

PECVD법에 의해 제조된 SnO₂ 박막의 공정변수에 따른 미세구조 및 특성

Microstructure and Characterization Depending on Process Parameter of SnO₂ Thin Films Fabricated by PECVD Method

이정훈¹, 장건익^{1,a}, 손상희²
(Jeong-Hoon Lee¹, Gun-Eik Jang^{1,a}, and Sang-Hee Son²)

Abstract

Tin oxide(SnO₂) thin films were prepared on glass substrate by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method. SnO₂ thin films were prepared using gas mixture of dibutyltin diacetate as a precursor and oxygen as an oxidant at 275, 325, 375, 425 °C, respectively as a function of deposition temperature. The XRD peaks corresponded to those of polycrystalline SnO₂, which is in the tetragonal system with a rutile-type structure. As the deposition temperature increased, the texture plane of SnO₂ changed from (200) plane to denser (211) and (110) planes. Lower deposition temperature and shorter deposition time led to decreasing surface roughness and electrical resistivity of the formed thin films at 325~425 °C. The properties of SnO₂ films were critically affected by deposition temperature and time.

Key Words : Tin oxide, PECVD, Dibutyltin diacetate, Texture plane, Surface roughness

1. 서 론

산화주석(SnO₂)은 3.5 eV 이상의 넓은 optical band gap을 갖는 n-type 반도체로서 가시광선 영역에서는 높은 광투과도를, 적외선 영역에서는 높은 반사율의 광학적 특성을 가지며, 낮은 비저항의 전기적 특성과 높은 내마모성과 화학적 안정성을 가진 물질이다[1,2]. SnO₂의 전기적 성질은 화학 양론성(stoichiometry), 첨가제의 종류와 양, 그리고 미세구조에 의해 변한다. Sn:O의 비가 1:2인 화학양론적 화합물인 경우 SnO₂는 비저항이 크고 화학적으로 안정하다. 또한, 산소분압이나 첨가제를 사용하여 비화학양론성 상태로 변화시킬 수도

있어, 이에 따라 높은 적외선 반사율을 이용한 photo electrochemical cells, liquid crystal display, electroluminescent display 등에서의 전극 그리고 gas나 ethanol sensor 등으로 널리 사용되어지고 있다[3,4]. 이 중 가스센서로 사용되는 SnO₂ 박막의 감지 특성과 박막의 신뢰성을 향상시키기 위해서는 작은 입자크기를 가져서 박막의 기계적 특성이 우수하면서도 충전도가 낮아 표면/체적 비가 커야만 한다[5,6]. SnO₂ 박막은 화학기상 증착법, spray pyrolysis, sputtering, dc glow discharge 등의 여러 가지 방법으로 제조되고 있으며[7,8], 이러한 방법들 중에서 화학기상 증착법은 원료 물질·온도·압력 등의 공정변수를 조절하여 박막의 조성, 두께, 결함 및 비저항 등의 특성을 다양하게 변화시킬 수 있다는 장점으로 인해 많이 사용되고 있다.

기존에는 CVD 방법에 의한 SnO₂ 박막의 제조 시, 원료물질로서 stannic chloride(SnCl₄)를 많이 이용하여 왔으나 할로젠 화합물을 주석원료로 사

1. 충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 흥덕구 개신동 12)
2. 청주대학교 전자정보공학부
a. Corresponding Author : gejang@chungbuk.ac.kr
접수일자 : 2006. 5. 10
1차 심사 : 2006. 5. 29
심사완료 : 2006. 6. 12

용할 경우엔 열분해 시 500~800 °C의 높은 온도가 요구되며 이렇게 제조된 SnO₂ film은 광학적 성질이 좋지 못할 뿐만 아니라 SnO₂ 격자가 염소에 의해 오염된다는 단점을 감안하여 Kane 등은 할로젠 화합물보다 휘발성이 큰 주석의 유기금속 화합물(organometallic tin compound)을 원료물질로 하여 350~500 °C의 저온에서 증착시키는 일종의 MOCVD 방법을 응용하였다[7].

본 연구에서는 주석의 유기금속 화합물 중 DBTDA (dibutyltin diacetate)를 사용하여 플라즈마 화학 기상 증착법(PECVD)에 의해 SnO₂ 박막을 제조하였으며, 증착온도 및 시간을 변화시켜 SnO₂ 박막의 구조적 특성 및 전기적·광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

SnO₂ 박막을 제조하기 위하여 본 연구에서 사용한 PECVD 장치는 반응기체 공급계, 반응로, 펌프, RF 전원공급 장치로 구성되어 있으며, 반응기체 공급계는 유량을 조절하는 MFC(mass flow controller)와 DBTDA bubbler로 구성되어 있다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 PECVD 장치의 개략도이다.

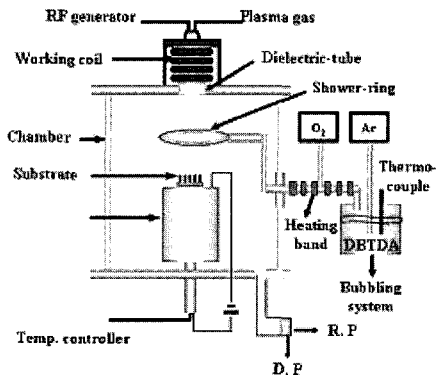


그림 1. 본 실험에 사용한 PECVD의 개략도.
Fig. 1. Schematics of PECVD system.

2.2 SnO₂ 박막의 제조

SnO₂ 박막을 제조하기 위한 주석 원료로는 유기금속 화합물인 dibutyltin diacetate[(C₄H₉)₂-Sn

표 1. 산화주석막의 증착 조건.

Table 1. The deposition condition of SnO₂ films.

Experiment variables	Variable range
Tin source flow rate	50 ~ 150 SCCM
O ₂ flow rate	20 ~ 60 SCCM
Deposition temperature	275, 325, 375, 425 °C
Input r.f power	100 ~ 300 W
Deposition time	20 ~ 60 min

(OOCCH₃)₂] (Aldrich, purity>98 %)를 사용하였다. 반응 촉진을 위한 수증기를 반응하는 기체로는 Ar(99.99 %)을, 산화물 형성을 위한 반응기체로는 O₂(99.99 %) 가스를 사용하였으며 이들의 유속은 MFC(Mass Flow Controller)에서 조절되었다. 주석원료는 98 °C로 유지되는 bubbler. 내에서 기화되어 Ar gas에 실려 반응로로 유입되는데 이 때 가스 응축을 방지하기 위해서 모든 path line을 100 °C 이상으로 가열하였다. 반응로로 유입된 반응기체를 충분하게 혼합하기 위해 shower기를 설치하였으며 K-type 열전대를 이용하여 시편 표면의 온도를 측정하였다. 기판으로는 1 mm 두께의 glass를 사용하였으며 acetone 및 alcohol 순으로 약 20분간 초음파 세척 후 반응로에 장입하였고, Ar 가스로 반응관 및 반응로 내부를 purging 한 다음 초기 압력이 3×10⁻² torr가 될 때까지 pumping 한 후 증착온도인 275~425 °C 까지 가열하였다. 기판온도가 증착 온도에 도달하면 source gas를 반응로 내부로 유입시킨 후 증착반응을 시작하였다. 증착이 끝나면 source gas의 유입을 중단하고 반응로 내부에 남아있는 기체를 제거하기 위해 질소가스로 purging 한 후 로냉시켰다. 기판 온도가 약 60 °C에 도달하면 꺼내어 특성분석을 하였다. 표 1에 주요 실험 조건들을 정리하여 나타내었다.

2.3 SnO₂ 박막의 물성 측정

제조된 SnO₂ 박막의 결정구조 및 우선성장 방향은 X-ray diffractometer(Scintag XDS 2000)로 조사하였으며, 미세 구조와 표면 조도 관찰을 위해서는 각각 FE-SEM(Hitachi S 2500C)과 AFM(Digital Instruments Nonoscope III)을 사용하였다. 또한 제조된 박막의 전기비저항 측정을 위해 4-point probe 방법을 사용하였고, UV-visible photometer(Shimadzu, UV-3100)를 이용하여 파장 300~800 nm 범위에서 박막의 광투과도 측정을 실시하였다.

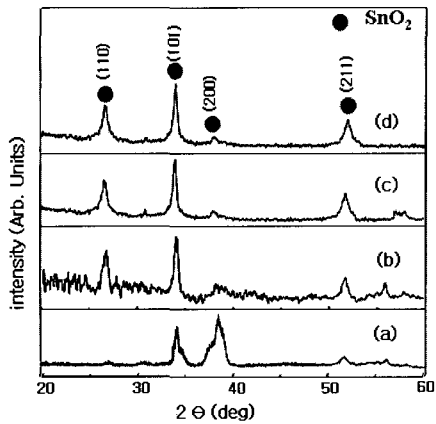


그림 2. 증착온도에 따른 XRD 형태.
 Fig. 2. XRD pattern as a function of deposition temperature.
 (a) 275 °C (b) 325 °C (c) 375 °C (d) 425 °C

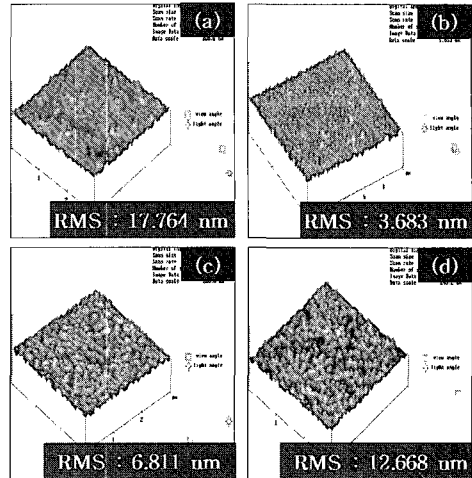


그림 4. 증착온도에 따른 AFM 사진.
 Fig. 4. AFM image as a function of deposition temperature.
 (a) 275 °C (b) 325 °C (c) 375 °C (d) 425 °C

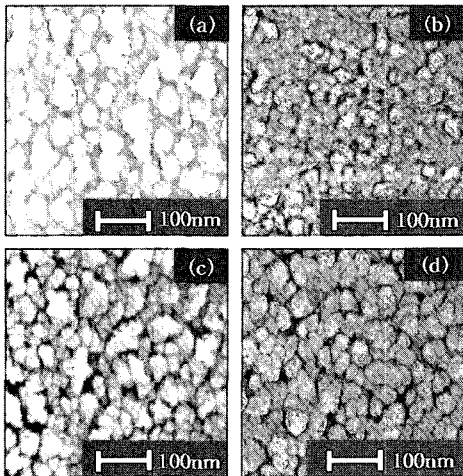


그림 3. 증착온도에 따른 SEM 표면 사진.
 Fig. 3. Surface SEM image as a function of deposition temperature.
 (a) 275 °C (b) 325 °C (c) 375 °C (d) 425 °C

3. 결과 및 고찰

3.1 기판온도의 영향

그림 2는 증착 온도 변화에 따른 SnO₂ 박막의 XRD pattern을 보여주고 있다. 275 °C에서 증착된 SnO₂ 박막의 경우 (200)면의 우선방향성을 보이지

만, 증착 온도가 증가함에 따라 (110)과 (211) peak의 강도가 증가함을 볼 수 있었다. 이는 저온의 증착 온도에서는 증착된 표면 원자들이 높은 운동에너지를 갖지 못해 면밀도가 낮은 (200)면의 우선성장 방향을 갖지만 온도가 증가할수록 더 큰 운동에너지를 가져 막 표면에서 확산을 하여 에너지 상태가 안정된 (100)이나 (211)면으로 우선성장하는 것으로 사료된다.

그림 3과 그림 4는 증착 온도 변화에 따른 SnO₂ 박막의 미세구조 및 표면 거칠기를 각각 SEM과 AFM을 통해 관찰한 사진이다. 그림 3(a)와 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이 (200) 우선방향성을 나타내는 275 °C에서 증착된 박막의 경우 정상적인 입자 성장이 일어나지 못해 입도 분포가 이원화 되어 있고 박막 표면의 밀도가 낮아 표면 거칠기 값이 17.764 nm로 상대적으로 높게 나타났다. 반면에 (110)과 (211)면이 우세하게 나타나는 325 °C~425 °C 영역에서는 표면 밀도가 높고 입도 분포가 균일한 박막이 성장되었다. 또한, 정상 입자 성장이 일어난 325 °C~425 °C의 영역에서는 온도가 증가함에 따라 입자크기가 점차적으로 증가하며, 형성된 박막의 표면 거칠기 역시 증가함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 증착 온도가 증가함에 따라 열 활성화에 의한 핵 성장으로 인해 결정립들이 조대해지고, 또한 엔트로피 기여가 늘어나서 거친 구조를 나타내는 것으로 사료된다.

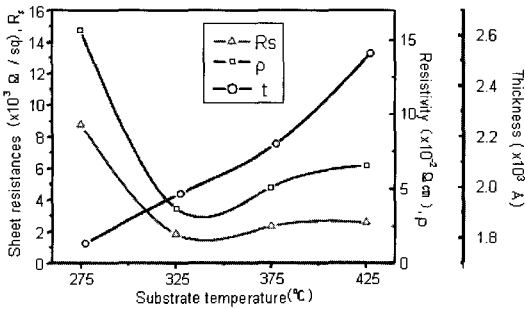


그림 5. 증착온도에 따른 두께, 면저항, 비저항.
Fig. 5. Thickness, sheet resistance and resistivity as a function of deposition temperature.

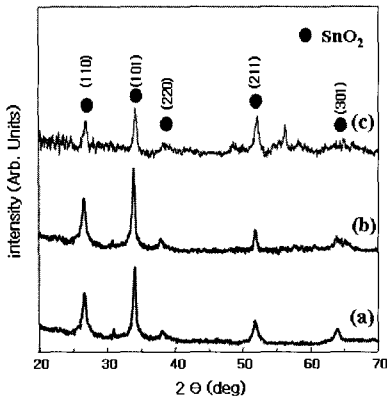


그림 6. 증착시간에 따른 XRD 형태.
Fig. 6. XRD pattern as a function of deposition time. (a) 20 min (b) 40 min (c) 60 min.

그림 5는 증착온도 변화에 따른 두께, 면저항, 비저항을 보여준다. 기판온도 275 °C에서 325 °C로 증가시 면저항 및 비저항 값은 급격하게 감소하였으며, 325 °C에서 최소값을 나타내고 이후 온도가 증가할수록 증가하였다. 비저항의 이러한 경향은 증착 온도 변화에 따른 박막의 조성변화, 격자내의 결함, 구조변화 등의 영향을 고려할 수 있다. Shanon 등은 증착온도 증가에 따라 결함들이 annealing되어 감소하므로 이동도가 증가하다가, 보다 고온으로 갈수록 재증발로 인한 void의 형성을 그 요인으로 보고하고 있다[9].

3.2 증착시간의 영향

그림 6은 325 °C에서 증착한 SnO₂ 박막들의 증

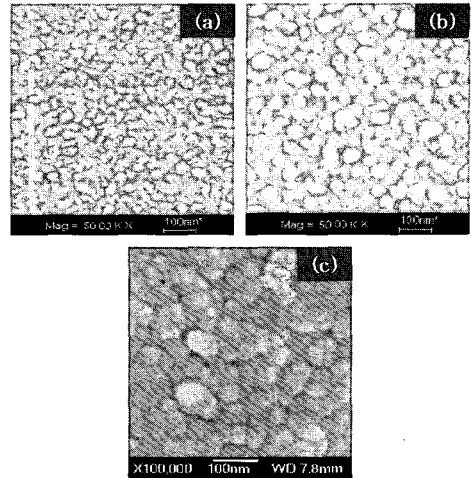


그림 7. 증착시간에 따른 SEM 표면 사진.
Fig. 7. Surface SEM image as a function of deposition time. (a) 20 min (b) 40 min (c) 60 min.

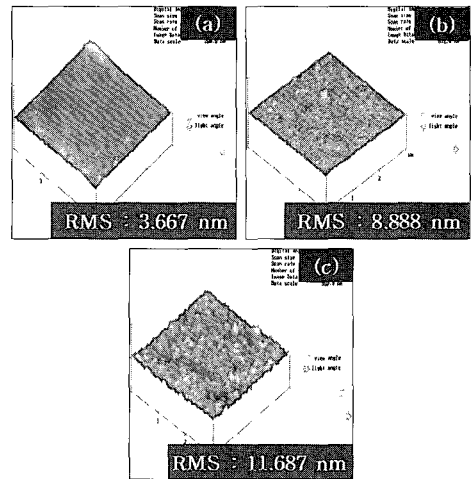


그림 8. 증착시간에 따른 AFM 사진.
Fig. 8. AFM image as a function of deposition time. (a) 20 min (b) 40 min (c) 60 min.

착 시간에 따른 XRD patterns를 나타낸 것이다. 증착시간이 20분에서 40분으로 증가함에 따라 (101)면의 피크 강도가 다소 증가하다가 60분으로 증가시에는 (110)과 (101)면의 피크 강도가 감소하고(211)면의 피크강도가 상대적으로 증가하는 것을

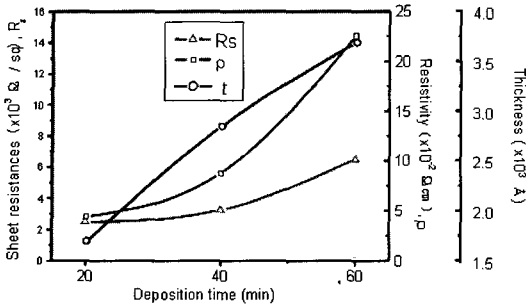


그림 9. 증착시간에 따른 두께, 면저항, 비저항.
Fig. 9. Thickness, Sheet resistance and resistivity as a function of deposition time.

볼 수 있다. 이와 같은 증착 시간의 증가에 따른 조밀면을 이루는 (110)면의 피크 강도 감소는 SnO₂ 박막의 미세구조 변화의 한 요인으로 볼 수 있다.

그림 7와 그림 8은 증착 시간 변화에 따른 SnO₂ 박막의 미세구조 및 표면 거칠기를 각각 SEM과 AFM을 통해 관찰한 사진이다. 증착 시간이 20분에서 40분, 60으로 증가함에 따라 입자 크기가 증가하며, 박막의 표면이 거칠어지고 있다. 이는 증착 시간의 증가로 핵생장이 활발하게 이루어져 결정립들이 조대해진 것으로 사료되며, Shirakata 등은 증착 두께가 증가할수록 우선 성장 배향에 의한 각을 가진 입자(facet grains)들이 나타나 결정립들이 조대하게 된다고 보고하였다[10]. 또한, Jeong 등은 같은 온도 에서도 박막의 두께가 증가함에 따라 박막의 표면 거칠기는 초기에는 평탄화 현상이 발생하고, 일정 두께 이상 증가하면 거칠함이 발생한다고 보고 하였다[11].

그림 9는 증착시간 변화에 따른 두께, 면저항, 비저항을 보여준다. 증착시간이 증가함에 따라 증착두께 또한 거의 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, 증착시간이 20분에서 40분으로 증가시 면저항 및 비저항 값은 약간 증가하다가 증착시간 60분에서 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 Vetrone 등이 보고한 바와 같이 (211)면의 피크 강도 증가로 인해 trapping center가 형성되어 전도 전자의 농도를 감소시킨 것으로 사료된다[12].

3.3 광학적 특성 및 electrical conductance

증착된 SnO₂ 박막의 각 증착온도에 따른 광학적 특성을 알아보기 위해 증착 두께를 200 nm로 동

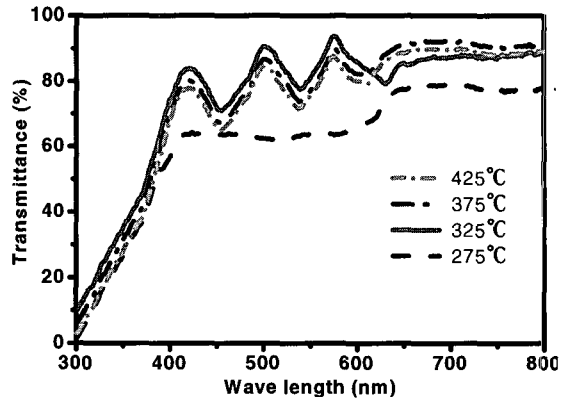


그림 10. 증착 온도에 따른 산화주석 박막의 광투과도.

Fig. 10. Transmittance of the SnO₂ thin films as a function of deposition temperature.

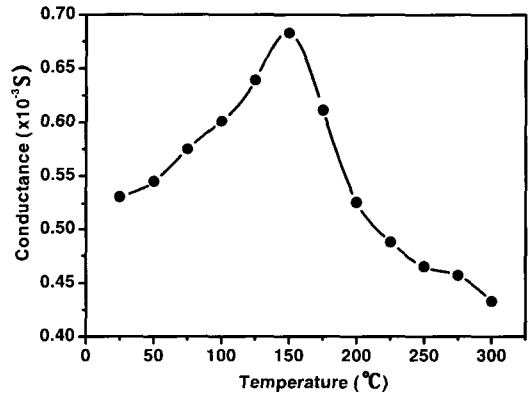


그림 11. 온도에 따른 산화주석 박막의 전기전도성.
Fig. 11. Electrical conductance of the SnO₂ thin film as a function of temperature.

일 하게하여 300~800 nm 파장영역에서의 광투과도 변화를 그림 10에 나타내었다. 증착온도 325 °C에서 대체적으로 가장 높은 광투과도를 나타내었으며, 간섭현상이 일어나는 주기가 각 증착온도에 대해 일치하는 것으로 나타나 박막의 두께가 거의 일정한 것을 알 수 있다. 275 °C에서 제조된 박막의 낮은 광투과도는 밀도가 낮고 거칠고 각진 구조로 성장한 grain 형상으로 인한 diffuse scattering에 의한 것으로 사료되며, 형성된 박막을 이루는 grain이 조밀하고 평탄해짐에 따라 광투과도가 증가함을 알 수 있다.

그림 11은 대기 분위기에서 1 °C/min의 비율로 온도를 증가시키면서 325 °C에서 20분간 증착시킨 시편의 electrical conductance를 측정한 것이다. 온도가 증가함에 따라 conductance 역시 증가하여 150 °C에서 최대값을 나타낸 후, 150 °C 이상의 온도에서는 점차적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 150 °C 이상의 온도에서 산소가 SnO₂ 결정의 표면, 특히 grain 사이의 neck region에 흡착이 되기 시작하면서 (-)전하를 띠고 O⁻나 O²⁻의 형태로 표면에 존재하게 되고, 결정 표면의 donor 전자들이나 conduction band에 있던 전자들이 흡수된 산소로 이동하게 되면서 증착된 SnO₂ 박막의 conductance 감소를 야기하는 것으로 볼 수 있다.

4. 결론

증착온도 275 °C~425 °C 범위에서 증착 시간은 20분에서 60분으로 변화시켜 PECVD법으로 SnO₂ 박막을 제조하였다. X-선 회절분석 결과, 제조된 박막은 tetragonal rutile 구조를 갖는 다결정 박막임을 알 수 있었으며, 325 °C 이상의 온도 영역에서 정상 입자 성장이 이루어짐을 확인하였다. 기판 온도 325 °C~425 °C 영역에서 제조된 박막은 조밀면을 이루는 (110) 면으로 우선성장 하였으며, 온도가 증가함에 따라 형성된 박막의 표면거칠기 및 비저항이 증가하였다. 증착 시간이 증가됨에 따라 우선배향 성장으로 인해 형성된 박막의 표면 거칠기는 증가 하였고, 증착시간 60분에서는 (211) 면이 상대적으로 우세하게 나타나 전기비저항의 증가를 가져왔다. 또한, 형성된 박막을 이루는 grain이 조밀하고 평탄 해짐에 따라 광투과도가 증가함을 알 수 있었다. 즉, 정상적인 입자 성장이 일어나기 시작하는 가장 낮은 온도에서 증착시간을 짧게 하였을 경우 입자가 미세하고, 표면/부피 비가 크며 평활한 표면을 가져 가스 센서로 적용시, 기계적 특성이 우수하고 sensing 특성을 향상시킬 수 있는 박막을 제조할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 교육인적자원부 지방연구중심대학 육성사업의 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] F. J. Yusta, M. L. Hitchman, and H. Shamlan, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electrochemical application", *J. Mater. Chem.*, Vol. 7, No. 8, p. 1421, 1997.
- [2] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjeer, and K. L. Chopra, "Electrical and optical properties of undoped and antimony doped tin oxide films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 12, p. 6243, 1981.
- [3] 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.*, Vol. 132, No. 6, p. 1398, 1985.
- [4] K. H. Kim and C. G. Park, "Electrical properties and gas sensing behavior SnO₂ films prepared by chemical vapor deposition", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 8, p. 2408, 1991.
- [5] K. Ihokura and J. Watson, "The stannic oxide gas sensor principles and applications", CRC Press, Boca Raton., FL, 1994.
- [6] J. I. Jung, B. C. Kim, S. H. Chang, and J. J. Kim, "Effect of sintering atmosphere and dopant addition on the densification of SnO₂ ceramics", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 34, p. 1221, 1997.
- [7] 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.*, Vol. 123, No. 2, p. 270, 1976.
- [8] S. Shanthi, C. Subramanian, and P. Ramasamy, "Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films", *J. Crystal Growth*, Vol. 197, p. 858, 1999.
- [9] G. Shanon, R. Rup, and A. Mansingh, "Growth and characterization of tin oxide films prepared by chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 190, No. 2, p. 287, 1990.
- [10] S. Shirakata, A. Yokoyama, and S. Isomura, "Preparation of SnO₂ thin films by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p.

722, 1996.

- [11] 정 진, 최승평, 신동찬, 구재본, 송호준, 박진성, "열 CVD법으로 증착된 SnO₂ 박막의 미세구조와 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 5호, p. 441, 2003.

- [12] J. Vetrone and Y. W. Chung, "Organometallic chemical vapor deposition of SnO₂ single crystal and polycrystalline films", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 9, No. 6, p. 3041, 1991.