

100 nm NIST 표준입자를 이용한 미분형 전기 이동도 분석기의 교정 및 불확실도 측정

이상진* · 안진홍* · 안강호†

(2003년 8월 4일 접수, 2003년 10월 29일 심사완료)

Calibration and Uncertainty Measurement of Differential Mobility Analyzer Using 100 nm NIST SRM 1963

Sangjin Lee, Jinhong Ahn and Kangho Ahn

Key Words : Differential Mobility Analyzer(미분형 전기 이동도 분석기, DMA), Uncertainty(불확실도), Standard Reference Material(표준입자, SRM), Electrical Mobility(전기 이동도)

Abstract

House made differential mobility analyzer(DMA) is calibrated with NIST SRM 1691(300 nm PSL). Then the particle size and uncertainty for differential mobility analyzer(DMA) using the NIST SRM 1963(100 nm PSL). In result, calibration of prototype DMA is measured using 300 nm NIST SRM 1691, then sheath air flow was corrected 126.67 cm³/s. Corrected sheath air flow is used in uncertainty measurement of prototype DMA. Uncertainty analysis is performed using NIST SRM 1963(100 nm PSL). The experimental result shows that NIST SRM 1963 is measured as 102.17 nm with a type A uncertainty of 0.33 nm.

기호설명

- C_c : 커닝햄(Cunningham) 미끄럼 보정 계수
- D_p : 입자의 직경
- \overline{D}_p : 입자의 평균 직경
- E : 전기장
- F_c : 정전기력
- F_d : 유체저항력
- L_D : 입자의 유입, 포집 간극 사이의 거리
- Q_{sh}, Q_{ex} : Sheath air flow, Excess air flow
- Q_{po}, Q_{mo} : Polydisperse air flow, Monodisperse air flow
- V : 전압
- Z_p : 전기적 이동도
- e : 전자의 전하량
- n_c : 입자의 전하수
- r_1, r_2 : 내부 및 외부원통의 반경
- v_p : 입자의 속도

- λ : 유체의 평균자유행로
- μ : 유체의 점성계수
- σ_s : 표준 편차

1. 서론

100 nm 이하의 입자 크기를 측정하는 방법에 있어서 미분형 전기 이동도 분석기(differential mobility analyzer, DMA)는 단분산 입자의 발생 및 입자 크기의 측정에 효율적으로 사용되고 있다. 미분형 전기 이동도 분석기는 Hewitt⁽¹⁾가 처음 그 개념을 소개한 후, Bademosi⁽²⁾에 의해 개량되었으며 Liu 와 Pui⁽³⁾에 의해 개조되어 지금의 연구용 장비로 사용되고 있다. 이 장비의 장점으로는 입자의 크기 및 분포의 측정이 실시간으로 이루어져 측정 시간이 단축되어지며 입자의 전기 이동도를 이용하기 때문에 입자의 형상에 의한 크기 측정의 불확실도를 감소시킬 수 있다.

기존의 연구에서 미국 표준 과학 연구원(National Institute of Standards and Technology, NIST)⁽⁴⁾은 100 nm 입자에 대한 표준화를 위해서 미분형 전기 이동도 분석기를 이용하여 standard

* 한양대학교 대학원 기계공학과

† 책임저자, 회원, 한양대학교 기계공학과

E-mail : khahn@hanyang.ac.kr

TEL : (031)400-5284 FAX : (031)406-5550

reference material(SRM) 1963 을 표준화하였으며, Kinney⁽⁵⁾ 등은 100 nm 의 입자에 대해 입자의 크기를 측정 하여 95 % 신뢰도에서 확장된 불확실도(extended uncertainty)를 구하였다.

또 다른 입자의 크기 및 분산도를 측정하는 방법으로 모세관을 이용한 수력학적 분석법(capillary hydrodynamic fractionation, CHDF)⁽⁶⁾이 있지만 이 장비는 고분자 입자에 한정되어 측정 한다는 단점이 있다. CHDF 는 다공성 컬럼으로 이루어진 유동층을 지나면서 작은 입자들은 기공에 걸려 입자의 크기가 큰 것은 중앙으로 이동하고 작은 입자들은 컬럼의 벽쪽으로 이동하는 포물형 유동의 형태를 띄게 되어 시간차에 의한 입자의 크기를 분류하는 원리를 가지고 있다.

독립적으로 입자의 크기를 측정할 수 있는 대표적인 표준 장비로 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 들 수 있다. 투과 전자 현미경은 측정하고자 하는 입자의 시편을 만들어 형상 및 크기를 관찰한다. 그러나 입자의 시편 제작 과정과 입자의 크기 및 형상 관찰에 시간이 많이 소요되며 투과 전자 현미경에서 방출되는 고 에너지 빔에 의해 입자의 축소 현상이 일어난다. Masa-aki Kitajima 등⁽⁷⁾은 투과 전자 현미경 장비 내에서의 수축 현상을 보정하여 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex, PSL) 입자의 크기를 측정하였다.

본 연구에서는 100 nm NIST SRM 1963 을 이용하여 본 연구실에서 제작한 미분형 전기 이동도 분석기의 측정 정밀도 및 불확실도를 측정하였다. 또한 본 연구의 목적으로 100 nm 급의 입자 크기에 대한 표준화 측정 장치의 설계를 위한 기초 설계 및 장비로 활용함에 있다.

2. 이론적 배경

2.1 미분형 전기 이동도 분석기의 작동 원리

Fig. 1 은 미분형 전기 이동도 분석기의 내부 구조를 간략하게 보여주고 있다. 외부 원통 안쪽으로 전기적으로 중화된 다분산 입자가 들어 있는 공기(Q_{po})가 유입되고 내부 원통 주위로 입자가 없는 깨끗한 공기(Q_{sh})가 유입된다. 입자의 전기적인 성질을 이용하기 위해서 내부 원통에는 음의 전압을 인가하고 외부 원통은 접지를 시켜 전기장을 형성시킨다. 내부 원통과 외부 원통 사이에 작용하는 전기장에 의하여 양으로 하전된 입자는 전기력에 의해 원통의 내부 방향으로 이동 하게

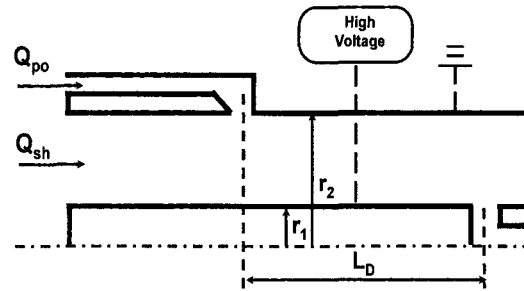


Fig. 1 Schematic diagram of DMA

되고 음으로 하전된 입자는 외부 방향으로 이동하게 된다. 동시에 유체의 흐름에 의해 입자는 하류측으로 움직이며, 이때 입자가 받는 힘은 원통의 반경 방향으로 전기적인 힘을 받으며 수직 방향으로 유체의 상대속도에 의한 유체저항력을 받는다. 이러한 힘의 균형으로 인해 일정한 전기 이동도(electrical mobility)를 가지는 입자만이 분류되게 된다.

정전기력과 유체저항력은 다음의 식 (1)과 (2)로 나타낸다.

$$F_c = n_e e E \tag{1}$$

$$F_d = 3\pi\mu D_p \frac{v_p}{C_c} \tag{2}$$

여기서, C_c 는 Cunningham 의 미끄럼 보정 계수로 식 (3)과 같다.

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{D_p} \left[1.252 + 0.399 \exp\left(-1.1 \frac{D_p}{2\lambda}\right) \right] \tag{3}$$

이는 기체분자의 평균 자유행로와 입자 크기에 따른 기체 입자 표면에서의 미끄럼 현상에 대한 보정 계수를 의미한다. 입자에 미치는 힘은 균형을 이루므로 식 (1)과 식 (2)에서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$n_e e E = 3\pi\mu D_p \frac{v_p}{C_c} \tag{4}$$

전기 이동도를 Z_p = v_p / E 로 정의하면 식(4)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Z_p = n_e e \frac{C_c}{3\pi\mu D_p} \tag{5}$$

Fig. 1 에서 미분형 전기 이동도 분석기에 인가된 전압 V , 입자의 유입간극과 입자 포집 간극과의 거리 $L_D (=44.422 \text{ cm})$ 에 대해 전기 이동도를 구하면 다음과 같다.

$$Z_p = \frac{Q_{sh}}{2\pi V L_D} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \quad (6)$$

여기서, $r_1 (=0.953 \text{ cm})$ 은 내부 원통반경, $r_2 (=1.905 \text{ cm})$ 는 외부 원통 반경이다. 식 (5)는 스톡스 마찰력(Stokes friction force)에 대한 전기력을 계산함으로써 얻어질 수 있으며 이것은 입자 직경 및 하전된 입자의 전기 이동도를 표현해 준다. 반면 식 (6)은 미분형 전기 이동도 분석기의 형상에 의해 좌우되는 이동도를 의미하며 미분형 전기 이동도 분석기의 슬릿을 통해 들어오는 입자의 평균값을 의미한다. 따라서 식 (6)에 의해 계산된 Z_p 에 대해 입자의 크기 D_p 는 식 (5)와 식 (6)으로부터 반복 계산에 의한 수렴을 통해 얻어질 수 있다.

3. 실험 방법 및 결과

3.1 실험 장치

Fig. 2 는 미분형 전기 이동도 분석기를 이용한 입자의 크기 측정을 위한 실험 장치도를 나타낸 것이다. 실험에서 사용된 장치는 크게 입자 발생 시스템, 미분형 전기 이동도 분석 시스템, 입자 수 농도 측정 시스템으로 나누어진다. 시험 입자로 미분형 전기 이동도 분석기의 유량 보정을 위해 $0.3 \mu\text{m}$ NIST SRM 1691 을 사용하였으며 미분형 전기 이동도 분석기의 정밀도 및 불확실도를 측정하기 위해 100 nm NIST SRM 1963 을 사용하였다.

2.5 kg/cm^2 의 고압으로 압축된 공기는 청정 공기 공급기(clean air supply)를 통하여 초순수물(deionized water, D.I. water)에 부유되어 있는 NIST SRM 1691/1963 을 발생시키기 위해 입자 발생기(atomizer)로 유입시켰다. 여기서 발생된 입자는 $83.33 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{s}$ 으로 수분을 포함하고 있는 에어로졸 상태로 분무되었으며 확산 건조기(diffusion dryer)를 통해 수분을 제거시켰다. 수분이 제거된 입자는 중화기(neutralizer)를 통해 하전된 입자를 아주 높은 이동도 속에 노출시켜 빠르게 평형전하 상태에 도달하게 한 후, 미분형 전기 이동도 분석기로 유입시켰다. 미분형 전기 이동도 분석

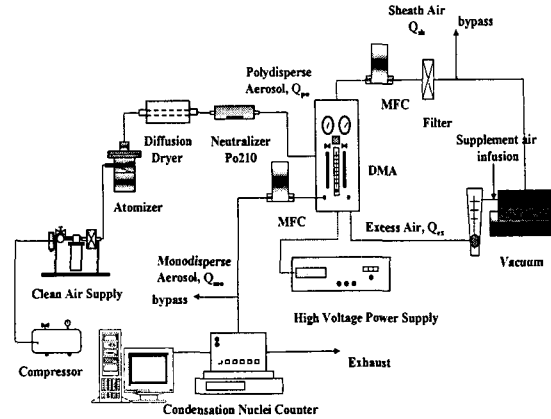


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

기로 유입된 시험 입자는 전기장에 의해 일정한 전기 이동도를 가지는 입자만 슬릿을 통해 빠져나오며 이 입자는 응축핵 계수기(condensation nuclei counter, CNC)로 유입되어 수 농도 및 입자의 크기 분포를 측정하도록 하였다.

3.2 실험 방법 및 결과

첫째로, 미분형 전기 이동도 분석기 시스템을 교정하기 위하여 이미 크기를 알고 있는 입자인 $0.3 \mu\text{m}$ NIST SRM 1691 을 이용하였다. 미분형 전기 이동도 분석기로 유입되는 청정공기의 유량을 $133.33 \text{ cm}^3/\text{s}$ 로 유지시켰으며 에어로졸의 유량은 $13.33 \text{ cm}^3/\text{s}$ 로 유지시켰다. 이때 미분형 전기 이동도 분석기로 유입되는 입자의 하전은 양의 $1e$ 의 단극성 하전으로 가정하였다. 미분형 전기 이동도 분석기의 내부 원통에 인가해 준, 정점에서의 전압은 약 $5,800 \text{ V}$ 로서 $0.3 \mu\text{m}$ NIST SRM 1691 에 대한 기하 평균 전압을 구하였으며, 이 때 입자의 수 농도 분포는 최고 정점에서의 입자의 수 농도에 대해 입자의 수 농도가 $1/3$ 이 되는 전압까지 실험을 수행하였다. 이러한 과정을 통해 결정된 기하 평균 전압과 이미 알고 있는 $0.3 \mu\text{m}$ NIST SRM 1691(실제 입자 크기는 $0.269 \mu\text{m}$)에 대해 식 (5)와 식 (6)을 이용하여 전기 이동도를 구하였다. 이 때 식 (6)에 의한 전기 이동도 값을 기준으로 인정하고 식 (5)를 이용하여 미분형 전기 이동도 분석기에 유입되는 유량을 보정하였다.

Table 1 은 미분형 전기 이동도 분석기의 유량 보정을 위해 시험한 결과를 보여준다. 미분형 이동도 분석기에 인가한 전압은 $5,800 \text{ V}$ 를 기준으로 최하 $5,200 \text{ V}$ 에서 $6,200 \text{ V}$ 의 전압을 인가하였다. 결과로 기하 평균 전압은 약 $5,660 \text{ V}$ 로 측정 되었

Table 1 DMA flow calibration data using 0.3 μm NIST SRM 1691

Corrected Voltage	A #/cm ³	B #/cm ³
5250	54.44	53.22
5353	94.02	84.32
5666	173.87	157.37
5800	157.47	142.40
5981	92.02	91.56
6100	51.31	51.77
6200	31.87	32.57
Average Voltage, V	5657.17	5664.34
Sheath Flow cm ³ /s	133.33	133.33
Z _p , cm ² /Vs	5.8487E-5	5.8413E-5
Z _p for 300nm	5.5785E-5	5.5785E-5
Corrected Sheath Flow, cm ³ /s	126.67	126.83

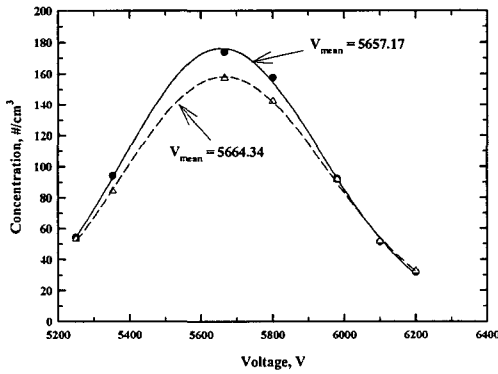


Fig. 3 Number concentration versus voltage for the 0.3 μm SRM1691

으며 교정된 유량은 126.67 cm³/s 로 결정되었다.

Fig. 3 은 Table 1 에 대해 그래프로 나타낸 것이다. 두 번의 실험 결과, 전압에 따른 수 농도의 분포가 거의 동일하게 나왔음을 알 수 있으며 교정된 유량은 타당한 것으로 판단할 수 있다.

두번째로, 미분형 전기 이동도 분석기의 불확실도를 측정하기 위해 미분형 전기 이동도 분석기의 교정된 유량으로 100 nm NIST SRM 1963 을 이용하여 첫번째의 실험과 동일한 방법으로 수행하였다.

Table 2 는 교정된 유량을 이용하여 측정한 수 농도 분포를 나타낸 것이다. 미분형 전기 이동도 분석기에 인가한 전압에 대한 입자 수 농도 분포를 이용하여 식 (5)와 식 (6)의 반복 계산법에 의한 입자의 크기로 나타낸 결과를 보여 준다. 2 번

Table 2 Results of particle size measured by DMA using NIST SRM 1963 for collected flow

Corrected Voltage	Diameter nm	A #/cm ³	B #/cm ³
1063	94	223.93	262.63
1122	97	526.67	551.03
1163	99	880.50	895.77
1224	102	1074.67	1111.00
1266	104	840.00	861.73
1300	106	594.43	691.17
1350	108	371.50	447.10
D _{p,mean} , nm		101.52	101.69
Corrected Sheath Flow = 126.67cm ³ /s			

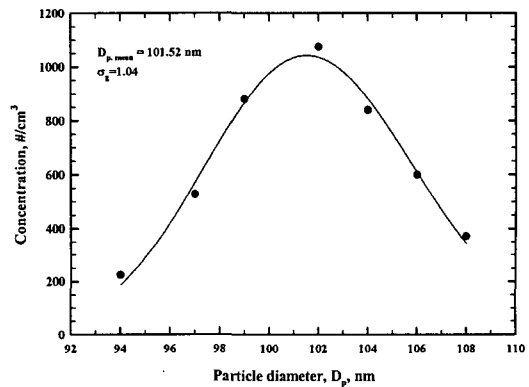


Fig. 4 Measurement result of NIST SRM 1963 100 nm using corrected flow

의 실험 결과, 기하 평균 전압 1,214 V 에서 약 101 nm 의 기하 평균 입경이 계산되었다. 따라서 본 미분형 전기 이동도 분석기를 이용한 100 nm 정도 의 입자 크기의 정밀 분석은 가능할 것으로 판단 된다.

미분형 전기 이동도 분석기의 불확실도를 측정 하기 위해 100 nm NIST SRM 1963 의 시료를 5 개 의 유리병에 적당히 희석 시킨 후, 각각의 유리병 을 이용하여 5 일 동안 미분형 전기 이동도 분석 기의 측정 정밀도를 분석하였다. Table 3 은 5 일 동안 측정된 입자의 평균 크기와 표준 편차를 나타 내 주고 있다. Table 3 에서 볼 수 있듯이, 측정된 평균 입경은 102.17 nm 로 측정되었으며 결과에 따 른 표준 편차는 0.74 로 나타났다. 미국 표준 과학 연구원(NIST)에 의한 측정 결과에 따르면 입자의 크기는 100.71 nm, 표준 편차는 0.46 으로 나타나 이다.

Table 3 Uncertainty measurement of 100 nm SRM result using corrected sheath flow

Date	D _p , nm
16/02/2003	101.52
	101.69
	102.25
	102.40
	102.45
Average/± Sigma 102.06±0.42	
21/02/2003	100.76
	100.95
	101.04
	100.91
	101.17
Average/± Sigma 100.97±0.15	
24/02/2003	102.84
	102.29
	102.76
Average/± Sigma 102.63±0.29	
25/02/2003	102.80
	102.92
Average/± Sigma 102.86±0.08	
28/02/2003	102.27
	102.40
Average/± Sigma 102.33±0.09	
Average of Average 102.17	
Standard deviation of Average 0.74	

Table 4 Analysis of type A uncertainty

	Present experiment	NIST Results
D _p	102.17	100.71
σ _δ	0.74	0.46
σ(D _A)	0.33	0.20

따라서 본 실험에 의한 결과는 미국 표준 과학 연구원의 결과와 비교할 때 다소 높게 측정되었지만 실험의 오차 범위가 약 1.5 %이내에 있음을 확인할 수 있다. Fig. 5는 Table 3에 대한 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

3.3 불확실도 해석

불확실도는 측정된 값의 재현성을 구현하는 것이다. 3.2 절에서 실험한 결과 중 Table 3에서 보여준 입자 크기의 평균 값과 표준 편차를 이용하여 불확실도를 계산할 수 있다. 다음의 식 (7)은 매일

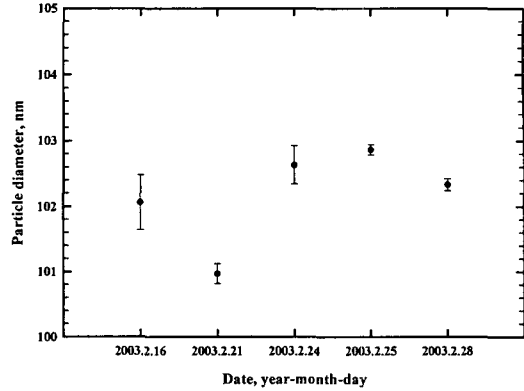


Fig. 5 Measurement of particle size and standard deviation for day effects

측정된 입자 크기의 평균 값을 구하는 식이다.

$$\bar{D}_p(i) = \frac{1}{M_i} \sum_j^M D_p(ij) \quad (7)$$

식 (7)에서 M은 하루에 측정한 횟수를 나타내며, 하첨자 i와 j는 각각 측정 일과 측정 회수를 의미한다. 각각의 측정일별로 계산되어진 입자 크기의 평균은 식 (8)에 의해 주어지게 된다.

$$\bar{D}_p = \frac{1}{M} \sum_i D_p(i) \quad (8)$$

또한 이 값에 대한 분산은 다음의 식 (9)로 나타낼 수 있다.

$$V(\bar{D}_p) = \frac{1}{M} \sigma_\delta \quad (9)$$

여기서, σ_δ는 표준 편차를 의미한다.

또한 식 (7), (8) 및 (9)에 의해 다음의 식 (10)에 의해 불확실도를 구할 수 있다.

$$\delta(\bar{D}_p) = \sigma(D_A) = \frac{\sigma_\delta}{\sqrt{M}} \quad (10)$$

식 (10)은 A 형태의 불확실도(class A uncertainty)라고 불리운다.

따라서 본 실험에 의한 불확실도는 Table 4에 나타낸 것처럼 0.33 nm로 결정되었으며, 이 결과는 미국의 표준 과학 연구원의 결과보다 다소 높은 불확실도를 보여 주고 있다. 이러한 원인은 실험의 주위 환경, 즉 온도, 습도, 압력 등의 변화에 의한 측정의 오차가 발생한 것으로 추정된다.

4. 결론

본 연구는 100 nm NIST SRM 1963을 이용하여 미분형 전기 이동도 분석기의 유량 교정, 정밀도 분석 및 불확실도를 측정하여 다음과 같은 결론을

얻을 수 있었다.

(1) 0.3 μm NIST SRM 1691 을 이용하여, 전기 이동도 분석기의 설계를 통한 이론적 값과 실험을 통한 측정값의 비교 결과, 실험을 통한 측정값은 259.14 nm 로 측정되었으며, 이론적 값과는 약 10 nm 낮게 측정되었다.

(2) 따라서 미분 전기 이동도 분석기에 인가한 전압에 대한 입자 수 농도 분포를 통해 유량을 보정한 결과, sheath 공기의 경우 126.67 cm^3/s 로 수정·보완하였다.

(3) 교정된 유량으로 100 nm NIST SRM 1963 을 이용하여 미분형 전기 이동도 분석기의 정밀도를 측정된 결과, 102.17 nm 로 측정되었으며 이는 NIST 의 실험 결과의 오차 범위 1.5 %이내에 있는 것을 알 수 있었다. 또한 불확실도의 검증 결과, 0.33 nm 로 계산되었으며 이는 NIST 의 측정 결과보다 약 0.13 nm 증가한 것으로 나타났다.

(4) 본 실험에 사용한 미분형 전기 이동도 분석기의 정밀도 및 불확실도는 NIST 의 결과와 비추어 볼 때 오차 범위내에 포함된 것으로 판단할 수 있으며, 따라서 성공적으로 100 nm 정도의 입자를 정밀하게 측정할 수 있을 것으로 판단된다.

(5) 본 연구를 통해, 나노 입자의 측정 기술이 확립됨으로써 측정기기 분야의 발달에 영향을 미칠 것으로 기대되며, 또한 반도체 생산 시 공정 모니터링 장비의 정확한 검·교정으로 생산성 향상 및 제품의 안정적 품질 관리가 가능할 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 두뇌 한국 21 프로젝트와 산업 자원부의 도움을 받았으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Hewitt, G W., 1957, Trans. Am. Inst. Elect. Engrs 76, p. 300.
- (2) Bademosi, F., 1971, "Diffusion Charging and Related Transfer Process in Knudson Aerosol," Ph. D. Thesis, University of Minnesota, Minnesota
- (3) Liu, B. Y. H. and Pui, D. Y. H. , 1974, "A submicron Aerosol Standard and the Primary, Absolute Calibration of the Condensation Nuclei Counter," *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 47, No. 1, pp. 155~171.
- (4) George W. Mulholland, Nelson P. Bryner, Carroll Croarkin, 1999, "Measurement of the 100nm NIST SRM 1963 by Differential Mobility Analysis," *Aerosol Science and Technology*, Vol. 31, pp. 39~55.
- (5) Kinney, P.D., Pui, D.Y.H., Mulholland, G.W., and Bryner N.P., 1991, "Use of the Electrical Classification Method to Size 0.1 μm SRM Particles-A Feasibility Study," *J.Res. Natl.Inst.Stand.Technol.*, Vol. 96, pp.147~176.
- (6) Oihana Elzalde, Gracia P. Leal, Jose R. Leiza, 2000, "Particle Size Distribution Measurement of Polymeric Dispersions : A Comparative Study," *Part.Part.Syst. Charact.*, Vol. 17, pp.236~243.
- (7) Masa-aki Kitajima, Y. Fukai, 1999, "Measurement of Size and Number Concentration of Polystyrene Particles," *Colloid Surface A: Physiochemical and Engineering Aspects* , Vol. 153, pp. 467~469.
- (8) Kangho Ahn, Namhyo Kim, Jongho Lee, Gwinam Bae, 1996, "Particle Path and Performance Evaluation of Differential Mobility Analyzer," *Trans. Of the KSME*, Vol. 20, No. 6, pp. 2005~2013.
- (9) G. P. Reischl, 1991, "Measurement of Ambient Aerosols by the Differential Mobility Analyzer Method: Concepts and Realization Criteria for the Size Range Between 2 and 500nm," *Aerosol Science and Technology*, Vol. 14, pp. 5~24.
- (10) Barry N. Taylor and Chris E. Kuyatt, 1994, "Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," *NIST Technical Note 1297*.
- (11) Yongan Gu, Dongqing Li, 1998, "Measurements of the Electric Charge and Surface Potential on Small Aqueous Drops in the Air by Applying the Millikan Method," *Colloid Surface A: Physiochemical and Engineering Aspects*, Vol. 137, pp. 205~215.