

저온상변태법을 이용한 주석 및 산화주석 나노분말의 제조

이근재 · 주연준^a · 소용대^a · 김남훈^b · 이재성^c · 좌용호*
한양대학교 정밀화학공학과, ^a(주) 나마텍, ^b(주) 대하 맨텍
^c한양대학교 금속재료공학과

Fabrication of Sn and SnO₂ Nanopowders by Low-Temperature Phase Transformation Method

Kun-Jae Lee, Yeon-Jun Joo^a, Yong-Dae So^a, Nam-Hoon Kim^b, Jai-Sung Lee^c
and Yong-Ho Choa*

Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

^aNAMATECH Co., Ltd., Hanayang Business Incubator, Ansan 426-791, Korea

^bDaeHa ManTech Co., Ltd., Banwol Industrial Complex, Ansan 425-851, Korea

^cDepartment of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received January 31, 2006; Accepted February 13, 2006)

Abstract Through the volume change of Sn in a low-temperature phase transformation, the Sn nanopowder with high purity was fabricated by an economic and eco-friendly process. The fine cracks were spontaneously generated in Sn ingot, which was reduced to powders in the repetition of phase transformation. The Sn nanopowder with 50 nm in size was obtained by the 24th repetitions of phase transformation by low-temperature and ultrasonic treatments. Also, the SnO₂ powder was fabricated by the oxidation of the produced Sn powder to the ingot and milled by the ultrasonic milling method. The SnO₂ nanopowder of 20 nm in size was fabricated after the milling for 180 h.

Keywords : Sn, SnO₂, Low-temperature phase transformation, Nanopowder

1. 서 론

최근 전 세계적으로 전기, 광학, 자기, 촉매 특성의 향상을 위한 나노입자의 합성에 관한 연구에 많은 관심이 집중되고 있다^{1,2)}. 특히 나노입자는 증가된 비표면적에 의한 표면 에너지의 증가 및 촉매 활성화 에너지의 증가 등을 기대할 수 있다^{3,4)}. 주석(Sn) 분말은 solder paste용이나 산화주석(SnO₂) 분말의 원료 분말 등으로 사용된다. 산화주석 분말은 광학, 전자, 센서, 에너지 등의 분야에서 광범위하게 사용되는 재료로서 투명전극이나 대전방지제로 사용될 뿐만 아니라 가스센서 및 전극소재에 사용되고 있다. 이때 나노사이즈의 주석과 주석산화물 분말은 적용 소재

에 있어 그 특성을 향상시킬 수 있다.

기존의 주석 나노분말 제조방법은 기계적 합금화와 전기폭발법 등이 있다. 그러나 고에너지 공정으로 인한 원가절감의 어려움과 입자제어, 불순물 혼입과 같은 문제점을 가지고 있으며, 산화주석 나노분말은 화학적인 방법으로 제조되고 있어 제조시 오염 물질들이 배출된다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 주석의 저온상변태 현상을 이용하여 환경친화적이며 절약형공정으로 주석 및 산화주석 나노분말을 제조하였다. 저온상변태 현상은 19세기에 발견되어 원인규명에 관한 연구가 진행되었으나^{5,6)}, 최근에서야 나노분말의 제조에 저온상변태를 도입한 연구가 진행되고 있다^{7,8)}. 주석은 상온에서 β-

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5650; E-mail : choa15@hanyang.ac.kr]

Sn(tetragonal structure)의 상으로 존재하지만 13°C 이하에서는 α -Sn(cubic structure)의 상으로 변태가 일어난다. β -Sn이 α -Sn으로의 변태가 일어날 때 약 27%의 부피변화가 일어나기 때문에⁹⁾ 주석괴에서 다량의 미세크랙이 발생하게 된다. 이러한 현상을 바탕으로, 본 연구에서는 인위적으로 반복적인 상변태가 일어나도록 하여 다량의 미세크랙을 발생시켰다. 이때 발생된 다량의 미세크랙은 주석괴(Sn ingot)의 자발적 파괴가 이루어지게 하고, 반복상변태로 인한 반복적 파괴를 이용하여 나노분말을 제조할 수 있었다.

2. 실험방법

출발재료로서 고순도의 주석괴(β -Sn ingot, 99.9%, TARTIN CAST, JAPAN)를 사용하였다. 상변태를 촉진시키기 위하여 주석괴를 -85°C의 냉동고에 장입하였다. 상변태가 일어나 부분적으로 파괴된 주석은 3차원혼합기(Willy A. Bachofen Turbular Shaker

Mixer Type T2F)에서 1시간 동안 분쇄시킨 후 635 mesh의 체망에서 체질하여 약 10 μ m 크기의 분말을 제조하였다. 제조된 분말은 반복적 상변태를 이용하여 나노분말로 미세화시켰다. 반복상변태 처리를 실시하기 위하여 제조된 분말 20 g과 stainless ball(직경 3/16") 100 g, 메틸알코올 20 ml를 용기에 담아 시편을 준비하였다. 준비된 시편은 -85°C의 냉동고에서 12시간의 저온처리와 상온에서의 초음파 진동기에서 30분간 초음파처리를 반복적으로 시행하였다. 저온처리와 초음파처리 각 1회를 반복상변태 1회(cycle)로 간주하여 14회와 24회간 행하였다. 초음파 발생기의 진동수와 출력은 28 kHz, 1200 W이었다. 상변태를 반복적으로 행한 후 부유된 분말과 침전된 분말을 분리하여, 각각 60°C에서 건조하고 100 mesh의 체망으로 체질하였다. 한편, 주석괴를 상변태시켜 제조한 주석분말은 산소분위기의 1000°C에서 1시간 동안 열처리하여 산화주석분말로도 제조되었다. 산화된 분말은 초음파밀링법을 이용하여 산화주석 나노분말을 제조하였다. 초음파밀링법을 이용하여 산화

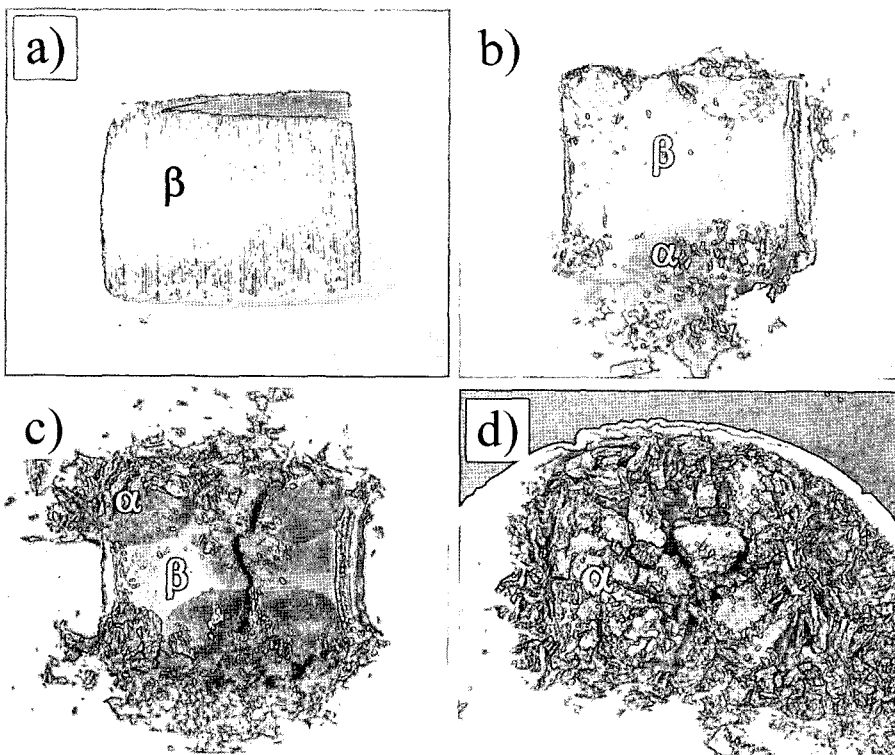


Fig. 1. Microscope images of the Sn ingot surface after the low-temperature phase transformation for (a) 0 day, (b) 7 days, (c) 15 days and (d) 24 days.

주석 나노분말의 제조가 반복상변태하여 제조된 주석 나노분말을 산화시켜 주석나노분말을 제조하는 것보다 공정소요시간이 짧기 때문이다. 초음파밀링시 열처리한 산화주석분말과 stainless ball, 메틸알코올은 반복상변태의 시편조건과 동일하게 하였다.

각 공정단계에서의 분말은 XRD(X-ray Diffraction)를 이용하여 상분석하였으며, 미세구조 특성은 BET(Brunauer-Emmett-Teller), LPA(Laser Particle Analyzer), FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy)과 TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 또한 주석분말의 산화특성은 TG(Thermo-Gravimetry)로 관찰하였으며, 분말의 화학성분은 ICP-AES(Spectro flame)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 시간에 따른 주석괴의 저온상변태 과정을 관찰한 사진으로서, 은색의 β 상 주석괴는 저온처리 7일 경과시 시편표면의 모서리부근에서부터 α 상으로 보이는 진한 회색 부분이 생성되었다. 생성된 회색부분은 저온처리 시간이 경과됨에 따라 성장하였고 24일후(그림 1(d))에는 시편 전체가 진회색으로 변화되었음을 확인하였다. 또한 변태시 나타나는 부피팽창으로 인하여 시편에는 크랙들이 존재하였고, 이에 따른 파괴현상으로 시편이 분말화되었다. 그림 2 (a)와 (b)는 변태전 초기시편과 변태후 분말화된 시편의 상을 분석한 것이다. 예상과 동일하게 저온상변태전의 β -Sn 시편은 α -Sn으로의 상변태를 확인할 수 있었다. 그림 2 (c)는 변태완료 후 분말화된 시편의 미세조직을 관찰한 사진이다. 분말화된 시편에 다량의 미세크랙이 존재하고 있었으며 조대한 분말표면에 미세한 분말들이 분산되어 있었다. 다량의 미세크랙이 발생하게 되는 것은 온도변화에 따른 β -Sn(tetragonal structure)에서 α -Sn(cubic structure)으로 변태가 일어날 때 상변화에 따른 27%의 부피변화에 기인하는 것이다. 그림 2 (c)에서 관찰한 바와 같이, 상변태가 완료된 α 상의 주석은 미세한 크랙이 다량 존재하고 있어 깨지기가 매우 쉬운 취약한 조직이다. 따라서 약간의 에너지를 가한다면 보다 미세한 분말로 분쇄가 기대되어 상변태된 α 상 주석분말을 3차원혼합기에서 1시간 동안 분쇄시킨 후 체질

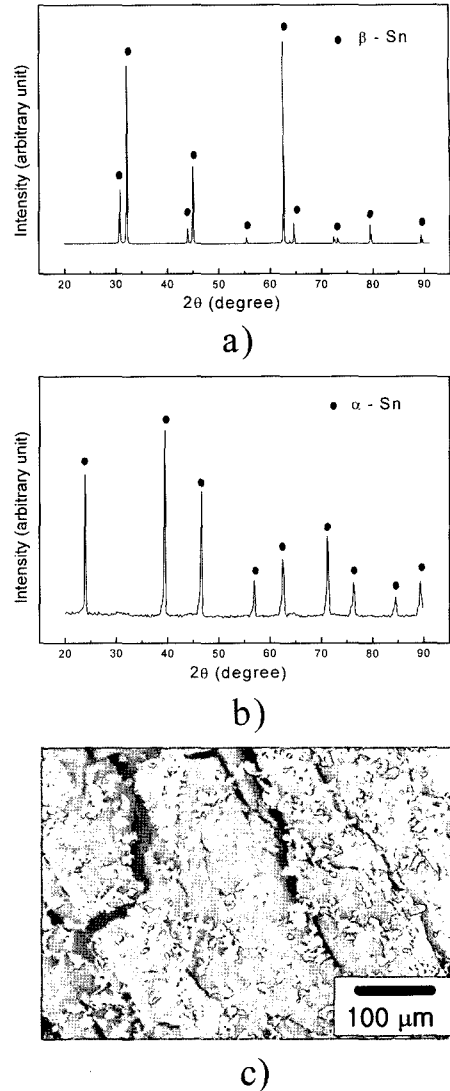


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Sn (a) before and (b) after the low-temperature phase transformation, and (c) FESEM images of α -Sn powder.

한 분말의 미세조직을 관찰하였다. 수백 마이크로 크기의 분말은 분쇄 후 평균 10 μm 의 입도를 가지는 분말로 미세화 되었으며, 입자를 확대하여 관찰한 결과 약 100 nm의 미세크랙이 다수 존재하고 있었다. 이러한 미세크랙은 반복상변태중 분말이 나노사이즈로 미세화 될 수 있음을 증명하는 것이다.

반복적인 상변태에 따른 분말의 미세화를 관찰하기 위하여 저온상변태를 14회와 24회간 반복적으로 행한 후 용기내의 침전된 분말과 부유된 분말의 미

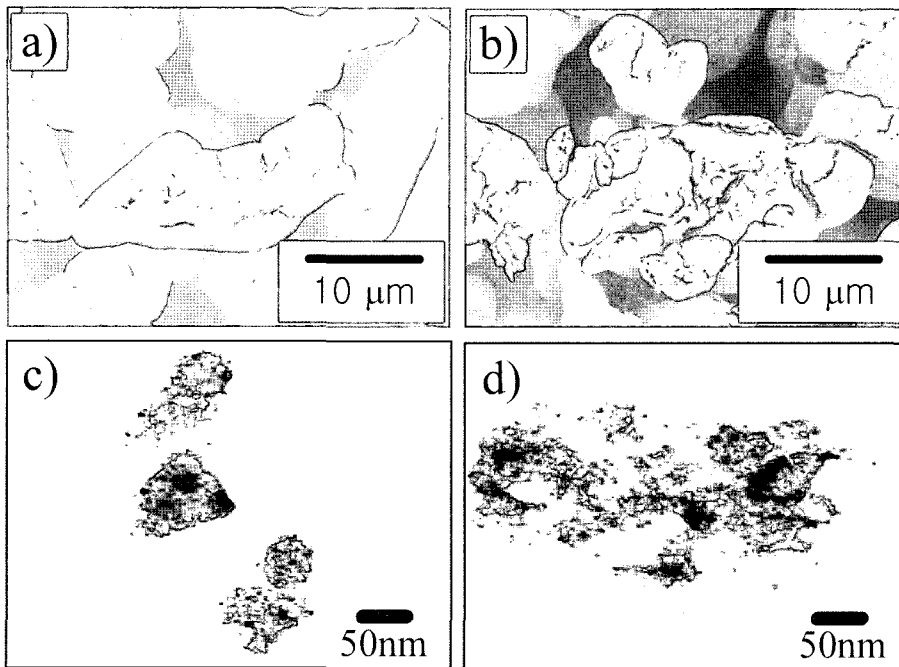


Fig. 3. Micrographs of the sunken powders in (a) 14 cycles and (b) 24 cycles, and floated powder in (c) 14 cycles and (d) 24 cycles of the phase transformation.

Table 1. Compositions of Sn ingot and nanopowder

Element	Bi	Sb	Cu	Fe	As	Pb	Sn
Ingot (mass%)	<0.0002	0.0008	0.0003	0.0013	<0.0002	0.0036	99.994
Nanopowder (mass%)	<0.0002	0.0007	0.0002	0.0008	<0.0002	0.0019	99.996

세조직을 관찰하였다. 그림 3 (a)와 (b)는 14회와 24회간 반복상변태 후 침전된 분말의 미세구조 사진이다. 상변태 횟수가 증가됨에 따라 미세크랙의 양이 증가되었으며, 이는 반복상변태에 따른 분말의 부피 팽창과 수축이 반복되면서 나타나는 현상으로 사료된다. 그림 3의 (c)와 (d)는 반복상변태시 부유된 분말의 미세구조를 관찰한 사진으로, 14회 반복상변태 후 입자는 약 100 nm 크기를 나타내고 있었으며, 24회 경과후에는 약 50 nm의 입도를 가지는 입자들이 존재하였다. 부유된 입자도 상변태 횟수 증가에 따라 입자의 미세화가 향상되었으며, 침전된 분말보다 월등히 미세한 입도를 나타내고 있었다. 이는 미세크랙에 의해 파괴되어 나노크기의 입도로 생성된 입자들이 초음파에 의해 부유된 것으로 보여진다. 부유된 분말의 정확한 입도를 확인하기 위하여 LPA로 분석한 결과 14회 상변태시 평균 115 nm, 24회 상

변태시 평균 80 nm의 입도를 나타냄으로서 미세구조 사진과 일치하는 결과를 나타냈다. 또한 24회간 반복상변태한 분말을 XRD로 분석한 결과 β 상으로 분석되었으며, Scherrer식¹⁰⁾으로 계산된 결정립의 크기는 50 nm이었다. BET 분석에 의해 측정된 비표면적 (18.35 m²/g)을 이용하여 계산된¹¹⁾ 입자크기 역시 44 nm로서 입도에 관한 결과들이 모두 유사한 수치를 나타냈다. 표 1은 저온상변태를 이용하여 분말제조시 발생할 수 있는 불순물의 혼입을 확인하기 위하여 ICP로 분석된 화학성분 분석결과이다. 출발원료인 주석괴와 비교하였을때 불순물의 혼입이 없었음을 확인하였다.

산화주석 분말을 제조하기 위한 산화열처리 온도를 결정하기 위하여 주석분말의 산화거동의 확인이 필요하여 TG분석을 실시하였다. 그림 4는 주석 분말을 대기분위기에서 분당 10°C로 승온하는 과정에서

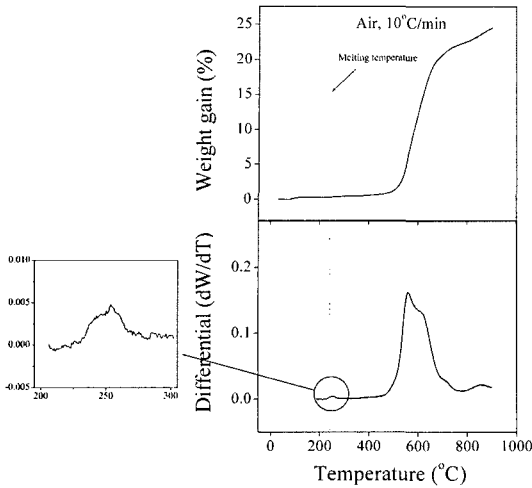


Fig. 4. Thermo-gravimetry graphs of the oxidation behavior for the Sn powder.

무게 변화를 나타내는 결과이다. 그래프에 나타나는 무게증가는 주석분말의 산화에 기인하는 것으로서 산화 반응으로 인한 무게증가는 900°C 이상에서 종료됨을 확인할 수 있어 900°C 이상에서 산화열처리 온도를 결정하였다. 또한 미분한 곡선에서 220~270°C에서 나타나는 피크는 주석의 녹는점으로 사료된다. 그러나 녹는점 부근의 온도에서 입자표면에 일어나는 산화반응으로 인하여 녹는점 이상에서도 입자형태를 유지하고 있는 것으로 판단되었다. 따라서 분석된 산화거동 결과를 토대로 산화조건을 1000°C에서 1시간 유지하는 것으로 결정하여 주석분말을 산화시켰다.

산화된 분말은 초음파밀링법을 이용하여 산화주석

Table 2. Compositions of SnO₂ nanopowder after the ultrasonic milling

Element	Cd	Fe	Cu	Al	Zn	SnO ₂
mass%	0.00131	0.00069	0.00040	0.00038	0.00056	99.9966

나노분말로 제조되었다. 비록 저온상변태를 이용하여 나노주석분말을 제조한 후 산화시켜 산화주석 나노분말의 제조가 가능하지만, 연속공정 및 대량생산이 어렵고 공정 소요시간이 상대적으로 길어 초음파밀링법으로 산화주석 나노분말을 제조하였다. 수백 μm 의 입도를 가졌던 초기분말은 20시간 초음파 밀링 후 입자크기가 현저히 감소하여 서브미크론의 사이즈였으며, 100시간 초음파 밀링 후 약 30 nm, 180시간 초음파 밀링 후 약 20 nm로 분쇄되었음을 확인하였다. 그림 5 (a)는 180시간 초음파 밀링 후 산화주석 나노분말의 XRD 분석결과이다. 주석 나노분말은 완전히 산화되어 산화주석 나노분말로 형성되었으며 결정구조는 Tetragonal로서 안정한 상을 형성하고 있었다. Scherrer식¹⁰⁾을 이용하여 입도를 계산한 결과 22 nm로 BET 분석결과(20 nm)와 유사한 수치를 나타내었다. 그림 5 (b)는 180시간 동안 초음파 밀링한 산화주석 나노분말을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 분말은 균일한 입도를 나타내고 있으며 각각의 입자는 약한 응집상태를 나타내고 있어 다른 입자와 혼합 또는 도핑하여 기능성 분말을 제조하기가 용이할 것으로 기대된다. 표 2는 ICP로 분석한 성분분석결과로서 산화주석 나노분말의 순도가 99.99% 이상으로 분석되어 주석 나노분말과 마찬가지로 제조공정 중 불순물의 혼입이 없는 것으로 판단되었다.

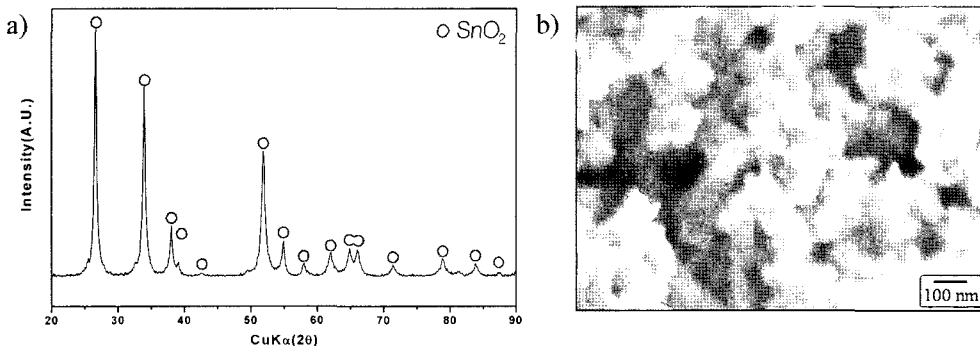


Fig. 5. (a) X-ray diffraction patterns and (b) FESEM image of SnO₂ nanopowder in the ultrasonic milling for 180 h.

4. 결 론

주석의 상변화에 따른 부피변화 현상을 분말제조에 적용하여 고순도의 주석 및 산화주석 나노분말을 제조하였다. 저온 및 초음파처리를 통한 반복적인 상변태 횟수를 증가시킬수록 미세균열이 활성화되어 제조된 주석분말의 입도가 감소되었으며 24회 반복상변태시 50 nm의 주석 나노분말을 제조할 수 있었다. 또한 주석 분말을 산화공정을 통하여 산화주석 분말을 제조하였으며, 초음파밀링으로 고순도의 산화주석 분말을 제조하였다. 180시간 동안 초음파밀링을 이용하여 분말을 분쇄하여 20 nm의 입도를 가지는 산화주석 나노분말을 제조할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제조된 주석 및 산화주석 나노분말은 공정 중 불순물의 혼입이 전혀 없는 고순도의 분말로서 그 산업적 응용가치가 매우 기대된다.

참고문헌

1. L.X. Chen, T. Raji, Z. Wang and M.C. Thurnauer: *J. Phy. Chem. B*, **101** (1997) 10688.
2. H. Gleiter: *Nanostructured Mater.*, **6** (1995) 3.
3. A. Tschöpe, D. Schaaf, R. Birringer and J.Y. Ying: *Nanostructured Mater.*, **9** (1997) 423.
4. M.L. Trudeau and Ying: *Nanostructured Mater.*, **7** (1996) 245.
5. O.L. Erdmann: *J. Prakt. Chem.*, **52** (1851) 428.
6. E.S. Hedges and J.Y. Higgs: *Nature*, **169** (1952) 621.
7. 주연준: 국내특허출원, 2001-0059401, 2001년 9월 25일.
8. 주연준: PCT 국제특허출원, pct/kr02/01691, 2002년 9월 6일.
9. W.G. Burgers and L.J. Groen: *Discuss. Fraday Soc.*, **23** (1957) 183.
10. B.D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, ADDISON-WESLEY (1978) 102.
11. R.M. German: *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation (1994) 69.