



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월17일
(11) 등록번호 10-1364225
(24) 등록일자 2014년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) B01J 19/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0142702
(22) 출원일자 2012년12월10일
심사청구일자 2012년12월10일
(56) 선행기술조사문헌
JP2005211730 A
KR1020100118400 A
JP2011514242 A

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

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정명주

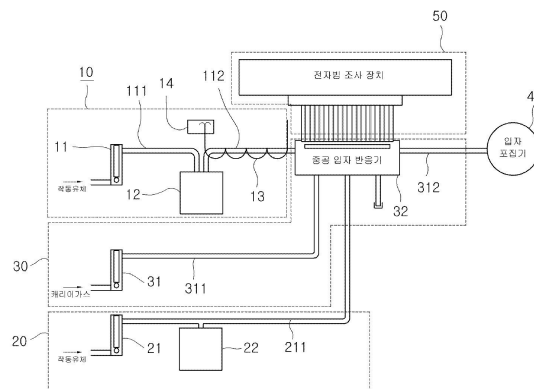
(54) 발명의 명칭 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법

(57) 요약

셀 물질 전구체 발생기, 주형 물질 발생기 및 중공 입자 반응기를 구비하여 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용하여 기체상 중공 나노입자를 제조하는 장치 및 방법에 관한 것으로, 상온 상압에서 작동 유체에 의해 셀 물질 전구체를 발생시키는 셀 물질 전구체 발생기, 작동 유체에 의한 주형 물질을 발생시키는 주형 물질 발생기, 상기 셀 물질 전구체 발생기와 상기 주형 물질 발생기로부터 유입된 셀 물질 전구체와 주형 물질로 중공 나노입자를 형성하는 중공 입자 반응부, 상기 중공 입자 반응부로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 입자 포집기 및 상기 중공 입자 반응부에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사장치를 포함하는 구성을 마련한다.

상기와 같은 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법을 이용하는 것에 의해, 모든 장치가 상온 상압에서 운용하면서 작동 유체에 의해 주형물질 발생기에서 주형 나노입자를 발생시키고 작동 유체에 의해 셀 물질 전구체 발생기에서 셀 물질 전구체 증기를 발생시키므로, 중공 나노입자를 용이하게 제조할 뿐만 아니라, 고압을 위한 장치가 필요 없으므로, 그 제조장치가 간소화되고, 비용을 절감할 수 있다는 효과가 얻어진다.

대표도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110014649

부처명 미래창조과학부

연구사업명 일반연구자(신진연구)지원사업

연구과제명 입자의 전기이동도와 단극확산하전 특성의 결합 측정을 이용한 고세장비 에어로졸 나노 입자의 실시간 측정 기법 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2011.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

기체상 중공 나노입자를 제조하는 장치로서,

상온 상압에서 작동 유체에 의해 셸 물질 전구체를 발생시키는 셸 물질 전구체 발생기,

작동 유체에 의한 주형 물질을 발생시키는 주형 물질 발생기,

상기 셸 물질 전구체 발생기와 상기 주형 물질 발생기로부터 유입된 셸 물질 전구체와 주형 물질로 중공 나노입자를 형성하는 중공 입자 반응부,

상기 중공 입자 반응부로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 입자 포집기 및

상기 중공 입자 반응부에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 중공 나노입자 제조장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셸 물질 전구체 발생기는 기포발생기(Bubbler) 또는 증발기(Evaporator)인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자 제조장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 셸 물질 전구체는 액상인 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum)인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자 제조장치.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 셸 물질 전구체는 액상인 지르코늄(IV) T 부톡사이드(Zirconium(IV) tert-butoxide)인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자 제조장치.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 셸 물질 전구체는 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭사이드(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), 바나듐(V) 옥시트리에톡사이드(Vanadium(V) oxytriethoxide), 바나듐(V) 옥시트리프로폭사이드(Vanadium(V) oxytripropoxide) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자 제조장치.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 셸 물질 전구체는 액상인 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 또는 트리메틸갈륨(Trimethylgallium)인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자 제조장치.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 주형 물질은 나노 분말(nano-powder) 형태 또는 전구체 용액과 화학적 반응을 일으키지 않고 혼합될 수 있는 콜로이드상의 나노입자 용액인 것을 특징으로 하는 중공 나노입자 제조장치.

청구항 8

- (a) 작동 유체에 의한 셸 물질 전구체 발생기에서 전구체 증기를 발생시키는 단계,
 - (b) 작동 유체에 의한 주형 물질 발생기에서 주형 나노입자를 발생시키는 단계,
 - (c) 증공 입자 반응기에서 분해된 셸 물질 전구체로 주형 나노입자를 둘러싼 후 주형 나노입자를 제거시켜 증공 나노입자를 형성하는 단계,
 - (d) 상기 (c) 단계에서 생성된 증공 나노입자를 포집하는 단계를 포함하고,
- 상기 (c) 단계는 전자빔 조사장치에서 공급되는 전자빔에 의해 실행되고, 상기 (a) 내지 (c) 단계는 상온 상압에서 실행되고, 상기 주형 물질 발생기에서의 주형 나노입자 발생은 증발응축법 또는 분무 방식으로 실행되는 것을 특징으로 하는 증공 나노입자 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 셸 물질 전구체는 액상인 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum)인 것을 특징으로 하는 증공 나노입자 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 셸 물질 전구체는 액상인 지르코늄(IV) T 부톡사이드(Zirconium(IV) tert-butoxide)인 것을 특징으로 하는 증공 나노입자 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 셸 물질 전구체는 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭사이드(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), 바나듐(V) 옥시트리에톡사이드(Vanadium(V) oxytriethoxide), 바나듐(V) 옥시트리프로폭사이드(Vanadium(V) oxytripropoxide) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 증공 나노입자 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 셸 물질 전구체는 액상인 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 또는 트리메틸갈륨(Trimethylgallium)인 것을 특징으로 하는 증공 나노입자 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 주형 물질은 나노 분말(nano-powder) 형태 또는 전구체 용액과 화학적 반응을 일으키지 않고 혼합될 수 있는 콜로이드상의 나노입자 용액인 것을 특징으로 하는 증공 나노입자 제조장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 상온 상압(room temperature and atmospheric pressure)에서의 전자빔 조사를 이용하여 기체상(gas-phase)에서 증공(hollow) 나노입자 제조장치 및 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 셸 물질 전구체 발생기, 주형(template) 물질 발생기 및 증공 입자 반응기를 구비하여 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용하여 기체상 증공 나노입자를 제조하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

[0002] 특히, 본 발명은 셸 물질 전구체 발생기와 주형 물질 발생기에서 작동 유체를 사용하여 각각의 셸 물질 전구체 증기와 주형 나노입자를 발생시키고, 증공 입자 반응기에서 전자빔 조사 에너지를 이용하여, 상온 상압에서 운용할 수 있으면서도, 작동 유체의 유량 조절로 셸 두께를 조절할 수 있으며, 증공 입자 반응기에서 증공 나노입자를 발생시키는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 나노기술이란 나노미터 정도로 아주 작은 크기의 소자를 만들고 제어하는 기술로서 분자와 원자를 다루는 초미세 기술이어서 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 셸을 형성하는 물질이 둘러싼 구조로 이루어져 있다. 중공 구조 물질은 약물전달, 촉매, 가스센서, 리튬 전지, 태양 전지 등의 다양한 분야에 활용될 가능성이 많기 때문에 이에 대한 많은 연구가 계속돼오고 있다. 이에 따라 중공 구조 나노입자에 대해서도 진전이 계속되고 있다. 중공은 다기능 물질을 캡슐화할 수 있는 보관용기로서 이용될 수 있으며, 다기능물질로서 이용될 수 있는 나노입자, 단백질, 효소, DNA 등을 보호하거나, 셸의 다공성 정도를 조절하여 외부 환경으로부터 접근성을 가능하게 할 수 있다. 또한, 중공은 내부 크기가 매우 작아서 구속효과 또는 마이크로 환경 하에서의 특성 때문에 나노 반응기로서 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.
- [0005] 또, 하기 비특허문헌 1에서는 중공 실리카 나노입자에서 강하게 나타나는 광루미네센스, 즉 가스 흐름 반응기에서 실란의 CO₂레이저 열분해에 의해 생성된 결정질 실리콘 나노입자가 개시되고, 산화를 통해 비정질 실리카 나노입자를 합성하는 기술에 대해 개시되어 있으며, 하기 비특허문헌 2에는 상온에서 카본 구형을 사용하여 용이하게 합성할 수 있는 약 500nm의 평균 직경을 갖고 약 50nm의 셸 두께를 갖는 ZrO₂ 중공 마이크로 구형의 합성 및 특성에 대해 개시되어 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) (비특허 문헌 1) Strong visible photoluminescence from hollow silica nanoparticles, Alban Colder 외, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, Nanotechnology 15 (2004) L1-L4
- (비특허문헌 0002) (비특허 문헌 2) Synthesis and characterization of ZrO₂ hollow spheres, Chenyi Guo, Materials Letters 63 (2009) 1013-1015

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 기체상 중공 입자 반응기는 다양한 방법으로 구성될 수 있고, 본 발명의 기체상에서 주형 나노입자를 발생 또는 제조하는 부분과 전자빔 조사를 이용하여 셸 물질을 분해시켜서 화학증기를 주형 나노입자 표면 위에 코팅하고, 주형 나노 입자가 제거되는 부분이 분리되어 있기 때문에 입자의 성분-상-구조에 대한 제어가 훨씬 용이하며, 전자빔과 관련한 중공 나노입자 제조에 관한 장치는 특별히 시도된 바가 없어 이를 개발할 필요성이 대두되고 있다.
- [0008] 본 발명의 목적은 셸 물질 전구체 발생기와 주형 물질 발생기에서 작동 유체에 의해 각각 셸 물질 전구체 증기와 주형 나노입자를 발생시키고, 발생된 입자가 중공 입자 반응기에서 전자빔 조사 에너지에 의해 중공 형태의 나노 입자를 형성하는 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상온 상압에서 전자빔 조사 에너지에 의해 중공 형태의 나노 입자를 형성하는 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것이다.

- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 중공의 크기를 조절하는 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 셸 두께를 조절하는 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 다공의 정도를 조절하는 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 주형 입자를 포함하는 액체상의 셸 전구체 물질을 기체상으로 발생한 후 전자빔 반응을 통해 중공 형태의 나노입자를 형성하는 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 중공 나노입자의 제조장치는 기체상 중공 나노입자를 제조하는 장치로서, 상온 상압에서 작동 유체에 의해 셸 물질 전구체를 발생시키는 셸 물질 전구체 발생기, 작동 유체에 의한 주형 물질을 발생시키는 주형 물질 발생기, 상기 셸 물질 전구체 발생기와 상기 주형 물질 발생기로부터 유입된 셸 물질 전구체와 주형 물질로 중공 나노입자를 형성하는 중공 입자 반응부, 상기 중공 입자 반응부로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 입자 포집기 및 상기 중공 입자 반응부에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사장치를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조장치에 있어서, 상기 셸 물질 전구체 발생기는 기포발생기(Bubbler) 또는 증발기(Evaporator)인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조장치에 있어서, 상기 셸 물질 전구체는 액상인 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum)인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조장치에 있어서, 상기 셸 물질 전구체는 액상인 지르코늄(IV) T 부톡사이드(Zirconium(IV) tert-butoxide)인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조장치에 있어서, 상기 셸 물질 전구체는 액상인 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭사이드(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), 바나듐(V) 옥시트리에톡사이드(Vanadium(V) oxytriethoxide), 바나듐(V) 옥시트리프로폭사이드(Vanadium(V) oxytripropoxide) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조장치에 있어서, 상기 셸 물질 전구체는 액상인 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 또는 트리메틸갈륨(Trimethylgallium)인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조장치에 있어서, 상기 주형 물질은 나노 분말(nano-powder) 형태 또는 전구체 용액과 화학적 반응을 일으키지 않고 혼합될 수 있는 콜로이드상의 나노입자 용액인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조방법은 (a) 상온 상압에서 작동 유체에 의한 셸 물질 전구체 발생기에서 전구체 증기를 발생시키는 단계, (b) 작동 유체에 의한 주형 물질 발생기에서 주형 나노입자를 발생시키는 단계, (c) 중공 입자 반응기에서 분해된 셸 물질 전구체로 주형 나노입자를 둘러싼 후 주형 나노입자를 제거시켜 중공 나노입자를 형성하는 단계, (d) 상기 (c) 단계에서 생성된 중공 나노입자를 포집하는 단계를 포함하고, 상기 (c) 단계는 전자빔 조사장치에서 공급되는 전자빔에 의해 실행되고, 상기 (a) 내지 (c) 단계는 상온 상압에서 실행되고, 상기 주형 물질 발생기에서의 주형 나노입자 발생은 증발응축법 또는 분무 방식으로 실행되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조방법에 있어서, 상기 셸 물질 전구체는 액상인 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum)인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조방법에 있어서, 상기 셸 물질 전구체는 액상인 지르코늄(IV) T 부톡사이드(Zirconium(IV) tert-butoxide)인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조방법에 있어서, 상기 셸 물질 전구체는 액상인 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭사이드(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), 바나듐(V) 옥시트리에톡사이드(Vanadium(V) oxytriethoxide), 바나듐(V) 옥시트리프로폭사이드(Vanadium(V) oxytripropoxide) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조방법에 있어서, 상기 셸 물질 전구체는 액상인 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 또는 트리메틸갈륨(Trimethylgallium)인 것을 특징으로 한다.

[0026] 또 본 발명에 따른 중공 나노입자 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계에서의 주형 물질은 나노 분말(nano-powder) 형태 또는 전구체 용액과 화학적 반응을 일으키지 않고 혼합될 수 있는 콜로이드상의 나노입자 용액인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0027] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법에 의하면, 모든 장치가 상온 상압에서 운용하면서 작동 유체에 의해 주형물질 발생기에서 주형 나노입자를 발생시키고 작동 유체에 의해 쉘 물질 전구체 발생기에서 쉘 물질 전구체 증기를 발생시키고, 주형 나노입자를 둘러싸게 한 후 주형 나노입자가 반응기를 통과시키면서 전자빔에 의해 주형 나노입자를 제거하여 중공 나노입자를 용이하게 제조할 뿐만 아니라, 고압을 위한 장치가 필요 없으므로, 그 제조장치가 간소화되고, 비용을 절감할 수 있다는 효과가 얻어진다.

[0028] 또, 본 발명에 따른 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법에 의하면, 쉘 물질 전구체 증기의 분해와 분해에 의해 생성된 쉘 물질이 주형 나노 입자 표면을 둘러싸고, 주형 나노입자가 제거되는 것이 중공 입자 반응기에서 전자빔 조사에 의해 동시에 실행되므로, 중공 나노입자를 고속이며, 연속적으로 제조할 수 있다는 효과가 얻어진다.

[0029] 또, 본 발명에 따른 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법에 의하면, 작동 유체의 유량을 조절, 전자빔의 조사 강도를 조절 및 전자빔 윈도우 두께 및 재질의 변형을 통해 중공 나노입자의 쉘 두께, 다공성 정도를 조절할 수 있다는 효과도 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 블록도 이다.
- 도 2는 본 발명의 제1 실시 예에 따른 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 모식도이다.
- 도 3은 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 중공 입자 반응기의 단면도 및 측면도이다.
- 도 4는 도 2의 중공 입자 반응기의 전자빔 윈도우의 모식도이다.
- 도 5는 도 2의 중공 입자 반응기의 오링의 모식도이다.
- 도 6은 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 쉘 물질 전구체 발생기의 모식도이다.
- 도 7은 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 분무기 또는 네블라이저를 이용하는 경우 주형 물질 발생기의 모식도이다.
- 도 8은 본 발명의 제2 실시 예에 따르는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 모식도이다.
- 도 9는 본 발명의 제3 실시 예에 따르는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 모식도이다.
- 도 10은 본 발명의 제4 실시 예에 따르는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 모식도이다.
- 도 11 및 도 12는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치에서 전자빔 반응기 내 유동의 주 방향이 전자빔 조사 방향과 같은 방향으로 이루어진 전자빔 반응기 실시 예의 단면도 및 측면도이다.
- 도 13은 본 발명의 제6 실시 예에 따른 중공 나노입자의 제조장치의 모식도이다.
- 도 14는 본 발명의 제7 실시 예에 따르는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.
- [0032] 통상의 화학적 기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 또는 물리적 기상증착(Physical Vapor Deposition, PVD)방법에 의하여 제조되는 코어-셸 형태의 나노입자의 제조에 있어서, 본 발명에 적용되는 주형 물질은 통상의 코어 물질로서 사용되는 것이면 어느 것이나 제한 없으나 전자빔에 의해 제거될 수 있는 금속 형태물질이면 된다. 상기 주형 물질 발생기에서 발생된 주형 물질은 중공 입자 반응기에 의하여 셸 물질로 코팅되어 코어 셸 입자로 전환되고 동시에 코어 입자가 제거될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 중공 나노입자 제조장치에 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 셸 물질 선택의 폭이 커진다.
- [0034] 본 발명에 따른 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법에서는 모든 구성 요소가 상온 상압에서 운용하면서 작동 유체에 의해 주형물질 발생기에서 주형 나노입자를 발생시키고 작동 유체에 의해 셸 물질 전구체 발생기에서 셸 물질 전구체 증기를 발생시키며 셸 물질 전구체 발생기와 주형물질 발생기로부터 유입되는 셸 물질 전구체 증기와 주형 나노입자가 중공 입자 반응기에서 중공 나노입자를 형성할 수 있다.
- [0035] 또, 본 발명에 따른 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법에서, 셸 물질 전구체 발생기는 작동 유체에 의해 셸 물질 전구체 증기가 발생하고 작동 유체에 의해 중공 입자 반응기로 보내진 셸 물질 전구체 증기가 전자빔에서 분해되어 셸 물질로 변화 후, 중공 입자 반응기로 유입되어온 주형 나노입자를 전자빔 조사 에너지에 의해 둘러싼 후 곧바로 주형 나노입자가 전자빔 에너지에 의해 제거된 후 중공 물질을 형성, 즉 셸 물질 전구체 증기의 분해와 분해에 의해 생성된 셸 물질이 주형 나노 입자 표면을 코팅한 후 전자빔 에너지에 의해 주형 나노입자가 제거되는 것이 것이 중공 입자 반응기에서 전자빔 조사에 의해 동시에 일어나게 된다.
- [0036] 또한 셸 물질 전구체 발생기와 중공 입자 반응기 사이에 온도 모니터링 및 제어 가능한 열선을 장착하여 셸 물질 전구체 증기의 응축을 방지하고, 중공 입자 반응기 후단에 전기로를 설치하여 중공 나노입자를 구형화 시킬 수 있으며, 중공 입자 반응기 밀단에 온도 조절장치를 설치하여 원활한 중공 나노입자를 얻기 위한 환경을 조성함과 동시에, 중공 입자 반응기 후단에 입자 크기/분포 측정 장치를 구비하여 중공 나노입자의 크기/분포를 측정할 수 있다.
- [0037] 또한 셸 물질 전구체 발생기로 유입되는 작동 유체의 유량을 조절하여 셸 물질 전구체증기의 양을 조절하여 중공 나노입자의 셸 두께 및 다공성 정도를 조절할 수 있고, 전자빔의 조사강도를 조절하여 중공 나노입자의 셸 두께 및 다공성 정도를 조절할 수 있으며, 전자빔 윈도우 두께 및 재질의 변형을 통해서도 중공 나노입자의 셸 두께 및 다공성 정도를 조절할 수 있다.
- [0038] 또한 중공 입자 반응기에서 전자빔 조사로 분해된 화학 물질을 원하는 물질로 바꾸기 위해 추가적으로 필요한 물질을 투입하기 위한 포트를 설치하여 중공 나노입자가 원활히 생성될 수 있다.
- [0039] 또한 주형 나노입자를 발생시키는 단계를 생략하고 분말 상태의 주형 나노입자를 셸 물질 전구체 용액에 포함시켜 셸 물질 전구체 발생기에서 주형 나노입자와 셸 물질 전구체 증기를 함께 기체상으로 발생시켜 중공 입자 반응기에서 셸 물질 전구체가 분해되고 주형 나노입자 표면 위에 증착된 후 주형 나노입자가 중공 입자 반응기 내에 전자빔 에너지로 제거시킨 후 중공 나노입자를 제조할 수 있다. 또는 전구체 용액과 반응이 일어나지 않는 콜로이드상의 나노입자 용액을 전구체 물질 용액과 혼합하여 이용하는 것도 가능하다.
- [0040] 본 발명에 따른 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 기본적인 구성을 도 1에 따라 설명한다.
- [0041] 도 1은 본 발명에 따른 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 블록도 이다.
- [0042] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 중공 나노입자의 제조장치는 전자빔 조사를 이용하여 기체상 중공 나노입자를 제조하는 장치로서, 작동 유체에 의해 셸 물질 전구체 발생시키는 셸 물질 셸 물질 전구체 발생부(10), 작동 유체에 의한 주형 물질을 발생시키는 주형 물질 발생부(20), 상기 셸 물질 전구체 발생부(10)와 주형 물질 발생부(20)로부터 유입된 셸 물질 전구체와 주형 물질로 중공 나노입자를 형성하는 중공 입자 반응부(30), 상기 중공 입자 반응부(40)로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 입자 포집기(40) 및 상기 중공 입자 반응부(30)

에서 쉘 물질 전구체 증기의 분해와 분해에 의해 생성된 쉘 물질이 주형 나노 입자 표면을 코팅되도록 한 후 주형 나노입자를 제거하는 중공 입자 반응부(30)에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사장치(50)를 구비한다.

[0043] 다음에, 도 1에 도시된 중공 나노입자의 제조장치의 구성에 대해 각각의 실시 예에 따라 구체적으로 설명한다.

[0044] < 제1 실시 예 >

[0045] 본 발명의 제1 실시 예를 도 2 내지 도 7에 따라 설명한다.

[0046] 도 2는 본 발명의 제1 실시 예에 따르는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 모식도이고, 도 3은 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 중공 입자 반응기의 단면도 및 측면도이고, 도 4는 도 2의 중공 입자 반응기의 전자빔 윈도우의 모식도이고, 도 5는 도 2의 중공 입자 반응기의 오리링의 모식도이고, 도 6은 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 쉘 물질 전구체 발생기의 모식도이며, 도 7은 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 분무기 또는 네블라이저를 이용하는 경우 주형 물질 발생기의 모식도이다.

[0047] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제1 실시 예에 따른 중공 나노입자의 제조장치에서, 쉘 물질 전구체 발생부(10)는 작동 유체의 유량을 조절하는 제1 유량 조절기(11) 및 상기 제1 유량 조절기(11)에서 공급된 작동 유체에서 쉘 물질 전구체를 생성하는 쉘 물질 전구체 발생기(12)를 구비한다.

[0048] 또 상기 주형 물질 발생부(20)는 작동 유체의 유량을 조절하는 제2 유량 조절기(21) 및 상기 제2 유량 조절기(21)에서 공급된 작동 유체에서 주형 물질을 생성하는 주형 물질 발생기(22)를 포함하고, 상기 중공 입자 반응부(30)는 캐리어 가스의 유량을 조절하는 제3 유량 조절기(31), 상기 제3 유량 조절기에서 공급된 상기 캐리어 가스, 쉘 물질 쉘 물질 전구체 발생기(12)에서 공급된 쉘 물질 전구체 및 주형 물질 발생기(22)에서 공급된 주형 물질을 반응시켜 중공 입자를 형성하는 중공 입자 반응기(32)를 구비한다.

[0049] 한편, 상기 제1 유량 조절기(11)와 상기 쉘 물질 쉘 물질 전구체 발생기(12)는 제1 공급관(111)에 의해 연결되고, 상기 쉘 물질 쉘 물질 전구체 발생기(12)와 상기 중공 입자 반응기(32)는 제2 공급관(112)에 의해 연결되며, 상기 제2 유량 조절기(21), 주형 물질 발생기(22)와 상기 중공 입자 반응기(32)는 제3 공급관(211)에 의해 연결되며, 상기 제3 유량 조절기(31)와 상기 중공 입자 반응기(32)는 제4 공급관(211)에 의해 연결된다. 또 상기 중공 입자 반응기(32)에서 생성된 중공 나노 입자는 배출관(312)을 통해 배출된다. 상기 제1 공급관(111) 내지 제4 공급관(311) 및 배출관(312)은 유체의 상태를 확인하기 위해 투명 관으로서, 예를 들어 글라스 관, 투명 플라스틱 관 등을 사용하거나 금속관 등을 사용하는 것이 바람직하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 이 제1 실시 예에서는 도 2에 도시된 바와 같이 제2 공급관(112)이 중공 입자 반응기(32)의 상부에 결합되고, 제3 공급관(211) 및 제4 공급관(311)이 중공 입자 반응기(32)의 하부에 결합된 상태를 나타내었지만, 이에 한정되는 것은 아니고, 작동 유체의 종류와 캐리어 가스의 종류에 따라 그 결합 상태는 변경 가능하다.

[0051] 한편, 도 3에 도시된 구조에서는 제4 공급관(311)이 2개 마련된 구조를 도시하였지만, 이러한 구조도 캐리어 가스의 종류, 공급 조건(공급 속도 또는 유량 등)에 따라 하나 이상 마련하면 된다.

[0052] 또 상기 제1 유량 조절기(11), 제2 유량 조절기(21) 또는 제3 유량조절기(31)는 작동 유체 또는 캐리어 기체의 공급을 제어하는 질량 유량계(Mass flow controller) 또는 로터미터(Rotameter)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0053] 또한 상기 쉘 물질 전구체 발생기(12)에서 쉘 물질 전구체 증기발생은 상온 상압에서 실행되며, 예를 들어 도 6에 도시된 바와 같이, 기포발생기(Bubbler) 또는 증발기(Evaporator)를 사용하며, 예를 들어 중공 나노입자 SiO_2 제조를 위한 쉘 물질 전구체의 물질은 TEOS(Tetraethylorthosilicate), TMOS(Tetramethyl orthosilicate), TMS(tetramethyl-silane) 중의 어느 하나를 사용한다. 단 분무기의 경우 쉘 물질 전구체 발생기(12) 후단은 상온 상압이 맞으나 전단은 약 40 psi 정도의 상압보다 높은 압력이 필요할 수도 있다.

[0054] 상기 쉘 물질 전구체의 물질로 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide)를 사용하는 경우, 중공 나노입자로서 TiO_2 의 제조가 가능하다.

[0055] 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.

[0056] 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_y 의 제조가 가능하다. 상기 V_xO_y 로서 예를 들어, 삼산화바나듐(V_2O_3), 오산화바나듐(V_2O_5) 등을 열거할 수 있다.

[0057] 또한 상기 셀 물질 전구체는 액상인 트리에틸갈륨(Triethylgallium) 또는 트리메틸갈륨(Trimethylgallium)를 사용할 경우, 갈륨산화물의 중공 나노입자로서 Ga_2O_3 제조가 가능하다.

[0058] 그러나 본 발명은 상기 셀 물질 전구체에 한정되는 것은 아니고, 하기 표 1에 나타낸 물질을 사용할 수 있다.

표 1

화학명	약자	분자식
Trimethylaluminum	TMA	$Al(CH_3)_3$
Tetraethyl orthosilicate	TEOS	$Si(OC_2H_5)_4$
2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxane	TMCTS	$(HSiCH_3O)_4$
Tris(tert-pentoxo)silanol	TPS	$Si(OH)(OC(CH_3)_2(C_2H_5))_3$
Tetrakis(diethylamido)titanium(IV)	TDEAT	$Ti(N(C_2H_5)_2)_4$
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)	TDMAT	$Ti(N(CH_3)_2)_4$
Titanium(IV) isopropoxide	TTIP	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$
Vanadium(V) oxytriisopropoxide	VTIP	$V(O)(OCH(CH_3)_2)_3$
Diethylzinc	DEZ/DEZn	$Zn(C_2H_5)_2$
Triethylgallium	TEG/TEGa	$Ga(C_2H_5)_3$
Trimethylgallium	TMG/TMGa	$Ga(CH_3)_3$
Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amide]yttrium	YDTMSA	$Y(N(CH_3)_3Si)_3$
Zirconium(IV) tert-butoxide	ZTB	$Zr[OC(CH_3)_3]_4$
Bis(methyl-η5-cyclopentadienyl)methoxymethylzirconium	ZRCMMM/ZRD-CO4	$Zr(CH_3C_5H_4)2CH_3OCH_3$
Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)	TDMAZ	$Zr(N(CH_3)_2)_4$
Tetrakis(ethylmethylamido)zirconium(IV)	TEMAZ	$Zr(N(CH_3)(C_2H_5))_4$
Niobium(V) ethoxide	NbOEt	$Nb(OCH_2CH_3)_5$
Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)	Ru(EtCp) ₂	$Ru(C_5H_4(C_2H_5))_8$
Bis(methyl-η5-cyclopentadienyl)dimethylhafnium	HFCMME/HfD-CO2	$Hf[C_5H_4(CH_3)]_2(CH_3)_2$
Bis(methyl-η5-cyclopentadienyl)methoxymethylhafnium	HfD-CO4	$HfCH_3(OCH_3)[(C_2H_5)(CH_3)]_2$
Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV)	TDMAH	$Hf(N(CH_3)_2)_4$
Tetrakis(ethylmethylamido)hafnium(IV)	TEMAH	$Hf(N(CH_3)(C_2H_5))_4$
Tris(diethylamido)(tert-butylamido)tantalum(V)	TBDET	$Ta(NC(CH_3)_3)[N(C_2H_5)_2]_3$
Bis(tert-butylamido)bis(dimethylamino)tungsten(VI)	BTBMW	$W(N(CH_3)_2)_2(NC(CH_3)_3)_2$
Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)	MeCpPtMe ₃	$Pt(C_5H_4CH_3)(CH_3)_3$

[0059]

[0060] 한편, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 제2 공급관(112)에는 상기 셀 물질 전구체 발생기(12)에서 발생된 전구체 증기의 응축을 방지하기 위해 가열 수단(13)이 장착되며, 상기 가열 수단(13)은 예를 들어 열선(Heating Tape)

또는 전기로(Furnace)를 사용하지만, 이에 한정되는 것은 아니고, 제2 공급관(112)을 일정 온도 이상으로 가열할 수 있는 구성이면 좋다.

- [0061] 또 상기 가열 수단(13)에 의한 가열 온도를 제어하고 모니터링하기 위해 가열 제어부(14)가 마련되며, 상기 가열 제어부(14)는 가열 수단(13)이 제1 공급관(111) 및 셀 물질 전구체 발생기(12)의 온도보다 20~25℃ 높게 설정하도록 제어한다.
- [0062] 상기 주형 물질 발생기(22)는 도 2 및 도 7에 도시된 바와 같이, 제3 연결관(211)을 통해 제2 유량 조절기(21)와 중공 입자 반응기(32)가 직접 연결된 구조이며, 상기 주형 물질 발생기(22)가 콜로이드 용액을 이용하여 주형 물질을 발생시킬 경우, 분무기(Atomizer), 네블라이저(nebulizer) 또는 정전 분무기(Electrospray) 중의 어느 하나를 구비하고, 수분의 제거를 위해 드라이어를 구비하는 것이 바람직하다.
- [0063] 또 상기 주형 물질 발생기(22)는 기체상에서 직접 주형 입자를 제조 및 발생 시, 전기로, 플라즈마를 에너지로 이용한 입자 발생기, 고온 와이어를 이용한 입자 발생기, 스파크 방전기를 이용한 입자 발생기, 확산화염을 이용한 입자 발생기, 전자빔을 이용한 입자 발생기, 고온 와이어를 이용한 입자 발생기 중의 어느 하나를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 상기 제3 공급관(211)에는 상기 주형 물질 발생기(22)에서 생성된 주형 물질의 형상제어를 위해 주형 물질 발생기(22)와 중공 입자 반응기(32) 사이에 전기로(Furnace) 또는 열선(Heating Tape)을 마련하는 것이 바람직하다. 상기 주형 물질의 형상제어는 예를 들어, 구형화(Sintering), 분말 상태 또는 콜로이드 상태에 있는 다양한 형태(cubic, 응집체, 얇은 판 등)의 주형 입자를 전구체 용액에 혼합시켜 기체상으로 발생시킬 수 있으며, 추가적으로 소결 정도를 조절하여 형상을 제어할 수 있다.
- [0065] 또 상기 제3 공급관(211)에는 상기 주형 물질 발생기(22)에서 생성된 주형 물질의 크기, 단분산 또는 복잡분산 입자를 조절하기 위해 주형 물질 발생기(22)와 중공 입자 반응기(32) 사이에 미분 영동도 분석기(Differential mobility Analyzer)를 마련하는 것이 바람직하다.
- [0066] 또 상기 셀 물질 전구체 발생기(12)에서의 셀 물질 전구체 증기발생 작동 유체 또는 상기 주형 물질 발생기(22)에서의 주형 나노입자 발생 작동 유체는 불활성 기체로서, 질소, 헬륨, 아르곤 중의 어느 하나를 사용한다. 또한 상기 캐리어 가스도 불활성 기체를 사용하며, 예를 들어, 상온 상압의 질소 또는 헬륨을 사용한다.
- [0067] 한편, 본 발명에 따른 중공 나노입자의 제조장치는 도 2에 도시된 바와 같이, 배출관(312)에서 배출되는 나노입자를 포집하기 위한 입자 포집기(40)를 구비한다. 상기 입자 포집기(40)는 입자 포집백, 트랩, 사이클론 또는 필터를 사용하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 이 입자 포집기(40)에서의 입자 포집은 여과기, 전기장 또는 온도 구배에 의한 트랩, 사이클론, 또는 필터에 의해 실행된다. 또 상기 입자 포집기(40)는 대용량으로 입자를 포집하기 위한 백필터(Bag Filter)를 구비한다.
- [0069] 한편 중공 입자 반응기(32)는 도 3 내지 도 5에 도시된 바와 같이, 상기 전자빔 조사장치(50)에서 조사되는 전자빔을 통과시키고, 외부 대기의 투입을 방지하는 전자빔 윈도우(321) 및 상기 전자빔 윈도우(321)의 둘레 부분을 밀봉하는 오링(322)을 구비한다. 이러한 중공 입자 반응기(32)는 사용되는 전자빔 윈도우(321)의 형태와 크기에 맞춰 제작되며, 중공 입자 반응기(32)의 제작 시 유동의 재순환이 발생하지 않도록 설계하는 것이 바람직하다. 또 상기 중공 입자 반응기(32)에서의 셀 물질 전구체의 분해 및 중공 나노입자의 형성은 상압에서 수행되는 것이 바람직하다. 전자빔 세기에 따라 중공 입자 반응기의 온도가 상온보다는 높아질 수 있고, 화학적인 반응을 원활하게 하기 위해 추가적인 온도조절 장치에 의해 섭씨 수백 도까지 상승된 온도를 이용할 수도 있다.
- [0070] 따라서, 전자빔 조사장치(50)에서 조사되는 전자빔의 투과율은 전자빔 윈도우(321)의 두께 또는 전자빔 윈도우(321)의 재질에 의해 조절되며, 예를 들어 전자빔 윈도우(321)는 도 4에 도시된 바와 같이, 대략 사각형상으로 이루어지고, 두께별 캡톤 필름과 두께별 알루미늄 호일을 마련하여 원하는 나노입자의 제조에 따라 선택적으로 사용하면 된다.
- [0071] 다음에 상술한 바와 같은 나노입자의 제조장치에 의해 중공 나노 입자를 생성하는 방법에 대해 설명한다.
- [0072] 먼저 제1 유량 조절기(11)에서 조절되고, 제1 공급관(111)을 통해 공급된 작동 유체에 대해 도 6에 도시된 바와 같은 셀 물질 전구체 발생기(12)에서 셀 물질 전구체 증기를 발생시킨다. 이러한 작동 유체의 공급은 질량 유량 계(Mass flow controller) 또는 로터메터(Rotameter)에 의해 제어되고, 셀 물질 전구체 증기의 발생은 상온 상

압에서 실행된다. 한편 상기 작동 유체는 상압보다 높은 압력으로 상기 셀 물질 전구체 발생기에 공급되어도 된다.

- [0073] 상기 셀 물질 전구체 발생기(12)에서 생성되어 제2 공급관(112)를 통해 공급되는 셀 물질 전구체 증기는 셀 물질 전구체의 응축을 방지하기 위해 가열 수단(13)에 의해 전구체 증기의 발생의 온도보다 20~25℃ 높게 가열된다. 이와 같은 가열 온도의 설정은 가열 제어부(14)에 의해 실행된다.
- [0074] 또 상기 셀 물질 전구체 발생기(12)에서 셀 물질 전구체 증기를 중공 입자 반응기(32)에 공급됨과 동시에 주형 물질 발생기(22)에서도 제3 공급관(211)를 통해 중공 입자 반응기(32)로 주형 물질을 공급한다. 상기 주형 물질 발생기(22)에서의 주형 나노입자 발생은 증발응축법 또는 분무 방식으로 실행하는 것이 바람직하다.
- [0075] 또한, 가열 수단(13)에 의해 가열된 셀 물질 전구체 증기와 주형 물질이 중공 입자 반응기(32)에 공급됨과 동시에 제2 유량 조절기(21)를 통해 공급된 캐리어 가스도 중공 입자 반응기(32)에 공급된다. 상기 캐리어 가스는 상기 전구체 증기의 농도 및 체류시간 조절을 위해 사용된다.
- [0076] 중공 입자 반응기(32)에 작동 유체와 캐리어 가스가 공급되면, 전자빔 처리부의 제어 수단(미도시)에 의해 전자빔 조사장치(50)가 작동되어 전자빔을 조사하고, 이 전자빔에 의해 셀 물질 전구체 발생기(12)로부터 유입된 전구체가 상온 상압에서 분리된다. 즉, 상기 중공 입자 반응기(32)에서의 에너지 전달은 상기 전자빔 조사장치(50)에서 공급된 전자빔에 의해 실행된다.
- [0077] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 나노입자의 제조방법에서 상기 셀 물질 전구체 증기의 발생, 주형 나노입자의 발생, 셀 물질 전구체의 분해 및 중공 나노입자의 형성은 작동 유체에 의해 상온 상압에서 실행된다. 또는 상기 셀 물질 전구체 증기의 발생과 셀 물질 전구체의 분리 및 중공 나노입자의 형성은 작동 유체에 의해 저압에서 실행되어도 좋다. 즉, 상기 셀 물질 전구체 증기의 발생은 셀 물질로 쓰이는 화학증기의 누설을 방지하기 위해 저압에서 실행되어도 좋다.
- [0078] 상술한 바와 같은 과정에서 생성된 중공 나노입자는 입자 포집기(40)에 의해 포집된다.
- [0079] 또 본 발명에 따른 나노입자의 제조방법에서 생성되는 나노입자의 셀 두께 및 다공성 정도의 조절은 상기 셀 물질 전구체 발생기(12)로 유입되는 작동 유체의 유량을 조절하여 전구체 증기의 발생량을 조절, 제3 유량 조절기(31)를 통해 공급된 캐리어 가스 유량을 조절하여 전구체 증기의 농도 및 체류시간 조절, 전자빔의 조사 강도를 조절 또는 전자빔 원도우(321)의 투과율을 조절하여 전구체 증기의 분해량을 조절시키는 것에 의해 실행된다.
- [0080] < 제2 실시 예 >
- [0081] 다음에, 본 발명의 제2 실시 예를 도 8에 따라 설명한다.
- [0082] 도 8은 본 발명의 제2 실시 예에 따르는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치의 모식도이다.
- [0083] 이 제2 실시 예에서 제1 실시 예와 동일 부분에 대해서는 동일 부호를 부여하고 반복적인 설명은 생략한다.
- [0084] 이 제2 실시 예는 화학반응물 및 촉매제 역할 또는 체류시간 조절을 수행하는 물질의 공급을 조절하는 제4 유량 조절기(25), 상기 제4 유량 조절기(25)와 중공 입자 반응기(32)를 연결하는 제5 공급관(251) 및 상기 배출관(312)에 나노입자의 구형화를 위한 가열 수단(60)이 마련된 것을 특징으로 한다. 이 제4 유량 조절기(25)도 질량 유량계(Mass flow controller) 또는 로터메터(Rotermeter)를 사용한다.
- [0085] 상기 가열 수단(60)은 일 예로서 열선(Heating Tape) 또는 전기로(Furnace)를 사용하지만, 이에 한정되는 것은 아니고, 배출관(312)을 일정 온도 이상으로 가열할 수 있는 구성이면 좋다.
- [0086] 이 제2 실시 예에 의하면 제1 실시 예 효과에 부가하여, 가열 수단(60)을 마련하는 것에 의해 생성되는 중공 나노입자의 구형화 또는 다공성 정도의 조절을 달성할 수 있다는 효과도 얻어진다.
- [0087]
- [0088] < 제3 실시 예 >
- [0089] 다음에, 본 발명의 제3 실시 예를 도 9에 따라 설명한다.
- [0090] 도 9는 본 발명의 제3 실시 예에 따르는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장

치의 모식도이다.

- [0091] 이 제3 실시 예에서 제2 실시 예와 동일 부분에 대해서는 동일 부호를 부여하고 반복적인 설명은 생략한다.
- [0092] 이 제3 실시 예는 배출관(312)에서 배출되는 나노입자가 가열 수단(60)에 의해 가열되며, 나노입자의 크기 분포를 측정하는 입자 크기/분포 측정 장치(70)를 마련한 것이다.
- [0093] 또 이러한 입자 크기/분포 측정 장치(70)는 주사식 이동도 입자 크기 측정장치(Scanning Mobility Particle Sizer) 또는 광학식 에어로졸 입자 측정장치일 수 있으며, 추가적으로 입자의 현미경 관찰을 위해 투과전자현미경 그리드(Transmission Electron Microscope, TEM grid) 또는 입자 샘플러를 구비할 수 있다.
- [0094] 이 제3 실시 예에 의하면 제2 실시 예 효과에 부가하여, 중공 입자 반응기(32)에서 생성되는 나노 입자의 크기 등을 확인할 수 있으므로, 원하는 조건으로 작동 유체의 유량 조절, 캐리어 가스의 유량 조절, 전자빔의 강도 조절 등을 준실시간적으로 용이하게 실현할 수 있다는 효과도 얻어진다.
- [0095] 또 제3 실시 예에서는 입자 크기/분포 측정 장치(70)가 가열 수단(60)과 입자 포집기(40) 사이에 마련된 구조에 대해 설명하였지만, 이에 한정되는 것은 아니고, 도 1에 도시된 구조에서 입자 포획기(40) 대신에 입자 크기/분포 측정 장치(70)를 마련하여도 좋다.
- [0096] < 제4 실시 예 >
- [0097] 다음에, 본 발명의 제4 실시 예를 도 10에 따라 설명한다.
- [0098] 도 10은 본 발명의 제4 실시 예에 따르는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조 장치의 모식도이다.
- [0099] 이 제4 실시 예에서 제1 실시 예와 동일 부분에 대해서는 동일 부호를 부여하고 반복적인 설명은 생략한다.
- [0100] 이 제4 실시 예는 셀 물질 전구체 발생기(12)에서 생성된 전구체와 캐리어 가스를 혼합하여 중공 입자 반응기(32)로 공급하는 것이다.
- [0101] 즉, 도 10에 도시된 바와 같이, 제2 공급관(112)가 TEE관(113)에 의해 제4 공급관(311)과 연결되어 전구체와 캐리어 가스를 혼합하여 중공 입자 반응기(32)로 공급하는 것이다.
- [0102] 이 제4 실시 예에 의하면, 공급관이 단일화되어 중공 입자 반응기(32)의 내부 상태의 제어가 용이하다는 장점이 얻어진다.
- [0103]
- [0104] < 제5 실시 예 >
- [0105] 다음에 본 발명의 제5 실시 예를 도 11 및 도 12에 따라 설명한다.
- [0106] 도 11 및 도 12는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치에서 전자빔 반응기 내 유동의 주 방향이 전자빔 조사 방향과 같은 방향으로 이루어진 전자빔 반응기 실시 예의 단면도 및 측면도이다.
- [0107] 즉, 상기 제1 내지 제4 실시 예에 있어서는 도 1 등에 도시된 바와 같이, 중공 입자 반응기(32) 내 유동의 주 방향이 전자빔 조사장치(50)에서 조사된 전자빔과 대략 수직인 방향으로 이루어진 구성에 대해 기술하였다.
- [0108] 일반적으로 전자빔이 조사되는 부분과 가까운 면은 조사되는 부분과 먼 곳에 비해 온도가 높다.
- [0109] 따라서 이전 실시 예들에서는 전자빔이 중공 입자 반응기(32)의 상부에서 조사되어 유동의 주 방향과 직교하는 구조로 되어 있어서, 열영동에 의해 입자가 중공 입자 반응기(32) 내벽에 침착될 수 있는 가능성이 있다.
- [0110] 도 11 및 도 12와 같은 실시 예에서는 이러한 문제를 해결하기 위해, 중공 입자 반응기(32) 내에서 입자가 생성된 후 전자빔 조사 방향과 유동의 주 방향이 일치하도록 전자빔 조사장치(70)의 위치를 변경하였다.
- [0111] 즉, 도 11에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제5 실시 예에 따른 중공 나노입자의 제조장치는 각각의 공급관(112,311)이 상면 또는 하면에 마련되고, 측면에 전자빔 조사장치(50)가 마련되며, 이 전자빔 조사장치(50)에 대향하는 측면에 배출관(312)을 마련한 구조이다.

- [0112] 또 이와 같이, 전자빔 조사 방향과 유동의 주 방향이 일치하도록 마련한 구조는 도 11의 단면도에 도시된 바와 같이, 중공 입자 반응기(32)의 내부가 배출관(312)을 향해 대략 깔때기 형상으로 이루어진다. 따라서, 중공 입자 반응기(32)에서 배출관(312)으로의 나노입자 배출이 더욱 집약될 수 있다. 즉, 전자빔 조사에 의한 열영동 효과는 생성된 입자들이 캐리어 가스와 함께 전자빔 반응기 밖으로 용이하게 배출되도록 기여할 수 있다.
- [0113] 그 밖의 구성 요소, 즉 전자빔 조사장치(50)에 대항하는 측면에 배출관(312)을 마련한 구조 이외에 제1 실시 예 내지 제4 실시 예의 각각의 구성을 제 5 실시 예에도 적용할 수 있다.
- [0114] 상기 중공 입자 반응기(32)의 내부가 직육면체 형상으로 이루어지고, 이에 따라 전자빔 윈도우가 다각형상으로 이루어진 실시 예와는 달리 도 12는 윈도우(321)를 대략 원형으로 형성하고, 이에 따라 중공 입자 반응기(32)의 내부가 배출관(312)을 향해 원통형으로 이루어진 구조를 도시한 것이다. 도 12에 도시된 바와 같은 구조를 채택하는 것에 의해서도 도 11에 도시된 바와 같이, 전자빔 조사에 의한 열영동 효과가 달성되어, 생성된 입자들이 캐리어 가스와 함께 중공 입자 반응기(32) 밖으로 용이하게 배출되도록 기여할 수 있다.
- [0115] < 제6 실시 예 >
- [0116] 다음에 본 발명의 제6 실시 예를 도 13에 따라 설명한다.
- [0117] 도 13은 본 발명의 제6 실시 예에 따른 중공 나노입자의 제조장치의 모식도이다.
- [0118] 이 제6 실시 예에서는 주형 나노입자를 발생시키는 단계를 생략하고 분말 상태의 주형 나노입자를 셀 물질 전구체 용액에 포함시켜 셀 물질 전구체 발생기에서 주형 나노입자와 셀 물질 전구체 증기를 함께 기체상으로 발생시켜 중공 입자 반응기에서 셀 물질 전구체가 분해되고 중공 나노입자를 제조하는 제조장치의 모식도이다.
- [0119] 즉 상기 제1 내지 제5 실시 예에서는 중공 나노입자를 제조하는 과정에서 셀 물질 셀 물질 전구체 발생기(12) 및 주형 물질 발생기(22)가 분리된 구성으로 설명하였지만, 제6 실시 예에서는 진공상태에서 나노입자를 제조하는 것에 대해 설명한다.
- [0120] 이 제6 실시 예에서는 주형 나노입자와 셀 물질 전구체 증기를 함께 기체상으로 발생시키는 구성을 마련한 것이다.
- [0121] 즉 도 13에 도시된 바와 같이, 중공 나노입자 제조장치가 작동 유체에 의해 코어 나노입자와 셀 물질 전구체 증기를 함께 기체상으로 발생시키는 발생수단(80), 상기 발생수단(80)에서 유입된 기체상에서 셀 물질 전구체를 분해하여 중공 나노입자를 형성하는 중공 입자 반응기(32), 상기 중공 입자 반응기(32)로부터 생성된 중공 나노입자를 포집하는 입자 포집기(40) 및 상기 중공 입자 반응부(30)에서 셀 물질 전구체 증기의 분해와 분해에 의해 생성된 셀 물질이 주형 나노 입자 표면을 코팅되도록 한 후 주형 나노입자를 제거시켜 중공 입자를 형성하는 중공 입자 반응부(30)에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사장치(50)를 구비한다.
- [0122] 상기 발생수단(80)에서의 주형 나노입자는 나노 분말(nano-powder) 형태 또는 전구체 용액과 혼합될 수 있는 콜로이드상의 나노입자 용액을 사용한다.
- [0123] 또 제6 실시 예에 따른 중공 나노입자 제조장치는 상기 발생수단(80)으로 공급되는 작동 유체의 유량을 조절하는 유체 조절기(11), 상기 제1 유량 조절기(11)와 상기 발생수단(80)을 연결하는 제1 공급관(111), 상기 발생수단(80)과 상기 중공 입자 반응기(32)를 연결하는 제2 공급관(112) 및 상기 중공 입자 반응기(32)로 공급되는 캐리어 가스의 유량을 조절하는 가스 조절기(31), 상기 가스 조절기(31)와 상기 중공 입자 반응기(32)를 연결하는 가스 공급관(311) 및 상기 중공 입자 반응기(32)에서 생성된 나노 입자를 배출하는 배출관(312)을 구비한다.
- [0124] 또한 상기 중공 입자 반응기(32)에서의 상기 주형 나노입자와 셀 물질 전구체 용액의 분해는 초음파 분산법에 의해 실행될 수 있다.
- [0125] 이 제6 실시 예에서도 제1 실시 예와 마찬가지로, 상기 발생수단(80)과 중공 입자 반응기(32)를 연결하는 제2 공급관(112)에는 전구체 증기의 응축을 방지하기 위해 열선(Heating Tape) 또는 전기로(Furnace)가 마련되고, 상기 열선 또는 전기로에 의한 가열 온도를 제어하고 모니터링하는 가열 제어부를 구비한다,
- [0126] 즉 이 제6 실시 예에서도, 상기 발생수단(80)의 구성을 제외하고 나머지 구성은 상기 제1 내지 제5 실시 예의 구성을 적용할 수 있다.
- [0127] 이와 같이, 작동 유체에 의해 주형 나노입자와 셀 물질 전구체 증기를 함께 기체상으로 발생시키는 발생수단

(80)을 마련하는 것에 의해 중공 나노입자 제조장치를 간략화할 수 있다.

- [0128] < 제7 실시 예 >
- [0129] 다음에, 본 발명의 제7 실시 예를 도 14에 따라 설명한다.
- [0130] 도 14는 본 발명의 제7 실시 예에 따르는 상온 상압에서의 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조 장치의 모식도이다.
- [0131] 이 제7 실시 예에서도 제1 실시 예와 동일 부분에 대해서는 동일 부호를 부여하고 반복적인 설명은 생략한다.
- [0132] 이 제7 실시 예는 도 14에 도시된 바와 같이, 상기 중공 입자 반응기(32)에 중공 입자 반응기(32) 내의 온도 조절을 위해 온도 조절 수단(330)을 마련한 것이다.
- [0133] 이 온도 조절 수단(330)은 열전 소자, 열교환기, 히터 중의 어느 하나인 것을 사용한다.
- [0134] 이 제7 실시 예에 의하면, 공급관이 단일화되어 중공 입자 반응기(32)의 내부 상태의 제어가 용이하다는 장점이 얻어진다.
- [0135] 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

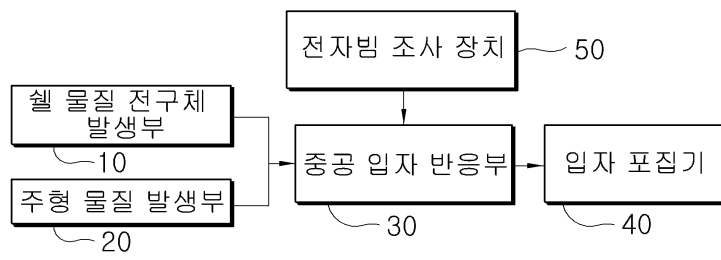
- [0136] 본 발명에 따른 전자빔 조사를 이용한 기체상 중공 나노입자의 제조장치 및 제조방법은 중공 나노입자를 제조하는 기술에 적용된다.

부호의 설명

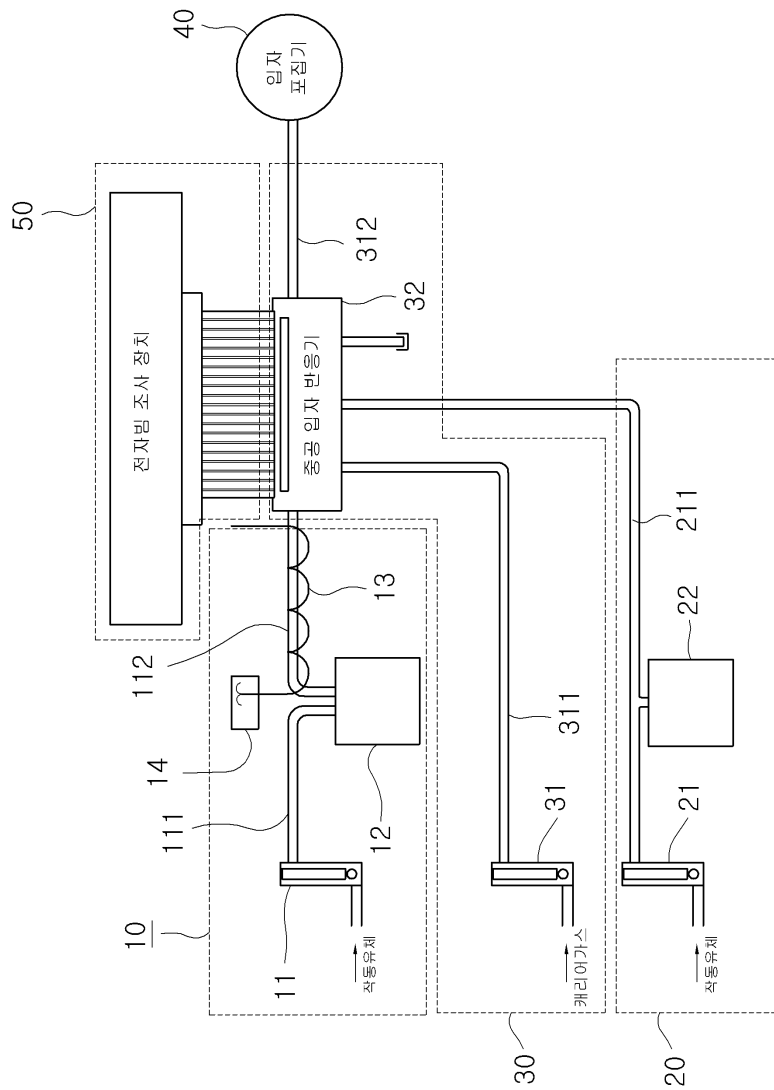
- [0137] 10 : 쉘 물질 전구체 발생부
- 11 : 제1 유량 조절기
- 12 : 쉘 물질 전구체 발생기
- 20 : 주형 물질 발생부
- 21 : 제2 유량 조절기
- 22 : 주형 물질 발생기
- 30 : 중공 입자 반응부
- 31 : 제3 유량 조절기
- 32 : 중공 입자 반응기
- 40 : 입자 포집기
- 50 : 전자빔 조사장치

도면

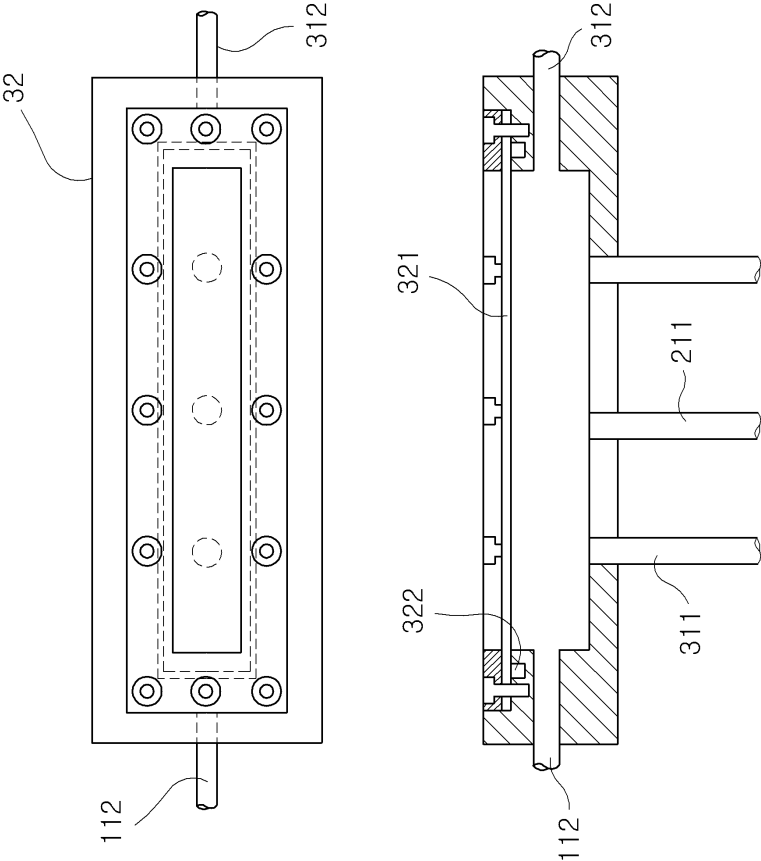
도면1



도면2



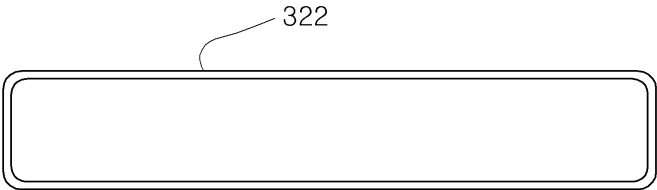
도면3



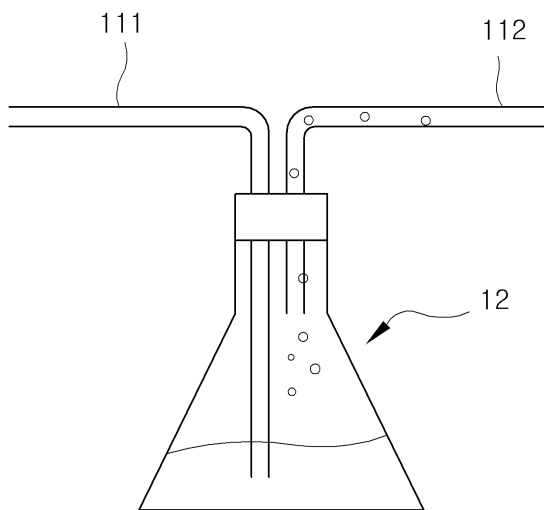
도면4



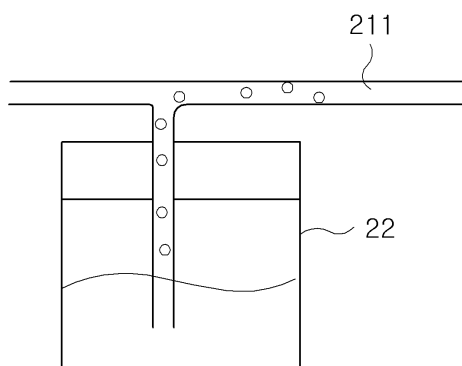
도면5



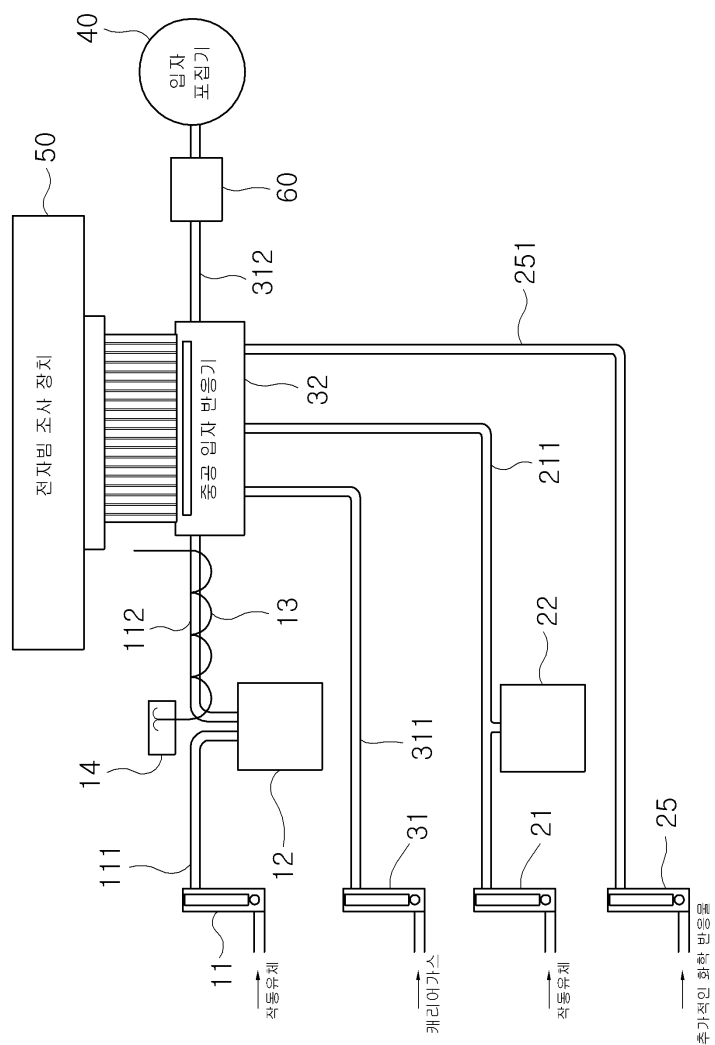
도면6



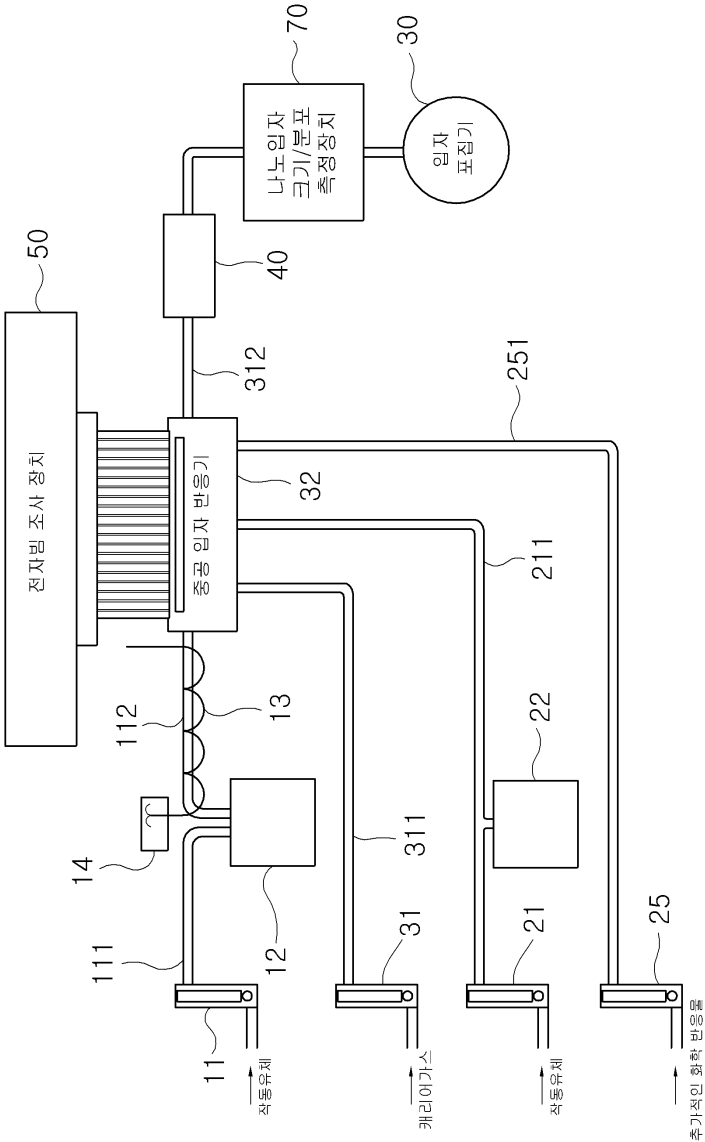
도면7



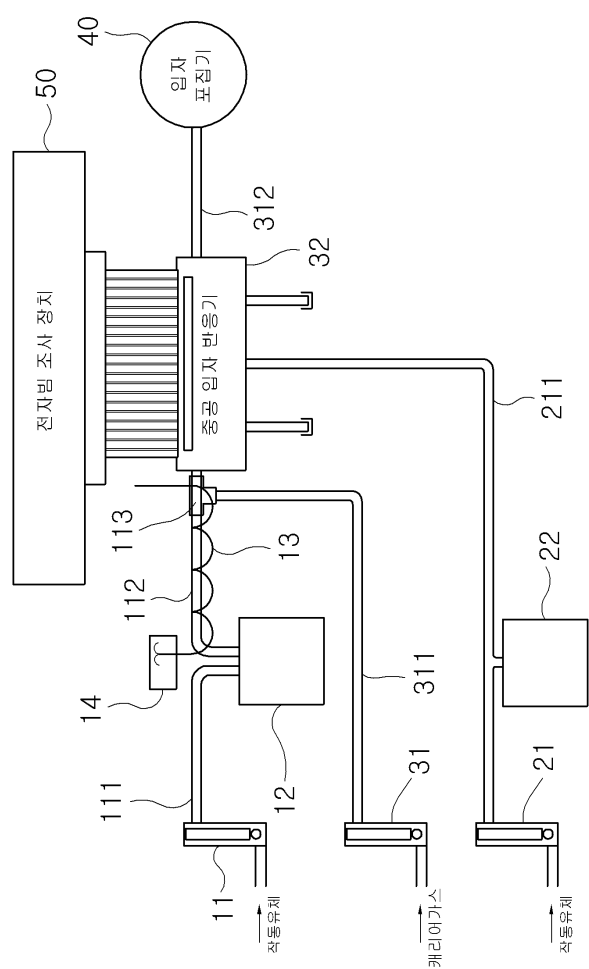
도면8



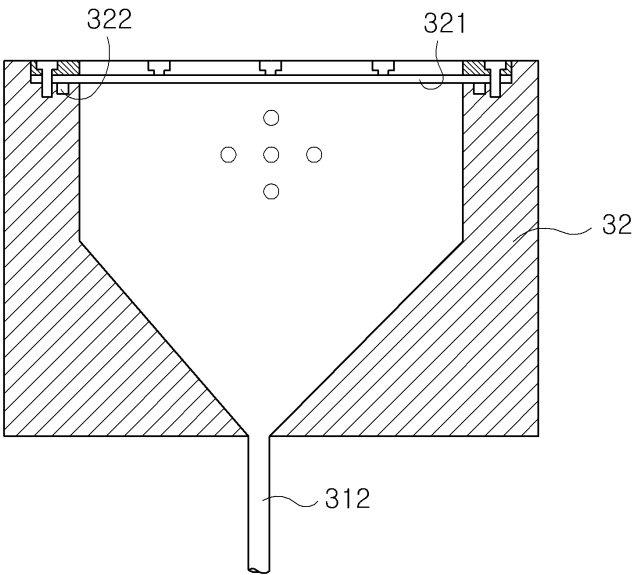
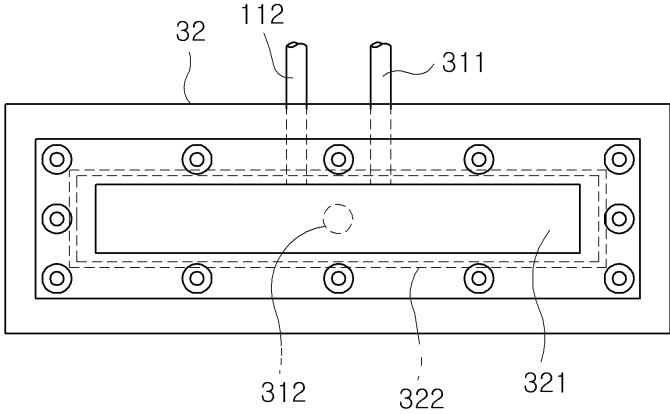
도면9



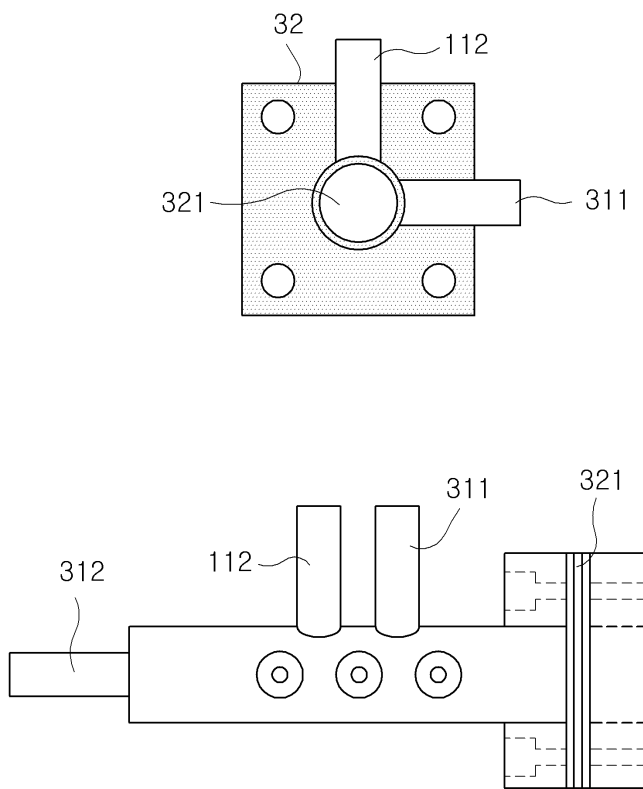
도면10



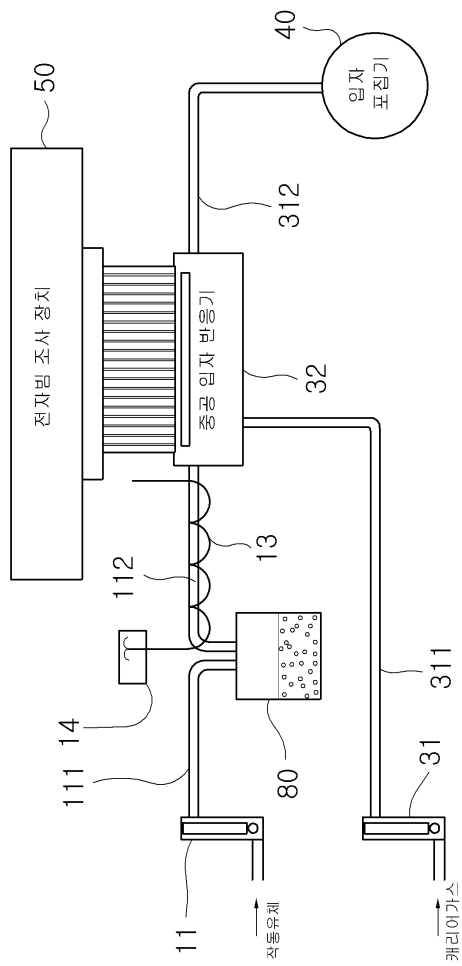
도면11



도면12



도면13



도면14

