

Sn 산화물 나노입자 형성에 미치는 대류 가스의 영향

이광민 · 정우남* · 양상선** · K. Niihara***
전남대학교 공과대학 신소재공학부, *자동차공학부
**서울대학교 기계항공공학부
***일본 오사카대학 ISIR

Effects of Convection Gas on Formation of Sn Oxide Nanoparticles

Kwang-Min Lee, Woo-Nam Juhng*, Sang-Sun Yang** and K. Niihara***

Materials Science and Engineering Dept. Chonnam National University, Kwangju 500-757

*School of Automotive Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757

**School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

***The Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University, Osaka 567, Japan

(Received 7 December 2001 ; Accepted form 8 February 2002)

Abstract In the present study of IGC (Inert Gas Condensation) evaporation-condensation processing study, the effects of IGC convection gas on the crystallographic structure, size and shape of tin oxide nanoparticles were investigated. In addition, the phase transformation of tin oxide nanoparticles was studied after heat treatment. IGC processing was conducted at 1000°C for 1 hr. The mixture gas of oxygen and helium was used as a convection gas. Metastable tetragonal SnO nanoparticles were obtained at a lower convection gas pressure, whereas amorphous tin oxide nanoparticles were obtained at a higher one. The formation of amorphous phase could be explained by the rapid quenching of the vaporized atoms. The resultant nanoparticles size was about 10 nm with a rounded shape. The tin oxide nanoparticles prepared by IGC were almost transformed to the stable tetragonal SnO₂ after heat treatment.

Keywords : IGC, Nanoparticles, Tin Oxide, Convection Gas

1. 서 론

물리적 혹은 화학적 가스 응축에 의해 나노분말을 제조하는 방법으로는 그 증기 가스 (vapor gas)의 생성원의 종류에 따라 레이저,^{1,2)} 스퍼터링,^{3,4)} CVC (chemical vapor condensation),⁵⁾ CF-CVC (combustion flame-chemical vapor condensation),⁶⁻⁸⁾ AFC (aerosol flow condenser),⁹⁻¹¹⁾ Arc discharge,¹²⁾ Joule heating(줄 열 혹은 IGC; inert gas condensation)^{13,14)} 등으로 나눌 수 있다. 이 방법들로 제조되는 나노결정재료는 구성상의 결정 구조 측면에서 결정상, 준결정상 혹은 비정질상 등으로 구분되어진다.

상기 열거한 제조 방법 중 IGC에 의한 증발-응축 방법은 냉각병이 설치된 진공 챔버 내에서 금속을 증발시켜 증발된 원자 클러스터들이 대류 가스와 충돌한 후, 열영동(thermophoresis)에 의해 냉각병에 나노입자가 응축, 형성되는 방법이다. 이렇게 제조된 초미세 분말은 크기가 미세하고 균일한 형상과 좁은 크기 분포를 갖으며 고순도의 나노분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 그러나 최종 나노입자의 크기, 결정 구조 등과 밀접한 관계를 갖는 증발 응축 공정 변수는 증발원으로부터 냉각병에 도달할 때까지의 시간 (residence time), 금속 증기상들이 대류 가스 원자와 충돌 빈번도(collision frequency), 나노 클러스터의

핵 생성 및 성장 기구 등에 큰 영향을 미치기 때문에 이에 대한 연구 또한 매우 중요하다. 이와 관련하여 Ahn^{15,16)} 등은 가스 응축법에 의해 IGC 대류가스가 주석 산화물의 형성에 미치는 영향에 대하여 보고하였으며, Huh¹⁷⁾ 등은 증발 응축법으로 제조된 나노상 주석 분말의 산화 열처리에 대한 결과를 발표하였다. 또한 Hihara³⁾의 플라즈마 가스 응축 방법에 의해 제조된 나노 분말의 경우 산소 가스 유입량에 따라 나노 Cr₂O₃상이 결정질상에서 비정질상으로 변화하는 결과를 보고한 바 있다.

Sn 산화분말을 이용해 스크린 프린팅 공정 혹은 소결 공정으로 제조되는 가스 센서는 연소가스인 CO 가스를 흡착, 산화반응을 일으킴으로써 이 때 발생하는 저항변화를 통하여 센서로서의 역할을 한다. 이 경우 Sn 산화 분말을 나노분말로 제조할 경우 감응부의 표면적이 증가되어 산화반응이 촉진됨으로써 나노센서로서의 기능성이 더욱 증대되리라 기대된다. Baraton¹⁾ 등은 Sn 산화물 나노입자에 따른 가스 감응도에 대한 연구를 행하여 나노입자와 표면 가스 반응성과의 상관관계를 발표하였으며, Jimenez¹⁸⁾ 등은 증발응축 방법으로 제조된 부분 비정질 Sn 산화 분말을 열처리하여 그 결정구조를 분석 보고하였다.

이와 같이 가스 센서의 후막 재료로 이용 가능한 Sn 산화물 나노 입자의 제조에 관한 연구는 일부 매우 흥미롭게 진행되어 왔으나, 가스 증발 응축법으로 제조되는 Sn 산화물 나노 입자의 경우, 특히 대류 가스의 종류 및 압력 등의 공정 변수에 따라 형성되는 Sn 산화물 나노 입자 결정구조가 다양하고, 또한 센서 동작 온도에서의 결정구조 변화와 입자 성장 등이 센서 감응도에 미치는 영향이 크기 때문에 이에 대한 보다 깊은 연구가 필요하리라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 IGC 증발-응축공정 변수 중 대류 가스의 종류 및 대류 가스 압력 차이를 달리하였을 때 형성되는 Sn 산화물 나노 분말입자의 결정구조 및 크기, 형상 그리고 센서 동작 온도를 기준으로 하여 열처리하였을 때의 상변화 등에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 실험에 사용된 IGC 장치의 개략도를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 증발원

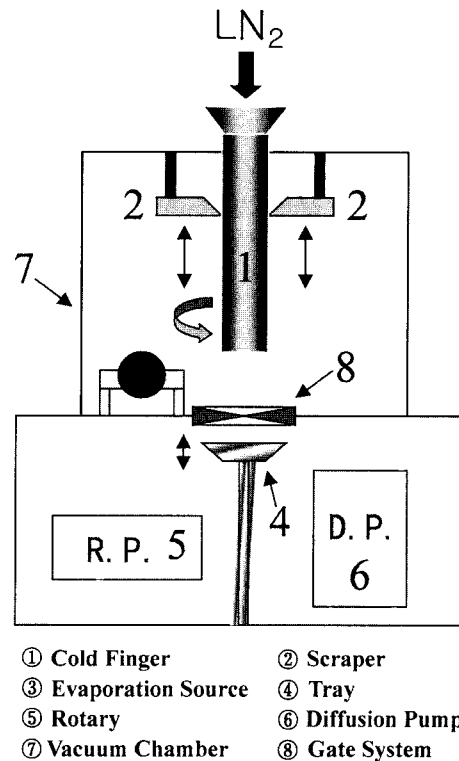


Fig. 1. Schematic diagram of inert gas condensation system.

과 냉각봉(cold finger)과의 많은 온도 차이에 따른 자연대류(natural convection)를 활발하게 해 주기 위하여 냉각봉에 액체질소 3 리터를 장입하였다. 본 연구에 사용된 Sn 금속(CERAC(주))은 99.99% 순도의 3 mm 쏫트이었으며, Sn 금속 3g을 저장식 카본 발열체 용기에 장입하였다. 대기 불순물에 의한 오염을 방지하기 위하여 챔버 내 압력을 아르곤으로 치환하면서 1.06×10^{-3} Pa 까지 진공 배기시켰다. 대류 가스로 헬륨과 산소의 혼합가스를 사용하는 조건에서는 먼저 헬륨으로 챔버 내 압력을 0.01, 0.13, 0.26 kPa 로 유지하고 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 산소를 20, 90, 100 sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 일정량 유입시켜 증발원으로부터 생성되는 나노 Sn 클러스터가 산화되도록 하였으며 이 때의 챔버 압력은 각각 0.02, 0.79, 1.33 kPa이었다. 또한 헬륨 없이 산소만을 대류 가스로 사용하는 조건에서는 산소 유량을 25, 100 sccm 유입시켜 챔버 압력을 0.02, 1.3 kPa으로 유지시킨

후 나노 주석 산화분말을 제조하였다. 본 연구에서는 약 1000°C 온도(400 A)에서 1시간 동안 가열시켜 Sn을 증발하게 한 후, 증발된 나노입자를 냉각봉에 응축시킨 뒤, 냉각봉 표면을 scraper로 회전 강하시키면서 나노분말을 채취하였다.

회수된 나노분말의 크기와 형상은 알코올과 증류수에 회석시킨 뒤 카본 코팅된 Cu 그리드로 나노분말을 샘플링하여 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-2000)으로 관찰하였으며, 나노 분말의 결정구조는 X-선 회절시험(RIGAKU, D/MAX-1200)을 통하여 조사하였다. 나노 주석 산화 분말의 열처리하는 SnO₂의 가스 센서 작동 온도가 통상적으로 300°C 이어서 그 온도를 기준으로 하여 320°C와 550°C에서 행하였다.

3. 실험 결과

그림 2는 IGC 공정 중 시스템 챔버 내의 산소 압력에 따라 형성된 나노 주석 산화분말을 X선 회절한 결과를 나타낸 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 공정 중의 산소 압력에 따라 나노 분말의 결정 형태가 아주 상이하게 나타났음을 알 수 있다. 즉 챔버 압력이 0.02 kPa인 (a)의 X-선 회절 패턴은 tetragonal SnO 산화물의 결정상을 보여주고 있는 반면에, 챔버 압력이 1.3 kPa인 (b)의 경우는 X선 피크의 폭이 아주 넓은 전형적인 비정질상을 나타내고 있다. 본 조건에서의 비정질 회절 패턴은 결정질의 SnO의 주 피크인 (101)면에 위치하고 있어 SnO의 비정질 산화물로 판단된다.

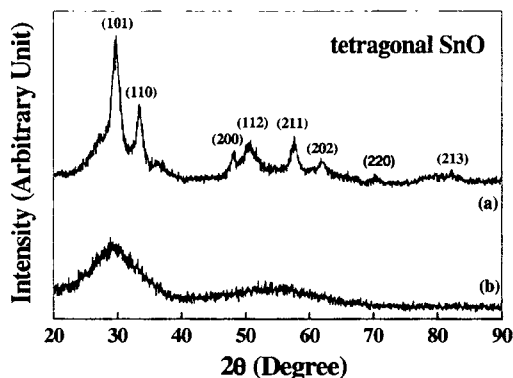


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of tin oxide nanoparticles as a function of oxygen pressure (P_{O_2}): (a) 0.02 kPa and (b) 1.3 kPa.

그림 3은 IGC 공정 중 시스템 챔버 내의 대류 가스를 산소와 헬륨가스로 혼합하여 사용하였을 경우 각 가스의 압력에 따라 형성된 나노 주석 산화분말을 X선 회절 시험하여 나타낸 결과이다. 혼합가스 챔버 압력(P_{He+O_2})이 0.02 kPa(He = 0.01 kPa, O₂ = 0.01 kPa)인 (a)의 X선 회절 패턴은 tetragonal SnO 산화물의 결정상을 보여주고 있는 반면에, P_{He+O_2} 가 0.79 kPa(He = 0.13 kPa, O₂ = 0.66 kPa)인 (b)와 1.32 kPa (He = 0.26 kPa, O₂ = 1.06 kPa)인 (c)의 경우는 X선 피크의 폭이 아주 넓은 비정질상을 보이고 있다.

그림 4는 앞선 그림 2와 3에서 비정질상을 나타내었던 나노 주석 산화분말을 투과전자현미경으로 관찰한 결과로서, 명시야상과 제한시야 회절패턴

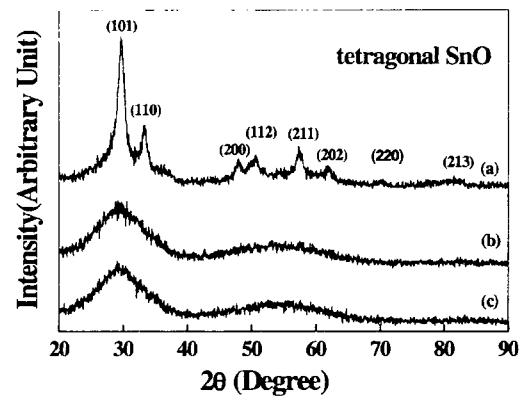


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of tin oxide nanoparticles as a function of pressure of mixture gas of oxygen and helium (P_{He+O_2}): (a) 0.02 kPa, (b) 0.79 kPa and (c) 1.3 kPa.

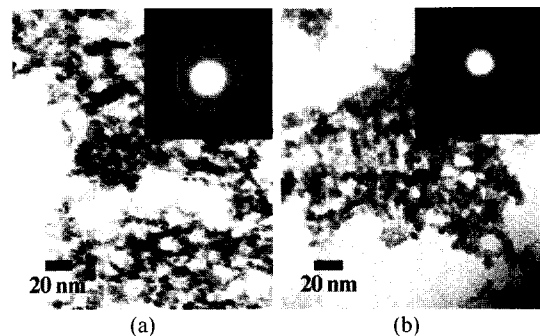


Fig. 4. Bright field transmission electron micrographs of tin oxide nanoparticles prepared by different convection conditions: (a) $P_{O_2} = 1.3$ kPa and (b) $P_{He+O} = 1.3$ kPa. Corresponding SADPs are inside each micrograph.

(selected area diffraction pattern: SADP)을 나타내고 있다. 그림 4의 (a)는 챔버내 산소 압력(P_{O_2})이 1.3 kPa, (b)는 챔버 내 산소와 헬륨 혼합 압력(P_{He+O_2})이 1.3 kPa ($He = 0.26$ kPa, $O_2 = 1.06$ kPa)인 대류 가스의 조건에서 얻어진 결과이다. 나노 분말의 입자 크기는 두 압력 조건 모두 약 10 nm 이었으며 구형의 형상을 나타내었다. 즉 사용된 대류 가스 종류, 산소 혹은 산소와 헬륨 혼합 가스에 따라 형성되는 분말 입자 크기나 모양은 거의 유사하였다. 그림 안에 있는 제한시야 회절패턴은 확산 링(diffused ring) 패턴을 보임에 따라 이 대류 가스 조건에서 얻어진 나노 주석 산화 분말들이 비정질 상임을 알 수 있으며 X-선 회절분석으로 얻은 결과와 잘 일치하였다.

그림 5는 앞선 그림 2와 3에서 tetragonal SnO 결정질상을 나타내었던 나노 주석 산화 분말을 투과 전자현미경으로 관찰한 결과로서, 명시야상과 SADP를 나타내고 있다. 그림 5의 (a)는 챔버 내 산소압력(P_{O_2})이 0.02 kPa, (b)는 P_{He+O_2} 가 0.02 kPa ($He = 0.01$ kPa, $O_2 = 0.01$ kPa)인 대류 가스의 조건에서 얻어진 결과이다. 나노 분말의 입자 크기는 그림 4의 결과와 유사하게 두 챔버 압력 조건 모두 약 10 nm 크기의 구형의 형상을 나타내었다. 그림 안에 있는 제한시야 회절패턴은 일부 단결정과 다결정의 회절 패턴을 보임에 따라 이 대류 가스 조건에서 얻어진 나노 주석 산화 분말들이 결정질상임을 알 수 있으며 이 또한 X-선 회절분석에서 언급되었던 tetragonal SnO 결정질상의 형성과 잘 일치하고 있다.

그림 6은 챔버 내 산소 압력(P_{O_2})이 0.02 kPa 인

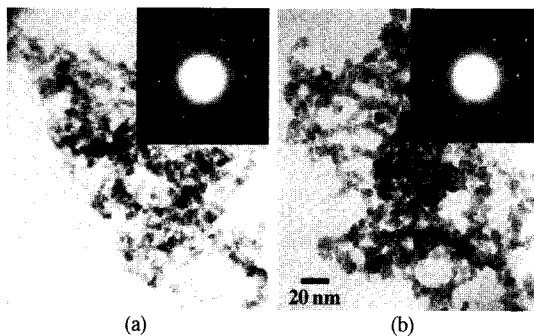


Fig. 5. Bright field transmission electron micrographs of tin oxide nanoparticles prepared by different convection conditions: (a) $P_{O_2} = 0.02$ kPa and (b) $P_{He+O_2} = 0.02$ kPa. Corresponding SADPs are inside each micrograph.

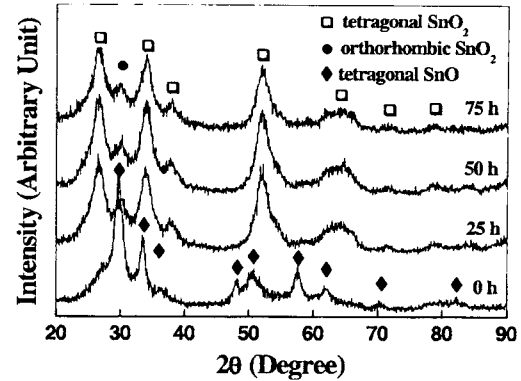


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of tin oxide nanoparticles heat-treated at 320°C for various time. IGC convection had 0.02 kPa P_{O_2} .

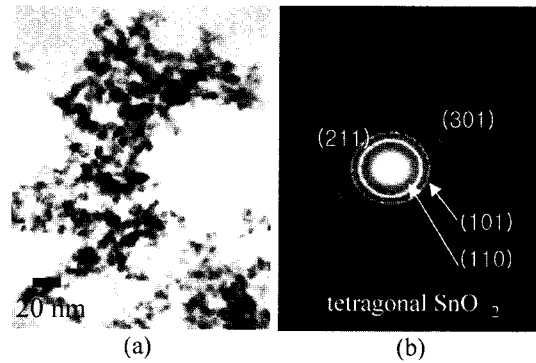


Fig. 7. Transmission electron micrographs of tin oxide nanoparticles heat treated at 320°C for 500 hrs. IGC convection had 0.02 kPa P_{O_2} : (a) bright field image and (b) SADP of (a).

조건에서 생성된 나노 주석 산화 분말을 대기 중 320°C에서 25, 50, 75시간 동안 열처리한 후 X-선 회절 시험한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리 25시간부터 준 안정상의 tetragonal SnO 상들이 대부분 (110), (101), (211) 면의 평형 안정상 tetragonal SnO₂과 일부 (100)면의 준안정 orthorhombic SnO₂ 상으로 상변태되었다.

그림 7은 챔버 내 산소압력(P_{O_2})이 0.02 kPa인 조건에서 생성된 나노 주석 산화 분말을 대기 중 320°C에서 500시간 동안 열처리 한 후 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다. 그림 7의 (a)는 명시야상, (b)는 SADP를 나타내고 있다. 나노 주석 산화 분말의 크기는 500시간 동안 장시간 열처리하였음에도

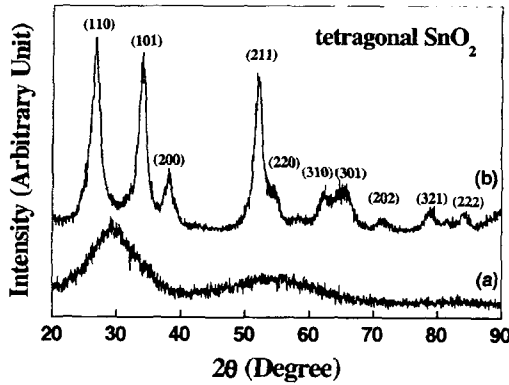


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of tin oxide nanoparticles: (a) IGC processed with 0.79 kPa P_{He+O_2} and (b) heat treated at 550°C for 1 hr.

불구하고 약 10 nm 크기로 열처리전과 큰 차이가 없었다. 또한 (b)의 SADP는 (110), (101), (211), (301) 면의 평형 안정상 tetragonal SnO_2 상의 다결정질 패턴을 나타내었다.

그림 8은 챔버 내 산소와 헬륨 혼합 압력(P_{He+O_2})이 0.79 kPa ($He = 0.13$ kPa, $O_2 = 0.66$ kPa)인 대류 가스의 조건에서 생성된 나노 주석 산화 분말을 550°C, 대기 중에서 1시간 동안 열처리 한 후, X선 회절 시험을 행한 결과이다. 그림 (a)에서와 같은 열처리 전의 비정질상의 주석 산화물은 1시간 열처리 후에 모두 (110), (101), (211) 면을 갖는 안정한 tetragonal SnO_2 결정상으로 변태되었음을 그림 (b)에서 관찰할 수 있다.

가스 응축 공정에 있어 원자 클러스터의 형성을 제어하는 것으로는 1) 응축이 일어나는 과포화(supersaturation) 영역으로의 원자의 공급 속도, 2) 가스 응축 매체에 의해 증발원자의 에너지 상실 속도, 3) 과포화 영역에서 생성된 클러스터의 제거 속도의 3가지로서 이들이 나노입자 형성에 미치는 주요한 속도 인자가 된다.¹⁹⁾ 본 연구에서는 과포화 영역으로의 원자 공급 속도는 증발원의 온도를 1000°C로 일정하게 하였기 때문에 2)와 3)의 속도가 중요한 변수가 된다. 결국 이는 대류 가스의 종류와 압력 차이가 중요한 원자 클러스터의 제어 인자가 될 수 있다는 점이다. 본 그룹이 IGC 시스템 챔버내의 온도분포를 FVM(Finite Volume Method)로 컴퓨터 모델링한 결과²⁰⁾인 그림 9를 보면 실제로 증발원으로부터 증발

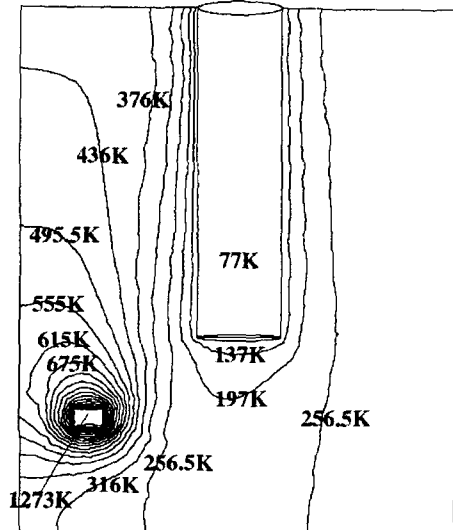


Fig. 9. Temperature distribution in the plane through heater and the center of the cold finger made by finite volume method.

된 나노 입자는 자연 대류(natural convection) 시작 시부터 온도가 675 K까지 급격히 낮아지기 때문에 매우 짧은 시간 안에 나노입자의 핵 생성 및 성장을 예상할 수 있다. Hihara³⁾에 의하면 과포화 영역에서 원자가 불활성 기체와 충돌하는데 걸리는 시간은 50~500 ns라고 보고한 바 있다. 이와 같이 초기 형성된 나노 입자의 결정구조를 좌우하는 제어인자들은 매우 짧은 시간 안에 일어나는 현상으로 이를 구체적으로 입증하여 설명하기는 어려우나 앞선 증발원자의 에너지 상실 속도는 공정 대류 가스의 압력이 클 경우 그 속도도 빨라질 것으로 예상된다. 즉 그림 3과 4의 본 연구 결과에서처럼 대류 가스 종류가 단독 혹은 혼합 가스인 경우에도 반응 챔버 내 전체 가스 압력이 큰 경우에는 초기 불균질하게 형성되는 증발원자가 대류 가스 원자들과의 많은 충돌로 인하여 급속 냉각 효과를 가져와 초기 형성된 주석산화물 그대로 준안정 비정질상을 형성하였을 것으로 생각된다. 비정질 산화물상 형성이 쉽게되는 또 다른 이유로는 입자 크기가 작아짐에 따라 표면에 격자 결합의 수가 많이 존재하고 많은 수의 원자들이 표면에 있어 쉽게 대류 가스 분위기 중의 산소와 반응하기 때문이다. 반대로 가스 압력이 낮은 경우에는 급속 냉각 효과가 감소하여 비록 준 안정상이긴 하

나 결정질상의 tetragonal SnO가 형성된 것으로 생각된다.

4. 결 론

IGC 공정 중의 대류 가스를 산소 혹은 산소와 헬륨 혼합 가스로 하여 그 가스 압력을 변화시켰을 경우, 그 압력이 낮은 경우에 얻어지는 주석 산화물 나노입자는 tetragonal SnO 결정질상, 압력이 높은 경우에는 비정질상이었다. 가스 압력이 큰 경우의 비정질상 형성은 증발원자의 급속 냉각 효과로 해석하였다. 대류 가스 조건에 따라 형성되는 분말 입자 크기나 모양은 유사하였으며 입자크기는 약 10 nm이었고, 형상은 구형이었다. IGC 방법으로 제조된 주석 산화물은 열처리 후 거의 모두 안정한 tetragonal SnO₂ 결정상으로 상변태되었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. M. I. Baraton and L. Merhari: Mater. Trans., **42** (2001) 1616.
2. Y. B. Pithawalla, M. S. El Shall and S. C. Deevi: Intermetallics, **8** (2000) 1225.
3. T. Hihara, D. Peng and K. Sumiyama: Mater. Trans., **42** (2001) 1480.
4. A. C. Xenoulis, G. Doukellis and T. Tsakalacos: NanoStructured Mater., **10** (1998) 1347.
5. J. H. Yu, J. S. Lee and K. H. Ahn: Scripta Mater., **44** (2001) 2213.
6. G. Skandan, Y. -J. Chen, N. Glumac and B. H. Kear: NanoStructured Mater., **11** (1999) 149.
7. A. Singhal, G. Skandan, A. Wang, N. Glumac, B. H. Kear and R. D. Hunt: NanoStructured Mater., **11** (1999) 545.
8. A. Singhal, G. Skandan, N. Glumac and B. H. Kear: Scripta Mater., **44** (2001) 2203.
9. V. Haas, R. Birringer, H. Gleiter and S. E. Pratsinis: J. Aerosol Sci., **28** (1997) 1443.
10. V. Haas, R. Birringer and H. Gleiter: Mater. Sci. & Eng. A., **A246** (1998) 86.
11. S. Tsantilis, S. E. Pratsinis and V. Haas: J. Aerosol Sci., **30** (1999) 785.
12. Y. Kamimoto, T. Okuda, H. Fujii, K. Yoshioka and Y. Fukazawa: Mater. Trans., **42** (2001) 1603.
13. Feng Ye, M. C. Yang, X. K. Sun and W. D. Wei: NanoStructured Mater., **9** (1997) 113.
14. C. H. Shek, J. K. L. Lai, G. M. Lin, Y. F. Zheng and W. H. Liu: J. Phys. Chem Solids, **58** (1997) 13.
15. 안재평, 박종구, 허무영: 대한금속학회지, **34** (1996) 877.
16. J. P. Ahn, J. K. Park, B. K. Kim and M. Y. Huh: Met. and Mater., **3** (1997) 188.
17. M. Y. Huh, S. H. Kim, J. P. Ahn, J. K. Park and B. K. Kim: NanoStructured Mater., **11** (1999) 211.
18. V. M. Jimenez et al: Solid State Ionics, **116** (1999) 117.
19. R. W. Siegel: *Materials Science and Technology*, Vol. 15, ed., R. W. Cahn, VCH, Weinheim, p. **583** (1991).
20. K. M. Lee, W. N. Juhng and K. K. Kang: Mater. Sci. Forum, **360-362** (2001) 403.