나노실버페이스트를 사용하는 코팅공정에 의한 coated conductor의 은 안정화층 제조

Fabrication of silver stabilizer layer by coating process using nano silver paste on coated conductor

이종범[1,*], 김병주[1], 김혜진[1], 유용수[1], 이희균[2], 홍계원[2]

Jong-Beom Lee[1,*], Byeong Joo Kim[1], Hye-Jin Kim[1], Yong-Su Yoo[1], Hee-Gyoun Lee[2], and Gye-Won Hong[2]

Abstract: Mechanical and electrical properties of silver stabilizer layer of coated conductor, which was prepared with nano silver paste as starting materials, have been investigated. Nano silver paste was coated on a YBCO film by dip coating process at a diping speed of 20 mm/min. Coated film was dried in air and heat treated at 400~700°C in an oxygen atmosphere. Adhesion strength between YBCO and silver layer was measured by a tape test(ASTM D 3359). Hardness and electrical conductivity of the samples were measured by pencil hardness test (ASTM D 3363) and volume resistance test by LORESTA-GP (MITSHUBISHI), respectively. The sample heat-treated at 500°C showed poor adhesion of 1B, but samples heat treated at higher than 600°C showed enhanced adhesion of 5B. The silver layer heat-treated at 700°C showed the high hardness value larger than 9 H, low volume resistance, surface resistance value as well as superior current carrying capacity compared to sputtered silver. SEM observations showed that a dense silver layer was formed with a thickness of about 2 ㎛. Dip coated silver layer prepared by using nano silver paste showed superior electrical and mechanical characteristics.

Key Words : coated conductor(CC), nano silver paste, silver stabilizer layer.

1. 서 론

산화물 계 고온 초전도체에 대한 응용과 산업화를 위하여 많은 연구개발이 진행 되고 있는데 그 중, CC는 초전도 응용 전력기기 제작을 위한 주 소재로 사용하기 위하여 많은 주목을 받아오고 있다. 이러한 CC는 하지층으로 이축방향의 결정학적 배열을 가지는 금속 또는 임의의 결정학적 방위를 갖는 금속을 사용하며, 그 위에 한 층 이상의 에피택시얼하게 성장시킨 세라믹 완충층 혹은 이축방향의 결정학적 배열을 가지는 세라믹 완충층이 형성되고, 세라믹 완충층 위에 에피택시얼하게 성장시킨 고온초전도체 박막이 형성되며, 그 위에 금속 안정화층이 형성된다[1-3]. 이중 금속 안정화층은 초전도층을 외부로부터 보호하는 역할과 퀀치(quench) 시의 열 안정 역할을 한다. 이때 초전도층과 금속층과의 계면저항 값은 아주 중요한 요소가 되며[4], 구리(Copper)보다는 금(Au)같은 비저항 값이 작은 금속을 사용하면 매우 유리하다. 하지만 일반적으로 금의 높은 가격 때문에 비교적 경제적인 은(Ag)을 사용하여 스퍼터링의 방법에 의한 증착공정으로 안정화층을 형성한다. 그러나 스퍼터링 방법으로 증착시키는 은 안정화층의 제조에는 고가의 진공장비가 요구되어지며, 공정 특성 상 타겟 수율에 있어서, 효율적이지 못하다. CC의 실용화에 있어서, 가격절감 문제는 큰 숙제 중에 하나이며, 이에 대한 해결책 중에 하나로서 나노실버페이스트를 이용하여 코팅공정인 담금코팅, 그라비아인쇄, 옵셋 인쇄 등의 방법으로 여러 가닥을 연속공정으로 진행한다면, 스퍼터링 공정과 비교하여 고가의 진공장비 없이 빠른 속도로 공정이 가능하다. 또한 이러한 공정들은 원자재의 손실이 거의 없기 때문에 매우 경제적인 공정이 될 수 있다. 또한 coated conductor의 초전도층을 제조 시, YBCO의 산소 보상을 위하여 산소분위기에서 열처리가 되어 지는데, 페이스트를 사용하여 코팅 후, 별도의 소성 공정 없이 초전도층의 산소열처리 공정만으로 은층의 형성이 가능하다.

일반적으로 디스플레이 등 전자재료분야에 쓰이는 은 페이스트는 마이크로 크기의 입자크기를 가지기 때문에 나노페이스트에 비하여 조밀한 박막형성이 힘들며, 막 안에 기공이 형성될 여지가 높다. 또한 마이크로 입자들은 나노입자에 비하여, 은의 녹는점이 높기 때문에 입자들의 녹는점을 낮추고[5] 기판과의 접착력 향상을 위하여 납(pb)등을 함유하는 프릿(frit)과 그 외 불순물들이 첨가되어진다. 이는 초전도층과 불순물과의 반응, 초전도 층과 은 층과의 계면저항 값, 불순물 등이 분해되면서 은 층에 기공 발생 등 여러가지 악영향을 초래 할 수 있다.

본 연구에서는 프릿이 첨가되지 않은 나노 은 페이스트를 사용하여 담금코팅 공정과 후열처리공정을 통하여 CC에서의 은 안정화 층을 제조하였으며, 이에 따

[1]학생회원 : 한국산업기술대학교 에너지대학원
[2]정 회 원 : 한국산업기술대학교 신소재공학과
*교신저자 : noble2010@kpu.ac.kr
원고접수 : 2008년 10월 02일
심사완료 : 2009년 01월 16일
게재확정 : 2009년 01월 16일

른 기계적, 전기적 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 원료페이스트는 CMS TECHNOLOGY 제품으로 은 입자의 평균크기가 10 nm이며 은의 함량이 40 wt%인 나노 은 페이스트에 두께조절을 위하여 점증제를 첨가하여 45000 cps 로 점도를 조절하여 사용하였다. 이러한 나노 은 페이스트는 은층이 없는 CC의 초전도층위에 담금코팅 공정에 의하여 코팅되어졌으며, 60°C에서 건조 후, 400°C~700°C 산소분위기에서 5시간동안 소성하였다. 이렇게 제작된 샘플은 이하 "CS"라 명명한다.

위의 샘플과 특성을 비교하기위하여 기존에 안정화층을 제조하는 방법인 스퍼터링 공정으로 은 안정화층이 없는 CC의 초전도층 위에 2.5 μm두께를 증착한 뒤, 600°C 산소분위기에서 열처리 하여 기준샘플을 제작하였으며 이는 이하 "SS"라 명명한다.

이렇게 제조된 샘플의 특성을 분석하기 위하여 제조 박리 측정 (ASTM D 3359)과, 경도 측정(ASTM D 3363)을 하였으며, LORESTA-GP(MITSHUBISHI)를 이용하여 은층의 체적저항 값과 표면저항 값을 측정하였으며, 4단자법으로 77 K의 self-field에서 임계전류를 측정 하였다.

또한 CS샘플에 대하여 SEM을 사용하여 초전도층과 은층 사이의 계면, 은층의 표면 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

나노 은 페이스트를 이용하여 은 안정화층을 제조할 경우, 은 층의 표면과 초전도층과의 계면사이는 매우 조밀하게 형성되어야 한다.

Fig. 1에 (a)는 600°C 산소분위기에서 소성한 CS의 샘플의 은층 표면 사진이다. 위 사진에서 건조 시, 막의 두께가 두꺼움에 따라 막의 안쪽에 갇히는 유기용제, 또는 불순물 등이 증발하면서 아주 작은 기공이 생성된 것을 관찰 할 수 있었으나 비교적 은층의 표면은 큰 기공 없이 조밀한 막을 형성함을 관찰 할 수 있었다. Fig. 1에 (b)는 FIB로 시편을 가공한 뒤 YBCO층과 은 층 사이의 계면을 관찰한 SEM사진이다.

두 계면에서 접합은 아주 잘 되 있는 것처럼 보였지만, 아주 작은 기공이 관찰되어졌다. 이는 두꺼운 막의 두께와 각 표면에 젖음성에 의한 불균일한 두께가 소성 시 압축응력으로 작용하여 계면사이에 기공을 발생시키거나, 분산제 및 유기용제 등이 증발하여 기공이 발생되었을 것이라고 사료되어진다.

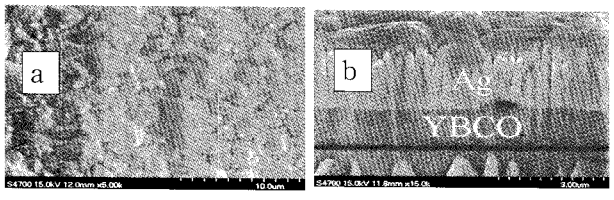

Fig. 1. SEM micrographs of (a)surface of silver layer for the CC at 600°C and (b) cross sectional of interface between YBCO and Ag layer in CS sample.

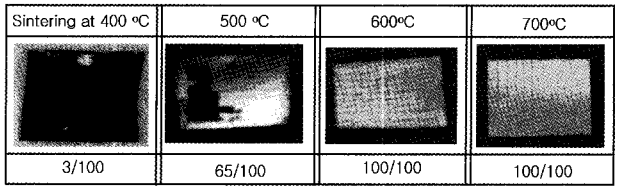

Fig. 2. Results of Adhesiveness test(ASTM D 3359) for the sample sintered at various temperatures of 400~700°C.

Fig. 2는 CS샘플의 다양한 온도에서의 열처리 조건에 따른 YBCO층과 은 안정화층의 접착력 테스트(ASTM D 3359)를 한 결과이다. 10 x 10 으로 스크래치를 내어 총 100칸으로 분할한 뒤, 3M 테이프를 이용하여, 박리가 일어나는 정도를 알아보는 테스트이다. 산소분위기에서 열처리 시, 온도에 따른 접착력을 측정하기위하여 400~700°C사이에서 열처리가 진행되었다.

400°C에서 열처리된 것은 ASTM D 3359에 1B에 해당하는 값으로 100개 중 97개가 박리되어 좋지 못한 접착력을 보였다, 500°C는 2B에 해당하는 값으로 100개중 35개가 박리되어 400°C보다는 접착력이 향상되었지만, 그래도 부족한 접착력을 보였다. 하지만 600~700°C에서 열처리한 것은 박리가 되지 않아 5B값에 해당하는 우수한 접착력을 보였다.

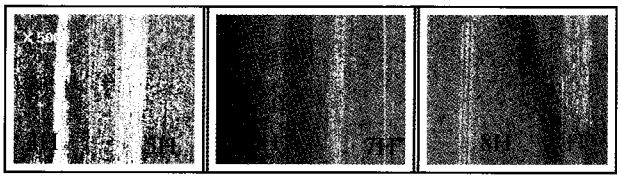

Fig. 3. Results of hardness test for the sample which sintered at 700°C.

Fig. 3은 기계적 강도(ASTM D 3363)를 측정한 뒤, 이를 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 이는 연필경도 테스트로서, 4~9H의 경도를 가지는 연필을 선택하여 1 kg의 하중을 가해, 스크래치를 내어 박막의 물리적 변화(박리 등)를 관찰하였다. 일반적으로 페이스트를 이용한 디스플레이용 은 전극 제조 시, 5~6H의 강도를 가지는데 비교하여, 산소분위기의 고온 열처리를 통하여 9H이상의 강도를 얻을 수 있었으며, 이는 코팅 시 존재하지 않던 그레인들이 고온에서 소성을 함으로서 박막 내에 그레인의 형성 및 성장에 의하여 우수한 경도가 얻어진 것으로 사료된다.

이렇게 측정된 값은 스퍼터링으로 제조 된 은 층과 비슷한 강도를 가지는 값으로 CC 의 안정화층으로 사용하기에 충분한 값으로 판단된다.

Table 1. Volume and surface resistance of silver stabilizer layer was prepared by DC sputtering method and dip coating method, respectively. Oxygenation and densification heat treatment was carried out at 700°C.

	Ag stabilizer layer of "CS"	*"Ag stabilizer layer "SS"*
Volume resistance	$1.080\times10^{-6}\Omega\cdot$cm	$1.417\times10^{-6}\Omega\cdot$cm
Surface resistance	$5.40\times10^{-3}\Omega$/sq	$7.086\times10^{-3}\Omega$/sq

Table 1은 CS샘플과 SS샘플을 LORESTA-GP (MITSHUBISHI)로 측정한 체적저항과 표면저항 값 이다. 장치의 특성상 프로브를 누르는 압력은 수동이기 때문에 측정자에 따라 앞의 숫자는 정확한 값을 읽을 수 없다. 하지만 두 개의 샘플에서 체적저항 값은 10^{-6} Ω·㎝ 영역, 표면저항 값도 10^{-3} Ω/sq영역으로 비슷한 값을 가졌으며, 그 결과 스퍼터 공정으로 만들어진 은 안정화층과 나노페이스트가 코팅되어 만들어진 은 안정화층의 전기적 특성은 비슷하다고 볼 수 있다.

Fig. 4는 스퍼터로 제조된 은보호층을 SS샘플과 페이스트로 제조된 은보호층을 가진 CS의 임계전류 (critical current) 값을 측정한 것이다. 두 개의 샘플이 임계전류값이 거의 같게 측정되는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 CS샘플에 사용된 페이스트는 초전도층간의 반응이나, 상 변화를 통하여 초전도 선재의 임계전류를 감소시키지 않는 다는 것을 확인할 수 있었다.

또한 이러한 전류-전압강하 곡선으로부터 실버페이스트를 사용하여 형성시킨 은 보호층을 통하여 고온초전도 박막에 초전도 박막의 임계 전류이상의 전류를 흘릴 수 있는 것을 확인 할 수 있었으며 안정화층의 역할을 수행할 수 있을 것으로 판단되었다.

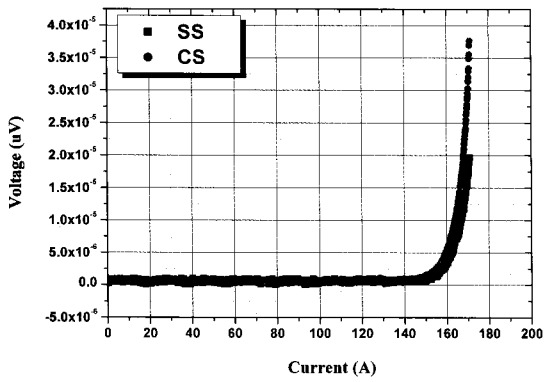

Fig. 4. I-V curves at 77 K at zero magnetic field for SS and CS samples, respectively. Oxygenation and densification heat treatment was carried out at 700°C for 5h.

4. 결 론

나노 실버 페이스트를 이용하여 담금코팅 공정으로 CC의 2.5 μm의 두께를 가지는 은 안정화층을 제조하였다. 그 결과 SEM 관찰에서 비교적 조밀한 은 층을 관찰할 수 있었으며, 초전도층과 은 안정화층 사이에도 연결성은 우수했다.

그러나 초전도층과 은 안정화층 사이의 계면에서 아주 작은 기공이 발견되었으며, 이것은 막의 두께와 화학적 변수를 조절함으로서 기공이 거의 없고 조도가 우수한 조밀한 막을 제조할 수 있을 것 이라고 생각되어진다. 또한 나노페이스를 코팅 후, 600°C이상에서 소성 시 초전도층과의 접착력은 5B(100/100)에 해당하는 우수한 값을 보였으며, 연필경도 테스트에서는 9H에 해당하는 우수한 경도 값을 보여주었다. 체적저항 값과 표면저항 값을 측정한 결과에서 SS샘플은 CS 샘플과 비교하여 비슷한 전기적 특성을 보였으며, 77K의 self field에서의 전류-전압강하곡선에서 SS샘플과 CS샘플은 비슷한 임계전류 값을 가졌으며 코팅공정으로 안정화층을 제조 할 경우에도 임계전류 이상의 전류 값을 흐를 수 있다는 것을 나타내준다.

이러한 결과를 통하여, CC의 은 안정화층 제조에 있어서 나노페이스트를 이용한 코팅공정이 적용될 수 있는 가능성을 보여주고 있으며, 이러한 공정을 적용하면 원료비절감과 생산속도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

앞으로 초전도층과 나노실버페이스트로 제조된 은 층과의 계면저항 값의 측정, 열처리조건의 최적화, 2상의 첨가에 의한 안정화층의 기계적 강도 증가 등 코팅공정에 의한 우수한 안정화층 제조에 대한 여러 연구가 진행 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] L. S. Yu, J. M. E. Harper, J.J. Cuomo, and D. A. Smith, "Alignment of thin films by glancing angle ion bombardment during deposition", Appl. Phys.Lett. 47, pp. 932, 1985.

[2] R. M. Bradley, J. M. E. Harper, and D. A. Smith, "Theory of thin-film orientation by ion bombardment during deposition", J. Appl. Phys. 60, pp. 4160, 1986.

[3] Y. Iijima, N. Yanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, "In-plane aligned $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films deposited on polycrystalline metallic substrates", Appl. Phys. Lett. 60, pp. 769, 1992.

[4] Lee H G, Kim J G, Lee S W, Kim W S, Lee S W, Choi K D and Ko Y K, "Design and fabrication of permanent mode magnet by using coated conductor", Physica C 445-448, pp. 1099, 2006.

[5] Lin J C and Wang CY, "Effect of surfactant treatment of silver powder on the rheology of thick-film paste", Mater. Phys. Chem. 45, pp. 136, 1996.

저 자 소 개

이종범(李種範)
1983년 12월 29일생, 2006 호서대학교 신소재공학과 졸업, 2008 한국산업기술대학교 에너지대학원(공학석사), 2008 ~ 동대학원 박사과정.

김병주(金炳柱)
1980년 4월 23일생, 2006 한국산업기술대학교 화학공학과 졸업, 한국산업기술대학교 에너지대학원(공학석사), 2006~ 동대학원 박사과정.

김혜진(金蕙珍)
1985년 7월 8일생, 2008 한국산업기술대학교 신소재공학과 졸업, 2008~한국산업기술대학교 에너지대학원 석사과정.

유용수(劉容守)
1981년 1월 6일생, 2003 한국산업기술대학교 신소재공학과 졸업, 2004 ~ 한국산업기술대학교 에너지대학원 석사과정.

이희균(李喜均)
1958년 3월 1일생, 1981년 서울대학교 공과대학, 금속공학과 졸업, 1983년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사), 1986년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1987 ~ 2001, 한국원자력연구소,001 ~ 2003, 미국 IGC SuperPower, 2003~ 한국산업기술대학교 신소재공학과 교수.

홍계원(洪啓源)
1956년 4월 3일생, 1978년 서울대학교 공과대학 요업공학과 졸업, 1980년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사), 1983년 동 대학원 재료공학과 졸업 (공학박사), 1983 ~ 2001, 한국원자력연구소 근무, 2001 ~ 한국산업기술대학교, 에너지대학원 정교수.