SAXS 를 이용한 나노입자 분산성 연구
Study of Nano Particle dispersion using SAXS

*박진원 [1], 유상용 [1], 김제한 [2]
(Jinwon Park[1], Sang-Yong Yu[1], Jehan Kim[2])
[1] 삼성전기, [2] 포항방사광가속기연구소

Key words : SAXS, nano powder,

1. 서론

전자소자 중의 하나인 적층 세라믹 콘덴서(Multi Layer Ceramic Capacitor: MLCC)는 점차 소형화, 박층화, 고 용량화 되고 있으며, 적층 수는 점차적으로 증가하고 있다. 각 층의 두께는 수 마이크로니터 수준으로 내려가고 있으므로 이를 구성하는 나노 분말 입자의 크기 또한 1 ~ 200 나노미터 수준이 되고 있다.

MLCC 는 기본적으로 식(1)과 같이 고유전율의 세라믹과 금속전극을 다층으로 적층 시킴으로서 고용량의 콘덴서를 얻을 수 있다.

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_o \frac{(n-1)A}{d} \quad \text{.....(식 1)}$$

(C: Capacitance, n: number of layer, ε0 : permittivity in vacuum
εr : dielectric constant, A: area, d: thickness)

MLCC 의 정전 용량을 높이기 위해서는 식 (1) 에서와 같이 고유전율화, 고적층화 및 박층화가 필요하다는 것을 알 수 있다.

이러한 나노 입자로 소자를 만드는 공정에서는 여러가지 다양한 문제가 발생하게 된다. 수십 마이크로 미터 이상 크기의 미립자에서는 거시적인 유체 분산 거동을 따르게 되지만 나노 입자 수준의 미시적인 수준으로 가게되면 각 입자의 energy state 가 거시적인 수준에서 미칠때와는 완전히 틀려지게 된다. 나노 수준의 입자 합성 물질은 각 구성 단위의 최소 입경이 가지는 에너지가 인접해있는 입자의 에너지에 직접 영향을 줌으로써 입자의 독립성 혹은 뭉침성을 결정할수도 있게된다.

본 연구에서는 이러한 여러 가지 나노 입자의 각각의 분상태와 합성했을 때 나타나는 세라믹, 금속 나노 입자들의 분산성 및 뭉침성에 대하여 파악하고 제어하기 위하여 SAXS(Small Angle X-ray Scattering)방법을 사용하였다. 방사광 가속기의 SAXS 를 이용한 방법으로 나노 입자 들의 분산 상태에 대하여 분석하고 앞으로 나노 입자의 분산에 관련된 문제들에 대하여 논의하고자 한다.

2. 실험방법

SAXS 는 X-ray 를 이용한 격자내 회절 현상 연구에 응용하는 기술이다. 나노 입자 상태의 복합계는 각 입자 구성 unit cell 의 격자 구조에서 시작하여 unit cell 들의 뭉침으로서 입자가 커지게 된다. SAXS 는 이러한 격자구조에서 회절 되는 산란광의 intensity 를 측정함으로써 입자 뭉침의 크기와 양을 알아낼 수 있는 방법이다.

이를 이용하면, 수 kev 의 X 선을 물질에 조사하였을 때 나노미터 수준의 크기에 대한 정보를 얻어 낼 수 있으며, 특히 폴리머 등의 복합계 분석[2]과 DNA 관련 연구에도[3] 매우 유용하게 사용된다. [4] 본 연구에서는 Slurry 상태의 전형적인 고분자 복합계 물질의 구조 정보를 알기 위해 방사광 가속기를 이용하여 실험하였다.

Fig 1 은 포항 방사광 가속기에서의 대략적인 실험 구조도이다. 상세 실험 조건은 이전의 논문[5]에서 기술되어 있으며, 대체적으로 빔의 집속도는 7.8 keV (2.5GeV, 200mA) Energy 에서 10^{11} ~ 10^{12}photons/sec/mm^2 정도의 세기를 가진다. Slurry 상의 샘플을 이용하기 위해 10 μm thickness 의 mica window 를 가진 30 ml 용적의 홀더를 사용하였다. Nano powder, slurry 샘플을 X-ray 에 노출시킨 시간은 10~30sec 이다. 각각의 data 는 dark(base signal)를 계산하여 정밀하게 유도되었다.

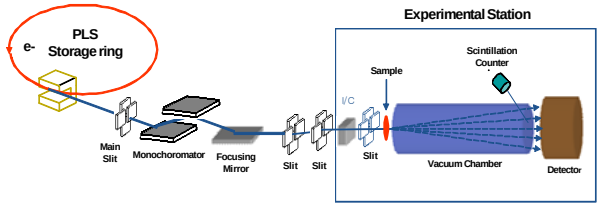

Fig. 1 PLS(Pohang Light Scattering) 4C1 SAXS schematic experiment.

3. 측정 및 분석

본 실험에 사용되는 나노 입자는 금속 산화물 형태의 파우더이며 이것을 액상으로 만들때는 각각 본래의 파우더 unit 로만 존재하게 하기 위해 각종 분산제 및 첨가제들을 첨가하여 구성 하였다. 이렇게 복잡하게 구성된 물질들이 정밀하게 각각의 위치에 있지 않고 멀리 떨어져 있거나 각자 뭉치게 되면 첨가제 및 본래의 기능을 상실하게 되며 각 물질 factor 의 기능 요소에 영향을 미쳐 제품의 불량으로 이어지게 된다. 금속 산화물 나노 파우더는 첨가되는 화학물의 순서에 따라 SAXS 를 이용하여 구조 측정을 함으로써, 각 첨가물들의 역할과 구조의 변화 및 뭉침 등의 현상에 대해서 알아보았다.

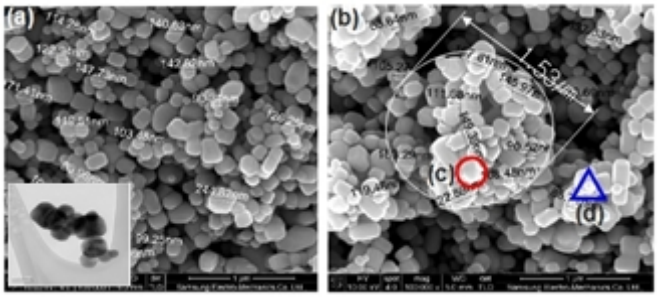

Fig. 2 SEM image of $BaTiO_3$ powder .(a) dispersing agent $BaTiO_3$ state and (b) agglomeration state.

Fig. 2(a), (b)는 SEM 으로 관찰한 파우더 상태의 $BaTiO_3$ 입자사진이다. Fig. 2 (a)는 $BaTiO_3$ 분산성이 양호한 상태로 판단되며, Fig 2(b)는 큰 뭉침을 보이면서 작은 uint 구조로 이루어진 것을 알 수 있다. 여기에서 기본적인 입자의 크기는 Fig. 2(a), (b)가 각각 125.8 nm, 126.6 nm 로 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 Fig 2(a)의 삽입 그림의 TEM (Transmission Electron Microsopy) 사진을 보게 되면, 여기에서의 평균 입경이 90 nm 정도로 측정 되었다. 이것은 TEM 에서는 입자의 결정을 볼수있는데 비해 SEM 이미지 에서는 $BaTiO_3$ 의 표면 전도도에 의한 electron accumulation 현상

에 의해서 단위구조가 아닌 뭉침 구조가 보이기 때문에 더 큰 입도 크기를 보이는 것으로 풀이된다.

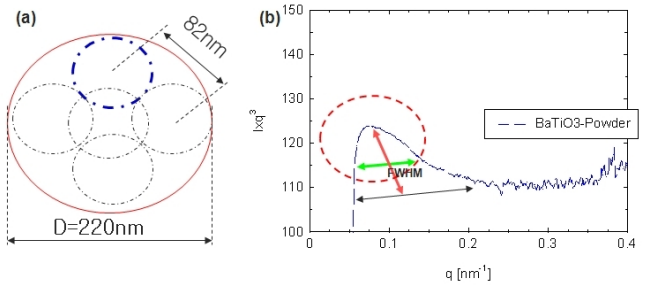

Fig. 3 SAXS measurement result shows $BaTiO_3$ agglomeration and structural specification

Fig. 3 (a)는 Fig 2(b)의 뭉침 구조가 SAXS 에서 나타나는 현상을 분석한 것이다. Fig 3(a)에서 unit cell 이 약 82nm 로 형성되어 있고, 이 기본 입자가 모여서 220 nm 크기의 새로운 입자를 형성하는 것을 알 수 있다. Fig 3(b) SAXS 측정 결과 에서는 평균 입경이 82nm 직경을 가지는 입자들의 뭉침이 형성되고 있으며 이것은 입자간 interaction distance 로 계산되어진다. 여기에서 가로의 FWHM(Full Width Half Maximum) 은 system 을 구성하는 복잡계의 size distribution 을 나타내며, peak intensity 는 뭉침의 양에 대한 정보를 이루고 있다. 이러한 SAXS 의 측정 결과와 SEM, TEM 의 측정 결과를 분석하여 복잡한 나노 산화 금속 입자들의 입자 구조 정보와 뭉침 구조 정보를 알 수 있었다.

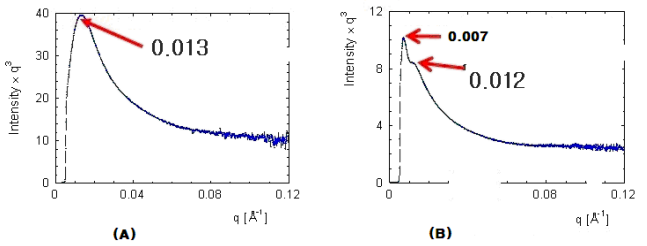

Fig. 4 SAXS measurement result shows metal-oxide material and structural specification

Fig 4(a)의 경우에는 q 값이 0.013 으로 형성이 되었으며 이것은 입자들의 packing 이 구형을 띄지 않는 것으로 판단된다. 이와 반해서 Fig 4(b)에서는 0.07 과 0.012 의 두 개의 peak 이 관찰되며 계산결과 packing 형태가 BCC(Body Centered Cubic) structure 를 가지는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 실험은 나노 입자 상태에서 뭉침 및 분산에 관한 정보를 알기위해 SAXS 를 이용하여 분석하였다. 다양한 종류의 금속 산화물 및 세라믹을 이용하여 분석한 결과 분산이 되는 상태와 뭉침에 의한 상태를 packing structure 및 SEM, TEM 의 calibration 으로부터 알 수 있었다. 그러나 구조가 보이지 않는 나노 파우더의 경우와 이후 단계별 뭉침에 의한 구조 정보를 확인하기 위해 각각의 측정 및 영향도를 SAXS 를 이용하여 정밀하게 조사 되어야 할 것이다.

.

참고문헌

1. H. Kishi, Y. Mizuno and H.Chazono, “Base-Metal Electrode Multilayer Ceramic capacitor; Past present and future presectives”, Jpn. J. Appl. Phts. Vol. 42, pp.1-15,(3003)
2. Stanislaw Pikus, Andrzej L. Dawidowicz, Elzbieta Kobylas and Dorota Wianowska,, “Swelling process investigation of polymer layer deposited on siliceous materials using SAXS method” Material Chemistry and physics. Vol .70, pp181-186(2001)
3. Shizuto Yamakoshi, Yasuhiro Saki, Yuya Shinohara, Yoshityki Amemiya, Naoki Kanayama, Tohru Takarada, Mizuo Maeda and Kohzo Ito, “SAXS measurement of aggregate of DNA modified gold nanoparticles” Nucleic Acids Symposium series No.51, 335-336(2007)
4. Harold D.Bale and Paul W.Schmidt “ Small-angle X-ray Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties” PRL,53, 596(1984)
5. Sangyong.yu, Jehan Kim, Jae Youn Jeong, J. Park “ Study of liquid slurry dispension using SAXS” 한국정밀공학회 춘계학술대회 (2009)