

전자빔 표면 조사에 따른 GZO 박막의 물성과 가스센서 응용 연구

김 대 일[†]

울산대학교 공과대학 첨단소재공학부

Effect of Electron Irradiation on the Properties of GZO Thin Film and its Gas Sensor Application.

Daeil Kim[†]

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

Abstract In this work, Ga doped ZnO (GZO) films were prepared by radio frequency (RF) magnetron sputtering without intentional substrate heating on glass substrate and then the effect of the intense electron irradiation on structural and electrical properties and the NO_x gas sensitivity were investigated. Although as deposited GZO films showed a diffraction peak for ZnO (002) in the XRD pattern, GZO films that electron irradiated at electron energy of 900 eV showed the higher intense diffraction peaks than that of the as deposited GZO films. The electrical property of the films are also influenced with electron's energy. As deposited GZO films showed the three times higher resistivity than that of the films irradiated at 900 eV. In addition, the sensitivity for NO_x gas is also increased with electron irradiation energy and the film sensor showed the proportionally increased gas sensitivity with NO_x concentration. This approach is promising in gaining improvement in the performance of thin film gas sensors used for the detection of hazard gas phase.

(Received April 18, 2011; Revised April 29, 2011; Accepted May 21, 2011)

Key words : GZO, RF magnetron sputter, Electron irradiation, Gas sensor

1. 서 론

가스센서는 검출을 원하는 특정가스의 센서 표면에 서의 흡착과 탈착에 의하여 센서의 전기전도 특성이 바뀌는 현상을 이용하여 일정한 공간에 특정가스의 존재 유무를 감지할 수 있는 시스템을 뜻한다[1]. 이러한 인체 및 환경유해 가스의 흡착과 탈착을 이용한 가스센서의 소재로는 SnO₂, ZnO₂ 그리고 미량의 Sn이 첨가된 In₂O₃(ITO) 등의 금속산화물 반도체가 이용되고 있다[2-4]. 이들 센서 소재중, SnO₂ 박막 센서는 제조과정이 간단하고 가스검출 민감도 (Sensitivity, S)와 검출 재현성이 높은 장점을 가지고 있지만 그러나 저온에서의 SnO₂ 센서작동은 가스검출 민감도가 약화되는 단점이 있다[2]. 또한 ZnO 박막센서는 우수한 가스검출민감도와 화학적 안정성을 갖기 때문에 다양한 가연성 가스 검출을 위한 센서로 활용되었으나, 검출민감도가 상대적으로 낮은 단점이 보고되었다[3]. ITO 박막을 이용한 가스센서

개발에 관한 연구도 활발히 진행되었으나, 고가의 In 소재 사용에 따른 높은 생산비가 단점이다[4].

최근에는 기존 ZnO 센서 소재에 미량의 갈륨 (Ga)을 첨가한 GZO 박막을 가스센서로 활용하여 가스 검출민감도를 향상시키려는 연구가 진행되고 있다[5, 6].

본 연구에서는 유리기판위에 반응성 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 GZO 박막 가스센서를 제작하고 박막표면에 전자빔을 조사(Irradiation)하고 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 전기적, 광학적 물성 변화와 NO_x 가스 검출센서의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 전자빔 보조 마그네트론 스퍼터[7] (Electron beam assisted magnetron sputter)와 5 wt. % Ga 이 첨가된 ZnO 타겟 (GZO)을 이용하

[†]E-mail : dkim84@mail.ulsan.ac.kr

Table 1. Experimental parameters and conditions

Parameter	Condition
Base pressure	7×10^{-7} Torr
Deposition pressure	3×10^{-3} Torr
Target	GZO (5 wt. % Ga)
Target to substrate distance	70 mm
RF power density	4 W/cm^2
Deposition rate	10 nm/min.
Ar/O ₂ Gas flow rate	15/3 sccm
Electron irradiation energy	450, 900 eV
NO _x gas concentration	10, 20, 40 ppm

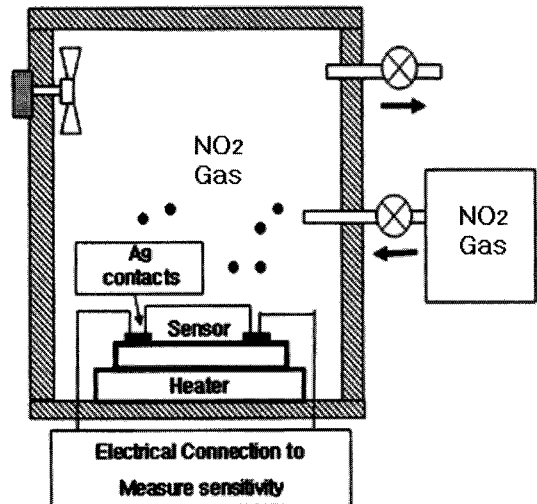
여 두께 100 nm의 GZO 박막을 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 크기의 유리기판(Corning 1747)에 기판 가열없이 증착하였다. 증착 전, 7×10^{-7} Torr 이하까지 배기한 후에 선행연구에서 최적화된 아르곤 15 sccm과 산소 3 sccm을 주입하여 3×10^{-3} Torr의 진공도를 유지하며 GZO 타겟에 RF(13.56 MHz) 전력 4 W/cm^2 를 인가하여 1분에 10 nm의 증착율을 유지하며 100 nm 두께의 박막을 증착하였다. Table 1에 박막 증착 및 측정 조건을 나타내었다.

증착 후 1×10^{-5} Torr의 진공도를 유지하며 GZO 박막의 표면을 스퍼터에 장착된 전자빔 소스(INFO-G60, Infovion, Ar 플라즈마 방전 power; 500 W)를 이용하여 Ar 플라즈마에서 추출된 전자를 30분간 450과 900 eV의 가속에너지로 조사하였다. 박막의 비저항과 가시광 영역(400-800 nm)에서 광 투과도는 대기조건에서 4 point probes(Loreata-Ep, MCP-T360, Mitsubishi Chemical Co.)와 UV/VIS spectrophotometer(Carry100 Cone, Varian)를 이용하여 측정하였다.

전자빔 조사 에너지에 따른 박막센서의 NO_x가스 검출민감도 변화는 Fig. 1과 같은 가스 검출민감도 측정 장치를 이용하여 측정하였다[4]. 측정실험은 300°C에서 NO_x가스와 공기의 혼합비를 조정하여 10, 20, 40 ppm의 농도에서 실시하였고 검출민감도는 다음의 수식을 이용하여 측정하였다.

$$\text{NO}_x \text{ 검출민감도(S)} = ((R_{\text{Air}} - R_{\text{Gas}}) / R_{\text{Air}}) \times 100(\%)$$

검출민감도 측정 식에서 R_{Air} 와 R_{Gas} 는 각각 대기 조건과 NO_x 가스분위기에서 측정된 전기저항 값이다. 증착 후 전자빔 조사에 따른 박막의 결정성은 X-ray diffraction(XRD, X'pert PRO MRD, Philips,

**Fig. 1.** The schematic diagram of the gas sensitivity measurements.

한국기초과학지원연구원(KBSI) 대구센터) 패턴을 통해 관찰하였다. 전자빔 조사 에너지에 따른 표면거칠기(root mean squares, RMS) 변화는 대기조건에서 원자간력현미경(Atomic force microscope, AFM, XE-100)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에 전자빔 조사 조건에 따른 GZO 박막의 비저항 변화를 나타내었다. 전자빔을 조사하지 않은 박막의 비저항은 $3.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 였으나, 450과 900 eV의 전자빔이 조사된 박막의 비저항은 각각 $2.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 과 $1.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 으로 선형적으로 감소하였고, 전자빔 조사 에너지와 박막의 비저항은 반비례관계에 있음을 알 수 있다. GZO 박막의 투명 전극 소재 응용에 필요한 가시광 영역에서 투과율은

Table 2. Variation of the resistivity of GZO films as a function of electron irradiation energy

Electron energy	Resistivity
Non- irradiation	$3.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$
Irradiation at 450 eV	$2.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$
Irradiation at 900 eV	$1.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$

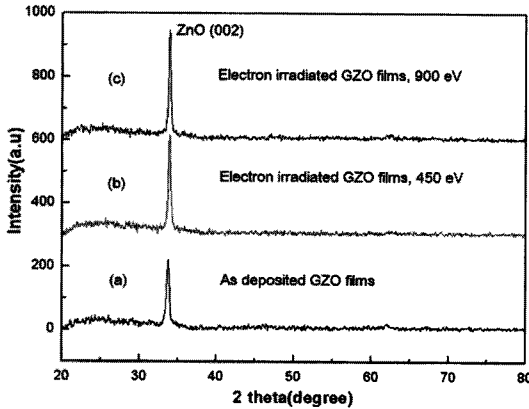


Fig. 2. XRD pattern of the electron irradiated GZO films with different electron irradiation energy.

전자빔 조사에 크게 의존하지 않았으며, 평균적으로 80%의 가시광 투과율을 보였다.

일반적으로 전기전도성 박막의 비저항과 박막센서의 가스 검출민감도는 박막의 결정립 크기에 영향을 받기 때문에 최근 열처리온도[8] 또는 전자빔 조사 에너지를 이용한 고효율 가스센서 개발에 관한 연구도 많이 이뤄지고 있다[9].

Fig. 2에 전자빔 조사 에너지 조건에 따른 GZO 박막의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 상온에서 증착된 GZO 박막도 ZnO(002) 피크를 보임으로써 결정화 상태임을 알 수 있다.

그리고 증착 후 전자빔 처리를 한 경우, ZnO (002) 결정면을 갖는 GZO 박막이 상대적으로 높은 피크 강도(Peak Intensity)와 좁은 반가폭(Full width half maximum)을 보임으로써 전자빔 표면조사가 GZO 박막의 결정립 크기 향상에 효율적인 것을 알 수 있다[10].

AFM을 통해서 표면형상을 관찰한 3차원 이미지와 측정된 각각의 표면거칠기(RMS) 값을 Fig. 3에 나타내었다. 상온에서 증착된 GZO 박막은 3.1 nm의 거칠기를 나타내었다. 450 eV 전자빔 처리 하였을

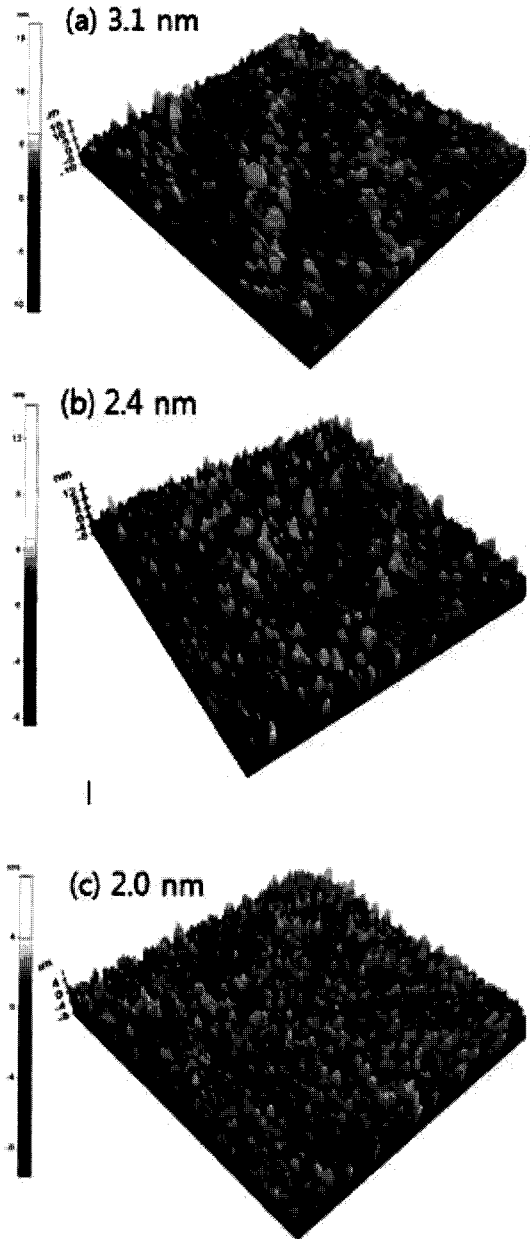


Fig. 3. AFM image of a $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ region of the GZO films irradiated with different electron energy. (a) As deposited GZO film, RMS roughness; 3.1 nm, (b) Electron energy 450 eV, RMS roughness; 2.4 nm, (c) Electron energy 900 eV, RMS roughness; 2.0 nm.

때, 2.4 nm 그리고 900 eV 전자빔 처리 하였을 때, 가장 낮은 2.0 nm의 RMS 거칠기를 보임으로써 표면 거칠기가 감소함을 알 수 있다. 이는 높은 에너지를 갖는 전자빔 충돌에 의한 표면 평탄화 현상의

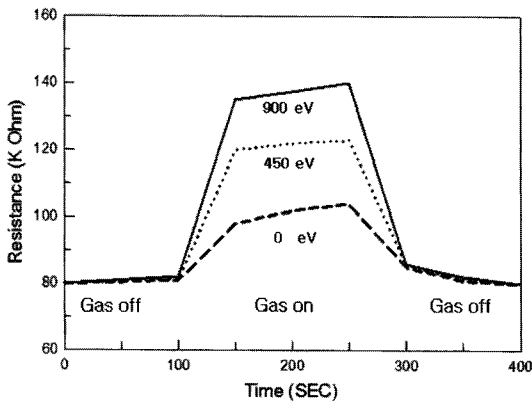


Fig. 4. Variation of resistance of the GZO film as a function of NOx concentration.

Table 3. Gas sensitivity of the GZO thin film sensor as a function of NOx concentration

NOx gas concentration	Sensitivity
10 ppm	21%
20 ppm	35%
40 ppm	47%

로서 최근 A. Okada 또한 전자빔 조사를 이용한 금속 기구의 의 표면개질 결과를 발표하였다[11].

Fig. 4에 일정한 NOx 농도(20 ppm) 조건에서 전자빔 조사 에너지 변화에 따른 GZO 박막센서의 전기저항 변화를 나타내었다. 그림과 같이 본 연구에서 제작된 GZO 센서는 저항증가형 가스 센서의 특성을 보였고, 900 eV 전자빔 처리된 박막 센서가 가장 높은 저항의 변화를 보였다. 또한 가스 검출에 대한 회복시간도 20 ppm에서 60초로 측정되었다.

Table 3에 900 eV의 전자빔 이 조사된 GZO 박막센서의 NOx 가스농도 변화에 따른 가스 검출민감도를 나타내었다. NOx 농도가 증가함에 따라서 가스검출민감도 (S) 비례하며 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터로 GZO 박막을 증착하고, 진공조건에서 450과 900 eV의 전자빔을 표면에 조사하여 전자빔 조사 에너지가 GZO 박막의 물성과 NOx 가스 검출민감도에 미치는 영향을 고찰하였다.

GZO 증착 후, 전자빔 조사 에너지가 증가됨에 따라 박막의 비저항과 표면 거칠기가 감소하였고, 박막의 결정화(Crystallization)는 향상됨을 알 수 있었다. 또한 NOx 가스농도 변화에 따른 가스검출 민감도 역시 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 GZO 스퍼터 증착과 전자빔 표면조사는 새로운 NOx 박막센서의 가공기술로 활용될 것으로 기대된다.

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. T. Pisarkiewicz, A. Sutor, P. Potempa, W. Maziarz, H. Thust and T. Thelemann : Thin Solid Films, **436** (2003) 84.
3. F. Chaabouni, M. Abaab and B. Rezig : Sens. Actuators B, **100** (2004) 200.
4. C. Shin, J. Chae, Y. Kim and D. Kim : Kor. J. Mater. Res., **20** (2010) 31.
5. J. H. Sun and H. C. Kang : J. Kor. Vac. Soc., **18** (2009) 394.
6. J. Lee, G. Kim, H. Jeon, S. Hwangboe, D. Kim, C. Seong and M. Jeon : J. Kor. Vac. Soc., **17** (2008) 23.
7. Daeil Kim : Kor. J. Mater. Res., **19** (2009) 48.
8. C. S. Cheon : Kor. J. Mater. Res., **4** (1994) 295.
9. S. Heo, H. Lee, C. Jung and D. Kim : J. Kor. Soc. Heat. Treat., **24** (2011) 31.
10. B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffraction, Addition-wesley, MA, (1978) 102-121.
11. A. Okada, Y. Uno, J. A. McGeough, K. Fujiwara, K. Doi, K. Uemura and S. Sano : CIRP Annals - Manufac. Technol., **57** (2008) 223.