

초음파분무열분해에 의한 투명전도성 산화주석막의 제조

김 상 길 · 윤 천 호

명지대학교 화학과

(1997년 10월 20일 접수, 1997년 12월 29일 채택)

Preparation of Transparent and Conducting Tin Oxide Films by the Ultrasonic Spray Pyrolysis

Sang-Kil Kim and Cheonho Yoon

Department of Chemistry, Myongji University, Kyonggi-do 449-728, Korea

(Received October 20, 1997, Accepted December 29, 1997)

요 약 : 초음파분무 열분해에 의하여 유리 기판 위에 투명전도성 산화주석막을 증착하였다. 증착변수가 산화주석막의 전기저항, 광투과도, 결정구조 및 두께에 미치는 영향을 조사하였다. 증착시간과 열화주석(IV)의 농도가 증가함에 따라, 증착된 산화주석막의 전기저항과 가시선 및 근적외선 영역에서의 광투과도가 감소함을 보여주었다. 공기중에서 열처리온도가 증가하면, 증착된 산화주석막은 전기저항과 광투과도가 증가함을 나타냈다. 본 연구결과는 초음파분무열분해가 단일과정으로서 양질의 투명전도막을 효율적으로 제조할 수 있는 유망한 증착기술임을 암시한다.

Abstract : The transparent conducting tin oxide films were deposited on glass substrates by the ultrasonic spray pyrolysis. Examined were effects of deposition parameters on the electrical resistance, optical transmittance, crystal structure, and thickness of tin oxide films. As both the deposition time and concentration of tin(IV) chloride increase, the deposited tin oxide films exhibited the decrease of electrical resistance and optical transmittance in the visible and near infrared region. With increasing heat-treatment temperature in air, the deposited tin oxide films showed the enhanced electrical resistance and optical transmittance. This study suggests that the ultrasonic spray pyrolysis may be a promising deposition technique effectively to prepare transparent conducting films of good quality in a single step.

1. 서 론

투명전도성 무기 박막은 가시선 및 근적외선 영역에서 높은 투과도나 적외선 영역에서 높은 반사도의 광학적 특성과 반도체의 전기적 성질을 동시에 지니고 있다. 이들 성질은 오래 전부터 태양 전지, 열거울, 광열변환을 위한 반사흡수장치, 광전자장치, 박막저항, 기체감지기, 마모방지막 등에 광범위하게 응용되고 있다. 투명전도성 박막의 특성은 증착조건, 불순물의 혼입, 열처리과정 등에 강하게 의존하며, 더욱이 박막의 복잡한 구조와 상태로 인하여 근본적인 반응메카니즘이나 물리화학적 성질들을 이해하는데 어려움이 있어 왔다[1-3]. 고유의 화학양론성 물질은 가시선 영역에서 높은 광투과도와 높은 전기전도도를 동시에 만족시키지 못한다. 일반적으로 투명전도막을 제조하는 유일한 방법은 비화학양론성을 유발하거나 적절한 불순물의 혼입에 의하여 $\sim 3\text{eV}$ 이상의 넓은 띠틈을 지닌 산화물에 전자축퇴를 생성하는 것이다. 순수한 아연, 카드뮴 및 주석의 산화물과 알루미늄, 인듐, 인, 비소, 안티몬, 붓소, 염소 등의 불순물을 포함한 산화물을 다양한 방법으로 증착하여 투명전도성 박막을 제조할 수 있다. 이들 가운데 산화주석은 넓은 띠틈을 갖는 n-형의 반도체로서 결정구조와 전기적·광학적 성질이 매우 특이한 물질이다. 산화주석계 박막은 투명전도성 물질 중에서 높은 화학적 안정성, 낮은 전기저항 및 높은 광투과도는 물론 생산성과 경제성이 뛰어나므로 최근 $\alpha\text{-Si}$ 태양전지 기판으로 사용될 대면적 고품위 투명전도막의 개발과 관련하여 관심이 고조되고 있다.

산화주석은 $\text{D4h}^{14} [\text{P4}_2/\text{mmm}]$ 공간군의 정방정계의 금홍석(tetragonal

rutile) 구조로 결정화한다. 단위격자는 2개의 주석과 4개의 산소가 결합한 6개의 원자로 구성되며, 각각의 주석은 팔면체의 모서리에 위치한 산소의 중심에 존재하고, 모든 산소는 정삼각형의 모서리에 위치한 3개의 주석에 의해 둘러싸여 있다[4, 5]. 격자상수는 $a = b = 4.737\text{\AA}$, $c = 3.185\text{\AA}$, $c/a = 0.673$ 이고, O^{2-} 과 Sn^{4+} 의 이온반경은 각각 1.40\AA 과 0.71\AA 이다. 산화주석의 전기적·광학적 특성은 화학양론적 조성으로부터의 편차와 결정격자로 혼입한 외부원자의 성질과 농도에 주로 의존한다.

투명전도성 박막의 광학적·전기적 성질은 오랜 연구를 거쳐 개선되어 왔으며 박막의 종류와 제조방법이 상당히 다양하다. 이들 중에서 분무열분해(spray pyrolysis)는 박막의 구성성분을 포함하는 전구물질 용액을 가열된 기판 위에 분무하여 분해시킴으로써 박막을 제조하려는 증착기술이다[6]. Jarzebski와 Marton[7]은 석영 기판 위에 SnCl_4 을 가수분해하여 높은 전기전도성 박막을 얻고 광학적 투과도와 반사도를 측정했다. 박막의 전도전자 농도는 $10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 으로 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ 에서 기본흡수가 일어나고, 대부분의 가시선 영역에서 높은 투과도를 보였으며, 근적외선 영역에서 투과도는 점차적으로 감소하는 반면에 반사도는 증가하기 시작했다. 기본흡수간격은 $\sim 3\text{eV}$ 이고 근적외선 영역에서 운반자의 플라즈마 주파수가 관찰되었다. 그들은 투명전도막에서 운반자는 이온 유발된 불순물에 의해 산란되는 것을 밝혔다. Miloslabski[8]는 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 로 가열된 유리 기판 위에 SnCl_4 알코올 용액을 분사함으로써 열분해하여 산화주석막을 제조하고 이들의 전기전도도 ($\sigma = 10^2 \sim 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)와 광학적 특성을 연구했다. 전도전자 농도는 $10^{18} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 이고 굴절률은 $0.59 \mu\text{m}$ 에서 1.98이었다.

산업적 응용에서 볼 때 분무열분해는 제조장치가 간단하며 대면적의 증착이 가능하다. 이유택분무구(two fluid nozzle) 대신에 초음파 분무기를 도입하여 기존의 분무열분해 기술을 개량한 초음파 분무열분해는 다른 증착방법과 비교하여 여러 장점을 보여준다. 즉 분무된 액적은 매우 미세하여 증착공정에서 기체처럼 행동하므로 출발물질의 가열할 필요가 없으며, 분무된 액적이 기관 부근으로 이동될 때까지는 분해반응이 일어나지 않는다. 또한 용액의 조성을 조절함으로써 원하는 구조의 혼성화합물을 증착할 수 있고, 증착공정이 간단하므로 기관의 크기나 모양에 제한을 받지 않으며, 유기 금속화합물을 사용하면 300~500°C 정도의 온화한 반응조건에서 증착이 일어나므로 다양한 성질의 기관을 사용할 수 있다. 이러한 이유로 초음파분무열분해는 고온초전도체 등 박막의 제조에 도입되어 활발히 연구되고 있다[9]. 최근 들어 초음파분무열분해에 의하여 투명전도성 산화주석막이 제조되었다[10, 11]. 본 연구에서 초음파분무열분해 장치를 제작하여 유리 기관 위에 투명전도성 산화주석막을 제조하였다. 전구물질의 농도와 열처리온도가 산화주석막의 투명전도성과 결정구조에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

유리 기관 위에 투명전도성 산화주석막을 증착하기 위하여 초음파분무열분해 장치를 다음과 같이 제작하였다. 이 장치는 초음파 분무기, 열분해 가열기 및 배출기로 구성되어 있다. 전구물질 용액이 담긴 용기(1.5" 외경의 스테인레스 강관)의 하단에 진동수가 ~1.6 MHz인 가습기용 초음파 진동자(금성전자, 2H90059)를 부착하고 이를 전원공급기에 연결하였다. 진동자에서 발생한 초음파에 의해 전구물질 용액이 미세한 입자로 분무되었다. 초음파 분무기에서 생성된 미세한 입자는 산소(동진무역중합가스, 99.9%) 기체에 실려 분무 분출구(1/4" 외경의 스테인레스 강관)를 통하여 가열된 유리 기관 위로 이동되었다. 분출구 끝과 유리 기관 사이의 거리는 4 cm로 고정하고, 기관 주변에서 일어나는 대류의 영향을 최소화하기 위해 분무구의 끝 부분과 가열기의 상판 사이에 유리 깔때기를 연결하였다. K형의 열전쌍 접점을 유리 기관 위에 접촉시켜 온도조절기(Omega Engineering, CN3001)로 기관의 온도를 제어하였다. 배출기는 열분해 가열기로부터 미반응물과 부생성물 기체를 제거하였다.

초음파분무열분해에 의하여 다음과 같이 유리 기관 위에 투명전도성 산화주석막을 제조하였다. 기관으로 현미경용 슬라이드 유리(Corning, 7740 파이렉스)를 사용하였다. 이를 10% NaOH과 10% HCl에서 10분과 5분간 초음파 세척기에서 각각 식각하고 에탄올과 아세톤으로 세척하였다. 높은 전기전도도의 산화주석막을 얻기 위하여 주석의 완전한 산화를 피하는 것이 필수적이며, 알코올과 같은 적절한 환원제를 전구물질에 첨가하여 이러한 목적을 달성할 수 있다. 환원제의 종류와 양이 산화주석막이 환원되는 정도, 즉 음이온 빈자리의 농도를 결정한다. 산화주석막을 제조하기 위하여 사용한 시약은 SnCl₄·5H₂O(Kanto Chemicals, 98%)이며 이 분말을 에탄올 20 mL에 용해하여 0.17~1.36 M SnCl₄을 준비하였다. 초음파 분무기에서 발생하는 미세한 액적을 산소로 불어넣어 300°C로 가열된 유리 기관 위에 분무하였다. 박막형성이 산소의 유속에 의해 크게 영향을 받았으며, 모든 증착은 적절한 산소의 유속으로서 1 L min⁻¹에서 진행되었다. 여러 SnCl₄의 농도에서 1, 2, 5, 10 및 20분 동안 각각 증착하였다. 제조된 산화주석막의 광투과도, 전기저항 및 결정구조를 측정했다. 산화주석막이 증착된 유리 기관을 가열로에 옮긴 후 공기 중 300, 400, 500 및 600 °C에서 각각 30분씩 열처리하였다. 각 열처리 후에 유리 기관을 실온으로 냉각한 다음 산화주석막의 광투과도, 전기저항 및 결정구조를 반복하여 측

정했다.

전구물질의 농도, 증착시간, 열처리온도의 변화에 따른 산화주석막의 특성분석을 위하여 이단자법, UV-VIS-NIR 분광법, X-선회절법 등을 사용했다. 두 단자 사이의 간격을 1 cm로 유지하여 디지털 멀티미터(Keithley, 192 Programmable DMM)로 박막의 저항을 측정했다. 190~3000 nm 범위에서 박막의 광학적 투과도와 반사도를 측정하기 위하여 UV-VIS-NIR 분광기(Shimadzu, UV-3100)를 사용하였다. 공기에서 바탕선을 보정한 후, 시료부에 박막을 놓고 박막의 투과도를 측정했다. Specular reflectance 장치를 UV-VIS-NIR 분광기에 부착하여 박막의 반사도를 조사하였다. 시료부와 기준부에 반사경을 각각 놓고 바탕선을 보정한 후, 시료부와 기준부에 박막과 반사경을 각각 놓아 반사도를 측정했다. 2.0의 슬릿 넓이에서 느린 주사속도로 모든 산화주석막의 광학적 투과도와 반사도를 측정했다. 박막의 결정구조와 분포를 조사하기 위하여 X-선회절기(Philips, PW 1825/00)로 20~70° 범위를 주사하였다.

3. 결과 및 고찰

초음파 분무기에서 생성된 액적의 크기와 분포는 박막의 전기전도도 및 광투과도는 물론 두께의 균일성에 영향을 준다. 진한 용액을 낮은 온도의 기관에 분무하면 액적이 기관에 충돌하여 용매와 용질의 증발과 분해반응이 동시에 일어나게 된다. 기관의 온도가 증가하고 전구물질의 농도와 액적의 직경이 감소함에 따라 액적이 기관에 접촉되기 전에 용매가 증발하면서 용질도 증발되어 기관 표면에서 불균일반응이 일어나게 된다. 후자의 경우 분무열분해 공정은 일반적인 화학증착과 유사하게 되어 조직이 균일하고 접착력이 강한 박막이 생성되는 것으로 알려져 있다. 분무열분해에서 액적의 크기가 박막의 균일성과 재현성을 결정하는 중요한 파라미터이므로 크기가 작고 균일한 액적의 생성이 요구된다. 기압식 분무와 비교하여 초음파 분무는 액적의 크기를 재현성 있게 제어할 수 있으며 액적 크기의 분포가 상당히 좁다. 진동수가 f 인 초음파 진동자로 전구물질 용액을 분무하면 생성되는 액적의 평균직경 d 는 다음의 식으로 주어진다.

$$d = (\pi \sigma / 4\rho f^2)^{1/3}$$

여기서 σ 는 용액의 표면장력, ρ 는 용액의 밀도이다. 본 실험에 사용된 용매는 에탄올($\sigma = 21.97 \text{ mN m}^{-1}$, $d = 0.7873 \text{ g mL}^{-1}$)이며, 초음파 진동자의 진동수가 1.6 MHz이므로 생성된 액적의 평균직경은 2.0 μm 이다. 이는 농도가 충분히 묽어서 용액의 표면장력이나 밀도가 전구물질에 의하여 거의 변하지 않는다고 가정하여 계산한 결과이다. 적당한 차단 보조물을 이용하여 큰 액적을 재순환시킴으로써 액적의 크기를 보다 미세하고 균일하게 분무시키는 것이 바람직하다.

초음파분무열분해에서 고려해야 할 중요한 증착특성은 박막의 물성과 조직, 증착속도, 두께의 균일성, 결정의 구조와 분포 등이다[12, 13]. 이러한 특성은 증착변수인 전구물질의 성질과 농도, 불순물의 종류와 조성, 액적의 크기와 분포, 운반기체의 유속, 분출구의 크기와 기관까지의 거리, 기관의 온도와 성질, 증착시간, 열처리온도 등과 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 증착변수가 제조된 박막의 물리화학적 특성에 미치는 영향을 규명하고, 나아가 반응변수를 제어하여 광학적 투과도와 전기적 전도도를 최적화 하는데 이 연구의 초점을 맞추었다. 기관온도의 변화에 따라 박막의 상구조는 낮은 온도일 때 비정질막을, 높은 온도일 때 다결정막을 형성한다. 이 때 기관의 온도를 증가시키면 입자의 크기는 증가하나 우선방위효과(preferred orientation effect)가 감소되는 경향이 있다. 매우

높은 온도일 때 박막의 전기전도도가 오히려 감소하는데 이는 기판에 존재하는 알칼리 이온 불순물의 확산과 화학양론적 산화물의 증가에 기인한다. 산화주석막의 제조에 적절한 기판온도는 전구물질에 따라 다르지만 300~500°C이다[12]. 모든 실험에서 전구물질의 성질, 액적의 크기와 분포, 운반기체의 유속, 분출구의 크기와 기판까지의 거리, 기판의 온도와 성질이 고정되었다. 초음파분무열분해에서 증착조건 및 열처리온도가 산화주석막의 증착속도, 전기저항, 광학적 투과도와 반사도 및 결정구조 등에 미치는 영향을 조사하였다.

3.1. 증착조건의 영향

표면반응이 증착을 지배하는 반응영역에서 증착이 진행됨에 따라 박막의 증착속도는 물론 비저항도 변화하므로 증착시간에 따른 박막의 전기저항은 직선적으로 감소하지 않는다. Fig. 1은 증착시간에 따른 산화주석막 저항의 변화를 보여준다. 박막은 0.17~1.36 M의 SnCl₄ 농도로 300°C에서 증착되었다. 전반적으로 모든 염화주석(IV)의 농도에서 증착이 진행됨에 따라 저항이 감소한다. 염화주석(IV)의 농도가 0.34~1.36 M에서 증착된 박막은 유사한 저항을 보이며, 0.17 M에서 증착된 박막보다 저항이 훨씬 낮다. 일반적으로 전도성 박막의 전기저항은 덩어리 상태와는 상이하며 박막의 총저항은 덩어리의 저항, 불순물에 의한 저항, 결합에 의한 저항, 표면과 입자경계 산란에 의한 저항들의 합으로 표현된다. 박막의 총저항은 박막이 전자의 평균자유행로보다 얇으면 표면 산란에 의해, 전자의 평균자유행로보다 두꺼우면 불순물과 결합에 의해, 높은 온도에서는 격자 산란에 의해 각각 지배된다. 전구물질의 농도가 낮은 경우 박막의 두께가 얇고 입자의 크기가 작아 불순물 의한 저항은 물론 표면과 입자경계 산란에 의한 저항이 크게 기여하는 것으로 알려져 있다[15].

증착시간에 따른 산화주석막 두께의 변화가 Fig. 2에 나타난다. 박막은 0.17 및 0.68 M의 SnCl₄ 농도로 300°C에서 증착되었고, 공기 중 600°C에서 30분간 열처리되었다. 0.17 M SnCl₄에서 증착속도는 증착시간에 따라 둔화되나, 0.68 M SnCl₄에서는 거의 일정하게 유지된다. Fig. 1과 2에서 염화주석(IV)의 농도가 0.17과 0.68 M인

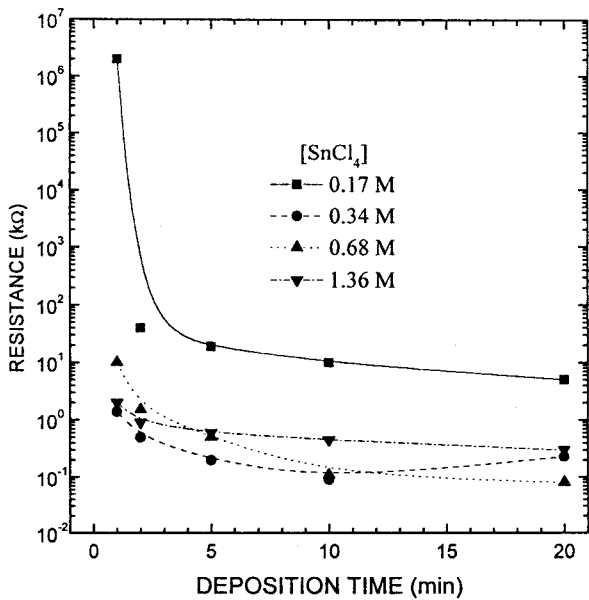


Fig. 1. Variation of resistance with deposition time for tin oxide films deposited at 300°C in the indicated SnCl₄ concentrations.

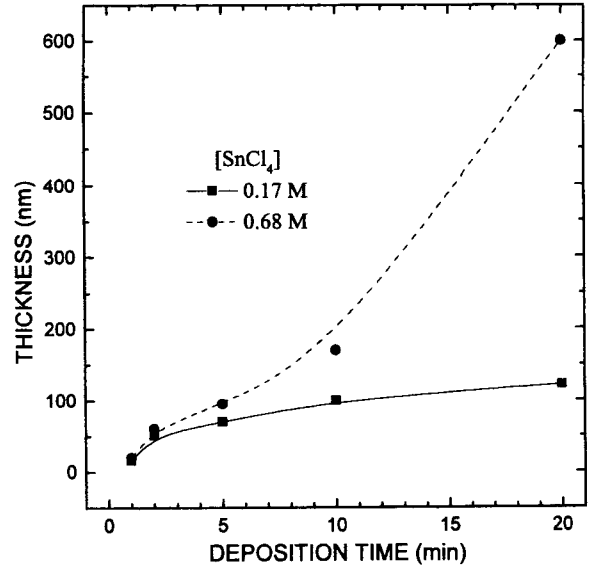


Fig. 2. Variation of thickness with deposition time for tin oxide films deposited at 300°C in the indicated SnCl₄ concentrations. The films were heat-treated in air at 600°C for 30 min.

경우를 비교하면 염화주석(IV)의 농도가 진하면 증착시간이 증가함에 따라 산화주석막의 두께와 저항이 급격히 변화하나 저항이 두께에 직선적으로 반비례하여 변화하지는 않는다. 따라서 Fig. 1에서 관찰된 전기저항은 산화주석막의 두께는 물론 격자결합과 불순물 농도의 변화에 기인하는 것으로 여겨진다. 순수한 산화주석막의 전기전도도는 화학양론적으로 불완전한 산화에 의한 산소 격자결합과 불순물의 혼입에 기인하며 이 결합구조가 전자주계로 작용하고 있다. 비화학양론적인 산화주석막은 Sn⁴⁺_{1-x}Sn²⁺_xO²⁻_{2-x}로 표현되는데 전도를 위한 2x 몰의 전자를 기여할 수 있는 x 몰의 산소 격자결합을 포함하고 있다. SnCl₄로부터 제조된 산화주석막은 SnO₂ 격자 내에 또는 치환된 형태로 염소원자가 존재하여 산화주석막의 전기전도도가 향상된다고 알려져 있다[14]. 염화주석(IV)의 농도가 높을 때 산소격자결합의 농도가 증가함은 물론 전구물질인 SnCl₄의 염소가 증착과정 중에 산화주석 결정격자에 Cl⁻로 유입되어 저항이 감소되는 것으로 해석된다. 본 실험에서 염화주석(IV)의 농도가 0.34~0.68 M일 때 비저항이 작은 산화주석막을 얻었다.

300°C에서 1분간 증착된 산화주석막에 대한 X-선회절 스펙트럼은 0.17~1.36 M SnCl₄에서 결정성을 거의 나타내지 않았다. 이는 생성된 핵심이 결정으로 성장하기에 증착시간이 너무 짧기 때문인 것으로 여겨진다. Fig. 3은 산화주석막의 X-선회절 스펙트럼을 보여준다. 박막은 여러 SnCl₄ 농도로 300°C에서 10분간 증착되었다. 산화주석의 X-선회절 스펙트럼이 참고로 위에 나타나는데 산화주석막과는 대조적으로 10분간 증착된 박막은 모든 염화주석(IV)의 농도에서 결정성을 보인다. 염화주석(IV)의 농도가 0.17 M인 경우 (101)와 (211) 결정면이 주로 나타나나, 0.34~1.36 M에서 전반적으로 결정성이 증가하고 (110), (200), (301) 등의 결정면도 두드러진다. Fig. 1에서 관찰된 전기저항은 산화주석막의 두께 및 격자결합과 불순물 농도의 변화와 더불어 결정구조의 변화에 의한 것으로 사료된다(Fig. 2, 3).

염화주석(IV)의 농도가 0.17~1.36 M이고 300°C에서 1분간 증착된 산화주석막은 가시선 및 근적외선 영역에서 ~80%의 투과도를 보여주었다. 2700 nm 근처에서 투과도가 급격히 감소하였는데 이

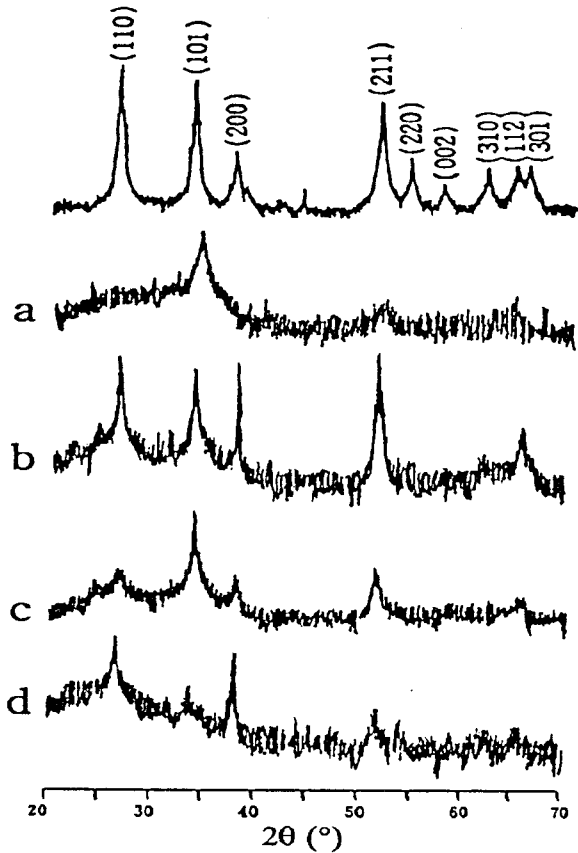


Fig. 3. X-ray diffraction spectra of tin oxide films deposited at 300°C for 10 min with SnCl₄ solutions of (a) 0.17 M, (b) 0.34 M, (c) 0.68 M, and (d) 1.36 M. The X-ray diffraction spectrum of SnO₂ is shown on top as a reference.

는 유리 기판 고유의 광학적 특성이다. 한편 300°C에서 10분간 증착된 산화주석막은 염화주석(IV)의 농도가 진할수록 가시선 영역에서는 투과도가 감소하며 근적외선 영역에서는 급격히 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 염화주석(IV)의 농도가 산화주석막 두께에 미치는 영향을 고려하면 산화주석막의 두께와 광투과도가 서로 밀접한 함수관계를 가진다는 것을 암시하고 있다. 그러나 X-선회절 연구에서 관찰된 산화주석막의 결정구조는 물론 형태의 영향도 충분히 고려되어야 할 것이다.

3.2. 열처리온도의 영향

증착후 진공 혹은 여러 기체 분위기에서 열처리하여 박막의 성질을 향상시킬 수 있다. 열처리에 따른 박막 성질의 변화는 주로 박막의 비정질 부분의 재결정화, 주석의 산화상태의 변화, 존재하는 결정의 방위변화, 입자경계에서 산소의 화학흡착 및 탈착 등에 기인한다. 증착된 산화주석막을 공기에서 열처리하여 전기저항, 광투과도 및 결정구조를 측정하였다. 소둔온도 대 산화주석막 저항의 변화가 Fig. 4에 나타난다. 박막은 여러 염화주석(IV)의 농도와 증착시간으로 300°C에서 증착되었다. 모든 박막은 공기에서 30분 동안 열처리되었다. 모든 증착조건에서 제조된 산화주석막의 저항은 소둔온도에 따라 증가한다. X-선회절 스펙트럼에서 피크의 강도와 넓이로부터 소둔온도가 증가할수록 이미 형성된 모든 결정면이 성장함을 알 수 있었다. 공기에서 열처리할 때 주석이 산소와 결합하여 산소 빈자리가 채워져 산화주석막의 저항이 증가했을 가능성이

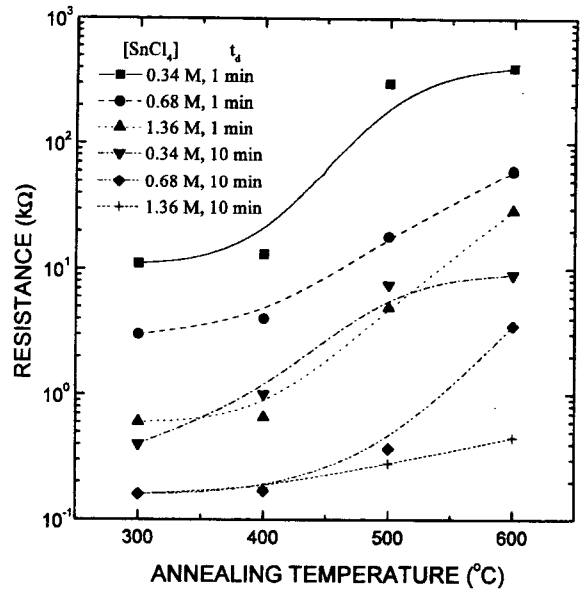


Fig. 4. Variation of resistance versus annealing temperature for tin oxide films deposited at 300°C under the indicated deposition conditions. All the films were heat-treated in air for 30 min.

가장 크다. 수소, 질소 등의 환원 분위기에서 열처리온도의 영향을 살펴보면 흥미로운 것이다. 한편 소둔온도가 증가함에 따라 관찰된 모든 파장범위에서 광학적 투과도가 증가하나 염화주석(IV)의 농도에 따라 가시선과 근적외선 영역에서 투과도의 양상이 다르다. 이는 염화주석(IV)의 농도에 따른 산화주석막의 두께는 물론 격자 결합 농도와 결정구조의 변화에 의한 것으로 사료된다.

3.3. 상업용 ITO와의 비교

본 연구에서 제조된 산화주석막의 특성을 상업용으로 널리 사용되는 주석 혼입된 산화인듐 (tin-doped indium oxide, ITO, 삼성코닝)과 비교하였다. Fig. 5~7은 상업용 주석 혼입된 산화인듐막과 증착된 산화주석막의 X-선회절 스펙트럼, 투과도 및 반사도를 각각 보여준다. 산화주석막은 여러 증착시간과 염화주석(IV) 농도로 300°C에서 증착되었다. 모든 산화주석막은 공기 중 600°C에서 30분 동안 열처리되었다. 상업용 ITO는 외관상 박막표면이 보다 균일해 보이지만, 측정위치에 따른 전기저항의 편차로부터 제조된 산화주석막의 균일성이 우수한 것으로 판단되며 전자현미경 등을 이용한 연구가 요구된다. 결정구조를 비교하여 보면 상업용 ITO는 거의 비결정질로 존재하며 1분간 증착된 산화주석막인 경우와 유사한 X-선회절 스펙트럼을 보여준다. 광투과도를 비교하면 상업용 ITO 보다 우수한 산화주석막을 제조하는 것이 가능하다. 특히 산화주석막은 근적외선 영역에서 투과도가 높은 경향을 보이는데 이에 대한 규명과 함께 산업적 응용에서 흥미롭다. 일반적으로 관찰되는 광학적 투과도의 감소는 흡수와 반사에 기인된다. Arfsten 등 [17]은 산화주석막의 경우 투과도의 감소가 대부분 반사에 기인한다고 보고하였다. 그러나 제조된 산화주석막의 경우 반사에 의한 영향이 비교적 경미하므로 근적외선 영역에서의 높은 투과도가 산화주석막의 반사도보다는 흡광도와 연관되어 있음을 알 수 있다(Fig. 6, 7).

4. 결 론

초음파분무열분해에서 중요하게 고려되어야 할 증착변수가 산화

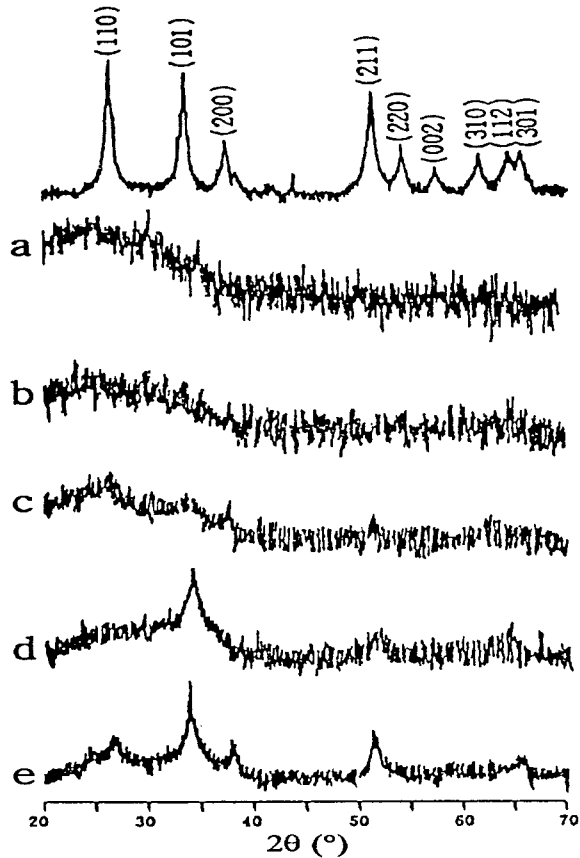


Fig. 5. X-ray diffraction spectra of (a) a commercial tin-doped indium oxide film and (b~e) deposited tin oxide films. The tin oxide films were deposited at 300°C : (b) for 1.0 min with 0.17 M SnCl₄; (c) 1.0 min, 0.68 M; (d) 10 min, 0.17 M; (e) 10 min, 0.68 M. All the tin oxide films were heat-treated in air at 600°C for 30 min. The X-ray diffraction spectrum of SnO₂ is shown on top as a reference.

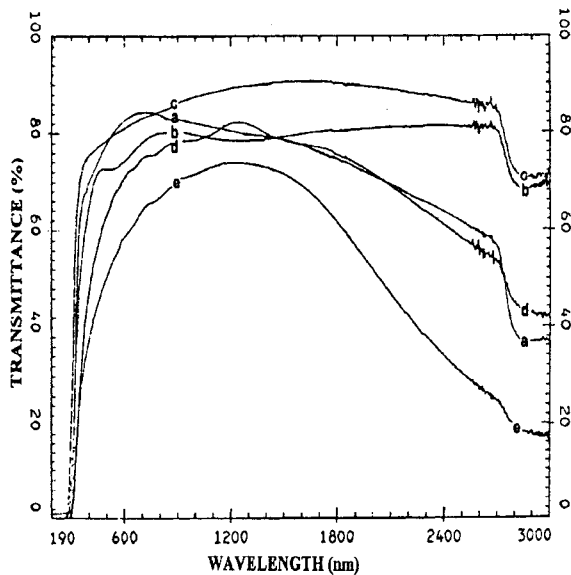


Fig. 6. Transmittance spectra of (a) a commercial tin-doped indium oxide film and (b~e) tin oxide films as in Fig. 5.

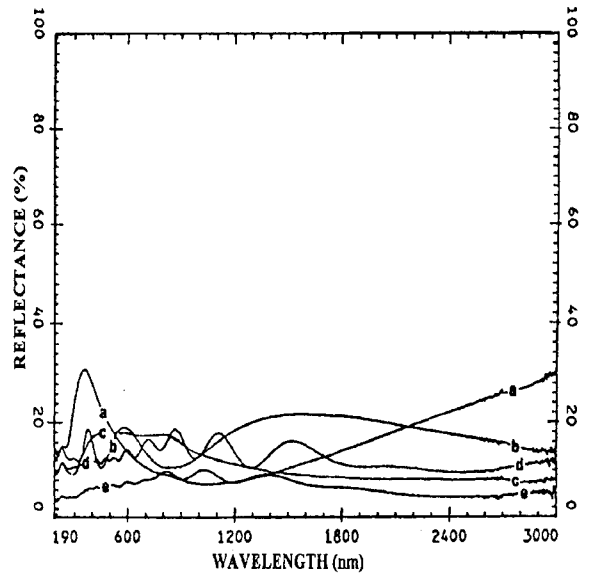


Fig. 7. Reflectance spectra of (a) a commercial tin-doped indium oxide film and (b~e) tin oxide films as in Fig. 5.

주석막의 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 궁극적으로 이러한 자료에 기초하여 초음파분무열분해의 반응변수를 제어하여 산화주석막의 물성을 설계하거나 향상시킬 수 있을 것이다. 본 연구는 초음파분무열분해는 단일과정으로 양질의 투명전도막을 효율적으로 제조하는 유망한 증착기술임을 암시한다. 투명전도막의 전기적·광학적 특성을 개선하기 위해서는 원자수준의 미시적 관점에서 보다 정교한 고체화학적 및 표면화학적 접근이 기대된다.

감 사

본 연구는 명지대학교 부설 자연과학연구소의 1997 교내연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 299(1976).
2. R. R. Kunz, M. Rothschild and D. J. Ehrlich, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1631(1989).
3. S. Samson and C. G. Fonstad, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4618 (1973).
4. Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 199(1976).
5. K. B. Sundaram and G. K. Bhagavat, *Thin Solid Films*, **78**, 35(1981).
6. V. Vasu and A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films*, **202**, 283 (1991).
7. Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 333(1976).
8. V. K. Miloslabski, *Opt. Spectr.*, **7**, 154(1959).
9. 김윤수, "화학적 방법에 의한 고온초전도체의 합성에 관한 연구", 특정연구개발사업 보고서, 과학기술처, 1989.
10. M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, L. I. Ryabova, J. P. Senateur, B. Chenevier and M. Labeau, *Mater. Sci. Eng.*,

- B41, 333(1996).
11. J.-M. Laurent, A. Smith, D. S. Smith, J.-P. Bonnetre and R. R. Clemente, *Thin Solid Films*, **292**, 145(1997).
 12. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1(1983).
 13. I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **60**, 123 (1986).
 14. A. F. Carroll and L. H. Slack, *J. Electrochem Soc.*, **123**, 1889(1976).
 15. 조현춘, "박막기술의 현황과 전자부품에의 응용", 산업기술정보원 조사보고서 57호, 1991.
 16. Powder Diffraction File, Sets 21-22, ed. F. McClune, JCPDS International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania(1980).
 17. N. J. Arfsten, R. Karfmann and H. Dislich, in *Ultrastructural Processing of Ceramics, Glasses and Composite*, eds. L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York(1984).