

PET 기판상에 ECR 화학증착법에 의해 제조된 SnO₂ 투명도전막의 특성

김연석* · 전법주 · 주재백* · 손태원* · 이중기†

한국과학기술연구원 나노환경연구센터

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

*홍익대학교 화학공학과

121-791 서울시 마포구 상수동 72-1

(2004년 8월 24일 접수, 2004년 11월 5일 채택)

Characteristics of Transparent Conductive Tin Oxide Thin Films on PET Substrate Prepared by ECR-MOCVD

Yun Seok Kim*, Bup Ju Jeon, Jeh Beck Ju*, Tae Won Sohn* and Joong Kee Lee†

Eco-Nano Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,

39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hongik University, 72-1, Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea

(Received 24 August 2004; accepted 5 November 2004)

요 약

ECR-MOCVD를 이용한 상온조건에서 투명전도성 고분자막이(CH₃)₄Sn-H₂-O₂ 분위기하에 SnO₂막이 제조되었다. 제조된 투명전도막의 전기적특성은 공정압력, 전자석/분사링/기판사이의 거리, 전자석의 전류, 마이크로파 출력, 증착시간과 같은 공정변수에 따라 조사되었다. 마이크로파 출력과 전자석의 전류가 증가함에 따라 낮은 전기적 저항을 갖는 SnO₂막이 형성되었다. 또한 이들 공정변수들이 증착된 막의 광학적특성에 미치는 영향은 중요하게 나타났다. ECR-MOCVD에 의해 제조된 막의 투과도와 반사도는 380-780 nm의 가시광영역에서 각각 93-98%, 0.1-0.5%였다. 증착된 막의 평균 grain 크기는 공정변수에 관계없이 20-50 nm범위의 값으로 일정하였다. 본 연구의 최적화된 조건에서 전기적저항은 7.5×10⁻³ohm-cm, 투과도 93%, 반사도 0.2%를 갖는 막이 얻어졌다.

Abstract – SnO₂ films were prepared at room temperature under a (CH₃)₄Sn-H₂-O₂ atmosphere in order to obtain transparent conductive polymer by using ECR-MOCVD (Electron Cyclotron resonance -Metal Organic Chemical Vapor Deposition) system. The electrical properties of the films were investigated as function of process parameters such as deposition time, microwave power, magnetic current power, magnet/showering/substrate distance and working pressure. An increase in microwave power and magnetic current power brought on SnO₂ film formation with low electric resistivity. On the other hand, the effects of process parameters described above on optical properties were insignificant in the range of our experimental scope. The transmittance and reflectance of the films prepared by the ECR-MOCVD exhibited their average values of 93-98% at wave length range of 380-780 nm and 0.1-0.5%, respectively. The grain size of the SnO₂ films that are also insensitive with the process parameters were in the range of 20-50 nm. On the basis of experimental data obtained in the present study, electrical resistivity of 7.5×10⁻³ ohm-cm, transmittance of 93%, and reflectance of 0.2% can be taken as optimum values.

Key words: Tin Oxide, PET, ECR-MOCVD, Transmittance, Resistivity

1. 서 론

최근 21세기는 정보화시대를 맞아 광전자공학 분야가 발전하면서 정보핵심소재인 여러 가지 평판 디스플레이 소자가 고화질과 대면적화를 목적으로 활발하게 연구되고 있다. 투명도전막으로 응용

되는 재료는 전도성도 높고, 광투과율도 높아야 하는 두 가지 조건을 만족해야하며 더불어 높은 화학적 안정성이 요구된다[1, 2].

전도성이 좋은 투명도전막을 제작하기 위해서 반도체 산화물, 질화물, 보론화물을 이용하여 CdO(cadmium oxide), IO(indium oxide), TO(tin oxide), ATO(antimony-doped tin), FTO(fluorine-doped tin oxide), ITO(tin-doped indium oxide), ZnO(zinc oxide) 등이 사용되고 있으며, 이러한 금속막과 산화막들을 다층화하여 제작하기도 하지만, 최

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leejk@kist.re.kr

근에는 TO, ZnO 등의 단일성분으로 제작된 투명도전막의 연구가 활발하게 진행되고 있다[3-12]. 현재 많은 곳에 사용되고 있는 ITO 박막은 광학적 투과도를 고려한 전기전도도가 가장 우수하고 균일한 편이어서 고품질의 박막을 만들 수 있다. 또한 재현성이 좋고 낮은 온도에서도 증착시킬 수 있기 때문에 거의 모든 물질에 박막을 입힐 수 있다는 장점을 갖고 있으나, 음이온 충격에 의한 박막 손상으로 저항이 증가된다는 단점이 있고, 인듐의 사용으로 인해 높은 제조단가가 지적되고 있으며, 산이나 염기에 의해 쉽게 부식이 되고 기계적 강도도 약한 단점이 있다. 이러한 ITO에 비하여 제조원가가 저렴하고 증착조건을 조절할 때 ITO 막에 근접하는 우수한 광학적, 전기적 특성을 나타내는 ZnO 박막의 경우도 산, 염기에 취약하고 기계적 성질도 우수하지 못하다[11, 12]. 이에 비해 $\text{SnO}_2(\text{TO})$ 는 ITO와 비교하여 전기전도성은 다소 떨어지나 기계적 특성이 우수하며, 열적, 화학적으로 안정한 장점을 가지고 있다. 또한, 가시광선 영역에서의 평균 광학적 투과율이 85% 이상이 되고, 상온에서의 전기 비저항이 10^{-1} - $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ 의 영역에 있으며 내산, 내염기성, 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 제조원가도 저렴하여 대량생산을 위해 적합하다[13, 14]. 그러나 SnO_2 박막을 투명전도체로 사용하기 위해서는 전기전도도를 향상시킬 필요가 있다.

앞으로의 투명 전도막의 개발이 플렉시블한 폴리머기판을 이용한 막으로 전개된다면 기존의 방법으로는 스퍼터를 이용한 방법과 전자기 공명현상을 이용한 ECR(electron cyclotron resonance) 상온화학증착 기술을 이용하는 방법은 좋은 계면 특성을 구현하는 방법의 하나라고 사료된다. 스퍼터된 투명도전막의 경우 물리적인 방법으로 증착되어 있기 때문에 기판과 박막의 접착력이 약하고 박막과 내부의 결합력이 약하여 기판이 자주 응력을 받게 되면 화학증착법에 비해 상대적으로 수명이 짧아지는 문제가 있어 화학적으로 결합력이 좋은 ECR 플라즈마를 이용하는 것이 효과적이다[15, 16].

일반적으로 낮은 저항과 높은 투과율을 가지기 위해서는 300 °C 이상의 기판온도가 필요하기 때문에 내충격성, 경량화, 박형화, 저가생산의 장점을 가진 필름 기판 등은 내열성이 약하여 막 제작이 곤란하다는 문제점이 있었으나 본 연구에서는 별도의 열을 가하지 않고 상온에서 수행되기 때문에 플라스틱 고분자 필름인 PET(polyethylene terephthalate)를 기판으로 사용하여 실험을 수행하였다.

본 연구에서는 이러한 장점을 활용하여 상온에서 기질과의 접착력이 강하고, 막이 균일하며, 높은 생산성이 있는 ECR-MOCVD(electron cyclotron resonance-metal organic chemical vapor deposition) 방법으로 유기금속화합물 전구체인 TMT(tetramethyltin)를 PET 기판위에 직접 산화시켜 표면전도도, 광투과율, 반사도 특성이 우수한 SnO_2 투명도전막을 제조하고 박막성장에 미치는 다양한 변수에 따라 어떠한 전기적 및 광학적 특성의 변화를 보이는지 조사하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 실험 장치

고분자 수지 위에 전도성을 갖는 금속박막을 상온에서 화학 증착시키기 위하여 ECR-MOCVD 장치를 사용하였다. 본 연구에 사용된 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기 상부에 위치한 전자석을 통해 생성되는 875 Gauss의 자기장내에서 반응기 내의 전자들은 로렌츠 힘에 의해 어떠한 일정한 회전 진동수로 사이클로트론(cyclotron) 운동을 하게 된다. 이때, 주파수 2.45 GHz의 마이크로파

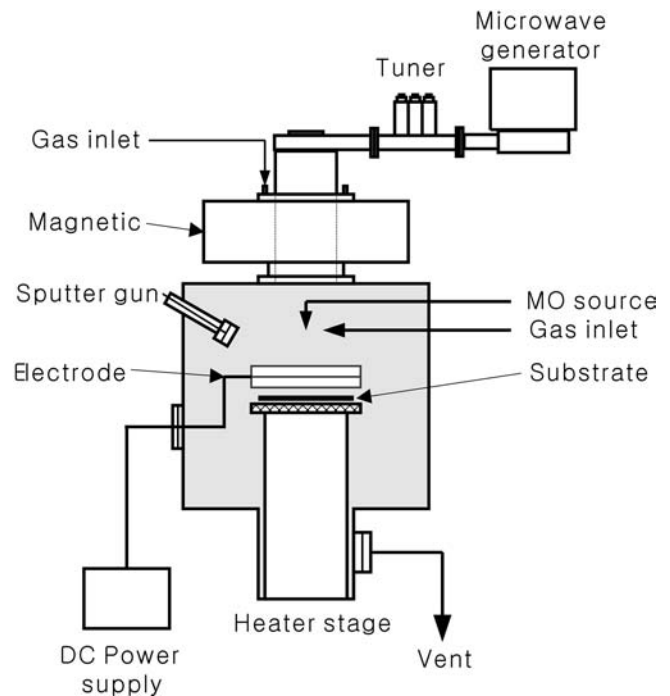


Fig. 1. Schematic diagram of ECR-MOCVD system.

가 직각 도파관을 통하여 반응기내로 입사되면 전자의 회전 진동수와 마이크로파의 주파수가 일치할 경우, ECR 조건이 형성된다. ECR 영역은 전자석의 세기로 조절할 수 있다. 이렇게 ECR 영역을 통과하는 전자들은 공명조건을 만족시키고 마이크로파로부터 높은 에너지를 얻어서 전기장, 자기장을 따라 기판이 위치한 증착 영역으로 도입된다. Plasma source로서 RR 160 PQE (Roth & Rau Co., Germany)를 사용하였는데 마이크로파의 최대출력은 2 kW, 전자석의 최대전류는 185 A이다. Base pressure를 10^{-4} - 10^{-5} Torr로 유지하기 위해 N_2 400 l/sec 용량을 갖는 turbomolecular pump(ATP400 HPC, Alcatel)와 보조 펌프로 1,000 L/min의 용량을 갖는 mechanical pump(TRP-60 pump, Woosung vacuum)가 순차적으로 연결되어 있다. ECR 플라즈마 장치에 근접해 있는 3개의 stub 튜너는 반사 마이크로파의 세기를 최소화하는데 사용하였다. 자기장과 반사 마이크로파의 세기는 재현성을 위해 최적화되어야 하는데, 이 최적화 방법에는 튜너 최적화와 magnetic 최적화 두 가지 방법이 있으며 본 실험에서는 반사 마이크로파의 세기가 최소가 되도록 전자석의 전류를 일정하게 하고 3개의 튜너를 조절하여 모든 플라즈마 조건에서 반사 마이크로파의 세기가 마이크로파 출력의 10% 이내로 유지되도록 조절하였다. 각각의 반응가스는 MFC(URS100-5, UNIT instrument)로 주입하고 SnO_2 전구체를 공급하기 위하여 TMT(tetramethyltin, $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$)을 저온순환수조(RW-0525G, JEIO TECH)에 넣고 carrier gas인 argon으로 bubbling시켜 반응기내로 유입시켰다.

2-2. 실험 방법

고분자 수지 위에 산화주석 박막을 형성하기 위하여 고분자 기판으로는 열적으로 120 °C까지 비교적 안정적이고 연성도 강한 PET(두께 0.1 mm)를 사용하였다. 본 연구에서는 microwave power, magnetic current power, 반응기내 working pressure, 분사량에서 기판까지의 거리와 증착시간을 공정변수로 수행하여 증착된 박막의

Table 1. Experimental conditions for deposition of SnO₂ films on PET substrate prepared by ECR-MOCVD

ECR-CVD processing conditions	
Substrate	PET
Base pressure	1×10^{-4} Torr
Work pressure	10-30 mTorr
Bubbler pressure	200 Torr
Deposition temperature	Room temperature
Bubbler temperature	-14 °C
TMT gas flow rate	0.25 sccm
Ar gas flow rate	3 sccm
O ₂ gas flow rate	20 sccm
H ₂ gas flow rate	10 sccm
Microwave power	800-1,600 W
Magnetic current	140-170 A
Deposition time	3-20 min

특성을 살펴보고, 실험 조건을 Table 1에 나타내었다. 반응기의 base pressure 상태에서 공정변수별 가스를 주입하고 microwave와 magnetic current를 인가하여 ECR layer가 형성되면 반사파 세기를 10% 미만으로 조절한 후 정해진 시간 내에 실험을 수행하였다.

2-3. 분석 방법

제작된 박막의 표면 morphology와 막 두께를 확인하기 위하여 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)으로 10만 배의 배율에서 박막표면의 grain size와 두께를 측정하였다. 박막의 전기적 특성을 확인하기 위하여 4PPM(four-point probe method CMT-SR2000N, Mission Peak Optics Inc.)을 사용하였고 비저항은 위의 식에서 구해진 표면저항에 막두께를 이용하여 측정하였다. 제작된 투명도전막에 대한 투과도와 반사도 측정은 UV-visible spectroscopy system(HP-8453, Agilent)으로 측정하였으며 측정 파장의 범위는 380-700 nm의 가시광선 영역으로 하였다. 기본 reference는 PET film으로 사용한 뒤 측정하고자 하는 SnO₂ 박막을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 박막특성

상온에서 ECR 플라즈마에 의해 PET 기질에 증착된 SnO₂ 박막의 표면 morphology와 두께측정을 위해 10만 배 확대해서 분석한 FE-SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 증착조건은 H₂/O₂/TMT의 몰비가 1/2/0.025, carrier gas로 Ar 3 sccm, magnetic current power 160 A, microwave power 1600 W, working pressure 20 mtorr 조건하에서 5분 동안 증착되었다. 전자석과 분사링 사이 거리 8 cm, 분사링과 기판거리 10 cm로 유지하고 시편의 크기는 10×10 cm²로 하였다. 기판은 전자기장의 수직방향으로 5 rpm으로 회전시키며 base pressure를 1×10^{-5} torr로 조절한 후 앞의 조건에서 증착이 진행되었다. Fig. 2(a)에서처럼 SnO_x 박막 표면 morphology를 측정한 결과 증착시간의 영향을 제외한 조건에서는 grain size가 20-50 nm이고, 박막의 두께는 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 약 140 nm 정도로 28 nm/min의 증착속도를 나타냄을 확인하였다. 본 연구의 공정변수는 증착시간, microwave power, magnetic current power, magnet/showering/substrate distance, working pressure이다. 다양한 공정조건에서 증착시간을 5분으로 동일하게 수행하면, 기판과 전자석의 거리가 가깝고, microwave power가 증가할수록 증가하지만 공정변수별로 최고 투과율과 최소화

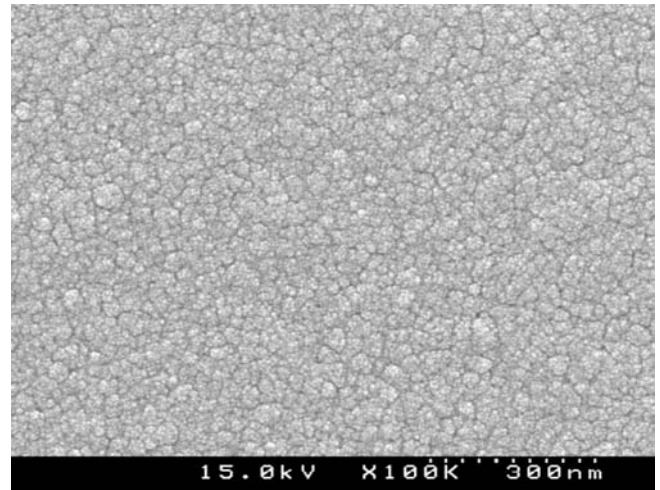
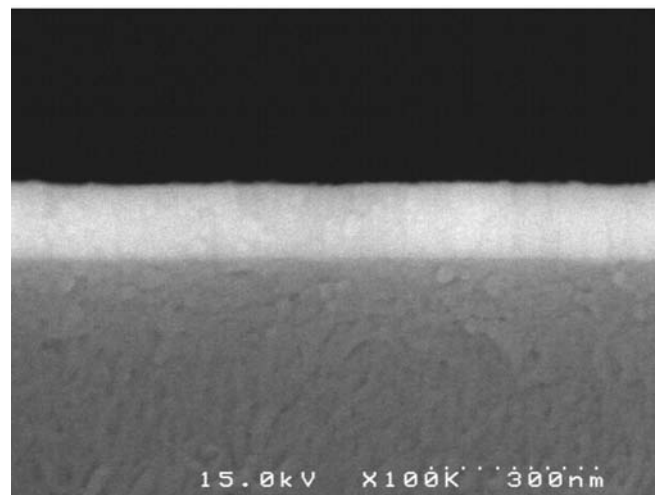
(a) Surface morphology of SnO₂ film(b) Cross-section of SnO₂ film

Fig. 2. SEM images surface and cross-sectional SnO₂ film prepared by ECR-MOCVD. (a) Surface morphology of SnO₂ film (b) Cross-section of SnO₂ film (H₂/O₂/TMT mole ratio 1/2/0.025, carrier gas Ar 3 sccm, magnetic current power 160A, microwave power 1,600 W, magnet/showering/substrate distance 8/10 cm, working pressure 20 mtorr, deposition time 5 min).

항이 나타나는 최적화된 조건에서 제작된 박막의 경우 두께는 약 140 nm로 동일하고 grain size는 거의 일정함을 알 수 있었다. 투명도는 일반적으로 박막이 두꺼워 질수록 나빠진다고 알려져 있으나, 다양한 증착조건에서 제작된 박막의 두께에 따른 투명도는 Fig. 3에서 보듯이 기판이 열화 현상으로 변형된 500 nm 두께 박막을 제외하면, 기판의 변형이 없는 범위에서는 박막의 두께가 투명도를 결정하는 절대적인 인자가 되지 않음을 확인하였다. Fig. 4는 Fig. 2와 동일한 조건에서 증착된 SnO₂의 투명도와 반사도를 측정한 결과를 나타낸 그림으로 가시광선 영역인 380-780 nm 파장에서 측정되었다. 측정 결과 시편마다 약간의 차이는 있지만 일반적으로 상용화를 만족하는 93% 이상으로 투명성이 좋은 박막이 제작되었고, 반사도 역시 0.1-0.5% 범위의 양호한 결과를 나타내고 있다. Fig. 5는 Fig. 2와 동일한 조건에서 PET 필름위에 증착된 SnO_x의 전도도와 균일도를 확인하기 위하여 박막을 제작한 후 4 PPM으로 측정한 표면저항 profile을 나타내었다. 본 실험조건에서 얻어진 박막의 표면 저항은 평균 1.4×10^3

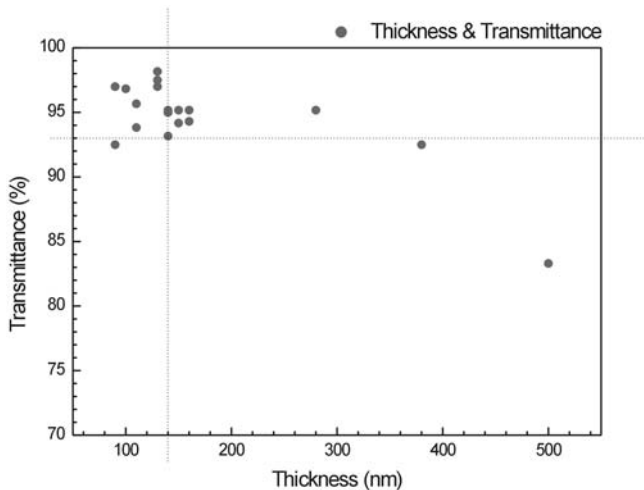


Fig. 3. The effects of process parameters described thickness and transmittance for deposition of SnO_2 films on PET substrate prepared by ECR-MOCVD ($\text{H}_2/\text{O}_2/\text{TMT}$ mole ratio 1/2/0.025, carrier gas Ar 3 sccm, deposition time 3-20 min, substrate distance 8-10 cm, magnetic current 140-170 A, microwave power 800-1,600 W, working pressure 10-30 mtorr).

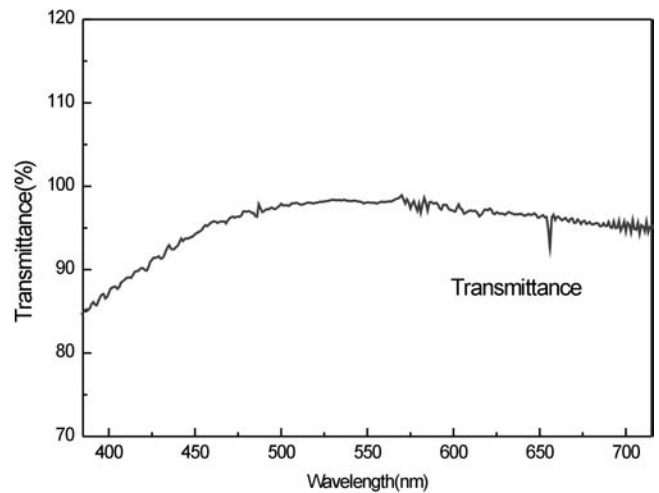
ohm/sq, 두께를 고려한 전기 비저항은 1.98×10^{-2} ohm-cm를 나타내었으며 균일도는 최고 5%로 매우 균일한 막이 얻어졌다.

3-2. 증착 시간의 영향

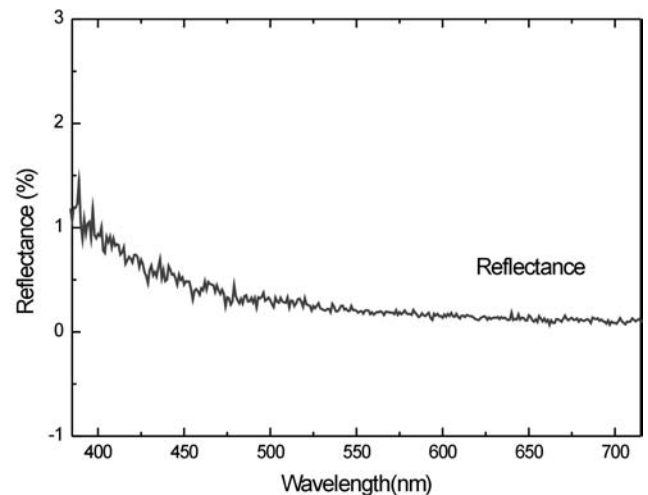
증착 시간의 변화가 증착된 산화주석 투명도전막의 전기 비저항과 광 투과도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 본 실험을 수행하였다. Fig. 2와 동일한 실험조건에서 증착시간을 3분에서 20분까지 5분 간격으로 변화시키며 실험을 수행하였다. Fig. 6은 가시광선 영역별(420, 470, 530, 580, 620, 800 nm) 투명도 변화와 전기 비저항의 변화를 나타내고 있다. 투명도에서 점들의 폭이 넓을수록 불균일한 것을 나타내는데, 증착시간이 10분 이상 지속되면 투명도가 매우 불균일하게 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 증착시간이 증가할수록 투명도는 떨어지는 경향을 나타내고 있다. 이것으로 앞에서 언급하였듯이 투명도와 전도도는 반비례하는 결과를 확인할 수 있었다. 증착시간 5분 이하에서는 비교적 균일한 투명도를 나타내고 나머지 시편은 불균일한 결과를 나타내고 있으나, 20분 증착한 박막을 제외하면 평균 투명도는 모두 93% 이상을 유지했다. 증착시간에 대한 특성은 박막이 형성될 초기에는 bulk한 막이 형성되어 약간 높은 전기저항을 나타내고 이후에는 많은 금속이온과 산소이온이 기관으로 포화 농축되어 점차 낮은 증착속도를 나타낸다. 증착초기에는 박막의 두께가 90 nm에서 증착시간이 늘어나면서 500 nm로 증가했지만, 전기 비저항은 더 이상 증가하지 않고 10분 이후는 ECR 영역과 기관사이의 potential energy 차이에 의한 과도한 에너지 전달로 표면 열화현상이 발생하여 crack이 발생하기 때문에 투명도가 감소하고 전기 비저항이 증가하게 된다. 이때의 grain size는 덩어리진 입자의 형태(agglomerate)로 구성되고, 10-60 nm 범위에서 다양한 크기를 나타내며, 전기 비저항은 5분 동안 증착한 박막이 1.98×10^{-2} ohm-cm로 가장 양호한 결과를 나타내었다.

3-3. 마이크로파 출력의 영향

마이크로파 출력의 변화가 증착된 산화주석 투명도전막의 전기



(a) Transmittance (%)



(b) Reflection (%)

Fig. 4. Transmittance and reflectance of SnO_2 films prepared on PET by ECR-MOCVD. (a) Transmittance (%) (b) Reflectance (%) ($\text{H}_2/\text{O}_2/\text{TMT}$ mole ratio 1/2/0.025, carrier gas Ar 3 sccm, magnetic current power 160 A, microwave power 1,600 W, magnet/showering/substrate distance 8/10 cm, working pressure 20 mtorr, deposition time 5 min).

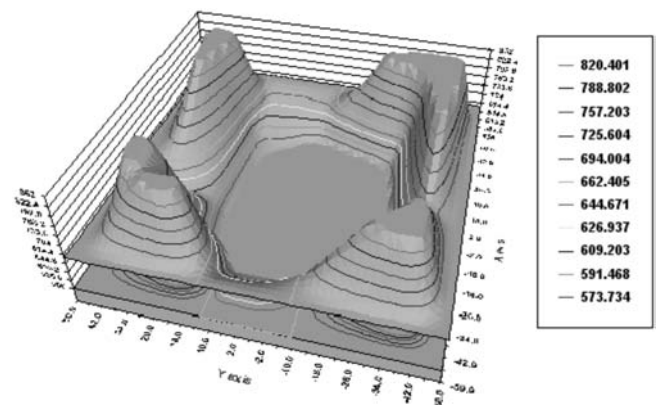


Fig. 5. Surface resistance (ohm/sq.) profile of SnO_2 film with 10×10 size. ($\text{H}_2/\text{O}_2/\text{TMT}$ mole ratio 1/2/0.025, carrier gas Ar 3 sccm, magnetic current power 160 A, microwave power 1,600 W, magnet/showering/substrate distance 8/10 cm, working pressure 20 mtorr, deposition time 5 min).

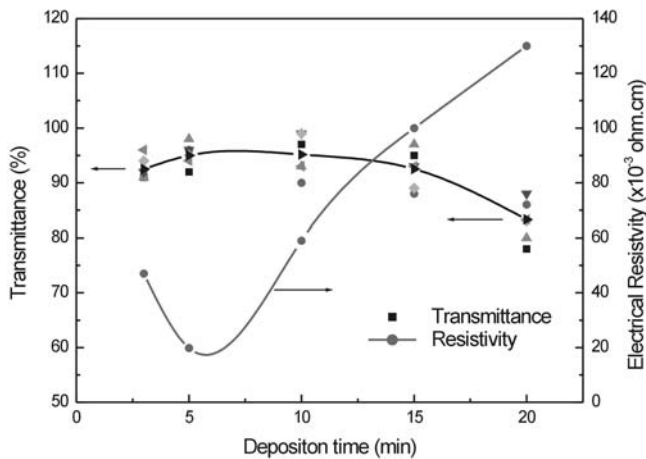


Fig. 6. Effect of deposition time on transmittance and resistivity. ($H_2/O_2/TMT$ mole ratio 1/2/0.025, carrier gas Ar 3 sccm, magnetic current power 160 A, microwave power 1,600 W, magnet/showering/substrate distance 8/10 cm, working pressure 20 torr).

비저항과 투과도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 Fig. 2와 동일한 실험조건에서 마이크로파 출력을 변화하여 800 W에서 1,600 W까지 200 W 간격으로 실험하였다. Fig. 7에서 보듯이 마이크로파 출력이 낮은 800 W에서는 증착된 막의 투명도가 평균 97%로 아주 뛰어났고 출력이 증가해도 평균 투명도는 큰 변화 없이 90% 이상을 유지하였다. SEM 분석 결과 박막의 grain size는 20-50 nm이고 두께는 90 nm에서 140 nm로 서서히 증가했다. 이때의 전기 비저항은 800 W에서의 2.8×10^{-1} ohm-cm로 비교적 높게 나타났으나, 출력이 증가할수록 전기 비저항은 급격히 감소하여 1,600 W에서는 1.98×10^{-2} ohm-cm까지 감소하였다. 가장 좋은 전기적 박막특성을 나타내는 1,600 W에서는 평균 95% 이상의 높은 투과율을 나타내었고, 반사율 또한 0.5% 미만의 우수한 반사율을 나타내었다. 이러한 결과는 마이크로파 출력의 세기가 커질수록 이온화 밀도가 증가함과 동시에 이온들이 PET 표면에 높은 에너지를 전달하여 원활한 표면반응이 진행되었기 때문이다. 이러한 이유로 증착속도가 증가함도 확인하였으나, 마이크로파 출력이 본 실험범위보다 높아지게

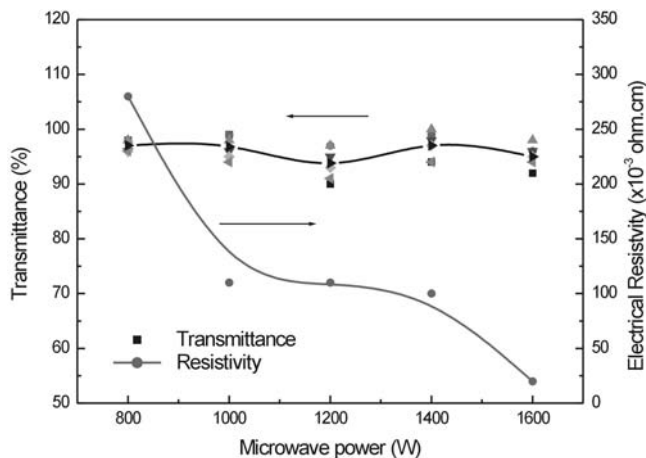
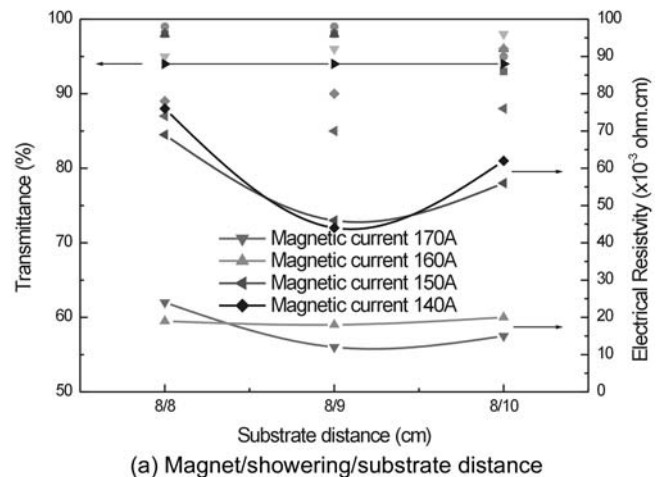


Fig. 7. Effect of microwave power on transmittance and resistivity. ($H_2/O_2/TMT$ mole ratio 1/2/0.025, carrier gas Ar 3 sccm, magnetic current power 160 A, magnet/showering/substrate distance 8/10 cm, working pressure 20 torr, deposition time 5 min).

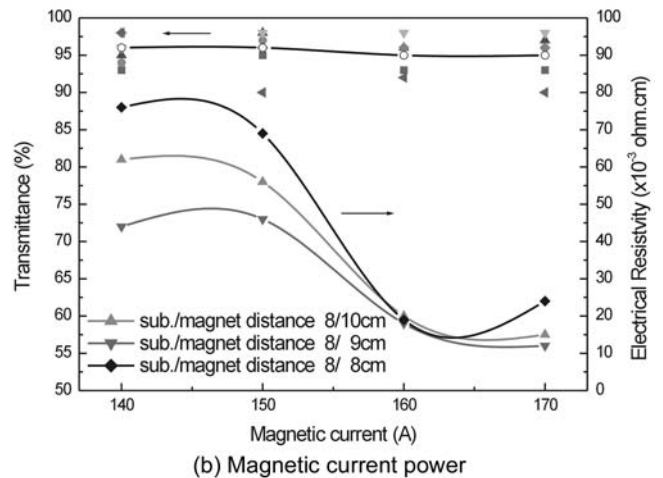
되면 고분자기판 표면에서 decomposition reaction과 cross-linking 반응이 일어나 초기 핵 성장 위치가 불균일해지고 결정이 성장되는 과정에서 서로 다른 각도로 성장하여 표면에 많은 crack을 형성하게 되어 표면저항이 크게 증가하게 된다.

3.4. Magnetic current power와 magnet/showering/substrate distance의 영향

전자석/분사링/기판의 거리변화와 전자석의 세기가 증착된 산화주석 투명도전막의 전기 비저항과 투과도에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 2와 동일한 실험조건에서 전자석/분사링은 8 cm로 고정하고 분사링/기판의 거리를 8 cm에서 10 cm까지 1 cm 간격으로 실험하였고, 전자석의 세기는 140-170 A까지 10 A 간격으로 실험하였다. Fig. 8(a)에 나타난 바와 같이 전자석으로부터 기판사이 거리가 가까워질수록 전기 비저항은 감소하고 투명도는 전 구간에서 비교적 균일하게 나타났다. Fig. 8(b)에서 알 수 있듯이 전기 비저항은 magnetic current power가 증가할 때 6.2×10^{-2} ohm-cm에서 1.2×10^{-2} ohm-cm까지 감소하였고 투명도는 평균 95%에서 94%까지 나타났다. 전자석의 출력값이 작을 때는 전자석/기판 거리가 멀어질수록 이온화 밀



(a) Magnet/showering/substrate distance



(b) Magnetic current power

Fig. 8. Effect of substrate distance and magnetic current power on transmittance and resistivity. (a) Magnet/showering/substrate distance (b) Magnetic current power ($H_2/O_2/TMT$ mole ratio 1/2/0.025, carrier gas Ar 3 sccm, magnetic current power 160 A, microwave power 1,600 W, working pressure 20 torr, deposition time 5 min).

도 감소로 전기저항이 커지지만 전자석의 출력이 커질수록 거리의 영향력은 매우 작아진다. 이러한 현상은 마이크로파 출력, 기관거리, 전자석 출력이 복합적으로 영향을 미치는 것으로 마이크로파와 전자석의 출력이 커질수록 ECR layer가 넓게 형성되어서 이 층과 가까울수록 고밀도의 박막이 형성될 수 있다. ECR 현상이 발생하는 875 Gauss에서 ECR layer는 모두 3개가 형성되는데 전자석의 세기와 마이크로파의 세기가 이 영역의 크기를 좌우한다. 마이크로파가 고정되어 있는 실험 조건에서는 전자석의 세기가 가장 큰 영향력을 갖게 되고 8 cm 거리에서 증착된 박막의 경우 높은 에너지 밀도를 갖는 이온과 전자들이 더욱 원활한 표면 반응을 하게 되어 PET 표면으로 전달된 높은 반응에너지에 의해 전도도가 우수한 막이 형성되지만 상대적으로 기관이 열팽창하면서 투명도가 약간 떨어진다. 반면 ECR layer와 멀어질수록 높은 에너지를 갖고 있었던 이온들이 기상 재충돌 반응으로 에너지가 낮아져 표면활성화가 원활하게 진행되지 않기 때문에 bulk한 막이 형성되어 표면저항이 높았으며, 낮은 에너지의 전달로 기관손상이 적어 투명도는 좋은 막이 형성된다. 최적의 조건은 전자석과 기관 사이의 거리는 10 cm, 전자석의 세기는 160 A일 때로 투명도는 95%였고 전기 비저항은 1.98×10^{-2} ohm-cm를 나타냈다.

3.5. 공정 압력의 영향

공정 압력의 변화가 증착된 산화주석 투명도전막의 전기 비저항과 투과도에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2와 동일한 실험조건에서 working pressure를 10 mtorr에서 30 mtorr까지 5 mtorr 간격으로 변화시키며 실험을 수행하였다. Fig. 9에서 보듯이 공정압력이 증가할수록 전체적으로 평균 투명도가 향상된다. 10 mtorr와 15 mtorr의 공정조건에서는 단과장 영역에서의 투과율이 다소 불균일하게 나타나지만 전체 평균 투과도는 80% 이상을 나타내고 있어 상온화를 위한 조건에는 만족하는 결과를 나타냈다. 압력이 증가할수록 박막 두께는 150 nm에서 130 nm로 감소하였고, grain size는 30-50 nm를 나타냈다. 본 실험에서는 공정압력 10 mtorr가 가장 좋은 결과를 나타내었는데, 10 mtorr에서 30 mtorr로 압력 증가에 따른 전기 비저항은 7.5×10^{-3} ohm-cm에서부터 1.3×10^{-1} ohm-cm로 증가하였고 투명도는 평균 93%에서 98%까지 나타났다. 20 mtorr까지는 유사

한 결과를 나타내고 있는데, 이 범위를 넘어서는 압력에서는 투명도와 전기저항이 동시에 높은 증가율을 기록하고 있다. 이것은 20 mtorr가 넘어서는 지점에서부터는 반응기내부의 압력이 활성화된 이온들을 제어할 수 있는 전자석과 마이크로파의 영향력을 넘어서기 때문에 안정한 ECR 운동을 하지 못하는 이온들은 기관에 도달하기 전에 결합능력을 상실하기 때문이다. 반응기 내부의 압력이 낮아지게 되면 이온충격에 의한 에너지의 손실을 최대한 막을 수 있고 ECR 현상으로 인한 최대의 에너지를 갖고 운동하게 되어 성장속도가 매우 빨라지게 된다. 그러나 낮은 압력으로 인하여 PET 기관에 상대적으로 더욱 높은 에너지를 견디지 못하게 되면 열팽창이 발생하여 crack이 발생하게 되면서 높은 증착속도에도 불구하고 전도도와 투명도는 동시에 저하될 수 있다.

4. 결 론

ECR 상온화증착반응에 의한 SnO_2 박막의 성장으로 플라스틱 수지의 변형 및 열화현상을 최소화할 수 있었고 공정변수의 조절로 표면특성의 제어가 비교적 용이하였다. 본 연구에서는 증착시간, microwave power, magnet current, magnet/showering/substrate사이의 거리, 공정압력 등의 공정변수가 박막특성에 미치는 영향을 조사하고 공정최적화를 통하여 투명도와 전기 비저항이 동시에 최적의 값을 갖는 공정조건을 조사하였다. 공정변수에 따른 투명 전도막의 특성은 기관과 전자석의 거리가 가깝고, microwave power와 magnetic current power가 증가할수록 박막의 두께가 증가하나, grain size는 30-50 nm로 비교적 일정하였다. 또한, 증착 시간이 증가함에 따라 박막의 두께는 90 nm에서 500 nm로 급격히 증가하고, grain size는 10-60 nm에서 다양하게 나타났다. 이때, 각 공정 변수의 최고 투과율과 최소저항이 나타나는 최적조건에서의 박막 두께는 140 nm로 동일하였다. 전기 비저항은 기관과 전자석의 거리가 가깝고, microwave power와 magnetic current power가 증가할수록 낮아지는 경향을 나타내고 공정 압력은 이온의 원활한 이동에 관계하므로 낮은 압력일수록 더욱 높은 이온화 밀도를 갖기 때문에 전기 비저항이 낮아지는 효과를 얻을 수 있었다. 투명도는 박막의 두께가 투명도를 결정하는 중요한 인자가 되지 못하고 기관의 변형이 일어나지 않는 범위에서 microwave power와 magnetic current에 의해 발생한 ECR layer에 따라 이온화 밀도에 가장 큰 영향을 받아 결정되며 박막의 두께가 증가할수록 투명도가 낮아진다는 일반적인 경향을 따르지 않고 두께에 관계없이 기관의 변형이 없으면 대체로 93% 이상의 높은 값을 나타냈다. 투명도전막의 최적 공정조건은 $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{TMT}$ 의 몰 비 1/2/0.025, 운반 기체 Ar 3 sccm, 마이크로파 출력 1,600 W, 전자석 출력 160 A, 공정압력 10 mtorr, 전자석/분사링/기관 거리 8/10 cm, 증착시간 5분이었으며, 이들 공정변수의 최적화를 통해 투명도전막의 가시광선 영역에서 투명도는 93%, 표면 저항 7.5×10^{-3} ohm-cm, 균일도 5%의 우수한 성능을 갖는 SnO_2 박막을 성장시킬 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 국책연구개발사업인 '신화학공정기술개발사업단'의 지원(과제번호 M1-0322-00-0001-04-L14-00-001-001)으로 수행 되었습니다.

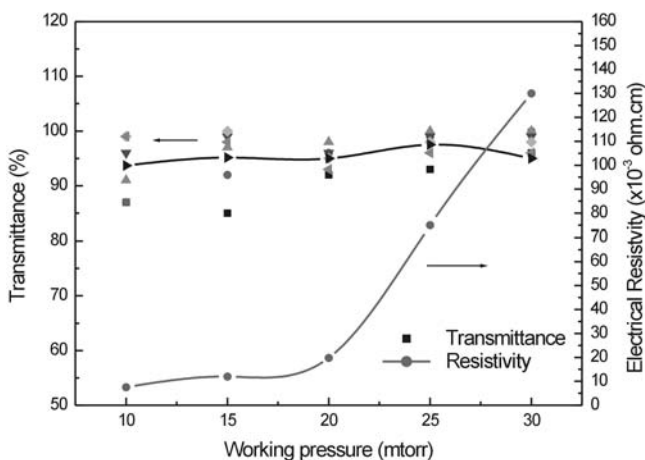


Fig. 9. Effect of working pressure on transmittance and resistivity. ($\text{H}_2/\text{O}_2/\text{TMT}$ mole ratio 1/2/0.025, carrier gas Ar 3 sccm, magnetic current power 160 A, microwave power 1,600 W, magnet/showering/substrate distance 8/10 cm, deposition time 5 min).

참고문헌

- Vossen, J. L., "Physics of Thin Films," (Georg Hass, ed.) Academic Press. New York, **9**, 1-71(1981).
- Deschamps, F. L., "Recent Development Results in Color-Plasma Display," *SID*, 315-318(1994).
- Radha Krishna, B., Subramanyam, T. K., Srinivasulu Naidu, B. and Uthanna, S., "Effect of Substrate Temperature on the Electrical and Optical Properties of dc Reactive Magnetron Sputtered Indium Oxide Films," *Optical Materials*, **15**(3), 217-224(2000).
- Girtan, M., Rusu, G. I. and Rusu, G. G., "The Influence of Preparation Conditions on the Electrical and Optical Properties of oxidized Indium Thin Films," *Materials Science and Engineering*, **B76**(2), 156-160(2000).
- Robbins, J. J., Alexander, R. T., Xiao, W., Vincent, T. L. and Wolden, C. A., "An Investigation of Tin Oxide Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition using Optical Emission Spectroscopy," *Thin Solid Films*, **406**, 145-150(2002).
- Dolbec, R., El Khakani, M. A., Serventi, A. M. and Saint jacques, R. G., "Influence of the Nanostructural Characteristics on the Gas Sensing Properties of Pulsed Laser Deposited Tin Oxide Thin Films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, **93**(1-3), 566-571(2003).
- Shanthi, E., Dutta, V., Banerjee, A. and Chopra, K. L., "Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony Doped Tin Oxide Films Doped Tin Oxide Films," *J. Appl. Phys.*, **51**(12), 6243-6251(1980).
- Shanthi, E., Dutta, V., Banerjee, A. and Chopra, K. L., "Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony Doped with F and (Sb+F)," *J. Appl. Phys.*, **53**(3), 1612-1615(1982).
- Wu, W.-F., Chiou, B.-S. and Hsieh, S.-T., "Effect of Sputtering Power on the Structural and Optical Properties of RF Magnetron Sputtered ITO Films," *Semicond. Sci. Technol.*, **9**(6), 1242-1249(1994).
- Jeong, W.-J., Kim, S.-K., Kim, J.-U., Park, G.-C. and Gu, H.-B., "Properties of Indium Tin Oxide Transparent Conductive Thin Films at Various Substrate and Annealing Temperature," *Trans. Elec. Electronic Materials*, **3**(1), 18-22(2002).
- Ataev, B. M., Mamedov, V. V., Omaev, A. K. and Magomedov, B. A., "Epitaxial ZnO Films Grown by RF-Assisted Low-Temperature CVD Method," *Materials Science in Semiconductor Processing*, **6**(5-6), 535-537(2003).
- Water, W. and Chu, S.-Y., "Physical and Structural Properties of ZnO Sputtered Films," *Materials Letters*, **55**(1-2), 67-72(2002).
- Yusta, F. J., Hitchman, M. L. and Shamlian, H., "CVD Preparation and Characterization of tin Dioxide Films for Electrochemical Application," *J. Mater. Chem.*, **7**(8), 1421-1427(1997).
- Chow, T. P., Chezzo, M. and Baliga, B. J., "Antimony-Doped tin Oxide Films Deposited by the Oxidation of Tetramethyltin and Trimethylantimony," *J. Electrochem. Soc.*, **129**(5), 1041-1045(1982).
- Hyun, J., Jeon, B. J., Byun, D. and Lee, J. K., "Effect of Process Parameters on the Adhesion of Copper Film on Polyethylene Terephthalate (PET) Substrate Prepared by ECRMOCVD Coupled with a Periodic DC Bias," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **795**, U8.5.1-6(2004).
- Jeon, B. J. and Lee, J. K., "Preparation and Characterization of Copper Film on Plastic Substrate by ECR-MOCVD Coupled with a DC Bias," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **812**, F3.23.1-6(2004).