

투명 전도막 Cadmium Stannate의 특성에 관한 연구

최 치 규 · 김 건 호*

The Properties of Transparent Conductin Cadmium Stannate Thin Film.

Choi Chi-kyu · Kim Kun -ho*

Abstract

CTO(Cadmium Stannate Oxide) thin film were deposited onto borosilicate glass by chemical spray pyrolysis. The structure of the film had been identified as polycrystalline Cd_2SnO_4 having(130) (310) (321) (041) and (341) planes.

The transmittanced of the films was more than 90% in visible range and the films reflect almost all of the infrared spectra beyond $2.8\mu m$.

The refractive index of this film was 1.8 at $6,000\text{\AA}$ and 2.2 at $5,100\text{\AA}$.

And the optical band gap were 2.85eV. Through annealing in Argon ambient the sheet resistance of the CTO films were lowed.

I. 緒 論

광투과 전도막 개발에 있어서 1931년 Litteton에 의하여 SnO_2 막의 광투과성과 전기전도성이 우수한 물질로 개발 되어 왔으나 ITO($In_2O_3 : Sn$, Indium Tin Oxide), ZnO 등에 대해서는 요즈음 많은 관심을 갖게되어 전기적 광학적 성질에 대한 많은 연구가 진행되었고, 그 제작방법은 진공증착법, Spray법, Sputtering법, CVD법 등이 개발되어 있다.^{1,2)}

최근에는 CTO (Cadmium Tin Oxide : Cd_2SnO_4)는 Orthorhomic구조를 하는 산화물 반도체로써 그 에너지 band gap이 2.9 eV정도로 가시광 영역에서 90%이상 광

* 경상대학교 자연과학대학 물리학과

투과율과 낮은 Sheet 저항으로 우수한 광투과 전극막으로 이용하려는 시도가 있다.³⁻⁷⁾

A. J. Smith가 CdO와 SnO₂ 분말을 고온고압하에서 소결하여 비정질 Cd₂SnO₄ 제작과 A. J. Nozik는 r-f Sputtering 방법으로 비정질 Cd₂SnO₄를 만들어 광투과도와 굴절률 및 전기적 특성이 SnO₂ 막이나 ITO막보다 더 우수함을 보고하였으나^{3,4,5,6)} 그 기본 물성과 불순물 주입 등이 연구되고 있지 않은 상태이다.

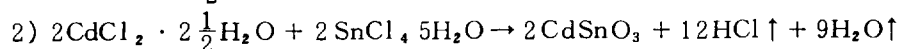
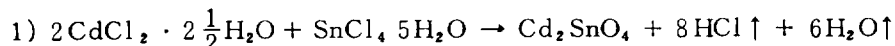
본 연구에서는 용액분무법에 의해 박막의 성장조건, 전기적 특성과 광학적 특성 조사와 불순물 주입에 따른 특성과 열처리함으로써 이들 특성이 변화상태를 조사코자 한다.

II. 實 驗

○ CTO막의 성장

본 실험에서 CTO막은 용액 분무법으로 제작 하였으며 Fig.1은 이때 사용한 장치이다.

시료제작용 유리기관은 냉각과정에서 기관재료와 증착되는 물질사이의 열팽창 계수로 인한 박막의 균열을 막기 위해서 Brosilicate (Corning 7,059)을 사용하였고⁴⁾ Cadmium Stannate를 출발물질로 하는 CTO막 성장시 쓰이는 반응 성장시 쓰이는 반응식은



이며, Cl₂와 H₂O는 증발하고 Cd₂SnO₄ 혹은 CdSnO₃만이 기관위에 증착되는데 산소가 부족한 경우는 Cd₂SnO₃ 혹은 CdSnO₂가 생길 것으로 사료된다.

실험에 사용한 시약은 日本의 林純化學의 特級試藥인 CdCl₂ · 2 $\frac{1}{2}$ H₂O, SnCl₄ · 5H₂O 및 和共藥品の InCl₃ · 3H₂O였다. ~17 M · Ω인 탈이온 증류수를 용매로 사용하여 만든 혼합수용액의 농도는 각각 0.01 M-용액이며 Cd와 Sn 함량을 변화시키면서 불순물 InCl₃ · 3H₂O를 농도별로 첨가하였다.

CTO 막은 성장조건, 즉 용액의 농도, 살포율, 기관의 온도, 냉각율, 성장분위기 등에 따라 다르므로 기관의 온도는 300℃ ~ 500℃, 용액분무량은 3~4 cc/min, 산소압력은 2.5 kg/cm²를 유지하도록 하여 CTO 막을 성장시켰다. 유입되는 유량은 산소 flowmeter로 조절하고 belljar 내의 잔류 기체를 제거후 기관의 온도를 그대로 3분간 유지하였다가 서서히 자연냉각시켜 시료에 대한 효과를 이룩할 수 있도록 하였다.

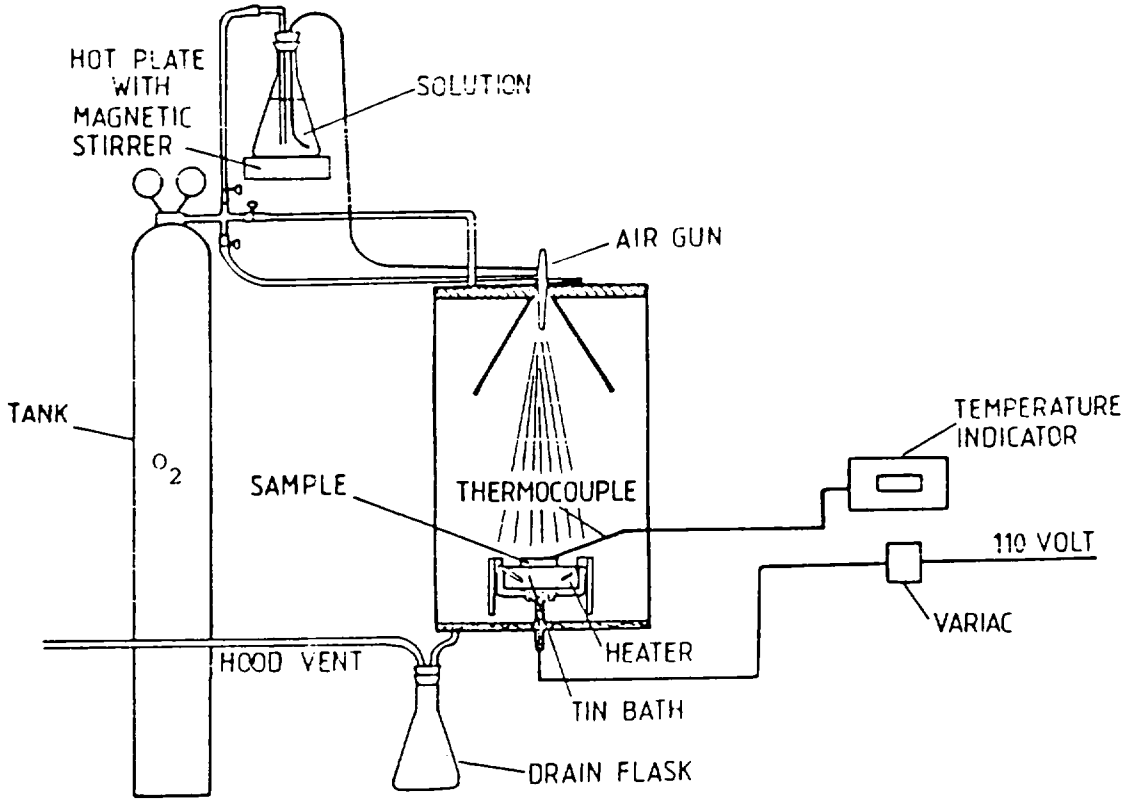


Fig. 1. Schematic Diagram of the Chemical Spray Pyrolysis Apparatus.

○ 測 定

성장된 막이 CTO 인가를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(JOEL DX-GERP)를 사용하였으며, 막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 Van der Pauw 방법으로 비저항을 측정하였고, Keithley 616 Digital Electrometer, Keithley 171 DMM 등의 기기를 사용하였다. 또한 막의 광흡수도는 Spectrophotometer(Varian Cary 170)로 측정하였는데 double beam으로써 한쪽에는 CTO막을 성장시키지 않는 기판을 씌우으로써 기판의 분광특성을 자동으로 제거토록 하였고 시료의 두께는 Varian Angstrom Interferometer(Model 980-4000)으로 측정했다.

Ⅲ. 結果 및 考察

CTO 막의 결정구조는 orthorhombic 인 Cd_2SnO_4 와 Cubic Spinel 인 $CdSnO_3$ 두 종류가 있는데^{8,9)} 본 실험에서는 기판온도가 $400^\circ C$, $1\mu m$ 의 두께로 성장시킨 막의 결정구조는 Fig 2와 같이 주 결정면은 (130), (310)(321)(040)으로 Cd_2SnO_4 다결정임을 알 수 있다.¹⁰⁾

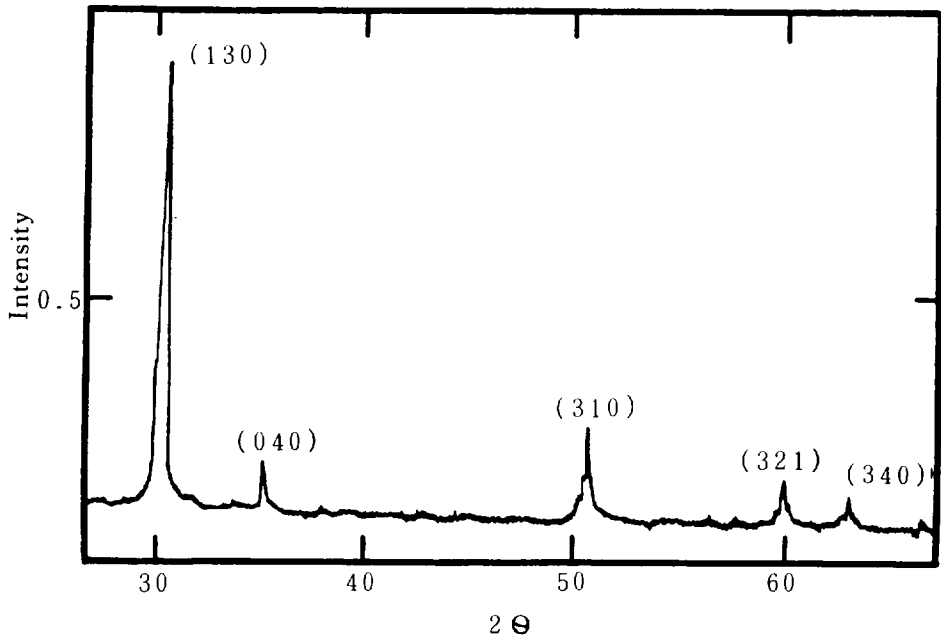


Fig. 2. X-Ray Diffraction Spectrum of the Cadmium Stannate Thin Film.

CTO 막 성장시 Cd와 Sn의 중량비를 변화시켜 보았으나 성장속도에만 영향을 줄 뿐 면저항은 일정했다. Fig3에서 나타난 것과 같이 용액중의 Cd/Sn의 비를 6:1로 하고 Sn에 대한 In의 양이 9wt% 경우 가장 면저항이 낮았으며 기판의 온도는 $\sim 400^\circ C$ 범위에서 거의 일정하였다. 일반적으로 SnO_2 , In_2O_3 등과 같은 산화물 반도체들은 열처리에 의하여 전기적, 광학적 성질변화를 가져온다. 불순물 In의 농도를 변화시켜 만든 시료들중 몇 개를 Argon 분위기와 산소분위기내에서 약 $500^\circ C$ 로 30분간 열처리하여 2면저항을 표 1과 같은 결과를 얻었다.

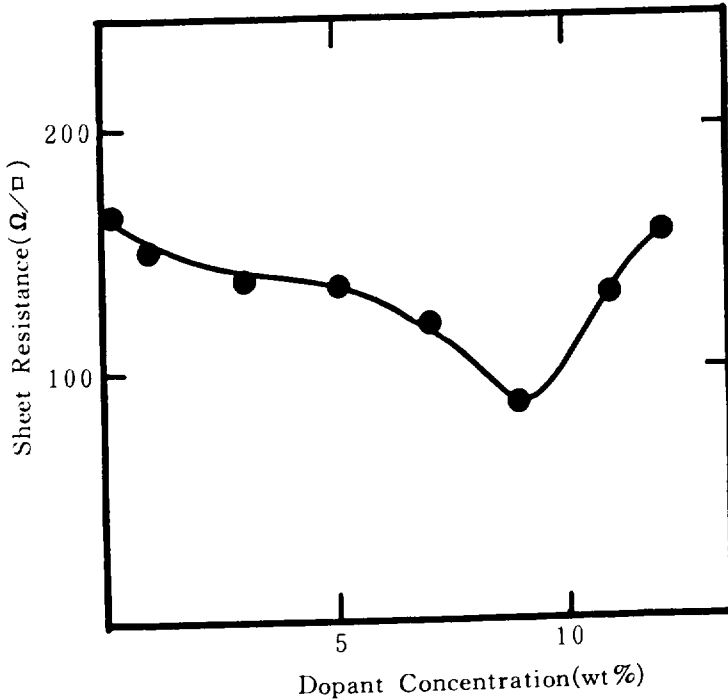


Fig. 3. Sheet Resistance of the Film as the Variation of Indium Doping.

Table.1 The Sheet resistance changes of films before and after annealing

Sample No.	in Argon						in Oxygen	
	1	2	3	4	5	6	7	8
before Annealing	130	140	150	220	400	300	300	350
after Annealing	80	100	115	120	100	190	2500	3000

표 1에서 보면 Argon 분위기에서는 열처리 시킴으로써 면저항이 상당히 감소하였다. 이것은 막 성장시 생긴 CdO와 SnO₂가 감소 되는 것과 grain boundary로 부터 산소 등이 desorption되는 것으로 사료된다. 산소분위기에서 열처리한 막은 면저항이 증가하였는데 이것은 산소결핍에 의해 격자 결함을 이루던 것이 열처리함으로써 격자결함을 메우게 되고 따라서 donor를 형성하던 결함 산소원자의 수가 크게 감소되는 것으로 생각된다. Fig 4는 Sn과 그에 대한 In의 양을 변화시키면서 나타낸 자외선 영역에서 광흡수도이다.

In/Sn의 비가 9%일때 가장 낮으며 13%와 6%일때 광흡수가 증가함을 알 수 있다. In/Sn의 비가 8%, 9%, 10%인 모든 시료는 600nm에서는 광투과율이 거의 100

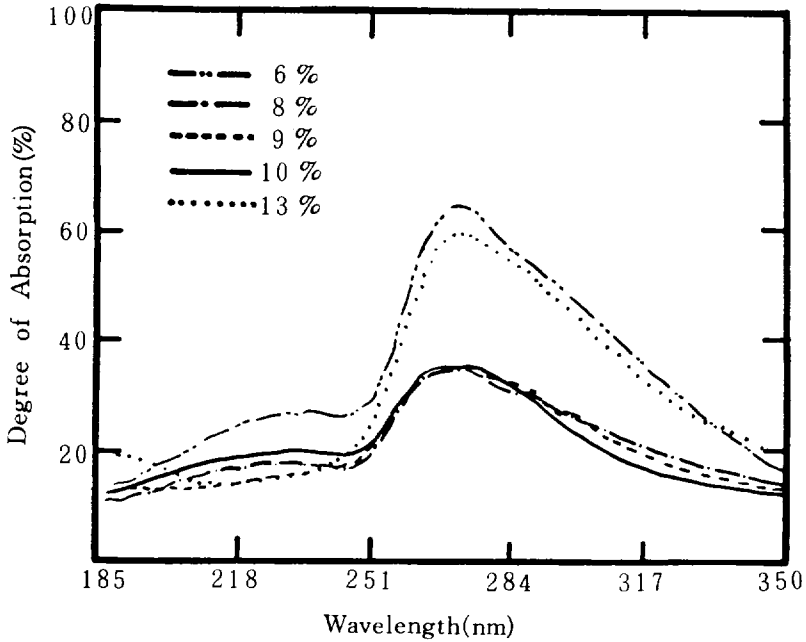


Fig. 4. Absorption Peak of Cadmium Stannate Film as the Variation of Indium Doping.

%에 가깝고 400nm이상에서는 90%의 광투과율을 보이므로써 투명전도막 사용에 아주 우수함을 알 수 있다. 동일한 시료로 가시광 영역에서 광투과율변화는 Fig.5와 같다. Fig.6은 시료를 열처리한 후 optical density를 측정 비교한 것이다.

threshold line이 열처리 후 단파장쪽으로 이동된 Burstein Shift¹¹⁾가 있음을 보여주는데 이것은 optical band gap이 약간 커졌음을 알 수가 있고 이 변화량은 약 0.2eV 정도로 나타났었다.

CTO막의 굴절률과 optical band gap 측정은 간섭에 의하여 마루와 마루사이의 파장을 이용하여 굴절률 n 은

$$n = \frac{1}{2t} \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right)$$

에 의하여 계산될 수 있다. 여기서 Fig.7에서 나타난 파장 $\lambda = 6,000 \text{ \AA}$ 에 대해서는 $n = 1.8$, $\lambda = 5100 \text{ \AA}$ 일때 $n = 2.2$ 로 주어졌다. 또한 optical band gap은 다음식에서

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = \beta^{\frac{1}{2}}(h\nu - E_0)$$

얻어질 수 있다.¹²⁾ 여기서 E_0 는 optical band gap이고 B 는 상수이다. Fig. 8에서

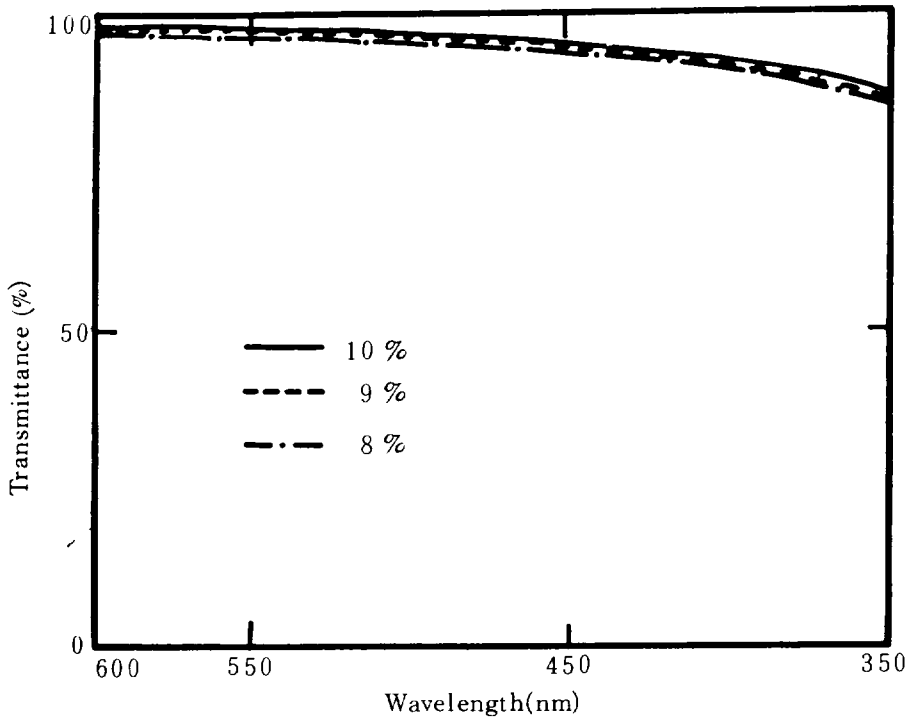


Fig. 5. Transmittance of Cadmium Stannate Films as the Variation of In. Doping.

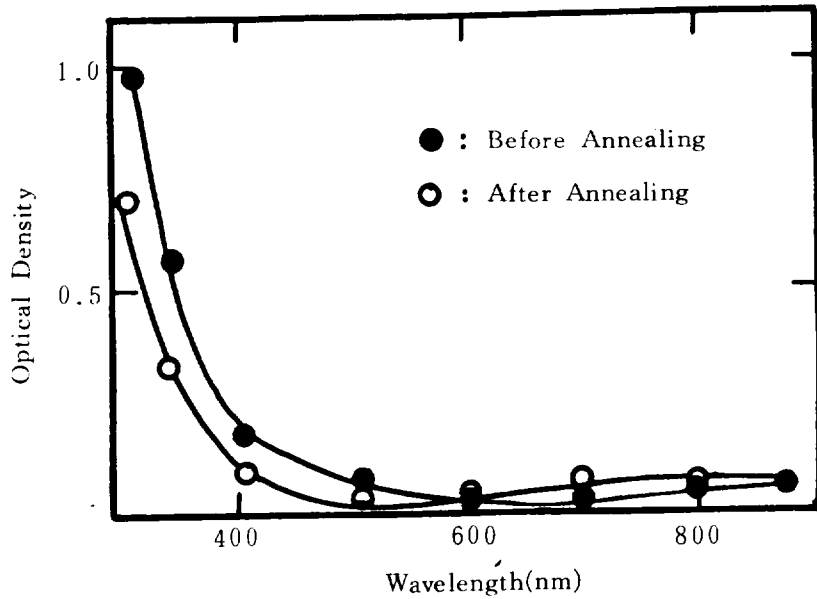


Fig. 6. Optical Density Changes of Cadmium Stannate Film Before and After Annealing in Argon Ambient

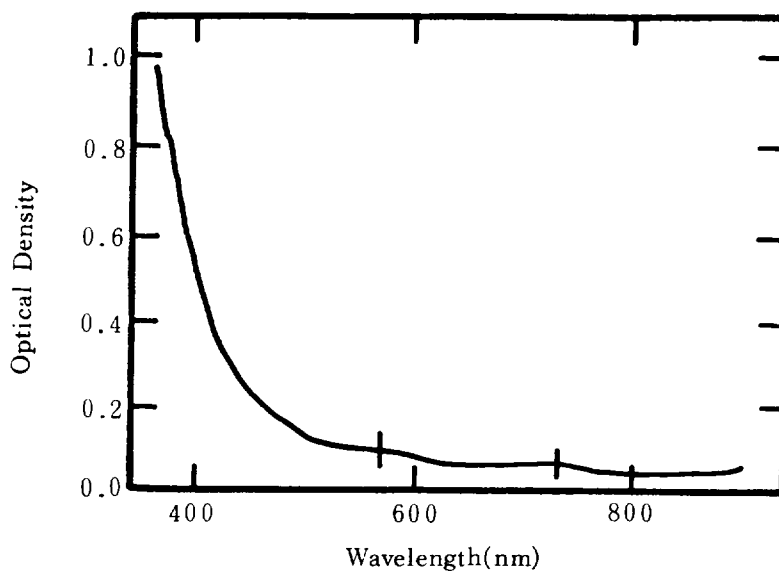


Fig. 7. Optical Density of Cadmium Stannate Thick Film.

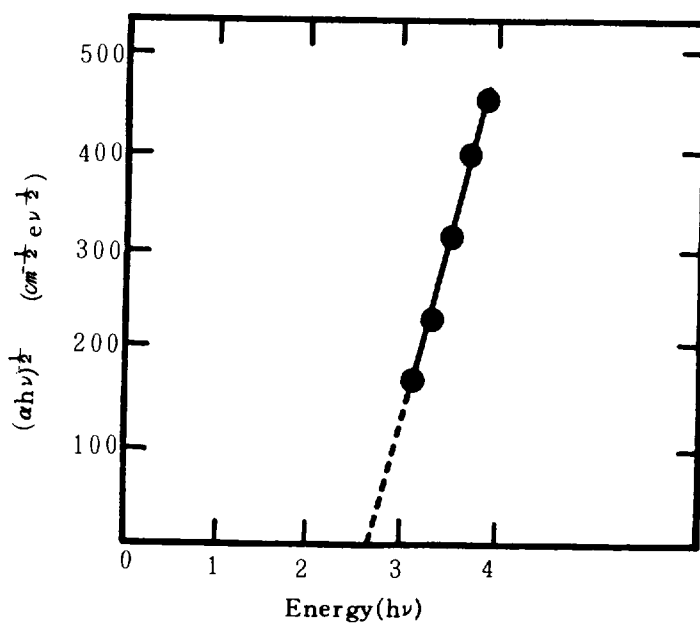


Fig. 8. $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ vs. for Cadmium Stannate Film.

$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ 이 0일때 $h\nu$ 가 E_0 이며 본 실험에서 CTO의 경우 $E_0 = 2.85 \text{ eV}$ 로써 이미 보고된 값과 거의 일치함을 알 수 있다.

IV. 結 論

용액분무법에 의한 CTO막 성장의 최적조건은 Cd/Sn의 비가 6:1로 하고 불순물은 Sn에 대한 In의 양이 9wt%일 경우 가장 면저항이 낮았고 기판의 온도가 $\sim 400^\circ\text{C}$ 범위에서 거의 일정하였다. 성장된 CTO막은 뚜렷한 X-ray 최적 peak가 다결정 Cd_2SnO_4 임을 알 수가 있다.

시료를 Argon 분위기에서 열처리후 면저항이 감소와 optical density 변화량이 0.2 eV로 나타났으며 가시광영역에서 투과율이 600nm에서는 거의 100%에 가깝고 400nm 이상에서는 90% 이상 주어졌다. 또한 파장이 $\lambda = 6000\text{\AA}$ 와 $\lambda = 5100\text{\AA}$ 일때 제작된 CTO막의 굴절률 $n=1.8$, $n=2.2$ 로 주어졌으며 optical band gap는 2.85로 얻어졌다. 따라서 본 실험은 초음파 진동자를 이용한 C.V.D 방법¹²⁾과 거의 똑같은 결과를 얻었으며 성장조건에 따라 기본 변수(용액의 농도, 냉각율, 성장분위기, 살포율) 등을 개선한다면 좋은 시료를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

參 考 文 獻

- (1) A.K.Ghosh, C. Fishman, and T. Feng, J. Appl. Phys. 49(6); 3490(1977).
- (2) D.B. Fraser, and H.D. Cook, J. Electrochem. Soc., 119; 1368(1972).
- (3) G. Haacke, Appl. Phys. Lett., 28; 622(1976).
- (4) _____, et al, J. Electrochem. Soc., Vol. 124, No. 12; 1923(1977).
- (5) _____, J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 9; 4807(1976).
- (6) _____, Appl. Phys. Lett., Vol. 30, No. 8; 380(1977).
- (7) A.J. Smith, Acta. Cryst., 13; 749(1960).
- (8) Ray. H. Lee, U. S. Patent, 3553; 364(1971).
- (9) J.C.P.D.S Card # 31-242(1981).
- (10) E. Burstein, Phys. Rev., 93; 632(1954).
- (11) H. Fritzsche, J. Non-crystalline Solids, 6; 49(1971).
- (12) 김건호, 노경석, 황도원, 새물리, Vol. 25, No. 2; 157(1985).