



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월24일  
(11) 등록번호 10-0977957  
(24) 등록일자 2010년08월18일

(51) Int. Cl.  
C23C 18/12 (2006.01) H01B 3/12 (2006.01)  
C04B 35/50 (2006.01) H01L 39/14 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7002738  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년08월05일  
심사청구일자 2008년02월12일  
(85) 번역문제출일자 2007년02월02일  
(65) 공개번호 10-2007-0046098  
(43) 공개일자 2007년05월02일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/008534  
(87) 국제공개번호 WO 2006/015819  
국제공개일자 2006년02월16일  
(30) 우선권주장  
10 2004 038 030.9 2004년08월05일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP0742594 B1  
전체 청구항 수 : 총 19 항

(73) 특허권자  
제너지 파워 게엠베하  
독일, 53359 라인바흐, 하이젠베르크슈트라쎄 16  
(72) 발명자  
백커, 미카엘  
독일 50670 쾰른 크레펠더스트라쎄 97아  
슐로바흐, 브리기테  
독일 01728 반네비츠 가르텐스트라쎄 6  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김영, 장수길

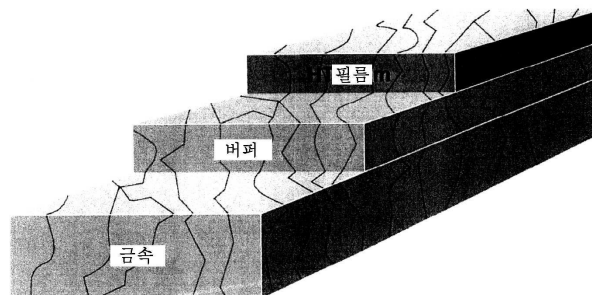
심사관 : 박재우

(54) 고도로-텍스처화된, 밴드-형상의, 고온 초전도체의제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속 기재, 하나 이상의 버퍼 층 및 고온 초전도체층을 포함하는 밴드-형상의 고온 초전도체를 제조하는 습식 화학적 방법에 관한 것이다. 본 발명의 목적은 버퍼층의 텍스처 전달 능력을 개선하는 것이다. 이 목적을 위하여, 금속 기재에 도포되어 건조 및 어닐링 후에 버퍼층을 형성하는 코팅용액의 제조 동안에 하나 이상의 유리 히드록실기를 갖는 극성 용매가 사용된다.

대 표 도 - 도1



코팅된 전도체의 구조

(72) 발명자

**크노트, 케르스틴**

독일 01277 드레스덴 로테르문트스트라쎄 4

**쉬프-니에바, 바르바라**

독일 01159 드레스덴 알트프랑케너 스트라쎄 11

**휘네, 루벤**

독일 01099 드레스덴 안겔리카스트라쎄 19

**팔터, 마르티나**

독일 01462 코세바우데 슐스트라쎄 5

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 하나 이상의 유리 히드록실기를 갖는 극성 용매를 함유하는 코팅 용액을 제조하는 단계,
  - (b) 코팅 용액을 금속 기재에 도포하는 단계,
  - (c) 건조 단계,
  - (d) 어닐링 처리에 의해 버퍼 층을 제조하는 단계, 및
  - (e) 버퍼 층 상에 HTSL 층을 도포하는 단계를 포함하고,
- 공정 단계 (e) 전에, 단계 (a) 내지 (d)가 적어도 1회 반복되며,
- 하나 이상의 유리 히드록실기를 갖는 극성 용매로서 프로피온산을 사용하고,
- 상기 버퍼 층은 란탄 지르콘산염, 산화세륨, 또는 양자 모두인, 금속 기재, 2 이상의 버퍼 층 및 상기 버퍼 층 상에 위치한 HTSL을 포함하는 밴드-형상의 HTSL의 제조방법.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서, 하나 이상의 코팅 용액이 프로피온산 중에 용해된 란탄(III)- 및 지르코늄(IV)-(2,4) 펜타디오네이트를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 코팅 용액이  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 에 대하여 0.04 M 내지 0.5 M 범위의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 코팅의 어닐링 처리가 대략 800℃ 내지 900℃의 온도에서 수행되는 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 하나 이상의 코팅이 디핑 장치를 사용하여 수행되고, 기체가 디핑 조로부터 약 0.05 cm/s 내지 0.5 cm/s의 인출 속도로 인출되는 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 하나 이상의 코팅이 약 0.05 cm/s 내지 0.15 cm/s의 인출 속도로 약 20° 내지 90°의 인출 각도 하에 연속 코팅 장치에 의하여 수행되는 방법.

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

제1항에 있어서, 코팅이 약 1000℃에서 어닐링되는 방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 산화세륨의 버퍼 층의 제조에 의해 가돌리늄-도핑된 산화세륨을 제조하는 방법.

### 청구항 11

(a) 프로피온산에 용해된 란탄(III)- 및 지르코늄(IV)-(2,4) 펜타디오네이트를 함유하는 제1 코팅 용액을 제조

하는 단계,

(b) 제1 코팅 용액을 금속 기재에 도포하는 단계,

(c) 건조 단계,

(d) 어닐링 처리에 의해 제1  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  버퍼 층을 제조하는 단계,

(e) 제1 코팅 용액의 도포를 반복하는 단계,

(f) 건조 단계,

(g) 어닐링 처리에 의해 제2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  버퍼 층을 제조하는 단계,

(h) 2-메톡시에탄올 중의 세륨(III)아세틸 아세토네이트 및 프로피온산 중의 Gd(III)아세틸 아세토네이트를 포함하는 혼합물로부터 제2 코팅 용액을 제조하는 단계,

(i) 제2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  버퍼 층 상에 제2 코팅 용액을 도포하는 단계,

(j) 건조 단계,

(k) 어닐링 처리에 의해 가돌리늄-도핑된 산화세륨을 포함하는 제3 버퍼 층을 제조하는 단계,

(l) 선행 단계에서 제조된, 제1  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  버퍼층, 제2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  버퍼층, 및 제3 버퍼 층을 포함하는 버퍼층 상에 HTSL 층을 도포하는 단계를 포함하는,

금속 기재,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  를 포함하는 2개의 버퍼 층, 가돌리늄-도핑된 산화세륨을 포함하는 버퍼 층 및 HTSL를 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 밴드-형상의 HTSL의 제조방법.

## 청구항 12

제11항에 있어서, 제2 코팅 용액의 농도가  $\text{CeO}_2$  및  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 의 전체 금속 함량에 대해 0.1 M 내지 0.4 M인 방법.

## 청구항 13

(a) 프로피온산에 용해된 란탄(III)- 및 지르코늄(IV)-(2,4) 펜타디오네이트를 함유하는 제1 코팅 용액을 제조하는 단계,

(b) 제1 코팅 용액을 금속 기재에 도포하는 단계,

(c) 건조 단계,

(d) 어닐링 처리에 의해 제1  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  버퍼 층을 제조하는 단계,

(e) 제1 코팅 용액의 도포를 반복하는 단계,

(f) 건조 단계,

(g) 어닐링 처리에 의해 제2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  버퍼 층을 제조하는 단계,

(h) 프로피온산, 2-프로판올 및 아세틸 아세톤에 용해된 세륨(III)아세테이트를 포함하는 혼합물로부터 제2 코팅 용액을 제조하는 단계,

(i) 제2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  버퍼 층 상에 제2 코팅 용액을 도포하는 단계,

(j) 건조 단계,

(k) 어닐링 처리에 의해 산화세륨을 포함하는 제3 버퍼 층을 제조하는 단계,

(l) 버퍼층 상에 HTSL 층을 도포하는 단계를 포함하는,

금속 기재,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  를 포함하는 2개의 버퍼 층, 산화세륨을 포함하는 버퍼 층 및 HTSL를 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 밴드-형상의 HTSL의 제조방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 제2 코팅 용액의 용매 혼합물이 50% 이상의 프로피온산을 포함하는 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 제2 코팅 용액의 용매가 약 5:2:1 비의 프로피온산, 2-프로판올 및 아세틸 아세톤인 방법.

**청구항 16**

제1항, 및 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 기체가 텍스처화된 것인 방법.

**청구항 17**

제1항, 및 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 기체가 순수한 니켈로 제조된 것인 방법.

**청구항 18**

제1항, 및 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅 용액의 건조가 둘 이상의 상이한 온도에서 수행되며, 출발 온도는 각각의 용매의 비점 미만이고, 최종 온도는 비점 보다 높은 방법.

**청구항 19**

제1항, 및 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅 용액이 기체에 도포되기 전에 가열되는 방법.

**청구항 20**

제1항, 및 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 겔화제가 코팅 용액에 첨가되는 방법.

**청구항 21**

제1항, 및 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 습윤제가 코팅 용액에 첨가되는 방법.

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

삭제

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

삭제

**청구항 29**

삭제

## 명세서

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 고도로-텍스처화된, 밴드-형상의, 고온 초전도체의 제조방법 뿐 아니라 상기 방법의 중간체 및 최종 생성물에 관한 것이다.
- [0002] 하기 문헌 D1 내지 D10을 참고로 한다:
- [0003] D1: S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, H.-Y. Zhai, H. M. Christen, P. M. Martin, 및 A. Goyal, J. Mater. Res., Vol. 17, No. 9, 2002, 2181-2184
- [0004] D2: T. G. Chirayil, M. Paranthaman, D. B. Beach, D. F. Lee, A. Goyal, R. K. Williams, X. Cui, D. M. Kroeger, R. Feenstra, D. T. Verebelyi, D. K. Christen, Physica C 336, 2000, 63-69
- [0005] D3: S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, T. Aytug, B. W. Kang, P. M. Martin, A. Goyal, D. M. Kroeger, D. K. Christen, J. Mater. Res., Vol. 17, No. 6, 2002, 1543-1549
- [0006] D4: E. Celik, Y. Akin, W. Sigmund, Y. S. Hascicek, Mat. Sci. Eng. B 106, 2004, 182-190.
- [0007] D5: M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, S. Sathyamurthy, T. Aytug, S. Kang, D. F. Lee, A. Goyal, E. A. Payzant, 및 K. Salama, Supercond. Sci. Technol. 16, 2003, 1305-1309
- [0008] D6: Mutlu, I. H.; Aslanoglu, Z.; El-Kawni, M. I.; Celik, E.; Okuyucu, H.; Akin, Y.; Sigmund, W. 및 Hascicek, Y. S., Adv. Cryog. Eng. 48B, 2002, 589-594
- [0009] D7: High Temperature Superconductivity 1: Materials, A. V. Narlikar (Ed.), Springer-Verlag, 2004, 115-167
- [0010] D8: DE 101 43 680 Verfahren zur Herstellung von Metallbaedern mit hochgradiger Wuerfeltextur [Process of Metal Bands with High-Grade Cube Texture]; J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz
- [0011] D9: CN 1 117 879 Metallischer Werkstoff auf Nickelbasis und Verfahren zu dessen Herstellung [Metal Material Based on Nickel and Process for Its Production]; J. Eickemeyer, D. Selbman, R. Opitz, B. Holzapfel
- [0012] D10: DE 1000 05 861 Metallischer Werkstoff auf Nickelbasis und Verfahren zu dessen Herstellung; J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, B. Holzapfel

### 배경 기술

- [0013] 몇몇 구리 초전도체가 액체 질소의 비점(77K) 이상에서 이미 초전도성이다. 구리 초전도체는 따라서 고온 초전도체 (HTSL)로도 지칭된다. 이들 초전도체는, 그러나, 불량한 기계적 물성을 갖는다. 밴드 라인을 개발하는 것은 관련된 문제를 해결하기 위한 시도이다.
- [0014] 밴드 라인 (밴드-HTSL 또는 밴드-형상의 HTSL)은 특별한 공정을 통하여 밴드-형상의 기체에 도포된 초전도성 작용층을 갖는 소위 코팅된 전도체이다. 작용층으로서, 예를 들면, 이트륨-바륨-구리-산화물  $YBa_2Cu_3O_x$  (YBCO)이 사용될 수 있다. 이들 밴드 라인은 금속 기체, 버퍼 층 및 초전도성 층을 포함하는 구조를 갖는다(도 1 참조). 제조 공정의 경제적 효율은 침전법에 의해 결정적으로 결정된다. 코팅된 전도체 제조에서의 주요한 어려움은 초전도성 층이 극도로 높은 텍스처도(degree of texture), 즉, 결정학적 배향을 가져야 한다는 사실이다. 층의 개개의 결정자는 서로에 대하여 최소치로만 기울어져야 하는데, 그렇지 않으면 초전도성 물성이 심각하게 손상되기 때문이다(D7).
- [0015] 그러한 높은 텍스처도를 달성하기 위하여 2가지 상이한 제조 방법이 추구되었다. 초전도성 층이 증착되기 전에 텍스처화된 버퍼 층이 제조되고, 이것이 그의 텍스처, 즉, 배향을 초전도체에 그 증착과 함께 전달하는 것은 양 방법에서 공통된다. 2가지 제법에서, 금속 기체가 사용되는데, 전자 기술에서 나중에 사용하기 위해 필요한 밴드 라인의 강도를 달성하기 위해서는 이것이 유일한 방법이기 때문이다. 첫 번째 제법에서는, 상기 방법은 텍스처화되지 않은, 결정학적으로 비배향된 금속 기체를 출발물질로 사용하며, 대부분의 경우에 하스텔로이(Hastelloy)(등록상표) 합금이 사용된다. 이어서, 배향을 갖는 버퍼 층이 상기 텍스처화되지 않은 기체에 도포

된다. 그러한 배향된 증착은 물리적 코팅 공정, 예를 들면, 고진공하의 이온 빔-보조 증착 (IBAD) 및 경사 기재 증착 (ISD)의 수단에 의해서만 수행될 수 있다. 상기 방법의 결정적인 단점은 예를 들면, 사용되는 고진공에 의한 높은 장비 비용, 및 낮은 증착 속도이다. 두 번째 제법에서는, 특별한 변형 및 온도 처리 방법에 의해 금속 기체가 이미 텍스처화된다(D8, D9, D10). 따라서, 기체의 텍스처가 버퍼 층으로, 그리고 거기에서 초전도성 층으로 전달된다. 이 방법의 잇점은 배향된 증착 방법이 사용되지 않아도 된다는 것이다. 여기서, 물리적 공정, 예컨대 펄스화된 레이저 증착 (PLD) 및 열 공-증발 (TCE), 및 화학적 공정, 예컨대 화학적 용액 증착 (CSD) 및 금속-유기 화학적 기상 증착 (MOCVD)이 둘 다 사용될 수 있다. 첫 번째 제법으로 언급된 상기 물리적 공정이 원칙적으로 적용되며, 여기서, 물리적 공정의 증착 속도가 비배향된 증착의 경우에 현저하게 높다.

[0016] 화학적 코팅 공정은 설치 및 작동 비용에 대하여 특히 경제적인데, 특히 통상적인 압력에서, 즉, 고진공 없이도 수행되어 훨씬 더 높은 증착 속도를 가능하게 한다. 물리적 코팅법과 반대로 통상의 압력에서 이루어지는 CSD (화학적 용액 증착) 방법은 따라서 전세계에 걸쳐서 다수의 개발의 포커스이다(D7). 실험실 규모에서, CSD 공정으로 코팅하는 것은 기체를 용액에 침지시켰다 다시 꺼내는 "딤-코팅", 또는 스핀 코팅에 의해 수행된다. 여기서, 용액 몇 방울을 기재에 도포하고 기체를 회전시켜서 이를 분배시킨다(도 2 참조). 보다 큰 길이의 제조를 위하여, 기재 밴드를 코팅 용액을 통하여 인출시킨 후, 퍼니스 내에서 건조시킨다(D6). 그러한 시스템의 도식적인 그림은 도 3에 나타나 있다. 이후의 반응은 보다 높은 온도에서 수행된다.

[0017] 버퍼 층이 확산 장벽으로서 일차적으로 요구되기 때문에, 버퍼층을 제거하면서 코팅된 전도체 구성 (Architecture) 또는 순서 이동(Shift Sequence)은 물리적 관점에서는 가능하지 않다. 한편, 이후의 어닐링 처리의 경우에서 상기 층은 금속 원자가 금속 밴드 기재 (예를 들면, 니켈)로부터 초전도체로 확산하여, 후자를 오염시켜 초전도 물성을 저하시키는 것을 방지한다. 다른 한편으로, 이후의 어닐링 처리의 경우에서, 상기 버퍼 층은 산소 장벽으로 작용함으로써, 산소가 버퍼 층을 통하여 금속 기재 밴드로 확산하지 못하도록 작용한다. 이로써, 금속 산화물 장벽 층을 형성시킬 수 있으며, 이는 버퍼 및 초전도체 층의 플레이킹(flaking)을 일으킬 수 있다.

[0018] 상기 잇점 때문에, 버퍼 층 및 실제 초전도성 층이 화학적 증착에 의해 그 위에 도포되어 있는 텍스처화된 금속 기재 밴드 (D8)를 사용하는 것이 코팅된 전도체의 제조 방법으로써 바람직하다. 이 경우, 각각의 증착 단계 후에 어닐링(annealing) 처리가 이어지는데, 여기서는 증착된 물질이 결정화되어 아래의 층 또는 기재로부터 텍스처가 얻어진다.

[0019] 상기 공정은 코팅에 대하여 소위 "전-용액(all-solution)" 공정으로 지칭되는데, 개개의 구성성분의 용액 및 주위 압력에서의 코팅에 의해 일어난다.

[0020] 예를 들면, 이트륨-바륨-구리 산화물이 초전도성 층에 사용되는 한편, 버퍼 층에는 대부분의 다양한 화합물이 사용될 수 있다. 기본적 요구는 텍스처화된 방식으로 증착되고, 상기 텍스처를 초전도성 층으로 전달하는 물질이다. 단일층 이 외에도, 다층 버퍼 층 시스템도 사용된다. 전형적으로 사용되는 물질은 이트륨-안정화된 산화지르코늄, 가돌리늄 지르콘산염, 산화이트륨, 란탄 알루미늄네이트, 란탄 지르콘산염, 스트론튬 티타네이트, 산화니켈, 산화세륨, 산화 마그네슘, 란탄 망간산염, 스트론튬 루테튬산염 및 다른 많은 것들이다(D1, D2, D3, D4, D5, 및 D7).

[0021] 현재까지, 물리적 공정, 예를 들면, 펄스화된 레이저 증착 (PLD)에 의해 하나 이상의 층이 도포되어 있는 밴드 라인과 같은 유사하게 높은 탄성 전류 밀도를 갖는 밴드 라인은 "전-용액" 공정에 의해 제조될 수 없었다. 연구로부터 CSD 공정을 통한 코팅된 전도체의 제조는 그의 텍스처를 초전도체층으로 전달할 수 있는 그러한 버퍼 층의 제조에 있어서 결정적으로 성공적이지 않다는 것을 알 수 있다. 물리적으로 증착된 버퍼 층 상에 명백히 높은 품질의 층을 만드는 물리적 공정에 의해 초전도체 층을 증착하는 경우에도 CSD 버퍼 층 상의 초전도체 층의 약간의 텍스처만을 생성시킨다는 것을 발견하였다. 이는 텍스처 전달의 결여에 의해 입증될 수 있다.

[0022] CSD 버퍼 층의 상기 불량한 텍스처 전달 능력의 단점 이외에도, CSD 공정을 통해 버퍼층을 증착하기 위한 상기 방법은 2-메톡시에탄올이 용매로 사용된 용액으로 주로 출발한다(D1, D2 및 D3). 상기 용매는 독성, 태아독성-및 수정능력 손상인 것으로 분류되고, 따라서 실험실 용도 뿐 아니라 기술적인 적용에 대해서도 다소 부적합하다. 더욱이,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (란탄-이소프로폭시드 및 지르코늄-n-프로폭시드)의 제조의 예에서 사용되는 출발물질은 수분에 민감하여, 용액의 제조를 불활성 대기하에서 수행해야 한다.

[0023] 버퍼층을 도포하기 위한 종래의 CSD 공정의 다른 단점은 버퍼층의 결정화를 위하여 높은 온도가 요구된다는 것인데, 이는 종종 1000°C보다 상당히 높은 온도이며(D4), 따라서, 적합한 금속 기체의 선택을 크게 한정한다.

더욱이, 충분히 높은 용점 또는 연화 온도를 갖는 기재의 경우에도, 1000℃ 이상의 온도에서는 확산 속도가 매우 높아져 버퍼 층 내에서 기재로부터 확산되어온 금속원자의 오염이 높은 수준으로 검출될 수 있다.

## 발명의 상세한 설명

### [0024] 요약

[0025] 본 발명의 목표는 밴드-형상의 HTSL의 제조를 위한 CSD 공정을 버퍼층의 텍스처 전달 능력이 개선되는 정도로 더욱 개발시키는것이다.

[0026] 본 발명의 목적은 유리 히드록실기를 갖는 극성 용매, 특히 프로피온산을 버퍼 물질에 대한 용매로서 사용하고, 새로운 코팅 용액에 대한 증착 조건을 적합화시켜 달성된다. 상기 측면의 목적에 따르면, 독성 용매의 사용을 피하면서 동시에 높은 텍스처 전달 능력 및 어닐링 온도의 저하를 달성할 수 있다.

[0027] 방법 및 밴드-형상의 HTSL에 관해서는, 청구범위를 참조한다.

[0028] 적어도 높은 텍스처 전달 능력의 목적을 만족시키는 새로운 방법 및 코팅 시스템의 개발을 위해서는, 통상적인 CSD 코팅의 경우에 버퍼로부터 초전도체로의 텍스처 전달이 부족한 원인이 규명되어야 한다. 대부분의 경우 버퍼층의 전체 텍스처는 x-레이 또는 전자회절 (D4)을 통하여 수행된다. 이들 측정 방법의 투과 깊이-- 즉, 물질 깊이는 측정 데이터로부터 취득된다 --는 측정되려는 층의 두께 보다 크다. 상응하는 측정으로, 모든 이전에 증착된 버퍼 층에서 극점(pole figures)으로부터 계산될 수 있는 6-7° 범위의 전형적인 1/2-전력(half-power) 밴드 너비(2θ)를 갖는 매우 양호한 텍스처 값을 얻었다. 상기 각도 수치는 이상적인 값 주위에서의 결정 배향의 산란의 척도이다. CSD 공정을 통해 증착된 버퍼 층에서 측정된 값은 물리적으로 증착된 버퍼 층에서 측정된 값과 일치한다. 측정된 값 때문에, 따라서 CSD 버퍼 상에 비교적 양호하게 텍스처화된 YBCO 층을 증착하는 것이 원칙적으로는 가능해야 한다. 그러나, 상기 증착은 비교적 매우 낮은 정도의 텍스처링, 따라서, 불량한 초전도성 물질에서만 가능하다. 이들 표준 회절 측정은 따라서 버퍼 층의 텍스처 전달 능력을 검출하기에는 부적합하다.

[0029] 텍스처 전달이 버퍼 층의 최상 커버층에 의해 달성되어야 하기 때문에, 상기 층은 RHEED (반사 고-에너지 전자 회절)에 의해 검사되었다. 통상적인, CSD-제조된 버퍼 층에 대한 이들 측정의 결과는 내부에서 매우 양호하게-텍스처화된 CSD 버퍼 층 상에 겨우 1 나노미터 두께의 무정형 커버 층이 발견되며, 상기 무정형 커버 층은 CSD에 의해 증착된 모든 통상의 버퍼 시스템 (예를 들면  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO),  $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 및 Y-안정화된  $\text{ZrO}_2$  (YSZ))에서 관찰될 수 있다. 상기 무정형 커버 층은 CSD를 통한 통상적인 코팅 용액 및 공정으로 제조된 버퍼 층 상에 질적으로 높은-값의 초전도체 층이 증착될 수 있는 것을 방해한다. 높은 텍스처 전달 능력을 갖는 버퍼 층은 따라서 RHEED 측정에서, 최외곽 버퍼 층, 즉, 버퍼 층의 표면까지 고도의 텍스처도를 나타내야 한다.

[0030] 본 발명에 따른 코팅 용액 및 공정 파라미터는 이전에 관찰된, 무정형 커버 층이 형성되지 않고, 버퍼 층이 표면까지 완전히 결정화된다는 것을 입증한다. 이 발견은 본 발명에 따라 제조된 버퍼 층의 RHEED 이미지에 의해 명백하게 확인된다. 본 발명에 따른 버퍼 층은 따라서 최초로 "전-용액" 공정에 의해 높은-등급의 코팅된 전도체를 제조하거나, 또는 일반적으로 CSD 버퍼 층 상에 질적으로 높은-등급의 초전도체 층을 증착하는 것을 가능하게 한다.

[0031] 유리 히드록실기를 갖는 극성 용매를 사용하면, 확실히 더 양호한 버퍼 층 표면의 결정성을 달성할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 카르복실산이 용매로서 유리하며, 더욱이 금속 기재 표면을 용이하게 에칭하고 따라서 그 자리에서(in situ) 정제하고, 이에 따라 이러한 면에서 최적의 텍스처 개발이 가능하다는 잇점을 가진다. 더욱이, 카르복실산은 건강에 유해한 것으로 분류되지 않는다는 잇점을 가진다. 이 경우, 이들 용매를 사용하는 것으로 방법을 상업적으로 전환시키는 것은, 고용인의 안전면에서, 그리고 안전용 장비가 덜 필요하게 됨으로써 비용면에서도 모두 이루어질 수 있으며, 이는 통상적인 용매를 사용하는 것과 비교하여 상당히 더 유리하다.

[0032] 본 발명에 따른 방법을 사용하여 제조될 수 있는 유리한 버퍼 시스템은 예를 들면, 지르콘산염 및(또는) 희토류 산화물을 포함한다. 그러한 버퍼 시스템의 구체적인 예들은 산화이트륨, 산화세륨 또는 가돌리늄-도핑된 산화세륨이다. 이들 상이한 버퍼 시스템은 또한 다중-층 버퍼 시스템으로 조합될 수도 있다.

[0033] 이 경우 코팅 용액의 제조를 위하여, 이를 가열하거나 또는 교반하면서 가열하여 환류하에 비등하도록 하는 것이 유리할 수도 있다. 또한, 코팅 공정에 긍정적인 영향을 미치고 용액의 안정성을 증가시키기 위하여 코팅 용액에 다양한 첨가제가 혼합될 수 있다. 방법을 개선시키기 위하여, 예를 들면, 습윤제가 사용된다, 즉, 습윤제는 코팅 용액의 표면 장력을 저하시키고 표면 및 가장자리 상에 균일한 코팅이 가능하게 하며 동시에 건조 동안

에 방울의 형성을 방해한다.

[0034] 또한, 플레이크, 균열 및 공극이 없이 코팅이 균일하게 건조될 수 있게 하는 겔화제가 사용될 수 있다. 용액을 안정화시키기 위하여 항산화제가 사용될 수 있다.

[0035] 본 발명에 따라 코팅 용액으로 기재를 코팅하는 것이 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 용액은 딥-코팅 (용액에 기재를 담그는 것), 스핀-코팅 (용액을 회전하는 기재에 도포하는 것), 스프레이-코팅 (기재 상에 용액을 스프레이 또는 분무하는 것), 모세관-코팅 (용액을 모세관을 통하여 도포하는 것), 잉크-젯 프린팅 및 유사한 기법에 의해 도포될 수 있다. 용액의 도포시에, 영역의 특정한 보호, 예를 들면, 포토레지스트 및 코팅 후의 제거에 의해, 또는 방법 자체에 의해, 예를 들면, 잉크-젯 프린팅과 같은 프린팅 방법에 의하여 버퍼 층 내에 구조물이 선택적으로 제조될 수 있다.

[0036] 코팅 및 건조는 일반적으로 배치(batch) 공정 및 연속 공정 모두로 수행될 수 있다. 더 낮은 취급 비용 때문에, 여기서 연속 시스템이 바람직하다(도 3 참조). 이들 시스템은 기재 밴드를 시스템 내에서 장력 하에 유지시키기 위한 능동 또는 수동 브레이크를 갖는 린싱(rinsing) 유닛을 포함한다. 이는 예를 들면, 소위 댄서(dancer) (정의된 장력을 갖는 이중 편향 롤러)에 의해 달성될 수 있다. 이어서, 기재 밴드는 침지조를 포함할 수 있는 코팅 유닛에 의해 인도된다. 가이드 롤러를 상이한 방식을 배열시킴으로써, 배스 내에서 코팅 용액으로부터 기재 밴드를 취출할 때 상이한 각도를 달성할 수 있다. 또한, 배스는 예를 들면, 개개의 구성성분의 용매 중의 용해도를 증가시키기 위해서 가열될 수 있다. 코팅 유닛은 본 발명에 따라 또한 추가의 상기 방법 중 하나(스핀-코팅 제외)에 따라 작동될 수 있다. 코팅 후, 코팅의 건조는 건조 구역 (건조 유닛) 수행된다. 상기 구역은 하나의 온도 및 몇가지 온도 및 온도 변화에서 모두 작동될 수 있다. 사용되는 용매의 비점보다 약간 아래인 낮은 온도 T1 및 비점 보다 높은 온도 T2를 갖는 적어도 2-단계의 건조가 유리하다. 상기 방법에 의하여 특히 균일한 따라서 균열- 및 공극이 없는 건조가 달성된다. 건조 후, 밴드는 권취 유닛 상에서 다시 권취된다. 밴드를 캐리어 파이프 상에 평평한 코일(솔레노이드)의 형태로 권취시키는 것은 이후의 어닐링 처리를 위하여 유리하다. 이는 코일 권취기의 동시적 회전 및 전형 이동에 의해 일어난다. 밴드를 위한 캐리어는, 예를 들면, 내열 세라믹 파이프 또는 코팅된 금속 파이프이다. 다양한 유닛, 특히 코팅 유닛 및 건조 유닛은 공정이 규정된 대기하에서 일어날 수 있도록 유리하게 배치된다. 다양한 유닛 내에서, 상이한 대기를 세팅하는 것이 유리할 수도 있다. 예를 들면, 코팅 배스로부터 용매의 과도한 증발을 피하고, 따라서, 코팅 용액의 농축을 피하기 위하여 코팅 유닛 내에서 용매의 보다 높은 증기압이 유리할 수도 있다.

[0037] 본 발명에 다른 코팅에 의해 달성되는 텍스처링 외에도, 후속의 어닐링 처리의 공정 파라미터가 코팅 공정의 기술적인 적용성 및 경제를 위하여 결정적으로 또한 중요하다. 본 발명에 따라 증착된 버퍼 층의 경우, 심지어 통상적인 코팅 용액 또는 용매에서 보다 상당히 낮은 온도에서 결정화를 세팅한다. 정제된 표면은 또한 금속 기재 밴드의 텍스처가 보다 빨리 그리고 흠결 없이 버퍼 층으로 전달되는 것을 가능하게 하는 것으로 보인다. 어닐링 처리를 위한 전형적인 방법에 대한 온도는 800-900℃로 확인되었다.

[0038] 최초로 본 발명에 따른 코팅에서, 낮은 어닐링 온도는 최종 어닐링 처리가 코팅 및 건조를 차례로 하여 연속적으로 수행될 수 있도록 연속 코팅 장치가 배치되는 것을 가능하게 한다. 이는 요구되는 높은 온도, 따라서, 기재밴드의 유도된 연화에 의해 방지되며, 이는 잡아당김에 의하여 밴드가 장비를 통하여 이송되도록 한다.

[0039] 하기 실시예를 이들로 제한되지 않으면서 인용될 수 있다.

## 실시예

[0040] 실시예 1

[0041] 재현가능한 테스트에서,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO)를 버퍼 층으로서 텍스처화된 금속 밴드에 도포하였다. 금속 밴드는 순수한 니켈 밴드이다. 텅스텐의 비율을 8%가 되도록 합금시킴으로써, 본 실시예에서의 코팅의 결과에 영향을 미치지 않으면서 밴드의 인장 강도를 증가시킬 수 있다. 또한, 기타 합금, 예컨대, 예를 들면, Ni-O, 1% Mn이 본 실시예에서의 최종 결과에 영향을 미치지 않으면서 사용될 수 있다. 비교 테스트에서, 상이한 코팅 용액이 사용되는데, 제1 용액은 종래 기술에 해당하는 한편, 제2 용액은 본 발명에 따른 것이다.

[0042] 란탄(III) 및 지르코늄(IV)-(2,4)펜탄디오네이트 (아세틸 아세토네이트) (란탄 (III)-(2,4)펜탄-디오네이트,  $\text{La}[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ : 알파 애사르(Alfa Aesar), 99.9% (REO), 분말, 융점: 143℃; 지르코늄(IV)-(2,4)펜탄디오네이트,  $\text{Zr}[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]_4$ : 스트렘 케미칼스, ≥98%, 결정성)이 두 코팅 용액의 기본이 된다. 양

용액은, 버퍼 화학량론에 따라  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  에 대하여 0.1 M 농도로 맞추었다. 결과에 영향을 미치지 않고 인취 속도를 변화시킴으로서 한계(0.05-0.4M) 이내에서 보다 높은 또는 낮은 농도가 보상될 수 있다(하기 참조). 금속 함량의 특정한 세팅을 위하여, 출발 물질을 ICP-OES (유도 커플링된 플라즈마 광학 방출)에 의해 특성화시킨다. 용액 1을 위한 용매로서, 아세틸 아세톤 (2,4-펜탄디온,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ : 머크(Merck), 분석용,  $\geq 99.5\%$ , 융점:  $-23^\circ\text{C}$ , 비점:  $140^\circ\text{C}$ , 인화점:  $34^\circ\text{C}$ )가 이소부틸아민 (1-아미노-2-메틸프로판,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ : 머크, 합성용,  $> 98\%$ , 융점:  $-85^\circ\text{C}$ , 비점:  $68^\circ\text{C}$ , 인화점:  $-10^\circ\text{C}$ )을 첨가하여 사용되고, 용액 2에 대하여는 프로피온산 (프로피온산,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ : 머크  $\geq 99\%$ , 융점:  $-21^\circ\text{C}$ , 비점:  $141^\circ\text{C}$ , 인화점:  $50^\circ\text{C}$ )이 사용되었다.

[0043] 코팅은 디핑 장치에 의해 크기  $10 \times 10 \times 0.08 \text{ mm}^3$ 의 기재편 상에서 수행되었다. 샘플을  $0.2 \text{ cm/s}$ 의 속도 및 용액 표면에 대하여  $90^\circ$ 의 각도로 코팅 용액으로부터 꺼냈다. 속도는  $0.05 \text{ cm/s}$ 까지 감소될 수 있다; 낮은 속도는 너무 작은 층 두께를 생성시킨다. 속도는  $0.5 \text{ cm/s}$ 까지 증가될 수 있다; 상기 속도 이상에서는, 과도한 층 두께가 생성되고 후속의 온도 처리 방법에서 균열을 형성시키는 경향이 있다.

[0044]  $60^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 이내로 공기 중에서 건조시킨 후, 샘플을 상이한 어닐링 처리하였다. 건조는 용매의 비점 (메탄올;  $64.5^\circ\text{C}$ ) 이하에서 수행하여 비등에 의한 기포생성을 방지하였다. x-레이 회절 다이어그램 (도 4)은 모든 샘플에서 양호한 텍스처를 나타냈고, x-레이 회절 패턴에서의 LZO (222) 반사의 오차 뿐 아니라 (h00) 반사의 현저하게 보다 높은 세기 때문에 용액 2로 제조된 샘플의 텍스처가 보다 양호한 것으로 평가되었다. 버퍼 층의 결정화에 필요한 현저하게 저하된 공정 온도가 특히 강조되었다. 용액 1의 경우,  $1100^\circ\text{C}$  (1 시간)가 요구되는 반면, 용액 2의 경우,  $1000^\circ\text{C}$  보다 상당히 낮은 온도, 예를 들면,  $800^\circ\text{C}$  또는  $900^\circ\text{C}$ 의 온도의 어닐링이 각각의 경우에 도 4에 따라 수행될 수 있다. 두 경우 모두에 있어서, 불활성 기체 대기 ( $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ )가 요구된다. 불활성 기체 대기는 이 경우, 한편으로, 금속 밴드가 산화되지 않고, 다른 한편으로, 산화물 층이 여전히 형성될 수 있도록 선택된다.

[0045] 층의 x-레이 회절 다이어그램이 용액 사이에서 약간의 차이점을 이미 보이고 있지만, 명백한 차이점은 버퍼 층의 최상층의 나노미터 범위의 텍스처를 보여주는 RHEED 이미지를 통해 볼 수 있다. 도 5는 금속 기재 및 버퍼 층의 극점 뿐 아니라 상이한 층의 RHEED 이미지를 나타낸다.

[0046] 예측된 바와 같이, 극점은 약간의 차이점 만을 보이고, RHEED 이미지는, 용액 1(종래 기술에 따른 코팅 용액)의 경우 회절 고리만을 보인다. 회절 고리는 공간 상에서 결정자의 불규칙적인, 무작위 배열을 나타낸다 - 즉, 시험된 버퍼 층의 외부 영역 내에서 텍스처가 전혀 발견되지 않는다. 이와 반대로, RHEED 이미지는 용액 2로 증착된 버퍼 층이 버퍼 층의 표면에 이르기까지 검사된 영역에서 강한 수준의 텍스처링에 상응하는 불연속적인 반사를 나타낸다.

#### [0047] 실시예 2

[0048]  $\text{Y}_2\text{O}_3$  도 재현가능한 방식으로 CSD 공정을 통하여 텍스처화된 금속 밴드 ( $\text{Ni}-5\% \text{ W}$ )에 도포되었다. 비교 테스트에서, 상이한 코팅 용액이 실시예 1에서와 같이 이미 사용되었다. 용액 1은 종래기술에 상응하는 반면, 제2 용액은 본 발명에 따른다.

[0049] 모든 테스트에서, 출발 물질은 Y(III)-2,4-펜탄디오네이트 (이트륨(III) 아세틸 아세토네이트,  $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ : 알파 애사르,  $99.9\%$ , 분말)이었다. 초기의 전구체 용액은 2-메톡시에탄올 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ : 머크, 분석용, ACS,  $99.3\%$ , 융점:  $-85^\circ\text{C}$ , 비점:  $124-125^\circ\text{C}$ , 인화점:  $46^\circ\text{C}$ ) 또는 아세틸 아세톤 (2,4-펜탄디온,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ : 머크,  $\geq 99.5\%$ , 융점:  $-23^\circ\text{C}$ , 비점:  $140^\circ\text{C}$ , 인화점:  $34^\circ\text{C}$ ), 메탄올 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ : 머크, 분석용, ACS, ISO,  $\geq 99.8\%$ , 융점:  $-98^\circ\text{C}$ , 비점:  $64.5^\circ\text{C}$ , 인화점:  $11^\circ\text{C}$ ) 및 이소부틸아민 (1-아미노-2-메틸프로판,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ : 머크, 합성용,  $> 98\%$ , 융점:  $-85^\circ\text{C}$ , 비점:  $68^\circ\text{C}$ , 인화점:  $-10^\circ\text{C}$ ) (아세틸 아세톤 중의 5-20% 이소부틸아민)을 사용하여 종래 기술에 상응하는 용매로서 제조되었다. 본 발명에 상응하는 전구체 용액의 제조에서, 이들 용매들은 45 내지  $100\%$ , 바람직하게는  $90-100\%$ 까지 프로피온산 (프로피온산,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ : 머크,  $\geq 99\%$ , 융점:  $-21^\circ\text{C}$ , 비점:  $141^\circ\text{C}$ , 인화점:  $50^\circ\text{C}$ )으로 대체된다.

[0050] 검사되는 용액의 농도는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 에 대하여 0.125 M로 정해졌다.

[0051] 코팅은 디핑 장치를 사용하여 크기  $10 \times 10 \times 0.08 \text{ mm}^3$ 의 기재편 상에서 수행되었다.  $0.1 \text{ cm/s}$ 의 속도 및 용액

표면에 대하여 90°의 각도에서 코팅 용액으로부터 샘플을 꺼냈다.

- [0052] 60℃에서 1시간 이내로, 이어서, 90℃에서 0.5시간 이내로, 공기 중에서 건조시킨 후, Ar/5% H<sub>2</sub> 중에서 1시간 동안 1000℃ 샘플을 어닐링 처리하였다.
- [0053] 프로피온산을 사용하여 제조된 층의 x-레이 회절패턴은 종래 기술에 따라 수득한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층 보다 높은 세기의 (h00) 반사를 명백하게 나타낸다. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400) 반사의 가장 높은 세기는 용매 조성물에서 50%의 프로피온산 함량으로 제조된 버퍼 층상에서 측정되었다. 샘플의 양호한 텍스처는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222) 반사의 오차에 의해 또한 확인될 수 있다(도 6).
- [0054] 프로피리온산의 첨가 없이 제조된 층의 극점은 평면내(in-plane) 텍스처를 보인다. RHEED에 의한 연구는 이들 층이 표면까지 동일한 품질로 텍스처화되지 않은 정도가 아니라, 표면 상에 무정형 또는 다결정성 부분이 여전히 존재한다는 것을 밝혔다. 이와 반대로, 평면내 텍스처는 본 발명에 따라 제조된 층에서는 표면에까지 존재한다(도 7).
- [0055] 실시예 3
- [0056] 본 발명에 따른 재현가능한 테스트에서, 텍스처화된 금속 밴드 (Ni-5% W)에 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZO)가 버퍼 층으로서 도포되었다.
- [0057] 란탄(III)- 및 지르코늄(IV)-(2,4)펜탄디오네이트 (아세틸 아세토네이트) (란탄(III)-(2,4)펜탄-디오네이트, La[CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O: 알파 애사르, 99.9% (REO), 분말, 융점: 143℃; 지르코늄(IV)-(2,4)펜탄-디오네이트, Zr[CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>: 스트렘 케미칼스, ≥98%, 결정성)가 코팅 용액의 재료로 사용되었다. 용액을 버퍼 화학량론에 따라 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 대하여 0.1 M 농도로 정하였다.
- [0058] 금속 함량을 정확하게 정하기 위하여, 출발 물질을 ICP-OES (유도 커플링된 플라즈마 광학 방출)에 의해 특성화하였다. 용액을 위한 용매로서, 프로피온산 (프로피온산, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH: 머크, ≥99%, 융점: -21℃, 비점: 141℃, 인화점: 50℃)이 사용되었다.
- [0059] 코팅은 연속 코팅 장치 내에서 5 x 0.1 mm<sup>2</sup>의 횡절단면 및 50 m의 길이를 갖는 기재 밴드 상에서 수행되었다.
- [0060] 상기 장치는 린스 유닛, 코팅 유닛, 건조 유닛 및 권취 유닛을 포함한다. 도 8은 도식적인 도면을 나타낸다. 밴드는 5 cm/min의 속도에서 10N의 인출속도로 시스템을 통하여 인출된다. 이 경우 장력은 사용되는 금속 밴드의 탄성 한계 미만이 되도록 선택된다. 코팅은 용액 표면에 대하여 70°의 인출(pull-out) 각도에서 수행되었다. 인출 각도는 20-90°의 범위 내에서 변화될 수 있으며, 여기서, 보다 작은 각도는 보다 큰 층 두께를 의미한다. 동일한 층 두께는, 예를 들면, 70° 및 5 cm/min 뿐 아니라 90° 및 5.8 cm/min의 조합에 의해 달성될 수 있다. 건조는 2단계로 수행된다. 예비건조는 용매의 비점 (메탄올/65℃) 미만의 온도인 60℃에서 50 cm 세그먼트 상에서 수행되고, 최종 건조는 90℃ 온도에서 100 cm 세그먼트 상에서 수행된다. 건조 후, 밴드는 20 cm 직경 및 100 cm 길이의 세라믹 파이프 (광옥(corundum)) 상에 나선 (슬레노이드) 형상으로 권취된다.
- [0061] 밴드는 캐리어 파이프와 함께 어닐링 퍼니스로 이동하고, 2시간 이내에 900℃의 온도에서 결정화된다.
- [0062] 선택된 짧은 샘플 상의 RHEED 및 x-레이 회절법에 의한 연구는 본 발명에 따른 실시예 1의 샘플의 측정의 결과와 일치하게 측정되었다.
- [0063] 실시예 4
- [0064] 본 실시예에서는, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZO) 및 가돌리늄-도핑된 산화세륨 (CGO) 층의 2층으로 구성된 버퍼 시스템이 적용되었다.
- [0065] 처음 두 층은 모든 상기 공정 단계를 거치면서 실시예 3에 따라 연속하여 도포되었다. 또한, 상기 다층 코팅 후에, 선택된 짧은 샘플 상의 RHEED 및 x-레이 회절법에 의한 연구는 본 발명에 따른 실시예 1의 샘플의 측정의 결과와 일치하게 측정되었다.
- [0066] 가돌리늄-도핑된 산화세륨에 대한 코팅 용액은 2-메톡시에탄올 중의 세륨(III)아세틸 아세토네이트 (세륨(IV)메

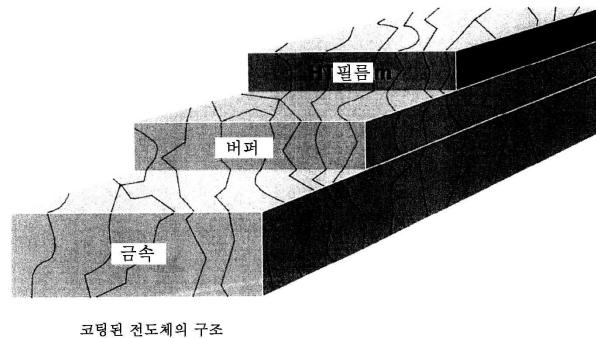
톡시에톡시드,  $Ce(CH_3OCH_2CH_2O)_4 \cdot xH_2O$ ; 알파 애사르; 99.9% 및 2 메톡시에탄올,  $CH_3OCH_2CH_2OH$ ; 시그마-알드리치 케미(Sigma-Aldrich Chemie) [Chemistry]; 99.8% 무수물, 비점  $124^\circ C$ ) 및 프로피온산 중의 Gd(III)아세틸 아세토네이트 (Gd(III)아세틸 아세토네이트,  $Gd(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$ ; 시그마-알드리치 케미, 99.9% 및 프로피온산,  $CH_3CH_2COOH$ : 머크,  $\geq 99\%$ , 융점:  $-21^\circ C$ , 비점:  $141^\circ C$ , 인화점:  $50^\circ C$ )를 포함하는 혼합물을 재료로 사용한다. 가돌리늄 대 세륨의 비는 0.01/1 대 0.1/1이다. 용액 농도는 0.2 M로 정하였다. 코팅 용액은 실시예 3과 유사하게 도포되었다. 결정화는 1 시간 이내에서  $1000^\circ C$ 의 온도에서 수행되었다.

[0067] 극점 및 RHEED 측정 (도 9)은 표면의 매우 양호한 결정 배향 및 높은 텍스처도를 나타낸다.

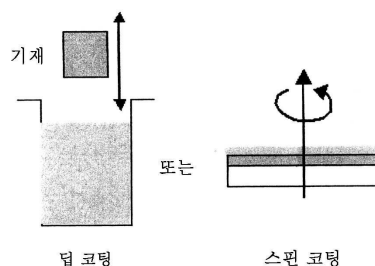
[0068] 가돌리늄-도핑된 산화세륨 층 대신에, 순수한 산화세륨 층이 대안으로 적용될 수 있다. 코팅 용액은 프로피온산에 용해시킨 Ce(III)-아세테이트, 2-프로판올 및 아세틸 아세톤 (Ce(III)-아세테이트,  $Ce(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$ ; 시그마-알드리치 케미, 99.9% 및 프로피온산,  $CH_3CH_2COOH$ : 머크,  $\geq 99\%$ , 융점:  $-21^\circ C$ , 비점:  $141^\circ C$ , 인화점:  $50^\circ C$  및 2-프로판올 (이소프로판올),  $(CH_3)_2CHOH$ ; 시그마-알드리치 케미, 99.5%, 비점  $82^\circ C$  및 아세틸 아세톤,  $CH_3COCH_2COCH_3$ ; 시그마-알드리치 케미,  $> 99\%$ , 비점  $140^\circ C$ )을 포함한다. 용매는 5:2:1의 비를 가지며, 여기서, 프로피온산 > 50%의 비율로 광범위하게 변화될 수 있다. 용액 농도는 0.25 M로 정해진다. 코팅 용액은 실시예 3과 유사하게 도포되었다. 결정화는 1 시간 이내에  $950^\circ C$ 의 온도에서 수행되었다. 극점 및 RHEED 측정은 가돌리늄-도핑된 산화세륨에 일치하는 결과를 나타내었다.

## 도면

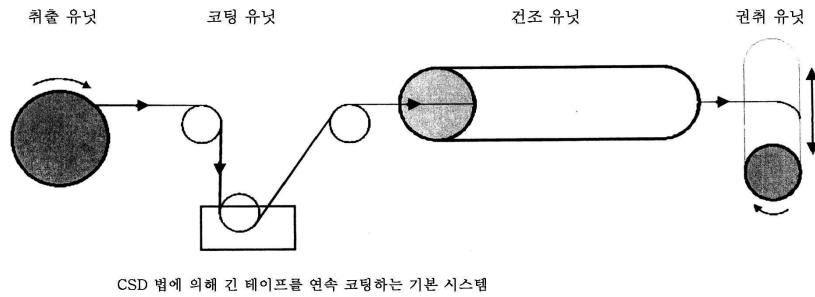
### 도면1



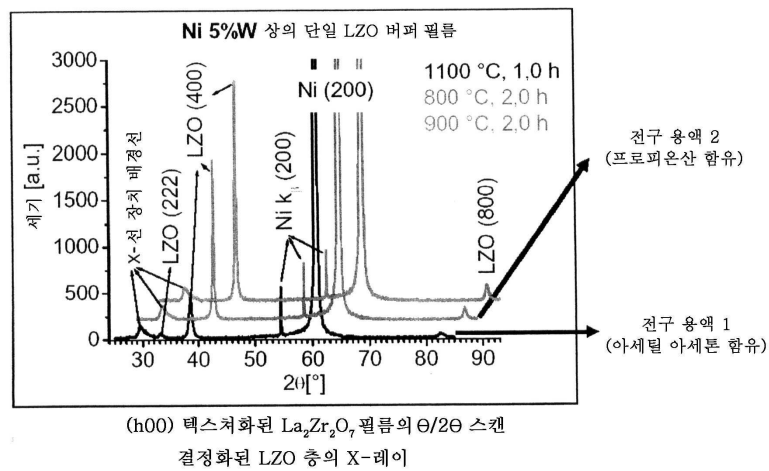
### 도면2



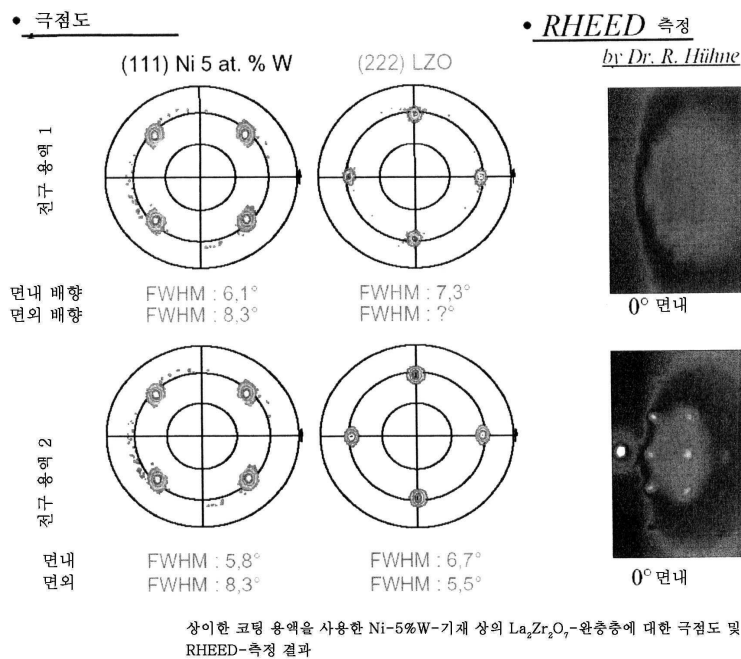
도면3



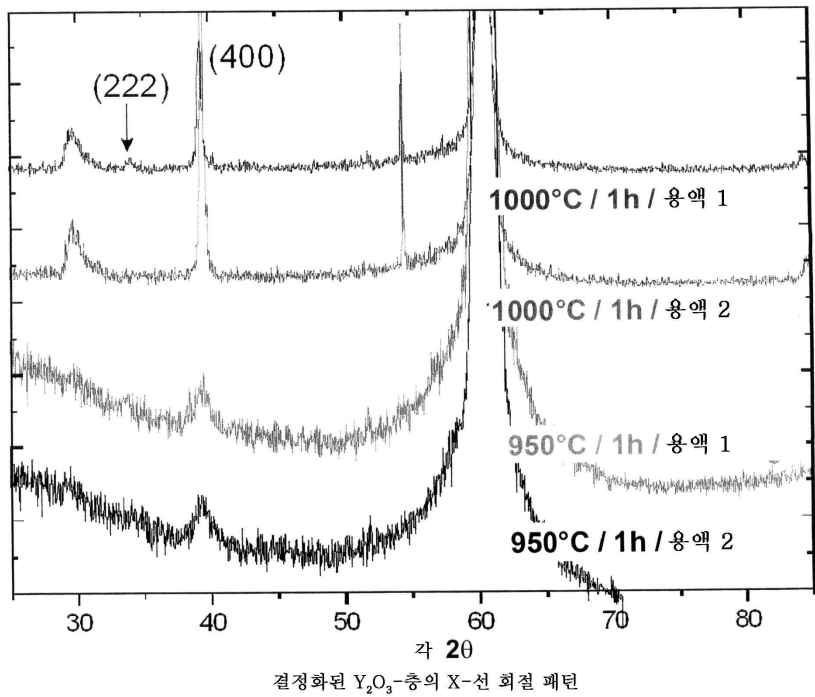
도면4



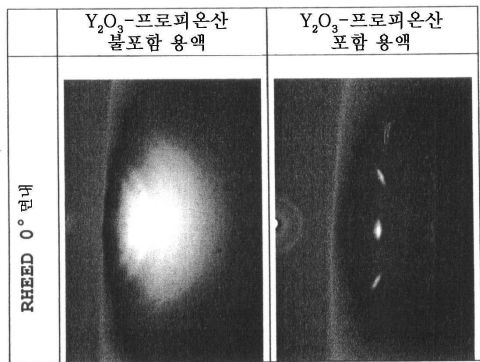
도면5



도면6

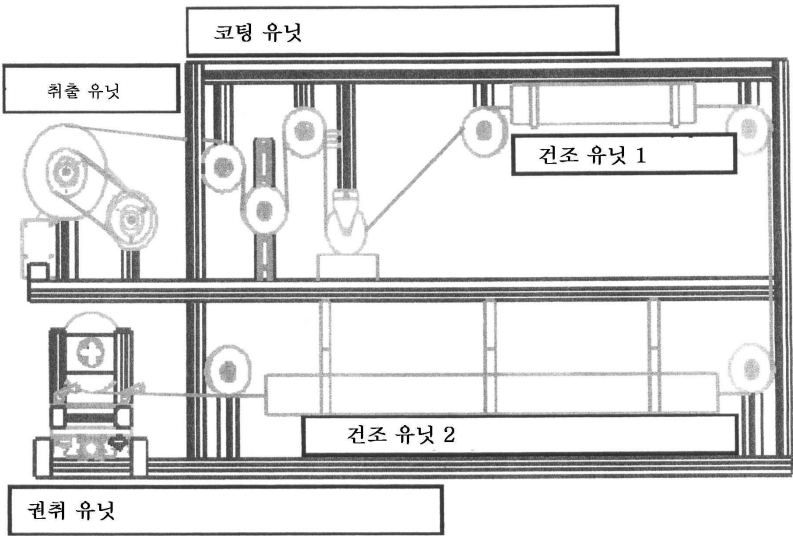


도면7



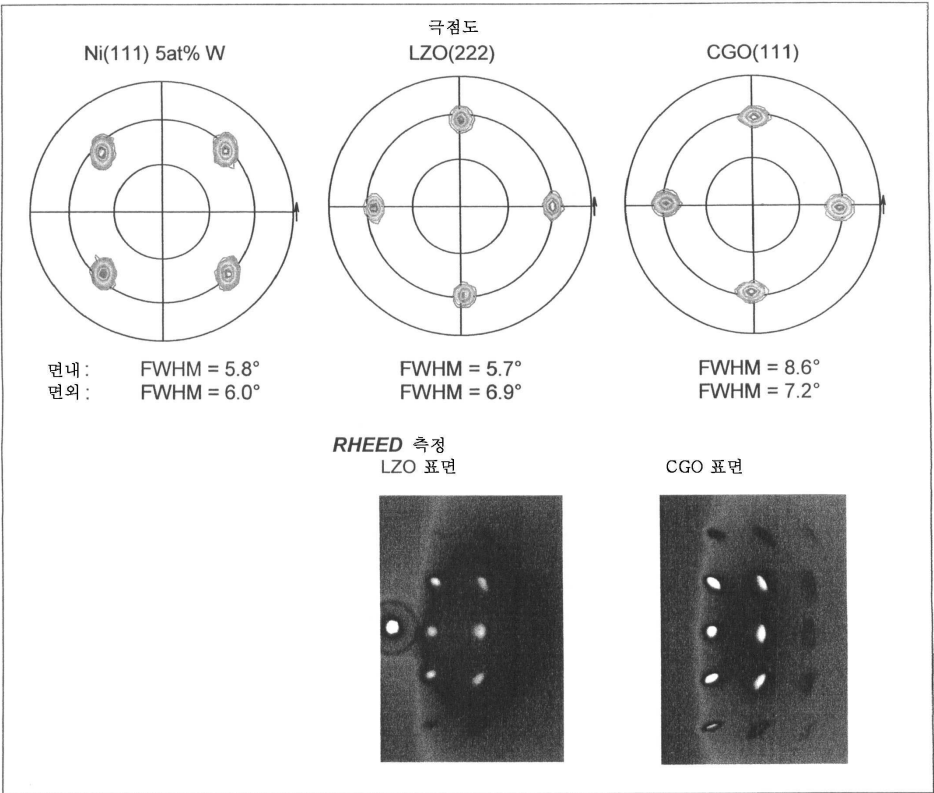
상이한 코팅 용액을 사용하여 제조한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-완충층에 대한 RHEED-측정 결과

도면8



CSD 법에 의한 완충층의 제조를 위한 기계의 도면

도면9



금속 기재(a), LZO층(b) 및 LZO 층 상의 CGO층(c)의 극점도;  
LZO(d) 및 CGO 표면(e)의 RHEED 측정