

화염중 CO₂ Laser를 이용한 입자의 크기 및 형상 제어

이동근* · 이선재** · 최만수***
(1999년 2월 25일 접수)

Control of Size and Morphology of Particles Using CO₂ Laser in a Flame

Donggeun Lee, Seonjae Lee and Mansoo Choi

Key Words: Morphology(형상), CO₂ Laser, Control, Collision, Sintering, Nanosize Silica Particle

Abstract

A new technique for control of size and shape of flame-made particles is introduced. The characteristic sintering time can be controlled independently of collision time by heating the particles with irradiation of laser because the sintering time strongly depends on temperature. A coflow oxy-hydrogen diffusion flame burner was used for SiCl₄ conversion to silica particle. Nanometer sized aggregates irradiated by a high power CW CO₂ laser beam were rapidly heated up to high temperatures and then were sintered to approach volume-equivalent spheres. The sphere collides much slower than the aggregate, which results in reduction of sizes of particles maintaining spherical shape. Light scattering of Ar ion laser and TEM observation using a local sampling device were used to confirm the above effects. When the CO₂ laser was irradiated at low position from the burner surface, particle generation due to gas absorption of laser beam occurred and thus scattering intensity increased with CO₂ laser power. At high irradiation position, scattering intensity decreased with CO₂ laser power and TEM image showed a clear mark of evaporation and recondensation of particles for high CO₂ laser power. When the laser was irradiated between the above two positions where small aggregates exist, average size of spherical particles obviously decreased to 58% of those without CO₂ laser irradiation with the spherical shape. Even for increased carrier gas flow rate by a factor of three, TEM photograph also revealed considerable reduction of particle size.

1. 서론

화염을 이용한 입자 제조 공정(flame aerosol synthesis)은 다른 물질제조공정에 비해 고순도의 물질을 추가의 공정 없이 높은 생산률(production rate)로 제조할 수 있는 큰 장점을 가진다.⁽¹⁾ 현재 광소자 모재(preform), 세라믹 분말 그리고 금속분말 등의 제조에 널리 적용되고 있다.

제조된 입자는 사용된 물질 및 공정조건에 따라 수 나노미터에서 수백 나노미터의 크기를 가지고, 최종 제조된 제품의 품질은 입자의 특성(크기, 크기분포, 형상 그리고 조성)에 의해 결정된다. 따라서 미세 분말 제조 및 광소자의 제조에 있어서, 입자를 나노미터 사이즈로 가능한 작게, 균일한 크기분포(monodisperse size distribution)로, 그리고 구형으로 제조하는 것이 품질의 현격한 향상을 위한 가장 중요한 요소이고 세계적으로 큰 관심을 받는 연구주제이다.^(1,2)

입자의 크기와 형상은 화염으로부터 입자로 전달되는 열에 의한 융합(sintering)과 입자간의 충돌에 의해 결정된다.^(2,3,4) 이를 이용한 입자 크기 제어방법은 현재까지 많은 연구자에 의하여 제안되어 왔다. Pratsinis 등⁽⁵⁾은 동축류 확산화염버너

* 서울대학교 대학원 기계공학과, 정밀기계설계공동 연구소 나노입자제어기술연구단

** 서울대학교 대학원 기계공학과

*** 회원, 서울대학교 기계항공공학부, 정밀기계설계 공동연구소 나노입자제어기술연구단

(coflow diffusion flame burner)를 사용하고 또한 주입되는 연료, 산화제 그리고 반응기체의 위치를 바꿈으로써 생성된 입자가 화염중에 부유하는 시간(residence time)과 반응온도를 조절하여 입자의 크기와 형상을 조절할 수 있음을 밝혔다. 그러나 연료와 산화제의 당량비에 의해 결정되는 화염온도에서 반응기체의 유량이 높을 경우에는 충돌률의 증가로 인하여 기본입자(primary particle)의 크기는 작아지지만 큰 집합체(aggregate)가 형성되고 낮은 유량에서는 구형의 입자가 형성되지만 그 크기가 100nm이상으로 증가하는 한계를 가지고 있다. Vemury 등⁽⁶⁾은 화염으로부터 생성된 입자는 대전(electric charge)되어 하전량을 띠는 것을 이용하여 화염의 좌우에 강한 직류 전기장을 가하여 입자의 충돌률을 낮게 함으로써 작은 입자의 제조가 가능함을 밝혔다. 그러나 전기장에 의한 화염내부의 교란으로부터 집합체의 형성을 피할 수 없었으며 양 전극으로 입자가 부착되는 생산성의 손실이 전기장의 세기에 비례하여 커지는 단점을 가진다. Bauer등은 Laser Chemical Vapor Precipitation(L-CVP) 방법을 사용하여 Si₃N₄ 입자를 제조하였다.⁽⁷⁾ Laser의 파장대와 잘 일치하는 흡수밴드를 가지는 반응가스(reactant gas)를 적절히 선택하고, laser를 반응가스 분사구위에 조사하여 laser빔의 가스흡수로부터 화학반응을 유발시킴으로써 미세입자의 제조가 가능하였다. 화염이 존재하지 않은 상태에서 반응가스만을 가열하여 입자를 제조하기 때문에 높은 에너지 효율을 가지는 장점이 있는 반면에, 반응가스의 급격한 온도상승과 질소의 급랭(quenching)에 의한 급격한 균일핵생성으로부터 상당히 큰 사이즈의 집합체가 형성되는 단점이 있다.

본 연구의 목적은 충돌시간 제어방법의 한계를 극복하기 위하여 또 다른 제어요소인 용합시간을 제어하는 새로운 방법을 제안하고 그 효과를 검증하는 데 있다. 용합시간의 강한 온도의존성^(3,4)을 이용하여, 아주 작은 집합체 상태의 실리카 입자를 CO₂ laser를 이용하여 가열함으로써 충돌률과는 거의 독립적으로 용합률을 상승시킬 수 있고 그 결과, 집합체는 나노미터 사이즈의 같은 부피의 구형입자로 변환한다. 구형입자의 충돌률이 집합체에 비하여 훨씬 작다⁽²⁾는 사실로부터 CO₂ laser의 융합효과는 입자의 성장속도를 낮추

어 입자가 화염을 따라 상당히 진행하여도 그 성장은 크지않음을 알 수 있다. Ar 이온 laser의 산란강도 측정과 무파전자현미경 사진을 통하여 확인하였다. 따라서 본 논문에서 제안하는 화염중 CO₂ laser를 사용한 입자의 크기와 형상의 제어 기술은 고농도의 나노 구형입자를 제조할 수 있는 효과적인 방법이 될 수 있다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 버너 및 반응기체 이송 장치

버너는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 반응기체가 분사되는 1.8 mm 직경의 노즐, 노즐 끝에 입자의 부착을 막기 위한 차단가스인 질소 분사구, 수소와 산소 분사구와 1 mm mesh의 honeycomb으로 이루어진 화염안정화장치로 구성되어 있다. 그림에서 OD와 ID는 분사공간의 외경과 내경을 나타내며 치수는 mm단위이다.

본 연구에서 사용된 각종 가스의 유량을 아래 Table 1에 나타내었다. 26°C로 유지되는 버블러로부터 이송되는 혼합가스(carrier gas N₂ + SiCl₄)외에 추가로 질소(Table 1에서 Q_{0,N2})를 버너중심의 노즐에 주입하여 carrier 가스의 유량이 변화하여도 버너 노즐에서 분사되는 전체 유량은 일정하

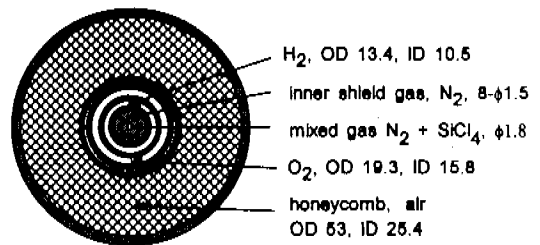


Fig. 1 Burner configuration.

Table 1 Experimental Conditions.

Q _{0,N2}	Q _{c,N2}	Q _{is,N2}	Q _{H2}	Q _{O2}	Q _{air}
50, 100, 150	150, 80, 0	400	2500	5000	70

Q_{c,N2} : carrier gas flow rate(sccm)

Q_{0,N2} : excess gas flow rate(sccm)

Q_{is,N2} : inner shield gas flow rate(sccm)

Q_{0s,N2} : outer shield gas flow rate(sccm)

Q_{air} : compressed air flow rate(lpm)

게 유지하였고 버너표면의 각 환상형 공간에서 분사되는 각종 가스들의 속도가 약 1m/s 정도로 유지되게 유량을 설정하였다. carrier gas 유량을 50, 100, 150sccm으로 각각 변화시키면서 그 영향을 고찰하였다.

2.2 광학계 및 Laser

본 실험에서 사용된 광학계(Optics) 및 laser는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 입자 가열에 사용된 CO₂ laser 광학계와 산란광 측정에 사용된 Ar 이온 laser 광학계로 나누어진다.

2.2.1 광산란 장치

0.5W의 가우시안(gaussian) 빔을 연속적으로 방사하는, 514.5 nm 파장의 Ar 이온 laser(Coherent Inc.)를 산란 광원으로 사용하였다. CW 빔을 특정주파수의 펄스로 만들어 Lock-in amplifier(SRS, SR830)의 기준신호로 제공하기 위하여 1200 Hz로 동작하는 chopper(SRS, SR540)를 사용하였다. chopper를 거친 빛은 2 mm 직경의 pinhole, 편광기 그리고 초점거리 500 mm인 평면-볼록렌즈를 연속적으로 통과하여 입자가 발생하는 화염으로 집광 된다. 측정체적의 두께는 약 0.2 mm이며 화염내의 입자에 의해 산란된 빛은 조리개(iris)에 의해 고정된 입체각(solid angle)으로 렌즈를 통과한다. 산란광은 초점거리 200 mm의 양측볼록렌즈, 편광기, 직경 1 mm의 pinhole, 필터를 거쳐 광증배관(photomultiplier tube, Hamamatsu, R928)으로 집광된 후 증폭된다. 증폭된 산란광의 강도는 lock-in amp에서 큰 신호 대 잡음비로 측정된다.

2.2.2 입자 가열용 Laser 및 광학계

실리카 입자는 많은 laser가 사용하는 가시광선 영역과 근 적외선 영역의 파장대에서 거의 흡수를 하지 않고 원적외선 영역에서 상당량의 흡수를 하므로 10.6 μm (943.4 cm^{-1})의 파장으로 동작하는 최대 2800 W의 고출력 CW CO₂ laser(Bystronics)를 입자 가열용 laser로 사용하였다. 용접, 절단용으로 쓰이는 고출력 laser는 TEM₀₁* 모드로 동작하며 도나스 모양의 빔 강도 분포를 보인다. 이를 초점거리 150 mm의 ZnSe 렌즈를 통하여 화염중의 입자에 조사한다. 본 실험에서 사용한 laser 파워는 200 - 2500 W이며,

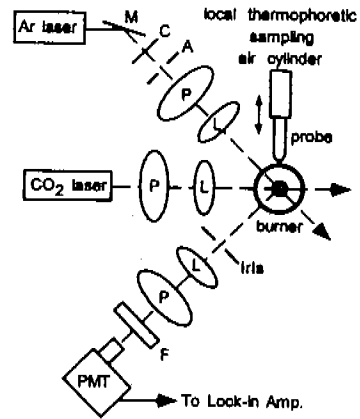


Fig. 2 Experimental setup.

note : M(mirror), C(chopper), F(filter), L(lense) A(aperture), P(polarizer)

버너중심에서 빔 직경은 3.6 mm이다.

2.2.3 국소 열영동 포집

미세 입자가 존재하는 화염내부에 온도구배가 존재할 경우 온도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 힘을 받아 이동하는 현상을 열영동이라 하고 열영동 현상을 이용하여 입자를 포집하는방법이 Dobbins와 Megaridis⁽⁸⁾에 의해 제안되었으며 본 연구에서는 화염내에 존재하는 입자들을 열영동 포집 방법을 이용하여 포집한 후 투과전자현미경을 사용하여 그 크기와 형상을 측정하였다. 산란강도와 비교하기 위하여 화염내의 한 위치에서 샘플을 포집할 필요가 있으며, 이를 위하여 입자 포집 프로브에 shield를 추가하여 프로브를 화염에 삽입할 때와 빼낼 때는 TEM grid에 입자가 부착되지 않도록 shield로 보호하였으며, 프로브와 shield가 정해진 위치에 도달하면 shield만을 일정 시간동안 제거하여 TEM grid를 노출시켜 입자를 포집하는 국소열영동 장치를 사용하였다.⁽⁹⁾ Fig. 2에서 air cylinder와 probe로 sampling 장치의 위치를 표시하였다.

2.3 입자의 산란과 흡수

산란강도와 흡수강도는 입자의 종류, 형상과 크기에 따라 달라지며 각각 정의된 산란 및 흡수 단면적에 비례한다. 본 실험에서 관찰된 구형 입자의 크기는 20 - 100 nm 범위에 존재하므로

514.5 nm의 laser 파장에 비해 입자가 작은 Rayleigh 영역에 속하게 된다. Ar 이온 laser의 파장에 비해 CO₂ laser는 훨씬 긴 파장을 사용하므로 입자의 흡수 역시 Rayleigh 영역에 해당된다. 하나의 구형입자의 흡수와 산란 단면적^(10,11)은 식 (1)과 같다.

$$C_{abs} = \frac{4\pi x_p^3 E(m)}{k^2}, \quad C_{sc} = \frac{x_p^6 F(m)}{k^2} \quad (1)$$

x_p 는 광학적 크기변수(optical size paramter, $x_p = 2\pi a/\lambda$), k 는 파수(wavenumber, $k = 2\pi/\lambda$), m 은 입자의 복소굴절률, C_{abs} 는 흡수단면적, C_{sc} 는 미소산란단면적, $E(m)$ 과 $F(m)$ 은 입자의 물성에 관계하는 함수에 각각 대응된다. 흡수단면적은 크기변수 x_p 의 3승에 비례하지만, 산란단면적은 x_p 의 6승에 비례함을 고려하면 CO₂ laser의 산란 흡수에 비해 10⁶배 정도로 작으므로 무시할 수 있다.

집합체와 같이 비구형 입자일 경우, Mie 영역과 Rayleigh 영역의 가정은 많은 오차를 유발한다. 따라서 집합체가 mass-fractal을 이룬다는 가정에 기초한 RDG-FA(Rayleigh Debye Gans / Fractal aggregate)이론^(10,11)이 적용되고 있다. 하나의 집합체를 구성하는 기본입자의 수를 n 이라 하고 집합체의 다분산 크기분포를 고려할 때, 집합체의 평균 흡수단면적 $\overline{C_{abs}^A}$ 과 평균 미소산란단면적 $\overline{C_{sc}^A}(\theta)$ 는 아래 식 (2)와 같다.

$$\overline{C_{abs}^A} = \frac{4\pi n^3 x_p^3 E(m)}{k^2}, \quad \overline{C_{sc}^A}(\theta) = \frac{n^6 x_p^6 F(m)}{k^2} f(q^2 R_g^2) \quad (2)$$

q 는 $(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ 로 산란각도에 관계되고, R_g 는 회전반경(radius of gyration)으로 기본입자들이 집합체의 질량중심으로부터 얼마나 떨어져 있는 가를 나타낸다. 또한 $f(q^2 R_g^2)$ 는 집합체의 형상에 관계하는 함수로 $q^2 R_g^2$ 이 1보다 아주 작을 때는 Rayleigh regime, 1정도의 값을 가질 때는 Guinier regime, 1보다 아주 클 때는 Power-law regime에 각각 대응된다.

본 실험에서 관찰된 집합체의 기본입자는 약 5 - 20 nm 정도의 크기를 가지고, 집합체의 크기 역시 Rayleigh 영역에 속하므로 위의 RDG-FA 이론을 적용할 수 있다. 위 식에서 집합체의 산란 강도는 집합체 평균 부피의 2승으로 그리고 집합

체 수에 비례하여 산란강도는 커진다. 따라서 기본입자가 독립적으로 존재할 경우에 비하여 집합체를 이룰 경우는 산란강도가 훨씬 커지게 된다. 그러나 집합체의 흡수는 산란과는 달리 독립입자들이 집합체를 구성하는 것에 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다.⁽¹¹⁾ 따라서 집합체의 흡수는 기본입자들의 흡수량에 그 수를 곱한 값이 되고 기본입자의 전체 부피에 비례한다.

2.4 Laser 빔의 흡수에 의한 입자온도상승

laser 빔이 조사되기 전의 입자는 주위 가스 분자와 열적 평형 상태로 존재하므로 가스온도와 같다. laser 빔이 조사되면, 입자의 온도가 급격히 상승하여서, 주위 gas와 열적 불균형 상태가 되기 때문에 상대적으로 차가운 주위 가스 분자와의 충돌에 의한 냉각이 병행된다. 또한 흡수가 이루어지는 동안 입자의 증발과 열복사(thermal radiation)에 의한 열손실이 발생한다. 열복사와 입자의 증발에 의한 열손실을 무시하면 다음과 같은 에너지 균형식이 유도된다.⁽¹²⁾

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = C_{abs} I_i - 2\pi a^2 p_g c_t \left(\frac{T_p}{T_g} - 1 \right) \quad (3)$$

위식에서 m_p 는 입자의 질량, c_p 는 입자의 열용량, T_p 는 입자의 온도, T_g 는 주위 가스의 온도, I_i 는 조사한 빛의 강도(intensity), p_g 는 가스의 압력, c_t 는 가스분자의 평균 열속도(thermal velocity)이다. 식 (3)의 좌변 2번째 항은 입자의 표면에서 가스분자의 확산반사(diffuse reflection)를 가정하고 자유분자영역(free molecular regime)에서 열전도도를 나타낸다. 일정한 가스 온도를 가정하면, 시간에 따른 입자의 온도를 식 (4)와 같이 구할 수 있다.

$$T_p(t) = T_g + \frac{4\pi a T_g}{\lambda p_g c_t} E(m) I_i (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (4)$$

$$\tau = \frac{3p_g c_t}{2a\rho_p c_p T_g} \quad (5)$$

위 식에서 CW laser가 조사되는 시간은 입자가 laser 빔 직경 3.6 mm를 통과하는 데 걸리는 시간으로 정의할 수 있으며 1 ms 정도의 값을 가진다. 반면에 식 (5)의 τ 는 입자가 가스분자와의

충돌에 의해 냉각되는 시간 상수로 정의되며 1 μs 이내의 값을 가지므로, 입자의 온도는 laser 빔 내부에서 급격히 상승후 곧 정상상태에 이르게 된다. 식 (4)에서 입자의 온도가 입자의 반경 a와 조사한 laser의 강도에 비례하여 증가하는 것에 주목할 필요가 있다. 즉, 같은 laser 강도에 대하여 입자의 크기가 커지면 입자의 온도는 더 높은 온도까지 상승함을 의미한다.

2.5 Laser를 이용한 입자 크기 제어법

전술한 바와 같이 입자의 크기와 형상을 결정하는 가장 핵심적인 요소는 특성충돌시간(characteristic collision time)과 특성융합시간(characteristic sintering time)이다. 집합체 간의 충돌로 인해 집합체의 부피가 2배로 되는 시간을 특성충돌시간으로 정의하고 식 (6)에 나타내었다.⁽⁴⁾

$$\tau_c = A^{1/2-2/D_f} v^{3/2-2/D_f} \left(\frac{6kT}{\rho} \right)^{-1/2} a^{8/D_f-1} (a\phi)^{-1} \quad (6)$$

위식에서 v는 집합체의 평균부피, k는 Boltzmann 상수, a는 기본입자의 반경, A는 상수, φ는 생성된 입자의 부피비(생성된 입자의 부피/화학물질이송가스부피), D_f는 집합체의 fractal 차원을 나타낸다. 두 개의 구형의 입자가 완전히 융합하여 같은 부피의 구형 입자와 하는 데 필요한 시간을 특성융합시간, τ_f로 정의하고, 이 τ_f는 입자의 소결메카니즘에 따라 달라진다. 실리카의 경우 점성유동(viscous flow)메카니즘⁽¹³⁾에 해당되므로 점도의 강한 온도의존성을 고려하면 식 (7)로 나타내어진다. a는 기본입자의 직경을 나타낸다.

$$\tau_f = 1.3 \cdot 10^{-14} a \exp\left(\frac{8.3 \cdot 10^4}{T}\right) \quad (7)$$

식 (6)과 식 (7)을 비교하면 특성 충돌시간은 온도의 증가에 따라 온도의 -1/2승으로 고온에서 서서히 감소함에 비해, 특성융합시간은 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 급격히 감소함을 알 수 있으며, 이에 주목하여 CO₂ laser로 입자 성장 초기에 형성된 작은 집합체에 조사하여 급격히 가열하면 특성충돌시간과는 거의 독립적으

로 특성융합시간을 짧게 할 수 있으며 이를 이용하면 나노미터 사이즈의 독립된 구형입자로 만들 수 있을 것이다. 이렇게 변화된 독립 구형입자는 변화되기 전의 집합체에 비하여 충돌률이 훨씬 작기 때문에, 결과적으로 입자의 성장이 느리게 되어 나노사이즈 구형입자의 제조가 가능할 것이다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 화염 온도 측정

화염온도의 측정은 세라믹 인슐레이터로 보호된 B type(Pt/Rh 6%-Pt/Rh 30%) 열전대를 사용하여 측정하였다. 입자가 생성되면 열전대에 부착되어 온도측정이 불가능하므로, SiCl₄를 버블링할 때 노즐에서 분사되는 전체유량과 같은 유량으로 질소만을 분사하여, 입자생성시와 같은 조건에 대하여 측정을 하였다. 화염온도 측정시 고온외기체내에 있는 열전대의 온도는 열전대 비드의 복사외 의한 열손실에 의하여 실제 온도보다 낮은 온도를 나타낸다. 열전대 비드의 직경은 0.5 mm로 복사와 대류에 대하여 보정⁽⁹⁾된 반경방향의 화염온도분포를 여러 높이에서 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

그림에서 화살표 방향은 측정높이(hp, 버너 표면으로부터의 높이)가 증가함을 나타낸다. 중심부에서 낮은 온도를 나타내는 것은 shield 가스에 의한 화염외 냉각효과이다. 또한 최대 온도를 나타내는 지점이 버너표면으로부터 멀어질수록 점차 중심부로 이동하고 17 mm이상의 높이에서는

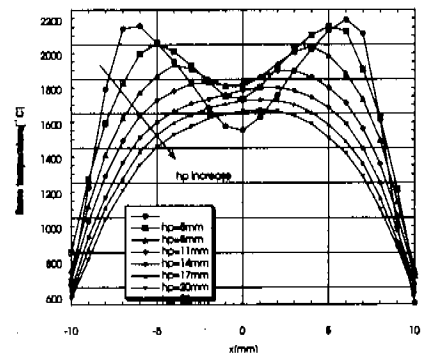


Fig. 3 Radial distributions of flame temperature.

포물선형태의 온도분포를 나타낸다. 이는 산소, 수소화염의 확산에 기인한다. 분사된 $SiCl_4$ 의 화학반응은 온도에 의존하므로 생성된 입자의 분포는 화염내의 온도분포와 유사하고 산란실험을 통하여 산란신호의 분포와 유사함을 확인하였다.

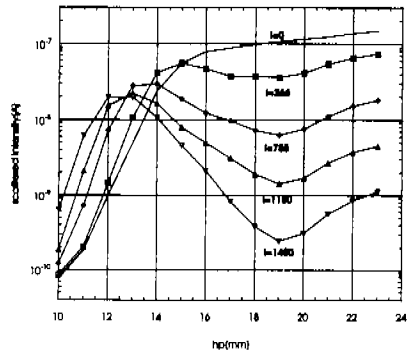
3.2 CO₂ Laser 조사에 따른 산란강도 변화

Ar 이온 laser의 조사 높이(hp)를 CO₂ laser 조사 높이(hL)보다 5 mm 높은 위치로 정하였다. 이는 TEM 관찰을 위해 실제 입자를 포집하는 위치와 산란강도 측정높이(hp)를 같게 하여 CO₂ laser 조사에 의한 입자의 형성 및 크기 변화를 접촉적, 비접촉적으로 파악하기 위함이다. 즉, CO₂ laser 조사위치에서 실제 포집과 산란강도 측정이 모두 같이 이루어 지면 CO₂ laser의 영향율 가장 정확히 파악할 수 있지만 높은 파워의 CO₂ laser 빔에 직접 포집 프로브가 닿으면 녹기 때문에 가능한 가장 가까운 거리로 5 mm를 결정하였다.

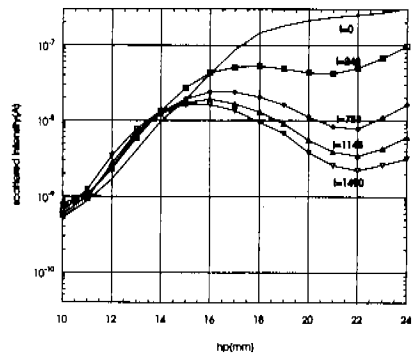
CO₂ laser 빔의 강도를 0, 266, 750, 1150, 1490 W로 증가시킬 때, 화염중심축을 따라서 높이별로 측정한 산란강도의 변화를 Fig. 4에서 나타내었다. 50 sccm으로 낮은 carrier 가스의 경우는 Fig. 4(a)에서, 그리고 150 sccm의 높은 carrier 가스의 경우는 Fig. 4(b)에서 각각 나타내었다. 그림의 횡축은 산란강도 측정위치(hp)를 나타내고, CO₂ laser는 산란강도 측정위치보다 5 mm 낮은 위치에 조사하였다. 즉, 두 laser 빔은 고정하고 버너를 수직으로 이동하여 CO₂ laser의 조사높이의 영향을 고찰하였다.

Fig. 4(a)에서 CO₂ laser를 조사하지 않는 경우(그림에서 I = 0), 버너표면으로부터 멀어질수록 산란강도는 증가한다. 버너표면으로부터 약 14 mm까지는 화학반응에 의한 급격한 입자생성과 응집(coagulation)으로 산란강도가 급격히 증가하지만 그 이상의 높이에서는 완만히 증가한다. 그러나 CO₂ laser를 5 mm 낮은 위치에 조사하면 아주 다른 경향을 보인다.

버너표면으로부터 7 mm높이까지는 화염중심부에서 $SiCl_4$ 의 불완전한 화학반응 때문에 입자 생성 초기 단계에 해당되며 TEM으로 관찰한 결과 가스상 속에 흐린 입자상이 존재함을 확인할 수 있었다. 이 높이에 CO₂ laser를 조사하게 되면, 가스에 의한 laser 빔의 흡수때문에 가스온도의 상



(a) For low carrier gas flow rate



(b) For high carrier gas flow rate

Fig. 4 Axial variations of scattered intensity with increasing CO₂ laser power.

승이 일어나고, 그 결과로 화학반응이 유발되어 입자가 생성된다. 따라서 hp가 12 mm정도까지는 산란강도 역시 증가하게 된다. CO₂ laser파워를 증가할수록 가스 흡수로 인한 입자 생성효과도 증가됨을 관찰할 수 있다.

버너표면으로부터 10 mm이상, 15 mm이하의 높이에서는 입자의 성장이 급격한 지역이므로 생성된 입자의 충돌과 응집, 융합과정에 의한 집합체가 존재하게 된다. 여기에 CO₂ laser를 조사하면 집합체를 구성하는 기본입자가 laser빔을 흡수하여 서로 소결되어 작은 구형의 입자가 형성될 것으로 예상된다. 그 후 화염을 따라 이동하면서 충돌단면적의 감소로 인하여 집합체의 형성이 억제되고 작은 구형의 입자가 유지되는 구간이다. 따라서 산란강도 역시 CO₂ laser의 파워 증가에 따라 감소(Fig. 4(a)에서 14 mm ≤ hp ≤ 19 mm)하

고 14 mm높이에서 CO₂ laser를 조사할 때(Fig. 4(a)에서 hp = 19 mm) 산란강도의 극소점이 존재함을 알 수 있다.

15 mm이상의 높이에서는 CO₂ laser를 조사하지 않는 경우와 아주 완만한 산란강도의 증가율을 보이므로 입자의 소결이 종결된 구형의 입자가 존재함을 예측할 수 있고 이는 TEM을 통해 확인하였다. 여기에 CO₂ laser를 조사하면, 구형입자와 크기가 집합체의 기본입자에 비해 약 10배 크기 때문에 laser빔의 흡수율이 훨씬 커지고 입자의 온도 상승 역시 크게 증가한다. 따라서 구형 입자가 증발하며 산란강도 역시 laser 파워를 증가시키에 따라 감소하게 된다. 증발된 가스상의 입자가 laser 빔을 통과한 후 상대적으로 차가운 가스와의 열교환으로 냉각되어 재응축한다.

높은 carrier 가스 유량의 경우인 Fig. 4(b)와 Fig. 4(a)를 비교하면 carrier 가스의 유량을 증가할수록, CO₂ laser의 최대영향을 나타내는 조사위치(산란강도의 극소점)가 14 mm(hp = 19 mm)에서 17 mm(hp = 22 mm)로 버너표면에서부터 멀어진다. 또한 낮은 위치에 laser 빔을 조사하여 유발된 입자생성효과도 carrier 가스 유량 증가에 따라 감소함을 알 수 있다. 본 실험에서 입자가 CO₂ laser빔을 통과하는 시간을 carrier 가스 유량의 변화와는 독립적으로 일정하게 유지하기 위하여, 노즐에서 분사되는 혼합가스(carrier 가스 + SiCl₄)에 추가로 질소를 혼합하여 추가가스의 유량을 조절함으로써 전체유량이 일정하게 유지되게 하였다. 따라서 입자 및 가스의 속도는 두 경우 모두 거의 같다. 그러나 노즐에서 분사되는 SiCl₄는 질소에 비해 20배이상 무거운 기체이므로 SiCl₄의 유량이 커지면 노즐출구에서의 가스의 운동량이 커져서 수소와 확산이 지연되므로 중심부에서의 온도가 감소하고 그 결과 화학반응이 느려진다. 또한 SiCl₄의 유량이 증가할수록 생성된 입자의 수농도가 증가하게 되고 충돌빈도의 증가로 인한 더 작은 기본입자로 이루어진 큰 집합체가 형성된다. 집합체의 소결이 종료되어 구형의 입자로 변화하는 위치 역시 SiCl₄의 유량의 증가에 따라 더 위쪽으로 이동한다. 산란강도의 극소점의 위치가 SiCl₄의 유량 증가에 따라 증가하는 것도 같은 이유이다.

3.3 CO₂ Laser 조사에 따른 입자 크기 및 형상 변화

3.3.1 낮은 carrier 가스 유량의 경우

Fig. 4(a)에서 관찰한 낮은 높이(hp=11 mm)에서의 입자생성효과와 산란강도 극소점의 높이(hp=17 mm)에서의 입자소결효과, 높은 위치(hp=23 mm)에서의 입자증발효과를 가시적으로 확인하기 위하여 6, 12, 18 mm에서 CO₂ laser를 각각 조사할 때 11, 17, 23 mm에서 입자를 포집한 후 관찰한 TEM 사진을 Fig. 5(a), (b), (c)에서 각각 나타내었다.

Fig. 5(a)에서, CO₂ laser를 조사하지 않았을

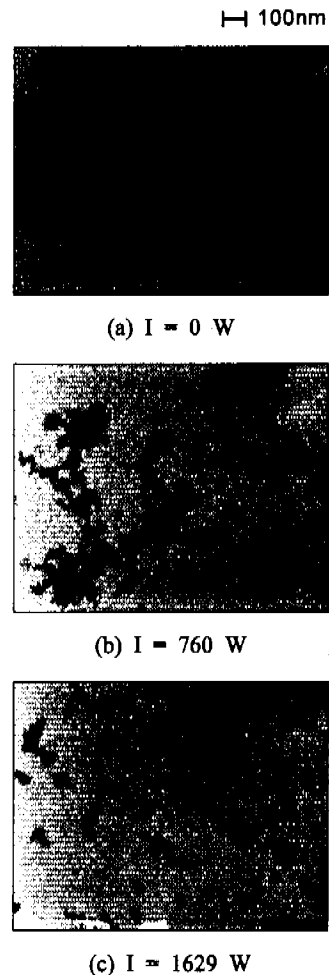


Fig. 5 TEM Photographs sampled at 11 mm for low carrier gas flowrate.

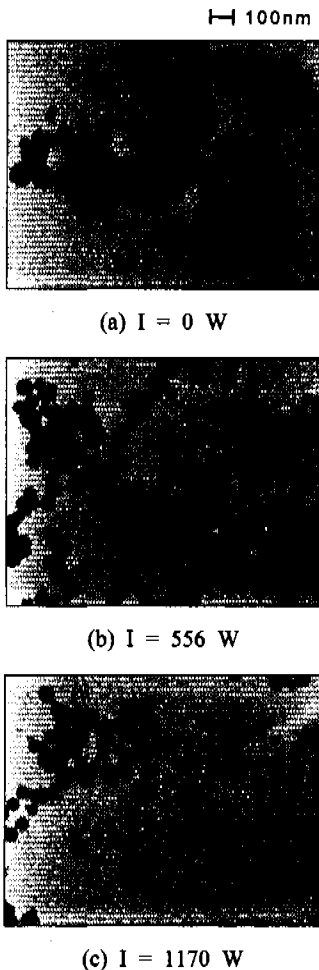


Fig. 6 TEM photographs sampled at 17 mm for low carrier gas flowrate.

경우(I = 0), 포집위치인 11 mm에서는 거의 가스 상으로부터 입자생성이 시작되는 것을 알 수 있으므로 채집위치보다 5 mm 아래인 6 mm 높이에서는 가스상이 주를 이루게 된다. 여기서 조사한 CO₂ laser의 파워를 증가함에 따라 입자의 생성 효과가 커짐을 Fig. 5(b), (c)를 통하여 확인할 수 있다. 760 W의 경우 입자가 생성되어 집합체 입자를 이루는 것을 볼 수 있으며 laser 파워를 1629 W로 증가시키면 소결효과도 함께 나타남을 알 수 있다.

12 mm 높이에 CO₂ laser를 조사하고 17 mm에서 채집한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. laser 파

Table 2 Variation of particle diameter for different laser power irradiated.

I(W)	0	556	1170
GMD	65.5	44.4	39.7

GMD : Geometric Mean diameter(nm)

워를 증가함에 따라 평균 구형 입자의 크기가 laser 조사가 없는 경우 약 70 nm에서 I가 556 W 인 경우 40 nm로 구형을 유지하면서 감소함을 알 수 있다. 1170 W에서는 입자의 표면에서 증발 및 재응축의 결과로 입자표면에 5 nm정도로 아주 작은 입자들이 부착되어 있음을 알 수 있어서 화염중에 laser의 조사가 입자크기와 형상을 성공적으로 변화시킴을 확인하였다. 그리고 Fig. 4(a)의 hp = 17 mm에서 CO₂ laser 강도의 증가에 따른 산란강도의 감소가 입자의 소결효과로 작아진 입자의 직경으로 인한 것임을 알 수 있다.

위 TEM 사진을 image processing을 통하여 구형입자에 한하여 기하평균입자직경을 다음의 Table 2에서 0, 556, 1170 W로 증가하는 CO₂ laser 파워에 대하여 나타내었다. 각 laser 파워에 대하여 약 500개의 구형입자들의 크기를 분석한 결과이며 laser 파워 증가에 따라 입자의 크기가 감소함을 알 수 있다.

Fig. 6(a)에서 17 mm높이에서 포집한 입자가 완전 소결된 구형의 입자이므로 18 mm 높이에서 역시 구형의 입자가 존재한다. 이 높이에 laser를 조사하여도 더 이상의 소결이 일어나지 않을 것이다. 대신 laser가 조사될 때의 입자의 크기가 Fig. 5나 Fig. 6의 경우보다 훨씬 크기 때문에 더 높은 온도까지 가열되어 높은 laser 파워에서는 표면의 증발이 일어날 것이다. 18 mm에 CO₂ laser를 조사하고 23 mm에서 측정된 입자의 형상을 Fig. 7(b)에 나타내었다. Fig. 7(b)에서와 같이 낮은 laser 파워에서는 구형입자의 크기 변화를 TEM으로 관찰할 수 없었다. 그러나 상당히 높은 파워인 1808 W에서는, 구형입자는 약간 작아지고 증발과 재응축에 의한 아주 작은 입자로 이루어진 집합체가 많이 존재함을 Fig. 7(c)를 통하여 관찰할 수 있었다.

3.3.2 높은 carrier 가스의 경우

carrier 가스유량이 큰 경우, 15 mm위치에서 조사한 CO₂ laser 파워를 증가할 때 20 mm위치에서

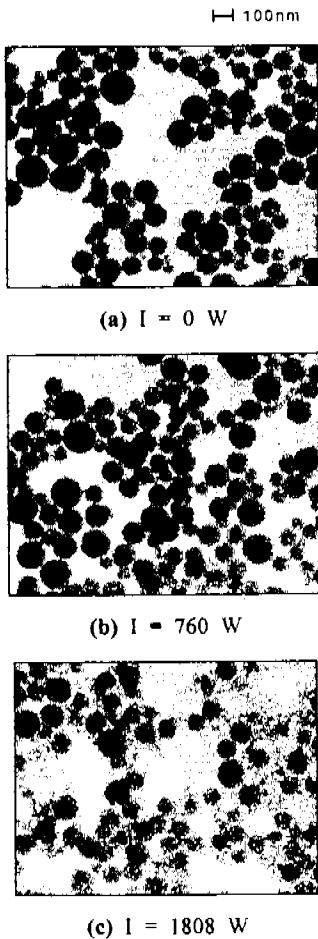


Fig. 7 TEM photographs sampled at 23 mm for low carrier gas flowrate.

포집한 TEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다.

3.3.3 높은 carrier 가스의 경우

carrier 가스유량이 큰 경우, 15 mm위치에서 조사한 CO₂ laser 파워를 증가할 때 20 mm위치에서 포집한 TEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 4(b)에서의 산란강도 변화로부터 알 수 있듯이 낮은 carrier gas의 경우와 같은 경향이 나타남을 확인하였다. 그러나, 3.2절에서 전술한 바와 같이 carrier 가스의 유량이 증가하면 화염온도의 감소와 입자의 생성율이 증가로 인한 충돌률의 증가로 인하여 낮은 carrier gas의 경우보다 더 높은 위치인 15 mm에서도 집합체가 관찰된다.

$I = 0 \text{ W}$ 의 경우(Fig. 8(a)) 완전 소결이 일어나

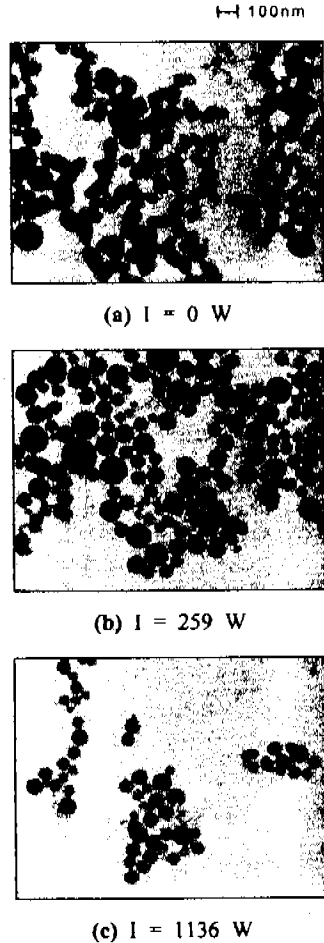


Fig. 8 TEM photographs sampled at 20 mm for high carrier gas flowrate.

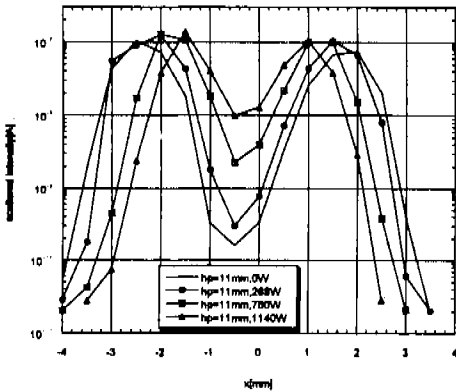
기 직전의 굵은 집합체가 형성되어있다. 약 260 W의 낮은 laser 빔을 조사하여도 집합체의 소결이 이루어져서 완전한 구형의 입자가 형성된다. 그리고 laser 파워를 증가하면 직경이 약 50% 정도 작아지고 여전히 구형을 유지함을 알 수 있다. 이는 생산성의 관점에서 보면 상당히 고무적인 결과이다. carrier 가스를 3배 늘리면 근사적으로 생산성(광소자 모재 제조의 경우는 입자부착률)은 선형적으로 증가하는데 이때에도 구형의 작은 입자를 제조하여 부착할 수 있다는 것을 의미한다.

3.3.4 반경방향의 산란강도 및 입자 크기 변화 버너의 중심축을 따라 낮은 조사 위치에서의

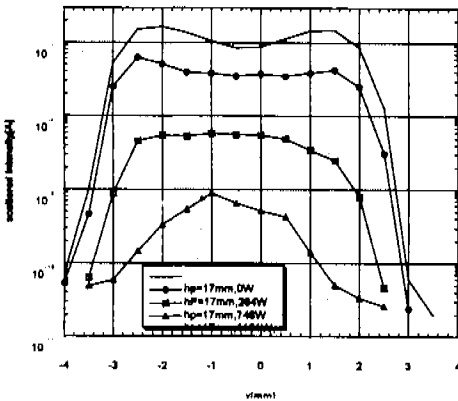
입자 생성효과와 최적화된 조사위치에서의 입자 소결효과가 다른 요인에 의한 산란강도의 증감과 입자의 이동을 잘못 평가한 것일 수 있기 때문에 반경방향의 산란강도 및 입자크기의 변화를 관찰하였다. 즉, 그 예로서 laser 빔을 흡수하여 가열된 가스의 열팽창에 의해 버너 중심축으로부터 외곽으로 입자의 확산에 의해 농도가 감소하여 버너 중심축을 따라 산란강도가 감소할 수 있다.

Fig. 9(a), (b)에서는 6 mm, 12 mm의 위치에 CO₂ laser를 조사하고 그 강도의 증가에 따라 11mm, 17mm에서 측정된 산란강도의 반경방향의 변화를 나타내었다. 그림에서 x는 반경방향의 위치를 나타낸다.

가스에 의한 laser 빔의 흡수로부터 가열된 가스의 열팽창에 의해 버너 중심축으로부터 외부로 입자가 이동하지 않음을 분명히 알 수 있다.



(a) hp = 11 mm



(b) hp = 17 mm

Fig. 9 Radial Variations of scattered intensity with increasing CO₂ laser power.

Fig. 9(b)에서와 같이 버너의 전 영역에서 산란강도의 감소가 일어나고 만약 열팽창이 주가 된다면 중심부에서는 산란강도가 감소하지만 외부에서는 산란강도가 그만큼 증가하여야 하기 때문이다. 반경 2.5 mm와 버너표면으로부터의 높이 17 mm에서 포집한 입자의 TEM 사진 역시 laser 조사로 인한 작은 구형입자의 형성을 나타내었다.

또한 Fig. 9(a)에서와 같이 낮은 위치(hL=6 mm)에 laser를 조사하고, 11 mm에서 산란강도를 측정한 경우는 그 laser의 파워를 증가함에 따라, 중심부에서는 산란강도가 증가하고, Fig. 5에서 확인한 바와 같이 점점 굵은 집합체가 관찰되지만, 반경 2.5 mm(x=2.5 mm)의 위치에서는 산란강도가 점점 감소함을 알 수 있다. Fig. 3에서 나타낸 온도분포를 고려할 때 laser 조사위치 6 mm에서, 버너 중심부에서는 SiCl₄의 불완전 반응이 일어나지만 외부에서는 충분히 고온이 유지되었으므로 이미 입자의 생성은 완료되어 집합체가 존재하게 된다. laser를 조사하지 않을 경우의 TEM 사진을 통하여 이를 확인하였다. laser의 조사 강도를 증가하면 전술한 바와 같이 조사위치에 작은 집합체가 존재하므로 입자 소결효과에 의하여 산란강도가 작아진 것으로 판단된다. 또한 반경 2.5 mm에서 포집한 입자의 TEM 사진 역시 laser를 조사함으로써 집합체(I = 0 W)에서 구형의 입자로 변환됨을 알 수 있었다.

4. 결론

화염을 이용한 나노입자제조공정에서 laser를 조사함으로써 입자의 특성융합시간을 제어하여 입자의 크기와 형상의 제어가 가능한 새로운 제어방법을 제시하였으며 그 효과를 광산란 측정과 국소포집방법을 이용한 TEM 사진을 통하여 확인하였다.

버너표면에서 가까운 위치에서는 가스의 laser 빔 흡수로 인하여 입자의 생성이 유발됨을 파악하였다. laser를 조사하지 않는 경우에 입자의 생성이 활발한 위치에 laser를 조사하면 집합체 입자의 소결이 촉진되어 구형의 입자로 변환되며 그 크기도 상당히 감소함을 관찰하였다.

후 기

이 연구는 과학기술부가 지원하는 창의적 연구
진흥사업(나노입자제어기술연구단)에 의해 이루어
졌음을 밝힌다.

참고문헌

- (1) Wooldridge, M. S., 1998, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 24, pp. 63~87.
- (2) Pratsinis, S. E., 1998, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 24, pp. 197~219.
- (3) Xiong, Y., Akhtar, M. K. and Pratsinis, S. E., *J. Aerosol Sci.*, Vol. 24, No. 3, pp. 301~313.
- (4) Windeler, R. S., Friedlander, S. K. and Lehtinen, K. E. J., 1997, *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 174~205.
- (5) Pratsinis, S. E., Zhu, W. and Vemury, S., 1996, *Powder Technol.*, Vol. 86, p. 87.
- (6) Vemury, S., Pratsinis, S. E. and Kibbey, L., 1997, *J. Materials Research*, Vol. 12, p. 1031
- (7) Bauer, R. A., 1991, PhD Thesis, Delft Univ. of Tech., Delft, The Netherlands.
- (8) Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M., 1987, *Langmuir*, Vol. 3, No. 2, pp. 254~259.
- (9) 조재걸, 1998, 공학박사학위논문, 서울대학교 대학원 기계공학과.
- (10) Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M., 1991, *Appl. Opti.*, Vol. 30, No. 33, pp. 4747~4754.
- (11) Farias, T. L. et al, 1995, *ASME J. Heat Transfer*, Vol. 117, pp. 152~159.
- (12) Filippov, A. V., Markus, M. W. and Roth, P., 1999, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 30, No. 1, pp. 71~87.
- (13) Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlmann, D. R., 1976, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York.