

전착 첨가물에 의한 전기영동 초전도 YBCO 후막선재의 임계전류밀도 개선

소대화, 임병재, 전용우*, 박정철**, 최성재**
명지대학교*, 성덕대학**, 경원전문대**

Critical Current Density Improvement of Superconducting YBCO Thick Film by using EPD Additives

Soh Dea-Wha, Lim Byong-Jae, Jeon Yong-Woo*, Park Jung-Cheul**, Choi Sung-jai**
Myongji University, Sungduck College*, Kyongwon College**

Abstract

The electrophoretic deposition method using the suspension solution with additives under the electric potential was applied for the fabrication of YBCO superconductor wire. This method was able to simplify the fabrication facilities, and produce an uniform and dense thick film. To improve the critical current density of deposited films, the additive PEGs(Poly Ethylene Glycole) with the molecular weight of 600, 1000 and 3400, were used as chemical binders for the suspension solution. The organic additive PEG showed better effects to the properties of YBCO superconductor wire. The PEG improved the adhesion between superconductor particles and suppressed the crack on the surface, which enhanced the surface uniformity and density of YBCO deposited film. It was found that acetone suspension solution showed better deposition properties than the others. The samples fabricated in the solution with the additive, 8 vol.% of 1% PEG(1000), showed the highest critical current density measured as 2300~2400 A/cm² at 77 K, 0 T.

Key Words : electrophoresis, crack-free, Poly-Ethylene Glycol, organic solution, YBCO wire

1. 서 론

액체질소 온도(77 K) 이상에서 초전도 특성을 나타내는 Y-Ba-Cu-O계 산화물 초전도체의 발견으로 초전도성 세라믹들을 유용한 형태로 개발하기 위하여 많은 노력들을 기울이고 있다[1]. 세라믹 재료 고유의 특성인 깨지기 쉬운 성질과 고온 초전도체를 원하는 형태로 성형, 제작하기에는 많은 어려움이 따르기 때문에 이에 대한 제작 방법의 개선이 요구되고 있다. 또한 후막 제작 기술을 응용하여 다양한 기판의 표면에 초전도 물질층을 코팅(coating)시키고자 하는 연구는 전자소자뿐만 아니라 거대 규모의 전기전자부품 응용에 이점을 제공하기 때문에 광범위하게 연구되고 있다. 플라즈마 스프레이, 스크린 프린팅, 줄-겔과 같은 기술들이 초전도체 후막을 제작하기 위하여 이용되었고,

이를 개선하고자 하는 많은 연구 또한 수행되고 있다[2]. 후막 제작 기법 중, 비교적 간단한 제조장치를 사용하여 균일하고 치밀한 후막을 형성할 수 있으며, 다양한 크기와 형태로의 전착 및 두께 제어가 용이하고, 제작 공정이 비교적 간단한 장선재의 양산공정에 적합한 가공기술인 전기영동전착(Electrophoretic Deposition)법을 이용한 제작방법이 개발되고 있다[3]. 본 연구는 전기영동전착법으로 임계전류밀도를 향상시키기 위하여 표면의 크랙 및 전착밀도를 최적화 연구를 수행하였다. 출발 물질로 YBCO 초전도분말을 사용하여 선재를 제작하였고, 현탁용매로는 아세톤을 사용하였다. 첨가제로는 600, 1000, 3400의 분자량(M.W : Molecular Weight)을 갖는 PEG를 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 개선하고자 하였다.

2. 실험 방법

현탁용매는 에탄올, 이소프로판올 및 아세톤 25 ml를 사용하였고, 전착용 초전도 분말은 YBCO 초전도 분말(0.25 g)을 사용하였다. 첨가제로 사용한 PEG는 분자량이 각각 600, 1000, 3400이며 1%의 PEG로 용제에 희석, 용해시킨 후, 4~12 vol.%의 비율로 각 현탁용 용매에 첨가하여 후막을 제작하였다. 모든 현탁액 제조는 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 분양체를 사용하였다. 현탁을 위하여 초음파 진동기를 이용하였으며, 전착전압은 100~400 V/cm로 하였고, 전착시간은 전착상태를 고려하여 30~240초로 하였다. 또한 (+)극에는 스테인레스망, (-)극에는 전착모재로 Ag(0.8 ϕ)선을 사용하였다. 제작된 시편을 910 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15시간 동안 소결 과정을 수행하였다[4,5]. 제작된 후막의 표면 특성 관찰하기 위하여 Joel사의 SEM을 통하여 관찰, 분석하였고, 전체 측정범위 크기를 $\pm 3\mu$ 로 고정된 Keithley사의 155 Null micro volt-meter와 30 V, 4 A까지 공급할 수 있는 전원 공급기를 사용한 4-단자법을 이용하여 임계전류를 측정한 후 임계전류 밀도 값으로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

에탄올을 현탁용매로 사용하여 제작한 시편은 100 V/cm의 d.c 전착전압으로 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 크랙 일지라도 전착막의 전류 밀도에 큰 영향을 미치게 된다. 때문에 전류밀도는 거의 0에 가까웠다. 그림 1(b)는 충분한 전착막을 제작하기 위하여 200 V/cm에서 180초 동안 전착을 수행한 것으로 약 25 μm 두께의 막을 얻었으나 그 표면이 고르지 못하고 많은 크랙이 발생되었으며, 임계전류밀도를 측

정한 결과 416 A/cm 2 의 값을 얻었다. 에탄올 현탁용매의 경우 전기전도율(1.35×10^{-9} S/cm, 25 $^{\circ}\text{C}$)이 매우 작으므로 전착전압과 전착시간을 증가시켜도 원활한 전착이 이루어지지 않은 것으로 판단되며, 이러한 이유로 그림 1(c), (d)에서와 같이 PEG를 첨가했을 경우에도 원활한 전착수행이 이루어지지 않았다.

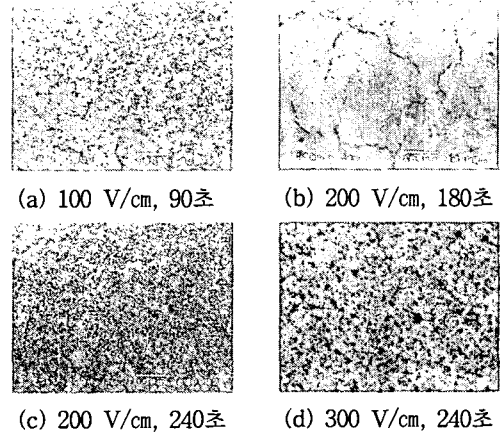


그림 1. PEG의 첨가 유무에 따라 에탄올 용매에 전착된 YBCO 초전도 후막의 표면 SEM 사진.

그림 2는 이소프로판올을 현탁용매로 사용한 시편의 표면 사진으로, 전착전압 100과 200 V/cm에서 30초 동안 전착을 수행한 결과, 약 30 μm 의 막을 쉽게 얻을 수 있었으나, 전착 표면이 고르지 못하고 거칠었으며, 열처리를 수행한 후에는 많은 크랙들이 발생하였다. 또한 막의 두께에 관계없이 표면 크랙이 항상 존재하였다. PEG 첨가량이 증가할수록 후막표면은 비교적 양호한 상태를 나타냈으나 후막의 두께는 얇아지는 현상을 관찰할 수 있었다. 1% PEG(1000) 4 vol.%를 첨가했을 때 1,040 A/cm 2 값을 얻을 수 있었다.

그림 3은 분자량이 각각 600, 1000, 3400인 PEG를 첨가하여 제작한 시편의 표면 SEM 사진으로서 PEG(M.W : 600)을 제외한 PEG(M.W : 1000, 3400)를 첨가하여 제작한 두 시편에서 표면의 균일성이 개선되는 것으로 관찰되었다. PEG (M.W : 600)을 사용하여 제작한 현탁용매에서는 전착전압 및 시간에 관계없이 원활한 전착이 이루어지지 않았다. PEG(M.W : 600)은 아세톤 용액에서 용해되

지 않고 작은 입자 상태로 존재하여 초전도 분말을 침강시켜 전기영동전착의 방해요소로 작용하기 때문이다.

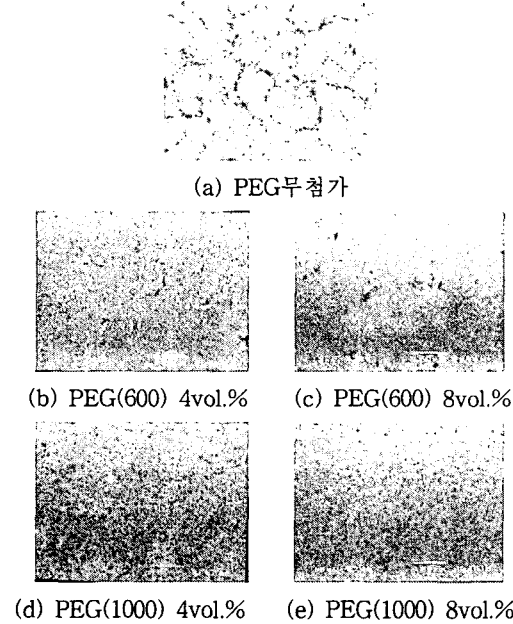


그림 2. PEG의 첨가 유무에 따라 이소프로판올 용매에 전착된 YBCO 초전도 선재의 표면 SEM 사진(a)

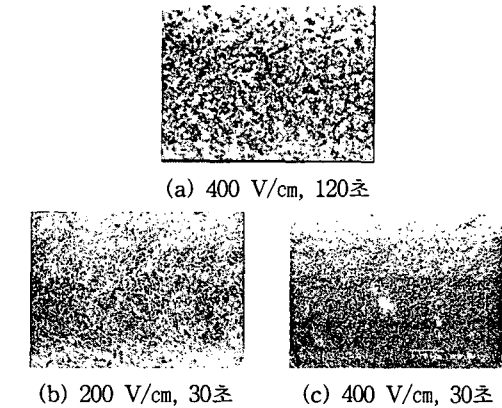


그림 3. PEG의 분자량에 따른 YBCO 초전도 선재의 표면 SEM 사진 (a) PEG(M.W : 600), (b) PEG(M.W : 1000), (c) PEG(M.W : 3400)

분자량이 3400인 1% PEG를 8 vol.% 첨가하였을 때는 1% PEG(1000)을 4 vol.% 첨가했을 때

와 비슷한 1360 A/cm^2 를 얻었으며, PEG(3400)의 첨가량을 증가시키에 따라 임계전류밀도는 현저하게 감소하는 것으로 나타났다.

그림 4는 분자량이 1000과 3400인 1% PEG를 각각 0 vol.%, 4 vol.%, 8 vol.%, 12 vol.% 첨가하고, 200 V/cm 에서 30초 동안 전착한 시편을 열처리하여 측정된 임계전류밀도 값을 나타낸 것이다. 분자량이 1000인 1% PEG는 8 vol.% 첨가하였을 때 임계전류밀도가 가장 높은 값인 2354 A/cm^2 를 나타냈다. 1% PEG(1000)을 12 vol.% 첨가한 후 200 V/cm 에서 60초 동안 전착시킨 시편의 경우, $25 \mu\text{m}$ 두께를 나타냈으며 임계전류밀도 값은 1560 A/cm^2 로 측정되었다.

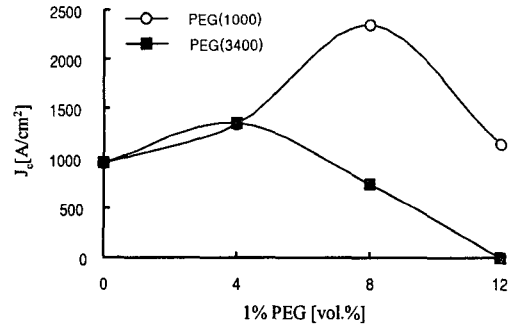


그림 4. PEG(1000/3400) 첨가량과 임계전류밀도.

분자량이 3400인 PEG를 첨가하여 제작한 시편의 경우, PEG가 고분자량이며 점성이 실험에 사용된 다른 분자량의 PEG에 비해 상대적으로 크기 때문에 표면의 크랙현상 제거에는 효과적이지만 막의 표면 균일성 및 두께제어가 용이하지 못하기 때문에 이러한 사항을 고려하여 1% PEG(M.W : 1000)를 이용하여 시편을 제작하였다. 그림 5는 1% PEG(M.W : 1000)의 첨가량에 따른 SEM 사진으로 8 vol.%를 첨가한 시편에서 가장 우수한 막을 얻었다. 그림 6은 아세톤 용매에서 전착된 시편을 930°C 에서 8시간 소결 처리를 수행하고, 400°C 에서 산소흡착과정을 거친 시편의 임계전류밀도 값을 측정된 것이다. 분자량이 100인 1% PEG 8 vol.% 첨가하였을 때 가장 높은 값인 2354 A/cm^2 의 임계전류밀도를 확인할 수 있다.

PEG를 첨가하지 않은 시편은 두께가 $25 \mu\text{m}$ 일 때까지 임계전류밀도 값이 증가했으나, 그 이상에서는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 1%

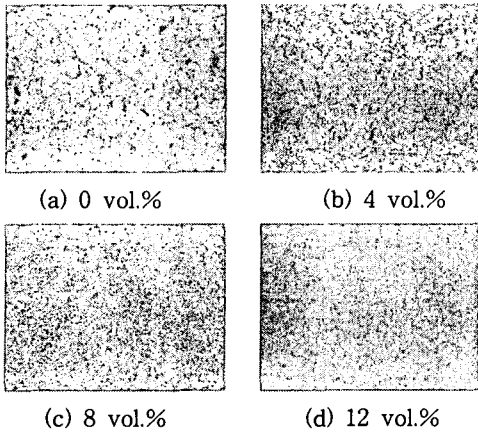


그림 5. 1% PEG(M.W : 1000)의 첨가량에 따른 전착 시편의 표면 SEM 사진 (200 V/cm, 30초).

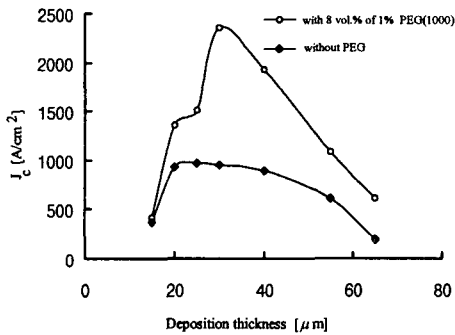


그림 6. 아세톤 현탁용매에서 전착시킨 시편의 두께와 임계전류밀도의 관계.

PEG(1000)을 8 vol.% 첨가하여 전착시킨 시편은 두께가 30 μm일 때까지 임계전류밀도 값이 증가했고, 그 이상에서는 감소하는 것으로 나타났다.

4. 결론

전기영동전착법을 이용하여 초전도선재의 임계전류밀도를 개선시키기 위하여 현탁용매에 PEG를 첨가제를 사용하여 시편의 표면 및 밀도를 개선시켜 초전도후막의 임계전류밀도를 개선시키고자 하였다. 다양한 분자량을 갖는 PEG를 첨가한 현탁용매를 제작하여 Ag 모선 위에 YBCO 초전도분말을 전착시켜, 초전도후막 선재를 제작한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전기영동전착 알코올계 현탁용매로 아세톤을 선

정하여 PEG를 첨가했을 경우 전기영동 YBCO 초전도 전착막의 표면특성을 개선할 수 있었다.

2. 분자량이 1000인 1 % PEG를 8 vol.% 첨가하여 200 V/cm, 30초의 조건으로 전착한 시편에서 초전도 후막의 크랙을 크게 감소시킬 수 있었다.

3. 분자량이 1000인 1 % PEG를 8 vol.% 첨가하여 200 V/cm, 30초의 조건으로 전착한 시편에서 가장 높은 임계전류밀값 2354 A/cm를 얻을 수 있었다.

본 논문에서 사용한 PEG는 초전도 선재 표면의 기공 및 크랙 발생을 완화시키는데 크게 기여하였으며, 그 현상들을 현저히 감소시켜 전기영동전착 초전도 후막의 임계전류밀도를 크게 개선시키는 역할을 담당하였다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동연구사업(M6-0011-00-0043)의 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] M. K. Wu, et al., "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", *Phy. Rev. Lett.*, Vol. 58, No. 9, p. 908, 1987.
- [2] 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.
- [3] 소대화 외 3인, "Preparation of YBCO Superconducting Wire by Electrophoretic Thick Film Deposition", *전기전자재료학회논문지*, 제12권, 제10호, p. 937, 1999.
- [4] Soh Deawha, Fan Zhanguo, and Gao Weiyong, "Zone-melting Process of NdBaCuO under Low Oxygen Pressure", *Trans. on EEM*, Vol. 3, No. 2, p. 24, 2002.