

SrZrO₃ 박막 미세조직에 미치는 PVP 결합제 첨가량 및 건조조건 영향

이세종 · 이득용*[†] · 예경환** · 송요승**

경성대학교 재료공학과

*대림대학 재료정보학과

**한국항공대학교 항공재료공학과

(2003년 4월 18일 접수; 2003년 4월 29일 승인)

Influence of PVP Content and Drying Condition on Microstructure of SrZrO₃ Thin Films

Se-Jong Lee, Deuk Yong Lee,*[†] Kyung-Hwan Ye,** and Yo-Seung Song**

Department of Materials Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

*Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

**Department of Aviation Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang 412-791, Korea

(Received April 18, 2003; Accepted April 29, 2003)

초 록

은(Ag) 선재 위에 SrZrO₃ 절연 산화물을 졸-겔과 딥-코팅법으로 제조하여 박막표면의 미세균열에 미치는 PVP 함량과 건조조건 영향을 조사하였다. PVP 함량이 증가할수록 박막 두께는 증가하였지만, PVP 함량과 열처리 온도는 박막 표면의 미세균열에 영향을 미치지 못 하였다. 하지만, 낮은 건조온도와 긴 건조시간은 SrZrO₃ 박막 미세균열에 영향을 주었다. 그러므로, SrZrO₃ 코팅층 표면의 미세조직은 건조조건에 의하여 결정되는 것으로 관찰되었다.

ABSTRACT

SrZrO₃ resistive oxides on Ag tapes were prepared by the sol-gel and dip coating method to investigate the effect of PVP content and drying condition on microstructure of the films. Although the film thickness increased with the addition of PVP, the amount of PVP and heat treatment were not effective to reduction of formation of microcracks at the films. However, lower drying temperature and longer drying time were beneficial to control the microcracks of the SrZrO₃ films, indicating that the microcracking of the films was governed primarily by the drying condition.

Key words : Sol-gel, SrZrO₃, PVP, Microcrack, Drying condition

1. 서 론

초전도체는 교류 자기장 하(AC magnetic field)에서 사용되기 때문에 교류손실이 발생하는 문제점을 갖고 있다.¹⁻⁵⁾ 일반적으로, 교류손실은 두가지 형태로 초전도체의 이력자화(hysteretic magnetization)와 matrix 자체의 ohmic 전류 유도에 의한 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 이력자화의 손실은 초전도체를 다수의 필라멘트로 제작하면 감소시킬 수는 있지만,^{2,3)} 상용되는 은(Ag) sheathed Bi2223 선재의 경우에는 은의 우수한 전도성(conductivity)에 의하여 비교적 낮은 교류장에서도 손실이 발생된다.¹⁾ 위 현상은 교류장의 세기가 증가함에 따라 심각한 교류손실(ohmic loss, coupling loss) 문제점을 발생시킨다. 교류 손실을 억제하

기 위하여 필라멘트 주위에 절연층을 코팅하여 손실(coupling loss)을 제거하는 연구가 현재까지 활발히 진행 중에 있다.¹⁻⁵⁾

절연층으로 발표된 세라믹 산화물 중 SrZrO₃가 화학적 안정성과 경제적 이점 때문에 가장 널리 이용되고 있다. 단심 초전도 선재를 압연과 인발공정을 거쳐 다심 초전도 선재로 제작하기 위하여 SrZrO₃ 박막의 두께, 균일성(uniformity), 형상(shape), 유연성(softness), 접착력(adhesion)이 가장 중요한 인자로 알려져 있다. 특히, Ag의 우수한 연성(ductility)과 세라믹 산화물 코팅층의 취성(brittleness)의 차이에 의하여 다심 초전도 선재 제조 시 코팅층 두께의 불균일성을 초래하여 소세지 현상(sausaging effect)이 발생하는 문제점을 갖고 있다. 하지만, 현재까지 코팅층의 유연성(softness)를 측정하는 실험방법이 정립되어 있지 않은 실정이다. 선행연구에서 코팅층의 균일성과 접착성을 증진시키고자 첨가제로 에틸 셀룰로스를 첨가하여 다구지법의 허용차 설계와 직교배열표를 이용한 분산분

[†]Corresponding author : Deuk Yong Lee

E-mail : dylee@daelim.ac.kr

Tel : +82-31-467-4835 Fax : +82-31-467-4830

석을 통하여 최적의 코팅조건을 조사하였다.^{6,7)} 에틸 셀룰로스를 첨가제로 첨가한 경우에는 표면에 미세균열이 발생하지 않는 코팅층과 계면간의 우수한 결합력이 관찰되었다.^{6,7)} 하지만, 코팅층의 두께가 8회 코팅 시 10 μm 이내로 성장하는 문제점 때문에 점도가 우수한 PVP (Polyvinylpyrrolidone, 분자량 1,300,000) 결합제를^{8,9)} 첨가하여 두꺼운 코팅층을 제조하기 위한 기초연구로 PVP를 중량비로 20%, 30% 첨가하여 접착강도, 미세조직, 상분석을 각각 tape test, SEM, XRD를 이용하여 비교 분석하였다.

2. 실험방법

SrZrO₃ 졸-겔 precursor를^{6,7)} 제조하기 위하여 strontium acetate hemihydrate (99%, Junsei, Japan)와 빙초산(99.8%)을 혼합 교반하여 80°C로 유지하였다. Zirconium(IV) propoxide (70% in propanol, Fluka, Japan)를 빙초산과 혼합 후 acetylacetone (99%, Aldrich Chemical Co., Japan)을 zirconium(IV) propoxide 몰수의 2배가 되도록 첨가하였다. 두 용액을 80°C에서 몰비를 변화시키면서 충분히 교반 후 증류수를 첨가하여 0.5몰이 되도록 하였다. 코팅박막의 균일성 및 두께를 증진시키기 위하여 결합제로 PVP(Aldrich Chemical Co., USA)를 첨가하였다. PVP는 수용성 비닐계 결합제로 용매로 증류수를 사용하여 60°C에서 완전히 용해하였다. PVP는 strontium acetate hemihydrate와 zirconium(IV) propoxide 합이 중량비로 20%와 30%를 각각 첨가하였으며 테플론 수지가 코팅된 마그네틱 바를 이용하여 상온에서 2시간 교반하여 최종 졸을 제조하였다.

20 mm×3 mm 크기인 은(Ag) 선재를 연마포로(#600) 연마한 후 초음파 세척기를 이용하여 표면을 세척하였다. 제조된 졸-겔 용액에 은 선재를 빠르게 담그고 인상속도는 30 cm/min으로 하였다. 1차로 160°C에서 10분 건조 후, 3°C/min의 승온속도로 500°C에서 120분 열처리를 행하였다. 이러한 방법을 4회 반복하여 최종 SrZrO₃ 코팅박막을 제조하였다. SrZrO₃ 코팅층의 단면, 표면 조직 및 성분분석은 주사전자현미경(SEM, S-2400, Hitachi, Japan)과 XRD(3000PTS, Seifert, Germany)를 이용하여 각각 관찰하였다. 코팅층의 접착강도는 ASTM D3359-95a에 의거 tape test하여 표면의 음영비율을 컴퓨터를 이용하여 분석하였다.^{6,7,10)}

3. 결과 및 고찰

졸-겔법으로 4회 딤-코팅한 SrZrO₃ 코팅박막의 X선 회절결과는 Fig. 1에 나타나 있다. 에틸 셀룰로스가 첨가된 코팅층에서 발견되는 Sr, SrZrO₃, ZrO₂, Ag 피크 중에서^{6,7)} SrZrO₃와 Ag 피크만이 관찰되었다. Sr, ZrO₂ 피크가 관찰

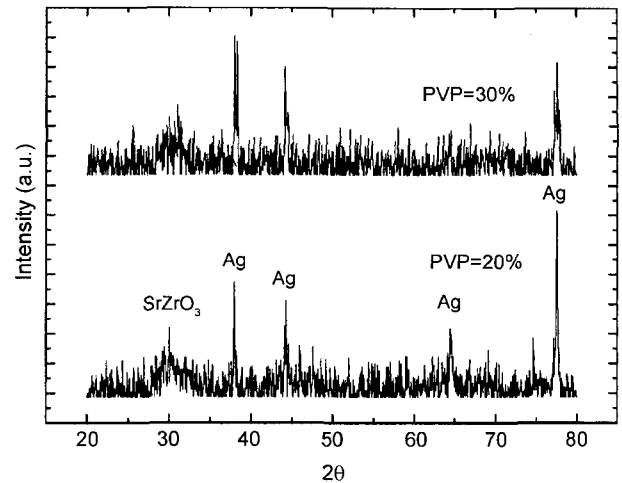
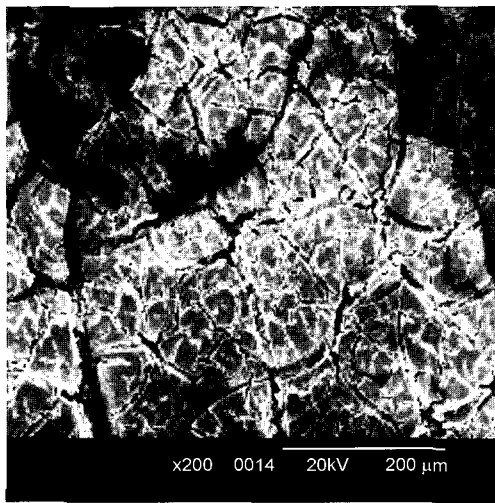


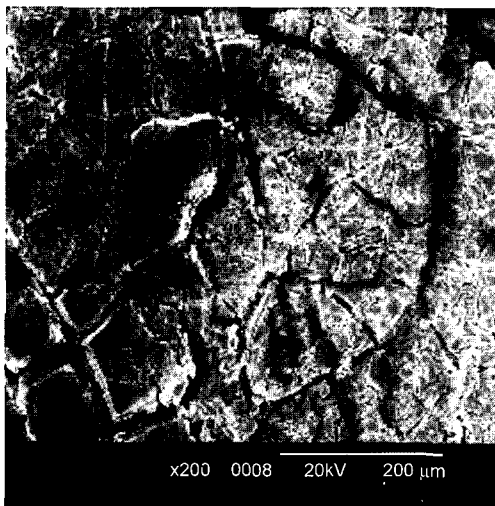
Fig. 1. XRD patterns of SrZrO₃ thin films on Ag tapes containing various contents of PVP. The films were dried for 10 min at 160°C and then sintered for 2 h at 500°C.

되지 않은 것은 Sr/Zr의 몰비가 0.3/0.7 혹은 0.7/0.3이⁶⁾ 아니고 0.5/0.5의 몰비로 코팅했기 때문에 화학양론적으로 잉여 Sr, ZrO₂ 피크는 관찰되지 않은 것으로 사료된다. 전체적으로 피크의 강도가 낮게 관찰되었지만 PVP를 20%, 30% 첨가하여도 SrZrO₃ 결정상이 잘 성장된 것이 관찰되었다. SrZrO₃ 피크 강도가 낮은 것은 Fig. 1에서 보는 것처럼 잡음비가 전체적으로 높고 Sr/Zr 몰비가 0.5/0.5로 에틸 셀룰로스 첨가제의 최적조건인 Sr/Zr 몰비가 0.3/0.7과 달라 박막의 결정화에 미치는 Sr/Zr 몰비 효과 등에 기인한 것으로 추정된다.^{6,7)} 하지만, 결합제의 종류에 따라 박막 결정화에 미치는 몰비가 변화할 수 있으므로 차후 체계적 연구가 요구된다. 코팅층의 두께는 코팅 후 시편을 마운팅 한 후 다이아몬드 칼날로 절단 후 단면을 관찰한 결과, SrZrO₃ 코팅층의 두께는 PVP가 20%, 30% 첨가함에 따라 18 μm 에서 25 μm 로 증가하였다. SrZrO₃ 코팅층 두께는 에틸 셀룰로스 첨가제로 8번 코팅한 10 μm 보다 코팅 횟수가 반으로 줄었어도 2배이상의 코팅층 두께가 관찰되었다.⁶⁾ 코팅층의 성장은 용액의 점도를 일정하게 하였으므로 점도가 우수한 PVP 결합제 때문으로 추정된다. 결합제로 PVP를 사용하는 것이 에틸 셀룰로스를 사용하는 것보다 코팅층 두께가 10 μm 이상일 경우 바람직한 것으로 관찰되었다.

SrZrO₃ 접착강도는 ASTM D3359-95a에 의거 tape test 방법으로 3개 시편을 각각 측정하여 평균값으로 결정하였다. 접착강도는 PVP가 20%, 30% 첨가된 시편의 경우 각각 2.94%, 2.72%이었다. 접착강도의 차이는 별로 관찰되지 않았으나 PVP가 30% 첨가된 시편이 우수하였다. PVP는 vinyl pyrrolidone의 고분자 중합제로 물이나 알콜같은 극성 용매에 매우 잘 용해되며 반응 중에 상의 분리가 다른 특성으로 변환되지 않는 특징을 갖고 있다.^{8,9,11,12)} 특



(a)

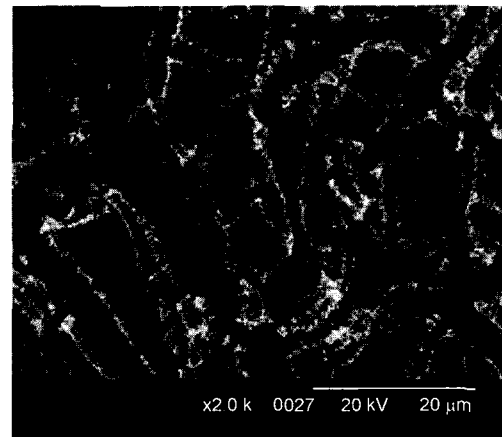


(b)

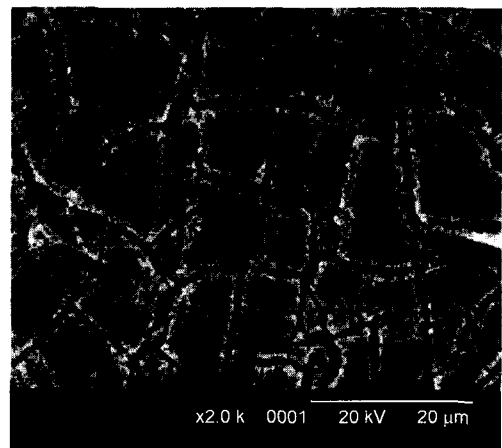
Fig. 2. SEM micrographs of surfaces of SrZrO₃ films containing (a) 20% and (b) 30% of PVP, respectively. The films were sintered for 2 h at 500°C in air.

히, 본 연구에 사용된 PVP는 분자량이 1,300,000로 분자간 체인이 길어 결합력이 매우 우수하므로 PVP 함량이 증가함에 따라 은 선재와 SrZrO₃ 코팅층간의 결합력 및 두께가 우수할 것으로 추정된다. 측정결과, 접착강도는 ASTM등급 4B로 우수하였다.¹⁰⁾

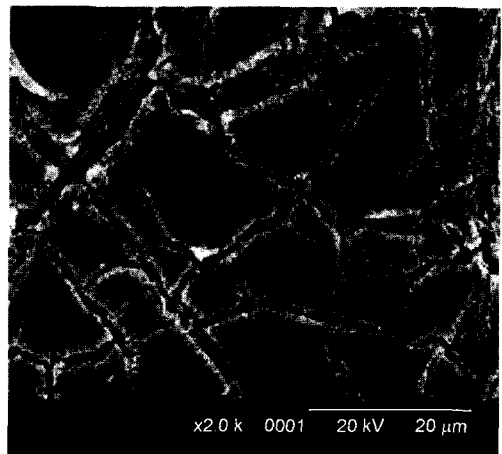
PVP 결합제를 20%, 30% 첨가한 SrZrO₃ 코팅층 표면의 SEM 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 코팅층 표면에 많은 미세균열이 관찰되었다. PVP 함량이 20%에서 30%로 증가함에 따라 미세균열은 증가하였다. 미세균열이 발생한 것은 열처리 온도인 500°C까지 3°C/min 승온함에 따라 승온속도가 빨라 결합제로 사용된 PVP가 휘발되는 시간이 충분하지 못하여 빠른 속도로 휘발됨에 따라 SrZrO₃ 코팅층 표면에 많은 미세균열이 발생한 것으로 추정되었다.⁶⁾ 하지만, 승온속도를 1°C/min으로 변화시켜 열처리를 하여



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM micrographs of surfaces of SrZrO₃ thin films dried (a) for 10 min at 160°C, (b) for 30 min, and (c) for 60 min at 130°C, respectively, and then heat treated for 2 h at 500°C in air.

도 미세균열 감소현상은 관찰되지 않았다. 본 대학의 선행연구에서⁶⁾ 에틸 셀룰로즈 결합제가 첨가된 SrZrO₃ 코

팅층의 결정화를 결정하는 인자를 다구찌법과 분산분석으로 분석한 결과, 건조시간 및 온도이었다. 본 실험에서는 건조온도와 건조시간을 에틸 셀룰로즈가 첨가된 코팅 제조법과 동일한 건조조건을 사용함에 따라 결합력과 접도가 우수한 PVP의 건조과정이 충분하지 않은 것으로 사료되었다. 코팅표면의 미세균열 형성에 미치는 PVP 함량, 건조시간 및 건조온도를 조사하기 위하여 PVP를 중량비로 10% 첨가하고, 건조온도와 건조시간을 변화시켰다. Fig. 3(a)는 10%의 PVP를 첨가하여 160°C에서 10분 건조한 후 500°C에서 2시간 열처리한 경우이다. 건조 및 열처리 공정이 동일한 경우, 코팅층의 미세균열은 PVP 함량을 30%에서(Fig. 2(b)) 10%로(Fig. 3(a)) 감소시켜도 차이가 관찰되지 않았다. 그러므로, PVP 함량이 미세균열에 미치는 영향은 미미한 것으로 추정되었다. 최종 열처리 온도를 500°C에서 600°C로 변화시켜도 코팅층의 미세균열과 상 변화는 없었다. 하지만, 열처리 온도가 증가함에 따라 Fig. 4에서 보는 것처럼 SrZrO₃ 결정상의 피크 강도(intensity)는 증가하므로 결정성장에는 효과적이었다.

열처리 온도 및 PVP 함량 효과와는 달리 건조온도를 130°C로 낮추고 건조시간을 30분, 60분으로 변화시킨 최종 코팅층 표면의 미세균열은 급격히 감소하였다(Fig. 3(b)과 3(c)). 그러므로, 코팅층의 미세조직에 미치는 건조공정의 효과가 매우 지대한 것으로 추정된다. 130°C에서 건조시간을 변화시킨 XRD 결과는 Fig. 5에 나타나 있다. 건조공정 변화에 따른 상의 변화 및 결정상의 피크 강도에는 영향이 없는 것으로 관찰되었다. 따라서, SrZrO₃ 코팅층의 미세균열을 억제하기 위해 PVP가 첨가된 경우에는 에틸 셀룰로즈가 첨가되었을 때와는 달리 충분한 건조과정을 유지하는 것이 바람직하였다. 본 실험결과를 선행연구결과와 일치하였다.⁶⁾ 건조온도와 건조시간간의 교호작용(interaction effect)의 영향은 다른 실험변수보다 매우 큰

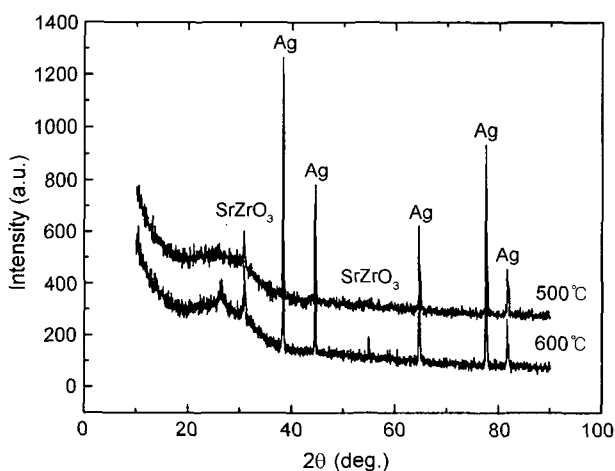


Fig. 4. XRD patterns of SrZrO₃ thin films on Ag tapes heat treated at (a) 500°C and (b) 600°C, respectively.

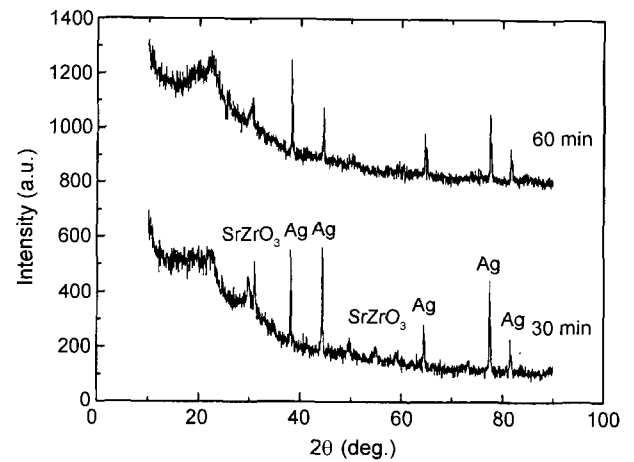


Fig. 5. XRD patterns of SrZrO₃ thin films on Ag tapes dried (a) for 30 min and (b) for 60 min at 130°C, respectively, and then heat treated for 2 h at 500°C in air.

것으로 관찰되었으나, 향후 다구찌법¹³⁾ 이용하여 체계적으로 해석할 필요가 요구된다.

코팅층의 두께, 균일성, 유연성, 접착력등은 덤-코팅시 인상속도, 줄-겔의 농도, 결합제 첨가량, 열처리 온도 등이 매우 중요한 인자로 알려져 왔다. 하지만, 코팅층의 표면에 미세균열 등이 발생하면 다심 초전도 선재 제조 시 인발 및 초전도 열처리공정에서 미세균열을 통한 확산 현상에 의한 초전도체의 특성 저하는 필연적이라 할 수 있다. 그러므로, 다심 초전도 필라멘트에 적용하기 위해서는 SrZrO₃ 절연막의 미세균열 억제가 필수적이다. 본 연구에서 SrZrO₃ 코팅층 미세균열을 억제하는 인자는 건조공정이며, PVP가 첨가되었을 때에는 낮은 건조온도와 충분한 건조시간이 필요한 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

분자량이 1,300,000인 PVP 비닐계 수용성 결합제를 10%, 20%, 30% 첨가하여 SrZrO₃ 코팅박막을 제조하여 코팅층 미세조직을 조사하였다. 4회 덤-코팅한 SrZrO₃ 코팅층은 균일하면서 우수한 접착강도를 가진 ~20 μm의 두께로 성장하였다. 하지만, 짧은 건조공정으로 인하여 코팅층 표면에 많은 미세균열이 발생하였다. PVP 함량 및 열처리 온도 변화는 코팅층의 미세균열에는 효과적이지 못하였지만, 건조공정 변화는 미세균열에 영향을 주었다. 본 연구에서 균일하면서도 안정된 PVP가 첨가된 코팅층 표면의 미세균열을 억제하기 위해서는 건조온도를 낮추고 건조시간을 길게 하는 것이 바람직한 것으로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초

전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

1. G. Wiz, M. Dhalle, R. Passerini, S.-D. Su, Y. B. Huang, A. Erb, and R. Flukiger, "AC Losses in Bi,Pb(2223) Barrier Tapes," *Cryogenics*, **41** 97-101 (2001).
2. H. Eckelmann, M. Quilitz, M. Oomen, M. Leghissa, and W. Goldacker, "AC Losses in Multifilamentary Bi(2223) Tapes with an Interfilamentary Resistive Carbonate Barrier," *Physica C*, **310** 122-26 (1998).
3. K. Kwasnitza, S. Clerc, R. Flukiger, and Y. Huang, "Reduction of Alternating Magnetic Field Losses in High-T_c Multifilament Bi(2223)/Ag Tapes by High Resistive Barrier," *Cryogenics*, **39** 829-41 (1999).
4. M. Dhalle, A. Polcari, F. Marti, G. Witz, Y. B. Huang, R. Flukiger, S. Clerc, and K. Kwasnitza, "Reduced Filament Coupling in Bi(2223)/BaZrO₃/Ag Composite Tapes," *Physica C*, **310** 127-31 (1998).
5. Y. B. Huang, M. Dhalle, F. Marti, G. Witz, and R. Flukiger, "Oxide Barriers and their Effect on AC Losses of Bi,Pb(2223) Multifilamentary Tapes," *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, **9** 1173-76 (1999).
6. S.-J. Lee, K.-H. Ye, D. Y. Lee, and Y.-S. Song, "Bond Strength of SrZrO₃ Coatings on Ag Sheathed Bi(2223) Mono-core Tape," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [10] 1001-06 (2002).
7. S.-J. Lee, K.-H. Ye, Y.-S. Song, and D. Y. Lee, "Effect of Organic Vehicle Addition on Bond Strength of SrZrO₃ Thin Films on Bi(2223) Tapes," *J. Mater. Sci. Lett.*, **22** [4] 315-18 (2003).
8. I.-S. Park, Y.-J. Cho, M.-H. Lee, S.-Y. Choi, D. Y. Lee, and D.-J. Kim, "Fabrication of Water-based Ceramic Tapes using PVP as Binder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 1060-66 (2001).
9. M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, H. Wang, P. Zu, P. Tao, and J. He, "Effects of PVP on Structure of TiO₂ Prepared by the Sol-gel Process," *Mater. Sci. & Eng. B*, **87** 197-201 (2001).
10. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM Designation D3359-95a, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.01, 1996.2.
11. D. J. Shanefield, *Organic Additives and Ceramic Processing*, 2nd Ed., pp. 255-279, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, 1999.
12. M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, and G. Jin, "Preparation, Structure and Properties of TiO₂-PVP Hybrid Films," *Mater. Sci. & Eng. B*, **77** 55-9 (2000).
13. B.-S. Kim, D. Y. Lee, H.-K. Kim, and J.-W. Jang, "The Decision on the Thermal Expansion Coefficient of the Glass Infiltrated in all Ceramic Crown," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 93-7 (2003).