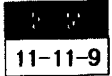


MOD법에 의해 제조된 NO_x 가스용 반도체 박막센서의 특성



Characteristics of Semiconductor Thin Film NO_x Sensor Fabricated by MOD Method

송수호*, 송민석*, 이재열*
(Sooho Song, Min-Seok Song, and Jai-Yeoul Lee)

Abstract

WO₃ based semiconducting sensors have been reported to have excellent sensing properties to NO_x gases by many researchers. In this study appropriate WO₃ precursor have been chosen and thin film sensors were fabricated by metallo organic deposition process. Their sensing characteristics were investigated as a function of NO concentration, heat treatment, and measuring temperature. Tungsten dichloro triethoxide was found to be a good precursor for WO₃ thin film in this method. Samples heat treated at 600°C showed sensitivity (S) 200 to 50 ppm NO gas when measuring temperature was 150°C.

Key Word (중요용어) : WO₃ films (텅스텐 옥사이드 박막), NO_x sensor, Gas sensor, MOD (Metallo organic deposition, 금속유기물 증착법)

1. 서 론

최근 환경 보존에 대한 인식이 확산됨에 따라 오염 물질에 관한 규제가 더욱 엄격해지고 따라서 오염 물질의 주요 부분 중 하나인 유해 가스를 탐지하는 가스센서의 개발이 지속적으로 이루어져 왔다.[1]-[3] 특히 급격한 산업화의 진행에 따라 자동차나 산업체의 연소 시설로부터 배출되는 NO_x나 SO_x는 주요한 대기 오염물질이며 사람의 호흡기나 신경계에 심각한 타격을 준다. 또한 광화학 스모그를 일으키고, 산성비를 내리게 하는 주요 인자의 하나로 알려져 있다. 이중 NO_x는 크게 일산화질소

(nitric oxide, NO)와 이산화질소(nitrogen-dioxide, NO₂)로 나눌 수 있고 화석 연료 연소시 배기가스 중에 0.1~0.5 %를 NO가스가 차지하고 있고 이보다 훨씬 작은 양의 NO₂ 가스를 포함하고 있는 것으로 알려져 있다. 이중 NO는 공기 중에서 NO₂로 빠른 속도로 산화를 일으킨다. NO_x 센서의 용도는 크게 배기가스의 농도 측정용, 대기중의 오염도, 밀폐회로 내의 농도 조절용 등이 있는데 용도에 따라 요구 특성이 서로 다르다. 배기가스 내에서의 NO_x 측정용 센서는 우선 배기가스에 대한 내성이 우수해야 하며 또한 배기가스 내에서 NO₂ 보다는 NO가스의 농도가 훨씬 크므로 NO 가스에 대한 감도가 우수해야 한다. 공기의 오염도를 측정할 목적으로 사용되는 NO_x 센서는 공기 중의 NO_x 농도가 대단히 낮으므로 ppb수준의 고감도가 필수적이고 NO₂ 가스에 대한 감도가 중요하게 된다. 현재까지는 NO_x를 감지할 수 있는 계측기로 주로 스펙트로스코픽 분석기를 이용하는 것이 주로 사용되고 있으나 비용면이나 NO_x의 배출을 감소시킬 수 있는

* : 영남대학교 금속 및 재료공학부
(경북 경산시 대동 214-1번지, Fax:053-811-4133
E-mail : jylee@ynucc.yeungnam.ac.kr)
1998년 6월 8일 접수, 1998년 9월 14일 심사완료

피드백 시스템으로 사용하기가 어려워 반도체형과 같은 센서의 개발이 필요하게 되었다.[4]-[8] 반도체형 가스센서는 형태상으로 벌크형, 후막형, 박막형을 크게 구분할 수 있는데 각각 장단점이 있고 최근에는 응답속도가 빠르고 제조하기가 간편한 박막 형태의 연구가 많이 이루어지고 있다.[9]-[10]

본 연구는 여러 NO_x 센서 중에서도 배기가스 내의 NO_x 농도를 측정하는 센서로서 ppm 단위의 농도에서 특히 NO 가스에 대한 감지 특성이 우수하고 안정성, 내화확성이 요구되는 박막 소자를 공정이 비교적 간단하고 경제적인 MOD 공정으로 제조하는 것을 목적으로 하였다.

II. 실험 방법

MOD (metallo-organic deposition) 공정은 박막 제조 과정에서 진공이나 질화, 분말화과정을 거치지 않는 기법으로 일반적인 제조법을 그림 1에 나타내었다.[11]-[12]

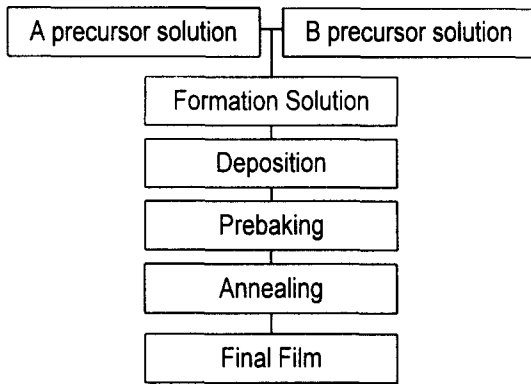


그림 1. MOD 공정 순서도.
Fig. 1. Schematic diagram of MOD processing.

MOD 공정이 졸겔공정과 근본적으로 다른 점은 가수분해 과정이 생략되어 수분에 의한 영향을 배제할 수 있다는 점이다. 먼저 금속원소를 포함하는 알콕사이드나 금속수산화물, 금속염, 금속아세테이트같은 유기금속산화물을 적당한 용매에 녹여 각각의 용액을 원하는 조성으로 혼합한다. 이 혼합 용액을 중화, 금속알콕사이드 복합해반응 등의 적당한 공정을 거쳐 점도를 조절한 후 스펀코팅, 딥핑, 페

인팅 등의 방법으로 막을 형성한다. 여기에 열을 가하여 일차적으로 용매를 휘발시키고 이어 화학물을 열 분해시켜 무기질 막을 형성한다. 보통 이 방법에 의하여 제조된 막의 두께는 대단히 얇은데 도포과정을 반복하여 원하는 두께의 막을 얻을 수 있다. 일반적으로 MOD 공정에 의하여 얻어진 막의 경우 열처리 과정 중에 부피 변화가 비교적 크다공성의 막이 얻어지는데 가스센서에 적용하는 경우 이것이 가스와의 접촉 면적을 증가시키게 되어 장점으로 작용할 수 있다. 특히 이 공정은 산화물의 경우 도포, 열처리 등의 모든 과정을 공기 중에서 수행할 수 있고 진공 장비 등이 필요하지 않아 대단히 경제적인 공정이라 할 수 있다.

본 연구에서는 비교적 널리 알려진 금속알콕사이드의 복합해 반응에 의하여 WO₃ 전구체를 제조하였다. 이때 알콕사이드의 선택은 본 연구에서 가장 중요한 과정 중의 하나이다. 여러종류의 알콕사이드 시험 결과 상업적으로 시판되고 있는 텅스텐 다이크로로 트리에톡사이드(tungsten dichloro triethoxide, Chemat Co.)가 공기 중에서의 안정성, 테카노에이트와의 반응성 등이 비교적 양호하여 막형성이 잘되는 것으로 나타났다. 용액은 텅스텐 다이크로로 트리에톡사이드를 에탄올에 녹여 0.05 M 농도로 만들고 테카노익산을 물비로 첨가하여 70℃로 교반하면서 가열하여 제조하였다. 이때 생성되는 알코올은 진공 증류법으로 제거하고 크실렌을 용매로 하여 알맞은 점도를 유지하도록 하였다. 감지막은 백금전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판 위에 스펀 코팅하였다. 이때 RPM은 2,000에서 20초간 유지하였다. 이때 전극간의 거리는 1 mm, 폭은 5 mm 정도가 되도록 하였다. 이렇게 제조된 막에서 휘발성 물질을 제거하기 위하여 150℃에서 건조하였다. 위와 같은 코팅 공정을 수회 반복한 후 최종적으로 500℃, 600℃, 700℃에서 각각 1시간 동안 열처리하여 센서소자를 준비하였다. 이때 제조된 막의 두께는 약 1 μm 정도로 나타났다. 이보다 막의 두께가 두꺼우면 열처리 후 균열이 심하게 발생하는 것이 관찰되었다. 그림 2는 WO₃ NO_x 센서의 공정도를 나타낸 것이다.

시편의 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화나 상변화는 센서의 특성에 커다란 영향을 미치므로 SEM을 이용한 미세구조의 관찰, XRD를 이용하여 상변화를 관찰하였다. 제조된 시편의 NO 가스에 관한 감지 특성을 조사하기 위하여 25×25×30 cm 크기의 아르킬챔버를 제작하였고 그 개략도를 그림 3에 나타내었다. 가스의 농도는 실험용 주사기를

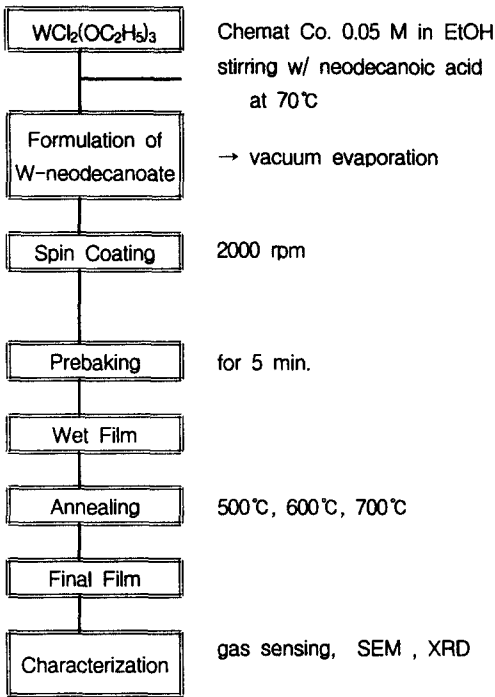


그림 2. 실험 순서도.

Fig. 2. Schematic diagram of experimental process.

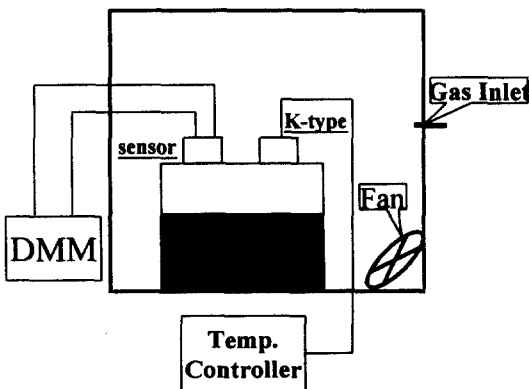


그림 3. 측정장치 개략도.

Fig. 3. Schematic diagram of the measurement system

이용하여 조절하였다. 이때 주입되는 NO 가스의 농도는 5%이며 캐리어 가스는 질소로 하였다. 센서 시편은 챔버 내 중앙에 위치하도록 하였고 소형 팬을 이용하여 가스가 단시간 내에 균일한 분포가 되도록 하였다. 기판의 온도는 소형 히터 및 온도 제어기를 이용하여 조절하였고 k-형 열전대를 표면에 접촉시켜 온도를 측정하였다. 가스 농도에 따른 센서의 감도 S(sensitivity)는 대기 중에서의 시편 저항 값을 R_a 로 하고 가스가 존재할 때의 포화저항 값은 R_g 라 할 때 $S = R_g/R_a$ 로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

그림 4는 박막 성형용으로 제조된 용액을 건조시켜 얻은 고상시료의 열적 특성을 조사한 TG/DTA 그래프이다. 그림에서 보인 바와 같이 약 440°C 까지 서서히 데카노에이트의 분해가 일어난다는 것을 알 수 있다. 따라서 소자의 열처리 온도는 500°C 이상으로 실시하였다.

그림 5는 박막시편의 저항 변화를 NO 가스에 접촉한 후 시간 경과에 따라 나타낸 그림이다. 이때 박막의 열처리 온도는 600°C, 기판의 온도는 150°C, 가스의 농도는 50 ppm 으로 하였다. 가스가 주입되고 팬에 의하여 가스가 챔버내에 분포되는데 걸리는 시간을 감안한다면 20-30초 사이에서 대부분의 저항 변화가 일어나는 것으로 보이며 1분 정도면 포화가 일어난다고 볼 수 있다. 반복적인 실험 결과에 의하면 포화에 이르는데 걸리는 시간은 NO

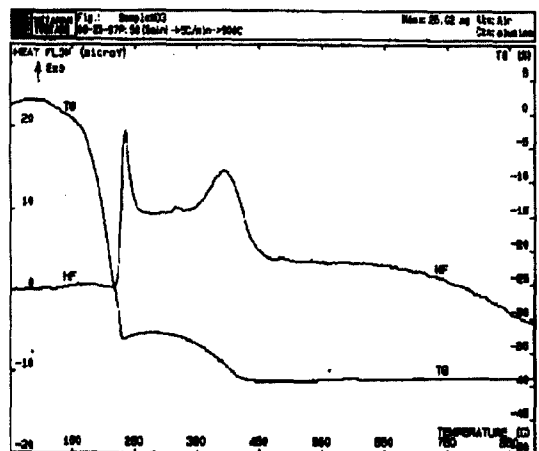


그림 4. WO₃ 전구체의 TG/DTA 분석 결과.

Fig. 4. TG/DTA curve of WO₃ precursor.

가스 농도가 커짐에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 그림에서 나타난 바와 같이 가스를 제거 시에 원래의 저항 상태로 돌아가는 응답 속도는 비교적 빠른 편이라 할 수 있다.

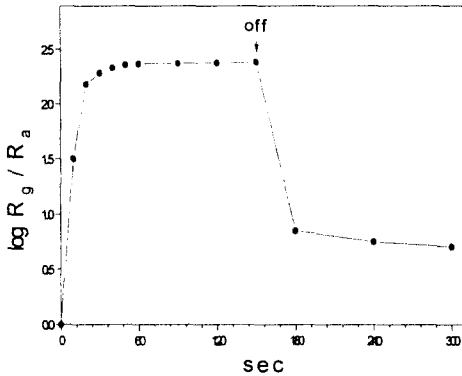


그림 5. NO 가스농도 50ppm, 150°C 에서 WO₃ 박막센서의 시간 경과에 따른 감도 변화.
Fig. 5. Sensitivity transients of WO₃ thin film specimen to 50 ppm NO gas at 150°C.

Akiyama 등의 보고에서는 측정시 온도 범위가 주로 200°C~400°C 였고, 측정 온도가 낮을수록 감도 특성이 우수한 것으로 나타났다.[8] 본 연구에서는 측정 온도에 따른 감도 특성을 조사하기 위하여 측정 온도를 100°C 에서 300°C 사이에서 변화시켰다. 그림 6은 이러한 온도에 따른 감도 특성 변화를 나타낸 것이다. 이때 시편은 600°C에서 열처리된 것을 사용하였으며 비교 농도는 50 ppm으로 하였다. 본 실험에서는 측정 온도 150°C 부근에서 높은 감도 값을 나타냈으며 온도가 250°C 이상이면 감도특성이 다소 저하되는 것으로 나타났다.

그림 7은 시편의 열처리 온도에 따른 감도 특성의 변화를 나타내는 그림이다. 600°C에서 열처리된 시편의 감도가 500°C 나 700°C에서 열처리 한 시편의 감도보다 높은 감도를 보여주고 있지만 그 차이는 비교적 크게 나타나지 않았다. 세라믹형 시편의 경우 열처리 온도가 높아지면 시편의 입자 성장이 일어나 비표면적이 감소하므로 가스에 대한 반응성이 떨어질 것으로 예상할 수 있지만 기계적 강도는 주로 열처리 온도에 크게 의존하므로 이를 적절히 조화시킬 필요가 있다. 그러나 박막인 경우에는 기

판이 있고 시편의 두께가 제한되어 있어 이와 같은 효과는 크지 않은 것으로 생각된다.

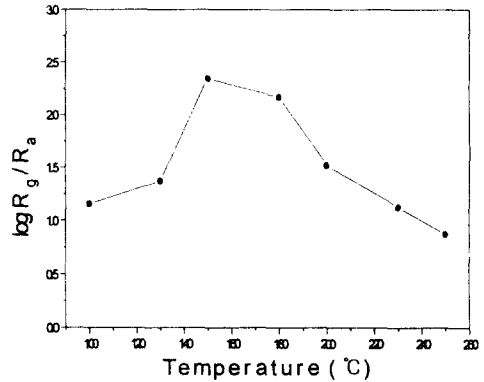


그림 6. NO 가스농도 50 ppm에서 기판의 온도에 따른 WO₃ 센서의 감도 변화.
Fig. 6. Sensitivity of WO₃ specimens to 50ppm NO gas as a function of substrate temperature.

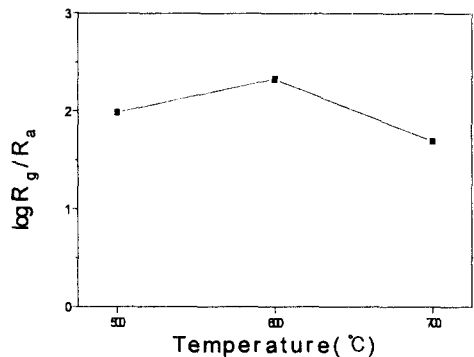


그림 7. NO 가스농도 50 ppm에서 WO₃ 박막센서의 열처리 온도에 따른 감도의 변화.
Fig. 7. Sensitivity of WO₃-thin film specimens to 50 ppm NO gas as a function of heat treatment temperature.

그림 8은 열처리 온도에 따라 시편의 미세구조 변화를 알아보기 위한 SEM 사진이다. 세라믹형의 시편보다는 훨씬 입자 크기가 작은 것을 볼 수 있지만 박막형의 경우에도 열처리 온도가 올라감에 따라 입자 성장이 다소간 일어나며 균열이 발생하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 그림 9는 XRD를 이용하여 열처리 온도에 따른 상의변화를 알아본 그래프이다. 열처리 온도가 올라감에 따라 피크의 강도 또한 증가하여 WO₃의 결정성이 향상되었

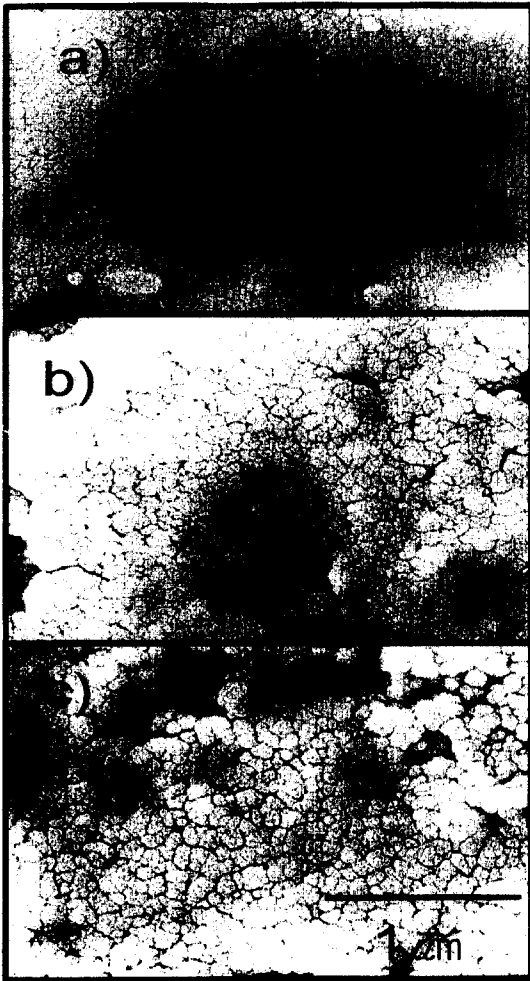


그림 8. 열처리 된 WO₃ 박막시편의 SEM 사진
(a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C
Fig. 8. SEM photographs of WO₃ specimens heat treated at (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C, respectively.

음을 알 수 있었다. 또한 JCPDS No. 20-1324의 데이터와 일치하는 사방정 상의 (001), (020), (200)면의 강도를 고려할 때 우선 배향성은 나타나지 않았다. 그러나 500°C에서도 상당한 감도 값을 가지는 것으로 보아 결정화도와 감도와는 밀접한 관계는 없는 것으로 보인다.

열처리 온도를 600°C, 측정 온도를 150°C로 하여 최적화된 조건하에서 시편들의 가스 농도에 따른 감도를 비교한 결과를 그림 10에 나타내었다. 그리고, WO₃ 센서에 불순물을 첨가하였을 때와 다른 가연성 가스를 주입했을 때의 감도를 그림 10에 같이 나타내었다. 가스 농도가 50 ppm일 경우 감도 값은 약 200으로 WO₃ NO_x 센서의 최초 보고자인 Akiyama의 결과보다는 높지만 다른 보고자들의 감도 값보다는 작은 값을 보이고 있다.[11] Akiyama 등은 WO₃에 Pt, Ru, Rh 같은 귀금속 촉매를 가하면 센서의 감도가 크게 향상되는 것으로 보고하였다. 그러나 MOD 공정에서 이와 같은 물질에 적합한 전구체를 얻기가 어려워 본 연구에서는 상업적으로 구입이 가능한 Sr-데카노에이트 용액을 WO₃ 전구체에 혼합하여 불순물의 효과를 조사하였다. 보통 순수한 WO₃를 이용하여 제조한 소자의 측정시 (기판온도 150°C) 절대 저항치는 1-2 kΩ 인데 비하여 Sr 이 첨가된 경우 이보다 10배 정도의 저항

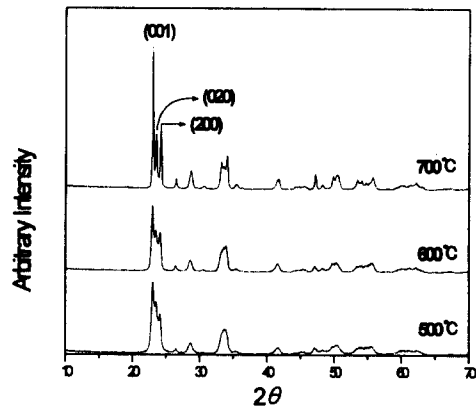


그림 9. 여러온도에서 열처리 된 WO₃ 박막의 X-선 회절 패턴.
Fig. 9. XRD pattern of WO₃-thin film specimens heat treated at various temperature.

증가가 관찰되었는데 그림에 나타낸 바와 같이 감도 특성을 저하시키는 효과를 보였다. 또한 WO₃ 소자에서 프로판이나 부탄가스와 같은 탄화수소 가스에는 전혀 저항 변화를 나타내지 않았다.

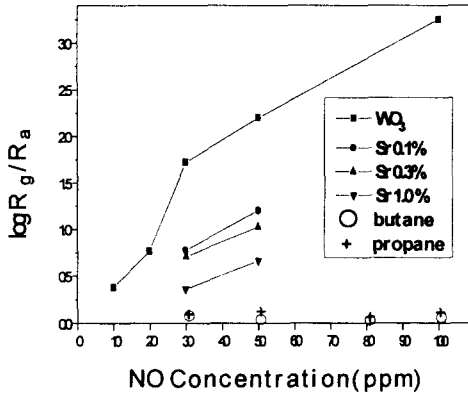


그림 10. NO 가스 농도에 따른 WO₃ 센서의 가스 감지 특성.

Fig. 10. Gas sensing characteristics of the WO₃ sensors as a function of NO concentration.

IV. 결 론

본 연구의 결과를 요약하면 아래와 같다.

- 1) 텅스텐 다이옥사이드를 트리 에톡사이드를 WO₃의 전구체로 하여 MOD 공정을 이용하여 공기 중에서 비교적 안정한 반도체 박막을 얻을 수 있었다.
- 2) 박막의 적정 열처리 온도는 600°C 이고 측정온도는 150°C-200°C 에서 높은 감도 값을 나타내었다.
- 3) 얻어진 WO₃ 박막센서는 NO 가스 농도 50 ppm에서 감도(S)는 약 200을 나타냈으며 탄화수소 가스에 대해서는 저항 변화를 보이지 않았다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Tacheuchi and K. Satake, Chemical Sensor Technology Vol. 5, edited by M. Aizawa, Kodansha Ltd., pp.47-64, 1994.
2. G. Williams and G. S. V. Coles, "NO_x Response of Tin Dioxide Based Gas Sensor", Sensor and Actuator B, 15-16, pp.349-353, 1993.
3. F. J. Gutierrez and J. M. Getino, "NO_x Tin Dioxide Sensor Activities as a Function of Temperature", Sensor and Actuators B, 15-16, pp.354-356, 1993.
4. A. V. Chadwick, P. Dunning and J. D. Wright, "Applications of Organic Solids to Chemical Sensing", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 134, pp.137-153, 1986.
5. A. Cole, R. J. Malloy and S. C. Thorpe "Substituted Phthalocyanine Gas Sensors," Sensors and Actuators B, 13-14, pp.416-419, 1993.
6. A. Heilmann, M. Muller and C. Hamann, "Gas Sensitivity Measurements on NO₂ Sensors Based on Lead-phthalocyanine Thin Films", Sensors and Actuators B, 4, pp. 511-513, 1991.
7. R. W. Vest, Ceramic Films and Coating, edited by J. B. Wachtman and R. A. Haker, Noyes Publications, USA, pp.303-347, 1992.
8. M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazo, "Tungsten Oxide-based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO₂", Chem. Lett., pp.1611-1614, 1991.
9. K. S. Yoo, T. S. Kim and H. J. Jung, "Fabrication and Gas-Sensing Characteristics of NO_x sensors using WO₃ Thin Films", J. Kor. Cer. Soc. Vol. 32, pp.1369-1376, 1995.
10. T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, K. S. Sung, and H. J. Jung, "The Sensing Characteristics of WO₃ Thin Films for NO_x Gas Detection with the Change of Deposition Methods", J. Kor. Cer. Soc., 34, pp.387-397, 1997.
11. Metallic and Ceramic Coatings, edited by H. G. Hocking and P. S. Sidky, Longman Scientific & Technical, London pp.371-489, 1989.
12. M. J. Tierney, H. L. KIM, M. Madou and T. Otagawa, "Microelectrochemical Sensor for Nitrogen Oxides," Sensors and Actuators B, 13-14, pp.408-411, 1993.