

질산 인듐과 염화 주석으로부터 얻어진 인듐주석산화 분말의 합성에서 첨가제와 소성 조건의 영향

김순희 · 김기도 · 김희택[†]

한양대학교 공학대학 화학공학과
(2002년 3월 25일 접수, 2002년 5월 14일 채택)

The Effect of Additive and Sintering Conditions in the Formation of ITO Powder Obtained from Indium Nitrate and Tin Chloride

Soon Hoi Kim, Ki Do Kim and Hee Taik Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea
(Received 25 March 2002; accepted 14 May 2002)

요 약

질산 인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$)과 염화주석($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)을 용매인 에탄올(99.9%) 등에 용해시킨 후 침전제로 0.5 M 암모니아수와 첨가제인 우레아를 가하여 인듐주석산화(ITO, indium tin oxide) 분말을 합성하였다. 또한 소성 조건에 따른 ITO 분말의 입자크기 및 비 표면적 등을 살펴보았다. 실험 결과 질산 인듐의 농도가 감소할수록 입자의 크기는 감소하였으며, 우레아의 첨가에 의해 겔화 시간이 길어져 좁은 입도 분포를 지닌 응집되지 않은 작은 입자들을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, 비 표면적은 350 °C, 1시간 조건에서 최대를 (약 98 m²/g) 보이다가 점차 감소하였고, 입자의 크기는 각각 350 °C에서 1시간, 그리고 550 °C 30분의 조건에서 최소치를 (약 47 nm) 보였다.

Abstract – To synthesize ITO powder, indium nitrate and tin chloride were first dissolved in ethanol or distilled water, and then 0.5 M NH_4OH as a precipitation agent and urea as an additive were added to the solution. In addition, the effect of sintering conditions on particle size and specific surface area of product powder was observed. As a result, the particle size decreased with decreasing the concentration of indium nitrate. We also found that the non-agglomerated small particles with narrow size distribution could be observed by longer gelation time due to the addition of urea. Finally, it showed that the specific surface area has a maximum value (about 98 m²/g) at 350 °C and 1 hr condition, and the particle size has a minimum value (about 47 nm) at following conditions (350 °C 1 hr and 550 °C 30 min).

Key words : ITO, Homogeneous Precipitation, Urea, Surface Area

1. 서 론

최근 광·전자 분야의 발전에 따라 높은 광 투과율과 전기 전도성을 함께 가지는 투명 전도막(transparent conducting film)에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다. 최초의 투명 전도막에 관한 연구는 1907년 Badeker가 Cd 박막을 가열 산화시켜서 제조한 CdO 박막이다[1]. 최근에는 반도체 산화물을 이용하는 방법으로서 인듐주석산화(ITO, indium tin oxide) 분말이 응용되고 있다. 투명 전극에 대표적으로 사용되는 ITO 분말은 액정 디스플레이 산업을 대표하는 중요한 재료 중의 하나이다. 소량의 주석이 첨가된 산화 인듐은 가시광선 영역에서 광 투과도가 높고 근 적외선 영역에서는 광 반사도가 높을 뿐만 아니라, 높은 전기 전도도 및 기계적 안정성과 화학적 안정성이 뛰어나 항공기와 자동차 유리의 투명 발열체[2], 액정표시소자의 투명전극[3], 태양열 소자의 광 흡수체[4], 각

종 전자장비 패널의 EMI(electromagnetic interference) 차폐[5], 가스센서[6], 그리고 정전기 방지[7] 등에 널리 사용되고 있다.

ITO박막의 제법은 일반적으로 아주 조밀한 막을 형성할 때는 진공 증착법 및 스퍼터링법[8, 9] 등의 방법이 사용되며, 태양전지의 투명전극, 열선 반사막 등 넓은 면적의 기판에 침적될 때는 dip coating법, 그리고 CRT에서처럼 대량생산에 적용 될 때는 spin coating법이[10] 주로 사용된다. 이미 여러 연구자들에 의해 인듐과 주석의 금속 유기화합물을 출발 원료로 사용하여 졸 용액을 합성해 dip coating 방법에 의해 ITO 박막을 만들고 그 특성에 대해서 보고한 바 있다[11]. 그러나 금속 유기화합물은 좀더 균일한 입자를 생성시킬 수 있으나, 출발 원료가 금속염 보다 훨씬 비싼 단점과 함께 유기물이 불순물로 작용할 가능성이 있다. 한편 다른 연구에서는 금속 염을 이용해 콜로이드 졸을 만들고 코팅해서 ITO 박막을 제조한 경우도 있지만, 반응 후 제조된 졸을 코팅하여 소성할 경우 충분한 막 강도와 함께 겔결을 형성하기 위해 높은 온도에서 소성해야 하므로 경제성과 생산성이 떨어진다는 단점이 있었다. 결국, 코팅한 침적물을 2차로 열처리해야 하는 단점이 있으며 졸 상태에서 생

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khtaik@hanyang.ac.kr

성된 수산화 인듐의 특성상 쉽게 응집되고 장시간 보관이 어려운 단점 등도 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점들을 개선하기 위해 비교적 저렴한 질산 인듐과 염화 주석을 출발원료로 사용하였으며 입자를 결정화시키고 환원 소성을 행하여 ITO 분말 입자를 제조하였다.

2. 실험

2-1. 시약

출발 원료로 질산인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$, 4N 고순도화학)과 염화주석($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4N 고순도화학)을 사용해 용매인 에탄올(99.9%, Aldrich) 또는 증류수에 용해시켰다. 침전제로는 0.5 M의 암모니아수(NH_4OH , 28%, 고순도화학)를 사용하였고, 첨가제로는 우레아[urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 삼전화학]를 사용하였다.

2-2. 장치 및 분석

Fig. 1은 본 실험에 사용한 실험 장치의 개략도이다. Fig. 1(a)는 질산 인듐과 염화 주석의 혼합 용액 상태에서 0.5 M의 암모니아수를 마이크로 튜브 펌프로 pH 8.5까지 천천히 적하 시키면서 주석이 도핑된 수산화 인듐($\text{In}(\text{OH})_3$)으로 구성된 콜로이드 입자의 석출을 위한 반회분식 반응을 보여준다. Fig. 1(b)는 건조된 ITO 분말의 불순물 제거 및 전기적 특성을 개선하기 위한 환원으로 소성 장치이다. 균일한 유속으로 기체를 공급하기 위하여 PI 조절기가 부착된 질량 유속 제어기(Harrise Model 801)를 사용하였다. 그리고 로 안에 잔류 산소 제거 및 진공 분위기를 만들기 위해 진공 게이지와 밸브를 설치하였고, 냉각 영역에서 냉각되면서 배출되는 수소를 연소시키기 위해 필라멘트 연소 장치를 설치하였다. 그리고 잔류 기체에 의한 ITO 분말의 반응을 막기 위해 질소 기체로 충분히 주입시킨 후 소성 하였다.

실험은 질산 인듐의 농도를 변화시키며 입자의 크기를 측정하였고, 우레아를 첨가하여 국부적인 pH 상승구간을 줄이고 이에 따른 ITO 분말의 특성을 살펴보았다. 석출된 입자를 5,000 rpm에서 5분간 원심 분리를 한 후 다시 초음파 분산시키는 과정을 5회 이상 실시하여 질산 이온이나 염소 이온 등의 불순물에 대한 영향을 최소화하였다. 그리고 건조

된 겔을 분쇄하여 ITO 분말을 제조한 후 1, 2차 소성을 각각 행하였다. 소성 과정은 공기, 질소(N_2), 수소(H_2) 혼합 가스로 실시하였으며, 소성 방법은 1차 공기 분위기에서 약 550 °C로 소성하여 잔류 가능성이 있는 질산 이온과 염소 이온을 먼저 제거하였고, 미리 승온 시켜 둔 관형로의 450 °C 조건에서 질소와 수소의 혼합가스($\text{N}_2 : \text{H}_2 = 95 : 5$)로 2차 환원 소성을 행하였다. 반응에 의해 생성된 입자는 SEM(JSM-6330F, JEOL, Japan)에 의한 형상 및 입경의 관찰, 그리고 Dynamic Light Scattering(LPA-3,000, 3,100, Otsuka)에 의한 입도 분포 측정을 행하였다. 또한 비 표면적(m^2/g)은 등온흡착 BET(Gemini, Micrometrics) 기기를, 그리고 TGA (thermal gravity analyzer, Shimadzu)를 이용하여 인듐주석산화물이 인듐주석산화분말(ITO)로 전환될 때의 질량 감소를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 질산 인듐의 농도 및 우레아 첨가의 영향

질산 인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$)의 농도 변화에 따른 입자의 크기를 알아보기 위해 질산 인듐의 농도를 0.06-0.2 M로 변화시켜 실험하였다. Fig. 2에서 보여지는 것처럼 질산 인듐의 농도가 감소할수록 입자의 크기는 감소하였으며, 0.06 M에서 약 35 nm 크기의 가장 작은 ITO 나노 입자를 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 반응온도 50 °C에서 질산 인듐과 염화 주석의 혼합 용액에 첨가제인 우레아의 양을 변화시켜 첨가하고, 0.5 M 암모니아수로 pH

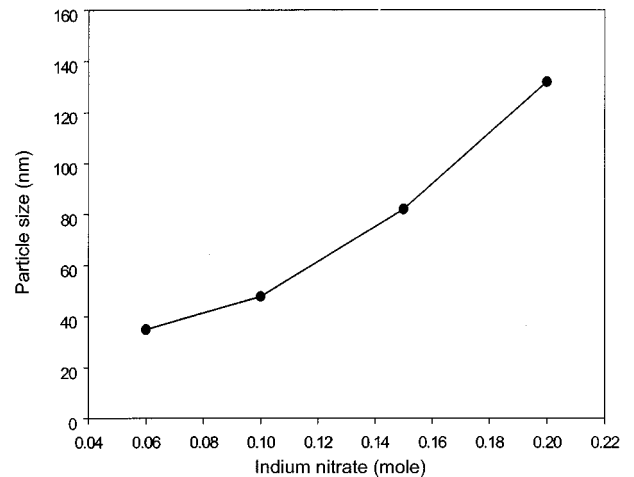


Fig. 2. Effect of indium nitrate concentration on particle size.

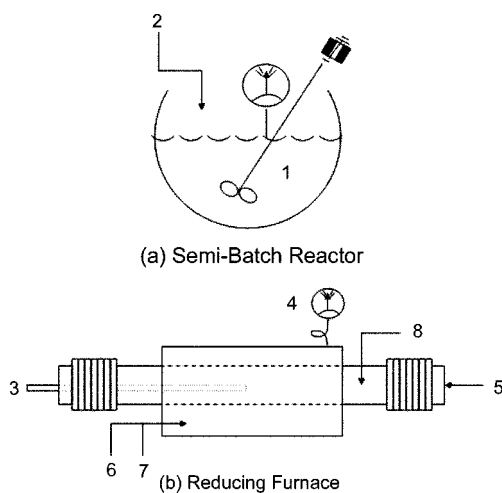


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- (a) Semi-batch reactor
 - 1. In-Sn/Et(OH)/water solution
 - 2. NH_4OH
- (b) Reducing furnace
 - 3. Thermocouple
 - 4. Vacuum gauge
 - 5. Powder in-out
 - 6. H_2 gas
 - 7. N_2 gas
 - 8. H_2 combustion

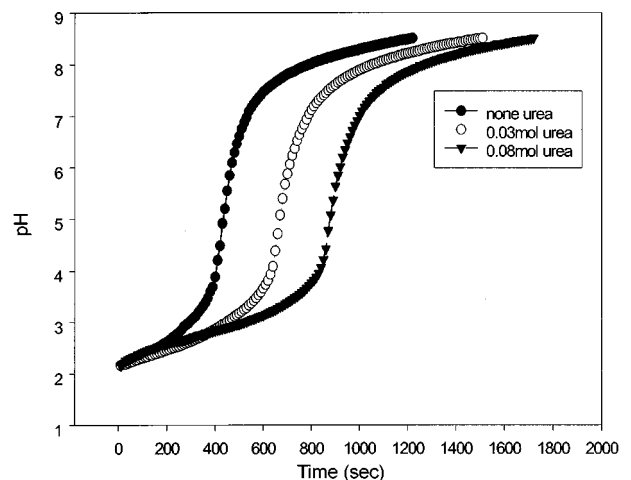
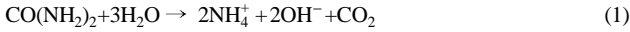
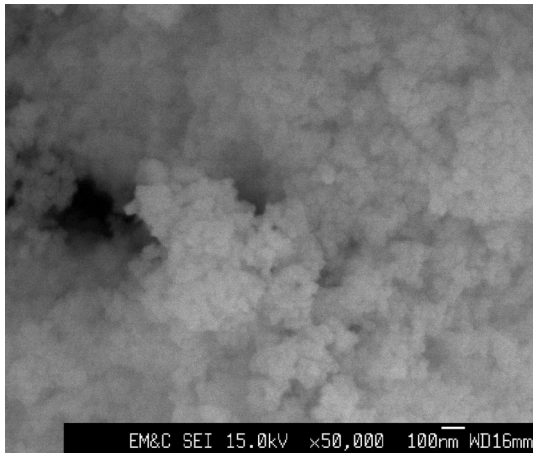


Fig. 3. Effect of urea concentration on solution pH.

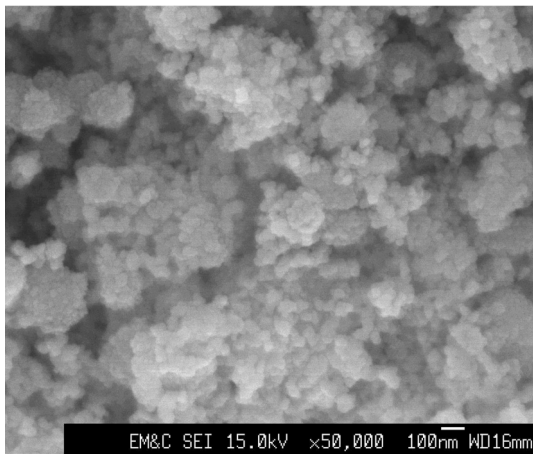
8.5까지 상승시킨 후 측정된 시간에 따른 pH값의 변화이다. 우레아는 인듐과 주석을 용매 내에서 충분히 선 교반시킨 후 첨가하였으며, 우레아가 완전히 용해 된 후 0.5 M 암모니아수로 pH 8.5까지 상승시켰다. 그 결과 우레아의 첨가 농도가 증가할수록 최종 pH에 도달하는 시간이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이러한 우레아 첨가의 효과는 다음의 반응식으로 설명할 수가 있다.



식 (1)에서 보듯이 우레아가 분해 될 때 생성되는 CO₂는 용액 내 pH의 급격한 증가 효과를 감소시켜주며, 침전제의 분해에 의한 OH⁻ 이온의 생성 속도를 느리게 제어하므로 입자간의 응집을 방지, 결과적으로 입자의 크기를 감소시키는 데에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 즉, 일반적으로 pH 2-3에서는 핵 생성이, pH 4-7에서는 핵의 성장이 일어나게 되는데 우레아가 첨가되지 않은 경우에는 이러한 핵 생성 및 성장이 짧은 시간 내에 동시에 급격히 발생하여 입자들이 응집되어 입경이 증가하지만, 그 반면에 우레아가 첨가되면 핵 생성과 성장이 각각 천천히 발생하여 입자간에 응집될 수 있는 환경을 최소화하는 것으로 보여진다[12-13]. 또한, 이러한 가수 분해에 의해 생성되는 OH⁻ 이온은 침전제의 농도를 보다 더 균일하게 유지시키며, 주석이 도핑된 수산화 인듐 [In(OH)₃]의 콜로이드 입자를 생성시키는 역할을 하는 것으로 알 수 있다. 이러한 우레아 첨가가 입자의 형태에 미치는 효과는 Fig. 4에서 잘



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of ITO powder.

(a) Dried ITO powder without urea, (b) Dried ITO powder with 0.05 M urea

보여지고 있다. Fig. 4(a)는 우레아 없이 합성하여 건조시킨 ITO 분말의 SEM사진이며, (b)는 우레아를 첨가하여 만든 분말의 SEM사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 우레아 첨가로 인해 입자의 응집이 다소 감소된 것을 알 수 있었다.

3-2. 입경 및 비 표면적에 대한 소성 조건의 영향

1차 소성은 공기 분위기에서 약 550 °C의 온도로 30분간 소성 하였고, 2차 소성은 450 °C의 온도에서 20분간 질소 기체를 주입시킨 후, 15분간 혼합가스(N₂: H₂=95: 5)의 분위기에서 반응시킨 뒤 30분간 냉각시켰다. 2차 소성으로 혼합 가스를 사용한 이유는 수소에 의한 환원 반응은 너무 순간적으로 일어나기 때문에 정확한 온도나 환원 영역을 설정하기가 어렵고, 환원 반응이 끝난 후에도 로(furnace) 안에 잔류하는 미량의 수소에 의해서도 부 반응이 일어나기 쉽기 때문이다. 따라서 수소의 양에 대한 영향을 줄이기 위해 혼합 가스에 의한 환원 실험을 실시하였다. Fig. 5는 인듐주석 수산화물이 소성 되면서 결정을 이룰 때 입자의 비 표면적을 보여주는 그래프이다. 입자의 표면적은 서서히 증가하다가 300 °C 부근을 기점으로 다시 감소하는 경향을 보여주는데 이는 소성온도가 증가함에 따라 내부에서 물분자의 탈리로 인해 수산화기의 질량이 감소, 미세 기공이 발생하여 300 °C까지 비 표면적은 서서히 증가하면서, 250-350 °C 영역에서 최대치(약 73 m²/g)를 보이다가 350 °C 이상의 고온으로 증가함에 따라 용융에 의해 미세 기공이 막히

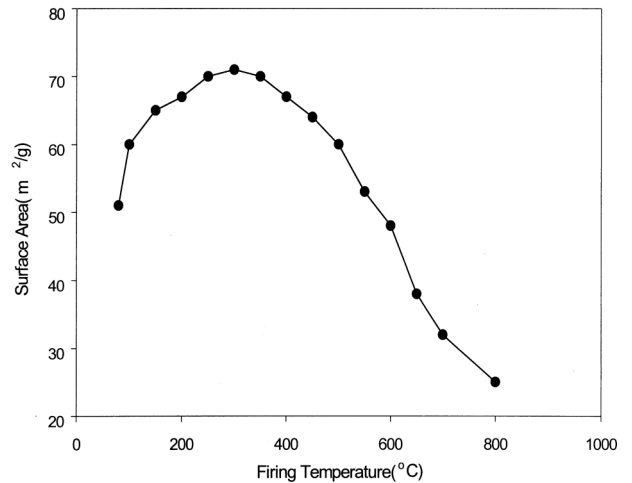


Fig. 5. Effect of first firing temperature on specific surface area.

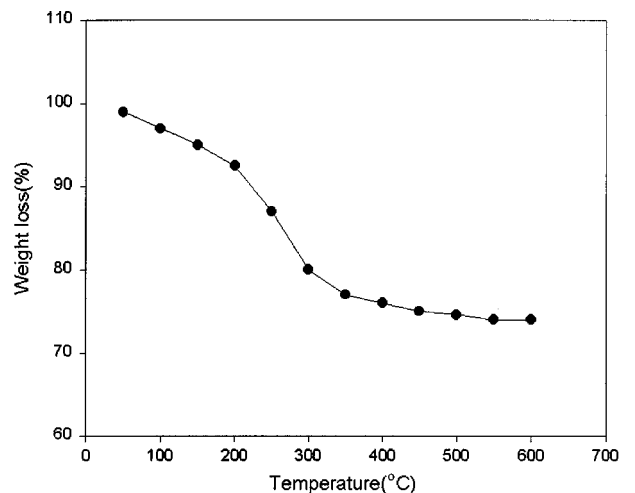


Fig. 6. Weight loss(%) of indium tin hydroxide according to temperature.

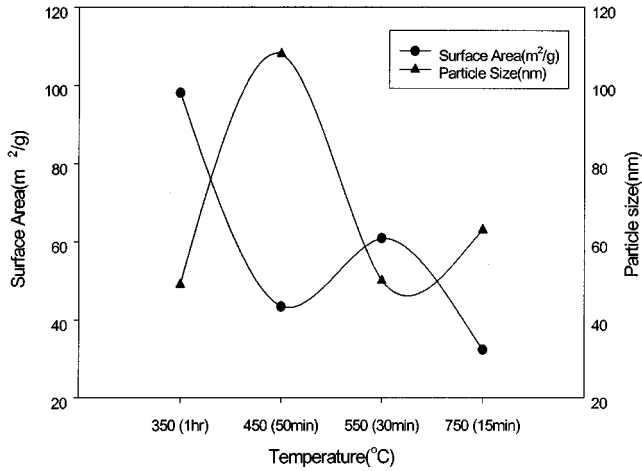


Fig. 7. Effect of sintering conditions on specific surface area and particle size.

면서 입자의 결정화 및 크기 성장으로 비 표면적은 서서히 감소되는 것으로 사료된다. Fig. 6은 주석 10 mol%의 인듐주석 수산화물의 온도증가에 따른 질량 감소를 나타낸 TGA 그래프이다. 그래프에서 보듯이 온도가 증가함에 따라서 수산화물이 열에 의해 분해, 탈리되어 질량이 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 7은 인듐 0.1 M, 주석 10 mol%를 소성 온도 및 시간을 변화시키며 1차 소성한 결과를 보여 준다. 고온, 단시간(750 °C, 15분)부터 저온, 장시간(350 °C, 1시간)까지 소성 조건을 각각 변화시키며, 표면적과 입자의 크기를 상호 비교하였다. 비 표면적은 350 °C, 1시간 조건에서 최대를 (약 98 m²/g) 보이다가 점차 감소하였고, 입자의 크기는 각각 350 °C에서 1시간, 그리고 550 °C 30분의 조건에서 최소치를 (약 47 nm) 보였다. 이러한 입자 크기의 변화는 소성 조건에 따른 입자의 결정화 및 크기의 성장 속도와 관련이 있다. 즉, 약 400 °C 이하의 온도에서는 소성 시간이 입자의 결정화 및 크기 성장에 영향을 별로 미치지 않는 반면, 400 °C 이상에서는 소성 온도보다는 시간에 많은 영향을 받는 것으로 사료된다. 예를 들면, 350 °C의 조건에서는 450 °C 대비 소성 시간에는 큰 차이가 없지만 온도를 100 °C 정도 낮춤으로써 입자의 크기는 감소하였고, 550 °C의 조건에서는 450 °C 조건 대비 소성 시간을 불과 20분 정도 단축시킴으로써 입자의 결정화 및 크기 성장이 느려져 입자의 크기가 작아진 것을 알 수 있었다. 또한, 소성 과정을 거치면서 건조 시에는 백색의 ITO 분말을, 1차 소성을 거친 후에는 황색을, 그리고 2차 환원 소성 후에는 적색 및 청색의 ITO 분말을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

질산 인듐과 염화 주석의 균일 침전법에 의한 ITO 분말의 합성에서 합성 조건(질산 인듐의 양, 우레아의 첨가) 및 소성 조건의 영향에 대한 실험 결과, 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 질산 인듐과 염화 주석의 혼합 용액에 침전제인 암모니아수를 첨가하여 균일 침전법으로 제조한 ITO 분말은 질산 인듐의 농도가 적을수록 입자의 크기가 감소함을 알 수 있었다.

(2) 입자의 형상 제어를 위해 첨가한 우레아는 질산 인듐과 염화 주석의 혼합 용액의 겔화 속도를 느리게 하는 역할을 하였다. 결과적으로 우레아의 농도가 증가할수록 겔화 속도는 느려졌으며, ITO의 입자 크기에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

(3) 생성된 ITO 용액을 건조한 후, 다양한 소성 조건(온도 및 시간)에 따른 ITO 분말의 입경 및 비 표면적을 분석해 본 결과, 비 표면적은 350 °C, 1시간 조건에서 최대를 (약 98 m²/g) 보이다가 점차 감소하였고, 입자의 크기는 각각 350 °C에서 1시간, 그리고 550 °C 30분의 조건에서 최소치를 (약 47 nm) 보였다.

참고문헌

1. Badeker, K.: *Ann. Phys. (Leipzig)*, **22**, 749(1907).
2. Huang, D., Ho, F. C. and Parsons, R. R.: *Appl. Opt.*, **35**, 5080(1996).
3. Woollam, J. A., Mcgahan, W. A. and Johs, B.: *Thin Solid Films*, **241**, 44(1994).
4. Nagatomo, T., Maruta, Y. and Omoto, O.: *Thin Solid Films*, **192**, 17 (1990).
5. Suzuki, K., hashimoto, N., Oyama, T., Shimizu, J., Akao, Y. and Kojima, H.: *Thin Solid Films*, **226**, 104(1993).
6. Vossen, J. L.: *Physics of Thin Films*, **9**, 1(1981).
7. Pulker, H. K.: *Coating on glass*, Elsevier, Amsterdam, 441(1996).
8. Djaoued, Y., Phong, V. H., Badilescu, S., Ashrit, P. V., Girouard, F. E. and Truong, V.: *Thin Solid Films*, **293**, 108(1997).
9. Furusaki, T., Kodaira, K., Yamamoto, M., Shimada, S. and Matasushita, T.: *Mater. Res. Bull.*, **21**, 803(1986).
10. Dawar, A. L. and Joshi, J. C.: *J. Material Science*, **19**, 1(1984).
11. Vest, R. W.: *Thin Solid Films*, **161**, 273(1998).
12. Jung, C. S.: M. S. Dissertation, Hanyang Univ., Seoul, Korea(1999).
13. Ryu, M. Y.: M. S. Dissertation, Hanyang Univ., Seoul, Korea(2002).