

## 보조전계를 이용한 전기영동 초전도 막의 제작

### Superconducting Film Fabrication using Field Assisted Electrophoresis

소대화, 전용우

(Soh Dea Wha and Jeon Yong Woo)

#### Abstract

For fabricating high  $T_c$  superconducting deposition film, novel electrophoretic deposition (EPD) technique applied to deposit surface charged particles on metal substrate with only d.c field has been studied. However, the electric properties of superconducting film could not be improved easily by this way, because the particles of EPD films were usually deposited randomly on metal substrate without any directional orientation affected to its critical current density. For the purpose of obtaining particle orientation on the EPD films, the new method modified by a.c. assisted field to the conventional electrophoresis system was investigated to improve the particle deposition density and to increase the contacting area among the particles with highly oriented particle deposition of BSCCO superconducting film.

**Key Words** : Electrophoretic deposition (EPD), A.C assisted field, BSCCO, Superconducting film

#### 1. 서론

Y계와 Bi계 고온 초전도체를 비롯하여 여러 가지의 초전도 선재 및 막의 제조를 위한 다양한 제작 기법들이 이용되고 있다. 선재 가공 및 제조 기술은 주로 Bi계 고온초전도체에 대하여 PIT (Power In Tube)법, CTFE(Continuous Tube Filling and Forming)법, PAIR (Pre-Annealing Intermediate Rolling)법 등과, Y계 고온초전도체 대하여 MOD(Metal Organic Deposition) 법인 Dip coating법, MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)법, PVD(Physical Vapor Deposition)법인 RABiTS(Rolling Assisted Biaxially Textured

Substrate)법 및 IRAD(Ion Beam Assisted Deposition)법 등이 있으며, 그리고 일반적인 고온초전도체에 대하여 EPD (Electrophoretic Deposition) 법 등이 있다[1]. 그 중에서 전기영동전착법으로 알려진 EPD법을 이용한 제작 기법은 비교적 간단한 제조장치를 사용하여 균일하고 치밀한 전착후 막을 형성할 수 있다는 점과 다양한 크기와 형태 및 두께 세어가 용이하고, 장 선재의 양산공정에 적용할 수 있는 가능성 등의 잇점 때문에 EPD 방법의 기술개발 노력이 꾸준히 시도되고 있다[2,3]. 공정상의 이점을 이용한 전기영동전착법은 외부로부터 인가되는 전착 전압으로 직류(direct current) 전계만을 이용하는 전착기법의 연구가 주류를 이루어 왔다. 그러나 최근에는 전착 전압에 의해 형성되는 초전도 분말의 전착 형태를 개선함으로써 초전도 선재에 흐르는 임계전류(critical current)를 증가시킬 수 있는 기술 연구도 새롭게 시도되고 있다[4-6].

전기영동전착법을 이용한 초전도 막의 제작공정

명지대학교 전자공학과

(경기도 용인시 남동 산 38-2)

Fax : 031-336-7244

Corresponding Author : dwhsob@mju.ac.kr

2002년 9월 16일 접수, 2002년 10월 22일 1차 심사완료,

2002년 12월 5일 최종 심사완료

에서 요구되는 중요한 핵심기술 중의 하나는 현탁액내의 초전도 분말 전착시 입자의 방향성을 일정하게 유지시킴으로써 초전도 특성을 향상시키는 것이다. 이는 다른 공정기술에서도 매우 중요하게 요구되는 기술 요소로 작용되고 있으며, 전착입자의 방향성 정렬을 위한 연구들이 매우 활발하게 진행되고 있다[7,8].

따라서 전착과정에서 초전도 분말 입자의 대향면적을 증가시켜 전착밀도를 개선함과 동시에 균질의 치밀한 전착막 형성과 초전도 분말의 배향전착을 통하여 초전도 막의 질적 개선과 초전도 임계전류 밀도를 증가시키는 문제는 다정질의 막을 단결정 막으로 변화시키는 것 만큼이나 중요한 일이다[9]. 이러한 기술적 중요성을 고려하여, 본 논문에서는 기존의 전기영동전착 기법에서 적용하던 직류 인가전계 이외에 전착을 위한 보조적 수단으로 교류(alternating current) 전계를 동시에 인가하는 전착 시스템을 개발하여, 이를 초전도 막의 전착 세조연구에 적용하였다. 전기영동전착 초전도 막의 무질서한 입자들을 일정한 방향으로 정렬시켜 전착하여 입자의 배향성(orientation)과 전착밀도를 향상시킴으로써, 결국 초전도 전착막의 임계전류 특성(밀도)을 개선시킬 수 있는 전착기법을 연구, 개발하였다[9].

## 2. 실험방법

전기영동전착을 위한 기본 상지는 현탁용매와 전해인가를 위한 전착조내의 전극형성 그리고 제어시스템으로 이루어진다.

전기영동전착을 위한 현탁액은 무질서하게 현탁 부유되어 있는 초전도 분말(평균 2 $\mu$ m의 입자분포를 갖는 BSCCO분말)과 용액(아세톤 등)으로 구성되며 현탁분말은 종류에 따라서 일정한 외형적 특징을 갖는데, 일반적으로 침상구조를 갖는 YBCO에 대하여 BSCCO의 경우는 판상구조로 되어있다. 이러한 특징 외형의 미세한 초전도 분말은 용액중에서 표면에 하전된 표면전하를 갖고 있으며, 동일 극성의 이 표면전하들의 반발력 때문에 공간에 현탁되어 떠 있는 부유상태가 비교적 길게 유지되며, 여기에 외부로부터 전계가 가해지면 전계의 방향으로 힘을 받은 현탁입자들이 끌려가서 결국 금속전극의 표면에 부착되어 전착막을 이루게 된다.

이 과정에서 현탁액 중의 크고 작은 입자들은 일정한 방향의 직류전계에 이끌려 이동하게 되는

데, 그 이동 상태와 부착하여 막을 이루는 상태는 매우 랜덤하며 무질서하게 진행되어 막의 치밀성과 균일성을 저하시키게 되고, 특히 판상구조의 외형을 갖는 BSCCO 분말의 경우에는 분말 입자들의 대향 접촉면과 요철(凹凸) 상태가 정렬되지 못하고 무질서하게 부착되는 까닭에 입자들 사이

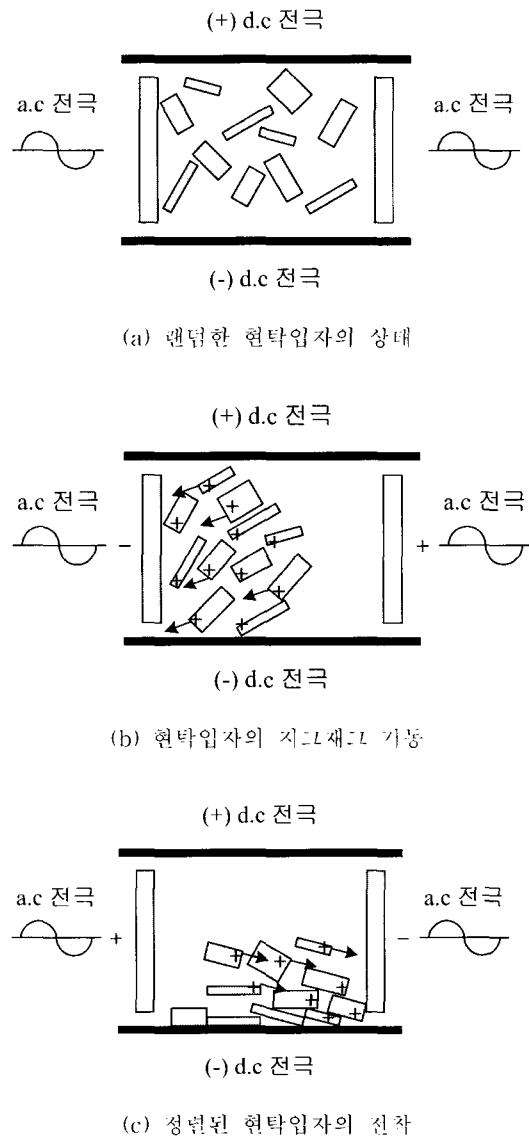


그림 1. 단상 교류전계에 의한 시료입자의 배향 전착 모형

Fig. 1. Schematic diagram of oriented deposition in presence of a.c. assisted field.

의 대향 접촉면의 감소와 함께 치밀성이 떨어지는 원인이 될 뿐만 아니라 입자의 배향전착(oriented deposition)도 불가능하게 된다.

따라서 이들의 문제를 해소하고 동시에 입자의 배향전착을 가능하게 하기 위하여 판상의 현탁입자들의 무질서한 전착 기동을 강제로 정렬하여 부착시키기 위한 방법으로 직류 전착전계와 수직방향으로 교류 보조전계를 병행 인가하는 방식을 채택하였다. 즉, 전착전계 방향으로 판상입자들이 이동하는 흐름을 보조전계를 사용하여 수직방향에서 판상의 면 방향으로 입자들이 정렬되도록 그림 1과 같은 입자기동을 갖는 시스템을 제안, 구성하였다.

그림 1에서 수직방향의 전착전계에 대하여 수평방향의 교류 보조전계는 판상 외형의 입자 특성을 이용하여 입자를 수평방향으로 급속전극(-) 위에 넓은 방향의 대향면적을 이루면서 일정한 면과 방향으로 배향전착되는 모습을 모형으로 보여준다. 이를 위하여 현탁액 내에 서로 수직 방향의 전착 전극 보조 전계를 가해 줄 수 있도록 두 쌍의 전극 기관을 설치하여 동시에 직류 전착전계와 교류 보조전계를 인가하여 입자를 유도전착시킬 수 있는 전기영동전착 장치를 설계, 제작하여 실험을 수행하였다.

한편, 전착전계 이외에 교류 보조전계가 병행 인가되므로 전착전계와 보조전계 사이의 전압의 크기 및 입자의 형상에 따른 기동과 그 응답성 및 그에 따른 보조전계의 크기와 주파수 등의 상관관계도 매우 의미있는 조사 대상이 될 수 있을 것이다. 그러나 본 연구는 보조전계의 범위를 60Hz의 상용전원으로 국한하였으며, 우선 상용전원의 전압 크기만을 상대적으로 조정하여 앞에서 분석 제안한 가상적 모델(그림 1)에 대한 실험적 결과를 토대로 실험에서 채용한 보조전계의 유도전착 효과를 실제적 상황에서 확인하여 전착전계만을 단독으로 사용하였을 때 발생하는 세 문제 해소의 가능성을 입증하고, 초전도성 개선에 가장 바람직한 C 축 방향의 배향성 활성화를 도모할 수 있는 기술적 확증을 얻어 제시하고자 한다.

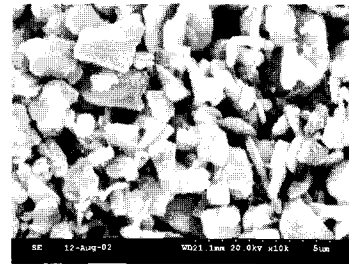
그러므로 본 연구에서는 BSCCO 초전도 분말을 아세톤 용액에 현탁시켜 원형 및 테일형태의  $\Delta g$  모세에 직류 250V의 전착전압을 인가하여 전착방향으로 125V/cm의 전착전계를 형성하고, 동시에 교류 25볼트를 전착전계와 수직방향으로 인가하여 25V/cm의 교류 보조전계를 형성하였다.

설계한 전기영동전착 장치에 각각 설치, 인가하여

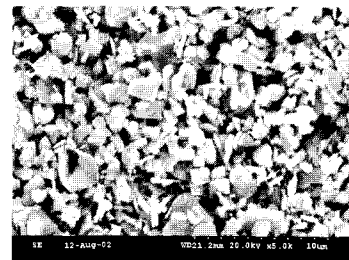
초전도 전착막 샘플을 제작하였고, SEM 및 XRD 분석 결과를 바탕으로 보조전계 유도전착 효과를 비교 분석, 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

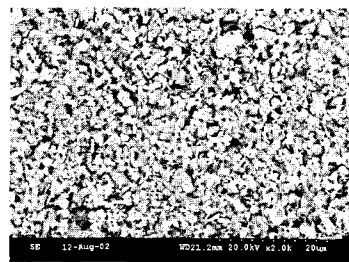
교류 보조전계에 의한 배향성 유도전착의 효과



(a) x 10000 배



(b) x 5000 배



(c) x 2500 배

그림 2. 보조전계 인가 EPD 전착 BSCCO 초전도 막의 SEM 사진 (표면)

Fig. 2. SEM photograph of BSCCO superconducting film by EPD with a.c assisted field. (surface)

분석을 위하여 직류 및 직/교류 전계 인가에 따른 EPD 전착 BSCCO 초전도 막을 제작하여 직류 및 직/교류 전계 인가의 영향을 분석하고 전착된 시편의 표면과 단면의 구조, 전착 입자의 배향성과 치밀도 등의 특징을 관찰하였다.

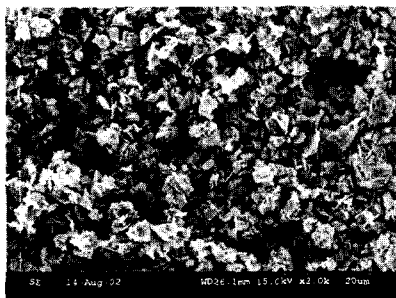
그림 2에서 보여주는 전착 표면은 전착장지 내



(a) x 10000 배



(b) x 5000 배



(c) x 2500 배

그림 3. 보조전계 무인가 EPD 전착 BSCCO 초전도 막의 SEM 사진 (표면).

Fig. 3. SEM photograph of BSCCO superconducting film by EPD without a.c assisted field (surface).

에 250볼트의 직류 전착전압과 25볼트의 교류전압을 90초 동안 인가하여 제작한 BSCCO 초전도 막의 단면 사진으로 관상구조의 입자 형태를 보여주고 있으며, 그림 3에서 직류 전계만을 인가했을 경우와 비교, 분석해 보면 전착된 입자의 면과 면간의 접촉면이 동일 방향으로 정렬되어 전착 입자의 배향성이 현저히 개선된 차이가 있음을 확인할 수 있다.

따라서 교류전계를 보조전계로 인가하여 전착한 그림 2의 경우 관상구조 형태를 갖는 BSCCO 분말이 모재 위에 면과 면이 겹쳐서 쌓인 모습으로 전착되었고, 표면 현상이 균일하고 치밀함과 평편하게 전착됨이 SEM 확대 사진에서 확인할 수 있다. 그 결과, 입자의 배향성 향상에 따른 입자의 전착밀도 증가, 입자간의 대향접촉 면적의 증가와 함께 무질서하게 전착된 경우에 발생하는 입자간의 빈공간 현상이 감소되어 치밀성과 전도성이 향상될 수 있을 것으로 분석된다.

반면 직류전계만을 인가한 그림 3의 경우는 입자들이 매우 무질서하게 전착 되었으며, 이에 따른 표면적 및 전착밀도의 저하와 함께 입자의 부분적 뭉침현상으로 전착막에 빈공간들이 발생되었으며, 이러한 입자들의 뭉침현상은 입자들의 무질서한 전착과 동시에 덩어리 형태로 부유된 상태에서 전계에 이끌려가는 현상으로 볼수 있으며, 이는 결과적으로 교류 보조전계를 인가함으로써 입자들을 충분히 교란시켜 유동과 정렬에 의한 배향성을 향상시킬 수 있음을 실험적으로 증명한 결과이다.

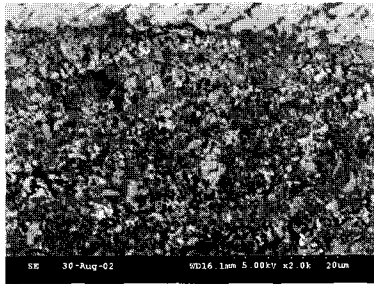
최근 확인된 국외 연구보고에 의하면 교류보조전계를 사용한 막의 제조연구에 대한 연구[10]는 이루어지고 있으나, 300V/cm이상의 매우 큰 교류전압을 사용하는 한계성과 비효율성을 앎고 있는 반면, 상용주파수(60Hz)와 저 전압(25V/cm)을 사용하는 본 연구와는 많은 차이를 보여 입자의 배향 전착 연구에 대한 직접적 비교에는 어려운 점이 있으나, 상용주파수와 전압을 사용한 본 연구에서 확인된 실험적 결과와 공정의 효율성 면에서는 비교우위를 확보하고 있다.

그림 4는 동일한 시편의 측면을 관찰한 SEM 사진으로써, 단면 사진에서와 같이 교류 보조전계를 인가한 시편(a)에서 보조전계를 인가하지 않은 시편(b)보다 우수한 치밀성이 관찰되었다.

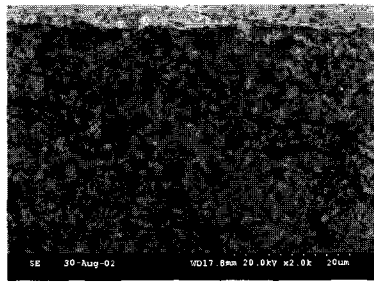
교류보조전계를 인가한 시편의 경우 매우 치밀한 입자의 전착밀도가 전체적으로 유지되고 있으며, 그림 2와 같은 일정한 방향성을 갖는 전착 형태를 확인할 수 있다. 시편(b)의 경우는 시각적으

로 치밀성이 저하된 현상을 직접 관찰 할 수 있다.

시편의 SEM 사진 관찰로부터 전기영동 전착법을 이용하여 제작한 선재의 제작과정에서 직류 전착 전압 이외에 입자의 배향성과 밀도를 향상시키기 위한 교류 보조전계의 인가가 초전도 분말의 배향전착에 효과적인 영향을 미친다는 사실을 확인하였다.



(a) 보조전계 인가 시편의 단면



(b) 보조전계 무인가 시편의 단면

그림 4. 보조전계 유/무에 따른 BSCCO 초전도 전착 막의 단면 SEM 사진

Fig. 4. Lateral cross section views of SEM photograph of BSCCO superconducting EPD film with/without a.c assisted field.

이와 함께 교류 전계의 인가 여부에 따라 형성된 전착막의 결정구조와 치밀성의 결과를 확인하기 위하여 825°C에서 소결 처리를 수행한 후 XRD 분석을 통하여 시편의 전착 형태를 관찰 하였다.

그림 5는 외부로부터 교류 전계를 인가하지 않은 시편의 XRD 분석 그림으로써, 그림에서 보여진 바와 같이 BSCCO의 주 피크들의 강도가 교류 보조 전계를 인가한 시편에 비해 약하고 무질서하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 전착막의

밀도 및 배향성이 보조전계를 통하여 개선될 수 있음을 의미한다.

그림 6은 동일 조건하에서 제작된 시편의 XRD 분석 그림으로 보조전계의 인가에 따른 BSCCO 주 피크들의 강도가 개선되어 나타남을 보여준다. 이는 보조전계의 영향으로 배향성이 향상되었음을 보여주는 사실이며, SEM 분석 결과에서와 같이 막의 치밀성과 배향성이 향상됐음을 의미한다.

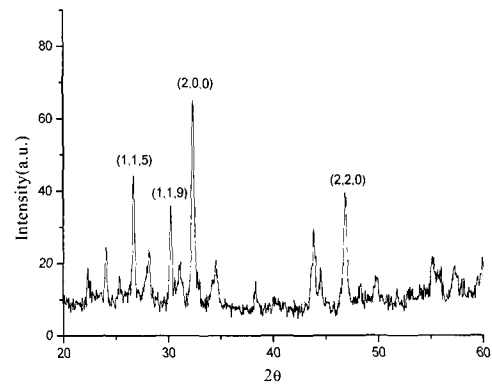


그림 5. a.c 보조전계를 인가하지 않은 BSCCO 초전도 전착막의 XRD 분석도.

Fig. 5. XRD analysis of BSCCO superconducting EPD film without a.c assisted field.

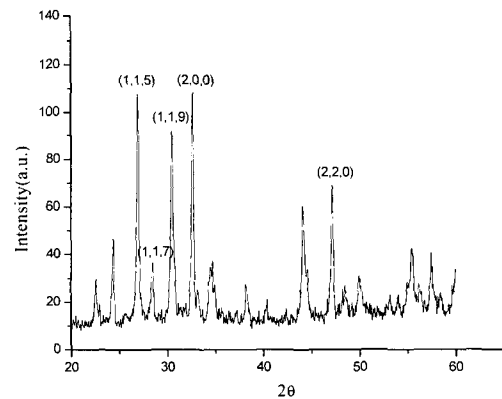


그림 6. 교류 보조전계를 인가한 BSCCO 초전도 전착 막의 XRD 분석도.

Fig. 6. XRD analysis of BSCCO superconducting EPD film with a.c assisted field.

#### 4. 결 론

전기영동법을 이용하여 제작한 BSCCO 초전도 막은 이전의 연구 결과에서와 같이 출발물질인 BSCCO 초전도 분말의 특성이 중요하며, 또한 전착 조건에서의 입자의 치밀성 확보와 열처리 조건이 매우 중요하다. 이러한 외부 인자들에 대한 최적의 조건을 설정함으로써 전기영동전착 BSCCO 초전도 전착막의 특성을 향상시킬 수 있다.

BSCCO 초전도 전착막의 임계전류밀도의 향상에는 분말 입자의 치밀성과 배향성이 중요한 역할을 차지하며, 동시에 전기영동 전착법으로 전착된 막은 전착 후 외부의 물리적 힘이 가해지지 않으므로 전착 과정에서 입자의 배향성이 더욱 중요한 요인으로 작용한다.

본 연구는 이러한 분말 입자의 배향성 향상에 관한 기초 연구로써, 직류전계를 전착전계로 사용하고 여기에 보조전계를 교류전계를 병행 인가함으로써 BSCCO 분말 입자의 치밀성과 배향성이 전착전계인 직류전계만 인가한 시편보다 향상됨을 확인하였다.

따라서 전기영동전착에서 입자의 배향성에 영향을 미치는 교류 보조전계 효과를 전기영동전착법에 의한 초전도 선재 제작에 응용하여 적용한다면 전기영동 전착 초전도 선재의 특성 향상에 상당한 기여를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동연구사업(과제번호: M6-0011 00 0043)의 지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

[1] T. Kiyoshi, NRIM R&D program on HTS coils for 1GHz NMR spectrometer, ICEC16/ICMC proc. p. 1099.  
 [2] Nobuyuki Koura, Takeyo Tsukamoto, Hiromasa Shoji, and Touru Hotta, "Preparation of various oxide films by electrophoretic deposition method : A study of the Mechanism", Appl. Phys., Vol. 34. p. 1643, 1995.  
 [3] 소대화, "전기영동법에 의한 YBCO 고온초전

도체 후막제조", 산업기술연구소논문집, 제18집, p. 600, 1999.  
 [4] 소대화, 박정철, 이영배, 추순남, "후막전착 YBCO 초전도선재 제작연구", 한국전기전자재료학회지, 12권, 10호, p. 937, 1999.  
 [5] Deawha Soh and N. Korobova, "Pure thin film from Ba/Ti Alkoxides", 한국전기전자재료학회지, 11권, 11호, p. 46, 1998.  
 [6] Deawha Soh, "Superconductor thick film wire by electrophoresis method", The 2nd Int'l Workshop, Non equilibrium Many-body Systems, October, 1999.  
 [7] 소대화, 박정철, 이영배, 조용준, 코로보바, "전기영동 초전도 후막선재의 현탁용매 영향", 한국전기전자재료학회 1999추계학술대회논문집, p. 81, 1999.  
 [8] Soh Deawha, Jeon Yongwoo, Li Yingmei, Kim Taewan, and Korobova N., "Properties of high temperature superconducting thick film with additives", Association of Science and Technology, Kahak Review, p. 24, 2001.  
 [9] 전용우, 소대화, 박정철, 조용준, 번집국, "보조전계를 이용한 전기영동 초전도 막의 제작", 한국전기전자재료학회 2002하계학술대회논문집, 3권, 1호, p. 105, 2002.  
 [10] Cheng Feng J. Yue, D. Kumar, and Rajiv K. Singh, "Fabrication of Ag sheathed Bi-Sr-Ca-Cu-O thick films by a novel a.c-electric field assisted electrophoretic deposition method", Physica C, p. 291, 1999.