

논문 23-2-5

Mg₂SiO₄/Glass Composite계 세라믹스를 이용한 음이온 발생용 후막형 클러스터

Thick Film Type Cluster in Mg₂SiO₄/Glass Composite Ceramics for Anion Generation

여동훈^{1,a}, 신호순¹, 홍연우¹

(Dong-Hun Yeo^{1,a}, Hyo-Soon Shin¹, and Youn-Woo Hong¹)

Abstract

The eco-friendly technologies have been extended as matter of international concern due to various diseases and syndromes according to an environmental pollution. In this study, we have manufactured a ceramic cluster with thick film type for anion generation equipment which is maximized anion but minimized ozone contents generated. To develop the formulation of ceramic cluster, we conducted the Mg₂SiO₄ powders doped with 10 vol% glass frits as Na-Zn-B-O system and sintered at 1050°C for 2 hours in air for starting materials and investigated the matching properties between the Ag-Pd electrode and the starting materials. The sintered sample for the composition of cluster has 6.7 of dielectric constant and 32 kV/mm of withstand voltage. The yield of anions was measured according to an electrode patterning, discharge gap between electrode, and thickness of electrode protective layer in the cluster of thick film type. We have manufactured the ceramic clusters with optimized thick film structure that have an anion over a hundred particles and the ozone of 0.6 ppb generated.

Key Words : Cluster, Anion, Thick film type, Mg₂SiO₄, Ozone

1. 서론

최근 들어 웰빙 바람과 환경오염으로 인한 각종 질병 및 증후군 등의 발생으로 건강 및 환경개선과 관련된 기술 적용 분야가 확대되고 있으며 시장도 급속도로 팽창하고 있다.

음이온은 심신이 휴식을 취할 수 있도록 부교감 신경에 영향을 주어 기분을 안정시키고 몸을 진정시키는 효과가 있으며 음이온 개수가 공기 중에 100개/cm³ 이상일 때 긴장완화, 호흡기질환예방 등의 효과가 있다고[1] 알려지면서 대부분의 가전제품에 음이온 발생장치가 장착되고 있으며 적용범

위도 넓어지고 있다. 음이온 발생방식으로 핀 방식, 전기집진방식, 기계식 필터방식 그리고 카본흡착식 등이 있으며, 국내 음이온 발생장치는 과거에는 코로나 방전을 이용한 핀 방식이 주로 적용되었으나 최근에는 6~10개 이상의 필터를 나열한 복합 다단계 필터방식[2]으로 대체되고 있다. 코로나 방전 현상에 의한 핀 방식은 음이온이 짧은 시간 내에 소멸되고 오존이나 질소 산화물이 발생하며, 필터방식은 필터의 갯수로 효과를 단정할 수 없고 필터 교체를 위한 비용 발생이 과다한 것이 문제점으로 지적되고 있다. 미국, 일본 등 선진국에서는 플라즈마 클러스터 방전방식[3,4]의 단점을 보완하면서 효율개선, 오존발생 억제, 각종 부가기능을 장착하기 위한 연구 활동이 이루어지고 있으며 일본에서는 이를 적용한 제품들을 국내에서도 출시하였다[5].

본 연구에서는 플라즈마 클러스터에 적용하기 위한 세라믹 조성을 개발한 후 후막형 플라즈마

1. 한국세라믹기술원 바이오IT융합센터
(서울시 금천구 가산동 233-5)

a. Corresponding Author : ydh7@kicet.re.kr

접수일자 : 2009. 11. 27

1차 심사 : 2010. 1. 6

심사완료 : 2010. 1. 21

클러스터를 제조하고자 하였다. 클러스터용 세라믹 조성은 수 kV의 고전압에서 견딜 수 있는 내전압 특성 및 높은 절연저항을 가져야하며 열적파괴와 전기적 파괴를 모두 견딜 수 있는 조성이어야 한다. 따라서 본 연구에서는 공기 중에서 소성이 가능하고 우수한 내전압 및 절연저항 특성 확보가 용이한 Ad-Pd[6] 전극을 사용하였으며, Mg₂SiO₄ [7,8]를 합성한 후 상용 Na-Zn-B-O계와 Pb-B-Si-O계 유리 분말을 이용하여 조성을 최적화하였다. 이러한 조성을 이용하여 다양한 실험 조건에 따른 음이온 발생량을 측정하여 후막형 플라즈마 클러스터를 제조하기 위한 최적의 조건에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

시편 제조를 위하여 순도 99.9% 이상의 MgO와 SiO₂를 소정의 조성비로 칭량하여 혼합, 분쇄하였다. 혼합이 완료된 분말을 100℃ 오븐에서 24시간 건조한 후 1300℃에서 2시간 하소하여 Mg₂SiO₄를 합성하였다. 본 실험에서 합성한 Mg₂SiO₄와 상용 유리 분말의 특성은 표 1에 나타내었다. Mg₂SiO₄ 분말에 상용 유리인 Pb-B-Si-O계, Na-Zn-B-O계 유리 분말을 각각 10 vol%와 20 vol% 조성비로 첨가하였으며, 에탄올을 용매로 하여 24시간 습식 혼합한 후 건조하였다.

세라믹/유리 분말들을 완전히 건조시킨 후 5 wt% PVA를 첨가하여 혼합하여 출발원료로 사용하였다. 세라믹 분말을 12 mmφ 직경의 금속 몰드에 넣고 1,000 kg/cm²의 압력을 가하여 원통형으로 성형한 후 공기 중에서 1000℃~1200℃의 온도 범위에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편들은 #1500 SiC 연마지로 연마한 후 세척하여 건조하였다. 이 시편을 이용하여 밀도, 미세구조, 유전특성(Aglient 8720ES, Post Resonant Method[9]) 및 내전압 특성(TOS5101 Kikusui, Japan)을 측정하였다.

후막형 클러스터용 그린시트를 제조하기 위해 지르코니아 불과 jar를 이용하여 세라믹 분말, 분산제, 용매를 24 시간 동안 1차 밀링하여 분산시킨 후, 가소제와 바인더를 첨가하여 24시간 동안 2차 밀링하였다. 이때 사용한 분산제는 SN-Dispasant (9228, San Nopco, Japan), 결합제는 PVB (Polyvinyl Butyral, Sekisui, Japan), 가소제는 DBP (Di Butyl Phthalate, Dejung, Korea)를 사용하였다. 혼합된 슬러리는 탈포하여 성형에 적절한 2000~5000 cP 정도의 점도를 가지게 한 후 콤팩트 블레이드 방식의

표 1. Mg₂SiO₄와 유리 분말의 특성.

Table 1. Properties of Mg₂SiO₄ and commercial glass powders.

| 구 분 | Density (kg/cm ³) | Surface Area (m ² /g) | Particle size (um) |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| Mg ₂ SiO ₄ | 3.17 | 2.6310 | 2.6 |
| Pb-B-Si-O Glass | 2.95 | Transformation point: 454℃ | |
| Na-Zn-B-O Glass | 2.97 | Transformation point: 460℃ | |

후막 성형기(tape caster)를 사용하여 두께 20~100 μm의 균일한 그린시트(green sheet)를 제조하였다. 이렇게 제작된 그린시트 상에 Ag-Pd 전극을 이용하여 인쇄공정으로 패턴을 형성하고, 순차적으로 그린시트를 적층하여 250 bar로 등압성형한 후 일정한 크기로 절단하였다. 또한, 적층체 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위하여 600℃에서 탈바인더 후 공기 중에서 1000~1100℃에서 2시간 동안 소결하였다. 소결한 각 클러스터 시편을 이온 측정기(FIC2000, Fisa, Japan)에 연결하여 공기 흡입식 측정법으로 1시간 동안 음이온 발생량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Ag-Pd 전극 적용을 위한 클러스터용 세라믹 조성 개발을 위해 먼저 Mg₂SiO₄를 합성하고자 하였다. 그림 1은 MgO와 SiO₂를 2:1 몰비로 배합한 후 하소온도 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. MgO와 SiO₂ 상들이 1200℃에서 관찰되나 1300℃ 이상에서는 관찰되지 않았으며, 하소온도가 증가함에 따라 Mg₂SiO₄와 MgSiO₃의 양이 증가하는 경향을 나타내었다. 본 실험에서는 1300℃에서 2시간 하소한 사방정(orthorhombic) 구조의 Mg₂SiO₄ 분말을 사용하였다.

이 분말을 1축 성형하여 1500℃로 2시간 소결한 시편의 밀도는 3.12 g/cm³, 유전율은 7.0, Q · f₀는 52,000 GHz의 값을 나타내었다.

한편 Mg₂SiO₄ 분말 자체를 소결할 경우 약 1500℃의 높은 온도가 필요하기 때문에 Ag-Pd 전극을 사용하기에 부적합하여 소결온도를 낮추기 위해 Na-Zn-B-O계 및 Pb-B-Si-O계 상용 유리분말을 소결 조제로 사용하였으며, 각각 10 vol%와 20 vol%의 조성비로 첨가하여 혼합 및 분쇄한 후 1000~1200℃의 범위에서 50℃ 간격으로 2 시간 동안 소결하였다.

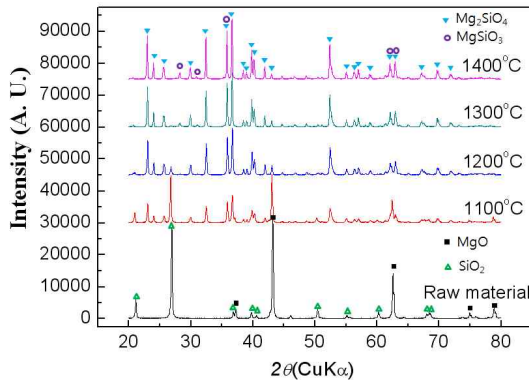


그림 1. Mg_2SiO_4 /유리분말(9/1 vol%) 조성의 하소 온도 변화에 따른 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of Mg_2SiO_4 /glass(9/1 vol%) composition with calcination temperature.

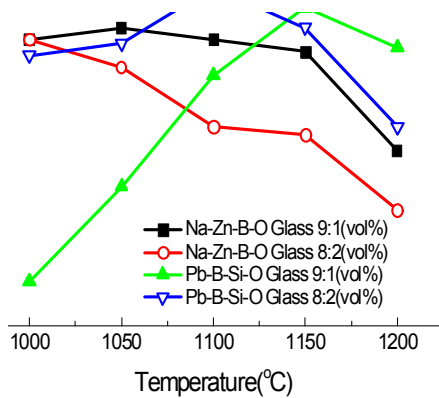


그림 2. Mg_2SiO_4 /유리분말(vol%) 조성의 소결 온도 변화에 따른 밀도.

Fig. 2. Bulk densities of Mg_2SiO_4 /Glass(vol%) compositions with sintering temperature.

각 소결온도에서의 밀도 변화를 그림 2에 나타내었다. Mg_2SiO_4 에 Na-Zn-B-O계 유리 분말을 첨가한 경우, 10 vol%를 첨가한 계가 20 vol% 첨가한 계보다 밀도 특성이 우수하였으며, 소결온도가 1050°C일 때 가장 높은 값을 나타내었으며, 소결온도 변화에 따른 밀도특성 변화 폭이 가장 적었다. 한편 Mg_2SiO_4 에 Pb-B-Si-O계 유리 분말을 10 vol%를 첨가하였을 경우에는 1150°C에서, 20 vol%를 첨가하였을 경우에는 1100°C에서 밀도가 가장

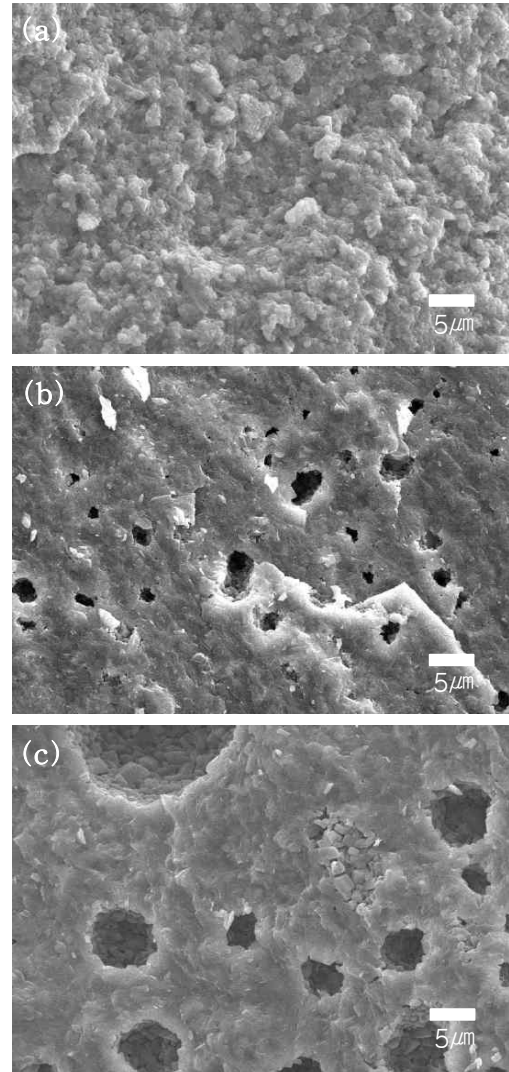


그림 3. Mg_2SiO_4 /유리분말(9/1 vol%) 조성의 소결온도에 따른 미세구조 (a) 1,050°C, (b) 1,100°C, (c) 1,150°C.

Fig. 3. Microstructure of Mg_2SiO_4 /Glass(9/1 vol%) samples with sintering temperature (a) 1,050°C, (b) 1,100°C, (c) 1,150°C.

높게 나타났다. 소성온도가 높으면 Ag-Pd 전극에서 고가인 Pd의 함량을 높여야하므로 1050°C에서 소결 밀도가 높고 그 온도변화에 따른 밀도 변화가 작은 조성계인 Na-Zn-B-O계 유리 분말을 Mg_2SiO_4 에 10 vol%를 첨가한 조성을 클러스터용 조성으로 선정하여 적용하였다.

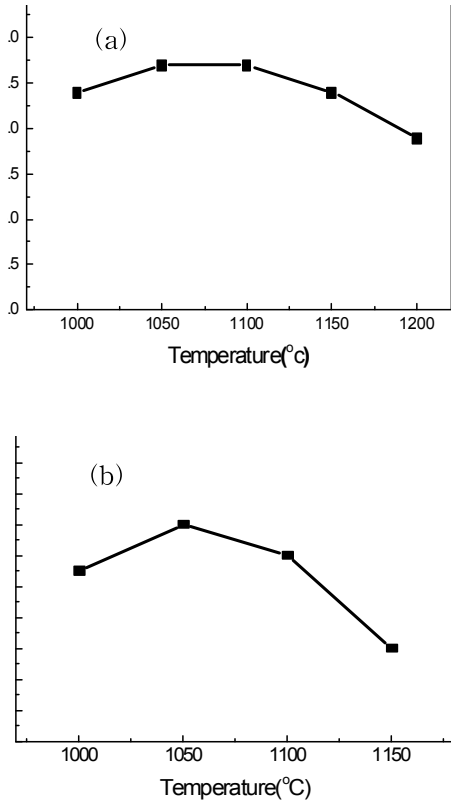


그림 4. Mg₂SiO₄/유리분말(9/1 vol%)의 소결온도에 따른 (a) 유전율과 (b) 내전압 특성.

Fig. 4. (a) Dielectric constant (b) withstand voltage of Mg₂SiO₄/Glass(9/1 vol%) samples with sintering temperature.

그림 3에는 Na-Zn-B-O계 유리 분말을 Mg₂SiO₄에 10 vol% 첨가한 조성계의 소결온도에 따른 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 1050°C일 때 가장 치밀한 구조를 보이고 있으며 1100°C 이상에서는 기공의 생성 및 성장이 확인되었다. 이러한 현상은 소결온도가 높아짐에 따라 치밀화 이후의 과소결로 인해 비정상적인 입성장 및 고립기공의 성장[10] 등에 기인한 것으로 사료된다.

그림 4는 시편의 소결온도 변화에 따른 유전율 및 내전압 특성을 측정한 결과이다. 유전율은 소결온도가 1050°C일 때 6.7로 최대값을 나타낸 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 유전율은 소결성에 의존하므로 소결온도가 높아지면서 밀도가 감소하게 되어 유전율의 저하를 가져온 것으로 사료된다. 또한 1050°C, 1100°C, 1150°C에서 각각 2시간 동안

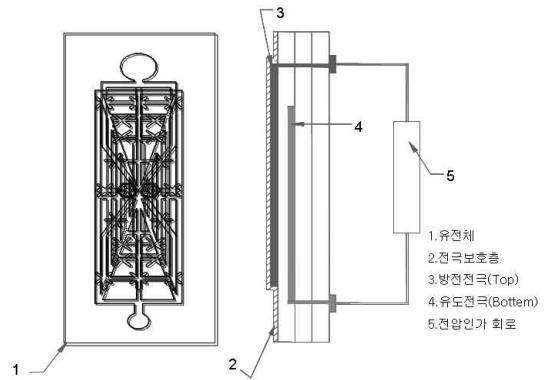


그림 5. 후막형 세라믹 클러스터의 구성도.

Fig. 5. Schematic diagram of thick film type ceramic cluster.

소결한 시편의 내전압 특성을 측정하였을 때 1050°C에서 32 kV/mm로 가장 우수한 특성을 보였으며, 1050°C 이상에서 내전압 특성은 소결온도가 높아질수록 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 그림 3의 미세구조에서 확인한 바와 같이 1100°C에서 관찰된 기공으로 인하여 내전압 특성이 저하된 것으로 사료된다. 1050°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 절연 저항값은 2×10^{13} Ω으로 플라즈마 클러스터에 적용성을 확인하였다.

그림 5는 이온 발생장치인 클러스터의 구성 및 명칭을 나타낸 것이다. 방전 에너지에 의해 음이온을 공기 중으로 방출시키는 이온 발생부와 전원을 공급하는 전원부로 구성되어 있다. 이온 발생부는 유전체 표면에 방전전극을 형성하고 유전체 내부에 방전전극에 대칭하여 유도전극을 형성하였으며, 방전전극을 유전체로 덮어 보호층을 형성하였다. 유전체상의 보호층 표면에서 유전분극이 일어나며, 이때 방전전극에 가까운 위치에 있는 보호층의 표면전위는 방전전극의 극성과 같은 극성으로 분극하고, 방전전극에서 떨어진 위치에 있는 보호층의 표면전위는 방전전극의 극성과 반대 극성으로 분극이 된다. 방전전극과 유도전극 사이의 전위차에 의해 발생하는 방전에 의해 음, 양이온이 생성되므로 여기에 사용되는 유전체의 밀도와 절연저항의 균일성이 아주 중요한 인자로 부각되며, 음이온 발생장치를 제조할 때 우선적으로 확보해야 할 조건이다.

음이온 발생용 클러스터가 이온 발생광과 효율을 최대로 나타내기 위해서는 여러 가지 변수를 고려하여 클러스터를 제작할 필요가 있다. 첫째,

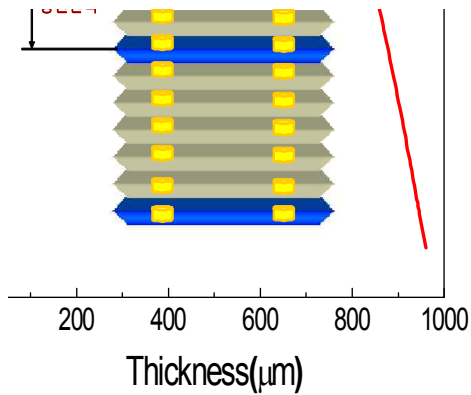


그림 6. 방전간격 변화에 따른 음이온 발생량.
 Fig. 6. Anion density generated with electric discharge gap.

방전전극과 유도전극 사이의 간격에 따른 음이온 발생량, 둘째, 방전전극 보호층 두께에 따른 음이온 발생량, 셋째, 전계집중을 일으키는 방전전극 전극패턴 형상에 따른 음이온 발생량 등의 변수가 있으며, 이들 변수에 대한 음이온 발생량을 측정하였다.

유도전극과 방전전극 사이 간격에 따른 음이온 발생량을 그림 6에 나타내었다. 유도전극과 방전전극 간의 간격이 800 μm 이하에서는 100만 개의 음이온이 발생하지만 800 μm 이상에서는 음이온 발생량이 급격히 줄어드는 것을 확인하였다. 그리고 전극간 간격이 너무 좁으면 고전계의 집중으로 인하여 전극이 손상될 우려가 있으므로 클러스터 제작 시 전극간 간격은 800 μm 전후로 제작하는 것이 최적인 것으로 판단된다.

그림 7은 전극을 보호하기 위한 보호 유전체의 두께에 따른 이온 발생량을 나타내고 있다. 전극 보호층의 두께가 두꺼워질수록 음이온 발생량은 급격히 줄어드는 것을 볼 수 있다. 특별히 전극 보호층의 두께가 35 μm 이하에서 100만개 이상의 음이온이 발생하는 것을 확인하였다. 따라서 세라믹 그린시트를 가능한 얇게 제작하여 방전전극 상층부에 적층하는 것이 요구되므로 본 연구에서는 후막 성형기를 이용하여 그린시트의 두께를 10~15 μm 로 하였다.

표 2의 (1)~(4)번은 방전전극에 대한 유도전극의 위치에 따른 음이온 발생량의 변화를 나타낸 것이다. 방전전극의 형상은 방전전극과 유도전극 사이에 인가하는 전압이 낮아도 방전이 쉽게 일어

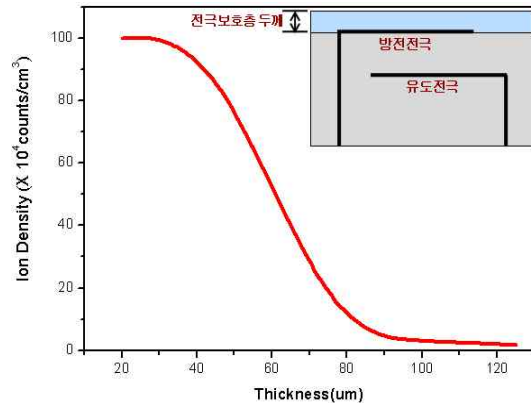


그림 7. 전극 보호층 두께의 따른 음이온 발생량.
 Fig. 7. Anion density with various thickness of protecting electrode layer.

날 수 있도록 끝부분을 예리하게 제작하였다. 유도전극의 위치가 방전전극과 가장 많이 겹치는 (3)번 패턴 형상에서 보다 많은 음이온이 발생하였다. 즉

표 2. 방전전극에 대한 유도전극 위치에 따른 음이온 발생량.

Table 2. Anion density with variation of induced and discharge electrode positions.

| 번호 | Pattern 모양 | 음이온 발생량 |
|----|------------|------------|
| 1 | | 379,800개 |
| 2 | | 648,000개 |
| 3 | | 723,000개 |
| 4 | | 644,400개 |
| 5 | | 1,000,000개 |
| 6 | | 1,000,000개 |

표 3. 오존 측정 결과.

Table 3. Characteristics of ozone measurement.

| 구분 | 최 소 | 최 대 | 평 균 |
|-------------|---------|---------|---------|
| 1.0 kV 클러스터 | 0.0 ppb | 1.2 ppb | 0.6 ppb |

유도전극과 방전전극이 중첩되는 부분이 많을수록 음이온 발생량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 표 2의 (5)번과 (6)번은 방전전극과 유도전극이 중첩되는 부분을 (3)번 보다 약 2배 이상 넓게 설계하였을 때 나타나는 음이온 발생량을 측정한 결과이다. 이때 음이온이 100만개 이상 나오는 것을 확인하였다. 본 실험에서 사용한 음이온 측정 시스템의 최대 측정 범위가 100만개로 그 이상의 범위에서는 구분할 수가 없었다. 표 2의 전극 패턴을 이용하여 제작한 클러스터에 1 kV의 고전계를 인가하여 음이온 발생량을 1시간 측정하였을 때 음이온이 안정적으로 100만개 이상 발생하는 것을 확인하였다.

이온 발생용 클러스터는 양이온과 음이온을 지속적으로 발생시키는 동시에 인체에 유해한 오존(O₃) 발생을 억제하여야 한다. 표 3은 최적 조건으로 제작한 클러스터를 이용하여 5 cm 거리에서 2 시간 동안 측정한 오존 발생량이다. 오존 최대 발생량은 1.2 ppb로 국내 공기 청정기 오존 실내기준인 50 ppb에 못 미치는 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 후막형 플라즈마 클러스터의 제작을 위해 세라믹스 조성을 개발한 후 Ag-Pd 전극을 적용하여 음이온 발생용 클러스터를 제작하고 음이온 발생량을 최고로 할 수 있는 최적조건에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

클러스터용 최적의 조성으로는 Mg₂SiO₄에 Na-Zn-B-O계 유리 분말을 10 vol%를 첨가한 계로서 1050℃에서 소결할 경우 밀도는 3.05 g/cm³, 유전율은 6.7, Q · f₀는 52,000 GHz를 가졌다. 본 조성을 이용하여 음이온 발생용 클러스터를 제작할 경우 최적의 조건은 유도전극과 방전전극 간 간격은 ~800 μm, 방전전극 표면의 전극 보호층 두께는 35 μm 이하, 그리고 유도전극과 방전전극의 패턴이 가장 많이 중첩되는 형상으로 전극 패턴을 설계하였을 때

나타났으며, 이때 음이온 발생량은 100만 개 이상, 최대 오존 발생량은 1.2 ppb로 우수한 특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] 특허청 화학생명공학심사국, “음이온 자료모음집”, p. 3, 2005.
- [2] 송정환, 박세용, 김형진, “초고효율 공기청정기”, 특허 공개번호 10-2005-0030661.
- [3] 世古口 美徳, 守川 守, “イオン發生装置を備えた電氣機器”, 일본공개특허공보, 特開 2002-359054.
- [4] 世古口 美徳, 山本 正仁, “イオン發生素子, それを用いたイオン發生装置”, 일본공개특허공보, 特開 2003-47651.
- [5] 노무라, 슈조, “음이온 발생장치, 음이온 발생 시스템 및 음이온 발생방법”, 국내특허공개번호 특 2003-0076592.
- [6] 구분급, 김호기, “프리트 및 소결조건이 Ag 및 Ag/Pd계 후막도체의 미세구조와 전기적 성질에 미치는 영향”, 한국세라믹학회지, 25 권, 6호, p. 623, 1988.
- [7] 박일환, 김경용, 김병호, “BaWO₄-Mg₂SiO₄ 세라믹스의 CaTiO₃ 첨가에 따른 고주파 유전특성”, 한국세라믹학회지, 38권, 3호, p. 280, 2001.
- [8] H. Ohsato, T. Tsunooka, M. Ando, Y. Ohishi, Y. Miyauchi, and K. Kakimoto, “Millimeter-wave dielectric ceramics of alumina and forsterite with high quality factor and low dielectric constant”, J. Korean Ceramic Society, Vol. 40, No. 4, p. 350, 2003.
- [9] Y. Kobayashi, “Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by dielectric rod resonator method”, IEEE Transaction on Microwave Theory and Techniques MTT-33, No. 7, 1985.
- [10] 황일선, 여동훈, 신호순, 김종희, “Cordierite/glass composite계 LTCC 소재의 소결 및 유전특성”, 전기전자재료학회논문지, 21권, 2호, p. 144, 2008.