

[논문] 태양에너지  
*Solar Energy*  
Vol.18, No.2, 1998

## 무열분해법으로 증착한 SnO<sub>2</sub> 박막의 방향성과 결함구조

김 태 희, 박 경 봉

안동대학교 공과대학 재료공학부

## Orientation and Defects of SnO<sub>2</sub> Films Deposited by Spray Pyrolysis

**Tae Heui Kim, Kyung Bong Park**

*Department of Materials Engineering, Andong National University, Andong*

### 요약

분무열분해법으로 SnO<sub>2</sub> 박막을 증착하여 기판표면의 온도에 따른 방향성과 결함을 조사하였다. 기판의 온도가 300°C일 때부터 결정성 박막이 증착되었다. 기판의 온도가 400°C까지 증가함에 따라 (200)면이 우선적으로 성장하였으며 결정립의 크기도 증가하였다. Sb를 첨가하지 않은 박막은 Sn과 O로 구성되어 있으며 산소공위를 포함한다. Sb를 첨가한 박막은 산소공위 외에 Sn 위치와 O 위치에 각각 치환된 Sb와 Cl을 가진다.

## ABSTRACT

Tin oxide films deposited by spray pyrolysis have defects and preferred orientations according to the temperature of substrate. The growth of crystalline deposits began at the substrate temperature of 300°C. With increasing substrate temperature the plane (200) grew preferentially and above 400°C, planes of higher indices. Grain size increased with increasing substrate temperature up to 400°C. Undoped film is composed of Sn and O, and contains oxygen vacancies. Film doped with antimony has defects such as oxygen vacancies, antimony substituted on Sn and chlorine on oxygen.

## 서론

SnO<sub>2</sub> 박막은 전기 전도도가 크고 광학적으로 투명성이 좋다. 따라서 그 독특한 특성 때문에 표시소자 등의 투명 전극으로 잘 알려져 왔으며 박막 저항 재료, 투명하면서 높은 도전성을 요구하는 비정질 태양 전지의 전극 및 가스 센서 등에 많이 응용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 또한 무공해 에너지원인 수소 에너지에 대한 관심의 증가로 태양광을 이용하여 물을 수소와 산소로 분해하기 위한 광전기 화학 변환에 있어서 가장 중요한 요소의 하나인 반도체 전극으로서의 응용도 연구되고<sup>4-6)</sup> SnO<sub>2</sub> 박막이 산화물임에도 불구하고 높은 전기 전도도를 가지는 이유는 격자 결함으로부터 생성되는 전자 때문이다. 어떤 화합물이 비 화학양론적인 상태에서는 양이온과 음이온의 격자점 수의 비는 화학양론적일 때와 같으나 양이온과 음이온들중 어느 한 쪽이 상대적으로 더 많이 혹은 더 적게 존재한다. 따라서 이들 중 양적으로 우세한 한 격자 결함이 전체를 지배하게 된다. 이러한 격자 결함은 쉽게 하전되면서 전자 결함을 생성한다. SnO<sub>2</sub> 박막은 화학적인 방법으로 증착할 때 일반적으로 산소가 부족

한 비화학양론적 결정 구조로 된다. 이 때 나타나는 하전된 격자결함 의해 생성된 전자가 도전성을 부여한다.<sup>7)</sup>

SnO<sub>2</sub> 박막을 제조하는 방법에는 여러가지가 있으나 비교적 간단한 장치를 사용하며 손쉬운 방법으로 분무열분해법이 있다. 분무열분해법에서는 액체 상태의 반응물을 상온에서 직접 분무하여 가열된 기판 표면에서 화학 반응에 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 가능하며 콘베어시스템을 이용하면 쉽게 대량생산할 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>8,9)</sup> 본 연구에서는 이와 같은 분무열분해법으로 증착한 SnO<sub>2</sub> 박막의 결정 방향성과 비화학양론적 결함구조에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

분무 용액 제조를 위해 Sn의 공급원으로써 무수 SnCl<sub>4</sub>와 용매로는 SnCl<sub>4</sub>보다 비등점이 낮고 SnCl<sub>4</sub>의 용해도 한계가 없는 에탄올을 사용하였다. SnCl<sub>4</sub>는 Junsei Chemical Co.의 EP급 시약이었으며 에탄올은 Ducksan Pharmaceutical Co.의 SP급 시약이었다. 첨가제로 사용한 SbCl<sub>3</sub>는 Kokusan Chemical Co.의 EP급 시약이었다.

SnO<sub>2</sub>는 n-type 반도체의 특성을 보이므로 기판으로는 alkali의 전하보상에 의한 전기전도도의 감소를 피하기 위하여 Corning 7059 slide glass를 사용하였으며<sup>10)</sup> 증착 과정 중의 기판표면의 온도는 250°C-500°C이었다.

제조한 분무용액을 pyrex 유리로 제작한 2류체 분무노즐과 질소 기체를 이용하여 10분간 분무하여 증착하였다.<sup>5)</sup> 질소 기체의 압력은 0.5kg/cm<sup>2</sup>이었으며 분무용액의 농도는 0.05M, 유량은 1ml/min이었다. 단 SbCl<sub>3</sub>를 첨가한 경우는 기판온도를 400°C, 분무용액의 농도는 0.01M로 하였으며 SbCl<sub>3</sub>의 첨가량은 SnCl<sub>4</sub>에 대해 2mol%이었다. 이 때 산소는 실험 온도에서 에탄올의 연소가 일어나지 않는 범위의 공기가 유입되어 공급되도록 하였다.<sup>11)</sup> 기판은 Ni-Cr발열체를 사용하여 가열하였으며 기판을 가열장치 위에 장입한 후 질소기체만을 분사하면서 기판의 온도가 일정하게 유지되고 분무열분해 장치의 내부가 에탄올이 연소하지 않는 분위기가 된 후에 분무용액을 흘려 주어 분무하였다.

증착층의 결정구조는 X-선 회절분석기(Rigaku D-Max III)를 사용하여 분석하였다. 결합구조를 확인하기 위하여 Auger Electron Spectroscopy(AES)(Perkin-Elmer PHI 610)와 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) (Perkin-Elmer PHI 5100)

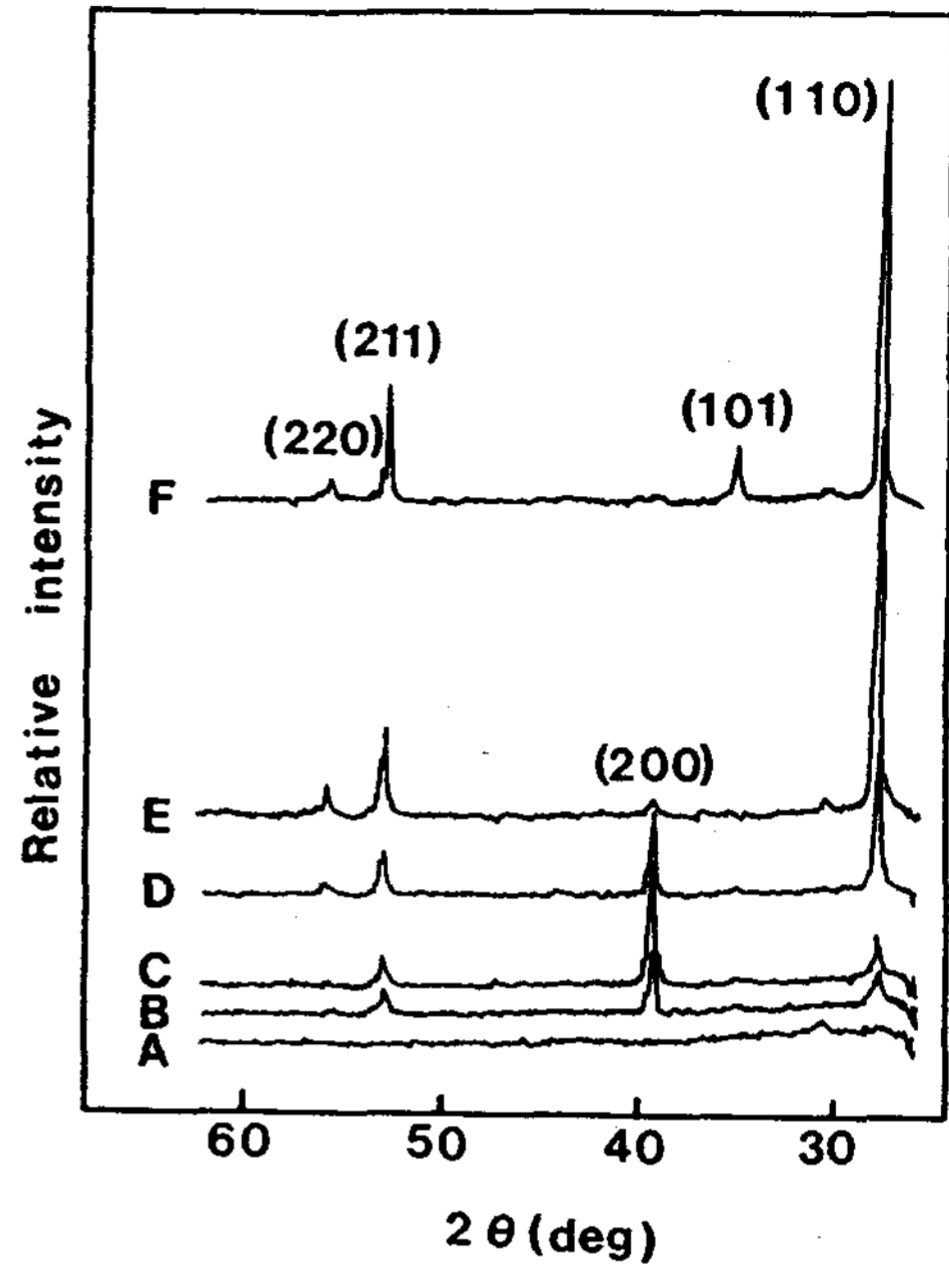


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub> films deposited at different substrate temperatures A.250°C, B.300°C, C.350°C, D.400°C, E.450°C, F.500°C

를 사용하여 성분과 화학조성을 분석하였으며 이 때 시편표면의 불순물 제거와 증착층의 depth profiling을 위하여 Ar<sup>+</sup> ion beam을 이용하여 sputter etching하였다.

### 3. 결과 및 고찰

X-회절 분석을 위해 사용한 파장은 Ni-filtered CuK $\alpha$ 로서 1.5405Å, 30kV, 10mA이었으며 full scale을 2000cps, scanning speed는 8° (2 $\theta$ )/min로 하였다. Fig. 1은 기판 온도의 변화에 따른 X-선 회절 분석 결과이다. 기판의 온도가 300°C이상이 될 때 부터

SnO<sub>2</sub> 결정이 성장함을 알 수 있다. 여기서 분 무열분해법에 의한 SnO<sub>2</sub> 박막은 기판표면의 온도에 따라 서로 다른 방향성을 가지고 증착 되는 것을 볼 수 있다. 결정이 성장할 때는 결정구조에서 강한 결합을 할 수 있는 방향으로 우선적으로 성장한다. 그리고 기상으로부터 반응물질이 흡착되어 표면반응을 통해 결정이 성장하는 화학 증착반응의 경우는 flat surface에 먼저 흡착된 후 표면확산을 통하여 흡착된 반응기체 분자와 결정 격자간의 결합 에너지가 가장 크고 안정한 ledge-kink site로 이동하여 성장한다.<sup>12)</sup> 따라서 결정이 성장함에 따라 결정표면은 ledge site나 ledge-kink site가 채워지면서 전체 표면 에너지를 감소 하려는 방향으로 성장한다. 기판 온도가 350°C까지는 (200) peak가 우선적으로 성장하다가 400°C부터는 (200) peak가 감소하면서 (110) peak와 (211) peak의 강도가 급속히 증가하고 있다. 350°C까지는 flat surface 위에 흡착된 반응기체 분자들이 표면확산 과정을 통해 ledge site와 ledge-kink site로 이동하여 low-index 면이 주로 성장하였다. 그리고 350°C까지 온도가 증가하면서 표면에서의 화학 반응 속도와 확산 속도가 증가하여 (200) peak는 더욱 성장하였다. 그러나 400°C 이상에서는 온도가 증가함에 따라 (200)면의 peak가 오히려 감소하면서 (110), (211)면의 peak의 강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 400°C 이상에서부터는 표면에서의 화학반응 속도가 표면확산 속도를 능가하여 흡착된 반응기체 분자들이 확산되어 ledge site나 ledge-kink site로 미처 이동하기 전에 SnO<sub>2</sub> 결정립이 형성되기 때문으로 생각된다. 또 다른 원인으로 고온의 기판표면 가까운 위치의 기상에서 분무액적이 기판표면 가까이 도달하

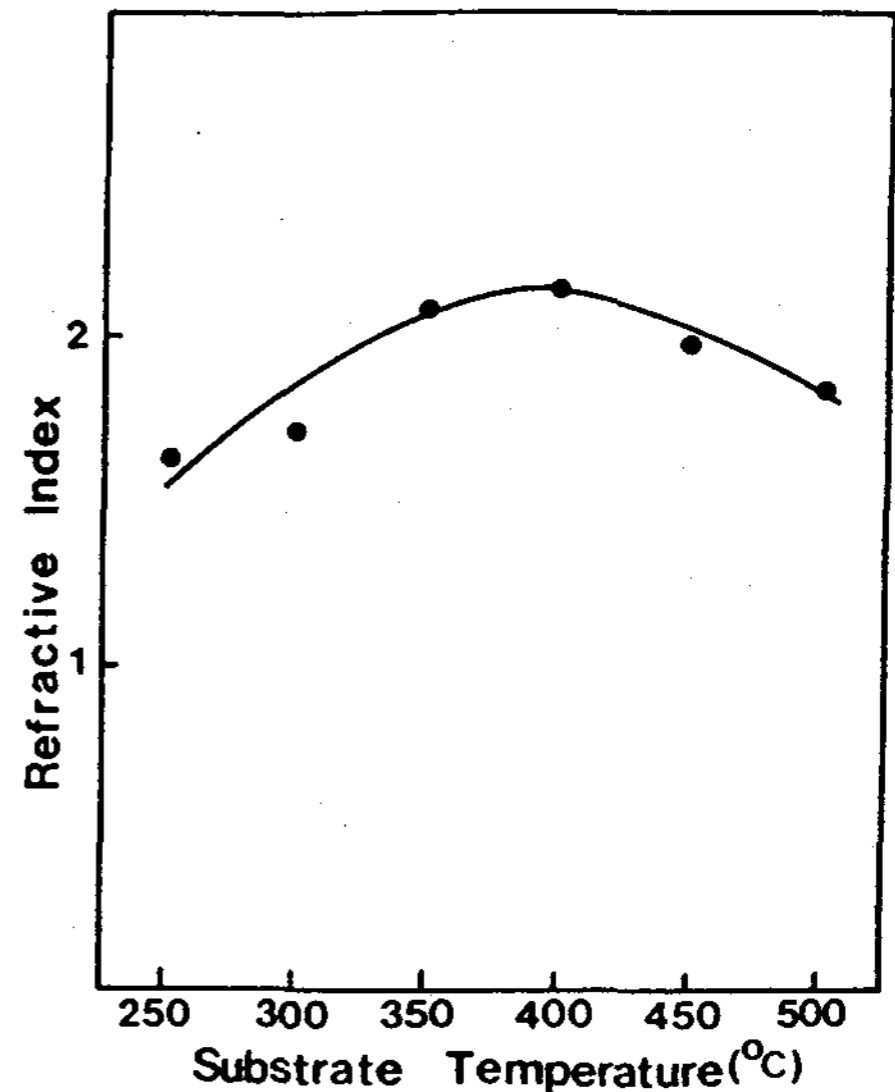


Fig. 2 Variation of refractive index of SnO<sub>2</sub> films deposited at different substrate temperatures

기 전에 먼저 가열되어 용매가 모두 증발하여 homogeneous 핵생성에 의해 형성된 SnO<sub>2</sub> 분말이 흡착되어 기판 표면에서의 heterogeneous 핵생성을 위한 반응기체의 공급과 표면확산을 방해하기 때문으로 생각된다. ellipsometer (Rudolph Research International, Auto El IV)를 이용하여 계산한 기판의 온도에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 굴절율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 굴절율이 400°C 근처에서 가장 크게 나타났으므로 이 온도에서 증착된 박막이 밀도가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 homogeneous 핵생성이 일어나지 않으며 표면에서 반응기체 분자의 화학반응 속도가 표면확산 속도를 능가하지 않는 범위에서는 기판의 온도가 높을수록 flat surface에 흡착된 반응기체 분자가 이동이 활발하여 강한 결합을 이루기 쉽기 때문이다. 기판표면의 온도가 400°C 이상인 경우는 고온의 기상에서의

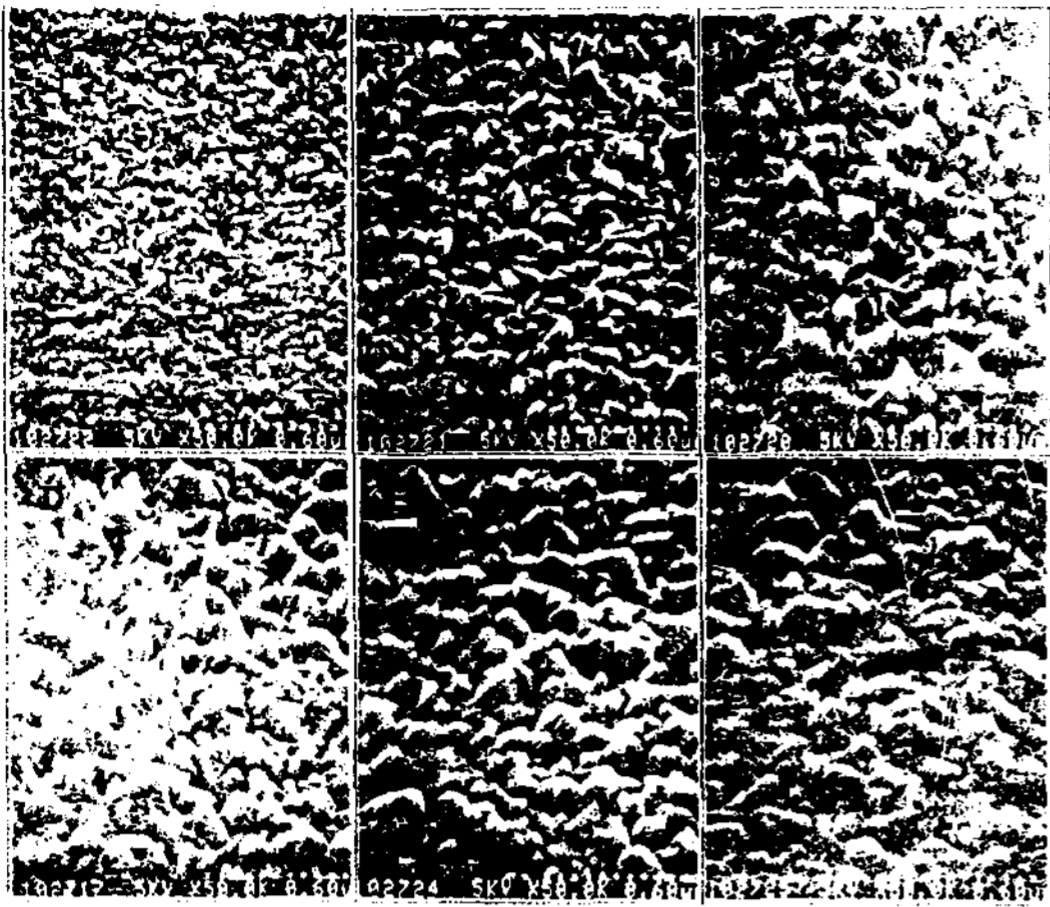


Fig. 3 Scanning electron micrographs of the surface of SnO<sub>2</sub> film deposited at different substrate temperatures A. 250°C, B. 300°C, C. 350°C, D. 400°C, E. 450°C, F. 500°C

homogeneous 핵생성에 의해 형성되어 기판 표면에 부착된 분말과 반응기체 분자의 화학 반응이 표면확산을 능가하여 ledge site나 ledge-kink site로 확산되기 전에 결정립이 성장하여 치밀한 증착층을 이루지 못 하였기 때문에 때문에 밀도는 감소하였다고 생각된다.

Fig. 3은 기판의 온도변화에 따른 증착층의 표면 미세구조이다. 기판의 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하다가 400°C부터는 기판의 온도가 더 이상 증가하여도 입자의 크기에는 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 표면확산계수는 온도의 증가에 따라 증가하므로 기판 표면온도가 증가함에 따라 표면에 흡착된 반응기체 분자들이 안정한 위치로 이동하여 결합하는 속도가 빨라진다. 따라서 온도의 증가에 따라 반응기체분자가 기상으로부터 확산되어 표면에 흡착되는 속도보다 표면에서의 확산속도가 더 크므로 결정립은 성장하였다. 그러나 400°C이상의 고온에서는 더이상의 입

자성장은 보이지 않으며 결정립의 모서리가 뚜렷하지 못 한것을 볼 수 있다. 이것은 고온의 기상에서 생성된 미세한 분말들이 반응기체의 흡착과 표면에서의 확산을 방해하였기 때문으로 생각된다. Fig. 1의 X-선 회절분석 결과에서 기판온도가 증가하면서 (200)면의 peak가 우세하게 성장하였고 400°C부터는 (200)면의 peak의 강도가 감소하면서 (110), (211)면 등의 peak가 우세하게 성장하는 것을 볼 수 있다. 이것은 기판온도 350°C까지는 표면확산이 활발해져서 특정면의 방향으로 결정립들이 성장하다가 400°C부터 분말입자들에 의해 확산이 방해를 받았음을 나타낸다.

결정성 물질은 결정면의 방향에 따라서 밀도가 달라진다. 또한 화학증착 과정에서 박막이 성장할 때 표면확산에 의한 치밀화의 차이와 분말입자의 형성은 박막의 부착력, 투명성, 화학적 안정성 등에 영향을 준다. 태양전지나 표시소자 등에는 투명전도성 박막이 필수적이며 이 때 광효율을 높이고 화질의 선명도를 유지하기 위해 투명성이 매우 중요하다. 또한 수소에너지 활용을 위한 광전기 화학변환용 반도체 전극의 경우는<sup>4,6)</sup> 전해질 용액으로 부식성이 큰 강산과 강알칼리 용액을 사용하므로 박막의 화학적 안정성을 확보하는 것은 에너지 변환 효율과 수명에 매우 중요하다.

Fig. 4에 분무열분해법으로 증착한 SnO<sub>2</sub> 박막의 Auger spectrum을 나타내었다. Sn의 430eV peak와 437eV peak, O의 533eV peak, 그리고 C의 272eV peak가 나타나므로 박막의 표면은 Sn, O, C로 이루어져 있음을 알 수 있다. Fig. 5는 박막의 내부를 확인하기 위한 Auger depth profile 결과를 나타낸 것이다. sputtering 시간이 길어짐에 따라 C의 peak는

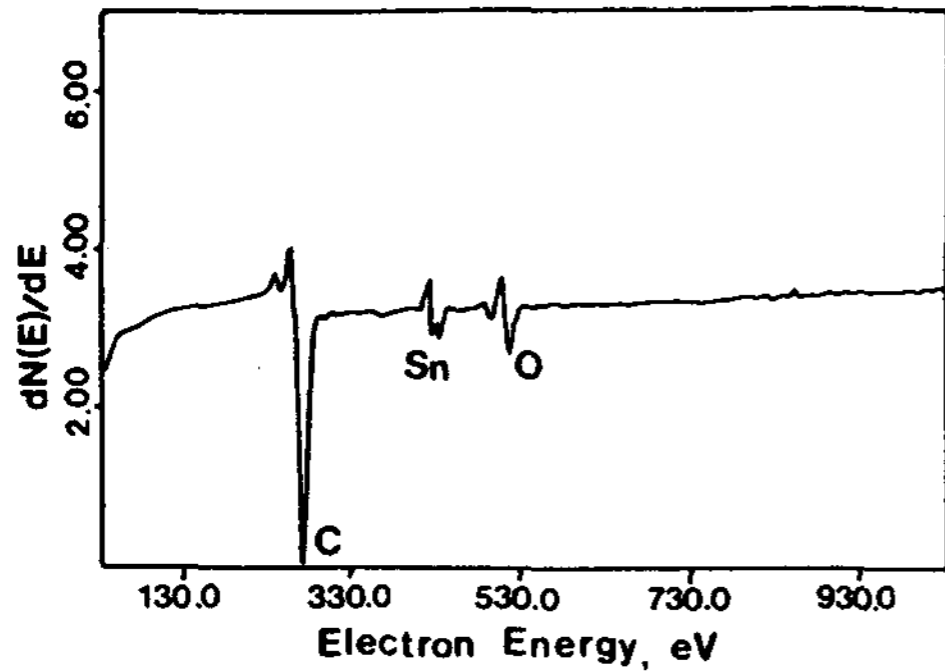


Fig. 4 AES spectrum of the surface of an as-deposited SnO<sub>2</sub> film by spray pyrolysis

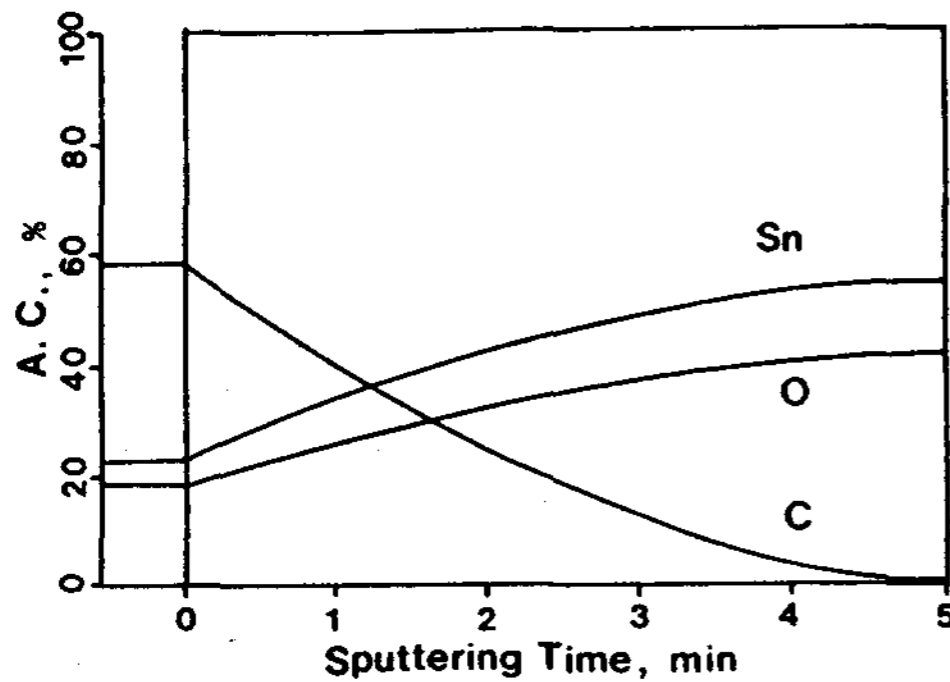


Fig. 5 AES depth profile of SnO<sub>2</sub> film deposited by spray pyrolysis

점점 작아지고 Sn과 O의 peak는 점점 커졌으며 5분 동안 sputtering한 후에는 C의 peak는 완전히 소멸하고 Sn과 O의 peak만 남았다. Fig. 1의 X-선 회절 분석결과에서도 C의 peak는 발견되지 않았다. 따라서 분무열분해법에 의해 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막은 Sn과 O로만 이루어져 있고 C는 표면에만 흡착되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 6은 증착층의 XPS 분석 결과이다. 증착층의 XPS spectrum이 SnO<sub>2</sub>의 standard spectrum과 일치하고 있다. 그리고 X-선 회절분석 결과에서도 SnO<sub>2</sub> 결정이 성장되었음이 확인되었다.

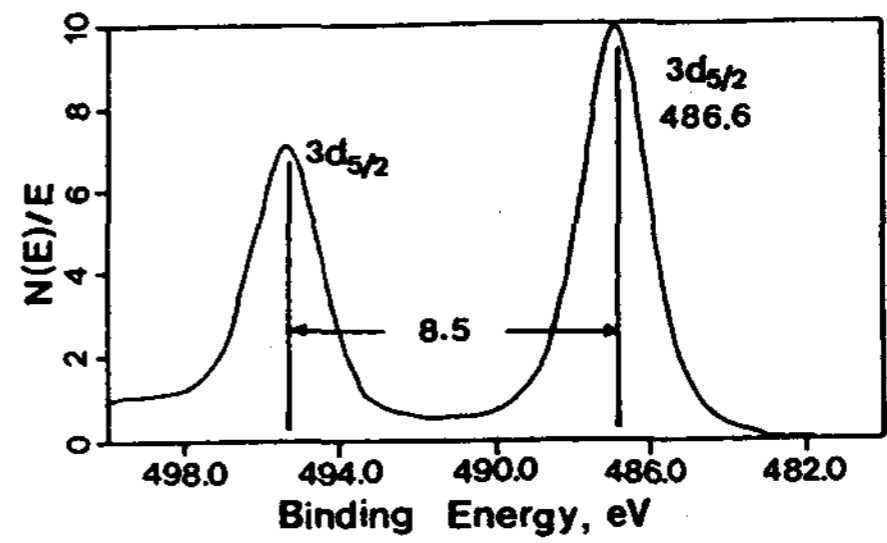


Fig. 6 XPS spectrum of SnO<sub>2</sub> film deposited by spray pyrolysis

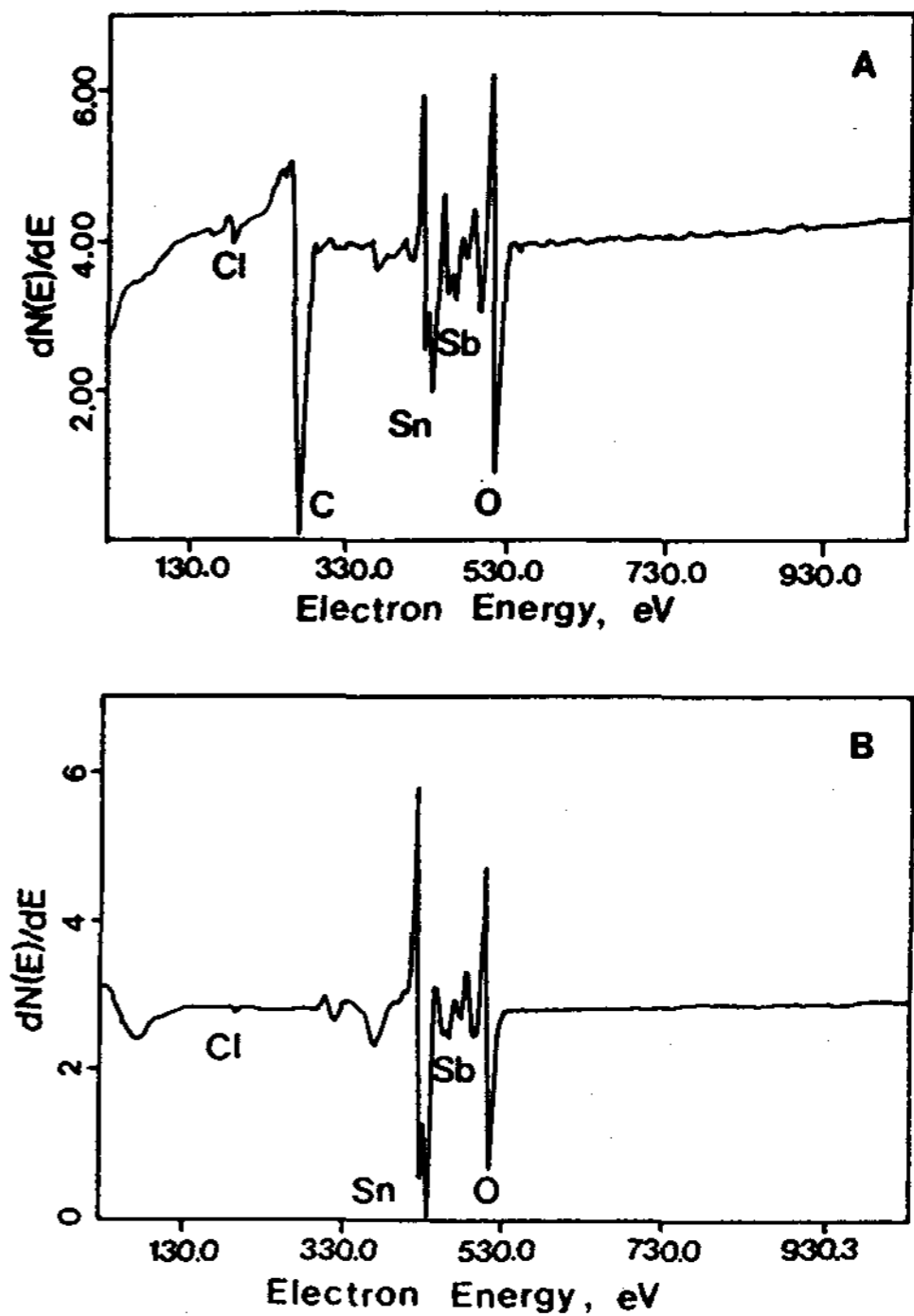
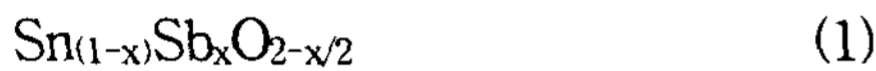


Fig. 7 AES spectrum of the surface of Sb-doped SnO<sub>2</sub> film (A) as-deposited, (B) after sputter cleaning for 5 minutes

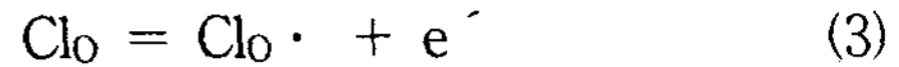
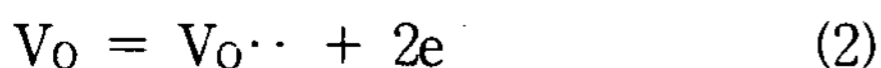
따라서 본 실험에서 분무열분해법에 의해 증착된 박막은 Sn과 O로 구성되어 있으며 산소가 부족한 SnO<sub>2</sub> 다결정임을 알 수 있다. SnCl<sub>4</sub>를 사용한 분무열분해법에 의해 증착된

SnO<sub>2</sub> 박막에 있어서 형성가능한 격자결함은 VO, Sni, ClO이다. Sn 금속원소나 Cl은 검출되지 않았으므로 본 실험에서 증착한 SnO<sub>2</sub> 박막에서는 VO가 주된 격자결함이라고 할 수 있다.

Fig. 7은 SbCl<sub>3</sub>를 첨가한 분무용액을 사용하여 증착한 박막의 AES 분석결과이다. Sn의 peak, O의 peak 그리고 Sb의 peak가 나타나 있고 표면에 흡착되는 C의 peak는 없어졌으나 SbCl<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 경우에는 보이지 않았던 Cl의 peak는 계속 존재하고 있다. 따라서 분무용액에 SbCl<sub>3</sub>를 첨가한 경우는 Cl이 SnO<sub>2</sub> 격자내에 치환되어 들어 갔음을 알 수 있다. 이것의 원인은 다음과 같이 생각할 수 있다. SnO<sub>2</sub>에 Sb를 도핑하였을 때 다음과 같이 Sb가 Sn과 치환되면서 x/2 mol만큼의 산소공위를 형성한다.<sup>13)</sup>



이와 같이 SbCl<sub>3</sub>를 분무용액에 첨가하였을 경우가 그렇지 않았을 경우보다 결함의 수가 증가하여 결정격자가 더 불안정하다. 그러므로 Sb를 첨가하지 않았을 때는 크기가 O보다 큰 Cl이 치환되어 들어갈 수 없었으나 Sb가 첨가된 경우에는 결함이 증가하여 불안정한 격자에 Cl이 들어갈 수 있었다고 생각된다. 분무용액에 SbCl<sub>3</sub>를 첨가하여 증착한 SnO<sub>2</sub> 박막의 경우는 격자결함으로서 Sb<sub>Snv</sub>, VO, ClO가 함께 존재하는 것을 알 수 있다. 이렇게 형성된 VO와 ClO는 다음의 식 (2), (3)과 같이 전도전자를 제공하여 n형 반도체성을 나타내는 SnO<sub>2</sub> 박막 내의 carrier 농도를 증가시켜 전기전도도에 직접적인 영향을 주게 된다.<sup>14)</sup>



#### 4. 결론

분무열분해법에 의해 SnO<sub>2</sub> 박막을 제조할 때 300°C부터 결정이 성장하였다. 기판의 표면온도가 증가함에 따라 (200)면이 우선적으로 성장하였으며 400°C 이상에서는 high index 면이 성장하였다. 기판온도의 증가에 따라 결정립의 크기는 증가하다가 400°C 이상에서 결정립 성장이 멈추었다.

SbCl<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 분무용액을 이용하여 증착한 SnO<sub>2</sub> 박막은 Sn과 O로만 구성되어 있으며 주된 격자결함은 oxygen vacancy이다. 분무용액에 SbCl<sub>3</sub>를 첨가한 경우 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막에 존재하는 주된 격자결함은 oxygen vacancy, Sb on Sn site, Cl on O site이다. 그리고 두 경우 모두 표면에 탄소가 흡착되어 있었다.

#### 참고 문헌

1. R.E.Aitchison, "Transparent Semiconducting Oxide Films," Australian J. Appl. Sci., 5(1954), 10
2. K.L.Chopra, S.Major and D.K.Pandya, "Transparent Conductors," Thin Solid Films, 102(1983), 1
3. A.L.Dawar and J.C.Joshi, "Review; Semiconducting Transparent Thin Films: Their Properties and Applications," J. Mater. Sci., 19(1984), 1

4. D.E.Stilwell and S.M.Park, "Studies on Photoelectrochemical Properties of SnO<sub>2</sub> Films Prepared from Organic Resinate Solution," J. Electrochem. Soc., 129(1982), 1501
5. T.H.Kim, "The Deposition of SnO<sub>2</sub> Films by Spray Pyrolysis", Solar Energy, 15(1995), 2, 91
6. K.H.Yoon and D.J.Nam, "Photoelectrochemical behavior of SnO<sub>2</sub> thin-film electrodes prepared by ultrasonic spray pyrolysis," J. Mater. Sci., 30(1995), 3415
7. P.Kofstad, "Oxides of Group IB-VB Elements", Wiley-Interscience, New York, U.S.A. (1972), 355
8. G.Blandenet, M.Court, and Y.Lagarde, "Thin Layers Deposited by the Pyrosol Process," Thin Solid Films, 77(1981), 81
9. W.Siefert, "Properties of Thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> Films Prepared by Corona Spray Pyrolysis and a Discussion of the Spray Pyrolysis Process," Thin Solid Films, 121(1984), 275
10. H.Kaneko and K.Miyake, "Physical Properties of Antimony-doped Tin Oxide Thick Films," J. Appl. Phys., 53(1982), 3629
11. E.W.Washburn, "International Critical Tables of Numerical Data Physics Chemistry and Technology," vol.II, McGraw-Hill, New York, U.S.A. (1927)
12. A.W.Vere, "Crystal Growth," Plenum Press, New York, U.S.A. (1987)
13. C.A.Vincent, "The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide," J. Electrochem. Soc., 119(1972), 4, 515
14. C.Agashe and S.S.Major, "Effect of heavy doping in SnO<sub>2</sub>:F films," J. Mater. Sci., 31(1996), 2965



# Orientation and Defects of SnO<sub>2</sub> Films Deposited by Spray Pyrolysis

**Tae Heui Kim, Kyung Bong Park**

*Department of Materials Engineering, Andong National University, Andong*

## ABSTRACT

Tin oxide films deposited by spray pyrolysis have defects and preferred orientations according to the temperature of substrate. The growth of crystalline deposits began at the substrate temperature of 300°C. With increasing substrate temperature the plane (200) grew preferentially and above 400°C, planes of higher indices. Grain size increased with increasing substrate temperature up to 400°C. Undoped film is composed of Sn and O, and contains oxygen vacancies. Film doped with antimony has defects such as oxygen vacancies, antimony substituted on Sn and chlorine on oxygen.