

MOCVD로 제조한 SnO₂ 박막의 표면반응 특성

박경희[†] · 서용진* · 홍광준** · 이우선*** · 박진성****

조선대학교 에너지지원기술연구소, *대불대학교 전기공학과, **조선대학교 물리학과
조선대학교 전기공학과, *조선대학교 재료공학과

Characteristics of Surface Reaction of SnO₂ Thin Films Prepared by MOCVD

Kyung Hee Park[†], Yong Jin Seo*, Kwang Jun Hong**, Woo Sun Lee*** and Jin Seong Park****

Research Institute of Energy Resources Technology, Chosun University, Gwangju 501-759

*Department of Electrical Engineering, Daebul University, Yeongam-gun 526-702

**Department of Physics, Chosun University, Gwangju 501-759

***Department of Electrical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759

****Department of Material Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759

(2003년 4월 2일 받음, 2003년 5월 2일 최종수정본 받음)

ABSTRACT Tin dioxide(SnO₂) thin films were deposited on alumina substrate by metal-organic chemical vapor deposition(MOCVD) as a function of temperature and time. Thin films were fabricated from di-*n*-butyltin diacetate as a precursor and oxygen as an oxidation. The microstructure of deposited films was characterized by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy(FE-SEM). The thickness was linearly increased with deposition time and SnO₂ structure was found from 375°C for the deposition time of 32 min. The maximum sensitivity to 500 ppm CO gas was observed for the specimens deposited at 375°C for 2 min at the operating temperature of 350°C. Gas sensitivity to CO increased with decreasing the film thickness. The sensing properties of response time, recovery and sensitivity of CO were changed with variations of substrate temperature and time.

Key words Thin films, Tin oxide, MOCVD, Surface reaction

1. 서 론

산화주석(SnO₂)은 밴드 갭이 큰 n-type의 반도체 물질로 가시광선 영역에서 투명성을 갖는 물질로 알려져 있다. 세라믹 분말로서 SnO₂는 소결성이 매우 낮아서 다공성 물질로의 제조가 용이하여 환원성 기체센서로도 연구가 이루어지고 있다. SnO₂의 전기적 성질은 화학양론성(stoichiometry), 첨가제의 종류와 양, 그리고 미세구조에 의해 변한다. Sn:O의 비가 1:2인 화학양론적 화합물인 경우 SnO₂는 비저항이 크고 화학적으로 안정하다. 순수한 SnO₂의 전도도는 산소공공 농도에 의해 좌우되지만, 첨가제 등으로 전도도를 조절할 수 있어서, 산소분압이나 첨가제를 사용하여 비화학양론성(nonstoichiometry) 상태로 변화시킬 수 있고, 이에 따라 가시광선의 영향을 받지 않는 투광성 전도체,¹⁾ 태양전지,²⁾ 기체센서³⁻⁶⁾ 등으로의 응용 연구가 시도되고 있다.

SnO₂ 감지막의 형성방법으로는 분무열분해법,³⁾ sputtering,⁴⁾ 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition),⁵⁾ 열산화법⁶⁾ 등에 의해 이루어졌다. 타 방법들에 비해 화학증착법은 증착속도가 크고 증착시 고진공이 필요하지 않아

설비가 간단하며 원료물질, 온도, 압력 등의 공정변수를 조절하여 물질의 조성 및 특성을 다양하게 변화시킬 수 있다는 장점이 있어 많이 사용되고 있다. 지금까지는 CVD 방법에 의한 SnO₂ 박막의 제조시 모물질로 stannic chloride를 많이 이용하였으나 할로겐 화합물을 주석원료(tin source)로 사용할 경우 열분해시 500~800°C의 높은 온도가 요구되며 SnO₂ 격자가 염소에 의해 오염된다는 단점이 있음을 감안하여 Kane 등⁷⁾은 할로겐화합물보다 휘발성이 큰 주석의 유기금속화합물(organometallic tin compound)을 원료물질로 하여 350~500°C의 비교적 저온에서 증착시키는 일종의 MO(metalorganic) CVD 방법을 응용하였다.

본 연구에서는 낮은 온도에서 증착이 가능한 유기금속 화합물 중 di-*n*-butyltin diacetate를 주석의 원료⁸⁾로 하는 화학증착(CVD)에 의해 SnO₂ 박막을 제조하였으며 증착 온도와 시간을 변화시켜 SnO₂ 박막의 구조적 특성을 조사하였다. 또한 제조한 박막의 표면 반응에 관련된 CO 가스에 대한 감지 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

SnO₂ 박막 증착을 위해 사용된 장비의 개략도는 Fig.

[†]E-Mail : see0936@mail.chosun.ac.kr

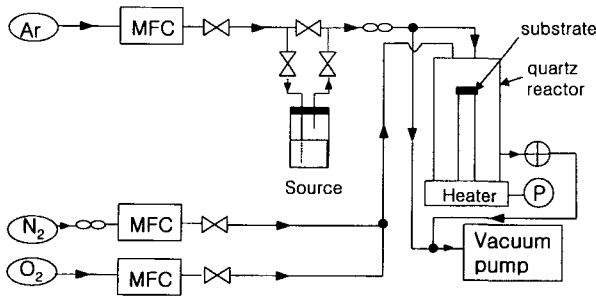


Fig. 1. Schematic diagram of the MOCVD apparatus.

1에 나타내었다. 증착에 사용된 주석원료로는 di-n-butyltin diacetate(DBDTA: $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Sn}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2$)로 Aldrich Chemical Co. 제품을 사용하였고, 운반 기체로는 고순도(99.999%) Ar을, 산화물 형성을 위한 반응기체로는 고순도(99.999%) O_2 가스를 사용하였다. 증착은 DBDTA가 있는 bubbler를 단계적으로 가열하여 120°C 가 되도록 하였고 기체가 통과하는 stainless steel관의 온도는 125°C 로 유지하여 source가 도중에 응축되는 것을 방지하였다. 증착 온도는 $325\sim 475^\circ\text{C}$ 범위에서, 증착 시간은 2분에서 32분으로 변화시켜 MOCVD법으로 증착 하였다.

기판은 절연체로 기판의 저항이 크고 열 전도율이 좋은 다결정 $\text{Al}_2\text{O}_3(5 \times 5 \times 0.25 \text{ mm}^3)$ 을 사용하였으며 기판은 사용하기 전 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조하여 사용하였고 반응로 내부의 압력은 1 torr로 유지하였다. 센서소자용 Al_2O_3 의 기판은 고온용 금 페이스트(Au paste)를 사용하여 기판의 동일면 상에 스크린 인쇄하고, 100°C 에서 30분간 건조시킨 후 800°C 에서 30분 동안 열처리하여 전극을 제조하였다. 또한 전극 위에 Au wire를 연결하고 100°C 에서 30분간 건조시킨 후 800°C 에서 30분간 소결하여 소자를 준비하였다.

증착막의 미세구조는 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 표면과 단면을 관찰하였고 각 조건에서 형성된 증착막의 결정성 및 상 분석은 X-선 회절 분석기(Rigaku D-Max IIIA, $\text{CuK}\alpha$)를 사용하였다.

박막의 전도도 측정은 $100\sim 700^\circ\text{C}$ 구간에서 분당 5°C 로 승온시키면서 측정하였으며, CO 가스에 대한 반응성은 MFC(mass flow controller-MR500)로 20분 간격으로 CO 농도를 변화시키면서 측정하였다. 센서의 저항측정에는 HP34401A multimeter를 사용하였고, 센서의 감도는 CO 가스의 주입 전·후의 저항변화 비, $R_{\text{air}}/R_{\text{CO}}$ 로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

증착 온도와 시간의 변화에 따른 박막의 구조는 XRD로 측정하였다. 증착 온도 변화에 따라 32분간 증착된 SnO_2 박막의 X-선 회절 패턴은 Fig. 2에 나타내었다. 순수한 SnO_2 의 경우의 2θ 가 $26.6^\circ, 33.8^\circ, 51.5^\circ$ 에서 (110), (101), (211) peak를 갖는 tetragonal rutile 형태

의 다결정질 SnO_2 구조를 Fig. 2에서 확인할 수 있고, 알루미늄 피크 이외의 다른 산화물 상은 없었다. 그러나 증착 시간이 32분 보다 작은 경우 박막의 두께가 얇아 SnO_2 구조의 주된 피크를 찾기가 어려웠다. 일반적으로 우선 성장방향은 기판온도와 증착 속도에 영향을 받는 것으로 알려져 있고, 증착 온도가 증가됨에 따라 (110)면으로 우선 성장하였다.

증착 시간과 증착 온도에 따른 SnO_2 박막의 두께 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 4분 이내의 증착 시편들은 증착 온도와 관계없이 유사한 두께를 보였다. 박막의 성장 속도는 증착 시간이 16분까지 선형적으로 증가되다가 증착 시간이 더욱 증가되면 증가 속도는 감소되었으며, 증착 온도는 425°C 까지 증가되다가 475°C 에서는 다시 감소하였다. 이러한 현상은 hot wall CVD에서 흔히 있는 현상으로 일정시간이나 온도에 도달하면 기체 상태에서의 동종 핵 생성반응 증가에 의하여 기판에 도달하는 원료의 양이 감소되기 때문이다.

증착 시간에 따라 500 ppm의 CO 가스에 대한 감도

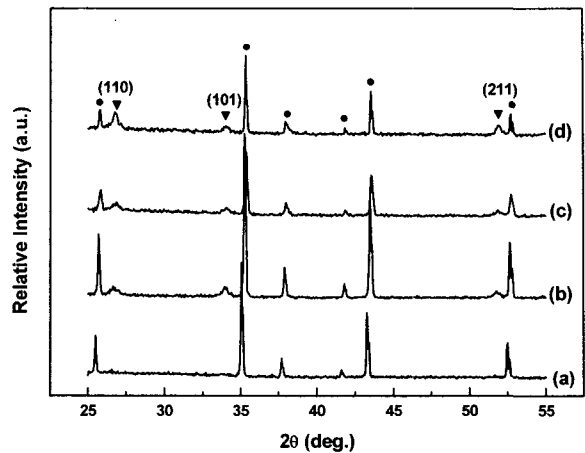


Fig. 2. XRD patterns of SnO_2 thin films as a function of deposition temperature; (a) 325°C , (b) 375°C , (c) 425°C , and (d) 475°C . (●: alumina, ▼: SnO_2)

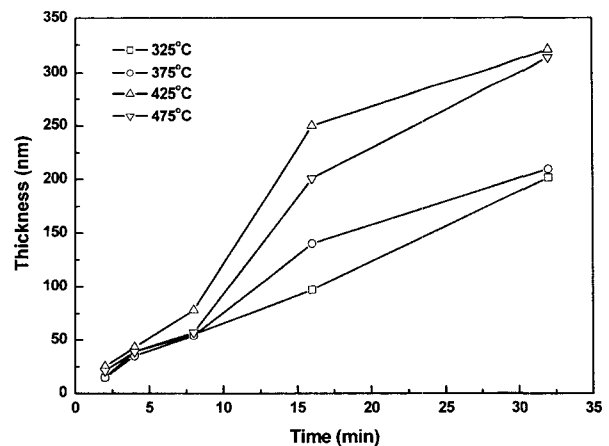


Fig. 3. Thickness dependence on the deposition time and temperature.

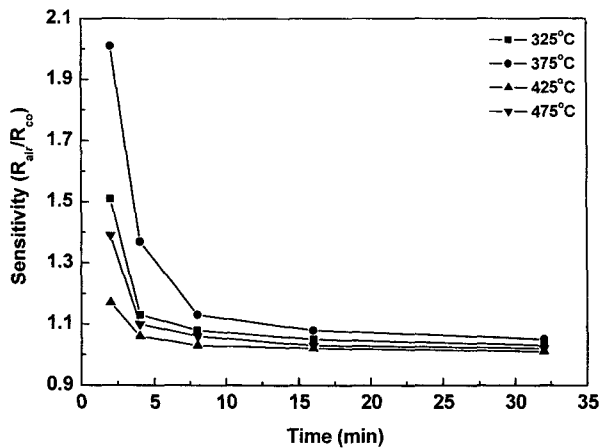


Fig. 4. Sensitivity dependence on the deposition time and temperature for SnO₂ thin films measured at 350°C.

변화를 Fig. 4에 나타내었다. 측정은 350°C에서 실시하였다. 감도는 일반 공기 분위기에서의 저항(R_{air})에 대한 500 ppm CO가스 분위기에서의 저항(R_{co}) 비로 나타내었다. 감도는 증착 시간에 따라 또는 SnO₂ 박막 두께의 증가에 따라 지수 함수적으로 감소하였고 증착 온도에 관계없이 10분 이후부터는 감도가 거의 일정해지고 유사한 값을 보였다. 가장 두께가 얇은 2분이 최대 감도를 가졌다. 증착 시간을 동일하게 2분으로 하고 325°C, 375°C, 425°C, 475°C에서 증착한 박막의 두께는 15 nm, 15 nm, 25 nm, 21 nm로 각각 측정되었으며, 감도는 두께 변화에 크게 의존하여 SnO₂ 박막의 두께가 얇을수록 감도는 향상되었다. 이것은 일반적으로 박막의 두께가 얇아질수록 소자의 감도는 증가하며, 흡착된 산소에 의해 만들어지는 SnO₂ 표면의 전자고갈 영역이 박막의 두께와 근접할 때 소자의 감도는 최대가 된다고 알려진 사

항¹⁰⁾과 일치한다.

325°C에서 475°C의 온도범위에서 2분간 증착된 시편의 FE-SEM 사진을 Fig. 5에 도시했다. 입자크기는 약 10 nm 정도였고, 증착 온도에 따라 다른 표면형상을 가졌다. 특히, Fig. 5의 (b)는 375°C 2분간 증착한 박막을 나타낸 것으로 작은 혹(humb)들이 표면에 전체적으로 균일하게 관찰되었다. Fig. 3이나 4에서 증착 시간이 2분인 경우, 증착 두께는 유사했지만 감도가 375°C에서 특히 좋은 이유를 혹과 연관해서 설명할 수 있다. 즉 작은 혹들은 표면적을 증가시켜서 산소 또는 일산화탄소와 SnO₂ 증착층의 접촉 면적을 증가시키고 CO에 대한 SnO₂의 반응성을 향상시켜 감도가 좋아질 수 있다. Fig. 5의 (d)는 475°C에서 2분간 증착한 박막으로 미세한 crack이 많은 부분에서 나타나고, 이것들은 입체 기공과 같은 역할을 하여 반응 가스가 crack 사이로 확산되어 감도가 향상되었다.

Fig. 6은 325~475°C에서 2분간 증착한 박막의 감도에 대한 온도 의존성을 나타낸 것이다. 측정된 시편에서 500 ppm 일산화탄소 감도의 최대값은 모두 350°C 근처의 온도 구간에서 나타났고, 온도 증가에 따라 350°C 이상의 온도에서는 일산화탄소 감도가 현저히 감소되었다. 500 ppm의 일산화탄소에 대해서 감도는 1.5~2.01로 측정되었으며, 375°C 2분간 증착된 시편은 350°C에서 최대 감도인 2.01을 보였다. 환원성 가스 분위기 중에서는 가스가 박막 표면에 양전하를 가지고 흡착되거나 흡착된 산소이온(O₂⁻)과 반응하여 전위 장벽을 저하시키므로 전기 전도도가 증가하고 저항은 감소됨을 알 수 있다. 즉, SnO₂ 박막은 CO 가스 분위기 중에서는 주로 산소가 부족한 비화학양론 조성 (SnO_{2-x})을 취해 화학양론 조성으로부터의 편차에 의해 형성된 산소 빈자리 농도의 증가

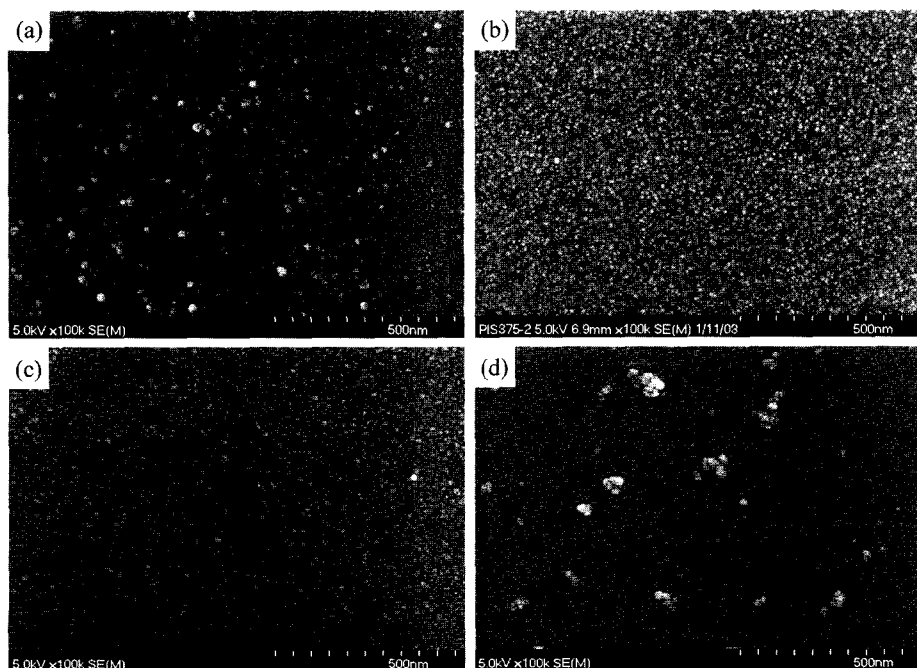


Fig. 5. Surface SEM images of SnO₂ thin films deposited for 2 min at (a) 325°C, (b) 375°C, (c) 425°C, and (d) 475°C.

로 전기전도도가 증가되고 저항은 감소되어 감도는 증가됨을 알 수 있다. 일산화탄소 감도에 대한 순서는 375°C, 325°C, 475°C, 425°C로 Fig. 4의 결과와 같았으며, 증착층의 두께가 두꺼울수록 감도는 감소하였다. 증착층의 두께를 얇게 하려면 증착 온도는 낮추고 증착 시간은 짧게 유지해야 한다.

Fig. 7은 325~475°C의 온도 범위에서 2분간 증착한 박막의 CO 가스 농도에 따른 응답성(response) 및 회복성(recovery)의 거동을 350°C에서 측정된 것이다. CO 가스 농도에 따른 응답특성을 비교하기 위해 각 박막의 저항변화를 CO 가스 주입 전 각각의 air에서의 저항값으로 나누어 모두 1로 표준화하였다. MOCVD 방법으로 증착된 모든 시편은 온도에 관계없이 응답시간은 약 10~30초, 회복시간은 약 1~2분 정도로 우수하게 측정되었다. 또한 일산화탄소 농도를 0, 50, 500 ppm으로 변화시켰을 때 상대적인 저항 변화는 375°C에서 가장 큰 저항 변화를 보였고 325°C, 475°C, 425°C 순으로 저항 변화는 감소되었다. 이는 Fig. 5의 SEM 결과처럼 표면

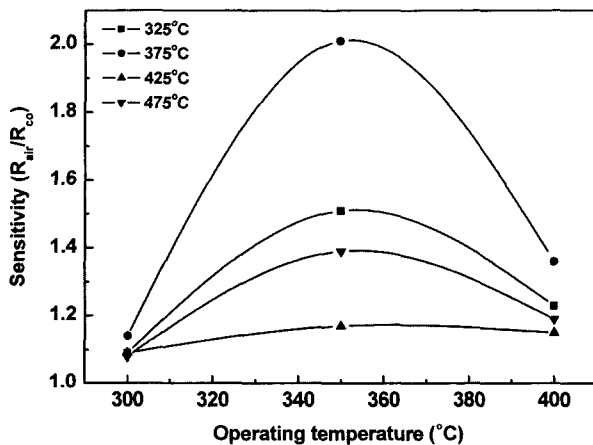


Fig. 6. Sensitivity variation with operating temperature for SnO₂ thin films deposited for 2 min in the range of 325°C to 475°C.

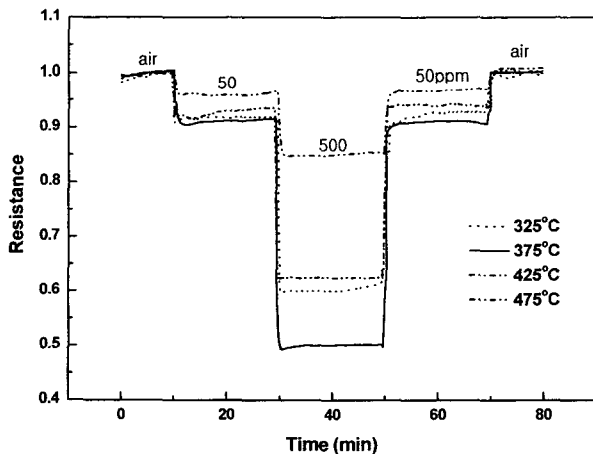


Fig. 7. Normalized resistance characteristics of SnO₂ thin films operated at 350°C with time and CO concentration.

의 미세구조와 관련되어 혹이나 미세 crack이 비표면적을 높이고 기체 확산성을 향상시켜 산소 흡착 및 환원성 기체와의 표면반응이 촉진되어 감도가 높아졌다.

MOCVD 방법으로 SnO₂ 박막을 제작하여 환원성 가스센서로 이용하는 경우 증착 두께를 제어하고 입자크기, 거칠기, 미세 crack과 같은 표면형상을 조절하면 감도를 높일 수 있다.

4. 결 론

유기금속 원료인 di-*n*-butyltin diacetate를 사용하여 SnO₂ 박막을 알루미늄 기판 위에 증착하였다. 증착 온도는 325~475°C 범위에서, 증착 시간은 2분에서 32분으로 변화시켜 MOCVD법으로 증착 하였다. X-선 회절분석 결과, 측정된 모든 시편에서 증착 시간이 32분 보다 작은 경우 증착 층의 두께가 얇아 SnO₂ 피크는 관찰되지 않았다. 375°C에서 32분 증착한 박막에서부터 tetragonal 상이 확인되었다. 증착 온도가 증가됨에 따라 결정성은 향상되고 (110)면으로 우선 성장하였다. 고온에서 장시간 증착한 경우가 저온에서 단시간 증착 경우보다 증착층 두께가 두꺼웠다. SnO₂ 박막의 미세구조는 증착 온도와 증착 시간에 따라 변화하였고 박막의 성장속도는 425°C까지 증가하다가 다시 감소하였다. CO 가스에 대한 감도는 두께가 증가됨에 따라 감소되었고 375°C 2분간 증착된 시편은 350°C에서 최대의 감도를 보였다. SnO₂ 박막 CO가스 센서로 응용하기 위해서는 초박막과 적절한 미세구조의 조절이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 중점연구소 지원(KRF-2002-005-D00012)에 의하여 연구되었기에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment and A. Messad, *Electrochimica Acta*, **39**(8/9), 1251 (1994).
2. S. C. Lee, J. H. Lee, T. S. Oh and Y. H. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **75**(3/4), 481 (2003).
3. W. M. Sears and M. A. Gee, *Thin Solid Films*, **165**, 265 (1988).
4. M. C. Horrillo, P. Serrini, J. Santos and L. Manes, *Sens. Actuators B*, **45**, 193 (1997).
5. S. W. Lee, P. P. Tsai and H. Chen, *Sens. Actuators B*, **41**, 55 (1997).
6. G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli and P. Nelli, *Transducers '91, 6th Int'l Conf. on Solid-State Sensors and Actuators* (San Francisco, CA, June, 1991) p. 165.
7. J. Kane, H. P. Schweizer and W. Kern, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1144 (1975).
8. K. Shoji, Y. Isao, M. Kenji, O. Masayuki, *Solid State Ionics*, **141-142**, 463 (2001).
9. H. Windischman and P. Mark, *J. Electrochem. Soc.*, **126**(4), 627 (1979).