# (19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.<sup>7</sup> C01G 3/00 (45) 공고일자 (11) 등록번호 2005년11월17일

(24) 등록일자

10-0529602 2005년11월11일

(21) 출원번호 (22) 출원일자 10-2003-0049157 2003년07월18일 (65) 공개번호 (43) 공개일자 10-2005-0010193 2005년01월27일

(73) 특허권자

한국산업기술대학교

경기 시흥시 정왕동 시화공단3가 101호

(72) 발명자

홍계워

경기도성남시분당구금곡동청솔마을대원아파트814-201

이희균

대전광역시서구삼천동국화동성아파트105-205

김찬중

대전광역시유성구전민동엑스포아파트207-1601

유상임

서울특별시관악구봉천6동1713낙성대현대홈타운301-101

위성훈

서울특별시관악구신림본동409-35516/9

(74) 대리인

진용석

심사관 : 이시근

(54) 희토류원소계 초전도 산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법 및 유기금속증착법에 의한 박막형 초전도체 제조방법

#### 요약

본 발명은, 초전도 산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법에 있어서, 첫째, 희토류원소계 초전도원료분말을 TFA용액에 녹인 후 열판내에서 용융시키는 단계와, 분말이 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 열판내의 온도를 높여서 용액을 증발시키며 점성이 있는 젤리 상태가 될 때까지 가열을 계속하는 단계와, 상기 용액의 유동성이 완전히 없어지는 상태가 되면 가열을 중단하고 상기 용액을 냉각하는 단계와, 상온에서 굳어진 젤리상태의 화합물을 메틸알콜에 녹여서 희토류원소계 초전도원료분말-TFA 전구용액을 얻는 단계를 포함하는 초전도 산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법과 둘째, 유기금속증착용 박막형 초전도체 제조방법에 있어서, 희토류원소계 초전도원료분말을 TFA용액에 녹인 후에 열판내에서 용융시키는 단계와, 분물이 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 열판내의 온도를 높여서 용액을 증발시키며 점성이 있는 젤리 상태가 될 때까지 가열을 계속하는 단계와, 상기 용액의 유동성이 완전히 없어지는 상태가 되면 가열을 중단하고 상기 용액을 냉각하는 단계와, 상온에서 굳어진 젤리상태의 화합물을 메틸알콜에 녹여서 희토류원소계 초전도원료분말-TFA 전구용액을 얻는 단계와, 집합조직을 가진 금속 기판 위 집합조직을 가지는 산화물완충층을

성막한 후, 혹은 금속 기판 위 집합조직을 가지는 산화물 피복재(Template)를 올리고 다시 그 위에 산화물 완충층을 성막한 후, 혹은 단결정 금속 기판 위에 상기 초전도 원료분말-TFA 전구용액을 떨어뜨려서 얇은 막을 도포하는 단계와, 얇은 막을 도포한 다음 건조시켜 박막을 형성하는 단계와, 상기 박막을 하소 및 소성열처리 하여 막이 초전도 특성을 가지는 단계를 포함하는 유기금속증착용 박막형 초전도체 제조방법을 제시함으로써,  $REBa_2Cu_3O_{7-x}(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 초전도 박막형 전도체를 제조하는데 있어서, <math>REBa_2Cu_3O_{7-x}(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 산화물을 TFA에 용해시켜 전구용액을 만들면, 기존의 방법으로 전구용액을 만드는데 필요한 비용보다 훨씬 경제적으로 전구용액을 만들수 있고, 이러한 전구용액을 사용하여 초전도 전도체를 만들수 있는 것이다.$ 

#### 대표도

도 1

#### 색인어

초전도 원료분말, TFA, 초전도 전도체, 박막형 전도체

#### 명세서

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 초전도박막 제조공정을 나타낸 도면이며,

도 2는 희토류원소계 초전도 원료분말-TFA용액의 하소 열처리 과정을 나타낸 도면이고,

도 3은 초전도 박막의 합성 열처리 공정을 나타낸 도면이며,

도 4는 제조된 초전도 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 5a, 5b, 5c, 5d는 제조된 초전도 박막의 미세조직을 나타낸 도면이며,

도 6은 초전도 박막의 임계전이 온도의 측정결과를 나타낸 도면이고,

도 7은 제조된 초전도 박막의 임계전류밀도의 측정결과를 나타낸 도면이다.

## 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전도 산화물을 원료물질로 사용하여 전구용액을 제조하는 방법과 이 용액을 이용하여 기판(세라믹, 니켈금속, 니켈합금, 스텐레스 스틸 등)위에 에피택셜(Epitaxial) 박막을 코팅하는 방법 및 이 방법으로 제조된 용액 및 고온초전도체에 관한 것이다.

(100)<001>집합조직을 갖는 니켈, 니켈합금 또는 니켈합금 위에 니켈을 에피택셜하게 도포한 금속판 혹은 스텐레스 스틸 위에 집합조직을 가지는 산화물 피복재(Template) 위에 초전도성을 가지는 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 초전도 박막을 금속유기공정 방법으로 도포하기 위해서는 초전도체 합성을 위한 열처리 중에 효과적으로 에피택셜한 박막층이 형성될 수 있는초전도 금속이온을 포함하는 금속유기 전구용액을 제조하는 것이 필요하다.

또한, 유기금속 전구용액을 기판위에 도포한 후 산소분압, 수증기압(P<sub>H2O</sub>)열처리 온도, 열처리 시간, 가스유량 등을 효과적으로 조절하여야 한다.

그러나, 이제 까지의 화학용액 방법에 의한 고온초전도 박막제조를 위해서 사용된 금속유기 용매 중에서 가장 우수한 특성을 보이는 것은 삼불화 아세테이트(Trifluoracetate, TFA)용액이었다.

이제 까지의 전구용액 제조방법은, TFA용액에 이트륨(Y)-아세테이트, 바륨(Ba)-아세테이트, 구리(Cu)-아세테이트를 최종 초전도 생성물의 양이온비(예; Y:Ba:Cu=1:2:3)에 맞추어 각각 용해시킨 다음 이를 증발증류 및 재용해-중합 (Refluxing) 공정을 거쳐서, Y, Ba, Cu의 양이온비가 1:2:3인 전구용액을 제조하여 기판에 도포하는 방법을 사용하였다.

이 방법에서는 Y, Ba, Cu의 아세테이트를 출발물질로 사용하여 TFA용액에 이들을 녹인 다음 중합공정으로 123의 조성비를 가지는 양이온 중합체를 형성시키고 이를 증류, 정제하여 젤리상태의 Y, Ba, Cu의 TFA중합체를 얻고 이를 메탄올로 희석하여 도포용액으로 사용한다.

이 과정에서 사용하는 Y, Ba, Cu의 아세테이트의 비율 및 순도를 정확하게 조절하는 것이 필요하다. 이 기술에서 사용하는 아세테이트의 가격은 고가이며, 고순도의 금속아세테이트를 사용하지 않는 경우 불순물에 의한 영향이 크다는 단점이 있었으며, 적절하게 중합체를 형성시키기 위하여 전구용액 제조조건을 엄격하게 조절하여야 한다. 또한, 이트륨 이외의 다른 희토류 금속을 사용하기 위하여 다른 종류의 희토류 금속원소를 포함하는 아세테이트를 따로 확보하여야 하며, 다른 합금원소를 첨가하는데 어려움이 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 희토류 원소 또는 이들의 고용체(이트륨, 사마륨, 네오디뮴, 이테르븀, 란탄, 가돌리늄, 홀뮴, 세륨, 프라세오디뮴, 유로퓸, 테르븀, 디스프로슘, 에르븀, 튤륨, 루테튬등), 바륨, 구리의 양이 온이 1:2:3으로 조절된 전구용액을 만드는 보다 쉬운 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

또한,  $\{100\}<001>$ 집합조직을 갖는 금속모재위에 하나 이상의 세라믹 완층막( $CeO_2$ , MgO, YSZ, SrTi $O_3$ , LaAIO $_3$ , RuSrO,  $Gd_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ 중의 하나 또는 그의 조합)을 에피택설하게 증착시킨 후 화학적 방법을 이용하여  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE=RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 초전도 박막을 에피택설하게 도포하여 초전도 전도체를 제공하는데 그 목적이 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상으로는, 희토류원소계 초전도 원료분말을 TFA용액에 녹이는 단계와, 분말이 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 열판내의 온도를 높여서 용액을 증발시키며 점성이 있는 젤리 상태가 될 때까지 가열을 계속하는 단계와, 상기 용액의 유동성이 완전히 없어지는 상태가 되면 가열을 중단하고 상기 용액을 냉각하는 단계와, 상온에서 굳어진 젤리상태의 화합물을 메틸알콜에 녹여서 희토류원소계 초전도원료분말-TFA전구용액을 얻는 단계로 생성된 전구용액에 의해 달성된다.

여기서, 희토류원소계 초전도 원료분말-TFA전구용액의 총 양이온 농도가 0.1 내지 30mol/l인 것이 바람직하다.

또한, 희토류원소계 초전도 원료분말은, REBa $_2$ Cu $_3$ O $_{7-x}$ (RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)로 하는 것이 바람직하다.

또한, 희토류원소계 초전도 원료분말은,  $Y_2CuO_4$ 와  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$ 와 같은 화합물인 것이 바람직하다.

또한, 상기 희토류원소계 초전도 원료분말을 Y, Sm, Nd외에 다른 희토류 금속이 포함된 123화합물물( $Y_a$ ,  $Yb_b$ ,  $Sm_c$ ,  $La_d$ ,  $Nd_e$ ,  $Ho_f$ ,  $Gd_g$ ,  $Dy_h$ ,  $Er_i$ ,  $Tm_j$ ,  $Yb_k$ ,  $Lu_l$ ,  $Eu_m$ ) $_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k+l+m=1, 0.5<x<1.1) 의 분말을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 희토류원소계 초전도 원료분말을  $RE_2CuO_4(RE=Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합), <math>BaCuO_2$ ,  $RE_2Ba_1Cu_1O_5(RE=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합), <math>RE_4Ba_2Cu_2O_{10}(RE=La, Nd 등 희토류 원소 또는 이들의 조합), <math>RE_1Ba_2Cu_4Ox(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)등의 화합물을 <math>RE:Ba:Cu=1:2:3$ 의 비율로 혼합하여 사용하는 것이 바람 직하다.

또한, 유기용매는 메틸알콜, 에틸알콜, 메톡시 에탄올(메티놀 글리콜 모노메틸 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택사용 됨이 바람직하다.

아울러, 희토류원소계 초전도원료분말을 TFA용액에 녹인 후에 분말이 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 열판내의 온도를 높여서 용액을 증발시키며 점성이 있는 젤리 상태가 될 때까지 가열을 계속하는 단계와, 상기 용액의 유동성이 완전히 없어지는 상태가 되면 가열을 중단하고 상기 용액을 냉각하는 단계와, 상온에서 굳어진 젤리상태의 화합물을 메틸알콜에 녹여서 희토류원소계 초전도원료분말-TFA 전구용액을 얻는 단계와, 집합조직을 가진 금속이나 단결정 금속 기판에 상기 희토류원소계 초전도원료분말-TFA전구용액을 떨어뜨려서 얇은 막을 도포하는 단계와, 얇은 막을 도포한 다음 건조시켜 박막을 형성하는 단계와, 상기 박막을 하소 및 소성열처리 하여 막이 초전도 특성을 가지는 단계로 생성된 유기금속 증착용 박막형 초전도체에 의해 달성된다.

여기서, 얇은 막을 도포하는 단계는, 회전시키는 회전코딩이나, 담금코팅 또는, 분무식, 전사식을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 집합조직을 가지는 금속이나 단결정 기판은, 압연 열처리된 Ni, Ni계 합금(Ni-W, Ni-Cr, Ni-Cr-W), 은, 은 합금, Ni-은 복합체등의 입방정 금속이나 이들의 합금으로 이들 금속의 표면에 초전도 층과의 반응을 방지하고 2축 배향된 집합조직의 결정성을 전달하는 역활을 하는 세라믹 중간층이 도포된 기판이나, MgO, LaAlO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>의 단결정으로 이루어진 것이 바람직하다.

또한, 희토류원소계 초전도원료분말-TFA전구용액의 총 양이온 농도가 0.1 내지 30mol/ℓ인 것이 바람직하다.

또한, 희토류원소계 초전도원료분말을  $RE_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)로 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 희토류원소계 초전도원료분말은  $Y_2CuO_4$ 와  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$ 와 같은 화합물인 것이 바람직하다.

또한, 희토류원소계 초전도원료분말을 Y, Sm, Nd외에 다른 희토류 금속이 포함된 123화합물(Y $_a$ , Yb $_b$ , Sm $_c$ , La $_d$ , Nd $_e$ , Ho $_f$ , Gd $_g$ , Dy $_h$ , Er $_i$ , Tm $_j$ , Yb $_k$ , Lu $_l$ , Eu $_m$ ) $_1$ Ba $_2$ Cu $_3$ O $_{7-x}$  (a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k+l+m=1, 0.5<x<1.1)의 분말을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 희토류원소계 초전도원료분말을  $RE_2Cu_2O_4(RE=Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu등 희토류 원소 또는 이들의 조합), <math>RE_2CuO_4(RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd 등 희토류 원소 또는 이들의 조합), <math>BaCuO_2$ ,  $RE_2Ba_1Cu_1O_5(RE=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합), <math>RE_4Ba_2Cu_2O_{10}(RE=La, Nd 등 희토류 원소 또는 이들의 조합), <math>RE_1Ba_2Cu_4Ox(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)등의 화합물을 <math>RE:Ba:Cu=1:2:3$ 의 비율로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 유기용매는 메틸알콜, 에틸알콜, 메톡시 에탄올(메티놀 글리콜 모노메틸 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택 사용됨이 바람직하다.

이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면에 따라 보다 상세히 설명한다.러

이하의 설명에서, 본 발명의 보다 철저한 이해를 위해 도면을 통한 설명이 추가되나 당업자에게는 본 발명이 이들의 상세한 설명이 없이도 실시될 수도 있다는 사실이 명백할 것이다.

경우에 따라서는, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐리게 할 수 있는 공지된 특징부 내지 요소들에 대해서는 그 설명을 생략하였다. 이것은 본 발명의 개시를 불필요하게 애매하게 하는 것을 피하기 위한 것이다.

도 1은 산화물 분말을 사용하여 전구용액을 제조하고 기판에 도포한 다음 열처리 하여 전도성을 가지는 전도체를 만드는 방법을 보여준다.

도 2는 희토류원소계 초전도원료분말-TFA용액의 하소 열처리 과정을 나타낸 도면이다.

도 3은 초전도 박막의 합성 열처리 공정을 나타낸 도면이다.

도 4는 초전도 합성 열처리후의 X-선 분석결과를 나타낸 도면이다.

이에따라, 산화물 초전도 상이 (c)축으로 배열된 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

도 5a, 5b, 5c, 5d는 이 시료의 미세조직 관찰결과로서 초전도 결정립이 생성된 것을 나타낸 도면이다.

도 6은 이 시료들의 초전도 임계온도를 측정한 결과로서, 89.3K이하에서 초전도체 상태로 전이하는 것을 나타낸 도면이다.

도 7은 이 시료의 초전도 임계전류를 측정한 결과로서 박막의 두께가  $0.3\mu$ 에이고 폭이  $3\mu$ 이므로 임계전류밀도는 0.85MA/cm²을 가지는 것을 알 수 있다.

실시예를 들어 설명한다.

 ${
m YBa_2Cu_3O_{7-x}}$ 의 희토류원소계 초전도분말  $1/100{
m mol}$ 을 TFA용액  $30{
m cc}$ 에 녹인다. 이때 완전한 용해를 위하여 열판에서 용액을 가열할 수 있다.

분말이 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 열판의 온도를 높여서 용액을 증발시키며 점성이 있는 젤리 상태가 될 때 까지가열을 계속한다.

용액의 유동성이 거의 완전히 없어지는 상태가 되면 가열을 중단하고 식힌다.

상온에서 굳어진 젤리상태의 화합물을 20cc의 메틸알콜에 녹여서 총 양이온 농도 1~6mol/ℓ의 희토류원소계 초전도원료 분말-TFA전구용액을 얻는다.

 $LaAlO_3$  단결정 기판에 전구용액을 떨어뜨리거나, 담금코팅, 또는 분무식, 전사식등의 방법을 사용하여 얇은 막을 도포한 다음 건조시켜 전구체 박막을 제조한다.

제조된 전구체 박막은 도 2에 나타낸 하소열처리 과정을 통하여 TFA를 휘발시켜 하소 박막을 만든 다음 도 3의 합성열 처리를 통하여 초전도 상을 형성시킨다.

이 때, 하소열처리 과정은 20~75℃의 포화수증기를 포함한 산소나 질소, 알곤 또는 이들의 혼합기체 분위기에서 분당 0.5~1℃정도의 가열속도로 300~500℃까지 가열하여 금속이온을 포함하는 전구체를 분해시킨다.

합성 열처리과정은 수증기를 포함하는 산소나 질소, 알곤 또는 이들의 혼합기체 분위기에서 0.25~4시간 동안 650~850℃범위의 온도에서 가열하여 박막에서 부분적으로 조성 불균일하게 유도한다.

5~20℃의 속도로 800~950℃의 온도범위까지 가열하고 5~30분 정도 유지하여 소량의 임시적인 액상이 출현하게 한 다음 수증기가 없는 건조한 산소, 질소, 알곤 또는 이들의 혼합기체분위기로 바꾸고 이 온도로부터 냉각하여 균일한 조성의 초전도 상이 빠르게 성장하게 한다.

냉각도중 400~500℃의 온도범위에서 건조한 산소분위기에서 1~4시간 동안 유지하여 형성된 초전도 상에 산소가 충분히 채워지게 한다.

#### 발명의 효과

이와 같이 본 발명은, REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 초전도 박막형 전도체를 제조하는데 있어서, REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)계 산화물을 TFA에 용해시켜 전구용액을 만듬으로써, 기존의 전구용액을 만드는 비용보다 경제적이고 쉽게 전구용액을 만들수 있고, 이러한 전구용액을 사용하여 초전도 전도체를 만들수 있는 것이다.

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

#### (57) 청구의 범위

## 청구항 1.

초전도 산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법에 있어서,

희토류원소계 초전도원료분말을 TFA용액에 녹인 후 열판내에서 용융시키는 단계와;

분말이 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 열판내의 온도를 높여서 용액을 증발시키며 점성이 있는 젤리 상태가 될때까지 가열을 계속하는 단계와;

상기 용액의 유동성이 완전히 없어지는 상태가 되면 가열을 중단하고 상기 용액을 냉각하는 단계와;

상온에서 굳어진 젤리상태의 화합물을 유기용매에 녹여서 희토류원소계 초전도 원료분말-TFA 전구용액을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 희토류원소계 초전도산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서,

희토류원소계 초전도원료분말-TFA전구용액의 총 양이온 농도가 0.1 내지 30mol/ℓ인 것을 특징으로 하는 희토류원소계 초전도 산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법.

#### 청구항 3.

제1항에 있어서,

희토류원소계 초전도 원료분말을 REBa $_2$ Cu $_3$ O $_{7-x}$ (RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류원소 또는 이들의 조합)로 하는 것을 특징으로 하는 희토류원소계 초전도 산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법.

#### 청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 희토류원소계 초전도 원료분말은  $Y_2CuO_4$ ,  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$ 의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택사용됨을 특징으로 하는 희토류원소계 초전도산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법.

#### 청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 희토류원소계 초전도 원료분말을 Y, Sm, Nd외에 다른 희토류 금속이 포함된 123화합물( $Y_a$ ,  $Yb_b$ ,  $Sm_c$ ,  $La_d$ ,  $Nd_e$ ,  $Ho_f$ ,  $Gd_g$ ,  $Dy_h$ ,  $Er_i$ ,  $Tm_j$ ,  $Yb_k$ ,  $Lu_l$ ,  $Eu_m$ ) $_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k+l+m=1, 0.5 < x < 1.1)의 분말을 사용하는 것을 특징으로 하는 희토류원소계 초전도산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법.

# 청구항 6.

제1항에 있어서,

희토류원소계 초전도 원료분말을  $RE_2CuO_4(RE=Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합),$   $BaCuO_2$ ,  $RE_2Ba_1Cu_1O_5(RE=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합), <math>RE_4Ba_2Cu_2O_{10}(RE=La, Nd 등 희토류 원소 또는 이들의 조합), <math>RE_1Ba_2Cu_4Ox(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)등의 화합물을 <math>RE:Ba:Cu=1:2:3$ 의 비율로 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 희토류원소계 초전도산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법.

#### 청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸알콜, 에틸알콜, 메톡시 에탄올(메티놀 글리콜 모노메틸 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택사용 됨을 특징으로 하는 희토류원소계 초전도산화물을 이용하는 유기금속증착용 전구용액 제조방법.

#### 청구항 8.

유기금속증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조방법에 있어서,

희토류원소계 초전도원료분말을 TFA용액에 녹인 후에 열판내에서 용융시키는 단계와;

분말이 완전히 용해되어 용액이 맑아지면 상기 열판내의 온도를 높여서 용액을 증발시키며 점성이 있는 젤리 상태가 될때까지 가열을 계속하는 단계와;

상기 용액의 유동성이 완전히 없어지는 상태가 되면 가열을 중단하고 상기 용액을 냉각하는 단계와;

상온에서 굳어진 젤리상태의 화합물을 유기용매에 녹여서 희토류원소계 초전도원료분말-TFA 전구용액을 얻는 단계와;

집합조직을 가진 금속이나 단결정 금속 기판에 상기 희토류원소계 초전도원료분말-TFA전구용액을 떨어뜨려서 얇은 막을 도포하는 단계와;

상기 얇은 막을 도포한 다음 건조시켜 박막을 형성하는 단계와;

상기 박막을 하소 및 소성열처리 하여 박막이 초전도 특성을 가지는 단계를 특징으로 하는 유기금속증착법을 사용한 박 막형 초전도체 제조방법.

## 청구항 9.

제8항에 있어서.

상기 얇은 막을 도포하는 단계는 회전시키는 회전코딩이나, 담금코팅 또는, 분무식, 전사식을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기금속증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조방법.

#### 청구항 10.

제8항에 있어서,

집합조직을 가지는 금속이나 단결정 기판은, 압연 열처리된 Ni, Ni계 합금(Ni-W, Ni-Cr, Ni-Cr-W), 은, 은 합금, Ni-은 복합체의 입방정 금속이나 이들의 합금으로 이들 금속의 표면에 초전도 층과의 반응을 방지하고 2축 배향된 집합조직의 결정성을 전달하는 역활을 하는 세라믹 중간층이 도포된 기판이나, MgO, LaAlO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>의 단결정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기금속증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조방법.

#### 청구항 11.

제8항에 있어서,

희토류원소계 초전도원료분말-TFA전구용액의 총 양이온 농도가 0.1 내지 30mol/ℓ인 것을 특징으로 하는 유기금속증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조방법.

#### 청구항 12.

제8항에 있어서,

희토류원소계 초전도원료분말을  $RE_1Ba_2Cu_3O_{7-x}(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)로 사용하는 것을 특징으로 하는 유기금속증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조방법.$ 

#### 청구항 13.

제8항에 있어서,

상기 희토류원소계 초전도원료분말은  $Y_2CuO_4$ 와  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$ 의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택사용됨을 특징으로 하는 유기금속증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조방법.

#### 청구항 14.

제8항에 있어서,

상기 희토류원소계 초전도원료분말을 Y, Sm, Nd외에 다른 희토류 금속이 포함된 123화합물( $Y_a$ ,  $Yb_b$ ,  $Sm_c$ ,  $La_d$ ,  $Nd_e$ ,  $Ho_f$ ,  $Gd_g$ ,  $Dy_h$ ,  $Er_i$ ,  $Tm_j$ ,  $Yb_k$ ,  $Lu_l$ ,  $Eu_m$ ) $_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k+l+m=1, 0.5 < x < 1.1)의 분말을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기금속증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조방법.

#### 청구항 15.

제8항에 있어서,

희토류원소계 초전도원료분말을  $RE_2Cu_2O_4(RE=Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu등 희토류 원소 또는 이들의 조합)$ ,  $RE_2CuO_4(RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)$ ,  $BaCuO_2$ ,  $RE_2Ba_1Cu_1O_5(RE=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)$ ,  $RE_4Ba_2Cu_2O_{10}(RE=La, Nd 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)$ ,  $RE_1Ba_2Cu_4Ox(RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등 희토류 원소 또는 이들의 조합)등의 화합 물을 <math>RE:Ba:Cu=1:2:3$ 의 비율로 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 유기금속증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조 방법.

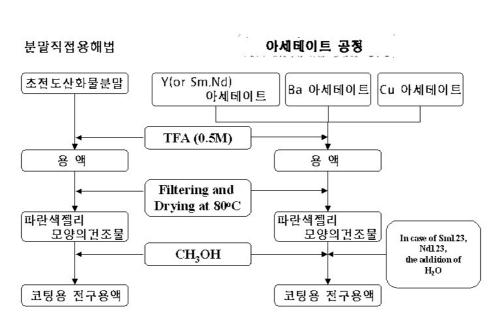
#### 청구항 16.

제8항에 있어서,

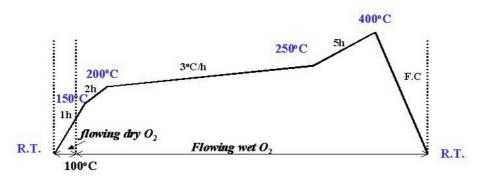
상기 유기용매는 메틸알콜, 에틸알콜, 메톡시 에탄올(메티놀 글리콜 모노메틸 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택사용 됨을 특징으로 하는 유기금속증착법을 사용한 박막형 초전도체 제조방법.

#### 도면

# 도면1



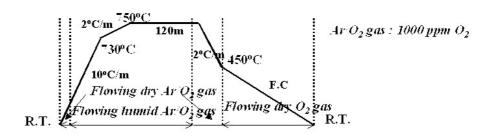
#### 도면2



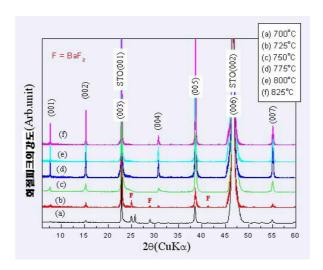
R.T: 상온 (Room Temperature)

flowing dry  $O_2$ : 습기가 없는 산소를 흘리는 분위기 flowing wet  $O_2$ : 습기를 포함하는 산소를 흘리는 분위기 F.C : 로냉 (furnace cooling) : 전기로에서 서서히 냉각시킴

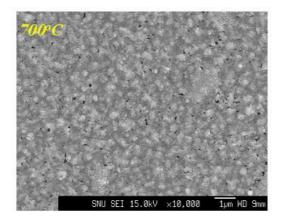
#### 도면3



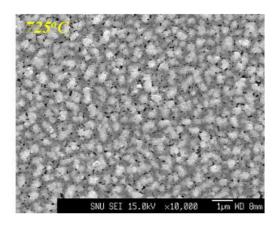
도면4



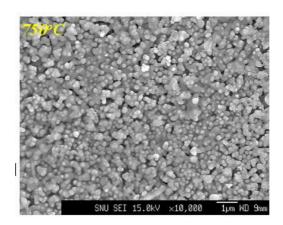
# 도면5a



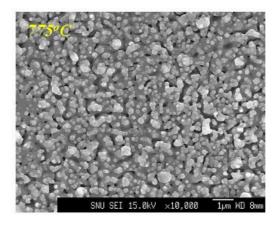
도면5b



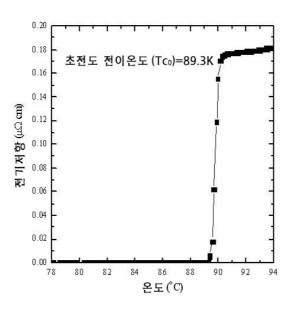
도면5c



# 도면5d



# 도면6



# 도면7

