

기상반응(CVD)법 의한 실리카 미분말의 제조

최은영 · 이윤복 · 신동우* · 김광호†

부산대학교 재료공학부

*경상대학교 재료공학과

Preparation of Ultrafine Silica Powders by Chemical Vapor Deposition Process

Eun-Young Choi, Yoon-Bok Lee, Dong Woo Shin* and Kang-Ho Kim†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735

*Division of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701

(2002년 8월 12일 받음, 2002년 11월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Silica powders were prepared from $\text{SiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ system by chemical vapor deposition process, and investigated on size control of the products with reaction conditions. The products were amorphous and nearly spherical particles with 130nm~50nm in size. The size distribution became narrow with the increase of $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SiCl}_4]$ concentration ratio. The particle size decreased with the increase of reaction temperature, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SiCl}_4]$ concentration ratio and total flow rate. The specific surface area measured by BET method was about three times larger than that of electron microscope method.

Key words : Silica powders, Size control of the products, Chemical vapor deposition process

1. 서 론

실리카(SiO_2)는 플라스틱과 고무의 충전제, 촉매 담체, 흡습제 등에 널리 사용되어 왔으며 또한 이것은 고순도로 내열성이 우수하고 장범위 영역에서 투명한 특징이 있기 때문에 반도체 장치 이외에 자외선 레이저용 광학재료, 광섬유 및 LCD 등의 다양한 분야에 응용되고 있다. 이러한 기능성 분말 재료로서 실리카를 제조하는 방법으로는 FHD (Flame Hydrolysis Deposition)¹⁾, CVD (Chemical Vapor Deposition)^{2,3)}, Sol-gel⁴⁾, Aerosol⁵⁾ 등이 있다. 기상반응법(CVD)법은 주로 염화물을 출발원료하여 고온 기상반응에 의하여 분말을 제조하는 방법으로 분산성이 양호하고 고순도이며, 평균입径이 수백Å의 초미립 입자를 비교적 용이하게 제조할 수 있는 특징이 있다.

기상반응법에 의한 실리카 분말의 제조에 관한 연구는 반응물질로서 사염화규소를 산소 혹은 수증기를 사용하여 미립질의 실리카 분말을 제조⁶⁾하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이것은 백색안료 및 고무 충전제로서 이미 공업화가 되었지만 현재까지 경험적인 부분이 많아 반응 장치의 개선 및 반응 조건의 설정 및 입경 제어 등에 관한 기초적인 연구는 아직까지 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 사염화규소(SiCl_4)와 수증기(H_2O) 등을 사용하여 기상반응법에 의한 실리카(SiO_2) 미분말을 제조하고, 생성물의 입자크기 및 크기 분포 등에 미치는 반응조건의 영향을 검토하였다.

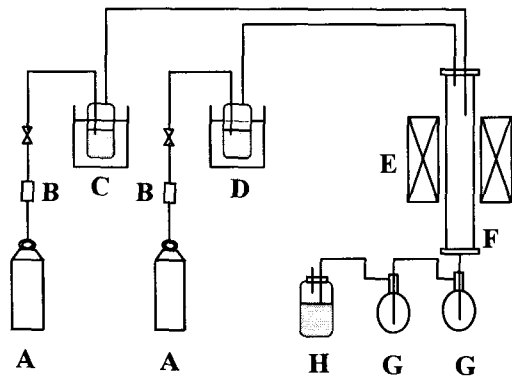
2. 실험 방법

출발물질은 순도 99.8%의 사염화규소(SiCl_4 , Kanto Chemical Co.)로서 액상 상태의 염화물이었으며 상압에서 비점은 57.6°C이었다. 본 실험에서 사용한 기상 반응 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 기상 반응 장치는 사염화규소와 수증기 및 운반기체를 공급하는 기화부와 수직 관상로로 이루어진 반응장치, 반응 구역에서 생성된 분말을 포집하는 회수장치로 크게 구분된다. 반응장치는 SiC 발열체를 사용한 수직형 관상로이며 반응관은 내경이 300mm, 길이는 550mm인 석영관이였다. 반응장치에서는 운반가스인 알곤을 소정 유량으로 흘러 증발된 사염화규소 증기 및 수증기와 기상 산화반응이 일어나도록 유도하였다. 사염화규소와 수증기의 유량은 기화부의 온도와 운반기체의 유량을 변화시켜 조절하였으며 사염화규소와 수증기가 통과하는 부분에서 응축을 방지하기 위하여 100°C 이상으로 유지하였다. 사염화규소의 산화반응을 통하여 생성된 실리카 분말은 부산물과 생성된 염화수소 가스와 함께 반응로 외부로 배출되는데, 이때 실리카 분말은 반응로 후미에 장착된 포집기를 이용하여 회수하게 된다. 실리카 분말의 포집 장치는 초자용기(pyrex계)를 2개를 연결하여 자연 침강에 의하여 분말을 회수되도록 하였다. 한편 포집기를 통과한 염화수소 가스는 물에 흡수시켜 제거하였다. Table 1 본 실험에 대한 반응 조건을 나타내었다.

† E-mail: kwhokim@hyowon.pusan.ac.kr

Table 1. Reaction condition for SiCl₄-H₂O system

RUN	Reaction Temperature (°C)	Gas Composition(%)			H ₂ O/SiCl ₄	Total flow (ml/min)
		SiCl ₄	H ₂ O	Ar		
A-1	800	5.9	18.1	126	3.06	150
A-2	900	5.9	18.1	126	3.06	150
A-3	1000	5.9	18.1	126	3.06	150
A-4	1100	5.9	18.1	126	3.06	150
A-5	1200	5.9	18.1	126	3.06	150
B-1	1100	7.2	15.8	127	2.19	150
B-2	1100	5.9	18.1	126	3.06	150
B-3	1100	4.6	20.4	125	4.43	150
C-1	1100	5.9	18.1	126	3.06	150
C-2	1100	9.0	24.0	168	3.06	200
C-3	1100	10.0	30.0	210	3.06	250



- A : Ar gas B : MFC C : SiCl₄ D : H₂O
- E : SiC furnace F : Quartz tube
- G : Collect flask H : Water flask

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

합성 분말에 대하여 결정상은 X-선 회절분석(XRD)로, 입자의 형상 및 크기는 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였고, 원자결합상태는 적외선스펙트럼(FT-IR) 분석을 사용하였으며, 질소기체 흡착법을 이용하는 BET법에 의하여 비표면적을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 생성물의 결정상

사염화규소와 수증기의 혼합 기체 조성비(H₂O/SiCl₄)가 3.0인 조건하에서 반응온도를 800~1200°C로 변화시켜 얻어진 생성물(A-1, A-2, A-3, A-4)에 대한 X-선 회절 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 생성물은 비정질상으로 관찰되었다. 회절각이 2θ=23° 부근에서 회절선은 반응온도가 증가함에 따라 약간 저각도로 약간 이동하는 미소한 차이를 보였을 뿐 출현하는 상에 큰 차이가 없었다. 이러한 회절선은 실리카겔 혹은 실리카글라스의

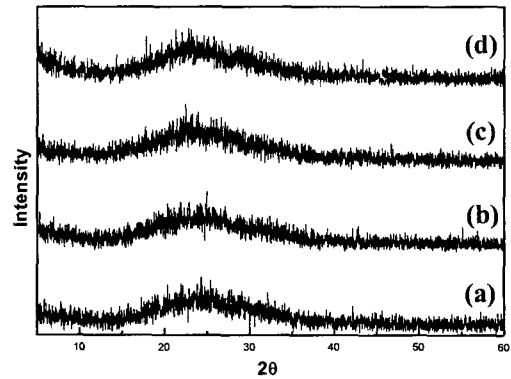


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the products. (a)A-1, (b)A-2, (c)A-3 and (d)A-4

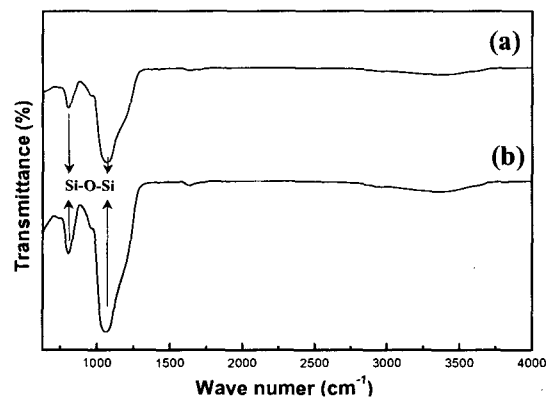


Fig. 3. FT-IR spectra of the products (a)A-1 and (b)A-3.

회절선으로 크리스토팔라이트(cristobalite) 상과 일치한다.⁷⁾ Fig. 3은 이들 생성물에 대하여 FT-IR 분석한 결과를 나타내었다. Si-O-Si 결합의 흡수 스펙트럼이 800cm⁻¹와 1080cm⁻¹부근에서 관찰되었는데, 특히 800cm⁻¹ 부근에서 흡수 스펙트럼은 이것은 크리스토팔라이트 혹은 트리디마이트의 흡수스펙트럼과 일치하였다(α-석영은 690cm⁻¹에서 흡수가 있음).

3.2 생성물의 입자 형태 및 입도 분포

Fig. 4는 각 반응 조건에 따라 얻어진 생성물에 대한

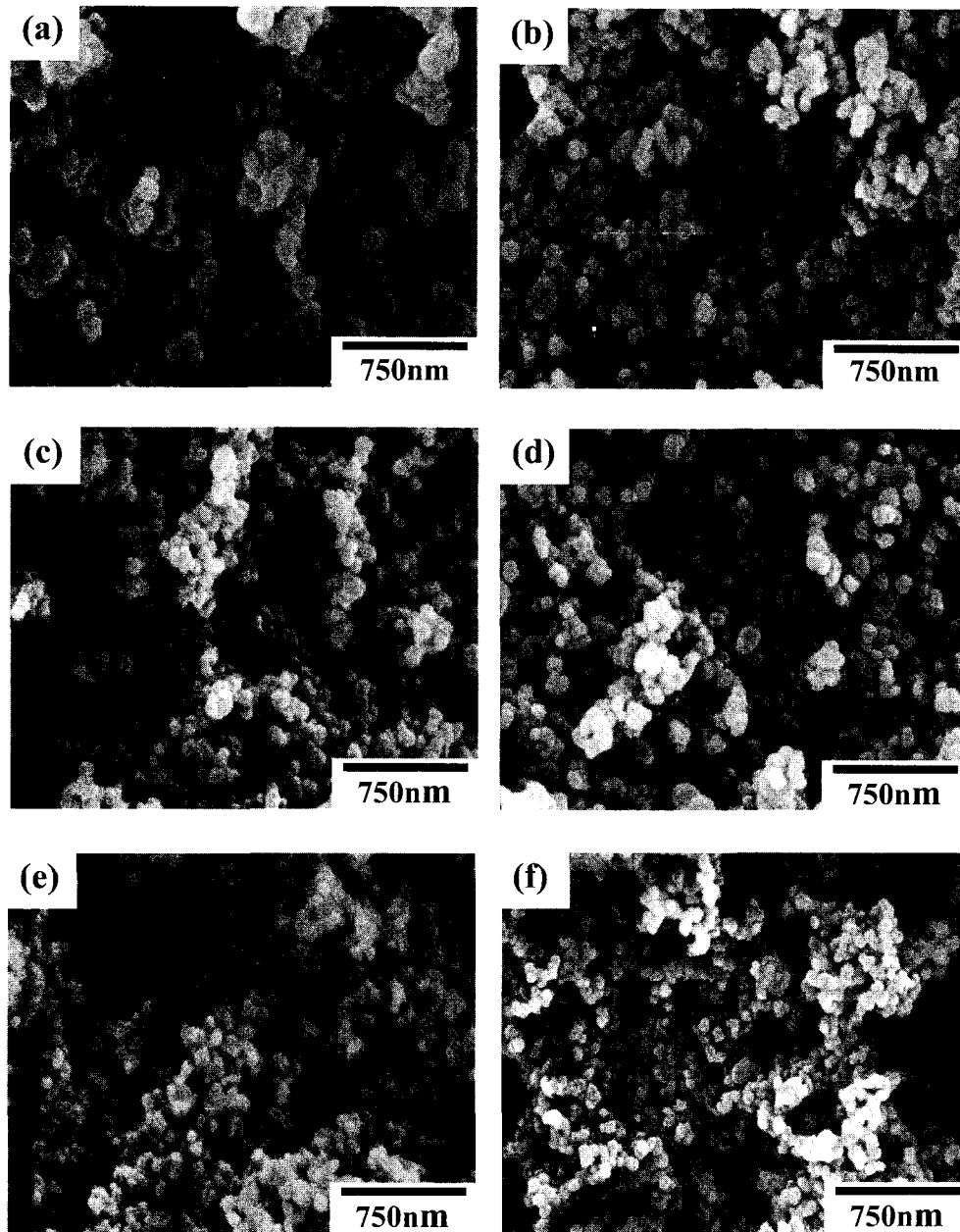


Fig. 4. SEM micrographs of the products (a)A-1, (b)A-3, (c)A-4, (d)B-1, (e)B-3 and (f)C-3.

SEM 사진을 나타내었고 또한 이들 생성물에 대한 TEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 모든 생성물들은 거의 약 150nm 이하의 구형의 입자들로 관찰되었다. 또한 Fig. 5의 TEM 분석에 의하면 각 입자들이 서로 연결된 응집체로서 입자들간에 충분한 분산이 이루어지지 못하였다. 이것은 반응기체인 수증기의 흡수에 따른 실란기가 입자표면에 형성되어 수소가교 결합에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 반응온도에 따른 각 생성물에 대한 입도 분포 결과이다. 입도 분포는 주사식 전자현미경사진으로부터 같은 면적에 분포되어 있는 약 100개의 입자를 각각 측정하여 통계적으로 처리하여 입자 누적 빈도곡선으로 나타내었다. 입도 분포곡선으로부터 구한 평균입경은 A-1, A-3 및 A-5 인 경우 각각 109nm, 83nm 및 72nm로서 반응 온도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소함을 알 수 있다.

Fig. 7은 반응온도 1100°C인 조건하에서 사염화규소에 대한 수증기의 혼합기체 조성비 ($H_2O/SiCl_4$)를 2.2~4.4로 변화시킨 경우 생성물 (B-1, B-2, B-3)에 대한 입도분포곡선을 나타내었다. B-1에 비하여 B-2 및 B-3의 경우 상대적으로 좁은 입도분포를 나타내었고 사염화규소에 대한 수증기의 농도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. B-1, B-2 및 B-3의 경우 평균 입경은 각각 90nm, 72nm, 68nm이었다. 생성물 B-1과 B-2에 대하여 BET법에 의한 비표면적 (S_{BET})을 측정하였고, 또한 전자 현미경에 의한 입도분포곡선으로부터 계산된 평균입경을 이용하여 구한 비표면적 (S_{EM})값을 비교하여 Table 2에 나타내었다. B-1과 B-2의 경우 BET법에 의한 비표면적은 각각 76.3m²/g, 101m²/g로서, 전자 현미경으로부터 구한 값인 27.1m²/g, 33 m²/g에 비하여 약 3배정도 높

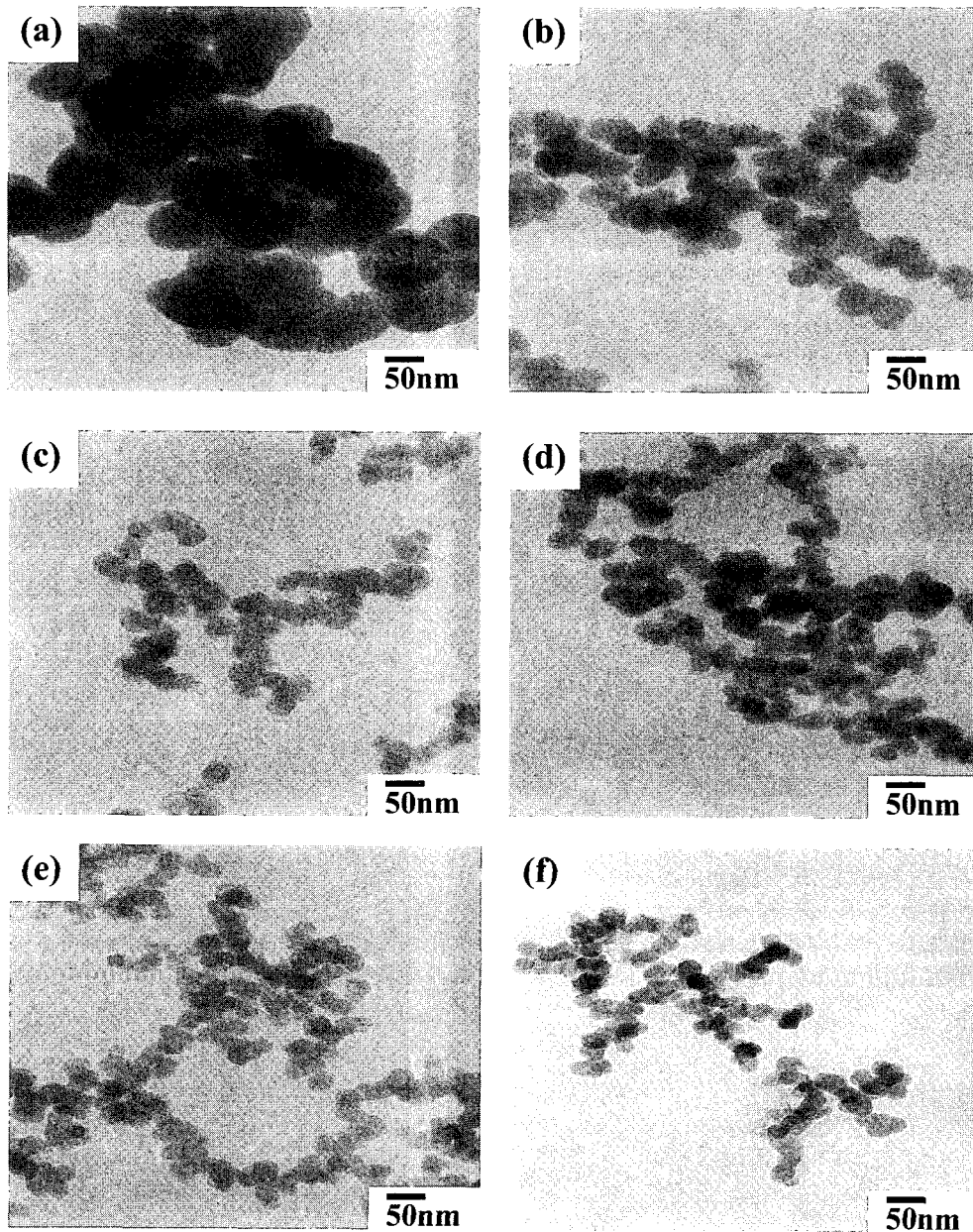


Fig. 5. STM micrographs of the products (a)A-1, (b)A-3, (c)A-4, (d)B-1, (e)B-3 and (f)C-3.

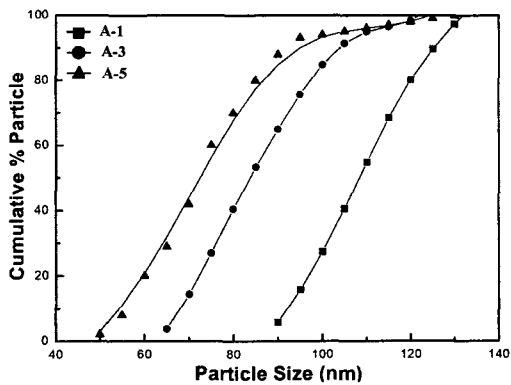


Fig. 6. Effect of reaction temperature on particle size distribution of products.

은 값이었다. 이것은 합성된 생성물 미립자에 다수의 미세 기공을 함유하거나 혹은 입자 표면이 평활하기 않고 현저한凹凸을 갖고 있을 것으로 생각한다.

Fig. 8은 반응온도 1100℃와 반응기체의 혼합 조성비 (H₂O/SiCl₄)를 3.0으로 일정하게 두고 기체의 총유량을 변화시켜 얻어진 생성물에 대한 입도분포 결과이다. C-1, C-2 및 C-3의 경우 평균입경은 75nm, 62nm, 62nm로서 총기체 유량이 증가함에 따라 입자 크기는 감소하였고 200ml/min 이상에 대해서는 유사하였다.

기상법에 의한 미립자의 생성은 높은 과포화도를 이루어 기상에서 다수의 결정핵을 생성시키지 않으면 안된다. 기상에서의 결정핵의 균일 핵생성에 대해서는 증기로부터의 액적 핵생성 이론이 근사적으로 적용이 가능하다. 과포화 증기로

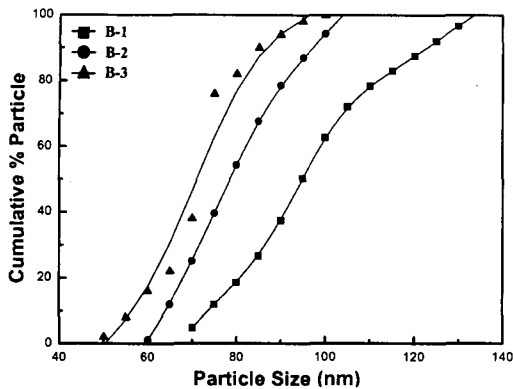


Fig. 7. Effect of reaction gas ratio on particle size distribution of products

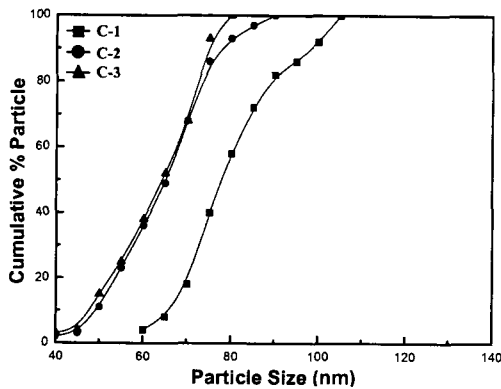


Fig. 8. Effect of total flow on particle size distribution of products

Table 2. Surface area from BET method and electron microscopy

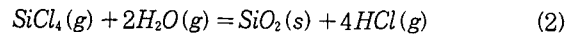
RUN	Surface area(m ² /g)		S _{BET} /S _{EM}
	BET	EM	
B-1	76.3	27.1	2.82
B-2	101	33.0	3.06

부터 액적 핵생성속도 (Rn)는 다음식으로 표시할 수 있다.⁸⁾

$$Rn = I_0 \sigma^{1/2} (P/T)^2 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3kT(RT \ln P/P_0)^2}\right) \quad (1)$$

여기서 σ 는 증기-액적 계면에너지, P 는 실제 증기압, P_0 는

액체의 평형 증기압, v 는 액체에 대한 1 분자 체적, T 는 절대온도, P/P_0 는 과포화도이다. 상기의 식으로부터 핵생성속도를 지배하는 주요인자는 온도, 과포화도 및 계면에너지이다. 특히 기상반응에서 미립자를 얻기 위해서는 반응계의 과포화도가 큰 것이 요구된다. 사염화규소와 수증기로부터 기상반응에 의하여 실리카 미립자를 석출하는 경우 과포화도(SS)는 다음의 반응식으로부터



반응물계에 주어진 실제 사염화규소 분압과 수증기 분압의 곱 ($P_{SiCl_4} \cdot P_{H_2O}$)_a과, 사염화규소와 수증기의 평형 증기압 ($P_{SiCl_4} \cdot P_{H_2O}$)_e의 비로 정의된다.

$$SS = (P_{SiCl_4} \cdot P_{H_2O})_a / (P_{SiCl_4} \cdot P_{H_2O})_e \quad (3)$$

반응식 (2)의 평형상수를 K_p 라고 할 경우 과포화도는

$$SS = K_p \times \frac{P_{SiCl_4} \cdot P_{H_2O}}{P_{HCl}^4} \quad (4)$$

로 나타낼 수 있다. 상기식은 반응계가 가지고 있는 전체적인 과포화도로서 열역학적 구동력의 척도가 된다. 따라서 과포화도가 큰 값을 가지려면 식 (2)의 평형상수가 커야하고 반응 기체의 분압이 커야함을 알 수 있다. 또한 식 (4)로부터 반응기체의 초기 분압을 $P_{SiCl_4} = a$, $P_{H_2O} = b$ 로 하고, $SiCl_4$ 의 반응 분율을 x 라고 할 경우 식 (4)는 다음과 같이 표현된다.

$$SS = K_p \left(\frac{1}{4}\right)^4 \frac{(b-2ax)^2(1-x)}{ax^4} \quad (5)$$

식 (5)에서 일정한 반응 분율 (x)에 대하여 수증기분압 (b)이 높을 수록, 사염화규소 분압 (a)가 낮을 수록 과포화도가 커짐을 알 수 있다. Table 3은 식 (5)을 근거로하여 기체 조성비와 과포화도와와의 관계를 나타내었다.

기상 반응으로부터 실리카 미립자의 형성은 핵생성 및 성장에 의하여 진행하기 때문에 입도 분포는 핵생성속도와 핵성장속도의 상대적 크기에 좌우된다.^{2,9)} 즉, 핵생성 속도에 비하여 핵성장속도가 상대적으로 증가하는 경우 입경은 크게 될 것이다. 본 실험에서 반응온도가 증가함에 따라 입경은 감소하였는데 이것은 핵성장 속도가 핵생성속도보다 느

Table 3. Relation between gas phase composition and supersaturation

Initial Composition(atm)		$\ell \log(SS/K_p)$			
SiCl ₄	H ₂ O	x=0.01	x=0.10	x=0.50	x=0.99
a=0.01	b=0.99	7.578	3.536	0.477	-1.250
a=0.01	b=0.08	5.391	1.330	-1.815	-3.640
a=0.04	b=0.96	6.949	2.901	-0.180	-1.930
a=0.04	b=0.08	4.783	0.659	-2.903	-6.021

a) X : conversion of SiCl₄

리기 때문에 핵성장속도가 전체반응속도를 지배하게 되어 핵성장속도가 억제되어 입경을 감소시킨 것으로 생각한다. 또한 입경에 대한 수증기의 농도 효과는 Fig. 7의 결과에 따르면 사염화규소에 대한 수증기의 농도비가 2.2 이상으로 증가함에 따라 좁은 입도분포를 가지며 더 미세한 입도를 갖는 분말이 형성되었다. 이것은 그 범위에서 사염화규소에 대한 수증기의 농도가 성장 억제 효과에 다소 크게 작용하였음을 의미한다. 즉, 식 (4)에 의하면 사염화규소의 농도가 낮고, 수증기의 농도가 큰 경우 과포화도가 크게 되어 이러한 경우 핵생성에 대한 핵성장 속도를 상대적으로 감소시켜 입경 감소에 기인한 것으로 생각된다. 상기의 결과를 미루어 보아 Table 3에 의하면 수증기의 농도를 일정하게 두고 사염화규소의 농도를 증가하는 경우 동일한 반응분율에 대해서 과포화도가 낮게 되어, 핵생성에 대한 핵성장 속도를 상대적으로 증가시켜 입자의 성장 효과가 촉진되어 조대한 분말을 형성될 것으로 예상된다. 한편, 기체 총유량의 변화에 따른 입경에 미치는 영향으로는 기체 총유량이 150ml/min 이상으로 증가함에 따라 반응기 내부를 통과하는 기체 분자의 이동속도가 커졌기 때문에 핵생성 및 성장에 필요한 체류시간이 단축되어 최종 분말의 입도분포 및 입경에 다소 영향을 미친 것으로 생각한다.

4. 결 론

SiCl₄-H₂O계로 부터 기상 반응법에 의한 실리카 분말을 제조하고 생성물의 입자 크기 및 크기 분포에 미치는 반응 조건의 영향을 검토하였다.

- 1) 생성물은 비정질의 구형 입자로서 입경은 130nm에서 50nm 범위로 분포되어 있었다. 반응온도가 증가함에 따라 입경은 감소하였으며, 1200℃에서 평균입경은 72nm이었다.
- 2) 사염화규소에 대한 수증기의 농도비가 2.2이상으로

증가함에 따라 좁은 입도분포를 나타내었고 평균 입경은 감소하였으며, 또한 기체 총유량이 증가함에 따라 입경은 다소 감소하였고, 200ml/min 이상에서는 거의 일정하였다.

3) 생성물(B-1와 B-2)의 비표면적(S_{BET})은 76.3m²/g, 101m²/g로서 전자현미경으로부터 구한 것(S_{EM}) 보다 약 3배 정도 높은 값이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. M. Kawachi, Optical and Quantum Electronics, **22**, 391 (1990).
2. J. Tanaka and A. Kato, Yogyo-Kyokai-Shi, **81** (5), 179 (1973).
3. K.S. Kim and B.S. Hyun, J of Kor. Ceam. Soc., **32** (11), 1246 (1995)
4. P. Coudary and J. Chisham, Optics Communications, **128**, 19 (1996).
5. F. More, A. Kilian and L. Reinhart, J. Non-Cryst. Solids, **129**, 93 (1991).
6. A. Kato and K. Yamaguchi, New Ceramic Powders Handbook (Japan), Science, 132 (1983)
7. W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., New York 142 (1960).
8. 外山茂樹, 超微粒.子應用技術, 日本粉體工業技術協會, 42 (1988).
9. H. Takeuchi, M. Nagano, Y. Suyama and A. Kato, Yogyo-Kyokai-Shi, **83** (1), 23 (1975)