

질소분위기 열처리에 따른 SnO₂ 박막의 구조적, 전기광학적 특성 변화

송영환* · 엄태영* · 허성보** · 김준호** · 김대일*[†]

*울산대학교 첨단소재공학부, **한국생산기술연구원, 첨단하이브리드생산기술센터

Effect of Post-deposition Annealing in a Nitrogen Atmosphere on the Properties of SnO₂ Thin Films

Young-Hwan Song*, Tae-Young Eom*, Sung-Bo Heo**, Jun-Ho Kim**, Daeil Kim*[†]

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

**Korea Institute of Industrial Technologies, Yangsan 31056, Republic of Korea

Abstract A 100 nm thick SnO₂ thin films were prepared by radio frequency magnetron sputtering on glass substrates and then annealed in nitrogen atmosphere for 30 minutes at 100, 200, and 300°C, respectively. While the visible light transmittance and electrical resistivity of as deposited SnO₂ films were 81.8% and $1.5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, respectively, the films annealed at 200°C show the increased optical transmittance of 82.8% and the electrical resistivity also decreased as low as $4.3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. From the observed results, it is concluded that post-deposition annealing in nitrogen atmosphere at 200°C is an attractive condition to optimize the optical and electrical properties of SnO₂ thin films for the various display device applications.

(Received December 2, 2016; Revised December 7, 2016; Accepted December 28, 2016)

Key words : SnO₂, RF magnetron sputtering, Nitrogen atmosphere, annealing, Figure of merit

1. 서 론

미량의 Sn이 첨가된 In₂O₃(ITO)와 Ga이 첨가된 ZnO(GZO) 박막 같은 투명전극용 금속산화물(Transparent Conductive Oxide; TCO)은 낮은 면저항(<1000 Ω□)과 80% 이상의 높은 가시광 투과율을 동시에 갖기 때문에 다양한 표시소자(display device) 및 태양전지의 전극재로 활용되고 있다[1].

특히 ITO 박막은 상대적으로 우수한 기판과의 접착력과 실온조건에서도 확보되는 낮은 비저항(<1 × 10⁻² Ωcm) 특성으로 인하여 대표적인 TCO 소재로 개발되었으나, 인듐(In) 희소성에 따른 ITO 타겟의 가격상승과 화학적 불안정성으로 인하여 ZnO[2], SnO₂[3] 등의 대체 투명전극에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다양한 대체 투명전극 중에서, SnO₂ 박막은 기존에는 저방사(low-emissivity) 유리[4]와 박막형 가스센서[5] 등으로 사용되었으나,

ZnO 또는 ITO박막 보다 열적, 화학적으로 안정하며 경제적으로도 저렴하여, 최근에는 Ta 첨가형 SnO₂[6] 및 Zn 첨가형 SnO₂[7] 그리고 적층형태의 SnO₂/Ag/SnO₂[8] 박막에 대한 연구결과가 보고되었다.

본 연구에서는 산화물 증착이 용이한 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 두께 100 nm의 SnO₂ 박막을 유리기판에 증착하고, 전기적, 광학적 특성을 최적화하기 위하여 증착 후 저압 질소분위기에서 열처리를 실시하였다. 열처리 온도를 달리하면서 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 X선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD), 원자간력현미경(Atomic force microscopy, AFM), 그리고 자외선-가시광 분광기(UV-Visible spectrophotometer)를 이용하여 분석하였으며, Figure of merit(FOM) 수치를 통하여 열처리 온도에 따른 박막의 전기광학적 완성도(Optoelectrical performance)를 고찰하였다.

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

Table 1. The experimental conditions for SnO₂ thin film preparation

Parameters	Conditions
Base pressure (Torr)	1×10^{-6}
Argon gas flow rate (sccm)	10
Deposition pressure (Torr)	1×10^{-3}
RF sputtering power (W/cm ²)	2.5
Film thickness (nm)	100 nm
Deposition rate (nm/min)	4.5
Nitrogen gas flow rate (sccm)	10
Annealing pressure (Torr)	1×10^{-3}
Annealing temperature (°C)/ Time (min)	100, 200, 300 / 30

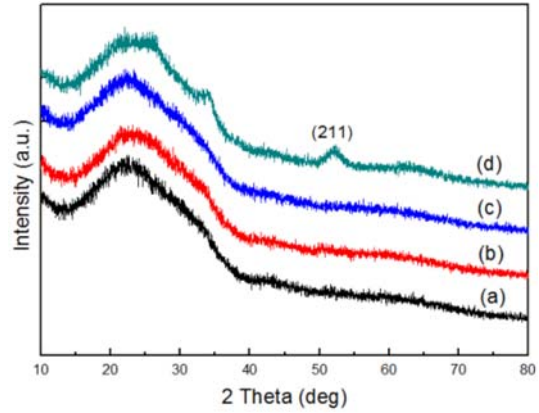
2. 실험방법

본 연구에서는 두께 100 nm의 SnO₂ 박막을 기판 가열 없이 유리기판(Corning 1797, 면적 20 × 20 mm²)에 RF 마그네트론 스퍼터와 고순도 SnO₂ (Size; 3 Inch, Purity; 99.99%) 타겟을 이용하여 제작하였다. 증착 전 기판은 아세톤, 이소프로필 알코올, 증류수 순서로 10분간 초음파 세척기로 세척 후, 질소가스로 건조하였으며, Table 1에 증착 및 열처리 조건을 나타내었다.

열처리에 따른 가시광 투과도 변화는 300-800 nm 파장영역에서 자외선-가시광 분광기(Cary 100 Cone, Varian)를 이용하여 측정하고 평균 가시광 투과도를 제시하였다. 박막의 결정화 분석은 X선 회절 분석기(Cu- α $\lambda=0.15406$ nm, X'pert pro MRD, philips, KBSI 대구센터)를 이용하였으며, 전하밀도 (Charge density), 이동도(Mobility)등의 전기적 특성은 Van der pauw법을 적용한 홀-효과(Hall Effect) 측정장치(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였다. SnO₂ 박막의 가시광 투과도와 비저항에 영향을 미치는 표면조도는 원자간력 현미경(XE-100, Park System)을 이용하여 Root mean square (RMS) roughness를 측정하였고, 질소분위기 열처리를 이용한 SnO₂ 박막의 전기적, 광학적 특성 최적화는 FOM 수치 비교를 통하여 고찰하였다[8].

3. 실험결과

Fig. 1은 질소분위기 열처리온도에 따른 SnO₂ 박

**Fig. 1.** XRD pattern of SnO₂ films post-deposition annealed in a nitrogen atmosphere. (a) As deposited film, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C.

막의 X선 회절패턴이다. 상온에서 증착된 박막과 증착 후 각각 100°C와 200°C에서 열처리된 박막은 모두 전형적인 비정질상의 회절패턴을 보였으나, 300°C에서 열처리된 박막에서는 SnO₂(211) 회절피크가 측정되었다.

Fig. 1에서 300°C 열처리된 박막에서 검출된 회절 피크의 반가폭 (Full width at half maximum)과 Scherrer 관계식(1)으로 박막의 결정립 크기(D)를 측정하였다[9].

$$D = 0.9 \lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

관계식(1)에서 λ 는 입사 X선의 파장, B는 SnO₂ (211) 피크의 반가폭($2.8^\circ = 0.0489$ radian), θ 는 X선 회절각도(26.1°)를 뜻하며, 측정된 결정립의 크기는 3.2 nm이었다. 열처리온도에 따른 SnO₂ 박막의 표면형상 및 표면거칠기를 Fig. 2에 나타내었다. 표면거칠기는 열처리온도에 비례하며 증가하였으며, 300°C 열처리 조건에서 4.45 nm의 최대 거칠기가 측정된 것은 S. Kim의 열처리된 GZO/Ali 적층박막의 X선 회절분석 결과[10]와 같이 상부 GZO 박막의 결정화에 따른 표면거칠기 증가로 사료된다.

Table 2에 열처리온도에 따른 박막의 전기적 특성 변화를 나타내었다. 200°C까지 전하밀도($3.79 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)와 이동도($3.7 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)가 비례하여 증가하며 비저항(Resistivity)이 감소함을 보이는데, 이는 열에너지에 의해 박막의 결정결함이 축소되고, Fig.

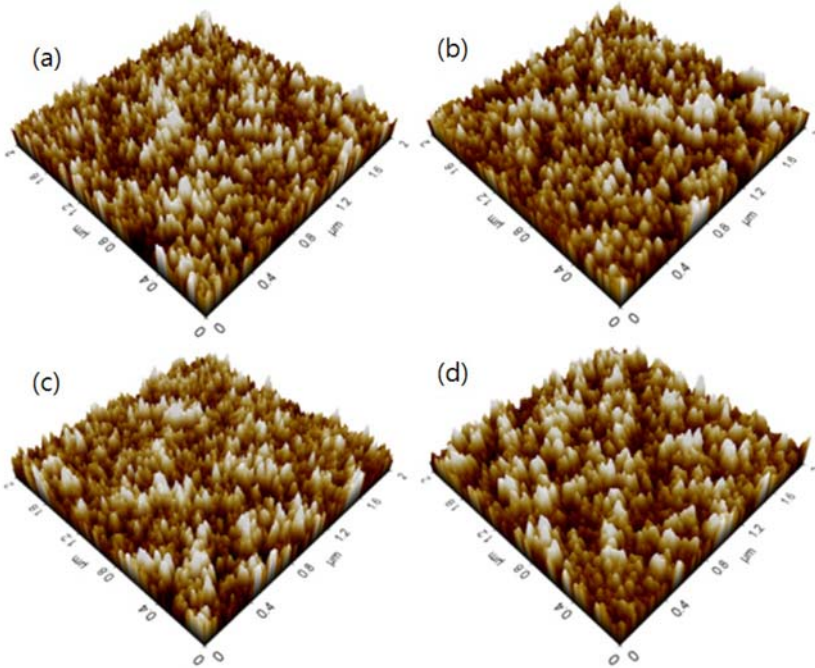


Fig. 2. AFM image and RMS roughness of SnO₂ films post-deposition annealed in a nitrogen atmosphere (scan area; 2 × 2 μm²). (a) As deposited film, RMS roughness; 3.25 nm (b) 100°C, RMS roughness; 3.38 nm, (c) 200°C, RMS roughness; 4.25 nm, (d) 300°C, RMS roughness; 4.45 nm.

Table 2. The electrical properties of SnO₂ films annealed at different temperatures in a nitrogen atmosphere

Temperature (°C)	Carrier density (×10 ²⁰ cm ⁻³)	Mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Resistivity (×10 ⁻² Ωcm)
As deposition	1.76	2.2	1.58
100	2.13	2.3	1.25
200	3.79	3.7	0.43
300	2.36	1.1	2.61

1와 같이 결정립 성장에 의한 입계(Grain boundary) 감소로 인하여 전하밀도와 이동도가 증가된 것으로 사료된다. 상대적으로 300°C 열처리 후, 측정된 비저항의 증가(2.61 × 10⁻² Ωcm)는 G. P. Choi의 연구결과[11]와 유사한 경향으로서, 고온반응에 의한 표면거칠기 증가(미세구조 변화)에 따른 이동도 감소(1.1 cm²v⁻¹s⁻¹)와 SnO₂ 표면의 산소공공(Vacancy)의 감소로 인한 전하밀도 감소(2.36 × 10²⁰ cm⁻³)에 따른 것으로 사료된다.

Fig. 3에 열처리 온도에 따른 가시광(380-780 nm) 투과도 변화를 나타내었다. 열처리 이전의 평균

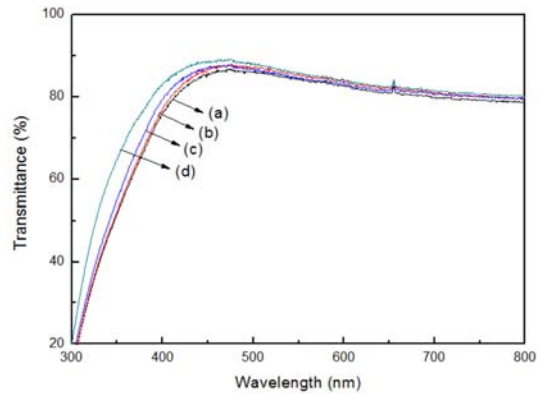
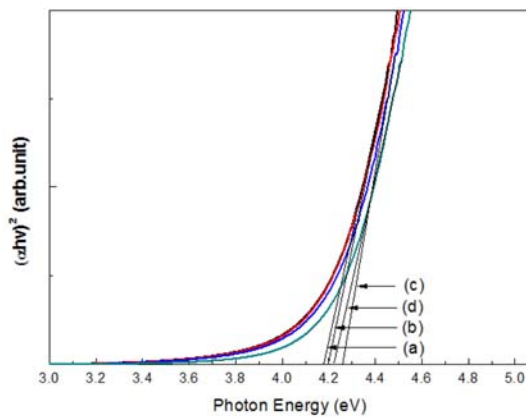


Fig. 3. The optical transmittance of SnO₂ films post-deposition annealed in a nitrogen atmosphere. (a) As deposited film, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C.

가시광 투과도는 81.8%이었으나 300°C 열처리 후에는 최대 84.2%로 평균 투과도가 증가하였다. 이는 S. B. Heo의 GZO/TiO₂ 박막의 전자빔 조사 효과 [12]와 유사한 결과로서, 결정립 성장에 따른 내부결함 감소로 가시광의 흡수현상이 감소되기 때문에 가시광 투과도가 증가하였으며, 열처리에 의한 결정립

Table 3. Figure of merit of SnO₂ films annealed at different temperatures in a nitrogen atmosphere

Temperature (°C)	Sheet resistance (Ω/\square)	Transmittance (%)	Figure of merit ($\times 10^{-5} \Omega^{-1}$)
As deposition	1,580	81.8	8.4
100	1,250	82.5	12.1
200	436	82.8	33.5
300	2,610	84.2	6.8

**Fig. 4.** The optical band gap of SnO₂ films post-deposition annealed in a nitrogen atmosphere. (a) As deposition 4.17 eV, (b) 100°C 4.19 eV, (c) 200°C 4.25 eV, (d) 300°C 4.22 eV.

성장과 SnO₂ 박막의 가시광 투과도 향상은 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

Table 3에 열처리온도에 따른 SnO₂ 박막의 FOM 수치를 나타내었다. FOM은 투명 전도성 소재의 전기적, 광학적 물성을 비교 할 수 있는 척도로서 가시광 투과율과 전기전도도는 서로 반비례 되는 관계를 가지기 때문에 가시광 투과도와 전기전도도의 선택적 제어가 필요하며 FOM수치를 산출하는 G. Haacke 관계식 (2)은 다음과 같다[8].

$$FOM = T^{10} / R_{sh} \quad (2)$$

관계식 (2)에서, T는 평균 가시광 투과도이고, R_{sh}는 박막의 면저항(Sheet resistance)이다. Table 3과 같이 200°C에서 열처리된 박막이 가장 우수한 전기적, 광학적 완성도($3.35 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$)를 가진다는 것을 알 수 있었고, 300°C에서 열처리된 박막이 가장 높은 가시광 투과도를 보였으나, 급격히 증가된

면저항에 의하여 상대적으로 낮은 전기적, 광학적 완성도($6.8 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$)가 측정되었다.

열처리 온도와 전하밀도의 관계를 확인하기 위하여, Fig. 4에 열처리에 따른 광학적 밴드-갭 에너지(Optical band gap energy)의 변화를 나타내었다. 열처리 이전의 SnO₂ 박막(전하밀도 $1.76 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)의 밴드-갭은 4.11 eV, 200°C 질소분위기 열처리된 박막(전하밀도 $3.79 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)의 밴드-갭은 4.25 eV를 나타냄으로써, 열처리에 의한 전하밀도의 변화가 광학적 밴드-갭 에너지와 비례함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 100 nm 두께의 SnO₂ 박막을 유리기판에 증착하고 100, 200, 300°C에서 30분간 질소분위기 열처리한 이후에, SnO₂ 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성 변화를 고찰하였다.

X선 회절분석을 통하여 300°C에서 열처리된 박막이 결정화 됨을 측정하였고, 원자간력현미경 분석을 통하여 표면 RMS거칠기 또한 상대적으로 증가함을 알 수 있었다.

투명전극용 박막의 완성도를 평가하는 FOM 수치 비교에서, 상온 증착된 SnO₂ 박막의 FOM 수치는 $8.49 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나, 200°C 열처리 이후에 측정된 FOM 수치는 최대 $3.35 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 로 증가함을 보였다.

본 연구결과로부터 저압 200°C 질소분위기 열처리 공정이 SnO₂ 박막의 전기적, 광학적 물성 최적화에 유효함을 알 수 있었다.

Acknowledgements

This work was supported by the Korean Ministry of Trade, Industry and Energy, Korea (MOTIE) under Grant M0000529.

References

1. C. Guillén and J. Herrero : Thin Solid Films, **520** (2011) 1.

2. F. Wang and C. Chang : Appl. Surf. Sci., **370** (2016) 83.
3. S. Lin, Y. Tsai and K. Bai : Appl. Surf. Sci., **380** (2016) 203.
4. H. De Waal and F. Simons : Thin Solid Films, **77** (1981) 253.
5. S. Kim and J. T. Song : Trans. Electr. Electron. Mater., **8** (1995) 278.
6. Y. Muto, S. Nakatomi, N. Oka, Y. Iwabuchi, H. Kotsubo and Y. Shigesato : Thin Solid Films, **520** (2012) 3746.
7. Y. Cho, N. S. Parmar, S. Nahm and J. Choi : J. Alloys Compd, **694** (2017) 217.
8. G. Haacke : J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.
9. B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffractions, Addition-Wesley, Reading, MA, 1978.
10. S. K. Kim and D. Kim : J. Kor. Inst. Surf. Eng., **47** (2014) 81.
11. G. P. Choi, Y. Park, H. Ryu, W. Noh, Y. Kwon and J. S. Park, J. Korean Ceram. Soc. **41** (2004) 36.
12. 허성보 : 전자빔 조사 에너지에 따른 GZO/TiO₂ 박막의 물성변화, 울산대 석사학위논문 (2013).