

## Fabrication of Sb-doped SnO<sub>2</sub> transparent conducting films by sol-gel dip coating and their characteristics

Tae-Young Lim<sup>\*,\*\*,\*†</sup> and Keun-Ho Auh<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 23, 2003)

(Accepted August 25, 2003)

**Abstract** The transparent conducting thin film of ATO (antimony-doped tin oxide) was successfully fabricated on SiO<sub>2</sub>/glass substrate by a sol-gel dip coating method. The crystalline phase of the ATO thin film was identified as SnO<sub>2</sub> major phase and the film thickness was about 100 nm/layer at the withdrawal speed of 50 mm/minute. Optical transmittance and electrical resistivity of the 400 nm-thick ATO thin film which was annealed under nitrogen atmosphere were 84% and  $5.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , respectively. It was found that the SiO<sub>2</sub> layer inhibited Na ion diffusion and the formation of impurities like Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> or SnO while increasing Sb ion concentration and higher ratio of Sb<sup>5+</sup>/Sb<sup>3+</sup> in the film. Annealing at nitrogen atmosphere leads to the reduction of Sn<sup>4+</sup> as well as Sb<sup>5+</sup>, resulting in decrease of the electrical resistivity of the film.

**Key words** Transparent conducting thin film, Sol-gel, Dip coating, Sb-doped SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> barrier, N<sub>2</sub> annealing

## 솔-젤 Dip Coating에 의한 Sb-doped SnO<sub>2</sub> 투명전도막의 제조 및 특성

임태영<sup>\*,\*\*,\*†</sup>, 오근호<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>요업기술원 유리 디스플레이팀, 서울, 153-801

<sup>\*\*</sup>한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

(2003년 7월 23일 접수)

(2003년 8월 25일 심사완료)

**초 록** ATO(antimony-doped tin oxide) 투명전도막을 sol-gel dip coating 방법에 의해 SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 성공적으로 제조하였다. ATO막의 결정상은 SnO<sub>2</sub>상임을 확인하였고, 막의 두께는 withdrawal speed를 50 mm/minute로 코팅시 약 100 nm/layer였다. SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 코팅한 400 nm 두께의 ATO 박막을 질소분위기에서 annealing한 후, 측정된 광 투과율과 전기 저항치는 각각 84%와  $5.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 였다. 이러한 특성은 SiO<sub>2</sub>막이 Na 이온의 확산을 제어하여 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> 및 SnO와 같은 불순물의 형성을 억제하고, 막 내부의 Sb의 농도와 Sb<sup>3+</sup>에 대한 Sb<sup>5+</sup>의 비를 증가시키는데 기여했기 때문으로 확인되었다. 또한, N<sub>2</sub> annealing은 Sb<sup>5+</sup>뿐만 아니라 Sn<sup>4+</sup>를 환원시킴으로써 전기전도도를 향상시킴을 확인하였다.

### 1. 서 론

투명전도막의 제조는 평판 디스플레이(FPD, Flat Panel Display)의 제조에 있어서 매우 중요한 기술로서, liquid crystal display(LCD), plasma display panel(PDP), electroluminescence display(EL)와 같은 디스플레이분야에서 많은 주목을 받고 있고, 또한 solar cell, infrared-reflection window glass, anti-reflection coating, anti-frost coating, antenna 등 다양한 분야에도 응용된다[1-4]. 이러한 투명

전도막 재료 중의 하나로서 SnO<sub>2</sub>는 매우 우수한 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 주로 rf-magnetron sputtering, spray pyrolysis coating, chemical vapor deposition(CVD) 및 sol-gel 등과 같은 다양한 제조방법으로 폭넓게 연구되고 있다. 이전에 발표된 보고에 의하면, SnO<sub>2</sub>의 전기저항 값은 약  $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  범위에 있고[3, 4], SnO<sub>2</sub>막은 textured microstructure와 우수한 화학적 내구성으로 solar cell의 성능향상을 위해서도 많은 연구가 진행되어 왔다. 한편, sol-gel 방법은 sputtering 혹은 CVD 방법에 비해 전기적 및 광학적 특성이 다소 떨어지지만 제조하기에 매우 간편하고 경제적인 방법으로 알려져 있고, Chatelon 등은 sol-gel 방법으로 Sb-doped SnO<sub>2</sub> 박막을 제조한 결과, 전기저항이 약

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2426

Fax: +82-2-3282-2430

E-mail: tylim@kicet.re.kr

$4.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 인 양질의 막을 형성하였다고 보고하고 있다[5, 6]. 또한, 가시광선 투과율이 높은 상태에서 낮은 전기저항을 가질수록 투명전도막의 특성이 증진되는데, 본 연구에서는 bare glass 기판과  $\text{SnO}_2$  막 사이에  $\text{SiO}_2$  barrier를 형성하여 기판으로 사용하고, 형성된  $\text{SnO}_2$  막을 질소분위기에서 annealing 함으로써, 광 투과율과 전기저항 특성을 향상시키고자 하였다.

## 2. 실험 방법

Dip coating용 투명전도막을 위한 sol 용액은 산화물의 분말이나 박막의 제조에 일반적으로 이용되고 있는 Pechini법에 의해 합성되었다[7, 8]. 우선 0.03몰의 tin chloride를 무수에틸알코올 100 ml에 용해한 후, citric acid와 ethylene glycol을 첨가하고, 이때 몰비는 8:1:2(에틸알코올 : 시트릭산 : 에틸렌글리콜)로 하였으며 magnetic stirrer에 의해  $60^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 교반하였다. 합성된 용액에 antimony trichloride를 Sn에 대해 10 mole%가 되도록 첨가하였다. 반응 후 얻어진 투명한 용액은 대기 중에서 수개월 동안 안정된 상태를 유지함을 확인하였다.

한편, 10 mole% Sb가 도핑된  $\text{SnO}_2$ (이하, ATO로 표기) 투명전도막은 dip-coating 방법으로 제조하였다. 기판으로서 bare slide glass 및  $\text{SiO}_2$  barrier가 코팅된 slide glass를 사용하였다.  $\text{SiO}_2$  barrier막은 0.5 M tetraethyl-orthosilicate 솔 용액을 사용하여 dipping 방법에 의해 형성하였고, 두께는 약 30 nm로 확인되었다. 코팅용액으로부터 기판의 withdrawal speed는 50~200 nm/minute로 하였다.  $\text{SnO}_2$ 막 코팅 후  $150^\circ\text{C}$ 에서 15분 동안 건조시켰으며, 건조 후 바로  $550^\circ\text{C}$ 의 air 분위기에서 2시간 동안 열처리 하였다. 원하는 막의 두께와 특성을 얻기 위하여 코팅-건조-열처리 과정을 1회에서 5회까지 반복하였다.

박막의 두께 및 미세구조는 FE-SEM(field-emission scanning electron microscope)에 의해 확인되었다. 박막의 두께는 코팅횟수 및 withdrawal speed에 따라 변화하였으며, 막의 결정상은 XRD(X-ray diffraction)에 의해 분석되었다. 막의 전기저항은 4-probe 방법에 의해 측정되었고, 막의 광 투과도는 UV/VIS Spectrophotometer에 의해 측정되었다.  $\text{SiO}_2$  barrier와 질소분위기 annealing이 박막의 전기저항에 미치는 영향은 XPS에 의해 관찰되었으며, XPS 분석에 쓰인 시편의 크기는  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 bare glass 및  $\text{SiO}_2/\text{glass}$ 의 두 기판 위에 코

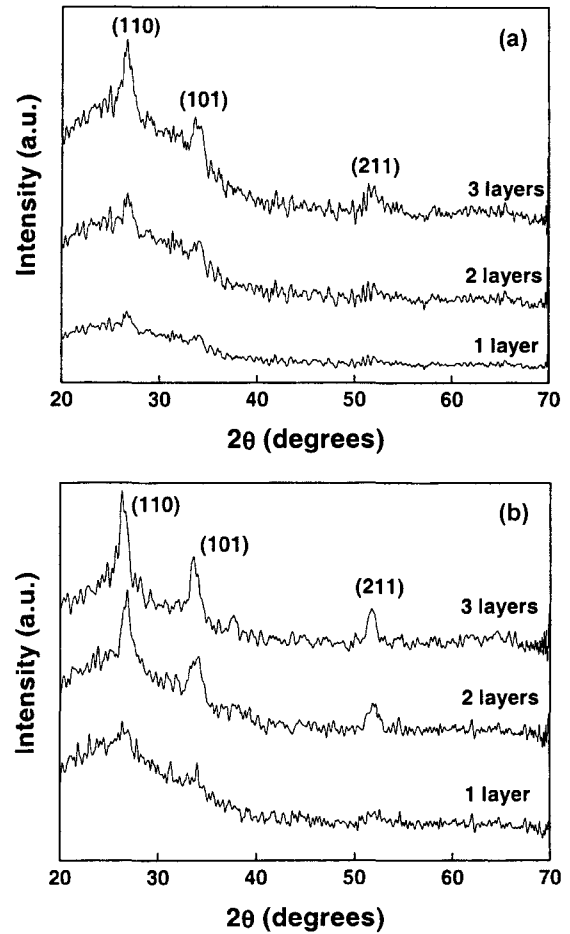


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the ATO films with different number of layers on (a) bare glass and (b)  $\text{SiO}_2/\text{glass}$ .

팅된 ATO 박막의 XRD pattern을 보여준다. 코팅횟수가 증가함에 따라 결정상의 peak intensity는 증가하고 있으며, 이때 나타나는 결정상은  $\text{SnO}_2$ 의 cassiterite 상으로  $\text{SiO}_2/\text{glass}$  위에 코팅된 ATO 박막의 결정화도가 bare

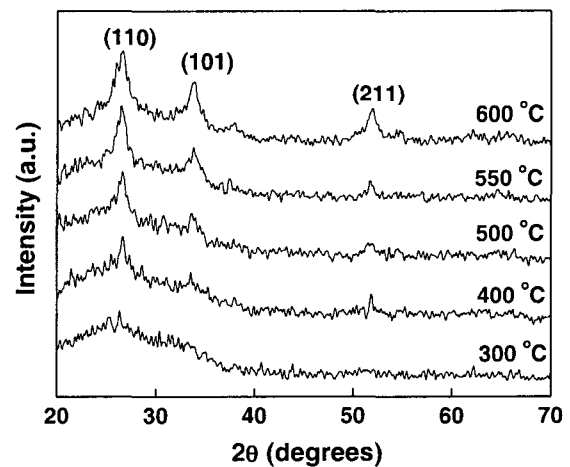


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the ATO films depending on different heat treatment temperatures.

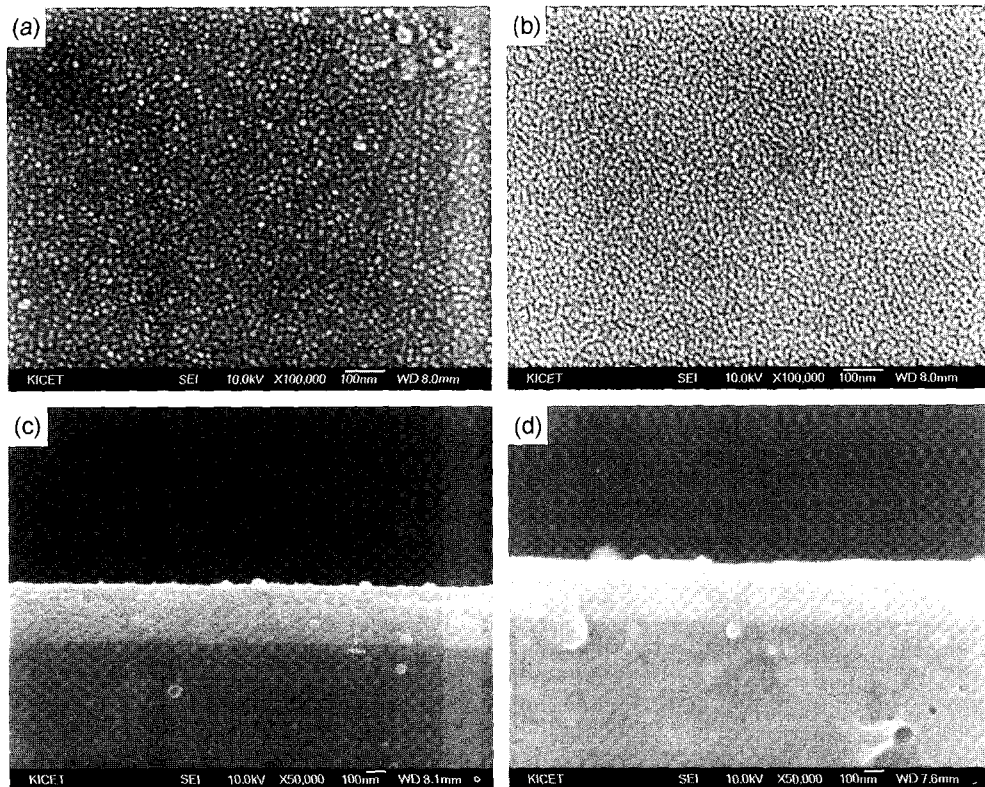


Fig. 3. SEM micrograph images in 300 nm ATO films on (a), (c) bare glass and (b), (d) SiO<sub>2</sub>/glass.

glass 위의 박막에서보다 높음을 확인할 수 있다.

열처리 온도에 따른 bare glass 위의 ATO 박막의 결정상 변화를 Fig. 2에 나타내었는데, 300°C에서 열처리된 ATO 박막은 비정질상태를 보이다가, 400°C부터 SnO<sub>2</sub> 결정상이 나타나기 시작하고, 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화도가 증가함을 알 수 있다.

Bare glass와 SiO<sub>2</sub>/glass 두 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 표면 및 측면의 SEM사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이 bare glass 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 결정립 크기가 SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 코팅된 ATO 박막에서 보다 다소 큼을 알 수 있다. Bare glass와 SiO<sub>2</sub>/glass 두 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 두께는 withdrawal speed 50 mm/minute에서 3회 코팅시 300 nm임을 Fig. 3(c)와 (d)에서 확인하였다. 또한, bare glass 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 결정립 크기가 불균일함을 알 수 있는데, 이는 불순물이 기판에서 막내부에 확산함으로써 발생된다고 사료된다. SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 경우 매우 균일한 크기분포를 이루고 있으며, 어떠한 불순물입자도 함유하지 않는 것으로 확인 되었다.

Bare glass와 SiO<sub>2</sub>/glass 두 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 결정립 크기 분포도를 Fig. 4에 나타내었다. Bare glass와 SiO<sub>2</sub>/glass 위에 코팅된 ATO 박막의 평균 결정립 크기는 각각 약 22 nm와 14 nm이었다. 이는 SiO<sub>2</sub> barrier

층이 bare glass 기판으로부터의 Na 이온확산을 막는 역할을 함으로써 SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 코팅된 ATO 막이 적고 균일한 결정립이 형성되었다고 사료된다. 즉, bare glass로부터 Na 이온이 SnO<sub>2</sub> 막의 내부에서 쉽게 확산된다는 것은 잘 알려진 사실로, ATO 막의 내부로 확산된 Na 이온은 SnO<sub>2</sub>와 반응하여 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>와 같은 부산물을 형성하기 때문이다[3].

Fig. 5는 withdrawal speed에 따른 박막의 두께 변화를 보여준다. 약 50 nm/minute의 withdrawal speed에서 코팅된 막의 두께는 약 100 nm이었고, 그 속도가 증가할수록 막의 두께가 증가함을 알 수 있다. 막 두께와 withdrawal speed와의 관계는 Landau와 Levich에 의해 이론적으로 해석되었는데, 막의 두께는 U<sup>2/3</sup>에 따라 변한다[5, 9]. 본 연구에서 얻어진 코팅된 막의 withdrawal speed에 따른 막의 두께 변화도 이들이 제안한 관계에 잘 부합되고 있다. Fig. 5에서 곡선을 linear fit 했을 경우 그 기울기는 0.64였다.

Fig. 6은 withdrawal speed 및 코팅횟수에 따른 박막의 두께 변화를 보여준다. 막의 두께는 코팅횟수의 증가에 따라 직선적으로 증가하고 있는데, bare glass와 SiO<sub>2</sub>/glass 두 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 두께는 조건이 같을 경우 서로 큰 차이가 없음을 확인할 수 있다.

Bare glass와 SiO<sub>2</sub>/glass 두 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 코팅횟수에 따른 투과도 곡선을 Fig. 7에 나타내었

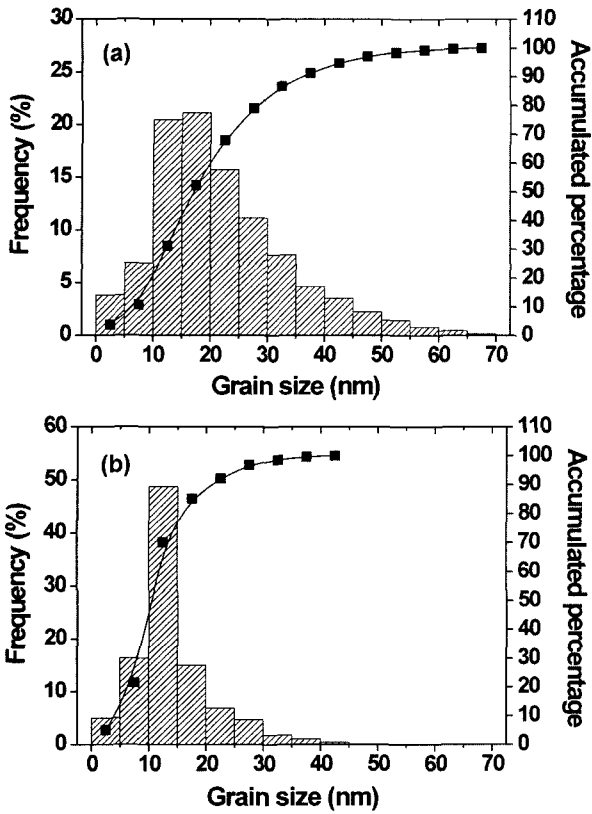


Fig. 4. Grain size distributions of ATO thin film on (a) bare glass and (b) SiO<sub>2</sub>/glass.

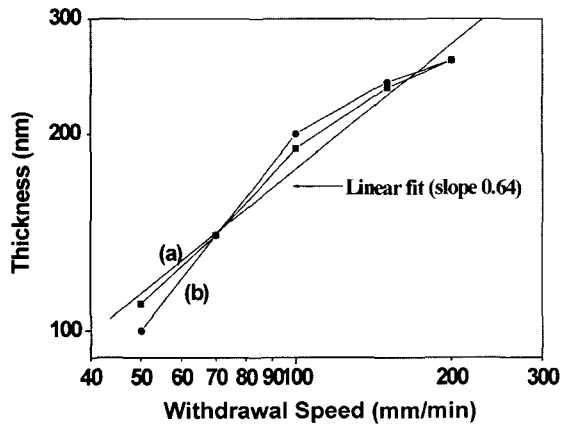


Fig. 5. The thickness versus withdrawal speed in ATO films on (a) bare glass and (b) SiO<sub>2</sub>/glass.

다. Bare glass 위에 코팅된 ATO 박막의 투과율은 550 nm 파장영역에서 1회 코팅시 90%에서 4회 코팅시 78%로 감소하였다. 그러나, SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 코팅된 ATO 막의 투과율의 변화는 1회 코팅시 87%에서 4회 코팅시 83%로 그 감소폭이 4%로 큰 변화가 없었다. Bare glass와 SiO<sub>2</sub>/glass 두 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 투과율의 코팅횟수에 따른 감소율이 이처럼 차이가 나는 것은 Fig. 3에서 보았듯이 Na 이온과 불순입자가

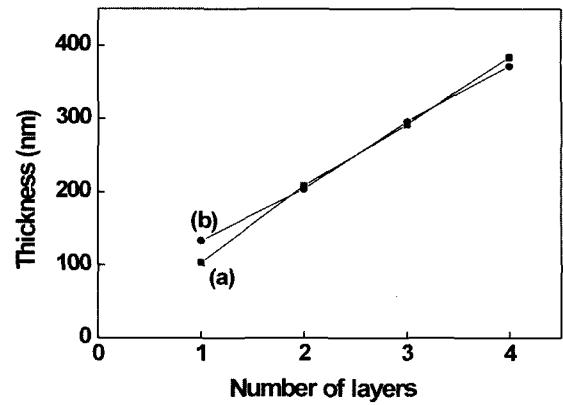


Fig. 6. The thickness versus number of layers in ATO films at 50 mm/min of withdrawal speed on (a) bare glass and (b) SiO<sub>2</sub>/glass.

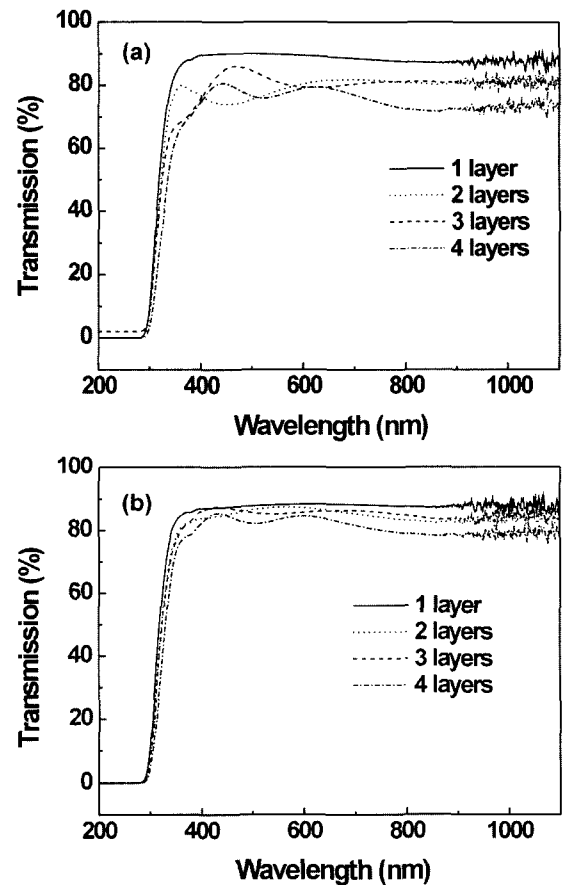


Fig. 7. Optical transmission spectra versus number of layers in ATO films on (a) bare glass and (b) SiO<sub>2</sub>/glass.

ATO 박막의 내부에 흩어져있는 것과 관련이 있다고 판단되는데, 이는 Na 이온확산이 ATO 막의 조성을 변화시키고 상이한 조성을 가진 막이 서로 다른 광학특성을 갖게 하는 것이 주된 원인으로 사료된다.

Fig. 8은 bare glass와 SiO<sub>2</sub>/glass 두 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 코팅횟수에 따른 전기저항 변화를 보여준다.

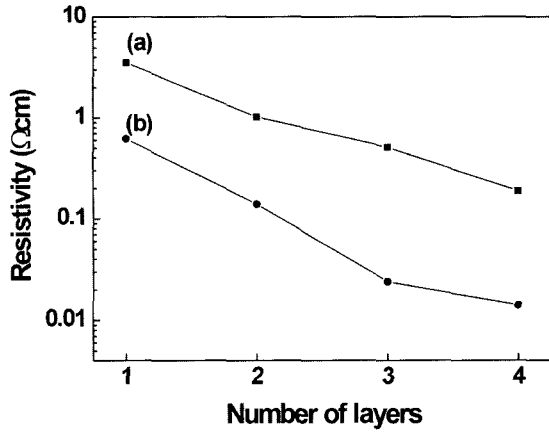


Fig. 8. Electrical resistivity versus number of layers in ATO films on (a) bare glass and (b) SiO<sub>2</sub>/glass.

기판의 종류에 관계없이 ATO 박막의 저항은 코팅횟수의 증가에 따라 감소하였다. Bare glass 기판 위에 1회 코팅된 ATO 막의 전기저항은 3.5 Ωcm이었으며, 4회 코팅시 2.0×10<sup>-2</sup> Ωcm로 떨어졌다. 한편, SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 코팅된 ATO 막의 저항은 1회 코팅시 6×10<sup>-1</sup> Ωcm에서 4회 코팅시 1.5×10<sup>-2</sup> Ωcm로 낮아졌다. Fig. 8에서 SiO<sub>2</sub> barrier층이 ATO 박막의 전기저항을 10배 이상 낮추는 역할을 하였음을 확인할 수 있는데, SiO<sub>2</sub>층이 박막의 전기전도도를 낮추는 Na 이온의 확산을 방지하였기 때문에 사료된다.

전기저항에 대한 질소분위기 annealing의 효과를 Fig. 9에 나타내었다. Bare glass 기판 위에 코팅된 ATO 박막을 질소분위기에서 500°C 2시간 동안 annealing 하였을 때, 1회 코팅시 저항이 3.0 Ωcm, 4회 코팅시 3.1×10<sup>-2</sup> Ωcm로 낮아졌다. 한편, 같은 조건에서 SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 코팅된 박막의 경우 1회 코팅시 저항이 1.7×10<sup>-1</sup> Ωcm, 4회 코팅시 5.0×10<sup>-3</sup> Ωcm로 낮아졌다. 이러한 결과는 질소와 같은 환원분위기에서 ATO 박막의

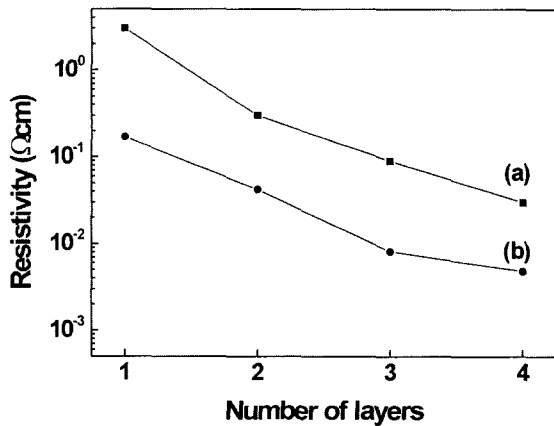


Fig. 9. Electrical resistivity versus number of layers in ATO films after N<sub>2</sub> annealing on (a) bare glass and (b) SiO<sub>2</sub>/glass.

carrier 농도에 영향을 줄 수 있는 Sn 과 Sb원소의 산화 상태를 변화시킴으로써, 박막내 Sb<sup>5+</sup>/Sb<sup>3+</sup> 조성비의 증가가 carrier 농도의 증가를 가져와 전기저항을 낮춘 것으로 사료된다[10, 11].

#### 4. 결 론

ATO 투명전도막이 sol-gel dip coating에 의해 성공적으로 제조되었다. 제조된 ATO 박막의 결정상은 SnO<sub>2</sub>상이고, ATO 막의 두께는 약 100 nm/layer 이었다. SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 코팅된 박막의 결정립 크기는 약 14 nm로 매우 균일한 결정립 분포를 나타내고 있다. 한편, SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 코팅된 박막의 투과율도 연속적인 코팅공정 적용시 투과율의 감소폭이 매우 적음을 확인할 수 있다. 전기저항도 SiO<sub>2</sub> barrier를 bare glass 기판 위에 형성하였을 경우, 약 10배 이상 감소함을 확인하였다. 이러한 SiO<sub>2</sub> barrier의 역할은 ATO 박막과 glass 기판 사이에서 Na 이온의 확산을 방지하고, 막 내부의 Sb 도핑농도와 Sb<sup>5+</sup>/Sb<sup>3+</sup> 농도비를 증가시키기 때문으로 사료된다. 한편, SiO<sub>2</sub>/glass 기판 위에 400 nm의 두께로 코팅된 ATO 박막을 N<sub>2</sub> 분위기에서 annealing 했을 때, 전기저항은 또한 5.0×10<sup>-3</sup> Ωcm까지 감소되었는데, 비록 Sb 도핑농도를 감소시키고 Sb<sup>5+</sup>/Sb<sup>3+</sup> 농도비를 낮췄지만, Na 이온의 확산을 막아주고, SnO<sub>2</sub>를 환원시켜 결과적으로 ATO 박막의 전기 저항을 낮춰주고 전기전도도를 향상시키는 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, "Transparent conductors-A status review", *Thin Solid Films* 102 (1983) 1.
- [2] W. Gopel, K.D. Shierbaum and H.D. Wiemhofer, "Defect chemistry of tin(iv)-oxide in bulk and boundary layers", *Solid State Ionics* 32-33, part 1 (1989) 440.
- [3] Ray G. Gordon, "Criteria for choosing transparent conductors", *MRS Bulletin* 25(8) (2000) 52.
- [4] Orita *et al.* (Japan Society for the Promotion of Science), "Technology of transparent conducting thin films", (Ohmsha, Tokyo, 1999), p.119-128 (in Japanese).
- [5] J.P. Chatelon, C. Terrier and J.A. Roger, "Influence of elaboration parameters on the properties of tin oxide films obtained by the sol-gel process", *J. of Sol-Gel Sci. & Tech.* 10 (1997) 55.
- [6] C. Terrier, J.P. Chatelon and J.A. Roger, "Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method", *Thin Solid Films* 295 (1997) 95.
- [7] M. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using

- the same to form a capacitor", US Patent 3,330,697 (1967).
- [ 8 ] M.I.B Bernard, E. Longo and J.A. Varela, "Influence of the concentration of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of  $\text{SnO}_2$  thin films produced by the Pechini method", *Thin Solid Films* 405 (2002) 228.
- [ 9 ] C. Jeffrey Brinker and George W. Schere, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", (Academic Press, Boston, 1990), 790.
- [10] C. Terrier, J.P. Chatelon and J.A. Roger, "Analysis of antimony doping in tin oxide thin films obtained by the sol-gel method", *J. of Sol-Gel Sci. & Tech.* 10 (1997) 75.
- [11] T.M. Racheva and G.W. Critchlow, " $\text{SnO}_2$  thin films prepared by the sol-gel process", *Thin Solid Films* 292 (1997) 299.