

대면적 기판의 투명 전극용 SnO₂ 박막 증착을 위한 APCVD 공정

김병국* · 김현수* · 김형준* · 박준우** · 김윤석** · 박승호***

* (주) 비아트론, ** 홍익대학교 기계시스템디자인공학과

APCVD Process of SnO₂ Thin-Film on Glass for Transparent Electrodes of Large-Scale Backplanes

Byung-Kuk Kim*, Hyunsoo Kim*, Hyoung June Kim*, Joonwoo Park**,
Yoonsuk Kim** and Seungho Park***

* Viatron Technologies, ** Hongik Univ.

Key Words: Transparent Electrodes(투명전극), Thin Film(박막), SnO₂(산화주석), APCVD(상압화학기상증착), 2nd Generation Backplane(2세대 기판)

초록: SnO₂ (tin oxide) 박막은 물리적, 전기적 성질이 우수하여 첨단산업의 다양한 분야에서 널리 응용/개발되고 있다. 이의 응용대상은 다양한 센서, 윈드쉴드(windshield) 윈도우의 히팅 요소, 태양전지, flat panel display에서의 투명전극을 들 수 있다. 본 연구에서는 대면적 기판에 대한 APCVD 공정개발을 위하여 실험용 2세대 크기의 유리기판에 SnO₂ 박막증착 실험을 수행하였다. 증착 온도가 증가함에 따라 증착 두께가 두꺼워지고 이에 따라 면저항은 감소, 투과도는 감소, 연무도 (haze)는 증가함을 확인하였다. 증착을 위한 전구체인 SnCl₄의 유량이 증가함에 따라 증착 두께 역시 증가하고 이에 따라 면저항은 감소한다. 그러나 투과도와 연무도는 SnCl₄ 유량의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 확인하였다.

Abstract: Tin oxide thin-films have been widely applied in various fields of high-technology industries due to their excellent physical and electric properties. Those applications are found in various sensors, heating elements of windshield windows, solar cells, flat panel displays as transparent electrodes. In this study, we conducted an experiment for the deposition of SnO₂ on glass of 2nd Gen. size for the effective development of large-scale backplanes. As deposition temperatures or flow rates of the SnCl₄ as a precursor changed, the thickness of tin oxide thin-films, their sheet resistances, transmittances, and hazes varied considerably.

1. 서 론

산화주석 (SnO₂, tin oxide) 박막은 뛰어난 물리적, 광학적, 전기적 특성 때문에 여러 분야에 응용되어 왔고, 최근에는 신재생 에너지 분야나 IT분야에 응용되면서 그 중요성이 더욱 증가하고 있다.⁽¹⁾ SnO₂ 박막은 비행기나 우주선의 방풍 유리에 적용되어 전압을 인가하였을 때 저항에 의해 발생하는 열로써 성에나 이슬을 제거하기 위한 가열 요소로, 박막에 산소가 흡착할 때 이온형태를 띤다는 점에 착안하여 H₂, CO, CH₄ 그리고 C₂H₅OH와 같은 기체가 흡착된 산소 이온과 결합하면서 박막의 전기 저항을 감소시킨다는 점을 이용한 센서로, 유리 용기에 코팅되어 코팅되지 않는 용기에 비해 강도가 높아진다는 점을 이용한 내마모성 코팅재료, 적외선 영역에 대한 높은 반사도를 이용하여 건물 내에서 발생한 적외선을 가뒀 단열 효과를 내는 건축유리의 단열 코팅재료 응용되고 있다. 특히 최근 자원 고갈과 환경오염에 대비한 신재생 에너지 기술 중 하나인 태양전지 또는 TV, 모니터를 비롯하여 전 세계적으로 각광받고 있는 스마트 폰이나 스마트 패드와 같은 휴대용 정보 표시 장치 내에서 투명 전극으로 응용되면서 많은 연구와 실험들이 진행되고 있다.

SnO₂ 박막을 제작하기 위한 기술들은 여러 가지가 있다. 크게 액상법과 기상법으로 나뉘고, 기상법은

† Corresponding Author, spark@hongik.ac.kr

다시 PVD(physical vapor deposition)와 CVD(chemical vapor deposition)로 나뉜다. PVD는 열이나 충돌과 같은 물리적인 방법으로 증기를 만들어 증착을 하는 방법이고, CVD는 화학반응을 이용하여 증착을 하는 방법이다. 특히 CVD 중 APCVD(atmospheric pressure CVD)는 상압에서 증착 공정을 수행하는 기술이다. 박막의 균일도가 다른 기술에 비해 뛰어나지 않다는 단점이 있지만 상압에서 증착을 하기 때문에 고진공이 필요하지 않고 따라서 다른 CVD에 비해 단순한 반응기구를 가지고 있다. 또한 박막 증착 속도 빠르다. 인라인 타입으로 연속 공정이 가능하고 대면적화 공정 또한 용이하다는 장점이 있다.⁽²⁾

현재 산업 현장에서는 투명전극 제작을 위해 많은 실험을 통해 최적화된 공정 조건을 찾고 있는 실정이다. 따라서 APCVD 내에서 증착 과정에 대한 충분한 이해가 있다면 시간과 노력을 줄일 수 있을 것이다. 증착공정에서는 화학반응뿐 아니라 물질 전달과 열전달이 복합적으로 일어나기 때문에, APCVD 내에서 일어나는 현상은 매우 복잡하다. 그러므로 본 연구는 실험을 통해 SnO_2 박막 증착에 영향을 미치는 조건들에 대해 분석함으로써 최적증착조건을 도출하는데 그 목적이 있다.

2. 증착 실험

투명전극용 SnO_2 증착실험은 2세대 APCVD 장비를 사용하여 진행하였고, 그 개략도는 Fig. 1에 제시하였다. 전구체로는 SnCl_4 (tin tetrachloride, TTC)를, 산화제로는 deionized water를 사용하였다. TTC는 반응성이 강한 물질로 공기 중에서 산화제와 만나 바로 반응하고 금속 등을 부식시키는 성질이 강하지만, 다른 전구체들, tetramethyltin (TMT) 또는 monobuthytin trichloride (MBTC)에 비해 SnO_2 박막을 제작하였을 때 박막의 전기적, 광학적 특성이 우수하다고 보고되고 있다.⁽³⁾ 그리고 Ghoshtagore⁽⁴⁾에 의하면, SnO_2 박막 형성은 Rideal-Eley 메커니즘을 따르고, 낮은 H_2O 분압 하에서는 TTC와 H_2O 의 분압의 곱에 비례하지만, 충분한 H_2O 분압 하에서 반응속도는 TTC의 분압에 비례한다. 또한 반응속도는 H_2O 와 TTC의 분압비가 4 이상이면 일정하다고 보고되고 있고, 또한 $400\sim 807^\circ\text{C}$ 사이에서 TTC의 가수반응은 활성화 에너지를 필요로 하지 않는다는 것을 밝혀졌다.⁽⁵⁾ 이런 결과는 Advani 등이 수행한 실험과 열역학적 분석과 비교할 때 잘 일치하고 있어서, 이 반응은 기본적으로 평형 상태에서 일어난다고 생각할 수 있었다.⁽⁶⁾ 따라서, 본 연구에서는 TTC를 사용하고, 증착온도는 $500\sim 650^\circ\text{C}$ 사이에서 이루어지고, 모든 과정은 시간에 따라 변하지만, 매 순간 열역학적 평형상태에서 진행된다고 가정하였다.

실험은 크게 온도 측정 실험과 증착실험 두 가지를 수행하였다. 우선 온도 측정은 증착 반응이 일어나는 유리 기관 표면의 온도를 측정하기 위해 수행하였다. CVD 공정 과정에서 반응속도는 두 가지 현상에 의해 결정되는데 물질 전달, 즉 확산 속도와 표면 반응속도에 의해 결정된다. 표면 반응 속도를 결정하는 표면 반응률 상수는 확산 속도를 결정하는 확산계수에 비해 아주 민감하다. 그러므로 특정한 기준 온도 이상이 되었을 때 표면 반응 속도는 빠르지만, 상대적으로 낮은 확산속도에 따라 반응 기체의 공급이 늦어지므로 전체적인 반응속도는 확산속도가 지배하게 된다. 기준 온도 이하에서는 반대의 현상

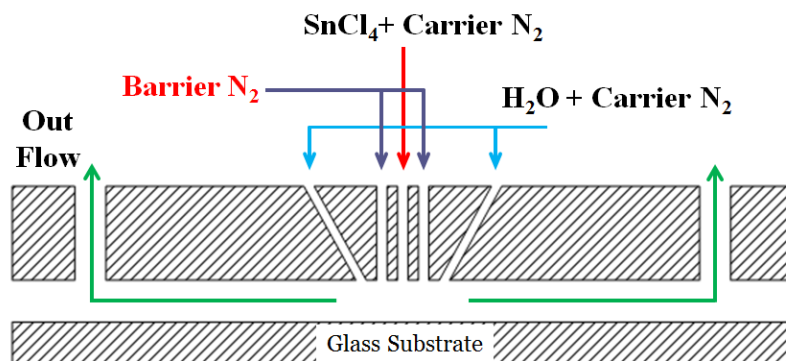


Fig. 1 Schematic diagram of APCVD reactor for SnO_2 deposition on large-scale glass backplanes

이 일어나 표면 반응이 전체반응을 지배하게 된다. 특히 본 연구의 실험이 진행되는 온도 범위는 표면 반응이 전체 반응 속도를 지배하는 범위이기 때문에 온도에 민감하여 온도 측정은 필수적이다.

본 연구에서는 TTC의 가수반응을 기반으로 증착공정을 수행하였는데 TTC의 높은 반응성 때문에 원하지 않는 부분에 증착이 이루어지거나 미세입자들이 생기는 경우가 발생하곤 하였다. 따라서 이와 같은 현상을 억제하기 위하여, Fig. 1에서 제시한 바와 같이 TTC와 H₂O 사이에 barrier gas를 공급하였고, 이때 N₂를 활용하였다.

TTC는 금속과의 높은 반응성 때문에 테플론 용기에 밀폐하여 65 °C로 가열하고 증류수를 플라스크에 밀폐하여 95 °C까지 가열하여 충분한 증기압을 유지하도록 하였다. Bubbler와 Carrier 가스로 N₂를 사용하였고 이송 중 응축을 막기 위해 이송관은 열선가열기를 이용하여 100 °C 이상으로 유지하였다. 반응 가스의 양은 bubbler 가스의 양에 의해 조절되고 carrier 가스에 의해 이송된 반응 가스들은 Fig. 1에서와 같이 인젝터를 통하여 분사된다. 연구에 사용한 유리 기판은 soda-lime 유리로 크기는 470 x 370 mm²이고 기판의 온도 측정은 K타입 열전대를 사용하였다.

SnO₂ 박막의 면 저항 (sheet resistance)과 투과도는 4-point probe (SR-1000, Chang-Min Ltd.)와 UV/visible spectrophotometer (LAMBDA35, Perkin Elmer)를 사용하여 측정하였고, 박막 두께는 SEM (Sirion 400, FEI)을 사용하여 측정하였다. 또한 연무도 (haze), H , 를 예측하기 위해 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$H = \frac{T_d}{T_t} = \frac{T_t - T_s}{T_t} \quad (1)$$

여기서, T 는 투과도이고, 하첨자 d, t, s 는 각각 확산(diffuse), 전체(total), 정투과(specular)를 의미한다.

온도 측정은 K타입 열전대를 증착에 사용하는 유리 기판에 부착시켜 정지상태(static)와 스캐닝(scanning) 두 가지 모드에 대하여 측정하였다. 이때는 증착용 가스인 TTC를 공급하지 않았지만, 다른 조건은 증착공정과 동일하게 수행하였다. 증착 실험은 온도측정방법과 마찬가지로 static 모드와 scanning 모드로 수행하였다. static 모드에서는 유리 기판이 TTC와 H₂O가 분사되는 인젝터 중앙에 위치하도록 한 다음 정지 상태에서 10, 20, 30초 동안 증착이 이루어지도록 하였다. 이렇게 하여 각각의 시간 동안 증착 구간에서의 각 위치에 따른 증착두께를 파악하였다. Scanning 모드에서는 온도 변화, TTC와 H₂O의 유량 변화에 따라 증착속도가 어떻게 변하는지 파악하고 또한 각각의 경우에 대해 면 저항, 투과도, 연무도를 측정하였다. 온도는 공정 온도를 기준으로 500, 550, 600, 650°C로 실험을 수행하였고, TTC와 H₂O의 유량은 H₂O/TTC의 몰 비가 5, 7.5, 10, 12.5가 되도록 변화시켜 수행하였다. 모든 증착 실험에는 불소와 메탄올이 첨가 되었다. 메탄올은 박막의 균일도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 박막의 전기적 특성과 막 구조를 개선시키는데 영향을 미친다고 알려져 있다.^(8,9) 또한 불소의 경우 박막의 전기 전도도

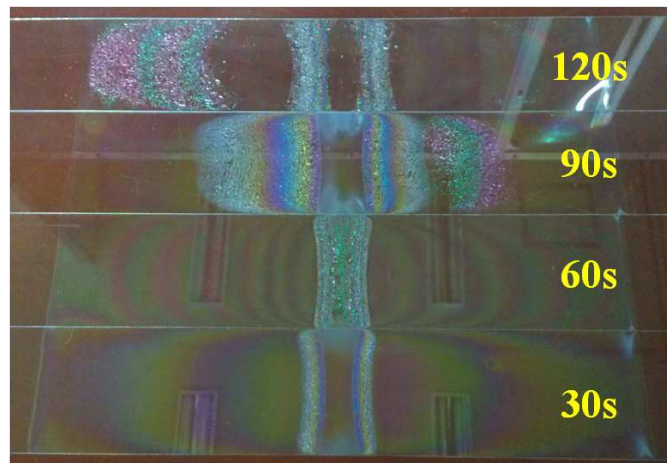


Fig. 2 Depositions of tin oxide on glass during static APCVD process for different process times

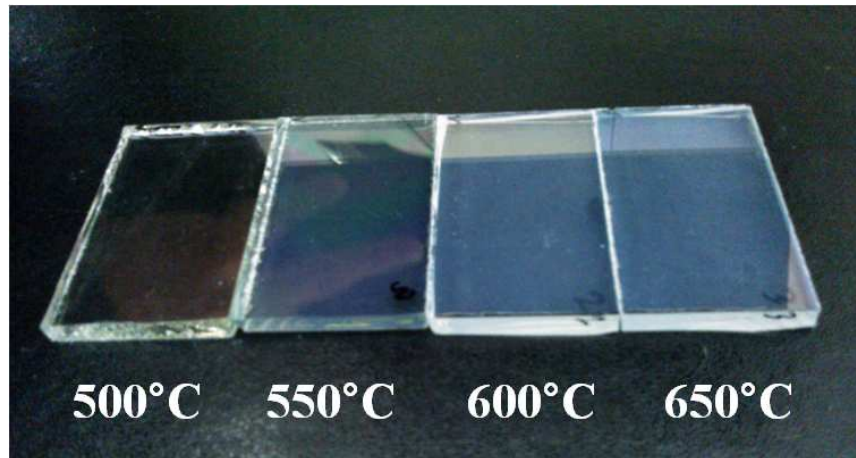


Fig. 3 Depositions of tin oxide thin-film on glass during scanning APCVD process at different process temperatures

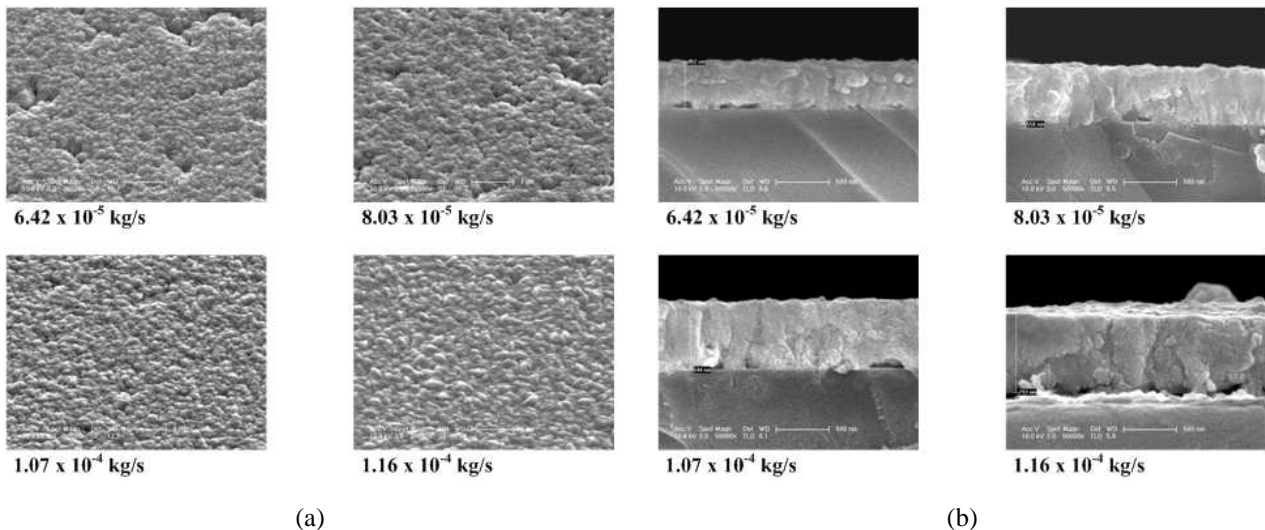


Fig. 4 SEM images of (a) surface morphologies and (b) cross sections of SnO₂ thin-films deposited under the same operation conditions for Fig. 4

를 향상시키는데 쓰이지만, 높은 농도의 불소가 투입될 경우 투과도가 떨어지고 적외선에 대한 반사도가 높아진다.⁽⁹⁾

3. 결과 및 토론

Fig. 2는 static 모드의 증착이 진행되는 조건하에, 증착시간에 따른 증착형태를 설명하고 있다. Fig. 1에서 예상할 수 있듯이, SnCl₄가 공급되는 두 개의 노즐을 중심으로 증착이 활성화되어 두 개의 띠 형태로 증착이 됨을 알 수 있고, 또한 증착시간이 지남에 따라 기판의 온도가 낮아지기 때문에 유리기판에 증착되기 이전에 미세 결정이 형성되고, 이 결정이 유리기판에 증착되고 있음을 설명한다. 따라서, 이 static 모드 증착 공정에서는 예상한 바와 같이 tin oxide가 매우 불균일하게 형성됨을 확인할 수 있었고, 실제로 활용하기 위한 증착을 위하여는 scanning 증착모드로 전환되어야 함을 알 수 있다.

Fig. 3은 scanning 증착모드에서, 증착온도에 따른 증착 결과를 설명하고 있다. 약 500 °C 정도의 낮은 온도에서는 거의 투명한 증착이 일어나지만, 온도가 높아짐에 따라 haze가 발생하여 빛의 산란이 많아짐

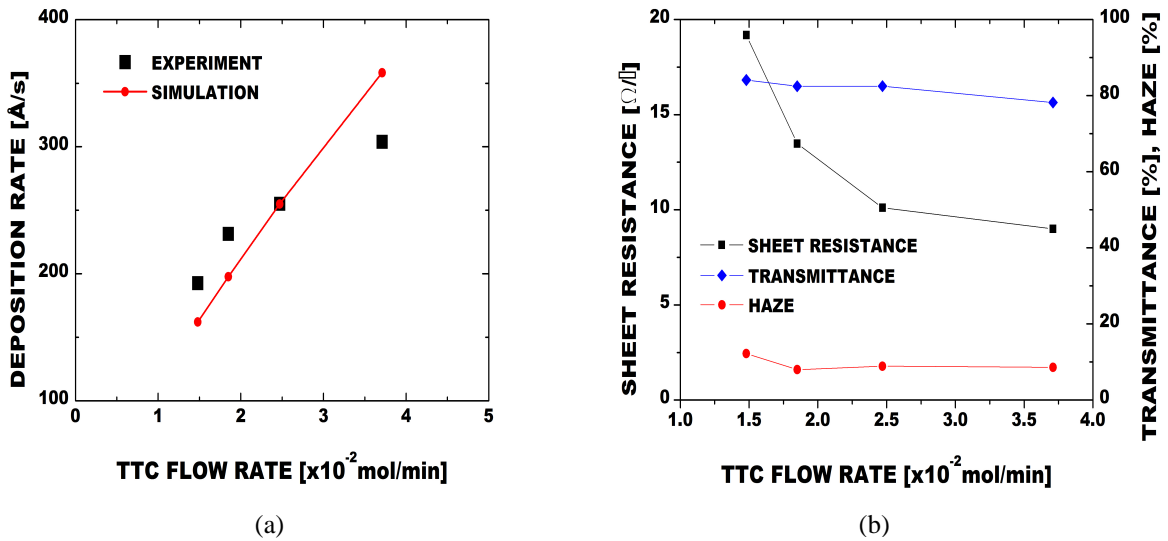


Fig. 5 Characteristics of SnO₂ thin films deposited on glass with respect to TTC flow rates: (a) comparisons of deposition rates between experimental and simulation results and (b) variations of experimental sheet resistances, spectral transmittances and hazes at $\lambda=500$ nm with process temperature of 560 °C and scanning speed of 20 mm/s

을 알 수 있다. 디스플레이 등 광학적으로 투명한 특성이 요구될 경우에는 증착온도를 낮게 하여야 하지만, 태양전지와 같이 빛의 흡수율을 증가시키기 위하여 침투길이를 길게 할 필요가 있을 경우에는 haze가 증가하도록 높은 온도로 증착하여 함을 알 수 있다.

Fig. 4는 TTC 유량에 따른 박막 표면 형상(a)과 박막 두께(b)를 SEM으로 측정된 사진이다. TTC 농도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 비슷함을 볼 수 있다. 그러나 TTC유량이 작을 때 (6.42×10^{-5} kg/s, 8.03×10^{-5} kg/s)를 보면 표면에 움푹 패인 부분을 관찰할 수 있는데 이것은 증착 시 결정핵들이 생겨나고 성장함에 따라 주변의 다른 성장하는 결정들과 만나 유리 기판 전체를 덮게 되는데 TTC 유량이 부족하여 완전히 유리 기판을 덮지 못하고 생긴 부분이다. TTC 유량이 충분히 클 때에는 이러한 현상을 관찰할 수 없다. Fig. 5(a)는 TTC 유량에 따른 증착된 박막 두께를 나타낸 것이다. 유량이 증가함에 따라 증착 박막의 두께가 증가하는 것을 볼 수 있다. 공급된 H₂O가 충분할 경우 박막의 두께는 오로지 TTC 유량에만 의존하게 되지만 그렇지 않을 경우 박막의 두께는 TTC와 H₂O의 농도에 의해 결정되게 된다[12]. 본 실험의 경우 모두 충분한 H₂O하에 이루어졌기 때문에 박막의 증착은 TTC의 유량에 비례하고 있다. Fig. 5 (b)는 TTC 유량에 따른 박막의 물리적 특성을 설명한다. TTC 유량의 증가에 따라 박막의 두께가 두꺼워지기에 전기저항이 반비례하여 감소하지만, 다른 광학적 특성인 투과도 및 연무도는 상대적으로 변화가 작음을 보여주고 있다.

4. 결론

본 연구를 통하여 SnO₂ 박막 증착 공정을 이해하기 위해 여러 증착 조건들이 박막 형성에 미치는 영향에 대해 분석하고, 이의 최적 증착 조건을 제시하였다. 태양 전지의 투명 전극으로 사용하기 위해서는 우선 전극으로써의 역할을 수행하기에 적합한 전기 저항을 가져야 한다. 본 연구에서는 공정 온도 600 °C 이상, 0.0247mol/min 이상의 TTC 유량과, 그리고 0.186mol/min 이상의 증기 유량의 조건에서 약 10 Ω/\square 이하의 면저항을 나타내었다. 연무도는 투과된 빛을 산란시키는 정도를 나타낸 것이다. 태양 전지의 핵심인 diode에 최대한 빛에너지를 가둬두는 역할을 하기 위해서는 연무도가 높아야 한다. 본 연구에서는 600 °C 이상에서 10% 이상의 연무도를 나타내고 TTC의 유량변화는 연무도 변화에 거의 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 또한 flat panel display에 적용할 때는 면저항이나 투과도는 태양전지와 동일한 조

건에서 공정이 가능하지만 연무도가 낮은 값을 가져야 함으로 600°C 이하의 공정온도가 되어야 한다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(No. 2009-0083510 및 No. 2012-004364)"

참고문헌

- (1) Huang, X., Yu, Z., Huang, S., Zhang, Q., Li, D., Luo, Y. and Meng, Q., 2010, "Preparation of Fluorine-Doped Tin Oxide (SnO₂:F) Film on Polyethylene Terephthalate (PET) Substrate," *Materials Letters*, Vol. 64, No. 15, pp. 1701~1703.
- (2) Ebisawa, J., Ando, E., "Solar Control Coating on Glass," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 3, pp. 386~390.
- (3) Lee, D.S., Kim, Y.T., Huh, J.S. and Lee, D.D., 2002, "Fabrication and Characteristics of SnO₂ Gas Sensor Array for Volatile Organic Compounds Recognition," *Thin Solid Films*, Vol. 416, pp. 271~278.
- (4) Ghoshtagore, R.N., 1978, "Mechanism of CVD thin film SnO₂ formation," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 125, No. 1, pp. 110~117.
- (5) Xenidou, T.C., Boudouvis, A.G., Tsamakis, D.M. and Markatos, N.C., 2004, "An Experimentally Assisted Computational Analysis of Tin Oxide Deposition in a Cold-Wall APCVD Reactor," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, No. 12, pp. C757~C764.
- (6) van Mol, A.M.B., Chae, Y., McDaniel, A.H. and Allendorf, M.D., 2006, "Chemical Vapor Deposition of Tin Oxide: Fundamentals and Applications," *Thin Solid Films*, Vol. 502, pp. 72~78.
- (7) Karshoğlu, R., Alp, A. and Akbulut, H., 2010, "The Effect of Substrate Temperature on the Microstructural Properties of Nanocrystalline Tin Oxide Coatings Produced by APCVD," *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 7, No. 4, pp. 503~510.
- (8) Karshoğlu, R., Uysal, M. and Akbulut, H., 2011, "The Effect of Substrate Temperature on the Electrical and Optic Properties of Nanocrystalline Tin Oxide Coatings Produced by APCVD," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 327, pp. 22~26.
- (9) Volintiru, I., de Graaf, A., van Deelen, J. and Poodt, P., 2011, "The Influence of Methanol Addition During the Film Growth of SnO₂ by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 519, pp. 6258~6263.