

R.F. Magnetron Sputtering 법을 이용한 SnO₂ 박막 센서의 제조 및 알콜 감도 특성

박상현 · 강주현 · 유광수[†]

Fabrication of the SnO₂ thin-film gas sensors using an R.F. magnetron sputtering method and their alcohol gas-sensing characterization

Sang Hyoun Park, Ju Hyun Kang, and Kwang Soo Yoo[†]

Abstract

The nano-grained Pd or Pt-doped SnO₂ thin films were deposited on the alumina substrate at ambient temperature or 300 °C by using an R.F. magnetron sputtering system and then annealed at 650 °C for 1 hour or 4 hours in air. The crystallinity and microstructure of the annealed films were analyzed. A grain size of the thin films was 30 nm to 50 nm. As a result of gas sensitivity measurements to an alcohol vapor of 36 °C, the 2 wt.% Pt-doped SnO₂ thin-film sensor deposited at 300 °C and annealed at 650 °C for 4 hours showed the highest sensitivity.

Key Words : R.F. magnetron sputtering method, SnO₂ thin films, Alcohol sensors

1. 서 론

음주 후 자동차와 같은 위험한 기계를 다루는 것은 자신뿐 아니라 타인의 생명에 영향을 미치기 때문에 각국 정부는 음주 운전을 법적으로 엄격히 규제하고 있다. 음주 시, 알콜은 혈액에 흡수되는데 국내에서는 혈중 농도가 0.05 % 이상일 때 법적인 처벌을 받게 된다^[1]. 이러한 이유로 정확하고 빠른 측정과 휴대가 용이하고 전력 사용이 적은 알콜 센서의 개발이 필요하다.

환원성 가스 감지 재료로는 SnO₂, WO₃, TiO₂ 등의 비화학양론화합물(non stoichiometric compounds)이 있으며, 가스 감지기구는 입체에서의 가스의 흡/탈착에 따른 전위장벽의 변화로 설명된다^[2,3]. 즉, 감지재료의 입자, 입계, 기공이 가스 감도에 매우 중요한 영향을 미친다^[3,4]. 이 중 SnO₂는 가연성 가스, 독가스, 알콜 감지용 재료로 널리 사용되고 있으며, 알콜 증기와 같은 환원성 가스에 대하여 높은 감도를 가지는 대표적인 n형 산화물 반도체 센서 재료이다^[5-7]. 또한, SnO₂ 가스

센서는 저온에서의 높은 감도 특성 및 빠른 응답 속도를 나타내는 장점을 가지고 있다^[8]. 이러한 SnO₂ 가스 센서에 선택성, 감도, 안정성 등을 향상시키기 위해 Pt, Pd, Au 등의 귀금속 촉매나 ThO₂와 같은 금속 산화물을 첨가하고 있다^[6,7,9].

Vossen^[10]에 의하면 sputtering 법으로 제조된 박막은 CVD(chemical vapor deposition)보다 막의 특성, 막의 균질성, 막의 재현성, 막 표면의 morphology 등에서 우수한 것으로 평가되었으며, sputtering 법 중에서도 산화물 타겟을 사용한 R.F. sputtering 법이 더 우수한 것으로 보고되었다^[11].

본 연구에서는 가스 감지용 반도체로 고성능 알콜 센서를 제조하기 위하여, Pd(0.5 wt.%)와 Pt(2 wt.%)이 소량 첨가된 SnO₂ 타겟을 사용하여 R.F. magnetron sputtering 법으로 나노 입자 크기의 박막가스센서를 제작하였다. 제조된 SnO₂ 박막의 결정성 및 미세구조 비교·분석과 알콜의 감도특성을 체계적으로 고찰하였다.

2. 실험 방법

그림 1에서와 같이 SnO₂ 박막 가스센서를 제조하였다. 기판재료는 알루미늄(5.08 mm × 10.16 mm × 0.4 mm)

서울시립대학교 신소재공학과(Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul)

[†]Corresponding author: ksyoo@uos.ac.kr

(Received : January 12, 2005, Accepted : February 16, 2005)

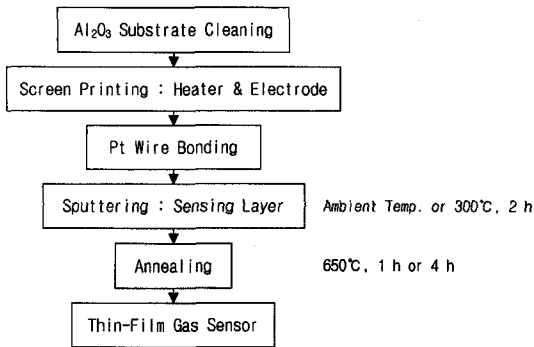


그림 1. SnO₂ 박막 가스 센서 제조공정
Fig. 1. Flow chart of SnO₂ thin-film gas sensors.

를 사용하였으며 기판 앞·뒷면에 Pt로 각각 전극과 히터용 실크 스크린 프린팅법으로 후막을 형성한 다음 1250 °C에서 30분간 열처리 하였다. 기판에 Pt 리드선을 Ag paste를 이용하여 연결한 후, 550 °C에서 10분 동안 열처리하였다.

위와 같이 준비된 기판 위에 가스 감지막으로 SnO₂ 박막을 R.F. Magnetron Sputter(Korea Vacuum, KVS-660)를 이용하여 증착하였다. 증착 시 사용한 SnO₂는 0.5 wt.% Pd 또는 2 wt.% Pt를 첨가한 타겟(2"φ, 1/4")이었으며, 박막 증착시 기판의 온도는 각각 실온(ambient temperature)과 300 °C이었다. 박막의 두께는 3000 Å 정도이었고, 증착된 박막은 결정성 향상을 위하여 각각 공기 중 650 °C에서 1시간과 4시간 동안 열처리를 하였다. 시편에는 센서의 온도 측정을 위해 K-type 열전대를 세라믹 본드를 이용하여 기판 뒷면에 부착하였다.

기본 물성분석으로 SnO₂ 박막의 X-선 회절분석과 미세구조를 관찰하였다. X-선 회절분석은 X-ray Diffractometer(Rich. Seifert & Co., XRD 3000 PTS)로 Cu Kα(λ = 1.542 Å)선과 Ni 필터를 사용하여 2θ 값이 20°와 80° 사이에서 조사되었다. 박막 표면의 미세구조는 FESEM(Hitachi, S-4300)과 AFM(Psia, M5)을 사용하여 관찰하였다.

그림 2는 시편에 알코올을 주입하는 방법과 측정 시스템을 나타낸 것이다. 음주 측정과 같은 조건 하에서 측정하기 위하여 체온과 비슷한 36 °C의 알코올 용액으로부터 증발된 가스를 센서에 주입하였다. Refrigerating Bath Circulator(Jeio Tech, RW-1025G)에서 수송 가스 N₂ 가스에 의해 증발된 알코올 가스는 기준 가스인 N₂ 가스와 희석하여 500 ppm~2000 ppm 농도로 조절하였으며, 가스의 감도측정은 기록계(Yokogawa, Mobile-corder MV100)를 이용하여 측정하였다. 이 때 회로전압(V_C)은 D.C. 5 V를 인가하였으며, 히터의 양단에

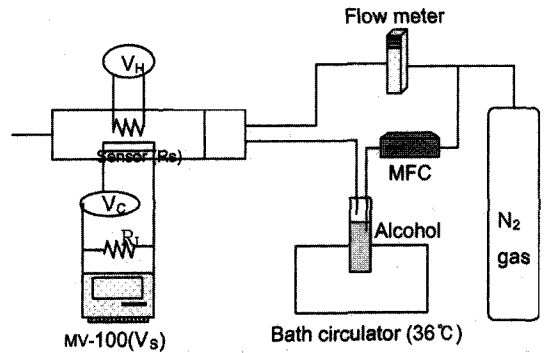


그림 2. 알코올 인가 방법과 측정 시스템
Fig. 2. Measuring circuit for alcohol sensor.

D.C. 전압을 인가하여 센서의 작동 온도를 300 °C로 맞추었다. 이 때, 가스감도는 전압검출법^[12]을 사용하여 측정하였다. 센서에 직렬로 부하저항(load resistance, R_L)을 연결하여 그에 따른 센서에 걸리는 전압을 측정하였다. 센서의 저항값은 그림 2의 기본 측정회로에 따라 다음 식에 대입하여 계산하였다.

$$R_s = R_L \left(\frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \right) \quad (1)$$

여기서, R_s는 센서의 저항값, R_L은 부하의 저항값, V_C는 회로에 인가한 전압, V_{RL}은 출력 전압이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본 물성 측정

알루미나 기판 위에 증착한 SnO₂ 박막의 X-선 회절 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3의 (a)와 (b)는 각각 기판온도를 실온에서 증착한 박막과 300 °C에서 증착한 박막의 회절피크를 나타내고 있다. (a)와 (b) 모두에서 기판온도와 상관없이 열처리 전에 나타나지 않았던 SnO₂ 회절피크인 (110), (101) 면이 650 °C에서 열처리 후 나타났다. 이것에 의해 결정이 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 그리고 열처리 시간이 증가할수록 SnO₂의 회절피크의 강도가 증가하는 것으로 보아 열처리 시간이 결정성 향상에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

그림 4는 기판온도가 실온과 300 °C에서 증착된 2 wt.% Pt가 첨가된 SnO₂ 박막의 열처리 전·후의 FESEM 미세구조이다. 열처리 전이나 후나 SnO₂의 입자들은 나노 크기로 잘 분포되어 있음을 보여주고 있다. 열처리 전의 박막은 약 50 nm이하의 입자로 이루어진 nano-cluster들로 구성되어 있었다. 열처리 후 이

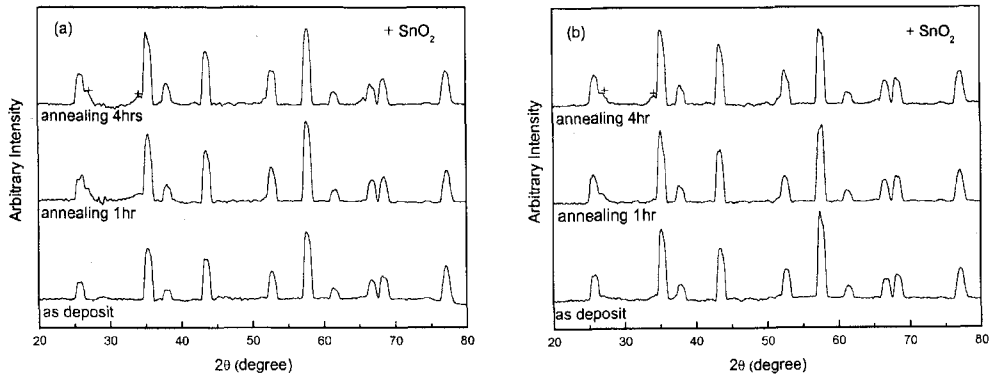


그림 3. SnO₂ 박막의 X-선 회절도: 기판온도; (a) 실온 (b) 300 °C

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of SnO₂ thin films deposited on the alumina substrate. Substrate temperature; (a) ambient temperature and (b) 300 °C.

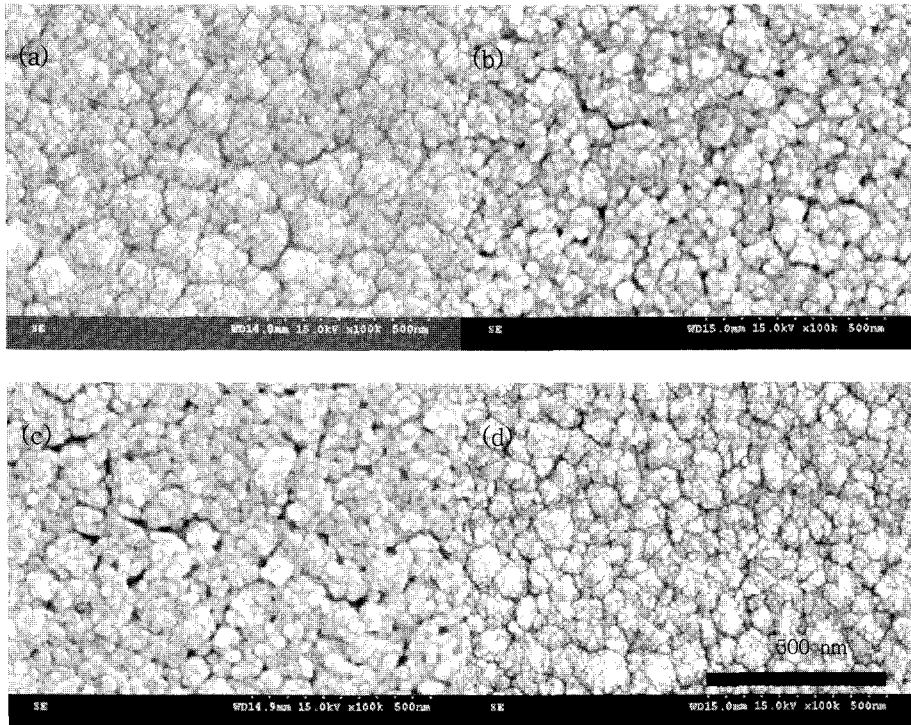


그림 4. 실리콘 기판 위에 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 박막의 미세구조 사진; (a) 실온 증착, 열처리 전, (b) 300 °C 증착, 열처리 전, (c) 실온 증착, 650 °C에서 4시간 열처리 후, (d) 300 °C 증착, 650 °C에서 4시간 열처리 후

Fig. 4. FESEM images of the 2 wt.% Pt-doped SnO₂ thin films deposited on the silicon substrate. Deposition temperature and annealing temperature; (a) ambient temperature and as-deposited, (b) 300 °C and as-deposited, (c) ambient temperature and 650 °C, 4 h, and (d) 300 °C and 650 °C, 4 h.

cluster들은 느슨한 형태를 가졌으나 입자크기의 차이는 보이지 않았다. 박막 증착시 기판온도에 따라서는 300 °C에서 증착한 SnO₂ 박막의 입자크기(≤30 nm)가 실온에서 증착한 SnO₂ 박막의 입자크기(≤50 nm)보다

조밀한 미세구조를 가졌다. 실온에서 증착한 SnO₂ 박막의 AFM 분석 결과 열처리 전·후의 평균 surface roughness가 각각 149 Å와 144 Å으로 surface roughness는 큰 차이를 보이지 않았다.

3.2. 알콜의 감도 특성

금속산화물에는 금속이온과 산소이온의 조성이 화학양론조성에서 비화학양론적인 화합물을 이루는데 수반 되는 격자결합이 donor나 acceptor로서 작용하게 된다. SnO₂는 금속이온에 비하여 산소이온이 부족한 상태로 존재하여 SnO_{2-x}로 존재한다. 따라서 알콜과 같은 환원성 가스가 SnO₂에 흡착할 경우에는 carrier 밀도가 증가하여 전기전도도가 증가하고 저항값이 감소하게 된다^[7]. 귀금속인 Pt와 Pd의 첨가는 SnO₂ 표면에 cluster를 형성하는데 이 cluster가 존재하는 SnO₂는 기존의 SnO₂보다 높은 sticking coefficient를 가지고 거의 모든 가스분자를 분리시켜 센서의 작동온도를 감소시키거나 가스감도를 향상시킨다^[13].

본 실험에서 가스감도(gas sensitivity)는 질소 분위기 중에서의 센서 저항값(R_{N2})에 대한 측정가스의 저항값

(R_{gas})의 비율(R_{gas}/R_{N2})로 나타내었다^[14]. 그림 5의 (a)와 (b)는 각각 0.5 wt.% Pd와 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 박막 증착시 기판온도와 열처리 시간에 따라 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm, 2000 ppm의 농도에서 알콜의 감도특성을 나타낸 것이다(작동온도 300 °C). 300 °C의 기판온도에서 증착하고, 650 °C에서 4시간동안 열처리한 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 박막센서가 알콜 농도에 대한 감도가 가장 높았다. 그 이유는, 증착 시 기판온도는 박막의 미세구조와 결정성에 영향을 미치는데, 300 °C에서 증착하고 650 °C에서 4시간 동안 열처리한 박막이 우수한 결정성을 가지고 있었고 나노 입자의 미세구조를 이루기 때문인 것으로 사료된다. 이와 같은 가스 감도 특성은 0.5 wt.%를 첨가한 SnO₂ 박막에서도 유사한 거동을 보여주었다. 이 박막 중 300 °C의 기판온도에서 증착하고, 650 °C에서 4시간 동안 열처리한 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 박막센서의 감도가 알콜 농도 500 ppm에서 R_{gas}/R_{N2}=0.118로 가장 높았다. 같은 조건에서 증착한 박막을 첨가물의 종류에 따라 비교하였을 때 0.5 wt.% Pd를 첨가한 SnO₂ 센서보다 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 센서가 좋은 감도를 나타내었다.

그림 6과 그림 7은 각각 300 °C의 기판온도에서 증착하고, 650 °C에서 4시간 동안 열처리한 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 센서의 알콜에 대한 응답 속도와 H₂, CH₄, C₃H₈와 같은 가연성 가스에 대한 알콜의 선택성을 나타내었다. 이 박막센서는 70% 포화 될 때의 응답 속도가 59.5초로 나타났으며, 다른 가연성 가스에

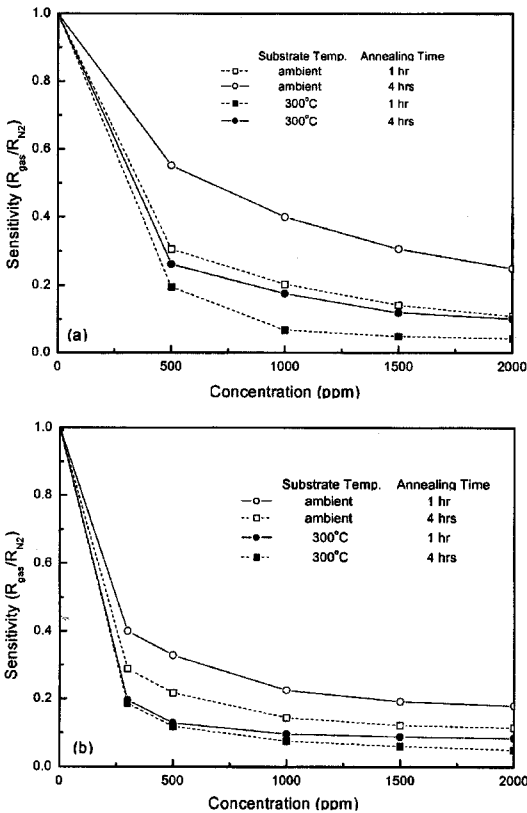


그림 5. 작동 온도 300 °C에서 측정된 농도의 변화에 따른 알콜 감도특성; (a) 5 wt.% Pd를 첨가한 SnO₂ 박막 (b) 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 박막.

Fig. 5. Gas-sensing characteristics of (a) the 0.5 wt.% Pd-doped SnO₂ sensors and (b) the 2 wt.% Pt-doped SnO₂ sensors as a function of alcohol concentration.

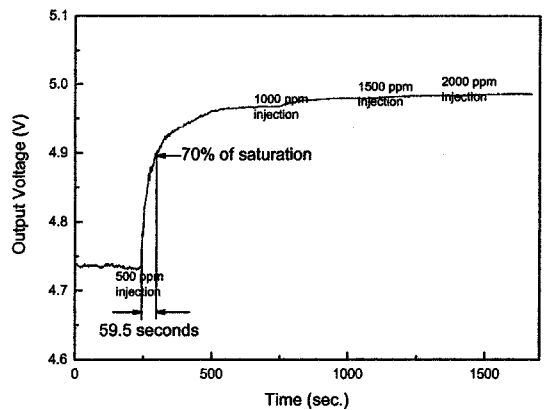


그림 6. 300 °C의 기판온도에서 증착하고 650 °C에서 4시간 동안 열처리한 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 박막의 응답속도.

Fig. 6. Response time measured at 300 °C of the 2 wt.% Pt-doped SnO₂ sensor deposited at 300 °C and then annealed at 650 °C for 4 h in air.

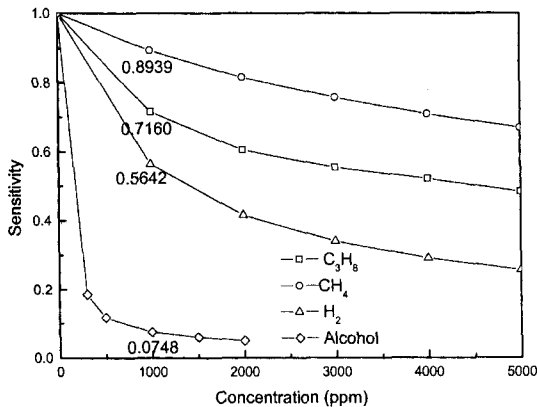


그림 7. 300 °C의 기판온도에서 증착하고 650 °C에서 4시간 동안 열처리한 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 박막의 가연성 가스에 대한 선택성.

Fig. 7. Selectivity of the 2 wt.% Pt-doped SnO₂ sensor deposited at 300 °C and then annealed at 650 °C for 4 h in air for flammable gases.

대해서도 우수한 선택성을 나타내었다.

4. 결 론

본 실험에서는 나노 입자크기의 SnO₂ 박막을 R.F. magnetron sputtering법으로 제조하여, 촉매 물질, 박막 증착 시 기판 온도, 열처리 조건에 따른 알콜 감도의 영향을 고찰하였다. SnO₂ 박막의 X-선 회절 분석 결과, 600 °C에서 열처리 후 모든 시편의 박막은 결정을 형성하였다. 또한, FESEM을 이용한 미세구조 관찰 결과, SnO₂ 박막은 30~50 nm 크기의 입자를 가진 다공성 미세구조를 가지고 있었다. 알콜에 대한 감도 측정 결과, 300 °C의 기판온도에서 증착하고, 650 °C에서 4시간 동안 열처리한 2 wt.% Pt를 첨가한 SnO₂ 박막센서가 500 ppm의 알콜에서 $R_{gas}/R_{N_2} = 0.118$ 로 높은 감도를 나타내었다.

감사의 글

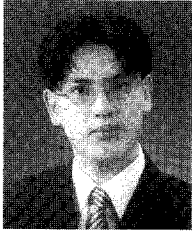
본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2003-B-108-01)주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

[1] K. Y. Park, K. S. Kang, S. J. Kim, S. H. Lee, B. G. Choi, and M. Y. Sung, "Electrical properties of alcohol vapor sensors based on porous silicon", *J.*

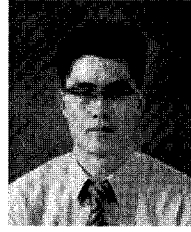
of Kor. Inst. of Electrical/Electronic Mater. Engineers, vol. 16, no. 12 pp. 1232-1236, 2003.

- [2] Y. D. Wang, C. L. Ma, X. H. Wu, X. D. Su, and H. D. Li, "Electrical and gas-sensing properties of mesostructured tin oxide-based H₂ sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 85, pp. 270-276, 2002.
- [3] J. B. Kwon, K. K. Jung, D. S. Lee, J. W. Ha, and K. S. Yoo, "The fabrication of ITO thin-film O₃ gas sensors using r.f. magnetron sputtering method and their characterization", *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 840-845, 2002.
- [4] J. W. Park, "SnO₂ gas sensors", *Bull. Kor. Inst. of Electrical/Electronic Mater. Engineers*, vol. 11, no. 12, pp. 34-40, 1998.
- [5] T. H. Kwon, S. H. Park, J. Y. Ryu, and H. H. Choi, "Zinc oxide thin film doped with Al₂O₃, TiO₂ and V₂O₅ as sensitive sensor for trimethylamine gas", *Sensors and Actuators B*, vol. 46, pp. 75-79, 1998.
- [6] D. S. Lee, C. H. Shim, and D. D. Lee, "SnO₂-based thin film gas sensors in array for recognizing inflammable gases", *J. Kor. Vac. Soc.*, vol. 10, no. 3, pp. 289-297, 2001.
- [7] K. S. Yoo and T. S. Kim, "Gas-sensing characteristics of WO₃-SnO₂ thin-film sensors", *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 12, pp. 1180-1186, 2001.
- [8] K. P. Seong, D. Choi, and J. H. Kim, "Effects of an Al₂O₃ surface protective layer on the sensing properties of SnO₂ thin film gas sensors", *Kor. J. Mater. Res.*, vol. 10, no. 11, pp. 778-783, 2000.
- [9] I. S. Bae, H. K. Lee, K. J. Hong, W. S. Lee, and J. S. Park, "Properties of Fe₂O₃-doped SnO₂ oxides for CO sensor", *J. Kor. Sens. Soc.*, vol. 10, no. 4, pp. 222-231.
- [10] J. L. Vossen, *Physics of thin films*, Edited by G. Hass, Academic Press, New York, vol. 9, pp. 1-71, 1981.
- [11] K. C. Park and J. G. Kim, "Fabrication and characteristics of TO:F thin film deposited by RF magnetron sputtering (I)", *J. Kor. Sens. Soc.*, vol. 3, no. 2, pp. 65-73, 1994.
- [12] T. Seiyama, "Gas detection by activated semiconductor sensor", *Denki Kagaku*, vol. 40, no. 3, pp. 244-249, 1972.
- [13] A. Cabot, J. Arbiol, J. R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, and W. Gopel, "Analysis of noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 70, pp. 87-100, 2000.
- [14] K. S. Yoo and H. J. Jung, "Gas-sensing characteristics of semiconducting materials based on In₂O₃ depending on composition changes", *Sensors and Actuators*, vol. 12, pp. 285-290, 1987.



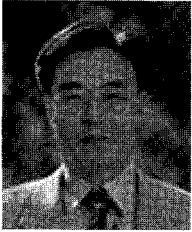
박 상 현 (朴 相 炫)

- 1976년 8월 19일생
- 2002. 2. 서울시립대학교 재료공학과 졸업 (공학사)
- 2002. 2. 서울시립대학교 신소재공학과 졸업(공학석사)
- 연구분야 : 산화물 반도체 가스센서, 고체산화물 연료전지
- e-mail : yal_ri@uos.ac.kr



강 주 현 (姜 周 鉉)

- 1979년 2월 16일생
- 2004. 2. 서울시립대학교 재료공학과 졸업 (공학사)
- 현재 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정
- 연구분야 : 산화물 반도체 가스센서, 고체산화물 연료전지
- e-mail : ju-hyun@uos.ac.kr



유 광 수 (劉 光 洙)

- 1957년 1월 15일생
- 1981. 2. 한양대학교 무기재료공학과 졸업 (공학사)
- 1981. 2. 서울대학교 무기재료공학과 졸업 (공학석사)
- 1983. 2. 에리조나주립대학교 재료공학과 졸업(공학박사)
- 1995.3 ~ 현재 서울시립대학교 신소재공학과 부교수
- 2004. 1 ~ 현재 한국센서학회 편집위원장
- 2005. 1 ~ 현재 한국세라믹학회 수석운영위원
- 2005. 3 ~ 현재 서울시립대학교 부설 산업기술연구소 소장
- e-mail : ksyoo@uos.ac.kr