

저온 동시 합성법을 이용한 나노급 인듐 주석 산화물 분말 제조

홍성제, 최승석, 김영훈, 이찬재, 한정인
전자부품연구원 디스플레이연구센터

Fabrication of ITO nanoparticles using co-synthesis method under low temperature

Sung-Jei Hong, Seung-Suk Choi, Yong-Hoon Kim, Chan-Jae Lee, Jeong-In Han
KETI

Abstract

본 연구에서는 저온 동시 합성법을 이용하여 ITO 나노 분말을 제조하였다. 저온 동시 합성법은 기존의 염화 인듐 및 염화 주석 염이 아닌 인듐 및 주석 유기물 염들을 사용하므로 기존의 600 ~ 700°C가 아닌 300°C 이하에서 공정이 가능하고, 이로써 초미세급의 나노 분말을 얻을 수 있다. 또한 두가지 유기물 염을 동시에 산화시킴으로써 한번에 동시 합성이 가능하다. 이러한 저온 동시 합성법으로 제조한 나노 분말을 분석한 결과 분말의 크기는 평균 5 nm, 비 표면적은 약 104 m²/g 이었다. 또한 EDS 및 XRD 분석 결과 분말의 결정상은 In₂O₃ 격자 내에 3 ~ 8%의 Sn이 고용된 <222>, <400>, <440>의 입방정 구조인 고품질의 ITO 나노 분말을 제조할 수 있었다.

Key Words : ITO, nanoparticles, low temperature, synthesis, ultrafine

1. 서 론

ITO 분말은 각종 전자소자의 투명전극을 제작하는 증착재료로서 널리 사용된다. 나노 분말은 통상적인 분말의 경우에 비해 비표면적이 매우 크기 때문에 분말의 크기는 작아질수록 증착재료의 밀도가 증가하고, 이를 이용하여 전극을 증착하면 기존에 비해 특성이 향상된 전극을 제작할 수 있다 [1]. 그러나 기존의 나노분말 제조공정은 InCl₃, In(NO₃)₃ 및 SnCl₄, Sn(NO₃)₄, NH₄OH 등을 원료물질로 한 습식 침전법으로 제작한다. 원료 물질이 다량의 염소(Cl) 및 질산(NO₃) 성분을 함유하고 있으므로 처리 공정이 매우 까다롭고 잔존하는 Cl 및 NO₃가 입자 및 소자에 미치는 악영향을 제거하기 위해서 Cl 및 NO₃ 제거를 위한 폐수처리 및 600 ~ 700°C 이상에서 열처리 공정을 한다. 이와 같은 고온 열처리 공정에서 분말 입자가 성장한다 [2]. 그 결과 60 ~ 80nm의 조대한 입도 분포를 갖게 되어 나노 분말로서의 특성, 재현성 및 안정성이 저하할 수 있다. 따라서 이와 같은 고온 열처리 공정을 개선한 저온 동시 합성법을 개발하였다. 저온 동시 합성법이란 저온에서 분해가 가능한 유기

물 염들을 이용하여 이들을 한번에 산화, 복합체 산화물을 제조하는 것이다. 본 연구에서는 이러한 저온 동시 산화법을 ITO 나노 분말의 제조에 적용, 저온 동시합성법이 입자의 물성 및 특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

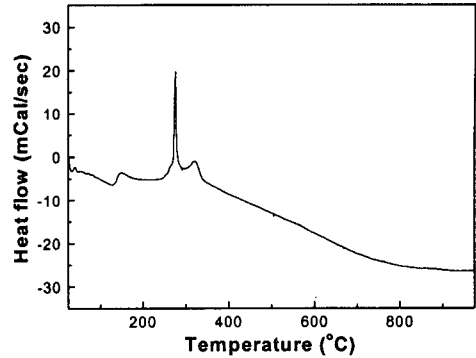
2. 실험

ITO 나노 분말의 저온 합성을 위해 In 또는 Sn 과 유기물이 각각 결합되어 있는 원료물질들을 선택하였고, 이들 유기물들이 분해되는 온도를 예측하기 위해 온도차 및 중량 변화의 열분석(DT-TGA)을 실시하였다. 열분석 온도 범위는 25 ~ 1000°C 로 설정하였고, 승온 속도는 10 °C/min 으로 제어하였다. 이후 분석 결과를 이용하여 열분해 온도를 예측, 분말의 제조 공정에 적용하였다. In 유기원료물질과 Sn 유기원료물질을 각각 정량적으로 계산된 농도로 유기 용매에 첨가, 교반하여 용해하였다. In₂O₃와 SnO₂의 비율은 9:1로 설계하였다. 그 후 균일 분산 및 300°C 이하에서 열처리하여 ITO 나노 분말을 제조하였다. 제조된 ITO 나노 분말의 입자 크기는 고분해능전자현미경

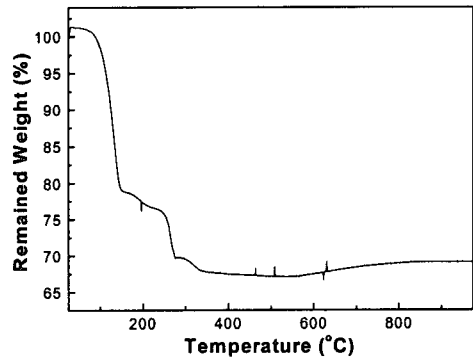
(HRTEM)을 이용하여 관찰하였다. 관찰 분해능은 약 0.3nm 이었다. 또한 정확한 입자크기의 측정을 위해 BET 비표면적 측정기를 이용하여 분말의 비표면적을 측정, HRTEM 결과와 비교하였다. ITO 입자의 결정상은 X-선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다. 분석 범위는 2θ 가 20 ~ 80°으로 스캔하도록 설정하였고, 분해능은 0.01°이었다. 또한 ITO 나노 분말의 조성비는 EDS 분석기를 이용하여 In_2O_3 와 SnO_2 의 조성 비율을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

나노 분말은 수 μm 크기의 조대한 입자들과는 달리 온도의 변화에 매우 민감하여 입자의 성장이 급격하게 일어날 수 있다 [3]. 즉, 열처리 온도에 따라 입자의 표면적이 급격히 감소하고 결과적으로 수 내지 수십배의 입자성장이 발생할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 미세한 나노 입자를 제조하기 위해 저온 합성법을 개발하였다. 이를 위해 기존의 CI 기의 원료물질과는 달리 C, O 및 H 기의 유기물들이 결합되어 있는 원료 물질을 선택하였다. 그러한 유기물 원료물질에서 In, Sn 등의 금속 성분과 유기물 성분들이 어느 정도의 온도에서 분해되는지를 예측하기 위해 온도차 및 중량차 분석 등 열분석을 실시한 결과를 그림 1에 나타내었다. 온도차 분석의 경우 그림 1의 (a)에서 보는 것과 같이 280°C의 온도에서 강한 발열 반응이 발생하는 것을 볼 수 있다. 즉, 이 부근의 온도에서 원료 물질 내에 들어있는 유기물의 변화가 일어난 것으로 추정된다. 중량차 분석의 경우도 그림 1의 (b)에서 보는 것과 같이 원료물질이 280°C 온도까지 반응이 일어나는 것을 볼 수 있다. 즉, 온도가 증가함에 따라 물질의 중량이 급격히 감소하다가 280°C 이상에서는 중량 감소가 일어나지 않았다. 이를 온도차 분석과 비교하였을 때 중량 감소가 일어난 온도점이 발열 반응이 발생한 온도점과 일치하는 것을 볼 수 있다. 즉, 280°C 부근의 온도에서 원료물질의 유기물 결합에 변화가 발생하여 결합이 분해되고, 유기물들이 공기 중에서 산화되어 금속 성분만 남은 것으로 추정된다. 따라서 300°C에서 열처리할 경우 원료물질 내에 있는 유기물들이 모두 제거되고, 남아있는 금속 이온이 공기중의 산소와 결합하여 산화물이 제조될 수 있을 것으로 예상되었다.



(a) 온도차 분석 (DTA)



(b) 중량차 분석 (TGA)

그림 1. 저온합성 원료물질의 열분석.

이를 바탕으로 ITO 나노 분말의 제작을 시도하였다. 실험방법에서 언급한 것과 같이 In 유기물질과 Sn 유기물질을 각각 유기용매에 첨가하여 용해한 후 이들을 공침, 300°C에서 열처리하여 복합체 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 HRTEM으로 관찰하였고, 관찰된 분말을 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 입자 크기가 약 5nm 크기의 입자들이 제조된 것을 볼 수 있다. 이것은 공정 온도를 300°C 이하로 억제함으로써 입자의 크기를 제어, 미세 분말을 얻을 수 있었던 것으로 보인다.

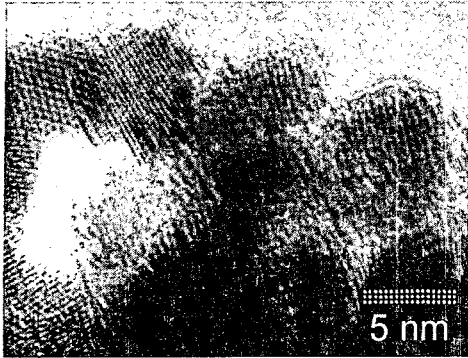


그림 2. ITO 나노 분말의 HRTEM 관찰.

실제로 이러한 열처리 온도가 입자의 성장에 미치는 영향을 관찰하기 위해 열처리 온도를 달리한 나노 분말의 열처리 공정을 통하여 열처리 전과 후의 입자의 성장률을 비교, 관찰하였다. 입자 성장률의 정확한 측정을 위해 BET 비표면적 측정기를 이용하여 입자의 비표면적을 측정, 비교하였다. 그 결과가 그림 3에 나타나 있다.

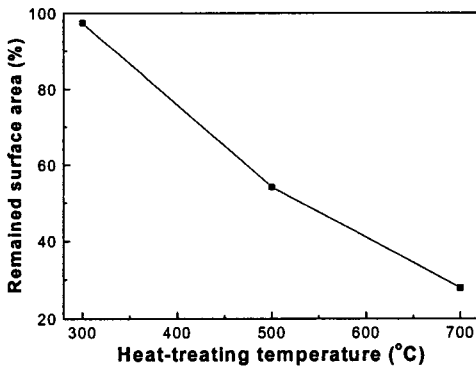


그림 3. 열처리온도에 따른 입자의 비표면적 변화.

그림에서와 같이 열처리 온도에 따라 입자의 표면적이 급격하게 감소하여 남은 입자의 표면적이 매우 작아지는 것을 볼 수 있다. 특히 700°C에서 열처리 후 나노 입자의 남은 표면적은 약 27%로 그 온도에서 매우 큰 입자 크기의 변화가 일어났음을 알 수 있다. 이는 앞에서도 언급한 것과 같이 나노 분말이 온도의 변화에 매우 민감한 것을 보여 준다. 즉, 입자의 모서리가 국부적인 접촉을 하여 입자 성장이 서서히 일어나는 수 μm 크기 입

자와는 달리, 나노 입자의 경우 μm 입자에 비해 크기가 매우 작고 입자의 표면적이 매우 커서 입자간 인력 등에 의해 면간 접촉이 발생할 수 있다. 따라서 열처리 온도에 따라 입자의 표면적이 급격히 감소하고, 결과적으로 수 내지 수십배의 입자성장이 발생할 수 있는 것이다. 따라서 나노 분말에 있어서 입자 크기의 제어가 매우 중요한 요소임을 알 수 있고, 본 연구에서는 저온의 합성법을 이용하여 ITO 나노 입자의 크기를 미세하게 제어할 수 있었다. 또한 HRTEM으로 관찰하였을 때 각각의 입자에서 격자들이 뚜렷하게 관찰되었다. 이로 미루어 볼 때 기존의 열처리 온도인 600 ~ 700°C보다 낮은 300°C에서도 ITO 입자의 결정화가 잘 이루어진 것으로 추정되었다. 이러한 입자의 결정화를 더욱 정밀하게 관찰하기 위해 XRD를 이용하여 분말의 결정상을 분석하였고, 결과를 그림 4에 나타내었다.

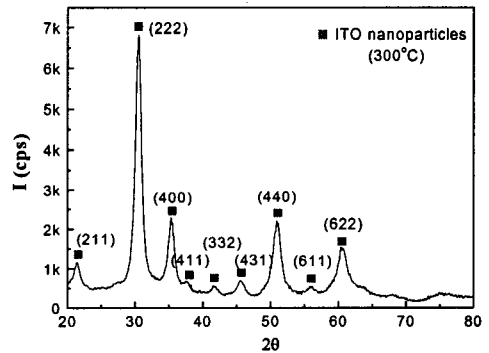


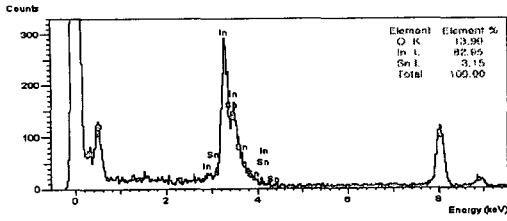
그림 4. ITO 나노 분말의 X-선 회절 분석.

그림에서 보는 것과 같이 뚜렷한 X-선 회절 패턴이 관찰되었다. X-선 패턴은 <222>, <400>, <440>의 입방정 구조를 가진 분말로 분석되었다. 결정상의 X선 회절 peak는 보고되는 ITO 나노 분말의 peak와 일치한다 [4]. 그러나 이러한 peak는 순수 In_2O_3 와도 유사하기 때문에, XRD peak 만으로는 이 분말이 ITO 분말인지 In_2O_3 분말인지를 정확히 판단하기가 쉽지 않다. 따라서 EDS 분석기를 이용하여 나노 분말을 구성하는 입자의 성분 및 함량을 분석하였다. 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

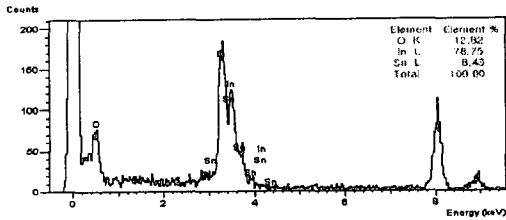
ITO 조성 분포를 보기 위해 그림에서와 같이 20nm × 20nm 및 1000nm × 1000nm 등 다양한 면적에 걸쳐 분석을 실시하였다. 그 결과 그림에서와 같이 Sn

참고 문헌

- [1] R. Yoshimura, N. Ogawa, T. Iwamoto, and T. Mouri, "Studies On Characteristics of ITO Target Materials (2)", Society of Vacuum Coaters Conference Baltimore, Maryland, 1992
- [2] S.J. Hong, J.I. Han, C. Kim, J.H. Lee, and M.Y. Huh, "Low Temperature Catalyst Doping for Nanophase Gas Sensor", Proc. ISC 2001, p. 47, 2001
- [3] S.J. Hong, J.I. Han, H.J. Kim, H.K. Chang, and C. Kim, "Effect of Low Temperature Catalyst Doping on Sensing Properties of Nano Gas Sensor", Proc. Pacific Rim 2002, p. 187, 2002
- [4] P. Sujatha Devi a, M. Chatterjee, and D. Ganguli, "Indium tin oxide nano-particles through an emulsion technique", Materials Letters, Vol. 55, p. 205, 2002
- [5] N. Nadaud, N. Lequeux, and M. Nanot, "Structural Studies of Tin-Doped Indium Oxide (ITO) and $In_4Sn_3O_{12}$ ", J. Solid State Chem., Vol. 135, p. 140, 1998



(a) 분석 면적 : 20nm × 20nm



(b) 분석 면적 : 1000nm × 1000nm

그림 5. ITO 나노 분말의 EDS 성분 분석.

성분이 3 ~ 8 %의 균일한 분포로 In_2O_3 내에 고용되어 있음을 알 수 있다. 보고에 의하면 In_2O_3 격자 내에 Sn은 9%까지 고용이 가능하고 그 이상의 함량에서는 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다 [5]. 따라서 제조된 나노 분말은 순수 ITO 분말임을 알 수 있고, 본 연구에서 개발한 저온 합성법을 적용하여 고품질의 ITO 나노 분말을 제조할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 나노급 ITO 분말을 제조하기 위한 저온 동시 합성법을 개발하였고, 이를 적용하여 나노급 ITO 분말을 제조하였다. 저온 합성법을 적용하여 300℃ 이하에서 공정을 수행, 초미세급의 나노 분말을 제조하였다. 이러한 저온 합성법으로 제조한 나노 분말을 분석한 결과 분말의 크기는 평균 5 nm, 비 표면적은 약 104 m^2/g 이었다. 또한 XRD 분석 결과 분말의 결정상은 <222>, <400>, <440>의 입방정 구조였고, EDS 분석 결과 Sn이 3 ~ 8 %로 In_2O_3 격자 내에 균일하게 분포되어 있어, 본 논문에서 적용한 저온 합성법을 이용하여 고품질의 초미세급 ITO 나노 분말을 제조할 수 있었다.