

EPD법을 적용한 세라믹계 분말재료의 후막 형성

소대화*, 전용우**

*명지대학교, **성덕대학

Formation of Ceramic Thick Films by Applying EPD Method

Soh Deawha*, Jeon Yongwoo**

*Myongji University, **Sungduk College

E-mail : dwhsoh@mju.ac.kr

요 약

전기영동전착법은 도전성이 없는 산화물 또는 천연 분말을 알칼계 현탁용매와 전해질을 첨가시켜 전기이중층을 형성시킨 후 도전성을 갖는 모재에 미세 분말입자를 전착시킬 수 있는 기술이다. 본 논문은 이러한 전기영동법의 특성을 이용하여 세라믹계열의 분말을 모재에 전착시키는데 중요 요소인 기술적 제작 방법과 파라미터 등 복합적으로 작용되는 세라믹전착에 관한 내용을 연구하였다.

키워드

전기영동전착법, 도전성, 현탁용매, 세라믹

I. 서 론

위한 크기의 확대가 용이하다.

전기영동전착이라고 불리는 현상은 1807년에 Reuss에 의하여 발견되었고, 그후 금속, 세라믹스, 유리 등 여러 가지 입자에 대하여 연구가 진행되었고, 현재 이 방법은 내마모성, 내식성, 내산성의 막 형성에 많이 응용되고 있다[1]. 전기영동법을 이용한 후막 제작법은 미세 분말의 현탁액과 전해를 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 분산매 체중 분산 현탁된 상태로 있을 때 전극을 꽂아서 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 제어하여, 임의의 막두께를 갖는 피막을 제작할 수 있다[5].
- (4) 저온 프로세스이다.
- (5) 프로세스는 간단하고 대면적의 시료제작을

본 논문에서는 이와 같이 후막제작에 유용한 전기영동전착법을 응용하여 다양한 산화물의 후막을 제작하고, 아울러 전기영동법을 이용한 후막의 전착조건 및 구조와 이의 응용 가능성에 대하여 연구하였다.

II. 실험 방법

실험에 사용된 현탁용매로는 순수한 알코올계로 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(중류수)의 온도 상승으로 인한 용액의 휘발을 억제하기 위하여 얼음을 사용하여 일정한 온도를 유지시켰으며, 전착전압과 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.

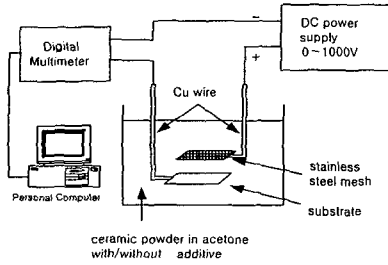


그림 1. 전기영동전착장치의 개략도[7]

III. 결과 및 고찰

3.1. Al₂O₃ 후막 제작

그림 1은 Al₂O₃후막을 제조하기 위한 실험의 흐름도이다. Electronic Balance를 이용하여 FA-5-500과 FA-5-900의 Al₂O₃분말과 미량의 전해질인 Al(NO₃)₃, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O를 혼합용매속에 넣어 현탁액을 제조하였다. 전착조건에 관한 실험방법으로는 인가전압과 시간을 50~100 V와 2~20 초로 주어 막을 제조한 후, 소결과정을 거치고 표면 상태를 관찰하였다.

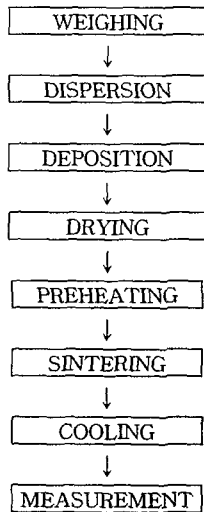


그림 1. Al₂O₃ 후막제작의 흐름도

그림 2에서와 같이 인가전압에 따라 전착된 후

막의 두께는 변화되었다. 시간을 변화시키며 제조한 후막의 표면상태를 관찰한 결과 65 V의 전압을 2 초 동안 가해주었을 때 가장 좋은 표면상태를 얻을 수 있었다.

그림 3으로부터 제작된 Al₂O₃후막의 경우 1~12 μm정도의 크기를 갖는 크고 작은 입자들이 고르게 전착되어 치밀한 막을 형성하고 있음을 알 수 있다.

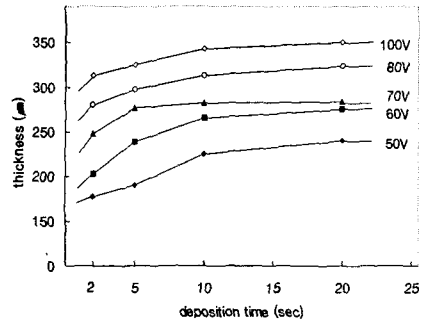


그림 2. 인가전압 및 시간에 따른 Al₂O₃후막의 두께변화



그림 3. Al₂O₃후막의 SEM분석

3.2. 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 소결과리를 수행하였다. 열처리 과정에서 최고 열처리 온도까지 샘플의 열충격을 줄이기 위하여 3 °C/min의 느린 상승속도로 노의 온도를 올렸으며 최고온도에서 산소흡착온도 400 °C까지는 급속 모재의 열 팽창에 의한 세라믹 YBCO 후막의 크랙발생 요인을 줄이기 위하여 1 °C/min의 하강속도로 후막을 제작하였다.

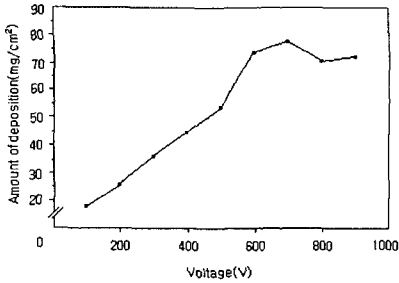


그림 6. 인가전압과 전착량의 관계

그림 6은 전착시간이 1분, 전해질로서 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 기판에 전착된 YBCO 분말이 점진적으로 포화상태에 이르러 전도성이 저하되기 때문이다.

그림 7은 전착시간이 1분, 요오드의 양이 200 mg/l의 조건하에서 YBCO 분말의 양과 전착량의 관계를 나타낸 것으로서, 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.

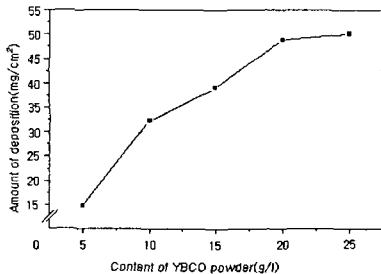


그림 7. YBCO 분말과 전착량의 관계

그림 8은 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.

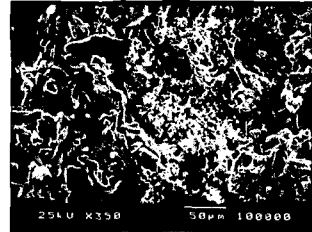


그림 8. Al₂O₃ 세라믹판에 전착된 YBCO 후막의 표면 SEM 사진

그림 9는 전착 모재로 Ag를 사용하여 위에서의와 동일한 제작조건으로 제작한 YBCO 후막의 단면 사진으로써 균일하게 후막이 형성된 것을 확인할 수 있다.

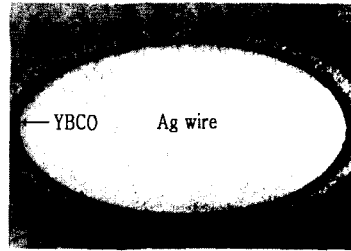


그림 9. Ag 모재에 전착된 YBCO, Ag 후막의 SEM 사진

3.3. 투어덜린 세라믹스 후막 제작

투어덜린과 적정량의 금속산화물과 미량의 금속 염화물을 폴리비닐알코올(PVA) 또는 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 등과 혼합하여 성형한 뒤, 열처리 과정을 거쳐 소결체로 제작하여 전기쌍극자와 자기모멘트 형성이 동시에 가능한 소결체 형성을 시도하여 쌍극자 능률 증대효과를 위한 분극형 초전성 복합소결체 구(불)를 혼합성분별로 구분하여 각각 시편으로 제작하였다.

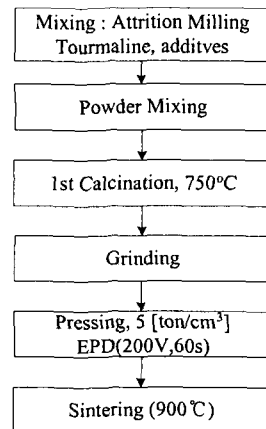


그림 10. 투어덜린 혼합물의 열처리 흐름도

투어멀린의 분석특성으로부터 투어멀린 혼합분말의 하소와 소결 온도를 각각 750/900℃에서 열처리하여 소결성이 양호한 샘플을 그림 4와 같은 모양으로 치밀성이 양호한 소결체를 구성하여 쌍극자 능률 증배효과 개선을 위한 분극형 초전성 복합소결체를 제작하였다.

EPD 전착과정은 일반적인 산화물 분말의 전착 형태와 유사하였으나, 아세톤 용매 중에서 분말입자의 표면전하 형성율이 낮아서 전하밀도가 낮고 또한 입자의 비중이 커서 초음파에 의한 분산으로 현탁성이 미흡하여 비교적 짧은 시간에 대부분의 현탁입자들이 가라앉는 현상을 보였다.

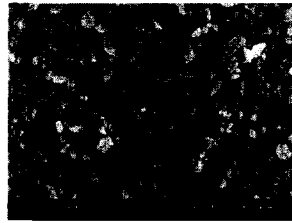


그림 13. 투어멀린 전착막의 SEM 분석

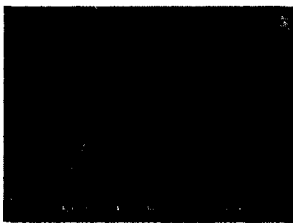


그림 11. 투어멀린 혼합 시편의 SEM 사진

그림 12는 Ag선위에 EPD전착한 샘플을 850℃에서 2시간 동안 열처리한 표면과 외형을 광학현미경으로 관찰한 사진이며, 그림 13은 5000배(SEM) 확대하여 샘플의 상부, 하부의 전착상태와 입자크기분포를 확인하였다. 상부에 비하여 하부의 입자 크기가 큰 것으로부터 분산 상태가 고르지 않음을 알 수 있다.



그림 12. 투어멀린 EPD 전착시편의 외관(600배)

IV. 결 론

본 논문은 세라믹 분말을 이용한 후막 제작법으로 전기영동전착법을 사용하여 전착 후막을 제작하였다. 실험 결과로부터 제작된 후막들(Al_2O_3 후막, YBCO 후막 및 투어멀린 후막)은 아세톤 현탁 용매에서 입자의 고유 분산 특징을 나타냈으며 인가전압에 따라 두께의 변화가 관찰되었다. 적절한 소결처리를 통하여 우수한 고착성을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 또한 기존의 다양한 후막 제작법과 같이 전기영동법을 적용한 세라믹 후막의 제작법이 다양한 형태 및 제작이 가능함을 확인하였다.

참고문헌

- [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 $BaTiO_3$ Films by Electrophoretic Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., 32, pp.4182-4185, 1993.
- [4] T. Osaka, N. Oyama, T. Ohsaka, "電氣化學測定法", 自由アカデミ, 1998.
- [5] 이 월인, "전기영동법에 의한 PLZT박막의 제조에 관한 연구", 명지대학교 대학원 석사학위논문, 1992.