

산화 주석 박막에 대하여

박 순 자

서울대학교 요업공학과
(1976년 3월 17일 접수)

On the Stannic Oxide Thin Film

Soon-Za Park

Department of Ceramic Engineering, Seoul National University
(Received March 17, 1976)

ABSTRACT

The conductive transparent film is prepared by spraying tin salt solution. In stannic chloride solution as a base solution, various dopants such as Al, Co, Cu and Ni were dissolved respectively as a chloride state and then the films were made by spraying solutions on hot glass plates. The properties of them were compared with those of the stannic salt single component film.

The films doped with copper oxide and nickel oxide were improved by decreasing their sheet resistivity and temperature coefficient of resistivity. In comparison with the sheet resistivity and temperature coefficient of resistivity of stannic oxide single component film, being 2.5 K ohm/cm² and -1650 ppm/°C respectively, its values of the film containing 15 mol % of copper oxide and formed at 400°C were 2.5 K ohm/cm² and -920 ppm/°C respectively. The film containing 15 mol % of nickel oxide and formed at 500°C has shown its sheet resistivity and temperature coefficient 0.7 K ohm/cm² and -940 ppm/°C respectively.

1. 서 론

가열된 유리나 자기표면에 어떤 종류의 금속염의 증기나 용액을 분무하면 금속산화물의 얇은 막이 생겨 반사광이 간섭하여 iridescence를 나타낸다. 이 iridizing은 옛부터 미술품을 만드는 목적으로 사용되어 왔으나 1931년 Corning Glass Works의 J. T. Littleton¹⁾이 사염화주석(SnCl₄)을 사용하여 iridizing film을 만들면 전도성이 있는 박막이 필을 발견하여 특허를 얻었다. 그후 NESA 유리²⁾가 공업적으로 제조되었으며 전도성유리의 새로운 용도가 많이 개발, 연구되었다.

저자는 산화주석 후막에 대한 연구³⁾에서 SnO에 고체반응으로 Sb₂O₃의 doping을 시도해 보았으나 산화

주석의 negative TCR를 개량할 수 없었다.

본 연구에서는 막상석출(膜狀析出)가능성이 있는 원소들⁴⁾중 p-type 및 amphoteric한 Cu₂O, CoO, NiO 및 Al₂O₃을 n-type인 SnO₂에 용액상태에서 doping하여 투명피막을 만들고 이들의 전기적 및 광학적특성을 조사하였다.

2. 실험 및 결과

2.1. 원료 및 재료

원래 SnO₂ 투명피막제조에는 염화제 2주석의 염산용액이 사용되어 왔다. 본 실험에서도 음이온의 영향을 배제하고자 첨가하는 염도 모두 염화물을 사용하였다. 사용한 화학물은 모두 시약 1급에 속하는 것으로

$\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 Wako(和光) Chem. Co. 제, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 Fisher Chem. Co. 제, Cu_2Cl_2 은 E. Merck AG. 제의 것을 사용하였다.

기판으로 사용한 유리는 내열성이며 또 열충격에도 강하여야 함으로 pyrex 유리를 사용하였는데 이의 물리적성질은 열팽창계수가 32×10^{-6} ($0 \sim 500^\circ\text{C}$), 내열성이 150°C (6mm 두께)이다.

기판유리의 크기는 저항의 TCR 측정과 투과율측정을 고려하여 $1.2 \times 5.0 \times 0.6\text{cm}$ 의 장방형 유리판을 사용하였다.

2.2 피막의 제조

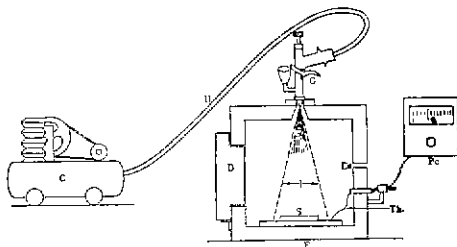
2.2.1 실험장치

용액을 분무하는데 적합한 전기로를 조립하였으며 이에 부수된 제어장치와 분무장치를 설치하였는데 그 모형은 Fig. 1 과 같다.

박막이 형성될때 분무된 액입자가 닿는 유리판의 온도가 문제가 됨으로 전기로의 일반적인 온도조절방법을 개량하여 시료기판과 같은 면의 온도를 측정하기 위하여 thermocouple 을 접촉식으로 하여 분무용 전기로를 조립하여 사용하였다. 또 분무용액이 염산산성으로 부식성이 커 spray gun 의 용액조도 PVC 조로 개조하였다.

2.2.2 피막제조

피막 제조용 용액의 조성은 표 1 과 같으며 SnCl_4 의 모액은 $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 결정을 6N HCl 에 용해시켜



- C: Air compressor
- H: Compressed air hose
- G: Spray gun
- F: Electric muffle furnace
- D: Furnace door
- S: Substrate
- Eo: Excess gas outlet
- I: Spraying range
- Th: Thermocouple
- Pc: Pyrometer and controller

Fig. 1. Spraying furnace & its accessories

포화용액을 만든후 이를 물로 3 배로 희석하였다⁵⁾.

이 모액 (MS 로 표시) 의 비중은 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 다른 용액은 모액 100ml 를 취하고 (모액중의 Sn 양을 정량한 후) 이 중의 SnO_2 에 대하여 각 원소의 산화물이 2, 5, 10, 15 및 20mol% 가 되도록 각 화합물을 용해시켰다.

Table 1. The composition of spraying solution

Reagent Sp. No.	MS	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cu_2Cl_2	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
M-Al-2	100ml	1.316g			
5	100	3.394			
10	100	7.165			
15	100	11.41			
20	100	16.12			
M-Co-2	100		0.649g		
5	100		1.673		
10	100		3.531		
15	100		5.624		
20	100		7.946		
M-Cu-2	100			0.540g	
5	100			1.392	
10	100			2.939	
15	100			4.681	
20	100			6.613	
M-Ni-2	100				0.648g
5	100				1.671
10	100				3.528
15	100				5.619
20	100				7.939

분무할 때에는 이들 용액에 증발조제로 ethyl alcohol 를 5% 씩 첨가하여 분무하였다.

기판유리의 온도는 예비실험에서 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 까지 50°C 간격으로 변화시켜 본 결과 doping 되는 산화물의 종류에 따라 피막이 형성되는 온도가 상이하였다. 따라서 본 실험에서는 350, 400, 450, 500, 550 및 600°C 에서 실험하였다.

분무할 때의 조건은 예비실험에 의해 압축공기의 압력을 $2.8\text{kg}/\text{cm}^2$, nozzle 조건은 $0.024\text{ml}/\text{sec}$ 로 고정하였다.

분무후의 실험조건도 로에서 자연냉각시킬 때와 분무후 바로 로에서 꺼낼 때를 비교하여 보았으나 별 변화 없었으므로 분무후 기판의 온도가 떨어졌다가 다시 setting pt. 에 도달할 후 꺼냈다.

피막시료를 표시하는데 있어서는 SnCl₄ 용액만으로 제조한 것은 MS로 표시하였으며 각 원소가 혼합된 것은 그 원소 기호를 M-다음에 표시하고, 다음에 이어서 함량과 제조온도를 표시하도록 하였다. 예컨대 M-AI-15-500 이런 SnO₂에 대하여 Al₂O₃가 15mol% 함유된 것으로 피막제조온도는 500°C임을 표시하고 있다.

2.2.3 분무시간에 따른 피막형성

전술한 nozzle 조건에서 분무시간에 따른 피막형성 사항을 시료 MS와 M-AI를 사용하여 검토하였다. 분무시간에 따른 면적저항의 변화를 Fig. 2에 표시하였다.

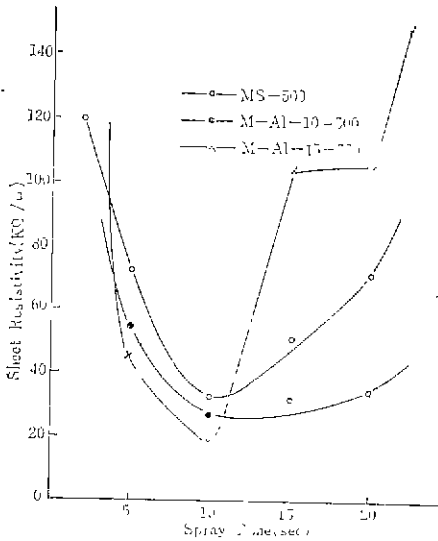


Fig. 2. Sheet resistivity vs. spraying time

피막을 입힌 시편 양단에 가는 등선을 여러번 감고 또 피막과의 접촉을 완전히 하기 위하여 이 위에 도전 페이스트(Tanaka-Matthey 제)를 도부하여 진극으로 하고 전기적 성질을 측정하였다. Film의 measuring geometry는 Fig. 3과 같다.

시료에 따라 분무시간이 15~20초일 때에는 면적저항이 거의 일정하게 나왔으며, 이 이상 길어지면 모든 시료에서 분무량이 많아져 기판유리의 온도가 너무 떨어져 피막이 잘 오르지 않고 또 투명성도 결여되어 분말상의 물질이 유리판상에 deposit하는 현상이 일어났다. 분무시간이 10초인 때가 피막이 가장 양호하고 전도성도 좋으므로 이후의 실험에서는 분무시간을 10초로 고정시켰다.

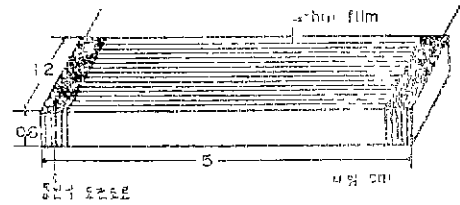


Fig. 3. Measuring geometry of film

2.2.4 첨가원소에 따른 피막형성

전도성 SnO₂ 피막의 전도성은 비화학량론적반도체인 SnO₂에서 과잉의 주석원자에 의한 것으로 n-type 산화물반도체로 전자가 carrier 역환을 하고 있다고 알려져 있다.

본 연구에서는 n-type의 SnO₂에 p-type의 Cu₂O, NiO 및 CoO와 amphoteric한 Al₂O₃을 doping하여 SnO₂의 저항온도계수를 변화시키려고 시도하였다.

각 실험온도에서 MS와 각 산화물 15mol%에 해당하는 용액을 10초동안 분무하여 만든 피막의 면적저항을 Fig. 4에 표시하였다.

또 500°C에서 제조한 각 조성별 피막의 저항변화는 Fig. 5와 같다.

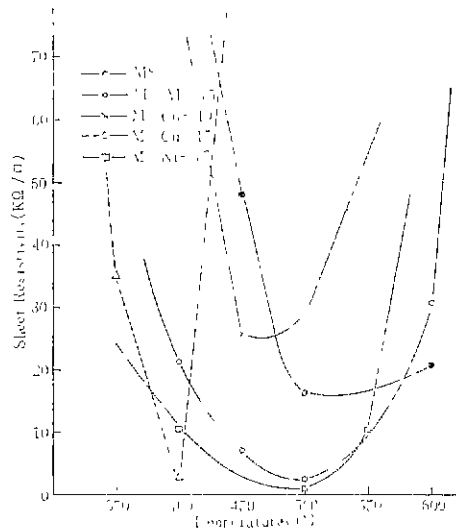


Fig. 4. Sheet resistivity vs. spraying temperature

2.3. 전도성피막의 성질

2.3.1 전도성피막의 온도 및 습도의존성

피막 저항의 온도의존성을 실험하기 위하여 전극을 불현 시편을 온도조절과 습도조절이 $\pm 0.1\%$ 로 되는 Temperature Humidity Test Chamber Conrad-Missimer Model FD 4-100 \times 350(Conrad-Missimer G & W Co.)에 넣어 온도와 습도를 변화시키고 rotary switch를 써서 0.001~1M Ω 까지의 저항을 $\pm 0.1\%$ 의 정밀도로 측

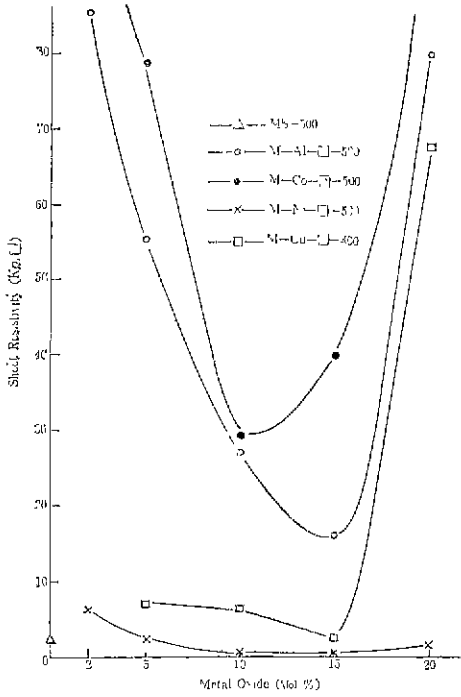


Fig. 5. Change of resistance along the metal oxide content in SnO₂-film

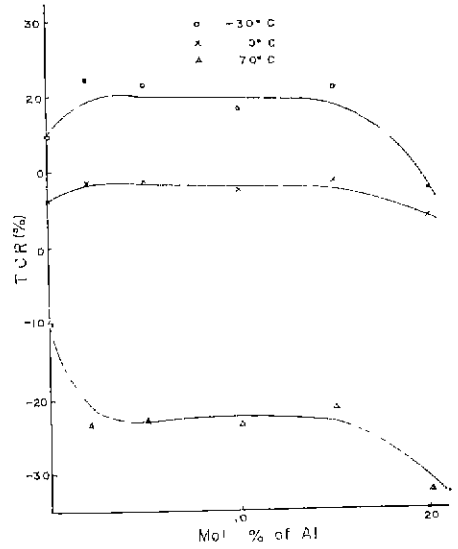


Fig. 6b-450. TCR vs Al-mol% sprayed at 450°C

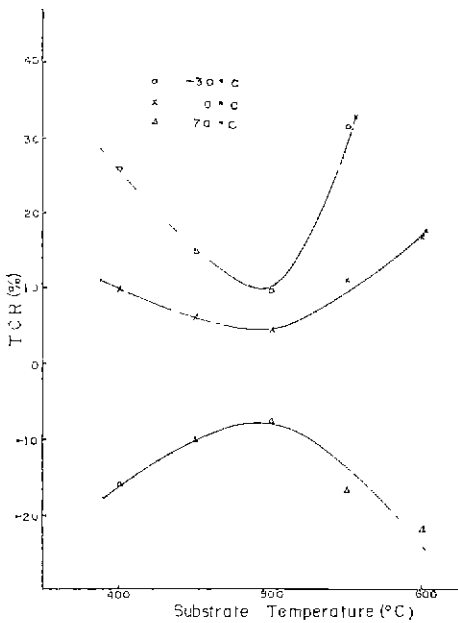


Fig. 6a TCR vs. substrate temperature measured at the various temperature

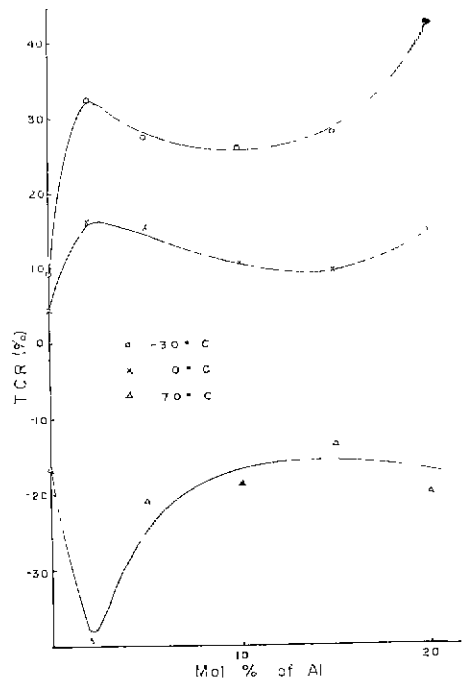


Fig. 6b-500. TCR vs. Al-mol % sprayed at 500°C.

정할 수 있는 Resistance Bridge ZM4B/U (Shallcross Mfg. Co)로 저항을 측정하였다.

각 조성별로 350, 400, 450, 500, 550°C에서 제조된 각 피막저항의 온도 의존성을 상대습도 65%에서 측정된 결과를 TCR vs. mol%로 Fig. 6a~6e에 표시하였다.

측정시 온도변화는 25°C에서 75°C까지 상승시켰다가 다시 -30°C까지 냉각시킨후 다시 25°C까지 상승

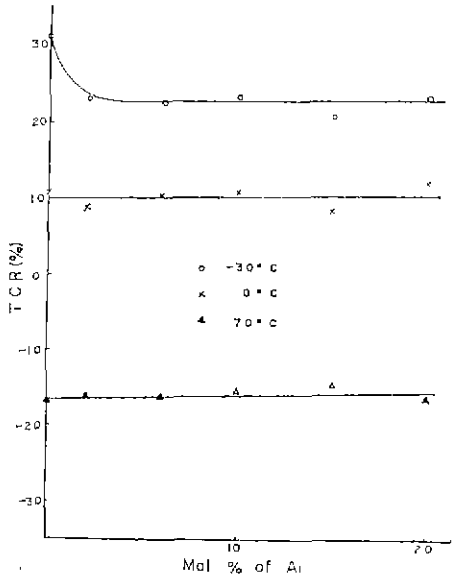


Fig. 6b-550. TCR vs. Al-mol% sprayed at 550°C

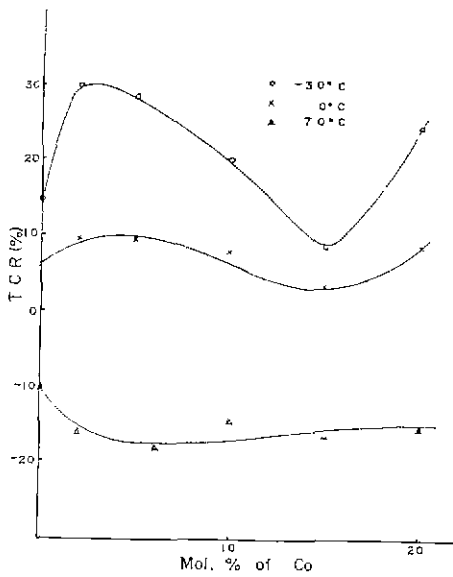


Fig. 6c-450. TCR vs. Co-mol% sprayed at 450°C

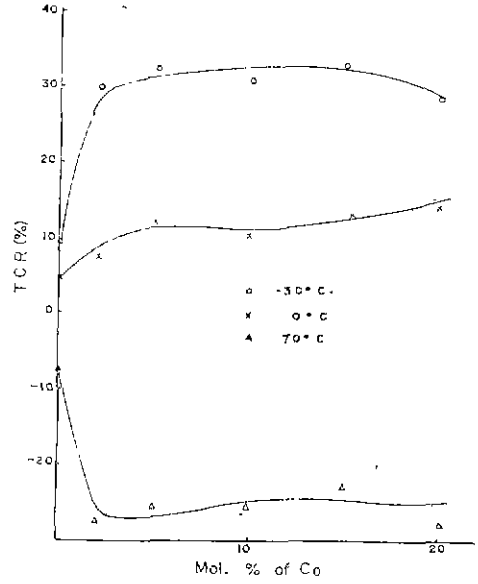


Fig. 6c-500. TCR vs. Co-mol% sprayed at 500°C

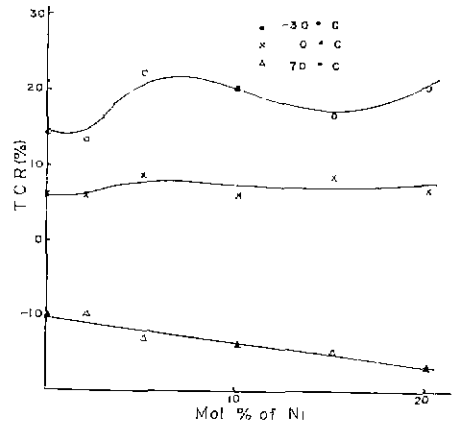


Fig. 6d-450. TCR vs. Ni-mol% sprayed at 450°C

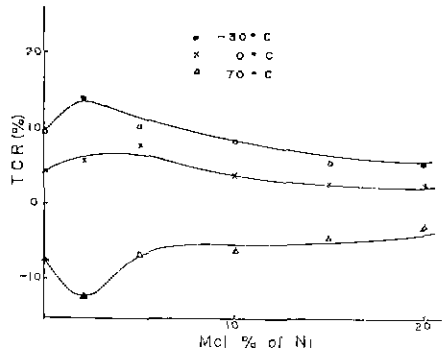


Fig. 6d-500. TCR vs. Ni-mol% sprayed at 500°C

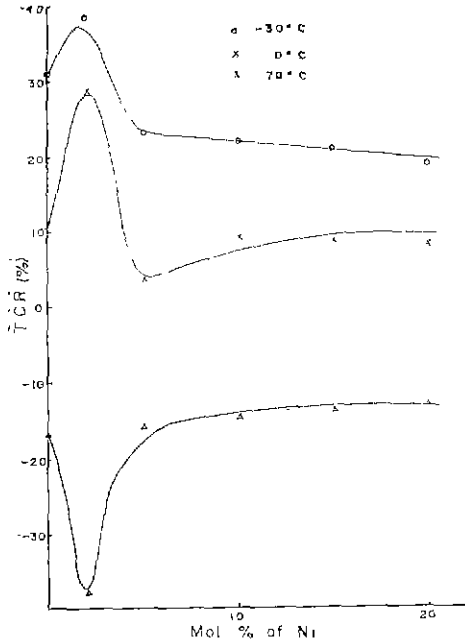


Fig. 6d-550. TCR vs. Ni-mol% sprayed at 550°C

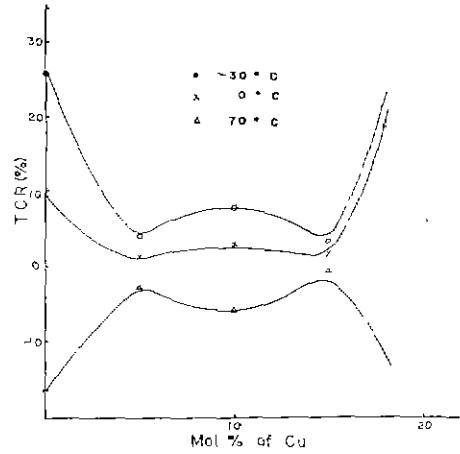


Fig. 6e-400. TCR vs. Cu-mol% sprayed at 400°C

시키며 측정하였다. 또 이들 피막의 저항온도계수를 계산한 결과를 표 2에 나타내었다.

피막의 저항의 습도에 관한 변화⁶⁾를 알아보기 위하여 test chamber에서 온도를 25°C로 고정시키고 상대습

Table 2. Temperature coefficient in resistance (ppm/°C)

Spraying Temp. Sp. No.	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
MS		-3550	-2240	-1650	-5120
M-Al-2			-5270	-4700	-4100
5			-5270	-4330	-3800
10			-5070	-3050	-3350
15		-4790	-3200	-3140	-3070
20			-7370	-5270	-3960
M-Co-2			-6170	-4560	-6100
5			-3850	-4220	-5380
10			-3000	-3370	-5000
15		-3710	-1580	-5410	
20			-4100	-5680	
M-Cu-2					
5		-5460			
10	-3520	-1270			
15	-2880	-920			
20	-5980	-5230			
M-Ni-2			-2670	-2100	-3330
5			-2120	-1440	-3380
10			-400	-1380	-2980
15		-3210	-1240	-940	-2460
20			-3670	-6950	-2750

Table 3. Resistance vs. relative humidity

Sp. No.	M-Al-2	M-Al-5	M-Al-10	M-Al-15	M-Al-20
20%	34200 Ω	27100 Ω	15700 Ω	11800 Ω	47200 Ω
30	34300	27200	15900	11870	47200
40	34300	27300	16000	11880	47100
50	34400	27300	16000	11880	47200
60	34400	27300	15900	11830	47200
70	34100	27000	15800	11830	47000
80	34300	27000	15700	11830	47000
90	34200	27100	15900	11810	47000

도를 20~90%까지 변화시켜 보았으나 습도에 대한 저항변화는 측정 오차범위내이내이어서 습도에 대하여서는 피막이 안정함을 나타내었다. M-Al-□-500에 대한 측정치를 예시하면 표 3와 같다.

2.3.2 전도성피막의 광학적성질

MS와 금속산화물이 15 mol%에 해당되는 용액으로 제조된 피막의 흡광율을 기관유리인 pyrex를 reference로 하여 파장 400~800mμ의 가시광선파장에서 Spectrophotometer, Beckman Model DK로 측정하였는데 그 결과는 Fig. 7과 같다.

3. 고찰

n-type의 SnO₂에 p-type의 Cu₂O, NiO, CoO 및 amphoteric한 Al₂O₃을 doping하여 투명피막을 만들

어 보았다.

분무시간에 따라 면적저항을 나타내는 Fig. 2를 보면 2초의 분무시간으로서는 피막이 너무 얇게 입혀져 저항이 커졌고, 5, 10초 순으로 피막이 오르는 상태가 좋아져 전도성이 커졌으며 25초이상에서는 기관유리의 온도가 분무액의 다량으로 냉각되어 피막이 제대로 오르지 못하고 물방울이 마른 자국이 나타났다. 따라서 이상과 같은 실험조건(압력, nozzle 및 기관의 크기) 하에서는 분무시간이 10초가 가장 적합함을 알 수 있다.

분무시의 기관유리의 온도를 변경시킨 Fig. 3을 보면 MS, M-Al, M-Ni에서는 500°C가 가장 좋았으며 M-Co에서는 450°C, M-Cu에서는 400°C로 doping되는 산화물의 종류에 따라 안정한 전도성피막을 얻을 수 있는 온도가 상이함을 알 수 있다.

또 사용가능한 피막이 오르는 온도범위가 MS, M-Ni는 450~550°C, M-Al는 500~600°C로 100°C의 간격을 생각할 수 있으나 M-Co는 450~500°C, M-Cu는 400°C로 피막의 부착온도범위가 좁아지고 있다.

또 각 시료의 조성별 저항변화를 표시한 Fig. 4에 의하면 첨가산화물 3 mole%인 기선에 표시한 nO₂ 피막의 전도성에 대해 금속이온이 doping됨에 따라 SnO₂ 피막의 저항이 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 즉 MS-500의 면적 저항이 2.5kΩ/□인데 반하여 금속산화물이 첨가됨에 따라 일단 저항이 커졌다가 다시 감소, 증가하는 경향을 볼 수 있다. M-Al과 M-Cu, M-Ni는 산화물이 15mol% 함유되었을 때 가장 적은 저항치를 나타내고 있으며 M-Co만이 10mol% doping 되었을 때 저항치가 가장 작았다. 따라서 doping되는 금속산화물이 SnO₂의 드레지기구(導電機構)에 관여하고 있음을 시사하고 있다.

전도성 투명피막에서는 그 불완전격자점(不完全格子點)의 농도가 높은 것이 특징인데 금속산화물의 doping

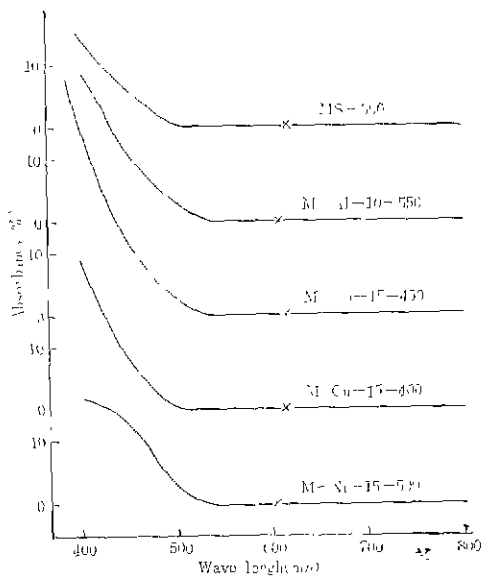


Fig. 7. Absorbancy vs. wavelength

으로 이 불완전적자점이 증가하였다가 다시 감소함을 알 수 있으나 완전한 도전기구에 대한 설명은 아직 해명할 수 없는 단계이다. 가장 효과적인 산화물로서는 NiO를 들 수 있다.

전도성피막을 저항으로 사용할 경우 중요한 것은 저항의 온도계수(TCR)의 변화이며, 이 TCR이 각각 피막형성온도 및 측정온도에서 조성변화에 따라 어떻게 변하는가를 Fig. 5a~5e에서 볼 수 있다. Fig. 6a는 MS 피막의 TCR를 기판의 온도에 대해 plot한 것으로 기판의 온도가 500°C일 때 가장 안정한 피막이 형성됨을 알 수 있다. Fig. 6b의 세 graph는 TCR vs. Al mol %의 plot를 자기 기판온도별로 표시한 것이며 기판온도가 550°C일 때 가장 안정한 피막이 형성됨을 알 수 있다. Fig. 6c는 Co, Fig. 6d는 Ni를 각각 부가한 것으로 이들 graph에서 알 수 있는 것은 MS-Al는 550°C, MS-Co는 500°C, MS-Ni는 450°C에서 분무한 피막의 TCR는 저어 조성변화에 따라 변화하지 않음을 알 수 있고 또 이들 spraying temp.를 Fig. 4의 sheet resistivity vs. spraying temp.와 비교해 볼 때 가장 저항치가 낮은 것의 TCR이 안정한 것이 아니라 그보다 약간 온도가 높았을 때의 피막의 TCR이 첨가물함량 변화에 대해 더 안정함을 알 수 있다. 첨가물 함량에 따른 TCR의 변화는 거의 같은 경향을 보이고 있으나 유독 동이 첨가되었을 때는 TCR의 변동이 큰것을 알 수 있다. MS-Cu에서는 Cu의 mol %가 5~10mol %일 때의 저항의 TCR는 값이 적으나 5 mol %미만, 또 15mol %를 초과하면 TCR이 급격히 커짐을 알 수 있다. Fig. 6의 작곡선은 측정온도에 따른 TCR의 값을 나타낸 것으로 작곡선간의 폭이 좁을수록 TCR의 값은 적어지 저항으로서의 이용가치는 높으나 단일 피막을 thermistor로 사용할 경우에는 온도변화에 따라 큰 변화가 오기됨으로 작곡선간의 폭이 클수록 좋을 것이다. 그리고 0°C이하에서 측정된 값이 positive 값이고 0°C이상에서의 TCR이 negative 값으로 나왔으므로 이 thermistor는 negative thermistor로서의 이용을 고려하여야 할 것이다.

물론 분무온도의 농도에도 관계되지만 Al₂O₃와 CoO는 TCR를 크게 하는 경향이 있으며 Cu₂O와 NiO만이 SnO₂ 단독피막의 TCR를 감소시키고 있다. 일반적으로 면적저항이 적은 시편일수록 TCR의 값도 적음을 알 수 있다.

400°C에서 제조된 MS의 TCR이 -3550ppm/°C인데 반하여 Cu₂O가 15mol% 들어간 것은 -920ppm/°C로, 500°C에서는 MS의 TCR가 -1650ppm/°C인 것이 NiO가 15mol% 함유됨으로써 -940ppm/°C로 감

소되고 있음을 알 수 있다.

S. Namba의 보고⁵⁾에 의하면 온도를 cycling 할 때 저항치가 달라짐을 보고하고 있으나 본 연구에서도 온도상승과 하강을 되풀이하여 측정된 결과 저항치가 큰 피막에서는 S. Namba가 보고한 현상을 볼 수 있었으나 저항치가 적은 시편에서는 이러한 현상이 나타나지 않았다.

도 상대습도를 변화시켜 저항을 측정된 결과(표 3)를 보면 피막이 습도의 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 피막이 상당히 안정함을 표시하는 것으로 이는 피막을 제거할 때 곤란함을 야기시켰다. 일단 오른 피막은 산, 알카리에도 침식당하지 않으며 또 다모에도 내성이 있어 기계적으로 제거하기에도 힘들었다.

피막의 광학적성질을 표시한 Fig. 7을 보면 800~550mμ까지는 거의 흡수가 없으나 파장이 짧아짐에 따라 흡수현상이 생김을 알 수 있다.

또 막의 두께를 변화시켜도 투과율은 거의 변하지 않아 투과율은 저어 표면반사에 의한 것이라고 생각되며 이는 SnO₂ 막의 굴절률이 약 2인 것으로도 당연히 기대할 수 있는 것이다.

전도성투명피막의 두께가 0.5μ 정도로 가시광선의 파장과 유사함으로 간섭색을 나타내는데 이 간섭색으로 막의 두께를 표시하는 것이 일반적인 통칙¹⁰⁾으로 되어 있다. 이 통칙에 의하면 본 연구에서 제조한(분무시간 10초) 피막은 막의 두께가 0.4~0.6μ 범위에 포함되고 있다.

4. 결 론

SnO₂ 막의 negative TCR을 개량하고자 Al₂O₃, Cu₂O, CoO 및 NiO를 용액상태에서 doping하여 SnO₂의 투명 전도성피막을 제조하였다.

Doping되는 금속이온이 종류에 따라 SnO₂ 막의 저항에 변화를 주었는데 Al₂O₃, CoO의 경우에는 면적저항이 커졌으며 Cu₂O와 NiO를 doping하였을 때는 면적저항도 적어졌으며, 동시에 TCR도 많이 감소되었다.

즉, Cu₂O가 15mol% doping되고 400°C에서 분무제조한 피막의 TCR은 -920ppm/°C, NiO가 15 mol % doping되고 500°C에서 제조한 피막의 TCR은 -940ppm/°C이었다.

Corning Glass Works에서 제조한 Sb₂O₃가 doping된 것 보다는 TCR가 좀 큰 편이나 저항의 온도변화율이 적절적임을 고려하여 negative thermistor로 개발될 가

능성이 보인다.

참 고 문 헌

- 1) J. T. Littleton, "Insulator", *U. S. Pat.* 2, 118, 795 (May 24, 1938).
- 2) Pittsburgh P. G. Co., "Formation of Conducting Coatings on Glass." *Brit. Pat.* 632, 227 (Nov. 18, 1949).
- 3) 박순자, "산화주석후막에 대하여", 本誌 12 (1), 5 (1975).
- 4) 森谷太郎外, *Glass 工學 Hand Book*, p. 842, 朝倉書店, 東京(1965).
- 5) S. Namba, "On Transparent, Electro-Conductive Membrane (I), " *Rep. of Inst. Phys. & Chem. Res.*, (Japan). 35 (No. 3) 183~7(1959).
- 6) W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, p. 669, John Wiley & Sons, Inc, New York (1960).
- 7) S. Namba, "On Transparent, Electro-Conductive Membrane(II)." *ibide*, 36 (No. 4), 368~71(1960).
- 8) Z. Ishigawa, "Transparent Conductive Films for Glass and Porcelains." *J. Cer. Asso, Japan*, 66 (No. 7), C250~9(1958).
- 9) W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. p. 670 John Wiley & Sons, Inc., New York(1960).
- 10) J. M. Mochel, "Producing Electrically Conducting Coatings on Glass and Mica Sheet." *U. S. Pat.* 2, 522, 531 (Sept. 19, 1950).