

측면진동보조전계 전기영동 전착방식을 적용한 YBCO 초전도 후막의 제작

Fabrication of YBCO Superconducting Thick Film by Use of Lateral Shaky Field Assisted EPD Method

소대화*, 전용우**
(Soh Dea-Wha* and Jeon Yong-Woo**)

Abstract

In order to improve the surface uniformity and the conduction properties of the fabricated YBCO thick films, a system that applies alternating field vertically to the EPD field has been developed for the first time and applied to the electrophoretic deposition process. The applied alternating electric field, so called Shaky Alternating Assisted Field, caused a force to be exerted on each YBCO particle and resulted in a shaking of the particle in the direction of applied electric field, accomplishing a uniform particle orientation. The usual commercial electrical power was used for the vertically applied alternating voltage and the induced electric field was 25-120 V/cm at 60Hz. The thick film fabricated by the method developed in this paper showed better surface uniformity without crack and porosity and improved film characteristics such as critical temperature ($T_{c,zero} = 90$ K) and critical current density (2354 A/cm²). Therefore, it is expected that the shaky-aligned electrophoretic deposition method can be used to fabricate superconductor films through a simpler process and at less expense.

Key Words : YBCO thick films, Alternating field, Particle orientation, Surface uniformity, Shaky-aligned EPD, Electrophoretic deposition

1. 서론

전기영동전착법에 의한 후막 제조기술은 상온 습식공정으로 비교적 간단한 장치를 사용하여, 다양한 크기와 형태의 전착 후막을 얻을 수 있으며, 후막두께의 제어가 용이한 특징을 가지고 있다[1].

전기영동전착법을 이용한 초전도 막의 제작공정에서 요구되는 중요한 핵심요소 중의 하나는 현탁액내의 초전도 분말의 전착과정에서 입자의 방향

성을 일정하게 유지시킴으로써 초전도 특성을 향상시키는 것이다. 이는 다른 공정기술에서도 매우 중요하게 요구되는 기술 요소로 작용되고 있으며, 공정과정에서 전착입자의 방향성 정렬을 위한 연구들이 매우 활발하게 진행되고 있다[2]. 전기영동 후막제작에 일반적으로 사용되는 직류전착전계인 가 전기영동전착 방식은 전착공정 과정에서 용매내에 현탁된 분말입자가 모재의 c축방향으로 정렬되지 못하고 매우 무질서하게 전착되는 한계성을 앓고 있다[3]. 즉 현탁 분말입자의 정렬전착(aligned deposition) 또는 배향전착(oriented deposition)을 위한 공정이 매우 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 후막의 임계전류밀도 향상을 위해서는 전착공정의 개선이 무엇보다도 중요하며 전기영동전착 후막의 제작공정에 적용을 위한 응

* : 명지대학교 전자공학과
(경기도 용인시 남동 산 38-2,
Fax: 031-336-7244
Corresponding Author : dwhsoh@mju.ac.kr)
** : 성덕대학 정보통신과
2003년 6월 18일 접수, 2003년 7월 25일 1차 심사완료,
2003년 9월 18일 최종 심사완료

용연구의 필요성이 요구된다[4]. 본 논문은 초전도 후막의 균일한 표면 확보와 전기적 특성을 향상시키기 위한 방법으로, 소위 측면진동보조전계 인가 방식의, 새로운 전착기술을 개발하여 실험에 적용하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 YBCO 분말을 제작하기 위하여 초전도체 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 의 각 원소의 몰 비에 따라 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3으로 혼합한 시료를 6시간 동안 1차 하소하였다. 1차 하소가 끝난 시료를 5 ton/cm의 압력으로 직경 10 mm, 높이 4 mm인 펠렛 형태로 성형한 후, 24시간 2차 하소를 하였다.

2차 하소가 끝난 펠렛 형태의 시료를 평균 4 μ m의 입자 크기로 제 분쇄한 후 전착분말로 사용하였으며 현탁용매로는 아세톤을 사용하였다.

초전도후막 제조를 위한 측면진동보조전계인가 전착시스템은 그림 1의 개략도와 같으며 전착모재로는 Ag 선을 (-)전극으로 사용하였으며, 측면보조전계인 교류전계 인가를 위하여 전착전계 인가방향의 90° 방향에서 인가할 수 있도록 제작하였다.

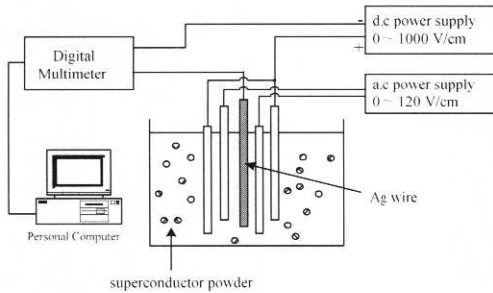


그림 1. 보조전계를 이용한 전착 장치의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of AC field assisted electrophoretic deposition system.

직류전착전계 이외에 교류전계가 병행 인가되므로 전착전계와 교류전계 사이의 전압의 크기, 입자의 형상에 따른 거동과 그 응답성 및 그에 따른 교류의 범위를 60 Hz 상용전압으로 국한하였다. 교류주파수를 60 Hz 로 국한한 이유는 현재 사용되고 있는 상용주파수를 적용하고, 전압을 변화하여 전착의 최적조건을 확보하여 제작공정 시스템

및 상용화 측면에서 다양한 잇점을 확보하기 위함이다. 따라서 교류주파수를 상용주파수로 국한하고 교류 및 직류의 전압변화를 통하여 전착최적조건을 설정하였다.

Ag 모재에 전착전압을 인가하여 전착방향으로 200 V/cm의 직류전착전계를 형성하고, 동시에 25~120 V/cm의 교류전계를 인가하여 초전도 전착 후막 시편을 제작하였다. 각 조건별로 제작된 시편을, 동일한 제작조건으로 직류전착전계방식이 적용된 초전도 후막 시편과 특성을 비교 분석하였다.

현탁용매의 선택과 직류전착전계 인가에 관한 기준은 선행연구과정에서 가장 우수한 후막제작 조건으로부터 얻어진 결과로 이를 본 실험에 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기영동전착 후막제조를 위한 기본 특성

그림 2는 YBCO분말을 아세톤용액에 20 g/l의 비율로 하여 60초 동안 전착하였을때 인가전압에 따른 전착량의 변화를 측정한 결과로 700 V/cm 범위에서 전계분포의 세기에 비례적으로 변화하는 특징을 보이고 있으며 그 이상의 범위에서는 전착분말의 포화상태로 인하여 전도성이 저하되는 결과를 확인하였다.

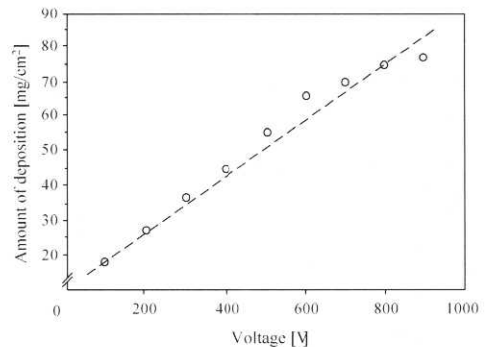


그림 2. 전착량과 인가전압의 관계.
Fig. 2. Relationships of amount of deposition and applied electric potential.

그림 3은 YBCO초전도 분말을 현탁상태에서 60 초 동안 전착을 수행하면서 인가전압에 따른 전착전류의 변화 값을 측정하여 그 그림으로 전착 현상에

대한 전착분말의 입자분포 및 전착조건을 결정할 수 있는 중요한 인자의 하나로 작용된다.

이 결과로부터 주 전착은 10초 이내에 이루어지며, 그 이후의 전착상태는 음극 주변이 전착 분말로 도포 되면서 급격한 전계의 분포 변화로 인하여 전류 값의 변화가 지수함수 적으로 감소되어 나타나므로, 시간이 경과할수록 전착 분말입자의 크기는 점차 작아지는 분포를 형성하면서 음극 표면으로부터 전착 두께가 증가할 수록 전착밀도는 감소될 수밖에 없음을 확인할 수 있다.

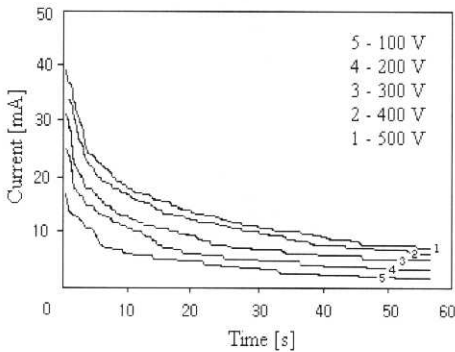


그림 3. 인가전압에 따른 전착전류와 전착시간.
Fig. 3. Relationships of current and deposition time with applied electric potential.

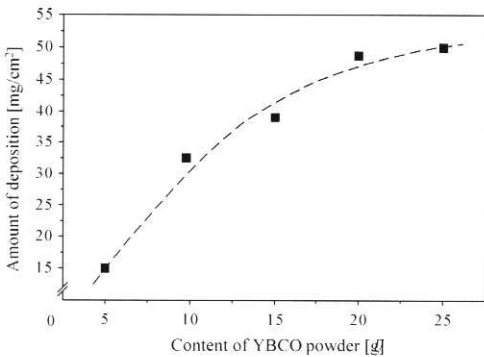


그림 4. YBCO 분말과 전착량의 관계.
Fig. 4. Relationships of amount of deposition and powder concentration of YBCO.

그림 4는 YBCO 분말의 양과 전착량의 관계를 나타낸 것으로서, 분산액 내에서 YBCO 분말의 혼합량이 증가하면, 전착량도 증가함을 알 수 있다.

그림 5는 온도에 따른 전착량의 변화로써 전착 온도가 높을수록 전착량이 온도의 증가에 비례하여 선형적으로 증가 하였으며 50℃ 이상에서는 증가량이 현저히 둔화되는 현상을 확인하였다.

온도변화에 따른 전착상태는 현탁용매의 온도가 15~25℃ 사이에서 비교적 양호한 전착상태를 보였으며 40℃ 이상에서는 분산매로 사용된 용제의 빠른 기화작용으로 기포 및 크랙현상을 유발시키는 원인으로 미세기공 및 표면에 크랙을 갖는 매우 거친 전착현상으로 인하여 전착두께는 증가하나 초전도특성에는 오히려 적합하지 않음을 확인하였다.

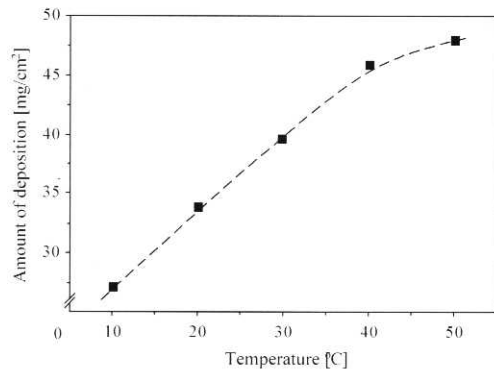


그림 5. 전착량과 온도 관계.
Fig. 5. Relationships of amount of deposition and bath temperature.

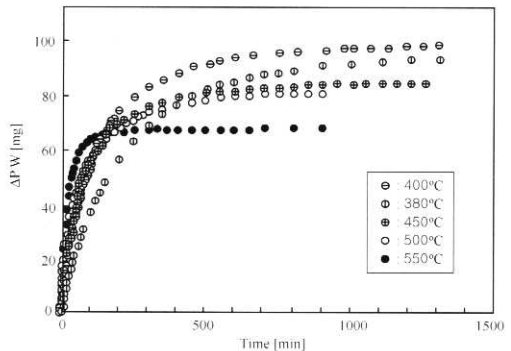


그림 6. 산소흡착시간에 따른 초전도 시편의 중량변화 관계.
Fig. 6. Relationships of amount of mass variation and oxygen absorption time.

그림 6과 같이 YBCO 초전도체는 산소분위기 속에서 시편의 무게 증가량은 온도가 증가함에 따라 낮아진다. $T=400^{\circ}\text{C}$ 일 때 흡착 시편의 무게 증가량이 제일 큰 것을 확인할 수 있다.

그림 7에서 나타나는 것과 같이 YBCO 초전도체의 최적 흡착온도는 400°C 임을 알수 있으며 산소흡착온도가 400°C 보다 낮으면 무게변화량이 오히려 낮아지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 온도가 너무 낮으면 평형 흡착 량이 낮아진다는 것을 의미한다. 이러한 이유로 YBCO 초전도체의 전기적 성질은 변화될 수 있다. 이 결과로부터 400°C 에서의 산소흡착공정이 임계전류밀도를 향상시킬 수 있는 최적 조건임을 확인하였다[5].

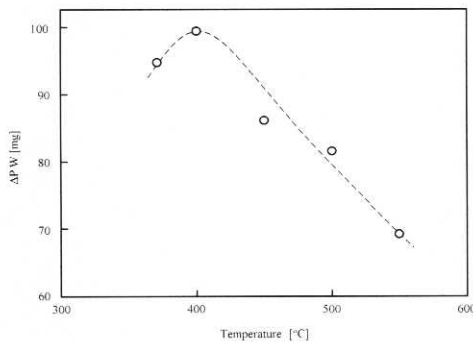


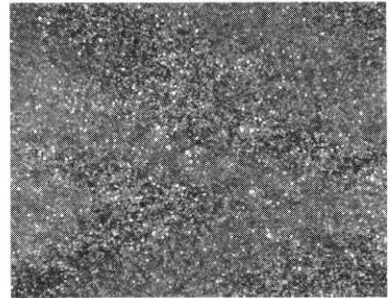
그림 7. 산소흡착온도에 따른 초전도 시편의 중량 변화 관계.

Fig. 7. Relationships of amount of mass variation and oxygen absorption temperature.

3.2 측면보조전계 인가방식을 적용한 후막특성

앞에서 분석된 초전도 후막제작을 위한 조건 및 특성을 바탕으로 측면보조전계 방식의 후막을 제작하였다. 그림 8은 직류전계인가 방식과, 측면보조전계 인가 방식을 적용한 후막시편을 각각 제작하여 표면 특성을 비교 관찰 하였다.

전착전계 인가방식의 후막제작 조건으로는 아세톤 현탁 용액에 직류 200 V의 전착전압을 전착방향으로 200 V/cm 의 전착전계를 형성하였다. 교류전계 인가 방식의 후막제작은 전착전계 인가방식과 동일한 조건을 주었으며 동시에 100 V/cm 의 교류 보조전계를 인가하여 초전도 전착후막 시편을 제작하였다. 그림 8(a)는 보조전계 방식으로 초전도 후막을 제작한 시편 표면사진으로 그림 8(b)에 비하여 매우 균일한 표면 현상을 관찰 할 수 있다. 전착전계 인가 방식으로 제작된 후막의 표면에 크



(a) 혼합전계인가 : AC 100 V, DC 200 V/cm



(b) 직류전착전계 : DC 200 V/cm

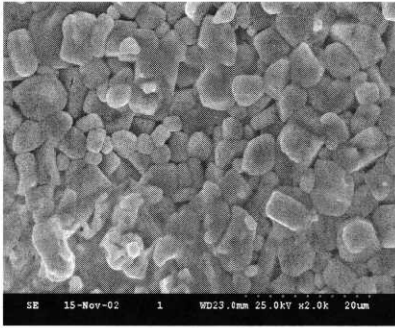
그림 8. 전계인가 조건에 따른 후막의 표면 사진.
Fig. 8. Thick film surface deposited with condition of applying fields.

랙현상이 발생하는 근본원인은 아세톤 용매의 빠른 휘발성 때문에 건조과정에서 많은 기공과 크랙을 발생시키는 원인과 함께 전착시 입자의 치밀성을 위한 배면전착의 제어가 어렵기 때문이다.

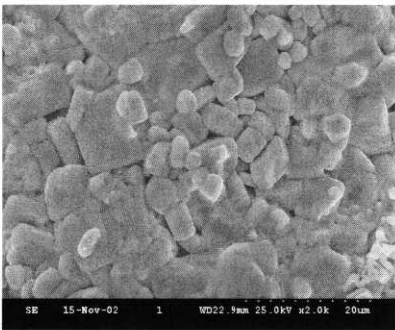
교류전계인가 방식으로 제작된 후막의 경우는 입자의 초기 현탁상태의 유지, 방향성 정렬 및 입자의 미세 진동으로 인하여 전착시 입자간의 배향면적의 증가와 치밀성으로 인하여 입자간의 배면전착이 가능하기 때문에 기공과 크랙현상을 최소화할 수 있었기 때문에고른 전착표면 상태를 유지하고 있는 것으로 판단된다.

그림 9의 비교사진은 교류전계인가 방식으로 제작된 초전도 후막의 경우 PEG 및 BaF_2 등 첨가물을 첨가하지 않은 순수한 아세톤 용매에서 후막을 제작하였다.

교류전계 인가시 PEG를 첨가하지 않은 이유는 PEG 첨가 이상의 균일한 후막표면 특성을 얻을 수 있었고, 열처리시 발생하는 PEG가 차지하고 있던 공간을 최소화 하기 위하여 PEG를 첨가하지 않았다. 따라서 PEG를 첨가하는 공정단계를 줄임으로써 단순화된 제작공정의 장점을 얻을 수 있다.



(a) PEG(1000) 8 vol.%, DC 200 V/cm



(b) PEG(1000) 0 vol.%, AC 100 V, DC 200 V/cm

그림 9. EPD 전착조건에 따른 후막표면 SEM사진.

Fig. 9. Surface SEM photographs of thick film deposited with EPD condition.

그림 9(b)의 경우 전착 과정에서 다수의 현탁분말 입자가 교류전계의 영향으로 Ag테이프의 표면 방향으로 정렬된 상태에서 진동 전착됨으로, 입자간의 접촉면을 크게 하였으며 전착 입자간의 빈공간을 메움으로 인하여 접촉면을 증대시키고 입자간의 결속력을 강화하여 미세 기공이나 표면의 크랙현상이 최소화된 것으로 분석된다.

그림 10은 모재의 길이방향 단면사진으로 전착 두께층이 일정한 상태를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 측면보조전계 인가시 현탁 입자들의 부유시간을 충분히 유지할 수 있게 함으로써 초기 현탁 상태를 지속할 수 있는 효과와 고른 배면전착을 유도함으로써 모재의 길이방향인 상단부와 하단부의 전착 두께를 일정하게 유지할 수 있는 효과를 나타낸다. 즉, 교류전계 방식을 이용한 초전도 후

막 전착의 경우 모재의 단면과 길이 방향으로 일정한 두께를 유지함으로써 초전도 특성향상 효과와 함께 제어조건에 대한 부가적 효과를 얻었다.

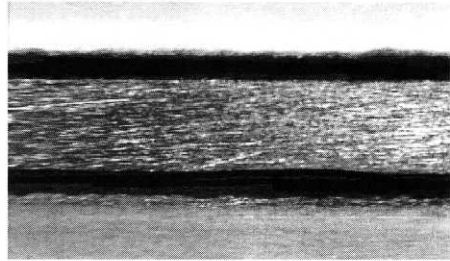


그림 10. 초전도 후막 측단면의 현미경 사진.

Fig. 10. Optical micrographs of superconductor thick film along the longitudinal direction.

그림 11에서, 직·교류혼합전계 인가방식에서 제작된 초전도 후막의 두께 변화 및 임계전류밀도 분포를 나타냈다. 전착후막 두께의 변화는 교류전계 인가 크기에 따른 영향으로 전계의 세기가 클수록 전착후막의 두께는 점차 감소됨을 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 인가조건으로는 75~100 V/cm 이며 전착후막의 두께범위는 평균 20~33 μm 임을 확인하였다.

직류전착전계 200 V/cm , 교류전계 100 V/cm 를 인가하여 $T_{c,zero}$ 와 임계전류밀도는 각각 90 K, 3419 A/cm^2 로 측정되었으며, 이는 전착전계만을 인가하여 제작된 후막의 임계전류밀도는 조건에 따라 500~2354 A/cm^2 으로 다소 큰 변화요인을 갖으나, 혼합전계방식에서는 전체적으로 상승된 결과 값을 보인다. 즉 선행연구과정의 직류전계인가 방식에서 얻은 2354 A/cm^2 에 비하여 1000 A/cm^2 이상 증가한 것으로 선행연구결과 대비 45% 이상 향상된 결과를 얻었다.

따라서 이 결과를 바탕으로 교류진동전계 방식을 적용하여 장선제작을 위한 연속공정의 시도에서 1m 급 선재를 제작하여 임계전류밀도를 측정, 분석하였다. 제작조건은 200 V/cm 직류전계와 100 V/cm 교류진동전계를 인가하여 전착한 선재에서 2753 A/cm^2 의 비교적 높은 임계전류밀도를 얻었다.

향후 직·교류 혼합전계전착방식과 함께 PEG 첨가에 의한 표면균질화 현상을 동시에 적용한다면 두 방식의 강점에 의한 상승효과로 보다 큰 개선효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

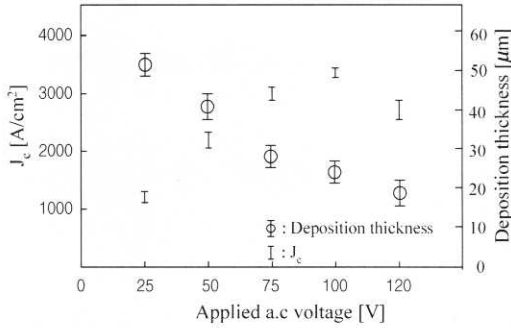


그림 11. 측면전계에 따른 임계전류밀도의 분포.
 Fig. 11. Critical current density distribution of variable AC field assisted voltage.

표 1. 교류전계 변화에 따른 임계전류밀도.
 Table 1. Measured value of critical current density with variable AC field assisted voltage.

인가보조전계 [V/cm]	전착후막두께 [μm]		임계전류밀도 [A/cm²]	
	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

결국 교류전동전계가 초전도 분말의 전착시 입자의 방향성을 제어하여 전착밀도를 증가시키기 때문에 전착전계만의 공정상에서 나타나는 후막의 초전도 특성 저하요인을 최소화시켜 특성을 향상시키는 것으로 분석된다.

4. 결론

본 논문에서 전기영동전착법에 의한 초전도 후막의 특성 향상을 위한 제작방법으로 직·교류 혼합전계인가 방식을 최초로 개발하여 적용하였다.

혼합전계인가 방식으로 제작된 YBCO 초전도 후막의 경우 $T_{c,zero}$ 와 임계전류밀도는 각각 90 K,

3419 A/cm²로 측정되었으며, 이는 직류전계인가 방식에서 얻은 선행의 2354 A/cm² 보다 1000 A/cm² 이상 증가한 것으로 선행 연구결과를 크게 갱신하였으며, 선행결과 대비 45% 이상의 탁월한 개선효과를 얻었다.

따라서 본 연구의 결과로부터 제안된 측면보조전계인가 방식의 전기영동전착법을 적용함으로써 YBCO 후막의 임계전류밀도를 상당 수준으로 개선하였으며, 동시에 PEG 첨가효과를 병행 적용할 경우 두 방식의 강점에 의한 상승효과로 보다 큰 개선효과가 얻어질 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] 소대화, 박정철, 이영매, 추순남, "후막전착 YBCO 초전도전계 제조연구(I)", 한국전기전자재료학회지, 12권, 10호, p. 937, 1999.
- [2] D. W. Soh, Y. M. Lee, Y. J. Cho, and J. C. Park, "Preparation of superconducting YBCO thick film by electrophoresis", IUMRS-ICAM'99, p. 87, 1999.
- [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] 소대화, 전용우, "보조전계를 이용한 전기영동 초전도 막의 제작", 한국전기전자재료학회지, 16권, 2호, p. 157, 2003.
- [5] Soh Deawha, Fan Zhanguo, and Gao Weiyong, "Zone-melting process of NdBaCuO under low oxygen pressure", Trans. on KEEM, Vol. 3, No. 2, p. 24, 2002.