

졸-겔법을 이용한 In_2O_3 박막의 오존 센서**

이운수*, 송갑득*, 최낙진*, 주병수*, 강봉휘*, 이덕동*

 In_2O_3 Thin Film Ozone Sensor Prepared by Sol-Gel Method**Yun-Su Lee*, Kap-Duk Song*, Nak-Jin Choi*,
Byung-Su Joo*, Bong-Hwi Kang*, Duk-Dong Lee***요 약**

오존가스에 대해 고감도, 고선택성 및 신뢰성을 가지는 In_2O_3 박막을 졸-겔법을 이용하여 제작하였다. 제작된 박막은 기존의 제작방법에 비해 낮은 동작온도를 가지므로 에너지 소모를 줄일 수 있다. 최근 경제적이며 에너지를 절감할 수 있고 박막 구조에 대한 제어가 정확한 졸-겔법을 이용한 박막의 증착이 관심을 끌고 있다. Indium alkoxide precursor는 indium hydroxide와 부탄올을 합성하여 제조하였으며, 인디움 졸 용액을 스핀코팅법을 사용하여 증착하였다. 박막의 점착성을 향상시키기 위하여 PVA를 바인더로 사용하였다. In_2O_3 졸을 스핀코팅 후 600 °C에서 1시간 열처리하는 방법을 1 ~ 5회 반복하여 박막을 형성하였다. 박막의 두께는 코팅횟수로 조절하였다. 표면 및 두께 분석과 박막의 결정성을 SEM과 XRD을 이용해 조사하였다. 제작된 In_2O_3 박막은 동작온도 250 °C에서 오존에 대해 높은 감도를 보였고, 메탄, 일산화탄소, 부탄 및 에탄올에 대해 좋은 선택성을 보였다.

Abstract

A highly selective, sensitive and reliable ozone sensing In_2O_3 thin film was fabricated by a sol-gel method. The fabricated film is operated at a relatively lower temperature than ever developed thin films and saved operating power. In_2O_3 films deposited by sol-gel technique has been recently attracted because it is an economical and energy saving method and precisely controlled microstructure. Indium alkoxide precursor was synthesized from the reaction between indium hydroxide and butanol. PVA binder was used to improve adhesion of the films. The In_2O_3 thin films were obtained by spin coating from 1 to 5 times followed by drying at 100°C and calcining at 600°C for 1h. The film thickness was controlled by the number of coating time. The morphology and the thickness of the In_2O_3 films were examined by a SEM and XRD. The In_2O_3 thin films show a high sensitive to ozone gas at operating temperature of 250°C. The In_2O_3 sensor has very good selectivity to CH_4 , CO, C_4H_{10} and ethanol.

1. 서 론

* 경북대학교 전자·전기 공학부 (School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University)

** “이 논문은 (1998)년 학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음”
<접수일자 : 2000년 10월 4일>

1970년 이래 중화학공업의 육성, 도시화 현상의 심화등으로 가속화되기 시작한 대기오염은 1980년 이후에는 자동차 보급의 증가와 산업의 고도화에 따른 각종 화학물질의 사용증가로 오염이 확대되고 있다. 대기오염의 양상도 경제의 급성장 과정에서 나타나는 오존, 스모그, 유해대기

오염물질 발생 등의 오염 형태로 변하고 있다. 특히 자동차 배기가스로 인한 오존의 발생빈도가 높아지고 있는 추세이다. 오존은 무색의 기체로서 자동차 등에서 배출하는 질소 산화물(NO_x)과 휘발성 유기화합물질(VOC)이 반응하여 생성된다. 오존은 낮은 농도에서도 인체에 유해한 가스로서 0.02~0.05 ppm정도에서 냄새가 감지될 수 있고 반복 노출 시에는 폐에 영구적으로 해를 입히게 된다. 특히 낮은 농도 흡입 시 가슴통, 기침, 메스꺼움, 목자극, 소화에 영향을 미치며, 기관지염, 심장질환, 폐기종 및 천식을 악화시키고 폐활량을 감소시킨다. 또한 체내 효소계를 교란시켜 DNA, RNA에 작용하여 유전인자에 변화를 일으키게 된다. 오존은 그 강력한 산화작용에 의하여 식물의 생산·저장능력을 간접하고, 질병, 해충, 다른 오염물질에 취약하게 하여 나무 성장을 저하 등 산림·생태계에 피해 및 손상을 주는 원인이 된다.

오존가스는 이와 같이 인체와 동·식물에 위해를 끼치는 가스이면서 살균제로 이용될 수 있다는 양면성을 지니고 있으며, 그 발생량과 오염량을 측정하여 조절하거나 위험 경보를 하기 위해 공기 중에 함유된 오존의 양을 정밀하게 측정하는 일은 현대 산업사회에서 필수불가결한 과제로 인식되고 있다.

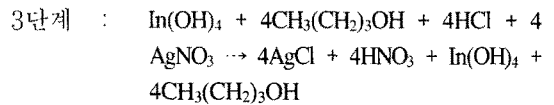
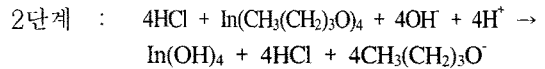
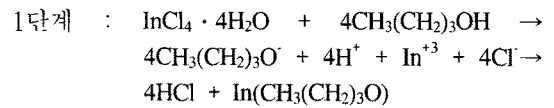
지금까지 오존을 측정하는 방법으로 자외선 흡수법, 화학 발광법, 열량 측정 분석법, 산화-환원 적정법 및 지시관법 등을 이용하여 왔으나 이들은 모두 감도, 신뢰성, 취급용이성 및 경제성 등에 문제점을 지닌 것으로 알려져 있다. 이와 같은 문제점을 극복하기 위한 장치로서 최근 반도체를 이용한 센서로서 In₂O₃ 센서가 제안되고 있다^[1-4]. 그런데 이 감지막의 형성은 고주파 스퍼터링^[1,2]이나 CVD^[5] 또는 진공증착법에 의한 것으로 이렇게 형성된 막은 그 조성의 균일성과 재현성을 기하기 어렵다는 문제점을 가지게 된다.

이를 보완하고자 본 연구에서는 독자적인 졸-겔법을 이용해 코팅용액을 제조하였고^[6], 제조장치가 종래의 박막형성에 비해 단순한 스핀코팅법(spin coating method)을 사용하여^[7] In₂O₃ 박막을 형성한 후 오존가스에 대한 감응 특성 및 선택성을 조사하고 성능개선을 통해 오존가스센서를 제작하였다^[8].

II. 실험 및 측정

1. In₂O₃ 졸-겔 제조

In₂O₃ 졸-겔을 제조하기 위해 먼저 InCl₄·4H₂O(indium chloride tetrahydrate, Aldrich) 44.2 g을 부탄올(butanol) 40 ml에 녹였다. 그 다음 hot plate 위에서 약 80℃의 온도로 가수분해를 하였다. 다음에 In₂O₃ 졸-겔 제작 시 거치는 3 단계의 화학작용을 나타내고 있다.



제조된 졸-겔의 기판에 대한 점성을 향상시키기 위하여 바인더를 첨가하였다. 그림 1은 In₂O₃ 졸의 합성도를 보여주고 있다.

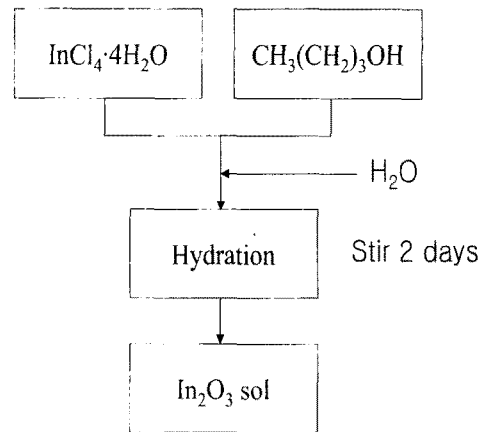


그림 1. In₂O₃ 졸 합성도.

Fig. 1. Synthesis sequence for In₂O₃.

2. In₂O₃ 박막 소자제작

박막소자는 7×15×0.7 mm의 알루미나 기판위에 제작되었다. 기판 뒷면에 RuO₂를 이용

하여 히터를 형성하였고, 기판 앞면에 감지막을 형성하였다. 먼저 히터제작을 위해 RuO_2 를 스크린 프린팅법을 이용하여 프린팅한 후 850°C , 1 시간 열처리하였다. In_2O_3 졸-겔을 스피너 (spinner)를 이용해 2,500 rpm으로 25 초간 코팅한 후 600°C 에서 1 시간 열처리하여 In_2O_3 박막을 제작하였다. 제작된 박막을 XRD와 SEM을 이용하여 그 물리적 특성을 조사하였고, TG/DTA 분석결과를 이용해 열처리 온도를 결정하였다. 열처리는 형성될 박막에 균열을 방지하고자 여러 단계로 나누어 시행하였다. 그림 2는 소자의 앞·뒷면을 보여주고 있다.

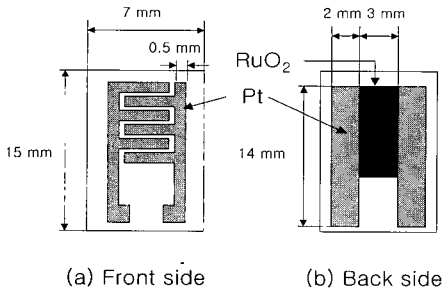


그림 2. 소자의 구조.
Fig. 2. Structure of the device.

3. 측 정

소자의 특성은 소자에 직렬로 부하저항을 연결하고 직류 정전압을 인가한 후, 부하전압 양단의 전압강하를 측정하는 방법으로 행하였다. 그림 3는 부하저항을 이용한 측정회로도 를 나타내었다.

오존은 무성방전법을 이용하여 생성하였고, 생성된 오존은 오존농도계측 시스템을 거쳐 농도를 확인한 후 측정 시스템을 지나게 하였다. 오존의 유속은 2 sccm을 유지하였다. 그림 4는 오존 측정 시스템을 나타내고 있다.

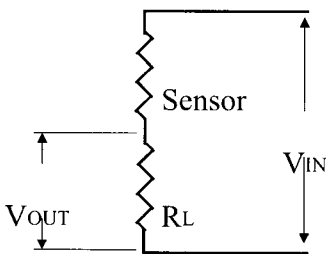


그림 3. 부하저항을 이용한 측정 회로도.
Fig. 3. Voltage-measuring circuit.

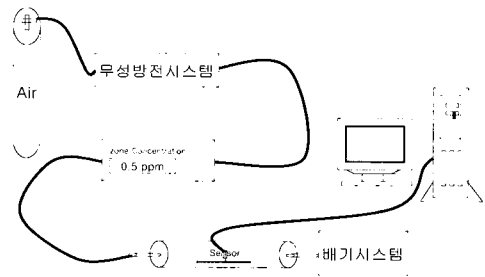


그림 4. 오존 측정 시스템.
Fig. 4. Schematic diagram for device measurement.

III. 결과 및 고찰

1. In_2O_3 박막

그림 5는 제조된 In_2O_3 박막의 XRD 분석 결과이다. 2θ 가 30.8에서 In_2O_3 의 주 피크가 확실히 나타나고 있으므로 제조된 박막이 In_2O_3 로 올바르게 성장했음을 알 수 있었다. 제조된 In_2O_3 박막의 성장방향은 (2 2 2)이었다. 그림 6은 실리콘(Si) 기판 위에 In_2O_3 박막을 코팅한 SEM 사진을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 In_2O_3 박막의 코팅이 거의 이루어지지 않음을 알 수 있다. 바인더를 첨가한 졸-겔을 사용하여 박막을 형성하더라도 실리콘 기판 위에 박막 코팅하는 것은 어려움을 알 수 있다. 따라서 기판을 실리콘 대신 알루미나 기판을 이용하여 박막을 제조하여 보았다. 그림 7은 알루미나 기판 위에 In_2O_3 졸-겔을 5회 반복 코팅한 후 열처리 과정을 마친 박막에 대한 SEM 사진이다. 경면 처리된 알루미나 기판의 표면 굴곡이 최대 $1\ \mu\text{m}$ 정도이므로 고립된 박막(isolated film)이

형성될 것으로 예상되었지만, 바인더로 첨가한 PVA의 영향으로 알루미늄의 굴곡을 따라 코팅막이 형성된 것으로 추정된다. 그림 7의 (a)에서 큰 입자는 알루미늄으로 추정되고 그 위에 조그마한 SEM 사진과 같이 알루미늄 입자에 In_2O_3 알갱이가 코팅되어 있음을 보여 준다. 그림 (b)를 보면 알 수 있듯이 알루미늄의 거친 표면을 따라 In_2O_3 박막이 형성되어 있음을 보여주고 있다. 그림의 윗 부분이 In_2O_3 막으로 예상된다. 5회 코팅한 막의 두께는 약 $0.3 \mu\text{m}$ 이다.

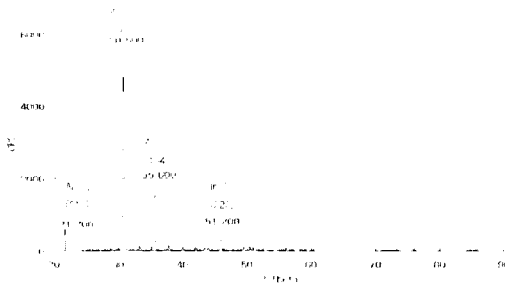


그림 5. In_2O_3 박막의 XRD.
Fig. 5. XRD pattern of In_2O_3 thin film.

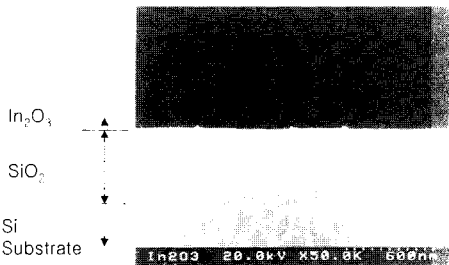
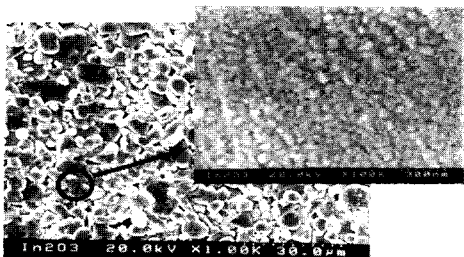
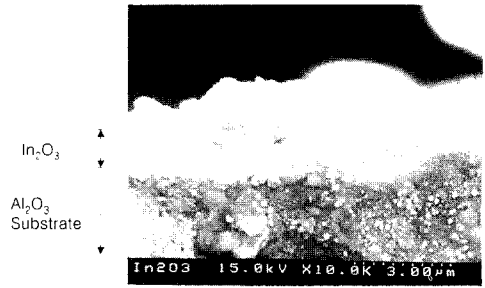


그림 6. 실리콘 기판 위 In_2O_3 박막의 열처리 후 SEM 사진.
Fig. 6. SEM photographs of In_2O_3 thin film on Si wafer.



(a) 정면도
(a) Front view



(b) 단면도
(b) Cross-sectional view

그림 7. 알루미늄 기판 위 In_2O_3 박막의 열처리 후 SEM 사진.

Fig. 7. SEM photographs of In_2O_3 thin film on alumina substrate.

그림 8은 TG/DTA 결과를 나타내고 있다. 150°C 와 200°C 부근의 흡열 반응과 함께 질량의 감소가 일어나는데 이는 용매로 사용된 부탄올이 증발할 때 생기는 현상이고, 450°C 부근의 흡열 반응은 유기물의 하소되면서 생기는 현상이고, 530°C 부근의 흡열 반응은 OH^- 기가 탈착될 때 생기는 현상이므로 530°C 이상으로 열처리해야만 가수분해로 생긴 OH^- 기를 완전히 제거하여 정확한 In_2O_3 으로 구성된 박막을 제작할 수 있다.

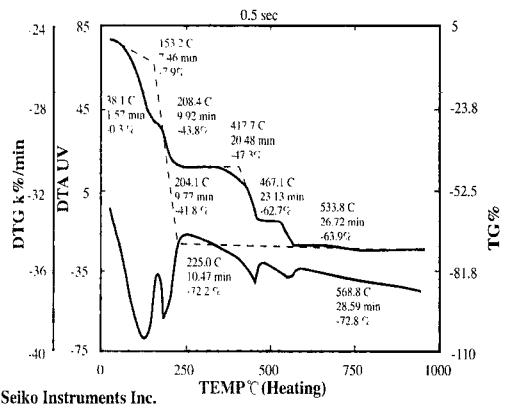


그림 8. In_2O_3 박막의 TG/DTA 분석.
Fig. 8. TG/DTA analysis of In_2O_3 thin film.

2. In_2O_3 박막의 오존 감응 특성

소자의 구조상 히터를 내장한 형태이므로 감지막을 동작온도로 유지하기 위해서 히터를 이용하여야 한다. 따라서 제작된 히터를 이용해 온도-

저항특성을 측정하였다. 그림 9는 온도-저항특성 곡선을 나타내고 있다. 150 ~ 250°C 범위에서 저항변화가 적으나 감도 등 특성을 고려해 동작 온도를 250°C로 결정하였다. 250°C 이상에서 저항이 증가하는 현상은 저온에서 흡착되어 있던 OH^- 가 축합되어 H_2O 로 탈착되면서 그 빈자리에 O_2 가 흡착하여 온도의 상승에 따라 $O_2^- \leftrightarrow O^- \leftrightarrow O^{2-}$ 의 과정으로 흡착종이 변화됨으로 생기는 현상이다. 그림에서도 알 수 있듯이 코팅횟수가 증가함으로 저항이 커지므로 온도의 영향을 적게 받음을 알 수 있다. 따라서 박막을 구성하기 위한 코팅횟수를 5회로 결정하였다.

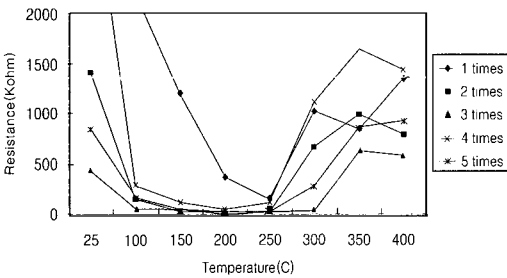


그림 9. In_2O_3 박막의 온도-저항특성 곡선.
Fig. 9. Temperature vs. resistance characteristic of In_2O_3 thin film.

그림 10은 히터를 이용해 동작온도까지 감지막을 가열하기 위해 필요한 소모전력을 나타낸 그림이다. 실험에 사용된 기판은 두께가 0.7 T인 알루미늄 기판이었다. 동작온도인 250°C로 감지막을 유지하기 위해서는 약 1.7 W의 전력이 필요했다. 이유는 기판 자체에서 소비되는 열량이 많아서 전력소모가 증가했다. 따라서 전력소모를 줄이기 위해서 기판의 두께와 소자의 크기를 줄여야 한다. 그림 11은 동작온도별 오존에 대한 반응성을 보여주고 있다. 동작온도를 50°C ~ 350°C까지 50°C 간격으로 바꾸어 가면서 측정하였다. 그림에서 알 수 있듯이 250°C에서 가장 뛰어난 반응성을 보이고 있다. 300°C나 350°C에서도 뛰어난 반응성을 보이지만 전력소모 측면을 함께 고려할 때 동작온도를 250°C로 결정하였다. 동작온도를 250°C로 정했을 때 오존가스 5 ppm에 대해 약 20배의 감도가 증가함을 알 수 있었다.

그림 12는 여러 가스에 대한 간섭성을 보여주고 있다. 그림의 감도는 CH_4 , C_4H_{10} 각각 폭발하한의 1/10인 5,000 ppm, 2,000 ppm에서

CO , Ethanol은 각각 50 ppm, 100 ppm, O_3 는 두통 및 호흡기 장애를 유발할 수 있는 1 ppm에 반응한 결과이다. 제작된 In_2O_3 박막은 오존에는 뛰어난 반응성을 보이고 있으나 타 가스에는 거의 반응을 하지 않음으로 뛰어난 선택성을 지닌 감지물질임을 증명할 수 있었다.

그림 13은 오존의 농도별 감도를 보여주고 있다. 이 실험을 통해 제작된 센서로 오존 농도계의 구현 가능성 여부를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 농도별로 직선성을 띤 감도 변화가 있으므로 이 센서를 이용해 오존 농도계를 제작할 수 있을 것이다.

그림 14는 가스의 반응특성 곡선을 나타내고 있다. 반응시간이나 탈착시간이 2 ~ 5분 이상으로 나타난다. 반응시간이 너무 길어 문제가 됨으로 반응시간을 향상시키는 것이 최대과제라고 할 수 있다. 이 문제점을 줄-겔법을 이용해 촉매를 제작한 후 감지막 위에 코팅함으로써 이를 해결할 수 있을 것으로 생각된다.

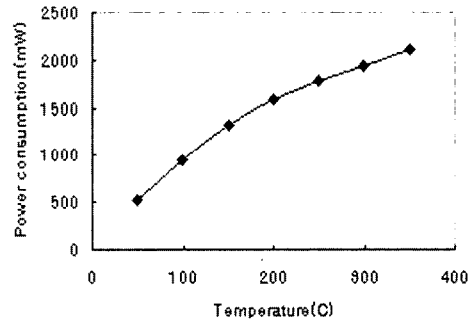


그림 10. 히터의 전력소모.
Fig. 10. Power consumption of heater.

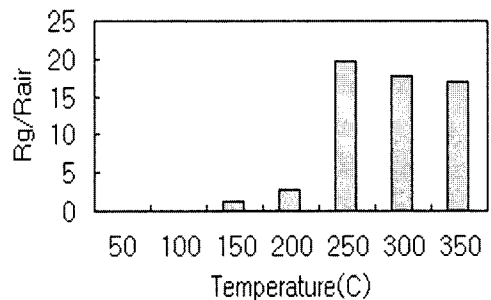


그림 11. 동작온도별 오존에 대한 감도 특성.
Fig. 11. O_3 sensitivity as function of operating temperature.

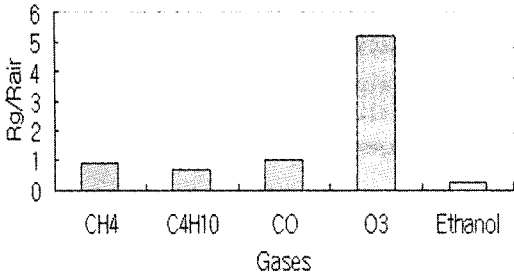


그림 12. 여러 가스에 대한 반응성.
Fig. 12. Sensitivities of device to various gases.

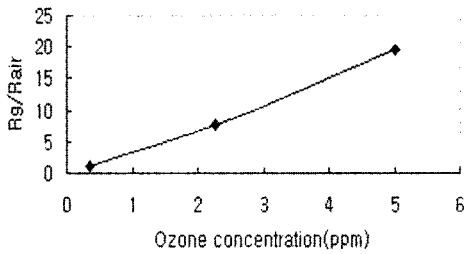


그림 13. 오존농도별 반응성.
Fig. 13. Sensitivities for various O₃ concentrations.

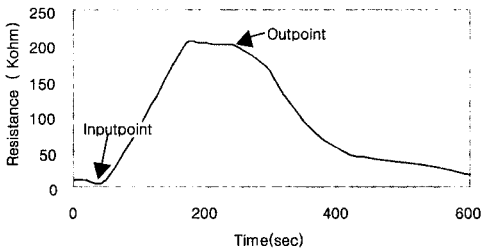


그림 14. 소자의 시간응답특성 곡선.
Fig. 14. Time response for device to O₃ gas.

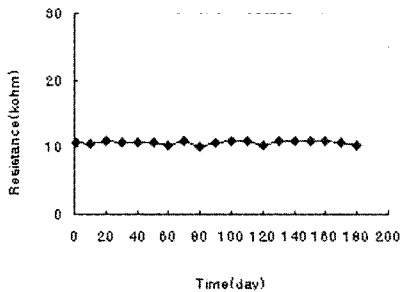


그림 15. 제조된 In₂O₃ 박막의 장기 안정도.
Fig. 15. Long time stability of In₂O₃ thin film.

그림 15는 제조된 In₂O₃ 박막 소자를 동작온도를 유지한 후 10일 간격으로 6개월 동안 저항의 변화를 측정하여 그린 그래프이다. 그래프에서 알 수 있듯이 저항의 변화가 ± 1 %에서 생기므로 6개월 동안 제조된 소자의 안정성을 보장할 수 있다.

V. 결 론

본 실험에서 졸-겔 제조법 이용하여 In₂O₃ 졸을 제조하였고, 이 졸-겔을 스펀코팅법을 이용해 박막소자를 제작하였다. 제작된 박막소자에 대해 XRD, SEM, TG/DTA 분석을 통해 물리적 특성을 조사하였으며, 박막소자를 오존과 다른 여러종류의 가스에 대해 반응성을 조사하였다. 제작된 박막소자는 오존에 뛰어난 감도를 나타내고 다른 가스에 대해서는 반응성이 적음을 보여주었다. 또한 장기안정도도 뛰어난 것을 알 수 있었다. 따라서 이렇게 제작된 In₂O₃ 박막소자는 선택성이 우수한 오존가스 감지 소자임을 알 수 있었다. 또한 농도별 감응특성이 뛰어난 선형성을 보여줌으로 오존 계측기를 제작함에 적합한 오존센서라고 할 수 있을 것이다.

References

- [1] T. Takada, In T. Seiyama(ed.), Chemical SensorTechnology, Kodansha, Tokyo/Elsevier, Vol. 2, pp. 59-70, 1989.
- [2] T. Takada, K. Suzuki and M. Nakane, "Highly sensitive ozone sensor", Sensors and Actuators B, Vol. 13-14, pp. 404-407, 1993.
- [3] P. A. Nanda, A. P. Campitelli, S. Lee, F. Brennan and W. Wlodarski, "Semiconducting oxide coated surface acoustic wave device for environmental gas sensing applications", tech Digest 5th Int. Meet. Chemical Sensors, Rome, Italy, July 11-14, pp. 54-46, 1994.
- [4] W. Wlodarski, H. T. Sun, A. Gurlo and W. Gopel, "Sol-gel prepared In₂O₃ thin films for ozone sensing", Tech. Digest Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators, Chicago, June 16-19, pp. 573-576, 1997.
- [5] Y. Takao, K. Amita, Y. Shimizu and M.

Egashira, "Gas-sensing properties of In₂O₃ thin film prepared by rf-plasma assisted chemical vapor deposition", Proc. 20th Chemical Sensor Symposium, Tokyo, pp. 25-28, 1995.

[6] A. Gurlo, M. Ivanovskaya, N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, U. Weimar, W. Gopel, A. Dieguez, Sensors and Actuators, B 44, p 327, 1997.

[7] 이상문, "졸-겔 스펀코팅에 의한 SnO₂ 마이크로센서의 제작", 경북대학교, 1996.

[8] W. Y. Chung, "Design and Fabrication of Micro Gas Sensors with a Metal Oxide Sensing Layer", Kyushu University, 1998.

[9] 왕진석, "활성화된 반응성 증발에 의한 In₂O₃ 박막의 성장", 충남대학교, 1990.

[10] C. A. Pan and T. P. Ma, J. Electro. Mater., Vol. 10, pp. 163-165, 1981.

[11] P. Nath, R. F. Bunshah, B. M. Basol and O. M. Staffsud, Thin Solid Films 72, p 463, 1980.

[12] 作花濟夫 著, 문중수 譯, "졸-겔법의 과학", 경남대학교 출판부, pp.11, pp.16, 1998.

著 者 紹 介



이 윤 수

1969년 11월 29일생
 1998년 경북대학교 전자공학과 졸업 (공학석사)
 2001년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)
 주관심분야 : 반도체 산화물의 물성 연구, 전도성 고분자 센서, 전도성 고분자 전지



주 병 수

1974년 12월 23일생
 2000년 경북대학교 전자공학과 졸업 (공학석사)
 현 경북대학교 전자공학과 박사과정
 주관심분야 : 임피던스를 이용한 가스센서의 설계 및 시스템



송 감 득

1970년 6월 17일생
 1996년 경북대학교 전자공학과 졸업 (공학석사)
 2001년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)
 현 대구과학대학 정보전자통신

계열 전임강사
 주관심분야 : 가스센서설계 및 시스템, 리튬이온 배터리

강 봉 휘

1964년생
 1991년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)
 1997년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)
 현 대구과학대학 정보전자통신 계열 전임강사
 주관심분야 : 가스센서 시스템 설계 및 제작, 박막형 산화주석 가스센서



최 낙 진

1971년 11월 1일생
 1996년 경북대학교 전자공학과 졸업 (공학석사)
 현 경북대학교 전자공학과 박사과정
 주관심분야 : 가스센서 시스템

설계 및 제작, 박막형 산화주석 가스센서

이 덕 동

연세대학교 전자공학과 박사학위
 미국 Stanford 대 및 Cornell대 전기전자공학과의 교환교수
 현재 경북대학교 전자전기공학부 교수 재직
 전자기술연구소장 및 한국센서학회 부회장
 경북대학교 공과 대학 학장