켜 타방향에 권선되도록 하는 릴로 구성된다.

본 발명의 다른 구성으로는, 상기 히터부가 형성되는 테이블 상부에는 "∧"형상의 스텐레스 판재가 구비되되, 상기 스텐레스 판재는 양측에 홈이 형성되어 테이블의 넓이 방향으로 구비되고, 상기 스텐레스 판재는 테이블의 길이 방향으로 구비된다.

도 1은 본 발명에 따른 박막형 초전도체 제조과정을 나타내 공정도이고, 도 2는 본 발명에 따른 박막형 초전도체 제조에 사용되는 분무 열분해 화학 기상 증착 장치에서의 실시예이고, 도 3은 본 발명에 따른 제조된 초전도 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 도면이고, 도 4는 본 발명에 따른 제조된 초전도 박막의 미세조직을 나타낸 도면이고, 도 5는 본 발명에 따른 제조된 초전도 박막의 임계전류밀도의 측정결과를 나타낸 도면이고,도 6은 본 발명에 따른 분무 열분해 화학 기상 증착 장치를 나타낸 구성도이고, 도 7은 본 발명에 따른 분무 열분해 화학 기상 증착 장치를 나타낸 제2실시예이고, 도 8은 본 발명에 따른 노즐에서 분무되는 원료 용액의 실시예이다.

이하, 도면을 참고로 분무 열분해 화학 기상 증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

도 1은 박막형 초전도체 제조과정을 나타내는 공정도로써, 수용성을 가지는 금속 무기 화합물을 증류수에 녹여 전구체 용액을 제조하게 되는데, 상기 금속 무기 화합물은 nitrate, chloride, sulfate 계열을 사용하여 증류수, 순수, 초순수에 용해시키며, 금속 무기 화합물로 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또

는 이들의 조합)등을 RE:Ba:Cu=1:2:3의 비율로 혼합하게 되고, 실험 조건에 따라 화학양론 값을 조금 벗어날 수 있으며, 이때 완전한 용해를 위하여 자석 막대를 이용하여 용액을 교반할 수 있으며, 상기 금속 무기 화합물을 증류수에 녹인 전구체 용액의 농도가 0.01 내지 0.30M 범위 내에서 제조하게 된다(S10 단계).

상기와 같이 제조된 전구체 용액을 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적 상태로 만들어 원료저장부(11)에 저장한다(S20 단계).

상기 원료저장부(11)에 저장된 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적을 펌프(11a)를 통해 메인배관(11b)으로 이송시킴과 동시에 밸브(13) 작동에 의해 공급되는 운반 및 반응 가스와 함께 노즐(12)에 공급하는데, 도 2a의 수 천 Hz 이상의 주파수를 가지는 진동자를 사용하여 미세한 액적 상태의 안개를 형성한 다음 일정하게 흐르는 운반 가스를 통해 기판 쪽으로 이송시키는 방법과, 도 2b의 미세 유량 펌프를 사용하여 0.1 ~ 1.0 ㎖/min의 유량을 일정하게 미세 분사 노즐 내부로 방출하고, 고압 상태의 운반 가스와 반응 가스와 부딪히면서 미세한 액적 상태로 형성되어 기판 쪽으로 이송하는 방법 중 선택하여 사용하게 되며, 이때 미세 유량 펌프는 진공용도에 맞지 않아도 압력을 조절하여 사용할 수 있으며, 상기 운반 가스로는 불활성 가스인 Ar, N_2 가스와, 반응 가스로는 O_2, NO_2 가스를 사용한다(S30 단계).

상기 노즐(12)에서 분무되는 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적을 보조열원부(14)로 가열하여 증류수는 증발시키고, 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이를 만드는데, 상기 증류수는 100 ~ 200℃ 범위의 온도를 가열하여 증발시키게 된다(S40 단계).

상기 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이가 반응 가스와 반응하도록 테이블(15)에 형성되는 히터부(15a)의 온도를 높여 산화물을 형성시킨다(S50 단계).

상기 테이블(15)에 투입되는 단결정 기판(20) 위에 상기 반응 가스와 반응되는 금속 무기 화합물 알갱이가 테이블(15)에 구비되는 "∧"형상의 스텐레스 판재(30,30a)의 꼭지점을 기준으로 양측으로 균일하게 성막되어 단결정 기판(20) 상부에 집합조직을 가지는 산화물 피박재(Template)를 형성시키고, 다시 그 위에 산화물 완충층을 성막하여 제조한 단결정 기판(20)을 충분히 가열하여 산화물 박막을 형성시키며, 상기 집합조직을 가지는 금속이나 단결정 기판은 압연 열처리된 Ni, Ni계 합금(Ni-W, Ni-Cr, Ni-Cr-W 등), Ag 또는 Ag 합금, Ni-Ag 복합체 등의 입방정 금속이나 이들의 합금으로 금속 표면에 초전도 층과의 반응을 방지하고, 2축 배향된 집합조직의 결정성을 전달하는 역할을 하는 세라믹 중간층이 도포된 기판이나, MgO, $LaAlO_3$ 또는 $SrTiO_3$ 등과 같은 단결정으로 이루어지고, 상기 분무 열분해 화학 기상 증착시 작업 압력은 진동자를 이용하는 경우에는 500 ~ 760 Torr로, 미세 분말 노즐을 사용하는 경우에는 1 ~ 760 Torr 이하에서 사용하며, 이때 화학 반응을 통해 양이온비(예; Y:Ba:Cu=1:2:3)에 맞는 균일한 초전도 상이 형성된다.(S60 단계)

상기 "∧"형상의 스텐레스 판재(30)는 양측에 홈(31)이 형성되어 테이블(15)의 넓이 방향으로 구비되어 단결정 기판(20)이 상기 홈(31)으로 투입되거나, 상기 "∧"형상의 스텐레스 판재(30a)는 테이블(15)의 길이 방향으로 구비되어 단결정 기판(20)이 스텐레스 판재(30a)의 좌우측으로 투입된다.

상기 산화물 박막을 산소 열처리를 통해 초전도 특성을 가지는 박막형 초전도체로 완성하게 되는데, 상기 박막 증착 후 초전도 특성을 얻기 위해 분위기로에서 산소 가스를 500 ~ 3000 scm 사용하여 400 ~ 500℃에서 1 ~ 15 시간 유지하게 된다(S70 단계).

도 3은 제조된 초전도 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 도면으로 초전도 상은 a-축 또는 b-축으로 흐르는 전류의 양이 c-축으로 흐르는 전류의 양보다 훨씬 크므로, 초전도 박막을 만들 때 기판에 수직한 방향으로 초전도 c-축이 성장해야 전류를 잘 흘릴 수 있고, X-선 회절 결과를 보면 (00ℓ)면으로만 나타났는데 이것이 c-축으로 성장하였다는 것을 나타내고 있다.

도 4는 시료의 미세조직을 관찰한 결과로서 초전도 결정립이 생성된 것을 나타내는 도면으로써, 도 4a는 초전도 박막이 표면 미세조직을 나타낸 사진으로 초전도 박막이 증착이 잘 되었는지 앞서 보여준 도 3의 X-선 결과와 더불어 박막이 균질하게 입혀지고 기공과 같은 결함이 존재하지 않고 박막의 표면이 평탄하여야 하는 것으로, 본 실험에서 얻은 초전도 박막의 평탄한 표면 미세조직을 보여주고 있다.

도 4b는 상기 도 4a의 사진보다 고 배율로 찍은 전자현미경 사진으로, 도 4a의 사진은 5,000배율로 찍은 미세조직 사진이고, 도 4b의 사진은 40,000배율로 찍은 사진으로 고배율로 관찰하여도 박막이 균일하고 증착이 잘 되었음을 나타내고 있다.

도 5는 제조된 초전도 박막의 임계전류밀도의 측정 결과로써, 초전도체는 단면적 대비 전류를 가장 잘 흘릴 수 있는 물질로 전류를 흘릴 수 있어야 양질의 초전도체라 말할 수 있으며, 본 실험에 의해 생성된 초전도 박막은 두께가 0.176㎛이고, 폭이 4mm이며, 3A의 전류를 흘려 전류밀도로 환산하면 0.43MA/㎠으로 단면 면적(1㎠)당 430,000A의 전류를 흘릴 수 있는 결과이다.

도 6은 본 발명에 따른 분무 열분해 화학 기상 증착 장치를 나타낸 구성도로써, 도 6(a)와 도 6(b)는 측면도와 평면도를 각각 도시하고 있으며, 화학 기상 증착 장치(10)는 수용성 금속 무기 화합물을 증류수에 녹여 제조한 원료 용액을 미세한 액적(작은 물방울) 상태로 저장하는 원료저장부(11)와, 상기 원료저장부(11) 일측에 구비되는 펌프(11a)에 의해 액적 상태의 원료 용액이 메인배관(11b)을 타고 이송되어져 하부의 기판(20)에 분무시키는 노즐(12)과, 상기 메인배관(11b) 일측에 보조배관(13a)으로 연결되어 운반가스 또는 운반가스와 반응가스를 혼합한 혼합가스를 노즐(12)에 공급하는 밸브(13)와, 상기 노즐(12) 좌우측에 열원을 공급하는 보조열원부(14)와, 상기 노즐(12)에서 분무된 액적 상태의 원료 용액이 투입되는 기판(20) 위에 증착되어 박막이 형성되도록 안정된 열원을 가하는 히터부(15a)가 중앙 일면에 형성되는 테이블(15)과, 상기 테이블(15) 양끝단에 각각 설치되어 기판(20)을 이송시키는 컨베이어(16)와, 상기 컨베이어(16) 양단에 각각 설치되어 일방향에 권선된 단결정 기판(20) 또는 선재(단선재 및 수십 미터 이상의 장선재)를 상기 컨베이어(16)로 이송시켜 타방향에 권선되도록 하는 릴(17)로 구성된다.

상기 히터부(15a)가 형성되는 테이블(15) 상부에는 "∧"형상의 스텐레스 판재(30)가 구비되는데, 상기 스텐레스 판재(30)는 도 6(c)와 같이 양측에 홈(31)이 형성되어 테이블(15)의 넓이 방향으로 구비되어 컨베이어(16)에 의해 테이블(15)로 투입되는 단결정 기판(20)은 상기 스텐레스 판재(30)의 홈(31)으로 지나가면서 산화물 박막이 형성된다.

도 7은 본 발명에 따른 분무 열분해 화학 기상 증착 장치를 나타낸 제2실시예로써, 도 7(a)와 도 7(b)는 측면도와 평면도를 각각 도시하고 있으며, 상기 도 6의 구성과 동일하지만, 도 7(c)와 같은 형상의 스텐레스 판재(30a)가 테이블(15)의 길이 방향으로 구비되고, 상기 스텐레스 판재(30a)를 기준으로 양측으로 각각 2개의 컨베이어(16) 및 릴(17)이 구비된다.

상기와 같이 스텐레스 판재(30,30a)를 "∧"형상으로 형성하는 이유는 도 8(a)와 같이 노즐(12)에서 분무되는 원료 용액이 단결정 기판(20)의 가운데 부분에만 집중적으로 분무되기 때문에, 도 8(b)와 같이 "∧"형상의 스텐레스 판재(30,30a) 양측으로 균일하게 분무하여 단결정 기판(20)에 균일하게 성막하기 위함이다.

한편, 본 발명은 상술한 실시예로서만 한정되는 것이 아니라 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서 수정 및 변형하여 실시할 수 있고, 그러한 수정 및 변형이 가해진 기술사상 역시 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 한다.

발명의 효과

상기한 바와 같이, 본 발명은 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 박막형 초전도체의 제조방법에 있어, 저가의 금속 무기 화합물을 증류수에 용해시켜 제조한 전구체 용액을 사용하여 기존의 값비싼 β-chelate 화합물인 2,2,6,6- tetramethyl -3,5- heptanedione (tmhd)을 사용하는 경우보다 훨씬 경제적인 비용으로 초전도체를 만들 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 박막형 초전도체 제조과정을 나타내 공정도.

도 2는 본 발명에 따른 박막형 초전도체 제조에 사용되는 분무 열분해 화학 기상 증착 장치에서의 실시예.

도 3은 본 발명에 따른 제조된 초전도 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 도면.

도 4는 본 발명에 따른 제조된 초전도 박막의 미세조직을 나타낸 도면.

도 5는 본 발명에 따른 제조된 초전도 박막의 임계전류밀도의 측정결과를 나타낸 도면.

도 6은 본 발명에 따른 분무 열분해 화학 기상 증착 장치를 나타낸 구성도.

도 7은 본 발명에 따른 분무 열분해 화학 기상 증착 장치를 나타낸 제2실시예.

도 8은 본 발명에 따른 노즐에서 분무되는 원료 용액의 실시예.

<도면의 주요 부분에 대한 부호 설명>

10 : 박막형 초전도체 제조장치 11 : 원료저장부

11a : 펌프 11b : 메인배관

12 : 노즐 13 : 밸브

13a : 보조배관 14 : 보조열원부

15 : 테이블 15a : 히터부

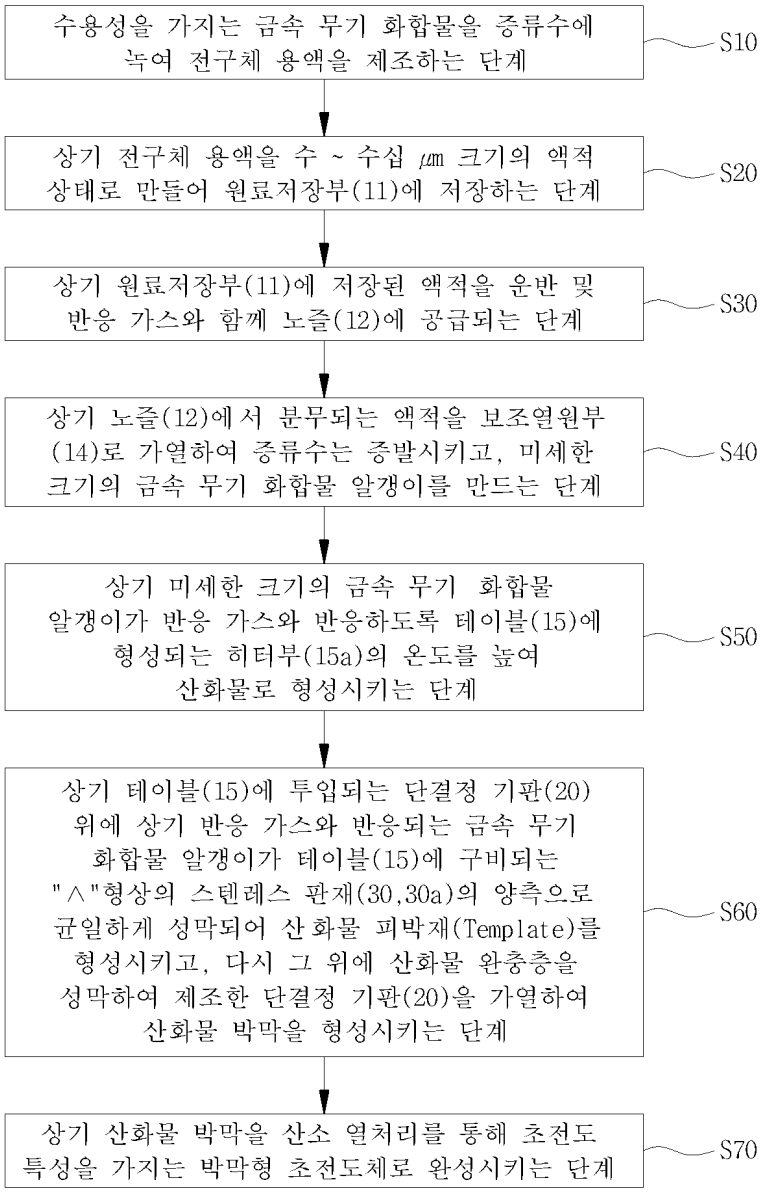
16 : 컨베이어 17 : 릴

20 : 단결정 기판 30,30a : 스텐레스 판재

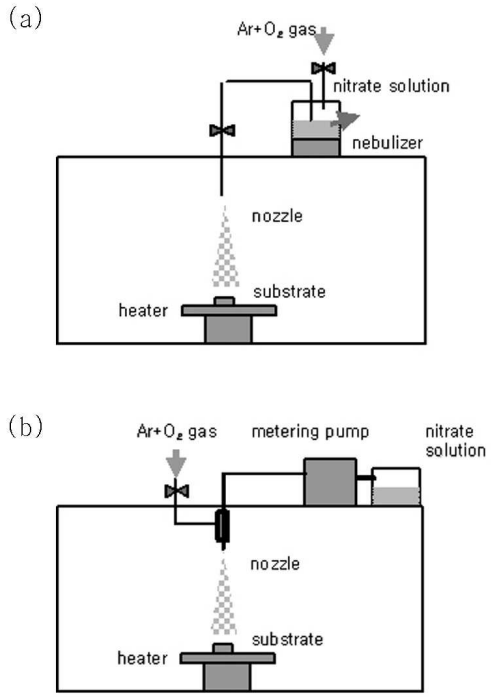
31 : 홈

도면

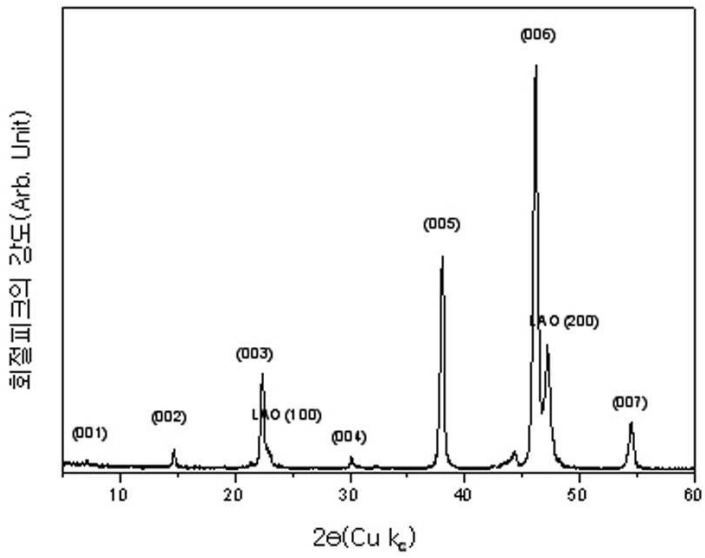
도면1


수용성을 가지는 금속 무기 화합물을 증류수에 녹여 전구체 용액을 제조하는 단계
S10
상기 전구체 용액을 수 ~ 수십 ㎛ 크기의 액적 상태로 만들어 원료저장부(11)에 저장하는 단계
S20
상기 원료저장부(11)에 저장된 액적을 운반 및 반응 가스와 함께 노즐(12)에 공급되는 단계
S30
상기 노즐(12)에서 분무되는 액적을 보조열원부(14)로 가열하여 증류수는 증발시키고, 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이를 만드는 단계
S40
상기 미세한 크기의 금속 무기 화합물 알갱이가 반응 가스와 반응하도록 테이블(15)에 형성되는 히터부(15a)의 온도를 높여 산화물로 형성시키는 단계
S50
상기 테이블(15)에 투입되는 단결정 기판(20) 위에 상기 반응 가스와 반응되는 금속 무기 화합물 알갱이가 테이블(15)에 구비되는 "∧"형상의 스텐레스 판재(30,30a)의 양측으로 균일하게 성막되어 산화물 피박재(Template)를 형성시키고, 다시 그 위에 산화물 완충층을 성막하여 제조한 단결정 기판(20)을 가열하여 산화물 박막을 형성시키는 단계
S60
상기 산화물 박막을 산소 열처리를 통해 초전도 특성을 가지는 박막형 초전도체로 완성시키는 단계
S70

도면2

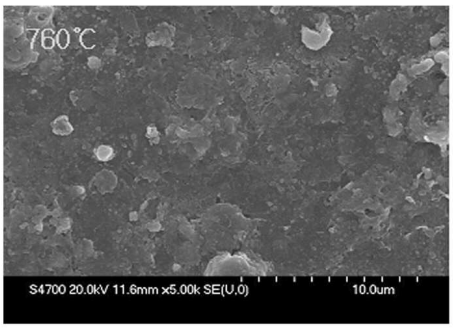

(a)
Ar+O2 gas
nitrate solution
nebulizer
nozzle
substrate
heater
(b)
Ar+O2 gas
metering pump
nitrate solution
nozzle
substrate
heater

도면3

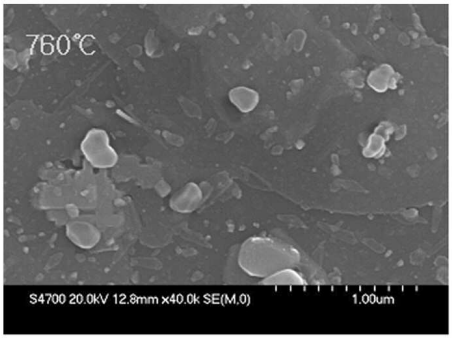

회절피크의 강도(Arb. Unit)
(001)
(002)
(003)
LAO (100)
(004)
(005)
(006)
LAO (200)
(007)
10
20
30
40
50
60
2θ(Cu kα)

도면4

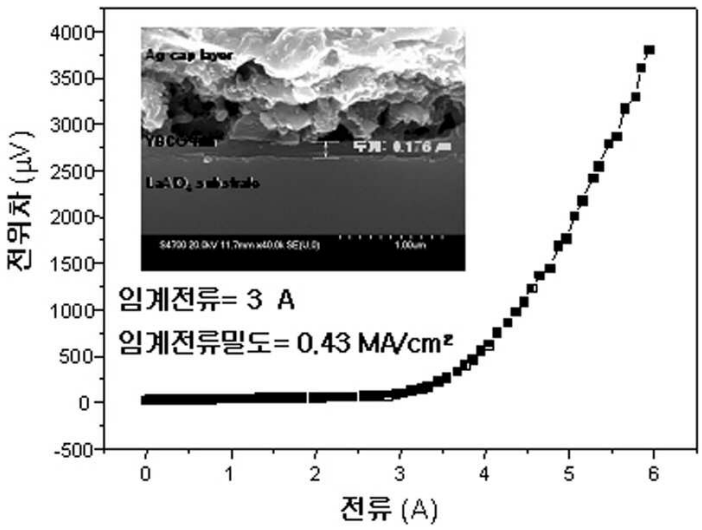
(a)


760℃
S4700 20.0kV 11.6mm x5.00k SE(U,0)
10.0um

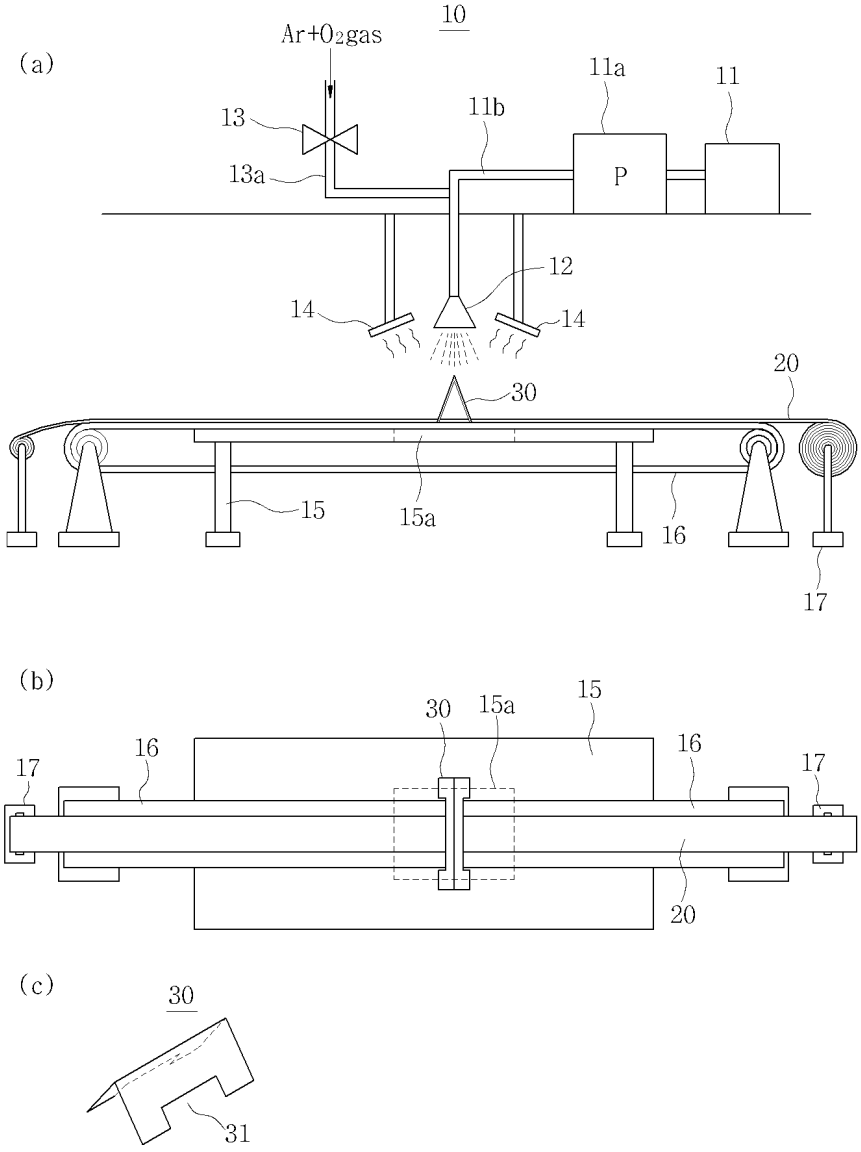
(b)


760℃
S4700 20.0kV 12.8mm x40.0k SE(M,0)
1.00um

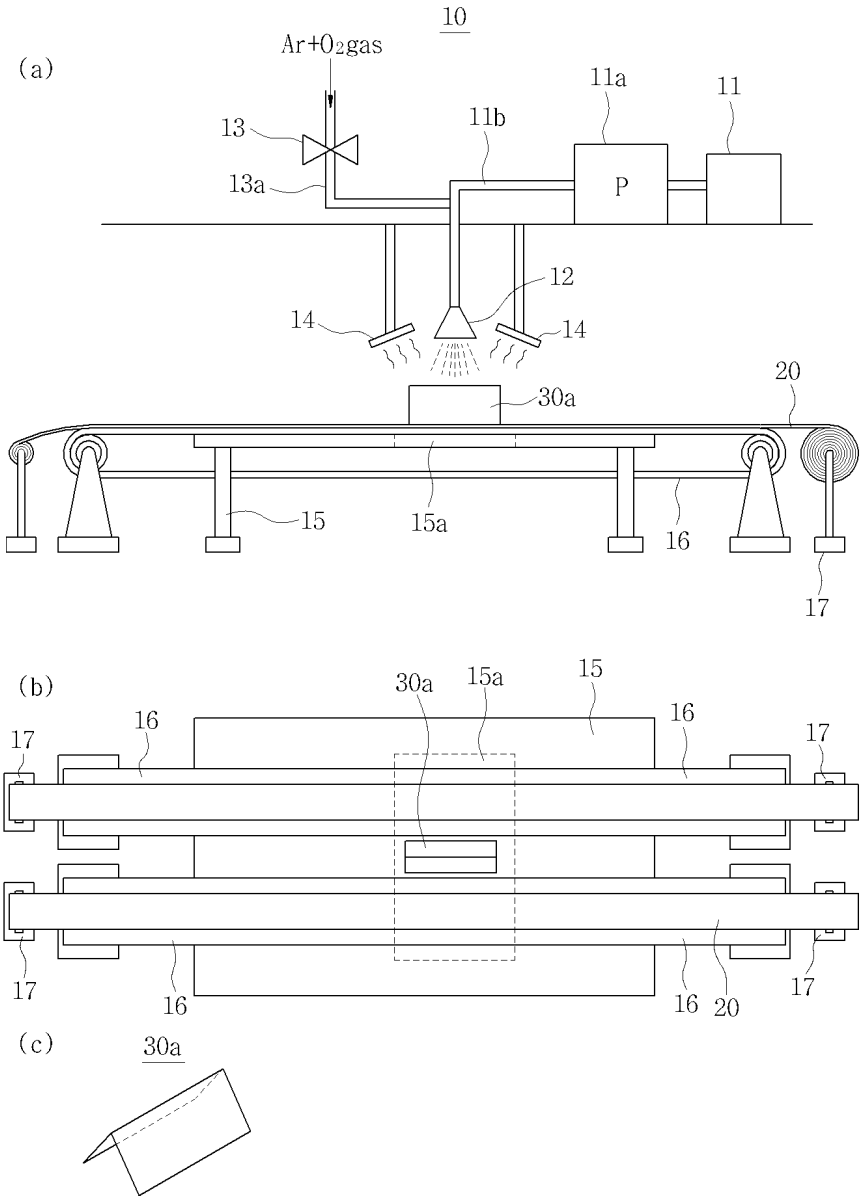
도면5


전위차 (μV)
전류 (A)
임계전류= 3 A
임계전류밀도= 0.43 MA/cm²
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
0
1
2
3
4
5
6

도면6

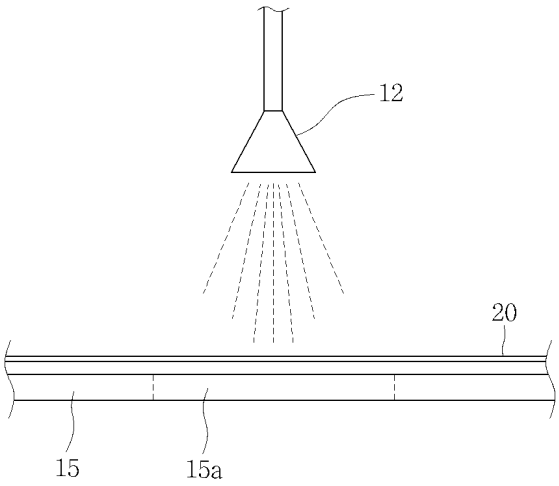
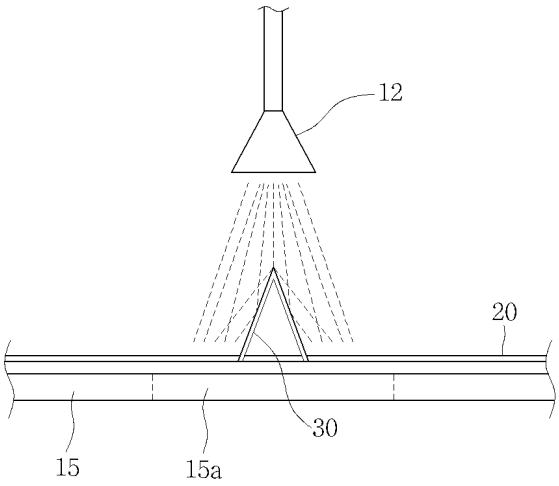

(a)
10
Ar+O2gas
11a
11
13
11b
13a
P
12
14
14
20
30
15
15a
16
17
(b)
30
15a
15
16
16
17
17
20
(c)
30
31

도면7


(a)
10
Ar+O2gas
13
13a
11b
11a
11
P
12
14
14
20
30a
15
15a
16
17
(b)
30a
15a
15
16
16
17
17
17
16
16
20
17
(c)
30a

도면8

(a)



(b)