

Ozone Assisted-MOCVD로 제작된 산화주석막의 전기적 광학적 특성

배정운*, 이상운**, 송국현***,
박정일***, 박광자***, 염근영*

*성균관대학교 재료공학과, **명지대학교 화학과, ***국립기술품질원 무기화학과

Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films Prepared by Ozone Assisted-MOCVD

J. W. Bae*, S. W. Lee**, K. H. Song***, J. I. Park***,
K. J. Park***, and G. Y. Yeom*

*Dept. of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan Univ., Suwon, Korea, 440-746

**Dept. of Chemistry, Myongji Univ., Yongin, Korea, 449-728

***Dept. of Inorganic Chemistry, National Institute of Technology and Quality,
Kwacheon, Kyunggi-do, Korea, 427-010

Abstract

Highly transparent conductive pure and fluorine-doped tin oxide (FTO, $\text{SnO}_2:F$) films have been prepared by low pressure metal organic chemical vapor deposition (LP-MOCVD) from various mixtures of tetramethyltin (TMT) with oxygen or oxygen containing ozone. The properties of TO films have been changed with the variation of gases, flow rate, and substrate temperature. The using of oxygen containing ozone instead of pure oxygen, reduced substrate temperature by 100-150°C while maintaining same thickness. The films prepared by using ozone showed the resistivity in the range from 10^{-2} to $10^{-3}\Omega\text{cm}$, and the mobility from 10 to $14\text{cm}^2/\text{Vs}$. Fluorine-doped tin oxide films had properties such as the resistivity about $10^{-4}\Omega\text{cm}$, and the mobility from 14 to $19\text{cm}^2/\text{Vs}$.

1. 서 론

투명전도막은 photovoltaic cell 이나 LCD, electroluminescent display 등의 display device 뿐만 아니라 solid-state imagers 등과 같은 opto-electronic device에서도 투명전극으로 널리 사용

되어 왔다.^{1,2)} 산화주석막은 spray pyrolysis, sputtering, 그리고 CVD 등의 많은 방법으로 만들어진다.³⁻⁶⁾ 이들 방법 중 organometallic CVD은 박막성질 조절의 용이성과 $1-10\text{nmS}^{-1}$ 정도의 상대적으로 높은 증착률 등의 몇가지 이점이 있다.⁷⁾ 투명전도막으로 가장 많이 사용되는 물질은 zinc

oxide, indium-tin oxide, 그리고 tin oxide 등이다. Indium-tin oxide는 tin oxide와 zinc oxide에 비해 높은 전기전도성을 가지고 있으나 플라즈마 환경하에서는 화학적으로 불안정하다. 투명전도막은 전도성과 광투과성이 높고 화학적으로 안정해야 하는데, 이러한 측면에서 tin oxide는 많은 가능성을 가진다. Tin oxide의 높은 전도성은 intrinsic defect(산소 공극)과 dopant(F, Sb 등)에 기인하는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 그러므로 양질의 투과성전도막은 비화학적당량비를 가지는 박막에 도펀트를 도핑함으로써 만들 수 있다. 불화수소(HF)는 구하기 쉽고, 상대적으로 가격이 싸며 좋은 반응성을 가지고 있어 불소의 원료물질로서 매우 전망이 밝다. 또한 다른 n-type 도펀트로서 염소와 더 무거운 할로젠원소들은 너무 커서 격자 배열을 뒤트리게 만들고 전도대에서 추가적인 전자 산란을 유발한다. 이 현상은 전자의 이동을 감소시키고 결과적으로 재료의 전도성과 투과성을 감소시킨다. 반면 불소는 격자의 휘어짐이나 산란을 일으키기에 충분히 크지 않아 최소한의 산란을 일으키기 때문에 도펀트로서 많은 장점을 가진다.¹¹⁻¹²⁾ 투명전도막의 제조에 있어 높은 투과도와 전도성 외에 중요한 문제는 증착온도를 낮추는 것이다. 현재 CVD법으로 투명전도막을 제조할 때 적용되는 기판온도는 450°C 정도의 고온이라 사용할 수 있는 기판에 제한이 많다.

산화물 박막의 CVD법 증착에서 증착온도를 낮추는 방법으로 오존을 많이 사용하며, 투명전도막 제조의 경우에도 zinc oxide나 tin oxide 박막 제조시 오존을 사용함으로써 증착온도를 낮추고, 전도성을 향상시킨 몇몇 연구가 있으나 그 메커니즘에 대한 이해는 아직 미비하다.^{13,15)} 따라서 본 실험에서는 저온에서 높은 전도성을 가지는 투명전도막을 얻기 위해서 도핑물질로서 가장 적합하다고 생각되어지는 불소를 사용하여 박막내 불소의 농도를 변화 시키고, 변화된 농도와 이동도 또는

비저항과의 상관관계에 대해서 알아보았다. 또한 오존이 포함된 산소를 사용하여 제조한 박막의 증착온도 변화에 따른 성장물의 변화를 관찰하였고, 오존 사용으로 인해 박막내에 생기는 산소 vacancy의 변화량이 막의 전도성과 광학적 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

산화주석막의 증착은 수직형 cold-wall LPCVD 장치에서 수행되었다. 산화주석막의 증착은 soda-lime-silicate (SLS) 유리 위에 증착되었고, 원료물질로는 TMT, 산소(purity 99.99%), 그리고 오존이 2.96~5.1mol% 함유된 산소를 사용하였다. TMT의 응고를 방지하기 위하여 MFC와 TMT 용기에 연결된 가스 line은 상업용 온도 조절장치에 의해 약 40°C의 온도로 일정하게 유지하였으며 TMT 용기 또한 항온조를 사용하여 23°C로 유지하였다. 불소의 도핑 재료로서 사용된 불화수소(HF)은 carrier gas 없이 노즐안으로 유입되었다. HF의 용기는 90°C, 연결된 gas line은 60°C로 유지되었다. HF의 부분압은 0.05~0.13 torr, 그리고 산소(또는 오존이 함유된 산소)와 TMT의 유량은 각각 100~500sccm, 그리고 6~35sccm 였다.

산소와 오존 산화주석막의 성장속도의 차이를 비교하기 위하여 두 산화물을 Table 1 와 같은 조건하에서 200°C~450°C의 여러 증착온도에서 각각 증착하였다. 증착된 각 산화주석막의 박막 특

Table 1 Standard deposition conditions of tin oxide films

	O ₂ -SnO ₂	O ₃ -SnO ₂
O ₂ flow rate	300 sccm	300 sccm
O ₃ concentration	—	2.96~5.1%
TMT flow rate	8 sccm	8 sccm
Working pressure	7 torr	7 torr

성은 다음과 같은 분석방법에 의해 평가 되었다. 막의 두께는 α -step을 사용하여 측정하였고, 산화 주석막의 식각은 50%염산과 이연 powder로 하였다. 막의 성분 분석은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 분석하였다. 결정성 및 구조적 특성 분석은 X-ray diffractometry (XRD)으로 하였다. 비저항, 캐리어 농도, 그리고 이동도와 같은 막의 전기적 전도성의 측정은 Hall 측정장비를 이용하였는데, 실제 응용장치가 작동하는 온도에서 전기적 특성을 관찰하기 위해 측정은 상온에서 이루어졌다. 그리고 광학적 투과도 측정에는 UV-spectrophotometer 장비를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 오존을 사용한 산화주석막막

이후로는 순수 산소를 사용하여 증착한 경우를 O_2 -CVD, O_2 -CVD에 불소를 도핑했을 경우는 F-CVD, 그리고 오존을 사용한 경우는 O_3 -CVD라 명명하며, 각각의 증착법에 의해 제조된 박막을 각각 O_2 - SnO_2 , $SnO_2:F$ (or FTO), 그리고 O_3 - SnO_2 라 하겠다. 투과전도성 산화주석박막이 순수 산소를 사용한 경우는 기판온도가 300~400°C, 그리고 오존이 함유된 산소를 사용한 경우는 기판온도 200~400°C에서 각각 증착되었다. 각각의 경우에서 얻은 성장률의 변화를 Fig. 1에서 Arrhenius plot으로 나타내었다. O_2 -CVD에서 기판온도가 350°C 이하에서는 증착이 전혀 이루어지지 않았으며, 350°C의 온도에서도 실제 실용 가능한 정도의 성장속도를 얻지 못했다. 그러나 400°C의 증착온도에서 약 100 Å/min의 성장률을 얻었으며, 이는 실제 device에 적용가능한 성장률이다. 이 이상의 온도에선 더 높은 증착률을 얻을 수 있겠지만, 고온의 증착은 증착기판의 제한성이 있어 바람직하지 못하다.

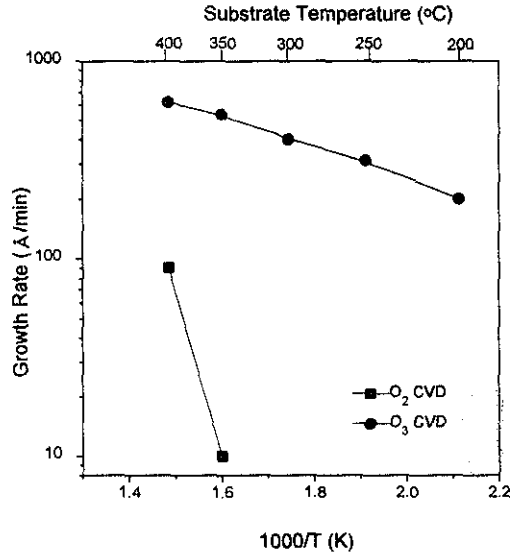
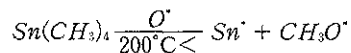


Fig. 1 Growth rates of tin oxides deposited with pure oxygen (O_2 - SnO_2) and with oxygen containing ozone (O_3 - SnO_2) as a function of growth temperature (TMT : 8sccm, oxygen : 300sccm, oxygen contained 2.96mol % ozone : 300sccm).

따라서 본 연구의 O_2 -CVD 실험은 기판온도를 400°C로 기준으로 하였다. 반면, 순수 산소 대신 오존을 사용한 경우 200°C이하에서는 30 Å/min 정도의 매우 낮은 성장률을 가지지만 200°C에서부터는 100 Å/min가 넘는 성장률을 보이며 400°C에서는 600 Å/min이상의 매우 높은 성장속도를 가진다.

이상과 같이 오존을 사용하면 같은 두께의 박막을 얻는데 있어 기판온도를 100~150°C정도 낮출 수 있을 뿐 아니라 산화주석박막이 증착되는 최저 온도를 150°C이상 낮출 수 있었다. 이러한 현상은 ozone이 분해되면서 생긴 활성산소 (O^*)가 200°C 이상의 thermal energy 조건하에서 $Sn(CH_3)_4$ 을 활발히 분해시키기 때문이며, 그 반응식은 다음과 같다.



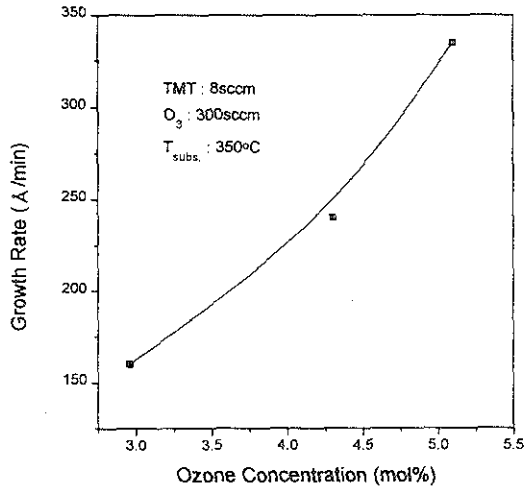


Fig. 2 Growth rates as a function of ozone concentration for tin oxides deposited with oxygen containing ozone.

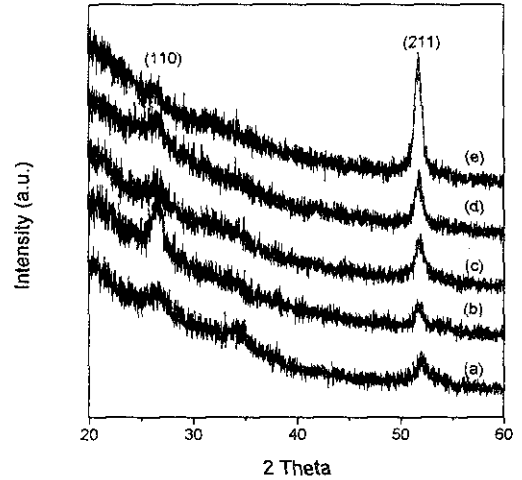


Fig. 4 XRD spectra of O_3 - SnO_2 films deposited with oxygen containing 2.96mol% ozone (a) 300°C : 4700 Å, (b) 400°C : 5500 Å, (c) 350°C : 4800 Å, (d) 350°C : 6500 Å, and (e) 350°C : 8200 Å.

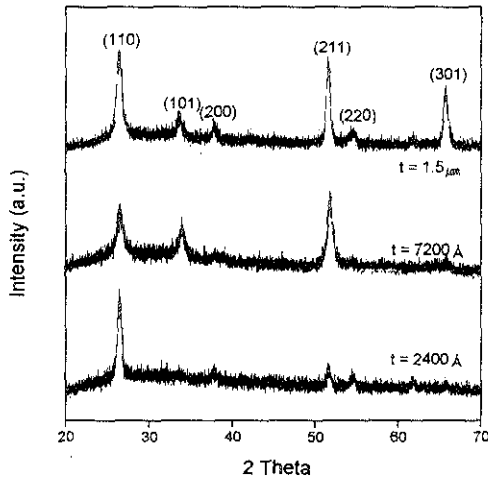


Fig. 3 XRD spectra of O_2 - SnO_2 films deposited at 400°C.

또한 오존과 TMT가 충분히 공급되는 상태에서 기판온도가 증가한다면 증착두께는 매우 크게 증가할 것이며, 이는 같은 기판온도에서 산소속에 포함된 오존의 mol%을 2.96~5.1mol% 까지 증가시키면 따라 증착두께가 거의 선형적으로 증가

한 Fig. 2 결과로부터 알수 있다.

Fig. 3은 O_2 -CVD에 의해 제조된 O_2 - SnO_2 박막이 두께가 변하면서 나타내는 우선성장 방향의 변화를 나타낸 그림이다. 성장 초기에는 (110) 방향으로의 강한 성장 경향을 가지지만 두꺼워짐에 따라 점차 (110)와 (211)등의 두 방향 이상의 결정 방향성이 두드러진다.

Fig. 4는 O_3 -CVD법에 의해 제조된 O_3 - SnO_2 박막의 기판온도와 증착된 두께의 변화에 따른 XRD 결과 스펙트럼이다. 기판온도가 350°C로 같은 조건에서 두께가 증가해도 박막의 우선성장 방향은 (211)으로 변화가 없었으며 단지 peak의 강도가 증가했을 뿐이다. 또한 증착기판온도를 300°C, 350°C, 그리고 400°C로 변화시키면서 증착한 박막 중 비슷한 두께를 가지는 박막의 XRD 결과 스펙트럼인 (a), (b), 그리고 (c)을 보면, 300°C에서 350°C로 기판온도를 증가시킬 경우 박막의 결정성은 크게 향상됨을 볼수 있다. 반면 증착 기판온도를 350°C에서 400°C로 증가시킨 경우에 결정성의

향상은 크게 나타나지 않는다. 이러한 결과들로부터 O_3 -CVD법의 경우 기판온도가 $200^\circ C$ 에서부터 증착이 가능하지만 적절한 결정성과 성장률을 고려할 때 $350^\circ C$ 가 기판온도로서 최적의 조건으로 생각되어진다.

증착기판온도 $350^\circ C$ 에서 증착된 O_3 - SnO_2 박막의 두께에 따른 광투과도를 Fig. 5에 나타내었다. 파장 범위 $500nm \sim 550nm$ 에서 약 4000 \AA 의 두께까지는 광학적 투과도가 80%에 근접하고 6000 \AA 의 두께까지도 광투과도가 75% 이상을 가진다. 이러한 투과도는 본 실험에서 목표로하는 비정질 실리콘 태양전지의 투명전극재료로서 요구되는 80%의 투과도를 만족시킨다. 또한 대부분의 응용장치에 쓰이는 투명전도막의 두께가 $2000 \sim 3000 \text{ \AA}$ 정도이므로 실제 장치에 적용할때도 투과도에는 문제가 없을 것이다.

3. 2 불소가 도핑된 산화주석 박막

투명전도막이 갖추어야 할 요구 조건은 높은 투과율과 전도성이다. 그 중 높은 전도성은 박막에

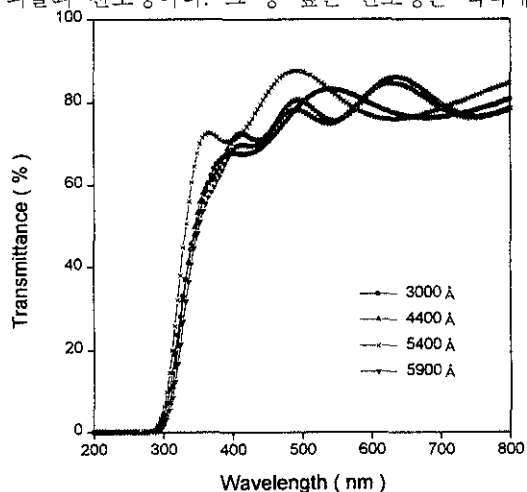


Fig. 5 Variation of the optical transmittance of O_3 - SnO_2 films deposited with oxygen containing 2.96mol% ozone as a function of thickness (substrate temperature : $350^\circ C$)

적절한 도펀트를 도핑함으로써 얻을 수 있는데, 본 실험에서는 산화주석막의 도핑물질로서 가장 주목받는 불소를 사용하였다. 불소의 도핑효과를 정확히 알기 위해서 산소는 오존이 포함되지 않은 4N의 고순도 산소를 사용하였다. 박막의 증착온도는 선행된 실험에서 가장 적당하다고 생각되어진 $400^\circ C$ 로 선택하였다.

Fig. 6은 박막내 존재하는 불소의 농도에 따른 $SnO_2 : F$ (FTO) 박막의 비저항(resistivity), 이동도(mobility), 그리고 캐리어 농도(carrier concentration) 등 전기적 전도성의 특성을 Hall 측정기를 이용하여 평가한 결과이다.

박막내 존재하는 불소의 농도가 증가함에 따라 Carrier농도는 증가하고, 비저항은 점차 감소함을 볼 수 있다. 반면 이동도에는 큰 변화가 나타나지 않고, 다소 감소하였다.

일반적으로 Carrier농도와 이동도는 반비례 관계에 있다는 결과와 일치하는 하지만 도핑농도가 이동도의 감소에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 반면 FTO 박막의 비저항의 감소는 Carrier 농도에 상당히 의존함을 알 수 있다.

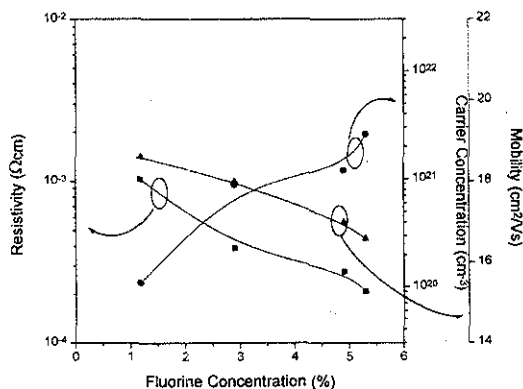


Fig. 6 The electrical resistivity, carrier concentration, and mobility of fluorine doped tin oxide films as a function of fluorine concentration in the films. Pure oxygen was used to grow the tin oxides.

증착 후 열처리가 FTO 박막의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 진공상태에서 450°C로 30분간 열처리를 하였다.

열처리 효과를 상대적으로 비교하기 위해서 열처리를 O_3 -SnO₂ 박막도 같은 조건하에서 동시에 수행하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. FTO 시편의 경우 Carrier 농도와 이동도는 감소하고 그에 따라 비저항이 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 열처리 온도가 증착온도와 비슷하여 추가적인 grain size의 증가를 일으키지 않은 반면, 열처리 과정에서 불소의 탈가스 현상이 생기고, 기존에 박막내 존재하는 산소 vacancy을 chamber내 산소가 채움으로서 발생하는 이동도의 감소에 기인하는 것으로 보인다.

반면 O_3 -SnO₂의 경우는 캐리어 농도는 거의 변하지 않았지만 증착온도 보다 상당히 높은 온도에서 열처리가 진행되었고, 이로 인한 grain size의 증가와 grain boundary potential의 감소로 인한 이동도의 증가가 진공chamber내 잔존하는 산소가 박막내 산소 vacancy을 채움으로서 생기는 이동도의 감소 보다 더 큼으로 해서 전기적 특성이 다소나마 향상된 것으로 생각되어진다.

그러나 결과적으로 진공상태, 450°C에서 진행된 열처리가 O_3 -SnO₂ 박막의 전기적 특성 향상에 미치는 영향은 크지 않으며, FTO박막의 경우에는 전기적 특성에 다소 좋지 않은 결과를 보였다.

Table 2 Electrical properties of tin oxide films before and after annealing at 450°C for 30mn.

		μ (cm ² /Vs)	n ($\times 10^{19}$ cm ⁻³)	ρ ($\times 10^{-2}\Omega$ cm)
SnO ₂ : F	before annealing	18	8.9	0.39
	after annealing	16.6	7.5	0.58
O ₃ -SnO ₂	before annealing	13.07	1.92	2.49
	after annealing	13.83	1.95	2.29

Table 3 Composition ratios of tin oxide films prepared by O₂-CVD, F-CVD, and O₃-CVD.

	T _{amb}	O/Sn	(O+F)/Sn	C/Sn
O ₂ -SnO ₂	400°C	1.71 ~1.93	—	0.211 ~0.217
SnO ₂ : F	400°C	—	1.63 ~1.84	0.22 ~0.235
O ₃ -SnO ₂	350°C	1.31 ~1.46	—	0.083 ~0.104

3.3 산소 vacancy가 산화주석막의 전도성에 미치는 영향

투명전도막이 산화물이면서도 부도체가 아닌 반도체적인 특성을 갖는 이유는 음이온이 부족한 비화학적 당량비를 갖기 때문인 것으로 알려져 있다. 이러한 산화주석박막의 비화학적당량비와 전기전도성의 관계를 관찰하기 위해서, 세가지 방법으로 제조된 박막내 산소량의 변화를 XPS를 통해 관찰하였고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. O₂-CVD로 제조된 박막의 O/Sn ratio는 1.71~1.93으로 산소가 다소 부족하였다.

또한 O₃-CVD로 증착된 박막내 O/Sn ratio는 1.31~1.46으로 더욱 낮았다. 이것으로 산소 vacancy가 O₃-SnO₂박막에 더 많음을 알 수 있다. O₂-SnO₂의 mobility가 0.4~2.5 cm²/Vs, 비저항이 10⁻¹~10⁻² cm인것에 비해 O₃-SnO₂의 이동도는 10.5~13.7 cm²/Vs으로 O₂-SnO₂ 막에비해 매우 높은 값을 가지며, 이러한 이동도의 기여로 인해 비저항 또한 10⁻²~10⁻³cm으로 상대적으로 낮은 값을 갖는다.

물론 O₃-SnO₂ 막의 이동도가 더 큰 이유는 박막내 존재하는 산소 vacancy의 증가에 기인하는 것이다. 산소 부족으로 x몰의 SnO가 1-x mole의 SnO₂에 존재하면 Sn⁴⁺_{1-x}Sn²⁺_xO²⁻_{2-x}의 비화학양론적 박막을 형성한다.

이로인해 x몰의 산소부족과 x몰의 Sn²⁺로 인해 2x몰의 전자를 함유한 SnOx 박막은 높은 전기전도성을 나타낸다.¹⁰⁾

F-CVD법으로 증착된 박막의 (O+F)/Sn ratio는 1.63~1.84로 O₂-CVD에 비해 다소 낮은 비율을 가짐을 알 수 있다. 여기서 Sn atom에 대해서 산소와 불소를 합친 양의 ratio로 계산된 이유는 doping된 불소가 산소의 자리에 위치하기 때문이다.

F-CVD법으로 산화주석박막을 증착하는 과정에서 첨가된 불소에 의해 FTO 박막내에는 O₂-SnO₂ 막에 비해 다소 많은 산소 vacancy가 생기며, 또한 산소가 위치할 자리가 불소로 대치되면서 FTO박막의 캐리어 농도가 증가하는데, 위의 두 결과로 인해 FTO 박막은 높은 전기전도성을 갖는 것으로 사료된다.

탄소 peak에 대한 XPS분석결과를 보면 O₂-SnO₂나 FTO에 비해 O₃-SnO₂ 박막내에 잔존하는 탄소(Carbon)의 양이 훨씬 적은 것을 알 수 있다. 이 이유는 오존으로 인해 생긴 O*(활성산소)가 TMT를 매우 활발히 분해하고, 높은 반응성으로 탄소와 결합해 휘발성 기체로 소모되기 때문인 것으로 생각되어진다.

TMT와 산소가 반응하여 생길 수 있는 휘발성 기체로는 CO, CO₂, CH₄ 등인 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 박막내 존재하는 탄소가 산화주석막의 광학적 투과도나 전기전도성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다.

4. 결 론

원료물질로서 TMT를 사용하고 반응기체를 순수 산소 대신 오존이 함유된 산소를 사용함으로써 같은 두께의 박막을 얻는데 필요한 기판온도를 100~150°C 낮출 수 있었을 뿐 아니라 최저 증착온도를 150°C로 낮출 수 있었다.

O₃-CVD 경우 박막내에 O/Sn의 비율이 O₂-CVD에 비해 매우 낮았고, 박막내 산소 vacancy의 증가는 이동도와 전기적 전도도의 증가 현상으로 나타났다.

그러나 O₃-CVD 경우 낮은 증착온도로 인해 증

착된 박막의 결정성이 떨어지며, 투과도에 나쁜 영향을 미치는 SnO phase의 다량 존재로 인해 투과도가 다소 감소하였으나 4000Å의 두께 까지는 80%의 높은 투과도를 나타내었다.

산화주석박막의 전기전도성 향상을 위해 불소를 도핑하였고 F-CVD법으로 제조된 FTO박막내 불소의 농도가 3~5.1%일 경우 이동도 14~19cm²/Vs 그리고 캐리어 농도 10²⁰~10²¹/cm³와 함께 10⁻⁴Ωcm의 높은 전도성을 가지는 박막을 얻었다.

참 고 문 헌

1. J. L. Vossen, Phys. : Thin Films, 9 (1977) 1
2. G. Haacke : Ann. Rev. Mater. Sci., 7 (1977) 73
3. A.K. Saxena, R. Thangarajm, S.P. Singh, and O. P. Agnihotri : Thin Solid Films, 131 (1985) 121
4. T. Maruyama and K. Tabata : J. Appl. Phys., 68 (1990) 4282
5. G. Sanon, R. Rup, and A. Mansigh : Thin Solid Films, 190 (1990) 287
6. K. H. Kim and C. G. Park : J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2408
7. C. G. Borman and R. G. Gordon : Electrochem. Soc., Vol. 136 (1989) 3820
8. R. E. Aitchison : Australian J. Appl. Sci., 5 (1954) 10
9. J. A. Aboaf, V.C. Marcotte, and N. J. Chou : J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 701
10. C. A. Vincent : J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 515
11. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya : Thin Solid Films, 102 (1983) 1
12. F. Simonis, M. Van der Leij, and C. J. Hogendoorn : Sol. Energy Mater., (1979)
13. R. G. Gordon : U. S. Pat., 4, 146, 657

- (1979)
14. T.Ishida, O.Tabata, J.I.Park, S.H.Shin, H. Magara, S.Tamura, S.Mochizuki, and T.Mihara : Thin Solid Films, 281-282 (1996) 228
15. A.Yamada, W.Wenas, M.Yoshino, M.Konagai, and K.Takahashi : Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) L1152
16. C. G. Borman and R. G. Gordon : J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 3820