

RF 스퍼터와 전자빔 조사를 이용한 ITO/Au/ITO 가스센서 제조 및 특성 평가

허성보 · 이학민 · 김유성* · 채주현* · 유용주 · 김대일†
울산대학교 첨단소재공학부, *뉴옵틱스, 공정연구개발팀

Fabrication and Characterization of the ITO/Au/ITO Thin Film Gas Sensor by RF Magnetron Sputtering and electron Irradiation.

Sung-Bo Heo, Hak-min Lee, Young-Jin Lee, Yu-Sung Kim*, Ju-Hyun Chae*,
Yong-Zoo You, Dae-il Kim†

Department of Materials Science and Engineering, Ulsan University, 680-749, Korea

*New Optics LTD., R&D Division, Miryang, 627-803, Korea

Abstract Single layer Sn doped In_2O_3 (ITO) films and ITO 50 nm / Au 10 nm / ITO 40 nm (IAI) multilayer films were prepared with electron beam assisted magnetron sputtering on glass substrates. The effects of the Au inter-layer, post-deposition atmosphere annealing and intense electron irradiation on the methanol gas sensitivity were investigated at room temperature. As deposited ITO films did not show any diffraction peaks in the XRD pattern, while the IAI films showed the diffraction peak for In_2O_3 (400). In this study, the gas sensitivity of ITO and IAI films increased proportionally with the methanol vapor concentration and an intense electron beam irradiated IAI film shows the higher sensitivity than the others film. From the XRD pattern, it is supposed that increased crystallization promotes the gas sensitivity. This approach is promising in gaining improvement in the performance of IAI gas sensors used for the detection of methanol vapor at room temperature.

(Received February 5, 2011; Revised March 4, 2011; Accepted March 28, 2011)

Key words : Film sensor, Indium tin oxide, Au, XRD, Sensitivity, Electron irradiation

1. 서 론

가스센서는 특정 가스와의 반응에 의하여 센서 소재의 전기전도도가 바뀌는 현상을 이용하여 일정한 공간에 특정가스의 존재 유무를 감지할 수 있는 시스템을 뜻한다[1]. 이중 SnO_2 박막센서는 제조과정이 간단하고 가스 검출민감도(Sensitivity, S)와 검출 재현성이 높은 장점을 가지고 있다[2]. 메탄가스 검출용 센서재료로 널리 쓰이고 있는 SnO_2 박막에 관한 연구는 T. Seiyama 등[3]이 감지소자로서의 기능을 제시하고 N. Taguchi[4]가 실용화에 성공한 이후, 다양한 첨가물을 넣어 가스 검출에 대한 선택성을 높이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 5]. 그러나 저온에서의 SnO_2 센서작동은 가스검출 민감도가 약화되는 단점이 있기 때문에 상온에서도 가스

검출 민감도가 높은 새로운 가스센서 소재의 개발이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 적층형 ITO/Au/ITO 박막 메탄올 가스센서를 제작하여 기존의 ITO 센서와 가스검출 민감도를 비교하고 IAI 박막표면의 열처리와 전자빔 처리에 따른 가스검출 민감도의 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1에 나타난 전자빔 보조 마그네트론 스퍼터(Electron beam assisted magnetron sputter)를 이용하여 두께 100 nm의 ITO 박막과 적층형 ITO 50 nm/Au 10 nm/ITO 40 nm(IAI) 박막을 실온에서 유리 기판(Corning 1747)에 증착하였다.

†E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr

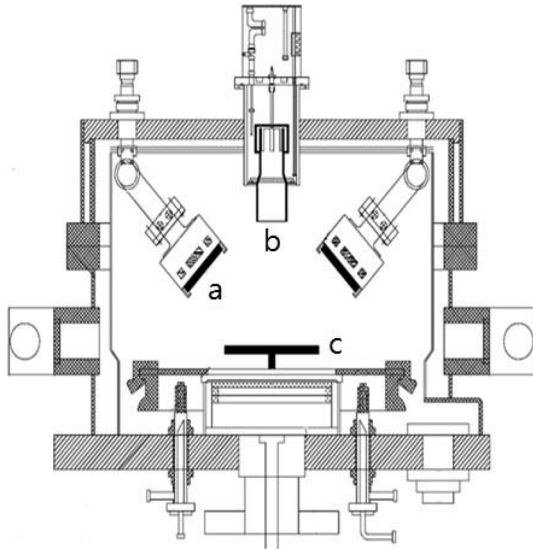


Fig. 1. The schematic diagram of electron beam assisted magnetron sputtering system. a) target gun b) e-beam source c) substrate.

Table 1. The Deposition Conditions of the ITO and Au Thin Films

	ITO	Au
Base pressure (Pa)	1.3×10^{-4}	1.3×10^{-4}
Deposition pressure (Pa)	1.8×10^{-2}	1.1×10^{-2}
Power density (W/cm^2)	RF, 2.5	DC, 2.3
Deposition rate (nm/min)	14	20
Gas flow rate (Ar/O ₂ sccm)	5 / 0.03	5

증착 전, 7×10^{-7} Torr 이하까지 배기한 후에 선행연구에서 최적화된 아르곤 10 SCCM과 산소가스 3 SCCM을 주입하여 1×10^{-3} Torr의 진공도를 유지하며 ITO(10% SnO₂ doped In₂O₃) 타겟에 RF $4 W/cm^2$, 13.56 MHz를 인가하여 유리 기판에 50 nm 두께의 하부 ITO 박막을 증착하고 Au 타겟에 DC $3 W/cm^2$ 를 인가하여 10 nm 두께의 Au 중간층을 증한 후, 동일한 증착조건으로 두께 40 nm의 상부 ITO 박막을 증착시켜 적층형 IAI 박막형 센서를 제작하였다.

Table 1에 박막증착 조건을 나타내었다. 증착 후 열처리와 전자빔 조건에 따른 물성변화를 측정하기 위하여 ITO 박막은 대기에서 30분간 열처리(300°C) 하였고, IAI 박막은 전자빔 가속기(INFO-G60, Infovion, Ar 플라즈마 방전 Power; 300 W)를 이용

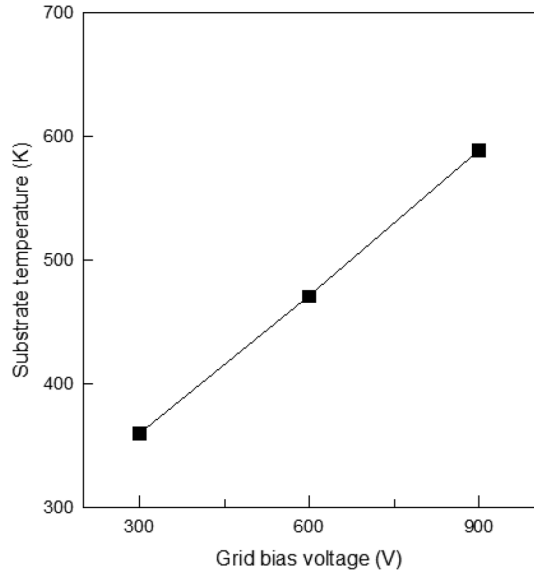


Fig. 2. Substrate temperature as a function of electron beam energy.

하여 가속된 전자빔(300, 600, 900 eV)을 30분간 IAI 표면에 조사(Irradiation) 하였다. 가속된 전자빔에 의한 기판의 온도변화를 열전대로 측정된 후에, 본 연구에서 제작된 ITO, IAI 그리고 증착 후 열처리 및 전자빔 처리된 IAI 박막의 검출민감도 변화를 측정하였다[6].

$$\text{가스 검출민감도}(S) = (R_{\text{vap}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{vap}}$$

R_{air} 와 R_{gas} 는 각각 대기조건과 메탄을 가스분위기에서 측정된 전기저항 값이다. 증착 후 열처리 및 전자빔 조사에 따른 박막의 결정성(X-ray diffraction XRD, X'pert PRO MRD, Philips, 한국기초과학지원연구원, KBSI, 대구센터) 패턴을 통해 관찰하였고 평균거칠기(Average roughness, Ra) 변화는 대기조건에서 원자간력현미경(Atomic force microscope, AFM, XE-100)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 전자빔 가속장치의 Grid(전자빔 에너지 조절 전극) 인가전압에 따른 IAI 박막이 증착된 유리 기판의 온도변화를 나타내었다. 그리드 전극에 인가되는 전압에 의하여 박막에 충돌하는 전자빔의 에

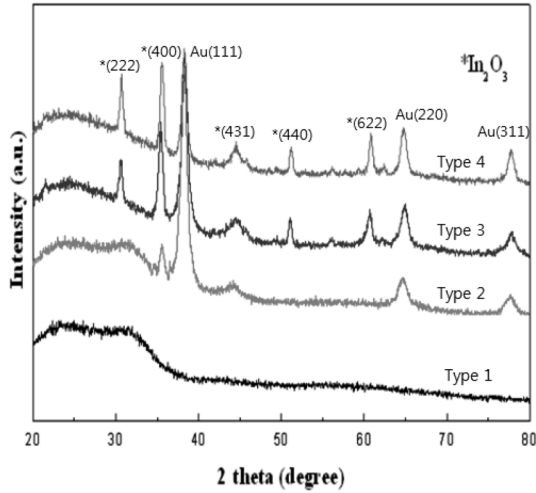


Fig. 3. The XRD pattern of the ITO and IAI films (Type 1; ITO films, Type 2; IAI films, Type 3; Post-deposition annealed IAI films at 300°C, Type 4; Electron beam irradiated IAI films at 900 eV).

Table 2. Variations in grain size of ITO and IAI films with post deposition annealing and electron beam irradiation

	Grain size (nm)
ITO (As deposition)	<u>Amorphous</u>
IAI (ITO/Au/ITO)	8
IAI (Annealing at 300°C)	12
IAI (Electron irradiation at 900eV)	16

너지가 증가하여 IAI 박막이 증착된 기판의 온도도 비례하여 증가함을 알 수 있다. 900 eV 조건에서 전자빔 처리된 IAI 박막에서 가장 높은 300°C의 온도가 측정되었다.

일반적으로 가스 검출을 위한 박막 센서의 결정립 크기는 가스 검출민감도에 큰 영향을 미치기 때문에 최근 결정립 제어를 통한 고효율 가스센서 개발에 관한 연구도 많이 이뤄지고 있다[7]. Fig. 3에 ITO 및 IAI 박막의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 상온에서 증착된 ITO 단층박막은 전형적인 비정질 상태

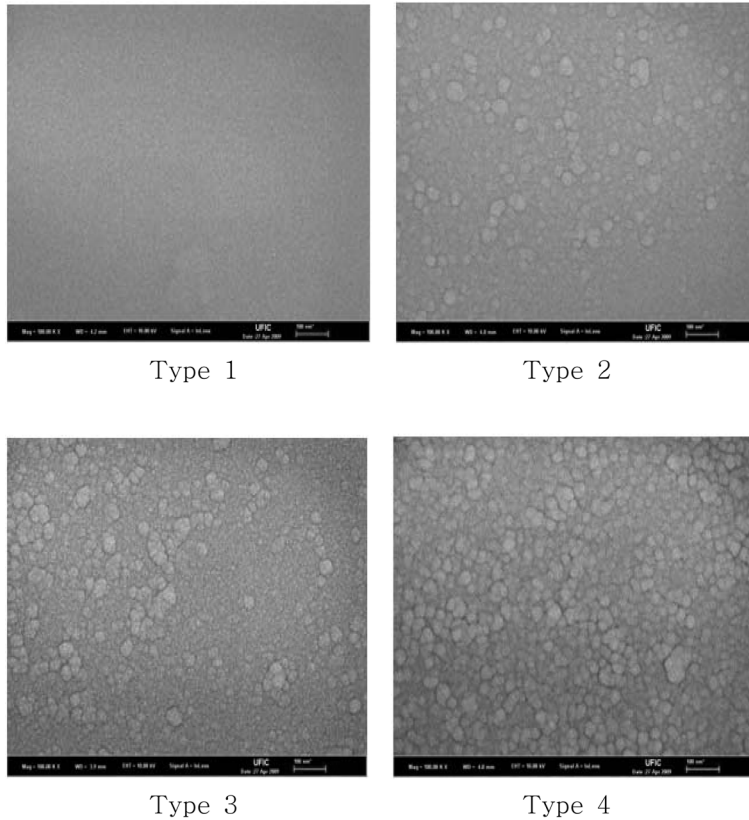


Fig. 4. SEM images of the surface of ITO and IAI films (Type 1; ITO films, Type 2; IAI films, Type 3; Post-deposition annealed IAI films at 300°C, Type 4; Electron beam irradiated IAI films at 900 eV).

의 XRD 패턴을 보였고, IAI 박막은 Au(111)과 $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ 피크를 보임으로써 결정화 상태임을 알 수 있다.

일반적으로 상온의 기판온도 조건에서 ITO 결정화는 종래의 일반적인 마그네트론 스퍼터 공정에서는 어렵기 때문에 Fig. 3과 같이 결정질의 ITO 박막을 제작하기 위해서는 높은 기판온도($\geq 200^\circ\text{C}$) 또는 별도의 후속 표면처리가 필요한 것으로 보고되고 있다 [8]. 그러나 본 연구에서는 별도의 열처리없이 상온에서 IAI 박막을 증착하였음에도 중간층 Au 박막의 결정화에 의하여 $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ 의 회절 피크가 관찰되었다. 그리고 증착 후 열처리 및 전자빔 처리를 한 경우, 다수의 결정면을 갖는 IAI 박막이 제작되었으나, 전자빔 처리된 IAI 박막이 상대적으로 높은 Intensity를 보임으로써 상부 ITO 박막에 직접 전자빔 충돌에너지를 전하는 전자빔 처리가 IAI 결정화에 더욱 효율적인 것으로 생각된다. Table 2에 $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ 방향의 회절 피크의 반가폭(Full Width Half Maximum, FWHM)과 Scherrer formula를

이용하여 구한 결정립의 크기(D)를 나타내었다[9].

$$D = 0.9\lambda / B\cos\theta$$

위 식에서 λ 는 입사된 X선의 파장, B는 반가폭 수치, 그리고 θ 는 회절각도이다. 전자빔 처리된 IAI 박막은 약 16 nm 크기의 결정립으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 상온에서 증착된 ITO, IAI, 그리고 증착 후 열처리 및 전자빔 처리된 IAI 박막을 SEM을 이용하여 분석한 결과이다. Fig. 3에 제시된 XRD 결과와 같이 ITO(a) 박막은 비정질상태로서 평탄한 표면을 보였으나, IAI(b) 박막은 미세한 결정립 구조를 보였고, 전자빔 처리된 IAI(d) 박막이 가장 조밀한 표면 결정층을 보임으로써 박막의 결정화가 증가된 것을 볼 수 있다.

가스센서의 표면거칠기 증가는 검출가스와의 접촉하는 센서의 비표면적(Specific surface area)의 변화를 유발하므로 궁극적으로 가스검출 민감도(S)에 영향을 미친다. AFM을 통해서 표면형상을 관찰한 3

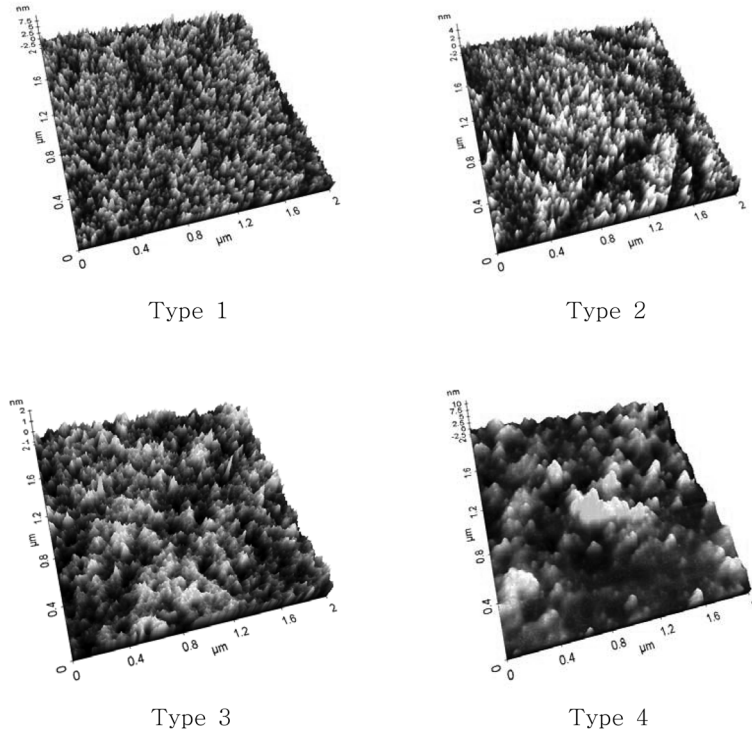


Fig. 5. The three-dimensional AFM images of the ITO and the IAI films (Type 1; ITO films, Type 2; IAI films, Type 3; Post-deposition annealed IAI films at 300°C , Type 4; Electron beam irradiated IAI films at 900 eV).

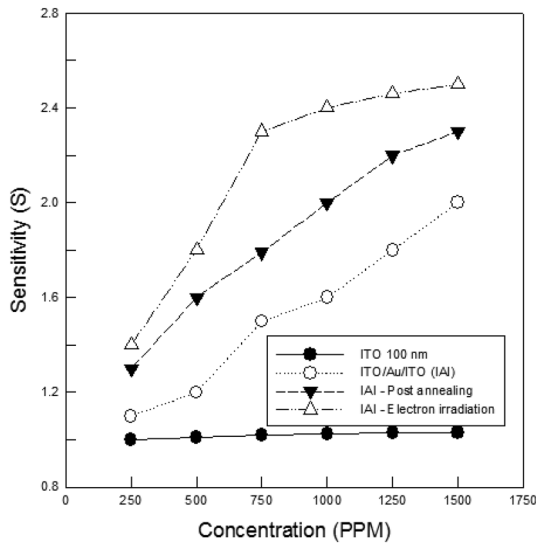


Fig. 6. The variation of the gas sensitivity with the methanol vapor concentration for the ITO and IAI films.

차원 이미지와 측정된 각각의 평균거칠기(Ra) 값을 Fig. 5에 나타내었다. 상온에서 증착된 ITO와 IAI 박막은 각각 0.44 nm, 0.78 nm의 거칠기(Ra) 값을 나타내었다. IAI 박막을 각각 열처리와 전자빔 처리 하였을 때 열처리 된 IAI 박막의 Ra 값은 0.87 nm 였고, 전자빔 IAI 박막이 가장 높은 1.07 nm의 Ra 값을 나타냄으로써 Ra 값이 증가하는 현상을 확인할 수 있다.

Fig. 6에 메탄올 가스농도에 따른 ITO 및 IAI 박막센서의 가스검출 민감도 변화를 측정된 결과를 나타내었다. 메탄올 가스농도 1000 ppm에서 전자빔 처리된 IAI 센서가 비정질 ITO 센서보다 약 2.3배 높은 민감도가 측정되었고, 특히 전자빔 처리 된 IAI 센서가 열처리된 센서보다 우수한 민감도를 보였다.

일반적으로 주요 가스센서의 재료인 ITO 박막이 두꺼워지면 표면거칠기가 증가하여 센서의 검출민감도가 향상되는 것으로 알려져 있다[10]. 본 연구에서 IAI 박막은 층간 Au 박막(10 nm)으로 인해 전체 ITO의 두께가 줄어들었음에도 불구하고 ITO 박막(두께 100 nm) 센서보다 민감도가 높게 나타났다. 이는 Au 층간막에 따른 ITO 박막의 결정화 효과와 Fig.

6의 AFM 분석 결과와 같이 평균거칠기의 증가에 따른 비표면적 변화로 사료된다.

4. 결 론

본 실험에서는 마그네트론 스퍼터 공정을 이용해서 단층 ITO와 다층구조의 IAI 박막형 가스센서를 제작하고 적층구조와 증착 후속 어닐링공정 및 전자빔 표면조사에 따른 센서의 메탄올 가스 검출민감도에 미치는 영향을 평가하였다.

상온에서 증착된 단층 ITO 박막은 비정질구조였으나, 10 nm 두께의 Au 층간막이 증착된 IAI 박막은 상부 ITO 박막은 결정질 구조와 더불어 상대적으로 넓은 비표면적의 구조를 보였다. 1000 ppm의 메탄올 가스농도에서 ITO 및 IAI 센서의 검출민감도를 측정된 결과 전자빔 처리된 IAI 가스센서가 ITO 센서와 IAI 센서보다 약 2.5배 그리고 약 1.3배 향상된 검출민감도를 보임으로써, 본 연구의 결과를 통해 Au 층간 금속 도입과 전자빔 표면조사 공정을 통한 ITO 가스센서의 감지특성의 향상 가능성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. C. H. Shin, J. H. Chae, Y. S. Kim, C. W. Jeong, and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **20** (2010) 267.
2. A. Salehi, *Sens. Actuators B.*, **96** (2003) 88.
3. T. Seiyaku, A. Kato, and N. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34** (1962) 1502.
4. N. Taguchi, Japanese Patent Application No. 45-38200 (1962).
5. P. S. Cho, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(2) (2008) 69.
6. N. G. Partel and V. S. Vaishnav, *Sens. Actuators B.*, **180** (2003) 96.
7. Y. B. Kim, W. Y. Lee, and J. S. Park, *J. Kor. Sens. Soc.*, **17** (2008) 361.
8. Y. S. Kim, J. H. Park, and D. Kim, *Vacuum*, **82** (2008) 574.
9. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, Addition-Wesley, Reading, MA, 1978, pp. 102.
10. J. B. Kwon, K. K. Jung, and K. S. Yoo, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** (2002) 840.