

PENUMBUHAN LAPISAN TIPIS OKSIDA TIMAH DENGAN TEKNIK CVD-PENKABUT ULTRASONIK

Dwi Bayuwati dan Suryadi

Pusat Penelitian Fisika(P2F) - LIPI
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

PENUMBUHAN LAPISAN TIPIS OKSIDA TIMAH DENGAN TEKNIK CVD-PENKABUT ULTRASONIK. Lapisan tipis konduktif – anti reflektif Oksida Timah/SnO₂ dengan ketebalan sekitar 100 nm telah ditumbuhkan pada substrat silikon orientasi kristal (100) menggunakan teknik CVD/Chemical Vapour Deposition-pengkabut ultrasonik. Pada sistem pelapisan menggunakan pengkabut ultrasonik ini, suatu transduser piezoelektrik dicelupkan ke dalam tabung berisi cairan pembentuk lapisan/*precursor* untuk menggetarkan dan memecah partikel cairan sehingga menjadi kabut/*fog* yang kemudian dialirkan ke suatu ruang terisolasi dengan sistem pemanas tempat cuplikan substrat diletakkan; melalui suatu *nozzle* atau bisa juga suatu *reduced tube*. Proses pelapisan dilakukan pada rentang suhu 300 °C sampai dengan 397 °C. dengan Nitrogen sebagai gas pembawa. Proses karakterisasi dilakukan dengan mengamati sifat listrik dan optis dengan *four point probe* dan spektrometer optik; memeriksa struktur kristal dengan difraksi sinar-X serta mengamati morfologi permukaan lapisan dengan SEM. Hasil karakterisasi menghasilkan harga resistivitas dalam orde 10⁻² ohm-cm, penurunan refleksi dari 26% ke 2% setelah pelapisan serta terbentuknya struktur polikristalin oksida timah diatas substrat silikon.

Kata kunci : Lapisan tipis, oksida timah, CVD-pengkabut ultrasonik

ABSTRACT

DEPOSITED OF TIN OXIDE/SnO₂ BY ULTRASONIC SPRAY CVD/CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION TECHNIQUE. Tin Oxide/SnO₂ conductive-anti reflective films with thickness of about 100 nm has been deposited onto silicon (100) wafers by ultrasonic spray CVD/chemical vapour deposition technique. In this process, a piezoelectric transducer is immersed into a precursor/chamber filled with spraying solution, to vibrate and break the liquid to form atomized vapor or fog to be transported to an isolated furnace chamber where sample is located, via a nozzle or reduced tube. The Tin Oxide films were deposited at a range temperature from 300-397 °C using Nitrogen as the carrier gas. The characterization process was conducted by observing its electrical and optical properties using four point probe and optical spectrometer, respectively; examining the crystalline structure using X-Ray Diffraction/XRD and surface morphology with scanning electron microscope/SEM. Experimental studies indicated resistivity values in the order 10⁻² ohm-cm, reflectance drop value from 26 to 2% after deposition process and formation of polycrystalline structure of Tin Oxide.

Key words : Thin films, tin oxide, ultrasonic spray-CVD technique

PENDAHULUAN

Karena berbagai sifat uniknya antara lain konduktif, anti reflektif dan kestabilan kimia yang baik, maka bahan oksida timah dapat diaplikasikan diperbagai bidang untuk divais optoelektronik (antara lain fotodiode, sel surya dan LED), sensor gas, pelapisan reflektor termal dan permukaan sistem pemanas [1-4].

Lapisan tipis oksida timah dapat dibuat dengan bermacam teknik seperti *e-beam* dan *evaporasi vacuum*, *RF Sputtering* dan *DC Sputtering*, ablasi laser pulsa, *CVD*, *sol gel* dan *spray pyrolysis* [1-5]. Teknik *spray pyrolysis* adalah teknik yang paling sering digunakan karena sederhana, berbiaya rendah dengan tingkat deposisi yang cukup tinggi. Detail proses pelapisan ini serta penelitian sifat-sifat listrik-optiknya telah banyak

dilaporkan [1,2] termasuk yang telah kami teliti sebelumnya [6].

Meskipun begitu, ternyata masih banyak kekurangan ditemukan pada proses pelapisan dengan teknik *spray pyrolysis* ini antara lain selama proses menggunakan *nozzle* melibatkan tekanan yang cukup tinggi, timbulnya *overspray* sehingga banyak larutan yang terbuang yang menimbulkan kontaminasi sekeliling serta sering terjadi penyumbatan pada *nozzle*. Karena latar belakang tersebut maka kami mengembangkan sistem CVD-pengkabut ultrasonik untuk mendeposisikan lapisan yang sama/oksida timah dan diharapkan untuk masa mendatang dapat digunakan untuk mendeposisikan berbagai lapisan tipis lainnya.

Sebagaimana diindikasikan dari nama tekniknya, gelombang ultrasonik yang dibangkitkan dari sistem pengkabut ultrasonik akan menggetarkan dan memecah larutan menjadi suatu kabut, lalu disemprotkan ke cuplikan yang telah dipanaskan pada suhu tertentu. Sistem reaktor atau *chamber* tempat berlangsung proses serupa dengan sistem reaktor CVD. Teknik ini disebut juga dengan teknik *Pyrosol*.

Pada makalah ini kami melaporkan hasil dari penelitian lanjutan mengenai penumbuhan atau deposisi lapisan tipis oksida timah dengan teknik CVD-pengkabut ultrasonik dengan penekanan pada hasil karakterisasinya yaitu sifat listrik (resistivitas dan tegangan rangkaian terbuka) pada beberapa variasi suhu, sifat optis, struktur kristal dan kondisi permukaan. Penelitian pendahuluan mengenai teknik ini telah kami laporkan sebelumnya [7].

TEORI

Teknik penumbuhan lapisan tipis dengan menggunakan CVD pengkabut ultrasonik dewasa ini secara berangsur menggantikan teknik *spray* biasa yang menggunakan *nozzle* bertekanan tinggi (misal *spray pyrolysis*). Beberapa alasan pemakaian teknik baru ini adalah karena hadirnya limbah dan polusi di sekitar lingkungan yang membuat *scientis, enjiner* dan disainer mencari kemungkinan teknik baru yang lebih presisi, mudah dikontrol dan ramah lingkungan. Teknik CVD pengkabut ultrasonik adalah salah satu yang telah dikembangkan.

Beberapa perusahaan, seperti *Sono-Tek* [8], telah mengembangkan beberapa jenis *nozzles* dengan karakter berdaya semprot kecil, *overspray* yang rendah sehingga mengurangi biaya dan kontaminasi lingkungan sekitar, tidak menyumbat atau merusak lubang *nozzle* sehingga mengurangi kesukaran pada proses pelapisan. Pemakaian secara tipikal dari teknik ini adalah dalam bidang-bidang sebagai berikut : semikonduktor/elektronik (misal untuk aplikasi *fotoresist* ke substrat, *flux* ke lubang PCB, deposisi mikro pada *hard disk* komputer dan pelapisan superkonduktor), *Medical/biomedical* (misal pelapisan tabung darah secara kolektif, pelapisan *diagnostic kit set* dan pelapisan protein, enzim dan *reagent*), industri minyak wangi, oli dan *spray* keramik [8].

Pada kegiatan ini telah dilakukan proses pelapisan dengan teknik CVD-pengkabut ultrasonik menggunakan sistem *nozzle* rancangan sendiri yang berbentuk suatu *reduced tube* untuk melapiskan bahan oksida timah pada substrat silikon (dan diharapkan dimasa mendatang dapat digunakan untuk pelapisan bahan-bahan lainnya baik berbasis substrat silikon, gelas atau polimer).

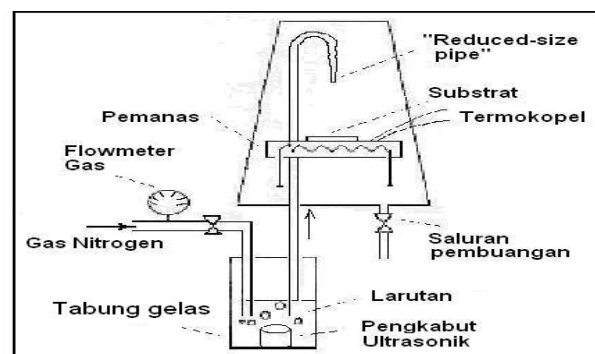
Dengan teknik dan peralatan yang ada diharapkan secara teknis proses pelapisan bisa berlangsung lebih sederhana, baik dalam susunan peralatan maupun prosedur proses pelapisan dengan hasil pelapisan yang bisa lebih baik atau paling tidak setara dengan hasil pelapisan menggunakan teknik *spray* biasa yang

bertekanan tinggi (*spray pyrolysis*). Hasil pelapisan pada teknik *spray pyrolysis* telah dilakukan sebelumnya [6] dan menghasilkan lapisan tipis oksida timah pada substrat silikon. Parameter yang telah diperoleh antara lain [6] besaran sifat listrik yaitu resistivitas pada orde 10^{-2} ohm-cm sampai dengan 10^{-3} ohm-cm, tegangan rangkaian terbuka (V_{oc}) antara 300 mV sampai dengan 450 mV serta terbentuk struktur polikristalin diatas substrat silikon; sedangkan kerataan masih belum begitu baik.

METODE PERCOBAAN

Proses eksperimen dilakukan di ruang CVD Pusat Penelitian Fisika-LIPI Serpong, yaitu di dalam suatu ruang asam kecil untuk sistem isolasi dari lingkungan sekeliling yang dilengkapi dengan sistem pembuangan udara. Peralatan yang digunakan adalah sistem pengkabut ultrasonik dari *Mainland USA* beserta *power supply*, tabung gelas sebagai *chamber* tempat kabut ultrasonik dibangkitkan, sistem aliran gas/kabut, sistem pemanas serta nitrogen sebagai gas pembawa.

Bahan yang hendak dilapiskan merupakan campuran larutan ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + larutan alkohol + H_2O) yang ditempatkan dalam tabung gelas tempat pengkabut ultrasonik dicelupkan, sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 1. Sebenarnya telah dikembangkan pula di pasaran peralatan pengkabut ultrasonik yang dapat memecah larutan menjadi kabut tanpa harus mencelupkannya; cukup meletakkan tabung larutan diatas sistem pengkabut tersebut. Pada tahap pertama penelitian, menggunakan peralatan yang telah ada di laboratorium yaitu model yang dicelupkan ke larutan.



Gambar 1. Set up eksperimen proses pelapisan dengan teknik CVD-pengkabut ultrasonik [1].

Sebelum proses pelapisan substrat terlebih dahulu dibersihkan dengan larutan alkohol, dietsa dengan larutan HF, dibilas dengan air murni, akhirnya dikeringkan dengan semprotan gas nitrogen.

Larutan *spray* dalam tabung gelas kemudian dieksitasi oleh gelombang ultrasonik dan kabut yang terbentuk dialirkan ke substrat silikon yang telah dipanaskan pada suhu tertentu. Biasanya, proses pendeposisian dapat terjadi pada suhu antara 300 °C sampai dengan 700 °C. Karena keterbatasan sistem

pemanas variasi suhu hanya dilakukan dari 300 °C hingga 397 °C dengan waktu pelapisan selama 3 menit (waktu optimum); yaitu saat substrat sudah berwarna biru; daerah maksimum intensitas dari spektrum matahari yang dapat diserap. Pada daerah ini diperkirakan ketebalan lapisan adalah sekitar 100 nm. Kecepatan aliran gas nitrogen yang digunakan adalah 4 liter/menit (kecepatan alir optimum).

Kualitas dari lapisan yang terbentuk akan tergantung dari ukuran partikel, suhu dan waktu penumbuhan serta kecepatan aliran dari gas dan cairan. Kecepatan pembentukan oksida timah dapat dituliskan sebagai [2] :

$$V_f = k_g [SnCl_4] B(g) \dots\dots\dots (1)$$

dimana

- g = fasa gas
- k_g = koefisien transport massa dan [SnCl₄]
- B(g) = konsentrasi terbesar dari SnCl₄ pada fasa uap

Harga rata-rata dari ukuran partikel kabut dapat dinyatakan sebagai [8] :

$$d_h = 0.73 \sqrt[3]{\frac{T}{\rho f_a^2}} \dots\dots\dots (2)$$

dimana :

- T = tekanan permukaan
- ρ = densitas larutan
- f = frekuensi pengkabut ultrasonik

Proses karakterisasi substrat silikon hasil eksperimen dilakukan dengan mengamati sifat listriknya masing-masing resistivitas dengan *four point probe* dan tegangan rangkaian terbuka (V_{oc} = *open circuit voltage*) dengan *AVOmeter*. Sifat optis dilakukan dengan menggunakan spektrometer Jasco yang mampu mengukur spectrum dengan jelajah panjang gelombang dari 200nm sampai dengan 2000 nm. Struktur kristal dan kondisi permukaan masing-masing diamati menggunakan difraksi sinar-X dan *SEM*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada Tabel 1 diberikan hasil pengukuran sifat listrik (resistivitas dan tegangan terbuka, V_{oc}) dari lapisan oksida timah di atas substrat silikon (100) pada variasi suhu 350 °C sampai dengan 397 °C. Hasil pengukuran pada suhu pelapisan 300 °C tidak

Tabel 1. Hasil pengukuran sifat listrik untuk lapisan tipis oksida timah diatas substrat silikon.

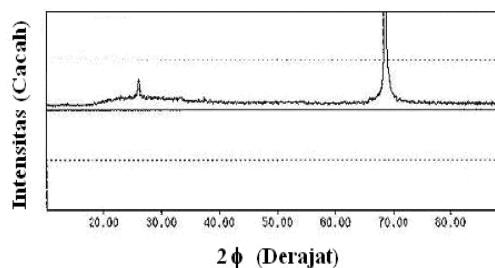
No.	Suhu Proses (°C)	Resistivitas ($\times 10^{-2}$ Ohm-Cm)	V_{oc} (mV)
1	350	1.592	417
2	370	0.253	369
3	397	0.195	314

dicantumkan karena lapisan yang terbentuk belum merata.

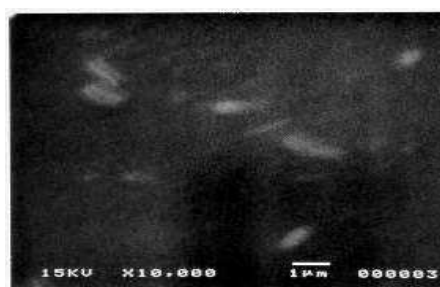
Hasil pengukuran menunjukkan harga resistivitas pada orde 10^{-2} ohm-cm dan semakin kecil dengan bertambahnya suhu. Sedangkan harga tegangan rangkaian terbuka V_{oc} ada dalam orde 314 mV sampai dengan 417 mV; dengan kecenderungan yang sama dengan kecenderungan harga resistivitas. V_{oc} adalah tegangan sepanjang sel surya yang disinari, pada harga arus nol. Harga tegangan ini cukup baik karena harga ideal adalah 500 mV; sedangkan resistivitasnya masih cukup baik tetapi sebaiknya dalam dalam orde 10^{-3} ohm-cm. Hal ini dapat diusahakan dengan mencoba lagi variasi waktu, suhu serta lama pelapisan.

Harga yang baik dari resistivitas dan tegangan rangkaian terbuka ini akan terkait dengan penggunaan lapisan ini untuk mengembangkan divais optoelektronik atau elektro optik yang menghendaki resistivitas yang rendah sekitar orde 10^{-3} ohm-cm dan tegangan yang mendekati harga ideal (500 mV).

Untuk memeriksa keberadaan lapisan oksida timah diatas substrat Silikon dan memeriksa struktur kristal maupun kondisi permukaan maka dilakukan pemeriksaan sampel dengan XRD dan SEM dengan hasil ditunjukkan pada Gambar 2 dan Gambar 3.



Gambar 2. Kurva XRD lapisan oksida timah di atas silikon.



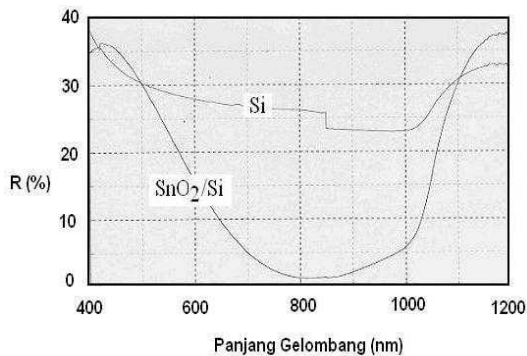
Gambar 3. Penampang permukaan lapisan oksida timah diatas substrat silikon.

Kurva difraksi sinar-X dari salah satu cuplikan oksida timah/Silikon yang dideposisikan pada suhu 350 °C (lihat Gambar 2) menunjukkan kehadiran puncak bahan polikristalin oksida timah pada sudut 2θ sekitar 26° pada hkl (110). Puncak pada sekitar sudut $2\theta = 70^\circ$ adalah puncak dari bahan substrat/silikon. Puncak oksida timah masih belum cukup dominan kemungkinan karena suhu kurang tinggi (suhu pelapisan 300 °C hingga 700 °C). Menurut teori dengan

makin tinggi suhu pelapisan tingkat kristalinitas makin meningkat.

Kondisi permukaan lapisan oksida timah pada Gambar 3 menunjukkan butir oksida timah yang masih jarang-jarang padahal secara visual lapisan sudah tampak biru merata, kemungkinan karena proses pelarutan atau pencampuran bahan $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dengan air dan methanol masih kurang baik dan jumlah kabut yang dialirkan masih kurang.

Karakterisasi terakhir yang berkaitan dengan kemungkinan dipakainya lapisan oksida timah sebagai lapisan anti refleksi pada *divais* optoelektronik/elektro-optik atau juga sebagai *energy conserving heat reflective coatings* pada jendela-jendela adalah pengukuran kurva refleksi cahaya sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4. Penurunan refleksi setelah proses pelapisan terlihat dengan refleksi minimum pada panjang gelombang 800 nm dengan penurunan dari sekitar 26% menjadi 2%.



Gambar 4. Kurva refleksi (R) lapisan oksida timah di atas substrat silikon.

KESIMPULAN

Telah diuraikan proses penumbuhan lapisan tipis oksida timah dengan teknik CVD-pengkabut ultrasonik berbasis substrat silikon (100). Secara teknik, proses ini lebih sederhana dari proses *spray pyrolysis* karena tekanan yang rendah, polusi berkurang, dan lebih menghemat larutan, serta tidak terjadi penyumbatan pada sistem *nozzle* sehingga *nozzle* bisa lebih tahan lama.

Secara hasil atau bila melihat dari keluaran proses karakterisasi disimpulkan bahwa pemakaian lapisan ini sebagai sistem *junction divais* optoelektronik/elektro optik, misalnya sel surya, sudah cukup memadai; ditunjukkan dengan hasil pengukuran resistivitas dalam orde 10^{-2} ohm-cm dan tegangan rangkaian terbuka antara 314 mV sampai dengan 417 mV dan hampir setara dengan hasil dengan teknik *spray pyrolysis*. Demikian pula pemakaian sebagai lapisan antirefleksi juga sudah memadai dengan penurunan reflektivitas yang cukup signifikan.

Bagaimanapun usaha perbaikan masih bisa dilakukan karena pengamatan dengan SEM masih menunjukkan kerataan dan densitas kurang baik.

Perbaikan dapat dilakukan dengan mencari optimasi suhu bila mungkin dengan menambah suhu serta persiapan larutan yang lebih homogen.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih yang tak berhingga kepada Pusat Penelitian Fisika-LIPI atas dukungan hingga terlaksananya kegiatan penelitian ini. Rasa terima kasih juga kami sampaikan kepada Sdr. Syuhada atas bantuannya dalam pengukuran sifat optis cuplikan dengan spektrometer.

DAFTAR ACUAN

- [1]. D. ZAOUK, Y. ZAATAR, A. KHOURY, C. LLINARES, J.P. CHARLES and J. BECHARA, *Microelectronic Engineering*, **51-52** (2000) 627-631
- [2]. B. CORREA-LOZANO, CH. COMNINELLIS, and A. DE BATTISTI, *Journal of Applied Electrochemistry*, **26** (1996) 83-89
- [3]. ANTONIUS M.B. VAN MOL, Chemical Vapour Deposition of Tin Oxide Thin Films, *Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Netherlands*, (2003)
- [4]. Z.B. ZHOU, R.Q. CUI, Q.J. PANG, Y.D. WANG, F.Y. MENG, T.T. SUN, Z.M. DING and X.B. YU, *Applied Surface Science*, **172** (2001) 242-252
- [5]. J. DUTTA, J. PERRIN, T. EMERAUD, J.M. LAURENT and A. SMITH, *Journal of Material Science*, **30** (1995) 53-62
- [6]. DWI BAYUWATI, ACHIAR OEMRY dan SYUHADA, Analisis Difraksi Sinar X, Mikroskop Elektron dan Spektrometri Lapisan Tipis Tin Oksida untuk Sel Surya Si-n/SnO₂, *Proceedings Electric, Control, Communication and Information Seminar*, UniBraw, Malang, (2004) 75-80
- [7]. DWI BAYUWATI and SURYADI, Deposition of Thin Film Using Pyrosol Method, *Proceedings the 2nd ASEAN Science Congress and Committee Conference Sub Committee on Material Science*, Jakarta, (2005)160-167