

2007년 2월
석사학위논문

귀금속 촉매가 첨가된
 SnO_2 박막의 특성

Characteristics of SnO_2 Thin films added with various
noble metal catalysts

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

나 동 명

귀금속 촉매가 첨가된
 SnO_2 박막의 특성

Characteristics of SnO_2 Thin films added with various
noble metal catalysts

2006년 2월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

나 동 명

귀금속 촉매가 첨가된
 SnO_2 박막의 특성

지도교수 박진성

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2006년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

나동명

나동명의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이현규 인

위원 조선대학교 교수 박진성 인

위원 조선대학교 조교수 박시현 인

2006년 11월

조선대학교 대학원

목 차

<i>List of Tables</i>	III
<i>List of Figures</i>	IV
ABSTRACT	VI
제 1 장. 서 론	1
제 2 장. 문헌조사 및 이론적 고찰	3
제 1 절. 가스센서의 정의	3
제 2 절. 가스센서의 역사	5
제 3 절. 가스센서의 종류와 특징	7
3. 1 반도체식 가스센서	10
3. 2 접촉연소식 가스센서	11
제 4 절. 산화물 반도체식 가스센서	14
4. 1 동작기구	14
4. 2 흡착현상	16
4. 2. 1 물리흡착(Physisorption)	16
4. 2. 2 화학흡착(Chemisorption)	19
4. 2. 3 The Lennard-Jones Model	19
4. 3 표면의 산소흡착현상	23
4. 4 Band Model(Depletion layer 형성)	24
제 5 절. SnO ₂ 의 기본 물성	27

제 3 장. 귀금속 촉매가 첨가된 SnO_2 박막의 특성	28
제 1 절. 서론	28
제 2 절. 실험방법	30
제 3 절. 결과 및 고찰	32
1. 입자 및 상분석	32
2. 1 Pt박막의 표면특성	34
2. 2 감지물의 표면특성	35
3. 1 Pt박막의 전기적 성질	40
3. 2 가스 감지 특성	43
제 4 절. 결 론	49

참 고 문 헌

List of Tables

Table 1. Toxic gases of gas sensor.

Table 2. Key solid-state gas sensor R&D papers in the first two decade.

Table 3. Classification of ceramic gas sensors.

Table 4. Temperatures of physical changes in porous SnO₂.

Table 5. Experimental condition.

List of Figures

Fig. 1. Catalytic combustible type.

Fig. 2. A model of a potential barrier to electric conduction at a grain boundary.

Fig. 3. Lennard-Jones Model of physisorption and chemisorption;

(a) physisorption of a molecule, (b) chemisorption, where at $d=\infty$, enough energy has been introduced to dissociate the molecule.

Fig. 4. Typical adsorption isobar.

Fig. 5. Sketch showing the variation of $E_F - E_{O_2^-}$ with qV_s (a) $qV_s = 0$ (flat band case, $[O_2^-] = 0$) (b) equilibrium adsorption.

Fig. 6. Electrode pattern of the sensor.

Fig. 7. XRD patterns of Pt thin film (a) 20min, (b) 30min and (c) 60min sputtering time.

Fig. 8. FE-SEM surface images as a function of annealing deposition time.

Fig. 9. FE-SEM surface images as a function of doping time and materials.

(a) Pt 15sec, (b) Pt 30sec, (c) Au 15sec and (d) Au 30sec. Annealed at 500°C/6h.

Fig. 10. FE-SEM surface images as a function of doping time and materials.

(a) Pt 15sec, (b) Pt 30sec, (c) Au 15sec and (d) Au 30sec. Annealed at 600°C/6h.

Fig. 11. AFM images and roughness with varying Pt deposition time and annealing temperature. (a) 20min, (b) 30min, (c) 60min annealed at 600°C. and (d), (e), (f) annealed at 700°C.

Fig. 12. Resistance of Pt thin film micro-heater as a function of sputtering time.

Fig. 13. Thermal characteristics of Pt thin film micro-heater as a function of input voltage. Annealed at (a) 500°C, (b) 600°C and (c) 700°C.

Fig. 14. The power consumption of Pt thin film micro-heater as a function of input voltage.

Fig. 15. TCR of Pt thin film micro-heater as a function of deposition time.

Fig. 16. Sensitivity of SnO₂ thin films deposited in various condition with annealing temperature.

Fig. 17. Response and recovery as a function of working temperature and CO concentration. (a), (b) Pt 15sec and 30sec annealed at 500°C.
And (c), (d) Pt 15sec and 30sec annealed at 600°C.

Fig. 18. Response and recovery as a function of working temperature and CO concentration. (a), (b) Au 15sec and 30sec annealed at 500°C.
And (c), (d) Au 15sec and 30sec annealed at 600°C.

Fig. 19. Response and recovery as a function of working temperature and NO_x concentration. (a), (b) Au 15sec and 30sec annealed at 500°C.
And (c), (d) Au 15sec and 30sec annealed at 600°C.

Fig. 20. Response and recovery as a function of working temperature and NO_x concentration. (a), (b) Pt 15sec and 30sec annealed at 500°C.
And (c), (d) Pt 15sec and 30sec annealed at 600°C.

Abstract

Characteristics of SnO₂ Thin films added with various noble metal catalysts

Dong-Myong Na

Advisor : Prof. Jin-Seoung Park

Department of Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Thin films of platinum were deposited on a Al₂O₃/ONO(SiO₂-Si₃N₄-SiO₂)/Si-substrate with an 2-inch Pt(99.99%) target at room temperature for 20, 30 and 60 min by DC magnetron sputtering, respectively X-Ray Diffract meter(XRD) was used to analyze the crystallinity of the thin films and Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) was employed for the investigation on crystal growth. The densification and the grain growth of the sputtered films have a considerable effect on sputtering time and annealing temperatures. The resistance of the Pt thin films was decreased with increasing deposition time and sintering temperature. Pt micro heater thin film deposited for 60 min by DC magnetron sputtering on an Al₂O₃/ONO-Si substrate and annealed at 600°C for 1 h in air is found to be a most suitable micro heater with a

generation capacity of 350°C temperature and 645 mW power at 5.0 V input voltage. Adherence of Pt thin film and Al₂O₃ substrate was also found excellent. This characteristic is in good agreement with the uniform densification and good crystallinity of the Pt film. Efforts are on progress to find the parameters further reduce the power consumption and the results will be presented as soon as possible. Moreover, Pt-doped SnO₂ sensors combined with above micro heater showed highest sensitivity to CO gas when annealed at 600°C.

제 1 장. 서 론

급속한 산업발전과 도시화로 대기오염이 심각한 환경문제로 대두되고 있고, 경제 수준의 향상과 더불어 도시인의 생활양식이 변화되어, 성인이 하루의 약 70%를 실내 공간에서 생활하고 있는 것으로 조사 되었다. 이런 생활양식의 변화에 의해 실내 공기질 (Indoor air quality)의 문제가 새로운 환경 이슈로 부각되고 있으며, 또한 산업발전의 결과로써 부득이하게 얻어지는 CO, NO_x, SO_x, CH_x, H₂S 등 대기 오염에 의한 공해 또한 큰 사회 문제가 되고 있는 게 사실이다. 인간의 호흡기로는 이런 가스들의 종류나 양을 알아내기가 불가능하고 호흡기에 나쁜 영향을 끼칠 뿐만 아니라 그 종류에 따라 생명까지 위협하고 있다. 이러한 사고와 재해를 미연에 방지하고, 각종 냄새의 감지와 쾌적한 환경의 제어, HA(Home automation)를 위해 가연성 가스, 산소가스, 수소가스, 탄산가스, 그리고 배출가스용 감지소자(Sensor)의 개발이 1990년대 이후로 국내외적으로 활발히 진행되고 있다. 이런 가스의 농도를 제어하기 위해 산화물 반도체 센서, 고체전해질을 이용한 전기화학센서, 단결정 반도체 가스센서, 유기물 반도체 센서 등이 연구되어 왔다. 이 중 고온과 극한 조건에서 안정하고, 전기적 성질의 제어가 쉬운 반도체성 금속산화물 재료에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다. 그중 SnO₂는 소결성이 매우 낮아서 벌크 상태로는 고밀도 상태로 제조가 어렵고, 다공성 상태로 존재하여 응용의 한계가 있어서 박막화를 통한 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 SnO₂는 가스센서로 높은 감도와 저렴한 비용, 빠른 회복성을 가져 CH₄¹⁻³⁾, CO 그리고 H₂S⁴⁻⁶⁾와 같은 환원성 및 환경 유해 가스를 검지하는 모재로 사용하였다. 반도체식 가스센서는 SnO₂, Fe₂O₃ 및 ZnO등의 모 물질에 Pd, Pt같은 귀금속 촉매를 첨가함으로써 가스 감도와 선택성을 향상 시켰다⁷⁻¹⁰⁾. 센서 모 물질에 귀금속을 첨가하는 방식으로는 각 물질을 혼합하는 방법과 촉매제를 모 물질에 도핑하는 방법이 있다¹¹⁻¹³⁾. 도핑 후 모물질에서 귀금속 촉매의 분포와 형상에 따라 감도 특성에 영향을 주기 때문에 중요하다¹⁴⁾.

후막형 산화물 반도체 센서는 소형화가 가능하고 취급, 제작이 쉽고 감도가 뛰어나며 경제성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있지만¹⁴⁾, 각각의 가스에 대한 선택도

(Selectivity)가 떨어진다는 단점이 있다. 또한 현재까지 상용화되고 있는 가스센서는 형태상 소결(Bulk)형과 후막(Thick Film)형이 주류를 이루고 있으며, 최근에는 박막형성기술, 미세가공기술(Micromachining) 및 반도체 제조공정의 발전과 더불어 소형화를 지향하고 있고 센서 또한 소형화되고 고 감도, 고 신뢰도 및 저 전력소모의 특성이 요구되는 추세로 가고 있다. 이러한 반도체식가스 센서들은 가스 감지를 위해 일정한 온도를 유지해야한다. 이러한 작동온도는 센서의 동작특성(감도, 선택성, 응답시간)을 최적화 하는데 중요한 요소이므로 반도체식가스센서들은 일정한 작동온도를 유지하기 위해 미세발열체를 사용한다. 미세발열체 제조는 Pt와이어를 비드 형태로 제조하거나 Pt 페이스트를 이용하여 후막 인쇄하는 방법을 사용하였다. 이런 방법으로 제조된 발열체의 경우 높은 소비전력과 저항제어가 어렵다. 이러한 미세 발열체를 박막화함으로써 공정의 단조로움과 낮은 소비전력으로 센서의 작동온도를 맞추는데 우수하다.

따라서 본 연구에서는 Al_2O_3 -ONO-Si기판 위에 Pt를 스퍼터링법을 이용하여 전극과 히터를 구연한 후 SnO_2 를 저항가열식(thermal evaporation)법으로 증착하고, 귀금속 촉매를 스퍼터링법을 이용하여 도핑 하여 제조하였다. 그리고 각 박막의 특성과 도핑된 촉매가 가스 감도특성 미치는 영향을 연구 하였다.

제 2 장. 문헌조사 및 이론적 고찰

제 1 절. 가스센서의 정의^{17~19)}

가스센서는 기체 중(대부분은 공기중)의 특정 성분을 검지하여 적당한 전기 신호로 변환하는 디바이스이고, 인간의 코(후각)에 해당하는 감각 기관이라고 할 수 있다. 다만 후각이 예민하기는 하지만 대상이 되는 성분이 한정되어 있는 것에 비해서, 가스센서의 대상은 매우 많고, 그 존재 상태와 측정 목적도 다양하다. 실제로 우리 주위에 대부분이 가스 센서의 대상이 된다. 가스센서의 대표적인 용도를 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Toxic gases of gas sensor.

분 류	대 상 가 스	필 요 장 소 등
폭발성 가스	LPG, 도시가스(제조가스, 천연가스) CH ₄ 가연성가스	가 정 탄 갱 사 업 소
유 독 가 스	CO(불완전연소가스) H ₂ S, 유기함유화합물 할로젠, 할로젠화물, NH ₃ 등	가스기구 등 (특정개소) 사업소
환 경 가 스	O ₂ (acid결핍방지) CO ₂ (acid결핍방지) H ₂ O(온도조절, 결무방지) 대기오염물질(SO _x , NO _x , 알데히드 등)	가정, 오피스 가정, 오피스 전자기기, 온실 등
공 정 가 스	O ₂ (연소제어, 공연비제어) CO(불완전연소방지) H ₂ O(식품가공)	엔진, 보일러 엔진, 보일러 전자 렌지 등
기 타	호기 알코올, 연기	

제 2 절. 가스센서의 역사¹⁶⁾

산업의 발달과 함께 유독가스(CO, H₂S, SO₂, NO_x)에 의한 대기오염이 부각되었고, 또한 가스폭발이나 가스중독의 위험성이 증대되었다. 이러한 상황에서 1923년에 Johnson에 의해 촉매 연소식 센서(Catalytic Combustion-type Sensor)가 처음으로 보고 되었다. 이 센서는 수백도 고온의 Pt wire에 연소 가스가 접촉하면 연소하면서 온도증가에 따른 Pt 저항 증가에 의해 측정되었다.

이 센서는 1959년 Baker와 Pillistor에 의해 α-Al₂O₃ 유도된 Head형의 Pd촉매를 포함한 센서로 개선되었지만, 촉매의 악화로 생기는 시간에 따른 센서의 불안정성을 극복하기는 어려웠다.

대표적인 반도체 가스센서로는 1962년에 Seiyama²⁰⁾등에 의해 처음으로 발표한 ZnO 가스센서에 대한 연구가 보고 되었다. 가스 흡착에 따른 금속산화물 반도체의 저항 변화를 이용한 최초의 소자였다. 그 후, Taguchi는 SnO₂ 가스센서를 1962년에 8월에 특허를 내고, 세계 최초로 상업적 소자로 대량생산에 직접적으로 이르게 되었다. 이러한 산화물 반도체의 감도향상을 위해 1970년대에는 첨가제의 특성에 대한 연구가 활발히 이루어 졌으며, 1980년대에는 넓은 응용분야로 적용하기 위해 상업성을 띤 센서계열로 발전시키는데 이용되었다. 센서는 더욱 복잡해지고 감도 향상을 위해 첨가제, 표면반응 특성 등의 연구가 되어왔다. 1980년대까지의 센서 흐름을 Table 2에 나타내었다.

현재에는 복잡한 센서소자를 더욱 작게 만들기 위해 박막형 센서^{21~26)}들이 연구되고 있다. CVD^{26~28)}, PVD^{29~32)}등의 기술을 이용하여 재현성 있고 경제성이 있는 MEMs 센서연구가 활발히 진행되고 있다.

Table 2. Key solid-state gas sensor R&D papers in the first two decade.

Year	Material	Signal	Detecting gas	Researcher	Ref.
1962	ZnO (Thin film)	E.C.	H ₂ , Alcohol, etc.	Seiyama, et. al.	4
	SnO ₂	E.C.	Combustible gas	Taguchi.	6
1963	SnO ₂ +Pd, Pt, Ag.	E.C.	Combustible gas	Taguchi.	7
1966	ZnO, SnO ₂ , etc.	E.C.	Reducing gas	Seiyama, et. al.	8
	SnO ₂ +Al ₂ O ₃	E.C.	Combustible gas	Taguchi.	9
1967	WO ₃ +Pt	E.C.	H ₂ , N ₂ H ₄ , WH ₃ , H ₂ S	Shaver.	10
	In ₂ O ₃ +Pt	E.C.	H ₂ , Hydrocarbon	Loh.	11
1969	SnO ₂ +SiO ₂	E.C.	Combustible gas	Taguchi.	12
1971	ZnO+Pt+Ga ₂ O ₃	E.C.	CH ₄ , NH ₃	Bott, et. al.	13
1972	SnO ₂ +Pd	E.C.	Propane	Seiyama, et. al.	14
1975	La _{1-x} Sr _x CoO ₃ , etc.	E.C.	Alcohol	Sakurai, et. al.	15
	V ₂ O ₅ +Ag (Thin film)	E.C.	NO ₂	Sakai, et. al.	16
	ZnO+Ga ₂ O ₃ +Pd, Pt.	E.C.	H ₂ , CO, Hydrocarbon	Ichinose, et. al.	17
	TiO ₂	E.C.	O ₂	Tien, et. al.	18
	CoO	E.C.	O ₂	Logothetis, et. al.	19
	Pd MOS FET	T.V.	H ₂	Lundström.	20
1976	Pd/CdS	R.	H ₂	Steele, et. al.	21
1977	SnO ₂ +Pd+ThO ₂	E.C.	CO	Nitta, et. al.	22
1978	γ-Fe ₂ O ₃	E.C.	Propane	Matsuoka, et. al.	23
	Co ₃ O ₄	E.C.	CO	Stetter.	24
	Ag ₂ O	S.P.	Mercaptan	Tsubomura, et. al.	25
	Pd/TiO ₂	R.	H ₂	Tsubomura, et. al.	26
	Metal-phthalocyanine	E.C.	NO ₂	Sadaoka, et. al.	27
	Anthracene	E.C.	Amine, Carboxylic acid	Suzuki, et. al.	28
1979	ZnO (Thin film)	E.C.	Alcohol	Heiland, et. al.	29
1980	SnO ₂ -Ultra fine particle	E.C.	Combustible gas	Abe, et. al.	30
1981	α-Fe ₂ O ₃	E.C.	CH ₄ , H ₂ , etc.	Nakatani, et. al.	31
	ZnO+V ₂ O ₅ +MoO ₃	E.C.	Freon	Shiratori, et. al.	32
1982	ZnO (Single crystal)	E.C.	CO	Jones, et. al.	33
	SnO ₂ (Thin film)	E.C.	Combustible gas	Chang.	34
	SnO ₂ (Thin film)	E.C.	Combustible gas	Sotomura, et al.	35

E.C.: Electric conductivity. T.V.: Threshold voltage. R.: Rectification. S.P.: Surface potential.

제 3 절. 가스센서의 종류와 특징^{17~19)}

가스센서는 기체 중의 특정 성분을 검지하여 적당한 전기 신호로 변환하는 디바이스이다. 이들 방법은 주로 검출소자의 표면에서 검출 대상 가스의 화학적 검출, 그리고 이것에 동반하는 소자재료의 화학적 변화를 전기신호로 변하는 것이다. 이를 인간의 후각에 비할 수 있는데 다만 후각이 예민하기는 하지만 대상이 되는 성분이 한정되어 있는 것에 비해서, 가스센서의 대상은 매우 많고, 그에 따른 감지재료와 가스감지방법도 다양하다.

가스센서의 재료와 작동원리에 따라 크게 고체전해질형, 전기 화학형, 접촉연소형, 반도체형 등으로 분류할 수 있는데, 지금까지 상용화되고 있는 가스센서를 table 3에 나타내었다.

반도체형 가스센서는 일정한 분위기 하에서 반도체 소자의 전기저항과 일함수 등의 변화를 이용해서 특정의 화학적 성분을 검출하거나 일정한 양으로 조절하는 센서이다. 가연성 가스가 주된 대상물이지만 산소, 수증기, 이산화질소와 같은 흡착력이 강한 산화성 가스도 검출할 수 있다.

고체전해질형과 전기화학형 가스센서는 피검극(M염I) | 고체전해질(M^+ 전도체) | 참조극의 형태로 된 센서로서 피검극에서 기체농도에 따른 참조극과의 금속이온의 농도차에 의한 전압차로부터 가스농도를 검출하는 센서이다. 농도변화를 공식(1)에 의하여 선형적으로 나타낼 수 있고 특종의 가스에만 반응하기에 선택성이 우수하다. 하지만 고체전해질염형태로 존재하는 기체만을 감지하기 때문에 검출할 수 있기에 감지할 수 있는 기체의 종류가 제한 되어 있고 제조공정이 또한 복잡하다.

접촉연소식가스센서는 금속발열체주위에 가연성가스가 임계농도에 도달하였을 때 연소하면서 산생되는 줄열에 의한 저항의 변화로 가스농도를 검출하는 센서이다. 제조가 간단하기에 단가가 싸지만 고온(400°C 이상)에서 작동하고 모든 가연성가스와 반응하기에 전력소비가 크고 기체에 대한 선택성이 떨어진다. 근년에 촉매와 외부보상회로로

선택성과 수분, 온도, 바람등 주위환경영향을 많이 극복하였지만 임계반응농도에 도달하여야 하기에 저농도 가스 검출에서는 불가능하다.

Table 3. Classification of ceramic gas sensors.

센서의 종류	주 목 할 물 성	센서 재료 예	피 검 물 질
반도체가스센서	전기전도도 (표면제어형)	SnO ₂ , ZnO	가열성가스, 산화성 가스
	전기전도도 (벌크제어형)	α-Fe ₂ O ₃ , La _{1-x} Sr _x CoO ₃ , TiO CaO · MgO	가열성가스
	표면전위	Ag ₂ O	멜캅탄
	정류특성 (다이오드)	Pd/TiO ₂ , Pd/CdS	H ₂
	최하값전압	Pd Gate MOSFET	H ₂
습도센서	전기전도도	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ , Ni _{1-x} Fe _{2+x} O ₄	H ₂ O
	공진주파수	흡착매+수정진동자	H ₂ O
고체전해질가스센서	농담분극 (기전력)	ZrO ₂ -CaO, KAg ₄ I ₅ , 유산염	O ₂ , 할로젠, 합산소 화합물
	습성전위	ZrO ₂ -CaO, 프로톤 도전체	가열성가스
전기화학식가스센서	정전위전해	정전위전해 셀	CO, NO, NO ₂ , SO ₂
	전지전류	산소전극	O ₂
접촉연소식가스센서	연 소 열	Pt선조 + 산화촉매	가열성가스

3.1 반도체식 가스센서(Semiconductor Type Gas Sensor)

가스의 흡·탈착에 의해 발생하는 산화물 반도체의 표면현상을 이용하는 대표적인 센서로서 해당 가스의 농도에 따른 전기전도도의 변화를 이용하여 산화물의 표면에서 산소 흡착에 의한 전위장벽 형성으로 전기전도도가 낮아지지만 환원성 가스와 접촉하면 흡착된 산소가 이 가스와 결합함으로써 전위 장벽이 저하되고, 전기전도도가 높아지는 원리를 이용하는 센서이다. 그리고 최근에는 세라믹 박막형성기술, micromaching 및 반도체 제조공정이 발달함에 따라 이전의 소결체인 bulk형 보다는 저전력 소비의 후막이나 박막형, MOS(Metal Oxide Semiconductor) Capacitor형, MOSFET(Field Effect Transistor)형이 주로 연구되고 있다.

반도체식 가스센서는 대체로 200 ~ 500℃의 고온에서 작동되며, 이때 반도체 표면과 검지하고자 하는 가스와의 상호작용은 반도체 표면에 산소의 사전흡착(Preadsorption), 특정 검지가스의 흡착, 흡착가스와 산소의 반응, 그리고 검지가스의 탈착(Desorption)을 거쳐 일어난다. 전자를 주고 받는 과정이 포함되며 이것이 센서의 감지효과를 나타낸다. 즉, 센서가 가스에 대한 감지효과를 나타낼 때 그 전기전도도에 변화를 일으키게 되는데 전기전도도는 흡착되는 산소 입자가 억셉터(Acceptor)로 작용할 때 감소하고 도너(Donor)로 작용할 때 증가한다. 감도를 좋게 하여 가열전력을 가능한 한 적게 하려면, 가스분자를 흡착하기 쉽도록 표면적을 크게 하고, 소자 전체도 작게 해야 한다. 반도체 재료는 검출가스에 따라 여러 가지가 쓰이지만, 특히 SnO₂, ZnO 및 α-Fe₂O₃ 계열 등이 연구되어 실용화되고 있다. 또한 가스검출기구에는 1) 전자 공여성, 또는 전자수용성 가스가 반도체 표면에 화학적으로 흡착되면 흡착분자에서 반도체로의 전자교환이 일어나, 반도체 안의 캐리어 밀도가 변화함으로써 표면전도도가 변화하는 것, 2) 금속산화물 반도체가 환원가스로 환원되어 조성변화를 일으켜 전도도가 변화하는 것, 3) 반도체 내의 접촉립 계면 및 Pd 나 Pt 등 촉매금속과의 접촉면의 전위장벽 높이가 가스상 과의 반응에 의해 변화하는 것, 4) 표면에 흡착된 가스분자와 산소분자 접촉 연소에 의해 소자온도가 상승함으로써 전도도가 변화하는 것 등이 있다.

3.2 접촉연소식 가스센서(*Catalytic Combustible Type Gas Sensor*)

가스가 반응한 결과 생기는 현상을 이용하는 센서로서 대표적인 것은 접촉연소식 가스센서를 들 수 있다. 가연성 가스가 센서 표면의 산화촉매에 접촉하여 연소반응하는 것을 응용한 것이다. 접촉연소식 가스센서는 Fig. 1에서 보는 바와 같이, 백금(Pt) 코일을 알루미늄(Al_2O_3) 담체로 덮어주고, 알루미늄 담체 표면에 산화반응을 활성화시키는 귀금속 촉매(Pt, Pd 등)를 균일하게 분산시킨 다음 소결시킴으로써 제작한다. 백금 코일은 센서의 온도를 올려주는 히터 역할을 하고, 촉매는 센서가 특정한 가스에 높은 감지도와 선택성을 갖도록 하는 역할을 한다.

백금 코일에 일정한 전류를 흘려주면 그 발열효과에 의해 센서소자 전체의 온도가 가해주는 전류의 크기에 따라 특정 온도로 일정하게 유지된다. 감지하고자 하는 가연성 가스가 센서 주위에 존재하면, 센서 표면의 산화 촉매에 접촉하여 연소반응을 일으키므로 센서 소자의 온도는 그 접촉연소 반응이 일어나는 횟수(즉 가연성 가스의 농도)에 비례하여 증가하게 된다. 이렇게 소자의 온도가 상승하게 되면 그에 따라 백금 코일의 전기저항이 증가하므로, 이 저항의 변화를 전기적 신호로 변환시켜 이 가연성 가스의 농도를 검출하는 것이다. 가연성 가스가 센서 표면에서 촉매와 반응하여 접촉연소되는 산화반응은 상온에서 매우 미흡하므로, 이를 활성화시켜 센서의 감지도(Sensitivity)를 크게 하기위해 센서 표면의 온도($200\sim 400^\circ C$)를 올려준다. 센서 표면의 촉매는 거의 모든 가연성 가스를 접촉 연소시키므로, 특정한 가연성 가스에만 선택적인 접촉연소 반응을 유도하기 위해서는 특정한 온도상태를 유지시켜, 촉매가 이 가스 외만 접촉연소 반응을 활성화시키도록 하여 감지도(Sensitivity) 및 선택성(Selectivity)을 최적화시킨다. 이러한 목적을 위해 백금 히터에 일정한 전류를 흘려주어 센서 표면의 온도를 일정하게 유지시키는 것이다. 접촉연소식 가스센서는 가스 농도의 변화에 따라 센서의 출력이 거의 직선적으로 변화하고, 동작이 안정하여 장기안정성이 우수하고, 반복 측정에 대한 재현성이 좋은 장점이 있지만, 가스 선택성(Selectivity)과 촉매의 산화능력 저하를 사전에 감지하기가 어렵다는 단점도 있다. 또한, 가스농도에 대한 응답 계인(Gain)이 반도체식에 비해 상대적으로 낮으므로 동작회로를 설계할 때 높은 증

폭 앰프가 필요하다. 상용화된 접촉연소식 가스센서는 보통 산화촉매를 사용한 가스감지용 센서소자와 산화촉매를 사용하지 않은 보상소자(Reference Sensor)를 함께 사용하여 휘트스톤 브리지(Wheatstone Bridge) 회로를 구성하여 사용한다. 이때 사용하는 보상소자는 가스에 대해 감도가 거의 없는 것을 사용한다.

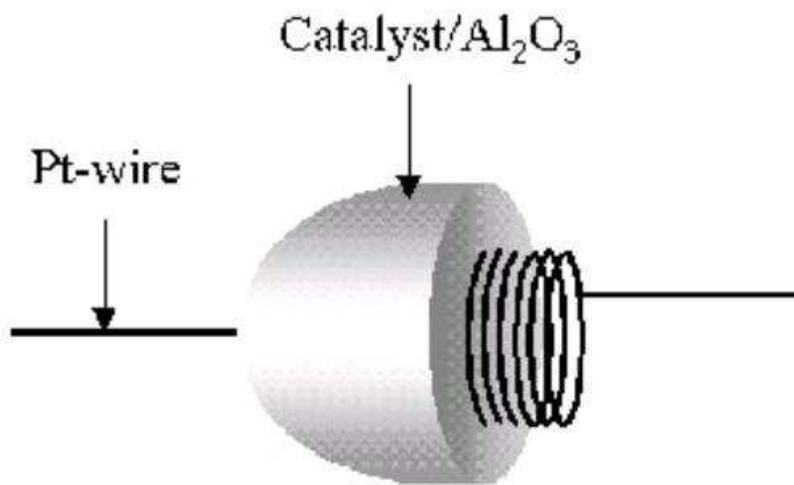
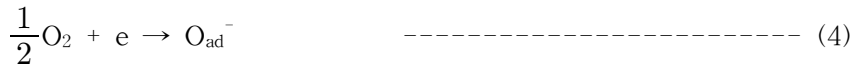


Fig. 1. Catalytic Combustible Type.

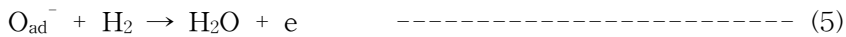
제 4 절. 산화물 반도체식 가스센서

4.1 동작기구

반도체 가스센서에 있어서 소자의 전기적 저항의 변화는 본래 표면에 흡착한 가스와 반도체와의 사이가 전자 수수에 의한 것이다. 예를 들면, 산소와 NO₂와 같이 전자 수용성이 큰 가스는 반도체로부터 전자를 수용하여서 부(負)전하 흡착한다. 즉, 산화물 반도체 가스센서의 작동원리는 Fig. 2에서 보이듯이 온도에 따라 O₂⁻ 혹은 O⁻ 이온이 산화물의 표면에 이온흡착을 하여 표면 저항을 높인다. 가연성 가스가 존재하지 않을 때는 산소의 부 전하흡착(O²⁻, O⁻, O₂⁻)에 의해 소자는 고저항 상태에 있다.



그리고 감지 가스가 존재할 경우 표면에 흡착된 산소 이온과 감지가스 사이에 산화반응이 일어나고 그 결과 전자는 다시 반도체 내부로 이동함으로써 저항이 감소한다. 이런 barrier의 감소가 센서저항을 감소시키고, 이 감소는 연소성가스의 존재를 나타내는 신호로서 사용될 수 있다.



반응식 (4) 와 (5)를 합치면 $H_2 + 1/2(O_2) \rightarrow H_2O$ 이 되는데, 이것은 소자를 촉매로 하는 H₂의 연소 반응밖에는 없다. 반도체 가스센서는 통상 가열 조건 하에서 사용되는데, 그것은 이와 같은 연소 반응을 용이하게 하기 때문이다.

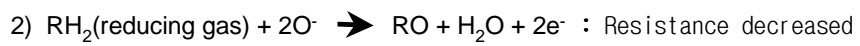
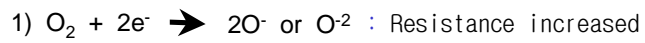
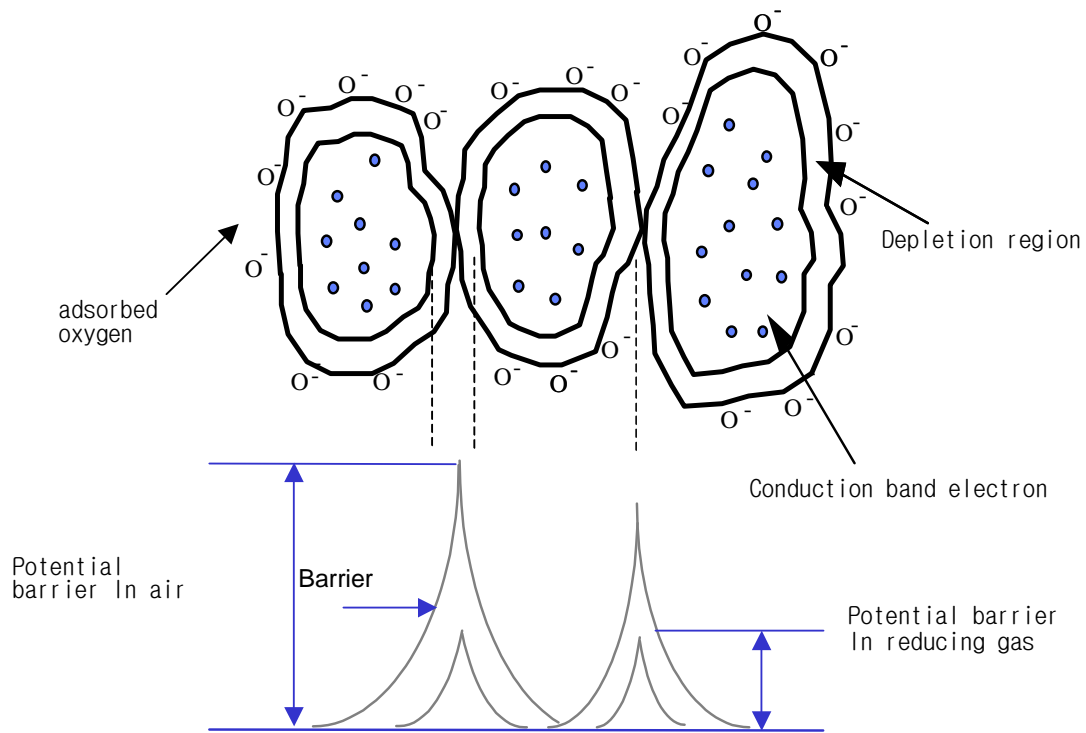


Fig. 2. A model of a potential barrier to electric conduction at a grain boundary.

4.2 흡착현상

4.2.1 물리흡착(Physisorption)

물리흡착은 일반적으로 흡착종과 고체의 dipole-dipole 상호작용에 의한 약한 흡착을 말한다. 즉, 표면에 접근하는 분자가 분극화(Polarization)되고 또한 고체 표면에 동일하게 dipole을 만듦으로써 흡착종과 고체표면의 상호작용이 발생할 수 있는 0.1-0.12eV(약 2-5kcal/mol)의 에너지를 생성한다. Table 4에 SnO₂ 표면에서 산소의 흡착에 의하여 일어나는 물리적 변화들을 나타내었다. 또한 물리흡착·화학흡착에 대한 Lennard-Jones model을 Fig. 3에 나타내었다. 물리흡착의 경우 계의 흡착종과 고체 표면이 멀리 떨어져 있는 경우 안정하므로 zero energy 상태에 있으나, 흡착종이 고체 표면에 접근함에 따라 dipole-dipole 상호작용이 발생하여, 더 가까워 질 경우 반발력이 발생한다. 물리흡착은 비교적 낮은 온도에서 발생한다.

Table 4. Temperatures of physical changes in porous SnO₂³³⁾

<i>T/°C</i>	<i>Physical change</i>
150	Desorption of O ₂ ⁻
160	O ₂ - O ⁻ transformation
227	Dry slope change
280	Water loss begins, minimum in air resistivity ; low temperature limit of peak in apparent gas response
350 - 400	Maximum in apparent gas response
400	Desorption of water from OH ⁻
450	High-temperature limit in apparent gas response ; water loss complete ; maximum in air resistivity
520	Desorption of O ⁻ or O ²⁻

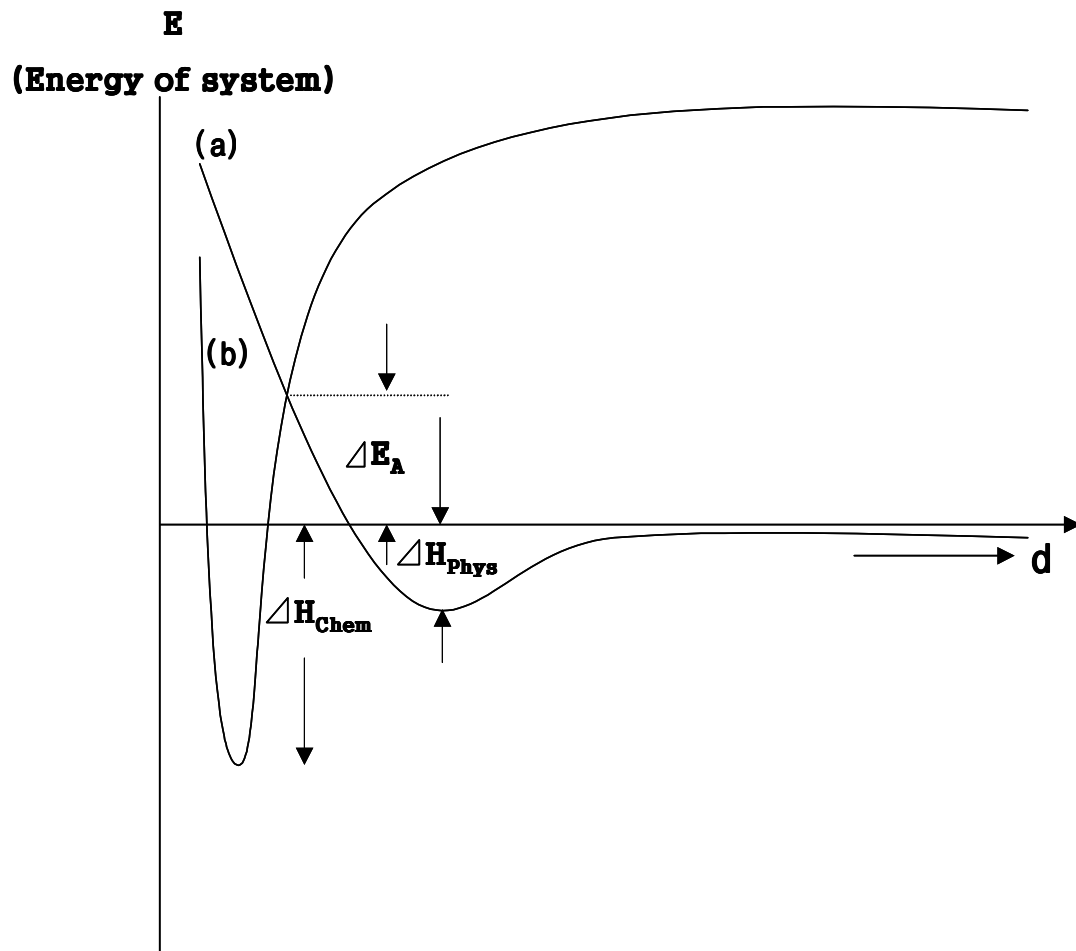


Fig. 3. Lennard-Jones Model of physisorption and chemisorption ; (a) physisorption of a molecule, (b) chemisorption, where at $d = \infty$, enough energy has been introduced to dissociate the molecule.

4.2.2 화학흡착(Chemisorption)

화학흡착은 일반적으로 15kcal/mol 이상의 흡착열을 가지며, 가스분자가 원자로 해리(Dissociation)된 다음 고체와 강한 결합을 형성하는 경우를 말한다. Fig. 3에서 (b)가 화학흡착을 나타내고 있으며, 흡착종은 고체표면과 멀리 떨어져 있는 경우에도 해리에너지로 인하여 높은 positive 에너지 상태에 있다. 그러나 흡착원자가 고체표면에 접근하면서 강하거나 화학결합이 발생하고 흡착종의 에너지는 물리흡착의 경우보다 더 negative 상태가 된다. 화학흡착열(Heat of chemisorption) ΔH_{chem} 는 대개 화합물의 생성열(Heat of formation)과 비슷하며 가끔 생성열을 초과하기도 한다.

4.2.3 The Lennard-Jones Model

Lennard-Jones Model은 화학흡착의 활성화에너지(ΔE_A)를 설명하는 간단한 모델이다. Fig. 3의 (a)의 물리흡착 곡선에서 zero energy를 가진 가스분자가 고체표면으로 접근하는 경우, 화학흡착이 일어나기 전에 분자를 해리시키기 위해 total energy를 공급 할 필요가 없다. 즉, 분자가 Lennard-Jones model에서 물리흡착과 화학흡착 곡선이 교차하는 곳에 있을 경우 더 적은 에너지 ΔE_A 만 주면 충분히 화학흡착이 일어난다. 따라서 흡착율은

$$\frac{d\theta}{dt} = K_{ads} \exp\left(-\frac{E_A}{K T}\right) \quad \text{----- (6)}$$

θ : the fraction of available surface covered

이 된다.

식 (6)에 따르면 낮은 온도에서 화학흡착은 거의 발생하지 않는다. 반면 탈착 (Desorption)은 $\Delta E_A + \Delta H_{chem}$ 에 의해,

$$\frac{d\theta}{dt} = K_{ads} \exp\left(-\frac{E_A}{K T}\right) - K_{des} \theta \exp\left(-\frac{(E_A + H_{chem})}{K T}\right) \quad \text{-- (7)}$$

ΔH_{chem} : the heat of chemisorption

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \quad (\text{for steady state})$$

$$\theta = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \exp\left(\frac{H_{chem}}{K T}\right) \quad \text{가 된다.} \quad \text{----- (8)}$$

즉, 온도가 상승하면 θ 는 급격하게 감소한다. 이 방정식에서 θ 는 매우 낮은 값을 갖고 따라서 고체 표면에서 흡착 가능한 sites는 제한을 받지 않게 된다. 그리고 흡착종의 coverage는 온도가 증가함에 따라 최대값을 가짐을 알 수 있다. 낮은 온도에서 발생하는 낮은 흡착율은 화학흡착이 평형에 도달한 경우 온도증가에 따른 coverage의 감소 때문이다. 고체 표면에 물리흡착·화학흡착된 분자들의 coverage의 온도 의존성을 Fig. 4에 나타내었다. 활성화 에너지와 흡착열 모두 coverage θ 에 의존한다. 특히 ΔH_{chem} 은 θ 가 증가함에 따라 감소하고 ΔE_A 는 θ 가 증가함에 따라 증가한다. Δ

H_{chem} 가 θ 에 따라 감소하는 것은 표면의 heterogeneity에 의해 발생하는데, 처음 고체 표면에 흡착하는 원자는 sites에 흡착하기 위해 가장 큰 ΔH_{chem} 를 필요로 하고, 화학흡착이 진행됨에 따라 더 낮은 ΔH_{chem} 를 필요로 하기 때문이다. 따라서 ΔH_{chem} 은 θ 가 증가할수록 감소하게 된다. 온도가 증가함에 따라 주어진 시간에서 흡착되는 흡착량도 증가한다. 즉, $d\theta/dt = a$ 로 흡착이 발생할 때, 식(6)으로부터 $\Delta E_A = kT \ln a/k_{\text{ads}}$ 에 의해 흡착이 일어나고, 온도가 증가할수록 ΔE_A 는 증가하고 따라서 θ 또한 증가한다. 최대 흡착은 T_{max} 에서 발생한다. T_{max} 이하에서는 화학흡착은 탈착율이 무시되므로 비가역적이고, T_{max} 이상에서는 $\Delta E_A + \Delta H_{\text{chem}}$ (activation energy)로 인하여 탈착율이 증가하므로 평형흡착(Equilibrium Adsorption)이 유지되기 때문이다.

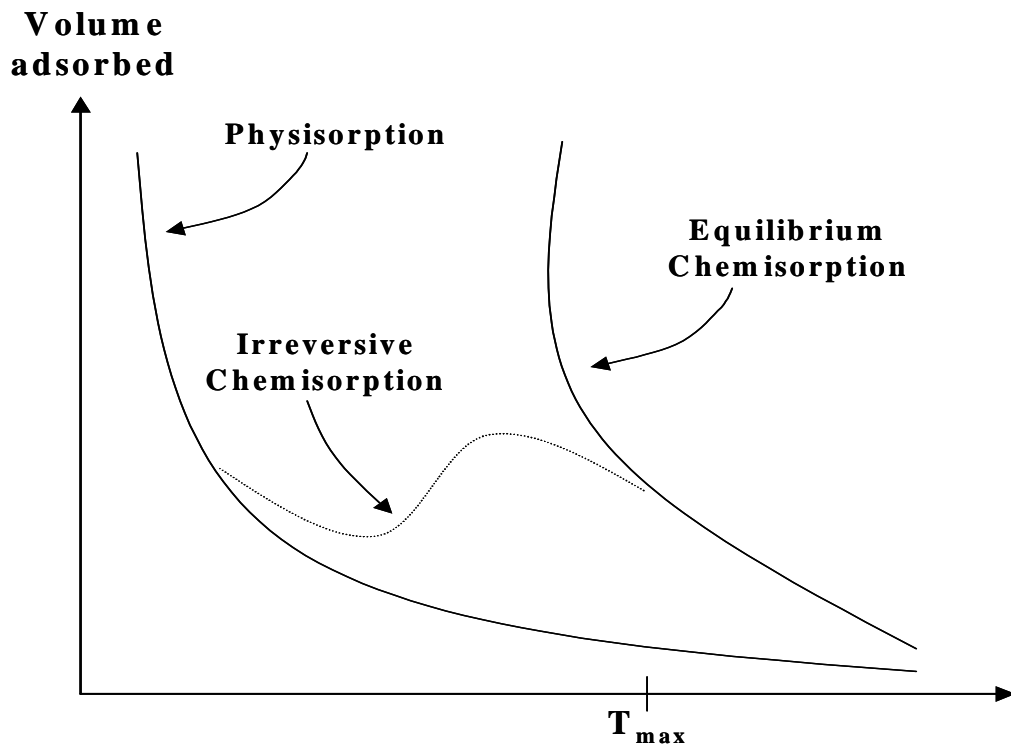


Fig. 4. Typical adsorption isobar.

4.3 표면의 산소흡착³⁴⁻³⁶⁾

SnO₂ 표면 위에 흡착된 산소는 O₂⁻, O⁻, O²⁻의 3가지 이온형태로 흡착된다. n-type 산화물 반도체는 표면의 stoichiometry가 전도도(Surface conductance)에 큰 영향을 미치는데, 산소공공(Oxygen vacancy)은 donor로써 작용하여 표면의 전기전도도를 높이고 반면 흡착된 산소 이온은 acceptor로서 작용하여 전자를 capture하기 때문에 전도도를 감소시킨다. 표면반응에 관여하는 여러 가지 산소 흡착종을 Table 4에 나타내었다. 표면에 흡착하는 산소의 coverage는 일정하기 때문에 흡착종들 사이의 전이는 표면의 전하밀도(Charge density)를 변화시키는 중요한 역할을 한다. 상온에서 O_{2ads}⁻와 O₂ 가스의 전이는 발열반응(Exothermic reaction)임에도 불구하고 매우 느리게 일어나며, O_{2ads}⁻흡착종은 낮은 온도 영역과 높은 산소분압 조건에서 지배적인 흡착종으로 알려져 있다. 온도가 상승함에 따라 O_{2ads}⁻은 반응성이 좋은 O⁻로 전이가 발생한다. 그러나 이러한 전이에 의해서 반도체의 활성이 크게 개선되지는 않는다. 이유는 Weisz limitation으로 인해 표면에 흡착하는 O⁻의 농도가 10¹²/cm²으로 제한을 받기 때문이다. 또한 O_{2ads}⁻로부터 O⁻로의 전이속도 또한 매우 느리게 진행된다.

4.4 Band Model(Depletion layer 형성)³⁷⁾

산소 결함을 갖는 n-type 반도체의 표면에 산소분자가 흡착하고 산소의 농도에 따른 부수적인 potential barrier와 negatively charge-up이 발생하고 표면 근처의 반도체 내부에서는 양으로 하전된 donor ions으로 인해 공간 전하층(space charge layer)이 형성된다. 형성된 공간 전하층을 전자 궁핍층(depletion layer)이라고 하며 이렇게 생긴 두 층의 potential 차이로 인해 전기장이 발생하고 band bending이 일어난다. 이때의 band 구조를 Fig. 5에 나타내었다.

공간전하층에서의 거리에 따른 potential의 변화를 보면, Poisson 방정식에 의해,

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{dN_i}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{----- (9)}$$

$$V(x) = \phi_b - \phi(x)$$

ϕ : the potential in the depletion layer

N_i : the density of ions in the depletion layer

ϵ : the dielectric constant

ϵ_0 : permittivity of free space

ϕ_b : the potential in the bulk of the semiconductor

이 되고 식(9)을 적분하고, $X \geq X_0$ 이면 반도체는 uncharged 상태가 되므로 $X=X_0$ 에서 $dV / dx = 0$ 경계조건을 줘야한다. 두께가 X_0 인 전자궁핍층(Depletion layer)에서의 전자의 수를 N_{ix_0} (per unit area)라 하면 $N_{ix_0} = N_s$ (10) 가 되고, 식(9)을 다시 적분하면,

$$V = \frac{qN_i (x - x_0)^2}{2\epsilon \epsilon_0} \quad \text{----- (10)}$$

N_s = the density of charged surface states

이 되고, 또한 $X=0$ 일 때의 potential 값인 Schottky barrier V_s 는

$$V_s = \frac{qN_i x_0^2}{2\epsilon \epsilon_0} \quad \text{----- (11)}$$

이 된다. 표면의 에너지준위로 이동하는데 필요한 에너지 장벽(Energy barrier) qV_s 를 식(11)에 대입하면,

$$V_s = qN_s^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_i \quad \text{-----} \quad (12)$$

가 된다. 식(10)을 Maxwell-Boltzmann approximation을 이용해 표면에서의 전자밀도 (Electron density)를 구해보면,

$$n_s = N_D \exp\left[-\left(\frac{q^2 N_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 K T N_i}\right)\right] \quad \text{-----} \quad (13)$$

이 된다.

n_s : the density of electrons at the surface

E_F : Fermi energy

k : Boltzmann constant

T : absolute temperature

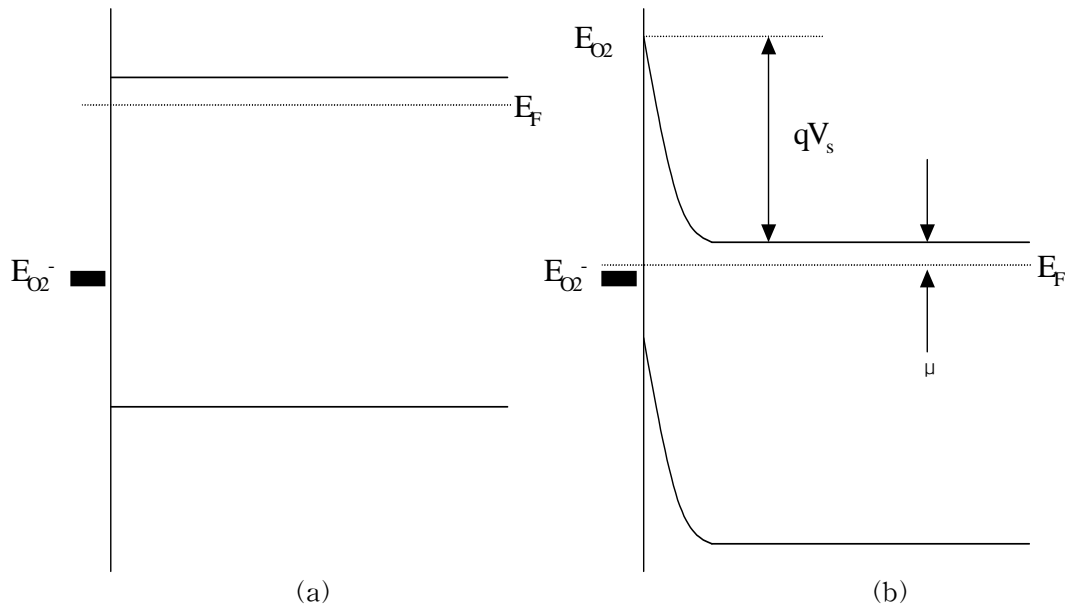


Fig. 5. Sketch showing the variation of $E_F - E_{O_2^-}$ with qV_s (a) $qV_s = 0$ (flat band case, $[O_2^-] = 0$) (b) equilibrium adsorption.

제 5 절. SnO_2 의 기본 물성^{16,37)}

SnO_2 의 단위결정은 2개의 tin 원자와 4 개의 산소원자로 구성되어 있는 tetragonal상으로 rutile구조를 가지고 있다. 격자 상수는 $a=b=4.737\text{\AA}$, $c=3.185\text{\AA}$ 이며 이온 반경은 tin ion(Sn^{4+})이 0.71\AA , 산소 이온(O^{2-})는 1.40\AA 이다. 비중은 6.915, 굴절률은 1.9968이며 투명성과 전기전도성을 가지고 있다. 물에 녹지 않고 양쪽성산화물이지만, 산·알칼리와 반응하기 어려워서 센 산에만 녹아서 주석(IV)염으로 되고, 알칼리와 용융하면 주석산염으로 된다. 메탄이나 에틸렌과 가열하여도 반응하지 않으나, 알코올을 알데히드로 산화하고 H_2 분위기에서 가열하거나 Zn과 HCl로 처리하면 쉽게 환원시킬 수 있다.

SnO_2 는 에너지 밴드 갭이 넓은($3.4 \sim 3.7\text{eV}$) n형 반도체로서, 저항체나 투명전극 등으로서 예로부터 널리 응용되어 왔다. 다결정체 박막의 경우 투명성은 더욱 명확하게 나타나며, 또한 첨가물(Pd, Pt) 도핑으로 투명성의 감소 없이 전기전도도를 10 ~ 100배 향상시킬 수 있다. SnO_2 는 소결밀도가 낮으며, 분말소결에 의해 제조된 가스센서 특성은 분말의 결정크기, 표면적, 격자결함 밀도, 표면구조 등에 의해 현저한 영향을 받는다. SnO_2 를 사용하는 가스센서는 키요야마 등(박막 소자)과 다구치(소결체 소자)에 의해서 먼저 제안되었고, 그 후 Pd를 증감제로 첨가한 소자가 개발되기에 이르러 SnO_2 계 센서의 골격이 거의 굳어졌다. 감지 가스로는 H_2 , CO, H_2S , NO_x , 메탄, 프로판 등이 측정 대상이 되고, 현재는 소결체, 박막, 후막 등 다양한 형태로 많은 연구가 이루어지고 있다.

제 3 장. 귀금속 촉매가 첨가된 SnO_2 박막의 특성

제 1 절. 서 론

Si마이크로머시닝(micromachining)은 마이크로 열센서(thermal microsensor)나 가스 센서의 발달에 영향을 주고 있다¹⁻³⁾. 현재까지 poly Si⁴⁾, SiC⁵⁾, NiFe Alloy⁶⁾, NiCr⁷⁾, Pt/Ti⁸⁾ 등이 박막과 Si 미세가공기술을 이용한 미세 발열체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 센서의 작동온도가 센서의 감도, 선택성, 응답시간을 최적화 시키는데 중요한 요소로 작용한다. 따라서 박막 공정으로 제조된 미세발열체는 낮은 소비전력, 정확한 온도 제어 그리고 온도에 따른 저항 변화의 선형성이 우수해야 한다. 그러나 Si기판위에 Pt박막을 이용한 미세발열체 제작에 있어서 Pt박막과 Si기판과의 부착특성이 나쁘기 때문에 이를 해결하기 위해 여러 buffer layer에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. buffer layer를 금속으로 사용할 경우 열처리 공정이나, 미세 발열체로 사용시 Pt박막과 반응이 일어난 고유의 Pt박막의 특성을 저하시킨다. 그리고 급속한 산업발전과 도시화로 대기오염이 심각한 환경문제로 대두되고 있고, 경제 수준의 향상과 더불어 도시인의 생활양식이 변화되어, 성인이 하루의 약 70%를 실내 공간에서 생활하고 있는 것으로 조사 되었다. 이런 생활양식의 변화에 의해 실내 공기질(Indoor air quality)의 문제가 새로운 환경 이슈로 부각되고 있으며, 또한 산업발전의 결과로써 부득이하게 얻어지는 CO, NOx, SOx, CHx, H₂S 등 대기 오염에 의한 공해 또한 큰 사회 문제가 되고 있는 게 사실이다. 인간의 호흡기로는 이런 가스들의 종류나 양을 알아내기가 불가능하고 호흡기에 나쁜 영향을 끼칠 뿐만 아니라 그 종류에 따라 생명까지 위협하고 있다. 이러한 사고와 재해를 미연에 방지하고, 각종 냄새의 감지와 쾌적한 환경의 제어, HA(Home automation)를 위해 가연성 가스, 산소가스, 수소가스, 탄산가스, 그리고 배출가스용 감지소자(Sensor)의 개발이 1990년대 이후로 국내외적으로 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 buffer layer를 금속이 아닌 알루미나(Al_2O_3)박막을 제조하여 기판과의 부착력을 알았고, 제조도 buffer lay위에 Pt을 DC magnetron Sputter법을 이용하여 증착시간과 열처리 온도 변화에 따른 저항변화 및 발열량을 측정하였으며, 감

저물질인 SnO₂를 저항 가열식(thermal evaporation)법으로 증착하고, 귀금속 촉매를 스퍼터링법을 이용하여 도핑 하여 제조하였다. 그리고 각 박막의 특성과 도핑된 촉매가 가스 감도특성 미치는 영향을 연구 하였다.

제 2 절. 실험방법

센서소자는 Fig.6 과 같은 형태로 제조 하였으며, heater 와 electrode는 Pt를 스퍼터링법을 이용하여 제조하였다. Pt박막과 기판과의 부착력(Adhesion)을 증가 시키기 위해 Al_2O_3 를 E-beam Evaporator법으로 ONO-Si 기판에 60nm를 증착 후 900℃에서 1시간 공기중에서 열처리하여 buffer layer을 제조하였다. 원료는 분쇄된 Al_2O_3 소결체(99.9%)를 사용하였으며, 전류는 55mA, 전압은 8.04kV이고, O_2 을 3sccm씩 흘려주면서 증착을 하였다. Pt박막은 DC 마그네트론 스퍼터를 사용하여 20, 30, 60분 동안 Ar유량을 50sccm씩 흘리면서 제조된 Al_2O_3 -ONO-Si 기판에 Fig. 6과 같은 형태로 증착시켰다. 이때 사용된 타겟은 99.99% 순도로 Pt 금속을 사용하였고, 기체의 순도는 99.999%였다. 기판 삽입 전의 스퍼터 챔버 압력은 8.0×10^{-6} torr을 유지 시켰고, 기판 삽입 전에 10분간 Pre sputter하였다. 증착시 압력은 7.5mtorr, DC power는 50W였다. 증착은 상온에서 실시하였고, 증착 하는 동안 기판은 약 10rpm으로 회전 시켜 막의 균질성을 갖도록 하였으며, 증착막은 500℃, 600℃와 700℃ 에서 1시간씩 공기 중에서 열처리 하였다. 박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 회절분석기(Rigaku D-Max IIIA, CuK=1.5405)를 사용하였고, 표면 관찰을 위해서는 주사전자현미경 (FE-SEM. Hitachi S-4700)을 이용하였다. AFM(XE-100)을 이용하여 제조된 박막의 표면 거칠기를 분석하였다. Pt 박막은 4-probe station을 사용하여 저항을 측정 하였으며, 미세 히터의 발열 테스트는 써머커플(thermo-couple)을 이용하여 측정하였다.

감지물(SnO_2)의 경우 고진공 저항 가열식 방법을 이용하여 0.5g(200nm)을 증발원의 전류는 2mA/min씩 증가시키며 22mA에서 5분간 유지시키면서 증착 하였고, 도핑물질인 Pt, Au은 DC magnetron 스퍼터를 이용하여 40mA로 15, 30초 동안 도핑 하여 500℃, 600℃에서 각각 6시간씩 열처리 하였다. 박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 회절분석기(Rigaku D-Max IIIA, CuK=1.5405)를 사용하였고, 표면 관찰을 위해서는 주사전자현미경 (FE-SEM. Hitachi S-4700)을 이용하였다. 제조된 소자는 CO, NO_x 가스에 반응성은 HP 34401A 멀티미터를 컴퓨터와 연결하여 자동계측 되는 시스템을 사용하였다.

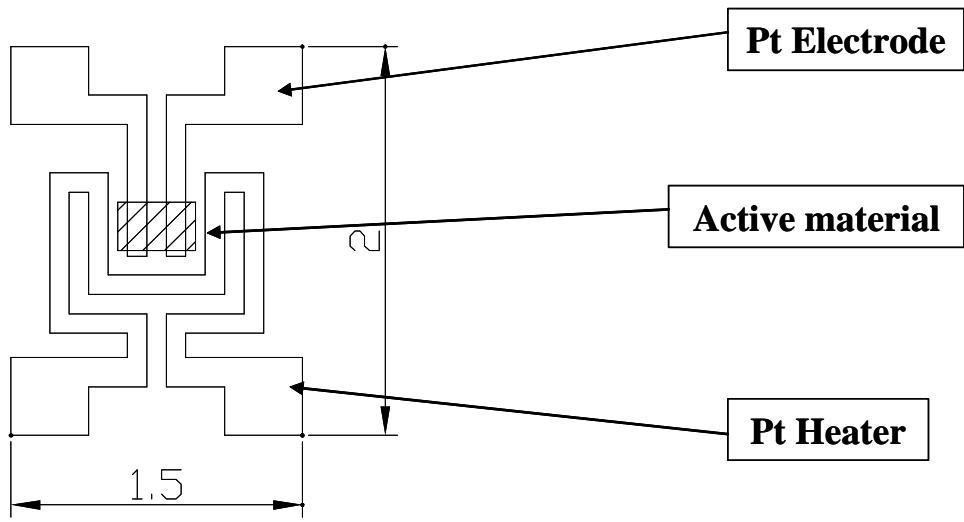


Fig.6 Electrode pattern of the sensor.

제 3 절. 결과 및 고찰

1. 입자 및 상 분석

증착 시간과 열처리 온도변화에 따른 X-선 회절 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. 열처리전과 후 모두 Pt피크를 나타냈으며, 증착 시간과 열처리 온도 변화에 관계없이 동일한 Pt피크가 관찰되었다. Pt박막은 초기 증착 상태부터 안정하다는 것을 알 수 있으며, 열처리 온도 증가나 증착시간 변화에 따른 상변화와 방향성의 변화는 나타나지 않았다. 따라서 Pt박막은 열처리 온도와 증착시간 변화에 관계없이 고유한 특성을 가짐을 알 수 있다.

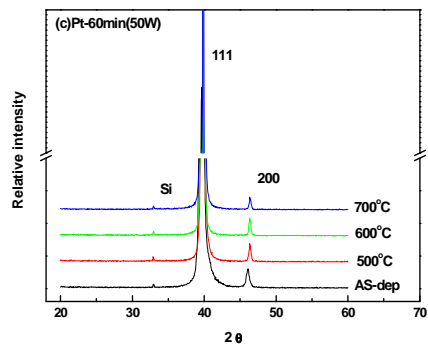
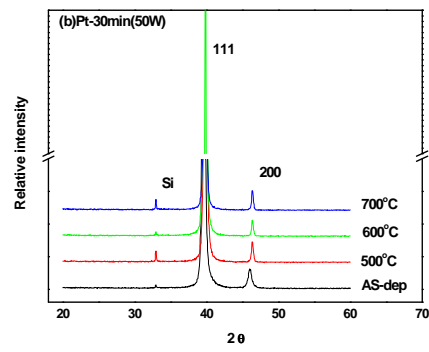
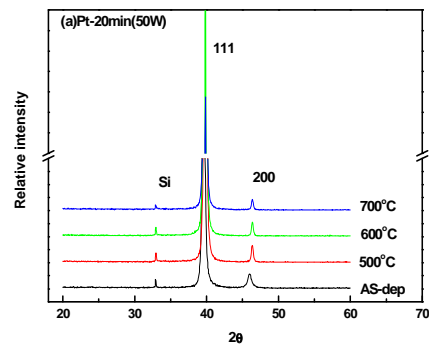


Fig.7 XRD patterns of Pt thin film (a) 20min, (b) 30min and (c) 60min sputtering time.

2.1 Pt 박막의 표면 특성

증착 시간과 열처리 온도 변화에 따른 Surface images를 Fig. 8에 나타내었다. 500°C로 열처리한 Pt 박막은 완전한 결정성장이 일어나지 않았으며, 증착시간 증가에 따른 변화도 크게 나타나지 않았다. 600°C에서 열처리한 경우 20분 증착한 Pt 박막은 비정상 입자성장이 일어났으며, 증착 시간이 증가함에 따라 결정의 크기가 작아지며, 균일한 입자 성장이 일어났다. 따라서 Pt 박막은 600°C부터 결정이 성장함을 알 수 있다. 700°C에서 열처리한 Pt 박막의 경우 600°C 열처리한 것과 비슷한 결정성장을 보였으나, 더 작고 균일한 입자로 성장하였으며, 치밀화되었다. 따라서 Pt 박막은 열처리 온도와 증착시간의 증가에 따라 결정이 성장하며, 치밀화 되는 것을 알 수 있다.

증착 시간과 열처리 온도 변화 따른 AFM 표면 거칠기(RMS)를 Fig. 11에 나타내었다. 주사면적은 3 μ m²이었고, 600°C에서 열처리한 Pt 박막 경우 증착시간에 따라 60.48A, 27.60A, 51.62A로 변화 하였다. RMS의 값이 감소하다 다시 증가하는 이유는 열처리 온도와 증착시간 즉 박막의 두께가 가장 잘 맞아 치밀한 박막으로 성장한 것으로 생각된다. 700°C에서 열처리한 것은 77.78A, 67.79A, 44.19A로 나타났다. 증착시간이 증가함에 따라 RMS값이 감소였다. 그러나 30분 동안 증착하여 600°C에서 열처리한 Pt 박막보다 높은 값을 나타내었다. 이것은 열처리 온도와 증착시간 증가로 인한 결정 성장과 치밀화에 따라 나타난 과정으로 생각된다.

2.2 감지물질의 표면 특성

도핑물질과 시간 그리고 열처리 온도 변화에 따른 박막의 FE-SEM 결과를 Fig. 9과 10에 나타내었다. 500°C으로 열처리한 경우 양배추 꽃잎형태의 뭉친 입자를 관찰 할 수 있었다. Pt가 15초 도핑된 박막 또한 표면 특성의 변화 없이 비슷한 형태로 성장하였다. Pt가 30초 도핑된 박막의 경우 표면이 다공질형태로 성장 하였다. 600°C에서 열처리한 SnO₂박막의 경우 순수 SnO₂박막은 500°C과 비슷한 형태로 성장하였으나, Pt가 도핑된 박막의 경우 표면에 Pt입자가 관찰되었다. 이것은 Pt가 600°C에서부터 결정화되는 것을 알 수 있다. Pt의 도핑시간이 15초인 경우 Pt 결정의 크기가 작고 도핑시간이 증가함에 따라 Pt결정의 크기는 성장함을 알 수 있다. 그리고 Au가 15초 도핑된 박막은 500°C과 600°C에서 열처리 했을 때 모두 표면에서 Au 입자를 관찰할 수 없었다. 그러나 30초 도핑한 박막의 경우 모두 Au 입자가 관찰되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 표면의 Au입자가 성장하였다. 그리고 결정화된 도핑물질 아래에 있는 SnO₂는 양배추 꽃잎형태로 성장됨을 알 수 있다.

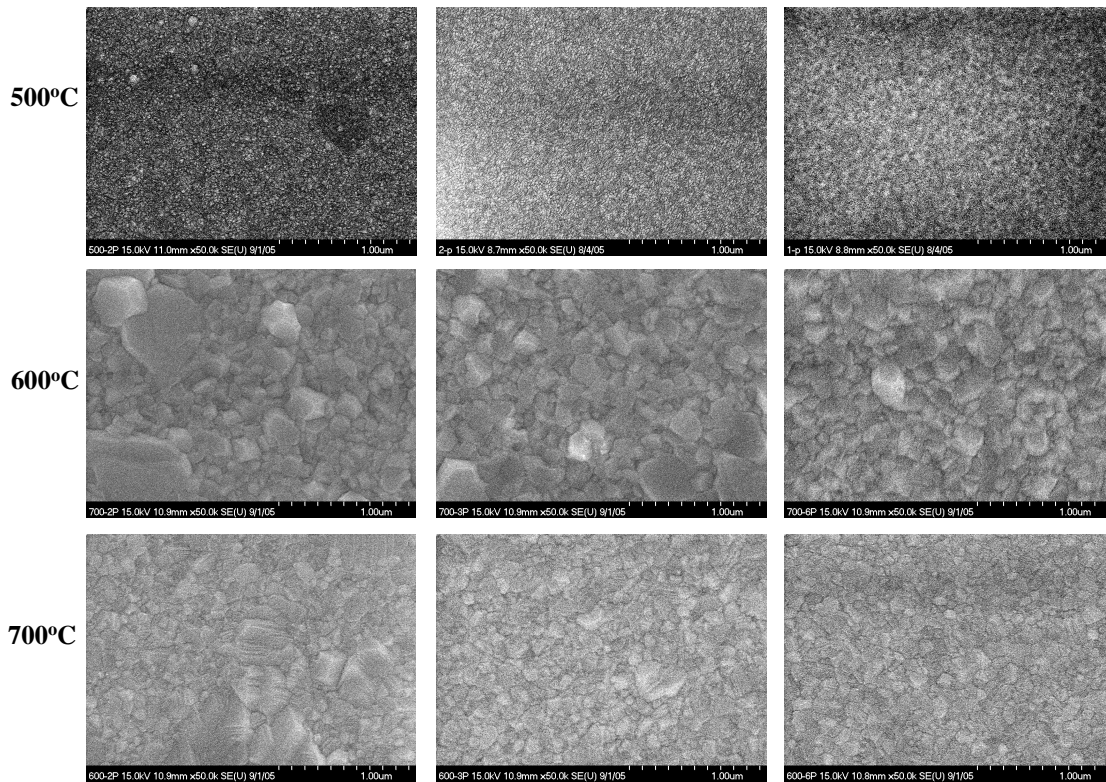


Fig.8 FE-SEM surface images as a function of annealing temperature and deposition time.

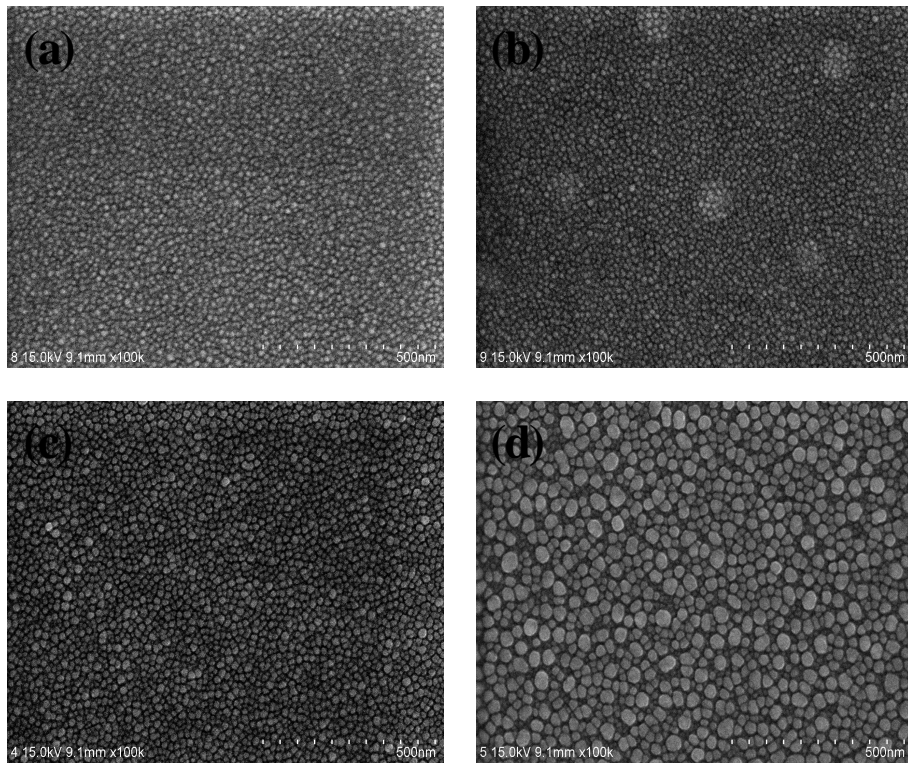


fig. 9 FE-SEM surface images as a function of doping time and materials.
(a) Pt 15sec, (b)Pt 30sec, (c) Au 15sec and (d)Au 30sec. Annealed at 500°C/6h.

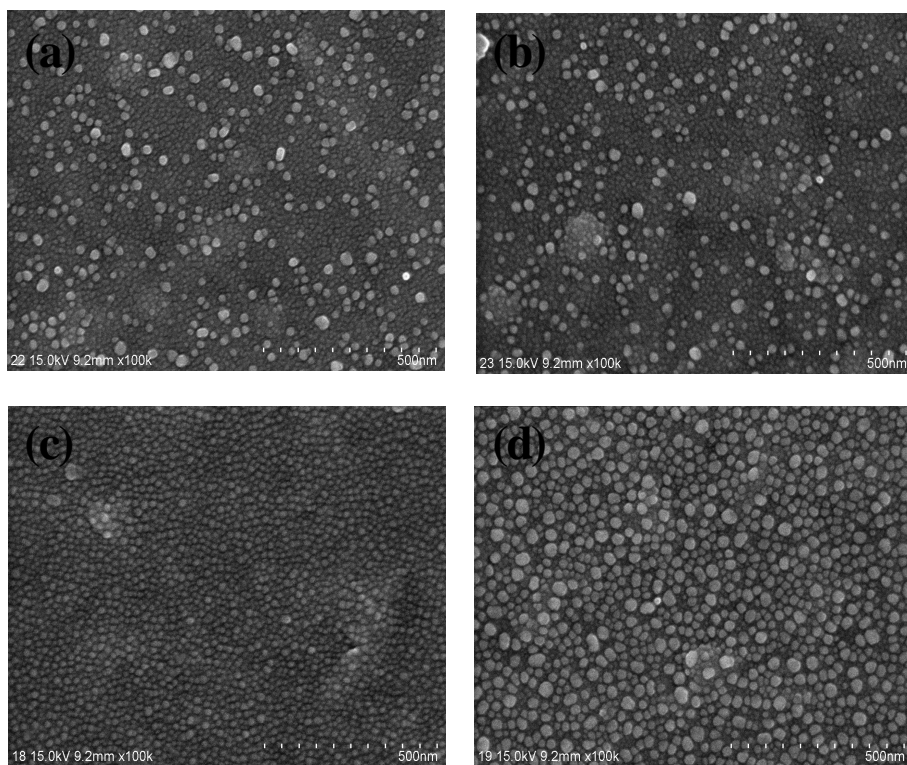


fig. 10 FE-SEM surface images as a function of doping time and materials.
(a) Pt 15sec, (b)Pt 30sec, (c) Au 15sec and (d)Au 30sec. Annealed at 600°C/6h.

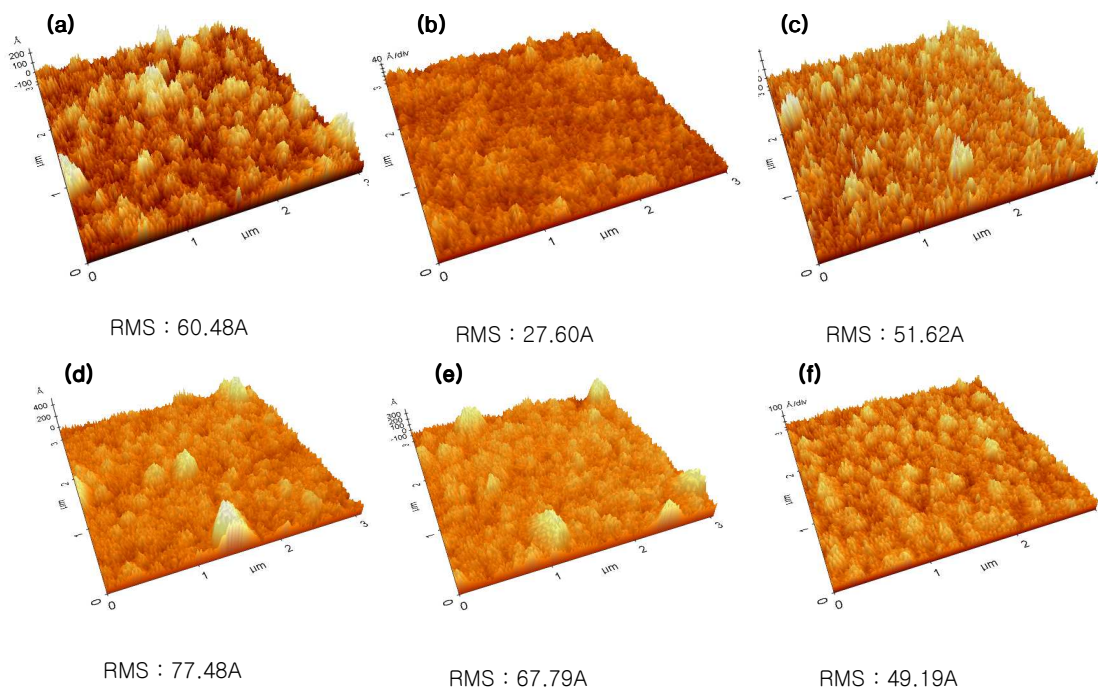


Fig. 11 AFM images and roughness with varying Pt deposition time and annealing temperature. (a)20min,(b)30min, (c)60min annealed at 600°C. and (d), (e), (f) annealed at 700°C.

3.1 Pt 박막의 전기적 성질

증착 시간과 열처리 온도 변화에 따른 저항 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 저항 측정은 4-probe station을 이용 상온에서 실시하였다. 증착 시간과 열처리 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하였으며, 이것은 Pt박막의 두께가 증가와 열처리 공정을 통한 치밀화로 보여 진다. 그리고 60분 증착한 Pt박막은 열처리 온도가 700°C로 증가하여도 그 변화량은 미세하였다. 이것은 Pt가 일정 두께 이상 증착되면 열처리 온도증가로 인한 변화가 미세하여 나타난 결과로 사료된다. 써머커플(thermo couple)를 이용하여 측정한 발열량 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 500°C과 600°C에서 열처리한 Pt박막의 경우는 인가전압에 따른 발열량이 선형적으로 증가 하였으나 60분 증착하여 700°C에서 열처리 한 Pt박막의 경우는 비선형적으로 나타났다. 인가전압 5V를 기준으로 했을 때 60분 증착하여 600°C에서 열처리한 Pt 박막은 350°C 정도로 일반적인 가스 센서의 작동온도와 유사하였다. 그리고 600°C에 열처리한 Pt 박막의 소비 전력 변화를 Fig. 14에 나타내었다. 인가전압에 대한 소비 전력은 선형적으로 증가 하였으며, 5V를 기준으로 했을 경우 20분, 30분, 60분 증착한 것은 각각 380mW, 500mW, 650mW로 나타났다. 증착시간에 따른 TCR 변화를 Fig. 15에 나타내었다. Pt의 벌크의 TCR 값은 3927ppm/°C 이다. 30분 동안 증착하여 600°C에서 열처리한 Pt박막의 경우 3717ppm/°C으로 가장 우수한 특성을 나타냈으면 증착 시간이 60분으로 증가 했을 경우 다시 감소 하였다. 이것은 AFM 표면 거칠기로 알 수 있듯이 증착 후 열처리 공정을 통한 치밀화 되어 가는 과정에 의해 나타난 결과로 생각된다.

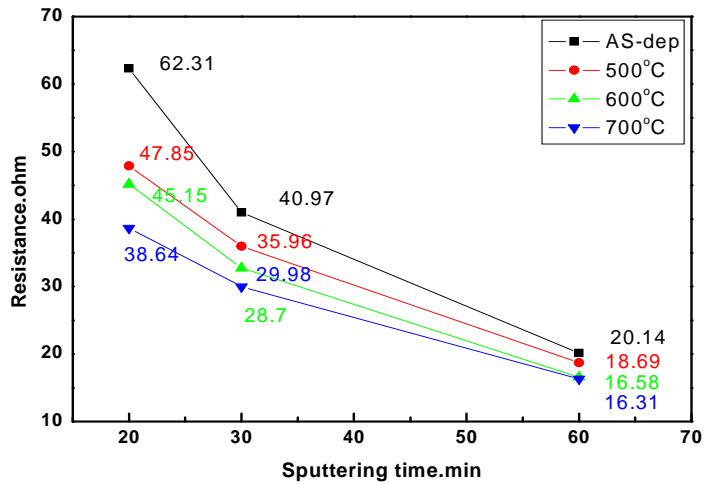


Fig.12 Resistance of Pt thin film micro-heater as a function of sputtering time.

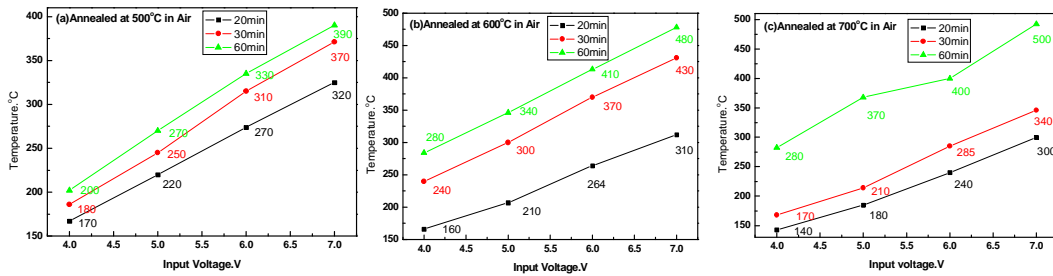


Fig.13 Thermal characteristics of Pt thin film micro-heater as a function of input voltage. Annealed at (a) 500°C, (b) 600°C and (c)700°C.

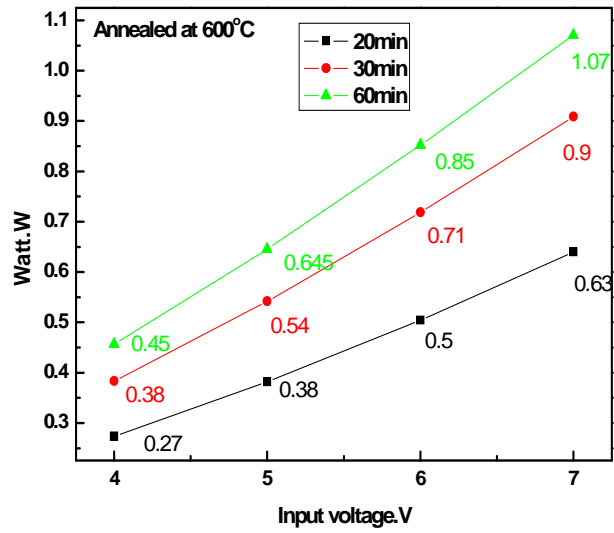


Fig.14 The power consumption of Pt thin film micro-heater as a function of input voltage.

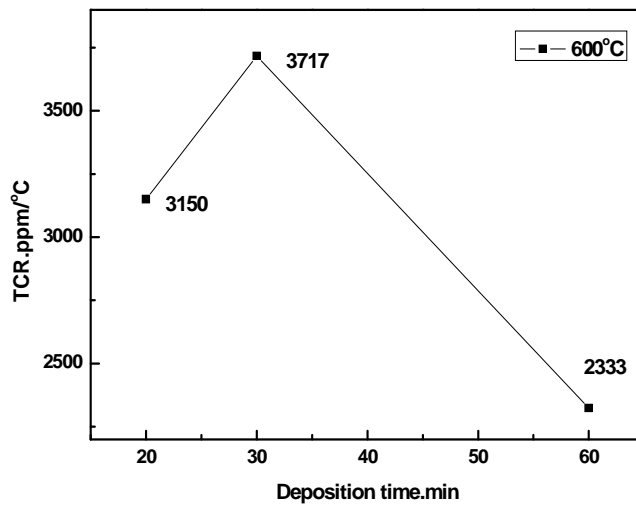


Fig.15 TCR of Pt thin film micro-heater as a function of deposition time.

3.2 가스감지 특성

SnO₂는 비화학량론적 조성을 갖는 SnO_{2-x} 조성 상태이고, 산소 부족에 따라 전기적 중성을 유지 하기 위해 전자를 갖는 n-type 반도체 산화물이다. 환원성 가스가 들어오면 저항이 감소하는 특성을 갖는다. 작동온도 변화에 따른 각각의 SnO₂박막의 가스 반응특성을 fig. 16에 나타내었다. 가스감도는 Ra/Rg, Rg/Ra으로 나타내었다. 600°C에서 열처리한 박막의 감도가 상대적으로 낮게 나타났다. 작동온도 350°C에서의 CO가스 감도 특성은 500°C에서 열처리한 박막이 600°C에서 열처리한 박막보다 우수함 감도를 나타냈으며, Pt의 도핑시간은 15초가 우수 하였다. 500°C와 600°C에서 열처리 하여 작동온도 변화와 CO가스 농도에 따른 반응성과 회복성을 Fig. 17에 나타내었다. 500°C에서 열처리한 Pt-SnO₂박막이 600°C에서 열처리한 Pt-SnO₂박막 보다 반응 및 회복특성이 우수하였으며, 작동온도 300°C에서 우수하였다. 이것은 도핑된 Pt가 500°C에서 열처리하여도 결정화 되지 않아 SnO₂의 표면에 섬 구조로 고르게 분포되면서 가스가 흡착 할 수 있는 자리를 증가 시켰고, Spill over 효과에 기인하여 감도가 향상된 것으로 생각되며¹⁴⁾, 600°C에서 열처리한 경우 감도가 감소한 것은 표면에서 Pt가 결정화 되고 SnO₂표면이 치밀화 되어 가스가 흡착 할 자리가 감소하여 나타나 Pt의 Spill over효과를 감소 시켜 나타난 결과로 사료된다. 그리고 Au를 도핑한 SnO₂박막의 작동온도 와 CO가스 농도변화 변화에 따른 반응 및 회복 특성을 fig. 18에 나타내었다. Pt가 도핑된 것과 달리 초기 감도 값은 1.0 ~ 1.2 정도로 낮게 나타났고, 반응성 및 회복성 또한 낮았다. 이것은 도핑된 Au가 열처리 이후에 표면에서 결정화 되어 모물질인 SnO₂와 촉매인 Au와의 분리되어 나타난 결과로 사료된다. 그리고 CO가스에 대한 감도는 Au보다 Pt가 우수 하였으며, 열처리온도 는 600°C보다 500°C이 우수하였다. 도핑시간의 경우는 30초보다 15초가 우수한 특성을 보였다.

NO_x가스에 대한 반응 특성을 fig. 19와 fig. 20에 나타내었다. 상대적으로 Pt 보다 Au가 NO_x에 대한 가스 반응성 및 회복성이 우수 하였으며, 도핑 시간은 15초 보다 30초가 우수 하였다.

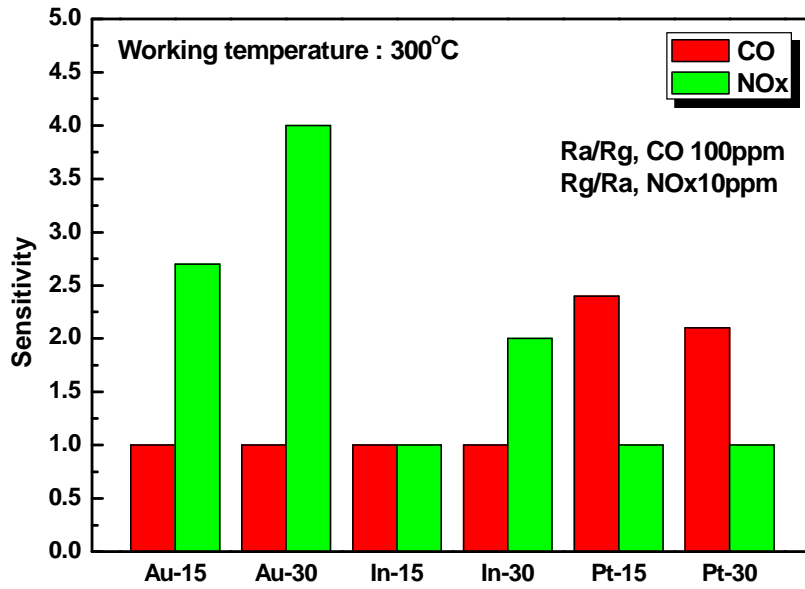


Fig. 16. Sensitivity of SnO₂ thin films deposited in various condition with annealing temperature.

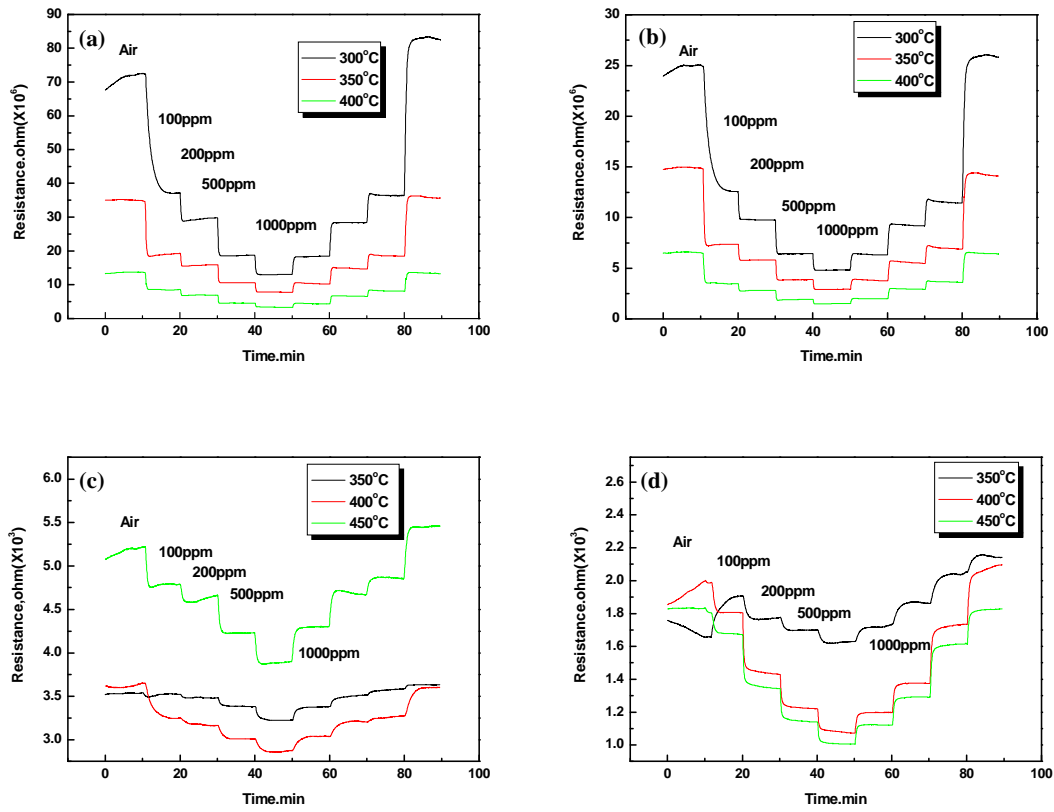


Fig.17 Response and recovery as a function of working temperature and CO concentration. (a), (b) Pt 15sec and 30sec annealed at 500°C. And (c), (d) Pt 15sec and 30sec annealed at 600°C.

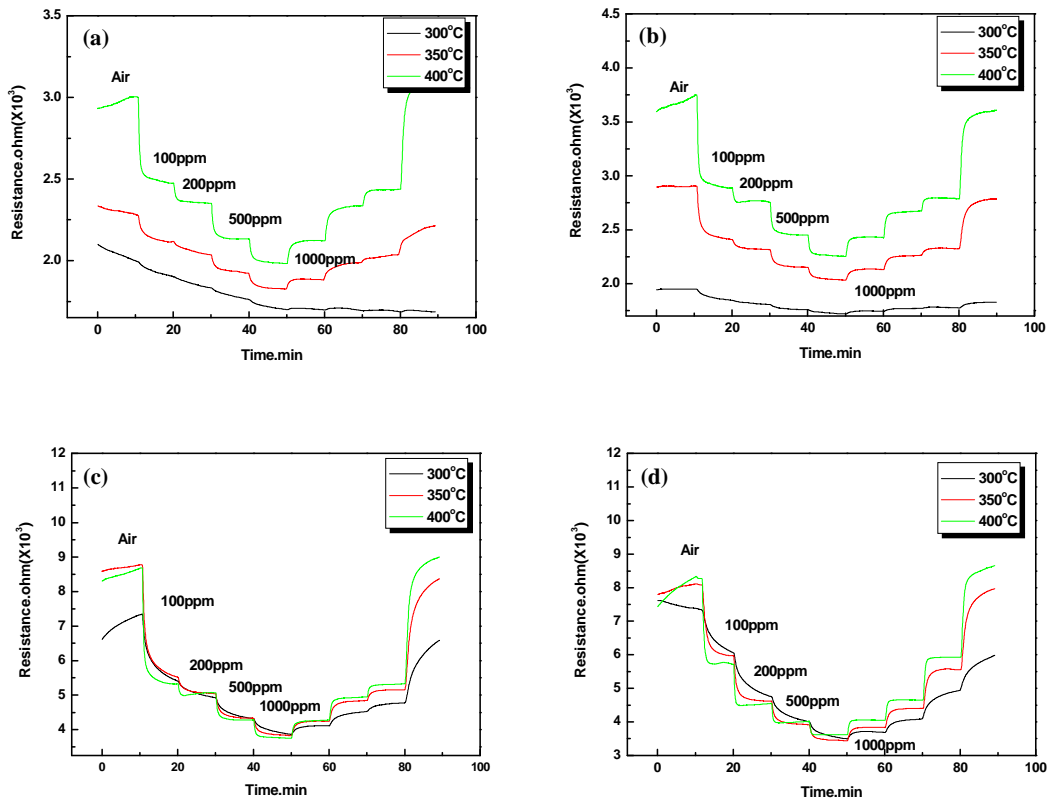


Fig.18 Response and recovery as a function of working temperature and CO concentration. (a), (b) Au 15sec and 30sec annealed at 500°C. And (c), (d) Au 15sec and 30sec annealed at 600°C.

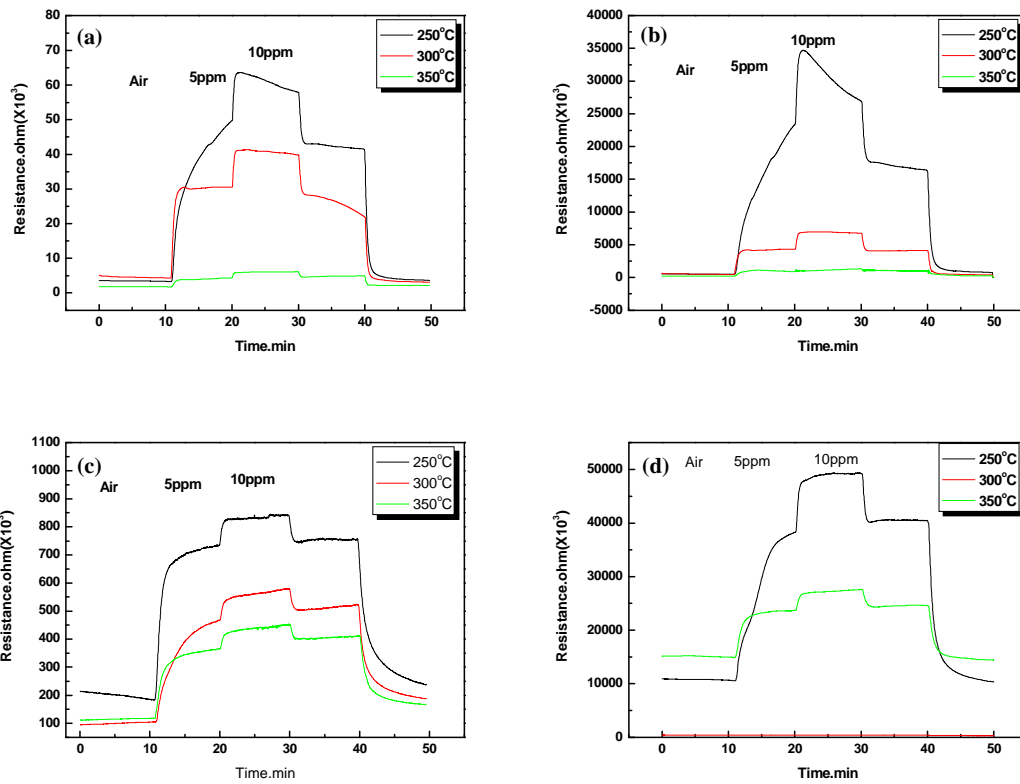


Fig.19 Response and recovery as a function of working temperature and NOx concentration. (a), (b) Au 15sec and 30sec annealed at 500°C. And (c), (d) Au 15sec and 30sec annealed at 600°C.

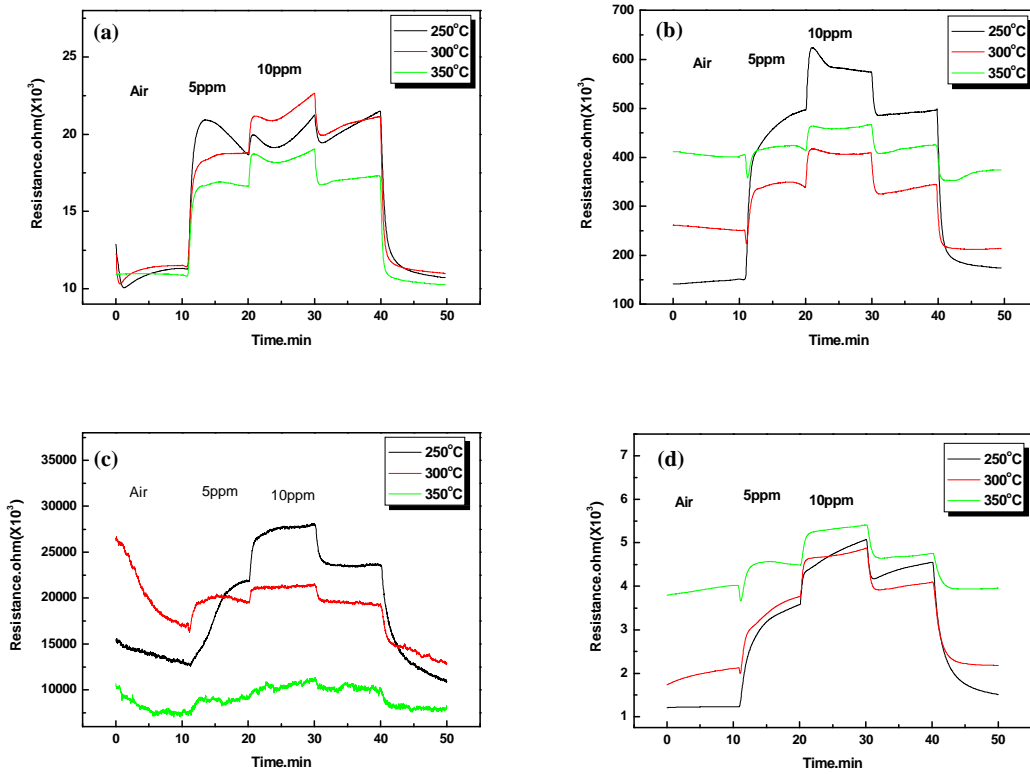


Fig.20 Response and recovery as a function of working temperature and NOx concentration. (a), (b) Pt 15sec and 30sec annealed at 500°C. And (c), (d) Pt 15sec and 30sec annealed at 600°C.

제 4 절. 결 론

본 연구에서는 heater와 electrode는 Pt를 스퍼터링법을 이용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ONO/Si}$ 기판위에 구현한 다음 감지물은 고진공저항가열식 방법과 스퍼터링법을 이용하여 Pt-SnO₂박막과 Au-SnO₂박막을 제조 하였다. 그리고 각 물질의 특성과 CO와 NO_x가스 감도 특성을 연구 하였다.

Al_2O_3 buffer layer는 Pt박막과 우수한 접착력을 나타냈으며, 증착시간과 열처리 온도가 증가하면서 결정이 미세하게 성장하였고, 치밀화되었다. 증착시간과 열처리 온도 변화에 따른 발열특성은 센서용 heater로의 사용 가능성이 있으며, 소비전력 또한 700mW이하로 우수 하였다.

감지물의 특성으로는 XRD결과로는 500°C에서 열처리 이후 SnO와 SnO₂가 공존 하였으며, 600°C는 SnO₂로 존재 하였다. Pt도핑의 경우 600°C에서 결정화 되었으며, CO가스에 대한 감도를 향상시켰다. 그리고 Pt가 30초 도핑 되어 500°C에서 열처리한 것이 작동온도 300°C에서 CO가스에 대한 우수한 반응성과 회복성을 나타냈으며, 감도 또한 우수 하였다. 그리고 Au가 15초 도핑된 박막이 NO_x가스에 대한 우수한 반응성과 회복성을 나타내었다.

이 연구에서 중요한 사항은 패턴 설계를 Planar 타입으로 설계를 하여 Pt 소스의 손실을 방지 하였으며, heater와 electrode를 따로 증착하지 않아 공정을 단조롭게 하였다. 감지물과 heater와 electrode를 박막화 함으로써, 양산성을 개선 하였고, 소자크기를 축소하여 소비전력을 낮출 수가 있었다. SnO₂를 모물질로 하고 그 위에 Pt와 Au를 각각 도핑하여 CO가스와 NO_x가스에 대한 선택성 및 반응성을 향상 시켰다.

참 고 문 헌

1. A. Glaniger, A. Jachimowicz, F. Kohl, R., Chabicovsky and G. Urban, "Wide range semiconductor flow sensors", Sensors & Actuators A, vol. A85, pp. 139-146, 2000
2. Gerlinde Bedö, Heike Fannasch and Rudolf Müller, "A silicon flow sensor for gases and liquids using AC measurements", Sensors & Actuators, vol. A85, pp. 124-132, 2000
3. S. Astie, A. M. Gué, E. Scheid and J. P. Guillemet, "Design of a low power SnO₂ gas sensor integrated on silicon oxynitride membrane", Sensors & Actuators B. vol. 67, pp. 84-88, 2000
4. M. A. Gajda and H. Ahmed, "Applications of thermal silicon sensors on membranes", sensors & Actuators A, vol. 49, pp. 1-9, 1995
5. Li Qiu, Obermeier E. and Schubert, "A microsensor with integrated heat sink and flow guide for gas sensing application", Trans. Eurosensor. IX, vol. 130-C2, pp. 520-523, 1995
6. U. Dibbern., "A substrate for thin-film gas sensors in microelectronic technology", Sensors & Actuator B, vol. 2 pp. 63-70, 1990
7. Mutschall, D. Scheibe and C. Obermeier, E., "Basic micro module for chemical with on chip heater and buried sensor structure", Trans. Eurosensor. IX, vol. 57-PA6, pp. 139-143, 1994
8. Wan-Young Chung, Chang-Hyun Shim, Duk-Dong and LeeSoon-Don Choi, "Tin oxide microsensor for LPG monitoring", Sensor & Actuators B, vol. 20, pp. 139-143, 1994
9. 정귀상, 노상수, 최영규, 김진한 "알루미늄산화막을 매개층으로 이용한 백금 미세 발열체의 특성", 센서학회지, 제6권, 제5호, 400-406, 1997

10. 공대영, 은덕수, 배영호, 이종현, "직접 접합에 의한 Al₂O₃ SOI 구조 제작",
센서학회지, 제14권, 제3호, 206-210, 2005
11. A.Galdikas, A.Serra, P.silcilino, L. Vasanelli, G. De and A. Licciulli, *Sens. Actuators B*
32. 87-92(1996)
12. M. Di Giulio, G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano and A. Tepore, *Sens. Actuators B* 23,
193-195(1995)
13. D. H. Kim, J.Y. Yoon, H.C. Park. And K.H. Kim, *Sens. Actuators B* 62, 61-66(2000)
14. K. D. Schierbaum, U. Weimar and W. Göpel, "Comparison of Ceramic, Thick-film and
Thin-film Chemical Sensors Based upon SnO₂," *Sensors & Actuators B*, vol. 7, pp.
709-716, 1992.
15. T. W. Kim, U. S. Choi, S. T. Jun, "The Changes of CO Gas Sensing
Properties of ZnO and SnO₂ with Addition TiO₂," *Kor. J. Mater. Res.*, vol.
8(4), pp. 312~316, 1998.
16. K. Ihokura and J. Watson, "The Stannic Oxide Gas Sensor - Principles and
Applications," CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
17. 홍병호 · 임병국. 『센서일렉트로닉스』, 서울: 大光書林, 1995, pp. 162-183.
18. 김보연. 『센서를 활용하자』, 서울: 도서출판 한진, 2001, pp. 12~22.
19. 성영권 · 박정호. 『최신 센서공학』, 서울: 도서출판 漢東, 1998, pp. 13-96.
20. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, "A New Detector for
Gaseous Components Using Semi-conductive Thin Films," *Anal. Chem.*, vol.
34, pp. 1502-1504, 1962.
21. H. Endres, W. Göttler, "A thin-film SnO₂ sensor system for simultaneous
detection of CO and NO₂ with neural signal evaluation," *Sensors & Actuators*
B, vol. 35-36, pp. 353-357, 1996.
22. G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Gropelli, "Oxygen gas sensing properties of
undoped and Li-doped SnO₂ thin films," *Sensors & Actuators B*, vol. 13-14,
pp. 117-120, 1993.

23. S. S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, "Gas sensing properties of PLD made MoO₃ films," *Sensors & Actuators B*, vol. 94, pp. 189-196, 2003.
24. Y. Suda, H. Kawasaki, "Properties of palladium doped tin oxide thin films for gas sensors grown by PLD method combined with sputtering process," *Surface & Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 1293-1296, 2003.
25. E. Comini, G. Sberveglieri, "Response to ethanol of thin films based on Mo and Ti oxides deposited by sputtering," *Sensors & Actuators B*, vol. 93, pp. 409-415, 2003.
26. S. Majoo, J. L. Gland, "A silicon micromachined conductometric gas sensor with a maskless Pt sensing film deposited by selected-area CVD," *Sensors & Actuators B*, vol. 35-36, pp. 312-319, 1996.
27. R. Larciprete, E. Borsella, "Organotin films deposited by laser-induced CVD as active layers in chemical gas sensors," *Thin Solid Films*, vol. 323, pp. 291-295, 1998.
28. M. Frietsch, L. T. Dimitrakopoulos, "Wedge-shaped ceramic membranes for gas sensor applications produced by a variety of CVD techniques," *Surface & Coatings Technology*, vol. 120-121, pp. 265-271, 1999.
29. H. J. Michel, H. Leiste, "Structural and electrical characterization of PVD-deposited SnO₂ films for gas-sensor application," *Sensor & Actuators B*, vol. 24-25, pp. 568-572, 1995.
30. P. Serrini, V. Briois, "Chemical composition and crystalline structure of SnO₂ thin films used as gas sensors," *Thin Solid Films*, vol. 304, pp. 113-122, 1997.
31. G. Gaffiotti, A. Galdikas, "Surface chemistry of tin oxide based gas sensors," *J. Appl. Phys.*, vol. 76(8), pp. 4467-4471, 1994.
32. K. H. Cha, Y. W. Kim, "The Hydrogen Gas Sensing Characteristics of the Pd-doped SnO₂ Thin Films Prepared by Sputtering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol. 30(9), pp. 701-708, 1993.

33. J .F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norries, "Tin Dioxide Gas Sensors," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, vol. 83, pp. 1323-1346, 1987.
34. S. R. Morrison, "Mechanism of semiconductor gas sensor operation," *Sensors & Actuators*, vol. 11, pp. 283-287, 1987.
35. H. Ohnishi, H. Sasaki, "Sensing mechanism of SnO₂ thin film gas sensors," *Sensor & Actuators B*, vol. 13-14, pp.677-678, 1993.
36. J. Marc, S. Madou, "Chemical Sensing with Solid State Devices," *Academic Press Inc.*, Chap. 2-3, 1989.
37. Robert C. Weast, "CRC handbook of Chemistry and Physics," CRC Press, FL, pp. B-140, 144, 195, F-157, 1986-1987.