

## 분무건조법에 의한 ITO 나노분말의 합성과 특성

허민선 · 최철진\* · 권대환\*

나노테크(주)연구소

\*한국기계연구원 재료기술연구부 나노분말재료그룹

## Synthesis and Properties of ITO Nano Powders by Spray Drying Process

Hur Min Sun, Choi Chul Jin\* and Kwon Dae Hwan\*

Nanotech Company, R&D Lab

38-4 Sungsan-Ree Ochang-Myun Cheongwon-Gun Chungbook, 363-880, Korea

\*Korea Institute of Machinery and Materials, Department of Materials Technology

66 Sangnam-Dong Changwon, Gyeong-nam, 641-831, Korea

(Received 9 November 2003 ; Accepted form 30 December 2003)

**Abstract** The Indium Tin Oxide(ITO) nano powders were prepared by spray drying and heat treatment process. The liquid solution dissolved Indium and Tin salts was first spray dried to prepare chemically homogeneous precursor powders at the optimum spray drying conditions. Subsequently, the precursor powders were subjected to heat treatment process. The nano size ITO powders was synthesized from the previous precursor powders and the impurities also were decreased with increasing heat treatment temperature. Furthermore, the lattice parameter of ITO nano powders was increased by doping Tin into Indium with increasing heat treatment temperature. The particle size of the resultant ITO powders was about 20~50nm and chemical composition was composed of In:Sn = 86:10 wt.% at 800°C.

**Keywords** : Nano powder, ITO powder, Spray drying

### 1. 서 론

정보통신 분야의 급속한 발전으로 인해 표시소자의 저소비전력화, 경량박형화에 대한 요구가 증대됨에 따라 액정표시소자(LCD), 전계발광표시소자(ELD), 전자발광표시소자(FED) 등의 평판표시소자(Flat Panel Display)가 연구 개발되었고, 이것들의 실용화가 활발히 진행되고 있다<sup>1,2)</sup>. 이러한 평판표시소자에는 투명전극이 필수적으로 사용되는데 주로 ITO(Indium Tin Oxide) 타겟을 이용하여 스퍼터링법으로 박막을 제조하여 사용한다<sup>3)</sup>.

ITO로 약칭되는 Indium Tin Oxide는 밴드갭(band gap)이 큰(3eV) n형 반도체이며, 높은 가시광 투과도(~90%)와 저저항율을 나타내는 물질로서, 펠렛 또는

원형, 직사각형의 타겟으로 제조되며 주로 스퍼터링 공정을 이용하여 투명전극으로 제조되어 사용되고 있다<sup>4,6)</sup>.

그러나 ITO 세라믹스는  $In_2O_3$ 와  $SnO_2$ 의 고온에서의 급격한 분해 및 휘발반응 때문에 상압하에서의 이론밀도의 70%이상으로 소결하기 어려운 난소결성 물질이다<sup>7,8)</sup>. 특히 1100°C 이상에서는  $In_2O_3$ 와  $SnO_2$ 의 분해 및 휘발이 급격히 진행되기 때문에 치밀화 없이 입자성장만 유발되는데, 이에 따라 이러한 난소결성을 극복하기 위해 가압소결과 고산소압하에서의 소결, 그리고 첨가제를 이용한 상압소결등의 여러가지 치밀화 방법들이 제안되어 왔다<sup>9-11)</sup>. 또한 최근에는 ITO 분말입자의 크기를 나노화함으로써 치밀화 구동력을 증가시켜 고밀도의 소결체를 제조하는 연구가

많이 진행되고 있다<sup>12-14)</sup>.

이 중 나노크기의 ITO 분말입자를 이용한 세라믹스 제조법은 앞에서 제시한 방법들에서 나타나는 장비 및 제반 비용의 증가로 인한 생산비용 문제와 불순물 첨가에 의한 ITO 박막의 전기·광학적 특성 저하의 원인이 될 수 있다는 단점을 극복하고 이론밀도에 가까운 ITO 세라믹스를 제조할 수 있다는 큰 장점이 있다. 이러한 ITO 나노분말은 현재 주로 습식 분말 제조법인 공침법과 Sol-Gel법을 이용하여 제조하고 있다<sup>12-15)</sup>.

본 연구에서는 고밀도 ITO 세라믹스를 제조를 위한 기본 원료인 ITO 나노분말을 제조하기 위하여, 대규모, 저비용, 단순한 공정으로 분말을 제조할 수 있는 분무건조법을 이용하여 시초분말을 제조하였다. 제조된 시초분말은 열처리 온도를 변화시키면서 분말의 미세조직, 상변화 및 합금조성에의 영향을 조사하여 최적의 제조조건 확립과 제조된 분말의 특성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 화학적 분말제조방법인 분무건조법으로 ITO 나노분말을 제조하였다.

분무건조법은 상대적으로 거의 일정한 구형의 과립을 제조하기 위해서 중간정도의 건조온도로 용액을 분무하는 공정으로, Fig.1에 본 실험에서 사용된 분무건조기의 개략적인 도식도를 나타내었다. 분무건조공정은 다음과 같은 4단계로 이루어져 있다. (i) 미세한 분무를 발생하기 위하여 수용액을 공급하는 rotary atomization, (ii) 방사상으로 분무된 수용액으

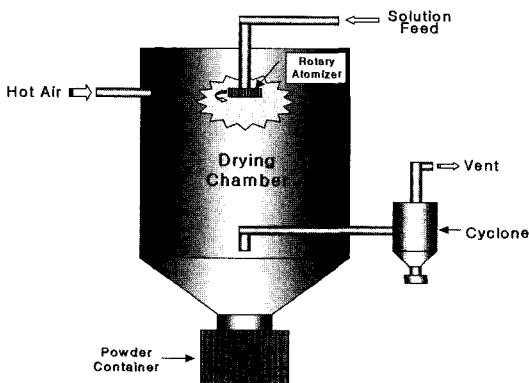


Fig. 1. Schematic diagram of a spray dryer.

로의 고온공기의 분사, (iii)분말을 제조하기위한 용제의 급속한 기화 그리고 (iv)구형입자들의 원심력에 의한 분리 및 수집<sup>16,17)</sup>의 4단계로 이루어져 있다.

분무건조의 출발원료로는 고순도의  $In_2(SO_4) \cdot 9H_2O$ (Junsei Chemical)와  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Samchun chemical)을 사용하였다.

분말을 제조하기 위하여 각 염을 증류수에  $In_2O_3:SnO_2 = 90:10$ 의 중량비율로 용해한 뒤, Inlet 온도 250°C, outlet 온도 115°C, Atomizer 회전속도 11000 rpm, 평균 precursor 공급속도 30 ml/min의 조건으로 분무건조하였다. 이렇게 분무건조된 시초분말은 출발원료속에 함유되어 있는 Cl, S를 제거하고 2차 입자를 분해하여 최종 입자를 미세화시키고, 또한 ITO 산화물 형성을 위하여 500~1200°C의 온도에서 각각 2시간씩 열처리하여 최종적으로 ITO 나노분말을 제조하였다.

합성된 ITO 분말의 온도에 따른 상변화를 분석하기 위하여 TG-DTA(TA Instruments, SDT2960) 분석을 하였고, 각각의 온도에서의 상분석을 위하여 XRD(Rigaku, D/max-2200) 측정을 하였다. 열처리 온도에 따른 격자상수의 변화는 먼저 Si 표준분말을 이용하여 XRD 회절결과를 보정한 후 분석하였다. 분말의 형상 및 크기를 분석하기 위하여 SEM(JEOL, SM5800), FEG-SEM(JEOL, JSM6700F) 관찰을 하였다. 또한 비표면적 측정을 위하여 BET(Micromeritics, ASAP2000)분석을 하였으며, 최종적으로 합성된 분말의 성분을 분석하기 위하여 ICP-AES 분석을 행하였다.

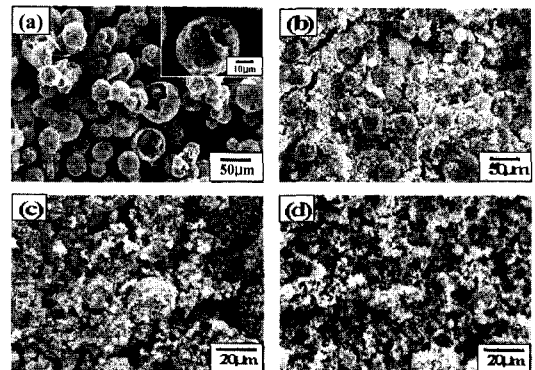


Fig. 2. SEM micrographs of ITO powders ; (a) spray dried, (b) heat treated at 700°C, (c) heat treated at 800°C, (d) heat treated at 1200°C. All powders were reduced at each temperature for 2hr.

### 3. 결과 및 고찰

#### (1) ITO 분말의 형상 및 크기

Fig.2에 분무건조된 ITO 시초분말에서 분무건조시 분말에 함유되어진 S, Cl 성분을 제거하고, 산화물을 형성하며 또한 입자크기를 미세화하기 위하여 각각 700, 800, 1200°C에서 2시간 열처리된 분말의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig.2(a)의 결과에서 나타나듯이 분무건조된 분말은 약 20~50 μm 크기의 구형이며, 분말의 표면은 Fig.2(a)의 확대된 결과에서 보듯이 약간 움푹한 보조개 모양의 형상을 나타나고 있다. 이는 분무건조시 미세하게 분사된 액적이 고온 공기에 의해서 급속히 건조되면서 액적내부의 증기압이 대기압보다 높아져서 액적이 팽창하는 현상이 나타나는데, 이때 진공상태가 파괴되면서 껍질의 일부가 깨지거나 붕괴되면서 생기는 현상이다.

Fig.2(a)~(d)에서 열처리 온도가 1200°C로 증가할수록 분무건조시 생성된 구형의 2차입자(Fig.2(a))가 점점 더 분쇄되어 1차입자로 미세해지는 것을 볼 수 있는데, 이는 분무건조된 시초분말이 Fig.2(a)에서 관찰되는 것과 같이 하나의 조대한 구형입자로 구성된 것이 아니고, Fig.3과 같이 작은 미세한 입자가 수분과 Cl, S의 결합물질에 의해 응집되어 구성되었기 때문이다.

분무건조시 관찰된 20~50 μm 크기의 구형입자가 열처리에 의해 붕괴된 모습을 자세히 관찰하기 위하여 각각 700, 800, 900, 1200°C에서 2시간 열처리된 분말을 고분해능 FEG-SEM으로 관찰한 결과를

Fig.3에 나타내었다. Fig.3에 나타나듯이 700°C에서 열처리된 분말은 분무건조에 의해서 응집된 미세한 1차입자들이 온도가 비교적 낮아서 휘발성 물질들이 완전히 제거되지 못함으로 인해서 약 100 nm 정도의 크기의 조대한 입자들로 이루어져있으나(Fig.3(a)), 온도가 800°C로 증가하였을 경우에는 휘발성 물질들이 충분히 제거되었기 때문에 약 20~50 nm의 크기 분포의 미세한 1차입자들이 서로 응집된 구조로 되어 있는 것을 볼 수 있다.

열처리 온도가 800°C 이상으로 증가할수록 1차입자가 점점 성장하여 1200°C에서는 0.2~1 μm의 1차입자들이 혼재해 있는데, 이는 응집이 많이 이루어진 분말들간에는 서로간의 인력이 결정립성장 구동력으로 크게 작용하여 큰 입자로 성장하였고, 응집이 적게 이루어진 분말들간에는 반대의 경우였기 때문으로 판단된다.

Fig.4에 ITO 분말의 열처리 온도에 따른 비표면적의 변화와 이를 이용한 분말 직경의 변화를 계산한 결과를 나타내었다. 비표면적으로부터 분말입도(ds)를 계산할 때 다음과 같은 식을 이용하였다. 여기서 ρ는 이론밀도로 ITO상의 이론밀도는 7.15g/cm<sup>3</sup>이며, S는 비표면적(m<sup>2</sup>/g)이다.

$$d_s = \frac{6}{\rho S}$$

Fig.4에서 ITO 분말은 열처리온도가 800°C까지는 비표면적이 증가하다가 800°C 이후 감소하고 있는데, 이는 800°C 이전까지는 분무건조된 구형의 입자가

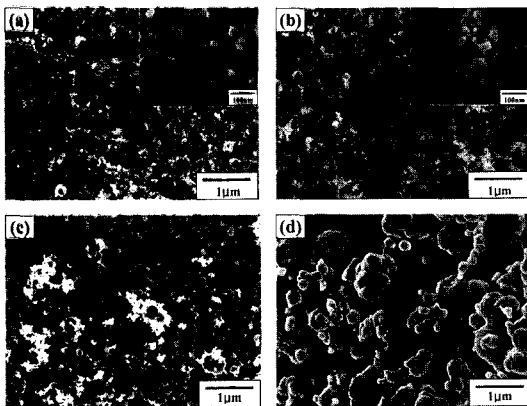


Fig. 3. FEG-SEM micrographs of heat treated powders; (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1200°C for 2hr.

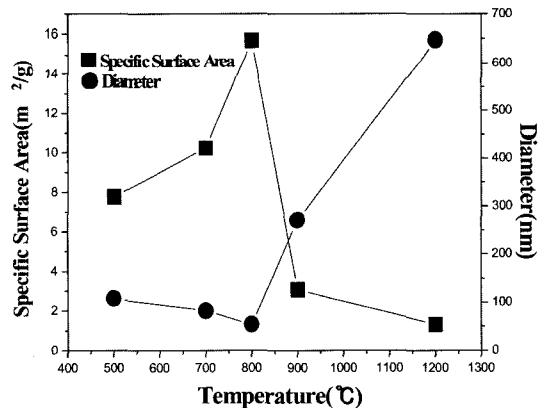


Fig. 4. Change of specific surface area and size of ITO powders with heat treat temperature for 2hr.

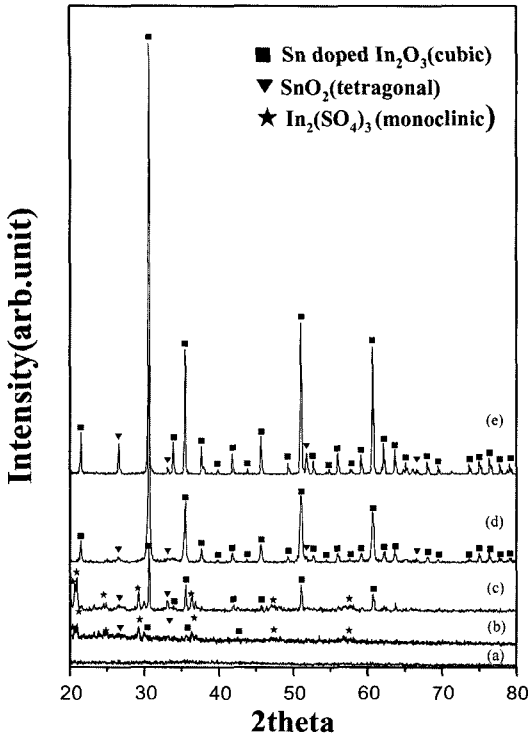


Fig. 5. XRD patterns of ITO powder ; (a) spray dried, (b) heat treated at 500°C, (c) heat treated at 700°C, (d) heat treated at 800°C, (e) heat treated at 1200°C.

열처리에 의해 휘발성 물질들이 제거되어지면서 붕괴되어져 미세한 입자로 되는 과정이고, 800°C 이후에는 높은 열에너지로 인해서 입자가 성장하였기 때문이다. 비표면적을 분말의 입도로 계산한 결과는 앞의 Fig.3의 FEG-SEM에서 고찰한 분말 크기의 변화와 매우 잘 일치하고 있다.

(2) ITO 분말의 상변화 및 상분석

열처리 온도증가에 따른 ITO 분말의 상변화를 XRD로 분석하여 Fig. 5에 나타내었다.

열처리하기 전 분무건조된 ITO 시초분말은 특정한 회절피크가 관찰되지 않는데(Fig. 5(a)), 이는 분무건조에 의해서 제조된 분말은 원료물질로 첨가되어진 합금성분들이 화학적으로 일정하게 혼합되어진 상태로 특정한 상을 형성하지 않기 때문이다. 이러한 특징이 화학적으로 분말을 제조하는 분무건조방법의 가장 큰 장점으로, 분무건조법을 이용하면 합금성분들이 균일하게 혼합되어진 성분이 일정한 시초분말을 대량으로 제조할 수 있다.

Fig.5(b)의 500°C, 2시간 열처리한 분말에서는 열처리 온도가 충분히 높지 못하여(CI 비점온도:239K, S 비점온도:717K) 염소성분은 제거되었으나, 아직 황성분이 완전히 제거되지 못하였고, 또한 SnO<sub>2</sub>가 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 충분히 고용되지 못했기 때문에, In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ITO의 3가지 혼합상들이 생성된다. Fig. 5(c)의 700°C에서도 역시 3가지 혼합상들이 생성되지만, Fig. 5(b)에 비해 ITO상의 회절피크 높이가 상대적으로 증가하는데, 이는 열처리온도가 증가됨으로써, SnO<sub>2</sub>가 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 점진적으로 고용되어 ITO상들이 증가했기 때문이다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 SnO<sub>2</sub>간의 상태도에 대해서 연구한 Enoki et al.<sup>18)</sup>의 연구결과에 의하면 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 SnO<sub>2</sub>의 고용도는 1500K부근까지는 점진적으로 증가하고, 9wt%정도에서 최대를 나타낸다고 보고하고 있다.

Fig.5(d), 5(e)에서는 SnO<sub>2</sub>와 ITO 두상만 생성되는데, 이는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 고용 가능한 SnO<sub>2</sub>의 양이 약 12.4(7.4wt%~15mol%(9wt%))<sup>18,19)</sup>이므로 미고용된 SnO<sub>2</sub>상이 나타나기 때문이며, Fig. 5(e)의 회절피크가 Fig. 5(d)의 회절피크보다 상대적으로 높게 나타나는 데, 이는 열처리온도가 증가함에 따라 Fig.3의 FEG-SEM 결과에서 고찰한 바와 같이 ITO 입자가 성장한 것과 SnO<sub>2</sub>가 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 점진적으로 고용되어서 ITO상들이 더욱 증가했기 때문이다.

이러한 열처리온도에 따른 상변화를 연속적으로 분석하기 위하여 TG-DTA 분석을 행하였고, 그 결과를 Fig.6에 나타내었다. Fig.6의 DTA의 곡선중에서 200°C 근처에서 나타나는 흡열피크는 In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 상의 생성으로 인한 것으로 판단되며, 400~600°C에서 완만하게 나타나는 흡열피크는 SnO<sub>2</sub>상과 ITO상의 생성으로 인한 것으로 판단되어진다. 또한 800°C에서부터는

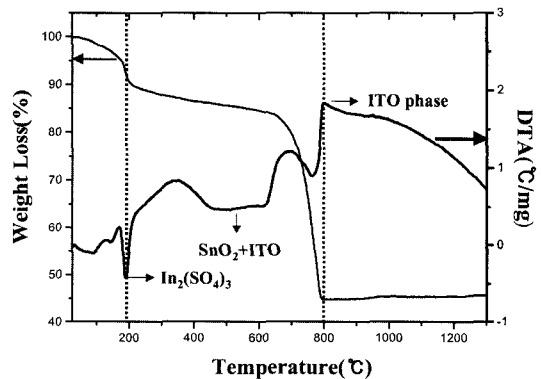


Fig. 6. TG-DTA curves of spray dried powder.

점진적으로 흡열반응이 일어나고 있는데, 이는 Fig.5의 XRD 결과에서 고찰한 바와 같이 800°C 이후에도 SnO<sub>2</sub>가 계속적으로 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 고용됨으로 인한 ITO상의 증가와 높은 열처리 온도로 인한 입자의 성장 때문인 것으로 판단된다.

TG 분석에서 200°C까지는 점진적으로 무게감량이 일어나고 있는데, 이는 분말에 포함되어있던 수분과 비점온도가 239K인 Cl의 감소로 인한 것이며, 특히 200°C 이후 점차적으로 감소되다가 620°C 근처에서 급속히 무게감소가 일어나고 있는데, 이는 비점온도가 717K인 S의 감소 때문으로 생각된다. 이는 Fig.5(d)의 800°C 열처리에서 Cl, S의 감소로 인해서 In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 상의 나타나지 않은 것으로 판단할 수 있다. 800°C 이후 무게감량은 발생하지 않고 일정하게 유지되고 있는데, 이는 수분과 Cl, S의 휘발이 완료되고, ITO 상 생성이 완료되었기 때문으로 판단된다.

열처리온도 증가에 따른 격자상수의 변화를 알아보기 위하여 XRD 회절결과를 Nelson-Riley의 외삽법으로 계산하여 Fig.7에 나타내었다. ITO 분말의 경우 In<sup>3+</sup>의 이온반경은 0.81Å이고, Sn<sup>4+</sup>의 이온반경은 0.71Å으로 이온반경이 작은 Sn<sup>4+</sup>가 이온반경이 큰 In<sup>3+</sup>를 치환한다. 따라서 일반적으로는 이온반경이 작은 원자가 이온반경이 보다 큰 원자에 의해서 치환

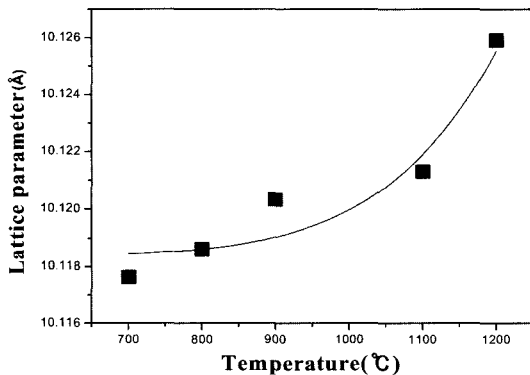


Fig. 7. Change of lattice parameter of ITO powders with heat treat temperature.

될 때 격자상수가 증가한다는 Vegard 법칙에 의하면 본 연구의 경우 열처리온도 증가에 따라서 격자상수는 감소하여야하나, Fig.7의 결과와 같이 격자상수는 점점 더 증가하고 있다. 이는 다른 연구자들에 의하면 SnO<sub>2</sub>의 첨가량이 2at.%까지는 격자상수가 Vegard 법칙에 의해서 감소하다가 그 이상으로 첨가되어지면 다시 증가하는데, 이는 첨가량이 적은 경우는 In<sup>3+</sup>와 Sn<sup>4+</sup>의 이온반경 차이 때문에 격자상수가 감소하지만 많은 양을 첨가하게 되면 여분의 양이온 전하가 발생하여 서로 반발력을 일으켜 격자상수가 증가하는 것으로 보고하고 있다<sup>8)</sup>.

또한 Nadaud et al.은 순수한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 격자상수 a는 10.118Å이고, Sn의 최대 고용도인 9wt%에서 격자상수 a는 10.125Å으로 보고하고 있다<sup>20)</sup>. 본 연구의 결과는 700°C에서 열처리된 분말의 격자상수 a는 10.1176Å으로 분석되었는데, 이는 비교적 저온에서 열처리가 됨으로써 SnO<sub>2</sub>의 고용도가 적고, 따라서 In<sup>3+</sup>와 Sn<sup>4+</sup>의 이온반경 차이 때문에 격자상수가 감소한 것으로 판단된다.

열처리온도가 800~1200°C로 증가함에 따라 분말의 격자상수 a는 10.1186Å에서 10.1259Å으로 증가하는데, 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 SnO<sub>2</sub>의 고용도가 증가하고, 이 때 두 이온의 반발력 때문에 격자상수가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 1200°C에서의 격자상수가 Sn의 최대 고용도인 9wt%의 격자상수와 잘 일치하고 있는 것을 보아서, 1200°C 부근에서 SnO<sub>2</sub>가 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 최대 고용되는 것으로 판단된다.

### (3) ITO 성분분석

분무건조된 ITO 분말과 최적 열처리 온도인 800°C에서 열처리한 ITO 분말의 합금 성분비를 알아보기 위해 ICP분석한 결과를 Table.1에 나타내었다. 분무건조된 ITO 분말에서는 출발원료속에 포함되어 있는 Cl, S 성분들이 많은 양 존재하나, 최적 열처리온도인 800°C에서는 Cl, S가 아주 소량 검출되었으며, 그 결과는 Cl은 0.2wt%, S은 6.2 ppm으로 최

Table. 1. Chemical compositions of ITO powders spray dried and heat treated at 800°C.

종류	조성 (wt%)						
	In	Sn	O	Cl	S	Total	
Spray Drying	51.89	6.15	21.27	0.69	20.00	100	
800°C debinding	86.10	10.18	3.72	0.2	6.2×10 <sup>-6</sup>	100	

중 합성된 분말의 순도가 99.8% 이상의 ITO 나노분말을 합성할 수 있었다.

#### 4. 결 론

분무건조법을 이용하여 합금성분들이 균일하게 혼합된 분말을 제조한 뒤, 열처리공정을 거쳐 저비용, 단순한 공정으로 ITO 나노분말을 제조하였으며, 열처리 온도에 따른 미세조직, 상변화 및 성분조성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분무건조법을 ITO 분말 제조에 새롭게 도입하여 약 20~50  $\mu\text{m}$  크기의 합금성분들이 균일하게 혼합된 원료분말을 제조할 수 있었다.

2) 분무건조된 원료분말은 열처리온도 증가가 800°C까지는 수분, S, Cl의 휘발성 성분의 감소와 입자의 붕괴로 인하여 입자크기가 감소하였으나, 그 이상의 온도증가는 입자성장을 유발하였다.

3) 열처리온도가 증가할수록 ITO상,  $\text{SnO}_2$ 상의 생성이 증가하였으며, 격자상수 또한 여분의 양이온으로 인하여 전하가 발생하여 서로 반발력을 일으킴으로써 증가하였다.

4) 열처리온도가 800°C인 경우, Cl이 0.2wt.%, S가 6.2 ppm으로 99.8%이상의 ITO 나노분말을 제조할 수 있었다.

5) 분무건조법을 이용한 ITO 분말 제조법이 최적 열처리조건은 800°C, 2시간으로, 제조된 분말의 크기는 약 20~50 nm 정도였으며, 순도는 99.8% 이상이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### 참고문헌

1. S. J. Wen, G. Campt, and J. Portier : *Mat. Sci. Eng.*, B14 (1992) 115.
2. R. A. Truck : *Information Display.*, 6 (2000) 14.
3. Y. Shigesato, T. Haranoh : *J. Appl. Phys.*, 71(7) (1992) 3356.
4. J. Lambert bates, Curtis W. Griffin, David D. Marchant, and John E. Garnier : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(4) (1986) 673.
5. T. Moriga, D. Kammler, and Thomas O. Mason : *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(10) (1999) 2705.
6. N. Nadaud, M. Nanot, and P. Boch : *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(3) (1994) 843.
7. J. H. de Wit : *J. Sol. State. Chem.*, 13 (1973) 142.
8. T. Vojnovich, R. J. Bratton : *Ceram. Bull.*, 54(2) (1975) 216.
9. N. Nadaud, D. Y. Kim, and P. Boch : *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(5) (1997) 1208.
10. M. Muraoka, M. Suzuki, Y. Sawada and J. Matsushita : *J. Mat. Science.*, 33 (1998) 5621.
11. B. L. Gehaman, S. Jonsson, T. Tudolph, M. Scherer, M. Wigert, and R. Werner : *Thin Solid Films.*, 220 (1992) 333.
12. H. Yang, S. Han, L. Wang, I. J. Kim, and Y. M. Son, *Mater : Chem. and Phys.*, 56 (1998) 153.
13. B. C. Kim, J. H. Lee, J. J. Kim, and T. Ikegami : *Mater, Lett.*, 52 (2002) 114.
14. J. G. Nam, H. Choi, S. H. Kim, K. H. Song, and S. C. Park : *Scripta. Mater.*, 44 (2001) 2047.
15. N. C. Pramanik, S. Das, and P. K. Biswas : *Mater. Lett.*, 56 (2002) 671.
16. S. J. Lukasiewicz : *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(4) (1989) 617.
17. K. Master : *Spary Drying Handbook*, John Wiley & Sons, New York (1976).
18. H. Enoki, J. Echigoya and H. Suto : *J. Mat. Sci.*, 26 (1991) 4110.
19. J. H. de Wit : *J. Sol. Stat. Chem.*, 13 (1975) 192.
20. N. Nadaud, N. Lequeux, and M. Nanot : *J. Sol. Stat. Chem.*, 135 (1998) 140.