알코올계 이용한 YBCO 초전도 전기영동전착막의 제작

Preparation of Electrophoretic deposited YBCO superconducting film with alcohol-based suspension

소대화*, 박정철**, 추순남**, 전용우***, 조용준*

Soh Deawha*, Park Jungcheol**, Chu soonnam, Jeon Yongwoo***, Cho Yongjoon*

*명지대학교 전자정보통신공학부, 경원전문대학 전자과**, 성덕대학***

Abstract

In electrophoresis, it is studied to get best condition of suspension media with alcoholic system for superconducting film. High-temperature superconductor films of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ were fabricated by electrophoretic deposition(EPD) from alcohol-based suspension. Maximum stability is observed for the suspension containing iso-alcohol as dispersion medium. However, for the formation of a dense and adherent coating of YBCO on a silver substrate by EPD, the best results were obtained in mixing PrOH and BuOH suspension. The superconducting critical current density(J_c) was 1,200 A/cm^2 for the films deposited in 30% iso-PrOH and 70 % iso-BuOH suspension.

Key Words : electrophoretic deposition, superconductor, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films

1. 서론

전기영동전착법(Electrophoretic Deposition Method)은 1807년에 Reuss에 의하여 발견되었고, 그 후 금속, 세라믹스, 유리 등 여러 가지 분야에 대한 연구가 진행되어 왔다. 현재, 전기영동전착법은 내마모성, 내식성, 내산성의 막형성에 많이 응용되고 있으며 또한 초전도 후막의 제작에 이용되고 있다. 전기영동전착법을 이용한 선재 제조기술은 기존에 이용되는 IBAD(Ion Beam assisted depositon)법, RABiTS(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate)법, PIT (Powder-In-Tube)법, Dip Coating법, PAIR(Pre-Annealing Intermediate Rolling)법 등[1,2]보다 비교적 간단한 장치를 사용하여, 다양한 크기의 형상 기판에서 균일하고 치밀한 전착 후막을 얻을 수 있으며, 막두께의 제어가 용이하다는 이점이 있다. 이러한 전기영동전착법의 가장 중요한 기본요소로써 현탁용매의 선정은 최종 시편에 상당한 영향을 미치므로 현탁조건의 특성을 확립하는 것이 가장 중요한 요소중의 하나로 제기된다. 현재까지 수행한 연구로는 아세톤 용매를 사용하여 YBCO 초전도체 후막을 제작하는 연구가 수행되었으며, 비교적 좋은 결과들이 얻어지고 있다[3]. 하지만 아세톤과 같은 용액은 그 휘발성이 강하여 전착 후 열처리 수행 전의 건조과정에서 막의 표면에 미세한 크랙을 발생시키는 원인을 제공하므로, 이에 대한 대응연구가 필요하게 되었다.

본 연구는 전기영동법을 사용하여 YBCO초전도체 후막 제작을 위하여 위에서 제기한 현탁용액에 따른 크랙 발생문제와 그에 따른 초전도성의 저하를 감소시키기 위하여 아세톤 이외의 알코올 계열의 용매를 사용하여 후막을 제작하였고, 각각의 용매에 따른 전착 특성 및 제작된 선재 시편의 특성을 연구하였다.

2. 전기영동법의 전착이론

전기영동현상은 용매속에 분산된 하전입자나 이온입자의 표면에 발생하는 전기이중층[4]에 의해 일어나는 현상으로써 미립자의 용액계면에 전기이중층이 발생할 경우, 입자 표면이 양 혹은 음으로 하전되고, 전기장을 인가하면 입자들이 표면의 전하와 반대의 극성을 띠는 전극을 향해 이동하여 전착된다. 이러한 이유로 용매의 특성은 전기영동전착에 영향을 주는 중요한 파라메터로 작용한다.

분산 용매에서 전하를 띤 입자는 그림 1에서와 같이 외부로의 Helmholtz층의 용액은 적어도 입자에 고정되고, 그 외부의 Gouy-Chapmann층은 어디론가 유동하려고 하는 계면을 생성시킨다. 입자와 비교적 먼 곳의 전위를 기본 전위로 하면 그 유동계면에 발생하는 전위를 ξ 전위로 나타낸다. 이 분산 용매에 가해지는 전기장을 구동력으로 하여 입자는 영동속도 u로 이동하게 되는데 u는 전기장의 크기 E, 분산용매의 점도 η, 유전율 ε, 하전체의 특성에 의존하여 결정되고, 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[5].

$$u = \varepsilon E \xi / 6\pi\eta \qquad (1)$$

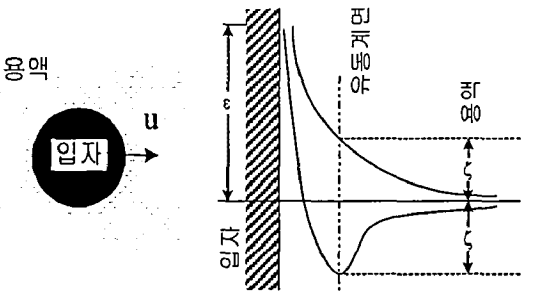


그림 1. 입자의 전기영동과 ξ 전위
Fig. 1 Electrophoresis of particles and zeta potential

이때 전착에 필요한 전압을 인가하면 전극간의 전위는 물질 이동에 필요한 전위 구배를 유지하게 된다. 저항은 전해질의 양 등으로 제어하지만 이것이 불충분하면 전착이 이루어지지 않으며, 전해질이 과량으로 존재하게 되면 전위 구배가 평탄하게 되어 전기영동이 일어나지 않는다.

3. 실험방법

실험에 사용된 현탁용매로는 순수한 알코올계로 휘발성이 아세톤보다 낮은 에탄올, 이소부탄올, 이소프로판올을 사용하였다. 초전도 분말의 충분한 분산을 위하여 전착용 분말의 입자 크기를 2~6 ㎛ 사이의 주된 분포를 갖도록 YBCO 초전도 분말을 충분히 분쇄하여 사용하였다. 현탁액은 입자 0.25 g을 25 ㎖의 알코올 용매에 분산시켜 제작하였다. 또한 분말의 충분한 분산을 위하여 초음파 진동기를 이용하여 30분간 충분히 현탁시켰으며 전착 모재로 φ=0.8 ㎜의 직경을 갖는 Ag 선을 사용하였다[6].

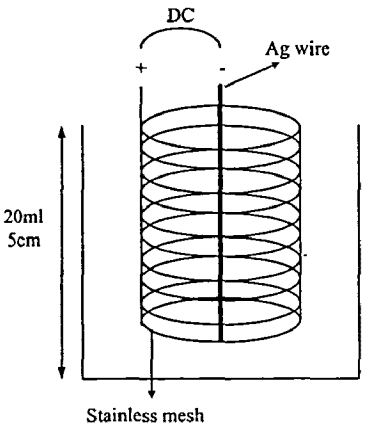


그림 2. 전기영동장치의 개략도
Fig. 2 Schematic diagram of electrophoresis

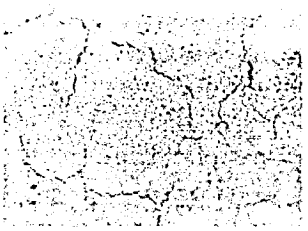
용액의 물리적 특성에 따라 초음파 분산을 시키는 동안 초음파에 의한 진동에 따른 매질(증류수)의 온도 상승으로 인한 용액의 휘발을 억제하기 위하여 얼음을 사용하여 일정한 온도를 유지시켰으며, 전착전압과 전착시간을 조정하여 약 30~40 ㎛ 두께의 막을 형성시켰다. 전착을 통하여 형성된 후막은 약 24시간 자연 건조시킨 후 910℃에서 8시간 열처리과정을 수행하였다. 제작된 시편은 SEM과 4-단자법을 사용하여 표면상태 및 전류밀도를 측정하였다.

4. 결과 및 검토

에탄올 용매를 현탁용매로 사용한 경우 단위 길이에 대한 전착 전압을 100 V/㎝로 하여 1.5 min 동안 전착시킨 결과 약 10 ㎛ 정도의 막을 얻을 수 있었다. 그림 3(a)의 SEM 사진과 같이 입자의 크기에

비해 상대적으로 매우 얇게 전착이 이루어졌으며 이로 인해 표면에 발생하는 미세한 크랙으로 인해 전착막의 전류 밀도를 감소시키는 요인으로 작용하여 임계전류가 거의 0에 가깝게 측정되었다. 또한 전착전압을 200 V/㎝에서 3 min 동안 전착시킨 경우의 시편은 약 25 ㎛ 두께의 막을 얻을 수 있었다. 그러나 그림 3(b)와 같이 표면 상태가 고르지 못하였고 크랙이 많이 발생되었다. 또한 에탄올의 전기전도율이 매우 낮으므로 전착전압과 전착시간을 증가에 따른 막의 두께변화가 확연하게 나타나지 않았다.

(a)



(b)

그림 3. 에탄올 용액에서 전착된 YBCO 초전도체 막의 표면 SEM사진

Fig.3 Surface SEM photograph of YBCO superconductor wire deposited in acetone solution. (a) 100 V/㎝, 1.5 min. (b) 200 V/㎝, 3 min.

이소프로판올 용매를 현탁용매로 사용하여 YBCO 분말을 전착시키는 경우 에탄올에 비해 상대적으로 원활한 전착이 이루어졌다.

단위 길이당 전착전압 100 V/㎝에서 30초 동안 전착을 수행한 경우에도 약 30 ㎛의 막을 쉽게 얻을 수 있었다. 그러나, 그림 4와 같이 전착 표면이 고르지 못하고 거칠었으며, 열처리를 한 후 많은 크랙들이 발생하였다. 또한 막의 두께에 관계없이 표면 크랙은 항상 존재했으며 두께가 두꺼워짐에 따라 더욱 많은 크랙이 발생하였다.

이소부탄올 용매의 경우는 용매의 점성이 높아 매우 높은 전착전압이 요구될 것으로 예측할 수 있었다. 100 V/㎝에서 1 min 동안 전착했을 경우에는 외형상 선재에 YBCO가 전착된 것처럼 보이지만 열처리를 수행한 후를 관찰하였을 경우 거의 전착이 되지 않았음을 확인할 수 있었다. 전착전압을 300 V/㎝에서 2 min 동안 전착한 선재의 표면은 그림 5에 나타난 것과 같이 표면은 비교적 고른 분포를 나타냈고, 크랙 또한 적었으며 약 25 ㎛의 두께로 관찰되었다. 이는 부탄올 용매의 점성이 다른 용매에 비해 매우 크기 때문에 전기영동작용에 의한 것이라기보다 대부분 용매의 점성에 의하여 선재에 얇은 막을 형성한 것으로 볼 수 있다[7].

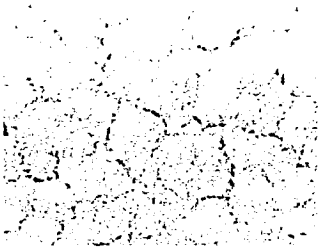


그림 4. 이소프로판올 용액에서 전착된 YBCO 초전도체 막의 표면 SEM사진

Fig.4 Surface SEM photograph of YBCO superconductor wire deposited in iso-PrOH solution. (100 V/㎝, 30 s)

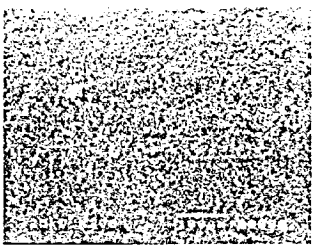


그림 5. 이소부탄올 용액에서 전착된 YBCO 초전도체 막의 표면 SEM사진

Fig.5 Surface SEM photograph of YBCO superconductor wire deposited in iso-BuOH solution. (300 V/㎝, 2 min.)

그림 3과 4에 나타난 실험 결과를 이용하여 각각의 단독용매를 사용하였을 경우에 나타나는 단점을 보완하기 위한 것으로 혼합용액의 특성을 이용하기 위하여 이소프로판올과 이소부탄올 혼합 용액으로

YBCO 후막을 전착시켰다. 전착 전압 200 V/㎝, 1 min의 전착 조건하에서 제작한 시편의 두께는 그림 6과 같이 용액의 혼합조건(이소프로판올 함량의 증가)에 따라 변화함을 확인하였다. 실험을 위해서 제작된 시편의 전류 밀도 값은 70%의 이소프로판올과 30%의 이소부탄올을 혼합한 용액에서 1,200 A/cm^2의 값을 얻을 수 있었다. 결과로써 단독용매를 사용하였을 경우 나타나는 단점을 물리, 화학, 전기적 성질을 고려하여 적절하게 혼합하였을 경우 기존의 현탁용매를 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

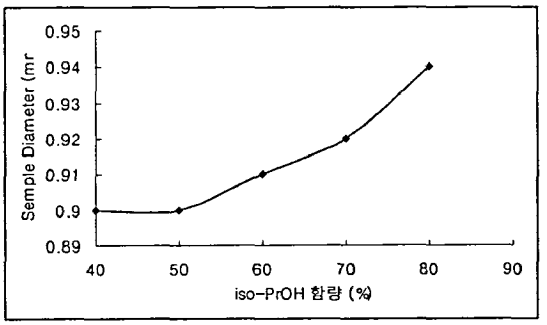


그림 6. 이소프로판올 함량에 따른 전착 후막의 두께 변화

Fig.6. The relation of deposited thick films and iso-PrOH contents.

5. 결론

전기영동전착법을 이용한 선재 제조 방법은 초전도 분말의 특성을 유지시키는 상태에서 충분한 양의 전착과 양호한 전착상태를 유지시키는 것이 요체이다. 이를 위해 사용되는 알코올계 현탁용매의 적절한 선택을 위한 본 실험의 결과는 다음과 같다.

YBCO 초전도체 분말을 전기영동법으로 전착시킬 때 각 용매의 물리적 특성에 따라서 전착조건이 동일하지 않으며, 전착된 막의 특성도 다르게 나타났다. 에탄올 용매에서는 전기전도율이 낮은 이유로 인가전압에 관계없이 전착이 매우 어려웠으며, 이소프로판올 용매를 사용한 경우에서는 전착막의 표면 불균일 현상으로 크랙 발생이 심하게 나타났다. 또한 점도가 비교적 큰 이소부탄올 용매를 사용한 경우에서는 점도의 지배적인 영향으로 유사한 전착조건에서 전착막의 형성이 충분치 못하며 높은 전착전압이 요구되었다. 따라서 각각의 용매가 지니고 있는 고유의 특징으로부터 상승효과를 얻기 위하여 혼합용매를 현탁액으로 구성하여 전착특성을 조사하였다. 그 결과, 이소부탄올과 이소프로판올을 혼합한 용매에서는 이소프로판올 함량의 증가에 따라 전착 후막의 두께도 증가하였으며, 이소프로판올과 이소부탄올의 혼합비가 7 : 3의 현탁용액에서 비교적 균일한 표면의 양호한 전착막을 얻었으며, 이 경우 현탁용매에 따라 제작된 시편들 중에서 가장 큰 전류밀도 값인 1,200 A/㎠의 J_c가 측정되었다.

이상의 연구결과를 바탕으로 적절한 혼합 구성을 갖는 알코올계 현탁용매를 제작하였을 경우 충분한 초전도 특성을 갖는 선재를 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

[1] M. K. Wu, J. Ashburm, C. W. Chu, et al, Phy. Rev. Lett, 58, 908(1987).

[2] 한국전기연구소 "초전도선의 신가공 및 코일응용기술 개발" 과학기술부최종보고서, (1998).

[3] J.C. Park, "A Study on the Crack Phenomenon and Critical Current Density Improvement of Superconductor Wire by EPD Method", 명지대학교 박사학위 논문 (1999)

[4] T. Osaka, N. Oyama, T. Ohsaka, "電気化学測定法", 自由アカデミ, (1998)

[5] N. Koura, T. Tsukamoto, et, "Preparation of Functional Material Films by Electrophoretic Deposition Method", Vol.46, No.6, (1995)

[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.

[7] J.H. Noggle, "Physical Chemistry", 2nd ed, (1989)