

## 분무열분해법(Spray Pyrolysis)에 의한 주석산화물이 도핑된 $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO: Indium Tin Oxide)의 분말 제조에 대한 연구

김상현<sup>†</sup>

한밭대학교 화학생명공학과

(2014년 11월 20일 접수; 2014년 12월 15일 수정; 2014년 12월 26일 채택)

### The Studies on synthesis of $\text{SnO}_2$ doped $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO: Indium Tin Oxide) powder by spray pyrolysis

Sang Hern Kim<sup>†</sup>

*Department of Chemical & Biological Engineering, Hanbat National University,  
Youseonggu Duckmyungdong San 16-1, Daejeon, 305-719, Korea*

*(Received November 20, 2014; Revised December 15, 2014; Accepted December 26, 2014)*

**요약** : 마이크론 크기를 가지는 ITO(indium tin oxide) 입자들은 인듐과 틴의 수용성 전구체들과 유기 첨가제를 분무 열분해하여 얻었다. 유기 첨가제로서는 에틸렌글리콜과 시트르산을 이용하였다. 분무 열분해 시 에틸렌글리콜과 시트르산과 같은 유기첨가제를 첨가하지 않고 얻어진 ITO 입자들은 구형이며 속이 꽉찬 형태를 가지는데 비해 유기 첨가제를 첨가하여 분무 열분해를 하면 얻어지는 ITO 입자들은 유기 첨가제의 양이 증가 할수록 껍질이 얇고 다공성이 증대된 중공 입자가 얻어진다. 유기첨가제를 첨가하지 않고 분무 열분해를 통해 얻어지는 마이크론 크기를 가지는 ITO는 700°C에서 두 시간 동안의 후소성과 24 시간동안의 습식 볼밀링에 의해 나노 크기의 ITO로 전환되지 않으나, 유기첨가제를 첨가하고 분무 열분해를 통해 얻어지는 마이크론 크기를 가지는 ITO는 700°C에서 두 시간 동안의 후소성과 24 시간 동안의 습식 볼밀링에 의해 나노 크기의 ITO로 쉽게 전환되었다. 응집된 나노 크기의 ITO의 일차 입자의 크기를 Debye-Scherrer 식에 의해 계산하였고 ITO 입자를 압축하여 만든 펠렛의 표면저항을 측정하였다.

**주제어** : 인듐틴옥사이드, 산화주석이 도핑된 인듐산화물, 투명전도성 산화물, 분무 열분해, 나노 크기의 인듐틴옥사이드, 유기첨가제

**Abstract** : The micron-sized ITO(indium tin oxide) particles were prepared by spray pyrolysis from aqueous precursor solutions for indium, and tin and organic additives solution. Organic additives solution with citric acid(CA) and ethylene glycol(EG) were added to aqueous precursor solution for Indium and Tin. The obtained ITO particles prepared by spray pyrolysis from the aqueous solution without organic additives solution had spherical and filled morphologies whereas the obtained ITO particles with organic

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: shkim@hanbat.ac.kr)

additives solution had more hollow and porous morphologies with increasing mole of organic additives. The micron-sized ITO particle with organic additives was changed fully to nano-sized ITO particle whereas the micron-sized ITO particle without organic additives was not changed fully to nano-sized ITO particle after post-treatment at 700°C for 2 hours and wet-ball milling for 24 hours. The size of primary ITO particle by Debye-Scherrer formula and surface resistance of ITO pellet were measured.

*Keywords : Indium tin oxide, SnO<sub>2</sub>-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Transparent conducting oxide(TCO), Spray pyrolysis, Nano-sized ITO, Organic additives*

## 1. 서론

ITO는 indium tin oxide의 줄인 말로 투명하면서 전기가 통하는 투명 전도성 산화물 [transparent conducting oxide(TCO)]중의 대표적인 물질이다. 모든 디스플레이에서 필요한 것이 아니라 매트릭스 방식으로 구동되는 PDP(plasma display panel), LCD(liquid crystal display) 등의 얇고 편평한 디스플레이에 사용된다. 투명 전도 막은 지금까지 열반사막, 광전변환 소자 및 각종 FPD(flat panel display)의 투명 전극 등으로 사용 되어 왔다. 최근에서 작고 얇은 LCD의 등장으로 소형기에 응용되면서 그 수요가 더욱 증가하고 있다[1-6]. 특히 LCD에 사용되는 투명전극은 비저항이  $1 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$  이하, 면저항이  $10^3 \Omega/\text{sq}$ 이하로 전기전도성이 우수하고 38 nm에서 780 nm의 가시광선 영역에서 투과율이 80% 이상이라는 두 가지 성질을 만족하는 물질이다. 이러한 TCO재료 중 ITO는 가시광선 영역의 스펙트럼에서 높은 투과율과 낮은 저항을 나타내어 LCD의 구조적, 기능적 코팅 막으로 사용되어 왔다. 오늘날 LCD, PDP 등을 이용한 디스플레이 장비가 발전하면서 ITO관련 수요가 늘어나고 있다[7-12]. 본 연구에서는 간단한 공정으로 ITO를 제조하기 위해 분무열분해법(spray pyrolysis), 후소성 및 습식 볼밀링을 이용하였다. 또한 분무열분해 공정 중에 유기첨가제를 첨가하여 다공성과 중공성을 가지는 마이크론 크기의 입자를 얻은 후 후소성을 통하여 결정화하고 이를 지르코니아 불을 이용하여 나노크기의 ITO로 전환하였다. 본 논문은 유기첨가제를 첨가하여 분무열분해를 통해 다공성과 중공성을 가진 마이크론 크기의 ITO 입자를 얻은 후 ITO의 완벽한 결정면 성장을 위해 후소성을 실시하고 습식 볼밀링을 거쳐 쉽게 나노크기의 ITO 입자를

생성시키는데 초점을 두고 연구를 진행시켰고 습식 볼밀링 후 응집된 ITO 일차 입자의 크기를 Debye-Scherrer 식을 이용하여 측정하였고 이를 압축하여 얻어지는 ITO tablet의 표면저항을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

분무열분해법을 이용한 나노 금속 산화물의 제조를 위하여 indium nitrate( $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ )는 22~23%로 수분산된 (주)나노신소재 제품, tin(IV) chloride pentahydrate( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며 ball-milling을 통한 나노입자를 제조하기 위한 유기 첨가제로서 에틸렌 글리콜[ethylene glycol(EG),  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , extra pure, Duksan], 시트르산[citric acid(CA),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 99.5%, Samchun]을 사용하였다

### 2.2. 기기

#### 1) 분무열분해 장치

분무열분해 장치의 구성은 초음파에 의해 액적이 발생하는 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 열에너지에 의하여 반응을 하는 반응부, 생성된 입자가 수거하는 포집부로 이루어져 있다. 반응기 내부로 액적을 이동 시키는 이송가스로는 공기를 이용하였다. 초음파 장치는 6개의 진동자로 이루어졌고 진동자의 파장은 1.7 MHz이다. 반응기 내의 석영관의 길이는 1200 mm, 내경은 44 mm인 것을 사용 하였다.

#### 2) SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석

분무열분해법에 의해 생성된 분말의 표면의 모

습, 입자 크기, 입자 모양 등의 형태적 특성을 분석하고자 SEM(JEOL-JSM 6390)분석기기로 가속전압은 20 kV, spot size는 30 nm, working distance는 10~15 mm, 필라멘트는 텅스텐을 사용하여 측정하였다.

### 3) XRD(X-Ray Diffractometer) 분석

분무열분해법에 의해 생성된 분말의 성분 및 화학 구조를 확인하고자 XRD(Rigaku, DMAX-2500PC)를 이용하여 측정하였다. 분석에는 Cu/K $\alpha$ -1선을 이용하였으며, 2 $\theta$ 는 20° ~ 80° 까지 분석하였다.

### 4) 면저항 측정 분석

분무열분해법에 의해 합성한 ITO 분말을 동전 모양의 tablet 형태로 만들어 면저항의 측정 및 단일 ITO target으로부터 증착시킨 ITO 필름의 면저항을 측정하기 위하여 4-point probe 전기저항 측정기(Mitsubishi, Loresta-GP MCP-T610)를 이용하여 측정하였다.

## 2.2. 분무열분해법을 이용한 ITO의 합성

인듐 질산염(In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)을 녹인 질산염 용액과 증류수를 합하여 250 mL를 만들고 염화 주석(IV) 오수화물(SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) 3.62 g을 첨가 한 후, 유기 첨가제인 에틸렌글리콜과 시트르산을 각각 0.62 g, 1.92 g을 첨가해 첨가하여 ITO 전구체 용액을 제조하였다. 인듐 질산염으로 용액의 농도는 0.5 M 이었다. 유기첨가제인 ethylene glycol 및 citric acid의 첨가량을 변화시킬 때 얻어지는 ITO의 형상 변화를 조사하기 Table 1에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>의 성분비와 유기첨가제(EG, CA)의 양을 0 mol에서 0.04 mol까지 변화시켰다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>의 성분비를 90 wt %와 10 wt %로

고정시킨 이유는 졸-겔법에 의해 제조되어 시판되는 상업용 ITO의 조성(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wt %:SnO<sub>2</sub> wt %=90:10)과 맞추어서 물성을 비교하기 위함이다. 이렇게 준비된 전구체 용액들을 초음파 분무장치를 이용하여 마이크로 크기의 액적으로 발생시켰으며, 반응로에서 건조와 열분해시켜 SnO<sub>2</sub>의 wt %가 10인 ITO 분말을 얻었다. 또한 분무열분해 장치를 이용하여 ITO 분말을 제조 하였으며 이송기체의 유량은 20 L/min, 반응기 내부의 온도는 900°C로 일정하게 유지하였다. 포집된 ITO 분말의 경우 900°C의 분무 열분해 반응기 내부를 빠른 속도로 빠져나오면서 건조되기 때문에 산화가 덜 된 분말이 존재하며, 유기첨가제의 polyester 반응에 의해 생성된 고분자 유기물들 중 ITO 분말 사이에 분해되지 못하고 존재하는 유기물질을 제거하기 위하여 후열처리 과정으로 700°C에서 2시간의 2차 소성 과정을 진행하였다. 2차 소성한 분말을 메탄올을 용매로 하여 ITO 분말과 용매의 무게의 합에 3배 비율의 zirconia ball(0.2mm)을 넣고 24시간의 습식 ball-milling 과정을 진행하였다. 습식 ball-milling이 끝난 후 원심분리 하여 분말과 용매를 분리하였으며, 분리된 분말에 대해 진공건조를 하였다. 위 과정을 거친 ITO분말을 agate mortar와 pestle를 이용하여 분쇄과정을 거쳤다(Table 2).

Table 1에 나타난 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub> 중량비는 아래의 식에 의해 계산되었다.

$$\text{In}_2\text{O}_3$$

$$wt\% = \frac{\text{SnO}_2 \text{의 } g \text{ 수}}{(\text{SnO}_2 \text{의 } g \text{ 수} + \text{In}_2\text{O}_3 \text{의 } g \text{ 수})} \times 100\%$$

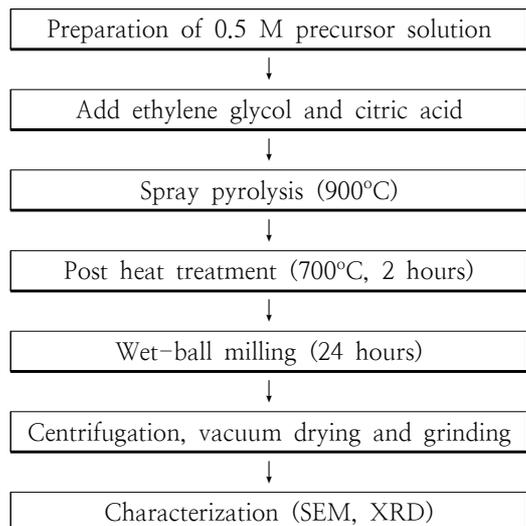
$$\text{SnO}_2$$

$$wt\% = \frac{\text{SnO}_2 \text{의 } g \text{ 수}}{(\text{SnO}_2 \text{의 } g \text{ 수} + \text{In}_2\text{O}_3 \text{의 } g \text{ 수})} \times 100\%$$

Table 1. Compositions for obtained ITO and added number of mole for EG and CA during spray pyrolysis

Sample No.	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	EG	CA
1	90 wt %	10 wt %	0 mol	0mol
2	90 wt %	10 wt %	0.01mol	0.01mol
3	90 wt %	10 wt %	0.02mol	0.02mol
4	90 wt %	10 wt %	0.03mol	0.03mol
5	90 wt %	10 wt %	0.04mol	0.04mol

Table 2. Procedure for synthesis and characterization for ITO



### 3. 결과 및 고찰

분무열분해 시 수용성 금속 전구체의 반응식을 ① 수용성 금속 전구체 물질의 용해반응, ② 수용성 금속 양이온으로 부터의 금속산화물 형성 반응, ③ 전구체 음이온, 용매 물분자 및 유기첨가제로 얻어진 고분자 물질의 열분해 반응으로 방출 가스 형성 반응의 세 가지 종류에 대해 반응을 나타내면 하기와 같다.

- ① 수용성 금속 전구체 물질의 용해반응  

$$\text{In}(\text{NO}_3)_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{In}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{NO}_3^-(\text{aq})$$

$$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$$
- ② 수용성 금속 양이온으로 부터의 금속산화물 형성 반응  

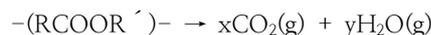
$$2\text{In}^{3+}(\text{aq}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$$

$$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}_2(\text{s})$$
- ③ 수용성 금속 전구체 물질 음이온, 용매 물분자 및 유기첨가제로 얻어진 고분자 물질의 열분해 반응으로 방출 가스 형성 반응  

$$3\text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow 3/2\text{N}_2(\text{g}) + 9/2\text{O}_2(\text{g})$$

$$4\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}_2(\text{g})$$

$$n\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$



③항 마지막에 표시된 폴리에스터(-RCOOR-)는 분무열분해 시 첨가한 에틸렌글리콜과 시트르산과의 축합반응으로 생성된다. 유기 첨가제인 EG와 CA는 수용액상에서 반응하여 폴리에스터를 형성하여 분무되는 액적의 구형성을 증가시키는 역할을 하기도 하며, 분무된 액적의 내부와 외부에 존재하여 분무열분해 장치에서 폴리에스터의  $-(\text{RCOOR}')- \rightarrow x\text{CO}_2(\text{g}) + y\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  반응에서 생성된  $\text{CO}_2(\text{g})$ 와  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 가 ITO 입자로 하여금 중공성 및 다공성을 갖게 해준다. 또한 분무열분해 시 다공성과 중공성을 주는 화학종으로는 수용액에 존재하는 금속염의 음이온들과 용매인  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 은 분무열분해 장치에서  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 로 되어 ITO의 중공성과 다공성을 주는 것으로 알 수 있다[13].

Table 1에서 sample #1은 유기첨가제를 첨가(인듐질산염:EG:CA=1 mol: 0 mol: 0 mol의 첨가비)하지 않고  $\text{SnO}_2$ 의 wt %가 10인 나노 ITO 분말의 제조 한 예이다. Figure 1에 분무열분해에 의해 얻어진 ITO와 후소성 후 볼 밀링으로 얻어진 ITO 분말들의 전자현미경 사진을 나타내었다.

분무열분해에 의해 얻어진 ITO 분말은 대부분 크기가 큰 마이크론 크기의 ITO이었고 두꺼운 두께를 가진 중공 형태의 입자와 속이 꽉 찬 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었고 후 소성 후 습식 볼 밀링을 하여도 효과적인 볼 밀링이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이런 경우는 많은 습식 볼밀링 시간을 필요로 하며 얻어지는 Figure 1의 (b)에서 나타난 바와 같이 얻어진 ITO 분말은 간단한 밀링과정에서 나노 분말화가 어렵기 때문에 불규칙한 형태를 가지고 있다.

Sample #2는 인듐질산염 : EG : CA = 1 mol : 0.01 mol : 0.01 mol의 비로 EG와 CA를 첨가하여  $\text{SnO}_2$ 의 wt %가 10인 나노 ITO 분말의 제조한 예이다. Figure 2의 (a)에 900 °C의 분무열분해 후의  $\text{SnO}_2$ 가 10 wt %인 ITO 분말들의 전자현미경 사진을 나타내었다. 분무열분해 후의 ITO 분말은 Figure 1의 (a)에서 나타난 ITO 입자와는 달리 분무 열분해 과정을 거친 ITO 입자는 첨가해준 유기첨가제의 영향으로 약간의 다공성과 중공성을 가지고 있음을 알 수 있다. 후 소성 및 습식 볼 밀링을 거치면 유기첨가제가 첨가되지 않은 sample #1에 비해 쉽게 분쇄가 일

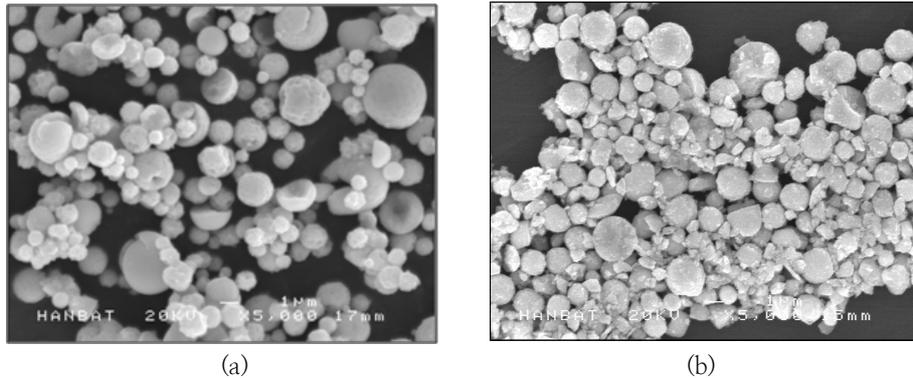


Fig. 1. The SEM images of sample #1 (without EG and CA).  
(a) ITO after spray pyrolysis, (b) ITO after post heat treatment and wet-ball milling

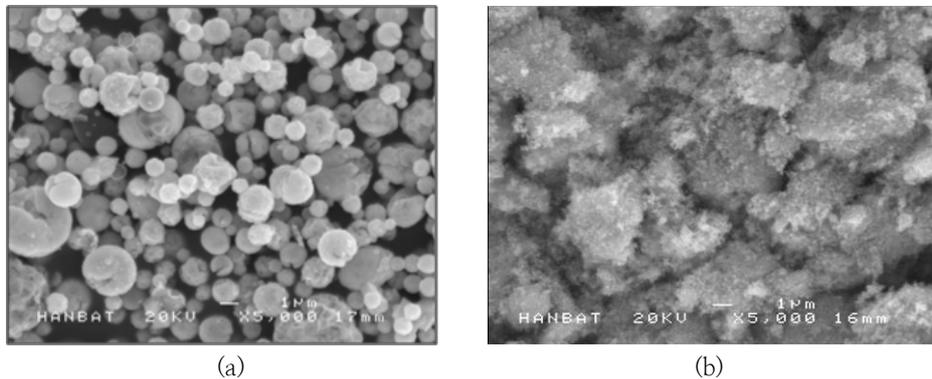


Fig. 2. The SEM images of sample #2 (EG : CA=0.01 mol : 0.01 mol).  
(a) ITO after spray pyrolysis, (b) ITO after post heat treatment and wet-ball milling

어나 1차 입자의 크기가 나노 크기를 가지는 응집된 ITO를 볼 수 있었다.

Sample #3은 인듐질산염 : EG : CA = 1 mol : 0.02 mol : 0.02 mol의 비로 EG와 CA를 첨가하여  $\text{SnO}_2$ 의 wt %가 10인 나노 ITO 분말의 제조한 예이다. Figure 3의 (a)에 900 °C의 분무열분해 후의  $\text{SnO}_2$ 가 10 wt %인 ITO 분말들의 전자현미경 사진을 나타내었다. 분무열분해 후의 ITO 분말은 Figure 2의 (a)에서 나타난 ITO 입자보다 유기 첨가제를 더 첨가하기 때문에 많은 다공성과 중공성을 가지고 있음을 알 수 있다. 후소성 및 습식 볼 밀링을 거치면 sample #1 및 #2에 비해 쉽게 분쇄가 일어나 1차 입자의 크기가 나노 크기를 가지는 응집된 ITO를 볼 수 있었다.

Sample #4는 인듐질산염 : EG : CA = 1 mol : 0.03 mol : 0.03 mol의 비로 EG와 CA를 첨가하여  $\text{SnO}_2$ 의 wt %가 10인 나노 ITO 분말의 제조한 예이다. Figure 4의 (a)에 900 °C의 분무열분해 후의  $\text{SnO}_2$ 가 10 wt %인 ITO 분말들의 전자현미경 사진을 나타내었다. 분무열분해 후의 ITO 분말은 Figure 3의 (a)에서 나타난 ITO 입자보다 많은 양의 첨가제의 영향으로 훨씬 많은 다공성과 중공성을 가지고 구형 모양이 일그러지고 깨진 모습을 볼 수 있다. 후소성 및 습식 볼 밀링을 거치면 sample #1, #2 및 #3에 비해 쉽게 분쇄가 일어나 1차 입자의 크기가 나노 크기를 가지는 응집된 ITO를 볼 수 있었다.

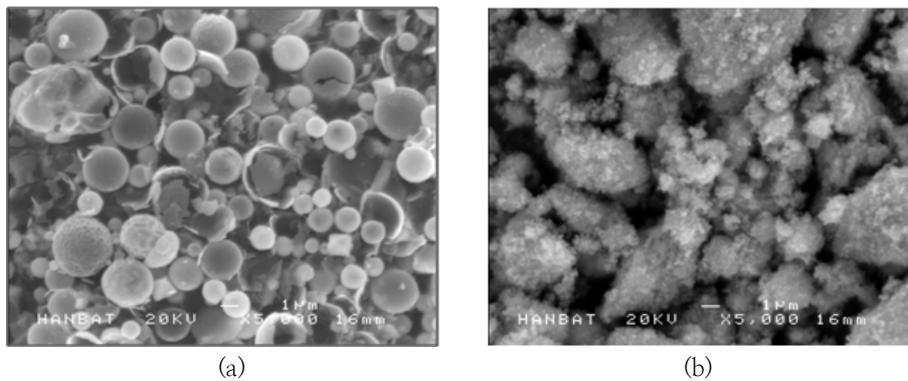


Fig. 3. The SEM images of sample #3 (EG : CA=0.02 mol : 0.02 mol).  
 (a) ITO after spray pyrolysis, (b) ITO after post heat treatment and wet-ball milling

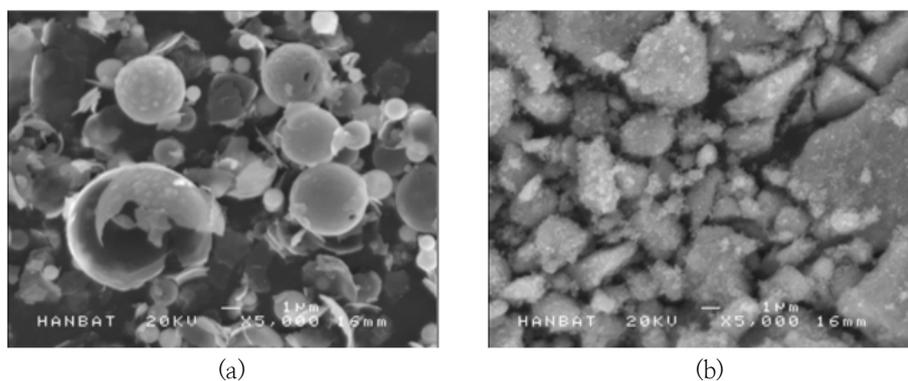


Fig. 4. The SEM images of sample #4 (EG : CA=0.03 mol : 0.03 mol).  
 (a) ITO after spray pyrolysis, (b) ITO after post heat treatment and wet-ball milling

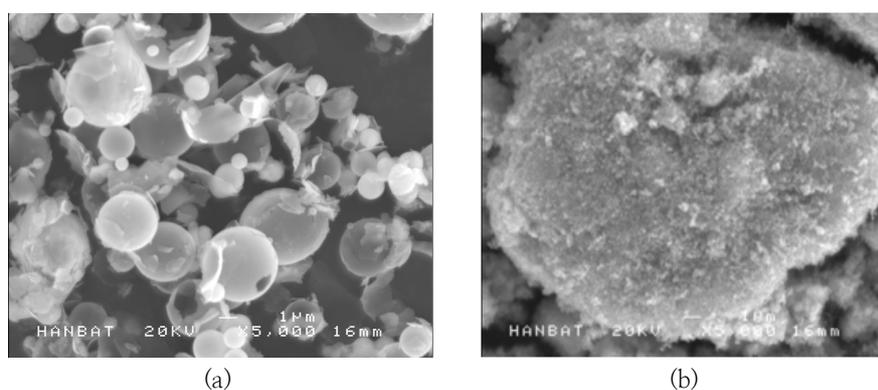


Fig. 5. The SEM images of sample #5 (EG : CA=0.04 mol : 0.04 mol).  
 (a) ITO after spray pyrolysis, (b) ITO after post heat treatment and wet-ball milling

Sample #5는 인듐질산염 : EG : CA = 1mol : 0.04 mol : 0.04 mol의 비로 EG와 CA를 첨가하여  $\text{SnO}_2$ 의 wt %가 10인 나노 ITO 분말의 제조한 예이다. Figure 5의 (a)에 900 °C의 분무열분해 후의  $\text{SnO}_2$ 가 10 wt %인 ITO 분말들의 전자현미경 사진을 나타내었다. 분무열분해 후의 ITO 분말은 Figure 4의 (a)에서 나타낸 ITO 입자처럼 많은 양의 첨가제의 영향으로 많은 다공성과 중공성을 가지고 구형 모양이 일그러지고 깨진 모습을 볼 수 있다. 후소성 및 습식 볼 밀링을 거치면 쉽게 분쇄가 일어나 1차 입자의 크기가 나노 크기를 가지는 응집된 ITO를 볼 수 있었다.

Fig. 6에는 900 °C의 열분해 관형 반응기에서 열분해 한 후, 후소성 및 습식 볼 밀링을 거친 후 얻어진 ITO 분말들의 XRD pattern을 EG 및 CA의 첨가 몰수에 따라 나타내었다. Figure 6에서 알 수 있듯이 EG 및 CA의 첨가 몰수에 관계없이 ITO의 XRD pattern과 동일함을 알 수 있었다.

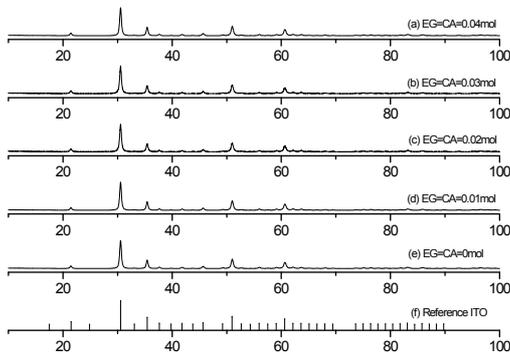


Fig. 6. XRD patterns for sample #1, #2, #3, #4, and #5 after post heat treatment and wet-ball milling and reference ITO

후소성 및 습식 볼 밀링으로 얻어진 응집된 ITO를 구성하는 1차 입자의 크기를 Debye-Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다. XRD pattern 중  $2\theta=31.2^\circ$ 를 특성 피크로 이용하여 1차 입자의 크기 계산하였다.

Debye-Scherrer 공식을 식(1)에 나타내었다.

$$D = \frac{0.9 \times 0.154 \times 10^{-9} \text{m}}{\left(\frac{FWHM \times 2 \times \pi}{360^\circ}\right) \times \cos(\theta)} \quad \text{----식 (1)}$$

식 (1)에서 FWHM은 full width at half maximum의 줄임말로 피크 높이의 반값의 폭을 의미한다. Debye-Scherrer 공식을 이용하여 계산한 ITO 1차 입자의 크기를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 알 수 있듯이 EG 및 CA의 몰수를 증가하면 할수록 얻어지는 ITO의 일차 입자의 크기는 감소하나 sample #3에서 sample #4로 갈수록 일차 입자의 크기 감소 폭은 둔화되고 sample #5에 대해서는 약간 증가됨을 알 수 있다. EG=CA=0.03 mol 첨가할 때가 18 nm의 일차 입자 크기를 가지도록 하는 최적의 EG 및 CA의 첨가량임을 알 수 있다. sample #1, #2, #3, #4, 및 #5에 대해 press를 이용하여 pellet을 제조 후에 각각의 면저항을 측정하였다(Table 4).

Table 4에서 알 수 있듯이 EG 및 CA의 몰수를 증가하면 할수록 얻어지는 ITO의 표면 저항은 급격히 감소하나 sample #3에서 sample #4로 갈수록 표면 저항의 감소 폭은 둔화됨을 알 수 있고, sample #5에서는 표면 저항이 약간 증가한다. 이로부터 EG=CA=0.03 mol 첨가할 때가 40  $\Omega/\text{sq}$ 의 표면저항을 얻을 수 있는 최적의 EG 및 CA의 첨가량임을 알 수 있다.

Table 3. The primary particle size for sample #1, #2, #3, #4, and #5 by Debye-Scherrer formula

	sample #1	sample #2	sample #3	sample #4	sample #5
sizes of primary ITO particles after wet-ball milling (nm)	27.27	24.95	18.50	17.94	18.02

Table 4. Surface resistances for sample #1, #2, #3, #4, and #5

	sample #1	sample #2	sample #3	sample #4	sample #5
surface resistance ( $\Omega$ /sq)	143.7	126.9	51.23	40.07	41.03

#### 4. 결론

분무열분해 시 유기첨가제인 EG 및 CA를 첨가하지 않으면 두꺼운 두께를 가진 중공 형태의 ITO 입자와 속이 꽉 찬 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었고 후 소성 후 습식 불 밀링을 하여도 효과적인 불 밀링이 일어나지 않는데 비해 EG 및 CA의 첨가량을 증가시키면 분무열분해 후 중공성 및 다공성을 가지는 ITO가 얻어지며 후 후소성 및 습식 불밀링을 하면 쉽게 나노 크기의 입자 입자를 가지는 ITO로 전환됨을 알 수 있다. 그리고 유기첨가제인 EG 및 CA의 양을 변화시켜 ITO의 일차 입자 크기의 최소인 점과 표면 저항의 최소인 점을 조사하였고 이로부터 유기 첨가제의 최적의 첨가량이 EG=CA=0.03 mol임을 알 수 있었다.

#### References

1. G. Buhler, D. Tholmann, and C. Feldmann, "One-Pot Synthesis of Highly Conductive Indium Tin Oxide Nanocrystals", *Adv. Mater.*, **19**, 2224 (2007).
2. H. S. Jang, D. H. Kim, H. R. Lee, and S. Y. Lee, "Field emission from cone-like single crystalline indium tin oxide nanorods", *Mater. Lett.*, **59**, 1526 (2005).
3. S. Kundu and P. K. Biswas, "Synthesis of nanostructured sol-gel ITO films at different temperatures and study of their absorption and photoluminescence properties", *Opt. Mater.*, **31**, 429 (2008).
4. R. A. Gilstrap, C. J. Capozzi, C. G. Carson, and R. A. Gerhardt, A. Y. Borisevich, C. J. Summers, "Synthesis of Nonagglomerated Indium Tin Oxide Nanoparticle Dispersions", *Adv. Mater.*, **20**, 4625 (2008).
5. S. Luo, K. Okada, S. Kohiki, F. Tsutsui, H. Shimooka, and F. Shoji, "Optical and electrical properties of indium tin oxide thin films sputter-deposited in working gas containing hydrogen without heat treatments", *Mater. Lett.*, **63**, 641 (2009).
6. L. L. Yang, X. D. He, F. He, and Y. Sun, "Small angle X-ray scattering studies on structural evolution during calcination of sol-gel ITO nano-powders", *J. Alloys. Compd.*, **470**, 317 (2009).
7. R. Balasundaraprabhu, E. V. Monakhov, N. Muthukumarasamy, O. Nilsen, and B. G. Svensson, "Effect of heat treatment on ITO film properties and ITO/p-Si interface", *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 425 (2009).
8. M. K. Jeon and M. Kang, "Synthesis and characterization of indium-tin-oxide particles prepared using sol-gel and solvothermal methods and their conductivities after fixation on polyethyleneterephthalate films", *Mater. Lett.*, **62**, 676 (2008).
9. K. P. Kalyanikutty, G. Gundiah, C. Edem, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Doped and undoped ITO nanowires", *Chem. Phys. Lett.* **408**, 389 (2005).
10. Q. Wan, M. Wei, Dan Zhi, J. L. MacManus-Driscoll, and M. G. Blamire, "Epitaxial Growth of Vertically Aligned and Branched Single-Crystalline Tin-Doped Indium Oxide Nanowire Arrays", *Adv. Mater.*, **18**, 234 (2006).
11. P. Nguyen, H. T. Ng, J. Kong, A. M. Cassell, R. Quinn, J. Li, J. Han, M. McNeil, and M. Meyyappan, "Epitaxial

- Directional Growth of Indium-Doped Tin Oxide Nanowire Arrays”, *Nano Lett.* **3**, 925 (2007).
12. Y. Q. Chen, J. Jiang, B. Wang, and J. G. Hou, “Synthesis of tin-doped indium oxide nanowires by self-catalytic VLS growth”, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **37**, 3319 (2004).
13. Sang Hern Kim, “분무열분해법에 의한 인듐 아연 주석 산화물(IZTO) 분말 제조 방법”, 한국 특허 10-1362124 (2014)