

초음속 유동에서 코로나 방전을 이용한 금속 나노 입자의 생성

정재희[†] · 박형호* · 김상수**

Metallic Nano Particle Generation by Supersonic Nozzle with Corona Discharge

Jaehee Jung · Hyungho Park · Sangsoo Kim

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

Abstract

The effects of additive ions on the generation of metallic nanoparticles were evaluated using a corona induced supersonic nozzle. Applying the corona discharge to the nanoparticle generator, a tungsten needle and the supersonic nozzle are used as an anode electrode and a cathode electrode respectively. The corona ions act as nuclei for the silver vapor condensation. The ion density was controlled precisely as varying the applied voltage between electrode and nozzle. The mean diameter of the silver particle decreases as the ion density increases. However, the number concentration of the silver particle tended to increase with the ion density. The size distribution is more uniform as the ion density increases.

1. 서 론

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)⁽¹⁾ 방법은 반도체 공정에서 금속 박막을 형성하는데 사용되며[Yamada and Takagi 1981, Fukushima et al. 1985]⁽²⁾, 미소입자분류식각(aerosol jet etching)에 의한 미세선 형성(fine line pattern transfer)도 좋은 응용 예가 된다[Chen et al. 1987]⁽³⁾.

나노 금속 입자를 생성하는 방법 중 기상 합성법에는 증발법(inert gas evaporation technique) [Granqvist and Buhrman 1976, Yokozeki and Stein 1978]^(4,5), 속 튜브(shock tube) [Fruip and Bauer 1977]⁽⁶⁾와 노즐 빔(nozzle beam) [Kuiper et al. 1981,

Stein 1985, Mei et al. 1988]^(5,7,8)을 이용하는 방법이 많이 쓰인다. 증발법은 다른 방법에 비해서 손쉽게 금속 입자를 생성할 수 있는 방법이지만, 생성 과정에서 난류 혼합에 의한 열역학적 상태를 정의하기 어렵고, 고농도의 입자 빔을 얻을 수 없다는 단점이 있다. 입자 빔을 만드는 방법으로는 ICBD방법에서 주로 이용하는 FJE(free jet expansion)법이 있다. 이 방법은 높은 농도의 빔을 만들 수는 있지만 팽창률을 제어하기가 힘들고 응축 과정이 노즐 밖에서 일어나는 반면, 초음속 노즐(1mm이하의 throat height)을 사용하면 FJE법과 달리 핵 생성 및 응축 과정이 노즐 내부에서 이루어지기 때문에 미소 입자의 평균 크기와 질량 농도의 제어가 가능하다[Abraham et al. 1981, Stein 1985]⁽⁹⁾. 응축성 기체는 초음속 노즐 내부에서 높은 과포화도를 갖게 되고 이때 동질 핵 생성(homogeneous nucleation)이 일어난다. 이때 주위 응축성 기체가 생성된 핵(nuclei)에 응축되면서 입자가 성장하게 된다. 일반적으로 금속 재료는 높은 표면장력(surface tension)을 가지기 때문에 이론적으로 다른 재료에 비해서 핵 생성이 불리한 것으로 알려져 있지만, 상대적으로 높은 기화 온도(vaporization temperature)때문에 다른 재료들과 비슷한 핵생성장벽(nucleation barrier)과 임계 클러스

[†] KAIST 기계공학과 대학원

E-mail : jaehee@kaist.ac.kr

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

* KAIST 기계기술연구소

** KAIST 기계공학과.

터 크기(critical cluster size)를 갖는다.⁶⁾

하지만 금속 입자를 제조하기 위해서 동질 응축 방법을 사용하려면 다른 재료들에 비해 고진공과 높은 기화 온도를 위한 고온의 장치가 필요하게 되어 에너지 소비가 커지는 단점이 생긴다. 이에 비해 이질 응축(heterogeneous condensation)의 장점인 능동적인 핵 농도(nuclei concentration)제어를 도입하면 상대적으로 핵 생성을 위한 높은 과포화도가 필요하지 않게 된다. 특히, 이러한 입자 생성에 관련된 연구들의 가장 큰 목표는 단분산도 정도를 나타내는 기하학적 평균 분산(Geometric Standard Deviation, GSD)을 낮추는 일인데, 일반적으로 동질 응축을 통해 생성된 입자보다는 이질 응축을 이용해 생성된 입자의 단분산도가 우수하다고 알려져 있다. 이질 응축에서 사용되는 핵으로는 여러 가지 물질이 쓰이지만, 투입되는 핵으로서 이온(ion)을 사용하면 생성된 입자는 초기 하전(charge)을 갖고 있기 때문에 발생된 입자에 전기적인 제어를 위한 별도의 하전 장치가 필요치 않게 되고, 하전된 입자 사이에 작용하는 척력(repulsive force)으로 초기 응집 현상(coagulation)을 방지할 수 있는 장점을 갖는다. 이는 발생된 입자의 단분산도를 더욱 높일 수 있는 가능성을 가지게 된다. 또한, 기존의 동질 응축에서의 핵생성률 조절을 위해서는 열역학적인 조건을 변화시켜야 하는 어려움이 있지만, 이질 응축에서는 전기적인 제어가 가능한 코로나 방전으로 주입되는 핵의 농도 조절이 가능하기 때문에 동질 응축의 경우보다 생성 입자의 특성 조절이 수월하다는 장점을 가진다.

본 연구는 초음속 노즐을 사용하여 금속 나노입자를 생성하는 동질 응축법의 응축 과정에 이질 응축법의 장점인 능동적인 핵 농도 제어를 도입하였다. 주입되는 이온의 농도를 제어함으로써 발생된 입자를 포집하여 TEM(transmission electron microscope)과 SEM(scanning electron microscope)분석을 통해 생성된 금속나노입자의 입경 분포와 형상(morphology) 및 특성을 비교 분석한다.

2. 실험 장치와 방법

2.1 실험 장치의 구성

본 연구에서 사용된 실험 장치는 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 금속 증기를 만들기 위한 증

발(evaporation)챔버, 동질 응축 또는 이질 응축을 통해서 생성된 입자를 분석하기 위한 부착(deposition)챔버 그리고, 이질 응축에서 응축 핵으로 주입되는 이온의 공급을 위한 코로나 방전 장치이다. 금속 시료로서는 은을 사용하였다. 전체적인 장치 구성도와 실제 장치의 사진이 Fig. 1, 2에 나타나 있다.

증발챔버에는 금속 증기 발생을 위한 소형 로(crucible)가 장착되어있으며, 코로나 방전을 위한 텅스텐 로드가 설치되어있다. 텅스텐 로드는 증발 챔버와 부착 챔버 사이에 연결되어있는 원형(circular) 초음속 노즐(supersonic nozzle)과 적당한 길이를 유지할 수 있게 선형 운동 장치(linear motion feedthrough)가 부착되어있다. 부착 챔버에는 발생된 입자를 분석하기 위해 TEM grid를 올려놓을 수 있는 부착 장치와 노즐과 부착 장치 사이에서 셔터를 달아 정상 상태(steady state)에서의 포집을 할 수 있게 하였다.

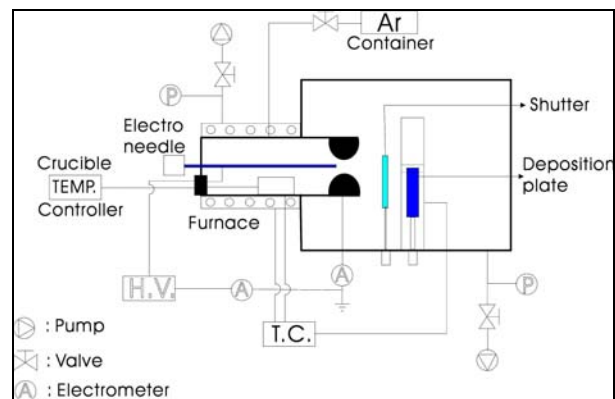


Fig. 1 schematic diagram

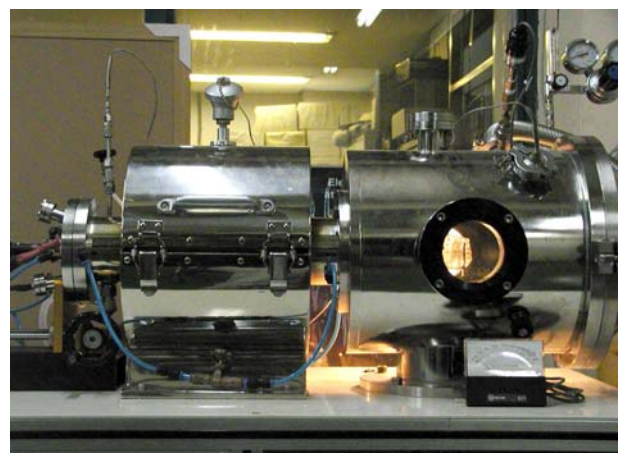


Fig. 2 Photograph of the experimental apparatus designed for this study.

또한, 텅스텐 로드와 노즐 사이에 고전압 공급기 (high voltage supply)를 부착하여 전압을 인가하였다.

2.2 실험 방법

이질 응축으로 인해 생성된 입자를 같은 조건 하에서의 동질 응축 실험과 비교하기 위해서 먼저 온도와 압력을 변화시켜가면서 동질 응축 실험을 수행하였다. 그 중 이질 응축 실험과 비교하기 위한 온도와 압력 조건을 결정했으며, 같은 조건 하에서 텅스텐 로드와 노즐 사이의 코로나 방전 간격을 변화시켜가면서 코로나 방전 특성에 관한 실험을 수행하였다. 코로나 방전으로 인한 방출 전류(ejected current)는 이질 응축 실험에서의 이질 핵으로 주입되는 이온의 상대적인 농도를 결정하게 된다. 이온의 상대적인 농도를 텅스텐 로드와 노즐 사이에서의 코로나 방전인가 전압을 변화시켜가면서 조절하였으며, 각각의 발생된 입자의 결과는 TEM, SEM 사진 분석을 통해 입자의 입경 분포와 형상을 비교하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 금속 증기 발생량

실험상에서 변화시키는 주요 열역학적인 조건 하에서 금속 증기 발생량의 변화는 챔버 안의 금속 증기 분율을 결정하게 되며, 초음속 노즐을 통과하여 생성되는 금속 입자의 수 농도, 입경 분포, 형상 및 결정상 등 다양한 특성에 영향을 주게 된다. 금속 증기 발생량은 챔버 양단의 고정된 압력 비에서 로의 온도를 변화 시켜가면서 측정하였다. 증발 챔버의 압력을 2.5torr, 부착 챔버의 압력을 0.015torr 로 고정하였으며, 은 파우더가 담겨있는 로의 온도를 각각 970℃, 1000℃, 1030℃로 변화시켰다. 그리고 약 한 시간의 증발 시간을 주고 실험 전과 후의 은의 질량을 측정하여 은 증기의 증발량을 측정하였다. Fig. 3 은 온도에 따른 증발 속도를 구한 그래프이다.

3.2 코로나 방전 실험

코로나 방전을 적용하는 유동이 흐르는 저압 조건 하에서는 전체 코로나 방전에서 생기는 이온들의 일부가 노즐 밖으로 유동과 함께 빠져나가게

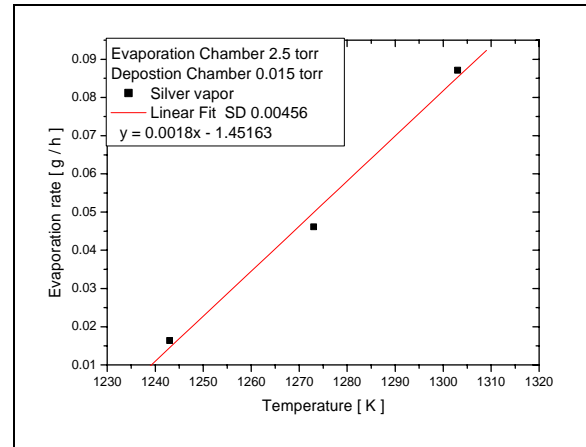


Fig. 3 The silver vapor evaporation rate [g/h] as function of the temperature

되는데, 이때 빠져나가는 방출 이온이 응축 핵으로 작용하여 이질 응축이 일어나게 된다. 이에 대해서 증발 챔버의 내부 압력을 2.5 torr 로 고정하고 전극 간격을 각각 4.43, 4.86, 5.29mm 에서 코로나 방전 특성을 측정하였다. Fig.4 에 각각의 전극 간격에서 인가 전압에 따른 방출 전류 그래프를 나타내었다. 전극 간격이 4.43 mm 에서는 불안정한 코로나 특성을 나타냈지만 전극 간격이 길어질수록 상대적으로 안정된 코로나 구간을 얻을 수 있었고, 보다 긴 코로나 전압 구간을 찾을 수 있었다. 본 실험에서는 2.5torr 의 압력 조건 하에서 안정된 코로나 방전 구간을 갖는 전극 간격으로 5.29mm 로 결정하였다.

여기서 결정된 전극 간격에서 코로나 방전을 가함으로써 이온의 농도를 인가 전압에 따라 조절하였고, 이는 이질 응축에서의 상대적인 응축 핵 농도가 된다

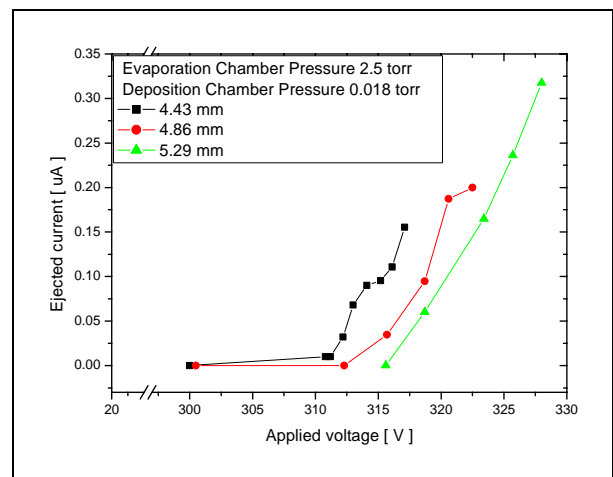


Fig. 4 The ejected currents as function of the applied voltage in low pressure.

3.3 동질 응축 ; 포집 시간 결정 실험

초음속 노즐을 통과하면서 생성되는 입자의 상대적인 수 농도를 비교하기 위해서 온도와 압력을 고정시키고 포집하는 시간을 변화시켰다. 증발 챔버의 압력과 부착 챔버의 압력을 각각 4.8, 0.05torr 로 고정시켰으며, 로의 온도를 980°C로 유지하였다. 입자의 포집 시간은 각각 5, 30, 90 분씩 변화시켰다.

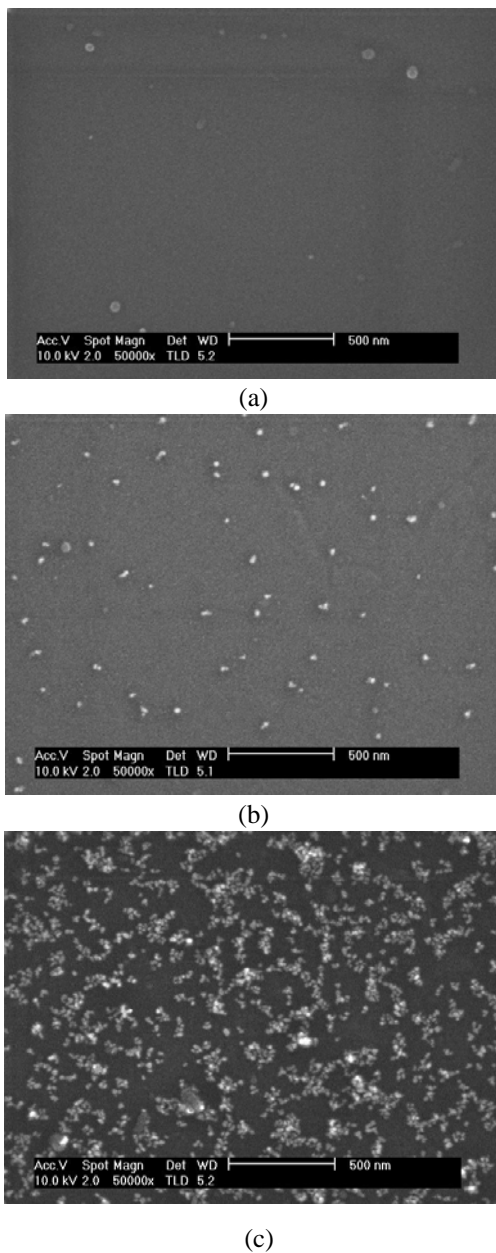


Fig. 5 The SEM photograph of deposition time. ; (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 90 min

Fig.5 은 각각의 시간 동안 포집된 입자의 SEM 사진이다. 시간이 증가할수록 grid 위에 입자의 수는 증가하였으며, Fig. 5(c)에서는 입자의 수가 많아지면서 입자들의 응집 현상이 일어나는 것을 볼 수 있다. 여기서 SEM 사진 분석에 적절한 포집 시간을 20 분에서 30 분 사이로 결정하였다

3.4 동질 응축과 이질 응축 비교 실험

동질 응축에 의해 생성된 입자와 이질 응축에 의해 생성된 입자를 비교하였다. 증발 챔버와 부착 챔버의 압력을 각각 2.4, 0.016 torr 로 고정하였으며, 로의 온도를 1030°C 로 고정하였다. 이때 이질 응축에서 인가한 방출 전류는 0.41 μ A 이다. Fig.6 은 생성된 입자의 TEM 사진을 나타낸다. 이를 통해 얻은 입자의 입경 분포는 Fig.7 에 나타낸다. 동질 응축과 이질 응축을 통해 얻은 입자의

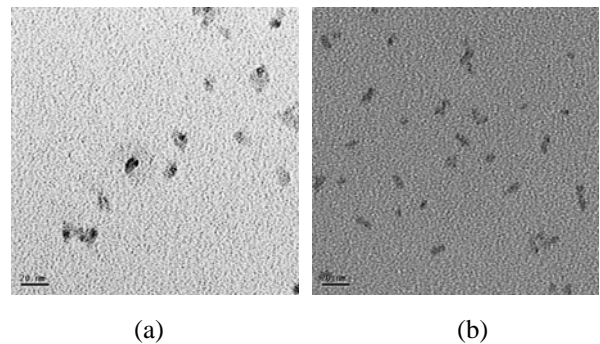


Fig. 6 The TEM photograph ; (a) Homogeneous condensation, (b) Heterogeneous condensation (0.41 μ A)

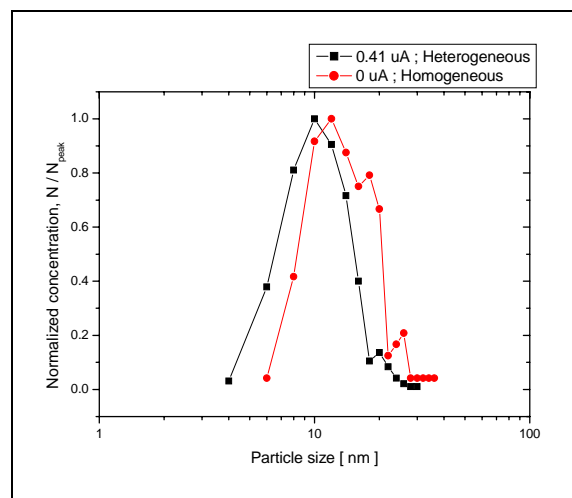
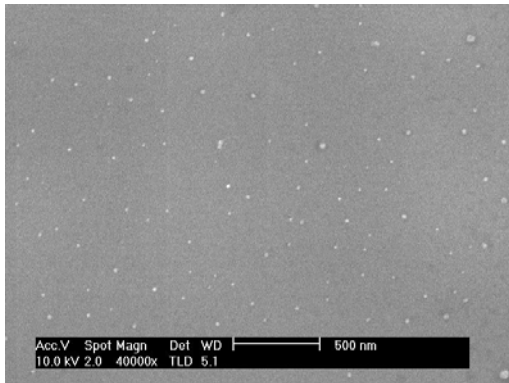


Fig. 7 The particle size distribution ; Normalized concentration, N/N_{peak}

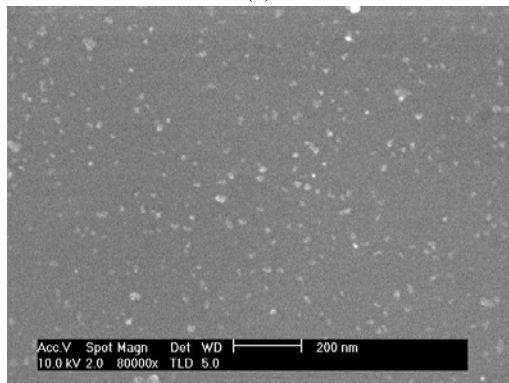
평균 입경은 각각 16, 12 nm 이며, 표준 편차가 5.67, 4.15로서 이질 응축의 경우가 더 고르게 나옴을 알 수 있었다.

3.5 이질 응축 실험 (이질 핵의 농도변화)

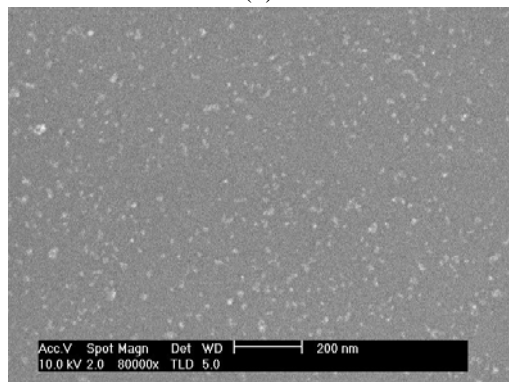
같은 열역학적인 조건 하에서 이온의 농도를 변화 시켜가면서 입자를 생성하였다. 증발 챔버와 부착 챔버의 압력을 각각 2.7, 0.017torr, 로의 온도를 1030℃로 고정하였다. 코로나 방전의 전압을



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 The SEM photograph of heterogeneous condensation on (a) 0.41, (b) 0.61, (c) 0.72 μA

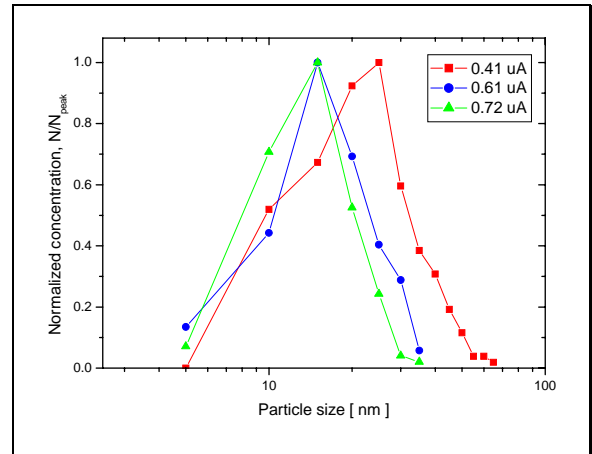


Fig. 9 The particle size distribution ; Normalized concentration, N/N_{peak}

증가시켜가면서 방출 전류를 각각 0.41, 0.61, 0.7 μA로 변화시키며 입자를 발생시켰다. Fig.8 는 각각의 방출 전류에 대한 SEM 사진과 입경 분포이다

Fig.9 은 각각의 방출 전류에 대해 peak point 에 대한 분포이다. Table 1 에 방출 전류에 따른 입자의 평균 입경과 표준 편차를 나타냈다. 방출 전류의 값은 전체 공급된 이온의 상대적 농도를 나타낸다. 방출 전류의 값이 각각 18, 49, 76 %의 증가에 대해 평균 입경은 13, 24, 38 %의 감소를 보였다. 또한 표준 편차 역시 20, 39, 51 %의 감소를 보였다. SEM 사진 분석 에서 이온 농도가 증가할수록 입자의 수농도가 상대적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

이는 동질 응축에 의한 핵 생성보다 응축 핵으로 주입된 이온이 입자 생성에 있어 지배적인 생성 매카니즘으로 작용했음을 알 수 있다. 이온 농도의 증가에 따라 입자의 수 농도 역시 증가하는 반면 응집 현상이 거의 없는 것을 알 수가 있는데 이는 이온에 의한 초기 하전에 의해 전기적인 척력이 작용하여 응집 현상이 감소한 것으로 보인다.

Table 1. The mean diameter & standard deviation as ejected current on heterogeneous condensation.

Ejected current [μA]	0.41	0.61	0.72
Mean diameter [nm]	25	18	16
Standard deviation	11.08	6.81	5.47

4. 결론

1. 초음속 유동에 있어 이질 응축 핵으로서 이온을 이용한 금속 나노 입자의 제조가 가능했다. 이때 초기 하전된 금속 나노 입자 생성이 가능했으며, 입자의 특성을 조절할 수 있었다.
2. 동일한 열역학적 조건 하에서 동질 응축보다 이질응축에 의해 발생된 입자의 수 농도는 증가하고, 평균 입경은 작아지며, 좀더 균일한 크기 분포를 갖는다.
3. 이온 전류가 0.41, 0.61, 0.72 μA 로 변화시에 따라 생성되는 입자의 평균 입경은 25, 18, 16 nm 로 감소하며, 더 균일한 입자가 생성된다.

후 기

본 연구는 과학재단 국가 지정 연구실 사업과 교육부 BK21 사업의 지원에 의해 일부로 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Isao Yamada and Toshinori Takaki., 1981, "Vaporized-Metal Cluster Formation and Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy," Thin Solid Films. Vol. 80, pp.105-115.
- (2) Yamada I. and Takagi T., 1981, "Vaporized-metal Cluster Formation and Ionized-cluster Beam Deposition and Epitaxy," Thin Solid Films, Vol. 80, pp.105.
- (3) Chen Y., Brock J. & Trachtenberg I., 1987, "Aerosol Jet Etching of Fine Patterns," Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp.2203.
- (4) Granqvist C. and Buhrman R., 1976, "Ultrafine Metal Particles," J. Appl. Phys., Vol. 47, pp.2200.
- (5) Stein G., 1985, "Cluster Beam Sources : Predictions and Limitations of the Nucleation Theory," Surface Sci., Vol. 156, pp.44.
- (6) Frurip D. and Bauer S., 1977, "Homogeneous Nucleation in Metal Vapors," J. Phys. Chem., Vol. 81, pp.1001.
- (7) 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.
- (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.
- (9) Abraham O., Binn J., DeBoer B. and Stein G., 1981, "Gas-dynamics of Very Small Laval Nozzles," Phys. Fluids, Vol. 24, pp.1017.