

# 초미량의 이산화질소가스 감지를 위한 텅스텐산화물 계 반도체 가스 센서의 제조 및 NO<sub>x</sub> 감응 특성

이대식, 임준우, 홍영호, 강봉희, 이덕동\*

경북대학교 대학원 전자공학과, 경북대학교 전자전기공학부

( Tel: 053-950-5614, FAX: 053-939-1074, E-mail : ddlee@ee.kyungpook.ac.kr)

## The Fabrication and NO<sub>x</sub>-sensing characteristics of WO<sub>3</sub>-based semiconductor gas sensor for detecting sub-ppm level of NO<sub>x</sub>

Dae-Sik Lee, Jun-Woo Lim, Young-Ho Hong, Bong-Hwi Kang, Duk-Dong Lee\*

Dept. of Electrical Engineering, Kyungpook National Univ., Taegu, Korea

School of Electronic and electrical Engineering, Kyungpook National Univ., Taegu, Korea\*

( Tel: 053-950-5614, FAX: 053-939-1074, E-mail : ddlee@ee.kyungpook.ac.kr)

### Abstract

NO<sub>x</sub> detecting gas sensors using TiO<sub>2</sub> doped tungsten oxide semiconductor were prepared and their electrical and sensing characteristics have been investigated. In normal air condition, the sensors of WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> doped WO<sub>3</sub> show grain boundary heights of 0.34 eV, 0.25 eV, respectively. But in NO<sub>x</sub> 20 ppm ambient, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> doped WO<sub>3</sub> show grain boundary heights of 0.49eV, 0.54 eV, respectively. The grain boundary barrier energy variation was increased by doping TiO<sub>2</sub> into large variation of resistance to NO<sub>x</sub> gases. And doping the TiO<sub>2</sub> 4 wt.%, the particle size of WO<sub>3</sub> semiconductor was reduced into many reaction site for reacting NO<sub>x</sub> gases. Therefore, The TiO<sub>2</sub> doped WO<sub>3</sub> polycrystal films showed higher sensitivity and better sorption characteristics to NO<sub>x</sub> gas than the pure WO<sub>3</sub> films material in air at operating temperature of 350°C. The TiO<sub>2</sub> doped WO<sub>3</sub> semiconductor gas sensor shows nano-sized particle size and good sensitivity to sub-ppm concentration of NO<sub>x</sub>.

### 1. 서론

자동차와 원소로에서 배출되는 질소산화물(NO and NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>)은 사람에게 특히 유해하며(안전기준치: NO<sub>2</sub> 3 ppm, NO 25 ppm이하, ACGIH<sup>[1]</sup>) 산성비의 주

요인이 되고 있다. 최근 환경기준이 더욱 엄격해짐에 따라서 질소산화물을 억제하여 효과적으로 감지하기 위한 대기환경 측정장치와 제어기술이 절실히 요구되고 있다. 특히 NO<sub>x</sub>가스를 감지할 수 있는 소형의 휴대용의 가스센서의 개발이 절실히 요구되고 있다.<sup>[2]</sup>

NO와 NO<sub>2</sub>를 감지하기 위한 물질으로는, WO<sub>3</sub>와 그 화합물이 각각 다른 온도에서 뛰어난 반도체 감지물질로 알려져 왔으며,<sup>[3]</sup> 고온에서는 BaCO<sub>3</sub>-BaWO<sub>4</sub>(500°C)와 BaCO<sub>3</sub>(650°C)가 알려져 있다.<sup>[4-6]</sup> 그리고 첨가물(SnO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 효과가 보고되고 있다.

본 연구에서는 WO<sub>3</sub> 모물질을 TiO<sub>2</sub>와 계면활성제를 공침하여 합성한 나노크기의 미세립자를 이용하여 NO<sub>x</sub>감지용 가스센서를 제작하여 그 미소구조적, 전기적, 그리고 NO<sub>x</sub>감지특성을 조사하였다. WO<sub>3</sub>로 만든 가스센서와 첨가물을 넣음으로써 만든 나노사이즈의 WO<sub>3</sub>계 가스센서의 여러 특성을 비교함으로써 나노크기의 미세립자를 가진 센서의 우수성을 알아보았다. ppm이하에서의 NO<sub>x</sub> 가스농도까지 감지해 낼 수 있음을 확인하였다.

### 2. 이론

WO<sub>3</sub> 와 같은 n-형 반도체를 이용한 가스센서는 반도체 표면에 가스를 흡착했을 때 일어나는 전기전도도의 변화를 이용한다. 산소가 비화학량론적으로 결합된 반

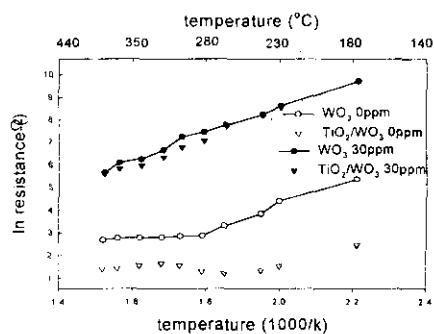


그림 2. 반도체 센서의 저항-온도 특성.

Fig. 2. resistance-temperature properties of sensor 보였다. 이 결과로 미루어 볼 때  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  나노센서 물질이 가장 큰 감도를 보일 것을 생각할 수 있다. 그리고 이와 같은 저항(R)의 Arrhenius의 곡선에서 식 (3)을 이용하여 서로 다른 온도에 따른 저항값의 분포곡선의 기울기를 최소자승법으로 계산하여 grain boundary의 활성화에너지를 구하였다. 여기서,  $\text{TiO}_2$ 가 도핑된  $\text{WO}_3$  센서 물질이 0.25 eV로 0.34 eV의  $\text{WO}_3$  반도체 센서보다 작은 활성화에너지를 보았다. 그러나  $\text{NO}_x$  30 ppm에서는  $\text{WO}_3$  센서와  $\text{TiO}_2$  도핑된  $\text{WO}_3$  반도체 센서의 상벽 전위는 각각 0.49, 0.54 eV이었다.  $\text{NO}_x$  가스의 농도에 따른 온도-저항 곡선을 이용하여 동일한 방법으로 활성화에너지를 구하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. 여기서 농도에 따라  $\text{TiO}_2$ 가 도핑된  $\text{WO}_3$  센서에서 순수  $\text{WO}_3$  센서보다 큰 활성화에너지의 변화가 있었다. 결국  $\text{TiO}_2$  도핑된  $\text{WO}_3$  계 반도체 센서 물질 표면에서  $\text{NO}_x$  가스가 흡착함으로 개연에서 에너지상태의 변화로 전위장벽의 변화가 크게 됨으로 순수  $\text{WO}_3$  반도체 센서의 감도가 증진되고, 가스 농도에 따라 전위 장벽이 선형적으로 증가되는 것을 알았다.

	$\text{WO}_3$ (eV)	$\text{TiO}_2/\text{WO}_3$
0 ppm	0.34	0.25
15 ppm	0.43	0.50
30 ppm	0.49	0.54
45 ppm	0.53	0.62

표 1.  $\text{WO}_3$  계 센서의 전위장벽Table 1. Potential barrier of  $\text{WO}_3$  system

### 1.2 표면 특성

세작된 물질의 결정구조와 입자크기를 알아보기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. XRD 분석에서는 Schereer의 방정식을 이용하여 입자의 크기를 구하였다. Schereer는 분말물질에서의 입자의 크기를 XRD상의 반가족(FWHM)을 측정함으로 구하였다. 그 결과 순수  $\text{WO}_3$  물질보다  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 의 공침 물질에서 파크가

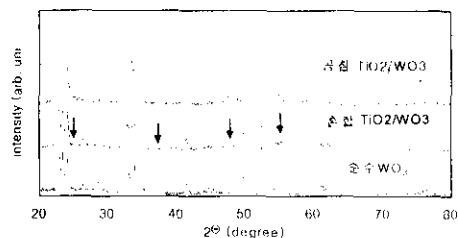


그림 3. 600°C에서 2시간 열처리한 감지물질의 XRD 패턴

Fig. 3. XRD patterns of sensing film heated for 2 h

넓게 나오는 것을 발견했다. 600°C에서 열처리한 순수  $\text{WO}_3$ 과  $\text{TiO}_2$ 가 도핑된 감지물질의 XRD분석을 나타내었다. 그리고 계산한 결과 800°C까지 8 nm 이하의 값을 얻어서 이 물질이 순수한  $\text{WO}_3$  물질보다 훨씬 작아진 나노사이즈의 입자크기로 된 것을 발견하였다. 그래서, 이 물질이 가스와 반응할 반응진과 비표면적이 증가함으로  $\text{NO}_x$  가스에 대해 고감도를 나타낸 것이다.

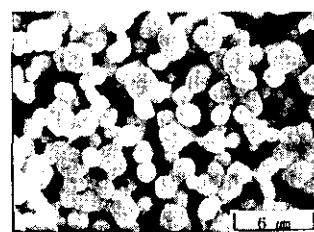
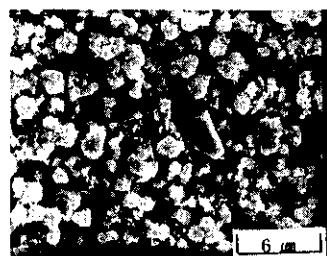
(a) pure  $\text{WO}_3$  sensor(b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  sensor

그림 4. 센서의 SEM 사진

Fig. 4. SEM photo. of sensors

(a)  $\text{WO}_3$  (b)  $\text{TiO}_2$ -doped  $\text{WO}_3$ 

SEM사진 상에서도 역시  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 을 공침한 물질이 순수  $\text{WO}_3$  보다 훨씬 작은 분포를 보여준다. 그래서, 입자크기의 효과로서 고감도를 생각할 수 있다.

BET분석에서도  $\text{WO}_3$ 의 표면적은 600°C에서 2시간 열처리 후 5 m<sup>2</sup>/g었으나,  $\text{TiO}_2$ 를 도핑한

도체 표면에 기체가 화학흡착했을 때 일어나는 전기전도도의 변화를 흡착종과 고체의 에너지 준위의 관계를 이용하여 전기적으로 설명할 수 있다.

분순률 농도가 Na인 n-형 반도체면에 평면구조를 가진 계면이 있다고 가정한다. 이 계면의 계면전하를 Q<sub>s</sub>라 하면, 이 전하들은 반도체 쪽에 형성되는 양립층에 의한 -Q<sub>s</sub>의 공간전하층이 이를 보상한다. 이 때 공핍층의 꼭짓을 W, 전위 장벽을 V<sub>s</sub>라고 하면, 전위 장벽과 공핍층의 높은 Poisson 방정식으로 부터 다음과 같이 구해진다.

$$V_s = \frac{qN_d W^2}{2\epsilon} \quad (1)$$

이에서 q는 단위전하량,  $\epsilon$ 은 반도체의 유진율이다. 또한 계면전하는 공핍층의 공간전하 부호는 반대이고  $V_s$  전하량은 동일한 전하중성조건을 만족한다. 반도체가 관리하게 도평가 되었다 가정할 때 평형상태에서 단위면적당 계면전하는 다음식과 같이 주어진다.

$$Q_s = -qN_d W \quad (2)$$

이 때 계면에서 형성되는 표면상태(surface states)이 전자들로 채워질 때, 중성표면페르미 준위(neutral surface fermic level)까지만 차게 된다. 동일한 반도체로 계면을 형성하는 경우에도 표면 상태에 따라 전자가 섭유하는 에너지 준위가 다르게 되며, 이에 따라 전위장벽의 높이도 달라지게 된다. 즉, 동일한 반도체 물질로 계면을 형성할 지라도 계면에 가스분자들이 확산되거나 흡착되는 경우에, 표면 상태가 달라져서, 계면에서의 중성페르미 준위 및 계면전하 Q<sub>s</sub>에 변화가 생기게 된다. 결국, 가스 분자들이 계면에 흡착하여 계면전하 Q<sub>s</sub>를 변화시켜, 전위 장벽 V<sub>s</sub>도 변하게 된다.<sup>[1]</sup> WO<sub>3</sub>과 같은 다결정 고체 표면에 이런 전위 장벽이 형성되면 grain내부로 부터의 전자흐름을 막아하게 되어 두 전극간의 전기저항 R<sub>gb</sub>는 다음과 같이 주어진다.

$$R_{gb} = R_0 \exp(qV_s/kT) \quad (3)$$

여기서 R<sub>0</sub>는 동일한 조건에서의 단결정체 저항이다. 결국 센서의 감도 S를 다음과 같이 정의하고,

$$S = \frac{(R_{gb})_{gas}}{(R_{gb})_{air}} = \exp(q\Delta V_s/kT) \quad (4)$$

결정 계면에서의 전위장벽과 관련되어 나타난다. 여기서  $(R_{gb})_{gas}$ 는 NO<sub>x</sub> 중에서 가스센서의 저항,  $(R_{gb})_{air}$ 는 공기 중에서의 저항 값이고,  $\Delta V_s$ 는 분위기 변화에 따른 전위장벽의 변화분이다. 결국  $\Delta V_s$ 가 센서의 감도로 나타나게 되는 것이다. 주로 가스센서의 감응 기구는 화학적으로는 가스의 표면 흡착으로 설명되고 있다. 감도를 증진시키기 위해서는 입자의 크기가 작고, 반응자리가 많을수록 좋다고 보고되었다.<sup>[3]</sup>

### 3. 실험방법

순도가 99.9% 이상인 WCl<sub>6</sub> (Aldrich)과 TiCl<sub>4</sub> (Aldrich)를 계면활성제와 탈이온수의 혼합물에서 공침시켜서 전구체를 얻었다. 이 전구체를 NH<sub>4</sub>OH수용액을 이용하여 pH 7이 되도록 하였다. 그리고 생성되어진 침전물을 다시 탈이온수로 워터링하여 Cl기를 제거한 다음, 적외선 건조기로 100°C에서 4시간 동안 건조시켰다. 이 용접체를 다시 450~800°C 온도 범위에서 2시간 동안 소성하고로써 (4 wt% TiO<sub>2</sub>) 도핑된 WO<sub>3</sub>의 분말을 얻었다. 산화물 반도체 NO<sub>x</sub>센서의 제조 공정은 그림 1과 같다.

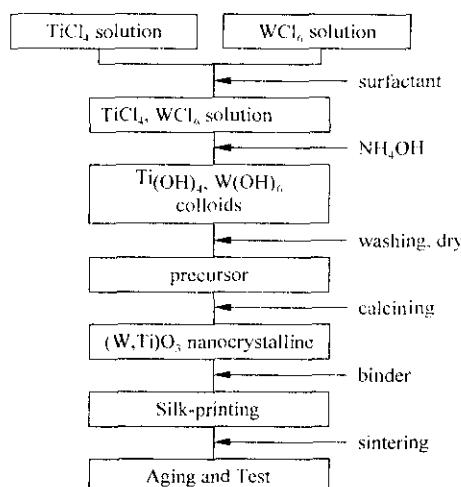


그림 1. 반도체센서의 제작도

Fig 1. sequential process for sensor

위 물질을 유기물 바인더와 잘 혼합하여 얇은 interdigit형의 Au 전극과 뒷면은 Pt 하터로 만든 어진 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 센서기판 위에 screen printing하였다. 그리고 금지불설의 기계적인 강도 증가와 분순률 제거를 위해 800°C의 공기분위기에서 2시간 동안 소결시켰다. 마지막으로 센서의 장기성 및 전기적인 안정화를 위해 약 3일 동안 aging시킨 후 검지특성을 실험하였다. MPC를 사용하여 공기와 NO<sub>x</sub>가스를 적절히 혼합하여 흐려줄 때에 센서의 저항변화를 측정하였다.

### 4. 결론 및 고찰

#### 4.1 온도-저항 특성

온도에 따른 반도체 가스센서의 온도-저항 특성을 알아보았다. 여기서는 WO<sub>3</sub> 가스센서가 큰 저항값을 보였고, TiO<sub>2</sub> 가 도핑된 WO<sub>3</sub> 반도체 가스센서가 작은 저항값을 보였다. 그리고 NO<sub>x</sub>가스가 30ppm준제 할 때 온도-저항특성을 알아본 결과, 서로 비슷한 저항값을

후에는  $10 \text{ m}^3/\text{g}$ 으로 되었다. 즉  $\text{TiO}_2$ 를  $\text{WO}_3$ 에 도핑함으로 크기가 작아지고 비표면적이 증가하여 감도증진을 가져온다는 것을 확인했다.

### 1.3 가스감응특성

농인한  $\text{NO}_x$ ,  $10 \text{ ppm}$ 에서 온도에 따른 센서의 감도측정실험에서 감도는  $\text{TiO}_2$ 도핑된  $\text{WO}_3$ 센서가 순수한  $\text{WO}_3$ 센서보다 고감도를 나타내는 것을 그림 5에서 보여주고 있다.  $180^\circ\text{C}$ 에서 최대감도를 보여주었으나, 실제 응용시에는 안정한 감응특성과 빠른 가스흡탈착이 중요하기에 센서의 동작온도를  $350^\circ\text{C}$ 로 정concentrated하였다. 그 때의 2 분이내의 빠른 가스흡탈착특성과 적절한 감도변화를 확인했다.

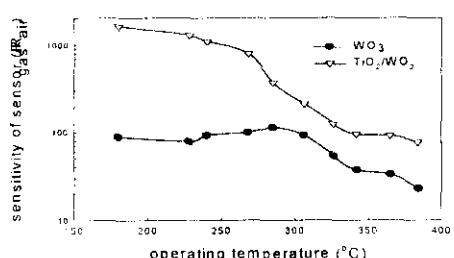


그림 5. 농작온도에 따른 센서 감도( $10\text{ppm NO}_x$ )  
Fig. 5. sensitivity of sensor for operating temp.

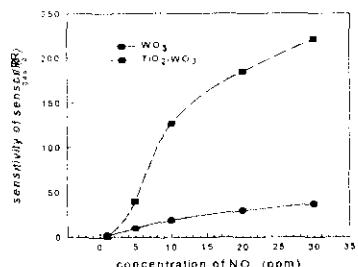


그림 6. 센서의 sub-ppm  $\text{NO}_x$  감응특성  
Fig. 6. sensitivity of sensors for sub-ppm  $\text{NO}_x$ .

$350^\circ\text{C}$ 에서  $\text{NO}_x$ 가스농도에 따른 센서의 감도의 변화를 조사하였다. 감도에 따라 센서감도의 단조증가를 확인하였다. 그리고 아주 큰 감도를 보여주는 것을 그림 6에서 알 수 있다.

질소산화물 가스는 매우 유독함으로 수  $\text{ppm}$ 이내에서 섭섭지가 되어야 하므로  $\text{ppm}$ 이하에서 가스를 감지하는 것이 바람직하다. 그래서, 그림 7에서  $\text{ppm}$ 이하에서 이 감도를 알아본 결과, 역시  $\text{TiO}_2$  도핑한  $\text{WO}_3$  반도

체 가스센서는  $\text{NO}_x$ ,  $0.8 \text{ ppm}$  정도에서 2이상의 감도를 보임으로 이 반도체 센서는 안정접촉을 위하여 사용 가능한 것을 확인했다.

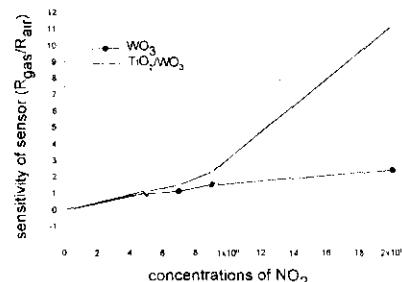


그림 7. ppm이하의  $\text{NO}_x$ 에 대한 센서의 감도

Fig. 7. sensitivity for sub-ppm  $\text{NO}_x$  gases

### 5. 결론

$\text{WCl}_6$ 과  $\text{TiCl}_4$ 와 개연활성제를 강침 함으로  $800^\circ\text{C}$  까지  $9 \text{ nm}$ 정도의 입자를 가지는 후막형 반도체가스센서를 제작하였다. 순수한  $\text{WO}_3$ 보다 입자가 작고 비표면적이 큰 것을 알았다. 그리고, 저항-온도특성으로 가스의 감도의 주원인은 다결정 반도체물질의 가스농도에 따른 전위장벽의 변화임을 확인했다. 농작온도를 조절함으로 고감도 또는 높은 흡탈착특성을 얻을 수 있었고,  $\text{TiO}_2$ 를 도핑함으로  $\text{WO}_3$ 센서의 감도를 크게 증진시켜  $\text{ppm}$ 이하를 감지하는 우수한 감도를 보였다.

### 참고문헌

1. N.O. Korolkoff, "Survey of Toxic Gas Sensors and Monitoring System", *Solid State Tech.*, 32(12), 49, 1989.
2. G. Sberveglieri, "Recent Development in Semiconducting Thin-film Gas Sensors", *Sensor and Actuators B*, vol. 23, pp. 103-109, 1995.
3. Morito Akiyama, Noboru Yamazoe, "Development of High Sensitivity  $\text{NO}_x$  Sensor Using Metal Oxides", *Technical Digest of The 11th Sensor Symposium*, pp. 181~184, 1992.
4. Jun Tamaki, Noboru Yamazoe, "Application of Metal Tungstate-carbonate Composite to  $\text{NO}_x$  Sensor Operated at Elevated Temp.", *Sensors and Actuator B* vol. 24-25, pp. 396-399, 1995.
5. Jun Tamaki, Noboru Yamazoe, "Sensing Characteristics of Semiconductor Barium Carbonate Sensor to Nitrogen at Elevated Temperature", *Proceeding of the 2nd east asia conference on chemical sensors*, pp. 81~84, 1995.
6. Charles M. Wolfe, "Physical properties of semiconductors", prentice hall, pp. 318-327, 1989