

噴霧熱分解 工程에 의한 朱錫 酸化物 나노 粉末 製造[†]

[†]俞栽根 · 車光龍 · 金洸椿 · 韓禎洙 · 張載範* · 李容和* · 金東姬**

湖西大學校 新素材 工學科, *湖西大學校 地域革新센터, **단국대학교 의과대학

Preparation of Nano-Sized Tin Oxide Powder by Spray Pyrolysis Process[†]

[†]Jae-Keun Yu, Kwang-Yong Cha, Myung-Choun Kim, Joung-Su Han,
Jae-Bum Jang*, Yong Hwa Lee* and Dong-Hee Kim**

Department of Advanced Materials Engineering, Hoseo University, Korea

**Regional Innovation Center, Hoseo University, Asan 336-795, Korea*

***College of Medicine, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea*

요 약

본 연구는 폐 주석의 리사이클링을 통한 고기능성 주석 산화물 나노 분말의 대량제조 기술개발을 위한 전 단계 연구로서 주석 염화물 용액을 원료로 하여 분무열분해 반응에 의하여 평균입도 50 nm 이하의 주석 산화물 분말을 제조하였으며 반응온도의 변화에 따른 생성 입자들의 특성 변화를 파악하였다. 열분해 반응온도가 800°C로 부터 850°C로 증가함에 따라 형성된 입자들의 평균입도는 20 nm로부터 30 nm로 증가하였다. 또한 XRD 피크의 강도도 증가하였으며 비표면적은 1/2 정도로 크게 감소하였다. 반응온도 900°C의 경우에는 액적 형태는 평균입도 30 nm 정도의 나노 입자들로 구성되어 있는 반면 독립된 입자들의 경우에는 평균입도가 80~100 nm로 현저하게 증가 하였으며 입자 표면이 더욱 치밀화되어 있었다. 또한 XRD 피크 강도도 현저히 증가하였으며 비표면적은 현저하게 감소하였다. 반응온도 950°C의 경우에는 액적 형태의 비율 및 크기가 현저히 감소하였으며 대부분의 입자들은 독립된 형태를 유지하고 있었으며 평균입도는 약 70 nm로 900°C의 경우보다 오히려 감소하였다. 또한 XRD 피크의 강도도 900°C의 경우에 비하여 현저히 감소하였으며 비표면적은 2배 정도 크게 증가하였다.

주제어 : 주석염화물 용액, 분무열분해, 주석산화물 나노분말, 반응온도, 평균입도

Abstract

This study is the previous stage for the mass production technology development of the nano-sized tin oxide powder by the recycling of the wasted tin metal, and nano-sized tin oxide powder with the average particle size below 50 nm is prepared from the tin chloride solution by the spray pyrolysis process. As the reaction temperature increases from 800 to 850, the average particle size of the generated powder increases from 20 to 30 nm. As the reaction temperature increases to 900, the droplet type is composed of the particles with the average size of the 30 nm, while the average size of the independent particles increases up to 80~100 nm and the surface microstructure becomes more solid. Until 900°C, as the reaction temperature increases, the XRD peak intensity increases, while the specific surface area decreases. When the reaction temperature increases to 950, most of the powder appears with the independent type and the average particle size decrease down to 70 nm. The XRD peak intensity greatly decreases and the specific surface area increases almost twice.

Key words : tin chloride solution, spray pyrolysis process, nano-sized tin oxide powder, reaction temperature, average particle size

1. 서 론

일반적으로 미립의 금속산화물 분말을 제조하는 방법은 크게 건식법(고상 반응법),¹⁾ 습식법²⁾ 및 분무열분해

[†] 2008년 8월 22일 접수, 2008년 11월 19일 수리

*E-mail: jkyou@hoseo.edu

법³⁻¹⁰⁾으로 구분될 수 있다. 국내의 경우 고상 반응법은 제조 공정상의 경제성으로 인하여 대부분의 복합 분말 제조에 널리 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 혼합 등의 모든 과정이 고체 상태에서 이루어지기 때문에 정밀하고, 불순물 함량이 엄격히 제한되는 고기능성 부품의 제조에는 기술적 한계가 있다. 한편 공침법으로 대표되는 습식법은 원료 성분 들을 포함하고 있는 용액에 NaOH와 같은 강알칼리를 첨가하여 금속 수산화물 형태로 침전 석출시킨 후 적당한 조건에서 열분해시킴으로써 목적하는 금속산화물을 제조하는 방법이다. 이 방법에 의해 제조된 원료 분말은 생성되는 분말이 대부분 수산화물 형태이기 때문에 산화물 분말을 제조하기 위해서는 별도의 열처리 과정이 수반되어야 하므로 분말들의 입도 조절이 곤란하며, 다른 방법에 비해 공정이 복잡하고 환경오염 문제 등으로 인하여 광범위한 적용이 어려운 방법이다. 따라서 산화물의 제조 공정이 비교적 간단하며, 고순도 및 고성능 원료분말을 얻을 수 있을 뿐 아니라 제조비용 및 환경 문제 등을 개선할 수 있는 새로운 분말 제조기술의 개발은 시급한 실정이다. 일반적으로 고품위 기능성 분말을 제조하기 위해서는 구성 성분들을 용액 상태에서 균일하게 혼합하여 복합 산용액을 제조한 다음 고온 반응로에서 고상화시키는 분무열분해법이 효과가 큰 것으로 알려져 있다. 이 방법은 금속염화물 용액을 특수 노즐을 이용하여 반응로 내부로 미립화된 상태로 분무시킴으로써 고온에서 순간적으로 반응이 완료되는 현상을 이용하여 직접적으로 금속 산화물을 제조하는 방법이다. 이 방법은 고상 분말들의 혼합과 하소에 의한 반응 및 이의 분쇄를 통한 분말 제조의 과정들을 생략시킬 수 있을 뿐 아니라 열분해 조건들에 의해 입자 특성의 제어가 가능하고 불순물 혼입의 가능성이 적다는 공정상의 장점을 가지고 있다. 또한 고상상태 보다는 용액 상태에서의 불순물 제거가 훨씬 용이하므로 고순도 원료분말을 제조하는데 적합한 공정이다. 또한 이 방법은 입자들의 평균 직경이 약 1 이하 이면서 치밀하고 형상이 일정할 뿐만 아니라 입자들 사이에 응집 현상이 거의 나타나지 않는 분말의 직접 제조가 가능하기 때문에 고기능성 금속 산화물 분말의 제조에 적합한 방법으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 국내의 경우 분무열분해법에 의한 금속 산화물 분말 제조는 포항제철 등에서 열연강관의 표면을 염산으로 산세 처리하는 과정에서 발생하는 폐산을 원료용액으로 사용하여 산화철(Fe_2O_3)을 제조 하는 공정에만 응용되고 있으며 이들 분야를 제외하고는 다른 분야의 단일

산화물 분말 및 복합 산화물 분말제조에는 전혀 적용되고 있지 못한 상황이다. 반면 일본의 Scimarec, 독일의 Merck 및 미국의 SSC 등에서는 분무열분해법에 의하여 제조된 고기능성 세라믹 분말들을 판매하고 있다. 또한 최근에는 분무 열분해법에 의한 초미립 금속산화물 분말의 제조에 관한 연구가 더욱 활발 하게 이루어지고 있으며 응용 범위도 급속하게 확대되고 있는 상황이다. 특히 정보통신 분야의 급속한 발전으로 인하여 액정표시소자(LCD), 전계 발광 표시소자 및 전자발광 표시 소자(FED) 등의 평판표시소자(Flat Panel Display)들이 개발되었으며 이들의 실용화가 TV, 휴대전화 및 사무기기 등의 다양한 영역 으로 빠르게 진행되고 있다. 이들 평판 표시소자에는 가시광선 영역에서의 높은 투과도와 우수한 전도성을 가지면서 전자과 차폐기능이 우수한 투명 전극이 필수적으로 사용되고 있는데 주로 ITO(Indium Tin Oxide) 타겟으로부터 스퍼터링법으로 제조한 ITO 박막이 활용되고 있다. 일반적으로 투광성 전자과 차폐제의 요구조건은 차폐능이 20 dB 이상이면서 가시광 영역(380~780 nm)에서의 빛의 투과율이 60% 이상이어야 하는데 ITO의 경우 빛의 투과율이 80% 이상이면서 높은 전기전도도를 나타내고 있다. 이에 따라 ITO 박막 제조 공정 및 투명전극으로서의 특성 향상을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁷⁾ 그러나 ITO를 구성하고 있는 평균입도가 50 nm 이하이면서 입도분포가 균일한 인듐 산화물¹⁸⁾ 및 주석 산화물 분말의 대량제조 공정에 관련된 연구는 미미한 실정이다. 특히 주석 산화물의 나노 분말 제조에 관한 연구는 공정 단계의 복잡함 등의 어려움으로 인하여 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 주석 염화물 용액을 원료로 하여 자체기술에 의해 제작한 분무열분해 반응장치를 이용하여 입도분포가 균일하고 평균입도가 50 nm 이하인 나노 주석 산화물 분말을 연속적으로 대량 제조할 수 있는 기술을 개발하고자 한다. 또한 주요 반응인자인 반응온도의 변화에 따른 주석 산화물 분말의 특성 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 평균입도 50 nm 이하의 주석 산화물 분체를 분무열분해 공정에 의해 제조하기 위한 원료로 주석 성분들이 4가 이온 형태로 존재하는 주석 염화물 용액을 사용하였다. 우선 25% HCl 용액에 순도 99.9% 이상의 주석 분말을 용해시켜 주석 성분의 농도를 150 g/l

로 조절하였다. 이 용액은 대부분의 주석 성분들이 2가 이온 형태로 존재하기 때문에 식 7)에 나타낸 바와 같이 열분해 반응에 의해 고상의 주석 산화물을 형성시키기가 불가능하게 된다. 이에 따라 본 연구에서는 제조된 용액 내에 적정량의 암모니아 성분을 첨가함으로써 용액 내에 2가 이온으로 존재하는 주석 성분들을 모두 4가 이온 상태로 산화 시켰다. 주석 성분들이 4가 이온 형태로 존재하는 경우에는 식 14)에 나타낸 바와 같이 열분해 반응에 의해 고상의 주석 산화물을 형성시키기가 이론적으로 가능하게 됨을 알 수 있었다. 제조된 용액은 100°C 정도로 가열시킴에 의해 용액 내의 주석 성분의 농도를 정밀하게 150 g/l로 조절하였을 뿐 아니라 용액 내에 잔류하는 암모니아 성분들을 제거하였다. 이 용액을 여과지로 3회 여과시킨 후 분무열분해 반응을 위한 최종 원료 용액으로 사용하였다. 사용된 원료 용액 내에는 SiO₂, P, Ca, Cr 및 Cu 성분들이 100 ppm 이하로 존재하고 있었다. 본 연구에서 원료용액 내에 존재하는 성분들의 분석은 VARIAN사의 ICP(Model VISTA-PRO)를 사용하였다.

본 연구에서는 주석 염화물 용액을 원료로 하여 분무 열분해 공정에 의해 평균입도가 50 nm 이하인 주석 산화물 나노 분말을 형성시키기 위하여 분무열분해 장치를 직접 설계 및 제작하였다. 즉 원료용액을 효율적으로 미립화시킨 후 반응로 내로 분무시킬 수 있으며, 반응로 내부는 균일한 열분포를 이루어 열분해반응이 완전하게 진행될 뿐만 아니라, 생성된 분말을 bag filter 포집장치에서 효율적으로 포집할 수 있으며, 유해 생성

가스를 청정 시킬 수 있는 scrubber 장치까지 포함하는 분무열분해로 system을 제작하였으며 이를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서는 원료 용액을 nozzle을 통하여 800~950°C로 유지되는 반응로 내부로 미립화된 액적 형태로 분무시킴으로써 분체 포집장치에서 평균입도가 50 nm 이하인 주석 산화물 분말을 제조하였다. 원료 용액을 정량 화학펌프를 통하여 20 ml/min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, air compressor로부터 압축된 공기를 3 kg/cm²의 압력으로 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킴으로써 반응 온도 및 원료용액의 농도 변화에 따른 생성 분말의 특성 변화를 파악하였다. 생성된 각각의 분말들의 특성 변화는 TEM(입자들의 단결정 여부), SEM(평균입도 및 입자형상의 변화), XRD 분석(분말의 상 및 조성의 변화) 및 비표면적 측정을 통하여 파악하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 반응에 대한 열역학적 고찰

원료 용액 내에 주석 성분들이 2가 이온 형태로 존재하는 경우 고상의 주석 산화물을 형성시키기 위한 열역학적 열분해 반응식은 다음의 과정들에 의해 나타낼 수 있다.

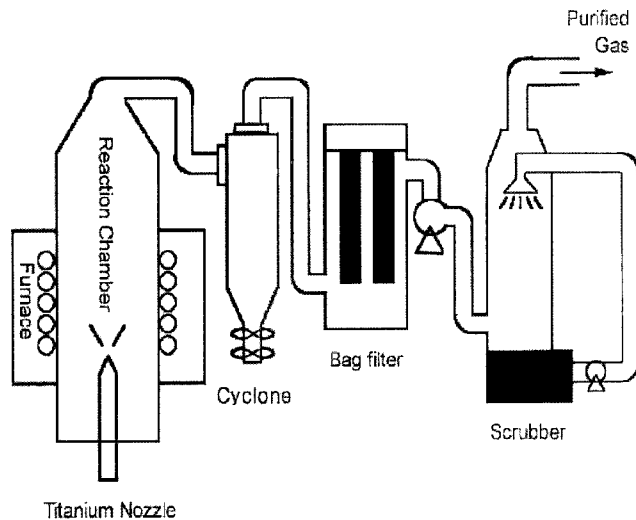
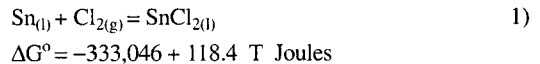
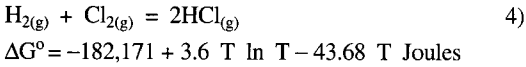
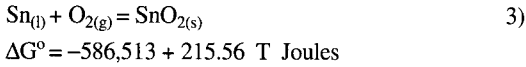
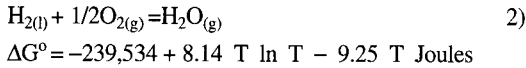
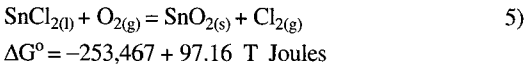


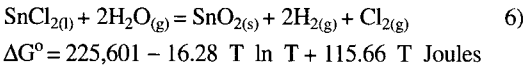
Fig. 1. Schematic diagram of spray pyrolysis system.



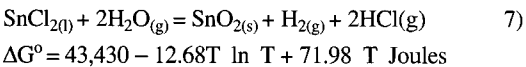
식 3)에서 식 1)을 빼면 다음의 관계식을 얻을 수 있다.



식 5)와 식 2)의 결과로부터 열역학적 반응식 6)을 나타낼 수 있다.

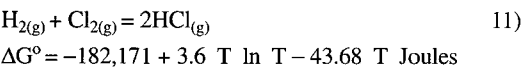
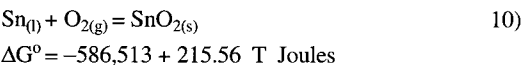
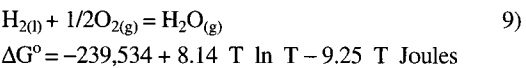
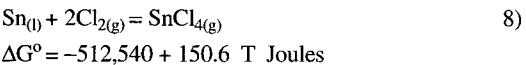


따라서 식 4)와 식 6)을 합하면 주석 성분들이 2가 이온 형태로 존재하는 경우에 대한 열역학적 반응식을 다음의 식 7)에 나타낼 수 있다.

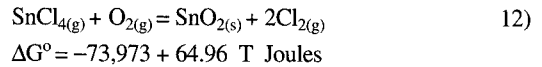


식 7)에 대한 반응온도 800°C 및 1000°C에서의 표준자유에너지 변화 값은 각각 25,721 Joules 및 19,662 Joules로서 모두 양의 값을 가지게 된다. 따라서 주석 성분들이 2가 이온 형태로 존재하는 경우에는 열분해 반응에 의해 고상의 주석 산화물을 형성시키기는 불가능함을 확인할 수 있었다.

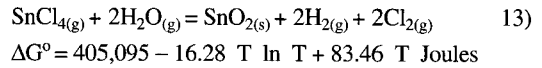
한편 원료 용액 내에 주석 성분들이 4가 이온 형태로 존재하는 경우 고상의 주석 산화물을 형성시키기 위한 열역학적 열분해 반응식은 다음의 과정들에 의해 나타낼 수 있다.



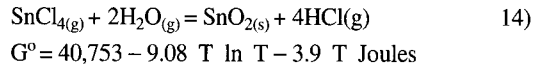
식 10)에서 식 8)을 빼면 다음의 관계식을 얻을 수 있다.



식 12)와 식 9)의 결과로부터 열역학적 반응식 6)을 나타낼 수 있다.



따라서 식 13)과 식 11)의 결과로부터 주석 성분들이 4가 이온 형태로 존재하는 경우에 대한 열역학적 반응식을 다음의 식 14)에 나타낼 수 있다.



식 14)에 대한 반응온도 800°C 및 1000°C에서의 표준자유에너지 변화 값은 각각 -31,419 Joules 및 -46,847 Joules로서 모두 음의 값을 가지게 된다. 따라서 원료용액 내에 주석 성분들이 4가 이온 형태로 존재하는 경우에는 열분해 반응에 의해 고상의 주석 산화물을 형성시키기가 가능함을 확인할 수 있었다.

3.2. 생성된 분말의 특성에 미치는 반응온도의 영향

Fig. 2는 원료용액 내의 Sn 성분의 농도가 150 g/l, 용액 유입속도는 20 ml/min, 노즐 tip 크기는 2 mm, 공기압력은 3 kg/cm²로 유지되는 경우에 열분해 반응온도가 800°C로부터 950°C로 변화함에 따라 나타나는 입자들의 특성변화를 SEM에 의해 30,000배로 확대하여 나타낸 결과이다. 또한 Fig. 3은 Fig. 2와 동일한 반응 조건 하에서 형성된 분말들의 특성변화를 SEM에 의해 200,000 배로 확대하여 나타낸 결과이다. 반응온도의 증가에 따라 미세 분말들이 응집되어 있는 액적 형상의 비율 및 크기는 점점 감소하는 반면 독립적으로 분리된 입자들의 비율은 현저하게 증가하였으며, 입자들의 표면은 점점 치밀화됨을 알 수 있었다. 원료용액은 nozzle에 의해 미립화되어 액적을 형성하게 되며 액적은 반응로 내부로 유입된 후 열분해 반응이 진행될 때 액적의 표면에서부터 SnCl₂의 용질이 고상화되어 석출되기 때문에 액적 내부에 존재하는 용매가 표면의 고상층을 원활하게 통과하지 못하면 액적 내부의 압력은 증가하게 되고 결국 액적은 분열된다. 반응온도 800°C에서는 미립화된 액적이 반응영역으로 유입되자마자 표

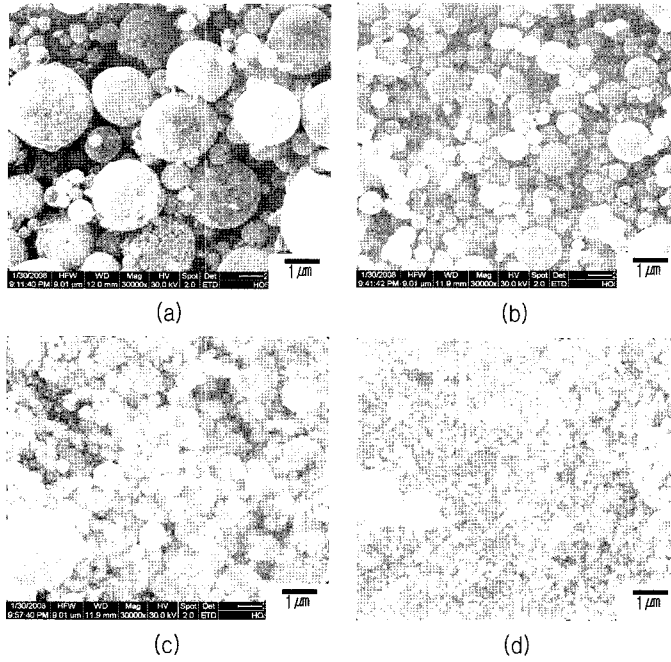


Fig. 2. SEM photographs of produced powder according to reaction temperature at raw material solution of 150 g/l Sn, 20 ml/min. inlet speed of solution, 2 mm nozzle tip size and 3 kg/cm² air pressure. (a) 800°C (b) 850°C (c) 900°C (d) 950°C

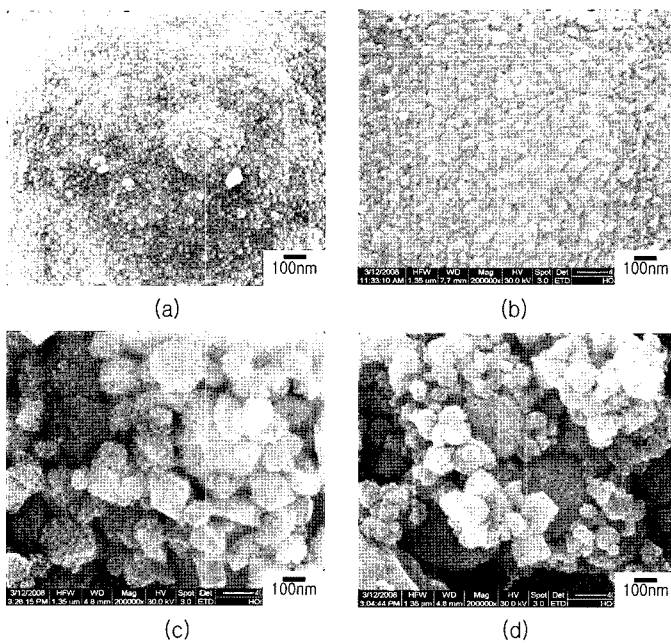


Fig. 3. SEM photographs of produced powder according to reaction temperature at raw material solution of 150 g/l Sn, 20 ml/min. inlet speed of solution, 2 mm nozzle tip size and 3 kg/cm² air pressure. (a) 800°C (b) 850°C (c) 900°C (d) 950°C

면에서의 용매의 증발이 일어나게 된다. 그러나 용액 내의 주석 농도가 150 g/l로 비교적 낮고 반응온도도 높지

않기 때문에 액적 내에서 용매의 증발이 완료될 때까지 액적의 표면과 중심 부분사이의 농도 차이가 심하게

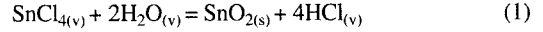
않게 되며 이에 따라 열분해 과정에서 심한 액적 분열은 나타나지 않게 된다. 그 결과 Fig. 2의 (a)에 나타난 바와 같이 열분해 반응에 의해 형성된 분말들은 구형의 초기 미립화된 액적 형태를 유지하고 있었으며 그 입도는 다른 반응온도의 경우보다 크게 나타나고 있으며 입도분포도 비교적 균일하게 나타남을 알 수 있었다. 한편 Fig. 3의 (a) 결과로부터 Fig. 2의 (a)에서 나타난 액적 형태는 평균입도 20 nm 정도의 나노 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이 현상은 액적 분열 현상이 심하지 않기 때문에 열분해 반응에 의해 최종 생성되는 입자들이 독립된 형태를 나타 내지 못하고 초기 미립화된 액적 내에서 공존하는 형태를 나타내고 있으며 또한 반응온도가 높지 않기 때문에 충분한 소결 반응이 진행되지 못하여 평균입도도 20 nm 정도로 매우 미세하게 형성되는 것으로 사료된다. 반응 온도 850°C의 경우에는 온도 증가에 따른 용매의 더욱 급속한 증발에 의하여 액적의 표면에서부터 SnCl₂의 용질이 고상화되어 석출되기 때문에 반응이 진행됨에 따라 액적 내부에 존재하는 용매는 액적 표면의 고상층을 원활하게 통과하기 어렵게 되며 이에 따라 액적내부의 압력은 증가하게 되고 결국 액적은 분열되게 된다. 그러나 용액 내의 주석 농도가 150 g/l로 비교적 낮기 때문에 심한 액적 분열은 나타나지 않게 된다. 그 결과 Fig. 2의 (b)에 나타난 바와 같이 열분해 반응에 의해 형성된 분말들은 800°C의 경우와 마찬가지로 구형의 초기 미립화된 액적 형태를 유지하고 있었지만 그 입도는 800°C의 경우보다 작게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 한편 Fig. 3의 (b) 결과로부터 Fig. 2의 (b)에서 나타난 액적 형태는 평균입도 30 nm 정도의 나노 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이 현상은 액적 분열 현상이 심하지 않기 때문에 800°C의 경우와 마찬가지로 열분해 반응에 의해 최종 생성되는 입자들이 독립된 형태를 나타내지 못하고 초기 미립화된 액적 내에서 공존하는 형태를 나타내고 있는 반면, 반응온도 증가에 따라 초미립 입자들의 소결이 더욱 진행되어 입자들의 평균입도가 증가한 것으로 사료된다. 그러나 반응 온도의 증가에 따라 액적 분열 현상은 증가하게 되며 본 연구에서 반응온도 850°C는 미립의 고상분말을 충분히 소결시킬 만큼 반응온도가 높지 못하기 때문에 최종 생성된 분말들의 평균입도는 800°C의 경우에 비해 약간 증가하게 된 것으로 판단된다. 반응온도 900°C의 경우에는 열분해 반응의 초기 단계에서 액적의 분열현상이 매우 심하게 나타나게 된다. Fig. 2의(c)에서 나타난 바와 같

이 열분해 반응에 의해 형성된 분말들의 일부는 반응온도 800°C 및 850°C의 경우와 마찬가지로 구형의 초기 미립화된 액적 형태를 유지하고 있었지만 그 비율은 현저히 감소하였으며 액적 형태의 평균입도도 크게 감소함을 알 수 있었다. 또한 독립된 입자들의 비율이 현저히 증가하였으며 입도분포는 매우 불규칙하게 나타나고 있었다. 이 결과는 반응온도의 증가에 따라 더 이상 액적 형태를 유지하지 못할 정도로 액적 분열이 더욱 심하게 되어 많은 입자들이 독립된 형태로 분리됨으로써 나타난 현상으로 사료된다. 한편 Fig. 3의 (c) 결과로부터 Fig. 2의 (c)에서 나타난 액적 형태는 평균입도 30 nm 정도의 나노 입자들로 구성되어 있는 반면 850°C의 경우보다는 훨씬 치밀하게 결합되어 있음을 알 수 있었다. 반면 독립된 입자들의 경우에는 평균입도가 80~100 nm로 현저하게 증가하였을 뿐 아니라 입자표면도 비교적 치밀하게 형성되었음을 알 수 있었다. 이 결과는 독립된 입자들의 경우 심한 액적분열에 의해 초기 입도는 매우 작게 나타나지만 높은 반응온도에 의하여 충분한 소결반응이 진행되어 평균입도가 현저히 증가할 뿐 아니라 입자 표면도 비교적 치밀하게 나타나는 사실에 기인하는 것으로 사료된다. 반응온도 950°C의 경우에는 열분해 반응의 초기 단계에서 액적의 분열현상이 900°C의 경우보다 더욱 심하게 나타나게 된다. Fig. 2의(d)에서 나타난 바와 같이 열분해 반응에 의해 형성된 분말들 중 구형의 초기 미립화된 액적 형태를 유지하고 있는 비율은 급격히 감소하였으며 대부분의 입자들은 독립된 형태를 유지하고 있었다. 이 결과는 반응온도가 더욱 증가함에 따라 대부분의 입자들이 심한 액적분열에 의해 더 이상 액적 형태를 유지하지 못하고 독립된 형태로 분리됨으로써 나타난 현상으로 사료된다. 한편 Fig. 3의 (d) 결과로부터 열분해 반응에 의해 생성된 독립된 형태로 존재하는 입자들의 평균입도는 약 70 nm로 900°C의 경우보다 오히려 감소한 반면 입자표면은 더욱 치밀하게 형성되었으며 입자형상도 구형보다는 소결이 현저하게 진행된 다각형 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이 결과는 반응온도가 높기 때문에 더욱 심한 액적분열에 의해 초기 입도는 매우 작게 나타나지만 소결반응이 매우 빠르게 진행되어 입자형상이 다각형화 되며 입자 표면도 매우 치밀하게 나타나는 반면 900°C의 경우보다 심하게 나타나는 액적분열에 의해 생성되는 초기 액적 크기 감소의 영향이 현저하게 작용함으로써 최종 형성되는 분체들의 평균입도는 오히려 감소하게 된 것으로 사료된다.

Fig. 4에는 TEM을 이용하여 입자들의 조직 특성을 나타내었으며, 또한 생성된 주석 산화물 입자들의 단결정 여부를 확인하기 위하여 임의의 한 입자에 대한 회절 pattern을 나타내었다. 다른 입자들에서도 거의 같은 pattern을 나타내고 있었으며 이 결과로부터 생성된 입자들은 치밀한 단결정 조직임을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 Fig. 3과 동일한 반응조건에서 XRD 분석에 의해 각각의 반응 온도 하에서 생성된 분말들의 상 및 각각의 피크에 해당되는 Miller 지수를 나타낸 결과이다. 반응온도에 관계없이 SnO₂ 상만이 존재하고 있었으며, 주된 peak들에 해당되는 Miller 지수도 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 가장 낮은 반응온도인 800°C에서도 주석 염화물의 미반응 생성물은 나타나지 않았으

며 이 결과로부터 본 반응온도 영역에서는 짧은 반응시간에도 불구하고 하고 식 (1)에 나타난 열분해 반응이 충분히 진행됨을 알 수 있었다.



반응온도가 800°C로부터 850°C로 증가함에 따라 Miller 지수 (101)에서 나타나는 우선 피크의 강도는 약간 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 800°C로부터 850°C로 증가함에 SnO₂ 단결정들의 집합체인 액적 형태의 입자 크기는 감소하는 반면 단결정들의 평균입도는 증가하는 복합적인 사실에 기인한 것으로 사료된다. 반응온도가 900°C로 증가하는 경우에는 Miller 지수 (101)에서 나타나는 우선 피크 뿐 아니라 2차, 3차 피크들의 강도도 크게 증가함을 알 수 있었다. 이 사실은 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 독

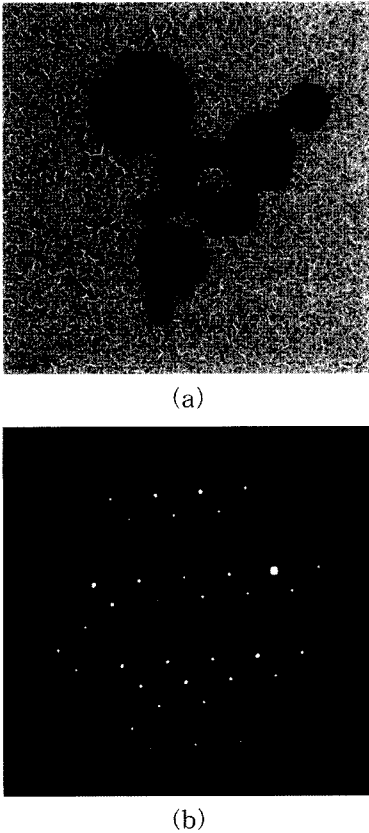


Fig. 4. TEM photographs of produced powder and selective diffraction pattern of single particle at reaction temperature of 900°C, raw material solution of 150 g/l Sn, 20 ml/min. inlet speed of solution, 2 mm nozzle tip size and 3 kg/cm² air pressure. (a) TEM photographs of produced powder. (b) Selective diffraction pattern of single particle.

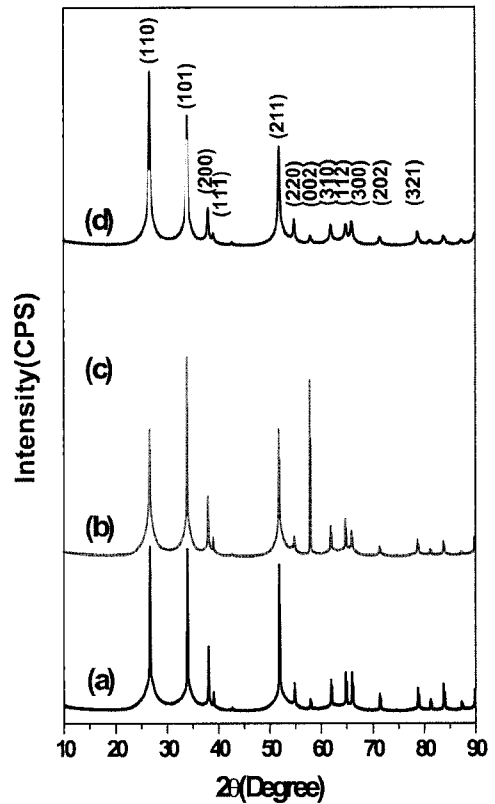


Fig. 5. XRD patterns of powder according to reaction temperature at raw material solution of 150 g/l Sn, 20 ml/min. inlet speed of solution, 2 mm nozzle tip size and 3 kg/cm² air pressure. (a) 800°C (b) 850°C (c) 900°C (d) 950°C

립된 단결정들의 평균입도가 현저히 증가함은 물론 Fig. 2에서 나타낸 액적 형태 입자 내의 단결정들도 훨씬 치밀하게 결합되어 있는 사실에 기인하는 것으로 사료된다. 반응온도 950°C의 경우에는 우선 피크가 Miller 지수 (110)에서 나타났으며 이 결과는 850°C에서 900°C로 증가함에 따라 Miller 지수 (110)에서의 회절 피크 비율이 크게 증가하는 경향이 지속되어 반응온도 950°C에서는 우선 피크가 Miller 지수 (110)에서 나타나게 된 것으로 사료된다. 한편 전체적으로 피크의 강도는 900°C의 경우보다 크게 감소하였음을 알 수 있었다. 이 결과는 반응온도 950°C의 경우에는 독립된 형태로 존재하는 입자들의 표면은 더욱 치밀하게 형성되는 반면, 단결정들의 집합체인 액적 형태의 비율은 급격히 감소하고 대부분이 독립된 단결정 형태로만 존재할 뿐만 아니라 독립된 단결정들의 평균입도도 약 70 nm 정도로 900°C의 경우에 비해 감소하였기 때문으로 사료된다.

Fig. 6은 반응온도 변화에 따라 생성된 분말들의 비표면적의 변화를 나타낸 결과이다. 반응온도가 800°C로부터 850°C로 증가함에 따라 비표면적은 1/2 정도로 크

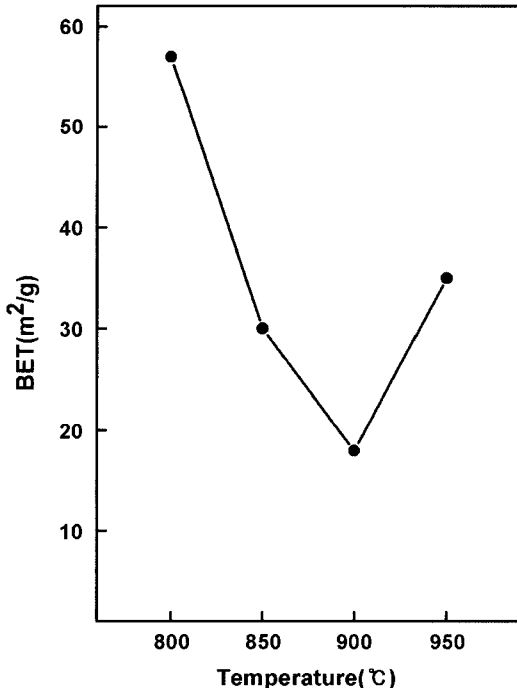


Fig. 6. Specific surface areas of powder according to reaction temperature at raw material solution of 150 g/l Sn, 20 ml/min. inlet speed of solution, 2 mm nozzle tip size and 3 kg/cm² air pressure.

게 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 Fig. 5의 XRD 분석에서 설명한 바와 마찬가지로 반응온도 증가에 따라 열분해 반응에 의해 생성된 주석 산화물 단결정들의 집합체인 액적 형태의 입자 크기는 감소하는 반면 표면이 더욱 치밀해지고 각각의 단결정들의 평균입도가 증가하는 사실에 기인한 것으로 사료된다. 또한 반응온도가 900°C로 증가됨에 따라 분말들의 비표면적은 더욱 현저히 감소하고 있었으며, 이 결과는 형성된 독립된 단결정들의 비율이 크게 증가하고 평균입도도 증가함은 물론 액적 형태 입자 내의 단결정들도 더욱 치밀하게 결합되어 있는 사실에 기인하는 것으로 사료된다. 반면 950°C의 경우는 900°C의 경우에 비해 비표면적이 2배 정도로 크게 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 반응온도 950°C의 경우 높은 반응온도로 인하여 미립화된 원료용액의 열분해 과정에서의 심한 액적분열로 인하여 독립된 단결정들의 집합체인 액적 형태의 비율은 급격히 감소하고 대부분이 독립된 단결정 형태로만 존재할 뿐만 아니라 독립된 단결정들의 평균입도도 감소함으로써 나타나게 된 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 주석 염화물 용액을 원료로 하여 분무 열분해 반응에 의하여 평균입도 50 nm 이하의 주석 산화물 분말을 제조하였으며 반응온도의 변화에 따른 생성된 입자들의 특성 변화를 파악하였다.

열분해 반응온도가 800°C로부터 950°C로 증가함에 따라 미세 분말들이 응집되어 있는 액적 형상의 비율 및 크기는 점점 감소하는 반면 독립적으로 분리된 입자들의 비율은 현저하게 증가하였으며, 미세 조직은 점점 치밀화됨을 알 수 있었다. 반응온도 800°C 및 850°C로 증가함에 따라 형성된 입자들의 평균입도는 20 nm로부터 30 nm로 증가하였으며 거의 대부분이 액적 형태를 이루고 있었다. 또한 XRD 피크의 강도도 증가하였으며 비표면적은 1/2 정도로 크게 감소하였다. 반응온도 900°C의 경우에는 액적 형태는 평균입도 30 nm 정도의 나노 입자들로 구성되어 있는 반면 독립된 입자들의 경우에는 평균 입도가 80~100 nm로 현저하게 증가하였다. 또한 XRD 피크의 강도도 현저하게 증가하였으며 비표면적은 현저하게 감소하였다. 반응온도 950°C의 경우에는 대부분의 입자들은 독립된 형태를 유지하고 있었으며 평균입도는 약 70 nm로 900°C의 경우 보다 오히려 감소하였다. 또한 XRD 피크의 강도도 900°C의 경우에

비해 현저히 감소하였으며 비표면적은 2배 정도 크게 증가하였다.

참고문헌

1. Nakamura, T. and Okano, Y. 1996 : Electro Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite, Proceeding of the ICF 7, pp. C1-101.
2. Udawatte, C. P. and Yanagisawa, K. 2001 : Fabrication of Low Porosity Indium Tin Oxide Ceramics in Air from Hydrothermally Prepared Powder, J. Am. Ceram. Soc., **84**, pp. 251-253.
3. Yu, J. K., Kang, S. G., Chung, K. C., Han, J. S., and Kim, D. H. 2007 : Fabrication of Nano-Sized ITO Powder from Waste ITO Target by Spray Pyrolysis Process, Materials Transactions, **48**, pp. 249-257.
4. Yu, J. K., Kim, K. W., Kim, T. S., and Kim, J. Y. 2005 : Fabrication of Nano-Sized Powders from Waste Solution by Spray Pyrolysis Process, Materials Transactions, **46**, pp. 1695-1700.
5. Majumdar, D., Shefelbine, T. A., and Kudas, T. T. 1996 : Copper(I) Oxide Powder Generation by Spray Pyrolysis, J. Mater. Res., **11**, pp. 861-2868.
6. Pluym, T. C., Lyons, S. W., Powell, Q. H., Gurav, A. S., and Kudas, T. T. 1993 : Palladium Metal and Palladium Particle Production by Spray Pyrolysis, Mat. Res. Bull., **28**, pp. 369-376.
7. Pluym, T. C. and Kudas, T. T. 1995 : Silver-Palladium Alloy Particle Production by Spray Pyrolysis, J. Mater. Res., **10**, pp. 1661-1673.
8. Gurav, A., Kudas, T. T., Pluym, T. C., and Xiong, Y. 1993 : Aerosol Processing of Materials, Aerosol Sci. Technol., **19**, pp. 411-452.
9. Elmasry, M. A. A., Gaber, A., and Khater, E. M. H. 1997 : Preparation of Nickel Ferrite Using the Aerosolization Technique, Powder Technology, **90**, pp. 165-168.
10. Messing, G. L., Zhang, S. C., and Jayanthi, G. V. 1993 : Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, J. Am. Ceram. Soc., **76**, pp. 2707-2726.
11. Antony, A., Manoj, M., and Jayaraj, M. K. 2004 : Influence of target to Substrate Spacing on the Properties of ITO Thin Films, Appl. Surf. Sci., **225**, pp. 294-301.
12. Cruz, L. R., Legnani, C., Matoso, I. G., Ferreira, C. L., and Moutinho, H.R. 2004: Influence of Pressure and annealing on the Microstructural and Electro-Optical properties of RF Magnetron Sputtered ITO Thin Films, Mat. Res. Bull., **39**, pp 993-1003.
13. Hu, Y., Diao, X., Wang, C., Hao, W., and Wang, T. 2004 : Effects of Heat Treatment on Properties of ITO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, Vacuum, **75**, pp. 183-188.
14. Maki, K., Komiya, N., and Suzuki, A. 2003 : Fabrication of Thin Films of ITO by Aerosol CVD, Thin Solid Films, **445**, pp. 224-248.
15. Tang, S., Yao, J., Chen, J., and Luo, J. 2003 : Preparation of Indium Tin Oxide(ITO) with a Single-Phase Structure, J. Mater. Process Technol., **137**, pp. 82-85.
16. Utsumi, K., Matsunaga, O., and Takahata, T. 1998 : Low Resistivity ITO Film Prepared Using the Ultra High Density ITO Target, Thin Solid Films, **334**, pp. 30-34.
17. Wu, W. F., Chiou, B. S. and Hsieh, S. T. 1994 : Effect of Sputtering Power on the Structural and Optical Properties of RF magnetron Sputtered ITO Films, Semicond. Sci. Technol., **9**, pp. 1242-1249.
18. Yu, J. K., Kang, S. G., Kim, J. B., Kim, J. Y., Han, J. S., Yoo, J. W., Lee, S. W., and Ahn, Z. S. 2006 : Nano-Sized Indium Oxide Powder Synthesized by Spray Pyrolysis Process, Materials Transactions, **47**, pp. 1838-1846.



俞 栽 根

- 호서대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제9권 4호 참조



車 光 龍

- 호서대학교 신소재공학과 석사과정



金 洺 椿

• 호서대학교 신소재공학과 석사과정



韓 禎 洙

• 호서대학교 신소재공학과 박사과정



張 載 範

• 호서대학교 지역혁신센터 교수



李 容 和

• 호서대학교 지역혁신센터 교수



金 東 姬

• 단국대학교 의과대학 교수
