

세라믹 분말재료의 EPD 후막형성 기술

소 대 화* · 전 용 우**

EPD Thick Film Formation of Ceramic Powder Materials

Soh, Dea-Wha* · Jeon, Yong-Woo**

Abstract Electrophoretic Deposition (EPD) is the most convenient technology to deposit natural or oxide powders of nonconductive materials in alcoholic suspension solution with adding electrolyte of iodine to form ceramic thick film on metal substrate under applied electric field with double electric layer between electrode and metal substrate. In this research work, the important parameters and technical ways were studied to form EPD thick films of typical oxide ceramics of Al₂O₃, YBCO and tourmaline powders.

Keywords : EPD, ceramics, oxides, suspeneion, YBCO, tourmaline, thick film

I. 서론

전기영동전착(EPD)이라고 불리는 현상은 1807년에 Reuss에 의하여 발견되었고, 그후 금속, 세라믹스, 유리 등 여러 가지 입자에 대하여 연구가 진행되었고, 현재 이 방법은 내마모성, 내식성, 내산성의 막형성에 많이 응용되고 있다 [1]. 전기영동법을 이용한 후막 제작법은 미세 분말의 현탁액과 전계를 사용하여 막을 제작하는 방법으로서 다양한 형태의 후막을 여러 가지 제작 기법 중, 비교적 간단한 제조장치를 사용하여 균일하고 치밀한 전착후막을 형성할 수 있다 [2],[3]. 전기영동전착법에는 콜로이드상태 혹은 그에 가까운 입자(2 ~ 4 μm)가 분산매체중 분산 현탁된 상태로 있을 때 전극을 쫓아서 도전함에 따라 전하를 띤 입자가 전극에 석출하는 원리로부터 행해진다 [4]. 그 장점으로는 다음과 같은 것을 지적할 수 있다.

- (1) 재료의 사용효율이 높다.
- (2) 균일하고 치밀한 막을 얻을 수 있다.
- (3) 전해액의 조성, 전착전압, 전착시간 등을 제어를 통하여, 임의의 막두께를 갖는 피막을 제작할 수 있다 [5],[6].
- (4) 저온 프로세스이다.
- (5) 프로세스는 간단하고 대면적의 시료제작을 위한 크기의 확대가 용이하다.

본 논문은 후막제작에 유용한 EPD법을 응용하여 다양한 산화물의 후막을 제작하였고, 아울러 EPD법을 이용한 후막의 전착조건과 구조 분석으로 그에 대한 결과를 기 발표한 내용과 함께 재분석하여 새로운 응용가능성을 제시한 것이다.

II. 실험 방법

실험에 사용된 현탁용매로는 순수한 알코올

* 명지대학교 교수

** 명지대학교 반도체기술센터

계로 아세톤을 사용하였다. 시료로 사용된 분말의 충분한 분산을 위하여 전착용 분말의 입자 크기를 수 μm 사이의 주된 분포를 갖도록 분말을 충분히 분쇄하여 사용하였다. 현탁액은 아세톤 용매에 분산시켜 제작하였다. 또한 분말의 충분한 분산을 위하여 초음파 진동기를 이용하여 30분간 충분히 현탁시켰다. 용액의 물리적 특성에 따라 초음파 분산을 시키는 동안 초음파에 의한 진동에 따른 매질(증류수)의 온도 상승으로 인한 용액의 휘발을 억제하기 위하여 얼음을 사용하여 일정한 온도를 유지시켰으며, 전착 전압과 전착시간을 조정하여 약 30 ~ 40 μm 두께의 막을 형성시켰다. 전착을 통하여 형성된 후막은 자연 건조시킨 후 모재의 고착성을 위하여 열처리과정을 수행하였다. 제작된 시편은 SEM을 사용하여 표면상태 및 전착 상태를 관찰하였다.

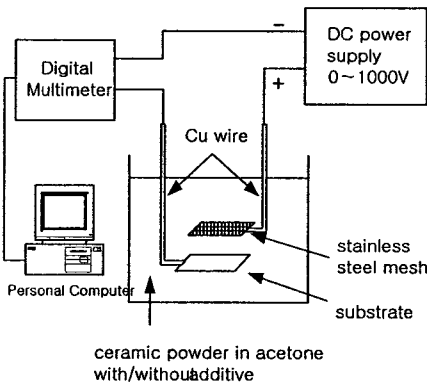


그림 1. 전기영동전착장치의 개략도[7]

III. 결과 및 고찰

1. Al₂O₃ 후막 제작

그림 2은 Al₂O₃후막을 제조하기 위한 실험의 흐름도이다. Electronic Balance를 이용하여

FA-5-500과 FA-5-900의 Al₂O₃분말과 미량의 전해질인 Al(NO₃)₃, Mg(NO₃)₂·6H₂O를 혼합용매 속에 넣어 현탁액을 제조하였다. 전착조건에 관한 실험방법으로는 인가전압과 시간을 50 ~ 100 V와 2 ~ 20 초로 주어 막을 제조한 후, 소결과정을 거치고 표면 상태를 관찰하였다.

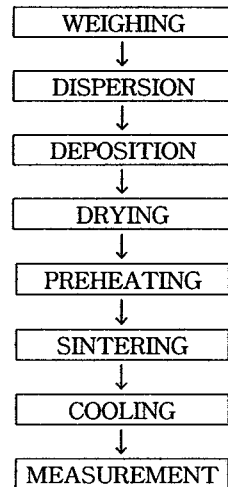


그림 2. Al₂O₃ 후막제작의 흐름도

그림 3에서와 같이 인가전압에 따라 전착된 후막의 두께는 변화되었다. 시간을 변화시키며 제조한 후막의 표면상태를 관찰한 결과 65 V의 전압을 2 초 동안 가해주었을 때 가장 좋은 표면상태를 얻을 수 있었다.

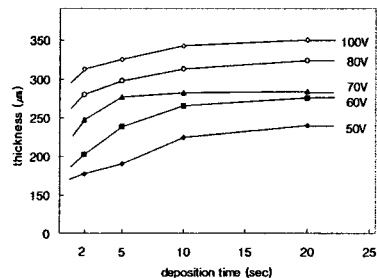


그림 3. 인가전압과 시간에 따른 Al₂O₃후막의 두께변화

그림 4으로부터 제작된 Al₂O₃후막의 경우 1~12 μm정도의 크기를 갖는 크고 작은 입자들이 고르게 전착되어 치밀한 막을 형성하고 있음을 알 수 있다.



그림 4. Al₂O₃후막의 SEM분석

2. YBCO 후막 제작

YBCO 분말을 이용하여 제작한 후막의 경우 Al₂O₃ 세라믹판과 Ag 선을 모재로 하여 전착을 수행하였다. 초전도 후막의 제작 조건으로 전착 전압은 DC전압을 100~450 V, 전착시간은 30~300 초로 하였다. 현탁용 용매인 알코올계의 급격한 증발에 따른 막의 손상을 감소시키기 위하여 상온에서 약 24시간 자연건조시켰고, 920 °C에서 소결처리를 수행하였다. 열처리 과정에서 최고 열처리 온도까지 샘플의 열충격을 줄이기 위하여 3 °C/min의 느린 상승속도로 노의 온도를 올렸으며 최고온도에서 산소흡착온도 400 °C까지는 금속 모재의 열 팽창에 의한 세라믹 YBCO 후막의 크랙발생 요인을 줄이기 위하여 1 °C/min의 하강속도로 후막을 제작하였다.

그림 5은 전착시간이 1분, 전해질로써 요오드의 양을 200 mg/l 첨가하여 인가전압에 따른 전착량의 변화를 측정된 결과이다. 초전도체 YBCO 분말의 전착량은 인가된 전압에 따라 변화하였는데, 700 V 이하의 인가전압에서는 전착량이 인가전압에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. 그러나 700 V 이상에서는 전착량의 변화가 선형적으로 증가하지 않았으며, 이것은 기판

에 전착된 YBCO 분말이 점진적으로 포화상태에 이르러 전도성이 저하되기 때문이다.

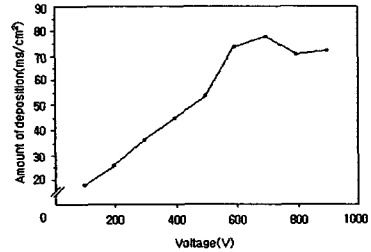


그림 5. 인가전압과 전착량의 관계

그림 6은 전착시간이 1분, 요오드의 양이 200 mg/l의 조건하에서 YBCO 분말의 양과 전착량의 관계를 나타낸 것으로써, 아세톤 현탁 분산액 내에 첨가된 YBCO 분말의 혼합량이 증가함에 따라 모재에 전착된 전착량 또한 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 YBCO 분말의 혼합량이 일정량 이상일 때는 전착량의 증가가 매우 미미한 것으로 나타났으며 전착 후막의 두께 변화에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 이것은 기판에 전착된 YBCO 분말이 포화상태에 이르러 모재를 절연막으로 형성시키기 때문이다. 또한 전기영동에 기여하는 현탁액 내의 수소이온의 양 또한 변화가 없기 때문이다.

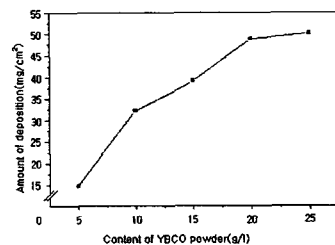


그림 6. YBCO 분말과 전착량의 관계

그림 7은 현탁액의 YBCO 분말 혼합양을 20 g, 요오드 첨가량을 200 mg/l, 인가전압을 200 V로 가하여 전착시킨 후막을 920°C에서 소결처리 과정을 거쳐 제작한 YBCO 후막의 표면

SEM 사진으로써 전착된 YBCO 후막의 결정입자들이 소결과정에 따른 양호한 후막을 이루고 있음을 확인할 수 있다.

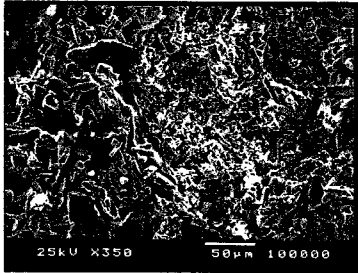


그림 7. Al₂O₃ 세라믹판에 전착된 YBCO 후막의 표면 SEM 사진

그림 8는 전착 모재로 Ag를 사용하여 위에서와 동일한 제작조건으로 제작한 YBCO 후막의 단면 사진으로써 균일하게 후막이 형성된 것을 확인할 수 있다.

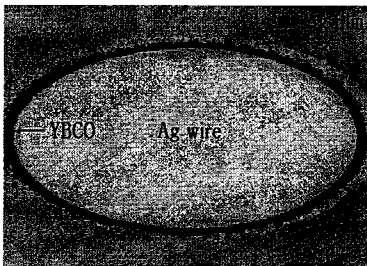


그림 8. Ag 모재에 전착된 YBCO, Ag 후막의 SEM 사진

3. 투어멀린 세라믹스 후막 제작

투어멀린과 적정량의 금속산화물과 미량의 금속염화물을 폴리비닐알코올(PVA) 또는 폴리에틸렌글리콜(PEG) 등과 혼합하여 성형한 뒤, 열처리과정을 거쳐 소결체로 제작하여 전기쌍극자와 자기모멘트 형성이 동시에 가능한 소결체 형성을 시도하여 쌍극자 능력 증배효과를 위한 분극형 초전성 복합소결체 구(불)를 혼합성분별로 구분하여 각각 시편으로 제작하였다.

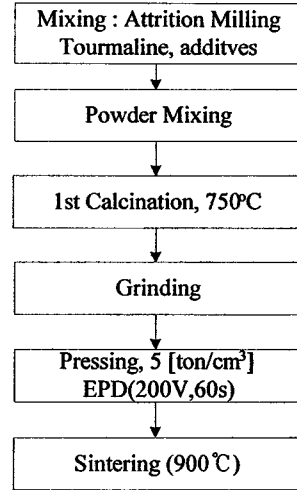


그림 9. 투어멀린 혼합물의 열처리 흐름도

투어멀린의 분석특성으로부터 투어멀린 혼합분말의 하소와 소결 온도를 각각 750/900°C에서 열처리하여 소결성이 양호한 샘플을 그림 10와 같은 모양으로 치밀성이 양호한 소결체를 구성하여 쌍극자 능력 증배효과 개선을 위한 분극형 초전성 복합소결체를 제작하였다.

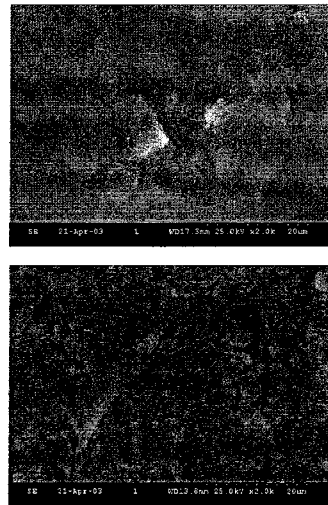


그림 10. 투어멀린 혼합 시편의 SEM 사진

EPD 전착과정은 일반적인 산화물 분말의 전착형태와 유사하였으나, 아세톤 용매 중에서 분

말입자의 표면전하 형성율이 낮아서 전하밀도가 낮고 또한 입자의 비중이 커서 초음파에 의한 분산으로 현탁성이 미흡하여 비교적 짧은 시간에 대부분의 현탁입자들이 가라앉는 현상을 보였다.

그림 11는 Ag선위에 EPD전착한 샘플을 850°C에서 2시간 동안 열처리한 표면과 외형을 광학현미경으로 관찰한 사진이며, 그림 12은 5000배(SEM) 확대하여 샘플의 상부, 하부의 전착상태와 입자크기분포를 확인하였다. 상부에 비하여 하부의 입자 크기가 큰 것으로부터 분산 상태가 고르지 않음을 알 수 있다.

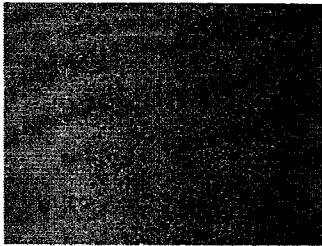


그림 11. 투어덜린 EPD 전착시편의 외관(600배)

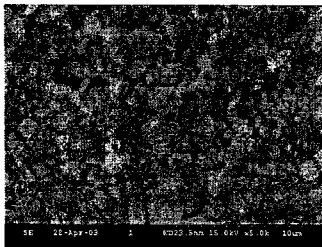


그림 12. 투어덜린 전착막의 SEM 분석

IV. 결론

본 논문은 세라믹 분말을 이용한 후막 제작법으로 전기영동전착법을 사용하여 전착 후막을 제작하였다. 실험결과로부터 제작된 후막들 (Al₂O₃ 후막, YBCO 후막 및 투어덜린 후막)은

아세톤 현탁용매에서 입자의 고유분산특징을 나타냈으며 인가전압에 따라 균일한 두께의 변화가 관찰되었으며, 적절한 소결처리를 통하여 우수한 고착성을 확인할 수 있었다. 이상의 결과에서 기존의 다양한 후막 제작법과 함께 전기영동법을 적용한 세라믹 후막의 제작법이 특히 다양한 형태의 기판 전착에 유용함을 확인하였고, 분말을 비롯하여 emulsion 상의 각종 재료를 처리하는데 유용함으로 무한한 응용가능성이 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 경기도-중기청신학연 컨소시엄사업의 일부지원으로 이루어졌음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

文 獻

- [1] N. Koura, T. Tsukamoto, et, "Preparation of Functional Material Films by Electrophoretic Deposition Method", Vol.46, No.6, 1995.
- [2] J.C. Park, "A Study on the Crack Phenomenon and Critical Current Density Improvement of Superconductor Wire by EPD Method", 명지대학교 박사학위 논문, 1999.
- [3] Sochiro Okamura, Takeyo Tsukamoto, Nobuyuki Koura, "Fabrication of Ferroelectric BaTiO₃ Films by Electrophoretic Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., 32, pp.4182-4185, 1993.
- [4] T. Osaka, N. Oyama, T. Ohsaka, "電気化学測定法", 自由アカデミ, 1998.
- [5] 이 월인, "전기영동법에 의한 PLZT박막의 제조에 관한 연구", 명지대학교 대학원 석사학위논문, 1992.
- [6] 이 월인, 소 대화, "전기영동법에 의한 PLZT박막제조에 관한 연구", 한국추계요업학회 논문집, 1992.
- [7] 조용준, "전기영동전착에 의한 고온 초전도체 YBCO 후막 제조에 관한 연구", 명지대학교 대학원 석사학위논문, 1999

