

PEG 첨가에 의한 YBCO 후막 표면 변화

소대화*, 전용우**, 조용준*, 코로보바 나탈리아***
*명지대학교, **성덕대학, ***러시아 연소문제연구소

Influence of PEG addition on the surface properties of YBCO Thick Films

Soh Deawha*, Jeon Yongwoo**, Cho Yongjoon*, Korobova Natalya***
*Myongji University, **Sungduk College, *** Seoul National University

Abstract

The properties of YBCO thick film coated on Ag wire with YBCO powder is deeply affected by cracking on its surface which was deposited in organic solution by electrophoretic method. YBCO superconducting thick films were prepared on Ag wire($\varnothing 0.8\text{mm}$) by electrophoresis in acetone with added PEG (Poly-Ethylene Glycol, 3% in Acetone), 1ml for being crack-free. The surface properties of YBCO superconducting wire was evidently improved with adding PEG. Added PEG which molecular weight is 600, 1000, 3400 was affected with variation of deposition voltages to the surface properties of samples. As a result, with adding PEG (its molecular weight is 3400), YBCO superconducting wire was better on its surface properties.

Key Words : electrophoresis, PEG, organic solution, YBCO wire

1. 서 론

Y-Ba-Cu-O계에서, 액체질소 온도(77K) 이상에서 초전도성의 발견으로 초전도성 세라믹들을 유용한 형태로 개발하기 위하여 많은 노력을 기울이고 있다 [1]. 세라믹 재료 고유의 특성인 깨지기 쉬운 성질과 고온 초전도체를 원하는 형태로 제작하기에는 어려움이 있기 때문에 이에 대한 제작 방법개선이 연구되고 있다. 또한 후막 제작 기술을 응용하여 다양한 기관의 표면에 초전도 물질을 코팅시키고자 하는 연구는 전자소자 뿐만 아니라 거대 규모의 전기전자부품응용에 이점을 제공하기 때문에 광범위하게 연구되고 있다. 플라즈마 스프레이, 스크린 프린팅, 졸-겔과 같은 기술들이 초전도체 후막을 제작하기 위하여 이용되었고, 비교적 간단한 제조장치를 사용하여 균일하고 치밀 후막을 형성할 수 있으며, 다양한 크기와 형태로 전착 및 두께 제어가 용이하고, 장 선재의 양산공정에 적합한가공기술인 전기영동전착 (Electrophoretic Deposition)법을 이용한 제작방법이 개발되고 있다[2-5]. 본 연구는 전기영동전착법으

로 임계전류밀도를 향상시키기 위한 조건으로 표면의 크랙 및 전착밀도를 최적화하기 위한 연구로서, 출발 물질로 YBCO 초전도분말을 사용하여 선재를 제작하였다. 현탁용매로는 아세톤을 사용하였고, 첨가제로는 600, 1000, 3400의 분자량(M.W : Molecular Weight)을 갖는 Poly-Ethylene Glycol을 사용하였으며, 각각의 분자량에 따른 후막의 밀도향상과 크랙의 발생을 개선시키고자 하였다. 또한 PEG 분자량에 따른 최적의 전착전압과 전착시간을 제어함으로써 초전도 YBCO 후막의 표면구조 및 전착밀도 향상을 통하여 임계전류밀도를 개선하기 위한 연구를 수행하였다.

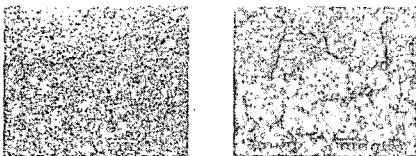
2. 실험방법

현탁용매 제작은 용매로 아세톤 25 ml를 사용하였고, 전착용 초전도 분말은 YBCO 초전도 분말 0.25 g을 사용하였으며, 첨가제로 분자량이 각각 600, 1000, 3400인 3%의 PEG를 1 ml 첨가하여 제작하였다.

모든 현탁액제조는 상온에서 이루어졌으며, 최적의 분산상태를 유지시키기 위하여 초전도 YBCO 분말의 크기를 5 μm 이하로 만들기 위하여 마노유발을 이용하여 충분한 분쇄 과정을 거치고 난 후, 5 μm 분양체로 분말을 거른 후, 초음파 진동기를 이용하여 현탁시켰으며, 전착전압은 100~400 V로 하였고, 전착시간은 전착상태를 고려하여 30~120초로 하였다. 또한 (+)극에는 스테인레스망, (-)극에는 전착모재인 Ag(W0.8)선을 사용하였다. 제작된 시편을 910 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15시간 동안 소결처리를 수행하였다. SEM 사진을 이용하여 제작된 시편의 표면을 관찰하였으며, 4-탐침법을 이용하여 임계전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

에탄올을 현탁용매로 사용하여 전착전압(DC Voltage)을 100 V로 하여 90초 동안 전착시킨 결과, 약 10 μm 정도의 막을 얻을 수 있었다. 그림 1(a)의 SEM 사진과 같이 입자의 크기에 비해 상대적으로 매우 얇은 막이므로 표면의 미소한 크랙일지라도 전착막의 전류 밀도에 큰 영향을 미치게 된다. 때문에 전류밀도는 거의 0에 가까웠다. 그림 1(b)는 200 V에서 180초 동안 전착시킨 경우의 시편은 약 25 μm 두께의 막을 얻었으며, 표면이 고르지 못하고 많은 크랙이 발생되었다. 에탄올의 전기전도율(1.35×10^{-9} S/cm, 25 $^{\circ}\text{C}$)은 매우 작으므로 전착전압과 전착시간을 증가시켜도 원활한 전착이 이루어지지 않았다.



(a) 100 V, 90초 (b) 200 V, 180초

그림 1. 에탄올 용매에 전착된 YBCO 초전도 선재의 표면 SEM 사진.

그림 2는 이소프로판올을 현탁용매로 사용한 시편의 표면 사진으로, 전착전압 100 V에서 30초 동안 전착을 수행한 결과, 약 30 μm 의 막을 쉽게 얻을 수 있었으나 전착 표면이 고르지 못하고 거칠었으며, 열처리를 한 후 많은 크랙들이 발생하였다. 또한 막의 두께에 관계없이 표면 크랙은 항상 존재하였다.

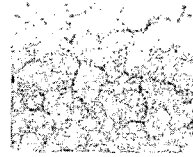
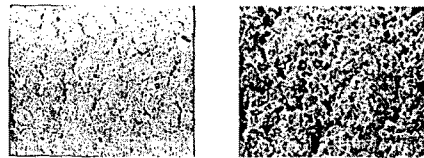


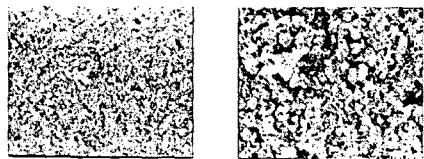
그림 2. 이소프로판올 용매에 전착된 YBCO 초전도 선재의 표면 SEM 사진. (100 V, 30초)

아세톤을 현탁용매로 사용하여 전착한 시편은 PEG의 분자량이 600과 1000인 경우, 전착조건으로 상온에서 전착전압과 전착시간이 100~400 V, 30~60초이고, 분자량이 3400인 경우에는 400 V, 30~120초로 설정하여 전착하였다. PEG의 분자량에 따라 전착전압에 변화를 준 이유는 분자량이 높으면 첨가된 PEG가 오히려 현탁용매 내의 현탁된 초전도입자에 충분한 영동을 방해하는 요소로 작용하여 원활한 전착이 이루어지지 못하기 때문이다.



(a) $\times 200$ (b) $\times 500$

그림 3. 아세톤 용매에 PEG를 첨가하지 않은 시편의 SEM 사진(전착시간 : 30초, 전착전압 : 200 V)



(a) $\times 200$ (b) $\times 500$

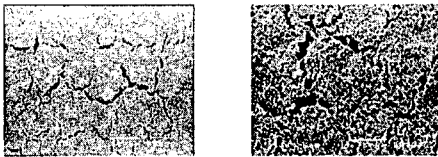
그림 4. 아세톤용매에 PEG(1 ml, MW : 600)를 첨가한 시편의 SEM 사진 (전착시간 : 30초, 전착전압 : 100 V)

그림 3은 현탁액에 PEG를 첨가하지 않고, 전착전압과 전착시간을 각각 200 V, 30초로 하여 제작한 시편의 표면 SEM 사진을 나타낸 것으로 표면에 크랙현상이 관찰되었다.

표면의 크랙을 제거시키기 위하여 현탁액에 분자량이 600, 1000과 3400인 3 % PEG를 1 ml 첨가하여

시편을 제작하였다.

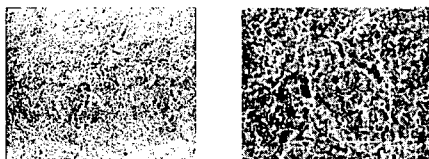
그림 4는 분자량이 600인 PEG를 첨가한 것으로 전착전압 100 V, 30초로 하여 제작한 것으로 그림 3보다 크랙은 많이 감소되었으나 밀도는 다른 조건들의 시편보다 줄어든 것으로 관찰되었다.



(a) ×200 (b)×500

그림 5. 아세톤용매에 PEG(1 ml, MW : 1000)를 첨가한 시편의 SEM 사진 (전착시간 : 60초, 전착전압 : 100 V)

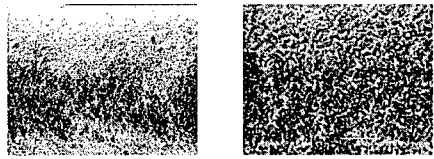
그림 5는 분자량이 1000인 3 % PEG를 1 ml 첨가하여 100 V, 60초로 시편을 제작한 것으로 분자량이 600인 PEG를 첨가한 시편보다 크랙은 많이 나타났거나 밀도는 증가된 것으로 관찰되었다. 그림 6은 크랙을 제거하기 위하여 전착전압을 200 V, 전착시간 30초로 시편을 제작한 결과, 크랙은 많이 감소되었으나 밀도는 오히려 줄어들었다. 위 결과에서 분자량이 1000의 PEG를 사용하여 크랙제거 및 밀도 증가시킬 수 있는 것은 한계가 있다고 예측된다.



(a) ×200 (b) ×500

그림 6. 아세톤용매에 PEG(1 ml, MW : 1000)를 첨가한 시편의 SEM 사진 (전착시간 : 30초, 전착전압 : 200 V)

그림 7은 현탁용매에 분자량이 3400인 3 % PEG를 1 ml 첨가하여 전착전압이 400 V이고 전착시간은 30초로 제작된 시편의 표면사진으로 PEG를 첨가하지 않은 경우와 분자량이 1000인 PEG를 첨가한 경우보다 현저히 크랙이 감소함과 밀도는 증가됨을 볼 수 있다.



(a) ×200 (b) ×500

그림 7. 아세톤용매에 PEG(1 ml, M.W : 3400)를 첨가한 시편의 SEM 사진 (전착시간 : 30초, 전착전압 : 400 V)

위 결과에서 고분자량의 PEG를 첨가하였을 경우, 충분히 시편표면의 균일성 및 크랙을 감소시킬 수 있음을 나타낸다. 그러나 분자량이 1000인 PEG를 첨가한 경우보다 막의 두께가 얇게 전착됨을 알 수 있었다.

분자량이 3400인 PEG를 첨가하여 제작한 시편의 경우, 표면의 크랙현상을 제거하였으나 제작하고자 하는 막의 두께(30 μm 이상)에는 이르지 못하였다. 이를 위하여 동일한 PEG를 사용하여 전착조건으로 전착전압과 전착시간을 각각 400 V, 120초로 하여 시편을 제작하였다.



(a) ×200 (b) ×500

그림 8. 아세톤용매에 PEG(1 ml, MW : 3400)를 첨가한 시편의 SEM 사진 (전착시간 : 120초, 전착전압 : 400 V)

그림 8은 위의 조건으로 제작한 시편의 SEM 사진으로써 전착전압과 전착시간의 증가에 따라 선재의 두께만을 증가시켰을 뿐 시편의 표면에는 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다.

아세톤을 현탁용매로 하여 제작한 시편은 표면에서 크랙현상을 나타냈으며 이를 완화시키기 위해 첨가한 PEG의 경우에도 분자량이 3400인 경우를 제외하고는 표면의 밀도 및 크랙현상을 감소시키지 못하였다. 분자량이 3400인 3 % PEG를 1 ml 첨가한 경우에는 표면의 크랙은 거의 나타나지 않았으며 기공의 크기도 감소하는 것으로 관찰됐고, 표면의 분포도 첨가하지 않은 시편에 비해 고르게 나타났다.

4-탐침법으로 임계전류를 측정한 결과를 그림 9에 나타냈다. PEG를 첨가하지 않은 시편은 0.25 A, 임계전류밀도(J_c) 272 A/cm², 분자량이 600인 PEG를 첨가한 시편은 0.3 A, 임계전류밀도 327 A/cm², 1000을 사용한 시편은 0.32 A, 임계전류밀도 349 A/cm², 3400을 사용한 시편은 0.39 A, 임계전류밀도 425 A/cm²으로써 PEG의 분자량이 증가할수록 임계전류가 증가하는 것으로 나타났다.

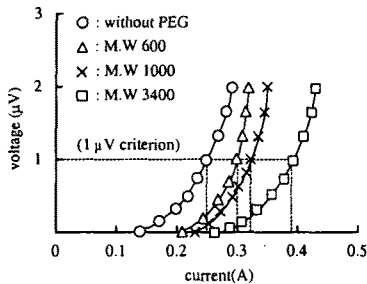


그림. 9. 임계전류 곡선

4. 결 론

본 논문은 전기영동전착법을 이용하여 초전도선재의 임계전류밀도를 개선시키기 위하여 현탁용매에 첨가제를 사용하였을 경우 첨가제에 의해 시편의 표면상태를 개선시키고자 하였다. 다양한 분자량을 갖는 PEG를 첨가한 현탁용매를 제작하여 Ag 모선 위에 YBCO 초전도분말을 전착시켜, 초전도후막 선재를 제작한 연구로써, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 아세톤 현탁액만을 이용하여 제작한 시편의 표면에는 크랙현상 및 기공이 관찰되었고 표면이 균일하지 않았다.
2. 분자량이 1000인 3% PEG를 1 ml 첨가하여 200 V, 30초의 조건으로 전착한 시편은 PEG를 첨가하지 않은 시편보다 크랙은 크게 감소하지 않았으나 개선된 표면을 얻을 수 있었다.
3. 분자량이 1000인 3% PEG를 1 ml 첨가하여 100 V, 60초의 조건으로 전착한 시편은 전착조건의 변화에 의해 개선되지 않았으며, 이는 분자량이 1000인 PEG의 첨가는 초전도선재의 표면 개선에 적합하지 않음을 알 수 있었다.
4. 분자량이 3400인 3% PEG를 1 ml 첨가하여 제작한 시편의 경우에는 시편의 크랙현상을 제거할 수 있었으며, 시편표면의 균일성 개선시킬 수 있었다.

5. PEG의 분자량이 클수록 임계전류밀도는 증가됨을 알 수 있었다.

초전도선재 제작을 위하여 다양한 현탁용매를 이용하는 전기영동전착법은 현탁용매의 제작조건에 따라 전착시편의 상태를 개선시킬 수 있었다. 본 연구에서 사용하는 PEG는 초전도 선재 표면의 기공 및 크랙 발생 등의 문제점을 완화시키는데 적합하였고, 충분히 표면의 기공 및 크랙 현상을 감소시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동연구사업(MI-0011-00-0043)의 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 58, No. 9, p. 908, 1987.
- [2] Shinichi Sugiyama, Akira TAKAGI, and Kaoru TSUZUKI, "(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Films by Multiple Electrophoretic Deposition/ Sintering Processing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 9B, p. 2170, 1991.
- [3] Soh D., Shan Y., Park J., Li Y., and Cho Y. Preparation of YBCO superconducting thick film by electrophoresis", *Physica C*, Vol. 337, No. 1-4, p. 44. 2000.
- [4] Hideyuki Negishi, "Preparation of TB(S)CCO Superconductor Coating by Electrophoretic Deposition Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p. 4302, 1996.
- [5] Soh D.W., Park J.C., Li Y.M., and Chu S.N., "Preparation of YBCO Superconducting Wire by Electrophoretic Thick Film Deposition", *J. KIEEME*, Vol. 12, No. 10, p. 937, 1999.
- [6] Soh D.W., Li Y.M., Lim B.J., Kim T.W., Jeon Y.W., and Korobova N., "Surface Properties of Superconducting Thick Film with Suspension Solution added with Polymer", *Proc. 2000 Autumn Conf. KIEEME*, Vol. 13, No. 1, p.503, 2000.