



## Bi<sub>2212</sub> 초전도체와 In 계열 solder의 soldering에서 Ag precoating의 영향

장지훈<sup>a\*</sup>, 김상현<sup>a</sup>, 신승용<sup>a</sup>, 이용철<sup>b</sup>, 김찬중<sup>c</sup>, 현옥배<sup>d</sup>, 박해웅<sup>a</sup>

<sup>a</sup>한국기술교육대학교 신소재공학과, <sup>b</sup>우리소재 주식회사, <sup>c</sup>원자력연구소, <sup>d</sup>전력연구원

### Influence of Ag Precoating of Bi<sub>2212</sub> Superconductor-In Base Solder Soldering

Ji-Hoon Jang<sup>a\*</sup>, Sang-Hyun Kim<sup>a</sup>, Seung-Yong Shin<sup>a</sup>, Yong-Chul Lee<sup>b</sup>,  
Chan-Joong Kim<sup>c</sup>, Ok-Bae Hyun<sup>d</sup>, Hae-Woong Park<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Korea University of Technology and Education, Materials Science Engineering  
307 Gajeon-ri Byungcheon-myon Cheonan Chungnam 330-708, Korea

<sup>b</sup>Woorisojae Company, Hanyang Business Incubator 213, 1271 Sa1-dong, Sangrok-gu, Ansan-si,  
Kyunggi-do 426-791, Korea

<sup>c</sup>Korea Atomic Energy Research Institute, Yuseong, Daejeon 305-353, Korea

<sup>d</sup>Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Mon-Ji Dong Yuseong Gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received 7 February 2006 ; accepted 30 March 2006)

#### Abstract

In this study, In-base solder was applied to the interface between Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>(Bi<sub>2212</sub>) superconductor and Cu-Ni shunt metal at the temperature lower than 150°C. Most of the cases, Bi<sub>2212</sub> superconductor was precoated with Ag by electroplating in order to improve the contact properties of the solder layer. When the superconductor was directly soldered on to the superconductor, the solder was easily separated without external force. The shear strength of the contact between superconductor and shunt metal increased from 69.2 kgf to 74.4 kgf and 80.1 kgf, as the current density of the Ag electroplating was changed from 63 mA to 96 mA and 126 mA, respectively. The contact strength also increased to 49.9 kgf and 69.2 kgf when thickness of the electroplated Ag layer increased to 5 μm and 10 μm, respectively.

*Keywords:* PTC, Superconductor, Soldering, Electroplating, Solder, Bi<sub>2212</sub>, In, Ag, Precoating

## 1. 서 론

초전도 전력기술의 적용이 현실화됨에 따라 초전도 기기 보호 및 안전을 위한 저온 스위칭 소자(PTC : Positive Temperature Coefficient)의 개발이 필연적으로 요구된다. 스위칭 소자란, 전류의 변화에 따라 저항이 변화하는 것으로, 전류가 급격히 증가하게 되면 저항이 증가하여 전류를 차단하는 특징을 총칭하여 일컫는 것으로서, 전자산업에서는 회로보호용으로 널리 사용되는 부품소자이다. 그러나 대용량의 전력계통에서는 특수한 스위칭 소자를 사

용하여야 하는데, 최근 스위칭 소자에 전기적 통전성이 뛰어나고 한류제어기능이 우수한 고온 초전도체를 적용한 초전도 한류소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1)</sup>. 고온 초전도체를 적용한 초전도 한류소자는 초전도체의 큰 임계전류밀도(10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>)를 활용하며, 초전도체 제조기술과 초전도체와 션트(Shunt)금속을 결합해주는 접합기술이 개발에 있어서 중요한 핵심기술이다.

초전도체를 한류기 소자에 응용하기 위해서는 저온접합 기술과 접착강도의 향상 및 접합계면의 전기적 저항이 낮아야 한다. 이를 위해서는 초전도 한류소자에 사용되는 Bi<sub>2212</sub> 초전도체는 고온에서 초전도상의 불안정으로 인하여 초전도 특성이 손상될

\*Corresponding author. E-mail : iklos21@empal.com

수 있으므로 150°C 이하의 접합공정이 필요하다. 본 연구에서는 이러한 기술적 요구를 해결하기 위해, 용점이 낮은 In 계열의 재료를 사용하여 솔더링(soldering)공정으로 초전도체와 선트금속을 접합하였으며, 초전도체 보호 및 접합강도 증가를 위하여 초전도체 상에 Ag를 전기도금하여 코팅층을 형성하는 방법을 사용하였다.

솔더링은, 두 재료보다 녹는점이 낮은 금속이나 합금을 용융·접합하는 공정으로 공정비용이 비교적 저가이며, 접합법이 간단하여 대량생산이 가능한 장점이 있다. 특히 저온에서 단시간에 이뤄지므로, 열에 약한 부품들의 손상없이 접합이 가능하다. 솔더링에는 일반적으로 Pb를 이용한 솔더링이 행해지는데, 최근 산업사회에서는 환경규제와 관련하여 Pb를 대체하여 무연 솔더링 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 솔더링은 재료에 따라 그 공정온도가 결정되는데, In계열 솔더는 낮은화합물 용점(110°C~120°C)을 갖는 대표적 재료로 알려져 있다. 솔더링 재료는 공정온도가 약 110°C~120°C 정도로, 저온접합이 가능한 장점이 있다<sup>2,4)</sup>.

그러나 초전도체와 선트금속의 솔더링을 직접 행하는 경우, 초전도체(세라믹)와 솔더링 재료(금속)의 계면에서 접합은, 접합온도가 저온인 관계로 화학적 반응에 의한 접합이 이루어지기 보다는 초전도체의 표면을 따라 솔더링 재료가 스며들면서 정착하는 앵커링(Anchoring)의 효과에 의한 정착이 이루어지면서 계면에서 기계적 접합강도가 낮은 값을 가지며, 전기적 접촉저항도 증가하는 것으로 알려져 있다. 접합면 위에 금속층을 형성시킬 경우, 계면에서의 젖음성이 증가하고 계면간 접촉저항은 급격히 감소되어, 결과적으로, 초전도체 특성을 파괴하지 않으면서 접합강도를 향상시킬 수 있다<sup>5,7)</sup>. 따라서 초전도체의 특성을 파괴하지 않으면서 접합강도를 향상시킬 수 있도록 전기도금법을 사용하여 Ag를 도금하였다. 일반적으로 Ag는 고온 초전도체와 정합반응이 일어나지 않는 유일한 금속으로, 열적 전도율이 높으며, 초전도체의 특성을 손상시키지 않으며 전도성이 우수한 금속으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 초전도 한류소자에 적합한 Bi<sub>2212</sub> 초전도체를 제조하고, 초전도체상에 전기도금법으로 Ag코팅을 실시하였다. 이 때, 전류밀도의 차이 및 도금층 두께에 따른 접합특성 변화를 관찰하기 위하여, 초전도체 각각의 시편에 대한 인장강도, 전단강도 평가 및 계면분석을 실시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 초전도 pellet 제작

실험에 사용된 초전도체는 Bi(2)+Sr(2)+Ca(1)+Cu(2)+O( $\chi$ ) 조성의 혼합분말을 사용하여 분말야금법으로 지름 20.05 mm, 높이 3.3 mm, 표면적 315 mm<sup>2</sup>의 pellet 형태로 제작하였다. 제조방법은, 각각의 분말을 볼밀을 이용하여 혼합한 후, 프레스를 이용하여 700 psi 압력으로 분말을 압축하여 pellet 형태로 성형 후, CIP공정을 통하여 분말의 밀도를 증가하였으며, 840°C로 8시간 동안 O<sub>2</sub> 분위기에서 소결 및 산소주입을 실시하였다.

그림 1은 상기방법으로 제조한 pellet 형태의 초전도체이다.

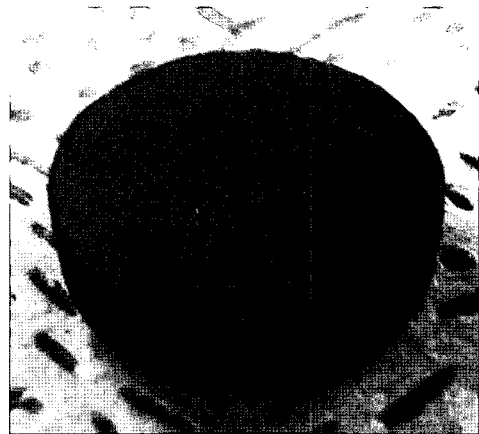


Fig. 1. Superconductor pellet.

### 2.2 전기도금

전기도금은 양극은 99.95% 전기도금용 Ag판을 사용하였고, 음극은 상기방법으로 제조한 초전도체를 사용하였는데, 이때 원하는 부분만 도금이 될 수 있도록 마스킹하였다.

도금조는, 전기도금시 도금액의 농도구배가 생기지 않도록 마그네틱교반기를 사용하여 500 rpm으로 교반하였으며, 온도 컨트롤러를 사용하여 도금액 온도를 30°C로 유지하였다.

도금액은 솔더링 특성에 있어서, 전류밀도 변화에 따른 도금층 특성 변화의 영향을 분석하기 위해 무침가제 욕을 사용하였다.

표 1은 Ag 도금공정 조건이다. Ag 도금공정은 도금 및 시험조건을 설정하기 위한 예비실험으로, 표 1(a)와 같은 조건에서 은도금을 시행한 후, 인장강도를 측정하였으며, 이 결과를 바탕으로 Ag 도금공정을 두 단계로 나뉘어 실시하였다. 첫단계는 균일 핵생성 단계로, 전류밀도 700 mA에서 4분 30초 동안 도금하였다. 이는 한계전류밀도에 가까운 전

Table 1(a). Tensile strength testing condition

1st current density	700 mA	2nd current density	63 mA
Temperature	30°C	Thickness	5 μm, 10 μm, 15 μm
Solution	AgCN(37.5 g/l) + NaCN(60 g/l) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (60 g/l)		

Table 1(b). Current density condition of Ag electroplating

1st current density	700 mA	2nd current density	63 mA, 96 mA, 126 mA
Temperature	30°C	Thickness	10 μm
Solution	AgCN(37.5 g/l) + NaCN(60 g/l) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (60 g/l)		

Table 1(c). Thickness condition of Ag electroplating

1st current density	700 mA	2nd current density	63 mA
Temperature	30°C	Thickness	5 μm, 10 μm
Solution	AgCN(37.5 g/l) + NaCN(60 g/l) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (60 g/l)		

류밀도영역에서 도금을 실시하여 초전도체 표면에 성장 핵을 최대한 형성시킴으로써, 동일한 도금층 성장조건에서 전류밀도 변화에 따른 솔더링 특성변화를 분석하고자 실시한 전처리 도금이다. 두 번째 단계는 도금층 성장단계로, 전류밀도 및 도금층 두께를 변화시켜 도금층을 성장시켰다. 이때 도금층 전류밀도를 변화시킨 경우 도금층의 두께를 표 1(b)와 같이 일정하게 유지하였으며, 도금층 두께를 변화시킨 경우 표 1(c)와 같이 전류밀도를 일정하게 유지하고, 도금시간을 조절하였다.

2.3 Soldering

Ag 도금한 초전도체와 tus트금속인 Cu-Ni합금의 솔더링 특성을 평가하기 위하여, In-Sn합금을 솔더 재료로 사용하여 솔더링 후, 인장강도 및 전단강도를 측정하였다.

솔더링은 솔더링용 로를 사용하여 불활성 분위기 (Ar가스)에서 100°C에서 120초간 활성화 처리 후,

185°C에서 130초간 유지하여 실시하였다.

그림 2는 상기방법으로 솔더링 한 시편이다.

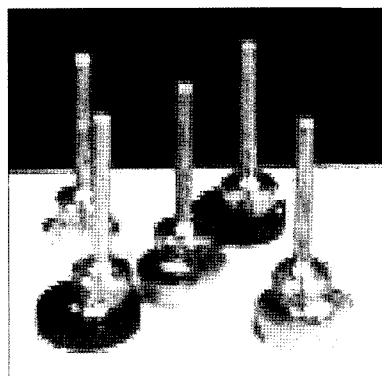
2.4 인장시험

인장시험은 shimadzu사의 EZ-Test기기를 이용하여 실시하였다. 시편은 표 1(a)와 같은 조건으로 초전도체에 Ag 도금한 시편을 그림 2(a)에서와 같이 솔더링하여 준비하였으며, 솔더 재료는 In-Sn합금을 사용하였다.

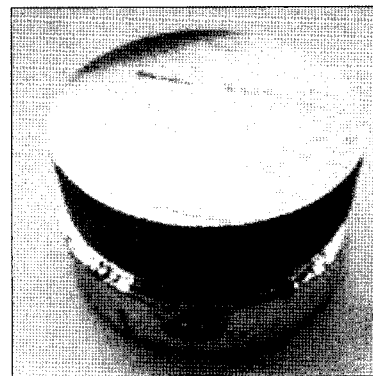
2.5 전단시험

전단시험은 만능재료시험기에서 실시하였으며, 전단응력을 부여하기 위해서 그림 3과 같은 시험용 holder를 자체 제작하여 실시하였다. 그림에서와 같이 holder 사이의 구멍에 전단시험용 시편을 위치시킨 후, 인장응력을 가하여, 시편에 전단응력이 가해질 수 있도록 하였다.

시편은 표 1(b) 및 1(c)의 조건으로 초전도체에



(a) Sample for tensile strength test



(b) Sample for Shear strength test

Fig. 2. Soldering Sample to Bi<sub>2212</sub> - Ag precoating layer - shunt alloy.

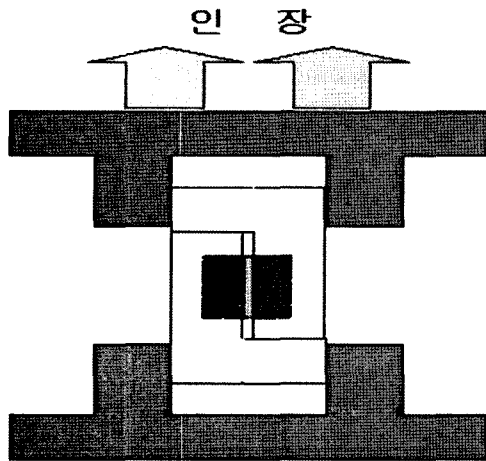


Fig. 3. Shear strength test system.

Ag 도금한 시편을 그림 2(b)와 같이 솔더링하여 준비하였으며, 솔더 재료는 In-Sn합금을 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 인장실험

그림 4는 표 1(a)의 조건으로 Ag를 전기도금한 각각의 시편에 대한 인장강도 값을 측정된 결과이며, 그림 5는 인장시험 후 시편의 파단면이다. 실험결과, Ag 도금을 실시하지 않은 시편의 경우, 그림 5(a)와 같이 초전도체와 솔더 사이에 접합이 전혀 이루어지지 않았다. 이러한 현상은 앞에서 언급하였듯이, 저온접합 특성상 초전도체와 솔더 간의 화학적인 반응보다는, 초전도체의 표면 조도에 따른 앵커링 효과에 의한 점착이 이루어짐으로써, 응력이 가해지지 않은 상태에서도 쉽게 접합층의 분리가 일어나는 것으로 판단된다.

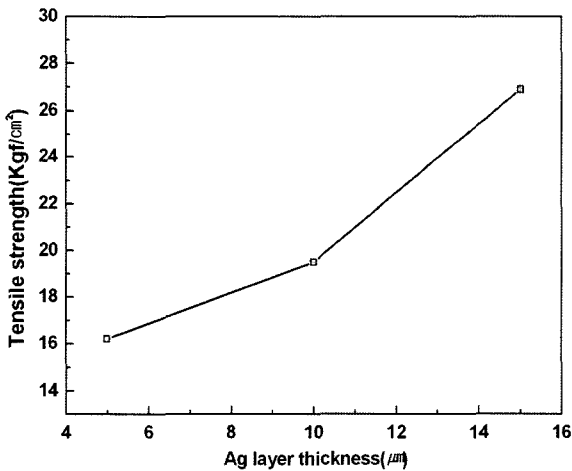


Fig. 4. Tensile strength value with thickness.

또한 Ag 도금을 실시한 시편의 경우, 도금두께의 증가에 따라 인장강도 값이 증가되었지만, 측정과정에서 초전도체가 파손되는 현상이 발생되어 정확한 인장강도 값을 측정할 수 없었다. 그림 5(b), (c), (d)는 Ag 도금한 초전도체의 인장강도 시험 후 시편이다. 따라서 초전도체가 파손되지 않는 상태에서 안정적인 결과 값을 얻기 위하여 본 실험에 사용한 초전도체의 특성에 맞는 전단강도 측정 홀더를 제작하여 실험을 실시하였다.

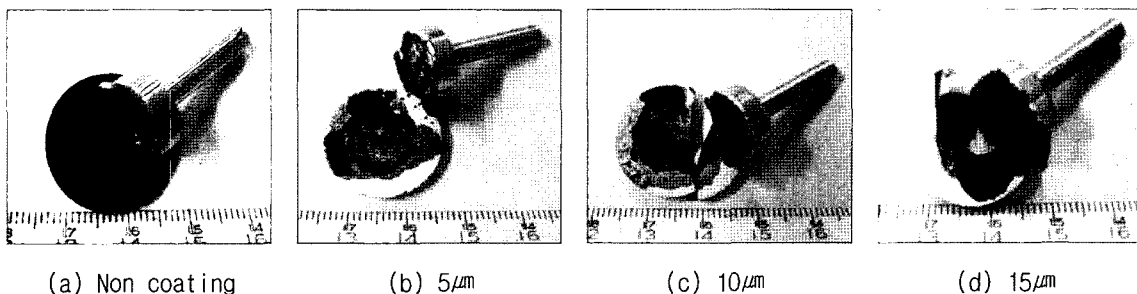
인장강도 측정결과, Ag 도금두께가 증가함에 따라 접합강도 값의 증가 경향이 뚜렷히 나타났으며, 이를 기초로, Ag 도금층 두께를 동일하게 설정하고 전류밀도를 변화시켜 전류밀도 변화에 따른 전단강도 값의 변화와 전류밀도를 동일하게 설정하고 도금두께를 변화하여 도금두께 변화에 따른 전단강도 값의 변화를 평가하였다.

인장강도 측정결과, Ag 도금두께가 증가함에 따라 접합강도 값의 증가 경향이 뚜렷히 나타났으며, 이를 기초로, Ag 도금층 두께를 동일하게 설정하고 전류밀도를 변화시켜 전류밀도 변화에 따른 전단강도 값의 변화와 전류밀도를 동일하게 설정하고 도금두께를 변화하여 도금두께 변화에 따른 전단강도 값의 변화를 평가하였다.

#### 3.2 전류밀도 변화에 따른 전단강도 측정결과

그림 6은 표 1(b)의 조건으로 Ag를 전기도금한 각각의 시편들에 대한 전단강도를 측정된 결과이다. 실험결과, Ag 도금시 도금전류가 증가함에 따라 접합강도가 증가되었다.

전단시험 후 시편의 파단면은 초전도체가 파손되어 초전도체측과 셉트금속측 모두에서 초전도체와 In계 솔더층이 모두 나왔다. 이것은 파단이 이루어진 초기 크랙이 In계 솔더층에서 시작 되었음을 나타내 주는 것이다. 초전도체의 경우 성형소결체이지만, 조직이 다공질의 취약한 구조를 가지고 있어서, 초전도체측에서 파단의 초기크랙이 발생하는 경



(a) Non coating

(b) 5 μm

(c) 10 μm

(d) 15 μm

Fig. 5. Tensile strength test result.

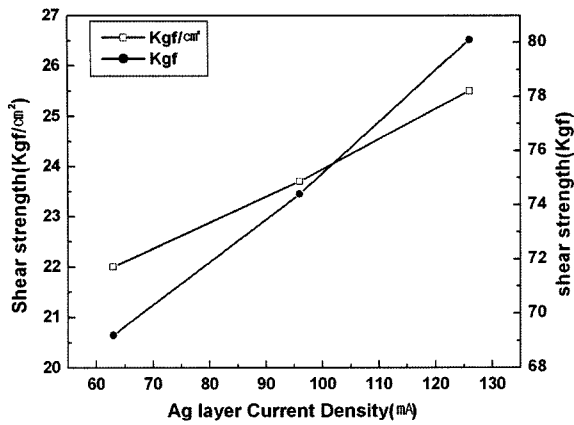


Fig. 6. Shear strength value with current density.

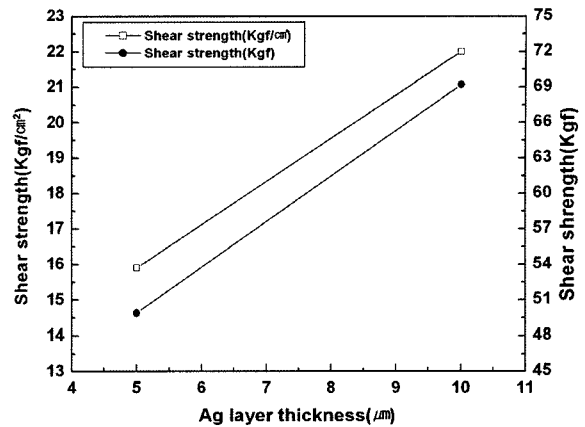


Fig. 8. Shear strength value with current thickness.

우 순간적인 취성파괴가 일어나게 되므로 크랙면이 금속층으로 전이되는 현상이 발생하지 않는다. 따라서 솔더층에서 파단이 시작되면서 초전도체층에 충격을 주었기 때문에 취약한 초전도체층 표면이 취성파괴된 것으로 판단된다. 또한 초전도체 층에서 파단이 이루어진 경우, 전류밀도의 증가에 따른 전단강도 증가현상은 나타날 수 없다.

그림 7(a), (b), (c)는 전단시험 후 파단면이다. 좌측은 초전도체층이고 우측은 선트금속층이다.

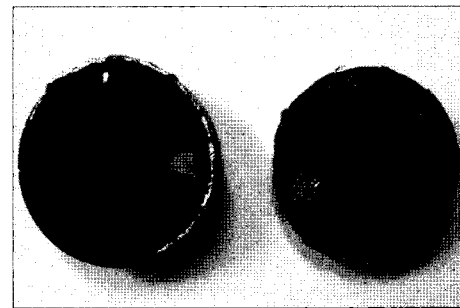
### 3.3 도금두께 변화에 따른 전단강도 측정결과

그림 8은 표 1(c)의 조건으로 Ag를 전기도금한 각각의 시편들의 전단강도를 측정된 결과이다. 실험결과, 도금층 두께가 증가할수록 접합강도가 증가하였다.

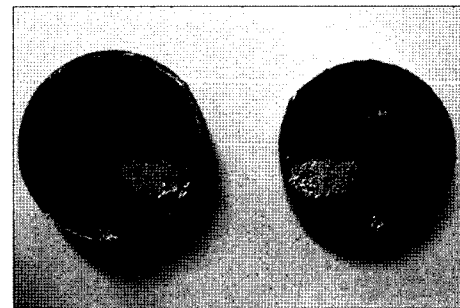
그림 9는 전단강도 시험 후 파단면이다. 전류밀도 증가에 따른 변화와 동일한 형태로 파단이 이루어 졌다.

### 3.4 도금조건 변화에 따른 접합강도 변화 결과에 대한 고찰

상기의 전류밀도 변화 및 도금두께 변화에 따른 접합강도의 측정결과, 전류밀도가 증가할수록, 도금 두께가 증가할수록 접합강도의 증가경향이 나타났다.



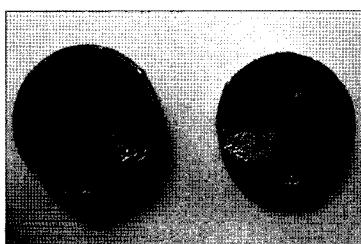
(a) 5μm



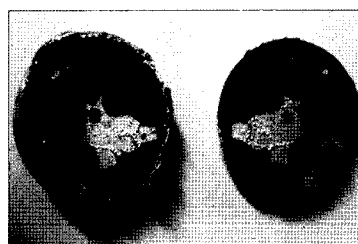
(b) 10μm

Fig. 9. Shear strength test result with thickness.

도금 전류밀도 증가에 따른 전단강도 증가는, 전기화학의 이론<sup>8)</sup>에서 일반적으로 알려져 있는 한계 전류밀도(Limit Current Density)에 의한 도금층 성



(a) 63mA



(b) 96mA



(c) 126mA

Fig. 7. Shear strength test result with current density.

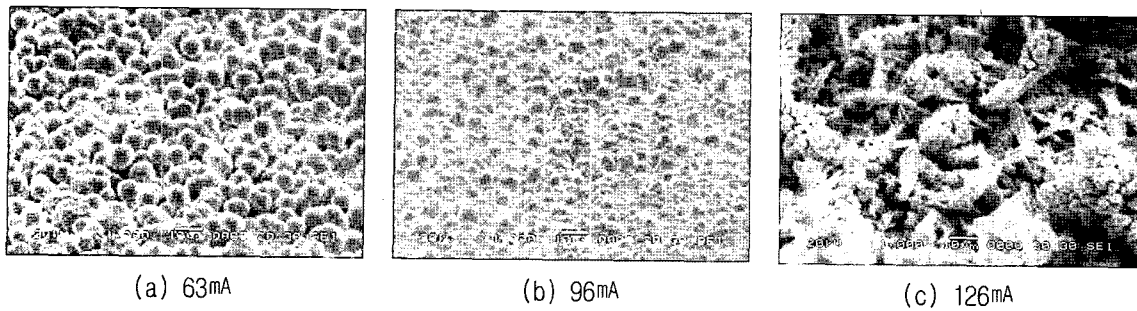


Fig. 10. Ag precoat layer surface with current density (SEM).

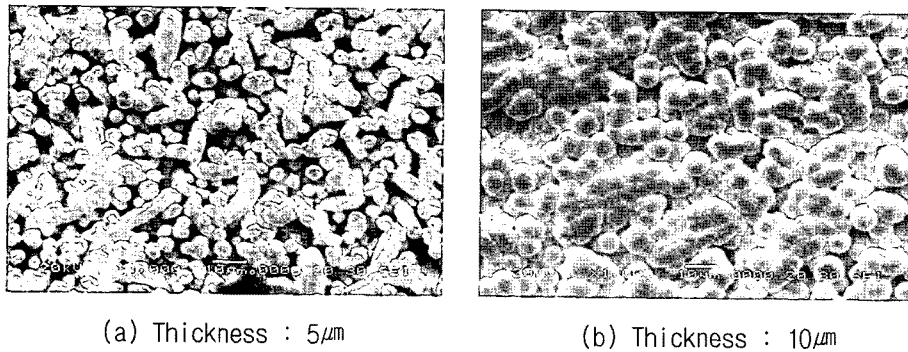


Fig. 11. Ag precoat layer surface with thickness (SEM).

상의 변화에 따른 영향으로 판단된다. 전기도금에서 도금조건이 동일한 경우, 한계전류밀도를 기준으로 상대적 고전류 영역에서는 침상구조의 조직으로 도금층이 성장하지만, 상대적 저전류 영역에서는 판상구조의 결정성장이 지배적이다. 이것은 전류밀도영역에 따른 초기 핵생성 및 성장 핵생성의 차이에 따른 것으로 상대적 고전류 영역에서는 초기 핵생성수가 많으며, 결정의 성장과정에서도 새로운 결정핵이 생겨나게 되어 Y(모재와 수평방향)축 성장보다는 Z(모재와 수직방향)축의 성장이 지배적으로 이루어진다. 따라서 상대적 고전류 영역에서의 도금층은 표면적이 상대적 저전류 영역에서보다 커지게 된다.

그림 10은 표 1(b)의 조건으로 전기도금한 시편의 표면을 SEM으로 촬영한 사진이다. 그림 10(a), (b), (c)의 사진에서 보면, (b)는 (a)의 경우보다 조밀한 결정구조로 이루어져 있음을 볼 수 있다. 이 경우, 조도의 크기는 (a)가 크지만, 표면적은 (b)가 크다. 또한 (c)의 경우는 작은 결정이 3차원적으로 불규칙하게 성장하고 있음을 볼 수 있는데, (b)와 비슷한 크기의 결정이 3차원적으로 성장되어 매우 큰 표면적을 갖게 된다. 따라서 이러한 성장형태는 상기에서 언급하였던 전류밀도 증가에 따른 도금면의 표면적 증가가 나타났음을 보여준다.

도금두께 증가에 따른 전단강도 증가는, 도금층 성장에 따른 변화에 의한 것이다. 그림 11은 표 1(c)

의 조건으로 전기도금한 시편의 표면을 SEM으로 촬영한 사진이다.

관찰결과, 11(a)의 경우, 도금층 형성이 충분히 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다. 초전도체의 경우, 전기도금이 쉽게 이루어지지 않기 때문에, 초기에 과전류로 핵을 생성시키는 과정을 거친 후 도금층을 성장시키는데, 이때 충분한 두께로 도금층을 성장시켜야 균일한 표면층을 얻을 수 있다. 11(b)의 경우 균일한 도금층이 형성되어 있음을 볼 수 있다.

본 실험의 경우, 일반적으로 사용하는 Ag 도금 조건보다 높은 전류밀도에서 충분한 두께로 도금을 하였음에도 불구하고 도금이 잘 되지 않는 현상이 나타났다. 초기 예비실험과정에서 1~2 A/dm<sup>2</sup>의 조건으로 전기도금을 실시하였으나, 전혀 도금이 되지 않는 현상이 발생하였으며, 이에 따라 다양한 조건에서 전기도금이 이루어질 수 있도록 실험을 행하였다.

## 4. 결 론

1) Bi<sub>2212</sub> 초전도체에 Ag 도금을 미실시하고 In-Sn 솔더로 선트금속과 솔더링한 결과, 초전도체와 선트금속간의 접합이 전혀 이루어지지 않았다.

2) Bi<sub>2212</sub> 초전도체에 Ag 도금 전류밀도를 변화하여 도금을 실시한 결과, 전류밀도가 증가함에 따라 전단강도가 증가하였다.

3) Bi<sub>2212</sub> 초전도체에 Ag 도금층 두께를 변화하여 도금을 실시한 결과 도금층 두께가 증가함에 따라 전단강도가 증가하였다.

4) Ag 도금층의 두께에 따른 전단강도 증가는, 균일하고 조밀한 도금층 형성시간의 설정이 가장 중요한 인자이다. 즉, 초전도체와 같은 재료의 전기도금 조건 설정에 있어서, 초기 과전류에 의한 도금 핵 형성과 적정한 도금시간의 선정이 1차적으로 가장 중요한 인자임을 알 수 있었다.

## 후 기

본 실험은 전력연구원에서 지원된 전력산업 기술개발사업의 연구비지원으로 수행 되었습니다.

## 참고문헌

1. J. D. Hodge, H. Muller, D. S. Applegate, Q. Huang, Applied Superconductivity, 3(7-10) (1995) 469.
2. H. Y. Lee, Journal of the Korean Institute of Surface Engineering, 35(4) (2002) 221-222, 223-224.
3. Chin C. Lee, Selah Choe, Mater. Sci. Eng, A333 (2002) 45.
4. Ricky W. Chuang, Chin C. Lee, Thin Solid Films, 414 (2002) 175.
5. Naoki Yamamoto, Takuaya Imaizumi, Koichiro Sawa, Masaru Tomita, Masato Murakami, Izumi Hirabayashi, Physica C, 412-414 (2004) 662.
6. Tao-Chih Chang, Ying-Tun Hsu, Min-Hsiung Hon, Moo-Chin Wang, Journal of Alloys and Compounds, 360 (2003) 217.
7. M. Ueltzen, I. Martinek, F. Syrowatka, U. Floegel-Delor, T. Riedel, Physica C, 372-376 (2002) 1653.
8. Derek Pletcher/Frank C. Walsh Chapman and Hall, Industrial Electrochemistry(second Edition) (1990) Geat Britain 393-400.