

진공증착법으로 제조한 In_2O_3 나노벨트막의 NO가스감지특성

최무희 · 마대영[†]

NO gas-sensing properties of In_2O_3 nanobelt films prepared by thermal evaporation

Mu-Hee Choi and Tae-Young Ma[†]

Abstract

The films of indium oxide (In_2O_3) were deposited onto SiO_2 coated Si wafers by a thermal evaporation method. Substrate temperature was varied from 25 °C to 300 °C. Deposition rate increased to 250 °C and then decreased rapidly. The crystallographic properties and surface morphologies of the films were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), respectively. The films deposited at 250 °C were found to have a nanobelt structure. Resistor-type gas-sensors were fabricated with In_2O_3 films using Pt as electrodes. The resistance variation of In_2O_3 films with the concentration of NO gas was measured. The In_2O_3 films deposited at 250 °C showed the highest sensitivity to the NO gas.

Key Words : In_2O_3 , thermal evaporation, nanobelt, gas-sensors

1. 서 론

가스사용의 현저한 증가와 환경오염에 대한 자각으로 인하여 가연성 및 유독성가스센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 자동차 배기가스인 NO_x 및 SO_2 센서에 대한 관심이 자동차산업의 발전과 함께 국내외적으로 높아지고 있다^[1-4].

가스센서는 기체와 물질사이의 상호작용을 이용하는 것으로서 여러가지 감지방식이 사용되지만, 기체의 흡착 및 탈착에 따른 저항변화를 이용하는 반도체식 박막가스센서가 가장 널리 연구되어 왔다^[5-7]. 반도체박막 중에서 가시광선영역에서 높은 투과율과 높은 전기전도성을 갖는 In_2O_3 막은 표시장치의 전극, 태양전지의 창재 등에 주로 사용되고 왔으나, 증착조건에 따라 NO_x 에 대한 가스감지도도 높일 수 있는 것으로 보고되어 있다^[8-10]. In_2O_3 막의 표면은 산소부족에 의한 n-type 반도체의 특성을 갖고 있다. In_2O_3 막의 표면에 NO_x 원자가 흡착되면 NO_x 원자는 표면의 전자를 포획

함으로써 In_2O_3 막의 저항을 높게 된다.

최근에는 가스센서의 동작온도, 감도 등을 향상시키기 위한 노력의 일환으로 나노구조막의 가스감지특성에 대한 연구결과가 발표되고 있다^[11-14]. 나노구조막은 부피에 비해 표면적이 넓어서 가스센서로서 매우 적합한 구조를 갖는다.

본 연구에서는 진공증착법으로 In_2O_3 나노벨트막을 증착하였다. X-선 회절기(XRD), 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 증착된 막의 결정성 및 표면의 형태학적 특성을 분석하였으며, 백금(Pt)을 전극으로 하여 저항형가스센서를 제조한 후 NO가스에 대한 반응을 조사하였다.

2. 실험 및 측정

산화막이 1,000 Å 두께로 입혀진 Si-wafer(100)를 기판으로 사용하였다. Si 기판을 아세톤, 에탄올, 탈이온수로 각각 30분씩 초음파 세척한 후 오븐에서 건조하였다. 1 mm 두께의 알루미늄판(5 cm×5 cm)과 약 2.5 m의 칸탈선을 사용하여 기판 가열을 위한 히터를 제작하였다. 기판온도는 상온, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C로 변화시켰다. 사용된 In_2O_3 powder(Aldrich,

*경상대학교 전기공학과 및 공학연구원 (Department of Electrical Engineering & ERL., Gyeongsang Natl Univ.)

[†]Corresponding author: tyma@gnu.ac.kr

(Received : July 26, 2006, Accepted : August 29, 2006)

99.99%)량은 150 mg, 증착시간은 8분, 기관과 boat사이의 이격 거리는 11 cm였다. 진공도 2×10^{-5} torr에서 증착을 시작하였으며, 증착시 boat에 흐르는 전류는 28~30 A를 유지하였다. α -step(Tencor Instruments 500)으로 두께를 측정할 후 평균 증착율을 계산하였다. XRD와 SEM을 사용하여 막의 결정학적 특성과 형태학적 특성을 조사하였다. X-선 원은 Cu-K α ($\lambda=0.1542$ nm)를 사용하였고 주사각은 20° 에서 60° 까지로 하였다. 저항형가스센서의 전극으로 사용하기 위해 1,000 Å 두께의 Pt를 고주파마그네트론스퍼터링으로 증착하였다. 증착된 Pt 전극 위에 고온용 silver-paste로 칸탈선을 접착한 후 450°C 에서 1시간 동안 열처리하였다. 체적이 8,000 cc인 측정실린더 내부에 히터를 설치하고, 그 위에 제작된 가스센서를 부착하여 In_2O_3 막의 NO 감지특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조적 특성

그림 1은 기관온도에 따른 증착율의 변화이다. 200°C 까지 증착율이 계속 증가하였으나, 300°C 에서는 증착율이 급격히 감소하였다. 기관온도가 증가함에 따라 re-evaporation 현상이 발생하는 것으로 보인다. 그림 2에 기관온도에 따른 In_2O_3 막의 X선 회절패턴을 나타내었다. 그림 2(a)는 In_2O_3 분말의 회절패턴이며, (b), (c), (d), (e), (f), (g)는 각각 기관온도 25°C , 100°C , 150°C , 200°C , 250°C , 300°C 에서 증착한 In_2O_3 막의 X선 회절패턴이다. In_2O_3 분말에서는 (222), (400), (440) 결정면의 회절피크가 주로 관측된다. 진공증착한 In_2O_3 막의 경우에는 (222)면에 의한 피크가 두드러지게 나타난다.

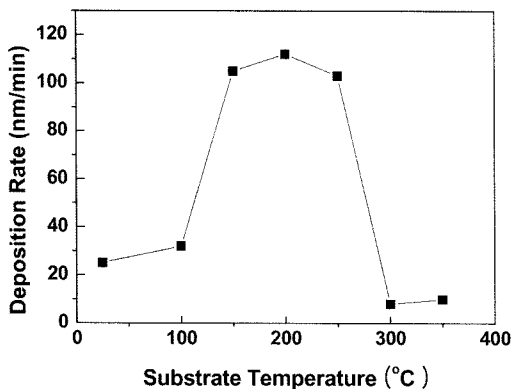


그림 1. In_2O_3 막의 기관온도에 따른 증착율 변화
Fig. 1. Deposition rate of In_2O_3 films with substrate temperature.

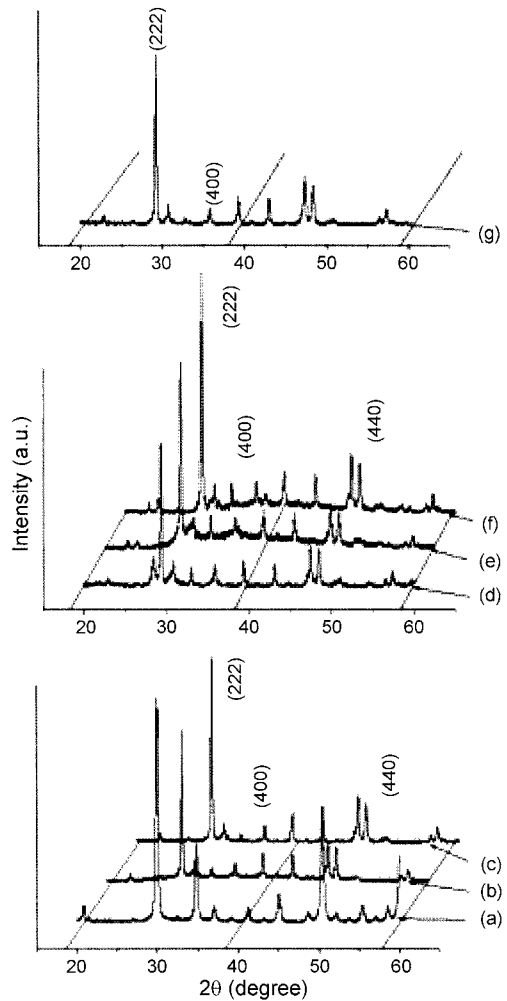


그림 2. 기관온도에 따른 In_2O_3 막의 XRD 패턴 변화
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of In_2O_3 films deposited at various temperature.

(440), (400)면의 회절 피크도 관측은 되지만, 다른 군소 피크들과 구별되지 않는다. In_2O_3 막 역시 격자밀도가 가장 높은 (222)방향으로의 성장이 가장 활발함을 알 수 있다. X선 회절측정을 통해 증착된 막이 Cubic 구조의 In_2O_3 임을 알 수 있었다. 기관온도가 상승함에 따라 (222)피크의 크기가 계속 증가하다가, 기관온도 300°C 에서는 감소하였다. 이것은 기관온도의 증가에 따라 In_2O_3 막의 결정성이 향상됨을 의미하며, 기관온도 300°C 에서의 회절피크 감소는 증착을 감소에 따른 얇아진 막 두께 때문인 것으로 사료된다.

그림 3은 In_2O_3 박막의 SEM사진을 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 상온에서 증착한 In_2O_3 막의 표면사진이며

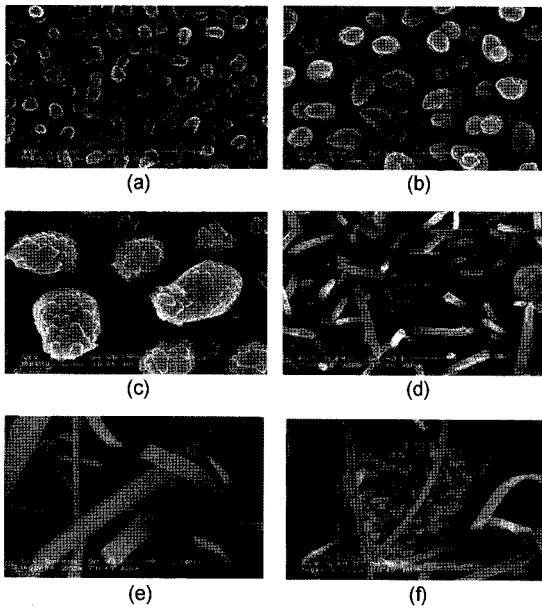


그림 3. 기판온도에 따른 In₂O₃막의 XRD 패턴 변화
 Fig. 3. SEM micrographs of In₂O₃ films deposited at: (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 250 °C and (f) 300 °C.

(b)는 기판온도 100 °C에서 증착한 In₂O₃막의 표면사진이다. 상온에서 증착한 막의 경우, 약 100 nm 크기의 그레인인 작은 알갱이의 집합체처럼 나타난다. 기판온도 100 °C에서는 기판의 수직방향으로 겹겹이 쌓이는 그레인을 볼 수 있다. 이것은 기판온도의 상승과 함께 기판에 이르는 입자들의 이동도가 증가하여, 새로운 핵의 형성보다 핵을 중심으로 한 그레인성장이 더 빠르게 진행되기 때문으로 추측된다. 그림 3의 (c)와 (d)는 기판온도가 150 °C 및 200 °C에서 증착한 In₂O₃막의 표면사진이다. 타원형의 그레인이 사각형의 나노막대 모양으로 바뀌고 있음을 볼 수 있다. 그림 3의 (e) 및 (f)는 기판온도 250 °C 및 300 °C에서 증착한 In₂O₃막의 SEM사진을 나타낸 것이다. 기판온도 250 °C에서 증착한 In₂O₃막에서 폭이 수십 nm에서 수백 nm에 해당하는 나노벨트 형태의 막을 관찰하였다. 기판온도의 증가에 따른 In₂O₃ 분자들의 이동도 증가에 의해 성장속도가 빠른 결정방향으로 In₂O₃ 분자들이 우선 배열하기 때문에 나노벨트구조가 형성되는 것으로 생각된다. 기판온도 300 °C에서는 나노벨트의 폭이 감소하였다. 이것은 XRD피크의 감소와 일치하는 결과이다. 기판온도 250 °C이상에서 증착된 막들은 가스센서로서 적합한 구조를 갖는 것으로 판단된다.

3.2. 가스감지 특성

그림 4와 그림 5는 n-type In₂O₃막의 NO 가스에 대한 가스감지 특성을 측정된 결과이다. NO가스의 농도를 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm으로 변화시켜 가면서 감지특성을 측정하였다. 가스센서의 감도는 다음 식으로 정의하였다.

$$Sensitivity (\%) = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \times 100 \quad (1)$$

여기서 R_a는 대기 중에서의 동작온도에 대한 저항이며, R_g는 측정가스에서의 동작온도에 대한 저항을 의미한다. 일반적으로 금속산화물 박막의 경우 산화성 가

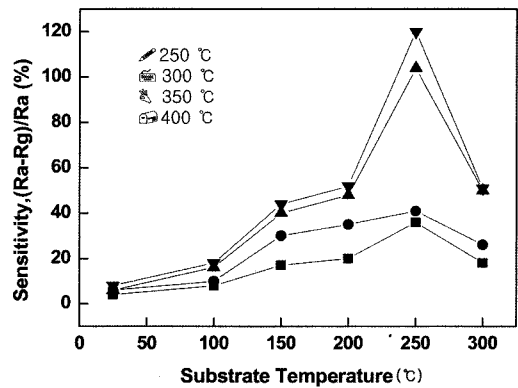


그림 4. 증착시 기판온도에 따른 In₂O₃막의 NO 가스 감지도
 Fig. 4. NO sensitivity of In₂O₃ films deposited at 25 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C and 300 °C.

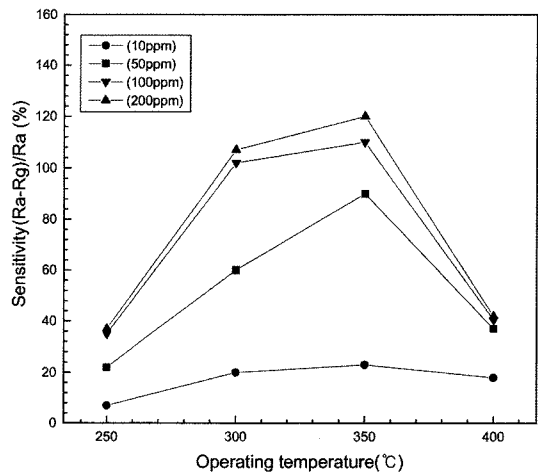


그림 5. NO 농도에 따른 In₂O₃막의 가스감지도
 Fig. 5. NO sensitivity of In₂O₃ films at various gas concentration.

스에 대해서는 저항이 증가하며, 환원성 가스에 대하여는 저항이 감소한다고 보고되고 있다^[15]. 따라서 식 (1)은 저항의 증가 또는 감소 여부에 따라 양 및 음의 값을 가질 수 있으므로 분자를 절대값으로 표시하였다. 그림 4는 기판온도 및 동작온도에 따른 In_2O_3 가스센서의 NO가스에 대한 감도변화를 보여주고 있다. 가스감지막으로 사용한 In_2O_3 막의 증착시 기판온도는 상온, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C로 50 °C 간격을 두고 만들었으며, 센서의 동작온도는 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C에서 측정하였다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 기판온도가 상승함에 따라 NO가스에 대한 감도도 증가하나, 기판온도 300 °C에서 증착한 막은 오히려 감도가 감소한다. 또한 동작온도 250 °C 미만에서는 가스반응이 나타나지 않으며 동작온도 350 °C에서 가장 우수한 감도를 나타낸다. In_2O_3 박막에 흡착된 산소는 반도체로부터 전자를 받아 반도체내의 전자 농도 및 이동도의 변화를 초래하여 저항을 증가시킨다. 기판 온도 250 °C에서 증착한 In_2O_3 막은 판상의 나노벨트구조에 의해 대기 중의 산소가 막의 표면에 흡착되는 면적이 넓어진다. 따라서 가스흡착에 따른 저항변화가 크게 나타난다. 그림 5는 기판온도 250 °C에서 증착한 In_2O_3 막의 동작온도 및 NO 농도에 따른 감도 변화를 나타낸 것이다. NO 농도 200 ppm까지는 감도가 증가하였으나, 그 이상에서는 거의 포화되었다. 그림 6은 200 ppm NO가스에 대한 센서의 시간응답 특성을 보여 주고 있다. NO 가스주입 후 약 5분 동안 저항을 측정하였으며, 가스배기 후에 약 90초 동안 저항의 변화를 계속 측정하였다. 반응속도가 1분 이하로 매우 빠른 것으로 나타났다. 본 실험의 결과로 볼 때, 고전적인 진공증착법으로 In_2O_3 나노구조막을 성장시킬 수 있으며 이것을 이

용하여 우수한 NO 가스센서를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

진공증착법으로 기판의 온도를 변화시키면서 In_2O_3 막을 성장시켰다. 증착된 막은 (222)면으로 강한 결정성을 보였다. 기판온도 250 °C까지는 온도의 증가에 따라 (222)회절피크가 증가하였으나, 기판온도 300 °C부터는 증착율과 함께 (22)회절피크도 감소하였다. 상온에서 증착한 막에서는 약 100 nm정도의 작은 그레인들이 관찰되었으며, 기판온도 100 °C에서는 그레인이 기판의 수직방향으로 겹겹이 쌓이는 현상을 보였다. 기판온도가 200 °C로 증가하면서 타원형의 그레인이 사각형의 나노막대 모양으로 변하였다. 기판온도 250 °C에서 증착한 In_2O_3 막의 경우, 폭이 수십 nm에서 수백 nm에 해당하는 나노벨트 형태의 막을 나타내었다. 기판온도 250 °C에서 증착한 In_2O_3 막은 동작온도 350 °C, NO가스 200 ppm에서 120 %의 우수한 감도를 나타내었다.

본 실험에서는 간단한 진공증착법으로 In_2O_3 나노구조막을 증착시켰다. 증착된 In_2O_3 나노구조막을 이용하면 우수한 NO 가스센서를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] T. Qiang, Z. Zhigang, Z. Wenpei, and C. Zidong, "SO₂ and NO selective adsorption properties of coal-based activated carbons", *Fuel*, vol. 84, no. 4, pp. 461-465, 2005.
- [2] N. Bukun, A. Vinokurov, M. Vinokurova, L. Derlyukova, Yu. Dobrovolsky, and A. Levchenko, "Chemisorption and electrochemical reactions of SO₂ on modified SnO₂ electrodes", *Sens. Actuators B*, vol. 106, no. 1, pp. 153-157, 2005.
- [3] N. Carmona, M. A. Villegas, and J. M. Fernández Navarro, "Optical sensors for evaluating environmental acidity in the preventive conservation of historical objects", *Sens. Actuators A*, vol. 116, no. 3, pp. 398-404, 2004.
- [4] J.-H. Park, M. S. Han, S. J. Park, D. H. Kim, I.-S. Nam, G. K. Yeo, J. K. Kil, and Y. K. Youn, "Colorimetric assay for a fast parallel screening of NO_x storage", *J. of Catalysis*, vol. 241, no. 2, pp. 470-474, 2006.
- [5] Y. Shimizu and M. Egashira, "Basic aspects and

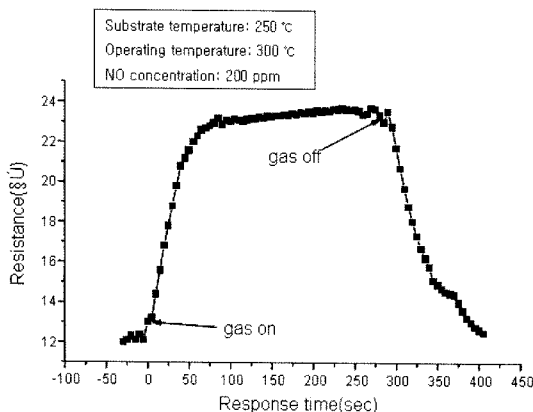


그림 6. 시간에 따른 In_2O_3 막의 저항변화
Fig. 6. Resistance variation of In_2O_3 films with time.

- challenges of semiconductor gas sensors”, *MRS Bull.*, vol. 24, no. 6, pp. 18-24, 1999.
- [6] 최낙진, 반대현, 광준혁, 임연태, 주병수, 김재창, 허중수, 이덕동, “산화주석 기반의 아세토니트릴 검지용 박막형 가스센서”, *센서학회지*, 제13권, 제3호, pp. 218-223, 2004.
- [7] 노효섭, 최광표, 송호근, 박진성, “박막리튬이온전도체를 이용한 전위차 CO₂ 가스센서”, *센서학회지*, 제14권, 제4호, pp. 258-264, 2005.
- [8] E. Comini etc., “Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide”, *Sens. Actuators B*, vol. 65, pp. 260-263, 2000.
- [9] H. Steffes, C. Imawan, F. Solzbacher, and E. Obermeier, “Fabrication parameters and NO sensitivity of reactively RF-sputtered In₂O₃ thin films”, *Sens. Actuators B*, vol. 68, pp. 249-253, 2000.
- [10] P. W. Park, C. S. Ragle, C. L. Boyer, M. L. Balmer, M. Engelhard, and D. McCready, “In₂O₃/Al₂O₃ catalysts for NO_x reduction in lean condition”, *J. of Catalysis*, vol. 210, no. 1, pp. 97-105, 2002.
- [11] B.-C. Kim etc., “Effects of crystal structures on gas sensing properties of nanocrystalline ITO thick films”, *Sens. Actuators B*, vol. 89, pp. 180-186, 2003.
- [12] X. Wang etc, “Ammonia sensing characteristics of ZnO nanowires studied by quartz crystal microbalance”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 2404-2411, 2006.
- [13] J. C. Jiang, K. Lian, and E. I. Meletis, “Influence of oxygen plasma treatment on the microstructure of SnO_x thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 203-210, 2002.
- [14] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, “Nanobelts of semiconducting oxides”, *Science*, vol. 291, pp. 1947, 2001.
- [15] T. Seiyama, *Chemical Sensor Technology*, Elsevier, Tokyo, pp. 15-38, 1988.



최 무 희

• 『센서학회지 제14권 제5호』 pp. 75 참조



마 대 영

• 『센서학회지 제14권 제5호』 pp. 75 참조