

논문 2002-11-6-04

SnO₂ 열산화감지막의 제작 및 특성

강봉휘*, 이덕동*

Characteristics and Fabrication of Thermal Oxidized-SnO₂

Bong-Hwi Kang*, Duk-Dong Lee*

요 약

본 논문에서는 새로운 방식의 금속 산화물 감지막의 형성 기술에 대해서 제안을 하였다. Sn 증착을 위해 사용된 기판은 Pt 전극을 가진 실리콘 웨이퍼를 이용하였다. 증착 방식은 금속 Sn이 연속적인 막이 아닌 island로만 형성된 상태로 하였다. 제안된 방식의 최적의 Sn 증착 조건을 구하기 위해 Pt 전극간의 저항이 1 k Ω , 5 k Ω , 10 k Ω 및 50 k Ω 이 되도록 Sn을 증착하여 시료를 제작하였다. 또한 일반적인 방식과 새롭게 제안된 방식의 시료를 비교하기 위해서 Sn 막의 두께가 1,500 Å인 시료를 준비하였다. 이것들을 700 °C의 산소분위기에서 3시간 동안 산화를 하여 SnO₂를 형성하였다. 산화물 감지막들의 특성 평가를 위해서 SEM, XRD 및 AFM을 이용하였다. 분석을 통하여 10 k Ω 의 시료(300 Å)가 최적의 감지막 증착 조건임을 알았다. 또한 제조된 감지막을 다양한 농도의 부탄, 프로판 및 일산화탄소에 대해서 동작온도 250 °C, 300 °C 및 350 °C의 경우에 대해서 측정하였다. 그 결과 촉매를 첨가하지 않았음에도 불구하고 모든 가스에 대한 높은 감도 특성을 나타내었다.

Abstract

New formation technique of metal oxide sensing film was proposed in this paper. Silicon wafer with Pt electrodes was used as a substrate for depositing metal Sn film. Metal Sn was deposited in the state of not continuous film but only island state. The samples were prepared to obtain the optimal condition of metal Sn deposition. The resistances of deposited Sn onto Pt electrodes amounted to 1 k Ω , 5 k Ω , 10 k Ω and 50 k Ω , respectively. Also The sample with 1,500 Å thickness of Sn was prepared in order to compare sensing properties between conventional type and proposing type. After deposition of metal Sn, SnO₂ was formed by thermal oxidation method for 3 hrs. in O₂ ambient at 700 °C. Surface morphology, crystal structure and surface roughness of oxidized-sensing film were examined by SEM, XRD, and AFM, respectively. From the results of these analyses, the optimal deposition condition of Sn was that the Pt electrode resistance became 10 k Ω (300 Å). Also, the sensing characteristics of fabricated sensing film for various concentrations of butane, propane and carbon monoxide gases were measured at the operating temperatures of 250 °C, 300 °C and 350 °C, respectively. Although catalyst was not added to the sensing film, it has exhibited the high sensitivity to all the test gases.

I. 서 론

지난 수십년간 산업화에 따른 화석연료의 사용으로 우리 인간에게 가장 기본이 되는 생활환경 요소인 대기환경이 많이 오염되었다. 이에 화석연료에 대한 대체 연료로 천연가스의 사용이 빈번해지게 되었다. 천연가스의 사용으로 대기오염의 요소는 줄일 수 있었지만 가스 폭발 사고 등으로 인한 인사사고 등 대형 사고가 끊이지 않

* 경북대학교 전자·전기 공학부(School of Electronic and Electrical Engineering Kyungpook National University)
<접수일자 : 2002년 7월 19일>

고 일어나고 있다. 이에 가스누출을 신속히 감지하고 인간에게 인지시키기 위해 많은 가스 센서가 개발되어 사용되고 있다.

가스 감지에 주로 사용이 되고 있는 감지막으로는 SnO₂가 있으며, 감지하고자 하는 가스종에 따라서 여러 종류의 감지막이 많은 연구자들에 의해 개발이 되었으며, 현재에도 많은 감지막이 개발되고 있다. SnO₂ 감지막의 형성 방법으로는 반응성 스퍼터링법,^[1] 화학증착법,^[2] 분무법,^[3] 마스크를 사용하지 않는 스퍼터링법,^[4] IAD(Ion Assisted Deposition)법,^[5] 스크린 프린팅법,^[6] Sn 증착 후 열산화하는 방법^[7,8] 등 다양한 방식이 개발되어 사용되고 있다. 하지만 Sn 증착 후 열산화하여 SnO₂ 감지막을 형성하는 방법에 대한 연구는 다른 방식에 비해 많은 연구가 이루어지지 않는 것이다.

본 논문에서는 Sn 증착 후 열산화하여 SnO₂ 감지막을 형성하는 새로운 방식에 대해서 연구를 수행하였다. 기존의 방식은 Sn 감지막을 수천 Å 증착한 후 고온의 산소 분위기에서 SnO₂를 형성하는 것이었다. 하지만 새로이 제안된 방식은 박막의 Sn을 열증착기로 증착을 한 후에 고온의 산소 분위기에서 산화를 시켜 안정적인 SnO₂의 산화물 감지막을 형성시키는 것이다. 이렇게 형성된 감지막의 특성 평가를 위해서 SEM, XRD, 및 AFM으로 분석을 실시하였고, 가스에 대한 감응특성을 살펴보기 위해서 여러 가스에 대한 반응 특성도 평가하였다.

II. 이 론

2-1. 박막 형성 기구

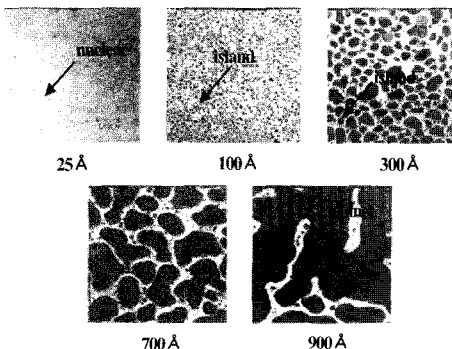


그림 1. 막의 형성과정^[9].
Fig. 1. Formation process of film.

박막의 성장은 증착 초기에는 핵을 형성한다. 즉, 기판 표면상에 통계적으로 분포된 작은 핵자를 형성하게 된다. 그 다음 단계로 핵자의 성장과 큰 island들이 형성이 되며 이것은 작은 결정의 형태를 갖추게 된다. 마지막으로 island들의 합체로 결정체가 형성이 되며 또한 빈 채널(channel)을 포함한 부분적으로 연결된 네트워크가 형성이 되고, 최종적으로 연속성을 가진 박막이 형성된다.^[9] 그림 1은 박막 형성의 진행과정을 도식적으로 나타낸 것이다. 본 연구에서는 Sn 증착시 박막 형성의 두 번째 단계, 즉 핵자의 성장과 큰 island들의 형성 단계에서 Sn 증착을 중지시켰다.

2-2. Sn과 SnO₂의 결정구조

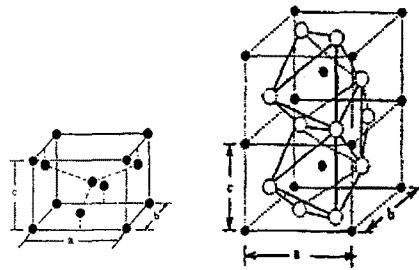


그림 2. Sn과 SnO₂의 결정구조.
Fig. 2. crystal structure of Sn and SnO₂.

표 1. Sn과 SnO₂의 부피매개변수.
Table 1. Volume parameter of Sn and SnO₂.

		Oxidation One Sn unit cell → Two SnO ₂ unit cell		
Structure		Tetragonal	Tetragonal(rutile)	
Unit cell		4 atoms of tin	2 atoms of tin + 4 atoms of oxygen	
Lattice constant (Å)	a	5.8312	4.737	×2
	b	5.8312	4.737	
	c	3.1819	3.185	
Volume expansion (ratio)		1 → 1.32		

금속 Sn은 정방정계(tetragonal) 구조를 하고 있으며 하나의 단위 세포(unit cell)에는 네 개의 Sn이 포함된다. 격자 상수는 a=b=5.8312 Å이고 c=3.1819Å이다. 표면 전도형 가스센서의 모물질이 되는 SnO₂는 루타일(rutile)계 산화물로 정방정계 구조를 가지고 있

으며, 하나의 단위 세포에는 두 개의 Sn과 네 개의 산소가 포함된다. 격자 상수는 $a=b=4.737 \text{ \AA}$ 이고 $c=3.185 \text{ \AA}$ 이다. 그림 2에 Sn과 SnO₂의 단위 세포에 대해서 나타내었다.

Sn의 하나의 단위 세포가 산화 과정을 통해서 SnO₂로 변환이 이루어진다면 두 개의 SnO₂ 단위 세포가 형성되며 이들의 부피를 비교하여 보면 약 32%의 부피가 팽창^[10]하게 됨을 알 수 있다. 표 1에 Sn과 SnO₂의 부피매개변수에 대해서 나타내었다.

III. 실험

금속 Sn을 증착시키기 위한 기관으로는 실리콘 산화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 기관을 초기세척한 후에 RF magnetron sputter를 이용하여 Pt/Ti(2,000 Å/300 Å)을 증착하였고, 습식식각을 이용하여 전극의 모양을 형성하였다. 전극이 형성된 시료에 열증착기를 이용하여 금속 Sn을 증착하였다. 그리고 증착과정을 조절하기 위해서 열증착기 내부와 연결된 전기선을 이용하여 시료의 전극간 저항을 측정함으로써 증착조건을 조절하였다. 실험에 사용된 열증착기의 구조와 시료의 배치를 그림 3에 나타내었다.

Pt 전극간 저항이 1 kΩ, 5 kΩ, 10 kΩ 및 50 kΩ이 측정되는 순간 금속 Sn의 증착을 중지한 시료와 보편적으로 사용되고 있는 방식으로 1,500 Å 두께의 Sn을 증착한 시료를 준비하였다. 실험의 신뢰성을 높이기 위해 각각의 조건으로 준비된 시료를 동시에 전기로에 넣어 700°C의 산소분위기 내에서 3시간 동안 산화를 실시하여 산화물 감지막인 SnO₂를 형성하였다.

Sn의 증착 상태 및 SnO₂의 형성 상태를 살펴보기 위해서 SEM(Model S-4100, Hitachi, Japan)을 이용하여 표면을 분석하였고, XRD(Model D/MAX 2500, Rigaku, Japan, 40KV, 100mA)를 이용하여 Sn이 SnO₂로 전이가 잘 이루어졌는지 살펴보았다. 또한 AFM(Model 98MF511, Digital Instrument, German)을 이용하여 SnO₂의 표면 거칠기를 조사하였다. 마지막으로 동작온도 250, 300 및 350°C에서의 가스 감응 특성을 살펴보기 위해서 폭발 하한값보다 낮은 저 농도의 프로판(1000, 2000 및 5000 ppm), 부탄(1000, 2000 및 5000 ppm) 및 일산화탄소(500, 1000 ppm)에 대한

반응 특성을 비교, 조사하였다.

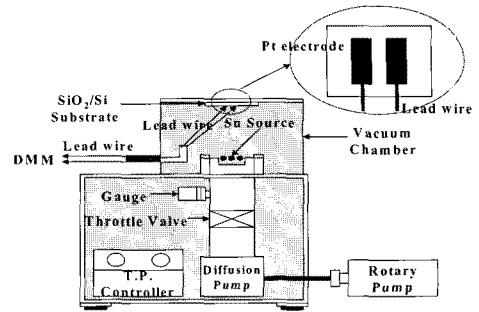


그림 3. 실험 장치.
Fig. 3. Experimental apparatus.

IV. 결과 및 고찰

4-1. SEM 분석

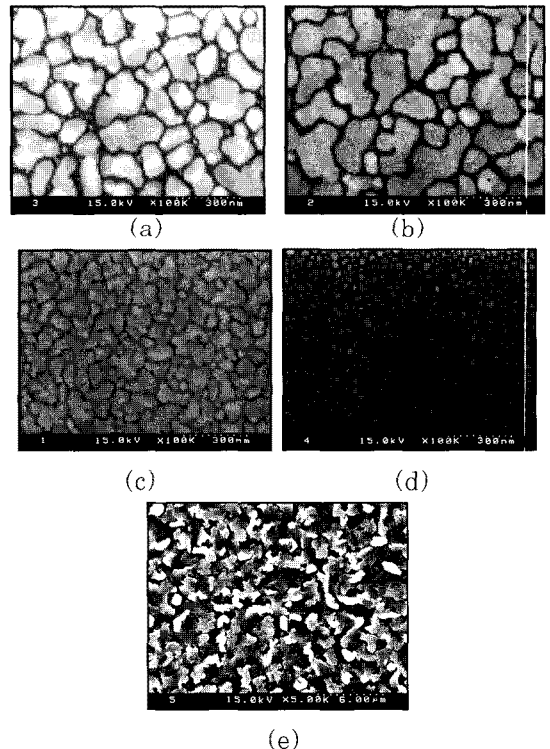


그림 4. Pt 전극간의 저항에 따른 Sn의 SEM 사진.
(a) 1 kΩ, (b) 5 kΩ, (c) 10 kΩ, (d) 50 kΩ, (e) 표준시료(1,500 Å 두께)
Fig. 4. SEM photographs of Sn thin film as a function of resistance between Pt electrode. (a) 1 kΩ, (b) 5 kΩ, (c) 10 kΩ, (d) 50 kΩ, and (e) reference sample(1,500 Å thickness)

그림 4에 금속 Sn의 SEM 사진들을 나타내었다. 1 kΩ과 5 kΩ 시료는 거의 유사한 형태를 띄고 있으며 그 증착 두께에 있어서 약간의 차이는 있으나 Sn이 약 500 Å 증착이 이루어졌고 막의 형성 두 번째 단계인 핵자의 성장과 큰 island의 성장이 뚜렷이 나타나 있음을 볼 수 있었다. 또한 막의 성장 세 번째 단계로 넘어가기 직전상태로 판단이 된다. 10 kΩ의 시료는 Sn의 증착 두께가 약 300 Å이었으며, 핵자의 성장과 큰 island들이 고르게 성장되고 있는 상태를 알 수 있었다. 50 kΩ의 시료는 증착 두께가 약 100 Å이었으며, 막의 증착 초기 단계인 핵자의 생성 정도가 이루어진 것으로 나타났다. 마지막으로 1,500 Å을 증착한 시료의 경우는 연속적인 막(continuous film)으로 완전히 성장하였음을 볼 수 있었다.

그림 5에 700°C의 산소 분위기에서 산화가 이루어진 SnO₂의 SEM 사진을 나타내었다. 1 kΩ과 5 kΩ 시료가 산화된 SnO₂막의 경우는 두께가 약 700 Å이었으며 큰 island들이 하나의 시드(seed)가 되어 산화과정이 이루어졌다. 또한 Sn에서 SnO₂로의 전이에 의해 부피가 32% 팽창함으로써 각각의 island들이 전기적으로 연결이 되었음을 볼 수 있었다. 10 kΩ의 시료는 산화가 이루어진 후 두께가 약 400 Å이었으며, 앞의 시료와 마찬가지로 고른 산화가 이루어졌으며, 부피팽창으로 인한 전기적인 연결 또한 이루어졌다. 하지만 50 kΩ 시료의 경우는 산화 후에도 부피팽창에 따른 전기적인 연결이 이루어지지 않았다. 이것은 Sn 증착시 너무 작은 핵자의 생성만 이루어진 상태였기 때문에 산화에 의한 부피 팽창에도 불구하고 전기적인 연결이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 마지막으로 1,500 Å의 시료는 Sn의 녹는점인 232 °C보다 높은 온도에서 산화가 이루어졌기 때문에 녹은 상태에서 산화가 이루어지며, 이에 따라 어느 한 특정부위에서 산화막 성장의 시드가 생성이 되면 이곳을 중심으로 성장이 크게 이루어지며 그 주변에는 산화막의 결핍 상태가 존재하게 되고, 이로 인해서 고른 산화막 성장이 이루어지지 않고 특정부위로만 높게 산화가 이루어짐을 볼 수 있었다. 하지만 위의 시료의 경우는 Sn이 녹더라도 각각의 island를 이루고 있기 때문에 island 각각 산화막의 시드가 되어 고른 성장을 보였음을 알 수 있었다.

가스와 반응을 위한 비표면적에 대해서 살펴 보면 1 kΩ과 5 kΩ의 시료에 비해서 10 kΩ의 시료가 작은 크기로 고른 성장을 보여 상대적으로 가스와 반응할 수 있는 비표면적이 커서 가스에 대한 반응 특성이 가장 좋을 것으로 판단된다. 50 kΩ의 시료는 산화막들이 전기적으로 연결이 되지 않아서 감지막으로는 사용이 불가능하다고 판단된다.

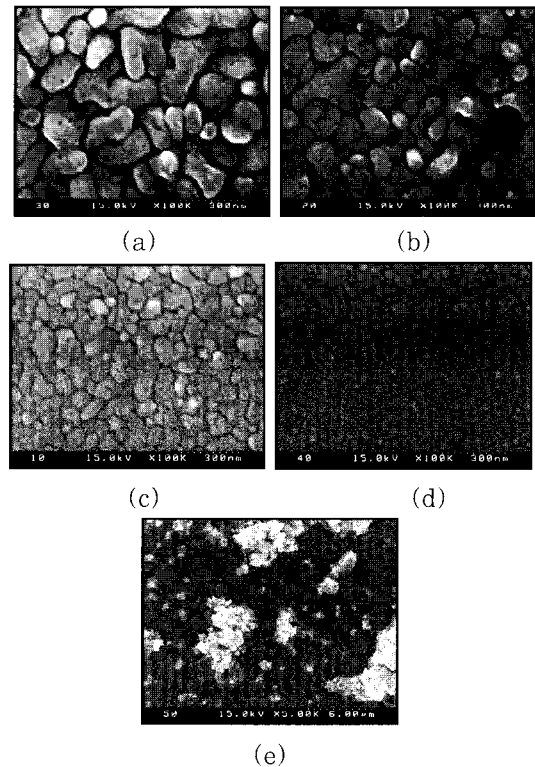


그림 5. Pt 전극간의 저항에 따른 SnO₂의 SEM 사진.(Fig. 4를 700 °C 산소 분위기에서 산화)

(a) 1 kΩ, (b) 5 kΩ, (c) 10 kΩ, (d) 50 kΩ, (e) 표준시료(1,500 Å 두께)

Fig. 5. SEM photographs of SnO₂ thin film as a function of resistance between Pt electrode.

(a) 1 kΩ, (b) 5 kΩ, (c) 10 kΩ, (d) 50 kΩ, and (e) reference sample(1,500 Å thickness)

4-2. XRD 분석

1 kΩ과 5 kΩ의 시료는 XRD 분석 결과 산화가 거의 고르게 이루어지기는 하였지만 SnO₂로 전이하는 과정에 있는 SnO의 피크가 발견되었

다. 하지만 10 kΩ의 시료는 SnO₂의 JCPDS 카드의 모든 주, 부 피크들이 정확하게 일치해서 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이는 시료에 증착된 Sn의 두께가 작아서 고른 산화가 이루어졌기 때문으로 생각된다. 하지만 1,500 Å 두께의 시료는 주로 산화막이 SnO로 성장이 이루어져 있는 것으로 나타났다. 이는 SEM의 결과에서 살펴본 것처럼 하나의 시드에 대해서 크게 산화가 이루어짐으로써 표면에는 SnO₂로 성장이 되었겠지만 그 내부에까지 산화가 완전하게 이루어질 수 없었기 때문으로 생각된다. 50 kΩ의 시료는 산화막의 두께가 작고 기판이 외부에 드러나 있어서 XRD 분석이 불가능하였다. 그림 6에 1 kΩ, 5 kΩ, 10 kΩ, 및 1,500 Å의 시료 및 SnO₂의 JCPDS 카드를 비교하여 나타내었다.

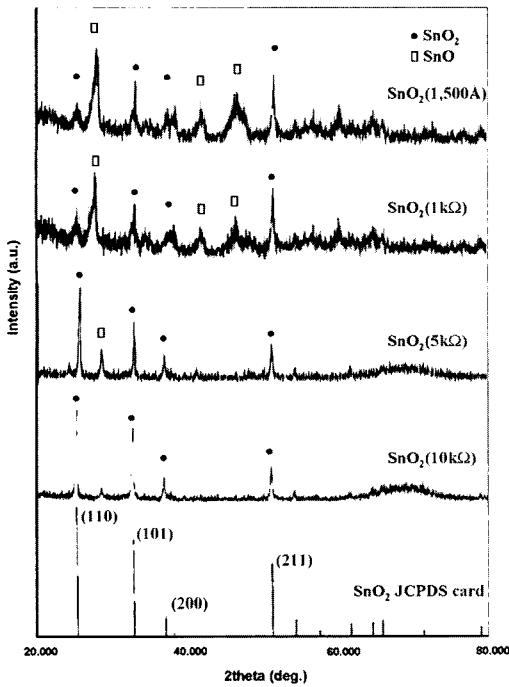


그림 6. 1 kΩ, 5 kΩ, 10 kΩ과 표준시료(1500 Å 두께)의 XRD 패턴.

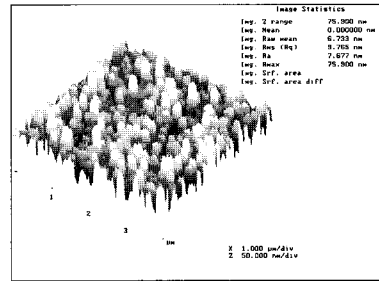
Fig. 6. XRD patterns of 1 kΩ, 5 kΩ, 10 kΩ and reference sample(1,500 Å thickness).

4-3. AFM 분석

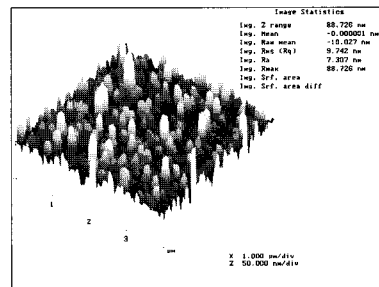
그림 7에 10 kΩ의 시료와 1,500 Å의 시료에 의해 형성된 SnO₂에 대한 AFM 사진을 나타내었다. 1 kΩ과 5 kΩ의 시료의 표면 평균 거칠기는 동일하게 97 Å이 측정되었고, 10 kΩ의 시료는 63 Å을 나타내었으며, 50 kΩ의 시료는 27 Å이

었다.

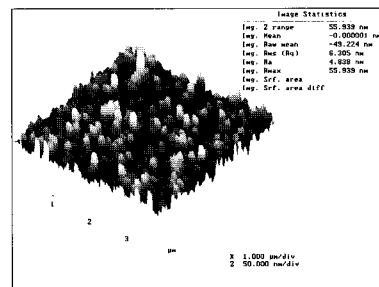
마지막으로 1,500 Å의 시료는 1,034 Å을 나타내었다. 이 결과에서 살펴보면 50 kΩ의 시료가 결정립(grain)들의 크기가 가장 작게 잘 형성이 되었지만 SEM과 XRD의 결과에서 설명된 것처럼 전기적으로 결정립간이 연결되지 않아서 가스센서의 감지막으로 사용을 할 수 없다.



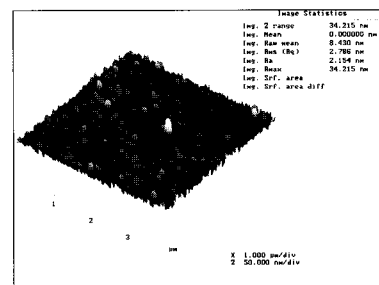
(a)



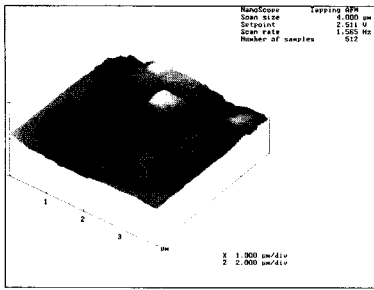
(b)



(c)



(d)



(e)

그림 7. 1 kΩ, 5 kΩ, 10 kΩ, 50 kΩ과 1,500 Å 시료의 AFM 사진.

(a) 1 kΩ, (b) 5 kΩ, (c) 10 kΩ, (d) 50 kΩ, and (e) reference sample(1,500 Å thickness)

Fig. 7. AFM photographs of 1 kΩ, 5 kΩ, 10 kΩ and 1,500 Å sample.

(a) 1 kΩ, (b) 5 kΩ, (c) 10 kΩ, (d) 50 kΩ, and (e) reference sample(1,500 Å thickness)

따라서 SEM과 XRD 및 AFM의 결과로 비추어 보아 10 kΩ의 시료가 본 논문의 초박막 SnO₂ 감지막의 제조에 가장 적합한 조건으로 생각이 되며, 또한 큰 비표면적으로 인해서 가스에 대한 감응 특성 역시 좋을 것으로 생각된다.

4-4. 가스 감지 특성

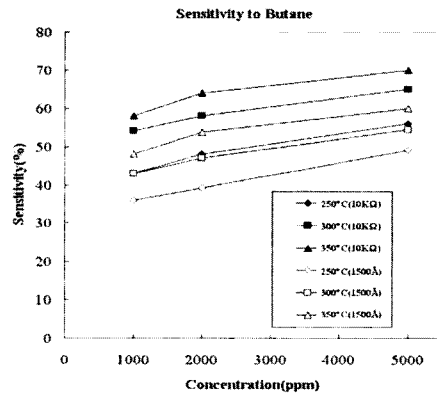
앞에서 제작된 10 kΩ의 시료에 대해 동작온도 250 °C, 300 °C 및 350 °C에서 프로판(1000, 2000 및 5000 ppm), 부탄(1000, 2000 및 5000 ppm) 및 일산화탄소(500, 1000 ppm)에 대한 반응 특성을 그림 8에 나타내었다.

감지막의 가스와의 감도(S)는 아래의 식 (1)로 정의하였다.

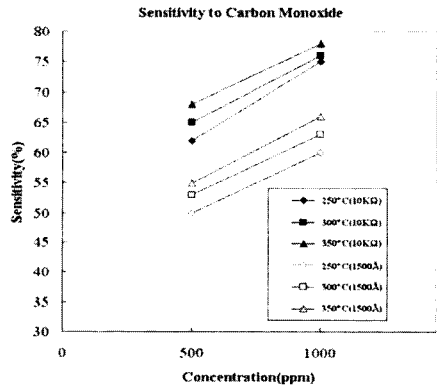
$$S(\%) = \frac{(R_a - R_g)}{R_a} \times 100 \quad (1)$$

R_a는 gas와 반응 전의 감지막의 저항이고, R_g는 gas와 반응 후의 감지막의 저항이다. 산화막에 gas와의 감응 특성을 높이기 위한 촉매를 사용하지 않았음에도 불구하고 CO에 대해서 측정에 사용된 모든 동작온도에서 70% 이상의 높은 감응 특성을 나타내었다. 프로판과 부탄 gas에 대해서는 동작온도가 높아질수록 높은 감도를 나타내었으며, 350 °C의 동작온도에서 약 70%의 높은 감도를 나타내었다. 또한 gas와 반응 후 회복에 있어서도 gas와 반응하기 전의 감

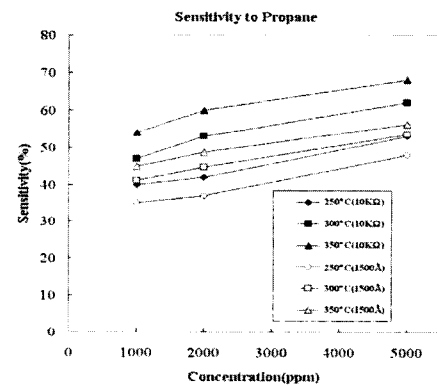
지막 저항값의 ±3% 내로 회복이 되었다.



(a)



(b)



(c)

그림 8. 여러동작온도와 가스 농도에 대한 감응 특성.

Fig. 8. Sensing characteristics as a function operating temperatures and gas concentrations.

gas와의 반응 시간은 약 30초였으며, 회복 시간은 약 1분이 소요되었다. 또한 장기 안정성에

있어서도 30일간 측정할 결과로는 초기의 저항 값이 거의 변화가 없이 안정하였다.

V. 결 론

본 연구에서는 막의 형성 메카니즘 측면에서 볼 때 핵자와 island 상태로 막이 형성되어 가는 과정에서 박막의 성장을 중지시키고 이를 열산화하여 금속 산화물 감지막을 얻는 방식을 제안하였다. 열산화전에는 금속 Sn이 고립된 island의 형태를 하고 있었으나, 열산화를 통하여 Sn에서 SnO₂로의 전이 과정에서 32%의 부피팽창으로 인해서 고립된 island들이 전기적으로 서로 연결이 되어 가스 센서의 감지막으로 사용이 가능하게 되었다.

SEM과 XRD 분석 결과로부터, 본 논문에서 제안된 방식으로 제조된 감지막들은 금속 Sn이 island을 형성한 상태에서 증착을 중지하고 산화를 한 경우이기 때문에 각각의 island마다 하나의 시드가 생성이 되어 산화가 이루어짐으로써 균일한 크기의 감지막을 형성할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 제안된 방식에서 채택된 4가지의 시료중에서 10 kΩ의 시료가 증착된 두께가 약 300 Å으로 최적의 박막 SnO₂의 생성 조건임을 알게 되었다.

마지막으로, 여러 가스에 대한 감응 특성도 촉매를 사용하지 않았음에도 불구하고 비교적 높게 나타났으며, 앞으로 다양한 가스종에 대한 감지물질로 마이크로 가스센서에 응용이 가능할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] K. C. Lee et al., "Microelectric thin film gas sensor for detecting CH₃SH", Proceeding of the fourth conference on sensor technology, pp. 242~245, 1993.
- [2] L. Brune et al., "Tin dioxide thin film gas sensor prepared by chemical vapour deposition influence of grain size and thickness on the electrical properties", Sensors and Actuators B., vol. 18-19, pp. 195~199, 1994.
- [3] 김태희, 박경봉, 윤기현, "분무 열분해법에 의해 증착된 SnO₂ 박막의 광전기 화학변환 특성", 한국요업학회지, vol. 28, no. 3, pp. 197~204, 1991.
- [4] J. W. Lim et al., "Fabrication and characteristics of suspended-type micro gas sensor", Journal of the Korean physical society, vol. 33, pp. S432-435, 1998.
- [5] J. Cho et al., "The behavior of surface adsorbed Pd activation layer on SnO_x thin film with temperature in CH₄ sensing", Proceedings of the 3rd east asian conference on chemical sensors, pp. 186~192, 1997.
- [6] 홍영호, "결정성장억제제 Ca를 첨가한 SnO₂/Pt 미세분말로 제조한 메탄가스센서", 경북대학교 전자공학과 박사학위논문, 1995.
- [7] 김태훈, "SnO_{2-x} 열산화 박막을 이용한 C₄H₁₀ 마이크로센서의 제작 및 특성", 경북대학교 전자공학과 석사학위논문, 1995.
- [8] 장경훈, "저전력형 부탄가스 감지소자의 제조 및 그 특성", 경북대학교 전자공학과 석사학위논문, 1996.
- [9] 최시영 외 4인, 박막공학의 기초, pp. 71~72, 2002.
- [10] 정완영 외 3인, "CO 마이크로센서의 제작과 그 특성", 전자기술연구지, vol. 14-1, pp. 141~147, 1993.

著 者 紹 介

강 봉 휘

1964년생

1991년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)

1997년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)

현 대구과학대학 인터넷정보전자계열 전임강사

주관심분야 : 가스센서 시스템 설계 및 제작, 박막형 산화주석 가스센서

이 덕 동

연세대학교 전자공학과 박사학위

미국 Stanford대 및 Cornell대 전기전자공학과
의 교환교수

현 경북대학교 전자·전기·컴퓨터공학부 교수

현 한국센서학회 학회장