

## SnCl<sub>4</sub> 가수분해 반응의 화학증착법에 의한 SnO<sub>2</sub> 박막의 제조 및 가스센서 특성(I)

— 증착변수가 SnO<sub>2</sub> 박막의 증착거동 및 전기 비저항에 미치는 영향 —

김용일\* · 김광호 · 박희찬

\*부산대학교 무기재료공학과

### Preparation of SnO<sub>2</sub> Thin Films by Chemical Vapor Deposition Using Hydrolysis of SnCl<sub>4</sub> and Gas-sensing Characteristics of the Film

— Effect of Deposition Variables on the Deposition Behavior and the Electrical Resistivity of SnO<sub>2</sub> Thin Film —

Young-Il Kim\*, Kwang-Ho Kim, Hee-Chan Park

\*Korea Standard Research Institute, Mat. Prop. Lab

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National Univ.

#### Abstract

Thin films of tin oxide were prepared by chemical vapor deposition (C.V.D.) using the hydrolysis reaction of SnCl<sub>4</sub>. Deposition rate increased with the increase of temperature up to 500 °C and then decreased at 700 °C. Deposition rate with SnCl<sub>4</sub> partial pressure showed Rideal-Eley behavior.

It was found that SnO<sub>2</sub> thin film deposited at the temperature above 400 °C had(110) and (301) plane preferred orientation with crystallinity of rutite structure. Electrical resistivity of SnO<sub>2</sub> thin film decreased with increase of deposition temperature and showed minimum value of 10<sup>-3</sup>ohm cm at 500 °C and then largely increased with further increase of deposition temperature.

#### 1. 서 론

최근 도시가스 및 액화석유가스(LPG) 등의 가스가 가정 연료로서 보급되어 그 소비량이 날로 증가함에 따라 가스로 인한 중폭사 및 폭발사고 등이 해마다 증가하고 있어 일반사회 및 산업계에서 화재방지를 비롯하여 환경 안전면에서 가스센서(gas sensor)에 대

한 인식이 크게 늘어나고 있는 실정이다.<sup>1,2)</sup> 가스센서(gas sensor)란 대기 또는 기체중에 포함되어 있는 어떤 특정성분의 가스에 작용하여 이에 생기는 물리적 혹은 화학적 효과를 전기적 신호로 검출하고 정량하는 device를 말한다.

현재까지는 센서제조 및 센서특성 연구의 주된 방법은 SnO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물 분말에 첨

가물을 넣어 함께 소결하여 만든 ceramics가 많이 이용되고 있다.<sup>34)</sup> 그러나 하나의 소자로 만든 가스센서는 가스종류의 식별능력이 떨어지므로 이러한 단점을 보완하기 위하여 SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> 등을 하나의 Si-wafer위에 박막화하여 hybrid로 만들어 가스식별능력을 갖게함과 동시에 소형화, 경량화하기 위해 선진 각국에서는 많은 연구비를 투입하여 연구에 주력하고 있다.<sup>34,5)</sup> 이렇게 소형화, 경량화하기 위해서는 박막화가 필연적인 과제로 대두하고 있지만 현재까지의 가스센서의 박막화 및 박막화된 소자의 특성연구는 초기연구 단계에 머물고 있는 실정이다.

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub> 박막을 가스 센서반도체 소자로 응용하기 위하여 SnCl<sub>4</sub>의 가수분해반응을 이용하는 화학증착법(C.V.D.)으로 Si-wafer위에 박막화 하였으며 여러가지 증착변수중 주로 증착온도, SnCl<sub>4</sub> 분압에 따른 SnO<sub>2</sub> 증착거동 및 박막의 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

SnCl<sub>4</sub>(g) + 2H<sub>2</sub>O (g) = SnO<sub>2</sub>(s) + 4HCl(g) 화학반응을 이용하여 Si(100) wafer위에 SnO<sub>2</sub>을 증착시켰으며 이때 사용한 Si-wafer는 박막의 전기적 성질에 영향을 주지않도록 하기 위해 SiO<sub>2</sub> 절연층을 형성시켰다. 본 실험에 사용된 증착장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었으며 반응관은 내경이 30mm길이 60cm인 투명한 quartz tube를 사용하였다. 시편을 반응관에 장입하기전 trichloroethylene, acetone, alchole로 표면의 불순물을 제거하여 반응관에 넣고 carrier gas로 사용된 고순도 N<sub>2</sub> gas로 반응관 내부를 수빈에 걸쳐 purgin한 다음 가열을 시작하였다. 가열방법은 전기저항로의 중간부인 uniform zone에 susceptor를 설치하고 그위에 substrate를 놓아 간접가열을 하였으며 증착온도는 substrate의 표면온도가 300~700℃ 사이에서 유속에 따른 보정된 온도로서 결정하였고 N<sub>2</sub> 분위기하에서 시편의 온도가 증착온도에 도달하면 N<sub>2</sub> gas로 다시 반응관 내부를 purging시키면서 H<sub>2</sub>O vapor를 반응관 내부로 유입시킨 다음 SnCl<sub>4</sub> evaporator을 통과하는 carrier gas의 valve을 열어 증착을 시작하였다. 증착이 끝나면 SnCl<sub>4</sub> vapor와 H<sub>2</sub>O vapor의 유입을 동시에 중단하고 반응관 내부에 남아 있는 기체와 반응 생성물을 제거하기 위해 N<sub>2</sub> gas를 10분간 흘려 보내고 로빙시켰다. 본 실험의 범위는 SnCl<sub>4</sub> 반응 분압이 1×10<sup>-5</sup>atm~2×10<sup>-3</sup>atm,

H<sub>2</sub>O반응분압이 2×10<sup>-3</sup>atm~1×10<sup>-2</sup>atm, 증착온도 300℃~700℃ flow rate는 11cm/sec로 하였다. 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막의 두께 측정은 Tencor사(품명: surface profiler model명: 200) α-step을 이용하였고 비저항(resistivity)는 상온에서 Veeco사 4-point probe로 하였으며 박막의 결정구조를 알기 위해 XRD, 성분분석을 위하여 EDAX를 사용하였다.

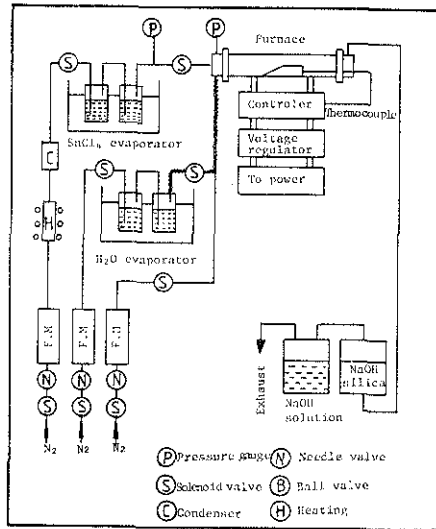


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for C. V. D. of SnO<sub>2</sub>

3. 실험결과 및 고찰

1) SnO<sub>2</sub> 박막의 증착거동에 미치는 반응변수의 영향

가) 증착온도의 영향

Fig. 2에 각각의 증착온도에서 증착시간에 따른 증착층의 두께 변화를 나타내었다. 각각의 증착 온도에서 증착층의 두께는 증착시간에 따라 선형적으로 증가하는 것을 보여주고 있다. 이것은 증착속도가 일정한 상태 즉 정상상태(steady state)에서 증착반응이 일어났음을 나타내고 있으며 직선의 기울기에 해당하는 증착속도를 계산해본 결과 증착온도가 300℃, 400℃, 500℃까지 증가할 경우 증착속도는 온도에 따라 증가되었고 700℃의 높은 증착온도에서는 증착속도가 500℃의 경우보다 감소됨을 알 수 있었다. 일반적으로 화학반응은 열활성화 반응이므로 증착온

도가 증가할수록 반응속도가 증가한다. 따라서 증착 온도가 300°C에서 500°C까지 증가할때 증착속도의 증가는 열활성화 반응으로서 설명할 수 있다.

그러나 증착온도가 700°C인 경우 증착속도가 500°C의 경우보다 오히려 감소하였는데 이것은 고온에서의 homogenous nucleation에 기인된다고 볼 수 있다. 즉 반응로의 온도가 어느 이상으로 올라가면 기상에서의 핵생성이 발생하여 반응기체의 농도를 감소시키고, 따라서 substrate 표면에서 heterogenous reaction에 필요한 반응기체의 농도가 줄어들어 증착속도가 감소한다고 할 수 있다.

#### 나) SnCl<sub>4</sub> 반응분압의 영향

Fig. 3에 SnCl<sub>4</sub> 반응분압에 따른 증착속도의 변화를 나타내었다. SnCl<sub>4</sub> 분압이 10<sup>-5</sup>atm에서 10<sup>-3</sup>atm까지 증가함에 따라 증착속도는 급격히 증가하며 10<sup>-4</sup>atm 이상으로 반응분압이 증가할때 증착속도는 서서히 증가하여 한계값에 접근하고 있다. 증착반응이 표면반응에 의해 지배될때 반응분압에 따른 증착속도의 변화 거동은 Rideal-Eley(R-E)기구나 Hinselwood(L-H) 기구중 하나에 의해 지배받는다.<sup>6)</sup> R-E 기구에서는 반응분압이 증가함에 따라 증착속도가 증가하여 한계값에 도달하며 L-H 기구에서는

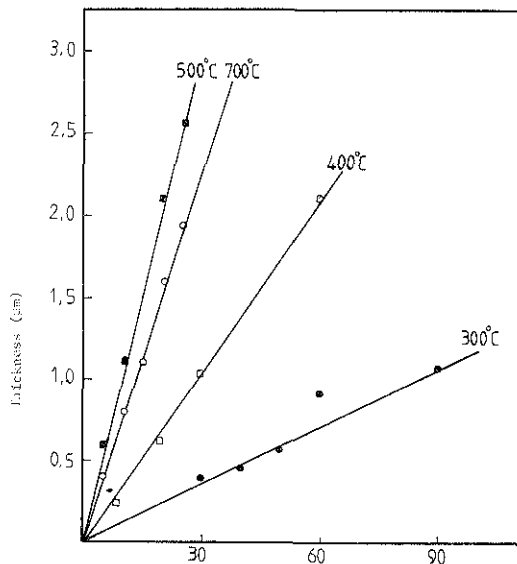


Fig. 2. Deposition rate as a function of deposition time at each deposition temperature  
( $P_{\text{SnCl}_4} = 1 \times 10^{-4} \text{atm}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{atm}$ )

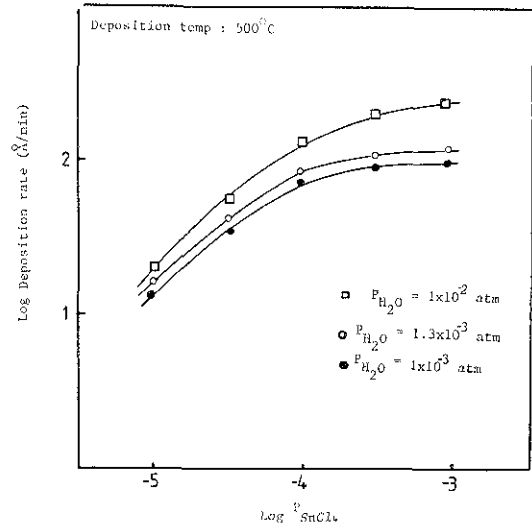


Fig. 3. Deposition rate with varying SnCl<sub>4</sub> partial pressure

반응분압이 증가함에 따라 증착속도가 증가하여 최고치를 보인후 감소하게 된다. Fig. 3에 나타낸 실험 결과는 Ghoshtagore의 실험결과<sup>7)</sup>과 경향에 있어서 잘 일치하고 있으며 Ghoshtagore는 SnCl<sub>4</sub>의 가수분해 반응에 의한 SnO<sub>2</sub> 증착이 R-E 기구에 의해 지배된다고 설명하였다.

#### 2) SnO<sub>2</sub> 박막의 전기적 성질에 미치는 반응변수의 영향

##### 가) 증착온도의 영향

Fig. 4에 증착온도의 변화에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 비저항(resistivity)을 나타내었다. 증착온도가 증가함에 따라 박막의 비저항은 감소하다가 500°C에서 최소를 보인후 다시 증가하고 있다. 증착온도가 500°C까지 증가할때 비저항의 감소를 보이는 것에 대해 E. Shanti<sup>8)</sup> G. N. Bhagavat<sup>9)</sup> 등은 oxygen vacancy가 증착온도의 증가에 따라 증가하여 박막내의 전자농도를 증가시키기 때문이라고 하였다. 그러나 600°C, 700°C의 더 높은 증착온도에서 비저항이 다시 증가하는 경향을 나타내는데 이것은 이온도에서의 증착반응이 기상핵 생성에 의해 지배받는 것과 관련지어 설명할 수 있다.<sup>10)</sup> 그런데 증착온도에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 비저항 변화에 관하여 박막내의 Cl 불순물에 관련있다는 보고가 있다. J. A. Aboaf<sup>11)</sup> 등은 SnCl<sub>4</sub>를 source로 사용하는 증착반응에서 박막내에 Cl의 존

재를 확인하였는데 Cl의 존재는 박막에서 donor 전자를 만들어 박막의 비저항값을 감소시킨다. 본 연구에서는 각각의 증착온도에서 증착된 박막내에 Cl의 존재여부를 E. D. A. X 분석하여 Table. 1에 나타내었다. Table. 1에서 증착온도가 400 °C, 500 °C에서 증착된 박막에서는 소량의 Cl이 존재함을 알 수 있으나 600 °C, 700 °C 박막에서는 검출되지 않았다. Table 1, Fig. 4의 결과는 K. Adachi의 보고<sup>12)</sup>과 맥을 같이 하고 있는데 K. Adachi는 증착온도가 550 °C 이상에서 Sn-Cl 결합이 분해되어 박막내 잔류하는 Cl의 양이 급격히 감소됨을 설명하였고 따라서 박막의 비저항이 이 온도 이상에서 급격히 증가함을 보고하였다. 증착온도 증가에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 비저항 변화는 박막내의 oxygen vacancy의 변화와 함께 불순물인 Cl의 영향도 받음을 알 수 있다. Fig. 5에는 각 증착온도에서 증착시간의 변화에 따른 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 증착온도가 300 °C에서는 비정질 구조로 400 °C이상의 온도에서는 tetragonal rutile 구조를 갖는 polycrystalline으로 증착되는 경향을 나타내고 있다. 각 결정면에 해당되는 X선 peak intensity는 증착시간이 증가함에 따라 상대적으로 변화하고 있는데, 특히 증착온도가 400 °C, 500 °C의 경우 (211) 및 (301)면에 해당되는 peak intensity가 다른 결정면의 peak intensity 보다 상대적으로 증가하고 있다. 이것은 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막이 preferred orientation을 갖으면서 성장한다는 것을 의미한다. X선 회절분석으로부터 본 연구에서의 SnCl<sub>4</sub> 가수분해 반응에 의해 400 °C~500 °C의 온도에서 증착되는 SnO<sub>2</sub> 박막은 (211), (301) 우선방위(preferred orientaton)를 갖으면서 증착됨을 알 수 있었다.

Fig. 6에는 각 증착온도에서 증착된 박막의 표면형상을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하여 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 증착온도가 300 °C에서는 표면형상이 smooth하며 증착시간이 증가하여도 표면형상이 변화가 없음을 알 수 있는데 이것은 Fig. 5의 X선 분석으로부터 박막이 비정질 구조를 지니기 때문이라 생각된다. 증착온도가 500 °C인 경우 미세한 다결정 구조를 보여주고 있으며 700 °C인 경우에는 grain size가 증가하고 있다. 증착온도가 증가할 때 grain size가 증가하는 것은 증착반응 중 흡착된 반응기체의 surface mobility가 증가하였기 때문이라고 생각된다. Fig. 7에는 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막의 surface roughness를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 증착온도가 500 °C인 경우보다 700 °C의 경우가 roughness가

높은 경향을 나타내고 있으며 증착시간이 증가하였을 때 더욱 roughness가 증가하는 경향을 볼 수 있었다.

#### 나) SnCl<sub>4</sub> 반응분압의 영향

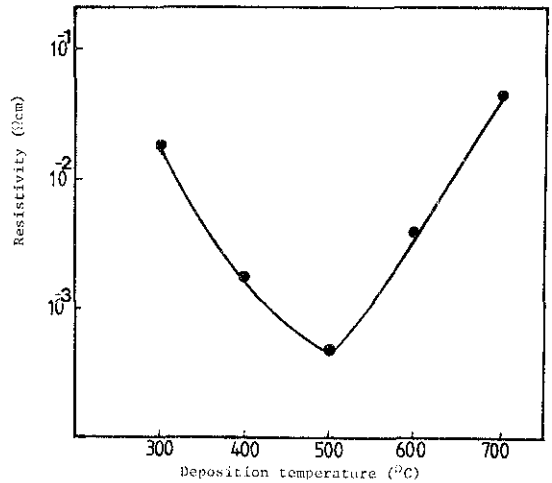


Fig. 4. Resistivity, mobility, and carrier concentration of SnO<sub>2</sub> film as a function of deposition temperature

$$(P_{\text{SnCl}_4} = 1 \times 10^{-4} \text{ atm}, P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ atm})$$

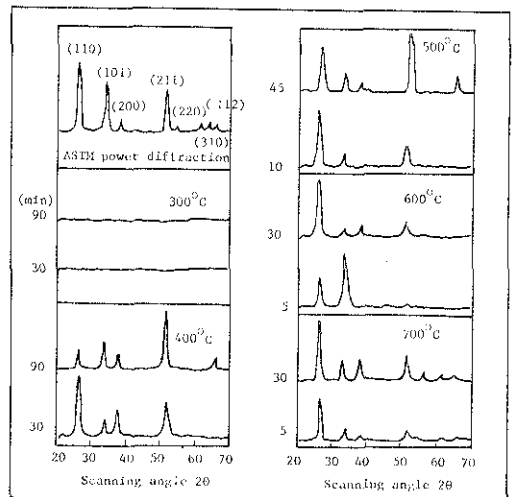


Fig. 5. X-ray diffraction patterns with deposition time at each temperature.

Fig. 8에는 증착온도 500 °C에서 SnCl<sub>4</sub> 반응분압에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 비저항(resistivity) 변화를 나타내었다. SnCl<sub>4</sub> 반응분압이 1×10<sup>-5</sup>atm에서 1×10<sup>-4</sup>atm 까지 증가함에 따라 비저항은 감소하고 있으며 SnCl<sub>4</sub> 분압이 1×10<sup>-3</sup>atm까지 더욱 증가할때 비저항의 변화는 거의 없음을 알 수 있다. SnO<sub>2</sub> 박막의 비저

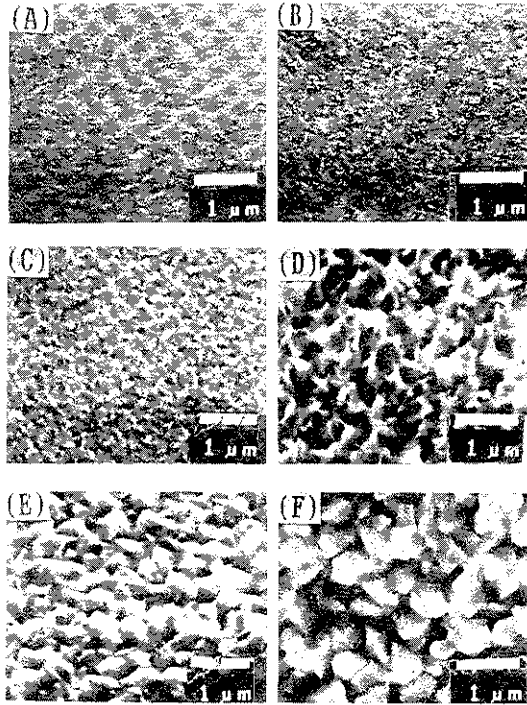


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface of SnO<sub>2</sub> films deposited at differant temperature.

- A) Deposition temp. 300°C, Deposition time 60 min.
- B) Deposition temp. 300°C, Deposition time 120 min.
- C) Deposition temp. 500°C, Deposition time 5 min.
- D) Deposition temp. 500°C, Deposition time 60 min.
- E) Deposition temp. 700°C, Deposition time 5 min.
- F) Deposition temp. 700°C, Deposition time 60 min.

항은 oxygen vacancy에 기인한 nonstoichiometry 그리고 Cl의 불순물에 의해 영향을 받는다는 보고<sup>8,9,11</sup>.

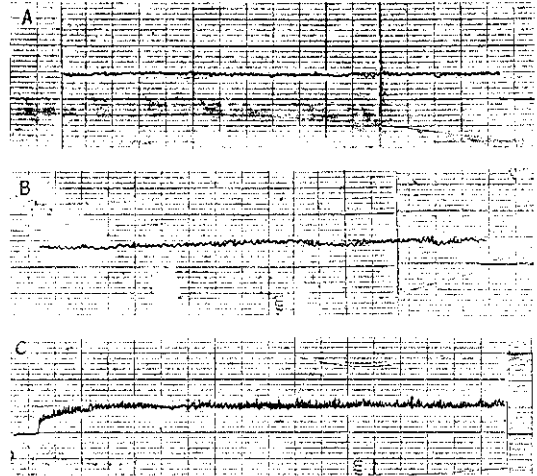


Fig. 7. Roughness of SnO<sub>2</sub> films deposited at differant temperature

- A) Deposition temp. 500°C, Deposition time 5 min.
- B) Deposition temp. 700°C, Deposition time 5 min.
- C) Deposition temp. 700°C, Deposition time 30 min.

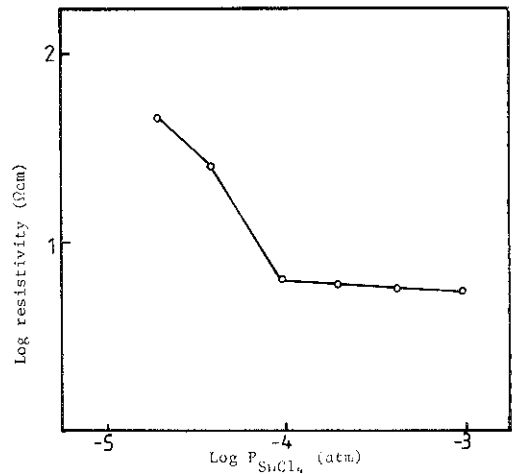


Fig. 8. Dependence of electrical resistivity on SnCl<sub>4</sub> partical pressure

Deposition temp : 500°C P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1.3×10<sup>-3</sup>atm

<sup>13)</sup>를 고려하여 볼때 SnCl<sub>4</sub> 반응분압이 증가할수록 oxygen vacancy가 증가하고 Cl의 농도가 증가되어 박막 결정내에서 donor electron을 증가시켜 좁은 밴드 락의 비저항이 감소된다고 생각되나 추후 연구에서 이에 대한 분석이 요구된다.

Table 1. Chlorine existence in SnO<sub>2</sub> films deposited at different temperature.

Deposition of temp.	400°C	500°C	600°C	700°C
%Cl	검출(0.06)	검출(0.01)	—	—

#### 4. 결 론

SnCl<sub>4</sub>(g) + 2H<sub>2</sub>O(g) = SnO<sub>2</sub>(s) + 4HCl(g)의 화학반응을 이용하여 SnO<sub>2</sub> 박막을 증착하였으며 증착변수 가운데 증착온도, SnCl<sub>4</sub> 반응분압에 따른 박막의 증착거동 및 전기적성질 영향을 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SnO<sub>2</sub> 박막의 증착속도는 증가할수록 증가하여 500°C에서 최대를 보인후 700°C에서는 다소 감소하였다. 또한 증착속도는 반응분압이 증가할수록 증가하다 한계점에 이르는 Rideal-Eley 기구의 거동을 보였다.
2. SnO<sub>2</sub> 박막의 비저항은 증착온도에 크게 영향을 받았는데 비저항은 감소하여 500°C에서 최소를 보였으며 증착온도가 600°C 이상으로 증가함에 따라 비저항이 크게 증가하였다. 이런 경향은 SnO<sub>2</sub> 박막내의 oxygen vacancy 농도 및 Cl 농도 변화로서 설명되었다.
3. SnO<sub>2</sub> 박막은 증착온도 300°C에서 비정질(amorphous), 증착온도 400°C 이상에서는 tetragonal rutile 구조를 갖는 결정질(crystalline) 박막을

얻었으며, (110), (301)의 우선방위를 갖으며 증착되었다.

#### 5. 참고문헌

1. M. Nitta et al : Solid State Sci., 125(10), (1978), 1967.
2. V. Demarne et al : The 4th Intn'l. conf., on Solid State Sensor and Actuators, (1987), 605.
3. T. Dshihao et al : ibid, (1987), 631
4. O. Tabata et al : Surface Sciewe, 86, (1979), 230
5. L. D. Lee et al : The 4th Intn'l. Conf.(1987), 626
6. N. B. Hannay Ed : Vol.5, Chap.6, Plenum, New York, (1982)
7. R. N. Ghoshtagore : J. Electrochem. Soc., 125(1), (1979), 119
8. E. Shanthi et al : J. Appl. Phys., 51(12), (1901), 6243
9. G. N. Bhagavat and K. B. Sundaram : J. Physics. D : Appl. Phys., 14, (1981), 333
10. 김광호, 박희찬 : 요업학회지, 25(4) (1988), 341.
11. J. A. Aboaf et al. : J. Electrochem. Soc., 120(5), (1973), 701
12. K. Adachi and M. Mizuhashi, Proceedings of the 10th international Conf. on Chemical Vapor Deposition Ed. by G. W. Cullen, vol.87-8, (1987), 999.
13. G. N. Advani and A. G. Jordan : J. Electronic Materials, 9(17), (1970), 29