전계인가 방식에 따른 초전도 후막의 전기적 특성

소대화*, 조용준*, 전용우**
*명지대학교 전자공학과, **성덕대학교 정보통신과

Properties of Superconductor Thick Films by Applying Methods of Electric Fields

Soh Deawha,* Cho Yongjoon*, Jeon Yongwoo**
*Myongji University, **Sungduk College
E-mail : dwhsoh@mju.ac.kr

요 약

물리적 힘에 의한 초전도 분말의 균일한 표면 확보 및 고밀도화 가 필요하다. 그러나 전기영동전착법의 특성상 물리적 힘에 의한 고밀도화에 어려움이 따르고 전착후막의 기공과 크랙현상을 발생시키는 단점으로 인하여 전기영동전착법에 의한 입자의 고밀도화를 위해서는 전착과정에서 현탁분말입자의 치밀성 및 일정한 방향성을 위한 공정기술이 요구된다. 전기영동법에 의한 초전도 후막의 특성을 향상시키기 위한 방법으로 DC전계인가 와 AC보조전계 인가방식에 공정이 있으며 이들 두 공정에 의해 제작된 후막의 특성을 비교 분석하고 두 공정기술에 따른 최적화 방안을 연구 하였다. YBCO 초전도 후막의 균일한 표면과 초전도특성 향상을 위한 공정개선방법으로는 수직방향 교류전계 인가 방식을 적용한 공정기술을 전기영동전착 공정에 적용하였다

Keywords
전기영동전착법, 교류보조전계, 초전도 후막, 임계전류밀도

Ⅰ. 서 론

용매 속에 분산된 하전입자나 이온입자의 표면에 발생하는 전기이중층에 의해 일어나는 현상으로써 미립자의 용액계면에 전기이중층이 발생할 경우 용액에 포획된 입자 표면이 양 또는 음으로 하전 된다[1]. 이때 양 극간에 전기장을 인가하면 입자들이 표면의 전하와 반대의 향해 이동하게 되는데 표면전하와 반대의 극성을 전착모재로 사용하고 초전도분말을 하전입자로 사용한다면 모재에 분말입자가 전착되면서 일정한 두께의 막이 형성된다. 이를 전기영동법을 적용한 초전도 후막제조기술이라 한다.

전기영동원리를 이용한 후막의 제작은 공정의 특성상 외부의 물리적인 힘을 가하기가 어려운 특징을 가지고 있다. 따라서 전착 공정과정에서 치밀한 조직을 갖는 막을 형성할 수 있도록 전착시키는 기술이 무엇보다 중요하다.

전기영동전착기술 저온공정의 장점과 크기 및 형상에 구애 받지 않는 다양한 크기의 형상 기판에서 균일하고 치밀한 전착 후막을 얻을 수 있으며, 후막두께의 제어가 용이한 특징을 가지고 있다. 또한 상온에서 습식공정이 가능함으로 경제적 효율성과 기술적 장점을 가지고 있다[2,3].

그러나 일반적인 전착전계인가 방식을 적용한 전기영동전착 공정은 과정에서 용매 내에 현탁된 분말입자가 정렬전착(aligned deposition) 또는 배향전착(oriented deposition)이 어려움에 따라 후막전착에 대한 재연성의 까다로움을 가지고 있다. 따라서 후막의 전기적 특성 향상을 위해서는 전착공정에 발생되는 불균일성의 개선이 무엇보다도 중요하며 전기영동전착 후막의 제작공정에 적용을 위한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서 초전도 후막전착공정을 개선함으로써 전기적 특성을 향상시키기 위한 방법으로 교류보조전계 인가 방식을 적용하여 후막의 표면 특성을 향상시킴으로써 초전도체의 대표적인 특성인 임계전류밀도를 향상시키고자 하였다.

Ⅱ. 본 론

1. 전위구배 해석

전기영동법전착법을 이용한 초전도 후막제작은

기본적으로 현탁용매 내에서 전착공정이 이루어지게 된다. 용매 속에 분산된 하전입자나 이온입자의 표면에 발생하는 전기이중층에 의해 일어나는 현상으로 전착에 필요한 전압을 인가하면 그림 1과 같이 전극간의 전위는 물질 이동에 필요한 전위구배를 유지하게 된다. 전기영동과정에서 전위구배가 일정할 때 전기영동 전착전류가 크다는 것은 전해질로 인해 저항(R_s)이 감소한다는 것을 의미한다. 실제로 전기영동전착에 참여하는 전해질의 양이 줄어들었다는 것을 알 수 있다. 즉, 전기영동전착전류가 클수록 전착에 기여하는 H^+ 이온이 입자의 제타전위에 기여하는 이온보다 많다는 것을 알 수 있다. 전기영동전착법은 콜로이드 상태 혹은 그에 가까운 입자(2~4 ㎛)를 분산매 중에 분산 현탁된 상태로 유지시키고 전극을 이용하여 도전을 시키면 전하를 띤 입자가 전극에 석출되는 원리를 이용한 것이다.

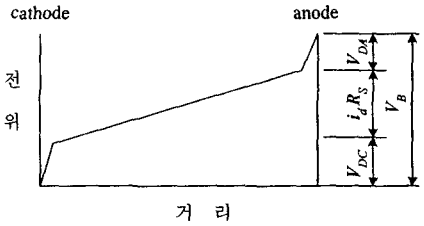

그림 1. 전기영동전착에서 이상적인 전위 구배

2. 전기영동전착 시스템

초전도후막 제조를 위한 기본 전착장치는 그림 2의 개략도와 같이 직류전계만 인가하여 전착후막을 제조 할 수 있도록 장치를 구성하였다. Ag선을 (-)전극으로 사용하였으며, 전착모재인 (-)전극 주위에 균일한 전계 분포가 형성 유지되도록 하기 위하여 원통형태의 스테인레스 망을(+극, 1.0ϕ)을 고정시켰다.

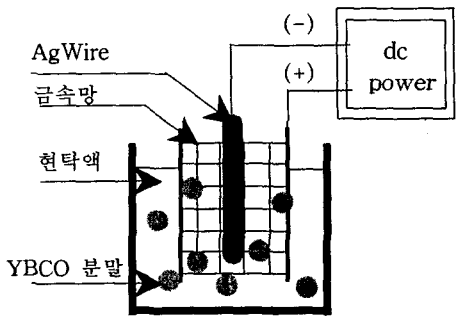

그림 2. 전기영동전착 장치의 개략도

평균 4 ㎛ 내외의 크기로 용매 내에 분산되어있는 초전도 분말은 전계인가 시 전착모재인 Ag모재에 전착된다.

전착전계인가와 동시에 교류전계를 인가할 수 있는 전착 시스템 개략 도는 그림 3에 나타냈다.

방향성을 잃어버린 매우 무질서한 상태로 부유되어 있다가 전착전계의 인가 시 입자의 무질서한 상태 그대로 전착이 이루어지게 된다. 이러한 무질서한 상태로의 전착은 전착밀도를 저하시키는 원인이 됨과 동시에 입자간의 접촉면적을 크게 약화시켜 결국 임계전류밀도 향상에 방해요인으로 작용하게 된다.

따라서 직류전착전계 인가 방식에 교류전계를 동시에 인가할 수 있는 전기영동전착 장치를 이용하여 초전도 후막시편을 제작하였으며, 교류전계 인가조건으로는 60 Hz의 상용전원을 사용하였으며 25~120 V/㎝의 범위에서 가변시켜 전착조건을 설정하였다.

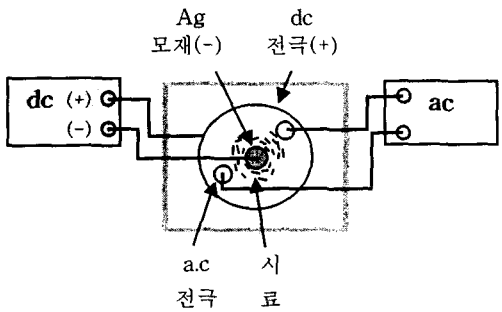

그림 3. 교류보조전계 인가 제작 장치의 개략도

전기영동전착을 위한 현탁액은 무질서하게 현탁부유되어 있는 평균 4㎛의 입자분포를 갖는 YBCO 초전도 분말과 용액 등으로 구성되며 미세한 초전도 분말은 용액 중에서 표면에 하전 된 표면전하를 갖고 있고 동일 극성의 표면전하들의 반발력 때문에 공간에 현탁되어 떠 있는 부유 상태가 비교적 길게 유지된다. 동시에 입자의 배향전착을 가능하게 하기 위하여 현탁입자들의 무질서한 전착 거동을 강제로 정렬하여 부착시키기 위한 방법으로 직류 전착전계와 수직교류전계를 병행 인가하는 방식을 채택하였다.

3. 출발물질조건

전기영동전착후막을 제작하기 위한 주요인자로는 현탁액, 전계인가조건, 현탁액 첨가제로 크게 3가지 조건을 갖는다. 전착을 위한 초전도분말은 YBCO초전도 분말을 사용하였으며 현탁액으로는 선행연구과정에서 얻어진 결과를 바탕으로 하여 아세톤을 현탁용매로 선정하였다. 현탁액첨가제로는 중합도의 조절이 용이한 PEG를 선택하여 조건별로 첨가하였다. 또한 전계인가조건으로는 전계인가 방식에 따른 전착후막의 특성을 비교, 분석하기 위하여 동일한 전착 조건하에서 직류전계인가 장치와 교류전계인가 장치를 가각 사용하였다. 전착전계 인가방식의 후막제작 조건으로는 YBCO 초전도 분말을 아세톤 용액에 현탁시켜 Ag 모재에

직류 200 V의 전착전압을 전착방향으로 200 V/㎝의 전착전계를 형성하였다.

교류전계 인가 방식의 후막제작은 전착전계 인가방식과 동일한 조건을 주었으며 동시에 100 V/㎝의 교류 보조전계를 인가하여 초전도 전착후막 시편을 제작하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 직류전착전계 인가조건에서의 특성

그림 4는 아세톤 용매에서 직류전계인가 방식으로 제작된 전착후막 시편의 임계전류밀도 값을 측정한 것으로 PEG를 첨가하지 않은 시편은 두께가 25 ㎛일 때까지 임계전류밀도 값이 증가했으나, 그 이상에서는 오히려 감소하는 것으로 나타났다.

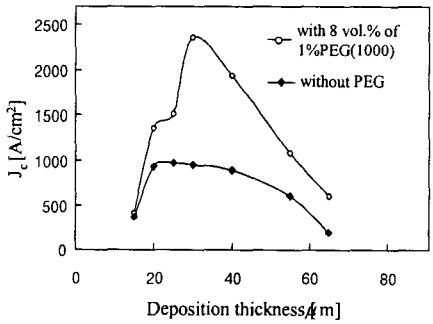

그림 4. 후막시편의 두께와 임계전류밀도의 관계

1% PEG(1000)을 8 vol.% 첨가한 후 전착시킨 후막 시편은 두께가 30 ㎛일 때까지 임계전류밀도 값이 증가하는 특징을 보이고 있으나 30 ㎛ 이상의 두께를 형성하는 후막에서는 오히려 임계전류밀도가 감소하는 것으로 나타났다. PEG(1000)을 8 vol.% 첨가하여 전착시킨 후막 두께가 30 ㎛일 때 임계전류밀도는 2358 A/㎠로 가장 높게 나타났으며, PEG를 첨가하지 않은 경우 25 ㎛일 때 1019 A/㎠로 아세톤 용매에 PEG첨가한 후막 시편에서 상대적으로 높은 임계전류밀도 특성을 확인하였다. 결과적으로 전기영동전착법을 이용하여 YBCO 초전도 전착 막을 형성할 때, 일정 두께 이상의 후막의 경우 오히려 임계전류밀도 값이 감소하는 특징을 보이고 있다. 전착 막의 두께가 너무 얇게 되면, 본 논문에서 사용되는 분말의 크기 분포가 평균 5 ㎛이므로 15 ㎛ 두께의 후막이라면 약 3~5 겹의 입자층만이 형성된다. 결과적으로 얇은 후막의 형성으로 미세 크랙이 쉽게 발생되어 초전도전류의 흐름을 방해하게 되는 결과를 초래하게 된다. 따라서 얇은 층의 후막은 높은 임계전류밀도를 얻을 수가 없으며, 두께가 두꺼워지면 열처리 과정을 거친 후 표면의 균일도가 떨어지고 많은 크랙이 발생하므로 임계전류밀도를 저하시키는 요인이 된다.

표 1. 시편의 두께와 임계전류밀도의 관계

전계 인가조건 [V/㎝]	후막두께 [㎛]	임계전류밀도[A/㎠]	
		PEG(1000) 첨가 유	PEG 첨가 무
직류전착 전계(DC): 200 [V/㎝]	18	426	401
	20	1398	923
	25	1513	1019
	30	2358	967
	40	1827	897
	55	1125	674
	65	1243	208

아세톤 현탁용매에 PEG(1000)을 첨가함으로써 후막표면의 미세 크랙현상을 감소시킬 수 있으며 이에 따라 시편의 임계전류밀도를 향상시킬 수 있음을 확인하였다. PEG의 분자량에 따른 특성을 비교하기 위하여 자량이 1000과 3400인 1% PEG를 각각 0 vol.%, 4 vol.%, 8 vol.%, 12 vol.% 첨가하고, 200 V/㎝에서 30초 동안 전착한 시편을 열처리하여 측정한 임계전류밀도 값의 분포를 표2에 나타냈다.

2. 교류보조전계 인가조건에서의 특성

직류전착전계 인가와 동시에 교류보조전계를 동시에 인가하여 초전도 후막을 제작하였다. 제작조건으로는 전착전계만을 이용하여 제작된 시편 중 가장 우수한 특성 값을 갖는 조건을 기준으로 하여 교류전계 방식에 적용하였으며, 교류전계 인가조건으로는 60 Hz의 상용전원을 사용하여 25~120 V 에서 가변시켜 전착조건을 설정하였다.

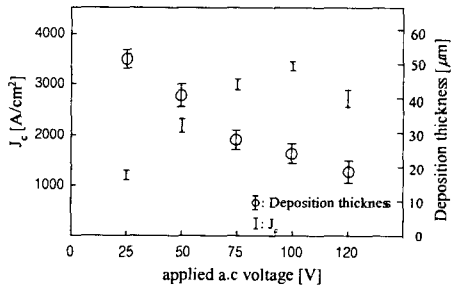

그림 5. 교류전계 변화에 따른 임계전류밀도와 전착후막의 두께 분포

그림 5는 직류전착전계를 200 V/㎝로 고정하고 교류전계의 변화를 25~120 V/㎝로 가변 하여 두께 및 임계전류밀도를 측정한 결과로서 교류전계의 세기가 클수록 후막의 두께는 감소하였으며, 임계전류밀도는 증가하다가 교류전압 100V일 때 최고치를 나타내고 그 이후에는 감소하는 경향을 알 수가 있었다. 이것은 후막두께가 너무 얇을 경우, 면적의 최소화에 의한 임계전류밀도의 증가는 기대할 수 있으나 미세한 크랙과 기공의 발생에 의해 초전도전류의 흐름을 방해하게 되어 높은 임계전

류밀도를 얻을 수 없음을 확인하였다. 두께가 너무 두꺼울 경우, 열처리 시 전착후막의 균일도 저하와 함께 면적이 증가함에 따라 임계전류밀도를 저하시키게 되는 원인으로 판단된다. 따라서 교류전계 방식에 의한 전기영동전착법으로 제작된 후막의 경우, 가장 우수한 초전도 특성을 나타낼 수 있는 조건은 교류전계 100 V/㎝ 일 때 평균 25~30 ㎛의 두께이며, 이때 임계전류밀도 값은 3419 A/㎠로 측정되었다.

표 2. 교류전계 변화에 따른 임계전류밀도

인가보조전계 [V/㎝]	전착후막두께 [㎛]		임계전류밀도 [A/㎠]	
	최고치	최저치	최고치	최저치
25	56.6	48.2	1473	1297
50	44.8	38.7	2460	2188
75	32.5	26.2	3125	2903
100	28.7	22.3	3419	3347
120	23.4	17.8	2872	2655

전기영동전착법을 이용한 YBCO 초전도 후막의 전착조건에 따른 제조공정은 직류전착전계 인가방식과 교류보조전계인가 전착 기술을 적용한 교류전계 인가 방식으로 구분할 수 있으며 현탁용매 및 첨가제에 따라 후막의 특성이 크게 달라진다. 따라서 전착전계인가 방식에 따른 후막의 임계전류밀도특성과 함께 현탁용매 및 첨가제에 따른 특성도 함께 비교 분석하였다. 인가전계와 현탁용매 그리고 첨가물에 따른 각 조건별로 제작된 후막의 임계전류특성을 측정한 결과, 직류전착전계 방식으로 제작된 후막 중 현탁용매에 따른 후막의 특성을 분석하면 다음과 같다. 순수 아세톤 현탁용매에서의 전기영동전착은 원활하게 이루어졌으나 알콜계열의 강한 휘발성 때문에 균일하지 못한 후막을 얻었으며 이로 인하여 810 A/㎠ 이하의 낮은 임계전류밀도 특성은 나타냈다. 후막의 표면특성을 개선시키고 임계전류밀도를 향상시키기 위하여 유기물 첨가제인 PEG를 첨가하여 전기영동전착을 수행하였으며 1% PEG(1000)를 8 vol.% 첨가한 아세톤 용매에서 2354 A/㎠의 임계전류밀도 값을 얻었다. 교류전계인가 방식으로 제작된 초전도 후막의 경우 PEG 등의 첨가물을 첨가하지 않은 순수한 아세톤 용매에서 후막을 제작하였다. PEG를 첨가하지 않은 이유는 교류전계 인가 시 PEG 첨가 이상의 균일한 후막표면 특성을 얻을 수 있으므로 PEG를 첨가하지 않았다. 따라서 PEG를 첨가하는 공정단계를 줄임으로써 단순화된 제작공정의 장점을 얻을 수 있다. 후막의 제작 조건으로는 순수 아세톤 현탁용매에서 직류전착전계를 200 V/㎝로 고정하고 교류전계를 25~120 V/㎝로 가변 하였으며, 100 V/㎝의 교류전계 인가조건에서 3419 A/㎠로 가장 높은 임계전류밀도 값을 얻었다.

Ⅳ. 결 론

전기영동전착법에 의한 초전도후막 제작을 위한 최적화된 공정기술방안으로 교류보조전계 인가 방식을 적용하였다.

직류전착전계 200 V/㎝, 교류전계 100 V/㎝를 인가하여 제작한 YBCO초전도 후막의 경우 Tc,zero와 임계전류밀도는 각각 90 K, 3419 A/㎠로 교류보조전계 인가방식을 적용한 전기영동 제작법의 우수성을 확인하였다. 전기영동전착법을 이용한 초전도 후막제작방법으로는 후막전착 공정기술에 의한 교류전계인가 방식의 후막제작방법이 전착전계 인가방식에 비하여 매우 우수한 것으로 확인되었다. 즉, 교류전계인가 방식을 전기영동전착 후막 제작에 적용함으로써 입자의 방향성제어를 통한 치밀하고 균일한 초전도 후막을 얻을 수 있고, 특성이 우수한 YBCO 초전도 후막의 임계전류밀도를 더욱 향상시킬 수 있었다.

본 논문에서 제안한 교류보조전계 인가 방식의 전기영동전착법을 일반 세라믹재료의 전착공정에 적용함으로써 전기전자, 의료, 기계 분야의 핵심산업 및 첨단 소재의 응용분야에 이르기까지 매우 넓은 범위에서 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 사료된다. 특히 후막제작이 어려운 세라믹계열에의 적용이 가능하며, CRT 튜브의 전자총 히터코일의 제작을 비롯하여 균일하고 치밀한 후막제작이 요구되는 기술공정상 목적이 유사한 경우의 대상에도 적용함으로써, 그 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] T. Kiyoshi, K. et al. NRIM R&D program on HTS coils for 1GHz NMR spectrometer, ICEC16/ICMC proc. p. 1099

[2] 소대화, "전기영동법에 의한 YBCO 고온초전도체 후막제조", 산업기술연구소논문집, 제18집, p. 600, 1999.

[3] D. W. Soh, Y. Q. Shan, Y. M. Li, J. C. Park, and Y. J. Cho, "Preparation of superconducting YBCO thick film by electrophoresis", Physica C, Vol. 337, No. 1-4, p. 44, 2000.