

전기영동전착에서 YBCO 초전도 후막의 인가전계 영향

소대화¹, 전용우², 최성재³, 박정철⁴
명지대학교¹, 성덕대학², 경원전문대학³

Effect of applied Field on YBCO Superconductor in EPD Method

Soh Deawha¹, Jeon Yongwoo², Choi Sungjai³, Park Jungcheul⁴
¹Myongji University, ²Sungduk College, ³Kyungwon College

Abstract

The electrophoretic deposition method has the advantage of relatively few fabrication facilities and simple process procedure as well as the economical and technical merit of allowing various forms of deposition and easy control of deposition thickness and wire length. A study, especially electric field and additive, on the optimization method to increase the density of particles and uniformity of their orientation have been performed to overcome the cracking and the porosity problems in the fabricated superconductor.

Key Words : electrophoretic deposition method, electric field, additive, cracking, porosity

1. 서 론

전기영동법(electrophoretic method)을 이용한 초전도 후막제작의 기본 원리는 현탁 용매안에 분산되어 표면전하를 띠게 된 YBCO초전도 미세 입자들이 외부의 전기장의 영향에 의해 움직여 전극표면에 흡착되는 원리를 이용한 방법이다[1,2]. 전기영동현상은 용매 속에 분산된 하전입자나 이온입자 표면에 생기는 전기이중층(electrical double layer)에 의해 일어나는 것으로 미립자 용액 계면에 전기이중층이 생길 경우, 입자표면이 양 또는 음으로 하전된다. 이때 전기장을 가하면 입자가 표면의 전하와 반대의 극성을 띠는 전극을 향해 이동하여 모재에 전착되는 기술이다. 현탁용매에서 전기영동전착을 위한 각 조건으로는 입자의 형태 및 크기 용액중의 전해질의 종류, 분산매의 유전율과 점도, 인가전계의 크기와 형태를 들 수 있다. 특히 전착을 위한 조건을 전제로 하면 여러 인자들 중 전계의 인가가 핵심 인자로 볼 수 있으며 여러 인자와 복합성을 갖음으로 전착후막의 최적화를 구현할 수 있다. 따라서 본 논문에서는 전기영동 방식을 적용한 YBCO 초전도 후막 제작에 있어 인가전계의 영향에 대하여 연구하였다.[3,4]

2. 실 험

YBCO 전기영동전착을 위한 전착 장치와 함께 전착모재로는 0.8 ϕ Ag선을 (-)전극으로 사용하였으며, 전극간의 거리는 1cm로 (+)전극으로는 전착모재인 (-)전극 주위에 균일한 전계 분포가 형성 유지되도록 하였다. 현탁용매속에 분산되어 있는 평균 4 μ m 입자크기를 갖는 YBCO초전도 분말입자의 전착을 위하여 Ag(-극) 모재를 중심으로 0~200 V/cm의 전착전계를 인가하여 전계영향에 따른 후막의 변화특성을 조사하였다. 전착전계인가와 동시에 여러 인자 중 용매로는 아세톤 용액을 기본 용매로 사용하였으며 첨가제인 PEG를 첨가하여 전착현탁액 조성시 첨가되는 PEG의 첨가량의 변화에 따른 YBCO초전도 전착후막 시편을 제작하였다. 각 조건별로 제작된 시편을 인가전계와 변화에 따른 후막의 특성과 영향을 분석하였으며 YBCO 초전도 분말의 전착진행에 따른 전착전류의 변화관계를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기영동현상과 PEG

전기영동현상은 용매 속에 분산된 하전입자나 이

은 입자의 표면에 발생하는 전기이중층에 의해 일어나는 현상으로써 미립자의 용액계면에 전기이중층이 발생할 경우, 입자 표면이 양 또는 음으로 하전되고, 전극을 통하여 극성을 띠는 전극을 향해 이동하여 전착된다.

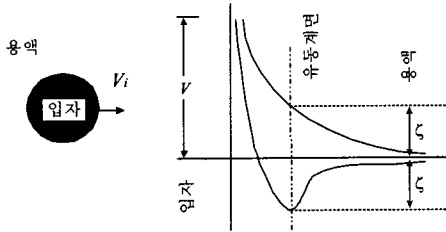


그림 1. 입자의 전기영동과 ζ전위

이 때 전착에 필요한 전압을 인가하면 그림 1에서와 같이 전극간의 전위는 물질 이동에 필요한 전위구배를 유지하게 된다. 저항은 전해질의 양으로 제어 가능하며 저항이 불충분하면 전착이 이루어지지 않으며, 전해질이 과량으로 존재하게 되면 전위구배가 평탄하게 되어 전기영동이 일어나지 않는다.

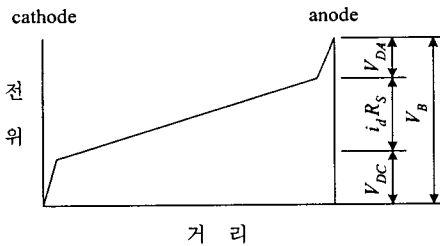


그림 2. 전기영동전착에서 이상적인 전위구배

전기영동과정에서 전위구배가 일정할 때 전기영동 전착전류가 크다는 것은 전해질로 인해 저항(R_s)이 감소한다는 것을 의미하며, 따라서 실제로 전기영동 전착에 참여하는 전해질의 양이 줄어들었다는 것을 알 수 있다. 즉, 전기영동전착전류가 클수록 전착에 기여하는 H^+ 이온이 입자의 제타전위에 기여하는 이온보다 많다는 것을 알 수 있다. YBCO 초전도 분말의 전기영동 전착과 열처리 시 지속적 안정제, 휘발억제제, 접합제로써 역할을 갖는 PEG(Poly Ethylene Glycol)의 화학적 구성은 단일 글리콜(glycol)에 기준을 둔다. 글리콜은 분자에 두 개의 순 산화군을 함

유한 2가 알코올로서 글리콜은 에탄올(ethanol), 메탄올(metanol)등과 같이 잘 알려진 1가 알코올과 3가 알코올 글리세린(alcohol glycerin) 사이에 위치하고 있다. PEG는 분자량 크기에 따라 분체를 형성할 때 첨가된 결합제의 대부분은 유기물질로써 500°C 전후의 열처리를 통하여 모두 소멸되기 때문에 전착 후 열처리시 발생하는 후막의 크랙현상을 최소화시킬 수 있다.

3.2 PEG 첨가에 따른 전착전류의 변화

그림 2는 YBCO초전도 분말을 현탁상태에서 60초 동안 전착을 수행하면서 인가전압에 따른 전착전류의 변화 값을 측정된 그림으로 전착 현상에 대한 전착분말의 입자분포 및 전착조건을 결정할 수 있는 중요한 인자의 하나로 작용함을 알 수 있다. 전계의 분포 변화로 인하여 전류 값의 변화가 지수함수적으로 감소되어 나타나므로, 시간이 경과할수록 전착분말입자의 크기는 점차 작아지는 분포를 형성하면서 음극 표면으로부터 전착 두께가 증가할수록 전착밀도는 감소될 수밖에 없음을 확인할 수 있다.

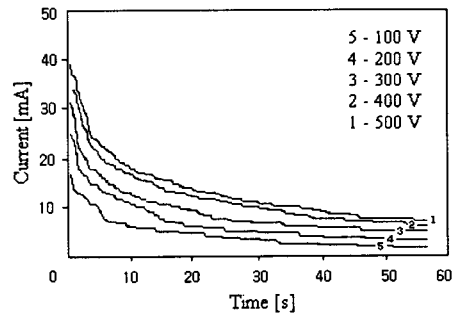


그림 3. 인가전압에 따른 전착전류와 전착시간 관계

그림 4는 아세톤 용매에서 PEG(1000)의 첨가량 변화에 따른 전착전류의 변화를 나타낸 그림으로 전착시간이 경과하면서 모재에 전착되는 막의 두께가 증가하므로 전체 전착전압(V_B)중에 대부분의 전압(V_{DC})이 음극에 전착막에 걸리게 되기 때문이다. 즉 전계인가 초기에 대부분의 부유입자가 전착되는 특징을 갖는다. 이러한 이유로 현탁용액의 입자에 걸리게 되는 전압(iR_s)은 작아지게 되고, 따라서 전착전류(i_d)는 감소한다. 그러므로 전착전류의 관찰을 통하여 약 5~10초 이내에 상대적으로 많은 양의 YBCO 분말이 전착 되는 것을 알 수 있고 상대적으로

로 작은 크기의 입자가 나중에 전착되면서 입자와 입자간의 공간결합을 최소화 하는 역할을 한다.

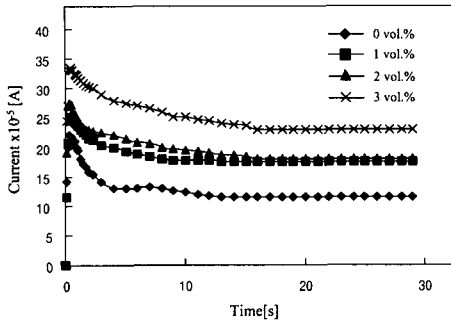


그림 4. 아세톤 현탁용매에서 1% PEG(1000)의 첨가량에 따른 전착전류의 변화

순수 아세톤 용매에서와 PEG를 첨가한 아세톤 용매에서의 전착시 시간에 따른 전착전류 변화특성은 기본적으로 같은 변화를 보이고 있으나 PEG의 첨가량에 따라 각각의 변화특성을 보이고 있다. PEG(1000)의 첨가량이 증가함에 따라 전착전류가 증가한다는 것을 확인 할 수 있는데 다음과 같은 두 가지의 원인으로 판단된다. 첫째, PEG(1000)의 증가로 YBCO 분말 입자의 제타전위가 낮아지게 되어 전착량이 감소하게 된다. 따라서 음극에 걸리는 후막 전압이 상대적으로 낮게 되어 전착전류가 커지게 된다. 둘째, PEG(1000)의 증가로 YBCO 분말 입자의 제타전위가 낮아지게 되므로 현탁용액 중에 YBCO 분말 입자의 충분한 분산을 방해하게 된다.

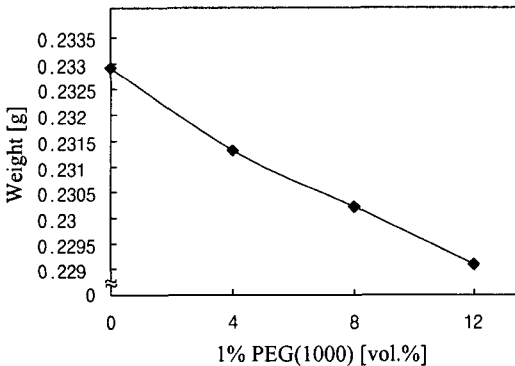


그림 5. 아세톤 현탁용매에서 1% PEG(1000)의 첨가량에 따른 전착시편의 무게변화

따라서 전착에 참여하는 입자들의 분포를 낮추게 되므로 분산입자의 전착에 필요한 에너지가 상대적으로 작아지고, 결국 전하를 띤 YBCO 분말입자에 걸리는 전압이 크게 되어 전류흐름에 크게 기여하게 된다. 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 저착후막의 두께에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 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 음극에 걸리게 되고 분산된 YBCO 입자의 전기영동에 기여하는 전착전류가 감소하기 때문이다.

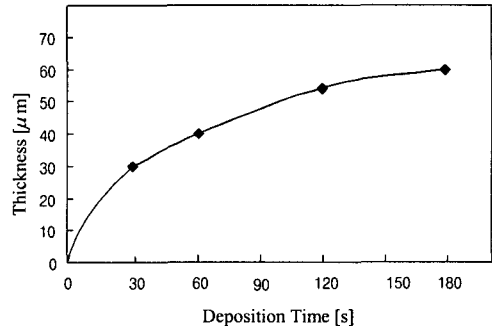


그림 6. 시편의 전착시간과 전착두께의 관계

3.3 PEG 첨가에 따른 제타전위의 변화

그림 7은 분자량이 다른 PEG(1000, 3400)의 제타전위를 비교 분석한 그림으로 분자량이 3400인 PEG의 경우, 분자량이 PEG(1000)보다 무겁기 때문에 입자에 대한 응집효과가 크고 제타전위를 더욱 많이 감소시키므로 분말입자의 부유상태를 약화시키는 결과를 초래한다. 따라서 전착량에 있어 상대적으로 전착량을 감소시키는 결과를 초래한다. PEG(3400)을 첨가한 용액은 제타전위 감소로 인해 동일한 두께의 후막을 얻기 위해서는 PEG(1000)을 첨가한 용액보다 더 높은 전착전압과 긴 전착시간을 필요로 한다. 그러나 전착전압을 높일 경우 전착막의 표면상태는 낮은 전압에서보다 매우 불균일한 상태를 나타낸다.

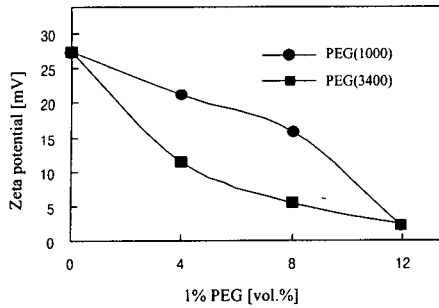


그림 7. 분자량이 1000과 3400인 1% PEG의 첨가량에 따른 YBCO 입자의 제타전위 변화

특히 전착전압이 400V 이상일 경우 현탁액의 전기화학적 반응에 의해 전착 및 초전도 특성에 악영향을 미친다.

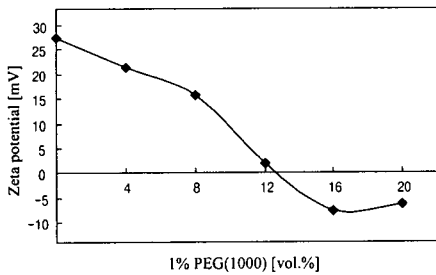


그림 8. 아세톤 현탁용매에서 1% PEG(1000)의 첨가량에 따른 제타전위의 변화

그림 7 및 8의 제타전위의 변화로부터 아세톤 용매에서 PEG(1000)의 첨가량이 증가함에 따라 제타전위가 현저히 감소함을 알 수 있다. 이는 첨가된 PEG(1000)이 YBCO 입자에 붙어서 제타전위를 저하시키는 응결(coagulation) 작용을 일으키기 때문이다. 제타전위의 감소는 현탁용매 내에 분산을 위한 부유 입자의 양이 감소되었음을 의미하며 또한, YBCO 분말 입자의 전기영동속도를 감소시키고 전기영동전착에 방해요인으로 작용하는 것을 확인할 수 있다. 1% PEG를 16 vol.%와 20 vol.% 첨가시켰을 경우에는 그림 8에서와 같이 제타전위가 '+' 극성에서 '-' 극성으로 변화를 일으켰다. 또 PEG를 과잉 첨가함에 따라 부유된 YBCO 분말은 매우 적다. YBCO 분말이 '-' 극성을 띠게 되면 전기이중층을 형성하는 이온이 O^- 이온이므로 양극(anode)에 전착된 분말에서 산소(O_2) 분자가 밖으로 분출되어 수소(H_2) 분자에

비해 상대적으로 큰 기공과 표면 특성이 감소된 막을 얻게 된다. 이러한 이유로 전기영동전착법을 이용한 후막의 경우 음극(cathode)에서 전착 방법을 사용한다.

4. 결 론

전기영동법을 이용한 초전도 후막제작시 인가전계와 시간이 클수록 전착두께는 커지는 현상을 볼 수 있으나 인가전계가 크면 오히려 후막의 균일성을 저해하는 요소로 작용할 수 있음을 확인하였다. PEG첨가에 따라 전착두께는 감소하나 입자간 응집력으로 인하여 막의 균일성을 향상시킬 수 있으며 8 vol.% 첨가한 아세톤 현탁 용매에서 200 V/cm의 전압으로 60초간 전착시킨 시편에서 가장 양호한 초전도 특성을 나타내는 35~40 μ m 두께의 후막을 얻었다. 1% PEG(1000) 12 vol.% 이상일 경우 제타전위가 '+' 극성에서 '-' 극성으로 변화를 일으키는 결과로 오히려 전착을 방해하는 역할을 한다. 따라서 PEG첨가의 경우 8 vol.% 최적조건임을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 얻어진 결과로부터, 최적화된 YBCO 후막을 제작함으로써 초전도 특성을 상당 수준으로 개선할 수 있을 것으로 판단되며 동시에 PEG 첨가효과를 병행 적용할 경우 두 방식의 강점에 의한 상승효과로 보다 큰 개선효과를 얻어질 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. S. Partho and S. P. Nicholson, "Electrophoretic deposition mechanisms, kinetics, and application to ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 8, p. 1987, 1996.
2. 小浦延幸, 谷口有弘, 莊司浩雅, 伊藤 滋, 高山佳典, "泳動電着法による酸化物超傳導磁氣シールド体の作製", J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 104, No. 9, p. 819, 1996.
3. 소대화, 이영매, 임병재, 전용우, 코로보바 나탈리아, "폴리머를 첨가한 현탁용매에 따른 초전도 후막의 표면특성", 한국전기전자재료학회 추계학술대회논문집, Vol. 13, No. 1, p. 503, 2000.
4. 小浦延幸, 御廚裕司, セラミックス表面の超伝導化, 表面技術 研究論文, Vol. 40, No. 7, p. 21, 1989.