

〈연구논문〉

CVD에 의한 SnO₂ Film 제조시 증착조건이 Film의 증착속도 및 물리적 성질에 미치는 영향

이 동윤* · 이 상래**

부산대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Deposition Conditions on the Deposition rate and physical properties of SnO₂ film produced by CVD

D. Y. Lee, S. L. Lee

Department of Metallurgical Engineering
Pusan National University
Pusan, 607 Korea

Abstract

Chemical vapor deposition of SnO₂ on Pyrex glass substrate has been investigated using SnCl₄ and Oxygen at relatively low temperatures(300-500°C). The critical flow rate, which delineated the surface reaction controlled region from the mass transfer controlled region, was increased with deposition temperature.

The apparent activation energy obtained in surface reaction controlled region was about 6Kcal/mole. The results show that deposition rate, electrical conductivity and transmittance were affected mainly by partial pressure of SnCl₄, but little by partial pressure of oxygen.

The % transmission of 5000A-thick SnO₂ film was about 90% in visible spectrum region and sheet resistance was varied in 0.1-10 Ω per square shaped portion of the outer surface of the oxide.

1. 서 론

광학적으로 투명하면서 높은 전기전도도를 지닌 SnO₂ film은 넓은 band gap(3.5eV)¹을 가진 n type 반도체이며, film의 독특한 물리적 성질때문에 Nesa glass², light-emitting diodes³, solar cell⁴,

MOS sensor 등에 이용되고 있다.

이러한 SnO₂ film은 예전에는 metallic tin layers의 oxidation, reactive sputtering⁴, spray pyrolysis chemical solution growth 등의 방법에 의해 제조되어 왔다. 최근에 C.V.D에 의해 많은 신재료들의 개발연구가 진행되고 있으며, SnO₂ film 제조에 대한 연구도 점차 CVD에 의해 연구되어가고 있는 실정이다. 그러나 SnO₂ film의 CVD에 의한 연구사

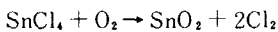
* 부산대학교 대학원 (금속공학 전공)

** 부산대학교 공과대학 금속공학과 부교수

례는 대단히 적고, CVD의 여러 반응변수들이 증착된 film의 특성에 미치는 영향에 대한 조사 및 그 film의 특성연구에 있어서 단편적이고 상반적인 결과가 제시되었다.

예를 들면 Ghoshtagore⁵는 반응기체의 분압과 온도의 변화에 따른 증착속도의 변화에 대해 조사하였으나 유속의 변화에 대한 영향을 잘 고려하지 않았으며, Tabata⁶는 반응기체의 분압에 대한 고려가 전혀 없이 반응기체의 유량의 변화에 따른 물리적 성질의 변화에만 중점을 두고 연구하였다. 실험결과에 있어서도 온도에 따른 증착속도의 변화에 대해서 Tabata는 온도가 증가함에 따라 증착속도는 감소한다고 보고하였고, Ghoshtagore는 증착속도는 온도에 대해 Arrhenius behavior를 나타낸다고 보고하였다. 또 온도가 전기전도도에 미치는 영향에 대해서 Lou⁷ 등과 Tabata는 큰 차이를 나타내었다.

본 실험에서는 이들 상반된 결과에 대해 분명한 실험결과를 얻으며, 지금까지 다루지 않은 저유속에서의 증착속도의 변화에 대해 조사하고 시간, 유속, 온도, 반응기체의 분압등 반응변수에 따른 본 system에서의 적정 물리적 성질을 얻을 수 있는 조건을 구하고자 한다. 본 실험에서 사용한 CVD반응은 다음과 같다.



이 반응의 온도에 따른 standard free energy 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

2. 실험방법

2-1 증착장치

본 실험에서 사용한 CVD 증착장치는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 크게 나누어 3부분인 feed system, deposition chamber, exhaust system으로 구성된다.

feed system은 gas cylinder, gas purifier, pressure gauge, SnCl₄ evaporator 등으로 구성되어 있으며, 본 실험에서 사용된 기체는 H₂O purifier

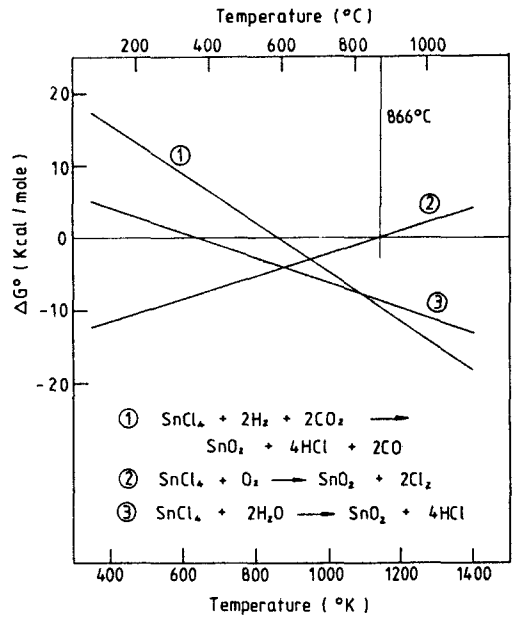


Fig. 1 Standard Gibbs free energy of reaction as a function of temperature

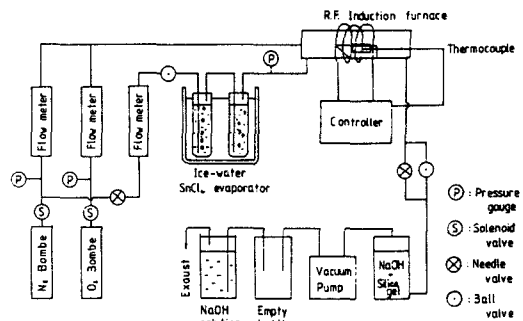


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus for C.V.D. of SnO₂

를 통과한 고순도 질소 및 산소가스로서 온도 및 압력에 의해 보정된 flow-meter(rotameter)와 대기의 온도를, system내의 압력을 고려하여 요구되는 가스 분압의 계산된 양이 반응로로 유입된다. deposition chamber는 내경이 $\phi 35\text{mm}$ 인 투명한 quartz tube로 만들어진 open flow type의 수평형이며,

susceptor로서 Ni을 사용하여 고주파유도로써 가열된다. 반응온도는 고주파유도를 차단시키는 stainless steel로 shielding된 K type thermocouple을 Ni susceptor와 연결한 후 내부 inductance가 큰 digital thermometer로서 측정된다. exhaust system은 Cl₂ 및 미반응 잔여 SnCl₄의 유독가스를 제거하기 위해 여러 단계의 Alkali trap과 진공펌프로써 구성되어 있다.

2-2 시편준비, 증착조건의 결정 및 증착방법
본 실험에서 사용된 시편은 1.5 × 1.7cm 크기의 Pyrex glass를 사용하였으며, 고온에서 시편내부의 불순 ion들이 증착 surface로 확산되어 증착에 영향을 미치는 것을 방지하기 위해 끓는 Conc. H₂SO₄속에서 1시간 정도 유지한 후 acetone, alcohol로 초음파 세척하여 표면의 불순물을 제거한 후 반응로로 장입하였다.

증착온도는 substrate의 표면온도가 300°C ~ 500°C 사이에서 유량에 따라 보정된 온도로서 결정하였다. Reactor내의 total pressure는 1 atm으로 유지하고, 각 산소, 질소, SnCl₄ vapor의 원하는 분압 및 유속을 다음의 방법에 의해 계산하였다. 먼저 원하는 P_{SnCl₄}, P_{O₂}, P_{N₂} 및 유속을 결정한 후 flow meter를 통과시켜 유입되는 각 N₂, O₂, carrier N₂ gas의 양을 결정하기 위해 다음과 같은 간단한 방정식을 사용하였다. (Fig. 3 참조)

Bubbler내는 항상 평형증기압이 유지되므로

$$\frac{P_{SnCl_4}(0^\circ\text{C에서 } 6.51 \text{ torr})}{P_1} = \frac{\eta_{SnCl_4}}{\eta_{SnCl_4} + \eta_{N_2'}}$$

$$\eta_{SnCl_4} = \frac{6.51\eta_{N_2'}}{760 - 6.51}$$

$$P_{SnCl_4} = P \cdot \frac{\eta_{SnCl_4}}{\eta_{SnCl_4} + \eta_{O_2} + \eta_{N_2} + \eta_{N_2'}}$$

$$P_{O_2} = P \cdot \frac{\eta_{O_2}}{\eta_{SnCl_4} + \eta_{O_2} + \eta_{N_2} + \eta_{N_2'}}$$

$$P_{N_2} = P \cdot \frac{\eta_{N_2} + \eta_{N_2'}}{\eta_{SnCl_4} + \eta_{O_2} + \eta_{N_2} + \eta_{N_2'}}$$

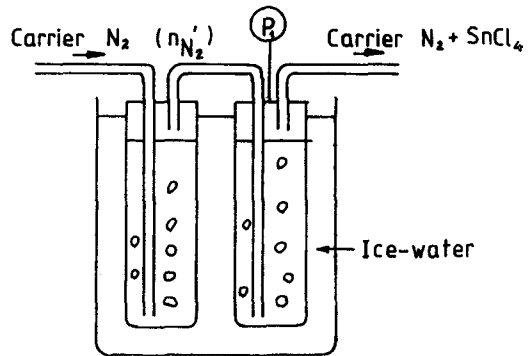


Fig. 3 SnCl₄ bubbler

- 여기서 P : reaction chamber 내의 총압력
- P₁ : SnCl₄ bubbler 내의 압력
- P_{N₂} : 원하는 N₂ gas의 partial pressure
- P_{O₂} : 원하는 O₂ gas의 partial pressure
- P_{SnCl₄} : 원하는 SnCl₄ vapor의 partial pressure
- η_{N₂} : N₂ flow meter를 통해 유입시키는 N₂ 양
- η_{O₂} : O₂ flow meter를 통해 유입시키는 O₂ 양
- η_{N₂'} : N₂ flow meter를 통해 유입시키는 carrier N₂ 양

본 실험의 증착조건은 Table. 1에 나타내었다. 증착방법은 먼저 시편을 0.01mg의 정밀도를 갖는 천칭으로서 초기무게를 측정하고 반응로에 장입한 후 진공 pump로 진공으로 만들면서 고순도 N₂ gas로서 반응로를 purging 하였다. 유도가열로서 원하는 온도까지 급격히 가열시킨 후 SnCl₄ bubbler를 통과하는 carrier N₂ gas line의 valve를 열어 반응을 개시하여 원하는 시간만큼 증착하였다. 증착이 끝나면 모든 valve를 잠그고 미반응 잔류 gas들을 purging한 후 시편을 반응로에서 꺼내어 천칭으로 무게를 측정하여 무게증가를 계산하였다.

Table. 1 Deposition conditions for C. V. D of SnO₂

Time (min)	Flow rate (cm/sec)	Temperature (°C)	P _{SnCl₄} (atm)	P _{O₂} (atm)	P _{Total} (atm)
15, 30, 45, 60, 90	8	400	1 × 10 ⁻⁶	0.5	1
30	2, 5, 8, 11	300, 350, 400, 500	1 × 10 ⁻⁶	0.5	1
30	8	300, 325, 350, 400, 450, 500	1 × 10 ⁻⁶	0.5	1
30	8	400	1 × 10 ⁻⁵ 3 × 10 ⁻⁵ 5 × 10 ⁻⁵ 1 × 10 ⁻⁴	0.5	1
30	8	400	1 × 10 ⁻⁶	0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5	1

2 - 3 증착속도, 전기전도도, 투과도 측정

증착속도는 천칭에 의해 측정된 시편의 무게증가 ΔW를 시편의 단면적과 SnO₂ 밀도로 나누어 두께를 결정하였으며, 최종적으로 α-step에 의해 직접 측정된 두께를 비교하여 보정하였다. 증착된 SnO₂ film의 전기전도도는 4-point probe method로서 직접 film의 sheet resistance를 측정하였다. 투과도는 spectrophotometer로써 coating된 시편과 reference 시편을 비교하여 % transmission으로 나타내었다. X-ray 측정은 CuKα를 이용한 diffractometer로 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3 - 1 Film의 조직검사

Coating된 tin oxide의 구조를 알기 위해 X-ray diffractometer로써 조사한 결과 대표적인 SnO₂ rutile structure (tetragonal)를 나타내었으며, 저온에서 amorphous, 고온에서 미세한 다결정으로 증착됨을 알 수 있었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 300°C 저온에서는 peak가 하나도 없고 back ground intensity가 비교

적 크게 나타나는 amorphous SnO₂를 나타내고, 온도가 400°C, 500°C로 증가할수록 각 SnO₂ 결정면에서 나오는 peak들의 모양이 점점 sharp해지며 그것들의 intensity도 점차 증가하는 반면 back ground intensity는 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이로부터 고온으로 갈수록 결정화가 더욱더 용이하게 진행됨을 알 수 있다. 또한 standard sample의 각 결정면들의 peak와 고온에서 증착된 film의 각 결정면들의 peak의 상대강도가 다르게 나타나고 있는데 이것은 증착된 film의 결정구조가 순수한 powder의 경우와는 다르기 때문인 것으로 해석된다.

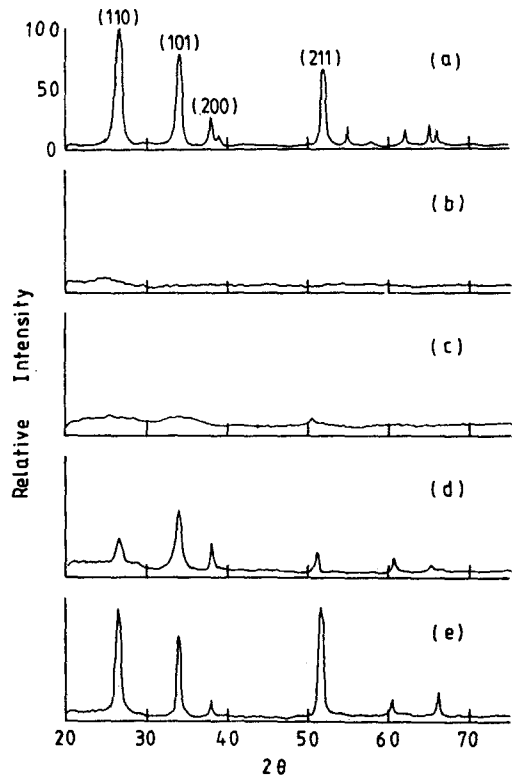


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of SnO₂ films deposited between 300 and 500°C
(a) standard sample (b) uncoated glass
(c) 300°C (d) 400°C (e) 500°C

2-2 증착시간에 따른 증착두께의 변화

대표적인 반응조건에서 시간에 따라 증착된 두께를 plot하면 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 보는것처럼 film의 증착두께는 시간에 따라 비례하여 증가함을 알 수 있고, 따라서 증착속도는 같은 반응조건에서는 시간에 따라 일정함을 알 수 있다.

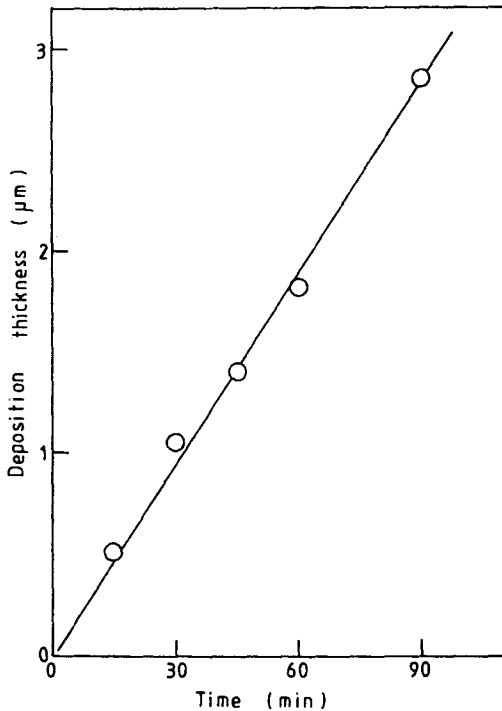


Fig. 5 Dependence of deposition rate on the deposition time (Temp: 400°C, flow rate: 8, P_{SnCl₄} = 1 × 10⁻⁴ atm, P_{O₂} = 0.5 atm)

3-3 유속에 따른 증착속도의 변화

Fig. 6에 반응기체의 분압이 P_{O₂} = 0.5 atm, P_{SnCl₄} = 1 × 10⁻⁴ atm으로 일정할때 온도 300, 350, 400, 500°C에서의 유속의 변화에 따른 증착속도의 변화를 나타내었다.

Fig. 6에서 각 실험온도에서 증착속도는 유속이 증가함에 따라 증가하고 더 이상 증가하면 증착속

도의 증가가 거의 없게 되는 임계유속값이 존재함을 알 수 있다.

또 이 임계유속값은 온도가 300°C, 400°C로 증가함에 따라 2 cm/sec, 5 cm/sec 등으로 증가함을 알 수 있다. 화학증착반응기구를 분석하면 다음과 같은 연속적인 단계를 거쳐 일어나게 된다.

- ① Substrate 표면까지의 반응 gas의 확산
- ② Substrate 표면에서의 반응 gas의 흡착
- ③ Substrate 표면에서의 화학반응
- ④ Substrate 표면으로부터의 생성기체의 탈착
- ⑤ Substrate 표면으로부터 탈착된 생성기체의 bulk gas로의 확산

증착반응이 (1)과 (5) 단계에 의해 지배받을때 그 증착반응은 물질전달에 의해 지배받는다고 하고 (2), (3), (4)에 의해 지배받을 때 표면반응에 의해 지배 받는다고 한다.

증착반응이 물질전달에 의해 지배받을때 증착속도는 확산과 boundary layer 이론에 의해 다음처럼 예상되어질 수 있다.

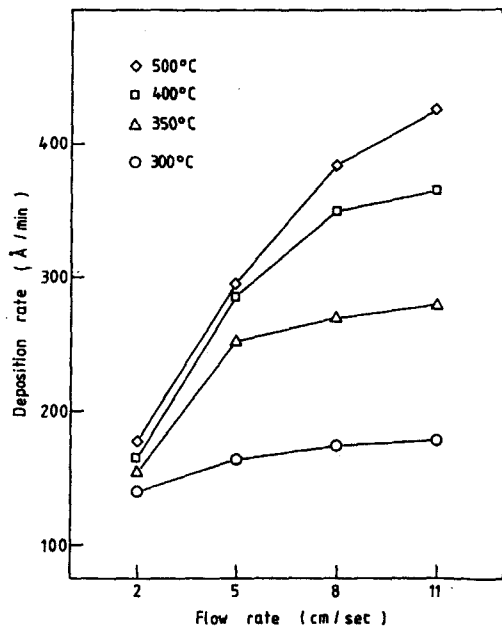


Fig. 6 Dependence of deposition rate on the flow rate (P_{O₂} = 0.5 atm, P_{SnCl₄} = 1 × 10⁻⁴ atm)

$$R = K \cdot U^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots ①$$

R : 증착속도

K : 상 수

U : 반응기체의 유속

즉 증착속도는 유속의 1/2승에 비례함을 알 수 있다. 한편 증착반응이 표면반응에 의해 지배받을때 증착속도는 열활성화 반응에 의존하게 되고 유속에 큰 영향을 받지 않게 된다. 임계유속이 고온으로 갈수록 증가하게 됨은 반응온도가 증가할수록 표면반응 속도가 증가하게 됨으로 증착반응이 물질전달과 표면반응에 의해 동시에 지배되려면 증가된 표면반응 속도에 해당하는 만큼의 물질전달속도의 증가가 요구되어지고 이것은 유속이 증가함으로 이루어 질 수 있기 때문이다.

Fig. 7에서는 물질전달이 지배적으로 되는 조건에서 유속에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 것으로 증착속도가 유속의 1/2승에 비례하여 증가함을 보여주고 있다. 이것은 식 ①의 예상과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

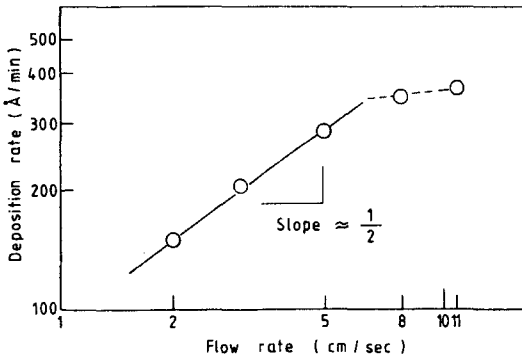


Fig. 7 Dependence of deposition rate on the flow rate (Temp: 400°C, PO₂ = 0.5atm, P_{SnCl₄} = 1 × 10⁻⁴ atm)

Fig. 8에서는 표면반응이 지배적으로 되는 조건 (유속 8cm/sec, PO₂=0.5atm, P_{SnCl₄}=1×10⁻⁴atm)에서 증착온도를 300~500°C로 하였을때 증착속도의 온도의존성을 나타내었다.

Fig. 8에서 보듯 400°C 이하에서는 열활성화반응인 표면반응에 의해 지배되어 증착온도가 증가함에 따라 증착속도가 민감하게 변하며, 이를 log vs. log plot하여 구한 직선에서의 기울기로부터 표면반응의 열활성화 에너지 값을 얻을 수 있다. 이 값은 6.1Kcal/mole로 계산되었다. 반면에 400°C 이상에서는 기울기가 작아지는데 이 영역은 물질전달에 의해 지배되는 영역이기 때문인 것으로 생각된다.

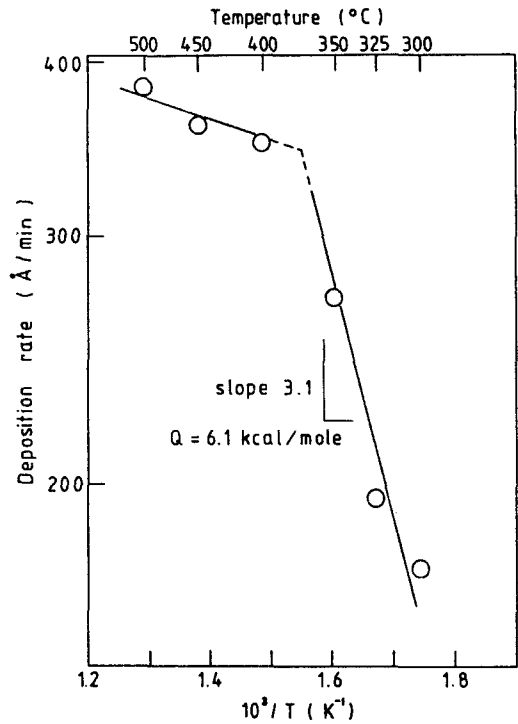


Fig. 8 Dependence of deposition rate on the deposition temperature.

3 - 4 SnCl₄의 분압에 따른 증착속도의 변화

Fig. 9에 PO₂=0.5atm, 유속 8cm/sec, 온도 400°C로 일정하게 하였을때 SnCl₄의 분압에 따른 증착속도의 변화를 나타내었다. Fig. 9에서 보면 SnCl₄의 분압이 증가함에 따라 증착속도는 log vs. log plot에서 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

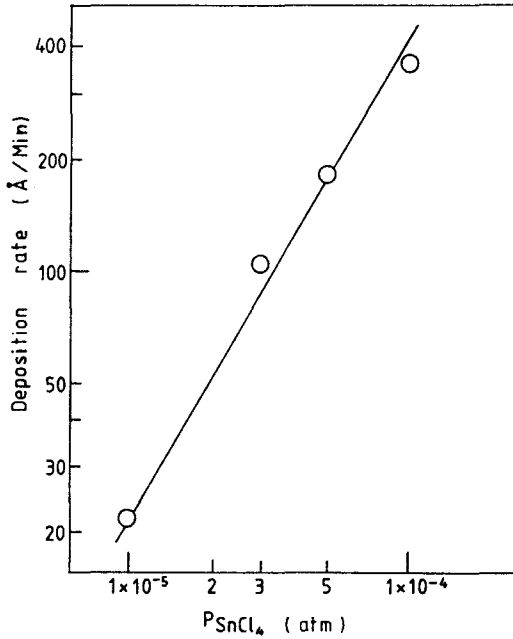


Fig. 9 Dependence of deposition rate on the $SnCl_4$ partial pressure ($P_{O_2} = 0.5$ atm)

3 - 5 O_2 의 분압에 따른 증착속도의 변화

Fig. 10에 유속 8 cm/sec, 온도 400°C, $P_{SnCl_4} = 1 \times 10^{-4}$ atm으로 일정할때 O_2 분압에 따른 증착속도의 변화를 나타내었다.

Fig. 10에서 보면 본 실험에서 사용한 0.01~0.5 atm의 O_2 분압범위내에서 증착속도는 P_{O_2} 가 증가함에 따라 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 이는 O_2 가 본 실험에서의 O_2 분압 하한선인 0.01atm보다 더 작은 분압값에서도 이미 반응을 만족시킬 만큼 충분히 공급됨을 의미하고 있다고 생각된다.

3 - 6 반응기체의 분압에 따른 전기적 성질의 변화

Fig. 11에 $SnCl_4$ 의 분압에 따른 sheet resistance의 변화를 나타내었다.

Fig. 11에서 $SnCl_4$ 의 분압이 증가함에 따라 sheet resistance는 급격히 감소함을 볼 수 있다.

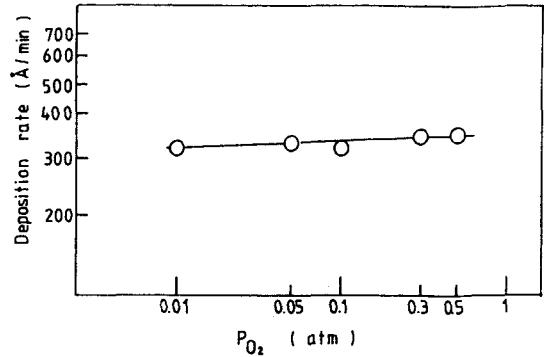


Fig. 10. Dependence of deposition rate on the oxygen partial pressure ($P_{SnCl_4} = 1 \times 10^{-4}$ atm)

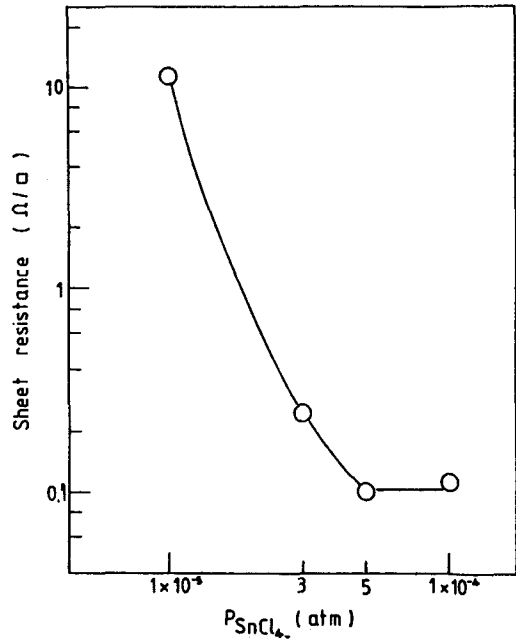


Fig. 11 Dependence of sheet resistance on the $SnCl_4$ partial pressure ($P_{O_2} = 0.5$ atm, Temp: 400°C)

Kuznetsov⁸는 SnO_2 film의 전기전도도가 높은 것은 film의 nonstoichiometry (oxygen deficiency)에 기인한다고 보고함으로써 전기전도도와 film의 stoichiometry가 큰 관련이 있음을 밝혔다. 이로부터

SnCl₄의 분압이 증가함에 따라 sheet resistance가 급격히 감소하게 되는 것은 film의 nonstoichiometry의 정도가 증가하는 것에 원인이 있음을 알 수 있다.

Fig. 12에 O₂분압에 따른 sheet resistance의 변화를 나타내었는데 sheet resistance는 O₂ 분압이 증가하더라도 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

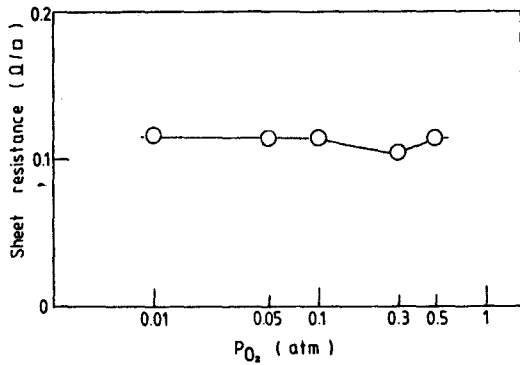


Fig. 12 Dependence of sheet resistance on the O₂ partial pressure ($P_{SnCl_4} = 1 \times 10^{-4}$ atm, Temp: 400°C)

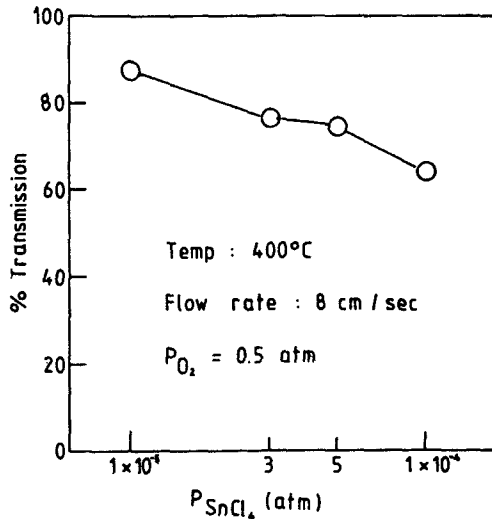


Fig. 13 Dependence of % Transmission on the SnCl₄ partial pressure.

3-7 반응기체의 분압에 따른 투과도의 변화

Fig. 13에 SnCl₄분압에 따른 % transmission의 변화를 나타내었는데 SnCl₄분압이 증가함에 따라 % transmission은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 14에는 O₂분압에 따른 % transmission의 변화를 나타내었는데 O₂분압에 큰 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있다.

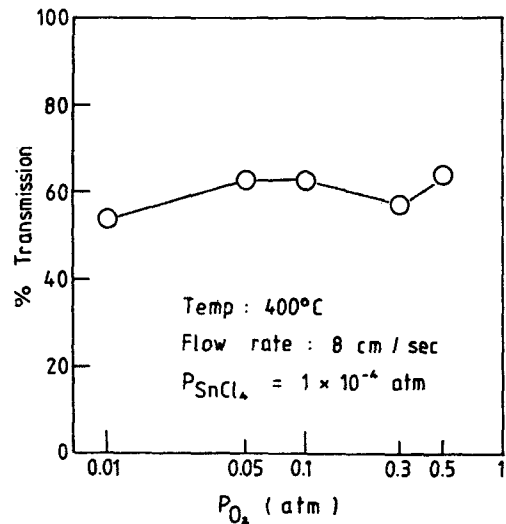


Fig. 14 Dependence of % Transmission on the O₂ partial pressure.

3-8 본 system에서의 적정조건의 결정

SnO₂ film의 가장 중요한 두 성질인 sheet resistance와 투과도는 증착조건에 따라 대개 서로 상반된 변화를 보여주고 있다. 따라서 양 물리적 성질의 적정치를 얻을 수 있게 되는 적정 증착조건의 결정이 요구되고 있으며, 이는 % transmission을 sheet resistance로 나눈 값을 이용하여 결정하여 왔다.

Fig. 15에 SnCl₄의 분압에 따른 %T/(Ω/\square)의 값의 변화를 나타내었다. 여기서 보면 $P_{SnCl_4} = 5 \times 10^{-5}$ atm일때 최대치를 보임을 알 수 있고, 이 값을 적정 P_{SnCl_4} 로 결정할 수 있다.

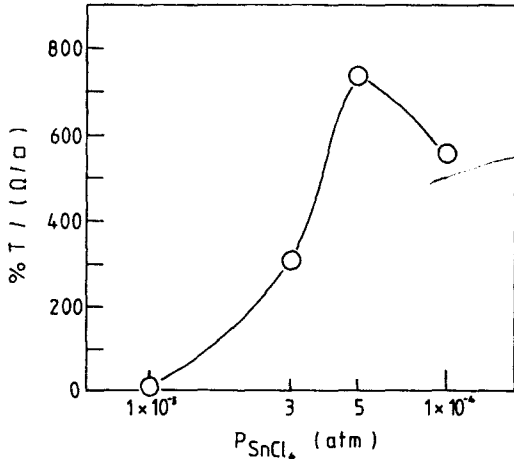


Fig. 15 %T/(Q/□) as a function of the SnCl₄ partial pressure (PO₂ = 0.5 atm)

Fig. 16에 O₂의 분압에 따른 %T/(Q/□)의 값의 변화를 나타내었는데, PO₂ = 0.05atm 이상의 분압 조건에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

따라서 본 system에서의 본 실험범위내에서 적정분압조건은 P_{SnCl₄} = 5 × 10⁻⁵ atm, PO₂ = 0.05 atm 이상임을 알 수 있다.

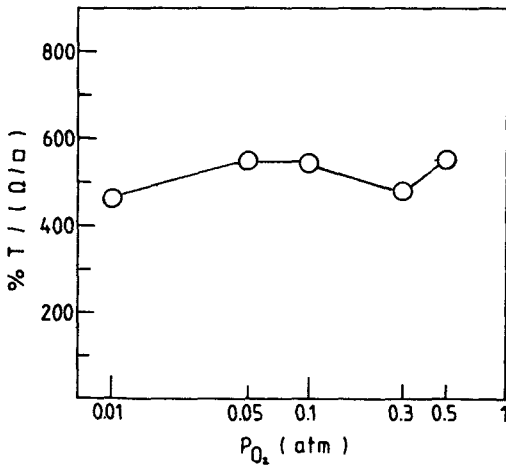


Fig. 16 %T/(Q/□) as a function of the O₂ partial pressure (P_{SnCl₄} = 1 × 10⁻⁴ atm)

4. 결 론

$SnCl_4 + O_2 \rightarrow SnO_2 + 2 Cl_2$ 반응을 이용하여 CVD에 의해 SnO₂ film을 증착시켰을때 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 본 실험에서 얻어진 SnO₂ film은 전형적인 rutile structure를 가지며, 300℃ 저온에서는 amorphous, 고온에서 polycrystalline 이었다.
- ② 증착속도는 물질전달에 의해 지배받는 영역에서 유속의 상승에 비례하여 증가하였고, 표면 반응에 의해 지배받는 영역에서 apparent activation energy는 약 6 Kcal/mole 이었다.
- ③ 증착속도와 sheet resistance, % transmission은 주로 SnCl₄의 분압의 변화에 의해 큰 영향을 받았으며 O₂분압의 변화에는 거의 영향을 받지 않았다.
- ④ 실험영역에서의 적정 물리적 성질을 나타내는 증착조건은 온도 400℃, 유속 8 cm/sec일 때 분압이 P_{SnCl₄} = 5 × 10⁻⁵ atm, PO₂ = 0.05atm 이상일때였다.

4. 참고문헌

- ① E. E. Kohnke, J. phys Chem. Solids, 23 (1962) 1557.
- ② Z. M. Jarzebski et. al, J. Electrochem. Soc, 123 (7) (1976) 199C.
- ③ G. K. Bhagavat et. al, Thin Solid Films, 63 (1979)197.
- ④ T. R. Nash et al, IEEE Trans. Electron Devices, 24(1977) 468.
- ⑤ R. N. Ghoshtagore, J. Electrochem. Soc. 125(1978) 110.
- ⑥ O. Tabata, CVD 5th Inter. Conf. pp681~694.
- ⑦ J. C. Lou et al, Thin Solid Films,106(1983)163.
- ⑧ A. Ya. Kuznetsov, Zav. Lab. 2, 30~36 (1958).
- ⑨ J. Kane et al, J. Electrochem. Soc, 122(8) (1975) p.1144~1149.