

증착변수들이 SnO_2 화학증착에 미치는 영향에 관한연구

김광호 · 천성순*

부산대학교 무기재료공학과

*한국과학기술원 재료공학과

(1987년 9월 18일 접수)

The Effects of Deposition Variables on the Chemical Vapor Deposition of SnO_2

Kwang-Ho Kim and Sung-Soon Chun *

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

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

(Received September 18, 1987)

요약

$\text{SnCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}_2(\text{S}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ 의 화학반응을 이용하여 SnO_2 박막을 증착시킬 때, 증착온도가 300~700°C, SnCl_4 분압이 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ atm, 그리고 O_2 분압이 $5 \times 10^{-4} \sim 1$ atm의 증착반응법위내에서, 증착변수들이 SnO_2 화학증착에 미치는 영향에 관해 연구하였으며, 본 연구로부터 얻은 중요한 결과들은 다음과 같다.

1. Sn-Cl-O 계에 관한 열역학 평형계산으로부터, 본 증착반응에 참가하는 주된 Sn 화합물은 중간생성 화합물인 SnCl_2 가 아니고 SnCl_4 이었다.
2. 본 증착실험법위내에서 유속을 11 cm/sec 이상으로 유지하면 안정한 기체유동층의 형성으로 인해 전반적으로 균일한 두께의 SnO_2 박막층을 얻을 수 있었다.
3. 증착온도가 500°C 이하에서는 증착반응이 표면반응에 의해 지배 받으며, 표면반응의 결과로 활성화 에너지는 13.5 Kcal/mole 이었다.
4. 반응분압들의 변화에 따른 증착속도의 변화거동으로부터 본 증착반응은 표면반응중 Langmuir-Hinshelwood 기구에 의해 설명되었다.
5. X-선 회절분석연구로부터 증착온도가 300°C 이하에서는 비정질박막으로 증착되며, 400°C 이상의 온도에서는 tetragonal rutile 구조를 갖는 미세한 다결정질박막으로 증착이 되면 (211) 및 (301) 결정면의 우선방위를 갖으면서 증착되었다.

ABSTRACT

The effects of deposition variables on SnO_2 CVD were investigated for $\text{SnCl}_4 + \text{O}_2$ reaction at 300~700°C, $P_{\text{SnCl}_4} = 1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ atm, and $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-4} \sim 1$ atm.

A thermodynamic equilibrium study on Sn-Cl-O system has been performed with the computer

calculation. The calculation indicates that major species participating the reaction is SnCl_4 and not intermediate species, SnCl_2 .

Good uniformity of the film thickness was obtained at the flow rate of 11cm/sec, which resulted from the stable gas flow in our cold wall reactor. The experimental results showed that apparent activation energy of the deposition was about 13.5Kcal/mole below the temperature of 500°C and the deposition mechanism was controlled by surface reation. The behavior of deposition rate on the reactant partial pressures could be explained with the Langmuri-Hinshelwood mechanism. X-ray study demonstrated that SnO₂ film deposited at temperatures above 400°C were polycrystalline with tetragonal rutile structure and grew with (211) and (301) preferred orientations.

I. 서 론

높은 전기전도도를 가지면서 동시에 광학적으로 높은 투과도¹⁾를 나타내는 SnO₂ 박막은 그 독특한 물성 때문에 태양전지²⁾, 가스센서³⁾ 등의 소재로 중요하게 응용되고 있는데, 최근에 화학증착법(Chemical Vapor Deposition)에 의한 박막의 제조 및 막막의 특성 연구가 활발하게 수행되고 있다^{2~4)}.

화학증착법에서 중요하게 고려되어지는 증착특성은 증착속도의 변화, 증착층두께의 균일성, 증착층의 형상, 증착층의 결정구조 및 증착층의 물리적성질등이다. 이러한 증착특성은 반응변수들인 유속, 증착시간, 증착온도 및 반응분야들의 변화와 밀접한 관계를 갖고 있어서 반응변수들의 변화가 증착특성에 미치는 영향에 대해 연구하는 것은 중요하다. 그럼에도 불구하고 현재까지 SnO_2 화학증착에서는 반응변수들에 따른 증착특성 및 증착기구에 대해 충분히 그리고 체계적으로 연구되고되지 않고 있다.

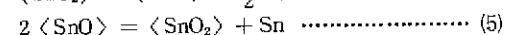
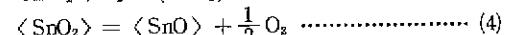
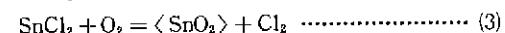
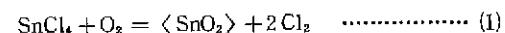
그러므로 본 연구에서는 반응변수들인 유속, 증착시간, 증착온도 및 반응분압들의 변화에 따른 SnO_2 화학증착특성 및 증착기구에 대해 체계적으로 연구하였다.

II. 이론적 고찰

II - 1. 열역학적 고찰

화학증착반응에 대한 열역학적 고찰은 화학증착반응이 가능한 반응조건의 범위를 제시할 뿐 아니라, 화학반응중에 존재할수 있는 화합물의 종류및 평형농도를 알 수 있게 한다. 화학증착반응에서는 *input species* 와 다른 여러가지 중간생성물들이 생성될뿐 아니라, 이를 중간생성화합물들이 참여하는 화학반응이 전체증착반응 속도및 증착기구를 지배할 수 있으므로 반응중에 중요하게 고려되어야 할 화합물의 종류를 결정해야 한다. 본 연구에서 사용한 *input species*로는 SnCl_4 와 O_2 가스이며 열역학 고찰로³⁾부터 찾을 수 있는 Sn -

Cl-O계 화합물들은 SnCl_4 , SnCl_2 , Cl_2 , Cl , O_2 , O , Sn , SnO_2 , SnO 의 화합물뿐인 비교적 간단한 계이며 다음의 반응들을 생각할 수 있다.



위 식들에서 < > 표시는 고상을 나타내며 나머지
들은 기체상을 나타냄

본 연구의 실현조건을 SnCl_4 의 분압을 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ atm, O_2 의 분압을 $5 \times 10^{-4} \sim 1$ atm, 반응온도를 $250 \sim 800^\circ\text{C}$ 로 하였을 때, 식(1)~식(7)에 따른 각 화합물들의 평형농도를 computer를 이용하여 계산해 본 결과 SnO_2 및 Cl_2 만이 주로 존재하고 나머지 화합물들의 농도는 10^{-10} 몰분율이하로 무시할 정도여서 SnO_2 가 대단히 안정한 반응계임을 알 수 있었다. 그러나 tin-source로서 SnO_3 증착에 중요하게 참여하는 화합물이 input SnCl_4 그자체인지 중간생성화합물인 SnCl_2 인지를 열역학적으로 규명하는 것은 증착반응을 이해하는데 도움이 된다. Fig. 1에는 고체 SnO_2 를 제외한 기상에서의 SnCl_4 및 SnCl_2 의 평형분압을 반응온도에 따라 나타내었다. Fig. 1에서 보면 반응온도가 낮을 때는 input SnCl_4 분압에 관계없이 SnCl_2 평형분압은 SnCl_4 평형분압에 비해 무시할 수 있을 정도로 작음을 알수 있고 1000 °K 이상 반응온도가 높고, 낮은 input SnCl_4 분압에서만 SnCl_2 의 존재를 고려해 주어야 함을 알수 있다. 이 결과로부터 본연구에서의 SnO_2 화학증착반응을 더욱과 같이 설명할 수 있다. 증착반응이 1000 °K 이하의 비교적 저온에서 또한 비교적 높은 input SnCl_4 분압에서 행하여질 경우, 식(1)에서와 같이 input SnCl_4

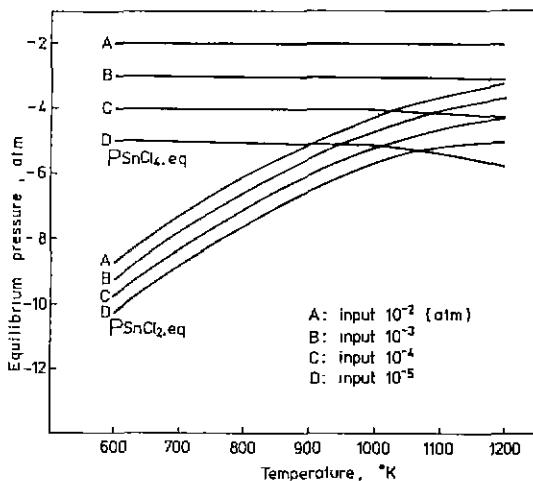


Fig. 1. Calculated equilibrium partial pressures of SnCl_4 and SnCl_2 as a function of temperature at different input SnCl_4 partial pressures.

Curve A.: input SnCl_4 partial pressure, 10^{-2} atm
 Curve B : " " 10^{-3} atm
 Curve C : " " 10^{-4} atm
 Curve D : " " 10^{-5} atm

가 직접 O_2 와 반응하는 증착반응이 지배적이다. 그러나 1000K 이상의 고온과 낮은 input SnCl_4 분압의 증착 조건에서는 식(2)에 의해 생성되는 SnCl_2 의 중간생성화합물을 고려해 주어야 하며 SnCl_2 가 O_2 와 반응하여 이루어지는 식(3)의 반응을 식(1)의 반응과 함께 고려해 주어야 한다.

II-2 속도론적 고찰

화학증착반응의 주된 경로로 고려되어지고 있는 heterogeneous reaction은 다음과 같은 연속적인 과정을 통하여 반응이 이루어진다.

- Bulk gas로부터 substrate 표면으로의 반응기체 확산
- substrate 표면에서 반응기체의 흡착
- substrate 표면에서 반응기체들의 화학반응
- substrate 표면으로부터 생성기체의 탈착
- substrate 표면으로부터 bulk gas로의 탈착된 기체의 확산

Heterogeneous reaction은 위 5 가지의 연속된 경로를 따라 반응이 일어나기 때문에 화학증착반응 속도는 위 5 가지 과정 중 가장 느린 어느 한 과정에 의해 지배 받는다. i)이나 v)의 과정에 의해 전체증착반응이 지배될 때 물질전달에 의해 지배된다고 하고 ii), iii), iv)

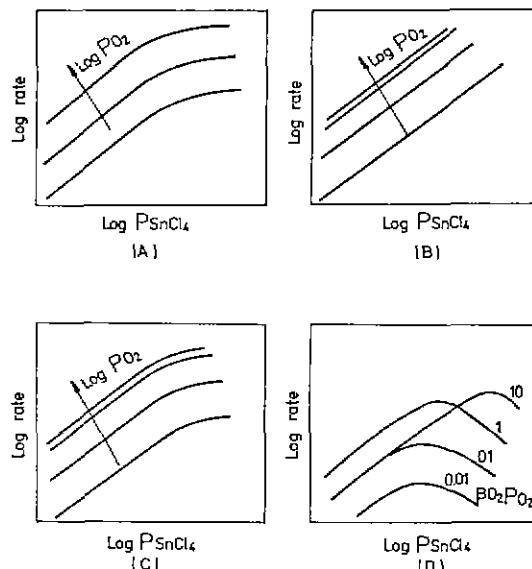


Fig. 2. Dependence of deposition rate on reactant partial pressure :

- when adsorption is rate-controlling step in Rideal-Eley mechanism.
- when reaction is rate-controlling step in Rideal-Eley mechanism.
- when desorption is rate-controlling step in Rideal-Eley mechanism.
- when Langmuir-Hinshelwood mechanism.

과정에 의해 전체증착반응이 지배될 때 표면반응에 의해 지배 받는다고 한다.⁶⁾

일반적으로 표면반응에 의한 증착기구로는 각 반응기체들 간의 증착표면에서의 흡착거동 및 증착표면에서의 화학반응의 양상에 따라 다음의 2 가지 형태의 증착기구로 분류된다.⁶⁾

i) Rideal-Eley 기구

ii) Langmuir-Hinshelwood 기구

R-E 기구에서는 한 종류의 반응기체만 흡착하고 다른 반응기체는 기상으로부터 직접 공급되어 기존의 흡착된 반응기체와 반응하여 증착이 이루어진다. 따라서 이 기구에서는 반응기체들 간의 표면흡착을 위한 경쟁이 일어나지 않아 반응분압이 증가할 때 증착속도는 계속적으로 증가한다. 그러나 L-H 기구에서는 반응기체들이 흡착된 후 흡착된 반응기체들 간의 화학반응으로 증착이 이루어지므로, 반응기체들 사이에 표면흡착을 위한 경쟁이 존재한다. 따라서 이 기구에서는 한 종류의 반응분압이 증가할 때 증착속도는 증가하다가 최대값을 가진 후 다시 감소하는 양상을 나타내게 된다.

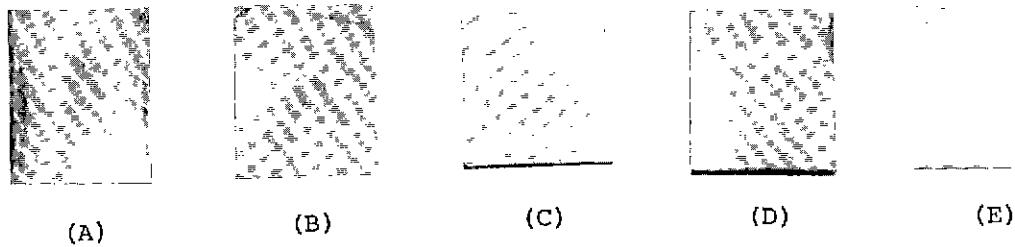


Fig. 3. Various iridescent fringe dependent mainly on substrate temperature and flow rate.

열역학적 고찰로부터, 본 연구의 낮은 온도(700°C 이하)의 조건에서 증착에 참여하는 반응기체는 SnCl_4 와 O_2 뿐만이라고 볼 수 있으므로 위 두 가지 표면반응기구에 대하여 SnCl_4 및 O_2 분압에 따른 증착속도식을 비교적 간단하게 식으로 정리할 수 있었고 그 결과를 Fig. 2의 그림으로 나타내었다.

III. 실험 방법

$\text{SnCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ 의 화학반응을 이용하여 Si-wafer ($1.5 \times 1.8 \text{ cm}$) 위에 SnO_2 박막을 증착시켰다. 본 연구에서 사용된 반응로는 $\phi 35\text{mm}$ 의 quartz로 만들어진 수평형 cold wall 반응로이며 susceptor로서 Ni를 사용하여 고주파유도 가열된다. 본 연구의 증착실험은 반응관내의 전압력을 항상 1 atm 으로 고정시키면서 증착온도를 $800\sim 700^{\circ}\text{C}$ SnCl_4 분압을 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ atm}$, O_2 분압을 $0.0005 \sim 1 \text{ atm}$ 으로 하여 행하였다. 기타 실험방법 및 화학증착장치의 모식도는 이미 보고된 논문에서와 동일하다.

IV. 결과 및 고찰

N-1. 유속이 SnO_2 화학증착에 미치는 영향.

Fig. 3에는 증착온도를 500°C 로하고 유속을 변화시켰을 때 증착된 SnO_2 박막표면에 나타나는 여러 가지 증착무늬를 보여준다. Fig. 3에 보여준 여러 증착무늬들은 주로 유속의 크기에 따라 결정되어 나타나는데 유속이 2 cm/sec 까지는 Fig. 3 (A)와 같이 유속의 수직인 방향으로만 무늬가 나타나고, 유속이 $3\text{ cm/sec} \sim 6\text{ cm/sec}$ 사이의 크기인 경우 Fig. 3 (B), (C)와 같이 유속의 수직방향 및 유속방향으로 무늬가 나타나 밀접으로 나타나고 유속이 7 cm/sec 이상이 되면 Fig. 3 (D)와 같이 유속의 수직방향으로의 무늬는 사라지고 유속방향으로만 무늬가 형성된다. 더나가서 유속이 매우 커지거나 증착시간이 짧아서 증착두께가 약 1000 \AA 이하일 경우 Fig. 3 (D)와 같이 균일한 color를 나타내고 있다.

이러한 증착무늬들은 증착층두께의 불균일성때문이라고 판단된다. 광학적으로 투명하고 미세한 단결정의 박막에서 두께가 고르지 못하면 빛의 경로차가 달라져서 빛의 간섭무늬를 나타낸다고 보고되므로,¹² Fig. 3 (B)의 시원에 대해 SnO_2 박막의 두께를 α -STEP으로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 결과로부터 증착층두께는 유속방향 및 유속의 수직방향으로 불균일함을 알수있었고, 또한 밀접형무늬를 따라 두께를 측정한 결과 부녀는 증착층두께의 등고선을 나타내며 따라서 부녀간격이 좁을수록 두께차이가 크다는 것을 알 수 있었다. 한편, Fig. 3의 여려증착무늬들은 500°C 뿐만 아니라 여러 다른 증착온도에서도 주로 유속과 증착온도의 상대적값에 따라 결정되어 나타난다. 따라서 Fig. 5에는 Fig. 3에서의 증착무늬를 증착온도 및 유속에 따라 분류하여 나타내었는데 curve A이하의 영역은 Fig. 3 (A)의 무늬가 나타나는 영역이고 curve A 및 B 사이영역은 Fig. 3 (B), (C), curve B 이상영역은 Fig. 3 (D)의 무늬가 나타나는 영역이다. Fig. 5에서보면 어느 일정한 증착온도에서 유속이 증가함에 따라 증착무늬형태는 Fig. 3 (A)에서 Fig. 3 (D)로 천연함을 알 수 있고, 이같은 무늬변화가 있기 위해서는 증착온도가 높을수록 유속도 증가해야함을 보여준다.

Fig. 3 및 Fig. 5에서와같이 주로 유속 및 증착온도에 따라 증착무늬의 형태가 바뀌는 이유는 substrate 위를 흐르는 기체의 gas flow pattern이 이 두 증착면 수의 상대적인 값에 따라 달라져서 substrate 각 부분에서의 증착속도가 달라지기 때문으로 설명 할 수 있다.

Takahashi¹³는 본 실험장치와 유사하게 horizontal semi-circular reactor를 사용하였을 때 gas flow pattern을 연구하고 있는데, 이 보고에의하면 기체가 가열되는 substrate 위로 수평하게 흐를때 가열된 substrate에서 발생하는 buoyancy force와 기체관성력의 조합으로 vortex가 발생한다고 하였다. 또한 vortex는 유

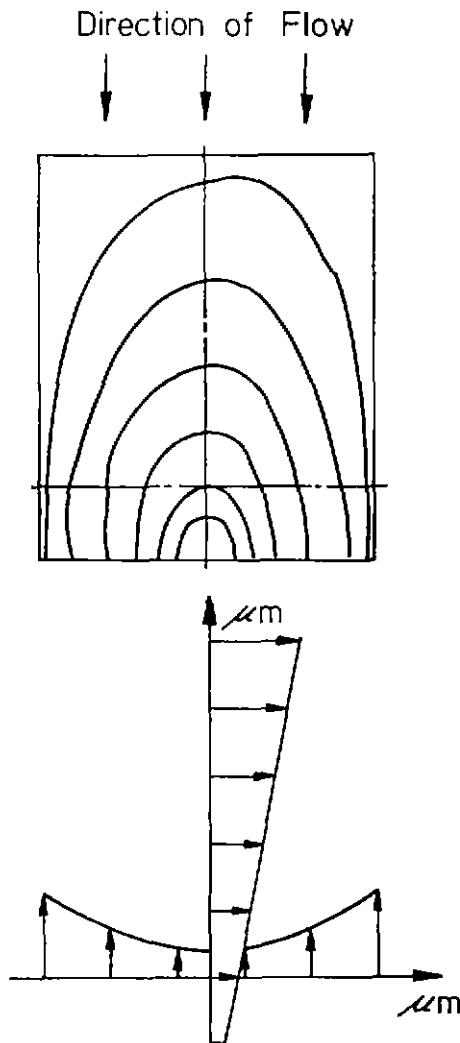


Fig. 4. Thickness profile for iridescent fringes of SnO_2 thin film.

속이 증가할수록, 그리고 substrate 온도가 낮을 수록 사라지는데 이를 유체역학적으로 잘 표현되도록 Gr/Re^2 (Gr : Grashof number, Re : Reynold number) 값을 선택하여 이 값이 4.1 이하가 되면 vortex가 없는 gas flow를 얻을 수 있다고 보고하였다. 이상과 같이 Takahashi의 결과와 본 실험결과를 비교하면 Fig. 5의 curve B는 Takahashi의 vortex가 없어지는 조건과는 만족스럽게 일치하지 않았으나 Fig. 3의 (A), (B), (C)와 같은 증착무늬의 발생은 vortex의 발생으로 설명될 수 있으며, (D)와 같은 증착무늬는 substrate 온도에 비해 유속이 상대적으로 크므로 가열된 substrate로 인하여 생기는 buoyancy force를 기체판성력으로 역제시켜 vor-

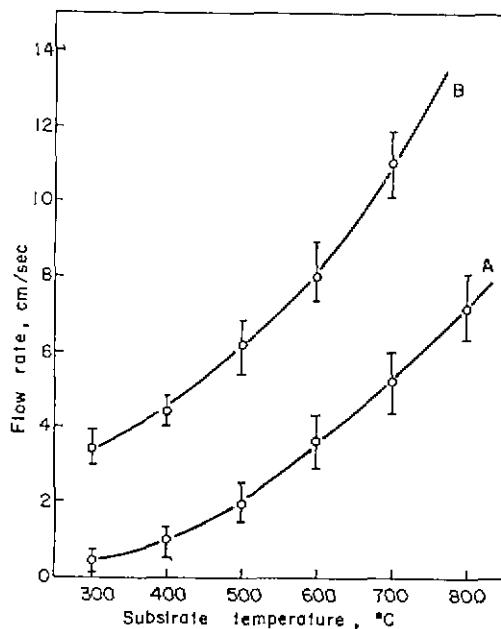


Fig. 5. Dependence of various fringes showed in Fig. 3 on substrate temperature and gas flow rate.

Fringe of Fig. 3(A) appeared in the region under the curve A, fringes of Fig. 3(B), (C) between curve A and curve B, and fringes of Fig. 3(D), (E) above the curve B.

tex가 사라지기 때문으로 사로된다. vortex가 발생되는 증착조건에서는 증착층의 두께가 전체적으로 불균일해지고 따라서 증착된 박막의 물리적성질이 불균일해지므로 이 조건을 피하여 증착함이 바람직하다. 본 연구에서는 700°C 이하의 온도에서 주로 증착을 시키므로 Fig. 5의 결과로부터 유속의 크기를 11 cm/sec로 유지하면 vortex를 피할 수 있었다.

Fig. 6에는 증착온도를 500°C, SnCl_4 분압을 1×10^{-4} atm, O_2 분압을 0.5 atm으로하고 유속을 변화시켰을 때의 증착속도변화를 나타내었다. Fig. 6에서 유속이 증가할 때 증착속도는 증가하나 약 8 cm/sec 이상의 유속에서부터는 유속에 관계없이 증착속도는 일정하게된다. 일반적으로 화학증착에서 저유속의 증착조건에서는 물질전달에 의해 자제받는데, 간단하면서도 정성적인 전달현상 해석이 가능한 Boundary layer model⁹⁾을 고려하면, 유속이 증가할 때 boundary layer thickness가 감소하여 substrate에 공급되는 반응기체의 화산 flux가 증가하여 증착속도는 증가한다. 그러나 유속이 임계값 이상으로 되면 증착반응은 표면

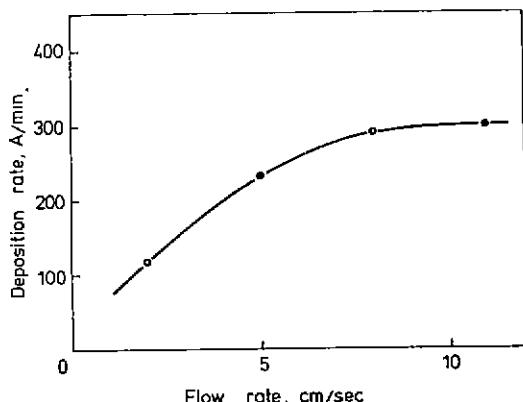


Fig. 6. Dependence of deposition rate on gas flow rate. (Deposition temp., 500°C; P_{SnCl_4} , 1×10^{-4} atm; P_{O_2} , 0.5 atm)

반응에 의해 지배받으므로 증착속도는 유속에 관계없이 거의 일정하게 된다. 이런 관점에서 볼 때 Fig. 6에서 유속이 8 cm/sec 이하에서는 증착반응이 물질전달에 의해 지배받는 영역이고, 8 cm/sec 이상에서는 표면반응에 의해 지배받는다고 볼 수 있다.

유속이 본연구의 SnO_2 화학증착에 미치는 영향을 정리하면, 유속이 작을 수록 증착반응이 물질전달에 의해 지배받으며, gas flow가 vortex로 되는데 반하여 유속이 커질수록 표면반응에 의해 지배받고, vortex가 없는 안정한 gas flow를 형성한다. 본 실험에서 유속이 11 cm/sec로 되면 증착이 표면반응에 의해 지배받을 뿐 아니라 안정한 gas flow의 형성으로 증착층두께가 균일해지므로, 이후의 모든 실험 조건은 유속을 11 cm/sec로 고정시켰다.

N-2 증착시간이 SnO_2 화학증착에 미치는 영향

Fig. 7에 $SnCl_4$ 분압을 1×10^{-4} atm, O_2 분압을 0.5 atm, 유속을 11 cm/sec로 하였을 때 각 증착온도에서 증착시간에 따른 증착두께의 변화를 나타내었다.

Fig. 7의 결과는 각 증착온도에서 증착층의 두께는 시간에 따라 비례적으로 증가함을 보이고 있으며, 이는 증착반응속도가 각 증착온도에서 증착시간에 따라 일정하다는 것을 의미한다. 한편 Fig. 9에 보여진 증착층의 X-선회절분석 실험으로부터 증착시간의 증가와 함께 SnO_2 의 (211) 결정면 및 (301) 결정면의 회절peak 강도는 다른 결정면의 회절강도에 비하여 증가하고 있다. 이 결과로부터 본연구의 SnO_2 화학증착은 (211) 및 (301) 결정면의 우선방위(Preferred orientation)을 갖으면서 성장해 나감을 알 수 있다. 이런 현상은 각 증

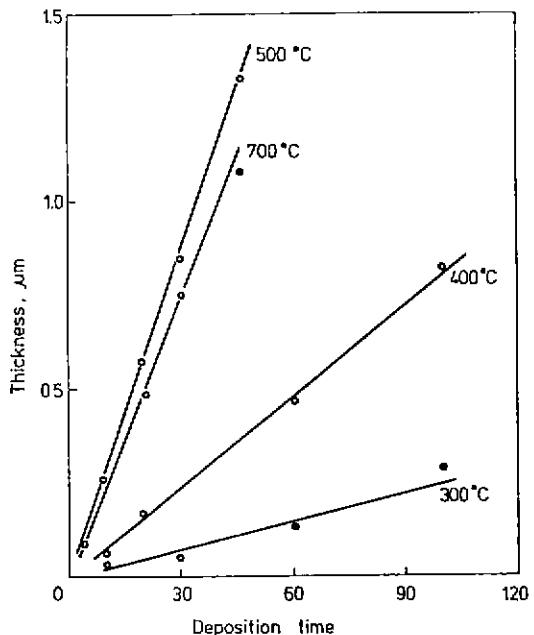


Fig. 7. Deposition rate as a function of deposition time at different deposition temperatures. (P_{SnCl_4} , 1×10^{-4} atm; P_{O_2} , 0.5 atm; Flow rate, 11 cm/sec)

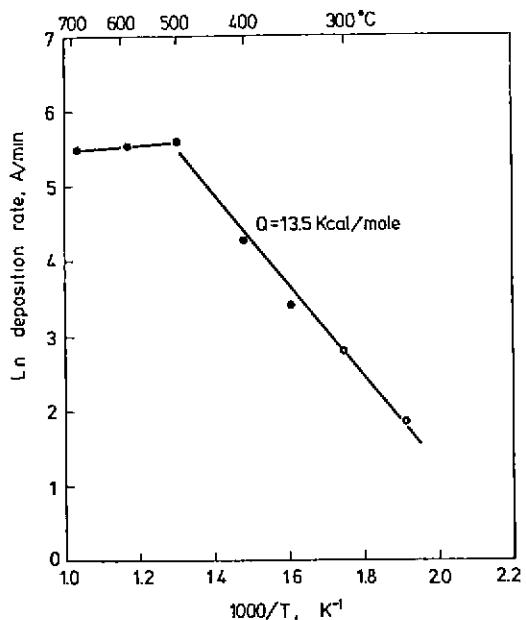


Fig. 8. Deposition rate as a function of deposition temperature. (P_{SnCl_4} , 1×10^{-4} atm; P_{O_2} , 0.5 atm; Flow rate, 11 cm/sec)

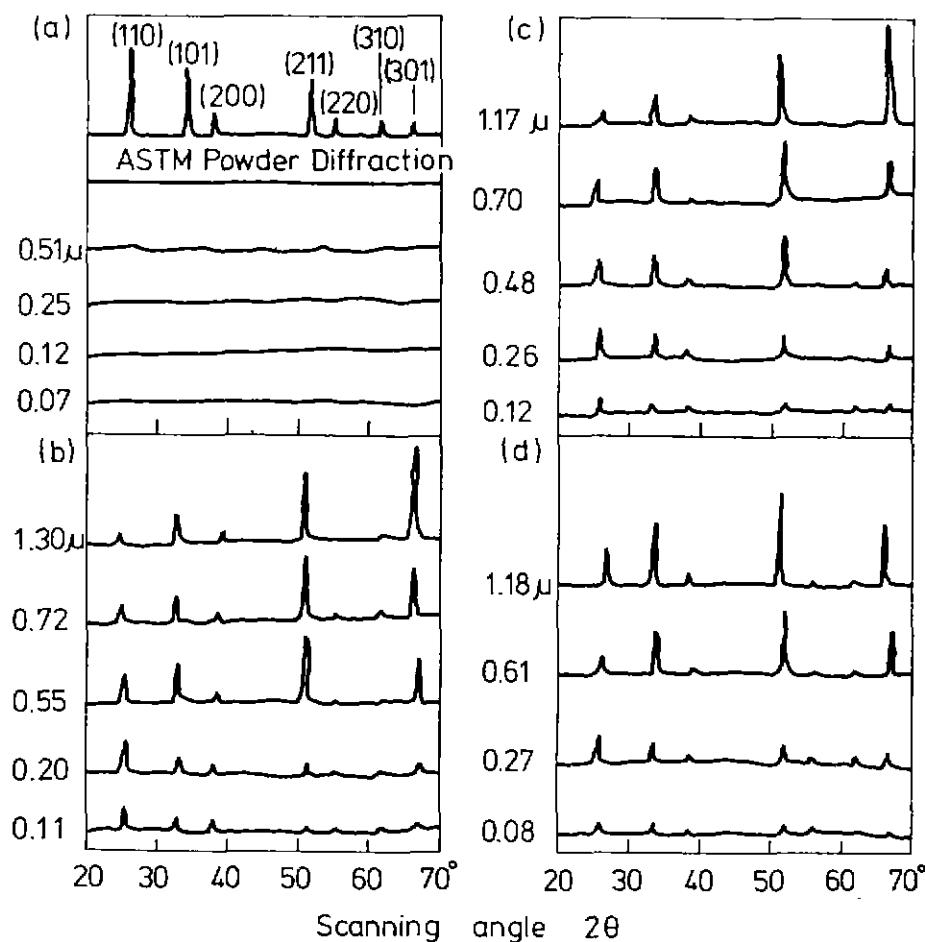


Fig. 9. X-ray diffraction patterns with thickness of SnO_2 film deposited at each temperature
 $(P_{\text{SnCl}_4}, 1 \times 10^{-4} \text{ atm}; P_{\text{O}_2}, 0.5 \text{ atm}; \text{Flow rate}, 11 \text{ cm/sec})$
 a) 300°C b) 400°C c) 500°C d) 700°C

차조건에서의 핵생성 및 성장특성에 의해 기인된다고 사료된다.

N-3 증착온도가 SnO_2 화학증착에 미치는 영향

Fig. 8에 증착온도를 250°C 에서 700°C 까지 변화시켰을 때, 증착속도의 변화를 Arrhenius plot으로 나타내었다. Fig. 8의 Arrhenius plot에서 증착온도가 500°C 까지는 직선적으로 증가하고 있으나 증착온도가 600°C , 700°C 에서는 증착속도의 증가경향이 없고 500°C 의 경우보다 약간 감소하고 있다. 증착온도가 500°C 이하일 경우 직선의 기울기로부터 계산된 SnO_2 화학증착의 Apparent activation energy는 13.5 Kcal/mole 을 보이고 있다. 일반적으로 증착반응의 활성화 에너지가 10 Kcal/mole 이상이면 표면반응에 의해 지배 받는다고 볼 수 있다.¹⁰⁾ 한편 600°C 이상의 증착온도

에서는 증착속도의 증가가 보이지 않는데 이는 homogeneous 핵생성의 효과로서 설명될 수 있다. SnO_2 화학증착에서 비교적 저온에서 homogeneous 핵생성한다는 보고¹¹⁾가 있으며, 본 연구와 관련하여 이미 보고된 연구¹²⁾에서는 증착에 따른 X-선 회절분석 실험으로부터 600°C , 700°C 에서 homogeneous 핵생성을 간접적으로 예측하였다. Homogeneous 핵생성은 반응 분압들이 높은 상태에서 어느 임계온도 이상이 될 때, 급격히 증가하는데 기상에서 생성된 핵들의 일부는 증착표면 위로 떨어져 증착에 참여하지만 나머지는 잔류가스와 함께 배출된다. 결국 homogeneous 핵생성은 반응기체를 소모함으로써 증착표면에서의 증착반응속도를 감소 시킬 수 있다.¹³⁾

Fig. 9에는 각 증착온도에서 증착증성장에 따른 X

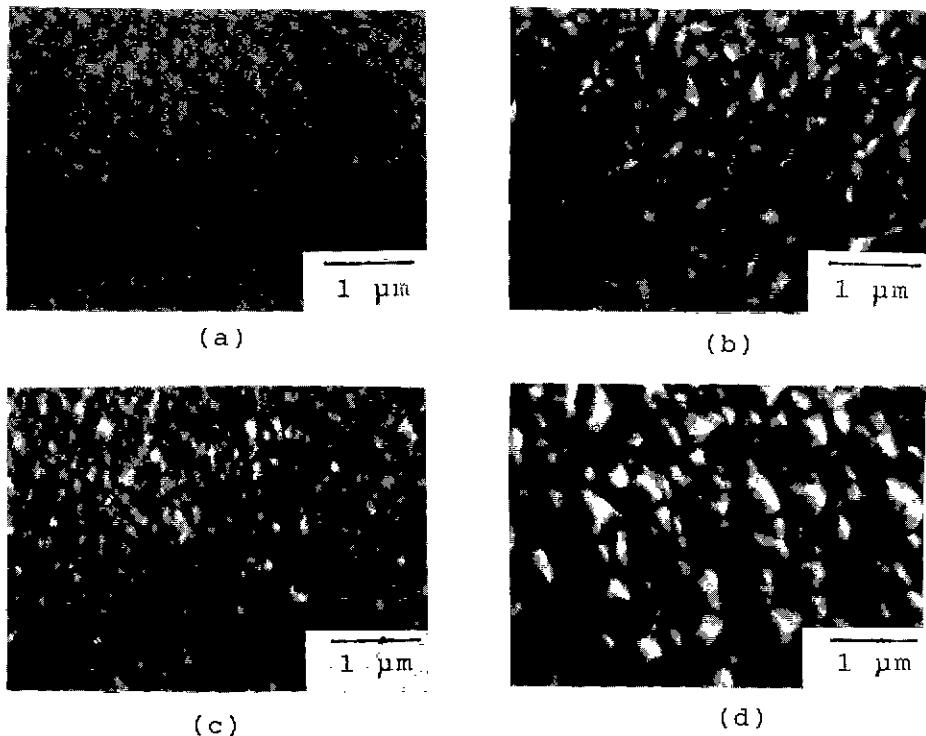


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the surfaces of SnO_2 films at different temperatures.
 (a) 300°C , deposition time, 120 min
 (b) 500°C , deposition time, 5 min
 (c) 700°C , deposition time, 5 min
 (d) 700°C , deposition time, 30 min

-선 회절실험결과를 나타내었다. Fig.9의 결과로부터 300°C 이하의 낮은 증착온도에서는 비정질박막으로 증착이 되며, 400°C 이상의 증착온도에서는 tetragonal rutile 구조를 갖는 미세한 다결정질의 SnO_2 가 증착됨을 알 수 있다.

Fig.10에는 각 증착온도에서의 대표적인 증착증표면의 주사전자현미경사진을 나타내었다. Fig.10 (a)의 300°C 에서 증착된 시편의 표면형상은 smooth 한데 이것은 Fig.9의 X-선 실험결과로부터 알 수 있듯이 비정질박막이기 때문이라고 볼 수 있으며 Fig.10 b), c), d)의 400°C 이상에서 증착된 시편들은 결정질의 형상을 보여주고 있다.

N-4. 반응분압이 SnO_2 화학증착에 미치는 영향
 표면반응이 전체증착반응을 지배하는 실험영역에서 반응분압들의 변화가 증착속도에 미치는 영향은 이론적이고찰에서 설명한 바와같이 Rideal-Eley 기구나 Langmuir-Hinshelwood 기구중 하나에 의해 영향받는다. Fig.11에는 유속을 11 cm/sec , 증착온도를 500°C 로 하여 표면반응에 의해 지배되는 증착조건으로 한 후

각 반응기체의 분압변화에 따른 증착속도변화를 나타내었다. Fig.11에서의 분압-증착속도의 curve 들중 국부적인 이상성은 존재하나 전반적인 변화양상을 본다면 높은 O_2 분압에서는 SnCl_4 분압이 증가할수록 증착속도는 증가하다가 최대증착속도를 보이고 이후에 감소하고 있다. 이것은 SnCl_4-O_2 의 증착반응계가 이론적고찰에서 기술된 Langmuir-Hinshelwood 기구에 의해 지배받는다고 설명할 수 있다. 한편 낮은 O_2 분압에서는 SnCl_4 분압이 증가함에 따라 증착속도는 최대값을 보이지 않고 점진적으로 계속 증가하고 있는데 이것은 Rideal-Eley 기구에 의해 지배받기 때문이 아니라 낮은 O_2 분압이므로, SnCl_4 분압이 증가하더라도 SnCl_4 분자와 표면흡착을 위한 경쟁이 당분간 일어나지 않기 때문이라고 설명할 수 있다.

또한 Fig.12에서는 유속을 11 cm/sec , 증착온도를 300°C 로 하였을 때 반응기체의 분압변화에 따른 증착속도 변화를 나타내었다. Fig.12에서도 증착온도가 500°C 일 경우에서처럼 SnCl_4 분압의 증가에따라 증착속도가 최대값을 가지면서 변화하기때문에, Langmuir

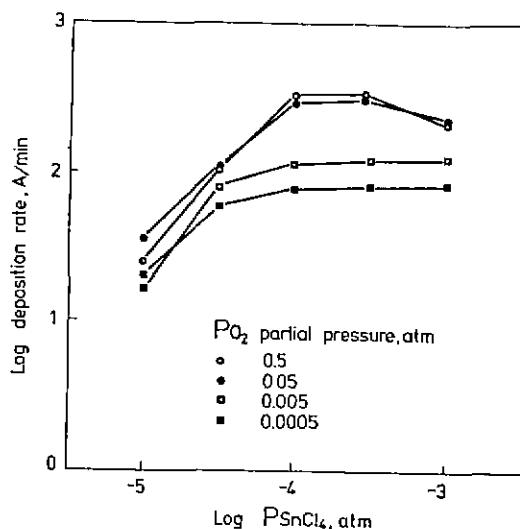


Fig. 11. Variation of deposition rate with varying SnCl_4 partial pressure at different O_2 partial pressures.
(Deposition temp., 500°C ; Flow rate, 11 cm/sec)

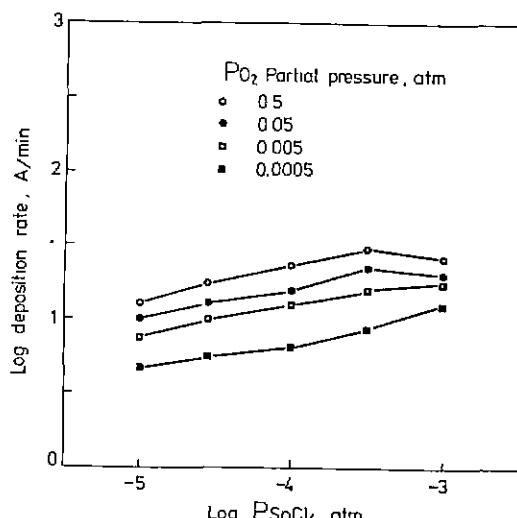


Fig. 12. Variation of deposition rate with varying SnCl_4 partial pressure at different O_2 partial pressures.
(Deposition temp., 300°C ; Flow rate, 11 cm/sec)

-Hinselwood 기구에 따른다고 볼 수 있으며 Fig. 11에 대한 고찰과 동일한 설명이 가능하다. 그러나 증착온도가 500°C 인 경우의 Fig. 11과 비교할 때 반응분

압-증착속도의 curve 모양이 완만하게 변화하는 등의 다소의 차이점을 볼 수 있는데, 이것은 300°C 의 증착온도에서는 증착층이 비정질구조를 나타내기 때문에 반응기체의 흡착거동이, 증착온도가 500°C 일때의 결정질에서의 흡착거동과는 다소 다를 수 있기 때문이라고 사료된다.

V. 결 론

$\text{SnCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ 의 화학반응을 이용하여 수평형 cold wall 반응로에서 증착실험을 하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열역학계산으로부터 본연구의 실험범위내에서 증착반응에 주로 참여하는 Sn 화합물을 input SnCl_4 그 자체이다.

2. $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 까지의 증착온도 범위내에서 유속이 11 cm/sec 이상되어야 안정한 기체층의 형성 및 증착이 표면반응에 의해 지배 받는다.

3. 증착이 진행됨에 따라 SnO_2 화학증착은 (211), (301) 결정면의 우선방위를 가지며 증착된다.

4. 증착온도가 500°C 까지 증가할 수록 13.5 Kcal/mole의 Apparent activation energy 를 가지며 증착속도는 증가한다.

5. 본 연구에서의 SnO_2 화학증착은 Langmuir-Hinselwood 기구에 의해 지배받는다고 설명할 수 있다.

REFERENCES

- Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, "Physical Properties of SnO_2 Materials", *J. Electrochem. Soc.*, **123**(7), 199-205 (1976).
- K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent Conductors", *Thin Solid Films*, **102**, 1-46 (1983).
- H. Pink, L. Treitinger and L. Vite, "Preparation of Fast Detecting SnO_2 Gas Sensors", *Jap. J. of Appl. Physics*, **19**(3), 513-517 (1980).
- 김 광호, 김 대옥, 천 성순, "화학증착법에 의한 SnO_2 Film의 전기적 및 광학적성질", *요업학회지*, **23**(5), 81-85 (1986).
- I. Barin and O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, (1973).

6. N. B. Hannay Ed., "Treatise on Solid State Chemistry", Vol. 5, Chap. 6, Plenum, New York, (1982).
7. E. E. Wahlstrom, "Optical Crystallography", P. 172, John Wiley & Sons, New York (1979).
8. R. Takahashi, Y. Koga, and K. Sugawara, "Gas Flow Pattern and Mass Transfer Analysis in a Horizontal Flow Reactor for Chemical Vapor Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **119** (10), 1406-1412, (1972).
9. C.H.J. van den Brekel, "Characterization of Chemical Vapor Deposition Processes", *Philips Res. Repts.*, **32**, 118-133, (1977).
10. O. A. Hougen and K. M. Watson, "Chemical Process Principles" Vol. 3, P. 908, John Wiley & Sons, New York (1947).
11. 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).
12. K. H. Kim and J. S. Chun, "The X-ray Studies on Tin-Oxide CVD", *Thin Solid Films*, **141**, 287-295 (1986).
13. K. J. Sladek, "The Role of Homogeneous Reactions in Chemical Vapor Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **118**(4), 654-657 (1971).