

Annealing 처리에 따른 SnO₂ 가스센서의 박막성장특성

이승협, 최창규*, 이수경**, 강계명***

서울산업대 안전과학연구소, *서울산업대 전기공학과,
서울산업대 안전공학과, *서울산업대 신소재공학과

Growth Characteristics in Thin Films of SnO₂ Gas Sensor with Annealing Treatment

Seung-Hyeop Lee, Chang-Gyu Choi*, Soo-Kyung Lee**, Kae-Myung Kang***

*Institute of Safety Science SNUT, *Dept. of Electrical Engineering SNUT,*

***Dept. of Safety Engineering SNUT, ***Dept. of Mater. Sci. and Engineering SNUT*

1. 서론

박막형 구조로 구성되는 반도체식 가스센서는 센서의 소형화를 가능하게 하고, 박막 증착 기법의 발달로 다양한 형태의 센서 제작과 고정결의 첨단부품 소재로 많은 연구의 대상이 되고 있다.[1,2] SnO₂ 가스센서는 높은 감응도와 신뢰성, 경량성 및 낮은 생산비로 인하여 반도체식 가스센서로 주목을 받고 있다.[3,4] 금속산화물인 SnO₂ 가스센서는 다결정구조를 갖고 있어, 결정립과 결정립 사이 장벽에 의하여 그 전기전도도와 가스 감응도가 제어된다.[5] 이는 SnO₂ 반도체 박막 가스센서는 3.6 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 부도체이지만, 결정구조 내 도너로 작용하는 산소 결핍층(vacancy)의 존재가 반도체로 작동하게 되는 것이다. 또한 SnO₂ 박막센서는 박막의 비결정과 결정에 따른 특성이 박막의 두께와 결정립의 형상과 크기와 같은 구조적 인자가 가스센서 박막 재료의 전기전도도를 결정하는 주요한 요소로 고려되고 있다.

본 연구에서는 RF Magnetron Sputter를 사용하여 증착 조건을 달리한 SnO₂ 박막을 합성 제작하였다. 준비된 박막의 결정화를 위하여 annealing 열처리 하여 박막 두께에 따른 결정화를 조사하였다. 또한 결정화와 결정립 성장과의 관계를 박막 형성조건, 즉 박막층 두께 미치는 영향으로 조사·연구하였다. 가스 박막의 물성을 열처리 전후의 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 및 방법

RF Magnetron Sputtering의 RF 출력을 변화시켜 SnO₂ 박막의 두께를 조절하였다. 사용된 기판은 Si(100)를 사용하였으며 99.99% 순도의 SnO₂을 Sputtering 타겟으로 사용하였다. 박막 두께의 조절은 증착에너지를 50~150W로 변화시켜 두께를 조절하였다. 반응가스는 Ar 가스로 50 sccm의 가스 flow rate를 흘려주었다. SnO₂ 박막은 고감도 가스센서로 제작하기 위하여 비정질상의 SnO₂ 박막을 annealing 처리하여 결정질 박막으로 제작하였다. SnO₂ 박막의 열처리 과정은 산소분위기에서 이루어 졌으며 열처리 온도를 200~700 °C로 조절하여 온도에 따른 SnO₂ 박막의 결정화 및 구조적 특성을 관찰하였다. 열처리된 SnO₂ 가스센서 박막은 전자주사 현미경을 사용하여 박막의 미세구조를 관찰하였다. 박막의 두께는 α -step을 사용하여 측정하였다. 또한 박막의 결정구조는 X-선 회절분석기를 사용하여 열처리 전후의 박막 내 결정화 및 결정립을 비교조사 하였다. 박막의 두께와 결정립의 크기 등 구조적 인자가 전기적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 전기 저항도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 RF 출력 에너지에 따른 SnO₂ 박막의 단면사진이다. 80 W로 증착한 경우 박막의 두께는 0.64 μm 였으며 RF 출력이 증가하면서 박막의 두께는 100W 일 때 0.71 μm ,

120W일 때 $0.80\ \mu\text{m}$, 150 W일 때 $0.91\ \mu\text{m}$ 로서 RF 출력 에너지에 따라 박막의 두께가 달라지는 것을 확인 할 수 있다. RF 출력 에너지의 증가는 타겟으로부터 더 많은 SnO_2 이온들의 방출을 유도하고 따라서 박막의 성장 속도가 증가하기 때문에 박막의 두께는 비례하여 증가하였다.

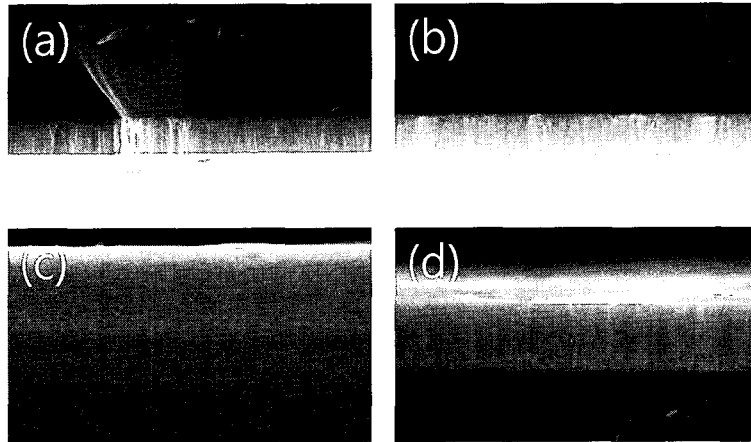


Fig. 1 SEM image for SnO_2 films before annealing treatment (a) 80 W, (b) 100 W, (c) 120 W, (d) 150 W.

RF 출력 에너지의 조건에 따라 합성된 SnO_2 박막의 X-선 회절 분석을 통해 박막내의 결정 구조에 대해 그림 2에 나타냈다. 80 W로 증착한 SnO_2 박막의 경우 그림 2. (a)에서 보는 바와 같이 (311)에 피크가 뚜렷하게 나타나며 RF 출력 에너지가 증가할수록 (200)과 (211)에 대한 피크들이 나타났다. RF 출력 에너지가 증가하면서 박막 내에 (200) (211)의 피크가 사라지는 것을 확인할 수 있다.

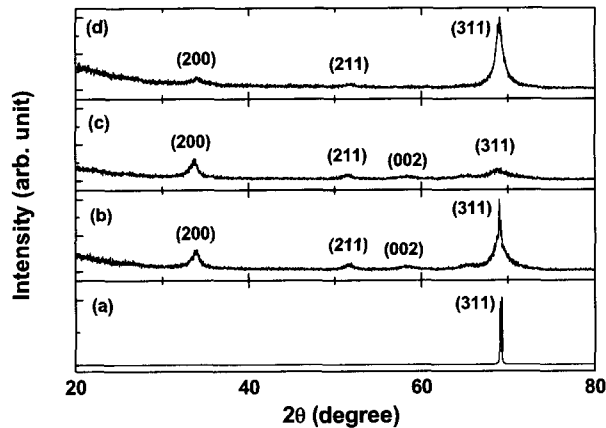


Fig. 2 XRD patterns of as-deposited SnO_2 films at various RF energy: (a) 80 W, (b) 100 W, (c) 120 W, (d) 150 W.

합성된 SnO_2 박막을 각각의 온도에 대해 열처리한 결과 단면과 박막 표면을 그림 3에 보여주었다. 200 °C에서 열처리한 후 SnO_2 박막의 두께는 $0.9\ \mu\text{m}$, 400 °C의 경우에는 $1.2\ \mu\text{m}$

um, 700 °C로 열처리한 결과 2.0 um로 두께는 증가하였다. 열처리한 후 박막은 라미나 컬럼으로 박막이 성장하고 있음을 확인할 수 있으며 따라서 박막 내의 결정립의 크기가 증가하였음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 산소 분위기에서 열처리한 후 박막의 XRD 패턴은 SnO₂ (311) 피크만을 보여주고 있다. 산소 분위기에서의 열처리 과정은 비정질성 SnO 화합물을 국부적으로 결정화하거나 또는 이미 결정화된 SnO₂의 크기를 증가시키는 것으로 고려되며 이러한 국부적 결정화는 결과적으로 SnO₂ 박막내의 결정립의 크기를 증가시키는 원인으로 판단된다.

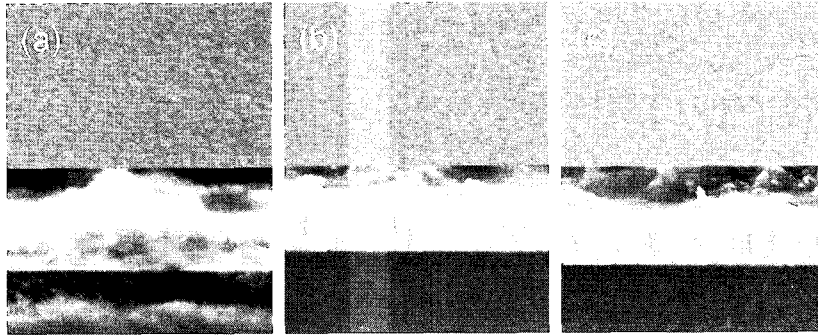


Fig. 3 SEM image for SnO₂ films after annealing treatment (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 700 °C.

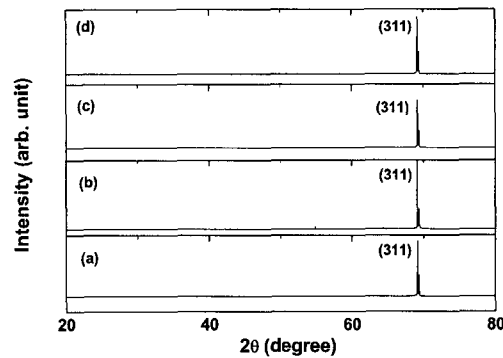


Fig. 4 XRD patterns of as-deposited SnO₂ films after anneal treatment at (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 700 °C.

그림 5는 RF 출력 에너지와 열처리에 따른 전기 저항도의 변화에 대한 그림을 보여주고 있다. RF 출력 에너지가 100 W에서 합성한 SnO₂ 박막의 경우 최대 전기저항도를 나타냈으나 100W 이상의 RF 출력 에너지의 경우에는 오히려 전기저항도가 감소하였다. 일반적으로 박막의 결정립 크기가 작을수록 전기저항도가 증가하는 경향이 있는데 100 W의 출력 에너지에서 합성한 박막은 성장속도가 느리므로 박막의 결정립이 성장한 것으로 고려된다.

결정립이 성장한 만큼 SnO₂ 박막의 표면에서 캐리어 역할을 하는 산소 공공의 전자가 SnO₂ 표면에 흡착되는 양이 적어지기 때문에 전기 저항도는 증가하며 100 W 이상의 경우에는 결정립이 성장하는 속도에 비해 박막의 성장속도가 더 빠르기 때문에 박막의 결정립들이 응집하는 현상이 일어나는 것으로 판단된다. 열처리 한 경우 400 °C에서 가장 높은 전기 저항도를 보여주었으며 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 낮은 온도에서는 결정립의

성장이 거의 일어나지 않거나 느리며 온도의 증가에 따라 결정립의 성장속도가 빠르게 일어나기 때문에 전기 저항도를 감소시키는 역할을 한 것으로 판단된다. 이러한 결정립의 크기의 증가는 박막의 두께의 증가를 유발하는데 열처리의 온도가 매우 높은 경우 오히려 박막의 두께가 증가하며 따라서 전기 저항도는 오히려 감소하는 것으로 판단된다..

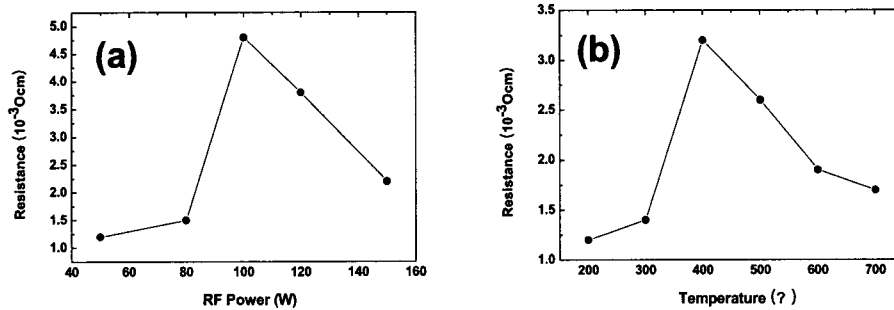


Fig. 5 Electrical resistance of SnO₂ films with (a) RF sputtering energy, (b) annealing temperature.

4. 결론

RF 출력 에너지가 100 W일 때 전기 저항도는 최대값을 가지며 RF 출력 에너지가 증가할수록 전기 저항도는 감소하였다. 또한 열처리를 한 경우 열처리 온도의 증가에 따라 전기 저항도는 증가하였으며 400 °C에서 최대의 전기 저항도를 나타냈다. 더 높은 온도로 열처리를 한 경우 오히려 전기 저항도는 감소하였다. 이는 박막의 성장속도와 박막 내 결정립의 성장과 관련이 있다. 결정립의 성장은 SnO₂ 박막의 표면에 흡착되는 산소 전자의 감소를 유발하여 박막내의 캐리어를 감소시키기 때문으로 판단된다. RF 출력 에너지와 SnO₂ 박막의 열처리를 통하여 박막의 성장속도와 박막내 결정립의 성장속도의 조절이 가능하며 박막내의 결정립의 크기는 SnO₂ 박막의 전기 저항도에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. K. Ihokura, NTG-Fachberihite, 1986, 53, 32.
2. J. Fexa, Electroanalyt. Methods in Chem. and Environment Anlys., Prague, 1987, 109
3. D. Schuetzle, R. Hammerle, and J. W. Butler, 1989, Fundamentals and Applications of Chemical Sensors, American Chemical Society.
4. M. J. Madoe and S. R. Morrison, 1989, Chemical Sensing with Solid State Devices, ACADEMIC PRESS, INC.
5. M. Norio, Y. Sheng, S. Youichi and Y. Noboru, J. Electrochem. Soc., 1992 139, 1384.