

저전력 CO 가스센서 개발

차성익*, 신백균*, 이봉주*, 김종원**, 강문식***, 민남기***
 *(주)아크로센서, **한국 에너지기술 연구소 ***고려대학교

Development of Low-Power CO Gas Sensor

Sung Ik Cha*, Paik Kyun Shin*, Boong Joo Lee*, Jong Won Kim **, Moon Sik Gang***, Nam Ki Min***
 *ACROSENS Co., LTD., **KIER, *** Korea University

Abstract - PTC 자기발열기판을 사용해서 저전력·방폭형 CO센서를 제작하고 그 특성을 고찰하였다. CO 가스센서의 감지특성을 향상시키기 위하여 Pt가 island 형상을 갖는 다층 Pt/SnO₂ 박막구조를 도입하였으며, 이와 같은 구조는 Pt/SnO₂ 위에 다시 SnO₂ 및 Pt cluster 층들을 연속적으로 증착함으로써 제작되었다. 200ppm의 CO가스농도에서 측정된 다층 Pt/SnO₂박막 센서의 감도는 1.72(R_{air}/R_{CO})로, 단층 Pt/SnO₂ 박막 센서의 최대감도(1.23)보다 훨씬 더 높았다. 이것은 Pt와 SnO₂사이의 계면적 증대에 기인하는 것으로 생각된다. 제작된 Pt/SnO₂ 가스센서의 평균 소비전력은 38.5mW이며, 측정농도범위(30~1,000ppm)에서 매우 양호한 감지특성을 나타내었다.

1. 서 론

SnO₂ 반도체 가스센서는 표면에서 가스의 흡·탈착에 기인하는 전기저항의 변화를 이용한다. 센서의 감지반응은 모놀리틴 SnO₂와 촉매인 Pt사이의 계면에서 일어나기 때문에 계면적을 최대화할 수 있는 감지막 구조의 설계가 매우 중요하다. 본 연구에서는 Pt와 SnO₂사이의 계면적을 증대시키기 위하여 SnO₂ 표면위에 Pt가 작은 island 형상을 갖도록 Pt/SnO₂의 표면형상을 제어하였고, 다층 Pt/SnO₂ 박막구조로 제작하였다.

Pt/SnO₂ island 구조는 증착 초기단계에서 얻어질 수 있다. 비배향성 금속박막의 경우 초기증착단계에서 기판위에 수개의 원자로 구성된 작은 cluster들이 island를 형성한다. 이후 island들은 점차 성장하여 연속적인 막을 형성한다. 그러므로 불연속적 Pt구조를 얻을 수 있는 임계 증착시간을 결정할 필요가 있다. 본 논문에서는 이러한 증착시간을 결정하기 위하여 Pt 박막 저항의 온도의존성을 이용하였다. 즉, 증착된 Pt가 연속적인 막을 형성할 경우 금속저항은 PTC(Positive Temperature Coefficient) 특성을 나타내고, 막 구조가 불연속적인 경우 Pt island사이의 거리가 수 nm정도로 충분히 작게 되면 금속저항은 NTC(Negative Temperature Coefficient) 특성을 나타낸다고 알려져 있다.[1]

본 논문에서는 먼저 Pt/SnO₂ island 구조의 가스센싱 및 전극특성을 연구하였고, 이를 통해 얻은 결과를 기초로 해서 감도가 더욱 향상된 Pt-다층구조의 CO 가스센서를 제작하여 특성을 고찰하였다.

2. 실험

SnO₂박막은 Ar/O₂ 혼합기체 속에서 금속 Sn 타겟을 RF 마그네트론 스퍼터링함으로써 제작되었다. 스퍼터링 챔버는 10⁻⁶ Torr 이하로 유지하였다. 유리 기판은 outgassing하는 동안 400℃에서 1시간 유지되었고, 타겟 표면의 산화피막 및 오염물질을 제거하고 증착되는 박막의 조성을 균일하게 유지하기 위하여 박막증착 전에

기판과 타겟의 서터를 닫고 2 mtorr의 Ar분위기에서 10분 동안 presputtering을 행하였다. Ar과 O₂가스는 MFC를 통하여 각각 10 sccm 및 5 sccm의 유속으로 주입되었다. 이 Ar/O₂ 유속비에서 우수한 감지특성의 SnO₂박막이 얻어진다고 보고 된바 있다.[2] 챔버 내의 반응압력은 6~8 mtorr로 일정하게 유지하였고, 이후 30W의 RF Power를 인가하여 SnO₂막을 증착하였다. 본 실험에서 모놀리틴 SnO₂ 박막은 증착시간을 600초로 하여 약 200Å의 두께로 고정하였다. 증착된 SnO₂ 박막 위에 Pt cluster층을 상온 증착하여 Pt/SnO₂ 복합체를 제조하였다. Pt 증착시 RF Power는 20W이었고, Ar유속은 20sccm이었다. 다층박막을 제조하기 위하여 Pt/SnO₂ 복합체 위에 두 번째 SnO₂ 및 Pt cluster층들을 연속적으로 증착하였다. 단층 및 다층 Pt/SnO₂ 센서의 CO 감지특성 측정은 23.8l 용적의 고진공용 글로브 박스 내에서 수행되었다. 먼저 챔버를 진공(<1torr)상태로 만든 후 고순도의 공기(99.995%)를 유입시켜 분위기를 치환한 후 CO가스를 40 cm³/min의 유속으로 챔버 내에 분사하였다. 센서의 감도는 CO가스의 주입 전·후의 저항변화(R_{air}/R_{CO})로 나타내었다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 임계증착시간

그림 1은 Pt island 가 얻어지는 임계 증착시간을 결정하기 위하여 Pt 박막저항의 온도의존성을 측정된 것이다. 60초 및 300초간 증착된 Pt막은 온도에 따라 저항이 증가하는 전형적인 PTC 특성을 보여주었다. 그러나 30초 및 45초간 증착된 Pt막은 금속의 일반적인 온도-저항 특성과는 달리 온도증가에 따라 저항이 지속적으로 감소하는 NTC특성을 나타내었다. 이로부터 본 스퍼터링 조건에서 45초 이하로 Pt를 증착할 경우 불연속적인 Pt막이 형성됨을 알 수 있었다.

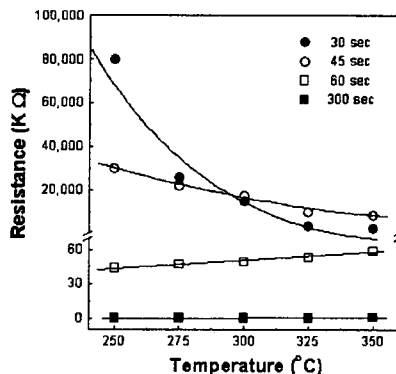


그림 1 증착된 Pt박막 저항의 온도의존성

3.2 Pt/SnO₂ 박막의 표면형상

그림 2는 SnO₂박막, 단층 Pt(12 초)/SnO₂ 박막, 다층 Pt/SnO₂ 박막의 AFM 분석결과를 나타낸 것이다. 그림 1(a)에서 센서 모물질인 SnO₂ 박막(200Å)의 표면은 평탄함을 알 수 있다. 이에 반하여 그림 2(b)의 Pt/SnO₂ 단층박막은 거친 표면을 가진다. Pt island는 평탄한 SnO₂표면 위에 3~4nm 크기의 피크로 나타나 있다. 그림 2(c)에서 Pt/SnO₂ 다층박막은 단층박막보다 더욱 거친 표면을 보여주고 있다. 이와 같은 결과로부터 Pt/SnO₂ 다층박막의 표면형상은 Pt와 SnO₂ 사이의 계면적을 증대시킴으로써 센서의 감도를 향상시키는데 적합한 구조임을 알 수 있다.

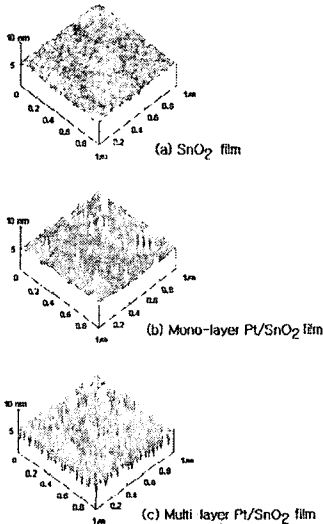


그림 2 AFM 이미지

3.3 Pt/SnO₂ 단층박막 가스센서

그림 3은 Pt/SnO₂ 센서의 동작온도 변화에 따른 CO 감도변화를 나타낸다. 이때 CO가스의 농도는 200ppm이었다. 100~250°C의 동작온도 범위에서 온도의 증가에 따라 Pt(20 초)/SnO₂ 센서의 CO감도는 점차 증가하였고, 175°C에서 최대 값을 나타내었다. 이후 동작온도의 증가에 따라 센서의 감도는 점차 감소하였다. 본 실험에서 최적의 감도를 나타내었던 175°C의 동작온도는 여타의 Pt/SnO₂계 박막 CO 가스센서들의 연구에서 보고된 최적 동작온도와 거의 유사하다.[3-4] 이것은 Pt 촉매를 첨가함으로써 CO가스에 대한 SnO₂ 박막의 최적 동작온도라고 알려진 300°C가 175°C로 감소된 것으로 생각된다.

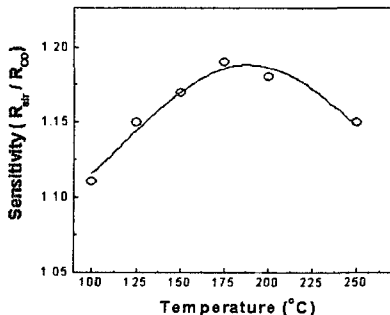


그림 3 Pt/SnO₂ 센서의 동작온도에 따른 CO감도 변화

그림 4는 Pt 증착시간의 변화에 따른 Pt/SnO₂ 센서의 CO 감도 변화를 나타낸 것이다. 센서동작온도는 175°C이었고, CO 가스농도는 100ppm 및 200ppm이었다. 센서의 감도는 Pt 증착시간에 따라 점점 증가하다가 12초에서 1.23으로 최대로 되었다. 이는 SnO₂막 위에 12초 동안 증착한 Pt의 형상 및 분포가 Pt와 SnO₂사이의 계면을 최대화하였기 때문이라고 생각된다. 12초 이상의 Pt 증착시간에서 센서의 감도는 점차 감소하는 경향을 나타내었는데, 이것은 가스감지촉매를 표면 코팅법으로서 첨가하는 반도체식 가스센서에서 모물질 위의 촉매가 과다 첨가될 경우 가스감지반응이 직접적으로 일어나는 모물질이 가스와의 접촉할 수 있는 면적이 현저히 감소하여 감도저하가 일어나는 것으로 알려져 있다.[5] 12초 이상의 Pt 증착시간에서 센서 감도의 감소는 SnO₂막 위의 Pt의 높은 coverage에 기인한 CO 가스와 Pt/SnO₂의 계면 감소가 원인인 것으로 추정된다.

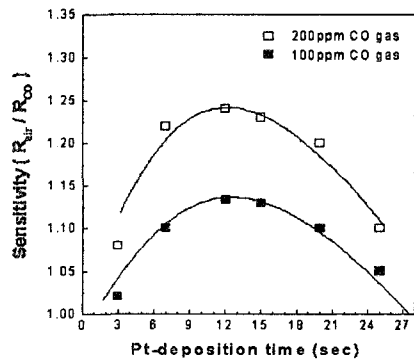


그림 4 Pt 증착시간의 변화에 따른 Pt/SnO₂ 센서의 CO감도 변화

3.4 Pt/SnO₂ 다층박막 가스센서

위에서 언급한 바와 같이, 단층의 Pt/SnO₂계 박막은 200ppm의 CO가스에 대하여 1.23의 낮은 감도를 나타내었다. 본 연구에서는 Pt와 SnO₂ 사이의 계면적을 증대시켜 센서의 감도를 향상시키기 위하여 다층의 Pt/SnO₂계 박막을 도입하였다. 그림 5는 CO가스에 대한 단층 및 다층 Pt/SnO₂ 박막센서의 감도를 비교해서 나타낸 것이다. Pt/SnO₂의 다층박막은 Pt/SnO₂ 단층박막 위에 SnO₂ cluster층이 20~30Å 두께를 가지도록 60초간 증착한 후, 그 위에 Pt cluster층이 12초간 증착됨으로써 제작되었다. 그림으로부터 단층 박막 센서에 비해 다층의 Pt/SnO₂ 박막 센서의 CO감도가 현저히 우수함을 알 수 있다.

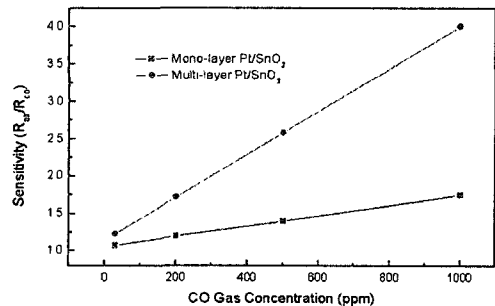


그림 5 단층 및 다층 Pt/SnO₂ 박막 CO가스센서의 감도 비교. 동작온도 : 250°C.

그림 6은 Pt/SnO₂ 다층박막의 첫 번째와 두 번째 Pt cluster층들의 증착시간 변화에 따른 CO 감도변화를 나타낸 것이다. 모물질 및 두 번째 SnO₂층의 증착시간은 각각 300초 및 60초로 고정하였다. 첫 번째 Pt층이 12초 동안 증착되었던 센서의 CO감도는 두 번째 Pt층의 증착시간의 증가에 따라 점차 증가하였고, 15초의 두 번째 Pt 증착시간에서 최대 값을 보였다. 첫 번째 Pt층이 15초 동안 증착되었던 센서의 감도는 두 번째 Pt의 증착시간의 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 Pt의 과다증착에 의한 연속적인 Pt막이 형성되기 때문이라고 생각된다.

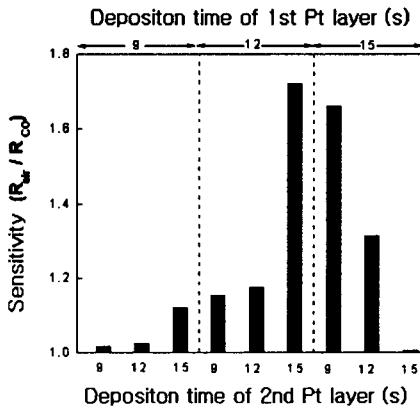


그림 6 Pt/SnO₂ 다층박막의 첫 번째와 두 번째 Pt cluster층들의 증착시간 변화에 따른 CO 감도변화

그림 7은 Pt/SnO₂ 센서의 CO가스에 대한 응답을 나타낸 것으로, 그림의 곡선으로부터 측정된 응답속도(T₉₀)는 15초 이내로 되어 매우 빠른 응답특성을 보였다.

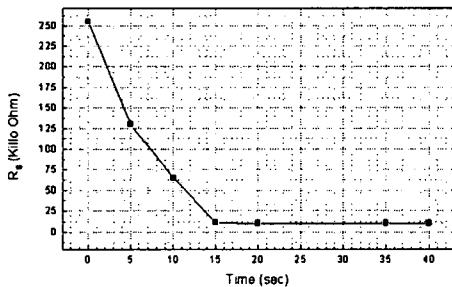


그림 7 Pt/SnO₂ 센서의 CO가스에 대한 반응시간 (CO 200ppm)

3.5 히터 소비전력

소비전력을 최소화하기 위하여 그림 8과 같은 펄스 구동방식을 적용하였다. 이때 평균 소비전력은 다음 식에 의해서 38.5mW의 낮은 값으로 결정되었다.

$$\begin{aligned} \text{평균 소비전력} &= \frac{[(P_{LOW}) \times (T_{LOW})] + [(P_{HIGH}) \times (T_{HIGH})]}{[(T_{LOW}) + (T_{HIGH})]} \\ &= \frac{(12 \times 15) + (118 \times 5)}{(15 + 5)} = 38.5 \text{ mW} \end{aligned}$$

여기서, P_{LOW} : 히터 소비전력 (at LOW), P_{HIGH} :

히터 소비전력 (at HIGH) T_{LOW} : 시간 (at LOW), T_{HIGH} : 시간 (at HIGH)

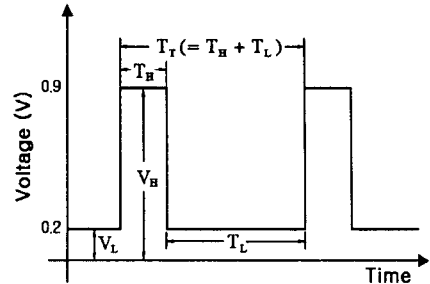


그림 8 펄스 구동 방식

4. 결론

PTC 자기발열기판을 이용한 저전력·방폭형 CO가스 센서를 제작하고 그 특성을 고찰하였다. CO 감지특성을 향상시키기 위하여 Pt/SnO₂의 표면 형상을 제어하였다. Pt/SnO₂계 박막센서의 최적 동작온도는 175°C이었다. Pt가 12초 동안 증착된 SnO₂가 200ppm의 CO가스에 대하여 1.23의 최대감도를 나타내었고, 그 이상의 Pt증착시간에서는 SnO₂ 위의 Pt coverage가 증가하여 센서의 감도를 감소시켰다. 다층박막은 Pt/SnO₂ 복합체 위에 다시 SnO₂ 및 Pt의 cluster 층들을 연속적으로 증착함으로써 제작되었다. 단지 하나의 Pt층만을 증착한 SnO₂막보다 다층의 Pt/SnO₂막이 더욱 우수한 감도특성(R_{amb}/R_{CO} = 1.72, CO : 200 ppm)을 나타내었으며, 이것은 Pt와 SnO₂사이의 계면적 증대에 기인하는 것으로 생각된다. 제작된 Pt/SnO₂ 센서는 평균 소비전력 38.5mW로 측정범위 30~1,000ppm에서 매우 양호한 감지특성을 보였다.

본 논문은 산업자문부에서 시행한 산업기반기술개발사업(공장 자동화 센서개발)의 기술개발결과입니다.

[참고 문헌]

- [1] M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella and P. Siciliano, "Characteristics of Reactively Sputtered Pt-SnO₂ Thin Films for CO Gas Sensors," J. Vac. Sci. Technol. A, 14, 2215-2219, 1996.
- [2] V.V. Kissine, S.A. Voroshilov and V.V. Sysoev, "Oxygen Flow Effect on Gas Sensitivity Properties of Tin Oxide Film Prepared by r.f. Sputtering," Sens. Actuators B, 55, 55-59, 1999.
- [3] M. Di Giulio, G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano and A. Tepore, "Properties of Reactively Sputtered Tin Oxide Film as CO Gas Sensors," Sens. Actuators B, 23, 193-195 (1995).
- [4] A. Cricenti et al., "Morphological, chemical and electrical characterization of Pt-SnO₂ thin film grown on rough and mechanically polished Al₂O₃ substrates," J. Phys. D: Appl. Phys. 29, 2235-2239 (1996).
- [5] K.D. Schierbaum, "Engineering of Oxide Surface and Metal/Oxide Interface for Chemical Sensors: Recent Trends," Sens. Actuators B, 24-25, 239-247 (1995).