

반응 변수에 따른 SnO₂ 박막의 특성

이정훈, 장건익, 김경원, 손상희*
충북대학교, 청주대학교*

Properties of SnO₂ Thin Films Depending on Reaction Parameter

Jeong-Hoon Lee, Gun-Eik Jang, Kyoung-Won Kim and Sang-Hee Son*
Chungbuk Univ., Cheongju Univ.*

Abstract : Tin oxide thin films have been prepared on display glass from mixtures of dibutyl tin diacetate as a tin source, oxygen as an oxidant by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method. The relationships between the properties of tin oxide thin films and various reaction parameters such as the deposition temperature, deposition time and the oxygen gas flow rate were studied. As the deposition temperature increased, the texture plane of SnO₂ changed from (200) plane to denser (211) and (110) planes. Lower deposition temperature and thinner thickness of deposited film led to decreasing grain size, surface roughness and electrical resistivity of the formed thin films at 325~425°C. The properties of fabricated SnO₂ films are highly changed with variations of substrate temperature and deposition time.

Key Words : tin oxide, PECVD, dibutyl tin diacetate, texture plane

1. 서 론

화학양론적(stoichiometric) 산화주석(SnO₂)은 상온에서 큰 band gap(약 3.7 eV)을 가지는 절연체지만, 실제로는 전자 주개(donor)로 작용하는 산소 공공(vacancy)의 존재로 비화학양론적(non-stoichiometric)인 n-type 반도체로서 가시광선 영역에서는 높은 광투과도를, 적외선 영역에서는 높은 반사율의 광학적 특성을 가지며, 낮은 비저항의 전기적 특성과 높은 내마모성과 화학적 안정성을 가진 물질이다[1-2]. 또한, 산소분압이나 첨가제를 사용하여 비화학양론성 상태로 변화시킬 수도 있어, 이에 따라 높은 적외선 반사율을 이용한 photoelectrochemical cells, liquid crystal display, electroluminescent display 등에서의 전극 그리고 gas나 ethanol sensor 등으로 널리 사용되고 있다[3]. 이 중 가스센서로 사용되는 SnO₂ 박막은 감지 특성과 박막의 신뢰성을 향상시키기 위해서는 작은 입자크기를 가져서 박막의 기계적 특성이 우수하면서도 충진도가 낮아 표면/체적 비가 커야만 한다[4]. 이러한 용도의 SnO₂ 박막은 화학기상 증착법(Chemical Vapor Deposition), spray pyrolysis, sputtering, dc glow discharge 등의 여러 가지 방법으로 제조되고 있으며, 이러한 방법들 중에서 화학기상 증착법은 증착 속도가 크고, 원료 물질·온도·압력 등의 공정변수를 조절하여 물질의 조성 및 특성을 다양하게 변화시킬 수 있다는 장점으로 인해 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 주석의 유기금속 화합물 중 DBTA(dibutyl tin diacetate)를 사용하여 플라즈마 화학기상 증착법에 의해 SnO₂ 박막을 제조하였으며, 증착 온도 및 증착

시간, 산소 유량 등을 변화시켜 SnO₂ 박막의 구조적 특성 및 전기적·광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

SnO₂ 박막을 제조하기 위한 주석 원료로는 유기금속 화합물인 dibutyl tin diacetate[(C₄H₉)₂-Sn(OOCCH₃)₂] (Aldrich, purity>99%)를 사용하였다. 반응 촉진을 위한 수증기를 반송하는 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 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 기판 표면의 온도를 측정하였다. 기판으로는 display glass(saint gobain)를 사용하였으며 acetone 및 alcohol 순으로 약 20분간 초음파 세척 후 반응로에 장입하여, 기판 온도가 증착 온도에 도달하면 source gas를 반응로 내부로 유입시킨 후 증착반응을 시작하였다. 제조된 SnO₂ 박막의 결정구조 및 우선성장 방향은 X-ray diffractometer(Scintag XDS 2000)로 조사 하였으며, 미세 구조와 표면 거칠기 분석을 위해서는 각각 FE-SEM(Hitachi S 2500C)과 AFM(Digital Instruments Nonoscope III)을 사용하였다. 또한 제조된 박막의 전기 비저항 측정을 위해 4-point probe 방법을 사용하였고, UV-visible photometer(Shimadzu, UV-3100)를 이용하여 파장 300~800nm 범위에서 박막의 광투과도 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

박막의 증착 두께는 기판온도의 증가에 따라 증가하였는데 일반적으로 화학반응은 열활성화 반응이어서 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 증가하는 것으로 볼 수 있다.

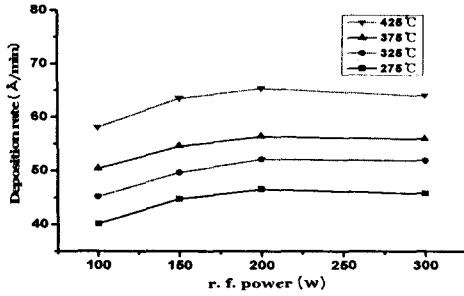


그림 1. Plasma r.f power 따른 증착 속도

그림 1에는 플라즈마 에너지, 즉 RF power에 따른 SnO₂ 박막의 증착 속도를 나타내었다. RF power가 200W까지 증가할 때 증착속도는 증가하다가 그 이상의 RF power에서는 거의 일정한 증착 속도를 보이고 있다. 이는, DBTA와 O₂의 화학반응을 위해 200W 이상의 플라즈마 활성화 에너지가 필요하지 않음을 의미한다.

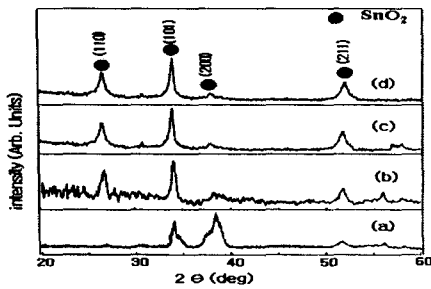


그림 2. 기판온도에 따른 XRD 형태

그림 2는 기판 온도 변화에 따른 SnO₂ 박막의 XRD pattern을 보여주고 있다. 275°C에서 증착된 SnO₂ 박막의 경우 (200)면의 우선방향성을 보이지만, 증착 온도가 증가함에 따라 (110)과 (211) peak의 강도가 증가함을 볼 수 있었다.

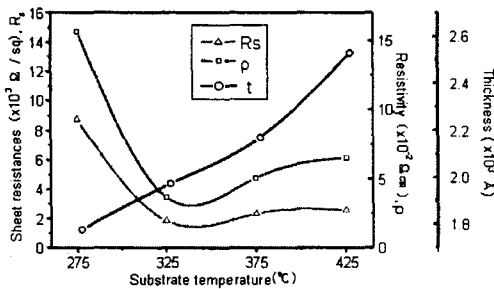


그림 3. 기판온도에 따른 두께, 면저항, 비저항

그림 3은 기판온도 변화에 따른 두께, 면저항, 비저항을 보여준다. 기판온도 275°C에서 325°C로 증가시 면저항 및 비저항 값은 급격하게 감소하였으며, 325°C에서 최소값을 나타내고 이후 온도가 증가할수록 증가하였다. 비저항의 이러한 경향은 증착 온도 변화에 따른 박막의 조성변화, 격자내의 결함, 구조변화 등의 영향을 고려할 수 있다.

4. 결론

유기금속 원료인 DBTA(dibutyl tin diacetate)를 사용하여 기판온도 275°C~425°C 범위에서 증착 시간은 20분에서 60분으로 변화시켜 PECVD법으로 SnO₂ 박막을 제조하였다. X-선 회절분석 결과, 제조된 박막은 tetragonal rutile 구조를 갖는 다결정 박막임을 알 수 있었으며, 325°C 이상의 온도 영역에서 정상 입자 성장이 이루어짐을 확인하였다. 기판 온도 325°C ~ 425°C 영역에서 제조된 박막은 조밀면을 이루는 (110)면으로 우선성장하였으며, 온도가 증가함에 따라 형성된 박막의 표면 거칠기 및 비저항이 증가하였다. 증착 시간이 증가됨에 따라 우선배향 성장으로 인해 형성된 박막의 표면 거칠기는 증가하였고, 증착시간 60분에서는 (211)면이 상대적으로 우세하게 나타나 전기비저항이 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 교육인적자원부 지방연구중심대학 육성사업의 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] F. J. Yusta, M. L. Hitchman, and H. Shamlan, "CVD preparation and Characterization of Tin Dioxide Films for Electrochemical Application", *J. Mater. Chem.*, Vol. 7, No. 8, p. 1421, 1997
- [2] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra, "Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony doped Tin Oxide Films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 12, p. 6243, 1981
- [3] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, and A. Messad, "Structural, Electrical and Interfacial Properties of Sprayed SnO₂ films", *Electrochimica Acta*, Vol. 39, No. 8, p. 1251, 1994
- [4] J. I. Jung, B. C. Kim, S. H. Chang, and J. J. Kim, "Effect of Sintering Atmosphere and Dopant Addition on The Densification of SnO₂ Ceramics", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 34, p. 1221, 1997 p. 10, 2001.