Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 16, No. 5, p. 441, May 2003.

논 문 16-5-14

열 CVD법으로 증착된 SnO_2 박막의 미세구조와 전기적 특성

Microstructure and Electrical Properties of SnO_2 Thin Films Grown by Thermal CVD Method

정 진*, 최승평*, 신동찬**, 구재본***, 송호준****, 박진성**
(Jin Jeong*, Seong-Pyung Choi*, Dong-Chan Shin**, Jae-Bon Koo***, Ho-Jun Song****, and Jin-Seoung Park**)

Abstract

When a SnO_2 thin film was deposited by thermal CVD, two different types of growth behavior that were dependent on the deposition temperature were observed. The film grown at 475℃ had a wide grain size distribution and a faceted surface shape. On the other hand, the film grown at 525℃ had a relatively narrow grain size distribution and a rounded surface shape. The aspects of grain shape and growth behavior agree well with the theory of grain growth and a roughening transition. The charge carrier density decreased with deposition time. According to photoluminescence measurements, the peak intensity of the spectra occurred at approximately 2.5 eV, which is related to oxygen vacancies, and decreased with increasing of deposition time. These measurement results suggest that the number of oxygen vacancies, which is related to the electrical conductivity, decrease with deposition time.

Key Words : CVD, SnO_2, Hall effect, Grain growth, Roughening transition

1. 서 론

SnO_2 는 전형적인 n형 산화물 반도체로써 전도성이 우수하고 가시광선 영역에서 투명하기 때문에 디스플레이용 투명전극, 태양전지, transparent heating element 및 가스센서 등으로 사용되고 있다[1-6]. 그 중에서 SnO_2 박막은 비교적 저온에서 여러 가스에 대해서 감도가 뛰어나고, 저렴한 가격으로 제작이 가능하며, 수명이 길고, 간단한 회로만으로도 동작될 수 있는 등 여러 장점들로 인하여 가장 널리 사용되고 있는 재료이다[6,7]. 가스센서로 사용되는 SnO_2 박막은 감지 특성과 박막의 신뢰성을 향상시키기 위해서는 작은 입자크기를 가져서 박막의 기계적 특성이 우수하면서도 충진도가 낮아 표면/체적 비가 커야만 한다[8,9].

박막의 증착에서 표면의 형상과 결함 농도는 표면의 원자 구조에 영향을 받게 된다. 원자적으로 평활한(singular) 표면과 거친(rough) 표면은 전혀 다른 기구로 박막증착과 입자성장이 일어날 수 있다. Yoon 등[10-13]은 벌크(bulk)물질에서 입자 성장이 계면이나 표면의 원자구조와 밀접한 관련이 있음을 실험적으로 입증하였다. 이 경우 원자적으로 평활한 계면을 가지는 경우에는 확산 지배에 의해서 입자성장이 일어나고, 원자적으로 거친 계면을 가지는 경우는 계면지배기구로 입자 성장이 일어난다.

* : 조선대학교 물리학과
** : 조선대학교 신소재공학과
(광주광역시 동구 서석동 375
Fax : 062-230-7191
Corresponding Author : dcshin@chosun. ac. kr)
*** : 삼성 SDI 중앙연구소 개발1팀
**** : 한국기초과학 지원 연구원 광주 분소
2002년 12월 20일 접수, 2003년 2월 24일 1차 심사완료, 2003년 3월 6일 최종 심사완료

Lindström 등[14]은 SnO_2 박막에서 표면구조가 바뀌는 현상(roughening transition)을 보고하였다. 그들은 박막의 거칠기(roughness)가 박막성장 중에 얇은 두께에서는 평탄화 현상이 일어났다가 일정 두께 이상에서는 다시 거칠함(roughening)이 발생한다고 보고하였다. 지금까지의 보고들을 참조하면 표면형상과 증착조건에 따라 박막의 미세구조와 결함농도가 변한다는 것을 알 수 있다. SnO_2 박막의 sensing 특징은 결함의 양과 분포, 특히 산소공공(oxygen vacancy)의 양과 밀접한 관련을 가진다. 계면특성의 변화는 산소공공의 형성에도 영향을 미칠 것이다.

일반적으로 투명 산화막을 제조하는 방법으로는 졸-겔법과 박막증착법이 많이 사용되고 있다. 그 중에서 졸-겔법은 나노사이즈의 작은 입자들로 구성된 박막을 얻을 수 있고, 박막증착법에 비해서 표면/부피 비가 커서 가스센서로써 응용에 적합한 특성을 보인다. 박막증착법은 졸-겔법에 비해서는 다양한 구조를 얻을 수 있기 때문에 응용분야에 따라 신뢰성이 요구되는 분야에서는 치밀한 박막을 얻어야 하고, 가스센서 등의 응용에서는 표면/부피 비가 큰 막을 형성할 필요가 있다. 박막증착법에서 얻어지는 SnO_2 박막은 태양전지나 디스플레이의 응용에 많이 사용되므로 치밀성과 동시에 표면의 결함농도와 수송전하밀도(charge carrier density)가 중요한 역할을 한다.

본 논문에서는 열 CVD법으로 형성된 SnO_2 박막의 증착온도에 따른 입자성장을 표면구조가 바뀌는(roughening transition) 관점에서 살펴보고 입자성장 이론과 비교해 보았다. 또한, sensing 특성에 영향을 미치는 산소공공의 양을 확인하기 위하여 Hall 효과 측정과 광발광측정을 시도하여 증착시간에 따른 수송전하밀도와 피크강도의 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발물질로는 Dibutyl tin diacetate(Aldrich, purity>99.99 %) 용액을 사용하였고, 기판은 Si(100)을 사용하였다. 수송가스로는 아르곤(Ar), 첨가가스로는 산소(O_2)를 사용하여 Si 기판온도를 475℃와 525℃로 고정하고, 증착시간을 10분, 20분, 30분와 60분까지 변화하면서 SnO_2 박막을 증착 하였다.

그림 1은 본 실험에서 사용된 CVD 장치의 개략도이다. SnO_2 박막의 결정구조와 우선성장 방향은

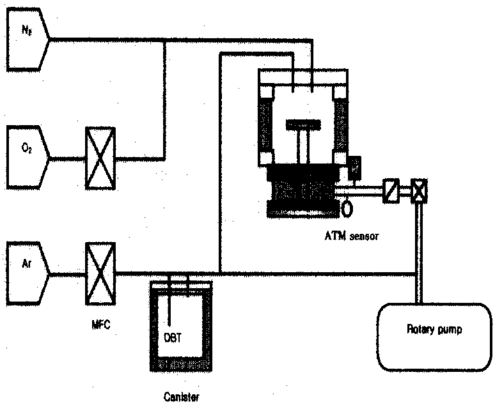

그림 1. 본 실험에 사용한 열 CVD의 개략도.
Fig. 1. Schematics of thermal chemical vapor deposition(CVD) system.

X-ray diffractometer(Rigaku, Rix-2000)로 확인하였고, 표면 미세구조는 주사전자 현미경(Hitachi, S4700)으로 관찰하였다. 입자크기는 이미지 분석기로 측정하였다. 수송전하밀도는 상온에서 4극 탐침을 이용하여 5 KG의 자기장 세기에서 Hall 효과 측정(Lakeshore, 7507)방법으로 구하였다. 광발광 측정은 closed -recycle 액체 헬륨 저온장치(APD, SH-4)를 이용하여 12K의 온도에서 이루어졌다. 사용한 광원은 266 nm Nd-YAG Laser(Spectron Laser Systems, SL805-G10)이었고, f=0.85 m의 모노크로메터(SPEX1403) 와 광증배관(PMT, Hamamatu R94302)을 이용하였다.

3. 결과 및 논의

그림 2는 475℃에서 증착한 SnO_2 박막들의 XRD pattern들을 보여주고 있다. 증착시간이 증가함에 따라 상대적으로 (110)면의 피크 강도가 증가하다가 60분에서는 오히려 감소하였다. 그림 2의 (c)와 (d)를 비교하면 (110)면의 피크 강도만 줄어들고 (211)면의 피크 강도는 그대로 유지되어 상대적으로 우선성장면이 바뀌고 있다는 것을 보여준다.

그림 3은 525℃에서 증착한 박막의 XRD pattern을 보여주고 있다. 역시 증착시간이 10 분에서 60 분으로 길어짐에 따라 (110)과 (211)면 강도가 증가하고 있다. 그림 2와 비교하면 525℃에서는 (110)과 (211)면 피크강도의 비가 일정하게 유지되며 (110)면이 항상 더 큰 값을 가졌다. SnO_2

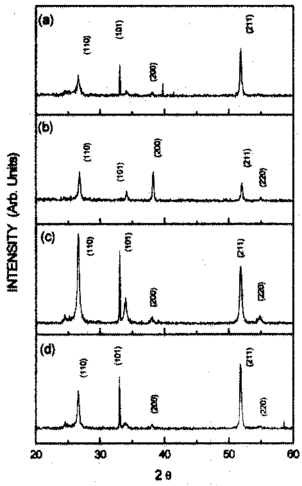

그림 2. 475℃에서 증착된 SnO_2 박막의 증착시간에 따른 XRD 형태.
(a) 10 분, (b) 20 분, (c) 30 분, (d) 60 분.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of SnO_2 thin film grown at 475℃ for (a) 10, (b) 20, (c) 30, and (d) 60 min.

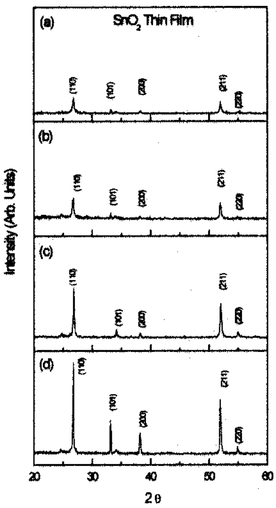

그림 3. 525℃에서 증착된 SnO_2 박막의 XRD 형태.
(a) 10 분, (b) 20 분, (c) 30 분, (d) 60 분.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of SnO_2 thin film grown at 525℃ for (a) 10, (b) 20, (c) 30, and 60min.

박막의 구조는 rutile 구조인데 (110)면은 조밀 면을 형성하여 가장 낮은 표면 에너지를 가지기 때문에 우선성장면이 될 것으로 사료된다.

그림 4는 475℃에서 증착시간에 따른 입자성장을 보여주는 SEM 사진들이다. 시간이 증가함에 따라 모든 입자가 균일하게 성장이 일어나는 것이 아니고, 10분에서 30분까지의 초기에는 단일 입도분포를 가지다가 60분에서는 이원화된 입도분포를 가진다는 것을 보여준다. 그림 4의 (d)는 앞의 (a)~(c)와는 달리 표면의 형상이 거칠어졌다. 그림 2와 비교하여 살펴보면, 증착시간이 길어짐에 따라 박막의 표면이 거칠어져서 (211)피크에 대한 (110)피크의 강도가 감소되었다는 것을 알 수 있다.

그림 5는 증착 온도를 525℃로 올렸을 때, 증착시간에 따른 입자성장을 보여준다. 온도가 올라가면 입자 성장이 일어나는 시간이 단축되어 짧은 시간에 큰 크기를 가지는 입자를 얻을 수 있었다. 475℃와 비교하면, 60분 증착된 박막에서도 거칠기(roughness)증가가 뚜렷이 관찰되지는 않았고, 이는 그림 3의 XRD 결과와도 잘 일치한다. 그림 4의 표면형상 변화는 Lindström 등[14]이 보고한 표면구조가 바뀌는(roughening transition)경향과 잘 일치한다.

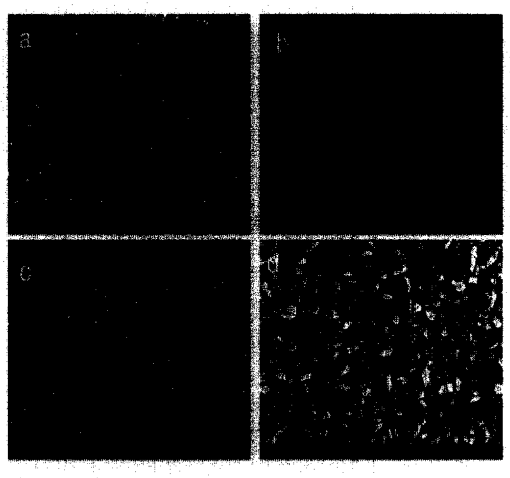

그림 4. 475℃에서 증착된 SnO_2 박막의 증착시간에 따른 표면형상을 보여주는 사진.
(a) 10 분, (b) 20 분, (c) 30 분, (d) 60 분.

Fig. 4. SEM micrographs showing the surface morphology of SnO_2 film grown at 475℃ for (a) 10, (b) 20, (c) 30, and (d) 60min.

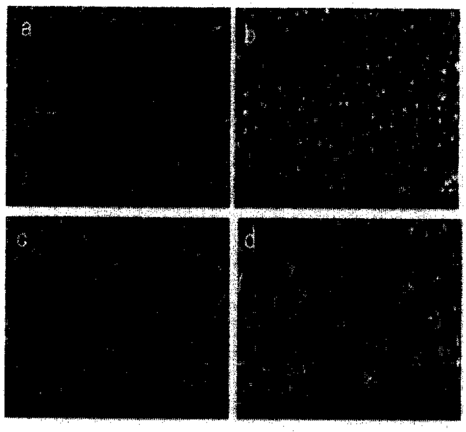

그림 5. 525℃에서 증착된 SnO_2 박막의 증착시간에 따른 표면형상을 보여주는 사진. (a) 10 분, (b) 20 분, (c) 30 분, (d) 60 분.

Fig. 5. SEM micrographs showing the surface morphology of SnO film grown at 525℃ for (a) 10, (b) 20, (c) 30, and (d) 60 min.

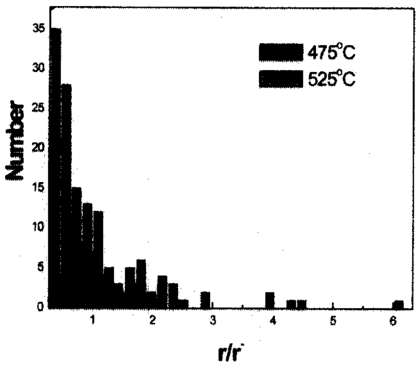

그림 6. 그림 4. (d)와 그림 5. (d)의 입자들의 크기/입자들의 평균크기의 분포도.

Fig. 6. Measured grain size distribution of films grown at 475℃ and 525℃ for 60 min normalized to their average sizes.

온도와 증착시간에 따라 박막의 거칠기(roughness)가 변한다는 결과들은 흔히 보고되고 있다[14-17]. 김 등[15]은 SnO_2 박막을 400, 425, 450, 475 및 500℃ 등에서 증착한 결과, 500℃ 이하에서는(200)면이 우선 성장하지만 500℃ 이상에서는 (110)이나 (211)면이 우선 성장하고 있다고 보고하였다. Lindström 등[14]은 같은 온도에서도 박막의 두께가 증가함에 따라 박막의 거칠기(roughness)가 초기에는 평탄화 현상이 발생하고, 다시 일정 두께 이상 증가하면 거칠함(roughening)이 발생한다고 보고하였다[14-17]. Choi 등[16,17]은 금속박막에서 표면의 우선 성장면은 부피에 비례하는 변형에너지를 줄일 수 있는 방향으로 성장한다고 설명하였다.

그림 6은 증착시간 60 분, 온도 475℃와 525℃의 입자들의 크기/입자들의 평균크기의 분포도이다. 고온인 525℃보다 저온인 475℃에서 더 넓은 입도를 가졌다. 특히, 그림 4 (d)에서 볼 수 있듯이 475℃의 60분에서는 입도 분포가 뚜렷하게 이원화되었다.

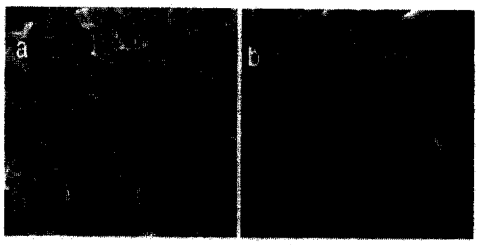

그림 7. 475℃와 525℃에서 성장한 박막의 표면구조를 확대한 SEM사진.

Fig. 7. Magnified images of surface structure of thin films grown at (a) 475℃ and (b) 525℃, respectively.

그림 7은 475℃와 525℃에서 증착된 SnO_2 박막의 표면구조를 확대한 SEM 사진들이다. 475℃에서는 화살표로 표시한 몇몇 입자들의 경우, facet들이 관찰되는 반면 525℃에서는 입자 크기가 균일해지는 동시에 facet이 없어지고 평탄화가 발생한다는 것을 보여준다. Yoon 등[10-13]은 다양한 계에서의 입자성장 실험을 통하여 입도분포가 이원화되는 비정상 입자성장의 원인을 표면과 입계의 구조와 연계시켜 설명하였다. 원자적으로 평활한(singular) 표면이나 입계를 가지는 경우에는 비정상 입자성장이 관찰되고, 원자적으로 거친(rough) 구조를 가질 경우에는 정상 입자성장이 일어났다. 표면이나 입계는 낮은 온도에서는 평활한 구조를 가지고 온도가 올라갈수록 엔트로피 기여가 늘어나서 거친 구조를 가지게 된다. 표면이나 입계가 평활한 구조를 가질때는 계면 지배기구로 성장이 일어나고 거친 구조를 가지면 확산 지배기구로 성장하게 된다. 두 가지 성장기구의 차이에 따라 입

도분포가 달라진다[12,13].

본 실험에서 관찰된 표면 구조와 입자성장 양상을 비교하면, 기존의 실험들과 일치하게 평활한 표면을 가지는 경우가 입도 분포가 넓어지는 경향을 보인다. 기존의 실험들이 대부분 벌크에서 입계의 특성에 초점이 맞추어져 있지만 본 실험 결과에 의하면 입자성장의 구동력이 되는 입계와 표면의 구조에 따라 박막의 입자 성장도 벌크와 같은 결과가 얻어진다는 것을 보여준다. 단지 닫힌계에서 일어나는 벌크에서의 입자성장에 비하여 열린계인 박막성장의 경우는 그림 6과 같이 입도분포의 차이가 극명하게 이원화되지 않는다는 차이점이 존재한다. 박막에서 얻어지는 정확한 표면의 구조를 알기 위해서는 원자 크기의 분해능에서 계면 구조를 확인해야 한다. 그러나, 그림 6에서도 facet의 존재가 원자적일 것으로 충분히 유추할 수 있고, 벌크에서의 다양한 실험과의 유사성에서도 SnO_2 표면 구조가 500℃ 근처에서 바뀜을 알 수 있다.

SnO_2 박막의 응용 중에서 센서 등의 응용을 위해서는 표면/부피 비가 큰 것이 유리하고 디스플레이 등의 도전성 투명막으로 사용할 때는 기계적 특성이나 결함 구조가 중요하다. 두 가지 응용에서 모두 입도 분포가 넓은 비정상 입자의 경우에는 불리하게 작용된다. 따라서, 비정상 입자 성장을 막을 수 있는 500℃ 이상의 증착온도가 응용에 적합하다. 온도가 500℃를 넘어서면 입자성장이 더 빨리 일어나기 때문에 결국 최적온도는 표면구조가 바뀌는 온도(roughening transition temperature) 바로 위가 될 것이다.

표 1. SnO_2 박막의 증착 조건과 홀계수.

Table 1. The deposition conditions and Hall coefficients of SnO_2 thin films.

기판온도 (℃)	증착시간 (min)	Hall coefficient		
		Resistivity (Ω cm)	Density (cm^{-3})	Mobility (cm^2/Vs)
475	10	1.2×10^{-2}	-6.5×10^{19}	8.2
475	20	1.01×10^{-2}	-5.4×10^{19}	11.4
475	30	1.6×10^{-2}	-2.9×10^{19}	13.7

표면의 원자구조와 더불어서 SnO_2 박막의 물성을 결정하는 중요한 요소가 표면 근처에서의 결함의 종류와 양이다. 표 1은 Hall 효과 측정을 통하여 기판온도 475℃에서 증착한 박막의 수송 전하 밀도 변화를 보여준다. 증착시간이 증가함에 따라 수송전하 밀도는 감소하고 있다. 본 연구에서 성장된 SnO_2 박막은 n-type 반도체로써 수송전하 밀도변화는 박막성장시 생성된 산소공공에 기인하는 것으로 알려져 있다.

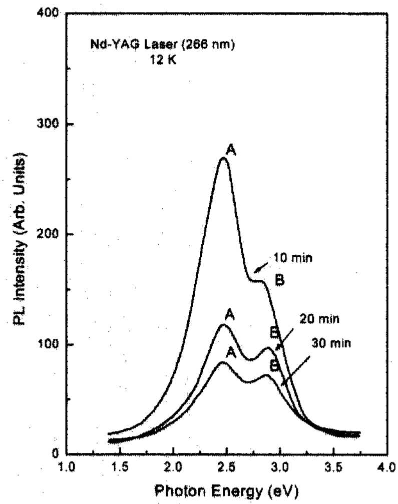

그림 8. 475℃ 에서 증착된 SnO_2 박막의 광발광 스펙트럼 (a) 10 분, (b) 20 분, (c) 30분.

Fig. 8. Photoluminescence spectra of the thin films grown at 475℃ for (a) 10, (b) 20, and (c) 30 min.

그림 8은 기판온도가 475℃, 증착시간에 따른 SnO_2 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로써 A와 B의 두 개의 피크가 관찰되고 있다. 이 두개의 피크 중에서 A 피크는 같은 산화물인 ZnO에서도 자주 관측되는 피크로써 그 기원은 산소와 관련된 피크로 설명되어지고 있다[18]. B 피크의 기원에 대하여서는 아직 정확하게 규명이 되지 않았고, 좀더 많은 연구가 필요하다.

그림 8에서 SnO_2 박막의 증착시간이 증가함에 따라 A 피크의 강도가 줄어들었는데, 이는 박막내부에 존재하는 산소가 줄어드는 현상으로 설명할 수 있다. 산소에 의한 결함은 주로 기판과의 계면과 자유 표면(free surface)에 많이 존재한다.

그림 9는 Si(100)기판과 SnO_2 박막의 계면을 보여주는 고배율 TEM사진이다.

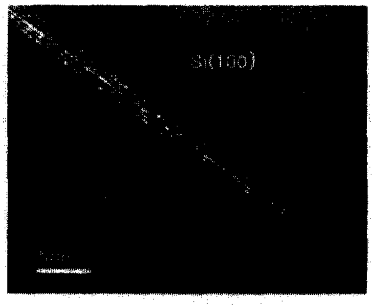

그림 9. 475℃에서 성장한 박막과 기판 계면의 고배율 TEM 사진.

Fig. 9. HRTEM micrograph showing the interface between substrate and SnO_2 thin films grown at 475℃.

옅은색으로 보이는 부분은 비정질상은 아니지만 결함을 많이 함유하고 있어 격자모양(lattice image)이 불분명하였다. 박막이 성장하면서 계면에서 멀어지면 짙은색으로 보이는 부분이 나타나며 격자모양이 뚜렸해지고 결정성이 점점 좋아짐을 확인할 수 있었다. 계면과 더불어 표면도 박막에서는 다량의 결함을 제공한다. 따라서, 증착시간이 길어지게 되면 전체 부피에서 계면과 표면이 차지하는 비중이 줄어들어서 수송전하밀도는 줄어들것이다.

표면구조가 바뀌는(roughening transition)것에 의해서 표면에너지 값의 변화가 생기면 산소공공의 양도 변화하고, 따라서 sensing 특성이나 전기적 특성도 변화할 것이다. 표면구조와 전기적 특성과의 연관관계는 학문적으로 또한 응용측면에서도 매우 중요한 의미를 가진다. 광발광 측정을 통하여 박막내부에 존재하는 산소공공의 절대량은 증착시간이 길어짐에 따라 감소하였다.

4. 결 론

열 CVD법으로 증착한 SnO_2 박막의 입자 성장은 기존의 표면구조가 바뀌는(roughening transition) 이론과 잘 일치하였다. 낮은 온도인 475℃에서 증착한 박막의 표면구조는 각진 모양을 가졌고, 525℃에서 증착한 박막은 상대적으로 거친 구조를 가졌다. 그에 따라서 기존의 벌크 물질들에서의 입자성장 결과와 일치하도록 저온에서 더 넓은 입도분포를 가지는 입자성장 양상이 관찰되었다. 구조적인 특성과 sensing 특성을 향상시키기 위해서는 입자가 고르고, 표면/부피 비가 큰 박막이 유리하며 이는 표면구조가 바뀌는(roughening transition) 바로 위의 온도에서 증착한 박막에서 얻어질 수 있다는 결론을 얻었다.

Hall 효과 측정과 광발광 측정을 통하여 산소공공의 양이 증착시간이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다. 따라서, 산소공공이 제공하는 수송 전하도 증착시간에 따라 줄어들어서 전기 전도도가 감소할 것으로 예상된다. 산소공공의 존재는 표면구조가 바뀌는(roughening transition)것에 의한 표면에너지 변화와 밀접한 관련이 있다. 표면의 구조변화와 전기적 특성 변화에 대한 새로운 실험이 필요하다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌습니다.

참고 문헌

[1] 최순돈, 이상기, 김규호, "가스 감지소자의 감지특성(Ⅱ)", 전기전자재료학회논문지, 3권, 4호, p. 33, 1990.

[2] 김상연, 송준태, "박막형 SnO_2 가스센서 특성에 관한연구", 전기전자재료학회논문지, 8권, 3호, p. 278, 1995.

[3] Z. M. Jarzebski and J. P. Maraton. "Properties of SnO_2 materials", J. Electrochem. Physical Soc., Vol. 123, p. 199, 1976.

[4] V. Vasu and A. Subrahmanyam, "Electrical and optical properties of sprayed SnO_2 films", Thin Solid Films, Vol. 193/ 194, p. 973, 1990.

[5] A. Tsunashima, "Preparation and properties of antimony doped SnO_2 films by thermal decomposition of tin 2 ethyhexanoate", J. Mater. Sci., Vol. 21, p. 2731, 1986.

[6] H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite, "Preapration of fast detecting SnO_2 gas sensors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, p. 513, 1980.

[7] Y. K. Fang and J. J. Lee, "A tin oxide thin films sensor with high ethanol sensitivity", Thin Solid Films, Vol. 169,

p. 51, 1989.

[8] K. Ihokura and J. Watson, "The Stannic Oxide Gas Sensor Principles and Applications", CRC Press, Boca Raton., FL, 1994.

[9] J. I. Jung, B. C. Kim, S. H. Chang, and J. J. Kim, "Effect of sintering atmosphere and dopant addition on the densification of SnO_2 ceramics", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 34, p. 1221, 1997.

[10] J. B. Koo and D. Y. Yoon, "Abnormal grain growth in bulk Cu-the dependence on initial grain size and annealing temperature", Metall. Mater. Trans. A, Vol. 32, p. 1911, 2001.

[11] C. W. Park and D. Y. Yoon, "Effect of SiO_2, CaO_2, and MgO additions on the grain growth of alumina", J. Am. Cer. Soc., Vol. 83, p. 2605, 2000.

[12] S. B. Lee, D. Y. Yoon, and M. F. Henry, "Abnormal grain growth and grain boundary faceting in a model Ni-base superalloy", Acta Mater., Vol. 48, p. 3071, 2000.

[13] S. H. Lee, J. S. Choi, and D. Y. Yoon, "The dependence of abnormal grain growth on initial grain size in 316L stainless steel", Z. Metallkd., Vol. 92, p. 655, 2001.

[14] T. Lindström, J. Isidorsson, and G. A. Niklasson, "Surface smoothing and roughening in sputtered SnO_2 films", Thin Solid Films, Vol. 401, p. 165, 2001.

[15] 김혜동, 박민수, 이범주, 안병태, "Spray pyrolysis 방법으로 증착된 SnO_2 박막의 전기 및 광학적 특성", 한국재료학회지, Vol. 6, p. 145, 1996.

[16] H. M. Choi and S. K. Choi, "Origin of intrinsic stress in Y_2O_3 films deposited by reactive sputtering", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 13, p. 2832, 1995.

[17] H. M. Choi, S. K. Choi, and O. Anderson, K. Bange, "Influence of film density on residual stress and resistivity for Cu thin films deposited by bias sputtering", Thin Solid Films, Vol. 358, p. 202, 2000.

[18] X. L. Xu, S. P. Lau, J. S. Chen, Z. Sun, B. K. Tay, and J. W. Chai, "Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature", Mat. Sci. Semicon. Proc., Vol. 4, p. 617, 2001.