

고주파 유도 플라즈마를 이용한 산화 알루미늄 초미세분말 제조

서수형, 신건철, 香川昌宏*

강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

*東北대학 금속재료연구소, 仙台 980, 일본

Preparation of ultrafine aluminum oxide powders by using R.F. induced plasma

Soo Hyung Seo, Kun Chul Shin and Masahiro Kagawa*

Department of Materials Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

**Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980, Japan*

요 약 초고온(5000 K 이상)의 고주파 유도 플라즈마(ICP)를 열원으로 사용하여 AlCl_3 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 로부터 Al_2O_3 초미세분말을 합성하였다. 각각 합성된 Al_2O_3 미분말의 결정상은 모두 γ -group(γ , δ , θ)의 상이었으며, 평균입경 20 nm 내외의 좁은 입도 분포를 가지는 미분말이 형성되었다. ICP tail flame 중간부($X = 500$ mm)에서 MgO polycrystal plate 위에 부착된 응집플록, whisker 및 판형의 형태를 통해 기상-고상반응에 의한 성장과 입자간 소결현상을 제안할 수 있었다. 그리고 위의 결과들로부터 spray-ICP 반응기 내에서의 Al_2O_3 미분말 형성과정을 제안하였다.

Abstract Ultrafine Al_2O_3 powders were prepared from AlCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ by using inductively coupled plasma (ICP) of ultrahigh temperature (above 5000 K) in heat source. The prepared Al_2O_3 powders had γ -group (γ , δ and θ) phase, a narrow size distribution and around 20 nm in meansize. It could be suggested that gas-solid reaction growth and interparticle sintering occurred at the center of ICP tail flame ($X = 500$ mm) through the results of deposited aggregates-flock, whisker and platy on MgO polycrystal plate. And

the formation mechanism of Al_2O_3 powders in spray-ICP reactor were described from upper results.

1. 서 론

고주파 유도 플라즈마(r.f. induced plasma)는 열플라즈마(thermal plasma)의 하나로 ICP(inductively coupled plasma)라고도 부른다. 일반적으로 열플라즈마는 아크 플라즈마(혹은 d.c. 플라즈마)와 고주파 유도 플라즈마로 대별된다. 아크 플라즈마를 이용한 미세분말 합성연구는 많이 연구되어 왔고 지금도 연구되고 있다. 그런데 아크 플라즈마는 플라즈마가 발생하는 토치(torch)에 전극을 사용하기 때문에 미세분말의 합성시 불순물이 유입될 가능성이 큰 반면, 고주파 유도 플라즈마는 무전극이므로 고순도의 미세분말을 합성할 수 있다. 또한 고주파 유도 플라즈마는 고온영역이 차지하는 용적(volume)이 크며, 플라즈마의 흐름속도가 아크 플라즈마보다 훨씬 느리다. 따라서 고주파 유도 플라즈마를 사용할 경우 공급되는 출발물질의 체류시간이 길어져 충분한 열분해 및 효과적인 화학반응을 기대할 수 있다.

본 실험에 사용된 장치는 일반적인 초음파 열분해법에서 사용되는 전기로의 열원부를 고주파 유도 플라즈마의 열원으로 바꾸어 발전시킨 것이다. 이 방법을 사용한 초미분말 및 박막 합성법을 Kagawa 등은 spray-ICP technique[1,2]로, 기타 연구자들은 r.f. plasma에 의한 합성[3] 또는 ICP flash evaporation method[4] 등으로 명명하고 있다. 본 실험에 쓰인 장치는 Kagawa 등의 장치를 이용하였으므로 이후, 본 합성방법을 spray-ICP technique로 명칭하고자 한다.

한편 지금까지의 연구는 고주파 유도 플라

즈마를 사용하더라도 출발물질을 기상 또는 고상의 분말을 사용하여 최종분말을 합성하여 왔다. 그런데 기상을 사용할 경우, 다루기가 어렵고 가격이 비싸며, 고상의 분말을 사용할 경우에는 분말과 분위기 기체와의 반응이 잘 이루어지지 않아 미분해 또는 미반응 물질이 최종 분말에 포함되기도 한다[5]. 반면에 출발물질을 금속염등의 용액제조가 가능한 물질을 사용하여 용액의 액적상태로 고주파 유도 플라즈마를 통과시키면 완전한 열분해가 일어나며, 미반응 및 미분해 물질을 포함하지 않는 특징을 가지고 있다.

본 연구에서는 Al_2O_3 초미세분말을 합성하였다. Al_2O_3 초미세분말은 Kagawa 등이 합성한바 있으나[1,6], 출발 금속염의 종류에 따른 영향을 시도하지는 않았다. 그리고 고주파 유도 플라즈마의 tail flame에서 발생하는 현상을 실험적으로 확인하고 예측하여 Al_2O_3 초미분말의 형성과정을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. Spray-ICP 장치 및 고주파 유도 플라즈마(ICP)의 형성조건

본 연구에서 사용된 장치는 Kagawa 연구 그룹의 장치[7]로 Fig. 1에 모식도로 간략하게 나타내었다. Spray-ICP 장치는 크게 다섯 부분으로 나누어진다. 고주파 유도 플라즈마(ICP)의 발생부인 토치(torch)부, ICP를 발생시키는 r.f. generator, 미세 액적발생

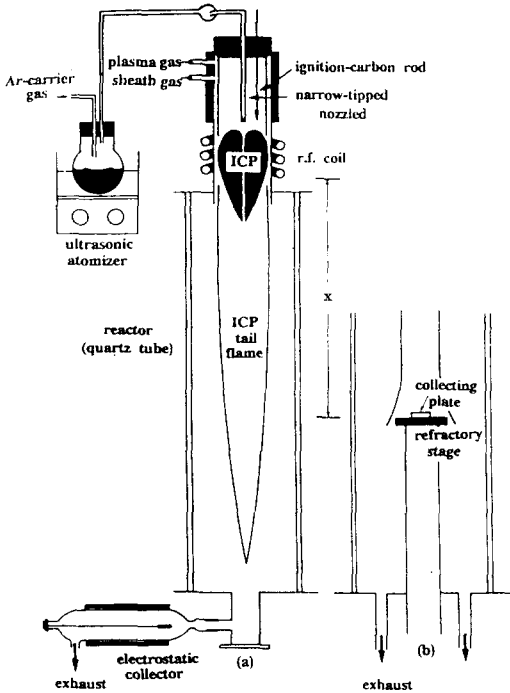


Fig. 1. Spray-ICP equipments for ultrafine particle synthesis. (a) setup for powder synthesis and (b) setup for the observation of powder formation.

을 위한 초음파 분무기(ultrasonic atomizer), 미세분말이 형성되는 반응기(quartz tube) 및 형성된 미세분말을 포집하는 정전 포집기(electrostatic collector) 또는 ICP tail flame에서의 입자형성을 알아보기 위한 plate stage 부분으로 구성되어 있다. ICP는 다음의 단계를 거쳐 형성되었으며, 생성조건과 함께 설명하고자 한다. 우선 점화 탄소봉을 Fig. 1과 같이 r.f. coil(내경 55 mm로 3회전 시킨 copper coil)에 가까이 위치시킨 후, plasma argon gas(1.4 l/min)를 주입하고 r.f. generator(최대출력 15 kW, 주파수 6 MHz)를 5 kW-6 MHz의 조건으로 가동하여 r.f. coil 부분에 ICP(직경 40 mm, 길이 160

mm)를 생성시켰다. 그리고 점화 탄소봉을 제거한 다음, ICP를 sheath argon gas(30 l/min)로 안정화시켰다. 형성된 ICP의 끝으로부터 tail flame이 형성되었는데, 길이가 300 ~ 500 mm 정도였다.

한편 미분말의 포집은 Fig. 1의 (a)와 같이 반응기(내경 70 mm, 길이 500 mm)를 정전 포집기와 연결하여 포집하였고, tail flame에서의 입자형성을 관찰하기 위하여 내경 140 mm-길이 750 mm의 반응기 내에 (b)와 같이 MgO polycrystal plate(10 × 10 mm)를 놓는 내화물 stage를 장착하였다.

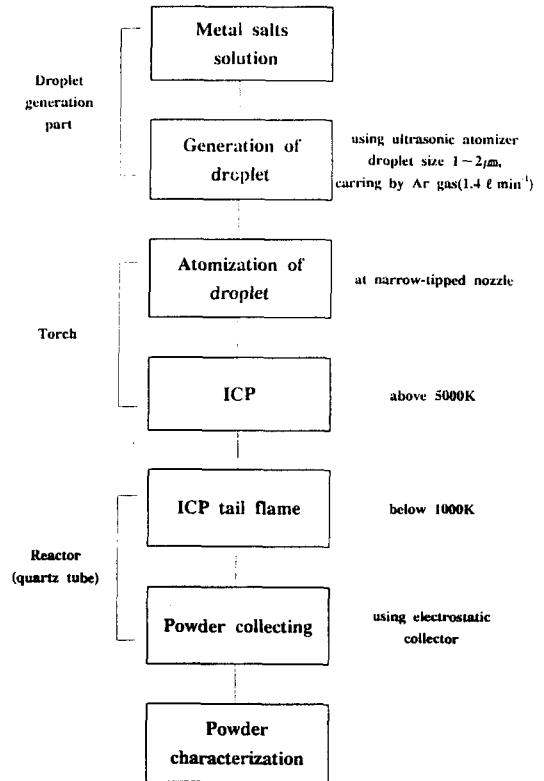


Fig. 2. Experimental procedure for powder synthesis.

2.2. Al₂O₃ 초미세분말의 합성

Al₂O₃ 초미세분말이 형성되기까지의 각 단계를 flow chart로 표현하여 Fig. 2에 나타내었다. 알루미늄염을 증류수에 용해시켜 용액을 제조하고 이를 초음파 분무기로 분무하여 미세액적(1~2 μm)[7]을 발생시킨다. 형성된 미세액적은 carrier argon gas(1.4 l/min)에 의해 이송되어 narrow-tipped nozzle(내경 1.5~1.7 mm)에서 분무되고 ICP 중심으로 도입되어 완전 열분해된다. Fig. 3과 같이 ICP는 고온영역의 부피가 d.c. plasma보다 훨씬 크며, 기체의 흐름속도가 느리기 때문에 단원자 분자기체[8]로 완전히 분해된 후, 반응기 내에서 tail flame으로 이동되면서 Al₂O₃ 초미세분말이 형성된다.

본 실험에서는 분말합성을 위해 Al₂(SO₄)₃·14~18H₂O(Wako Pure Chem., Co., GR급, 이후 Al-sulfate라고 함)와 AlCl₃·6H₂O(Wako Pure Chem., Co., GR급, 이후 Al-chloride라고 함)을 사용하였으며, tail flame내에서의 입자형성에 관한 고찰을 위해 Al-chloride만 사용하였다. Table 1에 실험조건을 정리하여 나타내었다. 정전 포집된 Al₂O₃

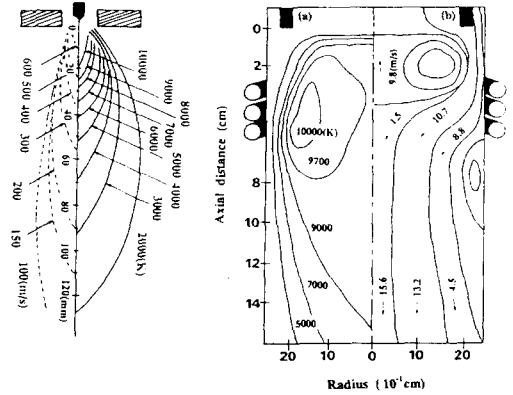


Fig. 3. Temperature distribution and stream-line profiles to (a) DC (arc) and (b) induced RF plasma[9].

미세분말의 결정상 확인은 X-선 회절분석(XRD, CuK_α target and Ni filter ; Rigaku Denki, Japan)을, 미세분말의 형태관찰 및 입경측정을 위해 투과 전자현미경 분석(TEM, JOEL, JEM-2000EX, Japan)을 하였다. 분석된 TEM photograph를 이용하여 약 500개 내외의 미세입자의 크기를 측정하여 입도 분포 및 평균입경을 알아보았다. 그리고 tail flame 내에서 MgO plate 위에 형성된 입자에 대하여 결정상은 X-선 회절분석을, 입자

Table 1
Samples for synthesizing ultrafine Al₂O₃ powders

Experimental procedures	Conditions		
	Starting substances	Solution conc. (M)	Collecting plate
Starting substance effect	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·14 ~ 18H ₂ O	0.5	
	AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.5	
Particle formation in tail flame	AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.3	MgO polycrystal plate

형태 관찰을 위해 주사전자 현미경 분석(SEM, Akashi Co., |S|-SS130, Japan)을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al_2O_3 초미세분말 합성

출발물질의 영향을 살펴보기 위해 Al-chloride와 Al-sulfate로부터 합성된 Al_2O_3 미분말의 XRD 분석결과를 Fig. 4에 제시하였다. (a)는 Al-chloride로부터 합성된 경우로 γ - Al_2O_3 를 주 결정피크로 하며, δ 및 θ - Al_2O_3 결정이 혼합되어 있는 준안정상(meta-stable phase)의 미분말임을 알 수 있었다. 일반적으로 이 세가지 준안정상(γ , δ , θ)은 유사 입방정(cubic) 구조를 하고 있기 때문에 γ - Al_2O_3 구조로 일컫는다. (b)의 경우는 Al-sulfate로부터 합성된 미분말의 분석결과

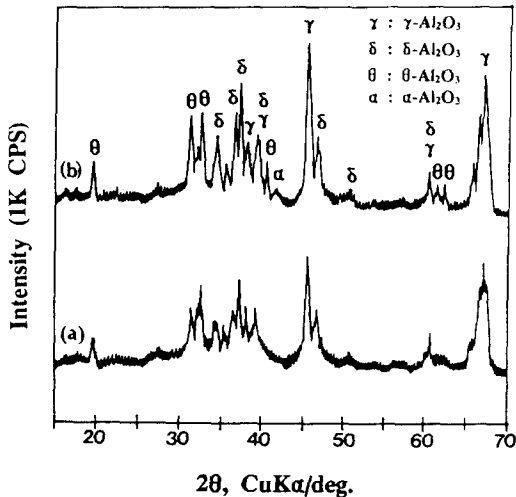


Fig. 4. XRD patterns of as-prepared powders from (a) Al-chloride solution (0.5 M) and (b) Al-sulfate solution (0.5 M).

로 (a)와 같은 결정구조를 구성하고 있음을 확인할 수 있었으며, (a)의 경우보다 결정피크의 강도가 약간 큼을 알 수 있었다. 이러한 차이는 정확히 밝혀진 것은 아니지만 형성된 미분말이 응축 및 고화되는 동안 받게 되는 냉각정도의 차이(냉각속도의 차이)에 기인된 것으로 추측된다. 냉각은 반응기 부분에서 일어나는데, 본 합성장치의 반응기 부분은 외부로부터의 열(heat) 교환이 쉽게 가능하게 되어 고주파 플라즈마 형성조건 및 기타조건을 고정하더라도 반응기 주위 또는 반응관내 분위기 기체의 온도에 따라서 반응기 부분이 미소한 온도의 영향을 받을 것으로 생각된다. 그러므로 Al-chloride로부터 합성된 미분말의 경우, Al-sulfate의 경우보다 빠르게 냉각되어 tail flame에 의한 가열의 영향을 적게 받아 결정으로의 전이가 보다 적게 일어난 것으로 사료된다.

각기 다른 두가지 알루미늄염으로부터 합성된 Al_2O_3 미분말의 형태 및 크기 관찰을 위한 TEM 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. (a), (b)의 경우 모두 완전한 구형의 Al_2O_3 초미세분말임을 확인할 수 있었다. Flagan [10]에 의하면 기상 및 단원자 기체상태로부터 고체 미분말이 합성될 경우, 입자의 성장에 대하여 크게 두가지로 나눌 수 있는 것으로 알려져 있다. 입자의 충돌에 의한 성장과 기상증착(vapor deposition)에 의한 입자의 성장이 그것이다. 다른 말로 바꾸어 말하면, 전자는 coagulation에 의한 입자의 성장이라고 하며, 후자는 기상-고상반응에 의한 입자의 성장이라고 한다[6]. 일반적으로 최종입자의 형태가 구형인 경우에는 coagulation에 의한 성장으로 보고 있으며, 각종 다각형의 입자인 경우에는 입자표면에서의 기상-고상반응에 의한 성장으로 보고 있다.

따라서 이러한 구형의 미분말은 단원자 기

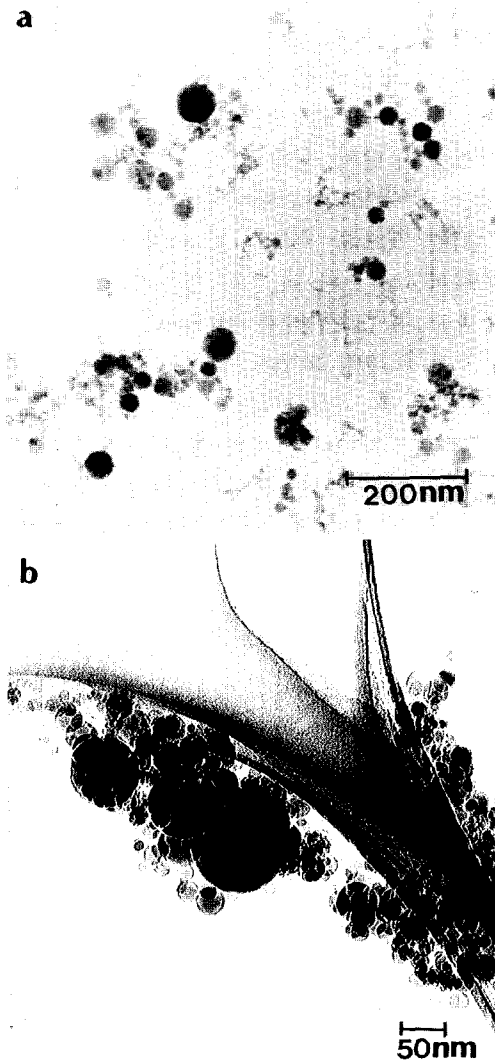


Fig. 5. TEM photographs of Al_2O_3 powders synthesized from (a) Al-chloride and (b) Al-sulfate.

체상태로부터 응축(condensation)된 액체 에어로졸(aerosol)의 충돌에 의한 coagulation 현상, 즉 coalescence 성장에 의해 형성된 것이다. 그런데 Kagawa 연구그룹은 구형의 Al_2O_3 , TiO_2 입자가 형성될 경우에 coales-

cence 성장 뿐만 아니라 기상-고상반응에 의한 성장도 가능한 것으로 고찰한 바 있다 [6]. 이 내용에 관해서는 다음에 자세히 다루고자 한다.

그리고 Fig. 5의 TEM 사진 (a), (b)의 경우 모두, 약 500개 내외의 입자에 대해 크기를 측정하여, 평균입경 및 입도분포에 대해 조사한 것을 Fig. 6에 그래프로 나타내었다. 서로 다른 두가지의 알루미늄염으로부터 합성된 미분말의 입도분포는 15~35 nm 범위에 주분포를 이루는 비대칭의 좁은 분포를 이루고 있음을 알 수 있었다. 형성된 입자들 중에 큰 입자들은 앞서 언급한 coagulation 이 많이 일어나 성장된 입자들이며, 몇몇개의 작은 입자들간의 소결로 인해 응집된 경우가 간혹 관찰되었다.

특히 Al-sulfate로부터 합성된 미분말은 Al-chloride로부터 합성된 것보다 100 nm 이상의 큰 입자들을 전체의 약 5% 정도 포함하고 있으며, 평균입경도 24.46 nm로 Al-chloride로부터 합성된 경우인 평균입경 19.60 nm 보다 큰 결과를 얻었다. 이는 앞서 결정상 분석결과에서도 고찰된 바와 같이 Al-chloride로부터 합성된 미분말이 보다 빨리

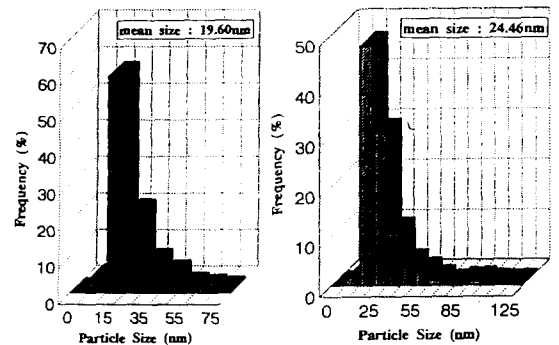


Fig. 6. Particle size distribution of the synthesized Al_2O_3 powders by spray-ICP technique.

냉각되어 coagulation에 의한 성장 및 기상-고상반응에 의한 성장이 적게 일어난 후에 응축 및 고화가 되었기 때문이다.

3.2. 고주파 유도 플라즈마 tail flame 내에서의 입자형성

고주파 유도 플라즈마(ICP) tail flame 내에서 형성되는 입자에 나타나는 현상을 예측하기 위해 tail flame 중간위치(r.f. coil 끝으로부터 500 mm 떨어진 위치)에 MgO polycrystal plate를 놓고 그 위에 입자를 부착시켰다. Fig. 7은 MgO plate 위에 형성된 입자의 결정상을 분석한 XRD 결과로 $MgAl_2O_4$ 의 스피넬 결정이 대부분 형성되었고 $\theta-Al_2O_3$ 가 미량 형성되었다. 스피넬이 형성된 이유는 MgO plate가 놓여진 위치의 온도가 optical pyrometer에 의해 측정된 결과, 1200 K 이상의 높은 온도으로, plate가 가열을 받아 plate의 MgO 성분과 Al_2O_3 미분말이 반응하였기 때문으로 사료된다. 그런데 MgO plate와 이에 부착된 미량의 Al_2O_3 입자가 반응하여 스피넬이 형성되기 위해서는 1600 K 이상 1800 K 미만의 온도이어야 가능하다 [11]. 그러나 측정된 tail flame의 온도

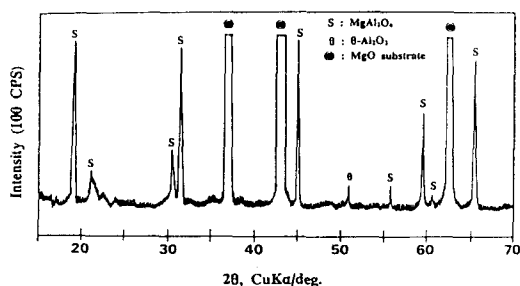


Fig. 7. XRD patterns of deposited Al_2O_3 powders on the MgO polycrystal plate from $AlCl_3$ solution (0.3 M).

(1200 K)는 flame의 표면에서의 온도가 측정된 것으로 MgO plate가 가열되는 중심부분의 온도는 훨씬 높을 것으로 사료되며, 따라서 flame 중심부의 높은 온도에 의해서 스피넬의 결정이 형성 가능한 것으로 생각된다. 이 사실에 관하여 컴퓨터 모의실험에 의해서도 내부의 온도가 표면보다 높은 것으로 알려져 있다[5,12]. 한편 $\theta-Al_2O_3$ 는 늦게 부착된 Al_2O_3 입자가 MgO plate와 충분히 반응하지 못하여 형성된 것으로 보인다.

이렇게 MgO plate에 부착된 Al_2O_3 입자의 형태 및 발생한 현상을 보기 위하여 SEM 분석한 결과를 Fig. 8에 제시하였다. Fig. 8을 통하여 여러가지 부착된 입자의 형태와

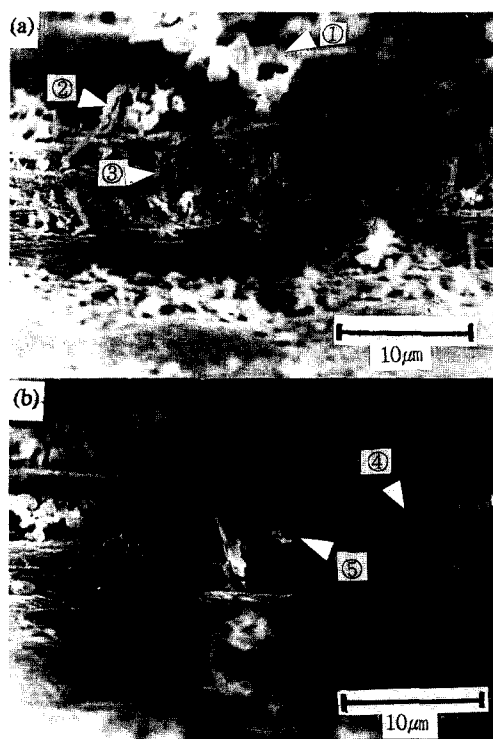


Fig. 8. SEM photographs of deposited Al_2O_3 particulate on the MgO polycrystal plate. (a) aggregate-flock and whisker shape and (b) platy shape.

발생한 현상을 알 수 있다. ①은 응집된 플록(aggregate flock)으로, 형성된 입자(particulate)들이 연속적으로 부착되어 소결된 형태로 나타나고 있다. 응집플록은 ①과 같이 큰 입자의 경우 외에 작은 형태로도 형성된 것을 볼 수 있다. ②는 whisker 끝에 ①과 같은 응집플록이 형성된 것이고, ③은 whisker로 성장한 것이다. 또한 ④는 판형(platy)으로 형성된 것이고, ⑤는 이러한 판형이 서로 부착 및 소결되어 형성된 것이다.

이러한 각기 다른 다섯가지의 형태를 통하여 tail flame 내에서 일어나는 현상 두가지에 대하여 예측할 수 있다고 본다. 먼저 ①의 응집플록과 ⑤의 소결에 의하여 결합된 판형의 결과로부터 입자간 소결이 가능함을 제안할 수 있다. 그리고 응집플록, whisker 및 판형이 성장한 것은 기상-고상반응의 성장으로 볼 수 있다. 이러한 기상-고상반응에 의한 성장은 실제 관찰에 의한 것으로 Kagawa등이 제안한 것[6]과 일치함을 알 수 있었다.

3.3. Al₂O₃ 초미세분말의 형성과정

지금까지의 결과와 고찰을 종합하여 Fig. 9와 같은 고주파 유도 플라즈마(ICP) 반응기 내에서의 Al₂O₃ 미분말 형성과정을 제안하였다. Al-chloride 또는 Al-sulfate 용액을 초음파 분무기로 액적(liquid droplets)을 형성시키고 이것을 고주파 유도 플라즈마 중심부로 분무하여 도입시킨다. 도입된 액적은 약 10000 K(표면온도 5000 K)의 초고온에 의해 완전하게 단원자 또는 분자의 기체상태로 열분해된다[8]. 이러한 단원자 또는 분자들은 ICP를 지나 tail flame으로 도입되면서 산화반응과 응축(condensation)에 의해 액체상태의 핵이 생성되고, 이 핵들은 tail flame

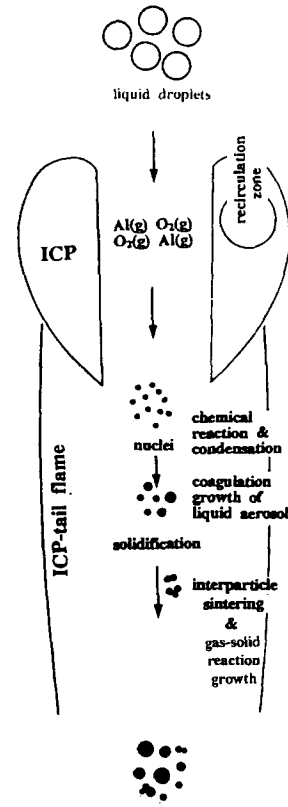


Fig. 9. Schematic representation of the formation mechanism for Al₂O₃ powders in spray-ICP reactor.

을 따라 더 이동하면서 고화(solidification)되고, 고화된 고체 에어로졸은 기상-고상반응에 의한 성장과 몇몇 고체 에어로졸의 입자간 소결 등이 발생하여 최종 Al₂O₃ 초미세분말로 형성된다.

4. 결 론

(1) 출발물질 Al-chloride와 Al-sulfate로부터 합성된 최종 Al₂O₃ 미분말의 결정상은 γ -group(γ, δ, θ)의 상(phase)이었으며, 평균입경 20 nm 안팎의 초미세분말로 비대칭

의 매우 좁은 입도분포를 나타내었다.

(2) 고주파 유도 플라즈마(ICP) tail flame 중간위치에서 MgO polycrystal plate 위에 부착되어 포집된 입자(particulate)의 결정상은 높은 tail flame의 온도에 의한 상호반응으로 스피넬($MgAl_2O_4$)상이 형성되었으며, 응집플록, whisker, 판형 등의 다양한 형태가 관찰되었다.

(3) Spray-ICP 반응기 내에서의 Al_2O_3 초미세분말 형성은 「액적이 ICP로 도입 → 완전 열분해에 의한 단원자 또는 분자기체 형성 → 산화반응과 응축에 의한 핵생성 → coalescence 성장 → 고화 → 기상-고상반응에 의한 성장 및 입자간 소결」의 과정을 따른다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야(세라믹 소재 분야)의 연구 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Kagawa, F. Honda and T. Nagae, Mat. Res. Bull., Vol. 18 (1983) 1081.
- [2] M. Suzuki, M. Kagawa, Y. Shono and T. Hirai, J. Crystal Growth 112 (1991) 621.
- [3] K. Baba, N. Shohata and M. Yonezawa, Ceramic Powder Processing Science, Proceedings of 2nd International Conference, H. Hausner and G.L. Messing, Ed. (Deutsche Keramische Gesellschaft, Germany, 1988) p. 283.
- [4] N. Kieda, Y. Tanaka, A. Ogura, K. Shinozaki and N. Mizutani, J. Cera. Soc. of Japan 101 (1993) 564.
- [5] H.J. Lee, Bull. of Kor. Cera. Soc. 7(1) (1992) 21.
- [6] M. Suzuki, M. Kagawa, Y. Shono and T. Hirai, J. Mat. Sci. 27 (1992) 679.
- [7] M. Kagawa, Personal Communication, Feb. (1995).
- [8] Y. Mizoguchi, M. Kagawa, M. Suzuki, Y. Shono and T. Hirao, Nanostructured Mat. 4(5) (1994).
- [9] H.J. Lee, Bull. of Kor. Cera. Soc., Vol. 7, No. 1 (1992) p. 25.
- [10] R.C. Flagan, Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science II.A, G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr. and H. Hausner, Ed., Vol. 1 (Am. Ceram. Soc., Ohio, U.S.A., 1987) p. 229.
- [11] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mo-Murdie, Phase Diagrams for Ceramists, M.K. Reser, Ed., Vol. I (Am. Cera. Soc., Ohio, U.S.A., 1964) p. 110.
- [12] J.W. McKelliget and N. El-Kaddah, Combution and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, Z.A. Munir and J.B. Holt, Ed. (VCH PVB., U.S.A., 1990) p. 340.