

## 화학증착법에 의한 SnO<sub>2</sub> Film의 전기적 및 광학적 성질

김 광 호 · 김 태 옥 · 천 성 순 \*

부산대학교 무기재료공학과

\*한국과학기술원 재료공학과

(1986년 5월 24일 접수)

### Electrical and Optical Properties of SnO<sub>2</sub> Thin Films by Chemical Vapor Deposition

Kwang-Ho Kim, Tae-Ok Kim and Soung-Soon Chun\*

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Pusan National Univ.

\*Dept. of Mat. Sci. & Eng., KAIST

(Received May 24, 1986)

#### ABSTRACT

SnO<sub>2</sub> thin films have been prepared by chemical vapor deposition technique. Electrical and optical properties of the films have been investigated.

It is found that the electrical conductivity and optical transparency of the films are most affected by deposition temperature, and more affected by SnCl<sub>4</sub> partial pressure than by O<sub>2</sub> partial pressure.

Experimental results show that the conductivity increases with high optical transparency as deposition temperature increases up to 500°C, but the conductivity decreases with the loss of transparency as deposition temperature increases above 600°C.

#### I. 서 론

Gas sensor, 태양전지 및 투명전극등 여러가지 중요한 소재로 사용되고 있는 SnO<sub>2</sub> film<sup>1)</sup>을 제작하고 film특성을 연구하는 방법으로서 최근들어 화학증착법<sup>2)</sup>(chemical vapor deposition, CVD)을 많이 응용하고 있다. 화학증착법을 이용하면 film의 두께, film의 화학적 성질 및 물리적 성질을 비교적 용이하게 조절시켜 다양한 특성의 film을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub> 증착 film의 전기전도도 및 광학적 투과도 성질에 미치는 증착반응면수, 즉 증착온도 및 반응분압의 영향을 조사하였다.

#### II. 실험방법

$\text{SnCl}_4(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{SnO}_2(s) + 2\text{Cl}_2(g)$ 의 화학반응을 이용하여 Borosilicate slide glass 위에 SnO<sub>2</sub> film을 증착시켰다. 본 연구에서 사용된 화학증착장치 의 모식도를 Fig. 1에 나타내었는데, 반응관은 내경이  $\phi$  35 mm의 투명한 quartz tube로 만들어진 open flow type의 수평형이며 susceptor로서 Ni를 사용하여 고주파유도로서 가열된다.

SnO<sub>2</sub> film의 증착과정을 간단히 소개하던 다음과 같다. 증착전에 시편을 trichloroethylene, acetone 및 alcohol의 순으로 초음파세척하여 반응관에 장입하고 고온도 질소가스로서 반응로 내부를 충분히 purging 하였

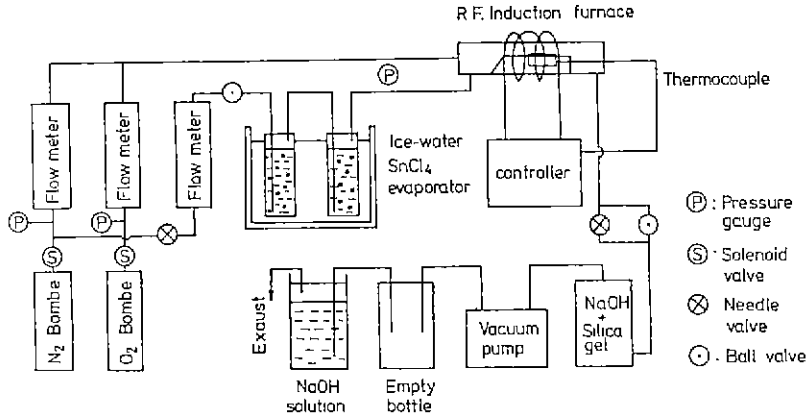


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for SnO<sub>2</sub> C. V. D.

다. 이후에 정해진 온도까지 시편을 가열시킨 후, 원하는 반응분압으로 유지하기 위해 유량제로서 조절되는 SnCl<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub> gas를 주입함으로써 증착반응이 시작된다. 일정시간동안 증착후 SnCl<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub> gas의 주입을 차단시키고 N<sub>2</sub> gas만 흘려주는 상태에서 시편을 냉각시켰다.

증착된 SnO<sub>2</sub> film의 두께측정은  $\alpha$ -STEP (Pencor社, Model 100)을 이용하여 측정하였다.  $\alpha$ -STEP을 사용하기 위하여 Zn 분말과 HCl 수용액의 혼합물로서 증착층의 일부를 etching시켜 증착 film과 substrate 간에 step을 만들어 주었고 이후에  $\alpha$ -STEP에 의해 수회 step의 높이를 측정하여 평균하였다. Hall 측정기는 3,000 Gauss의 자장하에서 Van der Pauw 방법을 사용하여 상온에서 측정하였다(contact metal : Indium). 광학적투과도 실험은 UV-Spectrometer (Shimadzu社, Model UV-260)을 사용하여 400-900nm의 파장범위에서 행하였다.

본 연구의 실험범위를, 증착온도가 300~700°C, SnCl<sub>4</sub> 분압이  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$  atm, O<sub>2</sub> 분압이 0.0005~0.5 atm으로 하였고, 주로 과잉산소분위기 하에서 증착을 하였다. 이렇게 반응분압의 범위가 제한된 이유는 실험장치상 분압조절범위가 제한되기 때문이었고, 화학증착에서 중요시 고려되는 성장속도, 증착표면상태등을 전반적으로 고려한 이상적인 실험조건으로 판단되었기 때문이다.

### III. 결과 및 고찰

#### III - 1. SnO<sub>2</sub> film의 전기적 성질에 미치는 반응변수들의 영향

##### III - 1 - 1. 증착온도의 영향

Table 1에 증착온도를 300°C에서 700°C까지 변화시켰을 때, 증착된 SnO<sub>2</sub> film들의 Hall 측정결과를 나타내었다.

Table 1에서 각 증착온도에서 증착된 SnO<sub>2</sub> film은 모두 N-type 반도체로서 전하운반자가 전자임을 알 수 있다. 또한 film의 비저항값은 증착온도가 500°C까지 증가할 때는 전자의 농도 및 이동도가 함께 증가함으로 인해, 점차 감소함을 보여주며, 반면에 증착온도가 600°C, 700°C로 더욱 증가하면 전자이동도는 계속 증가하더라도 전자농도가 급격히 감소되어 비저항값은 증가하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 2에 증착온도의 증가에 따른 SnO<sub>2</sub> film의 표면형상을 나타내었는데, 증착온도가 증가함에 따라 증착된 film의 grain size는 커지게 됨을 볼 수 있다.

Table 1에서 증착온도가 증가할수록 전자 이동도가 커지는 이유는 Fig. 2에서 보듯이 증착온도가 증가할수록 grain size는 커지게 되므로 임계산란효과가 감소되기<sup>3)</sup> 때문으로 설명된다.

한편 증착온도가 500°C까지 증가함에 따라 전자농도가 증가하는 현상에 대해서는, K. B. Sundaram<sup>4)</sup> 및 E. Shanthi<sup>5)</sup> 등도 같은 결과를 제시하였는데 증착온도가 증가함에 따라 oxygen vacancy가 증가하기 때문이라고 하였다. 그러나 600°C, 700°C의 높은 증착온도에서 전자농도가 감소하여 비저항값이 증가하는 이유는 600°C 및 700°C에서의 증착반응이 기상핵생성에 의해 영향받는다는 보고<sup>5, 6)</sup>와 함께 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 증착반응중 기상핵생성이 발생하면 증착층의 조직이 혼탁 다공질이 되고 치밀한 구조를 갖지 못하므로 증착이 진행되는 동안 O<sub>2</sub>가 증착층에 혼입되며, 고온이므로 혼입된 O<sub>2</sub>가 결정내의 oxygen va-

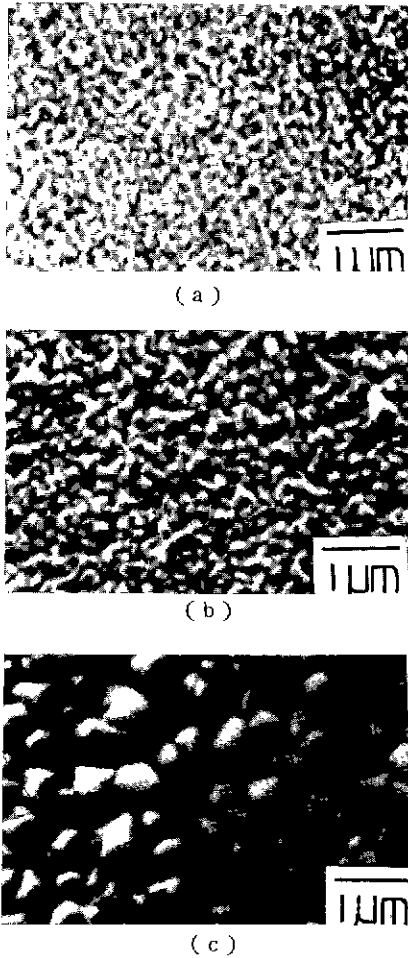


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the surfaces of SnO<sub>2</sub> films deposited at different temperatures. ( $P_{SnCl_4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  atm;  $P_{O_2}$ , 0.5 atm)  
 a) 400°C b) 500°C c) 700°C

cancy와 빠른 속도로 반응하여 oxygen vacancy 농도를 감소시켜주기 때문에 사료된다.

III - 1 - 2. 반응분압들의 영향

Fig. 3에는 증착온도를 500°C로 하고 SnCl<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub> 반응분압을 변화시켜 증착시킨 SnO<sub>2</sub> film들에 대해 4-point probe 방법으로 측정된 전기전도도값을 나타내었다. Fig. 3에서 보면 SnO<sub>2</sub> film의 전기전도도는 O<sub>2</sub> 반응분압에 의해서보다는 SnCl<sub>4</sub> 반응분압에 의해서 더 많이 영향을 받으며 반응분압들이 증가할수록 전기전도도는 증가하는 경향을 보인다.

Table 2 및 Table 3에 반응분압변화에 따른 Hall 측정값을 나타내었다. Table 2에서 SnCl<sub>4</sub> 반응분압변

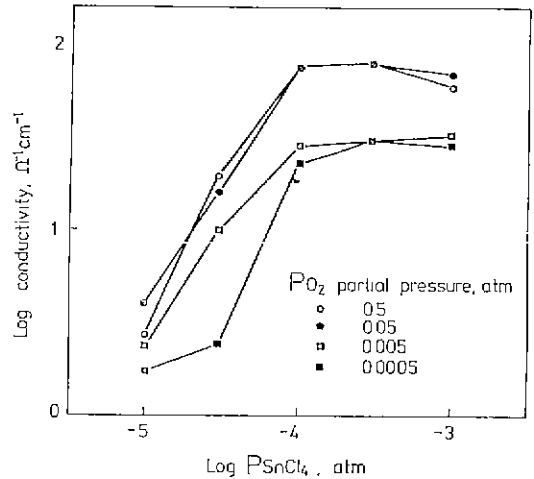


Fig. 3. Dependence of electrical conductivity on SnCl<sub>4</sub> partial pressure and O<sub>2</sub> partial pressure. (Deposition temp., 500°C; Flow rate, 11 cm/sec).

화에 따라 전자이동도보다는 전자농도가 크게 변화하는 경향을 보인다. 따라서 SnCl<sub>4</sub> 반응분압에 따른 전기전도도의 변화는 주로 전자농도의 변화에 기인함을 알 수 있다. 한편 Table 3에서 O<sub>2</sub> 반응분압변화에 따른 전자이동도 및 전자농도의 변화는 Table 2와 비교할 때 그렇게 크지 않음을 알 수 있다. 위 실험결과들로부터 SnO<sub>2</sub> film의 전기적 성질은 O<sub>2</sub> 반응분압에 의해서보다는 SnCl<sub>4</sub> 반응분압에 의해 많이 영향받는다고 할 수 있는데 J. C. Lou<sup>6)</sup>도 이와같은 보고를 하였다. 그런데 Table 2에서 SnCl<sub>4</sub> 반응분압이  $3 \times 10^{-4}$  atm 이상으로 커지면 오히려 전자농도가 감소하는 현상을 보이며 Fig. 3, Table 2 및 Table 3에서 SnCl<sub>4</sub> 분압과 O<sub>2</sub> 분압의 상대적 비율에 따른 전기전도도 관계를 유추할 수가 없다. 즉 위 실험결과들은 SnCl<sub>4</sub> 반응분압이 작을수록 격자내의 Sn interstitial이 많아지고 O<sub>2</sub> 분압이 작을수록 oxygen vacancy가 많아져서 전자농도 및 전기전도도가 증가하리라는 일반적인 통념<sup>7)</sup>에 따르지 않는다. 이것은 SnO<sub>2</sub> film내의 전자농도에 관계하는 것이 Sn interstitial 농도나 oxygen vacancy 농도뿐만이 아님을 의미한다. J. A. Aboaf<sup>8)</sup> 등은 SnCl<sub>4</sub>를 사용하여 SnO<sub>2</sub> film을 제작시 1%내외의 Cl 농도가 격자내에서 침입형 또는 치환형으로 존재함을 보고하였으며 본 연구에서도 EPMA 분석으로부터 미량의 Cl이 film내에 존재함을 알 수 있었다. 이런점에서 볼때 SnO<sub>2</sub> film내의 전자농도에 관계하는 또다른 인자중의 하나는 증착반응과정에서의 Cl의 혼입으로 생각할 수

**Table 1.** Hall Measurements with the Variance of Deposition Temperatures.

Property Sample	Resistivity ( $\Omega$ -cm)	Mobility ( $\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Type
300°C	$7.50 \times 10^{-2}$	3.2	$7.18 \times 10^{19}$	N
350°C	$1.39 \times 10^{-2}$	5.3	$8.37 \times 10^{19}$	N
400°C	$2.75 \times 10^{-3}$	11.8	$1.93 \times 10^{20}$	N
500°C	$2.3 \times 10^{-3}$	12.9	$2.2 \times 10^{20}$	N
600°C	$2.0 \times 10^{-3}$	15.9	$2.3 \times 10^{20}$	N
700°C	30.7	98.91	$2.0 \times 10^{20}$	N

$P_{\text{SnCl}_4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  atm;  $P_{\text{O}_2}$ , 0.5 atm; Flow rate, 11 cm/sec.

**Table 2.** Hall Measurements with the Variance of the  $\text{SnCl}_4$  Partial Pressure.

Property Sample	Resistivity ( $\Omega$ -cm)	Mobility ( $\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Type
$1 \times 10^{-5}$ (atm)	$8.02 \times 10^{-2}$	7.4	$1.05 \times 10^{19}$	N
$3 \times 10^{-5}$ "	$2.17 \times 10^{-2}$	9.5	$3.04 \times 10^{19}$	N
$1 \times 10^{-4}$ "	$1.06 \times 10^{-1}$	11.3	$5.19 \times 10^{20}$	N
$3 \times 10^{-4}$ "	$1.19 \times 10^{-3}$	11.5	$4.53 \times 10^{20}$	N
$1 \times 10^{-3}$ "	$1.74 \times 10^{-3}$	10.3	$3.57 \times 10^{20}$	N

Deposition temperature, 500°C;  $P_{\text{O}_2}$ , 0.05 atm; Flow rate, 11 cm/sec.

**Table 3.** Hall Measurements with the Variance of the  $\text{O}_2$  Partial Pressure.

Property Sample	Resistivity ( $\Omega$ -cm)	Mobility ( $\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Type
0.005 (atm)	$2.83 \times 10^{-3}$	10.2	$1.369 \times 10^{20}$	N
0.05 "	$1.06 \times 10^{-1}$	11.3	$5.19 \times 10^{20}$	N
0.5 "	$1.03 \times 10^{-3}$	12.8	$4.6 \times 10^{20}$	N

Deposition temperature, 500°C;  $P_{\text{SnCl}_4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  atm; Flow rate, 11 cm/sec.

있다. 반응생성물인  $\text{Cl}_2$  가 증착과정중에  $\text{SnO}_2$  결정속으로 혼입되면 결정내에서  $\text{Cl}$ 은 --1 가로 작용하므로 donor 전자를 만들어 준다.

III - 2.  $\text{SnO}_2$  film의 광학적투과도 성질에 미치는 반응변수들의 영향

Substrate로 사용한 borosilicate slide glass를 reference로 하여 각 증착조건에서 증착된  $\text{SnO}_2$  film( $\text{SnO}_2$  film + substrate)에 대하여 400~900 nm의 빛의 파장범위에서 투과도실험을 하였다. 그리고 본 연구에서  $\text{SnO}_2$  film의 투과도 실험을 위 파장영역에서 평균된 % transmission으로서 나타내었다.

Table 4에 증착온도변화에 따른  $\text{SnO}_2$  film의 % transmission을 나타내었다. Table 4에서 보면 증착온도가 500°C까지는 80%이상의 높은 투과도성질을 나타내지만, 증착온도가 600°C 및 700°C의 고온으로 될 경우 투과도성질은 많이 나빠지고 있다. 증착온도가 600°C 이상의 고온에서 투과도성질이 나빠지는 원인은 고온에서 발생하는 기상핵생성에 기인하여<sup>5,9)</sup> 증착층이 치밀하지 못한 조직으로 될 뿐아니라 Fig.2에서처럼 증착층의 표면조도(roughness)가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

Table 5 및 Table 6에는  $\text{SnCl}_4$  반응분압 및  $\text{O}_2$  반

**Table 4.** Dependence of the Optical Transmission on the Deposition Temperature.

Deposition temp. (°C)	300	400	500	600	700
% Transmission	83.6	83.5	81.9	76.3	74.1

Flow rate, 11 cm/sec; P<sub>SnCl<sub>4</sub></sub>, 1 × 10<sup>-4</sup> atm; P<sub>O<sub>2</sub></sub>, 0.5 atm.

**Table 5.** Dependence of the Optical Transmission of the SnCl<sub>4</sub> Partial.

P <sub>SnCl<sub>4</sub></sub> (atm)	1 × 10 <sup>-5</sup>	1 × 10 <sup>-4</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>
% Transmission	84.2	82.6	79.5

Flow rate, 11 cm/sec; Deposition Temperature, 500°C; P<sub>O<sub>2</sub></sub>, 0.05 atm.

**Table 6.** Dependence of the Optical Transmission on the O<sub>2</sub> Partial Pressure.

P <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm)	0.005	0.05	0.5
% Transmission	83.3	82.6	81.9

Flow rate, 11 cm/sec; Deposition Temperature, 500°C; P<sub>SnCl<sub>4</sub></sub>, 1 × 10<sup>-4</sup> atm.

응분압의 변화에 따른 SnO<sub>2</sub> film의 % transmission을 나타내었다. Table 5 및 Table 6에서 알 수 있는 것은 SnO<sub>2</sub> film의 광학적투과도 성질은 SnCl<sub>4</sub> 반응분압에 의해 많이 영향을 받으며, O<sub>2</sub> 반응분압에 의해서는 비교적 덜 영향을 받는다는 점이다.

#### IV. 결 론

SnCl<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> → SnO<sub>2</sub> + 2Cl<sub>2</sub>의 화학반응을 이용하여 SnO<sub>2</sub> film을 증착시켰을 때, 반응변수들에 따른 film의 전기전도도 및 광학적투과도 성질에 관한 연구를 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착된 SnO<sub>2</sub> film의 전기전도도 및 광학적 투과도 성질은 주로 증착온도에 따라 크게 영향받으며, 반응분압중 O<sub>2</sub> 분압보다는 SnCl<sub>4</sub> 분압에 의해 비교적 많이 영향받는다.

2. 증착온도가 500°C 까지 증가할수록 film의 비저항값이 10<sup>-3</sup> Ω cm 정도까지 감소하고 80% 이상의 높은 광학적투과도를 유지하였으나 증착온도가 600°C 이상 고온으로 될 때는 비저항값이 급증하고 광학적투과도 성질도 나빠지는데 이 이유는 600°C 이상 고온에서 기상핵생성의 발생으로 설명되었다.

#### REFERENCE

- 1) Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, "Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials", *J. Electrochem. Soc.*, **123**(7), 199-205 (1976).
- 2) K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent Conductors", *Thin Solid Films*, **102**, 1-46 (1983). 1983).
- 3) E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra, "Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimonydoped Thin Oxide Films", *J. Appl. Phys.*, **51**(12), 6243-6251 (1961).
- 4) K. B. Sundaram and G. K. Bhagavat, "Chemical Vapor Deposition of Tin Oxide Films and Their Electrical Properties", *J. Physics, D: Appl. Phys.*, **14**, 333-338 (1981).
- 5) K. H. Kim and J. S. Chun, "The X-ray Studies on Tin-Oxide CVD", *Thin Solid Films*, **141**, 287-295 (1986).
- 6) J. C. Lou, M. S. Lin, J. I. Chyi and J. H. Shieh, "Process Study of Chemically Vapor-Deposited SnO<sub>2</sub> Films", *Thin Solid Films*, **106**, 163-173 (1983).
- 7) M. M. Factor and I. Garrett, "Growth of Crystals From the Vapor", p.203, John Wiley & Sons Press, New York (1974).
- 8) J. A. Aboaf, V. C. Marcotte and N. J. Chou, "Chemical Composition and Electrical Properties of Tin Oxide Films Prepared by Vapor Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **120**(5), 701-702 (1973).
- 9) O. Tabata, T. Tanaka, M. Waseda and K. Kinugara, "A New CVD Technique for the Preparation of Transparent Conducting Films", *Surface Science*, **86**, 230-237 (1979).