

Pd이 도핑된 SnO₂ 박막 가스감지막의 특성

김진해*, 김대현**, 이용성**, 김정규*, 전춘배***, 박효덕****, 박기철*
 * 경상대학교 전자재료공학과 및 생산기술연구소, ** 스페이스테크놀로지(주),
 *** 연암공업대학 전자과, **** 한국전자부품연구원

Characteristics of Pd doped SnO₂ gas sensitive thin films

Jin-Hae Kim, Dae-Hyun Kim, Yong-Sung Lee, Choon-Bae Jeon,
 Jeong-Gyoo Kim, Hyo-Derk Park, Ki-Cheol Park

* Dept. of Electronic Materials Eng. & Research Institute of Industrial Technology Gyeongsang

** Space Technologies Co. Ltd., Dept. of Electronic Eng., Yonam College of Eng.,

**** Korea Electronics Technology Institute

Abstract - Pd doped SnO₂ thin film sensors were prepared on alumina substrate by rf magnetron sputtering method. The sensitivity of thin film was investigated by varying the heat-treatment temperature, film thickness and gas species. The thin film heat-treated at 600°C and film thickness of 5000Å showed the highest sensitivity at an operating temperature of 400°C

1. 서 론

최근 환경오염과 쾌적한 생활환경 등 인간에 더 직접적인 분야에서 유해가스에 대한 감지 및 관리가 중요한 문제로 부각되고 있다. 따라서 유독성 가스나 폭발성 가스에 의한 재해를 방지할 뿐만 아니라 인간에 보다 쾌적한 생활환경을 제공하는 분야에서도 여러 유해가스에 대한 가스센서는 없어서는 안될 핵심요소이다.

반도체식 가스센서는 다른 가스센서에 비해 감도, 응답속도, 장기안정성, 경제성 등이 우수한 것으로 보고되어 있으며[1], 특히 금속산화물 박막 가스센서가 반도체 공정과 센서의 스마트화 기술과의 호환성을 고려하여 널리 연구되고 있다. 최근에는 환경보호, 식품가공, 화학공업, 화재발진 등에서 암모니아 가스의 사용이 날로 증가하고 있으므로 저농도의 암모니아 가스를 감지할 수 있는 센서의 필요성이 크게 증대되고 있다. 반도체식 암모니아 가스센서의 기본 재료로는 SnO₂, ZnO, WO₃, Ga₂O₃, In₂O₃ 및 TiO₂ 등의 금속산화물들이 주로 연구되고 있으며, 특히 SnO₂는 가스에 대한 흡착성이 우수하고 도핑 불순물에 따라 암모니아 가스를 비롯한 여러 가지 가스에 대한 감지센서에 많이 이용되고 있다[2, 3].

본 연구에서는 저농도 암모니아 가스센서용 감지막을 개발하기 위해 알루미늄 기판상에 Pd이 도핑된 SnO₂ 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하여 불순물이 활성화되도록 여러 온도에서 열처리하였다. 감지막의 두께, 열처리온도, 동작온도, 가스농도 및 가스종류 등에 따른 가스감지 특성을 측정, 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험 및 측정

알루미늄 기판상에 Pd이 도핑된 SnO₂ 감지막(이하 SnO₂:Pd 감지막)을 여러 두께로 스퍼터링법으로 증착한 후 패러렐형의 백금전극을 증착하여 가스감지 센서를 제

조하였다. SnO₂:Pd 감지막의 증착을 위해 Pd이 5 wt% 도핑된 3 inch 타겟을 사용하였으며, 감지막의 두께는 1000~15000Å으로 하였다. 타겟은 Pd을 5 wt%의 무게 비로 SnO₂ 분말에 첨가하여 60°C에서 12시간동안 증발 건조법으로 혼합한 다음 승온율 5°C/min로 하여 600°C에서 2시간동안 하소시켰다. 하소한 분말에 5wt%의 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하여 알루미늄 유발에서 핸드밀(hand mill) 방법으로 충분히 혼합한 후 325 mesh sieve를 사용하여 sieving한 분말을 3 inch 몰드를 이용하여 10 ton의 압력으로 성형하였다. 성형 후 500°C까지는 승온율 5°C/min로 하였으며, 900°C까지는 2.5°C/min로 하여 900°C에서 1시간 소결하여 타겟을 제조하였다. 스퍼터링시 분위기압은 10 mTorr, 분위기 가스는 O₂ 가스와 Ar 가스를 1:3의 비로 혼합하여 사용하였으며 기판온도는 90°C로 하였다. 증착된 SnO₂:Pd 감지막은 Pd의 활성화를 위하여 400~700°C의 온도로 대기중에서 1시간 열처리하였다.

가스감지특성을 측정하기 위하여 실린더에 의한 주입식 측정시스템에 장착된 히터를 가열하여 측정용 소자의 온도를 원하는 동작온도로 유지시킨 다음 일정량의 가스를 실린더 내부로 주입한 후 저항의 변화를 컴퓨터에 의해 조절되는 일렉트로미터로 측정하여 가스농도 및 가스종류에 따른 감도를 자동으로 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 SnO₂:Pd 감지막 두께 변화에 따른 NH₃ 가스에 대한 감도특성을 보인 것이다. 열처리온도는 600°C로 고정하였다. 박막의 경우 두께에 따른 감도 의존성을 표면에서의 전도성 변화와 벌크에서의 전도성 변화의 비로 구할 수 있는데 표면에서의 전기전도도의 변화를 크게 하려면 즉, 감도를 크게 하려면 벌크에서의 캐리어 밀도는 낮고 두께는 얇게 해야한다[4]. NH₃ 가스에 대한 SnO₂:Pd 감지막의 저항은 가스주입 후에 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Pd의 촉매에 의해 NH₃ 가스가 분해되어 생성된 H⁺ 이온의 양전하 흡착 때문이다. 100 ppm 가스농도에 대하여는 두께가 증가하여 5000Å에서 최고의 감도인 68%를 나타내다가 두께가 더 증가함에 따라서 감소하다가 10000Å이상의 두께에서는 감도가 미세하게나마 증가하는 것으로 나타났다.

그림 2는 SnO₂:Pd 감지막 두께 변화에 따른 CO 가스에 대한 감도특성을 보인 것이다. 100 ppm의 가스농도에 대하여 3000Å에서 최고의 감도인 50%를 나타내었으며, 15000Å의 두께까지 감도가 감소하는 것으로 나타났다. 최대 감도이하의 박막에서는 막의 두께가 너무 얇아서 미세구조나 비저항 등이 감지막으로서 적절하지 못하다.

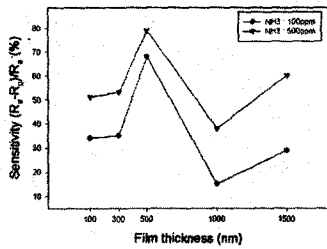


그림 1. 막두께 변화에 따른 NH₃ 가스에 대한 SnO₂/Pd 감지막의 감도특성

그림 3은 막두께·5000Å에서의 열처리온도에 따른 NH₃ 가스 및 CO 가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 이때 NH₃ 가스와 CO 가스의 농도는 100 ppm으로 하였다. 열처리온도에 따른 감도의 변화는 크게 관찰되지 않았으나 600℃에서 열처리한 시편의 NH₃ 가스에 대한 감도가 68%, CO 가스에 대한 감도가 47% 정도로 최대를 나타내었다. 열처리온도에 무관하게 10% 내의 감도변화율을 보여 열처리온도가 감도에 미치는 영향은 미미한 것으로 보인다.

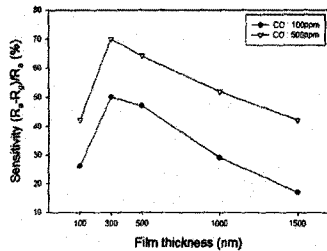


그림 2. 막두께 변화에 따른 CO 가스에 대한 SnO₂/Pd 감지막의 감도특성

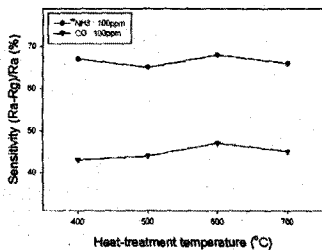


그림 3. 열처리온도에 따른 NH₃ 및 CO 가스에 대한 SnO₂/Pd 감지막의 감도특성

그림 4는 NH₃ 가스 및 CO 가스의 농도에 따른 감도의 변화를 나타낸 것이다. 감지막의 두께는 5000Å, 열처리온도는 600℃로 고정하였다. 가스농도가 증가함에 따라 감도는 저농도 영역에서는 크게 증가하였으나 고농도 영역으로 갈수록 둔화되었다. 이러한 특성은 금속산화물 가스센서에서는 일반적인 특성으로 알려져 있으며 일정 농도 이상이 되면 표면의 흡착사이트가 포화되기 때문이다. SnO₂ 세라믹센서의 경우 산소에 의해 점유되는 흡착 표면적은 약 2% 정도로 알려져 있다. 실제 감도에 영향을 미치는 가스의 화학적 흡착은 화학적 흡착이 일어날 수 있는 결합에서만 가능하며, 모든 결합에서 가스의 화학적 흡착이 일어난다면 흡착 표면적은 더 증가할 수

있다[5]. NH₃ 가스의 경우 100 ppm에서 68%의 감도를 나타내었으며, CO 가스의 경우 47%의 감도를 나타내었다. 100 ppm 이상의 농도에서 감도는 포화되었다.

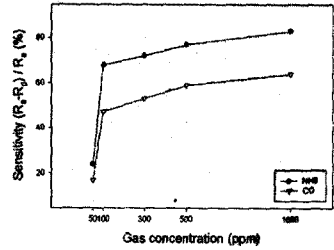


그림 4. NH₃ 가스 및 CO 가스의 농도에 따른 감도특성

그림 5는 여러 가지 가스종류에 대한 SnO₂/Pd 감지막의 감도특성을 나타낸 것이다. 감지막의 두께는 5000Å, 열처리온도는 600℃로 하였으며, 모든 가스의 농도는 100 ppm으로 고정하였다. 사용한 대부분의 가스에 대하여 비교적 우수한 감도특성을 나타내었으나 NO_x 가스에 대한 감도는 거의 관찰되지 않았으며, 부탄가스에 대한 감도가 80%로 가장 우수하였다. 응용영역에 따라서는 가스의 선택성이 중요한 문제로 대두될 수 있다. 특히, 가스의 주입에 따라 저항이 감소하는 감지막의 경우 밀폐된 공간 내에서 습기의 증가에 따른 저항의 변화방향인 저항의 감소와 일치하므로 이에 대한 정밀한 검토가 불가피할 것으로 판단된다.

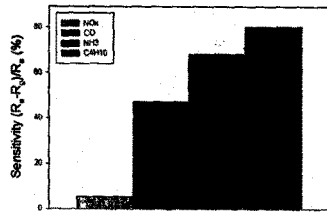


그림 5. SnO₂/Pd 감지막의 가스종류에 따른 감도특성

그림 6은 대기중에서 동작온도 400℃에서 100시간 열화시킨 후 NH₃ 가스에 대한 감도특성을 구한 것이다. 열화시킨 후의 감도는 두께에 따라 다른 결과를 얻었다. 두께가 얇을 경우에는 열화시킨 경우의 감도가 감소하였지만 두께가 두꺼운 경우에는 오히려 열화후의 감도가 크게 증가하는 것으로 나타났다. 그림 7은 CO 가스에

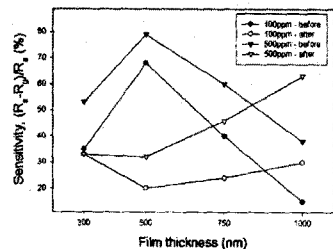


그림 6. 동작온도 400℃에서 100시간 열화시킨 후의 NH₃ 가스에 대한 감도특성
대한 같은 조건에서 열화 전후의 감도특성을 나타낸 것

이다. 열화후의 감도저하가 NH₃ 가스에 비해 현저하게 나타났으나 역시 감지막의 두께가 두꺼운 경우에는 오히려 열화후의 감도특성이 크게 개선되었다.

sensors based on ZnO-In thin films," Sensors and Actuators B24-25, pp.588-590, 1995.

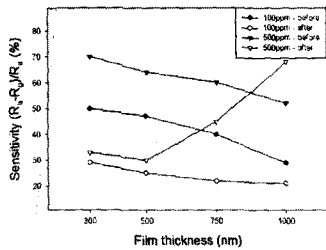


그림 7. 동작온도 400°C에서 100시간 열화시킨 후의 CO 가스에 대한 감도특성

3. 결 론

저농도 NH₃ 가스를 감지하는 가스센서를 개발하기 위하여 Pd이 도핑된 SnO₂ 감지막을 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하여 열처리온도, 감지막의 두께 및 가스종류에 따른 감도특성을 구하였다. 알루미늄 기판상에 증착된 SnO₂:Pd 감지막은 5 wt%의 Pd이 첨가된 SnO₂ 타겟을 사용하여 기판온도를 90°C로 고정하고 O₂/Ar=1/3의 가스비와 10 mTorr의 동작압력에서 100W의 고주파 출력으로 약 5000Å의 두께로 증착한 다음 600°C에서 1시간 열처리한 시편이 동작온도 400°C에서 100 ppm의 NH₃ 가스에 대하여 68%로 가장 우수한 감도를 나타내었다. 같은 조건에서 부탄은 80%이며, 일산화탄소는 47%의 감도특성을 나타내었다. SnO₂:Pd 감지막이 암모니아 가스에 노출될 경우 전형적인 환원성 가스에 대하여 나타내는 특성을 그대로 나타내어 저항은 감소하였다.

이러한 결과는 SnO₂:Pd 감지막을 이용하여 재현성 및 신뢰성이 있는 저농도 암모니아 가스센서의 제조를 가능하게 할 것으로 판단되나 기존의 연구결과를 이용하여 스퍼터링시의 최적 증착조건을 미리 설정하고 실험한 결과로 O₂/Ar 가스비, 동작압력, 기판온도, 고주파 출력 등의 주요 증착변수의 변화에 따라서는 훨씬 더 좋은 감도특성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한 습도가 감도에 미치는 영향에 대한 연구도 요구된다. 특히 암모니아 가스의 노출에 대하여 저항이 감소하는 SnO₂:Pd 박막은 습기에 노출되면 대개 저항이 현저하게 감소하므로 암모니아 가스와 습기에 대한 선택성의 연구가 계속 요구된다.

(참 고 문 헌)

- [1] T. Seiyama, J. Shiokawa, S. Suzuki and K. "Chemical Sensor", Kodan-sha Scientific, pp.13-73, 1
- [2] T. Mochida, K. Kikuchi, T. Kondo, H. Ueno and Y. Matsuura, "Highly sensitive and selective H₂S gas sensor from r.f. sputtered SnO₂ thin film," Sensors and Actuators B, 24-25, pp. 433-437, 1995.
- [3] M. Egashira, Y. Shimizu, and Y. Takao, "Trimethylamine sensor based on semiconductive metal oxides for detection of fish freshness," Sensors and Actuators, pp.108-112, 1990.
- [4] G. Sberveglieri, "Classical and novel techniques for the preparation of SnO₂ thin-film gas sensors," Sensors and Actuators B6, pp.239-247, 1992.
- [5] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Tinelli, G. Giunta, "A novel method for the preparation of NH₃