



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월26일
(11) 등록번호 10-1740409
(24) 등록일자 2017년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 9/02 (2006.01) C04B 35/457 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 9/02 (2013.01)
C04B 35/457 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0049407
(22) 출원일자 2016년04월22일
심사청구일자 2016년04월22일
(56) 선행기술조사문헌
JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 593 (2014)
148-153*
EP00127003 A1
JP3843361 B2
US05500135 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
강용
대전광역시 서구 청사서로 65 (월평동, 한아름아파트) 106동 1105호
이찬기
대전광역시 유성구 관평1로 12 대덕테크노밸리7단지아파트 702동 1002호
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 강민구

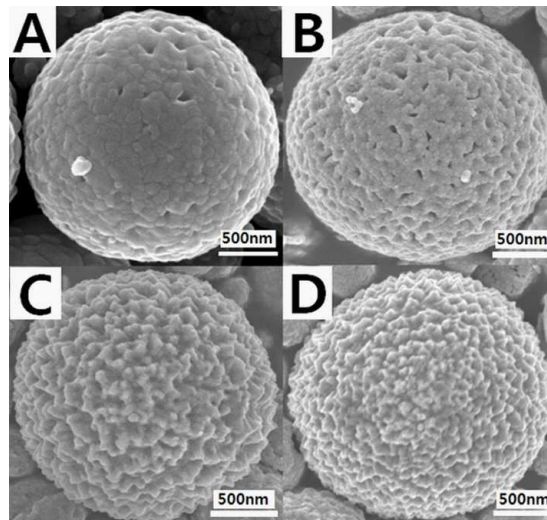
(54) 발명의 명칭 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자 및 이의 연속 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 제조 방법으로 제조된 주석 이온 도핑된 아연 산화물 입자는 반응 과정에서 미세기포에 의해 전기화학적 특성, 광학적 특성 및 표면학적 특성이 현저히 향상되는 효과가 있다.

또한 본 발명의 제조 방법은 상기 효과와 함께 상기 입자를 연속적인 공정으로 제조할 수 있음에 따라, 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산효율 및 공정효율을 가지는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/84 (2013.01)

(72) 발명자

강경민

대전광역시 유성구 배울2로 61 대덕테크노밸리10단지아파트 1002동 304호

임대호

대전광역시 동구 동대전로284번길 131 아성빌라 B동 101호

유동준

대전광역시 서구 청사서로 70 무궁화아파트 105동 502호

전종설

대전광역시 유성구 대학로179번길 15-11 청명빌라 301호

양시우

충청남도 홍성군 홍북면 신대로 34, 107동 901호(내포신도시 롯데캐슬)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A1A2059124

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 마이크로 액적/기포 유동층 연속 반응공정에서 나노구조 기체센서 소재입자의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

아연 전구체 및 주석 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함하며,

상기 단계는,

s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계

s2) 상기 미세기포가 상기 반응부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및

s3) 상기 반응부에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 접촉하고 열반응하는 단계를 포함하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체 액적은 상기 반응부 상부에서 하부 방향으로 유입되고, 상기 미세기포는 상기 반응부 하부에서 상부로 유입되어 상기 반응부 내의 유동층 반응영역에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 충돌하여 열-수력학 반응을 하는 것인 금속 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체 액적은 상기 아연 전구체 100 mol에 대하여 상기 주석 전구체 0.01 ~ 10 mol을 포함하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 전구체 액적은 아연 전구체 1 중량부에 대하여 용매 1 ~ 100 중량부를 더 포함하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 6

제1항, 제3항 내지 제5항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

하기 관계식 1을 만족하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

[관계식 1]

$$0.001 \leq U_{MB}/U_C \leq 1$$

(상기 관계식 1에서, U_{MB} 는 미세기포의 유속이며, U_C 는 전구체 액적의 유속이다.)

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자 및 이를 연속적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 아연 산화물(Zinc oxide)은 반도체 채널 재료로 가장 많이 연구되고 있는 재료 중 하나로, ZnO, InZnO, ZnSnO, InGaZnO, ZnGaSnO 등이 있다. 이중 산화아연(ZnO)은 광학적, 전기적 특성이 뛰어나며 가격이 저렴할 뿐만 아니라 독성이 없는 물질로서, 다양한 분야에서 연구 및 사용되고 있다. 예컨대 산화아연은 광 볼타 셀, 디스플레이 물질, 박막 트랜지스터(Thin film transistor, TFT) 등의 재료뿐만 아니라 광소자, 감지소자, 압전소자 등으로도 광범위하게 사용된다.

[0004] 아연 산화물은 졸-겔법, 화학증기 증착법, 스퍼터링법, 분무열분해법, 수열합성법, 공동침전법 등의 방법으로 합성된다. 그러나 이러한 방법들에 의해 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자는 입자의 조성 및 크기가 균일하지 못하고 이들을 제어하는 것은 더욱 어렵다.

[0005] 뿐만 아니라 상기 방법은 소규모의 비연속적인 실험실적 제조 방법으로서, 대량 생산을 위한 규모의 증대 자체도 어려울뿐더러, 규모를 조금만 증대시켜도 입자의 조성 및 크기의 균일성이 무너지고, 제어가 불가능한 한계가 존재한다.

[0006] 또한 상기 방법들은 제조 과정에서 생성된 불순물이나 부산물들을 제거하기 위한 별도의 소결 등의 후처리 과정이 수반되므로, 공정이 복잡하고 입자의 순도가 떨어지는 단점이 있다.

[0007] 예컨대 일본공개특허 JP2009-173469A에는 분무열분해법을 이용하여 금속 산화물 입자를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 연속적인 입자의 합성이 어려워 대량 생산에 적합하지 않다. 구체적으로, 반응 시 금속 전구체의 농도, 접촉강도, 공정의 반응시간 및 유속 등의 조절 인자를 제어하기가 까다로워 연속적으로 입자를 합성하기 어렵고, 규모의 증대도 어렵다. 또한 별도의 공정인 소성 등의 후처리 공정이 수반되므로 입자의 조성 및 크기가 불균일하고 순도도 떨어지는 문제가 존재한다.

[0008] 상술한 바와 같이, 종래까지는 아연 산화물 입자를 공업적으로 대규모 공정으로 제조하기 위한 설비 및 시스템은 아직까지 전무한 상태이다. 따라서 생산효율 및 공정효율이 심하게 떨어져 대량생산에 적합하지 않아 연구 정도로 밖에 활용이 불가능한 한계를 극복할 수 있는 입자의 제조 방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본공개특허 JP2009-173469A (2009.08.06)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 전기화학적 특성, 흡수과장 등의 광학적 특성 및 표면학적 특성이 현저히 향상된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한 본 발명의 목적은 상기 입자를 연속적인 공정으로 제조할 수 있음에 따라, 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산효율 및 공정효율을 가지는 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 금속 산화물 입자의 제조 방법은 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 이중 원소의 금속 이온이 도핑된 금속 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 일 예에 따른 본 발명의 금속 산화물 입자의 제조 방법은 아연 전구체 및 주석 전구체를 포함하는 금속

전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 구체적일 일 예로, 상기 제조 방법은 s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계, s2) 상기 미세기포가 상기 반응부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및 s3) 상기 반응부에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 접촉하고 열반응하는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 바람직한 일 예에 있어서, 상기 열반응은 상기 금속 전구체 액적이 상기 반응부 상부에서 하부 방향으로 유입되고, 상기 미세기포가 상기 반응부 하부에서 상부로 유입되어 상기 반응부 내의 유동층 반응 영역에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 충돌하여 열반응하는 것일 수 있다. 이때 상기 열반응은 금속 전구체 액적과 미세기포가 충돌하고 접촉하여 유동영역이 형성된 상태에서의 반응을 의미할 수 있다.

[0018] 본 발명의 바람직한 일 예에 있어서, 상기 제조 방법은 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다. 이때 하기 관계식 1에서, U_{MB} 는 미세기포의 유속을 의미하며, U_c 는 전구체 액적의 유속을 의미한다.

[0019] [관계식 1]

[0020]
$$0.001 \leq U_{MB}/U_c \leq 1$$

[0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속 전구체 액적은 상기 아연 전구체(아연 이온) 100 mol에 대하여 상기 주석 전구체(주석 이온) 0.01 ~ 10 mol을 포함할 수 있으며, 아연 전구체 1 중량부에 대하여 용매 1 ~ 100 중량부를 더 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 열반응은 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉 및 충돌하여 유동화되는 열-수력학적 반응(Pyrohydrodynamic reaction)일 수 있다.

[0023] 또한 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자는 입자의 밴드갭 에너지가 감소됨에 따라 전기화학적 특성 및 흡수 파장 등의 광학적 특성이 현저히 향상되며, 입자의 비표면적 등의 표면학적 특성이 향상되고, 결정성 및 순도가 극히 우수한 효과가 있다.

[0026] 또한 본 발명의 제조 방법은 상기 입자를 연속적인 공정으로 제조할 수 있음에 따라, 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산효율 및 공정효율을 가지는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 통해 관찰한 이미지이다.

도 2 및 도 3은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자를 X-선 회절분석법(X-ray diffraction)을 통해 측정된 XRD 패턴 그래프이다.

도 4는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자를 X-선 회절분석법(X-ray diffraction)을 통해 측정된 데이터를 기반으로 Scherrer식으로 결정 크기를 계산하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자를 확산반사분광법(Diffuse reflectance spectroscopy, DRS)을 통해 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

또한 도 1 내지 도 5에서, a는 비교예 1에 따라 제조된 입자에 해당하며, b는 실시예 1에 따라 제조된 입자에 해당하며, c는 실시예 2에 따라 제조된 입자에 해당하며, d는 실시예 3에 따라 제조된 입자에 해당하며, e는 실시예 4에 따라 제조된 입자에 해당한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자 및 이의 연속 제조 방법을 상세히 설명한다.

- [0030] 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0031] 또한 본 명세서에 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [0033] 본 출원인은 입자의 표면학적 특성, 발광학적 특성 및 전기화학적 특성 등의 다양한 특성이 우수한 아연 산화물 입자를 제조함에도, 이를 대규모의 공정에 실질적으로 적용할 수 있는 방법을 심히 연구한 결과, 미세기포를 이용하여 반응물의 반응 체류시간을 극대화함은 물론, 반응조건의 조절이 용이하고 연속적인 흐름(Flow) 공정으로 운전할 수 있는 대량생산에 적합한 입자의 제조 방법을 제공하는 것에 그 의의가 있다.
- [0035] 본 발명의 금속 산화물 입자의 제조 방법은 아연 전구체 및 주석 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 합성되는 금속 산화물 입자는 금속 전구체와 미세기포에 의해 형성되는 유동층 반응영역에서 금속 전구체가 유동 상태로 존재함에 따라 열-수력학적 반응에 의해 합성된다.
- [0037] 즉, 미세기포에 의해 유동층 반응영역이 형성됨으로써, 금속 전구체가 유동 상태로 존재하여 반응 과정에서의 체류시간이 특히 현저히 증가되는 열-수력학적 반응에 의해 입자의 밴드갭 에너지, 전기전도도 등의 전기화학적 특성, 발광학적 특성 및 표면학적 특성이 현저히 향상될 수 있다.
- [0038] 또한 반응 과정에서 미세기포에 의해 아연 산화물(산화아연) 입자의 격자 구조에 미세한 변화가 발생하여 아연 입자에 주석 이온이 안정적이며 균질하게 도핑될 수 있다. 상세하게, 입자의 산화아연 결정격자에서 아연 이온 위치에 주석 이온이 치환되어 도핑됨에도, 미세기포에 의한 유동 상태에서 열-수력학적 합성 반응이 진행됨에 따라 산화아연 결정격자의 기본구조가 안정적으로 유지될 수 있고 균질하게 도핑될 수 있는 효과가 있다.
- [0039] 이와 함께 금속 전구체는 혼합 유체 상태에서 접촉되는 미세기포에 의해 열에너지가 효과적으로 전달되므로, 금속 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적 및 미세기포의 유속비에 의해 입자의 결정크기, 입자크기, 흡수 파장(밴드갭 에너지) 등의 합성되는 입자의 특성이 극히 정밀하게 제어될 수 있는 효과가 있다.
- [0040] 상기 유동층 반응영역은 아연 전구체 및 주석 전구체가 미세기포에 의해 유동 상태로 존재하는 광범위한 유동장이 형성되는 유동층 반응영역을 의미한다. 상기 반응영역에서 전구체들은 미세기포와 접촉, 충돌, 반발 등이 연속적으로 무작위로 일어날 수 있다. 즉, 미세기포가 반응에 직접적으로 영향을 주어 이온간 미세 반응 효율과 영역이 증대될 수 있다. 따라서 미세기포에 의해 형성되는 상기 유동층 반응영역에서 각 전구체들이 미세기포와 접촉 및 충돌하면서 반응이 진행되어 상승한 효과들이 나타난다.
- [0041] 진술한 바와 같이 미세기포에 의해 유동화되어 제조되는 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자는 밴드갭 에너지가 낮아 가시광선 영역의 파장까지도 흡수할 수 있는 특성을 가질 수 있다. 또한 상기 입자는 도 1에서와 같이 비표면적이 우수한 입자일 수 있을 뿐만 아니라 발광학적 특성 및 전기전도도 등의 전기화학적 특성이 우수할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 구체적인 일 예로, 상기 제조 방법은 s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계, s2) 상기 미세기포가 상기 반응부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및 s3) 상기 반응부에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 접촉하고 열반응하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0043] 특히 바람직한 일 예에 있어서, 상기 제조 방법은 s1) 아연 전구체 및 주석 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적이 반응부 상부에서 하부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계, s2) 미세기포가 상기 반응부 하부에서 상부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및 s3) 상기 반응부 내의 유동층 반응영역에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 접촉 및 충돌하여 열반응함으로써 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0044] 즉, 상기 열반응, 구체적으로 열-수력학적 반응은 상기 금속 전구체 액적이 상기 반응부 상부에서 하부 방향으로 유입되고, 상기 미세기포가 상기 반응부 하부에서 상부로 유입되어 상기 반응부 내의 유동층 반응영역에서 상기 금속 전구체 액적이 상기 미세기포에 의해 유동화되어 접촉 및 충돌함으로써 열반응이 진행될 수 있다.
- [0045] 상세하게, 금속 전구체 액적은 반응부 상부에서 하부 방향으로 분사될 수 있으며, 미세기포는 반응부

하부에서 상부 방향으로 분사될 수 있다. 반응부 상부에서 하부로 유입되는 금속 전구체 액적과 반응부 하부에서 상부로 유입되는 미세기포에 의해 향류(count-current) 흐름이 발생하여 유동화됨에 따라 반응시간과 합성되는 입자에 가해지는 미세전단응력이 현저히 증가할 수 있다. 이에 따라 금속 전구체 액적과 미세기포가 유동층 반응영역에서 보다 효과적으로 접촉(충돌) 및 반응하여 상술한 효과가 보다 향상될 수 있다. 이와 함께 반응 과정에서 금속 전구체 및 미세기포의 반응 체류 시간이 증가함에도 불순물에 의한 순도의 저하가 발생하지 않는 효과가 있다.

[0046] 상기 제조 방법은 금속 전구체와 미세기포의 유속 또는 이들의 유속비에 따라 상술한 효과가 더욱 향상될 수 있다. 즉, 상기 유속비는 상기 효과들을 가져오는 중요한 변수일 수 있으며, 상기 효과가 나타날 수 있는 정도라면 용이하게 조절될 수 있으므로 크게 제한되지 않는다.

[0047] 이에 따라 본 발명의 보다 바람직한 일 예로, 상기 유속비는 하기 관계식 1로 표현되는 식을 만족할 수 있다. 하기 관계식 1에서, U_{MB} 는 미세기포의 유속을 의미하며, U_C 는 전구체 액적의 유속을 의미한다.

[0048] 상세하게, 상기 유속비는 하기 관계식 1, 바람직하게는 하기 관계식 2, 보다 바람직하게는 하기 관계식 3으로 표기되는 것일 수 있다. 하기 관계식 1, 2 또는 3에서, U_{MB} 는 미세기포의 유속을 의미하며, U_C 는 전구체 액적의 유속을 의미한다.

[0049] [관계식 1]

[0050] $0.001 \leq U_{MB}/U_C \leq 1$

[0051] [관계식 2]

[0052] $0.01 \leq U_{MB}/U_C \leq 0.7$

[0053] [관계식 3]

[0054] $0.05 \leq U_{MB}/U_C \leq 0.5$

[0055] 실질적인 일 예로, 상기 유속비(U_{MB}/U_C)가 0.7를 초과할 경우, 제조 공정 효율이 현저히 저하될 수 있으며, 상기 유속비가 1을 초과하는 경우, 입자의 연속적인 생산이 어려울 수 있으므로, 별도의 공정으로 전환하여야 한다.

[0056] 상기 관계식 1, 2 또는 3을 만족할 경우, 제조되는 입자는 각 금속 전구체들이 미세기포에 의해 유동장이 형성되는 유동층 반응영역에서 유동 상태로 존재하는 동시에 보다 정밀한 화학양론적비로 합성될 수 있다. 따라서 결정성 및 순도가 극히 우수한 입자가 합성될 수 있다. 상기 반응영역에서는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응함으로써, 유동화된 상태에서 열에너지에 의해 열-수력학적 반응을 하여 입자가 합성된다. 이때 열반응이 일어나는 반응부 내부에서는 반응부 벽면에서부터 내부로 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하는 혼합 유체 상태에서 열에너지가 보다 효과적으로 전달되므로, 보다 안정적으로 결정이 성장하며, 결정크기, 입자의 크기가 극히 정밀하게 제어될 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체 액적은 금속 전구체 용액 및/또는 기체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 금속 전구체 액적(droplet)은 기체(bubble)와 혼합된 상태로 존재하는 혼합물을 의미할 수 있다. 이때 금속 전구체 용액은 표면장력에 의해 구형으로 존재할 수 있다. 이러한 금속 전구체 액적은 금속 전구체 용액과 기체를 혼합하고 초음파 진동이 인가되는 등의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0058] 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 및 용매를 포함할 수 있으며, 이의 혼합비는 금속 전구체가 용매 상에 용해되어 분무될 정도면 자유롭게 조절 가능하다. 예컨대 금속 전구체 액적은 아연 전구체 1 중량부에 대하여 용매 1 ~ 100, 구체적으로는 5 ~ 50 중량부 범위일 수 있다.

[0059] 상기 금속 전구체는 아연 전구체 및 주석 전구체를 포함할 수 있다. 아연 전구체는 아연 이온을 낼 수 있는 아연 원소를 포함하는 것을 의미할 수 있으며, 예컨대 아연의 염화물, 아연의 질화물, 아연의 초산염, 아연의 수화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 주석 전구체는 주석 이온을 낼 수 있는 주석 원소를 포함하는 것을 의미할 수 있으며, 예컨대 주석의 염화물, 주석의 질화물, 주석의 수화물 주석의 초산염, 주석의 황산화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적이며 실질적인 일 예로, 아연 전구체는 $Zn(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 등일 수 있으며, 주석 전구

체는 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 동일 수 있다.

[0060] 상기 아연 전구체 및 상기 주석 전구체의 혼합비는 아연 산화물 입자를 기본 격자구조로 하여 주석 이온이 도핑되는 이중원소의 이온이 도핑된 아연 산화물 입자가 제조될 수 있을 정도라면 자유롭게 조절될 수 있다.

[0061] 바람직한 일 예로, 상기 혼합비는 아연 전구체(아연 이온) 100 mol에 대하여 주석 전구체(주석 이온) 0.01 ~ 10 mol 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 입자의 비표면적이 향상될 수 있으며, 밴드갭 에너지가 감소하여 가시광선 영역의 파장까지 흡수할 수 있다. 또한 상기 범위 내에서 주석 전구체의 물비가 증가될 경우, 입자의 비표면적이 보다 향상될 수 있으며, 밴드갭 에너지가 보다 감소할 수 있다. 상기 혼합비는 각 해당하는 금속 원소의 이온의 몰비로서 각 전구체는 당량에 의해 조정될 수 있다.

[0062] 상기 용매는 금속 전구체와 부반응하지 않고, 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 무방하다. 예컨대 물 및 탄소수 1 ~ 5의 알코올 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등이 있다.

[0063] 본 발명의 일 예에 있어서, 미세기포는 용액 내부에 기체가 담긴 구형의 방울을 포함하는 상태로 존재하는 혼합물을 의미할 수 있다. 상세하게, 미세기포는 용액과 기체가 혼합되어 기포(Bubble) 상태로 존재하는 기포 혼합물을 의미할 수 있다. 이때 용액이 기체를 감싸는 다수의 방울(Droplet)을 포함하는 기포 혼합물을 의미할 수 있으며, 상기 방울은 표면장력에 의해 구형으로 존재할 수 있다. 상기 용액 및 상기 기체는 금속 전구체와 부반응하지 않는 것이라면 무방하며, 예컨대 각각 물 및 산소 등을 들 수 있다. 이러한 미세기포는 용액과 기체가 혼합되고 초음파 진동에 의해 제조될 수 있다. 실질적인 일 예로, 상기 기체로서 일반적인 공기를 사용하는 것이 비용적인 측면에서 바람직할 뿐만 아니라, 공기의 성분인 산소가 금속 전구체와 반응하는 측면에서 바람직하다.

[0064] 상기 미세기포의 평균직경은 미세기포가 금속 전구체와 접촉하여 반응에 도움을 줄 수 있을 정도라면 제한되지 않는다. 예컨대 10 ~ 1,000 μm , 구체적으로는 50 ~ 500 μm 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 미세기포와 금속 전구체 액적의 접촉을 효과적으로 유도할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 예에 따른 상기 제조 방법은 금속 전구체 액적 또는 미세기포를 반응부로 운반시키기 위한 캐리어 가스가 사용될 수 있으며, 금속 전구체와 부반응하지 않는 기체라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예컨대 캐리어 가스로 산소, 질소 등의 기체를 들 수 있다. 일 예로, 산소를 포함하는 기체를 사용할 경우, 상기 산소가 반응부 내의 유동층 반응영역에서 반응에 참여할 수 있으므로, 합성 반응을 효과적으로 유도할 수 있다. 실질적인 일 예로, 비용적 측면에서 용이한 일반적인 공기를 캐리어 가스로 사용할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 예에 있어서, 열반응(열-수력학적 반응) 온도는 각 금속 전구체들이 산소와 함께 반응하여 금속 산화물 입자로 합성될 수 있는 온도라면 자유롭게 조절될 수 있다. 예컨대 상기 온도는 500 ~ 2,000K 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 상기 온도의 변화에 따라 합성되는 입자의 비표면적, 입도크기, 결정성, 결정입도, 기공크기, 발광학적 특성, 전기화학적 특성 등을 보다 정밀하게 조절할 수 있다.

[0067] 따라서 상술한 제조 방법을 통해 주석 이온이 도핑된 아연 산화물(ZnO) 입자를 제공할 수 있다. 상기 입자의 평균크기 및 평균결정크기는 상술한 변수들에 따라 조절될 수 있으므로 제한되지 않는다. 예컨대 입자의 평균크기는 500 ~ 3,000 nm 범위일 수 있으며 입자의 평균결정크기는 30 ~ 70 nm일 수 있다.

[0069] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0071] 질산아연 수화물(Zinc nitrate hexahydrate, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(Aldrich, 98%) 및 틴(IV) 클로라이드 펜타하이드레이트(Tin(IV) chloride pentahydrate)(Aldrich, 98%)가 99.9 : 0.1 몰비로 혼합된 금속 전구체가 0.4 mol/l 농도로 함유된 수용액이 1.7 MHz의 진동수로 초음파분무기(ultrasonic atomizer, Htech Green Tech.)에 의해 액적화된 금속 전구체 액적이 반응부에 연속적으로 유입 및 분사되도록 하였다. 이때 상기 금속 전구체 액적은 유량계와 필터를 통과한 압축공기에 의해 반응부 상부에서 반응부 내부로 이송되도록 하였다.

[0072] 이와 동시에, 공기와 증류수가 혼합되어 초음파에 의해 200 μm 이하 크기의 미세기포를 포함하는 기포 혼합물이 반응부 하부에서 반응부 내부로 연속적으로 유입 및 분사되어 반응부 상부로부터 유입되는 상기 금속

전구체 액적과 연속적으로 접촉 및 열-수력학적 반응을 하도록 하여 주석 이온이 도핑된 산화아연 입자를 합성하였다. 이때 반응부 내에서 합성되는 입자는 필터/포집부로 연속적으로 이송되어 포집되도록 하였다.

[0073] 상기 반응부는 지름이 0.03 m이며 높이가 1.20 m인 석영관(Quartz tube)이 구비된 것이며, 반응부의 온도는 수직로(Vertical furnace)의 온도조절기를 이용하여 1073K으로 유지되었다.

[0074] 이러한 액적과 미세 기포의 향류흐름 스트림을 갖는 액적/기포 유동반응시스템으로 주석 이온이 도핑된 산화아연 입자를 합성하였다. 금속 전구체 액적 스트림의 유속(U_c)은 6 ℓ/min 로 유지되도록 하였으며, 미세기포 스트림의 유속(U_{MB})을 0.4 ℓ/min 로 유지되도록 수행하였다.

[0075] 또한 미세기포 스트림의 각 유속에 따라 합성되는 주석 이온이 도핑된 산화아연 입자의 표면학적 특성, 구조 안정성, 도핑 안정성, 결정 크기, 파장에 따른 흡수 강도 등을 측정하였다.

실시예 2

[0076] 실시예 1에서 질산아연 수화물 및 염화주석 수화물의 몰비를 99.8 : 0.2 몰비로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

실시예 3

[0077] 실시예 1에서 질산아연 수화물 및 염화주석 수화물의 몰비를 99.7 : 0.3 몰비로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

실시예 4

[0078] 실시예 1에서 질산아연 수화물 및 염화주석 수화물의 몰비를 99.6 : 0.4 몰비로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

실시예 5

[0079] 실시예 1에서 미세기포 스트림의 유속(U_{MB})을 조절변수로 각각 0.2, 0.6, 1.0 ℓ/min 로 유지되도록 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 각각 수행하였다.

[0080] [비교예 1]

[0081] 실시예 1에서 염화주석 수화물을 사용하지 않을 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0082] [비교예 2]

[0083] 실시예 1에서 미세기포를 금속 전구체 액적에 접촉시키지 않고(미세기포 스트림의 유속 0 ℓ/min) 금속 전구체 액적만을 공기 중의 산소와 함께 그대로 열반응시켜 입자를 합성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0085] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 통해 관찰한 이미지이다. 이로부터 주석 전구체(주석 이온)의 함량이 증가함에 따라표면굴곡 및 비표면적이 현저히 증가함을 알 수 있다.

[0086] 도 2 및 도 3은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자를 X-선 회절분석법(X-ray diffraction)를 통해 측정한 XRD 패턴 그래프이다. 이로부터 불순물이 거의 없는 고순도의 산화아연 입자가 합성됨을 알 수 있다.

[0087] 도 3은 도 2에 도시된 주 피크를 확대하여 도시한 그래프이다. 이로부터 도핑되는 주석 이온의 농도가 증가될수록 주 피크의 중심은 회절 각이 작은 왼쪽으로 약간 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 산화아연 입자에 주석 이온이 도핑되어 나타나는 현상으로, 크기가 0.069 nm인 주석 이온(Sn^{4+})이 크기가 0.074 nm인 아연 이온(Zn^{2+})의 결정격자에 끼어들어 치환됨으로써, 산화아연 결정격자에 부분적인 뒤틀림 현상이 발생하는 것으로 해석된다.

[0088] 도 4는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자를 X-선 회절분석법(X-ray diffraction)를 통해 측정된 데이터를 기반으로 Scherrer식으로 결정 크기를 계산하여 그

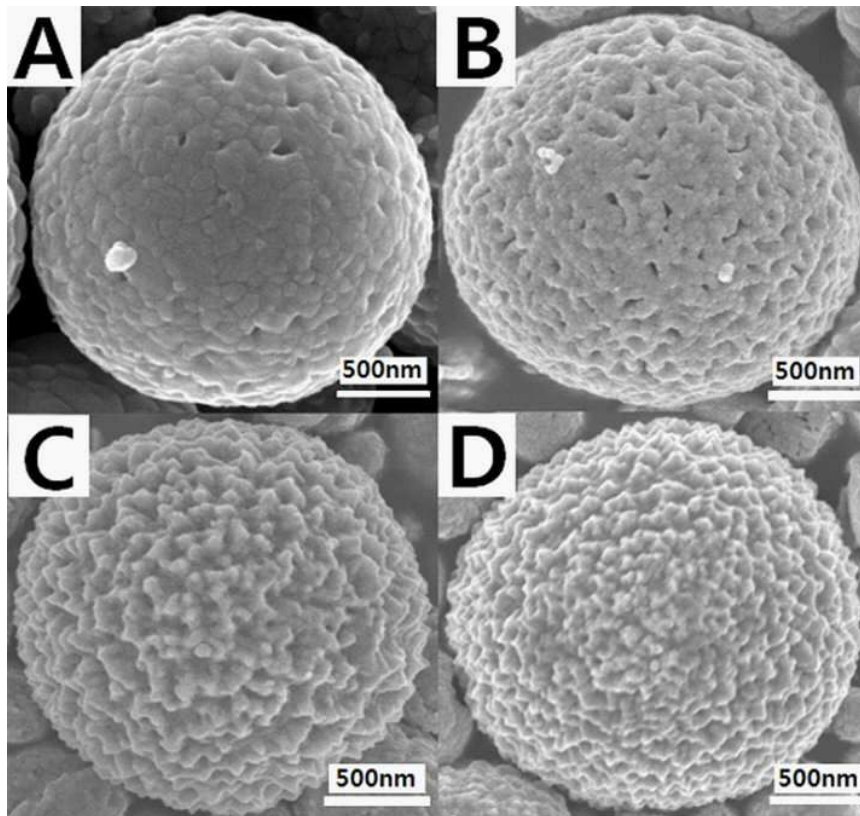
결과를 나타낸 그래프이다. 이로부터 산화아연 입자의 결정크기는 도핑된 주석 이온의 양이 증가함에 따라 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 산화아연에 도핑된 주석 이온이 산화아연 결정격자에 불순물로 작용하여 산화아연 결정의 성장을 저해함에 따라 결정크기가 감소하는 것으로 해석될 수 있다.

[0089] 도 5는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 이온이 도핑된 아연 산화물 입자를 확산반사분광법(Diffuse reflectance spectroscopy, DRS)을 통해 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다. 이로부터 도핑된 주석 이온의 농도가 증가할수록 DRS곡선은 점점 더 파장이 긴 가시광선 영역으로 확장되는 것을 알 수 있다. 이는 산화아연 입자의 밴드갭 내부에 주석 이온의 밴드 에너지가 형성되어 산화아연 입자의 밴드갭 구조를 변화시켜 결과적으로 밴드갭 에너지를 감소시키는 것으로 해석될 수 있다.

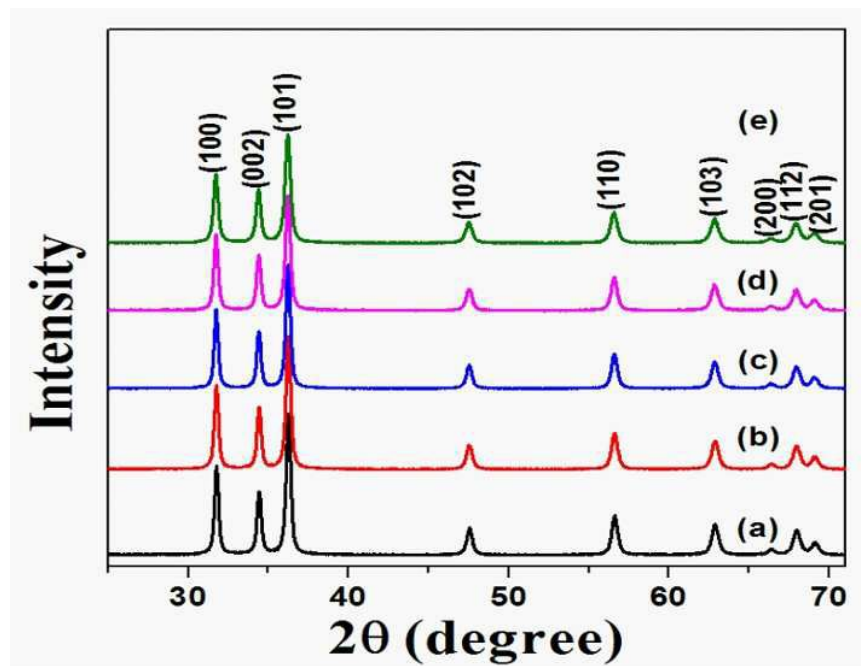
[0090] 특히 미세기포 자체를 사용하지 않은 비교예 2의 경우, 전구체 혼합물의 흐름 유량이 많아 전구체들과 산소가 반응하는 시간이 매우 짧음으로써, 연속적으로 안정적인 금속 산화물 입자의 합성이 어려웠다. 반면, 실시예 1 및 실시예 5로부터, 미세기포의 유속이 증가할수록 합성되는 입자의 표면학적 특성, 광학적 특성, 전기화학적 특성 등의 다양한 특성이 모두 현저히 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

도면

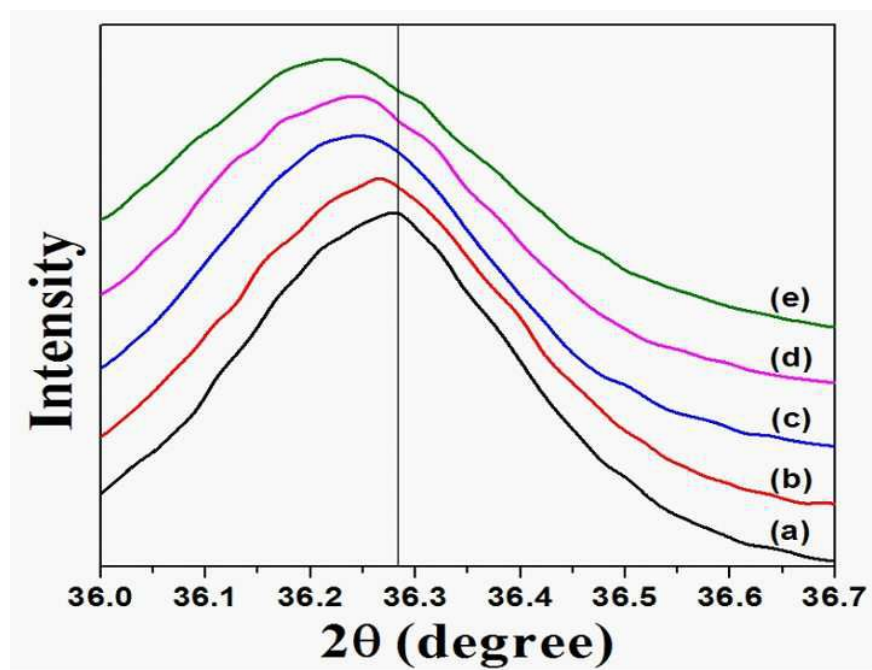
도면1



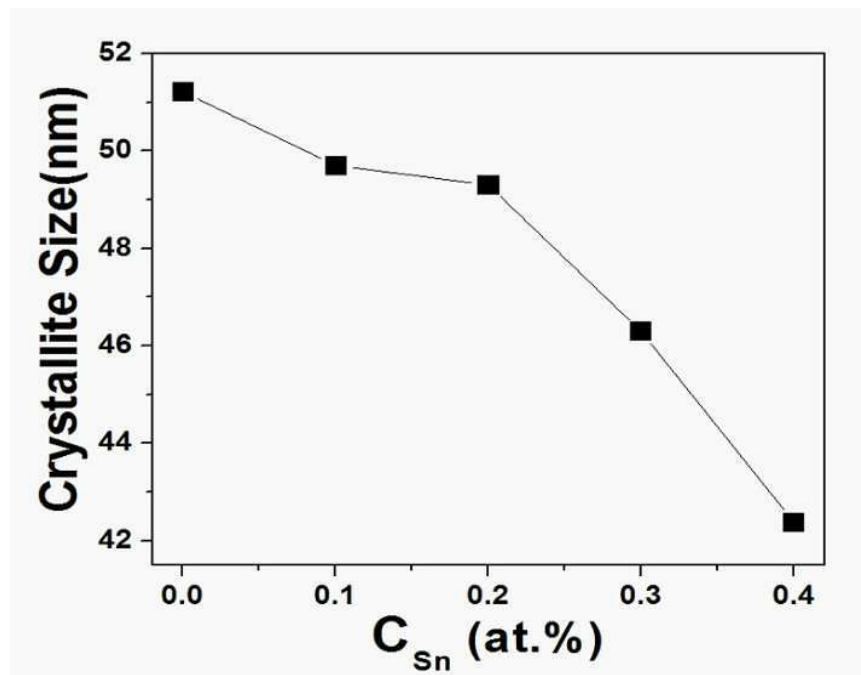
도면2



도면3



도면4



도면5

