(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0084739
(43) 공개일자 2025년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 1/0655* (2022.01)
B22F 1/17 (2022.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B22F 1/0655 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2023-0173748
(22) 출원일자 2023년12월04일
심사청구일자 2023년12월04일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
조신흠
대구광역시 달성군 다사읍 서재로12길 38 (에코폴리스 동화 아이위시)
박도윤
대구광역시 동구 팔공로101길 55, 203동 1003호 (지묘동, 팔공2차보성아파트)
(74) 대리인
특허법인지담

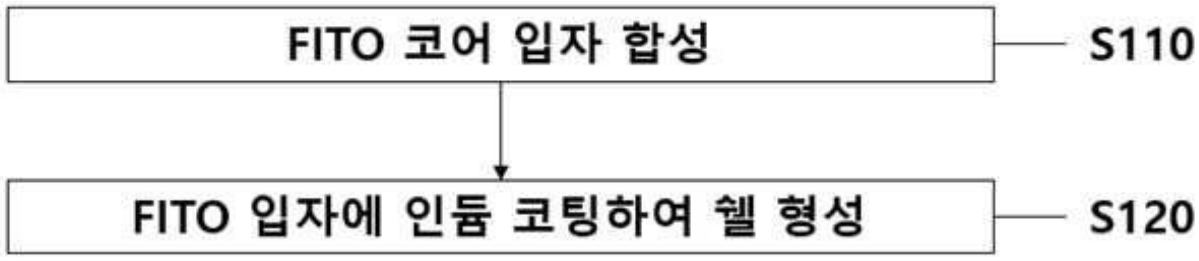
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **FITO 제조방법 및 이에 의해 제조되는 코어-쉘 구조의 FITO**

(57) 요 약

본 발명은 FITO 제조방법 및 이에 의해 제조되는 코어-쉘 구조의 FITO에 관한 것으로, 상기 FITO 제조방법은 FITO (F,Sn:In2O3, Fluorine Indium Tin Oxide) 코어 입자를 합성하는 단계; 및 상기 FITO 코어 입자에 인듐을 코팅하는 단계;를 포함하여 이루어지고, 이에 의해 코어-쉘 구조의 FITO 나노입자를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B22F 1/17 (2023.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

FITO (F,Sn:In2O3, Fluorine Indium Tin Oxide) 코어 입자를 합성하는 단계; 및

상기 FITO 코어 입자에 인듐을 코팅하는 단계;

를 포함하는 FITO 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 FITO에는 주석(Sn)의 함량이 2~10중량%인 것을 특징으로 하는 FITO 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 FITO 코어 입자를 제조하는 단계는,

Sn(ac), SnF4, In(ac) 및 올레산(Oleic acid)를 혼합하여 제1 용액을 제조하는 단계;

상기 제1 용액을 230~320℃의 온도로 가열된 올레일알코올(Oleyl alcohol)과 혼합하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및

상기 제2 용액을 원심분리하여 제3 용액을 제조하는 단계를 포함하는 FITO 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 제1 용액을 제조하는 단계는,

Sn(ac), SnF4, In(ac) 및 올레산(Oleic acid)를 계량하여 삼구체에 담는 단계;

상기 삼구체 내부에 질소(N2) 가스를 흘려보내 상기 삼구체를 진공으로 형성하는 단계;

상기 삼구체를 진공 상태에서 100~150℃에서 10~20분 동안 가열하는 단계; 및

상기 삼구체에 질소(N2) 가스를 흘려보내고 용액을 용기에 담는 단계; 를 포함하는 FITO 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 제2 용액을 제조하는 단계는,

삼구플라스크에 올레일알코올(Oleyl alcohol)을 주입하고 진공 상태를 형성하는 단계;

상기 삼구플라스크에 질소 가스를 흘려보내면서 230~320℃의 온도로 가열하는 단계;

상기 올레일알코올의 온도가 230~320℃일 때 상기 제1 용액을 일정한 비율로 상기 삼구플라스크에 주입하는 단계;

상기 삼구플라스크를 80~100℃로 냉각시키는 단계; 및

상기 삼구플라스크 내의 용액을 원심분리하여 제2 용액을 얻는 단계; 를 포함하는 FITO 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 원심분리 시에 헥세인(hexane)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 FITO 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 인듐을 코팅하는 단계는,

상기 제3 용액과 올레일알코올(Oleyl alcohol)을 혼합하여 제4 용액을 제조하는 단계;

상기 제4 용액에 인듐 아세테이트(Indium acetate) 및 올레산(Oleic Acid)을 혼합하여 제5 용액을 제조하는 단계;

상기 제5 용액을 100~150℃에서 10~20분 동안 가열하는 단계;

상기 삼구플라스크 내의 제5 용액을 80~100℃의 범위로 냉각시키는 단계;

상기 냉각시킨 제5 용액을 이소프로필(Isopropyl)과 혼합하여 제6 용액을 제조하는 단계; 및

상기 제6 용액을 원심분리하여 코어-쉘 구조의 FITO를 얻는 단계를 포함하는 FITO 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 제6 용액을 원심분리 시, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 헥세인(hexane)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 FITO 제조방법.

청구항 9

청구항 3에 있어서,

상기 Sn(ac), SnF4 및 In(ac)는 0.35~2:1:25~30의 비율인 것을 특징으로 하는 FITO 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되는 코어-쉘 구조의 FITO.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 FITO 코어 입자의 크기는 10~20nm이고, FITO 쉘 입자의 크기는 20~40nm인 것을 특징으로 하는 코어-쉘 구조의 FITO.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 주석의 함량이 증가함에 따라 균일한 쉘 구조(uniform shelling)로부터 계층적 쉘 구조(hierarchical shelling)로 변화하는 형상을 갖는 코어-쉘 구조의 FITO.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 FITO 제조방법 및 이에 의해 제조되는 코어-쉘 구조의 FITO에 관한 것으로, 보다 구체적으로 주석을 이용하여 제조한 FITO 코어에 인듐을 코팅하는 FITO 제조방법 및 이에 의해 제조되는 코어-쉘 구조의 FITO에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 플라즈몬(plasmon)이란 금속 내의 자유전자가 집단적으로 진동하는 유사 입자를 말한다. 금속의 나노입자에서는 플라즈몬이 표면에 국부적으로 존재하기 때문에 표면 플라즈몬(surface plasmon)이라 부르기도 한다. 그 중에서도 금속 나노입자에서는 가시광선 내지 근적외선 대역 빛의 전기장과 플라즈몬이 짝지어지면서 광흡수가 일어나 선명한 색을 띠게 된다. 이 현상을 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance)이라 하며, 국소적으로 매우 증가된 전기장을 발생시킨다. 이것은 빛 에너지가 표면 플라즈몬에 변환되어 금속의 나노입자 표면에 축적되었음을 뜻하며, 빛의 회절 한계보다 작은 영역에서 광 제어가 가능함을 의미하기도 한다. 이러한 금속 나노입자와 빛의 상호작용이 최근 광기술 분야에서 주목받고 있다.

[0004] 금속은 흔히 양전하를 띤 이온의 3차원 결정으로 간주되는데, 각각의 금속 원자로부터 자유로운 전자들은 이온화된 금속 표면의 주기적인 전도띠를 움직이게 된다. 이러한 전자들의 진동으로 발생한 플라즈몬은 금속의 광학적 성질에 중요한 역할을 한다. 예를 들어 플라즈마 진동수보다 작은 진동수의 빛은 그 전기장을 금속 표면의 전자들이 가리게 되므로 반사되며, 플라즈마 진동수보다 높은 진동수의 빛은 투과하게 된다.

[0005] 플라즈몬의 에너지는 자유전자 모형으로 계산할 수 있다.

[0006] 표면 플라즈몬은 금속 표면에 속박되어 있는 플라즈몬들이 입사된 빛과 강하게 상호작용하여 만든 폴라리톤을 말한다. 진공이나 양의 유전상수를 지닌 물질(즉, 유전체)와의 경계면에서 주로 발생하며 음의 유전상수를 갖는다. 이 표면 플라즈몬의 공명은 생화학에서 효소와 기질의 결합 등 리간드와 수용체의 결합 메커니즘을 연구하는 데 주로 이용되고 있다.

[0007] 한편, 적외선 흡광 나노 입자인 FITO (F,Sn:In203, Fluorine Indium Tin Oxide)는 열 내구성이 높고 전기 전도성과 내산화성이 높은 투명한 전도성 물질이다.

[0008] 현재까지의 FITO 입자는 주로 큐브 모양이나 다양한 기하학적인 구조에 대해 연구함으로써 FITO의 제조 방법을 다양화할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1752541호(2017.06.23.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 전술한 문제 및 다른 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다. 또 다른 목적은 FITO 제조방법 및 이에

의해 제조되는 코어-쉘 구조의 FITO를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 또는 다른 목적을 달성하기 위해 본 발명의 일 측면에 따르면, FITO (F,Sn:In2O3, Fluorine Indium Tin Oxide) 코어 입자를 합성하는 단계; 및 상기 FITO 코어 입자에 인듐을 코팅하는 단계; 를 포함하는 FITO 제조방법이 제공될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 FITO에는 주석(Sn)의 함량이 2~10중량%일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 FITO 코어 입자를 제조하는 단계는, Sn(ac), SnF4, In(ac) 및 올레산(Oleic acid)를 혼합하여 제1 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액을 230~320℃의 온도로 가열된 올레일알코올(Oleyl alcohol)과 혼합하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2 용액을 원심분리하여 제3 용액을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 용액을 제조하는 단계는, Sn(ac), SnF4, In(ac) 및 올레산(Oleic acid)를 계량하여 삼구체에 담는 단계; 상기 삼구체 내부에 질소(N2) 가스를 흘려보내 상기 삼구체를 진공으로 형성하는 단계; 상기 삼구체를 진공 상태에서 100~150℃에서 10~20분 동안 가열하는 단계; 및 상기 삼구체에 질소(N2) 가스를 흘려보내고 용액을 용기에 담는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제2 용액을 제조하는 단계는, 삼구플라스크에 올레일알코올(Oleyl alcohol)을 주입하고 진공 상태를 형성하는 단계; 상기 삼구플라스크에 질소 가스를 흘려보내면서 230~320℃의 온도로 가열하는 단계; 상기 올레일알코올의 온도가 230~320℃일 때 상기 제1 용액을 일정한 비율로 상기 삼구플라스크에 주입하는 단계; 상기 삼구플라스크를 80~100℃로 냉각시키는 단계; 및 상기 삼구플라스크 내의 용액을 원심분리하여 제2 용액을 얻는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 원심분리 시에 헥세인(hexane)을 첨가할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 인듐을 코팅하는 단계는, 상기 제3 용액과 올레일알코올(Oleyl alcohol)을 혼합하여 제4 용액을 제조하는 단계; 상기 제4 용액에 인듐 아세테이트(Indium acetate) 및 올레산(Oleic Acid)을 혼합하여 제5 용액을 제조하는 단계; 상기 제5 용액을 100~150℃에서 10~20분 동안 가열하는 단계; 상기 삼구플라스크 내의 제5 용액을 80~100℃의 범위로 냉각시키는 단계; 상기 냉각시킨 제5 용액을 이소프로필(Isopropyl)과 혼합하여 제6 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제6 용액을 원심분리하여 코어-쉘 구조의 FITO를 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제6 용액을 원심분리 시, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 헥세인(hexane)을 첨가할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 Sn(ac), SnF4 및 In(ac)는 0.35~2:1:25~30의 비율을 가질 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 방법 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되는 코어-쉘 구조의 FITO가 제공될 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 FITO 코어 입자의 크기는 10~20nm이고, FITO 쉘 입자의 크기는 20~40nm일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 주석의 함량이 증가함에 따라 균일한 쉘 구조(uniform shelling)로부터 계층적 쉘 구조(hierarchical shelling)로 변화하는 형상일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 FITO 제조방법 및 이에 의해 제조되는 코어-쉘 구조의 FITO에 대해 설명하면 다음과 같다.

[0027] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, FITO 코어 입자에 한번 더 인듐으로 층을 성장시켜 FITO 코어와 인듐 쉘 구조를 갖게 됨으로써 FITO 입자가 기존 입자보다 극한 환경에서 더 높은 저항성을 가질 수 있는 장점이 있다.

[0028] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 기존의 큐브 모양보다 플라즈모닉하며 기하학적인 구조를 갖는 나노입자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0029] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 적외선 흡광나노입자를 새로운 합성 방법으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0030] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 새로운 광촉매로의 활용가능성을 높일 수 있는 장점이 있다.

[0031] 본 발명의 적용 가능성의 추가적인 범위는 이하의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 그러나 본 발명의 사상 및 범위 내에서 다양한 변경 및 수정은 당업자에게 명확하게 이해될 수 있으므로, 상세한 설명 및 본 발명의 바람직한 실시예와 같은 특정 실시예는 단지 예시로 주어진 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 제조공정을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 코어의 제조공정을 나타내는 순서도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예와 관련된 제1 용액의 제조공정을 나타내는 순서도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예와 관련된 제2 용액의 제조공정을 나타내는 순서도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예와 관련된 인듐을 코팅하는 공정을 나타내는 순서도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예와 관련된 4%의 주석을 함유한 FITO의 TEM 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예와 관련된 1%주석, 4%주석 및 5%주석을 함유하는 FITO 코어의 TEM 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예와 관련된 1%주석, 4%주석 및 5%주석을 함유하는 코어-쉘 구조를 갖는 FITO의 TEM 사진이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예와 관련된 1%주석, 4%주석 및 5%주석을 함유하는 코어와 쉘의 크기 분포를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예와 관련된 균일한 쉘 구조의 개념도이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예와 관련된 계층적 쉘 구조의 개념도이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예와 관련된 1%주석, 4%주석 및 5%주석을 함유하는 코어 및 쉘의 FTIR 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소에는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 "부"는 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되거나 혼용되는 것으로서, 그 자체로 서로 구별되는 의미 또는 역할을 갖는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 개시된 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 실시예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0036] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0037] 본 출원에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되

어야 한다.

[0039] 본 발명의 일 실시예는 적외선을 흡광하는 나노입자인 FITO (F,Sn:In2O3, Fluorine Indium Tin Oxide)를 제조하는 방법으로 특히, 코어-쉘 구조를 갖는 FITO를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조되는 코어-쉘 구조의 FITO에 대한 것이다.

[0040] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0041] 먼저, 도 1은 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 제조공정을 나타내는 순서도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 코어의 제조공정을 나타내는 순서도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예와 관련된 제1 용액의 제조공정을 나타내는 순서도이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예와 관련된 제2 용액의 제조공정을 나타내는 순서도이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예와 관련된 인듐을 코팅하는 공정을 나타내는 순서도이다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에서의 코어-쉘 구조의 FITO는 주석(Sn)에 기반한 코어 FITO에 인듐(In)에 기반한 쉘(Shell)을 형성하는 방법으로 제조된다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 FITO 제조방법은 FITO (F,Sn:In2O3, Fluorine Indium Tin Oxide) 코어 입자를 합성(S110)하는 단계와 상기 FITO 코어 입자에 인듐을 코팅(S120)하는 단계를 포함하여 이루어진다.

[0043] 이때, 상기 FITO에 함유되는 주석(Sn)의 함량은 2~10중량%가 되도록 한다. 만약, 주석의 함량이 2중량%보다 작으면 FITO 코어와 쉘이 따로 분리 성장하게 되고 10중량%를 초과하면 새로운 결과물질이 생성되기 때문에 본 발명의 일 실시예에서는 주석의 함량을 2~10중량%로 한정하기로 한다. 바람직하게는 주석이 4중량%를 함유할 수 있다.

[0044] 도 2를 참조하면, 상기 FITO 코어 입자를 제조하는 단계는 Sn(ac), SnF4, In(ac) 및 올레산(Oleic acid)를 혼합하여 제1 용액을 제조(S111)하는 단계와, 상기 제1 용액을 230~320℃의 온도로 가열된 올레일알코올(Oleyl alcohol)과 혼합하여 제2 용액을 제조(S113)하는 단계와, 상기 제2 용액을 원심분리하여 제3 용액을 제조(S115)하는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 일 실시예에서는 제1 용액의 가열 온도를 230~320℃로 한정하는데, 만약 320℃를 초과하는 경우에는 용매가 견딜 수 없게 되기 때문에 제1 용액의 가열 온도를 위와 같이 한정한다.

[0045] 이때, 상기 제1 용액을 제조하는 단계는 도 3에 도시된 바와 같이, Sn(ac), SnF4, In(ac) 및 올레산(Oleic acid)를 계량하여 삼구체에 담아 혼합(S1111)하는 단계와, 상기 삼구체 내부에 질소(N2) 가스를 흘려보내 상기 삼구체를 진공으로 형성(S1112)하는 단계와, 상기 삼구체를 진공 상태에서 100~150℃에서 10~20분 동안 가열(S1113)하는 단계와, 상기 삼구체에 질소(N2) 가스를 흘려보내고 용액을 용기에 담는 단계(S1114)를 포함하여 이루어진다.

[0046] 또한, 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 제2 용액을 제조하는 단계는 삼구플라스크에 올레일알코올(Oleyl alcohol)을 주입하고 진공 상태를 형성(S1131)하는 단계와, 상기 삼구플라스크에 질소 가스를 흘려보내면서 230~320℃의 온도로 가열(S1132)하는 단계와, 상기 올레일알코올의 온도가 230~320℃일 때 상기 제1 용액을 일정한 비율로 상기 삼구플라스크에 주입(S1133)하는 단계와, 상기 삼구플라스크를 80~100℃로 냉각(S1134)하는 단계와, 상기 삼구플라스크 내의 용액을 원심분리(S1135)하여 제2 용액을 얻는 단계를 포함하여 이루어진다. 이때, 상기 원심분리는 헥세인(hexane)을 첨가하여 실시하며, 상기 가열하는 단계에서의 온도는 위와 같이 용매가 견딜 수 있는 범위로 한정한다.

[0047] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 인듐을 코팅하는 단계는, 도 5에 도시된 바와 같이, 상기 제3 용액과 올레일알코올(Oleyl alcohol)을 혼합하여 제4 용액을 제조(S121)하는 단계와, 상기 제4 용액에 인듐 아세테이트(Indium acetate) 및 올레산(Oleic Acid)을 혼합하여 제5 용액을 제조(S123)하는 단계와, 상기 제5 용액을 100~150℃에서 10~20분 동안 가열(S125)하는 단계와, 상기 삼구플라스크 내의 제5 용액을 80~100℃의 범위로 냉각(S127)시키는 단계와, 상기 냉각시킨 제5 용액을 이소프로필(Isopropyl)과 혼합하여 제6 용액을 제조(S128)하는 단계와, 상기 제6 용액을 원심분리(S129)하여 코어-쉘 구조의 FITO를 얻는 단계를 포함한다. 이때, 상기 제6 용액을 원심분리 시, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 헥세인(hexane)을 첨가하여 실시한다.

[0048] 이와 같은 공정에 의해 코어-쉘 구조의 FITO를 제조할 수 있게 된다.

[0050] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 FITO 제조공정에 대하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0051] **FITO 코어를 합성 공정**

[0052] 주석을 4중량% 함유하는 FITO 코어(큐브)를 합성하기 위해 Sn(ac)4 0.07098g, SnF4 0.04868g, In(ac)3 1.32837g, 올레산(Oleic acid) 10mL를 계량하여 삼구체에 담아 혼합한다. 삼구체의 가운데에 마그네틱 바를 넣고 왼쪽에는 온도계를 오른쪽에는 고무마개를 꽂아 구멍을 막아준다. 이후 진공펌프를 켜고 N2 가스를 삼구체에 흘려보내준 후 진공이 되도록 하고 진공 상태에서 120℃로 설정 후 120℃가 된 시점부터 15분 동안 가열한다. 15분 가열 후 N2 가스를 다시 흘려보내주고 용액을 용기(주사기)에 담는다.

[0053] 그 후, 새로운 삼구플라스크에 올레일알코올(Oleyl alcohol) 13mL를 주입하고 마그네틱 바를 넣어 모든 구멍을 막아 삼구플라스크 내부를 진공상태로 만든다. N2 가스를 흘려보내면서 290℃로 가열하고 290℃에 도달 시 상기 주사기에 담은 용액을 0.2mL/min으로 상기 삼구체에 주입한다. 주입이 끝나면 삼구체를 식힌다. 이때 알코올을 사용하면 빠르게 식힐 수 있다. 용액의 온도가 약 90℃까지 식으면 용액을 원심분리기 튜브에 담아 원심분리를 실시한다. 이때, 상기 원심분리기 튜브에 헥세인(hexane)을 함께 넣어주어 총 30mL로 만든다.

[0054] 원심분리기를 3600RPM, 3분 동안 실시한다. 원심분리 후 나온 상층액은 유기폐액통에 버려주고 다시 헥세인(hexane)을 15mL까지 채운 후 똑같은 조건으로 원심분리기를 한 번 더 돌려준다. 위 과정이 끝나고 나온 상층액은 시약통에 담아 테이핑 후 라벨링을 하여 보관한다. 이와 같은 공정으로 FITO 코어를 제조하게 된다.

[0056] **인듐 코팅하여 쉘 형성하는 공정**

[0057] 삼구플라스크에 위의 FITO 코어로 제조된 FITO Sn 4%용액 3ml와 올레일알코올(Oleyl alcohol) 13ml를 290℃에서 가스흐름을 조절하여 15분 동안 가열 후 N2가스를 흘려 보내준다. 이후, 인듐 아세테이트(Indium acetate) 0.43792g, 올레산(Oleic Acid) 3ml를 삼구플라스크에 넣고 진공펌프를 켜지 않고 진공모드로 가스흐름 조절해서 15분 동안 가열 후 N2 가스를 흘려보내주고 삼구플라스크 안의 용액을 주사기로 뽑아낸다. 흘려보내지는 N2가스에 290℃로 유지되는 전구체 용액을 주사기로 뽑아낸 용액을 0.2ml/min의 일정한 비율로 1ml 주입한다. 주입이 끝난 후 용액의 온도가 약 90℃까지 식었다면 이 용액을 원심분리기 튜브에 담아 이소프로필(Isopropyl)을 상기 용액과 같은 양을 넣고 3600RPM으로 3분 동안 분산시킨다. 이후, 상층액은 유기폐액으로 버리고 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 15ml와 헥세인(hexane) 15ml를 넣고 튜브에 가라앉은 나노입자들을 믹싱 후 3600RPM으로 3분 동안 재분산시킨다. 마지막으로 상층액은 버리고 헥세인 15ml를 넣고 가라앉은 입자를 믹싱 후 2000RPM으로 2분 동안 원심분리기로 분산시키고 나온 용액을 시약통에 넣고 테이핑 후 라벨링 하여 보관한다.

[0058] 이와 같은 공정에 의해 얻어진 FITO는 코어-쉘 구조를 갖게 된다. 도 6은 본 발명의 일 실시예와 관련된 4%의 주석을 함유한 FITO의 TEM 사진인데, 도 6에 도시된 바와 같이, FITO가 중심의 코어 FITO를 감싸는 인듐 쉘 구조로 형성된 것을 알 수 있다.

[0059] 한편, 도 7은 본 발명의 일 실시예와 관련된 1%주석, 4%주석 및 5%주석을 함유하는 FITO 코어의 TEM 사진이고, 도 8은 본 발명의 일 실시예와 관련된 1%주석, 4%주석 및 5%주석을 함유하는 코어-쉘 구조를 갖는 FITO의 TEM 사진이고, 도 9는 본 발명의 일 실시예와 관련된 1%주석, 4%주석 및 5%주석을 함유하는 코어와 쉘의 크기 분포를 나타내는 그래프이다. 도 9에서 적색 그래프는 TEM 사진에서 100개의 나노입자 코어(core)를 선택하여 사이즈를 측정 후 평균값과 히스토그램을 나타낸 것이고, 청색 그래프는 TEM 사진에서 100개의 나노입자 쉘(shell)을 선택하여 사이즈 측정 후 평균값과 히스토그램을 나타낸 것이다. 1%주석의 경우에는 큐브 모양이 합성된 것을 알 수 있다.

[0060] 주석의 함량(농도)별 도판트 시약의 질량은 아래 <표 1>에서와 같이 하였다.

표 1

[0061] < Sn(ac)4 농도 별 도판트 시약 질량 >

Sn(ac)4	*Sn(ac)4 (mg)*	*SnF4 (mg)*	*In(ac)3 (mg)*
0%	*0.00*	*48.68*	*1386.76*
1%	*17.74*	*48.68*	*1372.17*
2%	*35.49*	*48.68*	*1357.57*
3%	*53.23*	*48.68*	*1342.97*

4%	70.98	48.68	1328.37
5%	88.72	48.68	1313.78

[0062] 본 발명의 일 실시예에서는 상기 표 1에서와 같이 상기 Sn(ac), SnF4, In(ac)는 0.35~2:1:25~30의 비율로 제조하였다. 보다 구체적으로, 상기 표 1에서와 같이, SnF4의 중량을 그대로 유지한 채 Sn(ac)4의 중량을 약 14.6mg씩 증가시킴과 동시에 In(ac)3의 중량을 17.75mg씩 감소시키면서 실험을 실시하였다.

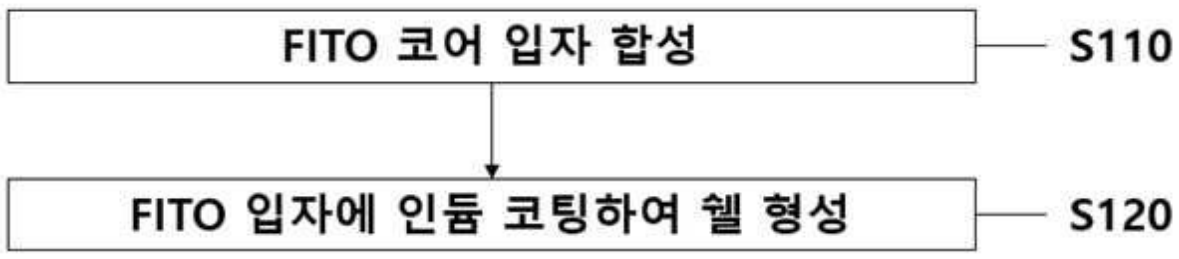
[0063] 도 7 내지 도 9를 참조하면, 상기 FITO 코어 입자의 크기는 대략 10~25nm이고, FITO 쉘 입자의 크기는 대략 10~40nm인 것을 알 수 있다. 또한, 도 10은 본 발명의 일 실시예와 관련된 균일한 쉘 구조의 개념도이고, 도 11은 본 발명의 일 실시예와 관련된 계층적 쉘 구조의 개념도인데, 상기 주석의 함량이 증가함에 따라 균일한 쉘 구조(uniform shelling)로부터 계층적 쉘 구조(hierarchical shelling)로 변화하는 형상을 갖는 것을 알 수 있다. 상기 균일한 쉘 구조는 FITO 코어 전부를 인듐 쉘이 감싸는 형상이고, 계층적 쉘 구조는 FITO 코어의 일부를 인듐 쉘이 부분적으로 감싸는 형상이다. 본 발명의 일 실시예에서는 주석이 4%가 함유된 경우에는 균일한 쉘 구조를 가지며, 주석을 5% 함유하는 경우에는 보다 계층적인 쉘 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 즉, FITO Core & shell을 합성할 때 Sn(ac)4 비율에 따라 쉘이 아닌 분리 성장을 하게 되었고 그 중 4% Sn(ac)4를 넣게 되었을 때 새로운 기하학적인 구조의 나노입자가 생성 되었다.

[0064] 또한, 도 12는 본 발명의 일 실시예와 관련된 1%주석, 4%주석 및 5%주석을 함유하는 코어 및 쉘의 푸리에변환적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 분석 그래프인데, 도 12를 참조하면, 코어의 도판트 농도가 증가하면 자유전자가 많이 생겨서 진동수가 증가하고 파장도 증가하지만 쉘 형성 후에는 파장이 줄어들어 코어만 있을 때 보다 그래프가 오른쪽으로 이동(shift)한 것을 알 수 있다.

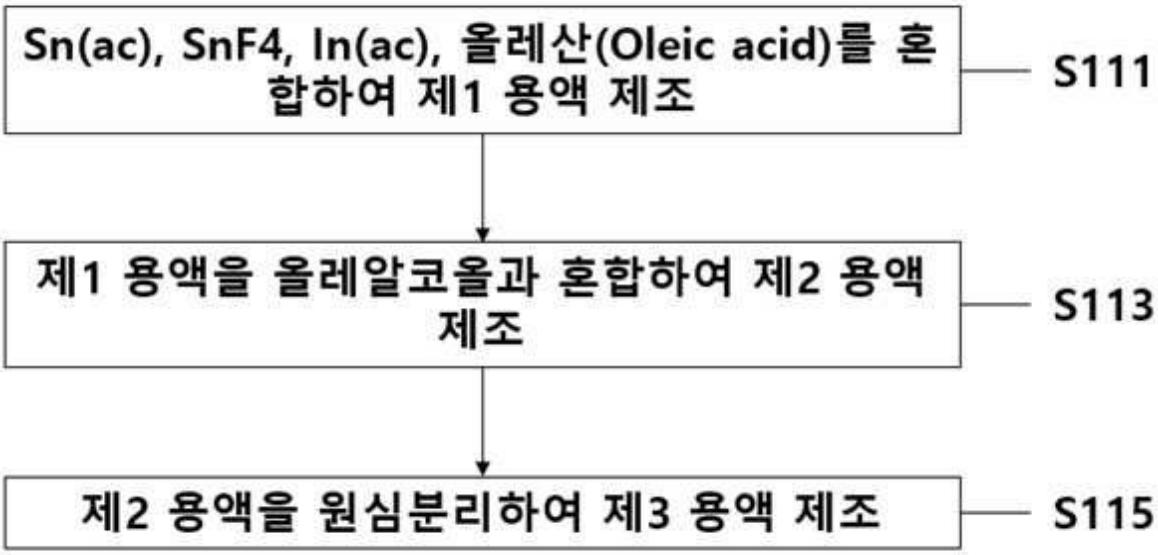
[0066] 상기의 상세한 설명은 모든 면에서 제한적으로 해석되어서는 아니되고 예시적인 것으로 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항의 합리적 해석에 의해 결정되어야 하고, 본 발명의 등가적 범위 내에서의 모든 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

도면

도면1



도면2


Sn(ac), SnF4, In(ac), 올레산(Oleic acid)를 혼합하여 제1 용액 제조
S111
제1 용액을 올레알코올과 혼합하여 제2 용액 제조
S113
제2 용액을 원심분리하여 제3 용액 제조
S115

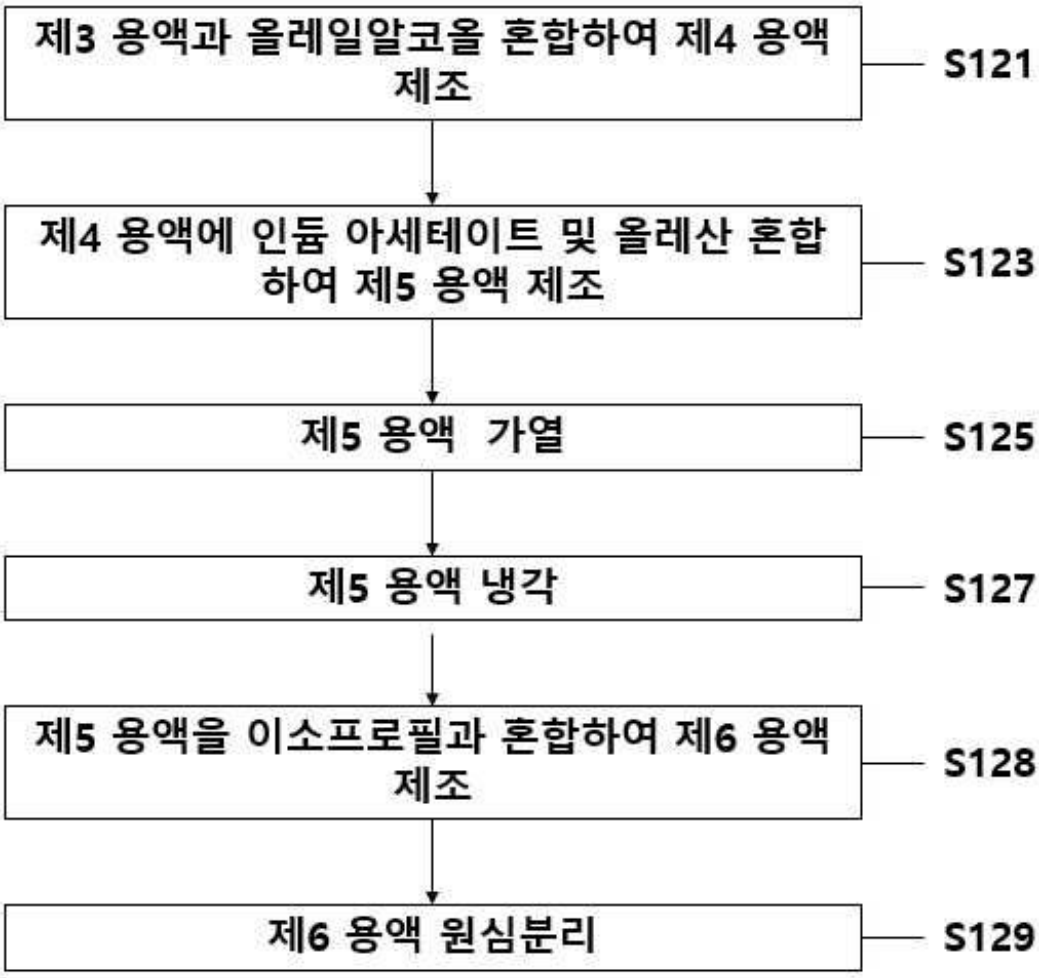
도면3


Sn(ac), SnF4, In(ac), 올레산(Oleic acid) 계량 및 삼구체에서 혼합
S1111
삼구체를 진공으로 형성
S1112
삼구체 가열
S1113
용액을 용기에 추출
S1114

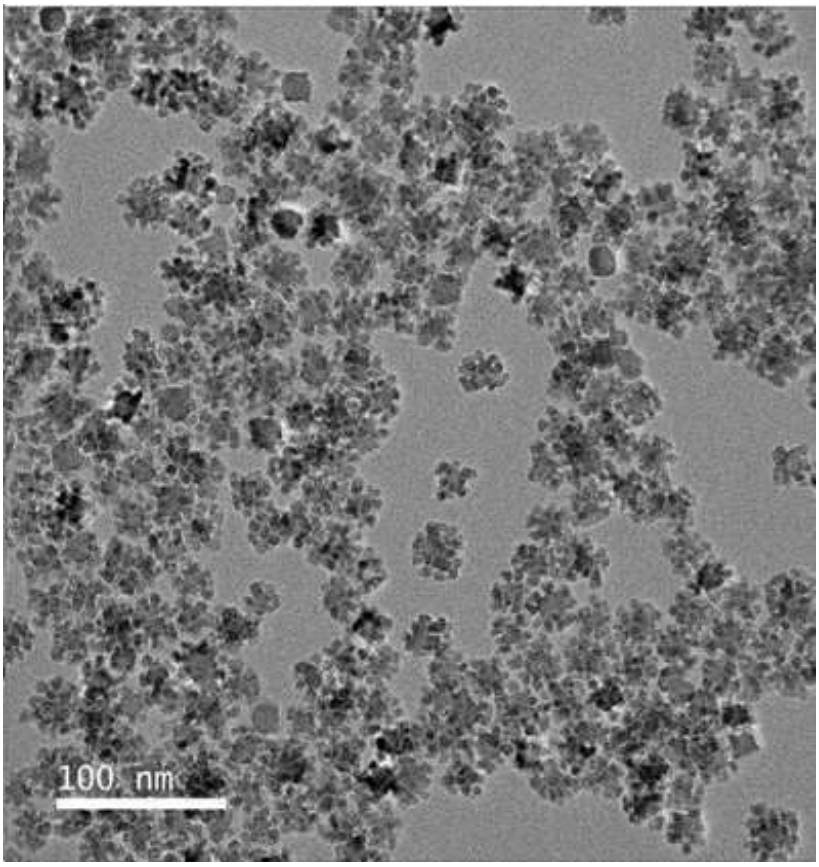
도면4


삼구플라스크에 올레일알코올 주입 후 진공 형성
S1131
삼구플라스크 가열
S1132
제1 용액 주입
S1133
삼구플라스크 냉각
S1134
원심분리
S1135

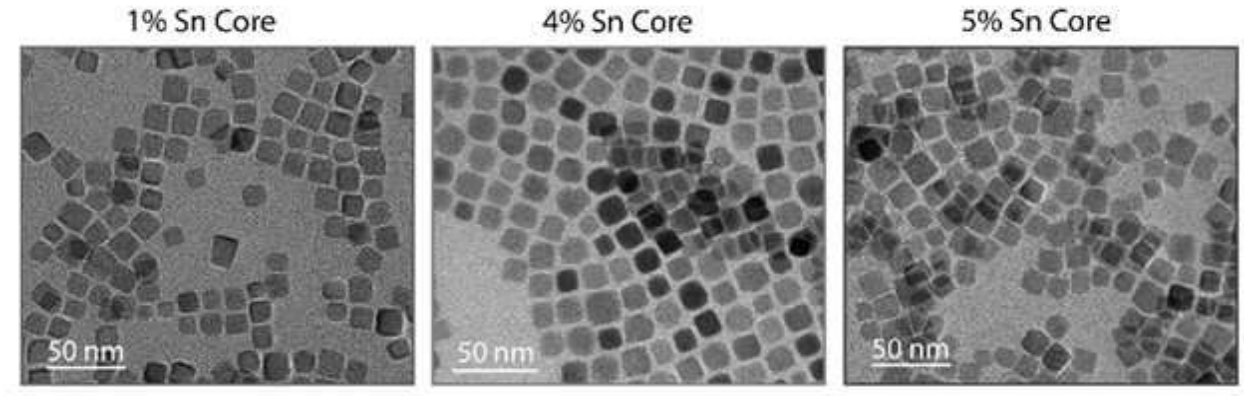
도면5


제3 용액과 올레일알코올 혼합하여 제4 용액 제조
S121
제4 용액에 인듐 아세테이트 및 올레산 혼합하여 제5 용액 제조
S123
제5 용액 가열
S125
제5 용액 냉각
S127
제5 용액을 이소프로필과 혼합하여 제6 용액 제조
S128
제6 용액 원심분리
S129

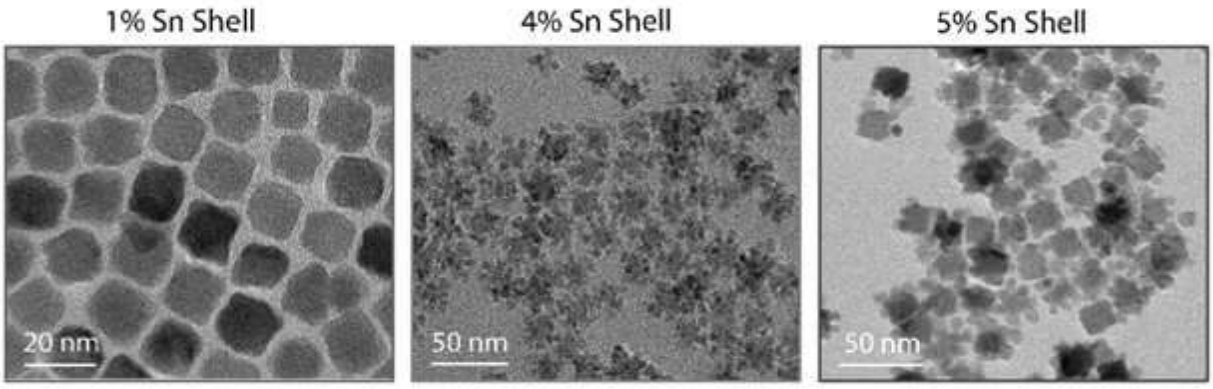
도면6



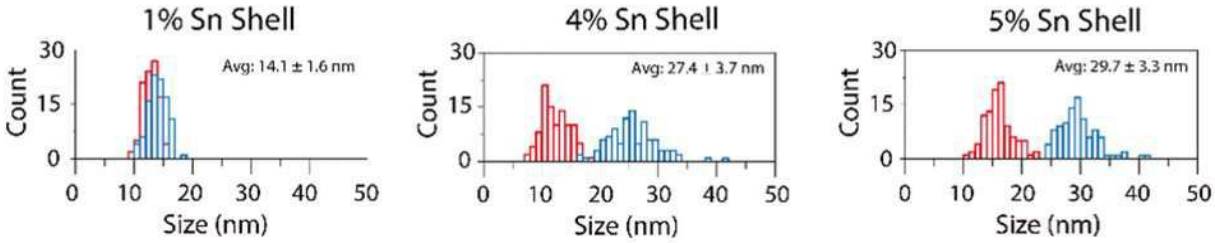
도면7



도면8



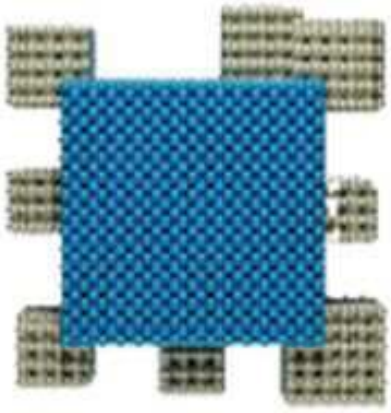
도면9



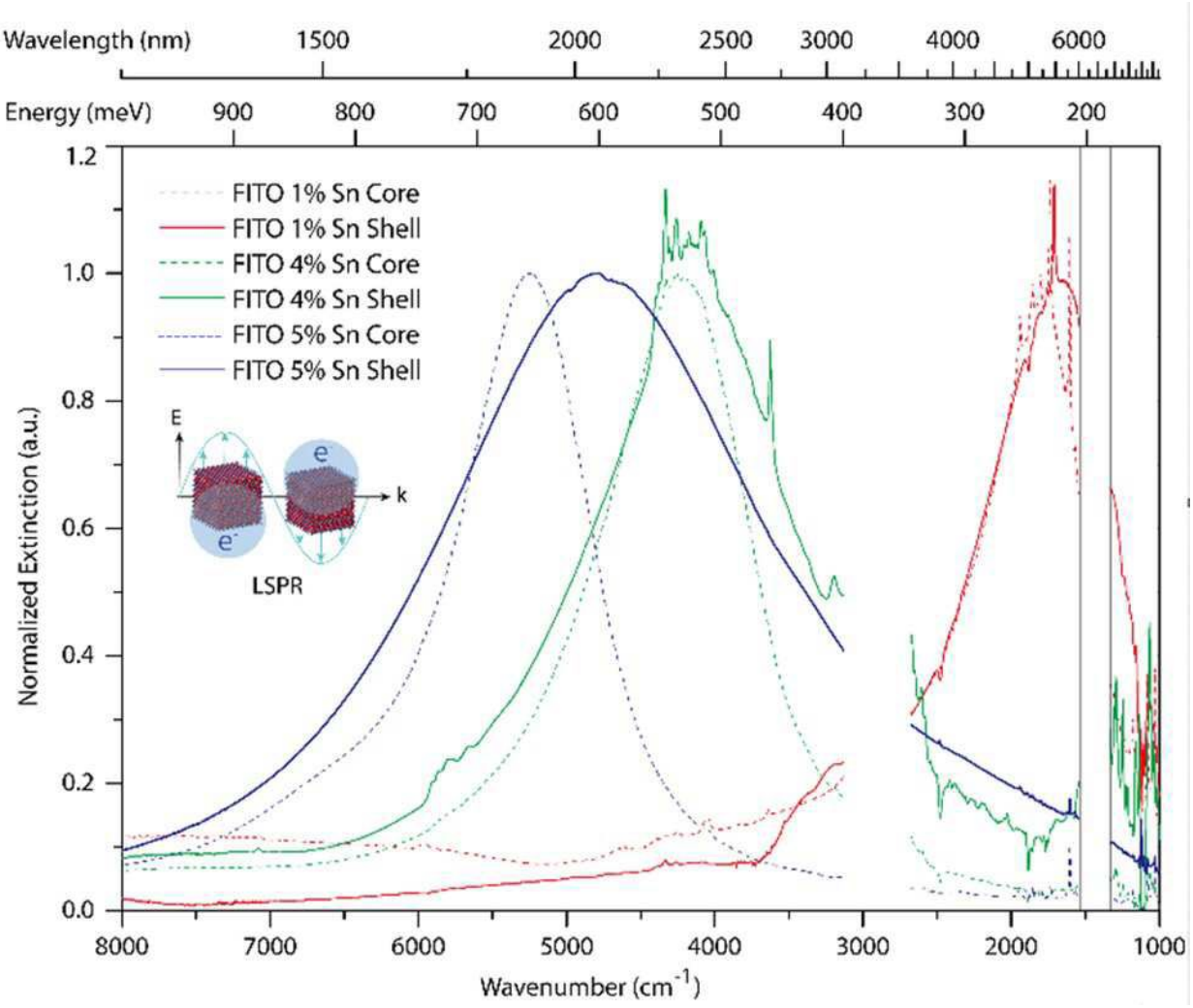
도면10



도면11



도면12


Wavelength (nm)
1500
2000
2500
3000
4000
6000
Energy (meV)
900
800
700
600
500
400
300
200
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Normalized Extinction (a.u.)
FITO 1% Sn Core
FITO 1% Sn Shell
FITO 4% Sn Core
FITO 4% Sn Shell
FITO 5% Sn Core
FITO 5% Sn Shell
E
k
e
e
LSPR
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
Wavenumber (cm-1)