저온 증착된 불소도핑 주석 산화 박막의 광학적 · 전기적 특성

박지훈 · 전범주*[†]

(주)아이엠 디스플레이사업부, *한북대학교 에너지자원학과

Optical and Electrical Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Prepared by Chemical Vapor Deposition at Low Temperature

Ji Hun Park and Bup Ju Jeon*[†]

Display Team, Display Group, IM Co., Ltd, 20-11, Seokwoo-dong, Hwaseong-sity, Gyeonggi-do, Korea

*Department of Energy Resources, Hanbuk University, 233-1, Sangpae-dong,
Dongducheon-si, Gyeonggi-do 483-777, Korea

(2013년 8월 22일 접수 : 2013년 8월 22일 최종수정 : 2013년 9월 9일 채택)

Abstract The electrical and optical properties of fluorine-doped tin oxide films grown on polyethylene terephthalate film with a hardness of 3 using electron cyclotron resonance plasma with linear microwave of 2.45 GHz of high ionization energy were investigated. Fluorine-doped tin oxide films with a magnetic field of 875 Gauss and the highest resistance uniformity were obtained. In particular, the magnetic field could be controlled by varying the distribution in electron cyclotron deposition positions. The films were deposited at various gas flow rates of hydrogen and carrier gas of an organometallic source. The surface morphology, electrical resistivity, transmittance, and color in the visible range of the deposited film were examined using SEM, a four-point probe instrument, and a spectrophotometer. The electromagnetic field for electron cyclotron resonance condition was uniformly formed in at a position 16 cm from the center along the Z-axis. The plasma spatial distribution of magnetic current on the roll substrate surface in the film was considerably affected by the electron cyclotron systems. The relative resistance uniformity of electrical properties was obtained in film prepared with a magnetic field in the current range of 180~200A. SEM images showing the surface morphologies of a film deposited on PET with a width of 50 cm revealed that the grains were uniformly distributed with sizes in the range of 2~7 nm. In our experimental range, the electrical resistivity of film was able to observe from 1.0×10^{-2} to $1.0 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ where optical transmittance at 550 nm was 87~89 %. These properties were depended on the flow rate of the gas, hydrogen and carrier gas of the organometallic source, respectively.

Key words electron cyclotron resonance, fluorine-doped tin oxide, polyethylene terephthalate film, optical property, electrical resistivity.

1. 서 론

최근 터치스크린과 Large Flat Panel Display(FPD), 플렉서블 디스플레이산업 분야가 확대되면서 투명전도성 산화물(transparent conductive oxide, TCO)에 관한 연구가 많이 진행되고 있으며 이중 대표적인 투명전도성 금속산화물로 ITO(indium tin oxide)가 사용되고 있다.¹⁾ ITO는 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 의 몰비가 80 mol% / 20 mol%로 1970

년대 다이오드 스퍼터링(diode sputtering)방식으로 처음 증착되었으며 1980년 이후 마크네트론스퍼터링(magnetron sputtering)방식으로 저온에서 플라스틱과 유리기판에 물리증착(physical vapor deposition, PVD)하는 광투과도와 전기전도성이 뛰어난 물질이다.²⁻³⁾ ITO는 디스플레이 산업이 급성장하면서 대면적화와 대량생산에 따른 수요가 급증하고 전세계 인듐 매장량 5700 ton의 한정된 양과 최근 10년 동안 5배 이상 급등하는 가격적인 제한이 있

[†]Corresponding author

E-Mail : bjjeon@hanbuk.ac.kr (B. J. Jeon, Hanbuk Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

다. 이를 대체하기 위해 주석산화물과 아연산화물을 포함한 이성분계 또는 그 이상의 복합산화물과 다양한 도핑물질에 대한 연구가 진행되고 있다. 단일 도핑물질을 갖는 산화물로 카드뮴계열의 CdO:In 과 주석산화물계의 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, $\text{SnO}_2\text{:F}$, 아연계의 ZnO:Al , ZnO:Ga 등이 있다.^{4,9)} 카드뮴계는 3.0 eV의 밴드 갭과 낮은 저항을 갖고 있으나 환경독성 때문에 특정한 목적으로만 사용되고 주석산화물 중 불소 도핑 주석산화물(fluorine-doped tin oxide, FTO)은 막의 밀도와 전하이동도(mobility)가 높고 낮은 전기적 저항을 갖고 있으며 아연산화물계열은 뛰어난 투과특성과 높은 밀도로 디스플레이와 태양전지 분야에 많이 사용되고 있다.¹⁰⁻¹³⁾ 특히 불소가 도핑된 주석산화물은 뛰어난 투과도와 전기적 특성 때문에 ITO대체 물질로 각광받고 있으며 이외에 CdO-SnO_2 , ZnO-SnO_2 등 3분계 복합화합물로 구성된 산화물계도 관심의 대상이 되고 있다.¹⁴⁾ ITO를 대체할 수 있는 후보 물질들은 필름의 증착 두께에 따라 전기적 전도도와 광학적 투과도가 서로 상반되는 경향을 갖고 있다. 이들 투명전도성산화물(transparent conductive oxide, TCO)을 증착하는 방법은 복합산화물 타겟을 radio frequency(rf) 또는 direct current (DC)를 이용한 스퍼터 방식으로 물리증착하는 방법과 솔-젤법(sol-gel)법, 유기금속원료물질(metal organic source, MO)을 열 또는 플라즈마를 통해 기상에서 분해하여 스프레이(spray pyrolysis) 또는 화학증착(chemical vapor deposition, CVD)하는 방법이 있다.¹⁵⁻²⁰⁾ 물리증착으로 형성된 투명전도성 막은 연속 증착과 균일한 대면적의 증착이 가능하지만 기판표면과 증착하고자하는 물질 간에 물리적인 에너지에 의해 코팅되므로 접착력이 낮고 전도성과 광학적 투과도가 스퍼터 타겟의 물성에 크게 의존하여 나타난다. 화학증착법은 반응성 유기금속원료물질을 갖는 화학 종을 기상에서 분해하여 활성을 갖는 이온과 라디칼을 형성하고 기판표면과 화학결합으로 막이 형성되기 때문에 기판과 증착물질 간에 결합력이 뛰어나 내구성을 개선할 수 있다.²¹⁾ 그러나 화학증착법으로 유기금속원료를 분해하여 화학 종을 형성하기 위해서는 많은 에너지와 대면적 코팅을 위한 유체의 흐름, 반응성이온과 라디칼의 제어에 어려운 점이 있다.

따라서 본 연구에서는 플라스틱필름기판과 접착력이 우수한 대면적의 투명전도성 막을 제조하기 위해 이온화 밀도가 높은 선형 마이크로파를 갖는 전자회전공명(Electron cyclotron resonance, ECR)에 의해 화학증착법으로 불소 도핑 주석산화물(FTO)을 증착하고 전기적·광학적 특성을 비교하였다. 대면적 불소 도핑 주석산화물의 증착을 위해 유기금속원료의 분해를 위한 전자회전공명의 균일성과 원료기체의 운반기체에 따른 영향을 비교하고

반응가스(reactive gas)에 따른 막의 균일성과 투과도, 색도에 미치는 영향을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 증착시스템

투명전도성필름의 연속증착을 위해 대면적 전자회전공명 플라즈마를 사용하였다. 대면적 플라즈마발생을 위해 2.45 GHz의 주파수를 갖는 선형 마이크로파를 이용하였으며 필름폭 50 cm인 PET필름에 투명전도성막을 증착하기 위해 폭 62.5 cm의 노즐을 사용하였다. 투명전도막 증착을 위한 필름으로는 표면 경도가 3H(hardness), 기계적방향(machine direction, MD)과 수평방향(transverse direction, TD)의 연신율이 각각 125 %, 130 %인 188 μm 두께를 갖는 PET(polyethylene terephthalate)필름을 사용하였다. 사용된 필름의 가시광 투과도는 평균 91 %이고 헤이즈(haze)가 0.9 %인 무반사(non-glare type)필름을 사용하였다. 불소가 도핑된 주석산화물 증착을 위해서 공급되는 반응가스를 활성화하기 위한 전자회전공명 플라즈마장치는 2.45 GHz의 마이크로파를 발생시키는 발생장치와 875 Gauss의 자기장을 갖는 전자석으로 구성되었다. 전자회전공명 조건을 만족하기 위한 전자석은 875 Gauss의 자기장 발생을 위해 전류와 전압을 200 A와 30 V로 일정하게 유지하였다. 일반적으로 연구단계에서 사용되는 전자회전공명 플라즈마는 마이크로파가 직각 도파관을 통해 원통형 플라즈마 발생영역에 입사되면 원통형 전자석에 의해 전자회전공명 플라즈마가 원형의 도넛모양으로 생성된다. 이와 같은 형태의 전자회전공명 플라즈마는 원통의 중심에서 이온화밀도가 높고 가장자리에서 이온밀도가 낮은 불균일한 전-자기장의 형성에 의해 이온밀도 구배가 형성되어 균일한 대면적 증착을 구현하는데 한계가 있다. 따라서 대면적 전자회전공명 플라즈마의 발생을 위해서는 반응기내부로 균일한 선형 마이크로파의 유도와 동시에 폭넓은 범위에서 균일한 자기장이 발생되도록 장치를 구성하여야 한다. Fig. 1은 본 실험에 사용한 선형 전자회전공명 플라즈마 발생기를 갖는 롤(roll) 시스템을 나타내었다. PET필름에 불소 도핑 주석산화물 막의 증착속도 조절을 위해 롤 회전속도를 0.1 m/min로 하였다. 플라즈마 발생 영역에 인가되는 마이크로파와 자기장에 의한 전자회전공명 플라즈마 발생시에 안정된 마이크로파 출력을 유지하고 반사파를 줄이기 위해 반응물이 공급되기 전 초기압력을 10^{-3} mTorr를 유지하였다. 플라즈마발생 가스를 주입하고 반응기내 압력이 안정화된 후 주석의 원료물질인 tetra methyl tin (TMT)과 산화가스인 산소(O_2), 반응보조가스인 수소(H_2), 도핑가스인 불화 메테인(CF_4), 불활성 운반가스(carrier

Fig. 1. Schematic diagram of linear ECR plasma with roll system.

gas)인 아르곤(Ar)을 주입하였다. 총 유량은 500 sccm으로 일정하게 유지하고 반응기내 공정압력을 1 mTorr로 제어하여 실험하였다. 주석의 원료물질인 TMT의 운반기체로 아르곤과 산소를 각각 사용하였으며 유량은 50 sccm으로 일정하게 공급하였다. Bubbler내에 TMT의 일정한 증기압을 유지하기 위해 극저온냉동기(chiller)를 사용하여 내부 온도를 -6°C 로 유지하고 bubbler의 증기압력을 70 Torr로 하였다. 안정한 전자회전공명 플라즈마의 발생을 위해 플라즈마 발생 가스로 아르곤을 사용하고 반응보조가스로 수소를 0~40 sccm까지 변화시켜 공급하였다. 도핑가스로는 아르곤 balance하에 있는 5 mol% 불화 메테인 가스를 사용하였다.

2.2 분석방법

PET필름에 증착된 불소도핑 주석산화물 막의 특성은 표면전도도, 가시광 투과도와 색도에 의해 좌우된다. 먼저 증착된 막의 두께와 표면 morphology를 분석하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, type Hitachi S-4200)을 이용하여 확인하였다. 또한 증착된 표면 roughness와 grain size는 Image & Microscope technology(IMT)분석으로 계산하였다. 증착된 막의 표면전기 저항은 저전류 저항계인 Mitsubishi Analytec사의 four point probe(Loresta-GP, MCP-T610, ESP-type probe)를 사용하여 측정하였다. PET 필름에 증착된 불소 도핑 주석산화물막의 400~700 nm의 가시광 영역에서 투과도와 색도, 탁도 등 광학적 특성을 확인하기 위해 Spectrophotometer(Konica Minolta, CM-3500d)를 사용하였다.

Fig. 2. Axial magnetic field distribution from Z-axis distance at the XY-plane.

3. 결과 및 고찰

PET필름에 전기적·광학적으로 균일한 특성을 갖는 투명전도성 박막을 증착하기 위해서는 플라즈마 상태로 존재하는 기상에서 반응성 이온과 라디칼의 농도가 균일해야 한다. 따라서 반응기 내에 활성종들의 균일한 농도분포를 유지하기 위해서는 균일한 마이크로파의 인가와 전자회전공명 플라즈마 발생영역에서 균일한 자기장 분포 그리고 반응물의 공급과 유체흐름에 영향을 주는 반응기내 압력분포가 일정해야 한다. 이와 같이 양질의 투명전도성 박막을 증착하기 위해서는 다양한 변수들이 작용할 수 있으나 이중 안정하고 균일한 전자회전공명 플라즈마의 생성을 위해서는 마이크로파 출력과 전자석에 의한 자기장 분포가 중요하다. 마이크로파 출력과 자기장 분포는 전자회전공명을 일으키는 조건과 발생위치에 영향을 주기 때문에 전자회전공명 생성조건을 만족하는 위치에 따라 에칭이나 증착 조건이 될 수 있다. 즉 전자회전공명을 일으키는 위치에 기판이 존재할 경우 이온 에칭과 에칭가스가 공급될 경우 반응성 이온 에칭이 일어난다. 전자회전공명이 일어나는 발생위치가 기판에서 떨어져 있을 경우 증착이 진행되며 전자회전공명영역과 기판과의 거리에 따라 증착속도에 영향을 준다. 전자회전공명의 발생위치는 마이크로파가 인가되는 위치와 전자석의 위치뿐만 아니라 전자석의 출력에 영향을 받는다. 특히 전자회전공명 영역을 대면적화하기 위해서는 대면적에 걸쳐 균일한 자기장 분포를 갖고 마이크로파에 의한 전기장이 균일하게 분포되어야 가능하다.

Fig. 2는 PET 필름 폭 50 cm에 불소 도핑 주석산화물 막의 균일한 증착을 위하여 75 cm의 main drum쪽에 전자회전공명을 형성할 수 있는 전자석의 자기장 분포를 나타내었다. 자기장 분포는 마이크로파가 입사되는 방

향과 동일한 축 방향을 기준으로 하였다. 전자회전 공명이 일어나는 전자석 내부는 main drum쪽에 균일한 증착이 가능하도록 75 cm로 하고 플라즈마의 발생 폭은 26 cm가 되도록 설계하였다. 그림에 나타난 바와 같이 이 영역에서 전자석의 전류가 200 A일 때 자기장 분포는 전자석 내부의 중심에서 전자석의 가장자리로 갈수록 1300~1900 Gauss로 자기장 세기가 위치에 따라 큰 차이가 있음을 확인할 수 있다. 즉, Z-축이 0일 때 전자석의 중심에서는 가장 낮고 전자석의 벽에 근접할수록 자기장 세기가 크게 증가하였다. 그러나 전자석중심에서 Z-축으로 멀어질수록 전자석 폭에 영향은 점차 줄어들고 전자회전공명 조건을 만족하는 875 Gauss의 자기장을 갖는 16 cm 위치에서는 균일한 자기장 세기를 나타내고 있다. 즉 기판의 위치가 전자석의 중심으로부터 16 cm이상 떨어진 지점에서는 전자기장의 세기가 균일하고 전자회전공명조건을 만족하여 이온화 에너지가 일정하므로 플라즈마에 의해 생성되는 활성종 이온농도가 균일해 질 수 있다. 따라서 반응영역에 공급되는 반응가스의 농도가 균일하게 제어될 경우 전자회전공명 영역에서 생성된 활성종들에 의한 2차 기상분해반응으로 균일한 농도의 활성종들이 생성되어 모든 위치에서 일정한 두께를 갖는 증착을 유도할 수 있다. 그러나 기판의 위치가 전자회전공명 영역에 너무 멀리 떨어진 위치에서는 활성이온들이 기판에 도달하기 전에 기상에서 재결합반응이 진행되어 증착에 필요한 반응성 금속이온 생성이 감소하여 증착속도가 감소할 수 있고 기판주변에서 불균일한 반응성 이온농도분포로 인하여 양질의 박막을 얻을 수 없다.

선형마이크로파 출력을 갖는 대면적 전자회전공명 플라즈마를 이용하여 PET필름 표면에 불소 도핑 주석산화물 막을 증착하기 위해 반응가스와 운반가스가 공급되는 노즐 폭 전체 범위에 걸쳐 균일한 마이크로파가 인가되어야 한다. 즉 선형 마이크로파를 갖는 전자회전공명 플

라즈마 반응기내에서 증착된 막의 균일성을 확인하기 위해 Fig. 3에 나타난 바와 같이 먼저 선형 마이크로파의 일정한 인가 조건을 유지하여야 한다. 반응기로 인가되는 마이크로파 입력 값에 대한 출력 값의 변화를 확인하기 앞서 공정변수가 미치는 영향을 최소화하기 위해 전자석의 전류를 200 A로 하고 주석의 원료가스인 TMT와 이를 운반하는 운반가스와 반응보조가스의 양을 일정하게 유지하여 총 유량을 500 sccm으로 하였다. 반응기내 공정압력은 마이크로파 입력에 대한 반사파에 큰 영향을 준다. 마이크로파의 입력 값에 대한 반사파는 반응기내 압력이 1.0 mTorr로 일정하게 유지한 조건에서 마이크로파가 인가되어 전자회전공명 플라즈마에 의한 활성종으로부터 반응이 유도될 때 측정하였다. 그림에 나타난 바와 같이 마이크로파의 입력 값은 960 W에서 2080 W의 범위로 하였으며 그때 출력 값은 800 W에서 1900 W의 범위로 나타났으며 기율기가 0.97로 입력 값에 대하여 약 3%정도 일부 손실되기는 했으나 일정한 출력 값을 나타내었다. 마이크로파 입력 값에 대한 반사파는 입력 값 1500~1700 W범위에서 최대 15 W로 가장 높았으며 최대 입력 값의 약 1%정도로 나타났다. 이외에 대부분의 마이크로파 입력 조건에 대한 출력 값은 10 W

Fig. 3. Microwave power and reflected power on input power.

Fig. 4. SEM images of cross-section and surface at (a) left side, (b) center, and (c) right side deposited on PET with film width 50 cm.

Fig. 5. Surface morphology analysis of the F-doped tin oxide film by the Image & microscope technology.

범위로 표준편차 5.5의 범위 내에서 안정된 출력 값을 나타내었다. 이는 주어진 가스의 조성과 압력조건에서 입사 마이크로파에 대하여 안정한 플라즈마가 생성되기 때문에 반응성 이온과 라디칼이 균일하게 생성될 수 있고 대면적 증착 시에 안정된 박막이 형성될 수 있음을 의미한다.

전자회전공명 플라즈마 반응기내에서 증착된 막의 균일성을 확인하기 위해 Fig. 3에 나타난 바와 같이 선형 마이크로파를 균일하게 인가한 조건에서 증착하였다. 증착 조건으로는 반응가스와 운반가스의 총 유량을 500 sccm으로 하고 반응기내 압력을 1 mTorr조건으로 일정하게 유지하였다. 또한 전자석의 전류를 200 A로 하고 필름의 roll 회전속도를 0.1 m/min으로 연속 증착한 후 성장된 막의 SEM측정으로부터 표면 morphology와 막 두께를 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 필름의 좌측과 중앙에 증착된 막의 두께는 92 nm이고 우측에 증착된 막의 두께는 98 nm로 약 6 nm 정도 증착 두께의 차이를 보이고 있다. 이는 필름의 양쪽 가장자리에서 압력차이로 인하여 플라즈마에 의해 생성된 반응성 라디칼과 이온의 농도변화 때문에 발생한 것으로 보이며 균일한 두께를 갖는 막의 증착을 위해서는 필름의 양쪽가장자리에 일정한 압력을 유지하도록 설치된 터보펌프(turbo pump)의 출력과 throttle 밸브를 제어함으로써 가능할 수 있다. 필름의 양쪽 가장자리와 중심에서 증착된 필름의 표면 morphology는 동일한 형상

Fig. 6. Comparison of transmittance of FTO thin film deposited on PET with position.

과 크기를 갖는 grain들로 성장되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4와 동일한 조건에서 필름 폭 50 cm의 중심에서 증착된 막의 시료 표면 조도(roughness)와 grain size를 Image & microscope technology(IMT)분석으로 나타내었다. 먼저 증착된 표면을 scale calibration 후 표면에 grain의 직경과 폭 그리고 원 형상의 정도를 고려하고 박막의 표면형상을 하나의 peak로 전환하여 표면 상태와 표면적의 균일도(uniformity)를 계산하였다. Fig. 5(a)와 (b)는 측정으로부터 계산된 표면적과 grain size를 나타내었으며 grain은 2~7 nm 범위로 평균 4.5 nm의 크

기를 갖는 grain들로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 5(c)와 (d)에 나타난 grain의 형상과 직경은 완벽한 원형 형상을 1로 보았을 때 grain들은 0.76정도로 원형에 근접한 형상을 이루고 있고 평균직경이 10 nm 범위를 갖는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 PET필름에 증착된 불소 도핑 주석산화물 박막의 가시광 투과도를 비교하여 나타내었다. 증착 전 기판인 188 μm 의 두께를 갖는 PET필름의 투과도는 400~700 nm범위의 가시광 범위에서 90 %이상을 나타내고 있다. 이 원단필름에 전자석의 전류 200 A, 마이크로파 출력 1800 W인 조건에서 증착된 불소 도핑 주석산화물 박막의 양쪽가장자리와 중심에서 투과를 비교한 결과 양쪽 가장자리에서 증착된 막의 투과도는 400~450 nm의 단파장 영역에서 투과도가 중심에서 증착된 막의 투과도 보다 낮게 나타났다. 그러나 이외의 모든 가시광 파장에서 투과도는 높게 나타남을 확인할 수 있다. 반면 중심에 증착된 막의 투과도는 장파장으로 갈수록 투과도가 양쪽가장자리에 증착된 막보다 낮게 나타났다. 이와 같이 중심과 가장자리에서 증착된 막의 투과도 차이에 영향을 줄 수 있는 주요 인자는 앞에서 언급된 바와 같이 위치에 따른 마이크로파 출력과 전자석의 자기장세기에 따른 전자회전공명 영역의 분포와 기상에서 기판주변에서 분해된 활성 이온종들의 농도분포로 볼 수 있다. 이중 마이크로파 세기와 전자석의 자기장세기에 의한 전자회전공명 영역의 분포는 Fig. 2와 3에서 비교한 바와 같이 전자석의 중심에서 16 cm이상 떨어진 위치에서는 자기장 분포가 균일하여 전자회전공명 영역에서 생성된 활성종 이온의 농도분포는 균일할 것으로 예측된다. 그러나 기판주변에 설치된 노즐을 통해 공급되는 반응성 가스는 전자회전공명 영역에서 생성된 활성이온과 전자들에 의해 반응성 이온을 생성한 후 기판표면에 도달하기 전에 main drum의 양쪽 가장자리에 설치된 throttle밸브를 통해 배출되므로 압력에 따라 중심과 가장자리의 이온농도 분포의 차이에 영향을 줄 수 있다.

Fig. 7은 금속주석의 원료물질인 TMT의 운반기체로 활성이 없는 알곤가스를 사용하였을 때와 금속주석의 산화원인 산소가스를 운반기체로 사용하였을 때 반응보조가스인 수소가스의 유량변화에 따라 증착된 막의 전기적 특성에 미치는 영향을 비교하였다. 서로 다른 운반기체의 사용과 수소의 유량변화에 따른 반응압력이 증착에 미치는 영향을 최소화하기 위해 공급되는 총 가스의 유량과 반응기내 공정압력을 일정하게 유지하였다. 전기적 비저항은 필름의 중심과 양쪽 가장자리에 증착된 막의 평균두께 95 nm를 고려하여 표면저항 측정으로부터 계산하였다. 운반기체로 알곤가스를 50 sccm 공급한 경우 전기비저항은 Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 수소의 유

(a)

(b)

Fig. 7. Electrical resistivity distribution of FTO thin film deposited on PET with (a) Ar gas and (b) O₂ gas as a carrier gas.

량에 따른 영향이 낮게 나타났다. 이 실험조건에서 수소 공급량이 증가할수록 전기비저항은 높게 나타났고 이때 전기비저항 분포는 $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 범위로 나타났다. 반면 Fig. 7(b)와 같이 동일한 양의 산소가스를 운반기체로 사용한 경우 전기비저항 분포는 $6 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 의 범위에서 수소기체의 유량에 따라 넓은 비저항 분포를 나타내었다. 이는 운반기체로 산소를 사용할 경우 수소가스의 유량에 따라 증착된 막의 전기전도도가 민감하게 의존함을 나타낸다. 이와 같이 수소의 존재가 높은 이유는 전자회전공명 플라즈마 상태에서 공급된 산소가스가 산소이온으로 분해된 후 노즐을 통해 공급된 TMT를 분해하여 주석이온과 반응으로 주석산화물을 생성하는 반응에 관여할 뿐만 아니라 공급된 수소에서 생성된 수소이온(H⁺)과 반응으로 수분과 OH⁻ 이온의 생성에 관여하였기 때문이다. 이 과정에서 반응기내에 존재하는 산소의 이온농도는 기상반응에 의해 변화하고 기판표면에서 표면화학반응에 의해 주석산화물의 생성속도

Fig. 8. Transmittance of FTO thin film deposited on PET with Ar and O₂ gas as a carrier gas.

와 막 조성에 영향을 주기 때문에 표면저항 변화가 민감하게 일어난 것으로 보인다. 따라서 산소가스의 공급은 주석산화막의 형성에 영향을 주므로 수소가 첨가될 경우 형성되는 막의 조성과 막의 결정화 정도 등의 특성에 변화를 줄 수 있다. 산소기체를 운반가스로 사용할 경우 수소를 20 sccm공급할 때 전기비저항이 가장 낮았으며 필름의 중앙부분과 가장자리에서 차이가 작은 균일한 전기비저항 분포를 나타내었다.

Fig. 8은 TMT의 운반기체로 산소와 알곤가스를 각각 사용하였을 때 수소가스의 유량 변화에 따라 증착된 막의 550 nm에서 가시광 투과도를 나타내었다. 운반기체로 알곤가스를 사용하였을 때 수소가스의 유량이 증가할수록 가시광 투과도는 증가하였으며 15 sccm일 때 87%로 투과율이 최대값을 가졌다. 반면 운반기체로 산소가스를 사용할 경우 수소가 공급되지 않을 때 87.5%로 가장 높았고 수소가스의 유량이 증가할수록 감소하였으며 20 sccm일 때 투과도는 약 85.3%로 가장 낮았다. TMT의 운반기체로 산소가스와 알곤가스를 사용하였을 때 수소가스의 증가에 따라 필름 폭 50cm의 중심부와 가장자리에서 투과도 차이는 중심에서 약간 낮게 나타났으나 전체적인 경향성은 85~87% 범위 내에서 경향성이 유사하게 나타났다. 이와 같이 운반기체의 종류와 수소의 유량변화에 따라 투과도 변화가 발생하는 이유는 불소도핑가스인 불화메테인과 TMT에 포함된 메틸기(-CH₃ group)가 공급된 수소로부터 발생된 수소이온과 기상반응으로 안정한 포화탄화수소화합물을 형성하여 배출되거나 플라즈마 고분자 중합에 의해 증착막 내에 함유될 수 있기 때문이다.

Fig. 9는 TMT의 운반기체로 서로 다른 기체를 사용하였을 때 수소반응가스의 유량변화에 따른 가시광에서 색도를 비교하여 나타내었다. 색좌표의 기준은 X축 “-” 방

Fig. 9. Comparison of color of FTO thin film deposited on PET with (a) Ar gas and (b) O₂ gas as a carrier gas.

향은 녹색, “+” 방향은 빨간색이며 Y축의 “-” 방향은 파란색, “+” 방향은 노란색을 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 운반가스로 알곤가스를 사용할 경우 무색인 색좌표 $a^* = 0$, $b^* = 0$ 을 중심으로 수소가스의 유량이 증가할수록 색좌표가 x축 좌표는 녹색, y축 좌표는 노란색의 색도를 갖는 $a^* = -1$, $b^* = 1$ 에 근접하여 나타났다. 운반가스를 알곤을 사용할 경우 수소반응가스의 유량변화에 따라 노란색과 녹색의 색좌표에 영향을 주었으며, 수소반응가스의 유량이 낮을수록 색도가 개선되는 것으로 나타났다. Fig. 9(b)는 운반가스로 산소가스를 사용하였을 때 색도를 수소의 유량변화에 따라 비교 하였다. 운반가스로 산소가스를 사용한 조건에서 반응가스로 수소를 사용하지 않을 경우 색좌표는 x축 좌표인 $a = -0.5$, y축 좌표인 $b = 1.9$ 로 노란색의 색도가 높게 나타났다. 반면, 수소기체의 유량이 증가할수록 x축 좌표인 녹색의 색도는 큰 변화가 없었으나 y축 좌표인 노란색의 색좌표는 작은 값을 갖고 색도가 개선되었다. 따라서 운반기체로 알곤가스와 산소가스를 사용할 때 반응가스로 수소가스의 유량이 색도에 미치는 영향은 색좌표에서 서로 상반되는 경향을 나타내었고 운반가스로 산소를 사

용할 때 알곤을 사용한 경우보다 2배 정도의 높은 색도분포를 나타내었다.

이러한 원인은 수소와 SnOx의 산화물형성을 위해 공급된 산소 기체가 TMT로부터 분해된 플라즈마 반응기 내에 미반응물로 존재하는 메틸기 때문이다. 이미 보고된 자료에 따르면 ECR플라즈마 반응기내에서 기상분해 반응으로부터 생성된 라디칼들을 quadruple mass spectrum분석을 통해 확인한 바에 의하면 methyl기부터 m/e가 큰 분자량을 갖는 많은 다양한 종의 탄화수소계열 화합물이 형성되었음을 확인할 수 있었다.²²⁾ 또한 플라즈마 상태에서 분해된 이온과 라디칼들은 마이크로파출력과 전자석의 전류, 공정압력과 공급되는 반응가스의 반응성에 따라 증착막에 크게 영향을 줄 수 있다. SnOx의 산화물형성을 위해 사용된 주석의 원료 물질인 TMT도 마이크로파 반응기내에서 Cu(hfac)2와 유사하게 산화된 carbonyl기, carboxyl기와 같은 다양한 탄화수소 라디칼이 마이크로파에너지에 의해 플라즈마 고분자 중합되면서 표면화학반응으로 증착된 투명전도막내에 함유될 수 있다.

4. 결 론

선형 마이크로파를 갖는 대면적 상온 전자회전공명 플라즈마를 이용하여 PET필름에 유기-금속 화학증착법으로 불소 도핑 주석산화물 막을 증착하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 선형 마이크로파의 전기장과 전자석의 자기장에 의해 생성되는 875 Gauss의 전자회전공명조건은 전자석의 중심으로부터 16 cm위치에서 발생되었으며 필름폭을 따라 균일한 자기장분포를 나타내었다.

2) PET 필름폭 50 cm에 증착된 막은 6 %범위 내에서 일정한 두께를 갖고 grain크기는 2~7 nm를 갖는 균일한 막이 형성되었다.

3) 가시광 투과도는 550 nm에서 87~89 %이고 이때 전기적비저항은 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ 범위로 균일한 표면저항을 나타내지만 향후 상용화된 기준으로 전기적 비저항의 개선이 필요한 동시에 높은 관심을 보일 것으로 사료된다.

4) 불소 도핑 주석산화물 막의 전기적 비저항과 투과도, 색도는 반응가스로 공급되는 수소의 유량과 TMT 운반가스의 종류에 의존하였다.

감사의 글

본 연구는 2009년도에 종료된 중소기업 기술혁신개발 사업비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

References

1. Y. S. Kim, Surface and Coating Technology, **173**, 299 (2003).
2. T. Minami, Thin Solid Film, **290-291**, 1 (1996).
3. T. Minami, Thin Solid Film, **516**(7), 1314 (2008).
4. E. Elangovan, K. Ramamurthi, Applied Surface Science, **249**, 183 (2005).
5. Y. H. Kook, D. J. Byun, B. J. Jeon and J. K. Lee, Studies in surface science and catalysis, **159**, 385 (2006).
6. J. H. Park, D. Byun, B. J. Jeon, J. K. Lee, Journal of materials science, **43**, 3417 (2008).
7. X. Huang, Z. Yu, S. Huang, Q. Zhang, D. Li, Y. Luo, Mater Lett., **64**, 1701 (2010).
8. S. F. Tseng, W. T. Hsiao, D. Chiang, K. C. Huang, C. P. Chou, Appl Surf Sci., **257**, 7024 (2011).
9. Yang TL, Zhang DH, Ma J, Ma HL, Chen Y. Thin Solid Films, **326**, 60 (1998).
10. Y. Huan, F. Dongchuan, J. Ming, D. Jun, Z. Fei, Z. Xiaoyan, and B. Udo, Thin Solid Films **531**, 519 (2013).
11. C. Sima, C. Grigoriu, S. Antohe, Thin Solid Films **519**, 595 (2010).
12. Q. Qiao, J. Beck, R. Lumpkin, J. Pretko, J.T. McLeskey, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **90**, 1034 (2006).
13. Z. Tachan, S. Rühle, A. Zaban, Sol Energy Mater Sol Cells, **94**, 317 (2010).
14. T. J. Coutts and W. P. Mulligan, J. Vac. Sci. Technol. **A18**(6), 2978 (2000).
15. E. Elangovan, K. Ramamurthi, Thin Solid Films **476**, 231 (2005).
16. K. S. Shamala, L. C. S. Murthy, and K. Narasimha Rao, Bull. Mater.Sci. **27**(3), 95 (2004).
17. Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, J. Electrochem. Soc. **123**, 299c (1976).
18. K. Y. Rajpure, M. N. Kusumade, M. N. Neumann-Spallart, C. H. Bhosale, Mater. Chem. Phys. **64**, 184 (2000).
19. J. Kane, H. P. Schweizer, J. Electrochem. Soc., **123**, 270 (1976).
20. T. N. Blanton, M. Lelental, Mater. Res. Bull., **29**, 537 (1994).
21. B. J. Jeon, S. W. Lee, J. K. Lee, Surface & coatings technology, **202**, 1839 (2008).
22. B. J. Jeon and J. K. Lee, Kor. J. Institute of Military Science and Technology, **7**(1), 34 (2004).