

전기-수력학적 분사에 의해 합성된 초미세 SiO₂ 입자의 특성

윤진욱*, 양태훈*, 안강호**, 최만수***

Characteristics of ultrafine SiO₂ particle synthesized by Electro-hydrodynamic spray

J. U. Yoon, T. H. Yang, K.H. Ahn and M. S. Choi

Key Words : Ultrafine SiO₂ particles, Electro-hydrodynamic spray, Furnace, Size distribution, Morphology

Abstract

Ultrafine particles have been used widely in many high technology industrial areas. The spherical nonagglomerated and uniform nanometer-size SiO₂ particles are synthesized by the direct injection of TEOS(Tetraethoxyorthosilicate) using electro-hydrodynamic spraying method. Electro-hydrodynamic spray can generate in the range of submicron-size TEOS particles with high electric charge by applying a high electric field between the liquid injection nozzle and the reaction tube. This TEOS particles are thermally decomposed or oxidized to produce nanometresized SiO₂ particles in the reaction tube. Spherical, nonagglomerated and ultrafine particle generated and examined at furnace temperature, 800 °C and TEOS flowrate of 0.49 or 1.00 cm³/hr using SEM and SMPS. As the total gas flowrate changes from 1.5 lpm to 5.0 lpm, the mean diameter of SiO₂ particle decreases from 120 nm to 68 nm

1. 서론

초미세 입자(ultrafine particle)의 합성은 다른 재료에서는 볼 수 없는 뛰어난 특성 때문에 여러 산업분야에서 널리 응용되고 있으며, 입자사이의 결합이 없는 균일한 나노크기의 구형입자를 발생시키기 위해 최근에 많은 연구가 진행되고 있다. 초미세 입자란 입경이 100 nm이하의 particle 또는 aerosol 을 의미하고 이러한 나노크기의 입자로 만들어진 재료는 강도(strength)와 경도(hardness)가 향상되어 초가소성(superplasticity)을 띠며, 전기 및 열 저항성(electrical and thermal resistivity)이 우수하다. 이처럼 입자의 직경이 나노미터(nm)크기 수준으로 작아질수록 재료의 기계적, 화학적, 광학적 성질이 향상되어 전기, 전자재료(electrical and

electronic material), 반도체 재료(semiconductor), 자성재료(magnetic material), 초전도 재료(superconductor), 촉매재(catalyst) 및 세라믹(ceramic)등의 재료에 응용되고 있다⁽¹⁾.

나노크기의 파우더(powder)를 제조하기 위해 졸-겔(sol-gel)법, CVD(Chemical Vapor Deposition), 화염(flame) 합성법 그리고 분무 열분해법(spray pyrolysis)등 여러가지 방법이 사용되고 있다. 그중 졸-겔법은 대량생산은 가능하나, 많은 공정과정이 수반되며, 공정 후 폐기물처리가 어려워 환경오염을 야기시키는 큰 단점이 있어, 고순도이고 나노크기의 파우더를 생산하기 위해 CVD 나 화염 합성법과 같이 기상의 전구체(precursor)를 반응시키는 기상 공정(vapor processing)이나 분무 열분해법과 같이 액상의 전구체를 미립화(atomization)시켜 반응시키는 에어로졸 공정(aerosol processing)이 사용되고 있다. 특히 기상의 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate)를 전구체로 한 실리카(silica) 발생입자의 특성은 현재 많은 연구가 진행되고 있으며, 전구체의 농도, 반응기체의 유량 그리고 반응온도

* 한양대학교 기계공학과 대학원

** 한양대학교 기계공학과

*** 서울대학교 기계항공우주공학과

에 따라 수십 nm에서 수백 nm의 무정형(amorphous) 실리카 입자가 발생된다고 보고된 바 있다⁽²⁾. 하지만 이러한 기상 공정은 서로 다른 전구체의 수증기압(vapor pressure)에 의해 다성분 재료(multicomponent material)를 생산하기가 어렵고, 고농도의 전구체를 반응로 내에 주입시키지 못하므로 대량생산이 불가능하며, 발생 입자간의 강한 결합(hard agglomerate)에 의해 고순도의 파우더를 생산할 수 없다⁽³⁾. 따라서 앞에서 언급했듯이 액상의 TEOS 를 미립화 한 후, 반응시켜 입자를 발생시키는 에어로졸 공정이 시도되고 있으며, 생산효율이 우수하며, 고순도의 입자를 발생시킬 수 있고, 공정이 간단하다는 장점이 있다. 아직 반응로 내에서 입자의 발생원리나 그 특성이 밝혀지지 않은 상태이다.

본 연구에서는 전기-수력학적 방법(electrohydrodynamic spray)에 의해 전구체인 액상의 TEOS 를 미립화 시켜 직접 반응로에 주입한 후, 증발(evaporation), 열적분해(thermal decomposition), 화학반응(chemical reaction), 핵화(nucleation) 그리고 성장(growth)을 거쳐 발생된 실리카 입자의 특성을 알아보기 위해 크기분포(particle size distribution), 형상(morphology) 그리고 하전정도(charging fraction)을 관찰하였다. 또한 액상의 전구체를 증발기(evaporator)로 기화 시킨 후, 반응로를 거쳐 파우더와 필름(film)을 발생시키는 기존의 CVD 공정의 발생입자와 그 특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치 및 방법

본 연구를 위한 실험장치로는 Fig. 1 과 같이 전기-수력학적 방법에 의해 액상의 전구체인 TEOS 를 마이크론(micron) 크기의 입자로 발생시키는 electro-spray 장치, 미립화 된 TEOS 입자가 증발, 열적 분해 및 화학반응에 의해 실리카 입자가 생성되는 반응장치 그리고 발생된 입자의 특성(morphology, 크기분포 그리고 하전정도)을 관찰하는 계측장비로 구성되어 있다.

먼저 전구체인 TEOS 를 미립화 하기 위해서 electro-spray 노즐(nozzle)에 일정한 유량의 TEOS 를 유입시키고, 노즐과 반응관(reactor tube)사이에 고전압을 인가하면 정전기력과 표면장력의 평형상태가 붕괴되면서 노즐 끝부분에서 cone 이 형성되어 미세한 TEOS 입자가 발생된다. Electro-spray 노즐은 스테인레스로 제작하였으며, 노즐의 외경은 1.1 mm이다. 또한 spray 노즐에 TEOS 를 주입시키

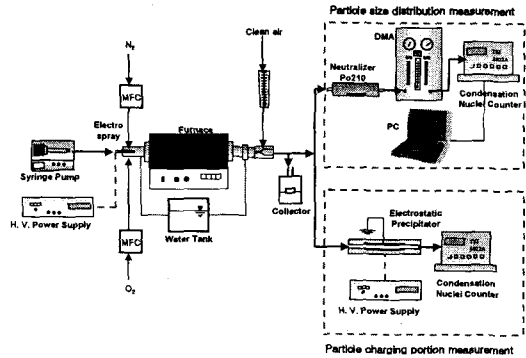


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

기 위해 syringe pump(ORION, Model M361)를 사용하였으며, 노즐 인가전압의 극성은 음(-)으로 하였다. Electro-spray 에 의해 발생된 TEOS 입자는 하전을 띠고 있어, 반응관 내에서 입자손실을 줄이기 위해 반응관의 재질을 스테인레스로 하였고, 반응관에 음(-) 전압을 인가하여 TEOS 입자와 극성을 일치시켰다.

전구체 입자를 반응시키기 위한 반응장치로는 반응관과 전기노(furnace)로 구성하였으며 반응관은 길이가 60 cm이고, 내경이 40 mm인 스테인레스 튜브를 사용하였다. 반응기체로는 O₂, carrier 기체로는 N₂ 를 사용하였고, N₂ 와 O₂ 의 혼합비는 공기의 조성과 유사하게 7:3(volume)으로 하였다. 전기노는 수평형 전기노로 1000 °C까지 작동되며, 반응영역이 약 50 cm이다. 반응관에서 생성된 실리카 입자는 공압을 이용한 1 차 회석장치인 흡입 프로브에 의해 샘플링 되며, 샘플링된 입자들은 다시 2 차 회석장치를 거쳐 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer) 또는 전기 집진기로 유입된다. 샘플링 장치인 흡입 프로브는 재질이 스테인레스인 두 개의 동축관으로 이루어졌으며, 회석기체가 내관과 외관사이를 흐르면서 프로브를 냉각시키도록 하여 고온에서 견딜 수 있도록 하였다. 프로브의 흡입구는 벤츨리관을 응용한 형태로서 단면적의 급격한 감소로 인한 회석기체의 가속시에 발생하는 압력강하로 인하여 고온의 기체를 흡입한다. 이러한 흡입구조는 별도의 진공펌프가 없이 압축공기의 공급만으로도 흡입과 동시에 냉각 및 1 차 회석이 가능한 구조이다. 2 차 회석장치는 HEPA 필터와 니들밸브로 구성하였고, 흡입프로브에서 계측장비까지의 입자손실을 줄이기 위해 스테인레스관으로 연결하였고 길이는 약 60 cm정도로 최소화 하였다.

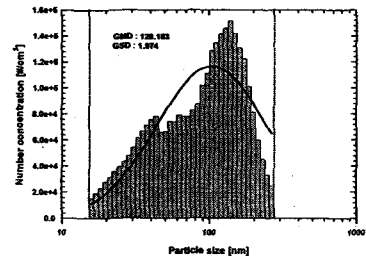
흡입 프로브에 의해 샘플링된 입자는 입자 채집기에 의해 포집되어 입자의 형상을 관찰하였다. 입자 채집기는 impactor 와 비슷한 형태로서 노즐의 중앙에 TEM grid 가 위치하여 입자가 부착하도록 하는 구조이다. 1차, 2차 회석장치에 의해 회석된 실리카 입자는 3 방향 밸브에 의해 SMPS 와 전기 집진기에 차례로 유입되어 측정되어진다. SMPS 는 DMA(Differential Mobility Analyzer)와 CNC(Condensation Nuclei Counter)가 결합된 구조로 입자의 크기분포를 측정하는 장비이다. DMA 는 다분산(polydisperse)의 입자들 중에서 필요한 크기의 단분산(monodisperse) 입자만을 추출하는 장비로 본 연구를 위해 제작되었으며, 그 성능은 이미 검증된 바 있다⁽⁴⁾. 또한 입자의 농도를 측정하기 위해 TSI 사의 CPC(Condensation Particle Counter) Model 3022A 를 사용하였다. 입자의 하전정도는 전기 집진기와 CNC 를 이용하여 전기 집진기에 전압을 인가하기 전, 후의 입자농도 개수를 측정하여 각 실험조건에 따른 발생 입자의 하전 분율을 관찰하였다. 증발기를 기상의 TEOS 를 반응시키는 기존의 CVD 공정에서의 발생입자와 그 특성을 비교하기 위해 동일한 실험을 수행하였다. 또한, Electro-spray 를 이용하여 TEOS 를 반응기에 주입시켜 발생시킨 입자의 형상과 vapor 를 반응기에 주입하여 형성된 입자의 모양을 비교하기 위하여 Fig. 1. 의 electro-spray 대신 TEOS 증기 발생기를 부착하였다.

2.2 실험 조건

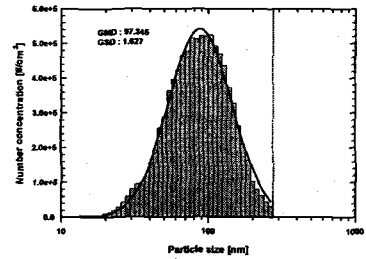
Table 1. Experimental conditions

Syringe 유량 (cc/hr)	반응 온도(°C)	Spray 노즐 크기 (mm)
0.49	800	1.1
1.00	900	
반응기체	반응기체 유량 (lpm)	Spray 노즐 인가전압(kV)
N ₂ + O ₂ (V:V=7:3)	1.5	3.5
	3.0	
	5.0	

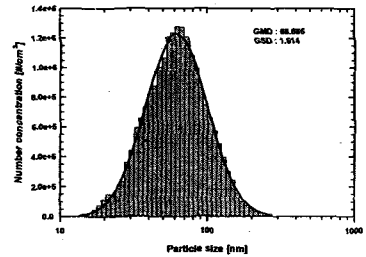
전기-수력학적 방법에 의한 초미세 입자의 발생 및 그 특성을 관찰하기 위해 Table 1.과 같이 전구체의 농도, 반응기체의 유량 그리고 반응온도에 따라 실험을 수행하였다. 앞에서 언급했듯이 N₂와 O₂를 7:3의 비율로 공기의 조성과 유사하게 하였다. TEOS의 농도는 syringe pump의 이송속도에 의해 조절하였으며, 입자의 크기분포를 측정하기 위해 사용한 DMA의 sheath air와 aerosol air의



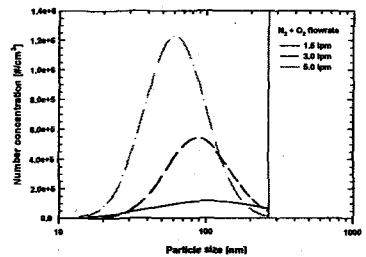
(a) N₂ + O₂ flowrate = 1.5 lpm



(b) N₂ + O₂ flowrate = 3.0 lpm



(c) N₂ + O₂ flowrate = 5.0 lpm

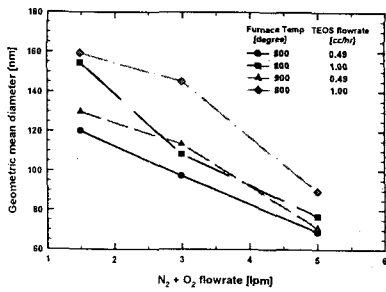


(d) N₂ + O₂ flowrate = 1.5, 3.0, 5.0 lpm

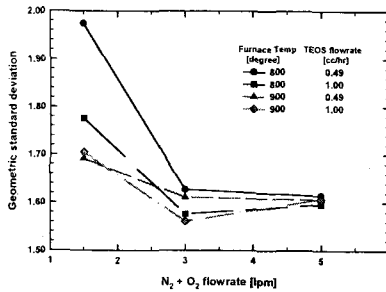
Fig. 2 Particle size distribution by Electro-hydrodynamic spray

(T_r = 800 °C, TEOS flowrate = 0.49 cc/hr)

유량은 앞에서 언급했듯이 10, 1 lpm 을 사용하였다. 하전정도 측정을 위한 전기 집진기의 인가전



(a) Geometric mean diameter (GMD)



(b) Geometric standard deviation (GSD)

Fig. 3 Distribution of GMD and GSD by Electro-hydrodynamic spray

압은 10 ~ 1000V 정도로 하였다.

3. 실험 결과

3.1 발생입자의 크기분포

TEOS의 농도, 반응온도 그리고 반응기체의 유량에 따라 전기-수력학적 방법에 의한 발생입자의 크기분포를 SMPS를 이용하여 측정하였다.

Fig. 2는 TEOS의 유입유량이 0.49 cc/hr, 반응온도가 800°C인 경우 유량에 따른 입자의 분포를 나타낸다. 반응기체의 유량이 1.5 lpm인 경우(Fig. 2(a)) 실리카 입자의 크기분포는 bimodal을 띠고, 유량이 증가하면, log-normal 분포(Fig. 3(b),(c))를 나타내었다. 또한 평균직경은 120 nm에서 68 nm로 감소하였고, 표준편차 역시 1.974에서 1.614로 줄어들었다. Fig. 2(d)는 유량에 따른 입자의 평균직경(mean diameter)과 개수농도(number concentration)의 변화를 나타내며, 반응기체의 유량이 감소함에 따라 반응관 내 입자의 체류시간(residence time)이 증가하여 입자의 성장과 응집(coagulation)에 의해 평균직경은 증가하고 개수농도는 감소하였다.

Fig. 3.(a)와 (b)는 각각 실험조건에 따른 평균직경과 표준편차(standard deviation)의 추이를 나타내

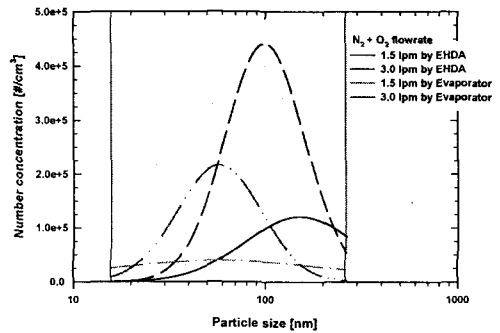


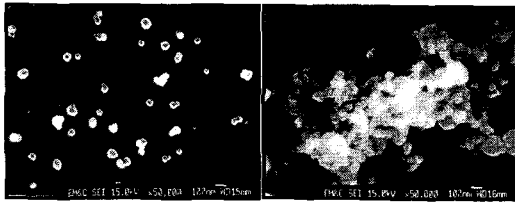
Fig. 4 Particle size distribution by Electro-hydrodynamic spray and Evaporator

며, 평균직경은 반응기체의 유량에 반비례하고, 반응온도와 TEOS 농도에 비례하였다. 또한 표준편차는 유량이 1.5 ~ 3.0 lpm까지는 감소하다 3.0 lpm 이상에서는 거의 변화가 없었다. 본 실험조건에서 발생된 입자의 평균직경은 약 68~160 nm이고 표준편차는 1.55 ~ 2.0 정도이다.

Fig. 4는 반응온도가 800°C이고, TEOS의 유량이 1.00 cc/hr 일 때, 각각 전기-수력학적 방법과 증발기를 이용하여 발생시킨 실리카 입자의 크기분포를 비교하였다. 그림에서 보듯이 증발기를 사용하였을 때 Electro-spray에 비해 평균직경은 감소하였으나, 표준편차가 증가하였고, 농도개수가 50% 이상 감소하였다. 표준편차의 증가는 입자간의 응집에 의한 것으로 입자 채집기에 의한 morphology 결과에 확인되었다. 또한 농도개수의 감소는 응집에 의한 농도의 감소와 반응관 및 이송관에서의 입자손실로 실험 후, 반응관에 많은 양의 실리카 입자가 부착되어 있었다.

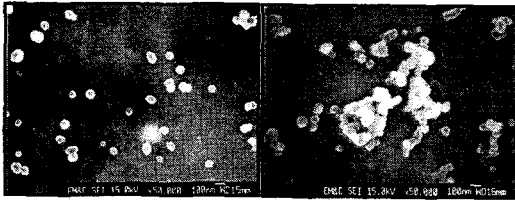
3.2 발생입자의 morphology

입자 채집기 내의 TEM grid에 부유하고 있는 입자를 포집하여, SEM(Scanning Electron Microscope)에 의해 발생된 입자의 morphology를 관찰하였다. 또한 전기-수력학적 방법에 의해 발생된 입자의 형상을 증발기를 이용하여 기상상태의 TEOS를 반응시켜 발생시킨 입자와 비교하였다. 그 결과는 Fig. 5 ~ 8과 같으며, 반응온도가 800°C인 경우(Fig. 5, 6), 전기-수력학적 방법에 의해 발생된 입자는 높은 하전량에 의해 구형의 서로 결합되지 않은 형상을 나타낸 반면, 증발기에서 발생된 입자는 대부분이 aggregate되어 서로 다른 경향을 보였다. 반응온도가 900°C로 상승하면 전기-수력학적 방법에 의해 발생된 입자도 Fig. 7(a)와 8(a)에서처럼 2~3개의 실리카 입자가 서로 결합되어진 형태가 관찰되어졌다. Fig. 5(a)와 Fig.



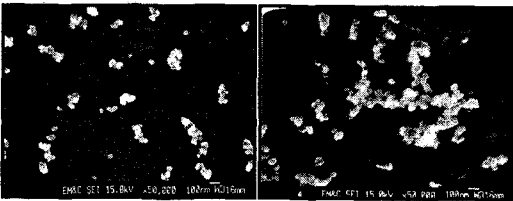
(a) Electro-spray (b) evaporator

Fig. 5 SiO₂ particle morphology by Electro-hydrodynamic spray and evaporator
 $T_r = 800^\circ\text{C}$, TEOS flowrate = 0.49 cc/hr
 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ flowrate = 3.0 lpm



(a) Electro-spray (b) evaporator

Fig. 6 SiO₂ particle morphology by Electro-hydrodynamic spray and evaporator
 $T_r = 800^\circ\text{C}$, TEOS flowrate = 1.00 cc/hr
 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ flowrate = 3.0 lpm



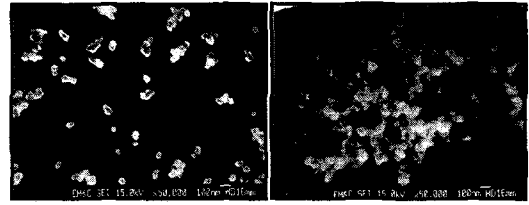
(a) Electro-spray (b) evaporator

Fig. 7 SiO₂ particle morphology by Electro-hydrodynamic spray and evaporator
 $T_r = 900^\circ\text{C}$, TEOS flowrate = 0.49 cc/hr
 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ flowrate = 3.0 lpm

9(a) 그리고 Fig. 6(a)와 Fig. 9(b)는 같은 온도, TEOS 농도에서 전기-수력학적 방법에 의해 입자를 발생시켰을 때, 반응기체 유량에 따른 morphology 의 영향을 나타낸다. 앞에서 언급했듯이 발생된 입자는 구형을 띠고 있으며, Electro-spray 에 의해 발생된 입자는 높은 하전량을 띠므로, 입자간에 서로 결합이 되지 않은 상태이다. 또한 SMPS 에 의해서 측정된 크기분포 결과와 같이 반응기체의 유량이 증가하고, TEOS 의 농도가 감소하면, 입자의 크기가 작아진 것을 확인할 수 있다.

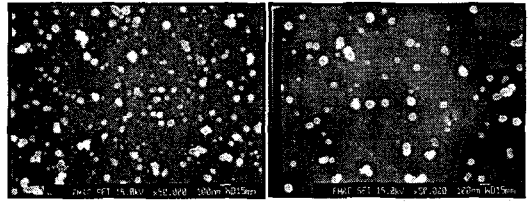
3.3 발생입자의 하전분율

Electro-spray 에 의해 발생된 실리카 입자의 하



(a) Electro-spray (b) evaporator

Fig. 8 SiO₂ particle morphology by Electro-hydrodynamic spray and evaporator
 $T_r = 900^\circ\text{C}$, TEOS flowrate = 1.00 cc/hr
 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ flowrate = 3.0 lpm



(a) TEOS flowrate = 0.49 cc/hr (b) TEOS flowrate = 1.00 cc/hr

Fig. 9 SiO₂ particle morphology by Electro-hydrodynamic spray
 $T_r = 800^\circ\text{C}$, $\text{N}_2 + \text{O}_2$ flowrate = 5.0 lpm

전 정도를 측정하기 위해 전기 집진기를 이용하여, TEOS 의 유량, 반응온도 그리고 반응기체의 유량에 따른 집진효율을 측정하였다. 그 결과 Fig. 10 과 같이 900°C에서 발생입자 중 약 90%정도 하전된 것을 볼 수 있는데, 반응관과 전기 집진기 사이의 거리를 최소화 함으로서, 90%이상 하전 될 것으로 기대된다. 또한 유량이 증가함에 따라 하전 분율이 감소하였다.

4. 결론

전구체인 TEOS 를 전기-수력학적 방법에 의해 발생시킨 실리카 입자의 특성과 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- (1) 액상의 TEOS 를 전기수력학적 방법에 의해 미립화 하여 구형이며, 나노크기(68 ~ 120 nm)의 실리카 입자를 합성하였다
- (2) Electro-spray 노즐에 의해 발생된 TEOS 입자는 높은 하전을 띠고 있어 반응 후, 생성된 입자들이 서로결합하지 않는다.
- (3) 발생된 입자의 평균직경은 TEOS 의 농도와 반응온도에 비례하였고, 반응기체의 유량에 반비례하였다.
- (4) 발생입자의 90%이상 이 하전 됐으며, 반응기체의 유량이 증가함에 따라 하전정도가 감소하였다.

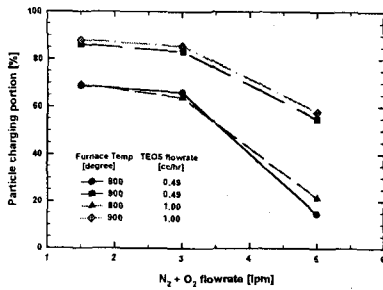


Fig. 10 Charging portion of generated silica particle by Electro-hydrodynamic spray

(5) 증발기로 기상의 TEOS 를 반응시켜 발생된 실리카 입자와 그 특성을 비교하였을 때 electro-spray 에 의해 발생된 입자는 대부분 응집되지 않았다.

(6) 전기-수력학적 방법을 이용한 구형의 서로 결합되지 않은 나노크기의 입자를 합성하기 위한 장치를 개발하였다.

후 기

이 논문은 2000 년도 한국과학기술부에 의해 지원받는 나노입자제어 기술연구단의 창의적 연구과제사업과 두뇌한국 21 사업에 의해 지원받았음.

참고문헌

- (1) M. S. Wooldridge, 1998, "Gas-Phase Combustion Synthesis of Particles," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24, pp. 63-87
- (2) M. Adachi, K. Okuyama, and N. Tohge, 1995, "Particle generation and film formation in an atmospheric-pressure chemical vapour deposition processing using tetraethylorthosilicate," *Journal of material science*, Vol 30, pp. 932-937
- (3) A. Gurav, T. Kudas, T. Pluym, and Y. Xiong, 1993, "Aerosol Processing of Materials," *Aerosol Science and Technology*, Vol 19, pp. 411-452
- (4) 안강호, 김남효, 이종호, 배귀남, 1996, "Differential Mobility Analyzer(DMA)내의 입자운동 및 특성분석," 대한기계학회논문집(B), 제 20 권, 6 호, pp 2005-2013