

열화학증착법으로 제조된 SnO₂박막의 특성

류 득 배 · 이 수 완
선문대학교 재료공학과

Characterization of SnO₂ Thin Films Prepared by Thermal-CVD

D.B. Ryu and S.W. Lee

Department of Material Science and engineering, Sun Moon University,
100, Kalsan-ri, Tangjeong-myeon, Asan, Chungnam, 336-840, Korea

(1999년 12월 4일 받음, 2000년 11월 21일 최종수정본 받음)

초 록 유리기판 위에 열화학증착법으로 투명전도성 산화주석막을 제조하였다. 박막은 원료물질로 tetramethyltin (TMT), 산화제로 산소나 오존이 포함된 산소의 혼합물로부터 제조되었다. 제조된 박막은 기판온도에 따라 물성이 크게 변하였고 최적화된 박막은 TMT 유량 8 sccm, 산소유량 150 sccm, 기판온도 380°C에서 제조되었다. 오존을 사용함으로써 기판온도를 약 180°C 정도 낮출 수 있었고 비저항은 $\sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 에서 $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 으로 감소시킬 수 있었다.

Abstract Transparent and conducting tin oxide thin films were prepared on soda lime silicate glass by thermal chemical vapour deposition. Thin films were fabricated from mixtures of tetramethyltin (TMT) as a precursor, oxygen or oxygen containing ozone as an oxidant. The properties of fabricated tin oxide films are highly changed with variations of substrate temperature. Optimized thin films could be prepared on TMT, which flow rate of 8 sccm, oxygen flow rate of 150 sccm and substrate temperature of 380°C. We reduced deposition temperature about 180°C by using of oxygen containing ozone instead of pure oxygen and resistivity of thin films was decreased from $\sim \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ to $\sim \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$.

Key words: Tin Oxide, TMT, Ozone, CVD, transparent and conducting films

1. 서 론

투명전도성물질은 가시광선영역에서 80% 이상의 투과도와 비저항 $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 정도의 높은 비저항을 갖는 물질을 칭한다. 전기전도도가 높기 위해서는 전하운반자의 농도가 높아야 되나 전하운반자가 많을 경우 투과율이 떨어지게 된다. 따라서 질이 좋은 투명전도막을 제조하기 위해서는 이 특성들을 잘 조화시켜야 한다. 최근에는 각종 소자들이 대형화됨에 따라 고품위, 대면적 및 내구성, 신뢰성 또한 동시에 고려되고 있다. 보통 산화물 반도체인 ZnO, SnO₂, ITO 등이 우수한 전기적, 광학적 특성으로 인해서 태양전지 및 액정소자, 전자루미네센스소자 등의 디스플레이용 기판으로 널리 이용되고 있다.

박막의 제조는 스프레이법, sputtering법, Vacuum Evaporation, 화학증착법 (Chemical Vapour Deposition) 등 다양한 방법으로 제조되고 있다.¹⁾ 이중 sputtering법은 물성의 균일성이 좋고 대면적이 용이해 널리 이용되고 있으나 전기전도도 향상을 위한 doping이 어렵고, 높은 에너지를 가지는 원자나 이온들에 의해 막이 부분적으로 손상이 일어나는 단점이 있다.²⁾ 스프레이법은 비교적 간단한 공정으로 쉽게 막을 제조할 수 있고 대면적이 용이하여 널리 이용되고 있다. 그러나 균일성과 재현성이 좋지 않은 단점이 있다.³⁾ 타 방법들에 비해 화학증착법은 원료물질, 온도, 압

력 등의 공정변수를 조절하여 물질의 조성 및 특성을 다양하게 변화시킬 수 있으며 제조단가가 싸고 대면적증착이 가능하며 증착율이 높은 이점이 있어 화학증착법에 의해 높은 전도도와 광투과도를 가지는 산화주석막을 제조할 필요가 있다. 그러나 증착반응에 대한 근본 메카니즘이 완전히 규명되지 않았고 증착장비의 설계와 공정조건의 최적화에 많은 노력이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 화학증착법의 장점을 이용해 특성이 우수한 산화주석막을 제조하고 공정 변수와 물성의 관계를 규명하는 데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

2-1. SnO₂박막의 제조

SnO₂박막은 thermal-CVD법으로 제작 하였으며, 전구 체로는 tetramethyltin (TMT, Sn(CH₃)₄)을 사용하였고, 산화제로는 산소나 오존이 포함된 산소를 사용하였다. 산화제로 산소대신 오존이 포함된 산소를 사용할 경우 산소를 오존생성기에 통과시켜 약 1.7 mol%의 오존이 산소에 포함되게 하였다. 기판은 2.5×7.5cm의 현미경용 슬라이드 글라스를 사용하였고 표면의 유기물 제거를 위해 아세톤, 메타놀, 탈이온수로 각 20분간 초음파 세척을 하였으며 전처리효과를 검토하기 위해 위 과정을 거친 후 UV(파장 254 nm)로 30분간 처리하여 비교하였다.

전처리된 기판을 증착실내의 히터중앙에 장입하고 기본

압력이 7×10^{-2} torr가 될 때까지 pumping한 후 증착온도인 370~450 °C까지 가열하였으며 증착하기 전에 열적평형 상태에 도달하도록 약 60분 정도의 시간을 두었다. TMT는 5~25 sccm범위에서 변화를 주었으며 산소는 50~200 sccm으로 변화시켰고 오존첨가시 오존생성기의 전압을 175 V로 하였다.

각 원료물질들은 질량유속조절기를 거쳐 일정한 유속으로 조절한 다음 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 20 cm 원형으로 저항가열식을 사용하였으며 온도측정을 위해 중앙에 k-type 열전쌍을 설치하였고 온도조절을 위해 디지털 온도조절기 (Shin Heung control Co, LTD)를 사용하였다. 압력은 pirani gauge (Okano works LTD)를 사용해 측정하였으며 로타리 펌프를 사용해 배기 및 작업진공을 유지하였다. 혼합된 원료물질들을 증착실로 유입시키고 증착압력을 7 torr로 유지하였다. 증착조건에 따라 10분에서 100분 동안 증착한 후 원료물질의 유입을 중지하고 배기밸브를 완전히 개방하였으며 기관온도가 약 60 °C에 도달하면 꺼내서 특성분석을 하였다. 표 1에 주된 실험조건들을 정리하여 나타내었다.

2-2. 박막의 특성분석

증착된 산화주석막의 두께는 탐침식 두께측정장치인 surface profiler (α -Step 500, Tencor)를 이용해 측정하였다. 탐침식으로 두께측정을 하기 위해서는 단차를 만들어야하는데 우선 식각할 부분만 남기고 마스크를 한 후, 식각할 부분에 아연가루를 얇게 도포하고 35 wt%의 염산과 증류수를 1:1로 혼합한 용액을 사용하여 식각하였다. 면저항은 4-point probe (Chang-min)를 이용하여 측정하였으며, 전도전자의 농도 및 이동도를 측정하기 위해 Hall effect measurement (Lake Shore)를 사용하여 Van der Pauw법을 이용해 측정하였다. 측정시 noise를 줄이기 위하여 인듐을 이용해 박막의 표면과 리드선을 뿔질하였다. 증착된 박막의 결정성 및 상분석을 위해 X선회절분석기 (Siemens, D5005)를 사용하였다. 또한 광학적 특성 분석을 위해 UV분광계 (Shimadzu, UV-3100)로 파장 200~800 nm범위에서 박막의 광투과도를 측정하였으며 공기중에서 보정한 후 측정하였으므로 기관의 투과도가 포함되어 있다.

Table 1. The deposition condition of tin oxide films.

Experiment variables	Variable range
TMT flow rate	5~25 sccm
O ₂ flow rate	50~200 sccm
Total gas pressure	7 torr
Substrate temperature	200 °C ~ 450 °C
Nozzle and substrate distance	5 cm

3. 결과 및 고찰

3-1. 전처리효과

기관의 표면상태는 박막의 전체 특성에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 박막증착시 표면 세척공정은 대단히 중요한 공정이다. 산화주석막을 증착하기 전에 표면의 유기물질 제거를 위해 일반적으로 많이 사용되는 아세톤, 메타놀, 탈이온수를 사용하여 각각 20분씩 초음파세척을 하였고 (방법 1), 방법 1 과정을 거친 후 UV-lamp를 이용해 30분간 (방법 2) 전처리 하였다. 밀착성 시험을 위해 기관온도 380 °C, TMT유량 8 sccm, 산소 100 sccm의 조건에서 1시간 증착한 산화주석막을 사용하였다. 그림 1에 방법 1과 방법 2로 처리한 기관의 밀착성시험 결과를 나타내었다. 밀착성은 scratch test를 사용하여 시험하였다. scratch test는 다이아몬드 팁에 하중을 일정하게 증가 시켜가며 일정한 속도로 막의 표면을 긁는다. 이때 어느 임계하중에 달하게 되면 막이 깨지고 이 순간에 발생하는 음파를 측정해 임계하중을 결정할 수 있다. 방법 1의 아세톤과 알콜을 사용한 전처리에서는 박막은 약 9 N의 하중에서 박막이 파괴되었으며 UV-lamp전처리 시 박막의 파괴하중은 12 N으로 밀착성이 증가하였다. UV-lamp 전처리를 할 경우 세척한 표면의 잔유물이 UV로 인해 발생한 오존의 분해효과와 UV의 높은 에너지로 인해 분해된 것으로 사료된다. 그러나 전처리 변화에 따른 전기적 특성변화나 구조적 특성변화는 관찰할 수 없었다.

3-2. 기관온도의 영향

그림 2는 증착시간을 1시간으로 하고 TMT유량 8 sccm, 산소유량 150 sccm의 조건에서 기관온도를 380 °C에서 430 °C까지 변화시켜 제조한 산화주석막의 X-선 회절상이다. 분석결과 성장방향이 다양한 다결정질로 나타났으며 SnO상은 관찰되지 않았다. 온도가 증가할수록 (110)은 거의 변화가 없으나 (101)면과 (211)면은 강도가 증가함을 볼 수 있다. 우선성장방향은 기관온도와 증착속도에 크게 영향을 받으며 Vetrone⁴⁾은 증착속도가 증가함에 따

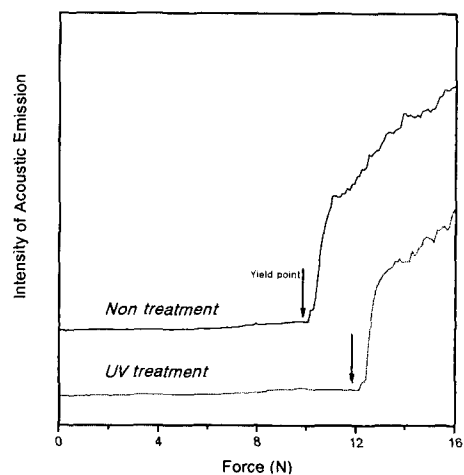


Fig. 1. The result of scratch test.

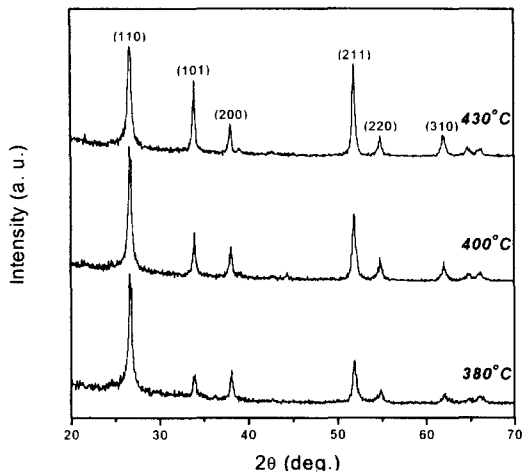


Fig. 2. XRD pattern versus substrate temperature.

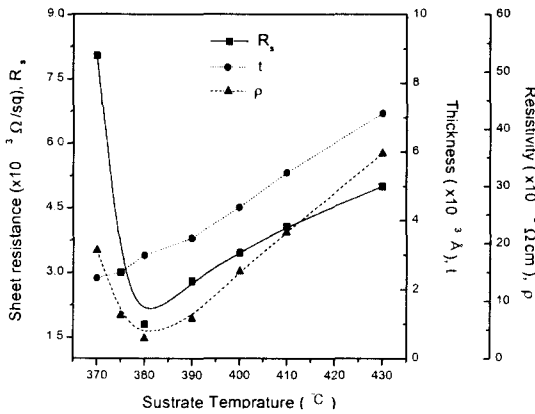


Fig. 3. Thickness, sheet resistance and resistivity as a function of substrate temperature.

라 (211), (101) 방향의 강도가 증가하고 (110) 방향의 강도는 거의 변화가 없으며 (211) 방향의 증가는 trapping center를 형성시켜 전도전자의 농도를 감소시킨다고 보고하였다.

그림 3은 기판온도변화에 따른 두께, 면저항, 비저항을 보여준다. 두께는 기판온도의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가하였으며 면저항 및 비저항은 저온영역에서 높은 값을 나타내었으며 380 °C에서 최소값을 나타내고 고온영역으로 갈수록 증가하였다. 비저항의 이러한 경향은 증착온도 변화에 따른 박막의 조성변화, 격자내의 결함, 구조변화 등의 영향을 고려할 수 있다. 불소를 도핑한 경우 비저항의 변화는 전하운반자의 농도보다는 주로 이동도의 변화에 기인하는 것으로 Shanthi⁵⁾ 등은 보고하고 있다. 이동도의 이러한 변화에 대해 Shanon⁶⁾은 기판온도증가에 따라 결함들이 annealing 되어 감소하므로 이동도가 증가하고 보다 고온으로 갈수록 재증발로 인한 void의 형성 및 우선성장방향의 변화를 요인으로 보고 있다.

3-3. 반응물유량의 영향

그림 4에 산소유량변화에 따른 두께, 면저항 및 비저항의 변화를 나타내었다. 산소유량변화를 고찰하기 위해 TMT

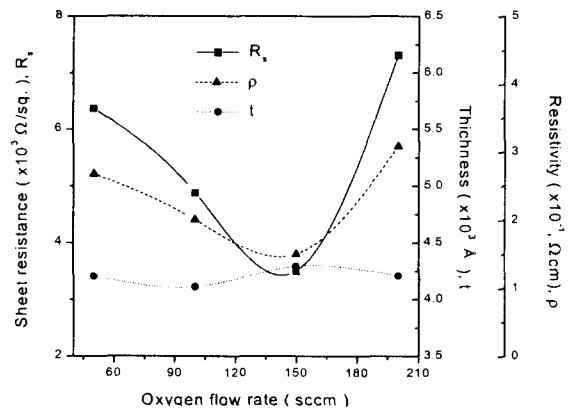


Fig. 4. Variation of thickness, sheet resistance and resistivity as a function of oxygen flow rate.

유량 8 sccm, 기판온도 380 °C, 증착시간 1시간에서 산소유량을 변화시켰다. 두께는 산소유량의 변화에 따라 거의 일정하였으며 면저항 및 비저항은 감소하다 증가함을 보인다. 산화주석막의 전기적 특성은 비화학양론성에 크게 영향을 받는데 산화주석막의 비화학양론성은 간단히 SnO_{2-x}로 표시할 수 있다. 반응물중 산소농도가 증가함에 따라 박막의 조성은 x가 큰 쪽에서 작은 쪽으로 가 SnO에 가까운 조성에서 SnO₂에 가까운 조성으로 변해 비저항은 감소하다 증가하는 것으로 생각할 수 있다. TMT유량변화에 따라 서로 유사한 경향이 확인되었는데 TMT의 유량이 적은 영역에서는 산소과량의 분위기가 조성되어 x가 작아지고 유량이 많은 곳에서는 주석이 많은 분위기가 조성되어 x값이 커지는 것으로 생각할 수 있다.⁷⁾

3-4. 오존첨가의 영향

오존과 증착온도와의 상관관계를 규명하기 위해 TMT유량 8 sccm, 산소유량(오존 1.7 mol%포함) 150 sccm에서 기판온도를 변화시켜 가며 산화주석막을 제조하였다. 오존 첨가시 증착속도가 상당히 빨라져서 증착시간은 10분으로 하였다. 오존은 강한 산화력을 갖고 있고 농도가 진할 경우 무기물의 산화나 유기물의 분해에 이용하기 충분하다. 최근에는 반도체의 표면에 산화막을 입히는 공정이나⁸⁾, 산화물의 제조⁹⁾ 등에 이용되고 있다. 이들 모두는 오존의 강한 산화력을 이용하여 공정온도를 낮추고자 하였다. 본 연구에서도 오존 첨가시 박막은 약 200 °C부터 증착되기 시작하였다. 오존이 포함되지 않은 순수한 산소를 사용했을 경우는 370 °C 이상에서 증착이 되나 오존을 첨가하여 300 °C에서 비저항 ~10⁻³ Ωcm의 산화주석막을 제조할 수 있었다. 산화주석막의 증착반응에서 오존의 역할은 아직 명확히 밝혀지지 않았으나 오존의 분해시 생성된 oxygen radical (nascent oxygen)로 인해 TMT의 분해시 필요한 활성화 에너지를 낮출 가능성이 높다는 보고가 있다.¹⁰⁾ 그림 5는 기판온도에 따른 XRD Pattern을 관찰한 것인데 결정성은 300 °C 이상 부터 관찰할 수 있었다.

오존을 사용한 경우 순수한 산소를 사용한 경우 보다 반치폭 (FWHM ; full width at half maximum) 이 넓어져

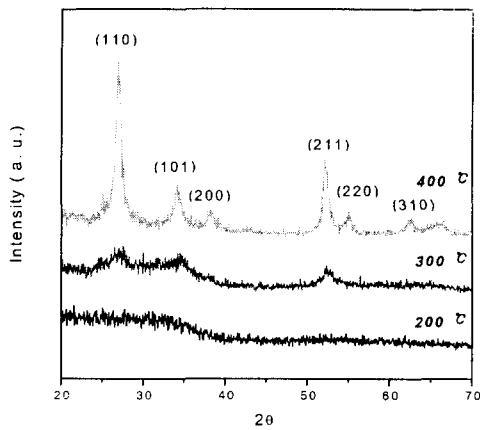


Fig. 5. XRD pattern versus substrate temperature for using ozone contained oxygen.

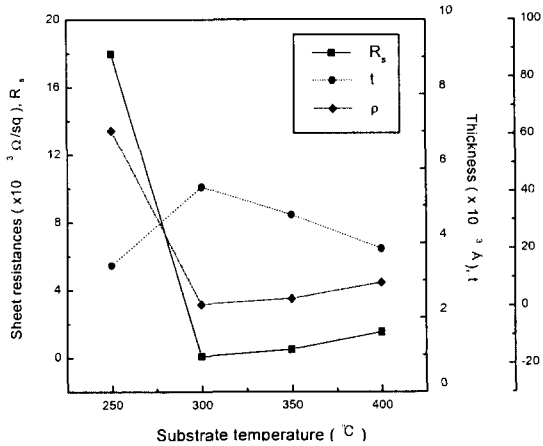


Fig. 6. Variation of thickness, sheet resistance and resistivity as a function of substrate temperature.

결정립 크기가 감소한 것으로 보이는 데 이는 오존으로 인해 핵생성이 촉진되고 짧은 증착시간으로 인해 결정립들이 충분히 성장하지 못한 것으로 보인다. 그림 6은 기판온도 변화에 따른 두께, 면저항, 비저항 변화를 나타낸 것이다. 300 °C까지 면저항은 급속히 감소하다가 서서히 증가하고 비저항 역시 같은 경향을 보이며 두께는 증가하다 감소하는 경향을 보인다. 순수한 산소를 사용하였을 경우와 비교해 보면 순수한 산소를 사용하였을 경우는 380 °C에서 비저항이 약 $\sim 10^{-2} \Omega\text{m}$ 의 산화주석막을 제조할 수 있었고 오존을 포함한 산소의 경우는 300 °C에서 $\sim 10^{-3} \Omega\text{m}$ 의 산화주석막을 제조할 수 있어 보다 저온에서 전기적 특성이 우수한 박막을 제조할 수 있었다. Suzuki⁹⁾는 상온에서 오존의 반감기는 약 1주일 정도이나 200 °C에서는 몇 초로 감소하고 500 °C에서는 μs 로 떨어진다고 하였다. 또한 산화는 atomic diffusion이 지배적이므로 산화를 잘 되게 하기 위해서는 온도를 높여야 되나 온도가 높아질 경우 오존의 효과가 떨어져 최적화된 온도범위를 정해야 한다고 보고하였다. 본 연구에서는 300 °C 이상에서 오존의 효과가 떨어지는 것으로 보인다. 그러나 오존의 효과감소만 있다면 300 °C 이상에서는 두께가 일정할 것이라고 예상되나 오히려 감소하는 것으로 나타나 오존 첨가시 반응메카니즘에 관

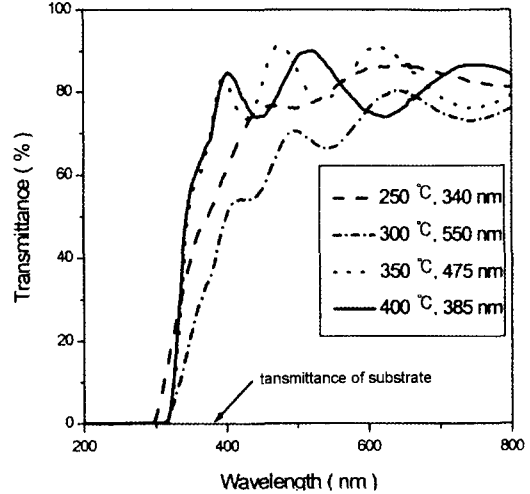


Fig. 7. The UV transmittance spectra as a function of deposition temperature.

Table 2. Comparison of properties for deposited at different substrate temperature.

Substrate Temp. (°C)	Figure of merit (\square/Ω)	Direct band gap (eV)	Indirect band gap (eV)
250	8.94×10^{-6}	4.05	3.72
300	6.92×10^{-4}	3.82	3.47
350	3.01×10^{-4}	3.84	3.55
400	7.01×10^{-5}	3.83	3.58

한 연구가 향후 추가로 진행되어야 할 것이다.

서론에서 전술한 바와 같이 높은 면저항과 투과도를 동시에 달성하는 것은 상당히 어려운 일이므로 두 특성을 동시에 고려해 산화 주석막의 특성을 평가하는 것이 필요하다. 따라서 Haacke¹¹⁾는 Figure of merit, Φ_{TC} 를 도입하여 투명전도막의 특성을 평가하자고 제안하였다. Φ_{TC} 는 아래 식으로 표현되어 진다.

$$\Phi_{TC} = \frac{T^0}{R_{sh}}$$

T : transmittance, R_{sh} : sheet resistance

표 2에 증착온도변화에 따른 Figure of merit을 나타내었으며 UV 파장 200 nm에서 800 nm범위에서의 광투과도를 그림 7에 나타내었다. Φ_{TC} 를 구하기 위해서 UV 파장 550 nm에서의 투과도를 사용하였으며 광투과도는 기판온도 300 °C에서 가장 높은 값을 보였다.

투명전도막은 장파장영역에서 자유전자에 의한 산란으로 반사도가 높아지고 단파장영역에서는 기저 band-gap (fundamental band-gap)의 우세로 인해 흡수도가 높아진다.^{12,13)} 따라서 band gap은 흡수, 반사도에 영향을 미치게 된다. 일반적인 산화주석의 광학적 band gap은 3.6~4.0 eV인데 투과도 측정결과로부터 구한 흡광계수 α 로부터 광학적band gap을 구할 수 있으며 흡광계수 α 는 아래식으로 주어진다.¹⁴⁾

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right)$$

t : thickness, T : transmittance

직접천이의 경우 $(h\nu - E_g)^2$, α^2 은 photon energy의 함수로 주어지고 간접천이의 경우는 $[h\nu - (E_g - E_{ph})]^{1/2}$, $\alpha^{1/2}$ 이 photon energy의 함수로 주어지므로 photon energy대 α^2 , $\alpha^{1/2}$ 의 도서를 통해 각각으로 direct, indirect band gap를 구할 수 있다. 표 2에 이를 통해 구한 direct, indirect band gap을 나타내었다.

4. 결 론

원료물질로 TMT와 산화제로 산소 및 오존을 포함한 산소를 사용하여 산화주석막을 제조하고 박막의 특성을 분석하였다. 산화제로 산소를 사용하였을 경우 기판온도 380 °C에서 비저항 $\times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 의 산화주석막을 제조할 수 있었으며 오존이 포함된 산소를 사용할 경우 기판온도 200 °C에서 부터 산화주석막을 제조할 수 있었다. 또한 오존첨가 시 기판온도 300 °C에서 비저항이 $\times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 인 박막을 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M.A. Aegerter *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **218**, 123 (1997).
2. K. Suzuki and M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* **97**, 119 (1998).
3. J.B. Mooney and S.B. Reading, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **12**, 81 (1982).
4. J. Vetron and Y.W. Chung, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 3014 (1991).
5. E. Shanti, A. Banerjee, V. Dutta and K. L. Chopra *J. Applied Physics* **53**, 1615 (1982).
6. G. Shanon, R. Rup, and A. Mansingh, *Thin Solid Films* **190**, 287 (1990).
7. H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", IOP publishing Ltd (1995).
8. J.M. Madsen, Z. Cui, and C.G. Takoudis, *J. Applied Physics* **87**, 2046 (2000).
9. R.O. Suzuki, T. Ogawa, and K. Ono, *J. Am. Ceram. soc.* **82**, 2033 (1999).
10. S.-W. Lee, C. Yoon, J.-I. Park, and K.-J. Park, *J. Kor. Vac. Soc.* **8**, 201 (1999).
11. G. Haacke, *J. Appl. Phys.* **47** (6), 4086 (1976)
12. F. Simonis, M.V. Leij, and C.J. Hoogendoorn, *Solar Energy Mater.* **1**, 221 (1979).
13. F. Abeles, "Optical properties of solids", Amsterdam : North-Holland (1972).
14. F. Javier Yusta *et al.*, *J. Mater. Chem.* **7**, 1421 (1997).