

전자빔 열처리에 따른 TiO₂ 박막의 수소가스 검출 특성 연구

허성보 · 이학민 · 정철우 · 김선광 · 이영진* · 김유성** · 유용주 · 김대일†

울산대학교 첨단소재공학부

*울산정밀화학지원센터 소재분석평가팀

**뉴옵틱스 기술연구소

Characterization of Hydrogen Gas Sensitivity of TiO₂ Thin Films with Electron Beam Irradiation

S. B. Heo, H. M. Lee, C. W. Jung, S. K. Kim, Y. J. Lee*, Y. S. Kim**, Y. Z. You, D. Kim†

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

*Ulsan Fine Chemical Industry Center, Materials Analytical Team, Ulsan 680-749, Korea

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

Abstract TiO₂ films were deposited on a glass substrate with RF magnetron sputtering and then surface of TiO₂ films were electron beam irradiated in a vacuum condition to investigate the effect of electron bombardment on the thin film crystallization, surface roughness and gas sensitivity for hydrogen. TiO₂ films that electron beam irradiated at 450eV were amorphous phase, while the films irradiated at 900 eV show the anatase (101) diffraction peak in XRD pattern. AFM measurements show that the roughness is depend on the electron irradiation energy. As increase the hydrogen gas concentration and operation temperature, the gas sensitivity of TiO₂ and TiO₂/ZnO films is increased proportionally and TiO₂ films that electron beam irradiated at 900 eV show the higher sensitivity than the films were irradiated at 450eV. From the XRD pattern and AFM observation, it is supposed that the crystallization and rough surface promote the hydrogen gas sensitivity of TiO₂ films.

(Received November 5, 2010; Revised December 13, 2010; Accepted January 3, 2011)

Key words : TiO₂, ZnO, sputtering, electron beam irradiation, gas sensor

1. 서 론

대기 환경과 인체에 유해한 가스의 누출과 수소와 같은 가연성 가스에 의한 폭발사고를 방지하기 위한 가스센서의 사용량이 급증하고 있는 추세이다. 1962년 세이아마[1]가 금속산화물 박막의 가스 검출효과를 발견하고 N. Taguchi[2]가 가스센서의 실용화에 성공한 이후, 다양한 금속산화물이 가연 및 인체에 유해한 가스 센서소재로 개발되고 있다[3]. 일반적인 금속산화물을 기반으로 하는 가스센서는 검출 대상 가스의 센서 표면의 흡착과 탈착에 의해 전기저항(Electrical resistance)이 변하는 특성을 이용하여 가스의 존재와 농도를 측정하게 된다. 특히 금속산화물 센서는 저비용, 저전력 소모, 미세공정 적합성을 갖고 있으나, 300-500°C에 이르는 높은 작동온도에

따른 기관소재의 선택제약성과 높지 않은 검출민감도(Sensitivity, S)와 같은 단점이 있다[4].

최근, 고체산화물 연료전지에서의 연소가스 검출과 같은 중요한 응용성에 의하여 금속산화물계 수소센서가 많은 주목을 받고 있다. 특히 광촉매 효과가 있는 아나타제 산화티타늄(TiO₂)은 띠틈격(band gap)이 3.2 eV인 n-형 반도체로 일산화탄소와 에탄올 같은 다양한 가스에 대한 센서로 활발히 연구되고 있으며[5, 6] 센서의 검출민감도를 향상시키기 위한 방법으로서 센서의 표면 대 체적 비를 크게 할 수 있는 금속산화물 나노구조체를 합성하는 공정이 보고되었다[7].

본 연구에서는, 실온조건에서 마그네트론 스퍼터를 이용하여 100 nm 두께의 TiO₂ 박막을 유리기판에 증착하고, 진공조건에서 특정 에너지를 갖는 전자빔

†E-mail : dskim84@ulsan.ac.kr

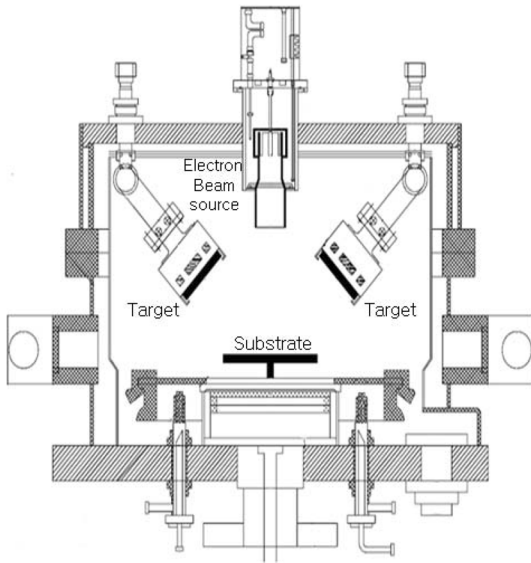


Fig. 1. A schematic diagram of reactive radio frequency magnetron sputtering and electron irradiation system.

을 조사하여 표면열처리를 실시하고 TiO_2 박막의 결정화, 표면거칠기, 그리고 수소가스 검출민감도 변화를 분석하여 전자빔 조사된 TiO_2 박막 센서의 고효율 수소가스 검출소재로의 활용성을 확인하고자 한다.

2. 실험 방법

Fig. 1에 나타난 RF 마그네트론 스퍼터 및 전자빔 조사 장치를 이용하여 7×10^{-7} Torr 이하까지 배기한 후에 선행연구에서 최적화된 아르곤 10 sccm과 산소 가스 3 sccm을 주입하여 1×10^{-3} Torr의 진공도를 유지하며 TiO_2 타겟에 고주파 전력 4 W/cm^2 , 13.56 MHz를 인가하여 유리기판(Corning 1747)에 100 nm 두께의 TiO_2 박막을 증착하였다.

증착 후 전자빔 조사(Electron beam irradiation) 조건에 따른 물성변화를 측정하기 위하여 전자빔 가속기 (INFO-G60, Infovion, 아르곤 플라즈마 방전 전력; 300 Watt)를 이용하여 5×10^{-5} Torr의 진공도를 유지하며 30분간 450과 900 eV로 가속된 전자빔을 TiO_2 박막에 조사하였다. TiO_2 박막의 증착은 별도의 기판가열 없이 진행되었으나, 타겟 스퍼터링 과정에서 플라즈마 내부의 하전입자의 충돌에 의하여 약 70°C 까지 기판온도가 증가하였다. 특정한 에너지

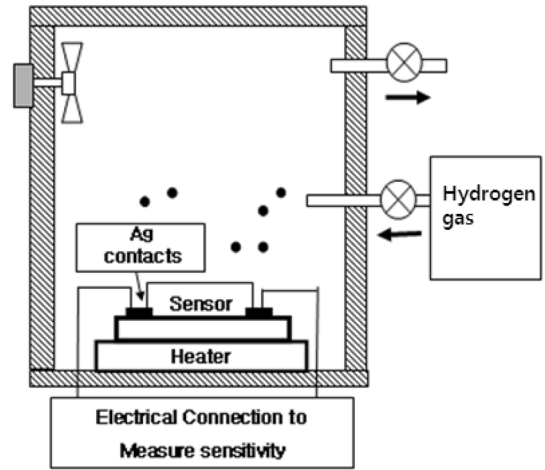


Fig. 2. A schematic diagram of the static measurement set-up.

를 갖고 가속된 전자빔에 의한 기판의 온도변화는 K-type 열전대로 측정하였다. 전자빔 조사를 통한 TiO_2 박막의 표면거칠기 공정에서 450 eV로 가속된 조건에서 측정된 박막의 온도는 250°C 그리고 900 eV로 가속된 조건에서는 박막온도가 400°C 까지 증가하였다.

또한 가스센서 소재인 ZnO 박막을 하부층으로 이용한 TiO_2/ZnO 적층 박막센서의 검출민감도의 변화를 측정하기 위하여 두께 100 nm의 ZnO를 TiO_2 와 동일한 조건으로 증착하고 센서 작동온도에 따른 수소검출민감도를 Fig. 2에 나타난 장치를 이용하여 측정하였다. 가스 검출민감도 측정 장치내부의 수소농도는 250부터 1000 ppm까지 변화시켰고, 센서 작동온도는 실온에서 200°C 까지 조절하였다.

TiO_2 박막센서의 수소 검출민감도(Sensitivity, S)는 건조 공기에서 측정된 센서박막과 수소가스에 노출된 센서박막에서 별도로 측정된 전기 전도도(Conductance, G) 값의 차이를 이용한 아래의 관계식으로 나타낸다.

$$S = (G_{\text{gas}} - G_{\text{air}}) / G_{\text{air}}^{(3)}$$

여기서, G_{gas} 는 수소가스에 노출되었을 때의 전기 전도도이고 G_{air} 는 대기 건조공기 조건에서 측정된 전기전도도이다. 전자빔 조사에 따른 박막의 결정성은 Cu-K α 선을 이용한 X-ray diffraction 패턴(XRD, X'pert PRO MRD, Philips, 기초과학지원연

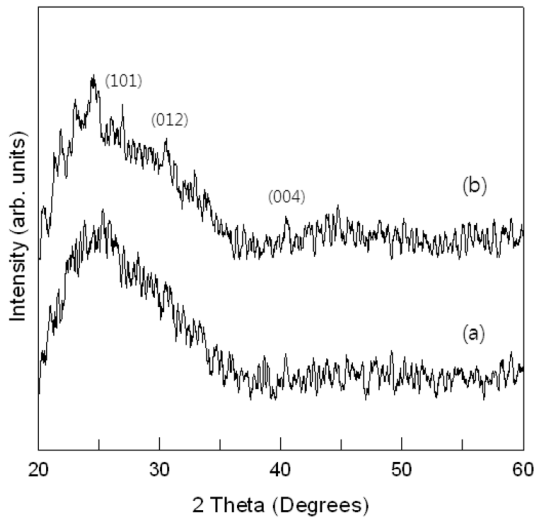


Fig. 3. XRD pattern of TiO₂ films electron beam irradiated at 450 (a) and 900 eV (b), respectively.

구원, 대구센터)을 통해 관찰하였고 센서 박막 표면의 평균거칠기는 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 영역을 원자간력현미경 (Atomic force microscope, AFM, XE-150, PSIA)을 이용하여 측정하였고, 전자빔 조사에 따른 표면친수성 변화는 접촉각 측정기로 (Phoenix 300 plus, SEO) 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3는 전자빔 조사 조건에 따른 TiO₂ 박막의 XRD 회절패턴이다. 전자빔 조사 이전과 450 eV의 전자빔이 조사된 박막에서는 회절피크가 관찰되지 않았다. 이는 비정질상인 유리기판에 증착된 박막이 70°C라는 낮은 기판온도 조건에 의하여 비정질 상태로 증착됨을 알 수 있고, 450 eV의 전자빔 조사 조건 또한 박막의 결정화에 미흡함을 알 수 있다. 그러나 900 eV의 에너지를 갖는 전자빔이 조사된 박막에서 아나타제 상(Anatase phase)의 TiO₂(101), (012) 그리고 (004) 회절피크가 관측되어 전자빔 조사공정이 TiO₂ 박막의 결정화에 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

센서의 표면거칠기 증가는 수소가스와 접촉하는 비표면적의 변화를 유발하므로 가스 검출민감도에 영향을 미친다. Fig. 4는 900 eV의 에너지를 갖는 전자

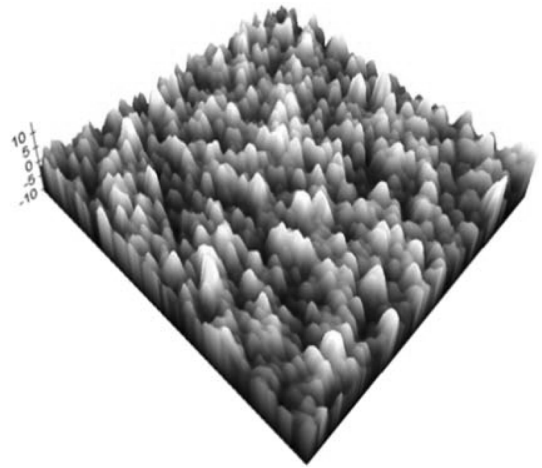


Fig. 4. AFM image of TiO₂ films electron beam irradiated at 900eV. Scan area : $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

빔이 조사된 TiO₂ 박막 표면을 AFM을 이용하여 측정된 표면형상이다.

상온에서 증착되고 전자빔이 조사되지 않은 TiO₂ 박막은 0.25 nm 그리고 450 eV 조건에서 전자빔이 조사된 박막은 각각 0.28 nm 그리고 900 eV 조건에서 전자빔이 조사된 박막은 0.45 nm의 평균거칠기 값을 보임으로써, 전자빔 조사에 의해 표면거칠기와 결정화가 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 금속산화물계 가스센서의 가스 검출민감도는 표면층의 형상에 의존하므로[8], 표면층이 거친구조를 보이고 900 eV의 전자빔이 조사된 TiO₂ 박막센서가 효율적으로 높은 검출민감도를 나타낼 것으로 사료된다. Fig. 5는 전자빔 조사 조건에 따른 접촉각 측정결과이다. 전자빔을 조사하지 않은 시편은 43°의 접촉각을 보였으나, 900 eV의 전자빔이 조사된 시편은 59°로 증가한 접촉각을 보였다. 그림 3의 AFM 결과와 비교할 경우, 높은 전자빔 조사에 의해 나노스케일의 영역이지만 보다 거칠어진 표면이 접촉각을 증가시킴을 알 수 있다.

대부분의 반도체식 금속 산화물 센서의 가스검출 메커니즘은 센서 표면에서의 가스 흡착과 탈착으로 인한 전기저항 혹은 전도도의 변화에 기반을 두고 있다[3]. TiO₂ 박막이 대기 중의 산소에 노출되면 산소가 표면에 흡착되어 TiO 전도대의 전자를 포획함으로써 산소음이온이 생성된다. 이러한 상태에서 센서가 수소가스에 노출되면, 수소가스는 센서표면의

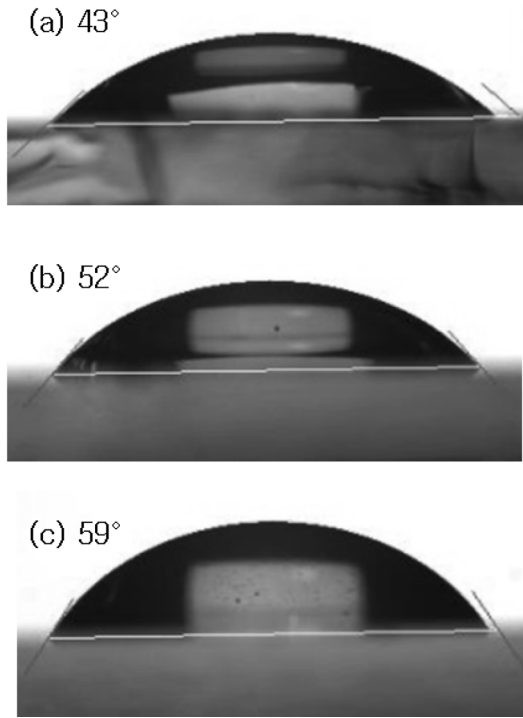


Fig. 5. The contact angle images of as deposited TiO_2 film (a) and electron beam irradiated at 450 (b) and 900 eV(c), respectively.

산소이온과 반응하여 H_2O 분자를 생성하면서 전자를 다시 전도띠로 돌려줌으로써 TiO_2 박막의 저항이 감소하게 된다[3].

Fig. 6에 일정한 작동온도 200°C 조건에서 수소농도 변화에 따른 검출민감도의 변화를 나타내었다. 전자빔 조사와 무관하게 모든 박막에서 검출민감도가 가스농도에 비례하여 의존함을 알 수 있다. 본 연구에서 TiO_2 박막센서의 가스농도 증가에 따른 검출민감도 증가는 ITO박막센서를 이용한 메탄올 검출 실험[8]에서도 관찰된 현상으로서 TiO_2 의 결정화 및 N형 반도체 특성에서 기인하는 전하밀도의 증가에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 7은 일정한 250 ppm의 수소농도 조건에서 센서작동온도 변화에 따른 TiO_2 박막 센서의 수소 검출민감도 변화를 보여준다. 전자빔을 조사하기 이전에 박막의 저항은 3 mega ohm 이상으로 박막의 저항이 높았으나, 수소가스에 노출되었을 때는 박막의 전기저항이 1 mega ohm 이하로 감소함을 보였

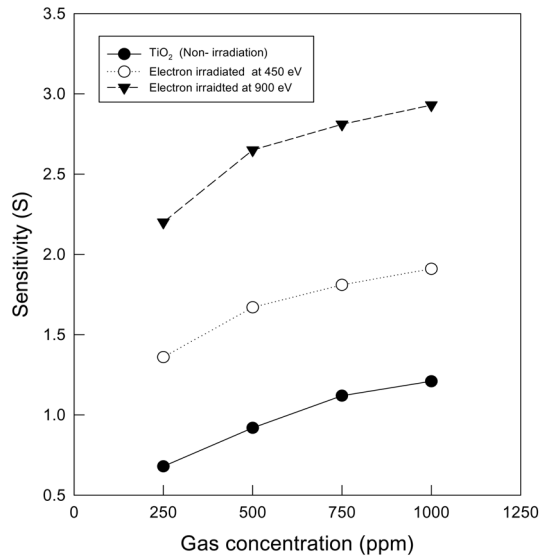


Fig. 6. Sensitivity as a function of hydrogen concentration for the TiO_2 gas sensor and the gas sensor operated at 200°C .

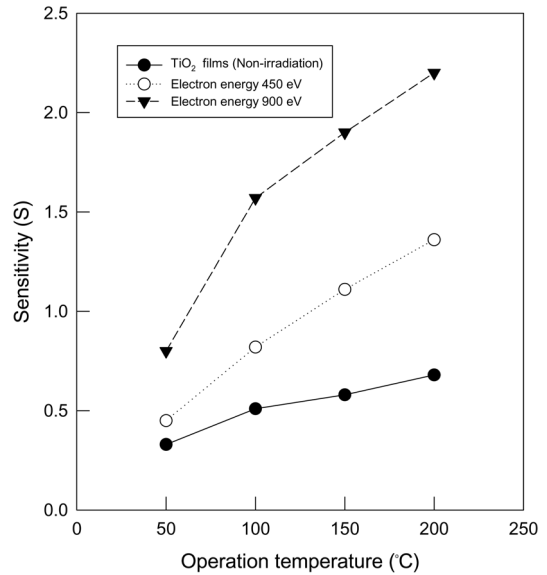


Fig. 7. Sensitivity as a function of operating temperature for the TiO_2 gas sensor (Hydrogen concentration; 250 ppm).

는데, 수소 검출민감도는 작동온도에 비례하며 증가하였고 900 eV의 전자빔 조건에서 조사된 박막센서가 200°C 에서 작동될 경우에 가장 큰 검출민감도를 보였다.

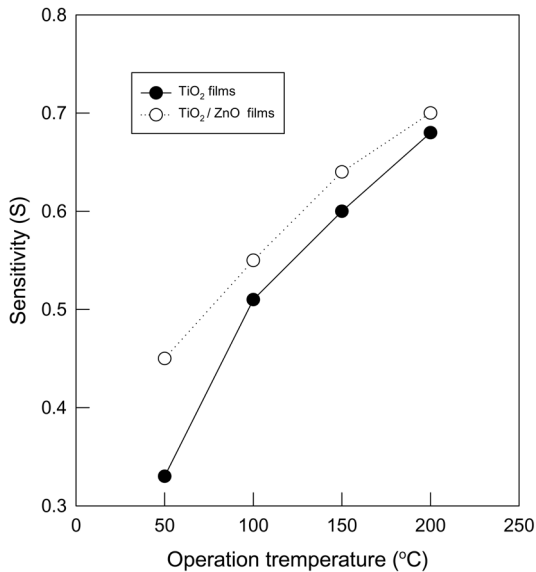


Fig. 8. Sensitivity as a function of operating temperature for the TiO₂/ZnO gas sensor (Hydrogen concentration; 250 ppm).

가스센서의 핵심 특성 중에는 반응시간과 회복시간이 있다. 일반적으로, 반응시간은 센서표면에 수소가스가 흡착된 후, 센서의 전기저항이 포화저항 값의 90%에 도달하는데 걸리는 시간이며, 회복시간은 수소가스 유입을 차단한 후, 초기 저항 값의 90%로 되돌아가는 데 걸리는 시간을 의미한다[9]. 가스 검출민감도가 가장 우수한 전자빔 조사 조건 (900 eV)에서 표면 개질된 TiO₂ 박막 센서에 대하여 수소가스농도에 따른 반응시간과 회복시간을 작동온도를 200°C로 고정하고 측정하였다. 수소 농도가 증가함에 따라 250과 1000 ppm의 수소에 대하여 반응시간은 각각 250초와 80초로 감소하였으며, 회복시간은 250과 1000 ppm의 수소에 대하여 각각 6분과 15분으로 증가하였다. 비교적 긴 회복시간은 낮은 작동온도 조건에 기인한 것으로서, 앞서 발표된 SnO₂ 센서 연구[10]에 적용된 온도조건과 같이 작동온도를 상향조정할 경우엔 회복시간을 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 8에 센서 작동온도 변화에 따른 TiO₂/ZnO 적층 박막센서의 검출민감도의 변화를 나타내었다. 수소검출 특성을 갖는 ZnO 박막을 기저층으로 사용한 TiO₂/ZnO 박막센서가 100°C 이하에서는 단층

Table 1. Hydrogen gas sensitivity as a function of concentration for the ZnO film sensor and the gas sensor operated at 200°C.

| Hydrogen concentration (ppm) | 250 | 500 | 750 | 1000 |
|------------------------------|------|------|------|------|
| Gas sensitivity | 1.50 | 1.52 | 1.54 | 1.57 |

TiO₂ 박막센서 보다 상대적으로 높은 검출민감도를 보였고, 고온조건에서($\leq 200^\circ\text{C}$)는 적층화에 따른 검출민감도의 개선효과가 약화되었으나 전반적으로 센서 작동온도에 비례하여 센서의 검출민감도가 증가하였다. 표 1은 단층 ZnO 박막의 수소농도에 따른 검출민감도를 TiO₂ 박막과 동일한 조건으로 측정하여 비교한 것이다. 전체 수소농도 조건에서 1.5 이상의 우수한 검출민감도를 보임으로써 기존의 단층 TiO₂ 박막센서 보다 적층형 TiO₂/ZnO 수소센서가 상대적으로 우수한 검출민감도를 갖게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

전자빔이 조사되지 않은 TiO₂ 박막의 전기저항은 3 MΩ 이상으로 높은 반면에 전자빔이 조사된 TiO₂ 박막은 수소가스에 노출되었을 때 1 MΩ 이하로 저항이 감소하였고 수소 검출민감도는 수소농도에 비례하며 증가하였다.

TiO₂ 박막센서의 수소 검출민감도는 일정한 수소농도 조건에서 센서 작동온도에도 의존하여 900 eV의 전자빔이 조사된 박막센서는 작동온도가 실온에서 200°C 까지 증가할 때 3배의 검출민감도 증가를 보였다. 특히 900 eV의 전자빔이 조사된 박막이 450 eV 전자빔이 조사된 박막보다 높은 검출민감도를 보임으로써 특정 전자빔 조사기술이 TiO₂ 박막센서의 고효율화를 추진할 수 있는 새로운 공정이 될 수 있음을 확인하였다.

후 기

본 연구는 울산광역시와 교육과학기술부의 지역 과학연구단지 개발 프로그램의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

1. T. Seiyama, A.Kato and M.Nagatani : Anal. Chem., **34** (1962) 1502.
2. N. Taguchi : Japanese Patent Application No. 45-38200 (1962).
3. N. G. Patel, P. D. Patel and V. S. Vaishnav : Sens. Actuators B, **96** (2003) 180.
4. Y. Min, H. L. Tuller, S. Palzer, and H. Bottner : Sens. Actuators B, **93** (2003) 435.
5. I. A. Alhomoudi, J. S. Thakur, R. Naik, G. W. Auner and G. Newaz : Appl. Surf. Sci., **253** (2007) 8607.
6. C. Garzella, E. Bontempi, L. E. Depero, A. Vomiero, G. D. Mea, and G. Sberveglieri : Sens. Actuators B, **93** (2003) 495.
7. H. Tang, M. Zhang, S. Li, X. Ma, M. Wang and D. Yang : Sens. Actuators B, **114** (2006) 910.
8. C. Shin, J. Chae, Y. Kim, C. Jeong and D. Kim : Kor. J. Mater. Res., **267** (2010) 20.
9. D. R. Patil and L. A. Patil : Sens. Actuators B, **123** (2007) 546.
10. E. Yun, H. Park, S. Lee and N. Park : J. KIEEME., **20** (2007) 228.