

C. V. D方法에 의한 SnO₂薄膜의 光學定數(n, k) 測定 및 誘電特性

崔致圭 · 洪性樂

On the Optical Constant(n, k) and Dielectric Properties
of SnO₂ Thin Film by the C. V. D Method.

Chi-kyu Choi · Sung-rak Hong

Summary

Transparent electrodes of polycrystalline SnO₂; Sb thin film was prepared on the slide glass by the modified C. V. D. apparatus.

The electrical and optical characteristic of the sample were investigated under various conditions, such as surface temperature of the substrate glass and impurity concentration, etc. A optimum condition for the fabrication of the thin film were 0.7% of Sb doping, 450°C of the substrate temperature.

Reflection and transmission measurements are reported for the wavelength region 320–800 nm and the refractive index was ~3.4 in the region wavelength 800nm. The absorption coefficient was in the order of $\sim 10^{-7} \text{m}^{-1}$ and attenuation coefficient k was in range 0.38–1.14. The $\tan \delta$ were in range of 0.77–0.49 respectively.

緒 言

光透過電極膜 SnO₂의 物性에 대해서는 1931年 Littleton에 의하여 그 傳導性이 發見된 後 電氣傳導性과 光透性이 우수하여 電氣的, 光學的 性質에 대한 많은 研究가 進行되었고, 그 製作方法은 眞空蒸着法을 비롯하여 spray法, D-C sputtering法, R-F sputtering法, C.L.D(Chemical Liquid Deposition)法, C.V.D(Chemical Vapor Deposition)法, 等이 開發되어 있으며 각각 特色이 있다(武藤, 1972; 長澤, 1970; 熊田, 1971; 鈴木, 1975). 可視光領域에서 光透過率이 좋은 SnO₂膜은 光電素子 및 薄膜能動素子에 電極膜으로 많은 應用이 研究되어 있으나(Hideyuki, 1979; Ghosh, 1977; Pande, 1979), 光學定數에 대한

基本物性研究는 많이 되어 있지 않다.

本 實驗에서는 有機金屬化合物을 出發物質로 하여 分解, 酸化反應에 의한 C. V. D方法으로 不純物 Sb를 添加한 SnO₂:Sb 透明電極膜을 製作하였다. 이와같은 不純物이 다소 包含하고 있는 物質인 경우 光透過에 의한 光學的 現象들은 微視的 解析을 위하여 量子的 效果를 고려하여야 하나, 古典電磁氣論에 의해서도 解析 可能하므로 添加物 Sb의 量에 따른 電氣傳導性과 入射光의 波長에 따른 透過 및 反射率을 測定하여 可視光波長領域에 따른 屈折率, 減衰係數, 吸收係數와 膜의 誘電正接을 調査하였다.

理 論

光吸收媒質에 電磁氣波가 進行할 경우 그 基本方程

式에서 屈折率 및 誘電率을 複素量으로 表示하면

$$\begin{aligned} n^* &= n(1-ik) \\ n^* &= n-ik \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

이다. 振動數가 ν 이고 波長이 λ 인 平面電磁波動이 媒質을 통하여 傳播하는 경우 波動記述式은

$$\Psi = A \exp\{2\pi i \nu [t - n^* x / c]\} \dots\dots\dots (2)$$

이고, n^* 를 實數部와 虛數部로 나타내면

$$\Psi = A \exp\{-2\pi \nu n k x / c\} \exp\{2\pi i \nu [t - n x / c]\} \dots\dots\dots (3)$$

로 되고, 位相速度 $v = \frac{c}{n}$ 로 두고 波長 λ 를 減衰가 매우 크지 않을 경우에는 $c/\nu n$ 으로 두면,

$$\Psi = A \exp\{-\alpha x / 2\} \{ \exp 2\pi i \nu (t - x / v) \} \dots\dots\dots (14)$$

이다. 여기서 吸收性 物質에 있어서 吸收係數는

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{4\pi n k}{\lambda_0} \dots\dots\dots (5)$$

로 表示되며 λ_0 는 振動數 ν 인 自由空間에서의 波長, k 는 減衰係數이다. 따라서 古典電磁氣理論에서 複素 屈折率 n^* 와 複素誘電率 ϵ^* 의 關係式은

$$n^* = \left(\frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (6)$$

이고, ϵ^* 는

$$\epsilon^* = \epsilon - \frac{i\sigma}{2\pi\nu} \dots\dots\dots (7)$$

로 定義되면, n^* 와 ϵ^* 의 記述式에서 實數部와 虛數部 分離하여 誘電正接을 表示하면

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{2nk}{n^2 - k^2} \dots\dots\dots (8)$$

이다(Smith, 1978). 한편 $k \rightarrow 0$ 인 領域에서 試料가 얇은 경우(두께 d), 媒質에 수직입사한 透過光에 의하여 干涉效果가 생기므로 波長에 따른 振動性透過 및 反射特性曲線이 나타나며 近接한 透過光의 peak에서 波長을 λ_1, λ_2 라 하면 媒質의 屈折率은

$$n = \frac{1}{2d} (\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1})^{-1} \dots\dots\dots (9)$$

로 表示되고, 屈折率 $n=1$ 의 媒質로부터 屈折率 $(n-ik)$, 두께 d 의 光吸收媒質을 透過하는 透過光이 그 境界面에서의 透過率 T 의 記述式은

$$T = \frac{(1-R^2)(1 + \frac{k^2}{n^2})}{(e^{ad} - R^2 e^{-ad})} \dots\dots\dots (10)$$

이며, 실제 透過測定이 가능한 媒質에 대해서는 $k^2 \ll n^2, e^{ad} \gg R^2$ 이므로 式(10)은

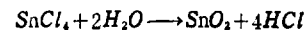
$$T = (1-R)^2 \exp(-ad) \dots\dots\dots (11)$$

로 表示된다(今村, 1966). 여기서 R 는 光波長에 대한 反射率이다.

實 驗

SnO₂膜의 製作

本 實驗에 사용한 SnO₂ 膜은 C.V.D方法으로 製作하였으며 Fig.1은 이 때 사용한 裝置이다. 試料製作 作用 유리基板(SUPERIOR, 西獨)은 化學的 洗滌과 物理的 洗滌을 並用하여 使用하였고, SnCl₄를 出發物 質로 하는 SnO₂膜 製作時 쓰이는 反應式은 :



이며, 여기서 不純物(SbCl₅ · H₂O)添加量을 適宜 定量으로 混合하였다. HCl은 SnCl₄의 分解 · 酸化反應의 減速材로 쓰여진다. 사용한 溶液의 不純物比는 Table 1과 같고, 試藥은 日產 純正化學社의 特級試藥

으로 하였으며, 蒸溜수는 ion交換樹脂를 이용하여 二次蒸溜한 것으로 比抵抗이 $\sim 2 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 程度였다.

洗滌된 유리 基板을 C. V. D裝置의 bell jar內의 加熱板위에 얹어 놓고 온도조절기로서 유리 基板이 적정온도 유지되면 SnCl₄ · xH₂O 混合溶液을 加熱하여 無水物 SnCl₄ 용액증기를 cock FM₁를 조절하여 aircompressor에 의하여 混合氣體를 bell jar內로 流入시키면 Sn과 HCl로 分解되어 蒸發된다.

이때 산소는 cock FM₂를 0.3 l/min.의 流速으로 蒸氣속에 注入시켰다. bell jar內에 流入된 이들 混合氣體들은 加熱裝置에 의해 일단 上部에서 豫備加熱되면서 유리 基板에 落下하여 SnO₂膜을 形成시켰다. 流入되는 氣體量은 timer로 조절하고 bell jar內의 잔류 氣體를 제거후 基板의 溫度 그대로 3分間 유지하였다가 서서히 自然冷却시켜 試料에 대한 效果를 이 특할 수 있도록 하였다.

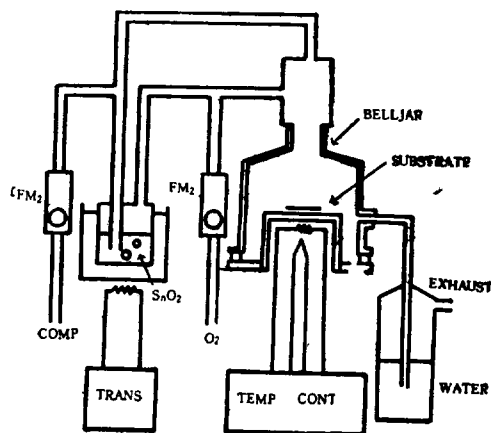


Fig 1. Schematic diagram of SnO₂ C. V. D apparatus.

Table 1. Contents in the sample solution.

Sample	SnCl ₄	Hcl	H ₂ O	Sbcl ₃	Wt(%)	Thickness
A	30g	3g	15cc	0.16g	0.5	1600Å
B	30g	3g	15cc	0.21g	0.7	1600Å
C	30g	3g	15cc	0.3g	1	1200Å
D	30g	3g	15cc	0.36g	1.2	1400Å

測定

製作된 薄膜이 SnO₂ : Sb인가를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(Shimudzu, VD-1)을 사용하였으며 膜結晶成長狀態와 sheet抵抗과의 關係를 조사하기 위하여 光學顯微鏡(OLYMPUS, BHPTYPE)으로 표면사진사진을 찍었다.

sheet 抵抗 $R_s = \frac{VW}{IL}$ 을 측정하기 위하여 SnO₂膜의 양단에 Au전극을 진공증착하여 electrometer (Keithley 610C)로써 印加電壓 V下에서 전류 I를 測定하여 sheet抵抗을 계산하였다. 여기서 L 및 W는 試料의 길이와 폭이다. 또한 試料의 光波長에 따른 透過率(T-λ)와 反射率(R-λ)은 spectrophotometer(Varian cary 170)으로 測定하였으

며, 測定波長領域은 350nm~800nm에 대하여 조사하였으며 試料의 두께는 Varian Angstrom Intreferometer(Model 980-4600)에 의해 Table 1과 같이 얻어졌다.

結果 및 考察

X-ray 회절로 SnO₂膜의 結晶狀態를 조사한 結果는 Fig.2와 같으며 (211), (111), (101)면을 포함하는 polycrystalline임을 확인할 수 있었다. 試料의 제작 조건에 따른 sheet抵抗과의 關係는 Fig.3과 같다. 여기서 基板의 溫度, Sb/Sn의 比率을 變化시키면서 sheet抵抗을 조사하였으며 그 결과 최적조건이 온도가 450°C, Sb/Sn의 比率이 0.7% 근처에서 최저

값 16Ω/□로 나타났으며 同一溫度에서 不純物濃도가 높은 경우와 낮은 경우에는 각각 sheet抵抗이 더 높게 나타났으며, Fig.4에서 본 결과 粒界形成과 sheet抵抗의 相關關係는 낮은 sheet試抗을 가지는 試料의 경우 結晶이 잘成長하여 粒界散亂이 적음을 볼 수 있었다.

光透過 및 反射特性은 Fig.5와 같다. 透過率이 가장 우수한 試料는 不純物을 0.7%로 添加한 試料B이며 520nm근방에서 가장 높은 透過率을 보이고, 長波長領域에서는 다른 試料와 비슷한 透過率을 보이고 있으나 不純物을 1%로 添加한 試料C의 경우는 長波

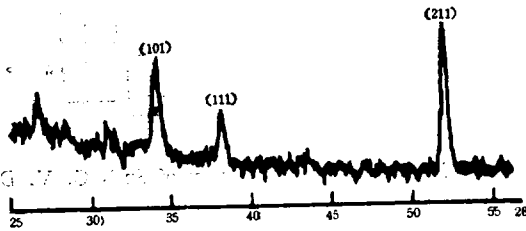


Fig 2. X-ray diffraction pattern of SnO₂ thin film.

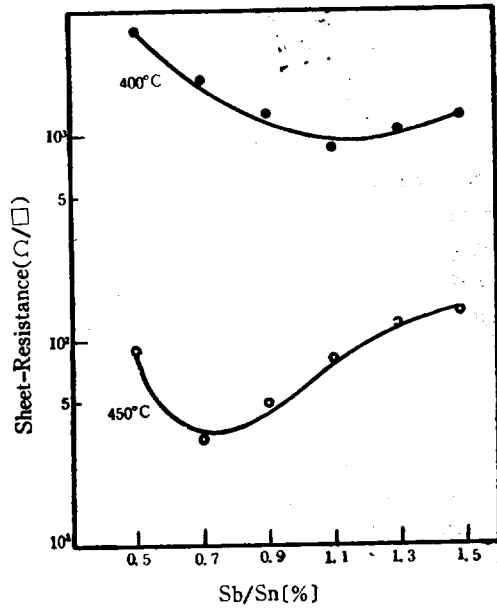


Fig 3. Relationships between sheet-resistance and Sb/Sn ratio.

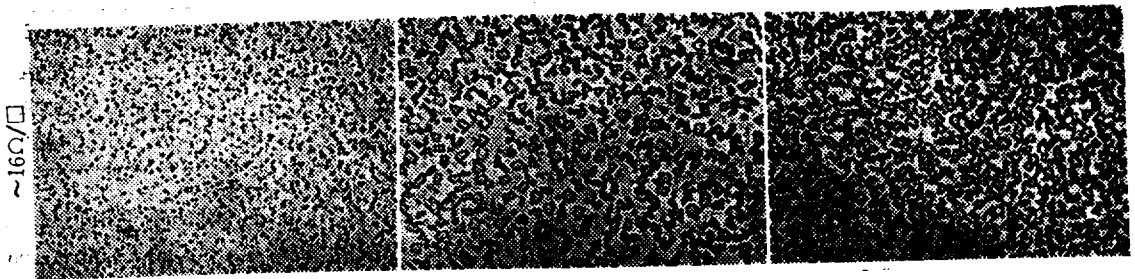


Fig 4. Shows the grain of SnO₂:Sb of different sheet resistance.

長波長에서는 투과율이 현저하게 감소함을 보여준다. 이러한 現象은 SnO₂膜의 結晶成長이 基板의 溫度와 透過光의 干涉效果에 關係가 있을 것으로 사료된다.

Fig.6은 Fig.5의 光透過 및 反射特性值를 式(11)에 의하여 산출된 吸收係數의 光波長依存性을 나타내며, 가장 높은 透過率을 나타내는 試料B가 가장 낮은 吸收係數를 가지며 각 試料 모두 長波長영역으로 갈수록 거의 一定하다. Fig.6에서 얻어지는 吸收係數를 式(5)에 代入하여 산출한 減衰係數 k의 光波長依存性

은 Fig.7과 같다. 試料 모두가 長波長領域으로 갈수록 증가하는 現象을 보여주며, 不純物이 1%로 添加된 試料C의 경우가 가장 높게 나타내었다.

Fig.8은 Fig.5의 光透過 및 反射特性의 peak值를 사용하여 式(9)로부터 산출한 屈折率 n의 波長依存性을 表示한 것이다. 각 試料 모두 長波長領域으로 갈수록 굴절율은 감소하며 膜의 두께에 따라 逆비례함을 보여주고 試料A, B는 거의 비슷하게 나타내었고, 800nm이상에서는 굴절율이 n=3.4, n=3.5程度를 일정한 값으로 Kane의 조사한 값과 비슷하게 나타

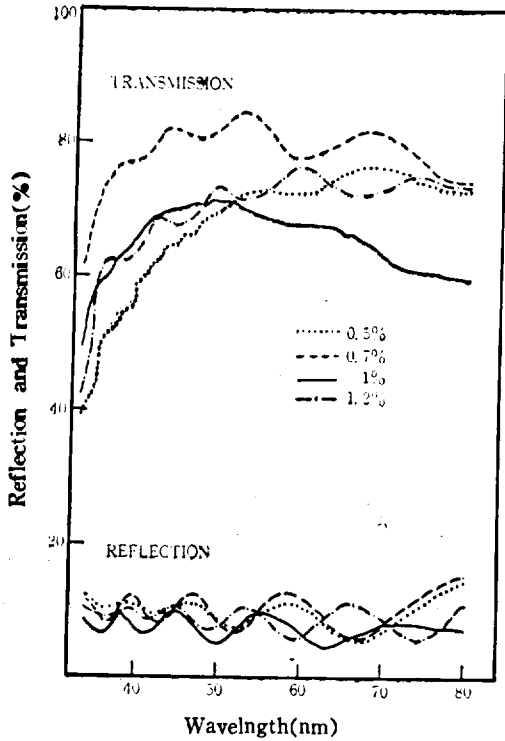


Fig 5. Typical transmission(T) and reflection(R) spectra in the visible light region.

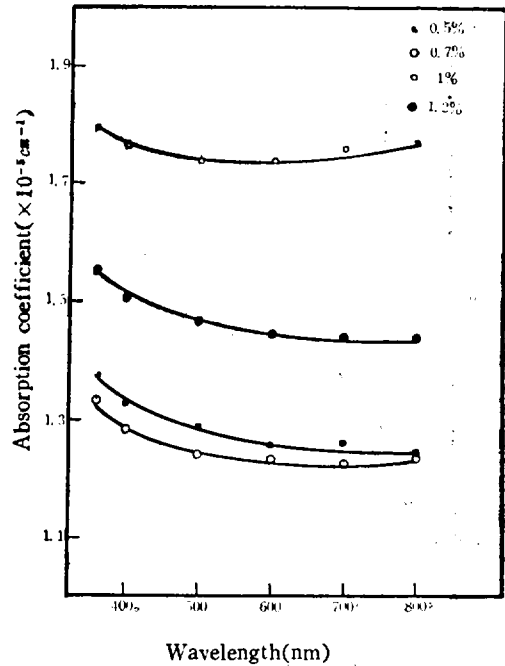


Fig 6. Absorption coefficient dependence on light wavelength.

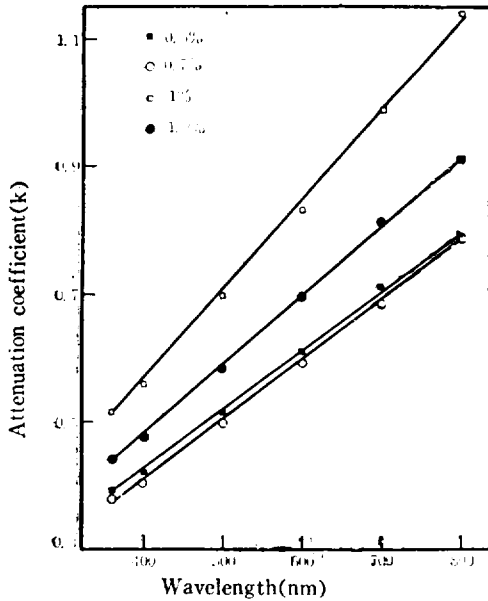


Fig 7. Attenuation coefficient dependence on light wavelength.

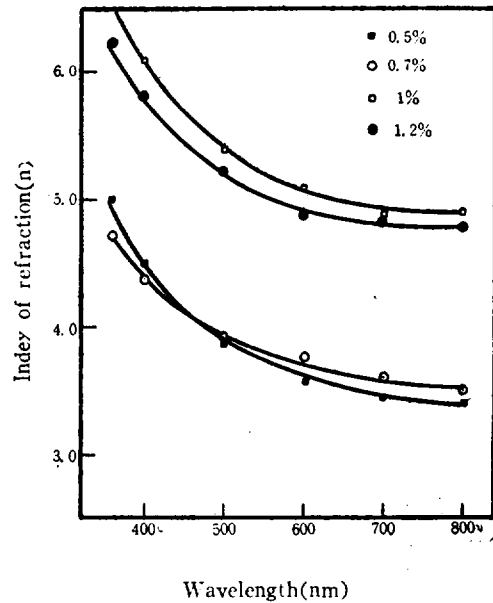


Fig 8. Dispersion of index refraction.

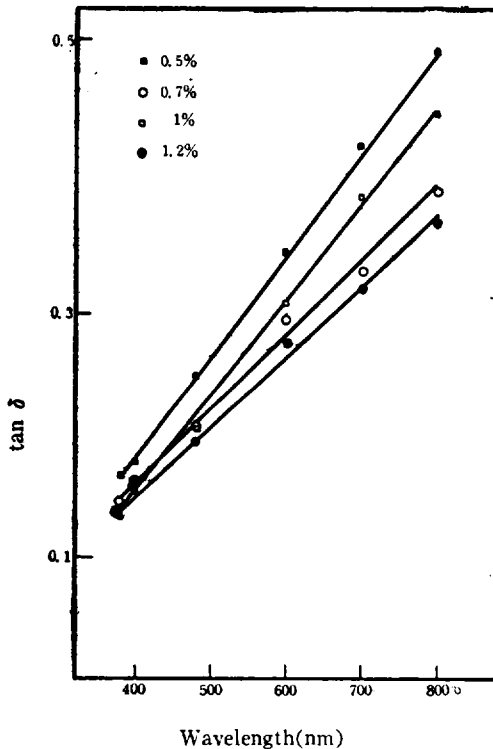


Fig 9. $\tan \delta$ dependence on light wavelength.

났다(Hass, 1977). Fig.7과 Fig.8에서 얻어지는 감쇄 계수와 굴절률을 식(8)에 의하여誘電正接 $\tan \delta$ 의 光波長依存性은 Fig.9와 같다. 여기서는 試料 모두가 거의 직선적으로 장파장영역으로 가면서 증가함을 나타내며 不純物 Sb의 添加量이 클 수록 낮은 값을 나타내었다.

摘 要

C. V. D 방법으로 製作한 SnO_2 : Sb 光透過電極膜은 유리 基溫度가 450°C 이고 不純物(Sb)添加量이 0.7% 일때 sheet抵抗이 $16\Omega/\square$ 으로 가장 우수한 試料를 얻을 수 있었고, 수직입사광의 광투과율은 80%이상으로 좋은 투과율을 가지며 520nm근방에서 87%로 최고치를 나타내었다. 吸收係數 α 값은 $\sim 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 程度이며 減衰係數 k 는 0.38에서 1.14程度에서 直線的으로 증가함을 보였다. 透過光의 干涉効果에 의해서 振動性透過特性을 보인 SnO_2 膜의 屈折率은 800nm이상에서는 $n=3.4$ 程度로 一定한 값을 유지하였다. 단 파장영역에서 굴절률의 변화는 광파장에 따른 吸收端의 分散으로 사료된다.

誘電正接 $\tan \delta$ 는 0.07~0.49로 주어졌다. 따라서 本 實驗에서는 SnO_2 : Sb 透明電極膜의 最適條件은 不純物 Sb를 0.7% 添加와 유리基板溫度가 450°C 일 때 電氣的 및 光學的으로 가장 우수한 試料로 평가되었다.

引 用 文 獻

Ghosh, A. K., C. Fishman, and T. Feng, 1977, SnO_2/Si Solar Cells-Heterostructure or Schottky-barrier or MIS-type Device, J. Appl. Phys. 49(6); 3490.
Hass, G., M. Francombe, and R. W. Hoffman, 1977, Physics of Thin Film(Academic Press), Vol.9; 41.

長澤雅浩, 1970, SnO_2 物性と應用, 應用物理 Vol. 39, No. 5; 465.
Pande, K. P. and Y. S. Hsu, 1979, Electronic Processes in SnO_2 -(n-type) InP Heterojunctions, J. Appl. Phys. Vol.51(3); 1650.
Smith, R. A., 1978, Semiconductor(Cambridge Univ. Press); 292.

Hideyuki Takakura and Yoshihiro Hamakawa,
1979, Low-Cost High-Efficiency SnO₂/n⁺
-p-Si Heterostructure Solar Cell, Japanese J. Appl.
Phys. Vol.18, No.1; 123.

今村, 傳田, 山香, 1966, 半導体物性測定法(日刊工
業, 日本); 233.

熊田明生, 171, 透明電極製作法, 固体物理Vol.6,
No.3; 38.

鈴木, 小川他, 1975, In₂O₃-SnO₂ 透明電極の Sput-
tering, 應用物理Vol.44, No.3; 247.

武藤隆二郎, 古内重正, 1972. 化學蒸着法によるSnO₂
薄膜の電氣的性質. 應用物理Vol.41, No.
2; 134.