

입상의 이산화티타늄 박막을 이용한 수소센서

송혜진 · 오동훈 · 정진연 · 웬득화 · 조유석 · 김도진[†]

충남대학교 공과대학 재료공학과 나노 재료 응용 실험실

Granular Thin Film of Titanium Dioxide for Hydrogen Gas Sensor

Hyejin Song, Donghoon Oh, Jinyeun Jung, Nguyen Duc Hoa, Yousuk Cho, Dojin Kim[†]

School of Nano Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 Korea

(2009년 4월 24일 접수 : 2009년 6월 11일 최종수정 : 2009년 6월 12일 채택)

Abstract Titanium dioxide thin films were fabricated as hydrogen sensors and its sensing properties were tested. The titanium was deposited on a SiO₂/Si substrate by the DC magnetron sputtering method and was oxidized at an optimized temperature of 850 °C in air. The titanium film originally had smooth surface morphology, but the film agglomerated to nano-size grains when the temperature reached oxidation temperature where it formed titanium oxide with a rutile structure. The oxide thin film formed by grains of tens of nanometers size also showed many short cracks and voids between the grains. The response to 1% hydrogen gas was $\sim 2 \times 10^6$ at the optimum sensing temperature of 200 °C, and $\sim 10^3$ at room temperature. This extremely high sensitivity of the thin film to hydrogen was due partly to the porous structure of the nano-sized sensing particles. Other sensor properties were also examined.

Key words titanium oxide, gas sensor, hydrogen sensor.

1. 서 론

가스의 안전하고 효율적인 사용을 위해서는 제조, 수송, 저장, 이용 등의 전 과정에 걸쳐 센서의 사용이 필수적이다. 다양한 가스 중에서 수소가스는 연소 및 연료 전지 물질, 미래의 에너지로 주목 받고 있어 수소가스를 응용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁾ 수소는 대기 중 농도가 4% 이상일 경우 발화할 수 있기 때문에 수소의 이용을 위해서는 가스센서의 사용은 불가피하다.²⁾ 가스 센서 중에서 금속산화물을 이용한 반도체형 가스센서는 가스에 대한 감도가 높고, 빠른 응답속도, 제작이 용이한 장점을 가지고 있어 수소와 같은 가연성 가스의 검출에 널리 사용되고 있다. 반도체식 가스센서는 다양한 가스분위기에 따라서 변화하는 금속산화물의 전기적 특성을 이용한다. 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO)과 같은 금속산화물을 이용한 가스센서의 제작은 이미 많은 연구가 보고되고 있다.^{3,4)} 이들 물질을 이용한 가스센서는 높은 감지특성이라는 장점을 가지고 있지만, 불안정성으로 인한 문제점은 여전히 풀어야 할 과제로 남아있다.

이산화티타늄(TiO₂)은 열적, 화학적으로 매우 안정한 물질로 최근 이산화티타늄을 이용한 수소센서에 대한 연구

가 활발히 이루어지고 있다. 이산화티타늄을 이용하여 가스센서를 제작하는 방법에는 스퍼터링(sputtering), screen printing, 티타늄 plate의 열 산화 및 양극산화등과 같은 방법이 주로 이용되고 있다. 특히 양극산화 법을 이용하여 나노구조의 이산화티타늄 튜브를 제작, 수소에 대한 높은 감지특성은 보고됨으로써, 이산화티타늄의 수소센서로서의 응용가능성을 확인할 수 있었다.^{1, 5-7)}

물리적기상증착법(physical vapor deposition, PVD) 중 하나인 스퍼터링은 우수한 재현성과 두께 균일도를 가지며 기판과의 접착력이 좋은 장점을 가지고 있다. 또한 반도체 공정을 이용하기 때문에 대량생산을 통해 제작 단가를 낮출 수 있다는 장점 또한 갖는다. 본 실험에서는 스퍼터링 금속증착과 이후의 산화공정을 이용하여 이산화티타늄 가스센서를 제작하였다. 제작된 이산화티타늄 필름의 수소가스에 대한 반응성을 확인해 봄으로써 수소가스로서의 응용 가능성을 확인해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

5mm × 5mm 크기의 SiO₂/Si(100) p-type 기판 위에 DC 마그네트론 스퍼터링(DC magnetron sputtering)법을 이용하여 티타늄(Ti)을 증착 시켰다. 99.99% 순도의 Ti 타겟을 이용하였으며, 스퍼터링 전에 챔버의 압력을 5×10^{-6} torr로 유지 시킨 후 증착 공정을 수행하였다. 스퍼터링은 아

[†]Corresponding author
E-Mail : dojin@cnu.ac.kr (D. J. Kim)

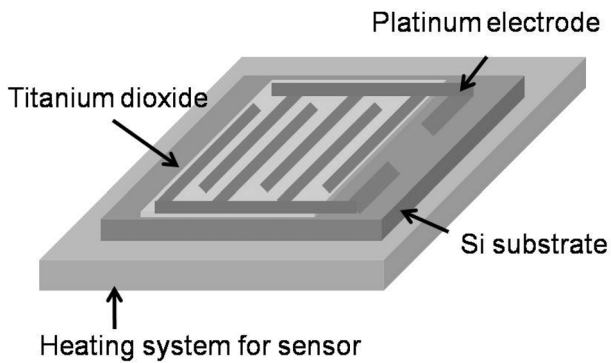


Fig. 1. Schematic diagram of sensor device.

르곤 분위기 하에서 이루어 졌으며, 스퍼터링 파워는 80 W로 하였다. 증착공정은 상온에서 행해졌으며, 기판에 증착 하기 전에 5분 정도 pre-sputtering 공정을 수행하여 티타늄 타겟 표면의 산화 층을 제거하였다. 티타늄을 증착 시킨 후 열 산화공정을 이용하여 센서물질로 사용될 이산화티타늄을 형성시켰다. 산화공정은 850 °C의 온도에서 한 시간 동안 수행되었으며 열 산화 시, 물질의 재배열을 유도하기 위해 온도 상승구간과 하강구간 동안에는 질소분위기를 유지하였다. 산화온도 유지구간에서는 고 순도의 질소와 산소의 혼합가스를 흘려줌으로써 증착된 티타늄의 산화를 유도하였다. 티타늄의 증착과 열 산화 공정에 따른 필름의 미세구조의 변화는 주사전자현미경 (field-emission scanning electron microscope: FESEM)을 이용하여 관찰하였고, 형성된 이산화티타늄의 결정구조는 X-선 회절분석법(X-ray diffraction: XRD)으로 조사하였다.

제작된 이산화티타늄의 가스센서로의 응용 가능성을 평가하기 위한 전극으로 백금을 사용하였으며, 이산화티타늄 필름과 나노복합체 위에 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 전극을 형성시켰다. 전극은 칩(comb-like)이 맞물린 형태의 새도우(shadow) 마스크를 이용하여 증착시켜 형성시켰는데, 전극의 폭은 4 mm, 전극간의 간격은 200 nm로 하였다. 측정시스템은 측정 온도를 조절하기 위한 가열 장치를 포함 하고 있으며, 이를 이용하여 상온 이상 300 °C까지의 온도에서 수소 가스에 대한 저항 변화를 측정하였다. 저항 변화는 multi meter(KEITHLEY

2400)를 이용하여 측정하였으며, 농도조절을 위한 희석가스로는 고 순도의 질소를 사용하였다. 수소가스와 반응에 대한 감도(sensitivity 또는 sensor response, S)는 희석가스 분위기에서의 저항(R_0)과 반응가스 존재 분위기 하에서의 저항 값(R_g)의 비로 나타내었다.

$$R_s = R_g/R_0$$

반응시간(response time)은 주어진 농도 및 작동 온도에서 최종 저항의 90%에 도달할 때까지 걸리는 시간으로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 주어진 조건하에서 증착 된 Ti layer의 주사전자현미경 사진이다. 조밀한 구조의 티타늄 필름이 증착 된 것을 확인할 수 있다. 산화공정을 통해 형성된 이산화티타늄의 미세구조는 Fig. 2(b), Fig. 2(c)에서 보이고 있으며, 작은 이산화티타늄 입자들의 응집으로 인해 알갱이 형태 (granular)로 이루어진 이산화티타늄 필름이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 이는 산화공정의 높은 온도 때문에 형성된 입자들이 응집되고 성장하는 데에서 기인된 결과라고 생각된다. 또한 다수의 short crack과 void를 포함하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 티타늄의 산화 kinetic에 관계된 것으로 보고되고 있다. 티타늄의 산화는 parabolic-linear kinetic law를 따르며 초기 parabolic kinetic law에서 linear kinetic law으로의 전환에 의해서 미세 crack과 void가 생성되는 것으로 보고되고 있다.⁷⁻⁸⁾ 산화공정에 의해서 생성된 미세 crack과 void는 이산화티타늄 필름의 porosity를 향상시키며, 검출하려는 가스와의 접촉하는 면적을 증대시켜 우수한 센싱 특성을 기대할 수 있게 된다.

Fig. 3은 이산화티타늄의 XRD pattern을 보여준다. 이산화티타늄은 rutile, anatase, brookite의 동질이상을 가지며, 열역학적으로 가장 안정한 rutile 상의 이산화티타늄이 성장한 것을 확인 할 수 있었다.⁹⁾ AES depth profile 분석을 통해 필름 전체에 대한 Ti, O, C의 조성비를 확인하였다. 분석결과를 통해서 산소와 티타늄의 양이 일정한 것을 확인하였고, XRD data와 Fig. 4의 AES 결과로부터, 산화시간에 무관하게 필름 전체에 대해 균일한

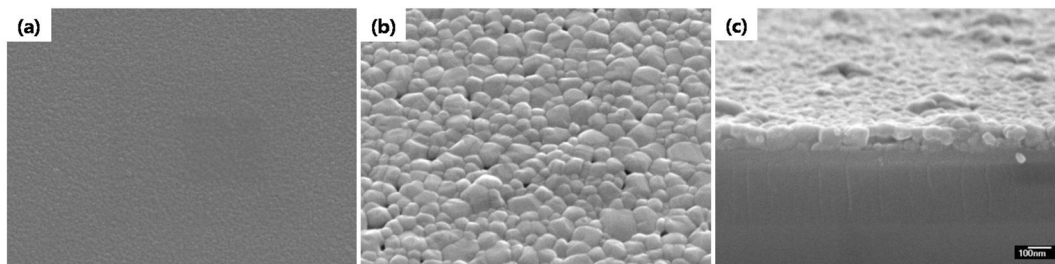


Fig. 2. The surface morphology and cross sectional image of (a) Ti layer and (b, c) TiO_2 oxidized at 850 °C.

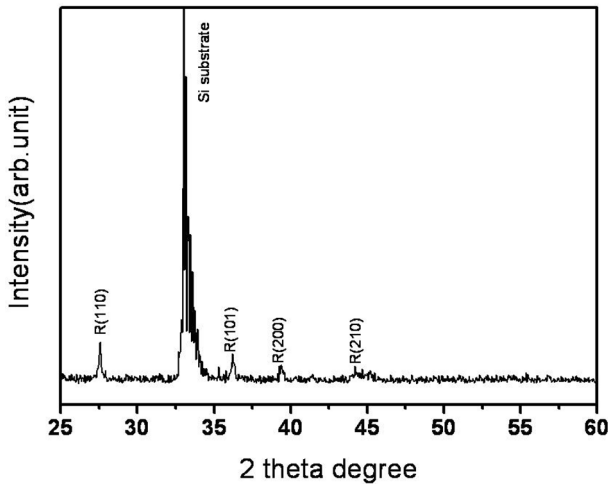


Fig. 3. The XRD pattern of TiO₂ films oxidized at 850 °C. R is rutile phase of TiO₂.

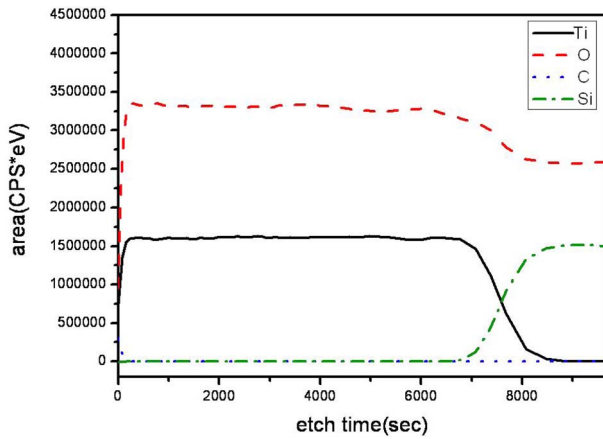


Fig. 4. AES depth profiles of titanium dioxide film.

조성의 이산화티타늄이 형성된 것을 알 수 있다. C는 표면 부근에서 미량만 존재하는 것을 확인할 수 있었고 이를 통해 불순물의 양이 적다는 사실 또한 알 수 있었다.

제작된 이산화티타늄 센서의 수소가스에 대한 상온에서의 센싱 특성을 Fig. 5(a)에 나타내었고, 센서의 온도에 따른 수소 감응능력의 차이를 Fig. 5(b)에 정리하였다. 상온에서 300 °C까지 50 °C간격으로 온도에 변화를 주며 측정된 결과로써 각 온도에서 1%의 수소에 대한 sensitivity를 측정된 것이다. 이미 상온에서 10³의 높은 감도를 보이는 것을 알 수 있으며, 온도가 증가됨에 따라 감도 또한 증가하다가 150 °C 이후부터 포화되는 것을 알 수 있다. 각 온도에서의 감도를 비교해 본 결과 제작된 이산화티타늄 가스센서의 경우 포화온도 영역인 200~300 °C에서는 10⁶에 준하는 높은 sensitivity를 갖는 것을 알 수 있다. 1% 수소가스에 대한 감도는 작동 온도가 200 °C일 때 최고 값을 갖고, 이때의 감도 값은 2.9 × 10⁶이었다.

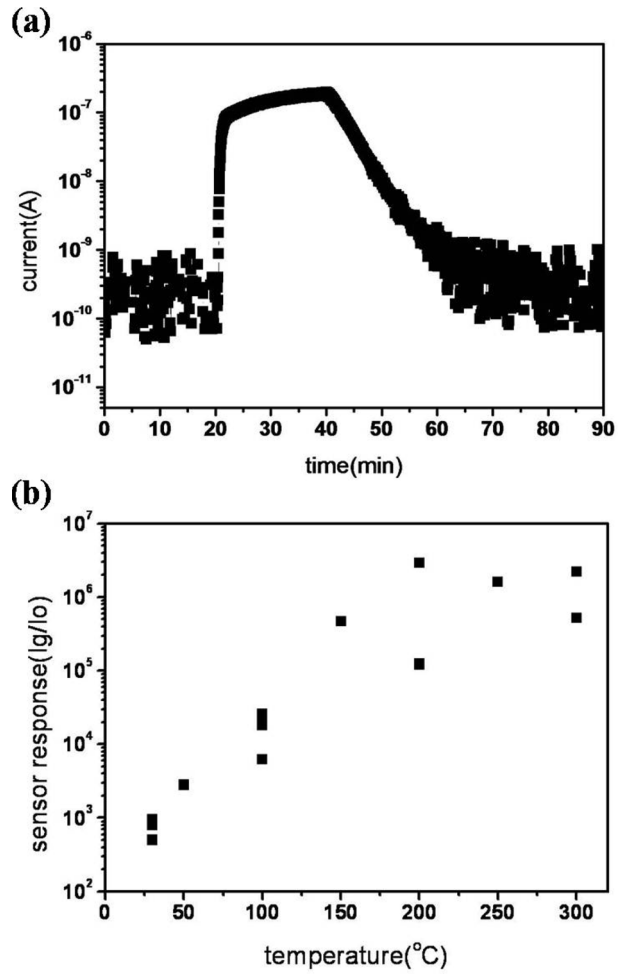


Fig. 5. (a) Sensor response to 1% hydrogen at room temperature and (b) variation of the response with substrate temperature.

질소분위기에서 이산화티타늄 센서의 수소 가스감지는 산소공공(oxygen vacancy)과 같은 표면 결함(surface defect)에서 수소가 spillover 되면서 표면에 형성되는 accumulation layer에 의해 저항이 감소된다고 알려져 있다. 표면에서 분해된 수소는 이산화티타늄 격자의 산소와 결합하는 형태로 내부로 확산된다.^{1,10)} 다공질 구조의 금속산화물 가스센서의 경우 입자크기에 의해서 감도가 크게 변화한다. 금속산화물 가스센서의 감도는 입자의 크기가 작아질수록 증가하며, 특히 입자의 크기가 캐리어의 공핍(혹은 축적) 층이 형성되는 폭에 비해 매우 작은 경우 큰 감도를 갖는다고 알려져 있다.¹¹⁾ 이산화티타늄 내에서 수소의 확산계수는 상온에서 10⁻¹²-10⁻¹⁵ cm²/s로 보고되며, 확산거리는 (확산계수 * 시간)^{1/2}과 같으므로 상온에서의 확산거리는 초당 0.3-10 nm가 될 것이다.¹²⁾ 이산화티타늄 내에서의 수소의 이러한 높은 확산성에 의해서 입자 전반에 걸쳐 캐리어의 축적 층이 형성되어 높은 감도를 갖는 것으로 생각된다.

이산화티타늄의 산화 메커니즘과 관련되어 열 산화공

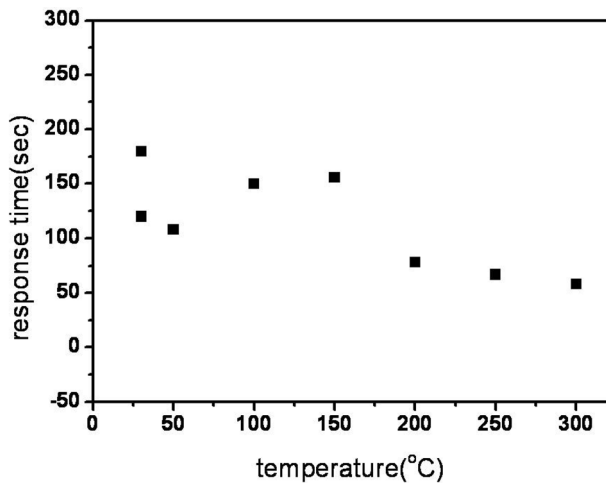


Fig. 6. Response time dependence on operation temperature.

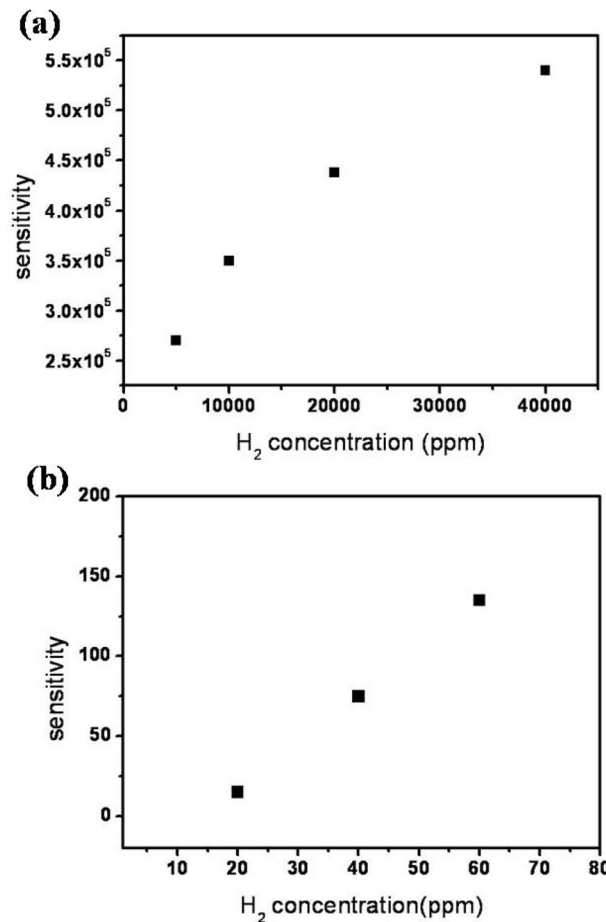


Fig. 7. Sensitivity change with H₂ concentration at (a) high and (b) low concentration.

정에 의해서 형성된 crack과 미세기공 또한 감응능력에 영향을 준 것으로 판단된다. 본 실험에서 전극물질로 사용된 백금은 수소가스의 분해를 촉진 시키는 촉매 역할을 한다고 알려지고 있으며, 이러한 백금 전극 또한 가

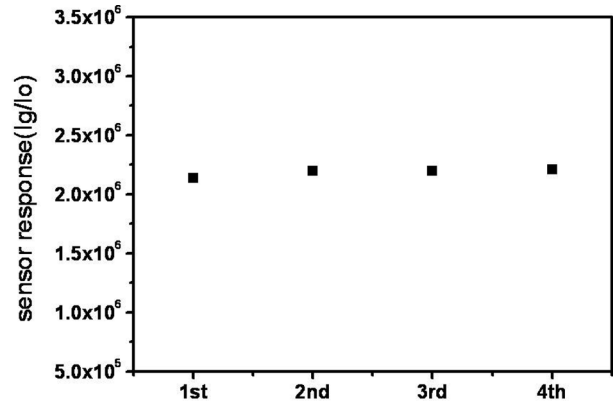


Fig. 8. Reproducibility of TiO₂ film for 1% hydrogen at 300 °C.

스센서의 높은 감도에 큰 영향을 준 것으로 생각된다.¹⁾ 제작된 필름은 상온에서도 10³에 준하는 높은 감도 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. TiO₂(110) 상의 경우 상온에서도 수소가스에 대해 반응 성을 갖고, 이러한 (110) 상의 생성이 상온 반응에 영향을 주었을 것이다.¹³⁾ 작동 온도에 따른 반응시간은 Fig. 6과 같으며, 작동 온도가 올라갈수록 반응시간이 단축되는 것을 확인할 수 있다. 질소분위기에서의 반응은 비교적 느린 반응에 속하며, 이로 인해 반응시간이 비교적 긴 것을 알 수 있다.¹⁾

수소가스는 대기 중 농도가 4% 이상이 되면 쉽게 발화하며, 따라서 안전센서로 사용하기 위해서는 1%내외의 범위에서 신뢰성 있게 작동해야 한다고 알려지고 있다.²⁾ 제작된 이산화티타늄 필름의 안전센서로서의 응용가능성을 평가해 보기 위해서 1% 전후의 농도 범위에 대한 감도를 측정해 보았다. 작동온도가 300 °C일 때 0.5 - 4%의 수소에 대해 측정한 결과 주어진 범위에서 농도 변화에 따라 감도가 변화하는 것을 확인하였으며 이를 통해 1% 전후의 농도 하에서 측정 가능한 것을 확인하였다 (Fig. 7(a)). 더욱 낮은 수십 ppm 수준의 농도 범위에서의 반응 또한 확인할 수 있었다 (Fig. 7(b)). 수소의 농도가 20 ppm일 때 제작된 가스센서의 감응도는 20이었다. Fig. 8은 300 °C에서 1%의 수소에 대한 반복 실험을 통해 얻은 센서 반응의 재현성을 보여준다. 감도 값은 3% 내외의 작은 변화를 보임으로써 센서의 우수한 반복특성 및 안정성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

DC 마그네트론 스퍼터링 법과 이후의 산화공정을 통해서 필름 형태의 이산화티타늄 가스센서를 제작하였다. 티타늄 필름은 850 °C에서의 산화공정을 거친 후 다결정의 rutile상이 형성되는 것을 알 수 있었다. 이산화티타늄 필름은 산화공정을 거치며 많은 미세 crack과 void가 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 crack과

void의 형성에 의해서 제작된 이산화티타늄 센서가 다공성 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 제작된 이산화티타늄 가스센서의 수소 안전센서로서의 응용을 확인해 보기 위해서 작동온도, 가스의 농도에 대해 감도를 측정해본 결과, 1%의 수소에 대해서 200 °C에서 10⁶의 높은 감도를 갖는 것을 알 수 있었다. 특히 상온에서도 10²에 준하는 높은 감도를 갖는 것을 확인하였으며, 농도에 따른 측정을 통해 1% 이내의 농도범위에서 작동하는 것을 확인해 보았다. 또한 1%의 수소가스에 대해 반복성을 갖는 것을 통해 수소 안전가스로서의 응용 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 국가지정연구실사업의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong and C. A. Grimes, *Sens. Actuators B*, **93**, 338 (2003).
2. C. H. Han, D. W. Hong, S. D. Han, J. Gwak and K. C. Singh, *Sens. Actuators B*, **125**, 224 (2007).
3. N. D. Hoa, N. V. Quy, M. An, H. Song, Y. Kang, Y. Cho and D. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**(10), 5586 (2008).
4. J. Jung, H. Song, Y. Kang, D. Oh, H. Jung, Y. Cho and D. Kim (in Korean), *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(10), 529 (2008).
5. W. T. Moon, K. S. Lee, Y. K. J un, H. S. Kim and S. H. Hong, *Sens. Actuators B*, **115**, 123 (2006).
6. G. C. Mather, F. M. B. Marques and J. R. Frade, *J. European Ceram. Soc.*, **19**, 887 (1999).
7. Y. K. Jun, H. S. Kim, J. H. Lee and S. H. Hong, *Sens. Actuators B*, **107**, 264 (2005).
8. J. E. L. Gomes, A. M. Huntz, *Oxid. Met.* **14**(3), 249 (1980).
9. A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komen and F. Cosndey, *Sens. Actuators B*, **67**, 282 (2000).
10. J. B. Bates, J. C. Wang and R. A. Perkins, *Phys. Rev. B*, **19**, 4130 (1979).
11. M. Tiemann, *Chem. Eur. J.*, **13**, 8376 (2007).
12. S. I. Pyun, J. W. Park and Y. G. Yoon, *J. Alloy. Compd.*, **231**, 315 (1995).
13. W. Gopel, G. Rocker and R. Feierabend, *Phys. Rev. B*, **28**(6), 3427 (1983).