

전기영동 초전도 후막선재의 현탁용매 영향

Effects on Suspension Solution for Electrophoretic Superconducting Thick-film Wire

소대화*, 박정철**, 이영매*, 조용준*, 코로보바***

(Soh Deawha, Park Jungcheul, Li Yingmei, Cho Yongjoon, N. Korobova)

Abstract

For the research of the effects on suspension solution with YBCO and BSCCO for elctrophoretic deposition to prepare superconducting thick-film wire, it was investigated that the preheating technique for the superconducting powders in vacuum system was used with various solvent solutions of acetone, ethanol, toluene and buthanol for electrophoresis.

As a result, it was useful to remove the influence of remaining and adsorbed solvent solution which was existed between and on the particle surfaces when the specimens of superconducting wire by electrophoresis were treated in vacuum of 10^{-3} Torr and temperature around 200°C in bell-jar system.

From the prepared superconducting wire samples, the critical current density, J_c was measured by 4-point probe method in liquid N_2 at the value of 10^3 to 10^4 A/cm², respectively, for the YBCO and BSCCO superconducting wires.

Key Words(중요용어) : suspension solution, YBCO, BSCCO, superconducting thick-film wire, electrophoretic deposition

1. 서 론

고온 초전도재료의 실용화 대상으로 테이프 또는 선재(wire) 형태의 가공기술 개발 노력이 활발하게 진행되고 있으며^[1,2], 일부 상품화 되고있다. Y계와 Bi계 고온 초전도체의 선재 제조를 위한 여러 가지 제작 기법 중, 비교적 간단한 제조장치를 사용하여 균일하고 치밀한 전착후막을 형성할 수 있으며, 다양한 크기와 형태 및 두께 제어가 용이하고, 장 선재의 양산공정에 적합한 가공기술로 전기영동전착(Electrophoretic deposition)법의 기술개발 노력이 꾸준히 시도되고 있다.^[3-8]

본 논문은 전기영동법을 이용하여 초전도성 분말 재료를 금속(Ag)선 위에 전착시킨 후막선재와 테이프 형태의 선재 제작을 위하여 YBCO와 BSCCO의 분말재료를 아세톤, 톨루엔, 에탄올 및 부탄올 등의 전착용 현탁 용매를 사용하여 전착한 후, 그에 따른 전착성과 전착후막의 제 성질에 영향을 주는 현상

을 분석, 고찰하였다. 전착후막은 공기 중에서 예열, 건조시킨 경우와 진공 중에서 예열, 건조시켜 각각 열처리한 후, 각 시편의 표면상태와 상온저항 및 초전도성을 조사하였다. 또한 절단면으로부터 후막의 두께와 전착분포를 확인하여 현탁액 성분이 초전도 후막의 형성과 전기적 성질에 미치는 영향에 대하여 조사하고 초전도선재 제작에 적용하였다.

2. 실험방법

2.1 시료제조 및 전착

선재 제조를 위한 초전도 분말 전착장치는 그림 1의 개략도와 같이 Ag선(-극) 주위에 망상의 금속(+극, 1.0 ϕ stainless wire)을 5 mm의 일정한 간격으로 고정시켜, 균일한 전계분포가 음극주위에 형성되도록 전착조 내의 전극을 구성하고, 영동전착 전원과 멀티미터를 연결하여 전착하였으며, 이때 디지털 멀티미터로 측정된 시간에 따른 전착전류의 변화를 컴퓨터로 처리한 다음 그래프로 재현시켜 전착전류에 대한 전착량의 추이를 확인하였다. 실험에 사용된 시료분말은 고상 합성법으로 얻은 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 와 Bi-2223 (미국의 SCI사 제작) 를 사용하였으며, 시료의 미립화를 위해 충분히 분쇄한 후 입도를 분

*명지대학교 전자정보통신공학부

**경원전문대학 전자과

***Combustion Problems Institute, Almaty

석하여 평균입도가 2~6 μm 임을 확인한 후, 전기영동 전착 현탁액의 혼합용 분말로 사용하였다.

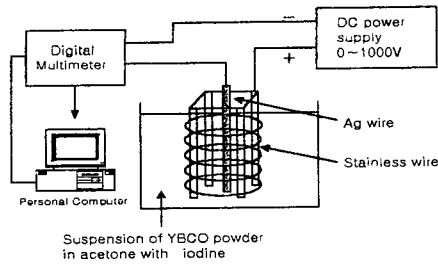


그림 1. 전기영동전착 장치의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of electrophoretic deposition system

2.2 현탁용매의 선정

실험에 사용된 전착용 용매는 표 1에서와 같이 현탁 상태에서 제타퍼텐셜, 전기이동도, 점도, 유전상수 등을 고려하여 전착조건에 적합한 에탄올과 톨루엔 및 부탄올을 선정하여 실험에 사용하였다. 용매 중 톨루엔의 경우는 전기이동도가 작아 전착속도가 매우 느림을 알 수 있다.

표 1. 전착용 용매의 물리적 특성^[9]

Table 1. Physical properties of solvent solution

용매	제타퍼텐셜 (mV)	전기이동도 ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$)	점도 (10^{-3}Pas)	유전상수
아세톤	+27.5	1.56×10^{-8}	0.322	20.7
톨루엔	+1.7	6.11×10^{-11}	0.586	2.379
에탄올	+39.1	7.06×10^{-9}	1.19	1.19
i-부탄올	+50.9	2.02×10^{-9}	3.95	3.95

3. 결과 및 고찰

3.1 전착시료의 입도분석

YBCO시료 분말의 크기 분포를 입도분석기로 분석하여 그림 2와 같이 입자 크기의 최대분포가 4 μm 내외로써, 2~6 μm 사이에서 주된 분포를 이루었으며, Bi2223 시료 분말의 경우는 3~6 μm 사이의 평균분포를 형성하여 전착용 분말로 적합함을 확인하였다.

3.2 YBCO 전착선재의 구조분석

전착막의 표면에 발생할 수 있는 미세한 크랙과 기공들은 이중전착을 통하여 봉입, 연결시켜주면 전류밀도를 개선시켜 줄 수 있다. 한편, 표면의 손상이나 습기 등으로부터 보호하기 위하여 전착막 위에 동일한 방법으로 Ag_2O 를 전착시켰다. Ag_2O 는 열처리하면 금속 Ag로 환원되므로 표면에 Ag 보호

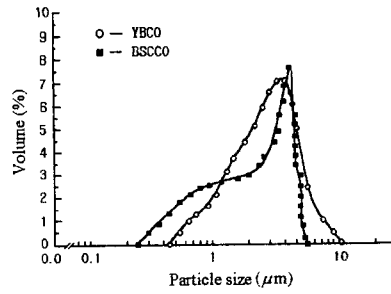


그림 2. YBCO와 BSCCO분말 입자의 크기 분포
Fig. 2. Particle size distribution of YBCO and BSCCO powder

막이 형성된다. 직경 0.8 mm의 Ag선 위에 약 30 μm 두께의 YBCO 후막을 전착시킨 뒤, 외부에 Ag 보호막을 입혀 열처리한 시편을 경사면으로 절단하여 얻은 단면 사진을 그림 3에 나타냈다. YBCO 전착막이 Ag 기선 위에 일정한 두께로 치밀하고 견고하게 부착되었고, 그 위에 Ag 보호막이 입혀진 선재 시편의 단면을 관찰할 수 있다.

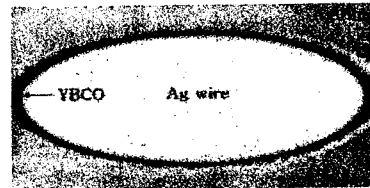
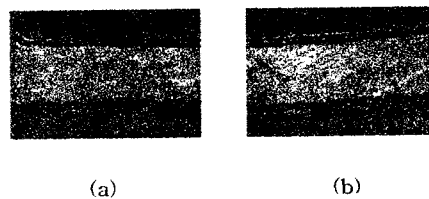


그림 3. YBCO 선재의 단면구조
Fig. 3. Cross section of YBCO wire

그림 3과 같은 1차 층 형성 시편을 pressing 한 후 2차 전착시킨 다음, Ag막을 입힌 선재시편을 종축으로 절단, 연마하여 여러 부분을 찍은 종단면 사진을 그림 4 (a), (b), (c)에, 그리고 횡단면의 끝부분을 (d)에 나타냈다. 절단면의 사진으로부터 2층 구조의 전착막이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있으며, (d)의 끝 부분 사진에서 전착막의 일부가 압착시에 밀려 양 끝 부분으로 모여 있음을 볼 수 있다.

한편, 제작된 YBCO 선재를 X-선 회절분석하여 얻은 결과(그림 5)에서 YBCO 분말이 기판에 전착되어 용융점 이하의 온도(920 $^{\circ}\text{C}$)에서 소결처리된 시편의 전착 분말은 전착전의 동일한 YBCO 분말의 X-선 회절패턴과 일치됨을 확인하였다



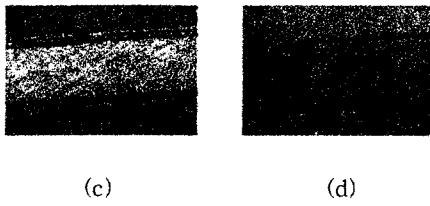


그림 4. YBCO 다층 선재의 단면구조
Fig. 4. Cross section of YBCO multi-layer

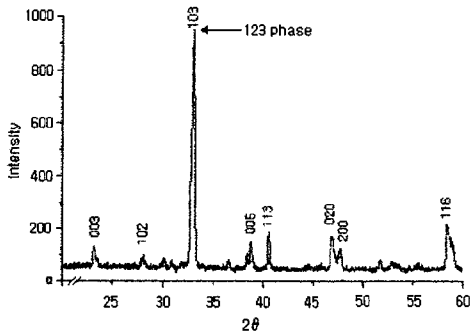


그림 5. YBCO 선재의 XRD 형태
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of YBCO wire

3.3 BSCCO 전착선재

3.3.1 전착용매

YBCO분말의 전기영동 전착은 흔히 아세톤 용매 내에서 현탁시켜 수행된다. 그러나 BSCCO분말의 경우는 일부의 용매 내에서 극히 미량이나마 구상 원소가 용해(dissolve)되며, 또한 판상의 분말 사이에 붙어 잔류된 용매는 열처리 시에 분해되어 탄소를 잔류시켜 초전도성을 저해하므로 매우 중요하다.

BSCCO를 아세톤에 현탁시켜 전착한 후 열처리를 거쳐 상온저항과 액체질소 온도 하에서 저항변화를 조사한 결과 오히려 저온에서 저항이 증가하였다.

이 경우, 진공 중에서 200℃로 24시간 동안 pre-heating하여 저항변화를 조사한 결과에서는 저온에서 저항이 감소하였다. 같은 방법으로, BSCCO를 톨루엔, 에탄올, 부탄올 등에서 현탁시켜 전착한 후 열처리하여 저항변화를 조사한 결과에서도 모두 상온에서 보다 저온에서 저항이 감소하였다. 이 때, 전착상태와 전착후 표면상태의 관찰에서 톨루엔 용매의 경우는 표 1.에서 볼 수 있는 것과 같이 매우 낮은 전기이동도 등에 기인하여 전착속도가 매우 느렸으며, 에탄올의 경우는 전착상태가 불균일하고 기공율이 커서 I₂를 첨가하여 전착상태를 완화할 수 있었다. 이에 대하여 부탄올의 경우는 비교적 전착상태와 전착표면 상태가 양호하게 얻어졌다. 따라서, 부탄올 용매에 현탁시킨 BSCCO 분말을 전착시

켜 10⁻³(Torr)의 진공분위기 하에서 200℃, 24시간 유지하여 preheating 방법으로 잔류용매를 제거하여 BSCCO와 Ag₂O를 차례로 전착, 열처리한 단층시편과 다층시편을 제작하였다. 그림 6은 단층구조와 다층구조의 BSCCO 전착시편의 단면구조를 저배율(×50)현미경으로 촬영한 사진으로 Ag기선 위에 균일하게 형성된 전착막들을 보여준다.

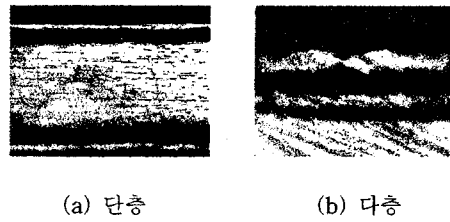


그림 6. BSCCO 선재의 단면구조
Fig. 6. Cross section view of BSCCO wire

그림 7은 840℃에서 소결 처리된 BSCCO 시편의 전착 분말 X-선 회절패턴으로 전착전의 동일한 BSCCO분말의 결과와 매우 일치함을 확인하였다.

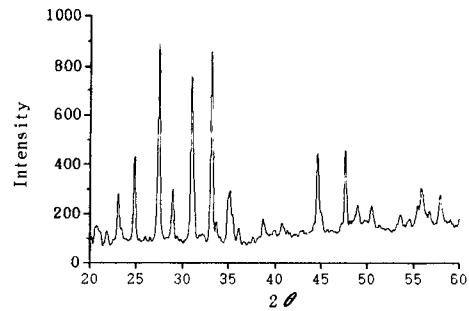


그림 7. Bi2223 선재의 XRD 패턴
Fig. 7. X-ray diffraction pattern of Bi2223 wire

3.4 YBCO 선재의 초전도 특성

앞에서 언급한 방법으로, YBCO 분말을 단층구조(1차)로 전착, 소결한 후 선재 시편을 제작하여 액체질소 온도 하에서 4단자법으로 임계전류(I_c)를 측정하였다. 그림 8.(c)의 BaF₂를 3Wt.% 첨가한 시편에서 측정된 임계전류는 1.14A이며, 이를 임계 전류 밀도(J_c)로 환산하여 얻은 값은 1,458 A/cm²(77 K, 0 T, 30 μm)로써, 10³ A/cm² 이상임을 확인하였고, 임계 온도 측정결과로부터 T_{c,on} = 96K, T_{c,zero} = 92 K의 값을 얻었다. (a)는 동일한 재료의 bulk 시편, (b)는 다른 하나의 전착시편(BaF₂ : 2Wt.% 첨가)의 결과이며, (b'), (c')는 (b), (c)의 변곡점에서 연장선을 나타낸 것이다.

같은 방법으로 BSCCO 시편의 임계전류밀도(J_c)를 측정한 결과, 단층구조의 선재(a)와 선재를 압착하

여 테이프 형태로 가공한 시편(b)의 J_c 는 각각 6,491 A/cm² 와 13,600 A/cm² (77 K, 0T)로 측정되었다.

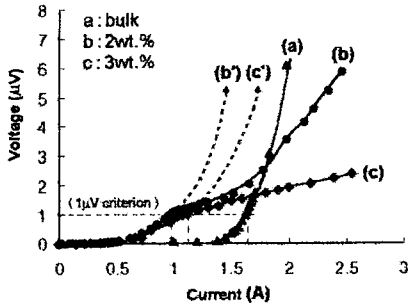


그림 8. YBCO 벌크와 후막의 I-V 곡선(77 K, 0T)
Fig. 8. I-V curves of YBCO bulk and thick film wire samples (at 77 K, 0T).

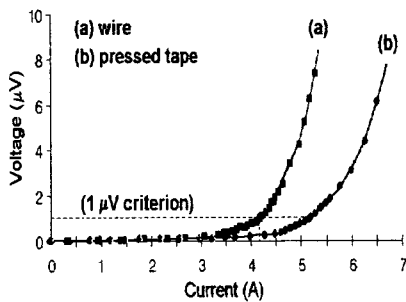


그림 9. BSCCO 선재의 임계전류 곡선
Fig. 9. Critical current curves of BSCCO wire samples

4. 결 론

본 논문에서 전기영동법을 이용하여 YBCO와 BSCCO 초전도 선재 제조를 위한 기초연구를 수행하여 각각 $10^3 \sim 10^4$ A/cm²의 전류밀도 값을 얻었으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 부탄올 용매를 사용하여 BSCCO를 Ag선에 전착시킨 결과 단층 선재뿐만 아니라 다층 선재의 경우에서도 매우 양호한 결과를 얻었다.
2. 단층구조로 전착된 YBCO 선재 시편으로부터 측정된 임계온도는 $T_{c,on} = 96$ K, $T_{c,zero} = 92$ K이고, 임계전류밀도(J_c)의 값은 1,458 A/cm²로서, 10^3 A/cm² 이상임을 확인하였다.
3. 단층구조로 제작된 선재 및 테이프 형태의 BSCCO 시편에서 각각 6,491 A/cm²와 13,600 A/cm²의 높은 J_c 값을 얻었다.

이상의 결과로부터, 다중전착 및 texturing 배향기술 등의 부가적 기술효과를 적용할 수 있다면 전류밀도의 상당한 수준 향상이 기대되며, 이를 위하여 향후 field assisted aligning deposition 방식을 채택하여 계속 노력하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 명지대학교 정보통신연구센터(MIC)와 경기도 중소기업 컨소시엄 사업 지원으로 수행되었음을 감사드리며, 연구 수행과정에서 많은 조언과 함께 협력하여 주신 CPI 연구소 Dr. Korobova N. 교수님께 아울러 감사드립니다.

참고문헌

1. M. K. Wu, J. Ashburn, C. W. Chu, et al, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908(1987).
2. 조용준, "전기영동 전착에 의한 고온 초전도체 YBCO 후막 제조에 관한 연구", 명지대학교 대학원 석사학위논문, 1999년.
3. T. Kiyoshi, K. et al. NRIM R&D program on HTS coils for 1GHz NMR spectrometer, ICEC16/ICMC proc. pp.1099-1102.
4. 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. pp.1643-1647, 1995
5. 소대화, "전기영동법에 의한 YBCO 고온초전도체 후막제조", 산업기술연구소논문집, 제18집, pp. 600-605, 1999
6. Deawha Soh, N. Korobova, "Pure Thin Film from Ba/Ti Alkoxides", *한국전기전자재료학회지*, 11권 11호, 46-52, 1998. 11
7. Deawha Soh, "Superconductor Thick Film Wire by Electrophoresis Method", *The 2nd Int'l Workshop, Non-equilibrium Many-body Systems*, October, 1999
8. Cheng-Feng J. Yue, D. Kumar, 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*, pp.291-298, 1999
9. Hideyuki Negishi, "Preparation of TB(S)CCO Superconductor Coating by Electrophoretic Deposition Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 35, pp.4302-4306, 1996