

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C01G 19/02
H01B 1/08

(45) 공고일자 1990년01월 19일
(11) 공고번호 특1990-0000082

(21) 출원번호	특 1987-0000889	(65) 공개번호	특 1987-0007847
(22) 출원일자	1987년02월04일	(43) 공개일자	1987년09월22일
(30) 우선권주장	26239 1986년02월08일 일본(JP) 26240 1986년02월08일 일본(JP) 26241 1986년02월08일 일본(JP)		
(71) 출원인	니혼 엑스란 고오교오 가부시끼가이샤 무라다 시게루 일본국 오오사까후 오오사까시 기다꾸 도오지마하마 2쥬오메 2반 8고오		
(72) 발명자	고바시 도시유키 일본국 오까야마켄 오까야마시 사이다이 지 가미 3쥬오메 1반 6고오 나가 히데오 일본국 오까야마켄 오까야마시 가나다 794-14반지		
(74) 대리인	장용식		

심사관 : 정훈 (책자공보 제1723호)

(54) 주석화합물 투명 수성용액 및 투명 도전성 산화주석의 제조법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

주석화합물 투명 수성용액 및 투명 도전성 산화주석의 제조법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 투명도전성 산화주석 형성용으로서 알맞은 주석화합물 투명 수성용액 및 이 수성용액을 사용한 투명 도전성 산화주석의 제조법에 관한 것이다.

근년, 전기광학소자 분야의 눈부신 발전에 따라, SnO₂ 나 In₂O₃ 계의 투명 도전성막이 주목되어 예컨대 전장발광, 액정, 화상 축적장치 등 각종 광학적 장치의 투명전극으로서, 내열성과 내마모성을 이용해서 발열체나 저항체로서 높은 도전성을 사용해서 태양전지로서, 혹은 적외부의 반사율이 높은 것을 이용해서 태양열 발전용의 선택투과막으로서 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

이들의 투명도전성막의 형성법으로서는 (1) 화학증착법, (2) 진공증착법, (3) 스퍼터법, (4) 도포법이 알려져 있다.

상기 (1) 내지 (3)의 방법은 어느 것이나 장치가 복잡하고, 작업성도 뒤떨어지고, 또 통상 패턴을 형성하기 위해 막 형성후에 에칭공정을 필요로 하고 있다.

상기 (4)법에 있어서도, 예컨대 SnCl₄ 등의 무기 염을 사용하는 경우에는 열분해시에 염화수소나 염소계 가스를 발생하기 때문에 장치의 부식이 심하고, 또 막중에 잔존하는 염소가 도전성을 손상시키는 원인으로 될 때도 있다.

또 옥틸산주석등의 유기산염이나 유기착체를 사용하는 방법도 있으나, 열분해시에 막의 균질화가 저해되든지 도포액의 겔화가 생기는 등의 문제가 있고, 형성된 막이 불균질로 백탁이 생기든지 상처입기 쉬운 등의 결점이 있다.

본 발명자들은 상기 재래기술의 문제점을 감안하여, 더욱 예의검토를 진행한 결과 본 발명에 도달하였다.

즉, 본 발명의 목적은 장치상의 제약이나 문제가 없으며, 또 적용성이 높고 또한 최종적으로 투명성, 균질성, 치밀성, 도전성 등의 뛰어난 산화주석을 공업적으로 유리하게 형성할 수가 있는 주석화합물 투명 수성용액 및 이 수성용액을 사용한 투명 도전성 산화주석의 제조방법을 제공하는 것이다.

상술한 본 발명의 목적은 카르복실산주석염과 과산화수소를 수성매체중 1 : 1.5 이상의 몰비로 반응시켜서 이루어지는 주석화합물 투명 수성용액 및 이 수성용액을 400°C 이상의 온도로 소성함으로써

달성된다.

여기 있어서, 본 발명에서 사용되는 카르복실산주석염으로는 예컨대 포름산제1주석, 아세트산제1주석, 수산제1주석, 주석산제1주석 등을 들 수 있으나, 본 발명의 목적달성상 수산제1주석이 바람직하다.

과산화수소의 양으로서는 이 주석염 1몰에 대해서 1.5몰 이상, 바람직하기로는 1.6 내지 2.2몰의 범위내에 설정할 필요가 있고, 이러한 범위의 하한을 벗어나는 경우에는 최종적으로 얻어지는 산화주석의 치밀성이나 도전성이 저하하고, 또 필요이상으로 사용하여도 성능 향상효과가 인정되지 않는다.

또, 수성매체로서는 통상 물을 사용하지만, 반응생성 용액의 점도상승이나 겔화를 초래하지 않는 범위에서 알코올, 아세톤 등의 수산화성 유기용제를 병용하여도 상관없다.

목적으로 하는 수성용액의 제조수단으로서는, 수성 매체중에 카르복실산주석염을 첨가, 교반하고 소정량의 과산화수소를 첨가한다.

또, 상온에서 반응을 개시하여도 반응열에 의해 비등하는 경우가 있어, 비점이하의 온도로 반응을 행하게 할 때는 카르복실산주석염의 농도를 대략 20중량% 이하, 바람직하기로는 18중량% 이하로 설정하는 것이 바람직하다.

또, 도우펀트가 균일하게 내함되고, 최종적으로 투명성, 균질성, 치밀성, 도전성 등의 뛰어난 산화주석을 형성시킬 수 있는 투명 수성용액을 제공하기 위해서는, 반응계에 도우펀트를 공존시키는 것이 바람직하고, 이러한 도우펀트로서는 예컨대 Cu, Ag, Au등의 Ib족, Cd등의 IIb족, Ce, Eu등의 IIIa족, V, Nb, Ta등의 Va족, As, Sb, Bi등의 Vb족, Cr, Mo, W등의 VIa족, Re등의 VIIa족, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt등의 VIII족의 각 원소 및 불소를 함유하는 화합물을 들 수 있고 그 중에서도 Ib, Va, Vb, VIa, VIII족 및 불소에서 선택되는 원소를 함유하는 화합물이 바람직하고, 특히 Sb₂O₃, Sb₆O₄, Sb₂O₁₃ 등의 산화안티몬을 반응계에 공존시킴으로써, 균일한 반응생성 투명 수성용액을 형성시킬 수가 있고 최종적으로 극히 뛰어난 도전성을 가지는 산화주석을 제공할 수가 있어 바람직하다.

또, 이러한 도우펀트의 사용량으로서는 카르복실산 주석염 1몰에 대해서 0.01 내지 0.35몰, 바람직하기로는 0.03 내지 0.25몰의 범위내에 설정하는 것이 바람직하다.

이와 같이 해서, 통상 5 내지 50분간의 반응시간으로, pH 1.5 이하를 표시하는 주석화합물의 투명 수성용액이 얻어져, 그대로 혹은 적당히 농축하든지 도우펀트를 첨가한 후, 유리등의 기재상에 막을 형성시키는 등의 성형을 행하든지, 혹은 분무건조등의 적당한 조작으로 분말화한 후, 소성해서 도전성 산화주석을 작성할 수가 있다.

소성조건으로는 대략 400 내지 1000℃, 바람직하기로는 500 내지 800℃의 온도로, 0.5 내지 5시간, 바람직하기로는 1 내지 3시간의 범위내의 조건이 채용된다.

이하 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명한다.

또 도전성은 반응생성액을 분무건조한 후 보울밀로 평균입자 지름 약 5μ로 분쇄하고, 이어서 500℃×3시간 소성해서 적성한 시료 1g을 안도오덴끼(주) 제SE-70형 고체용 전극에 충전, 전극 스프링을 세트하고, ADEX(주) 제AX-221형 LCR미터로 전기저항치(Ω)를 구한 것이다.

또, 분량밀도(g/ml) 및 저항률(Ω·cm)은 시료 10g를 셀(내경 20.5mm×길이 50mm)에 충전하고, 전극 피스톤(내경 20mm×길이 60mm)의 하중을 변화시켰을 때의 압축높이(h)(mm), 및 전기저항치(R)(Ω:닛찌덴끼(주) 제3224형 4단자법 저항계를 사용)를 측정해서 구하였다.

[실시예 1]

상온의 물에 수산제1주석(SnC₂O₄)을 첨가, 교반해서 슬러리화시켜, 교반하에 35중량%의 과산화수소(H₂O₂)수를 SnC₂O₄ 1몰에 대해서 하기 표 1에 표시하는 비율로 첨가해서 30분간 반응시켜서 5종류의 투명 수용액(A 내지 E)을 작성하였다.

또, 반응계에 있어서의 SnC₂O₄의 농도는 어느것이나 15중량%로 설정하였다.

반응생성액의 pH, 및 소성시료의 분량밀도 및 도전성을 측정한 결과를 표 1에 병기한다.

[표 1]

시 료	H ₂ O ₂ (몰)	반응생성액의 pH	소 성 시 료	
			분량밀도(g/ml) ^(주)	도전성(kΩ)
A	1.0	1.7	2.4	1,600
B	1.3	1.7	2.4	1,400
C	1.6	0.8	3.2	160
D	2.0	0.6	3.4	150
E	2.2	0.6	3.3	150

(주) 1t/cm²의 하중하에서의 측정치

상기 표에서, 본 발명에 따르므로써 치밀성이 높고 뛰어난 도전성을 표시하는 산화주석을 형성할 수

있는 주석화합물 투명 수용액을 제공할 수 있다는 것이 명료하게 이해된다.

또, 염화제2주석 15중량%의 수용액에 pH8이 되도록 암모늄 수용액을 첨가하고, 콜로이드상 수산화제 2주석을 작성하고, 상기와 같이 해서 평가하였던 바, 분량밀도 2.2g/ml, 도전성 1,700kΩ이었다.

[실시예 2]

SnC₂O₄ 1몰당 하기 표 2에 표시하는 양의 Sb₂O₃를 첨가하는 외는 실시예 1(No. θ)와 같이 해서 5종류의 투명 수용액(F 내지 J)을 작성하였다.

이들의 도전성을 측정한 결과를 표 2에 표시한다.

[표 2]

시 료 No.	F	G	H	I	J
Sb ₂ O ₃ 첨가량(몰)	0.005	0.03	0.05	0.25	0.35
도 전 성(Ω)	135	3	1	3	30

또, 실시예 1(No. θ)에 Sb₂O₃를 0.1몰 첨가한 분산액의 도전성은 12kΩ이었다.

[실시예 3]

상온의 물에 SnC₂O₄를 첨가하고, 교반하에 35중량%의 H₂O₂ 물을 SnC₂O₄ 1몰당 1몰 및 2몰의 비율로 첨가해서 30분간 반응시켜, 2종류의 투명 수용액(K 및 L)을 작성하였다.

SnC₂O₄와 같이 SnC₂O₄ 1몰당 0.1몰의 Sb₂O₃를 첨가하는 외는 상기와 같이 해서 투명 수용액(M 및 N)을 작성하였다. 또, 반응계에 있어서의 SnC₂O₄의 농도는 어느것이나 15중량%로 설정하였다.

얼어진 수용액(K 내지 N)을 분무 건조한 후, 보울밀로 평균입자지름 약 5μ로 분쇄하고, 이어서 대기중 500℃×3시간 소성해서 4종류의 산화주석 분말(K 내지 N)을 작성하였다.

1t/cm²의 하중하에서의 분량밀도 및 저항율을 구한 결과를 표 3에 표시한다.

[표 3]

시 료 No.	첨가량(SnC ₂ O ₄ 1몰당)		분량밀도(g/ml)	저항율(Ω·cm)
	H ₂ O ₂ (몰)	Sb ₂ O ₃ (몰)		
K	1	0	2.4	4×10 ²
L	2	0	3.4	5×10 ¹
M	1	0.1	2.4	8×10 ⁻¹
N	2	0.1	3.4	7×10 ⁻²

상기 표에서, H₂O₂의 양을 본 발명의 범위내에 설정함으로써 도전성을 향상시킬수가 있다는 것이, 또 도우팬트를 첨가함으로써 도전성이 현저하게 향상하는 것이 이해된다.

[실시예 4]

실시예 3의 시료(N) 및 미쯔비시 긴조꾸(주) 제 산화주석계 도전분(T-1)에 대해 하중을 변화시켜서 분량밀도 및 저항율을 측정하였다.

결과를 표 4에 표시한다.

[표 4]

하 중(t/cm ²)		1	2	3	4	5
분 량 밀 도 (g/ml)	시료 D	3.4	3.8	4.0	4.2	4.3
	T-1	2.2	2.7	3.3	3.9	4.3
저 항 율 (Ω·cm)	시료 D	7×10 ⁻²	4×10 ⁻²	3.4×10 ⁻²	3.2×10 ⁻²	3.0×10 ⁻²
	T-1	8×10 ⁻¹	7.5×10 ⁻¹	7×10 ⁻¹	7×10 ⁻¹	7.0×10 ⁻¹

상기 표에서 본 발명품이 어느 것에 하중하에 있어서도 뛰어난 도전성을 가지고 있는 사실이 명료하게 이해된다.

[실시예 5]

도우팬트의 종류를 바꾸는 외는 실시예 3시료(N)와 같이 해서 4종류의 산화주석 분말(O 내지 R)을 작성하였다.

1t/cm²의 하중하에서의 저항율을 구한 결과를 표 5에 표시한다.

[표 5]

시 료 No.	도우펀트의 종류	저 항 율 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
O	SnF_2	11
P	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$	34
Q	Nb_2O_5	38
R	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	23
L	없 음	50

[실시예 6]

Sb_2O_3 의 첨가량을 변화시키는 외는 실시예 3시료(N)와 같이 해서 6종류의 산화주석 분말(S 내지 X)을 작성하였다.

$1\text{t}/\text{cm}^2$ 하중하에서의 저항율을 표 6에 표시한다.

[표 6]

시 료 No.	S	T	U	V	W	X
Sb_2O_3 첨가량(몰)	0.01	0.03	0.03	0.25	0.35	0.4
저 항 율 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	7×10^{-1}	1×10^{-1}	8×10^{-2}	5×10^1	2×10^2	3×10^3

[실시예 7]

실시예 3의 투명 수성용액(N)을 석영유리 기판상에 3000rpm로 스피너 도포하고, 이어서 대기중 700°C × 2시간 소성해서 투명도전막을 작성하였다.

막의 성상을 표 7에 표시한다.

[표 7]

막 두께(\AA)	투과율(%)	시이트 저항(Ω/\square)	막 표면
300	90	200	평활·균일

상술한 바와 같이, 본 발명의 주석화합물 투명 수성용액은 복잡한 장치를 사용하든지 작업성이 뒤떨어지는 등의 문제점이 없이 분말상, 막상 등의 임의의 형태를 투명성, 균질성, 치밀성, 도전성등의 뛰어난 산화 주석을 형성시킬 수 있는 것이고, 이러한 점이 본 발명의 특징적 이점이다.

이렇게 해서, 본 발명의 주석화합물 투명 수성용액 또는 이 수성용액에서 제조된 산화주석은 특히 도전성이 요구되는 필터, 도료, 막 등의 용도분야 혹은 투명 발열체, 가스센서, 적외선 반사막, 리튬이온 선택흡착제, 촉매, 난연제 등등의 각종 분야에 널리 사용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

카르복실산 주석염과 과산화수소를 수성매체중 1:1.5 이상의 몰비로 반응시켜서 이루어지는 주석화합물 투명 수성용액.

청구항 2

제1항에 있어서, 카르복실산 주석염 1몰에 대해서 0.01 내지 0.35몰의 도우펀트를 반응계에 공존시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 투명 수성용액.

청구항 3

카르복실산 주석염과 과산화수소를 수성매체중 1:1.5 이상의 몰비로 반응시켜, 얻어진 투명 수성용액을 400°C 이상의 습도로 소성하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 산화주석의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 도우펀트를 카르복실산 주석염 1몰에 대해서 0.01 내지 0.35몰의 비율로 반응계에 공존시키는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 산화주석의 제조방법.