

논문 98-7-2-06

스핀 코팅에 의한 In_2O_3 박막의 가스감지특성

정완영*, 임준우**, 이덕동**, 노보루 야마조에***

Gas sensing properties of In_2O_3 thin film prepared
by spin-coating method

Wan-Young Chung*, Jun-Woo Lim**, Duk-Dong Lee**, and Noboru Yamazoe***

요 약

알루미나 기판위에 스핀코팅에 의해 In_2O_3 박막을 형성하고 그 박막의 미세구조와 가스감지특성을 조사하였다. 코팅용액은 $\text{In}(\text{OH})_3$ 수용액에 초산을 첨가하여 합성되었다. 이 용액에 바인더로써 암모니아 카르복실 셀룰로오스를 섞어서 코팅용액으로 사용하였다. 이 용액을 1~7회 스핀코팅하고 110°C 에서의 건조와 600°C 에서의 열처리에 의해 두께 71~210nm의 In_2O_3 박막을 얻을 수 있었다. 제조된 박막은 미세한 In_2O_3 결정입자(23~27nm)가 적층된 형태의 구조를 가지고 알루미나 기판의 결정입위에 균일하게 코팅되었다. 박막의 두께는 스핀코팅의 횟수에 선형적으로 증가하였다. 제조된 박막은 CO , H_2 가스에 대해 높은 감도와 빠른 응답특성을 나타내었다.

Abstract

The In_2O_3 thin films were fabricated on a alumina substrate by spin-coating method and the gas sensing properties were tested. The coating solution was synthesized by the mixing of aqueous solution of $\text{In}(\text{OH})_3$ and acetic acid, and ammonium carboxymethyl cellulose as a binder. The In_2O_3 thin films between 71 and 210nm thick were obtained by spin-coating between 1 and 7 times followed by drying at 110°C and calcining at 600°C . The films consisted of a dense stack of tiny In_2O_3 particles between 23 and 27nm in diameter and covered well large grains of the alumina substrate. Then film thickness was well controlled by the number of spin-coating. The fabricated In_2O_3 films showed high sensitivity and very fast response property to CO and H_2 .

I. 서 론

- * 세명대학교 전자공학과(Dept. of Electronic Engineering, Semyung University)
 ** 경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University)
 *** 일본 규슈대학 재료개발공학전공(Dept. of Materials Science and Technology, Kyushu University, Japan)
 ※ 이 논문은 1996년도 학술진흥재단의 공모과제연구비에 의해 연구되었습니다.
 <접수일자 : 1998년 1월 8일>

금속산화물반도체를 이용한 가스센서는 간단한 소자 구조, 낮은 제조 비용, 현장 응용의 용이 그리고 다양한 산화 또는 환원성 가스에의 적용가능성 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 장점 때문에 지난 30여년간 꾸준히 연구되어 오고 점차 그 응용범위를 광범위하게 넓혀가고 있다. 그럼에도 불구하고 이 분야의 연구는 몇 가지 문제점을 가지고 있다. 첫째, 지금까지 이 분야의 연구는 주로 SnO_2 를 중심으로 이루어지고 있다. 가스물질의 다양화와 가스감지기구의 완전한 이해를

위해서는 보다 여러가지 산화물을 연구할 필요가 있다. 두 번째로 금속산화물의 박막화에 대한 연구가 최근 소자의 소형화, 저전력화 및 마이크로화를 위해 비교적 활발히 이루어지고 있음에도 불구하고 아직 그 특성이 안정적이지 못한 것 같다. 그 일례로 상업화된 대부분의 소자는 아직 후막형과 세라믹형임을 들 수 있다. 이러한 박막화의 어려움은 지금까지의 박막화의 연구가 주로 물리적인 방법 즉, RF 스퍼터링이나 열증착에 의해서 이루어져서 비교적 고온에서 동작하는 소자의 안정성에 문제가 있다고 보여진다. 박막의 열적안정성을 높이기 위해서는 비교적 저에너지방법인 졸-겔법 등의 습식방법이 유리하다고 생각된다.

비록 In_2O_3 가 SnO_2 보다는 널리 연구되지는 않았지만 이미 오존센서^[1-4], 생선의 신선도 평가센서^[5]의 감지물질로 연구되어왔고 최근에는 CO에 선택성을 가진다는 연구보고도 있다.^[6,7] 이러한 In_2O_3 의 박막화는 주로 RF 스퍼터링,^[1,2] CVD^[8] 및 열증착^[3]에 의해 이루어져 왔다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 이제까지 In_2O_3 형성에는 사용된 바 없는 스펀코팅에 의한 박막화를 시도하였다. 본 연구에서는 독자적으로 제조한 코팅용액을 사용하여 그 박막 형성 가능성을 실험하고 형성된 박막의 가스 감지 특성을 조사하였다.

II. 실험

코팅용액은 $\text{InCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3\sim4$)를 출발 물질로하여 다음과 같이 합성되었다. 먼저 28% 암모니아수를 $\text{InCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 떨어뜨려(pH 9.0) $\text{In}(\text{OH})_3$ 의 흰색 침전이 일어나게 했다. 이 침전물을 흡인여과와 원심분리에 의해 충분히 세척한 후 탈이온수와 초산을 적당량 섞어서 pH 2.3의 완전히 투명한 코팅용액을 제조하였다. 이때 용액중 인듐의 양은 In_2O_3 로서 3wt.%가 되게 조절하였다. 여기에 스펀코팅 박막의 균일성과 재생산성의 향상을 위하여 바인더로서 암모늄 카르복실 셀룰로오스(암모늄 CMC) 1wt.% 수용액을 10vol.% 섞어서 코팅용액으로 사용하였다.

기판으로는 간격 1mm의 금/크롬전극을 스퍼터링으로 형성한 낮은 거칠기의 알루미늄기판($10 \times 15\text{mm}^2$, 두께 0.5mm; 평균 거칠기 $R_a=42\text{nm}$)을 사용하였다. 이 기판위에 약 0.2cc의 용액을 떨어뜨린 후 2,000rpm에서 1분간 스펀코팅하여 박막을 형성하고 110°C에서 1시간 건조한 후 600°C에서 한시간 열처리하여서 박막을 완성하였다. 박막의 두께를 증가시키기 위해 110°C에서 1

시간 건조하고 400°C에서 1시간 열처리하는 공정을 최종 600°C에서 열처리하기 전까지 되풀이하였다.

제조된 박막시편의 가스감지특성의 측정은 전기로 내부에 설치된 전형적인 가스흐름측정시스템에서 실시하였다. 이때 기준 합성공기의 흐름은 분당 100cc였고, 측정가스가 적당량 합성공기와 섞여져 역시 100cc로 흐르도록 하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 스펀코팅 용액의 분석

그림 1은 합성된 코팅용액의 100°C, 24시간 건조 분

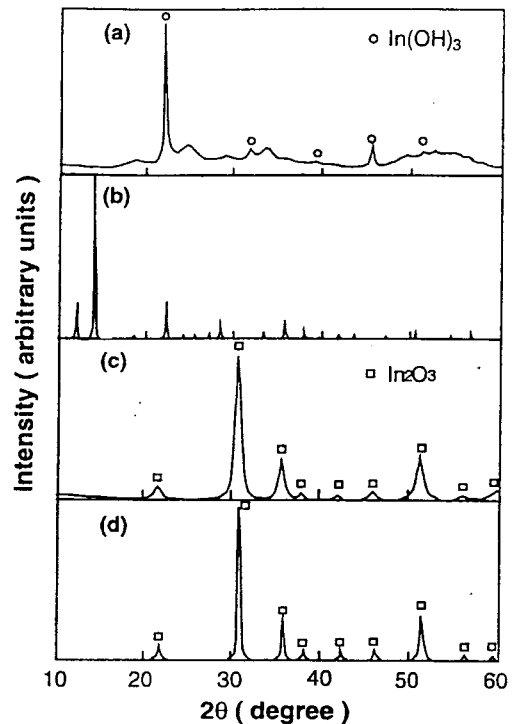


그림 1. 코팅용액의 특성평가를 위한 XRD 패턴 (a) 침전물의 건조분말 (b) 코팅용액의 건조분말 (c) 400°C, 1시간 건조된 분말 (d) 600°C, 1시간 건조된 분말

Fig. 1. XRD patterns for characterization of the coating solution. (a) the dried powder of the precipitate (b) the dried powder of the coating solution (c) the powder heat treated at 400°C for 1 hour (d) the powder heat treated at 600°C for 1 hour

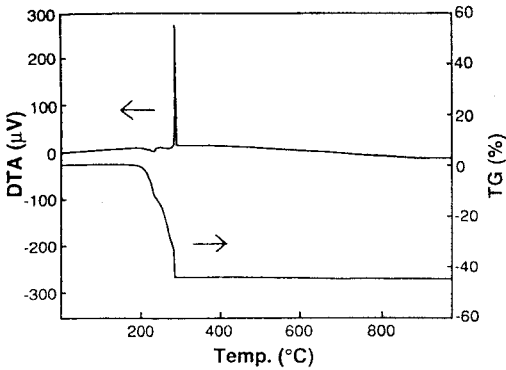
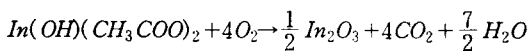


그림 2. 코팅용액으로부터의 건조분말의 TG/DTA 분석

Fig. 2. TG/DTA analysis of the dried powder of the coating solution.

말과 400°C와 600°C에서 열처리된 분말의 대표적인 XRD 패턴이다. InCl₃ · nH₂O 수용액에 암모니아수를 떨어뜨려서 생긴 흰색의 침전분말은 In(OH)₃로 나타났다(그림 1(a)). 또 흰색침전분말, 탈이온수와 초산이 섞여져 만들어진 완전히 투명한 코팅용액의 건조분말은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드에서 발견되지 않는 인듐염으로 여겨지는 강한 결정성의 물질로 나타났다(그림 1(b)).^[9] 이 분말을 400°C와 600°C에서 각각 1시간씩 열처리하므로써 노란색의 In₂O₃ 분말이 되었다(그림 1(c)와 (d)).

투명한 코팅용액을 실온에서 건조한 후 TG/DTA 분석을 행하였다. 그림 2의 DTA 데이터에서 볼 수 있듯이 235°C와 275°C에서 작은 흡열 피크가 나타났고 290°C에서 큰 발열피크가 나타났다. 이 큰 발열피크를 전후하여 약 45%의 중량감소가 일어남을 TGA 데이터에서 확인할 수 있다. 이 중량감소는 전후의 과정이 명확하지는 않지만 중량 감소를 고려할 때 다음과 같은 열분해 반응으로 해석될 수 있다.



바인더로 첨가된 암모늄 CMC는 공기중에서 250°C에서 완전히 분해되는 것으로 알려져 있다.

3.2 스핀코팅된 박막의 미세구조

합성된 코팅용액으로 코팅된 후, 110°C에서 1시간

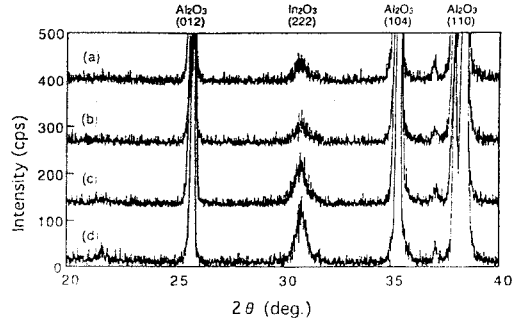


그림 3. 두께에 따른 In₂O₃ 박막의 XRD 패턴 (a) 1회 코팅 (b) 3회 코팅 (c) 5회 코팅 (d) 7회 코팅

Fig. 3. XRD patterns of multicoated In₂O₃ films. (a) 1 time (b) 3times (c) 5 times (d) 7 times coating

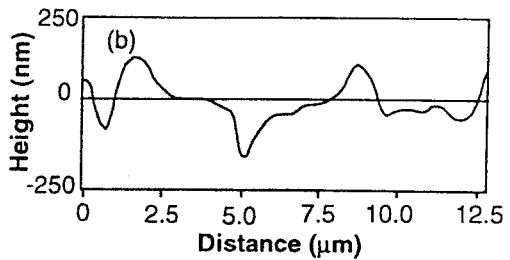
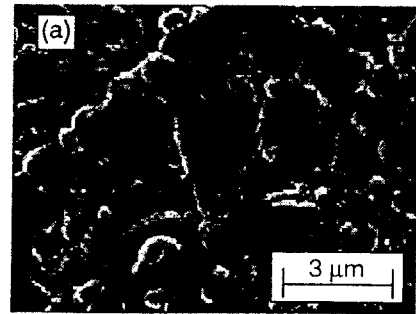


그림 4. 알루미나 기판의 표면구조 (a) SEM 표면사진 (b) AFM 단면사진

Fig. 4. Microstructure of the alumina substrate. (a) SEM of the surface (b) AFM sectional analysis

건조와 600°C에서 1시간 열처리에 의해 얻어진 알루미나 기판위의 In₂O₃ 박막의 미세구조를 XRD, 고배율 SEM(FE-SEM)과 AFM으로 관찰하였다. 그림 3은 1회 부터 7회까지 코팅한 박막의 XRD 패턴을 보인 것이다.

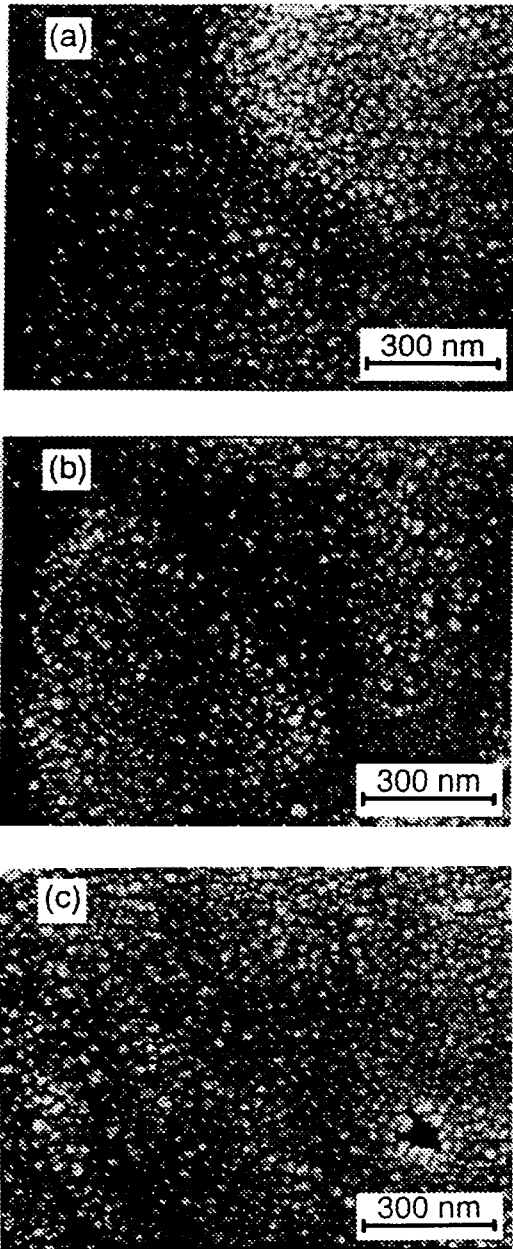


그림 5. 알루미나 기판위에 코팅된 In_2O_3 박막의 SEM 표면사진 (a) 1회 코팅 (b) 3회 코팅 (c) 7회 코팅

Fig. 5. SEM micrographs of In_2O_3 films coated on alumina substrate. (a) 1 time (b) 3 times (c) 7 times coating

이때 코팅조건은 2,000rpm에서 60초간이었다. 기판인 알루미나 결정의 큰 피이크 사이로 In_2O_3 (222) 피이크

가 보이고 이 피이크는 코팅횟수가 많을수록 점점 커지는 것을 볼 수 있다. 이러한 피이크의 크기증가는 막이 두꺼워질수록 열처리시에 막에서의 In_2O_3 결정성장이 빨라진다는 것을 보여준다.

그림 4는 알루미나 기판위에 코팅된 박막의 코팅형태를 보기 위한 고배율 SEM 사진이다. 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이 알루미나 기판은 큰 알루미나 결정으로 이루어졌음을 알 수 있다. 동일한 기판의 표면거칠기를 관찰하기 위하여 AFM을 이용하였다. 비록 일반적인 알루미나 기판의 1/10 정도의 표면 거칠기이지만 기판으로 사용된 알루미나 기판도 $\pm 100\text{nm}$ 정도의 거친 표면임을 보였다(그림 4(b)). 그러나 이러한 기판 표면의 거칠기에도 불구하고 코팅된 In_2O_3 박막은 매우 균일한 것이 그림 5의 SEM 사진으로 확인되었다. 비록 한 번 코팅된 박막(그림 5(a))이라도 미세한 In_2O_3 결정이 매우 균일하게 기판의 큰 알루미나 결정을 덮고 있는 것을 확인할 수 있다. 이때의 미세결정 크기는 그림 3의 XRD의 결과로부터의 데이터와 잘 일치함을 확인할 수 있다.

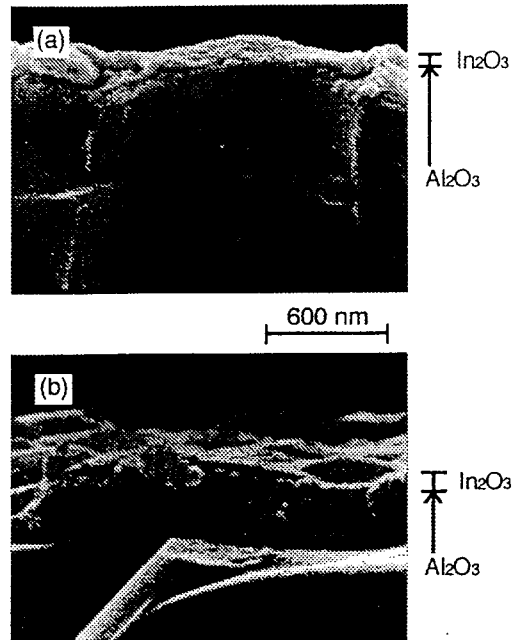


그림 6. In_2O_3 박막의 단면사진 (a) 1회 코팅 (b) 7회 코팅

Fig. 6. Cross-sectional view of the In_2O_3 films. (a) 1 time (b) 7 times coating

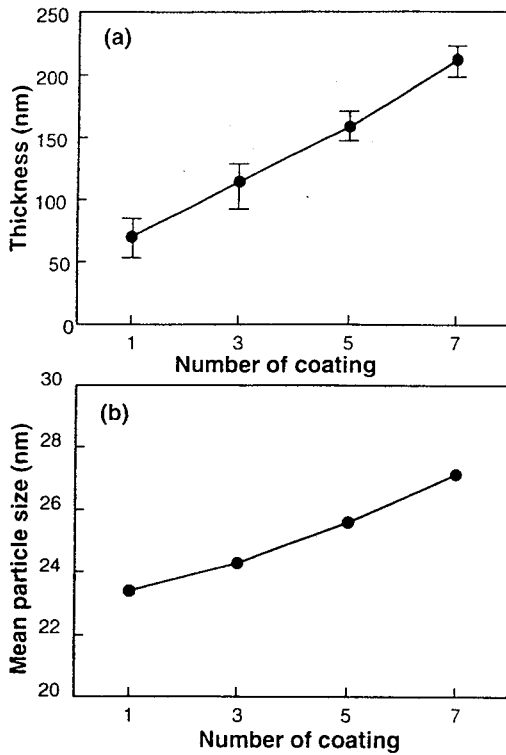


그림 7. 코팅횟수에 따른 박막의 두께변화(a)와 결정자 크기의 변화(b).

Fig. 7. Dependences of the film thickness(a) and crystal size(b) on the coating time of the coating solution.

In_2O_3 박막의 두께는 박막이 코팅된 시편을 기계적으로 잘라서 그 단면을 SEM 사진으로 확인하므로써 행하였다. 그림 6은 코팅횟수에 따른 박막의 단면 SEM 사진을 보인 것이다. 단면사진으로부터 코팅된 박막이 매우 균일하고 그 코팅된 박막의 두께가 그림 7(a)에 보이듯이 코팅횟수에 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. 또한 그림 3에서의 XRD 결과로부터 Scherrer의 등식에 의해 계산된 In_2O_3 결정의 크기는 그림 7(b)에서 볼 수 있듯이 1회 코팅한 박막의 23nm로부터 7회 코팅한 박막의 27nm까지 큰 차이는 없지만 코팅횟수가 증가할수록 결정이 점점 증가함을 확인할 수 있다.

3.3 가스감지특성

그림 8은 박막의 동작온도에 따른 저항변화를 박막의 코팅횟수에 따라 나타낸 것이다(코팅속도 : 2,000rpm).

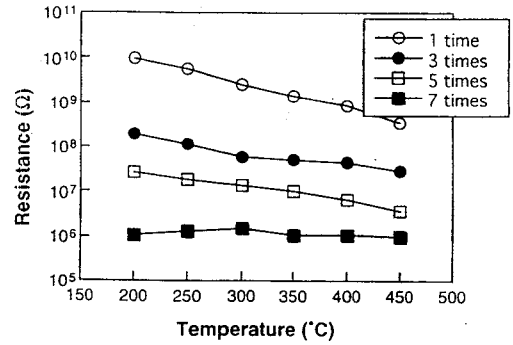


그림 8. 박막저항의 두께에 대한 의존성

Fig. 8. Dependence of resistance on the film thickness.

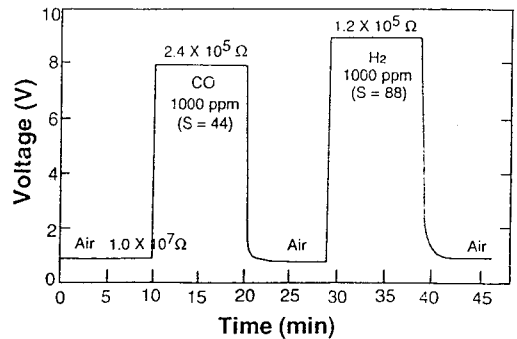


그림 9. In_2O_3 박막(두께 : 160nm)의 350°C에서의 1,000ppm의 H_2 및 CO에 대한 응답곡선.

Fig. 9. Response transients of the In_2O_3 film (thickness : 160nm) upon exposure to 1,000ppm H_2 and CO at 350°C.

가장 얇은 박막(두께 약 71nm)이 가장 큰 저항을 나타내고 코팅횟수가 증가함에 따라 전체적인 저항값이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이것은 일반적인 저항체에서 단면적이 증가함에 따라 저항이 감소하는 일반적인 현상과 일치한다. 다만 박막의 두께가 두꺼워질수록 온도에 대한 박막의 저항변화가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이러한 저항변화가 완만한 현상은 박막의 실제응용에서 매우 유용한 특성으로 여겨진다. 즉, 실험에서 가장 두꺼운 막(약 210nm)은 200~450°C의 온도영역에서 거의 온도에 의한 저항변화가 없음을 확인할 수 있다.

In_2O_3 박막의 가스감지특성을 박막의 두께와 동작온도에 따라 조사하였다. 5회 코팅한 160nm 두께의 박막이 350°C에서 CO와 H_2 가스에 대해 높은 감도를 나타내었다. 그림 9에 350°C에서의 이 박막의 각각 1,000ppm의

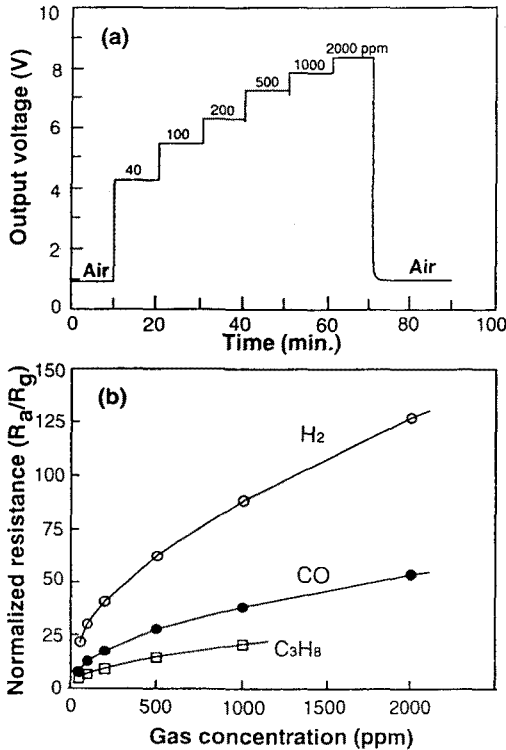


그림 10. In₂O₃ 박막(두께 : 160nm)의 여러농도의 CO에 대한 응답곡선(a) 및 H₂, CO와 C₃H₈의 농도에 대한 감도의존성(b)

Fig. 10. Response transients of the In₂O₃ film to varying concentration of CO(a) and dependence of sensitivities on H₂, CO and C₃H₈ concentrations.

CO, H₂ 가스에 대한 응답특성을 보인 것이다. 비록 회복시간(90% 회복시간 : 18, 72초)이 응답시간(90% 응답시간 : 6, 6초)에 비해 조금 길지만 매우 빠른 응답특성을 보이는 것을 볼 수 있다. 공기중에서의 소자의 저항값에 대한 측정공기중에서의 저항비로 나타나는 감도(S)는 각각 44와 88이었다. 그림 10(a)는 이 In₂O₃ 박막의 CO 가스의 농도변화에 대한 응답특성을 보인 것이다. 측정된 40ppm의 CO 농도에도 매우 빠른 응답특성을 보이고 있고 매우 안정된 출력신호와 다시 공기중에 노출되었을때 완전한 회복특성을 보였다. 그림 10(b)에 CO, H₂ 및 C₃H₈ 가스의 농도변화에 대한 가스 감도를 나타내었다. CO와 H₂에 큰 감도를 나타냄을 볼 수 있다. 그림 11은 각종가스에 대해 제조된 In₂O₃ 박막의 가스감도를 나타내었다. 이러한 감도로 보아 아직

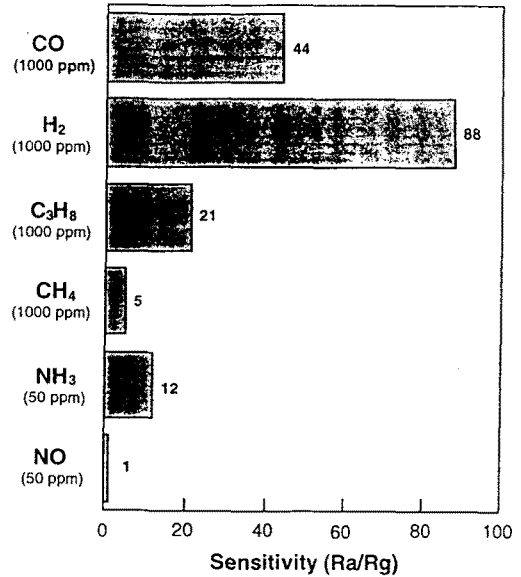


그림 11. In₂O₃ 박막의 각종가스에 대한 선택성

Fig. 11. Selectivity of the In₂O₃ film for various gases.

귀금속촉매 등에 의한 가스 선택성의 개선의 여지가 있기는 하지만 기존의 SnO₂ 박막의 특성^{110,111} 이상의 가스감도 및 응답특성이 얻어짐이 확인되었다. 또 가연성가스에 대한 빠른 응답특성과 높은 감도로 인해 본 연구에서의 방법에 의한 In₂O₃ 박막의 가연성가스 감지막으로서의 가능성을 충분히 알 수 있다.

IV. 결 론

스핀코팅에 의하여 알루미늄 기판위에 In₂O₃ 박막을 제조하고 가스감지특성을 조사하였다. 코팅에 의해 제조된 박막은 매우 균일하고 미세한 In₂O₃ 결정의 적층으로 이루어져 있음을 알았고 코팅횟수에 따라 박막의 두께가 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 제조된 박막은 350℃에서 H₂, CO에 대해 우수한 감지특성을 보였다. 160nm의 두께의 In₂O₃ 박막의 경우, 350℃에서 1,000ppm의 H₂와 CO에 대해 각각 88, 44의 우수한 감도와 6초, 6초의 빠른 응답시간을 보였다.

참 고 문 헌

- [1] T. Takada, in T. Seiyama(ed.), Chemical Sensor Technology, Kodansha, Tokyo/Elsevier, 1989, Vol. 2, pp.59-70.
- [2] T. Takada, K. Suzuki and M. Nakane, "Highly sensitive ozone sensor", *Sensors and Actuators B*, Vol. 13-14, pp.404-407, 1993.
- [3] P. A. Banda, A. P. Campitelli, S. Lee, F. Brennan and W. Wlodarski, "Semiconducting oxide coated surface acoustic wave device for environmental gas sensing applications", *tech Digest 5th Int. Meet. Chemical Sensors*, Rome, Italy, July 11-14, 1994, pp.54-56.
- [4] W. Wlodarski, H. -T. Sun, A. Gurlo and W. Gopel, "Sol-gel prepared In_2O_3 thin films for ozone sensing", *Tech Digest Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators*, Chicago, June 16-19, 1997, pp.573-576.
- [5] M. Egashira and Y. Shimizu, "Order sensing by semiconductor metal oxides", *Tech Digest 4th Int. Meet. Chemical Sensors*, Tokyo, 1992, pp.510-513
- [6] H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura and N. Yamazoe, "Indium oxide-based gas sensor for selective detection of CO ", *Sensors and Actuators B*, Vol. 35, pp.1-8, 1996.
- [7] H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura and N. Yamazoe, "Highly selective CO sensor using indium oxide doubly promoted by cobalt oxide and gold", *J. Electrochem Soc.*, Vol. 144, pp.L158-L160, 1997.
- [8] Y. Takao, K. Amita, Y. Shimizu and M. Egashira, "Gas-sensing properties of In_2O_3 thin film prepared by rf-plasma assisted chemical vapor deposition", *Proc. 20th Chemical Sensor Symposium*, Tokyo, 1995, pp.25-28.
- [9] M. Pourbaix ed., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, London, 1996, pp.436-442.
- [10] G. Sberveglieri, "Classical and techniques for the preparation of SnO_2 thin-film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, Vol. 6, pp.236-247, 1992.
- [11] M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella and P. Siciliano, " SnO_2 thin films for gas sensor prepared by r.f. reactive sputtering", *Sensors and Actuators B*, Vol. 24-25, pp.465-468, 1995.

 著 者 紹 介

정 완 영

『센서학회지 제6권 제3호』 논문 97-6-3-10, p.244참조
 현재 세명대학교 조교수

임 준 우

『센서학회지 제6권 제4호』 논문 97-6-4-11, p.345참조
 현재 경북대학교 전자·전기공학부 박사과정

이 덕 동

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-13, p.116 참조
 현재 경북대학교 전자·전기공학부 교수

노보루 야마조에

『센서학회지 제6권 제3호』 논문 97-6-3-10, p.244참조
 현재 일본 규슈대학 총합이공학연구과 교수