



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월07일
(11) 등록번호 10-0819870
(24) 등록일자 2008년03월31일

(51) Int. Cl.

H01L 21/288 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0110902

(22) 출원일자 2006년11월10일

심사청구일자 2006년11월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR05012680000 B1

KR20010041486 A

KR20040012109 A

KR20050006540 A

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

이진규

인천 남구 용현3동 인하대학교 본관032A

안재훈

인천 남구 용현3동 인하대학교 본관032A

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

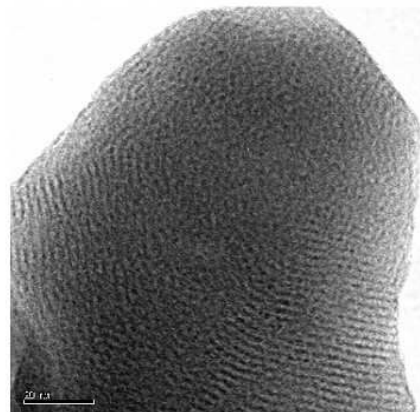
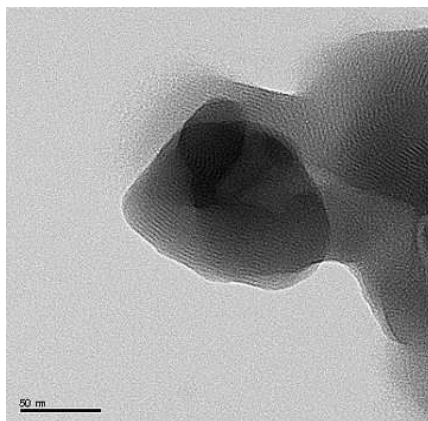
심사관 : 최정식

(54) 전기화학 증착법에 의한 중간세공 구조를 갖는오산화바나듐 박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는박막

(57) 요약

본 발명은 전기화학 증착법에 의한 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 오산화바나듐 박막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 황산바나듐(VOSO_4) 분말을 증류수에 용해시킨 후, CTAB 분말을 첨가하여 반응시킨 후, pH를 조절하여 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액에 기판을 침지하고, 전기화학 증착시켜 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막을 제조하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 제조된 박막으로부터 세척용액을 사용하여 CTAB를 제거하는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 박막에 관한 것이다. 본 발명에 따른 오산화바나듐 박막은 추가적인 처리공정이 필요없이 직접적으로 전극을 사용할 수 있어, 처리 공정의 단순화와 제조 비용을 절감할 수 있으며, 소량의 구조배양물질을 이용하여 중간세공 구조의 산화바나듐을 제조할 수 있다. 또한, 생성되는 박막이 균일한 층상 구조와 기공의 크기로 인해 표면적이 증가되었고, 이로 인해 기존의 기공성이 없던 산화바나듐에 비해 성능이 월등히 향상될 수 있어 산화바나듐을 이용한 촉매, 리튬 2차전지의 양극전극재료 등에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박은경

인천 남구 용현3동 인하대학교 본관032A

백성현

인천 남구 용현3동 인하대학교 본관032A

박상언

인천 남구 용현3동 인하대학교 5북532

특허청구의 범위

청구항 1

황산바나닐(VOSO_4) 분말을 증류수에 용해시킨 후, 세틸트리메틸암모늄브로마이드(CTAB) 분말을 첨가하여 반응시킨 후, pH를 조절하여 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액에 기판을 침지하고, 전기화학 증착시켜 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막을 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 제조된 박막으로부터 세척용액을 사용하여 CTAB를 제거하는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 황산바나닐 분말은 0.01~2 M 농도로 제조하는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 세틸트리메틸암모늄브로마이드는 1~5 중량%를 첨가하는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 전해질 용액의 pH는 1.0~4.0으로 조절하는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 전해질 용액은 50~90 °C 범위의 온도를 일정하게 유지하여 사용하는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 전기화학 증착은 0.5~4 V 범위의 전압을 가하는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 전기화학 증착은 1~60분간 이루어지는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 전기화학 증착은 3원 전극시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 3원 전극시스템은 기준전극을 Ag/AgCl 전극 또는 SCE 전극으로, 상대전극을 백금전극으로, 작업전극을 증착되는 기판으로 하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 기판은 ITO 유리, 스테인레스 스틸 및 백금판으로 이루어지는 군으로부터 선택

되는 1종인 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되는 중간세공 구조의 오산화바나듐 박막.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 중간세공 구조의 오산화바나듐 박막은 2~3 nm의 기공 직경과 1~2 nm의 박막 두께를 갖는 층상 구조인 것을 특징으로 하는 오산화바나듐 박막.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 전기화학 증착법에 의한 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 박막에 관한 것이다.
- <7> 도금이란, 보통은 금속 표면에 다른 금속 또는 합금의 얇은 층을 입히는 조작을 말한다. 도금은 서양에서는 로마시대, 동양에서는 중국의 전한 시대부터 시작되었다. 한국에서는 삼국시대에 중국으로부터 기술이 전해져서 많은 불상에 도금이 이용되었다. 이 시대에 한국을 통해 일본에도 기술이 전달되었다. 고대의 도금은 아말감을 칠하고 수은을 증발시키는 방법, 박을 고열로 고착시키는 방법 등으로 금도금에 한정되었다.
- <8> 오늘날 일반적으로 도금이라고 하면, 전기도금을 말하는 경우가 많다. 이러한 전기도금의 목적은 장식적인 미화, 방식 및 내마모성, 접촉저항의 개선, 침탄 방지 등의 공업적인 응용 및 이것들을 겸하는 경우가 있다. 도금방법·용도에 따라 다소 차이가 있지만, 전기도금의 일반적인 공정은 탈수 → 연마 → 탈지 → 화학적 침지처리 → 전기도금 → 후처리 → 건조의 순서이다. 도금을 개선하는 목적에 따라 분류하면 크게 방식, 표면경화, 표면의 미화, 표면의 평활화 또는 빛 등의 반사율 개선 등으로 나뉠 수 있다. 방식은 원재료의 내식성 부족을 보완하고자 특정한 환경 속에서도 견딜 수 있는 금속을 입히는 것을 말하며, 표면경화는 마모에 견딜 수 있도록 소재보다 단단한 금속의 박층을 붙이는 것을 말한다. 또한, 표면의 미화는 귀금속 또는 색채가 아름다운 금속합금의 박층을 물건의 표면에 붙여서 아름답게 보이도록 한 것이며, 표면의 평활화 또는 빛 등의 반사율 개선은 반사율이 높다는지 또는 매우 평활하고 광택이 좋은 금속의 박층을 붙이는 것을 말한다.
- <9> 이러한 도금 중에서 전기화학 증착법은 전구체에 전기적 에너지를 가하여, 기판 표면에서 화학적 합성을 일으켜 박막을 제조하는 방법을 말한다.
- <10> 전기화학 증착법은 금속 및 금속산화물의 얇은 막을 합성시킬때, 합성에 적합한 전구체를 용액상으로 제조한 뒤, 외부에서 전기에너지를 가하여 기판표면에 증착시키는 방법이다.
- <11> 한편, 오산화바나듐(V_2O_5)은 황색 또는 황적색을 띄는 금속산화물로서, 바나듐산무수물이라고도 한다. 녹는점 690 ℃, 비중 3.375(18 ℃)이며, 물에는 잘 녹지 않지만 알칼리에는 녹아 바나듐산염이 된다. 리튬이온에 대한 이온교환(intercalation) 능력이 좋고, 리튬금속에 대한 전위도가 4V 정도로 높아, 리튬이온 2차전지의 양극재료로서 활용되고 있다. 또한 고체전해질 및 폴리머전해질 리튬이온 2차전지에 적합한 전극재료로 이용되고 있다. 특히, 중간세공 구조의 오산화바나듐(V_2O_5)은 다공성으로 인해 높은 표면적을 가지게 되어, 리튬이온의 확산속도의 향상, 전기저장능력, 전기전도도의 증가 등의 성능향상이 보고된다.
- <12> 전기화학 증착법을 이용한 산화바나듐 제조법의 종래기술로는 0.1몰의 $VOSO_4$ 수용액에 10~100 ℃ 사이의 온도가 되도록 용액을 가열하고, 용액의 pH를 조절하기 위해 황산 또는 수산화나트륨을 소량 첨가한 뒤에 3원 전극시스템을 이용하여, 외부에서 일정한 전류를 흐르게 하여 백금기판 표면에 산화바나듐 박막을 전기증착시키는 방법이 알려져 있다(*Electrochimica Acta* 45(1999) 197-214).
- <13> 또한, 산화바나듐은 리튬 2차전지의 대표적인 양극재료로서, 최근 본래의 산화바나듐이 가지고 있는 전극재료로

씨의 성능을 향상시키기 위해, 나노제조기술이 부합되어 중간세공 구조를 가지는 산화바나듐제조법이 발명되었으며, 이 중에서 대표적인 졸-겔법을 이용한 제조법(Chem. Mater. 1995, 7, 2220-2223)은 0.115몰의 암모늄바나테이트 용액에 과량에 세틸트리메틸암모늄클로라이드(cetyltrimethyl-ammonium chloride, CTAC)를 첨가하여 생성된 백색의 침전물을 건조시킨 뒤에 에탄올에 다시 용해를 시키고, 염산을 첨가하여 pH를 조절하고, 생성된 황적색의 침전물을 걸러서 에탄올에 세척한 후에, 다시 증류수로 세척하고 상온에서 건조시켜 합성하는 중간세공 구조의 산화바나듐 분말을 제조하는 방법이다.

<14> 그러나 상기의 졸-겔법을 통한 중간세공 구조의 산화바나듐 제조법은 제조된 분말을 리튬 2차전지의 전극으로 사용하기 위해 다시 알루미늄 또는 구리 집전체 위에 증착시키는 추후 공정이 필수적이며, 이에 따른 공정비용 증가와 추가 증착에 따른 재료의 성능저하가 발생된다. 또한 벌크상태의 미셀 형성을 필요로 하게 되어 많은 양의 계면활성제를 사용해야 하는 문제점이 있으며, 오산화바나듐 입자가 가지고 있는 기공이 전체적으로 고르게 발달되어 있지 않아 불규칙적인 중간세공 구조를 가지는 단점이 있다.

<15> 또한, 대한민국 등록특허 제393187호에는 상온 및 상압 하에서 별도의 특수한 제조장치 없이 용액의 pH 조절 및 용해도 조절 등을 통해 일반적인 여과 및 건조 방법으로도 미시적 구조가 파괴되지 않은 오산화바나듐의 제조방법에 대해서 개시되어 있다.

<16> 상기 특허는 간단한 제조방법으로도 오산화바나듐 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있지만, 수득된 오산화바나듐 분말을 다시 원하는 기판에 증착하는 추가적인 단계가 요구되며, 침전에 의해 오산화바나듐의 입자를 수득하기 때문에, 수 나노 이하의 기공을 갖는 오산화바나듐 입자를 수득하기는 어렵다는 단점이 있다.

<17>

<18> 이에 본 발명자는 기존의 전기증착법이 가지고 있는 장점을 이용하여, 합성과 동시에 전극으로 사용가능하여 추후에 공정이 필요없고, 벌크상태의 미셀 형성이 아닌 기판표면에서의 미셀 형성으로 소량의 계면활성제를 사용할 수 있으며, 제조된 입자가 전체에 고르게 분포하고 규칙적인 중간세공 구조의 오산화바나듐 박막의 제조방법을 고안하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<19> 본 발명의 목적은 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

<20> 본 발명의 다른 목적은 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막을 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

<21> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 황산바나딜(VOSO_4) 분말을 증류수에 용해시킨 후, 세틸트리메틸암모늄브로마이드(CTAB) 분말을 첨가하여 반응시킨 후, pH를 조절하여 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액에 기판을 침지하고, 전기화학 증착시켜 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막을 제조하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 제조된 박막으로부터 세척용액을 사용하여 CTAB를 제거하는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 박막을 제공한다.

<22> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<23> 본 발명은 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막의 제조방법을 제공한다.

<24> 상기 중간세공 구조의 오산화바나듐(V_2O_5) 박막은 전기화학적 증착법에 의해 제조된 것으로서, 모든 영역에 걸쳐 고른 층상 구조를 가진다. 전기화학 증착법에 의한 중간세공 구조의 오산화바나듐(V_2O_5) 박막 제조는 기존의 여타의 중간세공 구조의 제조에 비해 크게 세 가지 장점이 있다.

<25> 첫째, 기판 위에 직접 합성함으로써, 합성된 물질을 기판에 붙이는 추후의 공정과정을 생략하여, 공정의 편의성을 상승시키고 재료의 성능저하를 막을 수 있다.

<26> 둘째, 전기화학 증착시 함유된 구조배양물질을 적절한 용액에 용해시키는 추출 방법을 통하여 쉽게 제거할 수 있다.

<27> 셋째, 일반적인 중간세공 구조의 형성에 있어서 구조배양물질이 미셀을 형성하기 위해서는 고농도의 구조배양물질이 필요하다. 그러나 전기화학 증착법을 이용하여 중간세공 구조를 제조할 경우, 벌크 상태가 아닌 기판표면

에서의 미셀 형성에 필요한 최소량의 구조배양물질을 사용하여 제조할 수가 있어서, 경제적으로 유리한 장점이 있다.

- <28> 본 발명에 따른 상기 단계 1은 황산바나딜(VOSO_4) 분말을 증류수에 용해시킨 후, 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide, 이하 CTAB) 분말을 첨가하여 반응시킨 후, pH를 조절하여 전해질 용액을 제조하는 단계이다.
- <29> 상기 황산바나딜은 0.01~2 M 농도로 하여 사용할 수 있다. 상기 산화바나듐 분말의 첨가량이 0.01 M 미만일 경우 전기화학 증착시 충분한 중간세공 구조를 갖기 어렵고, 2 M을 초과할 경우 첨가량에 비하여 중간세공 구조가 더 이상 증가하지 않는다.
- <30> CTAB는 오산화바나듐과 상호작용을 일으키며, 전기증착시 기판표면에서 미셀을 형성하여 전기증착할 경우 기공이 전체적으로 고르게 발달된 중간세공 구조의 오산화바나듐을 형성할 수 있다. 이때, 상기 CTAB는 1~5 중량%를 첨가하여 사용할 수 있다. 상기 사용되는 CTAB의 첨가량이 1 중량% 미만일 경우에는 미셀을 형성하기 힘들고, 5 중량%를 초과할 경우에는 첨가량에 비하여 더 이상 미셀의 형성이 증가하지 않으며, 규칙적인 중간세공 구조의 오산화바나듐을 제조하기 어렵다.
- <31> 아울러, 상기 황산바나딜과 CTAB를 녹인 전해질 용액은, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 황산을 사용하여 전해질 용액의 pH를 1.0~4.0 범위로 조절하여 사용할 수 있다. 이때, 상기 전해질 용액의 pH가 1.0 미만일 경우에는 전기화학적 증착법을 이용하여 오산화바나듐을 합성하는데 어려움이 있으며, 4.0을 초과할 경우 전해질의 침전 현상 및 이산화바나듐(VO_2)과 같은 다른 산화상태의 산화바나듐이 생성된다.
- <32> 본 발명에 따른 상기 단계 2는 단계 1에서 제조된 전해질 용액에 기판을 침지하고, 전기화학 증착시켜 중간세공 구조를 갖는 오산화바나듐 박막을 제조하는 단계이다.
- <33> 상기 기판은 특별히 한정하지는 않으나, 바람직하게는 ITO 유리, 스테인레스 스틸, 백금판 등을 사용할 수 있으며, 증착하고자 하는 기판을 사용하기 위해 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 세척시 사용되는 용액은 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 의 알콜과 아세톤의 혼합 용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 이소프로판올과 아세톤의 1:1로 혼합 용액을 사용할 수 있다.
- <34> 또한, 전해질로부터 산화바나듐의 증착을 위해서는 전기에너지와 함께 열에너지가 함께 필요하다. 증착되는 동안 전해질 용액은 50~90 °C 범위의 온도를 일정하게 유지하여 사용할 수 있다. 이때, 상기 전해질 용액의 온도가 50 °C 미만일 경우에는 산화바나듐의 충분한 증착을 기대하기 어렵고, 90 °C를 초과한 경우에는 증류수의 빠른 증발속도로 인하여 균일한 구조의 중간세공 구조를 합성하기 어렵다.
- <35> 아울러 상기 단계 2의 전기화학 증착시 전압은 0.5~4 V 범위로 가할 수 있다. 가해지는 전압이 0.5 V 미만일 경우에는 충분한 중간세공 구조의 증착을 기대 하기 어렵고, 4 V를 초과할 경우에는 가해주는 전압에 비하여 더 이상 증착이 증가하지 않는다. 이때, 증착시간은 1~60분 범위에서 선택하여 합성박막의 두께를 조절할 수 있다.
- <36> 또한, 상기 전기화학 증착은 3원 전극시스템을 사용할 수 있으며, 이때 기준전극을 Ag/AgCl 전극 또는 SCE 전극으로, 상대전극을 백금전극으로, 작업전극을 증착되는 기판으로 하여 실시할 수 있다.
- <37> 본 발명에 따른 상기 단계 3은 단계 2에서 제조된 박막으로부터 세척용액을 사용하여 CTAB를 제거하는 단계이다.
- <38> 산화바나듐 입자가 기판 표면에 증착할 때, 기판에 고착되어 있던 구조배양 물질을 제거하는 방법은 크게 두 가지가 있다. 그 중에 하나는 소성법이고, 다른 하나는 추출법이다. 일반적으로 두 가지 방법이 모두 사용되고 있으나, 소성법의 경우 열에너지에 의해 입자끼리 서로 뭉치는 현상이 발생하게 되어, 합성된 중간세공 구조가 파괴될 위험이 있다.
- <39> 상기 CTAB는 중간세공 구조를 형성하기 위한 미셀을 형성하는 구조배양 물질로서, 상기 단계 3의 세척용액에 의해 박막에서 제거될 수 있다. 이때, 상기 세척용액은 증류수, $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 알콜, 이들의 혼합 용액 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 증류수와 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 알콜의 혼합 용액이며, 더욱 바람직하게는 증류수와 에탄올의 1:1 혼합 용액을 사용할 수 있다. 상기 혼합 용액에 제조된 기판을 집게로 고정시키고, 증착된 표면을 혼합 용액에 담근 후에, 용액을 1시간 동안 교반시킨다.
- <40> 또한, 상기 혼합 용액에 의해 세척된 기판은 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조 방법은 특별히 한

정하는 것은 아니지만, 상온의 공기분위기에서 24시간 동안 건조시킨다.

<41> 본 발명은 또한 상기 제조방법에 의해 제조되는 중간세공 구조의 오산화바나듐 박막을 제공한다.

<42> 상기 제조방법에 의해 제조되는 중간세공 구조의 오산화바나듐 박막은 2~3 nm의 기공 직경과 1~2 nm의 박막 두께를 가질 수 있다. 이러한 균일한 크기의 기공 및 박막 두께를 갖는 중간세공 구조는 증착되는 박막의 비표면적을 증가시키고 동시에 균일한 기공의 발달로 인한 양이온의 확산속도 향상으로 박막의 성능이 향상된다.

<43> 이하에서 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<44>

<45> <실시예 1> 중간세공 구조의 오산화바나듐 박막의 제조

<46> 단계 1: VOSO_4 의 분말과 CTAB 분말을 사용하여 전해질 용액의 제조

<47> 본 발명의 중간세공 구조의 산화바나듐 박막의 합성을 위해 하기와 같이 전해질 용액을 제조하였다.

<48> 50 ml 비커에 1.63 g의 황산바나듐(VOSO_4) 분말을 정량하여 넣고, 증류수를 전체용액이 50 ml이 되도록 채우고, 5분가량 교반하여 용질을 완전히 용해시켰다. 상기 제조된 용액에 CTAB 0.5 g을 정량하여 넣고, 5분가량 반응시켜 완전히 용해시키고, 여기에 황산용액을 소량 첨가하여 pH를 1.8로 적정하였다.

<49> 단계 2: 전기증착법을 통한 산화바나듐 박막의 제조

<50> 상기 단계 1에서 제조된 용액을 가열하기 위하여, 실리콘 오일이 들어 있는 용기에 상기 단계 1의 용액이 들어 있는 비커를 담그고, 가열기를 이용하여 용액의 온도가 70 °C로 일정하게 유지되도록 조절하여 가열하였다. 이때 증류수의 증발을 최소화하기 위해 비커의 상부를 실리콘 뚜껑을 사용하여 봉합하였다.

<51> 기관으로 사용되는 ITO 유리의 불순물을 제거하기 위하여, ITO 유리를 세척액(isopropanol : acetone = 1:1 혼합 용액)에 담그고 초음파 세척기로 20분간 세척하였다. 상기 세척된 ITO 유리를 증류수에 헹구고, 공기충을 이용하여 건조시켰다. 상기 ITO 유리를 전기증착 하기 위하여 기준전극은 Ag/AgCl 전극으로, 상대 전극은 백금으로, 작업전극은 상기 세척된 ITO 유리를 사용하여 3원 전극 시스템을 준비하였다.

<52> 상기 단계 1에서 제조된 70 °C의 전해질 용액에 각각의 전극을 반응기에 넣고, 기준전극을 기준으로 2V의 전압차를 반응기에 10분간 가해주어 ITO 유리판에 오산화바나듐 박막을 제조하였다.

<53> 단계 3: 용액 세척법을 통한 CTAB 추출 및 건조

<54> 상기 단계 2에서 제조된 오산화바나듐이 증착된 ITO 유리 기관을 세척액(증류수 : 에탄올 = 1:1 혼합 용액)에 담그고, 이를 1시간 동안 교반시켜 박막을 세척하였다. 상기 세척이 끝난 오산화바나듐 박막을 상온의 공기분위기에서 24시간 건조하였다.

<55> <비교예 1> 중간세공 구조가 없는 오산화바나듐 박막의 제조

<56> 상기 실시예 1의 단계 1에서 CTAB을 넣지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하여 중간세공 구조가 없는 오산화바나듐 박막을 제조하였다.

<57> <실험예 1> 오산화바나듐 박막의 전자현미경 관찰

<58> 상기 실험예 1에 의해 제조된 오산화바나듐의 박막의 미세세공 구조 및 표면의 입자 형태를 관찰하기 위하여 투과전자현미경 및 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다.

<59> 상기 실험예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 오산화바나듐 박막의 미세세공 구조 및 표면의 입자 형태를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(Philips, CM200) 및 주사전자현미경(Hitach, S-4200)으로 제조된 오산화바나듐 박막을 관찰하고, 이를 도 1 및 2에 나타내었다.

<60> 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1에 의해 제조된 오산화바나듐 박막의 투과전자현미경 사진에서 입자(어두운 영역)와 기공(밝은 영역)의 명암차이가 나타나는 것으로 보아, 나노영역의 균일한 층상 구조를 가지는 다공성 입자구조를 형성하였음을 알 수 있었다.

<61> 또한, 도 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1에 의해 제조된 오산화바나듐 박막의 주사전자현미경 사진인 (a)에는

전기증착법으로 합성된 일반적인 오산화 바나듐의 표면 입자 형태(나뭇잎 모양)를 나타내는 반면에, 실시예 1에 의해 제조된 오산화바나듐 박막의 주사전자현미경 사진인 (b)에는 첨가된 CTAB의 영향으로 변형된 표면 입자 형태(구 모양)를 보여주고 있다.

<62> 삭제

<63> <실험예 2> X선 회절분석

<64> 상기 실시예 1에 의해 제조된 오산화바나듐 박막 및 소성온도에 따라 제조되는 오산화바나듐 박막의 특징을 알아보기 위하여 오산화바나듐 박막을 X선 회절분석기(Rigaku, Mini flex)로 분석하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

<65> 또한, 소성온도에 따라 제조되는 오산화바나듐 박막의 특징을 알아보기 위하여, ITO 유리기판 또는 오산화바나듐 박막의 소성온도를 각각 300, 350 및 400 ℃로 하여 제조된 오산화바나듐의 박막을 X선 회절분석기(Philips, X'pert MPD)로 분석하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

<66> 도 3에 나타난 바와 같이, 소각 X-선 회절 데이터인 두 개의 2θ 값(2.16, 4.64)은 나노영역에서의 입자와 세공의 배열 패턴을 나타내며, 박막 시료의 전체를 측정하는 것이므로 이로부터 중간세공 구조가 합성된 시료 전체 영역에 걸쳐 균일하게 제조되었음을 알 수 있다.

<67> 도 4에 나타난 바와 같이, 소성온도를 달리하여 제조된 중간세공 구조의 오산화바나듐의 X선 회절분석 그래프로부터 본 발명에 따라 제조된 오산화바나듐(25 ℃ 건조)은 피크가 거의 나타나지 않는 비결정질(amorphous)의 구조를 가지는 형태임을 알 수 있다. 반면, 추가적인 소성공정을 거친 박막은 350 ℃ 이상의 온도로 소성하였을 경우 V₂O₅의 결정성을 가짐을 알 수 있다.

<68> <실험예 3> 오산화바나듐 박막의 구성성분의 분석

<69> 상기 실시예 1에 의해 제조된 오산화바나듐 박막의 구성성분을 알아보기 위하여 하기와 같은 실험을 진행하였다.

<70> 상기 실시예 1에 의해 제조된 오산화바나듐 박막의 구성성분을 알아보기 위하여 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, SPECS, EA200)를 이용하여 분석하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

<71> 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 박막의 결합에너지의 피크 위치가 왼쪽부터 V2P_{3/2}(516.655), V2P_{1/2}(524.005) 및 O1s(529.905)를 나타냄으로써, 상기 박막의 화학적 결합상태가 오산화바나듐이라는 것을 알 수 있다. 이는 문헌들에서 오산화바나듐에 대한 광전자분광기 분석 결과와 일치함을 알 수 있다(Angela Surca, et al. Surf. Interface Anal. 2005; 37: 1092-1104. Franco Decker, et al. Surf. Interface Anal. 2003; 35: 897-905.).

발명의 효과

<72> 본 발명에 따른 오산화바나듐 박막은 추가적인 처리공정이 필요없이 직접적으로 전극을 사용할 수 있어, 처리공정의 단순화와 제조 비용을 절감할 수 있으며, 소량의 구조배양물질을 이용하여 중간세공 구조의 산화바나듐을 제조할 수 있다. 또한, 생성되는 박막의 표면적은 균일한 층상 구조와 기공의 크기로 인해 증가되었고, 이로 인해 기존의 기공성이 없던 산화바나듐에 비해 성능이 월등히 향상될 수 있어 산화바나듐을 이용한 촉매, 리튬 2차전지의 양극전극재료 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 ITO 유리 위에 증착된 중간세공 구조의 오산화바나듐을 나타내는 투과전자현미경사진을 나타낸 도이다(좌측 사진의 배율: ×57000, 우측 사진의 배율: ×135000).

<2> 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 (a) 세공 구조가 없는 오산화바나듐(비교예 1)과 (b) 중간세공 구조를 가지는 오산화바나듐(실시예 1)을 비교하기 위해 ITO 유리 위에 증착된 박막의 주사전자현미경사진을 나타내는 도이다.

<3> 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 중간세공 구조의 오산화바나듐 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타내

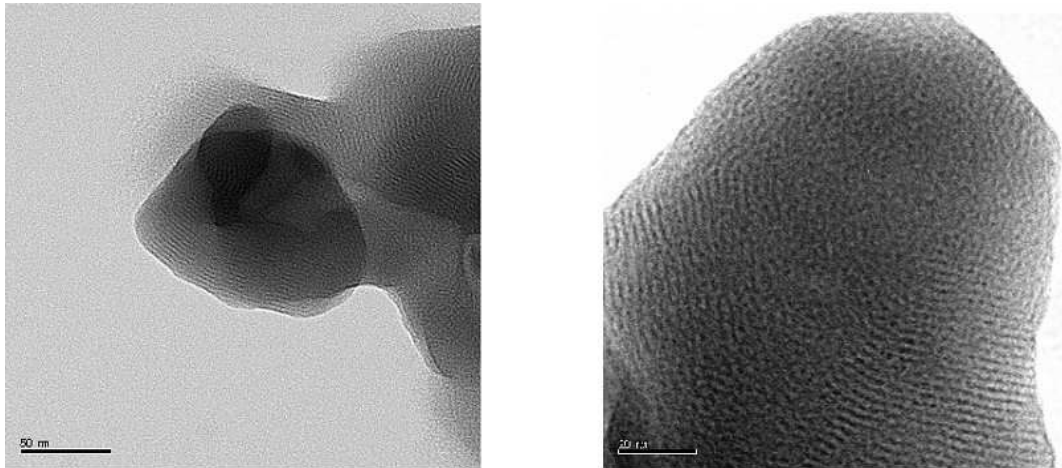
는 도이다.

<4> 도 4는 전기화학 증착법에 의한 오산화바나듐 박막의 제조시 소성 온도에 따른 X선 회절분석 결과를 나타내는 도이다.

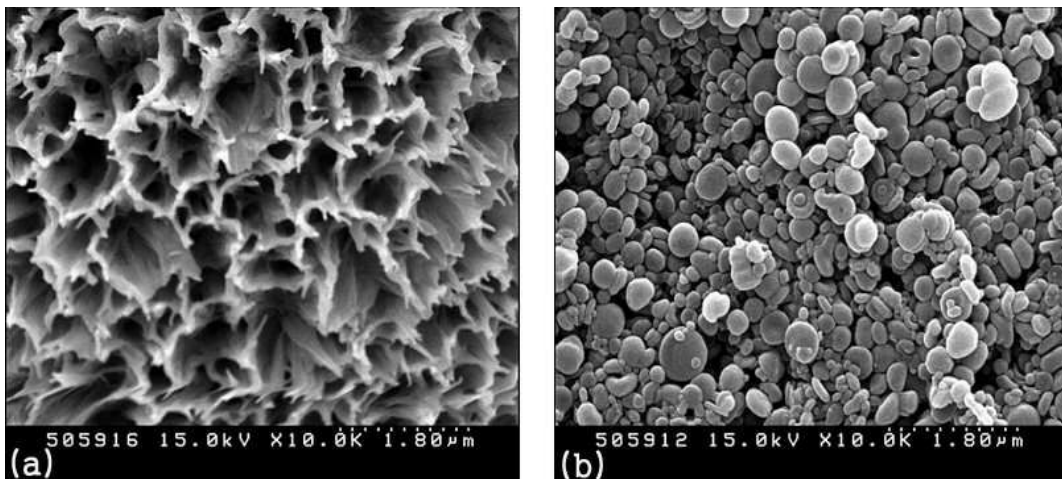
<5> 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 중간세공 구조의 오산화바나듐 박막의 광전자분석기 결과를 나타낸 도이다.

도면

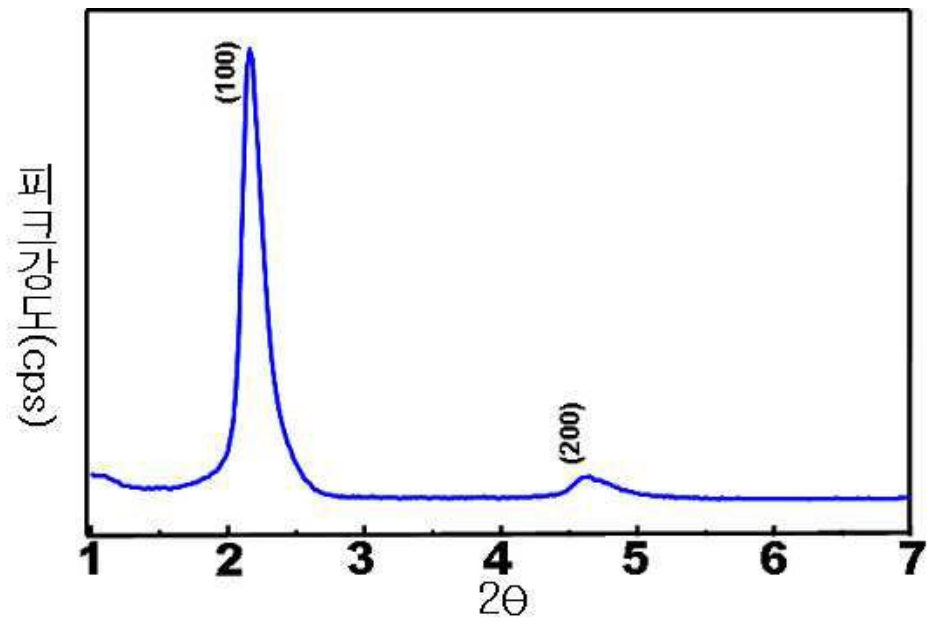
도면1



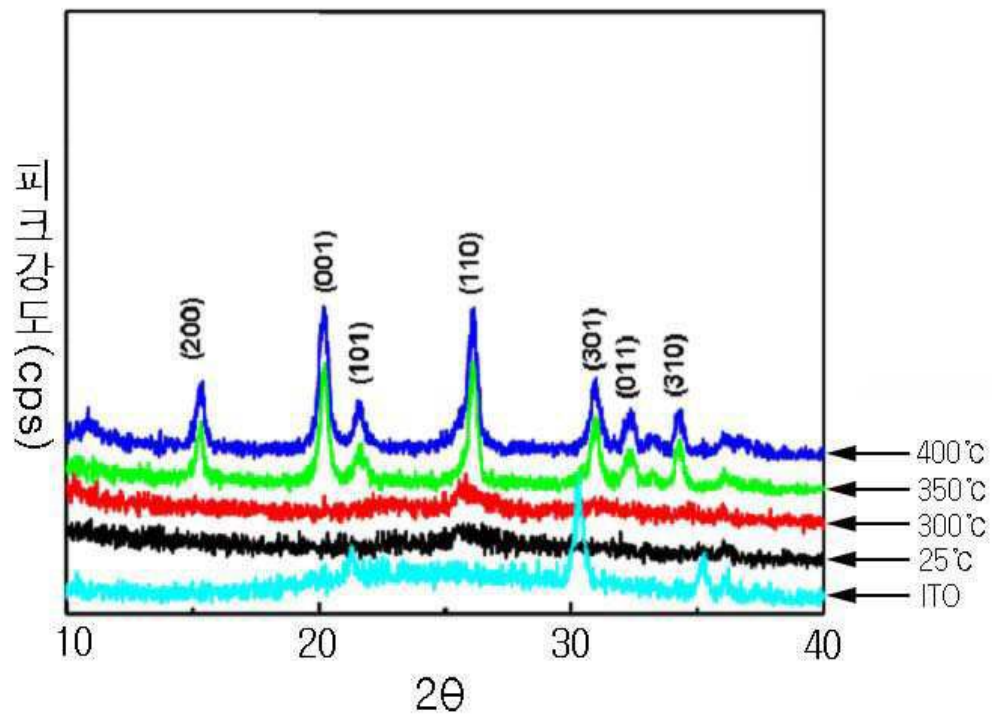
도면2



도면3



도면4



도면5

