

Bi2223 초전도 후막의 전기영동전착 특성

전용우*, 소대화**, 최성재***, 박정철***
성덕대학*, 명지대학교**, 경원전문대학***

Electrophoretic deposition of Bi2223 Superconductor Thick Film

Yong-Woo Jeon*, Dea-Wha Soh**, Sung-Jae Choi***, Jung-Cheul Park***
Seongduk College*, Myongji Univ**, Kyungwon College***

Abstract

In this paper, the preparation of BSCCO superconducting wire by electrophoretic deposition method and the effect of suspension medium used with various solvent solutions of ethanol and buthanol for electrophoretic deposition were studied. The preheating technique in vacuum system for the superconducting powders coated on Ag wire was also investigated. As a result, it was confirmed that the preheating technique was very useful to remove the influence of remains affected to the surface conditions of superconducting wire. And the adsorbed solvent solution which was existed between and on the deposited particle surfaces was almost disappeared at the treating conditions of about 10^{-3} Torr and around 200 °C in bell-jar system. By measurement of 4-point probe method, the critical current density (J_c) of BSCCO superconducting wire was obtained at the value of more than 10^4 A/cm² in liquid N₂ (77 K, 0 T).

Key Words : suspension medium, BSCCO, superconducting wire, vacuum system, electrophoretic method

1. 서 론

고온 초전도재료의 실용화를 목적으로 테이프 또는 선재(wire) 형태의 가공기술개발 노력이 활발하게 진행되고 있으며 [1,2], 일부 전기, 전자 부품의 형태로는 이미 상품화되었다. Y계와 Bi계 고온 초전도체의 선재 제조를 위한 여러 가지 제작 기법 중, 비교적 간단한 제조장치를 사용하여 균일하고 치밀한 전착 후막을 형성할 수 있으며, 다양한 크기와 형태 및 두께 제어가 용이하고, 장 선재의 양산공정에 적합한 가공기술로 전기영동전착(Electrophoretic Deposition)법의 기술개발 노력도 꾸준히 시도되고 있다[3-8].

본 논문은 전기영동법을 이용하여 초전도성 분말재료를 금속(Ag)선 위에 전착시킨 후막선재로써 테이프 형태의 선재 제작에 응용하기 위하여 BSCCO의 분말재료를 에탄올 및 부탄올 등의 전착용 현탁 용매를 사용하여 각각 전착 한 후, 그에

따른 전착성과 전착 후막의 성질에 영향을 주는 현상을 분석, 고찰하였다. 전착 후 초전도 막을 공기 중에서 예열, 건조시킨 경우와 진공 중에서 예열, 건조시켜 각각 열처리한 후, 각 시편의 표면상태를 조사하였다. 또한 절단면으로부터 후막의 두께와 전착 분포를 확인하여 현탁액 성분이 초전도 후막의 형성과 전기적 성질에 미치는 영향을 조사, 분석하여 초전도선재 제작에 적용하였다.

2. 실험 방법

선재 제조를 위한 초전도 분말 전착장치는 Ag 선(-극) 주위에 망상의 금속(+극, 1.0[#] stainless wire)을 5 mm의 일정한 간격으로 고정시켜, 균일한 전계분포가 음극주위에 형성되도록 전착조 내의 전극을 구성했다. 시료의 미립화를 위해 충분히 분쇄한 후 입도를 분석하여 평균입도가 1~6 μm임을 확인한 후, 전기영동 전착 현탁액의 혼합용 분말로

사용하였다. 분쇄된 BSCCO분말은 각각 에탄올, 부탄올 등의 용제와 혼합하여 초음파 진동장치를 사용하여 혼합, 분산시켰으며, 이때 표면전하형성과 전착성 향상을 위하여 미량의 I_2 를 첨가한 현탁액에 그림 1과 같은 장치를 이용하여 인가전압 200 V에서 30초 동안 전착시켜 BSCCO 전착후막을 얻었다. 다음, 전착 후 분말의 표면에 부착되어 있는 미량의 용제를 제거하기 위하여 진공상태 (10^{-3} Torr)에서 200 °C로 24시간 동안 예열처리하였다. 이와 함께 프레스를 이용하여 테이프형태로 1차 가압, 성형하여 제작된 시편을 전기로에서 800 °C, 8시간 동안 1차 열처리하였다. 그 후, 시편의 표면에 Ag_2O 막을 형성하기 위하여 Ag_2O 분말을 충분히 분쇄한 후 각각의 용매에 $I_2(0.2 \text{ g/l})$ 를 첨가한 후, 초음파를 이용하여 혼합, 현탁시켜 150 V의 인가전압으로 15초 동안 전착시켜 열처리하였다. 위와 같은 공정으로 BSCCO/ Ag_2O 를 반복 전착시켜 다층구조형태의 선재를 제작하였다. 또한 시편의 표면 상태를 개선시키기 위해 위에서 언급한 압력 조건 하에 유기 폴리머인 PEG를 첨가함에 따른 선재 표면의 상태를 관찰함으로써 선재의 표면 밀도 및 크랙 감소에 관해 연구하였다. 제작된 시편들을 용매의 종류별로 각각 구분하여 표면 상태를 관찰한 뒤, 표면상태가 양호한 시편에 사용된 현탁용매를 확인하여 다시 시편을 제작한 후, 4-탐침법을 이용하여 초전도 임계전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi-2223 시료 분말의 크기 분포를 Sympatec사의 Heloscuvette 입도분석기로 분석하였다.

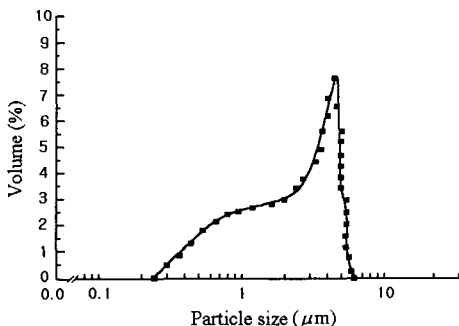


그림 1. BSCCO 분말의 입자 크기 분포

분석 결과 1~6 μm 사이의 평균분포를 갖는 입자로서 전착용 분말로 적합함을 확인하였다. 그림 2는 840°C에서 소결처리된 BSCCO 시편의 전착 분말의 X-선 회절패턴으로 전착전(그림 3)과 매우 일치한 것으로 관찰됐다. 결과적으로 전기영동전착을 위해 사용된 현탁용 물질들은 BSCCO 분말의 초전도성에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

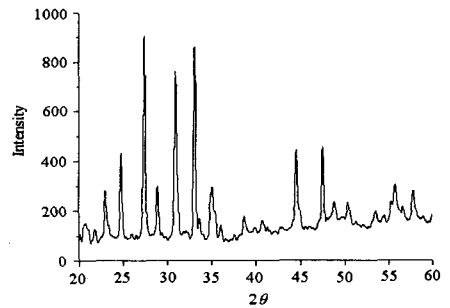


그림 2. 기판에 전착된 Bi2223 선재의 XRD 분석

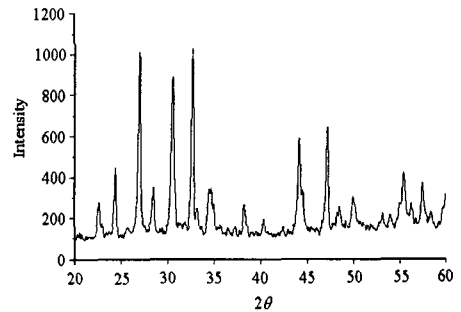


그림 3. Bi2223 시편 분말의 XRD 분석

부탄올, 에탄올을 BSCCO전착용매로 각각 사용하여 현탁, 전착시킨 후 10^{-3} Torr의 진공분위기 하에서 200 °C, 24시간 유지하는 예열을 시켜 잔류용매를 제거한 것과 대기 중에서 예열시킨 시편 표면을 그림 4, 5에 나타냈다.

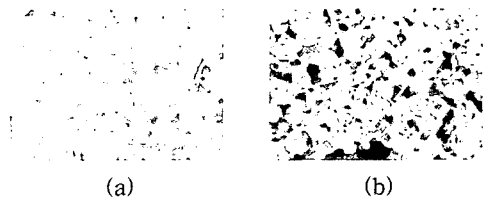


그림 4. 부탄올 용매로 전착한 시편의 표면 SEM 사진 (a) 진공 중 열처리 (b) 공기 중 열처리

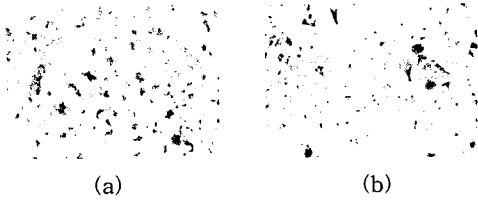


그림 5. 에탄올 용매로 전착한 시편의 표면 SEM 사진 (a) 진공 중 열처리 (b) 공기 중 열처리

동일한 소결 온도 하에서 제작된 시편을 PEG 첨가의 유·무에 따라서 비교한 경우 역시 표면현상이 다르게 나타났다. PEG가 첨가된 시편에서는 액상상태의 표면현상이 관찰되었으나, PEG가 첨가되지 않은 시편에서는 같은 현상이 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 PEG첨가로 인하여 소결에 필요한 온도가 기존의 온도(845 °C)와 차이가 있음을 보여주는 것으로 판단된다. 그러나 PEG를 첨가한 시편에서는 진공 처리된 것과 자연 건조된 시편의 표면에서 별다른 차이점이 나타나지 않았다. 이 결과로부터 PEG의 첨가에 의해서 표면의 밀도증가와 크랙제거를 위한 진공처리공정을 배제할 수 있을 것으로 사료된다.

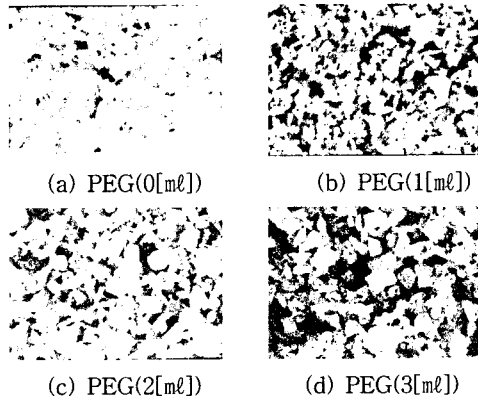


그림 6. 진공 중 건조처리 된 PEG 첨가 시편표면의 SEM 사진

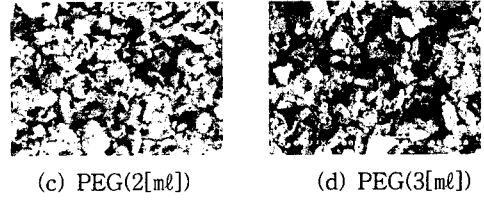
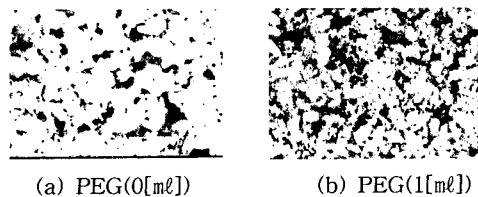


그림 7. 공기 중 건조처리 된 PEG 첨가 시편표면의 SEM 사진

Ag 기선 위에 약 30 μm 두께의 BSCCO 분말을 전착 시킨 후, 진공에서 예열(200 °C) 처리를 한 후 압축하였다. 다음 과정으로 Ag_2O 를 전착시켜 소결 처리(845 °C) 하여 단층 구조를 만들었다. 그림 8(a)는 단층 구조이다. 이층구조를 제작하기 위하여 단층구조 위에 2차 전착시킨 후 다시 진공에서 예열처리하여 압축을 하고 그 위에 2차 Ag_2O 를 전착시킨 다음 소결처리하였다. 그림 8(b)는 이층 구조의 단면사진을 나타낸 것이다.

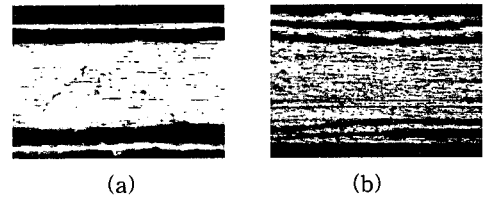


그림 8. 단층(a)과 이층(b)의 표면 사진

위 선제시편을 4-탐침법을 이용하여 임계전류를 측정 한 결과, 그림 8의 단층구조선제(a)와 이층구조선제(b)의 임계전류는 각각 4.2 A, 5.1 A로 측정되었다. 이 값으로부터 환산된 임계전류밀도(J_c)는 각각 6,491 A/cm^2 와 13,600 A/cm^2 (77 K, 0 T)로 측정되었다.

4. 결론

본 논문에서 전기영동법을 이용하여 BSCCO 초전도 선재 제조를 위한 기초연구를 수행하여 $10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 이상의 전류밀도값을 얻었으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 부탄올, 에탄올 용매를 각각 사용하여 진공처리한 것과 진공처리하지 않고 열처리한 것 중에서 부탄올 용매에 진공처리 한 것이 표면상태가 양호하게 나타났다.

2. 부탄올 용매를 사용하여 BSCCO를 Ag선에 전착시킨 결과 단층선재뿐만 아니라 이층선재의 경우에서도 매우 양호한 표면상태의 결과를 얻었다.
3. 단층구조 및 이층구조로 제작된 선재 형태의 BSCCO 시편에서 각각 6,491 A/cm²와 13,600 A/cm²의 높은 임계전류밀도값(J_c)을 얻었다.

이상의 결과로부터, 다중전착 및 texturing 배향 기술 등의 부가적 기술효과를 더한다면 전류밀도의 상당한 수준 향상이 기대된다.

참고 문헌

- [1] M. K. Wu, J. Ashburm, C. W. Chu, et al, *Phy. Rev. Lett*, 58, p.908, 1987.
- [2] 조용준, “전기영동 전착에 의한 고온 초전도체 YBCO 후막 제조에 관한 연구”, 명지대학교 대학원 석사학위논문, 1999.
- [3] T. Kiyoshi, K. et al. “NRIM R&D program on HTS coils for 1GHz NMR spectrometer”, ICEC16 /ICMC proc. p.1099.
- [4] 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.
- [5] 소대화, “전기영동법에 의한 YBCO 고온초전도체 후막제조”, 산업기술연구소논문집, 제18집, p. 600, 1999.
- [6] Deawha Soh, N. Korobova, “Pure Thin Film from Ba/Ti Alkoxides”, *한국전기전자재료학회지*, 11권 11호, p.46, 1998.
- [7] Deawha Soh, “Superconductor Thick Film Wire by Electrophoresis Method”, *The 2nd Int'l Workshop, Non-equilibrium Many-body Systems*, October, 1999.
- [8] Cheng-Feng J. Yue, D. Kumar, Rajiv K. Singh, “Fabrication of Ag-sheathed Bi-Sr-Ca-Cu-O thick films by a novel a.c-electric field assisted electrophoretic deposition method”, *Physica C*, p.291, 1999.