

측면보조전계 인가 형 전기영동전착 초전도후막

소대화* · 박성범* · 전용우**

Superconducting Thick Film by Lateral Field Assisted EPD

*명지대학교 전자공학과 · **성덕대학교 정보통신과

E-mail : dwshoh@mju.ac.kr

요 약

제작 장치와 공정이 간단하고, 두께제어 및 다양한 종류와 형태의 후막제작이 가능하며, 경제적인 효율성과 기술적 장점을 가지고 있는 전기영동전착방식으로 산화물계 고온 초전도 후막을 제작하였다. 전착특성을 개선하기 위하여 측면보조전계 인가 방식을 설계, 적용하였다. 측면보조전계 인가 방식의 전기영동전착법을 적용함으로써, 기존의 단독 전착전계 인가방식에 비하여 전기영동전착 후막의 표면 균일성을 확보할 수 있음으로 임계전류 밀도를 향상시킬 수 있었다. 그러므로 측면보조전계 인가방식은 전기전자, 의료, 기계 분야의 핵심 산업 및 첨단 소재의 응용분야에 이르기까지 매우 폭넓은 범위에서 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

특히 후막제작이 어려운 세라믹계열에의 적용이 가능하며, CRT 튜브의 전자총 히터코일과 같은 특수 제작조건을 비롯하여 균일하고 치밀한 막의 제작이 요구되는 기술공정상의 목적이 유사한 경우의 여러 가지의 응용 대상에도 적용함으로써, 그 특성과 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Keywords

전기영동전착법, 측면보조전계, 초전도 후막, 임계전류밀도

I. 서 론

전기영동전착법을 이용한 초전도 막의 제작공정에서 요구되는 중요한 핵심기술 중의 하나는 현탁액내의 초전도 분말 전착시 입자의 방향성과 전착밀도를 향상시킴으로써 초전도 특성을 향상시키는 것이다. 이는 다른 후막 제조를 위한 공정 기술에서도 매우 중요하게 요구되는 기술 요소로 작용되고 있으며, 전착입자의 방향성과 치밀성을 위한 연구들이 매우 활발하게 진행되고 있다[1].

초전도 후막 및 선재를 제작하기 위한 공정으로 전기영동전착(EPD: Electrophoretic Deposition)법은 타 제조기술에 비하여 비교적 간단한 제조장치와 공정으로 균일하고 치밀한 전착후막을 형성할 수 있다는 점과 상온에서 이루어지는 습식공정의 장점과 함께 다양한 크기와 형태 및 두께제어가 용이하고, 장 선재의 양산공정에 적용할 수 있는 가능성 등의 이유로 EPD 공법의 기술개발 노력이 꾸준히 시도되고 있다[2].

전기영동전착법은 외부로부터 인가되는 전착전압으로 직류전착(direct current) 전계만을 이용하는 전착기법의 연구가 주류를 이루어 왔다. 그러나 최근에는 전착 전압에 의해 형성되는 초전도 분말의 전착 형태를 개선함으로써 초전도 선재에 흐르는 초전도전류를 증가시킬 수 있는 기술 연구도 새롭게 시도되고 있다[3].

따라서 전착공정에서 기술적 중요성을 고려하여, 본 논문에서는 초전도체의 대표적인 특성인 임계전류밀도를 향상시키기 위하여 기존의 전기영동전착 기법에서 적용하던 직류 인가전계[4] 이외에 교류(alternating current)전계를 인가하는 측면보조전계인가 전착 기술을 개발 적용하였다.

즉, 전기영동 전착 시 발생하는 전착분말의 무질서한 전착상태의 입자들을 일정한 방향으로 정렬시켜 전착하여 입자의 배향성(orientation)과 전착밀도를 향상시킴으로써 초전도 전착막의 임계전류 특성(밀도)을 개선시킬 수 있는 전착기법을 연구, 개발하였다[5].

II. 실험방법

1) 전기영동 현상

전기영동현상은 용매 속에 분산된 하전입자나 이온입자의 표면에 발생하는 전기이중층[4]에 의해 일어나는 현상으로써 미립자의 용액계면에 전기이중층이 발생할 경우, 입자 표면이 양 또는 음으로 하전되고, 전극을 통하여 전기장을 인가하면 입자들이 표면의 전하와 반대의 극성을 띠는 전극을 향해 이동하여 전착된다.

전기영동과정에서 전위구배가 일정할 때 전기영동 전착전류가 크다는 것은 전해질로 인해 저항(R_s)이 감소한다는 것을 의미하며, 따라서 실제로 전기영동전착에 참여하는 전해질의 양이 줄어 들었다는 것을 알 수 있다. 즉, 전기영동전착전류가 클수록 전착에 기여하는 H^+ 이온이 입자의 제타전위에 기여하는 이온보다 많다는 것을 알 수 있다.

전기영동전착법은 콜로이드 상태 혹은 그에 가까운 입자(2~4 μ m)를 분산매 중에 분산 현탁된 상태로 유지시키고 전극을 이용하여 도전을 시키면 전하를 띤 입자가 전극에 석출되는 원리를 이용한 것이다.

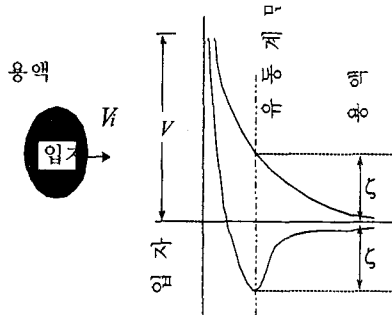


Fig. 1 Electrophoresis of particles and zeta potential

2) 시료제작

YBCO 시료분말을 제작하기 위하여 초전도체 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 의 각 원소의 몰 비에 따라 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3으로 계산하여, Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 를 각각의 몰 비에 따라 전자 저울로 측정 후, 마노유발에서 약 2시간 동안 충분히 혼합하였다. 혼합한 시료를 930 $^{\circ}C$ 의 온도에서 6시간 동안 1차 하소하였다. 1차 하소가 끝난 시료를 평균 4 μ m의 입자크기로 분쇄, 혼합하였다. 혼합된 시료를 5 ton/ cm^3 의 압력으로 직경 10mm, 높이 4mm인 펠렛 형태로 성형한 후, 930 $^{\circ}C$ 의 온도에서 24시간 2차 하소를 하였다. 2차 하소가 끝난 펠렛 형태의 시료를 평균 4 μ m의 입자 크기로 재 분쇄하여 현탁액내의 전착 분말로 사용하였다. 그림 2는 YBCO 초전도 분말 제작과정을 나타냈다.

3) 전기영동전착 장치

평균 4 μ m 내외의 크기 분산 용매내에 분산되어있는 초전도 분말은 방향성을 잃어버린 매우 무질서한 상태로 부유되어 있다가 전착전계의 인가시 입자의 무질서한 상태 그대로 전착이 이루어지게 된다. 이러한 무질서한 상태의 전착은 전착밀도를 저하시키는 원인이 될과 동시에 입자간의 접촉면적을 크게 약화시켜 결국 임계전류밀도 향상에 방해요인으로 작용하게 된다.

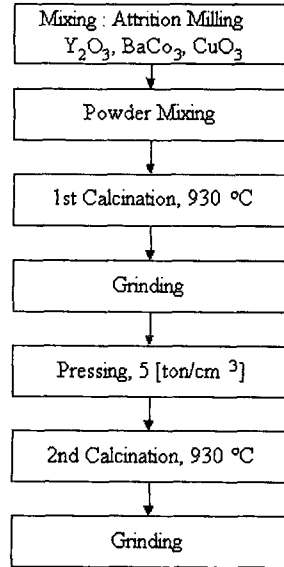


Fig. 2 Blockdiagram of YBCO powder preparation

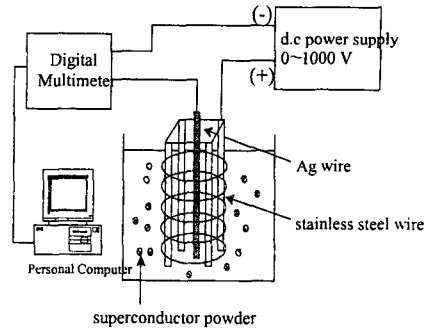


Fig. 3 Schematic diagram of electrophoretic deposition system

따라서 직류전착전계 인가 방식에 교류전계를 동시에 인가할 수 있는 전기영동전착 장치를 이용하여 초전도 후막시편을 제작하였으며, 초전도 후막 제조를 위한 전착장치는 그림 3의 개략도와 같이 제작 설계하였다. Ag선을 (-)전극으로 사용하였으며, 전착모재인 (-)전극 주위에 균일한 전계 분포가 형성 유지되도록 하기 위하여 원통형태의 스테인레스 망울(+극, 1.0 Φ)을 고정시켰다.

(-)전극과 (+)전극간의 거리는 1 cm로 고정하고 스테인레스 망 구조의 (+)전극 길이는 6cm로 제작하였다. 현탁용매 용기는 7cm의 길이와 3cm의 지름을 갖는 원통형의 전착조를 사용하였다.

전착전류 변화를 측정하기 위한 장치는 디지털 멀티미터로 측정된 전착전류의 변화를 컴퓨터를 이용하여 처리한 다음 그래프로 재현시켜 시간 변화에 대한 전착전류의 변화를 측정하였다.

초전도 후막제작 방법은 DC전압을 100V/cm에

서 1000V/cm까지 조건에 따라서 인가하여 초전도체 분말을 전착시킨 후, 930℃에서 24시간 동안 열처리하였다. 그림 4는 본 실험에 적용된 소결 온도 프로그램을 나타냈다

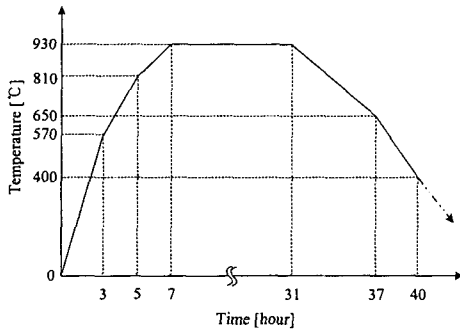


Fig. 4 Heat-treatment program for YBCO thick film.

보조전계의 범위를 60Hz의 상용전원으로 국한하였으며, 우선 상용전원의 전압 크기만을 상대적으로 조정하여 전착전계만을 단독으로 사용하였을 때 발생하는 제 문제 해소의 가능성을 입증하고, 초전도성 개선에 가장 바람직한 C-축 방향의 배향성 활성화를 도모할 수 있는 기술적 확증을 얻어 제시하고자 한다.

III. 결과 및 고찰

전계인가 방식에 따른 전착후막의 특성을 비교, 분석하기 위하여 먼저 아세톤 용액에서의 전착전계 인가방식과 보조전계 인가 방식으로 제작하였으며 각 조건별로 제작된 후막시편을 액체질소 온도 하에서 4단자법을 이용하여 임계전류를 측정하였으며 교류전계 인가조건에 따른 후막의 임계전류밀도 특성 및 분포를 조사 분석하였다.

표 1은 직류전착전계 인가방식으로 제작된 후막의 초전도 특성을 나타냈다.

순수 아세톤 현탁용매에서의 전기영동전착은 원활하게 이루어졌으나 알콜계열의 강한 휘발성 때문에 기공현상과 함께 미세균열 현상이 발생하는 균일하지 못한 후막을 얻었으며 이로 인하여 810A/cm² 이하의 낮은 임계전류밀도 특성은 나타났다. 따라서 후막의 표면특성을 개선시키고 임계전류밀도를 향상시키기 위하여 무기물 및 유기물 첨가제인 PEG를 첨가하여 전기영동전착을 수행하였으며 1% PEG(1000)를 8vol.% 첨가한 아세톤 용매에서 2354 A/cm²의 임계전류밀도 값을 얻었다.

Table 1. Measured value of deposition thickness and critical current density of samples deposited within acetone suspension solution

전계인가조건 [V/cm]	임계전류밀도[A/cm ²]	
	PEG(1000)	PEG 무첨가
직류전착전계 (DC): 200 [V/cm]	426	401
	1398	923
	1513	1019
	2358	967
	1827	897
	1125	674
	1243	208

Table 2. Value of critical current density with variation of AC field assisted voltage

전계인가조건[V/cm]		임계전류밀도 [A/cm ²]
인가 직류전착전계	인가 교류전계	
200	25	1473
	50	2460
	75	3125
	100	3419
	120	2872

표 2에서 알 수 있듯이 교류전계 100V/cm의 조건에서 가장 높은 임계전류밀도를 형성하였다. 이는 초전도 후막의 특성 향상을 위한 교류전계의 인가 조건으로는 100V/cm에서 가장 높은 임계전류밀도 값을 갖는 최적조건을 나타냈다.

표 1과 표 2에 나타난 임계전류밀도를 비교하면 교류전계 인가 방식에서 제작된 후막시편의 경우 교류전계를 인가하지 않은 후막시편보다 임계전류밀도가 전체적으로 상승되는 결과를 보이고 있는데, 이것은 교류전계의 영향으로 후막의 초전도 특성 저하요인인 기공 및 크랙발생을 최소화 한 결과로 판단된다. 즉 전착과정에서 교류전계가 분말입자들을 진동시켜 정렬된 상태로 전착되면서 입자간의 전착면적과 전착밀도를 증가 시킴으로 인하여 건조 열처리과정에서 발생하는 기공과 크랙발생을 억제하는 것으로 판단된다.

그림 5는 교류전계 인가를 단계별로 변화주어 측정된 임계전류 밀도를 측정된 그림으로 교류전계 인가 조건에 따라 후막 두께와 임계전류밀도가 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 25~100 V/cm까지는 선형적으로 증가하는 추이를 보이고 있다. 100V/cm의 교류전계인가 조건에서 3419A/cm²의 임계전류밀도 특성을 보이고 있는

데, 이는 PEG(1000)를 8vol.%첨가한 조건에서 전착전계만 인가하여 제작된 후막시편의 임계전류밀도인 2354A/cm² 보다 1000 A/cm² 이상의 우수한 특성 값을 확보하였다.

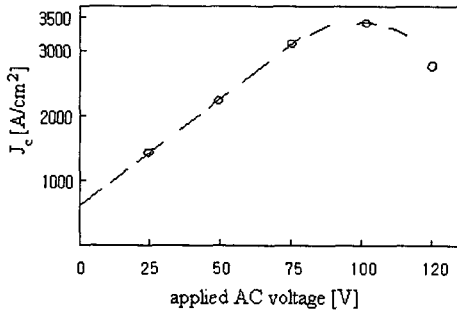


Fig. 5 Critical current density distribution of variable AC field assisted voltage.

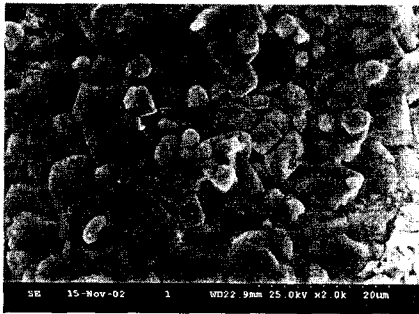


Fig. 6 Surface SEM photographs of thick film deposited with an AC field assisted method.

그림 6은 교류전계인가 전기영동전착방식으로 제작된 후막표면SEM 사진으로, 전착전계만 인가한 시편에 비하여 교류전계를 동시에 인가한 후막표면이 매우 고른 전착형태를 보이고 있으며, 분말 입자의 정렬에 따른 표면의 크랙현상이 제거되었음을 확인할 수 있다.

교류전계 방식의 전기영동전착을 통하여 입자들이 일정한 방향성을 갖게 함으로써 입자간의 결합력과 동시에 전착밀도를 증대시키고 크랙현상, 표면의 불 균일성을 갖는 요철현상 등 전착공정 과정에서 나타나는 제반 문제들을 해소하고 초전도 분말의 전착밀도를 극대화 할 수 있으며, 이를 통하여 임계전류밀도를 향상시킬 수 있는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

전기영동전착법에 의한 초전도후막 제작을 위

한 최적화된 공정기술방안으로 측면보조전계 인가 방식을 적용하였다.

직류전착전계 200V/cm, 교류전계 100V/cm를 인가하여 제작한 YBCO초전도 후막의 경우 T_{c,zero}와 임계전류밀도는 각각 90K, 3419A/cm²로 측면보조전계 인가방식을 적용한 전기영동 제작법의 우수성을 확인하였다.

본 논문에서 제안한 측면보조전계 인가 방식의 전기영동 전착법을 일반 세라믹재료의 전착공정에 적용함으로써 전기전자, 의료, 기계 분야의 핵심산업 및 첨단 소재의 응용분야에 이르기까지 매우 넓은 범위에서 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 사료된다. 특히 후막제작이 어려운 세라믹 계열에의 적용이 가능하며, CRT 튜브의 전자총 히터코일의 제작을 비롯하여 균일하고 치밀한 후막제작이 요구되는 기술공정상 목적이 유사한 경우의 대상에도 적용함으로써, 그 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동 연구사업(과제번호: M6-0011-00-0043)의 지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] T. Kiyoshi, K. et al. NRIM R&D program on HTS coils for 1GHz NMR spectrometer, ICEC16/ICMC proc. p. 1099
- [2] Nobuyuki KOURA, Takeyo TSUKAMOTO, Hiromasa SHOJI and Touru Hotta ; "Preparation of Various Oxide Films by Electrophoretic Deposition Method : A study of the Mechanism" Appl. Phys. Vol. 34. p. 1643, 1995.
- [3] D. W. Soh, Y. Q. Shan, Y. M. Li, J. C. Park, and Y. J. Cho, "Preparation of superconducting YBCO thick film by electrophoresis", Physica C, Vol. 337, No. 1-4, p. 44, 2000
- [4] 소대화, "전기영동법에 의한 YBCO 고온초전도체 후막제조", 산업기술연구소논문집, 제18집, p. 600, 1999.
- [5] D. W. Soh, J. C. Park, N. Korobova, and Y. M. Li, "Influence of additives and control of cracking on superconducting wire by electrophoresis", ICEIC2000, p. 588, 2000