

AFM을 이용한 PECVD에 의해 증착된 Sb-doped SnO₂ 박막의 표면형상에 관한 연구

윤석영 · 김근수* · 이원재** · 김광호

부산대학교 공과대학 무기재료공학과

*현대전자산업주식회사 공정기술팀

**한국전기연구소 산소재용융연구그룹

AFM Studies on the Surface Morphology of Sb-doped SnO₂ Thin Films Deposited by PECVD

S.Y. Yoon, K.S. Kim*, W.J. Lee**, and K.H. Kim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735

*Process Engineering Dept. 4, Hyundai Electronics Industries Co., Ltd., Cheongju, 361-725

**Advanced electrical materials group, KERI, Changwon, 641-600

(2000년 5월 8일 받음, 2000년 7월 4일 최종수정본 받음)

초 록 플라즈마 화학증착법을 이용하여 Corning glass 1737 기판에 안티몬 도핑 산화주석 박막을 증착하였다. 플라즈마 화학증착시 반응변수에 따른 박막의 결정상 및 형성된 박막의 표면거칠기에 대하여 XRD와 AFM을 이용하여 검토하였다. 반응온도 450°C, 유입가스비 R [$P_{\text{SbCl}_4}/P_{\text{SnCl}_4}$] = 1.12, r.f. power 30W에서 비교적 결정성이 뛰어난 박막을 얻을 수 있었다. 화학증착법 (TCVD)에 비해 플라즈마열화학증착법 (PECVD)으로 얻은 박막의 표면형상이 보다 균일하였다. 안티몬 도핑농도가 증가할수록, 증착온도가 낮을수록, 증착두께가 작을수록 박막의 표면거칠기가 보다 감소하였다.

Abstract Sb-doped tin oxide films were deposited on Corning glass 1737 substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique. The films deposited at different reaction parameters were then examined by using XRD and AFM. The relatively good crystalline thin film was formed at 450°C, input gas ratio R [$P_{\text{SbCl}_4}/P_{\text{SnCl}_4}$] = 1.12 and r.f. power 30W. The surface roughness of the film formed by PECVD compared to TCVD was more smooth. Higher concentration of Sb dopant, lower deposition temperature, and thinner thickness of deposited film led to decreasing surface roughness of the formed thin films.

Key words : Tin oxide(SnO₂), Sb doping, PECVD, Surface roughness

1. 서 론

근래들어 광투과도와 전기적성질을 이용한 광전자 디바이스 분야가 각광을 받고 있으며, 그 활용도를 보다 넓히기 위해 광투과도 및 전기전도도를 동시에 향상시키기 위한 연구가 진행되어 오고 있다.¹⁻³⁾ 그 중에서 산화주석 (SnO₂) 박막은 가시광선 영역에서 투명하며 높은 전기전도성을 가지므로 투명전극재료⁴⁾, 디스플레이소자⁵⁾, 태양전지⁶⁾, 뿐만 아니라 반도체 가스센서 등^{7,8)}으로 이용되고 있는 소재중 하나이다. 이러한 용도의 산화주석의 전기전도성은 주석과 산소사이의 비화학양론성에 기인하는 것으로 보고되어 있다.⁹⁾ 하지만 비화학양론성 자체를 이용하여 전기전도성을 제어한다는 것이 매우 어렵워 대개 산화주석에 적절한 도핑제를 첨가하여 원자가 (valency)를 제어함으로 전기전도성을 비교적 정확히 조절할 수 있을 뿐만 아니라 그 물질자체의 높은 광학적 투과도를 유지하면서도 전기전도성을 더 높

일 수 있어 보다 우수한 투명전극 재료로서의 활용이 기대되어진다.¹⁰⁾

산화주석의 물성을 향상시키기 위해 여러 가지 도핑제 물질^{4,10,11)} 사용하여 산화주석박막을 화학증착법^{1,8)}, spray pyrolysis¹²⁾, sputtering¹³⁾, dc glow discharge¹⁴⁾ 등의 방법으로 제조 연구되어 오고 있다. 그 중에서도 안티몬이 가장 널리 사용되어지는 도핑제중 하나이다. 안티몬 도핑 산화주석 (ATO) 박막에 있어 전기적 그리고 광학적성질에 대해 많은 연구가 진행되고 실정이다.^{4,10,11,15)} 하지만 형성된 박막의 표면형상 및 표면거칠기와 전기적 그리고 광학적성질과의 관계에 대하여는 그 다지 많은 연구가 되어 있지 않다.¹⁶⁾

그러므로 본 연구에서는 유리기판에 안티몬을 도핑제한 산화주석 박막을 형성시킬 때 화학증착법과 플라즈마를 보조 에너지원으로 하는 PECVD법^{17,18)}으로 증착된 박막의 표면형상 및 표면거칠기를 비교 분석하고, PECVD법으로

안티몬 도핑 산화주석 박막제조시 반응변수들(온도, 유입 가스비, r.f. power)의 변화에 따른 증착된 박막의 결정상 및 표면형상 그리고 표면거칠기에 대해 XRD와 AFM (atomic force microscopy)을 이용 분석 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 ATO 박막의 제조

본 연구에 사용된 PECVD 장치는 크게 반응기체 공급계, 반응로 및 r.f. power공급장치로 구성되어 있으며, 반응기체 공급계는 유량조절이 가능한 MFC(mass flow controller)와 bubbler(SnCl₄와 SbCl₅)로 구성되어 있다. ATO 박막증착을 위하여 반응기체로 고순도 Ar(99.99%), O₂(99.99%)가스와 액체상태의 SnCl₄, SnCl₅를 사용하였다. 이때 SnCl₄ 기체는 0°C로 일정하게 유지된 bubbler 내에서 그리고 SnCl₅는 35°C로 일정하게 유지된 항온조의 bubbler 내에서 Ar에 의해 bubbling 시켜 반응로로 유입시켰다. 유입시 가스응축을 방지하기 위해 모든 반응관을 60°C 이상으로 가열시켰다. 특히 source gas들이 반응관내에서 합성되는 것을 방지하기 위해 각각 다른 반응관으로 반응로에 유입되게 하였다. 반응로로 유입되는 반응기체를 충분히 혼합하기 위해 shower기를 설치하였으며, K-type 열전대를 이용하여 시편의 증착온도를 조절하였다. 반응로안 증착기판재로는 Corning glass 1737을 사용하였으며, 증착실험을 위해 적당한 크기 (1.5cm × 1.5cm)로 절단된 기판을 trichloroethylene, acetone 및 alcohol 순으로 초음파 세척후 반응로에 장입하였다. 그리고 13.56 MHz의 r.f. 전원 공급장치와 rotary pump로 일정한 r.f. power와 1 torr의 증착압력을 유지하였다.

증착시키는 절차로는 우선 Ar(99.99%)가스를 이용 반응관 및 반응로 내부를 여러번 purging 한 다음 정해진 온도까지 기판을 가열하였다. 그 다음기판온도가 증착온도에 도달하면 source gas인 SnCl₄, SnCl₅의 증기를 혼합시킨 가스와 O₂가스를 반응로 내부로 유입시킨 후 증착반응을 시작하였다. 증착이 끝나면 source gas의 유입을 중단하고 반응로 내부에 남아있는 기체와 반응생성물을 제거하기 위해 Ar 가스로 purging 한 후 로냉시켰다.

본 연구에서 사용된 증착 반응변수의 범위는 기 보고된 undoped SnO₂ 박막의 균질성 및 물성이 비교적 양호하였던 증착조건 R [P_{SbCl₅} : 3.8 × 10⁻³ torrP_{O₂} : 5.6 × 10⁻¹ torr, 총압력 : 1 torr]에서 SbCl₅의 반응분압을 0에서 1 × 10⁻² torr까지 조절하여 유입가스비 R [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}]값을 변화시켰다. 그리고 증착온도의 범위는 250°C에서 500°C까지 또 r.f. power는 15-90W까지 변화시켰다.

2.2 ATO 박막의 물성측정

실험조건에 따라 증착된 박막의 결정상은 X-선 회절기 [Rigaku D/Max-2400]를 이용하여 CuKα, Ni filter, 30KV, 20mA의 조건으로 측정하였으며, 박막의 표면형상을 관찰하기 위해 AFM [Digital Instrument Co.]을 사용하였다.

표면거칠기를 측정하기 위해 contact mode로 AFM 분

석을 이용하였으며, 이때 x축 및 y축의 주사면적은 10,000 Å × 10,000 Å 이었고 x, y 방향과 z방향 (깊이방향)의 분해능은 각각 20 Å 범위였다. 또한 표면거칠기(roughness)의 RMS(root mean square)는 다음식을 근거로 하여 측정 계산되었다.

$$RMS = \frac{\sqrt{\sum (Z_i - Z_{ave})^2}}{N} \quad (1)$$

여기서 Z_{ave}는 주어진 면적내의 평균 Z값, Z_i는 현재의 Z값이며, N은 주어진 면적내의 포인트 수이다. 한편 표면거칠기값을 얻기 위해 다른 증착조건에서 제조된 박막들을 모두 1400 Å 정도의 유사한 두께에서 표면현상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착조건에 따른 결정상변화

증착온도의 변화에 따른 SnO₂ 박막의 X-선 회절 패턴은 그림 1에 나타나있다. 그림 1에서 볼 수 있는 것 처럼, 낮은 증착온도인 250°C에서는 증착된 박막이 거의 비정질 상태이며 온도가 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 형성된 결정상은 tetragonal rutile 형태의 다결정질 SnO₂ 구조를 바탕으로 하고 있으며, 이때 결정배향지수(110)이 (200)보다는 강도가 높게 나타났다. 이것은 박막의 두께가 1 μm보다 적은 경우 (110) 피크가 지배적이고 1 μm보다 큰 경우 (200) 피크가 지배적이다도 보고된 결과⁵⁾와 일치한다.

일정한 증착온도 450°C에서 반응로에 유입되는 가스의 압력비 R [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}]의 변화에 따른 결정상에 대한 XRD 결과는 그림 2(a)에 나타나있다. 그림에서 보이는 바와 같이, 증착된 박막의 대부분은 tetragonal rutile 형태의 다결정질 산화주석이었다. 하지만 R값이 충분히 커질 때 증착층은 비정질화 되는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 안티몬이 다량 도핑시 박막의 결정성이 떨어짐을 보고한 Carroll et. al.¹⁰⁾의 결과와 일치함을 알 수 있다. 한편, 증착온

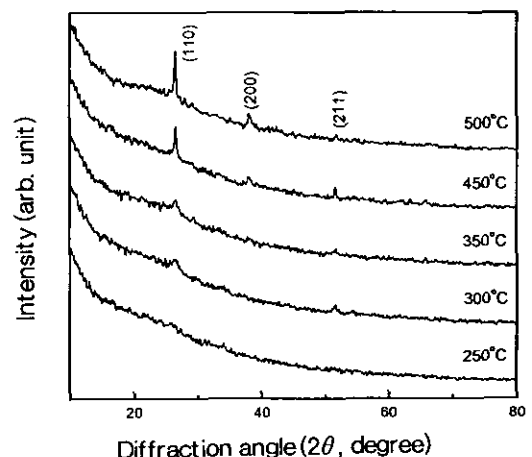


Fig. 1. XRD patterns for Sb-doped SnO₂ films at different deposition temperatures. The input gas ratio and r.f.power were kept in R=1.12 and 30W, respectively.

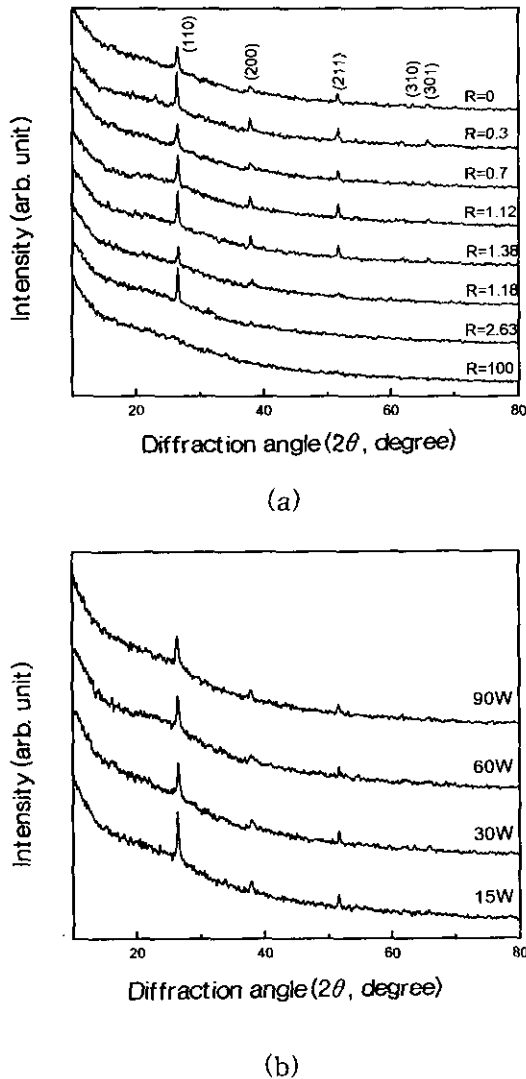


Fig. 2. XRD patterns for Sb-doped SnO₂ films at different (a) input gas ratios and (b) r.f. powers. The deposition temperature was kept at 450°C during deposition.

도 및 R값을 일정하게 유지한 채 r.f. power를 변화시켰을 때 증착된 박막의 결정상은 그림 2(b)에 나타나 있다. 얻어진 박막의 대부분이 tetragonal rutile 형태의 다결정질 산화주석으로 구성되어 있으며, r.f. power의 변화에 따른 박막의 결정상 변화는 그다지 크지 않음을 확인할 수 있었다.

3.2 증착조건에 따른 표면형상 변화

그림 3은 증착온도를 450°C로 고정한채 열화학증착법과 플라즈마 화학증착법으로 제조된 박막의 표면형상을 보이고 있다. 한편, AFM을 이용한 구한 표면거칠기값은 표 1

에 나타나 있다. 그림 3(a)와 (b)에서 볼 수 있는 것처럼 열화학증착법보다는 플라즈마 화학증착법으로 제조된 박막의 표면형상이 보다 균일하게 보이며, 그 표면거칠기값이 적게 나타났음을 표 1에서 볼 수 있다. 이는 열에너지에 플라즈마 활성에너지가 부가됨으로서 반응에너지가 증가하여 높은 에너지를 가진 입자들에 의해 입자들간의 상호 반응성이 향상되어 표면 이동도가 증가하게 됨으로서 보다 균일한 표면을 얻을 수 있었던 것으로 사료된다.¹⁸⁾

그림 3(b)-(d)는 PECVD 법에서 유입가스비 (R)의 변화 [안티몬의 도핑농도변화]에 따른 표면거칠기의 변화를 보이고 있다. R값이 커짐에 따라 -안티몬의 도핑농도가 증가함에 따라- 표면거칠기가 보다 감소됨을 볼 수 있으며, 이에 대하여는 다음과 같은 2가지 이유로 설명되어질 수 있다. 첫째로 Sb가 과량 도핑시 결정성이 상실되면서 비정질 상으로의 존재 가능성¹⁹⁾, 이는 앞절에서 설명한 XRD 결과로부터 확인 될 수 있다. 두 번째로는 과량의 안티몬 도핑시 산화주석에 안티몬의 고용한계를 넘어 안티몬 산화물상이 동시 석출됨으로서 우선 배향적으로 성장한 산화주석 박막표면을 덮어 가림으로서 표면이 밀착해지면서 각을 가진 입자 (facet grains)들이 붕괴¹⁵⁾되어 박막의 표면형상이 균일해졌다고도 설명되어 질 수 있다.

증착온도의 영향을 관찰하기 위해 다른 반응조건들 유입가스비, R (P_{SnCl₄}/P_{SnCl₂})를 1.12로 그리고 r.f. power를 30W로 고정한채 증착온도 변화에 따른 표면형상을 조사하였으며, 그 형상은 그림 4에 나타나 있다. 일반적으로 증착층의 표면형상은 핵 생성과 성장간의 상대적인 관계에 의해 좌우된다고 할 수 있다. 그림 4에서 250, 350°C와 같은 저온영역에서는 미세한 결정립이 형성된 것은 상대적으로 낮은 에너지를 갖는 흡착된 기체종들이 표면 이동에 제한을 받게 되고, 결국 핵성장보다는 핵생성에 의해 증착이 이루어짐으로 증착층의 대부분이 미세한 결정립으로 구성된다. 이것은 표면거칠기값을 구해본 결과 (표 2)와도 일치한다. 한편, 온도가 상승함에 따라 과잉의 에너지를 가지고 흡착된 기체종들의 표면 이동이 원활해져, 핵생성보다는 핵 성장에 의해 증착이 이루어짐으로 형성된 박막의 표면이 조대한 결정립으로 구성되어 표면거칠기가 커짐을 알 수 있다.¹⁸⁾

증착반응시 r.f. power 변화에 따른 증착된 박막의 표면형상을 그림 5에 나타내고 있다. 그림 5에서 보여지는 것과 같이 r.f. power가 증가할수록 표면형상이 균일하여지고, 그 표면거칠기값이 적어짐을 알 수 있다. 이는 r.f. power가 증가함에 따라 높은 에너지를 가진 입자가 증착중에 기판표면에 충돌하여 물리적인 표면예칭 효과^{19, 20)}를 증진시

Table 1. RMS-roughness values of Sb-SnO₂ films at two different deposition methods.

Method	Input gas ratio [R]	Deposition temperature[°C]	r. f. power[W]	RMS-roughness [nm]
TCVD	0	450	-	16
PECVD	0	450	30	12
PECVD	1.12	450	30	6
PECVD	2.63	450	30	4

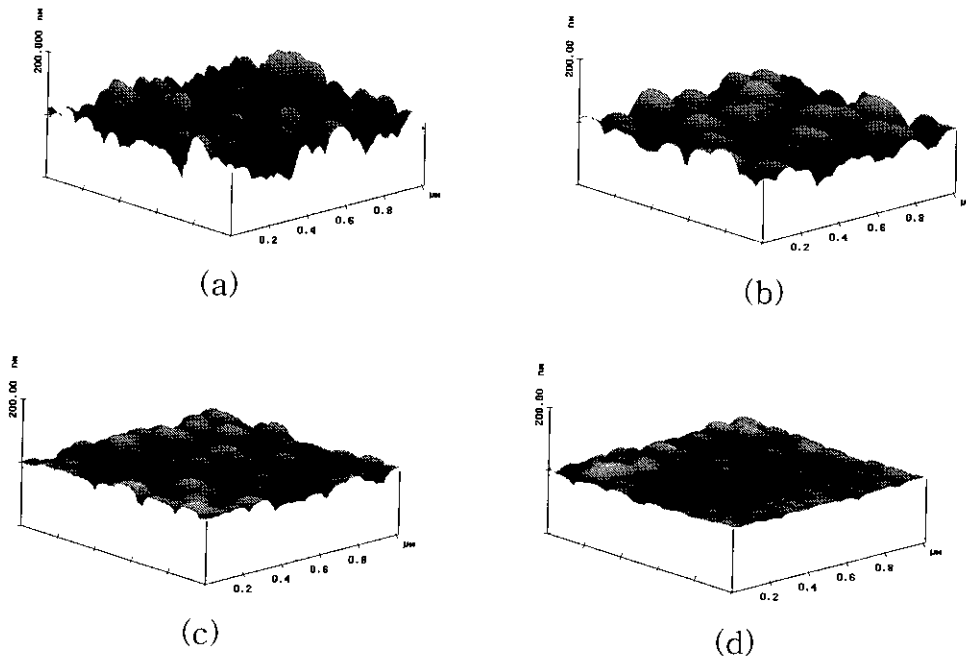


Fig. 3. AFM images ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) of the Sb-doped SnO_2 films are shown. (a) surface deposited by TCVD and (b) surface deposited by PECVD at input gas ratio $R=0$. (c) and (d) surfaces by PECVD at different input gas ratios $R=1.12$ and 2.63 , respectively. The deposition temperature was constant at 450°C .

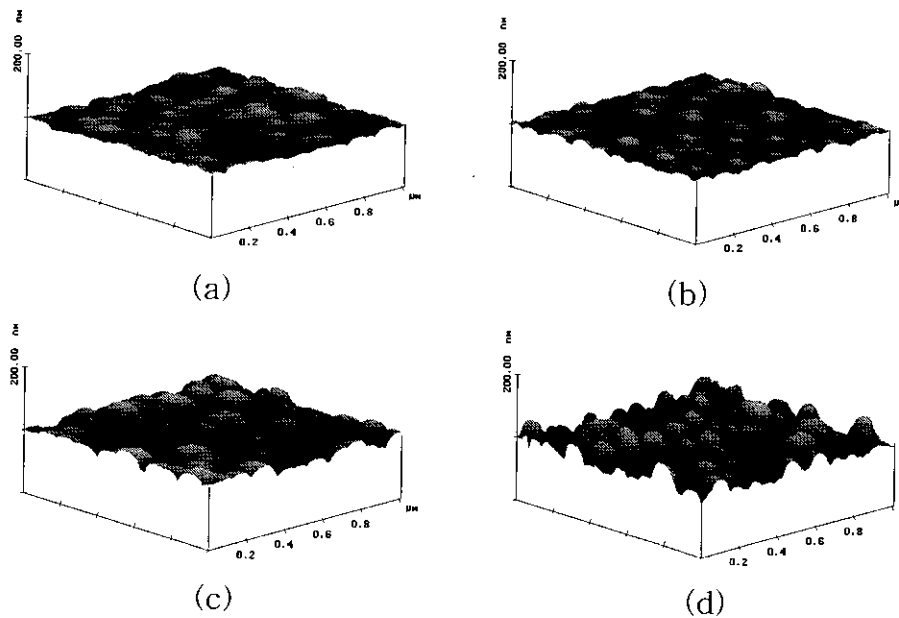


Fig. 4. AFM images ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) of the Sb-doped SnO_2 films by PECVD at various deposition temperatures (a) 250°C , (b) 350°C , (c) 450°C , and (d) 500°C . The input gas ratio and r.f. power were kept in $R=1.12$ and 30W , respectively.

Table 2. RMS-roughness values of Sb- SnO_2 films at different reaction temperatures. (by PECVD)

Input gas ratio [R]	Deposition temperature [$^\circ\text{C}$]	r. f. power [W]	RMS-roughness [nm]
1.12	250	30	4
1.12	350	30	6
1.12	450	30	12
1.12	500	30	16

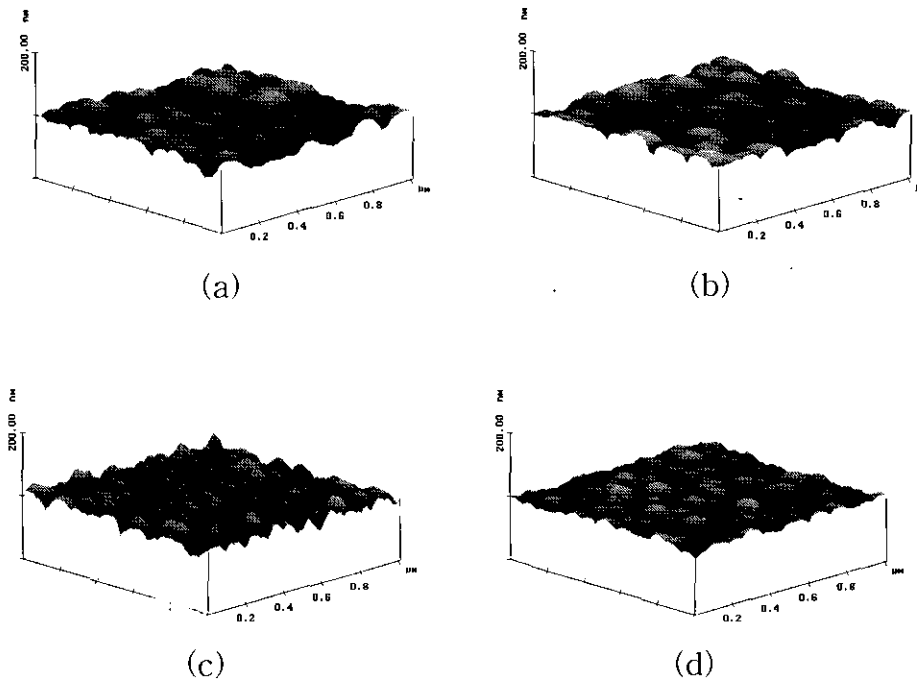


Fig. 5. AFM images ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) of the Sb-doped SnO₂ films by PECVD at different r.f.powers (a) 15W, (b) 30W, (c) 60W, and (d) 90W. The deposition temperature and input gas ratio were kept in 450°C and $R=1.12$, respectively.

켜 우선 배향 성장한 입자들의 각진 면을 깎아냄으로서 박막의 표면을 보다 균일하게 만드는 것으로 사료된다.

증착온도 450°C, 유입가스비, $R=1.12$, r.f. power 30W의 증착조건에서 증착두께를 변화시켜 형성된 박막의 표면형상을 관찰하였으며, 그 결과는 그림 6에 나타나있다. 여기서 보면 알 수 있듯이 증착두께가 증가할수록 표면이 거칠어지고 있다. 이러한 현상은 증착두께가 증가할수록 증착시간이 늘어나서 핵성장이 활발하게 이루어져 결정립들이 조대하여졌다고 사료되며, 이는 증착두께가 증가할수록 우선 배향성장예외한 각을 가진 입자 (facet grains)들이 나타나 결정립들이 조대하게 된다는 사실¹⁸⁾과도 일치한다.

4. 결 론

플라즈마를 보조에너지원으로 사용하여 안티몬 도핑 산화주석 박막을 증착시 증착반응조건에 따른 결정상, 표면형상, 표면거칠기를 분석 조사한 결과 다음과 같은 결론을 유추해 낼 수 있었다.

- 1) 플라즈마 화학증착시 반응온도 450°C, 반응기체비 $R=1.12$ 그리고 r.f. power 30W에서 비교적 결정성이 뛰어난 안티몬 도핑 산화주석 박막을 얻을 수 있었다.
- 2) 열화학증착법에 비해 플라즈마 화학증착법으로 형성된 박막의 표면형상이 보다 균일하였다.
- 3) 안티몬 도핑농도가 증가함에 따라 형성된 박막의 표면거칠기가 감소하였다.
- 4) 증착온도가 상승함에 따라 형성된 박막의 표면거칠기

가 증가하였다.

- 5) 증착두께가 증대됨에 따라 우선 배향성장으로 인해 형성된 박막의 표면 거칠기가 증가하였다.

참 고 문 헌

1. F.J. Yusta, M.L. Hichman, and H. Shamlan, "CVD Preparation and Characterization of Tin Dioxide Films for Electrochemical Application," *J. Mater. Chem.*, **7** (8), 1421-1427 (1997).
2. E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra, "Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony-doped Tin Oxide Films," *J. Appl. Phys.*, **51** (12), 6243-6251 (1981).
3. J. Kane, H.P. Schweizer, and W. Kern, "Chemical Vapor Deposition of Antimony-doped Tin Oxide Films Formed from Dibutyl Tin Diacetate," *J. Electrochem. Soc.*, **123** (2), 270-277 (1976).
4. J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, and A. Messad, "Structural, Electrical, and Interfacial Properties of Sprayed SnO₂ Films," *Electrochimica Acta*, **39** (8/9), 1251-1257 (1994).
5. D. Belanger, J.P. Dodelet, B.A. Lombos, and J.I. Dickson, "Thickness Dependence of Transport Properties of Doped Polycrystalline Tin Oxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, **132** (6), 1398-1405

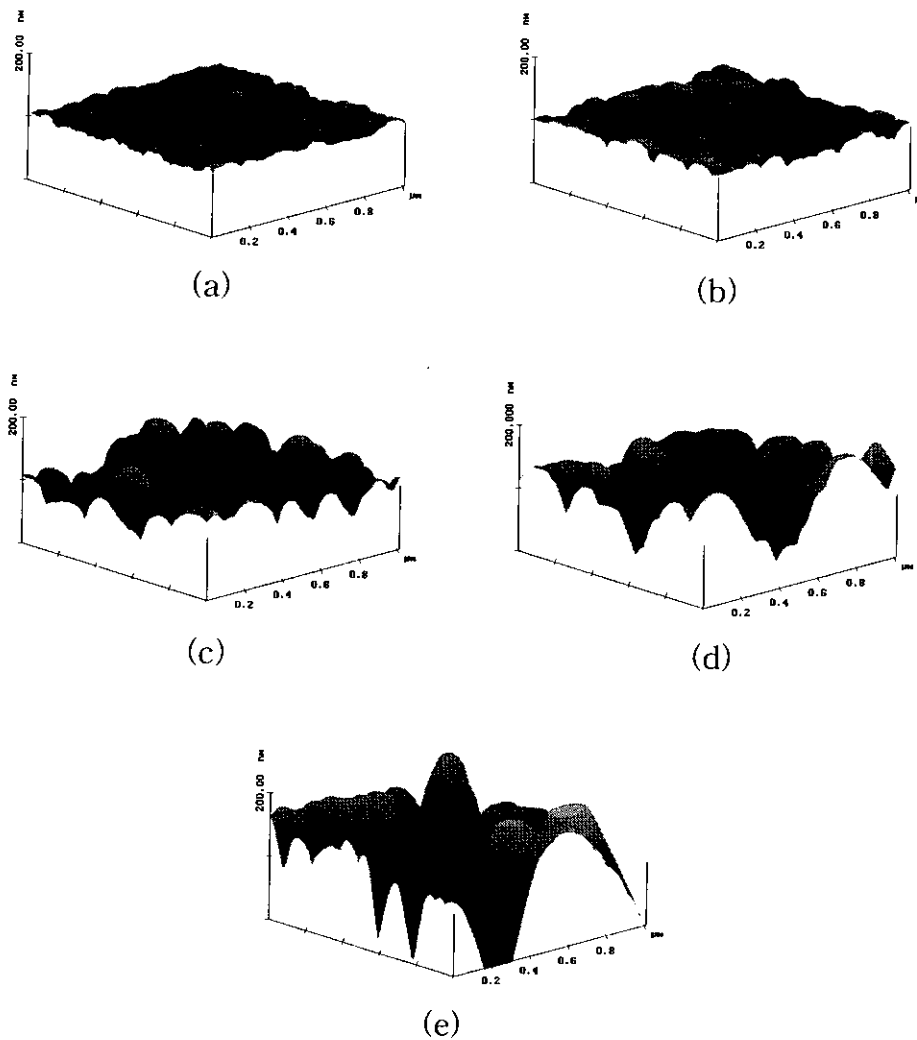


Fig. 6. AFM images ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) of the Sb-doped SnO_2 films by PECVD at different film thicknesses (a) 520Å, (b) 1350Å, (c) 5400Å, (d) 10800Å, and 16500Å. The deposition temperature, input gas ratio, and r.f.power were constant at 450°C, $R=1.12$, and 30W during deposition.

- (1985).
6. N.S. Murty and S.R. Jawalekar, "Characterization of Antimony-doped Tin Oxide Films for Solar Cell Applications," *Thin Solid Films*, **108**, 277-283 (1983).
 7. S.G. Ansari, S.W. Gosavi, S.A. Gangal, R.N. Karekar, and R.C. Aiyer, "Characterization of SnO_2 -based H_2 Gas Sensors Fabricated by Different Deposition Techniques," *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **8**, 23-27 (1997).
 8. K.H. Kim and C.G. Park, "Electrical Properties and Gas-sensing Behavior SnO_2 Films Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2408-2412 (1991).
 9. Z.M. Jarzelski and J.P. Marton, "Physical Properties of SnO_2 Materials," *J. Electrochem. Soc.*, : Reviews and News, **123**(7), 199C-205C (1976).
 10. A.F. Carroll and L.H. Slack, "Effects of Additions to SnO_2 Thin Films," *J. Electrochem. Soc.*, **123**(12), 1889-1893 (1976).
 11. J. Ferron and R. Arce, "Anomalous Incorporation of Fluorine in Tin Oxide Films Produced with the Pyrosol Method," *Thin Solid Films*, **204**, 405-411 (1991).
 12. D.J. Goyal, S. Agashe, B.R. Marathe, M.G. Takwale, and V.G. Bhide, "Effect of Dopant Incorporation on Structural and Electrical Properties of Sprayed SnO_2 :Sb Films," *J. Appl. Phys.*, **73**(11), 1, 7520-7523 (1993).
 13. T. Karasawa and Y. Miyata, "Electrical and Optical Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Deposited on Unheated Substrate by D.C. Reactive Sputtering," *Thin Solid Films*, **223**, 135-139 (1993).
 14. D.E. Carlson, "The Deposition of Tin Oxide Films from a D-C Glow Discharge," *J. Electrochem. Soc.*, : Solid-State Science and Technology, **122**(10),

- 1334-1337 (1975).
15. K.H. Kim and S.W. Lee, "Effect of Antimony Addition on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Film," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (4), 915-921 (1994).
 16. T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskela, T. Prohaska, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, "AFM and STM studies on In₂O₃ and ITO thin films deposited by atomic layer epitaxy," *Appl. Surf. Sci.*, **99**, 91-98 (1996).
 17. M. Ring, *The Materials Science of Thin Films*, pp. 147-194, Academic press, New York, 1992.
 18. S. Shirakata, A. Yokoyama, and S. Isomura, "Preparation of SnO₂ Thin Films by Plasma-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 722-724 (1996).
 19. H.S. Kim, D.J. Choi, and D.J. Kim, "Surface Modification using CVD-SiC," *J. Korean Ceram. Soc.*, **33** (7), 761-770 (1996).
 20. S.H. Lee, K.Y. Lee, M.G. So, and K.S. Kim, "The Effect of Hydrogenation on the Electrical Property and the Surface Roughness of Poly-Si_{1-x}Ge_x Thin Film," *Korean J. of Mater. Research*, **8**(1), 71-79 (1998).