

열산화법으로 형성한 Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 CO 가스 감지특성

沈昌炫*, 朴孝德*, 李載鉉*, 李德東**

CO Sensing Characteristics of Pt-SnO_{2-x} Thin Film Devices Fabricated by Thermal Oxidation

Chang Hyun Shim, Hyo Derk Park, Jae Hyun Lee, and Duk Dong Lee

요 약

적층구조의 Pt-Sn 박막을 히터 위에서 열산화하여 Pt-SnO_{2-x} 박막형 CO 가스감지소자를 제조하였다. 열증착법으로 증착된 Sn의 두께는 4000Å이었으며 그 위에 D.C. sputtering법으로 증착된 Pt의 두께는 14Å~71Å이었다. XRD 분석에서 Pt-SnO_{2-x} 박막은 200 Å 정도의 입경과 주방향성이 (110)인 (SnO₂)·6T 결정상을 보였다. Pt-SnO_{2-x} 박막소자(Pt 두께: 43Å)는 6000 ppm의 CO에 대해 80% 정도의 감도와 CO에 대해 높은 선택도를 나타내었다. 그리고 CO에 고감도를 갖는 Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 열산화온도와 동작온도가 각각 500°C와 200°C이었다.

Abstract

Pt-SnO_{2-x} thin film sensing devices has been fabricated by thermal oxidation of stacked Pt-Sn thin film on the heater. The thickness of Sn thin film deposited by thermal evaporation was 4000 Å and the thickness of Pt deposited by D.C. sputtering on Sn thin film was 14~71 Å range. The XRD analysis show that the Pt-SnO_{2-x} thin films are formed by grains with a diameter of about 200 Å randomly connected and the crystalline phase of the thin films are preferentially oriented in the (110) direction. Pt-SnO_{2-x} thin film device (Pt thickness: 43 Å) to 6000 ppm CO shows the sensitivity of 80% and high selectivity to CO. And the operating temperature and the thermal oxidation temperature of Pt-SnO_{2-x} thin film device with high sensitivity to CO were 200°C and 500°C, respectively.

I. 서 론

SnO₂와 ZnO를 이용한 반도체 가스센서는 Seiyama 등^[1]에 의해 제안된 이후 지금까지 광범위하게 연구되어져 왔다. 금속산화물을 이용한 가스센서는 가스가 금속산화물의 표면에서 흡·탈착으로 인한 전기전도도의 변화를 이용하는 것으로 적당한 촉매를 첨가함으로써 각종가스를 선택적으로 감지할 수 있다. 가

스감지소자는 세라믹형, 후막형, 박막형 그리고 MOS형 등이 있으며 최근에는 마이크로센서 시스템에 이용하기 위한 박막형 가스센서 개발에 관한 연구가 다각도로 이루어지고 있다. 지금까지 SnO₂ 또는 ZnO 박막의 형성은 분무열분해법,^[2,3] sputtering,^[4,5] 화학 기상증착법,^[6,7] 전자선 가열증착법,^[8] 반응성열증착법,^[9,10] 열산화법^[11] 등에 의한 방법으로 이루어져 있으며, Pt, Pd, Rh 그리고 Au 등의 촉매를 첨가함으로써 피검가스와 금속산화물 간의 반응을 촉진시켜 감도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 현재 박막형 가스감지소자에 촉매를 첨가하는 방법으로는 dipping 법, co-sputtering법 등^[12]이 주로 사용되고 있으며 박막표면에 촉매를 균일하게 분포시키는 것이 중요한

*慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.)

**正會員:慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.)
<접수일자: 1992년 7월 4일>

관건이 되고 있다.

본 연구에서는 박막형 가스센서를 제조하기 위해 SnO_2 와 Pt를 각각 모물질과 촉매로 선정하였다. 이를 위해 Sn과 Pt를 열증착법과 D.C. sputtering법으로 각각 증착하여 Pt-Sn 적층구조의 박막을 형성하고 이를 히터 위에서 열산화 하였다. 제조된 Pt-SnO_{2-x} 박막을 XRD와 SEM을 표면 분석을 행하였으며 CO 가스에 대한 감지특성을 조사하였다.

II. 실험

1. 시편제작

그림 1은 열산화법에 의한 Pt-SnO_{2-x} 박막의 제조 공정도를 나타낸 것이다. 기판은 결정면이 (100)이고 비저항이 $6\sim 9\Omega$ 인 실리콘 웨이퍼를 습식산화시켜 3000\AA 의 산화막을 형성한 것이다. 기판 위에 열증착법으로

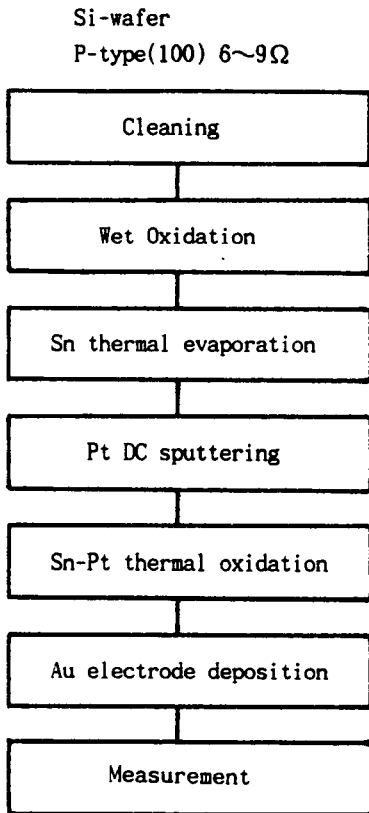


그림 1. Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 제조 공정도
Fig. 1. Process flow chart of Pt-SnO_{2-x} thin film devices.

4000\AA 의 Sn 금속박막을 형성하고 그 위에 D.C. 스퍼터링법으로 $14\sim 70\text{\AA}$ 의 정도의 Pt 박막을 증착하였다. $5\times 7\text{cm}^2$ 크기의 히터 위에서 제조된 Pt-Sn 적층박막을 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 50°C 간격으로 하여 각각 3시간 동안 산소분위기에서 열산화하였다. 그 후 D.C. 스퍼터링법으로 3mm 간격의 Au 전극을 증착하여 Pt-SnO_{2-x} 박막형 가스감지소자를 제조하였다. 그림 2는 제조된 Pt-SnO_{2-x} 박막형 가스감지소자의 개략도를 나타낸 것이다.

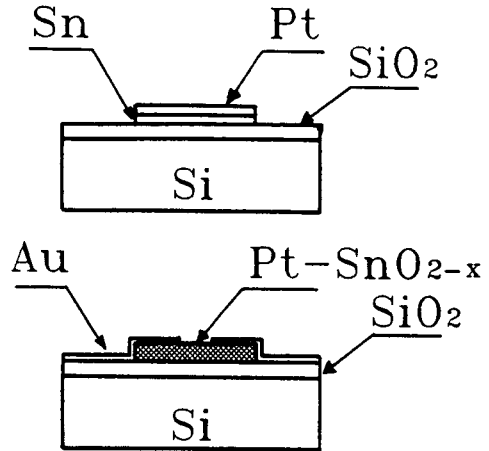


그림 2. Pt-Sn 적층박막과 Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 단면도

Fig. 2. Cross-section diagrams of Pt-Sn double layer and Pt-SnO_{2-x} thin film device.

2. 측 정

1) 표면 분석

Sn 박막의 두께는 stylus method(α -step)를 이용하여 측정하였고, Pt의 두께는 스퍼터링 시간에 따른 두께를 측정 후 외삽해서 구하였다. 열산화된 Sn 박막과 Pt-Sn적층구조의 박막의 결정상의 변화를 조사하기 위해 XRD(X-ray diffraction)분석을 행하였고, 박막표면의 형상을 조사하기 위해 SEM(scanning electron measurement)으로 측정하였다. XRD는 Rigaku사제로 $\text{Cu K}\alpha$ 선으로 하용하였으며, SEM은 Akashi Ds-130를 사용하였다.

2) 가스감도 측정

그림 3는 Pt-SnO_{2-x} 박막의 가스감지 측정장치도를 나타낸 것이다. 전원 전압은 3V 로 하였고 부하저항

양단의 전압을 측정하여 감지소자의 저항값을 구하였다. 이 때 감도는 다음과 같이 정의하였다.

$$S(\%) = \frac{R_0 - R_s}{R_0} \times 100$$

여기서 R₀는 공기중에서 소자의 저항값이고 R_s은 피검가스 주입후 소자의 저항값이다.

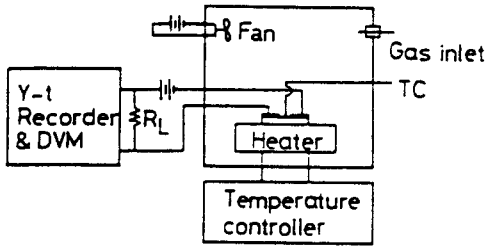


그림 3. 측정 장치도
Fig. 3. Schematic diagram of the measurement set-up.

III. 결과 및 고찰

1. 표면분석

진공증착법과 스퍼터링법에 의해 제조된 Pt-Sn 적층구조의 박막을 히터 위에서 열산화시킨 후 이를 X-선 회절 장치로 조사하였다.

그림 4는 Sn 박막과 Pt-Sn 박막을 500°C의 히터 위에서 3시간 동안 열산화시킨 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 열산화 후의 시편들은 모두 (SnO₂)·6T 구조를 나타내었다. 이는 Sberaeglieri 등^[11]에 의해 Sn 박막을 500°C에서 열산화 시킴으로써 SnO₂ 박막을 얻은 것과 일치한다. 열산화된 SnO₂ 박막은 2θ=33.34°인 (101)이 주방향성으로 나타났으며 43 Å의 Pt가 증착된 Pt-SnO_{2-x} 박막은 2θ=26.1°인 (110)이 주방향성으로 나타났다. Sn박막보다 Pt-Sn 박막이 (SnO₂)·6T 구조와 훨씬 더 유사한 XRD 패턴을 나타내는 것으로 보아 Sn 표면 위에 증착된 Pt가 열산화시 산화촉매로 작용하여 산화를 촉진시키는 것으로 생각된다. Sherrer 방정식^[13]에 의하면 SnO_{2-x}와 Pt-SnO_{2-x} 박막의 입경은 각각 230 Å과 200 Å이며, SnO_{2-x}보다 Pt-SnO_{2-x}의 입경이 작게 나타남을 알 수 있다. 이로부터 본 실험에서 제조된 Pt-SnO_{2-x} 박막에서 촉매로 첨가된 Pt-SnO_{2-x}의 입도(grain)의 성장을 억제함을 알 수 있다.

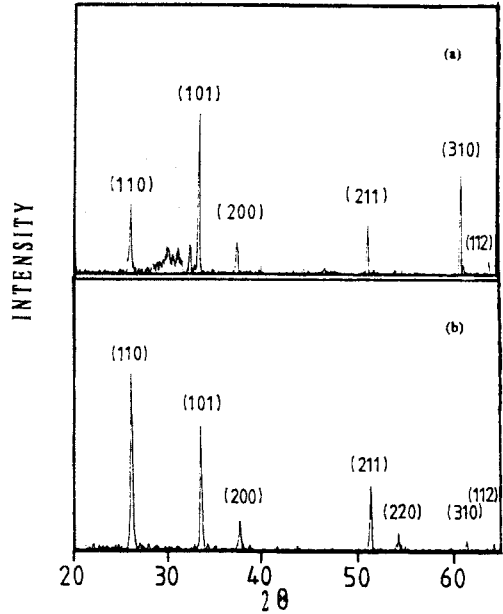


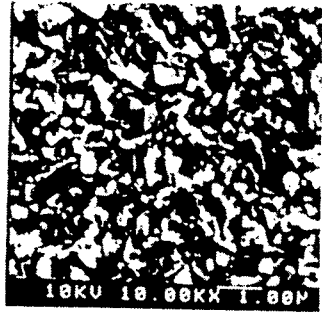
그림 4. 500°C에서 열산화된 SnO_{2-x}와 Pt-SnO_{2-x} 박막의 XRD 패턴
(a) Sn(4000 Å)박막
(b) Pt(43 Å)-Sn(4000 Å)

Fig. 4. XRD patterns of SnO_{2-x} and Pt-SnO_{2-x} thermal oxidation at 500°C.
(a) Sn(4000 Å) thin film.
(b) Pt(43 Å)-Sn(4000 Å).

그림 5는 Sn 박막과 500°C에서 열산화된 SnO_{2-x}, Pt-SnO_{2-x}의 SEM사진을 나타낸 것이다. SnO_{2-x}와 Pt-SnO_{2-x}박막의 표면은 열산화에 의해 큰 차이를 나타내지 않고 뭉쳐서 나타남을 알 수 있다.

2. 전기적 특성

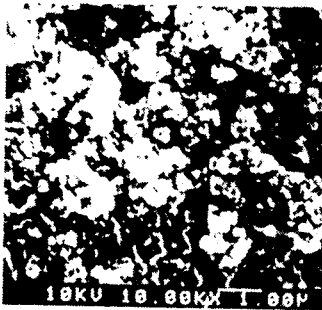
그림 6은 SnO_{2-x} 박막과 43 Å의 Pt가 첨가된 Pt-SnO_{2-x} 박막의 저항-온도 특성을 나타낸 것이다. SnO_{2-x}와 Pt-SnO_{2-x} 박막은 모두 200°C 부근에서 저항값이 NTC(negative temperature coefficient)특성에서 PTC(positive temperature coefficient) 특성으로 바뀌어 나타났으며, 온도변화에 가장 안정한 저항값을 나타내었다. SnO₂표면에 흡착된 산소는 온도가 증가함에 따라 O₂, O₂⁻, O⁻, O²⁻ 형태로 존재하여 환원성 가스와 반응함으로써 전기전도도에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.^[14] 소자의 저항이 200°C까지 감소하는 것은 n-type 반도체인 SnO₂의 도너준위(donor



(a)



(b)



(c)

그림 5. 500°C에서 열산화된 SnO_{2-x}와 Pt-SnO_{2-x} 박막의 SEM 사진

(a) Sn, (b) 열산화된 SnO_{2-x}, (c) 열산화된 Pt-SnO_{2-x}

Fig. 5. SEM views of SnO_{2-x} and Pt-SnO_{2-x} thermal oxidation at 500°C.

(a) Sn, (b) thermal-oxidized Sn, and (c) thermal-oxidized Pt-Sn.

level)에 있는 전자가 여기되기 때문이다. 그리고 흡착된 산소가 230°C 이하에서는 O₂⁻ 상태로 SnO₂ 표면에 흡착되고, 230°C 이상에서는 O 상태로 표면에 흡착됨으로써 저항을 증가시키는 PTC(positive temperature coefficient) 특성을 나타내는 것으로 추측된다.^[14] 그림에서 나타난 바와 같이 Pt가 첨가된 Pt-SnO_{2-x}

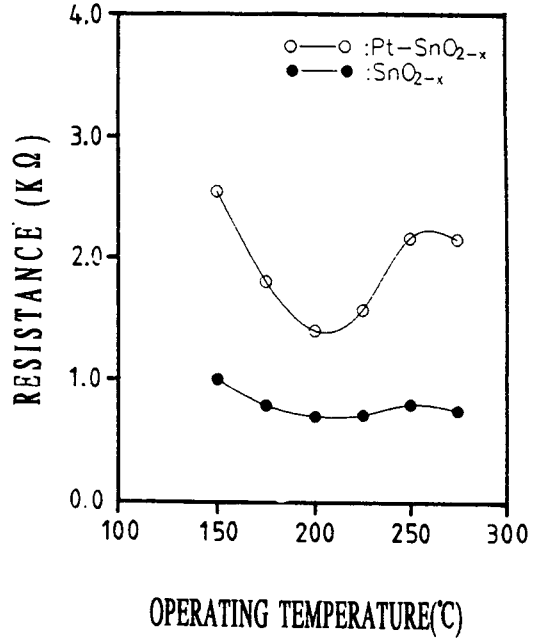


그림 6. SnO_{2-x}와 Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 저항-온도 특성

Fig. 6. Resistance-temperature characteristics of SnO_{2-x} and Pt-SnO_{2-x} thin film devices.

박막의 저항값이 SnO_{2-x} 박막의 저항값보다 높게 나타났다. 이는 Pt의 첨가로 인한 입경(grain size)의 감소로 단위 면적당의 입도 사이의 경계면이 많이 형성됨으로써 경계면에서의 전위장벽이 많아지는 것에 기인하며, 촉매로 첨가된 Pt에 의한 spillover 현상으로 SnO₂ 표면에서 산소가 O⁻로 쉽게 해리되어 저항이 증가하는 것으로 추측된다.

3. 가스감지 특성

그림 7은 Pt의 두께에 따른 CO의 감도 특성을 나타낸 것이다. Pt가 첨가되지 않은 SnO_{2-x} 박막에서의 감도는 6000 ppm의 CO에서 50% 정도인데 비해 증착된 Pt 두께가 두꺼울수록 높은 감도를 나타내어 43 Å의 Pt에서 80% 정도의 감도를 나타내었으며 71 Å인 경우 그 값이 감소하였다. 이는 43 Å의 Pt가 증착된 소자의 저항값에 비해 71 Å의 Pt가 증착된 소자의 저항값이 약 1/10로 감소하여 나타나는 것으로 보아 증착된 71 Å의 Pt가 과량이어서 Sn 표면을 전체적으로 도포하여 촉매로서의 역할을 하지 못하기 때문에 낮은 감도를 나타내는 것으로 생각된다.

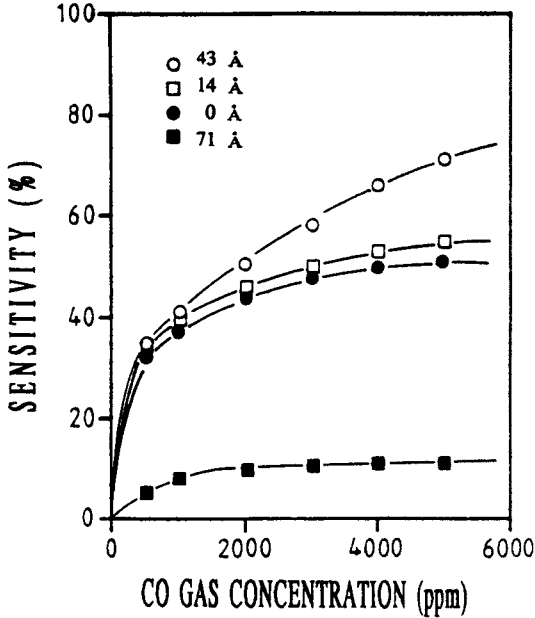


그림 7. Pt의 두께에 따른 Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 감도특성(동작온도 : 250°C)

Fig. 7. Sensitivity of Pt-SnO_{2-x} for various Pt thickness(Top : 250°C).

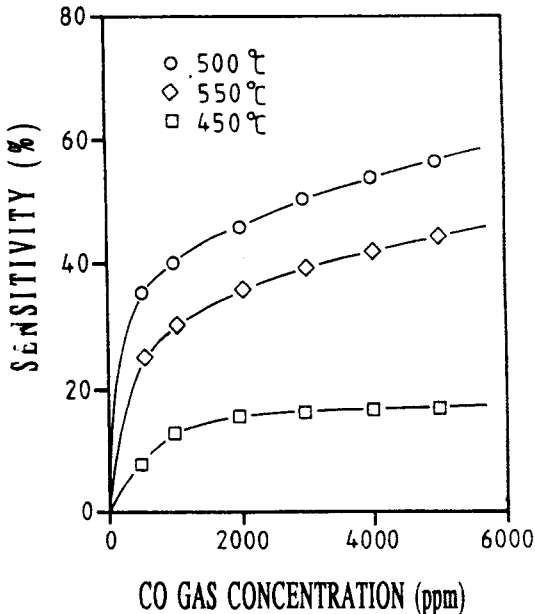


그림 8. Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 열산화온도에 따른 감도특성(동작온도 : 250°C, Sn : 4000 Å, Pt : 14 Å)

Fig. 8. Sensitivity of Pt-SnO_{2-x} for various thermal oxidation temperature(Top : 250°C, Sn : 4000 Å, Pt : 14 Å).

Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 최적 열산화온도를 얻기 위해 14 Å의 Pt가 증착된 Pt-SnO_{2-x} 박막의 열산화온도에 따른 CO 감도 특성을 그림 8에 나타내었다. 이 때 소자의 동작온도는 250°C이었다. 450°C에서는 20% 정도의 낮은 감도를 나타내었으며 500°C에서는 60% 정도의 가장 높은 감도를 나타내어 최적 열산화온도가 500°C임을 알 수 있다. 450°C에서 낮은 감도를 나타내는 것은 열산화온도가 낮아 Pt-Sn 적층구조의 박막이 충분히 산화되지 못하기 때문으로 추측된다.

그림 9는 43 Å의 Pt가 증착된 Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 동작온도에 따른 감도특성을 나타낸 것이다. Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 감도는 200°C와 250°C에서 가장 높게 나타났으며 300°C에서는 감소하였다. 따라서 소자의 동작온도는 동작온도에 따른 저항값의 안정성과 감도특성을 고려하여 200°C가 최적 동작온도임을 알 수 있다.

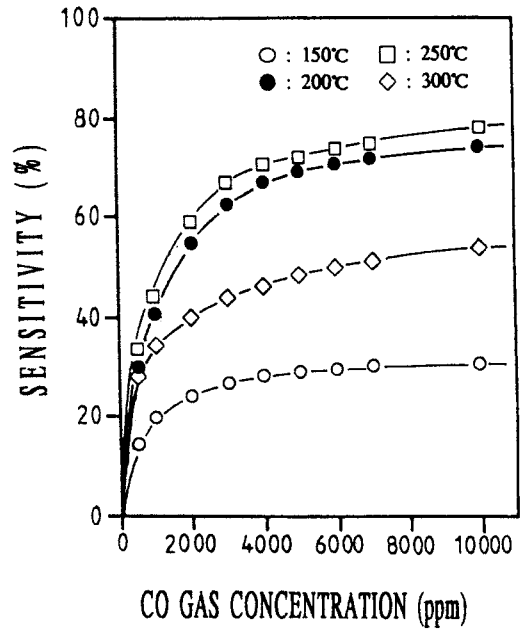


그림 9. 동작온도에 따른 Pt(43 Å)-SnO_{2-x} 박막소자의 감도특성

Fig. 9. Sensitivity of Pt(43 Å)-SnO_{2-x} for various operating temperature.

그림 10은 적층구조를 갖는 Pt-Sn 박막을 열산화시켜 제조한 Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 여러기체에 대한 선택성을 나타낸 것이다. 본 실험에서 제조된 Pt-SnO_{2-x}

박막소자는 H_2 를 제외한 C_2H_5OH , C_4H_{10} , C_3H_8 및 CH_4 보다 CO에 대한 높은 선택성을 가짐을 알 수 있다. 이 때 소자의 열산화온도와 동작온도는 각각 $500^\circ C$ 와 $200^\circ C$ 이었다.

그림 11은 1000 ppm의 CO 주입시 Pt-SnO₂ 박막소자의 응답특성을 나타낸 것이다. Pt-SnO₂ 박막은

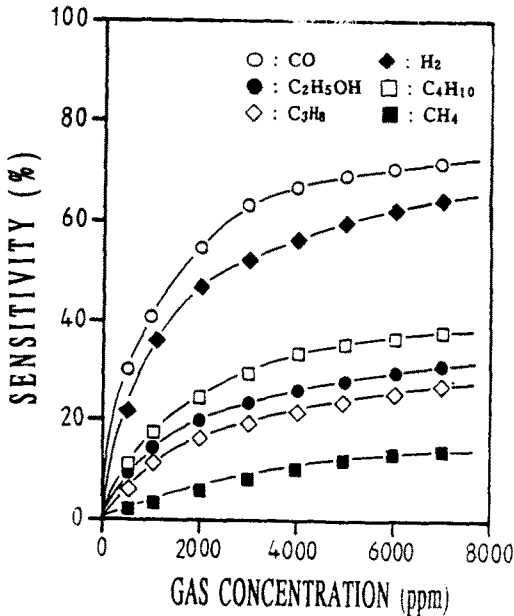


그림 10. 여러 가지 기스에 대한 Pt(43 Å)-SnO₂ 박막소자의 선택성(동작온도: $200^\circ C$).

Fig. 10. Selectivity of Pt(43 Å)-SnO₂ thin film device(Top: $200^\circ C$).

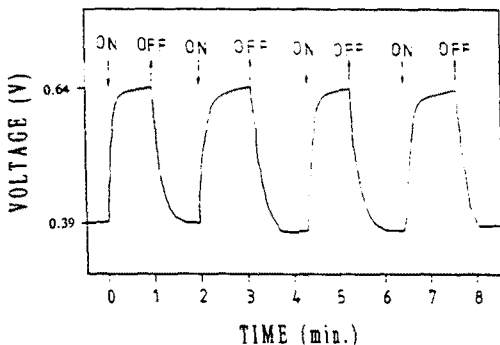


그림 11. Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 CO 가스 1000 ppm에 대한 응답특성(동작온도: $200^\circ C$)

Fig. 11. Response characteristics of Pt-SnO_{2-x} thin film device for 1000 ppm CO gas (Top: $200^\circ C$).

가스주입시 즉시 반응하여 각각 10초 이내의 응답시간과 회복시간을 나타내었으며 CO주입에 따른 반복 측정에서도 피독되지 않고 원래 저항값으로 쉽게 회복됨을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 Pt-Sn의 적층구조를 형성하여 히터 위에서 열산화시켜서 Pt-SnO₂ 박막형 CO 가스감지소자를 제조하고 그 특성을 조사하였다.

Pt-Sn 적층구조의 Pt는 열산화시 SnO₂의 결정성장을 억제하였으며, CO에 대한 감도특성을 향상시켰다. $500^\circ C$ 에서 열산화된 Pt-SnO₂ 감지소자는 $200^\circ C$ 의 동작온도에서 CO에 대해 80% 정도의 높은 감도와 큰 선택도를 나타내었다. 이 때 Pt의 첨가량은 43 Å이었다. Pt-SnO₂ 감지소자의 응답시간과 회복시간은 각각 10초 미만이었으며, CO에 대해 피독되지 않고 재현성 있는 응답특성을 나타내었다.

본 실험에서 제조된 Pt-SnO₂ 박막형 가스감지소자는 저온($<200^\circ C$)에서 높은 감도 및 선택도를 가지며, 이로부터 소형, 경량의 CO 마이크로 센서 개발에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] T. Seiyama, A. Kato, and K. Nagatani, A new detector for gaseous components using semiconductive thin films, *Anal. Chem.*, 34, 1502-1503, 1962.
- [2] A. F. Carroll and L. H. Slack, Effects of additions to SnO₂ thin films, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1889-1893, 1976.
- [3] W. M. Sears and M. A. Gee, "Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide," *Thin Solid Films*, 165, 265-277, 1988.
- [4] E. Leja, J. Korecki, K. Krop, and K. Toll, "Phase composition of SnO_x thin films obtained by reactive D. C. sputtering," *Thin Solid Films*, 59, 147-155, 1979.
- [5] H. Windischmann and P. Mark, "A model for a operation of thin film SnO_x conductance-modulation carbon monoxide sensor," *J. Electrochem.*

- Soc., 126, 627-633, 1979.
- [6] J.C. Lou, M.S. Lin, J.I. Chyi, and J.J. Shieh, "Process study of chemically vapor-deposited SnO_x(x~2) films," *Thin Solid Films*, 106, 163-173, 1983.
- [7] V. Demarne and A. Grisel, "An integrated low-power thin film CO gas sensor on silicon," *Sensor and Actuators*, 13, 301-313, 1988.
- [8] D. Das and R. Banerjee, "Properties of electron-beam-evaporated tin oxide films," *Thin Solid Films*, 147, 1321-331, 1987.
- [9] R. Banerjee and D. Das, "Properties of tin oxide films prepared by reactive electron beam evaporation," *Thin Solid Films*, 149, 291-301, 1987.
- [10] T.M. Uen, K.F. Huang, M.S. Chen, and Y.S. Gou, "Preparation and characterization of some tin oxide films," *Thin Solid Films*, 158, 69-80, 1988.
- [11] G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli and P. Nelli, "R.G.T.O. : A new technique for preparing SnO₂ sputtered thin film as gas sensors," *Transducers '91*, 165-168.
- [12] T. Kobayashi, M. Hruta, S. Tsubota and H. Sano, "Thin films of supported gold gatalysis of CO detection," *Sensors and Actuators*, B1, 22-225, 1990.
- [13] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd ed.,
- [14] J.R. Anderson and M. Boudart, *Catalysis science and technology*, vol. 3, New York, 221-224, 1982.

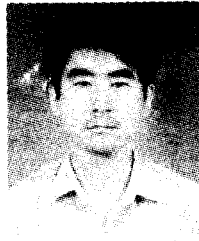
著 者 紹 介



沈昌炫

1967년 1월 6일생. 1989년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1991년~현재 경북대학교 대학원 전자공학과 석사과정 재학중. 주관심 분야는 센서재료 및 반도체 집적회로 제조공정

등임.



李載鉉

1961년 9월 10일생. 1985년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1989년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1990년~현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정 재학중.

주관심 분야는 반도체 제조공정, 센서재료, 집적화 센서 및 센서 interfacing 등임.



朴孝德

1960년 11월 24일생. 1984년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1986년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1986년~현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정 재학중.

주관심 분야는 반도체 집적회로 제조공정 및 SAW 가스센서 등임.



李德東

현재 경북대학교 전자공학과 교수.