

## 저온 합성을 이용한 인듐 주석 산화물 나노입자 및 졸 박막의 제작

홍성제 · 한정인\*

전자부품연구원 디스플레이연구센터

### Fabrication of Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticle and Sol Film Using Low Temperature Process

Sung-Jei Hong and Jeong-In Han\*

In this paper, indium tin oxide (ITO) nanoparticle and sol film were successfully fabricated by using low temperature synthetic method. 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 lower than 600 °C required 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 ITO nanoparticle 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 m<sup>2</sup>/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 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lattice of the nanoparticle. Also, using the synthesized ITO nanoparticle, ITO sol thin film was fabricated. As a result, the optimized ITO sol thin film could be successfully fabricated with good optical transmittance over 83% and electrical resistance less than  $7 \times 10^3 \Omega$  by including the 0.6wt% ITO nanoparticle into the ITO sol.

**Keywords:** ITO, nanoparticle, low temperature, synthesis, sol, thin film

#### 1. 서 론

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 크기는 작아질수록 증착재료의 밀도가 증가하고, 이를 이용하여 전극을 증착하면 기존에 비해 특성이 향상된 전극을 제작할 수 있다<sup>[1-3]</sup>. 그러나 ITO 입자를 제조하는 기존 공정 기술은 용해와 침전 반응을 이용하는 습식법이 핵심을 이룬다. 즉, 기존의 ITO 입자 제조 공정은 InCl<sub>3</sub>, In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 및 SnCl<sub>4</sub>, Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH 등을 원료물질로 한 습식 침전법을 사용한다. 그러나 이들 원료 물질이 다량의 염소(Cl) 및 질산(NO<sub>3</sub>) 성분을 함유하고 있으므로 처리 공정이 매우 까다롭다. 즉, 잔존하는 Cl 및 NO<sub>3</sub>가 입자 및 소자에 미치는 악영향을 제거하기 위해서 Cl 및 NO<sub>3</sub> 제거를 위한 폐수처리 및 이로 인한 물 자원의 엄청난 소모가 뒤따른다. 더욱이 미세한 입자를 얻기 위해서

는 용액의 pH 조절이 필수적인데 이를 위해 Cl 및 OH 기 원료를 더 많이 투입해야 하므로 환경오염을 유발하는 재료의 사용량은 필수적으로 증가한다. 잔존하는 Cl 및 NO<sub>3</sub>가 입자 및 소자에 미치는 악영향을 제거하기 위해서 Cl 및 NO<sub>3</sub> 제거를 위한 폐수처리 및 600 - 700 °C 이상에서 열처리 공정을 한다. 이와 같은 고온 열처리 공정에서 입자가 성장한다<sup>[4, 5]</sup>. 그 결과 60 - 80 nm 의 조대한 입도 분포를 갖게 되어 입자의 특성, 재현성 및 안정성이 저하할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 환경 유해 및 고온 열처리 공정을 개선하고 열처리 온도를 감소시킬 수 있는 저온 합성법을 적용하였다. 즉, 원료 물질에서 기존의 Cl 및 NO<sub>3</sub>를 배제하여 산화물 분말을 제조하였다. 이러한 합성법을 이용하여 ITO 나노 입자를 합성하였고, 이들을 열처리온도를 낮추어가면서 제조된 입자의 크기, 비표면적, 결정상 및 조성비 등을 관찰하였다. 또한 합성된 ITO 나노입자를 이용하여 ITO sol 박막을 제작, 광투과율 및 전기 저항을 평가하여 ITO 나노 입자의 기능 특성을 관찰하였다.

\*Corresponding author: hanji@keti.re.kr

## 2. 실험

ITO 나노 입자의 합성을 위해 순도 99.9% 이상의 인듐 및 주석 기의 아세트산 유기물을 이용하였다. 유기물의 열분해 온도를 관찰하기 위해 TG-DTA 열분석을 실시하였다. 원료물질의 조성비는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 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 0.3 nm 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 조성 비율을 분석하였다. 그후 ITO 나노 입자가 포함된 ITO sol이 제작되었다. Sol의 용매로는 아세트산염기의 유기물이 사용되었다. 이러한 sol을 7×7 cm<sup>2</sup> glass 기판 위에 스핀 코팅하였고, 500 °C에서 열처리하여 ITO sol 박막을 제작하였다. 코팅 후 ITO sol 박막은 광투과율 및 전기 저항을 측정하여 평가되었다.

## 3. 결과 및 고찰

In-Sn 아세트산 유기 원료 물질의 열적 거동을 관찰한 결과가 그림 1에 나타나 있다. 유기 원료 물질의 경우 약 275 °C에서 발열 반응이 발생하는 것을 볼 수 있다. 이는 그 온도에서 유기물이 분해되어 반응이 일어나는 것으로 추정된다. 그림에서 원료 물질의 질량 변화가 유사한 온도에서 일어나는 것을 볼 때 이러한 열분해가 그 온도에서 일어나는 것으로 볼 수 있다.

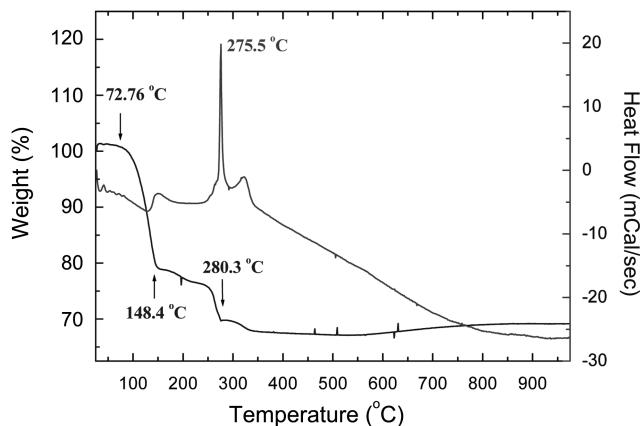
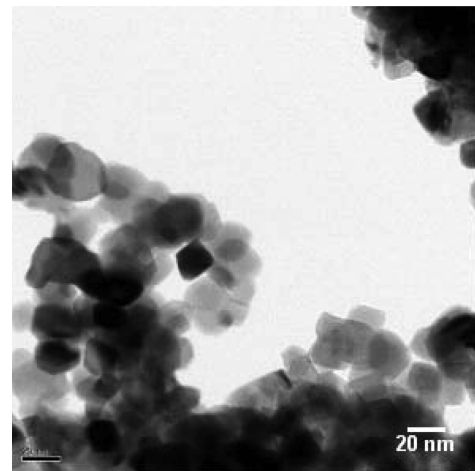


Fig. 1. Observation of thermal behavior of In-Sn organic raw material.

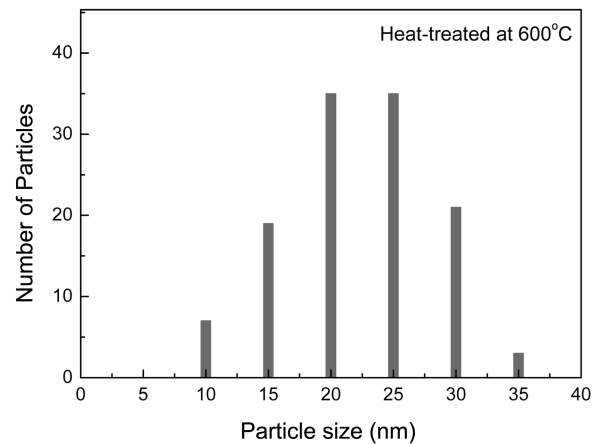
따라서 이러한 원료물질을 사용할 경우 ITO 나노 입자는 300 °C에서 합성이 가능하다.

따라서 ITO 나노 입자를 합성 및 300 °C에서 열처리하였고, 비교를 위해 600 °C로 열처리한 샘플도 준비하였다. 각 입자를 HRTEM을 이용하여 관찰한 결과가 그림 2 및 3에 나타나 있다. 그림 2(a)는 기존 공정의 온도인 600 °C에서 1시간 동안 열처리한 ITO 입자를 관찰한 것으로 입자의 평균 직경은 약 25 nm 이었다. 그림 2(b)는 입자의 분포를 나타낸 것으로 약 10 - 35 nm의 불균일한 분포의 입자를 가지고 있었다. 이에 비해 300 °C에서 1시간 동안 열처리한 ITO 나노 입자는 그림 3(a)에서와 같이 입도가 5 nm 이하로 형성되는 것을 볼 수 있다. 즉, 기존의 입도에 비해 현저하게 입도가 감소하였다. 입자 분포도 그림 3 (b)에서와 같이 약 2 - 8 nm로 분포 균일성도 개선된 것을 볼 수 있다.

이와 같이 열처리 온도를 낮출수록 입도가 감소하는 것으로 볼 때 열처리 온도가 ITO 입자의 입도를 결정하는 중요한 변수

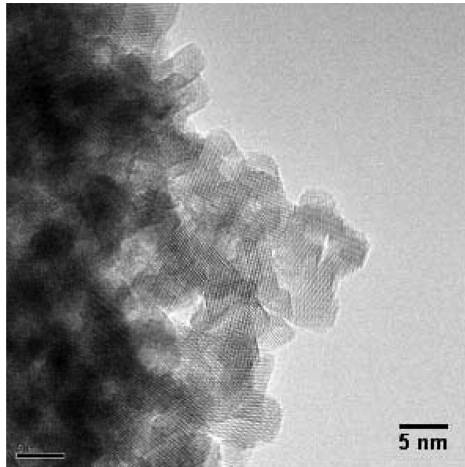


(a)

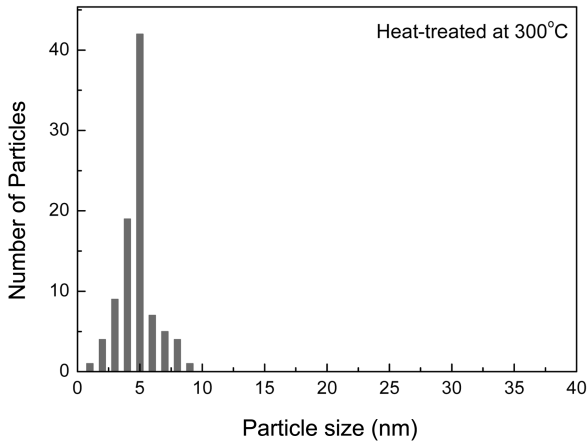


(b)

Fig. 2. ITO nanoparticle heat-treated at 600 °C for 1 hour (a) HRTEM magnification (b) Distribution of particle size.



(a)

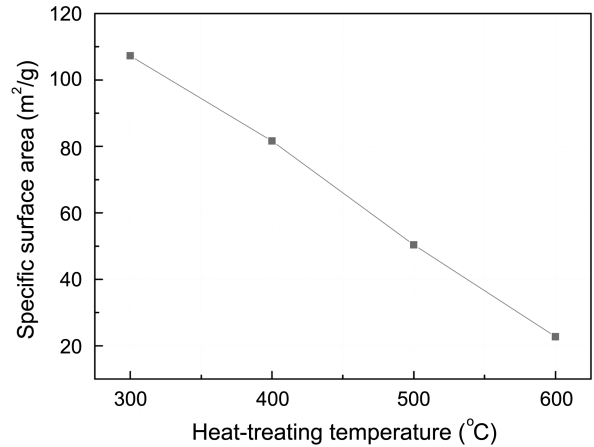


(b)

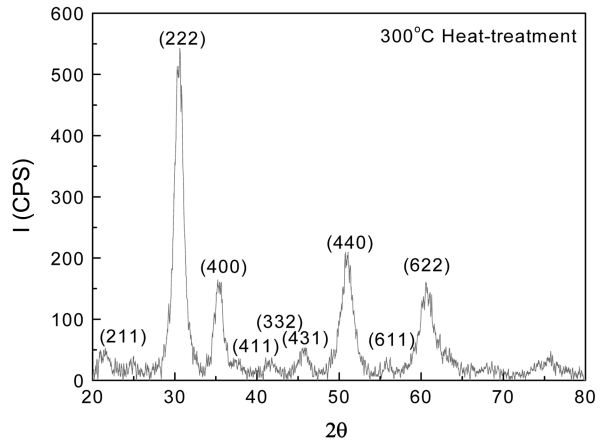
**Fig. 3.** ITO nanoparticle heat-treated at 300 °C for 1 hour (a) HRTEM magnification (b) Distribution of particle size.

로 추정된다. 열처리 온도가 입도에 미치는 영향은 그림 4의 열처리 온도에 따른 비표면적에 더욱 명확하게 나타나 있다. 즉, 300, 400, 500, 600 °C에서 1시간 동안 각각 열처리하였을 경우 입자의 비표면적은 각각 102, 82, 50, 23 m<sup>2</sup>/g으로서 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.

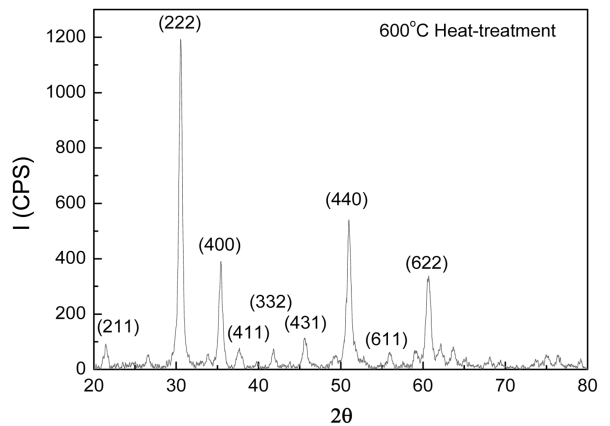
이후 열처리 온도에 따른 입자의 결정화 거동을 관찰하였다. 즉, 기존 공정보다 온도를 낮출 경우 입자의 결정이 어떻게 형성되는지를 분석하였다. 따라서 300, 400, 500, 600 °C에서 1시간 동안 각각 열처리한 시편들을 X-선 회절법을 이용하여 분석하였고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5의 (a)에서와 같이 300 °C에서 열처리한 시편의 경우 2θ 값이 30.5°에서 회절



**Fig. 4.** Specific surface area of ITO nanoparticle according to heat-treating temperature.



(a)



(b)

**Fig. 5.** X-ray diffraction pattern according to heat-treating temperature (a) 300 °C (b) 600 °C.

패턴이 가장 강하게 검출되었다. 그 밖에도 35.5°, 50.9° 및 60.7°에서 회절 패턴이 검출되었다. 이는 입방정 ITO 결정의 (222),

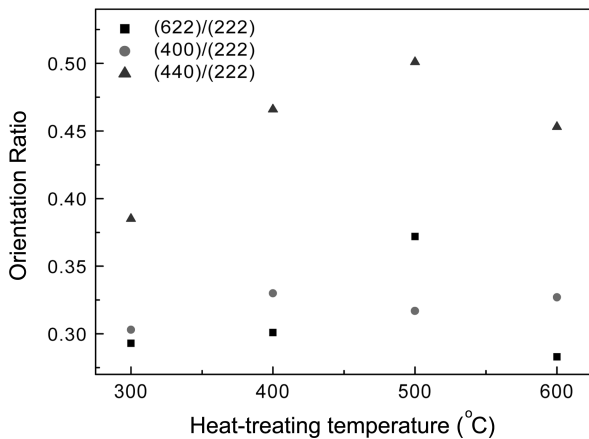


Fig. 6. Analysis of orientation of ITO nanoparticle according to heat-treating temperature.

(400), (440), (622) 방위에서 검출되는 회절 패턴과 일치한다<sup>6,7)</sup>. 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.

따라서 (440), (400) 및 (622)에서의 회절 피크의 강도를 각각 (222)에서의 회절 피크 강도로 나눈 비율로 열처리 온도별 결정 방향을 비교하였다<sup>8)</sup>. 그림 6에서 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 되어 있음을 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.

한편, 검출된 ITO 나노입자의 회절 패턴은 그림 7 (a)에서와 같이 순수  $\text{In}_2\text{O}_3$  입자의 회절 패턴과 유사하였다. 즉, 순수  $\text{In}_2\text{O}_3$  입자에서도 (222), (400), (440), (622) 패턴이 검출되었다. 반면에 ITO 나노 입자에서는 그림 7 (b)에 나와 있는  $\text{SnO}_2$  입자의

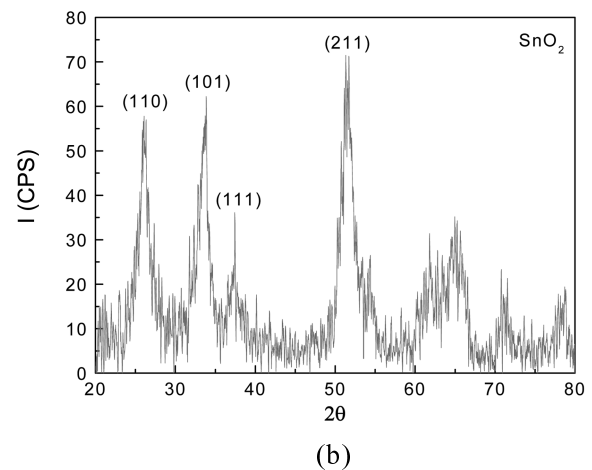
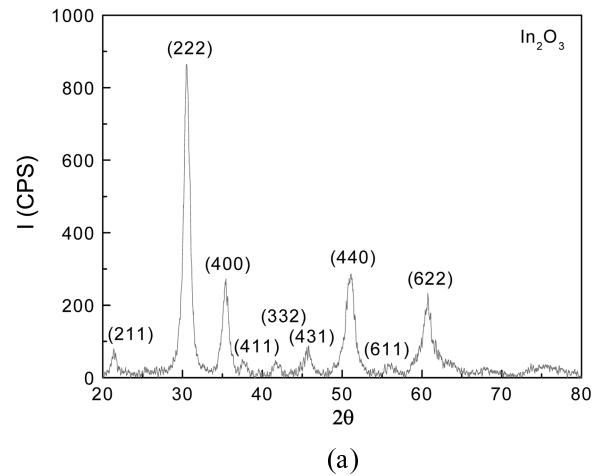


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{SnO}_2$  nanoparticle (a)  $\text{In}_2\text{O}_3$  (b)  $\text{SnO}_2$ .

회절 패턴은 관찰되지 않았다. 이는 입자의 설계에서  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 의 비율을 9:1로 하여 입자의 대부분이  $\text{In}_2\text{O}_3$ 로 이루어지고  $\text{SnO}_2$ 가 균일하게 도핑되어 있기 때문인 것으로 추정된다<sup>9)</sup>.

이를 검증하기 위해 ITO 나노 입자를 EDS를 이용하여 성분을 분석하였고 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 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 열처

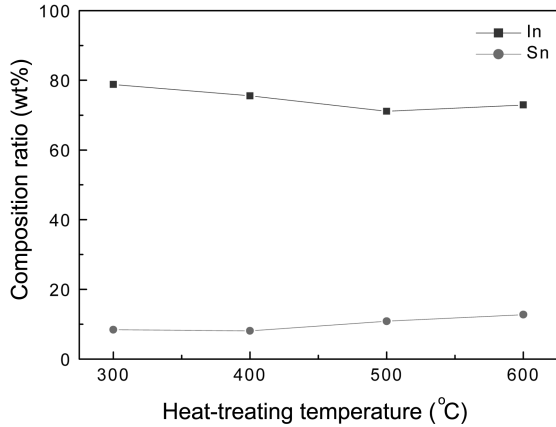


Fig. 8. Distribution of composition of ITO nanoparticle according to heat-treating temperature.

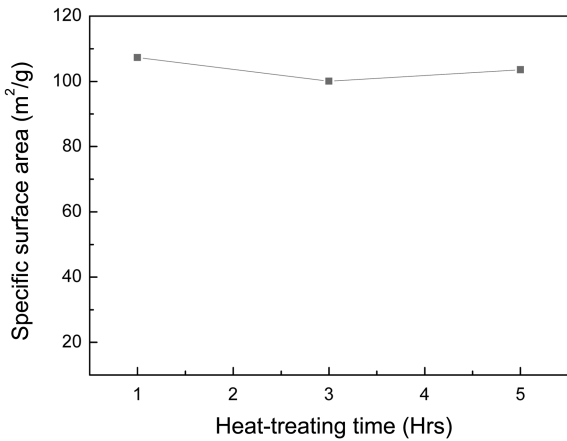
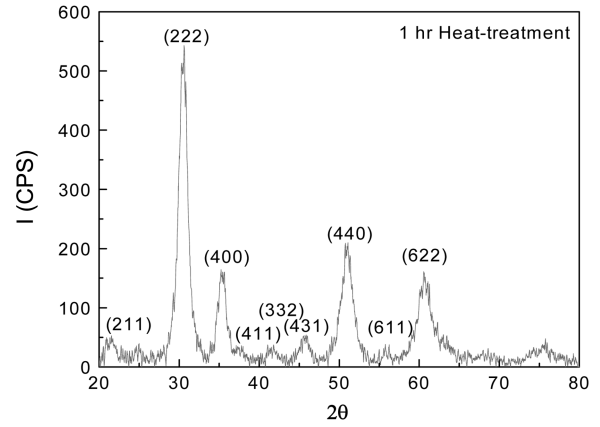


Fig. 9. Specific surface area of ITO nanoparticle according to heat-treating time.

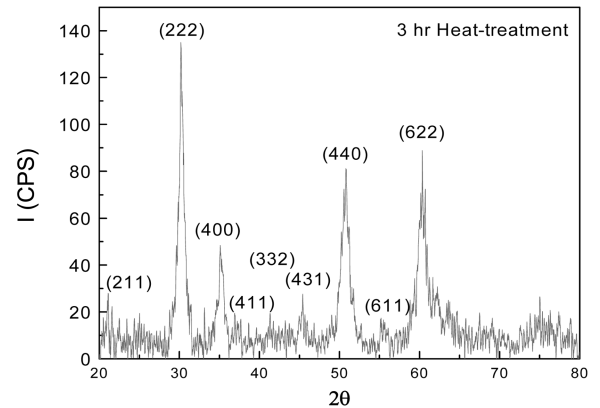
리할 경우 처음 설계한 성분비를 실현할 수 있었다.

또한 일정한 온도에서 열처리 시간에 따른 영향을 관찰하기 위해 나노 ITO 입자를 300°C에서 처리 시간을 변화시켜 가면서 각각 열처리하였다. 그 후 열처리 시간에 따른 비표면적을 측정하였고, 그 결과를 그림 9에 나타내었다. 열처리 시간을 1, 3, 5시간으로 달리한 결과 비표면적은 각각 108, 100, 104 m<sup>2</sup>/g을 나타내었다. 즉, 동일한 열처리 온도에서 시간에 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.

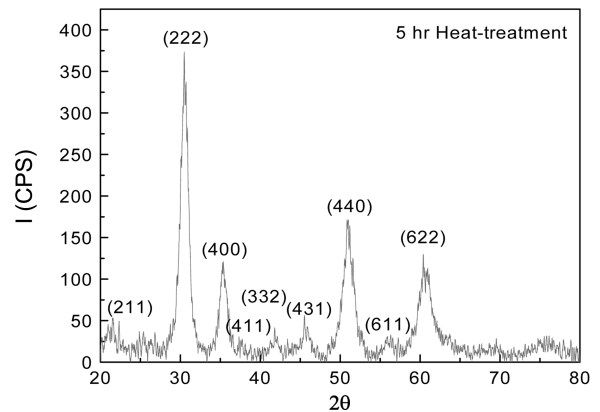
한편 열처리 시간에 따른 X-선 회절 패턴을 그림 10에 나타내었다. 그림 10의 (a)에서와 같이 1시간 동안 열처리한 시편의 경우 2θ 값이 30.6°에서 회절 패턴이 가장 강하게 검출되었고, 35.2°, 50.8° 및 60.6°에서 회절 패턴이 검출되었다. 3시간 및 5시간 열처리한 경우도 그림 10의 (b)와 (c)에서와 같이 회절 각도가 변하지 않는 것을 볼 수 있다. 열처리 시간에 따른 결정성의 차이를 관찰하기 위해, 앞에서와 같이 주요 회절 피크의 강도 비율을 계산, 그림 11에서 그 결과를 나타내었다. 이 경우에



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. X-ray diffraction patterns according to heat-treating time (a) heat-treating for 1 hours (b) heat-treating for 3 hours (c) heat-treating for 5 hours.

도 전체적으로 (622)/(222)가 나머지에 비해 낮은 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 또한 1, 3, 5시간 동안 각각 열처리한 ITO 나노 입자의 (622)/(222) 비율은 0.293, 0.659, 0.385로서 1시간 열처리한 경우 (222) 방향으로 가장 많이 결정화되었음을 볼 수

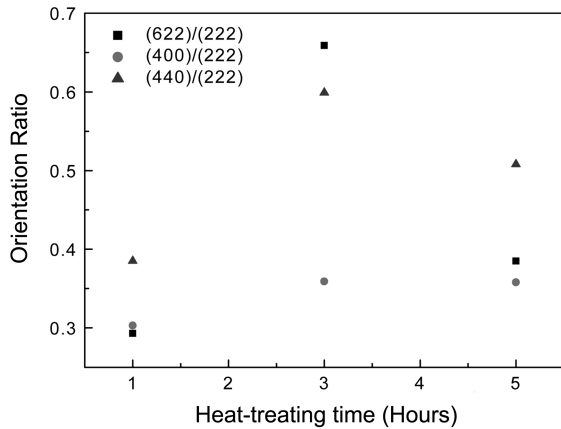


Fig. 11. Analysis of orientation of ITO nanoparticle according to heat-treating time.

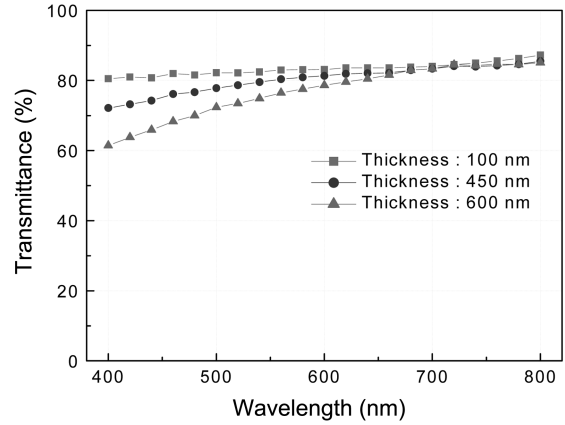


Fig. 13. Optical transmittance of sol thin film containing ITO nanoparticle.

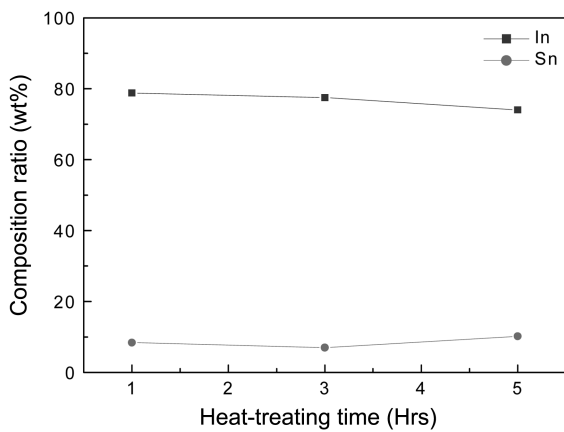


Fig. 12. Distribution of composition of ITO nanoparticle according to heat-treating time.

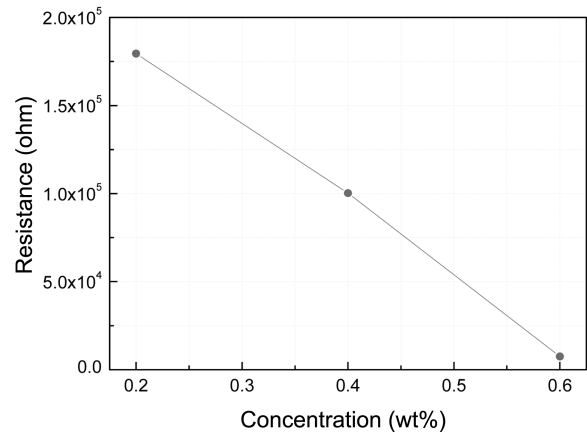


Fig. 14. Electrical resistance according to concentration of ITO nanoparticle.

있고, 열처리 시간이 지남에 따라 결정 성장이 다소 영향을 받는 것을 볼 수 있다.

열처리 시간에 따른 인듐 및 주석의 조성 분포는 그림 12에 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 1시간 동안 열처리할 경우 입도 5 nm, 비표면적 108 m<sup>2</sup>/g의 우수한 특성을 지닌 입방형 나노 ITO 결정 입자를 제조할 수 있었다.

이러한 ITO 나노 입자를 이용하여 ITO sol을 제작하였고, ITO sol을 이용하여 7 × 7 cm<sup>2</sup> glass 기판 위에 sol 박막을 스핀 코팅, 500 °C에서 열처리하였다. 그 후 ITO sol을 스핀 코팅으로 제작할 경우 기존의 dip coating에 비해 한 면에만 코팅이 이루어지기 때문에 다시 제거해야 하는 번거로움이 없어 시간 및 제조 비용을 감소할 수 있다. ITO 박막의 두께는 100, 450 및 600 nm로 제작되었고, 이 때 ITO 나노 입자의 농도는 0.2, 0.4 및 0.6 wt%로 첨가되었다. 제작 후 sol 박막의 광투과율과 전기

저항을 평가하였다. 광투과율의 경우 400 - 800 nm의 가시광 영역에서 평가하였고, 공기를 기준으로 하였다. 그 결과 그림 13에서와 같이 박막 두께가 얇아질수록 광투과율이 증가하였다. ITO 투명 전극의 양호한 광학적 특성을 위해선 광투과율이 80% 이상은 나와야 한다. 그림 13에서와 같이 sol 박막의 두께가 100 nm일 경우 400 nm에서 80%의 투과율이 나타나기 시작하기 때문에 이 두께의 광학적 특성이 다른 두께에 비해 양호하였다.

그러나 두께가 낮은 경우 저항이 높아지기 때문에 이를 개선해야 한다. 따라서 sol에 ITO 나노 입자를 0.2, 0.4 및 0.6 wt%로 각각 첨가하였고, 이를 이용하여 100 nm의 두께로 sol 박막을 제작, 500 °C에서 열처리하였다. 그 결과 그림 14에서와 같이 ITO sol 박막의 저항은 ITO 나노 입자의 농도에 반비례하여 감소하였다. 0.2 wt%를 첨가한 경우 저항은 1.8 × 10<sup>5</sup> Ω이었다. ITO 나노 입자의 농도가 증가할수록 저항은 감소하는 경향을 나타내었고, 0.6 wt%를 첨가한 경우 7.0 × 10<sup>3</sup> Ω을 나타내었다. 이는 ITO 나노 입자가 sol 박막 내에서 유기 분자와 함께 전기적 연결 고리를 형성하고, 전자가 움직일 수 있는 경로를 확장

시켜 줌으로써 저항이 낮아지는 것으로 추정된다. 따라서 Sol 내에 ITO 나노 입자를 0.6 wt% 첨가함으로써 광투과율 및 전기저항이 개선된 ITO sol 박막을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 원료 물질에서 기존의 Cl 및 NO<sub>3</sub>를 배제한 저온 공정을 이용하여 ITO 나노 입자를 제조하였다. 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 m<sup>2</sup>/g 이상의 ITO 나노 입자를 제조할 수 있었다. 이 조건에서의 결정 구조도 (222) 방향으로 입방정 구조를 나타내었고, 인듐과 주석의 비율도 설계한 비율 구조인 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt% SnO<sub>2</sub>에 가장 가까운 비율을 나타내었다. 또한 이러한 ITO 나노 입자를 이용하여 광투과율과 전기저항이 개선된 ITO sol 박막을 제작하였다. 따라서 본 연구에서 적용한 저온 공정으로 양호한 물성의 ITO 나노 입자 및 sol 박막을 제작할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. R. Yoshimura, N. Ogawa, T. Iwamoto, and T. Mouri, *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, *TEEM*, **3**, 27 (2002).
3. C. J. Lee, S. J. Hong, W.K. Kim, and J. I. Han, *TEEM*, **3**, 32 (2002)
4. S. J. Hong, J. I. Han, C. Kim, J. H. Lee, and M. Y. Huh, *Proc. ISC* **2001**, 47 (2001).
5. S. J. Hong, J. I. Han, H. J. Kim, H. K. Chang, and C. Kim, *Proc. Pacific Rim 2002*, p. 187 (2002).
6. P. Sujatha Devi a, M. Chatterjee, and D. Ganguli, *Mat. Lett.* **55**, 205 (2002).
7. A. K. Kukkarni, K. H. Schulz, T. S. Lim, and M. Khan, *Thin solid films* **345**, 273 (1999).
8. N. C. Pramanik, S. Das, and P. K. Biswas, *Mat. Lett.* **56**, 671 (2002).
9. N. Nadaud, N. Lequeux, and M. Nanot, *J. Solid State Chem.* **135**, 140 (1998).