

SnO₂박막의 전기적 특성에 미치는 불소 doping 및 열처리 효과

류득배, 이수완, 박정일*, 박광자*

선문대학교 재료공학과, * 기술표준원 무기화학과

Effect of fluorine doping and heat treatment for SnO₂ thin films on electrical properties

D. B. Ryu, S. W. Lee, J. I. Park* and K. J. Park*

Department of Materials Engineering, Sun Moon University,
100, Kalsan-ri, Tangeong-myeon, Asan-si Chung nam, 336-840, Korea
* Department of Inorganic Chemistry, Agency of Technology and Standard,
1, Jungang-dong, Kwachun-city, Kyeonggi-do, 427-010, Korea

Abstract

Transparent and electrical conducting tin oxide thin films were fabricated on soda lime silicate glass by thermal chemical vapour deposition technique. Thin films were deposition from mixtures of tetramethyltin(TMT) as a precursor, oxygen or oxygen containing ozone as an oxidant and 1, 1,1,2-tetrafluoroethane as a doping material. Electrical properties of fabricated tin oxide films were changed depending on substrate temperature, and the amount of dopant. Resistivity of tin oxide films was reduced by doping fluorine or heat treatment. Thin films can be optimized at TMT flow rate of 8sccm, oxygen flow rate of 150sccm, 1,1,1,2-tetrafluoroethane flow rate of 300sccm and substrate temperature 380°C. In this conditions, the lowest resistivity of tin oxide films were $9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

1. 서 론

투명전도막은 비저항이 $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 낮고 광투과도가 가시광 영역에서 80% 이상인 물질을 말한다. 투명전도막은 높은 전기전도도와 가시광 영역에서의 높은 투과도로 인해 평판표시소자, 태양전지의 전극기판, 열거울 및 박막저항 등으로 이용되는 등 그 응용범위가 광범위하다¹⁾.

투명전도막으로는 금속박막과 산화물 반도체 등이 사용될 수 있는데 금속박막은 낮은 투과도와 약한 내구성으로 인해 응용범위가 제한적이다. 반면 산화물반도체는 기계적 특성, 내화학성이 좋고 공정변수의 제어와 불순물주입(doping)을 통해 전기적 특성을 폭넓게 제어할 수 있고 광투과도가 좋아 널리 이용되고 있다. 널리 사용되는 산화물로는 인듐, 아연, 주석계열 등의 산화물이 이용된다.

산화주석에 안티몬을 첨가한 ATO ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$), 불소를 첨가해 전도성을 높인 FTO ($\text{SnO}_2 : \text{F}$)와 산화인듐에 주석을 첨가한 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$), 그리고 산화아연에 알루미늄을 첨가한 AZO ($\text{ZnO} : \text{Al}$)가 많이 이용되고 있다²⁾. 이들 중 산화주석막은 전기적, 광학적 특성이 우수하고 특히 내화학성 및 내열성이 우수하고 저가격화가 용이해 최근 연구가 활발히 이루어지고 있다³⁾.

화학증착법은 원료물질, 온도, 압력 등의 공정 변수를 조절하여 물질의 조성 및 특성을 다양하게 변화시킬 수 있으며 제조단가가 싸고 증착율이 높은 이점이 있다. 그러나 증착반응에 대한 근본 메카니즘이 완전히 규명되지 않았고 증착장비의 설계와 공정조건의 최적화에 많은 노력이 필요하다.

본 연구에서는 화학증착법의 장점을 이용하고자 하여 저압화학증착법(LPCVD)을 이용하였다. 전구체로 tetramethyltin (TMT)을 이용하였고 산화제로는 산소를 사용하여 산화주석막을 증착하였다.

전기적 특성을 향상시키기 위해 불소나 안티몬 등의 첨가가 활발히 연구되었으며⁴⁻⁶⁾ 불소 doping을 할 경우 산화제로는 산소대신 오존이 포함된 산소를 사용하여 doping 물질로 사용된 1,1,1,2-tetrafluoroethane (CF_3CFH_2)의 분해 및 TMT의 분해를 촉진시키고 산화주석막의 생성에 필요한 활성화에너지를 낮추고자 하였다. 또한 열처리가 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 증착장비 및 산화주석막의 제조

산화주석막을 제조하기 위해 그림 1의 모식도와 같이 열화학증착장치를 구성하였다. 장치는 크게 원료물질전송부, 증착실, 진공배관 및 펌프로 구성되어 있다.

원료물질전송부는 전구체인 tetramethyltin ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, Yamanaka Hutech, 99%)과 산화제인 산소(Dongjin Gas, 99.9%)나 오존을 포함한 산소와

불소 doping을 하기 위한 물질로서 1,1,1,2-tetrafluoroethane (ICI, Klea 134a)를 일정한 유속으로 증착실로 공급하기 위한 부분이다.

tetramethyltin은 증기압이 120Torr, 끓는점이 약 76°C로 높아 상온에서도 쉽게 기화되나 대기온도의 영향을 배제하기 위해서 tetramethyltin이 액체상태로 담겨져 있는 stainless steel용기를 항온조(water bath)를 이용해 약 33°C로 일정하게 유지 시켜주었다. 또한 증착실로 이송되는 과정 중에 응축되는 것을 방지하기 위하여 히팅밴드를 이용하여 운송관을 약 55°C로 일정하게 유지시켰다.

산소와 불소 혼입을 위해 doping 물질로 사용된 1,1,1,2-tetrafluoroethane은 자체의 압력으로 증착실로 공급되도록 하였으며 산화반응을 촉진시키기 위해 오존을 첨가시킬 경우 산소를 오존생성기(Ozone Generator, Victory Co.)에 통과시켜 오존을 포함하도록 하였으며 각 원료물질들은 질량 유속조절기를 거쳐 일정한 유속이 된 후 1개의 관에서 합쳐져 노즐(Nozzle)을 거쳐 증착실로 유입되게 하였다.

증착실은 배기와 내부압력조절을 위한 밸브와 기관가열을 위한 히터 및 내부압력을 측정하기 위한 압력계로 구성되어 있다. 히터는 직경 20cm 원형으로 저항가열식을 사용하였으며 온도측정을 위해 정중앙에 열전쌍을 설치하였고 온도조절을 위해 디지털온도조절기(Shin Heung control Co, LTD)를 사용하였다. 압력은 pirani gauge(Okano works, LTD)를 사용해 측정하였으며 로타리펌프를 사용해 배기 및 작업진공을 유지하였다.

산화주석막의 증착을 위해 2.5×7.5cm 크기의 현미경용 슬라이드 글래스를 사용하였고 표면의 유기물 제거를 위해 아세톤, 메타놀, 탈이온수로 각 20분간 초음파 세척을 하였다.

전처리된 기관을 증착실내의 히터중앙에 장입하고 기본압력이 7×10^{-2} Torr가 될 때까지 pumping 한 후 온도를 증착온도가 될 때까지 가열하였으며 증착하기 전에 열적평형상태에 도달하도록 약 60

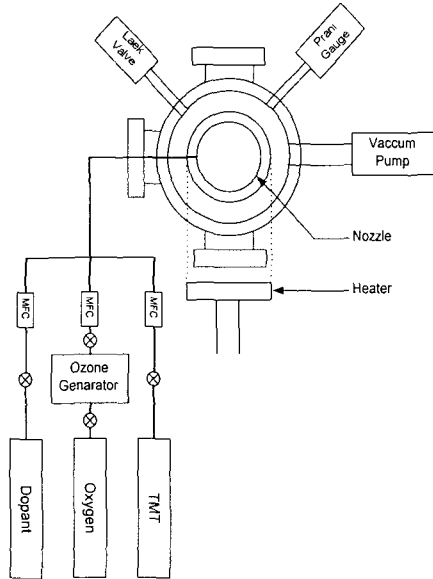


Fig. 1. Schematic view of chemical vapour deposition apparatus.

분 정도의 시간을 두었다.

TMT는 5~20sccm범위에서 변화를 주었으며 산소는 50~200sccm으로 변화시켰고 오존첨가 시 오존생성기의 전압을 변화시켜 오존첨가량을 변화시켰다. 오존적정법으로 오존함량을 측정한 결과 대략 1.7mol%의 오존이 산소 중에 포함된 것으로 나타났다. 혼합된 원료물질을 증착실로 유입시키고 전압을 7Torr로 유지하였다. 일정한 증착시간 동안 증착한 후 원료물질의 유입을 중지하고 배기 밸브를 완전히 개방하였으며 기판온도가 약 60℃에 도달하면 꺼내서 특성분석을 하였다. 실험조건을 표 1에 정리하여 나타내었다.

2.2 열처리

제조된 산화주석막의 열처리는 튜브형 저항가열식 전기로를 이용했으며 열처리 분위기는 수소, 산소, 질소 분위기 하에서 수행되었다. 열처리 온도는 450℃~550℃까지 변화하였다. 열처리 후 20℃/min의 냉각속도로 냉각하였다.

Table 1. The deposition condition of tin oxide films

Deposition variables	Variable range
TMT flow rate	5~25 sccm
O ₂ flow rate	50~200 sccm
CF ₃ CFH ₂ flow rate	100~500 sccm
Total gas pressure	7Torr
Substrate temperature	360℃~430℃
Nozzle and substrate distance	5cm

2.3 박막의 특성분석

증착된 산화주석막의 두께는 탐침식 두께측정장치인 surface profiler (α -Step 500, Tencor)이 용해 측정하였다. 면저항은 4-point probe (Chang-min)를 이용하여 측정하였으며, 전도전자의 농도 및 이동도를 측정하기 위해 홀효과측정장치(Lake Shore)를 사용하여 Van der Pauw법을 이용해 측정하였다. 증착된 박막의 결정성 및 상분석을 위해 X선회절분석기(Siemens, D5005)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 기판온도의 영향

기판온도가 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 TMT flow rate 8sccm, 산소 flow rate 150sccm의 조건에서 기판온도를 변화시켜가며 실험하였다. 그림 2는 기판온도변화에 따른 두께, 면저항, 비저항을 보여준다. 두께는 기판온도의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가하였으며 면저항 및 비저항은 저온영역에서 높은 값을 나타내었으며 380℃에서 최소값을 나타내고 고온영역으로 갈수록 증가하였다.

비저항의 이러한 경향은 첫째 증착온도 변화에 따른 박막의 조성변화, 둘째 증착온도 변화에 따른 격자내의 결함, 셋째 증착온도 변화에 따른 구조변화의 영향을 고려할 수 있다. 그림 4의 hall

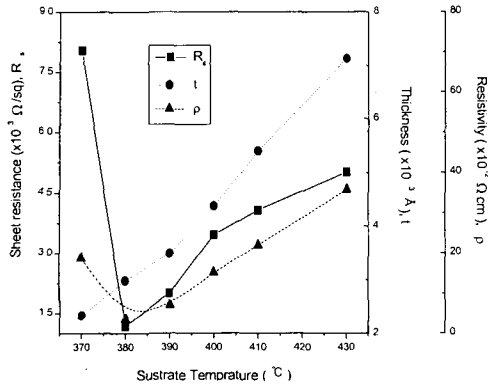


Fig. 2. Thickness, sheet resistance and resistivity as a function of substrate temperature.

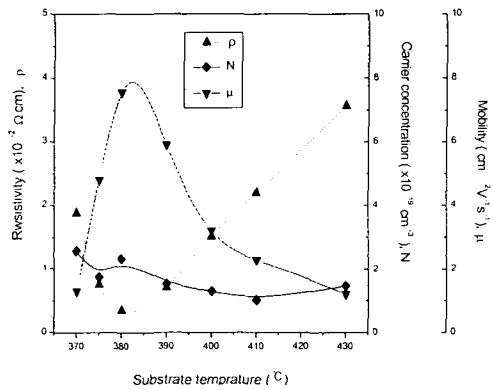


Fig. 3. The result of hall measurement as a function of substrate temperature.

effect measurement 결과에 의하면 비저항의 변화는 전도전자의 농도보다는 주로 이동도의 변화에 기인하는 것으로 관찰되었다. 이동도에 영향을 미칠 수 있는 요인으로서는 첫째 입계장벽에 의한 grain boundary potential effect와 둘째 grain 내부에서의 scattering mechanism의 영향을 고려할 수 있다.

XRD회절 자료를 근거로 아래의 Scherrer 식에 의해 grain 크기를 구하였다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

위의 식에서 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 이고 β 는 XRD회절선에서 peak의 반치폭이다. 아래의 식을 이용해 평균 자유행로를 구할 수 있다⁴⁾.

$$l = \frac{h}{2e} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} \mu_H$$

위의 식에서 h 는 플랑크상수이고 e 는 전자의 전하량, n 은 전도전자의 농도이고 μ_H 는 이동도이다. 위 두식에 의해서 구하여진 grain크기와 평균자유행로의 비교에 의하면 전도전자의 평균자유행로는 grain크기보다 작다. 따라서 이동도는 grain boundary potential effect 보다는 내부의 scattering effect에 의존함을 알 수 있다.

Shanon은 기판온도증가에 따라 결함들이 annealing 되어 감소하므로 이동도가 증가하고 보다 고온으로 갈수록 재증발로 인한 void의 형성 및 우선성장방향의 변화를 요인으로 보고 있다⁷⁾.

3. 2. 열처리 효과

열처리가 전기적특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 TMT flow rate 8sccm, 산소 150sccm, 기판 온도 380°C에서 제조된 시편을 열처리 하였다.

질소, 수소, 산소분위기 하에서 온도를 450, 500, 550°C로 변화시켜 열처리한 후 비저항의 변화를 그림 4에 나타내었다. 산소분위기의 경우는 비저항은 500°C까지 증가하다 550°C에서 감소하였으며 수소분위기 비저항은 증가하다 감소하였으나 550°C에서는 하얀색 분말만이 남는 것이 관찰되었는데 환원반응에 의해 막이 없어진 것으로 보인다. 산소분위기에서 비저항은 500°C까지 증가하다 감소하고 질소분위기에서는 비저항은 500°C까지는 감소하다 약간 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

열처리시 비저항의 감소요인으로는 첫째 grain 크기의 증가, 둘째 산소공공(vacancy)의 형성을 들 수 있다⁸⁾. 그림 5의 hall measurement 결과에 의하면 열처리분위기 변화에 따라 전도전자의 농

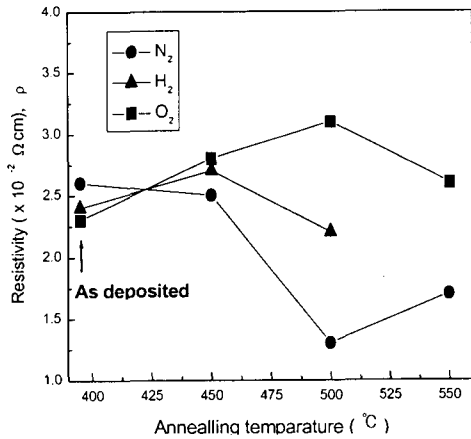


Fig. 4. Change of resistivity after heat treatment.

도는 거의 변화가 관찰되지 않았고 열처리 온도에 따라 이동도의 변화가 관찰되었다. 따라서 비저항의 변화는 전하운반자의 변화보다는 이동도의 변화가 주된 원인으로 보여진다.

grain 크기의 증가의 관점에서 볼 때는 이동도는 증가되어야 할 것이라고 생각되었으나 연구결과와는 예측과 맞지 않는다. 이동도의 이러한 경향은 전술한 grain 내부에서의 scattering에 의한 것으로 보여진다.

Jagadish의 보고에 의하면 열처리 후 냉각속도가 빠를 시 거친 표면이 형성되고 이로 인해 면저

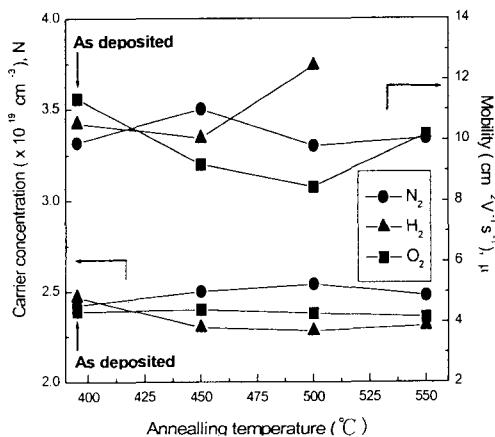


Fig. 5. The result of hall measurement as a function of heat treatment temperature.

항이 증가한다고 보고하였다⁹⁾. 따라서 정확한 고찰을 위해 향후 표면형상과 조성비등의 종합적 고찰이 필요하다고 본다.

현재까지의 연구결과에 의하면 이동도는 열처리 온도에 강하게 의존하고 전도전자농도는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 연구결과에 따르면 이동도는 일반적 견해에 따르지 않는데 이에 대한 규명은 향후 박막의 조성분석, 표면 분석 등 추가적인 연구로 규명되어야 할 것이다.

3. 3. 불소혼입의 영향

산화주석막에 불순물을 첨가할 경우 일반적으로 주석 대신에 5가인 안티몬을 산소대신에 할로젠족인 불소를 많이 첨가한다. 산화주석은 전도대 (conduction band)가 금속궤도로 되어 있으며 가전자대 (valence band)가 산소궤도로 이루어져 있는 이온화합물이므로 주석자리에 다른 금속을 넣었을 경우 전도대에서 전자가 많은 산란을 일으켜 전자의 이동도가 감소하고 전도성과 투과율이 감소한다. 반면 산소자리에 할로젠족원소를 넣을 경우 주로 가전자대의 전자를 산란시키고 전도대의 전자는 미세한 영향을 받는다. 그러나 염소와 같이 이온반경이 큰 다른 할로젠족원소들은 격자를 찌그러뜨리고 추가적인 전자산란을 유발한다⁹⁾.

그림 6에 dopant flow rate에 따른 두께, 면저항, 비저항의 변화를 나타내었다. dopant flow rate이 증가함에 따라 두께는 거의 일정했으며 면저항 및 비저항은 급히 감소하다 거의 일정해졌다. dopant flow rate의 변화에 대해 두께 변화가 거의 없는 것으로 보아 dopant의 첨가가 산화주석막이 형성되는 반응에는 관여하지 않는 것으로 생각된다.

그림 7의 Hall effect measurement 결과에 의하면 비저항의 변화는 이동도 보다는 전도전자의 농도변화가 주된 원인으로 나타났다. 불소를 doping한 경우 열처리후 비저항이 증가하였는데 이

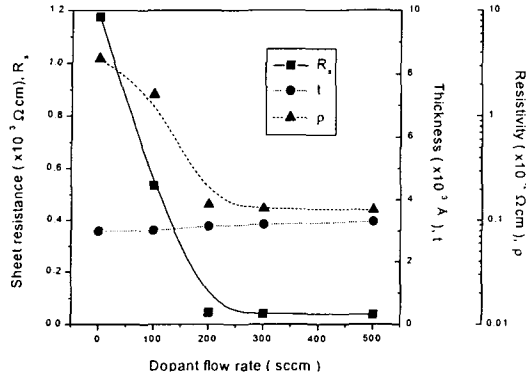


Fig. 6. Thickness, sheet resistance and resistivity as a function of dopant flow rate.

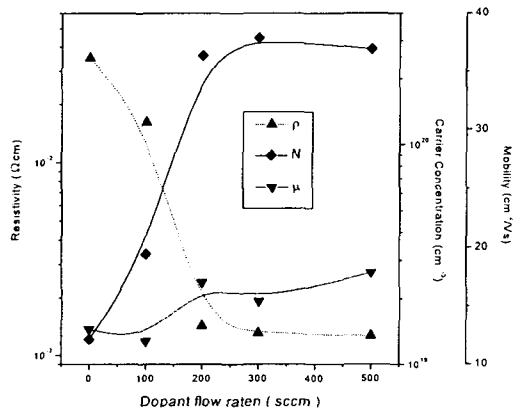


Fig. 7. The result of hall measurement as a function of dopant flow rate.

는 ESCA를 이용한 조성분석결과 열처리 전에는 관찰되어지던 불소 peak가 열처리 후에는 관찰되지 않아 불소의 휘발로 인한 것으로 조사되었다.

4. 결 론

산화주석막을 열화학증착법에 의해 제조하고 전기적 특성을 조사하였고 열처리가 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 최적화된 산화주석막을 TMT flow rate ; 8sccm, 산소 flowrate ; 150sccm, 증착온도 380℃에서 제조할 수 있었고 전기적 특성은 증착온도에 강하게 의존하였으며

열처리 후 특성을 향상시킬 수 있었다. 최적화된 열처리 조건은 질소분위기에서 500℃임을 알 수 있었다. 또한 보다 세밀한 조사를 위해 향후 표면형상, 조성비에 관한 연구가 있어야 할 것이며 결정구조에 관한 연구도 보다 진행되어야 할 것이라고 생각된다.

불소 doping에 의해 비저항은 감소하다 증가하였으며 doping 전보다 월등한 특성향상을 나타내었다. doping한 산화주석막의 경우 열처리 후 비저항이 증가하였는데 이는 불소의 증발로 인해 전도전자의 감소가 원인이었다.

참 고 문 헌

1. K. L. Chopra, S. major and D. K. Pandya, Thin Solide Films 102, (1983), 1-46
2. M. A. Aegerter, A. Reich, D. Ganz, G. Gasparro, J. Putz, T. Krajewski, Journal of Non-Crystalline Solids 218, (1997) 123
3. H.-W. Lee, C. Yoon, J.-I. Park and K.-J. Park, J. Kor. Vac. Soc. 8, (1999) 201
4. Tadasu Isida et al., Thin Solid Films 281-281, (1996) 228-231
5. C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan, J. A. Roger, Thin Solid Films 263, (1995) 37-41
6. Sekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruba Dasgupta, Thin Solid Films 307, (1997) 221-227
7. Greeta Shanon, Raj Rup and Abhai Mansingh, Thin Solide Films 190, (1990) 287
8. H L Hartnagel, A L Dawar, A K Jain, C and Jagadish : Semiconducting transparent Thin Films, IOP Publishing Ltd, Bristol, (1998) 168
9. James Proscia and G. Gordon, Thin Sold Films 214, (1992) 175