

전기폭발법에서 SMPS를 이용한 Cu 나노분말의 실시간 입자특성평가

이창우 · 맹덕영* · 박중학* · 유지훈 · 이재성 · 이창규* · 김흥희*

한양대학교 재료화학공학부

*한국원자력연구소 원전재료 동적손상평가 연구실

In-situ Particle Characterization of Cu Nanopowder using Scanning Mobility Particle Sizer in Pulsed Wire Evaporation Method

Chang-Woo Lee, Duk-Young Maeng*, Joong-Hark Park*, Ji-Hun Yu, Jai-Sung Lee,
Chang-Kyu Rhee* and Whung Whoe Kim*

Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791 Korea

*Nuclear Materials Technology Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

(Received 18 July 2003 ; Accepted form 9 August 2003)

Abstract Synthesis and characteristics of Cu nanopowder were considered by in-situ characterization method using SMPS in pulsed wire evaporation process. With increasing pressure in chamber, particle size and degree of agglomeration increased by increase of collision frequency. Also, it was found from the XRD analyses and BET measurements that crystallite size and particle size decreased with elevating applied voltage. However, SMPS measurements and TEM observation revealed the increase of particle size and degree of agglomeration with increase of applied voltage. These results suggested that particle growth and agglomeration depend on overheating factor in chamber at the early stage and thermal coagulation in filtering system during powder formation until collection.

Keywords : Pulsed wire evaporation, SMPS, Overheating factor, Coagulation

1. 서 론

최근 전자 및 반도체 산업분야에서 요구하는 분말은 복합적인 기능이 부여된 극미세, 단일분포의 전도성 나노분말로서 초고순도의 무응집 상태로 제조하여 고부가가치를 이루는 것에 초점을 맞추고 있다¹⁻³⁾. 하지만 금속 나노분말의 경우에는 화학적으로 매우 불안정하므로 산화나 불순물에 의한 오염 등의 문제를 일으키게 되어 원료가공, 합성, 입자의 분산, 중간처리 및 가공공정에 많은 제한이 따른다. 이를 위하여 분말의 제조시 입자의 미세화뿐만 아니라 분말이 요구특성을 만족할 수 있도록 미세구조와 특성을 제어하고 대량생산이 가능한 공정기술을 확보하는 것이 매우 중요하다.

상기한 금속나노분말의 미세구조와 특성의 제어 그

리고 대량생산의 요구조건을 만족할 수 있는 최적의 공정으로서 최근 전기폭발법이 보고되고 있다^{4,11)}. 전기폭발법은 고밀도의 대전류가 금속와이어를 통과할 때, 저항발열에 의해 와이어가 미세한 입자나 금속증기 형태로 폭발하는 현상을 이용하여 나노분말을 합성하는 방법으로 타공정에 비해 저렴하고 1~50 μsec 의 시간동안 $10^4\sim 10^6$ K의 높은 온도를 유지할 수 있는 장점이 있다. 또한 와이어 전체의 동시기화를 통하여 원재료의 조성을 갖는 분말의 합성이 가능하며, 와이어에 공급되는 에너지의 양을 조절함으로써 분말의 평균입도를 제어할 수 있다. 전기폭발법은 챔버내의 분위기를 조절함으로써 금속분말 이외에도 각종 세라믹, 합금, 화합물 또는 복합분말들을 제조할 수 있으므로 고강도 세라믹, 미세기공 필터, 고온구조재료, 센서, 촉매, 전지, 수소저장재료 등과 같은

다양한 첨단재료의 제조에 그 응용이 기대되고 있다. 하지만 상기한 여러 가지의 장점에도 불구하고 장비의 구조가 복잡하고 입자의 생성과 분말의 형성시 입자의 거동변화를 공정조건에 따라서 연속적으로 조사하기가 어려운 점 등이, 분말의 응집 및 특성을 제어하는 과정에 있어서의 단점으로 지적되고 있다.

이에 본 연구에서는 전기폭발법에서 각 공정단계에서의 분말형성기구를 규명하고 공정변수와 분말특성간의 상관관계를 조사함으로써 분말의 미세구조를 제어할 수 있는 방안을 제시하였다. 상기한 공정상의 단점을 극복하기 위하여 전기폭발법에 scanning mobility particle sizer(SMPS)를 이용한 실시간 입자 특성평가법을 적용하였으며¹²⁻¹⁵⁾, 우수한 전도성 재료인 Cu 나노분말을 제조함과 동시에 요구특성을 만족하는 공정조건을 확립하고, 각 공정단계별 분말형성 거동의 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

그림 1에서는 Cu 나노분말의 제조를 위한 전기폭발 장치와 실시간 입자특성평가를 위한 SMPS 장치를 나타내었다. 지름 0.4 mm의 Cu 와이어를 wire feeding mechanism(WFM)에 의하여 반응챔버 내부에 있는 내부전극에 88 mm의 일정한 길이만큼 연속적으로 공급하였다. 고전압의 펄스파워에 의한 에너지가 Cu 와이어를 순간적으로 가열하여 와이어 표면에서부터 금속원자들을 증발시킨 후, 챔버안의 불활성 가스 분위기(N_2)에서 증발된 금속원자들을 응축시켜 분말을 제

조하였다. 공정변수는 분말의 제조시, 충돌율 및 체류시간에 의한 분말의 특성변화, 특히 입도와 입도분포에 많은 영향을 미치는 챔버내의 압력과 인가전압을 선택하였다. 제조된 나노분말은 강제 순환되어 반응챔버 밀부분에 있는 관을 타고 완충용기(buffer tank) 쪽으로 이동한다. 금속와이어가 폭발할 때 와이어의 온도는 순간적으로 금속이 가지고 있는 끓는점 이상으로 가열되기 때문에, 분말형성과 동시에 열역학적으로 불안정한 분말들은 서로간의 인력에 의해 응집이 되기 시작한다. 이를 방지하기 위하여 내부가 비어있는 완충용기를 반응관과 포집기 중간에 설치하여 N_2 가스와 함께 강제순환되는 분말들이, 용기 내부에서 발생하는 와류에 의해 응집되지 않도록 하였다.

실시간 입자특성평가는 진공탐침자를 완충용기와 포집기 사이에 설치하여 최대한 분산된, 입자들을 SMPS로 유입시켜 실시하였다. 또한 분말특성 분석을 위하여 분말의 유입시 진공탐침자와 SMPS 사이에 충돌포집기를 설치하여, 각각의 공정조건에 따른 분말을 연속적 그리고 실시간으로 포집한 뒤, XRD 분석과 BET 측정을 실시하였다. SMPS로 유입된 입자들은 DMA(differential mobility analyzer) 내에서 일정한 입자크기로 분급하였고, 분급된 입자들의 개수농도는 CPC(condensation particle counter)에서 측정하였다. 입자의 분급과 개수농도의 측정범위는 DMA의 내부원통과 외부원통 사이의 전압을 10~10825 V 사이에서 변화시킴으로써 10 nm~805 nm로 지정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 챔버내 압력에 의한 분말특성의 변화

그림 2는 인가전압이 일정할 때(26 kV), 각 압력조건에서 제조한 Cu 나노분말의 실시간 입자특성평가 결과를 나타내고 있다. 그림에서 Cu 나노분말은 압력과는 무관하게, 챔버내의 압력이 증가할수록 평균 입도가 증가하였다. 실제로 입도분포곡선으로부터 Cu 나노분말의 평균입도를 구한 결과, 챔버내의 압력이 1.4 atm, 1.7 atm 그리고 2.0 atm일 때, 각각 94 nm, 112 nm 그리고 144 nm를 나타내었다. 따라서 챔버내 압력이 증가할수록 관내에서 입자간의 충돌율 단위 시간동안 입자들이 일정면적을 때리는 횟수로서 분

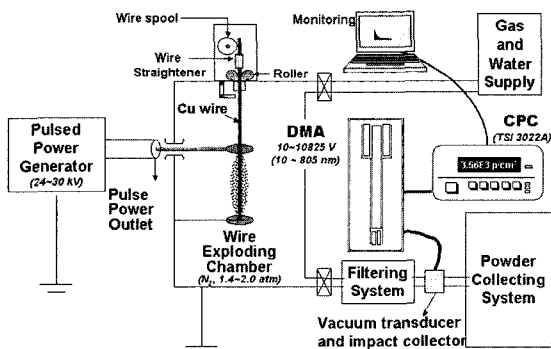


Fig. 1. Schematic diagram of pulsed wire evaporation system for synthesis of Cu nanopowder and scanning mobility particle sizer (SMPS) for in-situ particle characterization.

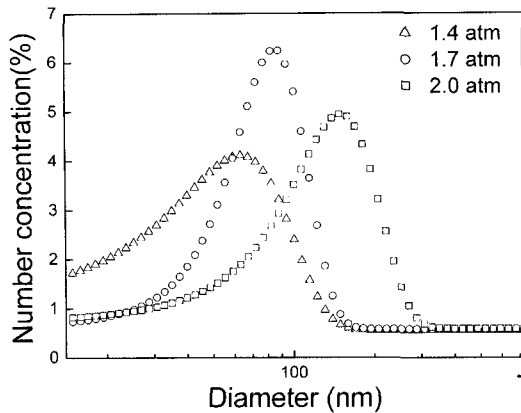


Fig. 2. Particle size distributions of Cu nanopowders synthesized at 1.4 atm, 1.7 atm and 2.0 atm of pressure condition in reaction chamber under 26 kV of applied voltage.

연구에서는 입자간 충돌횟수로 나타냄- 이 증가하여 입자의 성장과 응집체 형성이 더욱 활발하게 일어났음을 알 수 있다. 일반적으로 기상반응에서 반응기체의 분자나 합성된 반응종의 cluster간의 충돌율은 반응속도에 큰 영향을 주며, 결과적으로 균질핵생성 성장에 의해 생성되는 입자의 크기 및 분말의 응집상태에 많은 영향을 주게 된다¹⁵⁻¹⁷⁾. 이에 본 공정조건과 같이 단일성분의 N_2 가스를 분위기 및 수송기체로 사용한 경우, 일정한 전압조건에서의 충돌율은 챔버내의 압력에 의하여 좌우되므로, 압력증가에 따른 입자성장 및 응집이 일어난 것을 알 수 있다. TEM을 이용하여 관찰한 Cu 나노분말의 미세구조에서(그림 3), 입자의 형태는 대부분이 구형이며, 평균입도와 입자간 응집도는 압력이 증가함에 따라서 증가하였

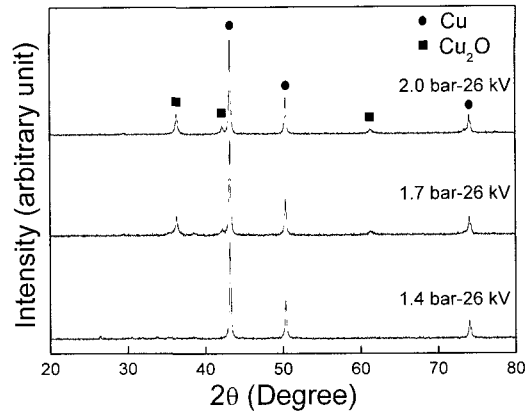


Fig. 4. XRD patterns of Cu nanopowders synthesized at 1.4 atm, 1.7 atm and 2.0 atm of pressure condition in reaction chamber and Cu oxide layer formed during SMPS measurement under 26 kV of applied voltage.

다. 그림에서 챔버내의 압력이 낮은 경우에도 조대한 입자들이 존재하며, 압력이 증가할수록 입자의 표면에 존재하는 미세입자의 수가 증가함을 볼 수 있다. 이는 챔버내 압력에 따른 체류시간의 변화를 통하여 판단할 수 있다. 즉, 압력이 낮은 경우에는 충돌율이 감소하지만, 입자의 체류시간이 증가하여 합체에 의한 입자성장 및 응집현상이 활발하게 일어난다. 반대로 압력이 높은 경우에는 입자간 충돌율은 높지만 체류시간이 감소하므로 입자성장 및 응집체 형성 과정에 참여하지 못한 미세입자의 개수가 증가하게 된다. 그림 4는 각각의 압력조건에서 제조된 분말의 XRD 패턴을 나타내고 있다. Cu 주피크의 반가폭을 측정한 결과, 반응압력이 증가할수록 반가폭이 감소하여 Cu 입자의 결정크기가 증가하였음을 확인하였

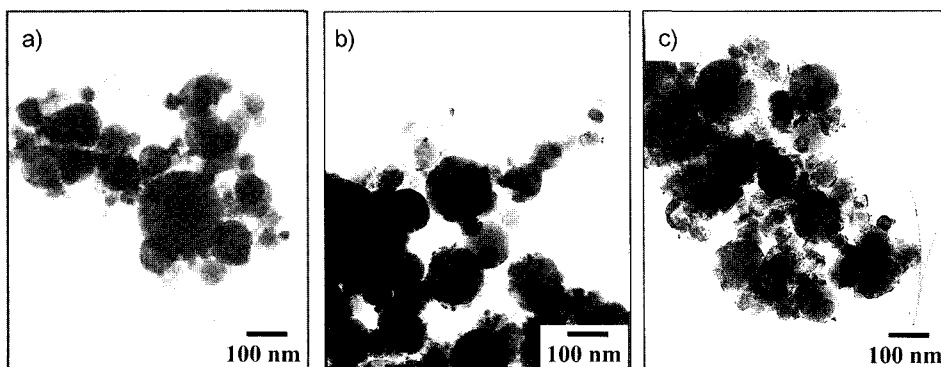


Fig. 3. TEM micrographs of Cu nanoparticles synthesized at a) 1.4 atm, b) 1.7 atm and c) 2.0 atm of pressure condition in reaction chamber under 26 kV of applied voltage.

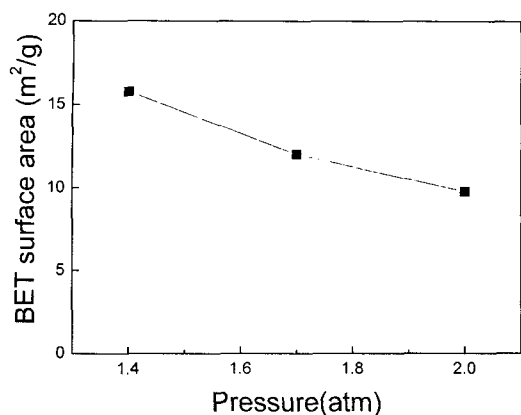


Fig. 5. Dependence of Cu nanoparticles on pressure in reaction chamber represented by change of surface area.

다. 이를 바탕으로 Cu 주피크의 반가폭을 Scherrer 식에 대입하여 각 분말의 결정크기를 계산한 결과, 압력이 1.4 atm, 1.7 atm 그리고 2.0 atm일 때, 각각 28 nm, 31 nm 그리고 36 nm를 나타내었다. 또한 XRD 패턴에서 반응압력이 증가할수록 Cu_2O 상의 피크가 관찰되어, 제조된 분말 내에서 Cu_2O 상의 부피 분율이 증가하는 것을 알 수 있었다. SMPS를 이용한 실시간 측정 시, 진공탐침자로부터의 입자유입은 외부로부터 공급되는 기체(air)의 빠른 유속에 의한 압력차이로 인하여 이루어진다. 따라서 전술한 Cu 산화물의 피크는 실시간 특성평가동안 Cu 나노입자 표면에서의 산화반응으로 생성된 산화층의 것으로 해석된다. 또한, 질소흡착법을 이용하여 측정한 각 분말의 비표면적 변화를 나타낸 결과에서(그림 5), 압력이 증가함에 따라 비표면적이 감소하여 SMPS 측정 및 XRD 분석결과에서와 마찬가지로 Cu 나노입자의 평균입도가 증가하였음을 알 수 있었다.

3.2. 인가전압에 의한 분말특성의 변화

챔버내의 압력이 1.4 atm으로 일정할 때, 인가전압의 변화에 따른 분말의 SMPS 측정결과를 나타내었다(그림 6). 그림으로부터 인가전압이 증가할수록 Cu 나노분말의 입도분포곡선은 평균입도가 증가하는 방향으로 이동하여, 입자의 성장과 응집이 일어났음을 알 수 있다. 각각의 곡선으로부터 평균입도를 구한 결과, 인가전압이 24 kV, 26 kV, 28 kV 그리고 30 kV일 때 평균입도는 각각 96 nm, 94 nm, 126 nm, 그리고 162 nm를 나타내었다. 기존의 연구에 의하면,

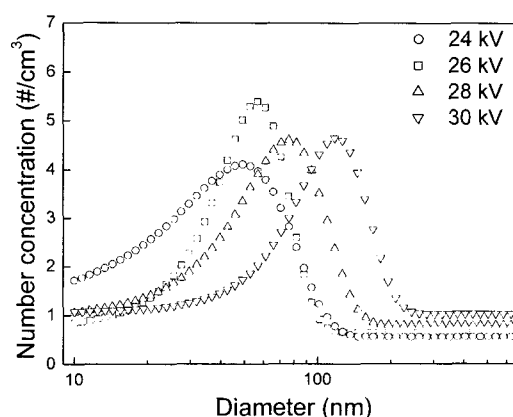


Fig. 6. Particle size distributions of Cu nanopowders synthesized at 24 kV, 26 kV, 28 kV and 30 kV of applied voltage under 1.4 atm of pressure condition in reaction chamber.

전기폭발법에서는 인가전압이 증가함에 따라서 overheating factor(또는 superheat)-와이어에 인가된 에너지와 금속와이어를 가열하고 증발시키는데 필요한 에너지의 비가 증가하므로 생성입자의 크기는 감소하는 것으로 알려져 있다^{4,7,18)}. 최근 Kwon 등은 전기폭발법을 통하여 미세한 Al 분말을 제조하였으며 와이어 폭발에 대한 인가전압과 폭발물질의 승화 에너지 비를 조절함으로써 평균입도 100 nm 이하의 입자를 제조할 수 있음을 보고하였다⁶⁾. 그의 연구결과에서, 인가전압이 증가함에 따라 Al 입자의 크기는 더욱 미세해졌으며, 균일한 입도분포를 얻을 수 있었다. 또한 인가전압이 낮은 경우에는 총 폭발공정 시간이 증가하여 입자의 성장이 일어났다. 하지만, 이와는 반대로 본 연구에서의 SMPS 측정결과는 인가전압이 증가하면서 평균입도가 증가하였다. 이는 동일한 충돌율을 갖는 일정한 압력조건에서 인가전압이 증가할 때, 관내에서는 열적합체 현상에 의하여 입자성장 및 응집체 형성이 활발하게 일어나기 때문이다. 기존의 보고에 의하면 전기폭발법에서 와이어 폭발시의 챔버내의 온도는 15,000~20,000 K에 이르는 것으로 알려져 있다^{7,11)}. 이는 반응챔버가 냉각수와 순환가스에 의하여 냉각됨에도 불구하고, 열에너지는 순환기체인 N_2 에 의하여 관내에 전달되므로 가스와 함께 이동하는 Cu 나노입자들은 합체과정에 의하여 계속 성장하고, 응집체를 형성할 수 있음을 의미한다. 따라서 챔버내에서 일어나는 입자생성의 초기단계에서는 인가전압이 증가함에 따라서 overhea-

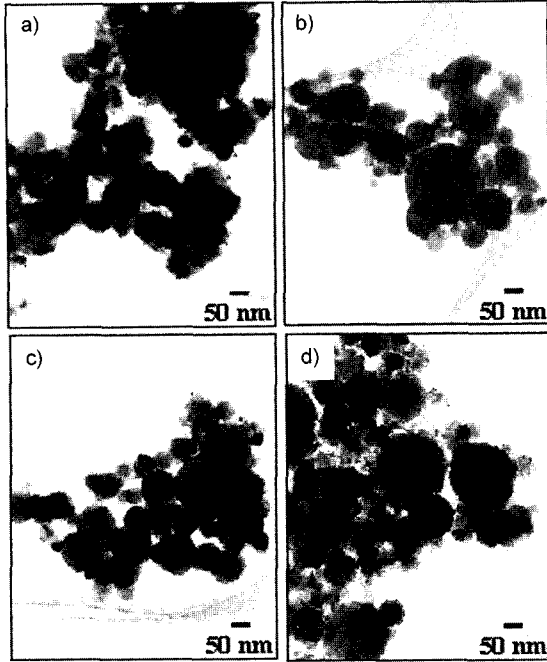


Fig. 7. TEM micrographs of Cu nanoparticles synthesized at a) 24 kV, b) 26 kV, c) 28 kV and d) 30 kV of applied voltage under 1.4 atm of pressure in reaction chamber.

ting factor가 증가하여, 생성되는 입자의 크기는 감소하지만, 반응관내에서 입자간 합체과정에 의하여 일어나는 분말형성 단계에서는 온도증가에 따른 입자간 열적합체에 의한 입자의 성장과 응집이 활발하게 이루어졌음을 알 수 있다. 그림 7에서는 다양한 전압 조건에서 생성된 Cu 나노분말의 미세구조를 나타내었다. 생성입자의 형태는 인가전압의 변화와는 무관하게 모두 구형이었다. 그림으로부터 전압이 증가할수록 조대한 입자의 수가 증가하여 입자간 응집이 활발하게 진행되었음을 볼 수 있다. 이는 앞서 SMPS 측정결과에서 전술하였듯이, 인가전압이 증가함에 따라 입자간의 소결현상이 활발하게 진행되고, 기체분자운동량이 증가함에 따른 열적합체 현상으로부터 기인한 결과임을 알 수 있다.

한편, 그림 8과 9에서는 인가전압의 변화에 따른 생성분말의 XRD 회절패턴과 BET 측정을 통하여 얻은 각 입자의 비표면적 변화를 나타내고 있다. 인가전압의 변화를 통하여 제조한 Cu 나노분말의 XRD 분석에서도 Cu₂O상과 CuO상의 피크가 발견되어, SMPS 측정시 충돌포집기에서 포집된 Cu 나노분

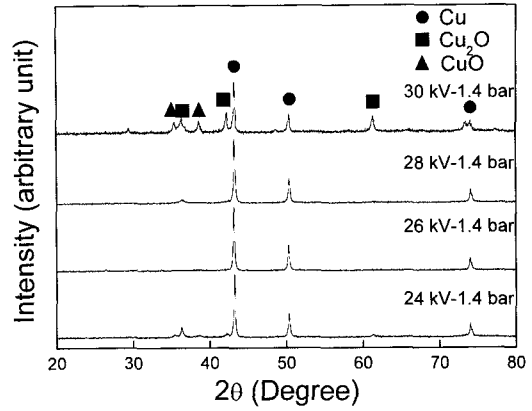


Fig. 8. XRD patterns of Cu nanopowders synthesized at 24 kV, 26 kV, 28 kV and 30 kV of applied voltage and Cu oxide layer under 1.4 atm of pressure condition in reaction chamber.

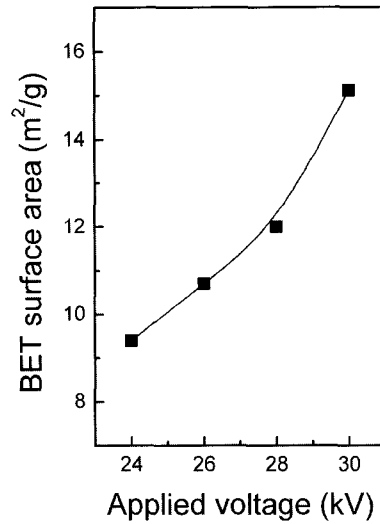


Fig. 9. Dependence of Cu nanoparticles on applied voltage represented by change of surface area.

말들이 외부공급기체(air)에 의하여 산화막이 형성 되었음을 알 수 있었다. 각 Cu 주피크의 반기폭을 Scherrer 식에 대입하여 결정크기를 계산한 결과, 인가전압이 24 kV, 26 kV, 28 kV 그리고 30 kV일 때 각각 42 nm, 36 nm, 34 nm 그리고 29 nm를 나타내어 인가전압이 증가함에 따라서 생성입자의 결정크기가 감소하였다. 그림 9에서는 인가전압이 증가함에 따라서 입자의 비표면적이 증가하여 XRD 분석결과와 마찬가지로 Cu 나노분말의 평균입도가 감소하였다. 따라서 XRD 분석과 BET 측정으로부터 얻은

결과들은 인가전압과 overheating factor가 증가하면서 감소하는 결정입도 및 평균입도의 경향을 나타내어, 챔버내의 분말특성이 overheating factor에 의하여 영향을 받고 있음을 나타내고 있다.

4. 결 론

전기폭발공정에서 공정변수인 챔버내의 압력과 인가전압의 변화를 통하여 Cu 나노분말의 특성을 제어하였고 분말의 제조시 SMPS를 이용한 실시간 입자 특성평가를 실시하여 공정조건 최적화의 가능성을 조사하였다. 먼저 챔버내의 압력을 변화시킨 결과, 챔버내 압력이 증가할수록 충돌율이 증가하고, 체류시간이 감소하여 분말의 평균입도, 응집도가 증가하였다. 또한 인가전압을 변화시킨 결과, 챔버내에서 생성된 입자의 결정입도, 평균입도는 감소하였으나, 관내에서는 입자간 열적합체 현상이 활발하게 진행되어 조대한 입자 및 응집체의 수가 증가하였다. 따라서 전술한 본 연구의 여러 결과, 특히 SMPS를 이용한 실시간 입자특성평가 및 분말특성평가 결과로부터, 전기폭발 공정에서는 챔버내에서와 관내에서의 입자특성이 각각 overheating factor와 열적합체 현상에 의존하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 나노핵심기술개발 사업의 일환인 고기능성 나노분말소재 핵심기술 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

1. S. Ayyappan, R. S. Gopalan, G. N. Subbanna and C. N. R. Rao: *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 398.

2. S. Bandyopadhyay and D. Chakravorty: *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 2719.
 3. J. H. Park and S. J. Lee: *J. the Korean Ceram. Soc.*, **31** (1994) 381.
 4. Y. A. Kotov, I. V. Beketov, T. I. Demina, A. M. Murzakaev, O. M. Samatov, G. Schumacher and R. Böhme: *J. Aerosol Sci.*, **26** (1995) S905.
 5. Y. S. Kotov and O. M. Samatov: *Nanostruc. Mater.*, **12** (1999) 119.
 6. Y. S. Kwon, Y. H. Jung, N. A. Yavorovski, A. P. Ilyin and J. S. Kim: *Scripta Mater.*, **44** (2001) 2247.
 7. Y. H. Jung, J. S. Kim, Y. S. Kwon, J. S. Kim and G. H. Rim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **9** (2002) 73.
 8. Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin and G. H. Rim: *Appl. Surf. Sci.*, **211** (2003) 57.
 9. Q. Wang, H. Yang, J. Shi and G. Zou: *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001) 503.
 10. Q. Wang, H. Yang, J. Shi and G. Zou: *Mater. Sci. and Eng. A*, **307** (2001) 190.
 11. F. Tepper: *The Int. J. Powder Metall.*, **35** (1999) 39.
 12. J. H. Yu, J. S. Lee and K. H. Ahn: *Scripta Mater.*, **44** (2001) 2213.
 13. J. H. Yu, S. Y. Kim, J. S. Lee and K. H. Ahn: *Nanostruc. Mater.*, **12** (1999) 199.
 14. S. Y. Kim, J. H. Yu and J. S. Lee: *Nanostruc. Mater.*, **12** (1999) 471.
 15. C. W. Lee, J. H. Yu, S. S. Im, S. H. Yun, J. S. Lee and Y. H. Choa: *Korean J. Mater. Res.*, **13** (2003) 328.
 16. W. C. Hinds: *Aerosol Technology*, John Wiley and Sons Inc., New York (1982).
 17. S. Sivaram: *Chemical Vapor Deposition*, Van Nostrand Reinhold International Thompson Publishing Inc., New York (1995).
 18. N. A. Yavorovsky and Y. A. Kotov: *Phizika I khimiya obrabotki materialov (Physics and Chemistry of Material Processing)*, **4** (1978) 24.