

전기영동 YBCO 전착 막의 현탁액 바인더 영향

Influence of polymer binder in suspension solution for EPDed YBCO Film

소대화, 이영매, 박성범
Soh Deawha, Li Yingmei, Park Seongbeom

Abstract

Superconductor wire fabricated by electrophoresis showed its critical current density depended on parameters such as applied voltage and deposition time. Substrate and suspension solutions and its properties are also important parameters. When same optimal parameter and condition was used, deposition density of superconductor film affect directly its critical current density.

In this study, therefore, electrophoretic deposition technique was utilized for a densification of YBCO superconducting wire, and researches on electrophoretic suspension solutions and additive were experimentally performed for an improvement of the critical current density of fabricated electrophoretically superconducting wire. The samples fabricated in the solution with the additive, 8 vol.% of 1% PEG(1000), showed the highest critical current density.

Kew Words : Electrophoresis, suspension solution, deposition density, additive, PEG

1. 서론

전기영동전착법을 이용하여 초전도 후막선재를 제작할 때 고려해야 할 사항은 금속계열이나 금속 산화물들을 초전도 후막선재의 모재로 사용하기 때문에 모재와 YBCO 층 사이의 분리문제가 발생하는 것과 현탁용 용매로 사용하는 아세톤 및 알코올계의 전기·화학적 성질에 의한 초전도 전착막의 특성 감소를 들 수 있다. 또한 열처리과정에서 모재와 YBCO 층간의 분리현상, 모재의 금속성분이 YBCO 층으로 천이되는 문제 및 모재와 초전도층 간의 열팽창계수 차이에 따른 문제 등이 원인이 되어 YBCO 후막 선재에 크랙을 발생시키는 것이다. 이러한 문제점은 초전도 선재의 임계전류 밀도의 감소로 나타나고, 임계전류밀도의 감소는 곧 초전도 선재로서의 기능을 약화시키는 원인으로 작용한다. 본 논문에서는 전기영동전착 초전도 선재 제작에서 발생하는 문제 중에서 현탁액에 의한 특성 감소를 최소

화하기 위한 연구로써 용화작용, 지속적 안정제, 휘발 억제제, 임시 접합제로 응용이 가능한 PEG (Poly-Ethylene Glycol)[1]를 분자량 크기에 따라 사용, 첨가하여 초전도 분말간의 접착 밀도를 개선시켜 초전도 선재의 임계전류밀도를 개선시키고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 전기영동 전착 초전도 선재 제작

YBCO 초전도 후막선재 제조용 현탁액을 형성하기 위해 적절한 용매를 선정한 후, 평균 입자분포가 약 5 μm 인 미세한 크기를 갖는 YBCO 분말을 전착조에 넣고 초음파분산(ultrasonic dispersion) 및 자석식 교반(magnetic stirring)을 이용한 혼합 및 분산 과정을 거쳐 부유 상태를 유지시킨다. 알코올계와 같은 유기용매 속에서 현탁액을 형성시키면 자발적으로 표면전하를 띠게 된다.

선재 제조를 위한 전착장치는 그림 1의 개략도와 같이 금속 Ag선(-극) 주위에 원통형 스테인레스 망(20 mesh)을 고정시켰다. 원통형 스테인레스 망을 사용한 이유는 음극 주위에 균일한 전계분포가 유지될 수 있도록 하기 위한 것이다. YBCO 초전도 현탁

명지대학교 전자정보통신공학부
(경기도 용인시 남동 산 38-2,
Fax : 031-336-7244
E-mail : dwshoh@mju.ac.kr)

용매는 25 ml의 아세톤 용매에 YBCO 초전도 분말 0.25 g을 전착조에 넣어 혼합하고 분산시켰으며, Ag 모재와 양극(+) 사이의 거리는 1 cm로 고정시켰다. 전착전류의 변화를 측정하기 위하여 디지털 멀티미터를 이용하였으며, 개인용 컴퓨터를 사용하여 측정된 데이터를 저장하고 그래프로 재현시켜 시간 변화에 대한 전착전류의 변화를 측정하였다.

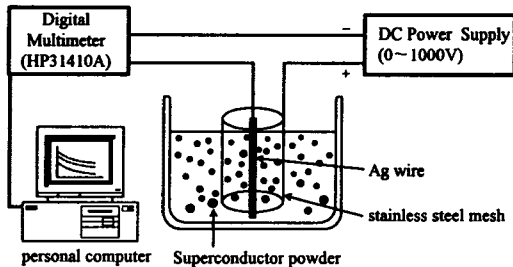


그림 1. 전기영동 후막선재 전착 장치의 개략도[2]
Fig. 1. Schematic diagram of electrophoretic system for wire deposition.

2.2 YBCO 초전도 후막선재의 열처리

시편 제작에 사용한 Ag 모재의 용융온도는 961℃이므로 Ag의 용융온도 근처에서 열팽창 및 열수축하기 때문에 소결온도의 선택은 매우 중요하다. 전기영동전착법으로 제작된 시편은 소결처리 전단계로 전기영동과정 중에 잔류된 용매를 완전히 제거하기 위하여 24시간 동안 상온에서 자연 건조시킨 후, SiC 튜브형 노를 이용하여 고온 열처리를 수행하였다. 열처리 과정에서 최고 열처리 온도까지 시편의 열충격을 줄이기 위하여 상온에서부터 3℃/min의 상승속도로 승온시켰으며, 최고 온도에서 산소흡착 온도인 400℃[3]까지는 금속 Ag 모재의 열팽창 및 열수축에 의한 YBCO 후막의 크랙발생 요인을 감소시키기 위하여 하강온도를 1℃/min로 설정하였다. 다음 930℃의 온도로 소결처리를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.2 PEG를 첨가한 아세톤 현탁용매에서의 전착

순수한 아세톤을 현탁용매로 사용하여 전착시킨 시편의 표면밀도의 개선과 크랙의 발생을 억제하기 위해 첨가한 PEG는 분자량이 600인 경우, 아세톤 용액에서 용해되지 않고 작은 알갱이 상태로 존재하기 때문에 유기물인 PEG(600)은 YBCO 분말에 쉽게 흡착되어 YBCO 입자들을 침강시키기 때문이다. 결과적으로 PEG(600)은 전기영동전착을 방해하기 때

문에 전착전압을 400 V/cm로 높이고 전착시간을 120초로 행하여 약 15 μm 두께를 갖는 시편을 얻을 수 밖에 없었다. 표면상태는 그림 2(b)와 같이 PEG를 사용하지 않은 시편에 비해 크랙을 거의 제거하였으나, 표면의 균일도와 밀도 증가에 도움이 되지 않았고, 열처리 과정 중에 PEG(600) 알갱이들의 연소에 의해 기공을 발생시키는 원인으로 초전도 후막선재의 특성을 감소시키는 결과를 초래했다[4]. 분자량이 1000인 PEG를 첨가제로 사용한 경우, 전착조건으로 전착전압과 전착시간을 상온에서 각각 100~200 V/cm, 30~60초로 설정하였고, 분자량이 3400인 경우에는 200~400 V/cm, 30~120초로 설정하여 전착을 수행하였다.

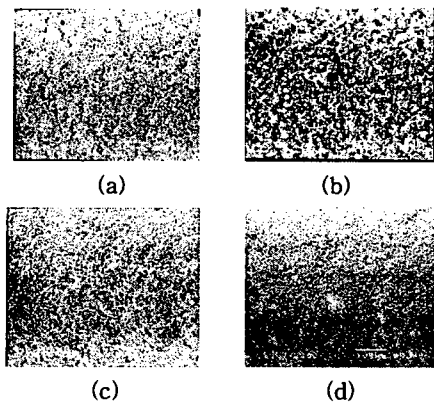


그림 2. PEG 분자량과 전착조건에 따른 시편의 SEM 사진 (a) (200 V/cm, 30초), (b) PEG(600)(400 V/cm, 120초), (c) PEG(1000)(200 V/cm, 30초), (d) PEG(3400)(400 V/cm, 30초)

Fig. 2. SEM photographs of samples with different PEG molecular weight and deposition condition.

PEG(3400)은 분자량이 PEG(1000)보다 무겁기 때문에 입자에 대한 응집효과가 크기 때문에 현탁액에 부유된 분말입자의 양이 적어지게 되어 전착량을 감소시켰다. 위 결과로부터 분자량이 1000과 3400인 PEG를 첨가하였을 경우, 충분히 시편표면의 균일성 및 크랙을 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다. 분자량이 3400인 PEG는 분자량이 1000인 PEG보다 크랙제거 및 밀도증가에 효과적인 것을 볼 수 있다. 하지만 분자량이 3400인 큰 PEG는 두께제어가 힘들고 상대적으로 많은 전착시간이 소요됨을 알 수 있었다.

그림 3은 분자량이 1000인 PEG의 첨가량에 따른 시편의 표면 SEM 사진으로써 PEG를 첨가함에 따라 후막선재의 표면 특성이 개선되는 것을 관찰할 수 있고 표면의 크랙현상이 감소되는 것을 볼 수 있다. PEG의 첨가량이 12 vol.%일 때, 크랙 현상이 현저하게 감소하였다. 이러한 이유는 첨가제로 사용된 PEG가 입자간의 접촉 역할을 함으로써 접착력을 향상시키고 초전도 입자간에 연결고리를 생성시키기 때문이다[5]. 건조과정 중에 PEG는 초전도입자의 고착을 도와 크랙 발생을 억제하는 역할을 함으로써 시편표면의 밀도를 증가시키고 균일성도 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 그러나 PEG(1000)의 첨가량이 증가함에 따라 전기영동전착으로 형성되는 막의 두께는 얇아졌다.

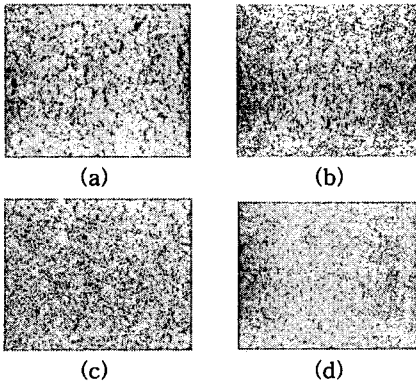


그림 3. 1% PEG(1000)의 첨가량에 따른 전착 시편의 표면 SEM 사진 (200 V/cm, 30초)
(a) 0 vol.%, (b) 4 vol.%, (c) 8 vol.%, (d) 12 vol.%
Fig. 3. SEM photographs of samples added with different content of PEG(1000)

그림 4는 아세톤 용매에서 PEG(1000)의 첨가량 변화에 따른 전착전류의 변화를 나타낸 그래프이다. 전착이 시작되는 극히 짧은 순간에 높은 전착전류가 흐르는 것을 알 수 있다. 시간이 지나면 음극에 전착되는 YBCO 전착막의 두께가 증가하므로 전체 전착전압중에 대부분의 전압이 음극의 전착막에 걸리게 되기 때문이다. 그러므로 전착전류의 관찰을 통하여 약 5초 이내에 상대적으로 많은 양의 YBCO 분말이 전착이 되는 것을 알 수 있고, 또한 상대적으로 크기가 큰 입자가 먼저 전착이 되는 것이다[6]. PEG(1000)의 첨가량이 증가함에 따라 전착전류가 증가한다는 것을 알 수 있다.

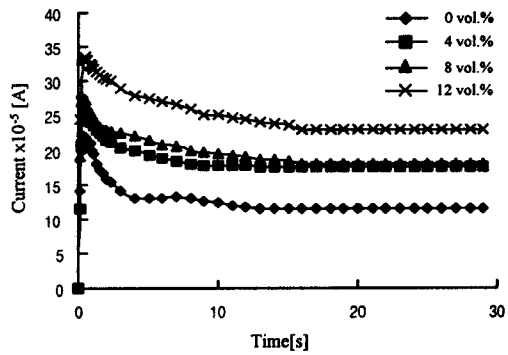


그림 4. 아세톤 현탁용매에서 1% PEG(1000)의 첨가량에 따른 전착전류의 변화(200 V/cm, 30초)
Fig. 4. Deposition current variation deposited in acetone suspension solution with content of 1% PEG(1000) (200 V/cm, 30 s).

1% PEG(1000) 첨가량에 따른 YBCO 분말의 전착량 측정을 위하여 무게가 0.223 g이고 길이가 4.0 cm인 Ag($\Psi=0.8$ mm) 모재를 사용하여 분말의 전착영역이 3.0 cm 가 되는 시편을 제작하였다. 전착조건으로는 200 V/cm에서 30초 동안이며, 전착을 완료한 후 시편의 무게를 전자저울을 이용하여 측정하였다.

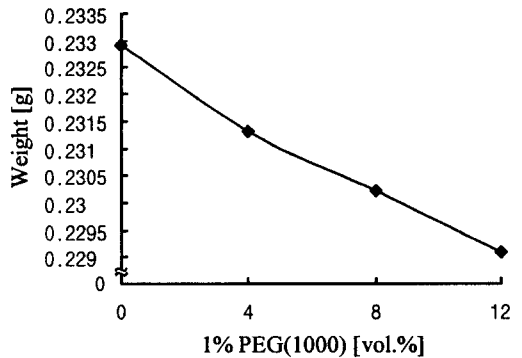


그림 5. 아세톤 현탁용매에서 1% PEG(1000)의 첨가량에 따른 전착시편의 무게(200 V/cm, 30초)
Fig. 5. Weight variation of samples deposited in acetone suspension solution with content of 1% PEG(1000) (200 V/cm, 30 s).

그림 5는 PEG(1000)의 첨가량이 증가함에 따라 전착되는 YBCO 분말의 양이 감소되는 것을 나타내고 있다. 이와 같이 전착막 표면과 치밀성의 개선 역할을 하는 PEG는 과도한 양을 첨가하게 되면 전착막의 두께에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

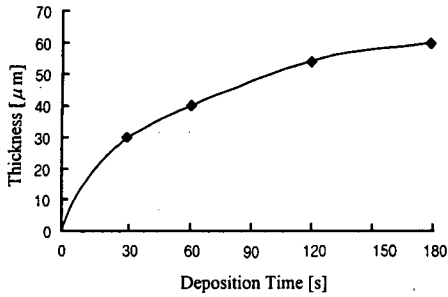


그림 6. 시편의 전착시간과 전착두께의 관계
Fig. 6. The relation of deposition thickness and time of samples.

그림 6은 1% PEG(1000)을 8 vol.% 첨가한 아세톤 현탁 용매에서 200 V/cm의 전압으로 전착시킨 시편의 전착시간에 따른 전착두께의 변화를 나타냈다. 전착시간의 증가에 따라 전착량은 증가했지만 일정 시간이 지나면 전착량의 급격한 증가는 이루어지지 않았다. 이러한 이유는 전착이 시작된 후 일정 시간이 지나면 전착을 위한 전착전압이 대부분 캐소드에 걸리게 되고 분산된 YBCO 입자의 전기영동에 기여하는 전착전류가 감소하기 때문이다[7].

그림 7은 아세톤 용매에서 전착된 시편을 930°C에서 8시간 소결처리하고, 400°C에서 산소흡착과정을 거친 시편의 임계전류밀도값을 측정된 것이다.

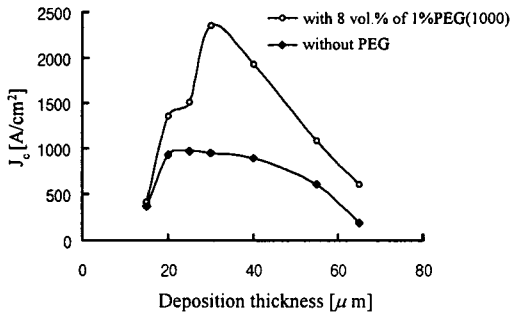


그림 7. 아세톤 현탁용매에서 전착시킨 시편의 두께와 임계전류밀도의 관계
Fig. 7 The relation of deposition thickness and critical current density of samples deposited in acetone suspension solution.

PEG를 첨가하지 않은 시편은 두께가 25 μm일 때까지 임계전류밀도 값이 증가했으나 그 이상에서는 오히려 감소하는 것으로 나타났다.

1% PEG(1000)을 8 vol.% 첨가한 후 전착시킨 시편은 두께가 30 μm일 때까지 임계전류밀도 값이 증

가했고 그 이상에서는 감소하는 것으로 나타났다.

결과적으로 전기영동전착법을 이용하여 YBCO 초전도 전착막을 형성할 때, 일정 두께를 초과하게 되면 오히려 임계전류밀도 값이 감소한다는 것을 의미하고, PEG(1000)을 첨가함으로써 시편의 임계전류밀도를 현저하게 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다.

4. 결론

전기영동법전착 YBCO 초전도 후막선재 1% PEG(1000)을 8 vol.% 첨가하였을 때 초전도체 후막선재의 표면 상태는 개선시킬 수 있었으며, 분자량이 1000인 1% PEG를 8 vol.% 첨가한 시편에서 가장 높은 임계전류밀도값인 2,354 A/cm를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동연구사업(과제번호: M1-0011-00-0043)의 지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

References

- [1] K. Saitoh, "ファインセラミックス成形と有機材料", CMO, 東京, p. 91, 1985.
- [2] D. W. Soh, Y. Q. Shan, and G. F. Zhan, "Preparation of superconducting YBCO thick film by electrophoresis", IUMRS-ICAM'99, p. 87, 1999.
- [3] 소대화, 이영매, 김태완, 전용우, Korobova. N., 김동주, "Y계 및 Nd계 고온초전도체의 산소 흡착 특성", 한국전기전자재료학회 2001 춘계학술대회 논문집, p. 45, 2001.
- [4] 정우환, 김정주, 조상희, "Binder가 PZT계 세라믹스의 소결특성에 미치는 영향", 요업학회지, Vol. 25, No. 1, p. 385, 1988.
- [5] 소대화, 이영매, 임병재, 김태완, 전용우 코로보바 나탈리아, "폴리머를 첨가한 현탁용매에 따른 초전도 후막의 표면특성", 한국전기전자재료학회 2000 추계학술대회논문집, p. 503, 2000.
- [6] 小浦延幸, 塚本桓世, 莊司浩雅, 根岸秀之, "泳動電着法による機能性材料の成膜化", 表面技術, Vol. 46, No. 6, 1995.
- [7] 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, pp. 588, 2000.