

스퍼터링법으로 제작한 WO₃ 박막을 이용한 NO₂ 마이크로 가스센서에 관한 연구

김창교* · 이영환* · 노일호* · 유흥진** · 유광수*** · 기창진****

A Study on Micro Gas Sensor Utilizing WO₃ Thin Films Fabricated by Sputtering Method

Chang Kyo Kim*, Young Hwan Lee*, Il Ho Noh*, Hong Jin Yoo**,
Kwang Soo Yoo*** and Chang Jin Kee****

요 약 평면형 마이크로가스센서를 MEMS 기술을 이용하여 제작하였다. NO₂ 가스의 감지를 위한 감지물질로서 이용되는 WO₃ 박막은 텅스텐 타겟을 스퍼터링한 후에 1시간 동안 여러 온도에서 열산화법에 의해 형성하였다. NO₂ 감도(R_{gas}/R_{air})는 열처리 온도에 따른 WO₃ 박막에 대해 조사하였다. 동작온도가 200°C일 때 600°C에서 열처리한 시편의 NO₂ 가스감도가 가장 높았다. XRD의 결과는 열처리한 시편은 triclinic 구조와 orthorhombic 구조가 혼합된 다결정상을 보여주었다. 또한 시편은 triclinic 구조가 적을수록 더 높은 가스 감도를 보여주었다. 600°C에서 열처리한 시편의 20°C의 동작온도일 때 5 ppm NO₂ 가스감도는 약 90이었다.

Abstract A flat type micro gas sensor was fabricated on the p-type silicon wafer with low stress Si₃N₄, whose thickness is 2 μm, using MEMS technology. WO₃ thin film as a sensing material for detection of NO₂ gas was deposited using a tungsten target by sputtering method, followed by thermal oxidation at several temperatures (400°C~600°C) for one hour. NO₂ sensitivities were investigated for the WO₃ thin films with different annealing temperatures. The highest sensitivity was obtained for the samples annealed at 600°C when it was operated at 200°C. The results of XRD analysis showed the annealed samples had polycrystalline phase mixed with triclinic and orthorhombic structures. The sample exhibits higher sensitivity when the system has less triclinic structure. The sensitivities, R_{gas}/R_{air}, operating at 200°C to 5ppm NO₂ of the sample annealed at 600°C were approximately 90.

1. 서 론

배기가스의 감지는 청정한 연소시스템의 실시간 공정 제어와, 위험한 공해 물질의 배출에 대한 기초 데이터를 제공하기 때문에 매우 중요하다. 이러한 공해 물질중에서 가장 위험한 물질이 NO₂가스이다. 현재 NO₂ 가스의 절반 이상이 발전소와 산업체의 보일러와 수송 산업으로 부터 발생한다. NO₂ 가스는 산성비와 광 스모그를 일으키는 주요한 요인이고 대기권의 오존 발생의 주요한 원인을 제공하고 있다. 그러므로, NO₂ 가스는 직접적으로 건강과 환경 문제를 일으킨다.

이러한 산업용 배기가스 및 자동차 배기가스를 모니터링하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 면

에서 산화물 반도체를 이용한 센서는 간단한 구조 및 가혹한 환경에서 동작이 가능한 것 등 많은 장점을 갖고 있다. SnO₂, TiO₂, WO₃ 같은 금속 산화물을 재료로 하는 박막이 가스 센서용 박막으로 사용되고 있다. 이 중에서 WO₃는 NO_x가스를 감지하기 위한 재료로 널리 알려져 있다. WO₃박막을 가스 센서로 이용한 첫 번째 보고는 Shaver에 의해 1967년에 이루어졌다[1]. 그는 수소가스에 노출되었을 때 Pt에 의해 활성화된 WO₃박막의 전기전도도가 변한다는 것을 보고하였다. 1991년에 Akiyama[2]는 WO₃박막이 NO₂에 높은 감도를 갖는다는 것을 발견하였고 Taguchi 류의 센서를 개발하였다. Sberverblieri[3]는 최근에 rf 스퍼터에 의해 증착된 WO₃박막이 NO_x가스에 반응한다는 것을 보여주었다. Tomchenko는 스크린프린팅법을 이용하여 제작한 WO₃ 박막을 이용한 NO₂ 가스 센서를 보고하였다[4, 5]. 또한 Lemire는 스퍼터링법에 의한 WO₃ 후막의 제작 및 특성 분석에 대해 보고하였다[6]. 사용하는 NO₂가스는

*순천향대학교 정보기술공학부

**순천향대학교 신소재화학공학부

***서울시립대학교 신소재공학과

****서울정보통신대학원대학교 정보통신학과

산업용 배기가스 및 차량용 배기가스의 가장 독성이 강한 성분중의 하나로 알려지고 있다. WO_3 는 다공성이 큰 물질로 알려지고 있다. WO_3 의 내부 표면은 가스센서로서 기능하는데 중요한 역할을 하고 있다[7].

특히 최근에는 MEMS(micro electro mechanical system) 기술을 이용한 박막형 가스 센서의 개발이 활발히 이루어지고 있다[8-10]. 박막형 감지 막을 가진 마이크로 가스 센서는 소형, 경량화가 가능할 뿐 아니라 공정의 표준성을 확보할 수 있고, 소비전력이 기존의 후막형 가스 센서에 비해 매우 낮은 뿐만 아니라 대량생산에 따른 생산비용이 매우 낮고 온도제어를 정확하게 할 수 있다는 장점을 갖는다.

본 연구에서는 마이크로 가스센서의 열원으로 사용하는 MHP(micro-hotplate)의 열적 손상으로 인한 파손을 방지하기 위해 낮은 스트레스를 갖는 Si_3N_4 막을 MHP의 다이아프램 재료로 사용하였다. NO_2 가스의 감지막으로는 스퍼터링 방법으로 합성한 WO_3 박막을 이용하였고 MHP의 히터부와 가스 감지부를 동일면상에 형성하여 마이크로 센서 제작 공정을 단순화하였다.

2. 실험

2.1 마이크로센서의 제작

Figure 1은 마이크로 센서의 구성도를 보여주고 있다. Figure 2는 센서의 제작공정 단면도를 나타내고 있다. 기존의 연구에서는 히터부와 가스 감지전극을 다른 면에 위치하였기 때문에 4장의 마스크가 필요하였지만 본 연구에서는 히터부와 감지전극을 동일면상에 위치하도록 하여 3장의 마스크를 이용하여 센서를 제작할 수 있었다. 또한 보호막 공정이 추가로 필요하지만 본 연구에서는 이를 개선하였다. 가스 감응막으로 사용되는

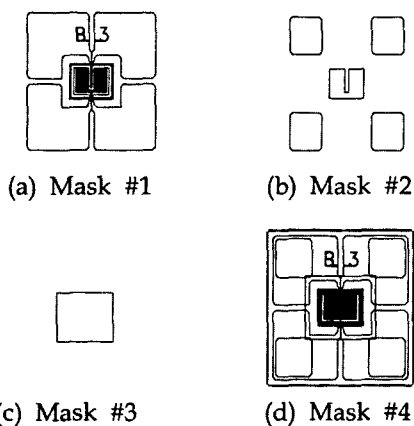


Figure 1. Mask patterns and layout of micro gas sensor

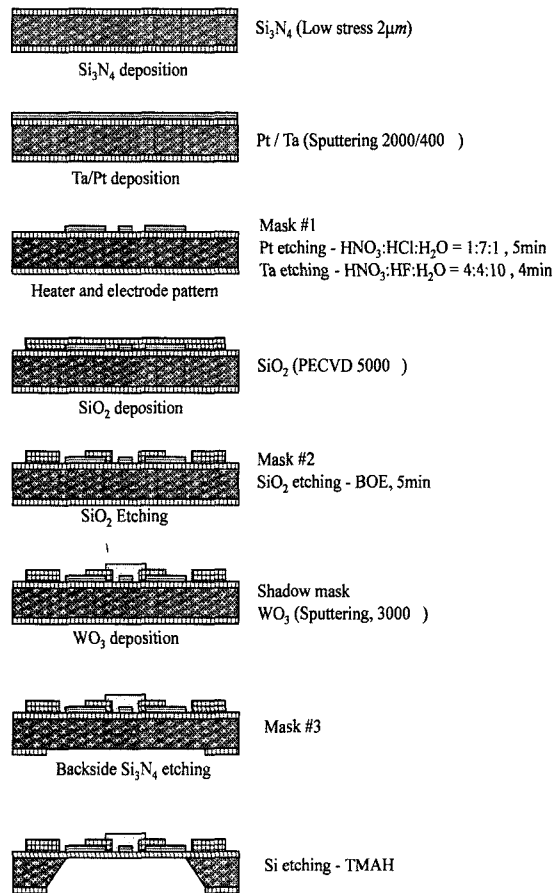


Figure 2. Cross-sectional view showing fabrication process of micro gas sensor

WO_3 막은 shadow 마스크를 이용하여 스퍼터링법으로 증착하였다. Figure 1의 마스크 1은 히터와 전극 패턴을 위한 마스크이고 마스크 2는 WO_3 감응막 증착 시 히터와 전극의 단락을 막기 위한 보호막(passivation)용 마스크이다. 마스크 3은 뒷면 Si_3N_4 식각을 위한 다이아프램 패턴용 마스크이다. 최종적으로 제작된 감지막의 크기는 $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$, 완성된 다이아프램의 크기는 $2 \times 2.5 \text{ mm}^2$, 완성된 소자의 크기는 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 이며 다이아프램의 두께는 $2 \mu\text{m}$ 이다.

Figure 2는 공정 순서를 나타내고 있다. 기판으로는 저항률이 $10 \sim 20 \Omega\text{cm}$ 인 (100) 방향의 단면 폴리싱(one-side polishing)된 두께 $500 \mu\text{m}$ 의 p형 실리콘 웨이퍼의 양면에 낮은 응력(low stress)을 갖는 Si_3N_4 막이 $2 \mu\text{m}$ 증착된 웨이퍼를 사용하였다. 웨이퍼의 양면에 형성된 낮은 스트레스를 갖는 Si_3N_4 막의 전면은 멤브레인으로 이용되고 후면은 웨이퍼 식각시 보호막으로 사용된다. 일반 Si_3N_4 대신에 특수한 조건에서 제작된 낮은 스트

레스를 갖는 Si₃N₄를 채택한 이유는 후면 식각시 멤브레인으로 이용되는 다이어프램의 파괴를 막고 센서 동작온도로 가열될 경우에 생기는 열적 스트레스로 인한 파괴를 막기 위해서이다. 웨이퍼를 세척한 후에 스퍼터를 이용하여 400Å 두께의 Ta과 2000Å 두께의 Pt를 순차적으로 증착시켰다. 마스크 1을 이용하여, 식각액에서 습식 식각하여 MHP의 히터부와 가스 감지부의 전극 패턴을 형성하였다.

패턴 형성시 사용한 포토레지스트는 AZ 1512를 사용하였으며 500 rpm에서 5초, 5000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하여 1.2 m의 막을 입혔고 hot plate로 100°C에서 60초간 소프트 베이킹하였다. 패턴을 형성하기 위해 17mW에서 2.5초 동안 노광한 후 MF 300K로 현상하였으며 다시 hot plate로 110°C에서 60초간 하드 베이킹하였다. Pt는 식각액 (HNO₃:HCl:H₂O=1:7:1)으로 80°C에서 식각하였고 Ta는 식각액 (HNO₃:HF:H₂O=1:4:1)으로 상온에서 식각하였다.

패턴 형성 이후에 SiO₂를 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)로 5000Å 증착시킨 후, 마스크 2로 보호막용 패턴을 형성하였다. 여기서도 앞서와 같은 방법으로 포토 레지스트로 원하는 패턴을 형성한 후 BOE로 상온에서 산화층을 식각하였다.

다음에 shadow 마스크를 이용하여 감지막인 WO₃를 스퍼터를 사용하여 증착한 후 WO₃로 산화시키기 위해 기판 온도를 300°C로 하고 챔버내의 가스 농도를 MFC (mass flow controller)를 사용하여 Ar:O=9:1의 비율로 조정하여 박막을 형성하였다. 이후에 500°C, 600°C와 700°C에서 4시간 동안 공기중에서 WO₃박막을 어닐링하였다.

어닐링 후에 마스크 3과 RIE를 이용하여 Si₃N₄를 건식 식각하여, 후면 식각 시 보호막이 되도록 패턴을 형성하였다. 이 때 사용한 포토 레지스트는 AZ 9260이며 300 rpm에서 20초 2000 rpm에서 40초간 스핀 코팅하여 5 μm의 막을 입힌후에 hot plate로 110°C에서 80초간 소프트베이킹하고 17mW에서 12초간 노광한 후 MF400 K에서 현상하여 원하는 패턴을 형성하였다. 다이어프램을 얻기 위하여 후면을 TMAH(Tetramethylammonium Hydroxide) 용액으로 습식 식각하였다. 이때 전면을 보호하기 위하여 특수 제작된 기구를 사용하였다. 최종적으로 완성된 마이크로 센서는 500°C, 600°C, 700°C에서 1시간동안 열처리를 하였다. 이와 같은 공정을 수행하여 면적이 5 × 5 mm² 이고, 두께가 2 μm인 MHP를 갖는 마이크로 가스센서를 제작하였다.

2.2 가스 감지 특성

제작된 가스 센서는 MHP를 이용하여 동작온도까지 가열하였다. MHP의 히터부에 가한 전압의 변화에 따른 MHP의 온도를 알기 위해 제작된 마이크로 가스센서를

온도 조절이 가능한 hot plate 위에 놓고 온도를 변화시켜 가면서 MHP의 히터 저항을 측정된 후에 히터의 전압을 0V에서부터 증가시켜 가면서 히터의 전류 및 저항을 측정하였다. 이상의 결과로부터 MHP의 히터에 인가된 전압과 MHP 온도간의 상관관계를 추정하였다.

NO₂가스 분위기에서 가스 감응막의 저항 변화를 측정하기 위하여, 외부의 공기와 차단된 가스 반응기를 제작하였다. 순도 99.99%의 공기와 100 ppm NO₂ 가스를 MFC(mass flow controller)를 통과하여 가스 반응기로 유입하도록 하여 마이크로 센서와 반응 후에 반응기 밖으로 배출되도록 하였다. 여기에서 MFC를 조절하여 NO₂ 가스를 1~5 ppm으로 조정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3은 MHP의 히터에 인가한 전압에 따른 동작 온도를 나타내고 있다. 이 동작온도는 인가전압에 따른 히터의 저항을 측정하여서 추론된 값이다. Figure 1로부터 인가전압에 따라서 MHP의 온도가 선형적으로 변화한다는 것을 보여주고 있다. 센서 감지 온도인 200°C에서 마이크로 가스 센서의 소비전력은 60mW이었다.

Figure 4는 500°C, 600°C와 700°C에서 온도에서 4시간 동안 공기중에서 어닐링한 WO₃ 박막의 X-선 회절 분석 결과를 보여주고 있다. WO₃는 orthorhombic, triclinic, 또는 monoclinic 구조가 혼재하는 것으로 보고되었다[3, 11]. 어닐링한 WO₃ 박막의 분석 결과 orthorhombic과 triclinic 구조가 혼재되어 조사되었다. 2θ=23.08°의 peak는 (001) 방향의 orthorhombic 구조를

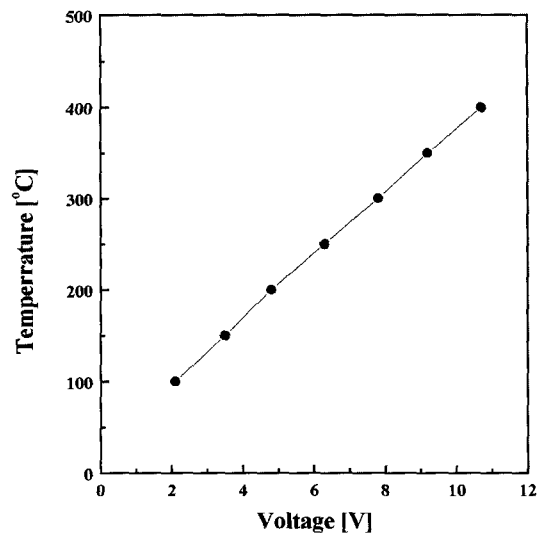


Figure 3. Temperature of micro gas sensor according to applied voltage

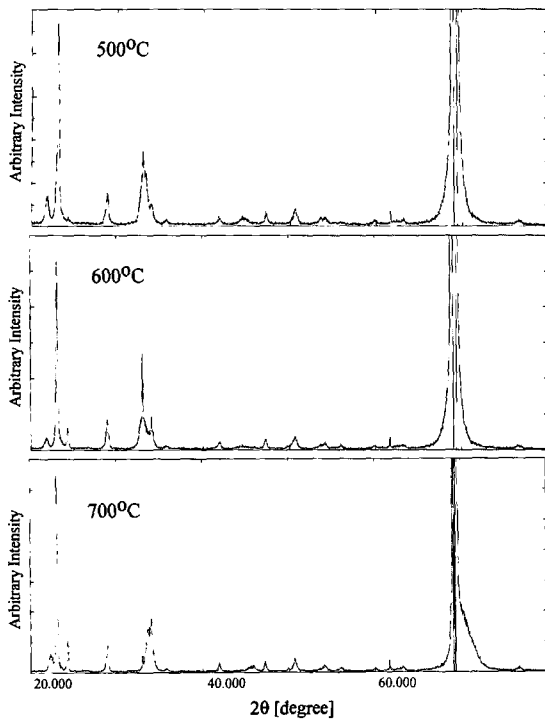
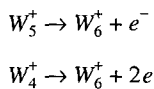


Figure 4. XRD patterns of WO₃ thin films annealed at different temperatures

보여주고 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 orthorhombic 구조의 결정성장이 계속 진행되고 있음을 보여주고 있다. 또한, Figure 4의 2θ=24.3°, 28.9°, 32.9°, 34.04° peak들은 triclinic 구조를 나타내고 있으며, 열처리 온도가 600°C까지는 triclinic 구조의 결정성장이 감소하다가 600°C 이상에서 다시 증가하는 것을 보여주고 있다.

Figure 5는 공기중에서 100°C에서 350°C 사이의 동작 온도에서 WO₃ 박막의 저항변화를 보여주고 있다. WO₃의 n형 전기전도는 텅스텐 이온과 박막 성분의 화학양론적 결함 때문이다. 전자를 하나 또는 둘을 갖고 있는 이온은 격자에서 도너로 작용한다



WO₃ 반도체의 전자 농도는 다른 산화물 반도체에서와 같이 산소 원자의 vacancy와 같이 화학양론적 결함(stoichiometric defect)의 농도에 의해 결정된다. 100°C부터 300°C까지 저항과 동작온도의 커브는 주로 O_{2ads}⁻, O_{ads}⁻, OH_{ads}⁻와 O_{2ads}²⁻와 같은 산소와 관련된 화학적으로 흡착된 원자나 분자의 전하 상태의 변화에 기인한

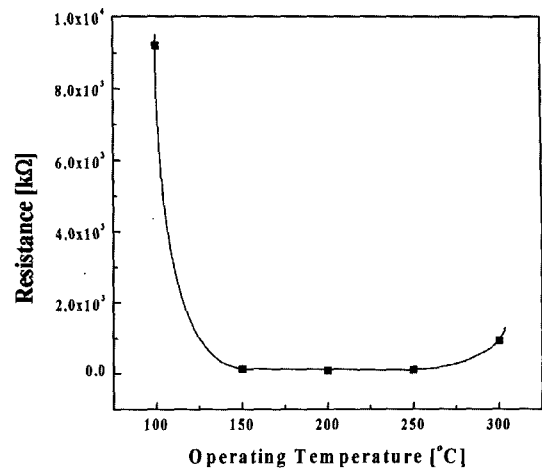
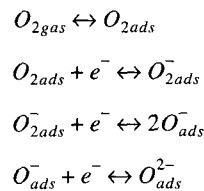


Figure 5. Resistance of WO₃ thin film vs operating temperature

다. 그러나 400°C이상에서는 산소 vacancy와 같은 WO₃ 박막자체의 결함에 의해 센서의 전도도가 결정된다. WO₃의 표면에 흡착된 산소는 WO₃ 박막의 전기 전도도에 영향을 미치게 된다. 흡착된 산소는 입자 크기, 재료의 비표면적과 센서의 동작온도에 의존하게 된다. 공기중에서 온도가 증가하면 WO₃의 표면에 흡착된 산소의 상태는 다음 관계식에 따라서 결정된다.



산소 흡착종은 WO₃로부터 전자를 획득하여서 WO₃의 표면부근에서 전자농도의 감소와 양이온의 증가를 일으킨다. 이것은 열에너지가 도너 레벨(donor level)이나 가전자대역(valence band)과 같은 낮은 에너지 대역에 있는 전자를 전도대역(conduction band)으로 방출하도록 하기 때문이다. 175°C에서 225°C까지의 영역에서 저항 변화는 매우 적다. 이것은 도너 레벨의 전자가 완전히 이온화되었다는 것을 뜻하고 이 온도영역에서는 가전자대역에서 전도대역으로 이동에 의한 전자의 농도가 도너의 농도보다 적다는 것을 의미한다. 그러나 온도가 250°C 이상이 되었을 때에는 흡착된 물분자가 탈착이 되고 O_{ads}⁻ 또는 O_{ads}²⁻로 전이된다는 것을 보여준다. 그러므로 250°C에서 300°C의 온도영역에서 센서의 저항은 증가한다. 300°C이상의 영역에서는 센서의 저항은 전자 공핍형 기구(electron depletive type mechanism)

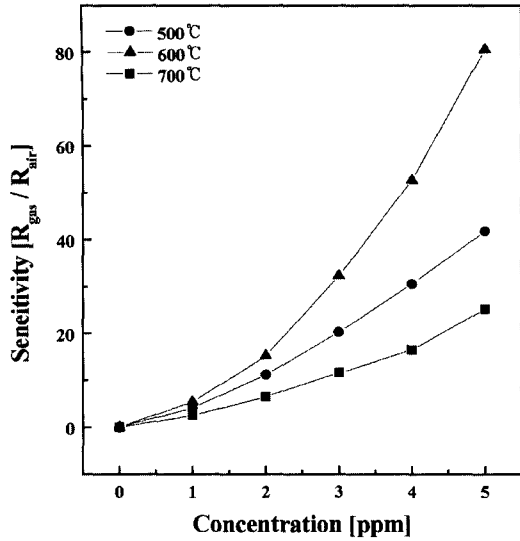


Figure 6. Sensitivities of sensors annealed at different temperatures according to NO₂ concentration

에 의존한다는 것을 보여주고 있다.

Figure 6은 500°C, 600°C, 700°C에서 어니얼링한 시편의 동작온도가 200°C일 때 NO₂ 가스 감도를 나타내고 있다. 그림으로부터 600°C에서 어니얼링한 시편의 NO₂ 가스 감도가 제일 높은 것을 알 수 있다. 이것은 XRD 분석으로부터 얻은 600°C에서 어니얼링한 시편의 triclinic 구조가 제일 적다는 것으로부터 triclinic 구조가 적을 때 NO₂ 가스 감도가 높아진다는 것을 의미한다.

Figure 7은 600°C에서 어니얼링한 시편의 동작온도에 따른 NO₂ 가스 감도를 보여주고 있다. 가스 동도가 증가함에 따라 가스 감도가 증가하는 것을 보여주고 있다. 또한 200°C의 동작온도에서 센서가 최적의 동작을 함을 알 수 있다. 200°C보다 낮은 온도에서는 센서의 감도가 반응속도 특성(kinetic characteristics)이 감소하기 때문에 감소하는 것으로 추론할 수 있다. 반면에 200°C보다 높은 온도에서는 화학양론적 결함을 갖고 있는 WO₃ 박막이 추가적인 산화가 일어나서 감도가 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 600°C에서 어니얼링한 WO₃ 박막을 이용한 센서의 200°C의 동작온도에서 5 ppm NO₂농도의 감도(R_{gas}/R_{air})는 90이었다.

가스 감지 기구는 WO₃의 전도도의 변화에 의존한다. NO₂와 같은 산화가스는 WO₃의 전도대에 있는 전자를 받아서 다음 반응을 통하여 WO₃의 표면에 화학적으로 흡착한다.

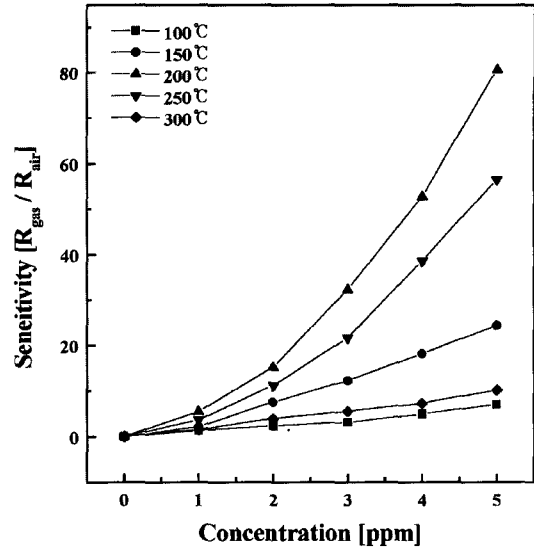
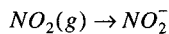
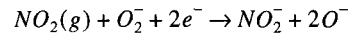


Figure 7. Sensitivities of sensors at different operating temperatures according to NO₂ concentration



WO₃의 전도대에 있는 전자를 받아서 NO₂가스가 화학적으로 흡착하였기 때문에 WO₃표면내의 전자 농도는 감소하게 되고 저항은 증가하게 된다. 이러한 전기 저항의 변화는 NO₂가스의 농도에 따른 WO₃센서의 감도를 결정하게 된다.

4. 결 론

마이크로머시닝 공정을 이용하여 WO₃ 마이크로 가스 센서를 제작하였다. 200°C의 동작온도에서 제작된 마이크로 히터의 전력소모는 약 60mW이었다. XRD분석 결과 WO₃ 박막의 결정구조는 triclinic 구조와 orthorhombic 구조가 혼재되었음을 나타내었다. 제작된 센서는 600°C에서 어니얼링 하였을 경우에 가장 높은 감도를 보여주었다. 이는 WO₃의 결정구조에서 triclinic 구조가 적을 때 높은 감도를 보여주었다. 200°C의 동작온도에서 가장 높은 감도를 보여 주었다. ppm급의 NO₂ 농도에서도 우수한 감도를 나타내고 있으며, 5 ppm에서의 감도(R_{gas}/R_{air})는 약 90이었다.

감사의 글

본 연구과제는 2000학년도 순천향대학교 산업기술연구소 학술연구조성비 일반연구과제로 지원을 받아 수행하였음.

참고문헌

- [1] P. J. Shaver, Appl. Phys. Lett., 255-257. 11, 1967.
- [2] M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Chem. Lett., 1611, 1991.
- [3] G. Sberveglieri, L. Depero, S. Groppeli, P. Nelli, Sensors and Actuators B, 26-27 89, 1995.
- [4] A. A. Tomchenko, V. V. Khatko, Proc. 11th European Conf. Solid-State Transducers (Eurosensors XI), Warsaw, Poland, September 21-24, pp. 7, 1997.
- [5] A. S. Tomchenko, V. V. Khatko, I. L. Emelianov, Sensors and Actuators B, 46 8, 1998.
- [6] C. Lemire, D. B. B. Lollman, A. Al Mohammad, E. Gillet, K. Aguir, Sensors and Actuators B, 84, 43, 2002.
- [7] M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, Chem. Lett., 10 1611-1613, 1991.
- [8] D. S. Lee, J. W. Lim, S. M. Lee, J. S. Huh and D. D. Lee, Sensors and Actuators B, 6, 431, 2000.
- [9] B. Panchapakesan, D. L. DeVoe, M. R. Widmaier, R. Cavicchi and S. Semancik, Nanotechnology, 12 336, 2001.
- [10] M. C. Wheeler, J. E. Tiffany, R. M. Walton, R. E. Cavicchi and S. Semancik, Sensors and Actuators B, 77 167, 2001.
- [11] Handbook of Chemistry and Physics, 74th ed., pp. 4-109, CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, 1993.