(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0096796
(43) 공개일자 2019년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 39/14 (2006.01) *C01B 35/04* (2006.01)
C01B 7/01 (2006.01) *H01L 39/12* (2006.01)
H01L 39/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 39/141 (2013.01)
C01B 35/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7006230
(22) 출원일자(국제) 2018년02월06일
심사청구일자 2018년10월30일
(85) 번역문제출일자 2018년03월02일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2018/001570
(87) 국제공개번호 WO 2019/156259
국제공개일자 2019년08월15일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
정국채
경상남도 창원시 진해구 조천로 30, 105-1004
오영석
부산광역시 부산진구 연지동 청구아파트 2차 102동 2010호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **이붕소마그네슘을 포함하는 초전도체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이붕소마그네슘을 포함하는 초전도체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 액상의 클로로포름을 이붕소마그네슘에 도핑하여 초전도체를 제조함으로써, 일정 온도 및 일정 자기장 하에서 높은 임계 전류 밀도 값을 가지는 초전도체를 얻을 수 있다.

(52) CPC특허분류
C01B 7/01 (2013.01)
H01L 39/125 (2013.01)
H01L 39/2487 (2013.01)
C01P 2002/54 (2013.01)
(72) 발명자
강성훈
경상남도 창원시 성산구 창이대로881번길 8, 207동 1303호
프라카시 신데 키란
대한민국 51153 경상남도 창원시 의창구 용지로285번길 16
마히팔 라놋
대한민국 51153 경상남도 창원시 의창구 용지로281번길 9, 102호

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소 도핑된 이붕소마그네슘; 및

상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 존재하는 염소 원자;를 포함하는 초전도체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘은 0 wt. % 초과 2 wt. % 이하의 탄소 원자를 포함하는 것인 초전도체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 초전도체는 0.05 at. % 이상 0.11 at. % 이하의 염소 원자를 포함하는 것인 초전도체.

청구항 4

붕소 분말, 및 액상의 염화 탄화수소 화합물을 혼합하여 상기 붕소 분말 표면에 비정질 탄소층을 형성하는 단계;

상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과 마그네슘 분말을 혼합하는 단계;

상기 혼합 결과물을 가압하여 성형하는 단계; 및

상기 성형 결과물을 소결하는 단계를 포함하고,

상기 붕소 분말과 액상의 염화 탄화수소 화합물은 상기 붕소 분말 1mg 기준으로 액상의 염화 탄화수소 화합물 0.03 mL 이상 0.4 mL 이하의 양으로 혼합되는 청구항 1에 따른 초전도체의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 액상의 염화 탄화수소 화합물은 클로로포름 또는 사염화탄소인 초전도체의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 마그네슘 분말을 혼합하는 단계는 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과 마그네슘 분말을 화학양론적 비로 혼합하는 것인 초전도체의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 비정질 탄소층의 두께는 1 nm 이상 10 nm 이하인 것인 초전도체의 제조방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 소결하는 단계는 600 ℃ 이상 1,000 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인 초전도체의 제조방법.

청구항 9

청구항 4에 있어서,

상기 소결하는 단계는 10 분 이상 10 시간 이하의 시간 동안 수행되는 것인 초전도체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이붕소마그네슘을 포함하는 초전도체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이붕소마그네슘(magnesium diboride, MgB_2)은 미국의 물리학자인 존 바딘, 레온 쿠퍼, 존 로버트 슈리퍼가 주장하여 1972년 노벨 물리학상을 받은 BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer theory)이론의 금속성 초전도체의 한계 온도인 절대온도 30 K 를 넘어 39 K의 초전도 임계 전이 온도를 갖는다는 점에서 전 세계적으로 많은 관심과 연구의 대상이 되고 있다. 또한, 이러한 이붕소마그네슘은 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 고온 산화물계 초전도체보다 구조가 매우 간단하고, 화학적으로 안정적이며, 그 원료가 지구상에 풍부하게 존재하여 공급이 원활하다는 이점을 갖고 있다. 나아가, 이붕소마그네슘은 초전도 전이 온도가 39 K라는 점에서 액체 헬륨을 사용하지 않고 현존하는 전기 냉동기를 사용하여 충분히 초전도성을 발휘하는 온도까지 낮출 수 있고, 초전도 임계 전류 밀도 측정값이 높아서 경제적인 이점이 크며, 그 응용 범위가 매우 넓다.

[0003] 그러나, 이붕소마그네슘의 자기장하에서의 임계 전류밀도의 값은 실질적인 응용분야에 적용되기에는 낮은 수준이다. 특히, 상용화급인 저온 초전도성 물질인 NbTi 및 고온초전도체인 YBCO 등에 비하여, 이붕소마그네슘은 자기장하에서 낮은 초전도 임계 전류 밀도 특성을 가지는 문제점이 있다.

[0004] 이에 따라, 자기장 하에 임계 전류 특성이 향상된 초전도체로 제조될 수 있는 이붕소마그네슘에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-0493764호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 초전도 임계 전류 밀도 특성이 개선된 이붕소마그네슘을 포함하는 초전도체 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0007] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시상태는, 탄소 도핑된 이붕소마그네슘; 및 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 존재하는 염소 원자;를 포함하는 초전도체를 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 실시상태는, 붕소 분말, 및 액상의 염화 탄화수소 화합물을 혼합하여 상기 붕소 분말 표면에 비정질 탄소층을 형성하는 단계; 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과 마그네슘 분말을 혼합하는 단계; 상기 혼합 결과물을 가압하여 성형하는 단계; 및 상기 성형 결과물을 소결하는 단계를 포함하고, 상기 붕소 분말과 액상의 염화 탄화수소 화합물은 상기 붕소 분말 1mg 기준으로 액상의 염화 탄화수소 화합물 0.03 mL 이상 0.4 mL 이하의 양으로 혼합되는 상기 초전도체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체는 일정 자기장 하에서 높은 초전도 임계 전류 밀도 값을 가지므로, 초

전도 특성이 향상된 장점이 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체의 제조방법은 붕소 분말 및 액상의 염화 탄화수소 화합물을 먼저 혼합함으로써, 제조된 초전도체의 초전도 특성을 효과적으로 향상시킨 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 실시예 3의 비정질층이 형성된 붕소 분말의 TEM(투과 전자 현미경, Transmission Electon Microscope) 사진이다.

도 2a는 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 XRD(X선 회절, X-ray Diffraction) 분석 결과로서, 초전도체의 (100) 결정면 및 (110) 결정면에 해당하는 피크를 나타낸 것이다.

도 2b는 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 XRD(X선 회절, X-ray Diffraction) 분석 결과로서, 초전도체의 (002) 결정면에 해당하는 피크를 나타낸 것이다.

도 3은 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 M-T(Magnetization-Temperature) 곡선이다.

도 4는 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 초전도체의 5K 및 20K의 온도에서의 자기장(Magnetic field)에 따른 초전도 임계 전류 밀도를 나타낸 것이다.

도 5a는 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 20 K의 온도에서 자기장에 따른 초전도 임계 전류 밀도를 나타낸 것이다.

도 5b는 비교예 1 및 실시예 3에서 제조된 초전도체의 20 K의 온도에서 자기장에 따른 초전도 임계 전류 밀도를 나타낸 것이다.

도 6a는 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 5 K의 온도에서 자기장에 따른 초전도 임계 전류 밀도를 나타낸 것이다.

도 6b는 비교예 1 및 실시예 3에서 제조된 초전도체의 5 K의 온도에서 자기장에 따른 초전도 임계 전류 밀도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] **발명의 실시를 위한 최선의 형태**

[0014] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당업계에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 해석되어야 한다.

[0015] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0016] 본 명세서에서, 용어 "a 축", "b 축", 및 "c 축" 각각은 당업계에서 일반적으로 알려진 용어로서, 브라베 격자(Bravais lattice) 구분에 따라 단위 격자를 구성하는 각 축을 의미한다.

[0017] 본 명세서에서, 용어 "초전도 임계 전류 밀도"는 초전도 상태인 어떤 재료에 일정한 온도와 자기장 하에서 전류를 흐르게 하여, 그 재료에 전위 구배의 발생이 시작되는 전류 값을 재료의 단면적으로 나눈 값을 의미한다.

[0018] 본 명세서에서, 용어 "초전도 임계 전이 온도(superconducting critical transition temperature)"는, 당업계에서 일반적으로 알려진 것과 같이, 어떤 재료가 정상인 상태에서 초전도 상태로 전이될 때의 온도를 의미한다.

[0019] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명의 일 실시상태는, 탄소 도핑된 이붕소마그네슘; 및 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 존재하는 염소 원자;를 포함하는 초전도체를 제공한다.

[0021] 일반적으로 이붕소마그네슘 결정의 단위 격자의 구조는 육방 밀집형(hexagonal close-packed: HCP) 구조로 알려져 있다. 구체적으로, 상기 이붕소마그네슘 결정의 단위 격자의 구조는 밑면이 정육각형인 육각기둥 형태의 마그네슘 원자 구조의 체심에, 붕소 원자가 정육각형 형태로 구비된 육방 밀집형 구조로 알려져 있다. 또한, 상기 이붕소마그네슘 결정의 단위 격자에 포함되는 붕소 원자는 이와 인접한 마그네슘 원자와 사면체를 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘은, 이붕소마그네슘의 단위 격자를 이루는 붕소 원자 중 적어도 하나가 탄소 원자로 치환된 경우, 또는 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 탄소 원자가 존재하는 경우를 포함한다. 또한, 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘 결정의 단위 격자의 구조는 육방 밀집형 구조일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 초전도체는 탄소 도핑된 이붕소 마그네슘의 결정립 내부에 존재하는 염소 원자를 포함한다.

[0024] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 염소 원자는 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 단위 격자를 구성하지는 않고, 결정 구조에 영향을 미치지 않을 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체는 탄소 도핑된 이붕소마그네슘 및 염소 원자를 포함함으로써 향상된 임계 전류 밀도를 구현할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘은 0 wt. % 초과 2 wt. % 이하, 구체적으로 0.8 wt. % 이상 1.9 wt. % 이하, 보다 구체적으로 1.3 wt. % 이상 1.7 wt. % 이하의 탄소 원자를 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체는, 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘과 염소 원자를 포함함으로써, 탄소 도핑된 이붕소마그네슘 결정의 격자 변형, 격자 결함, 응력 등에 의한 자속 고정점이 발생할 수 있다. 이와 같이 자속 고정점이 발생하는 경우, 상기 초전도체는 일정 자기장 하에서 높은 초전도 임계 전류 밀도 특성을 구현할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 초전도체는 0.05 at. % 이상 0.11 at. % 이하, 구체적으로 0.07 at. % 이상 0.11 at. % 이하의 염소 원자를 포함할 수 있다.

[0029] 상기 범위의 탄소 원자를 포함하는 탄소 도핑된 이붕소마그네슘 및, 상기 범위의 염소 원자를 포함하는 초전도체는 일정한 온도 및 자기장하에서, 도핑되지 않은 이붕소마그네슘만 포함하는 초전도체, 탄소 도핑된 이붕소마그네슘만 포함하는 초전도체, 그리고 도핑되지 않은 이붕소마그네슘과 염소 원자를 포함하는 초전도체보다 향상된 임계 전류 밀도를 구현할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따른 상기 초전도체는, 초전도 선재로 적용될 수 있다. 상기 초전도체를 포함하는 초전도 선재(superconducting wire)는 도핑되지 않은 이붕소마그네슘을 포함하는 초전도 선재보다 우수한 통전 성능을 가질 수 있다. 또한, 상기 초전도체는 NMR(nuclear magnetic resonance) 장치, MRI(magnetic resonance imaging) 장치 등의 의료기기, 초전도 자기에너지 저장 장치 등에 적용될 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태는, 붕소 분말, 및 액상의 염화 탄화수소 화합물을 혼합하여 상기 붕소 분말 표면에 비정질 탄소층을 형성하는 단계; 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과 마그네슘 분말을 혼합하는 단계; 상기 혼합 결과물을 가압하여 성형하는 단계; 및 상기 성형 결과물을 소결하는 단계를 포함하고, 상기 붕소 분말과 액상의 염화 탄화수소 화합물은 상기 붕소 분말 1mg 기준으로 액상의 염화 탄화수소 화합물 0.03 mL 이상 0.4 mL 이하의 양으로 혼합되는 상기 초전도체의 제조방법을 제공한다.

[0032] 이하, 본 발명의 일 실시상태에 따른 제조방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0033] 붕소 분말 표면에 비정질 탄소층을 형성하는 단계

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따른 상기 초전도체의 제조방법은, 붕소 분말, 및 액상의 염화 탄화수소 화합물을 혼합하여 상기 붕소 분말 표면에 비정질(amorphous) 탄소층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 초전도체의 제조방법에 따르면 상기 붕소 분말과 액상의 염화 탄화수소 화합물은 상기 붕소 분말 1mg 기준으로 액상의 염화 탄화수소 화합물 0.03 mL 이상 0.4 mL 이하의 양으로 혼합된다.

[0035] 이붕소마그네슘에 탄소 원자를 균일하게 도핑하기 위해서는 액상의 탄소 함유 물질을 사용하여야 하는 것으로 알려져있다. 한편, 고상의 탄소 함유 물질이 사용되는 경우에는 상온에서 붕소와의 혼합이 원활하게 이루어지지

못하고, 고온에서 혼합하여야 한다. 또한, 고온에서 액상의 탄소 함유 물질과 붕소가 혼합되는 경우에는 탄소는 결정화되어 붕소 표면에 결정질(crystalline)인 흑연(graphite)층을 형성하게 된다. 위와 같이 붕소 표면에 결정질인 흑연층이 형성되는 경우, 이붕소마그네슘 결정의 단위 격자를 이루는 붕소가 탄소로 원활하게 치환되지 못하게 된다.

[0036] 반면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체의 제조방법은 액상의 염화 탄화수소 화합물을 사용함으로써, 상온에서도 염화 탄화수소 화합물과 붕소 분말의 혼합이 뭉치지 않고 원활하게 이루어질 수 있으며, 상기 붕소 분말의 표면에 비정질 탄소층이 형성될 수 있다. 이에 따라, 탄소 도핑된 이붕소 마그네슘을 제조하는 과정에서 이붕소마그네슘 결정 내의 붕소 원자가 탄소 원자로 원활하게 치환될 수 있다. 또한, 이에 따라 붕소 원자가 외부의 산소, 오염 물질 등과 접촉되는 것이 차단될 수 있으므로, 산화 및 유기물 오염이 방지된 초전도체를 얻을 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 초전도체의 제조방법은 액상의 염화 탄화수소 화합물을 사용함으로써, 붕소 분말과 액상의 염화 탄화수소 화합물의 혼합물이 뭉치는 것을 방지할 수 있고, 이로 인한 탄소 도핑된 이붕소마그네슘 결정 입자 내의 원자간 불균일성을 방지할 수 있다. 또한, 액상의 염화 탄화수소 화합물을 사용함으로써 별도의 용매가 필요하지 않을 수 있다. 나아가, 표면에 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말은 슬러리, 클레이, 반죽 등의 형태를 이루어, 이후 원하는 형태로 용이하게 성형될 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 염화 탄화수소 화합물은, 클로로포름 및 사염화탄소 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 구체적으로 클로로포름 또는 사염화탄소일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소 분말의 표면에 형성된 비정질 탄소층은, 붕소 분말과 액상의 염화 탄화수소 화합물을 혼합함에 따라, 붕소 분말 내부에 염소 원자가 위치하고, 붕소 분말 표면에 비정질 탄소가 쉘(shell) 구조로 코팅되어 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 붕소 분말과 상기 액상의 염화 탄화수소 화합물을 혼합 후 건조 시, 상기 액상의 염화 탄화수소 화합물을 구성하는 염소는 붕소 분말 내부에 점(dot) 도핑되고, 상기 액상의 염화 탄화수소 화합물을 구성하는 탄소는 붕소 분말 외부에 비정질층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 붕소 분말 내부에 점 도핑된 염소는 이후 초전도체를 제조하는 과정에서 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 존재할 수 있다. 이에 따라 이후 초전도체를 제조하는 과정에서 이붕소마그네슘 결정을 구성하는 단위 격자 내의 붕소는 상기 붕소 분말 외부의 비정질층에 포함된 탄소로 치환될 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 비정질 탄소층의 두께는 1 nm 이상 10 nm 이하, 2 nm 이상 6 nm 이하, 또는 3 nm 이상 4 nm 이하일 수 있다. 상기 비정질 탄소층의 두께 범위 내에서, 이붕소마그네슘의 탄소 도핑이 원활하게 이루어질 수 있고, 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 염소 원자가 포함되도록 할 수 있으며, 이에 따라 상기 초전도체의 초전도 특성이 향상될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소 분말과 상기 액상의 염화 탄화수소 화합물은 상기 붕소 분말 1 mg 기준으로 액상의 염화 탄화수소 화합물 0.03 mL 이상 0.4 mL 이하, 구체적으로 0.06 mL 이상 0.2 mL 이하, 보다 구체적으로 0.09 mL 이상 0.15 mL 이하의 양으로 혼합될 수 있다. 상기 붕소 분말과 상기 액상의 염화 탄화수소 화합물의 혼합 범위 내에서, 탄소 도핑된 이붕소마그네슘 및 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 존재하는 염소 원자를 포함하여 향상된 초전도 임계 전류 밀도 값을 가지는 초전도체를 제조할 수 있다.

[0042] 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과 마그네슘 분말을 혼합하는 단계

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체의 제조방법은, 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과 마그네슘 분말을 혼합하는 단계를 포함한다.

[0044] 붕소 분말과 마그네슘 분말을 먼저 혼합한 다음, 액상의 염화 탄화수소 화합물을 혼합하여 초전도체를 제조하는 경우, 염화 탄화수소 화합물 및 마그네슘은 반응성이 높으므로, 상기 염화 탄화수소 화합물 및 마그네슘은 먼저 반응하여 이염화마그네슘 등의 불순물이 형성될 수 있다. 이 경우, 붕소와 반응할 수 있는 마그네슘의 양이 감소되고, 위와 같은 불순물은 잔존하는 마그네슘과 붕소의 반응성을 떨어뜨리므로, 상기 초전도체 내의 이붕소마그네슘은 충분히 형성되지 못할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체의 제조방법은 붕소 분말과 액상의 염화 탄화수소 화합물을 먼저 혼합함으로써, 이붕소마그네슘 결정립이 형성되는 과정에서의 부반응을 최소할 수 있다. 이에 따라, 염화 탄화수소 화합물에 의한 이붕소마그네슘의 균일한 도핑이 이루어질 수 있고, 상기 초전도체의 초전도 특성이 향상될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 마그네슘 분말을 혼합하는 단계는 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과, 마그네슘 분말을 화학양론적 비로 혼합하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 마그네슘 분말을 혼합하는 단계는 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과, 마그네슘 분말을 약 2:1의 몰 비로 혼합하는 것일 수 있다. 위와 같이 혼합함으로써, 이붕소마그네슘, 구체적으로 탄소 도핑된 이붕소마그네슘을 포함하는 초전도체를 제공할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 마그네슘 분말을 혼합하는 단계는 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과, 마그네슘 분말을 30 분 이상 2 시간 이하의 시간 동안 혼합하는 것일 수 있다. 한편, 상기 혼합 시간은 특별히 제한되는 것은 아니고, 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과, 마그네슘 분말이 균일하게 혼합될 수 있는 정도의 적절한 시간 동안 수행될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과, 상기 마그네슘 분말의 혼합 결과물은 슬러리, 클레이, 반죽 등으로 형성되어, 이후 원하는 형태로 용이하게 성형될 수 있다.

[0049] 혼합 결과물을 가압하여 성형하는 단계

[0050] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체의 제조방법은 상기 혼합 결과물을 가압하여 성형하는 단계를 포함한다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합 결과물은 성형하는 단계 전까지 진공 상태로 밀봉하여 보관될 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 성형하는 단계는 상기 비정질층이 형성된 붕소 분말 및 마그네슘 분말의 혼합 결과물에 1,000 MPa 이하의 압력을 인가하여 수행되는 것일 수 있다. 한편, 상기 인가되는 압력의 범위는 특별히 제한되는 것은 아니고, 상기 붕소 분말, 마그네슘 분말, 액상의 염화 탄화수소 화합물의 양에 따라, 성형이 충분히 가능한 압력이면 제한 없이 인가될 수 있다.

[0053] 성형 결과물을 소결하는 단계

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체의 제조방법은, 상기 성형 결과물을 소결하는 단계를 포함한다. 위와 같이 상기 성형 결과물을 소결함으로써, 초전도체 내에 마그네슘, 붕소, 및 염화 탄화수소 화합물로부터 유래한 탄소 및 염소가 균일하게 분산 및 결합되도록 할 수 있다. 구체적으로, 상기 소결 단계를 통하여 탄소 도핑된 이붕소마그네슘, 및 상기 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 존재하는 염소 원자를 포함하는 초전도체를 제조할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 성형 결과물을 소결함으로써, 마그네슘 분말과 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말이 반응하여, 염소 원자를 결정립 내부에 포함하는, 탄소 도핑된 이붕소마그네슘이 형성될 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 성형 결과물을 소결하는 단계는 600 ℃ 이상 1,000 ℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 온도 범위에서, 마그네슘이 용융되어 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 결정립이 형성될 수 있고, 이미 형성된 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 결정립이 분해되지 않을 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 성형 결과물을 소결하는 단계는 10 분 이상 10 시간 이하의 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 소결 시간 범위 내에서, 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 결정립이 충분히 형성될 수 있고, 상기 초전도체 내의 산화 마그네슘 등의 불순물의 양을 최소화할 수 있으며, 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘 결정립의 초전도 유효 단면적을 최대화할 수 있다. 한편, 상기 소결 시간은 상기 범위에 제한되는 것은 아니며, 소결 단계가 진행되는 온도 범위에 따라 적절히 조절될 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 성형 결과물을 소결하는 단계는 비활성 기체 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있다. 비활성 기체 분위기 하에서 상기 성형 결과물을 소결함으로써, 상기 탄소 도핑된 이붕소마그네슘의 산화를 방지할 수 있다. 또한, 상기 비활성 기체로서, 아르곤, 아르곤과 수소의 혼합 가스 등을 사용할 수 있고, 구체적으로 아르곤과 수소가 96:4 의 부피 비로 혼합된 혼합 가스를 사용할 수 있다.

[0058] **발명의 실시를 위한 형태**

[0059] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0060] **[실시예 1]**

[0061] 입자 크기가 약 50 nm인 붕소 분말(O: 0.64 at. %, Cl: 0.04 at. %, 및 B: 99.32 at. %) 64 mg과 액상의 클로로포름 2 mL를 혼합하여, 붕소 분말 표면에 비정질 탄소층을 형성하였다.

[0062] 상기 비정질 탄소층이 형성된 붕소 분말과 입자 크기 약 5 ㎛인 마그네슘 분말(순도: 약 99%) 74 mg(2:1의 몰비)을 약 30분 동안 혼합하였다. 상기 혼합 결과물에 1,000 MPa의 압력을 인가하여 성형하였고, 상기 성형 결과물을 약 700 ℃의 온도에서 1 시간 동안 소결하여 초전도체를 제조하였다.

[0063] **[실시예 2]**

[0064] 클로로포름 사용량을 4 mL로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 초전도체를 제조하였다.

[0065] **[실시예 3]**

[0066] 클로로포름 사용량을 8 mL로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 초전도체를 제조하였다.

[0067] **[실시예 4]**

[0068] 클로로포름 사용량을 12 mL로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 초전도체를 제조하였다.

[0069] **[참고예 1]**

[0070] 클로로포름 사용량을 0.5 mL로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 초전도체를 제조하였다.

[0071] **[참고예 2]**

[0072] 클로로포름 사용량을 1 mL로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 초전도체를 제조하였다.

[0073] **[비교예 1]**

[0074] 입자 크기가 약 50 nm 인 붕소 분말(O: 0.64 at. %, Cl: 0.04 at. %, 및 B: 99.32 at. %) 64 mg과 입자 크기 약 5 ㎛ 인 마그네슘 분말(순도: 약 99%) 74 mg(2:1의 몰비)을 약 30분 동안 혼합하였다. 상기 혼합 결과물에 1,000 MPa의 압력을 인가하여 성형하였고, 상기 성형 결과물을 약 700 ℃의 온도에서 1 시간 동안 소결하여 초전도체를 제조하였다.

[0075] **[비교예 2]**

[0076] 입자 크기가 약 50 nm 인 붕소 분말(O: 0.64 at. %, Cl: 0.04 at. %, 및 B: 99.32 at. %) 64 mg과 입자 크기 약 5 ㎛ 인 마그네슘 분말(순도: 약 99%) 74 mg(2:1의 몰비)을 약 30분 동안 혼합하였다. 그리고, 상기 혼합 결과물에 액상의 클로로포름 0.1 mL를 혼합하였다.

[0077] 그 다음, 상기 혼합 결과물에 1,000 MPa의 압력을 인가하여 성형하였고, 상기 성형 결과물을 약 700 ℃의 온도에서 1 시간 동안 소결하여 초전도체를 제조하였다.

[0078] **[비교예 3]**

[0079] 클로로포름 사용량을 1 mL로 조절한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 초전도체를 제조하였다.

[0080] **[실험예 1] - 투과 전자 현미경 촬영**

[0081] 상기 실시예 3에 따라 얻은 비정질층이 형성된 붕소 분말로 2 개의 시료를 제조하였고, 상기 시료를 수차 보정 전계 방사형 투과 전자 현미경(abberation corrected field emission transmission electron microscope, JEM-2100F, JEL ltd)으로 촬영하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0082] 도 1을 통하여 붕소 분말 표면에 비정질 탄소층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이 때, 붕소 분말 입자 외부에 형성된 비정질 탄소층의 두께는 3 nm 내지 4 nm(도 1의 (a)), 또는 2 nm 내지 6 nm(도 1의 (b))이었다.

[0083] **[실험예 2] - 원소 함량 분석**

[0084] 상기 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체 내의 탄소 원자 및 염소 원자 각각의 함량을, 원소 분석기(CS 744, Leco) 및 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, MIRA3 LM)에 부착된 EDS(Energy Dispersive X-ray microanalysis) 각각을 이용하여 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0085]

실시예번호	탄소 함량측정값(wt. %)	도핑된 탄소 함량 추정값(wt. %)	염소 함량측정값(at. %)	결정립 내부염소 원자 함량 추정값(at. %)
비교예 1	0.51	-	0.06	-
참고예 1	0.52	0.01	0.08	0.02
참고예 2	0.53	0.02	0.07	0.01
실시예 1	0.84	0.33	0.11	0.05
실시예 2	1.34	0.83	0.13	0.07
실시예 3	1.68	1.17	0.16	0.09
실시예 4	1.86	1.35	0.17	0.11

[0086] 상기 표 1에서, 클로로포름을 사용하지 않은 비교예 1에서 제조된 초전도체의 탄소 원자의 함량과 참고예 1 및 참고예 2에서 제조된 초전도체의 탄소 원자의 함량에 큰 차이가 없음을 확인할 수 있다. 비교예 1에서 제조된 초전도체의 탄소 원자 함량은 초전도체의 제조 과정에서 불순물이 유입되었거나, 원소 분석기를 이용하여 탄소 원자의 함량을 측정하는 과정에서 발생한 오염에 기인한 것으로 볼 수 있으므로, 참고예 1 및 참고예 2에서 제조된 초전도체의 경우, 탄소가 거의 도핑되지 않았다고 볼 수 있다.

[0087] 상기 표 1에서, 클로로포름 사용량이 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위에 포함되는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 경우, 이붕소마그네슘이 탄소 도핑되었다고 볼 수 있으며, 클로로포름 사용량이 증가함에 따라 탄소 도핑량도 일정 수준까지는 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0088] 상기 표 1에서, 클로로포름을 사용하지 않은 비교예 1에서 제조된 초전도체에서도 염소 원자가 검출되는 것을 확인 할 수 있다. 이는 초전도체의 제조 과정에서의 불순물의 유입, 또는 EDS를 이용하여 염소 원자의 함량을 측정하는 과정에서 발생한 오염에 기인한 것으로 볼 수 있다. 즉, 염소 원자를 포함하는 초전도체 내의 이붕소마그네슘 결정립 내부에 존재하는 염소 원자의 함량은 측정된 함량에서 상기 비교예 1에서 제조된 초전도체에서 측정된 염소 원자의 함량을 감한 값으로 추정될 수 있다. 또한 상기 표 1에서, 참고예 1 내지 참고예 2 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 경우, 클로로포름 사용량이 증가할수록 염소 원자 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0089] 상기 내용을 종합하여보면, 참고예 1 내지 참고예 2에서 제조된 초전도체는 도핑되지 않은 이붕소마그네슘 및 상기 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 존재하는 염소 원자를 포함하는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 경우, 탄소 도핑된 이붕소마그네슘과 상기 이붕소마그네슘의 결정립 내부에 존재하는 염소 원자를 포함하는 것을 알 수 있다.

[0090] **[실험예 3] - XRD 분석**

[0091] 상기 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체에 대하여 XRD(측정장비: D/MAX-2500V/PO, Rigaku; 측정 조건: Cu-K_{α} ray) 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 2a 및 도 2b에 나타내었다. 구체적으로 도 2a는 초전도체의 (100) 결정면 및 (110) 결정면, 그리고 도 2b는 초전도체의 (002) 결정면에 해당하는 피크를 나타낸 것이다.

[0092] 도 2a를 참고하면, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 (100) 결정면, 및 (110) 결정면의 회절각이 이동(shifting)한 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 2b를 참고하면, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 (002) 결정면의 회절각이 이동하지 않은 것을 알 수 있다.

[0093] 또한, 이를 이용하여 측정된 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체에 포함된 이붕소마그네슘 결정의 단위 격자의 a 축 방향의 길이, c 축 방향의 길이, 및 이들의 비를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0094]

실시예 번호	a 축 방향 길이(Å)	c 축 방향 길이(Å)	c 축 방향 길이/a 축 방향 길이
비교예 1	3.0830	3.5246	1.14324
참고예 1	3.0824	3.5230	1.14294

참고예 2	3.0824	3.5238	1.14320
실시예 1	3.0814	3.5254	1.14409
실시예 2	3.0763	3.5229	1.14517
실시예 3	3.0744	3.5246	1.14644
실시예 4	3.0714	3.5238	1.14729

[0095] 브래그 법칙에 따르면, 회절각 값이 증가할수록 결정의 단위 격자를 구성하는 원자 사이의 거리는 감소한다.

[0096] 상기 표 2에서, 클로로포름 사용량이 증가할수록, 탄소 도핑된 이붕소마그네슘 결정의 단위 격자의 a 축 방향의 길이는 감소하지만, c 축 방향의 길이는 거의 변화하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체에 포함되는 탄소 도핑된 이붕소마그네슘 결정을 구성하는 단위 격자의 붕소 원자가 탄소 원자로 치환되는 것으로 볼 수 있다.

[0097] **[실험예 4] - 초전도 임계 온도 분석**

[0098] Quantum Design 사의 Physical Property Measurement System(PPMS®) 장치의 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 기능을 이용하여, 상기 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 온도에 따른 자화 세기를 측정하였고, 그 결과를 M-T(Magnetization-Temperature) 곡선으로 도 3에 나타내었으며, 이를 바탕으로 산출된 초전도 임계 전이 온도를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0099]

실시예 번호	초전도 임계 전이 온도(K)
비교예 1	37.50
참고예 1	37.74
참고예 2	37.65
실시예 1	36.79
실시예 2	35.84
실시예 3	35.35
실시예 4	34.75

[0100] 상기 표 3에서, 클로로포름 사용량이 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위에 미달되는 참고예 1 및 참고예 2에서 제조된 초전도체의 초전도 임계 전이 온도는 각각 37.74 K와 37.65 K로서, 도핑되지 않은 이붕소마그네슘을 포함하는 비교예 1의 초전도체의 초전도 임계 전이온도인 37.50K와 거의 유사한 값을 나타내었다.

[0101] 한편, 상기 표 3에서, 클로로포름 사용량이 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위에 포함되는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 초전도 임계 전이 온도의 경우, 비교예 1, 참고예 1 및 참고예 2에서 제조된 초전도체의 임계 전이 온도 대비 다소 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0102] 이를 통하여, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체는 염소 원자 외에도 이붕소마그네슘에 탄소가 도핑되어 있음을 알 수 있다. 즉, 클로로포름의 사용량이 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위에 미달되는 참고예 1 및 참고예 2의 초전도체의 경우, 염소 원자만이 결정립 내부에 포함되어 초전도체의 초전도 임계 전이 온도에 영향을 미치지 않으나, 클로로포름 사용량이 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위에 포함되는 실시예 1 내지 실시예 4의 초전도체의 경우 탄소 원자가 도핑됨으로써 초전도체의 초전도 임계 전이 온도에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

[0103] **[실험예 5] - 초전도 임계 전류 밀도 측정**

[0104] Quantum Design 사의 Physical Property Measurement System(PPMS®) 장치의 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 기능으로 측정된 자기장에 대한 자화 세기 값을 Bean's Model을 이용하여 자기장에 대한 임계 전류 밀도로 변환하여, 비교예 1 내지 비교예 3, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 임계 전류 밀도 값을 측정하였다.

[0105] 도 4는 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 초전도체의 자기장에 따른 초전도 임계 전류 밀도를 나타낸 것이다. 도 4를 참고하면, 비교예 2 및 비교예 3에서 제조된 따른 초전도체는, 도핑되지 않은 이붕소마그네슘을 포함하는 초전도체(비교예 1)보다 5 K, 및 20 K의 온도, 그리고 동일한 자기장 하에서, 초전도 임계 전류 밀도가 대체

로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 붕소 분말과 마그네슘 분말을 먼저 혼합한 다음, 액상의 염화 탄화수소 화합물을 혼합하여 제조된 초전도체는 도핑되지 않은 이붕소마그네슘을 포함하는 초전도체보다 낮은 임계 전류 밀도를 가지는 것을 알 수 있다.

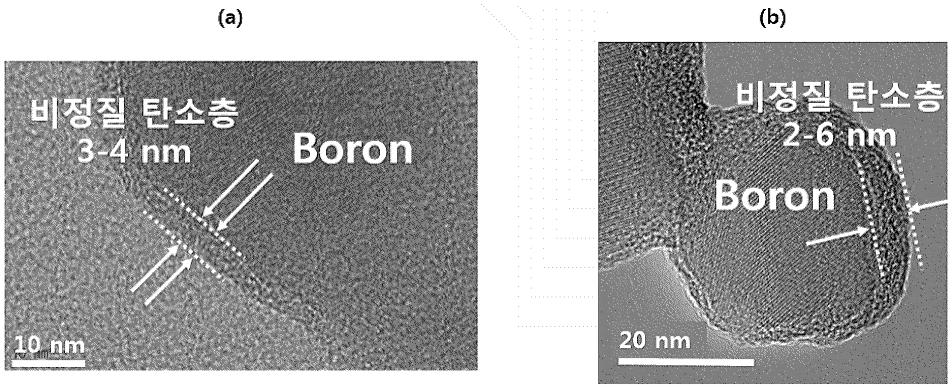
[0106] 도 5a는 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 20 K의 온도에서의 자기장에 따른 임계 전류 밀도를 나타낸 것이고, 도 5b는 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 초전도체의 20 K의 온도에서의 자기장에 따른 임계 전류 밀도를 나타낸 것이다. 도 5a를 참고하면, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체는 20 K의 온도 및 6 T의 자기장 하에서, 비교예 1, 참고예 1 및 참고예 2에서 제조된 초전도체보다 향상된 임계 전류 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 3에서 제조된 초전도체가 가장 높은 임계 전류 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 도 5b를 참고하면, 20 K의 온도 및 6 T의 자기장 하에서, 실시예 3에서 제조된 초전도체는 비교예 1에서 제조된 초전도체보다 약 12배 향상된 임계 전류 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 도 6a는 비교예 1, 참고예 1 내지 참고예 2, 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체의 5 K의 온도에서의 자기장에 따른 임계 전류 밀도를 나타낸 것이고, 도 6b는 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 초전도체의 5 K의 온도에서의 자기장에 따른 임계 전류 밀도를 나타낸 것이다. 도 6a를 참고하면, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 초전도체는 5 K의 온도 및 8 T의 자기장 하에서, 비교예 1, 참고예 1 및 참고예 2에서 제조된 초전도체보다 향상된 임계 전류 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 3에서 제조된 초전도체가 가장 높은 임계 전류 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 도 6b를 참고하면, 5 K의 온도 8 T의 자기장 하에서, 실시예 3에서 제조된 초전도체는 비교예 1에서 제조된 초전도체보다 약 7 배 향상된 임계 전류 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

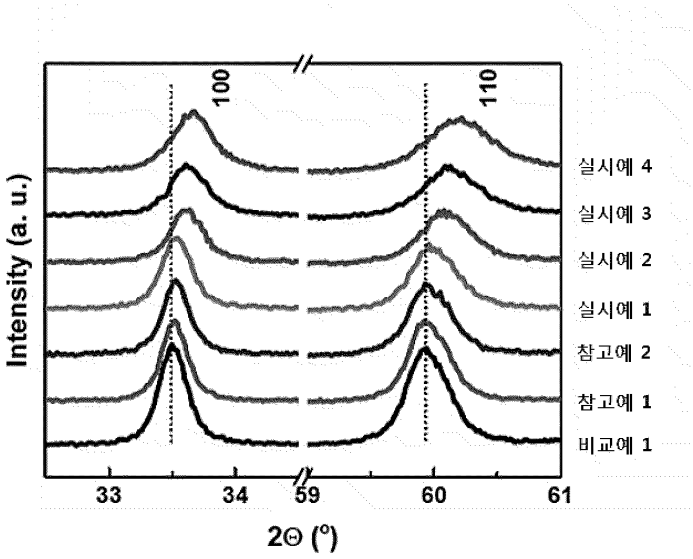
[0108] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 초전도체의 경우, 도핑되지 않은 이붕소마그네슘만을 포함하는 초전도체, 그리고 염소 원소 및 도핑되지 않은 이붕소마그네슘을 포함하는 초전도체보다 더욱 향상된 초전도 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

도면

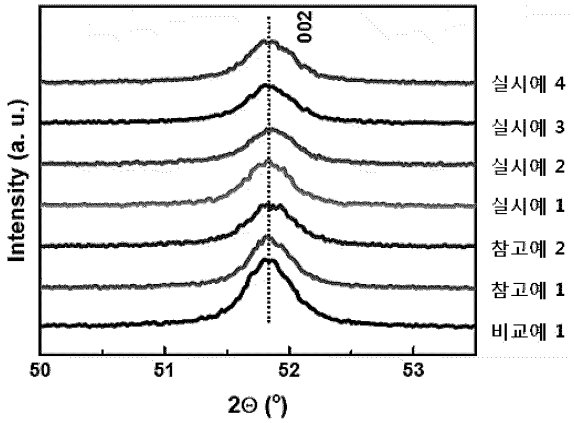
도면1



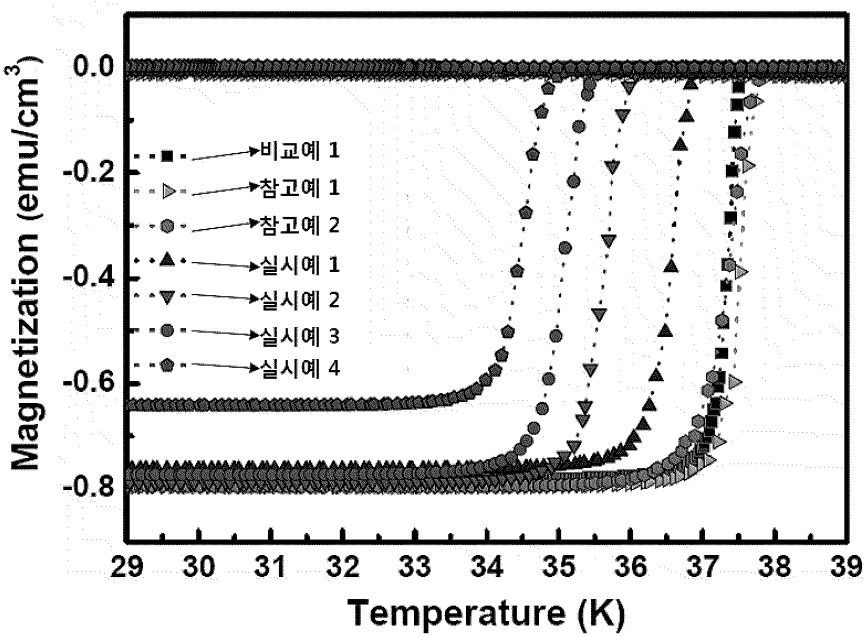
도면2a


100
110
Intensity (a. u.)
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
참고예 2
참고예 1
비교예 1
33
34
59
60
61
2Θ (°)

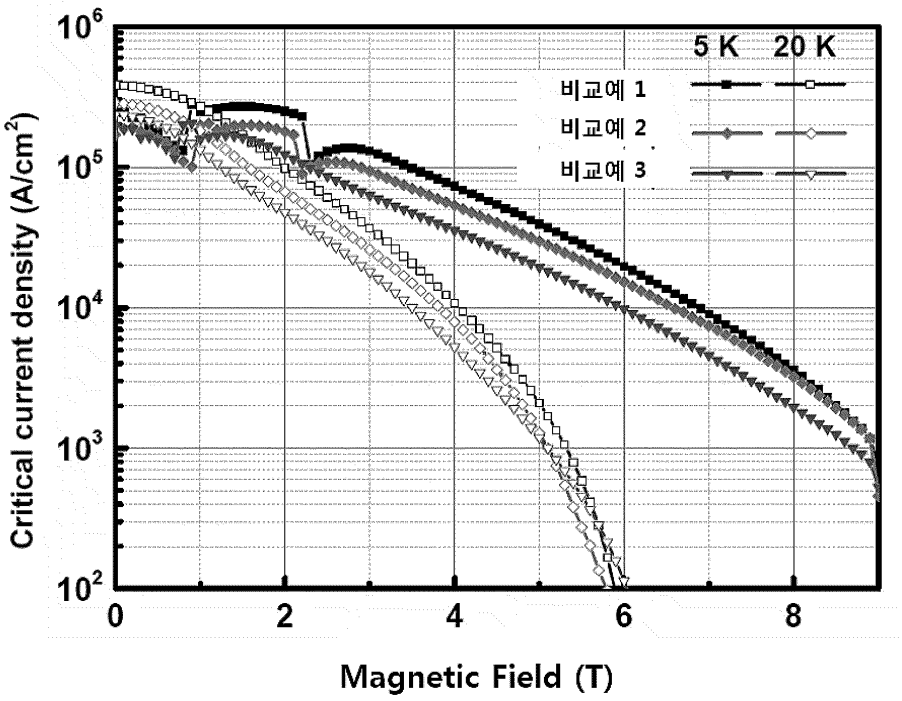
도면2b


002
Intensity (a. u.)
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
참고예 2
참고예 1
비교예 1
50
51
52
53
2Θ (°)

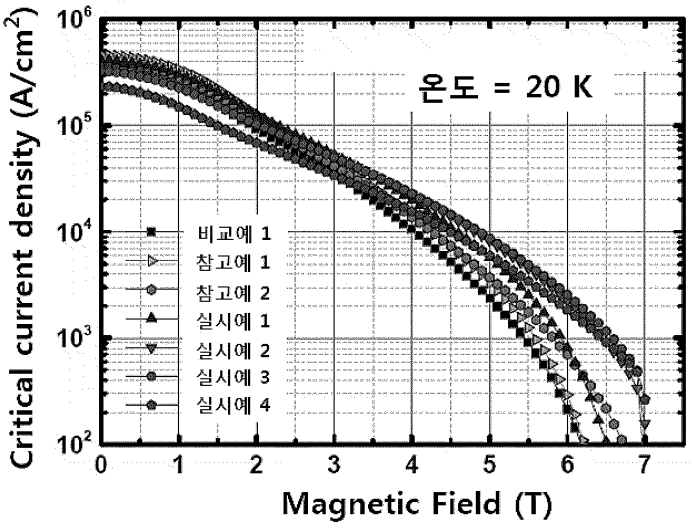
도면3


Magnetization (emu/cm^3)
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
비교예 1
참고예 1
참고예 2
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
Temperature (K)

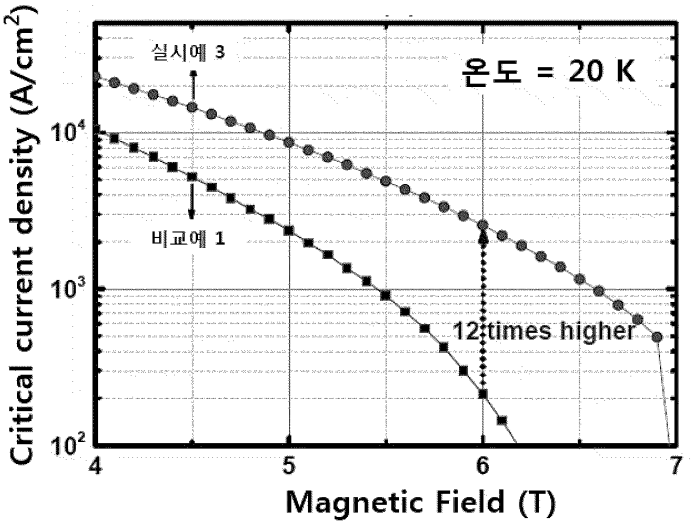
도면4


Critical current density (A/cm^2)
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
5 K
20 K
비교예 1
비교예 2
비교예 3
0
2
4
6
8
Magnetic Field (T)

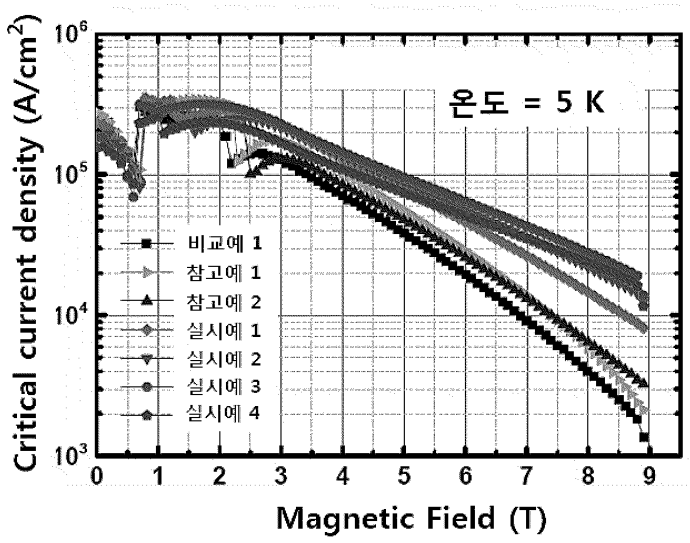
도면5a



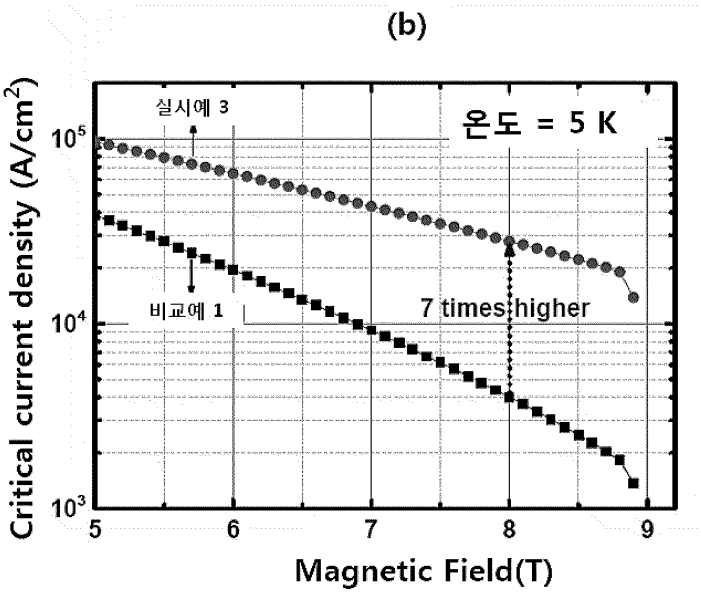
도면5b



도면6a



도면6b


(b)
실시예 3
온도 = 5 K
비교예 1
7 times higher
Critical current density (A/cm^2)
10^5
10^4
10^3
5
6
7
8
9
Magnetic Field(T)