

논문 21-12-8

변화된 산소분압으로 증착된 SnO₂ 박막의 표면과 계면에 관한 연구

A Study of Boundary and Surface on SnO₂ Thin Films Grown by Different Oxygen Flow Gas

오석균¹, 신철화², 정진^{3,a}
(Seok-Kyun Oh¹, Chul-Wha Shin², and Jin Jeong^{3,a})

Abstract

This report examines the variations on structural properties of SnO₂ thin films deposited by using thermal chemical vapor deposition techniques with different oxygen flow gas. TEM showed some of the interface to be atomically rough. The aspects of the boundary shape and growth behavior agree well with the theory of interface growth. The electron diffraction showed that the roughness was changed as the different oxygen flow gas increased. These measurement results suggested that the number of interface facet and abnormal grain growth were related oxygen flow gas.

Key Words : SnO₂, Thin films, Interface, CVD

1. 서론

SnO₂는 전형적인 n형 산화물 반도체로서 전도성이 우수하고 투명전극, 태양전지, transparent heating element, 가스센서 등으로 사용되고 있다 [1-4]. 특히 센서에 적용되기 위해서는 감지 특성의 효율을 높이기 위하여 작은 입자의 크기를 가져야 하고 박막의 기계적 특성이 우수하면서도 충전도가 낮아 체적에 대한 표면적 비가 커야 한다 [5,6]. SnO₂ 박막 제작은 RF스퍼터링, 전자빔 증착, CVD방법, 스프레이법, 졸겔법 등을 사용한다[7,8]. SnO₂ 박막은 증착 조건에 의해서 결정성, 입자사이즈, 입자의 모양, 표면상태, 전기적 저항, 광 특성 등이 다양함을 볼 수 있다. 또한 증착 조건에 따라서 SnO₂ 박막 내부의 구조적, 전기적 그리고

광학특성이 달라질 수 있다. 지금 까지 많은 SnO₂ 박막성장 에 관한 연구에도 불구하고 박막 성장 시 산소분압에 따른 박막의 표면과 계면의 특성에 관한 체계적인 연구가 없었다. SnO₂ 박막이 가스센서 등으로 이용하기 위하여서는 박막의 표면구조와 계면구조에 대한 결합 구조가 명확하게 규명되어야 할 필요가 있다.

본 논문은 증착특성에 미치는 많은 변수들 중 온도, 시간 등을 고정시키고, 챔버내로 유입되는 산소 유량을 조절하여 만든 SnO₂ 박막의 계면과 표면에서 결합 특성을 조사 하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 실험실에서 사용된 LP-Thermal MOCVD 로서 canister 내에 Dibutyl tin diacetate (Aldrich, purity>99.99 %) 용액을 사용하여 고순도(purity >99.99 %) 아르곤(Ar)가스를 통해 통과시켜 기체화된 Sn을 이동시키고 고순도(purity >99.99 %) 산소(O)가스를 chamber내 Si[110] 기판 내에 증착이 되도록 하였다.

1. 한국기초과학지원연구원 광주센터
2. 조선대학교 의과대학
3. 조선대학교 물리학과
(광주시 동구 서석동 375)
a. Corresponding Author : jeji@chosun.ac.kr
접수일자 : 2008. 10. 15
1차 심사 : 2008. 11. 11
심사완료 : 2008. 11. 21

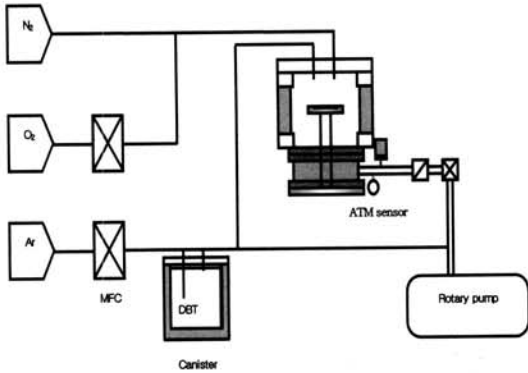


그림 1. 열 CVD 시스템.
Fig. 1. The Schematics of thermal Chemical vapor deposition (CVD) system.

박막은 가스 조절 밸브를 통하여 가스량을 제어하였고, 성장온도는 기판의 온도를 자동으로 변화시켜줌으로써 조절 하였다. Si기판은 초음파 세척과 에탄올로 세척하여 이물질 제거하였고, 유기물 제거를 위하여 고진공 상태에서 약 20분간 열을 가하여 시편을 만들었다. Si 기판의 크기는 3×3 cm 의 크기로 잘라서 사용하였다. 구조적 특성을 보기위하여 사용된 시편의 1×1 cm크기를 잘라서 고분해능 전계 방사형 투과 전자 현미경(Ultra high Resolution Field Emission Transmission Electron Microscope; FE-TEM, Philips, Tecnai F20)을 이용하여, 고전압 200 kV에서 방출되는 전자빔을 이용하여 박막을 투과된 전자 밀도에 따라 미세구조를 관찰 하였다.

실험에서 사용된 시편은 표 1과 같이 SnO₂ 박막의 증착온도를 600 °C, 증착시간을 30분 고정하고, 가스 유입량을 조절하여 Sn 과 O의 비율을 1:1, 1:2,

표 1. 기판온도, 증착시간, 가스유량, 증착률 조건에 의한 SnO₂ 박막.

Table 1. Specimens of SnO₂ thin films depending on the substrate temperature, deposition time, gas mass flow, and deposition rate.

Condition Name	Gas Mass Flow	Substrate	Deposition Time(min.)	Deposition rate(Å/sec)
	Ar: O (sccm)	Temperature (°C)		
S600-30A	100: 100	600	30	1.23
S600-30B	100: 200	600	30	2.76
S600-30C	100: 400	600	30	4.77
S600-30D	100: 800	600	30	5.54

1:4, 1:8의 비율로 만든 박막 S600-30A, S600-30B, S600-30C 그리고 S600-30D 시료를 만들었다.

박막의 증착률은 S600-30A, S600-30B, S600-30C 그리고 S600-30D 시료에서 1.23, 2.76, 4.77, 5.54 Å/sec로 차이를 보였다. 이는 산소분압이 증가됨에 따라서 증착률이 증가됨을 보여주고 있다.

3. 결과 및 논의

그림 2는 기판온도 600 °C에서 30분 고정된 상태에서 첨가 산소분압을 1배, 2배, 4배, 8배 차이로 증착한 S600-30A, S600-30B, S600-30C 그리고 S600-30D SnO₂ 박막의 5만 배 확대한 SEM 표면 사진이다. 첨가 산소 분압을 증가한 박막의 표면의 평균 입자의 크기는 0.2 μm 크기에서 부터 1 μm의 크기로 점점 증가하였고, S600-30A박막에서는 입자의 모양이 좁쌀과 같은 일정한 크기를 갖는 형태에서 출발하여 S600-30B는 주변 성장과는 다른 흰색 직사각형 모양의 입자가 나타나기 시작 하였으며, S600-30C 에서는 입자의 크기가 확연하게 다른 흰색의 덩어리들이 출현을 하였고, S600-30D 에서는 S600-30C의 흰색의 덩어리들이 형태가 꽃

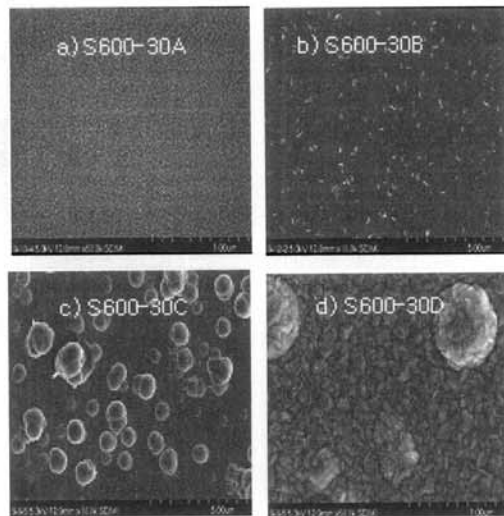


그림 2. 기판온도 600 °C 증착시간이 30분 산소 분압을 변화시킨 SnO₂ 박막의 SEM 표면 사진.

Fig. 2. SEM micrographs showing the of SnO₂ thin films grown at 600 °C for 30 min and different O gas.

모양의 형태를 지닌 불규칙한 크기의 덩어리들로 뭉쳐져 나타났다. 이는 김등[9]이 MgO 박막에서 증착율이 커짐에 따라서 표면이 뾰족하고 조밀한 상태에서 뭉뚱하고 거칠기가 증가한 모습을 취한다고 보고한 경향과 일치하고 있다.

또한 S600-30B에서부터 출현한 하얀색 입자들은 Sn-O성분이지만, 박막 성장 시 산소 유입량이 증가됨에 따라서 챔버 내 환경이 달라져서 박막 형성이 Sn_YO_{2-X} 에서 $Sn_YO_{2-X-X'}$ 상태로 성장한 것으로 보이며 이는 표 2 SnO₂ 박막의 SEM-EDS 정성분석 결과와 같다.

표 2의 결과에 의하면 유입되는 산소의 양에 비례하여 박막의 산소의 비율은 증가하지 않아 챔버 내로 유입되는 산소의 일부가 박막의 비정상 입자의 출현의 원인을 제공하고 있다고 보여 진다.

표 2. SEM-EDS 에 의한 정성분석.

Table 2. A qualitative analysis of SEM-EDS.

Name	Condition		Sn:O Atomic%
	Gas Mass Flow	Ar: O (sccm)	
S600-30A	100: 100	69.97 : 30.03	
S600-30B	100: 200	32.74 : 67.26	
S600-30C	100: 400	29.74 : 70.26	
S600-30D	100: 800	22.02 : 77.98	

SnO₂ 박막의 표면과 계면의 결합 특성을 구체적으로 관찰하기 위하여 S600-30A 박막과 S600-30D 박막을 고 분해능 투과 전자 현미경을 통하여 관찰 하였다. 그림 3은 고 분해능 투과 전자 현미경을 통하여 본 S600-30A 박막과 S600-30D 박막의 2 nm단위의 고배율로 본 단면 TEM 사진이다.

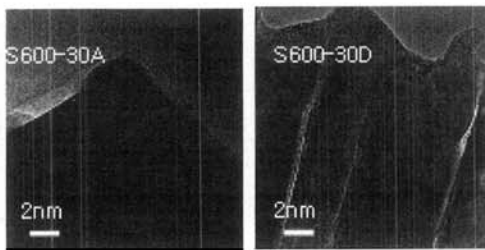


그림 3. 기판온도 600 °C 증착시간이 30분, 산소 분압을 달리한 SnO₂ 박막의 고분해능 단면 사진.

Fig. 3. TEM micrographs showing the cross section of SnO₂ thin films grown at 600 °C for 30 min and different O gas.

S600-30A 박막은 매끄러운 표면과 둥그런 끝부분이 관찰 되었으나, S600-30D 박막은 단면의 표면 부분이 고르기가 일정치 않고, 두께 부분도 일정하지 않았으며, 박막의 끝 부분 S600-30A 박막과 다르게 거칠기도 증가 되었다. 이는 산소분압이 변화됨에 따라서 박막 내부에 불완전해진 화합물이 형성되어 나타난 형상이라 사료된다. 이를 더 관찰하기 위하여 S600-30A 박막과 S600-30D 박막의 기판과 박막의 경계면을 TEM 사진으로 관찰하였다.

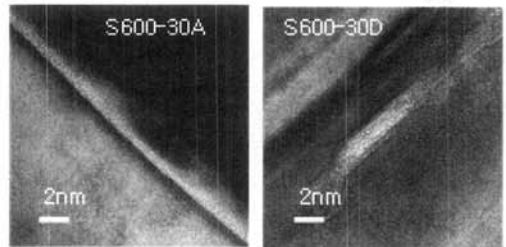


그림 4. 기판온도 600 °C 증착시간이 30분, 산소 분압을 달리한 SnO₂ 박막의 고분해능 표면 사진.

Fig. 4. TEM micrographs showing the surface morphology of SnO₂ thin films grown at 600 °C for 30 min and different O gas.

그림 4는 S600-30A 박막과 S600-30D 박막의 고분해능 TEM 경계면 사진이다. 두 박막 모두 경계면에서는 하얀색 부분이 관찰이 되었고, S600-30A 박막에서는 S600-30D 박막과는 다르게 계면에서 왜곡된 형태가 관찰되었는데 이는 기판과 박막 사이의 열작용 현상 원인으로 보인다. S600-30D 박막에서는 S600-30A 박막과는 다르게 평면부분에서도 하얀색 부분이 관찰 되었다. 이는 그림 2의 S600-30D 박막의 SEM 사진에서 하얀색 덩어리 형상으로 보이며 원인은 박막 내 산소 분압이 증가될 때 원자들 사이의 열평형 상태와 챔버 내 환경변화 등의 영향을 받아서 비정상 입자가 출현하는 것으로 사료된다.

그림 5는 SnO₂ 박막의 투과 전자 현미경 전자회절 사진이다. S600-30A 박막과 S600-30D 박막의 사진 모두 박막의 형태가 결정 형태로 구성되어 있음을 보여주고 있다. S600-30A 박막과 다르게 S600-30D 박막의 전자회절 사진에서는 큰 점들은 규칙적으로 배열되어 있지만, 작은 점들은 링으로 배열되어 결정들이 무질서하게 분포 되어 있음을

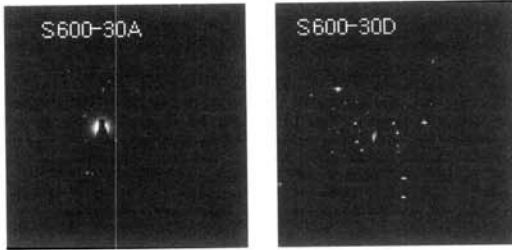


그림 5. 기판온도 600 °C 증착시간이 30분, 산소 분압을 달리한 SnO₂ 박막의 투과전자현미경전자 회절 사진.

Fig. 5. Electron diffraction showing of SnO₂ thin films grown at 600 °C for 30 min and different O gas.

보여주고 있다. 이는 그림 2의 S600-30D박막의 SEM 사진과 그림 4의 S600-30D박막의 TEM사진에서 보였던 하얀색 덩어리들의 출현으로 박막의 결정들이 무질서하게 나타나는 것과 일치 하고 있다.

SnO₂ 박막이 증착 시간, 증착온도, 가스유입량의 변화에 따라서 성장형태가 달라질 수 있고 결정 형태가 달라질 수 있다. 산소분압이 변하게 됨에 따라서 SnO₂박막은 비화학양론을 갖는 SnO_{2-x} 조성 상태이고 산소빈자리에 의한 전기적 중성을 유지하기 위한 전자를 갖는 n형 반도체 산화물일 것이다[10,11]. 첨가하는 산소 양에 따라 산소빈자리는 변화가 되고 전도 이동자인 전자의 농도는 변화가 있을 것이다[12-15]. SnO₂ 박막의 전기적 성질은 박막의 거칠기인 두께와 표면뿐만 아니라 첨가되는 산소의 양에 따라서 달라 질것으로 사료되므로 SnO₂ 박막을 센서 재료나 투명전극으로 이용하기 위하여서는 박막 제조시 기판의 온도, 증착시간, 진공상태뿐만 아니라 첨가된 산소분압에 대한 조건이 고려되어야 할 것이다.

4. 결 론

산소분압을 증가시키면서 성장된 SnO₂ 박막은 평균입자의 크기가 증가되었고, 박막의 평면과 계면에서 거칠기가 증가되는 현상이 관찰 되었으며, 유입되는 산소의 양에 비례해서 박막의 산소비율은 증가하지 않았다. 유입되는 산소가스 일부는 이상 입자 현상 출현에 영향을 주어서 산소분압이 박막의 물적 특성에 영향을 주고 있는 것으로 관찰 되었다. 투과전자 현미경 회절 사진에서 산소분

압이 증가됨에 따라 박막의 입자들은 무질서하게 배열되어 거칠기가 증가됨이 관찰 되었다. 박막을 투명전극 또는 박막의 센싱 등에 이용하기 위해서는 박막의 체적에 대한 표면적의 비가 커야 하므로 비정상입자 출현현상이 나타나는 아래의 산소분압을 조절한 SnO₂ 박막을 제조해야 할 것으로 사료되었다.

참고 문헌

- [1] Z. M. Jarzebski and J. P. Maraton, "Physical properties of SnO₂ materials", J. Electrochem. Soc., Vol. 123, p. 199, 1976.
- [2] V. Vasu and A. Subrahmanyam, "Electrical and optical properties of sprayed SnO₂ films", Thin Solid Film., Vol. 193/194, p. 973, 1990.
- [3] A. Tsunashima, "Preparation and properties of antimony-doped SnO₂ films by thermal decomposition of tin 2 ethyhexanoate", J. Mater. Sci., Vol. 21, p. 2731, 1986.
- [4] H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite, "Preparation of fast detecting SnO₂ gas sensors", Jpn. J. Apl. Phys., Vol. 19, No. 3, p. 513, 1980.
- [5] K. Ihokura and J. Watson, "The stannic oxide gas sensor principles and applications", CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- [6] J. I. Jung, B. C. Kim, S. H. Chang, and J. J. Kim, "Effect of sintering atmosphere and dopant addition on the densification of SnO₂ ceramics", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 34, p. 1221, 1997.
- [7] Y. K. Fang and J. J. Lee, "A thin oxide thin films sensor with high ethanol sensitivity", Thin Solid Films, Vol. 169, p. 51, 1989.
- [8] A. Smith, "Pyrosol deposition of ZnO and SnO₂ based thin films: the interplay between solution chemistry, growth rate and film morphology", Thin Solid Films, Vol. 376, p. 35, 2000.
- [9] 김용재, 권상직, "MgO증착물에 따른 PDP 보호막 물성 및 방전 특성 분석", 한국진공학회지, 16권, 3호, p. 181, 2007.
- [10] 김혜동, 박민수, 이범주, 안병태, "Spray

- pyrolysis 방법으로 증착된 SnO₂ 박막의 전기 및 광학적 특성”, 한국재료학회지, 6권, 2호, p. 145, 1996.
- [11] 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.
- [12] 정진, 최승평, "SnO₂ 박막의 산소 빈자리에 관한 연구“, 전기전자재료학회논문지, 18권, 2호, p. 109, 2005.
- [13] 정진, 최승평, 신동찬, 구재분, 송호준, 박진성, "열 CVD법으로 증착된 SnO₂ 박막의 미세구조와 전기적 특성“, 전기전자재료학회논문지, 16권, 5호, p. 441, 2003.
- [14] J. Jeong, S. P. Choi, K. J. Hong, Y. T. O, H. J. Song, J. B. Koo, I. H. Lee, J. S. Park, and D. C. Shin, "Atomic scale and its effect on the grain size distribution of SnO₂ thin films during deposition", Materials Science Engineering B, Vol. 110, No. 3, p. 240, 2004.
- [15] J. Jeong, S. P. Choi, K. J. Hong, H. J. Song, and J. S. Park, "Structural and optical properties of SnO₂ thin films deposited by using CVD techniques", Journal of Physical Society, Vol. 48, No. 5, p. 960, 2006.