

투명전극용 인듐 주석 산화물 타겟 소재의 재자원화 동향

홍성제*, 이재용[†]

전자부품연구원
경기 성남시 분당구 새나리로 25
[†]한청알에프
인천광역시 남동구 고잔로51번길 46-1

(2015년 11월 18일 접수; 2015년 11월 26일 채택)

Trends of Recycling of Indium-Tin-Oxide (ITO) Target Materials for Transparent Conductive Electrodes (TCEs)

Sung-Jei Hong*, and Jae Yong Lee[†]

Korea Electronics Technology Institute
#25 Saenari-ro, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi 463-816, Korea
[†]Hanchung RF Co., Ltd.
46-1 Gojan-ro 51beon-gil, Namdong-gu, Incheon 405-816, Korea

(Received for review November 18, 2015; Accepted November 26, 2015)

요 약

인듐주석산화물(ITO)은 TFT-LCD, OLED 등의 투명전극에 널리 사용되는 소재이다. ITO의 주요 원소인 인듐(In)은 높은 비용과 제한된 매장량 등으로 인해 머지 않아 고갈될 것으로 예측되고 있다. 이에 대처하는 방법은 공정 후 잔류 ITO 타겟을 재활용하여 ITO 소재의 원료를 확보하는 것이다. 본 원고에서는 공정 후 잔류 ITO 타겟의 재자원화 기술 및 시장 동향 고찰 및 효율적인 재활용을 위한 방향을 제시하였다. 그 결과, 현재 국내 및 일본에서 대부분 잔류 ITO 타겟에서 In만을 재자원화 하고 있는 것으로 파악되었다. 이외에도 ITO 나노분말 입자를 제조 및 분산한 용액을 이용하여 투명전극을 제작하는 연구 개발이 진행되고 있다. 그러나, ITO 타겟을 이용한 투명전극이 다른 대체 기술을 적용한 것보다 우수하기 때문에, 보다 효율적인 ITO 재자원화 및 타겟 제작을 위해 ITO를 동시에 재생하는 기술 확립이 필요한 것으로 보인다.

주제어 : 인듐 주석 산화물, 투명전극, 잔류 타겟, 재활용, 시장 전망

Abstract : Indium-Tin-Oxide (ITO) is a material that is widely used for transparent conductive electrodes (TCEs). Indium (In), chief element of the ITO, is expected to be depleted in the near future owing to its high cost and limited reserves. To overcome the issue, ITO has to be retained by recycling redundant ITO targets after manufacturing processes. In this article, we proposed an efficient recycling way of the redundant ITO targets with investigation of the current recycling tendencies in domestic and foreign countries. As a result, it was revealed that only In is recycled from the redundant targets in domestic and Japan. As well, fabrication of TCEs is being researched with ITO nanoparticles solutions. However, since the TCEs fabricated with ITO target is superior to those with other materials, it is thought that establishment of regeneration technology of ITO itself is demanded for an efficient recycling and fabrication of ITO target.

Keywords : Indium-tin-oxide, Transparent conductive electrodes, Redundant target, Recycling, Market forecast

1. 서 론

인듐주석산화물(indium-tin-oxide, ITO)은 박막 트랜지스터

액정 디스플레이(thin film transistor-liquid crystal display, TFT-LCD), 유기발광다이오드(organic light emitting diode, OLED)를 비롯한 디스플레이와 터치 스크린 패널(touch screen panel,

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hongsj@keti.re.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/ksct.2015.21.4.209 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

TSP), 태양전지, 조명 등 다양한 분야에 적용되는 투명전극에 가장 널리 사용되는 소재이다[1]. ITO 투명전극은 대부분 ITO 분말로 구성되어 있는 타겟(target)을 장착한 스퍼터링(sputtering) 장치 내에 유리 기판 등 전극이 형성될 소재를 넣고 진공 상태를 유지하면서 증착하여 그 소재 표면 위에 박막 형태로 제작된다[2]. ITO는 산화 인듐(In_2O_3) 격자에 주석(Sn)이 도핑되어 전기 운반자(carrier)가 형성되어 투광성과 전기 도전성을 동시에 나타낼 수 있는 물질이다. ITO에서 가장 많은 비중을 차지하는 주요 희유금속인 인듐(In)은 높은 비용과 제한된 매장량 등으로 인해 향후 십수년 내에 고갈될 것으로 예측되고 있다. 이에 대처하기 위해 In을 대체하는 기술, 예를 들면 알루미늄(Al)을 담지한 산화 아연(ZnO) 박막[3-5], 탄소 나노튜브(CNT)[6-8], 그래핀(Graphene)[9-11], 은 나노선(Ag nanowire)[12-14], 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), Al 등 금속 메쉬(metal mesh)[15-17] 등에 대한 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 대체 기술들은 일부 성능적인 면에서 투명전극으로서의 가능성을 보여주고 있으나, 성능 및 신뢰성 등의 측면에 있어 아직까지 기존의 ITO 박막을 완전히 대체할 정도의 수준에는 도달하지 못하고 있다. 이로 인해 현재 생산 현장에서는 In 대체 기술보다는 기존의 ITO 박막 증착 방법이 사용되고 있다. 이러한 상황에서 In의 고갈에 대처하는 가장 효과적인 방법은 ITO 소재의 원료를 확보하는 것이고, ITO 원료의 확보를 위해선 공정 후 잔류 ITO 타겟을 재활용하는 것이다. 투명전극 등의 제조 공정에서 ITO 타겟의 약 30%를 사용하면 더 이상 사용이 불가능하게 되어 잔류 타겟을 재활용하는데, 일반적으로 잔류 ITO 타겟으로부터 In을 분리 정제하여 잉곳으로 만들어 ITO 제조에 투입하는 산업 구조가 순환되고 있다. Sn의 경우 ITO에 재활용되지 않고 대부분 낮은 가격에 다른 용도로 처리되고 있어 이를 개선할 수 있는 효율적인 재활용 기술이 필요하다. 이러한 효율성과 함께 ITO 타겟 재활용 공정에 있어서 고려되어야 할 점이 친환경성이다. 즉, 재활용 공정을 줄이거나 투입되는 유해물의 감소, 그리고 이로 인한 유해 배출물을 감소함으로써, 친환경하에서 작업하면서 이산화탄소(CO_2) 등 온실 가스 발생을 저감할 수 있는 ITO 타겟의 재활용 공정이 지속적인 산업의 성장을 가능하게 한다. 따라서 이러한 지속 성장을 위해 ITO 타겟 재활용의 친환경성 고려는 필수적이라 할 수 있다. 본 원고에서는 이러한 공정 후 잔류 ITO 타겟의 재자원화 기술 및 시장 동향을 살펴보고 이를 통해 보다 효율적인 잔류 ITO 타겟의 재활용을 위한 방향을 제시하고자 한다.

2. ITO 투명전극

2.1. ITO 투명전극의 원리

투명전극 소재로 사용되는 ITO는 앞서 언급한 바와 같이 In_2O_3 격자에 Sn이 도핑되어 전기 운반자(carrier)를 형성, 투광성과 전기 도전성을 부여하게 된다. 일반적으로 ITO 내에서 In과 Sn의 조성 비율은 최적의 성능을 나타내는 90 : 10으로 구성되어 있다. ITO 투명전극의 전기 도전 메커니즘은 다

음과 같다[18].

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot N [\Omega \cdot \text{cm}]^{-1} \quad (1)$$

여기서 σ , e , μ , N 은 각각 전기 전도도, 전하, 이동도, 전하농도 등을 의미한다. 이와 같이 ITO 투명전극의 전도 메커니즘은 전하의 재결합 및 이동에 기반한다. 따라서 금속 전극의 경우 온도가 증가하면 전기 전도도는 감소하지만, 투명전극의 전기 전도도는 적절한 운반자 농도하에서는 온도 상승에 비례하여 증가한다. 또한, ITO는 박막 상태에서는 전기적 전도 및 광학적 투과 특성을 나타낸다. ITO 박막의 두께가 증가할수록 전기 전도도는 증가하지만 광 투과율은 감소하고, 반대로 ITO 박막 두께가 감소할수록 전기 전도도는 감소하지만 광 투과율은 증가한다. 이러한 ITO 투명전극의 전기 전도도의 균일성을 유지하기 위해선 ITO 조성을 균일하게 제작하는 것이 중요하다.

2.2. ITO 타겟 제조 및 이를 이용한 투명전극 제작

ITO 타겟은 원료 분말을 일정 비율로 혼합하고, 건식법 또는 습식법을 이용하여 성형 및 소결 후 기계 연삭하는 소결법에 의해서 제조된다[19]. 건식법으로는, CP (cold press)법이나 HP (hot press)법, HIP (hot isostatic press)법을 들 수 있다. CP법에서는 혼합한 원료 분말을 성형 몰드에 충전하여 성형체를 만들고, 대기 분위기 또는 산소 분위기 하에서 소결한다. HP법에서는 혼합한 원료 분말을 전기로 내부의 성형 몰드에 넣어 가열·가압하면서 성형과 소결을 동시에 행한다. HIP법에서는 혼합한 원료 분말 또는 예비 성형체를 고온에서도 피복체를 형성하는 금속박 등에 밀봉한 후, 용기 내에 삽입하여 불활성 분위기 매체를 통하여 등방 가압하면서 가열, 소결한다. 한편, 습식법으로는 여과식 성형법을 들 수 있다. 여과식 성형법은 ITO 원료 슬러리로 부터 수분을 감압 배수하여 성형체를 얻기 위한 비수용성 재료로 이루어지는 여과식 성형 몰드를 이용하여, 이 여과식 성형 몰드에 혼합한 원료 분말, 이온 교환물, 유기 첨가제로 이루어지는 슬러리를 주입하고, 슬러리 내의 수분을 감압 배수하여 성형체를 만들고 이 성형체를 건조 탈지 후 소결한다. 이와 같이 원료를 몰드 내에서 성형한 소결체를 일정한 크기로 성형 가공하기 위해서 기계 연삭하고, 그 후 소성판(baking plate)과 결합하여 타겟 제조를 완성한다.

이와 같이 제조된 ITO 타겟을 이용하여 투명전극 막을 제작한다. ITO 투명전극 막의 제작 방법으로 스프레이법, CVD (chemical vapor deposition)법 등 화학반응을 이용한 화학적 방법과 진공 증착법, 스퍼터링법 등 진공 하에서의 물리적 현상을 이용한 물리적 방법이 있다[20]. 이러한 박막 제작 방법 중에서 스퍼터링 방법은 양호한 특성을 가진 ITO 투명도전막을 제작할 수 있고, 또한 대면적 기판에도 균일하게 막을 형성할 수 있어서 다른 방법보다 우수하고, 따라서 앞서 언급했듯이 실제로 산업 현장에서 가장 많이 사용된다. 스퍼터링 방법에는 직류 방전(DC discharge) 방식과 고주파 방전(RF discharge)

방식이 있으나, 직류 방전 방식의 스퍼터링 방법이 공정 단가가 낮고, 안정한 방전을 할 수 있으며, 제어성이 양호하다는 점에서 현재 가장 많이 사용된다. 또한, 박막 코팅 속도가 빠르고 양산성이 우수한 점에서 타겟 뒷면에 자석(magnet)을 배치하고 자력을 발생하여 타겟 표면에 플라즈마가 반응하도록 유도하는 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering) 방법이 주로 사용된다. 이와 같이 ITO 투명도전막의 양산장치로서 대부분 직류 방전 방식과 마그네트론 방식을 조합한 직류 마그네트론 스퍼터링이 사용되고 있다. 이러한 직류 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 ITO 투명전극은 광 투과율 89% 이상, 면 저항 $10\sim 100 \Omega/\square$ 의 수준을 나타내고 있어 OLED 등 정보 디스플레이 및 태양전지와 같이 높은 스펙이 요구되는 제품에는 약 $10 \Omega/\square$ 수준, 터치 센서 등 상대적으로 낮은 스펙이 요구되는 제품에는 약 $100 \Omega/\square$ 수준의 투명전극이 사용된다. 높은 수준의 ITO 투명전극의 경우 낮은 수준에 비해 제조 단가가 높아서 가격 및 품질을 함께 만족하기 위한 제품의 설계가 중요한 요소로 고려된다.

직류 마그네트론 방식에서 일정한 자계를 유지하기 위해선 ITO 타겟의 두께 등 조건이 충족되어야 한다. 그러나, ITO 타겟이 계속 스퍼터링 되면서 플라즈마와 반응하는 부분의 타겟 두께가 낮아지게 되고, ITO가 질량 기준으로 약 30% 정도 스퍼터링 되어 타겟에서 없어지면 더 이상 적절한 자계가 형성되지 못하여 나머지 70%의 잔류 타겟은 스퍼터링이 불가능하게 되어 위와 같은 수준의 품질 구현이 불가능하게 된다. 따라서, 더 이상 사용이 불가능한 잔류 ITO 타겟으로부터 희유금속인 In을 재자원화하고 있다. In과 Sn을 동시에 재자원화하는 것은 조성비 제어 등 기술적인 난이도가 있어, 현재까지는 In만 재자원화하고 이후 이것을 다시 새로운 Sn과 반응하여 ITO를 만들기 때문에 제조 단가, 전력, 폐수, CO₂ 등 경제 및 환경적인 측면에서 개선이 필요한 실정이다.

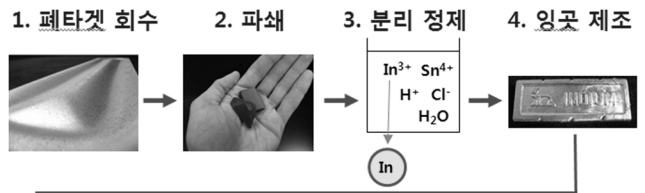
3. ITO 타겟 재자원화의 국내외 기술 동향

3.1. 국내 기술 동향

국내의 경우 대부분 사용후 잔류 ITO 타겟으로부터 In을 회수하고, Sn은 헐값에 매각하거나 또는 폐기 처리하고 있다. Figure 1에 공정 후 불용 ITO 타겟의 재자원화 현황을 나타내고 있다. 잔류 ITO 타겟의 재자원화는 크게 두 단계로 나눌 수 있다. 첫째는 In을 회수하는 단계이다. 불용 ITO 타겟을 미세하게 파쇄 후 염산에 녹여서 치환을 통해 Sn과 다른 불순물들을 필터링하고 In만 잔류하여 잉곳으로 만들어 회수한다. 둘째는 회수한 In 및 새로 구입한 Sn을 이용하여 ITO 타겟을 제작하는 단계이다. 회수된 In 잉곳과 새로 구입한 Sn을 각각 염산 또는 질산에 용해하여 암모니아로 중화하고 건조를 통해 각각 In(OH)₃ 및 Sn(OH)₄로 수산화 분말을 제조한다. 그 후 이 분말들을 600 °C 이상의 고온에서 열처리하여 각각 In₂O₃ 및 SnO₂의 산화물 분말로 제조된다. 제조된 분말은 일정한 비율로 혼합되어 ITO 타겟이 제조된다[21].

국내 업체로는 희성금속, 삼성코닝 등에서 관련 기술에 대

Stage I : Indium 회수



Stage II : In 및 Sn 분말 합성 및 ITO 타겟 제조

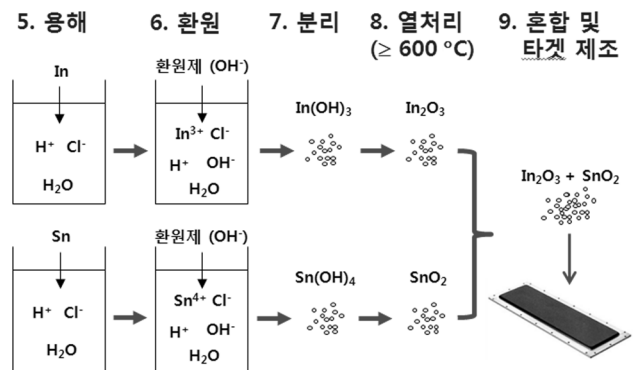


Figure 1. Recycling of redundant ITO sputtering targets.

한 특허를 출원, 등록하였다. 삼성코닝의 경우 잔류 In 산화물-Sn 산화물 함유물의 회수방법에 대한 특허를 보유하고 있다 [22]. 본 특허에서는 폐 In 산화물-Sn 산화물 함유물의 회수를 위해 염기 용액에 잔류 ITO 함유물을 산에 용해하고, 용액의 pH를 일정하게 유지하면서 환원제 등과 함유물을 반응하여 발생한 침전물을 여과, 건조 및 열처리하여 ITO 소결체를 형성한다. 또한, 삼성코닝에서는 잔류 In-Sn 산화물(ITO) 스크랩(scrap)으로부터 ITO 분말을 제조하는 방법에 대한 특허도 보유하고 있다[23]. 본 특허에서는 In-Sn 산화물(ITO) 스크랩으로부터 ITO 분말 및 고밀도의 ITO 소결체를 제조하는 방법이 제시되어 있다. 즉, ITO 스크랩을 In-Sn 합금으로 환원하고, 이 합금에 질산을 투입하여 혼합물의 pH를 1 내지 3.5로 조절 후 여기에 알칼리를 첨가하여 In과 Sn의 혼합 슬러지를 침전시킨다. 그 후 침전물을 여과, 세척 및 건조 후 열처리하여 ITO 분말을 제조한다. 또한, 삼성코닝에서는 이러한 분말을 진공 처리하는 특허도 보유하고 있다[24]. 분말을 진공 처리할 경우 ITO 분말 제조시 산소 공극(vacancy)을 많이 형성하고, 이러한 공극들이 전기 도전 운반자로 작용하여 ITO 투명전극의 전기적 특성을 향상할 수 있게 된다.

희성금속의 경우 산화 In-Sn 스퍼터링 잔류 타겟으로부터 초미립 수준까지 분쇄하는 방법 및 이로 인해 회수된 고밀도 타겟 제조용 ITO 분말의 제조방법 및 스퍼터링 타겟의 제조방법에 대한 특허를 보유하고 있다[25]. 본 특허에서는 잔류 ITO 타겟으로부터 고밀도의 스퍼터링 타겟 제조용 ITO 분말을 회수하여 ITO 타겟을 재제조하는 방법을 제시하고 있다. 즉, 잔류 ITO 타겟으로부터 In 산화물에 고용된 Sn 산화물 분말을 따로 분리하지 않고 저온에서 미세하게 분쇄, 타겟 제조

용 분말로 활용할 수 있는 고순도의 ITO 분말을 제조하고, 이것을 이용하여 스퍼터링 타겟을 제조하는 것이다. 이와 같이 잔류 ITO 타겟을 미세하게 분쇄하여 다시 ITO 타겟으로 제조하기 위해선 이미 소결된 분말들을 이용하여 가열·가압, 재소결시 타겟의 밀도를 얼마까지 올릴 수 있는가 하는 것이 이슈이다. 본 특허에서는 소결도가 우수한 ITO 분말을 제조할 수 있으며, 이 ITO 분말을 분쇄, 성형 및 소결함으로써 상대밀도가 99% 이상인 고밀도의 ITO 소결체를 얻을 수 있다고 되어 있다. 그러나, 미세하게 분쇄된 분말들이 이미 고온에서 소결된 이력이 있어 매우 경도가 높은 상태에서 이를 재소결할 때 신규 ITO 분말과 마찬가지로 ITO 타겟의 밀도를 어느 수준까지 높일 수 있는가 하는 것이 관건이다.

한양대학교에서도 잔류 ITO 타겟을 연마 및 밀링 공정을 이용하여 ITO 분말 및 ITO 나노 분말로의 재활용 가능성에 대한 연구를 실시하였다[26]. 이를 위해 다이아몬드 입자가 코팅된 다이아몬드 휠을 이용하여 ITO 분말을 제조하고, 이를 다시 어트리션(Attrition) 밀링하여 ITO 나노분말을 제조하였다. 제조된 ITO 나노분말은 약 30 nm의 입도, 약 5 wt%의 Sn을 함유하고 있다. 또한, 이를 1,500 °C에서 소결, 97.4%의 상대밀도를 갖는 소결체를 제조한 것으로 보고되고 있다.

그러나, 이와 같이 한번 소결된 타겟으로부터 획득한 입자를 사용하여 타겟을 재소결할 경우 어느 수준 이상으로는 소결 밀도가 향상되지 않고, 새로운 입자를 사용하는 것에 비해 소결 밀도가 낮은 것으로 알려져 있어 재생 ITO를 이용하여 상용화를 성공하기 위해선 보다 품질이 개선된 입자를 사용하는 것이 중요하다. 따라서, 이러한 단점을 보완하기 위해 호서대에서는 잔류 ITO 타겟 스크랩을 이용하여 ITO 나노분말을 제조하는 연구를 수행하였다[27]. 이때 나노분말을 제조하기 위해 스프레이 열분해(Spray pyrolysis) 방식을 적용하여 결정성 ITO를 얻을 수 있었고, 나노분말의 입자 크기 및 비표면적을 제어하는 연구를 진행하였다. 그러나, ITO의 중요한 물성인 In/Sn 조성비 및 ITO의 순도에 대한 정보는 나와 있지 않았다.

이와 같이 ITO를 재생하는데 있어서 조성비와 순도는 입도, 비표면적 및 결정상과 함께 매우 중요한 요소라고 할 수 있다. 최근 H사에서 기존에 보유하고 있는 In과 Sn 석출 조성비 차이를 보정하는 기술을 바탕으로 In/Sn의 조성비를 최적화한 ITO 나노분말 및 이를 이용한 타겟을 제조하는 연구를 실시하고 있다. 여기서 분말 입도, 비표면적 및 조성비, 순도 등을 최적화하여 타겟에 적용하기 위한 연구를 실시하고 있다.

3.2. 국외 기술 동향

국외의 경우도 국내와 마찬가지로 대부분 잔류 ITO 타겟으로부터 염산에 녹여서 치환을 통해 In을 회수하고, Sn과 다른 불순물들을 필터링하여 Sn은 철값에 매각하거나 또는 폐기 처리하는 것으로 알려져 있다. 일본의 경우 ITO 타겟 스크랩을 분쇄하고 이를 성형 및 소결하는 방법이 주로 사용된다[28-29]. 일본의 Dowa Hightech Co., Ltd.에서는 In 함유물을

질산에 용해한 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 용액에 알칼리 인산 에스테르계 추출제를 투입하여 In^{3+} 이온을 용매 추출하고, 이 추출액을 무기산으로 역 추출하여 In 용액 제조 및 이를 다시 카르복실산계 추출제로 인한 In^{3+} 이온을 용매 추출하여 무기산 역 추출로 In 용액을 제조, 이를 알칼리와 반응시켜 석출한 $\text{In}(\text{OH})_3$ 을 열처리하여 In_2O_3 산화물을 제조하는 4단계 공정의 In_2O_3 제조법을 개발하였다[28].

일본 Mitsubishi Material 주식회사의 경우 잔류 ITO 타겟으로부터 고순도의 In을 얻기 위해 잔류 ITO 타겟을 분쇄한 스크랩을 염산 또는 염산과 황산의 혼합산으로 용해하여 밀폐 용기에 넣고 불활성 가스 분위기를 만든 후 이 용액에 금속 In을 투입하여 액에 들어 있는 불순물 이온을 치환·석출하여 제거 후 이 용액에서 전해질로 금속 In을 회수하는 기술을 개발하였다[29]. 이를 위해 In 함유물을 염산 또는 염산·황산의 혼합산에 용해하여 밀폐 용기에 넣고 불활성 가스 분위기를 만든 후 여기에 금속 In을 투입, 액 내에 들어있는 불순물 이온을 치환·석출하여 제거하고, 그 후 이 용액으로부터 전해질로 금속 In을 전해 회수한다. 여기서 In 용액에 밀폐 용기 내에 주입하는 불활성 가스는 액 내의 용존 산소를 10 ppm 이하로 감소시키고, 금속 In을 시멘테이션 하는 역할을 하고, 투입되는 금속 In은 액 내의 In^{3+} 이온을 전해 석출하여 회수하는 역할을 한다.

이러한 방법에 따라 회수된 ITO 분말을 이용하여 타겟을 제작하면 소결밀도가 낮고, 잔류 ITO 타겟을 분쇄하여 수십 μm 급의 ITO 분말을 얻기까지 불순물이 상당량 혼입될 수 있는 문제점이 있다. 잔류 ITO 타겟을 재활용하는 다른 방법으로는, 타겟의 전도도를 이용하여 ITO 스크랩을 산화전극으로 사용하여 전해조에서 In과 Sn의 수산화물을 얻는 방법[30]이나 ITO 스크랩을 환원한 후 전해반응으로 In만을 회수하는 방법[31] 등이 있다. 일본의 JX Nippon Mining & Metals Co., Ltd.에서는 In_2O_3 산화물을 포함한 ITO 스크랩에서 In을 화학적인 회수 방법이 아닌, ITO 스크랩을 750~1,200 °C 범위 내의 고온에서 환원성 가스를 주입하여 금속 In을 환원하여 전해 정제함으로써 In을 회수하는 방법을 개발하였다[30]. 이를 위해 판형의 ITO 스크랩을 흑연 보트에 담아 석영관 안에 두고, 이 석영관을 전기로에서 수소를 흘리면서 1,000 °C에서 가열하여 환원한다. 이를 통해 금속 In을 거의 100%의 회수율로 회수하는데 회수물 안에는 Sn 및 Fe, O_2 등의 불순물들이 함유되어 있어, 이를 전기 분해하여 정제함으로써 불순물 농도를 낮추는 것으로 알려지고 있다. JX Nippon Mining & Metals Co., Ltd.는 미국에도 특허를 출원하였다[31]. 이 특허에서는 염산 용액에서 불순물을 화학적 정제 방법으로 제거하여 In을 회수할 때 염소 가스의 발생을 방지하기 위해, In을 포함하고 있는 염산 용액을 전해질로 사용하는 직접 전해 채취(direct electrowinning)법에 대한 특허가 공개되었다. 전해 방법에서 불용성 양극과 In 음극은 멤브레인으로 구별하여 양극액과 음극액을 각각 넣고, 양극 부분에는 불용성 양극, 음이온교환 재질의 격막(diaphragm) 및 황산 용액 등이 투입되고, 음극 부분에는 In 채취 sheet를 넣고 In이 포함된 염산 용

액을 전해질로 사용하여 sheet 표면에 전해 채취를 하여 다른 불순물 유입을 억제하면서 In을 회수하고, 동시에 양극으로의 염소 이온의 유입 및 반응을 차단함으로써 염소의 발생을 억제한다.

독일 Leybold Materials GmbH의 경우에도 입도 0.1~10 μm 입도의 ITO 입자로 구성된 ITO 타겟의 재활용을 위해, 먼저 잔류 ITO 타겟을 100~500 μm 범위의 입도로 Ball Mill로 1차 분쇄 후 입도 250 μm 이상의 입자는 제거하고, 나머지 입자들은 열간 정수압 소결법(hot isostatic pressing, HIP)으로 입자를 압착하여 재활용하는데, 이론적으로 93% 이상의 밀도를 획득하는 것으로 알려져 있다[32].

3.3. 문제점 및 대체 기술 동향

이제까지 잔류 ITO 타겟으로부터 희유 금속인 In을 회수하는 국내의 기술 동향을 살펴보았다. 그러나, 이러한 방법들은 전반적으로 불용 ITO의 특성인 고순도 ITO의 조성을 그대로 유지하지 못하여 효율성이 낮고, 조성을 맞추기 위해 ITO 타겟 스크랩으로부터 In과 Sn을 각각 분리한 후 In과 Sn의 산화물 분말을 각각 제조 후 조성비에 맞춰 ITO 타겟 성형공정에 투입하기 때문에 공정의 에너지 소모가 많고 단가가 높아지는 문제점이 있다. 단가를 낮추기 위해 In과 Sn을 환원 반응에 의해 한꺼번에 회수 및 분말을 제조할 경우 조성 제어, 타겟 등 응용 제품 제조를 위한 2차 분산 등을 고려하여야 한다. 또한, 불용 ITO 타겟 스크랩을 분쇄하고 이를 직접 성형 및 소결할 경우 이러한 방법에 따라 제작된 ITO 타겟은 소결밀도가 낮고, 폐 ITO 타겟을 분쇄하여 수십 마이크론의 ITO 분말을 얻기까지 불순물이 상당량 혼입될 수 있는 문제점이 있다. ITO 스크랩을 환원한 후 전해방법으로 전해조에서 전해 반응으로 In을 회수하는 경우에도 고순도 ITO의 조성을 그대로 유지하지 못하고 공정의 에너지 소모가 많아서 제조 단가가 높아지는 문제점이 있다.

특히, ITO 분말을 직접 제조하지 못하고 산화 In 분말만을 제조하여 이를 산화 Sn 분말과 혼합할 경우 많은 유해성 약품이 많이 투입되고 공정 중 다량의 폐기물 및 폐수가 발생할 수 있다. 즉, 전반적인 공정은 연간 잔류 ITO를 100톤 처리 시 기존 공정에서 발생하는 Sn 폐기물은 약 9톤, 투입되는 염산은 연간 약 310톤, 질산은 연간 약 200톤, 그리고 가성소다는 연간 약 200톤 규모로 사용될 것으로 추정된다. 또한, 용해, 치환 및 중화 과정에서 HCl, NO_x, NH₄OH 가스 등 다량의 가스가 발생하고 이들을 처리하기 위해 산 폐수의 경우 연간 약 750톤이 발생할 것으로 추정된다.

이러한 단점을 보완하기 위해, ITO 물질을 나노분말이 포함되어 있는 잉크 형태로 제조하여 잉크젯 프린팅과 같은 직접 프린팅이나 슬릿 코팅 등 전면 코팅을 시도하는 등 용액 기반의 투명전극 제작 사례가 늘고 있다. 직접 프린팅이란 Figure 2에서와 같이 전극, 배선 등 형성하고자 하는 전자 회로 패턴(pattern)을 기판 위에 직접적으로 제작하므로 기존보다 공정이 현저히 단순화된다. 또한, 고가의 마스크를 사용하지 않아 재료비가 상당히 감소하고, 감광액, 에칭액

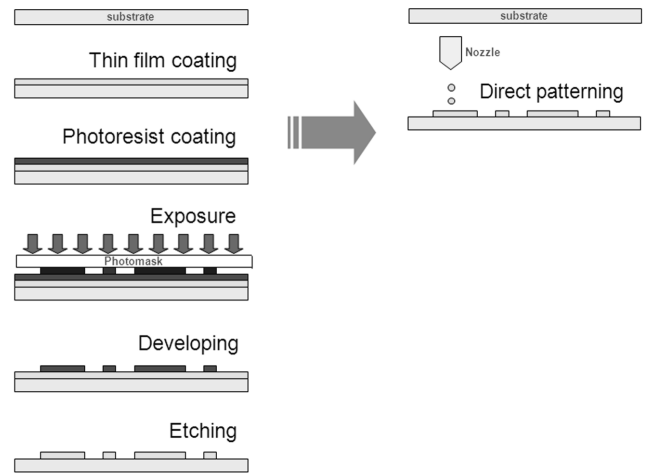


Figure 2. Schematics of direct printing.

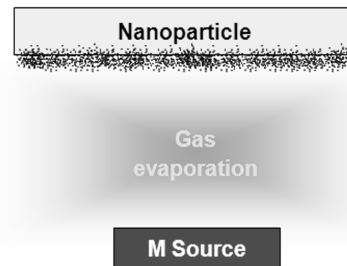


Figure 3. Schematics of inert gas condensation method.

등을 사용하지 않고 이로 인해 폐수도 발생하지 않아 매우 친환경적인 공정이다.

이러한 용액 공정 기반의 투명전극 제작에는 투명전극 물질의 나노분말 입자가 균일하게 분산된 용액인 잉크 또는 페이스트를 사용한다. 잉크젯 인쇄의 경우 용액 소재가 미세한 노즐을 통해 토출된다. 양호한 투명전극이 제작되기 위해선 나노 입자가 용액 내에 균일하게 분산된 상태가 유지되어야 하기 때문에 초미세급 나노입자의 제조 및 균일 분산이 매우 중요하다. 이러한 나노 입자를 제조하기 위해 일본 ULVAC에서는 가스중 증발법(gas evaporation)을 이용하여 개발하였다. Figure 3에 가스 중 증발법의 개요도를 나타내고 있다[33]. 가스중 증발법은 진공 중에서 증발된 원료 물질의 증기가 일정한 크기로 응집되는 클러스터링(clustering)이 발생, 초미세 나노분말 입자가 생성되고 이들이 운반 기체(carrier gas)에 의해 차가운 기판으로 이동하여 입자가 생성된다. 이때 기판 온도는 약 100 K 미만으로 매우 낮은 온도이고 여기서 순간적으로 포집되기 때문에 초미세급의 나노분말 입자가 생성될 수 있다. Figure 4에 ULVAC에서 가스중 증발법에 의한 나노 입자들을 제조하고 이를 분산시킨 용액 소재를 나타내고 있다[34]. 그림에서 보는 것과 같이 ITO 나노 입자가 양호하게 분산된 용액이 제조되어 있다. 가스중 증발법으로 합성한 나노분말 입자는 입자가 10 nm 미만으로 매우 미세하고 입자의 분산도 매우 양호하다.

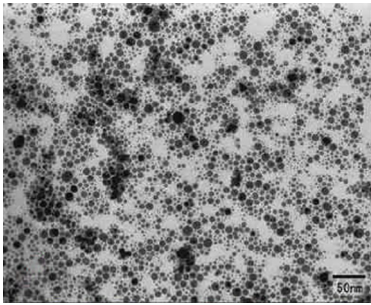


Figure 4. ITO nanoparticles fabricated with inert gas condensation method.

이와 같은 나노 입자의 분산성을 확보하기 위해서 분산제와 같은 첨가제를 사용한다. 이러한 표면 첨가제가 응집을 방지하는 것은 입자 표면의 이동을 억제하거나 입자간 반발력을 일으킴으로써 입자간에 작용하는 인력을 최대한으로 억제하는 것이다. 입자의 성장은 표면 이동에 필요한 활성화 에너지의 함수인데, 표면 첨가제에 의해 활성화 에너지를 높여줌으로써 입자 표면의 이동을 억제한다. 또한 표면 첨가제는 정전기적 반발력을 일으키는 특성을 가지고 있다. 즉, 동일한 극성을 가지는 첨가제가 입자의 표면에 적용되면 동일한 극성에 의해 반발력이 발생하고, 이러한 반발력이 초미세 급의 나노 입자간에 작용하는 인력을 일정한 거리를 유지하면서 균일한 분산 상태를 유지할 수 있는 것이다. 이와 같이 나노 입자의 표면에 분산제와 같은 첨가제를 적용함으로써 응집을 억제할 수 있는 것이다. 이러한 가스중 증발법을 이용하여 ULVAC에서는 Ag의 경우 월 500 kg 정도의 양을 제조하고 있고, ITO에 대해서는 공개하고 있지 않고 있다. ULVAC에서는 ITO 나노 입자 용액 소재를 이용한 투명 전극을 제조하였고, 이러한 투명 전극의 광 투과율은 550 nm에서 90% 이상, 면 저항은 230 Ω/□으로 비교적 양호한 수준을 나타내고 있다.

국내의 경우 전자부품연구원에서 저온 합성법(low temperature synthetic method)으로 ITO 나노분말 입자의 합성 및 분산 용액을 개발하였다. 저온 합성법은 Figure 5에서와 같이 기존의 습식 공정에서 사용되는 Cl⁻ 및 NO₃⁻ 성분을 제거하여 후처리 온도를 기존의 600 °C 이상에서 300 °C 이하로 낮춘 친환경 합성 기술이다. 특히 유해 성분을 사용하지 않으므로 폐수가 발생하지 않고 공정수도 기존보다 단축된 장점을 가지고 있

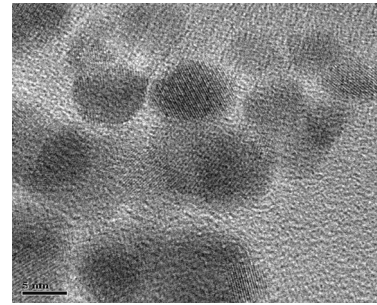


Figure 6. ITO nanoparticles fabricated with low temperature synthetic method.

다. 이러한 저온 합성법으로 제조된 ITO 나노분말 입자를 제조 및 용액에 분산한 경우 Figure 6에서와 같이 10 nm 이하 크기의 ITO 나노분말 입자들이 매우 균일하게 용매 내에 분산된다[35]. 이는 ULVAC의 경우와 마찬가지로 표면 첨가제에 의한 입자간 반발력을 분산을 양호하게 유지하여 준다. 이러한 ITO 나노분말 입자 용액으로 제작한 ITO 투명전극의 경우 광 투과율 89% 이상, 면 저항 450 Ω/□ 이하로 보고되었고 [36], 최근에는 ITO 나노분말 입자 분산 및 ITO 투명전극의 표면 조적 최적화로 면 저항을 약 120 Ω/□ 수준으로 낮추고 있다. 이와 같이 용액 기반으로 ITO 투명전극을 제작할 경우 스퍼터링 방식의 투명전극 막의 품질 수준에 점점 접근하고 있고, ITO 막의 신뢰성 측면, 즉 고온 저장(high temperature storage, HTS), 고온 고습(high temperature humidity, HTH) 및 열충격(thermal cycling, TC) 시험에서도 용액 기반의 ITO 투명전극 막이 안정성을 나타내어 상용화를 위한 제품 수준에 상당히 접근하고 있다[37].

4. 국내외 시장 동향 및 향후 전망

제조 공정에서 발생하는 잔류 ITO 타겟 스크랩은 비철 야금 및 재활용 회사에서 환원·정제, 타겟 재료 생산 업체의 새 것과 거의 유사한 품질로 재자원화 되어 사용이 이루어지고 있다. 국내의 불용 ITO 타겟에서 In의 재활용 규모는 연간 약 400톤으로서 그 중 H금속이 약 100톤/연이고, 나머지 업체들이 약 300톤/연 규모로 처리하고 있다. ITO 1 kg 당 약 6백불인 시세(2014년 12월 기준)에서 국내의 불용 ITO 재자원화

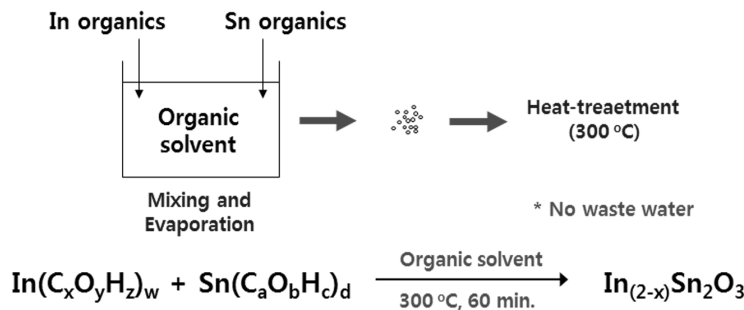


Figure 5. Schematics of low temperature synthetic method.

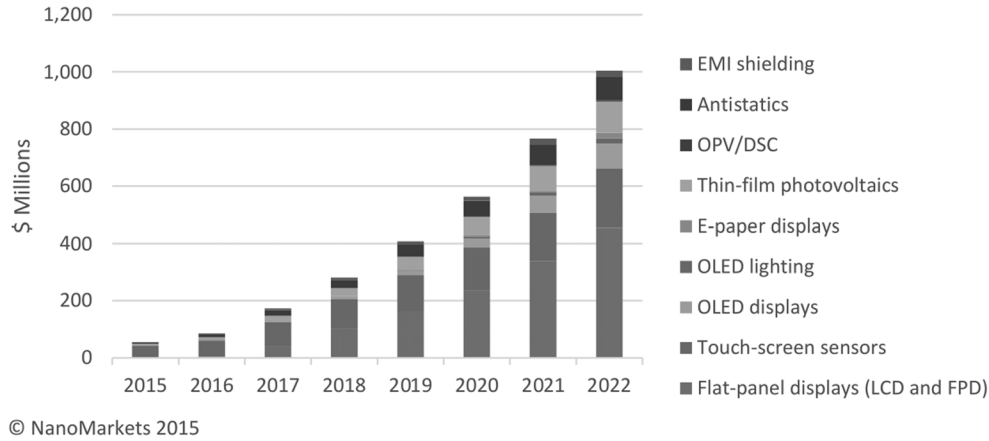


Figure 7. Forecast of Transparent Conductors[38].

시장은 2천6억엔/년 이상으로 추정되며, 그 중 대부분을 국내에서 재활용하고 있다.

국외의 경우 주로 일본에서 잔류 ITO 타겟으로부터 In을 회수하는데, In의 재활용 양은 약 500~600톤/년, 재활용율은 68%로 알려져 있다. 그 중 DOWA Mining은 2005년 Akita Rare Metal에 2~3억엔을 투자해 열 용해로나 전기 분해의 설비 증설 및 가동을 하였고, In 회수량은 150톤/년 정도인 것으로 알려져 있다. Mitsui 금속 광업의 경우 2007년경까지 Takehara 제련소의 산화 In 생산 능력을 30톤/월에서 50톤/월로 증가하여 In을 회수하는 것으로 알려져 있다. 그 밖에도 일본의 In 회수 업체에서 활발하게 In을 재자원화하는 것으로 알려지고 있다.

이러한 잔류 ITO 타겟 재자원화는 향후에도 활발하게 진행될 것으로 전망된다. 향후 투명전극은 정보 디스플레이, 태양 전지, 터치 패널, 전자파 차폐 등 다양한 분야에 적용이 활발할 것으로 전망되고, 이들의 시장은 Figure 7에서와 같이 2022년에는 약 10억 불의 규모로 성장할 것으로 전망되고 있다[38]. 앞서 소개된 대체 기술 이외에도 ITO를 대체하기 위한 많은 기술들이 연구되고 있으나, 아직까지 ITO를 완벽하게 대체할 수 있는 기술은 나오지 않고 있어 이러한 잔류 ITO 타겟 및 기타 디바이스로부터 ITO의 재자원화는 지속될 것으로 전망되는 만큼[39,40] In만을 재자원화하는 것이 아닌 ITO 자체를 재자원화하는 기술 확립으로 세계시장을 선도해 나가야 할 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가관리원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 10048248).

References

1. Minami, T., Sonohara H., Kakumu T., and Takata S., "Physics of Very Thin ITO Conducting Films with High Transparency Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*,

- 270(1-2), 37-42 (1995).
2. Bender, M., Seelig, W., Daube, C., Frankenberger, H., Ocker, B., and Stollenwerk, J., "Dependence of Oxygen Flow on Optical and Electrical Properties of DC-Magnetron Sputtered ITO Films," *Thin Solid Films*, **326**(1-2), 72-77 (1998).
3. Kusayanagi, M., Uchida, A., Oka, N., Jia, J., Nakamura, S.-i., and Shigesato, Y., "Al-doped ZnO Films Deposited on a Slightly Reduced Buffer Layer by Reactive dc Unbalanced Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **555**(31), 93-99 (2014).
4. Kim, J., Yun, J.-H., Park, Y. C., and Anderson, W. A., "Transparent and Crystalline Al-doped ZnO Film-embedded Heterojunction Si Solar Cell," *Mat. Lett.*, **75**(15), 99-101 (2012).
5. Kim, W. M., Jeong, J.-H., and Park, J. K., "Transport Characteristics of Thermally Degraded ZnO Films Doped with Al," *Curr. Appl. Phys.*, **14**(5), 691-696 (2014).
6. Han, S.-H., Kim, B.-J., and Park, J.-S., "Surface Modification of Plastic Substrates via Corona-pretreatment and Its Effects on the Properties of Carbon Nanotubes for use of Flexible Transparent Electrodes," *Surf. Coat. Technol.*, **271**(15), 100-105 (2015).
7. Lee, Y.-I., Kim, S., Lee, K.-J., Myung, N. V., and Choa, Y.-H., "Inkjet Printed Transparent Conductive Films Using Water-dispersible Single-walled Carbon Nanotubes Treated by UV/Ozone Irradiation," *Thin Solid Films*, **536**(1) 160-165 (2013).
8. Dua, J., Bittner, F., Hecht, D. S., Ladous, C., Ellinger, J., Oekermann, T., and Wark, M., "A Carbon Nanotube-based Transparent Conductive Substrate for Flexible ZnO Dye-sensitized Solar Cells," *Thin Solid Films*, **531**(15), 391-397 (2013).
9. Veronese, G. P., Allegrezza, M., Canino, M., Centurioni, E., Ortolani, L., Rizzoli, R., Morandi, V., and Summonte, C., "Graphene as Transparent Conducting Layer for High Temperature Thin Film Device Applications," *Sol. Energy Mat.*

- Sol. Cells*, **138**, 35-40 (2015).
10. Jung, Y. U., Oh, S.-i., Choa, S.-H., Kim, H.-K., and Kang, S. J., "Electromechanical Properties of Graphene Transparent Conducting Films for Flexible Electronics," *Curr. Appl. Phys.*, **13**(7), 1331-1334 (2013).
 11. Shi, L., Yang, J., Huang, Z., Li, J., Tang, Z., Li, Y., and Zheng, Q., "Fabrication of Transparent, Flexible Conducting Graphene Thin Films via Soft Transfer Printing Method," *Appl. Surf. Sci.*, **276**, 437-446 (2013).
 12. He, W., and Ye, C., "Flexible Transparent Conductive Films on the Basis of Ag Nanowires: Design and Applications: A Review," *J. Mater. Sci. Technol.*, **31**(6), 581-588 (2015).
 13. Kim, H.-S., Patel, M., Kim, H., Kim, J.-Y., Kwon, M.-K., and Kim, J., "Solution-processed Transparent Conducting Ag Nanowires Layer for Photoelectric Device Applications," In Press.
 14. Naito, K., Yoshinaga, N., Tsutsumi, E., and Akasaka, Y., "Transparent Conducting Film Composed of Graphene and Silver Nanowire Stacked Layers," *Synth. Metals*, **175**, 42-46 (2013).
 15. Shin, D.-K., and Park, J., "Design of Moiré-free Metal Meshes Using Ray Tracing for Touch Screen Panels," *Displays*, **38**, 9-19 (2015).
 16. Hameiri, M. H. Z., Wong, H. G. W.-C., Aberle, A. G., and Mueller, T., "Novel Hybrid Electrode Using Transparent Conductive Oxide and Silver Nanoparticle Mesh for Silicon Solar Cell Applications," *Energy Procedia*, **55**, 670-678 (2014).
 17. Hautcoeur, J., Castel, X., Colombel, F., Benzerga, R., Himdi, M., Legeay, G., and Motta-Cruz, E., "Transparency and Electrical Properties of Meshed Metal Films," *Thin Solid Films*, **519**(11), 3851-3858 (2011).
 18. Bel Hadj Tahar, R., Ban, T., Ohya, Y., and Takahashi, Y., "Tin Doped Indium Oxide Thin Films: Electrical Properties," *J. Appl. Phys.*, **83**(5), 2631-2645 (1998).
 19. Ono, N., "ITO Sputtering Target," Kor. Patent No. 10-049 5886 (2005).
 20. Ishibashi, K., "Formation of ITO Transparent Conductive Film," Kor. Patent No. 10-0189218 (1999).
 21. Nam, J. G., Choi, H., Kim, S. H., Song, K. H., and Park, S. C., "Synthesis and Sintering Properties of Nanosized In₂O₃-10 wt%SnO₂ Powders," *Scripta Mater.*, **44**(8/9), 2047-2050 (2001).
 22. Song, K. H., Kim, S. H., Nam, J. K., and Park, S. C., "Process for the Recycling of Spent Indium Oxide-tin oxide-containing Material," Kor. Patent No. 10-0322749 (2002).
 23. Kim, S. H., Nam, J. K., Song, K. H., and Park, S. C., "Method for Preparing Indium Tin Oxide Powder From Indium Tin Oxide Scrap," Kor. Patent No. 10-0370401 (2003).
 24. Kim, S. H., Nam, J. K., Song, K. H., and Park, S. C., "Method for Preparing Indium Tin Oxide Powder From Indium Tin Oxide Scrap," Kor. Patent No. 10-0370402 (2003).
 25. Kim, K.-S., Lee, J.-Y., and Lim, S.-K., "A Manufacturing Method of ITO Powder Collected from a Waste ITO Sputtering Target for Producing High Density Target and a Manufacturing Method of Sputtering Target," Kor. Patent No. 10-0637868 (2006).
 26. Lee, Y.-I., and Choa, Y.-H., "Recycling Method of Used Indium Tin Oxide Targets," *Korean J. Mater. Res.*, **22**(4), 174-179 (2012).
 27. Yu, J.-K., Kang, S.-G., Jung, K.-C., Han, J.-S., and Kim, D.-H., "Fabrication of Nano-Sized ITO Powder from Waste ITO Target by Spray Pyrolysis Process," *Mater. Trans.*, **48**(2), 249-257 (2007).
 28. Kurita, S., Fukumoto, S., Ezima, K., Thoishi, K., and Nishimoto, I., "Production of Indium Oxide," Jap. Patent No. 2889890 (1999).
 29. Ikeda, H., "Recovering Method of Indium," Jap. Patent No. 3173404 (2001).
 30. Shindo, Y., "Recovering Method of Indium," Jap. Patent No. 3203587 (2001).
 31. Okamoto, H., and Takebayashi, K., "Method for Recovering Indium by Electrowinning and Apparatus Therefor," U.S. Patent No. 5,543,031 (1996).
 32. Schlott, M., Dauth, W., and Kutzner, M., "Process for the Recycling of Spent Indium Oxide-tin Oxide Sputtering Targets," U.S. Patent No. 5,660,599 (1997).
 33. Hong, S.-J., Hong, T.-W., Kim, S.-H., and Han, J.-I., "Manufacturing Technology of Nanoparticle for Digital Printing Using Clean Process," *J. KWJS*, **26**(2), 127-131 (2008).
 34. Oda, M., Yuhashi, N., Ohsawa, M., Hayashi, S., Hayashi, Y., and Tei, K., "Individually Dispersed Nanoparticles formed by Gas Evaporation Method and their Applications," Printed Electronics Asia 2007 Presentation, Sept. 10-11, 2007, Tokyo, Japan.
 35. Hong, S.-J., Kim, Y.-H., and Han, J.-I., "Development of Ultrafine Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticle for Ink-Jet Printing by Low-Temperature Synthetic Method," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **7**(2), 172-176 (2008).
 36. Hong, S.-J., and Han, J.-I., "Improvement of Electrical Properties of Printed ITO Thin Films by Heat-treatment Conditions," *Curr. Appl. Phys.*, **11**(1), S202-S205 (2006).
 37. Hong, S.-J., Kim, J.-W., and Jung, S.-B., "Characterization of Reliability of Printed Indium Tin Oxide Thin Films," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**(11), 7770-7773 (2013).
 38. NanoMarkets Report: Market Opportunities for Metal Meshes as Transparent Conductors, 2015-2022, March 2015.
 39. Lee, S.-S., Lee, N.-R., Kim, R. K.-I., and Hong, T.-W., "Environmental Impacts Assessment of ITO (Indium Tin Oxide) Using Material Life Cycle Assessment," *Clean Technol.*, **18**(1), 69-75 (2012).
 40. Kim, R. K.-I., Lee, N.-R., Lee, S.-S., Lee, Y.-S., Hong, S.-J., Son, Y.-K., and Hong, T.-W., "Evaluations of Life Cycle Assessment on Indium-Tin-Oxide Electrochemical Recycling Process," *Clean Technol.*, **19**(4), 388-392 (2013).