

# SnO<sub>2</sub> 透明電極特性에 미치는 Sb첨가의 영향

## — 透明電極製作研究 —

### (Effects of Sb doping on the Characteristics of SnO<sub>2</sub> Transparent Electrodes)

李 最 漢\*

(Lee, Chung Han)

要 約

鹽化第二錫을 출발물질로 하여 豫熱을 併用한 噴霧附着方式으로 유리 薄板 위에 SnO<sub>2</sub>透明電極을 형성시켜 그의 Sheet 抵抗과 光透過率에 미치는 Sb添加量의 영향을 실험적으로 검토하였다.

Sheet 抵抗을 電極작성시의 基板유리의 表面 溫度가 높을수록 낮아지며 白色光에 대한 透過率을 Sheet 抵抗저하와 더불어 증가되는데 最大 약 93[%]였다.

基板表面溫度는 700[°C] 부근이 적당하며 같은 表面溫度의 경우 출발물질에서의 Sb/Sn의 比率이 약 0.6[%]일 경우 最低의 抵抗値를 얻을 수 있었다.

#### Abstract

Transparent electrodes of polycrystalline tin-oxide films doped with antimony are prepared on the substrate of microscopic cover glass by modified spray method and from SnCl<sub>4</sub> Solution. Their electrical and optical properties are investigated in relation to the surface temperature of the substrate glass and to antimony concentration in the starting materials. The sheet-resistance of the film electrodes and transmittance for incandescent light depend on the antimony concentration and surface temperature of substrates at the time of making films. The transmittance increases with decrease of sheet resistance of the film. The optimum sheet-resistance was obtained in the case of the antimony concentration 0.6[%] approximately, and the max. transmittance was 93[%].

#### 1. 序 論

透明電極은 각종 電氣光學的 電子素子에서 그 수효가 증가되고 있다. 可視光線에 대하여 高透過率을 나타내는 透明性電導膜은 일부 플라스틱을 基板으로 한 것도 있으나<sup>1)</sup> 유리 薄板을 基板으로 삼아 Coating하는 것이 보통 작성 방법이다. Coating 방법으로는 (1) 眞空蒸着, (2) Sputtering, (3) C.L.D.(Chemical Liquid Deposition), (4) 噴霧附着 (Spray), (5) Dro-

plet Flash Vapor Deposition을 포함하는 CVD (Chemical Vapor Deposition)등 많은 방식이 발표되고 있으며 각각 특색이 있다. 附着用물질로서는 金, 크롬등의 金屬薄膜의 경우를 제외하면 거의 다 金屬酸化物들이다. 이들중에서도 酸化錫(SnO<sub>2</sub>)과 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 抵抗値가 낮고 光透過率이 커서 가장 많이 쓰인다.

보통 출발물질로서는 직접 酸化物 보다는 鹽化物등의 金屬鹽 또는 有機金屬化合物들을 사용하며 이들을 分解·酸化시킨다. 즉 酸化錫(SnO<sub>2</sub>)의 경우는 보통 SnCl<sub>4</sub>를 주체로 하는 水溶液을 가열된 基板위에 噴射附着하는 방법(예컨대 NESA膜의 경우와 같다), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>와 같은 有機金屬化合物를 출발물질로 하여 CVD 방법등을 쓰고 있다.

\* 正會員 서울대학교 공과대학 전자공학과  
(Dept. of Electronic Eng., College of Eng.,  
Seoul Nat. Univ.)

接受日字: 1976年 6月 21日



板으로 막았다. 이 基板들의 앞면은 개방되어 있어 그곳을 통하여 噴霧附着用液이 基板에 닿도록 하였다. 이와 같은 基板들을 加熱爐 中央部에 설치함으로써 基板의 端緣部의 冷却效果를 줄일 수 있다. 噴着用液은 噴霧器의 Nozzle을 통하여 분출시키되 爐內에 도입되기 전에 300[°C]~400[°C]로 가열된 豫熱管을 통과케 한다. 이리하여 차가운 噴着用液이 직접 爐內의 基板과 접촉하는 것을 방지하였다. 또 噴霧器속의 噴着用液도 분사가 시작 되기 전에 60~70[°C]로 豫熱하여 앞서서의 것과 같은 효과를 피하였다. 爐內로 분출되는 用液의 量은 壓縮機로부터 공급되는 공기의 壓力과 壓縮機와 噴霧器 사이에 삽입한 電磁式 開閉器의 開閉時間을 Timer로 조절하여 제어하였다. 즉 이 開閉時間과 壓力을 일정하게 함으로써 분무되는 液量을 조절하였다.

**噴着用液**

SnCl<sub>4</sub>를 출발물질로하는 SnO<sub>2</sub>膜작성에 흔히 쓰이고 있는 처방은 다음과 같은 것들이다<sup>6)</sup>

- |                                  |       |  |           |
|----------------------------------|-------|--|-----------|
| (1) SnCl <sub>4</sub>            | 2Vol. | (2) SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 100[g]    |
| CH <sub>3</sub> COOH             | 1Vol. | HCl                                      | 10[cc]    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 1Vol. | H <sub>2</sub> O                         | 50[g]     |
|                                  |       | SbCl <sub>3</sub>                        | 0.1~15[g] |
- 
- |  |       |
|--|-------|
| (3) SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 89[%] |
| HCHO                                     | 4[%]  |
| H <sub>2</sub> O                         | 6[%]  |
| SbCl <sub>3</sub>                        | 1[%]  |

이들중에서 Ethylalcohol, 초산, 鹽酸등은 SnCl<sub>4</sub>등의 分解·酸化反應에 있어서의 moderator로 쓰이고 있는 것이다.

본연구에서는 噴着用液은 다음과 같이 작성하여 사용하였다. 즉 SnCl<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O와 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(Ethylalcohol)를 각각 同量을 秤量하여 溶液 A를 만든 다음 SbCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O와 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH를 1:10의 比率로 秤量하여 溶液 B를 만든다. 이 A, B 두 溶液을 각각 적당량씩 합쳐서 混合液을 만들고 이 混合液을 다시 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 적당히 희석하여 사용하였다. 이리하여 전체 溶液속의 Sb/Sn의 比率를 조절토록 하였다. 이 噴着用液작성에 사용한 주요 試藥들은 다음과 같다.

- SnCl<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O 試藥 1級(日産)
- SbCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 試藥 1級(Merk) 99%이상
- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 試藥 1級(日産)

**噴着工程**

基板유리를 基板들에 장착한 다음 加熱爐 中央位置에 현추하고 爐의 溫度를 소정의 溫度까지 높이며 동시에 豫熱管의 管內溫度를 300~350[°C]까지 상승시킨다. 噴霧器에는 前項의 방법으로 작성한 用液을 30~

50[cc] 정도 넣는다. 壓縮機의 壓力과 Timer의 時間을 적절한 값으로 설정한 다음 開閉器를 열고 噴霧器로 송입되는 공기의 量을 조절하여 Nozzle로부터 분출되는 噴着用液의 量을 일정하게 유지 한다. Nozzle로부터 분출되는 噴着用液의 濃度の 均일성을 유지키 위하여 Nozzle로부터 분출이 시작된지 약 2~3秒가 경과된 후에 분출되는 用液을 豫熱管으로 도입하여 加熱爐속의 基板유리에 도달토록 한다. 爐로 도입된 噴着用液은 加熱된 基板유리 표면에서 分解·酸化토록 하였다. 噴着이 완료되면 Timer에 의하여 開閉器는 닫혀져 噴射는 중지된다. 噴射가 중지된 후 약 5분간 爐의 溫度를 그대로 유지하였다가 爐를 서서히 自然冷却시키고 그의 溫度가 100[°C]이하로 되었을 때 基板들을 爐로부터 꺼낸다. 이리하여 시료에 대한 燒鈍效果를 이룩할 수 있도록 한다.

基板용 유리로서는 顯微鏡用 cover glass slide(C. A. Hausser & Son 社製 DSA 20-70-C-3162)를 사용하였으며 그 크기는 22×40×0.2[mm]이다. 작성된 SnO<sub>2</sub>電極의 크기는 22×24[mm]이다. 유리基板은 基板들에 장착하기에 앞서 증류수로 충분히 세척 건조시킨후 試藥 1級의 Acetone과 Trichloroethylene으로 차례로 세척 건조하여 사용하였다.

**4. 測定方法**

**Sheet 抵抗**

Sheet 抵抗 R<sub>s</sub>를 측정키 위하여 矩形으로 형성된 유리基板위의 SnO<sub>2</sub> 透明電極의 對向하는 兩邊에나 電導性塗料로 접촉단자를 만든 다음 Digital Multi-meter (TAKEDARIKEN Type 6335)의 MΩ-KΩ-Ω 눈금(最大分解能力 0.1[Ω])을 사용하여 抵抗 R를 읽었다. R<sub>s</sub>=R·(W/l)로 부터 R<sub>s</sub>를 계산하였다. 여기서 W는 SnO<sub>2</sub> 電極膜의 幅이고 l은 그의 길이이다. (W/l)은 대부분의 경우 1.16이었다.

**光透過率**

白色光에 대한 透過率을 구하기 위하여 그림 3과 같이 SnO<sub>2</sub>膜을 투과한 光量과 유리 基板만을 투과한 光量을 휴대용 Luxmeter(YEW, Type 3281)의 300[Lux] 눈금을 사용하여 측정하였다. 이 Lux-meter 出力電壓을 다시 앞서의 Digital Mutti-meter에 연결하여 mV 눈금(直流分解能力 100[μV])으로 Lux-meter의 出力을 읽었다. 이때 Lux-meter의 Reading Z와 Multi-meter의 Reading V와의 사이에는 그림 4와 같은 관계가 있음을 확인하였다. SnO<sub>2</sub>膜의 光透過率측정에 있어서는 그의 不均一性を 검토키 위하여 그림 3에서 보는 바와 같이 지름 약 5.9[mm]인 圓形孔穴을 갖는

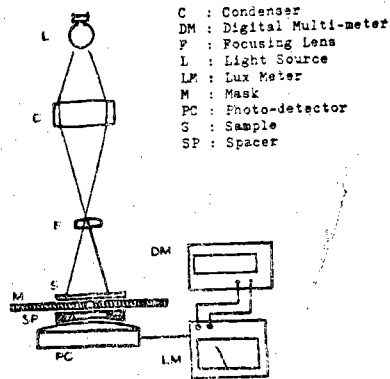


그림 3. 光透過率測定裝置  
 Fig.3 Transmittance measuring system

Mask를 사용하여 SnO<sub>2</sub> 膜위의 5개소의 位置에서 SnO<sub>2</sub> 膜을 통과한 후 이 孔穴을 지나 Lux-meter에 도달하는 光量을 측정하였다. 이 측정값의 平均値로서 시료인 SnO<sub>2</sub>膜에 대한 平均光透過率 L<sub>ave</sub>로 삼았다. 또 같은 유리基板위에서 SnO<sub>2</sub>膜이 형성되어있지 않은 곳에서의 같은 Mask의 孔穴을 지나는 光透過率 L<sub>0</sub>을 同一한 裝置로 측정하였다. L<sub>ave</sub>/L<sub>0</sub>의 比를 계산하여 시료에 대한 光透過率로 삼았다. 그림 3에서 Lens와 시료사이의 距離는 약 35[mm]였다.

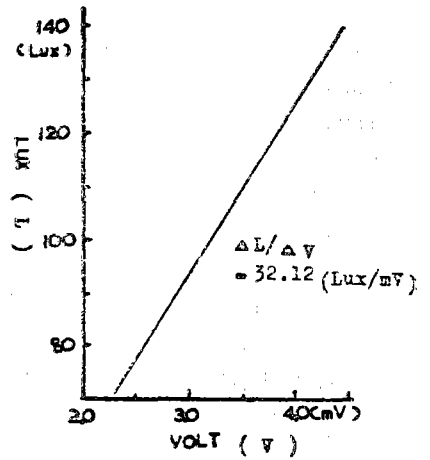


그림 4. L와 V와의 관계  
 Fig.4 The relationships between L and V

5. 測定結果

Sheet抵抗과 基板유리의 分解·酸化反應時의 溫度와의 관계는 그림 5와 같다. 즉 이 基板유리의 溫度의 증가와 더불어 Sheet 抵抗은 감소됨을 알 수 있으며 Sb/Sn比率에는 관계없이 이와 같은 경향은 유지되고 있다.

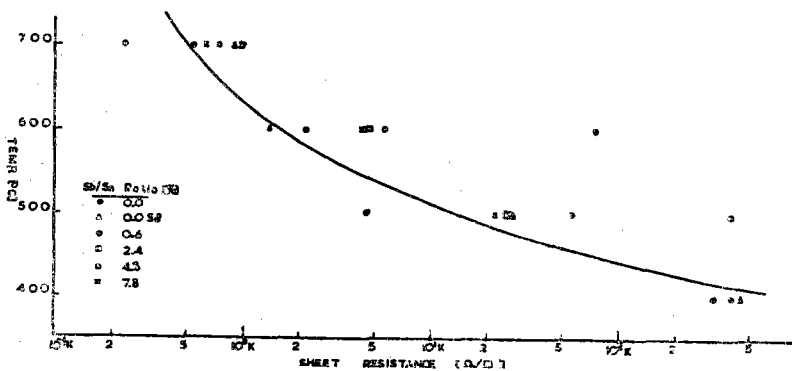


그림 5. Sheet抵抗과 基板溫度와의 관계  
 Fig.5 The relationships between sheet-resistance and firing temperature

그림 6은 Sheet抵抗과 Sb/Sn比率과의 관계를 보인 것이며 그림에 표시한 溫度는 시료제작때의 基板溫度이다. 그림에서 보던 Sheet 抵抗은 Sb/Sn의 比率이 약 0.6[%] 부근에서 最低값을 나타내고 있다. 基板溫度가 400[°C]인 경우를 제외하고는 대체로 같은 경향을 나타내고 있다.

光透過率은 그림 7에서 보는 바와 같이 83[%] 이상이었다. 같은 基板유리위에 형성된 SnO<sub>2</sub>膜에 대하여는 2[%]이하의 透過率의 偏差를 나타내었다.

光透過率과 Sheet抵抗과의 사이에는 그림 7에서 보는 바와 같이 光透過率이 매우 클 경우 Sheet 抵抗이 각별히 큰 것과 Sheet 抵抗이 낮은 것이 나타났다.

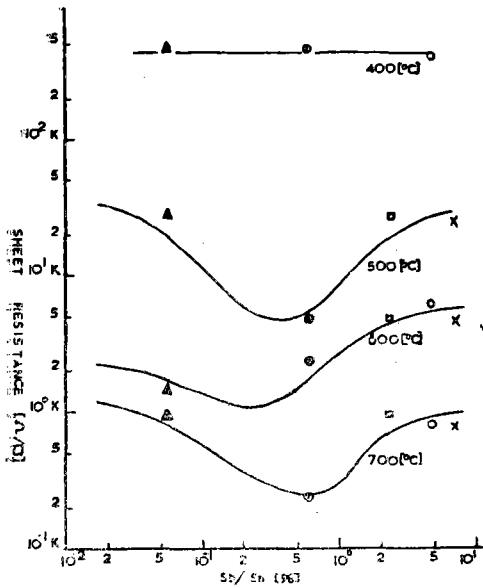


그림 6. Sheet 抵抗과 Sb/Sn비율과의 관계  
Fig.6 The Relationships between sheet-resistance and Sb/Sn ratio.

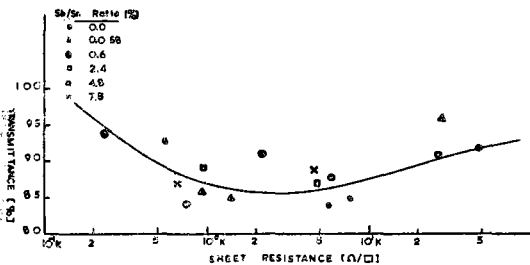


그림 7. 光透過率과 Sheet 抵抗과의 관계  
Fig.7 The relationships between transmittance and sheet-resistance

6. 考 察

Sheet抵抗

噴霧附着 방식은 그 장치와 조작이 간편하여 실용성이 크다. 이와 같은 방식에 의한 SnO<sub>2</sub>膜的 Sheet抵抗은 基板의 Fring temperature와 Sb의 添加量에 따라 크게 다르며(출발물질에서의) Sb/Sn 比率이 0.6 [%]가 될 때 가장 낮은 抵抗値를 나타내고 있다.

SnO<sub>2</sub>膜을 형성시킬 때 基板溫度의 最低限界는 본 연구의 경우와 같이 출발물질이 직접 酸化物이 아니고 鹽化物등과 같은 다른 형태의 것일 때는 그것이 충분히

높아야 한다. 또 이들이 分解·酸化된 후도 結晶化가 이루어지는데 충분한 時間과 溫度가 유지되어야 할 것이다. 그림 6의 基板溫度가 400[°C]인 경우의 결과는 이상과 같은 分解·酸化 및 結晶化가 충분히 이루어지지 못한 경우라고 생각된다. 반면 基板의 最高溫度의 限界는 基板材料에 변화가 생기는 溫度에 따를 것이며 특히 薄板유리 基板의 경우는 그의 軟化點 및 機械的變形을 일으키는 溫度까지 높일 수는 없을 것이다. 실험과정에서 보면 500[°C]~800[°C]범위에서는 基板溫度가 높을수록 SnO<sub>2</sub>膜의 抵抗値는 낮게 되었었다. 실제적으로는 700[°C]가 적절한 限界로 생각된다.

이상과 같이 熱分解와 酸化反應이 진행될 경우 특히 SnO<sub>2</sub>膜의 不均一性을 일으키며 抵抗을 크게 만드는 요인으로서는 化學反應에 따르는 基板의 冷却效果이외에 (1) 基板端緣部の 冷却效果, (2) 噴射時 空氣流通에 수반되는 冷却效果이다. 이상과 같은 효과는 基板틀을 사용하고 또 噴射時 空기를 충분히 豫熱함으로써 감소시킬 수 있다. 또 基板의 熱容量과 分解·酸化에 참여 하는 反應 물질의 量이 均衡을 이루지 못하면 反應도중 結晶化를 이루지 못하고 예컨대 白色의 SnO<sub>2</sub>를 형성 하게 된다. 따라서 反應물질과 더불어 加熱爐속에 噴입되는 空기의 量은 SnO<sub>2</sub> 膜특성에 영향을 준다.

燒鈍效果는 본실험의 결과만으로는 그 자료가 충분치는 않으나 結晶의 粒徑을 증대하는데 기여할 것에 예측된다.

加熱爐의 溫度가 높으므로 본실험에서와같이 출발물질에서의 Sb/Sn比率이 적을때는 基板에 도달된 反應물질속의 Sb/Sn 比率이 飛散등으로 말미암아 상당히 다르게 될 가능성이 있다. 따라서 反應時의 溫度가 薄膜의 Sb/Sn比率에도 영향을 줄 것이다.

常溫에서 본실험에서와 같은 噴着用液을 작성할 경우에는 Sb/Sn의 比率이 크면(예컨대 4[%]정도) 白色懸濁이 생기지만 이와 같은 것은 溶解度에 기인되는 것으로 用液을 40[°C] 정도로 유지하면 소멸된다. 따라서 用液의 豫熱은 反應속진에 유효한 것으로 여겨진다.

SnO<sub>2</sub>膜의 白色 光透過率이 Sheet抵抗이 큰 부분에서 증가되어 있는 것은 反應물질이 飛散되거나 기타의 원인으로 膜의 형성이 불완전하여 거의 基板 자체의 光透過率을 나타낸 까닭도 있다. 한편 Sheet 抵抗이 낮아짐에 따라 光透過率의 증가되는 것은 SnO<sub>2</sub>膜의 結晶化가 잘 이루어진 까닭으로 생각된다. Sputtering에 의한 SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜의 경우는 Sheet 抵抗이 10[Ω/m<sup>2</sup>] 이하에서는 透光도가 80[%]이하로 크게 저하된다는 예가 있으나<sup>3)</sup> 본연구에서는 이와같은 낮은 Sheet抵抗

의 영역까지 도달치 못하였다.

### 7. 結 論

豫熱을 併用한 噴霧附着방법에 의한 SnO<sub>2</sub> 透明電極에서는 출발물질에서의 Sb/Sn 比率이 Sheet 抵抗에 크게 영향을 주는데 이 比率이 0.6[%]부근에서 가장 낮은 抵抗値를 얻을 수 있었다. 光透過率은 Sheet抵抗이 낮은 영역과 큰 영역에서 각각 증대되며 전체적으로 83[%]이상이었다. 대표적인 경우 光透過率 93[%]에서 Sheet抵抗 약 240[Ω/m<sup>2</sup>]의 것을 얻을 수 있었다.

### 附 記

본연구는 1975년도 産學協同財團의 研究補助費에 의하여 이루어진 것임을 밝혀 同財團에 謝意를 표하는 바이다.

### 參 考 文 獻

1. 뉴우스, 電子通信學會誌, 日本, 第158卷, 第5號 p.463, 1975.
2. 武藤·古內, “化學蒸着法에 의한 SnO<sub>2</sub> 薄膜의 電氣의性質”, 應用物理, 第41卷, 第2號, p.134, 1972
3. 鈴木·小川 他, “In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 透明電極의 Sputtering”, 應用物理, 第44卷, 第3號, p.247, 1975.
4. 鄭·朴, “酸化錫 金屬皮膜抵抗에 관한研究”, 電子工學會誌, 第4卷, 第1號, p.3, 1967
5. K. Ishiguro, et. al., “Optical and Electrical Properties of Tin Oxide Films”, Jour. Physic. Soci. of Japan., Vol.3, No.3, p.296, 1958
6. 神山·他, 薄膜工學 Handbook, 日本 1964, Ohm社.
7. Harper, C.(Ed.); Handbook of Materials and Processes for Electronics, McGraw-Hill, 1970.