

전자빔 표면조사에 따른 SnO₂ 박막의 전기적, 광학적 특성 연구

송영환 · 문현주 · 김대일[†]
울산대학교 첨단소재공학부

Effect of Electron Irradiation on the Electrical and Optical Properties of SnO₂ Thin Films

Young-Hwan Song, Hyun-Joo Moon, Daeil Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan 44610 Ulsan, Korea

Abstract We have considered the influence of electron irradiation on the optical and electrical properties of SnO₂ thin films deposited with reactive RF magnetron sputtering. After deposition, the films electron irradiated at 300 eV shows a lower sheet resistance of 277 Ω/□ and the optical transmittance in a visible wave length region also influenced with the electron irradiation energy. The film that electron irradiated at 400 eV shows a higher optical transmittance of 82.6% in this study. By comparison of figure of merit, it is concluded that the post-deposition electron irradiation at 300 eV is the optimum condition for the enhancement of opto-electrical performance of SnO₂ thin film in this study.

(Received March 10, 2016; Revised March 18, 2016; Accepted March 24, 2016)

Key words : SnO₂, Thin film, Magnetron sputtering, Electron irradiation, Figure of merit

1. 서 론

산화주석(SnO₂) 박막은 높은 가시광 투과도와 낮은 전기비저항을 동시에 갖는 투명전극재(Transparent Conducting Oxide; TCO)로서, 다양한 표시소자 및 태양전지 등의 전기전도성을 개선하기 위하여 중간금속을 이용한 SnO₂/Metal/SnO₂ 적층형 구조[1]와 열처리를 비롯한 표면개질[2]에 대한 다양한 연구결과가 보고되었다.

그러나 중간 금속을 활용하는 적층형 TCO구조는 중간 금속층의 광 흡수에 의한 가시광 투과도 감소로, 다양한 광소자 응용이 제한받고 있으며[3], Polycarbonate(PC) 등의 고분자 기판에 증착된 SnO₂ 투명전극 또한 열처리 온도에 제한이 있기 때문에, 최근 유연한 고분자 기판을 이용한 투명전극의 전기적, 광학적 물성 개선에 적용할 수 있는 전자빔(Electron Irradiation) 표면개질 기술이 개발되었다[4, 5].

본 연구에서는 박막의 증착율과 화학적 조성비를 용이하게 조절 할 수 있는 Radio Frequency(RF)

마그네트론 스퍼터를 이용하여 두께 100 nm의 SnO₂ 박막을 유리기판에 증착하고, 전자빔 조사에너지에 따른 박막의 전기적, 광학적 특성을 원자간력현미경(Atomic Force Microscope : AFM), 자외선-가시광 분광기(UV-Visible spectrometer) 그리고 Hall효과 측정기를 이용하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 유리기판(Corning 1747, 3×3 cm²)에 반응성 RF 마그네트론 스퍼터, 직경 3인치인 Sn 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 두께 100 nm의 SnO₂ 박막을 10 nm/Min 증착율로 제작하였다. 증착 이전에 기판은 초음파 세척기를 이용하여 이소프로판올과 증류수에 각각 5분씩 세척하고 질소 가스로 건조하였다.

증착 후 두께측정기(Dektak-150, Varian)를 사용하여 증착율을 측정하였고, 전자빔 표면조사는 유도결합플라즈마(Inductive Coupled Plasma, ICP) 안테

[†]Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

나에 RF 150W를 인가하며, 특정 에너지를 갖는 전자빔을 1×10^{-4} Torr에서 10분간 조사하였다. Table 1에 자세한 증착 및 전자빔 조사조건을 나타내었다.

전자빔 에너지에 따른 박막의 가시광 투과도 분석은 자외선-가시광 분광기(측정영역 300~800 nm, Cary 100 Cone, Varian, 한국기초과학지원연구원, KBSI 대구센터)를 사용하였으며, 표면거칠기(Root mean square : RMS)는 원자간력 현미경(측정영역 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, XE-100, Park system)을 이용하였고, 전기적 특성은 Van der pauw법을 적용한 Hall효과 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 측정하였다. 증착 후 전자빔 조사에 따른 전기적, 광학적 물성 개선 효과는 박막의 가시광 투과도와 면저항의 상관관계를 고려한 Figure of merit(FOM) [6] 수치로 평가하였다.

Table 1. Experimental conditions for the reactive SnO₂ deposition

Parameters	Condition
Thickness (nm)	100
Base Pressure (Torr)	6×10^{-7}
Deposition Pressure (Torr)	1×10^{-3}
Target Power Density (W/cm ²)	RF 2.5
Argon/Oxygen Flow Rate (sccm)	10/4
Electron beam energy (eV)	100, 200, 300, 400
Electron irradiation pressure (Torr)	1×10^{-4}

3. 실험결과

Fig. 1는 전자빔 조사 에너지에 따른 SnO₂ 박막의 표면 거칠기 측정 결과이다. 투명전극용 박막의 거친 표면은 전기비저항의 증가 및 가시광 흡수와 산란의 원인이 되므로 거칠기는 투명전극소재 활용에 중요한 요소이다[7, 8]. Fig. 1에서 전자빔 조사 이전의 RMS 거칠기는 2.3 nm이었으나, 400 eV의 전자빔이 조사된 박막의 RMS 거칠기가 1.7 nm로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 전자빔 조사에 의한 표면평탄화는 Y. Uno[9]의 전자빔 조사를 통한 금형 표면개질 연구와 유사한 결과로서 박막표면의 내구성 강화 효과 또한 부가적으로 얻는 장점이 될 수 있다.

Fig. 2는 전자빔 조사에너지에 따른 박막의 가시광 투과도를 측정한 결과이다. 전자빔을 조사하지 않은 SnO₂ 박막의 평균 가시광 투과도는 80.7%였으나 전자빔 에너지(400 eV)가 증가함에 따라 가시광 투과도는 최대 82.6%까지 증가하였다. 투명전극재의 광 흡수율은 가시광 투과도와 반비례하기 때문에, Fig. 2와 같이 전자빔 조사에 의하여 평탄해진 표면은 거친 표면보다 흡수현상이 감소하여 300과 400 eV의 전자빔이 조사된 박막의 투과도가 향상된 것으로 사료된다. Table 2에 전자빔 조사에너지에 따른 박막의 면저항과 가시광 투과도를 고려한 Figure of

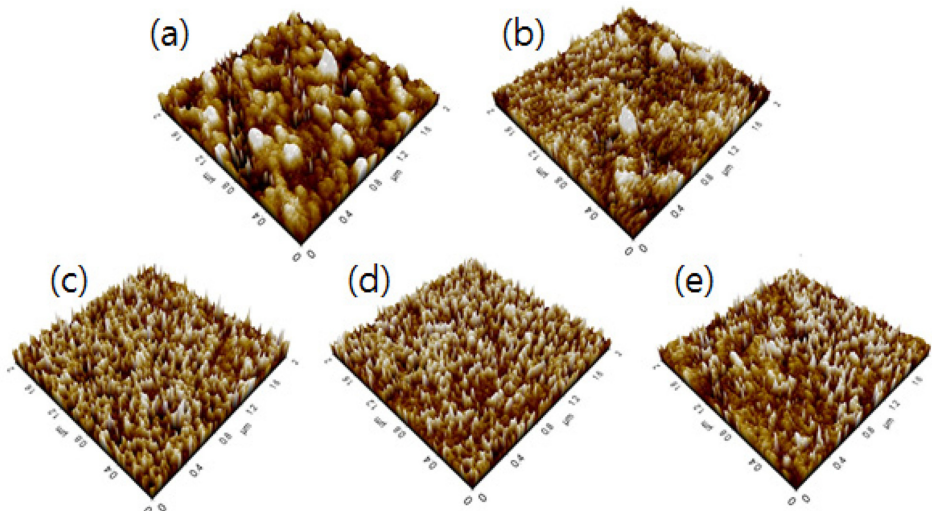


Fig. 1. AFM images and surface RMS roughness of SnO₂ films irradiated with different electron irradiation energies. (a) As deposited film, RMS : 2.3 nm. (b) 100 eV, RMS : 2.1 nm, (c) 200 eV, RMS : 1.9 nm (d) 300 eV, RMS : 1.8 nm, and (e) 400 eV, RMS : 1.7 nm.

Table 2. Figure of merit of SnO₂ films irradiated with different electron energies

Condition		Transmittance (%)	Sheet resistance (Ω/\square)	Figure of merit ($10^{-4}\Omega^{-1}$)
As deposited SnO ₂ film		80.7	374	3.1
Electron irradiation energy (eV)	100	80.8	353	3.3
	200	81.0	338	3.6
	300	81.6	277	4.7
	400	82.6	443	3.3

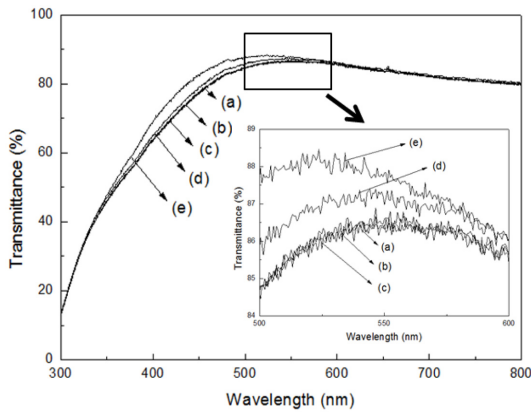


Fig. 2. Optical transmittance of SnO₂ films irradiated with different electron energies. (a) As deposited film, (b) 100 eV, (c) 200 eV, (d) 300 eV, and (e) 400 eV.

merit (FOM) 수치를 나타내었다.

Figure of merit은 투명전극 소재의 전기적 및 광학적 물성을 비교 할 수 있는 척도로 가시광 투과도와 전기전도도는 반비례 관계를 가짐으로 가시광 투과도와 전기전도도의 선택적 제어가 필요하며 관계식은 다음과 같다[6].

$$\text{Figure of merit (FOM)} = T^{10}/R_{sh} \quad (1)$$

위 식에서 T는 SnO₂ 박막의 평균 가시광 투과도이며 R_{sh}는 면저항을 의미한다. 전자빔 조사 이전의 SnO₂ 박막에서 측정된 FOM 수치는 $3.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 이었으나, 300 eV 전자빔이 조사된 박막의 FOM 수치가 최대 $4.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 로 증가하였다. Table 2에서, 400 eV의 전자빔이 조사된 박막의 면저항(443 Ω/\square) 증가 원인은 스퍼터 내부 잔류기체와 표면반응에 의한 박막의 산소공공(Oxygen vacancy) 감소(전하밀도 감소)로 사료되며, SnO₂ 박막의 전기적, 광학적 특성 최적화에는 300 eV의 전자빔 조사가 효

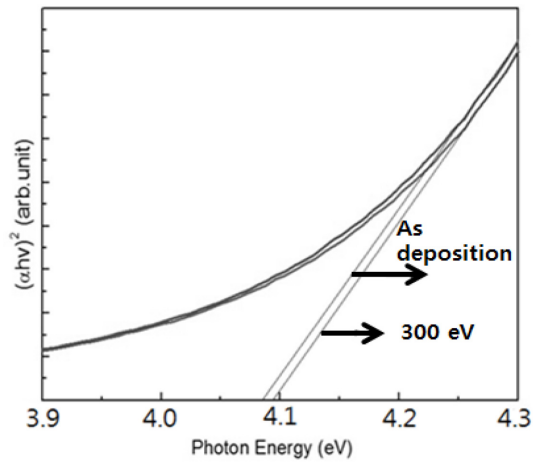


Fig. 3. The optical band-gap of as deposited SnO₂ films and the electron irradiated films at 300 eV.

과적임을 알 수 있었다.

Fig. 3에 300 eV 전자빔 조사에 따른 SnO₂ 박막의 광학적 밴드-갭(Optical band-gap)과 흡수계수 (αhv)²의 관계를 나타내었다. 광학적 밴드-갭을 구하는데 필요한 박막의 흡수계수는 다음 관계식으로 나타낼 수 있다[7].

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (2)$$

관계식 (2)에서 α 는 흡수계수, d는 박막의 두께, T는 평균 가시광투과율을 의미하며, 박막의 흡수계수와 광학적 밴드-갭의 관계는 다음 관계식 (3)으로 나타낼 수 있다[7].

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (3)$$

관계식 (2)에서, A는 반도체재료와 관련된 상수이며, h는 Planck상수, ν 는 광자의 진동수, E_g는 광학적 밴드-갭을 나타낸다. Fig. 3에서 광학적 밴드-갭은 곡선영역에서 접선의 기울기를 그어 $(\alpha hv)^2 = 0$

되는 지점의 수치로서, 전자빔 조사 이전의 광학적 밴드-갭 4.085 eV에서 전자빔 에너지가 300 eV로 증가함에 따라 4.094 eV로 증가함을 보였다. 이러한 광학적 밴드-갭의 확장은 앞선 H. Koseoglu의 ITO 박막의 전자빔 열처리 결과와 같이, 본 연구에서도 전하밀도 증가에 따른 Burstein-Moss 이동효과로 사료된다[8].

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 100 nm 두께의 SnO₂ 박막을 증착 한 후, 전자빔 조사에너지에 따른 박막의 광학적, 전기적 특성변화를 고찰하였다.

전자빔 조사 이전의 SnO₂ 박막의 가시광 투과율과 비저항은 각각 80.7%, $3.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 측정되었으나 300 eV 전자빔이 조사된 박막의 비저항과 가시광 투과도는 $2.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 와 81.6%로 향상되었다.

본 연구에서, 박막표면의 표면 거칠기 또한 전자빔

조사에 의하여 2.35 nm에서 1.70 nm(400 eV)로 감소함으로써, SnO₂ 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성이 효과적으로 개선됨을 알 수 있었다.

References

1. L. Liu, S. Ma, H. Wu, B. Zhu, H. Yang, J. Tang and X. Zhao : Mater. Lett., **149** (2015) 43.
2. C. Ke, W. Zhu, J. S. Pan and Z. Yang : Curr. Appl. Phys., **11** (2011) 306.
3. A. H. Ali, A. Shuhaimi and Z. Hassan : Appl. Surf. Sci., **288** (2014) 599.
4. Y. J. Jo, C. H. Hong and J. S. Kwak : Curr. Appl. Phys., **11** (2011) 143.
5. Y. Kim, S. Heo, H. Lee, Y. Lee and D. Kim : Appl. Surf. Sci., **258** (2012) 3903.
6. G. Haacke : J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.
7. H. J. Moon and D. Kim : J. Korean. Soc. Heat Treat., **29** (2016) 62.
8. H. Koseoglu, F. Turkoglu, M. Kurt, M. D. Yaman, F. G. Akca, G. Aygun, and L. Ozyuzer : Vacuum **120** (2015) 8.
9. Y. Uno, A. Okada, K. Uemura, P. Raharjo, T. Furukawa, K. Karato, Precision Eng., **29** (2005) 449.