

필터 팽창 액적 발생 장치를 이용한 미세한 silver 입자의 형상 및 크기

강윤찬 · 박승빈[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1995년 5월 12일 접수, 1995년 9월 18일 채택)

Morphology and Size of Fine Silver Particles Prepared by Using the Filter Expansion Aerosol Generator

Yun Chan Kang and Seung Bin Park[†]

Dept. of Chem. Eng., KAIST, Taejeon 305-701, Korea
(Received 12 May 1995; accepted 18 September 1995)

요 약

필터 팽창 액적 발생 장치(FEAG)를 이용하여 silver nitrate 용액으로부터 다양한 조건에서 submicron 크기의 silver 입자들을 제조하고 초음파 분무 열분해법에 의해서 제조된 입자들과 크기 및 형태를 비교하였다. 제조된 입자들의 XRD 및 TGA 분석 결과 질소와 공기 분위기에서 0.02초의 짧은 체류시간에도 불구하고 700°C 이상의 반응 온도에서 순수한 결정의 silver 입자들이 제조되었다. 용액의 농도가 0.004에서 0.5 mol/l까지 증가할 때 입자들의 평균 크기는 0.22에서 0.72 μm 까지 증가하였다. 반응기 온도가 700°C 이상에서 균일한 구형의 형태를 가지는 입자들이 제조되었고, 이보다 높은 반응기 온도에서는 크기 분포가 넓고 큰 입자들이 제조되었다. 0.5 mol/l 용액으로부터 FEAG process에서 제조된 입자들은 같은 농도에서 초음파 분무 열분해법에 의해서 제조된 1.1 μm 보다 미세한 0.72 μm 의 평균 크기를 가졌다. 이것은 FEAG process에서 생성되는 액적의 크기가, 용액의 농도가 동일할 때, 약간 작기 때문이다.

Abstract—Silver particles with submicron-size were prepared from silver nitrate solutions at various conditions by using the filter expansion aerosol generator(FEAG), and the size and morphology of particles were compared with those of particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis. XRD and TGA analysis showed that pure silver particles were formed in 0.02 sec of residence time above 700°C with air and nitrogen as carrier gas. As the precursor concentration increased from 0.004 to 0.5 mol/l, the mean particles size increased from 0.22 to 0.72 μm for FEAG process. Above 700°C, silver particles with spherical and homogeneous morphology were produced, and larger size and broader size distribution particles were formed at higher reactor temperatures. The mean size of silver particles prepared from 0.5 mol/l precursor solution by the FEAG process was 0.72 μm , which is smaller than 1.1 μm particles formed by ultrasonic spray pyrolysis. This result is ascribed to the finer droplets size in the FEAG process.

Key words: FEAG, Silver, Spray Pyrolysis, Ultrasonic, Metal Powder

1. 서 론

Silver, nickel, palladium, silver-palladium 등과 같은 금속 입자들은 집적회로나 전자기기에 들어가는 thick film conductor로서 많이 사용된다[1]. 이러한 금속 입자들로부터 제조되는 필름이 좋은 전기적인 성능을 갖기 위해서는 submicron 크기의 균일한 크기와 형태를 갖는 응집이 없고 순수한 금속 입자들을 필요로 한다. 현재 thick films의 제조에 이용이 되고 있는 금속 입자들은 대부분이 용액으로부터 침전된 입자들을 고온에서 열분해와 환원을 시켜 금속 입자들을 제조하는 침전법에 의해서 제조되고 있다. 침전법에 의해서 제조되는 금속 입자들은 크기 및 형태의 조절이 어렵고 다량의

용매 사용으로 인하여 제조된 입자 내부에 많은 불순물이 남아 있는 단점이 있다. 또한 금속 입자를 제조하기 위해서 침전된 입자들을 고온에서 열처리하기 때문에 입자들의 응집이 일어나 균일한 필름의 제조가 어렵다[1, 2].

분무 장치를 이용하여 적절한 용액을 미세한 액적으로 분무시키고 이를 고온에서 건조와 열분해시켜 입자를 제조하는 분무 열분해법은 다양한 용질로부터 응집이 없는 submicron 크기의 금속 및 세라믹 입자들을 one-step으로 제조가 가능하기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다[3-7]. 또한 분무 열분해법은 입자의 크기 및 크기 분포의 조절이 용이하고, 다성분 입자의 제조에 있어서도 침전법이나 증발-응축법과는 달리 균일한 조성의 액적으로부터 각각의 입자들이

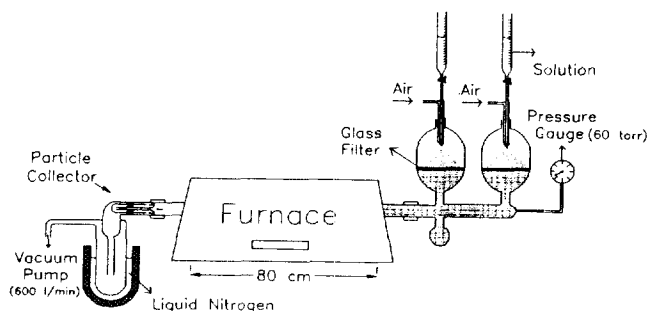


Fig. 1. The schematic diagram of FEAG process.

제조되기 때문에 균일한 조성의 입자들을 낮은 온도에서 제조가 가능하다.

분무 열분해법에 의해 제조되는 입자들의 특성들은 액적 발생 장치의 종류, 용액의 성질 및 제조 조건에 따라서 많은 영향을 받는다. 따라서 입자들을 이용하는 모든 분야에 중요 변수로 작용하는 입자의 크기 및 형태의 조절은 현재까지도 각각의 장치마다 주로 경험적으로 이루어지고 있다. 분무 열분해법에서의 입자 크기 조절은 대부분이 용액의 농도 변화에 의해서 이루어지고 있다. 미세한 입자를 제조하기 위해 용액의 농도를 줄이면 제조되는 입자들의 양도 감소하기 때문에 상업적인 측면에서 용액의 농도 변화에 의한 입자 크기 조절은 한계가 있다. 따라서 입자 생산량에 영향을 받지 않으면서 submicron 크기의 입자들을 다량으로 제조할 수 있는 새로운 액적 발생 장치의 개발을 필요로 한다.

이를 위해 강과 박[8] 등에 의해 다공성의 필터에서 용액과 공기가 동시에 팽창하면서 수 micron 크기의 액적들을 다량으로 발생시키는 필터 팽창 액적 발생 장치(filter expansion aerosol generator : FEAG)가 개발되었다. 분무 열분해법에 많이 사용되는 기존의 대부분의 액적 발생 장치들이 상압에서 운전되는데 반해서 FEAG process는 저압 하에서 액적들을 발생시키기 때문에 저압 하에서 이루어지는 공정에 보다 적합하다. 이전의 연구들[8, 9]에서는 FEAG process의 액적 발생 특성들이 조사되었고, 다양한 용액으로부터 nanometer 크기의 oxide 입자들이 제조되었다. 이들 연구들에 의하면 FEAG process는 다양한 용액으로부터 평균 크기가 2-3마이크론 크기인 액적들을 필터의 면적에 대해 $3 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 의 속도로 발생시키며 장치가 간단하여 scale-up이 가능한 장점을 가지고 있다. 특히 FEAG process는 분무 열분해법에 의해서 제조되는 입자들의 특성이 다른 장치에서 제조되는 입자들과는 그 특성이 아주 다른 현상을 보였다[9]. FEAG process는 다양한 acetate 및 nitrate 용액으로부터 빠른 건조에 의해서 생성된 nanophase 입자들이 입자 내부에서 반응하면서 나오는 가스들의 압력에 의해서 입자들의 분열이 일어나 매우 균일한 nanometer 크기의 입자들이 제조된다. 이러한 결과는 기존의 분무 열분해법에 의한 nanometer 입자 제조가 강한 발열 반응을 일으키는 일부의 용질들에 제한되어 있는 것에 반하여[10] FEAG process에서는 흡열 반응을 일으키는 용질들에서도 큰 입자들의 분열에 의해서 nanometer 크기의 입자 제조가 가능하였다.

본 연구에서는 FEAG process를 이용하여 silver nitrate 용액으로부터 다양한 조건에서 submicron 크기의 silver 금속 입자들을 제조하였고, 분무 열분해법에 많이 쓰이는 초음파 분무 열분해법에 의해 제조되는 입자들과의 특성들을 서로 비교하였다.

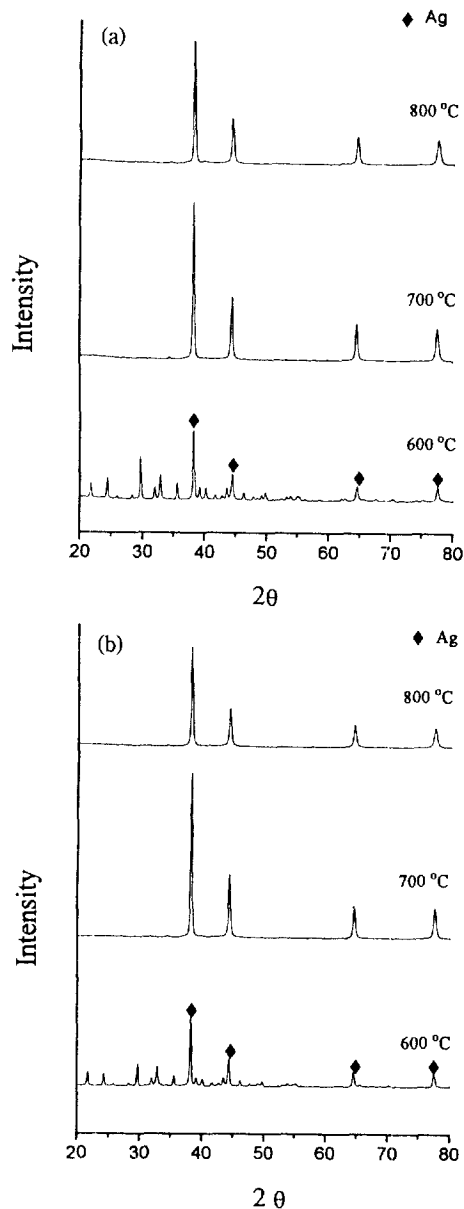


Fig. 2. XRD spectra of particles formed by FEAG process (0.5 mol/l, 60 torr).

(a) N_2 , (b) Air

2. 실험

본 연구에서 사용된 분무 열분해 장치인 FEAG process가 Fig. 1에 나타나 있다. FEAG process는 적절한 용액을 다공성의 유리 필터 위로 연속적으로 골고루 보내 주기 위한 pneumatic nozzle, 액적들이 발생하는 부분인 다공성 유리 필터, 액적들의 건조와 열분해를 위한 가열 부분, 입자 회수 장치, 액체 질소 트랩 및 진공 펌프로 구성되어 있다. FEAG process는 균일하고 미세한 유리 입자들을 소결시켜 기공의 평균 크기를 $25 \mu\text{m}$ 로 만든 5 mm 두께의 필터 밑에서 진공 (60 torr)을 걸어 주며 필터 위로 적절한 유량의 용액과 공기를 동시에 흘려주면 필터 기공의 벽에 얇은 용액의 막이 형성된다. 기공에 형성된 용액의 막은 운반 기체와 함께 필터의 기공을 통해서

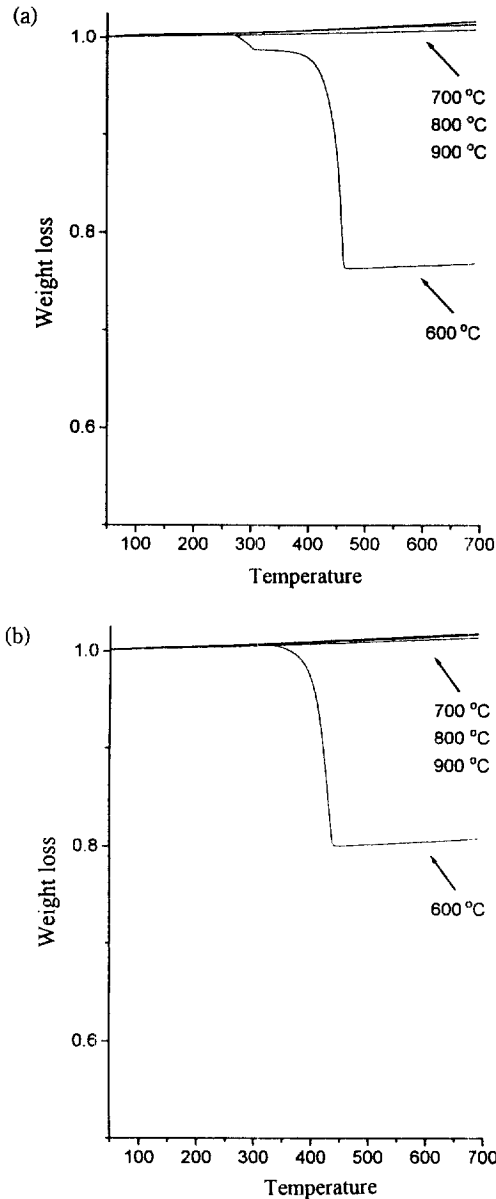
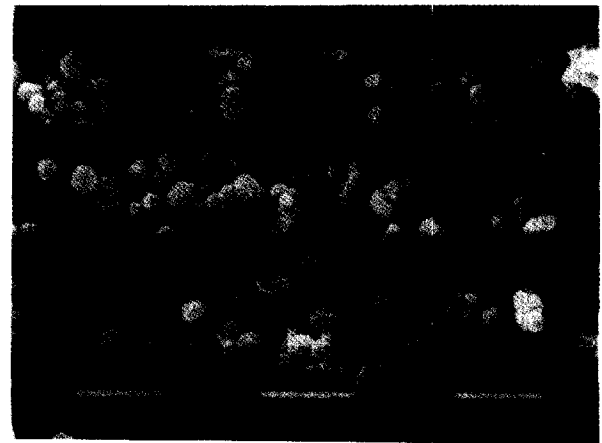


Fig. 3. TGA datas of particles formed by FEAG process(0.5 mol/l, 60 torr).

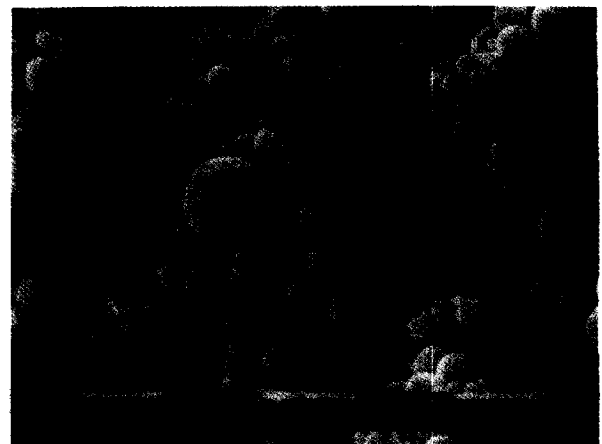
(a) N₂, (b) Air

필터 밑으로 이동하고, 필터의 끝 부분에서 용액과 공기가 동시에 팽창하면서 많은 기공으로부터 미세한 액적들을 발생시킨다. FEAG process에서의 자세한 액적 발생 기구는 참고문헌에 나와 있다[8]. FEAG process에서 발생하는 액적들은 필터 pore의 크기, 반응기 내의 압력, 용액 및 공기의 유량 등에 영향을 받으며, 발생하는 액적의 양은 필터의 크기 및 진공 펌프의 용량에 의해서 좌우된다.

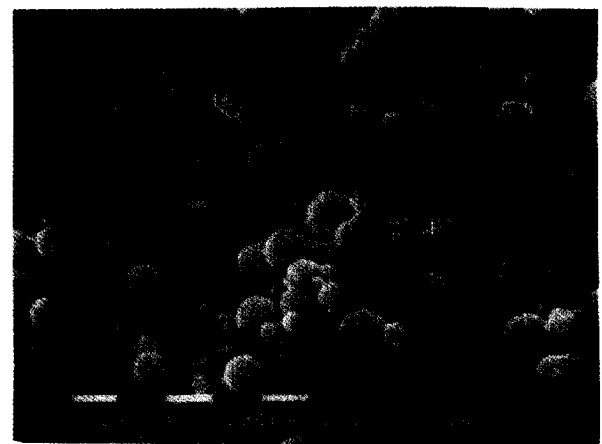
초음파 액적 발생 장치는 1.7 MHz의 가정용 가습기를 개조하여 사용하였고, 상압의 조건에서 입자들을 제조하였다. AgNO₃ 용액의 농도를 0.004에서 0.5 mol/l로 변화시키면서 입자들을 제조하였다. 반응기 온도는 600에서 900°C까지 변화시키면서 제조되는 입자들의 결정화도, 순도 및 형태 변화를 관찰하였다. FEAG process에서의 체류 시간은 반응기 온도 변화에 따라서 0.01에서 0.02초까지 변하였으며, 초음파 분무 열분해에서는 8 l/min의 운반 기체 유량에서



(a)



(b)



(c)

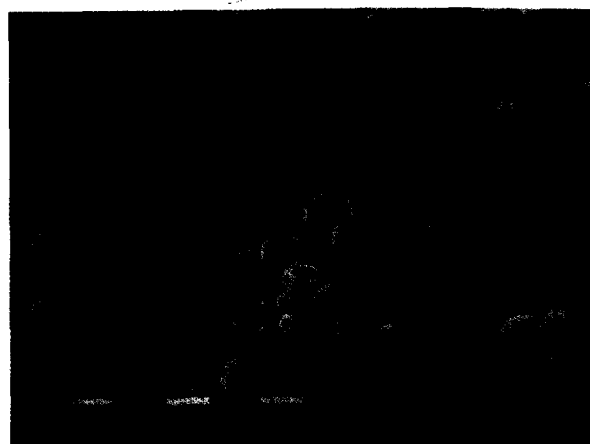
Fig. 4. SEM photographs of silver particles formed at different concentrations by FEAG process(800°C, 60 torr, air atmosphere).

(a) 0.004 mol/l, (b) 0.04 mol/l, (c) 0.5 mol/l

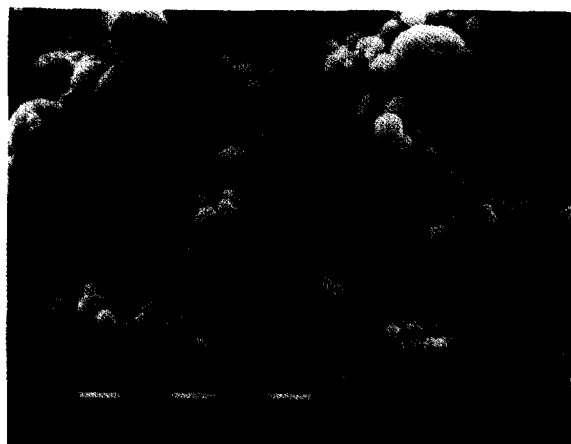
반응기 온도 변화에 따라서 1.1에서 1.5초까지 증가하였다. 운반 기체의 종류가 입자의 결정화도 및 형태에 미치는 영향을 보기 위해서 공기와 질소를 이용하여 입자들을 제조하였다. 제조된 입자들은 X-ray diffraction(XRD) 및 thermogravimetric analysis(TGA)를 이용해 입자들의 결정화도 및 순도를 결정하였고, scanning electron microscopy(SEM)를 이용하여 입자들의 크기 및 형태를 관



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM photographs of silver particles formed at different temperatures by FEAG process(0.5 mol/l, 60 torr, air atmosphere). (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C

찰하였다.

3. 결과 및 고찰

FEAG process에서 0.5 mol/l의 농도에서 질소와 공기 분위기에서 반응 온도에 따라 제조된 입자들의 XRD spectra가 Fig. 2(a)와 (b)



Fig. 6. SEM photograph of silver particles formed by ultrasonic spray pyrolysis(0.5 mol/l, 800°C, 760 torr, 8 l/min N₂ flow rate).

에 각각 나타나 있다. 운반 기체의 종류에 관계없이 600°C에서는 silver 결정과 미반응된 silver nitrate 결정들이 공존했으며, 700°C 이상에서는 순수한 silver 결정들이 얻어졌다. Fig. 3(a)와 (b)는 반응 온도에 따라서 제조된 입자들의 TGA 결과들이다. 600°C에서 제조된 입자들은 미반응된 silver nitrate가 분해되어 silver 금속으로 되면서 20% 정도의 무게 감소가 일어난 반면에 700°C 이상에서 제조된 입자들은 운반 기체의 종류에 무관하게 무게 감소가 일어나지 않았다. 이러한 입자들의 TGA 결과들은 XRD 결과들과 일치하며 0.01초의 짧은 체류 시간에서도 700°C가 silver nitrate가 silver 입자로 완전히 전환되기에 충분한 온도임을 보여준다.

FEAG process에서 800°C, 60 torr 그리고 공기 분위기에서 용액의 농도 변화에 따라서 제조된 silver 입자들의 SEM 사진들이 Fig. 4에 나타나 있다. 제조된 silver 입자들은 구형의 비교적 균일한 형태를 가지고 있으며 농도가 감소함에 따라 보다 균일한 입자 크기 분포를 가지고 있다. 공기 분위기에서 제조된 입자들과 비슷한 크기와 형태를 가진 입자들이 질소 분위기에서도 제조되었다. SEM 사진으로부터 구한 입자들의 평균 크기는 농도가 0.004에서 0.5 mol/l까지 증가할 때 0.22에서 0.72 μm까지 증가하였다.

하나의 액적으로부터 하나의 입자들이 제조되고, 입자들이 solid 하다고 가정했을 때 발생된 액적들의 평균 크기는 제조된 입자들의 평균 크기로부터 다음 식에 의해 계산이 가능하다.

$$d_{drop} = d_{particle} \times \left(\frac{\rho}{M \times C} \right)^{1/3} \quad (1)$$

여기서 M과 ρ는 각각 제조된 silver 입자의 분자량과 밀도이고 C는 용액의 농도이다. 0.5 mol/l의 용액으로부터 제조된 입자들의 평균 크기 0.72 μm 그리고 식 (1)에 의해 얻어지는 액적들의 평균 크기는 4.2 μm이다.

Fig. 5는 0.5 mol/l의 용액으로부터 공기 분위기에서 반응 온도 변화에 따라서 제조된 silver 입자들의 SEM 사진들이다. 600°C 이하의 반응 온도에서는 미반응된 입자들이 입자 회수 장치에서 서로 엉겨 붙어 있어 뚜렷하지 않은 형태를 나타내었다. 반면에 700°C 이상의 온도에서는 뚜렷한 구형의 형태를 가진 silver 입자들이 제조되었다. 제조된 silver 입자들의 평균 크기는 반응기 온도가 700°C에서 900°C까지 증가할 때 0.64에서 0.91 μm까지 증가하였으며, 900°C에서 제조된 입자들이 보다 넓은 크기 분포와 비균일한 입자 형

태를 가지고 있다. 질소 분위기에서 반응 온도 변화에 따라서 제조된 입자들도 공기 분위기에서 제조된 입자들과 비슷한 크기와 형태를 나타내었다. 이와 같이 같은 용액의 농도 조건에서 고온에서 크기 분포가 넓고 크기가 큰 입자들이 제조되는 것은 silver의 높은 증기압에 의해 기화된 silver 원자들이 다른 입자로 이동해서 성장하기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 그러나 이의 확인을 위해서는 정량적인 실험이 필요하다.

Fig. 6은 FEAG process에서 제조된 입자와 비교하기 위해서 0.5 mol/l, 800°C 및 상압의 조건에서 초음파 분무 열분해법에 의해서 제조된 silver 입자들의 SEM 사진이다. 입자들은 표면이 매끈한 구형의 형태를 가지고 있다. SEM 사진의 결과로부터 얻은 입자들의 평균 크기는 1.1 μm 이다. 입자들의 평균 크기와 식 (1)에 의해 얻어지는 초음파 분무 장치에서 발생하는 액적의 평균 크기는 6.4 μm 이다. 초음파 분무 열분해법에서 제조된 입자들의 평균 크기는, 같은 온도와 같은 농도에서 FEAG process에 의해 제조된 입자들의 평균 크기(0.72 μm)보다 크다. FEAG process에서는 초음파 분무 열분해법에서의 체류시간 1.2초 보다 짧은 0.02초 내에 보다 미세한 silver 입자들이 제조되었다. 이러한 결과는 식 (1)에 의해서 계산된 것처럼 액적의 평균 크기가 FEAG process에서 보다 미세하기 때문이다.

4. 결 론

Filter expansion aerosol generator(FEAG) process를 이용하여 silver nitrate 용액으로부터 submicron 크기의 silver 입자들을 제조하였다. 0.02초의 짧은 체류 시간에서도 공기와 질소 분위기에서 700°C 이상에서 순수한 결정의 silver 입자들이 제조되었다. 공기와 질소 분위기 하에서 용액의 농도가 0.004에서 0.5 mol/l까지 증가할 때 구형의 균일한 형태를 갖는 입자들이 제조되었으며 농도가 낮을수록 균일한 크기의 입자들이 제조되었다. 입자들의 평균 크기는 용액의 농도가 증가함에 따라 0.22에서 0.72 μm 까지 증가하였으며,

0.5 mol/l의 용액의 경우에 발생된 액적의 평균 크기는 4.2 μm 이었다. 반응기 온도가 700°C 이상에서 균일한 형태를 가지는 입자들이 제조되었으며, 60 torr의 저압 하에서 silver 입자들의 높은 증기압에 의해 기화된 증기들의 영향으로 높은 온도에서 보다 크고 분포가 넓은 입자들이 제조되었다. 0.5 mol/l 농도에서 FEAG process에서 제조된 입자들의 평균 크기는 보다 미세한 액적의 크기로 인해 같은 농도에서 초음파 분무 열분해법에 의해서 제조된 1.1 μm 보다 미세한 0.72 μm 의 입자들이 제조되었다.

참고문헌

1. Nagashima, K., Himeda, T. and Kato, A.: *J. Mater. Sci.*, **26**, 2477(1991).
2. Nagashima, K., Masayoshi, W. and Kato, A.: *J. Mater. Res.*, **5**(12), 2828(1990).
3. Kodas, T. T.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.*, **28**(6), 794(1989).
4. Pluym, T. C., Powell, Q. H., Gurav, A. S., Ward, T. L., Kodas, T. T., Wang, L. M. and Glicksman, H. D.: *J. Aerosol Sci.*, **24**(3), 383(1993).
5. Kato, A., Takayama, A. and Morimitsu Y.: *J. Chem. Soc. Jpn.*, **12**, 2342(1985).
6. Nagashima, K., Morimitsu, Y. and Kato, A.: *J. Chem. Soc. Jpn.*, **12**, 2293(1987).
7. Nagashima, K., Iwaida, T., Sasaki, H. and Kato, A.: *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1**, 17(1990).
8. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Aerosol Sci.*, **26**(7), 1131(1995).
9. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Mater. Sci.*, in press.
10. Sproson, D. W. and Messing, G. L.: *Ceramics International*, **12**, 3(1986).