



## 2. 재료 및 방법

### 가. SnO<sub>2</sub> 박막의 증착과 촉매 첨가

Fig. 1에 박막 증착에 사용된 이중 이온빔 증착 시스템의 개략도를 도시하였다. 이 시스템은 극저온 펌프로 진공배기되며, 회전되며 수냉되는 기판 홀더와 두 개의 이온 총이 장착되어있다. SnO<sub>2</sub> 박막은 아르곤 이온 빔으로 Sn 타겟을 스퍼터링하면서 동시에 산소 이온 빔으로 박막이 성장하는 기판을 조사하여 100 nm 두께로 증착되었다. 이에 대해서는 참고문헌에 자세히 기술하였다.<sup>8)</sup> Stand-alone 형의 자체 발열 히터를 내장한 소자의 경우 백금을 알루미늄 기판 밑면에 전자빔 진공 증착 기술로 2 $\mu$ m 이상 증착 후 온도 계수를 측정하여 전압 조절로서 가열 온도를 결정하였다.

반도체식 SnO<sub>2</sub> 센서의 장점 중 하나는 다양한 촉매의 첨가가 용이하여 여러 목적 가스에 대한 센서의 제작이 가능하다는 점이다. 본 연구에서는 일반적인 취기 강도를 측정하기 위한 수소 센서의 경우, 백금을 SnO<sub>2</sub> 박막의 표면에 전자빔 진공 증착 기술로 평균 두께, 5Å으로 증착하였으며, 황화 수소 센서의 경우, 이중 이온빔 기술로 산화 구리층을 다양한 두께와 적층 방법으로 첨가하였다.

### 나. 박막 가스 센서 제작과 가스 검지 실험

센서는 기판과 히터, 전극, 가스 검지층으로 구성하였다. 우선 두께 0.625나 0.380 mm의 알루미늄 기판의 상층에는 백금 히터를, 하층에는 백금 전극을, 전기 접점을 제외한 면에 SnO<sub>2</sub> 검지층을 증착한 후 열처리하여 센서를 제작하였다. Fig. 2에 전기회로와 데이터 수집 시스템을 갖춘 가스 검지능 시험 챔버를 도시하였다. 전기회로는 칸탈선과 PID 제어기, 백금 온도 센서로 구성되었으며, 노내의 분위기는 자동 유량 조절 장치(Mass Flow Controller)에 의해 제어되었다. 데이터 수집을 위해, 이 챔버 내에 백금선으로 연결된 소자를 넣어 특정 성분, 농도의 가스 분위기에서 전기 저항을 2000-scanner card가 부착된 Keithley 2000 DMM으로 측정한 후, GPIB interface로 PC에 전송하였다. 한편, 센서의 감도 S는  $R_0/R_g$ 로 표시하였다. 여기서,  $R_0$ 는 센서의 초기 저항,  $R_g$ 는 목적 가스에서의 저항이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 가. 박막형 가스 센서의 구조

Fig. 3에 현재까지 개발된 박막 가스 센서의 개략도와 사양에 따른 제원을 나타내었다. 그림에서 크기가 같은 도형은 센서의 상하면을 의미하여, 빗금친 부분은 알루미늄 기판을, 상층의 공백으로 표시된 면은 히터용 백금막을, 하층의 공백면은 전극용 백금막을, 하층의 점으로 표시된 구역은 검지층을 의미한다. 시편 번호 #5000은 가로, 세로가 각각 10, 5 mm이며, #2550은 5, 2.5 mm, #1225는 2.5, 1.25 mm이다. t는 기판의 두께이다. 센서가 고정된 시스템에 부착될 경우, 전력 소비량은 큰 문제가 되지 않으나, 휴대형일 경우는 저전력화가 필수이다. 본 연구에서는 다양한 기판 형태를 개발하여 #1225 샘플의 경우 소비 전력을 500mW로 낮출 수 있었다. 특히, 히터 및 전극의 패턴 제작을 위해, 고가의 Photo-Resist 공정을 사용하지 않고, 금속 마스크를 이용한 lift-off 공정만으로 패턴 공정을 완성하였으며, 이로서 경제적인 공정 개발이 가능하였다.

#### 나. 백금이 첨가된 SnO<sub>2</sub> 박막 가스 센서의 수소 가스 검지능

백금이 첨가된 수소 센서의 최적화된 단면 개략도를 Fig. 4에 나타내었다. 백금층은 연구 결과 5 Å이 최적 두께였으며, 촉매가 첨가된 표면의 전기 저항 측정으로부터, 백금 입자가 섬(island) 형태로 SnO<sub>2</sub> 표면에 분산된 것으로 추정되었다. 백금 전극의 위치는 SnO<sub>2</sub> 표면에 있는 경우 가스 검지에 유효한 면적을 감소시키므로, 하부 전극 구조를 선택하였다.

표면에 첨가된 백금은 감도를 높일 뿐만 아니라 감지 최적 온도를 200°C 이하로 낮추는 촉매로서의 역할이 입증되었다. 즉, #2550 형태의 순수 SnO<sub>2</sub> 박막의 수소 1000 ppm에 대한 검지특성이 350°C에서 응답속도 12분 이상, 감도 60 이었던 반면, 동일한 사양의 백금 첨가 센서의 경우, 검지온도가 낮을수록 감도가 증가하는 경향을 보였으며 (Fig. 5), 일례로 검지온도 150°C 에서는 4분 이내의 응답속도이면서도 감도는 770 이상이였다. 여기서 낮은 작동 온도는 소자의 저전력화 및 장기적 안정성에, 고감도는 가스의 농도 측정에 유리하다는 점을 주목할 필요가 있다.

Fig. 4의 구조로 기판 하부에 백금 히터를 부착한 #2550 형태의 stand-alone 센서를 제작하여 농도별 수소 감응성을 측정한 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 일반적으로 전기화학식 센서가 좁은 범위에서 일차함수에 비례하는 경향을 보이는 반면, 반도체식 센서는 넓은 범위에서 대수 함수적으로 변화한다는 사실은 잘 알려져 있다. 본 연구에서도 수소 센서의 감도가 농도에 대해 대수 함수적으로 우수한 선형성을 보였으며, 이로서 이 센서가 넓은 범위로 변화하는 수소 가스 농도 측정에 적합함을 확인하였다.

#### 다. 산화구리가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 박막 가스 센서의 황화 수소 검지능

황화 수소는 암모니아와 함께 대표적인 악취 가스로서, 소량이라도 취기와 독성이 강하여 극미량을 검출하기 위한 센서 개발이 악취 가스 센서 연구자들에게 최대 과제로 남아 있다. 한편, 황화 수소를 검지하기 위해 p형 반도체인 CuO와 n형 반도체인 SnO<sub>2</sub>의 p-n 접합을 이용한 센서는 많은 종류가 연구되었으나,<sup>9)</sup> 본 연구에서는 다음과 같은 점이 최초로 시도되었다. 즉, SnO<sub>2</sub>는 고저항체로 합성하여, 가스 검지 특성에 절대적인 영향을 미치는 공핍층 (Depletion region) 영역을 확대하였으며, CuO는 SnO<sub>2</sub>에 미세하고 균일하게 안정하게 부착되도록 이중 이온빔 기술로 증착, 첨가시켰으며, 전극을 박막 하부에 설치하여 황화 수소 가스에 대한 선택성을 극대화 시켰다는 점이다.

산화 구리층의 위치와 전극 위치에 따른 영향을 고찰하기 위한 실험 결과를 Fig. 7에 제시하였다. CuO가 최상층인 경우 센서의 저항이 상승하여 효과적인 p-n 접합이 이루어졌고, 백금 전극이 최상층인 경우 하부 전극 보다 저항이 높아 백금 전극이 표면 공핍층에 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 이 중 백금 하부 전극에 SnO<sub>2</sub>를 증착하고 최상층에 CuO를 증착한 구조의 센서가 감도와 응답속도, 회복속도에서 유리함을 확인하였다.

이 센서의 선택성을 조사하기 위해, 대표적인 환원성 가스인 수소 가스 400 ppm에서 검지도를 조사하였다(Fig. 8). 그 결과, 수소 가스에 대한 반응성은 전무하였으며, 단지 백금 전극이 최상층인 경우, 백금 전극이 수소와 반응하였으므로, 선택성을 위해서라도, 하부 전극 구조가 바람직하였다. 다음은 CuO의 증착 시간을 변화시켜 황화수소 2 ppm 일 때, 촉매 두께에 대한 감도 특성을 살펴본 결

과, 두께가 가장 얇은 시편이 가장 우수한 특성을 보였다. 특히 이 시편은 1분 이내에 반응하여 2000 이상의 매우 높은 감도를 보였으며, 0.2 ppm에 대해서도 1000 이상의 고감도를 나타내었다. 이는 본 연구에서 개발된 황화수소 센서가 기존에 보고된 센서들보다도 저농도에서 안정적으로 작동함을 입증하는 것이다.

한편, 매우 희박한 황화 수소 농도에도 고감도로 동작하는 센서의 특성으로 수소 센서의 경우와 같이 농도별 대수함수적 선형 변화 거동은 보이지 않았으나, Fig. 10에 제시된 바와 같이 촉매의 두께를 다르게 할 경우, 저농도 측정시 응답속도와 감도에서 각각 다른 거동을 보이므로 이러한 센서를 다수 사용할 경우 보다 정밀한 농도 검출이 가능할 것으로 예상된다. 그러나, 앞서 언급한 바와 같이 악취 가스의 취기 강도와 독성을 감안한다면, 본 연구에서 개발된 황화 수소 센서는 농업 환경의 유해 가스를 검출하기 위한 센서로서의 활용이 크게 기대된다.

#### 4. 요약 및 결론

본 연구에서는 이중 이온 빔 증착 기술과 금속 마스크에 의한 lift-off 법으로 SnO<sub>2</sub> 박막 센서를 제작하였으며, 일반적인 취기강도 측정을 위한 백금을 첨가한 수소 센서의 경우, 12×25 mm<sup>2</sup> 크기, 소비 전력 500mW 이하였으며, 20 ppm에서 1000 ppm 까지 안정한 응답 특성을 나타내었다. 농업 환경의 대표적인 악취 가스인 황화 수소용 센서의 경우 산화 구리층을 첨가하여 2 ppm에서 2000배 이상의 감도를 보이는 고감도의 황화 수소 센서를 제작하였으며, 0.5 ppm까지는 감도 1000의 우수한 응답 특성을 보였다. 특히, 위의 두 소자의 작동 온도는 160 - 180℃ 부근으로 기존의 상용화된 센서보다 낮았으므로, 본 연구에서 개발된 박막 센서는, 소자의 전력 소비 및 장기적 안정성 측면에서도 매우 유리한 소자로서, 향후 농업 환경 계측용으로서의 활용이 기대된다.

#### 5. 참고문헌

1. Seiyama, T., 1988, Chemical Sensor Technology Vol. 1 & 2, Elsevier
2. Taguchi, N., 1962, Japanese Patent S45-38200
3. Lacey, R. E., Osborn, G. S., 1998, Application of electronic noses in measuring biological systems, ASAE Paper No. 98-6116
4. Gardner, J. W., 1997, Diagnosing illness with an electronic nose, The 3rd east asian conference on chemical sensor, pp 24-31, Seoul, Korea, Nov. 5-6
5. Chen, P., 1996, Quality evaluation technology of agricultural products, ICAME '96, Vol. 1, pp 171-190
6. Xue, S. K., Chen, S., Hermanson, R. E., 1998, Measuring ammonia and hydrogen sulfide emitted from manure storage facilities, Transaction of ASAE, 41(4):1125-1130
7. 방승훈, 장동일, 장홍희, 1998, 돈사내 암모니아가스 계측 시스템 개발, 한국농업기계학회 동계학술대회논문집, Vol. 3, No. 1 pp 244-249
8. Choe, Y.-S., Chung, J.-H., Kim, D.-S., Baik, H. K., 1998, Synthesis of tin oxide films by dual

ion beam sputtering using Sn target and oxygen ion beam, Surf. Coat. Technol., to be published

9. Tamaki, J., Shimano, K., Yamada, Y., Yamamoto, Y., Miura, N., Yamazoe, N., 1998, Dilute hydrogen sulfide sensing properties of CuO-SnO<sub>2</sub> thin film prepared by low-pressure evaporation method, Sensors and Actuators B, 49:121-125

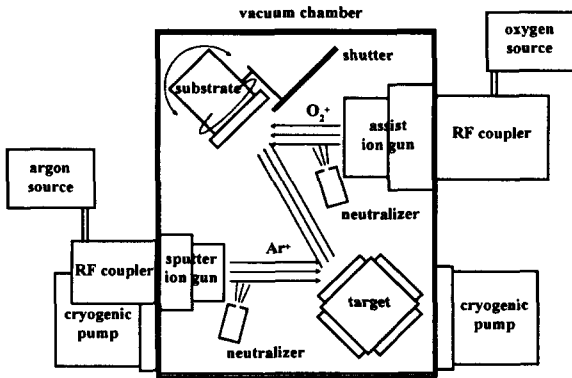


Fig. 1 Schematic drawing of dual ion beam sputtering system (Nordiko 3000)

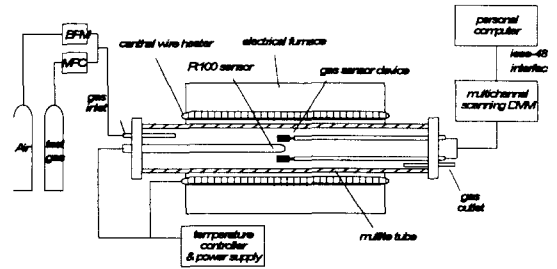


Fig. 2 Gas-sensing chamber with tube furnace and data-acquisition system

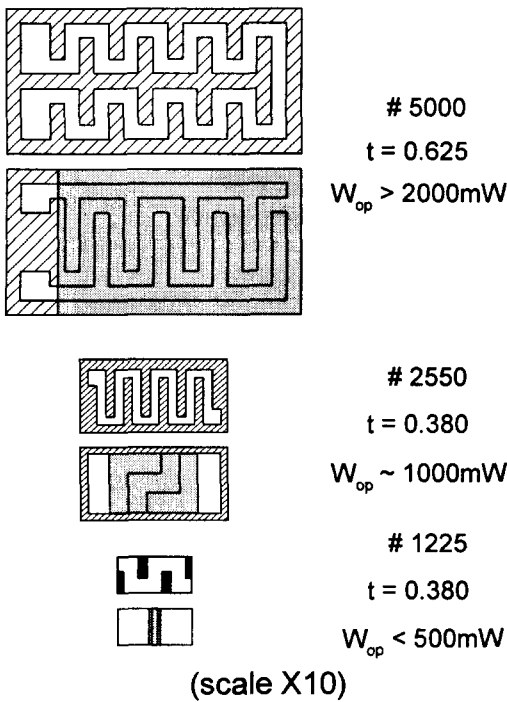


Fig. 3 Dimension of developed gas-sensors

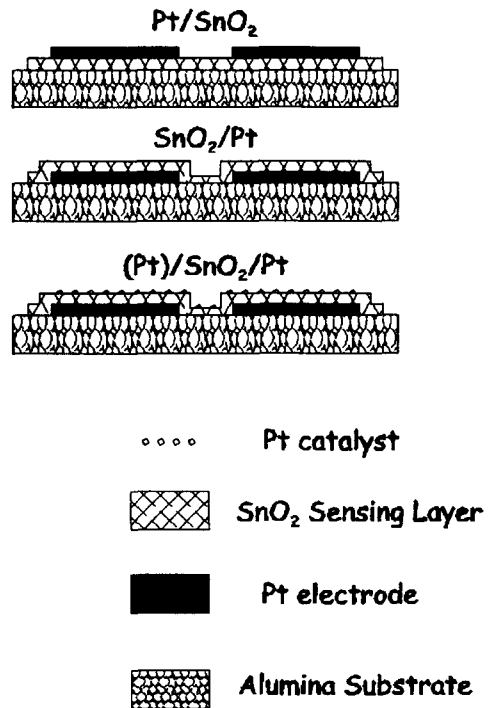


Fig. 4 Cross-sectional drawing of Pt-doped SnO<sub>2</sub> sensor device for H<sub>2</sub> detector

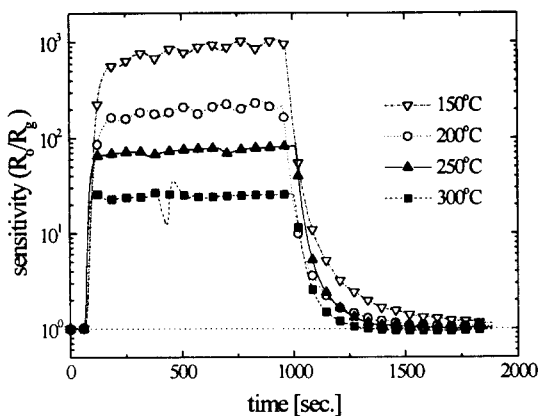


Fig. 5 Dynamic response curves of #2550 H<sub>2</sub> sensor with various temperature at 1,000 ppm.

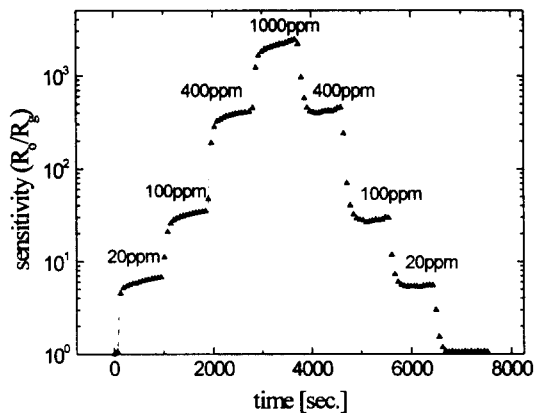


Fig. 6 Dynamic response curves of stand-alone sensor with various H<sub>2</sub> concentration at 160°C

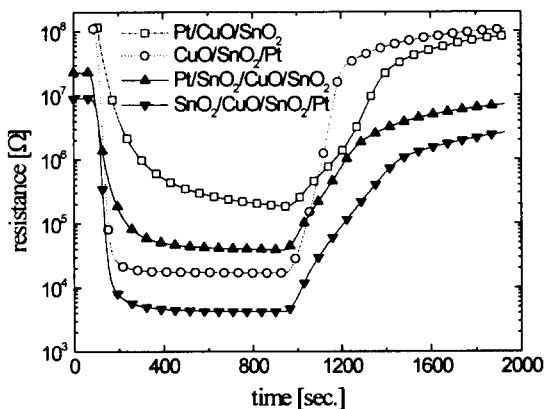


Fig. 7 Dynamic response curves of various H<sub>2</sub>S sensors at H<sub>2</sub>S 20 ppm, 175°C

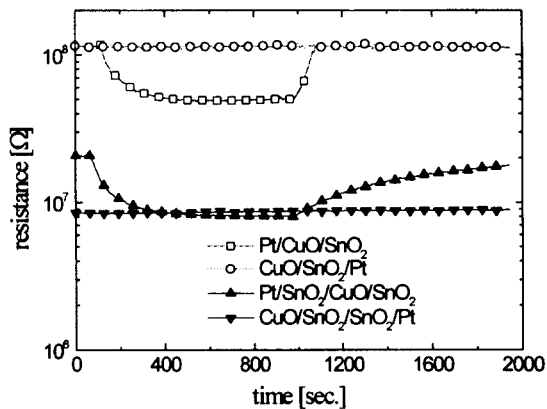


Fig. 8 Dynamic response curves of various H<sub>2</sub>S sensor at H<sub>2</sub> 400 ppm, 180 °C

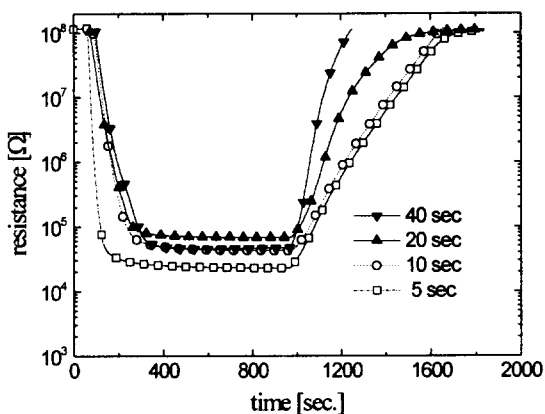


Fig. 9 Dynamic response curves of variously CuO-doped SnO<sub>2</sub> device at 2 ppm, 160°C

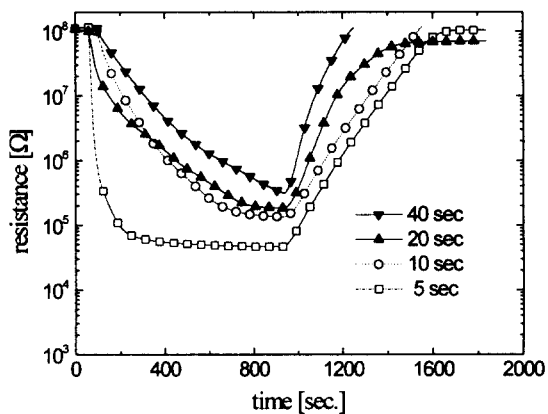


Fig. 10 Dynamic response curves of variously CuO-doped SnO<sub>2</sub> device at 0.5 ppm, 160°C