

# 응집입자와 비응집 입자의 CNC 내에서 응축성장에 관한 실험적 연구

김영원\* · 문형우\* · 윤진욱\* · 안강호\*\*

## The growth effect of agglomerated and nonagglomerated particles in Condensation Nuclei Counter (CNC)

Y.W. Kim, H.W. Moon, J.U. Yoon and K.H. Ahn

**Key Words :** Condensation(응축), agglomerate(응집), nonagglomerate(비응집), CNC.

### Abstract

Agglomerated and nonagglomerated SiO<sub>2</sub> particles are synthesized in furnace by the electrohydrodynamic spraying method and the vapor feeding method for the test particle generator this study. These polydispersed particles are classified with DMA to extract equal mobility particles. Then these particles are introduced into CNC (Condensation Nuclei Counter) to see the pulse height using Multi-channel Analyzer. The response characteristics of these two kinds of particles in CNCs (TSI CNC 3022 and 3025A) have been studied as a function of particle size using monodisperse particles classified by DMA. The results show that the higher drag resistance particles, so called agglomerated particles have generated a lower CNC pulse height than the spherical particles for these two different CNCs, which means the nonagglomerated particles may start to grow larger than the agglomerated particles.

### 1. 서 론

Coulier 와 Aitkin 의 단열 팽창형 응축핵 계수기 (Condensation Nuclei Counter, CNC)의 발명 이후, CNC(Condensation Nuclei Counter)는 초미세 입자 연구분야의 가장 중요한 측정장비로 이용되었으나, 단열 팽창형 응축핵 계수기는 비연속적인 샘플링으로 말미암아 DMA 또는 diffusion battery 와 함께 쓰일 수 없다는 한계에 도달하게 되어 이를 극복하기 위해서 연속 유동형 응축핵 계수기가 개발되었다. 이 연속유동형 응축핵 계수기는 대기오염 및 입자에 의한 환경오염 측정 등 sub-micron

particle 연구에 매우 중요한 장비로 사용되고 있으며, 현재는 반도체 제조 클린룸 내의 입자 오염 측정에도 이용되고있다. 이 형태의 응축핵 계수기의 구조는 크게 3 부분 즉, 포화기, 응축기, 광학 측정부 등으로 나눌 수 있으며 작동원리는 입자를 포함한 가스가 작동유체(주로 alcohol)로 젖은 포화기를 통과하게 된다. 이 포화기는 상온보다 높은 온도를 유지하게 되며 이 곳을 통과한 가스는 증기로 포화 되게 된다. 이 포화된 가스는 입자와 함께 상온보다 낮은 온도로 유지되고 있는 응축기로 유입되어 과포화상태에 이르러 증기의 응결 현상이 일어나게 된다. 이 때 증기의 응결은 기체 내에 포함된 일정크기 이상의 초미세입자의 표면에 일어나게 되며, 응축기를 통과하는 동안 초미세입자는 계속 성장을 하게 된다. 이때 성장을 할

\* 한양대학교 대학원 기계공학과

\*\* 한양대학교 기계공학과

수 있는 최소 크기의 입자를 Kelvin 입자라 하며 이 보다 작은 입자가 성장을 하기 위해서는 더 높은 과포화 상태를 유지해야만 가능하다.<sup>(1)</sup> 이렇게 성장된 입자는 수  $\mu\text{m}$  크기가 되며 응축기 출구 부분에서 간단한 공학구조에 의해 빛의 산란현상으로 입자의 개수를 측정할 수 있게 된다.

이전의 연구로는 유량의 변화에 따라서 응축핵 계수기 내의 Counting efficiency 와 입자의 성장에 관한 연구가 Brokman 등에 의해서 수행되었으며, NaCl 입자와 작동유체를 공기, 헬륨, 아르곤을 사용했을 때 응축기 벽과 샘플링 유량 효과 등에 따른 입자 성장에 관한 연구가 Ahn and Liu 에 의해서 이론적, 수치적으로 행하여 졌다.<sup>(2)</sup>

본 연구에서는 응집입자와 비응집 입자를 합성한 후 이를 DMA 를 이용해서 일정한 크기의 입자를 응축핵 계수기로 통과시켜 이때의 나타나는 pulse 의 크기를 MCA(Multi Channel Analyzer)를 이용하여, TSI CNC 3022 와 TSI CNC 3025A 에 대해서 관찰하였다. 본 연구에서 응집입자와 비응집 입자를 각각 EHDA(Elector-Hydro Dynamic Spraying)방법과 Evaporator 방법을 이용해서 입자를 합성한다. 이들 방법은 구형의 서로 응집되지 않은 입자와 체인모양의 서로 응집된 입자를 합성하는 것으로 알려진바 있다.<sup>(3)</sup>

## 2. 실험

### 2.1 실험장치 및 실험방법

본 연구를 위한 실험장치를 Fig. 1 에 나타내었다. 먼저 EHDA 방법으로 서로 응집되지않은  $\text{SiO}_2$  입자를 합성하는 방법으로 전기체인 TEOS 를 syringe pump 를 이용해서 일정한 유량으로 유입시키고, 노즐과 반응관 사이에 고전압(-)을 인가하면 정전기력과 표면장력이 평형상태가 붕괴되면서 노즐 끝부분에서 cone 이 형성되면서 미세한 TEOS 입자가 형성된다. 이를 반응로 내에 직접분사 하여 서로 응집되지 않은  $\text{SiO}_2$  입자를 합성하였다. 한편 응집된 입자를 합성하기 위해서 액상의 전구체를 증발기(evaporator)로 기화 시킨 후 반응로 내로 주입시켰다. 이때 증발기에서 반응로 까지 흐르는 동안 TEOS 기체 분자들이 응축되지 않게 온도를  $60^\circ\text{C}$ 로 유지 하였다.

이렇게 생성된 입자들은 일반적으로 농도가 너무 높으므로 농도 조절을 위하여 HEPA(High Efficiency Particulate Air)필터와 니들밸브를 이용한 희석 장치를 사용 하였다. 이렇게 희석된 입자들

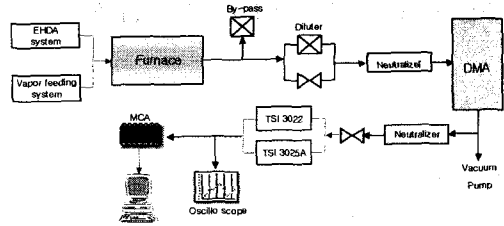


Fig. 1 Experimental set up

전기적으로 중화 시키기 위해서  $\text{Po}^{210}$  방사능 발생기를 통과시킨다.  $\text{Po}^{210}$  는  $\alpha$  선을 발생 시켜 주위의 공기를 수많은 양이온과 음이온으로 전리시켜 하전된 입자가 통과할 때 전기적으로 중화시킨다. 이 장치를 통과한 입자들은 Boltzmann charge distribution 을 띠게 되며, 전기적으로 중화된 상태에 이른다. 이때 전기적으로 중화된 입자는 DMA 의 외부원통의 안쪽으로 유입되며 일정한 전압이 걸려있는 전기장내를 통과하게 된다. 본 실험에서는 외부원통은 접지 되어 있으며 내부원통은 '+' 전압을 인가 하였다. 이 경우 '+' 전하를 띤 입자는 내부원통 방향으로 끌려가게 되며, 이때 입자는 유체에 의한 저항력과 전기력에 의한 힘이 균형을 이루며 하류쪽으로 흘러 내려가게 된다. 만약 입자의 하전량이 같다고 하면 큰 입자는 멀리 흘러 내려가 하류측에 포집되고 작은 입자는 상류측에 포집되게 된다. 이 때 내부원통의 적당한 위치에 슬릿을 만들에 놓으면 원하는 크기의 입자를 포집할 수 있다. 이처럼 DMA 는 다분산 (Poly-disperse) 의 입자들 중에서 필요한 크기의 단분산 입자만을 추출하는 장비로 본 연구를 위해 제작되었으며, 그 성능은 이미 검증된바 있다.<sup>(4)</sup> 여기에서 분류된 입자는 앞서 언급했듯이 중화기 (Neutralizer)를 거쳐 다시 전기적으로 중화된다. 본 실험에서 Digital Oscilloscope(Tektronix 사의 Model TDS3025)는 실험과정에서 변화하는 신호의 크기와 경향을 실시간으로 볼 수 있기 때문에 실험조건 변화여부나 입자 외 다른 외부 신호의 발생 등의 관측에 이용된다.

### 2.2 MCA 보정

본 실험에서 사용된 MCA 는 1mV 까지의 분해능이 있으며, 이는 응축핵 계수기로부터 나오는 신호를 전압에 따라서 그 개수를 각각 다른 채널

에 누적하여 나타내게 된다. 따라서 이용 전에 채널에 따른 전압을 보정하여야 하며 함수발생기(function generator)로 임의의 전압에 대한 주파수를 발생한 결과는 Fig. 2 와 같다. 또한 함수발생기를 이용하여 10Hz, 20Hz, 30Hz 의 신호를 각각 발생시켜 신호 획득률을 조사한 결과 99%이상이 획득함을 검증하였다.

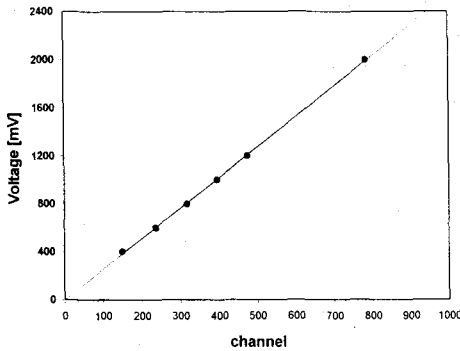


Fig. 2 Calibration of MCA

### 2.3 실험조건

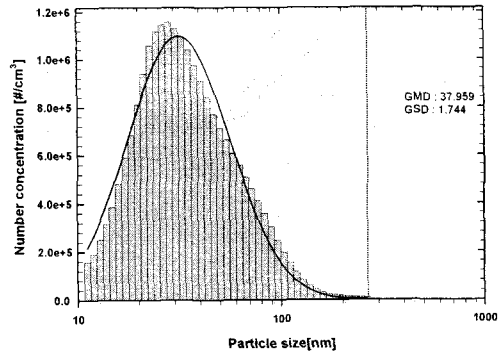
Table 1 에서 보는 것과 같이 비 응집입자를 EHDA 방법으로 합성하기 위해서 TEOS 의 몰 농도는  $7.29 \times 10^{-8}$  mol/l 이고 이때의 인가 전압은 3.5kV 이다. 이 조건에 가장 이상적인 비 응집입자가 합성되는 것으로 알려져 있다<sup>(3)</sup>. Carrier gas 로 사용된 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 는 공기의 비인, 7:3 으로 하였으며, 이들의 유량은 mass flow meter 로 조절하였다. 반응로의 온도는 EHDA 와 evaporator 각각 800°C로 유지하였으며, 반응로내에서 합성된 입자가 반응로내 벽에 침착 되는 것을 방지하기 위해서 전기적인 potential 을 주었다. 그리고 합성된 입자의 tube 손실을 방지하기 위해서 스테인리스(stainless)관을 이용했다.

Table 1. Experimental Conditions

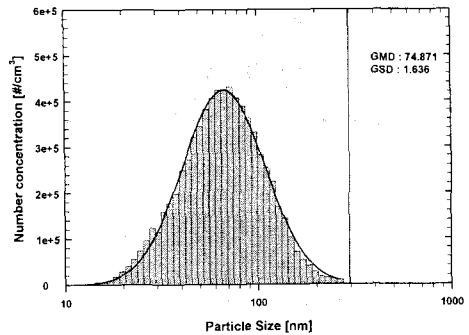
	TEOS mol Con'	Furnace Tem'	Reaction gas	Carrier gas Flow rate
EHDA, Evaporator	$7.29 \times 10^{-8}$ mol/l	800°C	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> (V:V=7:3)	5lpm

## 3. 실험결과

### 3.1 발생입자의 크기 및 농도분포



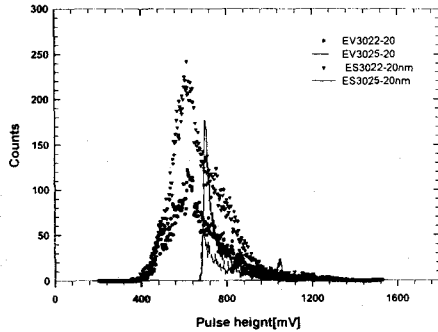
a) Particle size distribution by evaporator



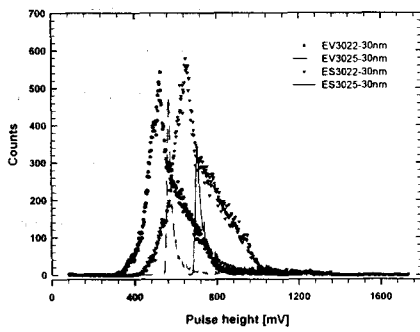
b) Particle size distribution by EHDA

Fig. 3 Particle size distribution by EHDA and evaporator

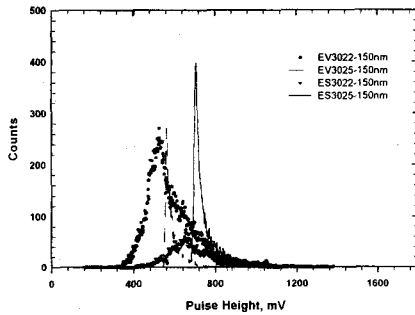
Fig. 3 은 EHDA 와 evaporator 에 의해서 합성된 응집입자와 비응집 입자의 크기분포 (Size distribution) 를 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)를 이용해서 측정한 결과이다. SMPS 는 앞에 언급한 바와 같이 DMA 와 응축핵 계수기로 구성된 바, 입자의 크기 및 농도를 측정하는 장비이다. Fig. 3 에서 보는 것과 같이 evaporator 에 의해서 합성된 입자의 GMD (Geometric Mean Diameter) 는 약 37nm 이고 GSD (Geometric Standard Deviation) 는 1.744 이며, EHDA 에 의해서 합성된 비응집 입자의 GMD 는 약 74nm 이고 GSD 은 1.636 이다.



a)  $D_p=20\text{nm}$



b)  $D_p=30\text{nm}$



c)  $D_p=150\text{nm}$

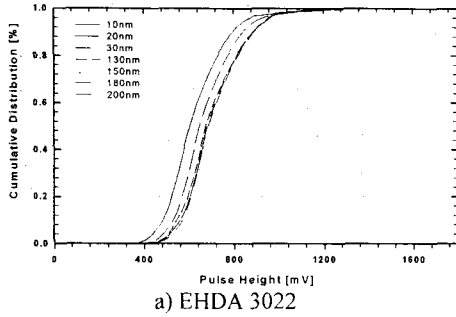
Fig. 4 CNC photo detector pulse height distribution for monodisperse particles produced by DMA

### 3.2 응답 특성의 비교

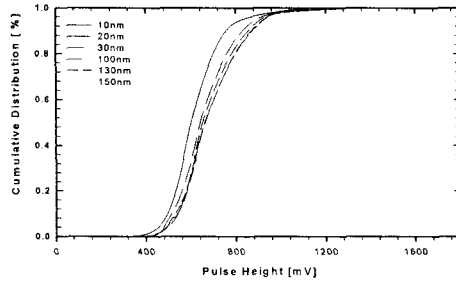
Fig.4 는 EHDA 에 의한 방법과 evaporator 를 이용한 방법으로 다분산의 비응집 입자와 응집입자를 각각 합성한 다음, 이를 DMA 를 이용하여 입자의 크기가 각각 20nm, 30nm, 150nm 에 대해서 샘플링을 하고 이들 입자들을 응축핵 계수기를 통

과시켜 나오는 전기적인 신호를 MCA 를 이용해서 획득한 분포를 나타낸다. 먼저 입자의 크기가 20nm 인 경우, Fig. 4 a) 에 대해서 보면 TSI CNC 3022 에 의한 pulse 의 peak 는 응집입자와 비응집 입자가 약 600mV 로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 이는 evaporator 에 의해서 합성된 입자들 중에서 입자의 크기가 20nm 에 해당하는 입자들은 응집되어 있지 않고, EHDA 에 의한 입자들과 그 형상이 같기 때문에 응축핵 계수기 내에서 거의 성장하는 효과가 같다는 것으로 판단된다.

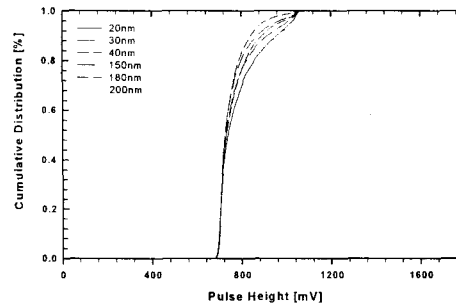
한편 Fig. 4 a) 의 TSI CNC 3022 보다 TSI CNC 3025A 가 약 60mV 정도 높음을 알 수 있다. 이는 TSI CNC 3025A 는 초미세 입자(Ultra-fine Particle)를 계측하기 위해서 개발된 장비로 입자를 포함한 기체가 응축기내의 과포화 값이 가장 큰 중심축을 따라 흐르도록 고안되었으므로 상대적으로 TSI CNC 3022 보다 많이 성장하게 된다. 그러나 입자의 크기가 30nm 에 대한 Fig. 4 b)를 보면 응집입자와 비응집 입자의 응축핵 계수기 내에서의 응축 성장 정도의 차이가 20nm 에 비해서 두드러짐을 확인할 수 있다. 즉, TSI CNC 3022 에 대해서 비응집 입자는 응집입자에 비해서 peak 가 약 40mV 정도 높아짐을 알 수 있다. 또한 TSI CNC 3025A 대해서도 마찬가지로 비응집 입자가 약 40mV 정도 높아짐을 알 수 있다. 이에 대한 이유는 EHDA 에 의해서 합성된 입자와 evaporator 에 의해서 합성된 입자 중에서 크기가 30nm 인 입자는 각기 서로 다른 형상을 하고 있기 때문인 것으로 사료가 된다. 응집입자와 비응집 입자의 성장의 차이의 또 다른 이유로는, 초기 응축핵(nuclei)의 크기 차이로 들 수 있다. 즉, DMA 내에서, 응집입자는 그것들의 불규칙한 형상으로 인하여 유체저항력이 크므로 EHDA 방법에 의해서 합성된 구형의 입자보다 전기적으로 mobility 는 같으면서 더 작은 크기의 입자가 샘플링 될 수가 있다는 것이다. 따라서 응집 입자가 비응집 입자에 비해서 초기 응축핵이 작으므로 성장 또한 적게 될 수 있다고 설명될 수 있으나, 30nm 이상의 입자에 대해서는 최종적으로 성장 되는 입자 크기 (final droplet size)가 초기 응축핵의 크기와 무관하다는 사실이 밝혀진바 있다.<sup>(2)</sup> 따라서 응집 입자와 비응집 입자의 성장의 차이를 보이는 이유가 입자의 크기 보다는 형상 (morphology) 적인 요인에 의해서라고 말하는 것이 좀더 타당하다고 사료된다. 그러나 여기에 대해서는 더 많은 실험과 연구가 이루어져야 할 것 같다.



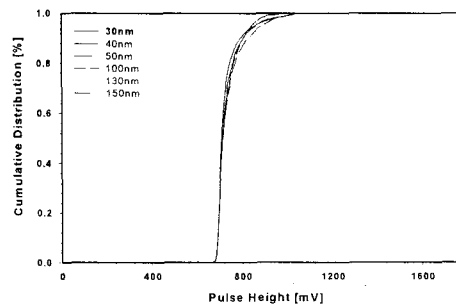
a) EHDA 3022



b) Evaporator 3022



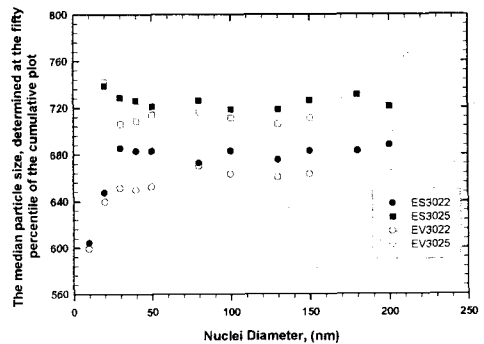
c) EHDA 3025A



d) Evaporator 3025A

**Fig.5** Cumulative pulse height distribution for EHDA and vapor feeding at different electrical mobility particles

Fig.5 는 EHDA(Electro-Hydro Dynamic Spraying)와 evaporator 를 이용해서 입자를 합성하고 이들 입자들 중에서 서로 다른 전기적인 mobility 를 갖는 입자들, 즉 10nm~200nm 의 입자들을 각각 응축 핵 계수기내로 주입 시키고 획득한 신호를 나타낸다. Fig.5 에서 가로축은 전기적인 신호의 크기 (pulse height) 나타내고 세로축은 이들 입자 개수의 누적된 개수를 나타낸다. 먼저 Fig.5 a), b)는 TSI CNC 3022 에 대해서 응집입자와 비 응집입자의 분포를 나타내며, 입자의 크기가 10nm 인 경우는 이 보다 이상의 크기의 입자에 비해서 전기적인 신호의 크기가 각각 낮게 나타나며 30nm 이상 의 입자들에서는 곡선의 형태가 비슷함을 알 수 있다. 앞서서도 언급을 했듯이 이는, 30nm 이상에서는 DMA 에 의해서 나오는 입자의 크기 즉, nuclei size 에 관계없이 응축 핵 계수기에서는 동일하게 성장하기 때문이다<sup>(2)</sup>. Fig.5 c), d)는 TSI CNC 3025A 에 대해서 응집입자와 비 응집입자의 전기적 신호의 크기와 이들의 누적 개수를 나타낸다. 특히 Fig.5 c)에서 20nm 에 해당하는 곡선이 처진 것을 볼 수 있는데 이는 실험 시에 입자의 개수농도를 다른 전기적인 mobility 를 갖는 입자에 비해서 상대적으로 낮게 샘플링 했기 때문이다. 이때 MCA 로 얻은 전압의 분포를 보면 1100mV 정도에서 second peak 가 뜨는, bimodal 형태로 나타나는데, 이것의 영향을 지배적으로 받았기 때문에 나타난 현상이다. 이와 같이 농도가 20~30 개 정도로 아주 적을 때 이러한 bimodal 이 뜨는 이유는 동일한 하전을 띠는 다른 크기의 입자에 의한 것이라고 설명하기에는 peak 간격이 너무 멀다고 판단 되며 장비 자체의 특성으로 판단 된다.



**Fig. 6** The median pulse height vs nuclei diameter for agglomerated and nonagglomerated particles in CNC

Fig.6 의 가로축은 DMA 에서 샘플링 된 입자

의 크기를 나타내고 세로축은 누적 개수가 50%일 때의 전기적 신호의 크기를 나타낸다. Fig.6 에서 보는 것과 같이 TSI CNC 3025A 가 TSI CNC 3022 보다 30nm 이상에서 전체적으로 20mv 정도 높다. 이유는 앞서 언급했다. 또한 응집입자와 비응집 입자에 대해서 비교하면 비응집인 구형의 입자가 응집입자보다 더 많이 성장함을 보여주고 있다. 또한 TSI CNC 3025A 의 20nm 에서 전기적 신호의 크기가 높은 이유는 앞에서 언급하였듯이 입자 수 농도가 낮아 장비 고유의 특성으로 보이는 높은 전기적인 신호에 영향을 지배적으로 받았기 때문이다.

#### 4. 결론

위의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다. TSI 3025A 는 model 3022 보다 성장을 많이 시키며, 응집입자는 비응집 입자보다 성장을 많이 하지 못하는 것으로 나타났다. 또한 같은 조건에서 nuclei 크기가 30nm 이상 입자에 대해서 최종 성장은 동일하게 일어나고 TSI(3022)에 대해서는 응집입자와 비응집 입자 모두 nuclei 크기가 30nm 이하에서는 다르게 성장한다.

#### 후기

이 논문은 2001 년도 한국과학기술부의 두뇌한국 21 사업에 의해 지원 받았음

#### 참고문헌

- (1) Ahn, Kang-Ho and B. Y. H. Liu, 1990, "particle Activation and Droplet Growth Processes in Condensation Particle Counter", II. Theoretical Back Ground", *J. Aerosol. Sci.* . 21, pp. 249~261
- (2) Ahn, Kang-Ho and B. Y. H. Liu, 1990, "particle Activation and Droplet Growth Processes in Condensation Particle Counter", II. Experimental study. *J. Aerosol. Sci.* Vol. 21. No. 2, pp 263~275
- (3) 윤진욱, 양태훈, 안강호, 최만수,(2000),"전기-수력학적 분사에 의해 합성 된 SiO<sub>2</sub> 입자의 특성", 대한 기계학회 추계학술대회 논문집 B, pp 174~179
- (4) 안강호, 김남효, 이종호, 배귀남, (1996), "Differential Mobility Analyzer(DMA) 내의 입자 운동 및 특성 분석", 대한기계학회 논문집(B) 제 20 권, 제 6 호, pp. 2005~2013

- (5) P. E. Wagner, 1995, "Condensation Processes in Aerosols", *J. Aerosol. Sci.* Vol. 26. Suppl 1, pp. 263~275
- (6) Da-Ren Chen, David Y. H. Pui and Stanley L. Kaufman, 1995, "Electrospraying of Conducting Liquids For Nonodisperse Aerosol Generation In The ", *J. Aerosol. Sci.* Vol. 26. No. 6, pp. 963~977
- (7) Willian C. Hinds, 1999, "Condensation and Evaporation", *Aerosol Tech.*, Vol 13, pp. 278~292