2003년도 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 2003.5.16-17

SnO_2 박막 특성에 미치는 annealing 효과

박경희, 서용진*, 이우선**, 박진성**

조선대 에너지자원신기술 연구소, 대불대학교*, 조선대학교**

Annealing Effect on SnO_2 Thin Films Properties

Kyung-Hee Park, Yong-Jin Seo*, Woo-Sun Lee**, and Jin-Seong Park**

Research Institute of Energy Resources Technology Chosun University, Daebul university*, Chosun University**

Abstract

Tin dioxide thin films were deposited at 375℃ on alumina substrate by metal-organic chemical vapor deposition process to find the relationship between physicochemical properties and the annealing treatments. The small grains with heat treatments grew to the bunch of grains and then showed the hillocks on the film surface. The thickness decreased with annealing treatment. The measured binding energy(BE) and branching ratio of the Sn 3d spin-orbital doublet were typical of oxidized states of Sn and the BE of the O1s core level of about 530~530.65eV also confirmed the presence of O-Sn bonds. The BE of oxygen and tin with annealing treatment shifted to higher position. O/Sn atomic ratios of films deposited at 375℃ for 2min and 4min were 1.99 and 2.01, respectively. The value of the atomic ratio O/Sn of films deposited at 375℃ for 2min changed from 1.99 to 2.45 with annealing treatment. Gas sensitivity depended on annealing temperature, the sensitivity increased with increasing annealing temperature.

Key Words : Thin films, MOCVD, tin dioxide, XPS, annealing.

1. 서 론

주석산화물은 산소결핍에 의한 비화학양론성으로 인하여 3.5 eV 이상의 band gap을 갖는 n형 산화물반도체이다. 첨가제 없이도 전도성이 좋고 투과율이 높아 광기전력 장치(photovoltaic device)의 투명전극과 태양전지, 그리고 가스센서로 사용되어 왔다. SnO_2 소자의 전기전도성은 주석(Sn)과 산소(O) 사이의 비화학양론에 의존하며[1] 전기전도도는 화학양론 조성으로부터의 편차에 의한 산소 빈자리(vacancy)의 양이 증가함에 따라 증가함으로 주로 비화학양론을 이용하여 박막의 전기전도성을 제어한다.

SnO_2 센서를 제작하기 위한 방법으로 고상반응법, 후막, 박막법 등이 있다.[2] SnO_2 박막이 선택성이나 회복성에 있어 적절하지 못함에도 불구하고 가스센서로 적용되는 것은 소자의 재생이나 작동 온도가 낮고 증착이 용이하다는 장점 때문에 널리 이용되어 진다.[3] 열저압 화학증착법(Themal LPCVD)의 장점은 PVD나 Sn 열산화법에 비해 순수한 SnO_2 화합물에 가까운 조성을 가질 수 있다는 점이다. R. Sanlines[4]는 500℃ 이상의 높은 온도에서 air 분위기로 annealing하는 경우 결정도와 산화 정도가 향상되어진다고 보고하였다.

이 논문에서는 MOCVD에 의해 증착된 SnO_2 박막을 열처리를 통해 박막의 표면형상과 화학적 결합 상태, 결합에너지의 변화를 조사하고자하였다. 또한 전기적인 특성과 물리화학적인 관계를 밝히기 위해 감도특성을 조사하였다.

2. 실 험

기판은 알루미나(5×5×0.25㎟)를 사용하였으며

기판은 사용하기 전 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조하여 사용하였다. SnO_2 박막 증착을 위해 dibutyl tin diacetate(DBTD: $(CH_3CO_2)_2Sn((CH_2)_3CH_3)_2$)[5]를 주석원료로 사용하였고, 운반 기체로는 고순도(99.999%) Ar을, 산화물 형성을 위한 반응기체로는 고순도(99.999%) O_2 가스를 사용하였다. 증착은 DBTD가 있는 bubbler를 단계적으로 가열하여 120℃가 되도록 하였고 기체가 통과하는 stainless steel관의 온도는 125℃로 유지하여 source가 도중에 응축되는 것을 방지하였다. 반응로 내부의 압력은 1torr로 유지하였다. 증착 된 박막은 air 분위기로 300~500℃로 30분간 열처리하였다.

증착막의 미세구조는 주사전자현미경(SEM. Hitachi S-4700)을 이용하여 열처리 전 후의 표면과 단면을 100,000배의 배율로 보았고, XPS (ESCALAB-250)을 이용하여 산소와 주석의 결합특성과 화학양론적인 특성을 조사하였다. X-ray source로 1486.6eV의 전자에너지를 갖는 단색화된 Al Kα를 사용하였다.

센서소자용 알루미나 기판은 고온용 금 페이스트(Au paste)를 사용하여 기판의 동일면 상에 스크린 인쇄하고, 800℃에서 30분 동안 열처리한 후 Au wire를 연결하고 800℃에서 30분간 소결하여 소자를 준비하였다. CO 가스에 대한 반응성은 MFC(MR500)로 20분 간격으로 CO 농도를 변화시키면서 측정하였다. 센서의 저항측정에는 HP34401A multimeter를 사용하였고, 센서의 감도는 CO 가스의 주입 전·후의 저항변화 비, R_{air}/R_{co}로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Annealing 온도에 대한 표면형상의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 (a)에는 375℃에서 2분간 증착한 박막에 대한 SEM 사진으로 박막은 crack 없이 일반적인 경계에 의해 연결된 입자들이 빼곡히 쌓인 표면을 보인다. Fig. 1의 (b)와 (c)는 375℃에서 2분간 증착된 박막을 300℃, 500℃에서 각각 열처리한 표면사진이다. 증착된 박막의 평균입

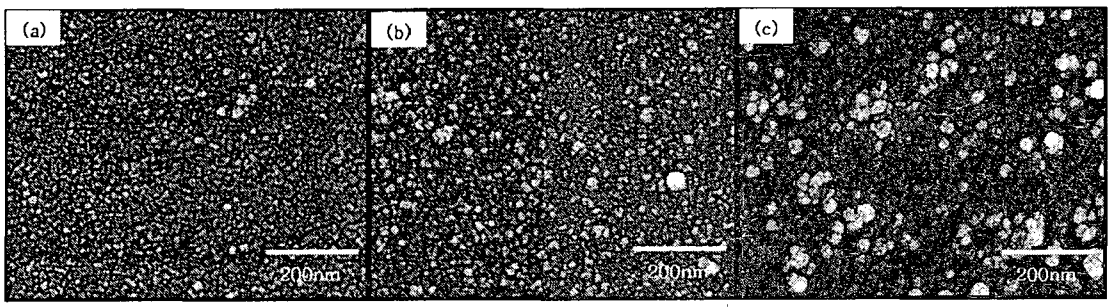

그림 1. 375℃ 2분간 증착된 SnO_2 박막의 SEM 사진. (a) 열처리 전, (b) 300℃, 30분 열처리, (c) 500℃, 30분 열처리 후

Fig. 1. SEM images of SnO_2 thin films deposited at 375℃ for 2min (a) before and after annealing for 30min at (b) 300℃ and (c) 500℃.

자 크기는 14nm이었고 300℃에서 30분간 annealing한 것은 23nm, 500℃에서는 48nm로 입자의 크기는 annealing 온도에 따라 증가하였다.

Fig. 1의 (b)에는 작은 입자를 가진 돌출입자(hillock)가 관찰되었고, Fig. 1 (c)에는 돌출입자의 크기가 커지고, 이러한 돌출입자는 입자들이 뭉쳐서 양배추(cauliflower-like)와 같은 성장을 보였다. 그와 같은 성장은 많은 핵생성의 존재를 암시한다.

M. A. Poranjape는[6] 실리콘 기판위에 코발트를 MOCVD 방법에 의해 증착한 박막에서 유사한 현상을 설명하고 있다. Fig. 1의 (b)와 (c)에서 hillock의 크기를 제외한 입자크기는 비슷하나 annealing하지 않은 것이나 300℃에서 annealing한 것에 비해 입자와 입자 사이의 거리는 500℃에서 30분간 annealing한 것이 더 넓고 분명하였다.

Annealing 온도에 따라 증착된 SnO_2 박막의 표

1.99에서 500℃에서 30분간 annealing 한 후 2.45로 증가되었다. 이것은 Fig 1과 2에서 설명한 바와 같이 열처리를 함으로써 SnO_2 박막의 입자의 형상 변화나 두께의 감소로 인해 annealing 후 결정성과 결합에너지가 증가되어 SnO_2 박막의 에너지 상태가 보다 안정화되었다.

Fig. 4는 375℃에서 2분과 4분간 증착된 박막의 O 1s 와 Sn 3d의 XPS spectra이다. 여기서 증착 온도는 같고 증착시간이 증가된 경우 결합에너지의 이동 없이 결합세기만 증가되었고 O/Sn의 원자비는 1.99와 2.01로 유사한 값을 나타내었다.

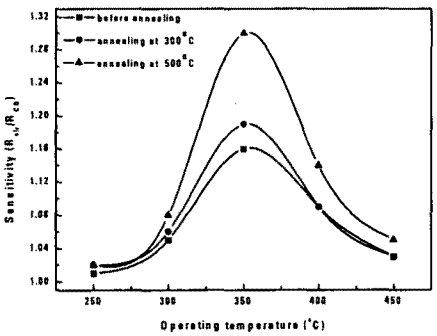

그림 5. 375℃ 2분간 증착된 SnO_2 박막의 250ppm CO 가스에 대한 감도의 온도의존성

Fig. 5. Temperature dependence of sensitivity to 250ppm CO gas of SnO_2 thin films deposited at 375℃ for 2min.

Annealing에 의해 일어나는 전기적인 특성과 형상(morphology) 변화, 그리고 결합에너지의 변화와의 관계를 밝히기 위해 CO 가스에 대한 감도를 측정하였다. Fig. 5는 annealing 온도에 따라 250ppm CO 가스에 대해 375℃에서 2분간 증착된 SnO_2 박막의 온도의존성을 조사하였다. 여기서 감도는 공기에 대한 저항 대 250ppm CO 가스의 저항 비로 정의하였다. annealing 전과 후에 각각 1.19와 1.16으로 각각 감도를 보였으나, 500℃에서 annealing한 후 작동온도 350℃에서 CO 가스에 대해 1.3으로 최대의 감도를 보였다. 모든 시편에서 annealing에 따른 작동온도의 변화 없이 작동온도 350℃일 때 최대의 감도를 보였다. 500℃에서 annealing 한 시편은 표면형상이 변화되고 결정성이 향상되어 최대의 감도를 보였다.

4. 결 론

SnO_2 박막은 dibutyl tin diacetate를 원료로 하여 375℃에서 알루미나 기판위에 증착하였으며, 이로부터 물리화학적인 특성과 annealing에 따른 관계를 밝히고자 하였다. Annealing 전 표면은 입자가 균일한 모양을 하고 있으나 annealing 온도가 증가됨에 따라 표면은 입자들이 뭉쳐져서 나타나고 뭉쳐진 입자위로 돌출입자로 발전되어 성장되었다. 375℃에서 16분간 증착된 박막의 두께가 100nm이었고 annealing 과정을 통해 annealing 온도가 300℃에서 30분일 때 85nm, 500℃일 때 71nm로 감소되었다. O 1s 피크위치는 annealing 전 528.95eV에서 annealing 후 530.65eV로 이동되어 나타났다. 감도는 1.16에서 500℃에서 30분간 annealing하였을 때 1.3으로 향상되었고 작동온도가 350℃일 때 모든 시편에서 최대의 감도를 보였다. 결정성과 결합에너지의 증가면에서 볼 때 annealing 처리 후 SnO_2 박막의 에너지 상태는 보다 안정화되었다. 500℃에서 annealing하였을 때 최대의 감도를 보인 것은 결정화의 정도가 커지고 형상의 변화와 관계가 있었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2002-00-D00012)에 의하여 연구되었다.

참고 문헌

[1] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, "Physical Properties of SnO_2 Materials," J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 199.

[2] A. Salehi and M. Gholizade, Sensor and actuators B 89 (2003) 173.

[3] M. H. Reddy and A. N. Chandukar, Thin Solid Films 349 (1999) 200.

[4] R. Sanlines, C. Coluzza, D. Rosenfeld, F. Gozzo, Ph. Almeras, F. Levy, J. Appl. Phys. 73(8) (1993) 3997-4003.

[5] S. Kaneko, I. Yagi, K. Murakami, and M. Okuya, Solid State Ionics 141 (2001) 463.

[6] M. A. Paranjape, A.U. Mane, A. K. Raychaudhuri, K. Shalini, S. A. Shivashankar, B. R. Chakravarty, Thin Solid Films 413 (2002) 8.