

Synthesis of indium hydroxide powders by a precipitation method

Eun-Kyoung Choi^{***}, Won-Jun Lee^{****}, Kyu-Sung Han^{*}, Ung-Soo Kim^{*}, Jin-Ho Kim^{*},
Kwang-Teak Hwang^{*}, Jong-Young Kim^{*}, Hae-Jin Hwang^{***}, Kwang-Bo Shim^{**} and Woo-Seok Cho^{*†}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

^{**}Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

^{***}School of Material Science and Engineering, Inha University, Incheon 22201, Korea

(Received May 24, 2017)

(Revised June 7, 2017)

(Accepted June 8, 2017)

Abstract For the production of a high-density ITO target, In_2O_3 powders with a small particle size and low agglomeration should be synthesized. The purpose of this study is to control the size and shape of the Indium hydroxide precursor which affects the properties of the In_2O_3 powder. As a starting raw material, Indium metal was dissolved in a Nitric acid (HNO_3) solution. The effect of concentration, pH, and temperature on the properties of Indium hydroxide was investigated using ammonium hydroxide as a precipitant. Crystallite size of each sample was analyzed by X-ray diffraction and the shape and the size of the powder was analyzed by transmission electron microscopy. As a result, the particle size of Indium hydroxide was increased with increase in the concentration of $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ and the particle size and shape of the Indium hydroxide remained unchanged with increase in the pH of the solution. The particle size increased with increase in the precipitation temperature during precipitation.

Key words ITO, Indium hydroxide, Precipitation method, Indium, Raw material

침전법을 이용한 Indium hydroxide 분말의 합성 연구

최은경^{***}, 이원준^{****}, 한규성^{*}, 김응수^{*}, 김진호^{*}, 황광택^{*}, 김종영^{*}, 황해진^{***}, 심광보^{**}, 조우석^{*†}

^{*}한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

^{**}한양대학교 나노신소재공학부, 서울, 04763

^{***}인하대학교 신소재공학부, 인천, 22201

(2017년 5월 24일 접수)

(2017년 6월 7일 심사완료)

(2017년 6월 8일 게재확정)

요약 고밀도 ITO 타겟 제조를 위해 입자의 크기가 미세하면서도 응집성이 적은 In_2O_3 분말을 합성해야 한다. 본 실험에서는 In_2O_3 분말의 특성에 영향을 미치는 전구체 Indium hydroxide 분말의 크기와 형상을 제어하는 것에 목적을 두고 있다. 출발 물질로써 Indium metal을 질산(HNO_3)과 증류수의 혼합용액에 용해시켜 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 용액을 만들었다. 침전제로 수산화암모늄(NH_4OH)을 사용하여 농도, pH, 온도가 Indium hydroxide 특성에 미치는 영향을 분석하였다. X-ray diffraction으로 각 시료의 결정상을 분석하고 Crystallite size를 계산하였으며, TEM으로 입자의 형상과 크기를 분석하였다. 그 결과 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 농도가 증가할수록 얻어지는 Indium hydroxide의 입자크기는 증가하였고 일정한 농도의 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 용액에서 침전 pH 변화에 따른 Indium hydroxide의 입자크기와 형상의 변화는 관찰되지 않았다. 침전 시 온도가 상승할수록 입자크기는 증가하였다.

1. 서론

광, 전자 분야가 발전함에 따라 높은 광투과율과 전기전도성을 가지는 투명 산화물 전도막(Transparent Conduction

Oxide Film)에 관한 많은 연구가 이루어져왔다[1-4]. 투명 산화물 전도막 중에서 지금까지 개발된 재료 중 가장 우수한 물성을 가지는 Indium Tin Oxide(ITO)는 밴드 갭 에너지(3.55~3.75 eV)가 크기 때문에 가시광 영역 파장에 대한 광투과율(85~90%)이 높으며 동시에 비화학적 안정 조성($\text{In}_2\text{O}_{3-x}$)에 의한 산소공공 및 Sn^{4+} 이온 첨가에 의해 생성되는 자유전자에 의해 높은 전기전도도($\sim 10^4 \text{S} \cdot$

[†]Corresponding author

E-mail: wscho@kicet.re.kr

cm^{-1})를 나타내어 디스플레이 분야에 널리 사용되고 있다. ITO 박막의 제조방법은 일반적으로 매우 조밀한 막을 형성할 때에는 진공증착법, 스퍼터링법 등의 방법이 사용되며, 태양전지의 투명전극, 열선반사막 등 대면적의 기판에 성막시에는 dip coating법을 주로 사용한다[5]. 스퍼터링법은 가장 우수한 박막 특성을 얻을 수 있는 제조법으로 널리 알려져 있고 대부분 산업체에서 가장 보편적으로 사용되고 있다. 또한, 스퍼터링법을 이용한 박막제조에 있어 타겟 특성은 최종 생성물의 물성을 좌우하는 중요한 공정 변수 중의 하나로 알려져 있다[6, 7]. B.L. Gehman 등은 스퍼터링법으로 ITO 박막을 제조할 때 ITO 타겟의 밀도가 높을수록 막의 증착속도가 증가됨을 보고하였고[8], Brian B. Lewis 등은 스퍼터링시 ITO 타겟 사용시간 단축의 주원인이 되는 nodule 생성을 억제하기 위해 고밀도 ITO 타겟의 중요성을 강조하였다[9]. 따라서 ITO 투명전극 증착공정을 위해서는 고밀도 ITO타겟을 사용해야 하며, 이러한 고밀도의 ITO 타겟을 제조하기 위해서 In_2O_3 입자크기와 응집성이 매우 중요시 되고 있다[10].

세라믹 미세분말의 합성방법으로는 기상법과 액상법이 주로 이용되고 있으며, 기상법은 고온증기의 냉각에 의한 물리적 응집법(PVD)과 기상화학 반응에 의한 입자생성법(CVD)이 있다. 기상법에서는 불순물이 적고 고순도 이면서 작은 입자크기로 제조되므로 나노입자의 합성에 유용하지만 고가의 장비가 요구되는 단점이 있다. 액상법은 반응을 제어하기가 쉽고 에너지의 투입이 적게 요구된다는 장점 때문에 나노입자 세라믹 제조에 가장 널리 사용되고 있으며, 공침법(co-precipitation), 졸겔법(sol-gel), 열분해법(thermal decomposition), 수열법(hydrothermal method), 착체증합법, 침전법(precipitation) 등이 있다[11-13]. 이 중 침전제를 사용하여 용액 중의 금속 수화물 이온을 침전시켜 분말을 얻는 침전법이 ITO 분말을 합성하는 가장 일반적인 방법으로 적용되고 있다[10].

본 연구에서는 고밀도 ITO 타겟 합성을 위해 사용되는 In_2O_3 분말의 특성에 영향을 미치는 Indium hydroxide 분말을 합성하기 위해서 침전공정에서의 pH, 농도, 온도가 Indium hydroxide 입자 크기와 형상에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. Indium hydroxide 합성

본 연구에서는 고밀도 ITO 타겟 제조에서 중요한 In_2O_3 분말의 전구체인 Indium hydroxide를 합성하였다. 입자의 크기가 미세하면서도 응집성이 적은 In_2O_3 분말을 위

해 전구체인 Indium hydroxide의 크기와 형상을 제어하는 것에 목적을 두고 있다. 인듐금속(Indium, 99.999 %, Top material)을 질산(HNO_3 , 60 %, 동우화인켄)에 용해시켜 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 용액을 제조하고 침전제로는 수산화암모늄(NH_4OH , 25.0~28.0 %, DAEJUNG)을 사용하여 침전법으로 수산화물을 얻었다.

출발 원료로는 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mol의 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 용액과 pH 조절제로 수산화암모늄을 사용하였다. 각 농도의 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 용액에 대해 침전조건으로는 pH 5, 6, 7, 8, 9를 채택하였다. 그리고 0.4 mol의 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 용액을 pH 7에서 25°C, 50°C, 80°C로 온도변화를 주어 침전공정에서의 온도변화가 Indium hydroxide 입자 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mol의 각 용액에 NH_4OH 를 천천히 적하하였고, magnetic bar를 이용해 일정한 속도(200 rpm)로 교반시키면서 전구체 Indium hydroxide 석출을 유도하였다. 석출된 입자를 원심분리기를 이용하여 3600 rpm으로 15분 동안 원심분리한 후 증류수를 첨가하여 다시 분산시키는 과정을 5회 실시하여 침전물을 세척하였고, 건조온도에 따른 결정상의 변화를 방지하기 위하여 실온에서 evaporator를 이용하여 Indium hydroxide 분말을 얻었다.

2.2. 침전물 분석

Indium hydroxide powder는 결정상 분석과 Crystallite size를 계산하기 위해 X-선 회절 분석기(D/max-2500, RIGAKU, Japan)를 사용하여 측정하였고, 이 때 결정입자크기는 식(1)의 Scherrer equation으로 계산하였다. 여기서 t 는 결정입자의 크기(nm), λ 는 $\text{CuK}\alpha_1$ 의 파장(nm), B 는 X-ray Diffraction(XRD) peak의 반폭치(FWHM: Full width at half maximum[radian]), 0.9는 Scherrer constant, θ 는 회절각을 나타낸다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

합성된 powder의 입자 크기와 형상을 확인하기 위해 투과전자현미경(JEM-2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 합성 조건의 변화에 따른 Indium hydroxide 입자의 형상과 크기의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 농도 변화에 따른 입자 특성 변화

Fig. 1에 각각 pH 5, 6, 7, 8, 9에서 농도변화에 따라

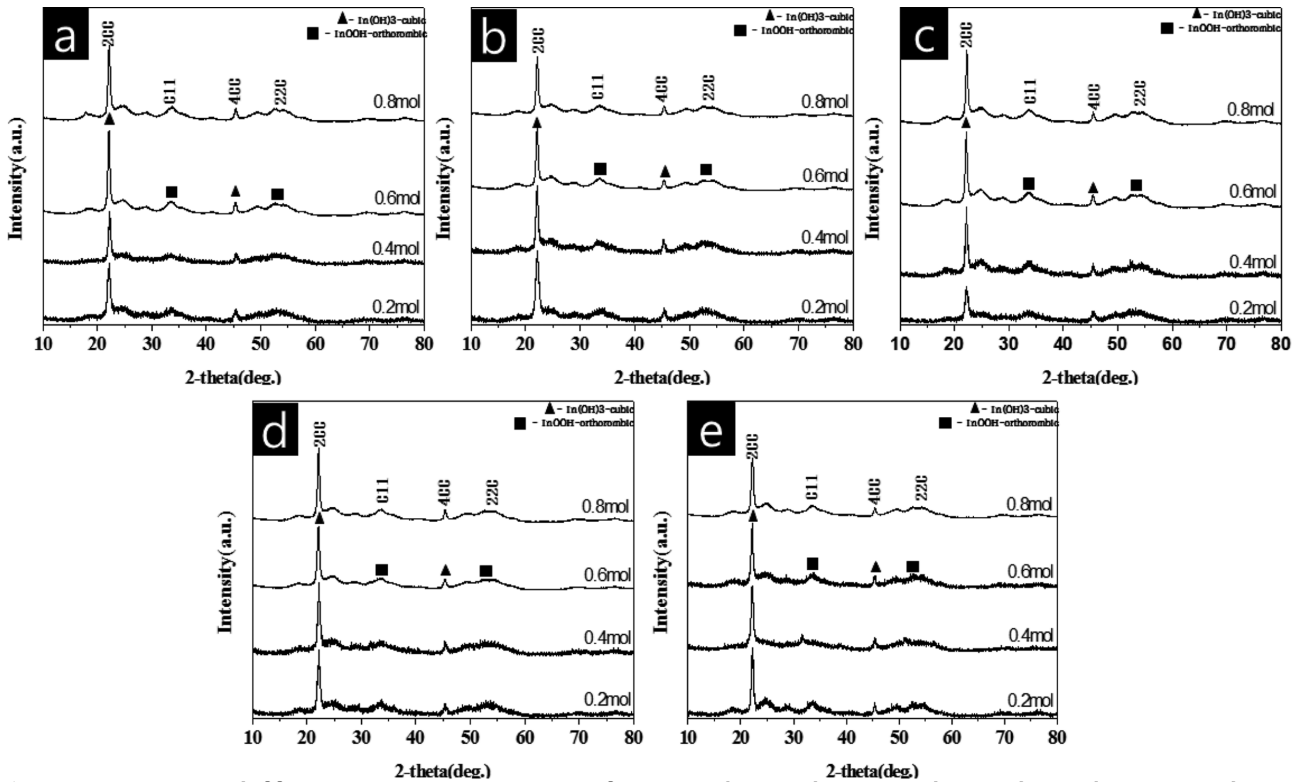


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples obtained under the conditions of (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, and (e) pH 9.

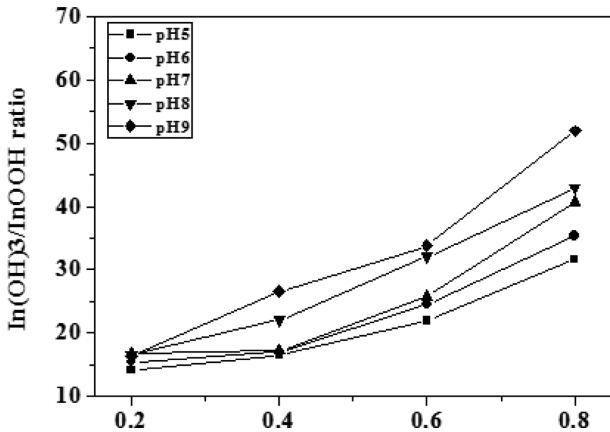


Fig. 2. Integral area ratio of In(OH)₃/InOOH in the XRD patterns of the samples obtained at the conditions of pH 5, pH 6, pH 7, pH 8, and pH 9.

얻어진 침전물의 XRD 결과를 나타내었으며 모든 조건에서 In(OH)₃와 InOOH가 공존하는 결과를 보여주었다. In(OH)₃와 InOOH가 공존하는 상의 비율을 Fig. 2에 나타내었다. 두 상에 대해 In(OH)₃는 (400) peak, InOOH는 (220) peak를 사용하여 적분 면적비로 비교한 결과이다. Fig. 2로부터 두 가지 사실을 알 수 있다. 농도가 증가할수록 In(OH)₃ 상의 비율은 높아지고, InOOH 상의 비율은 낮아졌다. 또 하나의 결과는 같은 농도에서 pH가 증가하면 In(OH)₃ 상의 비율은 높아진다는 사실을

알 수 있으며, 그 증가 폭은 농도의 증가에 따라 더욱 더 현저한 경향을 보여주었다. pH에 따른 용해도 곡선에 따르면[14], pH의 증가에 따라 In³⁺에서, In(OH)²⁺, In(OH)₂⁺, In(OH)₃와 같이 OH가 많이 붙어 있는 순으로 농도가 증가한다. 따라서 pH의 증가는 In(OH)₃의 농도를 증가시키고 In(OH)₃의 생성을 촉진시킨다. 또한 이들은 전체 이온종의 농도에 따라라도 변화하는데 In(OH)₃의 용해도는 Indium 이온 또는 연관된 이온종의 농도 증가에 따라 감소한다. 즉, Indium에 연관된 이온종 농도가 증가할수록 더 넓은 pH 범위에서 침전을 형성하고 In(OH)₃의 생성량이 증가하게 된다. 한편, pH 4-7 범위에서 함께 용액상에 존재하는 In(OH)²⁺의 농도는 Indium 이온 또는 연관된 이온종의 농도의 증가에 따라 감소한다[15]. 이러한 In(OH)²⁺ 이온은 O²⁻와 반응하여 InOOH 침전을 생성하는 것으로 생각되며, In의 농도가 증가할수록 InOOH 결정상도 줄어들게 되는 것으로 생각된다.

Fig. 3에 (200)면의 XRD peak를 사용하여 Scherrer equation으로 계산한 Crystallite size 값을 나타내었다. Crystallite size는 pH 5, 6, 7, 8에서는 농도가 증가할수록 커지나, pH 9에서는 농도가 증가해도 크기가 비슷한 것을 알 수 있다. In(NO₃)₃를 침전시킬 때 pH 5~pH 8까지는 농도의 증가에 따라 상대적으로 결정성장이 더 활성화되고, pH 9에서는 농도의 증가에 따라 결정성장과 핵형성 중 그 어느 것도 상대적인 우위를 보여주지

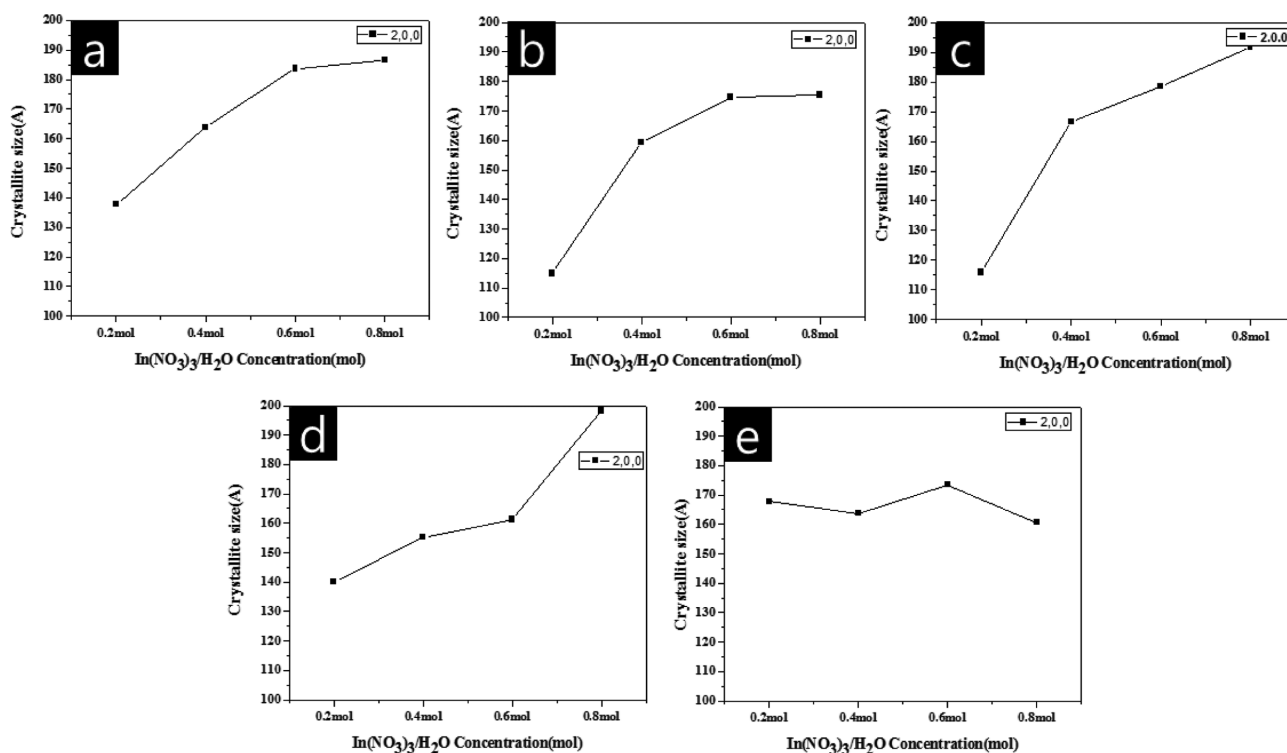


Fig. 3. Crystallite size calculated using Scherrer equation for the samples obtained under the conditions of (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, and (e) pH 9.

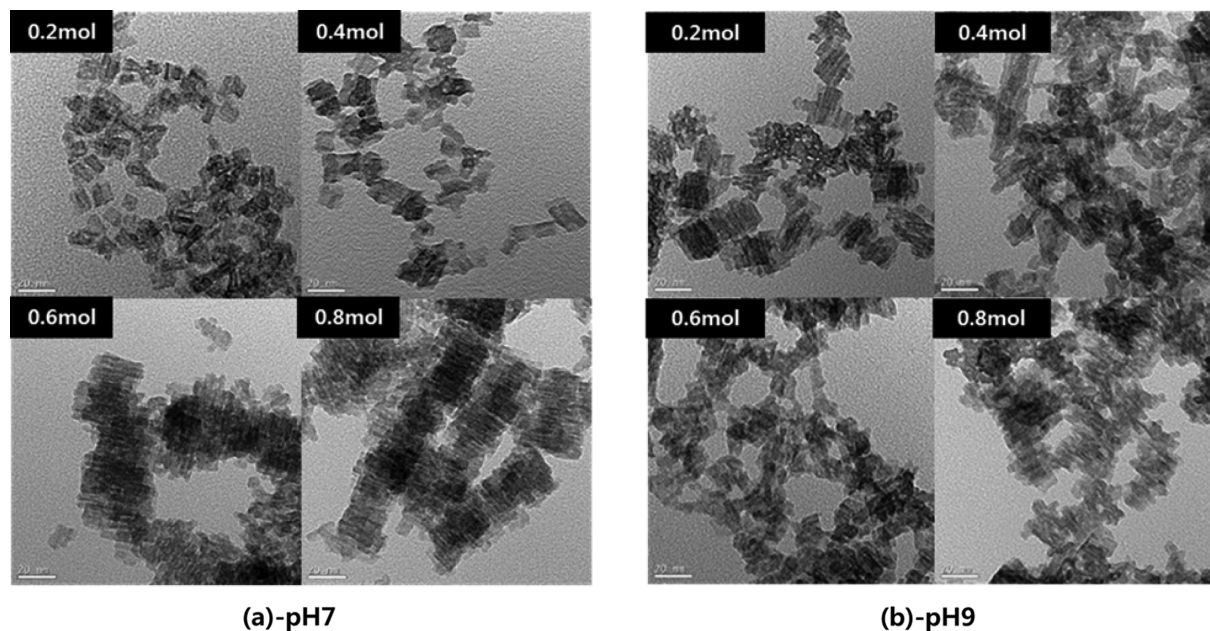


Fig. 4. TEM photographs for the samples obtained under the conditions of (a) pH 7 and (b) pH 9.

못하는 것으로 생각된다.

Fig. 4에서는 pH 7과 pH 9에서 얻어진 시료의 TEM 측정결과를 나타내었다. Bar 형상과 극도로 작은 구형상을 관찰할 수 있다. 구형상의 입자사이즈는 2.5 nm~3.5 nm로 Scherrer equation으로 계산한 InOOH의 Crystallite

size와 동일한 결과를 확인할 수 있었고, 농도의 감소에 따라 더 많이 관찰되었다. 이러한 결과는 XRD의 관찰에서 나타난 InOOH와 일치하는 것으로 보아 구형상은 InOOH인 것으로 추측되며, 입자 하나하나는 단결정인 것으로 생각된다. Bar 형상은 Fig. 4에서 보여 지는 것

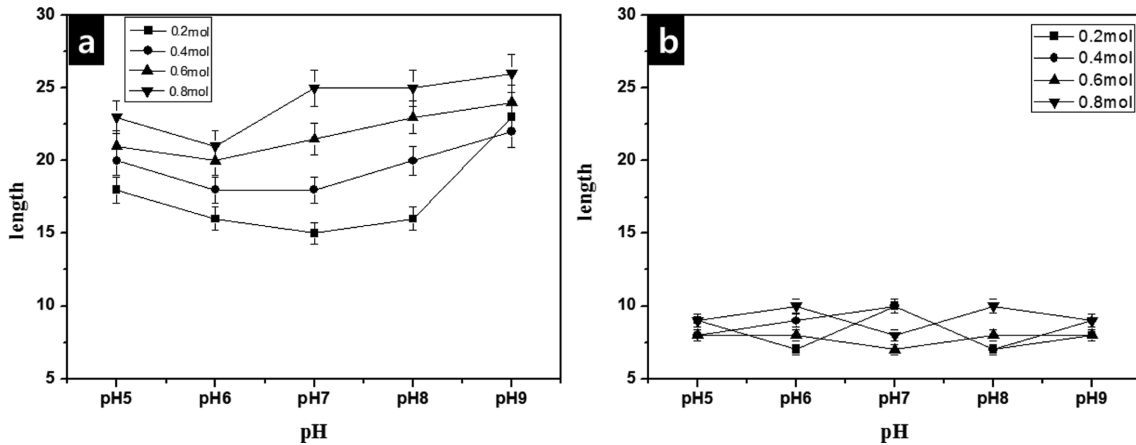


Fig. 5. Length changes of (a) major axis and (b) minor axis for the samples obtained under various conditions.

처럼 장축과 단축이 존재하는 직육면체 구조임을 알 수 있다. Fig. 5에 나타난 것처럼 pH의 변화에 따른 입성장의 변화는 크게 관찰되지 않았지만 농도가 증가할수록 장축의 길이가 길어지는 것을 알 수 있다. 특히, $\text{In}(\text{OH})_3$ 의 용해도가 낮아 침전조건으로 최적인 pH 7과 pH 8에

서 농도의 영향이 두드러짐을 알 수 있었다. Fig. 5(a)의 결과를 보면 $\text{In}(\text{OH})_3$ 의 Bar 형태에서 장축의 길이는 농도가 0.2 mol에서 0.8 mol로 증가함에 따라 약 15 nm에서 약 25 nm로 성장하였고, 단축의 길이는 8~10 nm로 거의 변함이 없는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는

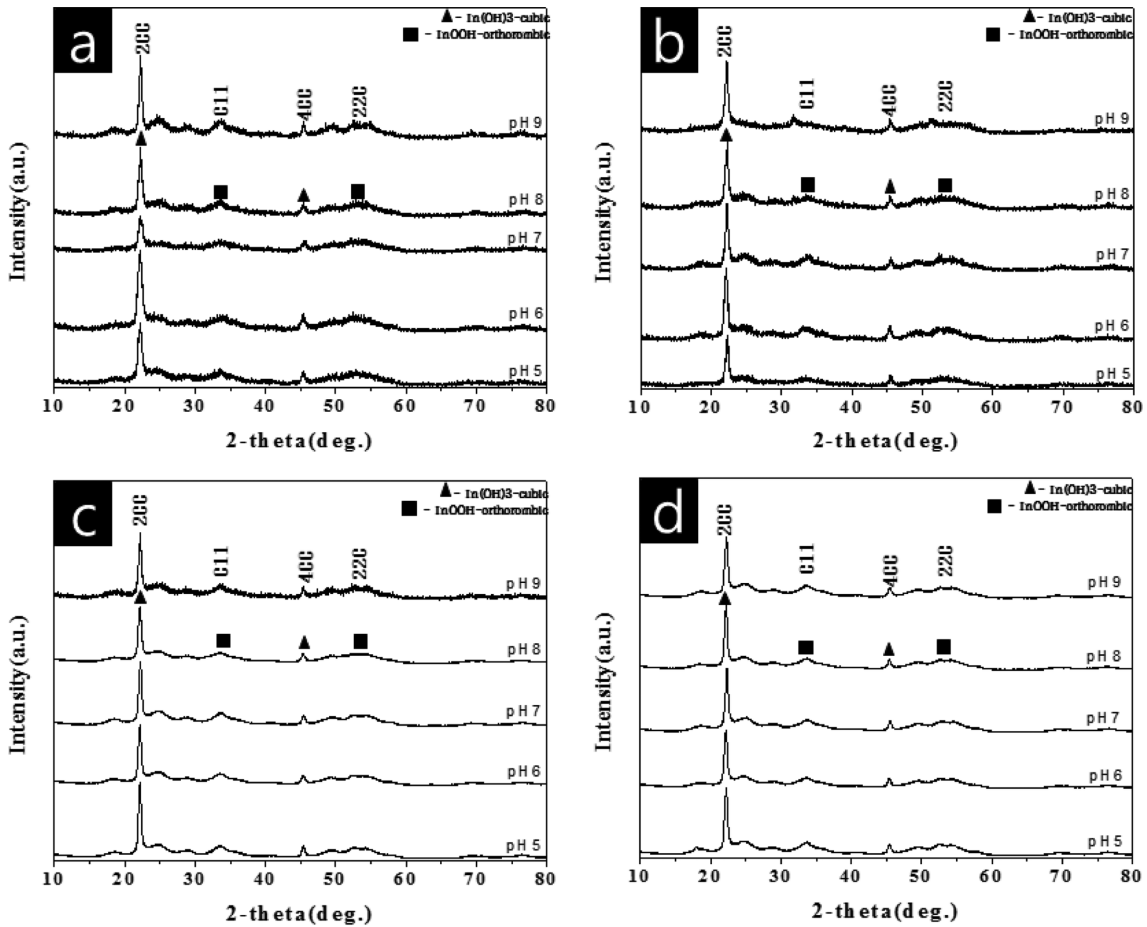


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of samples obtained under various pH conditions with the concentration of (a) 0.2 mol, (b) 0.4 mol, (c) 0.6 mol, and (d) 0.8 mol.

Fig. 2에 나타난 것처럼 Scherrer equation으로 계산한 $\text{In}(\text{OH})_3$ 의 Crystallite size와 유사한 결과를 보이는 것으로 보아 Bar 형상의 장축은 (200)면으로 성장된 것임을 알 수 있고, 이 면의 표면에너지가 다른 면에 비해 상대적으로 높다는 것을 추측할 수 있다. 또한 Bar 형상의 입자 하나 하나는 단결정인 것으로 생각된다.

3.2. pH 변화에 따른 입자 특성 변화

Fig. 6은 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mol의 농도에서 각각 pH 5, 6, 7, 8, 9의 변화에 따라 얻어진 침전물의 XRD 결과이다. 모든 조건에서 $\text{In}(\text{OH})_3$ 와 InOOH 가 공존하는 결과를 보여주었으며, Fig. 7에 (400) peak를 사용한 $\text{In}(\text{OH})_3$ 와 (220) peak를 사용한 InOOH 의 면적비율을 나타내었다. pH가 증가할수록 $\text{In}(\text{OH})_3$ 상의 비율은 높아지고 InOOH 상의 비율은 낮아졌다. Fig. 2에서 설명한 바와 같이 pH의 증가가 $\text{In}(\text{OH})_3$ 상의 생성을 촉진시킨다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 8은 (200)면의 XRD peak를 사용하여 Scherrer equation으로 계산한 Crystallite size 값을 나타낸 결과이다. 앞에서 설명한 바와 같이 본 연구의 조건에서는 결정 성장에 있어서 pH의 의존성은 미약해 보인다. pH에 따른 용해도 곡선에 따르면[16], 본 연구의 실험 조

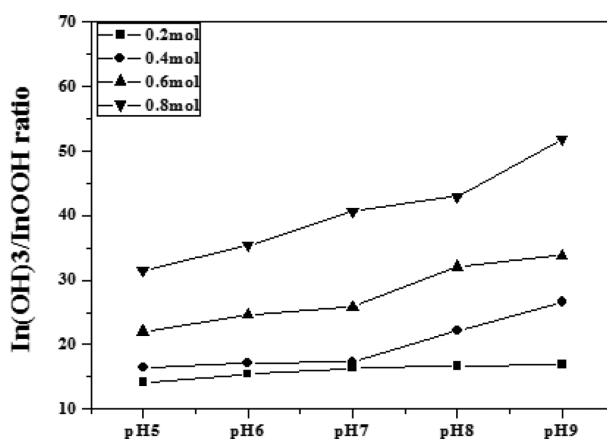


Fig. 7. Integral area ratio of $\text{In}(\text{OH})_3/\text{InOOH}$ in the XRD patterns of the samples obtained with the concentrations of 0.2 mol, 0.4 mol, 0.6 mol, and 0.8 mol.

건에서 pH 변화에 의한 $\text{In}(\text{OH})_3$ 의 용해도는 그다지 차이가 없어서 pH의 변화보다는 초기 농도의 영향이 더 크게 나타나는 것으로 생각된다.

3.3. 온도 변화에 따른 입자 특성 변화

0.4 mol, pH 7에서의 침전 시 25°C, 50°C, 80°C로 온도의 변화를 주어 얻어진 침전물의 XRD 결과와 (200)

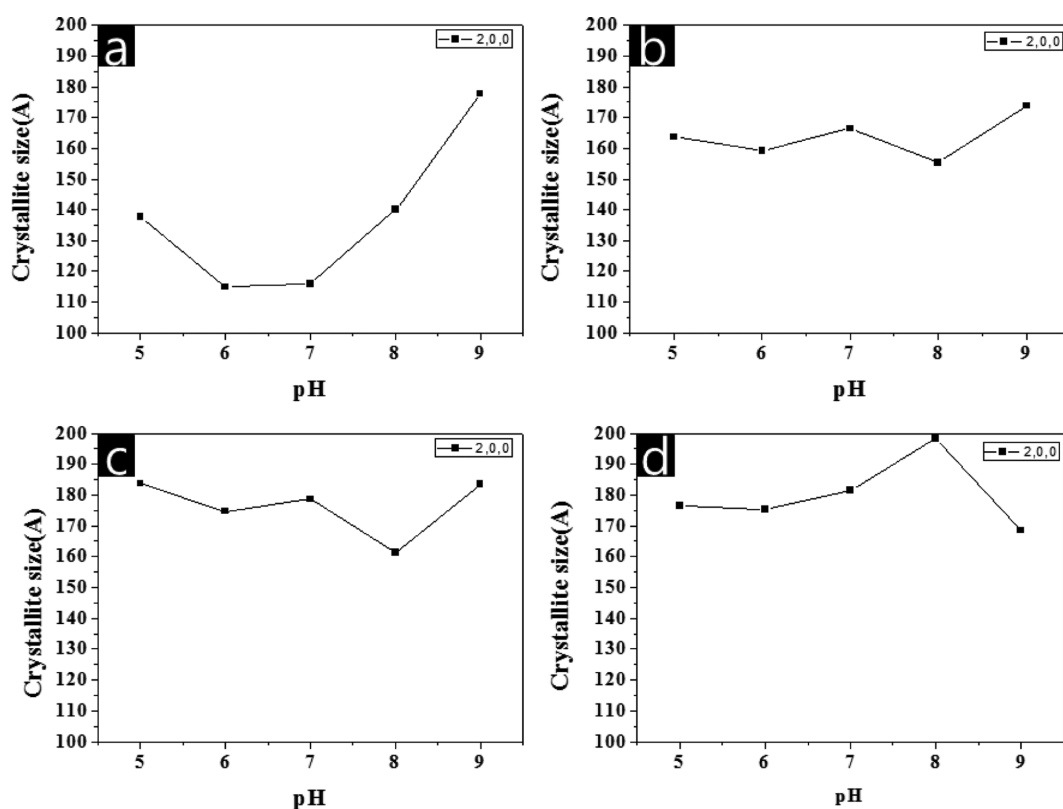


Fig. 8. Crystallite size calculated using Scherrer equation for the samples obtained with the concentrations (a) 0.2 mol, (b) 0.4 mol, (c) 0.6 mol, and (d) 0.8 mol.

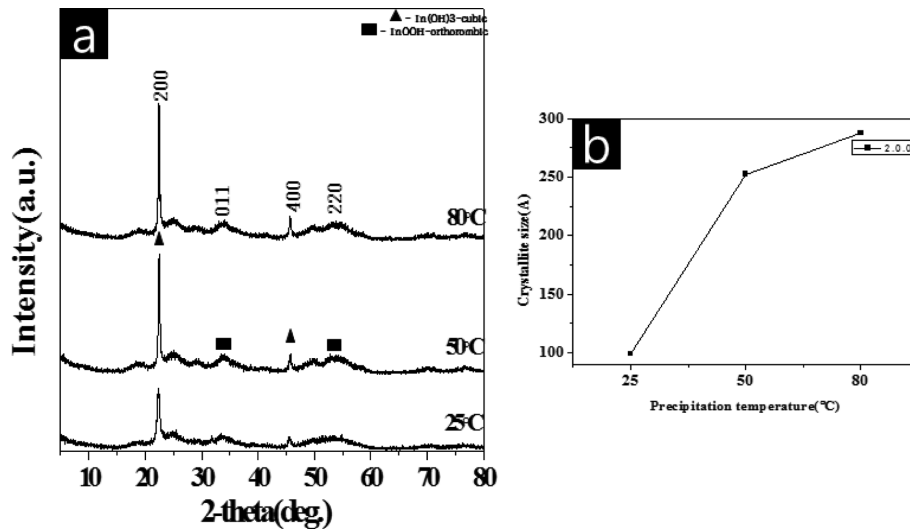


Fig. 9. (a) X-ray diffraction patterns and (b) crystallite size calculated using a Scherrer equation for the samples obtained under the condition of pH 7 with a concentration of 0.4 mol.

면의 XRD peak를 사용하여 Scherrer equation으로 계산한 Crystallite size 값을 Fig. 9에 나타내었다. 모든 조

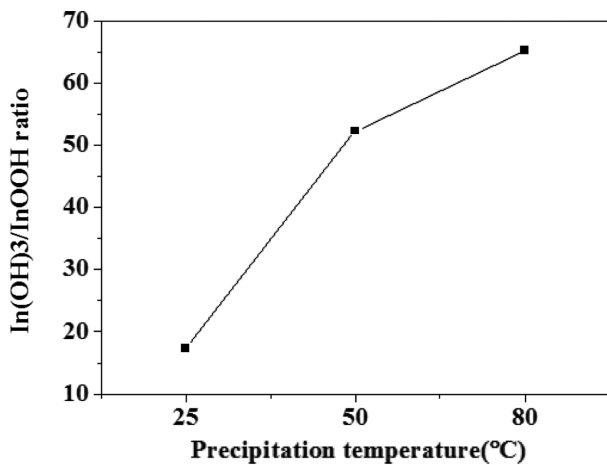


Fig. 10. Integral area ratio of In(OH)₃/InOOH in the XRD patterns of the samples obtained at various temperatures under the condition of pH 7 with a concentration of 0.4 mol.

건에서 In(OH)₃와 InOOH가 공존하는 결과를 보여주었으며, Fig. 10에 (400) peak를 사용한 In(OH)₃와 (220) peak를 사용한 InOOH의 면적비율을 나타내었다. 온도가 올라갈수록 In(OH)₃ 상의 비율은 높아지고 InOOH 상의 비율은 낮아졌다. 온도가 올라갈수록 In(OH)₃ 상의 핵생성과 결정성장이 활성화되는 것으로 생각된다.

Fig. 11의 TEM 결과에서도 XRD 결과와 동일한 현상이 관찰되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 침전법에 의해 Indium hydroxide를 합성하고, pH, 농도, 온도의 인자가 침전물에 미치는 영향을 조사하였다.

1) pH 5, 6, 7, 8에서 In(NO₃)₃의 농도가 0.2 mol에서 0.8mol로 증가하면 In(OH)₃ 분말의 결정과 입자의 크기가 성장하였다. 반면, pH 9에서는 0.2 mol에서 0.8 mol

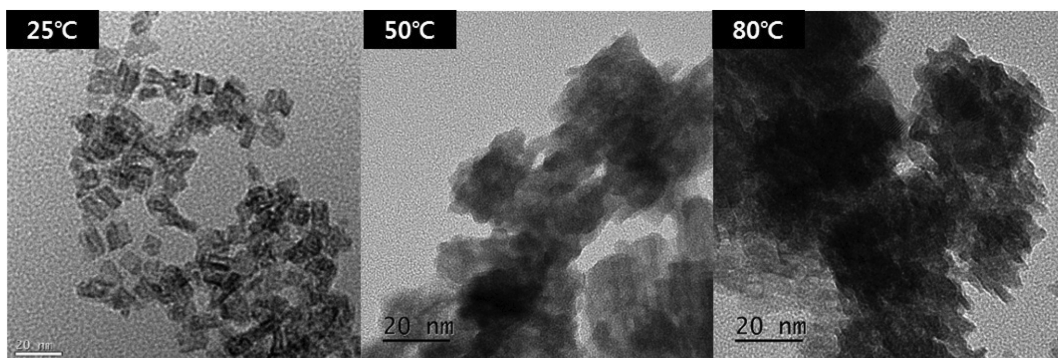


Fig. 11. TEM photographs for the samples obtained under the condition of pH 7 with a concentration of 0.4 mol.

로 농도가 증가해도 결정성과 입자크기가 비슷하게 나타났다.

2) $\text{In}(\text{OH})_3$ 분말의 형상과 사이즈에 미치는 pH의 영향은 미미한 것으로 관찰되었으며, pH는 농도가 변화할 때 사이즈와 형상의 변화에 영향을 주는 것으로 생각된다.

3) $\text{In}(\text{OH})_3$ 분말의 형상과 사이즈에 미치는 온도의 영향은 25°C, 50°C, 80°C로 높였을 때 $\text{In}(\text{OH})_3$ 분말의 결정성장으로 인하여 입자크기가 약 10 nm에서 30 nm까지 커지는 것을 확인하였다.

침전법을 이용한 $\text{In}(\text{OH})_3$ 분말의 합성 시 가장 큰 영향을 주는 변수는 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 의 농도와 침전 시의 온도였으며, pH는 그다지 영향을 미치지 않았다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는 신가치도자산업기반구축 사업(17-BUS010025000)으로 수행하였습니다.

References

- [1] H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato and H. Tsubomura, "Mechanism of carrier transport in highly efficient solar cells having indium tin oxide/Si junctions", *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 1736.
- [2] V.A. Dao, H.W. Choi, J.K. Heo, H.S. Park, K.C. Yoon, Y.S. Lee, Y.K. Kim, N. Lakshminarayan and J.S. Yi, "rf-Magnetron sputtered ITO thin films for improved heterojunction solar cell applications", *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 506.
- [3] S.K. Park, J.I. Han, W.K. Kim and M.G. Kwak, "Deposition of indium-tin-oxide films on polymer substrates for application in plastic-based flat panel displays", *Thin Solid Films* 397 (2001) 49.
- [4] B.H. Lee, I.G. Kim, S.W. Cho and S.H. Lee, "Effect of process parameters on the characteristics of indium tin oxide thin film for flat panel display application", *Thin Solid Films* 302 (1997) 25.
- [5] J.J. Xu, A.S. Shaikh and R.W. Vest, "Indium tin oxide film from metallo-organic precursors", *Thin Solid Films* 161 (1988) 273.
- [6] Y. Djaoued, V.H. Phong, S. Badilescu, P.V. Ashrit, F.E. Girouard and V.V. Truong, "Sol-gel-prepared ITO films for electrochromic systems", *Thin Solid Films* 293 (1997) 108.
- [7] A.L. Dawar and J.C. Joshi, "Semiconducting transparent thin films: their properties and applications", *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 1.
- [8] B.L. Gehman, S. Johnson, T. Rudolph, M. Scherer, M. Weigert and R. Werner, "Influence of manufacturing process of indium tin oxide sputtering targets on sputtering behavior", *Thin Solid Films* 220 (1992) 333.
- [9] B.G. Lewis and D.C. Paine, "Applications and processing of transparent conducting oxides", *Mater. Res. Bull.* 25 (2000) 22.
- [10] K.H. Song, S.C. Park and J.G. Nam, "Tin oxide powder, manufacturing method thereof, and manufacturing method of high density indium tin oxide target using the same", *Patents of Korea* 0075991 (2002).
- [11] J.Y. Jung, S.H. Kim, E.T. Kang, K.S. Han, J.H. Kim, K.T. Hwang and W.S. Cho, "Synthesis of nano-sized Ga_2O_3 powders by polymerized complex method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 302.
- [12] Y.B. Choi, J.H. Son, J.K. Lee and D.S. Bae, "Synthesis and characterization of potassium titanate whisker by hydrothermal process", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 27 (2017) 9.
- [13] J.Y. Jung, S.H. Kim, E.T. Kang, K.S. Han, J.H. Kim, K.T. Hwang and W.S. Cho, "Synthesis of Ga_2O_3 powders by precipitation method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 8.
- [14] C.F. Baes Jr. and R.E. Mesmer, "The hydrolysis of cations" (Krieger Publishing Company, Malabar Florida, 1986) 321.
- [15] M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions" (Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford, London, 1966) 441.