



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

PE-ALD로 증착한 orthorhombic
SnO₂ 박막의 epitaxial 성장
및 가스감응특성

Growth of epitaxial orthorhombic SnO₂ films by
PE-ALD and their gas sensing properties

2012년 8월

서울대학교 대학원
재료공학부
김 성 태

PE-ALD로 증착한 orthorhombic
SnO₂ 박막의 epitaxial 성장
및 가스감응특성

Growth of epitaxial orthorhombic SnO₂ films by
PE-ALD and their gas sensing properties

지도교수 홍 성 현

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함

2012년 8월

서울대학교 대학원

재 료 공 학 부

김 성 태

김성태의 공학석사 학위논문을 인준함

2012년 8월

위 원 장 김 형 준 (인)

부위원장 홍 성 현 (인)

위 원 장 호 원 (인)

초 록

태양전지, 투명전극, 촉매제 및 다양한 가스센서물질로 널리 응용되어 사용되고 있는 SnO₂(Tin Oxide)는 약 3.6 eV의 밴드 갭을 가진 반도체 물질로써 일반적으로 rutile상으로 알려져 있으나 다양한 상의 형태가 고온 고압의 환경에서 형성됨이 예측·확인되어왔으나 상의 형성시키기 위한 고온고압의 공정이 요구됨에 따라 다른 분야에의 응용이 어려웠었고 기초적인 연구에 그치고 있었다. 하지만 orthorhombic 상의 경우 SnO를 산화를 시켜 종래의 고온고압 환경이 아닌 경우에도 orthorhombic 상이 형성되었다는 사례가 보고되고 있으나, 공정상의 한계로 인하여 순수한 orthorhombic 상에 대한 합성이 어려워 그의 특성에 대한 예측은 많으나 실제로 orthorhombic 상의 특성의 확인과 더불어 여러 응용분야에서 상의 차이에 따른 역할 등을 확인하기에는 한계가 있었다. 최근에 순수한 orthorhombic SnO₂ 상이 YSZ 기판과의 낮은 격자 불일치도를 이용하여 epitaxial하게 증착하고 박막의 광학적 특성과 전기적 특성을 확인한 보고가 있지만 (100) 및 (120) YSZ 기판위에 증착한 박막에 한정되어있다.

본 연구에서는 다양한 (100), (110), (111) YSZ 기판 위에 PE-ALD를 이용하여 SnO₂박막을 증착하였다. 기판의 결정성을 따라 박막의 다른 상과 배향성을 얻었으며 이에따라 XRD분석을 통하여 박막에 형성된 상과 in-plane관계를 확인하였으며 HRTEM을 통하여 결정학적인 특성을 확인하였다. 또한 결정면에 따른 전기적, 광학적 특성을 확인하기 위하여 Hall measurement와 transmittance 측정을 진행하였으나 큰 차이를 보이지 않았으며 주

요 응용분야중 하나인 다양한 가스에 대한 가스 감응 특성을 측정하였고, 상과 결정면에 따른 차이가 있음을 확인하였다.

주요어 : Orthorhombic SnO₂, PE-ALD, epitaxy, 가스센서

학 번 : 2010-23180

List of Figure and Tables

- Fig. 2. 1 Bulk structures of the SnO₂ polymorphs
(a) Rutile (P4₂/mm) and CaCl₂-type (Pnm),
(b) α-PbO₂-type (Pbcn), (c) pyrite-type (Pa $\bar{3}$),
(d) ZrO₂-type (Pbca), (e) fluorite-type (Fmm),
and (f) cotunnite-type (Pnam)
- Fig. 2. 2 Transformation SnO to orthorhombic SnO₂
- Fig. 2. 3 View parallel to the [100] direction for (a) the rutile structure and (b) the orthorhombic SnO₂ structure
- Fig. 2. 4 Schematic diagram of oxygen exchange reaction mechanism at the grain interfaces to explain the formation and optical properties of the orthorhombic phase
- Fig. 2. 5 XRD spectra of the SnO₂ films deposited at different substrate temperatures by MOCVD (a)500°C, (b)600°C, (c)700°C and (d)800°C
- Fig. 2. 6 (a) Resistivity, Hall mobility and carrier concentration, (b) transmittance of the SnO₂ films as a function of substrate temperature

- Fig. 2. 7 XRD spectra of the SnO₂ films deposited at different substrate temperatures: (a) 500, (b) 600, (c) 700, and (d) 750 °C
- Fig 2. 8 Schematic diagram of the growth mechanism for the single crystalline O-SnO₂ film
- Fig 2. 9 General growth characteristics of ALD as a function of growth temperature
- Fig 2.10 Schematic illustrations of (a) strained and (b) relaxed epitaxial layers of a lattice mismatched heterostructure, as well as (c) strained and relaxed unit cells
- Fig 2.11 {101} pole-figures of SnO₂ films deposited on (A) (110)(a-cut) and (B) (100)(m-cut) sapphire
- Fig 2.12 Plan view of surface atomic configurations : (a) (001) SnO₂ and (b) (100) sapphire. Interface structure between SnO₂ and sapphire viewed along (c) SnO₂ [010] and (d) SnO₂ [100] directions
- Fig 2.13 Room temperature optical absorption spectra of

anatase and rutile films plotted as α^2 vs photon energy (E) graphs

Fig 2.14 Typical gas-sensing characteristics of three types of SnO₂ whiskers, (a) a [101] whisker, (b) a [010] whisker, (c) a [110] whisker

Fig 2.15 XRD (a) patterns of SnO₂ films deposited on (A) A-cut, (B) M-cut, (C) R-cut, (D) C-cut Al₂O₃ and (E) Quartz substrate, (b) H₂ selectivity against CO in the SnO₂ films deposited on a-, r-, m-, c-cut Al₂O₃, and quartz substrates.

Fig 2.16 Electrical resistance of the SnO₂ films in air and in 1000ppm H₂/air as a function of sensing temperature deposited on (A) (100), (B) (001), (C) (110), and (D) (101) TiO₂ substrates.

Fig 2.17 Ball-and-stick models for different surface terminations of the (101) surface (a) stoichiometric SnO₂, (b) a proposed 2×1 structure with every second bridging-oxygen row removed, (c) surface layer with a SnO composition, and (d) the dependence of the surface energy of these three models on the oxygen chemical potential

- Fig 2.18 The low-index surfaces of SnO₂: (a) (110); (b) (100); (c) (101); (d) (001), with Sn and O ions shown in unrelaxed positions
- Fig 3. 1 Schematic diagram of Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition system for SnO₂ thin film deposition
- Fig 3. 2 Molecular structure of DiButyl Tin DiAcetate (DBTDA) which is the metal organic source for SnO₂ thin film deposition
- Fig 3. 3 Working sequence of source gas injection, purging, O₂ plasma and purging for SnO₂ thin films
- Fig 3. 4 Schematic diagram of HR-XRD system
- Fig 3. 5 Source code of realtime gas sensor measure program
- Fig 3. 6 Schematic diagram of gas sensor measurement system
- Fig 4. 1 XRD patterns of SnO₂ film deposited on YSZ (100) substrate with (a) 10 sec (b) 2 sec O₂ plasma
- Fig 4. 2 XRD patterns of SnO₂ film deposited on YSZ (110)

substrate with (a) 10 sec (b) 2 sec O₂ plasma

Fig 4. 3 XRD patterns of SnO₂ film deposited on YSZ (111) substrate with (a) 10 sec (b) 2 sec O₂ plasma

Fig 4. 4 Schematic diagram of GIXRD measurement

Fig 4. 5 GIXRD patterns of SnO₂ film deposited on YSZ (111) substrate

Fig 4. 6 FE-SEM plane-view images of SnO₂ thin films deposited on (a) (100) (b) (110) (c) (111) YSZ substrates

Fig 4. 7 AFM images of the SnO₂ thin films deposited on (a) (100) (b) (110) (c) (111) YSZ substrates

Fig 4. 8 XRR spectra of the SnO₂ thin films deposited on (a) (100) (b) (110) (c) (111) YSZ substrates

Fig 4. 9 (a) Sn3d and (b) O1s core level XPS spectra of as-deposited SnO₂ films

Fig 4.10 Definition of orientation of crystal axes in terms of Euler angles ψ , ϕ_1 and ϕ_2 defined relative to

the sample reference directions, here the rolling direction RD(in-plane orientation) and the normal direction ND(plane normal)

Fig 4.11 {101} pole figures for the O-SnO₂ films deposited on (a) (100) (b) (110) YSZ substrates

Fig 4.12 The schematic diagram of the epitaxial O-SnO₂ variant structures deposited on YSZ (100) substrate

Fig 4.13 TEM image and FFT patterns of O-SnO₂ thin film and (100) YSZ substrate

Fig 4.14 TEM image and FFT patterns of O-SnO₂ thin film and (110) YSZ substrate

Fig 4.15 TEM diffraction pattern of O-SnO₂ thin film and (110) YSZ substrate

Fig 4.16 TEM image and FFT patterns of R-SnO₂ thin film and (111) YSZ substrate

Fig 4.17 Schematic diagrams of in-plane atomic configurations for the SnO₂ films deposited on (a) (100) and (b) (110) YSZ substrates

- Fig 4.18 Optical transmittance spectra for the SnO₂ films deposited on YSZ substrates
- Fig 4.19 Calculated reflectance of SnO₂ and YSZ
- Fig 4.20 Plots of α^2 vs. E for the SnO₂ films
- Fig 4.21 Resistivity, Hall mobility, and carrier concentration of the SnO₂ films grown on YSZ substrates
- Fig 4.22 Response transient of the (100) O-SnO₂ thin films at 400°C
- Fig 4.23 Long term stability of (110) O-SnO₂ thin films at 400°C
- Fig 4.24 H₂ sensitivity of SnO₂ thin films (a) with temperature variation and (b) with H₂ gas concentration
- Fig 4.25 Sensitivity of SnO₂ thin films toward H₂, CO and Ethanol gases

- Table 2.1 Structural data of various SnO₂ structure
- Table 2.2 Advantages and disadvantages of PE-ALD compared to those of thermal ALD
- Table 2.3 Surface energies for relaxed stoichiometric surfaces
- Table 3.1 Deposition condition of SnO₂ thin films
- Table 4.1 Simulated density, thickness and roughness of SnO₂ films analyzed by XRR spectra
- Table 4.2 Epitaxial orientation relationship and lattice mismatch calculation between SnO₂ thin films and YSZ substrates

목 차

1. 서 론	1
2. 문헌연구	3
2.1. SnO ₂	3
2.1.1. SnO ₂ 의 기본적인 특성 및 구조	3
2.1.2. 다양한 형태의 SnO ₂ 상	4
2.1.3. Orthorhombic 상의 특성 및 형성	5
2.2. 박막의 증착과 배향성	18
2.2.1. Atomic Layer Deposition	18
2.2.2. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition	18
2.2.3. 박막의 결정학적 배향성	19
2.2.4. Epitaxial rutile SnO ₂ 박막증착	21
2.3. 결정학적 차이에 따른 전기적, 광학적 특성의 차이 및 이에 대한 응용	27
2.3.1. 전기적 특성	27
2.3.2. 광학적 특성	27
2.3.3. 반도체형 가스센서	28
3. 실험방법	38
3.1. 장비의 구성	38
3.2. 박막의 증착	39
3.3. 박막의 구조 및 상 분석	40

3.4. 전기적 및 광학적 특성 분석	41
3.5. 가스 센서 제작	42
3.6. 가스 감응특성 측정	42
4. 결과 및 고찰	48
4.1. 결정학적 배향성을 가지는 orthorhombic SnO ₂ 박막증착	48
4.2. 박막의 표면, 밀도 및 조성분석	55
4.3. 박막의 in-plane 배향 특성분석	62
4.4. 박막의 광학적 특성	75
4.5. 전기적 특성	80
4.6. 가스 감응 특성	82
5. 결 론	88
6. 참고문헌	89

1. 서 론

n형 반도체 물질로 널리 알려져 있는 SnO₂는^[1] 그동안 가스센서, 투명전극, 태양전지 등의 다양한 분야에서 다루어져 왔다.^[2-5] 일반적으로 가장 잘 알려져있고 활발히 연구가 진행되어온 rutile SnO₂ 상 이외에도 다양한 상의 형태가 고온 고압의 환경에서 형성됨이 예측·확인되어왔으나 상의 형성시키기 위한 공정조건이 까다로우며 고온고압의 공정이 요구됨에 따라 다른 분야에의 응용이 어려웠었고 기초적인 연구에 그치고 있었다. 하지만 orthorhombic 상의 경우 SnO를 산화를 시켜 종래의 고온고압 환경이 아닌 경우에도 orthorhombic 상이 형성되었다는 사례가 보고되고 있으나, 공정상의 한계로 인하여 순수한 orthorhombic 상에 대한 합성이 어려워 그의 특성에 대한 예측은 많으나 실제로 orthorhombic 상의 특성의 확인과 더불어 여러 응용분야에서 상의 차이에 따른 역할 등을 확인하기에는 한계가 있었다. 최근에 순수한 orthorhombic SnO₂ 상이 박막의 형태로 저온저압의 환경에서 PLD의 plume의 효과, MOCVD를 이용하여 기판과의 낮은 격자 불일치도를 이용하여 형성 가능하다는 보고가 있었으나 plume이 어떠한 역할을 하여 orthorhombic 상이 형성되는지에 대해서는 아직까지 명확하지 못하다. 또한 이에 대한 구조적, 전기적, 광학적 특성에 대한 조사는 일부 면에만 한정되어있으며 이에 대한 비교가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition을 이용하여 낮은 격자 불일치도를 이용하여 여러면의

YSZ 기판위에 epitaxial한 orthorhombic SnO₂상을 기판의 결정면에 따라 다양하게 얻었다. 이에대한 결정학적인 분석을 XRD와 pole-figure, HR-TEM을 통하여 실시하였으며, 박막의 morphology에 대한 분석을 FE-SEM, AFM, XRR를 통하여, 그리고 화학양론적 조성비를 XPS분석을 통해 확인하였다. 나아가 박막에대한 전기적, 광학적인 특성평가를 실시하였으며 마지막으로 주요한 응용분야중 하나인 가스감응특성을 조사함으로써 박막의 상의 차이와 배향성으로부터 기인하는 특성의 차이를 규명하고자 하였다.

2. 문헌연구

2.1. SnO₂

2.1.1. SnO₂의 기본적인 특성 및 구조

SnO₂는 n형 금속 산화물 반도체 물질로써 약 3.6 ~ 4eV에 해당하는 넓은 밴드 갭을 가지고 있다. 이에 따른 SnO₂의 주요한 응용분야로는 투명전극(transparent conductor), 가스센서(gas sensor), 태양전지(solar cell), 이종 촉매(heterogeneous catalyst) 등의 다양한 분야에 널리 사용되어왔다.

일반적으로 널리 알려져 있으며 대부분의 환경에서 흔하게 존재하는 SnO₂의 형태는 rutile 상이다(R-SnO₂). Unit cell의 구조는 2개의 Sn 원자와 4개의 O 원자로 되어있으며 격자 상수(lattice parameter)는 $a = b = 4.737 \text{ \AA}$, $c = 3.185 \text{ \AA}$ 를 가지는, 14 bravis lattice에서 tetragonal에 속하는 구조를 지니고 있다. 공간군(space group)은 P4₂/mnm이다.

SnO₂도 다른 물질들과 마찬가지로 지구의 내핵등의 고온 고압의 환경에서 다른 상이 형성됨이 보고가 된 바가 있었으며^[6] 실제의 실험에서 또한 SnO₂가 고온고압의 상황에서 상이 변함을 확인하였으며 상이 변하는 조건 또한 확인되었다. SnO₂의 파우더를 800°C 이상의 온도에서 160Kbar 이상의 압력을 가하였을 경우 rutile 상의 SnO₂가 α-PbO₂ 형태의 orthorhombic 상으로 변하는 것을 보고하였으며^[7] 나아가 250Kbar 이상의 압력을 가할 시 Fluorite 형태로 변화함이 관측되었다.^[8] 이에 따라 Rutile구조에 더 높은 압력을 가하였을 경우 가해지는 압력에

따라 그 상이 변화할 수 있다는 것이 예측함과 동시에 이에 따른 전기적, 광학적 특성 또한 예측이 되었으며 변화되는 상에 [9] 고온고압의 환경에서만 형성된다는 조건의 특수성으로 인하여 SnO₂ 파우더의 고온에서의 가압에 따른 상의 변화에 대한 보고에 그치고 있다.[10]

2.1.2. 다양한 형태의 SnO₂ 상

현재까지 SnO₂는 고온 및 고압의 조건에 따라 그 상이 변하는 것으로 알려져있으며 이에 대한 다양한 SnO₂상에 대한 정리를 Table 2.1에 하였으며 간략하게 정리하자면 아래와 같다.[9]

CaCl₂ 형태

CaCl₂형태는 12GPa 이하의 압력하에서 발견할 수 있으며 공간군은 Pnmm이다. Pnmm 공간군은 rutile상의 P4₂/mnm의 subgroup이며 이에 따라 단위 부피당 내부 에너지의 특성 또한 rutile과 유사하다. 또한 Sn-O 원자간의 결합거리 또한 2.03Å, 2.05Å로, 양이온 배위수 또한 6으로 동일하다.

α-PbO₂ 상

약 17GPa의 압력하에 형성되는 것으로 알려져있는 α-PbO₂ 상은 공간군이 Pbcn 또는 P2₁2₁2₁에 속하며 이 변형시점부터 더 이상 P4₂/mnm의 subgroup에 속하지 않게된다. Sn-O간의 원자결합거리는 2.025Å, 2.057Å, 2.090Å 이다.

pyrite 형태

α -PbO₂ 과 함께 17GPa하에 형성되는 것으로 알려져있으며 양이온 배위수가 8로 증가한다. Sn-O간의 원자결합거리는 6개의 2.063 Å과 2개의 2.935 Å의 거리를 유지하고 있다.

ZrO₂ 형태

18GPa에서 나타나는 ZrO₂ 형태는 9개의 산소 음이온이 Sn⁴⁺ 양이온을 둘러싸고 있는 구조이며 결합거리는 2.03에서 2.22 Å이다. 또한 격자상수에서 a축의 길이가 pyrite 형태로부터 약 2배의 길이가 됨을 알 수 있다.

fluorite 형태

24GPa의 이상의 압력에서 발견되며, 공간군은 Fm $\bar{3}$ m이다. Sn-O간의 결합거리는 2.165 Å이며 pyrite 형태와의 차이점은 산소원자의 위치차이로부터 기인하며, 양이온 배위수 또한 8로 pyrite 형태와 동일하다.

cotunite 형태

33GPa 이상의 압력을 가하였을 때 나타는 상이며, 9개의 산소 음이온이 Sn⁴⁺ 양이온을 둘러싸고 있는 구조이다. 원자간 결합 거리는 2.08 ~ 2.80 Å 범위가 가장 넓으며 압력이 가해질수록 배위수는 증가하는 것을 보이고 있다.

2.1.3. Orthorhombic 상의 특성 및 형성

이러한 다양한 상이 예측되었고, 또한 고온고압에서의 실험을

통하여 상의 존재를 확인했던 가운데 α -PbO₂ 형태로 알려진 orthorhombic 상이 다른 환경에서도 형성이 가능하다는 보고가 있으며, 이에 대한 형성 메커니즘을 Fig 2.2에 나타내었다. orthorhombic 상이 형성되는 것은 α -SnO가 산화되면서 두 개의 산소분자가 붙으면서 orthorhombic 구조가 형성되게 된다고 알려져 있으며, 이에 따라 SnO를 적절하게 산화시키면 되므로 다양한 소스로부터 여러 형태로 형성됨이 보고가 되었다.
[11]

Rutile 상(R-SnO₂)과 orthorhombic 상(O-SnO₂)에 대한 구조적인 차이를 Fig 2.3에 나타내었다. 두 상간의 결정적인 차이는 결정내부에 위치한 [SnO₆]⁸⁻의 octahedral building block이 rutile은 c축 방향으로 평행하게 전개가 되지만, orthorhombic의 경우 c축 방향으로 지그재그 형태로 전개가 된다는 것이다. 이것은 관점에 따라서 c축 방향으로 micro twinning이 형성되었다고 볼 수 있으며^[12, 13] 이에 따른 unit cell의 변화를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 a &= a_{R-SnO_2} = 4.737\text{\AA} \\
 b &= (a_{R-SnO_2}^2 + b_{R-SnO_2}^2)^{1/2} = 5.702\text{\AA} \\
 c &= 2(n-1)d(101)_{R-SnO_2} = 2(n-1) \times 2.644\text{\AA} = 5.288
 \end{aligned}$$

이렇게 계산된 lattice parameter 값은 Suito 등에 의하여 실제 XRD를 통하여 확인된 값과 일치하는 결과이다.^[7]

이런 구조적인 차이로 인하여 Sn-O의 결합간의 거리에 차이가 생기게 되었으며 나아가 전기적, 광학적, 그리고 결정학적 특성

등이 다르게 나옴이 예측이 되었으며^[9, 14] 이에 그동안 보고된 SnO가 산화되는 방법으로 orthorhombic상의 합성을 하게되는 경우 rutile 상이 혼재되어 나타남이 보고가 되었으며 이러한 방법을 통하여 순수한 O-SnO₂상을 얻었다는 보고는 현재까지 되어있지 않다.^[15, 16]

이러한 문제로 인하여 특성이 상이할 것으로 예상되는 orthorhombic 상이지만, 이에대한 보고는 미흡하다. 특히 SnO₂의 주요 응용분야중 하나인 가스센서에서도 다양한 형태와 방법으로 rutile상과 혼재된 orthorhombic상을 얻었고 가스 감응 특성이 향상됨을 보고하였으나 O-SnO₂가 가스 감응특성에 어떠한 차이를 가지고 있으며 이것이 가스감응에 긍정적이거나 부정적인 역할을 한다고 판단하기에도 어려움이 있다.^[17, 18]

근래에 들어 박막의 형태로 순수한 O-SnO₂상을 얻을 수 있다는 보고가 있었으며, PLD와 MOCVD를 통하여 박막의 형태로 가능한 것으로 알려졌으나, 두 방법에 따른 형성 매커니즘에 대한 설명은 다르다. 우선 PLD로 O-SnO₂를 증착을 한 보고의 경우 순수한 O-SnO₂가 Si wafer위에 다결정으로 형성이 되었으며 이것은 PLD의 plume에 의하여 형성이 되었다고 하였으나 매커니즘에 대한 설명은 Fig 2.4에 나타내었으나 이에 대한 규명이 부족하며 현재까지 명확하게 밝혀지지 못한 상태이다.^[19-21]

MOCVD로 O-SnO₂를 증착한 경우 YSZ기판을 이용하여 기판과 박막간의 적은 lattice mismatch를 이용하여 O-SnO₂가 epitaxial하게 증착이 됨을 보고하였으며, epitaxial한 O-SnO₂ (100) (120) 면에 대한, 구조적, 전기적, 광학적 특성에 대한 보

고가 이루어져있으며 이에 대한 결과를 Fig 2.5에서 2.8에 나타내었다.^[22-24] 하지만 현재까지 2개의 면에 한정되어있고, 보다 더 심도있는 연구가 필요한 실정이다.

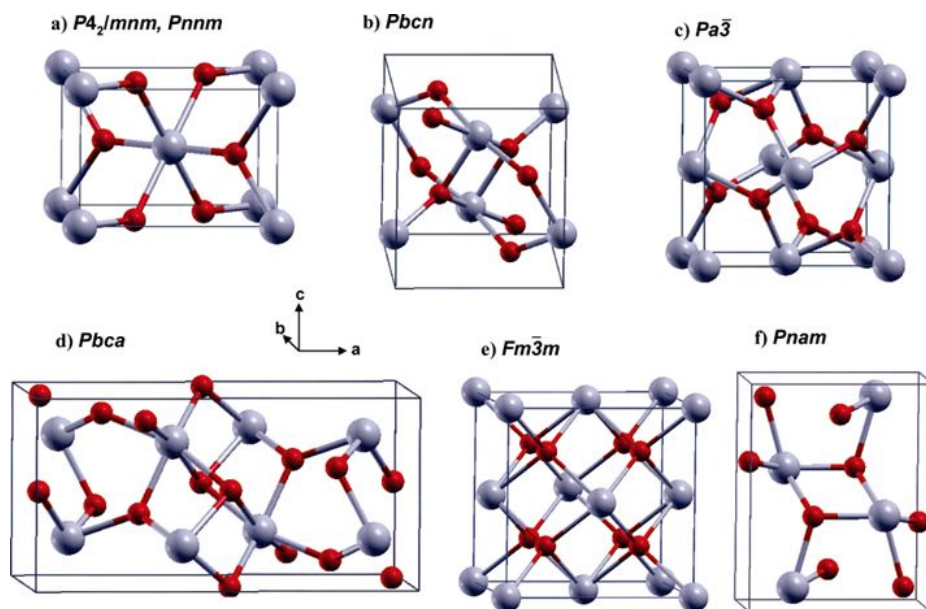


Figure 2.1 Bulk structures of the SnO₂ polymorphs. (a) Rutile ($P4_2/mnm$) and CaCl₂-type ($Pnnm$), (b) R-PbO₂-type ($Pbcn$), (c) pyrite-type ($Pa\bar{3}$), (d) ZrO₂-type ($Pbca$), (e) fluorite-type ($Fm\bar{3}m$), and (f) cotunnite-type ($Pnam$)^[9]

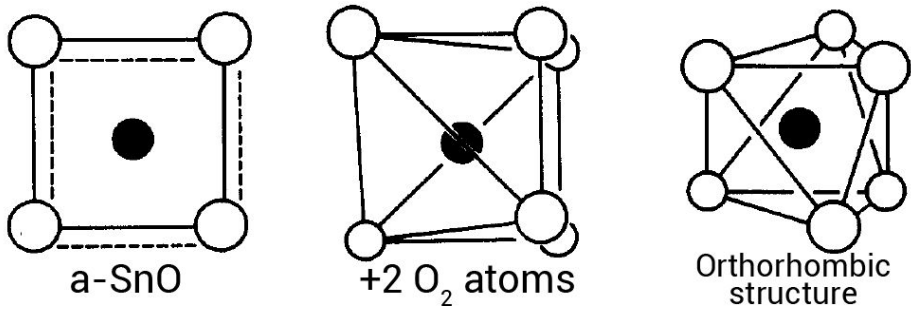


Figure 2.2 Transformation SnO to orthorhombic SnO₂^[25]

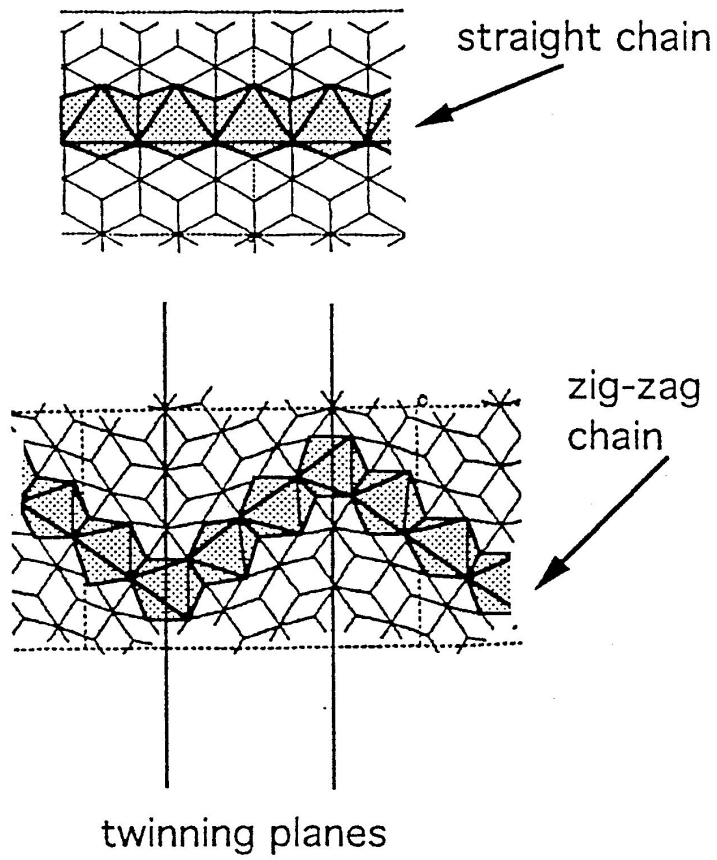


Figure 2.3 View parallel to the $[100]$ direction for (a) the rutile structure and (b) the orthorhombic SnO_2 structure^[12]

Phase	Space group	Pressure (GPa)	Lattice parameter (Å)		
			a	b	c
rutile	P4 ₂ /mnm	0	4.715	4.715	3.194
CaCl ₂ type	Pnnm	12	4.708	4.720	3.195
α-PbO ₂ type	Pbcn	17	4.707	5.710	5.246
pyrite-type	Pa $\bar{3}$	17	5.066	5.066	5.066
ZrO ₂ -type	Pbca	18	9.970	5.113	5.022
fluorite-type	Fm $\bar{3}$ m	24	4.993	4.993	4.993
cotunnite-type	Pnam	33	5.326	3.379	6.668

Table 2.1 Structural data of various SnO₂ structure^[9]

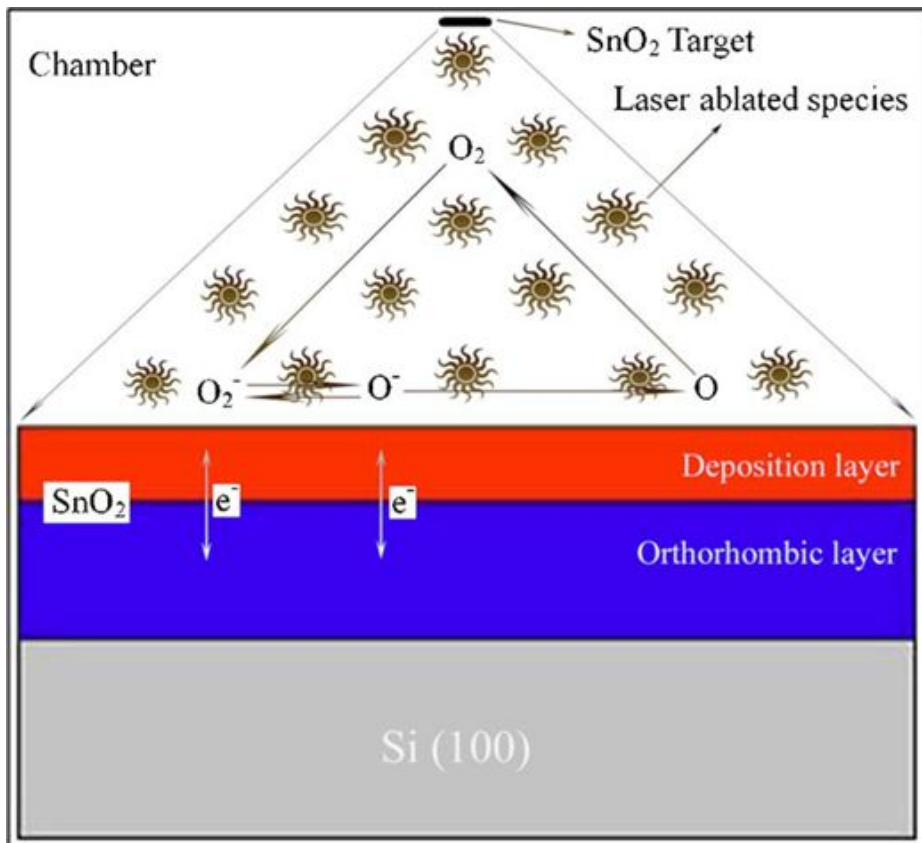


Figure 2.4 Schematic diagram of oxygen exchange reaction mechanism at the grain interfaces to explain the formation and optical properties of the orthorhombic phase^[19]

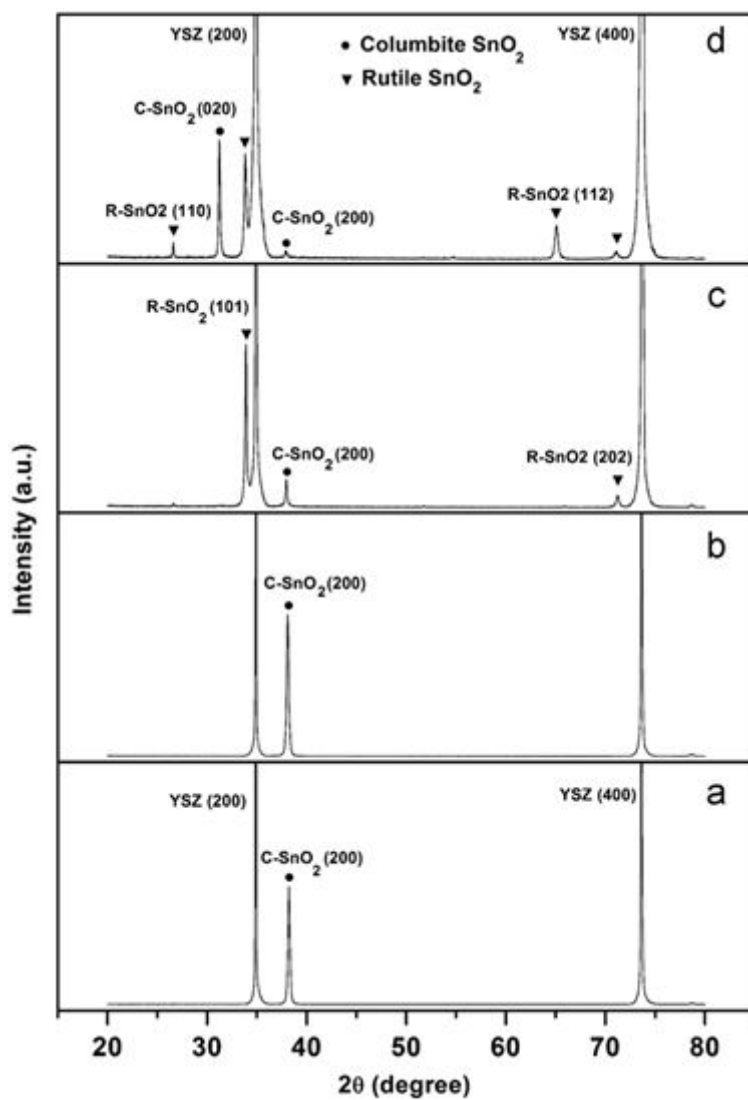


Figure 2.5 XRD spectra of the SnO_2 films deposited at different substrate temperatures by MOCVD (a)500°C, (b)600°C, (c)700°C and (d)800°C^[22]

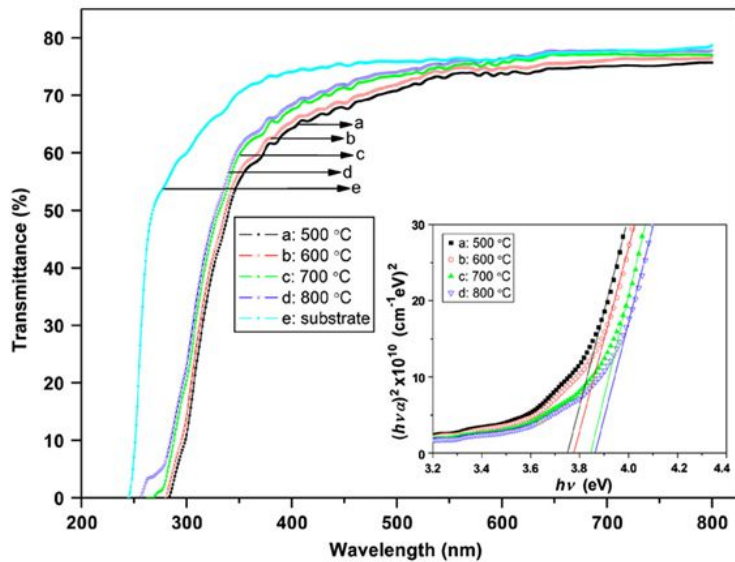
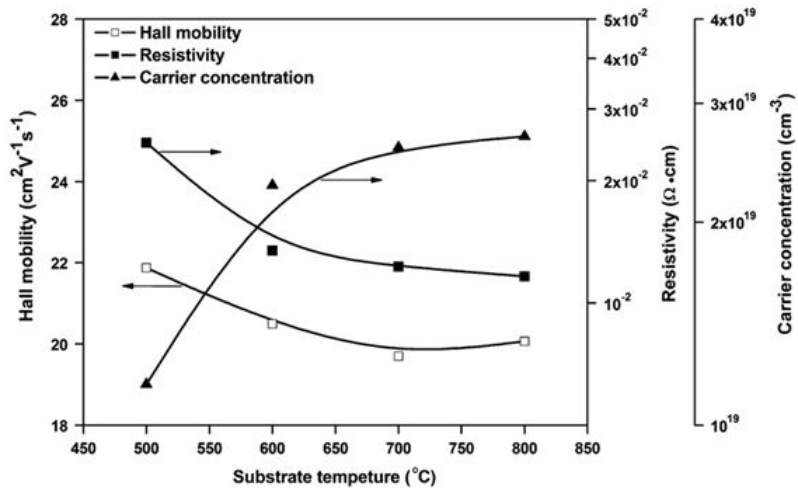


Figure 2.6 (a) Resistivity, Hall mobility and carrier concentration, (b) transmittance of the SnO₂ films as a function of substrate temperature^[23]

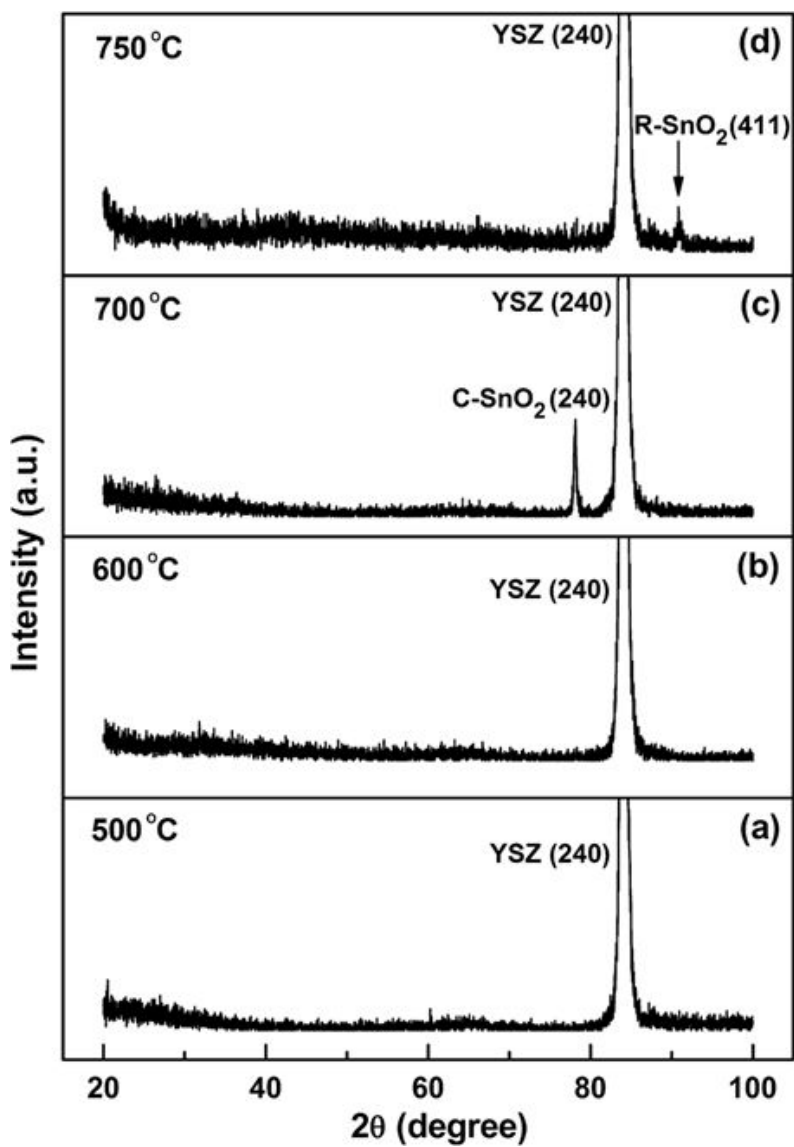


Figure 2.7 XRD spectra of the SnO₂ films deposited at different substrate temperatures: (a) 500, (b) 600, (c) 700, and (d) 750°C^[24]

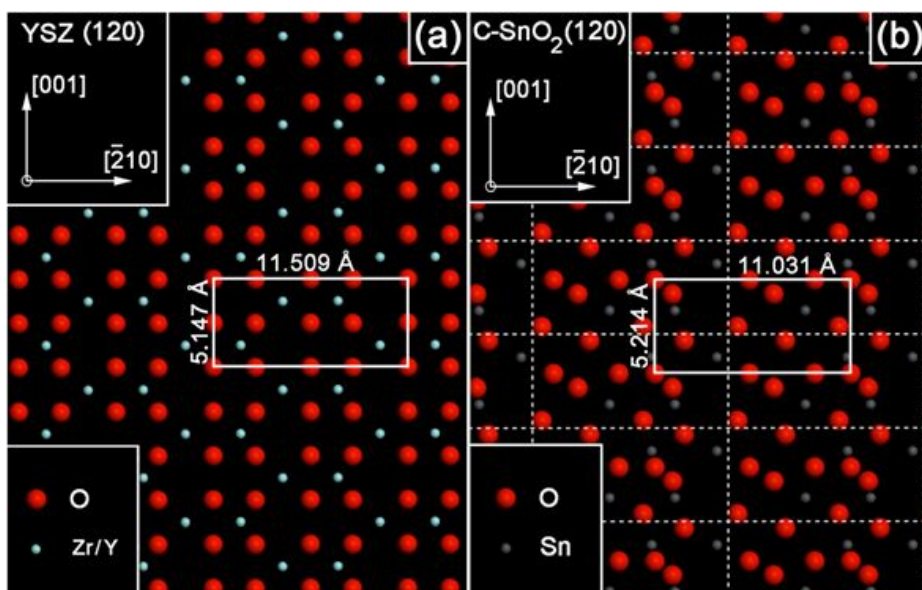


Figure 2.8 Schematic diagram of the growth mechanism for the single crystalline O-SnO_2 film^[24]

2.2. 박막의 증착과 배향성

2.2.1. Atomic Layer Deposition

Atomic Layer Deposition(ALD)은 두 개의 화학 소스를 번갈아 가면서 박막을 증착하는 system으로 박막을 layer by layer로 증착을 하여 높은 step coverage와 uniformity를 가지는 박막을 증착하는 방법이다. 이것은 CVD의 증착 방법을 변화시킨 것으로 CVD는 분자의 흡착과 표면에서의 확산, 반응, 그리고 부산물(by-product)의 탈착이 연속적으로 일어나지만 ALD의 경우 화학소스들을 순차적으로 chamber내에 주입하게 된다. 화학소스를 주입한 이후 Ar등의 불활성기체를 주입하여 반응하지 못한 남은 소스들을 purging하고 다시 다른 소스를 넣으면서 반응을 시키게 된다. 이렇게 하여 증착된 박막은 원자 단위의 두께를 나타내며 cycle의 수를 조절함에 따라서 두께를 정밀하게 조절할 수 있으며 uniformity가 좋은 박막을 증착할 수 있으며 높은 aspect ratio를 가지는 박막에서도 step coverage가 우수한 박막을 증착하게 된다. 또한, self limiting process 이므로 epitaxy한 박막에서도 유리한 점을 많이 보여서 ALD를 이용한 epitaxy 박막의 증착에 대해서도 많은 연구가 이루어지고 있지만^[26, 27], 전 과정을 step당 한 개의 process밖에 진행하지 못하므로 낮은 growth rate를 보인다는 단점이 있다.

2.2.2. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition

ALD는 낮은 growth rate와 chamber내에서 화학 소스에 의

한 동시반응을 일으키기 어려운 문제가 있어 증착가능한 물질에 제한이 있으며 이러한 어려움을 극복하기 위하여 plasma를 이용한 PE-ALD(Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition)가 있다. ALD와 공정상의 차이는 reactant를 주입하는 과정에서 plasma를 이용하는 과정만 차이가 있으며, 기타 나머지 공정은 ALD와 큰 차이가 없다. 증착간 plasma를 이용함으로써 기존의 ALD가 가진 장점을 그대로 유지하면서 보다 낮은 온도에서 증착이 가능하며 growth rate를 증가시킬 수 있다. 이러한 ALD에 대한 PE-ALD의 특징을 Table 2.2 과 Fig 2.9에 나타내었다.

2.2.3. 박막의 결정학적 배향성

재료의 결정학적 면에 따라서 전기, 기계, 열, 광학적 성질이 다르게 나타나므로 이에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 일부 특정한 결정학적 면에서 나타나는 우수한 특성을 이용하여 여러분야에 접목시키려는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 박막의 결정학적인 배향성은 증착시 박막이 표면 에너지를 보다 감소되는 방향으로 형성이 되고자 하는 특성에 의한 것으로 증착이 이루어지는 기판의 표면원자배열에 많은 영향을 받게 된다. 이러한 원자배열을 Fig 2.10 에 나타내었다. 박막과 같은 물질을 증착하는 homoepitaxy와 이종의 물질이 증착된 heteroepitaxy가 있으며 homoepitaxy의 경우 기판의 원자 배열과 증착된 박막의 원자배열을 맞추어 성장 시켰을 경우 격자상수(lattice constant) 값이 일치하게 되므로 mismatch가 존재하지 않게 된다. 그러나 heteroepitaxy의 경우 기판과 박막의

격자상수가 다르므로 인하여 서로의 계면의 원자배열에 차이가 발생하게 되며 이에 따라 mismatch가 발생하게 된다. 따라서 heteroepitaxy로 증착을 하였을 경우 격자 불일치도(lattice mismatch)에 따라 strain이 생기거나 (Fig. 2.10(a)) 표면이 relaxed 상태가 될 수 있고 (Fig. 2.11(b)) 경우에 따라서 twin과 같은 다른 구조가 생길 수 있다.

기판과 다른물질로 박막을 증착할 경우 격자 불일치도의 차이로 인하여 단결정의 박막의 증착이 어려워지고 다결정의 박막이 증착되게 된다. 이러한 결정립들이 한 쪽의 방향으로 배향성을 가지게 되었을 때 우선 배향성(prepered orientation)을 가진다고 표현을 하며 우선 배향성에는 기판과 수직하게 일정한 배향성을 가지는 out-of-plane texture와 기판과 평행하게 배향성을 가지는 in-plane texture로 나누어 질 수 있다. out of plane의 배향성만을 가지는 박막을 uni-axial texture를 가지는 박막이라고 하며 out of plane과 in-plane 모두 배향성을 가지는 박막을 bi-axial texturing을 가지는 박막이라고 한다. 우리가 말하는 epitaxial한 박막은 이 bi-axial한 특성을 가지는 박막부터 속하게 된다.

박막의 texture에 대한 분석은 bulk scale에서 XRD를 통해서 많이 이루어지고 있으며 TEM을 이용한 원자단위에서의 분석도 같이 이루어지고 있다. 먼저 XRD를 이용한 분석은 out of plane의 경우에는 일반적인 XRD를 통해서 알 수 있지만 in-plane의 경우에는 pole figure를 이용하게 된다. TEM은 twin에 대한 분석과 fringe를 통해서 lattice mismatch를 알 수 있으며 diffraction pattern을 이용해서 기판과 박막의

orientation relationship을 확인 할 수 있다.

2.2.4. Epitaxial rutile SnO₂ 박막증착

결정학적 배향성을 통한 표면과 구조에 대한 연구를 진행하기 위하여 rutile SnO₂의 경우 이미 epitaxial 박막증착에 대해 많은 시도가 이루어져왔다. 주로 heteroepitaxy의 형태로 증착이 이루어져 왔으며, 이에따른 증착 방법도 다음과 같이 다양하다. Sputter^[28], ALD^[29-31], PLD^[32, 33], MBE^[34, 35], MOCVD^[36] 등을 이용하여 증착되었다. 그리고 증착에 사용된 박막은 사파이어, TiO₂, SrTiO₃ 기판들이 쓰였으며 박막과 기판의 배향 특성을 알아보았다. Kim 등은^[30] 격자 불일치도가 낮은 사파이어 기판에 각각 PE-ALD를 이용하여 m-cut, a-cut 사파이어 위에 epitaxial SnO₂ 박막을 증착하였으며, m-cut 위에는 (002)면이, a-cut 위에는 (101)면의 박막이 증착되는 것을 확인하였으며 기판의 in-plane 배향성을 확인하기 위하여 pole-figure를 확인하였으며 이를 Fig 2.11에 나타내었다. 또한 Z. Zhu 등^[36] 또한 마찬가지로 MOCVD를 이용하여 m-cut 사파이어 위에 (002)면을 증착하고 낮은 격자불일치도에 따른 epitaxial한 성장임을 Fig 2.12에 원자구조를 직접 그림으로써 설명하였다.

Pros	Cons
<ul style="list-style-type: none"> · Lower deposition temperature · Broader range of chemistry possible · Denser films · Lower impurity · Higher throughput (some cases) · In situ plasma treatments · Additional growth parameters 	<ul style="list-style-type: none"> · More complicated chamber design · More complicated reaction chemistry · Potentially poorer conformality · Slower (not always) · Damage to films (not always)

Table 2.2 Advantages and disadvantages of PE-ALD compared to those of thermal ALD^[37]

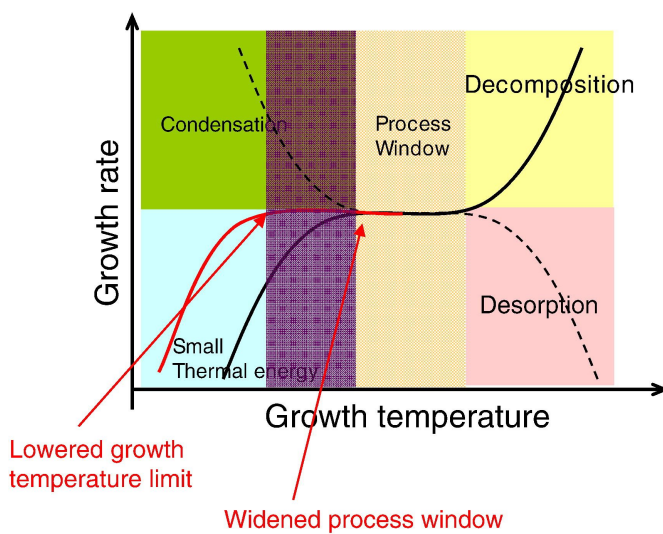


Figure 2.9 General growth characteristics of ALD as a function of growth temperature^[37]

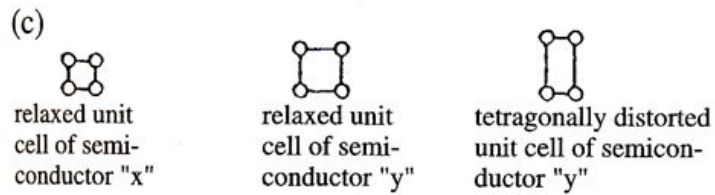
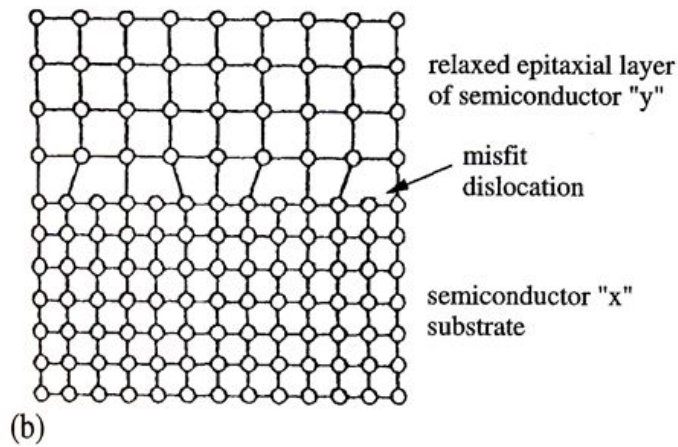
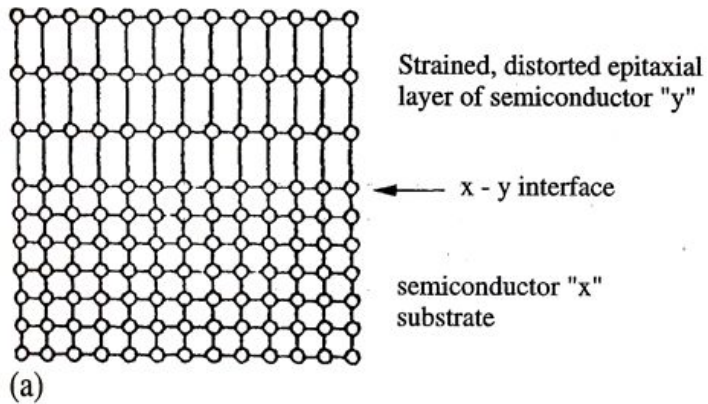


Figure 2.10 Schematic illustrations of (a) strained and (b) relaxed epitaxial layers of a lattice mismatched heterostructure, as well as (c) strained and relaxed unit cells^[38]

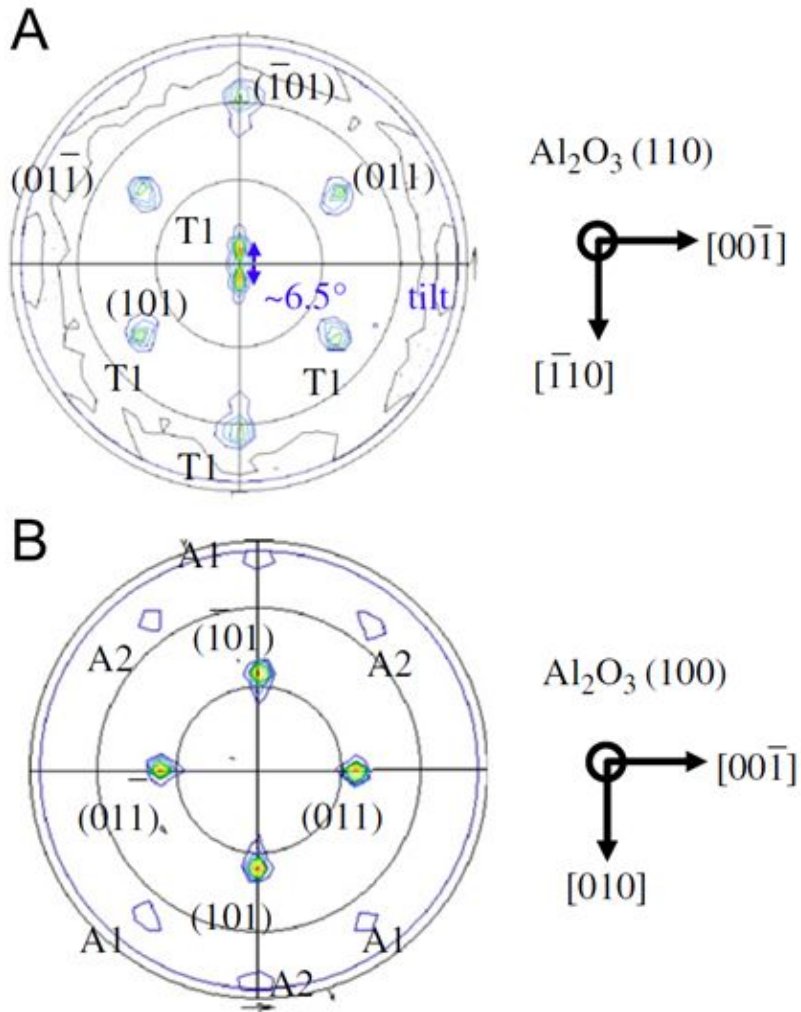


Figure 2.11 $\{101\}$ pole-figures of SnO₂ films deposited on (A) (110)(a-cut) and (B) (100)(m-cut) sapphire^[30]

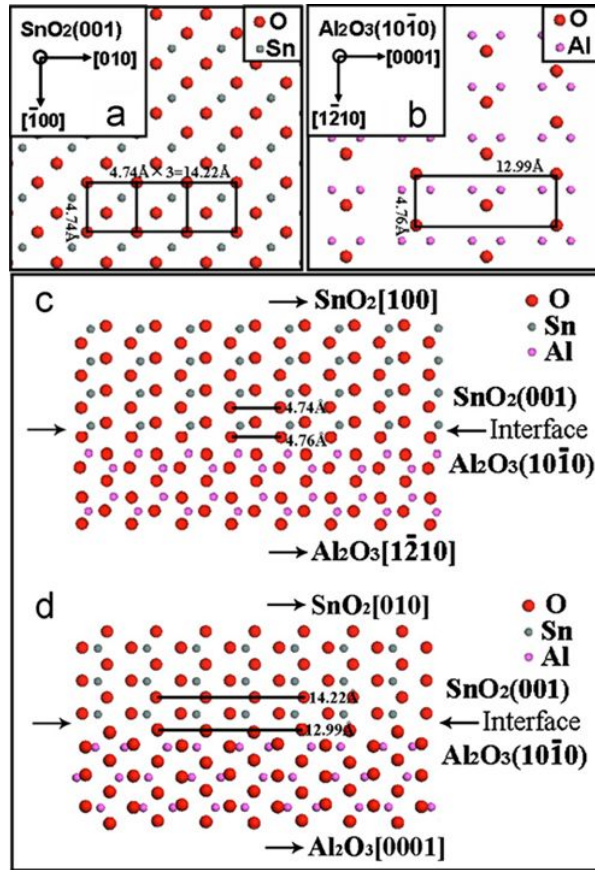


Figure 2.12 Plan view of surface atomic configurations : (a) (001) SnO₂ and (b) (10 $\bar{1}$ 0) sapphire. Interface structure between SnO₂ and sapphire viewed along (c) SnO₂ [010] and (d) SnO₂ [100] directions^[36]

2.3. 결정학적 차이에 따른 전기적, 광학적 특성의 차이 및 이에 대한 응용

2.3.1. 전기적 특성

SnO₂의 전기적 특성에 따른 차이는 그동안 SnO₂의 결정면에 따른 산소원자의 흡탈착의 차이에 따라 전기적 특성이 변화한다는 보고가 있었다. 특히 벌크상태의 Sn⁴⁺의 oxidation state보다 (110) 면에서의 oxidation state의 에너지가 크게 낮은 것으로 알려져 있다. (Table 2.3) 이에따른 가스감응특성이 다른 보고가 되어있지만 기본적인 전기적특성을 논하기에는 어려움이 있으며, 같은 물질이지만 상이 다른 경우에도 일반적인 상온에서는 큰 차이를 보이지 않으며 저온에서의 측정이 요구된다.^[39]

2.3.2. 광학적 특성

결정구조의 차이에 따른 광학적 특성의 경우 결정구조의 차이에 따른 밴드갭의 변화에 따라 광학적 특성의 차이를 보이게 된다. 이는 밴드갭과 transmittance의 측정을 통하여 얻을 수 있는 absorption coefficient간 밀접한 관련이 있으며 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\alpha(E) \propto \sqrt{E - E_g}$$

따라서 광학적 특성의 측정을 통하여 재료의 밴드 갭을 확인

할 수 있으며 이에 관련된 연구도 진행되어왔다. 대표적으로 여러 상을 가지고 있는 TiO_2 의 anatase 상과 rutile 상 간의 비교 결과를 Figure 2.13에 나타내었다.^[39]

2.3.3. 반도체형 가스센서

앞 절에서 기술한 바와 같이 재료에서의 기본적인 특성의 차이에 따라 응용분야에서도 다른 결과를 나타낼 것이 예상되기 때문에 이와 관련하여 표면 결정 배향성에 따른 가스 감응도의 연구 또한 이루어져있으며 표면의 결정에 따라 가스 센서의 감도가 다르다는 보고가 있다. M. Egashira^[40]는 [101], [010], [110] 방향으로 성장한 whisker를 이용하여 수소가스와 CH_4 가스에 대한 감응특성을 조사하였으며 결정성장 면에 따른 감응거동이 다름을 Fig 2.14에 나타내었다. 또한, whisker의 두께는 감응특성에 대한 경향성과 거리가 있음을 확인함으로써 가스센서의 거동이 표면 및 결정면에 따라 산소 또는 다른 분자가 흡착할 수 있는 활성적인 흡착위치가 다름으로 인한 것이라고 보고하였다. Choi^[41]는 SnO_2 박막을 사파이어기판 위에 sputter를 이용하여 증착을 하여 Fig 2.15과 같이 기판에 따라 다른 배향성을 얻었고 이에 따른 수소가스에 대한 감응도를 확인하였다. 증착결과 A-cut과 R-cut에서 같은 배향성인 (101) 배향성의 박막이 나왔지만 두 개의 센서 감도가 다르게 나왔으며 이러한 이유를 박막의 성장에 조건에 따라 표면에서 결정의 조성이 변하는 것으로 보고하였다. 이와 더불어 Kim 등은^[31] 다양한 TiO_2 기판에 epitaxial SnO_2 박막을 기판의 결정면에

따라 다양하게 증착을 하였으며 결정면에 따른 가스감응특성을 Fig 2.16와 같이 나타내었으며 특히 (101)면에서 Air가스 하에 다른 면과 다르게 저항이 크게 증가함으로 인하여 센서의 감도가 향상됨을 보고하였다.

이 외에 비록 가스의 감응 특성을 측정하지는 않았지만 SnO₂의 다양한 결정면의 표면에 대한 연구^[1]를 통해서 산화와 환원 반응에 따른 에너지의 변화가 알려져 있다. Fig 2.17와 같이 (101) 표면의 경우에 산화 상태에서 환원 상태로 변하게 되면 표면 산소의 반만 떨어져 나가서 안정된 상태를 이루는 단계를 거쳐서 완전히 환원이 되는 것으로 보고가 되어있으며^[42] 나아가 산화와 환원의 반응에 따른 표면의 산소이온의 흡착과 탈착에 따른 원자 모델을 통하여 면에 따라 흡착되는 부분의 노출도가 달라짐으로 인한 가스 감응특성의 차이를 Fig 2.18에 나타내었다. Sn-O의 결합에서 하나의 산소원자가 여러개의 Sn과 결합되어있는 상태를 'bridging oxygen'이라 하며 특히 표면에서 2-fold 'bridging oxygen'의 밀도가 높을수록 보다 많은 adsorption site를 가지게 된다. 또한 Sn의 경우 Sn의 결합특성상 안정한 산화상태는 Sn⁴⁺와 Sn²⁺의 두가지의 경우가 존재하나, 표면의 상태에 따라 5-fold 배위수를 가질 수가 있으며 이러한 5-fold Sn의 불안정한 결합상태 또한 다른 물질과의 반응성을 높여 가스감응의 향상에 영향을 주는 것으로 알려져있다. 이에 따라 원자간의 결합구조와 노출면에 따른 표면에서의 원자배열을 확인한 결과 (101)면에서 'bridging oxygen'과 5-fold Sn의 밀도가 높기 때문에 다른 면에 비해 (101)면이 가스감응특성이 보다 높다고 알려져있다.^[31, 43, 44]

따라서 이상의 문헌연구를 고찰해보았을 때, rutile과 orthorhombic 상의 결정학적인 차이에 의한 전기적, 광학적인 특성이 다를 것을 예측할 수 있으며, 특히 orthorhombic 상을 결정면에 따라 epitaxy하게 증착을 하여 결정면에 따른 차이 또한 확인이 가능할 것으로 보이며 나아가 주요한 응용분야인 가스감응측정을 통하여 그 차이를 명확하게 파악할 수 있을 것으로 예상된다.

Surface	Energy (Jm^{-2})
(110)	1.04
(100)	1.14
(101)	1.33
(001)	1.72

Table 2.3 Surface energies for relaxed stoichiometric surfaces

[43]

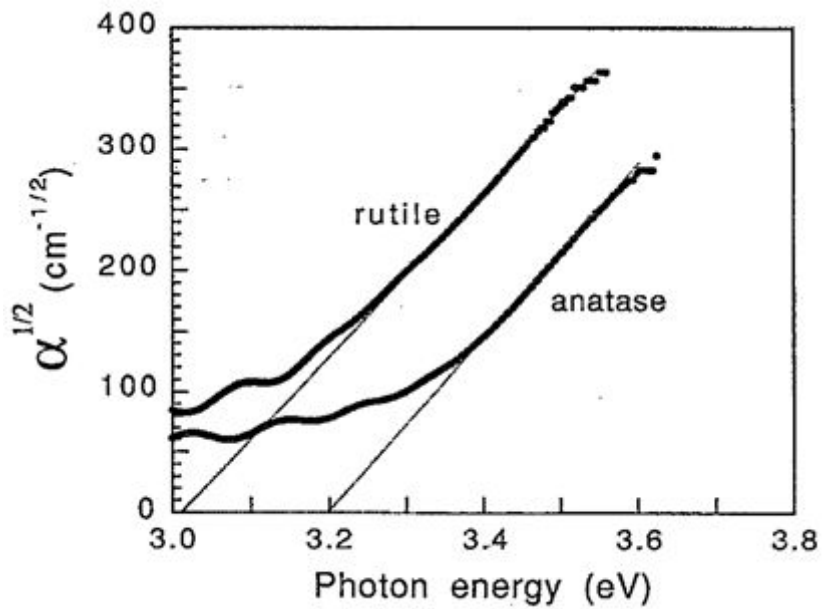


Figure 2.13 Room temperature optical absorption spectra of anatase and rutile films plotted as $\alpha^{1/2}$ vs photon energy (E) graphs^[39]

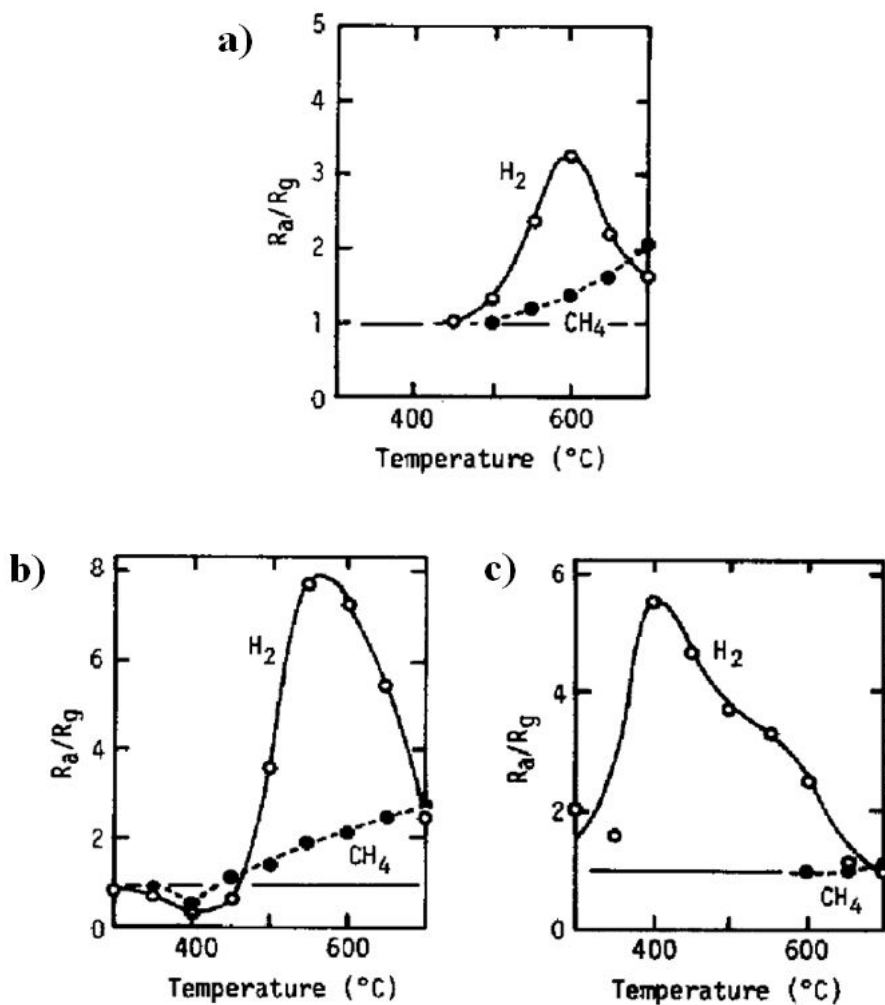


Figure 2.14 Typical gas-sensing characteristics of three types of SnO₂ whiskers, (a) a [101] whisker, (b) a [010] whisker, (c) a [110] whisker^[40]

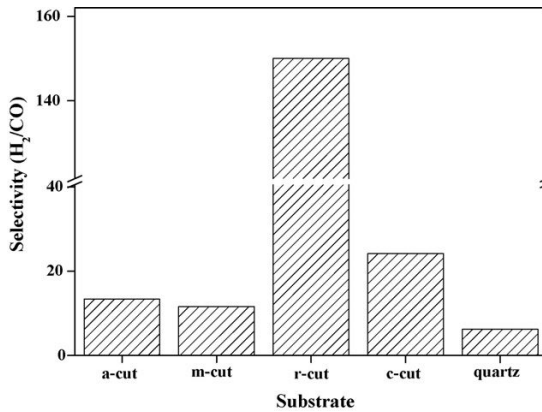
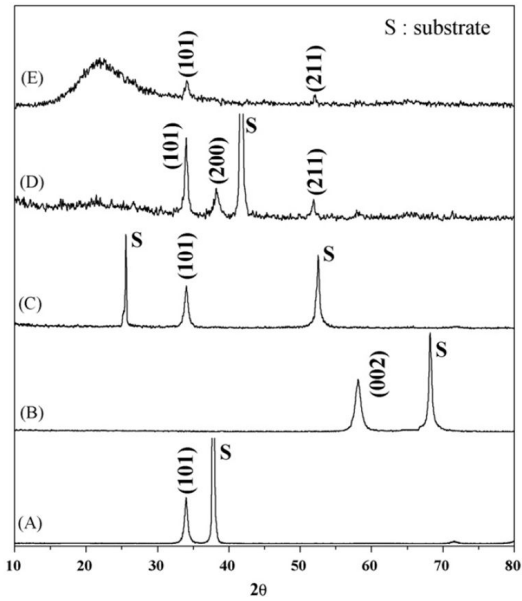


Figure 2.15 XRD (a) patterns of SnO₂ films deposited on (A) A-cut, (B) M-cut, (C) R-cut, (D) C-cut Al₂O₃ and (E) Quartz substrate, (b) H₂ selectivity against CO in the SnO₂ films deposited on a-, r-, m-, c-cut Al₂O₃, and quartz substrates^[41]

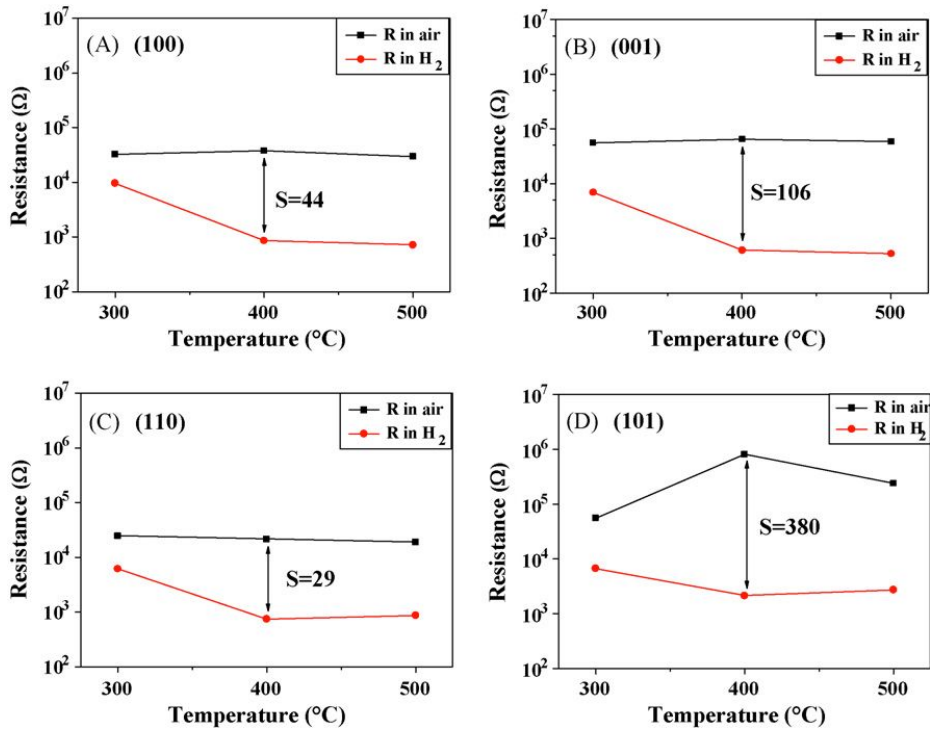


Figure 2.16 Electrical resistance of the SnO₂ films in air and in 1000ppm H₂/air as a function of sensing temperature deposited on (A) (100), (B) (001), (C) (110), and (D) (101)

TiO₂ substrates^[31]

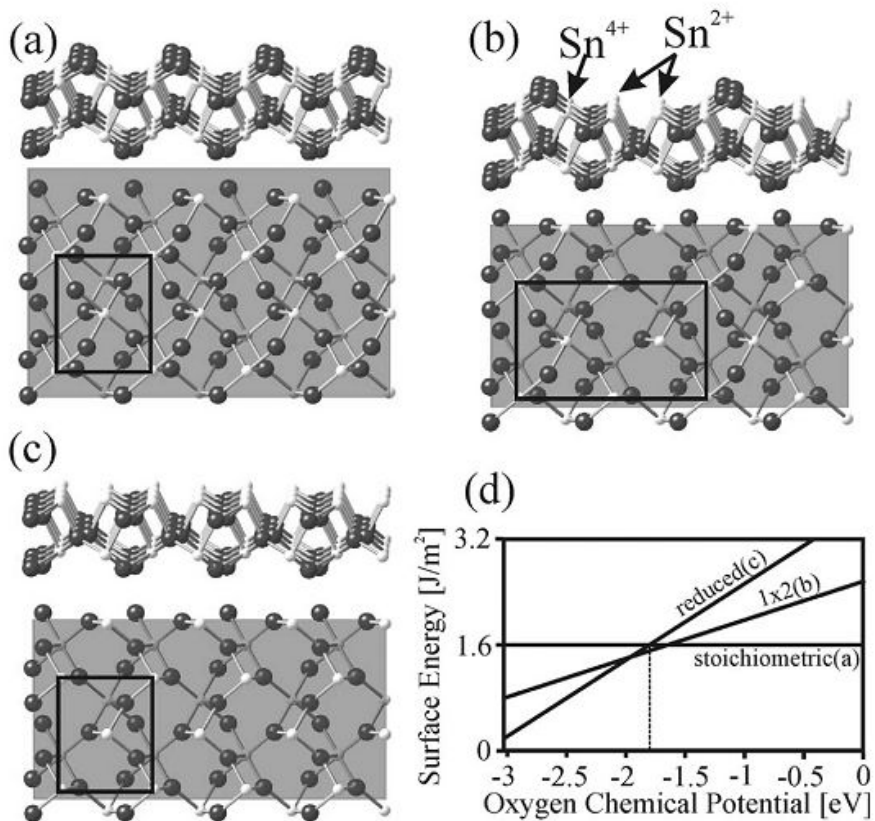


Figure 2.17 Ball-and-stick models for different surface terminations of the (101) surface (a) stoichiometric SnO₂, (b) a proposed 2×1 structure with every second bridging-oxygen row removed, (c) surface layer with a SnO composition, and (d) the dependence of the surface energy of these three models on the oxygen chemical potential^[42]

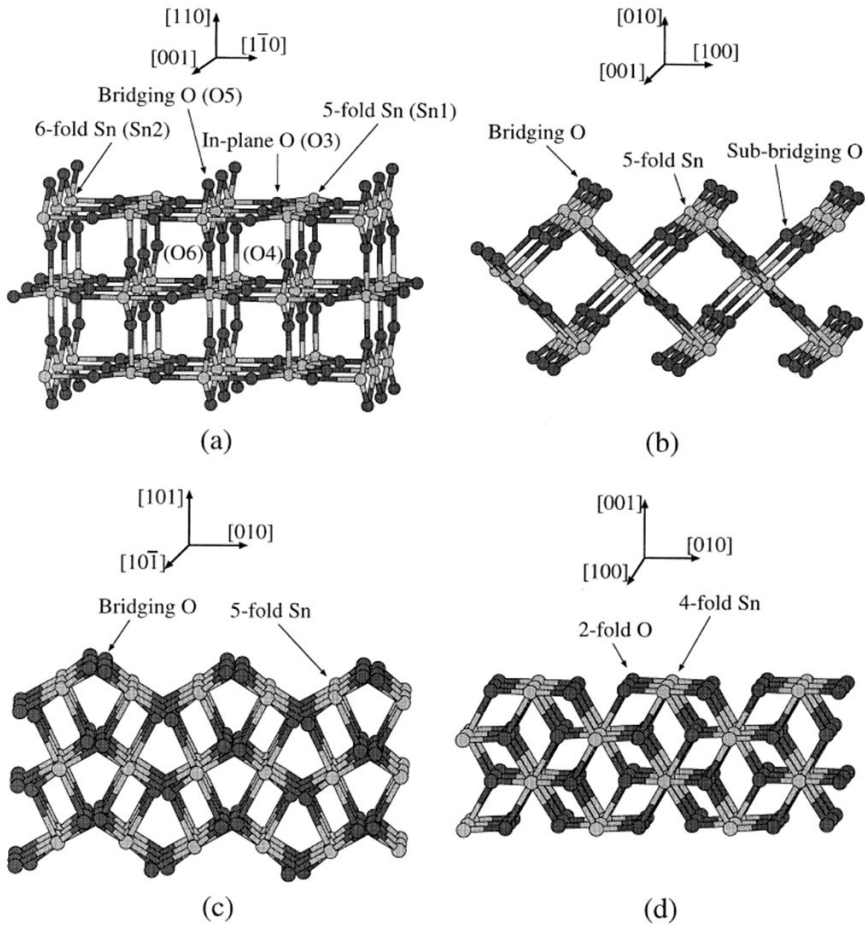


Figure 2.18 The low-index surfaces of SnO_2 : (a) (110); (b) (100); (c) (101); (d) (001), with Sn and O ions shown in unrelaxed positions^[43]

3. 실험방법

3.1. 장비의 구성

본 실험에서는 plasma를 이용한 ALD(Atomic Layer Deposition, Quoros Plus 100, 한국)를 사용하여 SnO₂ 박막을 증착하였다. 본 실험에서 사용된 장비의 기본적인 구성과 내부에 설계된 가스 라인은 Fig 3.1와 같이 구성되어있다. chamber는 wafer를 넣을 수 있는 load lock chamber와 processing chamber로 구성되어있으며, 진공은 Dry pump를 이용하여 10⁻³ Torr 까지 낮출 수 있고 chamber내의 stage의 온도는 700℃까지 승온 시킬 수 있도록 구현되어있으나, heater의 한계로 인하여 실제의 stage 온도는 이보다 낮다. 설치된 RF generator는 600W까지 인가할 수 있다. Source gas를 선정함에 있어 Choi^[45]의 논문을 참고하여 metal organic 물질인 DBTDA(Dibutyl Tin Diacetate, C₁₂H₂₄O₄Sn)를 사용하였고 분자구조는 Fig 3.2와 같다. 기존에 ALD를 이용하여 SnO₂를 증착한 여러 문헌에서 대다수가 SnCl₄ 또는 SnI₄를 사용하였으며, SnCl₄의 경우 Chloride 이온이 박막을 식각시키거나 장비를 부식시키는 역할을 하므로 사용에 어려움이 있으며, SnI₄는 solid source로써 고온의 증착공정이 요구되므로 적합하지가 못하다.^[26] DBTDA의 화학구조는 Fig 3.2에 도시한바와 같이 두 개의 acetate기와 두 개의 butyl기가 Sn에 붙어있는 구조로 되어 있다. DBTDA의 분자량은 351.02이고 끓는점은 139℃, 증기압은 1.3mmHg(20℃)이다. ALD공정에서 source로 이용하기 위

한 적정 증기압은 10mmHg 이며, source가 담긴 canister를 50°C로 가열하여 원활한 가스를 공급시키도록 하였다. 공급간 Ar 가스를 사용하는 bubbler 장치를 이용하여 source의 주입 양과 시기를 조절하였다.

3.2. 박막의 증착

ALD를 이용한 박막의 증착은 source인 Sn 또는 reactant인 oxygen의 양을 시간, sccm을 조절시킬 수 있으며 이에 따라 박막의 조성을 제어할 수 있다. 더불어 증착되는 stage의 온도와 chamber내의 압력 그리고 plasma에 따라 박막의 결정화도를 변화시킬 수 있다. 본 연구에서는 3.1 절에서 언급한 Sn의 precursor인 DBTDA와 O₂ plasma를 이용하여 SnO₂ 박막을 증착하였다.

기존의 문헌연구를 기초로 하여 O-SnO₂를 증착하기 위하여 YSZ기판을 선택하였고 기 보고된 (100) 면과 더불어 (110), (111) 결정면을 가지는 YSZ(Yttria-stabilized zirconia, 8 mol% Y₂O₃) 단결정을 사용하였다. YSZ기판은 MTI사(미국)에서 구입을 하였으며, 10mm * 10mm * 0.5mm 의 정사각형 크기를 가지며 한쪽면이 균일하게 polishing된 기판을 사용하였다. 증착 전 아세톤, 메탄올, deionized water를 이용하여 기판의 불순물을 제거 후 건조처리하였다. 원하는 방향성을 가진 SnO₂ 박막을 증착하기 위하여 chamber내의 압력, stage의 온도, plasma시간 등을 변화시켰으며 증착조건은 Table 3.1에, ALD의 증착 sequence는 Fig 3.3에 나타내었다. 증착을 시작하

기전에 stage에 올라간 기판의 온도를 안정화시킴과 동시에 수분을 제거하기 위하여 Ar으로 50분간 100sccm을 흘려 purging 작업을 하였으며 공정이 완료된 이후에는 공정간 발생한 by-product등이 load lock chamber로 유입되는 것을 방지하기 위하여 증착전과 동일하게 purging을 하면서 충분히 배기되도록 하였다.

3.3. 박막의 구조 및 상 분석

증착된 박막에 대하여 먼저 FESEM (JSM7401F, JEOL, 일본)과 AFM (NANOStation II, Surface Imaging Systems, 독일)을 이용하여 박막의 morphology를 확인하였으며 측정은 tapping 모드로 스캔하였다. 증착된 박막의 상을 분석하기 위하여 X-ray diffraction (XRD, D8 Advance, Bruker AXS, 독일)을 측정하였다. 측정조건은 40kV의 전압과 40mA의 전류로 설정하였으며 2θ 범위를 $20^\circ \sim 80^\circ$, 스캔속도를 $5^\circ/\text{min}$ 의 속도로 진행하였다.

박막의 out of plane은 θ - 2θ 측정으로 분석이 가능하나 in-plane 배향성을 측정하기 위해서는 ϕ , ω , ψ scan이 가능한 장비가 필요하며 이에따라 4축 고니오미터 XRD (Model X'PertPro, PANalytical, 네덜란드)를 이용하여 pole figure를 측정하여 박막의 in-plane 배향성을 확인하였고, 또한 X-ray reflectivity (XRR)를 통하여 박막의 밀도와 두께 그리고 거칠기를 확인하였다. 장비의 기본적인 구성은 Fig 3.4에 나타내었다.

또한 증착된 박막의 조성을 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Model AXIS, KRATOS, 일본)를 이용하여 박막의 조성을 확인하였다. XPS는 Mg Ka (1253.6 eV)를 이용하였고, O1s와 Sn3d core level 스펙트럼이 측정되었다. 모두 C1s를 284.6 eV로 조정하여 이를 기준으로 보정되었다.

3.4. 전기적 및 광학적 특성 분석

증착된 박막의 배향성 및 결정성에 따른 전기적 특성을 평가하기 위하여 Hall measurement 측정 (HMS-3000, ECOPIA, 한국)을 실시하였다. Hall measurement는 반도체 재료의 conductivity type과 majority carrier 농도 및 이동도를 측정할 수 있다.

증착이 완료된 박막의 네 모서리 끝에 ion coater로 삼각형 형태의 Pt 전극을 형성하였으며 형성된 전극을 안정하게하기 위하여 대기 분위기에서 600°C의 온도에서 열처리를 진행하였다. 측정은 Van der Pauw Method를 이용하여 상온에서 측정하였다.

광학적 특성을 확인하기 위하여 기판 제조사에서 제공된 양면이 균일하게 연마되어 투명한 YSZ 기판을 이용하여 박막을 증착하여 UV-vis-NIR 분광계 (Perkin-Elmer, Lambda 20, 미국)를 이용하여 측정조건은 측정장비의 구조상 광원이 박막의 plane normal 방향으로 입사되도록 하였고, 2nm slit을 사용하였으며, 1nm의 간격으로 960nm/min의 스캔 속도로 200nm ~

1000nm 영역을 측정하였다. 측정을 통하여 박막의 광학적 투과율을 확인하였으며 이 결과를 이용하여 박막의 band gap을 구하였다.

3.5. 가스 센서 제작

각각의 YSZ 기판위에 증착한 SnO₂박막의 배향성에 따른 가스 감응도의 변화를 알아보기 위해서 증착된 박막을 이용하여 가스센서를 제작하였다. 반도체식 가스센서는 가스의 흡탈착에 의한 전기전도도의 변화를 측정하는 방식이므로 이를 검지하기 위한 전극이 필요하다. 박막위에 전극을 형성하기위해 박막위에 comb형태의 스테인레스 마스크를 올린 후 ion coater를 사용하여 20mA, 0.1mbar의 진공에서 300초간 공정을 진행하여 Pt 전극을 형성시켰다. 전극 형성 후 Pt전극이 박막위에 안정하게 형성 될 수 있도록 대기분위기 하에 600℃에서 한시간동안 열처리를 진행하였으며, 형성된 전극에 대한 저항을 측정할 수 있도록 Au wire를 전극의 끝에 Ag paste로 접착을 시킨 후 위에 알루미늄 접착제로 고정을 시켜 측정간에 안정하게 ohmic contact를 형성할 수 있도록 하였다.

3.6. 가스 감응특성 측정

3.5절에서 제작한 센서를 자체 제작한 센서측정 시스템을 이용하여 가스감응 특성을 측정하였다. 센서의 전기전도도는 digital multimeter (Keithley 2000, 미국)을 이용하여 연속적

인 저항의 변화를 감지하였으며 측정컴퓨터에 GPIB 인터페이스를 장착하여 multimeter와 컴퓨터간 GPIB통신을 이용하여 컴퓨터에 저항을 주기적으로 기록하게 하였다. 측정 컴퓨터에 사용된 프로그램은 National Instrument사의 LabView 플랫폼을 이용하여 직접 프로그래밍한 프로그램을 사용하였다. 측정주기는 200ms로 고정하였고, 시간의 측정을 컴퓨터에 자체 내장된 시계를 기준으로 작동하게끔 구성하여 측정주기의 안정성과 신뢰성을 확보했으며 프로그램의 소스코드는 Fig 3.6에 나타내었다. 측정장비는 각각의 가스 소스들을 MFC를 통하여 전체적인 유량을 조절하며 Fig 3.7에 도시한바와 같이 quartz 튜브에 가스를 주입하며 가스가 흘러나오는 지점으로부터 약 1cm되는 위치에 센서를 위치하여 목표가스에 반응하도록 하였다. 측정간 가스센서는 quartz 튜브를 전기로안에 위치시켜 간접적으로 동작온도를 상승시키게끔 하였으며 동작온도까지 10°C/min의 승온속도로 동작온도를 상승시킨 후 저항을 안정화시킨 후, 고순도 air 내에 1000ppm의 농도를 가지는 H₂, CO, Ethanol 가스를 넣고 저항의 변화를 관찰하였다.

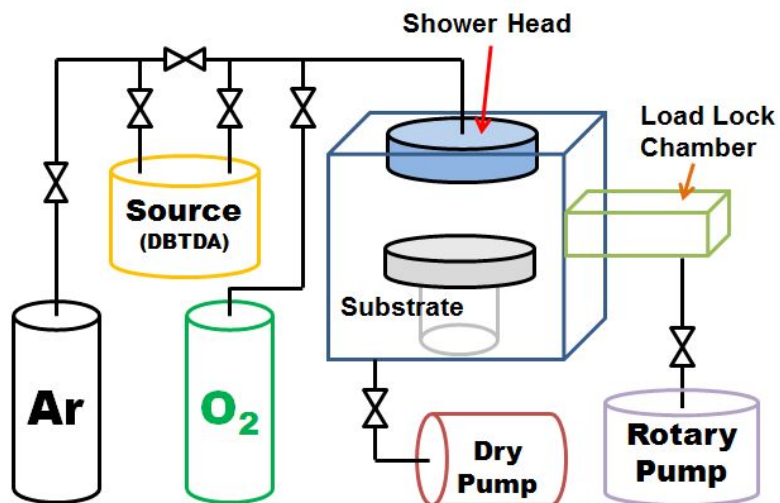


Figure 3.1 Schematic diagram of Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition system for SnO₂ thin film deposition

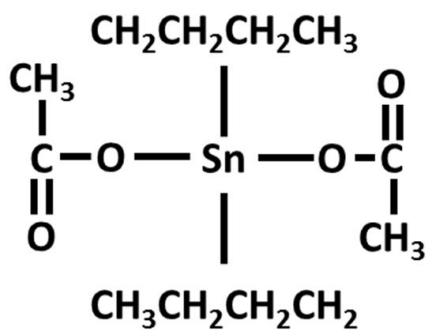


Figure 3.2 Molecular structure of Dibutyl Tin Diacetate (DBTDA) which is the metal organic source for SnO₂ thin film deposition

Substrate Temperature	100 °C ~ 400 °C
Canister Temperature	50 °C
Wall Temperature	100 °C
Line Temperature	70 °C
Working Pressure	240mTorr
RF Power	100W
Deposition Cycle	1000cycle

Table 3.1 Deposition condition of SnO₂ thin films

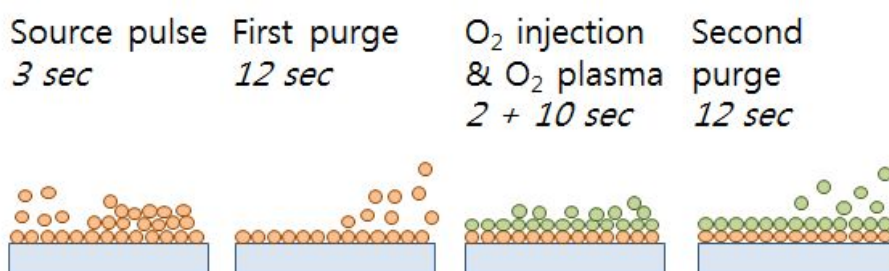


Figure 3.3 Working sequence of source gas injection, purging, O₂ plasma and purging for SnO₂ thin films

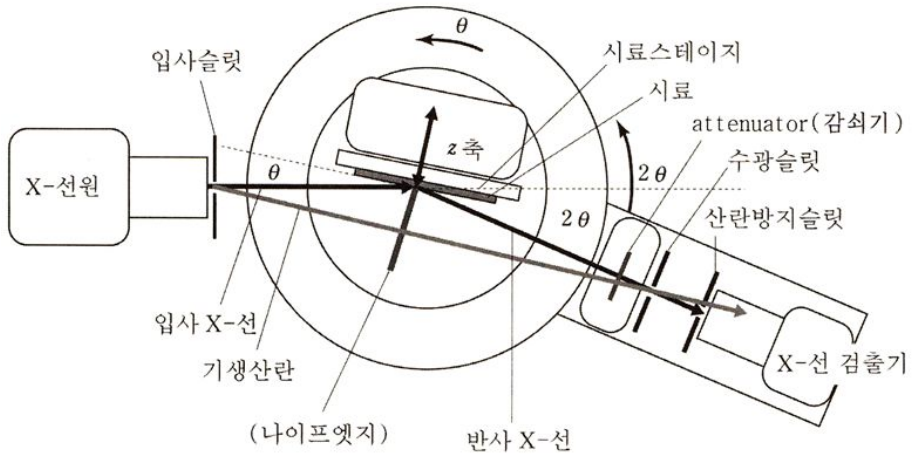
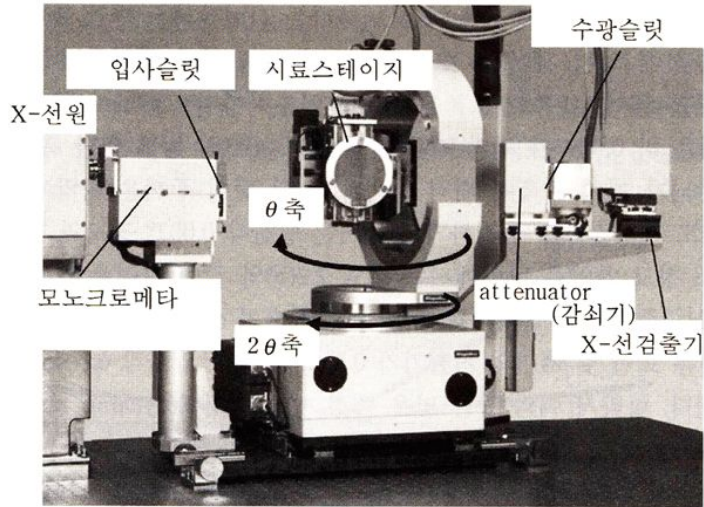


Figure 3.4 Schematic diagram of HR-XRD system^[46]

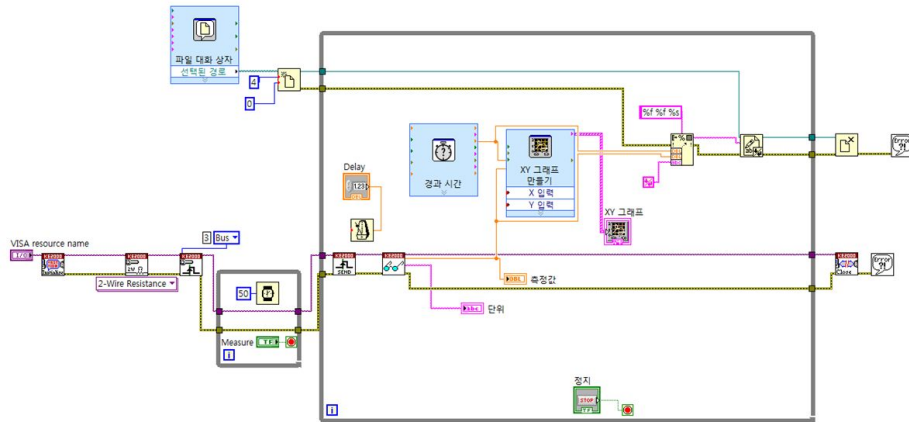


Figure 3.5 Source code of realtime gas sensor measure program

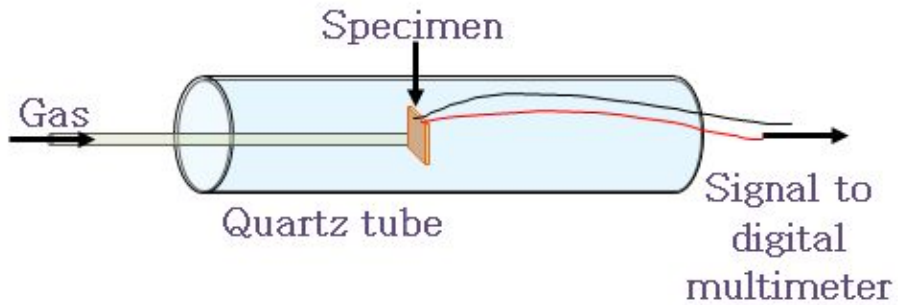


Figure 3.6 Schematic diagram of gas sensor measurement system

4. 결과 및 고찰

4.1. 결정학적 배향성을 가지는 orthorhombic SnO₂ 박막증착

PE-ALD를 이용하여 적합한 박막의 증착조건을 세우기 위하여 다양한 온도와 reactant인 O₂ plasma의 시간을 조절하여 박막을 증착하였다. PE-ALD는 plasma를 이용하여 기본 ALD에 비하여 보다 추가적인 성장 parameter를 부여할 수 있으며^[37] 특히 증착간 plasma에 의하여 표면을 변화시켜 원하는 배향성이 조절이 가능하다.^[47]

증착된 박막의 상과 결정학적인 배향성을 확인하기 위하여 먼저 X-ray diffraction (XRD, D8 Advance, Bruker AXS, 독일)으로 상을 확인하였다. 측정된 XRD장비는 Bragg-Brentano geometry를 가지고 있으며 박막의 out of plane에 대하여 측정 전압과 전류를 40kV, 40mA의 조건하에 2θ 범위를 20° ~ 80°, 스캔속도를 5°/min의 속도로 측정을 진행하였다. 사용한 X-ray는 Cu Kα1 (λ=1.5405Å) 이었다. 증착시 다양한 온도 및 plasma시간에 따른 XRD 측정결과를 Fig 4.1에서 4.3까지 나타내었다. XRD의 intensity는 보다 박막의 peak를 정확하게 확인하기 위하여 log scale로 표시하였다. XRD상의 분석결과 온도와 plasma 시간에 따라 다른 상을 가진 SnO₂ 박막이 배향성있게 증착된 것을 확인할 수 있었다. (100) YSZ 기판에 증착된 박막의 경우 100°C에서 10초 O₂ plasma조건에서 증착할시 R-SnO₂ (101) 면과 O-SnO₂ (200)면이 혼재되어서 나타나는

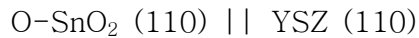
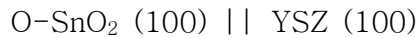
것으로 확인되었고, 400°C에서는 (020)면과 (040)면이 추가적으로 나타났다. 300°C, 10초 plasma 조건에서 증착한 박막에서 (200)면의 orthorhombic SnO₂상이 확인되었으며, 이 결과는 이전에 L. Kong 등이 보고한 결과와 일치하는 결과이다.^[22, 23]

추가적으로 (110) YSZ 면에 증착된 박막의 경우 100°C의 기판온도에서 매우 낮은 rutile (101)면을 확인하였으나 XRD상에서 intensity가 매우 미약하였다. 300°C 이상의 온도에서는 10초 plasma 조건에서 (110) (330)면의 peak만 확인되었으며, 이면은 여태까지 보고된 바가 없는 결과이다. 이 XRD결과에서 (220)면은 (110) YSZ의 기판의 2θ peak의 위치가 거의 동일한 위치에 있기 때문에(50.107° (O-SnO₂), 50.136° (YSZ)) 상대적으로 intensity가 강한 기판의 peak에 묻힌 것으로 보인다. 400°C의 온도에서는 R-SnO₂ (220)면이 혼재되어 있는 것으로 확인되었다.

하지만 (111) YSZ면의 경우 모든 증착온도 및 plasma조건에서 기판의 peak를 제외한 어떠한 peak도 확인되지 않았다. 이에 따라 4축 고니오미터를 가진 XRD (High Resolution XRD, Model X'pert pro, PANalytical, 네덜란드) 장비를 이용하여 GIXRD (Grazing Incident XRD) 분석을 진행하였다. 박막의 두께가 충분히 얇은 경우 (1000nm 이내) 일반적인 Bragg-Brentano geometry에서는 기판의 intensity가 매우 높게 나오기 때문에 박막의 회절 peak를 확인하기 어려울 때 사용되는 방법이며, 이 방법을 (Fig 4.4)에 나타내었다. 측정은 incident angle을 2°로 고정하여 측정하였으며, 측정결과 polycrystalline한 rutile SnO₂가 증착되었음을 확인하였다. (Fig

4.5) 증착된 박막은 특별한 배향성을 가지고 있지 않았음을 확인하였다.

다양한 증착조건에 따른 상의 형성결과를 XRD를 통하여 300°C, 10초 plasma의 조건에서 우수한 orthorhombic SnO₂ 박막이 (100), (110) YSZ기판위에 증착됨을 확인하였다. 따라서 이후의 실험에서 설정된 증착조건은 300°C의 증착온도에서 O₂ plasma를 10초간 가하여 증착을 실시하였으며 박막과 기판과의 out of plane 결정학적 배향관계가 다음과 같이 확인되었다.



2.1.3절에서 기술한바와 같이 SnO를 고온 열처리를 통하여 O-SnO₂ 상이 형성됨을 보고한 사례가 있어^[11, 18] 박막의 고온 안정성을 확인하기 위해 증착된 기판을 600°C, 800°C, 1000°C에서 각각 대기분위기하에 2시간동안 열처리를 한 후 상의 변화를 관찰하였다. XRD 측정결과 열처리 이후에도 증착된 상은 큰 변화를 보이지 않았다.

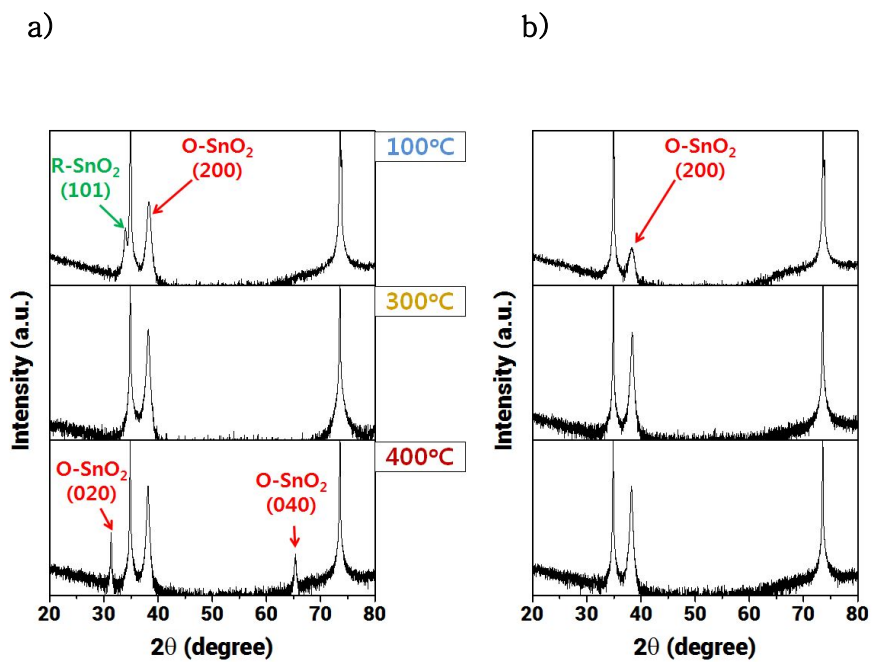


Figure 4.1 XRD patterns of SnO₂ film deposited on YSZ (100) substrate with (a) 10 sec (b) 2 sec O₂ plasma

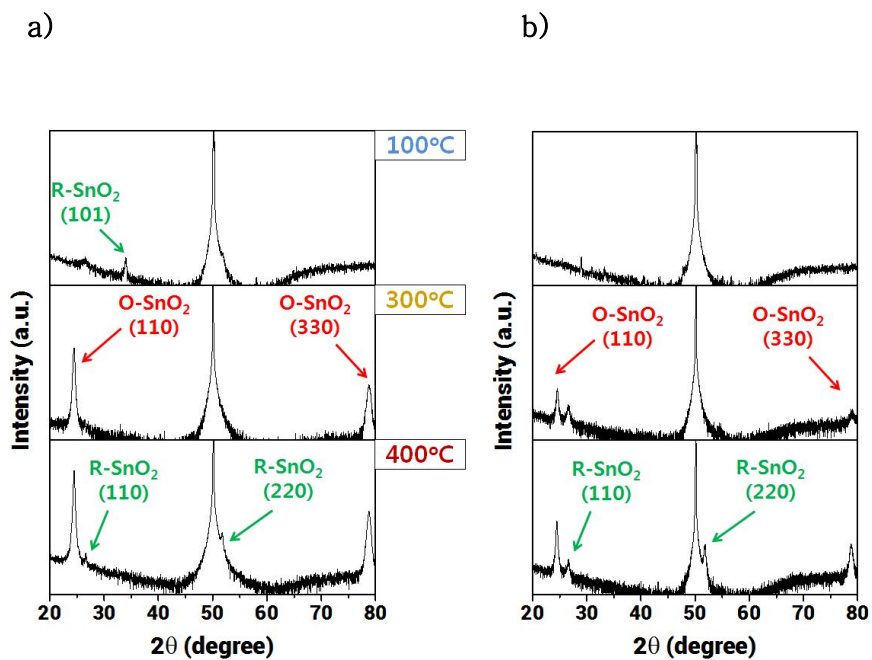


Figure 4.2 XRD patterns of SnO₂ film deposited on YSZ (110) substrate with (a) 10 sec (b) 2 sec O₂ plasma

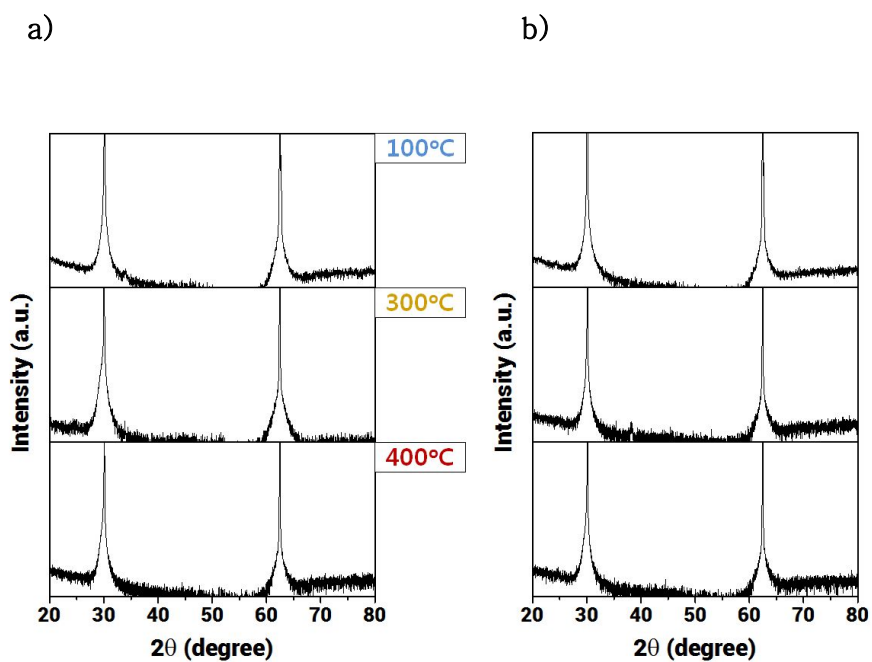


Figure 4.3 XRD patterns of SnO₂ film deposited on YSZ (111) substrate with (a) 10 sec (b) 2 sec O₂ plasma

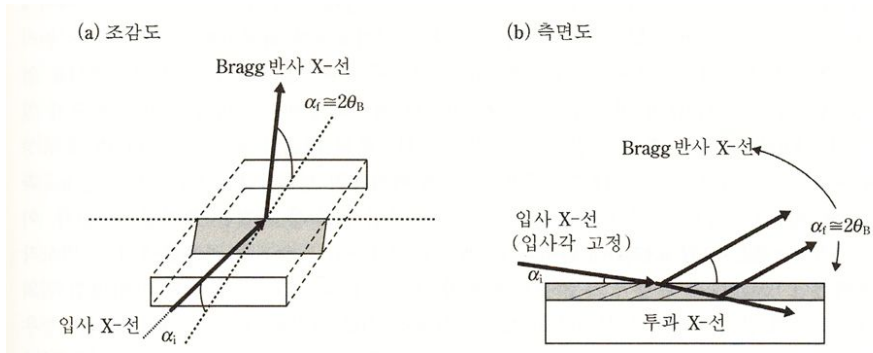


Figure 4.4 Schematic diagram of GIXRD measurement^[46]

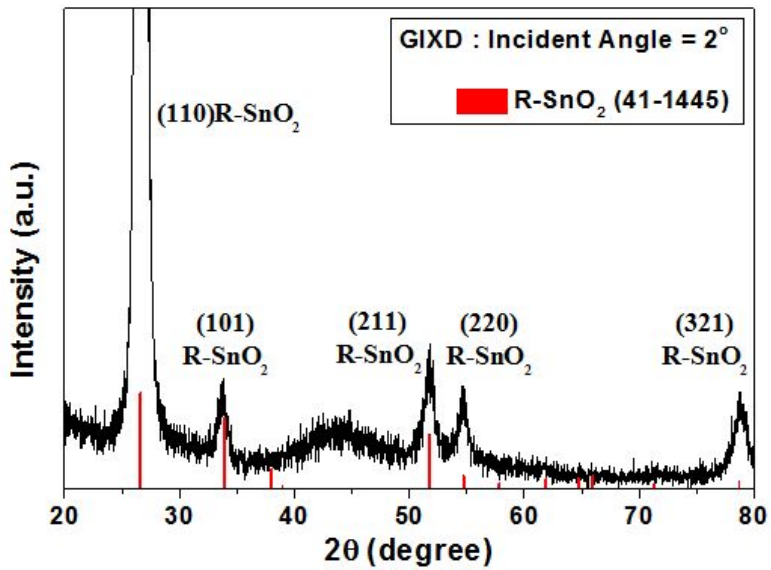


Figure 4.5 GIXRD patterns of SnO₂ film deposited on YSZ (111) substrate

4.2. 박막의 표면, 밀도 및 조성분석

각기 다른 기판위에 증착된 SnO₂ 박막에 대한 표면을 주사전자현미경(FESEM, JEM-7401F, JEOL, 일본)을 이용하여 확인하였다. FESEM을 이용하여 확인한 기판의 표면을 Fig 4.6에 나타내었다. 모든박막은 기판위에 균일하게 증착되었으며 이어 atomic force microscopy (AFM, NANOSTationII, Surface Imaging Systems, 독일)을 이용하여 표면의 거칠기를 확인하였다.(Fig 4.7) 측정은 tapping mode로 2 μ m x 2 μ m 영역을 스캔하였으며, 이를 통하여 표면의 morphology와 RSM(root mean square)값을 구하였다. RMS roughness값을 비교해본 결과 0.3 ~ 0.5 nm내로 상당히 고른 morphology를 나타내었다. 이후 X-ray reflectivity (XRR)를 이용하여 박막의 밀도와 두께, 표면의 거칠기를 확인하였다. XRR 측정시 일반적으로 표준박막시료법을 이용하여 평가하고자 하는 박막의 전·후로 10nm의 밀도가 큰 Ta막을 입혀 밀도차를 키워 반사율에 있어 contrast가 크기 때문에 분석에 용이하나, 본 연구에서는 기판의 원자배향을 이용한 epitaxy한 증착을 목적으로 하고 있기 때문에 Ta를 입히지 아니하고 분석을 실시하였다. Reflectivity 결과는 Fig 4.8에 나타내었으며 이에 대한 fitting은 Fig 4.9의 순서로 진행하였으며 결과는 Table 4.1에 나타내었다. 증착된 박막은 rutile과 orthorhombic의 이론밀도에 거의 근접한 값(rutile : 6.994g/cm³, orthorhombic : 7.110g/cm³)을 보였으며 실제 이론값보다 낮은 것은 박막으로 증착시 박막에 미세한 gradation이

존재하기 때문에 측정 후 fitting 값이 이론밀도 값보다 약간 낮게 측정되는 것이다.^[46] 전체적인 RMS roughness값 또한 AFM으로 측정된 값보다 소폭 상승된 결과를 얻을 수가 있었으며, 이 결과는 박막의 전체 면에 대한 결과값이며 국부적으로 확인하는 AFM측정치와는 다소 차이가 있다.

이어서 박막의 조성을 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Model AXIS, KRATOS)를 이용하여 분석하였으며 Fig 4.9에 나타내었다. XPS는 Mg K α (1253.6eV)를 사용해 O1s와 Sn3d core level spectra가 관찰되었고, 모두 C1s를 284.6eV로 조정하여 이를 기준으로 보정되었다. SnO₂에서 Sn3d와 O1s의 reference binding energy를 조사하기 위해서 Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy^[48]를 사용하였으며 Sn3d의 경우에는 SnO₂가 486.7eV이고 SnO가 486.0eV이다. 또한 O1s의 경우에는 SnO₂가 530.6eV이고 SnO가 530.6eV이다.

측정결과 박막의 상과 결정면에 따른 조성의 차이는 확인되지 않았으며, rutile 과 orthorhombic상 모두 SnO₂이 화학양론적인 조성비가 일치하는 것으로 확인하였다.

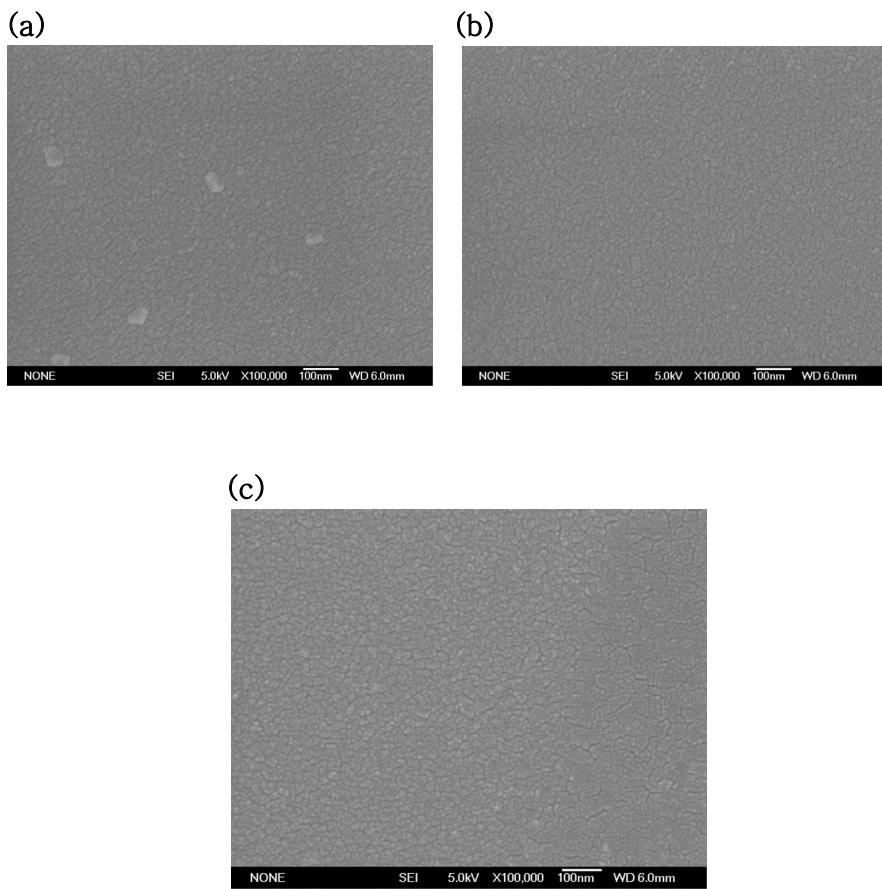


Figure 4.6 FE-SEM plane-view images of SnO₂ thin films deposited on (a) (100) (b) (110) (c) (111) YSZ substrates

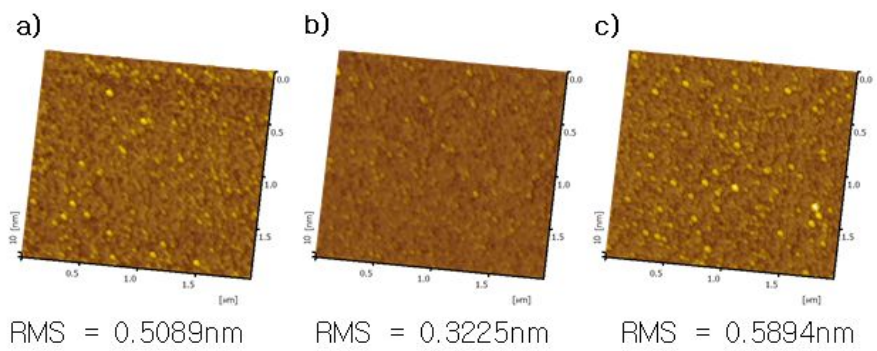


Figure 4.7 AFM images of the SnO₂ thin films deposited on (a) (100) (b) (110) (c) (111) YSZ substrates

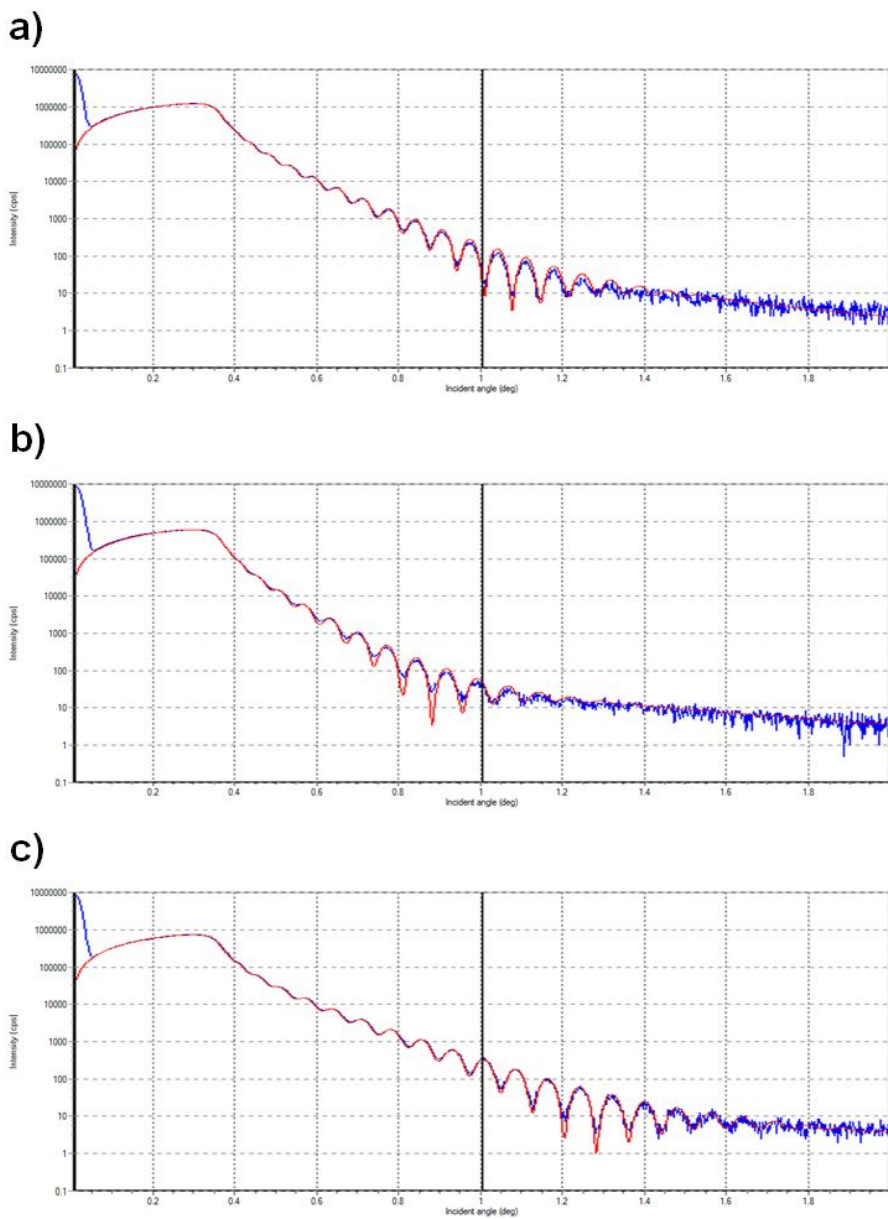
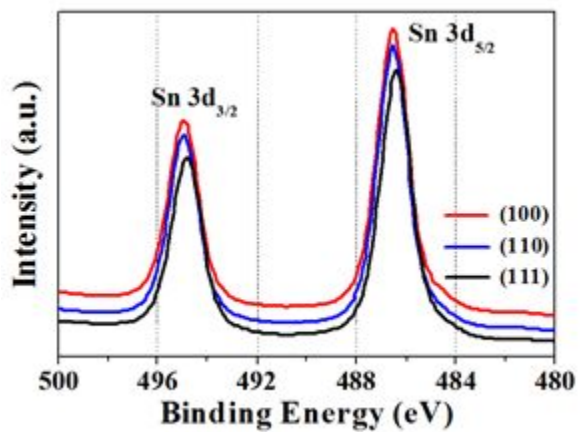


Figure 4.8 XRR spectra of the SnO₂ thin films deposited on (a) (100) (b) (110) (c) (111) YSZ substrates (blue lines are measured by HR-XRD, red lines are simulated results)

Films	Density (g/cm ³)	Thickness (nm)	Roughness
(100) O-SnO ₂	6.973	60.95	1.538
(110) O-SnO ₂	7.09	54.985	1.845
R-SnO ₂	6.87	53.847	1.255

Table 4.1 Simulated density, thickness and roughness of SnO₂ films analyzed by XRR spectra

a)



b)

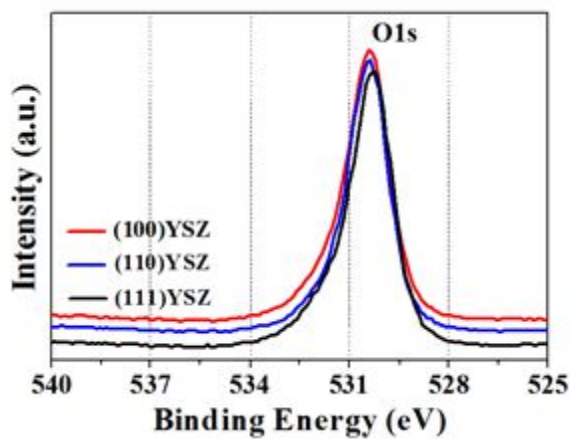


Figure 4.9 (a) Sn3d and (b)O1s core level XPS spectra of as-deposited SnO₂ films.

4.3. 박막의 in-plane 배향 특성분석

기판과 박막의 배향성은 Fig 4.10와 같이 기판과 수직방향으로 우선 배향된 out-of-plane 배향성과 기판의 평면과 수평하게 배향된 in plane 배향성으로 나눌 수 있으며 out-of-plane은 일반적인 Bragg-Brentano geometry 하에서 측정이 가능하며 이에 대한 결과는 4.1절에서 기판과의 in-plane 배향성의 상태에 따라 증착된 박막들의 epitaxial한 관계등을 추측할 수 있다. Pole figure는 시편의 tilting 정도에 따라 다른 값을 나타낼 수 있으므로 각각의 시편마다 정밀한 alignment 과정이 수반되어야 한다.

Pole figure의 측정은 기존의 XRD 측정과 달리 2θ 값을 고정하고 χ scan과 ϕ scan을 하여 측정을 한다. 2θ 는 orthorhombic SnO₂의 peak중에서 상당한 intensity를 가지고 있으며 기판의 peak과 비교했을 때 1°내외에 있지 않는 것이 분석에 적합하므로 2θ 를 orthorhombic SnO₂ (202) (52.26°)에 고정하였으며 측정범위는 $\chi = 0 \sim 85^\circ$, $\phi = 0 \sim 360^\circ$ 로 하였으며 step size는 5°로 하였다. 기판과 박막간의 in plane 관계를 확인하기 위해서는 기판의 pole figure도 측정을 해야하므로 YSZ (111) 면을 2θ 값으로 고정하여 측정하여 기판과 박막의 배향성을 같이 나타내었다.

Fig 4.11(a)에 YSZ (100) (110) 면에 증착된 각 박막의 (202) pole figure를 나타내었다. 두 박막에는 모두 (101)의 family면들인 (101) peak도 같이 나타났으며 이에 따른 기판의 in plane 배향성을 같이 표시하였다.

O-SnO₂ (100) 면에 대한 pole figure에서 {101} peak 뿐만 아니라 {130} peak도 같이 나타났는데 이것은 (202)면과 (130)면이 2θ의 값의 차이가 매우 가깝기 때문에 (51.65°, 52.26°) 분해능의 한계로 인하여 나타난 것으로 보인다. 또한 {101} peak이 교차해서 φ=90°씩 회전되어 나타났으며 이것을 T1로 표기하였고, {130} peak에 대해서는 T2로 표기하였다. 이것은 epitaxial 한 관계를 가진 orthorhombic 박막이 기판에 대하여 90° 회전되어 증착되었다는 결과를 보여주며 이러한 결과는 이미 L. Kong 등 에 의하여 보고가 된 바가 있으며 Fig. 4.12에 나타내었다.^[23] 이를 통하여 확인된 YSZ (100) 면과 그 위에 증착된 박막간의 in-plane 관계는

$$[010]_{\text{O-SnO}_2} \parallel [010]_{\text{YSZ}}$$

$$[001]_{\text{O-SnO}_2} \parallel [001]_{\text{YSZ}}$$

의 관계를 가진다.

Fig 4.11(b)에 나타낸 O-SnO₂ (110) 면의 경우에도 앞에서 기술한 O-SnO₂ (100) 면과 마찬가지로 {101} peak이 회전되어 나타남을 확인하였으며 T1으로 표기하였다. O-SnO₂ (100) 면과는 다르게 φ=180° peak이 회전되어 나타났으며 이것의 원인 또한 (100) 면에서 소개한 것과 마찬가지로 기판의 표면 원자 배열에 따라 박막이 두가지 in-plane 배향성을 가질 수가 있으며 이에 따른 기판과 박막간의 in-plane 관계는 아래와 같다.

$$[1\bar{1}0]_{\text{O-SnO}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{YSZ}}$$

$$[001]_{\text{O-SnO}_2} \parallel [001]_{\text{YSZ}}$$

위와 같이 X-ray pole figure를 통하여 YSZ 기판과 박막의 in-plane 방향성을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과를 이용하여 epitaxial한 관계를 유도할 수 있지만 X-ray는 넓은 영역을 포함하기 때문에 epitaxial 특성과 상관이 없이 성장한 면들 또한 측정결과에 포함될 수가 있다. 따라서 High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)를 이용하여 박막과 기판의 단면을 원자단위로 확인하고 또한 diffraction pattern을 얻어 in-plane 관계가 pole figure에서의 결과와 일치하는지를 확인하였다.

Fig 4.13 는 YSZ (100) 면에 증착된 O-SnO₂ (100)면에 대한 단면 이미지이며 이 이미지에서 O-SnO₂ 박막이 기판의 원자 정렬상태에 맞추어 잘 증착이 됨을 확인하였다. 나아가 FFT 이미지를 통하여 고르게 (200) peak이 박막과 기판에 동일한 방향으로 확인되어 pole figure상에서 나왔던 normal 방향과 일치함을 확인하였다.

Fig 4.14 는 (110) YSZ 면에 증착된 (110) O-SnO₂ 면에 대한 단면이미지이다. 마찬가지로 기판의 원자 배열을 따라 박막의 원자배열이 plane normal 방향으로 전개됨을 확인할 수 있다. FFT 이미지의 경우 YSZ 기판은 (110)과 (111)면에 대한 peak이 선명하게 나타남을 확인 할 수 있으나, O-SnO₂ 박막의 경우 in plane 방향으로 peak이 선처럼 늘어져 정확한 spot의 위치를 확인하기 어려우며 보다 정밀한 분석을 위하여 diffraction pattern을 확인하였으며 이에 대한 결과를 Fig. 4.15에 나타내었다. 이는 orthorhombic SnO₂의 구조적인 문제에서 기인하는데, c 축방향으로 [SnO₆]⁸⁻의 octahedral

building block이 지그재그 형태로 일종의 micro twinning이 형성되기 때문이며 이러한 buliding block의 체인이 4개를 주기로 반복이 됨을 알 수 있다. O-SnO₂와 같이 주기적인 twinning이 발생하는 유사한 구조에서도 이러한 diffraction pattern이 많이 나타나는 것을 볼 수 있는 것으로 보고되어있다.^[49]

마지막으로 Fig 4.16 에 (111) YSZ면에 증착된 박막에 대한 단면 이미지를 나타내었다. 이전의 분석결과를 통하여 (111) YSZ면에는 다결정의 R-SnO₂가 증착되었음을 확인하였었고 이 이미지를 통하여 박막에 다결정의 rutile SnO₂가 증착됨을 FFT와 DP 이미지를 통하여 확인하였다.

위의 결과를 통하여 박막의 pole-figure 분석과 TEM이미지를 통하여 박막의 in-plane 배향성을 가짐을 확인하였으며, 이에 따라 SnO₂와 YSZ의 원자모델을 통하여 박막의 mismatch를 계산할 수 있다. 원자 모델링은 CrystalMaker 소프트웨어를 통하여 그렸다. 원자 모델링에 대한 결과는 Fig 4.17에 나타내었다. 원자 modeling을 이용한 out of plane과 in-plane 관계를 Table 4.2에 나타내었다. (100)과 (110) O-SnO₂ 모두 기판과 낮은 lattice mismatch를 보였으며, 이러한 낮은 lattice mismatch에 의하여 orthorhombic 상이 안정하게 epitaxial한 성장을 한 것으로 보인다.

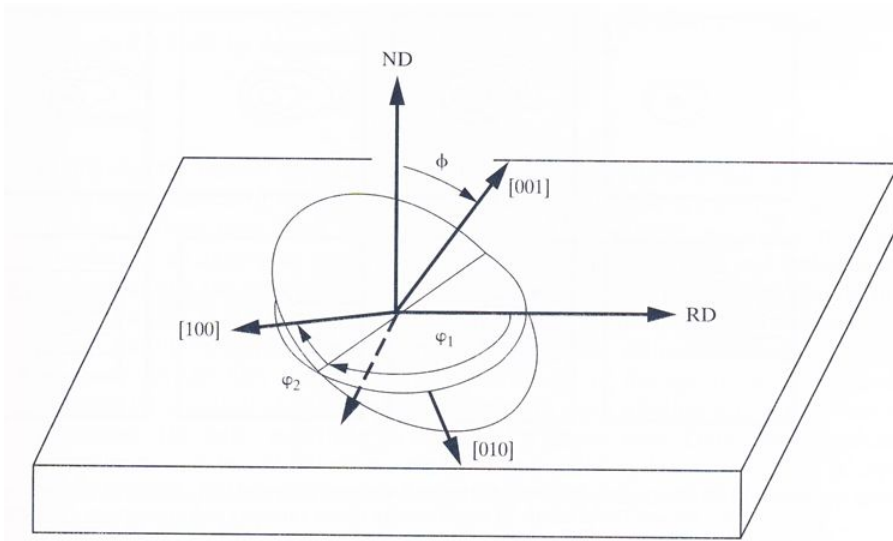
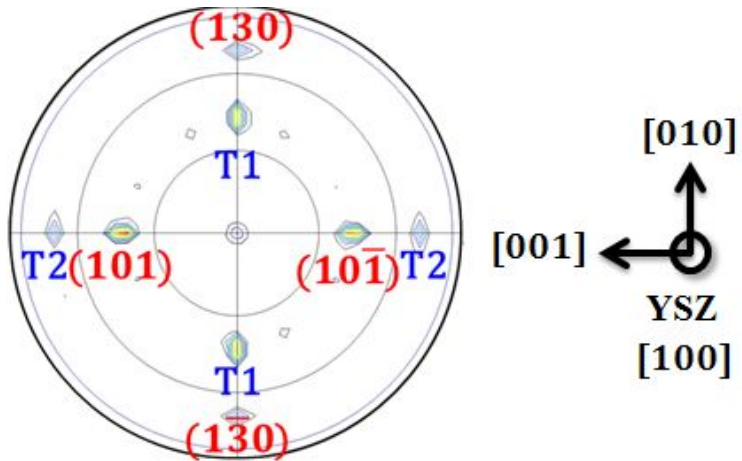


Figure 4. 10 Definition of orientation of crystal axes in terms of Euler angles ψ_1 , ϕ and ψ_2 defined relative to the sample reference directions, here the rolling direction RD(in-plane orientation) and the normal direction ND(plane normal)^[50]

a)



b)

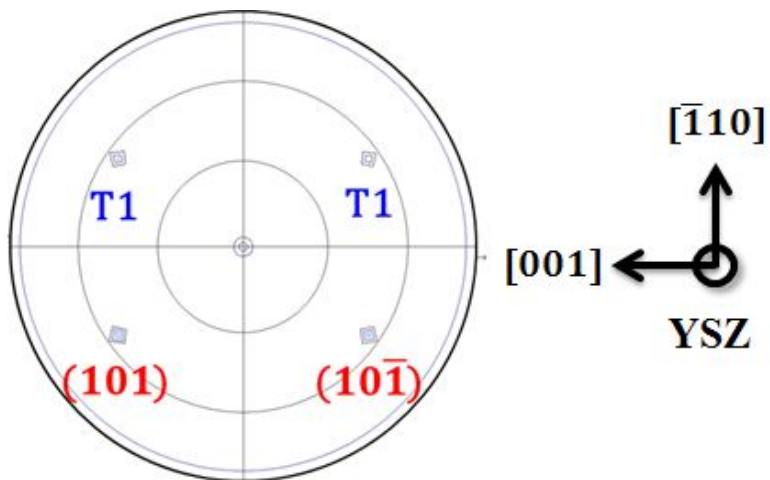


Figure 4. 11 {101} pole figures for the O-SnO₂ films deposited on (a) (100) (b) (110) YSZ substrates

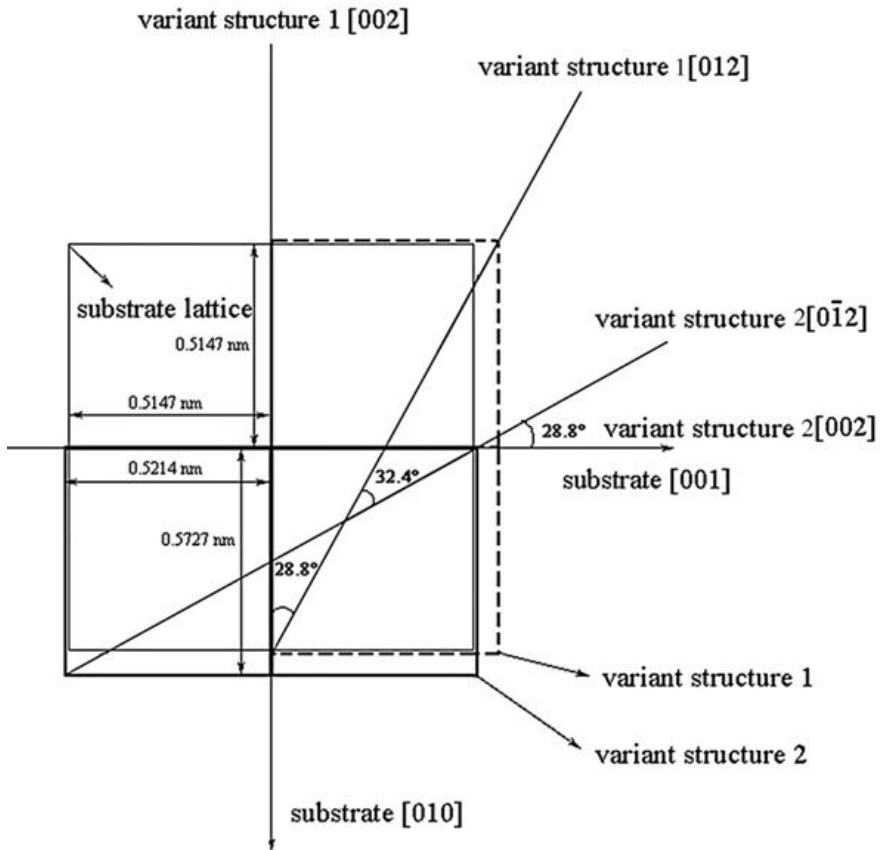


Figure 4. 12 The schematic diagram of the epitaxial O-SnO_2 variant structures deposited on YSZ (100) substrate^[23]

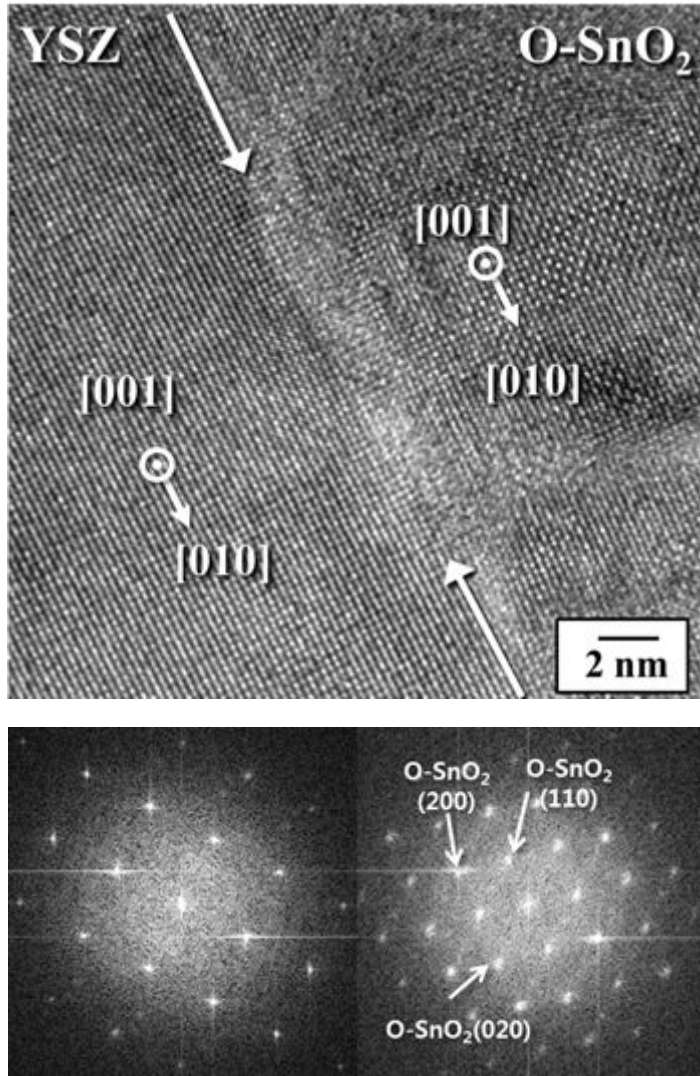


Figure 4. 13 TEM image and FFT patterns of O-SnO₂ thin film and (100) YSZ substrate

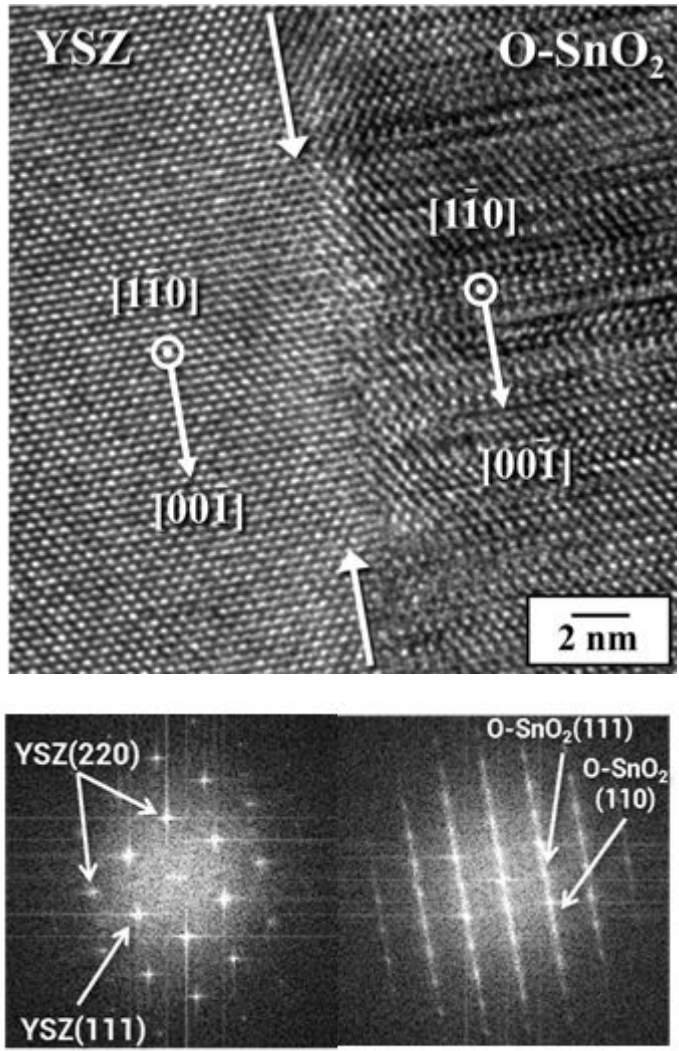


Figure 4. 14 TEM image and FFT patterns of O-SnO₂ thin film and (110) YSZ substrate

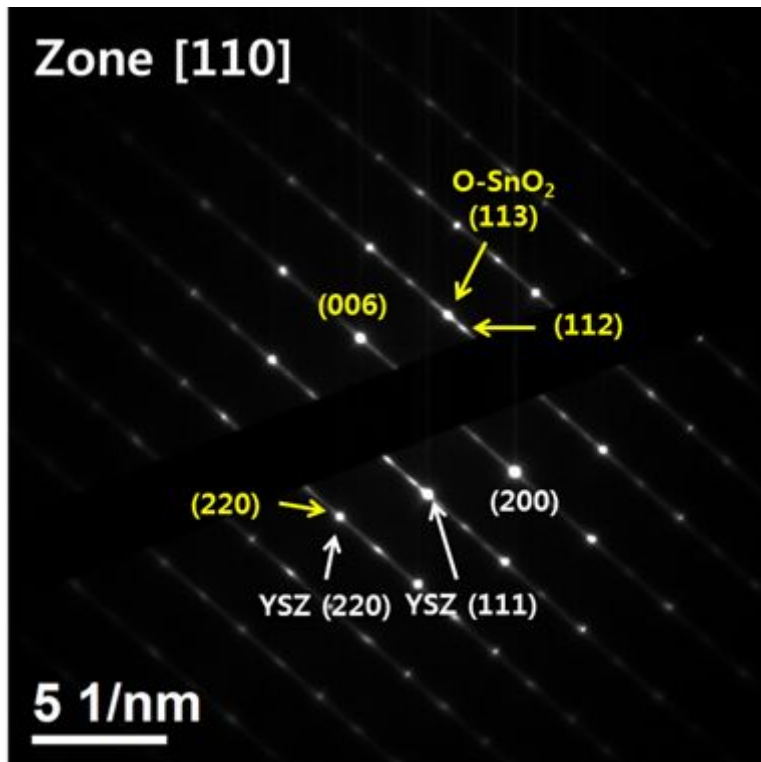


Figure 4. 15 TEM diffraction pattern of O-SnO₂ thin film and (110) YSZ substrate

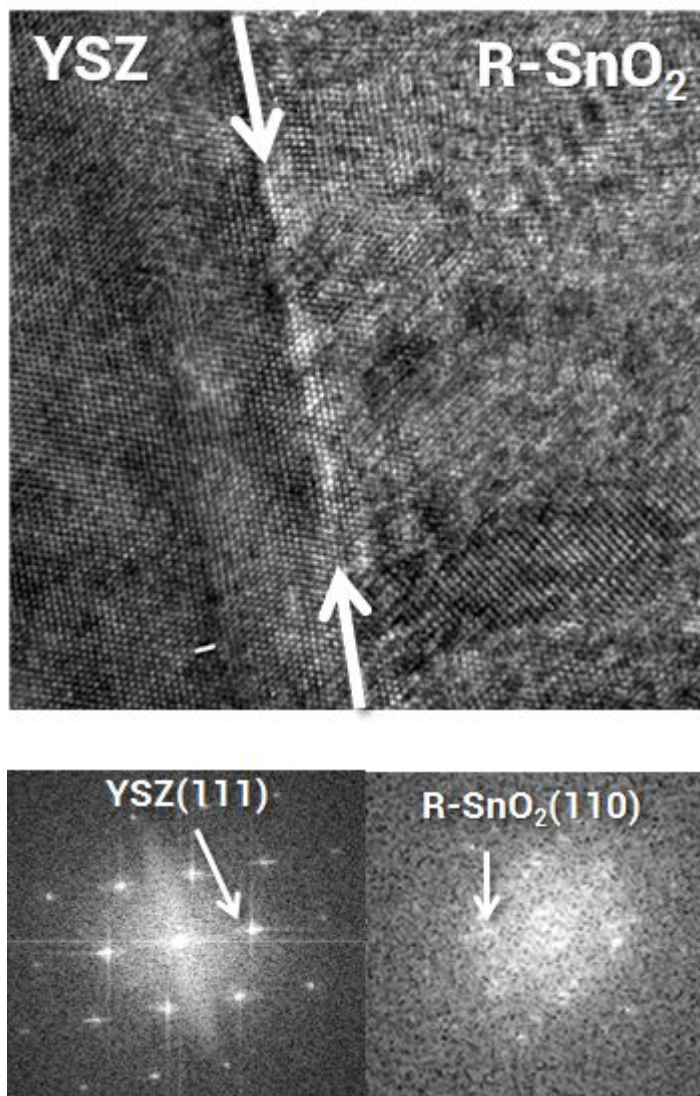
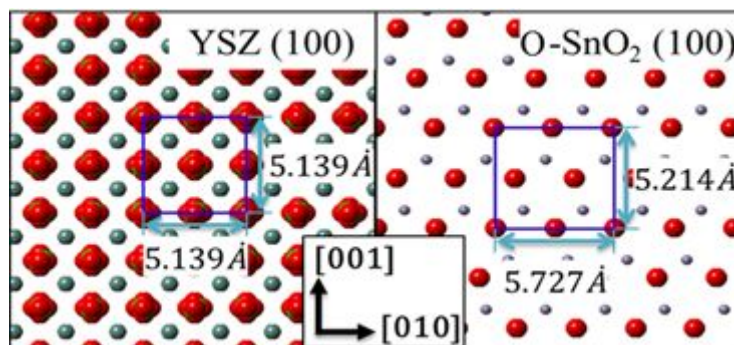


Figure 4. 16 TEM image and FFT patterns of R-SnO₂ thin film and (111) YSZ substrate

a)



b)

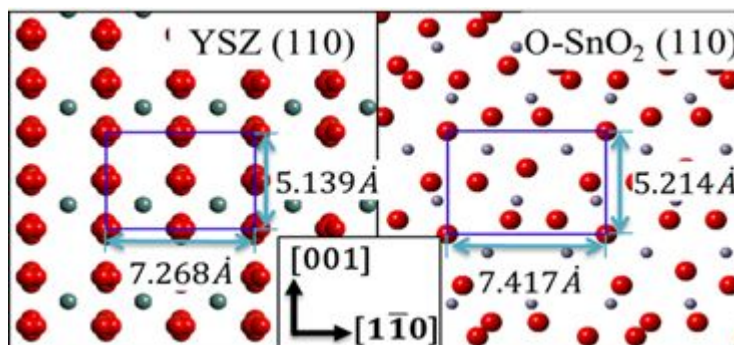


Figure 4. 17 Schematic diagrams of in-plane atomic configurations for the SnO₂ films deposited on (a) (100) and (b) (110) YSZ substrates.

$\text{Lattice mismatch} = \frac{\text{SnO}_2 - \text{YSZ}}{\text{YSZ}} \times 100 (\%)$	
(100) O-SnO ₂ (100) YSZ	
[010] O-SnO ₂ [010] YSZ mismatch = 11.44 %	[001] O-SnO ₂ [001]YSZ mismatch = 1.46 %
(100) O-SnO ₂ (100) YSZ	
[110] O-SnO ₂ [$\bar{1}\bar{1}0$] YSZ mismatch = 2.05 %	[001] O-SnO ₂ [001]YSZ mismatch = 1.46 %

Table 4.2 Epitaxial orientation relationship and lattice mismatch calculation between SnO₂ thin films and YSZ substrates

4.4. 박막의 광학적 특성

박막의 광학적 특성을 확인하기 위하여 단결정 기판 제조사로부터 양면이 모두 연마된 YSZ 기판으로 증착을 하여 transmittance 측정을 하였다. 측정결과는 Fig 4.18 에 나타내었으며 약 600nm 이후의 투과율에는 변화가 없어 800nm 파장 이후 영역은 나타내지 않았다. 측정결과 박막의 상 및 배향의 차이에 따른 투과율의 변화는 보이지 않았으며, 가시영역대에서 (390 ~ 750nm) 순수한 YSZ 기판에 대비하여 약 2%의 투과율이 증가함을 확인할 수 있었다. 이것은 두 물질간의 reflective index (n)의 차이에 의하여 발생한 것으로서 대기중의 reflective index의 값은 1 이며 빛이 매질을 통과할 때 서로 맞닿아 있는 매질간 reflective index의 차이가 감소할수록 전체적인 투과율이 상승한다. Reflective index는 SnO₂의 경우 1.9~2.0의 값을 가지며 YSZ는 2.14의 값을 가지고 있으며, 이 값을 토대로 하여 박막과 기판에 입사된 빛의 반사가 일어나지 전혀 일어나지 않았다는 가정하에 reflectance를 계산하였으며 이에 대한 식은 다음과 같다.

$$R(Reflectance) = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2$$

이에 대한 계산결과에 대한 이미지를 Fig 4.19에 나타내었다. 계산결과 SnO₂를 증착하지 않은 YSZ는 약 75.37%, SnO₂를 증착하였을 시 약 78.18% 으로 계산되었으며 이 결과는 실제로 측정한 투과율과 일치하는 결과이다.

측정한 투과율을 기초로 하여 박막의 Band gap을 계산하였

다. band gap은 투과율 값을 normalize 한 값으로부터 $\alpha(E)$ (absorption coefficient) 구할 수 있다.

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \ln(T_{normalized}(E))$$

여기서 구한 absorption coefficient를 제공한 값과 eV에 대하여 그래프를 Fig 4.20에 그리고 이를 통하여 박막의 band gap을 확인하였으며, 그 값은 약 3.92 ~ 3.96 eV정도로 큰 차이를 보이지 않았다.

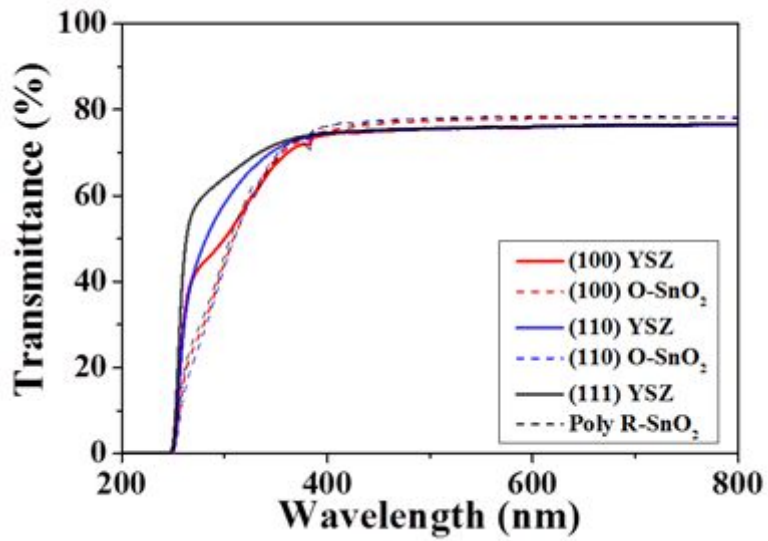


Figure 4. 18 Optical transmittance spectra for the SnO₂ films deposited on YSZ substrates

$$\text{Reflectance} = \left(\frac{n_{\text{Air}} - n_{\text{YSZ}}}{n_{\text{Air}} + n_{\text{YSZ}}} \right)^2 = 0.1318$$

$$\text{Reflectance} = \left(\frac{n_{\text{Air}} - n_{\text{SnO}_2}}{n_{\text{Air}} + n_{\text{SnO}_2}} \right)^2 = 0.0963$$

$$\text{Reflectance} = \left(\frac{n_{\text{SnO}_2} - n_{\text{YSZ}}}{n_{\text{SnO}_2} + n_{\text{YSZ}}} \right)^2 = 3.529 \times 10^{-3}$$

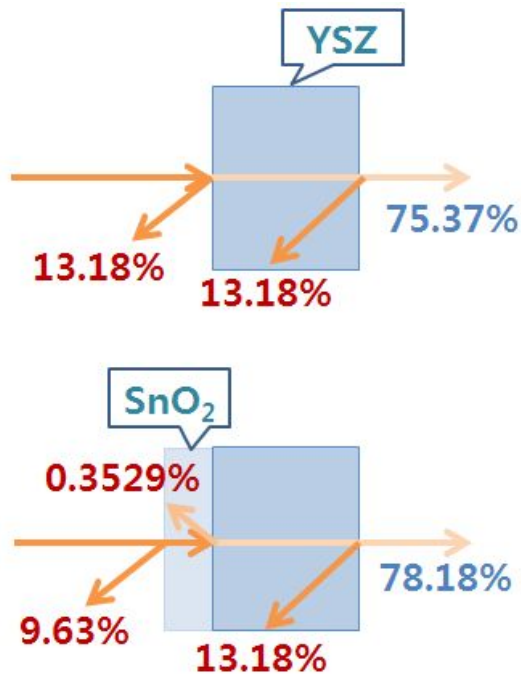


Figure 4. 19 Calculated reflectance of SnO₂ and YSZ

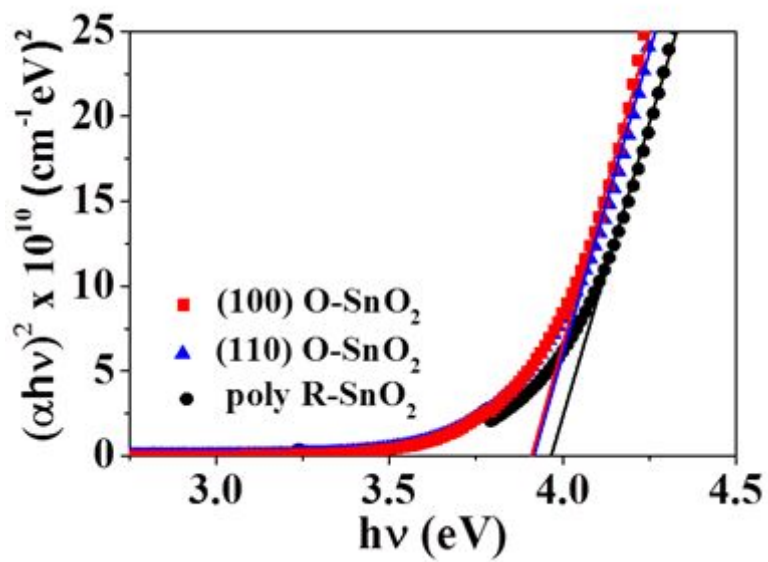


Figure 4. 20 Plots of $\alpha^2 E$ vs. E for the SnO₂ flims

4.5. 전기적 특성

증착된 각 박막에 대한 전기적 특성을 평가하기 위하여 상온에서 홀(Hall) 측정을 실시하였으며 그 결과를 Fig 4.21 에 나타내었다. 전반적으로 모든 박막은 균일한 비저항(ρ)을 나타내었으며 (약 $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$) 전하의 이동도(μ)는 O-SnO₂ (100) 면에서 약 $11.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 값을 보였으나 O-SnO₂ (111) 면에서 가장 낮은 $5.07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 값을 나타내었으며 결정면에 따른 미세한 전도도의 차이가 있는 것으로 보인다. 하지만 비저항과 전자의 전하량, 그리고 이동도에 관련된 다음의 식을 생각해 보았을 때

$$\rho = \frac{1}{N_e \mu}$$

전체적인 비저항은 세 박막 모두 일정하기 때문에 이에 따라 가장 전도도가 높았던 O-SnO₂ (100)면이 가장 낮은 전하농도를 보인 것으로 사료된다.

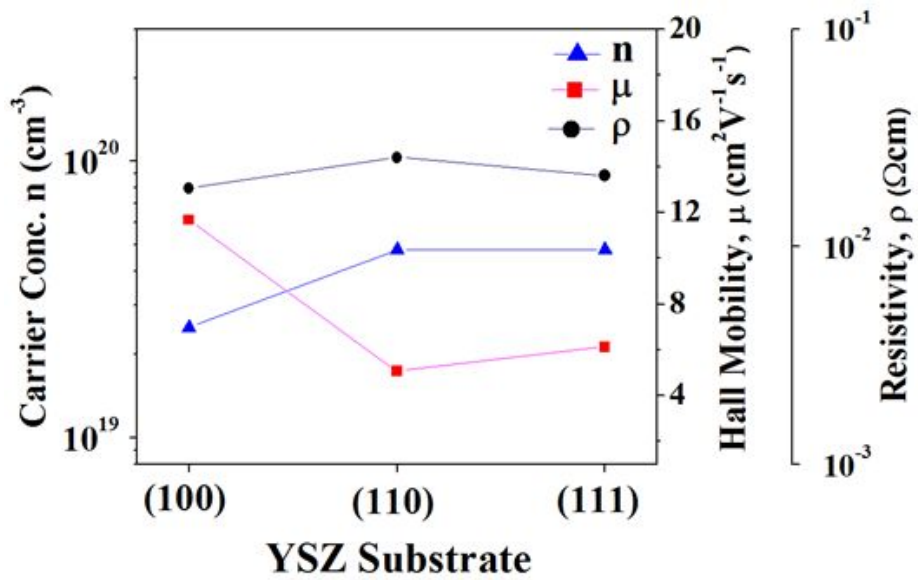


Figure 4. 21 Resistivity, Hall mobility, and carrier concentration of the SnO_2 films grown on YSZ substrates

4.6. 가스 감응 특성

이상의 과정에서 분석된 샘플을 이용하여 형성된 전극을 통하여 가스감응 측정을 실시하였으며 이에 대한 내용을 Fig 4.22에서 4.25 까지 나타내었다. Fig 4.22 는 YSZ (100) 면의 위에 증착된 박막의 가스감응 특성을 나타낸 그래프로 n형 반도체형 가스센서에서 H_2 가스주입시 저항이 감소하게되며 Air 가스 주입시 다시 초기의 저항값으로 돌아감으로써 회복거동이 나타나는 대표적인 반응특성 그래프 중 하나이다. 측정간 재측정을 통하여 센서가 안정적으로 작동하는 것을 확인하였으며 또한 20여회 이상의 장시간동안 연속적으로 센서를 동작시켰을 때에도 안정적으로 센서가 작동함을 확인하였다. (Fig 4.23)

이러한 센서의 감응특성에 온도에 따라 변화는 것을 확인하기 위하여 $300^\circ C \sim 500^\circ C$ 사이에 $50^\circ C$ 의 간격으로 센서를 측정하여 가스와 반응시 안정화된 저항의 평균값과 회복시 안정화된 저항의 평균값을 확인하여 다음과 같이 나타내었다. 일반적으로 반도체는 온도가 증가함에 따라 반도체내에 전자들이 여기하여 전도도가 증가하고 이에따른 저항이 감소하는 것으로 알려져있으나 SnO_2 의 경우 표면에 oxygen 흡착종이 달라지므로 고갈층 (Depletion layer)가 커지고 이에 따라 저항이 증가하는 것으로 알려져있다. 전반적으로 시편에 따라 조금의 차이가 있으나 Air 분위기하에 $350^\circ C \sim 400^\circ C$ 부근을 기점으로 하여 다시 저항이 감소하는 경향을 보인다. 하지만 H_2 가스가 들어가있는 시점에서는 온도에 따라 증가하는 경향을 보이며 이러한 차이 때문에 온도에 따라 센서의 감응도가 최대화 되는 지점이 존재하는 것

으로 여겨진다. 따라서 모든 센서의 감응도를 나타낸 결과 Fig 4.24(a) 와 같이 350℃에서 가장 높은 감응도를 나타내었으며 YSZ (111) 면에 증착된 다결정 R-SnO₂ 박막이 가장 높은 감응도를 보였다. 이에는 조금 못미치지만, O-SnO₂ (100) 면이 가장 높은 감응도를 보였으며 O-SnO₂ (100)면과 (110) 면과의 감응도의 차이는 약 3배가량 차이가 있음을 확인하였다.

이어서 H₂의 농도에 따른 감응도의 차이를 Fig 4.24(b) 에 나타내었다. 350℃를 기준으로 하여 125ppm부터 1000ppm까지 측정하였으며, 농도의 증가에 따라 일정한 가스 감응도의 향상을 확인할 수 있었다.

수소 외 다양한 가스에 대한 감응특성을 Fig. 4. 25에 나타내었다. 기준온도는 350℃로 설정하였으며, CO와 에탄올 가스에 대해 측정하였으며 가스의 농도는 1000ppm으로 동일한 조건하에 측정하였다. 측정결과 수소를 제외하고는 감응특성이 좋지 못하였으며, O-SnO₂ 박막 모두 다결정 rutile 박막에 비해 에탄올에대한 감응특성은 우수한 것으로 나타났다.

이러한 결과는 여태까지 보고된 다른 SnO₂ 박막형태의 가스 센서에서 구현된 감응도보다 상당히 낮은 결과를 보여주고 있으며^[31, 41], 이것은 낮은 lattice mismatch를 위해 선택한 YSZ 기판이 온도가 상승될수록 전기전도도가 향상되기 때문에 이에 따라 산소의 흡착으로 인한 저항의 증가효과가 상쇄되었기 때문으로 보인다.

일반적으로 SnO₂는 에탄올 가스에 뛰어난 가스감응특성을 가지는 것으로 알려져왔으나 PE-ALD를 이용하여 박막형태로 증착할 경우 증착된 박막의 높은 밀도로 인하여 분자량이 큰 에탄

올이 박막내부로 들어가기 어렵기 때문에 센서의 감도가 낮은 것으로 여겨진다. 특히 O-SnO₂ 박막의 결정면에 대한 가스감응도의 차이는 수소가스에 대해 상당한 차이를 보임을 알 수 있으며, 이것은 박막의 표면에 노출된 원자의 배열에 따른 것으로 보이며 표면의 원자 배열에서 'bridging oxygen'은 O-SnO₂ (100)면과 O-SnO₂ (110)면이 마찬가지로 unit cell당 8개씩 가지는 것으로 판단되나, 단위 면적당 'bridging oxygen'의 밀도를 계산해보면 O-SnO₂ (100)면에서 0.087개/Å² 이고 O-SnO₂ (110)면이 0.068개/Å² 로써, O-SnO₂ (110)면의 밀도가 낮음을 알 수가 있다. 이에따른 adsorption site의 차이로 인하여 면에 따른 감응도의 차이가 나타나는 것으로 판단된다.

그동안 SnO₂의 구조적인 분석과 표면에 대한 예측 그리고 결정면에 따른 가스감응 특성에 대한보고는 현재까지 rutile상에 집중되어있었으며, 현재까지 잘 알려지지 않은 orthorhombic 상에 대해서는 보다 심도있는 연구를 통해 가스 감응특성의 차이에 대한 규명이 필요한 것으로 보인다.

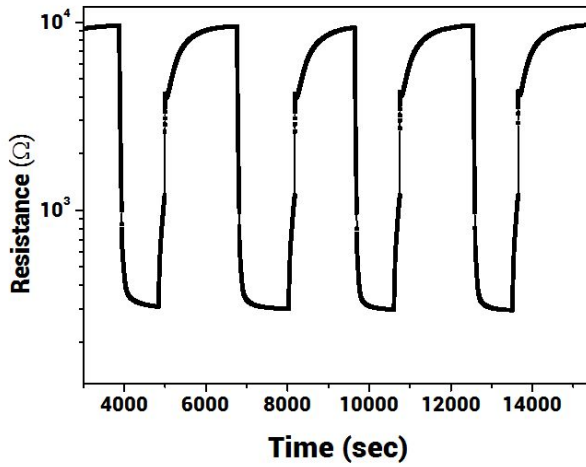


Fig 4. 22 Response transient of the (100) O-SnO₂ thin films at 400°C

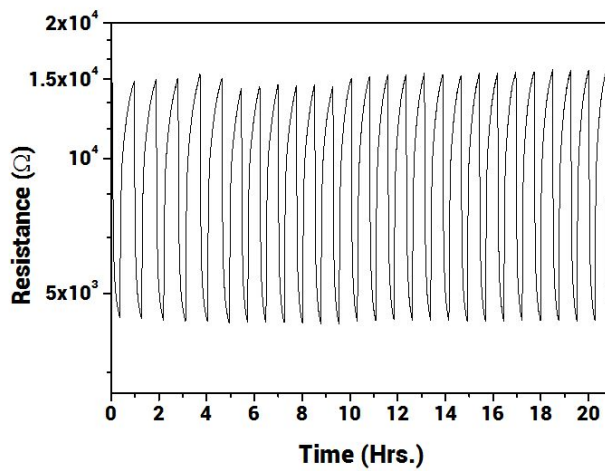
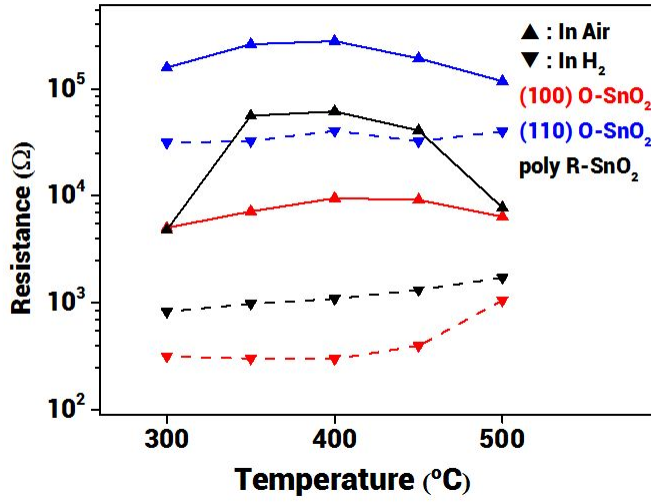


Fig 4.23 Long term stability of (110) O-SnO₂ thin films at 400°C

a)



b)

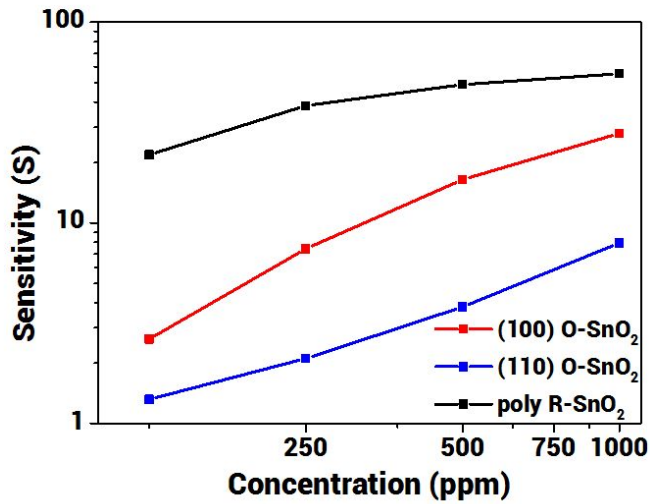


Fig 4. 24 H₂ sensitivity of SnO₂ thin films (a) with temperature variation and (b) with H₂ gas concentration

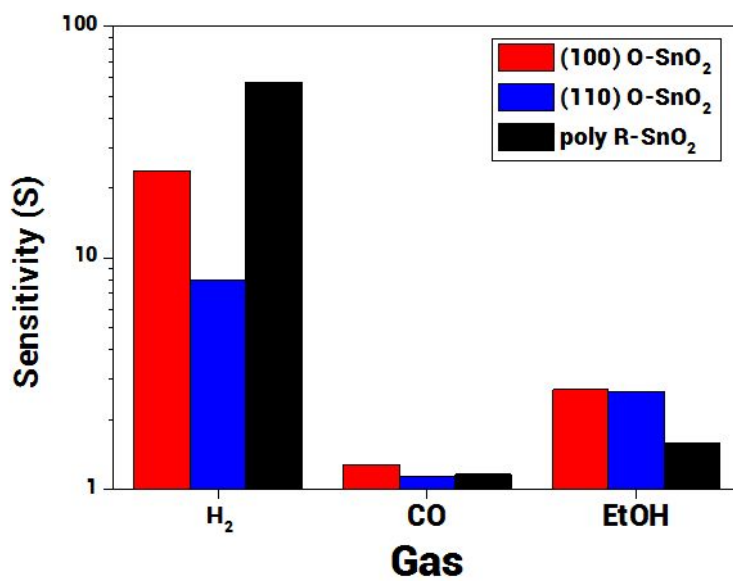


Figure 4. 25 Sensitivity of SnO₂ thin films toward H₂, CO and Ethanol gases

5. 결 론

1. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition 장비와 Dibutyl tin diacetate 소스를 이용하여 단결정 YSZ 기판위에 SnO₂ 박막을 증착 하였다. 또한, 온도와 O₂ plasma의 양을 조절하여 기판에 따라 다른 상과 배향성을 가지도록 하였다.
2. XRD분석을 통하여 결정면에 따른 다른 상과 배향성을 가지는 것을 확인하였으며 XRR분석을 통하여 상에 따른 박막의 밀도의 차이를 확인하였으며 화학양론비는 상에 무관하게 일치함을 보였다.
3. 각각의 기판 위에 증착한 박막은 pole figure와 TEM을 통해서 epitaxial 특성과 결정구조에 대한 분석을 하였으며, 두 가지의 결과가 일치함을 확인하였다. 나아가 원자 모델에 의해서 격자의 불일치도를 구하였으며 낮은 불일치값에 의하여 epitaxial한 orthorhombic 상이 형성됨을 확인하였다.
4. 증착된 박막에 대한 전기적 광학적 특성을 확인하였으나, 상과 결정면에 따른 차이는 크지 않았다.
5. 다결정 rutile 박막이 가장 높은 수소감응 특성을 나타내었으며 orthorhombic상의 경우 결정면에 따라 수소감응특성의 차이를 나타낸것은 표면의 'bridging oxygen'의 밀도차에 따른 것으로 보인다. 또한 기타 CO 및 Ethanol가스에 대한 감응특성을 조사하였으나, 수소가스에 비하여 낮은 감응특성을 보였다.

6. 참고문헌

- [1] M. Batzill et al. "The surface and materials science of tin oxide" Progress in Surface Science 79 (2005) 47
- [2] N. Yamazoe et al. "Oxide semiconductor gas sensors" Catalysis Surveys from Asia 7 (2003) 63
- [3] Y. Fukai et al. "Highly efficient dye-sensitized SnO₂ solar cells having sufficient electron diffusion length" Electro chemistry Communications 9 (2007) 1439
- [4] K. Tennakone et al. "Enhanced Efficiency of a Dye-Sensitized Solar Cell Made from MgO-Coated Nanocrystalline SnO₂" Japanese Journal of Applied Physics 40 (2001) L732
- [5] J.Y. Kim et al. "Highly Transparent Tin Oxide Films Prepared by DC Magnetron Sputtering and Its Liquid Crystal Display Application", Japanese Journal of Applied Physics 41 (2002) 237
- [6] S. Ono et al. "Thermoelastic properties of the high-pressure phase of SnO₂ determined by in situ X-ray observations up to 30 GPa and 1400 K", Physics and Chemistry of Minerals Vol. 27 No. 9 (2000)
- [7] K. Suito et al. "High pressure synthesis of orthorhombic

SnO₂”, Material Research Bulletin, Vol 10, (1975)

- [8] L. Liu “A Fluorite Isotype of SnO₂ and a New Modification of TiO₂: Implications for the Earth's Lower Mantle.”, Science Vol 199, 422-425 (1978)
- [9] L. Gracia et al. “Characterization of the high-pressure structures and phase transformations in SnO₂. A density functional theory study.” Phys. Chem. B 111 (2007) 6479-6485
- [10] K. Keiji et al “Shock-induced phase transition in SnO₂, PbO₂ and FeTaO₄”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 52 (1991) 845-851
- [11] Kraševc et al. “A new form of SnO₂ found during oxidation of α-SnO thin films”, Physica Status Solidi (a), 87 (1985) 127-133
- [12] L. Sangaletti et al. “Microstructure and morphology of tin dioxide multilayer thin film gas sensors” Sensors and Actuators B, 44 (1997) 268-274
- [13] J. Arbiol et al. “Orthorhombic Pbcn SnO₂ nanowires for gas sensing applications”, Journal of Crystal Growth, Vol 310, 253-260 (2008)
- [14] Li, Yanlu et al. “Optical properties of the high-pressure phases of SnO₂: first-principles

calculation.”, The journal of physical chemistry. A, Vol. 114, 1052-1059 (2010)

- [15] C. H. Shek et al. "Nanomicrostructure, chemical stability and abnormal transformation in ultrafine particles of oxidized tin" J. Phys. Chem Solids Vol 58. (1997) 13-17
- [16] F. J. Lamelas "Formation of orthorhombic tin dioxide from mechanically milled monoxide powders" J. Appl. Phys., 96 (2004) 6195-6200
- [17] Kersen, Ü. “The gas-sensing potential of nanocrystalline SnO₂ produced by a mechanochemical milling via centrifugal action”, Applied Physics A: Materials Science & Processing, Vol. 75, 559-563 (2002)
- [18] M. Radecka et al. “Microstructure and gas-sensing properties of (Sn,Ti)O₂ thin films deposited by RGTO technique” Thin Solid Films 391 247-254 (2001)
- [19] Z. Chen et al. “Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin films” Appl. Phys. Lett. 89, 231902 (2006)
- [20] S. Reid “Comment on “Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin films” [Appl. Phys. Lett.

89, 231902 (2006)]”, Appl. Phys. Lett. 94, 186103 (2009)

[21] Z. Chen et al. “Response to “Comment on ‘Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin films’” [Appl. Phys. Lett. 94, 186103 (2009)]”, Appl. Phys. Lett. 94, 186104 (2009)

[22] L. Kong et al. "Structural, electrical and optical properties of SnO₂ films deposited on Y-stabilized ZrO₂ (100) substrates by MOCVD" Journal of Crystal Growth 312 (2010) 2931

[23] L. Kong et al. "Synthesis of orthorhombic structure epitaxial tin oxide film" Materials Letters 64 (2010) 1350

[24] L. Kong et al. "Structural and optical properties of single crystalline columbite tin oxide film" Applied Physics Letters 98 (2011) 261904

[25] A. Prodan et al. "The crystal structure of epitaxially grown SnO₂ thin films", Thin Solid Films, 147 (1987) 313-319

[26] J. Lu “Microstructure characterisation of ALD-grown epitaxial SnO₂ thin films”, Journal of Crystal Growth 260 (2004) 191-200

- [27] A. Rosental et al. "Gas sensing properties of epitaxial SnO₂ thin films prepared by atomic layer deposition" Sensors and Actuators B 93 (2003) 552–555
- [28] R.E. Cavicchi et al "Layer-by-layer growth of epitaxial SnO₂ on sapphire by reactive sputter deposition", Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1921
- [29] J. Sundqvist et al. "Atomic Layer Deposition of Epitaxial and Polycrystalline SnO₂ Films from the SnI₄/O₂ Precursor Combination", Chemical Vapor Deposition, 9 (2003) 21–25
- [30] D.-H. Kim et al. "Structural characteristics of epitaxial SnO₂ films deposited on a- and m-cut sapphire by ALD" J. Crystal Growth 322 (2011) 33
- [31] D.H. Kim et al. "Gas sensing properties in epitaxial SnO₂ films grown on TiO₂ single crystals with various orientations" Sensors and Actuators B 147 (2010) 653–659
- [32] J.E. Dominguez et al. "Effect of crystal defects on the electrical properties in epitaxial tin dioxide thin films", Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 5168
- [33] H. Wakabayashi et al. "Defect structure of heteroepitaxial SnO₂ thin films grown on TiO₂

substrates”, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 6081

- [34] M.E. White et al. “Plasma-assisted molecular beam epitaxy and characterization of SnO₂ (101) on r-plane sapphire”, J. Vac. Sci. Technol. A26 (2008) 1300
- [35] C. Ke et al. “Heteroepitaxial growth of SnO₂ thin films on SrTiO₃ (111) single crystal substrate by laser molecular beam epitaxy” J. App. Phys. 107 (2010) 013515
- [36] Z. Zhu et al. “Heteroepitaxy of SnO₂ thin films on m-plane sapphire by MOCVD”, J. Crystal Growth 324 (2011) 98
- [37] Hyungjun Kim “Characteristics and applications of plasma enhanced-atomic layer deposition”, Thin Solid Films 519 (2011) 6639-6644
- [38] M. A. Herman et al "Epitaxy : Physical principles and technical implementations", Springer (2004)
- [39] Tang, H. et al. “Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films”, Journal of Applied Physics 75 (1994) 2042
- [40] M. Egashira, "Gas-sensing Characteristics of Tin Oxide Whiskers with Different Morphologies", Sensors and Actuators 14 (1988) 205-213

- [41] Yun-Hyuk Choi, "H₂ sensing properties in highly oriented SnO₂ thin films", *Sensors and Actuators B* 125 (2007) 504-509
- [42] Matthias Batzill "Gas-phase-dependent properties of SnO₂ (110), (100), and (101) single-crystal surfaces: Structure, composition, and electronic properties", *Physical Review B* 72 (2005) 165414
- [43] J. Oviedo, M.J. Gillan "Energetics and structure of stoichiometric SnO₂ surfaces studied by first-principles calculations", *Surface Science* 463 (2000) 93-10139
- [44] G. Korotcenkov et al. "Distinguishing feature of metal oxide films' structural engineering for gas sensor applications", *Journal of Physics: Conference Series* 15 (2005) 256-261
- [45] Gwangpyo Choi, "Effect of process parameters on surface morphology and characterization of PE-ALD SnO₂ thin films for gas sensing" *Applied Surface Science* 252 (2006) 7878-7883
- [46] Kenji SAKURAI, "Introduction to X-ray reflectivity", (2010)
- [47] Dae-Kwon Joo et al. "Enhancement of the TiO₂

Thin-Film Dielectric Constant Through Pretreatment of Ir Substrate", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12 (2009) H77-H79

[48] John F. Moulder et al.; Edited by Jill Chastain, Roger C. King, Jr., "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data", (1995)

[49] Lebedev, O. I. et al. "Periodic microtwinning as a possible mechanism for the accommodation of the epitaxial film-substrate mismatch in the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / SrTiO_3 system", *Philosophical Magazine A* 81 (2001) 797-824

[50] B. D. Cullity et al. "Elements of X-ray diffraction", 3rd ed. Prentice Hall

ABSTRACT

Tin oxide is a well-known wide band gap (3.6~4.0 eV) n-type transparent semiconductor which can be used in such applications as gas sensors, solar cells, and transparent electrodes. Generally, SnO₂ has several different crystalline phases including rutile-type, orthorhombic-type, and fluorite-type. Under normal conditions, tin oxide exists in the rutile phase (R-SnO₂), and has been extensively studied by many researchers. Another phase of SnO₂ can exist under high temperature and pressures.

Recently, O-SnO₂ can be epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia (YSZ) (100) and (120) substrates by MOCVD method at low pressure and low temperature. The structure and electrical and optical properties of O-SnO₂ have been reported, but the detailed researches are still lacking.

In this study, the epitaxially grown orthorhombic SnO₂ thin films on various YSZ substrates fabricated by PE-ALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) method using DBTDA (Dibutyl Tin Diacetate) as a precursor. The deposited films were 60 nm thick and show a fine morphology. The phase analysis was performed by XRD.

(100) O-SnO₂ and (110) O-SnO₂ films were successfully grown on (100) YSZ and (110) YSZ substrates,

respectively. The in-plane orientations were investigated by X-ray pole figure. The in-plane relationships of the (100) O-SnO₂ film on the (100) YSZ substrate and the (110) O-SnO₂ film on the (110) YSZ substrate were [010] O-SnO₂ || [010] YSZ and [$\bar{1}\bar{1}0$] O-SnO₂ || [$\bar{1}\bar{1}0$] YSZ, respectively. These results are reconfirmed by cross-section HRTEM. All the SnO₂ films exhibited a similar electrical resistivity of $\sim 2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ and the average transmittance of 78% in the visible range and thus the electrical and optical properties were not noticeably changed with film orientation and phase. The gas sensing properties were measured using the flow type sensing equipment. The H₂, CO, and ethanol gas sensing properties were determined by measuring the changes in electric resistance between sample gas and pure air. Most films exhibited the maximum gas response at 350°C and polycrystalline rutile SnO₂, which is deposited on (111) YSZ substrate exhibited the highest gas response and the sensitivity of (100) O-SnO₂ is 3 times higher than (110) O-SnO₂ toward H₂ gas.

Key words : Orthorhombic SnO₂, PE-ALD, epitaxy, semiconductor gas sensor

Student ID : 2010 - 23180