



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

2020년 2월

석사학위 논문

분말 스퍼터링 방법으로 증착한
고전도성 산화주석 박막의 구조 전이

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

함 다 슬

분말 스퍼터링 방법으로 증착한
고전도성 산화주석 박막의 구조 진이

Structural evolution of highly conductive SnO₂ thin films
deposited by powder sputtering method

2020년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

함 다 슬

분말 스퍼터링 방법으로 증착한
고전도성 산화주석 박막의 구조 전이

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2019년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

함 다 슬

함다슬의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	<u>신 동 찬</u> (인)
위 원	조선대학교	교수	<u>강 현 철</u> (인)
위 원	조선대학교	교수	<u>이 종 원</u> (인)

2019년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Figures	III
ABSTRACT	IV
제 1 장 서론	1
제 2 장 실험방법	2
제 1 절 RF Powder Sputtering	2
제 2 절 특성 분석	5
제 3 장 결과 및 고찰	6
제 1 절 SnO ₂ 박막의 구조적 특성 분석	6
1. X-ray dirffraction pattern(XRD) 분석	6
2. Th-rocking curve 분석	9
3. SnO ₂ in-plane(101) H-scan & L-scan 분석	12
4. SnO ₂ in-plane(101) phi-scan 분석	17
제 2 절 SnO ₂ 박막의 표면 및 측면 형상 분석	22
1. SEM & TEM 분석	22

제 3 절 I-V 곡선	27
1. SnO ₂ 의 conductivity	27
2. SnO ₂ 의 ionic conductivity	31
3. Gas switching에 의한 conductance 특성 변화	34
제 4 절 In-situ XRD	36
제 4 장 결론	39
참고문헌	40

List of Figures

Fig. 1 RF powder magnetron sputtering	3
Fig. 2 Powder sputter target produce	4
Fig. 3 XRD patterns of SnO ₂ thin film deposited in Ar atmosphere	8
Fig. 4 XRD patterns of SnO ₂ thin film deposited in O ₂ atmosphere	9
Fig. 5 Th-rocking of SnO ₂ thin film deposited in Ar atmosphere	11
Fig. 6 Th-rocking of SnO ₂ thin film deposited in O ₂ atmosphere	12
Fig. 7 (a) In-plane (101) diffraction pattern along the Q _x direction in SnO ₂ thin film deposited in Ar atmosphere (b) In-plane (101) diffraction pattern along the Q _z direction in SnO ₂ thin film deposited in Ar atmosphere	14
Fig. 8 (a) In-plane (101) diffraction pattern along the Q _x direction of SnO ₂ thin film deposited in O ₂ atmosphere (b) In-plane (101) diffraction pattern along the Q _z direction of SnO ₂ thin film deposited in O ₂ atmosphere	15
Fig. 9 (a) Lattice constant of c-axis by SnO ₂ thin film thickness deposited in Ar atmosphere (b) Lattice constant of a-axis by SnO ₂ thin film thickness deposited in Ar atmosphere	16
Fig. 10 (a) Lattice constant of c-axis by SnO ₂ thin film thickness deposited in O ₂ atmosphere (b) Lattice constant of a-axis by SnO ₂ thin film thickness deposited in O ₂ atmosphere	17
Fig. 11 Phi-scan of SnO ₂ thin film deposited in Ar atmosphere	19
Fig. 12 Phi-scan SnO ₂ thin film deposited in O ₂ atmosphere	20
Fig. 13 FWHM of phi-scan by SnO ₂ thin film thickness deposited in Ar & O ₂ atmosphere	21
Fig. 14 Epitaxial relationship of SnO ₂ & sapphire substrate	22
Fig. 15 SEM image of SnO ₂ thin film deposited in Ar atmosphere	24
Fig. 16 SEM image of SnO ₂ thin film deposited in O ₂ atmosphere	25
Fig. 17 (a) Cross TEM-image of SnO ₂ thin film deposited in Ar atmosphere (b) Cross TEM-image of SnO ₂ thin film deposited in O ₂ atmosphere	26

Fig. 18 Deposition rate of Ar & O₂ atmosphere 27
Fig. 19 (a) 4-point probe station (b) SnO₂ thin film deposited Pt electrode 29
Fig. 20 I-V curve of SnO₂ thin film with 80nm thickness at RT 30
Fig. 21 Conductance of SnO₂ thin film by temperature have metallic behavior
 31
Fig. 22 Variation of conductance according to time by effect of hydrogen
 reduction 33
Fig. 23 (a) Variation of conductance by temperature (b) Variation of
 maximum conductance by temperature 34
Fig. 24 (a) Variation of conductance by alternating exposure of H₂ and O₂
 gases at 500°C (b) Variation of conductance by alternating exposure of H₂
 and O₂ gases at 600°C 36
Fig. 25 (a) XRD patterns of SnO₂ injected with 300sccm of Ar+H₂(4%) at
 500°C (b) XRD patterns of SnO₂ injected with 900sccm of Ar+H₂(4%) at
 500°C 38
Fig. 26 (a) Variation of domain size when 300 & 900sccm of Ar+H₂(4%) is
 injected at 500°C (b) Variation of intensity when 300 & 900sccm of Ar+H₂(4%)
 is injected at 500°C 39

ABSTRACT

Structural evolution of highly conductive SnO₂ thin films deposited by powder sputtering method

Daseul Ham

Advisor : Prof. Hyon Chol Kang, Ph.D

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Tin Oxide (SnO₂) has been widely investigated as a transparent conducting oxide (TCO) and can be used in optoelectronic devices such as solar cell and flat-panel displays. It would be applicable to fabricating the wide band gap semiconductor because of its band gap of 3.6 eV. To fabricate high quality epitaxial SnO₂ thin films, a powder sputtering method was used, in contrast to typical sputtering technique with sintered target. Single crystalline sapphire(0001) substrates were used. The samples were prepared with varying the growth parameters such as gas environment and film thickness. The electrons can move by the growth mode of the sample deposited in the Ar environment, and the information on the conductivity of SnO₂ can obtain using this. The ionic conductivity of SnO₂ was studied as a result of the shift of oxygen vacancy by the effect of hydrogen reduction. We will present details about the structural and morphological evolution determined by synchrotron x-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy analysis.

ABSTRACT

분말 스퍼터링 방법으로 증착한 고전도성 산화주석 박막의 구조 전이

Daseul Ham

Advisor : Prof. Hyon Chol Kang, Ph.D

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

주석 산화물 (SnO_2)은 투명 전도성 산화물 (TCO)로서 널리 연구되어 왔으며 태양 전지 및 평판 디스플레이와 같은 광전자 장치에 사용될 수 있다. 3.6 eV의 밴드 갭으로 인해 넓은 밴드 갭 반도체를 제조 할 수 있다. 고품질 epitaxial SnO_2 박막을 제조하기 위해, 소결 타겟을 갖는 전형적인 스퍼터링 기술과 달리, 분말 스퍼터링 방법이 사용되었다. 단결정 사파이어 (0001) 기판이 사용하였으며, 가스 분위기 및 박막 두께와 같은 다양한 성장 요소로 샘플을 제조 하였다. Ar 분위기에서 증착한 샘플을 이용하여 SnO_2 의 conductivity에 대한 정보를 얻을 수 있다. SnO_2 의 ionic conductivity는 수소 환원 효과에 의한 oxygen vacancy의 이동에 따른 결과로 연구하였다. 우리는 synchrotron x-선 회절, 주사 전자 현미경(SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM) 분석에 의해 구조적 및 형태학적 변화에 대해 자세하게 제시 할 것이다.

제 1 장 서론

산화 주석(Tin oxide, SnO₂)은 산화물 박막의 전기적 특성을 이용하여 투명 전도성 전극, 센서, 광촉매 등에 이용되며[1], UV 발광 다이오드, 백색광 LED, TFT로 사용된다.[2-4] 특히 투명 전도성 산화물(TCO)로 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 특정 응용 분야에서 SnO₂ 박막의 물리적 특성을 개선하여 전자이동을 포함한 현상을 이해하기 위한 연구가 이루어지고 있다.[2-5] SnO₂ 박막은 침입형 원자 및 oxygen vacancy에 의해 일반적으로 높은 전기 전도성을 가지게 된다.[6] SnO₂는 ~3.6eV의 넓은 영역의 밴드갭을 갖는 n-type 반도체로[7,8] F, Cl, Sb 등을 도핑하면 낮은 resistance를 가질 수 있다.[9,10]

SnO₂ 박막을 제조하는 공정으로 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)[11,12], 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)[13,14]과 같은 화학적 증착 방법이 있으며, 열 증착(thermal evaporation)[15,16], 물리적 증착 방법인 스퍼터링(sputtering[17,18])이 있다. 그 중 ALD 공정으로 성장시킨 SnO₂ 박막은 고품질의 박막을 제조할 수 있는 공정이지만 다른 공정에 비해 박막 증착 속도가 현저히 느리기 때문에 면적 대비 SnO₂ 박막을 제조하기 어렵다. 또한 대규모 양산에 적용하기 힘들며, 고가의 박막 제조비용에 대한 단점이 있다. 따라서 물리적인 증착 방법 중 하나인 sputtering법을 이용하여 증착 파워와 압력, 기판 온도, 그리고 반응 가스 비율과 같은 공정변수를 조절함으로써 고품질의 SnO₂ 박막을 제조하였다.

본 연구에서는 sputtering법 중 RF powder sputtering 방법[19,20]으로 sapphire 기판에 Ar 및 O₂ 분위기에서 다양한 두께를 갖는 SnO₂ 박막을 제조하였고, 가스 분위기에 따라 박막의 표면 형상 및 구조적 특성을 연구하였다. 특히 Ar 분위기에서 증착한 SnO₂ 박막의 전기적 특성을 자세히 분석하였다.

제 2 장 실험방법

제 1 절 RF Powder Sputtering

본 연구에서는 RF powder sputtering 방법을 사용하여 SnO₂ 박막을 제조하였다. RF powder sputtering은 금속타겟을 사용하는 일반적인 스퍼터링법과 달리 고순도의 powder를 사용하여 박막을 증착한다.

박막 증착에 사용한 기판은 10×10mm²의 C-plane sapphire이며, 절단 과정에서 발생한 미세 입자 및 표면 오염 물질을 제거하기 위한 cleaning 과정을 진행하였다. Cleaning은 아세톤, 메탄올, 3차 증류수에서 각각 5분간 초음파세척기로 세척한 후 건조하였다.

Powder sputter 타겟은 Cu mold(지름 = 50mm, 깊이 = 5mm)에 고순도 SnO₂ powder를 mold의 끝과 수평을 맞춰 담아 제조하였다. SnO₂ 타겟 표면의 수분 및 불순물을 제거하기 위해 타겟 안정화과정을 먼저 진행하였다. 과정은 고순도 Ar(99.999%) 분위기의 RF 파워 50W와 5.0×10⁻³torr의 압력에서 10분간 수행하였다.

SnO₂ 박막은 5.0×10⁻³torr의 압력에서 50W의 파워로 진행하였으며, 기판온도 600℃에서 고순도 Ar 20sccm 및 고순도 O₂ 90sccm의 분위기로 각각 증착하였다. 박막의 두께는 Ar의 경우 12.4, 24, 36, 72, 150, 300nm로 증착하였고, O₂의 경우 4.5, 9.2, 13.5, 47.5, 130nm로 증착하였다.



Fig. 1 RF powder magnetron sputtering

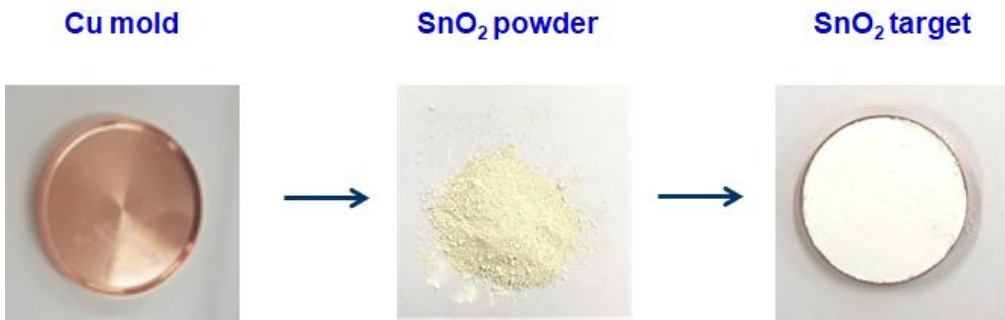


Fig. 2 Powder sputter target produce

제 2 절 특성 분석

Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi S-4700)을 통해 SnO₂ 박막의 표면 형상 관찰 및 박막의 두께를 측정하였다. SEM 분석 시 Pt를 코팅제로 사용하여 샘플의 전도도를 향상시켰다.

SnO₂ 박막의 구조적 특성 분석을 위하여 포항가속기연구소 5D GIST 빔라인에서 X-ray diffraction(XRD) 실험을 진행하였다. X-ray의 에너지는 10keV($\lambda = 1.24\text{\AA}$)으로 설정하였다. 박막의 수직방향에 대한 정보는 Θ - 2Θ scan을 통해 분석하였다. SnO₂(200)Bragg 피크의 θ -rocking은 Mosaic 분포를 분석하기 위해 측정하였다. Sapphire기판과 SnO₂ 박막의 epitaxy 관계는 SnO₂ in-plane (101)의 ϕ -scan을 통해 규명하였다. SnO₂의 a축과 c축에 strain 존재 여부는 SnO₂ in-plane(101) 피크의 H-scan과 L-scan으로 확인하였다.

Transmission Electron Microscope (TEM, Tecnai F20, operated at 200 keV)을 통해 Ar 및 O₂ 분위기에서 성장한 SnO₂ 박막의 growth mode 관찰하였다. 이때 TEM 샘플은 FIB 장비를 사용하여 제작하였다.

수소환원에 의한 SnO₂ 박막 표면의 산소 vacancy 거동에 따른 I-V 곡선을 분석하기 위해 4-point probe를 이용하였다. I-V 곡선은 SnO₂ 박막 위에 4개의 Pt 전극을 증착하고 Ar+H₂(2%) 가스를 주입하여 3torr의 압력에서 300,400,500,600°C 온도에서 측정을 수행하였다.

또한 박막 표면의 산소 vacancy 거동을 포항가속기연구소 9C 빔라인에서 in-situ XRD 실험을 통해 관찰하였다. In-situ XRD 실험은 500°C의 온도에서 Ar+H₂(4%) 가스를 주입하여 가스의 양을 300sccm 및 900sccm에서 수행하였다. 실시간으로 XRD 패턴의 변화를 관찰하여 SnO₂ 박막의 두께 및 SnO₂(200) 피크 위치 변화를 분석하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 SnO₂ 박막의 구조적 특성 분석

1. X-ray diffraction pattern(XRD) 분석

Fig. 4 는 Ar 분위기에서 증착한 SnO₂ 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. X축은 Q값으로 $2\pi/d$ 의 값으로 d는 결정의 면간거리를 의미한다. XRD 패턴의 피크 중 $Q=2.66$ 은 SnO₂(200)에 해당하는 Bragg 피크이다. 박막의 두께가 증가할수록 SnO₂(200) 피크를 중심으로 fringe의 폭이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 72nm의 두께가 되었을 때 fringe가 없어지는 것이 확인된다. Fringe가 사라진다는 것은 박막의 퀄리티가 감소한다는 것이다. 결정립 크기는 Sherrer 방정식($l^2=2\pi/\Delta Q$)으로 구할 수 있다. l은 결정의 크기이며, ΔQ 는 Bragg 피크의 반가폭을 의미한다. SnO₂(200) bragg 피크의 Gaussian fitting을 통해 구한 반가폭으로 계산한 결정립의 크기는 박막의 두께가 12.4nm에서 8.6nm, 24nm에서 21.1nm, 36nm에서 30.5nm, 72nm에서 37.2nm, 150nm에서 42.7nm, 300nm에서 32.4nm로 나타난다. 300nm를 제외한 나머지 샘플에서 박막의 두께가 증가함에 따라 반가폭이 감소하며, 결정립의 크기가 증가한다. 하지만 Ar의 경우 박막의 두께에 비해 결정립의 크기가 10배정도 작아지는 것으로 나타난다.

O₂ 분위기에서 성장한 박막의 경우 Fig. 5 의 XRD 패턴을 통해 알 수 있다. Ar 분위기에서 성장한 박막보다 O₂ 분위기에서 성장한 SnO₂박막은 두께가 130nm에서도 fringe가 나타나는 것을 보인다. 이는 박막의 두께가 증가하여도 crystal 퀄리티가 매우 우수하다는 것이다. 결정립의 크기는 위와 같이 Sherrer 방정식에 의해 구할 수 있는데, 박막의 두께가 4.5nm일 때 4.2nm, 9.2nm에서 7.9nm, 13.5nm에서 12.5nm, 47.5nm에서 37.5nm, 130nm에서 105nm로 구해진다. Ar에서 성장한 박막의 결정립과 달리 O₂에서 성장한 박막은 박막의 두께가 증가하여도 박막의 두께만큼 결정립의 크기가 유지되는 것으로 보인다. 이 또한 박막의 퀄리티가 좋다는 것을 확인할 수 있는 데이터이다.

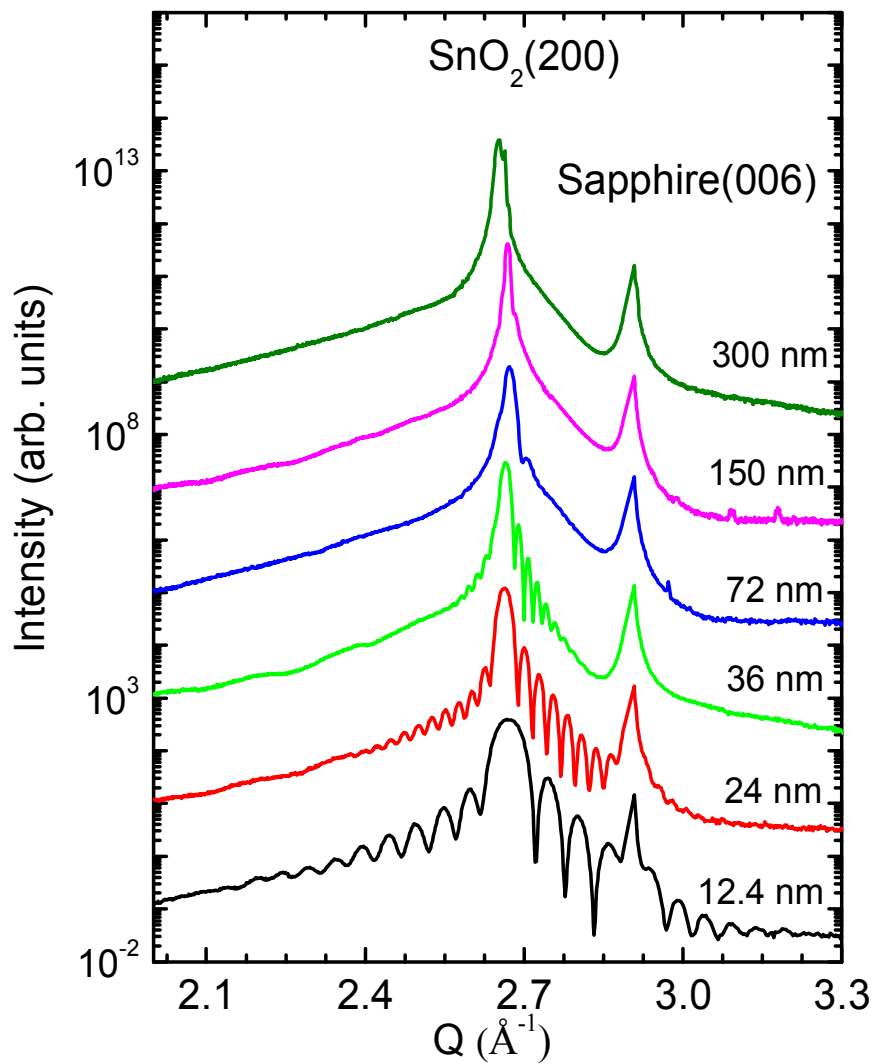


Fig. 3 XRD patterns of SnO₂ thin film deposited in Ar atmosphere

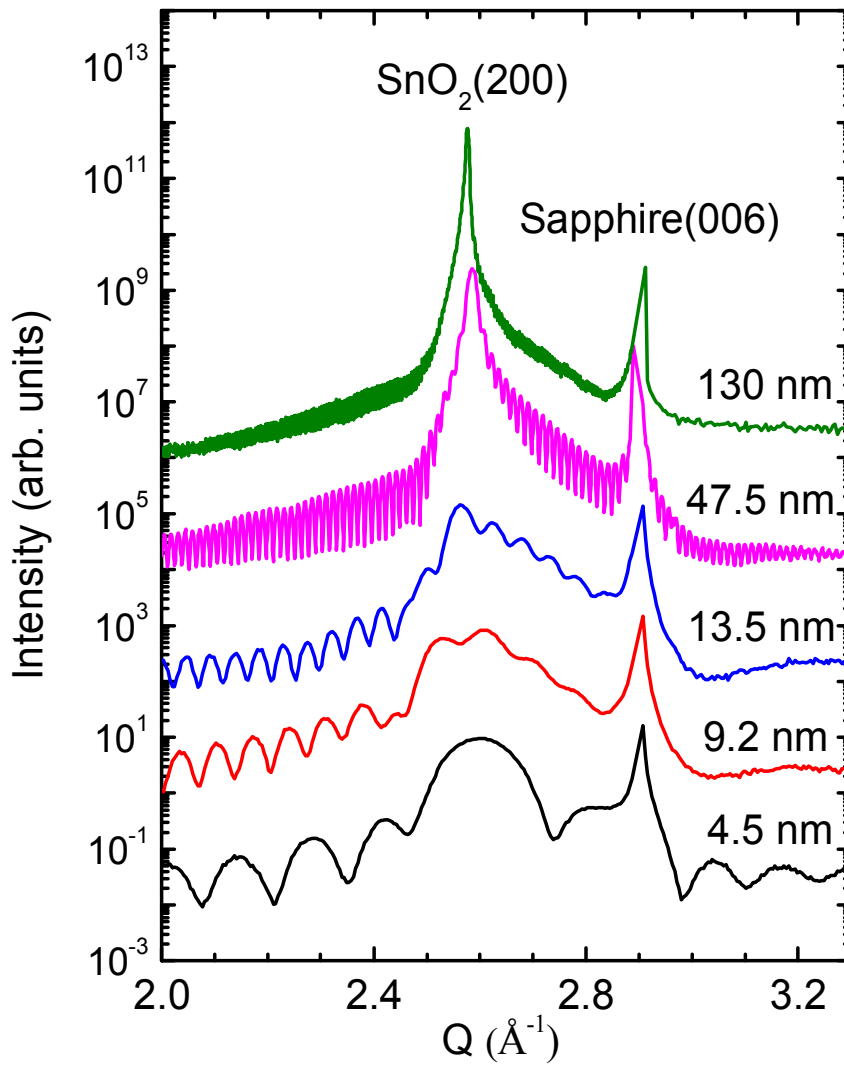


Fig. 4 XRD patterns of SnO₂ thin film deposited in O₂ atmosphere

2. Th-rocking curve 분석

Mosaic 분포를 알 수 있는 th-rocking 곡선은 Fig. 6, 7을 통해 확인된다. Th-rocking 곡선은 sharp component와 broad component로 이루어진 line profile로 sharp component는 well-aligned domain에 대한 정보를 가지고 있으며, broad component는 poorly-aligned domain에 대한 정보를 포함한다. 먼저 피크의 반가폭 값이 작으면 작을수록 박막이 기판에 잘 정렬되어 있다는 것을 확인할 수 있으며, 그 결과는 th-rocking을 측정할 때 $\text{SnO}_2(200)$ 피크를 기준으로 th를 살짝 틀어보면 알 수 있다. Th가 조금이라도 틀어졌을 때 intensity가 없어야 기판의 수직방향인 $\text{SnO}_2(200)$ 원자면 방향으로 박막이 완벽하게 성장했음을 알 수 있다. Fig. 6, 7에 나타난 곡선에서 SnO_2 박막의 두께가 얇을 때 sharp 피크부분의 적분값이 broad 피크부분의 적분값보다 크다는 것을 Gaussian fitting을 통해 확인하였으며, 박막의 두께가 두꺼워질수록 broad한 부분의 적분값이 커지는 것을 알 수 있다. 초기 박막이 증착되면서 기판이 박막을 고정시켜주게 되어 기판에 수직방향으로 well-aligned domain이 많이 존재하지만 두께가 증가하면서 기판과의 epitaxial 관계가 약해져 poorly-aligned domain이 많아지게 된다. 이러한 결과는 Ar뿐만 아니라 O_2 분위기에서도 비슷한 경향을 가진다.

Th-rocking 곡선의 sharp component를 fitting한 결과, 반가폭은 Ar의 경우 300nm 두께에서 최대 0.04923° 를 가지며 O_2 의 경우 130nm에서 최대 0.03594° 의 값을 가지게 된다. 반가폭은 $\text{SnO}_2(200)$ 가 sapphire(006)에 수직인 방향으로 그만큼 틀어진다는 것을 나타낸다. Well-aligned domain은 Ar 및 O_2 에서 크게 차이가 나지 않는다. 반면 broad component의 경우, Ar에서 최대 1.21881° 의 반가폭을 가지며 O_2 에서 3.67659° 의 값을 가진다. 이는 O_2 에서 증착한 박막의 poorly-aligned domain이 기판과의 epitaxial 관계가 Ar에 비해 많이 틀어진다는 것이다. 이점은 H-scan과 L-scan의 결과에 기인한다.

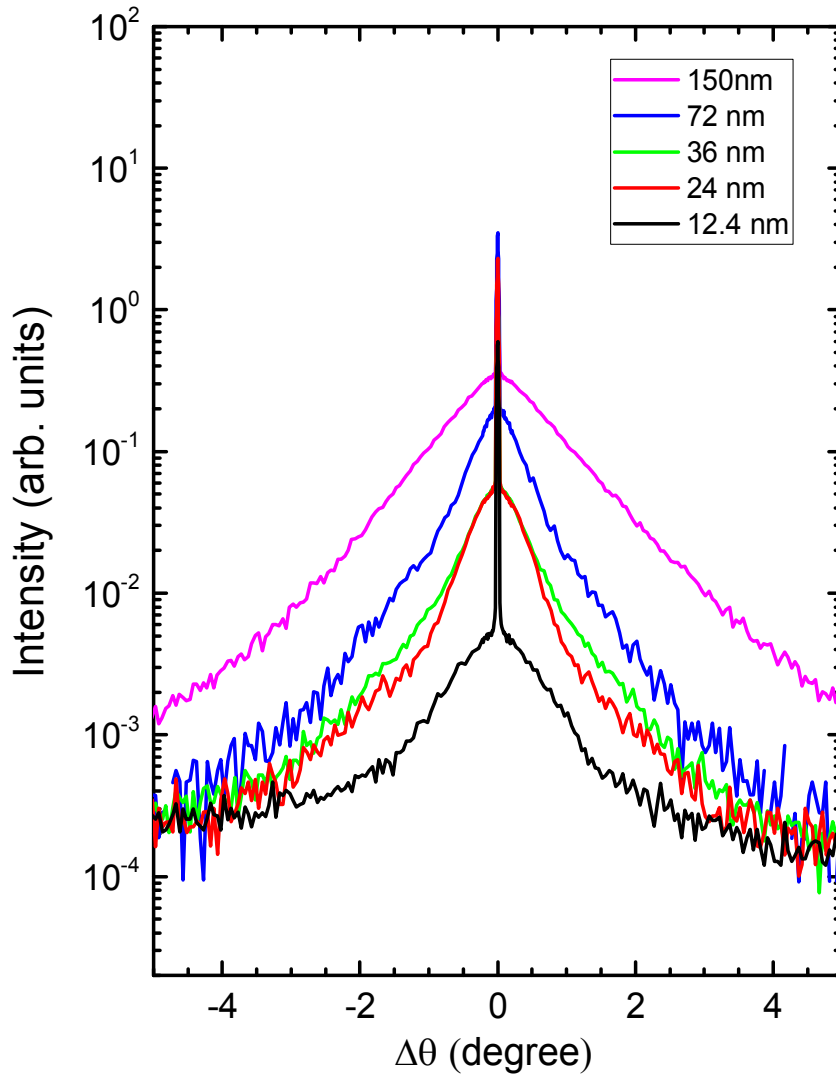


Fig. 5 Th-rocking of SnO₂ thin film deposited in Ar atmosphere

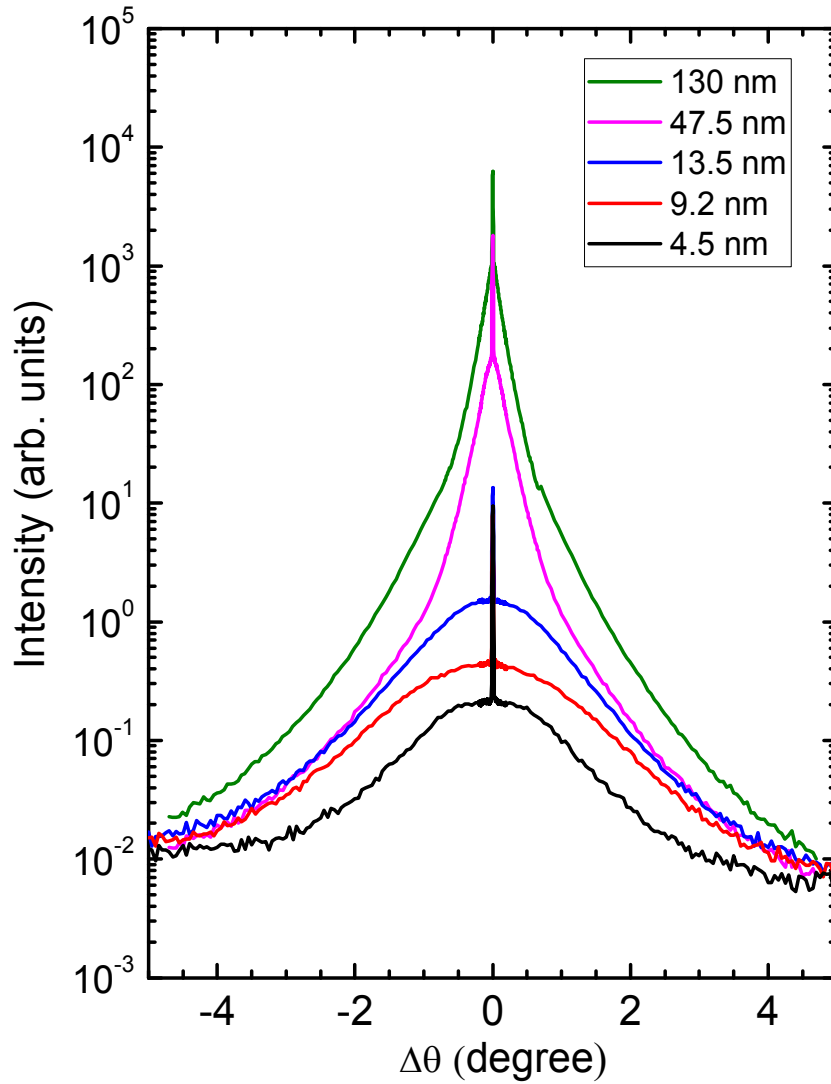


Fig. 6 Th-rocking of SnO₂ thin film deposited in O₂ atmosphere

3. SnO₂ in-plane(101) H-scan & L-scan 분석

Ar 및 O₂ 분위기에서 증착한 SnO₂ 박막의 Q_X와 Q_Z 방향의 in-plane(101) diffraction profile은 Fig. 7, 8 에 나타난다. In-plane(101)에서는 out-of-plane(200)와 달리 SnO₂ 결정구조의 a축과 c축의 정보를 얻을 수 있다. 이는 SnO₂ 결정구조가 sapphire 기판에 수직인 방향이 a축임을 나타내며 바닥면이 a축과 c축으로 이루어진다는 것을 알 수 있다. 이러한 정보는 SnO₂ 박막이 tetragonal rutile 구조임을 나타낸다.

Fig. 7-(a)에서는 Ar 분위기에서 증착한 SnO₂ 박막의 Q_X방향에 대한 데이터로 SnO₂의 결정구조에서 c축에 해당하는 정보이다. 이때 피크 위치를 통해 SnO₂의 c축의 길이를 계산할 수 있다. 계산된 값은 Fig. 9-(a)에 나타났다. 박막의 두께가 얇을 때 c축의 이론값인 3.185Å에 약간 벗어난 값을 가지며 두께가 두꺼워질수록 이론값에 가까워지는 것이 확인된다. 즉 처음 박막을 증착할 때 기판과 SnO₂ 박막사이의 strain이 작용하여 이론값과 차이를 가진다. Fig. 7-(b)의 데이터로 구한 Fig. 9-(b)의 a축 역시 초기에 strain에 의해 약간 차이를 갖지만 두께가 증가할수록 이론값에 가까워진다. 이는 Ar 분위기에서 증착한 SnO₂ 박막은 초기에 strain을 받지만 두께가 증가하면서 strain이 완화되는 것으로 판단되며 Fig. 18의 TEM 데이터의 해석과 연관된다.

O₂의 경우 Fig. 8의 데이터로 계산된 Fig. 10을 보면 초기에 a축과 c축의 결과값이 Ar보다 strain을 더 많이 받는다는 것으로 나타난다. 박막의 두께가 증가할수록 Ar의 경우와 달리 이론값에 가까워지지 않는 것이 확인되며, 특히 a축의 경우가 이론값과 최대 0.1212Å까지 차이가 난다. 이러한 결과는 SEM 데이터에서 확인할 수 있는데, O₂에서 성장한 박막이 strain을 해소하기 위해 crack을 형성하며 결국 파괴가 일어나게 된다.

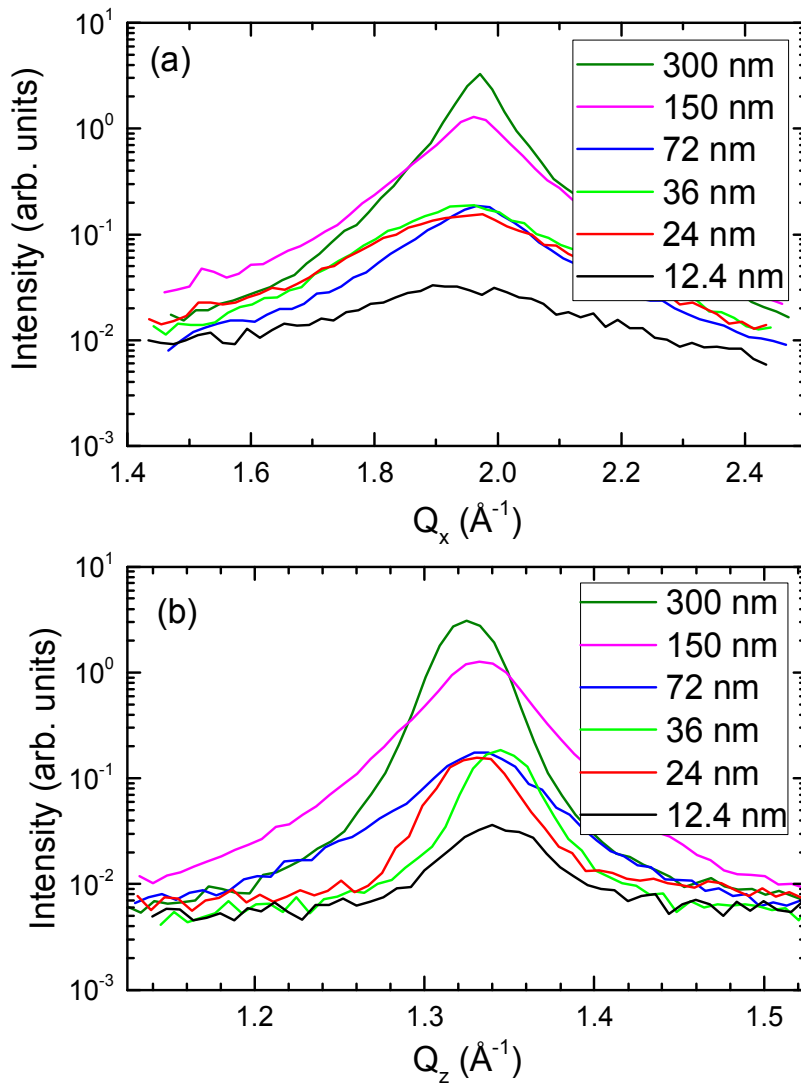


Fig. 7 (a) In-plane (101) diffraction pattern along the Q_x direction in SnO₂ thin film deposited in Ar Atmosphere
 (b) In-plane (101) diffraction pattern along the Q_z direction in SnO₂ thin film deposited in Ar Atmosphere

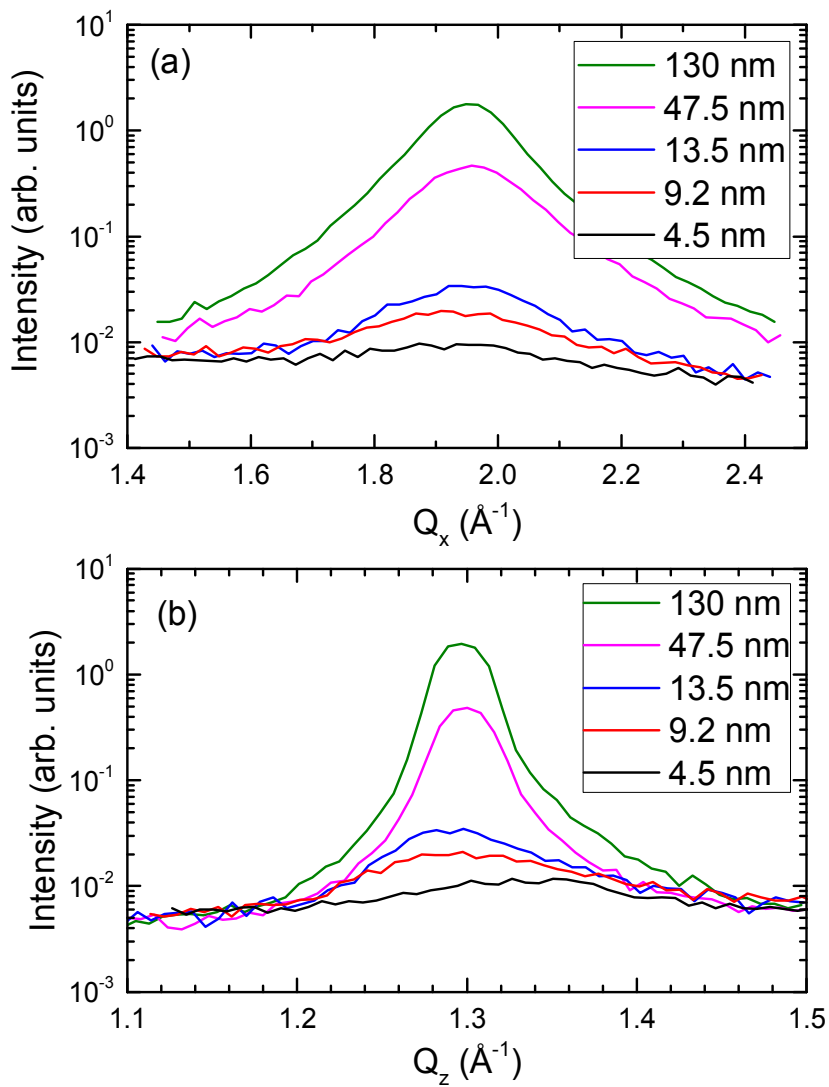


Fig. 8 (a) In-plane (101) diffraction pattern along the Q_x direction in SnO_2 thin film deposited in O_2 Atmosphere
 (b) In-plane (101) diffraction pattern along the Q_z direction in SnO_2 thin film deposited in O_2 Atmosphere

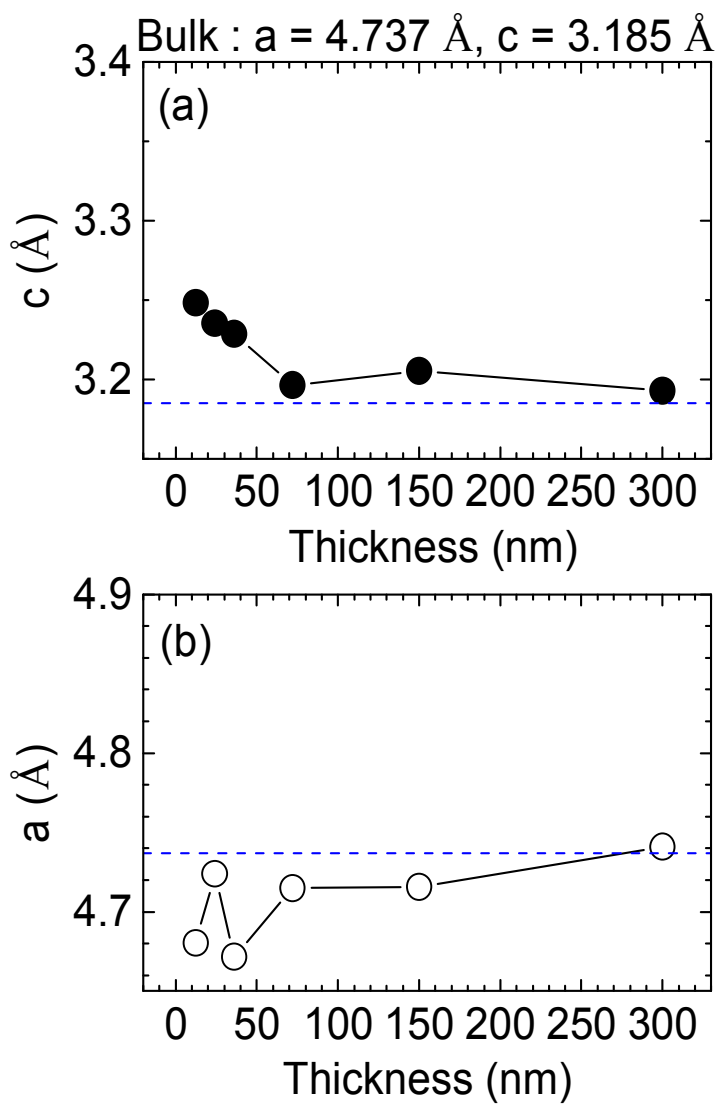


Fig. 9 (a) Lattice constant of c-axis by SnO₂ thin film thickness deposited in Ar atmosphere

(b) Lattice constant of a-axis by SnO₂ thin film thickness deposited in Ar atmosphere

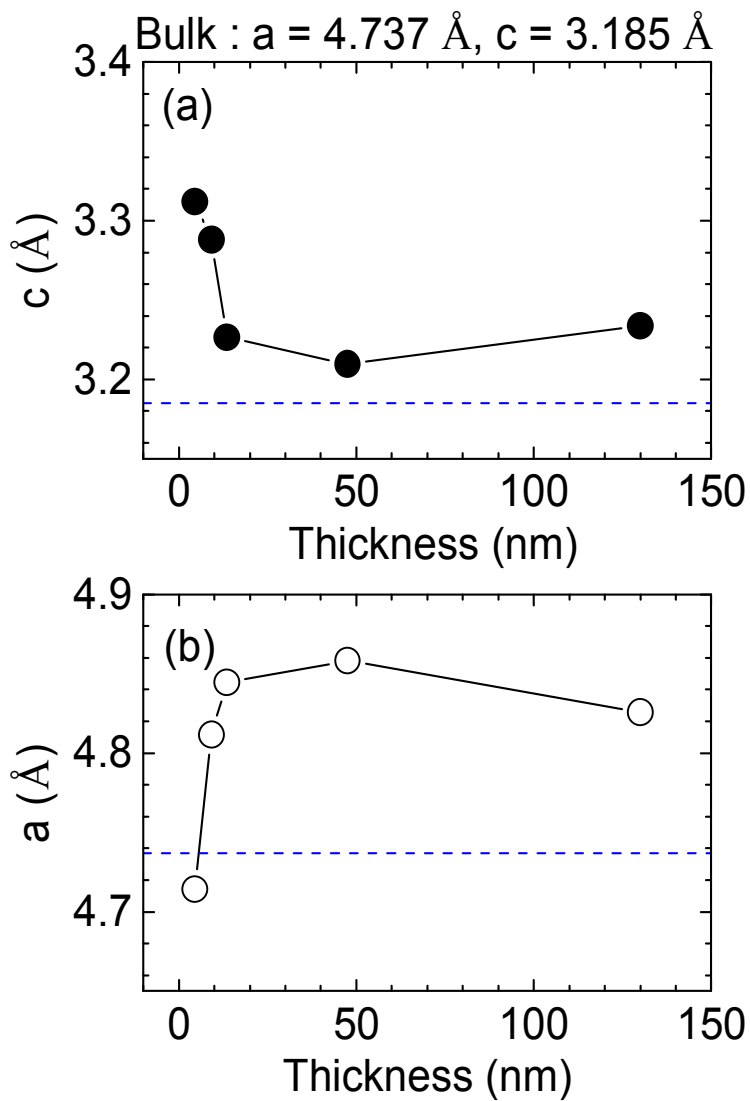


Fig. 10 (a) Lattice constant of c -axis by SnO_2 thin film thickness deposited in O_2 atmosphere
 (b) Lattice constant of a -axis by SnO_2 thin film thickness deposited in O_2 atmosphere

4. SnO₂ in-plane(101) phi-scan 분석

Phi scan은 th-rocking과 달리 박막의 표면에 SnO₂가 규칙적으로 증착되어 있는지 확인할 수 있는 데이터이다. Th-rocking의 경우 박막 측면에 SnO₂가 규칙적으로 증착되어 있는지 확인할 수 있다. SnO₂의 phi scan은 이론적으로 결정구조가 tetragonal임으로 4-fold symmetric인 90° 간격으로 피크가 나와야하지만 결과는 6-fold symmetric의 형태가 나온다. 이는 sapphire의 결정구조와 연관이 된다. Sapphire은 hexagonal의 결정구조로 6-fold symmetric을 갖기 때문에 밑면이 4각형인 SnO₂가 sapphire위에 Fig. 14와 같은 형태로 증착이 된다.

Ar에서 증착된 박막은 phi scan의 결과가 박막의 두께가 증가하여도 비슷한 유형을 갖지만 반가폭은 약간 감소한다는 것을 Fig. 13을 통해 나타내었다. 하지만 박막의 퀄리티는 좋지 않다. 보통 반가폭이 소수점 둘째자리정도 나와야 crystal 퀄리티가 좋다는 것으로 판단되지만 Fig. 13을 보았을 때 반가폭이 평균 10° 정도로 나온다. 이는 SnO₂가 박막의 표면에 규칙적이지 않게 성장한 것이다. 이러한 이유는 hexagonal인 sapphire 기판과 tetragonal인 SnO₂ 박막사이의 mismatch에 의한 것이라고 설명되며 H-scan과 L-scan의 결과와도 연관된다. 반면 out-of-plane에서 th-rocking을 통해 박막의 측면으로는 SnO₂가 규칙적으로 성장하였음을 앞에서 나타내었다.

O₂의 phi scan은 Ar과 유사한 결과를 갖지만 초기 박막의 경우 반가폭이 거의 20°에 가까우며 박막이 두꺼워질수록 반가폭이 10° 정도로 감소하게 된다. 이러한 경향은 O₂의 박막이 증가할수록 기판과의 mismatch가 점점 감소하지만 초기 mismatch가 상당히 크게 작용한다는 것이다. 초기 strain이 형성되어 해소되지 못하면 Fig. 16과 같이 박막이 깨지게 된다. O₂에서 성장한 박막의 모든 데이터들을 분석한 결과 초기 strain 형성으로 박막의 두께가 증가하여도 strain이 크게 해소되지 못해 파괴가 일어나게 된다.

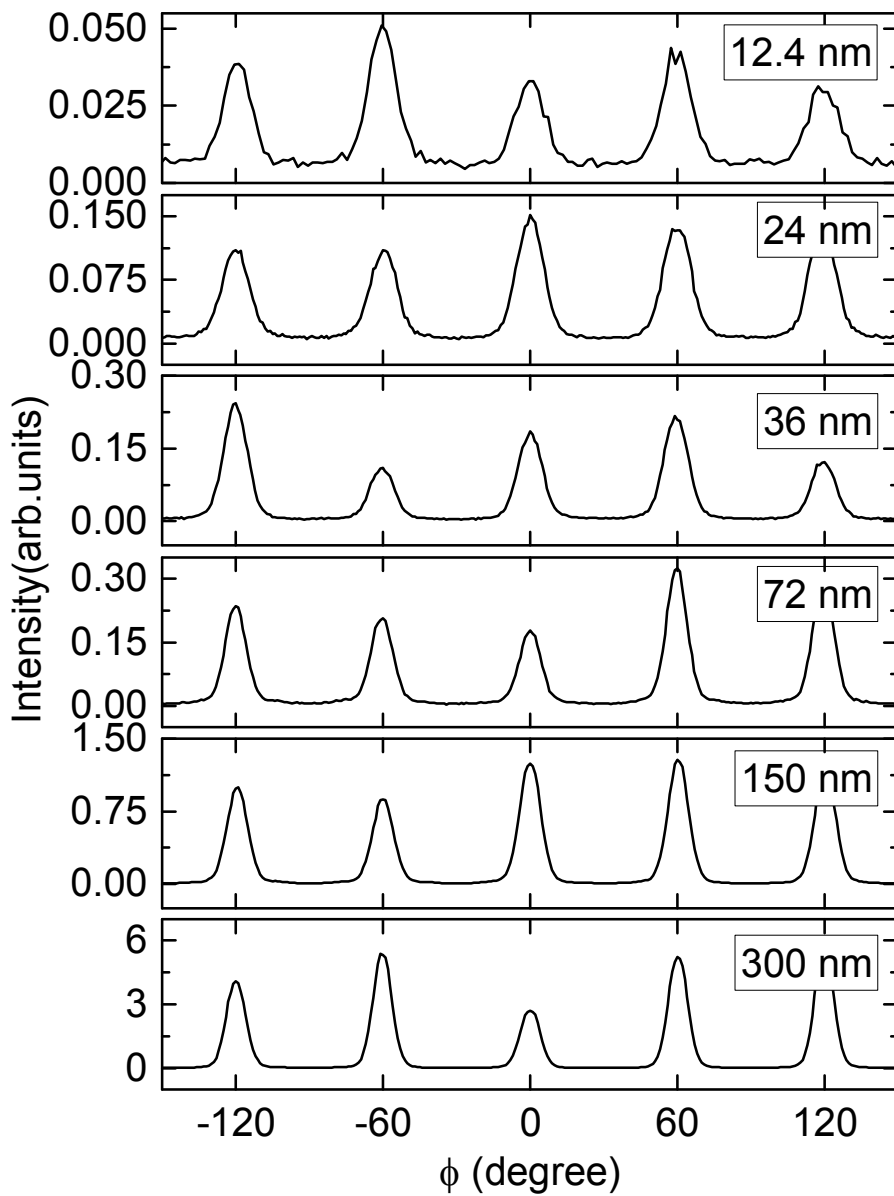


Fig. 11 Phi-scan of SnO₂ thin film deposited in Ar atmosphere

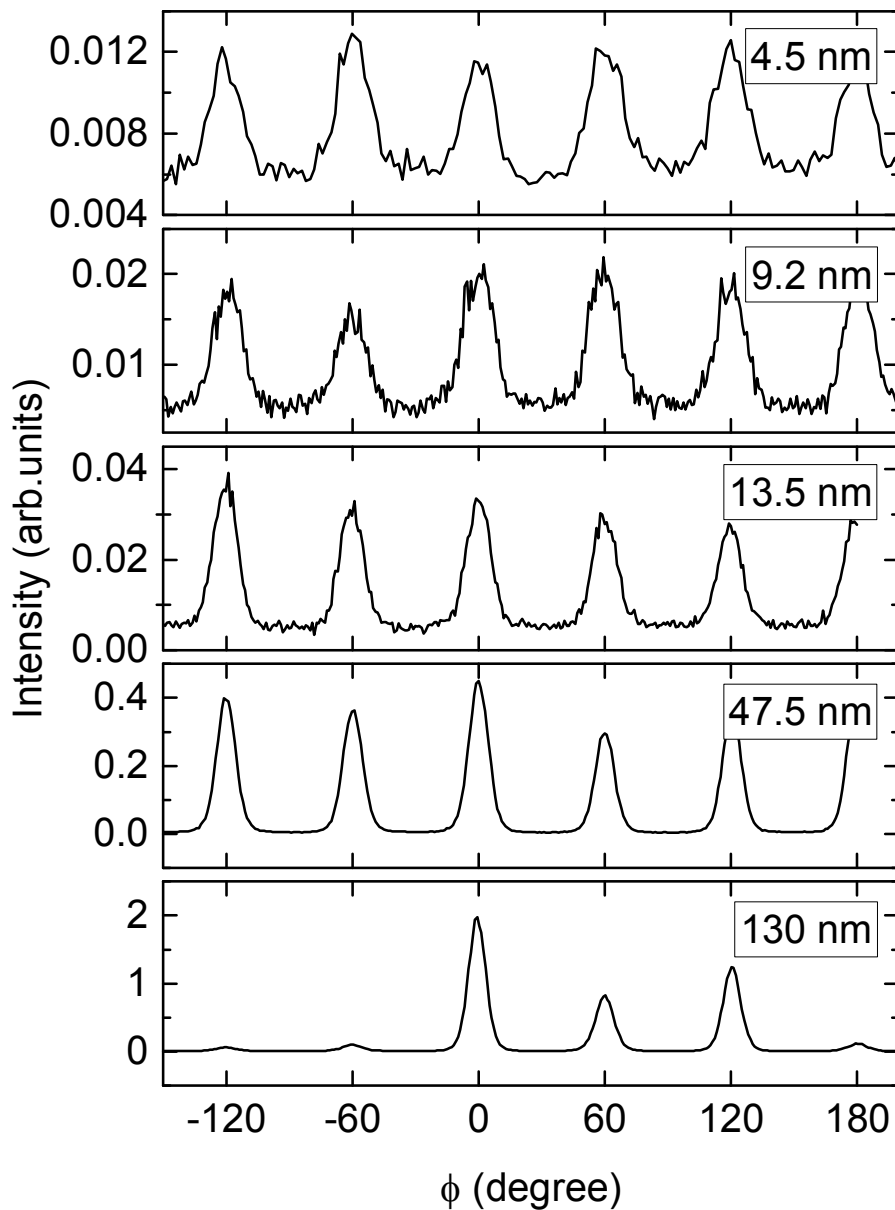


Fig. 12 Phi-scan SnO₂ thin film deposited in O₂ atmosphere

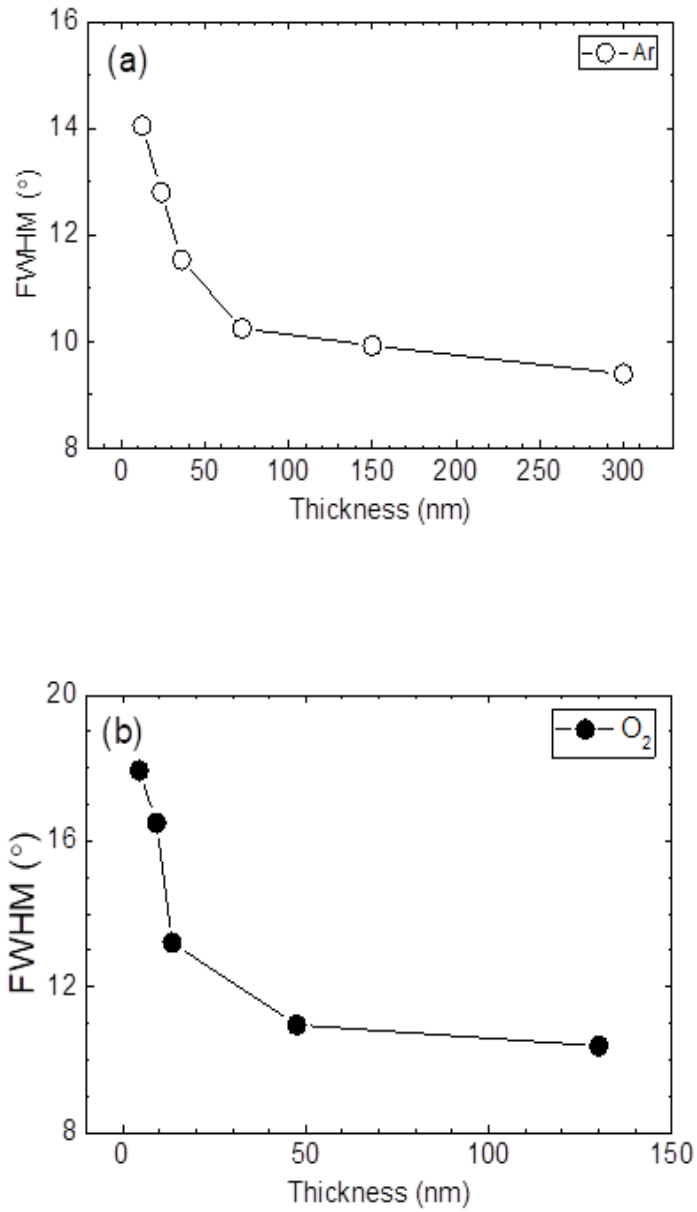


Fig. 13 FWHM of phi-scan by SnO₂ thin film thickness deposited in Ar & O₂ atmosphere

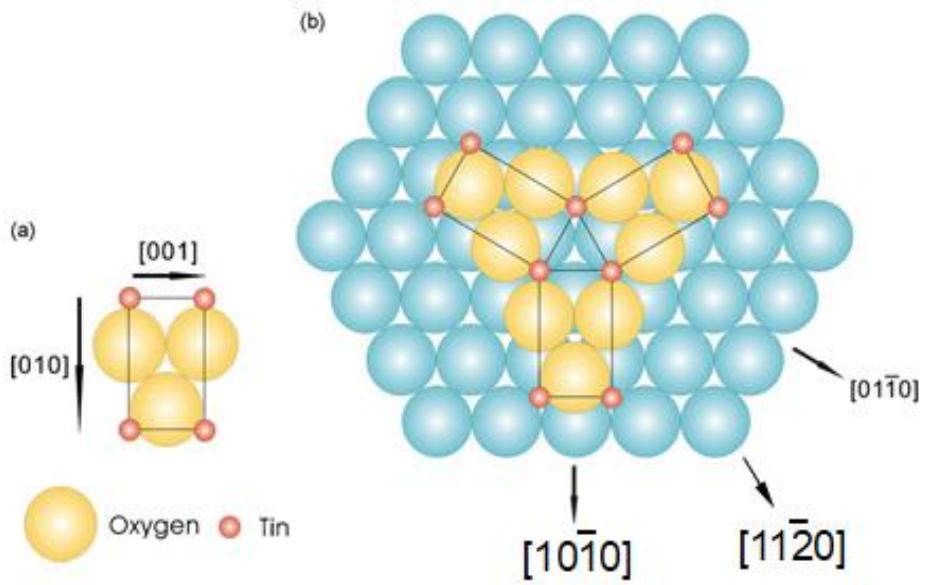


Fig. 14 Epitaxial relationship of SnO₂ & sapphire substrate

제 2 절 SnO₂ 박막의 표면 및 측면 형상 분석

Fig. 15, 16은 Ar 및 O₂ 분위기에서 증착한 박막의 SEM 표면 이미지이다. Ar 박막의 표면은 증착시간이 증가할수록 표면 전체에 엠보싱 형태의 입자가 균일하게 분포한다. 반면 O₂의 경우 증착시간이 증가해도 Ar의 비해 입자의 크기가 크지 않다는 것이 확인되며 귀리형 입자로 성장하게 된다. 또한 박막의 두께가 190nm일 때 박막이 깨지는 것을 볼 수 있다. 이는 TEM 결과와 연관된다.

Fig. 17의 TEM 이미지는 O₂ 분위기에서 증착한 박막은 박막의 측면이 평평하게 성장한다. 박막이 평평하게 성장하면서 기판과의 strain이 작용하며 박막이 깨짐으로서 strain을 해소하게 된다. Ar에서 증착한 박막은 columnar 성장 모드를 가지며, 이는 박막과 기판 사이의 strain이 columnar 사이에 dislocation이 형성되면서 성장하는 것이다. Dislocation이 형성에 의해 박막이 깨지지 않고 두껍게 성장할 수 있게 된다. 이러한 사실은 SnO₂(101) 피크의 H-scan 및 L-scan 결과와 일치한다. 이 columnar 성장모드에 의해 제 3절 I-V 곡선을 설명할 수 있게 된다.

Fig. 18은 Ar 및 O₂ 분위기에서 증착한 SnO₂의 초당 박막의 증착속도를 그래프로 나타낸 것이다. 증착속도는 SEM 및 XRR 데이터로 SnO₂ 박막의 두께를 측정하여 증착시간으로 나누어 계산한 결과이다. Ar의 경우 초당 0.4896nm가 증착되게 되고 O₂의 경우 초당 0.0726nm 정도 증착된다. Ar의 경우가 O₂보다 증착속도가 약 7배 정도 빠르다. 이유는 Ar 원자가 O₂ 원자보다 크기가 커 타겟에 부딪힐 때 더 많은 양의 SnO₂를 증착시키기 때문이다. 그래서 초기부터 Ar과 O₂의 증착속도가 차이가 나게 되는 것이다.

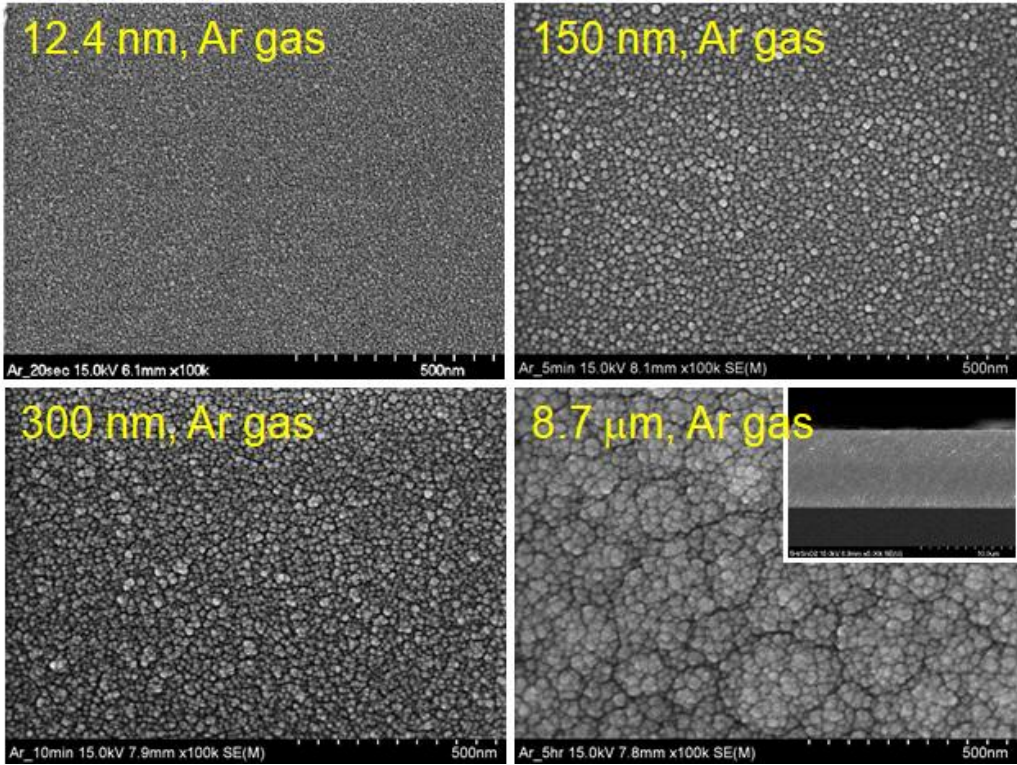


Fig. 15 SEM image of SnO₂ thin film deposited in Ar atmosphere

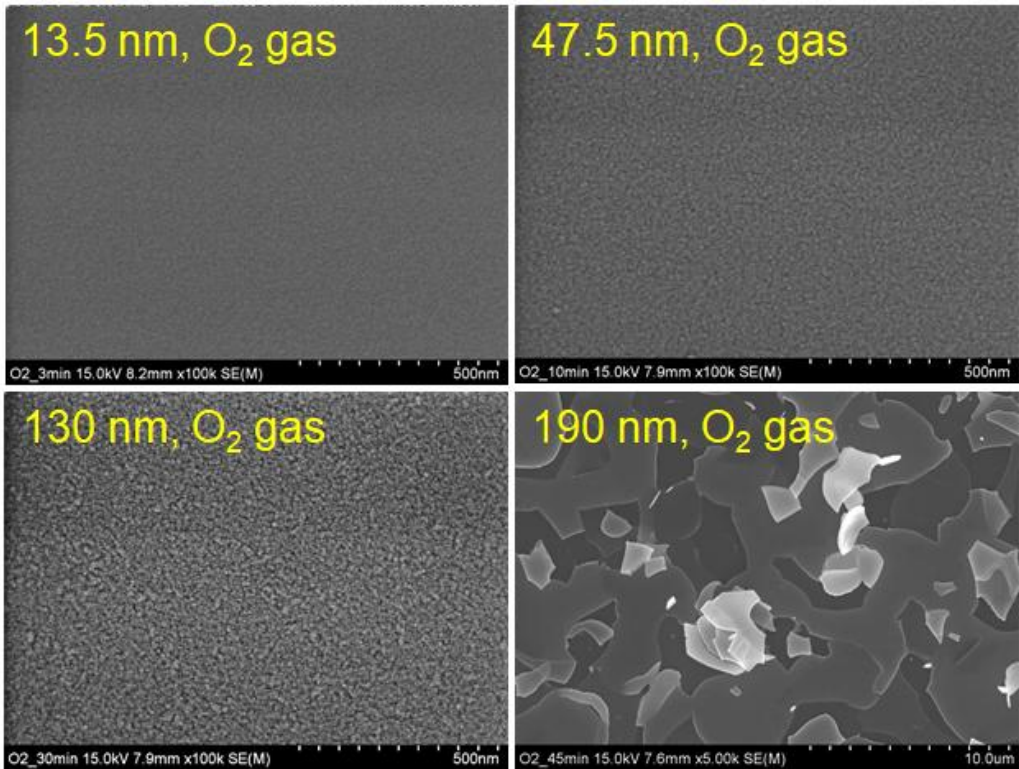


Fig. 16 SEM image of SnO₂ thin film deposited in O₂ atmosphere

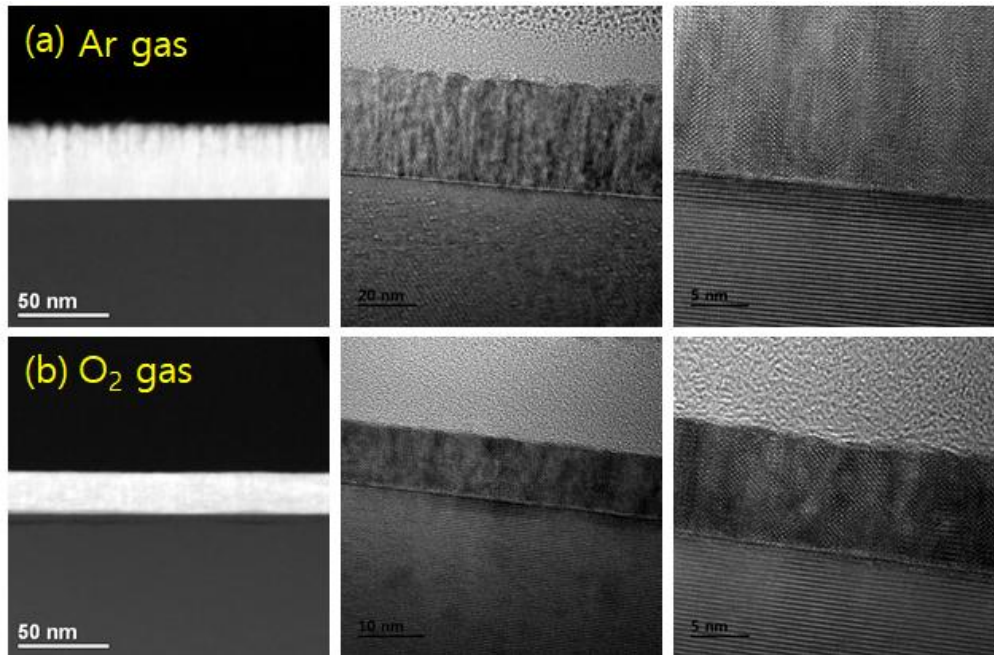


Fig. 17 (a) Cross TEM-image of SnO₂ thin film deposited in Ar atmosphere
 (b) Cross TEM-image of SnO₂ thin film deposited in O₂ atmosphere

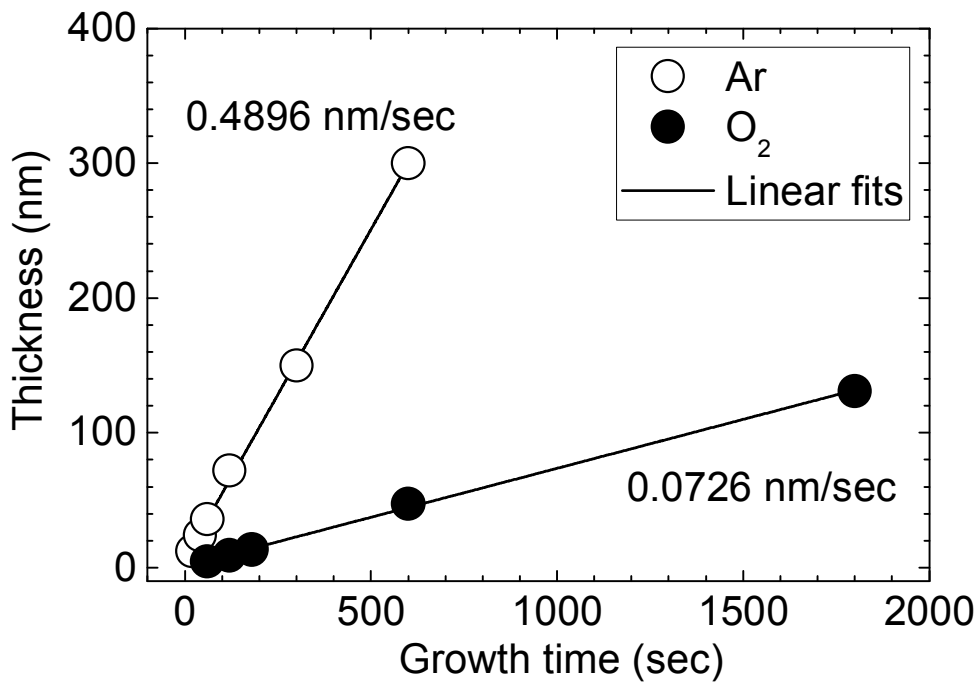


Fig. 18 Deposition rate of Ar & O₂ atmosphere

제 3 절 I-V 곡선

1. SnO₂의 conductivity

I-V 곡선을 측정하기 위해 SnO₂ 박막에 4개의 Pt 전극을 증착하였다. I-V는 4-point probe를 통해 측정을 하였다. 간략한 실험 구조는 Fig. 19을 통해 나타내었다. 이때 사용한 SnO₂ 박막은 Ar 분위기에서 80nm의 두께로 증착한 샘플이다. 이는 앞서 언급하였듯이 Ar에서 증착한 박막이 columnar 성장 모드를 가짐으로서 columnar 사이로 전자가 이동하여 고전도성을 갖기 때문에 Ar 분위기에서 증착한 샘플을 사용하였다.

먼저 SnO₂ 박막을 상온에서 I-V를 측정한 결과를 Fig. 20에 나타낸다. SnO₂는 상온에서 산화물로 insulator의 성질을 가져야하지만 I-V 곡선을 측정한 결과 conductivity가 $5.3388E2Scm^{-1}$ 의 값으로 metallic의 성질을 가진다. 또한 온도별 I-V를 측정하여 conductance를 계산한 결과 metallic의 성질인 온도가 증가하면서 conductance가 감소하는 경향을 가진다. 이는 Fig. 21에 나타낸다. SnO₂의 MIT(Metal Insulator Transition)는 240K에서 일어나기 때문에 I-V의 결과인 SnO₂가 상온에서 metallic의 성질을 갖는 것이 확인된다.

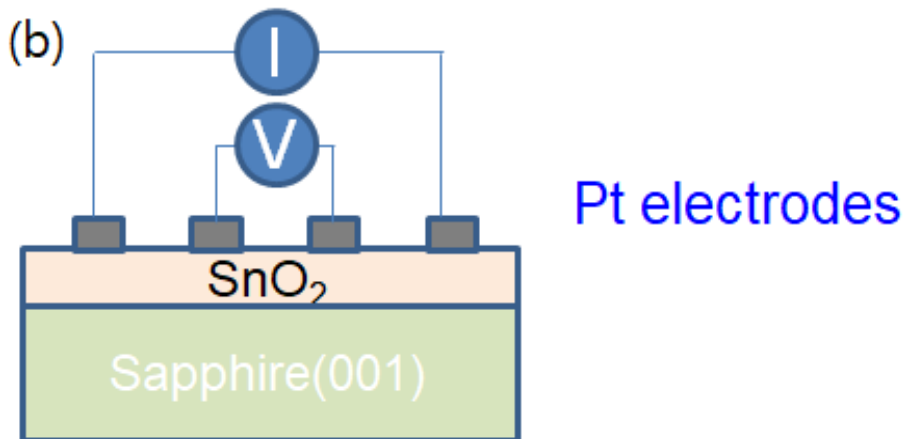
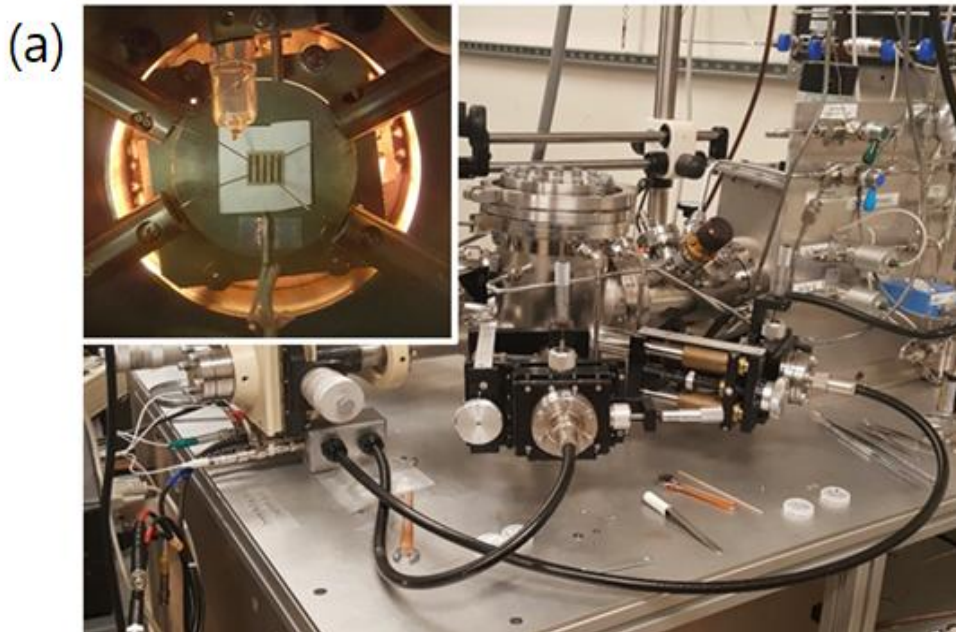


Fig. 19 (a) 4-point probe station (b) SnO₂ thin film deposited Pt electrode

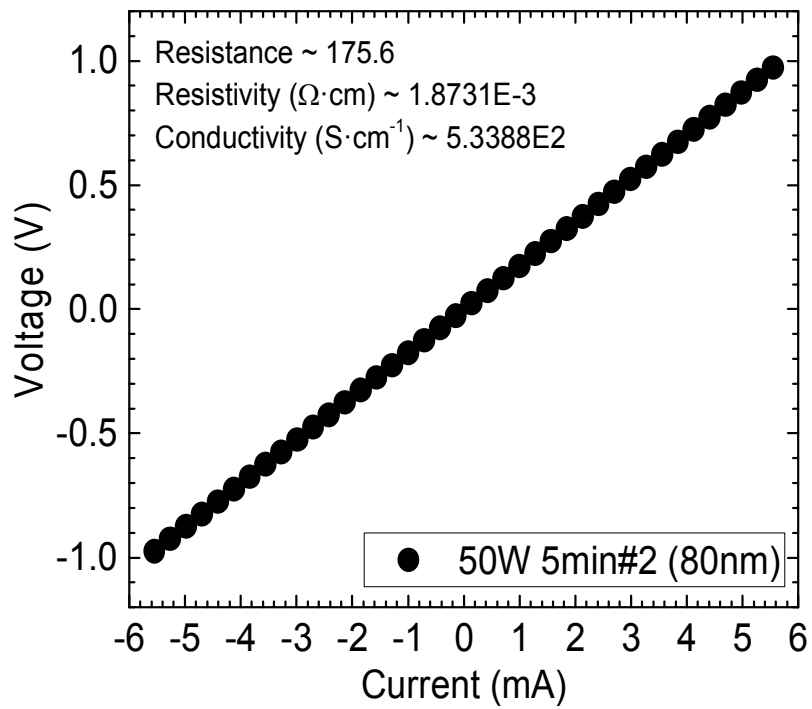


Fig. 20 I-V curve of SnO₂ thin film with 80nm thickness at RT

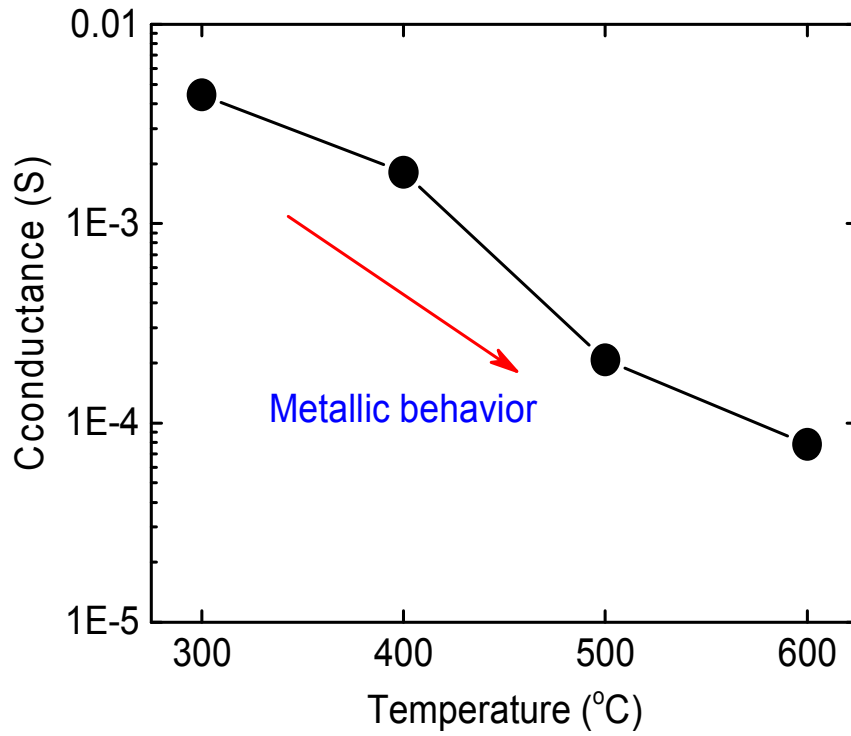


Fig. 21 Conductance of SnO₂ thin film by temperature have metallic behavior

2. SnO₂의 ionic conductivity

Hydrogen reduction effect에 의해 SnO₂의 ionic conductivity 성질을 해석할 수 있다. Fig. 22은 Ar+H₂(2%) 가스를 주입하여 챔버 내 압력을 3torr로 유지하여 시간에 따른 conductance를 측정한 결과이다. 300, 400, 500°C에서는 conductance가 증가하다 일정하게 유지된다. Fig. 21의 데이터와 다르게 온도가 증가함에 따라 conductance가 같이 증가하는 것이 확인된다. 이는 ionic conductivity에 대해 설명할 수 있는 데이터로 hydrogen reduction effect에 의해 SnO₂ 박막 표면에 oxygen vacancy가 형성되며 그 자리가 electron이 이동할 수 있는 공간으로 제공되기 때문이다. 반면 600°C에서는 conductance가 증가하다 측정값이 나오지 않았는데 이러한 현상은 600°C에서 oxygen vacancy가 생성되는 속도가 빨라 SnO₂ 박막 표면이 망가지기 때문이라 판단된다. Fig. 23(a)는 Fig. 22의 conductance의 변화량을 온도별로 나타낸 그래프이며, 쿨링 후 RT에서 측정한 conductance 값과 as-grown에서 측정한 C(0.005482)에 대한 차이를 계산한 값이다. Fig. 23(b)는 온도별 conductance의 최댓값을 나타낸 그래프이다.

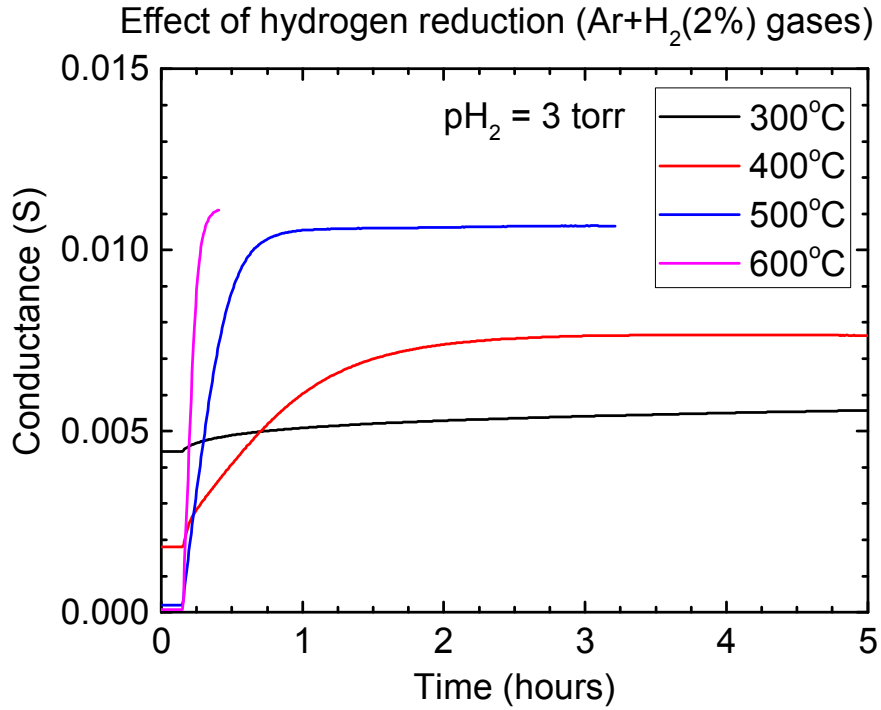


Fig. 22 Variation of conductance according to time by effect of hydrogen reduction

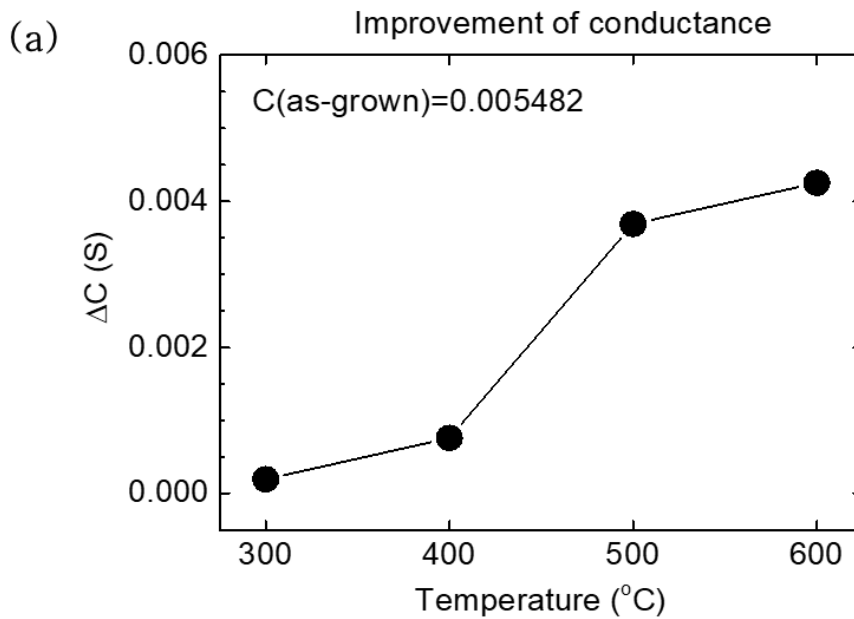


Fig. 23 (a) Variation of conductance by temperature

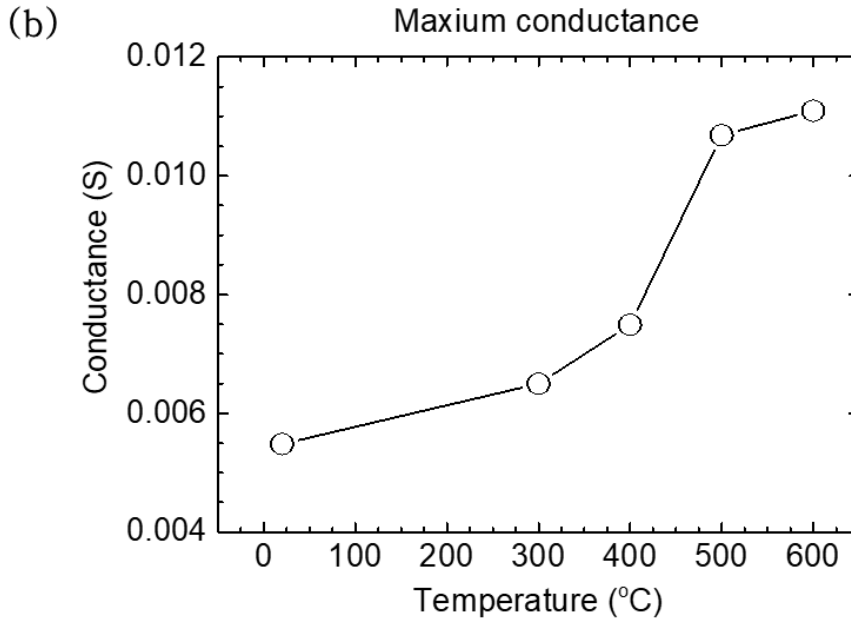


Fig. 23 (b) Variation of maximum conductance by temperature

3. Gas switching에 의한 conductance 특성 변화

Oxygen vacancy의 변화를 알아보기 위해 500°C와 600°C에서 H₂ 가스와 O₂ 가스를 번갈아 주입하는 gas switching 실험을 수행하였다. 500°C에서 H₂ 가스를 주입하자 oxygen vacancy가 생성되어 conductance가 급격히 증가하며 O₂를 주입하자 conductance가 지수함수적으로 감소한다. 이를 Fig. 25(a)에 나타냈다. H₂를 넣었을 때보다 O₂를 넣었을 때 conductance 변화가 오래 걸린다. 이는 Oxygen vacancy를 생성하여 SnO_{2-x}가 되는 것보다 vacancy를 없애 다시 SnO₂로 돌아오는 것이 어렵다는 것이다.

Fig. 26(b)는 600°C에서의 conductance 변화를 나타낸다. 600°C는 vacancy 확산이 빨라 500°C 보다 낮은 O₂ 압력에서도 빠르게 vacancy가 없어져 conductance가 원래대로 돌아오는 시간이 더 빠르다. 또한 H₂를 주입하였을 때 conductance 증가 기울기가 500°C 보다 가파르게 증가한다. 이런 현상은 oxygen vacancy가 온도가 증가할수록 빠르게 확산되어 이동한다는 것을 의미한다.

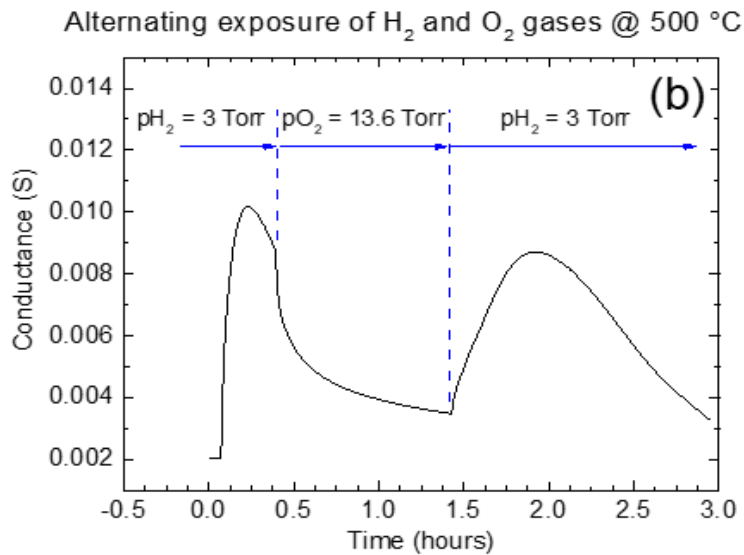


Fig. 24 (a) Variation of conductance by alternating exposure of H₂ and O₂ gases at 500 °C

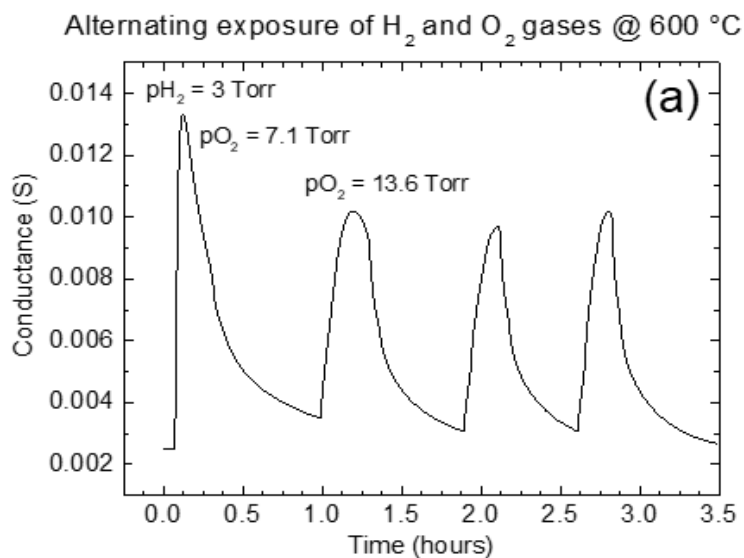


Fig. 24 (b) Variation of conductance by alternating exposure of H₂ and O₂ gases at 600 °C

제 4 절 In-situ XRD

SnO₂의 구조적 변화에 대한 추가적인 해석을 위해 in-situ XRD 실험을 수행하였다. Fig. 27의 그래프는 앞서 수행하였던 hydrogen reduction effect에 의한 SnO₂ 박막 표면의 구조적인 변화를 알 수 있는 XRD 데이터이다. 먼저 Fig. 27(a)는 Ar+H₂(4%)가스 300sccm을 넣어 진행한 in-situ XRD profile로 시간이 약 4시간이 경과하여도 변화가 없는 것이 확인된다. 이는 300sccm에서는 SnO₂ 박막에 oxygen vacancy가 크게 생성되지 않아 ionic conductivity가 증가하지 않는 것이라 판단된다. Ar+H₂(4%)가스 900sccm을 넣어 수행한 결과를 Fig. 27(b)에 나타냈다. 300sccm과 달리 SnO₂(200)의 XRD peak가 눈에 띄게 변화하였으며, peak를 중심으로 생긴 fringe도 점점 사라지는 것이 확인된다. 이에 대한 데이터 분석은 Fig. 28, 29에 나타내었다.

Fig. 28은 SnO₂(200) peak 위치 변화를 시간에 따라 나타낸 그래프이며 수소 가스 300sccm과 900sccm을 넣었을 때를 비교한 것이다. 300sccm을 주입하였을 때 peak 위치는 거의 변화가 없으며 900sccm을 주입하였을 때 peak 위치가 시간이 지날수록 감소하는 것이 확인된다. 이를 통해 Fig. 29(a)의 domain size를 계산할 수 있다. 그 결과 domain size가 900sccm에서 대략 20Å 정도 감소하는 것으로 나타난다. Oxygen vacancy가 SnO₂ 박막 표면에 생성되는 것이며, 20Å 정도면 SnO₂ 박막이 망가질 수 있다 판단된다. 또한 fringe가 시간이 지남에 따라 감소한다는 것으로 박막의 crystal 퀄리티도 떨어지게 된다. 박막이 망가짐을 확인하기 위해서 추후 in-situ XRD 실험을 진행하면서 I-V curve 데이터를 얻는 연구를 진행할 예정이다.

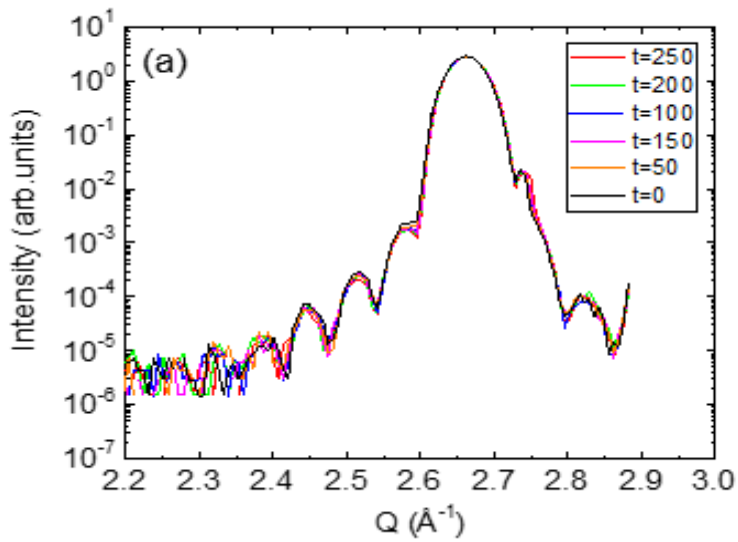


Fig. 25 (a) XRD patterns of SnO₂ injected with 300sccm of Ar+H₂(4%) at 500°C

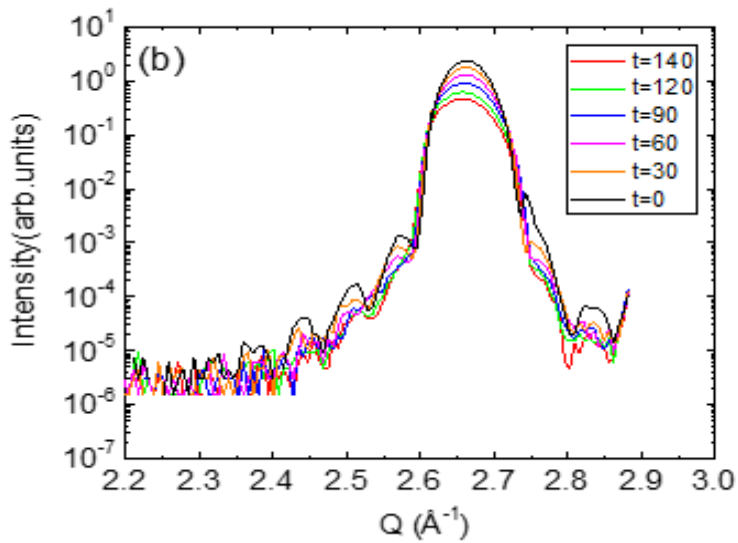


Fig. 25 (b) XRD patterns of SnO₂ injected with 900sccm of Ar+H₂(4%) at 500°C

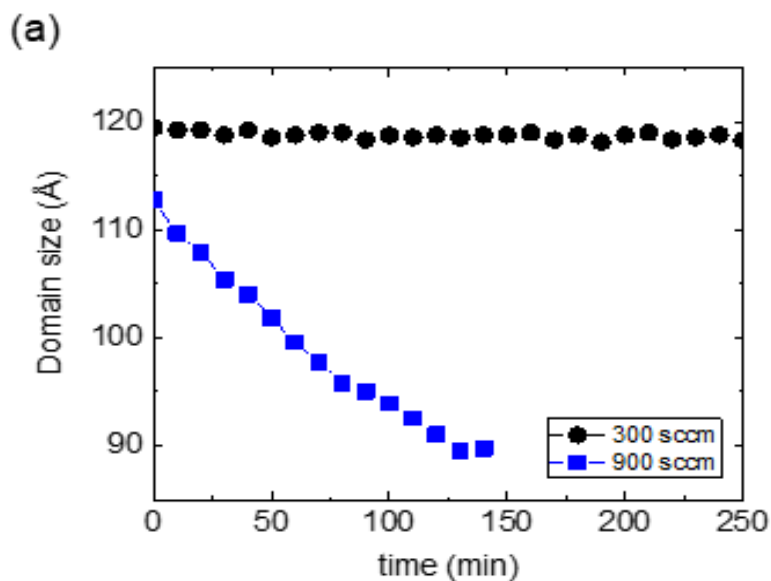


Fig. 26 (a) Variation of domain size when 300 & 900sccm of Ar+H₂(4%) is injected at 500°C

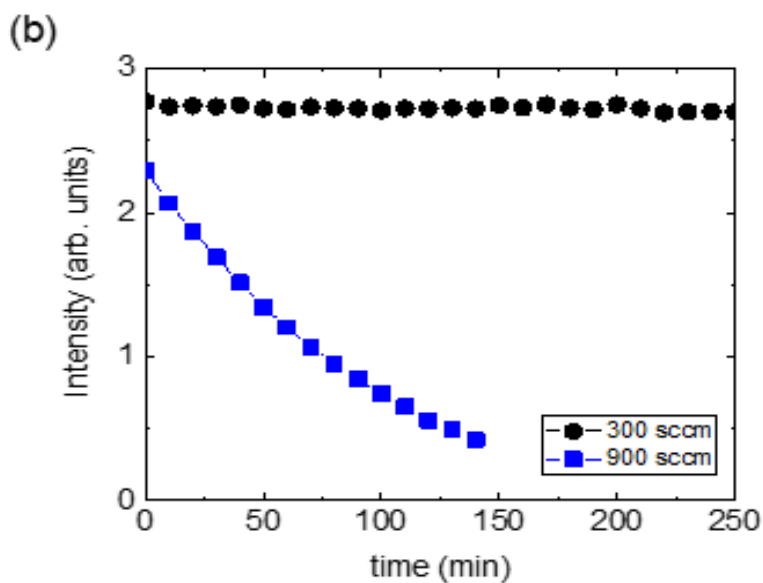


Fig. 26 (b) Variation of intensity when 300 & 900sccm of Ar+H₂(4%) is injected at 500°C

제 4 장 결론

분말 스퍼터링 방법으로 증착한 고전도성 SnO₂ 박막의 구조 전이를 규명하였다. XRD 측정 결과로부터 Ar 및 O₂ 분위기에서 증착한 SnO₂ 박막이 (200)면으로 우선배향성을 가진다는 것을 알 수 있다. 결정립의 크기를 구하였을 때 Ar의 경우 박막의 두께가 두꺼워질수록 결정립의 크기가 최대 10배정도 작아지는 것으로 나타나며, O₂의 경우 박막의 두께에 비슷한 크기를 가지는 것으로 확인되며, fringe도 모든 XRD 패턴에 나타난다. 이는 O₂의 경우가 박막의 퀄리티면에서 더 우수하다는 것을 의미한다. SnO₂의 in-plane(101)면의 H-scan과 L-scan으로 SnO₂ 박막이 tetragonal rutile구조임을 확인하였으며, Ar과 O₂에서 증착한 박막의 초기 strain을 확인할 수 있었으며, O₂에서 증착한 박막이 초기 a-축과 c-축 모두에서 격자상수 값이 크게 틀어지는 것으로 보인다. TEM 결과와 일치하게 박막의 측면 형상을 분석하였을 때 O₂에서 증착한 박막이 기판과의 strain이 해소되지 못하여 두께가 증가하였을 때 박막이 깨지게 된다. 반면 Ar에서 증착한 SnO₂는 strain이 dislocation 생성으로 columnar growth mode를 통해 해소하게 되며, 박막이 두꺼워져도 깨지지 않게 되는 것이다. 이를 이용하여 Ar에서 성장시킨 SnO₂를 가지고 I-V curve를 측정한 결과 SnO₂가 고전도성을 가지며, metallic 거동을 한다는 것을 보여주었다. 전자들이 dislocation을 따라 이동하게 되며 SnO₂의 conductivity 성질을 확인할 수 있는 데이터를 측정하였다. 또한 ionic conductivity를 분석하기 위해 hydrogen reduction effect 실험을 수행하여 박막 표면에 oxygen vacancy를 형성시켰다. Vacancy를 통해 전자들이 이동하게 되고 온도가 높아짐에 따라 conductance도 증가하였다. 이에 따른 구조적인 변화를 in-situ XRD 실험을 통해 규명하였다. 본 연구를 통해 SnO₂ 박막의 I-V 곡선을 기반으로 하여 vacancy의 변화에 따른 박막의 in-situ XRD 연구를 진행할 예정이다.

참 고 문 헌

- [1] H.L. Tuller, J. Electroceram. 1 (1997) 211.
- [2] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Thin Solid Films 102 (1983) 1.
- [3] J. Robertson, Phys. Rev. B 30 (1984) 3520.
- [4] E. Rakhshani, Y. Makdisi, H. Ramazaniyan, J. Appl. Phys. 83 (1998) 1049.
- [5] K. Ihokura, J. Watson, Stannic Oxide Gas Sensor e Principles and Applications, CRC, Boca Raton, FL, (1994).
- [6] C. Kilic, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 095501.
- [7] J. Heo, A. S. Hock and R. G. Gordon, Chem. Mater., 22 (2010) 4964-4973.
- [8] J. W. Elam, D. A. Baker, A. J. Hryn, A. B. F. Martinson, M. J. Pellin and J. T. Hupp, J. Vac. Sci. Technol. A, 26 (2008) 244-252.
- [9] Thangaraju B, Thin Solid Films 402 (2002) 71
- [10] Abass A K, Solid State Commun. 1 (1987) 507
- [11] R. N. Ghoshtagore, Journal of The Electrochemical Society 125 (1978) 110-117.
- [12] P. Rajarama, Y.C. Goswami, S. Rajagopalan, V.K. Gupta, Materials Letters 54 (2002) 158-163.
- [13] J Lu, J Sundqvist, M Ottosson, A Tarre, A Rosental, J Aarik, A Harsta, Journal of Crystal Growth 260 (2004) 191-200.
- [14] D.H. Kim, J.H. Kim, M. Kim, S.H.Hong, Journal of Crystal Growth 322 (2011) 33-37.
- [15] H.S. Randhawa, M.D. Matthews, R.F. Bunshah, Thin Solid Films, 83 (1981) 267-271.
- [16] J.B. Yadav, R.B. Patil, R.K. Puri, Vijaya Puri, Materials Science and Engineering (2007) 69-73.
- [17] E. Giani, R. Kelly, Journal of The Electrochemical Society 121 (1974) 394-399.
- [18] A.F. Khan, M. Mehmood, A.M. Rana, M.T. Bhatti, Applied Surface Science 255 (2009) 8562-8565.
- [19] S. H. Seo and H. C. Kang, Thin Solid Films, 518 (2010) 5164.
- [20] S. Y. Lee. K. H. Choi and H. C. Kang, Mater. Lett., 176 (2016) 213.