

LP-Thermal MOCVD 방법을 이용한 SnO_2 박막의 증착 시간에 따른 특성

정진

The Characteristic of SnO_2 Thin Films Grown by LP-Thermal MOCVD

Jeong Jin

Abstract

This report examines the variation on structural properties of SnO_2 thin films. TEM studies shows some of the interfaces to be atomically faceted. Secondary X-ray photoelectron Spectroscopy Analysis(XPS) depth profiles show that films have a uniform composition along the depth.

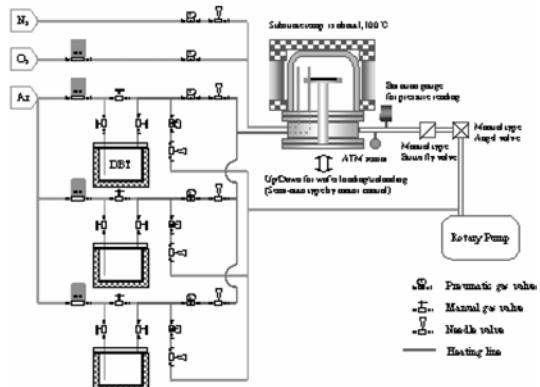
Key Words : Morphology, SnO_2 , Thin films, CVD, sensor

1. 서 론

SnO_2 박막은 n형 반도체로써 전기 전도성이 우수하고 투명전극, 광열 전환 소자, 센서로써 널리 사용된다[1-6]. SnO_2 박막 제작은 RF스퍼터링, electron beam evaporation, CVD, spray 법, 광화학적 방법 그리고 sol-gel 방법 등을 사용한다[4, 7-11]. SnO_2 박막은 증착 조건에 의해서 결정성, 입자사이즈, 표면상태 등이 다양함을 볼 수 있다. 본 실험에서는 자체 제작한 LP-Thermal MOCVD(ULTEC)를 사용하여 증착 시간 변화에 따른 SnO_2 박막의 구조적 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 LP-Thermal MOCVD로써 canister내에 DBT용액을 넣고 고순도 Ar(purity 99.99) 가스를 canister에 통과시켜 기체화된 Sn을 수송하게 하였고, 고순도 O(purity 99.99)를 첨가 chamber 내 Si 기판 위에 증착이 되도록 하였다. 이 방법은 Kojima 등에 의해 사용되어져 왔다[12]. Si 기판은 초음파 세척을 한 후 아세톤과 에탄올로 세척하였다. 유



Schematic of Vertical type LPCVD system

Fig. 1. LP-Thermal MOCVD.

기물 방지를 위하여 plate위에 Si 기판을 올려 놓고 약 10분 정도 열을 가한 후 SnO_2 박막을 증착 시켰다. 증착 조건에 따른 박막의 구조적 특성을 관찰 하였다.

본 실험에서는 Si 기판의 온도를 500 °C로 고정하고, 증착 시간을 10분, 60분으로 하여 박막을 제작하고 SEM, EDS, HRTEM 그리고 XPS의 depth 파일 등을 통하여 제작된 SnO_2 박막의 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 기판 온도 500 °C에서 10분, 60분 증착된

조선대학교 자연과학대학 물리학과(Department of Physic, Chosun University)

†Corresponding author: jeji@chosun.ac.kr
(Received : April 20, 2008, Revised : May 27, 2008
Accepted : June 18, 2008)

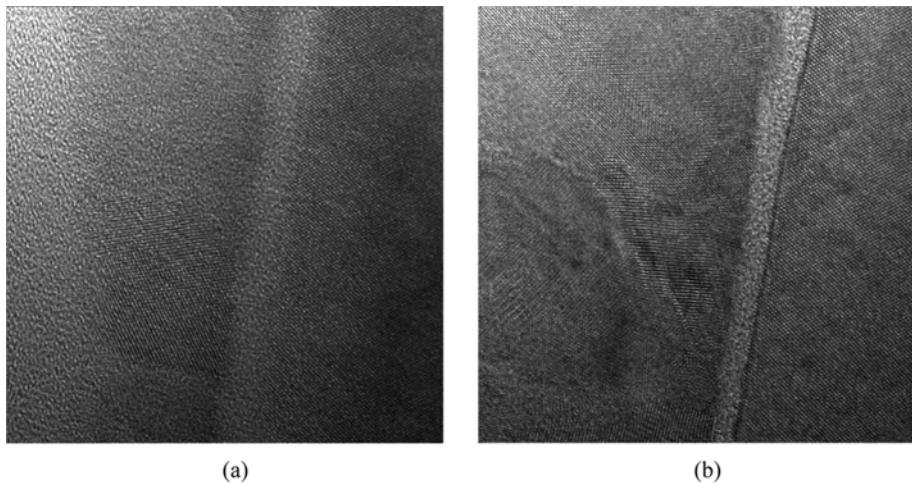


Fig. 2. HRTEM Micrographs showing the interface between substrate and SnO₂ thin films grown at 500 °C for a) 10 and b) 60 min.

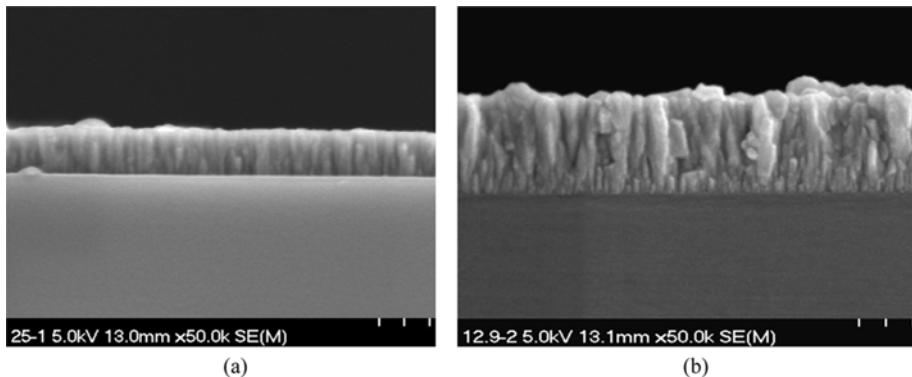


Fig. 3. SEM micrographs showing the cross section of SnO_2 thin films grown at 500 °C for a) 10 and b) 60 min.

SnO_2 박막의 고분해능 투과 전자 현미경(HR TEM)의 계면사진이다. 초기에는 박막과 기판 사이의 계면이 불분명하게 성장하다가 증착 시간이 증가됨에 따라서 선명하게 비정질 모양이 관찰됨을 확인 할 수 있었다. 이는 원자스케일 단위에서 입자성장이 facet나 산소빈자리에 관한 관계로 보여지며 이는 벌크에서 입자 경계와 표면 구조 사이의 평형 상태와 관련이 있다는 Koo[13]등의 보고와 일치 하였다. Jeong[14-16] 등은 광 발광과 Hall효과 저항을 통해서 기판과 박막 사이의 계면에서는 산소 빈자리에 의한 결함이 발생되었다고 보고하였다. Si기판과 박막 사이의 경계면이 초기에는 비정질 상태에서 결정화됨을 보여주고 있고 증착시간이 증가됨에 따라 경계면의 흰색 부분이 선명함을 알 수 있었고 경계면의 크기도 작아짐을 알 수 있었다. 이런 현상은 증착 시간이 증가됨에 따라서 기판과 박막 사이의 박막성장이 활발하게 일어나서 비

정질부분이 선명하게 되고 경계면의 크기도 작아짐으로 사료된다.

Fig. 3은 500 °C에서 증착시간 10분, 60분 증착된 SnO₂ 박막의 단면 사진이다. 단면의 단위는 0.1 μm이고 박막의 평균 두께는 0.2 μm과 0.5 μm 였으며 주상(column) 구조를 형성 하였다. 박막의 두께는 센서등의 응용을 위해서는 체적에 대한 표면적의 부피가 큰 것이 유리하고 기계적 특성이나 결함 구조가 중요하다. Fig. 3에서 보듯이 두께가 증가됨에 따라 박막의 거칠기가 증가됨은 Simpson[17] 등이 보고 한 사실과 일치하고 있다.

Fig. 4는 500 °C에서 증착시간 10분, 60분 증착된 SnO₂의 EDS 그래프이다. 시간이 지남에 따라 Sn과 O의 쟁쟁 피크의 크기가 증가됨을 알 수 있었다.

Fig. 5은 대표적인 표면 분석법인 500 °C에서 60분 증착한 SnO_x박막의 X선 광전자 분광법(XPS)의 depth

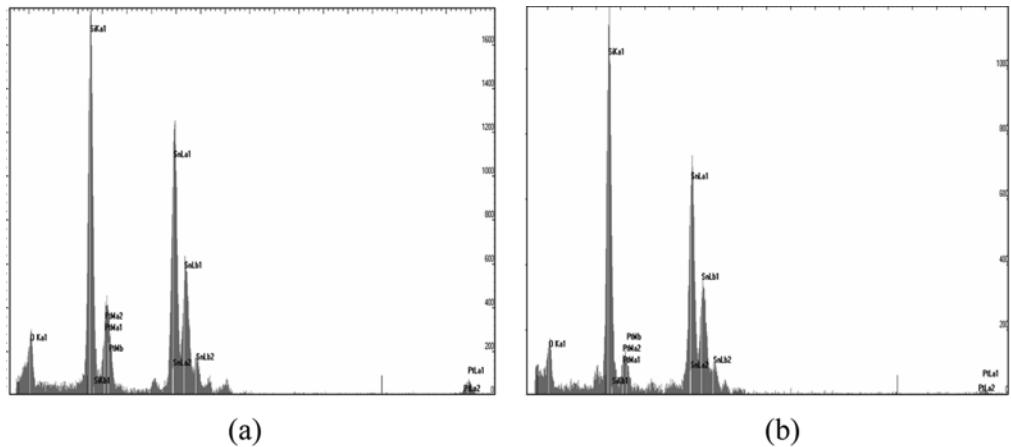


Fig. 4. EDS graphs of SnO₂ thin films grown at 500 °C for a) 10 and b) 60 min.

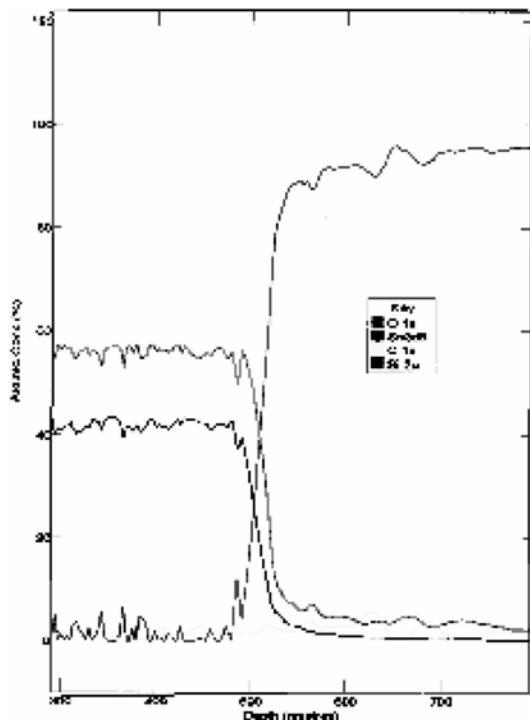


Fig. 5. SnO₂ depth profile.

profile)에 다 SnO_2 의 박막은 Sn과 O의 조성비는 박막의 500 nm까지 고르게 되어 있음을 보여주고 있고 500 nm 이상에서는 Si 기판이 나타나고 Sn과 O의 퍼크 성분이 급격히 줄어듦을 보이고 있고 그 양도 급격한 감소를 보이고 있다. 이는 박막의 두께가 500 nm 근방에서 계면에 도달하고 계면 근방에서는 Si기판이 나타나기 시작함을 나타내는데 이는 Fig. 3의 SnO_2 박막

의 단면의 크기와 일치하고 있다.

4. 결 론

자체 제작한 LP-Thermal MOCVD를 이용하여 Si기판온도, 가스 유입량, 챕버내 진공 등을 일정하게 하고 증착 시간을 변화시켜 SnO_2 박막을 증착 시킨 결과 비교적 좋은 박막을 얻을 수 있었고, grain size, Thickness등도 선형적으로 증가됨을 볼 수 있었다. 박막과 기판 사이의 경계면에는 비정질부분이 관찰되었다. 증착시간에 따라 Sn과 O의 조성비가 일정하게 증가됨을 EDS나 HRTEM등에서 확인 할 수 있었다. 박막을 센서등에 이용하기 위해서는 비교적 산소 결함 정도가 큰 박막이 유리 할 것으로 보인다.

참고문헌

- [1] J.C. Anderson, J. Vac. Sci. Technol., A 4 (3) (1986) 610.
 - [2] K.D. Wise, J. Vac. Sci. Technol., A 4 (3) (1986) 617.
 - [3] S.M. Budd, Thin Solid Films 77 (1986) 13.
 - [4] A.K. Saxena, S.P. Singh and O.P. Agnihotri, Solar Cells 19(1986-1987) 163.
 - [5] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin Solid Films 102(1983) 1.
 - [6] H. Nishimura, Bus. Jpn. 9(1991) 51.
 - [7] P. Smith and R. Singh, J. Dubow, Appl. Phys. Lett. 51 (1980) 2164.
 - [8] K.B. Sundram and G.K. Bhagavat, Thin Solid Films 78(1981) 35.
 - [9] J.C. Manificier, M. De Murcia, J.P. Fillard and E.

- Vacario, Thin Solid Films 41(1997) 127.
- [10] G. Gasparro, J. Putz, Sol. Energy Matter. Sol. Cells 38(1998) 287.
- [11] S. Tamura, T. Ishida, H. Mihara, O. Tabata and T. Tatsuta, Thin Solid Films 343-344(1999) 142.
- [12] M. Kojima, H. Kato and A. Imai, J. Appl. Phys. 64(4) (1998) 1992.
- [13] J. B. Koo and D. Y. Yoon, Metall. Mater. Trans., A, Vol. 32, p1911, 2001.
- [14] J. Jeong et al., Material Science Engineering B, Vol. 110/3, p240, 2004.
- [15] J. Jeong et al, Solid State Commun. 127, p 595, 2003
- [16] J. Jeong et al, Journal Korean Physical Society, Vol. 48, p960, 2006.
- [17] C. J. Simpson et al., Metall. Trans., Vol 2, p987. 1971.