

PECVD로 제조한 SnO₂ 박막의 구조적 특성

이정훈, 장건익, 손상희*
충북대학교, *청주대학교

Structural Characteristics of SnO₂ Thin Films prepared by PECVD

Jeong-hoon Lee, Gun-eik Jang, Sang-hee Son*
Chungbuk Univ. *Cheongju Univ.

Abstract : Tin dioxide (SnO₂) thin films have been prepared on Si wafer (100) by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). SnO₂ thin films were prepared from mixtures of dibutyltin diacetate as a precursor, oxygen as an oxidant at 275, 325, 375, 425°C, respectively. The microstructure of deposited films was characterized by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. Structural characteristics of prepared SnO₂ thin films were investigated with different substrate temperature. The deposition rate was linearly increased with substrate temperature. Surface morphology and uniformity of prepared thin film was excellent at 375°C and grain size was averagely 25nm.

Key Words : Tin dioxide, Thin films, PECVD, Dibutyltin diacetate

1. 서 론

산화주석(SnO₂)은 3.5eV 이상의 넓은 optical band gap을 갖는 n-type 반도체로서¹⁾ 가시광선 영역에서 투명하며, 높은 전기전도성을 갖는 물질로 알려져 있다. SnO₂의 전기적 성질은 화학양론성(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 가시광선의 영향을 받지 않는 투광성 전도체,²⁾ display device,³⁾ 태양 전지,⁴⁾ 반도체 가스센서⁵⁾ 등에 사용되고 있는 중요한 소재이다.

이러한 용도의 SnO₂ 박막은 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition),¹⁾ spray pyrolysis,⁶⁾ sputtering,⁷⁾ 열산화법⁸⁾ 등의 여러 방법으로 제조되고 있다. 이러한 방법들 중에서 화학기상증착법은 증착 속도가 크고, 원료물질 · 온도 · 압력 등의 공정변수를 조절하여 물질의 조성 및 특성을 다양하게 변화시킬 수 있다는 장점으로 인해 많이 사용되고 있다.

기존에는 CVD 방법에 의한 SnO₂ 박막의 제조 시, 원료 물질로서 stannic chloride(SnCl₄)를 많이 이용하였으나 할로겐 화합물을 주석원료로 사용할 경우 열분해 시 500~800 °C의 높은 온도가 요구되며 SnO₂ 격자가 염소에 의해 오염된다는 단점을 감안하여 Kane 등⁹⁾은 할로겐화합물보다 휘발성이 큰 주석의 유기금속 화합물(organometallic tin compound)을 원료물질로 하여 350~500°C의 저온에서 증착시키는 일종의 MOCVD 방법을 응용하였다. 본 연구에서는 주석의 유기금속 화합물 중 dibutyltin diacetate를 사용하여 플라즈마 화학 기상 증착법(PECVD)에 의해 SnO₂ 박막을 제조하였으며, 산소 분압 및 증착 온도를 변화시켜 SnO₂ 박막의 구조적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치

SnO₂ 박막을 제조하기 위하여 본 연구에서 사용된 PECVD 장치는 반응기체 공급계, 반응로, 펌프, RF 전원공급 장치로 구성되어 있으며 주석 원료로는 유기금속 화합물인 dibutyltin diacetate[(C₄H₉)₂-Sn(OOCCH₃)₂]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 glass bubbler 내에서 기화되어 Ar gas에 실려 반응로로 유입되는데 이 때 가스 응축을 방지하기 위해서 모든 path line을 100°C 이상으로 가열하였다. 반응로로 유입된 반응기체를 충분히 혼합하기 위해 shower기를 설치하였으며 K-type 열전대를 이용하여 시편 표면의 온도를 측정하였다. 기판으로는 Si wafer (100)를 사용하였으며 acetone 및 alcohol로 각 20분간 초음파 세척 후 반응로에 장입하였다. 초기 압력이 3×10⁻² torr가 될 때까지 pumping한 후 증착온도인 275~425°C 까지 가열하였으며 기판 표면의 불순물을 제거 및 막과의 접합성 향상을 목적으로 증착 전 기판에 Ar 이온 에칭을 20분간 실시하였다.

표 1. SnO₂ 박막의 증착 조건

Experiment variables	Variable range
Tin source flow rate	5 ~ 20 SCCM
O ₂ flow rate	5 ~ 15 SCCM
Substrate temperature	275, 325, 375, 425 °C
Input r.f power	100 ~ 150 W
Deposition time	15 ~ 30 min

기판 온도가 증착온도에 도달하면 source gas를 반응로 내부로 유입시킨 후 증착반응을 시작하였다. 증착이 끝나면 source gas의 유입을 중단하고 반응로 내부에 남아있는 기체를 제거하기 위해 질소 가스로 purging 한 후 로냉시켰다. 기판온도가 약 60℃에 도달하면 꺼내어 특성분석을 하였다. 표.1에 주요 실험 조건들을 정리하여 나타내었다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 반응가스 혼합체로부터 플라즈마 화학기상 증착법에 따른 SnO₂ 박막의 증착속도를 증착온도에 대한 함수로서 나타낸 것이다. 총 압력 1torr 하에서 plasma power 100W로 15분간 증착시킨 실험 조건이다. 그림 1에서 증착 속도는 증착 온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있는데, 이는 일반적으로 화학반응은 열 활성화 반응이어서 온도가 증가함에 따라 증착속도가 증가하기 때문이다.

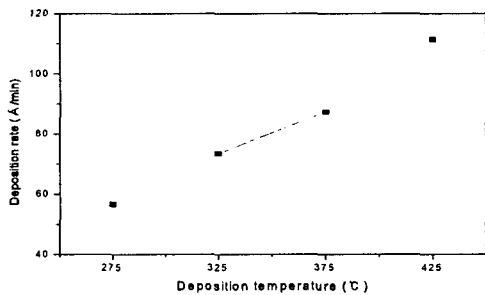


그림 1. 기판 온도에 따른 SnO₂ 박막의 증착속도 비교

그림 2는 증착온도 325℃에서 O₂ 분압에 따른 전자회절 패턴을 나타낸 것이다. 총 압력 1torr 하에서 O₂ 분압이 높은 그림 2(a)의 경우 (110) 면과 (101) 면의 강도가 증가하였으나, O₂ 분압이 상대적으로 낮은 그림 2(b)의 경우 (200), (112) 방향으로 우선 성장하였음을 볼 수 있다. 우선성장 방향은 기판온도와 증착속도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있는데, 그림 2와 같은 결과 역시 O₂ 분압에 따른 증착 속도 차이에 기인한 것으로 생각된다.

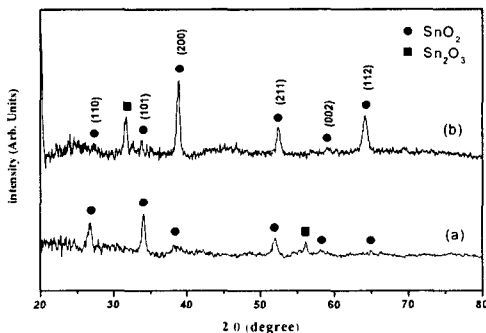


그림 2. 산소 분압에 따른 전자회절패턴

- (a) P_{O₂} : 1.2 × 10⁻¹ torr
- (b) P_{O₂} : 6.8 × 10⁻² torr

그림 3은 기판온도 변화에 따른 SnO₂ 박막의 미세구조를 나타낸 FE-SEM 사진이다. 기판온도 375℃인 조건에서 표면 morphology와 입자 균일도가 가장 우수한 박막이 형성되었음을 알 수 있다. 또한, 425℃에서 형성된 박막에서는 부분적으로 직경 30nm, 길이 350nm의 와이어 형태로 입자가 성장했음을 볼 수 있다.

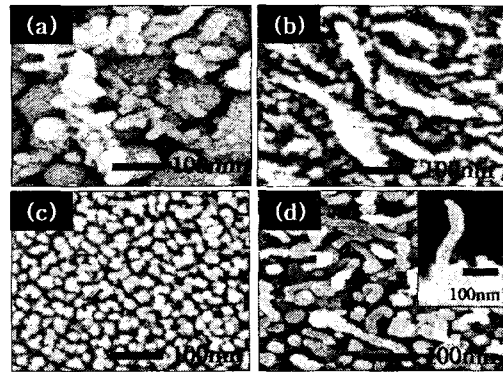


그림 3. 기판온도에 따른 SnO₂ 박막의 미세구조.

- (a) 275℃ (b) 325℃ (c) 375℃ (d) 425℃

4. 결론

본 연구에서는 주석 원료물질로 dibutyltin diacetate와 산화제로 O₂ 가스를 사용하여 PECVD 공정을 통해 산화 주석막을 제조하고 박막의 구조적 특성을 분석하였다. 기판온도의 증가에 따라 증착속도 또한 선형적으로 증가하였으며, 산소 분압이 높은 조건에서 제조된 박막은 (110), (101) 방향으로 우선성장 하였다. 또한, 375℃에서 입자 균일도가 우수한 박막을 제조할 수 있었으며 부분적으로 직경 30nm, 길이 350nm의 와이어 형태로 입자가 성장했음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 교육인적자원부 지방연구중심대학 육성사업의 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] F. J. Yusta, M. L. Hichman and H. Shamlan, *J. Mater. Chem.*, 7(8), P. 1421, 1997
- [2] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment and A. Messad, *Electrochimica Acta*, 39(8/9), p. 1251, 1994
- [3] D. Belanger, J. P. Dodelet, B. A. Lombos and J. I. Dickson, *J. Electrochem. Soc.*, 132(6), p. 1398, 1985
- [4] N. S. Murty and S. R. Jawalekar, *Thin Solid Films*, 108, p. 277, 1983
- [5] K. H. Kim and C. G. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 138(8), p. 2408, 1991
- [6] S. Shanthi, C. Subramanian and P. Ramasamy, *Journal of Crystal Growth*, 197, p. 858, 1999