

薄膜 가스 檢知素子の 製造에 関한 研究

(Study on the Preparation of Thin Film Gas Sensors)

李 德 東* , 金 鳳 烈**

(Lee, Duk-Dong and Kim, Bong-Ryul)

要 約

噴霧法(spray method), 化學蒸着法(chemical vapor deposition method) 및 眞空蒸着法 等을 使用하여 SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 및 ZnO 薄膜가스 檢知素子を 製造하였다. 製造된 素子들은 CO 및 SO_2 등 有毒ガスを 包含한 여러 가지 氣에 對해 敏感한 反應을 나타내었다. 薄膜가스 檢知素子が 各種 氣와 接觸할 때 生기는 電氣傳導度의 變化는 이들 氣의 表面吸着에 依한 캐리어密度의 變化에 基因하는 것으로 思科된다. 아울러 제조된 薄膜素子の 電氣傳導度는 素子 주위에 유지되는 氣壓에 따라 크게 달라짐을 알 수 있었다.

Abstract

Thin films of SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ and ZnO were prepared by the spray, chemical vapor deposition and vacuum evaporation method. They had good sensitivity to various gases involving toxic gases (i.e. SO_2 , CO). The change in conductivity of thin film gas sensors prepared was considered as the change in carrier concentration caused by gas absorption. And also the conductivity of the thin film elements had great dependence on atmospheric pressure around them.

1. 諸 論

最近, 公害問題와 연관하여 大氣中の 各種 氣探知의 必要性이 增加하고 있다. 이에 따라 美國, 日本等 海外諸國에서는 半導體가스 檢知素子の 개발에 노력하고 있다.^[1,5] 現在 實用化 단계에 들어 전 半導體 氣 檢知素子は 大部分 세라믹(ceramic) 형태의 것으로서 SnO_2 또는 ZnO 를 母體로한 燒結體들이다.^[1,4] 이들 素子들은 應答速度가 빠르고 氣에 對한 感度가 높다는 利點이 있으나 製品의 不均一 및 再現性的 결여등이 문제로 되고 있다.^[6]

本 研究에서는 이와 같은 문제를 해결하기 위한 方法으로 上記 金屬酸化物을 薄膜形態로 하여 製造함으로써 均一하고 비교적 再現性이 높은 素子を 얻을 수 있었다. 이와 같은 薄膜가스 檢知素子を 噴霧法,^[7,8] 化學蒸着法^[9,10] 및 眞空蒸着法^[5] 等을 사용하여 제조하였다. 本研實驗에서 제조한 SnO_2 , ZnO 및 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 薄膜은 氣 檢知素子로 사용가능함을 알 수 있었고 有害가스인 SO_2 와 CO 에 對해서도 비교적 높은 感度를 나타내었다.

2. 製造方法

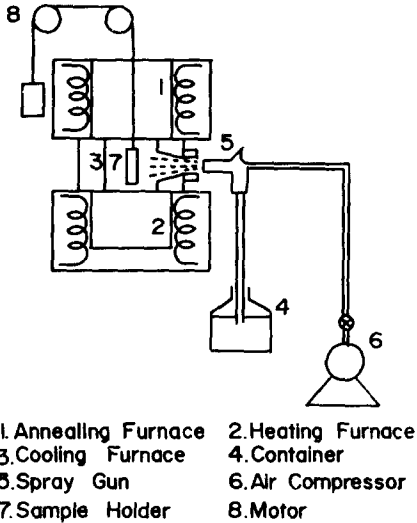
2-1. 製造裝置

그림 1, 2 및 3은 本 實驗에서 素子の 製造를 위해 사용한 裝置를 나타내고 있다. 그림 1은 噴霧裝置로서 SnO_2 박막 및 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 박막을 제조하기 위해 사용하였다. 噴霧銃에 air compressor 와 金屬

* 正會員, 경북대학교 전자공학과
(Dept. of Electronics, Kyungpook National Univ.)

** 正會員, 연세대학교 전자공학과
(Dept. of Electronics Eng. Yonsei Univ.)

鹽의 용액속에 잠긴 hose를 연결하여 해당 용액이 噴射되도록 하였다. Sample holder로는 두께 약 3mm의 스테인레스 板을 4×5cm 되게 잘라서 사용하고 여기서 pyrex 유리판을 2×2cm 되게 잘라 부착하였다. 加熱爐(heating furnace)에서 sample holder를 일정온도(400~600°C 범위내에서) 되게 유지하였다가 薄膜形成爐(coating furnace)로 올려 噴霧銃으로 용액을 噴射하였다.



1. Annealing Furnace 2. Heating Furnace
3. Cooling Furnace 4. Container
5. Spray Gun 6. Air Compressor
7. Sample Holder 8. Motor

그림 1. 분무장치
Fig. 1. Spray gun apparatus.

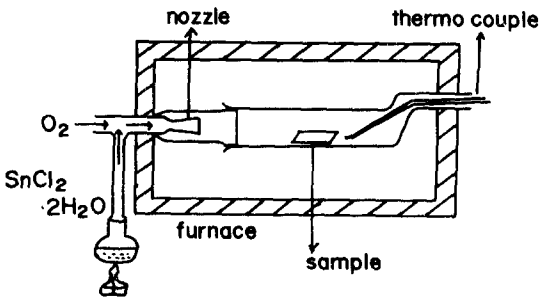


그림 2. 화학증착장치
Fig. 2. Chemical vapor deposition apparatus.

그림 2는 化學蒸着裝置로서 電氣爐속에서 pyrex 유리판으로 細工한 裝置를 넣었다. 그림에서 보는 바와 같이 熱電對를 管의 中央部에 位置하게 하고 용액을 알콜램프 또는 프로판 가스 불꽃으로 가열하여 氧化시킨 것을 산소가스와 함께 유리판속으로 불어넣도록 한 장치이다.

그림 3은 varian 3115 진공증착장치로서 주로 ZnO 박막의 제조를 위해 사용하였다.

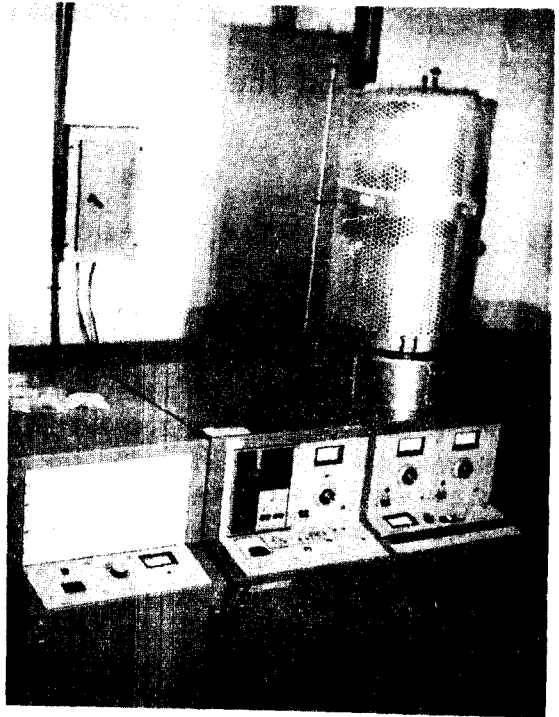


그림 3. 진공증착장치
Fig. 3. Vacuum coater system.

2-2. 素子の 製造

(1) 噴霧法

SnO₂ 및 SnO₂-ZnO 薄膜을 製造하기 위해 먼저 그림 1의 噴霧裝置를 使用하였다. SnO₂ 박막을 만들기 위해서는 原料物質로서 日本 和光純藥製의 純度 約 95%인 SnCl₂·2H₂O를 10% 염산용액 속에서 용해시켰다. 이렇게 하여 만들어진 용액을 잘 저은 후 그림 1의 容器(container)에 넣어 噴霧銃을 통해 sample holder에 부착한 pyrex 유리판(2×2×0.25cm, VWR Scientific Inc.)에 噴射하였다. Pyrex 유리판을 加熱爐에서 約 450~600°C 정도로 유지시켰다가 薄膜形成爐로 끌어 올리는 즉시 용액을 噴射하였다. 噴射時間은 5~15秒 정도로 하였으며 噴射가 끝난 시료는 annealing 爐(그림 1)속에서 約 2cm/min의 속도로 引上하면서 約 20分間 annealing 하였다. Annealing 爐의 온도는 約 400°C로 유지하였다. SnO₂-ZnO 박막은 SnCl₂·2H₂O에 ZnCl₂를 約 5 mol % 정도 포함되게 한 용액을 사용하여 SnO₂ 박막의 제조와 같은 방법으로 제조되었다.

(2) 化學蒸着法

SnO₂ 및 SnO₂-ZnO 薄膜을 그림 2 와 같은 化學蒸着裝置를 써서도 제조해 보았다. 化學蒸着法으로 SnO₂ 박막을 제조하기 위해서는 SnCl₂·2H₂O 를 pyrex flask 에 담아 가열하였다. 이렇게 하여 기체상태로 된 시약이 flask 上部로 올라 오면서 外部에서 흘러 준 산소가스와 함께 爐內의 管속으로 流入되게 하였다. 流入되는 혼합가스는 pyrex 관(그림 2) 內에서 가열된 유리관위를 지나면서 SnO₂ 박막을 형성하게 된다.⁽¹⁰⁾ 전기로의 온도는 약 500°C로 유지하였다.

SnO₂-ZnO 薄膜을 제조하기 위해서는 SnCl₂·2H₂O 에 ZnCl₂ 를 약 5 mol % 정도 포함되게 혼합한 분말을 용기에 담아 가열하였다. 이때 산소가스는 약 3분간 흘러주고 두 가지 경우 다같이 시료의 양은 약 5 gr 으로 하였다. 流入이 끝나면 시료를 爐中에서 약 200°C까지 自然冷却 시켰다가 공기 마으로 끄집어 내었다.

(3) 眞空蒸着法

眞空증착법은 주로 ZnO 薄膜을 製造하기 위해 사용하였다. 本實驗에서는 噴霧法이나 化學蒸着法으로는 ZnO 박막이 잘 形成되지 않았고 그 피막저항이 室溫에서 거의 無限大로 되었으며 가스에 對한 感度도 無視할 만큼 낮았다. 그림 3 에 보인 眞空증착기의 Bell Jar 內의 기압을 5×10⁻⁵ Torr 정도로 하여 금속아연을 pyrex 유리관에 증착하였다. 사용된 금속아연은 英國의 bureau of analyzed samples, Ltd. 製品인 純度 99.99%의 것을 사용하였다. 박막의 두께는 1,000~4,000 Å 정도로 하였다. 이와 같이 증착된 박막을 전기로에 넣어 550°C에서 약 200分間 공기 또는 산소분위기 中에서 加熱함으로써 ZnO 박막을 얻을 수 있었다.

그림 4 는 제작된 가스 검지소자의 구조를 나타낸 것이다. 증착된 박막의 兩端에 Pt 선을 각각 감고 그 위에 Au 를 증착함으로써 電極 및 리-드線을 만들었다.

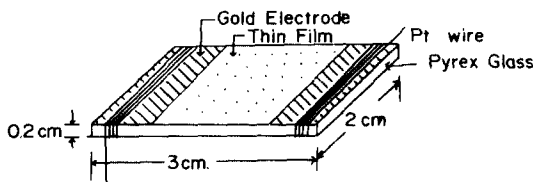


그림 4. 製成된 박막의 구조
Fig. 4. Thin film structure.

3. 特性의 測定 및 論議

製造된 素子の 각종 가스濃도에 따른 電氣傳導度變化를 測定하기 위해 그림 5 의, 回路를 사용하였다. 薄膜素子を 密閉된 箱子の 中央에 固定하고 負荷抵抗으로 10KΩ 을 사용하였으며 그 兩端에 Y-t 기록계를 연결하였다. 素子の 電氣傳導度變化는 Y-t 기록계에 나타난 電壓의 變化로 測定되었다. 素子の 溫度를 變化시키기 위하여 素子の 뒷면에 부착한 加熱線(니크롬선) 兩端에 인가하는 電壓을 變化시켰다. 이 電壓을 變化(AC 5~10 V) 시켜 가면서 가스濃도에 따른 電氣抵抗의 變化를 測定함으로써 素子の 가스에 對한 感度特性을 얻을 수 있었다. 이 때 사용된 測定計器는 Y-t 기록계(rikadenki DB 2), digital multimeter (Fluke 31720), 직류전원공급기 (Trio PR-602A) 및 thermistor thermometer (YE W 2672) 등이었다.

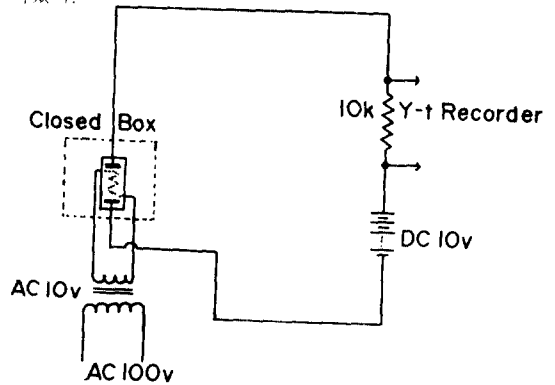


그림 5. 특성 측정회로도
Fig. 5. Circuit diagram for measuring characteristics of sensors.

그림 6 은 SnO₂ 박막소자의 각종가스에 대한 감도 특성을 측정한 결과이다. 噴霧法에 의한 素子와 化學蒸着法에 의한 그것이 가스에 對한 感度に 있어서 매우 類似한 傾向을 나타내고 있다. 그리고 素子에 가스를 접촉시키지 않은 상태에서 化學蒸着法에 의한 SnO₂ 薄膜素子の 電氣抵抗이 噴霧法에 의한 素子의 그것보다 약 2倍 정도 높음을 알 수 있다. SnO₂ 박막소자에 산소가스를 접촉시킨 경우에는 電氣傳導도가 낮아지고 있으나 알콜 및 아세톤가스를 접촉시킬 때는 그 값이 높아지고 있다. 이것은 SnO₂-x 상태로 된 素子表面으로부터 吸着산소로 傳導電子의 일부가 遷移하게 됨에 따라 캐리어의 數의減少를 招來하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 알콜 및 아세톤가스가 吸着될 경우에는 이들로부터 電子供與現象

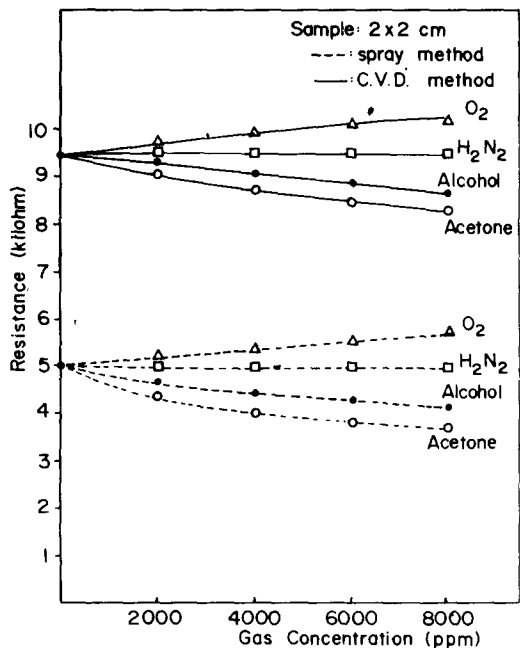


그림 6. SnO₂ 박막소자의 각종가스에 對한 감도특성
 Fig. 6. Sensitivity characteristics of SnO₂ thin film devices for various gases.

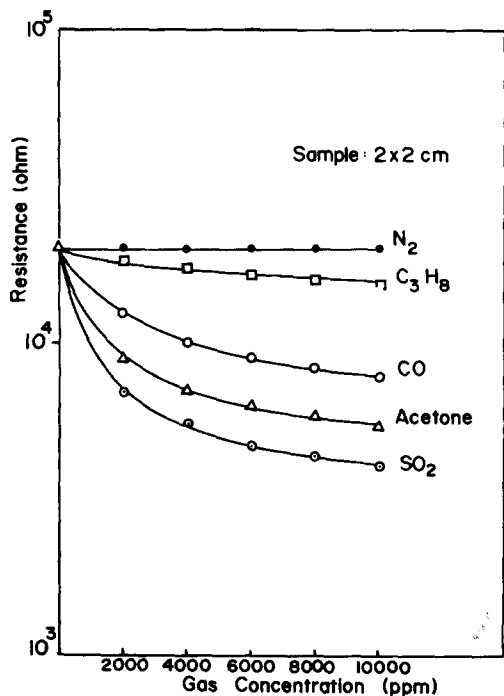


그림 7. SnO₂-ZnO 박막소자의 각종가스에 對한 감도특성
 Fig. 7. Sensitivity characteristics of SnO₂-ZnO thin film for various gases.

이 일어나 캐리어의 數的增加를 나타내는 것이라 推 理된다. 그림 6의 결과는 素子溫度를 약 350°C로 한 경우의 것이다.

그림 7은 화학증착법으로 제조한 SnO₂-ZnO 박막 소자의 각종가스에 對한 감도를 나타낸 것이다. 이때 素子에 유지된 온도는 약 350°C였다. 이렇게 한 이유는 이 부근의 온도영역에서 가스에 對한 감도가 가장 높았기 때문이다. 이 그림에서 순수한 SnO₂ 박막의 경우보다 가스에 對한 感度가 많이 改善되었다. 그리고 SnO₂-ZnO 박막소자는 有毒가스인 SO₂와 CO 가스를 檢出할 수 있음을 알 수 있다.

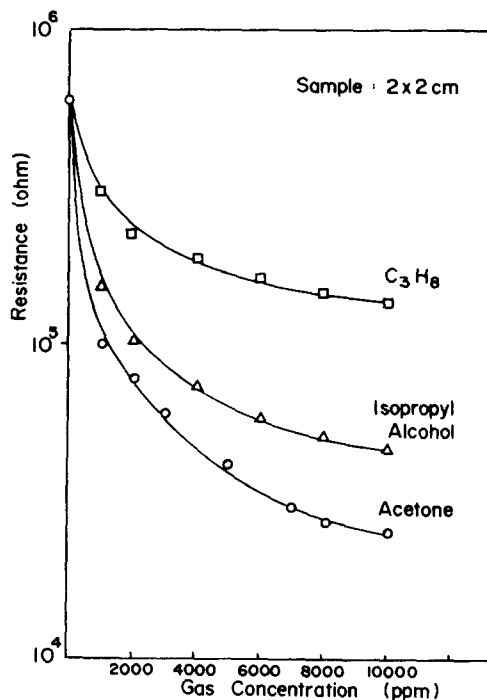


그림 8. ZnO 박막의 각종가스에 對한 감도특성
 Fig. 8. Sensitivity characteristics of ZnO thin film for various gases.

그림 8은 ZnO 박막소자의 각종가스에 對한 감도를 나타낸 것이다. 이 결과는 소자에 유지한 온도를 400 °C로 했을 경우의 것이다. 제조된 ZnO 박막은 아세톤가스에 對해 비교적 높은 감도를 나타내고 있으며 可燃性가스인 프로판가스에 對해서도 민감하게 반응함을 알 수 있다. 이와 같은 ZnO 박막의 가스흡착으로 인한 電氣傳導度變化는 그 <nonstoichiometric> 缺陷에서 나타나는 Zn 파잉 또는 산소이온의 缺乏등이 생겨 外部로부터의 가스를 잘 받아들이는 경향이

있고 이 때 吸着가스로부터 電子의 授受가 行해짐과 동시에 ZnO의 傳導의 主擔體인 電子의 數的 變化가 생기기 때문이라 생각된다.

그림 9는 ZnO 박막의 素子溫度에 따른 감도특성을 아세톤가스에 대해 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 소자에 유지된 온도가 비교적 낮아질수록 낮은 가스 농도 영역에서 저항의 변화율이 높은 농도 영역에서의 그것보다 커지므로, 그 온도가 높아질수록 이와 반대의 경향이 될을 알 수 있다. 낮은 가스 농도 영역에서 가스에 대한 감도를 높게 하기 위해서는 소자온도를 350~400°C 정도되게 함이 좋다는 것을 알 수 있다.

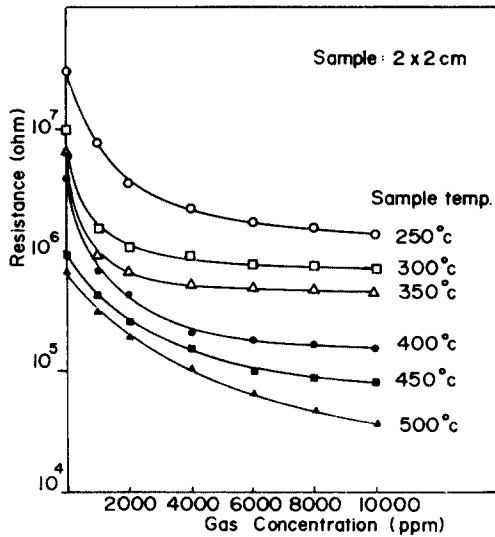


그림 9. ZnO 박막의 소자온도에 따른 감도특성
Fig. 9. Dependence of sensitivity of ZnO thin film device on the device temperature.

그림 10은 제조된 SnO₂, SnO₂-ZnO 박막 소자에 대한 저항-온도 특성을 나타낸 것이다. 이 그림에서 나타낸 #SZ-5, #SZ-7 및 #SZ-9은 각각 SnCl₂·2H₂O와 ZnCl₂를 mole 비로 1:1, 9:1 및 9.5:0.5로 하여 제조한 SnO₂-ZnO 박막소자를 나타낸 것이다. 그림 9 및 10의 결과는 제조된 소자들이 負性抵抗特性을 가지고 있음을 보여 준다.

한편 제조된 박막소자들은 세라믹 형태의 것과 마찬가지로,^[3] 그 주위기압에 따라 電氣傳導度가 變化함을 볼 수 있었는데 그 결과를 그림 11에 나타내었다. 이 그림에서 기압이 낮아짐에 따라 전기전도도는 증가하고 160 Torr 이하에서는 그 값이 急增함을 알 수 있다. 이 때 소자의 유지온도는 350°C로 하였다.

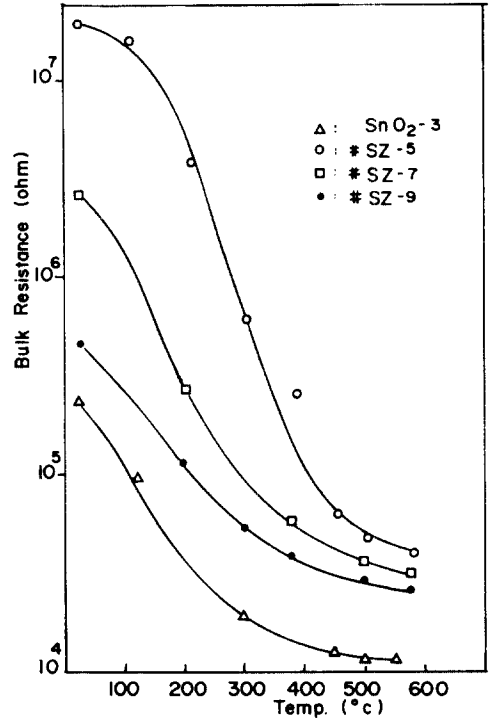


그림 10. 소자온도에 따른 저항변화
Fig. 10. Device temperature to resistance characteristics.

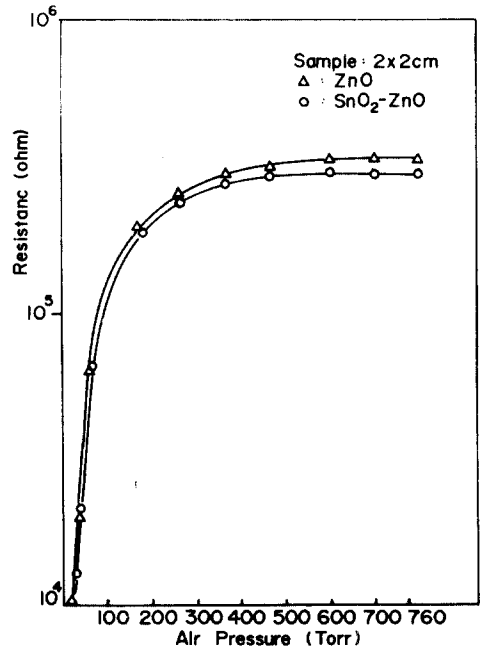


그림 11. 주위기압에 따른 소자의 저항변화
Fig. 11. Characteristics of device resistance to the atmospheric pressure around it.

參 考 文 獻

이와 같은 현상은 소자주위의 기압이 낮아짐에 따라 소자표면에 있는 산소원자가 쉽게 移脫하게 되어 結晶內 산소空孔이 增加하기 때문에 일어나는 것으로 생각된다.

製造된 素子들은 각종가스에 對해 높은 감도를 갖고있고 특히 有毒가스인 SO₂ 및 CO 가스를 探知할 수 있다. 이러한 可能性의 실제적 應用을 위해, 제조된 素子를 써서 그림 12와 같은 警報장치를 製作하여 보았다. 각종가스에 대해 시험해 본 결과 이 장치는 SnO₂-ZnO 박막소자를 썼을 때 SO₂, 아세톤 등이, ZnO 박막소자를 썼을 때는 아세톤, 알콜 및 CO 등이 500 ppm 정도일 때도 잘 동작하였다.

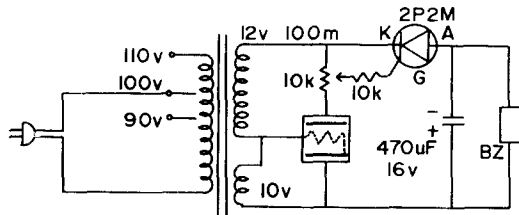


그림 12. 가스경보장치 회로도
Fig. 12. Circuit diagram for gas alarming set.

4. 結 論

化學蒸着法 및 噴霧法에 의하여 SnO₂ 및 SnO₂-ZnO 薄膜을 製造하였다. 순수한 SnO₂ 박막보다 SnO₂ 박막이 보다 가스에 대한 감도가 높았다. SnO₂-ZnO 박막소자는 SO₂ 및 CO 등의 有毒가스를 探知하기 위한 素子로 사용 가능하다. 製造된 ZnO 薄膜素子は 아세톤, isoprophyl alcohol 및 프로판가스 등을 檢出할 수 있고 그 전기전도도의 변화는 結晶內의 金屬 ion의 파잉 또는 산소空孔의 밀도變化로 인한 것이라 생각된다.

SnO₂-ZnO 및 ZnO 박막소자는 그 주위의 氣壓變化에 따라 그 電氣傳導도가 變化하고 이는 素子表面의 산소원자 移脫에 基因하는 것으로 생각된다.

1. Masayoshi Nitta et al, "Propane Gas Detector Using SnO₂ Doped with Nb, V, Ti or Mo", J. of Electrochemical Soc., Vol. 125, pp. 1676 ~ 1679, 1978.
2. Masayoshi Nitta and Miyoshi Haradome, "Thick Film CO Gas Sensors," IEEE Transaction on Electron Devices, Vol. ED-26, No. 3, 1979.
3. J.F.Boyle and K.A.Jones, "The Effects of CO, water vapor and Surface Temperature on the conductivity of SnO₂ Gas Sensors", J. of Electronic Materials, Vol. 6, No. 6, 1977.
4. Joseph R.Stetter, "A Surface Chemical View of Gas Detection", J. of Colloid and Interface Science, Vol. 65, No. 3, 1978.
5. Tetsuro Seiyama and Shuichi Kagawa, "Study on a Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films," Analytical Chemistry, Vol. 38, No. 8, 1966.
6. 武田義章, 가스센서, 電子材料, Vol. 16, No. 5, pp. 114 ~ 120, 1977.
7. 李淑漢, "SnO₂ 透明電極에 미치는 Sb 첨의 영향", 電子工學會誌, Vol. 13, No. 3, 1976.
8. Soon-Za, Park, "On the Stannic Oxide Thin Film", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 13, No. 2, 1976.
9. Ryujiro Muto and Shigemasa Furuichi, "Electrical Properties of Tin Oxide Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Applied Physics, Vol. 41, No. 2, 1972.
10. 佐壽敏雄, "酸化スズ 透明導電膜의 生成", 東北大學計測研究報告 第22卷, 第3號, 1973.