

측면수직보조전계에 의한 전기영동전착 기술

소대화^{*}, 전용우^{**}, 박정철^{***},樊占國^{****}
명지대학교^{*}, 성덕대학^{**}, 경원대학^{***}, 東北大學^{****}

Electrophoretic Deposition Technique by Vertical Lateral Assisted Field

Soh Dea-wha^{*}, Jeon Yong-woo^{**}, Park Jeung-cheul^{***}, Fan Zhanguo^{****}
^{*}Myongji University, ^{**}Sungduk College, ^{***}Kyungwon College, ^{****}Northeastern University

Abstract

This dissertation describes an optimization method for fabricating thick films with superconducting YBCO powders by electrophoresis technique. The lateral alternating applied voltage caused to shake the superconducting powder vertically to the deposition field during the process of the oriented deposition so that it was deposited along the c-axis on the silver tape with shaky-aligned EPD. As the result, the optimized thin film fabrication method was obtained to get more dense and uniform surface morphology as well as the improved critical current density.

For commercial utilization and efficiency, in this dissertation, alternating voltage of 25~120 V/cm in frequency of 60Hz was proposed to apply it as a subsidiary source for shaky-flow deposition so that the fabricated thin film showed uniform surface morphology with less voids and cracks and $T_{c,zero}$ of 90 K and the critical current density of 3419 A/cm².

Key Words : electrophoretic deposition(EPD), superconducting film, YBCO, lateral assisted field

1. 서 론

Y계와 Bi계 고온 초전도체를 비롯하여 여러 가지의 초전도 선재 및 막의 제조를 위한 다양한 제작 기법들이 이용되고 있다. 선재 가공 및 제조 기술은 주로 PIT(Power In Tube)법, CTFF(Continuous Tube Filling and Forming)법, Dip coating법, PAIR(Pre-Annealing Intermediate Rolling)법, RABiTS(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate)법 및 EPD(Electrophoretic Deposition)법 등이 있다[1]. 그 중에서 전기영동전착법으로 알려진 EPD법을 이용한 제작 기법은 비교적 간단한 제조 장치를 사용하여 균일하고 치밀한 전착후막을 형성할 수 있다는 점과 다양한 크기와 형태 및 두께 제어가 용이하고, 장 선재의 양산공정에 적용할 수 있는 가능성 등의 이점 때문에 EPD 공법의 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 전류를 증가시킬 수 있는 기술 연구도 새롭게 시도되고 있다[4-6].

전기영동전착법을 이용한 초전도 막의 제작공정에서 요구되는 중요한 핵심기술 중의 하나는 현탁액내의 초전도 분말 전착 시 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].

본 연구에서 분말의 방향성 제어를 하여 개발 적용한 기법은 진동정렬 EPD(shaky-aligned EPD) 방식으로 수직방향에서 교류전계를 부가적으로 인가하

는 전기영동전착법으로써 최초로 개발, 적용하였으며, 이를 전기영동전착 후막제작 공정에 적용하여 제작된 후막의 표면 특성을 향상시킴으로써 초전도체의 대표적인 특성인 임계전류밀도를 향상시켰다. 전기영동전착 초전도 막의 무질서한 입자들을 일정한 방향으로 정렬시켜 전착하여 입자의 배향성(orientation)과 전착밀도를 향상시킴으로써, 결국 초전도 전착막의 임계전류 특성(밀도)을 개선할 수 있는 전착기법을 연구, 개발하였다.

2. 실험 방법

전기영동법전착법을 이용한 초전도 후막제작의 경우 기본적으로 현탁용매 내에서 전착공정이 이루어지게 된다.

평균 $4\ \mu\text{m}$ 내외의 크기로 용매 내에 분산되어있는 초전도 분말은 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/cm의 범위에서 가변시켜 전착조건을 설정하였다.

전기영동전착을 위한 현탁액은 무질서하게 현탁 부유되어 있는 평균 $4\ \mu\text{m}$ 의 입자분포를 갖는 YBCO 초전도 분말과 용액 등으로 구성되어 미세한 초전도 분말은 용액 중에서 표면에 하전된 표면전하를 갖고 있고 동일 극성의 표면전하들의 반발력 때문에 공간에 현탁되어 떠 있는 부유 상태가 비교적 길게 유지된다. 여기에 외부로부터 전계가 가해지면 전계의 방향으로 힘을 받은 현탁입자들이 끌려가서 결국 급속전극의 표면에 부착되어 전착막을 이루게 된다. 이 과정에서 현탁액 중의 크고 작은 입자들은 일정한 방향의 직류전계에 이끌려 이동하게 되는데, 그 이동 상태와 부착하여 막을 이루는 상태는 매우 무질서하게 진행되어 막의 치밀성과 균일성을 저하시

키게 되고, 분말 입자들의 대향 접촉면과 요철(凹凸) 상태가 정렬되지 못하고 무질서하게 부착되는 까닭에 입자들 사이의 대향 접촉면이 감소되고 입자의 배향전착(oriented deposition)도 불가능하게 된다.

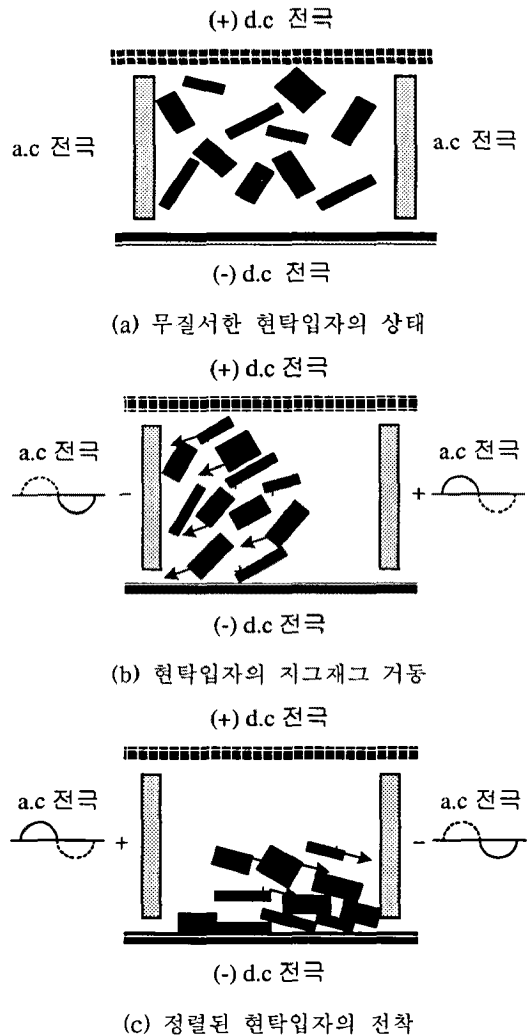


Fig. 1. Schematic diagram of oriented deposition in presence of shaky a.c. assisted field.

따라서 이들의 문제를 해소하고 동시에 입자의 배향전착을 가능하게 하기 위하여 현탁입자들의 무질서한 전착 거동을 강제로 정렬하여 부착시키기 위한 방법으로 직류 전착전계와 수직교류전계를 병행 인가하는 방식을 채택하였다. 즉, 전착전계 방향으로 입자들이 이동하는 흐름을 교류전계를 사용하여 입

자들이 강제적으로 정렬되도록 하기 위한 방법으로 그림 1과 같은 입자거동을 갖는 시스템을 제안, 구성하였다

3. 결과 및 고찰

전계인가 방식에 따른 전착후막의 표면 현상을 비교, 분석하기 위하여 먼저 순수 아세톤 용액에서의 전착전계 인가방식과 보조전계 인가 방식으로 제작된 후막의 표면 특성을 비교하였다.

전착전계 인가방식의 후막제작 조건으로는 YBCO 초전도 분말을 아세톤 용액에 현탁시켜 Ag 모재에 직류 200 V의 전착전압을 전착방향으로 200 V/cm의 전착전계를 형성하였다,

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

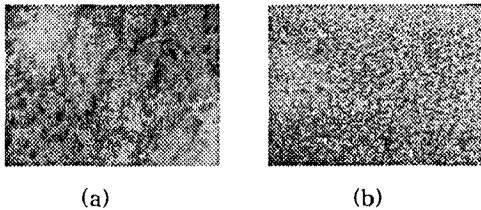


Fig. 2. Surface optical micrographs of thick film deposited with the condition of applying DC fields in acetone.(a:DC: 200 V/cm, b:AC:100 V, DC: 200 V/cm

그림 2(a)는 직류전착전계인가 방식으로 제작된 후막의 표면 사진으로 많은 기공과 크랙들을 발견할 수 있다. 그림 2(b)는 보조전계 방식으로 초전도 후막을 제작한 시편 표면사진으로 그림 2(a)에 비하여 매우 균일한 표면 현상을 관찰 할 수 있다.

아세톤 용매의 빠른 휘발성으로 인하여 전착 후, 건조과정에서 많은 기공과 크랙을 발생시키는 근본 원인으로 판단되며 특히 전착전계 인가방식에서는 입자의 방향성 정렬이 불가능하기 때문인 것으로 판단된다. 교류전계인가 방식으로 제작된 후막의 경우는 입자의 충분한 현탁과 방향성 정렬로 인하여 입자간의 배면전착이 가능하고 이로 인하여 기공과

크랙현상을 최소화할 수 있었다. 따라서 균일한 전착 상태를 유지하였으며, 표면현상 역시 고른 전착 표면 상태를 유지하고 있는 것을 확인하였다.

그림 3는 테이프 형태의 Ag 모재를 중심으로 균일한 두께 층을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 전기영동 전착 과정에서 발생하는 현탁입자들의 가라앉는 현상과 현탁입자들의 뭉침 현상으로 인하여 불균일한 전착 상태를 발생시키는 원인을 제거함으로써 전착전계 인가 방향의 수직과 수평방향 모두에서 균일한 전착 상태를 확보하였다.

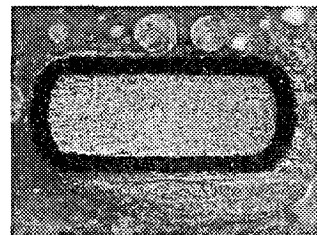


Fig. 3. Cross sectional optical micrographs of thick film deposited in acetone. (AC: 100 V/cm, DC: 200 V/cm)

그림 4는 직류전착전계를 200 V/cm로 고정하고 교류전계의 변화를 25~120 V/cm로 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 최소화 에 의한 임계전류밀도의 증가는 기대할 수 있으나 미세한 크랙과 기공의 발생에 의해 초전도전류의 흐름을 방해하게 되어 높은 임계전류밀도를 얻을 수 없으며, 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/cm 일 때 평균 25~30 μm 의 두께이며, 이때 임계전류밀도 값은 3419 A/cm² 로 측정되었다.

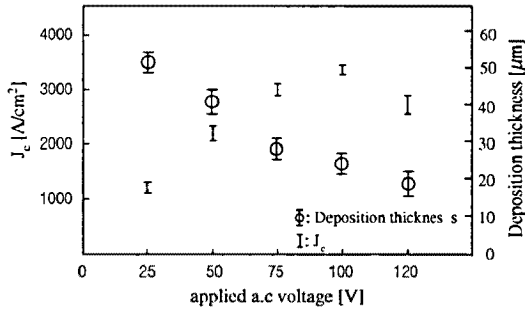


Fig. 4. Critical current density and thickness variation vs variable lateral AC assisted voltage.

4. 결 론

전기영동전착법에 의한 초전도후막 제작을 위한 최적화된 공정기술방안으로 진동정렬 전착 기법을 제안하여 교류전계를 병용 인가하는 방식의 전기영동전착 시스템을 개발하여 YBCO초전도 후막제작 공정에 적용하였다.

1. 교류전계인가 방식으로 제작된 후막의 경우, 직류전착전계 인가방식으로 제작된 후막에서 발생되는 초전도 특성 저하요인인 후막표면의 기공과 크랙현상을 최소화하였다.

2. 직류전착전계 200 V/cm, 교류전계 100 V/cm를 인가하여 $T_{c,zero}$ 와 임계전류밀도는 각각 90 K, 3419 A/cm²로 측정되었으며, 이는 직류전계인가 방식에서 측정된 2354 A/cm²에 비하여 1000 A/cm²이상 증가한 것으로 45% 이상 향상된 결과를 얻었다.

특히 본 논문에서 제안한 교류전계 인가 방식의 전기영동전착법을 활용하여 YBCO 초전도 후막의 전기적 특성을 크게 개선시킴으로써, 그 응용 및 활용가치를 높일 수 있는 가능성을 확인하였으며, 동시에 다양한 형태와 크기 제어가 가능한 공정상의 장점 및 경제성 등을 고려할 때, 학술적 가치뿐만 아니라 상용화를 위한 응용연구에 충분히 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동연구사업

(과제번호: M6-0011-00-0043)과 KOFST의 Brain Pool(022-3-7) 사업 지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] T. Kiyoshi, K. et al. "NRIM R&D program on HTS coils for 1GHz NMR spectrometer", ICEC16/ICMC proc. p.1099.
- [2] Nobuyuki K., Takeyo T., Hiromasa S., and Touru H., "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 고온초전도체 후막제조", 산업기술연구소논문집, 제18집, p. 600, 1999.
- [4] 소대화, 박정철, 이영매, 추순남, "후막전착 YBCO 초전도선재 제작연구", 한국전기전자재료학회지, 제12권, 10호, p. 937, 1999.
- [5] Deawha Soh, 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, 이영매, 조용준, 코로보바, "전기영동 초전도 후막선재의 현탁용매 영향", 한국전기전자재료학회 1999 추계학술대회논문집, 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, 변점국, "보조전계를 이용한 전기영동 초전도 막의 제작", 한국전기전자재료학회, 하계학술대회 논문집, Vol. 3, No. 1, p. 105, 2002.