
측면보조전계 인가 전기영동전착 초전도후막

전용우* · 소대화** · 조용준**

Superconducting Thick Film by Lateral Field Assisted EPD

Yongwoo Jeon* · Deawha Soh** · Yongjoon Cho**

요 약

전기영동전착법은 제작장치와 공정이 간단하고 두께제어 및 다양한 형태의 초전도 막과 선재 제작이 가능한 경제적 효율성과 기술적 장점을 가지고 있다. 본 논문에서는 전착공정 개발을 통한 분말의 치밀성 및 배향성 향상을 위한 최적화 방안과, 건조 및 열처리 과정에서의 크랙 및 기공현상과 같은 문제점을 극복할 수 있는 균일한 표면의 확보에 관한 연구를 수행하였으며 전기영동전착 초전도 후막 테이프 제조를 위한 공정의 최적화 방안에 대하여 연구하였다.

YBCO 초전도 후막의 균일한 표면과 초전도특성 향상을 위한 공정개선방법으로는 수직방향 교류전계 인가 방식을 적용한 시스템을 최초로 개발하여 전기영동전착 공정에 적용하였다.

본 연구에서 제안한 수직방향 교류전계 인가 방식은 경제적 효율성을 위하여 60 Hz의 25~120 V/cm의 상용전원을 사용하였으며, 제작된 후막은 기공과 크랙현상이 제거된 균일한 후막으로 여기서 얻어진 대표적인 특성 값들은 임계온도($T_{c,zero}$) 90 K, 임계전류밀도 3419 A/cm²의 값을 얻었다. 직류전착전계만을 사용하여 제작된 후막의 임계전류밀도인 2354 A/cm²에 비하여 45% 이상 향상된 특성을 확보하였다.

ABSTRACT

Although the electrophoretic deposition method has the advantage of simple processing procedure, less fabrication facilities, and easier control for deposition thickness and wire length, providing economical and technical merits, it also has the disadvantages of cracking and porosity phenomena, requiring an improved processing method for higher particle density and constant particle orientation. We have developed an optimization method to increase the particle density and to unify its orientation, and have performed a study to overcome the cracking and porosity problems in the fabricated superconductor.

In order to improve the surface uniformity and the conduction properties of the fabricated YBCO thick films, a system that applies alternate voltage vertically has been developed for the first time and applied to the electrophoretic deposition process. The applied alternate electric field caused a force to be exerted on each YBCO particle and resulted in a rotation of the particle in the direction of applied electric field, accomplishing a uniform particle orientation. We name this process as the shaky-aligned electrophoretic deposition method.

For commercial utilization and efficiency, in this dissertation, alternating voltage of 60 Hz and 25~120 V/cm 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.

키워드

electrophoretic deposition method, applied alternate electric field, shaky-aligned, YBCO

1. 서 론

전기영동전착법을 이용한 초전도 막의 제작공정에서 요구되는 중요한 핵심기술 중의 하나는 현탁액내의 초전도 분말 전착시 입자의 방향성과 전착밀도를 향상시킴으로써 초전도 특성을 향상시키는 것이다. 이는 다른 후막 제조를 위한 공정기술에서도 매우 중요하게 요구되는 기술 요소로 작용되고 있으며, 전착입자의 방향성과 치밀성을 위한 연구들이 매우 활발하게 진행되고 있다[1].

초전도 선재 및 후막제조를 위한 공정 중 전기영동전착(EPD: Electrophoretic Deposition)법은 타제조기술에 비하여 비교적 간단한 제조장치와 공정으로 균일하고 치밀한 전착후막을 형성할 수 있다는 점과 상온에서 이루어지는 습식공정의 장점과 함께 다양한 크기와 형태 및 두께 제어가 용이하고, 장 선재의 양산공정에 적용할 수 있는 가능성 등의 이유로 EPD 공법의 기술개발 노력이 꾸준히 시도되고 있다[2].

전기영동전착법은 외부로부터 인가되는 전착 전압으로 직류전착(direct current) 전계만을 이용하는 전착기법의 연구가 주류를 이루어 왔다. 그러나 최근에는 전착 전압에 의해 형성되는 초전도 분말의 전착 형태를 개선함으로써 초전도 선재에 호르는 초전도전류를 증가시킬 수 있는 기술 연구도 새롭게 시도되고 있다[3].

따라서 전착공정에서 기술적 중요성을 고려하여, 본 논문에서는 초전도체의 대표적인 특성인 임계전류밀도를 향상시키기 위하여 기존의 전기영동전착 기법에서 적용하던 직류 인가전계[4] 이외에 교류(alternating current)전계를 인가하는 측면보조전계인가 전착 기술을 개발 적용하였다.

즉, 전기영동 전착 시 발생하는 전착분말의 무질서한 전착상태의 입자들을 일정한 방향으로 정렬시켜 전착하여 입자의 배향성(orientation)과 전착밀도를 향상시킴으로써 초전도 전착막의 임계전류 특성(밀도)을 개선시킬 수 있는 전착기법을 연구, 개발하였다[5].

II. 실험방법

1. 전기영동 현상

전기영동현상은 용매 속에 분산된 하전입자나 이온입자의 표면에 발생하는 전기 이중층[4]에 의해 일어나는 현상으로써 미립자의 용액계면에 전기 이중층이 발생할 경우, 입자 표면이 양 또는 음으로

하전되고, 전극을 통하여 전기장을 인가하면 입자들이 표면의 전하와 반대의 극성을 띠는 전극을 향해 이동하여 전착된다.

전기영동과정에서 전위구배가 일정할 때 전기영동 전착전류가 크다는 것은 전해질로 인해 저항(Rs)이 감소한다는 것을 의미하며, 따라서 실제로 전기영동전착에 참여하는 전해질의 양이 줄어들었다는 것을 알 수 있다. 즉, 전기영동전착전류가 클수록 전착에 기여하는 H⁺이온이 입자의 제타전위에 기여하는 이온보다 많다는 것을 알 수 있다.

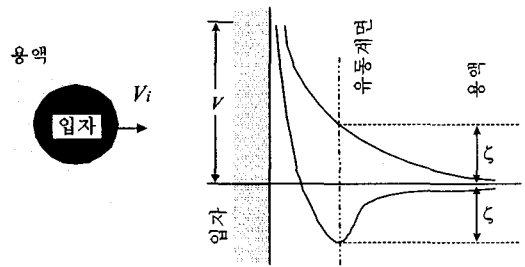


그림 1. 입자의 전기영동과 ζ전위
Fig. 1. Electrophoresis of particles and zeta potential.

전기영동전착법은 콜로이드 상태 혹은 그에 가까운 입자(2~4 μm)를 분산매 중에 분산 현탁된 상태로 유지시키고 전극을 이용하여 도전을 시키면 전하를 띤 입자가 전극에 석출되는 원리를 이용한 것이다. 이때 전착에 필요한 전압을 인가하면 그림 2에서와 같이 전극간의 전위는 물질 이동에 필요한 전위구배를 유지하게 된다.

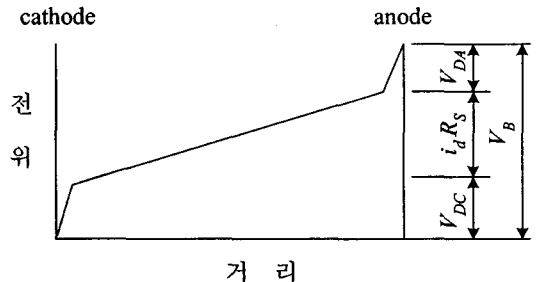


그림 2. 전기영동전착에서 이상적인 전위 구배
Fig. 2. Ideal potential gradient on electrophoretic deposition.
V_{DC}, V_{DA} : deposition potential of cathode and anode, V_B : applied voltage, R_s : resistance of solution, i_d : current

2. 시료제작

YBCO 시료분말을 제작하기 위하여 초전도체 Y1Ba2Cu3O7-x의 각 원소의 몰 비에 따라 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3으로 계산하여, Y2O3, BaCO3, CuO를 각각의 몰 비에 따라 전자 저울로 측정후, 마노유발에서 약 2시간 동안 충분히 혼합하였다. 혼합한 시료를 930℃의 온도에서 6시간 동안 1차 하소하였다. 1차 하소가 끝난 시료를 평균 4μm의 입자크기로 분쇄, 혼합하였다. 혼합된 시료를 5 ton/cm²의 압력으로 직경 10 mm, 높이 4 mm인 펠렛 형태로 성형한 후, 930℃의 온도에서 24시간 2차 하소를 하였다. 2차 하소가 끝난 펠렛 형태의 시료를 평균 4 μm의 입자 크기로 재 분쇄하여 현탁액내의 전착 분말로 사용하였다. 그림 3은 YBCO 초전도 분말 제작과정을 나타냈다.

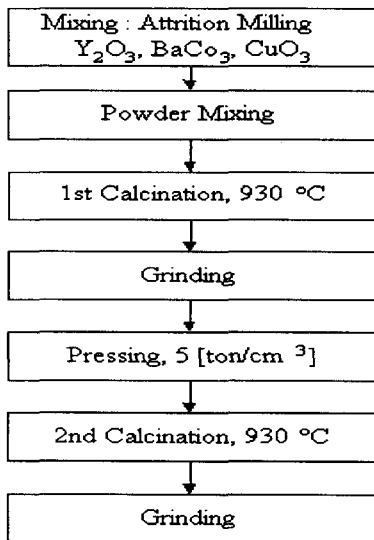


그림 3 YBCO 분말제작의 흐름도
Fig. 3. Blockdiagram of YBCO powder preparation

3. 전기영동전착장치

전기영동전착 장치의 기본 구조는 그림 4와 같이 제작 설계하였다. Ag선을 (-)전극으로 사용하였으며, 전착모재인 (-)전극 주위에 균일한 전계 분포가 형성 유지되도록 하기 위하여 원통형태의 스테인레스 망울(+극, 1.0φ)을 고정시켰다. (-)전극과 (+)전극간의 거리는 1 cm로 고정하스테인레스 망 구조의 (+)전극 길이는 6 cm로 제작하였다. 현탁액용기는 7 cm의 길이와 3 cm의 지름을 갖는 원통형의 전착조를 사용하였다.

교류전계 인가를 위한 전극간의 거리는 1 cm로 전착전계 인가방향의 90° 방향에서 인가할 수 있도록 제작하였고 전착전극으로는 테이프 형태의 Ag 모재를 사용하였다.

전착전계 이외에 교류전계가 병행 인가되므로 전착전계와 교류전계 사이의 전압의 크기 및 입자의 형상에 따른 거동과 그 응답성 및 그에 따른 교류전계의 범위를 60 Hz의 상용전압으로 국한하였다.

그림 4와 같이 설계한 전기영동전착 장치를 이용하여 YBCO 초전도 분말을 용액에 현탁시켜 테이프 형태의 Ag 모재에 전착전압을 인가하여 전착방향으로 200 V/cm의 직류전착전계를 형성하고, 동시에 25~120 V/cm의 교류전계를 인가하여 초전도 전착후막 시편을 제작하였고, 제작된 후막시편의 분석 결과를 바탕으로 교류전계 유도전착 효과를 확인하였으며 전착전계만을 단독으로 사용하였을 때 발생하는 문제 해소의 가능성을 입증하고자 하였다.

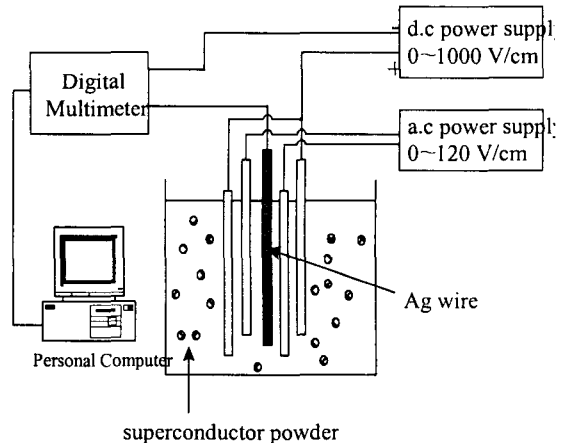


그림 4. 보조전계를 이용한 전착 장치의 개략도
Fig. 4. Schematic diagram of electrophoretic deposition system.

전착전류 변화를 측정하기 위한 장치는 디지털 멀티미터로 측정된 전착전류의 변화를 컴퓨터를 이용하여 처리한 다음 그래프로 재현시켜 시간 변화에 대한 전착전류의 변화를 측정하였다. 초전도 후막제작 방법은 DC전압을 100 V/cm에서 1000 V/cm까지 조건에 따라서 인가하여 초전도체 분말을 전착시킨 후, 930℃에서 24시간 동안 열처리하였다. 그림 5는 본 실험에 적용된 소결온도 프로그램을 나타냈다

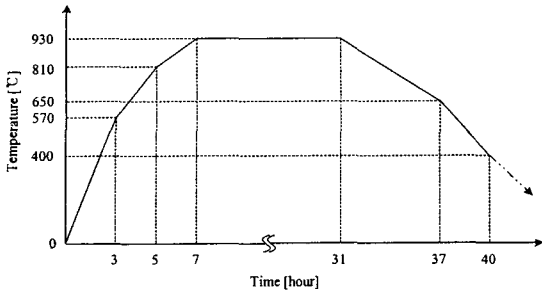


그림 5. YBCO 후막 시편의 열처리 온도 프로그램
Fig. 5. Heat-treatment program for YBCO thick film.

III. 결과 및 고찰

전계인가 방식에 따른 전착후막의 특성을 비교, 분석하기 위하여 먼저 아세톤 용액에서의 전착전계 인가방식과 보조전계 인가 방식으로 제작 하였으며 각 조건별로 제작된 후막시편을 액체질소 온도 하에서 4단자법을 이용하여 임계전류를 측정하였으며 교류전계 인가조건에 따른 후막의 임계전류밀도 특성 및 분포를 조사 분석하였다.

표 1. 아세톤 현탁용매에서 전착시킨 시편의 두께와 임계전류밀도의 관계

Table 1. Measured value of deposition thickness and critical current density of samples deposited within acetone suspension solution.

전계인가 조건 [V/cm]	후막두께 [μm]	임계전류밀도 [A/cm ²]	
		1% PEG(1000) 8 vol.%	PEG 무첨가
직류전착전계 (DC): 200 [V/cm]	18	426	401
	20	1398	923
	25	1513	1019
	30	2358	967
	40	1827	897
	55	1125	674
	65	1243	208

표 1은 기존 초전도후막 공정기술이 적용된 방식으로 직류전착전계 인가방식으로 제작된 후막의 초전도 특성을 나타냈다. 순수 아세톤 현탁용매에

서의 전기영동전착은 원활하게 이루어졌으나 알콜계열의 강한 휘발성 때문에 기공현상과 함께 미세균열 현상이 발생하는 균일하지 못한 후막을 얻었으며 이로 인하여 PEG를 첨가하지 않은 조건에서 최고 1019 A/cm² 임계전류밀도 특성은 나타났다. 따라서 후막의 표면특성을 개선시키고 임계전류밀도를 향상시키기 위하여 무기물 및 유기물 첨가제인 PEG를 첨가하여 전기영동전착을 수행하였으며 1% PEG(1000)를 8 vol.% 첨가한 아세톤 용매에서 2358 A/cm²의 임계전류밀도 값을 얻었다. PEG를 첨가하지 않은 시편은 두께가 25 μm일 때까지 임계전류밀도 값이 증가했으나, 그 이상에서는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 1% PEG(1000)을 8 vol.% 첨가하여 전착시킨 시편은 두께가 30 μm일 때까지 임계전류밀도 값이 증가했고, 그 이상에서는 감소하는 것으로 나타났다. 표 2에서 알 수 있듯이 교류전계 100 V/cm의 조건에서 가장 높은 임계전류밀도를 형성하였다. 이는 초전도 후막의 특성 향상을 위한 교류전계의 인가 조건으로는 100 V/cm에서 가장 높은 임계전류밀도 값을 갖는 최적 조건을 나타냈다.

표 2. 교류전계 변화에 따른 임계전류밀도
Table 2. Value of critical current density with variation of AC field assisted voltage.

인가교류전계 [V/cm]	전착후막두께 [μm]		임계전류밀도 [A/cm ²]	
	최고치	최저치	최고치	최저치
25	56.6	48.2	1473	1297
50	44.8	38.7	2460	2188
75	32.5	26.2	3125	2903
100	28.7	22.3	3419	3347
120	23.4	17.8	2872	2655

표 1과 표 2에 나타난 임계전류밀도를 비교하면 교류전계 인가 방식에서 제작된 후막시편의 경우 교류전계를 인가하지 않은 후막시편보다 임계전류밀도가 전체적으로 상승되는 결과를 보이고 있는데, 이것은 교류전계의 영향으로 후막의 초전도 특성 저하요인인 기공 및 크랙발생을 최소화 한 결과로 판단된다. 즉 전착과정에서 교류전계가 분말입자들을 진동 시켜 정렬된 상태로 전착되면서 입자간의 전착면적과 전착밀도를 증가시킴으로 인하여 건조 열처리과정에서 발생하는 기공과 크랙발생을 억제하는 것으로 판단된다.

그림 6은 표 2에서와 같이 나타난 특성을 그래프 형태로 분석한 결과이다. 교류전계인가 방식에서 제작된 초전도 후막의 교류전압에 대한 두께 변화와 임계전류밀도의 관계를 나타냈다. 전착후막 두께의 변화는 교류전계 크기에 따른 영향으로, 전계의 세기가 클수록 전착후막의 두께는 얇아지는 것을 알 수 있다. 후막의 두께가 32.5 μm 이상과 20 μm 이하의 두께에서는 임계전류밀도 특성이 3000 A/cm^2 이하로 얻어졌다. 3000 A/cm^2 이상의 임계전류밀도 값을 나타내는 교류전계 인가 범위는 75~100 V/cm 이며 전착후막의 두께범위는 평균 20~33 μm 임을 확인하였다. 직류전착전계 200 V/cm 와 교류전계 100 V/cm 를 혼합 인가하였을 때 $T_{c,zero}$ 와 임계전류밀도는 각각 90 K, 3419 A/cm^2 로 측정되었다. 이는 전착전계만을 인가하여 제작된 후막의 임계전류밀도는 조건에 따라 426~2358 A/cm^2 로 큰 변화요인을 가지고 있으나, 혼합전계방식에서는 전체적으로 상승된 결과 값을 보인다. 즉, 선행연구과정에서 직류전계인가 방식에서 확인된 2354 A/cm^2 에 비하여 1000 A/cm^2 이상 증가한 것으로 선행결과 대비 45% 이상 향상된 결과를 얻었다.

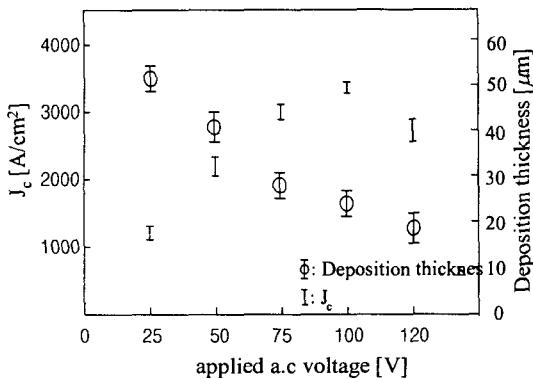


그림 6. 측면보조전계에 따른 임계전류밀도 분포
Fig. 6. Critical current density distribution of variable AC field assisted voltage.

그림 7은 PEG를 첨가하지 않고 교류전계를 2 5~120 V/cm 범위에서 단계적으로 가변 하였을 때의 후막표면의 SEM 표면 관찰 사진으로 교류전계 100 V/cm 인가조건에서 가장 양호한 후막표면을 얻을 수 있었다. 배향전착 효과를 위한 교류전계 인가는 교류전계를 인가하지 않은 경우보다 향상된 후막을 얻을 수 있으나, 인가전계의 크기에 따라

그 조건이 크게 달라지는 현상을 확인하였다. 교류전계 25 V/cm 에서는 낮은 전압으로 분말입자의 방향성을 제어하는데는 큰 영향을 미치는 못하는 것으로 판단되며, 100 V/cm 까지 전압이 높아짐에 따라 입자의 고른 전착이 이루어지는 추이를 나타낸다. 100 V/cm 이상에서는 오히려 입자의 과도한 진동현상으로 인하여 고른 전착을 방해함으로써 20 μm 이하의 두께와 함께 오히려 특성 저하 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

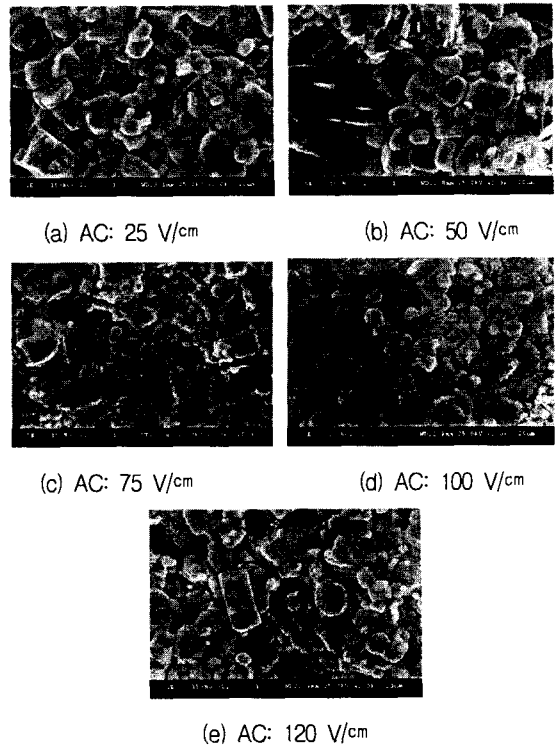
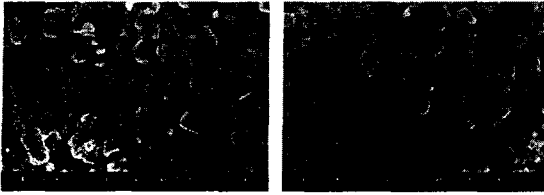


그림 7. 교류전계 인가 전착 후막 표면 SEM 사진
Fig. 7. SEM photographs of an AC field assisted deposition thick film.

그림 8은 , 1% PEG(1000) 8 vol.%를 첨가하여 제작한 샘플과 PEG를 첨가하지 않고 직류전착전계 200 V/cm , 교류전계 100 V/cm 의 조건에서 제작한 샘플을 비교한 사진으로 교류전계를 인가하여 제작한 시편의 전착형태가 양호한 것을 확인할 수 있다.



(a) PEG(1000) 8 vol.% (b) PEG무첨가

그림 8. 교류전계를 인가한 전착 후막 표면 SEM 사진

Fig. 8. Surface SEM photographs of thick film deposited with an AC field assisted method.

직류전착전계 방식인 기존방식의 공정에서 PEG의 첨가는 균일한 후막을 얻음으로써 어느 정도의 특성을 향상시키는 효과를 얻었으나 교류전계인가 방식보다는 우수하지 못함을 알 수 있다. 이는 교류전계인가방식이 입자의 배향전착특성으로 인하여 첨가제의 역할 없이도 첨가제를 사용하여 제작된 후막의 표면보다 균일한 후막표면과 우수한 전기적 특성을 확보할 수 있었다.

IV. 결 론

전기영동전착법에 의한 초전도후막 제작을 위한 최적화된 공정기술방안으로 측면보조전계 인가 방식을 적용하였다.

직류전착전계 200 V/cm, 교류전계 100 V/cm를 인가하여 제작한 YBCO초전도 후막의 경우 각각 90 K, 3419 A/cm² T_{c,zero}와 임계전류밀도 특성을 얻었다.

전기영동 전착법에 의한 초전도 후막의 특성을 향상시키기 위한 제작 방법으로 교류전계인가 방식을 제안 적용하였으며, 전착전계만을 사용하여 제작된 후막과의 비교 분석을 통하여 교류전계인가 방식의 우수성을 확인하였다.

따라서 본 연구의 결과로부터 YBCO 초전도체 후막 제작기술로 보조전계인가 방식의 전기영동전착법을 이용함으로써 YBCO 후막의 임계전류밀도를 보다 더 향상시킬 수 있었다. 그 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] T. Kiyoshi, K. et al. NIRM R&D program

on HTS coils for 1GHz NMR spectrometer, ICEC16/ICMC proc. p. 1999

- [2] 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. p. 1643, 1995.
- [3] 소대화, 전용우, "보조전계를 이용한 전기영동 초전도 막의 제작" 한국전기전자재료학회지, 16권, 2호, p 157, 2003
- [4] 소대화, 이영매, 임병재, 전용우, 코로보바 나탈리아, "폴리머를 첨가한 현탁용매에 따른 초전도 후막의 표면특성", 한국전기전자재료학회 추계학술대회논문집, Vol. 13, No. 1, p. 503, 2000.
- [5] D. W. Soh, J. C Park, N. Korobova, and Y. M. Li, "Influence of additives and control of cracking on superconducting wire by electrophoresis", ICEIC2000, p. 588, 2000

저자소개

전용우(Yong-Woo Jeon)



1992년 명지대학교 공과대학 전자공학과 공학사
1994년 명지대학교 대학원 전자공학과 공학석사
2003년 명지대학교 대학원 전자공학과 공학박사

1997년 ~ 현재 성덕대학 정보통신계열 교수
※관심분야 : 1) 고온초전도체 응용기술, 2) 반도체 공정 및 재료

조용준(Yong-Joon Cho)



1997년 명지대학교 공과대학 전자공학과 공학사
1999년 명지대학교 대학원 전자공학과 공학석사
2004년 명지대학교 대학원 전자공학과 공학박사

※관심분야 : 1) 고온초전도체 응용기술, 2) 반도체 공정 및 재료



소대화(Dea-Wha Soh)

1972년 한양대학교 공과대학 전
기공학과 공학사,
1975년 명지대학교 대학원 전자
공학과 공학석사
1987년 경희대학교 대학원 전자
공학과 공학박사

1997년 러시아 국제고등교육과학원(IHEAS) 원사

1979년~현재 명지대학교 전자공학과 교수

※관심분야 : 1) 고온초전도체 응용기술, 2) 반도체소자 및 재료, 3) 환경전자공학