



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0110878
(43) 공개일자 2013년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 11/02 (2006.01) *C25D 11/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0033181
(22) 출원일자 2012년03월30일
심사청구일자 2012년03월30일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(주) 더바이오
경상북도 경산시 삼풍로 27, 2202호(삼풍동, 경북 테크노파크 글로벌 벤처동)
(72) 발명자
최진섭
경기도 부천시 원미구 중동 무지개마을 LG 아파트 1212동 401호
유정은
강원도 춘천시 후평동 836-1 3층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 6 항

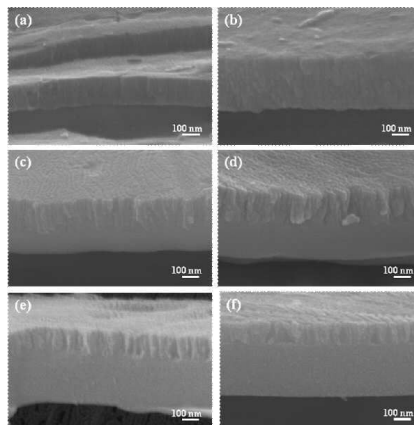
(54) 발명의 명칭 정전류 조건의 양극산화를 통한 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 불산(HF) 및 인산(H₃PO₄)을 포함하는 전해액을 제조하는 단계; 및 상기 전해액 내에서 니오븀(Nb) 박막을 0.25 내지 10mA/cm²의 정전류 조건에서 양극산화 반응시켜 니오븀 박막 상에 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 형성하는 단계;를 포함하는 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 낮은온도에서 니오븀를 정전류 조건에서 간단히 양극산화하는 것에 의해 나노 다공성 구조층 및 장벽층으로 이루어진 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 손쉽게 제조할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

박지영

인천광역시 남구 주안동 관교한신희플러스 104동
1504호

김현기

대구광역시 수성구 신매동 천마타운 222동 1205호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0000574

부처명 지식경제부

연구사업명 광역경제권 연계협력사업

연구과제명 가축질병제어를 위한 스마트그린 Bio Security System 개발

주관기관 경북바이오산업연구원

연구기간 2011.07.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

불산(HF) 및 인산(H_3PO_4)을 포함하는 전해액을 제조하는 단계; 및

상기 전해액 내에서 니오븀(Nb) 박막을 0.25 내지 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류 조건에서 양극산화 반응시켜 니오븀 박막 상에 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 형성하는 단계를 포함하는 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극산화는 30분 내지 3시간 동안 수행되는 것인, 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전해액 내 인산의 농도는 0.05 내지 1.5mol 인 것인, 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전해액 내 불산의 농도는 0.005 내지 0.5mol 인 것인, 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극산화시의 온도는 -5 내지 30°C 인 것인, 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제6항 중 선택된 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 포함하는 이중층 구조의 니오븀 옥사이드 박막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 정전류 조건의 양극산화를 통한 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 니오븀 펜톡사이드(Nb_2O_5)는 넓은 밴드 갭 ($3.2\text{--}4\text{ eV}$) 및 큰 유전상수(~ 40)를 갖는 흰색의 n-형 전이 금속 산화물 반도체이다. 이러한 물리적 성질로 인하여, Nb_2O_5 는 섬유 광학, 가스 센서, 촉매, 생체적합성 물질, 전해 콘덴서 및 염료 흡착 태양전지 등에 다양하게 사용된다.

[0003] 이러한 니오븀 옥사이드의 물리적 속성을 향상시키기 위하여 표면적의 확장이 선호되고 있으며, 대량 생산이 가능한 단순분산계의 니오븀 옥사이드 나노 입자들 또는 나노다공성 필름의 제조를 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 졸-겔 기반 방법과 기상 증착 방법(gas phase deposition), 양극산화 방법 등은 니오븀 옥사이드의 형태 및 속성을 제어하기 위하여 집중적으로 연구되고 있다.

[0004] 그 중 양극산화 방법은 두께 및 기공 밀도를 제어하는 가장 간단한 방법으로, 이를 통해 다양한 니오븀 옥사이드 박막을 제조하는 방법에 대해 활발한 연구가 이루어지고 있다. 일반적으로, 양극산화를 통한 니오븀 옥사이드의 나노구조는 일정한 전위(potentiostatic anodization, 정전위 양극산화) 조건에서 형성된다. 일반적으로, 기공 직경, 기공 밀도 및 구조는 인가되는 전위에 가장 크게 영향을 받기 때문이다. 그러나 이러한 경우, 나노

다공 구조의 니오븀 옥사이드 박막이 제조될 수 있을 뿐, 장벽 층까지 구비한 보다 두꺼운 니오븀 옥사이드 박막의 제조에는 어려움이 있었다.

[0005] 정전류 조건에서의 음극산화는 알루미늄, 티탄산 나노튜브 등의 제조에 있어서 표면 성장 속도의 연구에 주로 수행되어 왔으나, 보다 구체적으로 연구된 바 없다. 따라서 본 발명의 발명자들은 정전류 조건의 음극산화(galvanostatic anodization)를 통해 니오븀 옥사이드를 제조하고자 하였고, 사용되는 전해액, 온도, 시간 및 전류 조건을 최적화 한 후 이를 통해 이중층 구조의 니오븀 옥사이드가 제조됨을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 정전류 조건에서 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제의 해결을 위하여, 본 발명은 불산(HF) 및 인산(H_3PO_4)을 포함하는 전해액을 제조하는 단계; 및 상기 전해액 내에서 니오븀(Nb) 박막을 0.25 내지 $10mA/cm^2$ 의 정전류 조건에서 양극산화 반응시켜 니오븀 박막 상에 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 형성하는 단계를 포함하는 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법, 이를 통해 제조된 상기 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 포함하는 이중층 구조의 니오븀 옥사이드 박막을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따르면, 상온에 해당하는 비교적 낮은온도에서 니오븀을 정전류 조건에서 간단히 양극산화하는 것에 의해 나노 다공성 구조층 및 장벽층으로 이루어진 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 손쉽게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 서로 다른 정전류 밀도 조건에서 1시간 동안 형성된 다공성 니오븀 옥사이드 구조의 상단부를 촬영한 SEM 사진이다((a) $0.1 mAcm^{-2}$ (b) $0.2 mAcm^{-2}$ (c) $0.3 mAcm^{-2}$ (d) $0.4 mAcm^{-2}$ (e) $0.6 mAcm^{-2}$ 및 (f) $0.7 mAcm^{-2}$)

도 2는 상기 도 1의 니오븀 옥사이드 구조의 측면 구조를 촬영한 SEM 사진이다.

도 3은 $1M H_3PO_4$ 및 $1wt\% HF$ 를 포함하는 전해액에서, 다공구조, 장벽층, 및 총 두께 각각에 대한 전류 밀도의 증가에 따른 두께 변화에 대한 그래프이다.

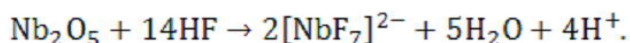
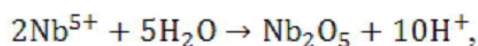
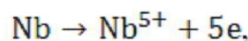
도 4는 양극산화 시간에 따른 voltage transient를 전류 밀도에 따라 나타낸 그래프이다.

도 5는 최대 도달 전압 및 전류밀도간의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명은 불산(HF) 및 인산(H_3PO_4)을 포함하는 전해액을 제조하는 단계; 및 상기 전해액 내에서 니오븀(Nb) 박막을 0.25 내지 $10mA/cm^2$ 의 정전류 조건에서 양극산화 반응시켜 니오븀 박막 상에 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 형성하는 단계를 포함하는 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 니오븀 옥사이드 층은 Nb^{5+} 및 O^{2-} (또는 OH^-)의 반응으로 Nb 금속 및 전해액의 경계면에서 형성된다. 양극 산화시의 반응은 다음과 같다.



[0012]

- [0013] 본 발명의 한 구체예에서, 상기 정전류 조건에서의 전류밀도는 0.25 내지 10 mA/cm^2 , 0.25 내지 5 mA/cm^2 , 0.25 내지 1 mA/cm^2 , 0.25 내지 0.5 mA/cm^2 로 일정하게 유지될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0014] 이하의 실시예 및 도 2 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 전류밀도가 0.25 mA/cm^2 이상, 보다 구체적으로 0.3 mA/cm^2 이상인 경우 하부층에 장벽층(barrier type oxide)이 형성되고, 상부층에 나노 다공성 구조층(porous type oxide)이 형성된 이중층 구조의 니오븀 옥사이드가 제조될 수 있으며(도 2의 c, d, e, 및 f 참조), 전류밀도가 증가할수록 장벽층의 두께가 두꺼운 니오븀 옥사이드가 제조될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 구체예에서, 상기 전해액 제조를 위한 용매는 증류수, 탈이온수 등이 사용될 수 있으며, 상기 인산의 농도는 0.05 내지 1.5 몰일 수 있으며, 불산의 농도는 0.005 내지 0.5 몰일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 상기 불산/인산의 몰비(R)는 상기 농도범위내에서 $0.05 < R \leq 0.2$ 를 유지하며 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에서, 불산만이 전해액에 존재하는 경우 다공성 구조만이 생성되었고, 인산만이 전해액에 존재하는 경우 장벽층만이 형성되었는 바, 본 발명의 나노 다공성 구조층 및 장벽층으로 이루어진 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 제조하기 위해서는 상기 불산 및 인산이 모두 포함된 전해액의 사용이 필수적이다. 또한, 전해액이 상기 농도 및 몰비로 사용되는 경우, 계면활성제 없이도 표면용출이 제한되며, 이에 따라 보다 두꺼운 이중층 구조의 니오븀 옥사이드가 제조될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 상기 양극산화는 30분 내지 3시간 또는 30분 내지 2시간 수행될 수 있다. 반응시간이 길어지면 상기 니오븀 옥사이드의 표면 용출이 증가할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 상기 양극산화시의 온도는 -5 내지 30°C 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에서, 상기 범위내의 전류밀도, 전해액 내 불산 및 인산의 농도, 반응 시간, 온도 등을 조절하는 경우, 본 발명에 따른 이중층 구조의 니오븀 옥사이드의 각 층의 두께, 표면 패턴 등을 조절할 수 있다.
- [0021] 이상과 같은 본 발명의 제조방법에 따르면, 별도의 열처리가 필요 없고, 비교적 낮은 온도(ex, 실온 이하)에서 계면활성제 없이 간단히 1단계의 양극산화 공정을 통해 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 제조할 수 있다. 따라서, 그 제조방법이 경제적이고 손쉬울 뿐만 아니라 대량생산이 가능한 이점이 있다.
- [0022] 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 이중층 구조의 니오븀 옥사이드를 포함하는 이중층 구조의 니오븀 옥사이드 박막을 제공한다. 본 발명의 제조방법으로 제조된 이중층 구조의 니오븀 옥사이드 박막은 나노 다공성 구조층 및 장벽층을 포함하는 바, 바이오 센서, 가스센서, 촉매, 태양전지 전극, 표면코팅제 등에의 폭넓은 사용이 기대된다.
- [0023] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0024] <실시예 1> 니오븀 옥사이드의 합성
- [0025] 먼저, 굿펠로우(Goodfellow, England)사에서 판매하는 순도 99.9%, 두께 0.25mm 의 니오븀(Nb) 박막을 준비한다. 탈이온수(DI water, $>18 \text{ M}\Omega$)가 1wt% HF 및 $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ 수용액의 제조를 위해 사용되었다.
- [0026] 니오븀 박막을 아세톤에서 5분간 초음파 세척한 다음, 에탄올로 세척하여 질소 가스(N_2)로 건조시켰다.
- [0027] 니오븀 박막은 상온, 0.05 mAcm^{-2} 내지 1 mAcm^{-1} 의 정전류 조건에서 1wt% HF 및 $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ 를 포함하는 전해액 내에서 컴퓨터에 연결된 potentiostat/galvanostat (Keithley 2400)를 사용하여 양극산화되었다.

- [0028] 백금 매쉬가 상대전극, Ag/AgCl/3M KCl 이 기준전극, 1cm^2 의 니오븀 박막을 작동전극으로 사용하는 세 전극을 갖는 전지가 사용되었다. 전기화학적 양극산화 동안, 전해액의 교반 속도는 일정하게 유지하였다($\sim 180\text{rpm}$).
- [0029] <실험예 1> 니오븀 옥사이드의 특성 분석
- [0030] 양극산화된 니오븀 옥사이드 박막의 표면 형태는 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi 4300S)을 사용하여 측정되었고, 단면 이미지는 다이아몬드 커터(MetsawTM)를 사용하여 깊게 흠을 낸 후 기계적으로 파열된 샘플을 사용하여 획득되었다.
- [0031] 도 1은 서로 다른 정전류 밀도 조건에서 형성된 다공성 니오븀 옥사이드 구조의 상단부를 촬영한 SEM 사진이다 ((a) 0.1 mAcm^{-2} (b) 0.2 mAcm^{-2} (c) 0.3 mAcm^{-2} (d) 0.4 mAcm^{-2} (e) 0.6 mAcm^{-2} 및 (f) 0.7 mAcm^{-2}). 도 1을 참조하면, 세가지 구별되는 특징을 알 수 있는데, 나노크기의 다공구조, 경계선, 큰 구멍이 그것이다. 일반적으로 F^- 이온을 포함하는 전해액에서 정전위 조건으로 수행되는 니오븀의 양극산화는 옥사이드 층의 부분적인 용해에 의해 나노크기의 다공구조를 형성한다. 그러므로, 나노크기의 다공구조의 형성은 F^- 이온을 포함하는 전해액에서의 양극산화에 기인한다. 경계선은 니오븀의 결정립의 경계(grain boundaries)에 기인한 것으로, 여기서 다공구조는 높은 표면에너지로 인해 쉽게 핵을 형성한다. 또한 큰 구멍은 나노크기의 다공구조가 다량의 이온 이동에 의해 붕괴하여 형성된 것으로 판단된다.
- [0032] 도 2는 도 1의 각각의 샘플의 단면부에 대한 SEM 사진이다. 다공성 구조의 옥사이드는 두꺼운 다공성 층 아래에 형성된 매우 얇은 장벽 층으로 구성되어 있었고, 이는 주로 정전위 조건의 양극산화시에 관측되는 구조이다(도 2a 및 도 2b 참조). 정전위 조건에서, 장벽 옥사이드 층의 두께는 가해지는 전압에 의존적이며, 다공성 옥사이드 층의 두께는 전형적으로 양극산화되는 시간에 의존적이다.
- [0033] 도 2를 참조하면, 높은 전류밀도가 적용될수록, 두꺼운 필름이 형성됨을 알 수 있다. 또한 전류 밀도가 증가할수록, 다공성 층 및 장벽 옥사이드 층 둘다 유의하게 증가하였다. 현재까지 이러한 다공성 층 및 장벽 층으로 구성된 두꺼운 이중층 구조의 필름은 보고된 바 없다. 종래 정전위 조건에서 양극산화된 니오븀에서, H_3PO_4 단독 조건에서는 오직 장벽 옥사이드 층만이 형성되었으며, HF 단독 조건에서는 표면 용출이 일어난 다공성 옥사이드 층만이 형성되었다. 따라서, 본 발명에서는 1 M H_3PO_4 및 1 wt% HF가 혼합된 전해액이 표면 용출이 되지 않은 나노 다공구조의 니오븀 옥사이드의 제조에 사용되었다.
- [0034] 도 3은 1M H_3PO_4 및 1wt% HF 를 포함하는 전해액에서, 다공구조, 장벽층, 및 총 두께 각각에 대한 전류 밀도의 증가에 따른 두께 변화를 보여준다. 도 3을 참조하면, 전류 밀도가 증가함에 따라, 총 두께 및 장벽층의 두께는 증가한 반면, 다공구조 층의 두께는 감소함을 알 수 있다. 이는 총 두께의 증가는 장벽 옥사이드 층의 두께에 기인한 것이며, 이는 전류 밀도에 의존적임을 시사한다.
- [0035] 전형적인 다공성 옥사이드 또는 본 발명의 이중층 옥사이드 구조는 서로 다른 voltage transient를 보인다. 이를 도 4에 나타내었다. 전류 밀도가 0.05 mAcm^{-1} , 0.1 mAcm^{-1} 및 0.2 mAcm^{-1} 인 경우 비교적 일정한 전압을 보이며, 양극산화 시간에 독립적이고, 다공성 형태의 옥사이드 층을 형성한다. 반면, 전류밀도가 0.3 mAcm^{-1} 이상인 경우 양극산화 시간에 따라 전압이 증가하며 이중층 구조(다공성 구조층 + 장벽층)의 옥사이드 층이 형성되었다. 전압 대 시간의 곡선 기울기는 전류 밀도가 증가할수록 증가하였다. 높은 최대 전압은 높은 전류 밀도에서 관측되었다. 장벽 옥사이드 층의 두께가 최대 전압에 비례하는 바, 높은 전류 밀도에서의 두꺼운 필름은 보다 높이 도달하는 최대 전압에 기인한다(도 5 참조). 그 후 전압의 급하강이 관측되고, 전류 밀도가 증가할수록 갑작스런 전압 하강에 요구되는 시간은 짧아진다. 전압 하강은 전류의 누출을 의미하는 바, 본 발명의 발명자들은 본 실험에서의 전압의 갑작스런 하강은 장벽 옥사이드 층의 붕괴를 의미한다고 판단하였다. 또한, 옥사이드 박막을 통한 이온의 대규모 이동이 일어나는 바, 형성된 옥사이드 구조는 높은 전류밀도에서 높은 용

해율을 보였다. 상기 작용으로 인해 나노크기의 다공구조의 붕괴로 인해 큰 구멍이 형성되었고 이는 전류밀도 0.3 mA 이상인 조건에서 흔히 관측되었다.

이하의 표 1은 전류 밀도 및 양극산화 시간에 따른 옥사이드 층의 두께에 대한 결과를 요약한 것이다. 높은 전압이 인가될수록 동일 시간에 총 두께가 두꺼운 옥사이드층이 형성되었다. 예를 들면, 325, 409, 227, 454 및 492 nm 두께가 각각 0.3, 0.4, 0.6, 0.7, 및 1 mAcm⁻¹에서 3600 초 동안 형성되었다. 전류 밀도가 증가될수록, 장벽층의 두께는 증가하였으며, 반면 다공성 층의 두께는 감소하였다. 높은 전류 밀도에서 장벽층의 두께 증가는 높은 전압에 기인한 것이다. 다공성 층으로 구성된 제일 바깥 표면의 용출은 높은 전류밀도에서 촉진되었고, 이는 다공성 구조의 두께의 감소로 나타났다.

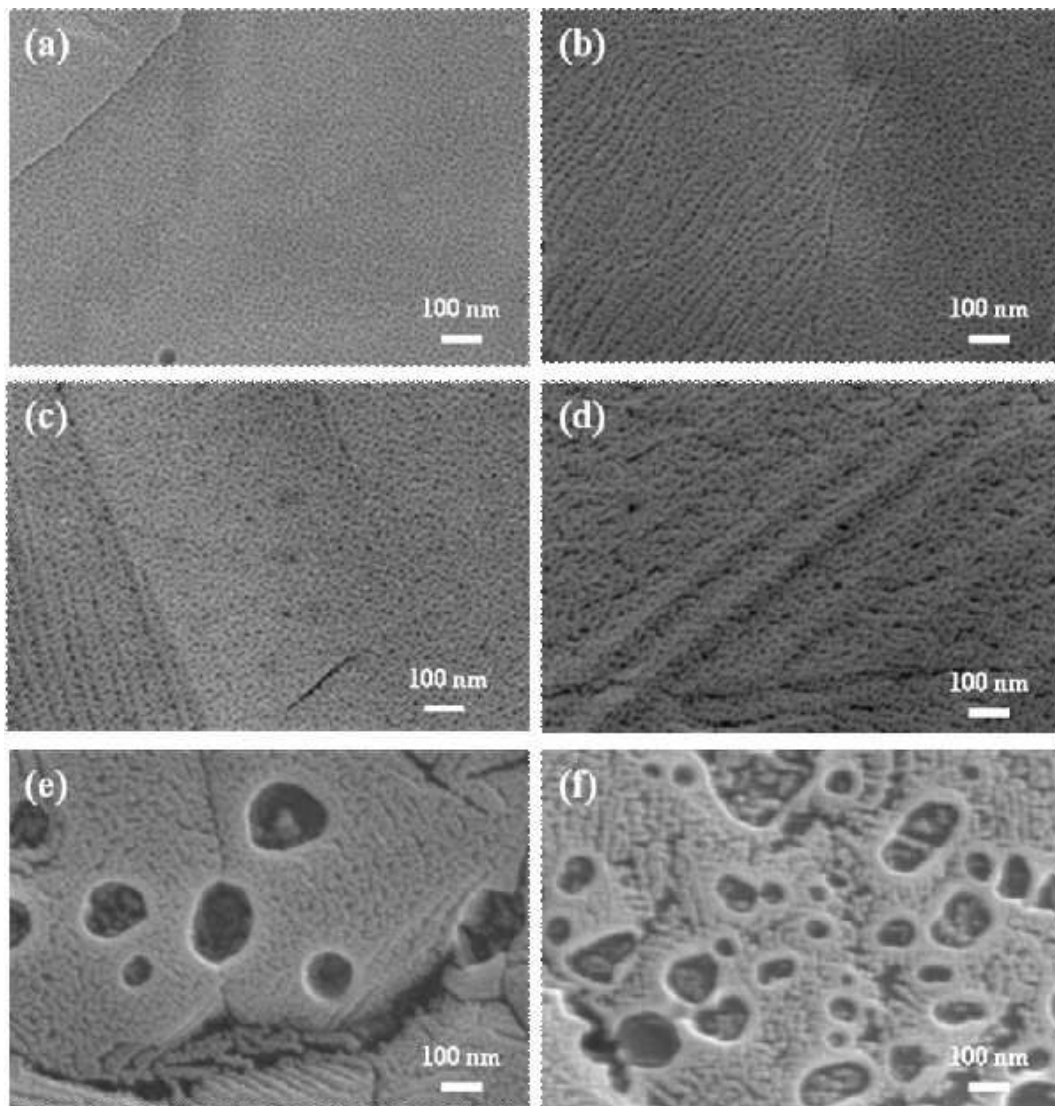
[표 1]

Current density (mA cm ⁻²)	Time (sec)	Thickness (nm)		
		Barrier	Porous	Total
0.05	3600	-	89	89
0.1	3600	-	162	162
	7200	-	196	196
	10800	-	174	174
	14400	-	181	181
	18000	-	166	166
0.2	3600	-	316	316
	7200	-	460	460
0.3	3600	144	181	325
0.4	900	85	85	170
	1800	149	121	270
	2700	212	166	378
	3600	243	166	409
0.6	1600	205	143	348
	3600	296	151	447
0.7	1300	250	136	386
	3600	311	143	454
1	3600	386	106	492

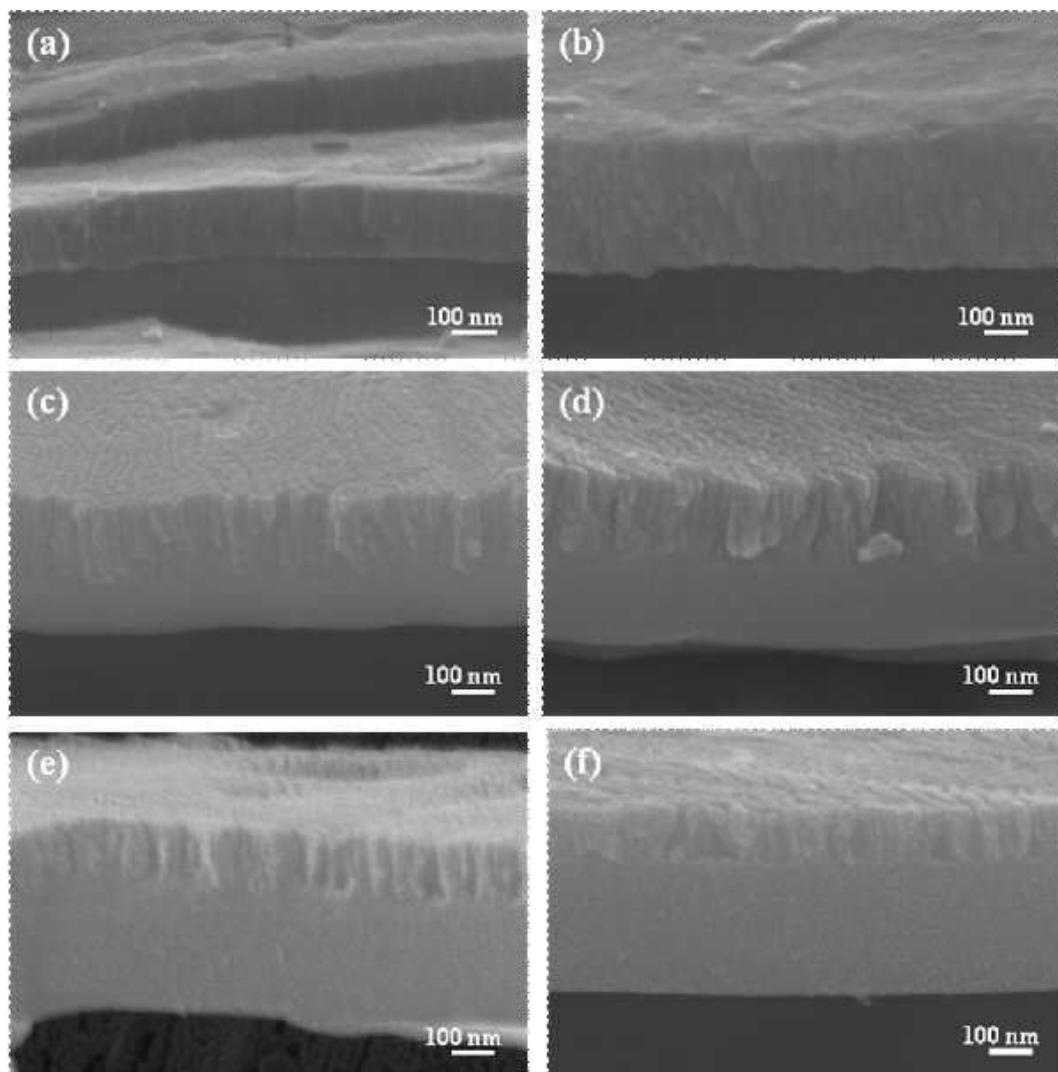
이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

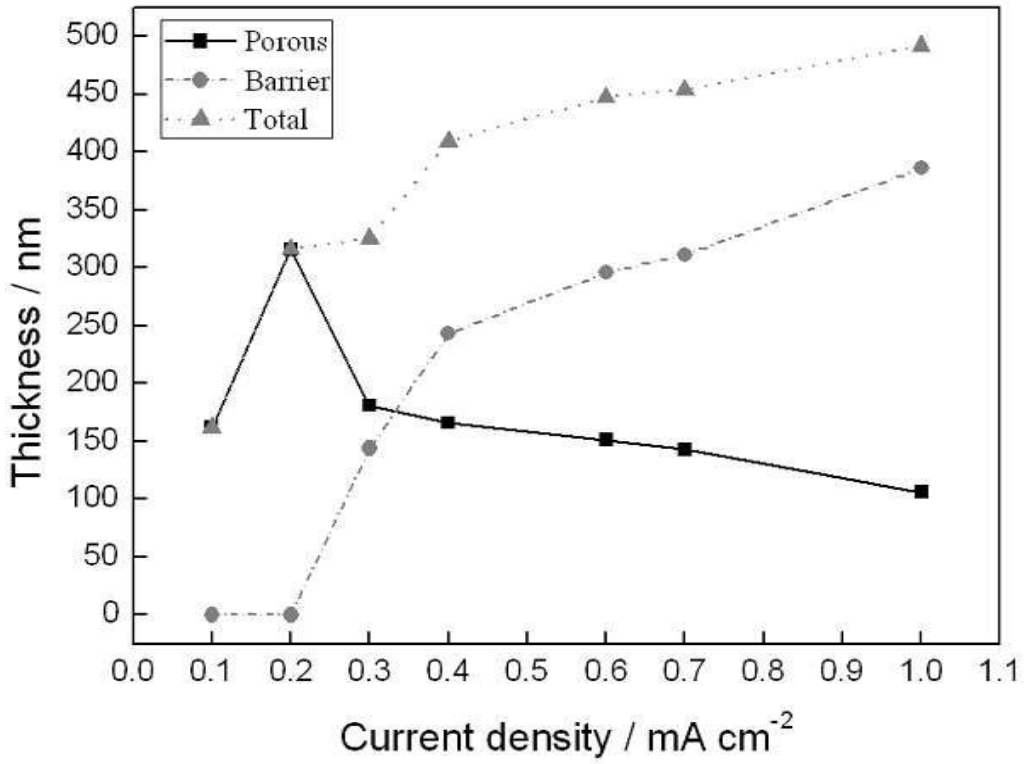
도면1



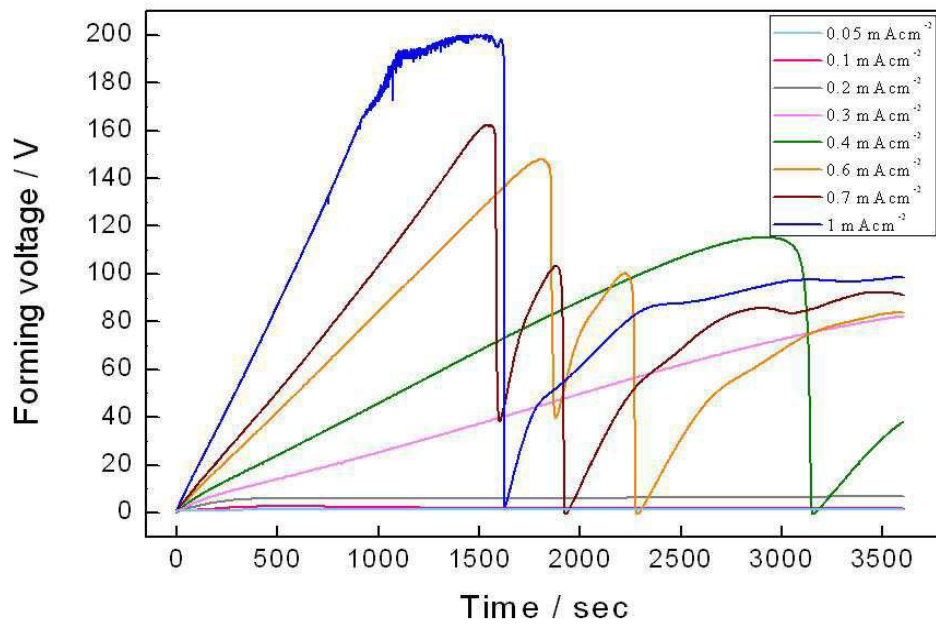
도면2



도면3



도면4



도면5

