

반응가스조성이 PET기판위에 ECR 화학증착법에 의해 제조된 SnO₂ 박막특성에 미치는 영향

김연석 · 이중기[†]

한국과학기술연구원 나노환경연구센터

(2005년 6월 27일 접수 : 2005년 8월 4일 채택)

Reaction Gas Composition Dependence on the Properties of SnO₂ Films on PET Substrate by ECR-MOCVD

Yun Seok Kim and Joong Kee Lee[†]

*Eco-Nano Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea*

(Received June 27, 2005 : Accepted August 4, 2005)

초 록

전자싸이클로트론공명(ECR: Electro Cyclotron Resonance) 상온화학증착법에 의해 PET 폴리머기판위에 SnO_x 박막을 제조하고, Sn의 전구체인 TMT(Tetra-methyl Tin)에 대한 산소와 수소의 몰 비 변화가 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 비화학양론적인 결합에 의해 성장된 투명 주석 산화막은 주입되는 산소/TMT, 수소/TMT 몰 비에 의하여 조성비가 결정되고, 결정된 조성비에 의해 전기적 성질이 결정되는 것을 확인할 수 있었다. 산소/TMT의 몰 비 변화에 대하여 PET(polyethylene terephthalate)에 증착된 SnO_x 박막의 최적 조성비는 1:2.4이다. 조성비는 반응에 참가하는 산소의 양이 증가할수록 점차적으로 증가하고, 과량의 몰 비로 산소가 주입될 경우 박막내의 Sn과 결합하지 않고 잉여 산소전하밀도를 증가시켜 bulk한 박막을 형성해 전기 비저항을 증가시키는 주요 원인이 된다. 수소/TMT의 몰 비는 산소 몰 비와 같이 증착되는 SnO_x의 몰 비에 영향을 주어 조성비를 변화시킴으로서 전기비저항을 결정하는데 크게 기여한다. 반응기내에 공급되는 수소량이 적으면 TMT의 불완전한 분해를 초래하여 반응에 필요한 Sn⁺ 이온농도가 낮아지게 되고, 상대적으로 잉여 산소함량이 증가하면서 높은 저항을 나타낸다. 임계값 이상으로 많은 양의 수소를 공급하면 플라즈마 내에 존재하는 O⁻ 이온을 환원시켜 주석 산화막의 형성에 필요한 O⁻ 이온의 감소로 전기저항이 오히려 증가하게 된다. 따라서 박막의 Sn:O의 조성비는 주입되는 산소량이 증가할수록 더욱 큰 값을 갖게 되고, 주입되는 수소량이 증가할수록 작은 값을 갖게 된다. 본 연구범위에서 TMP에 대한 산소의 몰 비는 80배, 수소의 몰 비는 40배 일 때 가장 투명도와 전기전도도를 지니는 박막 특성을 나타내었다.

Abstract : SnO_x films on the flexible substrate of PET film were prepared at ambient temperature under a (CH₃)₄Sn(TMT: tetra-methyl tin)-H₂-O₂ atmosphere in order to obtain transparent conductive polymer by using ECR-MOCVD(Electro Cyclotron Resonance Metal Organic Chemical Vapor Deposition) system. The prepared SnO_x thin films show generally over 90% of optical transmittance at wavelength range of 380-780 nm and about $1 \times 10^{-2-3}$ ohm·cm of electrical resistivity. In the present study, effects of O₂/TMT and H₂/TMT mole ratio on the properties of SnO_x films are investigated and the other process parameters such as microwave power, magnetic current power, substrate distance and working pressure are fixed. Based on our experimental results, the SnO_x film composition ratio of Sn and O directly influences on the electrical and optical properties of the films prepared. The SnO_x film with low electric resistivity and high transmittance could be obtained by controlling the process parameters such as O₂/TMT and H₂/TMT mole ratio, which play an important role to change the composition ratio between Sn and O. An increase of O₂/TMT mole ratio brought on the increases O content in the SnO_x film. On the other hand, an increase of H₂/TMT mole ratio lead to decreases the oxygen content in the film. The optimized composition ratio of oxygen : tin is determined as 2.4:1 at O₂/TMT of 80 and H₂/TMT of 40 mole ratio, respectively.

Keywords : SnO_x, PET, ECR-MOCVD, Composition ratio, Transmittance, Resistivity.

[†]E-mail: leejk@kist.re.kr

1. 서 론

최근 21세기는 정보화시대를 맞아 상호통신능력과 개인화가 가속화됨에 따라 제품의 편리함을 추구하게 되면서 제품에 대한 다양한 디자인, 모바일화, 컴팩트 화를 요구하고 있다. 또한, 광전자공학 분야가 발전하면서 정보핵심소재인 여러 가지 평판 디스플레이 소자가 고품질과 대면적화를 목적으로 활발하게 연구되고 있다. 투명도전막으로 응용되는 재료는 전도성도 높고, 광투과율도 높아야 하는 두 가지 조건을 만족해야 하며 더불어 높은 화학적 안정성이 요구된다.^{1,2)}

전도성이 좋은 투명도전막을 제작하기 위해서 반도체 산화물을 이용한 ITO 박막이 활발하게 연구되었으나, 최근에는 TO (Tin oxide), ZnO (Zinc oxide) 등의 단일성분으로 제작된 투명도전막의 연구가 활발하게 진행되고 있다.³⁻¹²⁾ 현재 많은 곳에 사용되고 있는 ITO 박막은 광학적 투과도를 고려한 전기전도도가 가장 우수하고 균일한 편이어서 고품질의 박막을 만들 수 있다. 또한 제현성이 좋고 낮은 온도에서도 증착시킬 수 있기 때문에 거의 모든 물질에 박막을 입힐 수 있다는 장점을 갖고 있으나 음이온 충격에 의한 박막 손상으로 저항이 증가된다는 단점이 있고 인듐의 사용으로 인해 높은 제조단가가 지적되고 있으며 산이나 염기에 의해 쉽게 부식이 되고 기계적 강도도 약한 단점이 있다.¹³⁾ 이러한 ITO에 비하여 제조원가가 저렴하고 증착조건을 조절할 때 ITO 막에 근접하는 우수한 광학적, 전기적 특성을 나타내는 ZnO 박막의 경우도 산, 염기에 취약하고 기계적 성질도 우수하지 못하다.^{11,12)} 이에 비해 SnO₂(TO)는 ITO와 비교하여 전기전도성은 다소 떨어지나 기계적 특성이 우수하며, 열적, 화학적으로 안정한 장점을 가지고 있다. 화학증착 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 공정을 통해 박막을 제작하면 좋은 계면 특성과 조성 조절이 용이하고, 비화학양론적 결합으로도 최적화된 신소재를 제작하는 것이 가능하다는 장점이 있다. 이러한 투명도전막의 대표적인 특성은 가시광선 영역에서의 평균 광학적 투과율이 85% 이상이 되고, 상온에서의 전기비저항이 10⁻¹~10⁻²Ω·cm의 영역에 있으며 내산, 내염기성, 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 제조원가도 저렴하여 대량생산을 위해 적합하다.^{14,15)} 그러나, SnO₂ 박막을 투명도전체로 사용하기 위해서는 전기전도도를 향상시킬 필요가 있다.

일반적으로 낮은 저항과 높은 투과율을 가지기 위해서는 300°C 이상의 기판온도가 필요하기 때문에 내충격성, 경량화, 박형화, 저가생산의 장점을 가진 필름 기판 등은 내열성이 약하여 막 제작이 곤란하다는 문제점이 있었으나, 본 실험은 별도의 열을 가하지 않고 상온에서 수행되기 때문에 플라스틱 고분자 필름인 PET를 기판으로 사용하여 실험을 수행하였다.

본 연구에서는 이러한 장점을 활용하여 상온에서 기질과의 접착력이 강하고, 막이 균일하며, 높은 생산성을 가지고 있는 ECR-MOCVD (Electron Cyclotron Resonance-Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 방법으로 유기금속화합물 전구체인 TMT (tetramethyltin)를 PET 기판위에 직접 산화시켜 SnO₂ 투명도전막을 제조하고, 산소와 수소의 유량 변화가 투명 도전막에 미치는 전기적 및 광학적 영향을 조사하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험 장치

고분자위에 가시광선영역에서 빛투과도와 전도성을 갖는 금

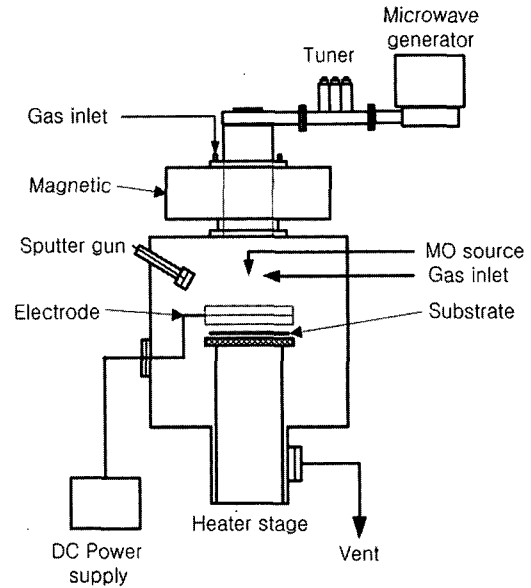


Fig. 1. Schematic diagram of the ECR-CVD system.

속산화물 박막을 상온에서 화학 증착시키기 위하여 ECR-MOCVD 장치를 사용하였다. 본 연구에 사용된 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기 상부에 위치한 전자석을 통해 생성되는 875 가우스(Gauss)의 자기장내에서 반응기 내의 전자들은 로렌츠 힘에 의해 어떠한 일정한 회전 진동수로 사이클로트론(cyclotron) 운동을 하게 된다. 이때, 주파수 2.45 GHz의 마이크로파가 직각 도파관을 통하여 반응기내로 입사되면 전자의 회전 진동수와 마이크로파의 주파수가 일치할 경우, 전자사이클로트론공명(ECR) 조건이 형성된다. 전자사이클로트론공명 영역은 전자석의 세기로 조절할 수 있다. 이렇게 전자사이클로트론공명 영역을 통과하는 전자들은 공명조건을 만족시키고 마이크로파로부터 높은 에너지를 얻어서 전기장, 자기장을 따라 기판이 위치한 증착 영역으로 도입된다. 플라즈마 발생기로서 RR 160 PQE (Roth & Rau Co., Germany)를 사용하였는데 마이크로파의 최대출력은 2 킬로와트(kW), 전자석의 최대전류는 185 암페어(Ampere)이다. 기저압력을 10⁻⁴~10⁻⁵Torr 로 유지하기 위해 질소 400 L/sec 용량을 갖는 터보펌프 (ATP400 HPC, Alcatel)와 보조 펌프로 1000 L/min의 용량을 갖는 진공펌프 (TRP-60 pump, Woosung vacuum)가 순차적으로 연결되어 있다. 전자사이클로트론공명 플라즈마 장치에 근접해 있는 3개의 stub 튜너는 반사 마이크로파의 세기를 최소화 하는데 사용하였다. 자기장과 반사 마이크로파의 세기는 재현성을 위해 최적화 되어야 하는데, 이 최적화 방법에는 튜너 최적화와 전자석 최적화 두 가지 방법이 있으며 본 실험에서는 반사 마이크로파의 세기가 최소가 되도록 전자석의 전류를 일정하게 하고 3개의 튜너를 조절하여 모든 플라즈마 조건에서 반사 마이크로파의 세기가 마이크로파 출력의 10% 이내로 유지되도록 조절하였다. 각각의 반응가스는 질량유량계 (URS100·5, UNIT instrument)로 주입하고 SnO₂ 전구체를 공급하기 위하여 TMT(tetramethyltin, (CH₃)₄Sn)를 저온순환수조 (RW-0525G, JEIO TECH)에 넣고 운반기체인 아르곤을 동반기체로 하여 반응기내로 공급시켰다.

Table 1. Experimental conditions for deposition of SnO₂ films on PET substrate prepared by ECR-MOCVD

ECR-CVD processing conditions	
Substrate	PET
Base pressure	1×10^{-4} Torr
Work pressure	20 mTorr
Bubbler pressure	200 Torr
Deposition temperature	Room temperature
Bubbler temperature	-14 °C
TMT gas flow rate	0.25 sccm
Ar gas flow rate	3 sccm
O ₂ gas flow rate	10~30 sccm
H ₂ gas flow rate	0~30 sccm
Microwave power	1600 W
Magnetic current	160 A
Deposition time	5 min

2.2. 실험 방법

고분자 수지 위에 산화주석 박막을 형성하기 위하여 고분자 기판으로는 열적으로 120°C 까지 비교적 안정적이고 연성도 강한 PET(두께 0.1 mm)를 사용하였다. 본 연구에서는 마이크로파 세기, 전자석 세기, 공정 압력, 분사링에서 기판까지의 거리와 증착시간을 고정하고, 산소량과 수소량의 조절을 통해 증착된 박막의 특성을 살펴보고, 실험 조건을 Table 1에 나타내었다. 반응기의 기저압력 상태에서 공정변수별 가스를 주입하고 마이크로전압 와 전자석을 인가하여 전자싸이크로트론 공명영역이 형성되면 반사파 세기를 10% 미만으로 조절한 후 5분간 실험을 수행하였다.

2.3. 분석 방법

제작된 박막의 표면 morphology와 막 두께를 확인하기 위하여 AFM (Atomic Force Microscope), FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 표면 조도와 10만 배의 배율에서 grain 크기 및 두께를 측정하였다. 박막의 전기적 특성을 확인하기 위하여 4PPM(four-point probe method CMT-SR2000N, Mission Peak Optics Inc.)을 사용하였고, 비저항은 위의 식에서 구해진 표면저항과 막두께를 이용하여 측정하였다. 제작된 투명도전막에 대한 투과도와 반사도 측정은 UV-visible spectroscopy system으로 측정하였으며 측정 파장의 범위는 380~780 nm의 가시광선 영역으로 하였다. 기본 파장은 PET film로 사용한 뒤 측정하고자 하는 SnO₂ 박막을 측정하였다. 또한, 조성비, depth profile, 결합에너지 측정을 위하여 각각 RBS (Rutherford backscattering spectrum), AES (Auger electron spectroscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. O₂/TMT 몰 비의 영향

Fig. 2는 O₂/TMT 몰비의 변화가 증착된 산화주석 투명도전막의 전기비저항과 투과도에 미치는 영향을 나타내었다. 공정최적화를 통하여 증착조건은 PET 플러머기판위에 H₂/TMT의 몰

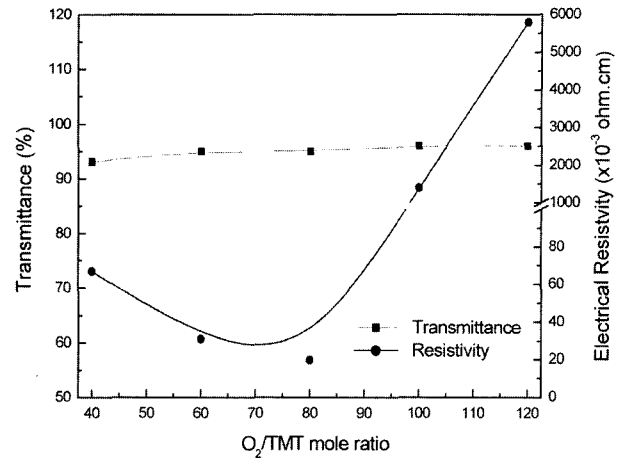


Fig. 2. Transmittance and Resistivity as function of O₂/TMT mole ratio (H₂/TMT mole ratio 40, carrier gas Ar 3 sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600 W, magnet/showering/substrate distance 8/10cm, working pressure 20 mtorr, deposition time 5 min)

비 40배, 운반기체 Ar 3 sccm, 전자석 세기 160 A, 분사링과 기판거리 10 cm, 증착시간 5분으로 수행하였고, O₂/TMT 몰비는 40~120배까지 20배 간격으로 실험하였다. Fig. 2의 좌변은 투명도로서 가시광선영역을 420, 470, 530, 580, 620, 700 nm로 값에서 투명도를 구하여 평균값으로 표시하였고, 우변은 전기비저항을 나타내었다. 그림에서 보듯이 산소의 몰 비가 40~120배로 증가하면 투명도 역시 조금씩 증가하고, 평균 투명도는 가시광선 전체 영역에서 90% 이상의 양호한 결과를 나타냈다. 몰 비가 80배일 때 가장 균일한 투명도를 나타냈고, 몰 비가 100~120배일 경우에는 평균 96%의 투명도를 나타냈다. 산소 몰 비는 증가해도 박막의 두께는 140 nm로 일정하였고, 측정된 표면저항과 두께를 이용한 박막의 전기비저항은 산소의 몰 비가 80배까지 증가하는 동안에 $6.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 감소하였으나 100배 이상에서는 $1.4 \sim 5.8 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 매우 큰 폭으로 증가했다.

Fig. 3은 증착된 박막의 FE-SEM 결과를 나타냈다. 덩어리진 입자(agglomerate)의 형태로 구성된 박막의 grain 크기는 산소 몰 비의 증가에 따라 50~10 nm로 점점 줄어드는 것을 확인할 수 있었고, AFM 분석을 통해 표면의 거칠도(roughness)는 산소의 몰 비가 증가함에 따라 Table 2에 기록한 것과 같이 80배까지는 Rms. 평균거칠도와 산술평균 거칠도가 각각 13.3 Å, 10.4 Å까지 증가하다가 그 이상 주입되면 감소하는 것을 확인할 수 있었다. PET 자체가 가지고 있는 Rms. 평균거칠도가 약 15~17 Å 이기 때문에 SnO_x 증착을 통해 표면조도가 향상되었음을 확인하였다.

PET 필름에 증착된 SnO_x 박막의 화학양론적인 조성비를 확인하기 위해 막을 증착한 후 RBS 측정을 수행하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Sn:O의 혼합비는 반응에 참가하는 산소의 양이 증가할수록 점차적으로 증가하는 것을 확인하였다. 그림에서 산소/TMT의 몰 비에 따라 증착되는 Sn:O의 조성비는 전기비저항에 영향을 미치고, 몰 비가 80배를 넘을 경우에는 Sn과 결합하지 않은 산소 이온들이 잉여 산소전하밀도를 증가시켜 벌크한 박막을 형성해 전기비저항을 증가시키는 주요 원인을 확인하였다. 산소/TMT의 몰 비가 증착속도에 영향을 주

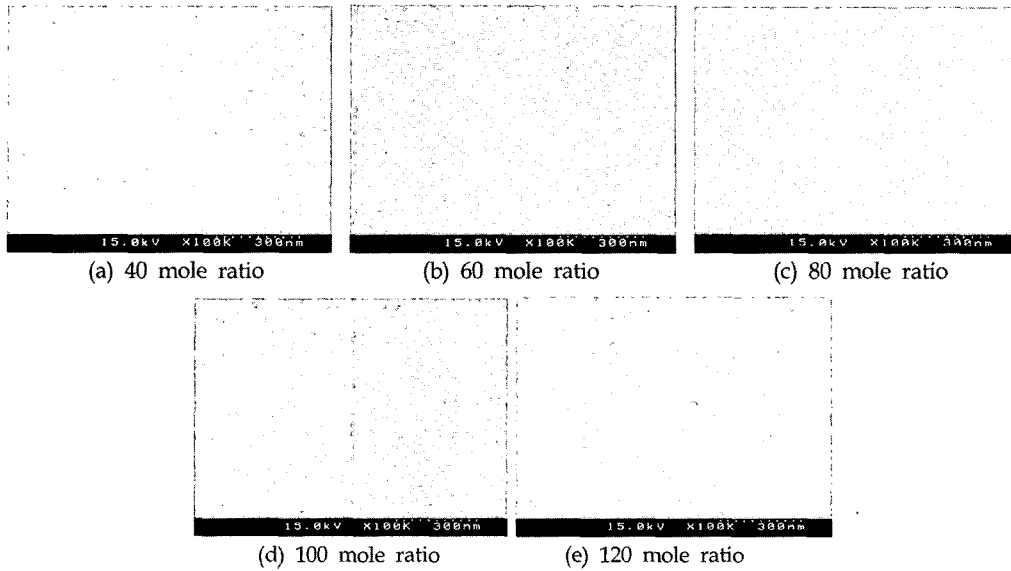


Fig. 3. FE-SEM images as function of O₂/TMT mole ratio. (a) 40 mole ratio (b) 60 mole ratio (c) 80 mole ratio (d) 100 mole ratio (e) 120 mole ratio (H₂/TMT mole ratio 40, carrier gas Ar 3sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600 W, magnet/showering/substrate distance 8/10 cm, working pressure 20 torr, deposition time 5 min)

Table 2. AFM data as function of O₂/TMT mole ratio (H₂/TMT mole ratio 40, carrier gas Ar 3sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600W, magnet/showering/substrate distance 8/10cm, working pressure 20mtorr, deposition time 5min)

TMT/Oxygen mole ratio	Rms. roughness (Å)	Ave. roughness (Å)
40 mole ratio	11	8.41
80 mole ratio	13	10.1
100 mole ratio	13.3	10.4
120 mole ratio	11	8.47
140 mole ratio	9.4	7.24

지 않는 이유는 공급되는 산소가 Sn과의 양론적 결합에 필요한 양 외에는 결합하지 않기 때문이다.

Fig. 5는 시편의 depth profile을 확인하기 위하여 AES 분석을 수행한 결과를 나타냈다. Sn과 O의 atomic% 값은 2.4±2 정도의 범위로서 Fig. 4의 RBS의 값의 범위에 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 박막 profile에서 발생된 ripple은 Sn:O의 박막 결합에 있어서 산소와 Sn 원자가 박막이 형성되는 과정에서 물질전달 효과에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 6은 동일한 실험 조건에서 제작된 산화주석 투명전도막의 binding energy(BE)를 확인하기 위해서 XPS 분석을 수행한 결과이다. 조성비는 RBS, AES 결과와 일치하였고, Sn3d_{5/2}와 Sn3d_{3/2}의 BE는 각각 487.1 eV과 495.5 eV를 나타냈으며, O 1s의 BE는 531.0 eV를 나타냈다. 이를 통해 산소/TMT 물비는 BE 값에 영향을 주지 않음을 확인하였다.

3.2. H₂/TMT 몰 비의 영향

Fig. 7은 H₂/TMT 몰 비의 변화에 대한 산화주석 투명전도막의 전기비저항과 투과율 특성의 영향을 나타냈다. 증착조건은 산소유량비와 동일하게 PET를 기판을 사용하였고, O₂/TMT 몰비 80배, 운반기체 Ar 3 sccm, 전자석 세기 160 A, 분사링과 기판거리 10 cm, 증착시간 5분으로 하였고, H₂/TMT 몰 비는

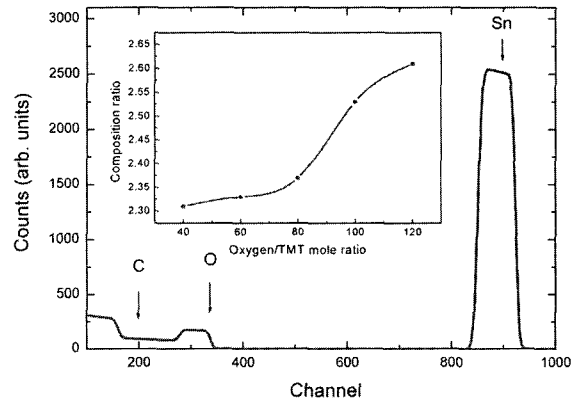


Fig. 4. RBS profile as function of O₂/TMT mole ratio (H₂/TMT mole ratio 40, carrier gas Ar 3sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600W, magnet/showering/substrate distance 8/10cm, working pressure 20mtorr, deposition time 5min)

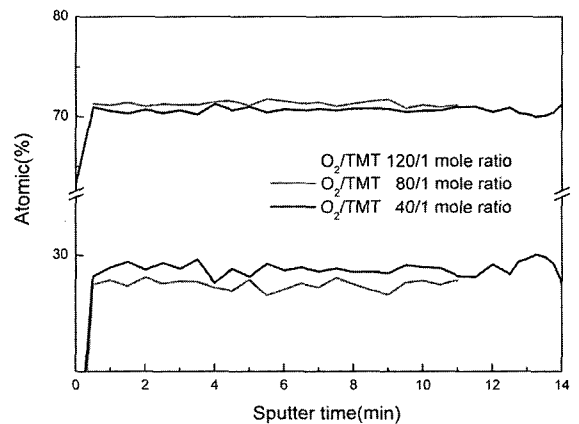


Fig. 5. AES depth profile as function of O₂/TMT mole ratio (H₂/TMT mole ratio 40, carrier gas Ar 3sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600W, magnet/showering/substrate distance 8/10cm, working pressure 20mtorr, deposition time 5min)

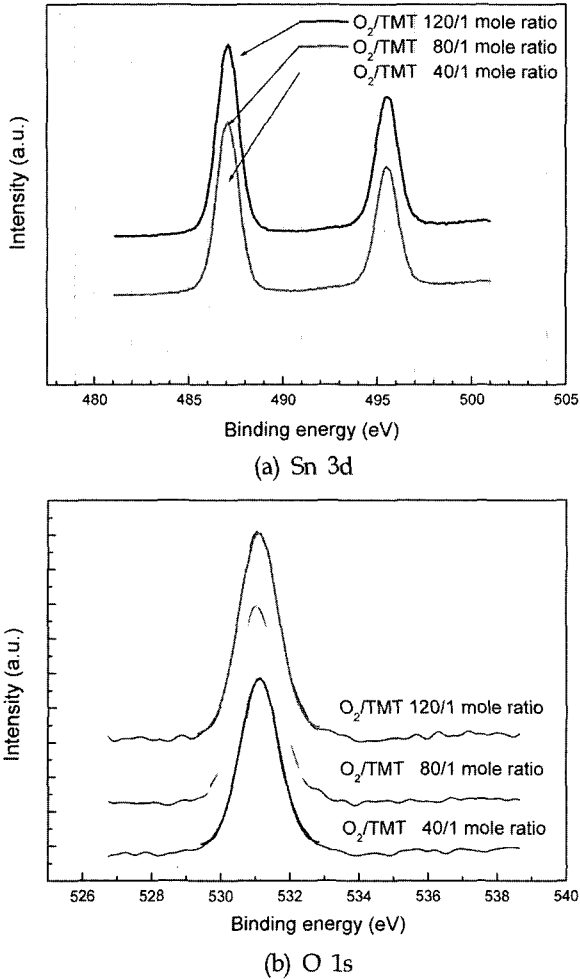


Fig. 6. XPS profile as function of O₂/TMT mole ratio. (a) Sn 3d (b) O 1s (H₂/TMT mole ratio 40, carrier gas Ar 3sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600W, magnet/showering/substrate distance 8/10cm, working pressure 20mtorr, deposition time 5min)

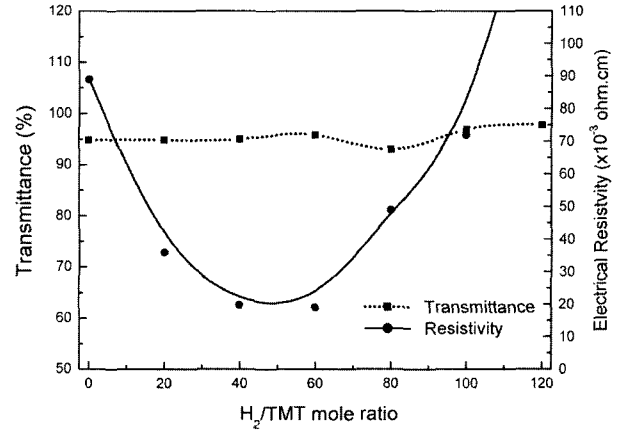


Fig. 7. Transmittance and resistivity as function of H₂/TMT mole ratio. (O₂/TMT mole ratio 80, carrier gas Ar 3sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600W, magnet/showering/substrate distance 8/10cm, working pressure 20mtorr, deposition time 5min)

0~120 배까지 20배 간격으로 증가하며 실험하였다. Fig. 7의 좌 변은 평균 투명도를 나타내며 우변은 전기비저항을 나타낸다. 그림에서 보듯이 수소/TMT의 몰 비가 0~120 배로 증가하면 평균 투명도는 산소 효과와 유사하게 90% 이상을 나타냈다. 수소 유량이 증가할수록 투명도 역시 서서히 증가하며, 수소의 몰 비가 120배일 때 평균 98% 까지 증가하였다. 그러나, 수소/TMT의 몰 비가 0~60 배로 증가함에 따라 전기비저항은 $8.9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $1.9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하였으며, 60~120 배까지 증가되면 $86 \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 매우 큰 폭으로 증가하였다.

Fig. 8은 증착된 박막의 FE-SEM 결과를 나타냈다. 박막의 grain 크기는 수소 몰 비의 영향에 대하여 30~50 nm로 전반적인 변화는 적지만, 과량의 수소가 공급되었을 때에는 Fig. 8(g)에서처럼 grain이 선명하게 나타남을 확인할 수 있었다. AFM 분석을 통해 표면 거칠도는 수소의 몰 비가 증가함에 따라 Table 3에 기록한 것과 같이 Rms. 평균거칠도와 산술평균

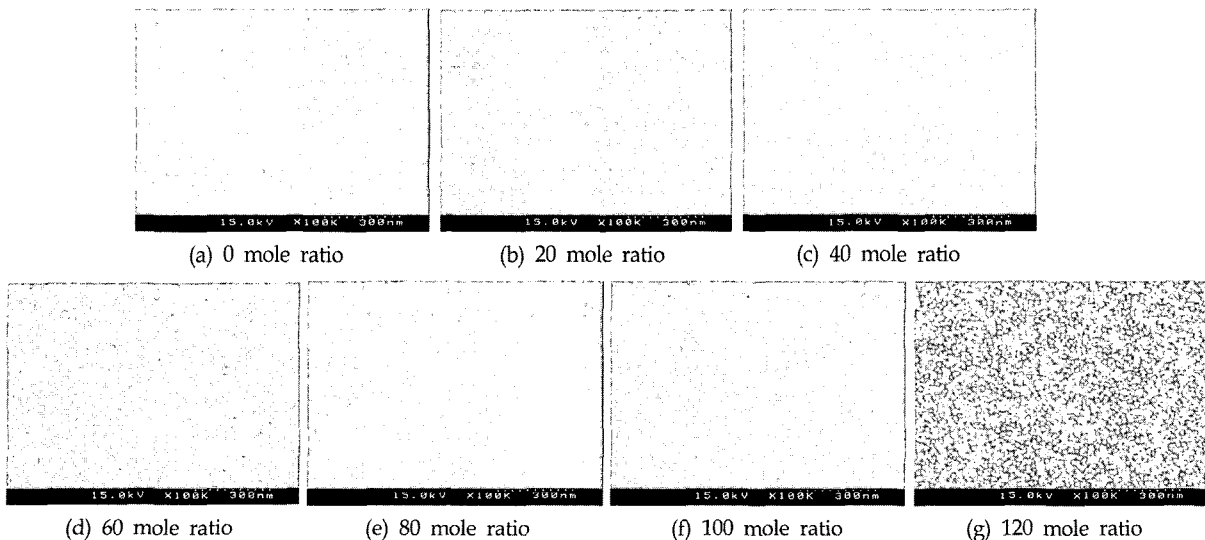


Fig. 8. FE-SEM images as function of O₂/TMT mole ratio. (a) 0 mole ratio (b) 20 mole ratio (c) 40 mole ratio (d) 60 mole ratio (e) 80 mole ratio (f) 100 mole ratio (g) 120 mole ratio (O₂/TMT mole ratio 80, carrier gas Ar 3sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600W, magnet/showering/substrate distance 8/10cm, working pressure 20mtorr, deposition time 5min)

Table 3. AFM data as function of H₂/TMT mole ratio (O₂/TMT mole ratio 80, carrier gas Ar 3sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600W, magnet/showering/substrate distance 8/10cm, working pressure 20mtorr, deposition time 5min)

TMT/Hydrogen mole ratio	Rms. roughness (Å)	Ave. roughness (Å)
0 mole ratio	12.5	9.65
20 mole ratio	13.0	9.74
40 mole ratio	13.3	10.4
80 mole ratio	13.1	10.3
100 mole ratio	13.6	10.5
120 mole ratio	14.4	10.7
140 mole ratio	15.9	12.5

거침도가 각각 16 Å, 12.5 Å 까지 지속적으로 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 수소 몰 비의 조절을 통해 SnO_x 증착 시 거침도 특성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

PET필름에 증착된 SnO_x 박막의 화학양론적인 조성비를 확인 하기 위해 막을 증착한 후 RBS 측정을 수행하였다. Fig. 9에 나타나 있듯이 Sn:O의 조성비는 1:2.4~2.2로 측정되었다. 이것으로 수소/TMT의 몰 비는 증착되는 SnO_x의 조성비를 변화시킴으로서 전기비저항을 결정하는데 크게 기여함을 알 수 있었다. 공정 조건상에서 수소가 과량으로 첨가되면 막내에 함유되어 있는 산소와 반응하여 박막의 산소 함량 저하와 전기비저항을 상승 시키는 주요 원인이 된다. 시편의 depth profile을 확인 하기 위하여 AES 분석을 수행하였을 때 산소 몰 비의 경우와 같이 스퍼터 타임에 상관없이 박막내부의 농도분포는 균일하였으며, 대기중 산화에 의해 표면산소농도는 약간 높게 나타났다. 제작된 산화주석 투명도전막의 결합에너지(Binding Energy)를 확인하기 위해서 XPS 분석을 수행한 결과 조성비는 RBS, AES 결과와 일치하였고, Sn3d_{5/2}와 Sn3d_{3/2}의 결합에너지는 각각 487 eV이고 495.45 eV로 산소 몰 비 영향과 유사하게 나타내었으며, O 1s의 결합에너지역시 531 eV 정도를 나타냈다. 이것으로서 수소/TMT 몰 비에 의한 결합에너지의 변화는 없다는 것을 확인하였다. 또한 Sn3d_{5/2}와 Sn3d_{3/2}의 결합에너지차이도 8.45로서 NIST의 표준값 8.5와 비슷하였다. 이로부터 Sn의 산화상태도 +4가로만 존재하고 다른 산화상태는 존재하지 않음

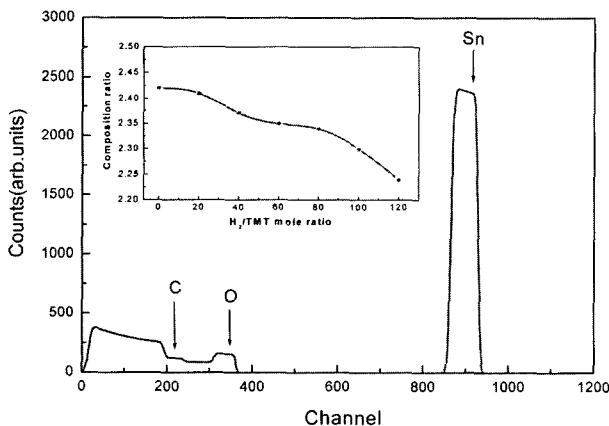


Fig. 9. RBS profile as function of H₂/TMT mole ratio. (O₂/TMT mole ratio 80, carrier gas Ar 3sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1600W, magnet/showering/substrate distance 8/10cm, working pressure 20mtorr, deposition time 5min)

것을 알 수 있다.

위에 나타난 결과처럼 반응기내에 공급되는 수소량이 적으면 TMT의 불완전한 분해를 초래하여 반응에 필요한 Sn⁺ 이온농도가 낮아지게 되고, 상대적으로 잉여 산소함량이 증가하면서 높은 저항을 나타냈다. 그러므로 적절한 양의 수소 공급으로 TMT의 분해를 증가를 유도해 CH_x⁺ 이온을 환원시켜 안정한 분자로 배출시키고, 동시에 Sn⁺ 이온농도를 증가시켜야 한다. 그러나 임계값 이상으로 많은 양의 수소를 공급하면 플라즈마 내에 존재하는 O⁻ 이온을 환원시켜 주석 산화막의 형성에 필요한 O⁻ 이온의 감소로 전기저항이 오히려 증가하게 된다.

4. 결 론

전자사이크로트론공명 상온화학증착법으로 고분자기판위에 성장된 SnO_x 박막의 공정변수 조절로 표면특성의 제어가 비교적 용이하였다. 본 연구에서는 TMT에 대한 산소와 수소의 몰 비 변화가 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 산소의 몰 비는 80배, 수소의 몰 비는 40배일 때 가장 좋은 박막 특성을 나타냈다. 비화학양론적인 결합에 의해 성장된 투명 주석 산화막은 주입되는 산소/TMT, 수소/TMT 몰 비에 의하여 조성비가 결정되고, 결정된 조성비에 의해 전기적 성질이 결정된다.

산소/TMT의 몰 비 변화에 대하여 PET에 증착된 SnO_x 박막의 최적 조성비는 1:2.4이다. 조성비는 반응에 참가하는 산소의 양이 증가할수록 점차적으로 증가하고, 과량의 몰 비로 산소가 주입될 경우 박막내의 Sn과 결합하지 않고 잉여 산소전하밀도를 증가시켜 벌크한 박막을 형성해 전기 비저항을 증가시키는 주요 원인이 된다. 광학적 성질인 투명도는 평균 90% 이상을 유지하고, 산소 몰 비가 증가할수록 평균 투명도 역시 상승한다.

수소/TMT의 몰 비는 산소 몰 비와 같이 증착되는 SnO_x의 몰 비에 영향을 주어 조성비를 변화시킴으로서 전기비저항을 결정하는데 크게 기여한다. 반응기내에 공급되는 수소량이 적으면 TMT의 불완전한 분해를 초래하여 반응에 필요한 Sn⁺ 이온농도가 낮아지게 되고, 상대적으로 잉여 산소함량이 증가하면서 높은 저항을 나타낸다. 임계값 이상으로 많은 양의 수소를 공급하면 플라즈마 내에 존재하는 O⁻ 이온을 환원시켜 주석 산화막의 형성에 필요한 O⁻ 이온의 감소로 전기저항이 오히려 증가하게 된다. 투명도는 산소와 마찬가지로 몰 비가 증가할수록 증가하며 평균 투명도는 90% 이상을 유지한다.

앞서 살펴본 바와 같이 박막의 조성비는 주입되는 산소량이 증가할수록 더욱 큰 값을 갖게 되고, 주입되는 수소량이 증가할수록 작은 값을 갖게 된다. 그러므로 적절한 유량 조절을 통해 박막의 광학적 및 전기적 특성을 향상시키는 중요한 역할을 한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국책연구개발사업인 '신화학공정기술개발사업단'의 지원(과제번호 MI-0322-00-0001-04-L14-00-001-001)으로 수행 되었습니다

참고문헌

1. J. L. Vossen, in "Physics of Thin Films"(Georg Hass, ed.) Academic Press., New York, 9, 1-71(1981).
2. F. L. Deschamps, "Recent Development Results in Color-Plasma

- Display", *SID*, 315-318 (1994).
3. B. Radha Krishna, T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna, "Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of dc reactive magnetron sputtered indium oxide films", *Optical materials*, **15**, 217 (2000).
 4. Mihaela Girtan, G. I. Rusu, and G. G. Rusu, "The influence of preparation conditions on the electrical and optical properties of oxidized indium thin films", *Materials Science and Engineering*, **B76**, 156 (2000).
 5. J. J. robbins, R. T Alexander, W. Xiao, T. L. Vincent, and C. A. Wolden, "An investigation of tin oxide plasma-enhanced chemical vapor deposition using optical emission spectroscopy", *Thin solid Films*, **406**, 145 (2002).
 6. R. Dolbec, M. A. El Khakani, A. M. Serventi, and R. G Saint jacques, "Influence of the nanostructural characteristics on the gas sensing properties of pulsed laser deposited tin oxide thin films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **93**, Issues 1-3, 566 (2003).
 7. 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**, 6243 (1980).
 8. E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra, "Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F)", *J. Appl. Phys.*, **53**, 1615 (1982).
 9. Wen-Fa Wu, Bi-Shiou Chiou, and Shu-Ta Hsieh, "Effect of sputtering power on the structural and optical properties of RF magnetron sputtered ITO films", *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 1242 (1994).
 10. M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, and J. Szuber, "XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation", *Thin solid films*, **490**, 36 (2005).
 11. B. M. Ataev, V. V. Mamedov, A. K. Omaev, and B. A. Magomedov, "Epitaxial ZnO films grown by RF-assisted low-temperature CVD method", *Materials Science in Semiconductor Processing*, **6**, 535 (2003).
 12. Walter Water and Sheng-Yuan Chu, "Physical and structural properties of ZnO sputtered films", *Materials Letters*, **55**, 67 (2002).
 13. 신재혁 · 신성호 · 박정일, "투명전도성 ITO 박막의 현황과 과제", *전자전기재료*, **12**(7), (1999).
 14. F. J. Yusta, M. L. Hitchman, and H. Shamlan, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electrochemical applications", *J. mater. chem.*, **7**, 1421 (1997).
 15. T. P. chow, M. Chezzo, and B. J. Baliga, "Antimony-doped tin oxide films deposited by the oxidation of tetramethyltin and trimethyl-antimony", *Electrochem. Soc.*, **129**, 1041 (1982).