

초임계 유체를 이용한 전자재료용 초미립자 제조

Fabrication of ultrafine powder for electronic materials

by Supercritical Fluid

임 대 영* 배재대학교 공과대학 무기재료공학과

Dae-Young Lim* Dept. of Inorganic Materials Engineering

College of Technology PaiChai University

◁ 서론 ▷

분말은 세라믹스의 최종물성을 결정하는 출발원료이므로 분말의 성질인 고순도일 것, 화학적으로 균질할 것, 미분말일 것, 입자분포가 균일할 것 등이 요구되는데 이러한 요구에 부응하기 위해 졸-겔법등의 습식화학법이 많이 연구되어 있지만 용액반응이 갖는 여러 가지 문제점을 해결하기 위해 가수분해를 직접 초임계 상태에서 행하여 미세한 결정질 분말을 얻고자 하였다.

전자 세라믹스 제조공정을 개선하고 좋은 물성을 지닌 분체를 제조하고자

하였다.

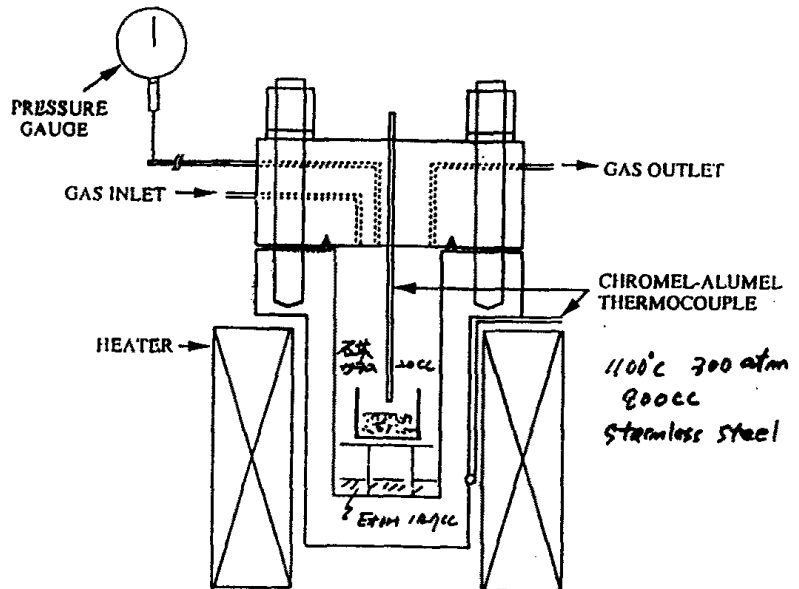


Fig.1 Schematic drawing of the autoclave for Supercritical treatment.

◁ 실험방법 ▷

Alkoxide를 출발원료로 하여 ethanol에 용해시키고 가수분해가 매우 빠르기 때문에 액체로서 CH_3COOH 를 첨가한 후 Autoclave 안에서 ethanol를 용매로 하여 265°C , 7.3MPa 의 초임계 조건하에서 2시간 유지시켰다.

400°C , 300atm 에서 stainless steel로 특수 제작된 Autoclave를 이용하여 ethanol를 초임계 상태로 유지시키면서 이때 ethanol의 분해시 생성되는 물을 이용하여 가수분해하였다.

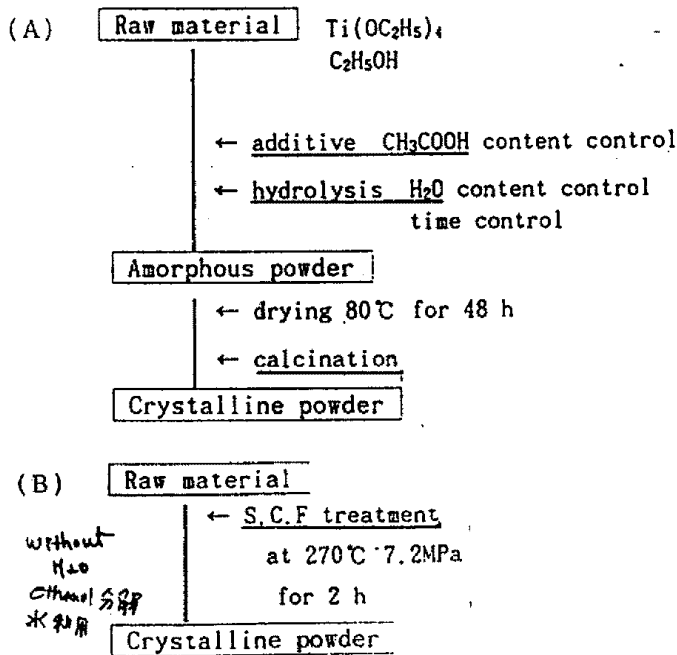
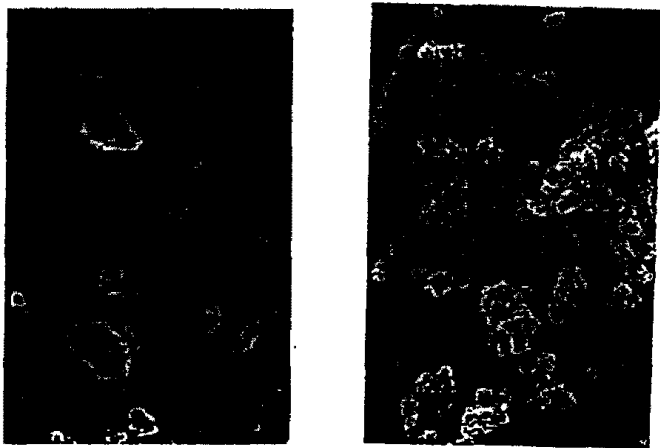


Fig.2 Preparation procedure of TiO_2 powders by sol-gel method (A) and Supercritical fluid method (B).

◁ 결과 및 고찰 ▷

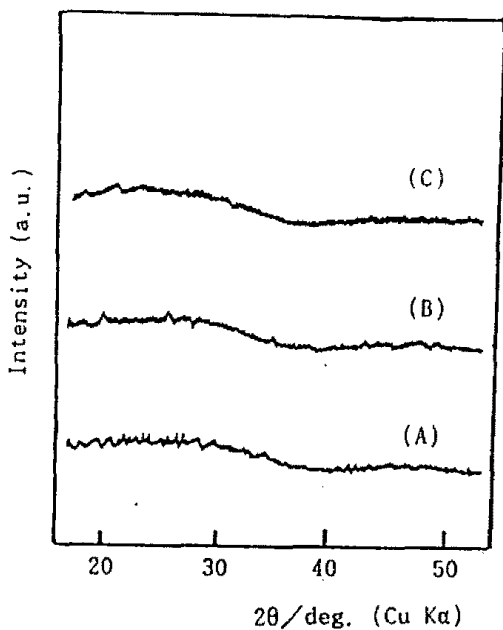
Fig.3은 CH_3COOH 의 첨가와 가수분해 시간 조절에 따른 졸-겔법에 의해 제조된 분말의 SEM 사진으로 초산양의 증가와 시간의 증가에 따라 입자의 형상이 좋지 못하다는 것을 알 수 있었다. 졸-겔법으로 합성된 분말의 XRD 결과이다(Fig.4). 가수분해 속도에 관계없이 모두 비정질이었다. Fig.5는 초임계 유체법으로 합성된 TiO_2 분말로 조건에 관계없이 전부 결정 분말을 얻었다. 초임계 유체법으로 얻어진 분말의 SEM 결과(Fig.6)로 입자의 형상이 구형이고 치밀함을 볼 수가 있었다. Fig.7는 TG-DTA 결과로 졸-겔법으로 얻어진 분말은 C-H bond인 유기물의 제거에 따른 peak와 상전이에 따른 peak를 볼 수 있었고 반면에 초임계 유체법으로 얻어진 분말은 감량의 변화가 없고 결정질인 것을 알 수 있었다.



(A) 2μm (B)

Fig.3 SEM micrographs of powders prepared by sol-gel method from $Ti(OC_2H_5)_4 + 71.3 \text{ mol } C_2H_5OH + 40 \text{ mol } H_2O$ with CH_3COOH and hydrolysis time control.

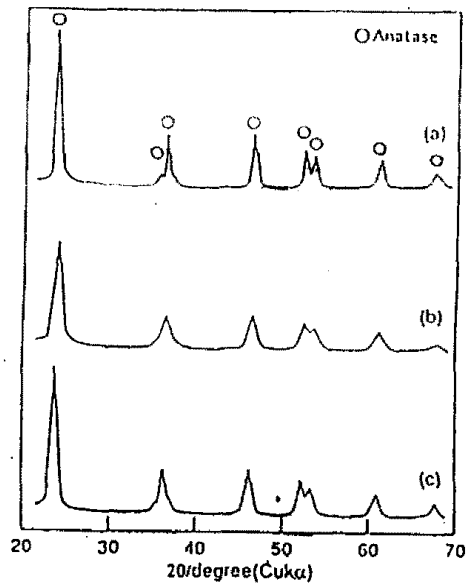
(A) with 1.79ml of CH_3COOH and hydrolysis for 3.5 min
 (B) with 3.59ml of CH_3COOH and hydrolysis for 10 min



全部非晶質

Fig.4 X-ray diffraction patterns of powder synthesized by sol-gel method with hydrolysis time control.

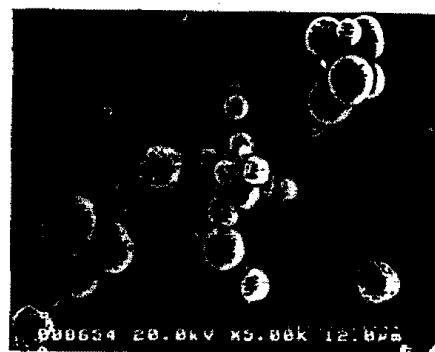
(A) $Ti(OC_2H_5)_4 + 71.3 \text{ mol } C_2H_5OH + 40 \text{ mol } H_2O$ with hydrolysis for 10 sec
 (B) $Ti(OC_2H_5)_4 + 71.3 \text{ mol } C_2H_5OH + 40 \text{ mol } H_2O + 1.79 \text{ ml } CH_3COOH$ with hydrolysis for 3.5 min
 (C) $Ti(OC_2H_5)_4 + 71.3 \text{ mol } C_2H_5OH + 40 \text{ mol } H_2O + 3.59 \text{ ml } CH_3COOH$ with hydrolysis for 10 min



全部結晶質

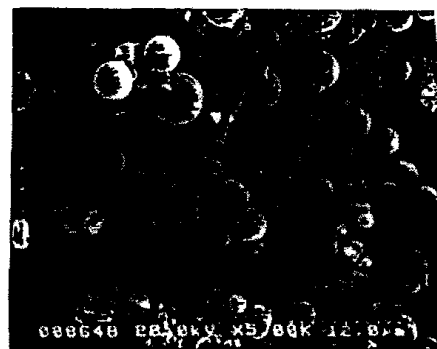
Fig.5 X-ray diffraction patterns TiO_2 powder synthesized by supercritical fluid using ethanol at the condition of 265°C and 7.3MPa. for 2hr.

(a) $Ti(OC_2H_5)_4$
 (b) $Ti(OC_2H_5)_4 + 1.795 \text{ mole } CH_3COOH$
 (c) $Ti(OC_2H_5)_4 + 3.59 \text{ mole } CH_3COOH$



(A) 12μm

球形変化
緻密



(B)

Fig.6 SEM micrograph of particles obtained in ethanol Supercritical Fluid at the condition of 265°C, 7.2MPa for 2h from $Ti(OC_2H_5)_4$ added to 1.795ml CH_3COOH (A) and 3.59ml CH_3COOH (B).

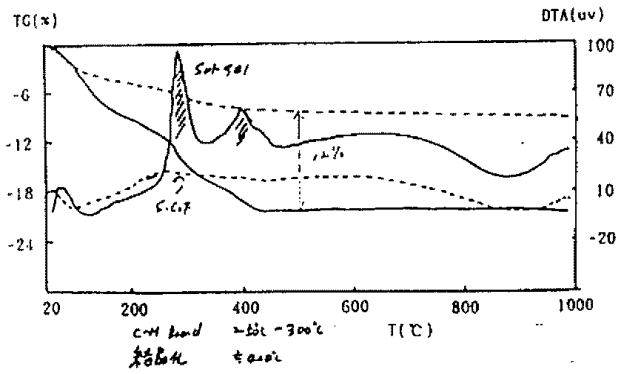


Fig.7 TG-DTA curves for powders obtained by sol-gel method and in ethanol Supercritical Fluid from $Ti(OC_2H_5)_4 + 71.3ml C_2H_5OH + 40ml H_2O$ added to $1.79ml CH_3COOH$.
 (————) powder of sol-gel method
 (-----) powder of Supercritical Fluid method treated at $265^\circ C, 7.2MPa$ for 2h

◁ 결론 ▷

얻어진 분말은 모두 구형의 결정질이 었다. 초임계 유체를 이용한 본 실험에서는 용매인 ethanol이 기체상태에서 분해하고 그때 생성되는 물이 균일하게 분산하고 더욱더 이 물이 기체상태에서 반응하므로 가수분해 후 20nm 정도의 1차입자의 구형 미분말 응집체를 얻었다.