

SiO₂ 나노입자의 불꽃반응에 의한 제조와 Epoxy Molding Compound에의 응용

장 희 동[†]

한국자원연구소 활용연구부
(1999년 7월 20일 접수, 1999년 10월 16일 채택)

Synthesis of Silica Nanoparticles by Flame Reaction and Application to the Epoxy Molding Compound

Hee Dong Jang[†]

Minerals Utilization and Materials Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejeon
(Received 20 July 1999; accepted 16 October 1999)

요 약

불꽃반응을 이용한 bench규모 에어로솔 반응기를 사용하여 Tetraethylorthosilicate(TEOS)로부터 실리카 나노입자들을 제조하였다. 반응변수의 조절에 의해 서로 다른 평균입자크기를 가지는 실리카 나노입자들을 제조한 후 Epoxy Molding Compound(EMC) 제조시 주입하여 EMC의 물리적 특성변화를 고찰하였다. 확산형 불꽃반응기에서 TEOS의 증발량 조절을 통해 평균입자크기가 10 nm에서 40 nm의 실리카 나노입자를 제조하였다. EMC의 중요한 물리적 특성인 spiral flow(S/F)와 bleed/flash(B/F)를 선정하여 그 특성 변화들을 살펴보았다. 본 연구에서 제조한 실리카 나노입자 중 평균입자크기가 20 nm인 분말이 생산현장에서 EMC 제조시 사용되는 SiCl₄로부터 제조된 실리카 나노입자를 대체할 수 있는 물리적 특성을 나타내었다.

Abstract – Silica nanoparticles were prepared from TEOS by the bench-scale aerosol reactor using the flame reaction. Silica nanoparticles having different average particle diameters were applied to measure the physical properties of Epoxy Molding Compound. Silica nanoparticles ranged from 10 to 40 nm were synthesized by changing the TEOS concentration in the diffusion flame. Spiral flow and bleed/flash of EMC were chosen as important physical properties which depend on the average particle size of silica nanoparticles. The results showed that silica particles less than 20 nanometer from the present study were very compatible with the commercial silica nanoparticles from SiCl₄ for the preparation of the EMC.

Key words: Synthesis, SiO₂ Nanoparticles, Epoxy Molding Compound

1. 서 론

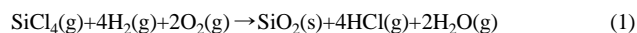
입자크기가 50 nanometer이하의 나노사이즈 초미립자들은 정밀화학공업 및 정밀요업분야에서 신소재로서 많이 활용되고 있다. 이러한 나노사이즈 금속 및 금속산화물 분말들은 신소재 물질로서 현재 여러 분야에서 사용되고 있으며 뛰어난 물리화학적 특성을 이용하고자 이에 대한 용도개발 연구가 기업, 연구소 및 대학에서 여러 학자들에 의해 계속 진행 중에 있고, 또한 미래에 용도와 수요가 크게 기대되는 재료이다[1].

나노사이즈 입자들은 분쇄방법에 의해서는 제조가 불가능하고 핵(nuclei)으로부터 성장시키는 방법에 의해서만 제조가 가능하다. 제조 방법으로는 크게 나누어 물리적 방법과 화학적 방법이 있다. 물리적 방법이란 금속을 가열하여 증발시킨 후 금속증기를 산소와 결합, 응축시켜 산화물형태의 나노입자를 만드는 방법이다. 화학적 방법은 금속화합물을 산화제와 반응시켜 산화 나노입자들을 얻는 방법으로서 반응에 참여하는 금속화합물의 상태에 따라 기상, 액상, 고상 반응법

으로 나누어지는데 어느 것이든 화학반응을 전제로 하기 때문에 자유에너지 변화가 음(negative)의 값을 가져야 하는 제한성이 있다. 물리적 방법에 의해 산화물 나노입자들을 제조하는 공정은 금속을 증발시키기 위해 많은 에너지를 필요로 하여 제조비용이 높고 생산성이 낮은 반면 고순도의 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 화학적 방법은 반응물질 또는 생성물질로부터의 오염이 되기 쉬운 단점이 있으나 제조비용이 낮고 생산성이 높은 장점이 있다[2].

실리카 나노입자는 독일의 Degussa사, 미국의 Cabot사 및 일본의 Ishihara사 등에서 생산되고 있다. 독일과 미국에서는 화학반응법 중 기상반응법에 의해 초미립 분말이 생산되고 일본에서는 화학반응법 중 기상반응법과 액상반응법 모두에 의해 생산되고 있다. 국내에서는 산화물 나노입자가 생산되지 않아 이에 대한 수요는 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

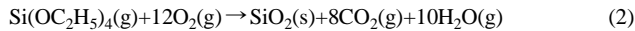
실리카 나노입자는 상업적으로 실리콘 염화물(SiCl₄)로부터 고온의 불꽃 반응에 의해 제조되며 그 반응식은 다음과 같다.



[†]E-mail: hdjang@kigam.re.kr

Ulrich와 Riehl[3], Zhu와 Pratsinis[4], 그리고 Cho 등[5]은 상기 반응시스템에서 실리카 나노입자 제조특성에 대하여 연구를 수행하였다. 또한 Ehrman 등[6]은 SiCl_4 , SiBr_4 , 그리고 hexamethyl disiloxane(HMDS)의 시료변화에 따른 입자 제조 특성을 고찰하였다.

실리콘 알콕사이드인 TEOS로부터 실리카 나노입자의 제조연구는 반응생성가스 중에 HCl과 같은 산성가스가 없어 여러 연구자들에 의해 연구되었으며 그때의 반응식은 다음과 같다.



Okuyama 등[7], Smolik와 Moravec[8], Seto 등[9] 및 장과 윤[10] 등은 전기로를 사용하여 기상에서 TEOS로부터 실리카 나노입자 제조연구를 수행하였다. 불꽃반응기를 이용하여 TEOS로부터 실리카 나노입자 제조는 Jang[11]에 의해 실험실규모의 기초 연구결과가 보고되었을 뿐이다.

실리카(SiO_2) 나노입자는 액상에서의 분산특성 및 점도특성이 뛰어나 페인트 및 실란트의 제조시 첨가되어 사용되고 있으며, 반도체용 웨이퍼의 연마제 및 광섬유 제조를 위한 원료로서도 사용되고 있다. 또한, 실리카 나노입자는 반도체 봉지제인 Epoxy Molding Compound(EMC)의 제조시 충전제로 사용되고 있으며 EMC는 외부의 모든 물리 화학적 영향에서 반도체 칩(chip)을 보호해 주는 역할을 한다. 반도체 산업의 급속한 성장에 힘입어 생산성 및 기능면에서 대응물인 금속이나 세라믹에 비해 우수한 EMC의 사용이 지속적으로 증가하고 있다. EMC는 주로 70-90 wt%의 충전제와 에폭시 수지로 구성되어 있다. 충전제 중 실리카 초미분체는 2 wt%가 사용되고 있으며 그 목적은 EMC의 주요한 물리적 특성인 spiral flow(S/F)와 bleed/flash(B/F)의 제어에 있다. EMC에 사용되는 실리카 초미분체의 입자크기에 따라 그 물리적 특성이 달라지는데 이에 대한 연구결과들은 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 bench 규모의 불꽃반응기를 이용한 기상화학반응법에 의해 평균입자크기가 다른 나노사이즈 실리카 초미분체를 제조한 후 그를 사용하여 EMC 제조시 나노사이즈 실리카 분말의 입자크기가 EMC의 물리적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. 나노사이즈 실리카 초미분체 제조 시험

실험에 사용한 시료는 Tetraethylorthosilicate(TEOS)를 사용하였으며 99.9%의 순도로서 (주)테크노무에서 생산되는 것을 사용하였다(Table 1). 실리카 초미분체의 제조를 위한 장치는 bench규모(SiO_2 15 g/hr)이며 확산형 불꽃반응기로 구성된 반응계를 설치하여 분말 제조 실험을 하였다. 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

액체상태의 시료인 TEOS는 2,000 ml 삼구 플라스크에 담아 heating mantle로 일정한 온도를 유지하면서 carrier가스인 알곤가스를 주입하여 반응기로 이송시켰다. TEOS 증기는 불꽃반응기의 버너부분으로 주입해야 하므로 알곤가스에 의해 이송되는 TEOS가 이송 중에

Table 1. Physical properties of Tetraethylorthosilicate(TEOS)

Formular: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$
Chemical family: Organic ester
Molecular weight: 208.33
Viscosity: 0.72 cps
Boiling point: 169 °C
Density: 0.936 gm/ml
Latent heat of vaporization: 54.9 cal/g
Vapor pressure: $\ln p = 19.3 - 5,555/T(\text{K})$
Flash point: 52 °C

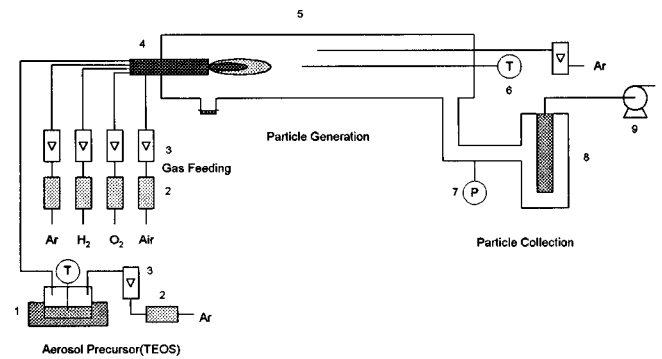


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus for the production of SiO_2 nanoparticles.

- | | | |
|--------------------|-----------------|-------------------|
| 1. TEOS evaporator | 4. Burner | 7. Pressure gauge |
| 2. Dehumidifier | 5. Quartz tube | 8. Bag filter |
| 3. Flowmeter | 6. Thermocouple | 9. Vacuum pump |

응축되지 않도록 연결관을 line heater로 감아 가열하였다. 반응기의 버너는 기존연구자[3, 4]의 확산형 불꽃반응기의 버너형태 및 크기를 참고하여 직경의 크기가 다른 5개의 sus관으로 구성된 새로운 형태의 버너를 설계해서 제작하였다. 5중관 구성은 안쪽 중심관으로부터 TEOS 증기와 알곤가스, 알곤, 수소, 산소, 공기의 순으로 가스가 주입되도록 구성하였고, 이때 노즐의 안쪽 중심관의 내경은 2 mm, 바깥쪽관의 외경은 3.4 cm이다. 불꽃의 온도는 R-type thermocouple을 이용하여 측정하였다. 불꽃의 온도는 수소가스의 유량과 공기 및 산소의 혼합비를 변화시켜 조절하였다. 반응기의 보호관으로는 직경 10 cm, 길이 100 cm인 석영관을 사용하였고, 불꽃반응에 의해 생성된 입자의 포집을 위해서 teflon계 여과포를 이용하여 제작한 bag filter를 사용하였다. Bag filter에 입자가 포집됨에 따라 증가되는 압력은 진공펌프를 연결하여 상압에 가까운 범위에서 조절하였다. Teflon계 필터는 280 °C 온도에서도 그 기능이 유지되는 재질로서 미국 듀폰사에서 생산되는 제품(TEFAIRE)을 사용하였다.

불꽃반응장치에 의한 입자 제조 실험은 다음의 순서와 같이 진행하였다. 첫째, 알곤, 수소, 공기 및 산소를 100 °C이상으로 예비가열 한 후 반응기 노즐부분으로 주입하여 불꽃을 형성시킨 후 일정한 반응온도 및 불꽃의 길이를 유지하였다. 둘째, 불꽃의 온도가 일정한 상태를 유지하면 TEOS의 evaporator로 carrier gas인 알곤을 주입하여 반응기 노즐부분으로 증기상의 TEOS를 주입시키면 반응이 시작되며 이때 생성된 입자들은 bag filter로 포집하였다.

기상반응에 의해 생성된 초미립 분말의 입자 모양, 크기 및 분포를 측정하기 위해 기존의 연구자들이 사용하는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, Philips, Model CM12) 촬영을 하여 분석하였다. 또한 BET(Micrometrics, Model ASAP 2000) 분석을 통해 분말의 비표면적을 구한 후 입자가 구형의 단일크기라는 가정하에 다음의 식에 의해 입자크기를 간접적으로 구한 후 투과전자현미경에서 측정한 입자크기와 비교하였다; $d_p = 6/(\rho_p \cdot A)$, 여기서 ρ_p 는 실리카의 밀도(g/cm^3), A는 비표면적(m^2/g). 생성된 분말의 결정형태는 XRD(X-ray Diffractometer, Rigaku Co., Model RTP 300 RC)를 사용하여 살펴보았다.

2-2. EMC의 물리적 특성 평가

EMC는 주로 70-90 wt%의 충전제와 에폭시 수지로 구성되어 있다. 충전제 중 2 wt%의 실리카 초미분체가 사용되는데 그 용도는 EMC의 주요한 특성인 spiral flow(S/F)와 bleed/flash(B/F)를 제어하는데 있다. 이에 본 연구에서 제조된 분말 중 평균입자크기가 10, 20, 40 nm

Table 2. Compositions for the preparation of epoxy molding compound (EMC)

Component	Weight %
ECON	12.15
Br-Epoxy	0.50
PN	6.24
Filler-1	60.40
Filler-2	15.10
Silica nanoparticles	2.00
Powder	0.50
Sb ₂ O ₃	2.00
Coupling agent	0.60
Wax-1	0.08
Wax-2	0.18
Carbon black	0.25
Phosphine	0.20

의 세 가지 분말을 사용하였을 때 제조된 EMC의 특성을 국내 EMC 제조 업체인 (주)고려화학의 중앙연구소에 의뢰하여 조사하였다.

실리카 나노입자의 평균크기 변화에 따른 EMC의 특성평가 시험에서 검토한 주요사항은 실리카 초미분체의 적용에 따른 EMC의 spiral flow(S/F)와 bleed/flash(B/F)의 특성비교에 그 기본을 두었고 그 세부적인 내용은 다음과 같다.

2-2-1. Spiral Flow(S/F)

EMC의 가장 기본이 되는 물성으로 반도체 칩을 봉지할 경우의 작업성 및 성형성(moldability)을 결정하는 인자이다. 이 값은 점도와 gel time에 관련되는 함수이나 동일한 수치점도와 촉매의 양에서는 filler의 조합에 따라 큰 차이를 보인다. S/F 값이 20 이상이면 EMC로 사용 가능함.

2-2-2. Bleed/Flash(B/F)

반도체 칩을 main board에 탑재할 때, solder의 lead에서 부착 및 bonding성과 관련되는 인자로서, 저분자량의 수지나 silane coupling 등이 mold의 작은 틈을 통하여 빠져 나와 lead에 얇게 coating되는 현상이다. 이로 인하여, flash를 제거하여 주는 deflash 공정이 요구되고, solder의 bond 성을 확보한다.

보통 S/F의 경우는 20-40 inch의 제품이 가장 많고, B/F는 0.5, 1.0, 2.0 mil에서는 최대 3.0 mm이하로 3.0 mil에서는 최대 10.0이하로 관리되고 있다.

상기와 같은 EMC의 특성조사를 위해 평균입자크기가 다른 실리카 초미분체를 원료에 배합조건(Table 2)에 맞추어 그 결과를 비교 분석하였다. EMC의 특성인 S/F와 B/F의 측정은 Fujiwa press를 사용하여 전 세계적으로 동일한 규격(EMMI)인 mold를 clamper 압력 1,200 psi, transfer 압력 750 psi, 측정 온도 175 °C에서 80초 동안 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

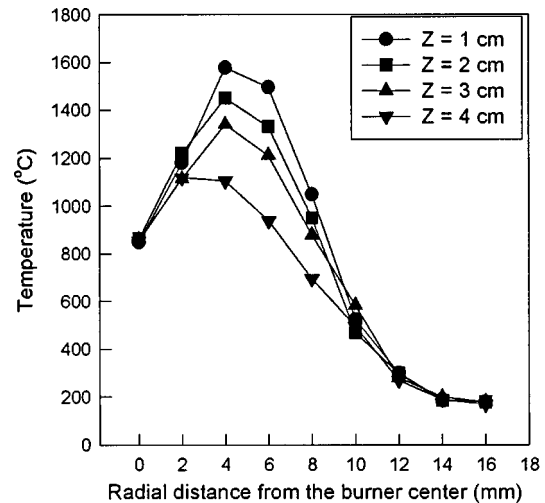
3-1. 나노사이즈 실리카 초미분체 제조

3-1-1. 확산형 불꽃반응기의 특성조사

TEOS 증기를 주입하지 않은 조건에서 5중관형태의 노즐로부터 형성되는 확산형 불꽃(diffusion flame)이 안정하고 불완전 연소가 일어나지 않는 연소 상태를 육안으로 확인 후 실리카 초미분체 제조 조건을 만족시키는, 즉 가스 중의 TEOS 농도를 유지할 수 있는 Table 3의 연소 조건에서 불꽃의 반경방향 및 축방향의 온도변화를 측정하였고 이 조건을 기준으로 하여 분말 제조 시험을 수행하였다. Table 3의 연소 조건에서 형성된 불꽃의 길이는 7 cm이었고 이때의 노즐 상

Table 3. Operating condition for the diffusion flame

Nozzle	Gas component	Gas flow rate
1st	Ar for TEOS vapor	1 l/min
2nd	Ar	10 l/min
3rd	H ₂	6 l/min
4th	O ₂	15 l/min
5th	Air	40 l/min

**Fig. 2. Temperature profiles of the diffusion flame at the condition of Table 3.**

(Z=axial distance from the burner outlet)

단 불꽃의 반경방향(0-16 mm, 2간격) 및 축방향(1, 2, 3, 4 cm)에 따른 온도 분포 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 불꽃의 온도는 버너 중심에서 850 °C 정도의 온도가 일정하게 유지되었으며 중심으로부터 반경방향으로 4 mm부근에서 최고온도(1,600 °C)를 나타내다가 4 mm 이상에서는 점차 온도가 감소하였고, 또한 축방향 온도 분포는 1 cm 높이에서 최고 온도를 나타내었고 높이가 증가함에 따라 온도가 점차 감소(1,100 °C, 4 cm)함을 알 수 있었다. 이상의 불꽃 특성결과를 기초로 하여 실리카 분말제조 시험을 수행하였다.

3-1-2. 실리카 초미분체 제조시험

기상반응에서 입자생성 및 성장시 입자의 크기를 제어하는 여러 변수들 중 반응물질의 초기농도 조절이 가장 중요한 역할을 한다. 반응물질 초기농도가 높을수록 기상반응에서는 단위 부피당 핵들의 수농도가 높아져 응집에 의한 입자의 성장이 활발하게 진행되어 큰 입자가 생성된다[12].

실리카 분말 제조시 가스 중의 TEOS의 농도를 변화시켜 생성되는 분말의 입자크기를 조절하기 위해서 두 가지 방법을 적용하였다. 첫 번째는 Table 3의 일정한 불꽃온도를 유지하는 조건(수소, 산소, 공기 및 알곤 유량이 고정된 조건)에서 운반기체(carrier gas)인 알곤의 유량이 일정한 상태에서 TEOS의 증발온도를 변화시켜 가스 중의 TEOS의 농도를 조절하는 방법을 사용하였고, 두 번째는 첫 번째의 경우와 거의 동일(전체 가스 유량이 고정)하나 TEOS 증발용기의 온도를 일정하게 유지하면서 주입되는 운반기체의 유량을 조절하였다. 상기 두 가지 방법에 의해 반응원료물질인 TEOS의 초기농도 변화에 따른 생성 분말의 입자크기변화 및 시간당 생성량의 변화를 조사하였다. 전술한 두 경우 모두 증발용기 내에 TEOS증기가 항상 포화되어 있어야 하는 전제가 우선 되어야 하나, 본 연구에서는 TEOS의 증기압 데이터로부터 상기 조건을 만족시키는 범위에서 실험하였다.

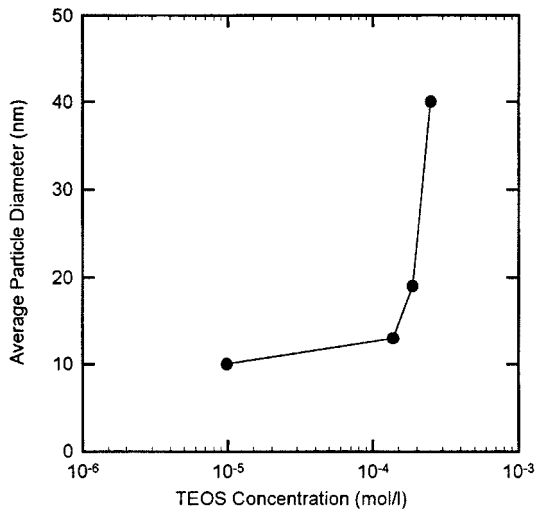


Fig. 3. Effect of TEOS concentration on the average diameter of silica nanoparticles.

(Maximum flame temperature: 1,600 °C, Total gas flow rate: 71 l/min)

이에 첫 번째 방법에 의한 분말 제조시험으로서 Table 3에 나타난 실험 조건에서 형성된 불꽃의 온도를 유지하면서 TEOS 증발조의 온도를 변화(120-150 °C)시켜 증발량을 조절하여 TEOS의 초기농도 변화에 따른 입자크기 변화 및 생성량의 변화를 조사하였다. Fig. 3에는 반응온도, 반응물의 체류시간이 일정한 실험 조건에서 TEOS의 농도 변화에 따라 생성된 실리카 분말의 입자 크기(BET 분석 결과로부터 구한 크기) 변화를 나타내었다. TEOS의 농도는 반응기로 주입되는 전체가스 중의 mol농도를 나타내었고 Jang[11]의 연구결과를 참고하여 그 범위를 설정하였다. TEOS의 농도가 0.98×10^{-5} 에서 2.50×10^{-4} mol/l로 증가할 때 생성된 실리카 분말의 평균입자크기 변화를 BET 분석 결과 10 nm에서 40 nm로 증가하였다. TEOS의 농도가 비교적 낮은 농도범위(0.98×10^{-5} mol/l ~ 1.40×10^{-4} mol/l)에서는 농도의 증가에 따라 입자크기가 크게 변하지 않았으나 TEOS의 농도가 조금 높은 구간(1.40×10^{-4} mol/l ~ 2.50×10^{-4} mol/l)에서는 입자크기 변화의 폭이 크게 증가하였는데 이에 대한 명확한 해석을 위해 계속적인 연구가 요구되었다. Fig. 4에는 상기 조건에서 생성된 입자들의 전자현미경 사진을 나타내었는데 생성된 입자의 크기가 반응물질의 농도 증가에 따라 증가함을 알 수 있었고 이때 평균 입자크기는 BET 분석결과보다 조금 작았는데 이는 BET 분석시 입자들의 일부 응집체들이 큰 단일 입자로 간주된 것으로 생각되었다. 생성된 분말의 입자크기분포는 비교적 균일하였으나 TEOS의 초기농도가 1.88×10^{-4} mole/l인 조건에서는 부분적으로 큰 입자가 존재하였는데 균일한 입자크기분포를 유지하기 위한 기술 개발이 요구된다. Fig. 3의 조건에서 생성되어 회수한 실리카 분말의 양은 시간당 15 g 이상이었으며 분말 회수시 반응기 벽 및 백필터에서 손실된 양을 고려하면 30% 정도 생산량이 증가할 것으로 판단되었다. 생성된 나노사이즈 실리카 분말의 결정형을 조사하기 위해 XRD분석을 한 결과 본 연구에서 실험한 조건에서는 무정형(amorphous)의 실리카 분말이 얻어졌음을 알 수 있었다.

TEOS의 초기농도를 조절하기 위한 두 번째 방법으로 TEOS의 증발온도를 120 °C로 일정하게 유지한 후 Table 3의 조건에서 TEOS 증발조로 주입되는 알곤의 유량을 1.0, 1.5, 2.0 l/min로 증가시켜 비슷한 농도 범위에서 실험하였다. 알곤의 유량이 증가시 TEOS증기의 농도 증가 효과 외에 버너 중심에서 분출되는 가스의 선속도(linear velocity)가 증가하여 불꽃내부에서의 TEOS의 체류시간이 작아져 입자크기가

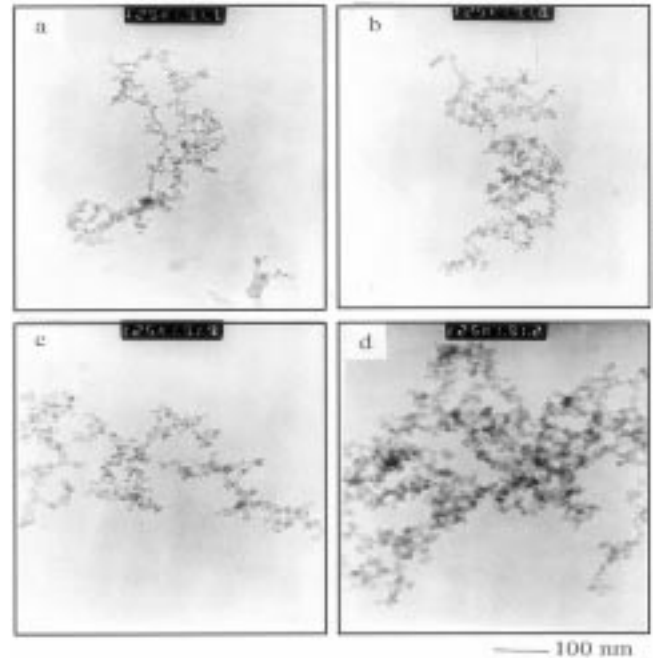


Fig. 4. TEM pictures of silica nanoparticles collected from four different TEOS concentrations.

(a: 9.5×10^{-6} , b: 1.40×10^{-4} , c: 1.88×10^{-4} , d: 2.50×10^{-4} mol/l)

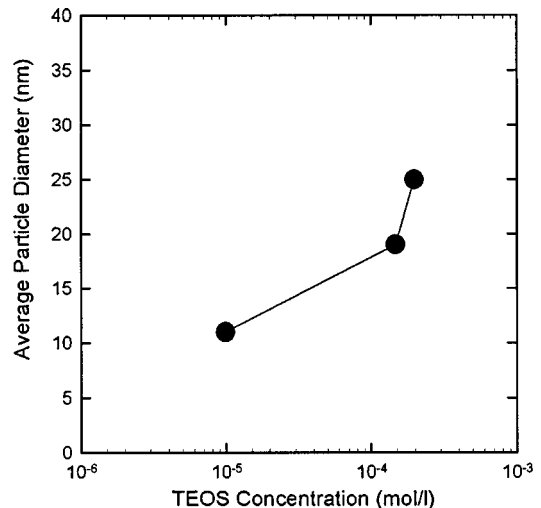


Fig. 5. Effect of TEOS concentration on the average diameter of silica nanoparticles.

(TEOS evaporation temperature: 120 °C, Ar: 10 l/min, H₂: 6 l/min, O₂: 15 l/min, air: 40 l/min)

첫 번째 방법에서 제조한 분말의 입자크기 보다 작아질 것으로 예측되었다. Fig. 5는 불꽃의 온도가 일정하게 유지되는 조건하에 TEOS 증발조로 주입되는 알곤의 유량의 변화에 의한 TEOS의 농도변화에 따라 생성된 실리카 분말의 입자의 크기 변화를 나타내었다. TEOS의 농도가 0.98×10^{-5} 에서 1.97×10^{-4} mol/l로 증가할 때 생성된 실리카 분말의 평균입자크기 변화를 BET 분석 결과 10 nm에서 25 nm로 증가하였다. 상기 두 가지 방법에 의한 분말 제조 시험 결과를 비교해 보면 예측한 것과는 달리 두 번째 방법에 의해 제조된 분말의 평균입자크기가 첫 번째 방법에 의해 제조된 분말의 평균입자크기보다 조금 큰 것을 알 수 있었고 크기분포도 전자현미경 분석 결과 조금 더

Table 4. Effect of particle size of silica powders on the S/F and B/F of EMC

Sample		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
S/F(inch)		22.0	29.0	34.0	22.0	36.5
B/F	0.5 mil	0.5	0.5	3.0	0.2	4.0
(mm)	1.0 mil	1.0	0.5	3.5	0.2	4.5
	2.0 mil	1.0	1.5	3.5	0.5	4.5
	3.0 mil	10.0	9.0	10.5	8.0	11.0

—Remark: Silica nanoparticles of 10, 20, 40 nm in average diameter prepared in the present study were used in S-1, S-2, and S-3, respectively. Fumed silica was used in S-4, and no silica nanoparticles were used in S-5.

불균일한 것을 알 수 있었다. 이는 운반기체의 유량이 증가하여 체류 시간이 감소하여도 계속 층류(laminar flow) 영역에 포함되어 그 영향이 크게 미치지 않은 것으로 생각되었고, 크기 차이에 대한 해석은 계속적인 연구가 수행되어야 할 것으로 생각되었다.

상기 두 종류의 실험결과를 분석해 보면 증발용기의 온도를 조절하여 TEOS의 초기농도를 변화시켜 분말을 제조하는 것이 작고 균일한 분말을 얻을 수 있다고 판단되었다. 또한, 실리카 나노입자의 제조를 위한 최적조건은 분말의 용도에 따라 입자의 크기가 다르기 때문에 현재로서는 불꽃의 연소조건을 최적화한 상태에서 일정한 크기의 분말을 제조하는 기술 개발이 우선되어야 한다고 판단되었다.

3-2. 실리카 나노입자의 특성평가

전술한 EMC의 특성결과를 Table 4에 나타내었다. 시료 중 S-1, S-2 및 S-3는 본 연구에서 제조한 시료로서 평균 입자크기가 10, 20, 40 nm 이다. S-4는 현재 EMC 제조시 현장에서 사용되는 fumed silica이고, S-5는 실리카 나노입자가 배합되지 않은 시료이다. Table 4에서 보면 실리카 나노입자는 비표면적이 크고 density가 낮아 S/F를 저하시키는 경향이 있다. 본 실험의 결과에서도 실리카 나노입자를 적용하지 않은 것(S-5)에 비해 S/F가 현저하게 저하되는 양상을 보이고 있다. 그러나, 시판품인 폼드실리카에 비해서 흐름성이 양호한 결과를 보였다. B/F에 미치는 영향을 보면 실리카 나노입자를 적용한 모든 배합이 적용하지 않은 배합(S-6)에 비하여 현저한 B/F 억제효과를 보였으나, 폼드실리카에 비하면 그 효과가 다소 적음을 알 수 있었다. S-1, 2의 경우 흐름성의 저하가 적고 B/F의 억제효과가 커 기존의 EMC에 사용되는 분말(입자크기 20 nm의 폼드실리카)의 대체가 가능함을 알 수 있었고, S-3의 경우는 실리카 나노입자를 적용하지 않은 배합과 큰 차이를 보이지 않는다는 것을 알 수 있었는데 이는 입자크기가 다소 큰 이유로 인한 특성 저하라고 생각되었다. 이로부터 S-3의 분말을 제외하고는 모두 EMC 제조시 관리 규격내에 존재하였음을 알 수 있었고 평균입자크기가 20 nm의 분말인 S-2의 분말이 EMC제조에 첨가제로서 가장 적합함을 알았다.

4. 결 론

5중관으로 구성된 bench규모의 확산형 불꽃반응기를 사용하여 TEOS로부터 실리카 나노입자의 제조 및 응용시험을 하였다. 실리카 나노입자의 크기 조절을 위해서 TEOS의 농도 변화 시험을 증발용기의 온도제어 및 증발용기에 주입되는 알콘의 유량변화의 2가지 방법으로 수행한 결과 두 방법 모두 TEOS 농도 증가에 따라 생성된 분말의 입자크기는 증가하였고 분포는 비교적 균일하였으나 알콘 유량 변화 시에 생성된 분말의 입자 크기가 조금 크게 나타났다. 생성된 분말의 최소크기는 10 nm이었고 최대크기는 40 nm로서 나노사이즈의 분말이었다. 본 연구를 통해 제조된 분말의 응용시험을 위해 평균입자크기가 10, 20, 40 nm의 나노사이즈 분말을 반도체 봉지제인 EMC(Epoxy Molding Compound)의 충전제에 적용 시험한 결과 시판품인 폼드실리카에 비해 (S/F)값이 양호한 결과를 보였고, B/F값에 미치는 영향을 보면 입자크기 40 nm 분말을 제외하고는 관리 규격내에 들었으나 본 연구에서 제조한 분말 중 평균 입자크기가 20 nm이하인 분말이 EMC 제조시 충전제로서 사용이 가장 적합함을 알았다.

감 사

본 연구의 전자현미경 분석 및 특성평가를 위해 많은 협조를 해주신 자원(연)의 남철우 박사님과 고려화학 중앙연구소의 전재휘 선임연구원님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Rice, R. W.: *AIChE J.*, **36**, 481(1990).
2. Siegel, R. W.: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 559(1991).
3. Ulrich, G. D. and Riehl, J. W.: *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 257(1982).
4. Zhu, W. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, **43**, 2657(1997).
5. Cho, J., Kim, J. and Choi, M.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **41**, 435 (1997).
6. Ehrman, S. H., Friedlander, S. K. and Zachariah, M. R.: *J. Aerosol Sci.*, **29**, 687(1998).
7. Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, H., Yamamoto, S., Wu, J. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: *AIChE J.*, **32**, 2010(1986).
8. Smolik, J. and Moravec, P.: *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 387(1995).
9. Seto, T., Hirota, A., Fujimoto, T., Shimada, M. and Okuyama, K.: *Aerosol Sci. Technol.*, **27**, 422(1997).
10. Jang, H. D. and Yoon, H. S.: *J. Korea Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 901 (1997).
11. Jang, H. D.: *Aerosol Sci. Technol.*, **30**, 477(1999).
12. Friedlander, S. K.: "Smoke, Dust and Haze," Wiley, New York(1977).