

이온 빔 스퍼터링을 이용한 SnO₂계 박막 가스 센서에 관한 연구

차동관, 민봉기, 최순돈, 이희영

영남대학교 재료금속공학부

Thin film SnO₂ gas sensor Fabricated by Ion Beam Sputtering Deposition

Dong-Kwan Cha^{*}, Bong-Ki Min, Soon-Don Choi, and Hee-Yeung Lee

^{*} School of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam Univ.

Abstract

Thin film SnO₂ Gas Sensor was fabricated by using ion beam sputtering and ultra thin film Pt catalyst of 45Å was deposited on SnO₂ thin film. The effects of annealing temperature on the structural properties of SnO₂ were investigated using the X-ray diffraction. Using SEM, microstructures of thin film were investigated. The good gas sensitivity is shown when annealing condition is 650°C, 5hr and ultra thin film Pt catalyst thickness is 45Å.

Key Words : SnO₂ gas-sensor, Sensitivity, Thin film, Ion beam sputtering

1. 서론

산업사회가 고도화됨에 따라 생산현장에서부터 일반가정에 이르기까지 각종 가스의 사용이 폭증하고 그 종류도 날로 다양해지고 있다. 자동차 엔진의 연소제어, 가전제품의 지능화, 로봇, 생산 공정의 자동화, 보일러 등의 연소기구에 대한 배기가스 성분 분석, 대기 오염 관리 등 각종 제어기술에 있어서 가스센서는 없어서는 안 될 핵심요소이다. 이러한 가스센서는 빠른 응답속도, 안정성, 고감도, 재현성, 선택성, 경제성 등 기대되는 성능과 목적이 충족되어야 하며 이와 같은 조건들을 만족하는 소자를 얻기 위해 그 제조와 응용기술이 다각도로 연구되고 있다.

반도체식 가스센서는 반도체 표면에 가스가 접촉하였을 때 발생하는 전기전도도의 변화를 이용하게 되는데 이때 주로 고온 산화성 분위기에서 작동하기 때문에 금속 산화물이 사용된다. 현재 가장 널리 쓰이는 물질은 산화주석(SnO₂)이며 상용화되어 있는 센서의 대부분이 이를 사용하고 있다. SnO₂ 가스센서는 저온에서의 좋은 감도 특성 및 빠른 응답 속도를 나타내는 장점을 가지고 있다. 특히, 지난 몇 년간 소형화 및 저가 생산, 저 소비

전력의 장점으로 SnO₂ 박막에 관심을 가져왔다.

SnO₂ 가스센서의 제작공정에 대한 것은 대체적으로 확립되어 있으며 최근 연구는 주로 박막을 이용한 소형, 저전력, 집적화 센서의 제조에 집중되어 있다.¹⁻⁴⁾ 박막센서는 그 구조가 표면 반응형인 가스 센서 구조에 적합하고, 제조 공정이 재현성 있고 안정하며 감도 및 신뢰도가 높을 뿐 아니라 반도체 공정을 응용할 경우 소형화, 집적회로화, 대량생산이 가능하여 센서의 소모전력 및 가격을 낮출 수 있는 장점이 있다.

일반적으로 센서에 사용되는 산화물은 화학 반응성이 그다지 높지 않고, 따라서 화학 반응성이 작은 기체 성분에는 그대로 적용하기 어려운 경향이 있다. 이에 관련하여 SnO₂ 박막 표면에 소량의 귀금속, 예를 들어 Pt, Pd 및 Ag 등을 첨가함으로써 가스감응 특성이 증진될 수 있다고 보고 되어지고 있으며⁵⁾, 이러한 촉매의 첨가로 인하여 가연성 가스가 활성화되어 흡착산소 종류와 산화반응이 촉진되기 때문이라고 여겨지고 있다.

본 연구에서는 이온빔 스퍼터링법으로 SnO₂ 박막을 제조하여 증착조건과 열처리 온도에 따르는 SnO₂ 박막의 구조적 특성을 조사하여 가스센서 제

조시의 SnO₂ 박막의 조건을 조사하였고, 또한 귀금속 촉매인 Pt를 증착시켜 메탄가스 대한 센서의 감응특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 Ion Beam Sputtering(IBS)법은 초고진공 배기시스템과 진공 챔버로 이루어져 있어서 10⁻⁸Torr의 초고진공을 얻을 수 있다. 고진공에서 스퍼터링함으로써 불순물의 혼입가능성도 더 낮으며, 보다 양질의 막을 제조할 수 있다. 표 1은 이온 빔 스퍼터링으로 박막 증착시의 조건을 나타낸 것이다.

표 1. 이온 빔 스퍼터링 증착 조건.

Table 1. Ion Beam Sputtering Deposition conditions.

Target	SnO ₂
Substrate	SiO ₂ /Si wafer
Base pressure	8.0×10 ⁻⁷ torr
Working pressure	1.0 ~ 2.0×10 ⁻⁸ torr
Discharge power	400V, 0.4A
Beam power	1kV, 40mA
Accelerator power	0.1kV, 2A
Deposition Temperature	상온 ~ 400℃
Ar	2 sccm

그림 1은 SnO₂ 박막 센서 제조공정도를 나타낸 것이다. 기판재료는 n형(100) 실리콘 웨이퍼에 5,000Å 산화막을 형성시킨 기판을 사용하였다. SnO₂ 박막의 가스감응도 측정을 위하여 증착된 SnO₂ 박막위에 ion coating으로 마스크를 사용하여 백금(Pt) 상부전극 형성하였다. 그리고 박막의 가스 감응성을 증가시키기 위하여 증착된 SnO₂ 박막위에 초박막(ultra thin film)의 촉매(Pt)를 30~60Å의 두께로 다양하게 증착하여 실험하였다. 증착된 SnO₂ 박막의 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 하였고, 표면의 미세 구조를 EM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4200)을 이용하여 AFM mode에서 관찰하였다. SnO₂ 박막 소자의 특정 가스에 대한 검지 특성을 측정하기 위한 장치를 그림 2에 나타내었으며 각 변수별로 CH₄ 가스에 대해 가스감응특성을 측정하였다

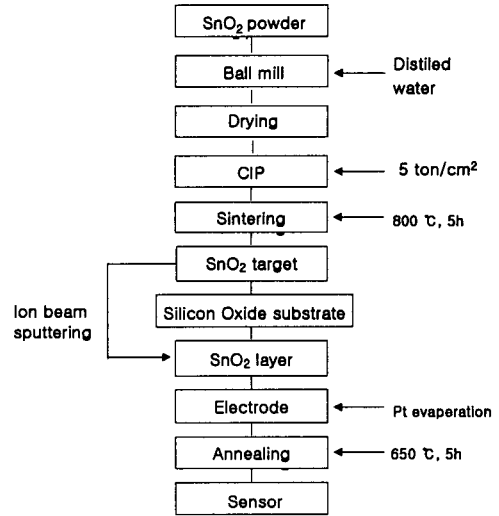


그림 1. SnO₂ 박막 센서 제조공정도.

Fig. 1. Fabrication process of SnO₂ gas sensor.

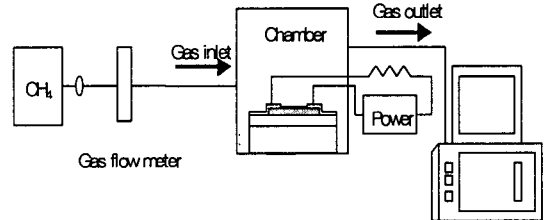


그림 2. 가스 센서 측정 장치도.

Fig. 2. Schematic diagram for measurements of gas sensing characteristics.

3. 결과 및 고찰

IBS 얻어진 박막소자를 열처리 온도를 400~700℃까지 변화시키면서 측정된 XRD실험 결과를 그림 3에 나타내었다. 열처리를 전혀 하지 않은 박막 소자는 비정질 구조가 관찰되었고, 400℃에서 열처리된 시편에서는 서서히 결정화가 시작되고 있음을 알 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 SnO와 Sn₃O₄상이 거의 소멸하고 600℃에서는 SnO₂ 상으로 결정화가 상당히 진행되었음을 알 수 있었고 650℃이후의 열처리 온도에서는 SnO₂의 단일 상만이 존재함을 알 수 있었다.

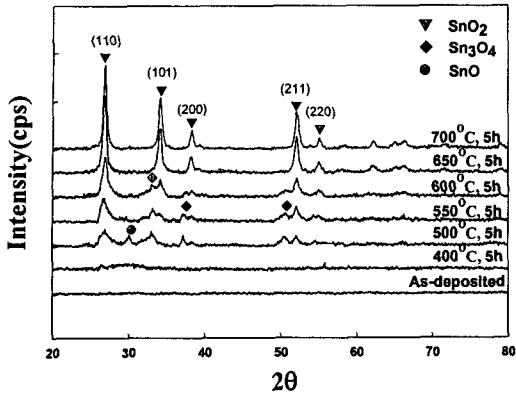
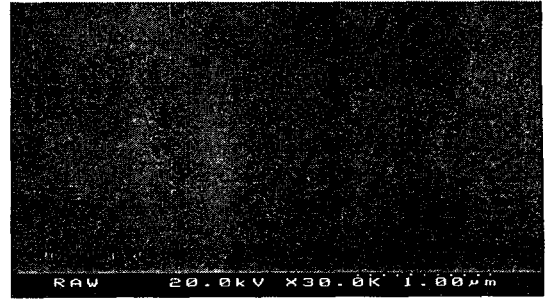


그림 3. 열처리 온도에 따른 SnO₂ 박막의 XRD 패턴.

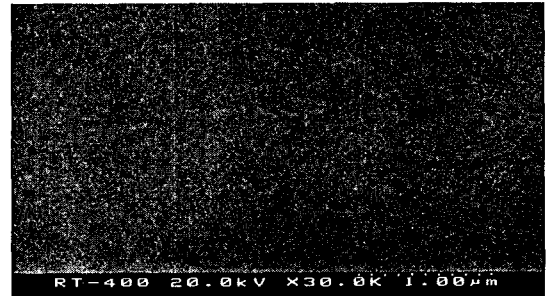
Fig. 3. XRD patterns of SnO₂ thin films, as a function of annealing temperature.

열처리 온도 따른 박막 표면 상태를 살펴보기 위해서 SEM 분석을 하였다. 그림 4는 박막 증착 시편의 열처리 온도에 따른 박막의 표면 미세 구조 변화를 SEM 으로 관찰하여 나타내었다. 그림 4 (a)는 증착시의 박막 표면으로 매우 평탄하였고 기공이 거의 없는 치밀한 박막을 보였다. 이 박막을 400°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C에서 5시간 열처리한 후의 박막의 표면사진을 그림 4의 (b)~(g)에 나타내었는데 열처리 온도 증가에 따라서 표면에서의 기공과 주름들이 보이고 있다. 500°C에서 열처리한 시편에서 표면에 기공이 보이기 시작하다가 열처리 온도 550°C부터는 표면에 주름이 발생하기 시작하고 650°C와 700°C에서 열처리한 박막에서 표면의 기공이나 주름의 굴곡이 더욱 발달하였다.

본 실험에서는 우수한 감응 특성을 나타낸 5,000 Å의 두께로 증착된 소자를 650°C에서 5시간 열처리한 SnO₂ 소자를 이용하여 작동 온도, 열처리 온도, Pt촉매 두께에 대한 최적의 가스 검지 조건을 조사하였다.



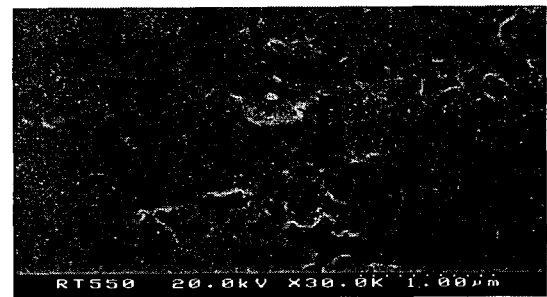
(a)



(b)



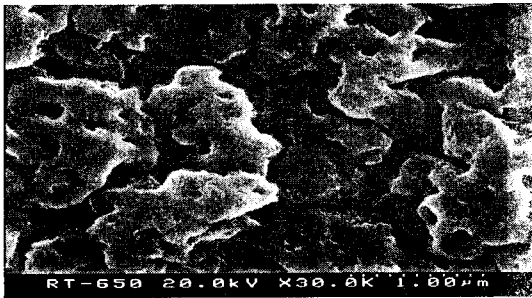
(c)



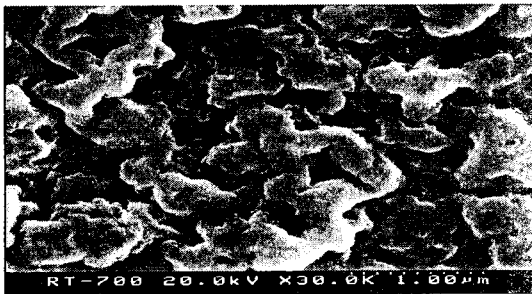
(d)



(e)



(f)



(g)

그림 4. 열처리온도에 따른 SnO₂ 박막의 SEM 사진.

Fig. 4. SEM micrographs of SnO₂ thin films as a function of annealing temperatures ; (a) as deposited (b) 400 (c) 500°C (d) 550°C (e) 600°C (f) 650°C (g) 700°C

그림 5는 SnO₂ 센서의 작동온도 변화와 증착 시기판온도 변화에 따른 메탄가스 5,000ppm에 대한 감도(Ra/Rg)값을 나타내었다. 기판온도 증가에 따라서 가스 감지 감도의 감소가 관찰되었다. 이는 기판온도 증가에 따라 초기 박막 형성과정에서 박막의 밀도가 증가로 인한 가스 감도의 감소 현상이 나타난 것으로 생각 되어진다

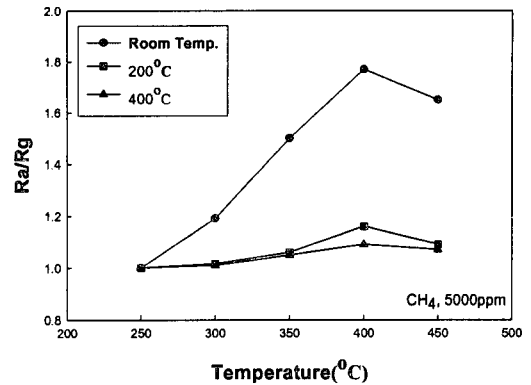


그림 5. 작동온도 변화에 따른 센서 감도.

Fig. 5. Sensitivity of SnO₂ sensors as a function of operating temperature.

그림 6은 열처리 온도변화에 따른 감도를 나타낸 것이다. 열처리온도가 증가하면서 소자의 감도 값이 증가하다가 열처리 온도 650°C에서 최고를 보이다가 700°C에서 감소함을 알 수 있었다. 이는 700°C 열처리 온도에서는 화학양론비에 근접하였기 때문인 것으로 사료된다

SnO₂ 계열의 가스센서는 첨가물의 종류와 그 양에 따라서 감도와 특성 변화에 큰 영향을 미친다는 것이 널리 알려져 있다.⁶⁻⁸⁾ 그 중에서 Pt와 같은 귀금속 촉매를 첨가할 경우 스페일오버(spill over) 효과에 의해 표면에 흡착된 산소들의 농도 증가로 말미암아 가스와의 반응이 촉진되어 표면 전도도 변화 즉, 감도를 향상시킨다. 그림 7은 메탄(CH₄)가스를 5,000ppm 주입했을 때의 SnO₂ 박막 가스센서의 촉매량과 작동온도에 따른 감도 변화를 나타낸 것이다. Pt 증착량이 증가할수록 감도(Ra/Rg)가 증가하는 경향을 보이다가 45Å 두께에서 최고의 감도를 나타내고 있다. 45Å 이상의 두께에서는 과도한 Pt 증착으로 인한 표면 산소 흡착량의 감소로 사료된다.

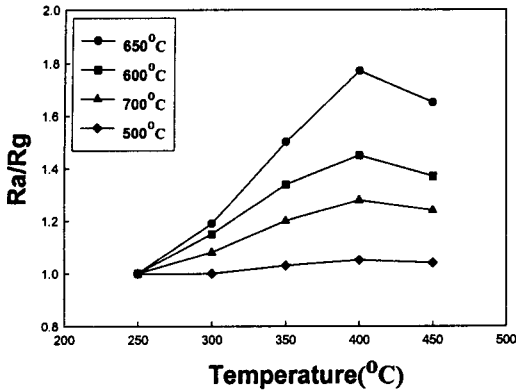


그림 6. 열처리온도에 따른 센서의 감도.
 Fig. 6. Sensitivity of SnO₂ sensors as a function of annealing temperature.

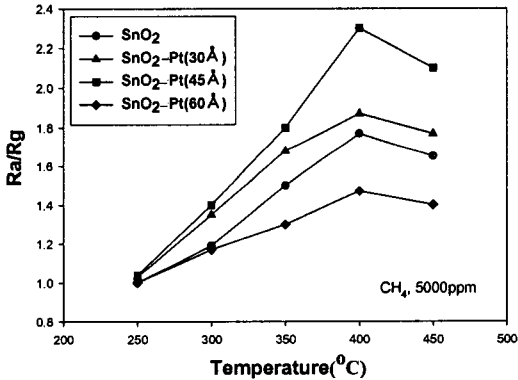


그림 7. Pt축매 두께에 따른 센서 감도.
 Fig. 7. Sensitivity of SnO₂ sensors as a function of Pt thickness.

4. 결론

본 연구에서는 이온 빔 스퍼터링법을 이용하여 SnO₂ 박막을 제조하였다. 얻어진 박막들에 대해서 열처리에 따른 XRD, 표면 미세구조, 결정성등을 분석하였다. 박막 SnO₂의 결정성과 미세구조등이 가스 감도에 어떠한 영향을 미치는 가를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착된 박막은 비정질이었으며, 결정화가 완전히 일어나도록 하기 위해서 650°C, 5시간 이상 열처리 하여야 함을 알 수 있었다.
2. 기판온도 상온에서 증착된 SnO₂ 박막을 650°C에서 5시간의 조건으로 열처리한 경우 잔상이 없는 순수한 SnO₂ 결정을 얻을 수 있었으며 가연성 가스에 대해 고감도 특성을 나타내었다.
3. 기판온도 증가함에 따라서 가스에 대한 감지 특성이 낮아졌다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 박막의 밀도증가에 따른 산소공공의 감소로 인한 가스감지 특성의 감소로 생각되어진다.
4. SnO₂ 박막소자의 경우 작동온도 400°C에서 박막센서들의 메탄가스에 대한 감도가 우수하였고, 귀금속 촉매 Pt가 45Å정도 증착 될 경우 표면반응 촉진으로 인한 가연성 가스와의 반응이 가장 우수하였다.

참고 문헌

- [1] G. Sberbveglieri, Sensors and Actuator B, 13-14, 117-120, (1993)
- [2] S. Suh, Chem. Mater., 9, 730-735, (1997)
- [3] D. J. Yoo, J. Am. Ceram. Soc., 79(8), 201-220, (1996)
- [4] C. Y. B. Chu, Sensors and Actuators B, 13-14, 519-520, (1993)
- [5] W. P. Kang and C. K. Kim, "Catalyst-adsorptive Oxide-semiconductor Gas Sensors," Sinsor and Actuators, B13-14, 682-684(1993)
- [6] W. Gopel, K.D. Schierbaum, Sensors and Actuators B 26 pp.1-12(1995).
- [7] Yamazoc. N., Kurokawa, Y., and Seiyama, T. Sensor and Actuator 4, pp.283-289(1983).
- [8] Duk-Dong Lee, Hydrocarbon gas sensors, in Chemical Sensor Technology, Vol. 5, pp.79-99, edited by M. Aizawa, Kodansa LTD, 1994, Tokyo.