

Spray-ICP technique에 의한 SnO₂ 미분말 합성 및 박막 제조

김정환, 박종현*, 김영도, 신건철

강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

*대주정밀주식회사 기술연구소, 시흥, 429-450

Synthesis of ultrafine particles and thin films of SnO₂ by the spray-ICP technique

Jung Hwan Kim, Jong Hyun Park*, Young Do Kim and Kun Chul Shin

Department of Materials Sciences and Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

*Daejoo Fine Chemical Co. R & D Center, Siheung 429-450, Korea

요 약 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 열원으로 출발용액의 농도변화 및 TiO₂ 첨가로 SnO₂와 (Sn, Ti)O₂ 미분말을 합성하였으며, SnO₂ 박막을 제조하였다. 각각 합성된 SnO₂ 미분말은 모두 tetragonal의 rutile형으로서 입자들의 평균입경은 30 nm로 매우 미세하였으며, 좁은 입도분포를 나타내었다. TiO₂를 첨가하였을 경우 SnO₂-TiO₂ 미분말은 고용체를 이루었으며, 첨가량이 증가함에 따라 결정성은 감소하였다. ICP tail flame으로 fused quartz 기판을 가열하여 (101)면을 주 peak로 하는 SnO₂ 박막을 얻었다.

Abstract Ultrafine particles of SnO₂ or (Sn, Ti)O₂ and thin films of SnO₂ were synthesized by introducing aqueous tin chloride solution into a high temperature argon inductively coupled plasma (ICP) generated under ambient pressure (the spray-ICP technique). As-deposited SnO₂ particles from each concentration of solution were all tetragonal SnO₂ crystalline phase and their mean size decreased in proportion to the increase of solution concentration. The mean size of SnO₂ particles was in the 10-40 nm range.

1. 서 론

열플라즈마(thermal plasma)는 열용량이 커서 피복 물체를 빠르게 가열시키고 분위기 제거가 용이한 이점이 있어, 열분해에 의한 미분말의 합성이나 박막의 고속 제조에 응용되어 왔다[1-4]. 이러한 연구는 탄화물이나 질화물 등 주로 비점과 융점이 높은 물질이 연구 대상이었으나 최근에 다성분 금속을 포함한 분무 액체 원료를 열플라즈마에 공급하여 복합 금속 산화물의 미분말과 박막을 합성한 연구가 보고 되고 있다[5]. 열분해법 중 열플라즈마로는 ICP를 사용하며 원료 용액의 공급은 분무에 의한 방법을 spray-ICP(Inductively Coupled Plasma) 법이라 한다. Spray-ICP technique은 분무 열분해법에서 열원으로 사용되는 전기로를 plasma로 대체한 방법으로서 이것은 고온영역이 넓을 뿐만 아니라 plasma 내에 recirculation zone의 존재로 plasma의 흐름속도가 arc plasma 보다 훨씬 느려 반응물질의 반응관 내 체류시간이 길다. 따라서 충분한 열분해 및 화학반응으로 균일하고 순도 높은 페로

프스카이트, 스피넬 및 결정 구조가 복잡한 가넷 등의 복합 산화물 미분말 및 박막 합성이 가능하다[5-6].

본연구에서는 이러한 spray-ICP technique을 이용하여 구형 산화물 반도체로서 가스센서[7], 투명전극재료[8] 및 열선 반사막[9] 등에 사용되는 SnO₂의 미분말 및 박막을 제조하였다. 미분말의 경우 출발용액의 농도가 최종생성물의 결정상, 입자의 morphology 및 입경에 미치는 영향을 연구하였다. 또 결정구조가 동일한 TiO₂를 첨가할 시 SnO₂-TiO₂ 복합분체에 있어서 SnO₂ 입자의 거동도 조사하였다. 또한 SnO₂ 박막을 제조하여 그 특성을 관찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. Spray-ICP 장치

본 실험의 분말 합성 및 박막 제조를 위해서 전보[10]

와 동일한 장치를 사용하였으며, Fig. 1에 개략도를 나타내었다. 이 spray-ICP 장치는 액적 발생부인 초음파분무기(ultrasonic atomizer), Ar-ICP 발생부인 torch, Ar-ICP를 생성시키기 위해 고주파 유도전류를 발생시키는 oscillator, 미세 액적이 반응을 일으켜 미립자가 생성되는 반응관(70 mm in diameter by 500 mm long)과 생성된 분말을 포집하는 정전포집기(electrostatic collector) 또는 박막제조시 substrate(10 mm wide by 1 mm thick)를 올려 놓는 stage(40 mm in diameter by 5 mm thick) 부분으로 구성되어 있다.

Ar-ICP의 발생은 점화 탄소봉(ignition carbon rod)을 r.f. coil(three turned copper coil, 55 mm inner dia.) 가까이 삽입한 후, plasma 발생을 위해 Ar gas(1.4 l/min.)를 주입하고 oscillator(15 kW maximum power, 6 MHz frequency)를 5 kW~6 MHz의 조건으로 고주파 전력을 공급하여 r.f. coil 중심부에서 Ar-ICP를 발생시켰다. Ar-ICP가 발생된 후에 점화 탄소봉을 제거하고 Ar-ICP의 안정화를 위하여 Ar sheath gas(30 l/min.)를 주입하여 안정화시켰다. 발생된 Ar-ICP는 중심부의 온도가 5000 K 이상이며, 그 아래에 형성된 ICP tail flame은 300~500 mm의 길이로 약 1000 K 정도였다.

2.2. SnO₂ 및 (Sn, Ti)O₂ 미분말 합성

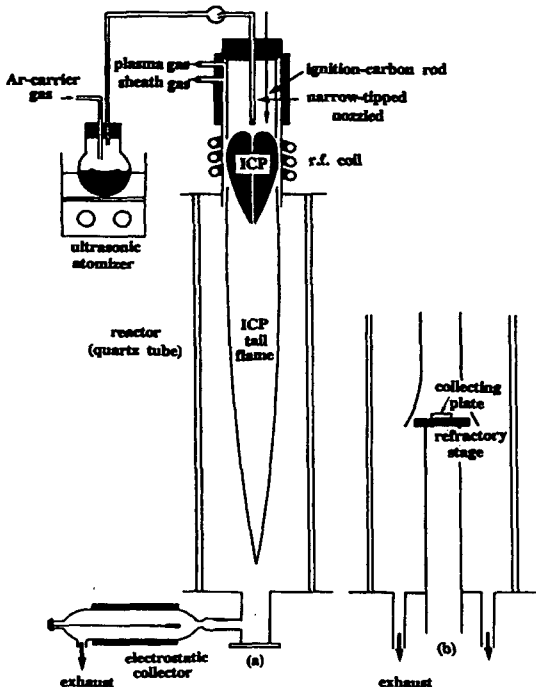


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for preparation of SnO₂ powder and thin film by spray-ICP technique.

SnO₂ 미분말 합성을 위한 출발용액은 Sn 금속(Tin Shot, Wako Pure Chem., Co., Special Grade)에 진한 염산(HCl, Wako Pure Chem., Co., Special Grade)을 조금씩 주입하여 완전 용해시킨 후 증류수로 희석하여 SnCl₄ 모액을 제조하였다.

또한 SnO₂-TiO₂ 복합분말 합성을 위해서는 기 제조된 0.5 M의 SnCl₄ 수용액에 TiCl₄(Wako Pure Chem., Co., Special Grade) 수용액을 Sn/Ti의 mole 비로 2.0~0.5로 변화시켰으며, 전체 용액의 모액 농도를 0.5 M로 고정하여 제조하였다.

이와같이 제조된 두 종류의 모액을 초음파분무기를 이용하여 미세한 mist(직경 1~2 μm의 미세한 액적)를 발생시켜 Ar-carrier gas 1.4 l/min.와 함께 narrow-tipped nozzle(1.5~1.7 mm inner diameter)로 이송하고, 이 nozzle을 통해 분무된 mist 들은 Ar-ICP의 중심부를 통과시켜 열분해 시켰다. 완전 열분해된 액적은 ICP tail flame을 지나면서 응축 또는 고화하여 미분말로 형성되었고, 생성된 미분말은 정전포집기를 이용하여 포집하였다.

2.3. SnO₂ 박막제조

SnO₂ 박막 제조에 사용한 반응 장치와 ICP의 생성조건은 미분말 합성시와 동일하게 사용하였으며, 입자 포집을 위해 사용한 정전 포집기 대신 Fig. 1의 (b)와 같이 substrate를 올려 놓기 위해 상하로 위치 조절이 가능한 stage를 장착하였다.

박막 제조시 모액은 SnCl₄ 0.3 M을, substrate는 10×10×1 mm인 fused quartz를 사용하였으며, stage는 ICP tail flame에 닿도록 위치시켜 별도의 예열없이 tail flame의 온도에 의해 substrate가 가열되도록 하였다.

2.4. SnO₂, (Sn,Ti)O₂ 미분말 및 박막의 평가

합성된 미분말 및 박막의 결정상은 X-Ray Diffractometer(XRD, CuK target, Ni filter; Rigaku Denki, Co., Japan)로, 입자들의 형태관찰은 투과 전자현미경(TEM, CM-20, Philips Co., Netherland)으로, 또 제조된 박막의 표면 상태는 주사 전자현미경(SEM, ISI-SS130, Akashi Co., Japan)으로 분석하였다.

또한 입도분포는 TEM 사진으로부터 약 200~400개의 입자들을 modal 분석에 의하여, 격자상수는 기 관찰된 XRD 회절 pattern의 angle 및 면지수를 이용하여 TSS(Tohoku University Supercomputer Service Network)의 「Unit Cell」로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SnO₂ 미분말 합성

Spray-ICP Technique에 의한 SnO₂ 미분말 제조시 출발용액의 농도가 최종생성물에 미치는 영향을 검토하기 위하여 SnCl₄ 모액의 농도를 0.1, 0.3 및 0.5 M로 변화시키면서 SnO₂ 미분말을 합성하였으며, 제조된 SnO₂의 미분말 결정상의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 SnO₂는 (110), (101)면을 주 peak로 하는 tetragonal 구조의 SnO₂였으며, 농도가 증가함에 따라 입자의 결정성도 증가하였다.

또한 합성된 미분말의 TEM 사진 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 합성된 미분말들은 전체적으로 구형에 가까운 입자와 bar 형태의 입자가 혼재되어 있으나 모액의 농도가 0.3 및 0.5 M로 증가할수록 합성된 미분말은 bar 형태의 입자가 주를 이루고 있는 반면 0.1 M 용액으로부터 합성된 미분말은 구형에 가까운 입자들이 상대적으로 많이 관찰되었다. Bar형 입자의 존재는 spray-ICP technique으로 SnO₂ 미분말을 합성할 때 입자들이

bar 형태의 morphology를 갖는다는 Kagawa의 보고[5, 11]와 일치하였다. 이는 합성된 SnO₂의 가장 조밀한 면이 (110)면과 (101)면이기 때문에, 이 방향으로 우선 성장하여 bar 형태의 입자들이 주로 생성된 것으로 사료된다. 그러나 0.1 M 용액으로부터 합성된 미분말에서 구형의 미세한 입자들이 많이 관찰된 것은 반응물이 ICP 및 tail flame을 통과하여 생성된 핵이 충분한 입자성장을 할 만큼 반응관내의 Sn 원소가 충분하지 못했기 때문으로 사료된다. 또한 Fig. 3의 (a), (b)에서는 다른 입자들에 비해 크게 성장한 입자들의 존재를 관찰할 수 있다. Flagon[12]은 기상이나 단원자 기체상태로부터 고체 입자가 형성될 때는 coagulation에 의한 입자성장과 기상-고상 반응(vapour deposition)에 의한 입자성장이 일어난다는 보고를 한바 있으며, Kagawa[10]은 최종입자의 형태가 구형일 경우에는 coagulation에 의해, 다각형인 경우에는 입자표면의 기상-고상 반응에 의한 성장으로 보고 있다. 따라서 Fig. 3에 나타난 다각형의 커다란 입자는 주로 기상-고상 반응에 의해 성장된 것으로 사료된다.

TEM 사진으로부터 측정된 SnO₂ 미분말들의 입도분포 및 평균입경을 Fig. 4에 나타내었다. 그럼에 나타난 바와 같이 입자들은 10~40 nm에 주로 분포하였으며, 좁은 입도분포를 나타내는 $D_{max}/d_{ave.} < 3$ 의 조건을 만족시켰다. 또한 평균입경은 모두 30 nm 이하였으며, 출발용액의 농도가 감소함에 따라 평균입경도 감소하며 출발용액의 농도가 0.1 M인 경우 제조된 미분말의 평균입경은 약 10 nm로 매우 미세하였다. 이러한 결과는 미분말 합성조건에 대해 반응기 내부의 온도조건이 동일하고 입자의 성장을 촉진시킬 수 있을 만큼 반응기 내부가 고온이므로 출발용액의 농도가 높은 경우에는 입자의 성장에 필요한 Sn 원소가 상대적으로 풍부하여 원소간의 결합확률이 높아 빠른 입자의 성장이 이루어졌기 때

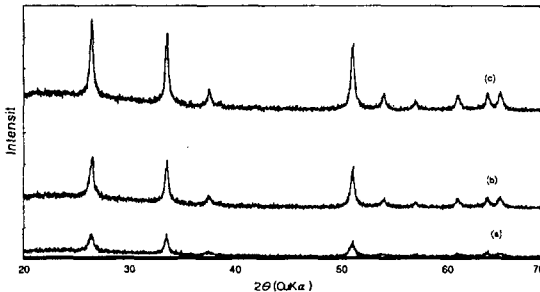


Fig. 2. XRD patterns of SnO₂ powders prepared by spray-ICP technique. (a) 0.1 M (b) 0.3 M (c) 0.5 M.

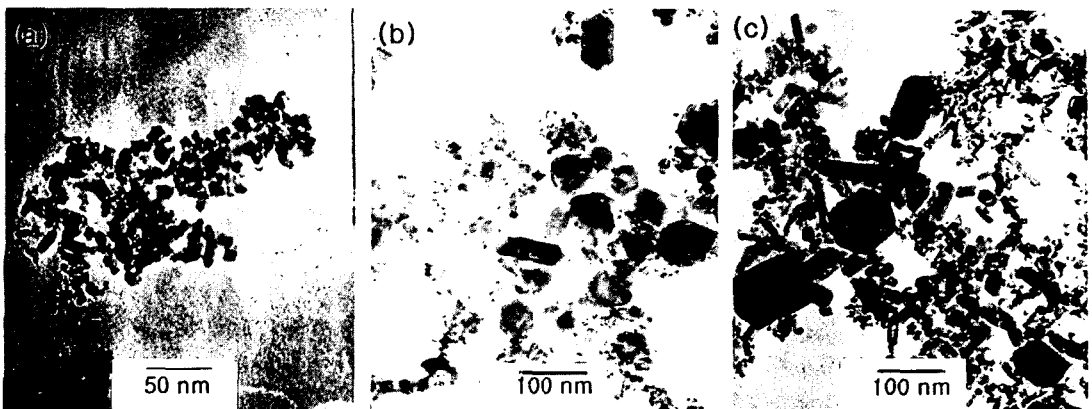


Fig. 3. TEM photographs of SnO₂ powders prepared by spray-ICP technique. (a) 0.1 M, (b) 0.3 M and (c) 0.5 M.

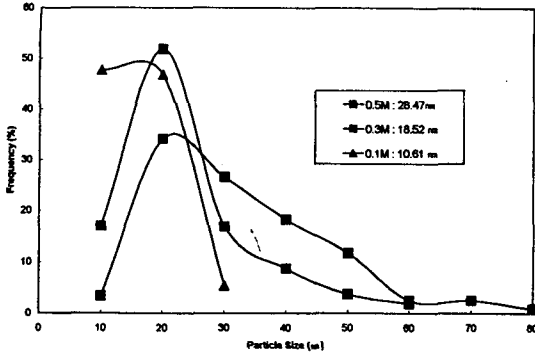


Fig. 4. Particle size distribution of SnO₂ powders prepared by spray-ICP technique.

문으로 사료된다.

Fig. 5은 Sn/Ti의 mole 비를 2:1, 1:1 및 1:2로 변화시켜 합성한 SnO₂-TiO₂ 미분말의 XRD 분석결과로 회절 peak은 rutile형 구조를 갖는 각각의 순수한 SnO₂와 TiO₂ 회절각의 중간부분에 위치하였다.

또한 XRD 회절 peak로부터 계산된 SnO₂-TiO₂의 lattice parameter를 JCPDS card에서 구한 순수한 SnO₂의 lattice parameter에 대해 Ti 첨가에 따른 (Sn, Ti)O₂의 lattice parameter 변화를 Table 1에 나타내었다. Ti의 첨가량이 증가함에 따라 (Sn, Ti)O₂의 lattice parameter a₀ 및 c₀는 순수한 SnO₂의 lattice parameter에 비해 점점 감소함을 알 수 있다.

한편, Rutile형 구조의 SnO₂-TiO₂계는 약 1400°C 이하의 온도에서 스피노달 분해(spinodal decomposition)를 일으키는 것으로 보고[13,14]되고 있으나 Fig. 5의 XRD 회절 pattern의 결과와 Table 1의 lattice parameter 변화로부터, 본 연구에서 합성된 SnO₂-TiO₂ 미분말의 경우는 스피노달 분해와 같은 상분리가 일어나지 않았으며, 이는 고용체(solid solution)를 형성하기 때문으로 생각된다. 이처럼 SnO₂-TiO₂ 미분말이 상분리 되지 않

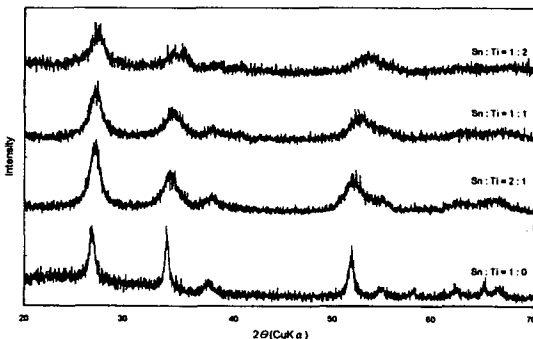


Fig. 5. XRD patterns of SnO₂ and SnO₂-TiO₂ powders prepared by spray-ICP technique.

Table 1

Lattice parameters of SnO₂ and SnO₂-TiO₂ powders prepared by spray-ICP technique

Sample No.	SnO ₂ (a ₀):4.738		SnO ₂ (c ₀):3.188	
	a ₀	difference	c ₀	difference
ST-21 (Sn:Ti = 2:1)	4.700	-0.038	3.147	-0.041
ST-11 (Sn:Ti = 1:1)	4.688	-0.050	3.122	-0.066
ST-12 (Sn:Ti = 1:2)	4.644	-0.094	3.007	-0.181

고 고용체를 형성하는 것은 다음과 같이 가정할 수 있다. 이는 본 연구에서는 반응물이 ICP를 통과하며 열분해 및 핵의 생성과 coagulation에 의해 coalescence growth 또는 기상-고상반응으로 미분말이 형성되며[5, 10,12], 이때 반응기의 내부는 온도가 1000 K 이상으로 순수한 TiO₂가 저온상인 anatase에서 고온상인 rutile로의 상전이 온도인 약 620°C[13] 보다 높기 때문에 입자 형성 초기 단계에서 이미 TiO₂가 고온상인 rutile 구조로 형성되었기 때문으로 사료된다. 즉, ICP에 의해 완전 열분해 되어진 Sn과 Ti가 산화반응을 일으켜 SnO₂ 및 TiO₂로 형성될 때, tetragonal의 rutile형인 SnO₂에 동일한 구조를 갖는 TiO₂가 형성된 후에 반응기 내의 높은 온도에서 상호 확산이 일어났기 때문으로 사료된다.

또한 Fig. 5에서의 회절 pattern을 보면 Ti 첨가량이 증가할수록 peak의 위치는 보다 높은 각도, 즉 순수한 TiO₂의 peak이 나타나는 위치로 이동하였으며, 미분말의 결정성은 감소하였다. 이는 SnO₂에 고용되는 TiO₂의 양이 많아짐에 따라 Sn과 Ti 두 원소간의 크기 차이로 (Sn, Ti)O₂ 격자에 변형(strain)이 일어났기 때문으로 사료된다.

3.2. SnO₂ 박막제조

제조된 박막의 결정상의 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 제조된 박막은 미분말에서와 마찬가지로 (101)면으로 우선 성장한 rutile형의 SnO₂이었다.

Fig. 7는 제조된 SnO₂ 박막의 표면을 SEM으로 관찰한 사진으로서 표면의 morphology는 작은 입자들이 응집되어 증착된 형태를 나타내고 있으며 표면은 미세하지 않았다. 이러한 본 연구에서의 박막 증착은 단원자 gas 상태에서부터 열분해 및 증착되는 과정이기 때문에 CVD process라고도 한다[15].

한편 Langlet 등[16]은 액적의 열분해에 의한 박막 증착시 증착온도에 따른 박막 형성과정을 Fig. 8에 나타낸 것과 같이 4가지 형태로 보고하였다.

먼저 (a)는 증착온도가 너무 낮아 반응물이 liquid 상

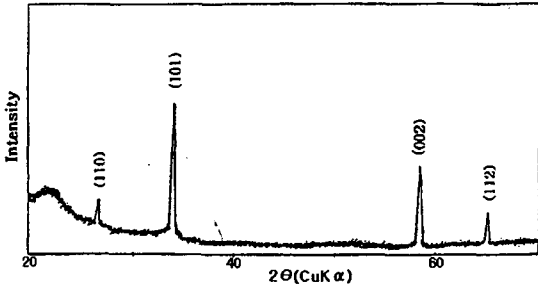


Fig. 6. XRD patterns of SnO₂ thin film prepared by spray-ICP technique.

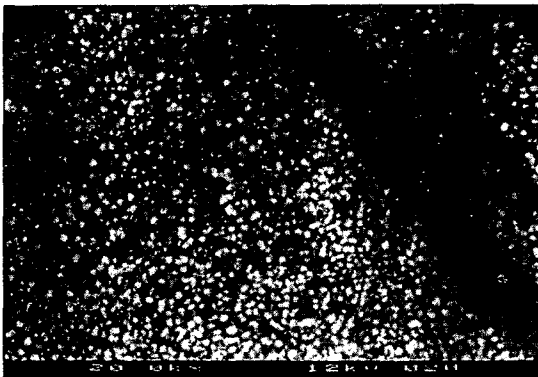


Fig. 7. SEM photographs of SnO₂ thin film prepared 0.3 M solution by spray-ICP technique.

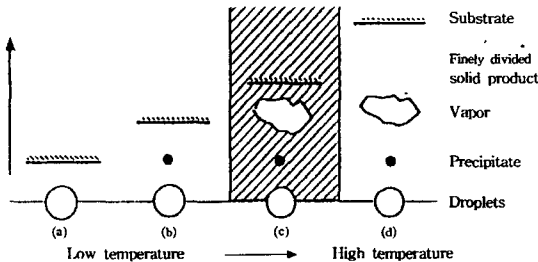


Fig. 8. Various deposition reactional schemes for the pyrosol process. Low temperature High temperature.

태로 기판에 도달되는 경우이고, (b)는 (a)의 경우보다는 온도가 높지만 vapour가 형성될 만큼 충분한 온도가 되지 못하여 precipitate가 substrate에 증착되는 경우로서 (a) 및 (b) 경우 모두 박막의 표면은 거칠게 나타나고 있다. 반면 (c)는 박막증착의 가장 이상적인 경우로서 이때는 precipitate로부터 vapour가 형성되고 substrate에 증착되어 표면이 미세하고 균일한 박막이 형성된다. 그러나 (d)는 증착온도가 너무 높아 형성된 vapour가 substrate에 도달되기 전에 화학반응이 완료되어 미세한 입자 형태로 substrate에 증착된 경우이다. 이 경우 역시 (a) 및 (b) 과정의 경우와 마찬가지로 박

막의 표면은 매우 거칠게 나타난다고 보고하고 있다.

따라서 본 연구에서 제조된 박막의 표면이 거친 것은 박막제조시 substrate가 ICP에 너무 가깝게 위치해 증착온도가 지나치게 높아 반응이 완료된 고체입자가 증착되었기 때문에 발생하는 현상으로 사료된다.

따라서 Spray-ICP technique을 이용한 박막제조시 SnO₂ 박막의 특성 향상을 위해서는 substrate의 위치, 종류, 온도 등 박막형성 영역규명을 위한 보다 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

이상의 Spray-ICP Technique를 이용한 SnO₂, SnO₂-TiO₂ 미분말 및 SnO₂ 박막의 제조에 관한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 여러 농도의 SnCl₄ 수용액으로부터 합성된 SnO₂ 미분말의 결정상은 모두 (110)면을 주 peak로 하는 tetragonal의 rutile형이었다.

2) Spray-ICP technique에 의해 합성된 SnO₂-TiO₂ 미분말은 tetragonal의 rutile형 고용체로 첨가량에 따른 결정상의 변화는 없었으나 결정성과 그 격자상수는 첨가량에 따라 감소하였다. 이는 고용체 형성에 따른 결정 내의 Sn과 Ti 원자의 크기 차이로 인해 변형이 발생했기 때문으로 사료된다.

3) Spray-ICP technique에 의해 제조된 SnO₂ 박막은 tetragonal의 rutile 형이었으며, 표면은 균일하지 않았다. 이는 너무 높은 증착온도로 반응물이 미세한 입자형태로 증착되었기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재 분야(세라믹 소재 분야)의 연구 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

[1] T. Yoshida, K. Nakagawa, T. Harada and K. Akashi, J. Mater. Sci. 14 (1979) 1624.
 [2] T. Yoshida, K. Nakagawa, T. Harada and K. Akashi, Plasma Chem. & Plasma Proc. 1 (1981) 113.
 [3] 龜山哲也, セラミックス, 24(5) (1989) 422.
 [4] J. Canteloup and A. Mocellin, J. Mater. Sci. 11

- (1976) 2352.
- [5] M. Suzuki, M. Kagawa, Y. Syono and T.Hirai, Ceramic Transaction, Vol. 22, Ceramic Powder Science, eds. S. Hirano, G.L. Messing and H. Hausner, The American Ceram. Soc. Inc., Ohio, (1991) p. 147.
- [6] H. Ichinese, M. Nagano, H. Katsuki and H. Tagaki, J. Mater. Sci. 29 (1994) 5109.
- [7] H. Pink, L. Treitinger and L. Vite, Jpn. J. Appl. 19(3) (1980) 513.
- [8] H. Misudo, Yogyo-Kyokai-Shi, 15(5) (1980) 339.
- [9] T. Furusaki, J. Takahashi, H. Takaha and K. Kodaira, J. Ceram. Soc. Jpn. 101(4) (1993) 451.
- [10] 서수형, 신건철, 香川昌宏, 한국결정성장학회지 5(3) (1995) 269.
- [11] M. Suzuki and M. Kagawa, J. Mater. Sci. 27 (1992) 679.
- [12] R.C. Flagon, Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science II. A, G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr. and H. Hausner, Ed. Vol. 1 (Am. Ceram. Soc. Ohio, U.S.A., 1987) p. 229.
- [13] 이종훈, 박순자, 한국 요업학회지 30(9) (1993) 740.
- [14] M. Kuwayama and H. Kamiya, J. Mater. Sci. 23 (1988) 337.
- [15] M. Suzuki, M. Kagawa, Y. Syono and T. Hirai, J. Crystal Growth 112 (1991) 621.
- [16] M. Langlet and J.C. Joubert, Chemistry of Advanced Materials, C.N.R. Rao, Ed., (IUPAC, Blackwell Scientific Publications, 1993) p. 55.