

Pt/SnO₂ 복합체 박막의 CO 가스감지특성

김동현 · 이상훈 · 송호근* · 김광호

부산대학교 무기재료공학과

*LG이노텍 연구소

(2000년 6월 21일 접수)

Sensing Characteristics of Thin Pt/SnO₂ Composite Film to CO Gas

Dong Hyun Kim, Sang Hoon Lee, Song Ho Keun* and Kwang Ho Kim

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

*Research Center, LG Innotek

(Received June 21, 2000)

초 록

본 연구에서는 Pt/SnO₂ 박막의 CO 감지특성을 향상시키기 위하여 표면 형상을 제어하였다. Pt/SnO₂계 박막센서의 최적 동작온도는 175°C이었다. Pt가 12초 동안 증착된 SnO₂가 200 ppm의 CO 가스에 대하여 1.23의 최대감도를 나타내었고, 그 이상의 Pt 증착시간 증가에 따라 SnO₂ 위의 Pt의 coverage가 증가하여 센서의 감도를 감소시켰다. 다층박막(multi-layer thin film)은 단층의 Pt/SnO₂ 복합체 위에 다시 SnO₂ 및 Pt의 cluster 층들을 연속적으로 증착함으로써 제작되었다. 단지 하나의 Pt 층만을 증착한 SnO₂ 막 보다 다층의 Pt/SnO₂ 막이 더욱 우수한 감도($R_{air}/R_{CO}=1.72$, CO: 200 ppm)를 나타내었다. Pt/SnO₂ 다층박막의 우수한 감도의 원인은 Pt와 SnO₂ 사이의 계면적 증대때문인 것으로 생각되어진다.

ABSTRACT

Sensing characteristics of thin Pt/SnO₂ composite films to CO gas were investigated in this work. The composite films were fabricated by r.f. magnetron sputtering technique. Surface morphology of Pt/SnO₂ film was modified to improve its sensitivity to CO gas. The SnO₂ films on which Pt was deposited for 12 sec showed the maximum sensitivity ($R_{air}/R_{CO}=1.23$ to CO gas of 200 ppm) at the sensor operation temperature of 175°C. To increase the sensitivity higher, multi-layer Pt/SnO₂ films was suggested in this work. The multi-layer Pt/SnO₂ film was prepared by depositing SnO₂ and Pt cluster layers again on the mono-layer Pt(12 sec)/SnO₂ film. Compared with SnO₂ films on which only one Pt layer deposited, multi-layer films exhibited remarkable improvement of sensitivity to CO gas ($R_{air}/R_{CO}=1.72$ to CO gas of 200 ppm). The increase of the interface area between Pt and SnO₂ was reasoned for the superior CO-sensitivity of the multi-layer film.

Key words : Pt catalyst, SnO₂ film, Multi-layer, Gas-sensor, CO gas

1. 서 론

특정 가스의 흡·탈착시 모물질인 반도체의 저항 및 전기전도도의 변화를 이용한 반도체식 가스센서(semiconductor-type gas sensor)는 1962년 Seiyama등에 의하여 최초로 개발되었다.¹⁾ 반도체식 가스센서는 낮은 생산비용 및 상대적으로 단순한 제조공정의 장점을 가지면서 CO, CH₄, NO_x 등의 환원성 및 산화성 가스에 탁월한 감지특성을 나타내었다.²⁻⁶⁾ 이러한 가스들은 대부분 유독성이거나 폭발성이 있기 때문에 가정, 산업 및 환경 분야에서 이들을 감지할 수 있는 반도체식 가스센서의 중요성은 크게 부각되었다. 특히, 탄소를 포함하고 있는 화석연료의 과다한 사용에 따라 이의 부산물인 CO 가스의 배출량을 감지할 수 있는 CO 가스센서의 필요성이 여타의 가스센

서들 보다 더 두드러졌다. 반도체식 CO 가스센서는 SnO₂, Fe₂O₃ 및 ZnO등의 모물질에 Pd와 Pt같은 귀금속 촉매를 첨가함으로써 제작되었다.⁷⁻¹⁰⁾ 모물질은 CO 가스의 존재유무에 따라 직접적인 전기저항의 변화를 나타내었고, 귀금속은 모물질의 CO 가스에 대한 감도 및 선택성을 향상시키는 역할을 하였다. 센서 모물질에 귀금속을 첨가하는 방식으로는 각각을 서로 혼합하는 방법¹¹⁻¹³⁾과 후자를 전자의 표면에 코팅하는 방법¹⁴⁻¹⁷⁾이 있었다. 코팅법에서는 센서 모물질의 표면 위에 금속촉매의 형상 및 분포가 센서 감지특성에 직접적인 영향을 미치기 때문에 매우 중요하다.¹⁸⁾ 그럼에도 불구하고 센서의 표면 형상에 따른 가스감지 특성변화에 관하여는 체계적인 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 Pt/SnO₂계의 박막형 CO 가스센서를 제

작하였고, 센서 감지막의 표면 형상과 CO 가스감지특성과의 상관관계를 밝히기 위하여 SnO₂ 표면 위에 증착된 Pt의 형상 및 분포를 제어하였다. 더욱이 촉매와 SnO₂의 계면적을 증대시켜 센서 감도를 증진하기 위하여 Pt/SnO₂ 박막 위에 SnO₂와 Pt의 cluster 층을 다시 증착하는 다층박막의 제조방법이 시도되었다. 본 연구에서는 이러한 기법에 의하여 센서의 CO 감도를 현저하게 향상시킬 수 있었다.

2. 실험방법

SnO₂ 박막은 Ar과 O₂의 혼합 기체상에서 금속 Sn 타겟을 r.f 마그네트론 스퍼터링함으로서 준비되었다. 기판으로는 Corning 1737 글라스를 사용하였고, 기판과 타겟사이의 거리는 4.6 cm로 고정하였다. 스퍼터링 챔버는 유화산 펌프를 이용하여 10⁻⁶ torr이하로 유지하였다. 기판은 outgassing하는 동안 400°C로 가열되어 1시간 유지되었고, 타겟 표면의 산화피막 및 오염물질을 제거하고 증착되는 박막의 조성을 균일하게 유지하기 위하여 박막증착 전에 기판과 타겟의 셔터를 닫고 2 mtorr의 Ar 분위기에서 10분동안 presputtering을 행하였다. Ar과 O₂ 가스는 MFC (Mass Flow Controller)를 통하여 Ar 10 sccm 및 O₂ 5 sccm의 유속으로 챔버내로 주입되었다. 이 Ar과 O₂ 가스유속의 비는 우수한 감지특성의 SnO₂ 박막을 제조한다고 보고되었다.¹⁹⁾ 챔버내의 반응압력은 throttle valve를 사용하여 6~8 mtorr로 일정하게 유지하였고, 이후 30 W의 r.f. power를 인가하여 SnO₂ 막을 증착하였다. 본 실험에서 모물질인 SnO₂ 박막은 증착시간을 600초로 하여 약 200 Å의 두께로 고정하였다. 증착된 SnO₂ 박막 위에 Pt cluster 층을 상온에서 증착하여 Pt/SnO₂ 복합체를 제조하였다. Pt 증착시 r.f. power는 20 W이었고, Ar 유속은 20 sccm이었다. 다층박막을 제조하기 위하여 Pt/SnO₂ 복합체 위에 두번째 SnO₂ 및 Pt의 cluster 층들이 연속적으로 증착되었다. 막의 두께는 SEM(Scanning Electron Microscope: HITACHI, S4200) 및 α -step (VEECO instrument, Dectak³)에 의하여 측정되었다. 100 Å 이하의 막두께는 측정 가능한 두께로부터 근사적으로 추정되었다.

제조된 단층 및 다층 Pt/SnO₂ 센서의 CO 감지특성을 조사하기 위하여 23.8 L 용적의 고진공용 글로브박스를 챔버로 사용하였다. 챔버 내에 소형 튜브를 설치하여 센서를 원하는 온도에 유지하였다. 센서의 CO 감도 측정의 준비과정으로서 챔버를 진공(<1 torr)으로 만든 후 고순도의 air가스(99.995%)를 유입시켜 분위기를 치환하였다. 이후 감지가스인 CO 가스는 40 cm³/min의 유속으로 챔버내에 분사되었다. 센서의 감도측정은 50~400 ppm의 농도 및 100~250°C의 동작온도 범위에서 시행되었다. 센서의 저항측정에는 multi-meter (KEITHLY, 2000)를 사용하였고, 센서의 감

도는 CO 가스의 주입 전·후의 저항변화, R_{air}/R_{CO} 로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pt/SnO₂ 박막

본 연구는 우수한 CO 감지특성을 나타내는 감지막 표면 형상 즉, SnO₂ 표면위의 Pt의 형상 및 분포를 제어하는데 초점을 맞추었다. 센서의 감지반응은 모물질인 SnO₂와 촉매인 Pt사이의 계면에서 일어나기 때문에 Pt는 SnO₂ 표면 위에 계면적을 최대화할 수 있도록 증착되어야 한다. 이러한 감지막의 구조는 SnO₂ 표면 위에 Pt가 작은 island 형상을 나타내는 것이고, 연속적인 박형성 이전인 증착의 초기 단계에서 얻어질 수 있다. 그러므로, 증착 초기단계에서의 증착시간을 정밀하게 제어하는 것이 필요하다. 본 연구에서 먼저 Pt와 SnO₂의 정밀한 증착률을 구하였다. Fig. 1에 증착시간에 따른 Pt와 SnO₂막의 두께 변화를 나타내었다. 막두께는 증착시간에 비례하여 증가하였고, Pt와 SnO₂의 증착률은 각각 100 및 20 Å/min이었다.

비배향성(non-epitaxial) 금속박막의 경우 증착 초기단계에서 기판 위에 수개의 원자로 구성된 작은 cluster들이 island구조를 형성한다. 이후 그 island들은 점차 성장하다가 연속된 막을 형성한다. 그러므로, 불연속적인 Pt의 구조를 얻을 수 있는 임계 증착시간을 결정할 필요가 있다. 이러한 증착시간을 결정하기 위하여 Pt 금속막 저항의 온도의존성을 이용하였다. 증착된 Pt가 연속적인 막(continuous film)을 형성할 경우 온도의 증가에 따라 금속의 저항이 점차 증가하는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 특성을 나타낼 것이다. Pt 막이 불연속적인(discrete) 구조를 가지고 있더라도 Pt island사이의 거리가 수 nm 정도로 충분히 작을 경우 NTC(Negative Temperature Coefficient) 특성을 낸다고

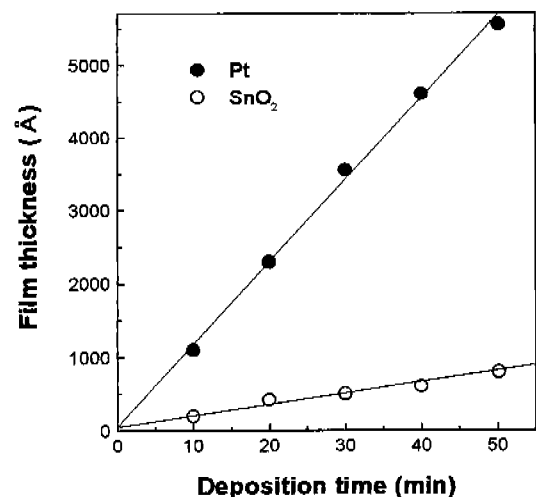


Fig. 1. Film thickness of Pt and SnO₂ as a function of deposition time.

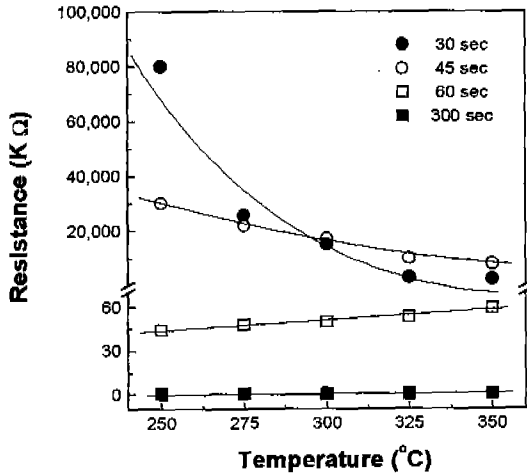


Fig. 2. Temperature-dependence of Pt-resistance with a variation of Pt-deposition time on glass substrates.

알려져 있는데 이는 metal/ insulator/ metal 사이의 접합부에서 열이온 방출 (thermionic emission)에 의한 shottky emission mechanism에 의한 것으로 고려될 수 있다.²⁰⁾

Fig. 2에 glass 기판 위에 증착된 Pt 저항의 온도 의존성을 나타내었다. 60 및 300초간 증착된 Pt 막은 온도증가에 따라 저항이 점차 증가하는 전형적인 금속의 온도 - 저항 특성을 보여주었다. 그러나, 30 및 45초간 증착된 Pt 막은 금속의 온도 - 저항 특성과는 다른 온도증가에 따라 저항이 지속적으로 감소하는 NTC 특성을 나타내었다. 이로부터 본 스퍼터링 조건에서 45초 이하로 Pt를 증착할 경우에 불연속적인 Pt 막이 형성됨이 밝혀졌다.

Fig. 3에 Pt/SnO₂ 센서의 동작온도변화에 따른 CO 감도 변화를 나타내었다. SnO₂ 막두께는 200 Å이었고, Pt는 20 초간 증착되었다. 동작온도는 100~250°C 범위에서 변화되었고, CO 가스의 농도는 200 ppm이었다. 100~175°C의

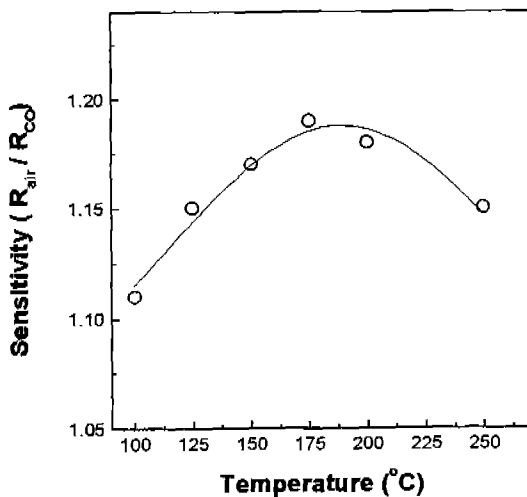


Fig. 3. CO-sensitivity of Pt/SnO₂ film as a function of sensor operating temperature.

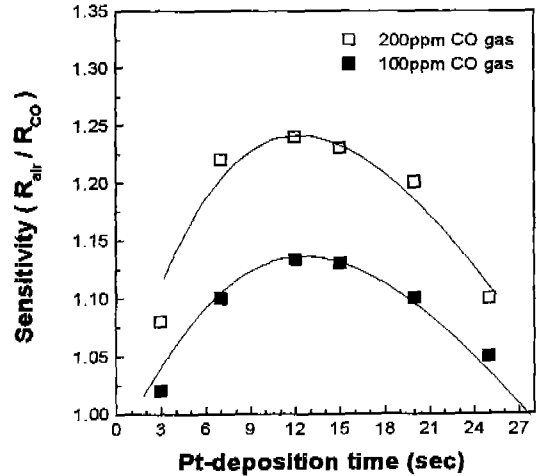


Fig. 4. CO-sensitivity as a function of Pt-deposition time at two different CO concentrations.

동작온도 범위에서 온도의 증가에 따라 Pt(20 sec)/SnO₂ 센서의 CO 감도는 점차 증가하였고, 175°C에서 최대값을 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 동작 온도와 거의 유사하다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 한편, 본 연구에서 CO 가스에 대한 SnO₂ 박막의 최적동작온도라고 알려진 300°C의 온도가 Pt 촉매의 첨가에 의하여 175°C로 현저히 감소됨을 확인하였다.

Fig. 4에 Pt 증착시간의 변화에 따른 Pt/SnO₂ 센서의 CO 변화를 나타내었다. 센서동작온도는 175°C이었고, CO 가스 농도는 100 및 200 ppm이었다. 센서의 감도는 Pt 증착시간의 증가에 따라 점차 증가하다가 12초에서 최고점에 이르렀다. 이는 SnO₂ 막 위에 12초 동안 증착한 Pt의 형상 및 분포가 Pt와 SnO₂ 사이의 계면을 최대화하였기 때문이

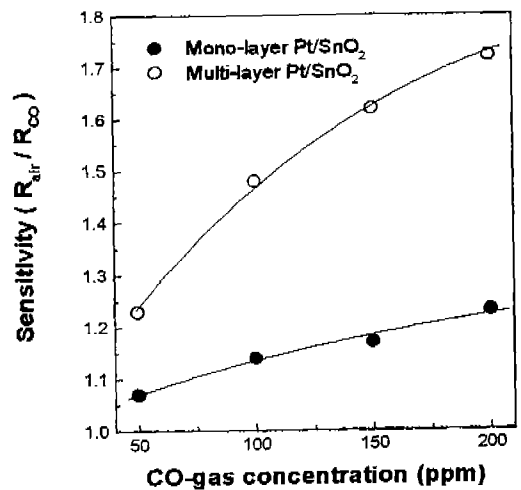


Fig. 5. Comparison of mono- and multi-layer Pt/SnO₂ films as a function of CO-gas concentration.

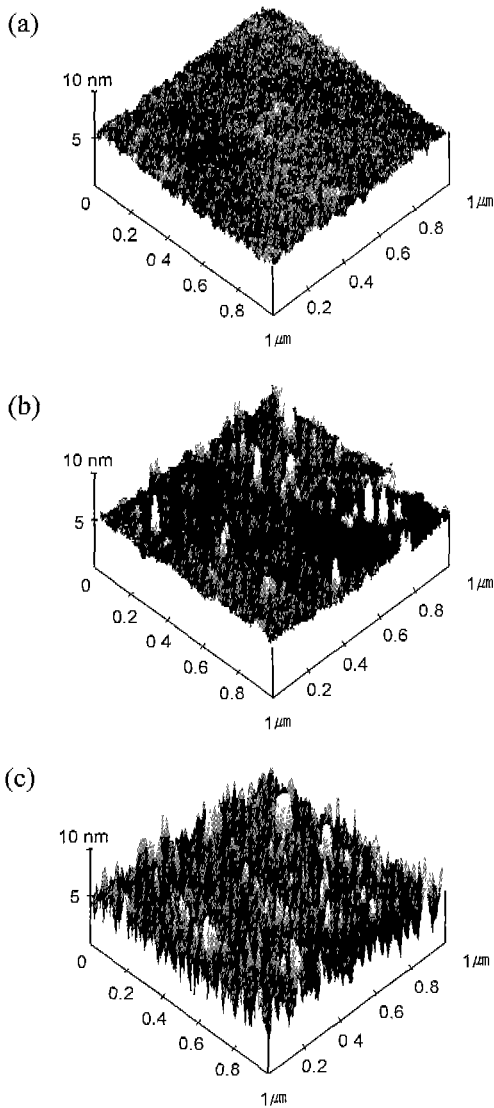


Fig. 6. AFM images of film surfaces: (a) SnO₂ film, (b) mono-layer Pt/SnO₂ film and (c) multi-layer Pt/SnO₂ film.

라고 생각되어 진다. 12초 이상의 Pt 증착시간에서 센서의 감도는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 SnO₂ 막 위의 Pt의 높은 coverage에 기인한 Pt와 SnO₂의 계면 감소가 원인인 것으로 추정된다. Fig. 4에서 나타내었듯이 200 ppm의 CO 가스에 대한 Pt/SnO₂계 센서의 최고감도는 1.23이었다. 이 감도는 여타의 Pt/SnO₂계 박막 CO 가스센서의 동일 CO 가스농도에 대한 감도와 비교하였을 때 낮은 감도이다.¹⁵⁻¹⁷⁾ Schierbaum등은 SnO₂의 CO 가스감지반응은 표면에 존재하는 H₂O 분자 및 OH기에 의하여 활성화된다고 보고하였는데,^{21,22)} 본 실험에서 수분이 제거된 air 가스 분위기에서의 센서 감도측정이 원인인 것으로 판단된다.

3.2. Pt/SnO₂ 다층박막

앞절에서 언급하였듯이 단층의 Pt/SnO₂계 박막은 200

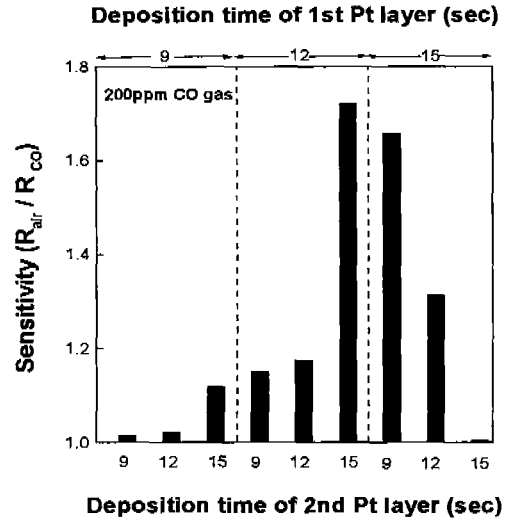


Fig. 7. CO-sensitivity of multi-layer Pt/SnO₂ films with variations of deposition times of 1st and 2nd Pt layer at constant deposition time of SnO₂.

ppm의 CO 가스에 대하여 1.23의 낮은 감도를 나타내었다. 본 연구에서는 Pt와 SnO₂ 사이의 계면적을 증대시킴으로써 센서의 감도를 향상시키기 위하여 다층의 Pt/SnO₂계 박막을 도입하였다. Fig. 5에 단층 및 다층의 Pt/SnO₂ 박막의 CO 가스감도를 비교하였다. 측정시 CO 가스농도는 50~200 ppm 범위에서 변화되었고, 센서 동작온도는 175°C로 유지하였다. Pt/SnO₂의 다층박막은 Pt/SnO₂ 단층박막 위에 SnO₂ cluster 층이 20~30 Å 두께를 가지도록 60초간 증착되었고, 이후 그 위에 Pt cluster 층이 12초간 증착됨으로서 제작되었다. 단층의 Pt (12 sec)/SnO₂ 박막보다 다층의 Pt/SnO₂ 박막의 CO 감도가 현저히 우수하였다. Fig. 6에 SnO₂ 박막, Pt(12 sec)/SnO₂ 단층박막 및 Pt/SnO₂ 다층박막의 AFM 분석 결과를 나타내었다. Fig. 6(a)에 센서 모질인 200 Å 두께를 가지는 SnO₂ 박막의 smooth surface를 나타내었다. 이에 반하여 Fig. 6(b)에서 Pt(12 sec)/SnO₂ 단층박막은 거친 표면을 가짐을 알 수 있었고, Pt island는 평탄한 SnO₂ 표면 위에 3~4 nm 크기의 피크로 나타나 있었다. Fig. 6(c)에서 Pt/SnO₂의 다층박막은 단층박막보다 더욱 거친 표면을 보여주었다. Fig. 6의 결과로부터 Pt/SnO₂ 다층박막의 표면 형상은 Pt와 SnO₂ 사이의 계면적을 증대시킴으로써 센서의 감도를 향상시키는데 적합한 구조임을 알 수 있었다. Fig. 7에 Pt/SnO₂ 다층박막의 첫번째와 두번째 Pt cluster 층들의 증착시간 변화에 따른 CO 감도 변화를 나타내었다. 모질 및 두 번째 SnO₂ 층의 증착시간은 각각 300 및 60초로 고정하였다. 첫번째 Pt층이 12초 동안 증착되었던 센서의 CO 감도는 두번째 Pt층의 증착시간의 증가에 따라 점차 증가하였고, 15초의 두 번째 Pt 증착시간에서 최대값을 보였다. 첫번째 Pt층이 15초 동안 증착되었던 센서의 감도는 두번째 Pt의 증착시간의 증

가에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Pt의 과다증착에 의한 연속적인 Pt 막이 형성되었기 때문이라고 생각되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 CO 감지특성을 향상시키기 위하여 Pt/SnO₂의 표면 형상을 제어하였다. Pt/SnO₂계 박막센서의 최적 동작온도는 175°C이었다. Pt가 12초 동안 증착된 SnO₂가 200 ppm의 CO 가스에 대하여 1.23의 최대감도를 나타내었고, 그 이상의 Pt 증착시간 증가에 따라 SnO₂ 위의 Pt의 coverage가 증가하여 센서의 감도를 감소시켰다. 다층박막(multi-layer thin film)은 Pt/SnO₂ 복합체 위에 다시 SnO₂ 및 Pt의 cluster 층들을 연속적으로 증착함으로써 제작되었다. 단지 하나의 Pt 층만을 증착한 SnO₂ 막 보다 다층의 Pt/SnO₂ 막이 더욱 우수한 감도($R_{air}/R_{CO}=1.72$, CO: 200 ppm)를 나타내었다. Pt와 SnO₂ 사이의 계면적 증대가 Pt/SnO₂ 다층박막의 우수한 감도의 원인으로 생각되어진다.

REFERENCES

1. T. Seiyama, A. Kato and K. Nagatanui, "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Film," *Anal. Chem.*, **34**, 1502-1503 (1962).
2. H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura and N. Yamazoe, "Selective CO Detection by Using Indium Oxide-Based Semiconductor," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L36-L37 (1996).
3. A. Di guez, A. Romano-Rodr guez, J. R. Morante, J. Kappler, N. B rsan and W. G pel, "Nanoparticle Engineering for Gas Sensor Optimisation: Improved Sol-Gel Fabricated Nanocrystalline SnO₂ Thick Film Gas Sensor for NO₂ Detection by Calcination. Catalytic Metal Introduction and Grinding Treatments," *Sens. Actuators B*, **60**, 125-137 (1999).
4. M. C. Horrillo, P. Serrini, J. Santos and L. Manes, "Influence of the Deposition Conditions of SnO₂ Thin Films by Reactive Sputtering on the Sensitivity to Urban Pollutants," *Sens. Actuators B*, **45**, 193-198 (1997).
5. J. H. Park and K. H. Kim, "Improvement of Long-term Stability in SnO₂-based Gas Sensor of Monitoring Offensive Odor," *Sens. Actuators B*, **56**, 50-58 (1999).
6. K. H. Cha, H. C. Park and K. H. Kim, "Effect of Palladium Doping and Film Thickness on the H₂-gas Sensing Characteristics of SnO₂," *Sens. Actuators B*, **21**, 91-96 (1994).
7. M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella and P. Siciliano, "SnO₂ Thin Films for Gas Sensor Prepared by R.F. Reactive Sputtering," *Sens. Actuators B*, **24-25**, 465-468 (1995).
8. M. C. Horrillo, A. Serventi, D. Rickerby and J. Gutierrez, "Influence of Tin Oxide Microstructure on the Sensitivity to Reductor Gases," *Sens. Actuators B*, **58**, 474-477 (1999).
9. J. S. Han, A. B. Yu, F. J. He and T. Yao, "A Study of the Gas Sensitivity of Alpha-Fe₂O₃ Sensors to CO and CH₄," *J. Mat. Sci. Lett.*, **15**, 434-256 (1996).
10. F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota and M. Haruta, "An IR Study of CO-sensing Mechanism on Au/ZnO," *Sens. Actuators B*, **24-25**, 540-543 (1995).
11. A. V. Tadeev, G. Delabouglise and M. Labeau, "Sensor Properties of Pt Doped SnO₂ Thin Films for Detecting CO," *Thin Solid Films*, **337**, 163-165 (1999).
12. M. de Já L. Olvera and R. Asomoza, "SnO₂ and SnO₂:Pt Thin Films Used as Gas Sensors," *Sens. Actuators B*, **45**, 49-53 (1997).
13. R. Rella, A. Serra, P. Sicilino, L. Vasaneli, G. De and A. Licciulli, "CO Sensing Properties of SnO₂ Thin Films Prepared by the Sol-Gel Process," *Thin Solid Films*, **304**, 339-343 (1997).
14. A. Galdikas, A. Mironas, D. Senulien and A. Setkus, "CO-gas-induced Resistance Switching in SnO₂/ultrathin Pt Sandwich Structure," *Sens. and Actuators B*, **32**, 87-92 (1996).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park and K. H. Kim, "CO₂-sensing Characteristics of SnO₂ Thick Film by Coating Lanthanum Oxide," *Sens. Actuators B*, **62**, 61-66 (2000).
19. 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).
20. J. Simon and J. J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag (1985).
21. K. D. Schieberbaum, U. Weimar, R. Kowalkowski and W. G pel, "Conductivity Work Function and Catalytic Activity of SnO₂-based Sensors," *Sens. Actuators B*, **3**, 205-214 (1991).
22. K. D. Schierbaum, "Engineering of Oxide Surface and Metal/Oxide Interface for Chemical Sensors: Recent Trends," *Sens. Actuators B*, **24-25**, 239-247 (1995).