

전기영동전착 초전도후막의 폴리머 첨가물 영향

소대화* · 전용우**

*명지대학교 · **성덕대학

Influences of Polymer Additives in Electrophoretic Deposited Superconductor Film

Soh Deawha*, Jeon Yongwoo**

*Myongji University, **Sungduk College

E-mail : dwhsoh@mju.ac.kr

요 약

전기영동법을 이용한 초전도 후막의 제작공정은 그 특성상 외부의 물리적 방법으로 입자의 밀도를 향상시킬수 없는 특징을 가지고 있으며 전착과정에서 수소가스가 발생됨으로 미세기공의 발생원인이되고다. 또한 건조 열처리과정에서 미세크랙의 발생이 되기도한다. 따라서 공정과정에서 특성저하요인을 근본적으로 차단하고 밀도를 향상시킬수 있는 공정에 대하여 연구하였으며 전착조건과 첨가제인 폴리머의 상관관계에 의한 최적화 방법에 대하여 연구하였다.

키워드

전기영동법, PEG, 제타포텐셜

I. 서 론

전기영동법(electrophoretic method)은 액체 용매 안에 분산되어 표면전하를 띠게 된 입자들이 외부의 전기장의 영향에 의해 움직여 전극표면에 흡착되는 원리를 이용한 방법이다[1,2].

전기영동전착 초전도 후막의 임계전류밀도 향상을 위해서는 전착공정 과정에서 입자의 치밀성 표면균일도 향상을 위한 최적화 방안과, 건조 및 열처리 과정에서 발생하는 크랙 및 기공현상과 같은 문제점을 극복 할 수 있는 방안으로 폴리머를 현탁용액에 첨가하여 전착특성을 향상시킬수 있는 연구를 수행하였다.

$$\frac{w}{M} = \frac{Q_i}{Z_i F} = \frac{I_i t}{(Z_i e) N} \quad (1)$$

여기서,

M : 아보가드로 숫자(N)의 i 입자 무게,

Q : i 입자에 의해 이동된 전자 전하,

t : 시간

Z_i : 입자 당 원자가,

F : 패러데이 상수 (F=Ne),

e : 전자 전하

Z_{ie} : 입자당 전하

식 (1)은 식 (2)와 같이 변환시킬 수 있다.

$$w = \frac{1}{Z_i e} \frac{M}{N} I_i t \quad (2)$$

하나의 i 입자(M/N)의 무게는 식 (3)과 같다.

$$\frac{M}{N} = \frac{C_i}{n_i} \quad (3)$$

II. 본 론

1. 주요 인자의 해석

전극의 단위 영역 당 전하 캐리어 i의 전착무게(w)는 식 (1)과 같다.

여기서,
 C_i : 단위 체적당 i 입자의 무게,
 n_i : 단위 체적당 i 입자의 수.

즉,

$$w = \frac{C_i}{n_i(Z_i e)} I_i t \quad (4)$$

단위면적당 전류(I_i)는 식 (5)와 같이 정의된다.

$$I_i = \sigma_i \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \quad (5)$$

전기전도도는 식 (6)과 같이 정의된다.

$$\sigma_i = n_i(Z_i e) B_i'' \quad (6)$$

여기서, B_i'' 는 식 (7)과 같이 하전된 입자의 드리프트 속도(V_i)와 관련된 i 입자의 전기이동도이다.

$$B_i'' = \frac{V_i}{\left(\frac{d\phi}{dx} \right)} \quad (7)$$

현탁액 내에서 구 모양의 i 입자의 드리프트 속도는 식 (8)와 같이 표현된다.

$$V_i = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \quad (8)$$

여기서,

- ϵ_0 : 진공의 유전율,
- ϵ_r : 용매의 상대 유전 상수,
- ζ : 하전된 입자 i 의 제타 퍼텐셜,
- η : 현탁액의 점도.

식 (6), (7), (8)은 식 (9)과 같다.

$$\begin{aligned} w &= C_i B_i'' \left(\frac{d\phi}{dx} \right) t = C_i V_i t \\ &= \frac{2}{3} \epsilon_0 \epsilon_r \zeta \frac{1}{\eta} \left(\frac{d\phi}{dx} \right) t \\ &= \frac{2}{3} \epsilon_0 \epsilon_r \zeta \frac{1}{\eta} \frac{E}{L} t \end{aligned} \quad (9)$$

여기서, E 와 L 은 인가 전압과 전극 사이의 거리이다.

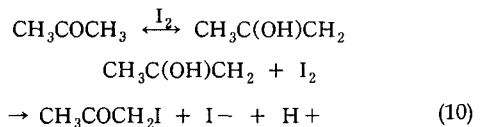
식 (9)부터 하전된 입자는 다음의 4 가지 중요한 인자에 의존한다는 것을 알 수 있다.

- 첫째, 콜로이드 입자의 표면 특성 (제타 퍼텐셜),
- 둘째, 용매의 전기적 특성 (상대 유전상수),
- 셋째, 콜로이드 현탁액의 특성 (고형체양과 점도),
- 넷째, 인가 전압과 시간.

전기영동현상은 용매 속에 분산된 하전입자나 이온입자의 표면에 발생하는 전기이중층에 의해 입자 표면이 양 또는 음으로 하전되고, 전극을 통하여 전기장을 인가하면 입자들이 표면의 전하와 반대의 극성을 띠는 전극으로 전착된다

2. 아세톤 용액에서 산화금속의 대전 작용

아세톤에 I_2 를 첨가하면, 산이나 염기의 공존 촉매작용에 따라 케토-엔올 작용(keto-enol reaction)에 의해 H^+ 이온이 생성된다고 알려져 있다. 이러한 작용은 자기-촉매현상에 의해 일어난다. 식 (10)은 아세톤 분자에서 H^+ 이온이 생성되는 반응식이다.



결국 전착과정에서 H^+ 이온이 발생되며 이는 전착후막의 미세기공을 유발하는 인자로 작용한다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 분자량이 각기 다른 1%PEG(3400, 1000)첨가량에 따라 변화되는 제타퍼텐셜을 분석한 그림으로 은 분자량이 PEG(1000)보다 무겁기 때문에 입자에 대한 응집효과가 크고 제타전위를 더욱 많이 감소시키므로 현탁액에 부유된 분말입자의 양이 적어지게 되어 결과적으로는 전착량을 감소시키는 결과를 초래한다. PEG의 분자량에 따라 제타퍼텐셜은 많은차이를 보인다.

제타퍼텐셜의 변화에 비례하여 현탁분말 입자의 전착량에 대한 변화가 생기며, 분말 입자간 바인더 역할을 동시에 함으로써 미세 크랙발생을 억제 하는 효과도 나타난다.

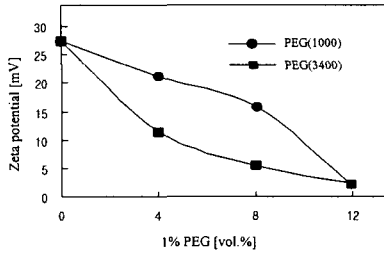


그림 1. 아세톤현탁용매에서 PEG의 첨가량에 따른 YBCO 입자의 제타전위 변화

그림 2는 첨가량을 각기 달리하여 전착한 후막 표면 사진으로 분자량이 1000인 PEG를 첨가함에 표면의 크랙현상이 감소되는 것을 볼 수 있다. PEG의 첨가량이 12 vol.%일 때, 크랙 현상이 현저하게 감소하였다. 이러한 이유는 첨가제로 사용된 PEG가 입자간의 응집 역할을 함으로써 응집력을 향상시키고 초전도 입자간에 연결고리를 생성시키기 때문이다.

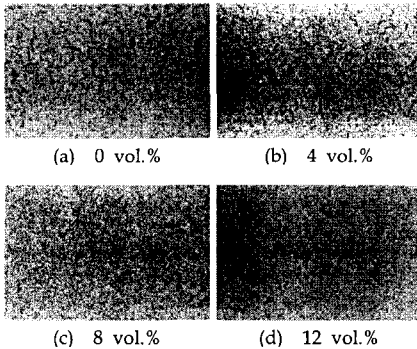


그림 2. 1% PEG(1000)의 첨가량에 따른 전착 후막의 표면 사진

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 얇아지는 현상을 관찰 할 수 있다.

그림 3의 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 내의 분산을 위한 부유입자의 양이 감소되었음을 의미하며 또한,

YBCO 분말 입자의 전기영동속도를 감소시키고 전기영동전착에 방해요소로 작용한다는 것이다

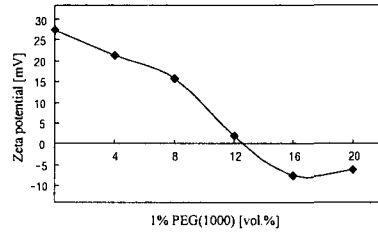


그림 4 아세톤 현탁용매에서 PEG 첨가량에 따른 제타전위의 변화

1% PEG를 16 vol.%와 20 vol.% 첨가시켰을 경우에는 그림 4에서와 같이 제타전위가 '+' 극성에서 '-' 극성으로 변화를 일으켰다. 또 PEG를 과잉 첨가함에 따라 부유된 YBCO 분말은 매우 적다. YBCO 분말이 '-' 극성을 띠게 되면 전기가중층을 형성하는 이온이 O⁻ 이온이므로 양극(anode)에 전착된 분말에서 산소(O₂) 분자가 밖으로 분출되어 수소(H₂) 분자에 비해 상대적으로 큰 기공과 표면 특성이 감소된 막을 얻게 된다. 따라서 전기영동전착법을 이용한 후막소재 제작에 있어 전착모재를 음극(cathode)으로 사용한다.

그림 5는 아세톤 용매에서 PEG(1000)의 첨가량 변화에 따른 전착전류의 변화를 나타낸 그래프이다. 전착이 시작되는 극히 짧은 순간에 높은 전착전류가 흐르는 것을 알 수 있다. 전착 시간이 경과하면서 음극에 전착되는 YBCO 전착막의 두께가 증가하므로 전체 전착전압(VB)중에 대부분의 전압(VDC)이 음극의 전착막에 걸리게 되기 때문이다. 이러한 이유로 현탁용액의 입자에 걸리게 되는 전압(iRs)은 작아지게 되고, 따라서 전착전류(id)는 감소한다.

PEG(1000)의 첨가량이 증가함에 따라 전착전류가 증가한다는 것을 알 수 있는데 이것은 다음과 같은 두 가지의 원인으로 판단된다.

첫 째, PEG(1000)의 증가로 YBCO 분말 입자의 제타전위가 낮아지게 되어 전착량이 감소하게 된다. 따라서 음극에 걸리는 후막 전압이 상대적으로 낮게 되어 전착전류가 커지게 된다.

둘 째, PEG(1000)의 증가로 YBCO 분말 입자의 제타 전위가 낮아지게 되므로 현탁용액 중에 YBCO 분말 입자의 충분한 분산을 방해하게 된다. 따라서 전착에 참여하는 입자들의 분포를 낮추게 되므로 분산입자의 전착에 필요한 에너지가 상대적으로 작아지고, 결국 전하를 띤 초전도체 YBCO 분말입자에 걸리는 전압이 크게 되어 전류효율이 크게 기여하게 된다.

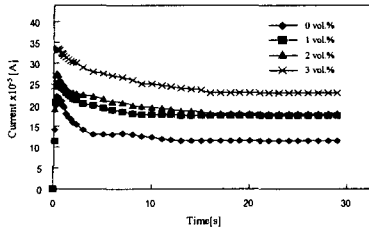


그림 5. 아세톤 현탁용액에서 1% PEG변화에 따른 전착전류의 변화

1% PEG(1000) 첨가량에 따른 YBCO 분말의 전착량을 측정하기 위하여 무게가 0.223 g이고 길이가 4.0 cm인 Ag(Φ 0.8 mm) 모재를 사용하여 분말의 전착영역이 3 cm가 되는 시편을 제작하였다.

그림 6은 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 전착후막의 두께에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

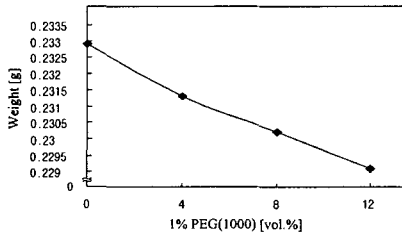


그림 6. 아세톤 현탁용액에서 PEG 첨가량에 따른 전착시편의 무게 변화

그림 7은 1% PEG(1000)을 8 vol.% 첨가한 아세톤 현탁 용액에서 200 V/cm의 전압으로 전착시킨 시편의 전착시간에 따른 전착두께의 변화를 나타냈다.

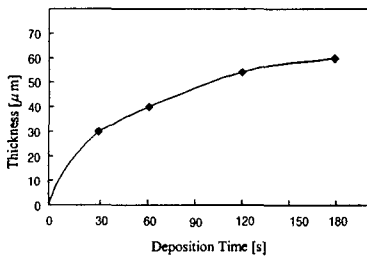


그림 7 시편의 전착시간과 전착두께의 관계

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.

III. 결 론

아세톤 현탁용액에 PEG를 첨가하여 후막을 제작함으로써 순수한 아세톤 현탁용액에서 제작된 후막표면에서 발생하는 기공과 크랙현상을 현저하게 감소시킬 수 있었으며 첨가제로 사용된 PEG는 불 균일한 후막표면을 개선시키는데 무기물인 BaF2 보다도 우수함을 확인하였다.

PEG를 전기영동전착을 위한 현탁용액에 첨가제로 활용함으로써 전착후막의 표면 특성을 현저히 개선하였으며, 전착후막의 표면균일성, 기공 및 크랙발생억제효과 면에서 분자량이1000인 PEG가 가장 우수한 것으로 확인되었다. 따라서 초전도 후막형성에 따른 전기적 특성과 임계전류밀도를 향상시키는 하나의 효과적인 수단으로 판단된다.

참고문헌

- [1] 소대화, 전용우, "보조전계를 이용한 전기영동 초전도 막의 제작" 한국전기전자재료학회지, 16권, 2호, p 157, 2003소대화, 이영매, 임병재,
- [2] 소대화, 이영매, 조용준, 김태완, 박정철, 코로보바 나탈리아, "전기영동 초전도 선재의 크랙 발생 억제", 한국전기전자재료학회 하계학술대회논문집, Vol. 1, No 1, p. 270, 2000
- [3] 소대화, 전용우, "PEG첨가에 의한 YBCO전착 후막의 특성향상" KIEEME, Vol. 16, No. 12, p.1125