

PEG 첨가에 의한 YBCO 전착후막의 특성 향상

Property Improvement of YBCO Thick Films by EPD with Addition of PEG

소대화*, 전용우**

(Soh Deawha* and Jeon Yongwoo**)

Abstract

The electrophoretic deposition method using the suspension solution with additives under the electric potential was applied for the fabrication of YBCO superconductor wire. This method was able to simplify the fabrication facilities, and produce an uniform and dense thick film. To improve the critical current density of deposited films, the additive PEGs(Poly Ethylene Glycole) with the molecular weight of 600, 1000 and 3400 were used as chemical binders for the suspension solution. The organic additive (PEG) showed better effects to the properties of YBCO superconductor wire. The PEG improved the adhesion between superconductor particles and suppressed the crack on the surface, which enhanced the surface uniformity and density of YBCO deposited film. It was found that acetone suspension solution showed better deposition properties than the others. The samples fabricated in the solution with the additive, 8 vol.% of 1% PEG(1000), showed the highest critical current density measured as 2300~2400 A/cm² at 77 K, 0 T.

Key Words : Electrophoresis, Poly-Ethylene Glycol, Organic solution, YBCO wire

1. 서론

액체질소 온도(77 K) 이상에서 초전도 특성을 나타내는 Y-Ba-Cu-O계 산화물 초전도체의 발견으로 초전도성 세라믹들을 유용한 형태로 개발하기 위하여 많은 노력들을 기울이고 있다[1]. 세라믹 재료 고유의 특성인 깨지기 쉬운 성질과 고온 초전도체를 원하는 형태로 성형, 제작하기에는 많은 어려움이 따르기 때문에 이에 대한 제작 방법의 개선이 요구되고 있다. 또한 후막 제작 기술을

응용하여 다양한 기판의 표면에 초전도 물질을 코팅(coating)시키고자 하는 연구는 전자소자 뿐만 아니라 거대 규모의 전기전자부품 응용에까지 이점을 제공하기 때문에 광범위하게 연구되고 있다. 플라즈마 스프레이, 스크린프린팅, 졸-겔방식과 같은 기술들이 초전도체 후막을 제작하기 위하여 이용되었고, 이를 개선하고자 하는 많은 연구 또한 수행되고 있다[2,3]. 후막 제작 기법 중, 비교적 간단한 제조장치를 사용하여 균일하고 치밀한 후막을 형성할 수 있으며, 다양한 크기와 형태로의 전착 및 두께 제어가 용이하고, 제작 공정이 비교적 간단하여 장 선재의 양산공정에 적합한 가공기술인 전기영동전착(Electrophoretic Deposition: EPD)법을 이용한 제작방법이 개발되고 있다[4,5]. 본 연구는 전기영동전착법으로 임계전류밀도를 향상시키기 위하여 표면의 크랙 및 전착밀도의 최적화 연구를 수행하였다. 출발물질로 YBCO 초전도 분

* : 명지대학교 전자공학과
(경기도 용인시 남동 산 38-2,
Fax: 031-336-7244
Corresponding Author : dwshoh@mju.ac.kr)
** : 성덕대학 정보통신계열
2003년 6월 18일 접수, 2003년 7월 24일 1차 심사완료,
2003년 9월 30일 최종 심사완료

말을 사용하여 선재를 제작하였고, 전착 현탁용매로는 아세톤을 사용하였다. 첨가제로는 600, 1000, 3400의 분자량을 갖는 고분자 PEG를 사용하였으며, 각각의 분자량에 따른 후막의 밀도향상과 크랙 발생을 제어, 개선시키고자 하였다. 또한 PEG 분자량에 따른 최적의 전착전압과 전착시간을 제어함으로써 초전도 YBCO 후막의 표면구조 및 전착 밀도 향상을 통하여 임계전류밀도의 개선을 시도하였다.

2. 실험 방법

전착을 위하여 에탄올, 이소프로판올 및 아세톤 현탁용매에 YBCO 초전도 분말을 현탁시켜 사용하였다. 그림 1은 실험에 사용된 YBCO 분말의 제작공정 개략도이다[6].

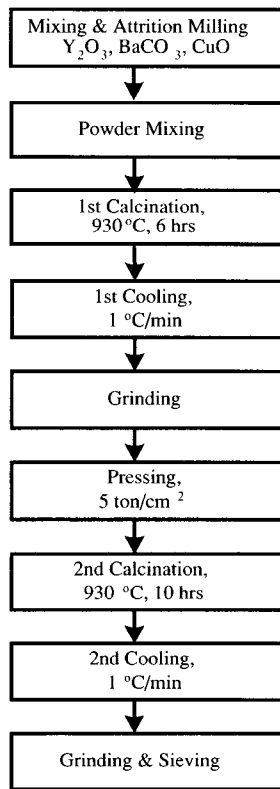


그림 1. YBCO 초전도 분말의 제작공정 흐름도.
Fig. 1. Flow chart of YBCO superconductor powder.

첨가제로 사용한 PEG는 분자량이 각각 600, 1000, 3400이며 1%의 PEG로 용매에 희석, 용해시킨 후, 4~12 vol.%의 비율로 각 현탁용 용매에 첨가하여 후막을 제작하였다. 모든 현탁액 제조는 상온에서 이루어졌으며, 최적의 분산상태를 유지시키기 위하여 초전도 YBCO 분말의 크기를 5 μm 이하로 제한하였고, 이를 위하여 마노유발에서 충분한 분쇄 과정을 거치고 난 후 5 μm 분양체로 분말을 거른 다음, 초음파 진동기를 이용하여 현탁시켰다. 전착전압은 100~400 V/cm로 하였고, 전착시간은 전착상태를 고려하여 30~240초 범위에서 전착하였다. 또한 (+)극에는 스테인레스망, (-)극에는 전착모재로 Ag(0.8 μm)선을 사용하였고, 제작된 시편은 910°C에서 15시간 동안 소결처리를 하였다[7,8]. 소결처리 후 400°C에서 72시간의 산소흡착과 서냉 과정을 통하여 초전도 시편을 제작하였다. 제작된 후막의 표면 특성을 관찰하기 위하여 Joel사의 SEM을 통하여 관찰하였고, 전체 측정범위 크기를 $\pm 3\mu\text{m}$ 로 고정된 Keithley사의 155 Null micro volt-meter와 30 V, 4 A까지 공급할 수 있는 전원 공급기를 사용한 4-단자법을 이용하여 임계전류를 측정 후 임계전류밀도 값으로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

에탄올을 현탁용매로 사용하여 제작한 시편은 100 V/cm의 d.c 전착전압으로 90초 동안 전착시킨 결과 약 10 μm 두께의 막을 얻었다. 이것은 그림 2(a)와 같이 입자의 크기에 비해 상대적으로 매우 얇은 막이 전착된 결과에 따라 전착표면의 미세한 크랙에도 전착막의 전류 밀도에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 측정된 전류밀도는 거의 0에 가까웠다. 그림 2(b)는 충분한 전착막을 제작하기 위하여 전착전압과 인가 시간을 늘려 시편을 제작하였다. 즉 200 V/cm에서 180초 동안 전착하여 약 25 μm 두께의 막을 얻었으나, 표면이 고르지 않고 많은 크랙을 동반하고 있어서 측정된 임계전류밀도는 불과 416 A/cm² 이었다. 이상의 결과로부터 에탄올 현탁용매의 경우 낮은 전기전도율 (1.35×10^{-9} S/cm, 25°C) 때문에 높은 초전도 특성값을 나타낼 수 있는 만큼의 충분한 두께의 막을 얻는데 어려움이 있다. 또한 초전도 특성을 전착 전압과 시간을 증가시켜 원하는 두께를 얻을 수는 있으나 표면의 크랙과 불균일성 때문에 전착을 위한 조건제어에 상당한 어려움이 따른다. 즉

YBCO 초전도 분말의 전기영동전착을 위한 용매로 에탄올 용매에서는 YBCO현탁 분말의 원활한 전착이 어려우며, 이러한 이유로 그림 2(c), (d)에서와 같이 PEG를 첨가한 경우에도 원활한 전착수행이 쉽지 않았다.

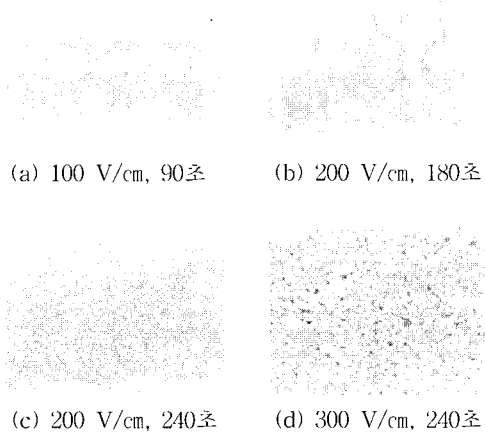


그림 2. PEG의 첨가 유무에 따른 에탄올용매 전착 YBCO 초전도후막의 표면 SEM 사진.
 Fig. 2. Surface SEM photograph of YBCO superconductor film deposited in ethanol solution without PEG (a), (b) and with PEG(M.W : 600) (c), (d).

한편, 그림 3은 이소프로판올을 현탁용매로 사용한 시편의 표면 사진으로, PEG를 첨가하지 않은 현탁용매에서의 YBCO 분말의 전착은 원활하게 이루어졌으나, 높은 제타전위로 인하여 표면현상이 균일하지 못하였으며 막의 두께에 관계없이 표면에 심한 균열현상을 보인다. 따라서 표면의 균열현상을 감소시키기 위하여 분자량이 600과 1000인 1% PEG를 일정량 첨가하여 후막을 제작하였다. PEG를 첨가한 경우는 PEG를 첨가하지 않은 경우에 비하여 표면 균열현상이 현저히 감소되었으며 매우 균일하였다. PEG 600과 1000의 비교는 PEG 1000에서 상대적으로 우수한 표면과 높은 임계전류밀도를 나타냈다. PEG 첨가량에 따른 임계전류밀도는 1% PEG 8vol.%를 첨가했을 때, 1,040 A/cm²를 얻을 수 있었다. 따라서 이소프로판올을 현탁용매로 사용한 경우 분자량이 1000인 PEG가 표면의 균열제거와 함께 임계전류밀도를 향상시키는데 효과적임을 확인할 수 있었다.

그림 4는 이소프로판올의 현탁용액에서 PEG의

종류 및 첨가량에 따른 임계전류밀도를 비교 분석한 그래프로, 1% PEG(1000) 8vol.%를 첨가한 조건에서 가장 우수한 특성을 얻었으며, 8vol.% 이상에서는 오히려 감소하는 특징을 보인다.

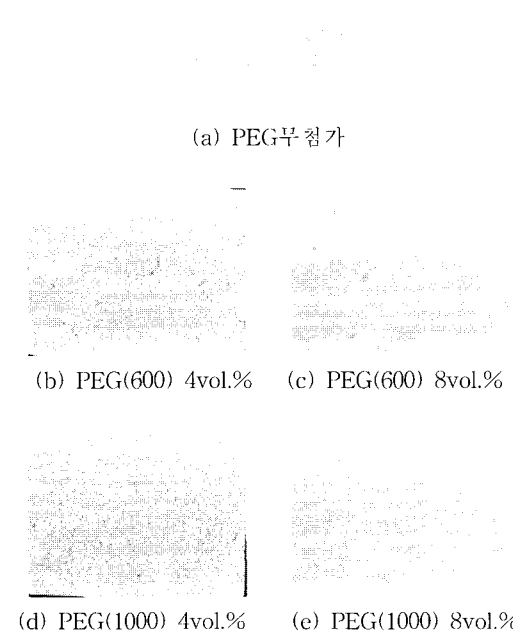


그림 3. PEG의 첨가에 따른 이소프로판올용매 전착 YBCO 초전도후막의 표면 SEM 사진.
 Fig. 3. Surface SEM photograph of YBCO films deposited in iso-propanol suspension solution with/without PEG.

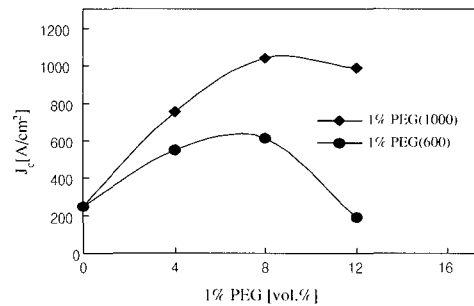


그림 4. 이소프로판올 현탁용액에서 PEG의 첨가량과 임계전류밀도 (200 V/cm, 30초).
 Fig. 4. PEG content and critical current density in isopropanol suspension solution. (200 V/cm, 30 s).

이와 함께 아세톤을 현탁용매로 사용하여 후막을 제작하였다. 이것은 앞의 여러 가지 경우에 비하여 가장 원활한 전착 현상을 나타냈다. 따라서 아세톤을 가장 적합한 전기영동전착용 현탁용매로 선정하였고, 이를 이용하여 분자량이 서로 다른 1% PEG를 일정비율로 현탁용매에 첨가하여 분자량에 따른 각 현탁용매에서의 전착조건을 설정하고, 상온에서 각각 100~400 V/cm, 30~120초로 설정하여 전착을 수행하였다.

그림 5는 아세톤 현탁용매에서 PEG를 첨가하지 않은 시편의 표면 SEM 사진으로 표면에 많은 균열과 기공이 있음을 볼 수 있다.

표면의 균열 완화를 위하여 현탁액에 분자량이 600, 1000과 3400인 1% PEG를 4~12 vol.% 첨가한 후 분자량에 따라 서로 다른 조건에서 시편을 제작하였다.

PEG 600을 사용한 경우는 전착조건에 관계없이 원활한 전착 결과를 얻을 수 없었다. 그 원인은 아세톤 용액에서 PEG 600이 쉽게 용해되지 않고 작은 입자로 남아서 현탁용액에 떠 있는 초전도 분말을 침강시키면서 미세한 PEG 입자들이 열처리 과정에서 연소되어 나가면서 많은 기공을 발생시키기 때문에 후막의 특성을 감소시키는 결과로 판단된다.



그림 5. 아세톤 용매에서 전착된 YBCO 초전도 후막의 표면 SEM 사진(200 V/cm, 30초).

Fig. 5. SEM photograph of film surface deposited in acetone suspension solution without PEG.

그림 6은 분자량이 각각 600, 1000, 3400인 PEG를 첨가하고 각각의 전착 조건을 달리하여 제작한 시편의 표면 SEM 사진으로 PEG 600을 제외한 PEG 1000 및 3400을 첨가하여 제작한 두 시편에서 표면의 균일성이 개선된 것으로 관찰되었다.

그러나 PEG 3400의 경우, 분자량과 점성이 상대적으로 크기 때문에 표면의 균열현상 제거에는 효과적이었으나, 막의 표면 균일성과 두께제어는 용이하지 못함을 확인하였다. 즉 모재의 아래쪽으로

갈수록 전착두께가 두꺼워지는 현상과 전착된 입자들이 중력에 의해 수직방향으로 흘러내리는 현상 및 전착후막의 표면 두께가 일정하지 못한 단점들이 첨가제로써의 적합성을 낮게 평가하는 결과로 판단된다.



(a) 400 V/cm, 120초



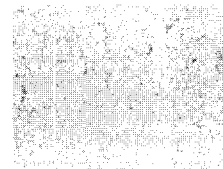
(b) 200 V/cm, 30초



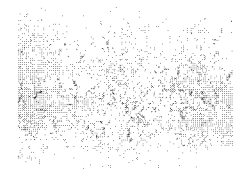
(c) 400 V/cm, 30초

그림 6. PEG가 첨가된 아세톤 용매에서 전착시킨 YBCO 초전도 선재의 표면 SEM 사진. (a)PEG 600, (b)PEG 1000, (c)PEG 3400.

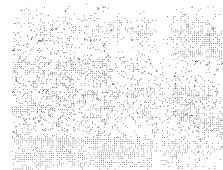
Fig. 6. Surface SEM photograph of films deposited in acetone suspension solution with (a) PEG(600), (b) PEG(1000), (c) PEG(3400).



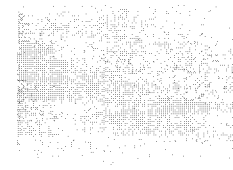
(a) 0 vol.%



(b) 4 vol.%



(c) 8 vol.%



(d) 12 vol.%

그림 7. 1% PEG 1000의 첨가량에 따른 전착 시편의 표면 SEM 사진 (200 V/cm, 30초).

Fig. 7. SEM views of samples with different content of PEG(1000) (200 V/cm, 30 s).

그림 7은 분자량이 1000인 PEG (1%)를 사용하여 첨가량의 변화에 따라 제작한 시편 표면의 SEM 사진이다. 0 ~ 12 vol.%의 첨가 범위에서 8 vol.%를 첨가한 경우가 가장 우수함을 볼 수 있다. 따라서 이 결과를 바탕으로 PEG 1000과 3400에 대하여 비교 실험을 수행하였다.

그림 8은 분자량이 서로 다른 1000과 3400인 1% PEG를 각각 0, 4, 8, 12 vol.% 씩 첨가하고, 200 V/cm에서 30초 동안 전착한 시편의 임계전류밀도 값을 측정된 결과이다. 분자량이 1000인 1% PEG는 8 vol.% 첨가하였을 때 가장 높은 값인 2354 A/cm²의 임계전류밀도를 측정하였다.

그리나 동일한 1% PEG(1000)을 12 vol.% 첨가한 후 200 V/cm에서 60초 동안 전착시킨 시편의 경우는 두께가 25 μm 이고, 임계전류밀도 값은 1560 A/cm²로 측정되었다. 분자량이 3400인 1% PEG를 4 vol.% 첨가하였을 때는 1% PEG(1000)을 4 vol.% 첨가했을 때와 비슷한 1360 A/cm² 이었으나, PEG(3400)의 첨가량을 증가시켰을 때는 오히려 임계전류밀도가 현저하게 감소하여 나타났다.

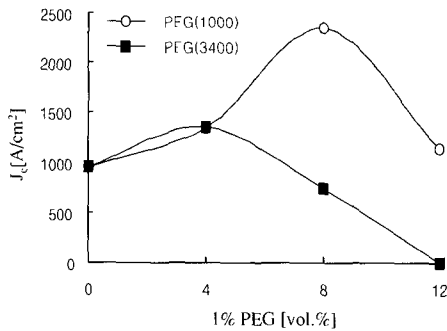


그림 8. PEG 첨가량과 임계전류밀도의 관계.
Fig. 8. The relations of PEG contents and critical current density.

그림 9는 PEG(1000)을 첨가제로 사용한 시편과 첨가하지 않은 시편의 임계전류밀도를 비교분석하기 위하여, 아세톤 용매에서 전착된 각 시편을 930℃에서 8시간 소결하여 400℃에서 산소흡착과정을 거친 시편의 임계전류밀도 값을 측정된 결과이다. PEG를 첨가하지 않은 시편은 두께가 20 ~ 25 μm일 때까지 임계전류밀도 값이 증가하였으나, 그 이상에서는 오히려 감소하였고, 1% PEG(1000)을 8 vol.% 첨가한 후 전착시킨 시편의 경우는 두께가 30 μm일 때까지 임계전류밀도 값이 증가한

후 감소하는 차이를 보였다.

PEG첨가 유무에 따른 시편의 T_c를 비교하기 위하여 PEG를 첨가하지 않고 25 μm 두께를 갖는 시편과 1%의 PEG(1000)을 8 vol.% 첨가하여 30 μm의 두께를 갖는 시편의 T_c를 각각 측정하여 그림 10에 나타냈다.

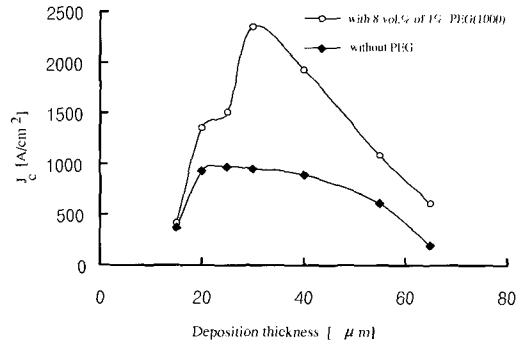


그림 9. 아세톤 현탁용매에서 전착시킨 시편의 두께와 임계전류밀도의 관계.
Fig. 9. The relations of deposition thickness and critical current density of samples deposited in acetone suspension solution.

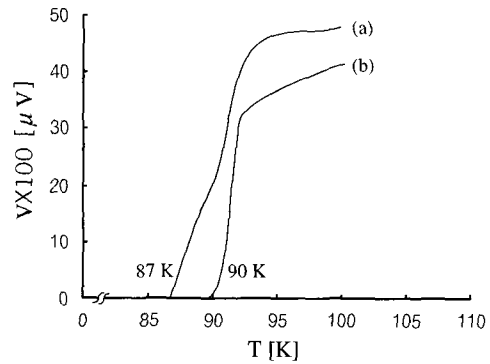


그림 10. 1% PEG(1000) 첨가 유무에 따른 후막 선재의 임계온도 (a) 0 vol.%, (b) 8 vol.%.
Fig. 10. Critical temperature of film thickness with/without 1% PEG(1000).
(a) 0 vol.%, (b) 8 vol.%.

그림 10에서와 같이 순수한 아세톤 용매에서 제작된 시편의 T_{c,zero}는 87 K, 1% PEG 1000 을 첨

가한 시편의 $T_{c,zero}$ 는 90 K로 나타났다.

임계온도는 주로 후막제작에 사용되는 초기 YBCO 분말의 특성에 의해 많은 영향을 받게 된다. 그러나 현탁용매에 첨가된 PEG에 의해 YBCO 후막의 밀도가 증가되고 표면의 균열현상이 감소된 것은 앞의 결과들로부터 확인되었으나, 이로 인하여 임계온도가 변화되어 나타나는 것은 단순한 현상의 차이만이 아닌 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문은 전기영동전착법을 적용하여 초전도 후막 선재의 임계전류밀도를 개선하기 위한 것으로, 현탁용매에 PEG를 결합 첨가제로 사용하여 후막의 표면 현상과 밀도를 개선시켜 초전도 후막의 임계전류밀도를 향상시키고자 하였다.

다양한 분자량을 갖는 PEG를 첨가한 현탁용매로부터 Ag 모선 위에 YBCO 초전도분말을 전착하고 초전도 후막 선재를 제작하여, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전기영동전착의 알코올계 현탁용매로 아세톤을 선정하여 PEG를 첨가하였을 때 전기영동 YBCO 초전도 전착막의 표면특성을 개선하였다.
2. 분자량이 1000인 1 % PEG를 8 vol.% 첨가하여 200 V/cm, 30초의 조건으로 전착한 시편에서 초전도 후막의 균열을 현저히 감소시켰다.
3. 분자량이 1000인 1 % PEG를 8 vol.% 첨가하여 200 V/cm, 30초의 조건으로 전착한 시편에서 가장 높은 임계전류밀도 값 2354 A/cm를 얻었다.

본 논문에서 사용한 PEG는 초전도 선재 표면의 기공 및 크랙 발생을 완화시키는데 크게 기여하였으며, 그 현상들을 현저히 감소시켜 전기영동전착 초전도 후막의 임계전류밀도를 크게 개선시키는 효과적인 역할을 분담하였다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동연구사업(과제번호: M6-0011-00-0043)과 KOFST의 Brain Pool(022-3-7) 사업 지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사할 드립니다.

참고 문헌

- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Phy. Rev. Lett.*, Vol. 58, No. 9, p. 908, 1987.
- [2] Shinichi Sugiyama, Akira Takagi, and Kaoru Tsuzuki, "(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ films by multiple electrophoretic deposition/sintering processing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 9B, p. 2170, 1991.
- [3] Soh D., Shan Y., Park J., Li Y., and Cho Y., "Preparation of YBCO superconducting thick film by electrophoresis", *Physica C*, Vol. 337, No. 1-4, p. 44. 2000.
- [4] Hideyuki Negishi, "Preparation of TB(S)CCO superconductor coating by electrophoretic deposition method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p. 4302, 1996.
- [5] 소대화, 박정철, 이영매, 추순남, "Preparation of YBCO superconducting wire by electrophoretic thick film deposition", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 10호, p. 937, 1999.
- [6] Soh Deawha and Korobova Natalya, "Peculiarities of SHS and solid state synthesis of ReBa₂Cu₃O_{7-x} materials", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 3호, p. 275, 2002.
- [7] Soh Deawha, Fan Zhanguo, and Gao Weiyang, "Zone-melting process of NdBaCuO under low oxygen pressure", *Trans. on EEM*, Vol. 3, No. 2, p. 24, 2002.
- [8] Dea-Wha Soh and Fan Zhan-Guo, "Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} bulk superconductor by zone-melt process", *Trans. on EEM*, Vol. 3, No. 3, p. 21, 2002.