

## PE-ALD를 이용한 SnO<sub>2</sub> Thin Film의 특성

박용주 · 이운영\* · 최용국\* · 이현규 · 박진성<sup>†</sup>

조선대학교 신소재공학과

\*전남대학교 화학과

### Characteristics of Tin Oxide Thin Films Deposited by PE-ALD

Yongju Park, Woonyoung Lee\*, Yongkook Choi\*, Hyunkyu Lee and Jinseong Park<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

\*Department of chemistry, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(2004년 9월 22일 받음, 2004년 11월 22일 최종수정본 받음)

**Abstract** Tin dioxide (SnO<sub>2</sub>) thin films were prepared on Si(100) substrate by PE-ALD using the DBDTA((CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sn[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) precursor. The properties were studied as a function of source temperature, substrate temperature, and purging time. Scanning probe microscopic images at the source temperature 50°C and the substrate temperature 300°C shows lower roughness than those 40/60°C source and 200/400°C substrate temperature samples. The purging time for optimum process was 8sec and the deposition rate was about 1 nm per 10 cycles. The conductance of SnO<sub>2</sub> thin film showed a constant region in the range of 200°C to 500°C. The thin films deposited for 200 cycle show a better sensitivity to CO gas.

**Key words** thin films, tin oxide, ALD, surface reaction.

## 1. 서 론

산화주석(SnO<sub>2</sub>)은 소결성이 매우 낮아서 벌크 상태로는 고밀도 상태로 제조가 어렵고, 다공성 상태로 존재하여 응용의 한계가 있어서 박막화를 통한 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. SnO<sub>2</sub>는 가스 센서로 높은 감도와 저렴한 비용, 빠른 반응 및 회복성을 가져 CH<sub>4</sub>,<sup>1-3)</sup> CO, NO<sub>x</sub>, 그리고 H<sub>2</sub>S<sup>4-6)</sup>와 같은 환원성 및 환경 유해 가스(toxic gas)를 검지하는 모재로써 활용되고 있다.

이들 응용분야가 집적화 기술과 연관된 전기·전자부품분야로 집중됨에 따라 SnO<sub>2</sub>의 박막화 연구가 활발히 이루어지고 있다. SnO<sub>2</sub> 박막 형성은 분무열분해법,<sup>7)</sup> sputtering,<sup>8)</sup> 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition),<sup>9)</sup> 열산화법<sup>10)</sup> 등이 시도되고 있고, 이들 박막을 실용화 및 제품화하기 위해서는 공정 기술의 연구개발을 기초로 해서 박막의 미세구조 및 조성에 따른 전기적 성질의 변화에 대한 깊이 있는 연구가 필요하다.

CVD공정 반응과 다르게 ALD(Atomic Layer Deposition)공정은 소스와 반응물을 시분할로 주입하는 것이 가능하여 서로간의 기상반응으로 인한 particle 발생이 억제되어 소스 양과는 무관하게 원자층 단위로 막이 증착된다. 즉 ALD는 기존의 증착방법들에 비해 기판 위

에서 자기 제한적(self-limiting)반응특성을 가져 등방 프로세스(conformal process)가 가능하기에 막의 두께를 원자층 단위로 제어할 수 있어서 신뢰성 있는 극 박막의 형성, 저온공정, 단차 개선 등의 우수한 장점을 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup>

본 연구에서는 가스 센서에서 널리 이용되고 있는 산화주석(SnO<sub>2</sub>)을 첨가제 없이 ALD장비를 이용하여 증착 공정을 개발하고, 증착막의 물리·화학적 특성과 센싱 특성을 연구 하였다.

## 2. 실험 방법

N형 Si(100) 기판을 1100°C에서 1시간 동안 O<sub>2</sub>분위기에서 열처리하여 약 130 nm의 SiO<sub>2</sub> 열 산화막을 성장시켜 기판 재료로 사용하였다. Sn의 원료로는 DBDTA((CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sn[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), 산화제 원료로는 O<sub>2</sub> 가스(99.99%)를 사용하였으며 Sn과 O<sub>2</sub>의 반응을 촉진하기 위하여 RF-plasma(100W)를 발생시켰다. 반응 면적을 증가시키고, 증착 효율을 극대화 하기 위한<sup>12)</sup> laminar flow 구조로 반응 원료를 주입하여 SnO<sub>2</sub>를 증착 시켰다. 즉 chamber 외부와 기판 그리고 소스가 담겨있는 bubbler에서 chamber로 연결되는 line에 heater를 설치하여 온도 제어를 하였고, MFC로 가스 유량을 조절하여 최적조건을 결정하였다. 공정조건으로는 기판온도는 300°C, 소스

<sup>†</sup>E-Mail : jsepark@chosun.ac.kr

**Table 1.** Process conditions for SnO<sub>2</sub> thin film.

Experimental Parameter	Condition
Substrate	SiO <sub>2</sub> -Si(100)
Source	DBDTA : (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sn[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>
Purging Gas	Ar(99.99%)
Reaction Gas	O <sub>2</sub> (99.99%)
Process pressure	500~600mtorr
Substrate temperature	200°C, 300°C, 400°C
Source temperature	40°C, 50°C, 60°C
Cycles	50, 100, 200, 400, 800

온도는 50°C로 유지하며 공정시간은 DBDTA 원료주입 2초, Ar purging 8초, O<sub>2</sub> plasma 3초, Ar purging 8초의 (2/8/3/8)으로 증착횟수는 200 cycle로 진행하였으며 600°C에서 30분 동안 열처리를 하였다. 위 공정주기 동안 유입된 가스는 DBDTA는 20 sccm, Ar purging는 50 sccm으로 유지하였다. 증착 조건을 Table 1에서 나타내었다.

박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 회절분석기(X`pert-PRO-MRD Philips, CuK $\alpha$ (=1.5405Å, 40 kv, 30 mA)를 사용하였고, 박막의 표면 형상 및 거칠기의 변화를 관찰하기 위해서는 Advanced Scanning Probe Microscope(SPM, PSIA, XE-200)을 이용하였다. 박막의 두께는 sepectroscopic ellipsometry (Woollam, M-2000V)를 사용하여 같은 조건으로 증착된 시편을 5회 반복하여 측정하였고, 투과율은 UV-Spectrophotometer (Hitachi U-4100)을 사용하여 200~800 nm까지 측정하였다. CO 기체의 표면반응에 따른 저항 변화는 hp34401A 멀티미터를 컴퓨터와 연결하여 자동 계측되는 시스템을 사용하였다. 박막의 온도에 따른 전기적 성질은 100~700°C 구간에서 분당 5°C로 승온시키면서 측정하였으며, CO 가스에 대한 반응성은 MFC(mass flow controller-MR500)로 CO 250 ppm의 농도에서 측정하였다.

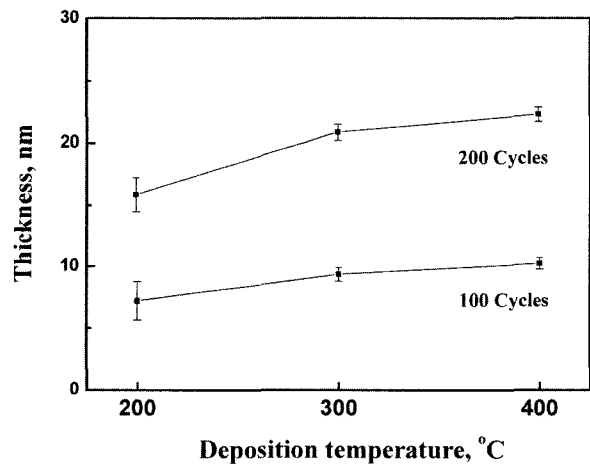
### 3. 결과 및 고찰

자기제한적(self-limiting) 반응특성을 갖는 ALE(atomic layer epitaxy)의 막성장률은 온도, 압력, 원료가스 유량, 공정주기 등과 같은 성장 매개변수에 대해 독립적이다.<sup>11)</sup> 그러나 이를 응용한 ALD 기술은 박막증착조건이 ALE와는 다르게 purge time, 가스 유량, 온도 등과 같은 여러 공정 매개 변수가 결정상 영향에 미칠 수 있다. 이러한 공정 매개변수가 최적화되지 않았을 경우, 이상적인 heterogeneous reaction<sup>12)</sup>이 아닌 homogeneous reaction<sup>13)</sup>이 발생할 수 있어서 반응가스간의 기상반응에 의한 분말형성, 물리흡착층의 불완전한 탈착, 그리고 uniformity가 저하되는 등의 결과가 발생한다. 본 실험의

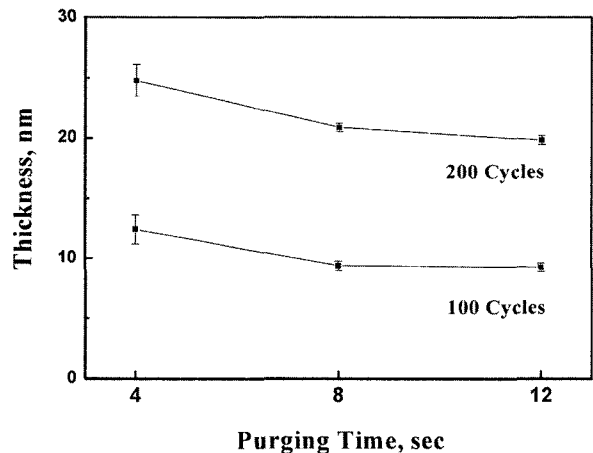
PE-ALD 장비의 최적 조건을 찾기 위해 기판온도, 소스 온도, purge 시간을 변화시키며 증착막의 표면 형상 및 두께 변화를 관찰하였다.

기판온도에 따른 두께변화를 Fig. 1에 나타내었다. 소스는 50°C, 증착 압력은 약 550 mtorr, 50 sccm의 O<sub>2</sub>, 그리고 50 sccm의 Ar조건에서 두께는 기판 온도에 따라 증가한다. 200°C인 저온에서는 기판 온도가 낮아 반응이 불완전하여 증착두께가 상대적으로 얇으나 기판의 온도가 300°C, 400°C로 온도가 상승할수록 기판에서의 소스와 가스의 반응이 heterogeneous reaction을 충족할 수 있어서 두께증가도 작고, 두께 균일도도 향상 됨을 알 수 있다.

Fig. 2에서는 기판온도를 300°C, 소스온도를 50°C로 하는 공정조건에서 purging 시간을 4초, 8초, 12초로 변화시켰을 때의 증착막의 두께 변화를 도시한 것이다. Purging 시간이 짧은 4초에서의 경우 충분한 purging이 되지 않아 증착막이 두껍고, 8초의 경우 충분한 purging



**Fig. 1.** The thickness of SnO<sub>2</sub> thin films as a function of deposition temperature.



**Fig. 2.** The thickness of SnO<sub>2</sub> thin films as a function of purge time.

으로 막이 얇아지고, 12초의 경우는 8초 보다 얇지만 거의 변화가 없고 두께 균일도도 우수해서 8초 정도의 purge로 충분한 purge 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3에서는 기판과 소스의 온도를 달리하여 증착된 박막을 SPM으로 측정된 표면형상 및 표면 거칠기(Root Mean Square)를 나타내었다. 소스온도 50°C, 기판온도 300°C로 하여 증착한 Fig. 3(b)는 모든 시편에의 RMS 값이 0.53 nm이고, 증착박막의 형상에서 특정방향성이 없다. 그러나 소스온도를 50°C로 하고 기판온도만을 200°C

와 400°C로 변화시킨 Fig. 3(a)와 (b)경우는 RMS 값도 증가하였고 특정방향으로 연속해서 계곡과 산맥을 이루는 골 파임 형태가 나타남을 알 수 있다. 그리고 기판온도를 300°C로 유지하고 소스온도만 40°C와 60°C로 변화시킨 경우도 역시 Fig. 3(b)에 비해서 RMS 값이 증가하였고, 연속적인 계곡과 산맥 형성 경향은 더욱 커졌다. 즉 최적의 조건은 기판온도 300°C, 소스온도 50°C이고 기판온도와 소스온도의 변화에 따라 표면형상이 저하된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 시편들을 600°C에서 30분 동안 열

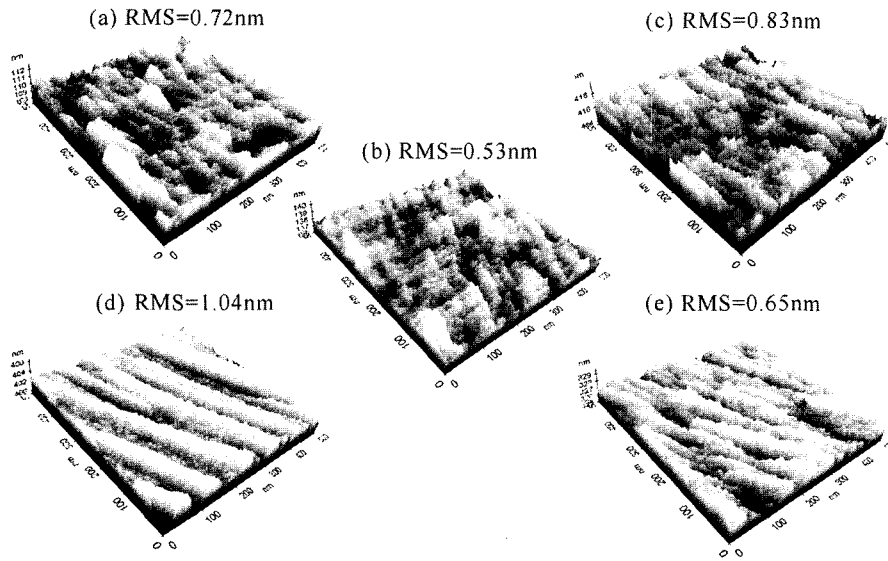


Fig. 3. SPM image profiles of SnO<sub>2</sub> thin films deposited at the temperature of source substrate for (a) 50-200°C, (b) 50-300°C, (c) 50-300°C, (d) 40-300°C, and (e) 60°C and 300°C, respectively.

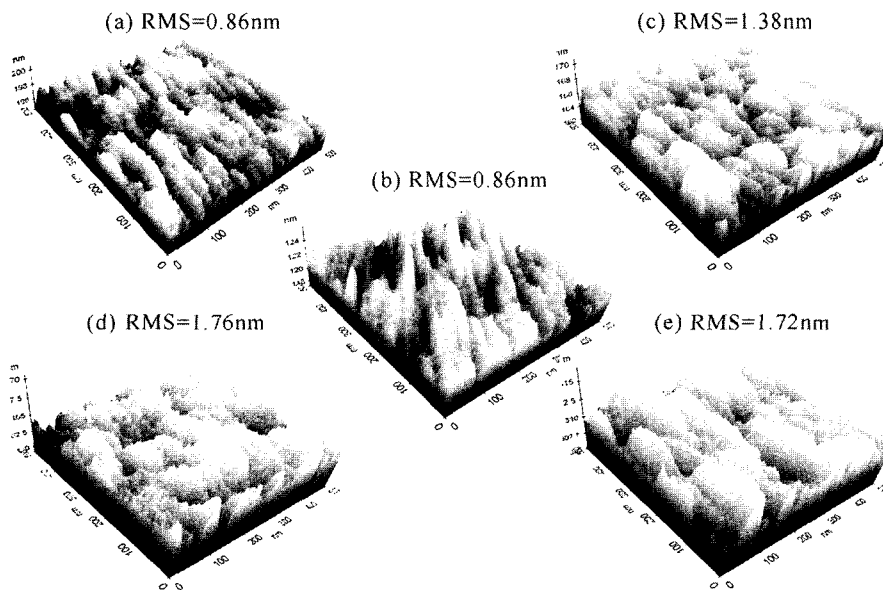


Fig. 4. SPM image profiles of SnO<sub>2</sub> thin films deposited at the temperature of source substrate for (a) 50-200°C, (b) 50-300°C, (c) 50-300°C, (d) 40-300°C, and (e) 60°C and 300°C annealed at 600°C for 30 min, respectively.

처리한 결과이다. 전체적으로 RMS 값이 증가하여 표면 거칠기가 더욱 커졌고, 골 파임 현상도 심화되었다. 이러한 현상은 열처리중의 SnO<sub>2</sub> 물질이동이 기판과의 흡착보다는 형성된 SnO<sub>2</sub> 입자들끼리 모이려는 경향으로 진행되어 나타난 것으로, 박막의 초기에는 2차원적으로 성장하다가 이후는 3차원적으로 형성되는 Stranski-Krastnanov 모델과 유사하다고 설명할 수 있다.<sup>15)</sup>

최적 조건으로 선정된 소스온도 50°C와 기판온도 300°C의 경우의 공정 횟수(cycle)의 변화에 따른 막의 두께변화로 Fig. 5에 도식하였다. 증착막의 두께는 공정 횟수 증가에 따라 일정하게 증가하고, 두께의 표준편차 값은 거의 일정하다. 즉 기판온도 300°C, 소스온도 50°C, purging 시간 8초의 조건에서는 공정 횟수증가에 따라 두께가 성장률은 10cycle당 약 1nm로 적절한 성장률을 갖고 선형적으로 증가된다.

기판온도 300°C, 소스온도를 50°C로 유지하며 200cycle 증착하여 제조한 시편을 600°C에서 30분 동안 열처리한 XRD 결과를 Fig. 6에 도식했다. 열처리 전에는 (200)면의 선명한 peak와 (110)면의 약한 peak가 나타났지만 600°C에서 30분 열처리 후에는 상대적으로 (110)면의 peak가 더욱 강하게 나타났다. 이러한 현상은 SnO<sub>2</sub>는 열역학적으로 다결정상태로가 가장 안정하고, 우수한 결정상태로 존재하기에<sup>15)</sup> XRD 결과에서도 나타나듯 열처리 후에 SnO<sub>2</sub>가 (110)면으로 성장하였음이 나타났다. Fig. 4의 열처리에 따른 일정방향으로의 골파임 현상에서도 알 수 있듯이 SnO<sub>2</sub>의 결정이 (110)면으로 성장에 있어 입자의 이동 및 확산이 일어났음을 알 수 있다. Glass위에 증착한 SnO<sub>2</sub> 박막의 가시광선 영역에서의 투과율을 증착 공정횟수에 따라 Fig. 7에 도식했다. Fig. 5에 도시한 것처럼 증착횟수 증가에 따라 두께가 10 nm, 20 nm, 그리고 42 nm로 증가하고 이에 따라 투과율도 감

소하는 것을 알 수 있다. 그러나 400 nm에서 500 nm의 파장영역에서 평균 투과율이 약 80% 정도도의 glass의 93%에 비해서 양호하여 SnO<sub>2</sub>의 증착막 특성을 양호하다고 할 수 있다.

온도변화에 대한 전도성 변화를 증착공정 횟수에 따라 Fig. 8에 나타냈다. 200°C 이하에서의 온도에서는 증착막이 전형적인 반도체 산화물의 거동인 온도 증가로 전도성이 증가하였고, 증착 횟수 증가에 따른 전도성 증가는 두께 증가에 따른 형상으로 해석된다. 그러나 200°C 이상에서는 SnO<sub>2</sub> 산화물의 주요 특성인 입자 표면에 산소가 흡착되어 전자 트랩으로 전자 이동자(conduction carrier) 농도 감소와 온도 증가에 따른 반도체 세라믹스의 전도 이동자 농도 증가가 상호 상쇄되어 전도성 변화가 작게 나타나는 벌크 특성이 ALD 박막에서도 나타남을 알 수 있다. 증착 cycle (박막의 두께)에 따른 전도

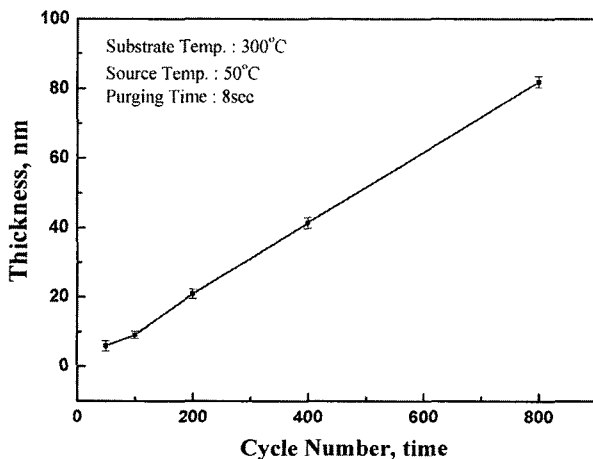


Fig. 5. Thickness variations of SnO<sub>2</sub> thin films as a function of the cycle number.

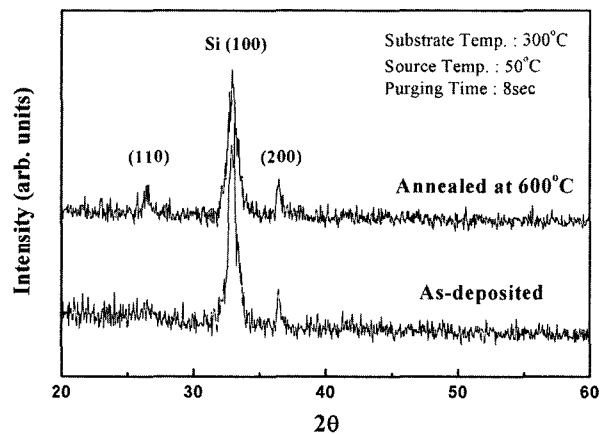


Fig. 6. XRD patterns before and after annealing at 600°C for the specimens deposited at 50°C and 300°C for source and substrate temperature, respectively.

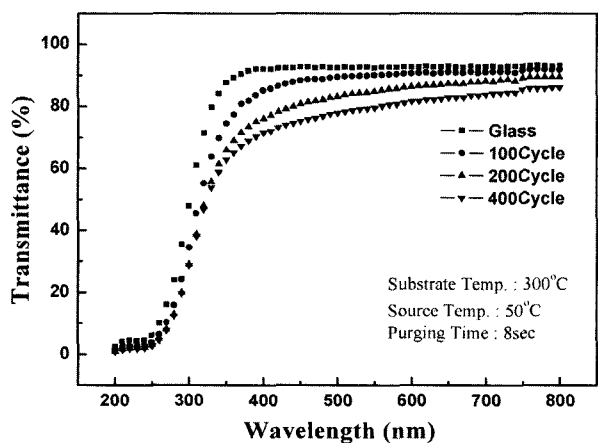


Fig. 7. Transmittance data with wavelength for the as deposited specimens.

도 그래프로 100 cycle에서의 전도성 변화가 없는 구간은 200-300°C, 200 cycle의 경우 200-500°C, 400 cycle의 경우 200-350°C로 200 cycle이 넓은 온도 걸쳐서 평판한 영역을 보여 주고 있다.

Fig. 8과 같이 제조된 박막의 CO 가스에 대한 감도를 Fig. 9에 도식했다. 작동온도는 250-500°C까지 50°C 간격으로 측정된 결과를 나타내었다. 전도성 변화가 넓은 200 cycle에서 가장 좋은 CO가스에 대한 감도를 보였다. CO기체 감도성에 있어서 SnO<sub>2</sub> 결정 특성이 나타나는 요인 즉, 표면 형상 및 결정 구조에서도 의존한다는 것임을 나타낸다. CO 기체 감도가 두께 의존성을 갖는다는 것을 의미하고 어느 정도 두께가 증가해서 최적의 SnO<sub>2</sub> 결정 및 표면 특성을 가질 때 센싱특성이 가장 우수하다는 것을 의미한다. 600°C 30분 열처리 전의 시편이 열처리 후의 시편보다 센싱특성이 높게 나타났다. 이것은 증착박막이 불안정하여 CO의 확산과 반응 특

성이 열처리 전이 좋은 것처럼 보일 수 있다. 열처리를 실시하면 감도는 감소하지만 온도에 따른 SnO<sub>2</sub>의 전형적인 감도변화 특성을 보여 450°C 이후에는 다시 감도가 감소한다. 이것은 흡착된 산소가 제거되면서 나타나는 전형적인 곡선으로 ALD 박막도 후속열처리가 필요함을 의미한다. 또한 Fig. 8의 CO가스에 대한 감도에서 나타났듯이 열처리가 되지 않은 박막에서 열처리가 된 박막보다 좋은 감도가 나타났으나 장기 신뢰성 관점에서의 실험도 필요하다.

#### 4. 결 론

PE-ALD 장비로 DBDTA를 사용하여 SnO<sub>2</sub> 산화물 증착에 있어 최적의 공정조건으로 증착하기 위해서는 기판 온도, 소스온도, purging 시간이 큰 변수로 작용함으로써 초기 증착시 조건이 매우 중요함을 알 수 있다. 이러한 변수를 고려하여 선택된 최적의 공정조건은 기판온도 300°C, 소스온도 50°C, 소스 2초, Ar purging 8초, O<sub>2</sub> gas plasma 3초, Ar purging 8초이었다.

증착 횟수를 증가시켜 두께에 따라 증착한 결과 SnO<sub>2</sub> 산화물의 박막은 10 cycle당 약 1 nm로 성장 하여 정밀 두께 제어가 가능하였다. 파장에 따른 투과율은 두께 증가로 감소하였고, CO 가스에 대한 감도가 가장 좋았던 200 cycle에서의 투과율은 특별한 결함이 없는 구조로 glass와 비슷한 84.86%라는 높은 값을 가졌다. SPM분석 결과 열처리 후에 골과임 형상이 심해졌고 RMS거칠기 값도 증가했다. 소스온도 50°C, 기판온도 300°C의 증착 조건에서 SnO<sub>2</sub> 박막의 온도에 따른 전기 전도도는 200 cycle인 경우 비교적 넓은 200-500°C구간에서 전도성 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 모든 작동온도에서 박막의 두께증가에 따라 CO가스에 대한 감도가 증가하다가 200 cycle에서 최고의 감도를 나타내고 400cycle에서 다시 감소 하였다.

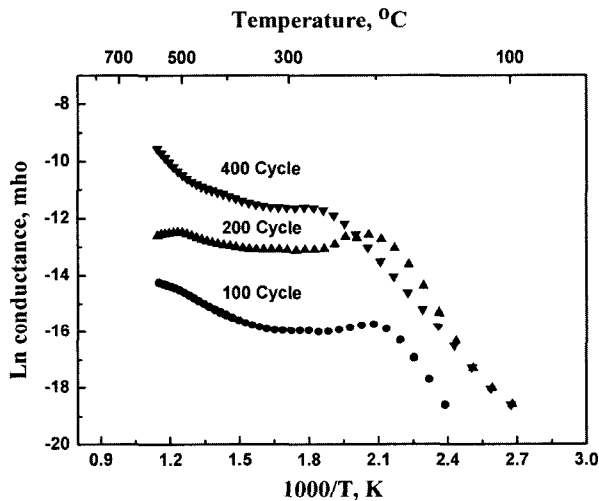


Fig. 8. Temperature dependence of the conductance with deposition cycles for the specimens after annealing at 600°C.

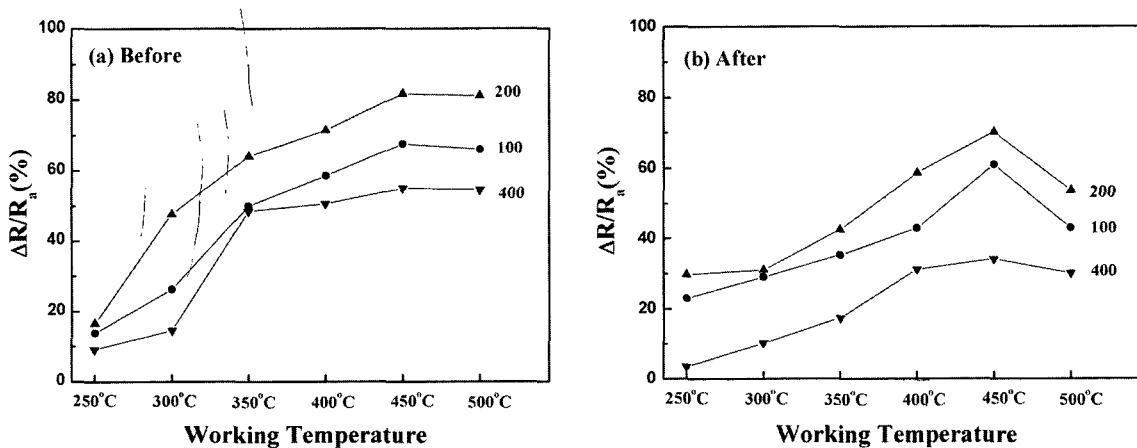


Fig. 9. Temperature dependence of the sensitivity of SnO<sub>2</sub> to 250 ppm of CO (a) before and (b) after annealing at 600°C.

### 감사의 글

본 논문은 한국학술진흥재단의 지원(과제번호 KRF-2002-005-D00008)으로 수행되었기에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. G. S. V. Coles, G. Williams and B. Smith, *Sens. Actuators B*, **5**, 7 (1991).
2. T. Oyabu, Y. Ohta and T. Kurobu, *Sens. Actuators*, **9**, 301 (1986).
3. N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka and H. Tsubomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 721 (1981)
4. M. Nitta and M. Haradonme, *J. Electron. Mater.*, **8**, 571 (1979)
5. G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli and P. Nelli, *Sens. Actuators B*, **8**, 79 (1992).
6. T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 575 (1991).
7. W. M. Sears and M. A. Gee, *Thin Solid Films*, **165**, 265 (1988).
8. M. C. Horrillo, P. Serrini, J. Santos and L. Manes, *Sens. Actuators B*, **45**, 193 (1997).
9. D. H. Liu, Q. Wang, H. L. M. Chang and H. Chen, *J. Mater. Res.*, **10**(6), 1516 (1995).
10. G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli and P. Nelli, *Transducers*, 165 (1991)
11. J-B. Kim, K-y. Oh and C. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **12**(6), (2002).
12. K. J. Sladek, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 654 (1970).
13. D. W. Shaw(eds.), "Crystal Growth", Plenum Press, London, Ch.1 (1974).
14. M. Ohring, Academic Press, San Diego (2002)
15. V. E. Henrich, *Report on progress in physics*, **48**, 1481 (1985)