



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년08월12일
(11) 등록번호 10-0851620
(24) 등록일자 2008년08월05일

(51) Int. Cl.

H01L 39/24 (2006.01) H01L 21/20 (2006.01)

H01L 21/208 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0111997

(22) 출원일자 2006년11월14일

심사청구일자 2006년11월14일

(65) 공개번호 10-2008-0043436

(43) 공개일자 2008년05월19일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050010193 A*

JP2002080297 A

JP2003034527 A

US6486100 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

학교법인 한국산업기술대학

경기 시흥시 정왕동 2121

(72) 발명자

이희균

서울 종로구 원서동 135-33 스카이블 102호

홍계원

경기도 성남시 분당구 금곡동 청솔마을대원아파트 814동 201호

김병주

경기도 안산시 상록구 본오동 한양아파트 1동 505호

(74) 대리인

이풍우

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 조근상

(54) 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법

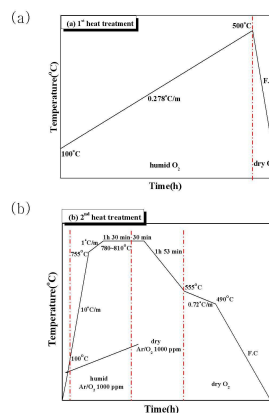
(57) 요약

본 발명은 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법에 관한 것으로, 공정시간의 단축 및 초전도막의 특성을 향상시켜 밀도를 증가시킴으로써, 임계전류 값을 향상시키는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법에 관한 것이다

산화물전구체박막의 변환공정(S50)에서의 열처리 조건은 수증기가 포함된 산소 분위기에서 가스유량은 300~5000sccm, 수증기함량은 4~40%를 유지하면서 100℃에서 600℃까지 0.1~300℃/min 승온속도로 가열 후 노냉하는 하소열처리공정(S51)과; 상기 하소열처리된 산화물전구체박막을 산소 200~3000ppm을 포함하는 아르곤 가스에 4~40%의 수증기가 포함된 분위기에서 740℃~810℃ 범위에서 열처리하는 변환열처리공정(S52)의 2단계로 진행된다.

따라서, 본 발명은 전구용액 제조시에 2-methoxyethanol을 유기용매로 사용하여 공정시간을 단축시키고, 열처리 공정을 하소열처리공정과 변환열처리공정의 2단계로 분리하여 실시함에 따라 밀도를 증가시킴으로써 초전도막의 특성을 향상시켜 임계전류 값을 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

출발원료를 금속염 및 금속산화물로 하고, 전기 출발원료를 유기산과 물에 혼합·교반하고, 가열하여 용해시키는 용해공정(S10)과; 상기 출발원료가 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 용액이 점성이 있는 젤리상태가 될 때까지 용매를 증발시키는 증발공정(S20)과; 상기 출발원료에서 얻어지는 젤리상태의 유기금속화합물을 유기 용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득공정(S30)과; 유기금속화합물 전구용액을 기판 위에 도포하는 도포공정(S40)과; 염소를 포함하는 유기금속화합물 박막이 도포된 것을 열처리 조건(승온속도, 변환온도, P_{H_2O} , 가스 유량, 산소 분압)을 조절함으로써 RE-Ba-Cu 산화물로 변환하는 변환공정(S50)과; 최종 산소열처리를 통해 산화물초전도체 박막으로 변환시켜 77K에서 자장이 가해지지 않은 상태에서 통전 임계 전류밀도가 $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 이상인 산화물초전도박막을 제조하는 열처리공정(S60)을 포함하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법에 있어서,

상기 금속염과 금속산화물을 유기산과 물에 혼합·교반하고, 가열하여 용해시키는 용해공정(S10)에서 상기 유기산은 dichloroacetic acid를 사용하고,

상기 RE-Ba-Cu 산화물로 변환하는 변환공정(S50)에서의 열처리 조건은 수증기가 포함된 산소 분위기에서 가스유량은 300~5000sccm, 수증기함량은 4~40%를 유지하면서 100℃에서 600℃까지 0.1~300℃/min 승온속도로 가열 후 노냉하는 하소열처리공정(S51)과; 상기 하소열처리된 산화물전구체박막을 산소 200~3000ppm을 포함하는 아르곤 가스에 4~40%의 수증기가 포함된 분위기에서 740℃~810℃ 범위에서 열처리하는 변환열처리공정(S52)의 2단계로 진행되는 것을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기금속화합물을 유기용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득공정(S30)에서의 상기 유기용매는 2-methoxyethanol 또는 methanol을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 유기금속화합물 전구용액을 기판 위에 도포하는 도포공정(S40)에서 상기 기판은 단결정 산화물이나 금속 위에 이축배향된 산화물층이 도포된 기판을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<13> 본 발명은 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법에 관한 것으로, 더욱 세부적으로는 공정시간의 단축 및 초전도막의 특성을 향상시켜 밀도를 증가시킴으로써, 임계전류 값을 향상시키는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법에 관한 것이다.

<14> 종래 공지된 기술로 본 발명과 동일인이 출원한 대한민국 특허출원 제10-2005-39847호에 있어서, 도 1은 종래의 산화물 초전도체 제조과정을 도시한 블록도로써, 출발원료를 금속염 및 금속산화물로 하고, 전기 출발원료를

유기산과 물에 혼합·교반하고, 가열하여 용해시키는 용해공정(S10)과; 상기 출발원료가 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 용액이 점성이 있는 젤리상태가 될 때까지 용매를 증발시키는 증발공정(S20)과; 상기 젤리상태의 유기금속화합물을 유기용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득공정(S30)과; 유기금속화합물 전구용액을 기판 위에 도포하는 도포공정(S40)과; 도포된 염소를 포함하는 유기금속화합물 박막을 열처리 조건(승온속도, 변환온도, P_{H_2O} , 가스 유량, 산소 분압)을 조절함으로써 RE-Ba-Cu 산화물로 변환하는 변환공정(S50)과; 최종 산소열처리를 통해 산화물초전도체 박막으로 변환시켜 77K에서 자장이 가해지지 않은 상태에서 통전 임계전류밀도가 $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 이상인 산화물초전도박막을 제조하는 열처리공정(S60)을 포함한다.

<15> 도 2는 상기 초전도 박막의 합성 열처리 공정의 개략도로써, 용액이 도포된 $\text{LaAlO}_3(100)$ 단결정 기판을 100°C 로 가열된 내경 5cm의 튜브로에 넣어 30°C 로 가열된 물을 통과시킨 습한 산소가스를 3000sccm 흘리면서 100°C 부터 500°C 까지 12시간에 걸쳐 승온하고, 이슬점(Dew point)이 1°C 의 공기 분위기 중에서 10분간 유지한다. 그런다음 튜브로의 가스를 1000ppm 산소를 포함하는 아르곤 가스로 바꾸고, 40°C 의 물을 통과시켜 가스 유량 3000sccm으로 흘려주며 500°C 부터 695°C 까지 20분에 걸쳐 승온한 후, 695°C 부터 715°C 까지 2시간에 걸쳐 승온하여 715°C 에서 12시간동안 유지한다. 그 후 튜브로의 가스를 건조한 산소 가스로 바꾸고, 500°C 까지 2시간에 걸쳐 온도를 내린 후, 500°C 에서 1시간 유지하고 상온까지 12시간에 걸쳐 냉각한다.

<16> 그러나, 상기와 같은 종래 기술은 초전도 박막의 합성 열처리 공정은 한번의 투입으로 박막을 완성할 수 있으나, 공정변수의 최적화가 어렵고, 장선제 제조를 위해서는 연속열처리 장비가 커지는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<17> 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 2-methoxyethanol을 유기용매로 사용하여 공정시간을 단축시키고, 열처리공정을 하소열처리공정과 변환열처리공정의 2단계로 분리하여 실시함에 따라 초전도막의 특성을 향상시켜 밀도를 증가시킴으로써, 임계전류 값을 향상시키는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<18> 목적을 달성하기 위한 구성으로는,

<19> 용해공정, 증발공정, 전구용액수득공정, 도포공정, 변환공정, 열처리공정을 포함하는 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법에 있어서, 산화물전구체박막의 변환열처리공정에서의 열처리 조건은 수증기가 포함된 산소 분위기에서 가스유량은 300~5000sccm, 수증기함량은 4~40%를 유지하면서 100°C 에서 600°C 까지 $0.1\sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도로 가열 후 노냉하는 하소열처리공정과; 상기 하소열처리된 산화물전구체박막을 산소 200~3000ppm을 포함하는 아르곤 가스에 4~40%의 수증기가 포함된 분위기에서 $740^\circ\text{C}\sim 810^\circ\text{C}$ 범위에서 열처리하는 변환열처리공정의 2단계로 진행된다.

<20> 본 발명의 다른 특징으로서, 상기 유기금속화합물을 유기용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득공정에서의 상기 유기용매는 2-methoxyethanol 또는 methanol을 사용한다.

<21> 본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 금속염과 금속산화물을 유기산에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 용해공정에서 상기 유기산은 dichloroacetic acid를 사용한다.

<22> 본 발명의 또 다른 특징으로서, 상기 유기금속화합물 전구용액을 기판 위에 도포하는 도포공정에서 상기 기판은 단결정 산화물이나 금속 위에 이축배향된 산화물층이 도포된 기판을 사용한다.

<23> 도 3은 본 발명에 따른 초전도 박막 제조공정의 2단계로 진행되는 열처리공정을 나타낸 도면이고, 도 4는 본 발명에 따른 Methanol과 2-Methoxyethanol을 용매로 사용한 YBCO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 실시예이고, 도 5와 도 6은 본 발명에 따른 Methanol과 2-Methoxyethanol을 용매로 사용한 YBCO 박막의 표면미세조직 변화를 열처리 온도에 따라 나타낸 도면이고, 도 7은 본 발명에 따른 직류 4단자법을 이용하여 77K에서 자기장을 가하지 않은 상태에서 박막의 임계전류(I_c)를 측정한 결과를 나타낸 도면이고, 도 8은 본 발명에 따른 열처리 온도와 용매에 따른 임계전류(I_c)와 임계전류밀도(J_c)를 함께 나타낸 도면이다.

<24> 이하, 도면을 참고로 구성요소를 설명하면 다음과 같다.

<25> 유기금속증착법에 의한 박막형 산화물 초전도체 제조방법은 출발원료를 금속염 및 금속산화물로 하고, 전기 출

발원료를 유기산과 물에 혼합·교반하고, 가열하여 용해시키는 용해공정(S10)과; 상기 출발원료가 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 용액이 점성이 있는 젤리상태가 될 때까지 용매를 증발시키는 증발공정(S20)과; 상기 젤리상태의 유기금속화합물을 유기용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득공정(S30)과; 유기금속화합물 전구용액을 기판 위에 도포하는 도포공정(S40)과; 도포된 염소를 포함하는 유기금속화합물 박막을 열처리 조건(승온속도, 변환온도, P_{H2O} , 가스 유량, 산소 분압)을 조절함으로써 RE-Ba-Cu 산화물로 변환하는 변환공정(S50)과; 최종 산소열처리를 통해 산화물초전도체 박막으로 변환시켜 77K에서 자장이 가해지지 않은 상태에서 통전 임계전류밀도가 $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 이상인 산화물초전도박막을 제조하는 열처리공정(S60)을 포함한다.

<26> 상기 금속염과 금속산화물을 유기산에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 용해공정(S10)에서 상기 유기산은 dichloroacetic acid를 사용하고, 상기 유기금속화합물 전구용액을 기판 위에 도포하는 도포공정(S40)에서 상기 기판은 단결정 산화물이나 금속 위에 이축배향된 산화물층이 도포된 기판을 사용한다.

<27> 도 3은 본 발명의 초전도 박막 제조공정의 2단계로 진행되는 열처리공정을 나타낸 도면으로써, 상기 유기금속화합물을 유기용매에 녹여서 초전도 산화물 박막 제조용 전구용액을 얻는 전구용액수득공정(S30)에서의 상기 유기용매를 2-methoxyethanol 또는 methanol을 사용하여 $\text{LaAlO}_3(100)$ 단결정 기판(폭 4mm, 길이 12mm)을 25mm/min 속도로 올리면서 코팅하여 DCA 전구체 박막을 제조하고, 상기 DCA 전구체 코팅막의 열처리 조건은 도 3과 같다.

<28> 도 3(a)와 같이 상기 산화물전구체박막의 변환공정(S50)에서의 열처리 조건은 수증기가 포함된 산소 분위기에서 가스유량은 300~5000scm, 수증기함량은 4~40%를 유지하면서 100℃에서 600℃까지 0.1~300℃/min 승온속도로 가열 후 냉각하는 하소열처리공정(S51)과, 도 3(b)와 같이 상기 하소열처리된 산화물전구체박막을 산소 200~3000ppm을 포함하는 아르곤 가스에 4~40%의 수증기가 포함된 분위기에서 740℃~810℃ 범위에서 열처리하는 변환열처리공정(S52)의 2단계로 진행된다.

<29> 상기와 같이 제조된 초전도박막은 Cu-K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)X선을 사용한 X선 회절분석을 행하여 합성된 화합물의 종류 및 결정성을 분석하고, FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 박막의 미세구조 및 박막의 두께를 분석하고, 전류-전압(I-V) 특성을 측정한 후 SEM를 통해 관찰한 박막의 두께로 나누어 임계전류밀도(Jc) 값을 구한다.

<30> 도 4는 DCA 금속화합물 전구체 용액에 Methanol과 2-Methoxyethanol을 용매로 사용하여 변환 열처리온도를 780℃, 790℃, 800℃, 810℃로 변환시켜 열처리한 YBCO박막의 XRD 패턴을 도시한 실시예이다. 상기 YBCO상이 c-축 배향성을 갖는 것을 알 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 XRD 패턴은 전체적으로 YBCO(00 ℓ)의 강도가 증가하는 경향을 보이며, 열처리온도와 사용한 희석용매의 종류에 관계없이 YBCO 박막의 모든 XRD 패턴에서 CuO로 추측되는 peak가 보인다.

<31> 도 5와 도 6은 본 발명에 따른 Methanol과 2-Methoxyethanol을 용매로 사용한 YBCO 박막의 표면미세조직 변화를 열처리 온도에 따라 나타낸 도면으로써, DCA-MOD 공정으로 제조한 YBCO 박막의 표면미세조직 변화를 열처리 온도와 용매에 따라 나타낸 것이다. 열처리 온도가 780℃로 낮은 경우 박막의 표면에서 미세한 기공이나 2상 입자가 관찰되나 800℃이상의 온도에서 열처리한 박막에서는 거의 기공이나 2상 입자가 존재하지 않는 치밀한 판상 결정이 성장한 것이 관찰되며, 결정립 사이의 연결성도 양호한 것을 볼 수 있다. DCA-MOD 공정 중 하소열처리와 변환열처리를 동시에 수행한 단일 열처리 공정에서는 대부분의 REBCO 박막에서 기공이 많고 조밀도가 떨어지는 것이 관찰되나, 본원 발명과 같이 하소열처리와 변환열처리의 2단계 열처리 공정을 사용하여 제조한 박막의 경우 전체적으로 기공이 적고 조밀도가 높은 미세조직을 형성함을 알 수 있다. 또한 Methanol을 용매로 사용하는 도 5보다 2-Methoxyethanol을 용매로 사용하는 도 6과 같이, 상기 2-Methoxyethanol을 사용하여 제조한 박막의 경우에 결정립 사이의 연결성이 더 우수하다.

<32> 도 7은 직류 4단자법을 이용하여 77K에서 자기장을 가하지 않은 상태에서 박막의 임계전류(Ic)를 측정한 결과, YBCO 박막의 임계전류는 2-Methoxyethanol을 용매로 사용한 박막에서 Methanol을 용매로 사용한 시료에서 보다 임계전류가 거의 2배로 높게 측정되었고, 800℃에서 열처리한 시료에서 12A정도로 가장 높게 측정됨을 알 수 있다.

<33> 도 8은 본 발명의 열처리 온도와 용매에 따른 임계전류(Ic)와 임계전류밀도(Jc)를 함께 나타낸 도면으로, SEM으로 관찰한 YBCO 초전도 박막들의 두께는 용매에 따라 다른데, Methanol을 용매로 사용한 박막은 0.25~0.3 μm 정도였고, 2-Methoxyethanol을 용매로 사용한 초전도 박막에서는 0.23 μm 정도로 2-Methoxyethanol을 사용한 경우 더 얇은 두께를 보였다. 이는 SEM을 이용한 미세조직 관찰 결과 2-Methoxyethanol을 용매로 사용하여 제조한 박

막이 더 조밀하기 때문에 2-Methoxyethanol의 비등점이 Methanol보다 높아 하소열처리 시 박막의 밀도를 높여 주게 된다.

<34> 종래기술의 단일 열처리에 의해 DCA-MOD 공정으로 제조한 GdBCO 초전도 박막의 임계전류밀도 값은 0.5MA/cm²이나, 본원발명의 2-Methoxyethanol을 사용해서 2단계 열처리 공정으로 800℃에서 열처리된 YBCO 박막의 임계전류밀도(Jc) 값은 1.25MA/cm² 정도로 종래기술보다 미세조직이 매우 치밀하여 더 높은 임계전류밀도를 보이는 박막의 제조가 가능하다.

<35> 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 첨부된 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

발명의 효과

<36> 상기한 바와 같이, 본 발명은 전구용액 제조시에 2-methoxyethanol을 유기용매로 사용하여 공정시간을 단축시키고, 열처리공정을 하소열처리공정과 변환열처리공정의 2단계로 분리하여 실시함에 따라 밀도를 증가시킴으로써 초전도막의 특성을 향상시켜 입계전류 값을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 종래의 산화물 초전도체 제조과정을 도시한 블록도.

〈2〉 도 2는 종래의 초전도 박막의 합성 열처리 공정의 개략도.

<3> 도 3은 본 발명에 따른 초전도 박막의 2단계로 진행되는 열처리공정을 나타낸 도면.

<4> 도 4는 본 발명에 따른 Methanol과 2-Methoxyethanol을 용매로 사용한 YBCO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 실시예.

<5> 도 5와 도 6은 본 발명에 따른 Methanol과 2-Methoxyethanol을 용매로 사용한 YBCO 박막의 표면미세조직 변화를 열처리 온도에 따라 나타낸 도면.

<6> 도 7은 본 발명에 따른 직류 4단자법을 이용하여 77K에서 자기장을 가하지 않은 상태에서 박막의 임계전류(I_c)를 측정한 결과를 나타낸 도면.

<7> 도 8은 본 발명에 따른 열처리 온도와 용매에 따른 임계전류(I_c)와 임계전류밀도(J_c)를 함께 나타낸 도면.

<8> <도면의 주요 부분에 대한 부호 설명>

<9>
S10 : 용해공정
S20 : 증발공정

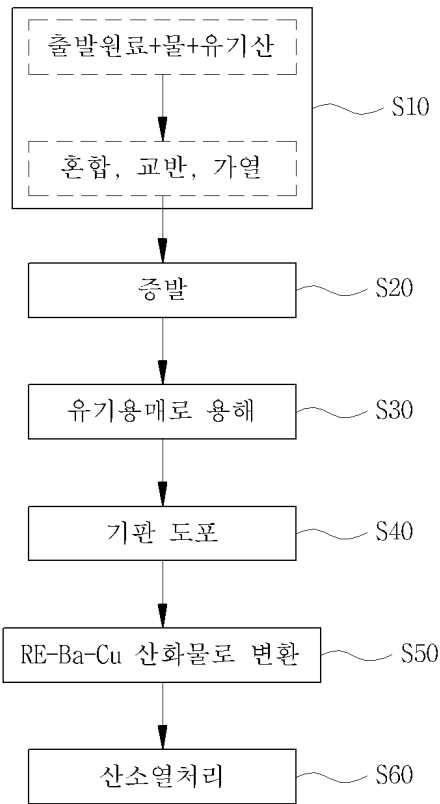
<10> S30 : 전구용액수득공정 S40 : 도포공정

<11> S50 : 변환공정 S51 : 하소열처리공정

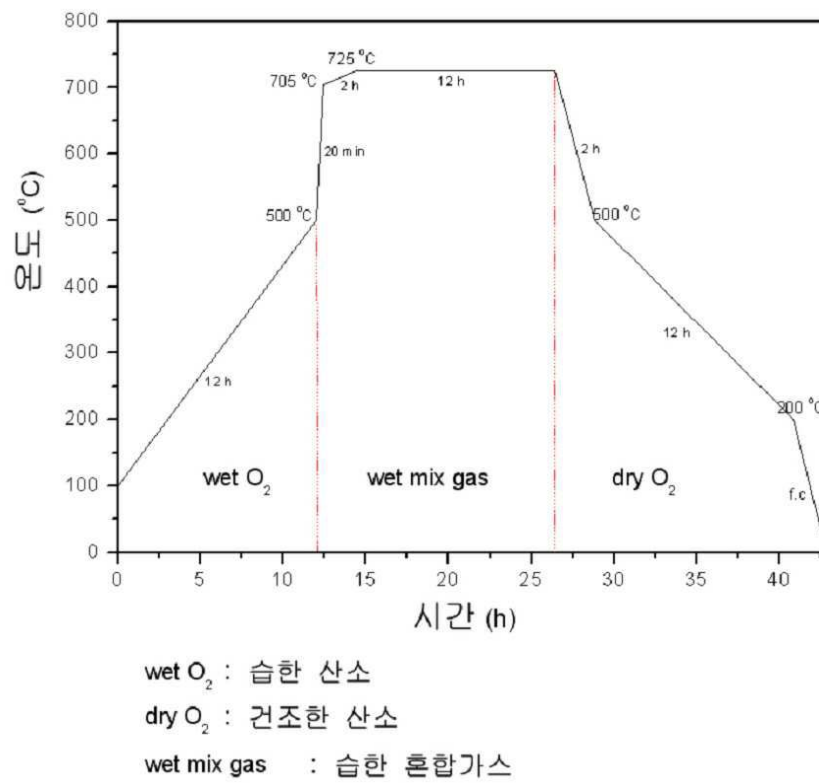
<12> S52 : 변화열처리공정 S60 : 열처리공정

도면

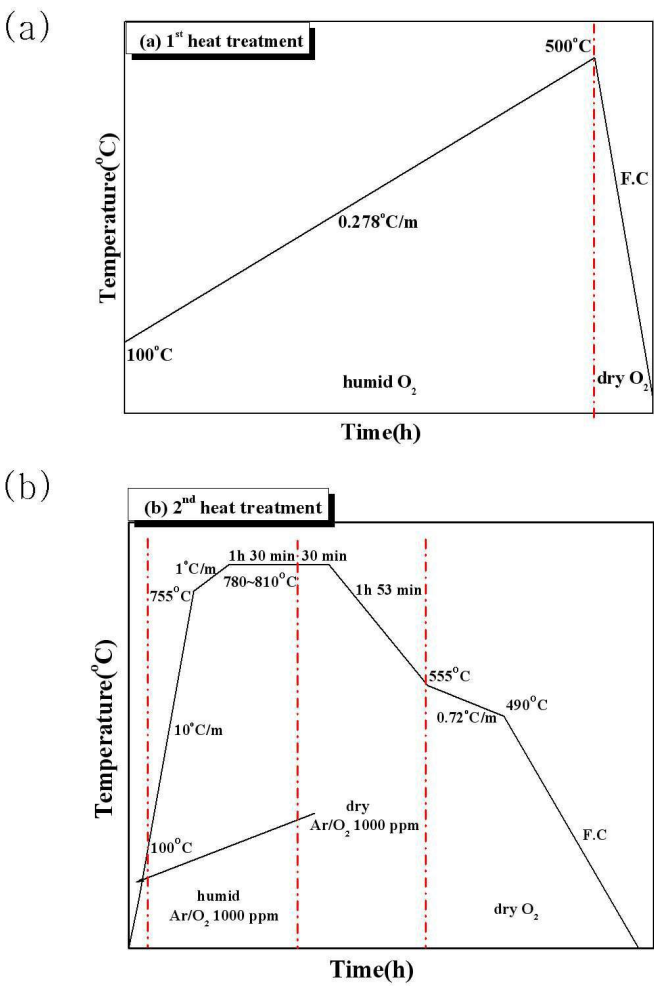
도면1



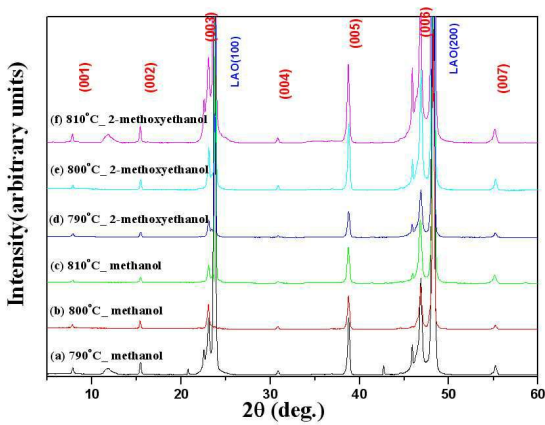
도면2



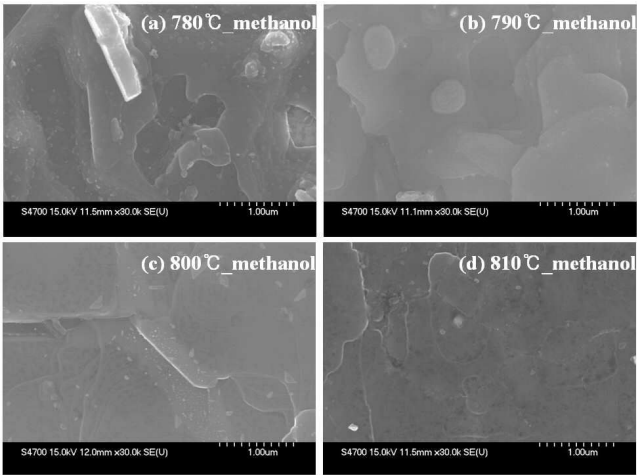
도면3



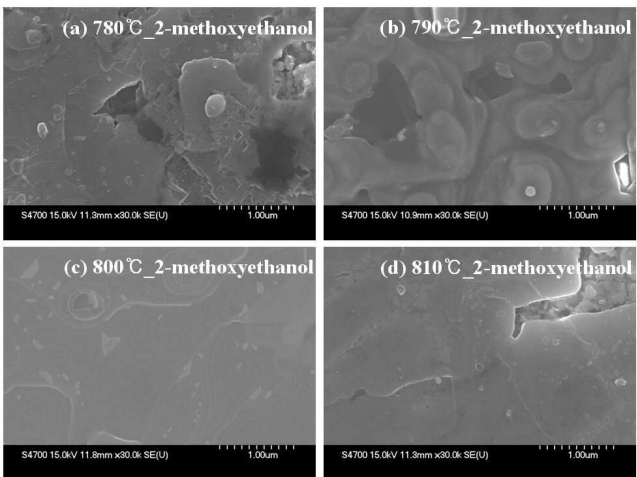
도면4



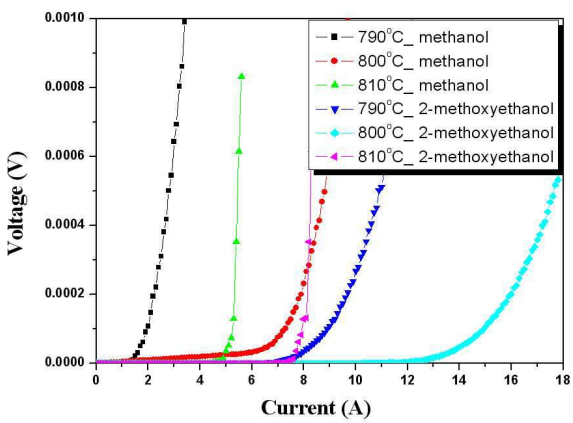
도면5



도면6



도면7



도면8

