

논문 2000-9-6-05

**In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막위에 증착된 초박막 촉매가 CO의 검출 감도에 미치는 영향**

이혜정\*\*\*, 송재훈\*, 권순남\*, 김태송\*\*, 김광주\*\*\*, 정형진\*, 최원국\*

**Effect of Ultra-thin Catalyst Deposited upon In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film on CO Sensitivity**

Hye-Jung Lee\*\*\*, Jae-Hoon Song\*, Soon-Nam Kwon\*, Tae-Song Kim\*\*, Kwang-Ju Kim\*\*\*, Hyung-Jin Jung\*, and Won-Kook Choi\*

**요약**

CO 가스 감지를 위한 두께 500-600 nm In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기저 물질로한 박막센서를 rf magnetron 방법을 이용하여 제작하였다. CO가스에 대한 감도 향상 및 -CH가 포함된 탄화수소 가스들과의 선택성을 높이기 위해 전이 금속인 Cobalt 촉매를 rf sputtering을 이용하여 초박막 형태로 0.7-2.8 nm 까지 두께를 조절하여 증착하고 500°C 열처리 후 가스 감도 특성을 조사하였다. CO에 대한 감도는 Co 두께 2.1 nm, 작동온도 350°C에서 가장 우수하였고, 350°C~400°C, Co (1.4 nm)에서 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>에 대한 감도가 우수함을 알 수 있었다. 광전자 분석법 (x-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 통하여 초박막 Co가 표면이 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 덮어진 CoO 형태로 존재함을 알 수 있었고, (n-type)In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(p-type)CoO 의 p-n junction 이 형성되었음을 확인하였다. 이러한 p-n junction type 가스 센서에는 접합 경계면에서 형성된 전하 공핍층 (depletion layer)의 두께 변화에 따른 저항 변화에 의해 환원성 가스에 대한 감응 기구 (sensing mechanism)를 설명할 수 있었다.

**Abstract**

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based thin film sensor with 500-600 nm thick was fabricated for the detection of CO gas by rf magnetron sputtering. In order to improve both sensitivity to CO gas and selectivity to hydrogen gas containing -CH, ultra-thin transition metal Co catalyst was sputtered over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film and annealed at 500°C. Sensitivity to CO was maximum at the thickness of Co 2.1 nm and 300°C, and that to C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> was at the thickness of Co 1.4 nm and 350-400°C. From the x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) result, ultra-thin Co was existed into CoO covered with Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, and thus p-n junction of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n-type)-CoO(p-type) was thought to be formed. In this p-n junction type sensors, sensing mechanism with reducing gases can be explained by the variation of depletion layer thickness formed in the interface.

**1. 서 론**

\* 한국과학기술연구원, 박막기술연구센터 (Korea Institute of Science and Technology, Thin Film Technology Research Center)

\*\* 한국과학기술연구원, 마이크로시스템연구센터  
(Korea Institute of Science and Technology, Microsystem Research Center)

\*\*\* 건국대학교, 물리학과 (KonKuk University, Department of Physics)

<접수일자 : 2000년 8월 16일>

산업혁명이후 산업계의 발전에 따라 그 부산물인 유독가스에 의한 대기오염이 부각되었고, 또한 대기오염의 주된 원인중의 하나는 자동차의 배기ガ스이다. 배기ガ스의 주성분으로는 미연소 탄화수소 (CH<sub>x</sub>), 질소산화물 (NO<sub>x</sub>), 일산화탄소 (CO) 등이며 분진이나 황산화물 (SO<sub>x</sub>) 도 소량 존재한다. 이러한 유해ガ스를 제어하기

위하여 여러 가지 가스센서들이 연구 개발되고 있다.

가스센서의 종류에는 고체전해질을 이용한 전기화학센서<sup>[1]</sup>,  $\text{YBa}_3\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  박막을 이용한 초전도체센서<sup>[2]</sup>, 산화물 반도체 박막 센서나<sup>[3]</sup> 탈로시아닌 같은 유기물 반도체를<sup>[4]</sup> 사용하여 SAW 특성을 이용한 센서, 접촉연소식 센서, 열전도식 가스센서 등이 있다. 가스센서 종류 중 하나인 반도체식 가스센서는 전기저항의 변화를 이용한 가스센서로 가스 감응부에  $\text{SnO}_2$ <sup>[5]</sup>,  $\text{ZnO}$ <sup>[6]</sup>,  $\text{WO}_3$ <sup>[7-9]</sup>,  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>[10-11]</sup>와 같은 산화물 반도체 등을 이용하여 가스성분의 흡착에 따라 가스 감응부의 전기저항이 감소하는 것을 이용한 것이다. 센서의 외형에 따라 크게 벌크형, 후박형, 박막형으로 나누어진다. 초기의 센서는 벌크형태가 주종을 이루었으나 센서가 소형화되는 추세에 따라 현재는 후막형과 박막형으로 연구가 진행되고 있으며 후막을 형성시키는 공정으로는 스크린 프린팅법이 일반적이고, 박막증착법으로는 화학기상증착법(CVD), sputtering법, sol-gel법 등이 주로 이용되고 있다. CO 센서가 발달함에 따라 저농도의 CO 가스에 대한 감도를 높이는 것 뿐만 아니라,  $\text{H}_2$ , 탄화수소, 수증기등의 여러 가지 공존 가스들에 대한 CO의 선택성(selectivity)을 개선하는 것이 주요한 문제이다.

최근 Yamaura 등의<sup>[12]</sup> 보고에 따르면  $\text{In}_2\text{O}_3$  반도체 가스센서의 CO와  $\text{H}_2$ 의 감도비는 알카리 금속을 첨가함으로서 크게 증가될 수 있었다고 보고하고 있다.  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에 미량의 Rb탄산염( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )을 분산(dispersion)시키거나, 미량의 Rb를 첨가하여 제작된 센서의 경우, 300°C에서 CO 가스에 대한 감도가 매우 증가하는 것을 관찰하였고, 또한  $\text{H}_2$ 에 대한 감도는 CO가스에 비하여 10%정도 값만을 나타내게 되어 그 탄화수소계열 가스에 대한 선택성이 매우 우수한 가스 센서를 제작하였다고 보고하고 있다. 또한  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에 전이금속(transition metal)의 첨가는 알카리 금속 이 첨가된 센서에 비하여 그 작동 온도를 더욱 낮추는 효과도 보고하였다. Co (0.5-wt %)를 첨가하면 Co 층매가 반응가스들과의 산화온도를 낮춤으로서, 200°C에서 CO 가스에 대한 감도가 우수한 조건을 찾아내었고 Co 첨가 후 Au(0.04-wt%)의 첨가로 작동온도 250°C에서 CO 감도 특성과  $\text{H}_2$ 에 대한 선택성이 더욱 향상되는 사실이 보고되었다.<sup>[13]</sup> 이러한 알카리 및 전이 금속의 첨가는 산화반응을 통하여 Rb-, Co-산화물을 형성되어 전기적으로 p-형의 반도체 성질을 띠게 되고 모몰

질인 n-형 반도체의 성질을 가지는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와 p-n 접합(junction)을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 p-n junction 계면에서 발생되는 전하 공핍층(depletion layer)에 의해 표면 저항이 증대하다가 환원성 가스와의 반응 후 그 두께의 변화로 인한 저항 변화가 끈 가스 감도를 결정하는 반응 기구로 설명하고 있다.

본 연구에서는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 를 기저 모물질로 하는 CO 가스 센서에서 Co 층매의 역할을 알아보았다. 본 연구에서는 Mizsei<sup>[14]</sup>, Choi<sup>[15]</sup> 등에 의해 보고된 바와 같이 초박막(ultra-thin) Pd 층매 등의 표면 흡착을 이용하면,  $\text{SnO}_2$  반도체 가스 센서 등의 가스 선택성, 응답특성을 향상시킬 수 있고 이때 초박막의 두께 및 화학적 상태가 가스 감도에 미치는 역할등에 대한 연구를 따라서 초박막 Co의 두께 및 작동온도, 산화상태 등을 조절하여 CO 및  $\text{C}_3\text{H}_8$  가스에 대한 센서 특성을 조사하였고, 그 반응 기구에 대하여 알아보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1 센서 시료 제작

본 실험에서는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와 Co 초박막을 rf sputtering법을 이용하여 증착하였다. 실험에서 사용된 기판은 크기  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  알루미나 기판 위에 히터와 전극패턴을 형성시켰다.

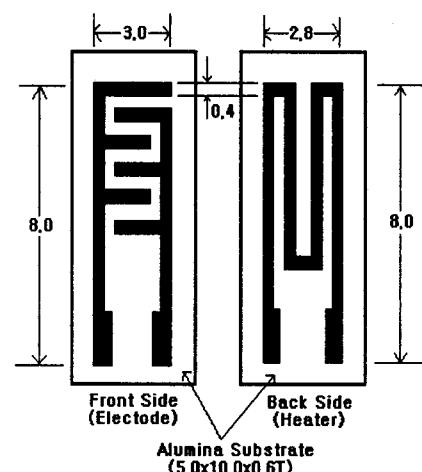


그림 1.  $\text{In}_2\text{O}_3$  센서용 기판 크기 및 IDT(앞면) 모양과 heater(뒷면)

그림 1을 보면 앞면에는 rf sputtering법으로 Pt을

두께 약 150 nm~200 nm 정도 증착시켰고, 뒷면은 Pd/Ag paste screen printing 한 후 850°C에서 30분 동안 공기중에서 열처리한 후 양면 모두 Pt wire를 연결하였다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 경우 직경 2인치 target (Pure Tech: 순도 99.99%)을 사용하였고 target과 기판사이의 거리를 5 cm로 일정하게 유지하며, 기본 전공도  $3 \times 10^{-6}$  torr에서 실험하였다. rf power는 80 W과 100 W, 아르곤과 산소의 비를 각각 1:1, 4:1로 유지하면서 전공도  $2 \times 10^{-2}$  torr에서 한시간 동안 상온에서 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 증착하였다.

초박막 Co 을 촉매로서 사용하기 위해 역시 직경 2 인치 target을 사용하였고, ex-situ로 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 위에, rf power 50 W에서, 아르곤만을 유입하여  $5 \times 10^{-2}$  torr에서 0.7~2.8 nm (10분~40분) 까지 상온에서 각각 증착하고 500°C에서 공기중에서 열처리한 후 센서 특성을 조사하였다.

## 2.2 측정방법

증착된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 결정성을 알아보기 위해 100~500°C 까지 각각 1시간 동안 공기중에서 열처리를 하여 x-ray diffractometer로 분석하였다. Scanning electron microscope (SEM)를 이용하여 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 표면 구조를 분석하였다. 감도 측정을 위한 가스는 주사기를 이용한 단속 주입법을 이용하였다.

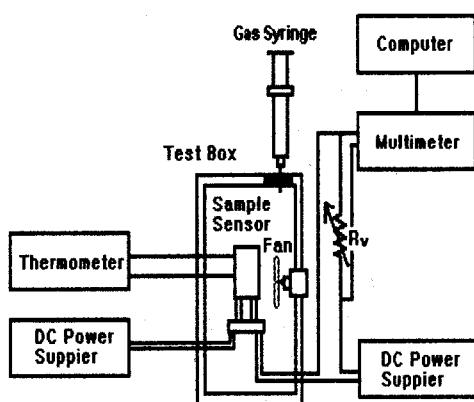


그림 2. 가스 sensitivity 측정 장치의 개략도

그림 2에서 보는 것과 같이 test box는 외부와 차단되게 제작되었다. 크기는 235×180×210 mm<sup>3</sup>이고, sample은 test box 중간에 위치시켰으며 가스 주입 후 가스 농도를 균일하게 유지시키기 위해 팬을 부착시켰

다. CO 가스 250 ppm과 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 가스 5000 ppm을 주입하였다. 가스감도 측정시 사용된 감지방식은 전압검출 법이며, 센서에 직렬로 연결된 부하저항을 사용하여, 센서의 저항이 변화하면 부하저항에 걸리는 전압이 변화하므로, 이 부하저항에 나타나는 전압변화를 읽는 방법이다. 그럼 2에서 회로전압은 5V d.c 전압을 인가하여 센서의 저항 R<sub>s</sub>를 구하였다. 본 실험에서 센서의 감도특성은 대기중에서 센서의 저항값(R<sub>s</sub>)을 기준으로하여 측정가스의 농도상태에서의 저항값(R<sub>g</sub>)의 비율(R<sub>s</sub>/R<sub>g</sub>)로 가스감도를 나타내었다. 또한 sample의 동작온도는 sample 뒷면의 히터 양단에 d.c 전압을 인가하여 알아보았다. 또한 박막의 화학적 조성 분석과 Co 초박막의 화학적 상태를 알아보기 위하여 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS: PHI 5600) 표면 분석 실험을 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>박막의 결정성과 표면 구조

그림 3(a)은 rf sputtering법에 의해 rf power 80 W, 100 W, 아르곤 산소의 비는 1:1, 4:1의 4가지 조건에서 증착한 박막의 XRD 측정결과이다. (440) 피크를 보면 80 W보다는 100 W에서 intensity가 더 크고, 80 W에서 볼 수 없었던 (211) 피크가 100 W에서 확인되었다. 그림 3(b)와 3(c)는 100 W, 아르곤 산소 비가 1:1, 4:1의 조건에서 온도를 변화시키면서 열처리후 XRD 측정 결과이다. 상온에서 (222) 피크는 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 intensity는 증가하고, 상온에서 보이지 않았던 (440) 피크가 열처리후부터 확인할 수 있고, 300°C 이상에서는 (211) 방향으로도 성장하였다. 측정결과를 보면 (211), (222), (332), (440) 방향의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크가 나타나는 것으로 보아 다결정 박막임을 알 수 있고, bulk In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 같이 (222) 방향으로 preferred orientation을 보이고 있다. 두 조건에서 큰 차이는 보이지 않았고, 모두 500°C 열처리 후에 결정성이 bulk에 가깝게 성장됨을 알 수 있었다.

그림 4는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 500°C에서 열처리한 후 얻은 SEM 표면 사진이다. 그림 4(a)는 Co 촉매가 없는 경우이고 4(b)의 경우 Co가 2.1 nm 증착되어 있는 경우이다. 두 표면 사진을 비교하면 Co 증착으로 인해 grain boundary 등이 약간 매끄러워진 것처럼 보이는

것 이외에는 grain 크기의 변화나 표면 형상등의 차이는 거의 없었다.

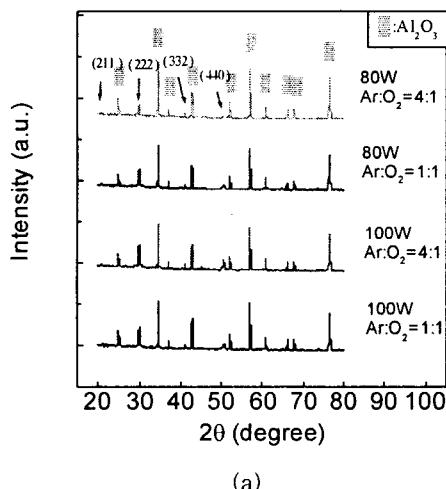


(a)

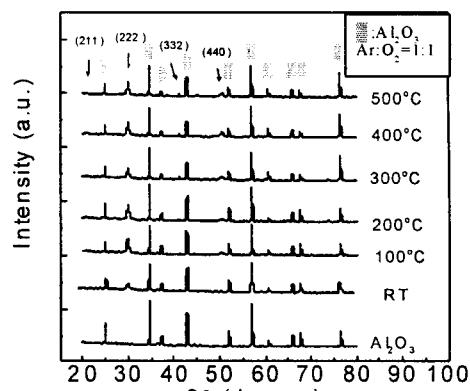


(b)

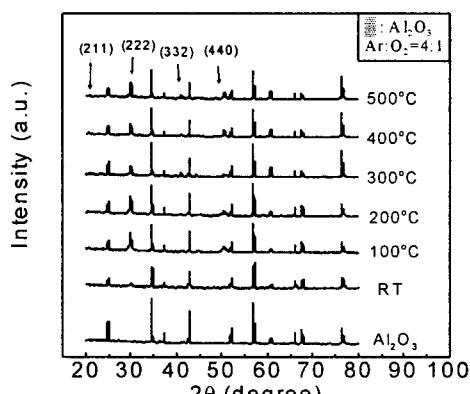
그림 3. SEM 표면 사진; (a) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 (b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막위에 Co가 증착된 경우



(a)



(b)



(c)

그림 4. (a) rf power 80, 100 W, Ar:O<sub>2</sub>=1:1, 4:1에서 제작된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 x-선 회절 패턴, (b) rf power 100 W, Ar:O<sub>2</sub>=1:1에서 온도에 따라 제작된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 x-선 회절 패턴, (c) rf power 100 W, Ar:O<sub>2</sub>=4:1에서 온도에 따라 제작된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 x-선 회절 패턴

### 3.2 XPS 측정 결과

그림 5는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 자체, 상온과 500°C에서 열처리된 Co/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 각각의 박막에 대한 In 3d, O 1s, Co 2p core-level에 대한 x-ray photoelectron spectra 측정 결과이다. Spin-orbit coupling에 의해 분리된 In 3d peak은 443.9 eV (3d<sub>5/2</sub>) 와 452.3 eV (3d<sub>3/2</sub>) 의 결합 에너지 (binding energy; BE)에 위치한다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인 경우에는 In 3d<sub>5/2</sub>의 결합에너지가 444.7±0.1 eV 정도로 알려져 있고, In<sup>0</sup>와 In<sup>3+</sup>사이의 BE 차이는 약 1 eV 정도이다.<sup>[16-18]</sup> Co<sup>0</sup> 2p<sub>3/2</sub>의 core-level은 778.1eV에서 찾을

수 있고, Co-O(CoO 또는 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)는 약 2 eV 정도 높다고 알려져 있다.<sup>[19-20]</sup> 그럼 5(a) Co 흡착과 500°C 열처리 후에 In 3d는 낮은 BE 방향으로 움직인다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 ZnO와 SnO<sub>2</sub>와 같이 n-type 반도체이고, 참고 문헌에 따르면 Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(p-type)-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n-type)에서의 In 3d의 피크는 낮은 BE 방향으로 이동하는 것을 관찰하였고, 이동되어지는 크기는 첨가되는 Rb의 양에 따라서 변화된다. 따라서 p-type 반도체로 알려져 있는 CoO의 형성이 이루어지고, 이에따라 Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 혼합과정과 같은 결과가 관찰되고 있다.<sup>[21]</sup>

그림 5(b)에서 Co가 흡착되지 않은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 530.2 eV에서 나타나는 peak은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 In-O 결합에 의한 것이고 좀더 높은 BE (532.2 eV)(화살표 표시)에서 보이는 peak은 slight sputtering으로 사라지는 것으로부터 -OH 또는 흡착된 산소에 의한 것으로 고려된다. 한편 Co 흡착된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막과 500°C 열처리후의 박막의 O 1s 피크 역시 529.6 eV와 531.2 eV에 위치된 두 개의 피크를 볼 수 있다. 전자는 Co 산화물(CoO 또는 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 후자는 Co-O와 산소의 작용 때문으로 보여진다.<sup>[19]</sup>

그림 5(c)는 Co 흡착된 것과 500°C 열처리후의 Co 2p core-level 스펙트라를 보여준다. 주피크인 2p<sub>3/2</sub>는 780.2 eV 주위에 위치하며, Co-O 결합의 결과로 알려져 있다. 4.6 eV~5.6 eV 만큼의 높은 에너지를 가지는 두 개의 인접한 피크들은 많은 전자들의 여기(multi electron excitation) 즉 shake-up 현상에 의한 satellite peak으로 알려져 있다. Satellite peak는 금속 Co가 아닌 코발트 산화물에서 발견되는 것으로, 높은 스핀 상태의 Co<sup>2+</sup> 이온에서 보여진다. 문헌에 따르면 Co(II)는 낮은 스핀(^2D) 상태보다 높은 스핀(^F) 상태에서 satellite peak을 보이지만 반자성체인 Co(III)에서는 발견되지 않는다고 알려져 있다.<sup>[22]</sup> 두 경우 as-received 시료의 경우 satellite peak이 잘드러나지 않다가 약간의 Ar' ion sputtering 후 satellite peak이 확연히 드러나고 있음을 알 수 있다. Co 2p에 대한 XPS 결과로부터 500°C 공기중에서 열처리된 Co/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 초박막Co는 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 표면이 둘러싸여진 CoO 산화물 형태로 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 분산되어 존재하는 것으로 설명되어질 수 있다. 이러한 결과는 Co의 산화과정에 대한 Kim등의<sup>[19]</sup> 결과와도 일치하고 있다. 또한 주목할 만한 사실은 상온에서 단지 Ar 플라즈마로만 스퍼터되어진 금속 Co의 경우도 산화가 진행되어 Co 산화온도 및

산화 기구에 대한 좀더 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

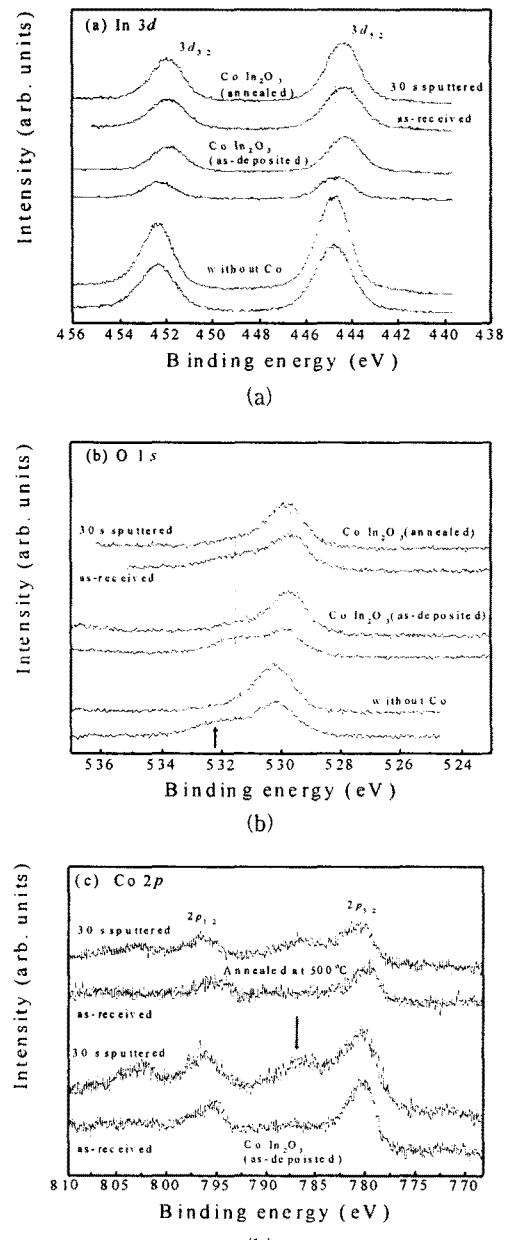


그림 5. 광전자 분석 스펙트라, (a) In 3d core-level(아래로 부터, 초박막 Co 흡착되지 않은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as-received Co/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 500°C 열처리 된 Co/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (b) O1s, 그리고 (c) Co 2p(as-received Co/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 500°C 열처리 Co/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [각각의 곡선에서 아래 것은 as-received, 위의 것은 30 s sputtered된 상태에서 취한 spectra].

이상에서 보면  $\text{Co}/\text{In}_2\text{O}_3$  계 (system) 는 n-type  $\text{In}_2\text{O}_3$  위에 p-type을 알려진 Co-산화물이 형성되어, 일종의 p-n 접합층이 생성된 계로서 결과적으로 접합면상에 전하 공핍층 (depletion layer)이 만들어지는 p-n 접합의 종류로 구분된다고 볼 수 있다.

### 3.3 $\text{In}_2\text{O}_3$ 박막의 CO에 대한 감도 측정

CO 가스에 대한 감도는  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 두께에 의존하며 150 nm의 두께에서 가장 큰 감도를 보였다고 보고된 바 있다.<sup>[23]</sup> 박막형태의 센서에서 가장 높은 감도를 보이는 임계 두께가 존재하지만 물질 종류, grain size, 가스 종류 등에 의해서도 감도는 변할 수 있다. 본 연구에서는 센서의 내구성과 관련하여 두께에 대한 센서 감도 특성 손실을 배제하고, 센서의 내구성을 주안점으로 하여 기본물질인  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 두께를 500~600 nm 정도로 증가시켰다.

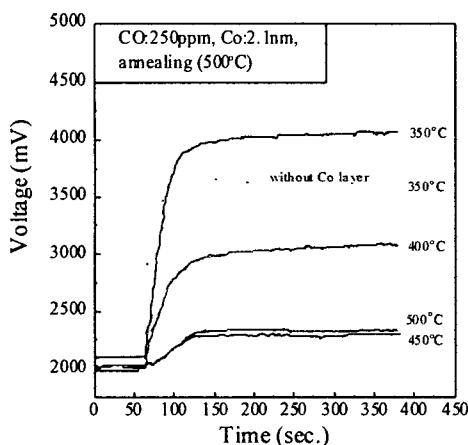


그림 6. Co (2.1 nm)/ $\text{In}_2\text{O}_3$  센서의 CO 가스에 대한 반응 곡선(온도 350~500°C)

그림 6은 Co (2.1nm)- $\text{In}_2\text{O}_3$  박막에서 CO 가스 250 ppm, 동작온도 350~500°C에서 측정한 반응 특성 곡선이다. 동작온도 250°C 아래의 온도에서는 전압의 변화를 볼 수 없었고, 동작온도 300°C에서는 아주 작은 변화가 나타났다. 그러나 동작온도 350°C에서 출력되는 전압이 크게 증가하였고, 빠른 반응속도 ( $\tau=30$  s)를 보였다. 그리고 동작온도 400°C 이하에서는 다시 출력 전압이 감소하였고, 400°C 이상에서는 그 값이 포화되었다.

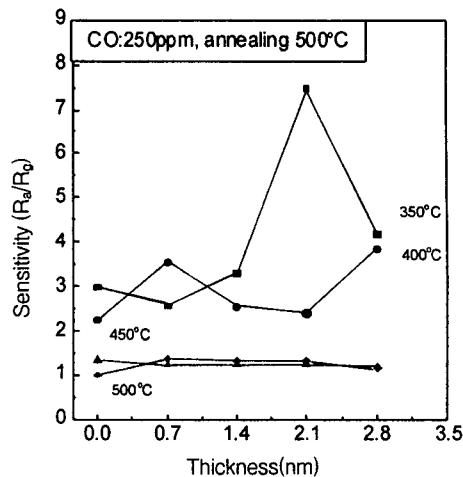


그림 7. Co 초박막 두께에 따른  $\text{Co}/\text{In}_2\text{O}_3$  센서의 CO 가스에 대한 반응 곡선 (온도 350~500°C)

그림 7은 Co 초박막의 두께 및 센서의 작동 온도에 따른 CO 가스에 대한 감도 변화를 보여 주고 있다. 250°C 미만, 450°C 이상에서는 Co 두께에 관계 없이 CO 가스에 대한 감도의 변화를 관찰 할 수 없었다. 하지만 그림 6에서와 같이 350~400°C 영역에서는 CO 가스에 대한 센서의 응답을 관찰 할 수 있었고 가장 높은 감도를 보이는 조건은 작동온도 350°C, 두께 2.1 nm Co에서 S=7.5를 보여주고 있다.

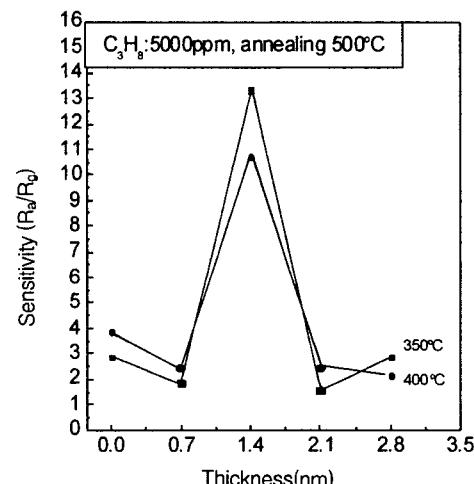


그림 8. Co 초박막 두께에 따른  $\text{Co}/\text{In}_2\text{O}_3$  센서의  $\text{C}_3\text{H}_8$  가스에 대한 반응 곡선 (온도 350~500°C)

이에 비하여  $\text{C}_3\text{H}_8$ 의 경우는 열처리전에서는 Co

박막 1.4 nm에서 가장 좋은 감도를 보였으며 동작온도 350°C ~ 400°C에서 높은 감도를 나타내었다.(그림 8)

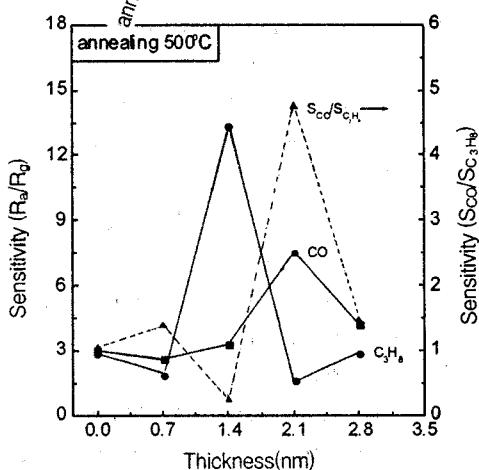


그림 9. Co/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 센서의 CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 가스에 대한 반응 곡선 및 선택비

그림 9에서 보면 CO 가스의 경우는 500°C 열처리 과정 후, Co 박막 2.1 nm, 동작온도 350°C에서 7.5정도의 가장 높은 감도를 나타내었으며, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 가스의 경우에도 열처리 후, Co 박막 1.4 nm, 동작온도 350°C에서 13.36의 가장 높은 감도를 보였다. 또한 같은 조건에서 동작온도 400°C에서 10.76의 감도를 나타내었다. 이상으로부터 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 CO 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 가스의 경우 Co 박막의 두께 차이뿐 아니라 동작온도에서도 선택성을 가지는 hybrid형의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 센서를 제작할 수 있는 조건을 확립할 수 있었다.

### 3.4 p-n junction type gas sensor

이상의 결과로부터 그림 10과 같이 n-type In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle 위에 분산된 p-type Co-oxide의 경계면에서 형성된 depletion layer의 폭이 공기중에는 증가하여 센서의 저항값이 커졌다가 환원성 가스들과의 화학작용 이후 공핍층의 두께가 감소하여 저항값이 작아짐으로 이로한 공핍층의 두께 변화에 의해 가스의 감도가 결정되는 CuO-SnO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>와 같은 p-n junction type 가스 센서임을 알 수 있다. 한편 CO 가스 및 -CH가 포함된 가스에 대한 Co 촉매의 화학반응에 대하여는 여러 가지 가스의 분압 및 온도에 따라 좀더 자세한 연구가 필요하다고 본다.

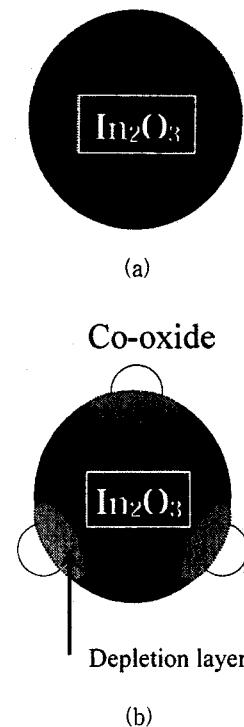


그림 10. CoO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> p-n type 센서의 전하 공핍층 형성 모델

## 4. 결 론

CO 가스를 감지하기 위한 가스센서로서 사용되어진 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 감도는 전이 금속 초박막 Co를 증착 및 열처리 후에 감도가 증가하는 것을 확인하였다. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 가스와의 선택성에서는 동작온도의 변화와 Co 초박막의 두께에 따라서 선택성을 보였다. 광전자 분광법을 이용하여 열처리된 Co초박막의 화학적 상태가 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 표면을 덮고 있는 CoO의 상태로 존재함을 알 수 있었고 따라서 CoO(p-type)-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n-type) junction type 가스 센서 형태임을 확인하였다. 이러한 p-n junction 가스 센서의 가스 감응 기구는 p-n 접합의 공핍층 생성과 환원성 가스의 화학작용 이 후 변화된 공핍층 두께 변화로 설명할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- [1] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu and N. Yamazoe,

- "Development of High Performance Solid-electrolyte Sensor for NO and NO<sub>2</sub>", Sensors and Actuators B, 13-14, pp. 387-390, 1993.
- [2] S. Kudo, H. Honishi, T. Matsumoto and M. Ippomatsu, "NO<sub>x</sub> Sensor using YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Thin Films", Sensors and Actuators B, 23, pp. 219-222, 1995.
- [3] V. I. Anisimkin, M. Penza, A. Valentini, F. Quaranta and L. Vasanelli, "Detection of Combustible Gases by Means of a ZnO-on-Si Surface Acoustic Wave (SAW) Delay Line", Sensors and Actuators B, 23, pp. 197-201, 1995.
- [4] K. Moriya, H. Enomoto and Y. Nakamura, "Characteristics of the Substituted Metal Phthalocyanine NO<sub>2</sub> Sensor", Sensors and Actuators B, 13-14, pp. 412-415, 1993.
- [5] J. Santos, P. Serrini, B. O' Berrin and L. Manes, "A Thin Film SnO<sub>2</sub> Gas Sensor Selective to Ultra-Low NO<sub>2</sub> Concentrations in Air", Sensors and Actuators B, 43, pp. 154-160, 1997.
- [6] S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi and G. Okada, "NO<sub>2</sub> Gas Sensing Properties of Ga-doped ZnO Thin Film", Sensors and Actuators B, 13-14, pp. 621-622, 1993.
- [7] 박종현, 김태균, 송호근, 김광호, "스크린 프린팅법을 이용한 NO<sub>x</sub> 감지용 WO<sub>3</sub> 후막형 가스센서의 제조 및 특성연구", 요업학회지, 36(3), pp. 237-243, 1999.
- [8] M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamiki, N. Miura and N. Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor for Detection of Nitrogen Oxides in Combustion Exhaust", Sensors and Actuators B, 13-14, pp. 619-620, 1993.
- [9] M. Akiyama, J. Tamiki, N. Miura and N. Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor Highly Sensitivity to NO and NO<sub>2</sub>", J. Chem. Lett., pp. 1611-1614, 1991.
- [10] A. Gurlo, N. Barson, M. Ivanovskaya, U. Weimar and W. Gopel, "In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film Semiconductor Sensors: Interaction with NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>", Sensors and Actuators B, 47, pp. 92-99, 1998.
- [11] A. Gurlo, M. Ivanovskaya, N. Barsan, M. Schweizer Berberich, U. Weimar and W. Gopel, A. Dieguez, "Grain Size control in Nanocrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor Gas Sensors", Sensors and Actuators B, 44, pp. 327-333, 1997.
- [12] 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, 35-36, pp. 325-332, 1996.
- [13] H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriga, N. Miura and N. Yamazoe, "Highly Selective CO Sensor Using Indium Oxide Double Promoted by Co and Gold", J. Electro. Chem. Soc. 144, pp. L158-L160, 1997.
- [14] J. Mizsei, "Activating Technology of SnO<sub>2</sub> Layers by Metal Particles from Ultrathin and Metal Films", Sensors and Actuators B, 15-16, pp. 328-333, 1993.
- [15] W. K. Choi, S. K. Song, J. S. Cho, Y. S. Yoon, D. Choi, H. J. Jung and S. K. Koh, "H<sub>2</sub> Gas-sensing Characteristicis of SnO<sub>x</sub> Sensors Fabricated by a Reactive Ion-assisted Deposition with/without an Activator Layer", Sensors and Actuators B, 40, pp. 21-27, 1997.
- [16] J. I. Jeong, J. H. Moon, J. H. Hong, J. S. Kang, Y. Fukuda and Y. P. Lee, Characterization of Low-resistivity Indium Oxide Films by Auger Electron Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and X-ray Diffraction and Correlation between their Properties, Composition, and Texture, J. Vac. Sci. Technol. A14(2), 293-298, (1996).
- [17] R. W. Hewitt and N. Winogrtad, "Oxidation of Polycrystalline Indium Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Static Secondary Ion Mass Spectroscopy", J. Appl. Phys. 51, pp. 2620-2624, 1980.
- [18] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong and T. uwana,

- "X-ray Photoelectron/Auger Electron Spectroscopic Studies of Tin and Indium Metal Foils and Oxides", Anal. Chem. 49, pp. 1228-1235, 1977.
- [19] K. S. Kim, "X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of the Electronic Structure of CoO", Phys. Rev. B, 11, pp. 2177-2185, 1975.
- [20] T. L. Barr, "An ESCA Study of the Termination of the Passivation of Elemental Metals", J. Phys. Chem. 82, pp. 1801-1810, 1978.
- [21] T. L. Barr and Y. L. Liu, "An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Valence Band Structure of Indium Oxides", J. Phys. Chem. Solids, 50, pp. 657-664, 1989.
- [22] D. Briggs and V. A. Gibson, Chem. Phys. Lett. 25, pp. 493-496, 1974.
- [23] W. Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D. D. Lee and N. Yamazoe, "Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas-sensing properties", Sensor and Actuators B, 46, pp. 139-145, 1998.
- [24] D. J. Yoo, J. Tamaki, S. J. Park, N. Miura and N. Yamazoe, "Copper Oxide-Loaded Tin Dioxide Thin Film for Detection of Dilute Hydrogen Sulfide", Jpn. J. Appl. Phys. 34, pp. L455-L457, 1995.

---

### 著 者 紹 介

---

#### 이 태 송

1997-1999, 안동대 물리학  
1999-현재, 건국대 물리학과 석사과정  
ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등을 이용한 가스센서, 투명 전극등을  
연구

#### 김 태 송

1979-1983 : 연세대 세라믹스공학과  
1983-1992 : KAIST 공학박사/KIST 책임연구원  
산화물 박막을 이용한 가스센서, MEMS technology

#### 송 재 훈

1996 ~ 1998 : 건국대 공업화학과 석사  
1998 ~ 현재 : 한양대 무기재료공학과 박사과정  
CMR 물질인 LCMO을 이용한 저온 thermistor 연구,  
gas cluster ion beam을 이용한 surface micromachining  
연구

#### 김 광 주

1977-1981 : 연세대 물리학과  
1982-1984 : 서울대 이학석사,  
1985-1990 : Iowa State University, ph.D  
1994-현재 : 건국대 물리학과 부교수  
Ellipsometer, 방사광을 이용한 반도체의 광학적/전기  
적 물성 연구

#### 권 순 남

1990-1992 : 연세대 물리학과 석사  
1993-현재 : 연세대 물리학과 박사과정  
유기 EL 물질과 anode 물질 사이의 일함수 조절을  
진공자외선 분광학(UPS)으로 연구

#### 정 형 진

1976 : Leeds University, ph.D  
1977-현재 : KIST 책임연구원,  
1994-1996 : KIST 부원장  
1998-현재 : 공학원회원  
1999-현재 : 센서학회장  
Ferroelectric material, sensor material, 유리  
등에 관한 연구



### 최원국

1980-1984 : 연세대 물리학과

1984-1986 : 연세대 이학석사

1986-1993 : 표면물리 ph.D,

1993-1994 : University of Oregon,  
post-doc

1994-1996 : KIST 세라믹스부 post-doc

1996-현재 : KIST 박막기술연구센터에서 책임연구원

1998년 Kyushu University의 N.Yamazoe group을 방문  
문 연구. 산화물박막을 이용하여 가스센서, 자외선 검출기, 발광 소자등에 대한 연구를 진행하고 있으며  
x-ray photoelectron spectroscopy 등을 통하여 산화물  
과 환원성가스, 촉매 사이의 상호작용에 대한 연구를  
주로 하고 있다.