

초음파분무법에 의해 제작된 $\text{SnO}_2(\text{:F})$ 박막의 특성

유병석, 유세웅, 이정훈

한국유리공업주식회사 기술연구소, 인천, 402-130

Properties of fluorine-doped SnO_2 films prepared by the ultrasonic spray deposition

Byung Seok Yu, Sei Woong Yoo and Jeong Hoon Lee

Technical Research Institute, Hankuk Glass Ind., Inc., Incheon 402-130, Korea

요 약 초음파 분무법에 의한 $\text{SnO}_2(\text{:F})$ 박막의 제작시 DBDA와 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 사용하는 경우 제작조건이 전기적, 광학적 그리고 표면형상 등의 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 박막의 비저항은 출발물질에 관계없이 용액내의 F/Sn의 비가 0.6일 때까지는 급격히 증가하였으며, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 사용한 경우 DBDA의 경우보다 낮았다. 용액내의 F/Sn의 비가 1일 때 출발물질로서 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 과 DBDA를 사용한 경우 광투과율은 각각 83%와 85%로서 DBDA를 사용한 경우가 다소 높았다.

Abstract The influence of deposition parameter on the electrical, optical and surface morphology of $\text{SnO}_2(\text{:F})$ films prepared by ultrasonic spray deposition using DBDA and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as a source material was studied. Resistivity was decreased sharply with increasing F/Sn ratio in solution up to 0.6. Depending on the source material, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ shows lower resistivity than DBDA. When F/Sn ratio in solution was 1, optical transmittance was higher DBDA than $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

1. 서 론

투명전도막은 heat mirror, 서리 제거용 면발열체 등의 고전적인 응용은 물론 LCD, plasma display, electrochromic의 기관, 태양전

지기관 등 전자재료 및 energy 관련 산업재료로서 응용분야가 매우 광범위하다[1-3].

이러한 용도에 적합한 막으로는 SnO_2 계열의 일종인 fluorine이 dopant로 사용된 $\text{SnO}_2(\text{:F})$ (FTO ; Fluorine doped tin oxide)와 ITO

(Indium Tin Oxide)가 투과도와 전도도면에서 우수한 특성을 나타내고 있다. 비정질실리콘 태양전지의 전극으로 사용될 경우 태양전지의 효율에 큰 영향을 미치는 요소는 투과도 또는 전기전도도 보다도 비정질실리콘을 퇴적(deposition)시킬 때 chamber내에서 플라즈마와의 interaction에 의한 특성의 저하인데 일반적으로 SnO₂ 계열의 전극이 형성된 기판이 ITO 기판에 비해 플라즈마에 대한 안정성이 높기 때문에 비정질실리콘 태양전지의 기판전극으로는 SnO₂(:F)가 주로 사용되고 있다[4].

SnO₂계 박막의 투과도와 전기전도도를 결정하는 가장 중요한 요소는 dopant의 종류와 그 막을 형성시키는 방법인데 그 방법에는 CVD, spray pyrolysis 등의 화학적인 방법과 E-beam evaporation, sputtering 등의 물리적인 제막법이 있다. 물리적인 방법은 공정이 간편하고, 막의 균질도가 뛰어난 장점은 있지만 가격이 비싼 반면, 화학적인 방법은 균

질도와 부산물로 발생하는 gas에 대한 문제 등이 있으나, 대량생산에 적합하고 얻어지는 막질의 특성이 더 우수한 것으로 알려져 있다.

화학적 방법 중에서 분무열분해법(spray pyrolysis)은 출발물질이 열분해되는 기본적인 화학반응은 CVD법과 동일하지만, 증착시키고자 하는 물질의 원소가 포함된 출발물질을 특정 용매에 용해시킨 후 그 용액을 미세한 액적(droplet)으로 분무하여 기판 표면으로 이동시키고 기판 표면에서 열분해 및 산화반응을 일으킨다는 점에서 차이가 있다 [5].

분무열분해법에서 가장 이상적인 과정은 액적이 기판으로 이동하는 동안 용매가 완전히 증발하고 출발물질이 표면에 도달하기 직전에 기화하여 기체상태로 표면에 흡착되면서 반응이 일어나는 것이다. 따라서 용매는 첫째, 출발물질을 용해시킬 뿐 반응하지 않아야 하며 둘째, 미세한 액적을 만들 수 있

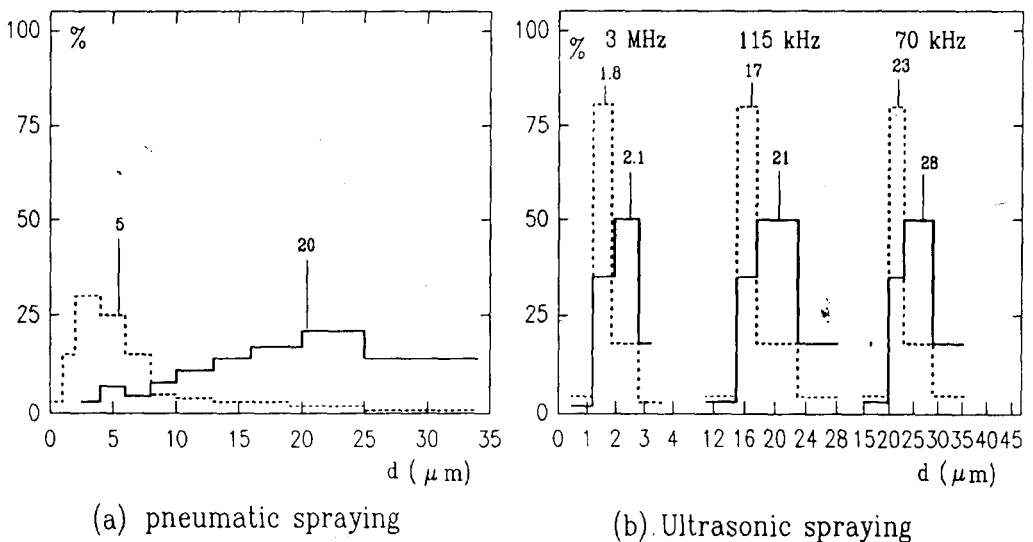


Fig. 1. Dependence of droplet distribution on the spraying method; (.....:number distribution, — : volume distribution).

도록 표면장력이 낮아서 분무량을 잘 조절할 수 있어야 하고, 셋째, 출발물질보다 비등점이 낮아서 출발물질이 기관에 도달하기 전에 먼저 기화하여 출발물질의 열분해가 일어나지 않도록 냉각시켜 줄 수 있어야 한다.

용액을 분무시키는 방법에는 순수 기체압을 이용하는 pneumatic 노즐을 사용하는 경우와 초음파 진동을 이용하는 두 가지 경우가 있으며, 전자에 비해 후자는 분무된 액적의 크기분포를 균일하게 조절할 수 있기 때문에 막질의 균질성을 높일 수 있다는 장점이 있다. Fig. 1은 두 가지 방법에 의해 분무된 액적의 크기분포를 예시한 것이다[6].

본 연구에서는 초음파 분무열분해법을 이용하여 SnO₂(:F) 투명전도막을 증착할 때 출발물질에 따른 증착막의 물성변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 1.1 mm 두께의 Corning 7059 alkaliess glass를 박막특성 측정에 편리한 크기(10cm × 10cm)로 절단하여 사용하였다. 기관표면을 acetone, methanol, D.I water 순으로 세척한 후 코팅장비에 장입하였고,

전기로 내부에서 10분 정도 유지시켜 설정한 온도에 도달하면 반응실로 이송하여 무화된 용액을 분사시켰다. 증착하는 동안에 기관의 온도가 저하되어 발생할 수 있는 영향을 최소화하기 위하여 가열 및 분사의 단계를 수 차례 반복하여 막의 두께를 증가시켰다.

2.1. 초음파 분무 열분해 코팅장치

Fig. 2는 열분해 방식에 의한 SnO₂(:F) 막을 제작하기 위해 자체 제작한 pyrolysis 코팅장치의 노즐부를 나타낸 것이다. 전체 구성은 furnace부, 반응실, 초음파 분무 노즐, 배기부로 이루어져있다. 유리기관을 열분해 반응온도까지 가열시키기 위한 furnace부와 직접 열분해 반응이 일어나는 반응실이 수직으로 연결되어 직류 motor에 의해 유리기관이 상하이동을 하게되어 있으며, furnace에서 기관이 가열되어 설정 온도에 도달하면 반응실로 인상시킨 후 용액을 분사하여 제작한다 [7].

초음파 진동자를 이용한 반응물 공급장치는 미국의 Sono-Tek사에서 제작한 atomizing 노즐(model 8700-60)과 power supply (model PS-88) 및 용액 공급장치를 사용하였다. 8700-60 type의 atomizing 노즐은 압전장치

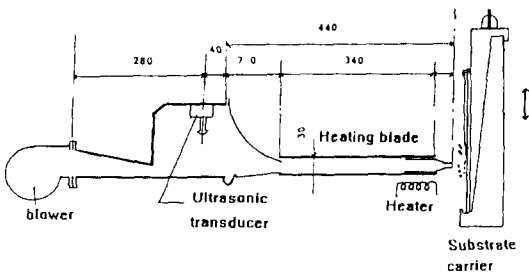


Fig. 2. Schematic diagram of equipment for ultrasonic spray deposition.

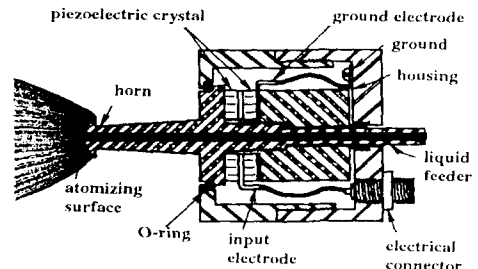


Fig. 3. A cross section through the ultrasonic spray nozzle.

에서 발생시킨 초음파를 horn으로 증폭시켜 용액을 무화시키는 구조로서, 그 단면 구조는 Fig. 3과 같다. 노즐 중앙의 용액공급관이 horn의 침단부까지 연결되어 있으므로 증폭된 초음파는 용액을 무화시킬 수 있으며, 최대 무화량은 66 cc/min이다.

초음파에 의해 분무가 일어나는 현상은 일반적으로 초음파 공동(cavitation)효과와 표면진동효과에 의해 설명된다. 발생한 액적의 크기는 액체의 성질과 초음파 진동수 및 그 강도에 관계되며, 액적의 크기 d 는 Lang의 관계식에 따른다[8].

$$d = k \left(\frac{8 \pi \sigma}{\rho w^2} \right)$$

여기서 d 는 액적의 직경, k 는 상수, ρ 는

액체의 밀도, σ 는 액체의 표면장력 그리고 w 는 초음파 진동수이다. 본 실험에서는 진동수가 60 kHz로 고정되어 있는 노즐을 사용하였으며, 상기식에 따라 분무된 액적의 직경 d 를 계산하면 물의 경우 평균 약 30 μm 정도이다.

Fig. 4는 실험에 사용된 초음파 분무 노즐에 의해 무화된 액적의 분포도를 나타낸 것이다.

초음파 진동자에 의해 무화된 액적들을 균일한 flow pattern으로 기관에 도달시키기 위해 Fig. 2와 같이 blower에 노즐을 연결하여 실험하였다. 또 분무된 액적이 가열된 유도를 통해 기관에 도달되게 하여 무화된 액적의 크기를 감소시켰다. Blower는 공기송풍량을 조절할 수 있으며, 2차 gas(N_2 나 O_2)의 공급으로 분압을 조절할 수 있게 만들었다.

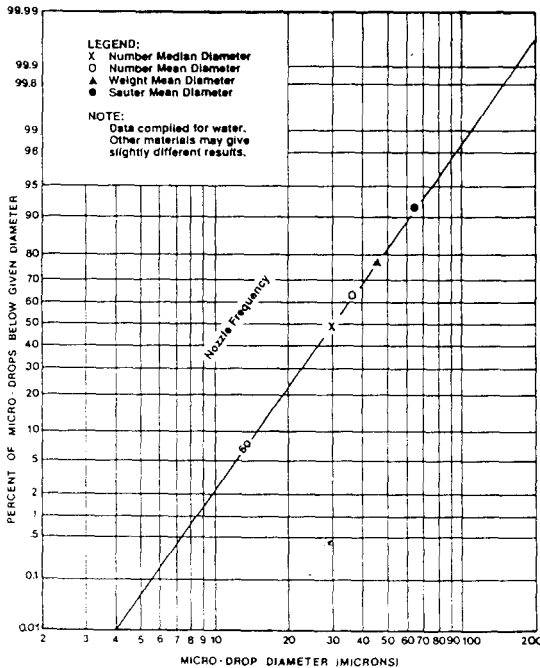


Fig. 4. Distribution of the droplets generated by 60 kHz ultrasonic spray nozzle.

2.2. 증착조건

Sn의 출발물질은 금속유기화합물인 DBDA (dibutyltin diacetate; $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)와 할로젠화합물인 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 출발물질에 따르는 SnO_2 (: F) 증착막의 물성을 조사하였으며, Sn에 대한 용매로는 methanol을 사용하였다. DBDA의 경우 농도는 10 wt%로 용해하였고, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 경우에는 SnCl_4 의 농도를 20 wt%로 만들었다. 이보다 높은 농도에서는 분무실험중에 용액으로부터 침전물이 발생하기 쉬워서 균질한 용액을 유지시키기가 어렵다.

Fluorine의 출발물질로는 NH_4F 를 사용하였으며, 용액중의 F/Sn비는 Table 1 및 Table 2와 같이 0에서 1이 되도록 용해시켰다. 또 용액 중에는 H_2O 를 혼합하여 가수분해에 의한 반응을 촉진시켰다. 각 실험에서 1회 분무 시간은 21초로 고정하였으며, 초음파 노

Table 1

Experimental conditions of ultrasonic spray deposition using DBDA as a source material

F/Sn ratio	Composition (wt%)	Substrate temperature (°C)	Ultrasonic power (W)	Spraying volume (cc/min)
1				
0.8	DBDA : 10	580		65
0.6	Methanol : 80	480	3.2	55
0.4	H ₂ O : 10	420		40
0.2				
0				

Table 2

Experimental conditions of ultrasonic spray deposition using SnCl₄ · 5H₂O as a source material

F/Sn ratio	Composition (wt%)	Substrate temperature (°C)	Ultrasonic power (W)	Spraying volume (cc/min)
1				
0.8	SnCl ₄ : 20			
0.6	Methanol : 70	480	3.2	55
0.4	H ₂ O : 10			
0.2				
0				

출의 전력은 3.2 watt로 일정하게 유지하였다.

2.3. 특성 측정방법

2.3.1. 박막 두께의 측정

박막의 두께는 형성된 SnO₂(:F)막을 Zn powder와 HCl용액으로 선택 etching하여 glass 기판과 투명전도막 사이에 step을 형성시킨 후 surface profiler(Talysurf 6 ; Taylor-Hobson Co.)를 사용하여 측정하였다. 이때 수직축의 확대비는 200,000배였으며, 분해능은

100 Å였다.

2.3.2. 광학적 투과율

투명전도막이 제작된 시편의 파장에 따른 광투과율은 UV/VIS Spectrophotometer (Lamda-9 ; Perkin Elmer)로 파장 200nm-2500nm 범위에서 측정하였고, 가시광선의 투과율 값은 Colorimeter (Hunter Lab : 25 P-9)로 측정하였다.

2.3.3. 전기적 특성

전기전도도와 Hall 측정은 Van der Pauw

법에 따라 6000 Gauss 자속밀도의 Electromagnet(HV-4H : Walker)를 사용하여 측정하였다. SnO₂(: F)박막의 전극물질로는 비교적 저온에서도 막과 접촉성이 우수한 금속 Indium(99.99%)을 사용하였다.

2.3.4. 박막구조의 분석

각 조건에서 형성된 증착막의 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절기(Philips ; PW 1710)를 사용하였다. Radiation probe로는 CuK_α(λ = 1.542 Å)를 사용하였으며, 40 kV, 30 mA의 조건으로 2θ 값이 20° ~ 80° 범위에서 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1. 증착속도

Fig. 5는 480°C의 증착온도에서 DBDA를 출발물질로 하였을 때 용액의 분사 횟수에

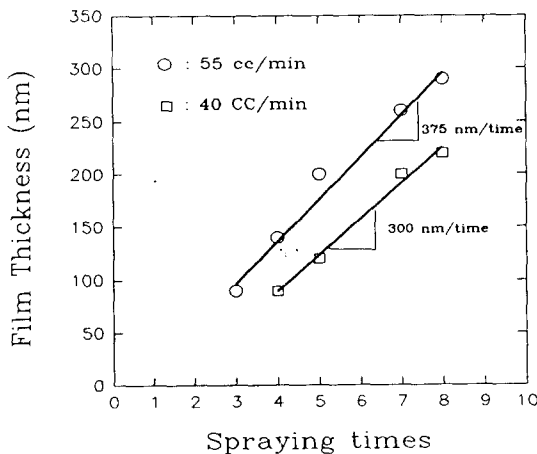


Fig. 5. Thickness variation of SnO₂(: F) film with spray times using DBDA as a source material.

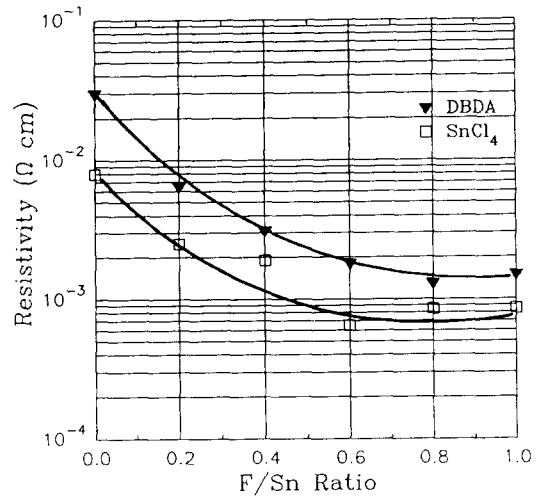


Fig. 6. Electrical resistivity as a function of F/Sn ratio in spray solution.

따른 증착막의 두께를 나타낸 것이다. 용액의 유량이 55 cc/min일 때 증착막의 두께는 증착횟수에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보였으며, 증착속도는 375 Å/회로 나타났다. 또한 용액의 유량을 40 cc/min로 감소시켰을 때 증착속도는 300 Å/회로서 증착속도는 용액의 유량에도 비례하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 기관의 온도가 480°C일 때 반응속도는 표면 반응보다는 물질전달반응에 의해 지배되고 있다는 것을 의미한다.

증착속도는 기관의 온도가 420°C일 때 367 Å/회, 580°C일 때는 320 Å/회이었으며, 420°C ~ 480°C 범위에서는 기관의 온도에 크게 영향을 받지 않았다. 즉, 기관의 온도가 420°C ~ 480°C일 경우 표면 반응보다는 물질전달 반응이 지배적으로 이루어지기 때문에 증착속도가 저하된다고 사료된다. 580°C에서는 증착속도가 현저히 낮아졌는데, 이는 homogeneous한 핵생성에 의한 효과로 간주된다[9]. SnCl₄·5H₂O를 출발물질로 사용한 경

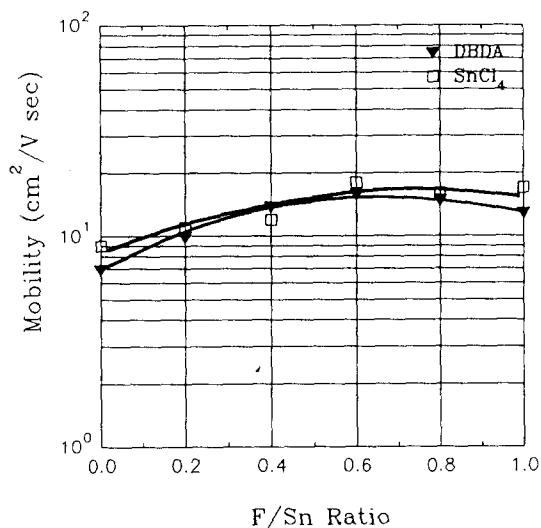


Fig. 7. Mobility as a function of F/Sn ratio in spray solution.

우 증착온도가 480°C일 때 증착속도는 650 Å/회이었지만 580°C에서는 DBDA의 경우와 마찬가지로 증착속도가 현저히 저하되었다.

3.2. 전기적 성질

Fig. 6에서 Fig. 8까지는 분무용액내 F/Sn 비를 0에서 1까지 증가시킬 때 나타난 SnO₂(:F)증착막의 비저항, 전자농도 그리고 이동도 등 전기적 특성을 출발물질에 따라 비교한 결과이다. 증착막의 두께는 2,000~2,400 Å의 범위를 유지시켜 증착막의 두께에 의한 영향을 배제하였다. F/Sn비가 증가함에 따라 비저항은 감소하는 경향을 보이는데 (Fig. 6), 출발물질이 DBDA인 경우 F가 doping되지 않은 경우에는 $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으나 F/Sn의 비가 0.6인 경우에는 $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 급격하게 낮아졌으며, 1일 때는 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 일정한 값을 보이고 있다. SnCl₄·5H₂O를 출발물질로 사용한 경우에도

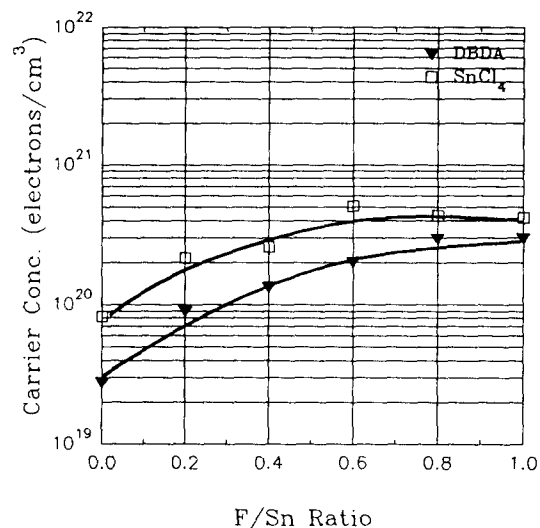


Fig. 8. Electron concentration as a function of F/Sn ratio in solution.

용액중의 F/Sn 농도에 따른 비저항값은 DBDA와 유사한 경향을 나타내고 있다. 용액 중의 F/Sn 농도가 0.6일 때까지 비저항은 급격히 감소하여 $6.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 최저값을 나타내다가 0.8과 1로 증가함에 따라 $8.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 완만하게 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 DBDA를 출발물질로 하여 증착된 막에 비해 비저항값이 1/2 정도에 해당하는 것을 알 수 있다. 이같은 현상은 출발물질의 차이에서 오는 dopant 화학종에 의한 효과와 doping 효율의 차이에 기인한다고 볼 수 있다. 즉, DBDA를 출발물질로 하여 증착할 경우에는 SnO₂(:F)막에서 dopant로 작용하는 원소가 F 뿐이지만, SnCl₄·5H₂O의 경우에는 F 이외에 Cl이 또 다른 n형 dopant로 작용하여 자유전자 농도를 증가시킬 수 있기 때문이다[10]. 또한 SnCl₄·5H₂O의 경우에는 주로 표면에서 가수분해반응에 의해 증착막을 형성하지만[11] DBDA는 산화반응에 의해 증착막을 형성하기 때문에 반

용기구의 차이에 따라서 F의 doping 효율이 달라질 수 있다. Hall 측정에 의해 나타난 전자농도는 용액중의 F/Sn의 비가 0.6일 때 DBDA의 경우 $2.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 이었고, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 $5.12 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 이었다.

비저항값이 용액중의 F/Sn 비에 따라 낮아지는 원인은 주로 증착막 중의 전자농도가 증가하는데 기인한다. 즉, 전도도 Q는

$$Q = n e \mu$$

로, 여기서 n은 전자농도, μ 는 전자의 mobility, e는 상수로서 주로 μ , n에 의해 좌우된다.

Fig. 7은 F/Sn 비에 따른 전자의 mobility 값을 나타낸다. F/Sn 비가 0일 때를 제외하고는 mobility 값이 출발물질에 상관없이 10~15 범위내에서 상호 비슷한 값을 보이는데, 이는 전도도의 변화가 주로 자유전자의 농도에 기인한 것을 나타내는 것이다. F/Sn 비가 0.6 이상인 경우에는 출발물질에 관계없이 전자의 mobility는 다소 감소하는 경향을 보이는데, 이는 oxygen site내에 fluorine 원소가 계속 증가함에 따라 ionized impurity scattering 효과의 발생에 기인한 것으로 사료된다[12].

DBDA를 출발물질로 하였을 경우 자유전자의 농도는 F/Sn비가 0인 doping하지 않았을 때부터 0.6으로 증가함에 따라 $3.0 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 에서 $2.1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 로 급격히 증가하였으며 이후 1이 될 때 까지는 $3.3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 으로 완만한 증가를 보이고 있다(Fig. 8). $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하였을 경우에도 역시 doping하지 않았을 때 자유전자의 농도는 F/Sn 비가 0인 경우부터 F/Sn 비가 0.6으로 증가함에 따라 $8.2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 에서 $5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 로 급격히 증가하였으며, 그 이후는

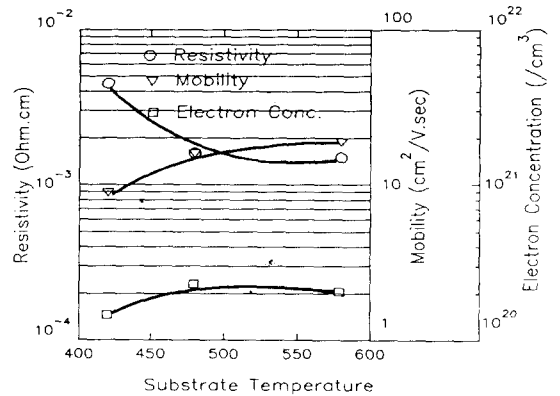


Fig. 9 Dependence of the electrical properties on substrate temperature.

크게 변하지 않았다. 따라서 용액내 F/Sn 비는 출발물질에 상관없이 0.6과 1 사이에 최적 조건이 존재하며, F/Sn이 1 이상에서는 막내 자유전자의 농도를 증가시키기 위한 fluorine과 oxygen의 치환반응이 포화상태에 이르기 때문에 전도도에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다. E. Shanthi[12] 등은 용액내 F/Sn 비가 0.65일 때 최적 조건을 얻었는데, 이는 본 실험의 결과와도 잘 일치하고 있다.

Fig. 9는 DBDA를 출발 물질로 하였을 경우 F/Sn비가 1일 때 기판의 온도변화에 따른 전기적 특성을 나타낸 것이다. 증착온도가 420°C에서 480°C로 높아짐에 따라 비저항값은 $4.55 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하였으며, 전자농도와 mobility는 모두 증가하였다. 일반적으로 undoped SnO_2 막은 상기 온도범위에서 기판의 온도가 높아짐에 따라 oxygen vacancy의 농도가 감소되기 때문에 비저항이 증가되지만, SnO_2 (:F) 막 또는 SnO_2 (:Sb)막의 경우 온도 상승으로 인하여 fluorine과 antimony의 치환반응이 더 큰 효과로 작용하고, grain boundary의 수가

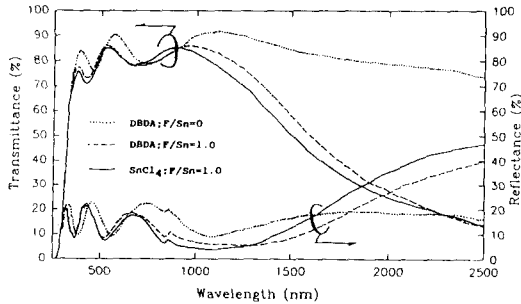


Fig. 10. Spectral dependance of transmittance and reflectance of SnO₂(:F) films on F/Sn ratio in spray solution.

감소되기 때문에 비저항이 다시 감소되는 것으로 추정된다[13].

3.3. 광학적 특성

Fig. 10은 DBDA를 출발물질로 하였을 때 용액내 F/Sn 비가 0일 때와 1일 때 증착된 기판의 광학적 투과율 및 반사율을 나타낸 것이다. 막 두께를 측정한 결과 F/Sn=1의 용액을 사용한 경우 약 2,000Å, F/Sn=0인 용액을 사용한 경우가 1,800Å이었다. Colorimeter에 의한 가시광선 투과율 값은 F/Sn=1인 경우 84%이고, 0인 경우 87%로 나타났다. 용액내 F/Sn 비가 0~0.4 범위에서는 87~89.5%이지만, 1인 경우에서는 84~85.5%로 감소하는 경향을 나타내고 또한 SnCl₄·5H₂O의 경우에는 83%로 더욱 낮게 나타나고 있다.

E. Shanthi[12]등의 실험에 의하면 SnCl₄를 출발물질로 한 경우 F/Sn의 용액내의 농도가 0.8 이상일 때에도 투과율의 감소현상이 일어났다고 보고하였는데, DBDA의 경우에도 이와 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 전기전도도와 광투과율 특성을 고려할 때 용액내 F/Sn 농도비는 0.6~1 정도가 적당하

며, F/Sn이 1 이상의 농도에서는 가시광선 투과율이 저하되는 반면 이보다 낮은 농도에서는 전기전도도 특성이 떨어지는 것을 알 수 있다. Dopant 증가에 따른 반사율의 변화는 주로 적외선 영역에서 나타나며, 파장이 2.5 μm일 때 F/Sn의 비가 1인 경우 약 40%이지만, 0인 경우 20% 정도로 나타났다. 이와 같이 F/Sn의 비에 따라 적외선 반사율이 저하되는 이유는 앞서 설명한 막내의 자유전자 농도의 증가에 따른 것으로 판단된다 [14].

3.4. 구조적 특성

Fig. 11은 DBDA를 출발물질로 하여 용액

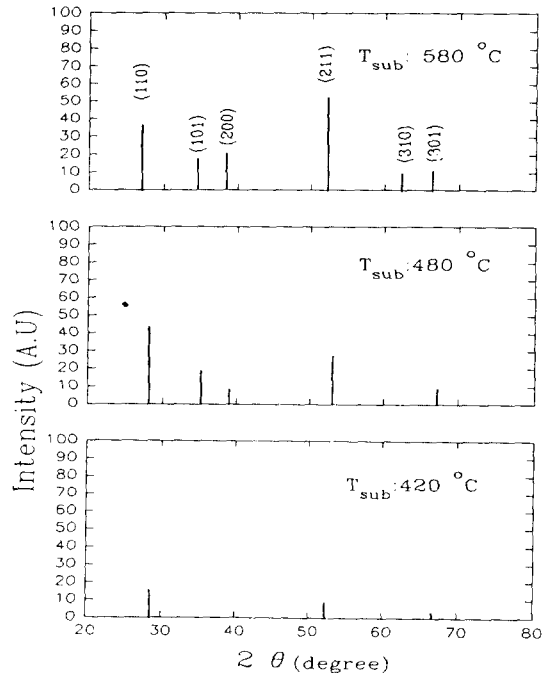


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of SnO₂(:F) films deposited at different substrate temperatures ; (a) 580°C, (b) 480°C and (c) 420°C.

내 F/Sn비, 분무량, spray 횟수 등의 실험조건은 동일하고 기판의 온도만을 420°C, 480°C, 580°C로 변화시켰을 때의 증착된 SnO₂(:F) 막의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 온도에서 다결정질의 Tetragonal Rutile 구조를 보이고 있으며, 이것을 SnO₂ Cassitite의 결과와 비교하면 (110), (211), (200), (202) 등의 위치에서 주요 peak가 감지되고 있다. 기판의 온도가 비교적 낮을 때에는 코팅표면에 흡착된 원자들이 표면확산에 의해 stepped site나 kinked site로 이동하여 비교적 low index면이 우선적으로 성장한다고 알려져 있는데[15], SnO₂ 막의 경우에는 일반적으로 350°C ~ 400°C 정도까지는 (200)면이나 (110)면이 우선방위(preferred orientation)로 성장하게 된다[16].

본 실험의 제막시 기판의 온도는 420°C 이상으로서 모두 (211)면과 (110)면이 우선방위로 나타났다. 특이한 점은 기판의 온도가 높아짐에 따라서 (200)면과 (101)면 등의 low-index면이 비교적 선명하게 나타났는데, 이는 본 실험에서 연속식 spray법으로 제막되지 않고 가열된 유리기판의 잠열을 이용하여 제막되었기 때문에 spray도중 기판의 온도가 저하되었기 때문인 것으로 추정된다. 또한 증착온도가 상승됨에 따라서 회절 peak의 sharpness와 intensity가 증가하였는데, 이는 기판의 온도가 상승함에 따라 SnO₂(:F) 박막의 결정성이 증가하기 때문이다.

3.5. 증착층 표면의 조직 관찰

주사전자현미경(SEM)에 의해 관찰된 표면 조직의 미세구조로부터 SnO₂(:F) 결정립의 크기 및 형태를 관찰하였다. Fig. 12는 용액 내 F/Sn = 1인 경우 증착막의 두께에 따른 표면 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. 증

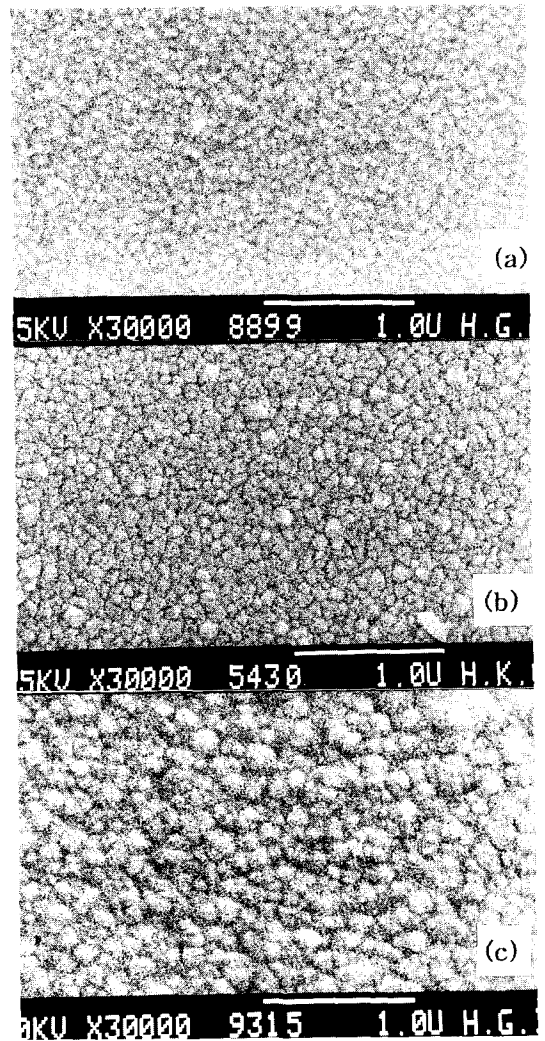


Fig. 12. SEM micrographs of SnO₂(:F) films as a function of film thickness ; (a) 1600 Å, (b) 2400 Å and (c) 4800 Å.

착시간이 길어지면 증착막의 두께가 두꺼워지고 결정립의 크기도 증대되었다.

이와 같은 사실을 전기적 성질과 연관시켜 비교해 보면 증착막의 두께가 1,600 Å일 때 전자의 mobility는 12 cm²/V·sec, 결정립의 지름은 약 800 Å 정도이지만 증착막의 두께가 4,800 Å로 증가하면 전자의 mobility가 22.

7 cm²/V·sec로 증가하고 결정립의 지름도 약 1,500 Å으로 증가하는 것을 알 수 있다. 본 실험의 경우에서 전자의 mobility 변화는 F/Sn비의 변화에 따른 영향이라기보다는 주로 결정립 계면에 의한 산란현상(grain boundary scattering)에 기인한 것이다[5,17]. 즉, 결정립의 크기가 커질수록 결정립 계면에서 산란이 일어나기 위한 potential 장벽은 감소되고 전자의 이동도는 증가되는 것이다.

4. 결 론

초음파분무법에 의해 증착된 SnO₂(:F)막의 전기전도도는 출발물질에 관계없이 용액 내 F/Sn비가 0.6일 때까지 급격히 증가하지만 그 이상에서는 완만하게 증가하였다. 480 °C의 증착온도에서 SnCl₄·5H₂O를 출발물질로 사용한 경우 용액중의 F/Sn 농도비가 0.6일 때까지 비저항은 $6.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로서 DBDA를 출발물질로 하여 증착시킨 막에 비해 1/2정도 작게 나타났는데, 이는 SnO₂(:F)막중에서 Cl이 또 다른 n형 dopant로 작용하고 증착속도의 차이에 따라 doping 효율이 높아져서 자유전자농도가 증가하였기 때문이다. 두 경우 Hall 측정에 따른 전자농도는 각각 $2.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 와 $5.12 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 였다.

광투과율은 용액중의 F/Sn 비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였는데 DBDA를 출발물질로 한 경우 F/Sn = 1이고 두께가 2000 Å일 때 84% ~ 85.5%이었으며, SnCl₄·5H₂O가 출발물질인 경우에는 동일한 조건하에서 83%로 다소 낮게 나타났다.

XRD분석에 따라 SnO(₂):F)박막은 (211)면이 우선배향면이며, 결정도는 기판온도에 큰 영향을 받았다. SEM 관찰결과 결정도는 결정립의 크기와 비례관계를 가지며, 결정립

의 크기는 전기적 특성중 전자의 mobility에도 비례하는 특성을 보였다.

후 기

이 논문은 상공자원부 주관 대체에너지 기술개발사업 수행결과의 일부임.

참 고 문 헌

- [1] J.L. Vossen, Thin Solid Films 9 (1977) 1.
- [2] Z.M. Jarzebski, Phys. Stat. Sol. (a) 71 (1982) 13.
- [3] S. Tabata, New Glass 3(3) (1989) 25.
- [4] N. Fukuda, Y. Fukushima, T. Imura and A. Hiraki, J. Non-cryst. Solid, 59 & 60 (1983) 525.
- [5] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee and K. L. Chopra, J. Appl. Phys. 51 (1980) 6243.
- [6] G. Blandenet, M. Court and Y. Lagade, Thin Solid Films 77 (1981) 81.
- [7] 이정훈외, 비정질 Si 태양전지 기판용 투명전도막 개발에 관한 연구(I), 902B102-305FP, 동력자원부, 1991.
- [8] R.L. Peskin and R.J. Raco, J. Acoustical Soc. Am., 35(9) (1963) 1378.
- [9] J.S. Maudes and T. Rodriguez, Thin Solid Films 69 (1980) 183.
- [10] K. Adachi and M. Mizuhashi, Proc. 10th Int'l Conf. on CVD, (1987) 999-1007.
- [11] T. Maranoi and M. Furukoshi, Thin Solid Films 48 (1978) 309.
- [12] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee and K. L. Chopra, J. Appl. Phys. 53 (1982)

- 1615.
- [13] R. Pommier, C. Gril and J. Maruchi, *Thin Solid Films* 77 (1981) 91.
- [14] V.K. Miloslavskii and S.P. Lyashenko, *Optical Spectroscopy* 80 (1960) 455.
- [15] K.B. Sundaram and G.K. Bhagavat, *Thin Solid Films* 78 (1981) 35.
- [16] C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe and V.G. Bhide, *Solar Energy Materials* 17 (1988) 99.
- [17] M. Kojima, H. Kato and A. Imai, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 1902.