(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월03일
(11) 등록번호 10-1401532
(24) 등록일자 2014년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B01J 19/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0003171
(22) 출원일자 2013년01월11일
심사청구일자 2013년01월11일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060118818 A
US8052958 B2
KR1020090011331 A
US20110042611 A1
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
신원규
대전 서구 월평동로 45, 102동 106호 (월평동, 진달래아파트)
(74) 대리인
특허법인 웰-엘엔케이

심사관 : 정명주

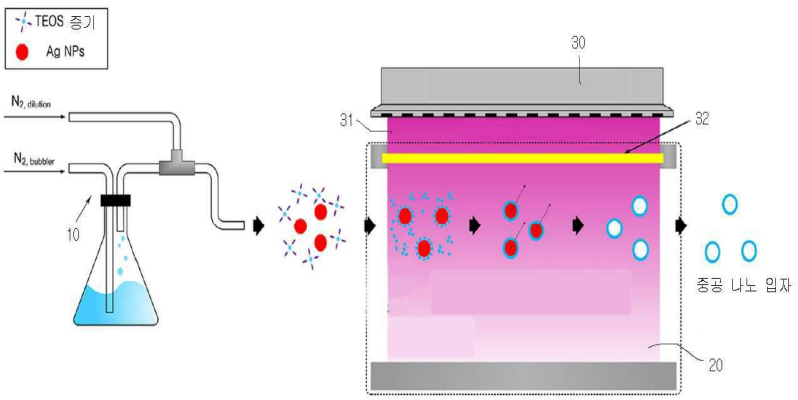
(54) 발명의 명칭 **중공 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법**

(57) 요 약

코어 쉘 물질 발생부에서의 작동 유체 및 중공 입자 반응기에서 전자빔 조사 에너지를 제어하여 다양한 형상의 중공 나노입자를 발생시키는 기술에 관한 것으로, 작동 유체에 의해 코어 및 쉘 물질 전구체를 발생시키는 코어 쉘 물질 발생부, 상기 코어 쉘 물질 발생부에서 유입된 코어 및 쉘 물질 전구체로부터 중공 나노입자를 형성하는 중공 입자 반응부, 상기 중공 입자 반응부에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사장치, 상기 중공 입자 반응부로부터 생성될 중공 나노입자의 형상을 제어하는 나노입자 형상 제어부 및 상기 중공 입자 반응부로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 입자 포집기를 포함하는 구성을 마련한다.

상기와 같은 중공 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법을 이용하는 것에 의해, 높은 전자 빔 에너지를 사용함으로써 다양한 전구체가 쉘구조의 물질로서 선택될 수 있다는 효과가 얻어진다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

기체상 중공 나노입자의 형상을 제어하는 장치로서,

작동 유체에 의해 코어 및 쉘 물질 전구체를 발생시키는 코어 쉘 물질 발생부,

상기 코어 쉘 물질 발생부에서 유입된 코어 및 쉘 물질 전구체로부터 중공 나노입자를 형성하는 중공 입자 반응부,

상기 중공 입자 반응부에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사장치,

상기 중공 입자 반응부로부터 생성될 중공 나노입자의 형상을 제어하는 나노입자 형상 제어부 및

상기 중공 입자 반응부로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 입자 포집기를 포함하는 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노입자 형상 제어부는 상기 전자빔 세기와 전구체 농도를 제어하여 상기 나노입자의 내부 구조의 형상을 제어하는 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 쉘 물질 전구체는 TEOS(Tetraethylorthosilicate), TMOS(Tetramethyl orthosilicate), TMS (tetramethyl-silane), 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide), 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum), 지르코늄(IV) T 부톡사이드(Zirconium(IV) tert-butoxide), 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭사이드(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), 바나듐(V) 옥시트리에톡사이드(Vanadium(V) oxytriethoxide), 바나듐(V) 옥시트리프로폭사이드(Vanadium(V) oxytripropoxide), 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 트리메틸갈륨(Trimethylgallium) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어장치.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 코어 쉘 물질 전구체 발생부는 기포발생기(Bubbler) 또는 증발기(Evaporator)를 포함하는 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어장치.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 코어 물질 전구체는 은 나노입자인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어장치.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 코어 쉘 물질 발생부와 중공 입자 반응부는 공급관에 의해 연결되며, 상기 공급관에는 상기 쉘 전구체의 응축을 방지하는 전기로(Furnace) 또는 열선(Heating Tape)이 마련된 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 공급관에 마련된 열선 또는 전기로는 상기 기포발생기의 온도보다 20~25℃ 높게 제어되는 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어장치.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 나노입자의 내부 구조의 형상의 제어는 중공의 내경 및 외경의 크기 제어인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어장치.

청구항 9

기체상 중공 나노입자의 형상을 제어하는 방법으로서,

(a) 코어 쉘 물질 발생부에서 작동 유체에 의해 코어 및 쉘 물질 전구체를 발생시키는 단계,

(b) 상기 코어 쉘 물질 발생부에서 유입된 중공 입자 반응부 내의 코어 및 쉘 물질 전구체에 대해 전자빔을 조사하는 단계,

(c) 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서 상기 전구체 농도 및 전자빔 세기를 제어하여 상기 코어 물질을 증발시키는 단계 및

(d) 상기 중공 입자 반응부로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 코어 물질 전구체는 은 나노입자인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 쉘 물질 전구체는 TEOS(Tetraethylorthosilicate), TMOS(Tetramethyl orthosilicate), TMS(tetramethyl-silane), 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide), 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum), 지르코늄(IV) T 부톡사이드(Zirconium(IV) tert-butoxide), 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭사이드(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), 바나듐(V) 옥시트리에톡사이드(Vanadium(V) oxytriethoxide), 바나듐(V) 옥시트리프로폭사이드(Vanadium(V) oxytripropoxide), 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 트리메틸갈륨(Trimethylgallium) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 상기 코어 쉘 물질 발생부에서 상기 중공 입자 반응부로 유입되기 전에 상기 쉘 전구체의 응축을 방지하기 위해 온도제어 하는 것을 특징으로 하는 중공 나노입자의 형상 제어방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 상온 상압(room temperature and atmospheric pressure)에서 기체상(gas-phase)에서 중공(hollow) 나노입자의 형상을 제어하는 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 코어 쉘 물질 발생부 및 중공 입자 반응기를 구비하여 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용하여 기체상 중공 나노입자의 형상을 제어하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

[0002] 특히, 본 발명은 코어 쉘 물질 발생부에서의 작동 유체 및 중공 입자 반응기에서 전자빔 조사 에너지를 제어하여 다양한 형상의 중공 나노입자를 발생시키는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 나노기술이란 나노미터 정도로 아주 작은 크기의 소자를 만들고 제어하는 기술로서 분자와 원자를 다루는 초미세 기술이여서 높은 기술 집약도가 필요한 분야이다. 최근 나노기술을 활용한 소비재와 산업용품 이용이 급증하고 있다. 이처럼 나노기술은 의약품, 화장품, 반도체 등 다양한 형태로 우리의 일상생활에 침투해 오고 있다. 나노소재는 기존물질보다 훨씬 강도가 높거나 독특한 전기적 특성을 지녀 활용가치가 크고 그 응용범위가 매우 광범위하여 그에 따른 여러 분야에 걸쳐 연구의 필요성이 있다.

[0004] 또 중공 나노입자는 중공 위에 쉘을 형성하는 물질이 둘러싼 구조로 이루어져 있다. 최근 중공형 나노입자의 제조는 중공형 나노시스템이 매우 큰 비표면적(specific surface area) 및 낮은 밀도로 이루어졌다는 점에서 주목을 받고 있다 (하기 비특허 문헌). 따라서, 약물전달, 광 촉매, 가스 센서, 리튬전지 및 태양전지 등과 같은 분야에서 널리 응용되고 있다. 특히 중공형 실리카(SiO_2) 나노입자는 다른 물질과는 대조적으로 우수한 열 안정성 및 우수한 생체안정성을 보여준다. SiO_2 나노입자의 상기와 같은 성질은 비반사 코팅, 촉매작용 및 약물전달 분야의 미세혈관과 같은 다양한 응용분야에서 유용하게 적용되고 있다(하기 비특허 문헌).

[0005] 중공은 다기능 물질을 캡슐화할 수 있는 보관용기로서 이용될 수 있으며, 다기능물질로서 이용될 수 있는 나노입자, 단백질, 효소, DNA 등을 보호하거나, 쉘의 다공성 정도를 조절하여 외부 환경으로부터 접근성을 가능하게 할 수 있다. 또한, 중공은 내부 크기가 매우 작아서 구속효과 또는 마이크로 환경 하에서의 특성 때문에 나노반응기로서 이용될 수 있으며, 이것은 거시적 수준의 반응과는 매우 다른 특성을 나타낼 수 있다. 나노 반응기의 예로서는 고정밀도의 나노입자, 촉매, 약물 전달 등을 들 수 있다. 필러, 색소, 코팅 등과 같은 산업분야에 있어서 중공 구조 물질은 저밀도를 가지면서 광학적, 전기적, 열적, 기계적, 자기적, 촉매적 성질의 조절이 가능하기 때문에 고형 구조 물질에 비해 많은 장점이 있다.

[0006] 하기 특허문헌 1에서는 직경이 1 내지 100㎚의 중공을 가지는 코어부, 코어부를 둘러싸고 있는 실리카 셸부 및 실리카 셸부에 도입된 형광물질을 포함하는 형광 중공 실리카 나노입자와 실리카 나노입자 합성 시 형광물질을 도입하여 형광 실리카 나노입자를 제조하는 제1 단계 및 형광 실리카 나노입자에 불산을 처리하여 나노입자 내부에 공극을 형성시키는 제2 단계를 포함하는 형광 중공 실리카 나노입자의 제조방법 및 상기 형광 중공 실리카 나노입자를 포함하는 약물 전달체에 관한 기술이 개시되어 있다.

[0007] 또한 하기 비특허문헌에 개시된 바와 같이, 중공형 나노입자는 4개의 다른 방법으로 합성된다.

[0008] (1) 적층방법(LBL, layer-by-layer)방법, 졸-겔 처리방법을 포함하는 무기 주형 합성 방법(hard templating synthesis method).

[0009] (2)컬켄덜 효과(Kirkendall effect) 및 갈바니 교환방법(galvanic replacement)을 이용한 희생 주형 합성 방법,

[0010] (3)유기 주형 합성 방법(soft templating synthesis method) 및

[0011] (4)비 주형 합성 방법.

[0012] 적층방법을 이용한 무기 주형 합성 방, 컬켄덜 효과를 이용한 희생 주형 합성 방법 및 유기 금속 화학 증착 방법(MOCVD)를 이용한 비 주형 합성 방법을 제외한 나머지 방법들은 중공형 구조를 액체상태에서 형성한다. 상기 세가지 방법은 다단계를 통하여 전구체 용액을 제조하도록 하는 특징을 갖는다.

[0013] 상기 주형 합성방법은 실리콘 O/W 에멀젼 액적(silicone oil-in-water emulsion) 및 PTMS(phenyltrimethoxysilane) 액적과 같은 유기 주형뿐만 아니라, $CaCO_3$ 미세 입자, PMMA(Polymethyl methacrylate) 비드 및 라텍스 마이크로스피어와 같은 무기 주형들을 포함하는 다양한 소거형 또는 희생 주형을 사용한다. 주형물질을 제거하기 위하여, EDTA 용액을 사용하거나, 가열 방법 또는 UV 조사 방법을 사용하거나, 상승온도에서의 전구체 하소화(calcinations) 방법을 사용한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2012-0005749 호 (2012.01.17 공개)

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) (비특허 문헌 1) Au, L., Chen, Y., Zhou, F., Camargo, P.H.C., Lim, B., Li, Z.Y., Ginger, D.S. and Xia, Y. (2008). Synthesis and Optical Properties of Cubic Gold Nanoframes. Nano Res. 1: 441-449.

(비특허문헌 0002) (비특허 문헌 2) Chai, G.S., Yoon, S.B., Kim, J.H. and Yu, J.S. (2004). Spherical Carbon Capsules with Hollow Macroporous Core and Mesoporous Shell Structures as a Highly Efficient Catalyst Support in the Direct Methanol Fuel Cell. Chem. Commun. 23: 2766-2767.

(비특허문헌 0003) (비특허 문헌 3) Chen, H.M., Liu, R., Lo, M., Chang, S., Tsai, L., Peng, Y. and Lee, J. (2008). Hollow Platinum Spheres with Nano-Channels: Synthesis and Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction. J. Phys. Chem. C 112: 7522-7526.

(비특허문헌 0004) (비특허 문헌 4) Cleland, M.R., Parks, L.A. and Cheng, S. (2003). Applications for Radiation Processing of Materials. Nucl. Instrum. Meth. B. 208: 66-73.

(비특허문헌 0005) (비특허 문헌 5) Du, Y., Luna, L.E., Tan, W.S., Rubner, M.F. and Cohen, R.E. (2010). Hollow Silica Nanoparticles in UV_Visible Antireflection Coatings for Poly (Methyl Methacrylate) Substrates. ACS Nano 4: 4308-4316.

(비특허문헌 0006) (비특허 문헌 6) Gao, J., Ren, X., Chen, D., Tang, F. and Ren, J. (2007). Bimetallic Ag-Pt Hollow Nanoparticles: Synthesis and Tunable Surface Plasmon Resonance. Scr. Mater. 57: 687-690.

(비특허문헌 0007) (비특허 문헌 7) Girshick, S.L. (2008). Aerosol Processing for Nanomanufacturing. J. Nanopart. Res. 10: 935-945.

(비특허문헌 0008) (비특허 문헌 8) Guo, C., Hu, P., Yu, L. and Yuan, F. (2009). Synthesis and Characterization of ZrO2 Hollow Spheres. Mater. Lett. 63: 1013-1015.

(비특허문헌 0009) (비특허 문헌 9) Koo, H., Kim, Y.J., Lee, Y.H., Lee, W.I., Kim, K. and Park, N. (2008). Nano-embossed Hollow Spherical TiO2 as Bifunctional Material for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. Adv. Mater. 20: 195-199.

(비특허문헌 0010) (비특허 문헌 10) Lam, F.L., Martin, T.C. and Hu, X. (2008). A Templatefree Nano-wrapping Technique for the Fabrication of Copper Hollow Nanospheres Smaller than 20 nm. Chem. Commun. 6390-6392.

(비특허문헌 0011) (비특허 문헌 11) Li, L., Tang, F., Liu, H., Liu, T., Hao, N., Chen, D., Teng, X. and He, J. (2010). In Vivo Delivery of Silica Nanorattle Encapsulated Docetaxel for Liver Cancer Therapy with Low Toxicity and High Efficacy. ACS Nano 4: 6874-6882.

(비특허문헌 0012) (비특허 문헌 12) Lin, C.H., Liu, X., Wu, S.H., Liu, K.H. and Mou, C.Y. (2011). Corking and Uncorking a Catalytic Yolk-Shell Nanoreactor: Stable Gold Catalyst in Hollow Silica Nanosphere. J. Phys. Chem. Lett. 2: 2984-2988.

(비특허문헌 0013) (비특허 문헌 13) Lou, X.W., Wang, Y., Yuan, C., Lee, J.Y. and Archer, L.A. (2006). Template-Free Synthesis of SnO2 Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity. Adv. Mater. 18: 2325-2329.

(비특허문헌 0014) (비특허 문헌 14) Lou, X.W., Archer, L.A. and Yang, Z. (2008). Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications. Adv. Mater. 20: 3987-3019.

(비특허문헌 0015) (비특허 문헌 15) Martinez, C.J., Hockey, B., Montgomery, C.B. and Semancik, S. (2005). Porous Tin Oxide Nanostructured Microspheres for Sensor Applications. Langmuir 21: 7937-7943.

(비특허문헌 0016) (비특허 문헌 16) Nakamura, R., Lee, J.G., Tokozakura. D., Mori. H. and Nakajima. H.

(2007). Formation of hollow ZnO through low-temperature oxidation of Zn nanoparticles. Mater. Lett. 61: 1060-1063.

(비특허문헌 0017) (비특허 문헌 17) Nanda, K.K., Kruis, F.E. and Fissan, H. (2002). Evaporation of Free PbS Nanoparticles: Evidence of the Kelvin Effect. Phys. Rev. Lett. 89: 256103.

(비특허문헌 0018) (비특허 문헌 18) Sun, Y., Liu, S., Meng, F., Liu, J., Jin, Z., Kong, L. and Liu, J. (2012). Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. Sensors 12: 2610-22631.

(비특허문헌 0019) (비특허 문헌 19) Wang, L., Ebina, Y., Takada, K. and Sasaki, T. (2004). Ultrathin Films and Hollow Shells with Pillared Architectures Fabricated via Layer-by-Layer Self-Assembly of Titania Nanosheets and Aluminium Keggin Ions. J. Phys. Chem. B 108: 4283-4288.

(비특허문헌 0020) (비특허 문헌 20) Wang, Q., Yan, L. and Yan, H. (2007). Mechanism of a Self-templating Synthesis of Monodispersed Hollow Silica Nanospheres with Tunable Size and Shell Thickness. Chem. Commun. 2339-2341.

(비특허문헌 0021) (비특허 문헌 21) Wang, Y., Su, X. and Lu, S. (2012). Shape-controlled Synthesis of TiO2 Hollow Structures and Their Application in Lithium Batteries. J. Mater. Chem. 22: 1969-1976

(비특허문헌 0022) (비특허 문헌 22) Yang, J., Lee, J., Kang, J., Lee, K., Suh, J.S., Yoon, H.G., Huh, Y.M. and Haam, S. (2008). Hollow Silica Nanocontainers as Drug Delivery Vehicles. Langmuir 24: 3417-3421.

(비특허문헌 0023) (비특허 문헌 23) Yuan, W., Lu, Z. and Li, C.M. (2011). Controllably Layerby-layer Self-assembled Polyelectrolytes/Nanoparticle Blend Hollow Capsules and Their Unique Properties. J. Mater. Chem. 21: 5148-5155.

(비특허문헌 0024) (비특허 문헌 24) Zoldesi, C.I., Walree, C.A.V. and Imhof, A. (2006). Deformable Hollow Hybrid Silica/Siloxane Colloids by Emulsion Templating. Langmuir 22: 4343-4352.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 그러나, 상기 주형 합성 방법들은 중공 형 쉘이 주형 물질의 차수에 크게 좌우된다는 점에서 단점을 가지고 있다. 반면, 중공형 금속 쉘을 더 작게 만들기 위하여 비 주형 합성방법이 사용될 수 있다.

[0017] 통상적인 주형방법으로 제조된 중공형 구조는 비용이 많이 들고, 진부한 합성 과정을 겪기 때문에, 상기 구조물들은 대규모 어플리케이션에 사용될 수 없다. 광범위한 크기의 중공형 구조의 제조를 제어하기 위하여 단일 단계 비 주형 합성방법을 선호되고 있다. 그러나, 단일단계 비주형 합성 방법에 대하여는 지금까지 연구된 바가 없다. Lou 등은 인사이드-아웃 오스트발트 숙성 메카니즘(insideout Ostwald ripening mechanism)에 근거하여 SnO_2 중공형 나노구조의 단순한 단일 단계 비주형 합성방법을 보고한바 있다. Lam 등은 MOCVD를 이용하여 15nm의 가장 작은 크기를 가지는 구리 중공형 나노입자를 합성하기 위하여 4 단계 메커니즘을 구비한 나노 랩핑(nano-wrapping) 방법을 개발하였다.

[0018] 상기 비특허문헌 등에 개시된 비 주형 합성방법은 중공형 구조를 형성하기 위하여 다단계를 요구하는 데, 이러한 다단계 방법은 나노 물질을 대량생산하는데 바람직하지 않다.

[0019] 본 발명의 목적은 단일 단계 과정을 통한 외기조건하에서 중공형 나노입자를 지속적이고, 대량으로 생산하며, 중공형 나노 구조의 형상을 원하는 형태로 제조할 수 있는 중공 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 다른 목적은 쉘 구조의 물질로서 다양한 전구체를 사용할 수 있는 중공 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치는 기체상 중공 나노입자의 형상을 제어하는 장치로서, 작동 유체에 의해 코어 및 쉘 물질 전구체를 발생시키는 코어 쉘 물질 발생부, 상기 코어 쉘 물질 발생부에서 유입된 코어 및 쉘 물질 전구체로부터 중공 나노입자를 형성하는 중공 입자 반응부, 상기 중공 입자 반응부에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사장치, 상기 중공 입자 반응부로부터 생성될 중공 나노입자의 형상을 제어하는 나노입자 형상 제어부 및 상기 중공 입자 반응부로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 입자 포집기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치에 있어서, 상기 나노입자 형상 제어부는 상기 전자빔 세기와 전구체 농도를 제어하여 상기 나노입자의 내부 구조의 형상을 제어하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치에 있어서, 상기 쉘 물질 전구체는 TEOS(Tetraethylorthosilicate), TMOS(Tetramethyl orthosilicate), TMS (tetramethyl-silane), 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide), 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum), 지르코늄(IV) T 부톡사이드(Zirconium(IV) tert-butoxide), 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭사이드(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), 바나듐(V) 옥시트리에톡사이드(Vanadium(V) oxytriethoxide), 바나듐(V) 옥시트리프로폭사이드(Vanadium(V) oxytripropoxide), 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 트리메틸갈륨(Trimethylgallium) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0024] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치에 있어서, 상기 코어 쉘 물질 전구체 발생부는 기포발생기(Bubbler) 또는 증발기(Evaporator)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치에 있어서, 상기 코어 물질 전구체는 은 나노입자인 것을 특징으로 한다.

[0026] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치에 있어서, 상기 코어 쉘 물질 발생부와 중공 입자 반응부는 공급관에 의해 연결되며, 상기 공급관에는 상기 쉘 전구체의 응축을 방지하는 전기로(Furnace) 또는 열선(Heating Tape)이 마련된 것을 특징으로 한다.

[0027] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치에 있어서, 상기 공급관에 마련된 열선 또는 전기로는 상기 기포발생기의 온도보다 20~25℃ 높게 제어되는 것을 특징으로 한다.

[0028] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치에 있어서, 상기 나노입자의 내부 구조의 형상의 제어는 중공의 내경 및 외경의 크기 제어인 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어방법은 기체상 중공 나노입자의 형상을 제어하는 방법으로서, (a) 코어 쉘 물질 발생부에서 작동 유체에 의해 코어 및 쉘 물질 전구체를 발생시키는 단계, (b) 상기 코어 쉘 물질 발생부에서 유입된 중공 입자 반응부 내의 코어 및 쉘 물질 전구체에 대해 전자빔을 조사하는 단계, (c) 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서 상기 전구체 농도 및 전자빔 세기를 제어하여 상기 코어 물질을 증발시키는 단계 및 (d) 상기 중공 입자 반응부로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어방법에 있어서, 상기 코어 물질 전구체는 은 나노입자인 것을 특징으로 한다.

[0031] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어방법에 있어서, 상기 쉘 물질 전구체는 TEOS(Tetraethylorthosilicate), TMOS(Tetramethyl orthosilicate), TMS (tetramethyl-silane), 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide), 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum), 지르코늄(IV) T 부톡사이드(Zirconium(IV) tert-butoxide), 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭사이드(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), 바나듐(V) 옥시트리에톡사이드(Vanadium(V) oxytriethoxide), 바나듐(V) 옥시트리프로폭사이드(Vanadium(V) oxytripropoxide), 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 트리메틸갈륨(Trimethylgallium) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0032] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어방법에 있어서, 상기 단계 (b)에서 상기 코어 쉘 물질 발생부에서 상기 중공 입자 반응부로 유입되기 전에 상기 쉘 전구체의 응축을 방지하기 위해 온도제어 하는 것을 특징으로

한다.

[0033]

발명의 효과

[0034] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법에 의하면, 전자빔 조사장치를 사용하여 중공형 나노입자의 기체상 합성을 수행하는 경우, 액상 합성 과정과 비교되는 다음과 같은 이점을 갖는다,

[0035] (1) 단일 단계 과정을 통한 외기조건하에서 중공형 나노입자가 지속적으로 제조될 수 있다.

[0036] (2) 높은 전자 빔 에너지를 사용함으로써 다양한 전구체가 쉘구조의 물질로서 선택될 수 있다.

[0037] (3) 상기의 과정이 가스 상태에서 사용되기 때문에, 환경적으로 위험한 독성 용매를 처리할 필요가 없다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치의 블록도 이다.

도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치의 모식도이다.

도 3은 각각의 실험조건에 의해 생성된 중공 SiO_2 나노입자의 TEM 이미지를 나타내는 도면이다.

도 4는 도 2에 도시된 중공 나노입자의 형상 메커니즘을 개괄적으로 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명에 따른 (a) 외경과 (b) 내경의 크기 분포를 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명에 따른 중공형 SiO_2 나노입자의 EDX 라인 스캔 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.

[0040] 통상의 화학적 기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 또는 물리적 기상증착(Physical Vapor Deposition, PVD) 방법에 의하여 제조되는 코어-쉘 형태의 나노입자의 제조에 있어서, 본 발명에 적용되는 코어 물질은 통상의 코어 물질로서 사용되는 것이면 어느 것이나 제한 없으나 전자빔에 의해 제거될 수 있는 코어 형태물질이면 된다. 상기 코어 쉘 물질 발생부에서 발생된 코어 물질은 중공 입자 반응부에 의하여 코어 입자가 제거될 수 있다.

[0041] 본 발명의 중공 나노입자의 형상 제어장치에 의해 제조될 수 있는 입자로는 예를 들어, TiO_2, SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 중공입자 등이 있다. 또한 전자빔 조사 에너지가 매우 크므로 모든 물질이 분해가 가능하며 이에 따라 쉘 물질 선택의 폭이 커진다.

[0042] 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법에서는 모든 구성 요소가 상온 상압에서 운용하면서 작동 유체에 의해 코어 쉘 나노입자를 발생시키고 작동 유체에 의해 증기를 발생시키며 중공 입자 반응부에서 중공 나노입자를 형성할 수 있다.

[0043] 또, 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법에서, 코어 쉘 물질 발생부는 작동 유체에 의해 쉘 물질 전구체 증기가 발생하고 작동 유체에 의해 중공 입자 반응부로 보내진 쉘 물질 전구체 증기가 전자빔에서 분해되어 쉘 물질로 변화 후, 중공 입자 반응부로 유입되어온 코어 나노입자가 전자빔 조사 에너지에 의해 둘러싼 후 곧바로 전자빔 에너지에 의해 제거된 후 중공 물질을 형성, 즉 쉘 물질 전구체 증기의 분해와 분해에 의해 생성된 쉘 물질이 코어 나노 입자 표면을 코팅한 후 전자빔 에너지에 의해 코어 나노입자가 제거되는 것이 중공 입자 반응부에서 전자빔 조사에 의해 동시에 일어나게 된다.

[0044] 또한 코어 쉘 물질 발생부에서 중공입자 반응부로 유입되는 작동 유체의 유량 및 전자빔 조사장치에서 조사되는 전자빔의 세기를 조절하여 중공 나노입자의 쉘 두께 및 크기를 조절할 수 있다.

[0045] 즉, 본 발명에서는 전자빔 조사 장치를 이용한 중공형 SiO_2 나노입자의 신규한 단일 단계 기체상 합성방법을 제시한다. 중공형 SiO_2 나노입자를 합성하기 위하여, TEOS(tetraethylorthosilicate) 및 은 나노입자가 쉘 및 게스트 코어물질로서 선택되었다. 본 발명에서는 은 나노입자가 코어(주형) 물질로서 이용되었으며, 전자빔이 은 나노입자에 지속적으로 조사되어, 중공입자 반응부에 마련된 반응챔버에 존재하는 은 나노입자가 주형물질로서 증발되어 상기 중공형 실리카 나노물질이 제조될 수 있도록 하였다. 또한 다양한 종류의 금속 나노입자들이 전자빔이 조사되는 환경에서 증발될 수 있다면 게스트 주형물질로서 사용될 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 비금속 입자를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 기본적인 구성을 도 1 및 도 2에 따라 설명한다.

[0047] 도 1은 본 발명에 따른 기체상 중공 나노입자의 형상 제어장치의 블록도 이고, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치의 모식도이다.

[0048] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 중공 나노입자의 형상 제어장치는 기체상 중공 나노입자의 형상을 제어하는 장치로서, 작동 유체에 의해 코어 및 쉘 물질 전구체를 발생시키는 코어 쉘 물질 발생부(10), 상기 코어 쉘 물질 발생부(10)에서 유입된 코어 및 쉘 물질 전구체로부터 중공 나노입자를 형성하는 중공 입자 반응부(20), 상기 중공 입자 반응부에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사장치(30), 상기 중공 입자 반응부(20)로부터 생성될 중공 나노입자의 형상을 제어하는 나노입자 형상 제어부(40) 및 상기 중공 입자 반응부로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 입자 포집기(50)를 구비한다.

[0049] 상기 나노입자 형상 제어부(40)는 도 1에 도시된 바와 같이, 전자빔 조사장치(30)에서 조사되는 전자빔 세기, 코어 쉘 물질 발생부(10)에서 발생되는 전구체 농도를 제어하여 나노입자의 내부 구조의 형상, 즉 형성될 중공의 내경 및 외경의 크기를 원하는 형상으로 형성되도록 제어한다. 또한 상기 나노입자 형상 제어부(40)는 중공 입자 반응부(20) 내의 온도, 진공 상태 등의 조건도 제어한다.

[0050] 도 2는 도 1에 도시된 중공 나노입자의 형상 제어장치의 일 예로서, 전자빔 조사장치(30)로서 전자 가속장치를 이용하는 중공형 SiO_2 나노스피어(nanosphere)의 기체상 합성시스템을 보여주는 개념도이다. 상기 중공 나노입자의 형상 제어장치는 전자빔 조사장치(30)로서 전자 가속장치(100-200keV, EB-TECH 사, 모델명:LEB-2), 중공 입자 반응부(20)로서 전자빔 반응 챔버, 반응물질을 전자빔 반응 시스템에 유입시키기 위한 코어 쉘 물질 발생부(10)로서 기포발생기(bubbler)로 이루어져 있다. 전자빔(31)의 투과 성질은 챔버 윈도우의 물리적인 성질을 통해 조절될 수 있다. 본 발명에서는, 캡톤(Kapton) 박편(32, 두께: 7.5㎛)이 챔버 윈도우로서 사용되었다. 중공형 실리카 나노스피어를 합성하기 위하여, 코어 쉘 물질 전구체 발생부(10)에서는 TEOS 액체 및 은 나노입자의 혼합물이 제조되었다. 은 나노입자(100㎚미만의 Sigma Aldrich 사의 나노입자 사용)은 20분 동안의 초음파처리를 통하여 40mL TEOS액체에 잘 분산되었다.

[0051] 기포발생기를 통해 TEOS 수증기와 은 나노입자는 질소가스(기포발생기)와 함께 전자빔 반응 챔버에 캐리어로서 유입된다. 열선(DAIHAN Sientific 사의 WHM12314) 또는 전기로가 전자빔 반응 챔버와 기포발생기 사이에 위치한 공급관(transport line)상에 TEOS 증기가 응축되는 것을 막기 위하여 채용되었다.

[0052] 증기 운송라인 온도는 실험 시, 기포발생기의 온도보다 20~25℃ 높은 온도로 유지되었다. 본 발명의 실험에서, 전자빔(31)은 전자빔 반응 챔버에 조사되었으며, 상기 전자빔은 150kV의 전자빔 전압 및 6~15mA의 전자빔 전류에서 동작하는 전자빔 조사장치(30)에 의하여 발생되었다.

[0053] 전자 반응 챔버에 유입되는 TEOS 증기와 은 나노입자의 혼합물은 12초 내지 24초(이 시간은 실험조건에 따라 달라진다)동안, 전자 빔 에너지를 받는다. 상기 전자 빔 에너지(150keV)는 C-O의 결합에너지(3.8eV), C-H 결합에너지(4.2eV) 보다 훨씬 높은 에너지이다. 상기 TEOS 증기는 전자빔에 노출되자마자 분리된 다음 은 나노입자의 표면과 반응하여 은 나노입자상에 실리카 표면층을 형성한다. 그 후, 입자들이 챔버 하부로 흐름에 따라서, 은 나노입자는 전자빔 에너지에 의하여 Ag-SiO_2 코어-쉘 나노입자로부터 제거된다. 상기 공정 동안, 은 나노입자는 게스트 주형 물질로서의 역할을 한다. 또한, TEOS 분리 정도는 TEOS의 전자빔 반응 챔버 내의 거주 시간과 전자빔 조사장치(30)의 작동 조건에 의하여 영향을 받는다. 전자빔 반응 챔버 내의 TEOS 증기 및 은 나노입자의 거주시간과 응축은 기포발생기 가스 및 희석가스(질소(N_2))의 유량을 조절하여 제어할 수 있다.

[0054] 나노입자 시료는 입자 포집기(50)인 전자 빔 반응 챔버 하류에 위치한 6㎜ 직경을 가진 스테인레스 스틸 메쉬

(200 메쉬 크기) 위로 회수된다. FE-TEM(Field Emission Transmission Electron microscope) 및 EDS(energy dispersive spectrometer)에 의한 분석을 위하여, 상기 스테인레스 스틸 메쉬(stainless steel mesh)를 에탄올에 침지하여 중공형 나노입자가 20분 동안의 초음파처리를 통하여 분산되도록 한다. 촬상용 시료는 분산용액 몇 방울을 레이스 모양의 탄소 코팅된 Cu 그리드(lacey carbon-coated Cu grid) 상에 떨어드림으로써 준비되었다. 300kV에서 작동하는 Tecnai G2 F30 FE-TEM이 FE-TEM/EDX용으로 사용되었다.

[0055] 또 상기 설명에서는 코어 쉘 물질 전구체 발생부(10)으로서 기포발생기(Bubbler)를 설명하였지만, 이에 한정되는 것은 아니고 증발기(Evaporator)를 사용하여도 좋다.

[0056] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시 예에서 중공형 실리카(SiO_2) 나노스피어 합성 시, 은 나노입자는 SiO_2로 코팅되며, 은 코어(Ag core)는 증발되어 중공형 구조를 형성하였다.

[0057] 본 발명에서는 은(Ag) 코어 상의 SiO_2의 코팅 정도에 따라 중공형 스피어를 형성하기 위한 두 가지 다른 메커니즘이 다음과 같이 제안한다.

[0058] 첫 번째, 은 나노입자는 SiO_2로 완전히 코팅되지 않으며, 은 나노스피어가 전자빔(31)에 노출될 때까지 은 나노스피어를 완전히 증발시킨다. 반응챔버 하류에서는 분해된 TEOS 증기를 입자 표면상에서 추가적으로 반응시켜 중공형 SiO_2 나노스피어의 표면이 무공구조(non-porous)가 되도록 한다.

[0059] 두 번째, 은 나노입자를 완전히 SiO_2로 코팅시킨 후 SiO_2 층을 관통하는 전자에 의하여 증발시켜 은(Ag) 증기를 SiO_2층 외측에서 분산되도록 하여 중공형 구조를 형성한다. 또한, 반응 챔버 하류에서는 분해된 TEOS 증기가 실험조건에 따라서 중공형 스피어 내부로 분산될 수 있다.

[0060] 코어-쉘 나노입자의 온도는 전자빔 에너지를 증가시킴으로써 증가시킬 수 있다. 온도 상승은 물질의 종류에 따라서 변경되기 때문에, 코어 및 쉘 물질은 서로 다른 온도 상승률을 보여준다. 전자 빔에 의한 온도 상승은 전자빔의 1회 흡수량 및 물질의 비열용량(specific heat capacity)과 상관관계가 있으며, 다음과 같은 수식으로 표현될 수 있다.

[0061] $\triangle T = D/c$ (℃),

[0062] △T는 온도 상승률 (℃), D는 평균량(kGy) 및 c는 물질의 비열량을 나타낸다(J/g-℃).

[0063] 따라서, 온도 상승률은 주어진 전자빔 흡수량에 대한 물질의 비열량에 따라 달라진다.

[0064] 은과 실리카의 비열량은 각각 0.235 (J/g-℃) 및 0.741 (J/g-℃)이다. 벌크 물질(bulk material)의 경우, 1kGy 평균 전자빔 흡수량에서 은에 대한 온도 상승률은 4.26℃이고 실리카에 대한 온도 상승률은 1.41℃이다. 본 발명에서는 전자빔 조사장치(30)가 150kV로 동작함에 따라 전자빔 전류 15mA에 대하여는 전자 빔 평균 흡수량이 57.4kGy/s이며, 전자 빔 전류 6mA에 대하여는 전자 빔 평균 흡수량이 23.0kGy/s이다. 코어(주형) 물질로 사용되는 은 나노입자는 15mA의 전자전류에 대하여 224℃/s, 6mA의 전자전류에 대하여는 97.6℃/s의 온도 상승률을 나타내며, 실리카는 15mA의 전자전류에 대하여는 77.3℃/s, 6mA의 전자전류에 대하여는 30℃/s의 온도 상승률을 나타낸다.

[0065] 은과 실리카의 융해온도는 벌크 물질(bulk material)인 경우 961.7℃ 및 1725℃이다. TEOS 증기 및 은 나노입자 혼합물이 12초 동안 전자빔의 영향을 받는다면, 은 나노입자의 온도는 15mA의 전자빔 전류에 대하여 2930℃ 까지 상승될 수 있으며, 6mA에 대하여는 1172℃까지 상승할 수 있는데, 이는 융해온도를 초과한다. 실리카의 온도 또한 15mA에서는 928℃, 6mA에서는 371℃까지 상승할 수 있지만 융해온도에 도달하지는 못한다. 따라서, 은 나노입자는 매우 짧은 시간에 빠르게 증발되지만, 실리카(SiO_2) 쉘은 여전히 남아있다. 비록 정확한 은 나노입자의 증발온도를 알 수 없지만, 나노입자의 증발온도는 나노입자가 표면적 대 부피비(surface-to-volume ratio)가 매우 크기 때문에, 벌크 물질보다 훨씬 낮은 증발온도를 나타낸다.

[0066] 중공 입자 반응부(20)에 마련된 전자빔 반응 챔버는 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 전자빔 조사장치(30)에서 조사되는 전자빔(31)을 통과시키고, 외부 대기의 투입을 방지하는 전자빔 윈도우 및 상기 전자빔 윈도우의 둘레부분을 밀봉하는 오링을 구비한다. 이러한 전자빔 반응 챔버는 사용되는 전자빔 윈도우의 형태와 크기에 맞춰 제작되며, 전자빔 반응 챔버의 제작 시 유동의 재순환이 발생하지 않도록 설계하는 것이 바람직하다. 또 상기 전자빔 반응 챔버에서의 쉘 물질 전구체의 분해 및 중공 나노입자의 형성은 상압에서 수행되는 것이 바람직하다. 전자빔(31)의 세기에 따라 중공 입자 반응기의 온도가 상온보다는 높아질 수 있고, 화학적인 반응

을 원활하게 하기 위해 추가적인 온도조절 장치에 의해 섭씨 수백 도까지 상승된 온도를 이용할 수도 있다.

[0067] 따라서, 전자빔 조사장치(30)에서 조사되는 전자빔의 투과율은 전자빔 윈도우의 두께 또는 전자빔 윈도우의 재질에 의해 조절되며, 예를 들어 전자빔 윈도우는 도 2에 도시된 바와 같이, 두께별 캡톤 필름과 두께별 알루미늄 호일(32)을 마련하여 원하는 나노입자의 형상의 제어에 따라 선택적으로 사용하면 된다.

[0068] 다음에 상술한 바와 같은 나노입자의 형상 제어에 따른 중공 나노 입자의 형상에 대해 설명한다.

[0069] 도 3은 실험조건에 따른 전자빔으로 합성된 중공형 나노입자의 TEM 이미지를 도시한 그림이다. 도 3에서 도시된 바와 같이, 중공형 입자는 구의 형태를 가지며, 게스트 주형물질로서 사용되는 은 나노입자는 도시되지 않았다. 도 3(a)에서, 완벽한 공동(cavity)이 중공형 나노입자의 내부에 보여진다. 도 3(b) 및 도 3(c)에서, 공동이 부분적으로 SiO_2로 채워져 있다. 도 3(d)에서 입자의 공동은 사라졌으며, 소형 구의 형태를 갖는 SiO_2입자가 형성된다.

[0070] 도 3(a)는 전압: 150kV, 전류: 15mA, N_2 기포발생기: 0.5 L/min, N_2 희석: 0.5 L/min, 도 3(b)는 전압: 150kV, 전류: 6mA, N_2 기포발생기: 0.5 L/min, N_2 희석: 0.5 L/min, 도 3(c)는 전압: 150kV, 전류: 15mA, N_2 기포발생기: 0.5 L/min, N_2 희석: 0 L/min, 도 3(d)는 전압: 150kV, 전류: 6mA, N_2 기포발생기: 0.5 L/min, N_2 희석: 0 L/min의 각각의 조건에 따른 전자빔으로 합성된 중공형 나노입자를 나타낸다.

[0071] 이것은 중공구조가 실험조건을 가변시켜 제어될 수 있음을 보여준다. 또한 중공구조는 전자빔의 세기(도 3(a)와 도 3(b), 도 3(c) 및 도 3(d)를 비교)에 의하여 영향을 받을 수 있다. 이를 통해 다음과 같은 사실을 알 수 있다.

[0072] 첫 번째, 전자 빔 반응 챔버 내측에 TEOS 증기 응축이 이루어진 경우, 제조된 입자 내의 공동 부피는 전자빔 세기가 감소함에 따라서 감소한다.

[0073] 두 번째, 전자빔 세기가 주어진 경우, 전자 빔 반응 챔버 내측에서 제조된 입자의 공동 부피는 TEOS 증기 응축이 감소함에 따라서 감소한다. 중공형 나노입자가 발생된 후에도, 실험조건에 따라서 분리된 TEOS 증기가 중공형 나노입자의 표면상에서 여전히 반응할 수 있다.

[0074] 따라서, 제조된 입자의 공동 부피는 실리카(SiO_2) 물질이 중공형의 실리카(SiO_2) 나노스피어 내로 분산됨에 따라서 감소할 수 있다.

[0075] 도 4는 본 발명에서 제시된 전자빔을 사용한 외기조건하에서 중공형 SiO_2 나노입자의 단일 단계 기체상 합성 시스템의 메커니즘 및 실험조건에 따른 중공형 SiO_2 나노입자의 가능한 구조를 도시한 것이다.

[0076] 기포발생기로부터 생성된 나노입자 및 TEOS 증기가 전자빔 반응 챔버 내로 유입된다. 전자 빔에 의하여 분리된 TEOS 증기는 은 나노입자의 표면에서 반응하여 은 나노입자상에 SiO_2 표면층을 형성한다. 그 다음, 입자가 챔버 하부로 흐름에 따라서, 은 나노입자가 전자빔에 의하여 Ag-SiO_2 코어-쉘 구조물로부터 제거된다. 도 4(a) 내지 도 4(d)에서는, 중공형 SiO_2 나노입자의 구조가 실험조건에 따라서 변경됨 도시되어 있다. 도 4에서 도시된 바와 같이 입자 내부의 공동의 부피 및 구조는 전자 빔 세기 및 전구체 농도를 조절함으로써 제어될 수 있다.

[0077] 도 3(a)의 실험조건하에서 합성된 중공형 SiO_2의 나노스피어의 쉘 두께와 입자크기 범위를 측정하기 위하여 영상 J 소프트웨어(image J software)를 이용하여 영상 분석이 수행된다.

[0078] 도 5는 중공형 SiO_2 나노입자의 외경과 내경의 크기 분포를 도시한 것으로서, 도 5(a)는 외경, 도 5(b)는 내경의 크기 분포(전압: 150kV, 전류: 15mA, N_2 기포 발생기: 0.5L/분, N_2 희석: 0.5L/분)를 나타낸다. 상기 쉘 두께는 6-19㎚의 범위로 평균 두께 10㎚로 측정되었으며, 입자크기는 평균 직경 56㎚로 35-138㎚의 범위로 측정되었다.

[0079] 도 3(a) 및 도 3(b)의 실험조건하에서 합성된 중공형 나노입자의 EDX 라인 스캔 영상은 도 6에 도시되어 있다.

[0080] 도 6은 실리콘 및 산소가 상기 입자상에 있음을 도시한 것으로서, 중공형 SiO_2 나노입자의 EDX 라인 스캔 결과: 전압:150kV, 전류: 15mA, N_2 기포 발생기: 0.5L/분, N_2 희석: 0.5L/분)를 나타낸다. 그러나, 도 6에서 중공형의 나노

입자의 중심영역은 상대적으로 낮은 카운트를 보여준다. 그 이유는 전형적인 중공형 나노입자의 EDX 스펙트럼에서 도시된 바와 같이 중앙이 비워있기 때문이다. 또한, 게스트 주형 물질로서 사용된 물질이 EDX에 의해서 탐지되지 않는다. 따라서, 가스가 증발함에 따라서 증발된 모든 은 나노입자는 반응 챔버를 관통함을 알 수 있다.

[0081] 상술한 바와 같이 본 발명은 외기 조건하에서 중공형 실리카(SiO_2) 나노스피어를 제조하는 신규한 단일 단계 기체상 합성방법으로서, 중공 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법을 이용하여 개발되었다.

[0082] 게스트 주형 물질로서 사용된 은 나노입자는 물질의 가열을 위해 유도된 전자빔에 의하여 선택적으로 제거되었고, 은 나노입자의 제거가 EDX 라인 스캔 및 TEM 이미지를 통하여 확인할 수 있었다. 전자 빔 세기와 전구체 농도를 기타 조건이 고정된 상태에서 변화시킴으로써, 나노스피어의 크기와 공동은 제어될 수 있다. 상기 제조된 입자의 평균 직경 및 평균 쉘 두께는 각각 56㎚ 및 10㎚이다. 이러한 방법은 기타 중공형 나노시스템으로 연장하여 적용할 수 있으며, 중공형 나노산화물의 초순수 대규모 합성을 위해 유용하게 사용될 수 있다. 화염 합성(flame synthesis)방법과 마찬가지로, 본 발명에서 제안된 방법은 대량 생산률이 시간당 몇 그램까지 이룰 수 있다. 또한, 본 발명에서는, 중공형 나노 구조를 형성하기 위한 신규한 메커니즘을 제시하였다.

[0083] 또한 상기 실시 예에 있어서는 중공 나노입자 SiO_2 제조를 위한 쉘 물질 전구체의 물질로서 TEOS를 한정하여 설명하였지만 이에 한정되는 것은 아니고, TMOS(Tetramethyl orthosilicate), TMS(tetramethyl-silane) 중의 어느 하나를 사용하여도 좋다.

[0084] 상기 쉘 물질 전구체의 물질로 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide)를 사용하는 경우, 중공 나노입자로서 TiO_2의 제조가 가능하다.

[0085] 또 상기 쉘 물질 전구체 물질로 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum)를 사용할 경우 코어-쉘 나노입자로서 Al_2O_3 제조가 가능하며, 상기 쉘 물질 전구체 물질로 지르코늄(IV) T 부톡사이드(Zirconium(IV) tert-butoxide)를 사용할 경우 중공 나노입자로서 ZrO_2 제조가 가능하다.

[0086] 또한 본 발명은 상기 쉘 물질 전구체로서 촉매제, 사진현상제 및 자동차 변환기내의 산화 촉매제로도 사용되고 섬유염색, 세라믹 착색시에도 사용되는 바나듐 산화물을 사용할 수 있다. 즉, 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭사이드(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), 바나듐(V) 옥시트리에톡사이드(Vanadium(V) oxytriethoxide), 바나듐(V) 옥시트리프로폭사이드(Vanadium(V) oxytripropoxide) 중의 어느 하나를 사용할 경우, 바나듐산화물의 중공 나노입자로서 V_xO_y의 제조가 가능하다. 상기 V_xO_y로서 예를 들어, 삼산화바나듐(V_2O_3), 오산화바나듐(V_2O_5) 등을 열거할 수 있다.

[0087] 또한 상기 쉘 물질 전구체는 액상인 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 또는 트리메틸갈륨(Trimethylgallium)를 사용할 경우, 갈륨산화물의 중공 나노입자로서 Ga_2O_3 제조가 가능하다.

[0088] 이상 본 발명자에 의해서 이루어진 발명을 상기 실시 예에 따라 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시 예에 한정되는 것은 아니고 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지로 변경 가능한 것은 물론이다.

산업상 이용가능성

[0089] 본 발명에 따른 중공 나노입자의 형상 제어장치 및 제어방법은 중공 나노입자의 형상을 제어하는 기술에 적용된다.

부호의 설명

[0090] 10 : 코어 쉘 물질 발생부

20 : 중공 입자 반응부

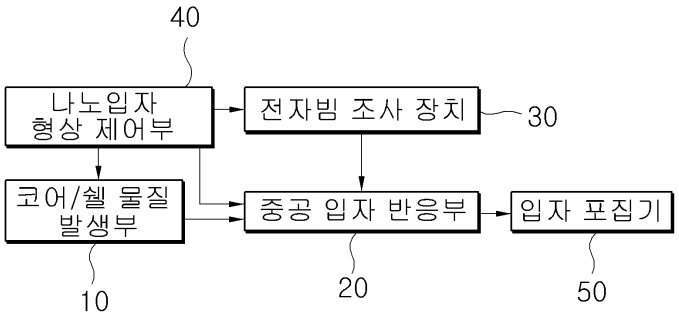
30 : 전자빔 조사장치

40 : 나노입자 형상 제어부

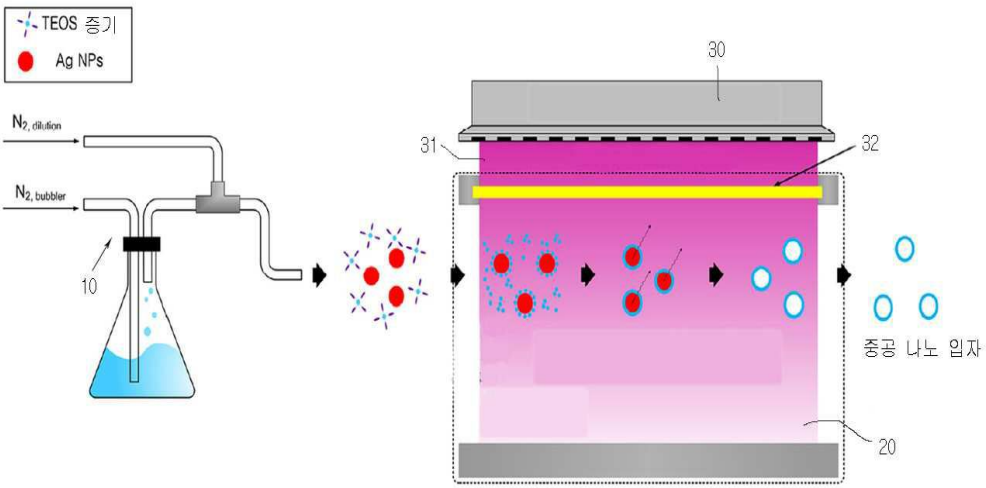
50 : 입자 포집기

도면

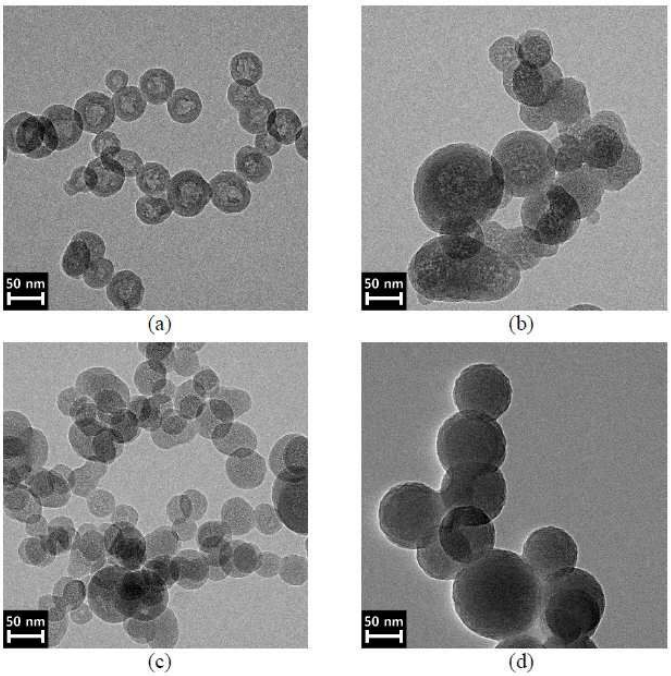
도면1



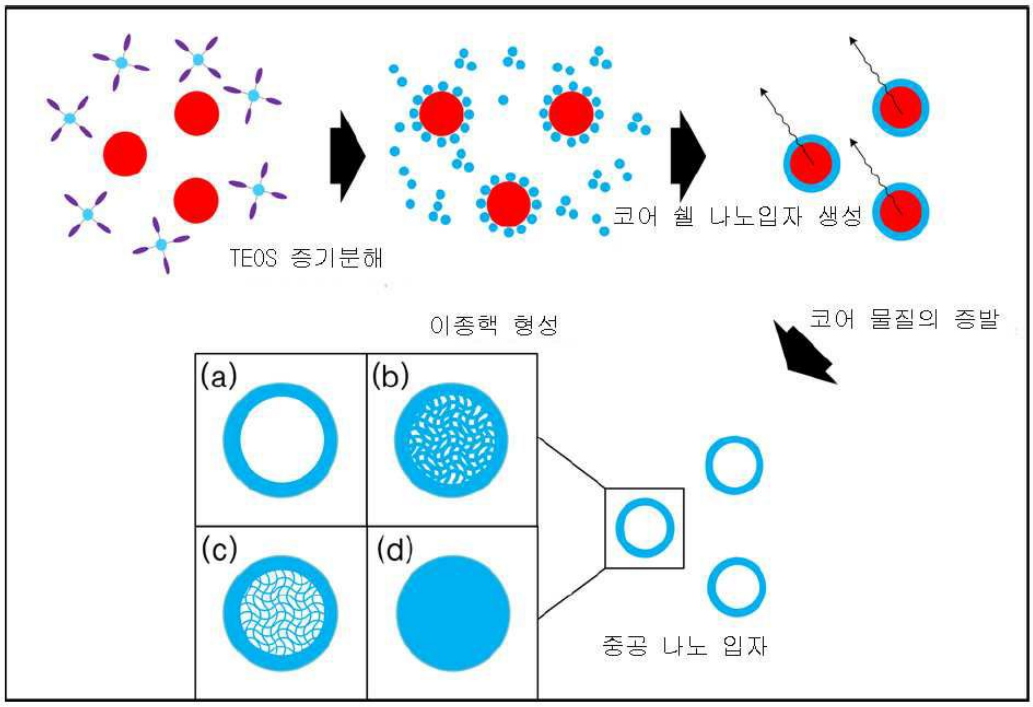
도면2



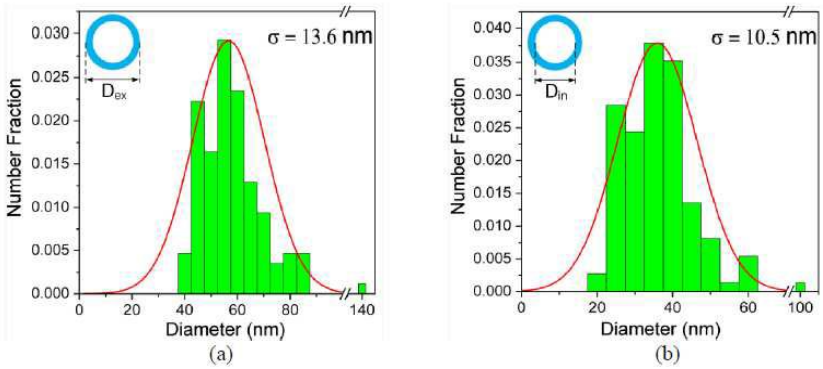
도면3


50 nm
(a)
50 nm
(b)
50 nm
(c)
50 nm
(d)

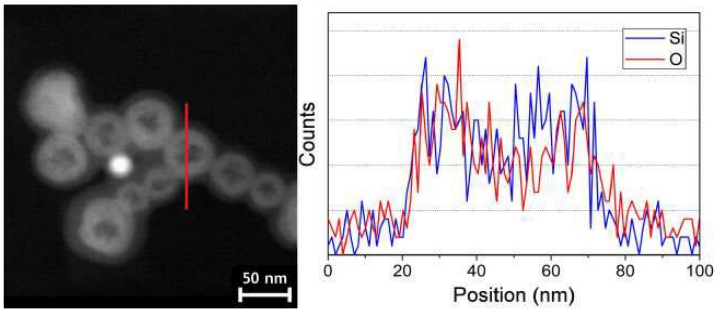
도면4


TEOS 증기분해
코어 쉘 나노입자 생성
이종핵 형성
코어 물질의 증발
(a)
(b)
(c)
(d)
중공 나노 입자

도면5


σ = 13.6 nm
D_{ex}
Number Fraction
Diameter (nm)
(a)
σ = 10.5 nm
D_{in}
Number Fraction
Diameter (nm)
(b)

도면6


50 nm
Si
O
Counts
Position (nm)