Sb/SnO_2 초미립자의 제조와 특성에 관한 연구

주동운, 김선근, 이명진*
중앙대학교 공과대학 화학공학과
(주) 대주정밀화학*

Preparation of Sb/SnO_2 ultrafine particles and their characteristics

Dong-Un Ju, Sun-Geon Kim, Myong-Jin Lee*
Department of Chemical Engineering, Chung Ang University
Daejoo Fine Chemicals Co., LTD.*

1. 서 론

최근 들어 전자소자 또는 전자기기 및 클린룸등에서 대전방지재료, 전자파차폐재료등의 용도가 증가함에 따라 투명 도전성 미립자의 필요성이 증대되고 있다. 높은 전도성의 미립자에는 은, 구리, 니켈 등이 사용되나 전자파 차폐용이나 대전 방지용에는 카본블랙과 SnO_2 또는 In_2O_3등의 산화물 등으로 된 미립자가 쓰인다. 특히 후자인 산화물 미립자들은 투명성이 요구되는 제품들에 특히 용도가 크며, 산화물 미립자 가운데서도 값이 적정하고, 안정성이나 독성이 없는 SnO_2가 많이 쓰이고 있다. 이 때의 전기저항을 더욱 낮추기 위해 SnO_2의 결정에 Sb로 doping시킨 것이 사용된다. 구체적인 용도를 살펴보면 전극재료, display 소자 및 화면, 에너지 절약 창, 센서, 그리고 촉매 등에 많이 사용된다. 이 들 입자는 투명성의 유지를 위하여 입자의 크기는 가시광선의 파장보다 작은 초미립자의 크기, 즉 직경 0.2 μm이하가 되어야 하고, 또 이들이 응집되지 않고 분산되어 있어야 한다. 또 제조된 입자는 원료물질 속에 든 불순물질(예: chloride)을 사전 제거하여 이에 따른 흐림 현상이 방지되어야 한다.

따라서 이 연구에서는 투명한 도전 재료로서 Sb/SnO_2 미립자를 액상에서 제조하고, 세척 회수, 소성하는 동안 각 공정의 주요 변수들이 최종 제조 입자의 물성에 미치는 효과를 살피는 데 있다. 여기서 제조 입자의 물성이라 하면 입도, 화학조성, 결정상태, 전도성, 그리고 입자의 분산성 등이 될 것이다.

2. 실 험

$SnCl_4$를 알코올에 녹여 40 wt.%로 만들고 이에 $SnCl_4$에 대한 $SbCl_3$의 질량비를 0 ~ 25 %까지 첨가한 용액 45 ml를, 물이 390 g 들어 있는 플라스크에 0.15 ml/min의 속도로 약 4시간 가한다. 얻어진 입자를 증류수로 여러 차례 세척, 건조하여 건조 입자를 만들고, 이를 소성하여 결정입자를 얻는다. 반응 상의 주요 변수로는 $SbCl_3$의 함량, $SnCl_4$ 용액의 첨가속도, 반응온도 등이었으며, 이에 따라, 입도의 분포, 화학조성의 변화 등이 검토되었다. 세척에 있어서는 세척 진행에 따른 여액의 pH 등이 검토되었다. 그리고 소성에 있어서는 소성시간, 소성 온도, 소성 분위기, 즉 질소 분위기 (비산화성) 또는 공기 분위기 (산화성)을 변수로 두고 입자의 형태, 화학조성, 입자의 전도성 등의 변화를 살펴보았다. 또 소성이 끝난 입자 8.5 g을 물 또는 암모니아 수에 넣고 해교시키면서 이차 입자의 크기 변화를 살펴 분산상태를 점검하였다. 그리고 생성 입자로 이루어진 sol의 상태에서 slide glass에 dip coating을 행하고 이를 소성함으로

써, 얻어지는 도막의 전도성과 투명도 및 haze를 측정하여 보았다.

사용된 기기는 일·이차 입자의 크기 측정에 TEM, SEM, BET, 또는 laser 입도분석기, 화학분석에는 FT-IR, ICP 등을 이용하였고, 전도성의 측정에는 4-point probe, 투명성에는 UV-visible을 이용하였다.

3. 결 과 및 검 토

제조된 일차입자의 크기는 TEM 상으로 5 nm인 것으로 나타났으나 LPA로는 측정하기 어려웠다. 이는 상당히 응집된 상태에서 이차입자로 존재하는 것으로 보인다. 일차입자의 크기는 반응 상의 변수, 즉 온도, 첨가속도, Sb 함량 등의 변화 요인에 거의 무관한 것으로 나타났으며 이에 따른 이차입자의 크기 변화도 발견하기 힘들었다. 소성한 후 물 또는 암모니아 수에 분산시켜 해교상황을 살펴본 결과, 처음에는 bimodal 분포가 뚜렷이 나타났으나 점차 unimode로 변화하는 추세가 뚜렷하였으며 시간이 지남에 따라 해교에 의해 한 이차 입자의 평균 크기의 감소도 관찰할 수 있었다. 세척할 때 여액의 pH는 200 ml 증류수로 5번 이상 헹구었을 때 원래 증류수의 pH가 나타났다. 이는 잔류 염소이온의 제거가 쉽지 않음을 보여준다. 제조된 입자의 Sb/Sn의 비는 원 용액의 그 비를 거의 유지하고 있는 것으로 보인다. 소성에 의한 뚜렷한 Sb의 증발은 관찰되지 않았다. 소성 후에도 입자는 잔류 염소를 0.7 ~ 0.8 atom %를 가지고 있었다.

XRD pattern을 살펴보면 소성시간에 따라 초기에는 입자의 결정성은 뚜렷이 차가 났다. 그러나 20분이 지난 이후에는 더 이상의 결정 성장을 볼 수 없었다. 소성 온도에 따라 결정 성장이 뚜렷이 진행되었다. Sb의 첨가는 XRD의 peak를 넓게 하였다. 그러나 Sb_2O_3의 결정 peak가 나타나지 않아 이전의 연구자들이 결론을 맺은 것처럼 Sb가 독자적인 결정상태로 존재하지 않고 SnO_2의 결정 사이에 끼여드는 것으로 판단된다. Scherrer의 식에서 구한 결정입자의 크기는 2 ~ 3 nm근처인 것으로 나타난다. 질소 분위기에서 소성하면 공기분위기보다 결정의 peak가 크지 않고 그 너비가 약간 넓어지는 것으로 보인다. 이는 산소 분위기에서 SnO_2로의 산화물이 완성될 수 있으나 질소 분위기에서는 완전 산화물의 stoichiometry에서 약간 벗어난 것으로 생각된다. FT-IR의 결과를 살펴보면 건조만 된 상태의 입자에는 상당한 OH기의 존재를 2900~3500 cm^{-1}에 이르는 광범위한 peak를 발견할 수 있었으나 소성에 의해 단시간 내에 없어졌다. 700 ~ 1000 cm^{-1} 부근에서 SnO_2에 해당하는 몇 개의 peak가 관찰되었다. 그러나 3900 cm^{-1} 근처에서 Sb없는 순수 SnO_2 입자에서만 peak가 발견됨을 보여주었다. 그 이유는 현재 조사 중이다.

소성 입자의 전기 비저항은 용액의 $SbCl_3/SnCl_4$의 비가 10 wt.%에 이르기까지는 꾸준히 감소하였으나 그 이상이 되면 큰 효과가 없었으며 오히려 약간 증가하는 추세를 보여 주었다.

4. 결 론

$SnCl_4$의 가수분해에 의해 5 nm 정도의 일차입자가 응집된 0.2 ㎛ 이하인 초미립자를 얻었으며, 해교에 의해 bimodal이 없어져 크기가 비교적 고른 이차입자를 얻을 수 있었다. 세척 건조된 입자는 소성에 의해 잔류 OH가 곧 없어지고 입자의 결정화가 진행되어 전도도가 높아졌다. Sb의 첨가로 결정 peak는 약간 넓어지나 전도도는 크게 좋아졌다. 질소 분위기는 산소결핍을 보여 주어 Sb없

이 전도성을 띠게 할 가능성을 보여 주었다. 그러나 잔류 염소의 효과적인 제거와 초미립자의 회수방법의 개발에 더많은 노력이 필요할 것으로 본다.

Fig.1 SEM micrograph of sintered Sb · SnO_2 particles

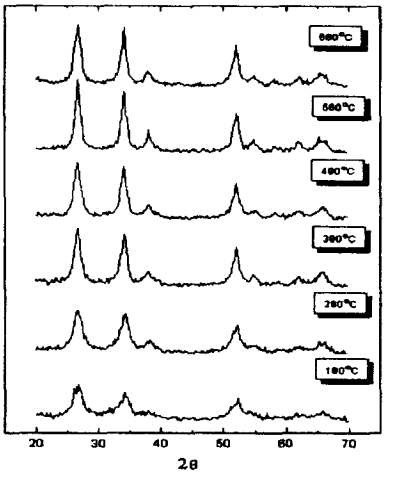
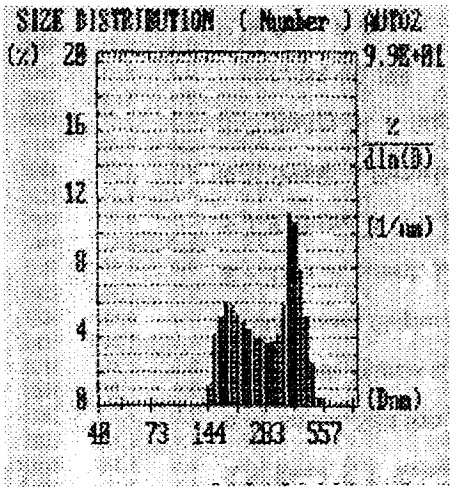
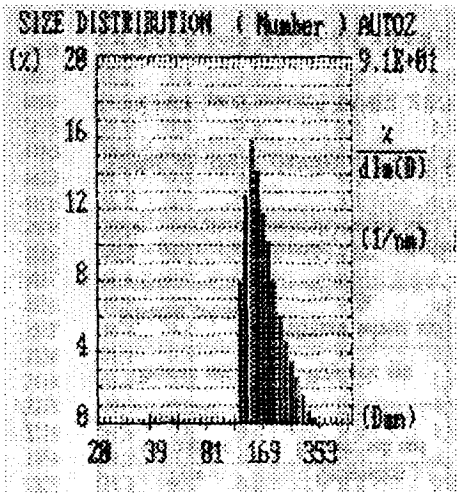


Fig. 2 XRD patterns of the particles sintered at different temperatures



(a)



(b)

Fig. 3 Variation in particle size distribution curves during peptization
(a) at the beginning of peptization (b) 160-hr peptization

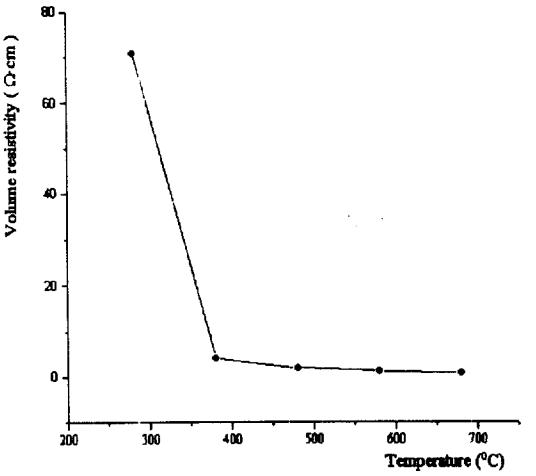


Fig.4 Volume resistivities of the particles sintered at different temperatures

5. 인용문헌

1.編輯部,機能材料,12,5,59(1992)
2.佐藤護郎등, 일본공개공보 87-187188
3.寺田郁太등, 일본공개공보 92-8774
4.吉住素彦, ヤラミツクス, 18,869,1983
5.上村隆三, 일본공개공보, 93-24887
6.P.C. Reist, Aerosol Science and Technology, 2nd ed.,McGraw-Hill, New York, 1993
7.G.D. Parfitt ed., Dispersion of Powders in Liquids, Polymer Materials and Technology, vol 15, Applied Science Publ., London, 1985
8.R.D.Nelson,Jr., Dispersing Powders in Liquids, Elsevier, Amsterdam, 1988
9.今井丈夫, 機能性コ-テインク, 日刊工業新聞社, 1986
10.Y.Sugahara et.al., J. of Non-Crystalline Solids, 147&148, 24, 1992
11.S.Frieberg el.al., J. of Non-Crystalline Solids, 147&148, 30, 1992