

질산 인듐 수용액의 초음파 분무열분해에 의한 산화인듐 입자의 제조

김기영 · 박승빈*

삼성전관 기초연구 LAB

*한국과학기술원 화학공학과

(1997년 11월 24일 접수)

Preparation of Indium Oxide Particles by Spray Pyrolysis of Indium Nitrate

Ki Young Kim and Seung Bin Park*

Fundamental Material Technology Center, SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO., LTD

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute Science and Technology

(Received November 24, 1997)

요 약

초음파 분무 장치가 장착된 에어로솔 반응기에서 질산인듐 수용액을 열분해하여 용집이 없는 산화인듐 입자를 제조하였다. 수용액중 질산인듐 농도가 0.05 mol%에서 4.83 mol%까지 증가함에 따라 구형입자의 크기는 3 μm 에서 11 μm 로 증가하였다. 전구체 수용액의 유입속도를 0.1에서 0.8 cm^3/min 까지 증가시켰을 때 입자의 크기는 변하지 않고 입자의 생산량만 증가함을 확인하였다. 반응기의 온도가 300°C일 때는 결정성이 낮은 흰색의 산화인듐 입자가 제조되었으나 온도가 700°C까지 증가함에 따라 점차 노란색의 결정성이 증가된 입자가 제조되었다. 700°C까지는 온도 증가에 따라 입자의 크기에 큰 변화가 없었다. 온도 증가에 따라 제조된 입자의 순도가 높아짐을 적외선 분광 스펙트럼과 TGA분석에 의해 확인하였다.

ABSTRACT

Agglomeration-free indium oxide particles were produced by ultrasonic pyrolysis of indium nitrate(3 hydrate) solution. The mean size of particles was increased from 3 μm to 11 μm with increasing initial concentrations of indium nitrate from 0.05 mol% to 4.83 mol%. When the input rate of indium nitrate solution was increased from 0.1 cm^3/min to 0.8 cm^3/min , the size of particles remained same and only the production rate of particles was increased. At 300°C, the particles were white color with low crystallinity. But the color turned into yellow with increasing reaction temperature. The change of particle size was not observed with increasing temperature up to 700°C. IR spectrum and TGA analysis confirmed that the purity of indium oxide was increased with temperature of reaction.

Key words : Aerosol, Spray pyrolysis, Indium nitrate, Indium oxide

1. 서 론

산화인듐(In_2O_3)은 광투과성이 우수하고 도핑을 하면 전도성도 우수하므로 투과성 도전막의 원료로 널리 이용된다. 특히 주석을 도핑한 ITO는 시계와 액정 표시판 등의 투명전극, 일반 사무용 기기, 자동차 계측기 등의 표시소자 및 화상표시장치의 코팅재로서 산업계에서 이

미 사용되고 있으며 태양열 이용을 위한 선택 투과막, 태양전지의 투명 도전 재료로서의 수요도 기대되고 있다.¹⁾ 산화인듐은 또한 우주선의 대전 방지용 코팅 재료로의 응용도 모색되고 있다.²⁾ 그리고 산화아연과 같은 투명 도전재료에 전기적 특성의 안정성을 위해 첨가체로도 사용된다.³⁾

산화인듐막은 전구체의 열분해 증착⁴⁾ 또는 분무 열분

해방법⁵⁾에 의해 직접 기질 위에서 형성 할 수 있다. 또한 액상 원료를 기질에 도포한 후 그대로 열처리를 통해 막을 얻을 수도 있다.^{6,7)} 이때 기질은 가열에 의한 물성 변화가 없어야 한다. 그러나 전구체를 산화인듐 생성을 위한 반응 온도까지 가열 할 때 기질의 특성에 변화가 있는 경우, 직접 기질 위에서 막을 형성하는 방법을 적용 할 수 없다. 이 경우 산화인듐막은 산화인듐 미립자를 증발온도가 낮은 용매나 소성온도가 낮은 액상 산화 금속 원료 또는 고분자²⁾ 등에 분산시켜 도료화한 코팅액으로 제조한다. 이때 산화인듐 입자의 크기 및 분포는 용매 분산성 등 도료의 특성을 좌우하며 코팅막의 품위 등에 영향을 주는 요소 중의 하나이므로 입자의 크기 및 분포 조절은 중요하다.

일반적으로 나노미터 수준의 크기인 작은 산화 금속 입자는 액상법인 침전법, 솔-젤법, 기상법인 스퍼터링법, 증발산화법 등에 의해 제조 가능하다. 마이크로 크기의 입자는 기상법으로 불-밀 등에 의한 분쇄, 그리고 기상법으로 분무열분해에 의해 제조가 가능하다. 분쇄에 의한 입자제조는 분쇄에 소비되는 시간이 길며 분쇄매체의 마모에 의한 불순물 유입 가능성이 존재한다. 또한 분쇄된 입자의 크기 분포가 균일하지 못하므로 도료화할 때 분산성이 좋지 않다. 이에 반해 분무 열분해에 의한 입자 제조는 입자의 크기 조절이 용이하며 비교적 균일한 크기 분포를 갖는 입자의 제조가 가능하다. 또한 공정 조적이 간편하고 제조 과정 중 원료 이외의 다른 물질이 첨가될 가능성이 적어 제조된 입자의 순도가 비교적 높다. 또한 열분해는 하나의 액적으로부터 하나의 입자가 만들어지므로 입자의 화학 조성을 균일하게 조절하는데 유리하다. 그러나 단점으로는 경우에 따라 액적 표면의 용매 증발 속도가 빨라 표면에 먼저 침전된 원료가 막을 형성하고, 이로 인해 내부의 용매가 더 이상 증발을 하지 못하여 생성된 입자의 내부가 비어 있거나 또는 입자 표면이 터져 균일하지 못한 모양을 갖는 입자가 제조될 가능성이 존재한다. 분무 열분해법에 의한 입자 제조의 단점을 극복하기 위해서는 가열에 의해 액적 내 전구체가 침전되어 막을 형성할 때 이들 원료 막으로 내부 용매가 투과 할 수 있도록 되어야 하며, 급격한 건조에 의해 액적 내 전구체가 침전하여 막을 형성하지 않도록 느린 속도로 가열하여야 한다. 또한 초기 분무된 액적의 크기가 작아야하고 액적 내 전구체의 농도가 포화 농도보다 비교적 낮아야 한다.

본 연구에서는 분무 열분해법에 의한 산화인듐 입자의 제조에 있어, 입자 크기 및 형성 등의 특성에 영향을 미치는 공정 변수에 대한 연구를 하였다. 이를 위해 증류수에 용해된 질산인듐 삼수화물($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 초음파 분무에 의해 액적화 시켰다. 그리고 이들 액적을 관형

에어로솔 반응기에서 열분해 시켜 마이크로 크기의 산화인듐을 제조하였다. 이때 증류수에 용해된 전구체의 농도, 전구체 수용액의 유입속도 및 반응온도가 산화인듐 입자의 크기와 형태에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

Fig. 1에 도시한 바와 같이 분무 열분해 반응에 의한 산화인듐 입자제조에 사용된 에어로솔 입자제조 장치는 크게 전구체 수용액 공급기, 초음파 액적분무기, 액적의 운반을 위한 기체 공급기, 전기로 열분해 반응기로 구성 되어 있다. 초음파 액적분무기는 전구체 수용액 공급기인 주사펌프와 열분해 반응기 사이에 장착되어 있다. 본 실험에 사용된 초음파 액적분무기는 Cole-Parmer사에서 공급되었으며(Model E- 83253-00) 초기 액적의 크기가 10~30 μm 로 조절되며 동작주파수는 100 kHz였다.

산화인듐 입자의 전구체로는 질산인듐 삼수화물을 사용하였으며 이를 증류수에 용해하여 전구체 수용액을 제조하였다. 전구체의 용액상 농도를 0.05~4.83 mol% 범위에서 조절하여, 액적 내 전구체 농도 변화에 따른 제조 산화인듐 입자의 특성 변화를 관찰하였다. 또한 전구체의 농도를 4.83 mol%로 일정하게 유지한 뒤, 반응기로의 전구체 수용액 유입 속도를 0.1~0.8 cm^3/min 범위로 조절하여 유입 속도 변화에 따른 제조 입자의 특성도 함께 조사하였다.

전구체 수용액은 주사펌프에 의해 정확하게 유입량이 조절되어 초음파 액적 분무기로 유입되었다. 전구체 수용액은 초음파 분무기를 통과하면서 액적화된 후 열분해 반응기로 분사되었다. 분사된 액적은 수분 증발 및 전구체의 열분해 반응을 통해 산화인듐 입자로 제조되었다. 반응기로의 액적 전구체 분사 및 운반을 위해 원료 유입구에 3000 cm^3/min 의 질소와 2000 cm^3/min 의 공기를 유입하였고, 반응기 내 생성 입자의 흐름을 원활하게 하

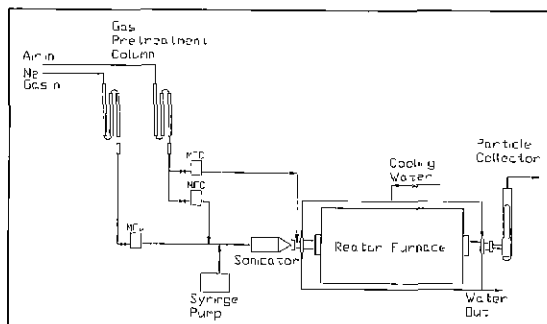


Fig. 1. Experimental system for producing In_2O_3 particles.

기 위해 보조 유입구에는 5000 cm³/min의 공기를 추가로 유입하였다. 열분해 반응기의 부피가 2360 cm³이므로 반응물의 반응기 내 체류 시간은 약 14초였다.

산화인듐 입자의 제조 온도는 300~700°C 사이에서 조절되었으며, 온도변화에 따른 산화인듐 입자의 결정성을 관찰하였다. 제조된 산화인듐 입자는 반응기 출구에 장착된 셀룰로오스 추출골무에 포집되었다. 수거된 입자의 크기는 주사 전자 현미경의 사진분석으로 측정되었다. 또한 X-선 회절법을 이용하여 입자의 결정성을 분석하였다. 아울러 적외선 분광분석(IR)과 열중량분석(TGA)을 통해 입자의 표면에 흡착된 불순물 잔량을 조사함으로써 제조 입자의 순도를 측정하였다. 그리고 각각의 온도에서 제조된 입자의 색은 Minolta Chroma Meter(model CR-200)로 측정하여 수치화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전구체 농도의 영향

각각의 농도에서 제조된 산화인듐 입자의 주사 현미경 사진을 Fig. 2에 도시하였다. 반응기 온도 600°C에서 전구체 수용액의 주입속도를 0.3 cm³/min로 유지하며 전구체의 농도를 0.05, 0.27, 1.01, 4.83 mol%로 변화시켰다. 농도 0.05 mol%일 때 제조된 입자의 평균입경은

약 3 μm이며 농도가 4.83 mol%가 되면 10 μm 이상의 크기를 갖는 입자들이 제조되었다. 제조된 입자는 입자간 응집 없이 개별 입자로 존재하였다.

반응기로 유입된 질산인듐을 포함하고 있는 액적은 반응기로부터 공급되는 열에 의해 액적주위의 온도가 상승한다. 이로 인해 표면의 수분이 증발되고 액적 표면에서의 질산인듐 농도가 더 높아지게 된다. 수분증발은 액적표면에서 질산인듐 농도가 과포화 될 때까지 진행된다. 과포화된 질산인듐은 액적표면에 침강 및 석출로 기체상에 노출되어 산화인듐으로의 반응이 일어난다. 표면반응이 일어나면 액적의 표면에 딱딱한 막이 형성되므로 더 이상 수분의 증발이 진행되지 않는다. Fig. 2에 보였던 구형입자의 크기는 이때 생성된 입자의 크기에 의해 결정된다. 한편 입자내부에서 증발하지 못한 용질 및 수분은 가열되는 열에 의해 내부에서 반응하거나 증발하여 입자내부의 내압을 증가 시켜 임계 이상이 되면 견고한 산화물 층을 파괴하며 분출한다. 이로 인해 일부 입자는 그림에서 보였듯이 표면이 터지거나 찌그러진 입자상을 하고 있다.

액적표면에서의 과포화는 액적 주변에서 공급되는 가열속도와 액적내 용질의 용해도⁸⁾ 및 농도에 의해 좌우된다. 액적의 표면에서 용질의 급격한 포화가 일어나지 않을 정도로 열이 공급 될 경우, 온도상승에 의해 용해도가

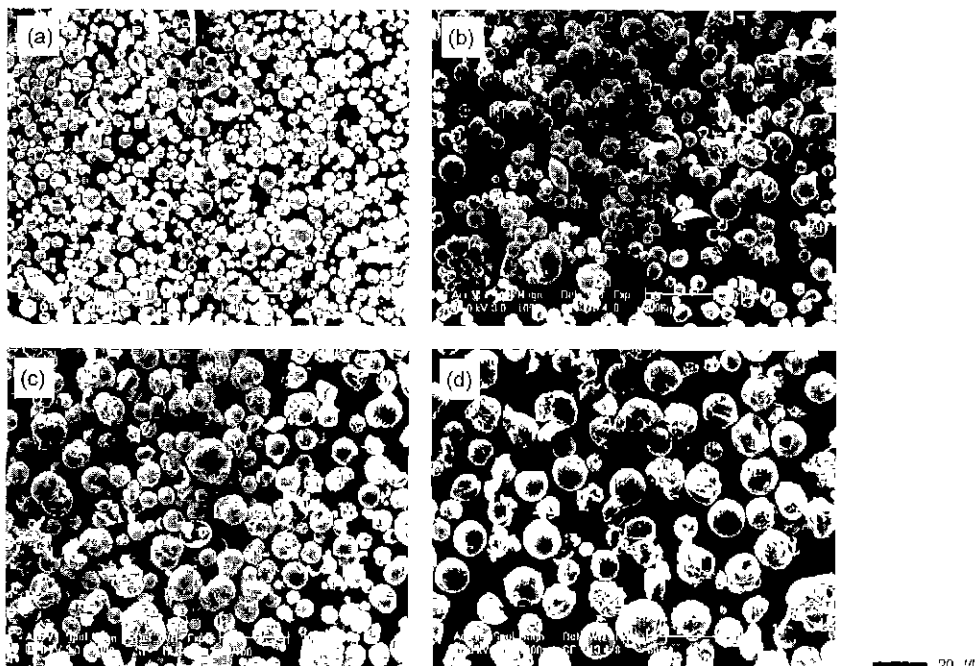


Fig. 2. SEM photographs of produced In₂O₃ particles. The mole percent of precursor in the droplet is (a) 0.05%, (b) 0.27%, (c) 1.01% and (d) 4.83%.

증가하는 용질은 습사리 액적 표면에 석출되지 않는다. 또한 과포화 되기 전까지 계속 수분 증발현상이 진행되므로 액적의 크기가 작아지게 된다. 이때 포화 액적의 크기는 초기 액적내 용질의 농도에 의해 결정된다. 즉 초기에 동일한 크기의 액적이라면 저 농도의 질산인듐을 포함하는 액적의 쪽이 과포화 당시 액적의 크기가 더 작다. 생성된 산화인듐 입자의 크기는 반응이 시작되는 과포화 당시 액적의 크기와 비례하므로 저 농도 액적에서 생성된 산화인듐 입자의 크기가 더 작게 된다. 결국 본 실험에서 제조된 산화인듐도 앞에서 언급한 이유로 인해 액적내 농도 증가에 따라 입자의 크기가 증가하였다.

Fig. 3에는 전구체 수용액 유입속도를 조절하여 제조

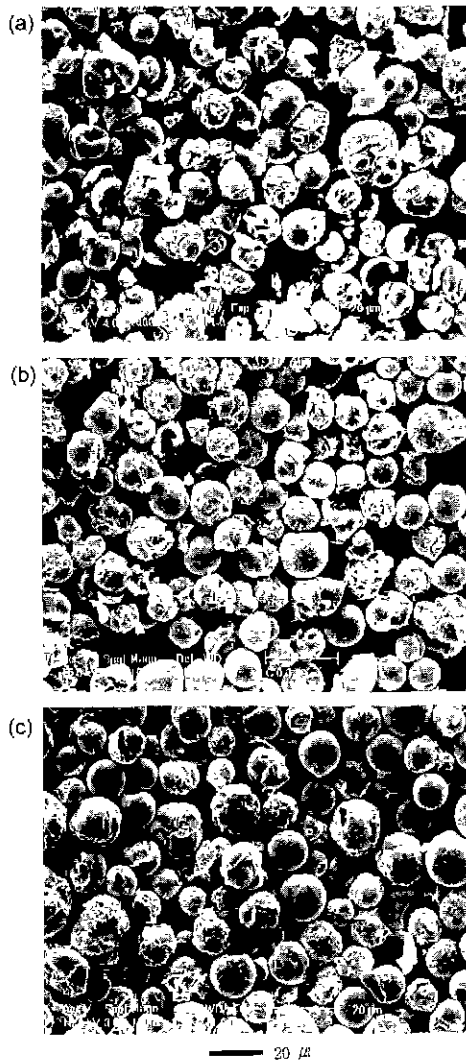


Fig. 3. SEM photographs of produced In_2O_3 particles. Input flow rate of precursor solution is (a) $0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$, (b) $0.3 \text{ cm}^3/\text{min}$ and (c) $0.8 \text{ cm}^3/\text{min}$.

한 산화인듐 입자의 주사 현미경 사진을 도시하였다. 이때 수용액의 농도는 $4.83 \text{ mol}\%$ 로 일정하며 전구체 수용액의 유입 속도는 각각 $0.1, 0.3, 0.8 \text{ cm}^3/\text{min}$ 이었다. 반응기의 가열 온도는 600°C 로 고정하였다. 제조된 입자는 입자크기에 변화를 주는 액적내 전구체의 농도 또는 초기 액적크기에 변화가 없었으므로 유입속도 증가에 따른 입자의 크기는 큰 변화가 없었다. 그러나 유입속도가 증가함에 따라 구형입자의 생성이 증가하였다. 따라서 일정농도의 반응물 수용액의 유입속도 증가는 구형 입자의 생산량을 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

3.2 반응온도의 영향

Fig. 4에 반응온도 300°C 에서 700°C 까지의 변화에 따라 제조된 입자의 주사 현미경 사진을 나타내었다. 이때 액적내 전구체 농도는 $4.83 \text{ mol}\%$ 이며, 반응물 유입속도는 $0.3 \text{ cm}^3/\text{min}$ 으로 고정하였다. 온도 변화는 액적에 공급되는 열 속도의 차이를 유발한다. 그리고 이는 액적표면의 수분 증발속도에 변화를 주어 최종 생성되는 입자의 크기에 영향을 줄 것으로 판단되었다. 온도증가에 따라 뚜렷하지는 않으나 입자의 크기가 다소 증가함을 보였다. 높은 온도에서는 액적에서 충분한 수분 증발이 일어나기 전에 액적 외표면에서 산화인듐으로의 반응이 일어나 표면이 딱딱해져 비교적 큰 크기의 입자가 제조된 것으로 판단되었다.

Fig. 5에 각각의 온도 조건에서 제조된 산화인듐 입자의 결정화도를 측정하기 위한 X-선 회절결과를 도시하였다. 입자의 결정성은 도전성, 광투광성 등 산화인듐 입자의 고유 성질에 변화를 주며¹⁷ 입자 제조 시 반응 온도에 의해 조절 할 수 있었다. 입자의 제조 온도가 300°C 일 때는 입자의 결정성이 낮으나 온도가 증가함에 따라 산화인듐의 결정성이 증가하여 700°C 에서는 높은 결정화도를 보여 주었다. 또한 제조된 산화인듐입자는 제조온도에 따라 입자의 색깔이 변하였다. 300°C 에서는 흰색을 띠나 온도가 증가함에 따라 노란색으로 변하여 700°C 가 되면 진노랑색을 띠는 입자가 제조되었다. 제조된 입자의 색도 색차를 Table 1에 정리하였다. x,y 좌표값은 색을 수치화한 값으로 CIE 1931(x,y)-Chromaticity Diagram으로부터 색을 읽어 낼 수 있다. 그리고 lightness는 색깔의 밝고 어두움을 수치화 한 값으로 백색도(whiteness)와는 다른 개념이다. 따라서 ivory로 표시된 시료의 lightness가 white의 시료보다 높게 나타나 있다.

기상 열분해 반응에 의한 입자 제조에 있어 반응 온도⁹⁾는 제조 입자의 결정성뿐만 아니라 순도를 결정하는 중요한 조절 인자이다. 즉 반응기에 유입된 전구체가 완전히 분해되어야 순도가 높은 입자가 제조된다. 만일 반응 온도가 낮아 전구체가 미반응 하거나 부반응 등에 의해

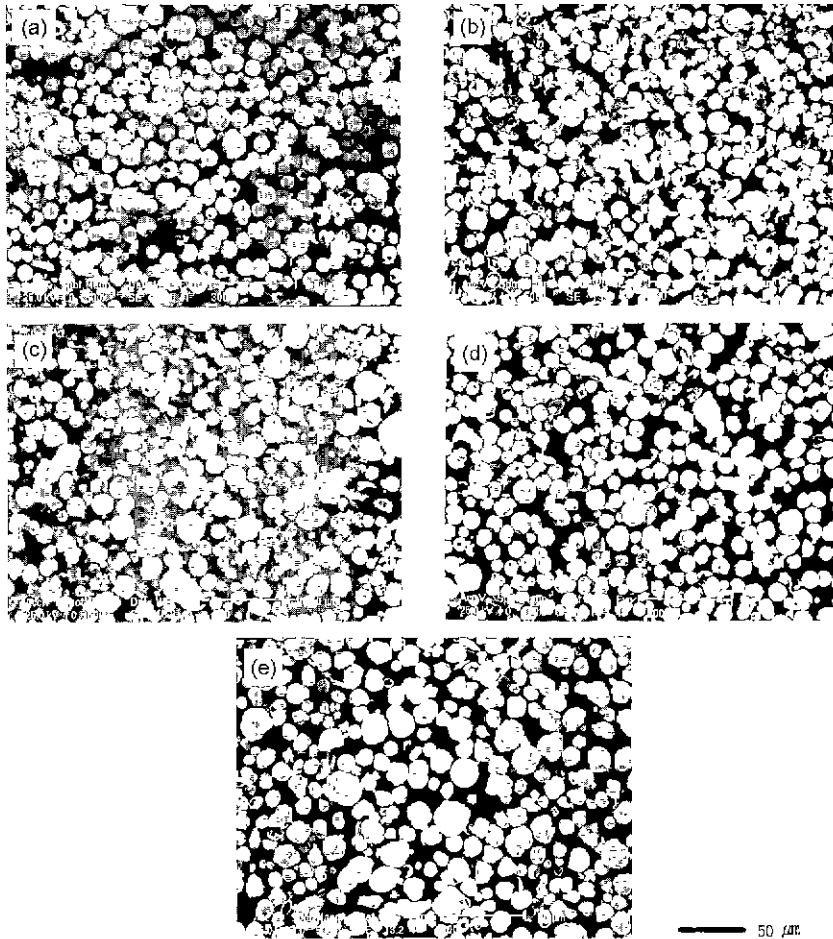


Fig. 4. SEM photographs of produced In_2O_3 particles at (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C and (e) 700°C.

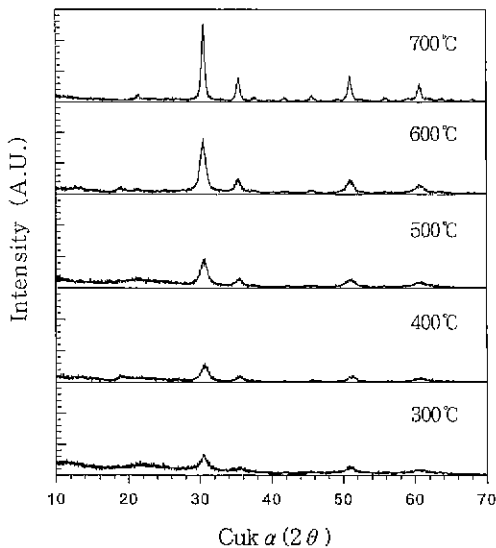
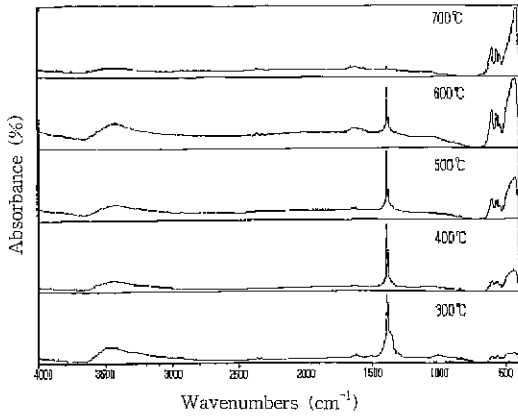
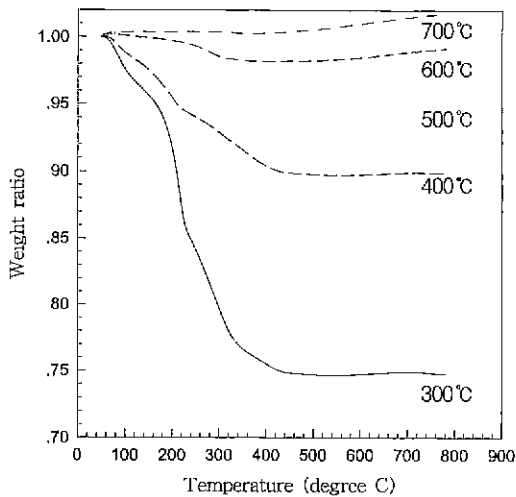


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of In_2O_3 particles.

생성된 물질들이 존재하면 이들 물질은 반응기 내벽 및 생성된 입자의 표면에 흡착하거나 반응기 출구로 배출된다. 이 경우에는 입자의 순도 저하 및 낮은 입자 제조 수율을 보이게 된다. Fig. 6은 반응온도 변화에 따라 제조된 산화인듐 입자의 적외선 분광 스펙트럼 변화를 도시한 것이다. 반응 온도가 낮을 때에는 제조된 산화인듐 입자의 표면에 불순물이 많이 포함되어 배출되므로 파장 1400 cm^{-1} 부근에서 NO_x 계열의 스트레칭이 크게 존재하였다. 그러나 온도 증가에 따라 이 피크는 줄어들어 700°C에서는 극히 미량만 존재하였고 In-O 결합을 나타내는 500 cm^{-1} 부근의 피크가 증가함을 보였다. 또한 Fig. 7에 도시한 TGA 분석에서도 300°C에서 제조된 입자의 경우는 온도 증가에 따라 제조입자의 질량 감소분이 컸다. 즉 입자표면에 분해 반응이 일어나는 물질이 많이 흡착되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 높은 온도에서 제조된 입자일수록 불순물이 줄어들어 제조된 입자의 질량변화가 줄어들었다.

Table 1. The Color Change of Indium Oxide Particles with Variation of Temperature

| Temp(°C) | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
|-----------|--------|--------|-------------|--------|--------|
| Lightness | 86.50 | 92.00 | 84.68 | 79.28 | 60.27 |
| x value | 0.3157 | 0.3337 | 0.3591 | 0.398 | 0.4327 |
| y value | 0.3231 | 0.3537 | 0.3854 | 0.4025 | 0.4240 |
| Color | white | ivory | pale yellow | yellow | yellow |

**Fig. 6.** IR spectra of In_2O_3 particles.**Fig. 7.** TGA of In_2O_3 particles.

4. 결 론

질산인듐 수용액의 초음파 분무 열분해 반응온도를 고정하고 전구체의 농도를 증가시켰을 때 입자의 크기가 증가하였다. 이때 초기 액적의 크기를 제어하는 초음파 분무장치의 주파수와 전구체 수용액의 유입속도는 일정하게 하였다. 액적 내 전구체 농도가 일정한 경우 반응기로

의 액적의 유입 속도 증가는 입자의 형상에 크게 영향을 미치지 않고 제조입자의 생산량을 증가시켰다. 반응온도 증가에 따라 제조되는 산화인듐 입자의 색은 흰색에서 노란색으로 변해갔으며, 입자의 결정성도 증가하였다. 또한 반응 온도가 증가할수록 제조된 입자에 흡착된 불순물의 양이 감소하여 제조 입자의 순도가 높아졌다. 전구체 농도 4.83 mol%의 조건에서는 반응온도가 700°C 까지 증가하여도 제조된 입자의 크기에 큰 변화가 없었다.

REFERENCES

1. 菊地一郎, 小澤和夫, "ITO 透明導電膜," *エレクトロニク・セラミクス*, 5, 23-29 (1985).
2. D.M. Speckman and C.A. Jackson, "Synthesis of Indium Oxide Microspheres for Antistatic Spacecraft Coatings," *Material Research Society Symposium Proceedings*, 372, 247-252 (1995).
3. A. Tiburcio-Silver and J.C. Joubert, "ZnO Transparent Conducting Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Solar Energy Conversion," *Tenth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings of the International Conference*, 605-608 (1991).
4. T. Maruyama and K. Fukui, "Indium-tin Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, 70(7), 3848-3851 (1991).
5. J.C. Manificier, J.P. Fillard and J.M. Bind, "Deposition of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ Layers on Glass Substrates Using a Spraying Method," *Thin Solid Films*, 77, 67-80 (1981).
6. T. Furusaki, J. Takahashi and K. Kodaira, "Preparation of ITO Thin Films by Sol-Gel Method," *J. of Ceram. Soc. of Japan*, 102(2), 200-205 (1994).
7. O. Yamamoto, T. Sasamoto and M. Inagaki, "Indium Tin Oxide Thin Films Prepared by Thermal Decomposition of Ethylene Glycol Solution," *J. Mater. Res.*, 7(9), 2488-2491 (1992).
8. S.C. Zhang and G.L. Messing, "Solid Particle Formation during Spray Pyrolysis," pp.49-57 in *Ceramic Transactions*, Vol 12, Ceramic Powder Science III, Ed By G.L.Messing, The America Ceramic Society, 1990.
9. 김기영, "에어로솔 반응기에 의한 나노미터 크기 티타니아 입자의 제조," pp.94-100. KAIST박사학위논문, 1995.