

< 논문 >

# 초음속 노즐을 이용한 금속 나노 입자의 생성에서 이온 핵의 영향

정재희<sup>†</sup> · 김상수<sup>\*</sup>

(2005년 7월 11일 접수, 2005년 11월 17일 심사완료)

## Effects of Ion Nuclei in the Metallic Nanoparticle Generation Using a Supersonic Nozzle

Jae Hee Jung and Sang Soo Kim

**Key Words :** Corona Discharge(코로나 방전), Nano Particle(나노 입자), Supersonic Nozzle(초음속 노즐)

### Abstract

Synthesis of silver nanoparticles by the supersonic nozzle expansion method with corona discharge ions was investigated. Corona discharge ions functioned as seeds for heterogeneous nucleation in the silver nanoparticles formation process and provided silver nanoparticles with electronic repulsive force that prevents aggregation of the particles. For ion ejecting, we used sonic-jet corona discharger. Upon application of the corona discharge ions, the mean diameter of the produced particles was decreased from 12.54 to 6.22nm and the standard deviation was decreased from 5.02 to 3.34nm. In addition, the agglomeration of silver nanoparticles was reduced.

### 1. 서론

최근 나노 기술에 대한 관심이 증폭되면서 나노급 입자 생성에 대한 연구가 신소재 개발 및 코팅 등 다양한 공학적인 응용 분야에서 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 미소 입자들의 응용으로써 ICBD(ionized cluster beam deposition) 방법은 반도체 공정에서 금속 박막을 형성하는데 사용되며,<sup>(1)</sup> 미소 입자 분류 식각(aerosol jet etching)에 의한 미세선 형성(fine line pattern transfer)도 좋은 응용 예가 된다.<sup>(2)</sup>

금속 나노 입자를 생성하는 방법 중 기상 합성법에는 증발법(inert gas evaporation technique),<sup>(3,4)</sup> 충격 튜브(shock tube),<sup>(5)</sup>와 노즐 빔(nozzle beam),<sup>(6-8)</sup>을 이

용하는 방법이 많이 쓰인다. 이 중에서 노즐 빔법은 사용하는 노즐의 종류에 따라 그 발생 특성이 달라지게 되는데, 일반적으로 많이 사용되는 오리피스(orifice) 노즐은 높은 농도의 입자 빔을 만들 수 있지만 팽창률을 제어하기가 힘들고 응축 과정이 노즐 밖에서 일어나는 반면, 초음속 노즐을 사용하면 오리피스와 달리 핵 생성 및 응축 과정이 노즐 내부에서 이루어지기 때문에 미소 입자의 평균 크기와 질량 농도의 제어가 가능하다.<sup>(9)</sup> 응축성 기체는 초음속 노즐 내부에서 초음속 영역을 지나면서 높은 과포화도를 갖게 되는데, 이때 동질 핵 생성(homogeneous nucleation)이 일어나고 생성된 핵(nuclei)에 응축성 기체가 응축되면서 입자는 성장하게 된다. 초음속 노즐을 이용하여 금속 나노 입자를 생성시키는 경우, 이론적으로 금속 재료의 높은 표면장력(surface tension) 때문에 다른 재료에 비해서 핵 생성이 불리한 것으로 알려져 왔다. 하지만, 금속 재료는 상대적으

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과  
E-mail: jaehee@kaist.ac.kr

TEL: (042)869-3061 FAX: (042)869-3095

<sup>\*</sup> 회원, 한국과학기술원 기계공학과

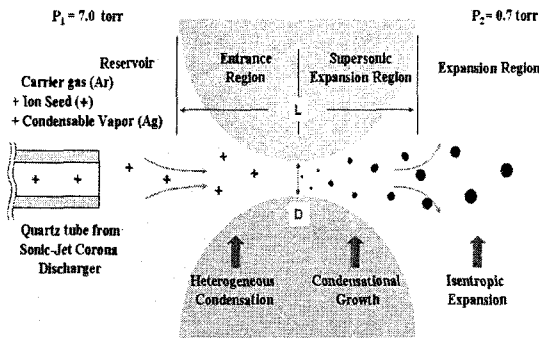


Fig. 1 Formation and Growth of Particles in Supersonic nozzle

로 높은 기화 온도(vaporization temperature)를 가지기 때문에 다른 재료들과 비슷한 핵 생성장벽(nucleation barrier)과 임계 클러스터 크기(critical cluster size)를 갖는다.<sup>(10)</sup> 그러므로, 다른 재료들과 비슷한 수농도의 나노 입자를 발생 시킬 수 있다.

일반적으로 나노 입자 발생에 있어서 전기적인 입자의 단극 하전(unipolar charging)은 입자의 평균 입경을 작게 한다고 알려져 있다.<sup>(11)</sup> 이는 단극 이온이 입자 표면에 달라붙고 이때 하전된 입자 사이에 작용하는 전기적인 척력(repulsive force)으로 초기 브라운 응집 현상(Brownian coagulation)을 방지하기 때문이다.<sup>(12)</sup> 이러한 단극 이온은 일반적으로 코로나 방전을 통해 쉽게 만들어 낼 수 있는데, 기존 연구에서는 이를 통해 입자의 움직임을 외부 전기장을 이용하여 제어하거나, 입자를 포집하기 위한 용도로 연구되어 왔다.<sup>(13)</sup> 최근 나노 입자 발생 연구에도 이온을 주입하는 연구가 이루어지고 있는데, Adachi와 Okuyama(2003)는 ICVD(ionization chemical vapor deposition)를 적용한 TiO<sub>2</sub> 나노 입자 발생 연구에서 단극 이온을 이용하여 작고 균일한 나노 입자를 발생시켰다.<sup>(14)</sup>

하지만, 기존의 연구들은 실제 나노 입자의 생성에 있어서 대부분 일반 대기압 분위기에서 이루어졌기 때문에 일반적으로 순수한 금속 나노 입자 생성을 위한 진공 분위기에서의 이온 주입 효과에 대한 연구가 많이 부족한 상태이며, 대기압 분위기는 진공 분위기보다 상대적으로 빠른 핵 생성(nucleation) 과정과 입자 성장(growth) 과정을 가지기 때문에, 주입된 이온이 생성된 입자의 하전 역할 이외에 발생 초기의 입자에 대한 핵으로서의 역할에 대한 해석이 불분명했다.

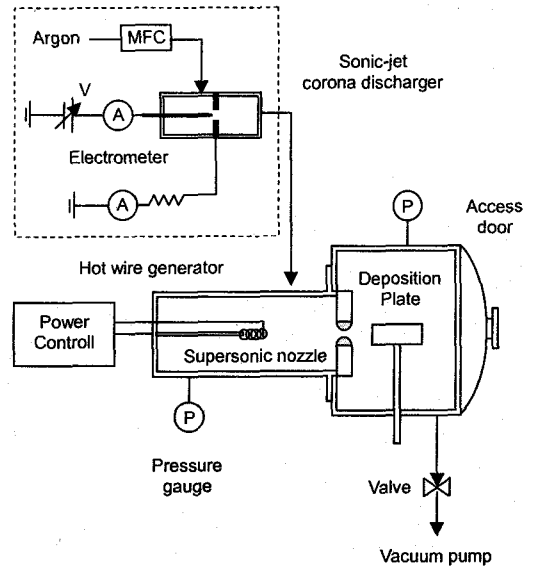


Fig. 2 Schematic of the Experimental Setup

본 연구는 진공 상태에서 입자 핵 형성 과정 영역이 초음속 노즐 내부에 존재하는 초음속 노즐 팽창법을 이용하여 금속 나노 입자를 생성하였다. 그리고 이온을 응축성 금속 기체와 함께 입자 핵 형성 과정에 주입하여, 이온을 입자의 핵으로 작용하게 하였다. 이에 대한 입자 생성 메커니즘을 Fig. 1에 도시하였다. 코로나 방전 장치로부터 생성된 이온은 응축성 금속 기체와 운반기체인 아르곤 가스와 함께 초음속 노즐을 지나게 된다. 그리고 노즐 목 부근에서 초음속 영역이 발생하게 되는데, 이때 높은 과포화도가 발생하게 된다. 이 과정에서 주입된 이온은 입자 핵 형성 과정의 이온 핵으로서 작용하며 이온 핵 주위에 금속 증기가 달라 붙으므로써 입자는 성장하게 된다. 이 방법을 통해, 입자 발생부터 초기 하전을 가진 입자를 생성시킬 수가 있기 때문에 이온 주입으로 생성된 입자의 평균 입경 감소와 단분산도를 더욱 높일 수 있는 가능성을 가지게 된다.

본 연구는 초음속 노즐을 이용한 금속 나노 입자의 생성에서 코로나 방전을 통해 발생된 이온을 입자의 이온 핵으로서 주입하였고, 이 방법을 통하여 생성된 금속 나노 입자를 포집하여 TEM(transmission electron microscope) 분석과 X-ray 회절(diffraction) 분석을 통해 이온을 주입한 경우와 이온을 주입하지 않은 경우에 대해 생성된 금속 나노 입자의 입경 분포와 형상을 비교하였다.

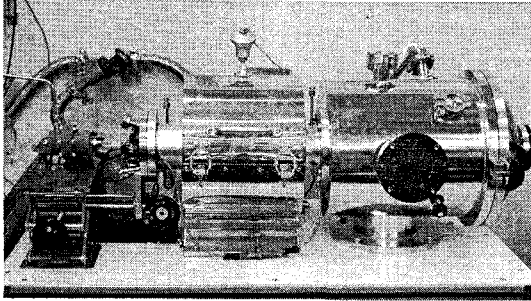


Fig. 3 Photograph of the experimental apparatus designed for this study

## 2. 실험 장치와 방법

### 2.1 실험 장치의 구성

본 연구에서 사용된 실험 장치는 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 금속 증기를 만들기 위한 증발(evaporation) 챔버, 이온을 주입하지 않은 동질 응축과 이온을 주입한 이질 응축을 통해 각각 생성된 금속 나노 입자를 포집하기 위한 부착(deposition) 챔버 그리고, 이질 응축에서 응축 핵으로 주입하게 되는 이온 공급을 위한 코로나 방전 장치이다. 전체적인 장치 구성도는 Fig. 2에 나타내었으며, 실제 장치 구성 모습은 Fig. 3에 나타내었다.

증발챔버에는 금속 증기 발생장치(Hot wire generator)<sup>(15)</sup> 장착되어 있으며, 인가 전력을 조절할 수 있는 콘트롤러(controller)가 부착되어 있다. 금속 증기 시료로서 0.8mm, 순도 99.99%의 은(silver) 와이어(Alfa Aesar, USA)를 사용하였다. 부착 챔버에는 생성된 입자를 포집하기 위한 포집부가 설치되어 있으며, 이 두 챔버 사이에는 초음속 노즐이 연결되어 있다. 각 챔버에는 압력계(model 307 vacuum gauge, Granville-Phillips, USA; model 801 thermal convectron vacuum gauge, Varian, USA)가 부착되어 있다.

초음속 노즐은 스테인리스(stainless steel) 재질로 노즐 목(throat)은 1 mm이며, 노즐 주위에는 에노다이징(anodizing) 처리된 알루미늄 판으로 고정하여, 발생된 입자와 공급된 이온의 전기적인 손실을 최소화 하였다. 초음속 노즐은 원형 단면을 가지며, 입구와 노즐 목의 팽창 비를 20 : 1로 하였다.

이온 주입은 음속 분류(sonic-jet) 코로나 방전 장치를 이용 하였다.<sup>(16)</sup> 이 음속 분류 코로나 방전 장치는 고전압 공급기(model 247, Keithley, USA)와 연결되어 있는 전극 침(electrode needle)과 접지

(ground) 부와 연결되어 있는 알루미늄 오리피스로 구성된다. 알루미늄 오리피스는 가운데 1 mm 직경의 홀(hole)을 가지며 코로나 방전 영역 이외의 표면은 에노다이징 처리되어 있다. 전극 침과 알루미늄 오리피스의 간격은 3 mm이며, 코로나 방전 시 전체 전류와 접지부로 빠져나가는 손실 전류를 전류계(model 6514, Keithley, USA)로 측정함으로써 공급되는 이온의 양을 결정하였다. 이온의 공급원으로는 순도 99.9999%의 아르곤(Argon) 기체를 사용하였다.

### 2.2 실험 방법

각 챔버의 압력, 아르곤 기체 유량, 금속 증기 발생량과 같은 열역학적인 조건을 고정된 상태에서 코로나 방전 이온을 주입한 경우와 주입하지 않은 경우에 금속 나노 입자를 생성하고, 이를 포집하여 TEM 사진분석과 X-ray 회절 분석을 통해 생성된 입자의 특성을 비교 분석하였다. 이때, 증발 챔버와 부착챔버의 압력은 각각 7.0 torr, 0.7 torr이었으며, 은 와이어의 공급 전력은 20 W로 고정시켰다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 생성된 금속 나노 입자의 확산 분포 특성

주요 열역학적인 조건을 고정시킨 상태에서, 생성된 금속 나노 입자를 포집하고, 입자의 포집된 분포를 확인하기 위한 실험을 수행하였다. 포집관은 부착 챔버안에 위치하며, 초음속 노즐로부터 약 60 mm 떨어진 곳에 위치한다. 일반적으로 진공 상태에서 초음속 노즐을 이용하여 생성된 입자는 좁은 폭을 가지는 입자 빔 형태로 발생하기 때문에 초기 입자 관성을 따라 진행하게 된다. 그러므로 생성된 입자는 유동과 함께 노즐 중심축을 따라 이동하게 되며, 이 입자들은 부착 챔버 안의 포집관에 충돌함으로써 포집되게 된다.

Fig. 4는 직경 25 mm의 유리섬유 필터(glass fiber filter)에 약 10분 동안 입자를 포집한 사진이다. 1 mm의 노즐 직경에서 약 60 mm 떨어진 위치에서의 포집된 입자 분포는 약 5 mm의 직경을 가진다. 위의 실험 결과와 비교하기 위한 수치해석을 CFD-ACE로 이용하여 수행하였고, 실험에서의 열유동장(thermal flow field)을 수치 계산한 그림을 Fig. 5와 포집부 위치에서 구한 유동의 유속 분포

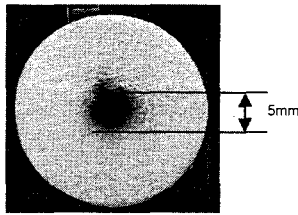


Fig. 4 Photograph of the glass-fiber filter deposited silver nanoparticles

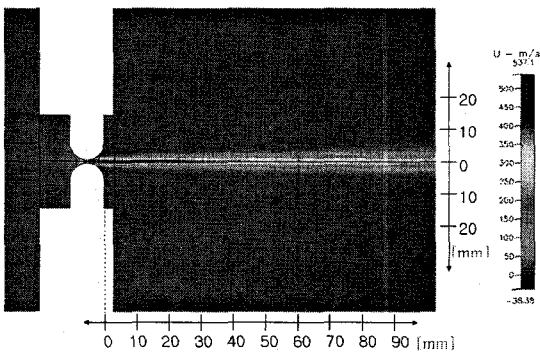


Fig. 5 Simulation of thermal flow field by CFD-ACE

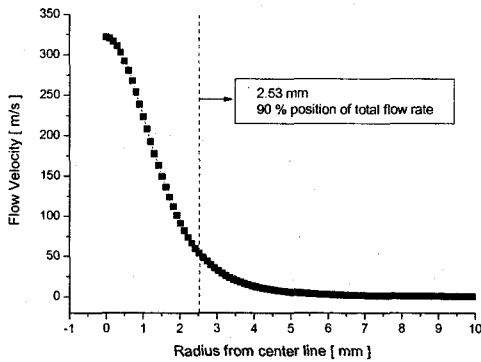


Fig. 6 Velocity distribution at the position 60 mm apart from supersonic nozzle

를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 수치 해석에서 계산한 초음속 노즐 중심 축으로부터 전체 유동의 90%에 해당하는 위치는 반경 방향으로 약 2.53 mm였다. 수치 계산한 결과와 실험을 통해 얻은 데이터 값은 매우 유사하였는데, 이것은 10 nm 이하 급의 나노 입자들이 챔버 내의 열유동장에 영향을 주지 않는다고 가정하였을 때, 대부분 나노 입자들은 유동장을 따라 포집판으로 이동한다고 생각할 수 있다.

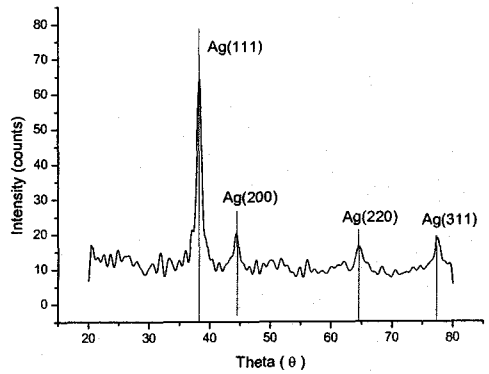


Fig. 7 X-Ray diffraction analysis of silver nanoparticles

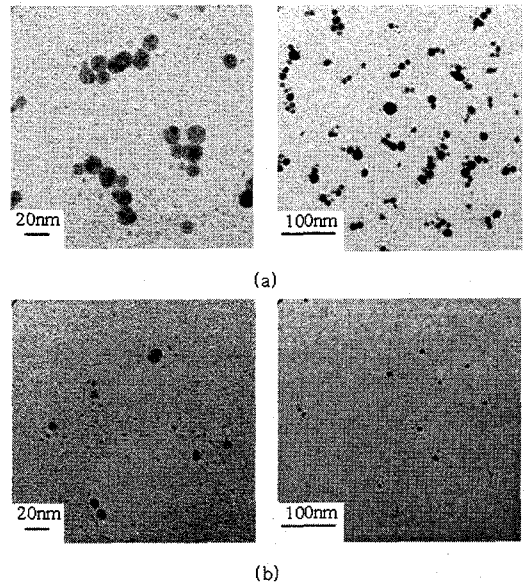
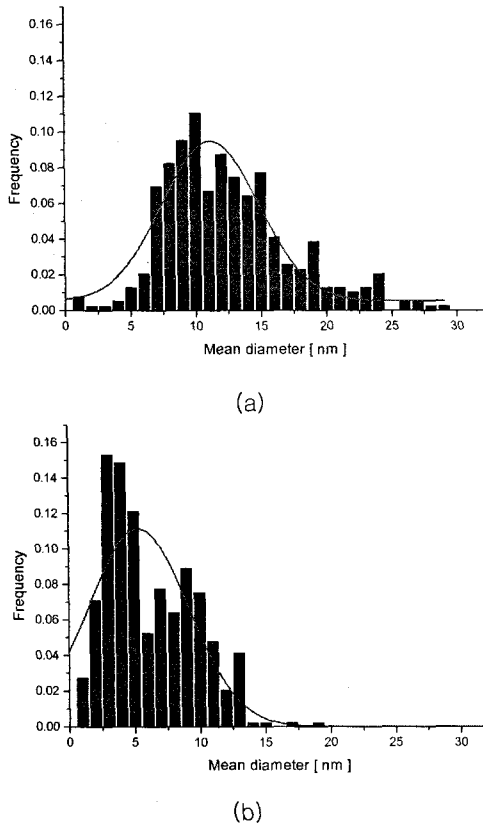


Fig. 8 TEM micrographs of silver nanoparticles prepared without and with corona discharge ions for 150 sec deposition time. (a) Without corona discharge ions; 500 k and 150 k magnification of TEM, (b) With corona discharge ions; 500 k and 150 k magnification of TEM

3.2 금속 나노 입자의 X-ray 회절 분석

초음속 노즐로부터 생성된 금속 나노 입자의 성분을 분석하기 위해 X-ray 회절 분석을 수행하였다. 3.1 절에서 언급한 유리 섬유 필터에 금속 나노 입자를 포집하여 Fig. 7의 X-ray 회절 분석 그래프를 구하였다. 전체 유리 섬유 필터에 의한 노이즈(noise)를 제외하면, 순수한 은 성분의 피크(peak)가 잘 나타나고 있음을 알 수 있다.



**Fig. 9** Size distribution of silver nanoparticles without and with corona discharge ions for 150 sec deposition time with a Gaussian curve fitted to the data. (a) Without corona discharge ions, (b) With corona discharge ions

3.3 금속 나노 입자 발생에서 이온의 영향

코로나 방전 이온을 주입한 경우와 주입하지 않은 경우에 생성된 입자의 특성을 비교하였다. 증발 챔버와 부착 챔버의 압력을 각각 7.0, 0.7 torr 로 고정하였으며, 금속 증기 발생 장치의 전력을 20 W 로 고정시켜, 일정한 은 증기가 발생되도록 하였다. 이때, 코로나 방전 이온을 주입한 경우, 인가한 방출 전류는 0.15  $\mu$ A 였다. 생성된 입자는 노즐 중심으로부터 60 mm 떨어진 위치에서 TEM 시료 시편(TEM copper grid)을 통해 포집하였다. 포집 시간은 150 sec 이었고, 각각 TEM 을 이용하여 분석을 하였다. Fig. 8 은 생성된 금속 나노 입자들의 TEM 사진이며, Fig. 9 는 TEM 이미지에서 얻은 각각 388, 437 개의 금속 나노 입자들의 입경 분포와 가우시안 피팅(Gaussian fitting)한 그래프를 나타낸다.

Fig. 8 과 Fig. 9 에서 이온을 주입한 경우와 주입

**Table 1** The mean diameter & standard deviation with/without ejected ions

Condition	Without Ions	With Ions
Mean diameter [nm]	12.54	6.22
Standard deviation [nm]	5.02	3.34

하지 않은 경우, 각각 생성된 입자의 평균 입경은 6.22, 12.54 nm 이었으며, 표준 편차는 3.34, 5.02 nm 였다(Table 1). 이온을 주입한 경우 주입하지 않은 경우보다 생성된 입자의 평균 입경과 표준 편차가 감소하였는데, 이는 이온을 주입하지 않은 동질 응축에 비해 응축 핵으로 주입된 이온이 입자 생성에 지배적인 핵 생성과 성장 매카니즘으로 작용했음을 나타낸다. 또한, Fig. 8 의 TEM 분석 사진에서 이온을 주입한 경우, 응집 현상이 거의 나타나지 않았다. 이는 입자의 평균 입경과 표준 편차의 감소와 같이 이온을 주입한 경우 금속 나노 입자의 생성 과정에서, 주입된 이온으로 인한 입자 핵형성과 이로 인한 입자의 초기 하전에 의해 전기적인 척력이 작용하여 입자들을 서로 달라붙게 만드는 브라운 응집 현상(Brownian coagulation)을 감소시켰기 때문이다.

4. 결론

- (1) 초음속 유동에 있어 이질 응축 핵으로서 이온을 이용한 금속 나노 입자의 제조가 가능했으며, 10 nm 이하의 금속 나노 입자 생성이 가능했다.
- (2) 동일한 열역학적 조건 하에서 이온을 주입하지 않은 경우보다, 이온을 주입한 경우에 발생된 입자의 평균 입경이 더욱 작아졌으며, 입자의 단분산도가 보다 균일한 크기 분포를 갖는다. 또한, 입자의 응집현상이 줄어드는 것을 확인하였다.

후기

본 연구는 교육부 BK21 사업의 지원의 일부로 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다

참고문헌

(1) Yamada, I. and Takaki, T., 1981, "Vaporized-Metal Cluster Formation and Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy," *Thin Solid Films*, Vol. 80, pp 105~115.

- (2) Chen, Y., Brock, J. and Trachtenberg, I., 1987, "Aerosol Jet Etching of Fine Patterns," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, pp. 2203~2205.
- (3) Granqvist, C. and Buhman, R., 1976, "Ultrafine Metal Particles," *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, pp. 2200~2219.
- (4) Yokozeki, A. and Stein, G., 1978, "A Metal Cluster Generator for Gas-Phase Electron Diffraction and Its Application to Bismuth, Lead, and Indium: Variation in Microcrystal Structure with Size," *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, pp. 2224~2232.
- (5) Frurip, D. and Bauer, S., 1977, "Homogeneous Nucleation in Metal Vapors," *J. Phys. Chem.*, Vol. 81, pp. 1001~1006.
- (6) Kuiper, A., Thomas, G. and Schouten, W., 1981, "Ion Cluster Beam Deposition of Silver and Germanium on Silicon," *J. Cryst. Growth*, Vol. 51, pp. 17~40.
- (7) Stein, G., 1985, "Cluster Beam Sources : Predictions and Limitations of the Nucleation Theory," *Surface Sci.*, Vol. 156, pp. 44~56.
- (8) Mei, S., Yang S., Wong, J., Choi, C. and Lu, T., 1988, "On the Metal Cluster Formation in Ionized Cluster Beam Deposition," *J. Cryst. Growth*, Vol. 87, pp. 357~364.
- (9) Abraham, O., Binn, J., DeBoer, B. and Stein, G., 1981, "Gas-dynamics of Very Small Laval Nozzles," *Phys. Fluids*, Vol. 24, pp. 1017~1031.
- (10) Yang, S. N. and Lu, T. M., 1984, "Condensation of Metal and Semiconductor Vapors During Nozzle Expansion," *J. Appl. Phys.*, Vol. 58, pp. 541~544.
- (11) Yun, X., Pratsinis, S. E. and Sebastian, V. R. M., 1992, "The Effect of Ionic Additives on Aerosol Coagulation," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 153, pp. 106~117.
- (12) Lin, C. H., Chao, B. T. and Soo, S. L., 1990, "Effect of Soot Particles on Corona Discharge," *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 13, pp. 434~449.
- (13) Kasper, G., 1981, "Electronic Dispersion of Homopolar Charged Aerosol," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 81, pp. 32~40.
- (14) Adachi, M., Tsukui, S. and Okuyama, K., 2003, "Nanoparticle Formation Mechanism in CVD Reactor with Ionization of Source Vapor," *J. Nanoparticle Res.*, Vol. 5, pp. 31~37.
- (15) Attoui, M. B., Deluche, S. and Schimidt-Ott, A., 2004, "Producing Nanoparticles Below 10nm with a Glowing Wire Generator," *J. Aerosol Sci.*, v.35 suppl.2, pp. 773~774.
- (16) Whitby, K. T., 1961, "Generator for Producing High Concentrations of Small Ions," *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 32, pp. 1351~1355.