

R.F. Magnetron Sputtering법을 이용한 ITO 박막 오존 가스센서의 제조 및 특성

권정범 · 정경근 · 이동수* · 하조웅* · 유광수[†]

서울시립대학교 신소재공학과

*이노스텍(주)

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 8월 19일 승인)

The Fabrication of ITO Thin-film O₃ Gas Sensors Using R.F. Magnetron Sputtering Method and their Characterization

Jung Bum Kwon, Kyoung Keun Jung, Dong-Su Lee*, Jo Woong Ha* and Kwang Soo Yoo[†]

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

*Inostek Inc., Seoul 153-023, Korea

(Received April 19, 2002; Accepted August 19, 2002)

초 록

오존 가스센서는 저가이고 휴대 및 사용이 간편하며 감도가 높고 우수한 선택성을 지닌 반도체식 가스센서가 대안으로 부각되고 있다. 본 연구에서는 R.F. magnetron sputtering법을 이용하여 ITO(In₂O₃ 95%, SnO₂ 5%) 박막을 알루미나 기판위에 증착시켰다. 증착시 기판온도는 300°C와 500°C였고, 시편의 일부를 공기중 500°C에서 4시간동안 열처리하였다. ITO 가스 감지막은 열처리 전·후 모두 결정층을 형성하였다. 오존 가스에 대한 감도측정 결과, 300°C에서 증착한 다음 열처리한 센서에서 가장 높은 감도(1 ppm이하 감지 가능)를 나타내었다. 작동온도가 높을수록 감도는 줄어들었지만 빠른 응답 특성과 안정성을 가졌다.

ABSTRACT

As an ozone gas sensor, the semiconductor gas sensor which is cheap, portable and simple in use and has a high sensitivity and an excellent selectivity, has been known as an alternative. In the present study, ITO (In₂O₃ 95%, SnO₂ 5%) thin films were deposited on the alumina substrate by using R.F. magnetron sputtering method. The substrate temperature was 300°C and 500°C, respectively and then some specimens were annealed at 500°C for 4 h in air. ITO gas-sensing films formed crystallines before and after annealing. As results of gas sensitivity measurements to an ozone gas, the sensor deposited at 300°C and then annealed has the highest sensitivity (sensible below 1 ppm). As the operating temperature increased gradually, the sensitivity decreased but the response time and stability improved.

Key words : R.F. magnetron sputtering method, ITO thin films, Ozone gas sensors

1. 서 론

센서(sensor)란 여러 종류의 물리, 화학, 또는 생물학적 특성을 감지하여, 주로 전기적 신호로 변환시켜 주는 소자이다. 센서로 획득한 정보는 수신 장치와 정보처리장치에 의해 그 명령을 처리하여 액추에이터로 전달되어 제어까지 가능하다.¹⁾

오존(O₃)은 산소분자(O₂)에 산소(O)하나가 불안정 결합을 하여 생성된 기체로써 특유의 자극취가 있고 불소 다

음으로 산화력이 강하며 염소보다 7배정도 강하다. 이러한 오존의 특성을 이용하여 최근에 많은 종류의 오존 탈취기와 살균기가 쾌적하고 안전한 환경을 위해 개발되었다. 그러나 오존 가스는 수 ppm의 낮은 농도의 조건에서도 인체에 매우 해롭다. 그래서 오존센서는 오존 가전기기들에 대해 새어나오는 오존가스를 탐지함으로써 인체의 안전을 보장하기위해 필수적이다.²⁾

예전부터 오존가스의 탐지를 위해 자외선 흡수법이 사용되었다. 자외선 흡수법은 낮은 농도의 오존가스를 정확하게 탐지하는데 적합하다. 그러나 그 장비는 너무 크고 비싸서 범용적인 사용에는 한계를 지니고 있다. 따라서 저가이고 휴대 및 사용이 간편하며 고감도와 우수한 선택성을 지닌 반도체식 가스센서가 대안으로 부각되고 있다.³⁾

[†]Corresponding author : Kwang Soo Yoo

E-mail : ksyoo@uos.ac.kr

Tel : +82-2-2210-2514 Fax : +82-2-2215-5863

가스감지용 재료로는 SnO₂, WO₃, In₂O₃ 등의 산화물 반도체를 이용하며, 가스감지기구는 입계에서의 가스 흡/탈착에 따른 전위장벽의 변화로 인한 전기전도도의 변화로 설명된다. 즉, 감지재료의 입자, 입계, 기공이 가스감도에 매우 중요한 영향을 미친다.⁴⁾ 오존 가스는 반도체막에 흡수되어 그 막의 전자를 취하여 그 막의 저항이 증가한다. 오존 가스 감지재료로는 In₂O₃가 우수한 특성을 갖는 것으로 알려졌다. Sn을 도핑한 In₂O₃는 산소의 비화학양론 구성비와 Sn의 첨가로 발생하는 잉여 전자에 의해 n형 반도체이며 낮은 전기 저항을 갖는다.^{5,6)}

본 연구에서는 가스 감지용 산화물 반도체로 SnO₂가 소량 첨가된 In₂O₃(ITO) 타겟을 사용하여 sputtering법으로 ITO 박막 오존 가스센서를 제조하고 증착온도(300°C와 500°C)와 열처리(500°C)를 통한 감지막의 전기적 특성변화에 따른 감도변화를 연구하고 실용화 가능성이 있는지에 관한 특성평가에 주목표를 두었다.

2. 실험방법

2.1. 센서 제조

본 실험에서 행한 ITO(In₂O₃ 95%, SnO₂ 5%) 박막 오존센서의 제반 제조공정에 대한 것을 도표로서 Fig. 1에 나타내었다.

기판재료는 알루미늄(5.2 mm×10.2 mm×0.7 mm)를 사용하였으며, 기판 앞면에 Pt 전극을 형성하였고 기판 뒷면에는 Pt를 사용하여 히터를 형성하였다. 센서의 구조는 Fig. 2에 나타내었다.

위와 같은 기판에 전도성 paste를 이용하여 Pt 리드선을 연결한 후, 500°C에서 30분동안 열처리하였다. 이상과 같이 준비된 기판 위에 오존가스 감지막으로 ITO 박막을 R.F. Sputter(Korea Vacuum, KVS-660)로 증착하였다. 증

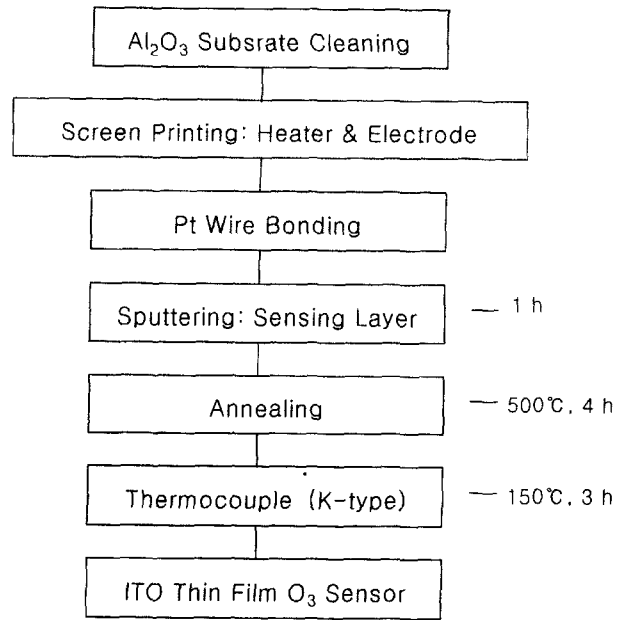


Fig. 1. Flow chart for fabrication of ITO thin-film O₃ sensors.

착조건은 다음과 같다.

- Vacumm : 10⁻⁴ torr
- RF power : 100 W
- Sputtering time : 60 min.

이때 사용한 ITO는 2 inch target이었으며, 박막 증착시 기판의 온도는 300°C와 500°C였다. 박막의 두께는 2000 Å 정도였고, 시편의 일부를 공기 중 500°C에서 4시간동안 열처리를 하였다.

이렇게 만들어진 시편에 센서의 온도를 측정하기 K-

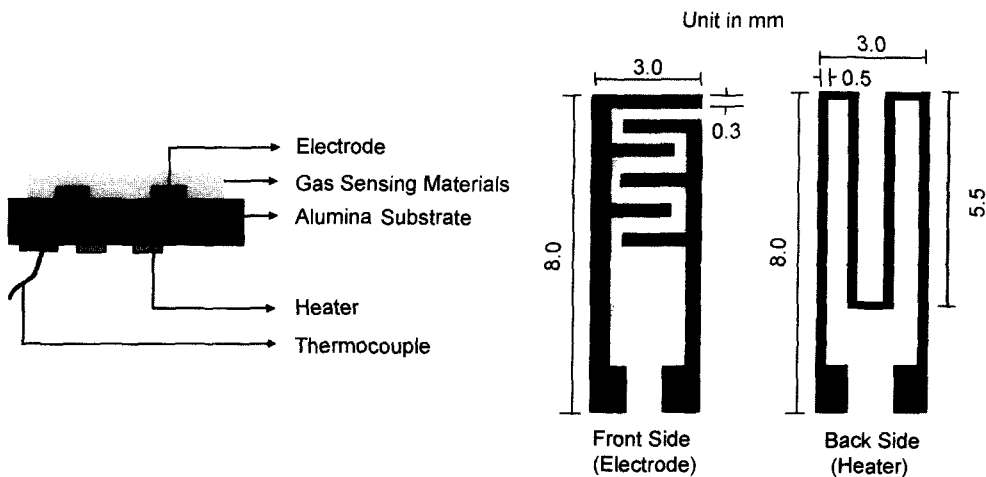


Fig. 2. Structure of ITO thin-film O₃ sensors.

type 열전대를 세라믹 본드를 이용하여 기판 뒷면에 부착한 다음 150°C에서 3시간동안 오븐 속에 넣어 고정시켰다. 주사전자현미경(SEM, depth resolution: ~1 m)을 이용하여 박막의 미세구조를 관찰하기 위해 특별히 6시간 증착한 시편을 제조하였다.

2.2. 특성 측정

기본 물성분석으로 ITO 박막의 X-선 회절분석과 미세구조를 관찰하였다. X-선 회절분석은 X-Ray Diffractometer (XRD, Rich. Seifert & Co., 3000 PTS)로 Cu K α 선 ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$)과 Ni 필터를 사용하여 2 θ 값이 10°와 80° 사이에서 조사되었다. 박막 표면의 미세구조 관찰은 Scanning Electron Microscopy(SEM, JSM-5800)와 Atomic Force Microscopy(AFM, Psia, M5)를 이용하여 수행하였다. 박막 두께의 측정은 α -step (Tencor, P-1)을 이용하여 측정하였다.

오존가스의 감도측정은 D.C. power supplier와 recorder (Yokogawa, Mobilecorder MV1000)를 이용하여 측정하였다. 이때 circuit voltage(V_c)는 D.C. 4.5 V를 인가하였으며, 히터의 양단에도 D.C. 전압을 인가하여 센서의 작동온도를 조절하였다. 오존 가스는 오존 발생기(Corea, Power Zone CH-2000)를 이용하였고 오존 발생기의 농도는 오존 농도측정기(ATI, B16-14)를 이용하여 측정하였다.

가스감도 측정시 사용된 감지방식은 전압검출법⁷⁾으로, 센서에 직렬로 부하저항(Load Resistance, R_L)을 연결하여 그에 따른 센서에 걸리는 전압을 읽었다. 센서의 저항값은 Fig. 3의 기본 측정회로에 따라 다음 식에 대입하여 계산되었다.

$$R_s = R_L \left(\frac{V_c}{V_{RL}} - 1 \right) \tag{1}$$

여기서, R_s = 센서의 저항값
 R_L = 부하의 저항값
 V_c = 회로에 인가한 전압
 V_{RL} = 출력 전압

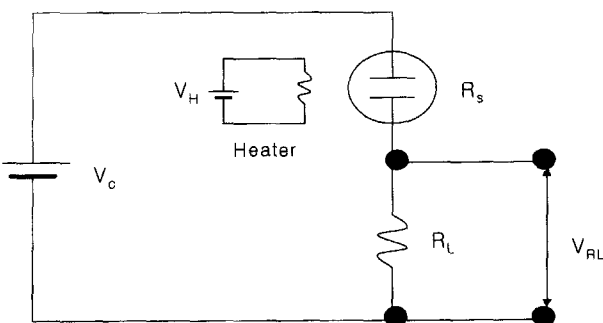


Fig. 3. Measuring circuit for gas sensor.

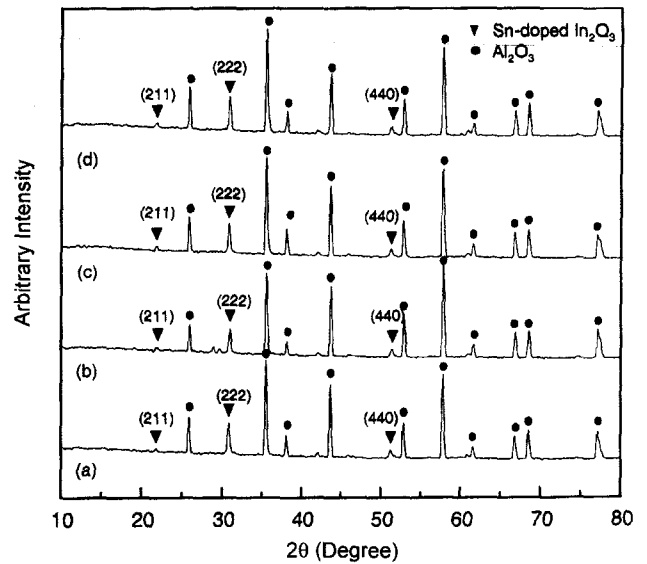


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the ITO thin-film deposited on the alumina substrate. (a) deposited at 300°C, (b) deposited at 300°C and annealed at 500°C in air, (c) deposited at 500°C and (d) deposited at 500°C and annealed at 500°C in air.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본 물성 분석

ITO 박막의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)와 (b)는 각각 기판온도 300°C에서 증착한 박막과 그 박막을 500°C에서 열처리한 다음의 회절피크를 나타내고 있다. (a)와 (b) 모두 ITO 박막의 X-선 회절피크 (211), (222), (440)면이 나타났고 이것에 의해 결정이 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 그리고 SnO₂의 X-선 회절피크가 나타나지 않은 것으로 보아 SnO₂는 In₂O₃에 고용된 것으로 사료된다. (c)와 (d)는 각각 500°C 기판온도에서 증착한 박막과 그 박막을 500°C에서 열처리한 다음의 회절피크를 나타내고 있는데 기판온도 300°C에서 증착한 박막에 대한 열처리 전·후의 결과와 차이가 없었다.

SEM과 AFM을 이용하여 ITO 박막 표면의 미세구조 관찰 결과를 Figs. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5(a)와 (b)는 6시간 동안 특별히 증착시킨 두께 약 1.2 μm 의 as-deposited 박막과 그 박막을 500°C에서 4시간 동안 열처리 한 다음의 SEM 미세구조이다. (a)와 (b) 모두 ITO의 큰 입자 (grain)들과 작은 입자들이 혼재해 있고 큰 입자의 크기는 약 4~5 μm 이고 작은 입자는 약 2~3 μm 정도였다. SEM을 통하여 관찰한 결과 열처리 전·후의 미세구조 변화는 거의 없었다. 입자크기나 기공은 모든 시편이 비슷한 것으로 보아 감도특성 차이에는 커다란 영향을 미치지 않은 것으로 보인다. Fig. 6은 AFM 이미지를 보여주고 있다. 열처리 전·후의 surface roughness가 차이가 나는 것

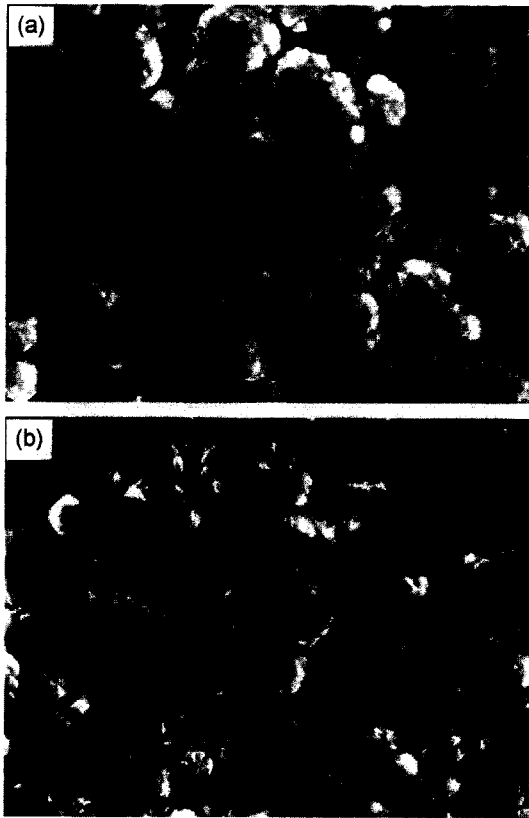


Fig. 5. SEM images of the ITO thin-films deposited on the alumina substrate. (a) as-deposited, (b) annealed at 500°C in air for 4 h.

을 볼 수 있었고 열처리 전보다 열처리 후의 rms roughness값이 컸다. 또한 증착온도가 낮을수록 surface roughness가 컸다. Surface roughness가 클수록 감도가 높게 나타난 것으로 보아 surface roughness가 감도변화에 영향을 미친 것으로 사료된다.

α -step을 이용하여 측정한 박막의 두께는 알루미나 기판의 surface roughness가 너무 크기 때문에 측정하기 어려워 Si 기판위에 동일한 공정으로 입힌 후 측정하였으며 Table 1에 나타내었다. 500°C에서 열처리한 박막들의 두께가 좀더 얇았는데 이는 열처리 동안 박막의 일부가 증발되었기 때문으로 사료된다.

3.2. 오존가스 감도특성

금속산화물에는 양이온과 산소이온의 조성이 화학양론 조성에서 비화학양론적인 화합물로 변할 때, donor나 acceptor 발생된다.⁸⁾ ITO 박막은 증착시 In_2O_3 의 산소결핍에 의한 비화학양론적인 산화막을 형성하여 이루어지며, 여기에 Sn이 첨가되어 그 전도특성을 한층 더 개선시키는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 증착한 박막을 열처리하면 공기 중 산소가 ITO 박막속으로 확산되어 들어가 화학양론적인 산화막을 형성하여 저항값이 증가하게 된다.⁹⁾ 오존가스는 산화성 가스로서 ITO 박막 표면에 접촉하게 되면 ITO 표면과 반응하여 ITO 표면의 캐리어 농도를 감소시키기 때문에 전기전도도는 감소하고 저항값을 증가시키게 한다.

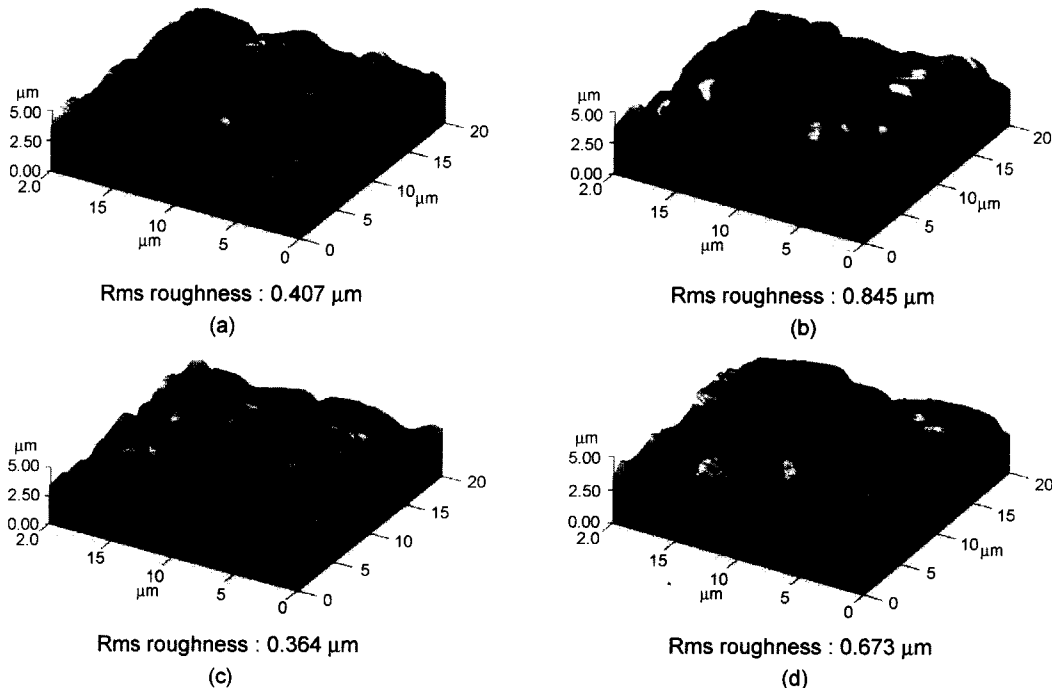


Fig. 6. AFM images of the ITO thin-films deposited on the alumina substrate. (a) deposited at 300°C, (b) deposited at 300°C and annealed at 500°C in air, (c) deposited at 500°C and (d) deposited at 500°C and annealed at 500°C in air.

Table 1. Thickness of the ITO Thin Film Deposited by R.F. Magnetron Sputter

Deposition temperature (°C)	300	500
Heat treatment	As-deposited	As-deposited
Thickness (Å)	2077	1815
	Annealed at 500°C	Annealed at 500°C
	1658	2220

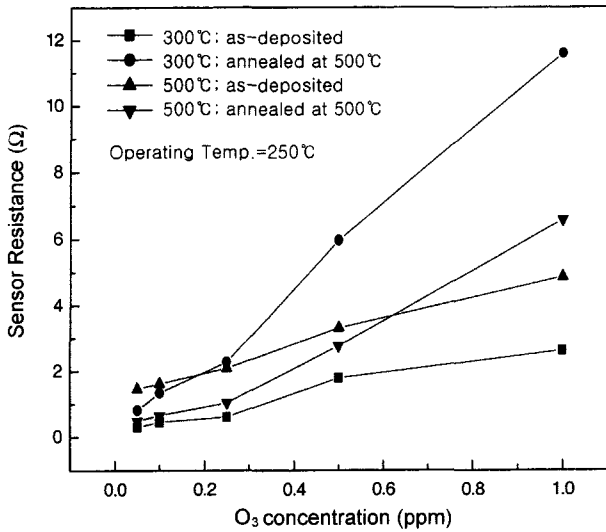


Fig. 7. Sensor resistances of the ITO thin-film gas sensors as a function of O₃ concentration.

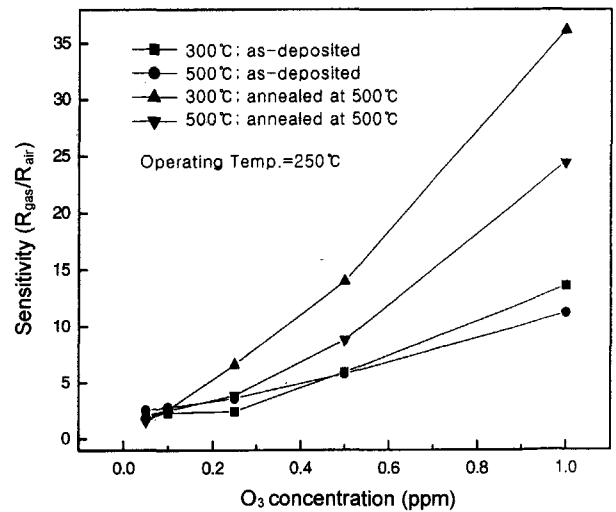


Fig. 8. Gas-sensing characteristics of the ITO thin-film gas sensors as a function of O₃ concentration.

가스감도(gas sensitivity)는 여러 방법으로 나타낼 수 있겠으나, 본 실험에서는 공기중에서의 저항값(R_{air})을 기준으로 하여 각 가스농도에서의 저항값(R_{gas})의 비, 즉 R_{gas}/R_{air} 로 나타내었으며,¹⁰⁾ 오존과 같은 산화성 가스에 대한 감도는 R_{gas}/R_{air} 의 값이 클수록 높은 감도를 갖는다고 할 수 있다.

먼저, 열처리 전·후 samples의 작동온도 250°C에서의 오존농도의 변화에 따른 저항값을 Fig. 7에 나타내었다. 오존농도가 높아질수록 R_{gas} 은 증가함을 볼 수 있는데, 그 이유는 오존농도가 높아질수록 박막 표면의 전자와 산화성 가스인 오존가스의 반응이 더욱 증가하여 박막표면에 있는 전자를 더 많이 감소시키기 때문이다.

작동온도 250°C에서 측정된 농도의 변화에 따른 오존 가스 감도특성 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. 300°C에서 증착하여 500°C에서 열처리한 박막의 감도가 가장 높게 나타났다. 열처리를 하지 않은 박막보다 500°C에서 열처리한 박막의 감도가 높았으며, 300°C에서 증착한 박막이 500°C에서 증착한 박막보다 감도가 높았다. 증착온도와 열처리 유무에 관계없이 모든 시편의 입자 크기와 기공의 차이가 거의 없음에도 불구하고 이러한 결과가 나타나는 이유는 Fig. 6에 나타났듯이 증착온도와 열처리에 따른 surface roughness의 차이에 의한 것으로 생각되며 surface roughness가 커지게 되면 가스를 흡착할 수 있는

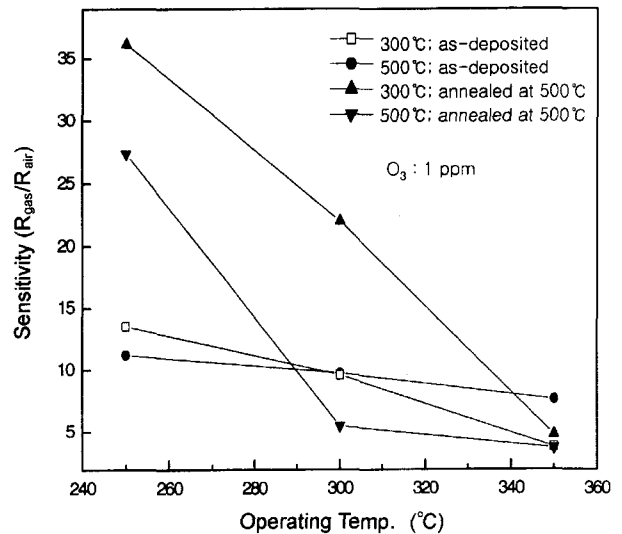


Fig. 9. Ozone gas-sensing characteristics of the ITO thin-film gas sensors as a function of operating temperature.

표면적이 증가하기 때문에 감도가 증가하게 된다. 그리고 0.05 ppm의 낮은 농도에서도 낮지만 감응 특성을 확인할 수 있었다.

Fig. 9에 오존가스 1 ppm에서 박막의 작동온도 변화에 따른 감도특성 측정결과를 나타내었다. 온도가 증가할수록 감도는 작아지는데 이러한 이유는 온도가 올라가면 가

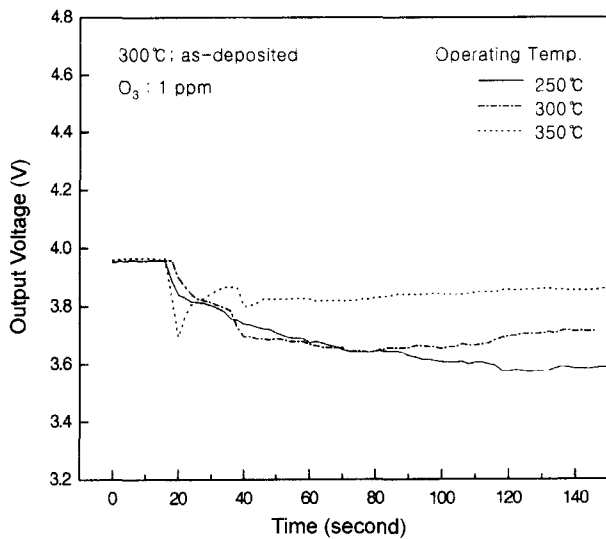


Fig. 10. Response-time characteristics (output voltage) of the ITO thin-film O_3 gas sensors deposited on the alumina substrate.

스흡착양보다 탈착양이 많아지기 때문이라고 사료된다.

$300^{\circ}C$ 에서 증착한 박막의 작동온도에 따른 오존가스에 대한 응답특성을 Fig. 10에 나타내었다. 작동온도가 증가하면 Fig. 9에서 알 수 있듯이 감도는 줄어들었지만 오존가스에 대한 센서의 응답시간이 감소되었다. 이는 온도가 올라가면 가스흡착과 탈착이 빨라지기 때문이다. 작동온도 $250^{\circ}C$ 에서 반응시간은 약 2분가량이 소요됐지만 $350^{\circ}C$ 에서 반응시간은 약 30초 정도로 빨라졌고 더 안정한 신호를 얻을 수 있었다. 하지만 저농도의 오존을 감지하기 어렵고 전력소모가 크다는 단점이 있었다. 본 실험에서 제조한 SnO_2 가 소량 첨가된 In_2O_3 박막 오존 가스센서는 1 ppm 이하의 낮은 농도를 감지할 수 있는 우수한 센서로 사료된다.

4. 결 론

이상의 연구결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ITO 박막의 X-선 회절 분석 결과, 열처리와 상관없이 모든 시편의 박막은 완전한 결정을 형성하였다.
2. SEM을 이용한 미세구조 관찰 결과, ITO 박막은 크

고 작은 입자들로 구성되어 있었고 증착온도와 열처리 전·후에 따른 커다란 변화는 없었다. 하지만 AFM을 이용한 미세구조 관찰 결과, 증착온도와 열처리에 따라 박막의 surface roughness가 각각 달랐다. $300^{\circ}C$ 에서 증착한 박막을 열처리한 시편이 가장 큰 surface roughness를 나타냈고 가장 높은 감도를 보였다.

3. 오존가스에 대한 감도측정 결과, 열처리한 ITO 박막의 감도특성이 우수하였고(1 ppm 이하 감지 가능) 증착온도가 낮을수록 높은 감도특성을 나타냈다. 그리고 작동온도가 높을수록 감도는 감소하였지만 빠른 응답특성과 안정성을 나타내었다.

REFERENCES

1. K. S. Yoo, "Fabrication and Characteristics of Thin Films for Ceramic Sensors," *Sci. and Tech. of Ceram. Mater.*, **7** [3] 293-301 (1992).
2. A. Hattori, H. Tachibana, N. Yoshiike and A. Yoshida, "Ozone Sensor Made by Dip Coating Method," *Sensors and Actuators A*, **77** 120-25 (1999).
3. K. Lee, "Fabrication of In_2O_3 -based Oxide Semiconductor Thick Film Ozone Gas Sensor," *J. Inst. of Electron. Engineers of Kor.*, **36-T** [1] 19-24 (1999).
4. J. W. Park, " SnO_2 Gas Sensors," *Bull. Kor. Inst. of Electrical/Electronic Mater. Engineers*, **11** [12] 34-40 (1998).
5. J. I. Lee and S. K. Choi, "Relationship between Film Density and Electrical Properties on D.C. Magnetron Reactive Sputtered Sn-doped In_2O_3 Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 686-92 (2000).
6. S. K. Jung, B. C. Kim, S. H. Chang and J. J. Kim, "Sintering Behaviors of ITO Ceramics with Additions of TiO_2 ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [4] 347-54 (1998).
7. T. Seiyama, "Gas Detection by Activated Semiconductor Sensor," *Denki Kagaku*, **40** [3] 244-49 (1972).
8. K. S. Yoo and T. S. Kim, "Gas-sensing Characteristics of WO_3 - SnO_2 Thin-film Sensors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [12] 1180-86 (2001).
9. W. J. Jeong, G. C. Park and Y. T. Yoo, "Properties of ITO Thin Films Fabricated by R.F. Magnetron Sputtering," *J. Kor. Sensor Soc.*, **4** [22] 51-7 (1995).
10. K. S. Yoo and H. J. Jung, "Gas-sensing Characteristics of Semiconducting Materials Based on In_2O_3 Depending on Composition Changes," *Sensors and Actuators*, **12** 285-90 (1987).