

論文99-36T-3-2

# 8YSZ 기판에 증착한 WO<sub>3</sub> 박막의 DC 전압에 따른 NO<sub>x</sub> 감지특성 (Electrical Property Changes of NO<sub>x</sub> Sensitive WO<sub>3</sub> Thin Films as Applied DC Voltages on 8YSZ Substrate)

田春培\*, 朴基撤\*\*

(Choon Bae Jun and Ki Cheol Park)

## 요 약

산소이온 펌핑효과를 나타내는 8% 이트리아가 함유된 ZrO<sub>2</sub> 이온 전도체를 기판으로 하여 그 위에 NO<sub>x</sub> 가스에 대해 감지효과를 갖고 있는 것으로 알려져 있는 WO<sub>3</sub> 산화물 반도체를 사용하여 박막시편을 제작하였다. 각 소자의 NO<sub>x</sub> 가스에 대한 전기적 특성과 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화를 조사하였고, 특히 8YSZ 기판에 가해진 전압에 의한 NO<sub>x</sub> 가스 감지의 증대효과를 조사하였다. 열처리 온도에 따른 WO<sub>3</sub> 박막표면의 SEM사진의 분석에서 열처리하지 않은 WO<sub>3</sub> 박막은 비결정질 상태이지만 600°C 이상의 열처리 온도에서 결정화가 이루어졌고 사방정계상의 WO<sub>3</sub> 피크가 나타났으며 온도가 증가함에 따라 (111)면과 (001)면이 특히 많이 성장하였다. 측정온도 400°C에서 8YSZ 기판에 전압을 가하지 않았을 때보다 전압을 가하였을 경우가 더 안정되고 더 큰 응답을 보였으며, 특히 2V 일 때가 가장 높은 감도를 나타내었다. 그리고 NO<sub>2</sub> 가스보다 NO 가스에 대한 회복특성이 훨씬 우수했다.

## Abstract

WO<sub>3</sub> semiconductive film, which is known to have a sensitivity on NO<sub>x</sub> gas was prepared on 8YSZ (8% Ytria stabilized ZrO<sub>2</sub>) ionic conductor substrate that has oxygen ion pumping effect. Microstructure and electrical property, especially NO<sub>x</sub> sensitivity as a function of DC voltage applied to 8YSZ substrate was examined. When the WO<sub>3</sub> film was not annealed, it showed amorphous structure, while crystallization was occurred at 600°C revealing orthorhombic phase of WO<sub>3</sub>. As the annealing temperature increases, (111) and (001) peaks of WO<sub>3</sub> film was enhanced. At 400°C when DC voltage was applied, comparing with no DC bias, more stable and large response characteristics was showed, and the best sensitivity was observed at 2V. Recovery characteristics of NO gas was much better than that of NO<sub>2</sub> gas.

## I. 서 론

대기 중에 포함되어 있는 유해가스의 일종인 NO<sub>x</sub>

\* 正會員, 蓮庵工業大學 電子科

(Dept. of Electronics, Yonam College of Engineering)

\*\* 正會員, 慶尙大學校 電子科

(Dept. of Electronic Mat. Eng. and Research Center for Aircraft Parts Tech., Gyeongsang Mat'l University)

接受日字: 1999年2月5日, 수정완료일: 1999年3月22日

(NO 와 NO<sub>2</sub>) 가스는 각종 산업용, 가정용 연소기기 뿐만 아니라 자동차로부터 배출되는 유독가스의 일종으로 SO<sub>x</sub> 가스와 함께 심각한 대기 오염원중의 하나로 알려져 있다. 이 가스는 인간의 호흡기와 신경계에 치명적인 손상을 줄 뿐만 아니라, 광화학적 스모그와 산성비의 원인이 되는 가스로 알려져 있다.<sup>(1)</sup>

따라서 NO<sub>2</sub>에 의한 대기오염이 심각한 환경문제가 되었으며, 이러한 환경오염을 방지하고 NO<sub>x</sub> 가스의 배출을 조절하기 위해서는 NO<sub>x</sub> 가스를 빠르고 정확하게 검출해 낼 수 있는 센서의 개발이 절실히 요구되고

있는 실정이다. 현재 화학공정의 모니터링이나 환경공학 적 감시 및 제어 등의 분야에서 사용되고 있는 기존의 센서는 고가이며 용적이 클 뿐만 아니라 분석시간이 길고 사용하기 까다로 것 등 여러 가지 문제점이 있다. 또한 측정환경에 영향을 주지 않을 만큼 충분히 작으며 빠른 분석시간을 가진 센서를 필요로 하고 있다. 따라서 경제적이며 사용이 간편한 고성능의 감지 소자가 필요하며 이와 같은 요구에 부응할 수 있는 소자로서 반도체 가스센서를 들 수 있다. 반도체형 센서는 공정을 표준화시킬 수 있어 양산화가 가능할 뿐 아니라 현장 현시적 모니터링에 유리하다. 박막제조기술을 이용하면 소형화가 가능하고 따라서 전력소모를 최소화할 수 있으며 정확한 동작온도의 제어까지 가능하다. 또한 이것을 집적회로기술과 접목하면 그 주변회로를 한 칩상에 집적시킨 스마트 센서 및 여러 가지 대상량을 동시에 측정할 수 있는 다기능 센서의 개발에 매우 적합하게되며 시스템의 소형화와 더불어 신뢰도를 높일 수 있다는 장점을 갖고 있다.<sup>[2]</sup>

반도체 가스 센서는 감도 및 장기안정도 특성이 우수하고 응답속도가 빠를 뿐만 아니라 구조가 간단하고 저렴하며 현장에서의 연속적인 모니터링이 가능한 장점을 갖고 있다.<sup>[3,4]</sup> 따라서 반도체 NO<sub>x</sub> 가스센서 개발의 필요성이 전 세계적으로 인식되어 그 개발에 박차를 가하고 있다.

NO<sub>x</sub> 센서에 요구되는 감지특성은 사용목적에 따라 어느 정도 다를 수 있다. 우선, 배기가스 측정용 센서로서는 일반적인 연소 기기로부터 배출되는 가스에 포함되어 있는 NO 농도는 NO<sub>2</sub> 농도보다 훨씬 높기 때문에 (90%이상) NO에 높은 감지특성을 갖는 센서가 필요하며, 한편 환경측정용으로서의 배기가스중의 NO 가스는 공기 중에서 거의 대부분 NO<sub>2</sub> 가스로 변하기 때문에 NO<sub>2</sub>에 높은 감도를 보이는 센서여야 한다.

본 연구는 산소이온 펌핑효과를 나타내는 8% 이트리아가 함유된 ZrO<sub>2</sub>(8YSZ, 8% Ytria Stabilized ZrO<sub>2</sub>) 이온 전도체를 기판으로 하여 그 위에 NO<sub>x</sub> 가스에 대해 감지효과를 갖고 있는 것으로 알려져 있는 WO<sub>3</sub> 산화물반도체를 사용하여 고주파 스퍼터로 증착하여 박막의 시편을 제작한다.<sup>[5,6]</sup> 그리고 각 소자의 NO<sub>x</sub> 가스에 대한 전기적, 물리화학적 특성을 조사하고 특히 8YSZ 기판의 산소이온 펌핑에 의해서 NO<sub>x</sub> 가스 감지의 증대효과를 조사하였다.

## II. 실험 및 측정

8%의 이트리아를 넣어서 안정화시킨 지르코니아(8YSZ, 일본 TOSHO社의 TZ-8Y 분말)를 사용하였으며 10φ의 pellet을 만들어 1600°C에서 7시간 소결한 다음, 이것을 다시 두께가 0.3 mm가 되도록 연마하여 본 실험에서 사용할 8YSZ기판을 제조하였다. 제조한 8YSZ 기판 위에 NO<sub>x</sub> 가스 감지물질인 WO<sub>3</sub>를 타겟으로 하여 스퍼터링법으로 박막 시편을 제조하였다. 이 때 사용한 WO<sub>3</sub> 타겟은 WO<sub>3</sub> 분말(99.99%, 高純度化學 Co.)을 사용하여 제작한 3 인치용 타겟이다. 그림 1에서는 WO<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> 센서의 제조공정도를 나타내었고, 그림 2에서는 제작된 시편의 단면도와 측정회로 구성도를 나타내었다.

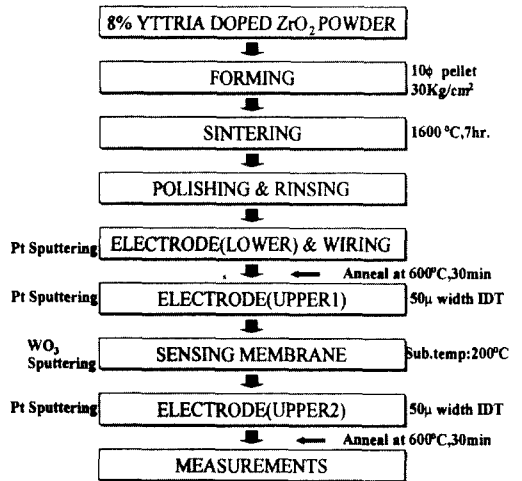


그림 1 WO<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> 센서의 제조공정도  
Fig. 1 Preparation process of WO<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> sensor.

시편 밑면의 전극은 고온용 백금 페이스트를 사용하여 스크린 프린팅한 다음, 1000°C, 30분 동안 열처리하여 부착하였다. 윗면은 스퍼터링으로 약 1μm의 두께

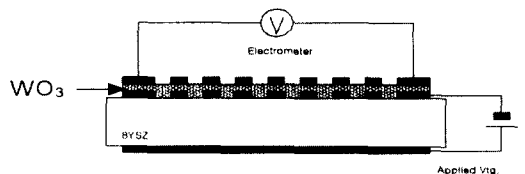


그림 2. 시편의 단면모양과 측정회로  
Fig. 2. Cross section of specimen and measuring circuits.

의 백금을 증착하였고 600°C, 30분으로 안정화시켰다. 감지막 위의 IDT 전극(interdigitated electrode)은 전극간격이 50µm인 마스크 패턴을 사용하여 사진식각 기술로 제작하였다.

박막 시편은 양면에 백금 전극이 부착된 8YSZ 기판의 윗면에 WO<sub>3</sub> 타겟을 사용하여 표 1의 조건으로 스퍼터링하여 NO<sub>x</sub> 감지막을 형성하였다. 안정화를 위해 700°C, 30분으로 열처리하여 안정화시켰다.

표 1. WO<sub>3</sub> 박막의 제조조건  
Table 1. Preparation conditions of sputtered WO<sub>3</sub> thin films.

Vacuum	10 <sup>-3</sup> Torr
Atmosphere	Ar
RF Power	100 W
Sub. Temperature	200 °C
Deposition Time	60 min
Thickness	300 nm

증착된 박막의 두께는 Tencor 500을 사용하여 측정하였고, 증착한 박막은 공기와 질소 중에서 각각 600, 700, 800, 900°C에서 30분간 열처리하였다. 8YSZ의 저항률은 500°C에서 10<sup>3</sup> [Ω·cm] 정도였다. 측정에 사용한 가스는 N<sub>2</sub> balanced 100ppm NO<sub>2</sub> 가스와 N<sub>2</sub> balanced 500ppm NO 가스이고 데이터 분석 시스템을 사용하여 가스에 대한 응답을 연속적으로 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

그림 3은 질소 중에서 열처리한 WO<sub>3</sub> 박막의 전자현미경사진이다. 비결정질상의 박막이 600°C에서는 서서히 grain이 형성되기 시작하였다. 700°C에서는 grain의 크기가 급격히 증가하였으며 그 이상의 온도에서는 온도의 증가에 따라 비교적 서서히 증가하였다. grain의 크기에 따라 감지막의 전체 가스 흡착 site 비율이 달라지고 따라서 NO<sub>x</sub> 가스의 흡착에 상당히 영향이 있을 것으로 생각된다. 또한 너무 결정성장이 많이 이루어지면 WO<sub>3</sub> 박막표면에 흡착되어 있던 산소가 WO<sub>3</sub> 박막을 지나 산소 펌핑이 가능한 8YSZ 기판으로 도달하기가 어려워지기 때문에 효과적으로 펌핑하기가 어려워질 것으로 생각된다. 따라서 다공질 형태이면서 안정화된 WO<sub>3</sub> 박막을 얻기 위해서 적절

한 열처리 온도가 필요하다. 본 연구에서는 700°C에서 열처리한 것을 사용하여 측정하였다.

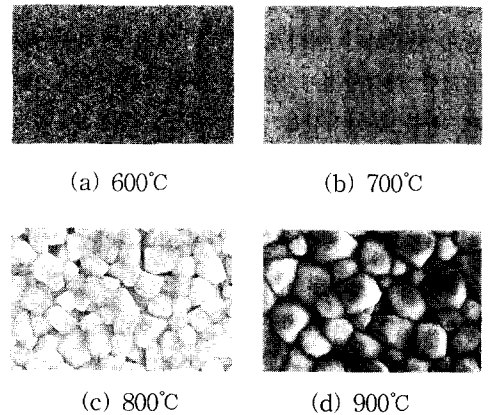


그림 3. 열처리 온도에 따른 WO<sub>3</sub> 막의 SEM 사진.  
Fig. 3. Scanning electron micrographs WO<sub>3</sub> thin films annealed at various of temperatures.

그림 4는 WO<sub>3</sub> 박막을 질소 중에서 30분간 여러 가지 온도에서 열처리한 것의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것으로 온도의 증가에 따라 결정이 성장한 그림 3의 결과와 잘 일치하고 있다. 열처리하지 않은 막은 비결정질 상태이지만 열처리 온도 600°C이상에서는 결정이 성장하여 사방정계상의 WO<sub>3</sub> 피크가 나타났으며 온도가 증가함에 따라 결정이 점차 성장하였다. 이 그림에서 보듯이 이미 600°C에서도 결정화가 이루어졌기 때문에 비표면적과 기공률이 가스감지에 있어 중요한 요소가 될 것으로 생각된다.<sup>[7,8]</sup>

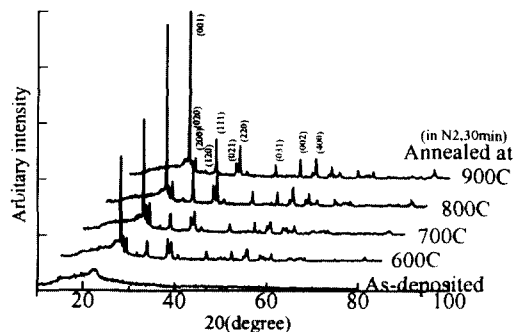


그림 4. 여러 가지 온도에서 열처리한 WO<sub>3</sub>막의 X-선 회절패턴  
Fig. 4. XRD patterns of WO<sub>3</sub> films annealed at various temperatures.

그림 5는 8YSZ 기판에 전압을 가하지 않고 NO 및 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 WO<sub>3</sub> 박막의 전류변화를 조사한

것이다. 이 때 사용한 소자는 700°C에서 열처리한 것이었으며, 측정온도는 400°C이었다. 두 가지 가스 모두에 대해 어느 정도 변화가 있었지만 회복은 거의 이루어지지 않았다. NO<sub>2</sub> 가스의 경우, 전류변화의 불안정성도 어느 정도 있었다.

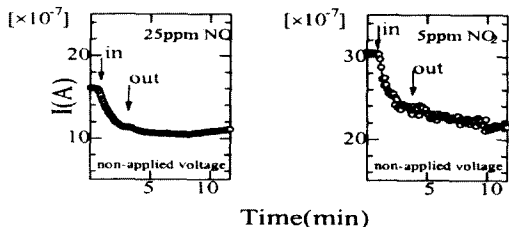


그림 5. 기판에 전압을 인가하지 않았을 때 WO<sub>3</sub> 막의 NO 및 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 응답특성  
Fig. 5. Responses of WO<sub>3</sub> films to NO and NO<sub>2</sub> gases without applied voltage.

그림 6은 기판양면에 각각 1, 2, 3V의 전압을 인가했을 때, 25ppm의 NO 가스에 대한 전류변화를 조사한 것이다. 감도는 2V일 때가 가장 높았으며, 3V일 때는 오히려 크게 감소하였다. 그러나 회복속도는 인가전압이 높을수록 증가하였다. 응답속도는 전압의 크기에 관계없이 거의 비슷하였다. 2V 일 때가 1V일 때보다 감도가 향상된 것은 WO<sub>3</sub> 막 표면에 흡착되어 있던 산소이온을 더 효과적으로 펌핑함에 따라 NO 가스의 흡착확률이 높아졌기 때문에 감도가 향상된 것으로 생각되며, 회복이 향상된 것은 NO<sup>+</sup>, NO<sup>-</sup> 흡착종이 가해진 전장에 의해 탈착에 필요한 에너지를 공급받기 때문으로 생각된다. 일반적으로 NO는 막 표면에 흡착되어 있는 산소흡착종인 O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>와 반응하여 NO<sup>2-</sup> 형태로 흡착하기 때문에 n-type 반도체와 반응에서 전도도가 감소하게 된다<sup>[9]</sup>. 3V 에서 감도는 다른 것에 비해 작았지만 회복은 가장 우수했다.

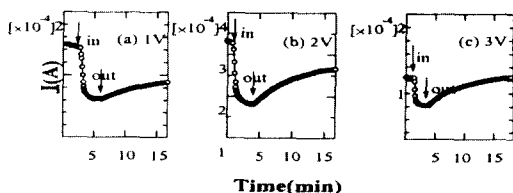


그림 6. 기판에 가한 인가전압이 각각 1, 2, 3V 일 때 25ppm NO 가스에 대한 WO<sub>3</sub> 막의 응답특성  
Fig 6. Responses of WO<sub>3</sub> film applied at 1, 2, 3V, respectively to 25ppm NO gas.

$$\text{감도 } S = \frac{I_o - I_s}{I_o} \times 100 (\%) \text{으로 정의하였다.}^{[10]}$$

여기서 I<sub>o</sub>는 센서의 초기 전류치이고, I<sub>s</sub>는 가스주입 후 센서의 전류치이다.

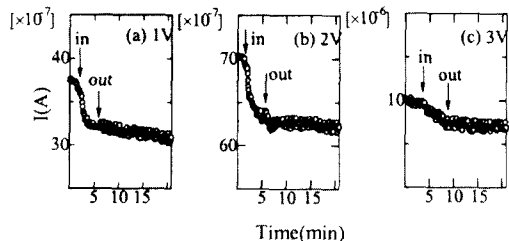


그림 7. 기판에 가한 인가전압이 각각 1, 2, 3V 일 때 5 ppm NO<sub>2</sub> 가스에 대한 WO<sub>3</sub> 막의 응답특성  
Fig 7. Responses of WO<sub>3</sub> film applied at 1, 2, 3V, respectively to 5 ppm NO<sub>2</sub> gas.

그림 7은 기판에 전압을 각각 1, 2, 3V의 전압을 인가했을 때 5ppm의 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 전류변화를 조사한 것이다. 전반적으로 상당히 불안한 감지특성을 나타냈으며, 그림 6의 경우와 마찬가지로 감도는 2V 일 때가 가장 높았으며, 3V일 때는 역시 감소하였다. 그림 5의 전압을 인가하지 않았을 때의 경우와 마찬가지로 회복은 거의 되지 않았으며 특히 3V를 인가했을 때는 감도도 낮고 회복도 거의 되지 않았다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 8% 이트리아를 첨가하여 안정화시킨 ZrO<sub>2</sub>(8YSZ)를 기판으로 사용하고 그 위에 고주파 스퍼터링법으로 WO<sub>3</sub> 박막을 형성한 후 열처리하여 제조한 시편에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

열처리 온도에 따른 WO<sub>3</sub> 박막표면의 SEM사진의 분석에서 온도가 증가함에 따라 결정이 점차 성장하는 결과가 (111)면과 (001)면이 특히 많은 성장된 것으로 XRD 분석결과는 잘 일치하였다.

700°C에서 열처리한 소자에 대해 측정온도 400°C에서 8YSZ 기판에 산소 펌핑을 위한 전압을 가하지 않았을 때보다 전압을 가하였을 경우가 더 안정되고 더 큰 응답을 보였으며, 특히 2V일 때가 가장 우수한 특성을 나타내었다. 그리고 NO<sub>2</sub> 가스보다 NO 가스에 대한 감지특성이 더 안정되고 회복특성 또한 훨씬 우수했다.

참 고 문 헌

[1] W. Göpel, T. A. Jones, M. Kleitz, I. Lundström and T. Seiyama, "Sensors, A comprehensive survey", Vol.3, *Chemical and Biochemical Sensors, Part II*, VCH, Germany, 1992.

[2] T. Takeuchi and K. Satake, "Semiconductor NO<sub>x</sub> sensors for Exhaust Monitoring", *Chemical Sensor Technology*, Vol.5, pp. 47-64, Kodansha Ltd., Tokyo, Japan, 1994

[3] H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe, and M. Fleischer, "Thin-Film Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides", *Sensors and Actuators B*, 23, pp.119-125, 1995

[4] 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

[5] M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, T. Harada, N. Miura, and N. Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor for Detection of Nitrogen Oxides in Combustion Exhaust", *Jpn. Chem. Sensors*, 9 (Supplement B), pp.702-703, 1993

[6] M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Promotion of NO Sensitivity of WO<sub>3</sub> Element with the Addition of Noble Metals", *Chem. Lett.*, pp.1611-1644, 1991.

[7] Y. Kwang Soo, K. Tae Song, and J. Hyung Jin, "Fabrication and Gas-Sensing Characteristics of NO<sub>x</sub> Sensors using WO<sub>3</sub> Thin Films", *J. Kor. Ceramic Soc.* Vol. 32, No. 12, pp. 1369-1376, 1995

[8] 新田正義, 武田義章, 原留美吉, "가스센서とその應用", *パワ-社*, 昭和62年.

[9] I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, M.C. Horrillo, J. Getino, J.A. Agapito, *Sensors and Actuators B*, 24-25, pp.512-515, 1995

[10] C.B. Jun, H.D. Park, D.D. Lee, "NO<sub>2</sub> Gas Sensing Characteristics of Lead-Phthalocyanine Thin Films", *J. Electrical and Electronic Mat.*, Vol. 1, No.1, pp.15-20, 1995

저 자 소 개



田 春 培(正會員)  
 1960년 6월 24일생  
 1983년 경북대학교 전자공학과 학사.  
 1990년 경북대학교 전자공학과 석사.  
 1995년 경북대학교 전자공학과 박사.  
 1996. 8.1~1997.7.31 동경대학교 RCAST 객원연구원. 1990~현재 연  
 암공업대학 전자과 부교수. 관심분야는 반도체센서, MEMS, 스마트센서 및 집적회로설계



朴 基 徹(正會員)  
 1959년 3월 25일생  
 1982년 경북대학교 전자공학과 학사.  
 1984년 경북대학교 전자공학과 석사.  
 1988년 경북대학교 전자공학과 박사.  
 1989 ~현재 경상대학교 전자·전자공학부 교수. 관심분야는 광display 소자재료, 반도체센서, 광기능재료