

폴리머를 첨가한 현탁용매에 따른 초전도 후막의 표면 특성

Surface Properties of Superconducting Thick Film with Suspension Solution added with Polymer

소대화*, 이영매*, 임병재*, 김태완*, 전용우**, 코로보바 나탈리아***

Soh Deawha*, Li Yingmei*, Lim Byungjae, Kim Teawan*, Jeon Yongwoo**, Korobova N.***

Abstract

YBCO superconducting thick films were prepared on Ag wire by electrophoresis in acetone and ethanol with chemically modified suspension. The addition of organic compounds, such as PEG, EG into suspension solution for improving critical current density was investigated. Surface state, deposition conditions, pore distribution and cracks were investigated by using SEM photographs. Controlling preparation conditions were studied for reducing these defects.

As a results, in acetone solution, the surface crack of samples was decreased with increasing PEG. On the contrary, the surface crack of sample was increasing with increasing the amount of EG. In ethanol solution without I₂, which was generally used for an electrolyte, the deposition time was longer than this of acetone. For that reason the sample deposition in ethanol suspension was needed with enough stirring time for suspending YBCO powder and deposition time.

Keywords : Electrophoresis, Surface Density, Pore Distribution, PEG, EG

1. 서 론

고온 초전도재료의 실용화 개발 노력과 함께 이를 코일 또는 테이프 형태의 선재(wire)로 가공하여 무선선 전력시스템, 전력저장, NMR용 고자계 발생장치 등의 다양한 활용성을 실현시키기 위한 연구노력이 활발하게 진행되고 있다^[1].

산화물계 초전도체들을 금속계 초전도선재와 같은 방법으로 제조하는 데는 여러 가지 어려움이 있고, 현재 가장 선호되는 PIT법 역시 제작 설비 및 제작 단가가 고가인 단점으로 인해 상용화에 어려움을 겪고 있다^[2]. 일반적으로 초전도선재의 실제적인 전기적 응용을 고려할 때, 임계온도(T_c), 임계자장(H_c), 임계전류밀도(J_c)의 세 가지 파라미터가 중요하다고 할 수 있으나 제조공정에서는 임계전류밀도가 제일 중요하다^[3]. 그것은 임계온도나 임계자장은 물질고유

의 특성치로 제조 공정이 어느 정도 확립되면 그 값이 크게 변하지 않으나 임계전류밀도는 초전도체의 미세 조직, 즉 표면의 균일성과 밀도에 따라 그 값이 크게 변화한다. 그러므로 초전도체의 미세 조직은 선재 제작공정이나 열처리공정 등에 따라 매우 민감하며 중요하다.

본 논문은 전기영동전착법을 이용한 선재 제조기술을 이용하여 원활한 전착막 형성과 자연건조과정 및 열처리 과정 중에 발생하는 시편 표면의 크랙 발생을 감소시켜 전착 후막의 균일성과 치밀성을 향상시키기 위하여 현탁용매에 폴리머를 첨가한 방법으로 연구를 수행하였다.

실험에서는 아세톤과 에탄올을 현탁 용매로 이용하였고, 전착 후막의 균일성과 치밀성을 향상시키기 위하여 첨가제로써 유기화합물 (polymeric organic compound)인 PEG와 유기화합물 단량체 (single organic compound)인 EG를 첨가하여 각 샘플의 전착 상태를 관찰, 비교하였다.

* 명지대학교 전자정보통신공학부

** 성덕대학 전자과

*** 카자흐스탄 C.P.I 연구소

2. 실험방법

초전도 현탁용매 제작 방법은 먼저 첨가제인 PEG를 사용하였을 경우 아세톤 25ml에 I₂를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우, 에탄올 25ml에 I₂를 첨가하지 않은 경우로 각각 제작하였다. EG의 경우에는 아세톤 25 ml와 전해 첨가제로 I₂ 0.0025g을 첨가하여 제작하였다.

현탁액 제조는 먼저 아세톤 용매인 경우 전해질인 I₂와 YBCO 초전도 분말 0.25 g을 혼합한 후, 초음파 진동기를 이용하여 현탁시켰으며, 에탄올 용매는 I₂를 첨가하지 않은 대신 충분한 전착시간을 부여하였다. 전착 모재로는 Ag를 사용하였다. 연구 진행 결과 아세톤 현탁액의 경우에는 DC 150 V를 전착 전압으로 인가하여 Ag 모선(φ0.8)에 YBCO분말을 전착시켰다^[4]. 에탄올 현탁액의 경우에는 100 V의 전착전압으로 60초, 90초의 전착시간으로 전착하였으며, 전착후 시편은 공기중에서 자연건조를 시켰다. 열처리 과정으로 930℃에서 24시간 동안 소결처리를 수행하였고, 제작이 끝난 시편의 표면을 SEM 사진을 이용하여 관찰하였다. 그림 1은 본 실험에 사용된 전기영동장치의 개략도이다.

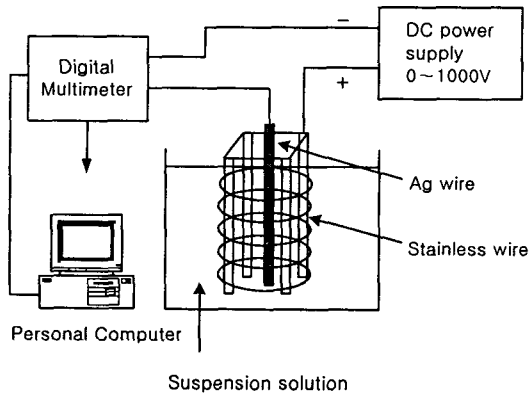


그림 1. 전기영동전착 장치의 개략도
Fig. 1 Schematic diagram of electrophoretic deposition system.

3. 결과 및 고찰

아세톤 현탁액은 에탄올 현탁액과는 달리 전해질인 I₂를 첨가해야만 원활한 전착이 이루어졌다. 이는 에탄올과는 달리 YBCO 분말 자체만으로는 표면전하의 형성이 미흡하므로, 이를 위하여 I₂와 같은 전해질이 요구된다. 이온전해질인 I₂의 양이

증가되면 분산액 내의 표면전하에 의한 이온 전도율이 증가하여 전착전류와 함께 전착량도 증가된다.

에탄올을 현탁용매로 사용한 경우는, 에탄올은 아세톤보다 점성이 크므로 현탁상태의 지속 시간이 길다는 장점이 있다. 또한 전기이동도도가 아세톤 보다 우수하므로^[5] 전해질로써 I₂를 사용하지 않아도 된다. 때문에 I₂를 사용할 경우 일정량 이상에서는 H⁺ 이온의 과다한 생성으로 H₂ 기포가 발생할 경우 전착을 방해하고, H₂가스의 발생 등이 원인이 되어 시편 표면의 기공 및 크랙 발생현상이 다르게 나타나므로, 이를 제어하여 크랙발생률을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다^[6].

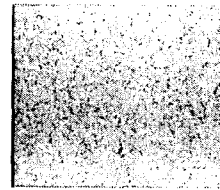
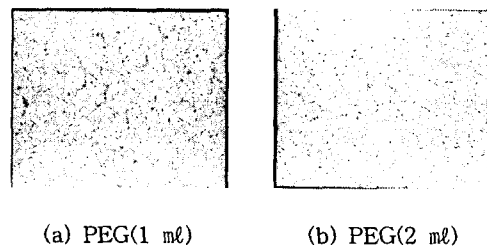


그림 2. 아세톤 현탁용매에 I₂를 첨가하여 제작한 시편의 표면 SEM 사진

Fig. 2 SEM photograph of sample in acetone suspension solution added with I₂.

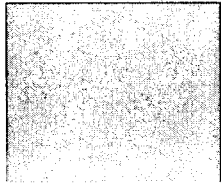
그림 2는 아세톤 현탁액에 I₂를 첨가하고 제작한 시편의 SEM사진으로써, I₂의 영향으로 시편의 표면에 미세한 기공과 크랙이 많이 발생된 것을 관찰할 수 있다.

그림 3은 이러한 요인을 제거하기 위하여 현탁액에 PEG (1wt.%)를 1~3 ml 씩 각각 첨가한 시편의 표면 SEM 사진을 나타낸 것으로 PEG의 첨가량에 따라 표면의 크랙현상이 감소되는 것을 볼 수 있으며, PEG를 3 ml 첨가하였을 때 크랙 현상이 현저하게 감소하였다. 이러한 이유는 PEG가 입자간의 접촉을 도와 크랙 발생을 억제하는 역할을 하여 전착 입자의 밀도를 증가시키고 표면의 균일성도 향상되었음을 알 수 있다^[6].



(a) PEG(1 ml)

(b) PEG(2 ml)

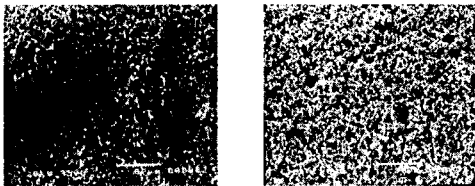


(c) PEG(3 ml)

그림 3. 아세톤 현탁용매에 PEG를 첨가한 시편의 표면 SEM 사진

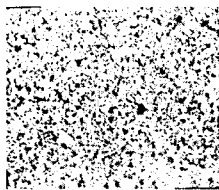
Fig. 3 SEM photographs of samples added with PEG(1~3 ml) in acetone suspension solution.

그림 4는 현탁용매로 에탄올을 이용하여 첨가제를 사용하지 않은 상태에서 전착시킨 시편의 표면사진이다. 그림 4(a), (b)는 전착시간을 각각 60초, 90초 동안 전착시킨 시편의 SEM 사진이고, 그림 4(c)는 3%PEG를 1 ml 첨가하여 90초 동안 전착하여 제작한 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다.



(a)

(b)



(c)

그림 4. 에탄올 현탁용매를 사용하여 제작한 시편의 표면 SEM 사진

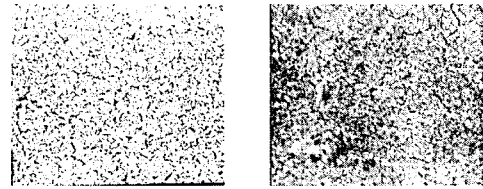
Fig. 4 SEM photographs of samples with ethanol solution.

(a) 60sec without additive

(b) 90sec without additive

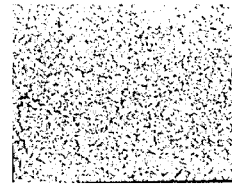
(c) 90sec added with PEG 1 ml

PEG를 첨가하지 않은 시편은 전착시간이 증가할수록 표면의 크랙은 감소하였지만, 기공이 관찰되었으며, 표면 상태도 고르게 분포하지 않는 것으로 나타났다. PEG를 첨가한 경우에는 표면의 크랙은 거의 나타나지 않았으며 기공의 크기도 감소하는 것으로 관찰됐고, 표면의 분포도 첨가하지 않은 시편에 비해 고르게 나타났다. 그러나 아세톤 현탁용매에 비해 기공이 더 크게 나타나는 것으로 관찰됐다. 이는 열처리 과정 중에 잔존하는 현탁 용매의 연소 과정에서 아세톤에 비해 상대적으로 많은 H₂ 가스를 발생시키는 것으로 사료된다.



(a) EG(0.6 ml)

(b) EG(1.2 ml)



(c) EG(2.1 ml)

그림 5. 아세톤 현탁용매에 EG를 첨가한 시편의 표면 SEM 사진

Fig. 5 SEM photographs of samples added with EG(0.6~2.1 ml).

그림 5는 아세톤 현탁용매에 EG (1wt.%)를 0.6~2.1 ml 씩 첨가한 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 첨가제로 EG를 사용한 시편의 경우는 PEG와는 달리 첨가량이 증가할수록 표면의 크랙 현상이 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 이는 아세톤을 용매로 사용하여 시편을 제작할 때는 전해질인 I₂가 필요로 되기 때문에 I₂에 의한 시편 표면의 기공이 원인이라 할 수 있다. 또한 자연건조 과정 후에도 EG는 시편의 입자 내에 잔존하기 때문이며, 열처리과정을 수행할 때 연소되어 공기중으로 배출되는 과정에서 시편에 크랙을 발생시키는 요인이 되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 논문은 전기영동전착법으로 PEG 및 EG의 첨가한 현탁용매를 사용하여 Ag 모선 위에 YBCO 초전도분말을 전착시켜, 초전도후막 선재를 제작한 연구로써, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 아세톤 현탁액에 I_2 를 첨가한 경우, PEG 첨가량이 증가할 수록 표면의 균열 현상은 감소되었고, I_2 를 첨가하지 않은 시편은 PEG가 3[wt.%]일 때, 표면의 기공 및 크랙 현상이 현저하게 감소되었다.
2. 에탄올을 현탁용매로 사용한 경우 1 ml의 3% PEG를 첨가한 시편에서 PEG를 첨가하지 않은 시편보다 개선된 표면을 얻을 수 있었다.
3. 현탁상태의 지속시간을 개선하기 위해 에탄올을 사용한 시편은 PEG의 첨가에 따라 표면의 상태는 개선되었으나 아세톤 현탁용매를 사용하여 제작한 시편보다 많은 기공이 발생하였다.
4. EG를 첨가한 시편은 첨가량이 증가할 수록 오히려 크랙이 증가하였다.

전기영동현상을 이용하는 전기영동전착법은 첨가제로써 전착효과를 위하여 I_2 를 사용해야 하는 경우가 있다. 그러나 I_2 를 사용할 경우 발생하는 초전도선재 표면의 기공 및 크랙 발생 등의 문제점을 해결하기 위하여 폴리머 PEG를 사용함으로써 충분히 표면의 기공 및 크랙 현상을 감소시킬 수 있었으며, I_2 를 대체할 수 있는 물질과 현탁용매에 대한 지속적인 연구 개발을 통하여 보다 개선된 초전도선재 제작이 가능할 것으로 판단된다.

감사의글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동연구사업(I-00-042)과 외국인과학자유치사업('99RU10-015)의 지원으로 수행되었음에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. K. Wu, J. Ashburn, C. W. Chu, et al, *Phys. Rev. Lett*, 58, 908(1987).
2. 한국전기연구소 "초전도선의 신가공 및 코일용용 기술 개발" 과학기술부최종보고서, (1998).
3. Shinichi Sugiyama, et al., "(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Films by Multiple Electrophoretic Deposition/Sintering Processing", *Jap. J. of Appl. Phys.*, Vol.30, No.9b, pp.2170-2173, 1991
4. Soh D., Shan Y., Park J., Li Y., Cho Y. Preparation of YBCO superconducting thick film by electrophoresis. *Physica C*. Vol. 337. N 1-4, 2000. Pp. 44-48.
5. Hideyuki Negishi, "Preparation of TB(S)CCO Superconductor Coating by Electrophoretic Deposition Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 35, pp.4302-4306, 1996
6. Soh D.W., Park J.C., Li Y.M., Chu S.N., "Preparation of YBCO Superconducting Wire by Electrophoretic Thick Film Deposition", *J. KIEEME*, Vol.12, No.10, pp.937-944, 1999.