

마그네트론 스퍼터링 증착 조건에 따른 SnO₂ 박막의 미세구조와 가스검지특성 변화

김종민 · 문중하 · 이병택

전남대학교 신소재공학부

Effects of Process Variables on the Microstructure and Gas Sensing Characteristics of Magnetron Sputtered SnO₂ Thin Films

Jong-Min Kim, Jong-Ha Moon and Byung-Teak Lee

Chonnam National University, Kwangju, 500-757

(1999년 7월 13일 받음, 1999년 9월 16일 최종수정본 받음)

초 록 마그네트론 스퍼터로 알루미늄 기판위에 SnO₂ 박막을 증착하여 증착온도, rf 전력, 공정기체 중 산소분율 (O₂/Ar) 등 공정변수에 따른 박막의 미세구조와 가스검지 특성을 조사하였다. 증착된 박막의 미세구조는 결정성이 없는 비정질 구조 (A), 비정질 기지 중에 결정이 분산된 구조 (A+P), 방향성이 거의 없는 다결정 구조 (P), 미세 기둥구조 (FC), 조대한 기둥구조 (CC), 고밀도 특성을 보이는 섬유상 구조 (Zone T)의 6가지로 분류되었다. 공정 중 산소를 첨가하지 않았을 때, 저온, 낮은 rf 전력에서 A 구조가, 저온, 높은 rf 전력에서 A+P 구조가, 고온, 높은 rf 전력에서 P 구조가 형성되었고, 산소 첨가 시는 낮은 rf 전력, 저온에서 FC 구조가, 낮은 rf 전력, 고온에서 CC 구조, 높은 rf 전력, 저온에서 Zone T 구조가 형성되었다. 위의 미세구조를 가진 박막들을 센서로 제작하여 200℃, 300℃, 400℃에서 CO 가스에 대한 민감도를 측정된 결과 200℃에서는 감도가 나타나지 않으며, 300℃, 400℃에서는 FC 구조를 가진 센서가 다른 미세구조를 가진 센서에 비해 우수한 감도를 나타냈다. 이는 미세한 column 들로 이루어진 FC 구조의 높은 비표면적으로 인해 산소와 피검가스의 흡착이 많아지게 되고, 가스흡착에 의한 저항변화, 즉 감도가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

Abstract Microstructures and the gas-sensing characteristics of the SnO₂ thin films were studied, which were deposited at various conditions (rf power, sample temperature, O₂/Ar ratio) by the rf magnetron sputtering. As a result, six typical microstructures were derived, such as amorphous(A), amorphous mixed with polycrystalline grains (A+P), polycrystalline with random crystallographic orientation (P), fine columnar (FC), coarse columnar (CC) and Zone T (T) with dense fibrous structure. Typically, A, A+P, and P structures were formed when no O₂ was added to the sputter gas, whereas FC, CC, and T structures were obtained when O₂ was added. The A structure formed at low rf power and low temperature, the A+P at high rf power and low temperature, and the P at high rf power and high temperature. The FC structure was obtained at low rf power and low temperature, the CC at low rf power and high temperature, and the T at high rf power and low temperature. Results of the gas-sensing test of the sensor chips fabricated from the typical films indicated that the fine columnar microstructure shows the highest sensitivity both at 300℃ and 400℃. It was proposed that this is due to the high specific surface area of the micro-columns.

1. 서 론

SnO₂ 가스센서는 탄화수소계 가스와 같은 환원성 가스에 대해 높은 감도 및 짧은 반응속도를 가져^{1,2)} Seiyama 등³⁾에 의해 제안된 이후, 가정용 연기 감지기, 보일러, 배기가스 성분분석, 도시가스 누출감지, 대기오염관리 등 각종 제어기술^{4,5)}에 사용되고 있다.

SnO₂ 가스센서의 제작공정에 대한 것은 대체적으로 확립되어 있으며 최근 연구는 주로 박막을 이용한 소형, 저전력, 집적화 센서의 제조에 집중되어 있다.⁶⁻⁹⁾ 박막센서는 재현성, 감도 및 신뢰도가 높을뿐 아니라 반도체 공정을 응용할 경우 소형화, 집적회로화, 대량생산이 가능하여 센서의 소모전력 및 가격을 낮출 수 있는 장점이 있다.

SnO₂ 감지막의 감도는 표면에 흡착된 산소의 양에 좌우되므로 센서소자의 특성은 소재의 미세구조, 조성, 두께 등에 큰 영향을 받을 것으로 사료된다. 그러나 기존의 연구는 주로 소재제조조건, 열처리조건, 금속전극 패턴의 효율화, 센서조성에 맞는 작동온도와 압력 등의 선택 등 소자공정 측면에 치우쳐 있으며¹⁰⁻¹⁵⁾ 미세구조를 중심으로 한 기초소재의 특성연구는 아직 보고되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 여러 가지 미세구조를 갖는 박막을 제작한 후 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscopy, TEM), X-선 회절기 (X-ray diffractometer, XRD) 분석을 통해 박막의 형태를 구분하여 박막의 미세구조가 CO 가스의 감도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

Al₂O₃ 다결정 기판위에 SnO₂ 타겟을 사용하여 rf 전력 (50W, 150W, 200W), 공정중 산소분율 (0%, 30%, 50%, 70%), 증착온도 (RT, 200°C, 400°C)를 변화시키면서 총 36가지의 조건에서 SnO₂ 박막을 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착시키고 TEM 및 XRD 분석을 통해 증착된 박막의 미세구조를 분석하였다.

센서 소자의 제작을 위해 먼저 Al₂O₃ 기판의 뒷면에 스크린 프린팅 법으로 Pd/Ag 패턴을 형성시키고 열처리하여 히터를 제작하였으며, 기판 앞면의 Pt 전극은 마그네트론 스퍼터로 패턴을 형성한 후 열처리하였다. 형성된 전극 패턴 위에 대표적인 미세구조를 갖는 SnO₂ 박막 300nm를 증착하였으며, 박막을 안정화시키고 전자교감층을 형성시키기 위해 500°C, 산소분위에서 6시간 동안 열처리하여 소자를 완성하였다.

가스검출 특성분석을 위한 피검가스는 CO를 선택하였으며 석영 반응관 안에 센서시료를 넣어 전극 양단에 5V의 전압을 인가한 상태에서 피검가스를 140ppm, 260ppm, 500ppm, 1000ppm 단위로 주입하면서 센서에 직렬로 연결된 부하저항에 나타나는 전압변화를 읽었다. 센서 작동온도는 200°C, 300°C, 400°C로 변화시켰고, 분위기 기체로는 수분이 제거된 공기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1~3은 마그네트론 스퍼터링 시 rf 전력 (50W, 150W, 200W), 공정중 산소분율 (0%, 30%, 50%, 70%), 증착온도 (상온, 200°C, 400°C)의 조건을 조합한 36가지의 공정조건에서 박막을 증착하여 전체시료에 대하여 XRD, TEM 분석을 실시한 결과이다. 증착속도는 증착조건에 따라 약 8 ~ 38 nm/min 정도였다.

그림 1은 rf 전력 150W, 산소분율 0%에서 각각 다른 시료 온도에서 증착된 SnO₂ 박막의 (a,b,c) TEM 영상 및 회절패턴 (SADP)과 (d) XRD 스펙트럼을 보여주고 있다. 상온에서 증착된 박막의 TEM 영상 (그림 1a)은 전체적으로 콘트라스트가 없고 두꺼운 링 모양의 회절패턴이 나타나 비정질 박막이 형성되었음을 보여주고 있으며, 200°C의 경우 (Fig. 1b) TEM 영상과 SADP는 부분적으로 결정화 되었음을 보여주고 있다. 400°C의 경우 (그림 1c) TEM 영상에서 결정립계가 분명하게 관찰되고 SADP 결정화된 점들만 관찰되어 결정화가 이루어 졌음을 알 수 있다.

XRD 스펙트럼 (그림 1d) 상에서도 상온 및 200°C의 경우 SnO₂ 피크가 관찰되지 않으나 400°C의 경우 (101) 피크가 분명하게 관찰되어 TEM 분석과 동일한 경향을 보인다. 이로부터 스퍼터링시 시료 온도가 증가함에 따라 박막은 비정질에서 결정질로 결정성이 향상됨을 알 수 있다.

그림 2는 증착온도 200°C, 산소분율 30%에서 rf 전력을 (a) 50W, (b) 150W, (c) 200W로 변화시키면서 증착된 박막들의 TEM 영상/회절패턴과 (d) XRD 스펙트럼

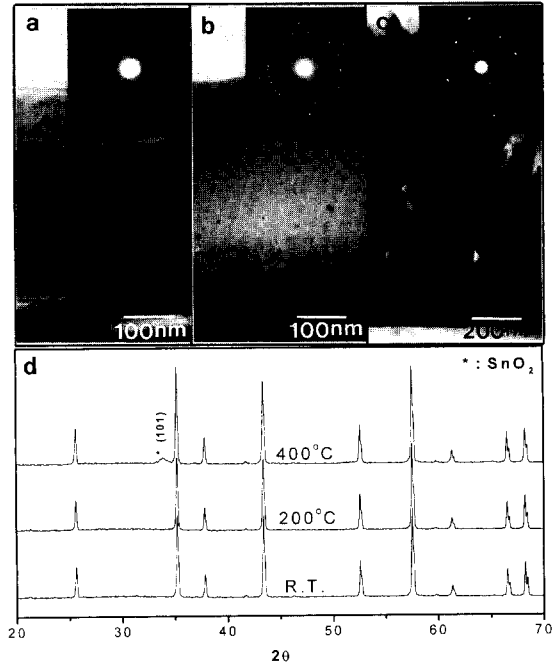


Fig. 1. TEM micrographs of SnO₂ thin films deposited at 150W rf power, 0% O₂ and at various temperatures, (a) R.T., (b) 200°C, and (c) 400°C. (d) is the XRD spectra of the films.

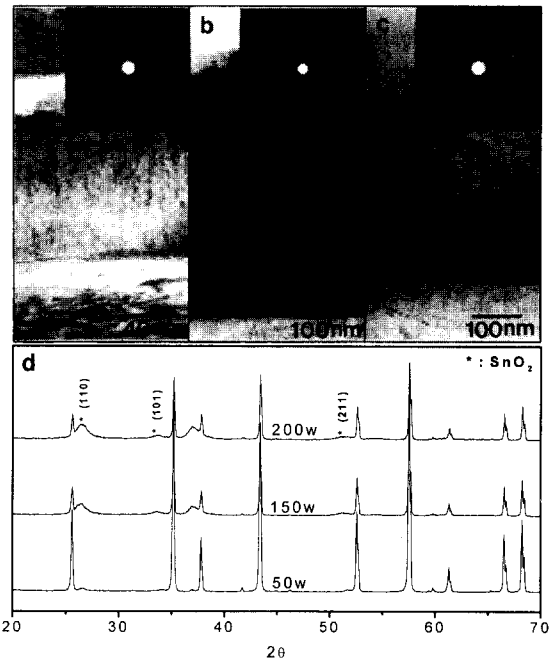


Fig. 2. TEM micrographs of SnO₂ thin films deposited at 200°C substrate temp., 30% O₂ and at various rf power, (a) 50W, (b) 150W, and (c) 200W. (d) is the XRD spectra of the films.

이다. rf 전력이 증가함에 따라 온도 증가 시와 유사하게 XRD 스펙트럼상의 SnO₂ 피크강도가 증가하며 TEM 회절패턴이 다결정의 링 패턴으로 변화하는 것이 관찰되어 rf 전력이 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 알 수 있다.

그림 3은 상온, 150W에서 산소 분율을 (a) 0%, (b)

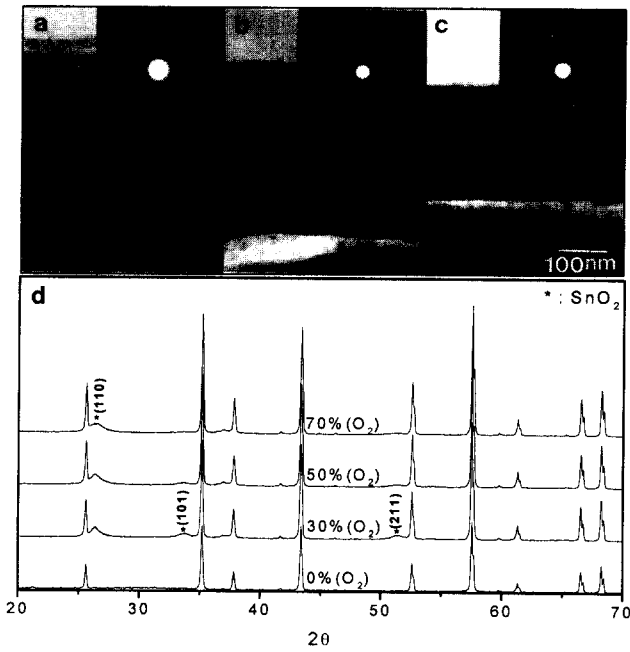


Fig. 3. TEM micrographs of SnO₂ thin films deposited at R.T., 150W rf power and at various O₂ partial pressure. (a) 0%, (b) 50%, and (c) 70%. (d) is the XRD spectra of the films.

50%, (c) 70%로 증가함에 따른 TEM 영상/회절패턴과 (d) XRD 스펙트럼이다. 산소가 첨가됨에 따라 비정질에 해당하는 회절패턴상의 두꺼운 링(그림 3a)이 사라지며, 점차 링 모양이 단락되고 점 도형으로 변하는 양상을 보이고 있으며, TEM 영상 또한 전형적인 비정질 구조(그림 3a)에서 중간구조를 거쳐 결정성 기둥구조(그림 3c)로 변화하는 양상을 보이고 있다. XRD 스펙트럼(그림 3d)에서는 산소분율 0%에서는 SnO₂ 피크가 보이지 않으며 30%에서는 (110), (101), (211) 방향의 SnO₂ 피크들이 관찰되고, 50% 이상에서는 (110) 방향의 피크만 나타나, 산소분율이 증가함에 따라 (110) 방향으로 우선성장 방위가 형성됨을 알 수 있다. 따라서 공정 중 산소분율이 증가함에 따라 박막은 비정질에서 결정질로 변화하며, (110) 방향으로 우선성장 방위가 형성됨을 알 수 있다. 우선성장 방위가 형성되는 산소분율은 증착온도 등 다른 변수에 따라 50~70% 정도로 변화하였다.

본 연구에서 rf 전력, 공정기체 중 산소분율, 증착온도를 조합한 36가지의 공정조건에서 증착된 박막의 TEM 미세구조는 크게 6가지로 분류될 수 있었으며, 그림 4는 도출된 6가지 미세구조의 단면 TEM 영상과 회절패턴이다. 그

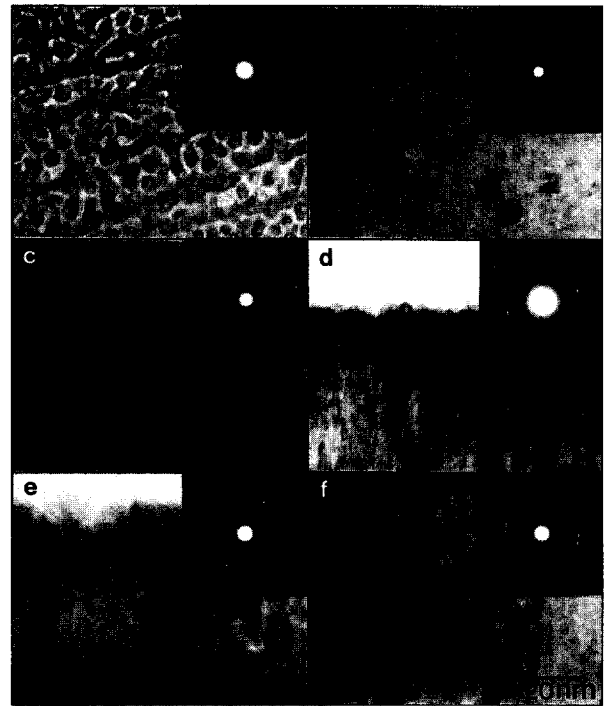


Fig. 4. TEM micrographs of the six typical microstructures : (a) amorphous, (b) amorphous + polycrystal, (c) polycrystal, (d) fine columnar, (e) coarse columnar, and (f) zone T.

림 4a는 결정성이 없는 비정질 구조(A), 그림 4b는 비정질 기지 중에 결정들이 분산된 형태의 비정질+다결정 구조(A+P), 그림 4c는 방향성이 거의 없는 다결정 구조(P), 그림 4d는 기판 위에 수직으로 성장한 미세기둥 구조(fine columnar, FC), 그림 4e는 조대한 기둥조직(coarse columnar, CC), Fig 4f는 고밀도 섬유모양의 Zone T구조(T)¹⁶⁾(Zone T 구조는 섬유상의 결정모양을 띠며 조밀한 결정입계의 배열로 구성되어 있다. 또한 박막의 특성은 전위밀도가 높고 따라서 강도가 높으며 낮은 연성을 띤다.)를 나타낸다.

36 가지의 증착조건에 따른 미세구조를 표 1에 나타내었다. A 구조(대표적으로 그림 1a)는 산소분율 0%, 저온(200℃ 이하), 낮은 rf 전력(150W 이하)에서, A+P 구조(대표적으로 그림 1b)는 산소분율 0%, 저온, 높은 rf 전력(150W 이상)에서, P 구조(대표적으로 그림 1c)는 산소분율 0%, 고온(400℃ 이상), 높은 rf 전력에서 형성되었다. 산소를 첨가한 경우 FC 구조(대표적으로 그림

Table 1. Six typical microstructures depending on deposition variables.(A: amorphous, A+P: amorphous+polycrystal, P: polycrystal, FC: fine columnar, CC: coarse columnar, T: zone T)

rf power(w)		50			150			200		
Temp.(℃)		RT	200	400	RT	200	400	RT	200	400
O ₂ (%)										
0		A	A	A+P	A	A+P	P	A+P	A+P	P
30		FC	FC	CC	FC/T	FC/T	CC/T	T	T	CC/T
50		FC	FC	CC	FC/T	FC/T	CC/T	T	T	CC/T
70		FC	FC	CC	FC/T	FC/T	CC/T	T	T	CC/T

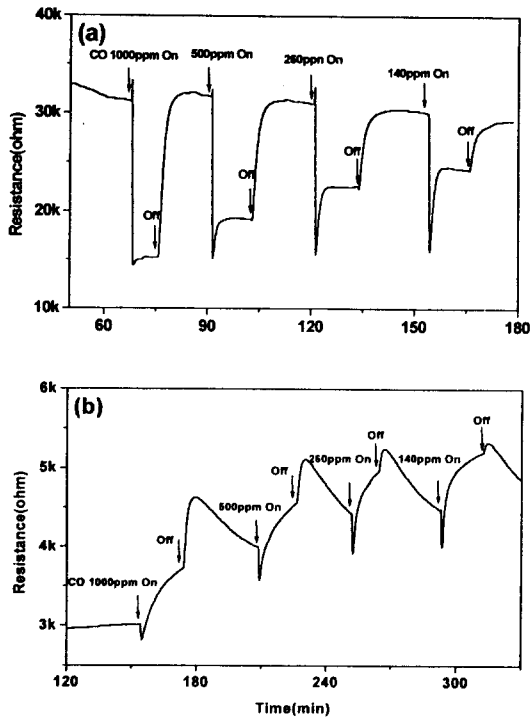


Fig. 5. Real time response of the FC sensors measured at (a) 300°C and (b) 200°C.

3c)가 낮은 rf 전력, 저온에서, CC 구조 (그림 4e, 증착조건 : 400°C-50W-70%)는 낮은 rf 전력, 고온에서, T 구조 (대표적으로 그림 2c)는 높은 rf 전력, 저온에서 형성되었다.

비정질 (A) 구조의 경우 낮은 증착 온도와 낮은 rf 전력으로 인해 스퍼터링된 원자가 기판에 증착시 원자의 이동도가 상대적으로 낮아서 결정화가 이루어지지 못한 것으로 사료된다. 온도와 rf 전력을 높임에 따라 결정성이 증가하여 A+P 구조가 형성되고, P 구조의 경우 고온과 높은 rf 전력의 영향으로 원자의 이동도가 증가하여 결정성이 향상된 것으로 사료된다. FC 구조, CC 구조의 경우 낮은 rf 전력 (50W)에서 형성되었으며 낮은 입자 에너지로 인해 박막은 치밀하지 못하여 그림 4d, 4e에서 보인 바와 같이 기둥구조간의 경계가 구분되며, 시편의 온도가 증가함에 따라 원자의 이동도 증가로 인해 결정립 크기가 증가하여 FC에서 CC로 변화한 것으로 사료된다. T 구조의 경우 증착온도는 낮고 rf 전력은 높아 기둥 간의 경계가 구분되지 않는 치밀한 섬유상 조직이 된 것으로 사료된다.

6가지 미세구조를 가진 센서의 CO 가스에 대한 센서특성 측정결과 200°C에서는 감도를 보이지 않았으며 300°C, 400°C에서는 우수한 특성을 보였다. 그림 5a는 FC 구조 센서의 300°C 특성을 대표적으로 나타내었다. 감도 (R_{Air}/R_{Gas})는 CO 농도에 따라 약 1.2~2.2까지 변하고 있으며 응답시간은 약 12초이고 회복시간은 약 3~4분 정도이다. 그림 5b는 FC 구조 센서의 200°C 특성을 보여주며 CO 가스에 대해 감도가 전혀 나타나지 않음을 알 수 있다.

그림 6a는 300°C에서 측정된 6가지 미세구조를 가진 센

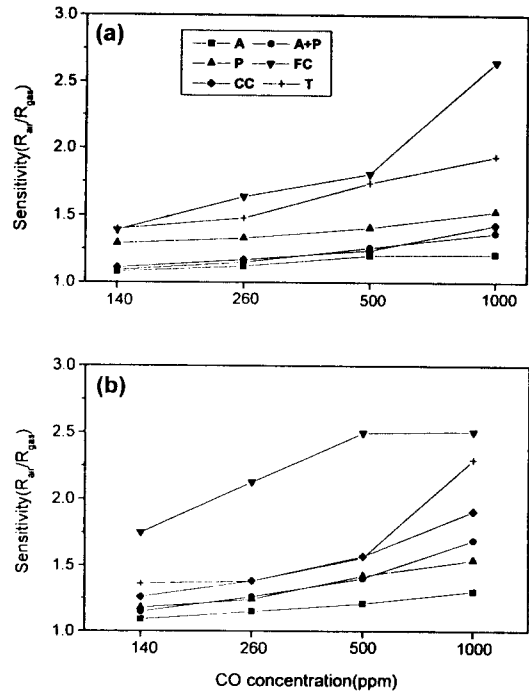


Fig. 6. CO gas sensitivity of the sensors with the 6 microstructures shown in Fig. 4, measured at various sensor temperature, (a) 300°C and (b) 400°C.

서의 CO 가스 농도 변화에 대한 감도 (R_{Air}/R_{Gas}) 변화를 나타내고 있으며, 6b는 400°C에서 측정된 결과이다. 300°C, 400°C 모두 FC 구조의 감도가 가장 높게 나타남을 알 수 있고 T 구조 또한 양호한 특성을 보이며 A, A+P, CC 구조는 상대적으로 낮은 감도를 나타낸다.

이는 그림 4d에서 알 수 있듯이, 미세한 column 들로 이루어진 FC 구조의 높은 비표면적으로 인해 산소와 피검가스의 흡착이 많아지게 되고, 가스흡착에 의한 저항변화, 즉 감도가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

4. 결 론

rf 마그네트론 스퍼터로 rf 전력, 증착온도, 산소분율 등을 변화시키면서 SnO₂ 박막을 증착한 후 미세구조 및 가스검지 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 공정온도가 상승할수록, rf 전력이 증가할수록, 공정기체 중 산소분율이 증가함에 따라 박막의 결정성이 증가하였다.
- 2) 산소분율 50%~70% 이상에서는 (110) 방향으로 박막의 우선성장방위가 나타났다.
- 3) 박막들의 미세구조는 비정질, 비정질+다결정, 다결정, 미세기둥, 조대기둥, 섬유상 구조 등 크게 6가지로 분류할 수 있었다.
- 4) 비정질 구조는 산소분율 0%, 저온, 낮은 rf 전력에서, 비정질+결정질 구조는 산소분율 0%, 저온, 높은 rf 전력에서, 다결정 구조는 산소분율 0%, 고온, 높은 rf 전력에서 형성되었고, 산소를 첨가한 경우 미세기둥 구조가 낮은 rf 전력, 저온에서, 조대기둥 구조가 낮은 rf 전력, 고

온에서, 섬유상 구조가 높은 rf 전력, 저온에서 형성되었다.

5) 6가지 대표적인 미세구조를 가진 센서소자를 제작하여 CO 가스에 대한 검지특성을 측정한 결과 소자온도 200℃에서는 감도가 나타나지 않았으며 300℃, 400℃에서 모두 미세기둥 구조를 가진 센서의 감도가 다른 미세구조를 가지는 센서에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 이는 기둥 모양의 미세한 결정립들로 인해 다른 구조에 비해 산소와 피검가스의 흡착이 많기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다. 본 연구의 수행에 조언을 주신 KIST 정종학 선생님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Sberbveglieri, Sensors and Actuators B, **23**, 103-109, (1995).
2. W. Gopel, K. D. Schierbaum, Sensors and Actuators B, **26-27**, 1-12, (1995).
3. T. Seiyama, K. Fujishi and M. Nagatani, Anal. Chem., **34**, 1502-1503, (1962).
4. T. Matsumoto, S. Yasunaga, S. Matsuura, Air quality sensor, Digest, 7th Chemical sensor Symp., 169, (1988).
5. K. Ihokura and J. Watson, The Stannic Oxide Gas Sensor - Principles and Applications, CRC Press, Boca Raton, FL, 1-6, (1994).
6. G. Sberbveglieri, Sensors and Actuators B, **13-14**, 117-120, (1993).
7. S. Suh, Chem. Mater., **9**, 730-735, (1997).
8. D. J. Yoo, J. Am. Ceram. Soc., **79**(8), 2201-220, (1996).
9. C. Y. B. Chu, Sensors and Actuators B, **13-14**, 519-520, (1993).
10. J.-L. Huang, Surface and Coatings Technology **79**, 263-267, (1996).
11. F. J. Gutierrez, Sensors and Actuators B, **15-16**, 98-104, (1993).
12. V. Lantto, Sensors and Actuators B, **14**, 149-163, (1988).
13. J.-H. Lee, J. Am. Ceram. Soc., **73**(9), 2771-2774, (1990).
14. I. Zdanevitch, Sensors and Actuators B, **13-14**, 679-681, (1993).
15. G. B. Barbi, Sensors and Actuators B, **15-16**, 372-378, (1993).
16. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. A, **4**(6), 3059-3065, (1986).