

대기압 플라즈마를 이용한 미세입자의 표면개질

정순화, 박상민, 강방권*, 김상돈
KAIST 생명화학공학과, 플라즈마트(주)*

Surface Modification of Fine Powders by Atmospheric Pressure Plasma in a Circulating Fluidized Bed Reactor

Soon Hwa Jung, Sang Min Park, Sang Done Kim, Bang Kwen Kang[†]
Dept. Biomolecular & Chemical Engineering, KAIST, [†]Plasmart Inc.

서론

플라즈마 공정은 기존의 방법으로는 반응성을 확보하기 힘든 화학반응을 매우 용이하게 활성화시킬 수 있으며, 대부분이 습식 방법으로 이루어진 기존 공정에 비하여 경제적/환경적으로 우월한 반응 시스템을 구축할 수 있다. 플라즈마 방식의 표면처리는 공정이 간단하고 부산물이 거의 없으며 재료 자체 물성의 손상이 가장 적은 방법이며 사용하는 가스의 종류에 따라 재료를 원하는 방향으로 개질할 수 있다. 또한 플라즈마 처리는 출력, 가스유속, 처리시간 등의 다양한 변수들을 독립적으로 조절할 수 있으므로 폭넓은 처리조건 하에서 물성의 최적화를 도모할 수 있다.

대기압 플라즈마는 진공설비를 필요로 하는 기존의 저압 플라즈마에 비하여 설비, 공정이 간단하고, 연속적인 공정 구축이 가능하다. 그리고 증기압이 높은 입자에서부터 고무, 껌과 같은 부드러운 입자까지 다양한 형태, 크기, 성상의 재료를 처리할 수 있다. 따라서, 대기압 플라즈마 공정 기술은 기존 공정에 비해 투자 및 운영 비용이 절감되고 조업이 간편하므로 응용분야가 매우 넓어 산업계에 미치는 경제적/기술적인 파급효과가 매우 큰 기술이다.

미세 입자의 플라즈마 처리기술은 로타리 킬른, 스프레이 타입, 유동층으로 대표되는 입자처리용 반응기에 관한 연구가 일본과 유럽 지역에서 활발하게 이루어지고 있으며, 입자의 연속적인 처리, 균일성을 높이는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 입자를 연속적으로 처리하는 공정을 연구하고 있는 대표적인 연구 그룹으로는 일본의 Kogoma group (대기압 플라즈마)[1]과 스위스의 ph. Rudolf von Rohr group (저압 플라즈마)[2]이 있다.

미세 입자의 표면개질은 유기-무기 복합체, 새로운 촉매의 제조, 입자의 소결 등의 powder technology 분야에서 중요한 기술로서 인식되고 있다. 화학증착법(CVD)은 코팅분야에서 잘 정립된 기술이며 유동화 기술은 입자를 다루는 정통적인 방법이다. 이 두 기법의 결합을 통하여 혁신적이고, 각 연구 분야에 유연하게 적용할 수 있으며 경제성 있는 입자처리 기술을 모색할 수 있을 것이다. 유동층과 플라즈마를 결합한 기술은 비교적 최근에 연구되고 있는 기술 분야이다. 유동화 공정과 플라즈마가 결합된 기술은 대략적으로 다음과 같은 기술들이 주를 이루어 왔다[3].

(1) 저압조건($1-3 \times 10^3$ Pa)에서 마이크로 웨이브 (Microwave, m.w.) 또는 radio frequency (rf) 플라즈마를 유동층과 결합하는 기술

(2) 대기압 조건에서 Arc (d.c.) 플라즈마 제트 및 스파우트 베드 형태로 조업하는 기술
저압조건의 플라즈마 기술은 균일한 glow 를 형성하는 반면 진공의 제약을 가지며, 대기압 조건의 jet 플라즈마는 불균일하며 한편으로 열플라즈마에 가까운 성상을 가지므로 화학공정에 손쉽게 이용하기 어려운 측면이 있다. 따라서 본 연구에서는 대기압 조건에서 균일한 플라즈마를 생성시키고, 이를 순환 유동층 기술[4]과 결합하여 입자의 표면개질에 응용하고자 하였다.

실험

플라즈마 표면처리 시스템은 CFB 반응기, 반응기체 및 monomer 주입부, 플라즈마 전극, 플라즈마 matching network 로 이루어진다. 반응기는 상승관 (18mm-OD, 900mm-high), 사이클론, 비기계적 벨브인 룩실과 downcomer (18mm-ID)로 구성된 순환유동층 반응기이다.

Fig. 1은 상승관 바깥부분에 설치한 플라즈마 전극의 개략도를 나타내었다. 그림에서와 같이 플라즈마 전극은 링 타입의 전극을 교차로 rf power 부분과 접지 부분에 연결시켰다. 전극 링과 링사이의 간격은 2mm이며 CFB 반응기의 상승관은 quartz로 만들어져서 dielectric barrier의 역할을 한다. 플라즈마 생성을 위하여 rf power generator (Eni, OEM, 1.2kW) 및 auto matching network (뉴파워플라즈마) 을 사용하였다.

플라즈마 생성을 위한 carrier gas 는 고순도의 He, Ar (99.999%)을 사용하였다. He과 Ar의 비율을 조정하여 플라즈마가 가장 안정적이며 부피가 커지는 조건을 구하였다. 실험에 사용된 carrier gas의 총유량은 10slm 으로 고정하였다. 반응 monomer 는 SiO₂의 전구체로 사용되는 TEOS (Aldrich)를 사용하였다. Monomer 인 TEOS는 He 기체 일부분을 통과시켜 증발된 monomer를 동반하여 주입할 수 있도록 하였다. monomer의 주입농도는 증발하는 온도, He 기체의 유속으로 조절하였다. TEOS의 응축을 막기위하여 기체가 주입부까지 열선으로 온도를 70도로 유지하였다. TEOS의 분해를 돕고 증착된 물질의 성분 중에서 탄소의 영향을 줄이기 위하여 산소기체를 사용하였다.

실험에 사용된 입자는 알루미나 ($d_p = 100 \mu\text{m}$, $\rho_s = 956 \text{ kg/m}^3$, Aldrich)로서 증착실험의 모델 입자로 사용하였다. 반응기체에 의하여 상승관 하부에서 상부로 수송된 알루미나 입자는 사이클론에서 기체와 분리되고, 고체 재순환부 (룩실과 downcomer) 를 거쳐 반응영역으로 다시 주입된다. 고체순환량은 disk valve를 이용하여 측정하였으며 상승관내의 고체의 solid holdup 은 마노메타를 이용하여 측정하였다.

플라즈마가 방전이 될때, rf 전극과 접지전극간의 breakdown voltage 를 알아보기 위하여 고전압 probe (*1000, Tektronix)를 이용하여 측정하였고 그 값을 oscilloscope (Tektronix)로 읽어들었다.

ESCA, IR, SEM을 통하여 알루미나 입자의 표면 변화를 살펴보았다.

결과 및 토론

일반적으로 균일한 플라즈마 글로우 방전은 고진공의 조건에서만 가능하였다. 하지만, Fig 1과 같은 형태의 전극을 이용하여 대기압하에서 균일한 플라즈마 글로우를 생성하였다. 플라즈마 방전의 조건은 (1) He 을 플라즈마 기체로 이용하였고 플라즈마의 glow를 강화하기 위하여 Ar 을 첨가하였다. (2) 플라즈마 소스는 rf 를 이용하였다. (3) rf 전극과 접지 전극을 교차로 배치하였으며 전극간의 간격은 2mm이다.

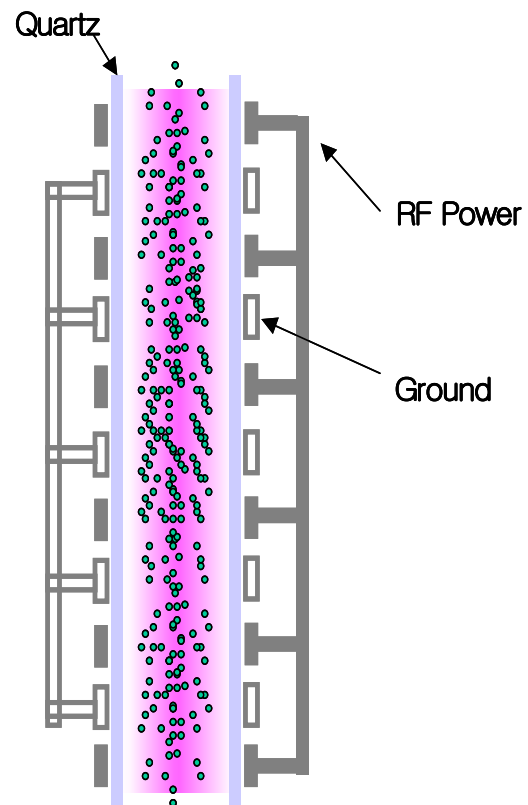


Fig. 1 A schematic diagram of atmospheric pressure plasma electrode

플라즈마의 방전에 영향을 미치는 실험변수 즉 power, He/Ar 혼합비율, 산소의 농도가 rf power 에 연결된 전극과 접지된 전극간의 discharge voltage 에 미치는 영향을 살펴 보았다. He과 Ar 의 비율을 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4, 0:5 로 변화시키면서 input power에 따른 discharge voltage 의 변화를 살펴보았다. Fig 2 는 He/Ar 의 혼합비율을 변화시키면서, input power 에 따른 discharge voltage의 변화를 나타내었다. He 100% 일때, 플라즈마는 아주 낮은 input power 에서도 쉽게 방전이 되었다. 약 5 Watt 에서 breakdown 이 일어났다. 두 전극간에 걸리는 전압은 power 가 증가함에 따라 증가하여 breakdown 이 일어나는 시점에서 순간적으로 감소하였다. 이 현상은 He 과 Ar 의 비가 4:1 인 경우에도 마찬가지로 일어났다.

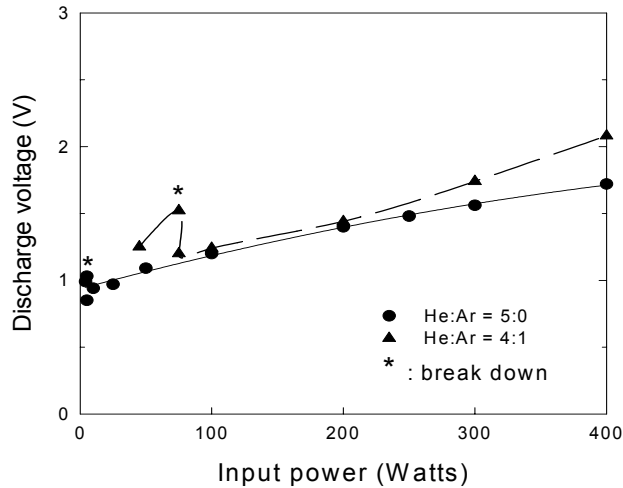


Fig. 2 The effects of input power on the discharge voltage with the variation of He/Ar mixture ratio

Fig 3 은 breakdown 이 일어나기 직전과 직후의 전압 값을 측정 한 oscilloscope 화면을 capture 하여 나타낸 것이다. He 기체의 breakdown 이 일어난 시점의 전압은 약 1.03kV 이며 직후에 0.85kV로 전압이 감소하였다. 한편, Ar 의 비율이 20% 이상인 경우, breakdown voltage는 1.6kV, 75 Watt 에서 방전이 일어났다. 그 이상의 Ar 함량일때, 200 Watt 이상에서 방전이 일어났고, breakdown voltage 역시 높아졌다.

생성된 플라즈마의 형상을 살펴보면, He 기체만으로 플라즈마를 방전시킬때 낮은 power 에서 방전이 일어나지만, 반응영역 전체가 glow 로 가득차는 것은 50 Watt 부근이다. Ar

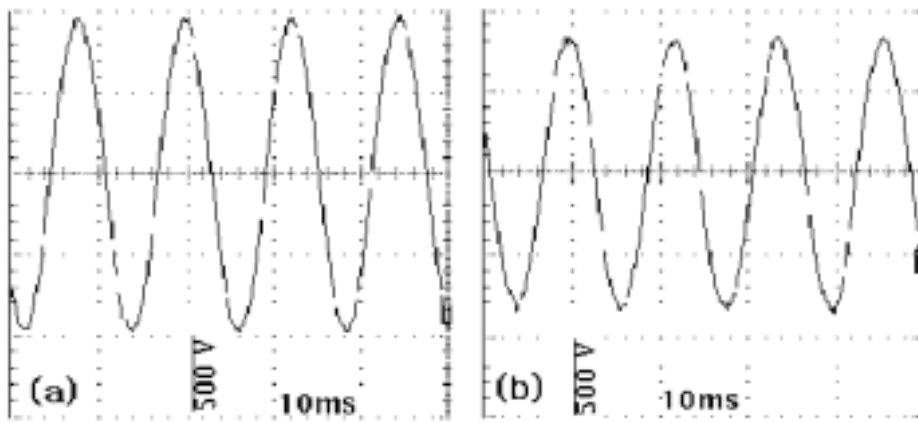


Fig. 3 The oscilloscope image of discharge voltage before and after breakdown of atmospheric pressure plasma (He 10slm)

플라즈마는 200 Watt 이상에서 방전이 일어나며, breakdown voltage 는 2.5 kV 이상으로 나타났다. Ar 만으로 방전을 시킬 경우, 균일한 glow 를 형성하는 He 과는 달리 streamer 가 전체적으로 생성되었다.

He 플라즈마를 방전시킨 후 플라즈마가 안정한 50 Watt 이상에서 Ar 을 일정한 비율로 혼합하여 input power 에 따른 glow 의 양상을 살펴보았다. Ar 의 비율이 50% 이하일 때는 플라즈마가 안정하였으며 Ar 의 영향으로 플라즈마의 밝기와 부피가 증가하였다. 한편으로는 reverse power 가 약간 증가하는 경향이 있으나 비교적 안정적으로 유지되었다. Ar 의 비율을 60%, 80%로 하였을때, 각각 225 Watt, 60 Watt 에서 streamer 가 생성되었으며 reverse power 가 증가하여 불안정한 상태로 전이하였다. 이후의 실험에서는 He 에 20%의 Ar 을 혼합한 것을 전형적인 조건으로 결정하였다.

TEOS 의 분해 및 증착에서 SiO₂ 의 조성을 얻기위하여 산소 혹은 N₂O 등 을 반응기체로 이용한다. 본 실험에서는 산소를 반응기체로 이용하였으며 산소가 대기압 플라즈마에 미치는 영향을 살펴보았다. 2.5% 이하의 산소 조건에서는 플라즈마에 별다른 영향을 미치지 않았다. 500 Watt 이상에서는 플라즈마 glow 와 함께 붉은 화염이 생성되었다. 5% 이상의 산소조건에서는 낮은 input power 에서는 산소의 주입과 동시에 플라즈마가 사라졌으며 input power 가 높다하더라도 glow가 반 이상 줄어들었다. 이상의 결과로부터 실험에 사용된 산소의 농도는 2.5%로 결정하였다.

Acknowledgment

본 연구는 2001년도 산업자원부에서 시행한 청정생산기술사업의 일환으로 진행되었음을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] T. Nakajima, K. Tanaka, T. Inomata, M. Kogoma, Thin Solid Films 386 (2001) 208
- [2] M. Karches, Ch. Bayer, R. Rudolf Von Rohr, Chem. Eng. Technol. 21(5) (1998) 427
- [3] G. Flamant, Pure Appl. Che. 66(6) (1994) 1231
- [4] S. H. Jung, S. H. Park, D. H. Lee, S. D. Kim, Polymer Bulletin 47 (2001) 199