

원격플라즈마화학증착에 의한 투명전도성 산화주석 박막

이흥수 · 윤천호 · 박정일* · 박광자*

명지대학교 화학과, *국립기술품질원 무기화학과
(1997년 9월 29일 접수)

The transparent and conducting tin oxide thin films by the remote plasma chemical vapor deposition

H.-S. Lee, C. Yoon, J.-I. Park* and K.-J. Park*

Department of Chemistry, Myongji University, Yongin, Kyonggi-do 449-728, Republic of Korea

*Inorganic Chemistry Division, National Institute of Technology and Quality, Kwacheon,

Kyonggi-do 427-010, Republic of Korea

(Received September 29, 1997)

요 약 - 원격플라즈마화학증착(RPCVD)에 의하여 파이렉스 유리 기판 위에 투명전도성 산화주석막을 제조하였다. RPCVD 공정의 주요한 조절변수는 증착시간, 사메틸주석, 산소 및 아르곤의 유속, 라디오 주파수 출력, 및 기판온도를 포함했다. 양질의 산화주석막을 제조하고 RPCVD 공정을 보다 잘 이해하기 위하여 이들 파라미터에 대한 증착속도, 전기적 저항, 광학적 투과도 및 결정구조의 의존성을 체계적으로 살펴보았다. 산화주석막의 성질에 미치는 이들 파라미터의 영향은 복잡하게 서로 연관되어 있다. 최적화된 증착조건에서 제조된 산화주석막은 102 Å/min의 증착속도, $9.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 및 ~80%의 가시선 투과도를 나타냈다.

Abstract - Transparent and conducting tin oxide films were prepared on Pyrex glass substrates by the remote plasma chemical vapor deposition (RPCVD). The main control variables of the RPCVD process included the deposition time, the flow rates of tetramethyltin, oxygen and argon, the radio-frequency power, and the substrate temperature. Dependence of the deposition rate, electric resistivity, optical transmittance and crystal structure on these parameters was systematically examined to prepare high qualities of tin oxide films and to better understand RPCVD process. The effect of those parameters on the properties of tin oxide films is complicatedly related one another. A tin oxide film prepared under optimized deposition conditions exhibited deposition rate of 102 Å/min, electric resistivity of $9.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, and visible transmittance of ~80%.

1. 서 론

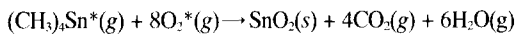
투명전도성 물질은 가시선 및 근적외선 영역에서의 높은 투과도와 적외선 영역에서의 높은 반사도의 광학적 특성과 낮은 저항의 전기적 성질을 동시에 지니고 있다. 순수한 아연, 카드뮴 및 주석의 산화물과 알루미늄, 인듐, 인, 비소, 안티몬, 붐소, 염소 등의 불순물을 포함한 산화물은 높은 광투과도와 전기전도도, 낮은 오염도, 비화학양론성, 균일한 표면형태, 미세한 입자로 구성된 다결정구조, 외부환경에 대한 안정성의 증가 등의 고유

한 특성을 보인다. 따라서 이들의 박막은 태양전지, 열거울, 광열변환을 위한 반사흡수장치, 광전자장치, 박막 저항, 기체감지기, 마모방지막 등에 광범위하게 이용되어 왔다.

투명전도성 박막의 광학적·전기적 특성은 증착조건, 불순물의 혼입, 열처리과정 등에 따른 박막의 미세구조, 화학양론, 불순물의 성질 등에 강하게 의존한다. 더욱이 박막의 복잡한 구조와 상태로 인하여 상세한 반응 메커니즘이나 구조-성질 관계를 이해하는데 어려움이 있다. 다양한 박막의 제조기술을 통하여 여러 투명전도성 박

막이 제조되어 왔다[1-3]. 본 연구에서는 플라즈마화학증착(plasma chemical vapor deposition, PCVD)을 개선한 원격플라즈마화학증착(remote plasma chemical vapor deposition, RPCVD)에 의하여 투명전도성 산화주석막을 제조하였다. 이 기술은 SiO_2 , $\alpha\text{-Si:H}$, $\alpha\text{-SiC:H}$, Si_3N_4 , TiN , Cu , CdS 등의 박막을 제조하는데 적용되어 왔다[4-11].

PCVD는 낮은 온도에서 박막의 증착이 가능하다는 장점이 있지만, 증착과정을 화학양론적으로 제어하는데 한계가 있으며 플라즈마가 기판에 미치는 영향이 크다. 최근에 이러한 문제점을 해결하기 위해 RPCVD가 시도되어 왔다. RPCVD에서는 PCVD 반응기의 형태와 배치를 변화시키므로써 증착과정에서 원하는 반응기체를 선택적으로 여기시켜 증착된 박막의 특성을 좀 더 용이하게 제어하고자 한다. RPCVD는 높은 기판온도에서 반응기체의 유속, 기판온도 등의 영향은 종래의 PCVD와 유사하나, 낮은 기판온도에서는 증착속도에 대한 기판온도의 영향이 상대적으로 미약하며 증착속도가 빠른 경향을 나타낸다. 증착이 진행되는 반응영역에서 반응기체가 분해된다는 증거는 거의 없고 여기된 분자만이 존재하는 것으로 알려져 있다. RPCVD에서 사메틸주석(tetramethyltin, TMT)이 산소와 반응하여 산화주석막이 생성되는 과정은 다음과 같다.



여기서 *는 플라즈마 영역과 반응영역에서 여기된 화학종을 의미하며 준안정 상태(metastable state), 이온 및 라디칼 등으로 생성될 수 있으나 RPCVD의 반응영역에는 준안정 상태의 분자가 주로 존재하는 것으로 보고되었다[5,6,12]. 이는 준안정 상태가 이온과 라디칼 상태보다 에너지가 낮으므로 다른 화학종보다도 용이하게 발생되고, 준안정 상태는 플라즈마의 재결합과정에 참여하지 않아 수명이 길며, 플라즈마와 반응 영역 사이가 공간적으로 분리되어 있으므로 준안정 상태의 화학종이 이온과 라디칼 상태보다 반응영역으로 용이하게 진행할 수 있기 때문이다.

본 연구에서 RPCVD에 의하여 투명전도성 산화주석막을 파이렉스 유리 기판 위에 제조하였다. 박막의 특성을 최적화하기 위하여 RPCVD 공정을 정밀하게 제어할 수 있어야 한다. RPCVD에서 증착시간, 사메틸주석, 산소 및 아르곤의 유속, 라디오 주파수(radio frequency; RF) 출력, 및 기판온도가 산화주석막의 증착속도, 전기적 저항, 광학적 투과도 및 결정구조에 미치는 영향을

살펴보았다.

2. 실험방법

산화주석막을 제조하기 위하여 사용된 원격플라즈마 화학증착 장치의 개략도가 Fig. 1에 나타난다. 반응기는 내경 200 mm, 높이 280 mm의 원통형이며, 반응기 주위에 위치한 플랜지를 통하여 화학형의 유희전 펌프(Alcatel CP-300), 열전쌍, 피라니 게이지 등이 부착되었다. 기판 표면의 온도를 정확하게 측정하기 위해 파이렉스 유리 위에 열전쌍의 접합점을 접촉시켰다. 저항 가열기를 사용하여 기판의 온도를 350°C 까지 올릴 수 있었다. 내경 60 mm의 원통형 석영관 주위에 구리 코일이 촘촘히 감겨 있으며, 이는 주파수가 13.56 MHz인 라디오 주파수 발전기에 연결되었다. 아르곤과 산소는 석영관 상부의 관을 통하여 유입되어 기판을 거쳐 펌프로 배기되었다. 석영관 부분은 아르곤과 같은 비활성 기체가 이온화되어 수 eV의 고에너지 플라즈마가 생성되는 플라즈마 영역에 해당된다. 외경 6 mm의 스테인레스 강관에 일정한 간격으로 작은 구멍을 뚫은 후 직경 120 mm의 원형으로 감아 플라즈마 영역과 기판 사이에 위치시켰다. 이 기체배분관을 통해 TMT가 반응기로 유입되어 기판을 거쳐 펌프로 배기되었다. 플라즈마 영역의 하단과 기체배분관의 거리는 145 mm이고 기체배분관과 기판의 거리는 20 mm이다. 이들의 위치는 박막의 특성에 상당한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 아르곤 플라즈마에 의한 기판의 손상을 최소화하기 위하여 기판을 플라즈마 영역으로부터 충분히 먼 거리에 위치시켰으며, 전구물질(precursor material)이 기판으로 효율적으로 확산되도록 기체배분관을 기판에 근접시켰다.

전구물질로 순도가 99.9%인 TMT(Yamanaka Hutech Corp.)를 사용하였다. TMT는 열분해온도($\sim 400^\circ\text{C}$)가 낮고 부반응에 의한 생성물이 단순하며 부반응 생성물의 높은 휘발성으로 인해 쉽게 제거될 수 있다는 장점을 가지고 있다. 순도가 99.9%인 아르곤과 산소(동진무역종합가스)가 플라즈마 기체와 반응 기체로 각각 사용되었다.

증착될 기판으로 현미경용 슬라이드(Corning, 7740 파이렉스)를 사용하였다. 증착된 박막의 성질을 향상시키기 위하여 세심한 주위를 기울여 기판을 세척하여야 한다. 예컨대 소다석회 유리의 경우 10~15 wt%의 나트륨을 포함하며 이는 고온에서 확산하여 박막에 침투하므로 박막의 물성을 저하시킨다. Sanon 등[13]의 초음파

세척법을 따라 파이렉스 유리 기판을 전처리하였다. 파이렉스 유리 기판을 금속 이온이 제거된 초순수 증류수로 씻고 알칼리 이온을 제거하기 위해 70 wt% 질산 용액에서 20분간 초음파로 처리하였다. 질산에 의해 생성된 질소산화물을 제거하고자 크롬산 용액에 2시간 담가 두었다. 증류수로 2회 씻은 후 아세톤에서 20분간, 이소프로필 알코올에서 10분간 초음파로 각각 처리하였다.

증착변수로서 증착시간, TMT, 산소 및 아르곤의 유속, RF 출력, 및 기판온도를 고려하였다. 이들의 변화는 박막의 전기적·광학적 성질에 복잡하게 영향을 미칠 것이다. 따라서 본 실험에서는 각각의 증착변수가 박막의 증착속도, 전기적·광학적 성질 및 결정구조 등에 미치는 영향을 평가하는데 초점을 맞추었다. Fig. 1의 실험 장치에서 반응기의 압력을 5×10^{-2} Torr로 배기한 후 온도조절기로 기판의 온도와 질량유속조절기로 반응기체들의 유속을 각각 조정하였다. 모든 기체의 밸브를 열고 구리 코일에 RF 발전기의 전원을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마가 발생한 직후 플라즈마 매칭 상자를 통해 반사된 플라즈마의 세기를 최소화하였다.

제조된 산화주석막의 광학적 투과도를 측정하기 위하여 UV-VIS-NIR(Shimadzu, Model UV-3100) 분광기를 사용하였다. 공기 중에서 바탕선을 보정한 후 시료부에 증착된 기판을 부착하여 190~3000 nm 범위에서 투과도를 얻었다. 따라서 측정된 투과도 스펙트럼에서 기판 자체에 의한 흡수나 반사는 보정되지 않았다. 제조된 박막의 전기적 면저항을 사점탐침법으로 구하였다. 기판 위에

증착된 박막의 두께를 측정하기 위하여 축침식 박막두께 측정장치인 Stylus(Kosaka Laboratory, Model ET-10)를 사용하였다. X-선회절기(Philips, Model PW 1825/00)로 제조된 산화주석막의 결정구조와 분포를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착시간에 의한 영향

Fig. 2는 증착시간에 대한 산화주석막의 증착속도와 비저항의 의존성을 보여준다. 증착시간이 증가함에 따라 산화주석막의 증착속도는 ~50%까지 감소하고 비저항은 상당히 증가한다. 증착시간이 경과함에 따라 박막이 약간 검은 색을 띠었다. 박막이 얇은 경우 증착이 진행됨에 따라 표면층의 기여도, 입도, 결정의 우선방위가 급격히 변화하므로 박막의 성질이 두께에 의존하는 것으로 알려져 있다. 한편 박막이 상당히 두꺼워 지면 증착속도가 둔화되고 비저항이 증가하는 경향이 있다.

여러 증착시간 동안 증착된 산화주석막의 투과도 스펙트럼이 Fig. 3에 나타난다. 60분까지의 증착시간에서 가시광선 투과도는 80% 이상이다. 가시광선과 근적외선 영역에서 증착시간이 증가함에 따라 산화주석막의 투과도는 점진적으로 감소한다. 분산관계를 통한 전자기 이론은 물질의 전기전도도와 광투과도가 상반관계에 있다는 것을 설명한다. 이러한 관점에 의하면, Fig. 2에

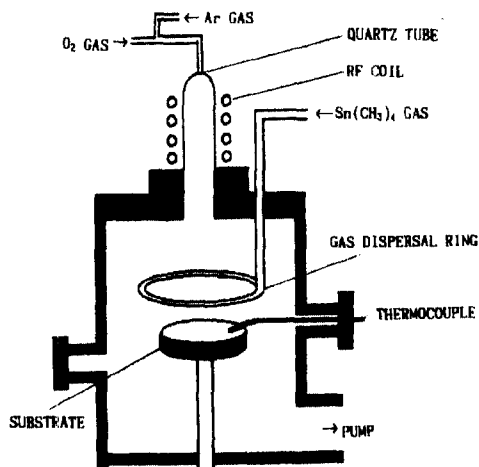


Fig. 1. Schematic representation of the remote plasma chemical vapor deposition apparatus used to prepare tin oxide films.

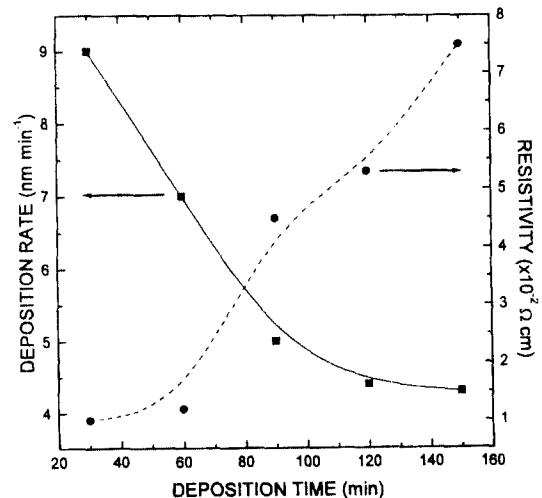


Fig. 2. Dependence of deposition rate and resistivity of tin oxide films on deposition time. TMT flow rate, 7.8 sccm; O₂ flow rate, 30 sccm; Ar flow rate, 45 sccm; RF power, 150 W; substrate temperature, 230°C.

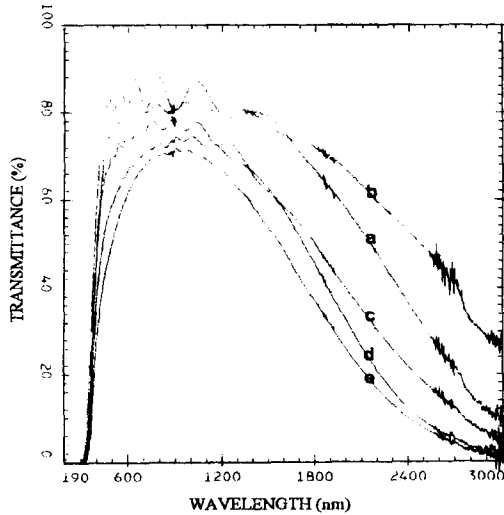


Fig. 3. Transmittance spectra of tin oxide films deposited for (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min, and (e) 150 min. TMT flow rate, 7.8 sccm; O₂ flow rate, 30 sccm; Ar flow rate, 45 sccm; RF power, 150 W; substrate temperature, 230°C.

서 증착시간에 따라 박막의 비저항이 커지므로, 투과도에 대한 박막 두께의 영향이 경미하다고 가정하면 Fig. 3에서 증착시간이 증가함에 따라 투과도가 증가할 것으로 예상된다. 따라서 Fig. 3에서 관찰된 증착시간에 따른 투과도의 변화는 박막의 특성 자체보다는 두께에 의한 효과로 해석된다. 전반적으로 본 실험에서 제조된 산화주석막은 두께가 유사할 경우 박막의 전기전도도와 투과도가 정성적으로 반비례하여 분산관계를 통한 전자기 이론을 만족시켰으며, 두께가 다른 경우 박막의 광학적 성질은 분산관계와 두께 효과에 의해 잘 설명되었다.

Fig. 4는 여러 증착시간 동안 증착된 산화주석막의 X-선회절 스펙트럼을 보여준다. SnO₂의 여러 결정면에 해당하는 피크들이 관찰된다. 230°C의 기판온도에서 증착시간이 증가함에 따라 산화주석막의 X-선회절 봉우리의 강도가 점진적으로 증가하나 회절 봉우리의 위치와 폭은 거의 일정하다. 따라서 증착시간에 따른 투과도 (Fig. 3)와 X-선회절 스펙트럼 (Fig. 4)의 변화는 다른 주석산화물이나 결정면의 생성에 의한 효과보다는 산화주석막의 두께에 의한 효과이다.

두께에 따른 박막의 성질이 거의 일정하며 증착속도가 빠르고 비저항이 작은 조건에서 산화주석막을 제조하는 것이 바람직하다. 박막의 여러 특성을 종합적으로 고려하여 후속의 RPCVD 공정에서 증착시간은 30분은

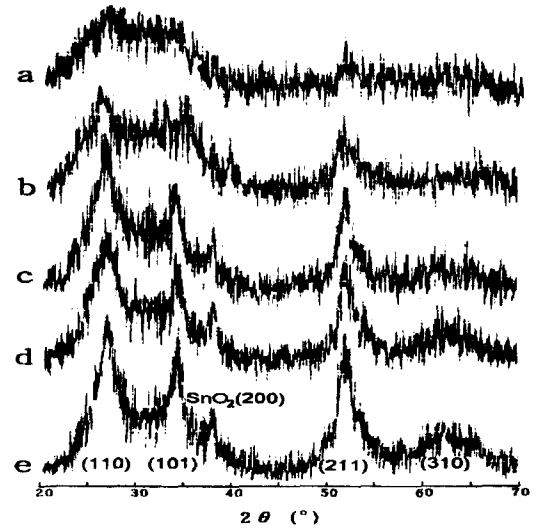


Fig. 4. X-ray diffraction spectra of tin oxide films deposited for (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min, and (e) 150 min. TMT flow rate, 7.8 sccm; O₂ flow rate, 30 sccm; Ar flow rate, 45 sccm; RF power, 150 W; substrate temperature, 230°C.

로 고정하고 다른 조절 변수를 체계적으로 변화시켰다.

3.2 TMT의 유속에 의한 영향

각 기체의 유속에 의해 전체압력이 결정되고, 이는 플라즈마의 생성과 증착된 박막의 성질에 지대한 영향을 미칠 것이므로 각 기체의 유속을 최적화하는 것이 필수적이다. TMT의 유속에 대한 산화주석막의 증착속도와 비저항의 의존성이 Fig. 5에 나타난다. TMT의 유속이 증가함에 따라 산화주석막의 증착속도는 증가하나 ~8 sccm 이상의 TMT 유속에서는 일정해진다. 고체표면에서 일어나는 불균일 화학반응은 매우 복잡한 경로를 통하여 일어나며 여러 종류의 CVD 공정에서 산화주석막의 증착에 관한 구체적인 반응 메커니즘은 아직 밝혀지지 않고 있다. Ghoshtagore[14]는 기판 표면에 흡착된 산소원자가 기체상의 주석화합물과 충돌하여 반응함으로써 산화주석막이 형성된다고 제안했다. 이 모형은 산소의 분압이 증가함에 따라 산화주석막의 증착속도가 한계점에 이른다는 점에 근거를 두고 있다. 본 연구에서 박막의 증착속도가 TMT의 유속에 따라 직선적으로 증가하여 Rideal-Eley 메커니즘[15]을 통하여 불균일 표면반응이 진행됨을 보여준다. Gandhi 등[16]은 0.5 Torr의 전체압력에서 3.75 MHz의 라디오 주파수로 TMT와

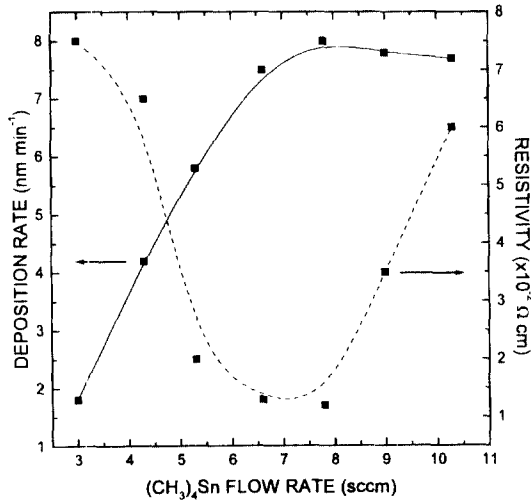


Fig. 5. Dependence of deposition rate and resistivity of tin oxide films on TMT flow rate. O₂ flow rate, 30 sccm; Ar flow rate, 30 sccm; RF power, 150 W; substrate temperature, 230°C; deposition time, 30 min.

산소를 여기시켜 양질의 산화주석막을 제조하였다. 0.06 Torr의 TMT 분압과 0.5 Torr의 전체압력에서 박막의 증착속도는 TMT의 분압에, 막의 두께는 증착시간에 직선적으로 각각 증가하였다. 그들은 0.1 Torr 이상의 TMT 분압에서는 뚜렷하게 보이는 박막을 얻었는데, 이는 기체상 반응으로 생성된 미립자로 오염에 의한 것으로 해석하였다. 한편 TMT의 유속이 증가함에 따라 산화주석막의 비저항은 감소하나 ~8 sccm 이상의 TMT 유속에서 증가한다. 박막의 비저항이 TMT의 유속에 따라 감소하는 부분에서 TMT/O₂ 농도의 비율이 산화주석막의 운반자 농도나 이동도와 관련되어 있음을 시사한다. 그러나 높은 TMT의 유속에서 증착시간이 경과함에 따라 박막이 약간 검은 색을 띠며 비저항이 증가하였다. 이러한 경우에 TMT가 완전히 분해되어 산화되지 않아 탄소를 포함한 부생성물들이 불순물로 박막에 존재할 가능성이 높다. Vasu와 Subrahmanyam[17]은 불순물의 오염으로 자유전자의 농도가 현저히 감소하거나 격자안의 불순물에 의하여 전자의 산란이 증가함을 보고하였다. 따라서 후속의 RPCVD 공정에서 TMT의 유속을 증착속도가 최대이고 비저항이 최소인 7.8 sccm으로 고정하고 다른 조절 변수를 체계적으로 변화시켰다.

3.3 산소의 유속에 의한 영향

Fig. 6은 산소의 유속에 대한 산화주석막의 증착속도

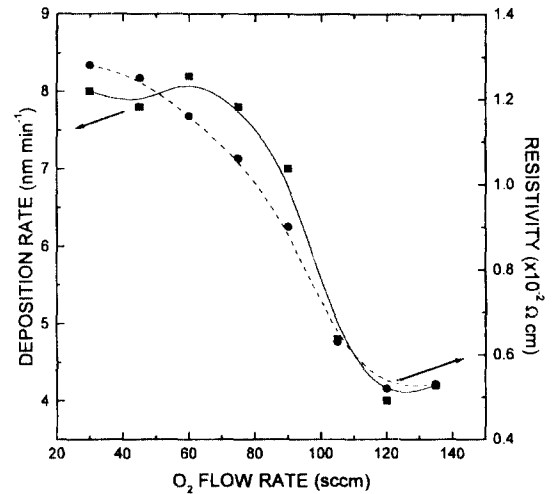


Fig. 6. Dependence of deposition rate and resistivity of tin oxide films on oxygen flow rate. TMT flow rate, 7.8 sccm; Ar flow rate, 30 sccm; RF power, 150 W; substrate temperature, 230°C; deposition time, 30 min.

와 비저항의 의존성을 보여준다. 산소의 유속에 따른 증착속도의 영향은 전구물질인 TMT와 비교하여 경미하다. 산소의 유속이 증가하여도 산화주석막의 증착속도는 거의 일정하나 ~90 sccm 이상의 산소 유속에서는 감소한다. RPCVD에서 플라즈마에 의해 여기된 산소가 어떠한 형태로 반응영역에 존재할 것인가는 산소의 유속에 대한 여러 영향을 이해하는데 중요하다. RPCVD에 대한 연구에 의하면 플라즈마에서 생성된 다양한 화학종 중에서 ~11 eV의 준안정 상태 산소분자가 반응영역에 주로 존재하는 것으로 알려져 있다[8]. 박막의 증착속도가 산소의 유속에 따라 일정함은 section 3.2에서 언급된 바와 같이 Rideal-Eley 메커니즘을 통하여 불균일 반응이 진행됨을 뒷받침한다. 높은 산소의 유속에서 증착속도가 감소하는 것은 플라즈마의 생성효율이나 TMT의 부분압력이 상대적으로 감소하는데 기인될 것이다. 한편 산소의 유속이 증가함에 따라 산화주석막의 비저항은 감소하며 S자 모양의 곡선을 보여준다. 평형 상태에서 산화주석막의 비화학양론적 구조 SnO_{2-x}에서 x값은 산소분압 P_{O₂}와 x ∝ P_{O₂}^{-1/6}의 관계가 있다고 보고되었다[18]. 산소분압이 증가함에 따라 완전산화가 진행되어 운반자의 농도는 감소하여 비저항은 증가할 것으로 예상되나, 이는 관찰된 바와 반대의 경향을 나타낸다. 따라서 운반자 이동도의 증가 및 박막표면에 생성된 탄소를 포함한 부생성물의 산화에 의한 제거가 비저항

에 미치는 영향이 고려되어야 할 것이다. 후속의 RPCVD 공정에서 산소의 유속을 비저항은 크지만 증착 속도가 빠른 30 sccm으로 고정하고 다른 조절 변수를 체계적으로 변화시켰다.

3.4 아르곤의 유속에 의한 영향

아르곤의 유속에 대한 산화주석막의 증착속도와 비저항의 의존성이 Fig. 7에 나타난다. 아르곤의 유속이 증가함에 따라 산화주석막의 증착속도는 약간 증가하다 감소하여 ~75 sccm 이상의 아르곤 유속에서는 일정해진다. 아르곤의 유속에 따라 아르곤 플라즈마의 밀도가 변화할 것이며, 이는 준안정 상태로 여기된 반응기체의 농도에 영향을 미칠 것이다. 본 실험에서 아르곤 플라즈마의 출력이 60~250 W이고 압력이 0.1~5 Torr일 때 플라즈마가 안정하게 유지되었다. 일반적으로 낮은 압력에서는 전자의 자유행로가 너무 커져 전자의 충돌확률이 낮아지므로 기체 분자의 분해와 이온화가 감소되며, 높은 압력에서는 반대 현상이 일어나 플라즈마가 불안정해 지는 것으로 알려져 있다. 한편 아르곤의 유속이 증가함에 따라 산화주석막의 비저항은 약간 감소하다 60 sccm 이상의 아르곤 유속에서 급격히 증가한다. 이는 산화주석막의 증착속도와 정반대의 경향을 보인다. 따라서 후속의 RPCVD 공정에서 아르곤의 유속을 증착속도가 최대이고 비저항이 최소인 45 sccm으로 고정하고 다른 조절 변수를 체계적으로 변화시켰다.

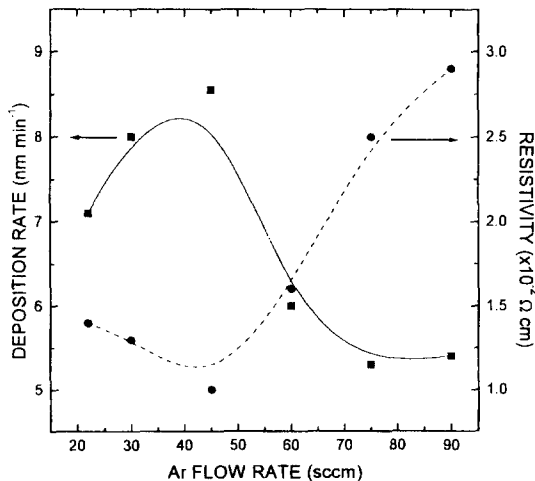


Fig. 7. Dependence of deposition rate and resistivity of tin oxide films on argon flow rate. TMT flow rate, 7.8 sccm; O₂ flow rate, 30 sccm; RF power, 150 W; substrate temperature, 230°C; deposition time, 30 min.

3.5 RF 출력에 의한 영향

Fig. 8은 RF 출력에 대한 산화주석막의 증착속도와 비저항의 의존성을 보여준다. RF 출력이 증가함에 따라 산화주석막의 증착속도는 증가하고 ~200 W 이상의 RF 출력에서는 산화주석막의 증착속도가 약간 감소한다. RPCVD에서 플라즈마 영역과 반응영역이 분리되어 있으므로, 이온화된 화학종들은 반응영역에서 존재하지 않을 것이며 라디칼이나 주로 준안정 상태의 화학종이 반응영역에 존재할 것이다. 이는 전하를 지닌 화학종은 플라즈마 안에 갇혀있기 때문이다. 따라서 증착반응에 참여하는 화학종으로 준안정 상태의 산소와 주석 화합물들을 고려할 수 있다. 그러나 어떤 한계 이상의 RF 출력에서 플라즈마 영역이 반응영역까지 확산되어 반응영역에도 이온화된 화학종이 존재할 수 있으며 종래의 PCVD 공정과 유사하게 된다. 산화주석막의 증착속도가 RF 출력에 따라 증가하는데 이는 준안정 상태 화학종들의 농도가 증가되기 때문일 것이다. 그러나 200 W 이상의 RF 출력에서는 플라즈마 영역이 반응영역으로 확산되어 증착속도가 약간 감소했을 것이다. Kim 등[19]은 높은 RF 출력에서 라디칼에 의한 식각(etching) 현상을 보고하였으며, 이와 유사하게 산화주석막의 증착속도에 간접적인 영향을 미칠 것이다. 한편 50 W의 RF 출력에서는 원격플라즈마 밀도가 미약하여 비저항이 큰 산화주석막이 생성된다. RF 출력이 증가함에 따라 산화주석막의 비저항은 감소하나 ~200 W 이상의 RF 출력에서는 산화주석막의 비

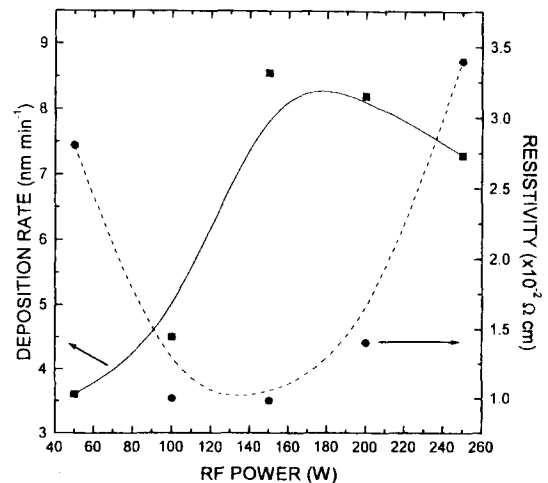


Fig. 8. Dependence of deposition rate and resistivity of tin oxide films on RF power. TMT flow rate, 7.8 sccm; O₂ flow rate, 30 sccm; Ar flow rate, 45 sccm; substrate temperature, 230°C; deposition time, 30 min.

저항이 증가한다. 따라서 후속의 RPCVD 공정에서 RF 출력을 증착속도가 최대이고 비저항이 최소인 150 W로 고정하고 다른 조절 변수를 체계적으로 변화시켰다.

3.6 기판온도에 의한 영향

기판온도에 대한 산화주석막의 증착속도와 비저항의 의존성이 Fig. 9에 나타난다. 기판온도가 증가함에 따라 산화주석막의 증착속도는 증가하나 ~300°C의 기판온도에서는 산화주석막의 증착속도가 일정해진다. 박막의 증착속도가 기판온도에 따라 증가하여 플라즈마에 의한 활성화는 물론 열적(thermal) 활성화도 중요한 역할을 함을 보여준다. ~300°C의 기판온도에서는 박막의 증착속도가 일정해지므로 완전히 열적 활성화에만 의존하는 열분해증착과 상이한 양상을 보여준다. 한편 기판온도가 증가함에 따라 산화주석막의 비저항은 감소하나 ~250°C 이상의 기판온도에서는 산화주석막의 비저항이 약간 커진다. 높은 기판온도에서 증착된 산화주석막은 약간 검은 색이 사라지는데 이는 TMT가 완전히 분해되고 산화되어 탄소를 포함한 부생성물들이 박막에 존재하지 않음을 보여준다. 후속의 RPCVD 공정에서 기판온도를 증착속도는 늘리지만 비저항이 작은 230°C로 고정하고 다른 조절 변수를 체계적으로 변화시켰다.

Fig. 10은 다른 기판온도에서 증착된 산화주석막의 X-선회절 스펙트럼을 보여준다. 230°C 이하의 기판온도에서 산화주석막의 X-선회절 스펙트럼은 상당히 넓은 분포

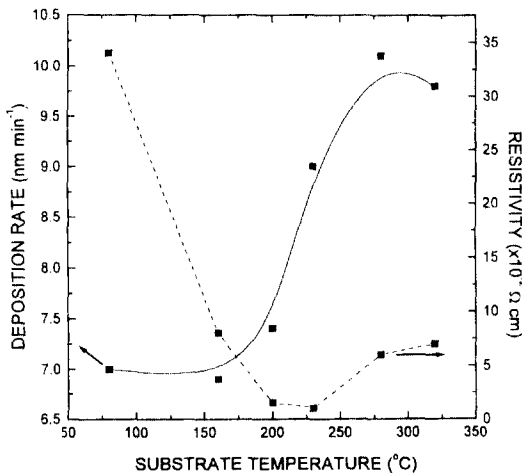


Fig. 9. Dependence of deposition rate and resistivity of tin oxide films on substrate temperature. TMT flow rate, 7.8 sccm; O₂ flow rate, 30 sccm; Ar flow rate, 45 sccm; RF power, 150 W; deposition time, 30 min.

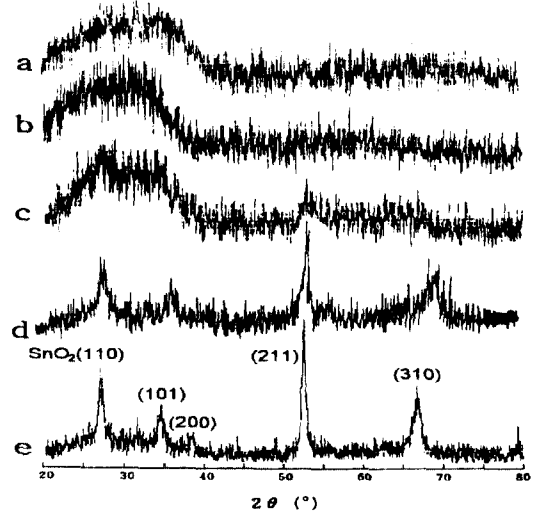


Fig. 10. X-ray diffraction spectra of tin oxide films deposited at substrate temperatures of (a) 80°C, (b) 160°C, (c) 230°C, (d) 270°C, and (e) 320°C. TMT flow rate, 7.8 sccm; O₂ flow rate, 30 sccm; Ar flow rate, 45 sccm; RF power, 150 W; deposition time, 30 min.

의 띠를 보여준다. 그러나 270°C 이상의 기판온도에서는 산화주석막의 결정화도가 뚜렷하게 증가한다. 증착된 산화주석막의 X-선회절 스펙트럼을 SnO₂의 X-선분말회절 자료[20]와 비교하면, SnO₂가 산화주석막의 주요한 상으로 존재함을 알 수 있다. 낮은 기판온도에서 나타나는 매우 넓은 분포의 띠는 막의 결정화도가 상당히 낮거나, 두께가 매우 얇거나, 또는 여러 가지 상들이 공존하는 경우에 흔히 관찰된다. 박막에 SnO₂ 이외에 Sn₂O₃, Sn₃O₄, SnO 등이 공존할 수 있다. 일반적으로 여러 가지 주석산화물의 상들이 동시에 존재하는 산화주석막의 전기전도도는 상당히 낮은 것으로 알려져 있다[21]. 따라서 산화주석막의 비저항이 작은 것을 고려하면 SnO₂ 이외의 주석산화물이 박막에 존재할 가능성은 배제된다. Ghosh-tagore[14]는 0.35~5.6 Torr의 전체압력에서 TMT의 균일기체상반응이 일어나기 위하여 490°C 이상의 증착온도가 필요하다고 보고했다. 화학증착에 의하여 산화주석막을 제조한 경우 가수분해반응과 달리 열분해반응에서는 고온에서 균일기체상반응이 일어나 증착속도에 상당한 영향을 미치는 것으로 관찰되고 있다. Tabata 등[22]은 균일기체상반응을 억제하기 위하여 반사고속기체흐름(reflecting high speed gas stream) 방법을 적용하였다. 본 연구에서는 RPCVD 반응기의 내벽에서 얇은 노란 색의 막이 관찰되었다. 일반적으로 RPCVD 공정에서 전구물

질은 원격플라즈마에 의해 부분적으로 분해되는 것으로 알려져 있다[23]. 그러므로 부분적으로 분해된 주석 화학 종이 차가운 반응기의 내벽에 응축되어 박막이 형성되었으리라 생각할 수 있으며, 내벽에 생성된 막의 저항이 매우 큰 것은 이를 뒷받침한다.

4. 결 론

RPCVD 기술에 의하여 파이렉스 유리 기판 위에 투명전도성 산화주석막을 제조하였다. 산화주석막의 증착 속도, 전기적 비저항 및 광학적 투과도는 증착시간, 반응기체와 플라즈마 기체의 유속, RF 출력, 및 기판온도에 민감하게 의존하며 이들 파라미터의 영향은 복잡하게 서로 연관되어 있다. 특히 전구물질의 유속과 기판온도가 산화주석막의 성질을 결정하는 주요한 증착변수이다. 최적화된 증착조건에서 제조된 산화주석막은 102 Å/min의 증착속도, $9.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 및 ~80%의 가시광선 투과도를 나타냈다. 이들 증착변수를 조절하여 원하는 전기적·광학적 성질을 지닌 산화주석막을 설계할 수 있을 것이다.

RPCVD에서 ~10 eV에 상응하는 고에너지의 플라즈마가 반응기체를 준안정 상태로 여기시킴으로써 불균일 반응성을 증진시킨다. RPCVD 장치에서 플라즈마 영역, 기체분배관 및 기판 사이의 상대적인 위치를 어떻게 결정하는가는 매우 중요하다. 이들의 위치를 변화시킴으로써 종래의 플라즈마와 비교하여 원격플라즈마가 박막의 증착속도와 특성에 미치는 영향을 규명하여야 할 것이다. RPCVD 장치를 설계하고 개선하는 작업은 대규모 응용에서 생산성을 극대화하는데 필수적이다. 본 연구는 RPCVD 기술이 투명전도성 산화주석막을 제조하는데 유망한 증착방법이 되리라는 것을 시사하고 있다. RPCVD 공정에 대한 상세한 메커니즘을 이해하기 위한 후속연구가 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 기초과학육성연구비(과제번호: BRSI-96-6401) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Z.M. Jarzebski, *Phys. Stat. Sol.* **A71**, 13 (1982).
2. K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin Solid*

- Films* **102**, 1 (1983).
3. H. Prakash, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **6**, 371 (1983).
4. D.V. Tsu, G.N. Parsons, G. Lucovsky and M.W. Watkins, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 1115 (1989).
5. G. Lucovsky, S.S. Kim and D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 861 (1989).
6. G. Lucovsky, S.S. Kim and J.T. Fitch, *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 822 (1990).
7. S.S. Kim, D.J. Stephens and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 2039 (1990).
8. D.V. Tsu, G.N. Parsons and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 1849 (1988).
9. S. Wickramanayaka, K. Kitamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **142**, 1051 (1996).
10. J.-Y. Yun and S.-W. Rhee, *Kor. J. Chem. Eng.* **13**, 510 (1996).
11. N.I. Fainer, Y.M. Romyantsev, E.G. Salman, M.L. Kosinova, G.S. Yurjev, N.P. Sysoeva, E.A. Maximovskii, S.V. Sysoev and A.N. Golubenko, *Thin Solid Films* **286**, 122 (1996).
12. G. Lucovsky, D.V. Tsu and R.J. Markunas, in: *Handbook of Plasma Processing Technology*, eds. S. M. Rossnagel, J.J. Cuomo and W.D. Westwood (Noyes Publications, New Jersey, 1989).
13. G. Sanon, R. Rup and A. Mansingh, *Thin Solid Films* **190**, 287 (1990).
14. R.N. Ghoshtagore, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 110 (1978).
15. R.I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* (John Wiley and Sons, New York, 1996) p. 445.
16. S.K. Ghandhi, R. Sivi and J.K. Borrego, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 833 (1979).
17. V. Vasu and A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films* **193/194**, 696 (1990).
18. L.-Z. Yang, Z.-T. Sui and C.-Z. Wang, *Solid State Ionics* **50**, 203 (1992).
19. S.C. Kim, M.H. Jung and J. Jang, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 281 (1991).
20. *Powder Diffraction File*, Sets 21~22, ed. W.F. McClune (JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1980).
21. H. Enoki, K. Yamamori and J. Echigoya, *J. Mater. Sci. Lett.* **10**, 970 (1991).
22. O. Tabata, T. Tanaka, M. Waseda and K. Kinuhara, *Surface Sci.* **86**, 230 (1979).
23. J.A. Theil, S.V. Hattangady and G. Luvovsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 719 (1992).