



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0130489
(43) 공개일자 2017년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 39/24 (2006.01) H01B 12/00 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 39/2425 (2013.01)
H01B 12/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7030120
(22) 출원일자(국제) 2016년03월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년10월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/055630
(87) 국제공개번호 WO 2016/150781
국제공개일자 2016년09월29일
(30) 우선권주장
15161129.0 2015년03월26일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 67056 루트빅샤펜 암 라인 칼-보쉬-스트라췌 38
(72) 발명자
핀스트라 론
독일 53123 본 로슈스스트라췌 210
사데바췌 마리오
독일 50968 쾰른 신치거 스트라췌 18
벡커 미하엘
독일 50670 쾰른 크레펠더 스트라췌 97아
(74) 대리인
제일특허법인

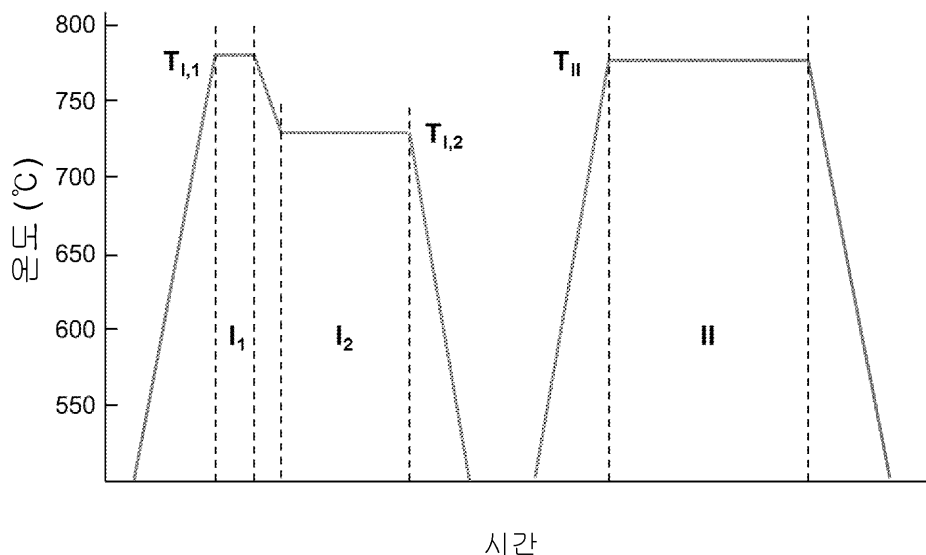
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 고온 초전도체 전선의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고온 초전도체 전선의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 이트륨 또는 희토류 금속, 알칼리 토 금속, 및 전이 금속을 포함하는 박막을 700℃ 이상까지 가열하고, 상기 박막을 300℃ 이하까지 냉각시킴을 포함하되, 가열 및 냉각이 2회 이상 수행되는, 고온 초전도체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01B 13/0016 (2013.01)

H01L 39/2451 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

이트륨 또는 희토류 금속, 알칼리토 금속, 및 전이 금속을 포함하는 박막을 700℃ 이상의 온도까지 가열하고, 상기 박막을 300℃ 이하의 온도까지 냉각시킴을 포함하되,

가열 및 냉각은 2회 이상 수행되고, 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 동안의 부분압($P_{1,w}$), 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 동안의 전체압(P_1), 700℃ 이상의 온도까지의 제2 가열 동안의 부분압($P_{2,w}$), 및 700℃ 이상의 온도까지의 제2 가열 동안의 전체압(P_2)이 하기 수학적 식 1의 관계를 충족하는, 고온 초전도체 전선의 제조 방법:

[수학적 식 1]

$$\frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

상기 식에서, $P_{1,w}$, P_1 , $P_{2,w}$ 및 P_2 는 mbar로 표현된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

박막이 700℃ 이상의 온도까지 가열되고 300℃ 이하의 온도까지 냉각되어 고온 초전도체의 시드(seed) 결정이 박막에서 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 동안 생성되고, 대부분의 박막이 상이한 상을 구성하는, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열이 하나 이상의 온도 정체기(plateau)를 갖고, 700℃ 이상의 온도까지의 제2 가열이 하나 이상의 온도 정체기를 갖고,

700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 동안의 최장 온도 정체기의 시간-평균 온도(T_I)가 700℃ 이상의 온도까지의 제2 가열 동안의 최장 온도 정체기의 시간-평균 온도(T_{II})보다 낮은, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열이 700℃ 이상의 온도를 갖는 2개 이상의 온도 정체기를 갖고,

제1 온도 정체기의 온도($T_{I,1}$)가 제2 온도 정체기의 온도($T_{I,2}$)보다 높은, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

박막이 로(furnace)를 1 내지 300 m/시간의 속도로 통과하는, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

가열이, 단지 하나의 특정 압력 및 단지 하나의 특정 조성의 대기가 선정될 수 있는 로에서 수행되는, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
박막이 상이한 로를 연속적으로 통과하는, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
박막이 이트륨, 바륨 및 구리를 함유하는, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
박막에서 전이 금속 대 이트륨 또는 희토류 금속의 몰비가 3:1.0 내지 3:1.5인, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
박막에서 전이 금속 대 알칼리토 금속의 몰비가 3:1.5 내지 3:2.0인, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
박막이 Ni 및 1 내지 10% 텅스텐을 함유하는 기재 상에 존재하는, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
기재와 박막 사이에 란타넘 지르코네이트 및/또는 세륨 옥사이드를 함유하는 완충 층이 존재하는, 고온 초전도체 전선의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온 초전도체 전선의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고온 초전도(HTS) 박막은, 예를 들어 전기 모터, 전자기기, 케이블에 사용되는 것으로 촉망되고 있다. 높은 임계 전류(I_c)를 갖는 두꺼운(즉 1 μm 초과) HTS 박막은 높은 전류 보유 용량을 요하는 적용례, 예컨대 전력 송출 및 분배 선, 변압기, 한류기, 자석, 모터, 및 발전기에 바람직하다. 산업 제품에 있어서, 고성능 초임계 테이프가 높은 체적속도로 제조될 수 있는 공정을 제공하는 것이 필요하다. 그러한 공정은 초전도체의 성능에 영향을 주는 가열 공정 단계를 포함한다. 가열 공정 단계는 선행 기술로부터 공지되어 있다.

[0003] 핀스트라(R. Feenstra) 등은 초전도 전선의 연구실 규모 제조를 위한 가열 공정을 문헌[IEEE Transactions on Applied Superconductors, volume 19 (2009), page 3131-3135]에 기술하였다. 상기 공정은 시간의 함수로서 다양한 온도, 다양한 기체 환경에서 수행되는 다수의 가공 단계로 이루어진다. 그러나, 고품질의 초전도체를 수득하기 위해, 로 내의 대기는 로의 모든 구역에 대하여 개별적으로 주의깊게 조정되어야 한다.

[0004] US 2011/160066 및 WO 2008/100281은 증기 상(phase)의 물이 부재하는 어닐링-후 공정을 개시하고 있다. 그러나, 초전도체 층은 이미 최초 어닐링 단계 동안 완전히 형성되어 어닐링-후 공정은 초전도체 층에 크지 않은 효과를 갖는다.

발명의 내용

- [0005] 본 발명의 목적은 대규모 생산에서 고성능 및 신뢰할 만한 품질을 산출하는 고온 초전도 전선의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은 로의 상이한 구역에서 대기의 복잡한 조정을 요하지 않아 저비용의 로 시스템을 사용할 수 있게 하는 제조 방법을 제공하는 것이다. 이러한 방법은 추가적으로 초전도 전선의 상이한 유형에 대하여 융통성이 있고 용이하게 허용될 수 있어야 한다.
- [0006] 이러한 목적은 일반적으로 이트륨(yttrium) 또는 희토류 금속, 알칼리토 금속, 및 전이 금속을 포함하는 박막을 700℃ 이상의 온도까지 가열하고, 상기 박막을 300℃ 이하의 온도까지 냉각시킴을 포함하되, 가열 및 냉각이 2회 이상 수행되는, 고온 초전도체의 제조 방법에 의해 성취된다.
- [0007] 특히, 이러한 목적은 이트륨 또는 희토류 금속, 알칼리토 금속, 및 전이 금속을 포함하는 박막을 700℃ 이상의 온도까지 가열하고, 상기 박막을 300℃ 이하의 온도까지 냉각시킴을 포함하되, 가열 및 냉각은 2회 이상 수행되고, 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 동안의 부분압($P_{1,w}$), 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 동안의 전체압(P_1), 700℃ 이상의 온도까지의 제2 가열 동안의 부분압($P_{2,w}$), 및 700℃ 이상의 온도까지의 제2 가열 동안의 전체압(P_2)이 하기 수학적 식 I의 관계를 충족하는, 고온 초전도체 전선의 제조 방법에 의해 성취된다:
- [0008] [수학적 식 I]
- $$\frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$
- [0009]
- [0010] 상기 식에서, $P_{1,w}$, P_1 , $P_{2,w}$ 및 P_2 는 mbar로 표현된다.
- [0011] 본 발명의 바람직한 양태는 발명의 설명 및 청구범위에서 찾을 수 있다. 상이한 양태의 조합은 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0012] 본 발명에 따른 박막은 다양한 방법, 예컨대 화학 증기 증착, 증착, 스퍼터링, 또는 화학 용액 증착에 의해 제조될 수 있다. 화학 용액 증착은 고속 생산을 저비용으로 가능하게 하기에 바람직하다.
- [0013] 화학 용액 증착에 의해 박막을 제조하기 위해, 이트륨- 또는 희토류 금속-함유 화합물, 알칼리토 금속-함유 화합물 및 전이 금속-함유 화합물을 포함하는 용액이 기재 상에 증착된다. 그러한 화합물은 산화물, 수산화물, 할로겐화물, 카복실레이트, 알콕실레이트, 니트레이트 또는 셀레이트를 포함한다. 카복실레이트, 특히 아세테이트 또는 프로피오네이트가 바람직하다. 카복실레이트 및 알콕실레이트는 바람직하게는 불소에 의해 치환될 수 있고, 이의 예로는 다이플루오로아세테이트, 트라이플루오로아세테이트, 또는 부분 또는 완전 불화된 프로피오네이트가 있다.
- [0014] 화학 용액 증착을 사용할 때, 이트륨- 또는 희토류 금속-함유 화합물, 알칼리토 금속-함유 화합물 또는 전이 금속-함유 화합물 중 하나 이상은 불소를 포함한다. 바람직하게는, 알칼리토 금속-함유 화합물은 불소를 함유하고, 이의 예로는 트라이플루오로아세테이트가 있다.
- [0015] 바람직하게는, 이트륨 또는 희토류 금속은 이트륨, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 가돌리늄, 유로퓸, 사마륨, 네오다이뮴, 프라세디뮴, 또는 란타넘, 특히 이트륨이다. 또한, 하나 초과인 이트륨 또는 희토류 금속, 예컨대 이트륨 및 가돌리늄이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 알칼리토 금속은 바륨이다. 바람직하게는, 전이 금속은 구리이다.
- [0016] 용액은 추가적인 요소를, 바람직하게는 가용성 화합물로서 함유할 수 있다. 이러한 요소는, 예를 들어 칼슘, 철 또는 코발트일 수 있다. 때때로, 이러한 요소는 고온 초전도체에서 하나 이상의 이트륨- 또는 희토류 금속, 알칼리토 금속 또는 전이 금속을 부분적으로 대체한다.
- [0017] 용액은, 생성되는 초전도체에서 각각의 금속의 몰 조성을 고려하여, 이트륨- 또는 희토류 금속-함유 화합물, 알칼리토 금속-함유 화합물 및 전이 금속-함유 화합물을 초전도체 성장 및/또는 특성에 최적화된 몰비로 함유한다. 이에 따라, 그의 농도는 생성되는 초전도체에 따라 달라진다. 일반적으로, 용액 중 그의 농도는 각각 서로 독립적으로 0.01 내지 10 mol/L, 바람직하게는 0.1 내지 1 mol/L이다.
- [0018] 용액은 바람직하게는 용매, 예를 들어 물, 아세토니트릴, 테트라하이드로퓨란, 1-메틸-2-피롤리돈, 피리딘 또는

알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 2-메톡시에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 또는 고급 알콜, 예컨대 C₆-C₁₂ 알콜, 또는 이의 혼합물을 함유한다. 알콜, 특히 메탄올이 바람직하다.

- [0019] 전구체 용액은 안정화제, 습윤제 및/또는 기타 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 성분의 양은 사용되는 건조 화합물의 총 중량을 기준으로 0 내지 30 중량%로 변할 수 있다. 첨가제가 점도를 조절하기 위해 필요할 수 있다. 첨가제는 루이스 염기; 아민, 예컨대 TEA(트라이에탄올아민), DEA(다이에탄올아민); 계면활성제; 폴리카복 실산, 예컨대 PMAA(폴리메타크릴산) 및 PAA(폴리아크릴산), PVP(폴리비닐피롤리돈), 에틸셀룰로스를 포함한다.
- [0020] 바람직하게는, 용액은 기재 상에 증착, 예컨대 환류되기에 앞서 가열되고/거나 교반된다. 추가적으로, 용액은 용액의 안정성을 증가시키고 증착 공정을 용이하게 하기 위한 다양한 첨가제를 추가로 함유할 수 있다. 그러한 첨가제의 예는 습윤제, 젤화제, 및 항산화제를 포함한다.
- [0021] 용액의 증착은 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 용액은, 예를 들어 딥-코팅(기재의 용액 내로의 딥핑), 스펀-코팅(회전하는 기재에 용액을 적용), 분사-코팅(기재 상에 용액을 분사 또는 분무), 모세관 코팅(모세관을 통해 용액을 적용), 슬롯 다이 코팅(좁은 슬릿을 통해 용액을 적용), 및 잉크-젯 인쇄에 의해 적용될 수 있다. 슬롯 다이 코팅 및 잉크-젯 인쇄가 바람직하다.
- [0022] 바람직하게는, 용액은 증착 후 용매의 끓는점 이하의 온도, 예컨대 용매의 끓는점보다 10 내지 100℃ 이하, 바람직하게는 용매의 끓는점보다 20 내지 50℃ 이하에서 증발된다.
- [0023] 바람직하게는, 박막에서 전이 금속 대 이트륨 또는 희토류 금속의 몰비는 3:0.7 내지 3:2, 보다 바람직하게는 3:1.0 내지 3:1.5, 특히 3:1.2 내지 3:1.4이다. 바람직하게는, 기재 상에 증착되는 전이 금속 대 알칼리토 금속의 몰비는 3:1 내지 3:2.5, 보다 바람직하게는 3:1.5 내지 3:2.0, 특히 3:1.7 내지 3:1.9이다.
- [0024] 바람직하게는, 박막은 고정 중심을 형성할 수 있는 물질을 추가로 함유한다. 고정 중심은 전형적으로 초전도체의 임계 전류 밀도 및/또는 임계 자속 밀도를 증가시킨다. 고정 중심을 형성할 수 있는 물질은 가용성 금속 염, 전구체 용액 중 과량의 금속, 또는 나노입자를 포함한다. 나노입자의 경우, 용액은 현탁액이다. 고정 중심을 구성하는 물질의 예는 ZrO₂, 안정화된 ZrO₂, HfO₂, BaZrO₃, Ln₂Zr₂O₇, CeO₂, BaCeO₃, Y₂O₃ 또는 RE₂O₃(여기서, RE는 하나 이상의 희토류 금속을 나타냄)을 포함한다.
- [0025] 박막은 통상적으로 기재 상에 존재한다. 기재는 완충 층 및/또는 초전도 층을 지지할 수 있는 임의의 물질로 형성될 수 있다. 예를 들어, 적합한 기재는 EP 830 218, EP 1 208 244, EP 1 198 846, EP 2 137 330에 개시되어 있다. 종종, 기재는 금속 및/또는 합금 스트립/테이프이고, 이때 금속 및/또는 합금은 니켈, 은, 구리, 아연, 알루미늄, 철, 크로뮴, 바나듐, 팔라듐, 몰리브덴, 텅스텐 및/또는 그 합금일 수 있다. 바람직하게는, 기재는 니켈을 기반으로 한다. 보다 바람직하게는, 기재는 니켈을 기반으로 하고 1 내지 10%, 특히 3 내지 9% 텅스텐을 함유한다. 적층된 금속 테이프, 제2 금속으로 코팅(예컨대 갈바닉 코팅(galvanic coating))된 테이프 또는 적합한 표면을 갖는 임의의 다른 다중-물질 테이프가 또한 기재로서 사용될 수 있다.
- [0026] 기재는 바람직하게는 텍스처링된다(즉 텍스처링된 표면을 갖는다). 기재는 전형적으로 20 내지 200 μm, 바람직하게는 40 내지 100 μm 두께이다. 길이는 전형적으로 1 m 초과, 예를 들어 100 m이고, 너비는 전형적으로 1 cm 내지 1 m이다.
- [0027] 바람직하게는, 기재 표면은 이트륨 또는 희토류 금속, 알칼리토 금속 및 전이 금속을 포함하는 박막이 그 위에, 예를 들어 전자 연마(electropolishing)에 의해 증착되기 전에 평면화된다. 평면화된 기재가 열 처리되는 것이 종종 유리하다. 이러한 열 처리는 기재를 600 내지 1000℃에서 2 내지 15분 가열함을 포함하고, 이때 시간은 기제가 최대 온도에서 존재하는 시간을 지칭한다. 바람직하게는, 열 처리는 환원성 대기, 예컨대 수소-함유 대기 하에서 수행된다. 평면화 및/또는 열 처리는 반복될 수 있다.
- [0028] 바람직하게는, 기재의 표면은 DIN EN ISO 4287 및 4288에 따른 15 nm 미만의 rms의 거칠기를 갖는다. 거칠기는 금속 기재의 알갱이 경계가 특정 거칠기 측정에 영향을 주지 않는, 기재 표면의 결정질 알갱이의 경계 내의 10 x 10 μm 면적을 지칭한다.
- [0029] 바람직하게는, 기재와 박막 사이에 하나 이상의 완충 층이 존재한다. 완충 층은 초전도체 층을 지지할 수 있는 임의의 물질을 함유할 수 있다. 완충 층 물질의 예는 금속 및 금속 산화물, 예컨대 은, 니켈, TbO_x, GaO_x, CeO₂, 이트륨-안정화된 지르코니아(YSZ), Y₂O₃, LaAlO₃, SrTiO₃, Gd₂O₃, LaNiO₃, LaCuO₃, SrRuO₃, NdGaO₃, NdAlO₃ 및/또는 당분야에 공지된 일부 질화물을 포함한다. 바람직한 완충 층은 이트륨-안정화된 지르코늄 옥사이드

(YSZ), 다양한 지르코네이트, 예컨대 가돌리늄 지르코네이트, 란타늄 지르코네이트; 티타네이트, 예컨대 스트론튬 티타네이트, 및 단순 산화물, 예컨대 세륨 옥사이드, 또는 망간 옥사이드이다. 보다 바람직하게는 완충 층은 란타늄 지르코네이트, 세륨 옥사이드, 이트륨 옥사이드, 스트론튬 티타테이트 및/또는 희토류 금속 도핑된 세륨 옥사이드, 예컨대 가돌리늄-도핑된 세륨 옥사이드를 함유한다. 보다 더 바람직하게는 완충 층은 란타늄 지르코네이트 및/또는 세륨 옥사이드를 함유한다.

[0030] 텍스처 전달의 정도 및 확산 장벽으로서의 효율을 강화하기 위해, 각각 상이한 완충 물질을 함유하는 다중 완충 층이 기재와 박막 사이에 존재한다. 바람직하게는, 기체는 2개 또는 3개의 완충 층을 포함한다(예를 들어 란타늄 지르코네이트를 함유하는 제1 완충 층 및 세륨 옥사이드를 함유하는 제2 완충 층).

[0031] 이트륨 또는 희토류 금속, 알칼리토 금속 및 전이 금속을 포함하는 박막이 화학 용액 증착에 의해 제조되는 경우, 박막을 700℃ 이상의 온도까지 가열하기 전에 전구체의 잔류 유기 부분을 제거하는 것이 바람직하다. 이는 전형적으로 박막을 300 내지 600℃, 바람직하게는 350 내지 450℃의 온도(T_p)까지 가열함에 의해 수행된다. 박막은 바람직하게는 이러한 온도 범위 내에서 1 내지 30분, 바람직하게는 5 내지 15분 동안 유지된다. 박막을 700℃ 이상의 온도까지 가열하기 전에 냉각시키거나, 박막을 바로 700℃ 이상의 온도까지 가열할 수 있다.

[0032] 본 발명에 따라, 박막은 700℃ 이상, 바람직하게는 720℃ 이상, 특히 740℃ 이상의 온도까지 가열된다. 통상적으로, 온도는 900℃를 초과하지 않는다.

[0033] 본 발명에 따라, 박막은 700℃ 이상의 온도까지 가열되고, 300℃ 이하의 온도까지 냉각되고, 가열 및 냉각은 2회 이상 수행된다. 통상적으로, 고온 초전도체의 시드 결정은 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 시간 동안 박막 내에 형성되고, 박막의 대부분은 상이한 상을 구성한다. 700℃ 이상의 온도까지의 제2 가열 후, 이트륨 또는 희토류 금속, 알칼리토 금속, 및 전이 금속은 결정 형태의 고온 초전도체로 완전히 전환된다. 본 발명의 맥락에서 완전히 전환되는 정도는 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 특히 98% 이상, 예컨대 99% 이상을 의미한다. 바람직하게는, 박막은 700℃ 이상의 온도까지 가열된 후 300℃ 이하의 온도까지 냉각되어, 고온 초전도체의 시드 결정이 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 동안 박막 내에 최초로 형성되고, 박막의 대부분은 상이한 상을 구성하고, 보다 바람직하게는 박막의 70% 이상이 상이한 상을 구성하고, 특히 박막의 90% 이상이 상이한 상을 구성한다. 이는 충분히 낮은 수증기압 및 가열 시간을 선정함으로써 성취될 수 있다. 박막의 조성은 바람직하게는 X-선 산란에 의해 측정된다.

[0034] 바람직하게는, 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열은 하나 이상의 온도 정체기(plateau)를 갖고, 700℃ 이상의 온도까지의 제2 가열은 하나 이상의 온도 정체기를 갖는다. 본 발명의 맥락에서 온도 정체기는 온도가 1000℃/시간 미만, 바람직하게는 500℃/시간 미만, 특히 300℃/시간 미만, 예컨대 200℃/시간 미만의 속도로 변하는 기간이다. 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 동안 가장 온도 정체기의 시간-평균 온도는 T_I 로 나타내고, 700℃ 이상의 온도까지의 제2 가열 동안 가장 온도 정체기의 시간-평균 온도는 T_{II} 로 나타낸다.

[0035] 도 1은 그러한 온도 프로파일의 예를 나타낸다. 온도는 처음엔 700℃ 이상까지 빠르게 증가하여 온도 T_I 을 갖는 정체기(I)에 도달한 후 300℃ 이하까지 빠르게 감소한 후 700℃ 이상까지 빠르게 증가하여 온도 T_{II} 를 갖는 정체기(II)에 도달한 후 다시 300℃ 이하까지 빠르게 감소한다. 바람직하게는, T_I 은 T_{II} 보다 낮고, T_I 은 T_{II} 보다 예를 들어 5 내지 80℃, 특히 10 내지 60℃, 예컨대 20 내지 50℃ 낮다.

[0036] 온도 정체기 외에서의 가열 속도는 전형적으로 1000 내지 10000℃/시간, 바람직하게는 5000 내지 50000℃/시간이다. 바람직하게는, 700℃ 이상의 온도까지의 제1 가열 시간 동안 가열 속도는, 박막이 300 내지 600℃, 바람직하게는 400 내지 500℃의 온도에 도달하면, 초기 가열 속도의 10 내지 90%, 바람직하게는 초기 가열 속도의 30 내지 70%로 감소한다.

[0037] 이트륨 또는 희토류 금속, 알칼리토 금속 및 전이 금속을 포함하는 박막을 700℃ 이상까지 가열 한 후 300℃ 이하까지 냉각시킬 때, 박막은 700℃ 이상에서 30초 내지 20분, 바람직하게는 1 내지 10분 동안 유지된다.

[0038] 바람직하게는, 700℃ 이상까지의 제1 가열은 2개 이상의 700℃ 이상의 온도의 온도 정체기를 갖고, 제1 온도 정체기의 온도($T_{I,1}$)는 제2 온도 정체기의 온도($T_{I,2}$)보다 바람직하게는 5 내지 80℃, 보다 바람직하게는 10 내지 60℃, 특히 20 내지 50℃ 높다. 제1 온도 정체기는 제2 온도 정체기보다 짧고, 바람직하게는 제1 온도 정체기는 제2 온도 정체기의 시간의 1 내지 50%, 바람직하게는 5 내지 30%, 특히 15 내지 25%를 소요한다. 도 2는 이 경우에 대한 온도 프로파일을 나타내고, 700℃ 이상까지의 제1 가열은 상응하는 온도 $T_{I,1}$ 을 갖는 I1, 및 상응하

는 온도 $T_{1,2}$ 를 갖는 I_2 의 2개의 온도 정체기를 갖는다. 그렇기에, $T_{1,1}$ 은 T_{1I} 와 동일하거나 그보다 더 높고, $T_{1,2}$ 는 T_{1I} 보다 낮을 수 있다.

[0039] 700℃ 이상의 온도까지의 가열 동안 압력은 바람직하게는 1 bar 이하, 예를 들어 0.1 내지 500 mbar, 바람직하게는 1 내지 100 mbar, 특히 5 내지 20 mbar이다.

[0040] 700℃ 이상의 온도까지 제1 가열 동안 물의 부분압($P_{1,w}$), 700℃ 이상의 온도까지 제1 가열 동안 전체압(P_1), 및 700℃ 이상의 온도까지 제2 가열 동안 물의 부분압($P_{2,w}$), 및 700℃ 이상의 온도까지 제2 가열 동안 전체압(P_2)은 통상적으로 하기 수학적 식 I, 바람직하게는 수학적 식 II, 보다 바람직하게는 수학적 식 III, 특히 수학적 식 IV의 관계를 충족한다:

[0041] [수학적 식 I]

$$\frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

[0042]

[0043] [수학적 식 II]

$$1.5 \cdot \frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

[0044]

[0045] [수학적 식 III]

$$2 \cdot \frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

[0046]

[0047] [수학적 식 IV]

$$2.5 \cdot \frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

[0048]

[0049] 상기 식들에서, $P_{1,w}$, P_1 , $P_{2,w}$ 및 P_2 는 mbar로 표현된다.

[0050] 또한, 본 발명에 따른 방법은 300℃ 이하, 바람직하게는 200℃ 이하, 특히 100℃ 이하, 예컨대 실온의 온도까지 박막을 냉각시키는 단계를 포함한다. 통상적으로, 박막은 0℃ 미만까지 냉각되지 않는다. 냉각 속도는 전형적으로 1000 내지 100000 °C/시간, 바람직하게는 5000 내지 50000 °C/시간이다.

[0051] 700℃ 이상의 온도까지의 가열은 바람직하게는 단지 하나의 특정 압력 및 단지 하나의 조성의 대기가 선정될 수 있는 로에서 수행된다. 하나의 그러한 로를 2회 이상 사용하고 박막을 그러한 로에서 가열하거나, 2개 이상의 그러한 로를 사용하고 연속적으로 그러한 로에서 박막을 가열할 수 있다. 임의의 경우에서, 박막은 로에서 상기 전술된 온도까지의 각각의 가열 간에, 냉각되기에 충분한 시간을 갖는다. 바람직하게는, 박막은 로를 통과한다. 보다 바람직하게는, 박막은 로를 1 내지 300 m/시간, 보다 바람직하게는 5 내지 100 m/시간, 특히 10 내지 30 m/시간의 속도로 통과한다.

[0052] 기체가 긴 테이프의 형태인 경우에, 릴-투-릴(reel-to-reel) 시스템을 사용하는 것이, 즉 기체를 하나의 릴 상에 제공하고, 그를 풀어서 로를 통과시켜 제2 릴 상에 감는 것이 바람직하다. 완성된 테이프가 로를 통과하고 릴 상에 존재할 때, 이 릴은 후속 로로 이동되고 풀려서 로를 통과하거나, 테이프는 풀려서 제1 로를 재차 통과한다.

[0053] 바람직하게는, 700℃ 이상까지 가열되고 300℃ 이하까지 냉각되기를 2회 이상 수행한 후, 초전도체 전선은 불활성 금속 층, 예를 들어 은, 금, 백금 또는 이 중 하나 이상, 바람직하게는 은을 함유하는 합금에 의해 코팅된다. 이러한 코팅은 전형적으로 100 nm 내지 5 μm, 바람직하게는 200 nm 내지 3 μm의 두께를 갖는다. 불활성 금속 층은 금속 박막을 초전도체 전선 상에 가압함에 의해, 기체-상 공정, 예컨대 스퍼터링에 의해, 또는 금속 염 또는 금속 나노입자가 용액으로부터 증착된 후 가열에 의해 금속으로 전환되는 화학 용액 증착에 의해

적용될 수 있다.

- [0054] 바람직하게는, 700℃ 이상까지 가열되고 300℃ 이하까지 냉각되기를 2회 이상 수행한 후, 초전도체 전선은 산소의 부분압이 대기 전체압의 70 내지 100%, 바람직하게는 90 내지 100%인 대기 중에서 200 내지 600℃, 바람직하게는 400 내지 500℃까지 가열된다. 이러한 가열 단계에 대한 전형적인 압력은 800 내지 2000 mbar, 바람직하게는 1000 내지 1200 mbar, 예컨대 상압이다. 이러한 가열은 전형적으로 20초 내지 200분, 바람직하게는 5 내지 20분을 소요한다.
- [0055] 따라서, 바람직한 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0056] (a) 하나 이상의 완충 층을 갖는 텍스처링된 기재를 제공하는 단계;
- [0057] (b) 이트륨- 또는 희토류 금속-함유 화합물, 알칼리토 금속-함유 화합물 및 전이 금속-함유 화합물을 포함하는 용액을 기재 상에 증착시키는 단계;
- [0058] (c) 증착된 용액을 건조시킴으로써 이트륨 또는 희토류 금속, 알칼리토 금속 및 전이 금속을 포함하는 박막을 형성하는 단계;
- [0059] (d) 박막을 300 내지 600℃까지 가열하는 단계; 및
- [0060] (e) 박막을 700℃ 이상의 온도까지 가열하고, 박막을 300℃ 이하의 온도까지 냉각시키는 단계(가열 및 냉각은 2회 이상 수행됨).
- [0061] 종종, 초전도체 전선은 보다 좁은 밴드로 절단되고 전도성 금속, 예컨대 구리로, 예를 들어 전착에 의해 코팅됨으로써 안정화된다.

도면의 간단한 설명

- [0062] 도 1은 700℃ 이상까지의 각각의 가열이 하나의 온도 정체기를 갖는 온도 프로파일의 개략도이다.
- 도 2는 700℃ 이상까지의 제1 가열이 2개의 온도 정체기를 갖는 온도 프로파일의 개략도이다.
- 도 3은 제1 로 통과 후 실시예 1의 박막의 X-선 회절 패턴을 도시한다. 상이한 상에 상응하는 회절 피크는 상이한 기호로써 나타내고, 여기서 YBCO는 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 를 의미한다. $2\theta =$ 약 33 내지 33.5°에서의 거대 피크는 (400) $La_2Zr_2O_7$ (LZO) 및 (200) CeO_2 완충 층 회절 피크의 중첩에 상응한다.
- 도 4는 각각 제1 로를 통과한 후(점선, 1로써 나타냄) 및 제2 로를 통과한 후(실선, 2로써 나타냄) 실시예 2의 박막의 X-선 회절 패턴을 도시한다. 이어서, 제2 로를 통과한 박막은 오염되지 않은 산소 중 500℃ 이하에서 산화되었다. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 에 상응하는 회절 피크는 그의 (00L)값에 의해 표시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] **실시예**
- [0064] 하기 실시예는 2-경로 공정을 나타내고, 양이온 화학량론 $Y_{1.3}Ba_{1.8}Cu_3$ 을 갖는 CSD 전구체에 적용된다. 약 1 μm 의 최종 두께를 갖는 층을 2개의 연속적인 500 nm 코팅의 증착에 의해 제조하였다. 용액은 하나 이상의 양이온성 성분의 트라이플루오로아세트이트 염을 함유하였다. 표준화된 절차에 따라, 각각의 코팅을 400℃의 최대 온도까지 열분해하였다. 열분해 후 제2 층의 총 두께는 약 2.5 내지 3 μm 였다. 기체는 화학 용액 증착에 의해 제조된 $La_2Zr_2O_7$ 및 CeO_2 완충 층으로 코팅된, 5%의 W를 함유하는 텍스처링된 Ni의 테이프(1 cm 너비)로 이루어졌다. 이 샘플을 릴-투-릴 시스템에 의해 제1 로에 통과시킨 후 릴-투-릴 시스템에 의해 제2 로를 다시 통과시켰다. 테이프 움직임과 기체 유동은 2개 모두의 로 내에서 반대 방향이었다. 샘플을 감는 릴(take-up reel) 상에서 수집될 때 2개의 가열 처리 사이에서 실온까지 냉각시켰다. 하기 실시예에 기술된 테이프 속도는 2개의 로 모두에서 1.5 내지 2 m의 가열 길이를 기준으로 한다. 보다 높은 테이프 속도는 보다 긴 로를 사용함으로써 성취될 수 있다.

[0065] 실시예 1

- [0066] 제1 로는 750℃의 온도를 가졌다. 이러한 로에서, 수증기, 질소 및 산소의 혼합물을 샘플 위로 전체압 10 mbar로 유동시켰다. 수증기 유속은 40 g/시간(이는 수증기 부분압 3.3 mbar에 상응함)이었고 질소 유속은 100 L/시

간이었다. 산소 부분압은 0.2 mbar였다. 샘플을 로를 통해 제1 로에서 5.5분의 고온 체류 시간에 상응하는 20 m/시간의 속도로 이동시켰다. 상기 체류 시간은 초기 가열 동안 500 내지 700℃에서 더 느린 가열 기울기를 포함하였으나 빠른 500℃까지의 가열 기울기 및 냉각 기울기를 배제하였다. 도 3은 제1 로에서 배출된 후 샘플의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.

[0067] 제2 로는 780℃의 온도를 가졌다. 이러한 로에서, 수증기 및 산소의 혼합물을 샘플 위로 전체압 1.5 mbar로 유동시켰다. 수증기 유속은 100 g/시간(이는 수증기 부분압 1.3 mbar에 상응함)이었고 산소 유속은 20 L/시간(이는 산소 부분압 0.2 mbar에 상응함)이었다. 샘플을 20 m/시간의 속도로 이동시켜 제2 로에서 4.5분의 고온 체류 시간을 야기하였다(가열 및 냉각 기울기는 포함되지 않음).

[0068] 제1 통과 동안 형성된 YBCO 시드 결정 또는 핵을 고려하지 않으면, 최대 성장 속도 3.7 nm/초는 제2 가열 처리의 4.5분 체류 시간 및 1 μ m의 목표 YBCO 박막 두께로부터 추산될 수 있다. 임계 전류 I_c 값 176 A가 77K, 전체 1 cm 테이프 너비에서, 1 m 길이 샘플에 대하여 연속 홀(Hall) 센서 기술(테이프스타(Tapestar))에 의해 측정되었다.

[0069] 실시예 2

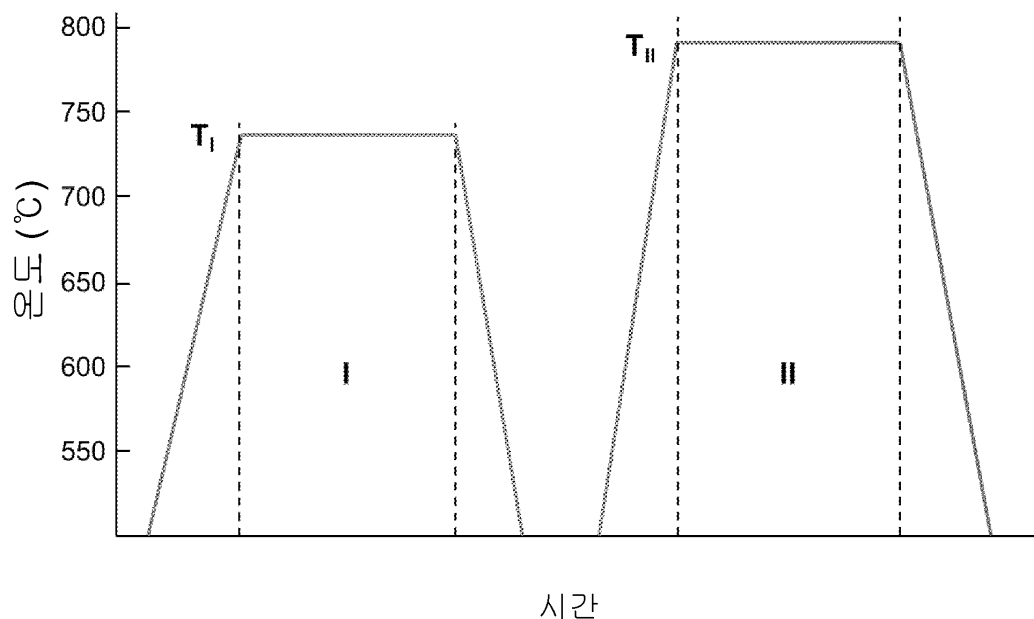
[0070] 제1 로는 상이한 온도를 갖는 2개의 구역을 가졌다. 샘플이 처음 통과하는 구역은 775℃의 온도 T_1 을 갖고, 제2 구역은 740℃의 온도 T_2 를 가졌다. 제1 구역에서 샘플의 체류 시간은 약 0.3분이었고, 제2 구역에서 1.5분이었다. 제1 로에서, 수증기, 질소 및 산소의 혼합물을 샘플 위로 전체압 10 mbar로 유동시켰다. 수증기 유속은 160 g/시간이고 질소 유속은 100 L/시간이었다. 수증기 부분압은 6.5 mbar였고, 산소 부분압은 0.25 mbar였다. 샘플을 로를 통해 제1 로에서 5.5분의 체류 시간에 상응하는 20 m/시간의 속도로 이동시켰다.

[0071] 제2 로의 통과는 제2 로에 대해 실시예 1에 기술된 바와 동일하였다.

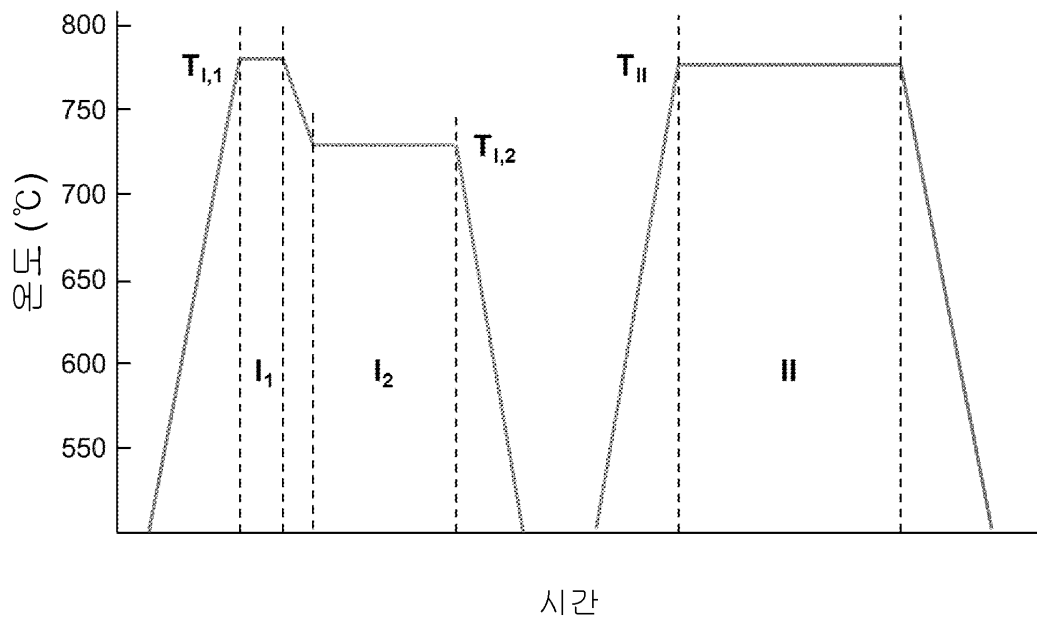
[0072] 임계 전류 161 A가 상기 샘플에 대하여 전체 1 cm 테이프 너비에서 귀납적으로 측정되었다. 유사 I_c 값을 비교용 샘플에 대한 전송 측정으로부터 얻었다. 도 4에서, 제1 로에서 배출된 후(곡선 1-점선), 및 제2 로에서 배출된 후(곡선 2) 샘플의 XRD 스펙트럼을 나타냈다. 도 4의 XRD 데이터는 YBCO의 대다수가 제2 통과 동안 형성되었음을 나타낸다.

도면

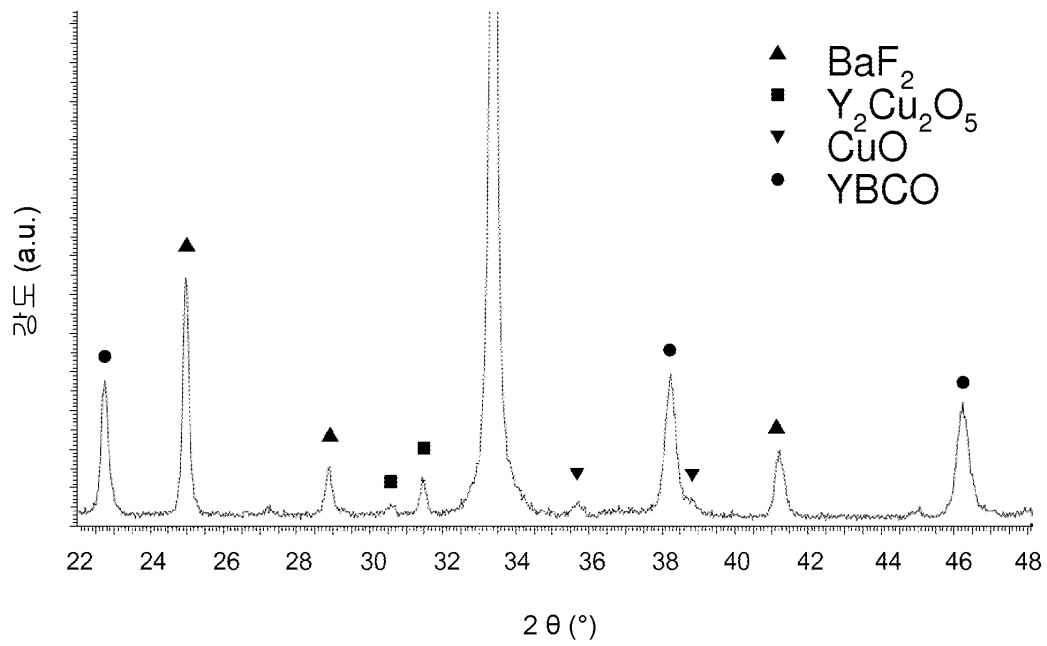
도면1



도면2



도면3



도면4

