



어닐링처리시킨 SnO₂ 가스센서의 박막성장특성

강계명*, 최종운

서울산업대 신소재공학과

Growth Characteristics of SnO₂ Thin Film for Gas Sensor with Annealing Treatment

Kae-Myung Kang*, Jong-Un Choi

Dept. of Mater. Sci. and Engineering, Seoul National University of Technology,
 Seoul 139-743, Korea

(Received October 30, 2007 ; accepted December 26, 2007)

Abstract

Relationships between the electrical resistivity and the growth characteristic of SnO₂ thin films were investigated. SnO₂ thin films with thickness from 64 nm to 91 nm were made by controlling the RF deposition energy from 80 to 150 W. These SnO₂ thin films were annealed at 200°C~700°C temperature range of 100°C interval in the O₂ gas condition. After annealing treatments, the microstructures of the SnO₂ thin films were changed mixed structure(amorphous & crystalline) to lamina columnar crystalline structure. Both the film thickness and the grain size were increased with increasing the local crystallization of SnO₂ microstructure of thin films by annealing treatment. Their electrical resistivity increased up to the annealing temperature of 400°C, and then slowly decreased.

Keywords: Tin dioxide(SnO₂), Annealing, Electrical resistivity, Grain size

1. 서 론

박막형 구조의 반도체형 가스센서는 박막 증착 기술의 발달로, 센서의 소형화와 다양한 형태의 구조 및 고성능의 센서부품소재를 가능하게 하여 많은 연구자에 의하여 센서소재로 응용, 연구되고 있다^{1,2)}. 특히 금속산화물을 이용한 반도체형 가스센서는 다결정 구조를 가지며, 이들의 다결정 구조특성이 전기전도도와 가스 감응도를 제어하는 것으로 보고되고 있다. 또한 박막형 가스센서의 경우 박막의 텍스처와 같은 조직 특성 뿐만 아니라, 박막의 두께와 결정구조 및 결정립 크기가 다결정 박막 재료의 전기적 특성 제어에 주요한 인자로 고려되고 있다.

금속 산화물계 가스센서로는 ZnO, SnO₂, Fe₂O₃

등이 주로 사용되고 있으며, 그 중 SnO₂를 이용한 금속 산화물계 가스센서가 최근 연구의 대상으로 있다. 이는 SnO₂ 박막구조의 가스센서는 고체의 표면과 기체와의 반응속도가 높기 때문에 특정가스에 대한 높은 감응도와 고신뢰성과 함께, 경량화와 낮은 생산비로 인하여 연구의 대상으로 주목받고 있다^{3,4)}.

SnO₂ 박막 가스센서는 3.6 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 부도체이지만, 박막내 산소결핍층(Oxygen Vacancy; Vo)에 기인한 결함구조로 구성된 다결정체로 있다. 이와 같은 산소결핍층의 결함구조는 SnO₂ 박막내에서 carrier의 개수와 이동도를 변화시키는 도너로 작용하게 되어, 결정립과 결정립간 계면의 제어가 박막내 전기전도도와 가스 감응도를 조절할 수 있게 한다⁵⁾. 따라서 SnO₂ 반도체 박막 가스센서는 박막의 비결정과 결정에 따른 구조특성이 박막의 두께와 결정립의 형상과 크기에 의하여 센

*Corresponding author. E-mail : littbird@snut.ac.kr

서용 박막 재료의 전기전도도를 결정하는 주요한 인자로 연구·보고되고 있다⁶⁻⁸⁾.

본 연구에서는 RF Magnetron Sputter를 사용하여 증착 조건을 달리한 다양한 두께의 SnO₂ 박막을 본 실험의 가스박막시험편으로 제작하였다. 제작된 박막시험편을 어닐링처리하여, 어닐링처리 전·후의 박막 두께에 따른 결정화의 정도를 전기저항도로서 비교·분석하였다. 즉, 결정화와 결정립성장과의 관계를 박막 증착조건과 RF 증착에너지와 박막층 두께와 결정립 크기와의 관계로 그 영향을 분석하였고, 가스용 박막센서의 물성은 어닐링처리 전·후 각각의 전기적 특성으로 조사·연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 SnO₂ 박막은 자체 제작한 최대출력 300 W의 RF Magnetron Sputtering을 사용하여, RF 증착에너지를 80 W, 100 W, 120 W, 150 W로 각각 변화시켜 박막의 두께가 각기 다른 SnO₂ 박막을 본연구의 시험편으로 제작하였다. 이때 사용된 기판은 Si(100)을 사용하였고, 99.99% 순도의 SnO₂ Sputtering 타겟을 사용하여 초기진공 5×10⁻⁷ torr 분위기하에서 스퍼터링실험하였다. 스퍼터링실험시, 반응가스는 Ar 가스를 사용하여, 50 sccm의 가스 flow rate하에서 박막을 제작하였다. 제작된 박막의 어닐링처리 전·후, SnO₂ 박막의 결정구조를 X-선 회절분석기를 이용하여 분석하여 비정질상과 결정질상의 전이과정을 조사하였다. SnO₂ 박막의 어닐링처리는 산소분위기하에서 이루어졌으며, 이때 열처리온도는 200~700°C 온도구간에서 100°C 간격으로 각각 어닐링처리하였다. 어닐링온도에 따른 SnO₂ 박막의 결정화와 결정구조는 Jeol사의 JSM-6700F 주사전자 현미경을 사용하여 박막의 미세구조와 결정립 크기를 관찰하였고, 박막의 두께는 α -step을 사용하여 두께를 측정하였다. 박막의 결정화는 Rigaku Denki 사의 D/max-IIIc X-선 회절분석기를 사용하여 열처리 전후의 박막 내 결정화 정도를 조사·분석하였다. 박막의 물성평가는 4 point probe법으로 전기저항도를 측정하여, 박막의 두께와 결정립의 크기에 따른 구조적 인자가 전기적 특성에 미치는 영향으로 조사·연구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 RF 증착에너지에 따른 어닐링처리 전의 SnO₂ 박막의 SEM 단면사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 80 W로 증착한 경우 박막의 두께는 64

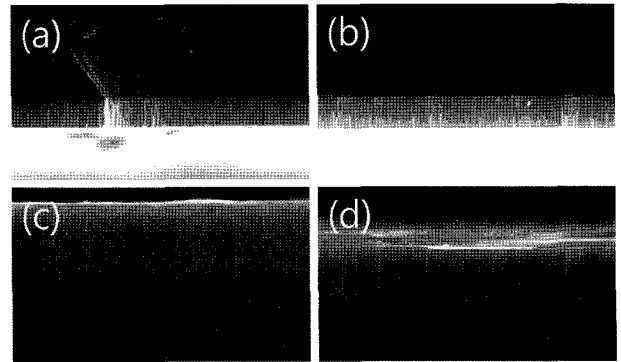


Fig. 1. SEM images of a-deposited SnO₂ thin films before annealing treatment: (a) 80 W, (b) 100 W, (c) 120 W, (d) 150 W.

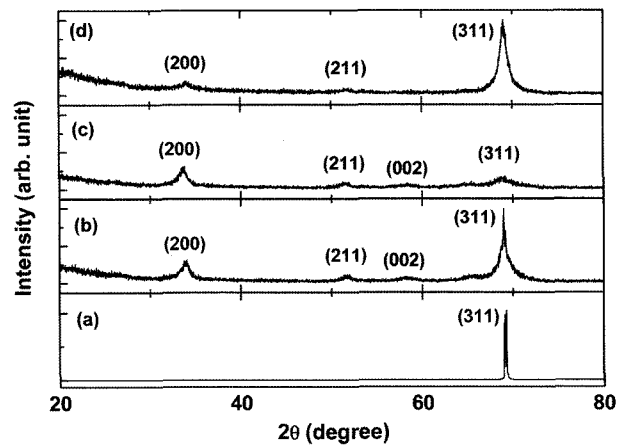


Fig. 2. XRD patterns of as-deposited SnO₂ thin films at various RF energy: (a) 80 W, (b) 100 W, (c) 120 W, (d) 150 W.

nm였으며, RF 증착에너지가 증가함에 따라 박막의 두께는 100 W에서 71 nm, 120 W에서 80 nm, 150 W에서 91 nm로 박막의 두께가 증가하는 것을 알 수 있다. RF 증착에너지의 증가는 SnO₂ 타겟으로부터 더 많은 SnO₂ 이온들의 방출을 유도하고 따라서 박막의 성장 속도가 증가하기 때문에 박막의 두께는 비례하여 증가하는 것으로 생각된다.

이들 RF 증착에너지의 조건에 따라 제작된 SnO₂ 박막의 X-선 회절 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에 나타내었듯이 그림 2(a)의 80 W로 증착한 SnO₂ 박막의 경우, (311)의 피크가 뚜렷하게 관찰할 수 있으며, RF 증착에너지가 증가한 그림 2(b)에서 (200)과 (211)의 피크들이 관찰되기 시작하였다. 그러나 증착에너지 120 W, 150 W의 그림 2(a), (b)의 경우 (200), (211)의 피크가 점차 소멸되는 것으로 나타났다. 이는 앞서 SEM 관찰사진에서 볼 수 있었듯이 120 W의 에너지로 증착한 경우 그림 1(d)에서 볼 수 있는 바와 같이 주상정조적이 관찰되지 않았으며, 이때 X-선 회절분석으로부터 (311)

피크의 반가폭이 증가한 것을 관찰할 수 있다. 이로부터 박막내 주상정조직의 성장과 (311) 피크의 반가폭과는 밀접한 관련을 가지는 것을 알 수 있다. 이를 전기저항도의 관계로 조사한 결과를 그림 3에 나타내었다.

그림 3은 RF 증착에너지에 따른 전기저항도의 변화를 조사한 그림이다. 80 W 증착에너지의 경우 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기저항도를 나타내었고, 100 W에서 최대의 전기저항도를 가지다가 증착에너지가 증가할수록 전기저항도는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 증착에너지 변화에 따른 결정립크기의 성장과 결정화 정도에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 증착에너지에 대한 결정립크기와 결정화를 조사한 결과, 80 W의 경우 176 nm에서 100 W부터 252 nm, 150 W에서 309 nm로 결정립의 크기가 증가하는 것으로 조사되었다. 이를 박막두께와 결정립도와의 비관계로 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서 볼 수 있듯이 100 W부터 증착에너지가 증가하여도 박막두께와 결정립크기와의 비는 일

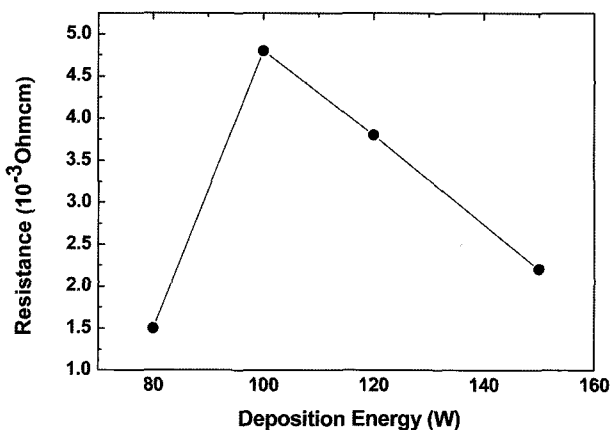


Fig. 3. Electrical resistances of SnO₂ thin films with deposition energy.

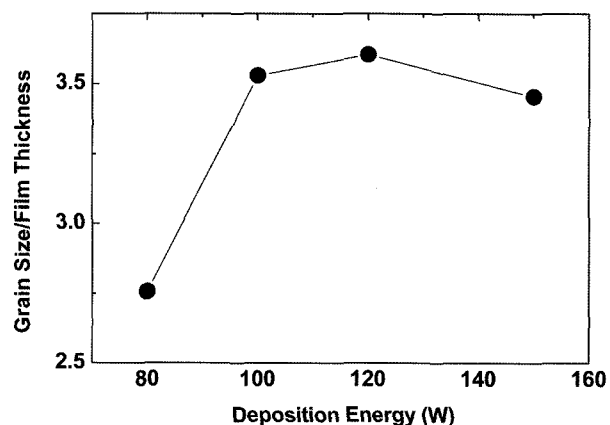


Fig. 4. Ratio of grain size verse film thickness with deposition energy.

정값을 유지하는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서는 이를 분석하지 못하였으나 이는 결정립 성장속도와 계면 형성에너지와 밀접한 관계가 있을 것으로 생각된다. 즉, 80 W의 증착에너지에서 합성한 박막은 박막의 두께에 비해 박막의 결정립의 크기가 작기 때문에 전기저항도는 낮게 측정되었지만 증착에너지가 증가할수록 점차 박막의 두께에 대한 결정립의 크기의 비가 점점 커지면서 전기저항도가 증가한다. 100 W의 증착에너지의 경우에는 다시 결정립의 크기가 박막의 두께증가속도에 비해 결정립 크기의 증가속도가 감소하므로 전기저항도는 감소하는 경향을 보이는 것으로 사료된다. 이는 증착에너지에 따라 성장하는 박막의 두께와 결정립의 크기가 박막의 전기저항도에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다. 또한 앞서 그림 1과 그림 2의 실험결과에서 알 수 있었던, 80 W의 경우 주상정조직으로 관찰되었으나, 100 W 이상에서는 비정질상과 결정질상의 혼합상을 가지는 것을 볼 수 있었다. 이들 조직특성 또한 전기저항도의 변화에 밀접한 관계를 가지는 것으로 조사되었다.

그림 5는 산소 분위기하에서 어닐링처리한 박막의 XRD 패턴으로, 어닐링처리에 따라 전 온도구간에서 결정화가 진행된 것으로 조사되었다. 산소 분위기하 어닐링처리는 비정질상 SnO 화합물을 국부적으로 결정화하거나 또는 이미 결정화된 SnO₂의 크기를 증가시키는 것을 고려할 때, 국부적 결정화는 결과적으로 SnO₂ 박막내의 결정립의 크기를 증가시키는 원인으로 생각할 수 있겠다. 이에 결정립의 크기를 측정한 결과 역시 박막 내의 결정립의 크기가 증가하였음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 박막의 어닐링처리는 박막내 결정화를 유도하여 국부적으로 결정화를 진행하거나 또는 결정립의 크기

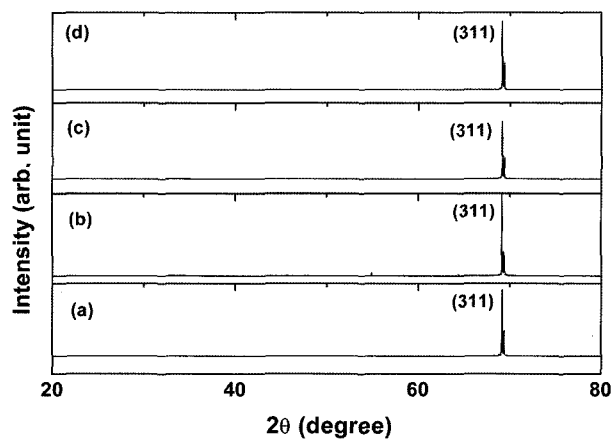


Fig. 5. XRD patterns of SnO₂ thin films after annealing treatment: (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 700°C.

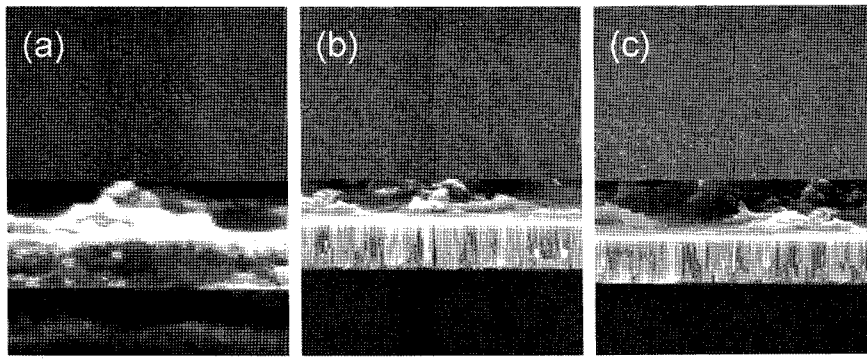


Fig. 6. SEM images of SnO₂ thin films after annealing treatment: (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 700°C.

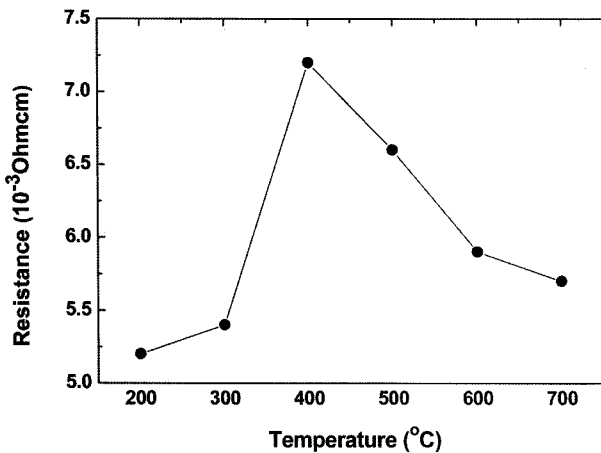


Fig. 7. Electrical resistances of SnO₂ thin film of 71 nm thickness with annealing temperatures.

를 증가시키는 것으로 조사되었다. 이들의 조직을 관찰한 결과를 그림 6에 나타내었다.

그림 6은 박막의 두께가 71 nm인 시험편을 각각의 온도에서 어닐링처리한 시험편의 SEM 단면사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 200°C에서 주상정 조직은 잘 나타나지 않았지만 400°C와 700°C로 어닐링처리한 시험편의 SEM 단면사진에서는 주상정 조직이 잘 발달하고 있음을 확인할 수 있다. 이로 부터 결정화 성장속도와 결정립 성장속도에 따라 전기저항도가 변화하는 것을 관찰한 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 어닐링처리한 경우 박막의 전기저항도는 400°C에서 가장 높은 $7.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 보여 주었으며, 어닐링온도가 증가함에 따라 감소하는 경향으로 조사되었다. 이는 낮은 온도에서 어닐링처리한 경우 박막내 국부적 결정화의 빈도가 낮고 결정립의 성장이 미미하기 때문에 전기저항도는 낮게 나타나지만, 어닐링온도가 증가함에 따라 박막내 결정립의 성장속도가 지배적 인자로 작용하여 전기저항도는 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 높은 어닐링온도에서는 박막내 국부적 결정화와 주상정조직의 성장속도보다

결정립의 성장속도가 증가하기 때문에 전기저항도는 다시 감소하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

RF 증착에너지가 100 W일 때 전기 저항도는 최대값을 가지며, RF 증착에너지가 증가할수록 전기 저항도는 감소하였다. 이는 증착에너지와 박막두께의 비 및 결정립크기 성장속도와 상관관계를 가지는 것을 알 수 있었다. 또한 어닐링온도의 증가에 따라 전기저항도는 증가하였으나, 400°C에서 최대의 전기저항도를 나타내었다. 이 역시 증착에너지에 따른 박막의 두께의 증가속도와 박막내 결정립의 크기의 증가속도에 지배되는 것으로 생각할 수 있겠다. 박막의 전기저항도는 박막내 결정립의 크기와 관련이 있으며, 결정립의 성장은 SnO₂ 박막의 표면에 흡착되는 산소의 감소를 유발하여 박막내의 캐리어를 감소시키기 때문으로 사료된다.

참고문헌

1. K. Ihokura, NTG-Fachberichte, 53 (1986) 32.
2. J. Fexa, Electroanalyt. Methods in Chem. and Environment Analys, Prague, 109 (1987).
3. D. Schuetzle, R. Hammerle, J. W. Butler, Fundamentals and Applications of Chemical Sensors, American Chemical Society (1989).
4. M. J. Madoe and S. R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, ACADEMIC PRESS, INC. (1989).
5. M. Norio, Y. Sheng, S. Youichi, Y. Noboru, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1384.
6. R. Sanjinés, V. Demarne, F. Lévy, Thin Solid Films, 193-194 (1990) 935.
7. B. Vlahovic, M Persin, J. Phys. D: Appl. Phys., 23 (1990) 1324.
8. B. Stjina, C. G. Granqvist, A. Seidel, L. Häggström, J. Appl. Phys., 68 (1990) 6241.