

졸-겔법에 의한 SnO₂ 박막의 제조 및 특성에 관한 연구

윤희한 · 황규석 · 김병훈

전남대학교 무기재료공학과

(1996년 5월 27일 접수)

A Study on the Preparation and Characteristics of SnO₂ Thin Films by the Sol-gel Process

Hee-Han Yoon, Kyu-Seog Hwang and Byung-Hoon Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Chonnam Nat. Univ

(Received May 27, 1996)

요 약

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 소다 석회 유리와 silicon wafer 그리고 알루미나 기판 위에 SnO₂계 투명 도전성 박막을 코팅한 후 광학 및 전기적 특성을 조사하였다. 출발 원료로는 Tin(II) Chloride, 2-Hydrate(SnCl₂·2H₂O)와 Ethanol(C₂H₅OH)을 사용하였고, 10 cm/min의 인상 속도의 dip-coating으로 박막을 입힌 후 300~800°C 범위에서 각각 30분간 열처리하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 투과율은 가시 영역에서는 감소하나 근적외선 영역에서는 변화가 거의 없었다. 한편 1 mm의 유리위에 0.1 μm의 SnO₂의 박막을 코팅한 시료의 투과율은 가시 영역 및 근적외선 영역 전체에 걸쳐서 80% 이상이었으며, 300 nm 이하의 단파장의 자외선은 모두 차단되었다. 박막의 전기 전도도는 박막 두께 및 측정 온도의 증가에 따라서 증가하였다.

ABSTRACT

Transparent and conductive SnO₂ thin films were coated on soda-lime-silica glass, silicon wafer and alumina substrates by the sol-gel process and their properties were investigated. Tin (II) Chloride, 2-Hydrate (SnCl₂·2H₂O) and Ethanol (C₂H₅OH) were used as raw materials. Thin films were prepared by dip-coating technique with 10 cm/min withdrawal speed and heat-treated at 300~800°C for 30 min. As heat-treating temperature increased, transmittance of thin films decreased at visible range but did not change at near-IR range. Transmittance of 1 mm glasses coated with 0.1 μm SnO₂ thin films were above 80% at visible and near-IR ranges. Ultraviolet rays which wavelength is shorter than 300 nm were absorbed by the thin films. Electrical conductivity of thin films increased with the increase of film thickness and measuring temperature

Key words: SnO₂ thin film, Tin chloride, Dip-coating, Transmittance, Electrical conductivity

1. 서 론

SnO₂ 산화물 반도체는 1962년 Seriyama 등¹⁾에 의해 가스 감지 소자로 소개된 이래 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 가스 센서용 산화물 반도체 소자로서는 SnO₂ 외에 ZnO, Fe₂O₃ 및 ZrO₂ 등의 산화물 등이 사용되고 있다.

SnO₂ 박막은 3.5 eV 이상의 넓은 에너지 간격(band gap)을 갖는 n형 산화물 반도체로서 가시 및 근적외선 영역에서 투명하며 높은 전기 전도성을 가지므로²⁾ 투명 전극³⁾, 열선 반사막⁴⁾, 광열 전환 소자⁵⁾, 그리고 가스 센

서⁶⁾ 및 에탄올 센서⁷⁾ 등에 널리 사용되고 있는 소자이다. SnO₂ 박막의 전기 전도성은 주석(Sn)과 산소(O) 사이의 비화학양론에 의존²⁾한다. 즉, 전기 전도도는 화학양론 조성으로부터의 편차에 의한 산소 빈 자리(vacancy)의 양이 증가함에 따라 증가하므로 주로 비화학 양론을 이용하여 박막의 전기 전도성을 제어한다.

SnO₂ 소자의 제조 방법에는 고상 반응법⁸⁾, 후막법^{9,10)}, 박막법 등이 있다. 최근에는 막의 두께로 센서의 감도를 제어¹¹⁾하는 박막에 관한 연구가 많이 이루어지고 있어서 박막형 센서에 대한 관심이 높아지고 있다. 박막을 제조하는 방법 중에는 열분무법, 화학 증착법, 그리고 스

퍼터링법 등이 있으며, 이 방법들 중에서 졸-겔법으로 박막을 제조할 경우 제작 장치 등의 경제성으로 인해 다른 박막 제조 방법에 비하여 비용이 절감될 뿐만 아니라 복잡한 형태 및 넓은 표면에 코팅하기 쉽다. 또한 박막의 조성과 두께의 조절이 다른 방법에 비하여 용이하며, 졸의 제조 및 열처리 조건에 의하여 쉽게 박막의 미세 구조를 제어할 수 있다. 지금까지 졸-겔법에 의한 SnO₂ 박막의 제조에 관한 연구로 alkoxide를 이용한 SnO₂:In 박막의 제조¹²⁾와 가용성 염인 염화물을 이용한 (1-x)SnO₂·xSb₂O₃ 박막의 제조¹³⁾ 등에 관한 보고가 있으나 그 수는 많지 않다.

본 연구에서는 아직 많은 연구가 이루어지지 않은 염화물을 이용한 졸-겔법으로 SnO₂ 박막을 코팅하여 박막의 두께와 열처리 온도가 박막의 광학 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. SnO₂ 박막은 Tin(II) Chloride, 2-Hydrate(SnCl₂·2H₂O)와 Ethanol(C₂H₅OH)을 혼합하여 안정한 졸을 제조한 후, 이 졸을 현미경용 소다 석회 유리, silicon wafer 및 알루미늄 기판 위에 각각 dip-coating 방법으로 원하는 두께로 코팅한 후 건조, 열처리하여 박막을 제조하였다.

2. 실험방법

2.1. 졸의 제조

Tin(II) Chloride, 2-Hydrate(SnCl₂·2H₂O)와 Ethanol(C₂H₅OH)을 혼합하여 졸을 제조하였다. 졸 제조 시 1 시간 동안 교반하였으며, 사용된 Tin chloride와 Ethanol의 양은 각각 5g, 100 ml였다. 본 실험의 공정도를 Fig. 1에 나타냈다.

기판으로 사용된 유리, silicon wafer 및 알루미늄 기판은 NaOH, HCl 및 HNO₃를 이용하여 각각 세척하여 사용하였다. 박막의 제조는 졸에 기판을 담구었다가 끌어올려서 박막을 도포하는 dip-coating 방법을 사용하였고, 박막의 인상 속도는 10 cm/min으로 하였다.

유리(76×26×2 mm³)를 기판으로 사용하여 코팅한 박막은 300~500℃ 범위에서 30분간 열처리를 행하였고 승온 속도는 3℃/min으로 하였다. 또한 반복 코팅하여 박막의 두께를 변화시킬 경우에는 300℃에서 10분간 열처리하여 박막 내부의 유기물을 연소시켜 박막을 견고하게 한 후 반복 코팅을 하여 두꺼운 박막을 얻었다.

Silicon wafer 위에 박막을 제조할 경우에는 박막과 기판 사이의 부착성이 좋지 않아서¹⁴⁾ 본 연구에서는 silicon wafer를 500℃로 10분간 열처리하여 SiO₂ 층을 형성시키므로써 박막쪽으로 Si가 확산하는 것을 방지하고

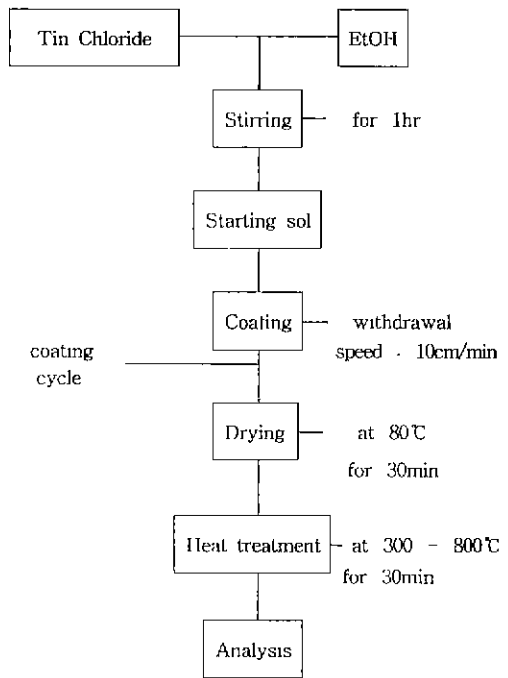


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure of SnO₂ thin films.

박막과 기판 사이의 부착성을 증가시키고자 하였다. 제조된 박막은 500~800℃ 범위에서 30분간 열처리를 행하였고 승온 속도는 3℃/min으로 하였다.

전기전도도를 측정하기 위하여 알루미늄(110×20×0.7 mm³) 기판 위에 박막을 코팅할 때에는 전술한 방법으로 코팅을 하므로써 박막의 두께를 변화시켰다. 얻어진 박막은 600~800℃의 온도로 공기중에서 열처리하였고, 승온 속도는 3℃/min으로 하였으며 각각의 온도에서 30분간 유지하였다.

2.2. 분석 및 관찰

SnO₂ 박막 제조에 사용한 졸의 점도 변화는 모세관 점도계와 Rotating Viscometer를 사용하였다. 졸을 제조한 후 24시간 간격으로 약 10일 동안 점도를 측정하였으며, 겔의 결정화 온도와 유기물이 제거되는 온도를 조사하기 위하여 겔 분말을 건조기에서 80℃로 48시간 동안 건조시킨 후 TG-DTA를 사용하여 열분석을 행하였다. 박막의 굴절률과 두께 변화를 측정하기 위하여 silicon wafer 위에 박막을 코팅하여 Ellipsometry(Rudolph Auto EL II)를 사용하였으며, 유리판 위에 코팅하여 가시영역에서의 투과율과 반사율 변화를(Perkin-Elmer Co.

Lambda 9 UV/VIS/NIR Spectrophotometer) 측정하였으며, KBr법을 이용하여 적외선 흡수율(BIO-RAD Digilab Co. FTS-60 FTIR)을 측정하였다.

건조된 겔과 silicon wafer 위에 코팅된 박막의 열처리 온도 변화에 따른 결정화 경향을 X-선 회절 장치(Rikaku Co. D-Max-1000)로 분석하였고, SEM(JEOL Co. JSM-5400)으로 박막의 표면 미세구조 변화를 관찰하였다. 열처리 온도와 코팅 횟수에 따른 SnO₂ 박막의 전기 전도도를 측정하기 위하여 알루미늄 기판(110×20×0.7 mm²)을 사용하여 박막을 코팅하였고, 전극은 silver paste로 형성하였으며, 4단자법으로 연결하여 관상로 안에 넣고 질소 분위기 하에서 100~300°C 사이에서 측정하였다. 전원은 Kotromix 사의 3186 Regulated DC Power Supply로 9V 입력 전원을 박막에 공급하였고, Fluke사의 8502A와 8050A Digital Multimeter를 사용하여 전압과 전류를 측정 후, 다음 식에 의하여 박막의 전기 전도도를 구하였다.

$$R = \rho l / wd$$

$$\rho = Rwd / l$$

R: 박막의 저항(Ω)

ρ : 박막의 비저항(Ωcm)

l: 박막의 길이(cm)

w: 박막의 폭(cm)

d: 박막의 두께(cm)

박막의 전기 전도도(σ)는 비저항(ρ)의 역수이므로 다음과 같이

$$\sigma = 1 / \rho$$

$$= l / Rwd$$

σ : 박막의 전기 전도도(Scm^{-1})

계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸의 점도 변화

졸-겔법으로 박막을 제조할 경우 안정한 졸을 제조하는 것이 가장 중요하다. 제조된 졸이 불안정하여 일정한 점도를 유지하는 시간이 짧을수록 박막을 제조할 수 있는 시간이 짧아지며, 졸 제조 후 박막을 코팅하는 시점에 따라서 그 박막의 특성이 달라질 수 있기 때문이다. Fig. 2는 SnO₂의 졸 제조 후 시간 경과에 따른 점도 변화를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 졸 제조 시 1.7centi Poise였던 초기 점도가 10일 이상까지 지속되므로서 균

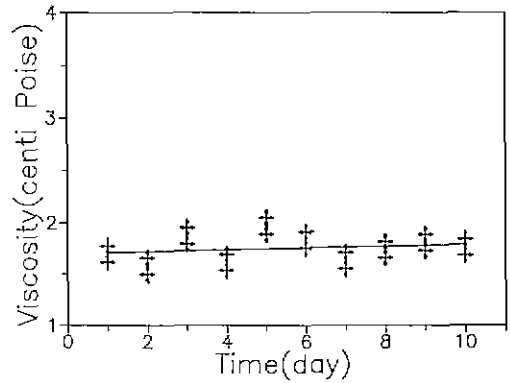


Fig. 2. Viscosity of sol varying with the time after sol preparation (at 25°C).

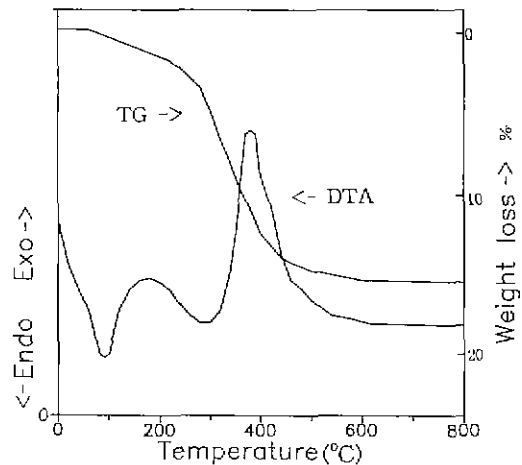


Fig. 3. TG-DTA curves of gel powder.

열 없는 박막의 제조가 가능하였다. 일반적으로 졸-겔법을 이용하여 박막을 형성할 경우 이론적¹⁰⁾으로 균열 없는 박막 제조가 가능한 점도는 4centi Poise 이하로 알려져 있다. 이때에 제조된 졸의 pH는 1 정도로 유지되었으며, 침전 없는 안정한 상태의 주석 수산화물의 졸을 얻을 수 있었다.

3.2. 열 분석

제조된 SnO₂ 졸을 건조시켜서 얻은 겔 분말의 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 100°C 부근에서 나타난 흡열 peak는 입자 표면에 물리적으로 결합한 흡착수의 탈수에 의한 것으로 생각되며, 300°C 부근의 넓은 흡수 peak는 유기물의 연소에 의한 것으로 생각된다. 300°C까지의 이러한 유기물의 연소 및 수분의 증발에 의한 것으로 생각되는 중량 감소는 약 4.87% 정도이다. 이는 뒷절의

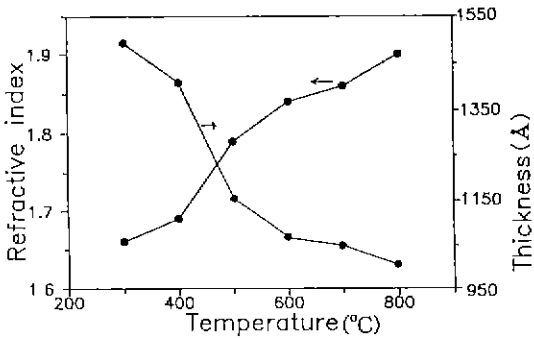


Fig. 4. Refractive index and Thickness of SnO_2 thin films coated on silicon wafers with heating temperature variation.

FTIR 측정 결과에서도 나타난 바와 같이 300°C의 열처리로 인하여 건조 겔에 존재하고 있던 유기물에 의한 흡수 peak들이 거의 사라진 것으로 확인할 수 있었다. 400°C 부근에서 나타난 커다란 발열 peak는 SnO_2 결정의 생성이 시작된 온도로 생각되어지며, 이는 뒷절의 XRD 측정 결과에서도 나타난 바와 같이 400°C의 열처리로 SnO_2 결정 생성 peak들이 서서히 나타나고 있는 것으로 확인할 수 있었다. 500°C 이후는 중량 감소가 거의 일어나지 않았으며, 전체적으로 중량은 약 15.58% 정도 감소하였다.

M. Nogami¹⁶⁾ 등은 SiO_2 및 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계에서 탈수에 의한 수축 후 온도가 상승함에 따라 소결에 의한 치밀화가 일어나서 급격하게 수축하는 것을 보고하였는데, 본 연구에서 SnO_2 는 탈수에 의한 수축 후, 소결에 의한 치밀화는 확인되지 않았다. 이것은 J. Takabashi¹⁷⁾ 등에 의하면 SnO_2 가 난소결성인 것에 기인한다.

3.3. 굴절률과 두께 변화

Fig. 4는 silicon wafer 기판 위에 코팅된 SnO_2 박막의 열처리 온도 변화에 따른 굴절률과 두께 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 굴절률은 증가하였으나, 두께는 감소하였다. Lorentz-Lorentz 식¹⁵⁾에 의하면 밀도가 커질수록 굴절률은 증가하는데, 본 실험은 두께 측정의 결과에서 나타난 것처럼 열처리 온도가 증가함에 따라 박막 내부에 잔존해 있던 유기물의 연소와 결정화 등으로 인하여 두께가 감소되었으며, 이로 인해 굴절률은 증가함을 알 수 있었다.

3.4. 투과율과 반사율

Fig. 5는 유리 기판 위에 SnO_2 박막을 코팅하여 투과

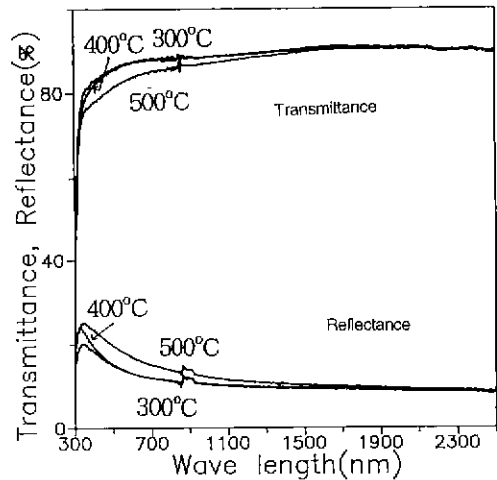


Fig. 5. Transmittance and Reflectance of SnO_2 thin films coated on slide glasses with heating temperature variation.

율과 반사율 변화를 열처리 온도 변화에 따라 나타낸 것이다. 열처리 온도가 300에서 500°C로 증가함에 따라서 투과율은 가시 영역에서 감소하는 경향을 나타내었으나, 근적외선 영역에서는 변화가 거의 없었다. 500°C로 열처리한 박막의 투과율이 가시 영역에서 감소하는 것은 뒷절의 XRD 결과에서 나타난 것처럼 500°C에서부터 결정화가 시작되었기 때문으로 생각된다. 그러나 가시 영역 및 근적외선 영역 전체에 걸쳐서 80% 이상의 높은 투과율을 나타냈으며, 투과율과 반사율의 합계가 100%에 근접하므로 흡수는 매우 적다는 것을 알 수 있었다. 이러한 광학적 특성은 투명 도전성 박막에 적합한 성질이다. 또한 300 nm 이하의 단파장의 자외선은 모두 차단되었다.

3.5. XRD

Fig. 6은 열처리 온도 변화에 따른 SnO_2 겔 분말의 X-선 회절 peak pattern 변화를 나타낸 것이다. 겔 분말의 열분석 결과에서 관찰한 바와 같이 400°C에서부터 결정화가 시작되었고, 400°C의 회절 peak는 대단히 broad 했지만 SnO_2 결정의 회절 peak와 위치가 일치했다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 비정질이 없어지고 결정화가 촉진되었으며, 600°C로 열처리했을 때 더욱 증가하였다.

한편 silicon wafer 위에 5번 코팅된 SnO_2 박막의 열처리 온도 변화에 따른 Fig. 7의 X-선 회절 peak pattern 변화를 살펴보면 500°C에서부터 결정화가 시작되었고,

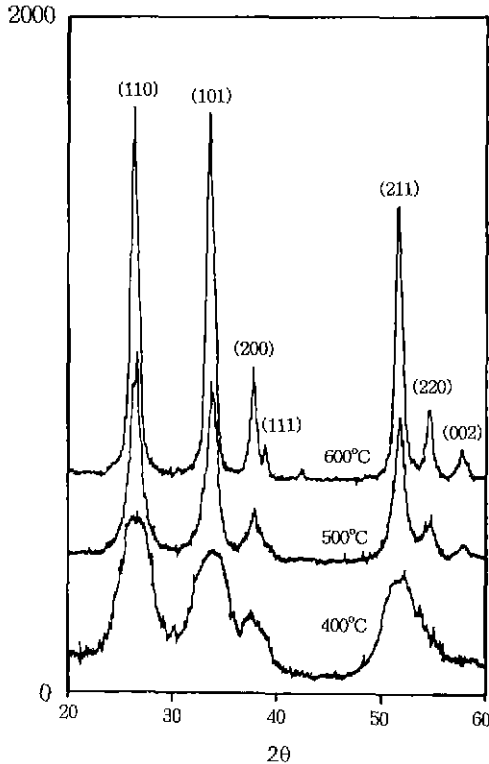


Fig. 6. XRD patterns of SnO₂ gel powders heated at various temperature.

열처리 온도가 600, 700°C로 증가함에 따라 결정화도가 증가하다가 800°C로 열처리시 더욱 증가하였다.

박막의 경우 분말 상태보다 결정화가 시작되는 온도가 높는데 이는 박막의 표면 원자의 낮은 fraction 때문에 결정의 생성 온도가 powder보다 높은 것으로 생각된다¹⁸⁾.

3.6. 적외선 흡수율

Fig. 8은 SnO₂ 전조 겔 분말을 각각의 온도에서 열처리한 분말의 FTIR spectra 변화를 나타낸 것이다. 열처리를 행하지 않은 것에서 나타난 3000~3600 cm⁻¹ 영역의 흡수대는 화학적으로 H와 결합한 표면의 OH기의 신축 진동에 의한 것이며, 1580~1620 cm⁻¹ 영역의 흡수대는 물리적으로 결합한 흡착수의 변각 진동에 의한 것이다. 그리고 400~800 cm⁻¹ 영역에서 Sn-O bond에 의한 흡수대가 나타났다. 1580~1620 cm⁻¹ 영역의 물리적으로 결합한 흡착수의 변각 진동에 의한 흡수대는 100°C의 열처리 후에는 나타나지 않았으며, 3000~3600 cm⁻¹ 영역의 화학적으로 H와 결합한 표면의 OH기의

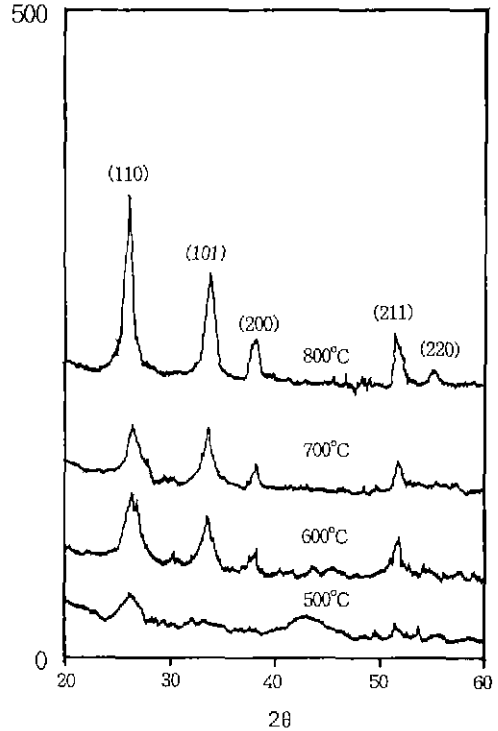


Fig. 7. XRD patterns of SnO₂ thin films coated on silicon wafers and heated at various temperature.

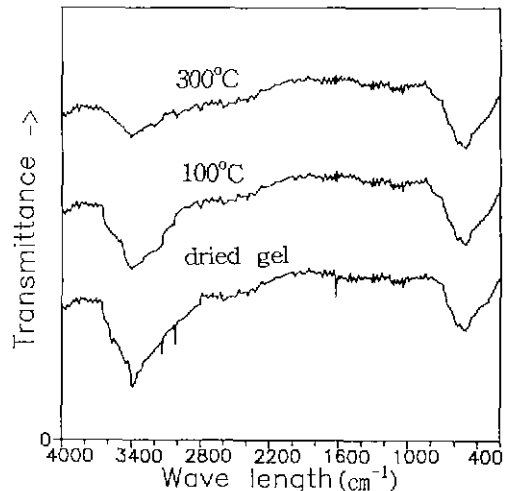


Fig. 8. FTIR spectra of SnO₂ gel powders heated at different temperature.

신축 진동에 의한 흡수대는 100°C의 열처리 후에도 나타났다으나 300°C의 열처리 후에는 거의 사라졌다.

전조한 겔 분말에 존재하던 물리 흡착수에 의한 변각

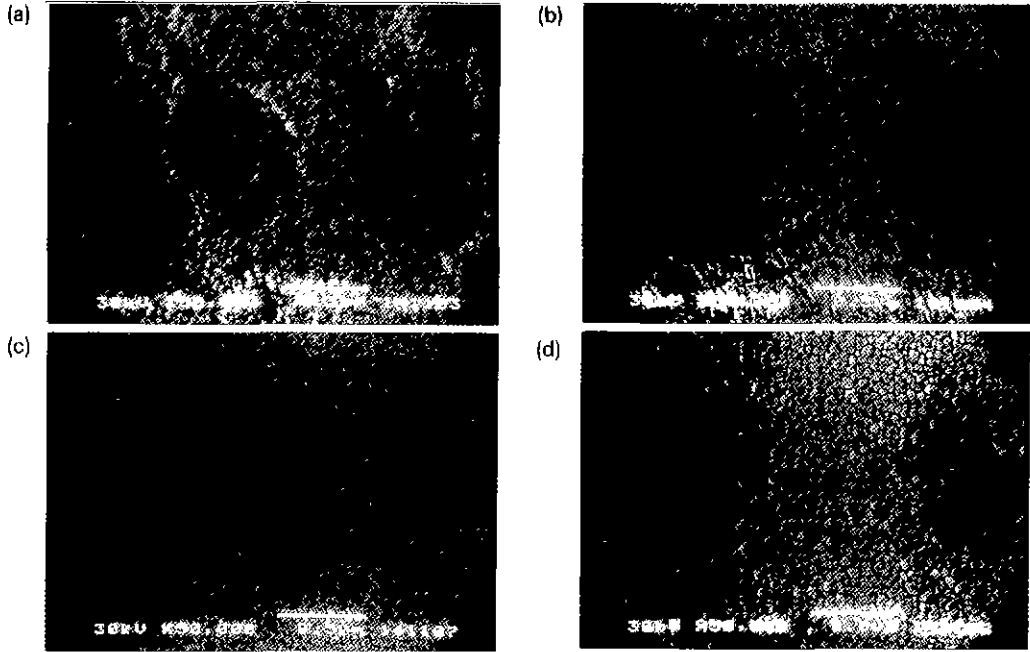


Fig. 9. SEM micrographs of SnO₂ thin films coated on silicon wafers and heated at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C.

진동과 표면에 결합한 OH기의 신속 진동으로 인한 흡수대가 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 사라지는 것은 앞절의 열분석 결과에서도 나타난 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 입자 표면에 물리적으로 결합한 흡착수의 탈수와 화학적으로 흡착되어 있던 OH기의 이탈에 의한 것으로 생각된다.

3.7. 표면 미세 구조

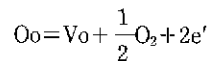
Fig.9에는 silicon wafer 위에 코팅된 SnO₂ 박막의 열처리 온도 변화에 따른 표면 미세 구조 변화를 나타냈다. 500°C로 열처리시 생성된 수십 nm 단위의 작은 미세 결정들이 600, 700°C로 열처리함에 따라 불균질하게 결정 성장이 시작되다가 800°C로 열처리시 결정의 입계도 뚜렷하고, 크기도 0.1 μm 정도의 결정이 균일하게 성장하였다. 이는 앞절의 XRD 결과와도 잘 일치하고 있다.

어느 온도의 SEM 사진에서나 결정 사이에 공극이 존재하므로 소결에 의한 치밀화는 일어나지 않았다는 것을 알 수 있다. 이것은 열처리 온도의 증가에 따라서 표면 확산 등에 의한 결정 성장 때문에 결정 사이에 공극이 잔류하고 있다고 생각되며, 한편으로는 앞절의 열분석 결과에서도 나타난 바와 같이 SnO₂의 난소결성¹⁷⁾에도 기인된 것으로 생각된다.

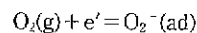
Fig. 10에 코팅 횟수를 조절하여 600°C에서 열처리한 SnO₂ 박막의 단면을 주사형 전자 현미경 사진으로 나타냈다. 한번 코팅한 경우에는 박막의 두께는 약 0.1 μm 정도였고, 다섯번 코팅한 경우 박막의 두께는 약 0.5~0.6 μm 정도로 두께가 증가하였으며, 여덟번 코팅하였을 때는 두께가 약 1 μm 정도로 증가하였다. 따라서 본 연구에서는 박막의 코팅 횟수를 조절함으로써 박막의 두께를 쉽게 조절하는 것이 가능하였으며 박막과 기판과의 계면도 비교적 균질한 박막을 얻을 수 있었다.

3.8. 전기 전도도

SnO₂ 박막을 대기 중에서 일정 온도로 가열하는 경우 산소가 부족한 비화학 양론 조성(SnO_{2-x})을 취해, 화학 양론 조성으로부터 편차에 의해 형성된 산소 빈자리(vacancy)가 공여체(donor)의 역할을 하므로,



대기중의 산소가 박막 표면층의 공여체로부터 전자를 받아서 박막의 표면에 음전하를 가지고 흡착되며,



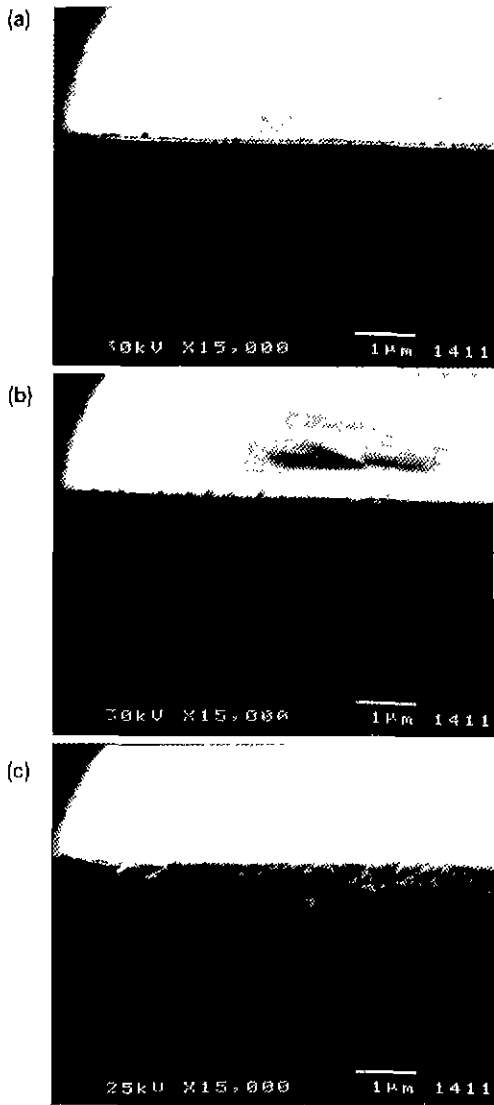


Fig. 10. SEM micrographs of film fractured surface of SnO₂ thin films prepared at 600°C as a function of coating cycle.
a) 1 cycle, b) 5 cycle, c) 8 cycle

이 음전하는 박막 표면에 전위 장벽을 형성하여 전기 전도도를 감소시킨다. 그런데 환원성 가스 분위기 중에서는 가스가 박막 표면에 양전하를 가지고 흡착되거나, 흡착된 산소 이온(O₂⁻)과 반응하여 전위 장벽을 저하시키므로 전기 전도도가 증가한다. 즉, SnO₂ 박막은 환원성 가스 분위기 중에서는 주로 산소가 부족한 비화학 양론 조성(SnO_{2-x})을 취해, 화학 양론 조성으로부터의 편차에 의해 형성된 산소 빈자리 농도의 증가로 전기 전도도의

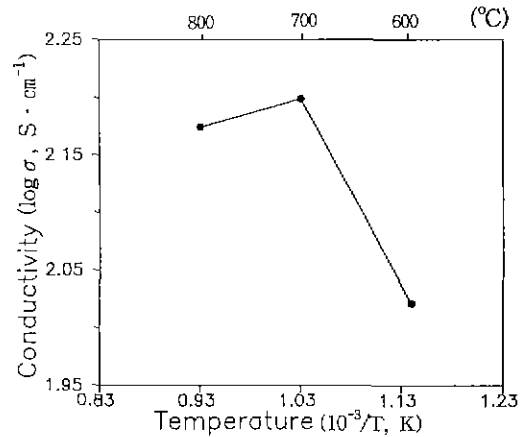


Fig. 11. Changes in electrical conductivity of SnO₂ thin films coated on alumina with heating temperature variation.

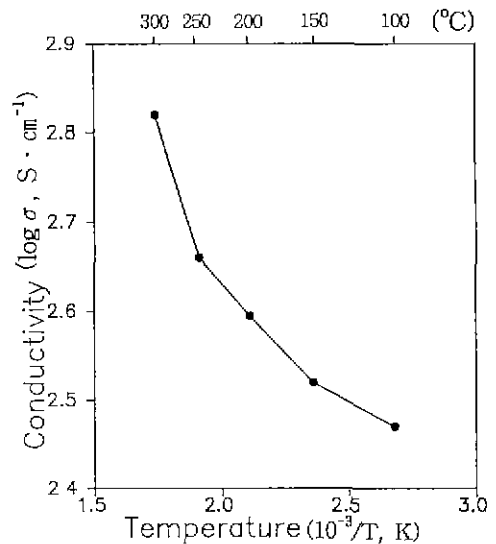


Fig. 12. Changes in electrical conductivity of SnO₂ thin films coated on alumina with measuring temperature variation heat treated at 700°C.

증가를 나타낸다

Fig. 10은 질소 분위기 하에서 알루미늄 기판 위에 10회 코팅한 SnO₂ 박막의 열처리 온도 변화에 따른 전기 전도도를 측정된 결과이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 전기 전도도는 증가하나 800°C 이상에서는 감소하였다. 일반적으로 입자가 성장함에 따라 전위 장벽(potential barrier)인 입계 면적의 감소로 인해 전기 전도도는 증가한다. 그러나 박막의 경우 입계 이상으로 입자 성장이 일어날 경우 입자 사이의 접촉이 없어지게 된다. 따라서

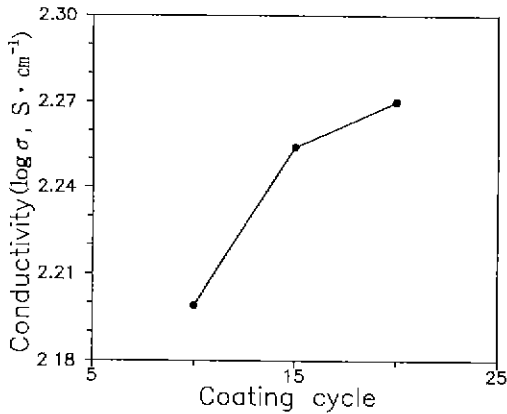


Fig. 13. Changes in electrical conductivity of SnO₂ thin films coated on alumina with coating cycle variation heat treated at 700°C.

오히려 전기 전도도는 감소한다. 본 연구에서 800°C 이상에서 전기 전도도가 감소한 이유는 결정이 임계값 이상으로 성장하여 고립되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 11에는 질소 분위기 하에서 알루미늄 기판 위에 10회 코팅하여 700°C에서 열처리한 SnO₂ 박막의 측정 온도에 따른 전기 전도도를 나타냈다. SnO₂ 같은 n형 산화물 반도체 박막은 환원성 가스 분위기 중에서는 그림처럼 측정 온도가 증가함에 따라 전기 전도도의 증가를 나타낸다. 화학 양론 조성으로부터의 편차에 의해 형성된 산소 빈자리가 완전히 또는 부분적으로 이온화될 경우 공여체의 역할을 하는데, 공여체가 전하 운반자(carrier)로서 작용해 공여체가 증가하면 전기 전도도도 증가된다. 따라서 SnO₂ 박막의 전기 전도도는 측정 온도에 크게 의존함을 알 수 있었다.

Fig. 12에는 질소 분위기 하에서 알루미늄 기판 위에 코팅된 700°C에서 열처리한 SnO₂ 박막의 코팅 횟수에 따른 전기 전도도를 나타냈다. 이것으로부터 SnO₂ 박막의 전기 전도도는 박막의 두께에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 즉, 박막의 두께가 두꺼울수록 화학 양론 조성으로부터의 편차에 의해 형성된 산소 빈자리 농도가 증가하므로 전기 전도도는 증가한 것으로 생각된다.

4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 SnO₂계 투명 도전성 박막을 코팅하여 박막의 두께와 열처리온도가 박막의 광학 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은

결론을 얻었다.

1. 졸 제조 시 1.7 centi Poise였던 초기 점도가 10일 이상까지 지속되었고, 이때에 제조된 졸의 pH는 1 정도로 유지되었으며, 침전없는 안정한 상태의 주석 수화물의 졸을 얻을 수 있었다.

2. 열처리 온도가 증가함에 따라서 현미경용 슬라이드 유리 기판 위에 코팅한 박막의 투과율은 가시 영역에서 감소하는 경향을 나타냈으나 근적외선 영역에서는 변화가 거의 없었다. 한편 투과율은 가시 영역 및 근적외선 영역 전체에 걸쳐서 80% 이상이었으며, 300 nm 이하의 단파장의 자외선은 모두 차단되었다.

3. Silicon(100) wafer 위에 코팅한 박막의 결정의 크기는 열처리 온도에 따라서 성장하였다. 즉, 500°C로 열처리시 생성된 수십 nm 단위의 작은 미세 결정들이 600, 700°C로 열처리함에 따라 불균질하게 결정 성장이 시작되다가 800°C로 열처리 시 0.1 μm 정도인 결정이 균일하게 성장하였다.

4. 알루미늄 기판 위에 코팅한 박막의 전기 전도도는 박막 두께 및 측정 온도의 증가에 따라서 증가하였으며, 10회 코팅하여 700°C에서 열처리한 박막의 전기 전도도는 측정 온도 300°C에서 $6.6 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ 였다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 핵심전문연구과제의 연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films," *Anal. Chem.*, **34**, 1502-1504 (1962).
2. Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical Properties of SnO₂ Materials," *J Electrochem Soc.*, **123**(7), 199-205 (1976).
3. V. Vasu and A. Subrahmanyam, "Electrical and Optical Properties of Sprayed SnO₂ Films," *Thin Solid Films*, **193/194**, 973-980 (1990).
4. T. Furusaki, J. Takahashi, H. Takaha and K. Kodaira, "Formation Process of SnO₂ Thin Films by Sol-Gel Method," *J Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(4), 451-455 (1993).
5. A. Tsunashima, H. Yoshimizu, K. Kodaira and S. Shimada. T. Matsushita, "Preparation and Properties of Antimony-doped SnO₂ Films by Thermal Decomposi-

- tion of Tin 2-Ethylhexanoate," *J. Mater. Sci.*, **21**, 2731-2734 (1986).
6. H. Pink, L. Treitinger and L. Vite, "Preparation of Fast Detecting SnO₂ Gas Sensors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(3), 513-517 (1980).
 7. Y.K. Fang and J.J. Lee, "A Tin Oxide Thin Films Sensor with High Ethanol Sensitivity," *Thin Solid Films*, **169**, 51-56 (1989).
 8. H. Mitsudo, "Ceramics for Gas and Humidity Sensors," *Bull Jpn Ceram. Soc.*, **15**(5), 339 (1980).
 9. M. Nitta and M. Haradome, "CO Gas Detection by ThO₂-doped SnO₂," *J. Electronic Mater.*, **8**, 571-580 (1979).
 10. T. Oyabu, T. Osawa and T. Kurobe, "Sensing Characteristics of Tin Oxide Thick Film Gas Sensor," *J. Appl. Phys.*, **53**(11), 7125-7130 (1982).
 11. T. Suzuki, T. Yamazaki and M. Azumaya, "Hydrogen Gas Sensing Properties in Polycrystalline Tin Oxide Films of Submicron Thickness," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97**(10), 1268-1273 (1989).
 12. Douglas M. Mattox, "Sol-Gel Derived, Air-Baked Indium and Tin Oxide Films," *Thin Solid Films*, **204**, 25-32 (1991).
 13. T. Tsuchiya and A. Koizumi, "Preparation of Transparent Conductive Thin Films by Dip-Coating Method and Electrical Properties," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**(9), 1011-1016 (1990).
 14. K.S. Hwang, B.W. Yoo and B.H. Kim, "Study on Crystallization of PbTiO₃ Thin Films by the Sol-gel Method," *J. Kor. Assoc. Cryst. Growth*, **4**(2), 199-209 (1994).
 15. H.K. Pulker, "Coatings on Glass," Elsevier Science Publishing Company Inc., (1984).
 16. M. Nogami, Chang-Shan, S. Moriya and K. Nagasaka, "Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure of Gels Prepared from Metal Alkoxides in the System Al₂O₃-SiO₂," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**(1), 93-97 (1990).
 17. J. Takahashi, I. Yamai and H. Saito, "Effect of Nb₂O₅ Additive on the Sintering of SnO₂," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **83**(7), 362-366 (1975).
 18. K.S. Hwang and B.H. Kim, "A Study on the Characteristics of TiO₂ Thin Films by the Sol-gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(3), 281-288 (1995).