

화학 증착법에 의해 제조한 SnO₂ 박막의 미세 조직과 특성

Microstructure and Characteristics of SnO₂ thin film

prepared by Chemical Vapor Deposition.

이 상 창, 정 상 현*, 김 규 호 (영남대학교 금속·재료공학부)

1. 서론

투명 전도성 박막 재료로서 유망한 SnO₂는 3.5eV의 band gap을 갖는 n-type의 산화물 반도체로 높은 광 투과도와 우수한 전기적 특성을 지니고 있기 때문에 electrode, heating element, transistor, gas sensor, 태양 에너지 분야 등의 광학 및 광전자 장치에 널리 이용되고 있다.^{1,2,3)}

투명 전도성 박막을 제조하는 방법에는 CVD(Chemical Vapor deposition)법, Spray pyrolysis 등의 화학적 제조법과 Sputtering 등의 PVD(Physical Vapor Deposition)법이 있는데, 그 중 CVD법은 일반적으로 설비가 간단하고 경제적이며, 성분 및 불순물 도우프의 양을 쉽게 조절할 수 있어 조성 제어가 용이할 뿐만 아니라 큰 증착율(~1 μm/min)을 얻을 수 것으로 알려지고 있다.⁴⁾

선행 연구자를 보면, Shanthi 등⁵⁾은 spray pyrolysis법을 이용하여 SnO₂와 Sb doped-SnO₂의 전기적, 광학적 특성을 상호 비교하여 연구하였다. Ghoshtagore 등⁶⁾은 CVD법에 의해 SnO₂ 박막을 제조하여 반응 기체 분압과 온도 변화에 따른 증착 속도의 변화를 조사하였다. SnO₂ 박막은 제조 방법, 조건 등에 따라 그 특성이 다양함을 보고하고 있다.

본 연구에서는 도전성이 우수하고 투광성이 좋은 박막을 제조하기 위해 SnCl₄, O₂을 반응계로 하여 Corning 7059 glass 표면에 화학 증착하였으며, 증착 시간, 증착 온도, 반응 기체 유량, 반응 기체의 분압 등을 반응 변수로 하여 증착층의 미세 조직과 박막 특성과의 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 장치는 원료 gas 공급부, 반응부, 폐 gas 배기부 등으로 크게 3부분으로 구성된 열 CVD장치를 사용하였다. 한편, 반응관 내에서 시편을 지지 및 균일하게 가열하기 위한 susceptor는 Ni를 사용하였으며, 폐가스 배기부에 H₂O trap을 설치하여 Cl₂ 및 미반응 잔류 SnCl₄를 제거하였다.

본 연구에서 SnCl₄(Aldrich Chemical Company, 시약 특급)와 탈습한 O₂ gas를 반응 원료로 사용하였다. Purge 및 carrier gas로 탈산 및 탈습한 N₂를 사용하여 gas 흐름의 안정 및 증발 SnCl₄ 증기를 운반하였으며, Corning 7059 유리를 시편으로 사용하였으며, 시편의 크기는 15×15×3mm로 하였다. 시편의 오염을 제거 및 세척하기 위

해 trichloroethylene, acetone, methyl alcohol 순으로 각각에 대해 초음파 세척기를 이용하여 30분간 세척하였다. 증착 시간(20~90분), 증착 온도(300~600℃), 반응 기체 유량(400~1400 l/min), SnCl₄ 분압(0.001~0.1atm) 등을 실험 변수로 취하여 SnO₂ 박막을 제조하여 생성된 피막의 두께, 파단면의 조직과 증착층의 표면 조직 형상을 주사 현미경으로 관찰하였다. 광학적 투과도 실험은 UV-visible spectrometer를 사용하여 400~900nm의 파장범위에서 행하였으며 coating된 시편과 reference 시편을 비교하여 % transmission으로 나타냈다.

3. 결과 요약

SnO₂ 미세 조직은 증착 시간 20분에서는 미세한 입자들로 구성되어 있으며, 40분에서는 사각형으로 발달된 전형적인 tetragonal 결정상을 보여주고 있고, 90분에서는 부분적으로 입성장이 일어난 조대한 결정입자로 성장하였다. 증착 시간이 증가함에 따라 결정립의 크기도 비례적으로 증가하지만, 광 투과율은 감소함을 보이고 있다.

증착온도 400~500℃에서 grain size는 0.095~0.25μm이며, 광 투과율은 78%이상을 나타내고 있다. 반면에 증착온도 550℃, 600℃에서는 0.305μm, 0.333μm이며, 광 투과율은 75%이하를 나타내고 있다.

반응 기체 유량이 600cc/min에서 grain size는 0.17μm이며 광 투과율은 74%이고, 800cc/min~1200cc/min에서 grain size는 0.22 μm~0.38 μm이며 광 투과율은 77% 이상을 보이고 있다.

SnCl₄ 분압이 증가함에 따라 결정립의 크기도 증가하지만, SnCl₄ 분압 0.033atm에서 grain size는 0.25μm이며 광 투과율은 78%로 최고 수치를 보이고 있다.

4. 결론

증착 변수 중에서는 증착 온도, 증착 시간, 반응 기체 유량이 grain size에 큰 영향을 주었으며, SnCl₄ 분압의 영향은 작은 것으로 나타났다. 또한 증착 시간, 증착 온도, SnCl₄ 분압, 반응 기체 분압 순으로 광 투과율에 영향을 주는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 전반적으로 grain size가 0.25μm인 경우에 광 투과율이 가장 높은 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Z. M. Jarzebski and J. P. Marton : J. Electrochem. soc., 123, 199c-205c (1976).
2. O. TaKaI : 表面技術, 43(2), 74-81 (1990).
3. 長尺雅浩 : 應用物理 39 (5), 465-470 (1970).
4. O. Tabata, CVD 5th Inter. Conf. pp681-694.
5. E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra : J. Appl. Phys., 51(12), 6243-6251 (1961)
6. R. N. Ghoshtagore : J. Electrochem. Soc. 125 (1978).