

## 양극반응으로 제조된 다공질 WO<sub>3</sub> 박막의 가스센서 특성

이흥진\* · 송갑득\*\* · 이덕동†

### The gas sensing characteristic of the porous tungsten oxide thin films based on anodic reaction

Hong-Jin Lee\*, Kap-Duk Song\*\*, and Duk-Dong Lee†

#### Abstract

In this paper, the gas responses of tungsten oxide films prepared by anodic reaction was discussed. Sensing electrodes and heating electrodes were patterned by photolithography method on quartz substrate. Porous tungsten oxide was fabricated in electrolyte solutions of 5 % HF (HF : C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OH : H<sub>2</sub>O = 3 : 2 : 20) by anodic reaction. The anodic reaction with metal (platinum wire) as a cathode and the sensing device as an anode was conducted under the various reaction times (1-10 min) at 10 mA/cm<sup>2</sup>. The surface structure and morphology of the fabricated sensor have been analysed by X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). All the peaks of XRD results were well indexed to the pure phase pattern. The average diameter of the porous tungsten oxide surface were ranged about 100 nm. The fabricated sensor showed good sensitivity to 200 ppm toluene at operating temperature of 250°C.

**Key Words :** WO<sub>3</sub>, anodic reaction, VOC

## 1. 서 론

최근 급속한 산업화에 따른 결과로 생산 활동에서 일상생활에 이르기까지 여러 종류의 유독 가스 및 가연성 가스의 배출이 심각한 환경문제로 부각되고 있다. 그 중에서 공기 오염은 그 확산 속도가 빠르고 진행 방향에 대한 제어가 불가능하여, 짧은 시간 내 넓은 범위의 불특정 다수에게 큰 피해를 끼친다. 이로 인하여 선진국들은 인간이 존재하는 모든 공간의 공기를 실시간으로 모니터링하고 유독가스 발생 시 조기에 감지하는 시스템을 구축하기 위해 많은 노력을 활발히 전개하고 있다. 이러한 시스템의 핵심 요소가 되는 고감도, 고신뢰성의 가스센서의 개발이 절실히 요구되고 있다. 특히 많은 가스들 중에서 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)가스는 상온대기압 하에서

쉽게 휘발할 수 있는 탄화수소계 화합물로서 주로 연료의 불완전 연소와 유기용제의 증발 등으로 형성되기 때문에 그 배출원이 매우 다양하며 발생량 또한 증가하고 있다. 뿐만 아니라 휘발성 유기화합물 가스는 대기환경에 심각한 영향과 함께 인간의 인체 및 동식물에 중추신경과 관련되는 급 만성 장애 및 암을 유발하는 물질로 알려져 있다.

반도체식 가스센서는 고온(200~400°C)의 반도체 산화물 표면에 가스가 흡착하면 반도체와 가스의 전자 이동으로 인해 전도도가 변하는 특성을 이용하여 가스를 검지하는 방식이다. 가스센서의 가스 감응은 표면 반응이므로 나노산화물 구조가 가스 감응에 유리한 장점을 지닌다. 특히 반도체 산화물 박막의 다공질 구조는 미세구조 제작 기술 중 기판-미세가공법의 이방성 식각용액으로 만들 수 있으며 1950년대 이방성 식각용액이 발견되면서부터 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1)</sup>.

본 논문에서는 박막 증착 공정 및 lift-off 공정을 이용하여 동일면상에 히터 전극 구조 및 감지전극 구조를 가지는 박막형 마이크로센서를 제작하였다. 나노 크기의 기공을 가지는 금속산화물 감지막을 형성하기 위하여 RF magnetron sputter를 사용하여 WO<sub>3</sub>를 증착

\*School of Electrical Engineering and Computer Science, Kyungpook National University

\*\*Advanced Display Manufacturing Research Center, Kyungpook National University

†Corresponding author: ddlee@ee.knu.ac.kr

(Received : October 16, 2007, Accepted : November 12, 2007)

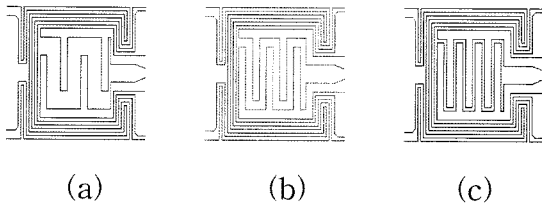


그림 1. 패턴 확대, 패턴 크기/간격 (a) 50 μm/100 μm (b) 50 μm/50 μm (c) 50 μm/20 μm  
 Fig. 1. Magnified patterns, pattern size/space (a) 50 μm/100 μm (b) 50 μm/50 μm (c) 50 μm/20 μm.

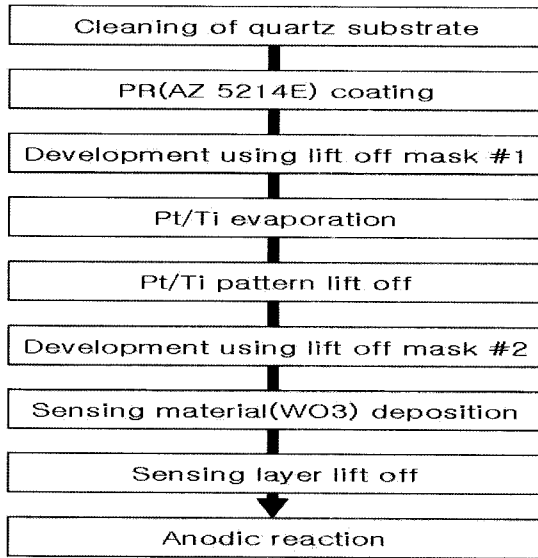


그림 2. 반도체식 마이크로 가스센서의 제작 공정  
 Fig. 2. Fabrication processes of semiconductor type micro gas sensor.

후 식각용액으로 HF 용액을 사용하여 양극반응을 통해 WO<sub>3</sub> 다공질 박막을 형성하였다<sup>[2]</sup>. 그리고 대기압 하에서 산소(O<sub>2</sub>) 가스를 유입시켜 VOC 가스에 대한 감응특성을 조사하였다. 또한 백금(Pt) 촉매를 감지막 표면위에 분사시켜 감도의 향상 여부를 살펴보았다<sup>[3]</sup>.

## 2. 실험 방법

제작된 센서는 두께 및 면적이 각각 0.2 mm, 18×18 mm인 quartz(S-T quartz, E-w)를 기판으로 사용하였다. Quartz 기판은 다른 여러 기판에 비해 순간적인 heating과 장시간 heating 시에도 열적변형이 없이 안정하며 히터를 가지는 일반적인 가스센서에 대해 기판 자체의 열전도율이 낮아 열손실을 최소화 할 수 있는 장점이 있다<sup>[4]</sup>.

표 1. WO<sub>3</sub> 박막의 증착 조건

Table 1. Deposition Condition of WO<sub>3</sub> Thin Film

Deposition	Value
Substrate-target spacing	10 cm
Ar/O <sub>2</sub>	35 sccm / 5 sccm
RF power	250 W
Working pressure	7 mtorr
Substrate temperature	R.T
Target	4 inch Tungsten oxide

마이크로 가스센서의 제작에 사용된 마스크의 확대된 패턴을 그림 1에 나타내었다. 그림 2에 반도체식 마이크로 가스센서의 제작 공정을 나타내었고 감지막 증착을 위한 RF magnetron sputtering 증착 시에 사용된 조건은 표 1과 같다.

lift-off 공정시 수율 향상을 위하여 증착되는 감지막의 두께는 1000 Å으로 고정하였다. 그 후 감지막의 결정성을 얻기 위해 전기로를 사용하여 다양한 온도의 대기압 하에서 O<sub>2</sub> 가스를 2 시간 동안 유입하며 열처리 하였다. 다공질 감지막 형성을 위한 양극반응 기구의 구조는 그림 3과 같다. 식각 용액으로는 5% HF (HF:C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OH:H<sub>2</sub>O=3:2:20)용액을 사용하였고 HF용액에 인가되는 전극은 백금도선을 사용하였다<sup>[2]</sup>. 전류 밀도는 10 mA/cm<sup>2</sup>로 고정하고, 일정시간 동안 반응을 시킨 후 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, Hitachi, S-4300)사진을 통해 표면의 변화를 관찰하였다.

제작된 센서의 가스에 대한 반응 특성을 조사하기 위해 그림 4와 같은 측정 장치를 제작하였다. 정확한 농도 제어를 위해 두개의 mass flow controller(MFC)로 flow rate를 조절하였고 기준 가스로는 air를 사용하였으며, 측정가스는 dry gas 상태인 휘발성 유기화합물 가스로 제작된 톨루엔, 아세톤, 벤젠가스를 구입하여

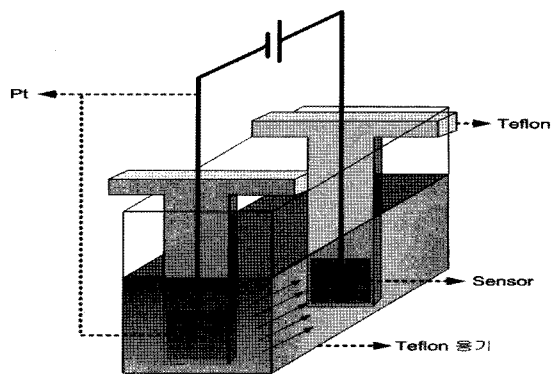


그림 3. 양극반응 용기의 구조  
 Fig. 3. Schematic of anodic reaction.

$$S(\text{sensitivity, \%}) = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \times 100 \quad (1)$$

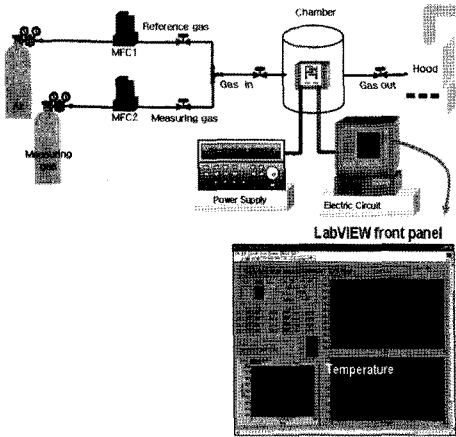


그림 4. 가스 측정장치의 개략도  
Fig. 4. Schematic diagram of the measuring system.

사용하였다.

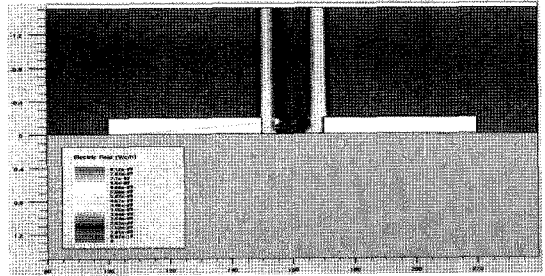
DC power supply를 이용하여 챔버 내에 있는 센서의 온도를 조절하였고, Labview 프로그램을 이용하여 실시간 모니터링 하였다. 감도(sensitivity)는 식 (1)과 같이 정의하였다<sup>[4]</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

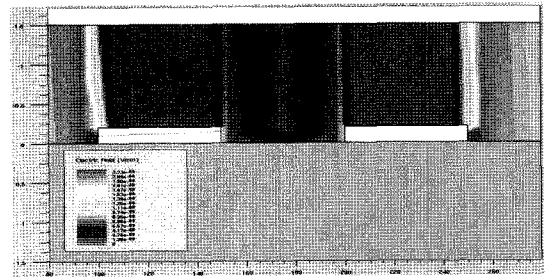
#### 3.1. 시뮬레이션에 의한 Electric field

양극 반응시 Pt전극에 전압을 인가하였을 때 전극사이의 간격에 전기장이 고르게 분포하느냐의 여부는 중요한 요소이다. 따라서 미리 실험 이전에 ATLAS 소자 시뮬레이션 프로그램(Silvaco 社)을 이용하여 전기장 분포 시뮬레이션으로 확인하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 전류밀도는 10 mA/cm<sup>2</sup>으로 고정하였다. 가장 관심이 있는 부분은 간격 사이의 전기장 분포이므로 시뮬레이션 상에서 전극과 전극 사이에만 시뮬레이션을 수행하였다. 이 때문에 전극 사이가 아닌 다른 부분은 수직의 전기장 분포가 나타나고 있다. 이 결과에 의하면 100 μm간격에서 간격의 길이가 길어져서 전기장이 약하게 분포하지만 20 μm 와 50 μm의 경우에는 전기장의 분포가 아주 고르게 분포함을 알 수 있었다.

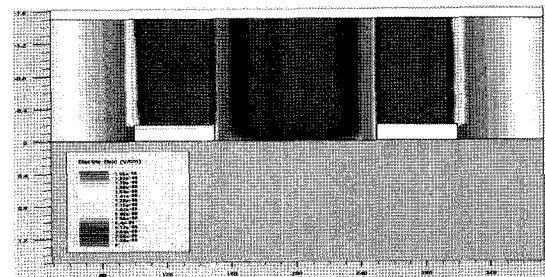
측정에 사용된 센서는 고른 전기장 분포를 확인한 IDT 전극의 선폭 및 간격이 50 μm/50 μm로 동일한 패턴을 사용하였다.



(a) 선폭/간격 (50μm/20μm)



(b) 선폭/간격 (50μm/50μm)



(c) 선폭/간격 (50μm/100μm)

그림 5. 전기장 시뮬레이션 결과  
Fig. 5. Simulation results of electric field.

#### 3.2. WO<sub>3</sub> 박막

그림 6은 제조된 WO<sub>3</sub> 박막의 O<sub>2</sub>분위기에서 2시간 동안 열처리한 후의 결정성을 X-선 회절 분석기(X-Ray Diffractometer, PHILIPS)로 조사한 결과이다. 그래프에서 알 수 있듯이 WO<sub>3</sub>를 증착한 직후의 박막은 결정성을 갖지 못하지만 400 °C의 O<sub>2</sub>분위기에서 열처리한 박막의 경우는 2θ가 24.06에서 주 피크가 확실하게 나타나고 있으므로 결정성을 가짐을 확인할 수 있다. 그리고 WO<sub>3</sub> 양극반응후의 XRD결과도 역시 WO<sub>3</sub>임을 알 수 있었으며 Pt(40조)를 이온 코팅한 박막의 경우에는 Pt의 함량이 매우 작기 때문에 그 성분이 XRD 결과에 나타나지 않았으며 귀금속 촉매가 들어감으로 특별한 화학적 변화는 없음을 확인할 수 있었다.

400 °C 열처리 후 양극반응을 통한 WO<sub>3</sub> 박막의 표

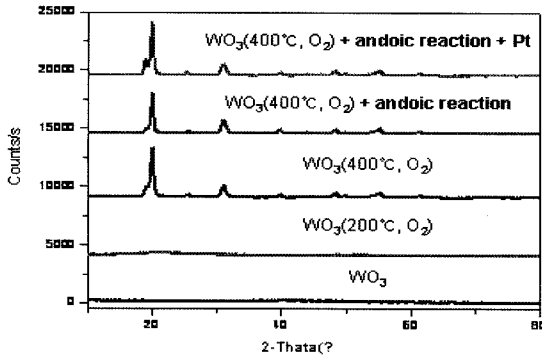


그림 6.  $WO_3$  박막의 XRD  
Fig. 6. XRD patterns of  $WO_3$  thin film.

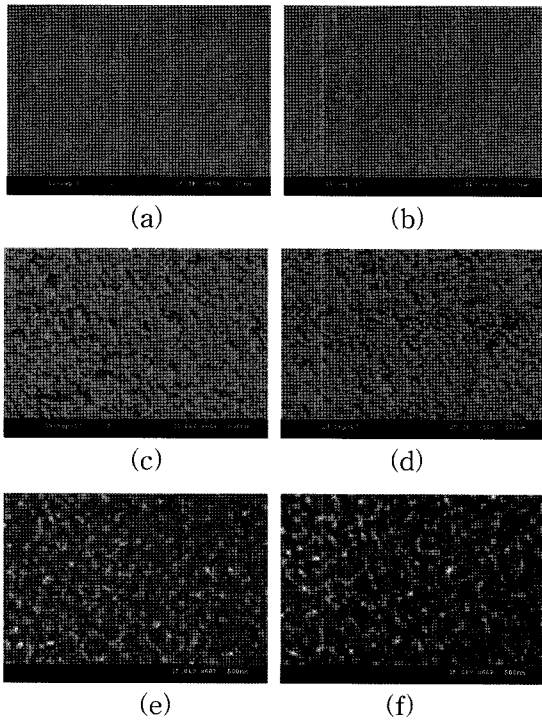


그림 7. 반응시간과 기공의 구조변화, (a) 0 분 (b) 1 분 (c) 5 분 (선폭 위) (d) 5 분 (간격 위) (e) 10 분 (선폭 위) (f) 10 분 (간격 위)  
Fig. 7. Structural variation of pores with reacted-time (a) 0 min (b) 1 min (c) 5 min (on the pattern) (d) 5 min (on the space) (e) 10 min (on the pattern) (f) 10 min (on the space).

변화화를 SEM을 통해 알아보았으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다.  $400^\circ C$  열처리 후의  $WO_3$  박막은 매우 고른 표면을 가짐을 확인 할 수 있었고 양극반응 1분 동안은 표면의 변화가 없었지만 5분 동안의 반응 후에

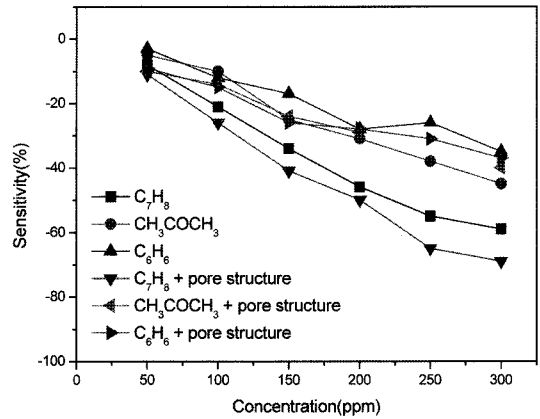


그림 8. VOC 가스에 대한 감도  
Fig. 8. Sensitivities to VOC gases.

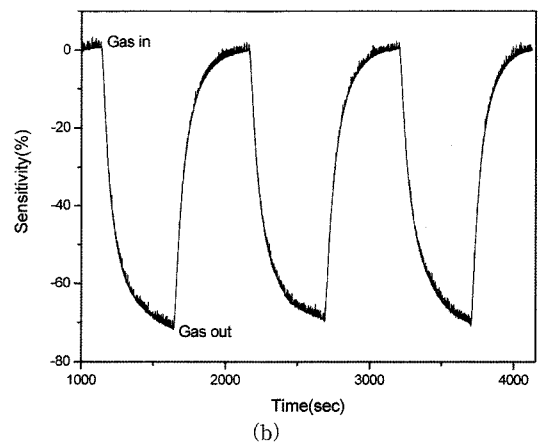
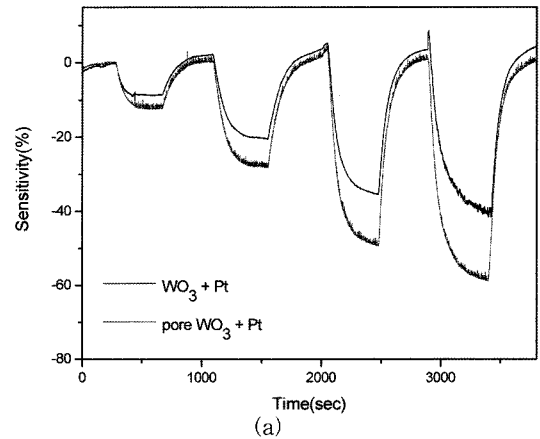


그림 9. 톨루엔 가스에 대한 반응 및 회복곡선, (a) 다공질  $WO_3 + Pt(40\text{초})$  (b) 재현성 그래프.  
Fig. 9. Response and recovery curve for  $C_7H_8$  gas, (a) Porous  $WO_3 + Pt(40\text{ sec})$  (b) Reproducibility graphs.

는 박막 표면에 지름 약 50~100 nm의 미세한 기공이 형성됨을 확인할 수 있었다. 그리고 10분 경과 후에는 장시간 HF용액에 대한 스트레스로 인하여 형성되었던 기공이 허물어진 모습을 볼 수 있었다.

### 3.3. 가스 감응 특성

WO<sub>3</sub>는 대표적인 n-형 반도체 산화물로서 이러한 n-형 반도체 다결정 가스센서에서 H-C, CO, H<sub>2</sub> 등의 환원성 가스가 흡착되면 WO<sub>3</sub> 박막의 산소결핍과 관련하여 센서 계면의 페르미준위를 증가시켜 표면 계면주위에 형성되는 전위장벽의 크기를 감소시켜 다결정 전기전도도를 증가시킨다<sup>15</sup>). 제작된 센서는 동작온도를 250 °C로 고정하고 VOC 가스중 톨루엔, 아세톤, 벤젠 가스에 대한 다양한 농도별 감도를 측정하였으며 WO<sub>3</sub> 감지막과 양극반응후 WO<sub>3</sub> 박막을 비교하여 그 결과를 그림 8에 나타내었다.

그림 8에서 알 수 있듯이 농도에 따른 감도의 변화는 농도가 짙어질수록 선형성을 보여주고 있지만 양극반응후의 WO<sub>3</sub> 박막에 대해서는 동일 조건에서 흡착가스와 반응하는 감지막의 표면적이 넓어져 비교적 큰 감도를 나타냄을 알 수 있었으며 톨루엔에 대해 약 200 ppm에서 감도의 차이가 가장 크게 나타났다.

다공질 감지막에 의한 감도의 변화가 가장 큰 톨루엔에 대한 센서의 시간응답성을 그림 9에 나타내었다. 그림 9(a)는 다공질 구조를 가지는 WO<sub>3</sub> 박막이 가스감지의 감도향상을 보여주고 있다. 동작온도는 250 °C로 고정하였고 가스농도는 50 ppm에서 200 ppm까지 변화시키며 측정하였다. 그림에서 알 수 있듯이 다공질 구조가 톨루엔 가스 200 ppm 농도에 대해서 최대 약 25 %의 감도 향상을 확인했다. 그리고 감지물질의 재현성을 조사하기 위해, 동일한 가스 농도(톨루엔 200 ppm)를 3회 반복 주입하여 모니터링한 결과를 그림 9(b)에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 전체 영역에서 상당히 좋은 재현성을 확인하였다.

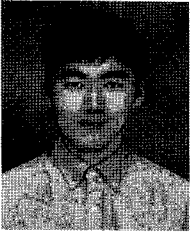
## 4. 결 론

IDT(inter digitated transducer)구조의 전극위에 WO<sub>3</sub> 감지막을 증착하고 thin film 가스센서를 제작하였다. 감도의 향상을 위해 감지막을 5 %의 HF 식각용액에서

양극반응 시킴으로서 기공의 크기가 약 50~100 nm인 다공질 WO<sub>3</sub> 박막을 얻을 수 있었다. 양극반응에 앞서 감지막 전면의 고른 전기장상을 확인하기 위해 ATLAS 소자 시뮬레이션 프로그램(Silvaco 社)을 사용하여 시뮬레이션을 수행하였다. 그 결과 선폭과 간격간의 가장 고른 전기장 분포를 확인한 선폭/간격이 50 μm/50 μm인 패턴을 사용하였다. VOC 가스 중 동작온도 250 °C에서 톨루엔, 아세톤, 벤젠 가스에 대해 여러가지 농도에 대한 가스의 감도를 측정하였다. 그리고 귀금속 촉매로서 Pt코팅의 효과도 함께 알아보았다. 그 결과 5 % HF용액에 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 5분 동안 가하였을 때 균일한 표면 다공질 감지막을 얻을 수 있었으며 다공질 박막의 감지막이 양극반응을 하지 않은 감지막에 비해 특히 톨루엔 200 ppm에 대해서 최대 약 24 %의 감도향상을 확인했다. WO<sub>3</sub> 박막에 양극반응과 Pt를 40초 동안 이온 코팅을 동시에 수행한 센서의 경우에 가스와 반응하는 감지막 표면적의 증가로 인하여 톨루엔 200 ppm에 대해 약 64 %의 우수한 감도를 얻을 수 있었다.

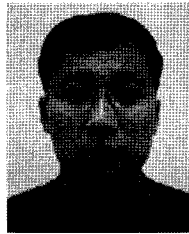
## 참고 문헌

- [1] 이대식, "NO<sub>x</sub>감지를 위한 WO<sub>3</sub>후막센서의 제조 및 감응특성", 경북대학교 전자공학과 석사학위 논문, 1996.
- [2] 정종현, "혈구여과를 위한 다공질 실리콘 마이크로 필터의 제작", 경북대학교 전자공학과 석사학위 논문, 2007.
- [3] 이상록, "나노구조 금속산화물을 이용한 CO 및 NO<sub>x</sub> 감지용 마이크로센서의 제작", 경북대학교 전자공학과 석사학위 논문, 2005.
- [4] 송갑득, 이상록, 방정일, 이윤수, 주병수, 이덕동, "박막 Te를 이용한 NO<sub>x</sub> 가스센서의 제작 및 특성", 한국센서학회 종합학술대회 논문집, pp. 67-68, 제주, 한국, 2004.
- [5] 양종인, 김일진, 임한조, 한상도, 정관수, "N-형 WO<sub>3</sub> 계 가스센서의 전기적 특성", 센서학회지, 제7권, 제3호, pp. 188-190, 1998.
- [6] 장동혁, 최동한, "후막형 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 소자의 탄화수소 계에 대한 감도 특성", 센서학회지, 제5권, 제2호, pp. 21-27, 1996.



### 이 홍 진

- 1980년 12월 11일생
- 현재 경북대학교 전자공학과 석사과정
- 주관심분야 : 마이크로 가스센서 및 센서네트워크, 반도체공정



### 송 갑 득

- 1994년 경북대학교 전자공학과 학사졸업
- 1996년 경북대학교 전자공학과 석사졸업
- 2006년 경북대학교 전자공학과 박사졸업
- 현재 경북대학교 첨단디스플레이제조공정  
정밀장비연구센터 연구교수
- 주관심분야 : 반도체 공정, Display, MEMS



### 이 덕 동

- 연세대학교 전자공학과 박사졸업
- 미국 Stanford대 및 Cornell대 전기전자공학과 교환교수
- 현재 경북대학교 전자전기컴퓨터공학부 교수
- 주관심분야 : 환경가스센서, 전자후가스센서, 센서네트워크