

동피복 Bi2223 초전도후막 합성에 관한 연구

A Study on Fabrication of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Superconductor Thick Films on Cu Substrates

한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 안재원, 박병삼, 오광석, 오제명
(Sang-Chul Han, Tae-Hyun Sung, Young-Hee Han, Jun-Sung Lee, Jae-Weon Ahn,
Byeong-Sam Park, Gwang-Seok Oh, Je-Myeong Oh)

Abstract

We carried out the experiments for fabricating $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223) superconductor thick films on Cu tapes. Cu-free (Bi,Pb)-Sr-Ca-O powder mixtures were screen-printed on Cu tapes and heat-treated at 840-860°C for several minutes in air. Surface microstructures and phases of films were analyzed by XRD and optical microscope. The electric properties of superconducting films were examined by the four probe method. At heat-treatment temperature, the printing layers were in a partially molten state by liquid reaction between CuO in the oxidized copper tape and the precursors which were printed on Cu tapes. During the heat-treatment procedure, it is thought that Bi2223 superconducting particles nucleate at interfaces between Bi2212 phase and liquid.

Key Words : Bi2223 superconductor, copper tape, partial melting, screen printing, Cu-free precursor

1. 서 론¹⁾

고온초전도 선재 제조기술은 고온초전도체의 발견 이후 다양한 응용성 때문에 현재 활발히 연구가 진행되고 있고 지난 몇 년 동안 대전류 응용분야에서 괄목할 만한 진전이 이루어져서[1,2] 이미 미국 전력회사에서는 2000년에 초전도 케이블을 설치하겠다고 선언[3]할 정도로 실용화 차원에 접근한 기술

이다.

현재 가장 많이 사용되고 있는 PIT(Powder In Tube) 공정[4]은 은 튜브에 초전도 분말을 넣고 열처리 전에 압연과 인발을 통하여 선재나 테이프를 만든 후 열처리를 하는 방법으로서 미세조직의 배향화를 높이기 위해서 열처리 중간에 수 차례의 압연이나 인발 작업이 추가되는 방법이다. 제조된 선재는 실용화에 가장 근접해 있는 고온초전도 자석 및 고온초전도 케이블에 적용되고 있으나, PIT 법으로 제조된 은 피복 Bi-계 고온초전도 선재는 제조공정이 복잡하고 제조시간이 길어서 대량생산하는데 문제가 있고 피복재로 은을 사용하기 때문에 제작비용이 비싸다는 결정적인 단점을 갖고 있다. 미국의

한전전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16,
한전전력연구원 신에너지그룹

DOE에 따르면 경제성 있는 선재 가격은 S0.01/ampere-meter인데 반하여 은피복 선재의 제조비용은 S2/ampere-meter(미국의 EURUS사) 수준이다. 이와 같은 고비용은 고온초전도 선재가 사용되는 초전도 기기들이 상용화되는데 걸림돌이 되고 있다.

금속피복재로 은 대신에 동을 사용하여 저비용으로 Bi2212 고온초전도 선재를 제조하는 데는 성공했지만[5], 더욱 폭넓게 사용될 수 있는 Bi2223를 동판 위에 합성했다는 보고는 없었다.

본 연구는 동판 위에 Bi2223 고온초전도 상을 합성하는 기술에 관한 것이다. 이 기술의 장점은, 무엇보다도 먼저 획기적인 비용의 절감이 예상되고, 또한 종래 기술인 PIT법은 고상반응으로 Bi2223를 제조하는데 수십에서 수백시간이 소요되는데 반하여, 동피복 기술은 액상반응을 이용하여 수분에서 수십분간으로 획기적으로 공정시간을 단축할 수 있는 동은을 동으로 대체함에 따른 비용절감 뿐만 아니라 공정시간이나 절차 면에서도 획기적으로 개선되는 기술이다.

Cu를 피복재로 사용하기 위해선 초전도 선재를 제조하기 위한 열처리 시에 Cu가 산화되는 문제를 해결해야만 한다. 이에 대한 해결방법은 기존에 동판 위에 Bi2212를 합성할 때 사용했듯이[5], 산화되는 CuO를 초전도 합성에 필요한 성분인 CuO의 공급원으로 이용하는 것이다. 즉, Cu 기판 위에 CuO를 제외한 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ 외에 Bi2223의 안정 영역을 온도와 조성면에서 넓혀주는 소량의 PbO를 함께 혼합한 전구체를 입혀서 열처리하여 초전도 후막을 합성하는 방법이다. 그러나 Bi2223의 합성 기구 등이 아직까지 명확하게 밝혀지지 않은 상태일 뿐만 아니라 Bi2212에 비하여 형성 속도가 매우 느리다고 알려져 있기 때문에 아직까지 만족할 만한 결과는 얻지 못하고 있다. 본 논문에서는 Bi2223를 합성하기 위한 조건을 찾기 위하여 다양한 전구체 조성에 대한 실험결과를 중심으로 소개하고자 한다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 원료분말은 순도 99.99%의 Bi₂O₃, CaCO₃와 99.9%의 SrCO₃ 그리고 99%의 PbO이다. 이 분말들을 Bi_{2-x}Pb_{0.15}SrCaO_z(이하 BSCO)의 조성(x=0.7-1.2)이 되도록 측량한 후 약 200 cc의 attrition mill용 지르코니아 용기에 원료분말 50 g과 지르코니아볼(직경 1 cm 볼 20개, 직경 0.5 cm 볼 40개)을 넣고 용기 높이의 70 %까지 에탄올을 채운

다음 planetary pot mill을 이용하여 2 시간동안 혼합 및 분쇄한 다음 건조하여 준비하였다. 분쇄 후 분말의 입자크기는 1 μm 내외이다. 스크린 프린팅을 위한 paste 제조에 사용한 유기물은 여러 가지 첨가제를 섞어서 제조하였고, 준비된 전구체 분말과 유기물 첨가제를 무게 비로 7 : 3의 비율로 마노 유발에 넣고 붓을 이용하여, 덩어리를 깨는데 필수적인 전단 응력을 가함으로써 적당한 점도와 좋은 혼합상태의 paste를 만들었다. Screen printing은 150 mesh 년스크린과 탄력성이 좋은 고무 squeezer를 이용하여 1회 프린팅 하였다. 한번 프린팅 했을 때 후막의 두께는 약 20-25 μm정도였다. 이 후막을 820℃-880℃, 공기 중에서 수분간 열처리하였고 가열 및 냉각은 급열 및 급냉하였다. 열처리한 막의 결정구조와 미세구조는 XRD와 광학현미경을 이용하였으며 직류4단자법에 의하여 전기적특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

동판 위에 Bi2212 초전도 상이 형성되는 과정은 다음과 같이 설명될 수 있다. 구리 기판 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 기판이 산화돼서 형성되고 동시에 CuO 층과 접촉하고 있는 전구체 분말이 CuO를 공급받아서 부분용융이 일어나기 시작한다. 이 때의 상은 액상과 제 2상(Cu-free상, (Ca,Sr)O상)으로 구성되어 있고 바로 Bi2212상이 핵형성 되기 시작하여 성장하기 시작고 잠시 후 후막 표면 전체는 Bi2212상으로 덮히게 된다.

Bi계에서 미세조직의 제어와 물성 향상을 위해서는 우선 Bi2223상의 형성 기구가 밝혀져야 한다. 그러나 Bi2223상은 성분 원소가 많고, 상의 형성 온도 구간이 좁고, Bi와 Pb의 휘발 가능성, 국부적인 반응의 가능성 등으로 인하여 그 형성 기구를 밝히는 데는 많은 어려움이 있다. 최근에는 동시 열처리에 의한 상분석, 산소 titration법에 의한 상관계 연구, 확산상 실험 등으로 많은 Bi2223 형성 기구가 제시되고 있다. 최근에 제시된 Bi2223상의 형성 기구를 요약하면 다음과 같다.

1. Liquid-(Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O_x-Ca₂CuO₃=Bi2223-CuO
2. Bi2212-CaCuO₂=Bi2223
3. (Sr,Ca)CuO_x-Bi2212=Bi2223

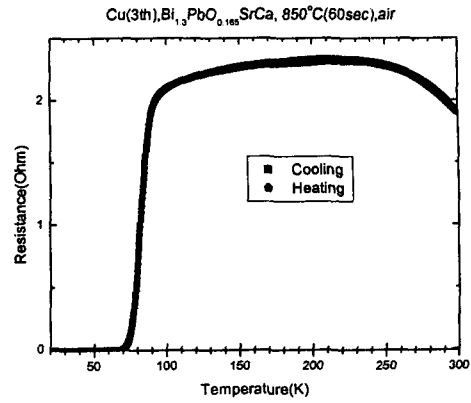
4. $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_x + \text{Bi2201} + \text{Ca}_2\text{PbO}_4 = \text{Bi2223}$
5. $\text{Bi2212} + (\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x + \text{CuO} = \text{Bi2223}$
6. $\text{Bi}_{0.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_x + \text{Sr}_2\text{CuO}_3 + (\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x + \text{CuO} + \text{PbO} = \text{Bi2223}$

이 결과들은 대부분이 동시 열처리 후에 X-ray 회절과 조성분석을 통하여 상분율을 구하고, 가상의 invariant reaction을 제시하는 방법들이거나, 확산 실험을 통하여 두 개의 가상의 조성을 설정하고 실험하여 초전도상의 출현을 관찰하는 방법들로부터 얻어졌다. 현재까지는 Bi2223상의 형성의 구체적인 증거들은 전혀 밝혀지지 않았다.

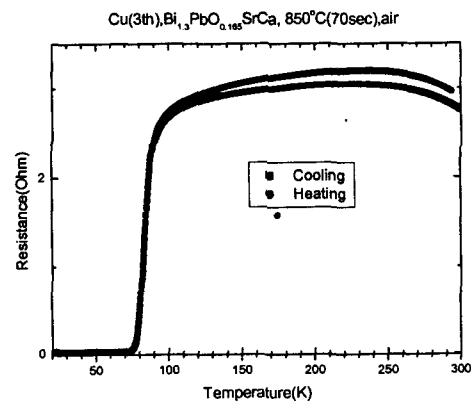
임계온도가 110K인 Bi2223 초전도 후막을 동판 위에 합성하기 위하여 표 1에서 보듯이 다양한 조성 과 온도에서 기초실험을 수행하였다. 표 1에 표시한 실험들은 기본적으로 미세구조상 부분용융상태를 거쳐 초전도 후막이 잘 형성되어 임계온도를 측정할 조건만 나타낸 것이다. 합성된 Bi2223상은 단상이 형성되기 위한 각 성분원소의 조성범위와 열처리 온도범위가 매우 좁고 형성되는 시간이 길기 때문에 열처리하는 동안에 동판의 산화로부터 CuO를 공급 받는 본 실험에서는 형성되기 어려울 것으로 예상되었다. 그러나 전구체분말에 소량의 PbO를 첨가하여

표 1. 동판 위에 Bi2223를 합성하기 위한 실험 조건

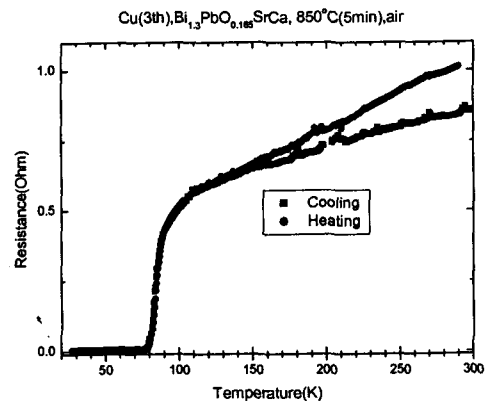
전구체조성	열처리 온도	열처리시간	Bi2223 생성여부
$\text{Bi}_{0.8}\text{PbO}_{0.15}\text{SrCaO}_x$	852°C	10분-air	없음
$\text{Bi}_{0.85}\text{SrCaO}_x$	850°C	10분-air	없음
$\text{Bi}_{0.85}\text{SrCaO}_x$	855°C	10분-air	"
$\text{Bi}_{0.9}\text{SrCaO}_x$	855°C	10분-air	"
$\text{Bi}_{0.9}\text{SrCaO}_x$	857°C	10분-air	"
$\text{Bi}_{0.9}\text{SrCaO}_x$	854°C	10분-air	"
$\text{Bi}_{0.9}\text{SrCaO}_x$	853°C	15분-air	소량
$\text{Bi}_{0.95}\text{SrCaO}_x$	851°C	15분-air	없음
$\text{Bi}_{0.95}\text{SrCaO}_x$	852°C	20분-air	"
Bi Sr Ca O_x	855°C	10분-air	"
Bi Sr Ca O_x	815°C	10분-air	"
$\text{Bi}_{1.1} \text{Sr Ca O}_x$	850°C	2분-air	없음
$\text{Bi}_{1.3}\text{SrCaO}_x$	850°C	15분-air	소량
$\text{Bi}_{1.3}\text{SrCa}_{1.2}\text{O}_x$	853°C	10분-air	없음
$\text{Bi}_{1.3}\text{SrCa}_{1.2}\text{O}_x$	857°C	10분-air	"
$\text{Bi}_{1.3}\text{SrCa}_{1.2}\text{O}_x$	854°C	10분-air	"
$\text{Bi}_{1.3}\text{SrCa}_{1.2}\text{O}_x$	853°C	10분-air	"
$\text{Bi}_{1.3}\text{SrCa}_{1.2}\text{O}_x$	856°C	10분-air	소량
$\text{Bi}_{1.2}\text{Sr}_{1.2}\text{CaO}_x$	854°C	10분-air	없음



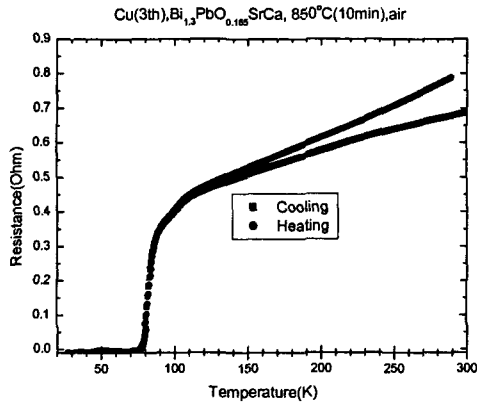
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 1. $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.15}\text{SrCaO}_x$ 전구체 분말을 동판위에 3회 인쇄 후 공기중 850°C에서 (a) 60초, (b) 70초, (c) 5분, 그리고 (d) 10분간 열처리한 초전도 후막의 전기저항.

Bi2223상이 생성되는 조성범위와 온도범위를 넓힘으로써 Bi2223상이 동판 위에서도 형성될 수 있다는 실험결과를 얻었다. 그림 1의 (a), (b), (c) 그리고 (d)는 1.3mol-Bi₂O₃, 1mol-SrCO₃, 그리고 1mol-CaCO₃ 이 혼합된 분말에 소량의 PbO를 첨가한 전구체분말을 동판위에 3회 인쇄한 다음 공기중 850°C에서 각각 60초, 70초, 5분, 그리고 10분간 열처리한 초전도 후막을 4단자법을 이용하여 온도에 따른 전기저항을 측정된 그래프이다. 60초와 70초간 열처리한 후막에서는 임계온도가 각각 70K, 73K인 Bi2212상과 약간의 액상이 혼재되어 있었으나 5분과 10분간 열처리한 시편에서는 임계온도가 110K인 2223상의 흔적이 관찰되었다. 그러나 10분 이상 1시간까지 열처리 해 보았으나 Bi2223상의 분율은 증가하지 않았다. 이것은 전구체분말의 조성이 Bi2212상과 Bi2223상이 공존하는 영역인 것으로 생각되며, Bi2223상의 분율을 높이기 위한 연구가 계속 진행 중이다.

4. 결론

Cu 기판 위에 Cu 없는 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, PbO 혼합분말을 인쇄한 다음 열처리하여 Bi2223가 합성될 가능성이 있음을 확인하였다. 동판의 산화를 이용하는 본 실험의 경우 기존에 PIT법에서 Bi2223를 합성하기 위한 조성이 의미 없음을 확인하였기

때문에 지금까지의 실험결과를 바탕으로 Bi, PbO, SrO, CaO의 조성을 변화시키면서 최적 조성을 찾을 계획이다. 또한, Cu 기판의 과도한 산화를 억제시켜서 열처리 시간을 늘릴 수 있는 방안도 연구중이다.

참고 문헌

- [1] A. P. Malozemoff, Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, in: B. Batlogg et al.(Eds.), World Scientific, Singapore, 1996, p47.
- [2] K. Sato, Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, in: B. Batlogg et al.(Eds.), World Scientific, Singapore, 1996, p617.
- [3] Gerry George, "Detroit Edison to Install Superconducting Cable," Transmission & Distribution World, 51 (1999) 40.
- [4] 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.
- [5] 한상철, 김상준, 한병성, 한영희, 성태현, "Cu-free 전구체를 이용하여 구리 기판 위에 Bi2Sr2CaCu2O8 초전도 후막의 제조 및 특성," 한국전기전자재료논문지, 13 (2000) 349.