The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 8, No. 3, pp. 278, 1995.

박막형 SnO_2 가스 센서의 특성에 관한 연구

논 문
8-3-5

A Study on Characteristics of Thin Film SnO_2 Gas Sensor

김상연*, 송준태*
(Sang-Yeon Kim, Joon-Tae Song)

Abstract

Thin film SnO_2 Gas Sensor was fabricated by electron-beam evaporation system and the target made by general firing method for the purpose of detecting gas components in air, especially methane gas. SnO_2 thin film was prepared on the polished alumina substrate which Pt interdigital electrode was precoated. The effects of annealing temperature and substrate temperature on the structural properties of SnO_2 thin film on glass were investigated using the X-ray diffraction. The good crystalline structure is formed when substrate temperature is 150[℃] and annealing condition is 550[℃], 1[hour]. And the sensing properties at various thickness of the SnO_2 thin film and the effects of $PdCl_2$ addition were also investigated. The good result is showed when the thickness is below 1000[Å] and the quantity of $PdCl_2$ addition is 4[wt%]. The thickness of SnO_2 thin film was measured by α-step and Elliopsometer.

Key Words(중요용어) : Gas(가스), Sensor(센서), Gas sensor(가스센서), Film(박막), Semiconductor(반도체)

1. 서 론

최근 산업의 발달과 여러 가스 사고로 인해 가스센서에 대한 관심이 고조되고 있다. 가스센서란 기체중에 함유된 특정성분의 가스를 적당한 전기적 신호로 감지정량하는 소자로서 SnO_2 ZnO, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3 등의 재료를 이용하고 있으며 그중에서 화학적 안정성, 내구성 및 고감도성인 SnO_2를 이용한 가스센서에 대한 연구가 계속되어 왔다.[1]

1972년 Taguchi는[2] 공기중에 있는 가연성 가스가 다공질 SnO_2 소결체의 전기저항의 변화로부터 검출된다고 보고 하였다. 또한 1967년 Loh와 Shaver는[3,4] 이러한 기구의 가스 감도가 Pt, Pd, Ir Rh의 첨가에 의해 증대된다고 보고하였다. 귀금속의 촉매효과는 가스센서에 있어서 증감제나 조절제의 작용 역활의 중요성을 나타내며, 부수적으로 여러 금속과 금속산화물의 첨가제에 대한 연구가 활발하게 진행되었으나 특정 가스에 대한 제조시 첨가제의 최적량에 대한 연구와 박막에 의한 센서 제조시 첨가제의 첨가방법에 대한 연구는 아직도 미미한 실정이다.

가스센서는 주로 가스의 흡, 탈착을 이용한 반도체식 가스센서와 가스의 반응성을 이용한 접촉연소식 가스센서가 사용되는데, 반도체식 가스센서는 그 형태에 따라 크게 소결형(sintering type), 후막형(thick film type), 박막형(thin film type)으로 구분할 수 있다. 이중 박막형은 기계적 강도가 우수하고 대량생산과 센서제조시 제품의 균질성이 용이한 것 외에 센서를 소형화, 집적회로화 할 수 있는 장점이 있다.[5] 그러나 박막형 가스센서 제조시 제작 조건 및 제작 방법에 따르는 재현성에 취약점이 있어 이를 체계적으로 연구하여 최적의 조건을 확립하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 SnO_2 박막을 제조하여 열처리 온도와 기판 온도에 따르는 SnO_2 박막의 구조적 특성을 조사하여 가스센서 제조시의 SnO_2 박막의 조건을 조사하였고, 이 조건으로 제조된 박막

* : 성균관대학교 공대 전기공학과
접수일자 : 1994년 2월 28일
심사완료 : 1995년 2월 20일

형 SnO_2 가스센서의 검지특성을 측정하였고 박막 두께에 따른 감도를 조사하였다. 또한 미량의 귀금속 촉매인 Pd을 $PdCl_2$의 형식으로 첨가하여 ball mill에 의해 target을 만들어 이를 증착하는 방법을 연구하였고 첨가량에 따른 검지 특성을 조사하여 $PdCl_2$가 첨가된 박막형 SnO_2 가스센서의 제조시 제조조건을 제시하였다.

2. 실 험

2.1. 시편제작

본 연구에서 사용된 가스센서용 시편은 99.9[%]의 고순도 SnO_2 분말(Aldrich)을 원료로 800[℃]에서, 24[hour] 동안 소결후 Press하여 만들어진 SnO_2 target을 Anelva사의 UHV pumping system VI-43N을 이용한 진공 증착 방법으로 SnO_2 박막을 만들어 제조하였다. 박막형 가스센서의 제조공정은 그림 2.1과 같으며 사진 2.1은 완성된 SnO_2 가스센서의 모습이다.

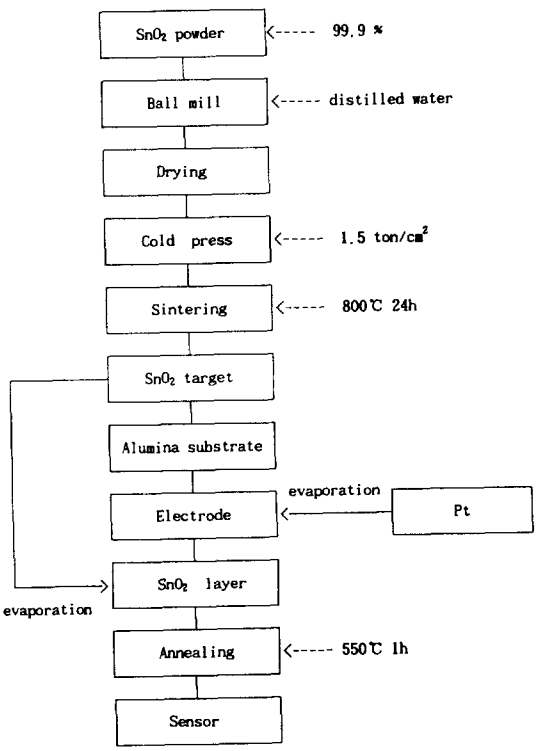
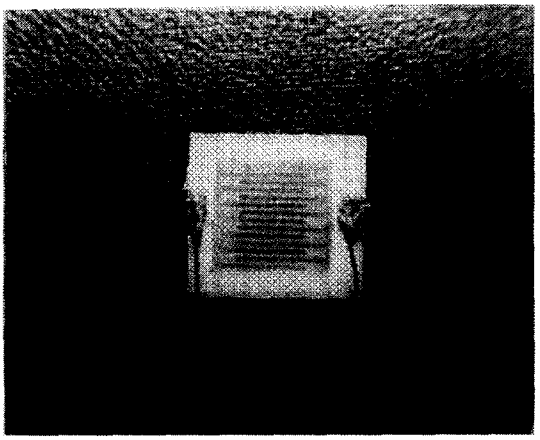


그림 2.1. 시편의 제조과정

Fig. 2.1. Fabrication process of SnO_2 gas sensor.



사 진 2.1. 제조된 SnO_2 가스센서

Photo. 2.1. The fabricated SnO_2 gas sensor.

2.2. SnO_2 박막의 구조적 특성 측정

제작된 SnO_2 박막의 구조 분석은 X-선 회절(Rigaku Rotaflex)을 이용하였으며 사용한 회절 스펙트럼의 측정 범위는 2θ가 20도에서 70도이었고, 40[kV], 30[mA]의 크기와 0.05도 step으로 세기를 측정하였다. 또한 이러한 X-선 회절분석을 위해 유리(Corning 2948)위에 SnO_2 박막을 증착하여 사용하였다.

2.3. 가스센서의 검지 특성 측정

그림 2.2는 SnO_2 박막 소자의 특정 가스에 대한 검지 특성을 측정하기위한 장치로 가스는 CH_4를 사용하였으며 가스의 양은 flow-meter(RMA-151-SSV, Dwyer Co)로 조절하였다. 또한 가스를 흘려보낸 후 fan을 30초 동안 작동시키고 30초 후에 보호 저항 R_D 양단간의 전압을 Digital Multimeter (Fluke Co)를 통해 구하였다. 이때 시편의 온도는 니크롬선을 이용하여 증가시켰고 열전쌍(thermo-couple)의 온도센서로 측정하였으며 Relay를 이용한 Digital Temperature Controller로 조정하였다. 일반적으로 가스센서의 감도 S는

$$\frac{S=R_g}{R_i} \quad or \quad \frac{R_i-R_g}{R_i}\left(=\frac{\triangle R}{R_i}\right)$$

로 표현되는데, 여기서 R_i는 공기중의 시편의 저항이고 R_g는 가스가 존재할 때의 시편의 저항이다. 여기서 센서의 특성인 저항비는 센서에 병렬로 연결된 보호 저항의 값을 구하여 측정하였다. 이때 보호 저항 R_D는 5[kΩ]이고 R_D에 걸리는 DC전압은 5[V]이다.

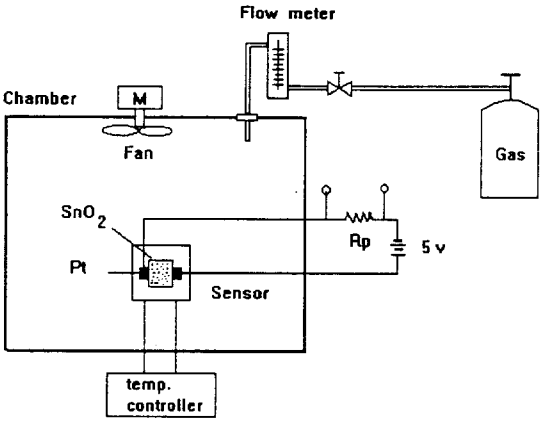


그림 2.2. 가스센서 측정 장치

Fig. 2.2. A schematic diagram of an experimental system.

2.4. $PdCl_2$ 첨가에 따른 감도 특성 측정

SnO_2 가스센서의 감도는 Pt, Pd, Ag와 같은 소량의 여러 귀금속을 첨가함으로써 증가될 수 있다. 본 실험에서는 $PdCl_2$를 SnO_2에 1-5[wt%] 범위에서, 1[wt%]씩 증가시켜 첨가한 후 그림 2.1의 방법으로 $PdCl_2$가 첨가된 SnO_2 target을 만든다. 이 target으로 증착하여 550[℃], 1[hour]로 열처리(annealing)하면 박막내에서는 Pd의 대부분이 다음 식과 같이 PdO로 산화된다.[6]

$$PdCl_2 \rightarrow Pd + Cl_2$$
$$Pd + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow PdO$$

여기서 PdO와 SnO_2와의 상호작용에 의해 공기중에 공간전하가 형성되고 이로 인해 SnO_2는 $PdCl_2$가 첨가되지 않았을 때 흡착된 산소에 의한 것보다 전자가 훨씬 강하게 고갈된다. 반면 공간전하는 CH_4와 같은 가연성가스가 PdO를 Pd로 환원시킬 때 사라진다. 이것은 순수한 SnO_2 보다 월씬 큰 감도를 가져온다.[7]

3. 실험결과 및 검토

3.1. SnO_2 박막의 구조적 특성

1) 열처리 온도에 따른 구조적 특성

증착된 SnO_2 박막의 열처리 조건을 알아보기 위하여 기판의 온도를 150[℃]로 고정시킨 후 증착하였고 열처리는 공기 중에서 rise rate, T_r=2.5[℃/min]와 fall rate, T_f=1.7[℃/min]의 조건에서 1시간 동안 온도 조절기가 부착된 전기로에서 하였다. 그림 3.1은 열처리 온도를 350~650[℃]까지 100[℃] 간격으로 변화시키면서 측정한 X-선 회절 실험 결과이다. 열처리를 전혀 안했을 때 존재하는 SnO_2상의 (101) (002) 회절면들은 350[℃]로 열처리를 함에 따라 감소하며 열처리 온도를 증가시킴에 따라 사라지고 반면 Sn_3O_4 상이 형성되었다. 350℃에서는 SnO_2 (110) 회절면이, 450[℃]에서는 SnO_2 (211) 회절면이 나타나기 시작하여 열처리 온도가 증가하면서 세기가 증가하였다. 550[℃]에서는 SnO_2상의 세기가 증가하여 SnO_2 (110) (101) (211) 회절면이 주 특성상으로 성장하였다. 또한 열처리 온도를 더 증가시킨 650[℃]에서는 SnO_2 (110) (101) 회절면이 감소하였다. 이로써 SnO_2는 550[℃]에서 가장 좋은 결정 상태를 이루고 있음을 알 수 있다.

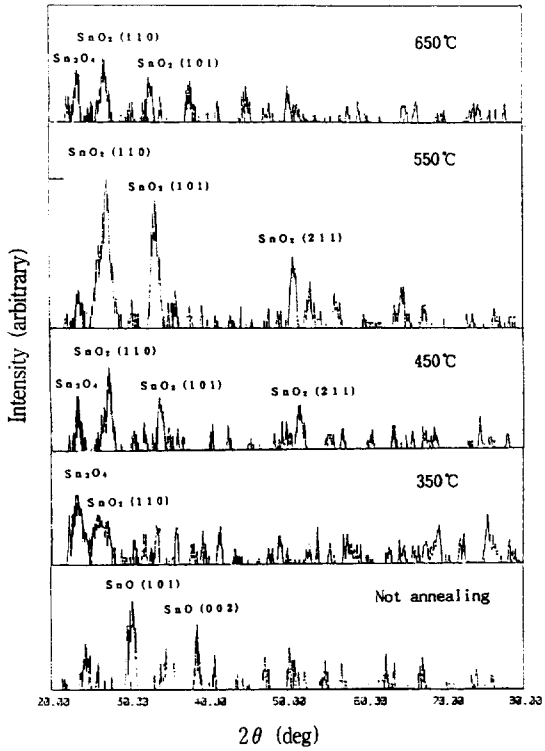


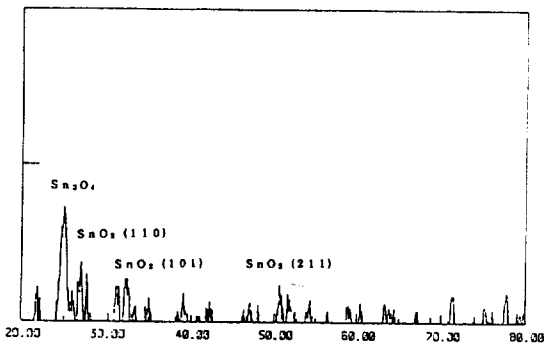
그림 3.1. 여러가지 열처리 온도에서 박막의 X-선 회절 결과

Fig. 3.1. X-ray diffraction results for SnO_2 film at various annealing temperatures.

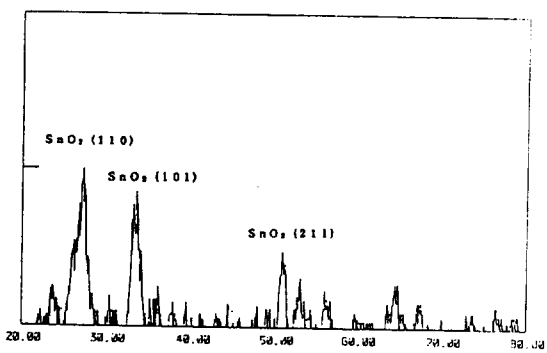
2) 기판의 온도에 따른 구조적 특성

증착당시의 SnO_2 박막의 기판 조건을 알아보기 위하여 열처리 조건을 550[℃],.1[hour]으로 고정시킨 후 기판의 온도를 150[℃]와 전혀 가해주지 않은 상태에서의 증착된 박막의 구조를 살펴 보았다. 기판의 온도를 가해주지 않은 상태에서의 증착은 증착되는 입자에 의해 증착당시 온도가 50[℃]를 유지하였다.

그림 3.2의 (a)에서와 같이 기판의 온도를 가해주지 않았을 때에는 Sn_3O_4상이 강하게 나타난 반면 SnO_2 (110) (101) (211)의 회절면들은 세기가 약한 결과를 보였다. 그러나 (b)에서와 같이 온도를 150[℃]로 유지시켰을 때는 Sn_3O_4상이 사라지고 SnO_2 (110)(101)(211)의 회절면들이 주 특성상으로 성장하였다. 이것은 Debajyoti의 결과[8]와 유사하게 나타났으며 기판의 온도도 결정면을 좌우하는 중요한 조건이 됨을 알 수 있었다.



(a) 기판의 온도를 가해주지 않은 경우



(b) 기판의 온도가 150℃ 인 경우

그림 3.2. 기판의 온도차이에 따른 증착된 박막의 X-선 회절 결과

Fig. 3.2. X-ray diffraction results for SnO_2 film deposited at various substrate temperatures.

3.2. 가스센서의 검지 특성

그림 3.3은 2200[Å]의 두께로 증착된 센서의 작동온도 변화에 따르는 저항의 변화를 나타낸 것으로 시편의 온도가 증가하면 소자의 저항이 감소하여 약 220[℃]에서 최소를 보이다가 300[℃]를 전후하여 다시 서서히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것으로 220[℃]에서 전이현상이 나타남을 알 수 있었고 이 때 약 100[℃]에서 저항이 급속히 감소하는 것은 빠른 온도변화로 일어난 저항의 creeping 현상으로 생각된다. 또한 target에 $PdCl_2$를 첨가한 경우 순수한 SnO_2보다 낮은 저항을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 또한 Pd로 인해 더 많은 격자내 산소 공공이 생겨난 결과로 사료된다.

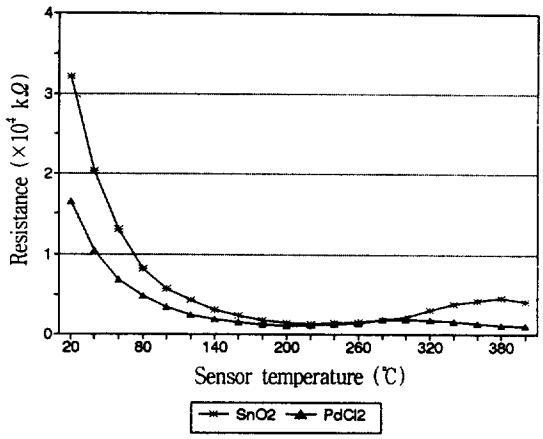


그림 3.3. 공기중에서 센서의 작동온도에 따른 저항 변화

Fig. 3.3. The resistance change with operating temperature in air.

그림 3.4는 CH_4 가스를 4000[ppm]주입했을 때의 SnO_2박막 가스센서의 두께에 따른 감도의 변화를 나타낸 것인데 두께가 증가함에 따라 감소함을 보이고 있다. 이것은 일반적으로 공간 전하층의 두께가 100-1000[Å]이고 두께의 증가가 상대적으로 전체 박막두께에 대한 공간 전하층의 두께의 비를 증가시키기 때문이다.[9]

또한 그림 3.5는 두께가 2000[Å]인 SnO_2 가스센서의 열처리 온도 변화에 따른 민감도의 변화를 나타낸 것으로 감도는 SnO_2 결정이 가장 잘 이루어진 550[℃]에서 가장 크게 나타났고 450[℃]에서 열처리 한 시편이 650[℃]보다 우수함을 보였다. 또한 가스의 농도가 증가함에 따라 모든 시편의 감도가 증가하며 낮은 농도에서 보다 높은 농도에서 각 시편의 감도가 크게 차이가 났다. 이것은 가

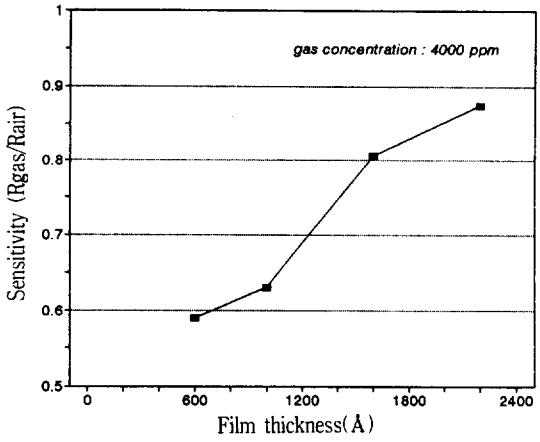


그림 3.4. 박막의 두께변화에 따른 가스센서의 민감도 특성

Fig. 3.4. The sensitivity property of gas sensor at various thickness of SnO_2 thin film.

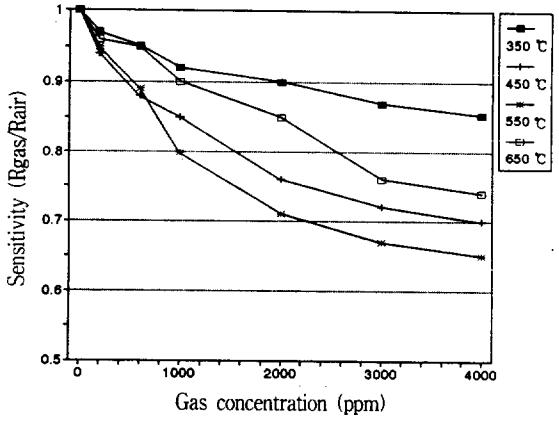


그림 3.5. 열처리 온도변화에 따른 가스센서의 민감도 특성

Fig. 3.5. The sensitivity property of SnO_2 film at various annealing temperatures.

스 농도의 증가에 따른 감도 증가와 더불어 SnO_2 결정이 잘 이루어져 상대적으로 크고 양호한 공간 전하층이 형성되었기 때문이라고 생각된다.

한편 그림 3.6은 두께가 2000[Å]인 SnO_2 가스센서의 기판의 온도 변화에 따른 민감도의 변화인데, 기판의 온도가 200[℃]일 때의 감도가 150[℃]일 때의 감도에 근접됨을 알 수 있는데 이것은 Oyabu의 실험[10]에서 처럼 기판이 200[℃]에서도 SnO_2의 결정이 다소 나타났기 때문이라고 생각된다. 또한 기판의 온도가 50[℃]일 때의 감도는 열처리 온도가 100[℃]일 때의 감도와 비슷함을 알 수 있었다.

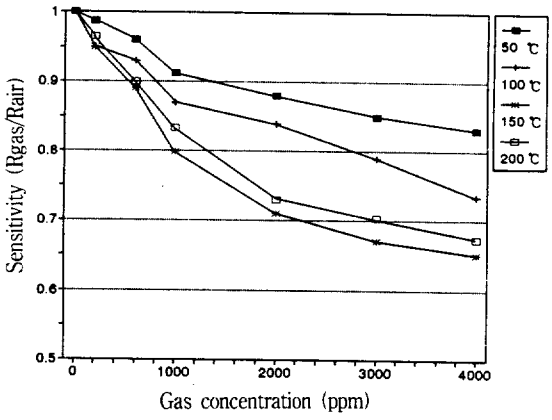


그림 3.6. 기판 온도변화에 따른 가스센서의 민감도 특성

Fig. 3.6 The sensitivity property of SnO_2 film at various substrate temperatures.

3.3. $PdCl_2$ 첨가에 따른 감도 특성

그림 3.7은 두께가 모두 2200[Å]인 5[wt%] $PdCl_2$가 첨가된 가스센서와 순수한 SnO_2 가스센서의 작동 온도에 따르는 민감도를 나타낸 것이다. 일반적으로 귀금속 첨가의 효과는 최대감도(S_M)를 증가시키고 S_M에서의 온도(T_M)를 감소시키며 응답비율을 증가시키는 것으로 알려져 있다.[11] 순수한 SnO_2 가스센서의 최고 감도의 온도는 360[℃]인 반면 $PdCl_2$가 5[wt%] 첨가된 가스센서의 최대 감도의 온도는 330[℃]로 낮아지며 최대 감도도 향상됨을 알 수 있다. 이것은 $PdCl_2$가 첨가된 SnO_2 가스센서가 열처리를 통해 Pd와 Cl_2로 분리된후 Pd의 산화로 생긴 PdO로 SnO_2 가스센서보다 큰 두께의 공간 전하층을 만들어 CH_4 가스 흡착으로 인한 산소공공을 더 많이 만들기 때문에 전도도가 큰 폭으로 변화한다고 생각된다.

두께가 2000[Å]인 가스센서의 $PdCl_2$의 첨가량에 따른 감도의 변화가 그림 3.8에 나타나 있는데 첨가량이 증가함에 따라 감도가 향상되다가 5[wt%] 일때는 감도의 변화가 향상되지 않은 결과를 나타냈다. 즉 4[wt%]일때 감도의 포화가 나타났다. 이로써 최적의 $PdCl_2$의 첨가량이 4[wt%]임을 알 수 있다. 여기서 $PdCl_2$의 첨가량의 계속된 증가가 더 이상의 공간 전하층의 증가를 가져오지 않음을 짐작할 수 있다.

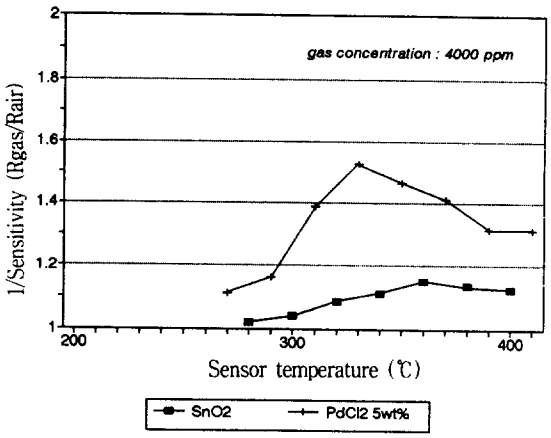


그림 3.7. 온도변화에 따른 SnO_2와 5[wt%] $PdCl_2$ 가스센서의 민감도 차이와 최대 민감도를 보이는 온도의 차이

Fig. 3.7. The differences of sensitivity and temperature at the maximum sensitivity between SnO_2 and 5[wt%] $PdCl_2$ gas sensors.

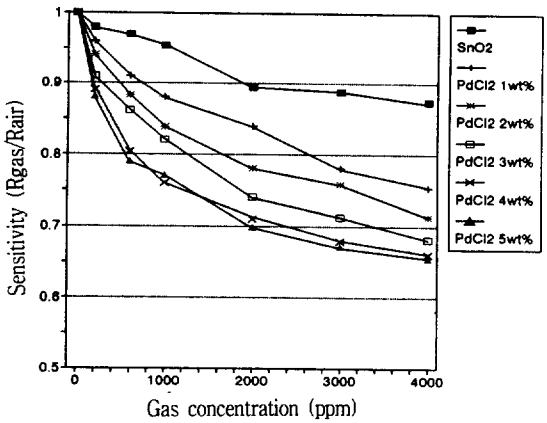


그림 3.8. $PdCl_2$의 첨가량에 따른 가스센서의 민감도 특성

Fig. 3.8. The sensitivity property of gas sensor for $PdCl_2$ additions.

그림 3.9는 1000[Å]의 순수한 SnO_2 가스센서와 2200[Å]의 5[wt%] $PdCl_2$ 가스센서에 대한 감도를 비교한 것인데 2000[ppm] 이상의 농도에서는 비슷한 감도가 나타나지만 2000[ppm]이하의 농도에서는 2200[Å]의 5[wt%] $PdCl_2$ 가스센서가 다소 높게 나타남을 알 수 있다. 이 결과로 박막의 두께 감소는 두께의 비를 변화시키고 $PdCl_2$ 첨가는 공

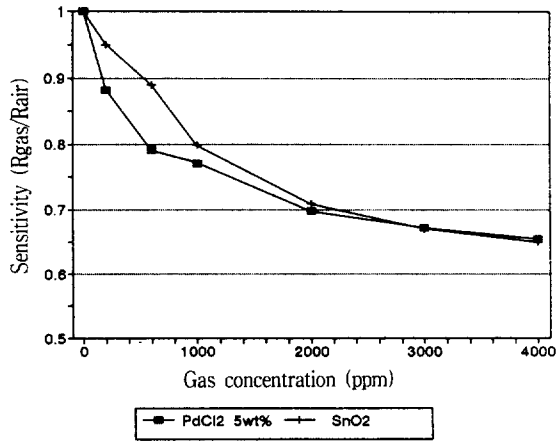


그림 3.9. 1000[Å]의 SnO_2 가스센서와 2200[Å]의 5[wt%] $PdCl_2$ 가스센서의 감도 비교

Fig. 3.9. The comparison of sensitivity between SnO_2 (1000[Å]) and 5[wt%] $PdCl_2$ (2200[Å]) gas sensors.

간 전하층에 변화를 주어 두께의 비를 변화시켜 둘다 민감도를 향상시키는 효과를 가져옴을 알 수 있다. 또한 $PdCl_2$ 첨가에 따른 감도 증가의 효과는 공간 전하층의 두께가 더 이상 증가하지 않을때까지 계속될 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 SnO_2 target을 만든 후 전자 빔 증착 시스템을 이용하여 SnO_2 박막을 만들어 구조적 특성을 측정하여 가스센서의 제조의 중요 조건인 SnO_2 결정을 이루는 조건들을 조사한 후 그 조건으로 만들어진 가스센서의 감도와 두께의 변화에 따른 감도 측정, $PdCl_2$첨가의 효과에 대한 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제조된 SnO_2 박막의 열처리 온도의 영향과 기판 온도의 영향을 X-선 회절을 통하여 조사해 본 결과 열처리 온도가 550[℃], 기판 온도가 150[℃]의 조건으로 1[hour] 열처리 시킨 경우 SnO_2 주 결정면인 (110)(101)의 세기가 크게 나타나는 결정을 이루었다.
2) 가스센서의 감도는 1의 조건으로 만든 경우 가장 높았는데 이는 결정의 성장으로 인한 도우너 레벨이 증가했기 때문으로 사료된다. 또한 감도는 두께의 영향에 좌우되어 일반적으로도 두께가 증가할수록 감소되었고 약 1000[Å]이하에서 좋은 민감성을 보였다.

3) $PdCl_2$가 첨가에 따른 감도를 조사한 결과 감도는 첨가량이 1-4[wt%]로 증가됨에 따라 증가되며 4[wt%]에서 포화를 이루었다. 이로써 최적의 Pd Cl_2 첨가량은 4[wt%]임을 알 수 있었다.
4) $PdCl_2$의 첨가로 최대 감도는 증가된 반면 최대 감도를 보이는 온도는 감소하였다. 또한 이러한 최대 감도를 보이는 온도를 동작온도로 정할 수 있었다.
5) $PdCl_2$ 첨가의 효과와 박막 두께 변화의 효과는 각각 5[wt%], 1000[Å]인 경우 비슷한 결과를 가져왔는데 모두 박막 전체 두께에 대한 공간전하층의 상대적 증가에 기인한다고 사료된다.
6) 이로써 SnO_2 가스센서 제조시 기판 온도는 150[℃], 열처리 온도는 550[℃], 1[hour]이고 두께는 약 1000[Å]이하, 4[wt%]의 $PdCl_2$를 첨가할 경우가 바람직한 조건으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical Properties of SnO_2 Materials", J. Electrochem. Soc., Vol. 123, p.199(1976).
2. N. Taguchi, Japan Patent 45-38200(1962).
3. P.J. Shaver, Appl. Phys. Lett., Vol. 11, p.255 (1967)
4. J.C. Loh, Japan Patent 43-28560, Fr. 1545292 (1967)
5. 新田正義, 武田義章, 原留美吉, ガスセンサとその應用, ハワ一社, p.65(昭和 62年)
6. A. Rose and E. Rose "The Condensed Dictionary," 7th ed. Van Nostrand Reinhol Co., p.703 (1966).
7. S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Niura and N. Yamazoe, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27, p.1798 (1988)
8. Debaiyoti Das, Ratnabali Banerjee, "Properties of electron-beam-evaporated tin oxide films", Thin Solid Films, Vol. 147, p.321 (1987).
9. Principle of Chemical Sensors, Plenum press, p.212(1989).
10. Takashi Oyabu, "Sensing characteristics of SnO_2 thin film gas sensor", J. Appl. Phys., Vol. 53(4), (1982).
11. Tetsuro Seiyama, Chemical Sensor Technology, Elsevier, Vol. 4, p.32(1992).

저자소개

김상연

1967년 6월 24일생. 1990년 2월 성균관대학교 전기공학과 졸업. 1994년 2월 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 현재 현대전자 근무.

송준태

1952년 2월 15일생. 1975년 연세대학교 전자공학과 졸업. 1977년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1986년 미국 Rensseler Polytechnic Institute 연구 교수. 현재 성균관대학교 공대 전기공학과 교수.