

기판 종류에 따른 박막형 SnO₂ 가스 센서의 응답특성

김선훈 · 박신철 · 김진혁 · 문종하 · 이병택[†]
전남대학교 신소재공학부, 광·전자박막 연구실

Effects of Substrate on the Characteristics of SnO₂ Thin Film Gas Sensors

Seon-Hoon Kim, Shin-Chul Park, Jin-Hyuk Kim, Jong-Ha Moon and Byung-Teak Lee[†]
Department of Materials Science and Engineering, Photonic and Electronic Thin Film Laboratory, Chonnam National University, Gwangju, 500-757

(2003년 1월 7일 받음, 2003년 2월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Effects of substrate materials on the microstructure and the sensitivity of SnO₂ thin film gas sensors have been studied. Various substrates were studied, such as oxidized silicon, sapphire, polished alumina, and unpolished alumina. It was observed that strong correlation exists between the electrical resistance and the CO gas sensitivity of the manufactured sensors and the surface roughness of SnO₂ thin films, which in turn was related to the surface roughness of the original substrates. SnO₂ thin film gas sensor on unpolished alumina with the highest surface roughness showed the highest initial resistance and CO gas sensitivity. The transmission electron microscopy observation indicated that shape and size of the columnar microstructure of the thin films were not critically affected by the type of substrates.

Key words SnO₂ sensor, substrate effects, surface roughness, CO gas sensitivity

1. 서 론

전형적인 n형 산화물 반도체인 SnO₂는 폭발성 가스의 감지와 유독성 가스에 대한 환경 감시용 센서로 널리 이용되고 있으며, 특히 센서 구조의 단순성과 감지 결과에 대한 처리가 용이하다는 장점을 가지고 있다.^{1,2)}

현재까지 상용화되고 있는 가스 센서는 분말 소결형과 알루미늄 기판 상에 스크린 프린팅 기법을 사용한 후막형이 주류를 이루고 있으며, 최근에는 Si를 기판으로 하여 박막형성 기술, 미세 가공기술 및 반도체 제조공정 기술을 접목한 소형, 저전력 소비 및 저비용의 장점을 가진 박막형 센서가 활발히 연구되어지고 있다.¹⁻³⁾

이러한 박막 센서에 있어 알루미늄 기판 대신에 표면이 산화된 실리콘 기판을 사용함에 따라 기판의 표면 거칠기 및 절연 특성 등 여러 부분에서 SnO₂ 센서의 물리적, 전기적 특성에 큰 영향을 미칠 것으로 사료되어지나 아직까지 대부분의 연구는 후막 및 박막 각각의 특성 연구에 치중하고 있을 뿐, 기판의 영향에 대한 연구는 드문 실정이다.^{2,4)}

본 연구에서는 거칠기가 다른 3종의 알루미늄 (Al₂O₃)와 실리콘 등의 다양한 기판 상에 SnO₂ 박막 센서를 RF (radio frequency) 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작하여 기판에 따른 센서의 물리적, 전기적 특성을 비교

하였다. 제작된 센서는 전자현미경을 사용하여 SnO₂ 박막의 미세구조를 관찰하였으며 각각의 기판에 제작된 SnO₂ 박막형 센서의 일산화탄소 가스에 대한 센서의 전기 저항의 변화를 통해 기판 종류에 따른 센서의 감지 특성을 비교 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 SnO₂ 박막 센서 제작에 사용된 기판은 표면을 열산화시킨 실리콘 (SO, oxidized silicon), 단결정 Al₂O₃ (SA, sapphire), 소결한 Al₂O₃를 절단한 기판 (UA, unpolished alumina)과 이를 연마한 기판 (PA, polished alumina)이었으며, 소자의 크기 3.5×3.5 mm², 전극과 히터의 폭을 0.2 mm로 하여 Fig. 1과 같은 구조로 제작하였다.

SnO₂ 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 순도 99.999%의 SnO₂ 사용 타겟을 사용하여 상온, 공정 압력 4×10⁻³ torr, RF 전력 13.56 MHz, 50 W의 조건에서 300 nm 두께로 증착하였다. 사용된 박막성장 조건은 김종민 등⁵⁾에 의해 가장 일산화탄소 가스에 민감한 특성을 보인다고 보고된 주상(columnar) 구조가 얻어지는 조건이다. 전극과 히터는 Pt를 RF 마그네트론 스퍼터를 사용하여 200 nm 두께로 증착하였고 열산화시킨 실리콘 기판의 경우에는 Pt와 기판의 양호한 접합을 위해 두께 30 nm의 Ti 박막을 사전 증착하였으며, 증착한 전극과 히터는 안정화를 위해 700°C에서 열처리하였다. SnO₂가 증

[†]E-Mail : btlee@chonnam.ac.kr

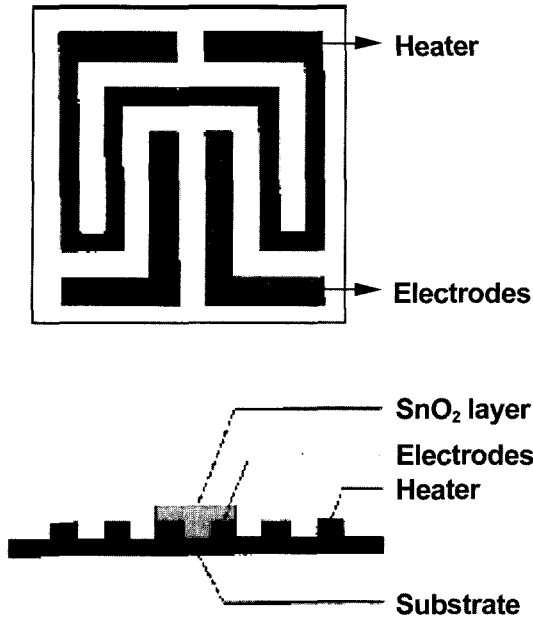


Fig. 1. Schematic diagrams of the thin film sensors manufactured in this study, (a) top-view and (b) cross-sectional view.

착된 소자는 박막의 안정화를 위해 건조 공기 분위기의 석영관로에서 600°C로 6시간 열처리하였다.

SnO₂ 박막의 미세구조를 TEM (transmission electron microscopy)과 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy)으로 단면 및 표면 관찰하였으며 AFM (atomic force microscopy)으로 표면의 거칠기를 측정하고, 기판과의 상관성을 조사하였다. 센서의 전기적 특성은 석영관에 센서를 장착하고 가스를 주입할 수 있는 형태의 자체 제작한 측정 시스템에서 관찰하였으며, 이때 센서는 히터에 DC 5 V의 전압을 인가하여 350°C로 유지하였다. 센서 특성 측정을 위한 가스는 일산화탄소를 선택하였으며, 건조 공기와 일산화탄소 가스를 혼합하여 각각 1000, 800, 400 ppm의 가스 농도를 갖도록 하였고, 혼합 가스는 120 cm³/min의 유속으로 주입하였다. 일산화탄소 가스에 대한 감도 (sensitivity)는 건조 공기 중의 센서 초기 저항과 1000 ppm의 일산화탄소 가스 중에서의 센서 저항의 비(R_{air}/R_g)로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

여러 기판에 제작한 SnO₂ 박막 센서를 350°C로 유지하면서 건조 공기와 1000, 800, 400 ppm 농도의 일산화탄소 가스를 교대로 변화시키면서 센서의 전기 저항 변화를 실시간으로 측정하여 Fig. 2에 도시하였다. 초기 저항 (센서를 건조 공기 중에서 가열했을 때 측정되는 저항)은 연마되지 않은 알루미늄 (UA) 기판에서 20.5 MΩ으로 가장 높게 나타났고, 다음으로 연마된 알루미늄 (PA) 기판 448 kΩ 열산화된 실리콘 기판 (SO) 386 kΩ 사파이어 기판 (SA) 363 kΩ 순으로 측정되었다. 일산화

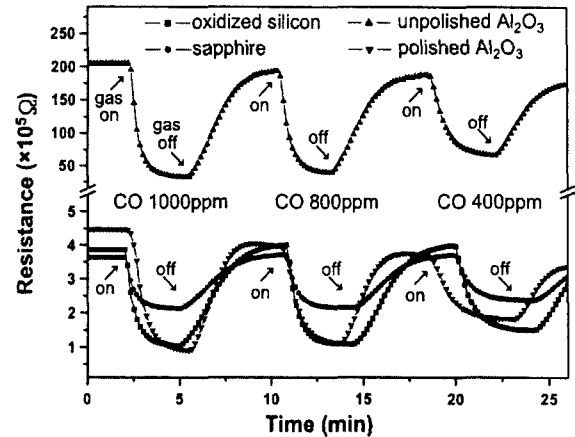


Fig. 2. Real-time responses of a SnO₂ thin film sensor to the CO gas.

탄소 가스에 대한 감도 R_{air}/R_g (R_{air} 는 350°C의 건조 공기 중에서 센서의 전기 저항 값, R_g 는 350°C의 일산화탄소 가스 농도 1000 ppm에서 센서의 전기 저항 값)를 4회 측정된 평균값은 UA 기판의 센서에서 2.9, PA 기판의 센서에서 2.3, SO 기판의 센서에서 1.7, SA 기판의 센서에서 1.3이었다.

센서의 반응 시간 (일산화탄소 가스에 노출된 후 센서의 저항이 최저치로 감소하는데 소요된 시간)은 약 2분이 소요되었으며, 센서의 회복 시간 (일산화탄소 가스에 노출되었던 센서가 다시 순수한 건조 공기에 의해 저항이 상승하여 초기 저항의 70%까지 회복되는 시간)은 약 7분이 소요되었고 이 값은 기판의 종류에 관계없이 각각의 센서에서 모두 유사하였다.

Fig. 3은 각 기판 상에 증착된 SnO₂ 박막의 단면 미세구조를 TEM으로 관찰한 명시야 영상이다. 기판의 종류에 관계없이 김종민 등⁵⁾에 의해 보고된 것과 동일한 주상구조 (columnar structure)를 보임을 알 수 있고, 두께 약 300 nm, 주상정 (column) 크기 8~9 nm로 거의 유사한 값을 보였다.

사용된 기판별로 성장된 SnO₂ 박막 표면의 AFM 3차원 영상을 Fig. 4에 보였다. 박막들의 표면거칠기는 미시적으로 보았을 때 수 nm 정도로 비슷하였으나 연마되지 않은 Al₂O₃ 기판의 경우 2~3 μm 넓이의 큰 표면 요철이 관찰되고 있다. 각 기판의 표면형상 (박막의 표면형상과 매우 유사하므로 데이터는 보이지 않았음)과 그 위에 증착된 SnO₂ 박막의 표면형상을 비교한 결과 기판의 표면 거칠기 (RMS roughness) 값이 SnO₂ 박막의 표면 거칠기에 직접적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이는 스퍼터링 증착의 경우 step-coverage가 좋지 않으므로 박막을 증착한 후에도 기판의 형태가 박막 표면에 나타나게 되기 때문으로 생각된다.⁶⁾

Fig. 5에 여러 기판에 대한 표면 거칠기, 주상 결정립의 크기, 건조 공기 중에서의 센서 초기 저항, 일산화탄소 가스에 대한 감도를 비교하여 함께 나타내었다. 이미 논의한 바와 같이(Figs. 3, 4) 기판의 종류에 관계없이 성

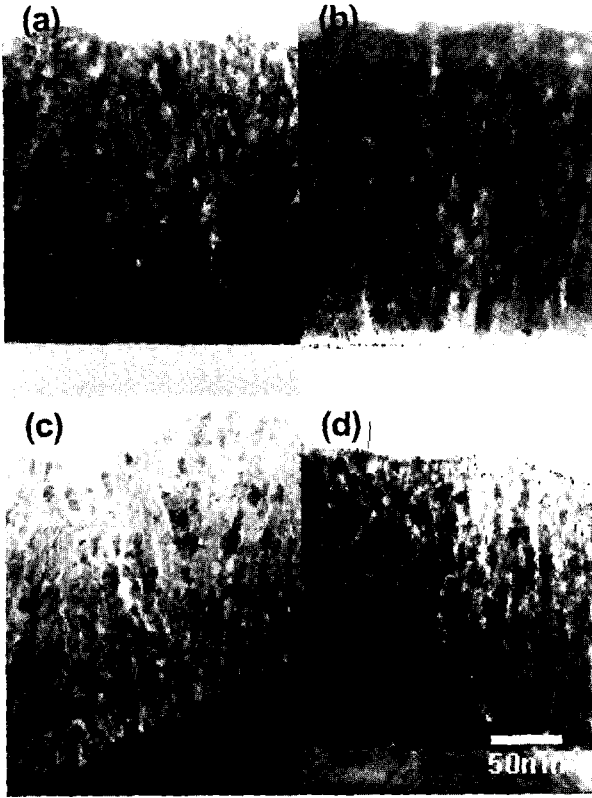


Fig. 3. Cross-sectional TEM micrographs of SnO₂ thin films deposited on various substrates, (a) oxidized silicon, (b) sapphire, (c) unpolished alumina, and (d) polished alumina.

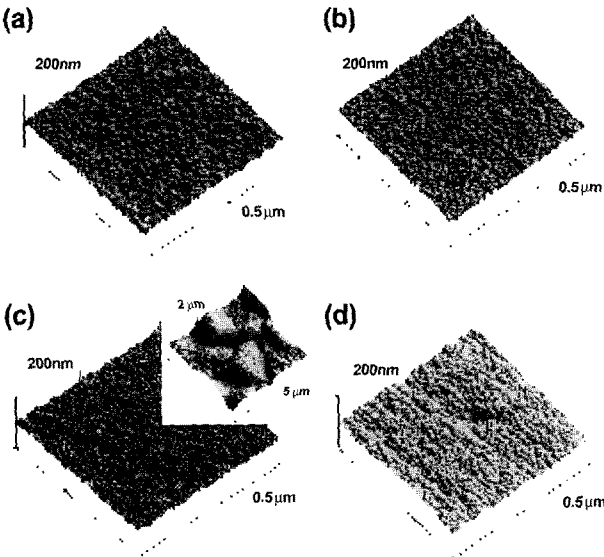


Fig. 4. Three dimensional AFM surface images of SnO₂ thin films deposited on various substrates, (a) oxidized silicon, (b) sapphire, (c) unpolished alumina, and (d) polished alumina.

장된 SnO₂ 박막의 주상정 크기는 비슷하나, 박막의 표면 거칠기는 기판의 표면 거칠기에 따라 변화함을 알 수 있다. 또한 SnO₂ 박막의 거칠기 값이 증가함에 따라 초기저항 값과 가스 감도 값이 증가하며 이들 사이에 매

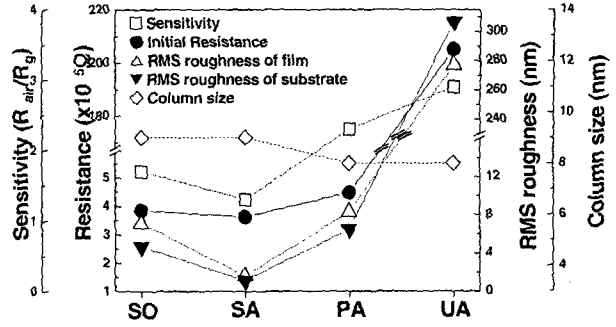


Fig. 5. Surface RMS roughness, column size, initial resistance and CO gas sensitivity of SnO₂ thin film sensors manufactured on various substrates (SO : oxidized Si, SA : sapphire, PA : polished alumina, UA : unpolished alumina).

우 밀접한 관계가 존재하는 것이 명확하게 관찰된다.

SnO₂ 센서의 가스 감도는 감지막 표면에서의 산소 흡착종과 환원성 가스의 반응에 의한 전기 저항 및 전도도의 변화에 의해 결정된다고 보고된 바 있다.^{7,8)} 화학흡착된 산소 이온종 (ion species)은 전자를 포획하는 억셉터로서 역할을 하는데 SnO₂ 표면 또는 확산에 의해 침투한 결정계면에 전자 공핍층을 형성하여 Schottky 표면 전위 장벽이 생성됨으로써 전기 저항을 증가시키고, 일산화탄소는 화학흡착된 산소 이온종과 반응하여 이산화탄소가 되면서 화학흡착된 산소 이온종에 의해 포획된 전자를 다시 SnO₂로 내어주는 과정에서 장벽의 높이와 전기 저항을 낮아지게 한다.

본 연구의 경우, 기판에 따른 결정립 크기의 변화가 그다지 크지 않을 뿐만 아니라 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착된 SnO₂ 박막에서는 치밀한 미세구조 때문에 공핍층이 거의 SnO₂ 박막 표면에 형성되는 것으로 보고되고 있으므로,⁹⁾ 상대적으로 표면거칠기가 큰 기판의 경우 비표면적이 크고 표면반응 자리 (surface-active site)가 더 많아져서 Fig. 5에서 관찰된 바와 같이 표면 거칠기가 작은 경우에 비해 큰 초기 저항 값과 높은 감도를 나타냈다고 생각된다. 제작된 센서의 초기 저항이 표면거칠기와 거의 비례하여 변화하는데 반해 CO 가스에 대한 감도는 UA 기판에서 포화되는 경향을 보이고 있는데(Fig. 2, Fig. 5), 이는 비표면적이 증가하더라도 일정 부분 이상에서 CO와 표면 흡착된 산소 이온종과의 반응이 포화되기 때문으로 생각되며 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

SnO₂ 박막 센서의 기판에 따른 박막의 미세구조와 그에 따른 가스 감지 특성에 대해 조사하기 위해 열산화된 실리콘, 사파이어, 연마된 알루미늄, 비연마된 알루미늄 기판에 SnO₂ 박막을 RF 마그네트론 스퍼터를 사용하여 증착하였다. 제작된 박막 센서들의 미세구조는 주상구조(columnar structure)로 기판의 종류에 따른 차이점

은 나타나지 않았으며, 표면저칠기는 사용된 기관의 거칠기와 밀접하게 연관되어 있었다. 센서의 초기 저항 값 및 일산화탄소 가스에 대한 감도 값은 연마되지 않은 알루미나 기관 상의 SnO₂ 박막 센서에서 가장 높았고, 그 다음은 연마된 알루미나, 열산화된 실리콘, 사파이어 기관 상의 SnO₂ 박막 순이었으며 이는 SnO₂ 박막 표면 거칠기 값의 순서와 동일하여 표면저칠기가 박막센서의 특성에 가장 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. Sberbreglier, *Sensors and Actuators* **B23**, 103 (1995).
2. W. Gpel and K. D. Schierbaum, *Sensors and Actuators*, **B26-27**, 1 (1995).
3. A. Götz, I. Gràcia, C. Cané and E. Lora-Tamayo, *J. Micromech. Microeng.*, **7**, 247 (1997).
4. G. J. Li and S. Kawi, *Matters Letters*, **34**, 99 (1998).
5. J. -M. Kim, J. -H Moon and B. -T. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **9**, 1083 (1999).
6. S. M. Rossnagel, J. M. Cuomo and W. D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology-Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions*, Noyes publication, USA, pp. 483-517 (1990).
7. Z. Jin, H. Zhou, Z. Jin, R. Savinell and C. Liu, *Sensors and Actuators*, **B52**, 188 (1998).
8. M. Schweiser-Berberich, J. G. Zheng, U. Weimar, W. Gpel, N. Brsan, E. Pentia and A. Tomescu, *Sensors and Actuators*, **B31**, 71 (1996).
9. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators*, **B3**, 147 (1991).