

증착 후 열처리온도에 따른 SnO₂ 박막의 수소 검출 민감도 변화

유용주 · 김선광 · 이영진 · 허성보 · 이학민 · 김대일[†]
울산대학교 첨단소재공학부

Effect of Post Deposition Annealing Temperature on the Hydrogen Gas Sensitivity of SnO₂ Thin Films

Y. Z. You, S. K. Kim, Y. J. Lee, S. B. Heo, H. M. Lee and Daeil Kim[†]
School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

Abstract SnO₂ thin films were prepared on the Si substrate by radio frequency (RF) magnetron sputtering and then post deposition vacuum annealed to investigate the effect of annealing temperature on the structural properties and hydrogen gas sensitivity of the films. The films that annealed at 300°C show the higher sensitivity than the other films annealed at 150°C. From atomic force microscope observation, it is supposed that post deposition annealing promotes the rough surface and also, increase gas sensitivity of SnO₂ films for hydrogen gas. These results suggest that the vacuum annealed SnO₂ thin films at optimized temperatures are promising for practical high-performance hydrogen gas sensors.

(Received June 3, 2012; Revised August 16, 2012; Accepted September 13, 2012)

Key words: SnO₂, Thin film, Annealing, Roughness, Hydrogen sensor

1. 서 론

산화주석(SnO₂)은 산소결핍에 의한 비화학양론성으로 인하여 3.5 eV 이상의 밴드갭을 갖는 산화물 반도체로서 전기전도성과 가시광 투과율이 우수하여 다양한 표시소자의 투명전극[1]과 인체 및 환경에 유해한 가스 검출을 위한 센서로 이용되고 있다[2]. 특히 가스센서용 SnO₂ 박막에 관한 연구는 T. Seiyama 등[3]이 검출센서로서의 기능을 제시하고 N. Taguchi[4]가 실용화에 성공한 이후, 최근에는 다양한 첨가물을 넣어 가스 검출에 대한 선택성을 높이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[5, 6].

일반적으로 박막형 SnO₂ 박막센서는 물리적 기상 증착(PVD)[7], 화학적 기상 증착(CVD)[8] 및 졸-겔[9] 방법 등으로 제작되고 있으나, 각각의 제조방법과 실험 조건에 따라 SnO₂ 센서가 갖는 물성은 매우 다양하게 나타남을 알 수 있다. 특히 물리적 기상 증착(PVD) 중, 마그네트론 스퍼터링법은 높은 증착율과 두께 균일도 그리고 박막의 조성비를 용이하게 조절할 수 있는 장점을 갖는 것으로 보고되었

다[7].

본 연구에서는 Radio Frequency(RF) 마그네트론 스퍼터를 이용하여 SnO₂ 박막을 증착하고, 열처리 온도에 따른 SnO₂ 박막의 구조적, 전기적 특성 변화를 Hall effect 측정장치(HMS-3000, Ecopia), UV-visible spectrophotometers, X-ray diffractometer(XRD), Atomic force microscope(AFM)를 이용하여 분석하여 SnO₂ 박막의 수소 검출민감도 변화에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 고순도의 SnO₂(순도 99.99%, 지름 3인치) 타겟과 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Si(100) 기판 위에 두께 100, 300, 500 nm의 SnO₂ 박막을 제작하였다. 증착 이전에 타겟 표면의 오염원을 제거하기 위하여 10분 동안 예비 스퍼터링을 수행하였고, Si(100)(20×20 mm²)은 증착 이전에 유기물을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 10분간 초음파 세척하고 질소가스로 건조하였

[†]Corresponding author. E-mail : dkim84@mail.ulsan.ac.kr

다. 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다. 박막 증착 후, 열처리로의 진공도를 1×10^{-3} Torr로 유지하며, 150°C와 300°C에서 30분 동안 열처리를 실시하였다.

본 연구에서 제작된 SnO₂ 박막, 그리고 열처리된 SnO₂ 박막의 수소 검출민감도 변화를 Fig. 1에 나타난 장치를 이용하여 200°C에서 측정하였다[10].

SnO₂ 박막센서의 수소 검출민감도(Sensitivity, S)는 건조 공기에서 측정된 센서박막과 수소에 노출된 센서박막에서 별도로 측정된 전기전도도(Conductance, G)값의 차이를 이용한 아래의 관계식으로 나타낸다.

$$S = (G_{gas} - G_{air})/G_{air} [11]$$

여기서, G_{gas} 는 수소가스에 노출되었을 때의 전기전도도이고, G_{air} 는 대기 건조공기 조건에서 측정된 전기전도도이다. 전기비저항의 변화는 Hall effect 측정장치(HMS-3000, Ecopia)를 이용하여 분석하였고, 박막의 결정성은 Cu-K α 선을 이용한 X선 회절패턴 분석(XRD, X'pert PRO MRD, Philips, 기초과학

지원연구원 대구센터)을 통해 관찰하였으며 센서 박막 표면의 평균거칠기는 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 영역을 원자간력 현미경(Atomic force microscope, AFM, XE-100, Park system)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에 SnO₂ 박막의 두께 및 열처리 온도에 따른 비저항의 변화를 나타내었다. SnO₂ 박막의 두께가 100, 300, 500 nm로 증가함에 따라 비저항이 감소하였으며, 열처리 온도가 300°C일 때 급격한 비저항의 감소를 보였다.

일반적으로 가스검출을 위한 박막 센서의 결정립 크기는 가스 검출민감도에 큰 영향을 미치기 때문에 최근 결정립 제어를 통한 고효율 가스센서 개발에 관한 연구도 많이 이뤄지고 있다[12]. Fig. 2에 SnO₂ 박막의 두께와 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 나타내었다.

또한 Table 3에 SnO₂ 박막의 두께와 열처리 온도에 따른 결정립의 크기를 회절피크의 반폭(Full Width Half Maximum, FWHM)과 Scherrer 관계식[13]을 이용하여 나타내었다. Table 2와 Fig. 2에 나타난 바와 같이 두께와 열처리 온도가 증가함에 따라 SnO₂ (200)과 (310) 결정면의 성장이 확인되었고, 결정립의 크기는 두께와 열처리 온도에 비례함을 알 수 있었다.

열처리로 인한 결정성의 향상은 열에너지가 충분히 공급되어 원자의 표면이동과 같은 결정화 과정을 거치게 되면서 더 치밀한 박막이 되었기 때문이라고 사료된다.

가스센서의 표면거칠기 증가는 검출가스와 접촉하는 센서의 비표면적(Specific surface area)의 변화

Table 1. The experimental conditions of the SnO₂ thin films

Condition	
Base pressure (torr)	5.0×10^{-6}
Deposition pressure (torr)	1.0×10^{-3}
Power density (W/cm ²)	RF, 4.0
Deposition rate (nm/min)	15
Gas flow rate (Ar, sccm)	20

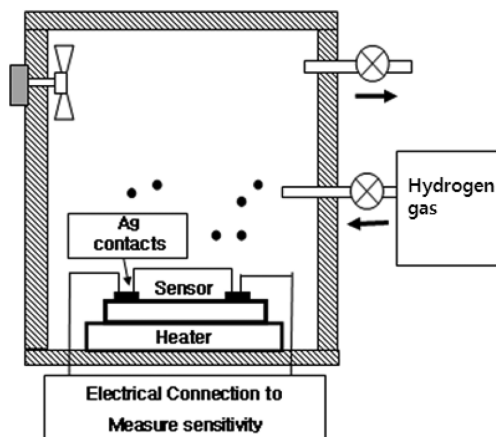


Fig. 1. A schematic diagram of the static measurement set-up.

Table 2. Variations of the resistivity with thickness and post deposition annealing temperature (Film thickness : 500 nm)

	Films	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Thickness (nm)	100	10000
	300	300
	500	4
Annealing temperature (°C)	150	1.5
	300	0.3

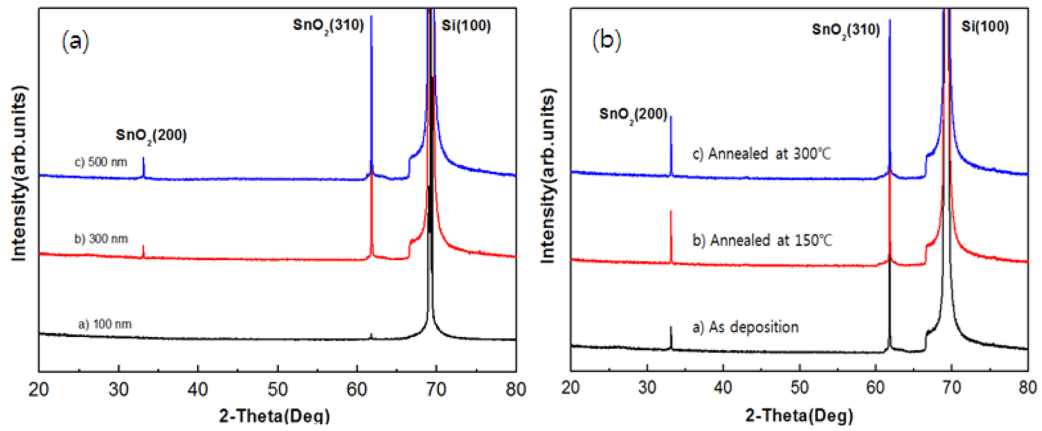


Fig. 2. XRD pattern of SnO₂ thin films. (a) Deposition of different thickness, (b) Post deposition annealed under different temperatures.

Table 3. Variations of the grain size with thickness and post deposition annealing temperature (Film thickness : 500 nm)

	Films	Grain size (nm)
Thickness (nm)	100	5.6
	300	6.2
	500	7.0
Annealing temperature (°C)	150	29.0
	300	46.1

를 유발하므로 궁극적으로 가스검출 민감도(S)에 영향을 미친다. 원자간력현미경을 통해서 표면형상을 관찰한 3차원 이미지와 측정된 각각의 평균 표면거칠기(Ra)값을 Fig. 3에 나타내었다.

상온에서 증착된 두께 100 nm의 SnO₂ 박막은 0.4 nm의 평균 표면거칠기를 나타내었다. 두께가 증가함에 따라 500 nm의 두께로 제작한 SnO₂ 박막에서는 1.2 nm까지 증가하였으며, 300°C에서 열처리

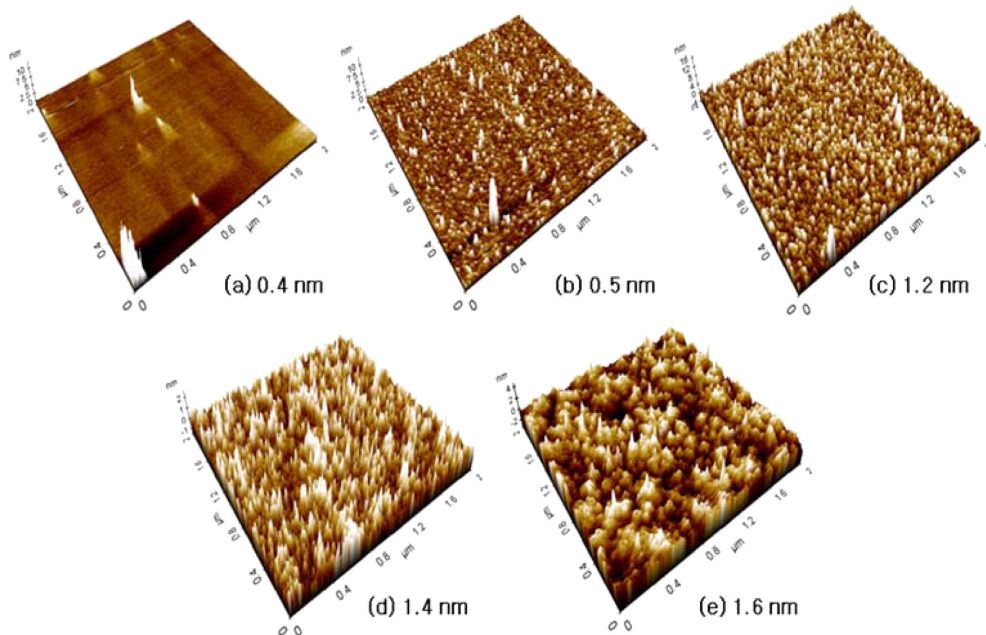


Fig. 3. The three-dimensional AFM images of the SnO₂ films. (a) SnO₂ 100 nm, (b) SnO₂ 300 nm, (c) SnO₂ 500 nm, (d) Post-deposition annealed 500 nm SnO₂ films at 150°C, (e) Post-deposition annealed 500 nm SnO₂ films at 300°C.

된 SnO₂ 박막의 Ra값은 1.6 nm로 가장 높은 평균 거칠기 값을 나타냄으로써 두께변화와 열처리 온도에 따라 평균거칠기가 증가함을 알 수 있었다.

대부분의 반도체식 금속산화물 센서의 가스검출 메커니즘은 센서 표면에서의 가스 흡착과 탈착으로 인한 전기저항 혹은 전도도의 변화에 기반을 두고 있다. SnO₂ 박막이 대기 중의 산소에 노출되면 산소가 표면에 흡착되어 SnO 전도대의 전자를 포획함으로써 O⁻ 또는 O²⁻ 이온을 형성한다. 이러한 화학반응으로 인해 다수캐리어인 전자의 수가 감소하게 되어 전기전도도가 감소하게 된다. 그러나 SnO₂ 박막이 수소가스에 노출되면, 전자를 다시 전도띠로 돌려줌으로써 SnO₂ 박막의 전기전도도가 증가하게 된다 [10, 11].

Fig. 4에 일정한 작동온도 조건에서 수소농도 변화에 따른 검출민감도의 변화를 나타내었다. 모든 박막에서 검출민감도가 가스농도에 비례함을 보이며, SnO₂ 박막센서의 수소 검출민감도가 증가함을 알 수 있다.

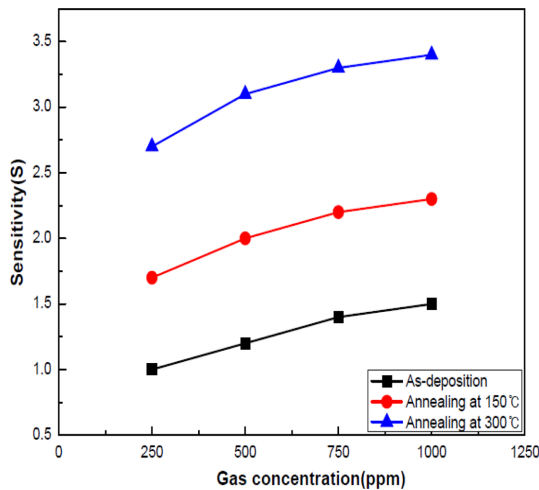


Fig. 4. Variation of the sensitivity as a function of gas concentration at 200°C.

Table 4. Variations of the hydrogen sensitivity with grain size at hydrogen concentration of 1000 ppm (Film thickness : 500 nm, Operated temperature : 200°C)

Grain size (nm)	Gas sensitivity
7.0	1.5
29.0	2.2
46.1	3.4

본 연구에서 제작된 SnO₂ 박막센서의 수소농도에 따른 검출민감도 증가는 ITO 박막센서를 이용한 메탄을 검출실험[12]에서도 관찰된 결과로서, Table 4와 같이 동일한 수소농도 조건에서 SnO₂ 박막의 결정화와 수소 검출민감도 또한 비례함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 SnO₂ 박막 센서를 Si(100)기판 위에 증착하고 진공 열처리를 통하여 박막의 결정화와 표면 형상을 변화시키고 열처리 온도가 박막센서의 수소 검출민감도에 미치는 영향을 분석하였다.

SnO₂ 박막의 두께와 열처리 온도가 증가함에 따라 SnO₂ (200)과 (310) 결정면의 성장이 확인되었고, 결정립의 크기는 두께와 열처리온도에 비례함을 알 수 있었다. 특히 300°C 조건에서 열처리 된 SnO₂ 박막이 열처리 하지 않은 박막보다 높은 수소 검출민감도를 보임으로써 진공열처리를 통하여 SnO₂ 박막 센서의 우수한 수소 검출민감도 확보가 가능함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 울산녹색환경지원센터에서 시행한 환경기술연구개발사업의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. A. A. Dakhel : Solar Energy, **86** (2012) 126.
2. S. Wang, Z. Wang, X. Liu and L. Zhang : Sensors and Actuators B: Chemical, **131** (2008) 318.
3. T. Seiyama, A. Kato and N. Nagatani : Anal. Chem, **34** (1962) 1502.
4. N. Taguchi : Japanese Patent Application No. 45-38200 (1962).
5. J. Yu and G. M. Choi : Sensors and Actuators B: Chemical, **75** (2001) 56.
6. X. Liu, J. Zhang, X. Guo, S. Wu and S. Wang : Sensors and Actuators B: Chemical, **152** (2011) 162.
7. A Salehi : Thin Solid Films, **416** (2002) 260.
8. R. Korotkov, R. Gupta, P. Ricou, R. Smith and G.

- Silverman : Thin Solid Films, **516** (2008) 4720.
9. S. Park and J. D. Mackenzie : Thin Solid Films, **258** (1995) 268.
10. S.Heo, H. Lee, C. Jung and D. Kim : J. Kor. Soc. Heat treat, **24** (2011)31.
11. N. G. Patel, P. D. Patel and V. S. Vaishnav : Sens. Actuators B, **96** (2003) 180.
12. H. Lee, S. Heo, Y. Kong and D. Kim : J. Korean Vacuum Soc, **20** (2011) 195.
13. B. D. Cullity : Elements of X-ray diffractions, Addition-Wesley, Reading, MA, (1978) 102-121.
11. N. G. Patel, P. D. Patel and V. S. Vaishnav : Sens.