

나노급 인듐 주석 산화물 입자의 물성에 미치는 열처리의 영향

Influence of Heat-treatment on Physical Properties of Nanocrystalline Indium Tin Oxide (ITO) Particle

홍성제¹, 한정인^{1,a}, 장상권²
(Sung-Jei Hong¹, Jeong-In Han^{1,a}, and Sang-Gweon Chang²)

Abstract

In this paper, nanocrystalline indium tin oxide (ITO) particles were fabricated by using synthesis without harmful elements. The synthetic method is to eliminate the chloridic and nitridic elements which are included in the current wet type synthetic method. Therefore, it is possible to lower synthetic temperature below 600 °C to eliminate the harmful elements. Accordingly, fine particle can be achieved by applying the process. Particle size, surface area, crystal structure, and composition ratio of the synthesized nanocrystalline ITO particle by using the method were analyzed with high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), BET surface area analyzer, X-ray diffraction (XRD), and energy dispersion spectroscopy (EDS). As a result, its particle size is less than 10 nm, and the surface area exceeds 100 m²/g. The XRD analysis indicates that the crystal structure of the powder is cubic one with orientation of <222>, <400>, <440>. Also, the analysis of the composition demonstrates that the around 8 wt% tin is uniformly included in In₂O₃ lattice of the nanoparticle.

Key Words : ITO, Nanocrystalline, Particles, Low temperature, Synthesis, Fine

1. 서론

ITO 분말 입자는 시장이 급성장하는 TFT-LCD, PDP, 유기 EL 등 정보 디스플레이를 구동하는 투명전극의 필수적인 소재이다. 나노 입자는 통상적인 입자의 경우에 비해 비표면적이 매우 크기 때문에 입자의 크기가 작아질수록 증착재료의 밀도가 증가하고, 이를 이용하여 전극을 증착하면 기존에 비해 특성이 향상된 전극을 제작할 수 있다 [1-3]. 그러나 ITO 입자를 제조하는 기존 공정 기술은 용해와 침전 반응을 이용하는 습식법이 핵심을 이룬다. 즉, 기존의 ITO 입자 제조 공정은

InCl₃, In(NO₃)₃ 및 SnCl₄, Sn(NO₃)₄, NH₄OH 등을 원료물질로 한 습식 침전법을 사용한다. 그러나 이들 원료 물질이 다량의 염소(Cl) 및 질산(NO₃) 성분을 함유하고 있으므로 처리 공정이 매우 까다롭다. 즉, 잔존하는 Cl 및 NO₃가 입자 및 소자에 미치는 악영향을 제거하기 위해서 Cl 및 NO₃ 제거를 위한 폐수처리 및 이로 인한 물 자원의 엄청난 소모가 뒤따른다. 더욱이 미세한 입자를 얻기 위해서는 용액의 pH 조절이 필수적인데 이를 위해 Cl 및 OH 기 원료를 더 많이 투입해야 하므로 환경오염을 유발하는 재료의 사용량은 필수적으로 증가한다. 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 입자가 성장한다[4, 5]. 그 결과 60 ~ 80 nm 의 조대한 입도 분포를 갖게 되어 입자의 특성, 재현성 및 안정성이 저하할 수 있다.

1. 전자부품연구원 디스플레이연구센터
(경기도 평택시 진위면 마산리 455-6)
2. (주) 에픽손
a. Corresponding Author : hanji@keti.re.kr
접수일자 : 2004. 4. 6
1차 심사 : 2004. 4. 27
심사완료 : 2004. 5. 10

따라서 본 연구에서는 이와 같은 환경 유해 및 고온 열처리 공정을 개선하고 열처리 온도를 감소시킬 수 있는 합성법을 적용하였다. 즉, 원료 물질에서 기존의 Cl 및 NO₃를 배제하여 산화물 분말을 제조하였다. 이러한 합성법을 이용하여 ITO 나노입자를 제조하였고, 이들을 열처리온도를 낮추어가면서 제조된 입자의 크기, 비표면적, 결정상 및 조성비 등을 관찰하였다.

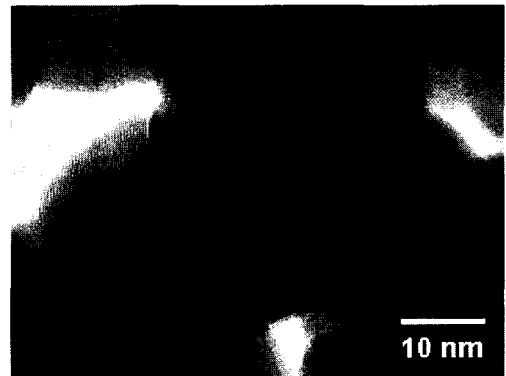
2. 실험

ITO 나노 입자의 합성을 위해 순도 99.99 % 이상의 인듐 및 주석 기의 원료물질을 반응 용기 내에서 산소와 반응시켰다. 원료물질의 조성비는 In₂O₃와 SnO₂ 가 9:1이 되도록 하였다. 이렇게 하여 입자의 전구체를 합성하였고, 이들을 열처리하였다. 열처리 온도는 300, 400, 500 및 600 °C로 다양하게 변화시켰다. 또한 열처리 시간을 1 ~ 5 시간으로 변화시켜가면서 열처리 조건이 ITO 나노 입자의 물성에 미치는 영향을 관찰하였다. 제조된 ITO 나노 입자의 크기는 고분해능전자현미경(HRTEM)을 이용하여 관찰하였다. 관찰 분해능은 약 0.3nm 이었다. 또한 정확한 입자크기의 측정을 위해 BET 비표면적 측정기를 이용하여 입자의 비표면적을 측정, HRTEM 결과와 비교하였다. ITO 입자의 결정상은 X-선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다. 분석 범위는 2θ가 20 ~ 80°으로 스캔하도록 설정하였고, 분해능은 0.01°이었다. 또한 ITO 나노 분말의 조성비는 에너지 분산 스펙트럼(EDS) 분석기를 이용하여 In과 Sn의 조성비율을 분석하였다.

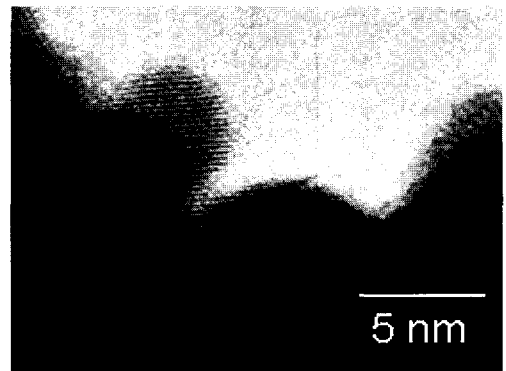
3. 결과 및 고찰

HRTEM을 이용하여 관찰한 ITO 나노 입자가 그림 1에 나와 있다. 그림 1 (a)는 기존 공정에서의 온도인 600 °C에서 1시간동안 열처리한 ITO 입자를 관찰한 것으로 입자의 평균 직경은 약 25 nm이었다. 그림 1 (b)는 300 °C에서 1시간동안 열처리한 ITO 나노 입자를 HRTEM으로 관찰한 것으로 입도가 5 nm 이하로 형성되는 것을 볼 수 있다. 즉, 기존의 입도에 비해 현저하게 입도가 감소

하였다. 이와 같이 열처리 온도를 낮출수록 입도가 감소하는 것으로 볼 때 열처리 온도가 ITO 입자의 입도를 결정하는 중요한 변수로 추정된다. 열처리 온도가 입도에 미치는 영향은 그림 2의 열처리 온도에 따른 비표면적에 더욱 명확하게 나타나 있다. 즉, 300, 400, 500, 600 °C에서 1시간동안 각각 열처리하였을 경우 입자의 비표면적은 각각 102, 82, 50, 23 m²/g 으로서 열처리 온도에 비례하여 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 비표면적이 감소하는 것은 입자가 뭉침, 확산 등으로 성장하면서 표면적이 감소하는 것에 기인하는 것으로 보인다. 따라서 열처리 온도로써 입도를 제어할 수 있었다.



(a) 600 °C에서 1시간 열처리



(b) 300 °C에서 1시간 열처리

그림 1. 600 °C 및 300 °C에서 1시간동안 열처리한 ITO 나노 입자.

Fig. 1. ITO nanoparticle heat-treated at 600 °C and 300 °C for 1 hour, respectively.

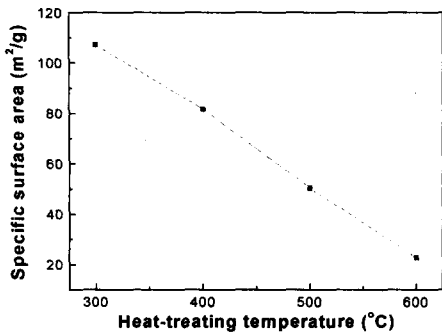
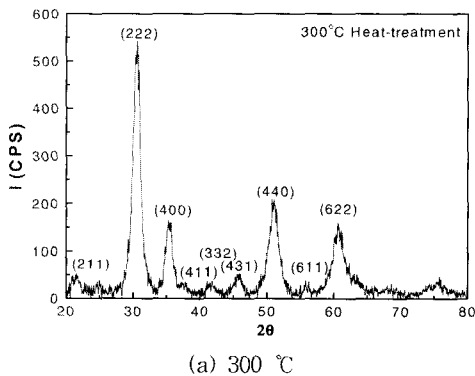


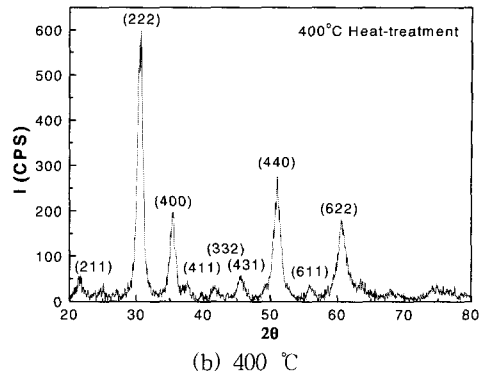
그림 2. 열처리 온도에 따른 ITO 나노 입자의 비 표면적.

Fig. 2. Specific surface area of ITO nanoparticle according to heat-treating temperature.

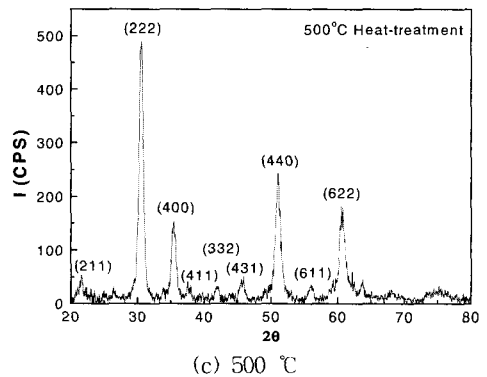
이후 열처리 온도에 따른 입자의 결정화 거동을 관찰하였다. 즉, 기존 공정보다 온도를 낮출 경우 입자의 결정이 어떻게 형성되는지를 분석하였다. 따라서 300, 400, 500, 600 °C에서 1시간동안 각각 열처리한 시편들을 X-선 회절법을 이용하여 분석하였고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3의 (a)에서와 같이 300 °C에서 열처리한 시편의 경우 2θ 값이 30.5°에서 회절 패턴이 가장 강하게 검출되었다. 그 밖에도 35.5°, 50.9° 및 60.7°에서 회절 패턴이 검출되었다. 이는 입방정 ITO 결정의 (222), (400), (440), (622) 방위에서 검출되는 회절 패턴과 일치한다 [6, 7]. 즉, 제조된 입자는 입방정의 구조로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 열처리 온도에 따라 결정 방위의 비율에 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, 주 결정 방향인 (222) 에서의 회절 패턴의 피크 강도에 대한 (440), (400) 및 (622) 에서의 회절 패턴의 피크 강도가 열처리 온도를 달리한 ITO 나노 입자에 따라 현저한 차이를 나타내었다.



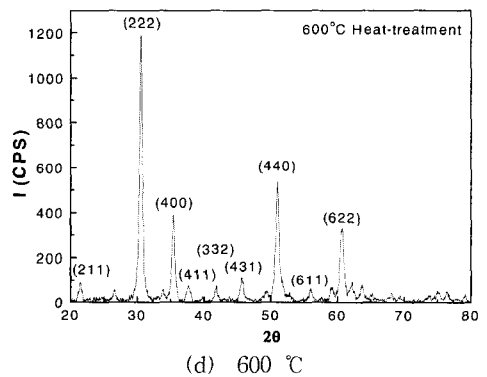
(a) 300 °C



(b) 400 °C



(c) 500 °C



(d) 600 °C

그림 3. 열처리 온도에 따른 ITO 나노 입자의 X-선 회절 패턴.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of ITO nanoparticle according to heat-treating temperature.

따라서 (440), (400) 및 (622)에서의 회절 피크의 강도를 각각 (222) 에서의 회절 피크 강도로 나눈 비율로 열처리 온도별 결정 방향을 비교하였다 [8]. 그림 4에서 그 결과를 나타내었다. 전체적으로

(622)/(222) 및 (400)/(222)가 (440)/(222)에 비해 낮은 값을 유지하였다. 즉, 같은 입방정 결정상에서의 결정 방향이 상대적으로 높은 (440) 방향보다 (400) 또는 (622)와의 비율이 더욱 명확한 차이를 보인다. 특히 500 °C의 경우를 제외하면 (622)과 (222)의 차이가 가장 명확하게 구별되었다. 즉 300, 400, 500, 600 °C에서 각각 열처리한 ITO 나노입자의 (622)/(222) 비율은 0.293, 0.301, 0.372, 0.283 으로서 600 °C에서 열처리한 경우 (222) 방향으로 가장 많이 결정화되었고, 300 °C 열처리 경우도 (222) 방향으로 결정화가 비슷하게 되어있음을 볼 수 있다. (440)/(222) 및 (400)/(222)에서는 300 °C에서 열처리한 경우가 다른 경우에 비해 낮은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때 300 °C의 저온에서 열처리한 ITO 나노 입자도 마이크론 급의 입자와 마찬가지로 결정화가 잘 되었음을 볼 수 있다. 600 °C에서 열처리한 경우 전반적으로 피크 강도가 증가한 것을 관찰할 수 있는데, 원인 규명에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

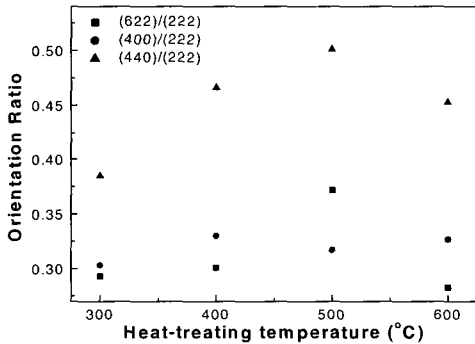
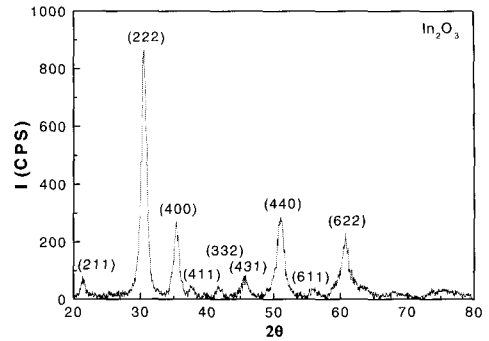


그림 4. 열처리 온도에 따른 ITO 나노 입자의 결정 방향.

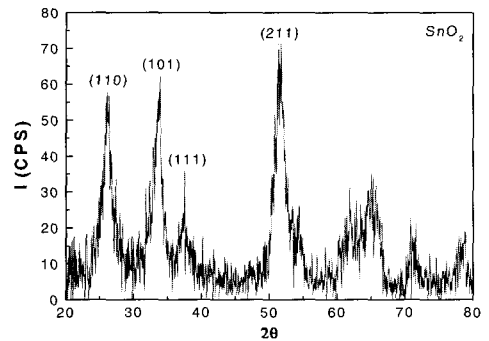
Fig. 4. Preferred orientation of ITO nanoparticle according to heat-treating temperature.

한편, 검출된 ITO 나노입자의 회절 패턴은 그림 5 (a)에서와 같이 순수 In₂O₃ 입자의 회절 패턴과 유사하였다. 즉, 순수 In₂O₃ 입자에서도 (222), (400), (440), (622) 패턴이 검출되었다. 반면에 ITO 나노 입자에서는 그림 5 (b)에 나와 있는 SnO₂ 입자의 회절 패턴은 관찰되지 않았다. 이는 입자의 설계에서 In₂O₃와 SnO₂의 비율을 9:1로 하여 입자의 대부분이 In₂O₃로 이루어지고 SnO₂가 균일하게 도핑되어 있기 때문인 것으로 추정된다 [9]. 이를 검증하기 위해 ITO 나노 입자를 EDS를

이용하여 성분을 분석하였고 그 결과를 그림 6에 나타내었다.



(a) In₂O₃



(b) SnO₂

그림 5. In₂O₃ 및 SnO₂ 입자의 X-선 회절 패턴.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of In₂O₃ and SnO₂ nanoparticle.

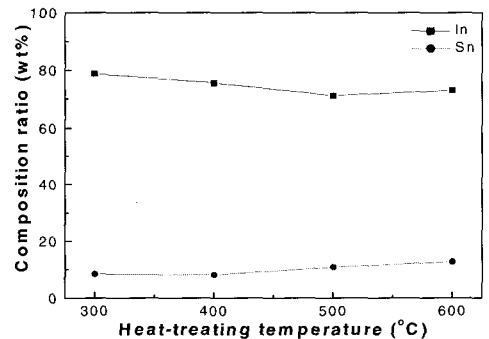


그림 6. 열처리 온도에 따른 ITO 나노 입자의 조성 분포.

Fig. 6. Compositional distribution of ITO nanoparticle according to heat-treating temperature.

열처리 온도가 300 °C 인 경우 인듐의 경우 약 79 wt%, 주석의 경우 약 8 wt% 정도로 분석되어, 일반적인 ITO의 성분비에 일치하는 것을 볼 수 있다. 그러나 열처리 온도를 증가시킬 경우 인듐 성분은 약간씩 감소하는 반면 주석 성분은 상대적으로 서서히 증가하여, 열처리 온도가 600 °C에 이르렀을 때 인듐은 약 72 wt%, 주석의 경우 약 13 wt%로 분석되었다. 이는 인듐의 비점이 주석에 비해 상대적으로 낮기 때문인 것으로 보인다. 즉 불안정하게 형성된 산화물 입자에서 인듐 성분이 열처리 온도가 증가할수록 증발 속도가 주석의 그것에 비해 상대적으로 약간씩 증가하여 성분비가 변화한 것으로 추정된다. 따라서 열처리 온도가 입자의 성분비에도 영향을 미치는 것을 볼 수 있고, 300 °C로 열처리할 경우 처음 설계한 성분비를 실현할 수 있었다.

또한 일정한 온도에서 열처리 시간에 따른 영향을 관찰하기 위해 나노 ITO 입자를 300 °C에서 처리 시간을 변화시켜가면서 각각 열처리하였다. 그 후 열처리 시간에 따른 비표면적을 측정하였고, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 열처리 시간을 1, 2, 3, 4, 5 시간으로 달리한 결과 비표면적은 각각 108, 100, 82, 98, 104 m²/g을 나타내었다. 즉, 1시간 이상 열처리한 경우 비표면적 값이 감소하다가 3시간 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보여 5시간에서는 1시간 열처리한 경우와 유사한 값을 나타내었다. 그 이유에 대해선 추가 연구를 실시중에 있다. 따라서 본 연구에서는 열처리 시간이 1시간 및 5시간일 경우 동일한 온도에서 입자의 비표면적이 크게 줄어들지 않는 것, 즉 입자가 현저히 성장하지 않는 것을 알 수 있었다.

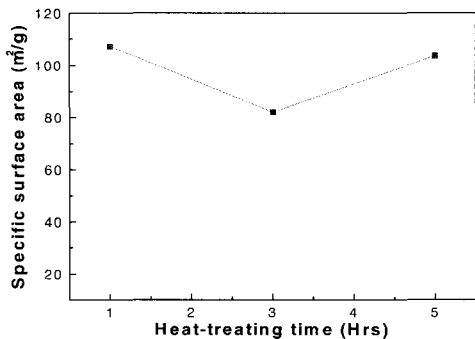
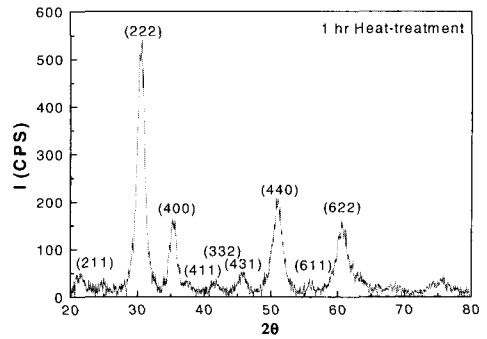
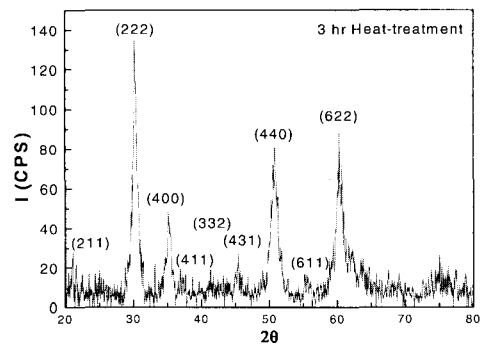


그림 7. 열처리 시간에 따른 ITO 나노 입자의 비표면적.

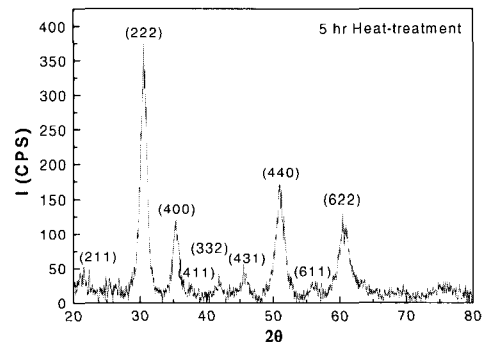
Fig. 7. Specific surface area of ITO nanoparticle according to heat-treating time.



(a) 1시간 열처리



(b) 3시간 열처리



(c) 5시간 열처리

그림 8. 열처리 시간에 따른 ITO 나노 입자의 X-선 회절 패턴.

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of ITO nanoparticle according to heat treating time.

한편 열처리 시간에 따른 X-선 회절 패턴을 그림 8에 나타내었다. 그림 8의 (a)에서와 같이 1시간 동안 열처리한 시편의 경우 2θ 값이 30.6°에서

회절 패턴이 가장 강하게 검출되었고, 35.2°, 50.8° 및 60.6°에서 회절 패턴이 검출되었다. 3시간 및 5시간 열처리한 경우에도 그림 8의 (b)와 (C)에서와 같이 회절 각도가 변하지 않는 것을 볼 수 있다. 열처리 시간에 따른 결정성의 차이를 관찰하기 위해, 앞에서와 같이 주요 회절 피크의 강도 비율을 계산, 그림 9에서 그 결과를 나타내었다. 이 경우에도 전체적으로 (622)/(222)가 나머지에 비해 낮은 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 또한 1, 3, 5시간 동안 각각 열처리한 ITO 나노입자의 (622)/(222) 비율은 0.293, 0.659, 0.385로서 1시간 열처리한 경우 (222) 방향으로 가장 많이 결정화되었음을 볼 수 있고, 열처리 시간이 지남에 따라 결정 성장이 다소 영향을 받는 것을 볼 수 있다.

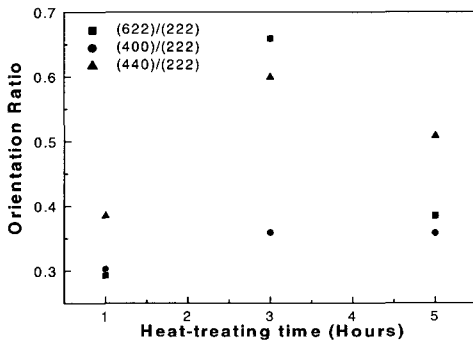


그림 9. 열처리 시간에 따른 ITO 나노 입자의 결정 방향 분석.

Fig. 9. Preferred orientation of ITO nanoparticle according to heat-treating time.

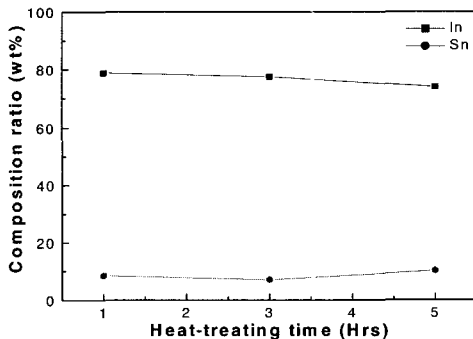


그림 10. 열처리 시간에 따른 나노 ITO 입자의 조성 분포.

Fig. 10. Compositional distribution of ITO nanoparticle according to heat-treating time.

열처리 시간에 따른 인듐 및 주석의 조성 분포는 그림 10에 나타내었다. 열처리 시간이 1, 3, 5시간일 때 인듐 및 주석은 각각 73, 77, 74 wt% 및 11, 7, 10 wt%로 분석되어, ITO 조성비는 열처리 시간에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 따라서 300 °C에서 1시간동안 열처리할 경우 입도 5 nm, 비표면적 108 m²/g의 우수한 특성을 지닌 입방형 나노 ITO 결정 입자를 제조할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 원료 물질에서 기존의 Cl 및 NO₃를 배제한 공정을 이용하여 ITO 나노 입자를 제조하였고, 열처리 조건이 입자의 물성에 미치는 영향을 관찰하였다. 그 결과 열처리 온도가 낮아질수록 더욱 미세한 크기의 입자를 얻을 수 있었고, 300 °C로 1시간 동안 열처리한 경우 입도 5 nm 이하 및 비표면적 100 m²/g 이상의 ITO 나노 입자를 제조할 수 있었다. 이 조건에서의 결정 구조도 (222) 방향으로 입방정 구조를 나타내었고, 인듐과 주석의 비율도 설계한 비율 구조인 In₂O₃-10 wt%SnO₂에 가장 가까운 비율을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 적용한 무공해 공정으로 우수한 물성의 ITO 나노 입자를 제작할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 환경부에서 실시한 2003년도 차세대 핵심환경기술개발사업의 연구 결과로 이에 감사드립니다.

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, C. J. Lee, D. G. Moon, W. K. Kim, and J. I. Han, "Fabrication of novel thin film diode with multi-step anodic oxidation and post heat-treatment", TEEM, Vol. 3, No. 4, p. 27, 2002.
- [3] C. J. Lee, S. J. Hong, W. K. Kim, and J. I.

- Han, "TFD device with symmetrical structure of flexible electrode subject to flexible substrate", TEEM, Vol. 3, No. 4, p. 32, 2002.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] A. K. Kukkarni, K. H. Schulz, T. S. Lim, and M. Khan, "Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques", Thin solid films, Vol. 345, p. 273, 1999.
- [8] N. C. Pramanik, S. Das, and P. K. Biswas, "The effect of Sn(IV) on transformation of co-precipitated hydrated In(III) and Sn(IV) hydroxides to indium tin oxide (ITO) powder", Materials Letters, Vol. 56, p. 671, 2002.
- [9] N. Nadaud, N. Lequeux, and M. Nanot, "Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ", J. Solid State Chem., Vol. 135, p. 140, 1998.