

화학 증착법에 의한 TiO_2 초미분의 제조 및 입자 특성에 관한 연구

염선민 · 이성호 · 김광호
부산대학교 무기재료공학과
(1994년 8월 11일 접수)

Synthesis and Characterization of TiO_2 Ultrafine Powder by Chemical Vapor Deposition

S. M. Yeom, S. H. Lee and Kwang-Ho Kim
Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University
(Received August 11, 1994)

요 약

$TiCl_4$ 증기의 산화 및 가수분해 반응을 이용하여 TiO_2 미분을 제조하였다. 반응계에 따라 다음과 같은 입자형상의 특징을 보였다. $TiCl_4-O_2$ 계에서 제조된 TiO_2 미분은 결정면이 잘 발달된 다면체 형상의 단결정으로 존재하였으며 2차 입자로의 응집이 없었던 반면, $TiCl_4-H_2O$ 계에서는 미세한 1차 입자가 다수 응집되어 커다란 구형의 2차 입자를 이루는 특징을 보였다. 본 연구에서는 반응계에 따른 이와 같은 특성의 차이가 고찰되었으며 반응변수에 따른 입자크기의 변화, 미분내의 불순물 농도, rutile상의 함량 변화 등이 보고되었다.

ABSTRACT

TiO_2 fine powders were synthesized using oxygenolysis and hydrolysis reaction of $TiCl_4$ vapor in gas phase. The TiO_2 powder synthesized showed morphological differences depending on reaction system as follows: $TiCl_4-O_2$ reaction system produced the monosized particles having polyhedral shape with well-defined crystal planes and the particles did not agglomerate into secondary particles. $TiCl_4-H_2O$ reaction system, whereas, produced the spherical secondary particles which consisted of fine primary particles. Other powder characteristics such as particle size, impurity content and rutile content are also reported in this study.

Key words: TiO_2 , Ultrafine powder, CYD, Particle size, Rutile content

1. 서 론

최근에 초미분체의 제조 및 특성에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 1차 입자 크기가 약 $0.1 \mu m$ 이하의 아주 작은 미분은 높은 비표면적으로 인해 기존의 재료에서는 얻을 수 없었던 새로운 물리적 특성들을 지니게 되며, 이러한 미분을 이용하여 세라믹 소재를 제조할 경우 결정립 크기가 작아서 세라믹 재료에서의 문제점이었던 기계적 인성을 개선시킬 수 있고, 투광성등의 광학적 성질을 향상시킬 수 있으며, 저온 소결, 촉매, 소량으로도 고부가가치를 올릴 수 있는 고품위의 전자 소자 재료, 센서등에 응용하여 좋은 결과를 얻을 수 있다고 믿어진다. 그렇지만, 현재까지의 초미분에 관한 연구는 그 응용보다는 제조 방법 및 제조된 입자의 특성에

관한 연구가 우선적으로 진행되고 있다.

초미분의 제조에 관한 연구는 크게 건식법과 습식법에 의해 이루어져 왔는데 습식법¹⁾의 경우는 용액에서의 석출 또는 화학 반응을 이용하기 때문에 제조시 입자들 사이에 용액의 피막이 존재하므로 건식법에서와 같은 응집 현상이 없는 분산된 입자들이 얻어지는 장점이 있으나, 불순물의 혼입, 낮은 제조 온도에서의 비정질등의 불안정한 상이 얻어져서 후처리를 필요로하는 등의 단점이 있다. 건식법을 이용할 경우 evaporation²⁻⁴⁾, 또는 sputtering⁵⁾ 등의 기초 원리를 이용하거나 plasma⁶⁾를 이용하는 방법이 주로 사용되어져 왔는데, 이들에서의 문제점은 장치설비 비용이 비싸고, 제조 조건의 범위가 좁아 입자 특성을 조절하기가 용이하지 않으며, 제조시 초미립분들의 응집현상(agglomeration)과 함께 입자들

제면사이에 bonding이 일어나 입도 크기와 분포를 조절하기 어려운 근본적인 문제점이 있었다. 최근에 여러 장점을 가지고 있으면서 건식법의 일종인 분무열분해법, 초음파 분무열분해법^{9,10} 등을 이용하여 미분을 제조하는 연구가 진행되고 있으나, 이 방법에서는 액적(Liquid drop)을 사용하기 때문에 particle size를 작게 하는데 있어서 한계점을 가지고 있는 것으로 나타났다.

화학 증착법(Chemical Vapor Deposition)은 전술된 건식법과 습식법의 장점들을 살릴 수 있는 방법의 하나로 고려되어지고 있다¹¹⁻¹⁵. 원래 화학 증착법은 박막의 제조 과정으로 사용되어져 왔는데 반응 분압 및 온도를 조절하여 과포화도(supersaturation)를 어느 임계값 이상으로¹⁶ 크게 하면 박막 형성은 크게 억제되고 기상 핵 생성에 의한 미세한 분말이 대량 생성되는 원리를 이용하고 있다. 이 방법의 장점은 기상에서 증기 source로부터 아주 미세한 분말을 합성하기 때문에 고순도의 초미분 제조에 적합하고 제조변수를 넓은 범위에서 조절시킬 수 있어서 비정질에서 결정질 분말까지 요구되는 초미분의 phase, composition을 후처리 공정없이 직접 얻을 수 있으며 장치설비 비용 및 제조 단가가 비교적 저렴하다. 또한, 반응 압력이 높은 상태에서 분말 제조가 이루어지므로 balance gas 및 반응 생성 gas들이 초미분 입자의 active한 계면을 둘러싸기 때문에 이들을 조절하면 계면이 직접 붙어서 응집되는 현상을 상당히 억제할 수 있다.

산소센서, 유전재료등 여러가지 전자 세라믹재료에 응용되고 있는 TiO_2 미분의 제조를 위하여 화학 증착법을 응용한 연구가 많이 이루어져 왔다. 이들의 연구가 $TiCl_4$ ^{12,17}나 TTIP^{15,18}(Titanium tetraisopropoxide)증기로 부터 TiO_2 미분을 제조하였는데 주로 생성 미분말중 rutile 함량 변화에 관한 것이 주종을 이루었고 반응 변수들이 입자 특성에 미치는 영향에 관한 연구는 부족한 상태이며 입자크기에 있어서 1차 입자(primary particle) 및 2차 입자(secondary particle)에 관한 구분이 불분명하였다. 최근에, $TiCl_4$ 의 가수분해 반응에 의한 기상에서의 TiO_2 미분제조 및 입자크기에 관한 연구가 보고되었다¹⁹. 동일한 제조방법을 사용하더라도 가수분해반응이 아닌 산화반응을 반응계로 채택할 경우 입자의 형상, 크기등의 결과가 현저히 다를 것으로 생각되며, 반응계에 따른 비교 검토가 필요하다.

본 연구에서는 기상에서 $TiCl_4$ 증기의 산화(oxygenolysis) 및 가수분해(hydrolysis) 반응을 사용하여 TiO_2 미분말을 제조하였으며, 반응계 및 반응변수가 입자의 크기, 불순물 농도 및 rutile상의 함량변화에 미치는 영향에

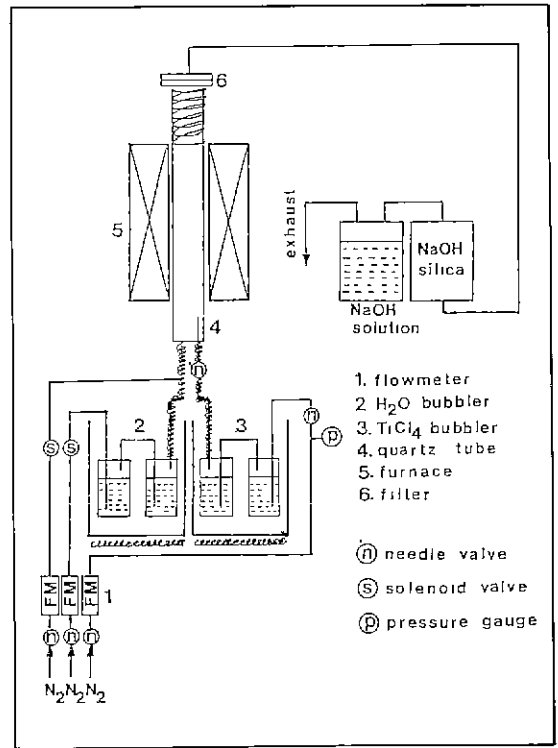


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.
조사하고 고찰하였다.

2. 실험방법

화학증착법을 이용한 기상에서의 TiO_2 미분말을 제조하기 위해 사용된 합성장치의 기본 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 사용된 로(furnace)는 실리콘이트 발열체를 사용한 수직저항로이고 반응관은 내경이 28 mm, 길이가 80 cm인 석영관이었으며 PR형(Pt-13%Rh)열전대를 사용하여 온도를 조절하였다. 반응온도의 결정은 유속에 따라 보정된 반응관내부의 표면온도로서 결정하였다. 제조된 TiO_2 분말은 반응관의 끝부분에 필터를 설치하여 회수하였다. $TiCl_4$ 및 H_2O 의 농도는 $TiCl_4$ 및 H_2O bubbler들의 온도를 변화시킴과 동시에 수송가스(carrier gas)의 양을 변화시킴으로서 조절하였다. $TiCl_4$ 와 H_2O 가 통과하는 경로는 $100^\circ C$ 이상으로 가열하여 응축을 방지하였다.

합성방법은 고순도 N_2 가스로 반응관내부를 세척하면서 가열을 시작하였다. 반응관내부 온도가 설정온도에 도달하면 O_2 가스 또는 H_2O 증기를 반응관내부로 유입시킨 다음, $TiCl_4$ 의 밸브를 열어 분말의 합성을 시작하

었다. 본 연구에서 사용된 반응변수의 범위는 다음과 같다. 반응온도의 범위는 400~1400°C였고 TiCl₄의 농도는 0.1~5% 사이였다.

생성분말의 상을 확인하기 위하여 X-선(CuKα) 회절 분석을 하였고 생성 분말중 rutile상의 함량을 정량 분석하기 위하여 X-선 회절법 중 외부표준법을 사용하였다. 본 연구에서 1차 입자는 기상에서 핵생성하여 성장된 단결정 입자로 정의하였고 2차입자는 이러한 1차 입자가 충돌 등에 의해 응집되어진 커다란 입자로 정의 하였기 때문에 1차 입자의 크기는 결정립 크기를 계산할 수 있는 Scherrer식 및 Warren식²⁰⁾을 이용하였다. 2차 입자의 크기는 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용한 직접 관찰에 의해 구하였다. 투과전자현미경에 의한 직접 관찰로부터 2차 입자를 구성하고 있는 1차 입자의 존재 및 크기 뿐만 아니라, 입자들의 형태 및 응집 상태를 보다 구체적으로 알 수 있었다. TEM용 시료는 메탄올에 TiO₂분말을 초음파로 분산시켜 탄소코팅된 구리 그리드(copper grid)위에 떨어뜨린 후 충분히 건조 하여 준비하였다.

3. 실험결과

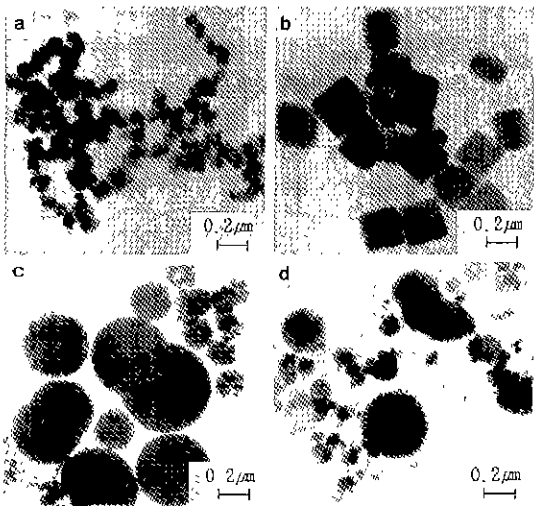


Fig. 2. Transmission electron micrographs of TiO₂ powders synthesized at two different temperature and systems.

- (a) 800°C, TiCl₄-O₂ system (TiCl₄, 5%; O₂, 60%)
- (b) 1400°C, TiCl₄-O₂ system (TiCl₄, 5%; O₂, 60%)
- (c) 800°C, TiCl₄-H₂O system (TiCl₄, 5%; H₂O, 10%)
- (d) 1400°C, TiCl₄-H₂O system (TiCl₄, 5%; H₂O, 10%)

3.1. 반응계가 TiO₂입자특성에 미치는 영향

Fig. 2에 TiCl₄-O₂계 및 TiCl₄-H₂O계에서 합성된 입자형상의 차이를 투과전자현미경 사진을 통하여 나타내었는데 반응계가 다를 경우 합성되는 입자의 형상은 크게 차이를 보여주고 있다.

투과전자현미경으로부터 TiCl₄-O₂계에서 합성되는 TiO₂입자는 그 형상 관찰 및 전자회절로부터 입자 하나하나가 단결정으로서 다각형 모양을 이루며 2차 입자로의 응집 현상이 적음을 알 수 있었다. TiCl₄-H₂O계에

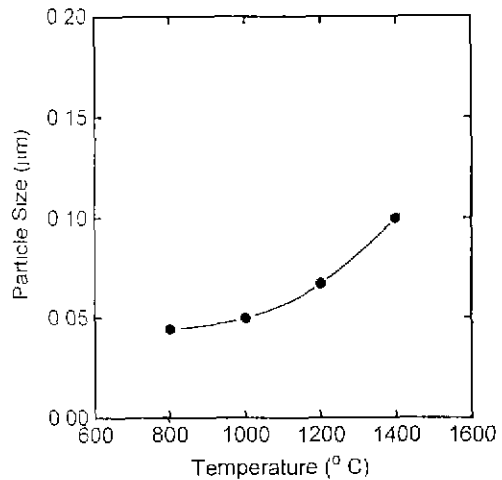


Fig. 3. Variation of particle size with reaction temperature for TiCl₄-O₂ system (TiCl₄, 5%; O₂, 60%).

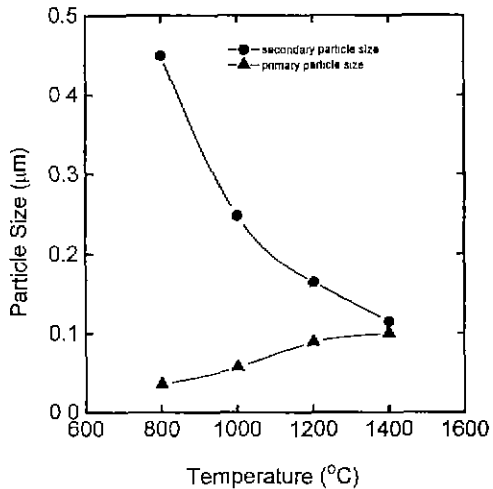


Fig. 4. Variation of particle size with reaction temperature for TiCl₄-H₂O system (TiCl₄, 5%; H₂O, 10%).

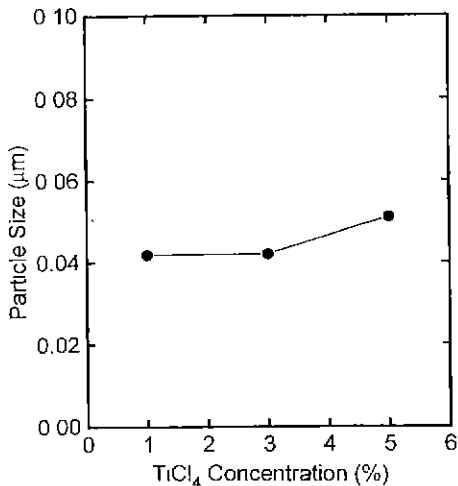


Fig. 5. Variation of particle size with TiCl₄ concentration for TiCl₄-O₂ system (Temp., 800°C; O₂, 60%).

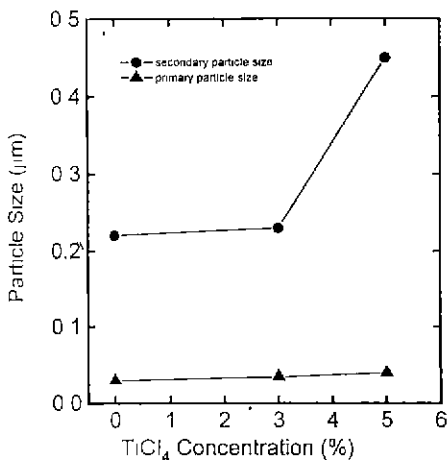


Fig. 6. Variation of particle size with TiCl₄ concentration for TiCl₄-H₂O system (Temp., 800°C; H₂O, 10%).

서는 반응온도가 800°C로 낮을 경우 미세한 단결정인 1차 입자의 응집 현상이 아주 커서 커다란 구형의 2차 입자를 이루며, 반응온도가 1400°C로 높을 때 이러한 경향이 감소하게 되는 특징의 차이를 보여주었다.

반응온도에 따른 각 반응계의 입자 크기 변화를 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. TiCl₄-O₂계의 경우 반응온도가 증가함에 따라 입자크기는 증가함을 보여준다. 반면에, TiCl₄-H₂O계의 경우 1차 입자크기는 TiCl₄-O₂계에서처럼 온도증가에 따라 증가함을 보여주나 2차 입자크기는 감

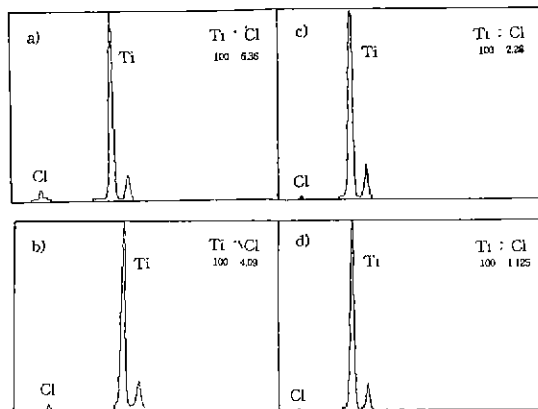


Fig. 7. EDS analysis of TiO₂ powders synthesized at two different temperatures and systems.

- (a) 800°C, TiCl₄-O₂ system (TiCl₄, 5%; O₂, 60%)
- (b) 1400°C, TiCl₄-O₂ system (TiCl₄, 5%; O₂, 60%)
- (c) 800°C, TiCl₄-H₂O system (TiCl₄, 5%; H₂O, 10%)
- (d) 1400°C, TiCl₄-H₂O system (TiCl₄, 5%; H₂O, 10%)

소함을 보여준다.

반응온도 800°C에서 TiCl₄농도 증가에 따른 TiO₂입자의 크기 변화를 각 반응계에 따라 비교하여 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 3, Fig. 4에서의 같이 TiCl₄-H₂O계의 경우는 1차 및 2차 입자크기를 나타내었고 TiCl₄-O₂계에서는 1차 입자크기만이 표시되었다. Fig. 5, Fig. 6으로부터 TiCl₄ 농도의 증가에 따라 두 반응계 모두에 있어서 1차 입자크기는 증가함을 보여준다.

3.2. 합성된 TiO₂미분의 불순물 농도(순도)

화학 증착법에 의해 제조된 TiO₂미분은 기상에서의 불완전 반응등으로 인해 TiCl₄ source로부터 혼입되어지는 Cl과 같은 불순물이 존재하게 된다. 이러한 불순물은 제조 분말이 전자 부품 재료나 기능성 재료로 사용될 때 재료 특성에 영향을 준다. Fig. 7에 TiCl₄-O₂반응계와 TiCl₄-H₂O반응계에서 반응온도가 각각 800°C 및 1400°C 일때 생성된 직후의 분말내의 Cl농도를 나타내었다. Fig. 7의 결과는 준 정량적인 EDS분석으로부터 Ti와 Cl의 상대적인 원자 조성비로서 표시한 것이다. 각 반응계에서 상대적 저온인 800°C 보다 1200°C의 고온에서 생성된 TiO₂미분내에 더 적은 Cl불순물을 함유하고 있음을 알 수 있다. 이것은 TiO₂분말에 흡착되어 있는 Cl이 반응온도가 증가함에 따라 활성화되어 쉽게 탈착되기 때문이라고 생각된다. 한편, TiCl₄-O₂계와 TiCl₄-

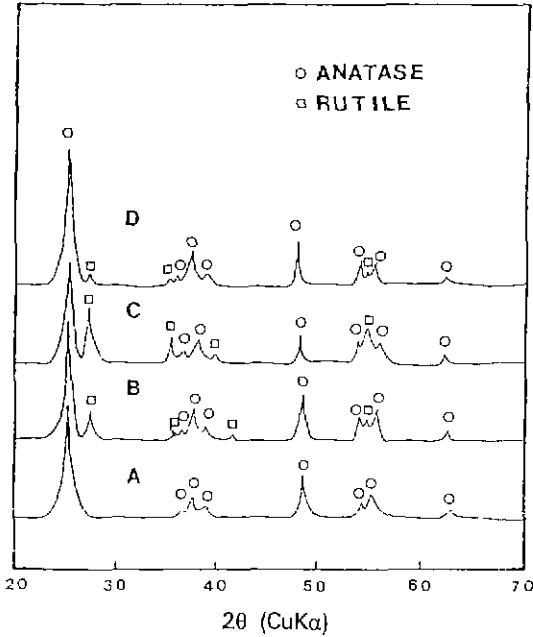


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of TiO₂ powder synthesized at various temperature for TiCl₄-O₂ system.
A: 800°C, B: 1000°C, C: 1200°C, D: 1400°C
(TiCl₄, 5%; O₂, 60%)

H₂O계를 비교하면 TiCl₄-H₂O계일 경우 더 적은 Cl불순물을 함유하게 되는데 가수분해 반응에서 TiCl₄가 TiO₂와 HCl로 쉽게 분해하기 때문으로 생각된다.

3.3. Rutile 함량에 미치는 반응계 및 반응온도의 영향

TiCl₄-O₂ 반응계와 TiCl₄-H₂O 반응계에서 반응온도를 800°C에서 1400°C로 증가시켰을 때, 생성된 TiO₂ 분말의 X-선 분석을 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다. 두 반응계 모두에서 반응온도가 낮을 경우 anatase상의 분말이 합성되어지며, 반응온도가 1000°C 이상으로 증가할 때 rutile상이 합성되기 시작함을 알 수 있다. 그러나, TiCl₄-H₂O반응계에서 반응온도가 1200°C, 1400°C로 증가함에 따라 rutile상의 회절피크 강도가 증가함에 반하여 TiCl₄-O₂ 계에서는 1200°C 이후에 오히려 rutile상의 피크가 감소하는 차이를 볼 수 있다. Fig. 10, Fig. 11에 X-선 회절 패턴에 나타난 피크 강도로부터 생성 분말내에 존재하는 rutile상의 함량을 외부 표준법을 사용하여 정량화하였다. Fig. 10, Fig. 11로부터 반응 온도가 높아짐에 따라 TiCl₄-H₂O 반응계의 경우 생성 분말내의 rutile상의 함량은

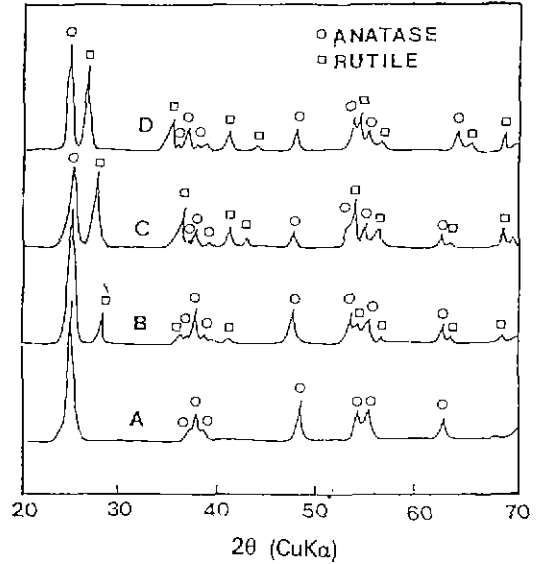


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of TiO₂ powder synthesized at various temperatures for TiCl₄-O₂ system.
A: 800°C, B: 1000°C, C: 1200°C, D: 1400°C
(TiCl₄, 5%; H₂O, 10%)

계속 증가하여 1400°C에서 약 38%에 이르나, TiCl₄-O₂ 계의 경우 반응 온도가 1200°C일 때 rutile상이 25%까지 증가하다가 1400°C에 이르면 오히려 7%로 감소하였다. Fig. 10, Fig. 11에서 보여준 반응온도에 따른 생성 분말내의 rutile함량 변화는 TiCl₄-H₂O계의 경우 Kato 등²⁰⁾의 실험결과와 경향에 있어서 잘 일치하고 있으며, TiCl₄-O₂ 계의 경우 Morooka 등²¹⁾의 실험결과와 경향에 있어서 잘 일치하고 있다.

4. 고 찰

4.1. 기상 핵생성에 의한 분말 합성 조건

기상 반응을 이용하여 분말을 합성할 경우 먼저 설정한 반응계가 열역학적으로 진행될 수 있는가를 조사하고 다음으로 그 반응계가 homogeneous reaction에 의해 분말을 생성시킬 수 있는가를 검토할 필요성이 있다. 반응 기체 A와 B가 반응하여 C의 고체 생성물이 생성되고 D의 기체가 생성된다고 할 때 반응식은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} = C_{(s)} + dD_{(g)} \quad (1)$$

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT) \quad (2)$$

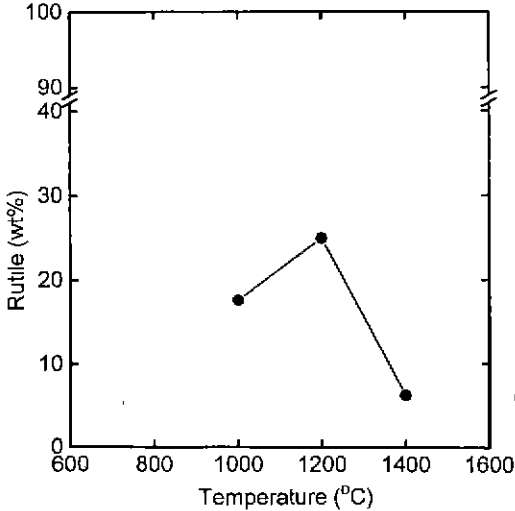


Fig. 10. Variation of rutile content with reaction temperature for $TiCl_4-O_2$ system.

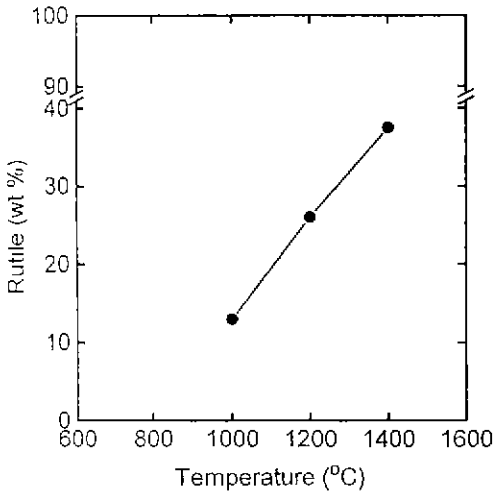


Fig. 11. Variation of rutile content with reaction temperature for $TiCl_4-H_2O$ system.

여기서, K_p 는 평형 상수, ΔG^0 는 표준 자유 에너지 변화, R 는 기체 상수, T 는 절대 온도이다.

Kato는 K_p 의 값이 클 경우 homogeneous nucleation에 의한 미세하고 균일한 분말을 얻을 수 있는 반면에, K_p 의 값이 작을 경우 heterogeneous nucleation이 일어나게 되어 bulky crystals, whiskers 또는, film이 얻어진다고 하였다.

또한, 분말을 형성하기 위한 최적의 $\log K_p$ 의 값은 3 이상이 되어야 한다고 하였다. Fig. 12에 본 연구에서

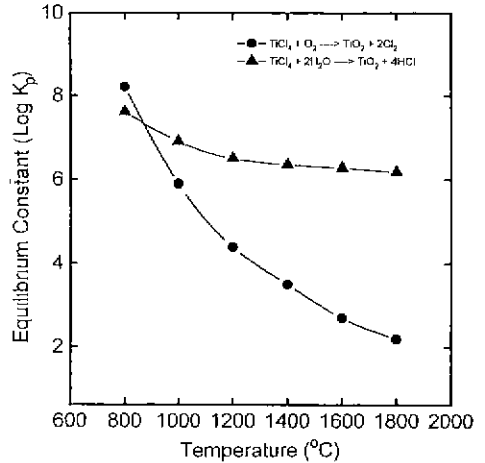


Fig. 12. Variation of K_p with temperature.

사용된 $TiCl_4-O_2$ 반응계와 $TiCl_4-H_2O$ 반응계의 반응온도의 변화에 따른 $\log K_p$ 의 값을 나타내었다. 두 반응계 모두 본 연구의 반응온도 범위에서 $\log K_p$ 의 값이 3 이상을 나타내고 있으므로 기상에서의 분말 생성이 가능함을 알 수 있다.

4.2. 입자크기 및 형상에 대한 고찰

Fig. 2로부터 TiO_2 분말을 기상에서 제조할 때 어떤 반응계를 선택하였는가에 따라 생성된 분말의 입자 특성에 뚜렷한 차이가 있음을 알 수 있다. 기상에서의 입자 형성도 핵생성 및 핵성장예 의해 이루어지며 이 두 과정의 상대적인 관계에 의하여 입자크기나 형상등이 결정되게 된다. 즉, 어떤 과정이 분말 생성에 더 중요한 영향을 미치는 지를 고찰해 봄으로써 본 연구에서 반응계에 따른 입자 특성의 차이를 설명하고자 한다. 먼저, 핵생성에 관하여 고찰해 보면 (1)식과 같은 화학 반응에 의해 분말이 형성되는 과정은 다음과 같이 두 반응으로 진행된다고 생각할 수 있다.



즉, A, B의 두 반응물이 기상에서 충돌하여 단분자 크기의 $C_{(g)}$ 를 생성시키고 $C_{(g)}$ 의 과포화 상태에서 핵이 생성되는 과정으로 볼 수 있다. (4)식의 핵생성 과정을 증기로부터 액적의 핵생성 이론을 적용하면 기상 핵생성 속도는 다음과 같은 식으로 표시될 수 있다.

$$J = 2S^2 n_0^2 v_1 \sqrt{\frac{6}{2\pi m}} \exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3 v^2}{3k^2 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (5)$$

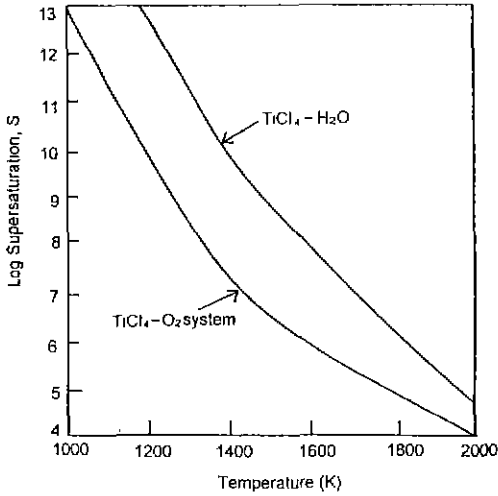


Fig. 13. Variation of supersaturation, S, with temperatures.

여기서, σ 는 액상의 표면장력, v 는 기체 단분자의 부피, m 은 단분자의 질량, n_0 는 기상에서의 단위부피당 분자 수이며, S 는 과포화도를 나타낸다. 식 (5)에서 과포화도는 핵생성 속도에 크게 영향을 미치고 있으며 과포화도가 클 수록 핵생성 속도는 증가함을 나타낸다.

(1)식의 화학 반응식에서 고체C의 핵생성을 위한 과포화도는 다음과 같이 될 수 있다²³⁾.

$$S = P_c / P_{c,eq}$$

P_c 는 가스C의 분압, $P_{c,eq}$ 는 고체C의 평형 증기압을 나타낸다.

(3)식이 평형에 도달하였다는 가정을 하여, SOLGAS-MIX 프로그램에 의한 컴퓨터 계산 결과, 과포화도는 반응온도가 증가함에 따라, Fig. 13에서처럼 크게 감소하였다. 반면에 본 연구의 실험 조건에서 과포화도 크기는 반응분압에 거의 영향받지 않았다.

본 연구의 실험결과에서 TiCl₄-H₂O계에서의 1차 입자 크기 및 TiCl₄-O₂ 계에서의 입자크기는 반응온도가 증가함에 따라 커지고 있는데, 이것은 온도가 증가함에 따라 Fig. 13에서 처럼 과포화도가 크게 작아지기 때문에 핵생성 속도가 작아져서 입자크기가 커진 것으로 일단 생각할 수 있다. 그러나, Fig. 5, Fig. 6에서 처럼 TiCl₄ 농도가 커짐에 따라 1차 입자크기가 증가하는 결과들은 과포화도에 따른 핵생성의 변화로서는 만족하게 설명되지 않는다. 반면에, 핵의 성장 속도는 반응온도 및 반응분압이 증가할수록 크게 증가함으로 입자크기에 대한 본 실험 결과들은 핵생성의 성장 기구에 의해 만족스럽게

설명되어지고 있다. 본 연구의 실험 조건 범위에서 핵생성은 항상 충분히 크게 되어 핵생성보다는 핵의 성장에 의해 더 크게 영향을 받을 수 있다. 따라서, 본 연구에서의 1차 입자크기는 핵생성 기구보다는 핵의 성장 기구에 의해 영향을 받는다고 생각된다.

기상에서의 핵의 성장은 반응 기체의 전달과 표면 반응의 연속으로 이루어진다. 표면 반응 속도가 전달 속도보다 클 경우 전달 현상이 율속단계(rate limiting step)가 되고 표면 반응 속도가 전달 속도보다 작을 경우 표면 반응이 율속 단계가 된다. 일반적으로 물질 전달이 율속 단계가 되는 입자의 성장에서는 입자의 표면은 높은 표면 에너지를 갖는 high index의 결정면으로 둘러싸인 거친 표면을 갖게 되는 반면, 표면 반응에 의해 입자의 성장이 지배 받으면 느린 표면 반응 때문에 분자들이 입자의 표면에서 제자리를 찾아갈 충분한 시간적 여유를 가지므로 입자는 낮은 표면 에너지를 갖는 low index의 결정면으로 둘러싸이게 되고 결국 입자의 표면 형상은 facet을 갖는 다각형 모양이 된다. 본 연구에서의 TiCl₄-H₂O 반응계는 가수분해반응이므로 TiCl₄-O₂ 반응보다 반응 속도가 훨씬 크게 된다. 그러므로, 본 실험의 경우 TiCl₄-O₂ 반응계에서 합성한 분말이 다각형의 입자 형상을 하고 있는 것은 이 반응계의 반응 속도가 느려서 표면 반응에 의해 입자가 성장하기 때문으로 생각되며, TiCl₄-H₂O 반응계에서 합성한 TiO₂ 분말이 구형의 입자 형상을 나타내는 것은 반응 속도가 빨라서 물질 전달 기구에 의해 입자가 성장하기 때문으로 생각된다. 또한, Fig. 2의 결과처럼 TiCl₄-H₂O 반응계에서 생성된 분말을 미세한 1차 입자가 서로 응집하여 구형의 2차 입자를 이루고 있는데 반해, TiCl₄-O₂ 반응계에서 생성된 분말의 경우 2차 입자를 형성하지 않는 것은 다음과 같이 생각할 수 있다. 즉, 물질 전달에 의해 입자가 성장하는 TiCl₄-H₂O 반응계의 경우 초기에 생성된 1차 입자들이 active한 계면을 가지므로 1차 입자들은 충돌시 active한 계면끼리 쉽게 달라붙어 응집되려는 경향이 강하게 되기 때문이며 표면 반응에 의해 지배받는 TiCl₄-O₂ 반응계의 경우는 입자의 표면이 낮은 표면에너지를 갖는 low index의 결정면으로 둘러싸이므로 계면이 안정되어서 충돌 과정에서 1차 입자끼리 응집되려는 경향이 작기 때문이라고 생각된다. 그러나, 이런 관점외에도 반응 생성물인 수분의 영향, 입자의 하전성, 입자크기에 따른 Knudsen number(=자유행정/입자의 직경)의 변화등도 고려될 수 있으며, 추후 더욱 연구되어야 할 부분이라고 생각된다.

5. 결 론

TiCl₄ 증기의 산화 및 가수분해 반응을 이용하여 TiO₂ 미분을 제조하였고, 입자특성에 미치는 반응 변수의 영향을 반응계에 따라 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiCl₄-O₂계에서 제조된 TiO₂ 미분은 단결정인 1차 입자로서 주로 존재하였고 최종 입자 형상은 결정면이 잘 발달된 다면체 형상을 보였다. 반면에 TiCl₄-H₂O계에서 제조된 미분은 1차 입자가 다수 응집되어 구형의 2차 입자를 이루는 특징을 보였다.

2. 반응온도 및 TiCl₄ 농도가 커짐에 따라 1차 입자 크기는 증가하였으며 이는 입자 형상이 핵성장애 의해 영향받기 때문으로 판단되었다.

3. 합성된 TiO₂ 미분내의 rutile 상의 핵생성은 두 반응계 모두에 대하여 반응온도 1000°C 에서부터 시작되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 TiCl₄-H₂O계에서는 rutile 생성량이 계속 증가하였으나 TiCl₄-O₂계에서는 1200°C 에서 최대 수율을 보였으며 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 특징을 보였다.

4. 합성된 TiO₂ 미분내의 불순물은 TiCl₄ source로부터 미분해된 Cl이 대부분이었으며 반응온도가 증가할수록 Cl불순물 농도는 감소하였다. 또한, TiCl₄-O₂ 반응계에 서보다 TiCl₄-H₂O 반응계에서 Cl의 불순물 농도는 훨씬 작았다.

REFERENCES

1. J.E. Blendell *et al.*, "High Purity Alumina by Controlled Precipitation from Aluminium Sulfate Solution," *Ceramic Bull.*, **63**(6), 797-801 (1984).
2. S. Iwama *et al.*, "Preperation of Fine Particels by Gas Evaporation Technique with Electron Beam Heating," *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **12**(1), 1531-1533 (1976).
3. A. Matsunawa and S. Katayami, "Laser Production of Ultrafine Particle," *Tras. of JWRI*, **14**, 197-201 (1985).
4. R.W. Siegel, "Nanophase Ultrafine-Grained Materials," *Mat Sci. Forum*, **37**, 229-310 (1989).
5. T. Miyoshi and K. Onisawa, "Preperation of SnO₂ Ultrafine Particles by the Sputtering Methods," *일본화학학회지*, No. 6, 836 (1984).
6. S. Ohnuma *et al.*, "Magnetic Properties of Fe-Base Amorphous Ultrafine particles," *IEEE, MAG* **21**(5), 2038-2043 (1985).
7. S. Yatsuya *et al.*, "New Technique for the Formation of Ultrafine Particles by Sputtering," *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **25**, 42-44 (1986).

8. H.J. Lee and T. Yoshida, "Process Control for the Synthesis of Ultrafine Si₃N₄-SiC Powders by the Hybrid Plasma Processing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(9), 681-688 (1992).
9. J.H. Lee *et al.*, "Y-TZP Fine Powder Preparation by Ultrasonic spray Pyrolysis," *J. Kor. Cerma. Soc.*, **30**(4), 325-331 (1993).
10. T. Ono *et al.*, "Ultrafine Particles of the ZrO₂-SiO₂ System Prepared by the Spary-ICP Technique," *J. of Mat. Sci.*, **20**, 2483-2487 (1985).
11. Y. Suyama and A. Kato, "TiO₂ Produced by Vapor-Phase Oxygenolysis of TiCl₄," *J. of Am. Cer. Soc.*, **59**(3-4), 146-149 (1976).
12. Y. Suyama and A. Kato, "Effect of Additives on the Fromation of TiO₂ Particles by Vapor Phase Reaction," *Communication of the Am. Cer. Soc.*, **June-c**, 154-156 (1985).
13. I. Kimra *et al.*, "Synthesis of Fine AlN Powder by Vapor Phase Reaction of AlCl₃ and NH₃," *일본세라믹학회지*, **96**, 206-210 (1988).
14. M. Sadakata *et al.*, "Vapor-Phase Synthesis of SiC Ultrafine Particles from Si-H₄/C₂H₂ Premixed Gas," *일본화학공학회논문집*, **15**, 1019-1025 (1986).
15. J. Kirkbir and H. Komiyama, "Continuous Production of Fine TiO₂ Powder by Vapor-Phase Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *Advanced Cer. Mat.*, **3** (5), 511-515 (1988).
16. A. Kato, "Vapor-Phase Synthesis of Ceramic Powder," pp. 181-192, *Advances in Ceramic*, Vol. 21, Ed. G.L. Messing *et al.*, *J. of Am. Cer. Soc.*, Ohio (1987).
17. S. Morooka, T. Yasutake, and A. Kobata, "Production Mechanism of TiO₂ Fine Particles by Gas-Phase Reaction," *일본화학공학회논문집*, **13**(2), 159-165 (1987).
18. Fikret and H. Komiyama, "Low Temperature Synthesis of TiO₂ by Vapor Phase Hydrolysis of Titanium Isopropoxide," *Chem. Lett.*, **5**, 791-794 (1988).
19. S.M. Yeom, K.H. Kim, D.W. Shin, and C.G. Park, "Preparation and Characterization of Fine TiO₂ Powders by Vapor Phase Hydrolysis of TiCl₄," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(7), 525-532 (1992)
20. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," Addison Wesley, 281-285 (1978).
21. Y. Suyama, K. Ohmura, and A. Kato, "Formation of Rutile TiO₂ Powders by Vapor Phase Reaction," *일본화학학회지*, **4**, 584-589 (1976).
22. S. Morooka, T. Yasutake, and A. Kobata, "Production Mechanism of TiO₂ Fine Particles by Gas Phase Reaction," *일본화학공학회논문집*, **13**(2), 159-165 (1987).
23. A. Kato, J. Hojo, and T. Watari, *Emergent Process Methods For High-Technology Ceramics*, R.F. Davis, H. Palmour III and R.L. Porter, eds., Plenum Press, p. 123, 1988.