

열처리에 따른 SnO_2 박막의 표면형상

박경희, 류현욱, 서용진*, 이우선**, 홍광준***, 박진성****

조선대 에너지자원신기술연구소

*대불대학교 전기공학과, **조선대학교 전기공학과

조선대학교 물리학과, *조선대학교 재료공학과

Influence of Thermal Treatment on Surface Morphology of Tin Dioxide Thin Films

Kyung Hee Park, Hyun Wook Ryu, Yong Jin Seo*, Woo Sun Lee**,
Kwang Jun Hong*** and Jin Seong Park****

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

*Department of Electrical Engineering, Daebul University, Chonnam 526-890, Korea

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

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

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

(2003년 6월 3일 받음, 2003년 7월 9일 최종수정본 받음)

Abstract Tin dioxide (SnO_2) thin films were deposited at 375°C on alumina substrate by metal-organic chemical vapor deposition. A few hillocks like a cauliflower were observed and the number of hillock on thin film surface increased with annealing temperature in air atmosphere. The oxygen content and the binding energy during air annealing at 500°C came to close the stoichiometric SnO_2 . The cauliflower hillocks seem to be the result of the continuous migration of the tiny grains to release the stress of an expanded grain. Sensitivity of CO gas depended on annealing temperature and increased with increasing annealing temperature.

Key words thin films, MOCVD, tin dioxide, XPS, annealing.

1. 서 론

주석산화물은 산소결핍에 의한 비화학양론성으로 인하여 3.5 eV 이상의 band gap을 갖는 n형 산화물 반도체이다. 첨가제 없이도 전도성이 좋고 투과율이 높아¹⁾ 광기전력 장치(photo voltaic device)의 투명전극과 태양전지²⁾, 그리고 가스센서³⁾로 사용되어왔다. SnO_2 소자의 전기전도성은 주석(Sn)과 산소(O) 사이의 비화학양론에 의존하며¹⁾ 전기전도도는 화학양론 조성으로부터의 편차에 의한 산소 빈자리(vacancy)의 양이 증가함에 따라 증가함으로 주로 비화학양론을 이용하여 박막의 전기전도성을 제어한다.

최근에는 화학증착법(chemical vapor deposition)에 의한 SnO_2 박막의 제조 및 박막의 특성연구가 활발하게 진행되고 있으며, 박막 소자를 제작하기 위한 방법으로 고상반응법, 후막, 박막법등이 있다.⁴⁾ SnO_2 박막이 선택성이나 회복성에 개선점이 있지만, 집적화 가스센서로의 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁾ 특히 화학증착법(CVD)⁶⁾은 PVD나 Sn 열산화법에 비해 순수한 SnO_2 화합물에 가까운 조성을 가질 수 있고 제조가 간단해서 많

은 연구가 이루어지고 있다. 박막 연구에서 DC 혹은 RF sputter를 이용하여 SnO_2 박막을 제조하면 SnO_2 박막은 비정질(amorphous)이고 Sn, SnO 및 SnO_2 상이 혼재 될 수 있다.^{7,8)} 또한 증착 박막의 안정화를 위해서는 후속 열처리를 필요로 하고 이에 따른 물성 변화도 보고되고 있다.⁹⁾

이 논문에서는 MOCVD에 의해 증착된 SnO_2 박막의 공기중 열처리에 따른 박막 표면형상, 두께변화, 화학적 결합 상태와 결합에너지의 변화를 조사하였고, SnO_2 박막의 용융성으로 큰 관심을 끌고 있는 기체와의 반응성에 대해서는 CO 가스에 대한 감도특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

기판은 다결정 Al_2O_3 (5×5×0.25 mm³)을 사용하였으며 사용하기 전 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조하여 사용하였다. SnO_2 박막 증착을 위해 di-n-butylin(IV) diacetate(DBDTA: $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Sn}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2$)¹⁰⁾를 증발원으로 사용하였고, 운반 기체로는 고순도(99.999%) Ar을, 산화물 형성을 위한 반응기체로는 고순도(99.999%) O_2 가스를 사용하였다. 증착은 DBDTA가 있는 버블러

*E-Mail : see0936@mail.chosun.ac.kr

(bubbler)를 120°C가 되도록 하고 아르곤 기체를 흘려 375°C로 가열된 반응관으로 유도 증착하였다. 반응로 내부의 압력은 1 Torr로 유지하였다. 증착 된 박막은 공기 분위기로 300~500°C로 30분간 열처리하였다.

증착박막의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 열처리 전·후의 표면과 단면을 관찰하였고, MOCVD 방법으로 증착된 SnO_2 박막에서 열처리 전·후에 따른 박막내의 원소조성비(O/Sn atomic ratio) 및 화학적 결합상태와 화학양론적인 특성을 XPS (ESCALAB-250)을 이용하여 분석하였다. X-ray source로 1486.6eV의 전자에너지를 갖는 Al K α 를 사용하였다.

전기적 특성을 조사하기 위해 Al_2O_3 의 기판 위에 금 페이스트(Au paste)를 스크린 인쇄하고, 800°C에서 10분 동안 열처리하여 전극을 제조하였다. 전극 단자에 금선 (Au wire)을 연결하고 800°C에서 10분간 소결하여 인입선을 준비하였다. MFC(mass flow controller-MR500)로 20분 간격으로 CO 농도를 변화시키면서 CO 가스에 대한 반응성을 측정하였다. 센서의 저항측정에는 HP34401A multimeter를 사용하였고, 센서의 감도는 CO 가스의 주

입 전·후의 저항변화 비인 $R_{\text{air}}/R_{\text{CO}}$ 로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

375°C에서 2분간 증착한 시편의 열처리 온도에 대한 표면형상의 변화를 FE-SEM으로 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 증착된 박막의 평균입자 크기는 14 nm이었다. Fig. 1의 (a)에는 375°C에서 2분간 증착한 시편으로 약간의 입계간 경계가 보이며 균일성을 갖고 있다. Fig. 1의 (b)와 (c)는 375°C에서 증착된 박막을 공기 분위기에서 300°C, 500°C로 각각 열처리한 표면사진이다. Fig. 1(b) 경우는 표면 위에 돌출된 입자(hillock)를 발견하기가 어렵지만, Fig. 1(c)에는 돌출입자의 수가 급격히 증가하여 후속 열처리 온도 증가로 입자 및 hillock의 크기는 크게 변하지 않았으나 hillock의 숫자는 500°C에서 열처리 할 때 크게 증가하였다.

Fig. 2는 375°C에서 16분간 증착한 후 열처리 온도에 따른 SnO_2 박막의 표면과 단면의 FE-SEM 사진이다. SnO_2 박막의 증착 직후의 두께는 100 nm였던 것이

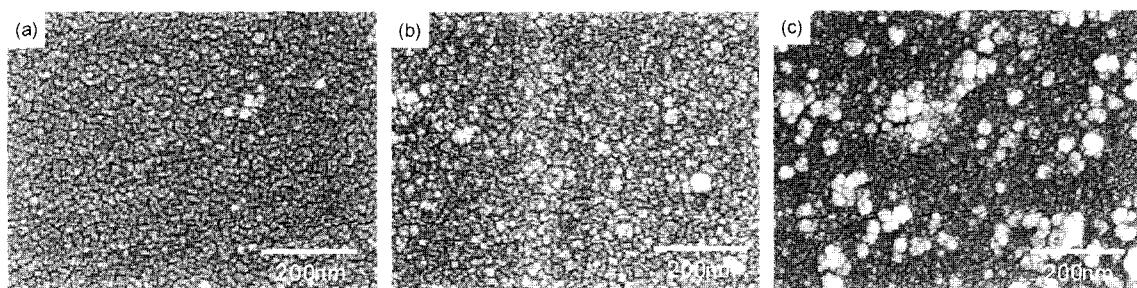


Fig. 1. SEM images of SnO_2 thin films deposited at 375°C for 2 min (a) before and after annealing for 30min at (b) 300°C and (c) 500°C.

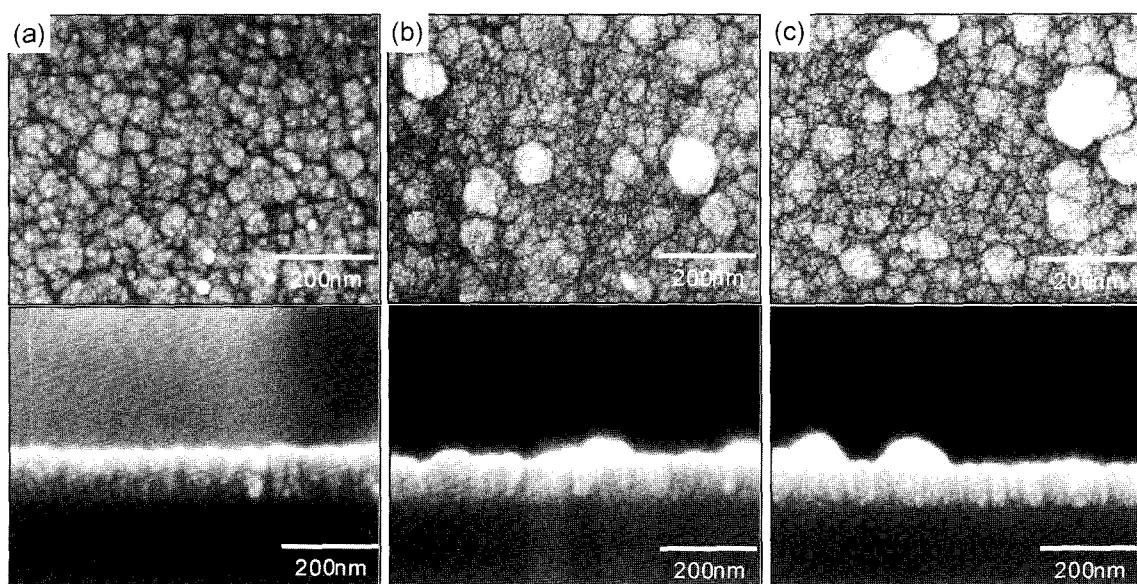


Fig. 2. Top surface and cross-sectional images of SnO_2 thin films deposited at 375°C for 16min. Before (a) and after annealing for 30 min at (b) 300°C and (c) 500°C.

300°C 와 500°C에서 30분간 열처리로 각각 85 nm와 71 nm로 감소되었다. Fig. 2의 (a), (b) 그리고 (c)는 375°C에서 16분간 증착된 박막과 증착 후 30분간 300°C, 500°C에서 각각 열처리한 것을 나타낸 것이다. 모든 입자들은 보다 작은 입자들이 모여 있는 양배추꽃 (cauliflower) 형태의 hillock¹¹⁾을 갖고 있고, 증착 직후에는 입도 분포 및 표면 평탄도가 우수하나 열처리를 함으로써 입자가 불균일 해지고 표면 평탄도도 나빠지는 데, 이것의 주 원인은 hillock 입을 알 수 있다. CVD로 증착 된 SnO₂ 박막의 hillock 형성은 응력(stress) 완화의 관점으로 설명될 수 있다. 응력은 공기 분위기에서 열처리하는 동안 산화주석 박막에 산소가 유입되며 입자의 체적이 팽창하여 생길 수 있다. 증착 직후는 입자간 혹은 입자와 기판간에 작용하는 응력이 매우 작고, 증착 된 산화주석 막의 조성은 SnO_{2-x}, SnO, Sn과 같은 산소가 결핍된 상태일 수 있다.¹²⁾ 공기 분위기에서 고온으로 열처리하면 산소가 결핍된 산화주석은 외부 산소의 확산으로 화학양론적인 SnO₂에 가깝게 되고, 따라서 입자 체적은 팽창하게 된다. 산소의 함량이 많아지면 입자 체적이 팽창되어 응력이 증가하고 고온의 임계 응력 이상에서 입자들은 응력을 줄이기 위해 바닥에서 표면으로 이동하여 hillock을 생성할 수 있다. Fig. 2에서 본 바와 같이 보다 작은 입자(tiny grain)로 이루어진 양배추 꽃 모양의 입자들은 체적 팽창에 따른 응력을 줄이기 위해 양배추 꽃 전체가 아닌 작은 입자가 연속적으로 이동되어 용이하게 표면 위의 hillock을 형성 할 수 있을 것이다.

Hillock은 또한 고온 열처리 중의 SnO₂ 박막과 기판 사이의 열팽창계수의 차이에 의해서도 생성될 수 있다. 만약 산화주석의 열팽창 계수가 기판의 열팽창계수 보다 크다면 높은 온도에서 산화주석 박막은 큰 압축 응력을 받으며, 이러한 압축 응력을 줄이기 위해서 입자들은 표면으로 이동하게 되고 그것이 hillock으로 나타난다. 열처리 과정에서 초기 온도를 올리면 응력을 받은 입자들은 응력을 줄이기 위해 표면으로 이동하여 hillock을 형성하고, 냉각시에는 열팽창 계수에 비례하여 산화주석 각각의 입자들은 더 많이 수축하고 입자를 사이에 많은 crack이나 groove가 나타날 수 있다. 그러나 이러한 모델은 Fig. 1(c)나 Fig. 2(c)에서 crack이나 groove를 찾을 수 없기 때문에 적절치 않다.

Fig. 3에는 SnO₂ 박막의 구성 원소를 확인하기 위해서 375°C에서 2분간 증착한 SnO₂ 박막의 열처리 전과 후의 XPS 분석 결과이다. Fig. 3의 (a)에는 열처리하지 않은 시편의 표면에 대해, (b)는 500°C 30분 동안 annealing 하였을 때의 XPS 결과이다. 박막 표면에는 흡착된 미량의 탄소(C 1s)가 285 eV에서 확인되었고, 이후 이를 기준으로 결합에너지의 이동(chemical shift)을 조사하였다. 증착 된 박막에서 Sn과 O 이외의 원소는 검출되지 않아 박막이 Sn과 O로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

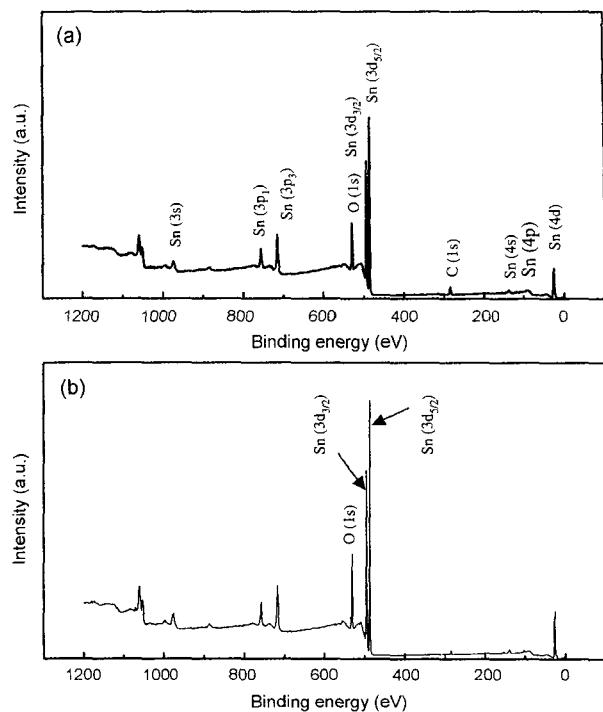


Fig. 3. XPS survey scan spectra of SnO₂ films deposited at 375°C for 2 min (a) before and (b) after annealing at 500°C for 30 min.

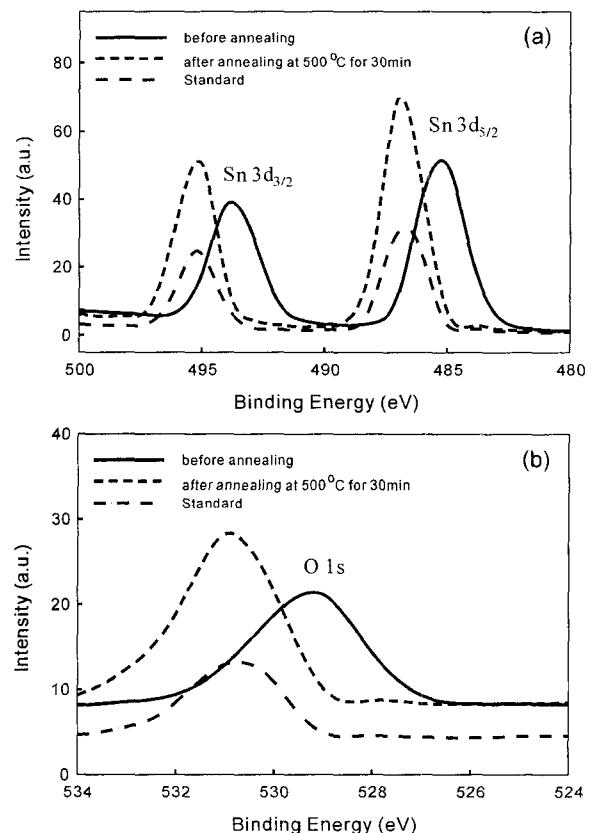


Fig. 4. XPS spectra of (a) Sn 3d and (b) O 1s core levels before and after annealing at 500°C for 30 min for the SnO₂ film deposited at 375°C for 2 min.

Fig. 4에는 증착 시편과 500°C에서 30분간 annealing 한 것의 O 1s와 Sn 3d를 XPS로 정밀 분석한 결과이다. 증착된 박막시편과 비교하기 위하여 제작된 표준(standard)시편은 Aldrich 제품의 99.9% SnO_2 분말을 직경 12 mm, 두께 2 mm의 디스크 형태로 성형하여 700°C에서 2시간 소결, 제조한 것이다. 표준 시편의 SnO_2 의 O 1s 피크는 약 530.65 eV의 결합에너지(binding energy)를 가진 단일 피크가 나타났으며 Sn 3d 피크는 $3d_{3/2}$ 의 495.14 eV에서, $3d_{5/2}$ 의 486.71 eV에서 두개의 피크가 나타났다. 열처리로 결합에너지는 높은 쪽으로 이동하였으며 O 1s의 피크위치는 열처리 전 528.95 eV에서 열처리로 530.65 eV로 이동하였고 Sn $3d_{5/2}$ 는 485.15 eV에서 486.85 eV로, Sn $3d_{3/2}$ 피크는 493.59 eV에서 495.25 eV로 이동되어 나타났다. 열처리한 시편은 표준 SnO_2 와 비교할 때 유사한 결합에너지를 가졌다. Fig. 5는 375°C에서 2분과 4분간 증착된 박막의 O 1s와 Sn 3d의 XPS 분석결과이다. 여기서 증착 온도는 같고 증착 시간이 증가된 경우 결합에너지는 두께에 따라 화학적 결합 특성의 변화는 없는 것으로 판단된다.

XPS 스펙트럼에서 $\text{Sn}^{4+}(3d_{5/2})$ 와 $\text{O}^{2-}(1s)$ 피크 강도와 각 원소의 원자감도인자(atomic sensitivity factor)를 이용하여 증착된 박막의 O/Sn 원자비(atomic ratio)를 계산하여 Table 1에 나타내었다. 표준 벌크 시편을 공기중에서 700°C에서 2시간 소결하였을 때 O/Sn의 원자비는 1.99

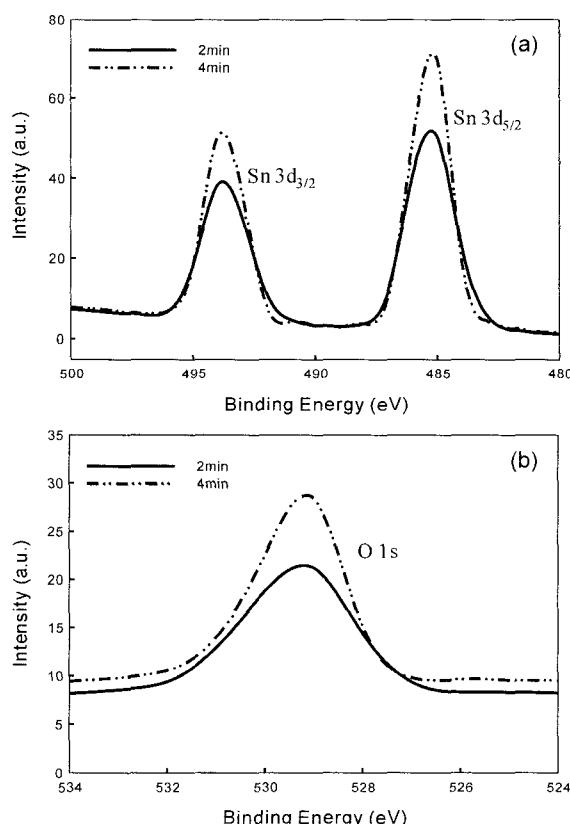


Fig. 5. XPS spectra of (a) Sn 3d and (b) O 1s core levels for as-deposited films at 375°C for 2 min and 4 min.

Table 1. Variation of Sn : O ratio with specimen treatment.

Specimen History	Sn : O ratio
Standard bulk specimen sintered at 700°C for 2hr in air.	1 : 1.99
As-deposited at 375°C for 2min	1 : 1.99
Annealed at 500°C for 30min in air after deposition at 375°C for 2min	1 : 2.45
As-deposited at 375°C for 2min and Ar ion sputtered for 50sec in vacuum chamber	1 : 1.53
Annealed at 500°C for 30min in air after deposition at 375°C for 2min and Ar ion sputtered for 50sec in vacuum chamber	1 : 1.77

이고 375°C 2분간 증착하여 열처리 전 O/Sn의 원자비가 1.99에서 500°C 30분간 열처리로 2.45로 증가되었다. 비화학양론성의 산화주석이 공기 중의 열처리에 의해서 화학양론적인 SnO_2 로 안정화되면서 박막내의 산소 함량 증가와 표면에서의 산소흡착에 의한 산소량 증가로 산소함량이 크게 증가한 것으로 추정된다. Ar 이온으로 50초간 *in situ*로 에칭한 O/Sn의 원자비는 열처리 전 후에 따라 각각 1.53과 1.77로 나타났다. 에칭 후 O/Sn의 원자비가 감소된 원인은 박막 표면이 흡착된 산소가 제거되어 산소가 감소한 결과로 추정된다.

열처리에 의해 일어나는 형상(morphology) 변화, 결합에너지, 그리고 산소함량(oxygen content)에 따른 CO 가스에 대한 감도 변화를 측정하였다. Fig. 6은 열처리 온도에 따라 250 ppm CO 가스에 대해 375°C에서 2분간 증착한 SnO_2 박막의 온도의존성을 나타낸 것이다. 여기서 감도는 공기에 대한 저항 값과 250 ppm CO 가스의 저항 값의 비로 정의 하였다. 감도 최대값은 350°C에서 나타났고 300°C 열처리 전과 후의 감도는 각각 1.19와 1.16으로 측정되었으나, 500°C에서 열처리 한 시편은 1.3으로 감도 향상이 관찰되었다. 300°C 이하의 저온에서는 표면 산소와 CO 가스의 반응에너지가 부족하고 400°C 이상의 고온에서는 표면 흡착 산소의 자체 이탈로

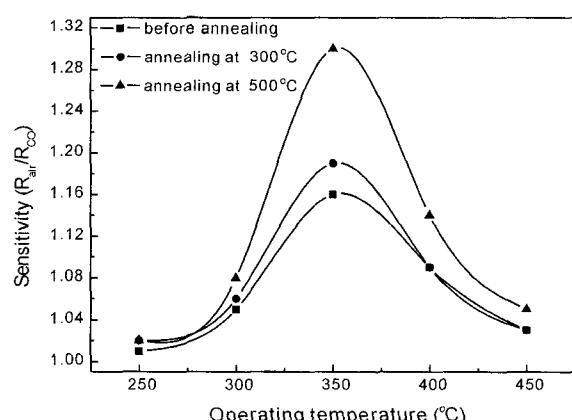


Fig. 6. Temperature dependence of sensitivity of SnO_2 thin films deposited at 375°C for 2 min as a function of annealing temperature to 250 ppm CO gas.

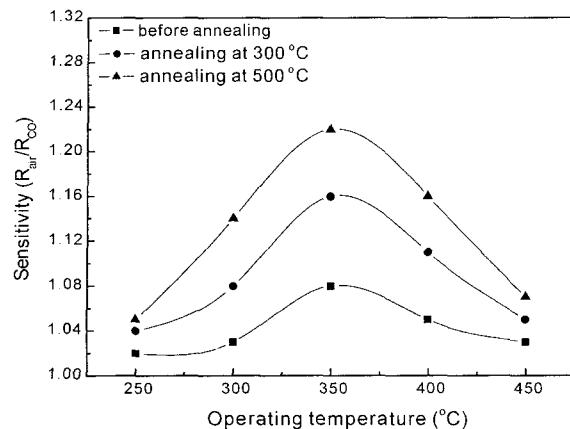


Fig. 7. Temperature dependence of sensitivity of SnO_2 thin films deposited at 375°C for 16 min as a function of annealing temperature to 250 ppm CO gas.

CO 가스와의 반응도가 감소하여 감도가 낮아진다. Fig. 7은 375°C 에서 16분간 증착한 SnO_2 박막의 열처리로 온도에 따른 CO 가스 감도의 온도 의존성이다. Fig. 6과 유사한 특성을 보이고 있으나 저온과 고온부의 감도 차이가 크지 않은 점이 차이점이다.

4. 결 론

SnO_2 박막을 di-*n*-butyltin(IV) diacetate를 원료로 375°C 에서 다결정질 알루미나 기판 위에 증착하여 물리화학적인 특성과 열처리에 따른 특성을 연구하였다. 열처리에 의해 박막 표면 위에 돌출입자가 생성되었다. 375°C 에서 16분 증착한 박막의 두께는 100 nm이고 300°C 에서 30분 열처리시 85 nm, 500°C 에서 30분 열처리시 71 nm로 감소하였다. 열처리로 SnO_2 박막의 결합에너지는 높은 쪽으로 이동되어 나타났다. O 1s 편위치는 500°C 열처리 전 528.95 eV에서 열처리 후 530.65 eV로 이동되고 감도는 1.16에서 1.3으로 향상되었고, 작동 온도 350°C 에서 시편들이 최대의 감도를 보였

다. 결정성과 결합에너지의 측면에서 볼 때 열처리로 SnO_2 박막은 보다 안정화되었다. 표면 돌출입자(hillock)의 발생은 전기적 광학적 성질과 밀접한 연관성을 가질 수 있어서 이를 제어하기 위해서는 구성 요소의 응력 관계 이해와 제어 혹은 CMP (chemical mechanical polishing)를 통한 평탄화 등의 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 한국학술진흥재단 지원(KRF-2002-00-D00012) 연구비에 의하여 연구되었기에 깊이 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123**(7), 199 (1976).
- A. Goetzberger and C. Hebling, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **62**, 1 (2000).
- S. S. Park and J. D. Mackenzie, *Thin Solid Films*, **274**, 154 (1996).
- A. Salehi and M. Gholizade, *Sensors and Actuators B*, **89**, 173 (2003).
- M. H. Reddy and A. N. Chandukar, *Thin Solid Films*, **349**, 200 (1999).
- A. G. Thompson, *Materials Letters*, **30**, 255 (1997).
- N. S. Choudhury, R. P. Goehner, N. Lewis and R. W. Green, *Thin Solid Films*, **122**, 231 (1984).
- E. Leja, T. Pisarkiewicz and A. Kolodziej, *Thin Solid Films*, **67**, 45 (1998)
- R. Sanlines, C. Coluzza, D. Rosenfeld, F. Gozzo, Ph. Almeras and F. Levy, *J. Appl. Phys.*, **73**(8), 3997 (1993).
- S. Kaneko, I. Yagi, K. Murakami and M. Okuya, *Solid State Ionics*, **141**, 463 (2001).
- M. A. Paranjape, A.U. Mane, A. K. Raychaudhuri, K. Shalini, S. A. Shivashankar and B. R. Chakravarty, *Thin Solid Films*, **413**, 8 (2002).
- C. L. Lau and G. K. Wertheim, *J. Vacuum Sci. Tech.*, **15**, 622, (1978).