

우레아를 이용한 ATO(Antimony doped Tin Oxide)의 특성 연구

김진철^{*, **}, 안용관^{*}, 최병현^{*}, 이미재^{*}, 백종후^{*}, 심광보^{**}
 요업기술원^{*}, 한양대학교^{**}

Study of the Feature of Antimony doped Tin Oxide Using Urea

Jin-Chul Kim^{*, **}, Yong-Kwan Ahn^{*}, Byung-Hyun Choi, Mi-Jae Lee, Jong-Hoo Back, Kaung-Bo Sim^{**}
 KICET^{*}, HanYang Univ^{**}

Abstract : Antimony doped tin oxide(ATO) nano powders have been synthesized by homogeneous precipitation method using SnCl₄ · 5H₂O for precursor, SbCl₃ as doped material and urea. The hydrolysis of urea and conductive mechanism and Heat treatment was performed at the temperature from 500℃ to 700℃ in air. The ATO nano powders are characterized by means of Thermogravimetry differential thermal analyzer (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), Brunauer, Emmett, and Teller adsorption (BET), Scanning electron microscopy (SEM) ATO nano powders with an average size of nm and the highest surface area 129 m² g⁻¹ are obtained.

Key Words : Antimony doped tin oxide, urea, Homogeneous precipitation

1. 서 론

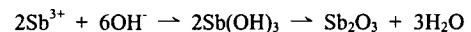
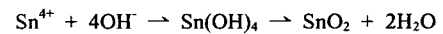
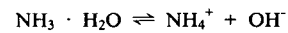
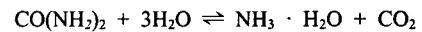
SnO₂ 분말은 N형 산화물 반도체로 환원성 가스에 민감하고 가시광선 및 적외선 영역에서 높은 광투과도와 높은 반사율 및 전기전도성이 우수하여 각종 평판 디스플레이의 투명전극, 전자파 차폐제, 가스 센서, 공구의 내마모 코팅, heat mirrors, energy strage devices, 광변환 소자의 투명전극 물질 등으로 사용되고 있다¹⁻³⁾. 한편 제조원가가 ITO에 비해 월등히 저렴하고 내화학 및 내마모성이 우수하나 비저항이 높은 문제점을 가지고 있어 SnO₂에 적절한 Dopant를 첨가하면 전기전도성을 조절할 수 있으며 광학적 특성을 유지할 수 있어 보다 우수한 투명전극재료로서의 활용이 기대된다⁴⁾.

제조방법에는 크게 고상법과 액상법으로 나뉘며 액상법은 다시 alkoxide법, 솔젤법, 침전법등으로 나뉘며 기존의 침전방법은 NH₄OH를 침전제로 사용하였는데 이 방법은 침전제 첨가 시 첨가 부위에 급격한 pH변화에 따른 화학적 충격에 의해 생성된 분말들이 심하게 응집된 구조를 보이고, 제조된 분말의 입도분포가 크며, 불균일한 분말이 생성되어 입자형상 및 크기 조절이 사실상 불가능하였다. 이러한 단점을 해결하기 위해 요즘 연구되어지고 있는 방법이 균일침전법이다. 균일침전법은 수용액에 urea등과 같은 침전제를 첨가한 후 가열하게 되는데 urea는 서서히 가수분해하여 수용액을 균일하게 염기성으로 변화하여 일정 시간 후 침전이 발생한다⁵⁻⁶⁾. 600, 700℃에서 하소한 후 실험결과를 나타내었다.

2. 실험

본 연구의 실험은 그림 1.에 나타낸 것처럼 SnCl₄ · 5H₂O(junsei, EP)용액과 SbCl₃(junsei, EP)용액을 몰 비 10 :

1로 혼합 후 urea((1-5M) 대정화금, 98%)을 첨가하여 magnetic bar를 이용 교반하면서 반응온도를 90℃로 하여 4h 유지하였다. urea 첨가에 따른 반응식은 다음과 같다.



침전된 파우더를 Ultra Filter System (Chemicore Inc)과 원심분리기를 이용 3회 이상 세척하여 불순물과 Cl⁻이온을 제거하였다. 불순물을 제거한 수용액을 Freeze dryer (Ilshin)에서 48h 동결건조 후 파우더를 수거하여, 박스로 (LINDBERG)

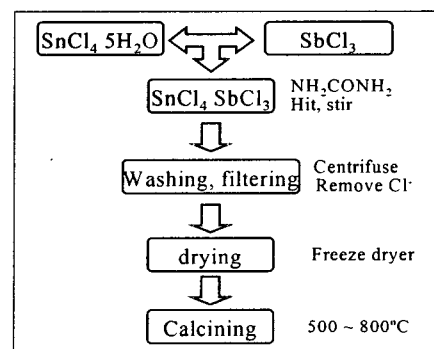


그림 1. 실험 진행 순서.

를 이용하여 500 ~ 700℃에서 1h, 승온속도 5℃/min으로 하소하여 결과를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 600℃에서 하소한 SEM 사진이다. 입자 사이에 많은 기공이 관찰되며 입자들 간의 입자성장을 보이고 있는 것으로 나타났다.

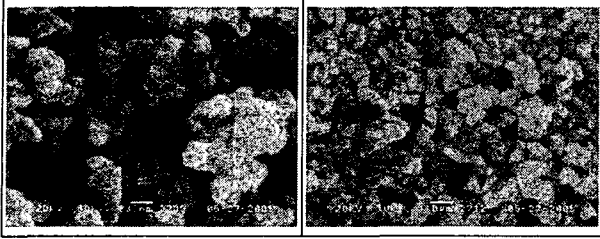


그림 2. SEM

그림 3은 X-ray diffraction 피크로 600℃(a), 700℃(b)를 측정하였으며, 출발원료의 순도에 따른 이유로 작은 피크들이 잡혔으나 전체적인 피크는 벌크 루틸상 SnO₂의 특성을 보이고 있으며, 안티몬의 피크는 나타나지 않았다. 모든 안티몬 이온들은 틴 이온으로 대체되는 벌크 SnO₂의 crystal 격자구조가 된 것으로 판단된다.

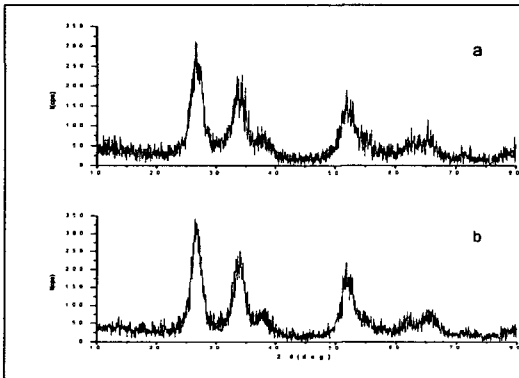


그림 3. X-ray Diffraction

그림 4는 TG-DTA graph로 120℃에서 물 증발에 따른 흡열피크가 나타났으며, 174 ~ 420℃에서 OH기 분해에 따른 흡열피크가 500℃이상에서 상전이에 따른 발열피크가 나타났으며, 질량감소는 150℃까지 약 7%가 감소하여 총 무게의 10.4%로가 감량된 것으로 나타났다.

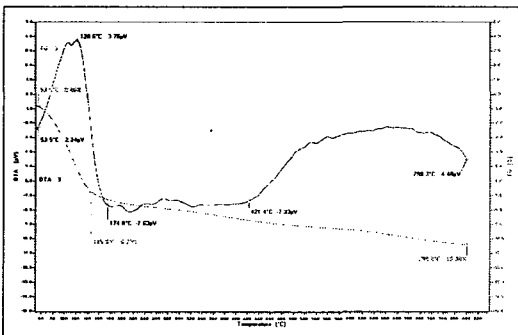


그림 4. TG_DTA

그림 5는 BET data를 graph로 나타낸 것으로 100℃(1h), 300℃(3h) 전처리 하여 측정하였으며, 비표면적이 129m²/g으로 입자 표면에 대단히 많은 기공이 존재하는 것으로 판단된다.

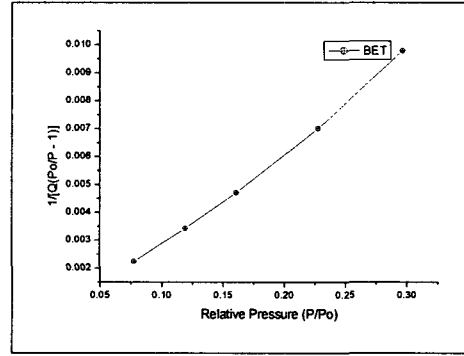


그림 5. BET Surface Area Plot

4. 결론

SnCl₄ · 5H₂O와 SbCl₃를 전구체로 urea를 사용 균일침전법으로 제조된 ATO 분말의 입자는 대략 500nm로 나타났으며, 비표면적은 129 m²/g으로 입자 표면에 대단히 많은 기공이 존재 하는 것을 알 수 있으며 XRD 피크는 벌크 루틸상 SnO₂의 특성을 보이고 있으며, 열분석 데이터는 120℃, 174 ~ 420℃에서 흡열피크가 500℃이상에서 상전이에 따른 발열피크가 나타났으며, 질량감소는 모두 10.4%로가 감량된 것으로 나타났다.

참고 문헌

- [1] Xia H, Zhang W, Qian JR, "Preparation of white electrically conductive pigment", Fine Chemicals, Vol 17, No 5, p. 284, 2000.
- [2] C. Goebbert, R. Nonninger, M. A. Aegerter, H. Schmidt, "Thin Solid Films", Vol 315, p. 79, 1999.
- [3] T. Nutz, U. Felde, M. Haase, "J. Chem. Phys.", Vol 110, p. 12142, 1999.
- [4] C. Y. Koo, D. G. Lee, H. Y. Lee, "Characteristic of ATO thin films prepared by sol-gel process", KIEEME, p. 192, 2000.
- [5] K. C. Song, C. H. Lee, y. Kang, "Preparation of SnO₂ powders by homogeneous precipitation", KICHE., Vol. 3, No. 2, p. 3101, 1997.
- [6] Junru T, Lazhen S, Xiansong F, Wenxiang H, Xiuzeng C, "precipitation of nanometer-sized (1-x)SnO₂ · xSbO₃ conductive pigment powders and the hydrolysis behavior of urea", dyes and pigments, Vol .61, p. 31, 2004