

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol. 15, No. 2, 1995

분무열분해법에 의한 SnO₂ 박막의 증착

김 태 희

안동대학교 재료공학과

The Deposition of SnO₂ Films by Spray Pyrolysis

Tae Heui Kim

Department of Materials Engineering, Andong National University

요 약

분무열분해법으로 SnO₂ 박막을 증착하여 반응변수들이 증착에 미치는 영향을 연구하였다. 분무 용액의 농도가 0.01M인 경우 증착온도가 낮을 때에는 증착과정이 표면반응의 지배를 받으며 증착온도가 증가함에 따라 400°C까지는 물질전달의 지배율이 증가한다. 400°C 이상에서는 분무압력이 낮을 때는 물질전달의 지배율이 증가한다. 400°C 이상에서는 분무압력이 낮을 때는 물질전달에 의해, 분무압력이 높을 때는 표면반응에 의해 지배를 받는다. 분무용액의 농도가 증가함에 따라 증착속도는 증가하였으며 본 실험의 경우 Rideal-Eley 기구에 의해 증착반응이 일어났다. 기판의 온도가 증가함에 따라 증착속도는 증가하다가 400°C 이상에서는 균일한 핵생성에 의하여 증착속도는 감소하였다. 분무지속 시간에 비례하여 증착층의 두께는 증가하였으며 기판과 증착층간에는 물리적인 접착을 이루고 있다.

Abstract

The influence of deposition parameters on the deposition of SnO₂ thin films by spray pyrolysis has been studied.

In the case of spray solution with the concentration of 0.01M, at low deposition temperature the deposition was controlled by surface reaction and portion controlled by mass transfer is increased with increasing deposition temperature to 400°C. Above 400°C, the deposition is controlled by mass transfer at low spray pressure, and by surface reaction at high spray pressure.

As the concentration of spray solution increased the deposition rate increased, and in this experiment the deposition depends on the Rideal-Eley mechanism. The deposition rate increased with increasing substrate temperature up to 400°C and then decreased due to homogeneous nucleation. The thickness of the deposit increased with increasing spray duration, and the adhesion between substrate and deposit was formed physically.

I. 서 론

SnO₂ 박막은 전기 전도도가 크고 광학적으로 투명성이 좋다. 따라서 그 독특한 특성 때문에 투명 전극으로 잘 알려져 왔으며 박막 저항 재료, 투명하면서 높은 도전성을 요구하는 비정질 태양전지의 전극 및 가스 센서 등에 많이 응용되고 있다(1~3). 또한 무공해 에너지원인 수소 에너지에 대한 관심의 증가로 광전기 화학 변화에 있어서 가장 중요한 요소의 하나인 반도체 전극으로서 연구되고 있다(4~5). SnO₂ 박막은 자체로도 광전기화학 변환용 반도체 전극으로 이용할 수 있을 뿐 아니라 투명한 반도체 박막을 제조할 수 있으므로 P-N 접합형 전극이나 전해질 용액 내에서 쉽게 부식되는 작은 밴드갭의 반도체를 위한 보호 코팅으로 응용할 수 있다.

이와 같은 투명 전도성 SnO₂ 박막을 제조하는 방법에는 여러가지가 있으나 비교적 간단한 장치를 사용하며 손쉬운 방법으로 분무

열분해법이 있다. 분무열분해법에서는 액체 상태의 반응물을 상온에서 직접 분무하여 가열된 기판 표면에서 화학반응에 의하여 박막을 형성시킨다. 분무열분해법은 기판 표면에서의 증착 반응은 CVD법에서와 동일하나 반응물을 따로 증발시킨다거나 진공을 필요로 하지 않으며 비교적 저온에서 반응이 이루어진다. 또한 분무 노즐의 이동이나 반복적인 과정을 통하여 넓은 면적의 박막이나 다층 박막의 연속 증착이 가능하다(6~7).

이와 같은 화학적인 방법에 의해 증착된 박막에서 연구되는 중요한 증착특성은 증착속도의 변화, 증착층의 두께, 증착층의 미세구조, 증착층의 결정구조, 물리적 성질 등이다. 분무열분해법에 있어서 이들 증착특성은 반응변수인 분무 압력, 증착 온도, 분무용액의 농도, 증착시간 등의 변화와 매우 밀접한 관계를 갖고 있다. 따라서 이들 반응변수가 증착층의 특성에 미치는 영향은 매우 중요하다. 본 연구에서는 반응변수인 분무압력,

증착온도, 분무용액의 농도, 증착시간 등의 변화에 따른 SnO₂ 박막의 증착특성의 변화를 조사하므로써, 에탄올을 용매로 한 SnCl₄ 용액을 사용한 분무열분해법으로 박막을 증착할 때의 증착 기구를 규명하고자 한다.

II. 실험

분무 용액의 제조를 위해 Sn의 공급원으로서 무수 SnCl₄와 용매로는 SnCl₄보다 비등점이 낮고 SnCl₄의 용해도 한계가 없는 에탄올을 사용하였다. 사용한 SnCl₄는 Junsei Chemical Co.의 EP급 시약이었으며 에탄올은 Ducksan Pharmaceutical Co.의 SP급 시약이었다. 첨가제로 사용한 SnCl₂는 Kokusan Chemical Co.의 EP급 시약이었다.

SnO₂는 n-type 반도체의 특성을 보이므로 기판으로는 alkali의 영향을 피하기 위하여 Corning 7059 slide glass를 사용하였으며(8) 그 조성은 Table 1과 같다. 그리고 증착시 기판표면의 온도는 250℃~500℃이었다.

Table 1. Composition of substrate glass.

(wt%)				
SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃
50.2	25.1	10.7	13	0.4

SnO₂ 박막을 증착하기 위해 사용한 분무열분해 장치와 분무노즐은 Fig.1과 같다. pyrex 유리로 제작한 2류체 분무노즐을 제작하였다. 분무노즐의 내부관으로 분무용액을 보내면서 외부관으로 질소 기체를 흘려주어 분무액적이 생성되게 하였다. 질소 기체의 압력은 0.25~1.0kg/cm²이었으며 분무용액의농도는 0.01~0.1M 이었다. 이 때 산소는 기판의 최고 온도인 500℃에서 에탄올의 연소가 일어나지 않는 범위에서 공기가 유입되어 공급되도록 하였다(9). 기판은 Ni-Cr 발열체를 사용하여 가열하였으며 기판을 가열장치 위에 장입한 후 질소 기체만을 분사하면서 기판의 온도가 일정하게 유지되고 분무열분해 장치의 내부가 에탄올이 연소하지 않는 분위기가 된 후에 분

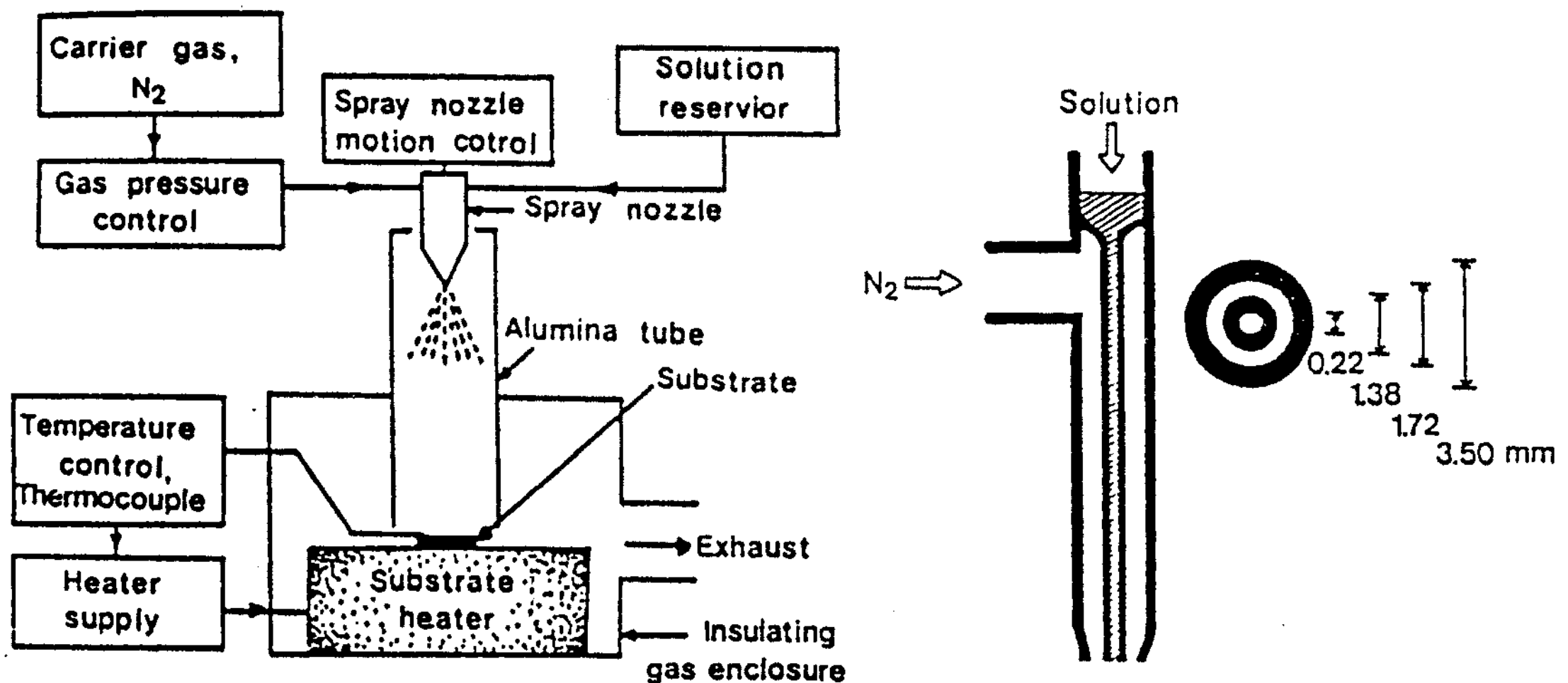


Fig.1 Block diagrams of spray setup and spray nozzle.

무용액을 흘려 주어 분무하였다. chromel-alumel 열전대를 사용하여 기판의 온도를 조절하였으며 분무과정 중의 최대 온도 편차는 ±1°C이었다.

박막의 증착속도는 단위시간, 단위면적당 증착층의 무게증가를 측정하여 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

분무용액의 농도를 0.01M로 고정시키고 분무압력을 변화시킬 때 기판 온도에 따른 증착속도의 변화를 Fig.2에 나타내었다. 증착속도는 단위시간당, 단위면적에 증착되는 증착층의 무게증가로 나타내었다. 반응기체의 유속은 분무압력에 비례하므로 증착속도가 분무압

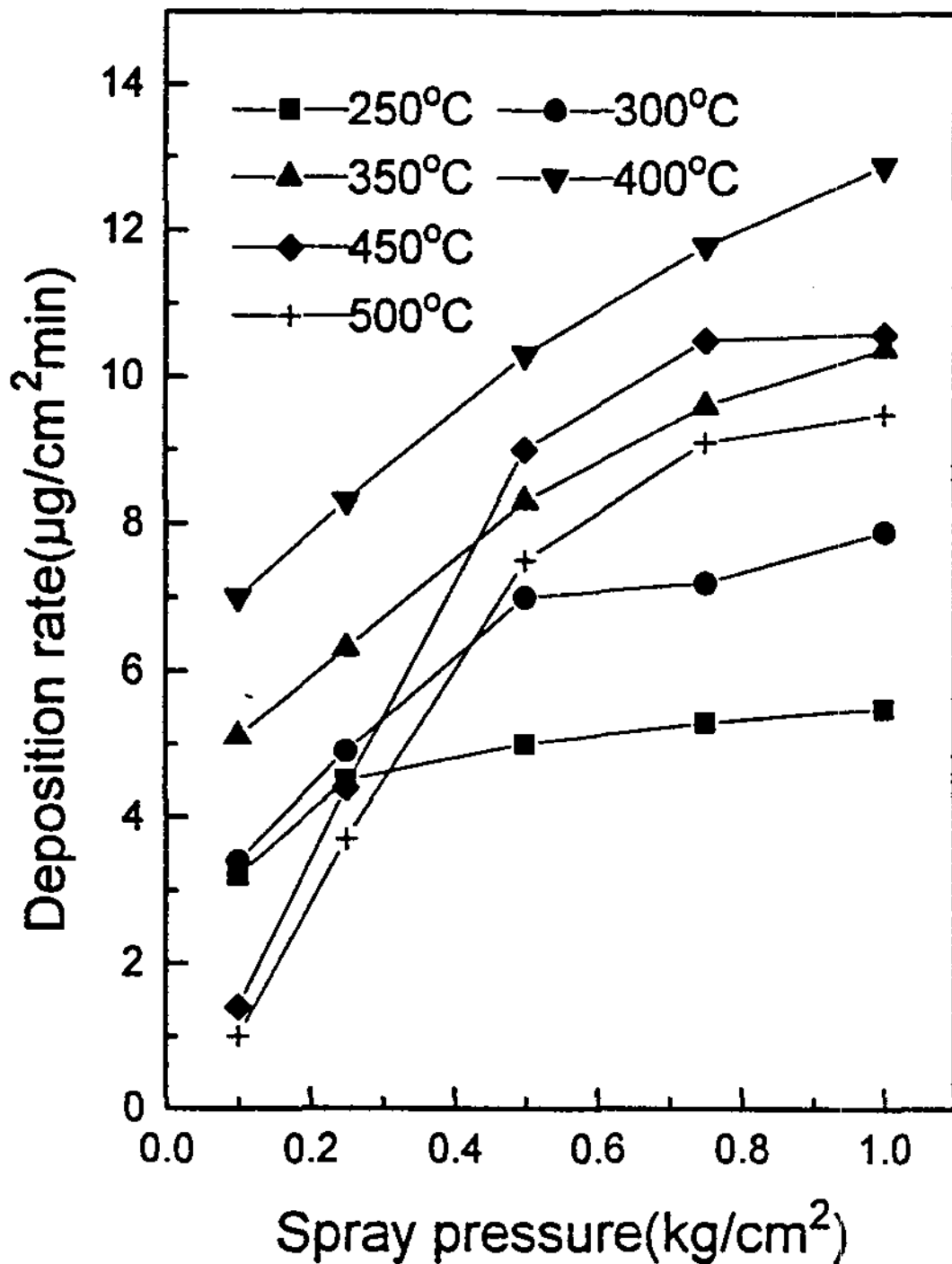


Fig.2 Variation of deposition rate with varying spray pressure

력의 증가에 따라 비례하여 증가하는 범위에서는 전체 증착반응이 물질전달에 의해 지배되고 분무압력의 변화에 영향을 받지 않는 범위에서는 전체 증착반응이 표면반응에 의해 지배된다(10).

기판온도가 250°C로 낮을 때에는 분무압력이 매우 낮은 범위를 제외한 거의 모든 범위에서 증착속도는 분무압력의 변화에 따라 반응기체의 유속이 변화하여도 영향을 받지 않는다. 따라서 전체 증착반응은 표면반응에 의해 지배된다고 할 수 있다. 이것은 기판표면의 온도가 낮아서 표면에 흡착된 반응기체 분자들의 표면확산 속도가 느리고 반응 부산물의 탈착속도 역시 느리므로 열활성화 과정인 표면반응 속도가 기상으로부터 기판표면으로의 물질전달 속도에 비하여 느리기 때문이다. 분무압력이 낮은 범위에서도 증착속도가 분무압력에 정확히 비례하는 것은 아니다. 이 범위에서는 공간을 지나서 분무기체의 유속이 느리므로 다음 식(1)과 (2)에 의해 기판표면 부근의 경계층이 두꺼워진다.

$$J = D(\Delta C / \delta) = D\{(C_b - C_s) / \delta\} \quad (1)$$

D : 반응기체의 확산계수

C_b : bulk에서의 반응기체의 농도

C_s : 증착층 표면에서의 반응기체의 농도

δ : 경계층의 두께

$$\delta = K_0(\mu L_s / \rho_m V)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

K₀ : 상수

L : 기판의 길이

μ : 반응기체의 점도

ρ_m : 반응기체의 밀도

V : bulk층에서의 유속

이 경계층을 통해 확산되는 물질전달 속도가 느려지므로 전체 증착 속도는 표면반응과 물

질전달에 복합적으로 의존하게 된다. 이것은 기판온도가 300℃인 경우에 더욱 분명하게 나타난다. 기판 온도가 300℃일 때, 0.25kg/cm² 이하의 분무압력에서는 증착속도가 분무압력에 비례하여 증가한다. 즉, 증착반응이 물질전달에 의존한다. 0.75kg/cm² 이상의 분무압력에서는 경계층의 두께가 감소하여 전체 증착속도가 표면반응에 의존하고, 0.5kg/cm² 부근의 분무압력에서는 물질전달과 표면반응 모두에 의존하는 것을 볼 수 있다. 250℃에서는 물질전달에만 의존한다고 볼 수 있는 범위가 없었으나 기판온도가 300℃로 증가하면서 물질전달의 지배를 받는 범위가 나타난 것은 기판온도가 증가함에 따라 표면반응 속도가 증가했다는 것을 보여준다. Chernov에 의하면 표면 확산 계수는(11).

$$D_s \approx a^2/4\tau_0 \approx (a^2 v/4)\exp(-U_0/kT) \quad (3)$$

a : 이온간의 거리

U₀: 점핑에 필요한 포텐셜장벽 높이

τ₀: 점프간의 각 우물에서의 수명

v : 진동수

이고, 평균 확산 거리는

$$\lambda_s \approx 2(D_s \tau_s)^{1/2} \quad (4)$$

τ_s: 표면에서의 수명

이므로 기판온도가 증가하면 표면확산이 활발해지고 평균 확산거리가 길어져서 반응기체들이 핵생성 위치로 이동하기 쉬워진다. 따라서 표면반응 속도가 증가하게 되고 증착속도도 증가하는 것을 알 수 있다. 기판온도가 350℃, 400℃로 높아지면서 증착속도는 증가했으며 분무압력의 전 범위에서 분무압력에 따라서도 거의 직선적으로 증가하였다. 기판온도가 350℃이상이 되면 표면반응 속도가 물질전달 속도를 능가하여 전체 증착반응은 물질

전달의 지배를 받게 됨을 알 수 있다. 그러나 기판온도가 450℃ 이상이 되면서 증착속도는 감소한다. 이것은 기상에서의 균일한 핵생성 때문이라고 생각된다. 0.5kg/cm² 이하의 분무압력에서는 유속이 느리므로 반응기체들이 고온의 기상에 오랫동안 머무르면서 기판으로부터 열에너지를 흡수하여 기판 표면에 도달하기 전에 균일한 핵생성을 일으킬 시간을 충분히 가지게 된다. 이 균일한 핵생성에 의해 반응기체 중 상당량이 분말을 형성하게 된다. 따라서 기판표면에 도달하는 반응기체의 양이 현저하게 줄어들 뿐 아니라 유속이 느리므로 경계층의 두께도 증가하고 분말들이 반응기체의 경계층을 통한 확산까지 방해하여 물질전달 속도가 표면반응 속도보다 느리게 된다. 그 결과 이 범위에서의 전체 증착속도는 물질전달에 의존하게 된다. 0.75kg/cm²이상의 분무압력에서는 반응기체의 유속이 증가함에 따라 기상에서 머무는 시간이 감소하여 균일한 핵생성이 일어날 기회가 적고 기판표면에 접한 경계층의 두께가 감소하여 반응기체의 확산량이 증가하여 물질전달 속도가 증가한다. 따라서 점차 표면반응의 지배를 받게 된다.

반응기체가 기판의 표면에서 화학반응에 의해 증착이 이루어질 때 증착기구에는 각 반응기체들간의 증착표면에서의 흡착거동 및 증착표면에서의 화학반응의 양상에 따라 두 가지로 분류할 수 있다(10). 첫째 기구는 어느 한 종류의 반응기체가 먼저 기판표면에 흡착되고 다른 종류의 반응기체는 기상으로부터 직접 먼저 흡착된 반응기체 분자와 반응하여 증착반응이 이루어지는 기구로서 Rideal-Eley mechanism이라고 한다. 이 기구를 통해 증착이 이루어 질 때는 반응기체 분자들간에 표면흡착을 위한 경쟁이 이루어지지 않으므로 반응분압이 증가함에 따라 증착속도는 계속 증

가한다. 둘째는 Langmuir-Hinshelwood 기구로서 반응기체 분자들이 기관표면에 흡착된 후 흡착된 반응분자들 사이의 화학반응으로 증착이 이루어진다. 따라서 증착반응이 이루어지기 위해서는 반응분자들 사이의 표면흡착을 위한 경쟁이 선행되어야 한다. 그러므로 이 기구에서는 한 종류의 반응분압이 다른 반응분압에 비해 커질 때 증착속도는 증가하다가 최대값을 갖고 이 후에 감소하는 경향을 보인다. 그런데 분무열분해 과정에서 분무압력이 일정하고 기관온도가 일정할 때 동일한 반응관 내에서 반응기체의 분압은 분무용액의 농도에 의존한다. 따라서 분무용액의 농도에 따른 증착속도의 변화와 반응기체 분압에 따른 증착속도의 변화는 같은 경향을 나타내게 된다.

Fig.3은 분무압력을 0.5kg/cm²로 고정하고 각 기관온도에서의 분무용액의 농도에 따른 증착속도를 나타낸 것이다. 분무용액의 농도가 0.05M 이하인 범위에서는 기관의 온도가 높아짐에 따라 400°C까지는 증착속도가 증가하다가 더 높은 온도에서는 오히려 감소하고 있다. 반면에 0.075M 이상의 농도에서는 기관온도가 증가함에 따라 증착속도는 계속 증가하였다. 분무열분해법에 의한 SnO₂ 증착에 있어서 가장 이상적인 과정은 분무된 액적이 반응관 내에서 이동하면서 용매로 사용된 에탄올이 증발하고 계속하여 원료물질인 SnCl₄가 증발하여 SnCl₄가 화학반응을 일으키기 전에 기관표면에 도달하는 것이다(10). 그런데 0.05M 농도 이하의 분무액적은 에탄올이 증발한 뒤의 액체상의 SnCl₄ 양이 적으므로 고온의 기관 주위에서 흡수한 열에 의해 너무 일찍 기화하고 기관에 도달하기 전에 이미 반응이 일어나 기상에서의 균일한 핵생성에 의해 분말이 형성된다. 따라서 기관에 도달하는

반응기체의 양이 적어지므로 증착속도는 감소한다. 그러나 0.075M 이상의 농도를 갖는 분무액적은 에탄올이 증발한 뒤의 액체상의 SnCl₄ 양이 많으므로 고온의 기관 주변으로부터 열을 흡수해도 액체상의 SnCl₄가 기화하는 동안 반응기체의 온도가 낮게 유지될 수 있다. 따라서 균일한 핵생성에 의한 반응기체가 손실없이 기관에 도달하게 되므로 증착속도는 감소하지 않는다.

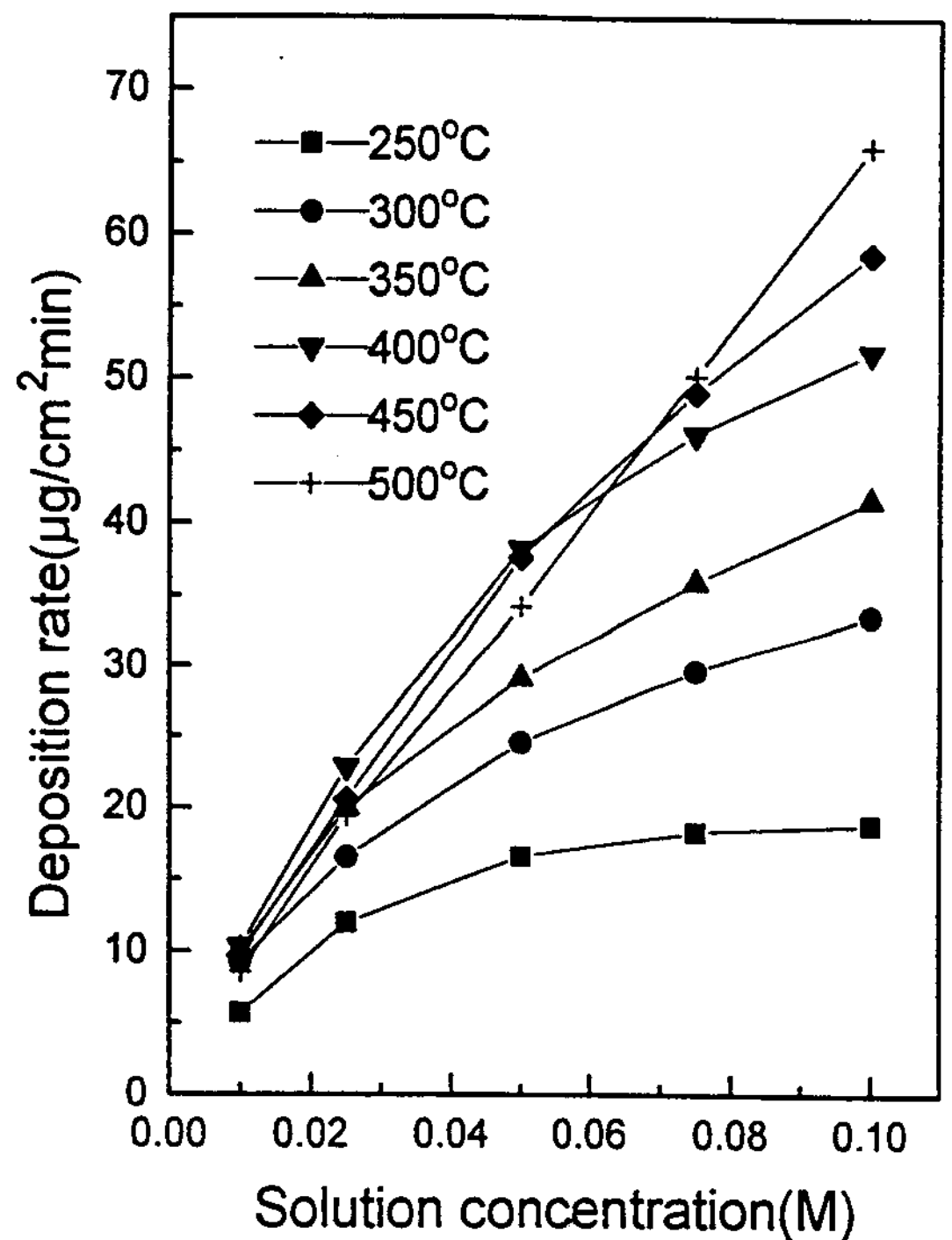


Fig.3 Variation of deposition rate with varying solution concentration.

Fig.3에서 보는 바와 같이 본 실험의 농도범위에서는 모든 경우의 기관온도에 대하여 분무용액의 농도가 변화함에 따라 증착속도의 최대값을 보이지 않고 있다. 따라서 분무압력이 0.5kg/cm² 이하인 경우에는 분무열분해법에 의해 SnO₂ 박막을 증착할 때 표면에서의

반응은 Rideal-Eley 기구에 의하여 일어난다고 할 수 있다. 즉 본 실험에서 분무열분해 반응에 의하여 SnO₂ 박막이 증착될 때 SnCl₄나 O₂의 반응기체 중 어느 한 종류의 반응기체가 먼저 기판표면에 흡착되고 후에 다른 반응기체가 기상으로부터 흡착되어 화학반응이 이루어진다는 것을 알 수 있다. 그리고 전체 증착 반응은 기판온도에 따라 물질전달과 표면반응의 두 가지 과정 모두에 의해 지배되는데, 기판의 온도가 낮을 때에는 표면반응 중 반응기체의 흡착 또는 부산물의 탈착에 의하여 영향을 받으며 기판온도가 높아짐에 따라 표면반응 중 반응기체 분자들 간의 화학반응에 의한 영향이 증가하는 것을 알 수 있다.

Ghoshtagore는 SnCl₄를 사용하여 CVD법으로 SnO₂ 박막을 증착시킬 때 Rideal-

Eley 기구에 의해 증착반응이 일어난다고 보고하였으며(12) Hwang도 TiO₂ 박막을 CVD법으로 증착시킬 때 증착반응은 Rideal-Eley 기구를 따른다고 보고하였다(13). 따라서 본 실험에서의 분무열분해반응에 의한 SnO₂ 박막의 증착이 CVD법에서의 박막증착 과정에서 반응기체가 표면에서 일으키는 반응과 동일한 과정을 통하여 이루어진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 분무압력이 0.5kg/cm²일 때 각 분무용액의 농도에 대하여 기판온도의 변화에 따른 증착속도의 변화를 나타내고 있다. 분무용액의 농도가 0.01M일 때는 기판온도 400°C까지 온도에 따라 증가하다가 그 이상의 온도에서는 증착속도가 감소한다. 이것은 앞에서 설명한대로 고온에서의 균일한 핵생성에 의해

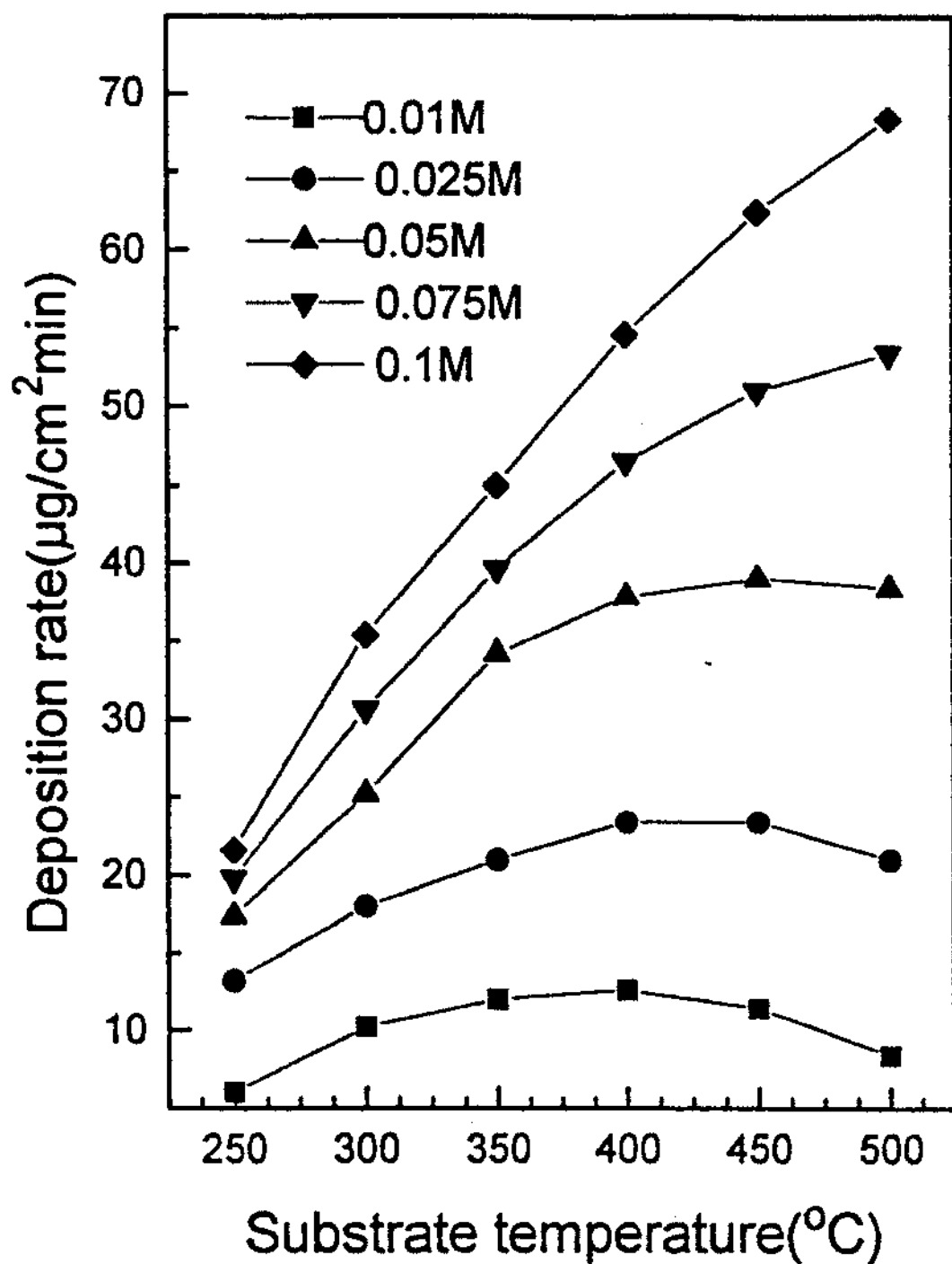


Fig.4 Variation of deposition rate with varying substrate temperature.

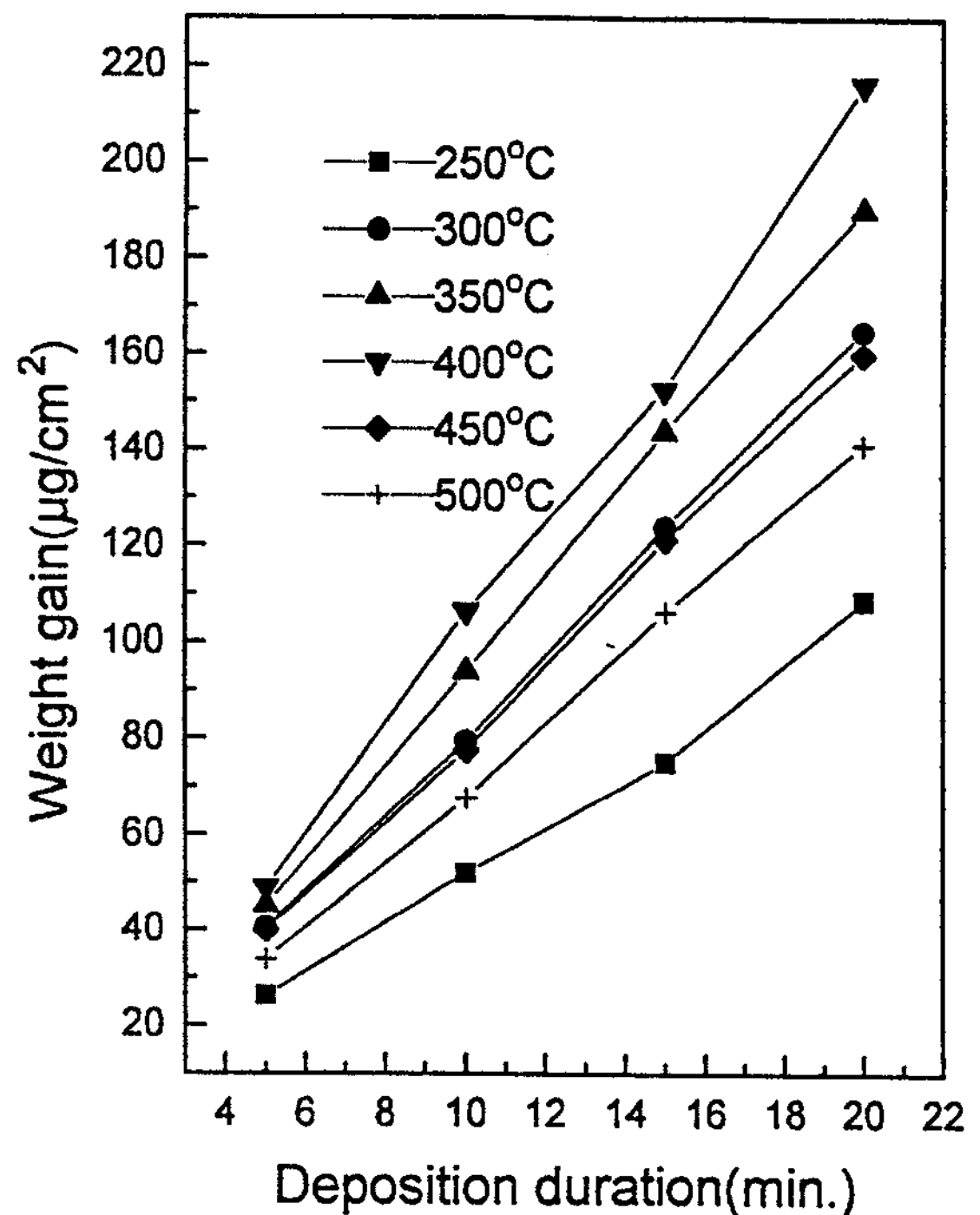


Fig.5 Variation of deposition rate as a function of deposition duration.

형성된 분말에 기인한다. 분무용액의 농도가 0.05M 이상으로 증가할 때에는 공간에서의 SnCl₄ 액체상의 양이 많으므로 균일한 핵생성이 억제되어 증착속도는 감소하지 않았다.

Fig.5는 분무용액의 농도가 0.05M, 분무압력이 0.5kg/cm²일 때 각 기판온도에서의 분무 지속 시간의 변화에 따른 증착층의 두께를 나타낸 것이다. 증착시간이 길어짐에 따라 증착층의 두께는 직선적으로 증가하였으며 직선의 연장선은 원점을 지난다. 따라서 분무를 계속하여도 증착속도에는 변화가 없음을 알 수 있고 기판과 증착층 사이에는 물리적인 접착이 이루어진다는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

1. 농도가 작은 분무용액을 사용하였을 때, 기판온도가 낮으면 표면반응의 지배를 받으며 기판온도의 증가에 따라 400℃까지는 물질전달의 지배율이 증가하나, 400℃ 이상에서 분무압력이 낮을 때는 물질전달의 지배를 받고 분무압력이 높을 때는 표면반응의 지배를 받는다.

2. 분무용액의 농도가 증가함에 따라 증착속도는 증가하였으며, 본 실험의 범위에서 분무열분해 과정을 통한 SnO₂ 박막의 증착반응은 Rideal-Eley 기구에 의하여 일어난다.

3. 기판온도의 증가에 따라 증착속도는 증가하다가 400℃ 이상에서는 균일한 핵생성에 의하여 증착속도가 감소하였다.

4. 분무지속 시간의 증가에 비례하여 증착층의 두께는 증가하며 기판과 증착층 간에는 물리적인 접착을 이루고 있다

REFERENCES

1. R. E. Aitchison, "Transparent Semiconducting Oxide Films," *Australian J. Appl. Sci.*, 5, 10(1954)
2. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent Conductors," *Thin Solid Films*, 102, 1(1983)
3. A. L. Dawar and J. C. Joshi, "Review ; Semiconducting Transparent Thin Films : Their Properties and Applications," *J. Mater. Sci.*, 19, 1(1984)
4. D. E. Stilwell and S. M. Park, "Studies on Photoelectrochemical Properties of SnO₂ Films Prepared form Organic Resinate Solution," *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1501(1982)
5. T. H. Kim and K. H. Yoon, "Photoeffects in SnO₂ Film electrodes Deposited by Spray Pyrolysis," *J. Appl. Phys.*, 70(5) 2739(1991)
6. G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin Layers Deposited by the Pyrosol Process." *Thin Solid Films*, 77, 81(1981)
7. W. Siefert, "Properties of Thin In₂O₃ and SnO₂ Films Prepared by Corona Spray Pyrolysis and a Discussion of the Spray Pyrolysis Process," *Thin Solid Films*, 121, 275(1984)
8. H. Kaneko and K. Miyake, "Physical Properties of Antimony-doped Tin Oxide Thick Films," *J. Appl. Phys.*, 53, 3629(1982)
9. E. W. Washburn, "International Critical Tables of Numerical Data Physics

- Chemistry and Technology," vol. II, McGraw-Hill, New York(1927)
10. T. H. Kim, "A theoretical study on deposition of SnO₂ films by spray pyrolysis," *Bul. Bas. Sci. Res. Ins.*, 1, 127 (1990)
 11. A. A. Chernov, "Modern Crystallography III," Chap. 1, Springer Verlag, Berlin(1984)
 12. R. N. Ghoshtagore, "Mechanism of CVD Thin Film SnO₂ Formation," *J. Electrochem. Soc.*, 125(1) 110(1978)
 13. C. S. Hwang and H. J. Kim, "Effect of Deposition Conditions on Deposition Mechanism and Morphology of TiO₂ Thin Films Deposited by Chemical Vapor Deposition," *J. Korean. Ceramic. Soc.*, 27(4) 539(1989)

The Deposition of SnO₂ Films by Spray Pyrolysis

Tae Heui Kim

Department of Materials Engineering, Andong National University

Abstract

The influence of deposition parameters on the deposition of SnO₂ thin films by spray pyrolysis has been studied.

In the case of spray solution with the concentration of 0.01M, at low deposition temperature the deposition was controlled by surface reaction and portion controlled by mass transfer is increased with increasing deposition temperature to 400°C. Above 400°C, the deposition is controlled by mass transfer at low spray pressure, and by surface reaction at high spray pressure.

As the concentration of spray solution increased the deposition rate increased, and in this experiment the deposition depends on the Rideal-Eley mechanism. The deposition rate increased with increasing substrate temperature up to 400°C and then decreased due to homogeneous nucleation. The thickness of the deposit increased with increasing spray duration, and the adhesion between substrate and deposit was formed physically.