

## 졸겔법으로 제조된 ATO 박막의 특성 연구

### Characteristics of ATO Thin Films Prepared by Sol-Gel Process

구창영, 이동근, 이희영

Chang Young Koo, Dong Gun Lee, Hee Young Lee

#### Abstract

Antimony doped tin oxyde thin films have been deposited by sol-gel method using non-alkoxide precursor  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as host and  $\text{SbCl}_3$  as dopant material. Using spin coating method, thin films of thickness up to 200nm have been uniformly deposited on Corning 1737F non-alkali glass substrates. Effect of Sb doping concentration and heat treatment on electrical and optical properties was investigated. Heat treatment was performed at the temperature from 350°C to 650°C in flowing  $\text{O}_2$ . The resulting ATO films showed widely changing electrical resistivity and optical transmittance values in the visible spectrum depending on the composition and firing condition.

Key Words(중요용어) : ATO, Thin film, Sol-Gel, Spin coating.

#### 1. 서론

현재 평판 디스플레이의 발전과 급속한 확산에 더불어 상업적 용도에 적합한 투명전도성 산화막 개발의 필요성이 증대되고 있으며, 이에 현재 LCD와 같은 Flat panel display의 투명전극으로 사용되고 있는 고가의 ITO박막을 대체할 물질의 개발에 많은 연구가 집중되고 있다<sup>1,2)</sup>. 이러한 연구목적 하에 ZnO계,  $\text{In}_2\text{O}_3$ 계,  $\text{SnO}_2$ 계를 matrix로 하여 F, Sb, Al, P 등 다양한 dopant를 첨가하여 연구한 결과가 보고되고 있으나, 아직까지 ITO와 같이 상업적 용도에 적합한 결과는 나타나지 않고 있다<sup>1-4)</sup>. 현재 광전자분야에서 가장 널리 사용되고 있는 ITO는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 계 중

에서 Sn이 10 wt% 정도 doping이 된 물질로 가시광선 영역에서의 평균 광투과율이 90% 대에 이르는 광학적 특성과 전기비저항 값이  $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 대의 뛰어난 전기적 특성에도 불구하고 주성분 원소인 인듐이 고가인 점과 취약한 내화학성 및 내마모성이 단점으로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>.

투명전도성 산화박막의 응용분야는 각종 Flat panel display의 투명전극 이외에도 대전방지막, Heat mirror, 정밀박막저항기, 가스센서, 공구의 내마모 코팅, 광전변환소자의 투명전극 물질 등으로 사용되어지고 있다<sup>1,2,4)</sup>.

한편,  $\text{SnO}_2$ 는 약 3.6eV의 넓은 에너지 갭(Optical energy Band gap)을 가지는 n-type 산화물 반도체로서 가시광선 영역에서의 높은 광투과도와 적외선 영역에서의 높은 반사율 특성을 가지는 것으로 알려져 있어 TCO(Transparent Conducting Oxide)로서 광범위하게 사용되어지고 있는 물질이며, 제조원가

영남대학교 재료금속공학부  
(경북 경산시 대동 영남대학교,  
Fax: 053-811-4133  
E-mail : a9940338@chunma.yu.ac.kr)

가 ITO에 비하여 월등히 저렴하며 내화특성과 내마모성이 우수하다는 점 등으로 인하여 ITO를 대체할 재료로 주목을 받았지만, 비저항 값이 순수한 SnO<sub>2</sub> 박막의 경우 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-1</sup> Ω cm 정도로 높다는 점이 문제점으로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>.

그러나 SnO<sub>2</sub>에 적절한 Dopant를 첨가하면 controlled valency 기구에 의해 전기전도성을 비교적 정확하게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 물질 자체의 높은 광학적 특성을 유지하면서도 전기전도성 또한 더 향상시킬 수 있어 보다 우수한 투명전극 재료로서의 활용이 기대되어진다<sup>1,2)</sup>.

이에 본 연구에서는 비교적 미량의 조성제어가 용이한 CSD(Chemical Solution Deposition)법의 일종인 Sol-Gel법을 사용하여 SnO<sub>2</sub>계에 Sb의 doping 농도를 0 ~ 10 mol % 범위에서 변화시켜 ATO박막을 제조하여, 열처리 온도와 doping 농도에 따른 전기, 광학적 특성의 변화를 알아보려고 하였다<sup>5-7)</sup>.

## 2. 실험 및 측정

본 연구에서는 Sol-Gel법을 사용하여 ATO 박막을 제조하였으며, 사용한 출발물질은 98%의 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Aldrich Chemical Co.Inc.)와 99%의 SbCl<sub>3</sub>(Aldrich Chemical Co.Inc.)를 사용하였으며, 용매로는 99%의 2-Methoxyethanol(Aldrich Chemical Co.Inc.)을 사용하였다. 이상의 물질로부터 합성한 Sol의 제조 및 ATO 박막의 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

박막 제조를 위한 기판으로는 TFT-LCD용 무알카리 유리(Model: 1737F, 삼성코닝정밀유리)를 사용하였으며, 용의 코팅은 spin coater(SCS Corp. USA)를 사용하여 4000rpm에서 30초간 스핀 코팅후 150°C에서 약 1분간 baking하였으며 원하는 박막의 두께를 얻기 위하여 코팅과 건조과정을 반복하였다.

박막의 결정화를 위한 열처리는 산화분위기로 하여 350°C ~ 650°C 범위에서 각각 30분간 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 실시하였다.

제조된 박막의 결정성 및 미세구조는 XRD(Model: D/MAX-2500, Rigaku Corp., Cu K<sub>α</sub> radiation)와 FE-SEM(Model: S-4100, Hitachi Ltd.)을 사용하여 관찰하였으며, 박막의 두께는 α-step(Model: DEKTAK 3, VEECO)을 사용하여 측정하였다. 박막의 광투과도와 비저항 값은 UV-Visible-NIR Spectrophotometer (Model : Cary500 Scan, Varian)와 4-Point Probe 측정법(Keithley 220 Current Source; Keithley 617

Electrometer)을 사용하여 결정하였다.

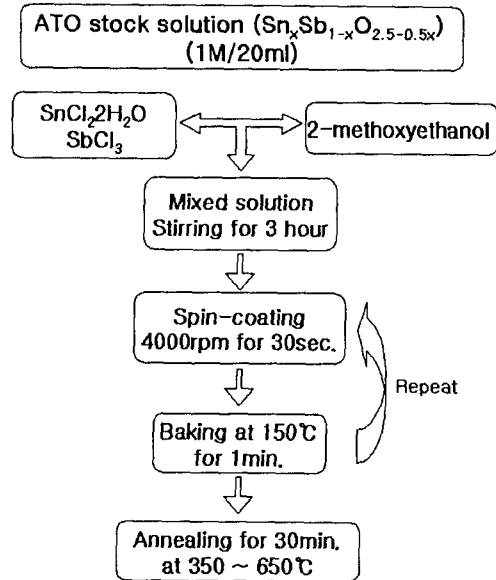


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure of ATO thin films.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 XRD 분석

Fig. 1에 Sol-Gel법으로 제조한 ATO 박막을 650°C에서 30분간 산화열처리 한 대표적인 시편에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다.

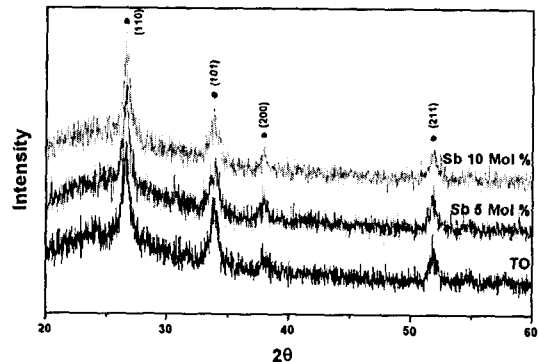


Fig. 2. XRD patterns of ATO thin films on Corning 1737F glass substrate annealed at 650°C for 30 minutes in oxygen.

Fig. 2에 나타난 결과로부터 Sb의 함량에 상관없이 전조성에서 결정화 회절패턴이 나타났으며, 이로

부터 Sb의 doping 농도가 10 mol %이하의 경우에는 Sb의 도핑농도가 ATO박막의 결정화에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수가 있다<sup>9)</sup>.

Fig. 3은 대표적 조성인 Sb 5 mol % 도핑이 된 ATO박막에 대한 열처리 온도에 따른 XRD 회절분석 결과를 나타낸 것으로, 350°C에서는 결정화가 일어나기 시작하는 것으로 그 정도는 아주 작은 것을 볼 수 있으며, 450°C부터 결정화 회절패턴이 나타나기 시작해서 550°C 이상의 온도에서는 완전한 결정화가 되었음을 알 수가 있다.

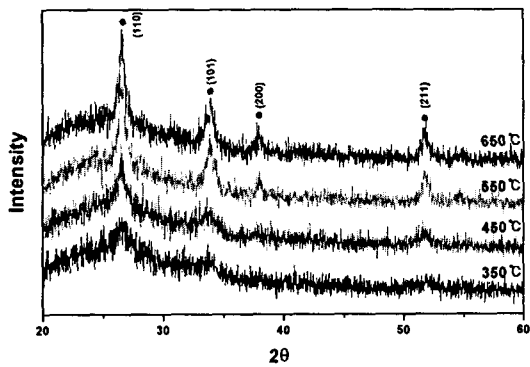


Fig. 3. XRD patterns of 5 mol % Sb doped ATO thin films on 1737F glass substrate annealed for 30 minutes in oxygen.

### 3.2 전기, 광학적 특성

Fig. 4는 Sb가 5 mol % 도핑이 된 ATO박막에 대한 열처리 온도에 따른 광투과도 측정결과를 나타낸 것으로, 열처리를 거치지 않은 as-deposited film의 경우 가시광선 영역에서 평균 80% 이상의 투과율을 나타낸 반면, 산화 열처리를 거친 경우 오히려 투과율이 감소하고 있으며 350°C에서 열처리한 시편의 투과율이 450°C에서 열처리한 시편의 투과율보다 높게 나타나고 있음을 볼 수 있다.

이는 비정질의 as-deposited film에 비해 초기 박막의 결정화가 일어나기 시작하면서 입계 산란에 의해 투과도가 감소하기 시작해서 결정성장이 진행되는 550°C부터는 투과도가 다시 향상되고 있음을 알 수 있다<sup>5,9)</sup>.

Fig. 5는 Sb가 5 mol % 도핑이 된 ATO박막에 대한 열처리 온도에 따른 전기비저항 측정결과를 나타낸 것으로, 열처리 온도가 증가함에 따라 전기비저항 값이 향상되고 있음을 볼 수 있으며, 이는 광투과 특성과 동일한 효과로 열처리 온도 증가에 따라 결정성장이 점차적으로 이루어짐으로서 전하나르

개의 산란 메커니즘이 감소함에 있다고 볼 수 있다<sup>8-10)</sup>.

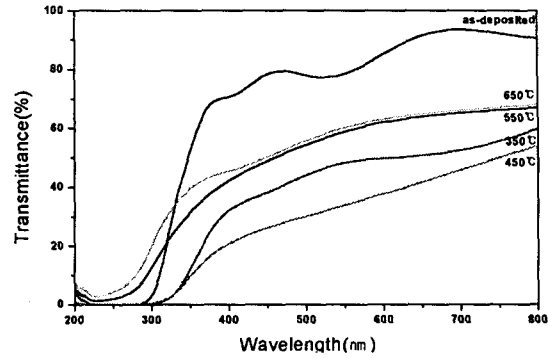


Fig. 4. Optical transmittance spectra of 5 mol % Sb doped ATO thin films; annealed for 30 minutes in oxygen.

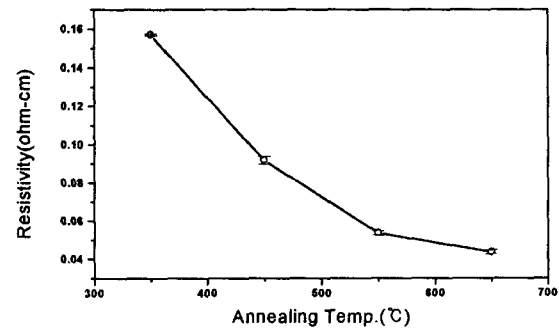


Fig. 5. Electrical resistivity of 5 mol % Sb doped ATO thin films on 1737F glass substrate.

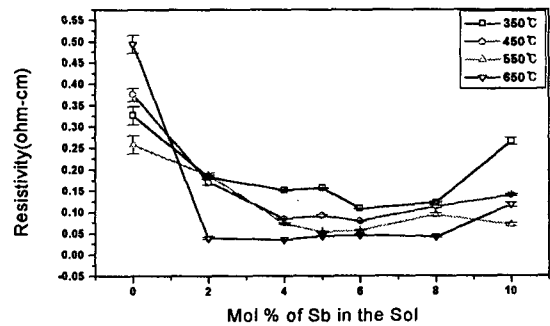


Fig. 5. Electrical resistivity of ATO thin films on 1737F glass substrate.

Fig. 6에는 Sb의 도핑농도와 열처리 온도에 따른 전기비저항의 변화를 나타내었다. Sb가 도핑되지 않은 TO와 10 mol % 도핑된 시편에서 전체적으로 전

기비저항이 높은 것으로 나타나고 있으며, Sb의 함량이 2 ~ 8 mol %의 범위에서는 전체적으로 열처리 온도가 증가함에 따라 전기비저항이 낮아지는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 기존에 보고된 다른 연구 결과와 마찬가지로 결정립 성장에 의한 입계 산란이 줄어들기 때문으로 해석이 된다<sup>8-10)</sup>.

#### 4. 결론 및 요약

SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O와 SbCl<sub>3</sub>를 precursor로 사용하여 졸겔법으로 ATO 박막을 유리기판(Corning 1737F) 위에 spin coating하여 제조하였다. 제조된 박막은 비정질이었으며, 결정화 및 입성장이 일어나도록 하기 위해서는 450°C 이상의 온도에서 열처리하여야 함을 알 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 전기 비저항은 감소하였으나 광투과도는 초기 결정화가 일어날 시에는 오히려 감소하였으며, 결정성장이 진행됨에 따라 투과도가 증가하는 경향을 나타내었고, 550°C 이상에서는 온도증가에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 같은 열처리 조건에서는, Sb 도핑농도가 4 ~ 6 mol % 범위에서 상대적으로 낮은 전기 비저항 값을 나타내었으나, 광투과도는 전조성에서 유사하였으며, 전체적으로 65% 미만으로 낮게 나타났다. 본 연구에서 행한 실험조건에서 특성이 좋은 것으로 나타난 조성은 Sb가 4 ~ 6 mol % 범위에서 도핑된 것으로 650°C에서 산화 열처리한 두께 2000Å의 박막의 경우 비저항 값은  $34.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ , 파장 6000Å에서의 광투과율은 65% 정도로 관측되었다.

#### 참고 문헌

- [1] 윤 천, 이해용, 정윤중, 이경희, "DC Magnetron Sputtering에 의한 ATO 박막의 제조", 33(5), 735-742 (1996).
- [2] 김충완, 김광호, 이환수, 이해용, "Sputtering 방법에 의해 제조된 Sb가 도핑된 주석산화물 박막의 특성에 관한 연구", 요업학회지, 33(7), 735-742 (1996).
- [3] Takaaki Tsurumi, Shuichi Nishizawa, Naoki Ohashi, and Takeshi Ohgaki, "Electric Properties of Zinc Oxide Epitaxial Films Grown by Ion-Beam Sputtering with Oxygen-Radical Irradiation", Jpn. J. Appl. Phys., 38(6A), 3682-3688 (1999).
- [4] Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban,

Yutaka Ohya, and Yasutaka Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties", J. Appl. Phys., 83(5), 2631-2645 (1998).

- [5] T. D. Senguttuvan, L. K. Malhotra, "Sol gel deposition of pure and antimony doped tin oxide thin films by non alkoxide precursors", *Thin Solid Films*, 289, 22-28 (1996)
- [6] C. Goebbert, R. Nonniner, M. A. Aegerter, H. Schmidt, "Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions", *Thin Solid Films*, 351, 79-84 (1999)
- [7] E. Shanti, A. Banerjee, V. Dutta And K.L. Chopra, "Annealing Charistics Of Tin Oxide Films Prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, 71, 237-244 (1980)
- [8] Masahiko Kojima, Hisao Kato, and Mitsuru Gatto, "Optical and electrical properties of amorphous Sb-Sn-O films", *Philosophical Magazine B*, 73(2), 277-288 (1996).
- [9] Masahiko Kojima, Hisao Kato, and Mitsuru Gatto, "Crystallization of amorphous Sb-Sn-O films", *Philosophical Magazine B*, 73(2), 289-296 (1996).
- [10] N. Miyata and H. Kitahata, "Preparation and properties OF Antimony-doped Tin Oxide films deposited by R.F. reactive sputtering", *Thin Solid Films*, 125, 33-38 (1985).