

SnCl₄-SbCl₅-H₂O 기체혼합물로부터 ATO(Antimony Tin Oxide) 박막의 화학증착에 관한 열역학 및 실험분석

김광호 · 강용관 · 이수원*
부산대학교 무기재료공학과
(1992년 11월 5일 접수)

Thermodynamical and Experimental Analyses of Chemical Vapor Deposition of ATO from SnCl₄-SbCl₅-H₂O Gas Mixture

Kwang Ho Kim, Yong Gwan Kang and Su Weon Lee*
Department of Inorganic Materials Engineering Pusan National University
(Received November 5, 1992)

요 약

SnCl₄-SbCl₅-H₂O의 기체혼합물로부터 ATO 박막을 화학증착하였고 열역학 및 실험분석을 행하였다. 낮은 input-gas비, P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}의 증착조건에서 얻어진 ATO 박막의 전기전도도는 크게 향상되었는데 이는 SnO₂ 격자에 5가의 Sb 이온이 고용되었기 때문이다. 반면에 높은 input-gas비의 증착조건에서는 미세한 Sb₂O₅상이 SnO₂기지와 함께 혼합물형태로 증착되었다. 이러한 Sb₂O₅상의 존재는 ATO 박막의 전기전도도 및 광학적 투과도를 감소시키는 원인으로 작용하였다.

ABSTRACT

Chemical vapor deposition of ATO from SnCl₄-SbCl₅-H₂O gas mixture was investigated with thermodynamic and experimental analyses. Electrical conductivity of the ATO film was much improved under deposition conditions of low input-gas ratio, P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}. This increase of the conductivity was attributed to donor electrons produced mainly by the pentavalent Sb ions in SnO₂ lattice. However, high input-gas ratio conditions produced an ATO film consisting of a mixture of SnO₂ and very fine Sb₂O₅ phase. It was found that the deterioration of electrical conductivity and optical transmission of the film was caused by the deposition of fine Sb₂O₅ phase in the SnO₂ matrix.

1. 서 론

최근에 SnO₂ 박막의 전기전도도를 개선시키기 위하여 SnCl₄-SbCl₅-H₂O의 기체 혼합물을 사용하여 SnO₂ 박막에 5족 원소인 Sb를 doping시키는 연구가 진행된 바 있다¹⁾. 이 연구에서 최적의 증착조건이었던 증착온도 500°C, input gas ratio, [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}]값이 0.05 정도에서 ~90%에 가까운 광학적 투과도를 보이면서 6×10⁻⁴ Ωcm의 높은 전기전도도를 갖는 박막을 제조할 수 있었다. 또한 Sb의 doping량이 작을 경우 광학적투과도를 잃지 않으면서

박막의 전기전도도는 증가하였으나 doping량이 과다하게 될 때 광학적투과도 및 전기전도도의 성질이 오히려 크게 저하되는 실험결과를 얻을 수 있었으며 또한 박막의 X-선 회절분석에서부터 doping량의 증가에 따라 SnO₂ 회절 peak의 강도 감소로부터 결정성이 저하된다는 것이 보고되었다. Sb doping량이 과다하게 될 경우 박막의 제반 성질이 나빠지는 현상에 대한 해석으로서, Sb doping량이 증가함에 따라 SnO₂에 Sb의 고용한계를 넘어 antimony oxide와 같은 제 2상이 SnO₂와 함께 박막내에 혼재되는 가능성으로 설명된 바 있다. 제 2상 출현의 확인은 ATO 박막의 물성해석에 중요한 요소로 본 연구에서는 Sb의 doping시 SnCl₄-SbCl₅-H₂O 기체혼합물

*현재 현대전자(주) 반도체연구소 광소자연구실 근무

로부터의 ATO(Antimony Tin Oxide) 박막의 화학증착에 관한 열역학적 고찰을 하였고 증착된 박막의 미세조직 관찰 및 분석을 통하여 이런 현상들을 해석하였다.

2. 열역학 계산 및 해석

SnCl₄-SbCl₅-H₂O 기체혼합물로부터 ATO 박막을 화학증착시킬 때 실제 반응로에는 여러가지 화합물들이 형성될 수 있다. 각 화합물들의 증착조건에서의 평형농도를 계산함으로써 최종생성 화합물들을 예측할 수 있다. 화학증착법에서와 같은 복잡한 혼합물들의 평형농도 계산을 위해 존재 가능한 모든 화학종에 대한 열역학 자유에너지값을 Thermochemical Data²⁾로부터 구하였다. 모든 기체는 이상기체로 거동한다는 가정을 하면 열역학 평형농도 계산의 기초원리는 다음과 같다.

$$\frac{G_T}{RT} = \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left[\left(\frac{G^o}{RT} \right)_{pi} + \ln P + \ln \left(\frac{n_{pi}}{N_p} \right) \right]_{p=1} + \sum_{p=2}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left[\left(\frac{G^o}{RT} \right)_{pi} + \ln \gamma_{pi} + \ln \left(\frac{n_{pi}}{N_p} \right) \right] + \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left(\frac{G^o}{RT} \right)_{pi} \quad (1)$$

- 여기서 m_p=number of species in phase p
- p=total pressure
- N_p=moles of phase P
- γ_{pi}=activity coefficient
- G_T=total Gibbs free energy
- n_i=moles of species i
- G^o=standard Gibbs free energy of species i
- R=ideal gas law constant
- T=absolute temperature

식 (1)에서 첫번째 항은 기체상의 총 자유에너지를 나타내며(p=1), 둘째 항은 고용체(solid solution)의 자유에너지를 나타내고(p=2에서 q+1까지) 셋째 항은 불변고체상(invariant condensed phase)의 자유에너지를 나타낸다(p=q+2에서 q+s+1까지). 또한 전체계에서 총량은 일정해야 하는 mass balance 조건을 만족해야 한다.

$$\sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} A_{pj} \cdot n_{pi} = b_j \quad (2)$$

- 여기서 A_{pj}=coefficient on element j of species i in phase P
- b_j=g-atoms of element j

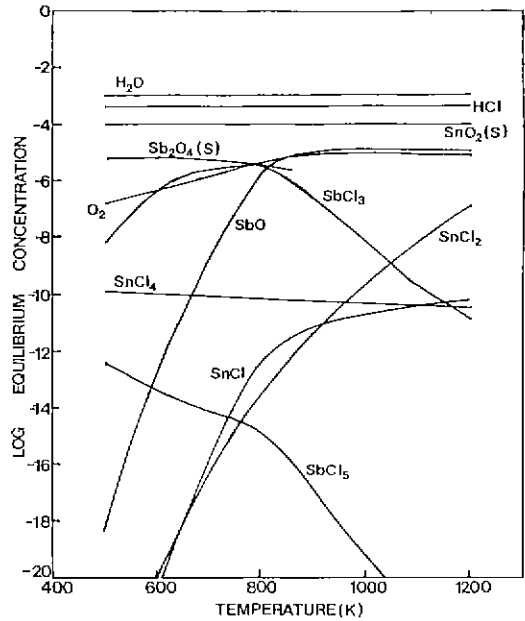


Fig. 1. Thermodynamic equilibrium concentrations of chemical species as a function of deposition temperature in Sn-Sb-Cl-H-O system.

식 (2)를 만족하면서 식 (1)의 총자유에너지를 최소화 하는 조건은 컴퓨터를 이용한 계산으로부터 구하여졌다. 계산을 위한 반응조건으로서 SnCl₄의 input mole fraction이 1×10⁻⁴, H₂O는 1.3×10⁻³ 그리고 SbCl₅는 2×10⁻⁵에서 1×10⁻⁴의 범위로 하였고 반응로내의 총압력은 1 atm으로 하였다. 식 (1)에서 산화물 고체상은 일반적으로 고용도가 극히 작으므로 고체상은 순수한 불변상이라 가정하였다.

Fig. 1에 500~1200 K 온도구간에서 Sn-Sb-Cl-H-O계에 대한 반응생성물들의 열역학적 평형농도 계산을 나타내었다. 반응을 위한 input-gas ratio, R[P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}] 값이 0.1인 조건이었다. Fig. 1로부터 최종생성되는 고체는 SnO₂(s)와 Sb₂O₄(s)임을 알 수 있다. SnO₂는 전 온도범위에서 안정하게 생성되고 있으나 Sb₂O₄는 800 K 까지는 안정하게 형성되나 그 이상의 온도에서는 열역학적으로 불안정함을 보이고 있다.

Fig. 2에 증착온도 800 K에서 R값의 변화에 따른 반응생성물들의 열역학적 평형농도를 계산한 후 고체 화학종인 SnO₂와 Sb₂O₄의 값만을 표시하였다. R값이 증가함에 따라 Sb₂O₄의 농도가 증가함을 보여준다. Fig. 1 및 Fig. 2의 결과로부터 예견할 수 있는 것은 R값이 커질 경우 Sb₂O₄와 같은 상이 SnO₂와 함께 제2상으로 동시에 증착할 가능성이 있음을 알 수 있다. 그런데 Sb₂O₄상은

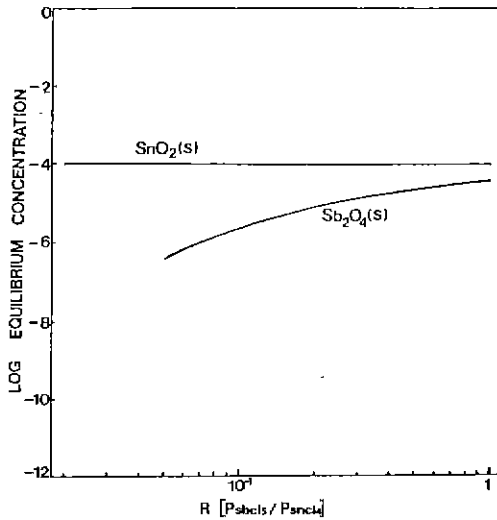


Fig. 2. Thermodynamic equilibrium concentrations of SnO₂ and Sb₂O₄ as a function of input-gas ratio, R[P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}] (Deposition temperature, 800 K).

다음과 같이 Sb₂O₃ 및 Sb₂O₅의 혼합물상으로 알려져 있다³⁾.



뿐만 아니라 Fig. 1에서 계산된 열역학 평형농도는 총 자유에너지를 최소로 하는 조건에서 구하여졌는데, 일반적으로 실제 공정에서는 완전한 열역학 평형상태로 되기가 어렵다. 따라서 SnO₂와 함께 존재 가능한 제 2 상으로서 Sb₂O₄의 경우보다는 다소 자유에너지가 높은 Sb₂O₃나 Sb₂O₅로도 존재 가능하다. Fig. 3에는 Sb₂O₃ 및 Sb₂O₅상의 표준생성 자유에너지 값을 온도에 따라 나타내었다. Fig. 3으로부터 약 1000 K 이하의 온도에서는 Sb₂O₅가 Sb₂O₃보다 더욱 안정한 상임을 알 수 있다. Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3의 열역학 계산결과로부터 R값이 클 경우 어떤 형태로든지간에 antimony oxide상이 제 2상으로 동시 증착될 가능성을 예견할 수 있으며 500°C 정도의 비교적 낮은 증착온도에서는 Sb₂O₃보다는 Sb₂O₅상으로 존재할 가능성이 많음을 예측할 수 있다.

본 열역학 계산은 SnO₂에 Sb가 고용되지 않음을 가정하였다. 실제의 경우 아주 작은 양이긴 하지만 어느 정도의 Sb가 SnO₂에 고용될 것으로 사료된다. R값이 아주 작을 경우 Sb는 antimony oxide와 같은 제 2상의 형성보다는 SnO₂에 고용될 것으로 믿어진다. 만약 SnO₂ 내에 고용되는 Sb의 activity coefficient 값을 안다면 solubility의 정도가 계산되며 제 2상으로 석출되기 시작하는

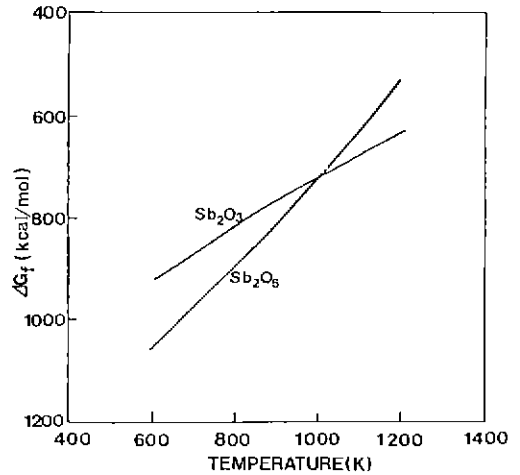


Fig. 3. Standard free energies of formation of Sb₂O₃ and Sb₂O₅ as a function of temperature.

R값의 조건을 계산할 수 있다고 생각된다.

3. 실험방법

ATO 박막을 제조하기 위하여 사용된 증착장치의 모식도 및 증착방법 등은 발표된 저자의 논문¹⁾에서와 동일하다. ATO 박막의 미세조직 관찰을 위하여 투과전자현미경(JEOL 1200EX)을 사용하였다. 투과전자현미경 관찰용 시편을 제조하기 위하여 기판(substrate)으로 사용된 Si를 기계적으로 연마한 후 dimpler(South Bay Tech. 515)를 사용하여 더욱 얇게한 뒤 single Ar ion-beam(Gatan 600)으로 Si에서부터 박막쪽으로 연마하였다. ATO 박막의 조성분석을 위하여 Auger electron microscopy(AES)(Perkin-Elmer PHI 600)를 사용하였다. 또한 ATO 박막에서 Sn-Sb-O 사이의 결합상태를 조사하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)(KRATOS 사, XSAM 800 PCI)를 사용하여 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

Fig. 4에 증착온도 500°C 에서 증착된 ATO 박막의 Hall 측정된 결과를 나타내었다. Input SbCl₅의 농도, R[P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}]이 증가함에 따라 증착된 박막의 비저항은 감소하여 R=0.05 근처에서 최소값을 보이다가 그 이후 R 값이 증가함에 따라 급격히 증가하고 있다. 초기 비저항의 감소는 전하이동도보다는 전자농도의 큰 증가에 기인되고 있음을 알 수 있으며 이는 SnO₂ 결정의 energy band gap내에 Sb impurity에 기인한 localized state가

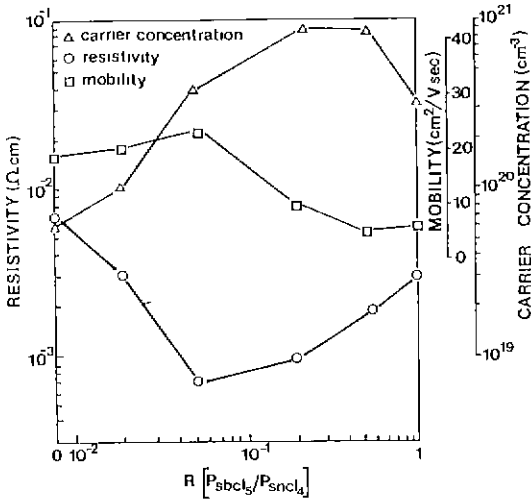


Fig. 4. Resistivity, electron concentration and mobility of the films as a function of input-gas ratio, R [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}] (Deposition condition: Temp., 500 °C; P_{SnCl₄}, 1×10⁻⁴ atm; P_{H₂O}, 1.3×10⁻³ atm; Total pressure, 1 atm).

만들어짐으로써 상온에서 donor electron을 제공하기 때문에 설명되었다. R값이 ~0.05 이상으로 증가할 경우 비저항의 급격한 증가는 전자이동도의 감소 및 전자농도의 감소가 중첩되기 때문으로 볼 수 있다.

Fig. 5에 R값의 증가에 따른 ATO 박막의 X-선 회절 결과를 나타내었다. R값 즉, input SbCl₅ 농도가 증가할수록 SnO₂의 회절피크 강도들은 점차 작아지고 있으며 R값이 클 경우에도 antimony oxide와 같은 제 2상의 피크는 나타나지 않고 있다. Fig. 5의 X-선 회절 결과로부터는 Sb의 doping은 SnO₂ 결정내로 Sb가 고용되어 들어가 격자를 파괴하여 비정질 상태로 만들어 주는지 또는 antimony oxide와 같은 제 2상이 동시에 증착하였는지는 분명치 않다. 왜냐하면 제 2상의 grain size가 아주 작은 microcrystal로 구성되어 있다면 회절 피크의 broadening 현상 때문에 회절 피크가 나타나지 않기 때문이다. 이를 더욱 분명히 해석하기 위해서는 파장이 아주 짧은 전자회절을 사용해야 한다.

Fig. 6에 ATO 박막조직의 투과전자현미경 사진 및 전자회절을 나타내었다. Fig. 6 A) 및 a)는 Sb가 작게 doping된(R<0.02) 조직 및 전자회절 사진이다. A)의 조직 사진에서 SnO₂의 grain들이 뚜렷하게 잘 발달되어 있음을 볼 수 있으며 a)의 전자회절은 잘 발달된 결정에서부터 나오는 spot들이 ring의 형태를 보이고 있다. a)의 회절 패턴에서 ring의 중심으로부터 거리비를 분석한

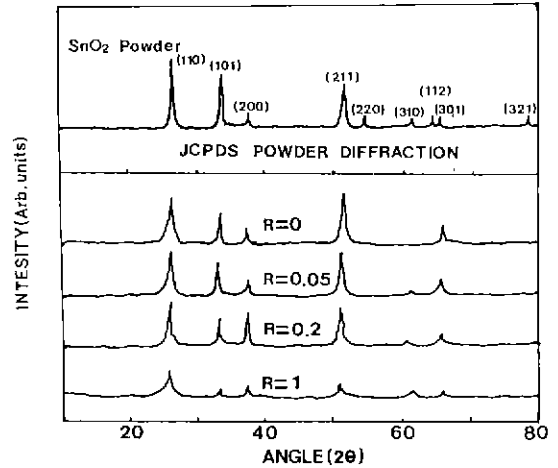


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the films deposited at various input-gas ratio, R [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}] (Same deposition conditions as Fig. 4).

결과 A)의 조직은 tetragonal 결정구조의 전형적인 SnO₂ 임이 확인되었다.

한편 Sb를 상당량 doping시킨 경우(R=1)의 조직 및 전자회절 사진을 Fig. 6 B) 및 b)에 나타내었다. B) 현미경 조직 사진으로부터 커다란 grain과 함께 제 2상으로 보이는 미세한 조직이 함께 관찰됨을 볼 수 있다. b)의 전자회절 사진은 이러한 제 2상의 존재를 분명히 보여 주고 있다. b)의 전자회절 사진은 연속적인 ring pattern과 함께 다수의 spot들을 보여준다. b)에서 ring pattern은 미세한 조직에서부터 연유되며 spot들은 커다란 grain으로부터 연유되어진다. b)의 ring pattern은 a)의 pattern과 다른 거리비를 보여주므로 B)의 미세한 조직들은 SnO₂가 아닌 다른 상임을 나타내며 분석 결과 cubic 구조를 갖는 Sb₂O₅로 판단되었다. 한편 b)의 spot들은 SnO₂의 결정에서부터 회절되어진 것으로 분석되었다.

Fig. 4의 결과에서 input SbCl₅의 농도 즉, R값이 0.05 이상에서 비저항이 크게 증가되는 이유는 Fig. 6에서 보듯이 Sb₂O₅의 제 2상이 SnO₂와 함께 동시에 증착되기 때문으로 설명할 수 있다. Sb의 doping시 일부의 Sb는 SnO₂ 격자내로 고용되어 전자농도를 증가시켜주는 데 기여를 하지만 과량 doping시에는 고용한계를 넘어 Sb₂O₅ 상이 SnO₂와 함께 혼합물 형태로 존재하고 이러한 Sb₂O₅ 상이 절연체로 작용하여 SnO₂ 결정 사이사이에서 존재하기 때문에 결국 단위 체적당 전자농도의 감소로 나타나게 된다. 또한 미세한 Sb₂O₅의 존재는 SnO₂/Sb₂O₅의 계면을 많이 만들어 주는데 이러한 계면은 박막내에서

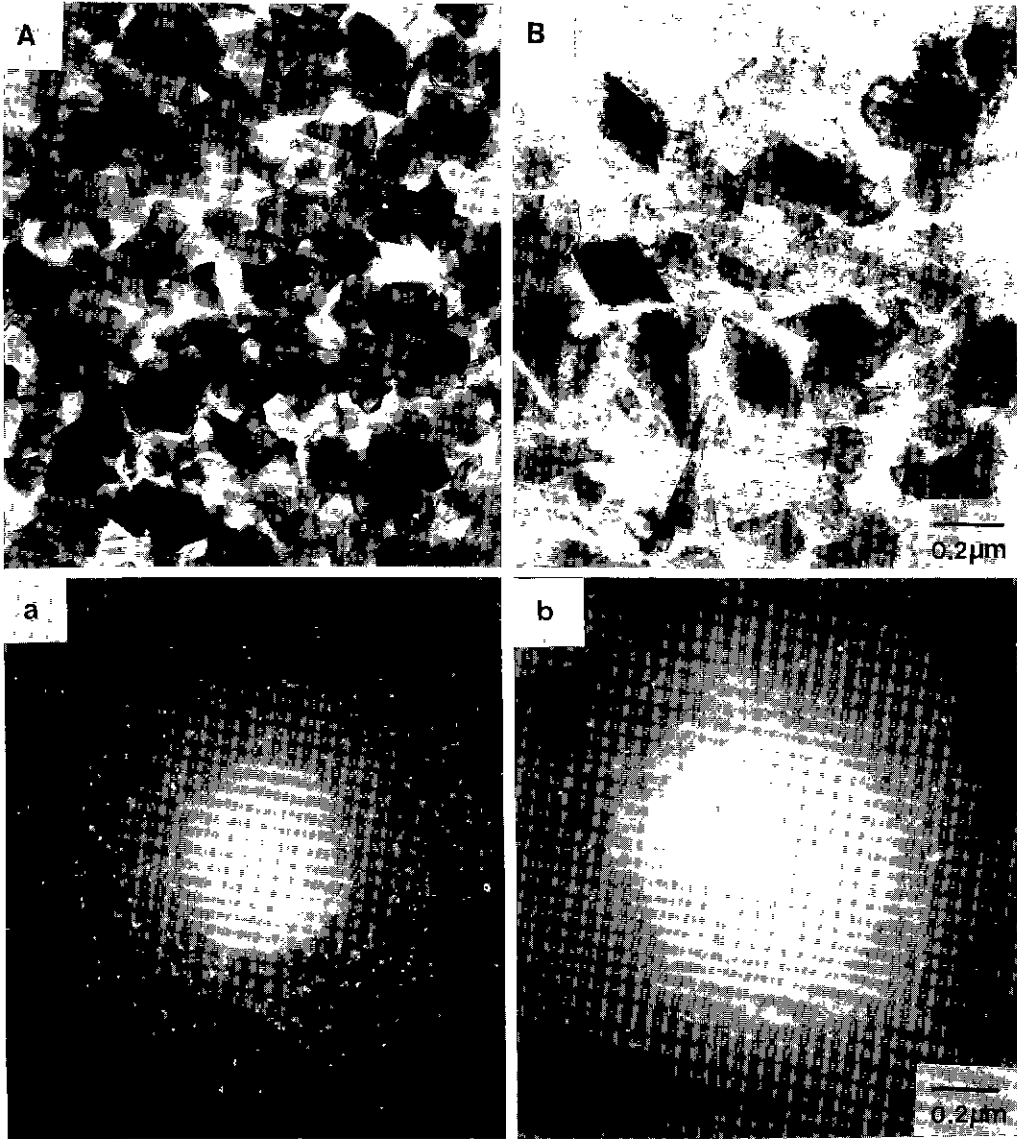


Fig. 6. Transmission electron microscopy micrographs (A, B) and electron diffraction patterns (a, b) of ATO films deposited at two different R ratios.

A, a) R=0.02 B, b) R=1 (Same deposition conditions as Fig. 4)

이동하는 전자의 산란을 야기시키게 되어 전체 전자의 동도는 감소하게 된다고 설명할 수 있다.

Fig. 6의 분석결과는 Fig. 5에서 R값이 증가함에 따라 X-ray 피크강도의 감소현상을 설명할 수 있다 즉, Sb의 doping이 증가함에 따라 SnO₂ 결정에 Sb가 고용되어져 결정성이 감소될 수도 있겠으나 이것보다는 미세한 Sb₂O₅의 microcrystal이 SnO₂와 혼합물 형태로 증착되었기

때문에 SnO₂의 피크가 점차 Sb₂O₅에 의해 덮여 가려지기 때문으로 볼 수 있다.

저자의 연구에서 Sb의 doping량을 클 때(R=1) 광학적 투과도가 급격히 저하된다고 보고한 바 있다¹¹. 이러한 현상의 한 원인으로서 Fig. 6에서와 같이 Sb₂O₅가 SnO₂ 결정과 함께 존재함으로써 굴절율이 다른 두 결정의 계면사이에서 photon이 산란하기 때문으로 생각되어진

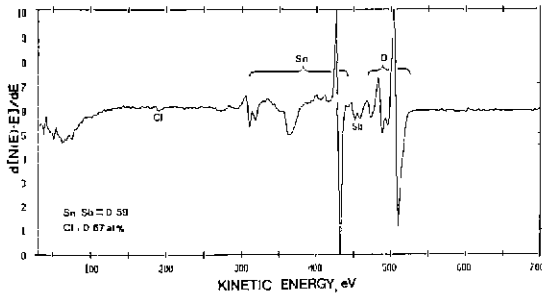


Fig. 7. AES spectrum from the ATO film showing the minimum resistivity of Fig. 4.

다.

Fig. 7에 증착온도 500°C, R값이 0.05에서 증착된 ATO 박막의 AES(Auger Electron Spectroscopy)의 분석결과를 나타내었다. 분석결과 증착층은 Sn, Sb, O 및 181 eV 근처에서 Cl 피크가 검출되고 있다⁴⁾. 이러한 AES 분석 스펙트럼으로부터 peak-to-peak 높이 방법을 사용하여 Sn과 Sb의 농도비를 준정량분석한 결과 Sn/Sb의 원자비는 0.059이었으며 증착공정중에 혼입되어 들어간 Cl의 함량은 0.67(at%)로 미량 함유되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8에서 SnO₂ 박막에 대한 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) spectra를 나타내었다. Fig. 8의 A), B)는 거의 순수한 SnO₂ 박막의 spectra이며 C), D)는 Sb가 과량 doping(R=1)된 SnO₂ 박막의 spectra이다. Fig. 8에서 499, 490 eV 근처에서의 Sn의 3d(3/2), 3d(5/2)에 해당하는 피크, 535 eV 근처에서의 O 1s에 해당하는 피크 그리고 530 eV 근처에서의 Sb 3d(5/2)에 해당한다고 보여지는 피크를 보이고 있다⁹⁾. Fig. 8의 XPS spectra에서 특이한 사항은 O 1s 피크에서 나타난다. Sb의 doping 농도가 작을 때(즉, Fig. 8B)에 비하여 Sb가 상대적으로 많이 들어갔을 때(즉, Fig. 8D) O 1s 피크는 낮은 에너지쪽으로 천이되고 있는 특징을 보이고 있다. O 1s 피크가 낮은 결합에너지쪽으로 비대칭구조를 보이며 천이되는 것은 O에 전자가 풍부해지기 때문이다. Sb의 첨가로 인해 Sn(+4)-O 결합 대신 Sb(+5)-O 결합이 존재하게 되어 산소쪽으로 기존의 Sn(+4)보다는 Sb(+5)에 의해 상대적으로 더 많이 전자가 공급되어지기 때문이다. 한편 Sn 3d의 피크도 Sb의 doping량이 많아질 때 상대적으로 낮은 결합에너지쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 이것은 Sb의 첨가로 인해 Sn(+4)-O 결합 대신 Sb(+5)-O 결합의 형성으로 상대적으로 Sn이 다소 환원된 (electron rich)상태로 존재하기 때문이라고 볼 수 있다. Doping량에 따른 위와 같은 XPS peak의 천이현

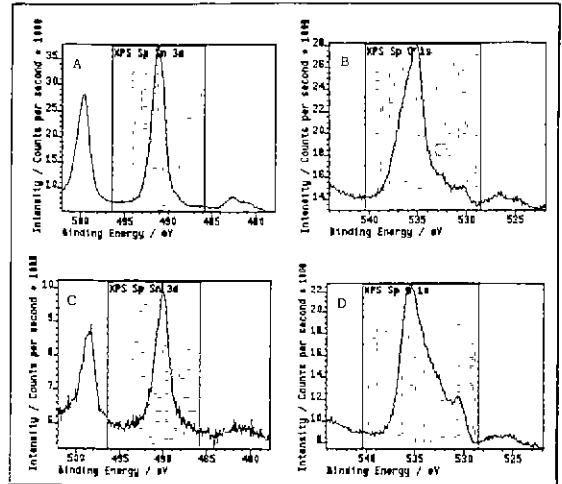


Fig. 8. XPS spectra taken from two different deposition conditions.

A, a) R=0.02 B, b) R=1

(Same deposition conditions as Fig. 4)

상은 Ti-Al₂O₃ system에서 유사하게 보고된 바 있다⁹⁾.

Fig. 6의 전자회절분석 및 Fig. 8의 XPS 분석으로부터 Sb의 과다 doping시 ATO 박막내에서의 Sb의 존재는 Sb₂O₅ 형태의 +5가 형태로 안정함을 알 수 있다. Sb의 doping이 작을 경우 즉, Sb가 Sb₂O₅의 제2상으로 석출되지 않고 SnO₂ 격자내의 고용되는 경우에 있어서도 마찬가지로 +5가 상태로 안정할 것으로 유추할 수 있다. 결국, Fig. 4에서 Sb의 doping시 전기전도도가 향상되는 것은 전지농도의 증가에 주로 기인되고 있으며 다음과 같은 controlled valence 기구에 의해 설명되어질 수 있다.



Fig. 7의 AES 분석으로부터 최대 전기전도도를 보이는 R=0.05에서의 ATO 박막내의 존재하는 Sb 및 Cl의 불순물농도의 전부가 SnO₂ 격자내의 고용된다고 가정하면 식 (4)에서 x=0.06, 식 (5)에서 δ=0.01이 된다. 순수한 SnO₂에 고용되어 들어가는 Sb(+5)나 Cl 불순물은 식 (4) 및 식 (5)에서와 같은 형태로 donor electron을 제공하여 ATO 박막의 전기전도도를 향상시킬 수 있는데 본 연구에서의 ATO 박막은 Cl의 불순물보다는 Sb의 doping에 의한, 즉, 식 (4)에 의해 박막의 전기전도도가 주로 영향받는다고 믿어진다.

5. 결 론

SnCl₄-SbCl₅-H₂O계 기체혼합물로부터 ATO 박막을 제조하였고 열역학 및 실험분석을 통하여 다음의 결론을 얻었다.

SnO₂에 Sb의 doping량이 작을 경우 Sb는 +5가로 고용되어 donor electron을 제공하여 박막의 전기전도도를 향상시켰다. 그러나 doping량이 과다할 경우 미세한 Sb₂O₃상이 SnO₂와 함께 증착되었다. 제 2상으로서 동시에 증착된 Sb₂O₃상이 SnO₂ 기지와 혼합물형태로 존재함으로써 단위체적당 전자농도의 감소와 전하이동도의 감소를 유발시키고 결국 전기전도도의 급격한 감소를 초래하였다. Sb-doping량이 과다하게 될 경우 이러한 Sb₂O₃상의 존재는 ATO 박막의 광학적 투과도 및 결정성을 감소시키는 주된 인자로 설명되었다.

REFERENCES

1. S.W. Lee and Kwang Ho Kim, "Electrical and Optical

Properties of Sb-doped SnO₂ Films by Chemical Vapor Deposition," *J. Kor. Cer. Soc.*, **29**(4), 319 (1992).
 2. I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances," VCH Publishers, New York, Part I, II (1989).
 3. C.A. Vincent, "The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **119**(4), 515 (1972).
 4. L.E. Davis *et al.*, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy," Perkin-Elmer Corp., Minnesota (1976).
 5. C.D. Wagner *et al.*, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," Perkin-Elmer Corp., Minnesota (1978).
 6. F.S. Ohuchi and M. Kohyama, "Electronic Structure and Chemical Reactions at Metal-Alumina and Metal-Aluminum Nitride Interfaces," *J. Am Cer. Soc.*, **74**(6), 1163 (1991).