

PLD법에 의해 제작된 NASICON 박막의 CO₂ 감지특성

민남기* 진준형*, 이상렬**, 홍석인*
* 고려대학교, ** 연세대학교

CO₂ Sensing Characteristics of PLD NASICON Thin Films

Nam Ki Min*, Joon Hyung Jin*, Sang Yeol Lee**, Suk In Hong*
*Korea University, **Yonsei University

Abstract - Our CO₂ sensor is based on an electrochemical reaction involving NASICON, Ba-stabilized Na₂CO₃, two Pt electrodes, O₂, and CO₂. NASICON thin films were deposited by pulsed laser deposition(PLD). The sensitive electrode made of Ba-stabilized sodium carbonate was magnetron sputtered. An emf between two Pt electrodes was proportional to the logarithm of the concentration of CO₂ in the ambient. This sensor has a sensitivity of 3.82mV/decade and does not show any saturation for CO₂ concentration as high as 200,000 ppm.

1. 서론

NASICON은 이온 전도체로서 각종 전기화학센서 재료로 사용되고 있다. 지금까지 NASICON을 이용한 가스 센서는 대부분 벌크 또는 후막형이다.[1-2] 따라서, 센서의 동작온도가 높고 소비전력이 매우 클 뿐만 아니라 대량생산이 곤란하다. 그러나, 소형화, 저전력화, 저가화를 위해 현재 각종 센서의 박막화가 세계적인 추세이다. 이러한 경향에 비추어 NASICON을 이용한 CO₂ 가스센서도 박막화가 강하게 요구되고 있다.

NASICON은 복잡한 stoichiometry를 갖으며, 또한 그것의 전기전도도는 조성에 매우 민감하기 때문에 박막의 stoichiometry를 정확히 제어하는 것이 매우 중요하다. 현재 각종 박막 제작에 널리 사용되고 있는 evaporation이나 sputtering법으로는 NASICON 박막을 제작하는 것이 곤란하다. 최근 Chrisey 등은 pulsed laser deposition(PLD)법을 사용해 high Tc 초전도체 산화물과 같은 복잡한 stoichiometry의 세라믹을 성공적으로 제작하였다.[3] 또한 Izquierdo등은 PLD법을 사용해 처음으로 NASICON 박막을 제작하고 그 특성을 고찰하였다.[4]

그러나, 아직까지 PLD법에 의해 제작한 NASICON 박막을 사용한 CO₂ 센서는 보고된바 없다. 본 연구에서는 실리콘 다이아프램상에 형성된 마이크로히터와 온도 센서(RTD) 위에 Pulsed Laser Deposition(PLD)법에 의해 NASICON 박막을 deposition하여 CO₂ 가스 센서를 제작하고 그 감지 특성을 간단히 고찰하였다.

2. NASICON의 합성

NASICON(Na₃Zr₂Si₂PO₁₂)은 졸-겔법으로 합성되었다. NH₄H₂PO₄, Na₂SiO₃·9H₂O, ZrO(NO₃)₂·8H₂O 각각의 수용액을 정량비로 제조한 후 이 수용액을 차례로 섞으면 졸이 형성되고, 이것을 질산을 이용해 pH를 조절하였다. 이때 얻어진 졸을 약 60°C 온도조건에서 하루동안 탈수시켜 겔 상태로 만든 후 110°C 온도조건에서 12시간동안 건조시켜 곱게 갈면 xerogel의 분말이 얻어진다. xerogel 분말의 TG-DTA를 측정하여

전구체의 열분해 과정을 알아보고 이를 통해 소성조건을 결정하였다. 전구체를 750°C 온도조건에서 1시간동안 소성시키고 다시 이것을 밀링하여 NASICON 분말을 얻었다. NASICON 디스크를 제작하기 위해 NASICON 분말을 mold에 넣어 약 500MPa 정도의 압력으로 누른 후, 이것을 1000°C의 공기 분위기에서 6시간 동안 소결하였다. 실험을 통해 제조한 생성물은 XRD, XRF, SEM등을 통해 분석하였다.

CO₂ 가스 검지전극용 target은 Na₂CO₃와 Ba₂CO₃를 1:17 molar ratio로 섞고, 그 분말을 mold에 넣어 약 500MPa 정도의 압력으로 누른 후 이것을 1000°C, 공기 분위기에서 약 6시간 동안 소결하여 target(Ba-stabilized sodium carbonate target)을 제작하였다.

그 외에 SO₂와 N₂ 가스 검지전극용 타겟은 각각 sodium sulfate(Na₂SO₄)와 Ba-stabilized sodium carbonate target[Ba(NO₃)/NaNO₃]을 제작하였다

3. PLD법에 의한 NASICON 박막 제작 및 분석

Pulsed Laser Deposition(PLD)을 이용하여 NASICON 박막을 제작하였다. 그림 1은 PLD 장치이다. Source로는 Q-switched Nd:YAG laser를 사용하였으며 target과 laser beam이 이루는 각은 45°로 유지하였고, 기판과 target 사이의 거리는 55mm로 하였다. 에너지 밀도는 2.5J/cm², 기압은 O₂ 200mtorr, 온도는 상온, 증착시간은 10min으로 하였다. 사용한 NASICON target은 두께 2mm, 지름 30mm이고, 기판은 1cm×1cm의 Si wafer를 사용하였는데, 이때 쓰인 wafer는 B를 doping한 p-type Si wafer로서 SiO₂ 막의 두께는 5000Å이다. 기판 클리닝을 위해 아세톤과 DI water로 수 차례 반복 세척하였다.

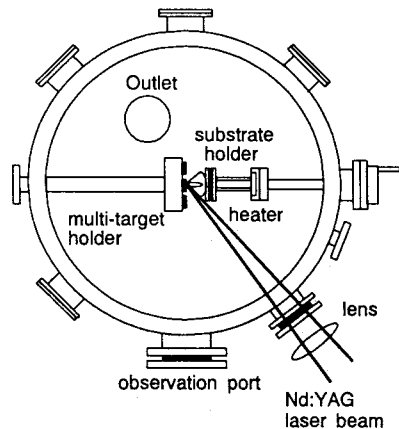


그림 1 펄스 레이저 증착 시스템

NASICON 박막의 특성 분석은 SEM-EDS, XRD 등을 이용하여 수행하였다. 그림 2는 NASICON 박막의 EDS spectrum 분석 결과로서, 기판 위에 증착한 박막상의 서로 다른 세 점에서 측정된 결과이다. 그림 3는 앞에서 분석한 3 지점에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림 4는 X-ray diffraction pattern을 나타낸다. 복잡한 조성을 갖는 화합물을 증착하는 경우 문제점은 벌크의 조성과 박막의 조성이 크게 다르다는데 있다. 특히, NASICON의 경우, Na이 박막에서 거의 보이지 않는다는 문제점이 있다. 그러나, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 PLD를 이용함으로써 박막과 벌크사이의 조성의 차이를 크게 줄일 수 있었다. Zr에 대한 Na의 조성비가 41.5%(w/w)로서 벌크에서의 조성비 50.5%(w/w)에 크게 뒤지지 않음을 볼 수 있다.

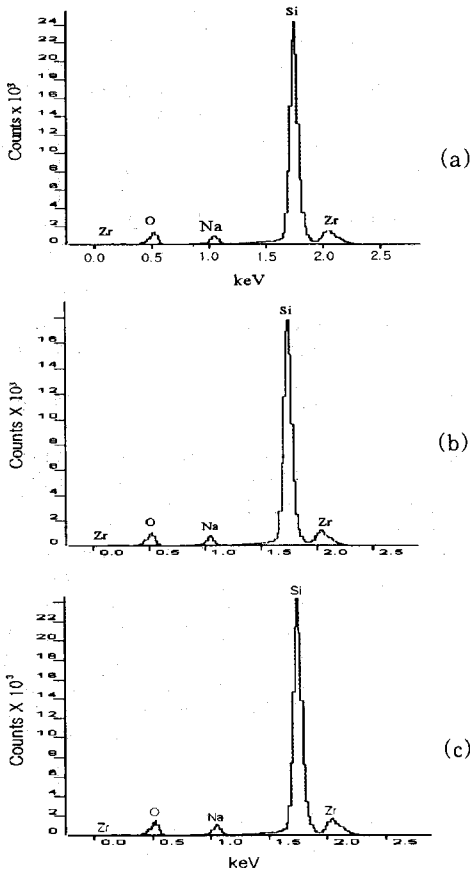


그림 2 NASICON 박막의 EDS spectrum 분석 결과

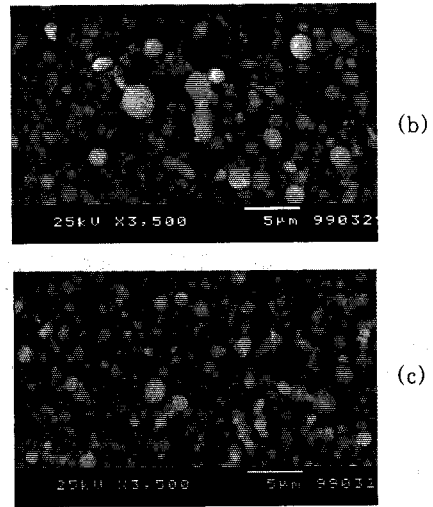
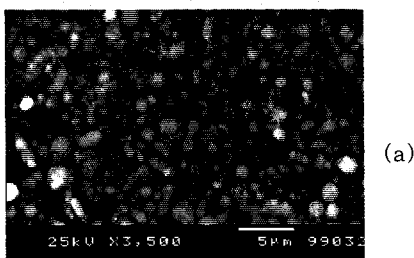


그림 3 NASICON 박막의 세 점에서의 SEM 사진

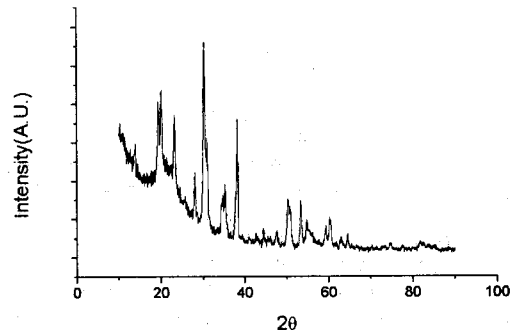


그림 4 NASICON 박막의 XRD pattern

4. NASICON 박막 가스 센서 제작

그림 5는 NASICON 박막 CO₂ 가스센서 소자의 구조를 나타낸 것으로, 그 제작공정을 간단히 설명하면 다음과 같다.

센서의 기판 재료는 불순물 Boron, 비저항 1~20 Ω·cm, 결정면 (100), 양면 폴리싱된 4 인치 실리콘 웨이퍼이다. RCA 표준 세정법에 따라 웨이퍼를 세정한 후 1000℃에서 습식산화하여 웨이퍼 양면에 5000Å의 SiO₂를 성장시켰다. 이방성 에칭의 mask로 사용하기 위해 웨이퍼의 뒷면에 PECVD로 실리콘 질화막을 4000Å의 두께로 deposition하였다. Pt 전극을 챔버 압력 5×10⁻³ torr, 기판온도 100℃, 인가전력 300watts, deposition 속도 2nm/sec의 조건에서 1000Å 두께로 deposition하였다. Pt박막을 구조적으로 안정화시키고 열적 히스테리시스를 감소시키기 위하여, Ar분위기(Ar 500sccm)에서 500℃의 온도로 1시간동안 열처리를 하였다. 제 3절에서 설명한 PLD법을 사용해 NASICON 박막을 deposition하였다. 감지전극물질은 magnetron sputter에 의해서 deposition 하였다.

실리콘 질화막은 RIE-80을 이용하여 압력 100 mT, power 150 W, 50 SCCM CHF₃, 20 SCCM Ar, 5 SCCM O₂의 가스 분위기에서 건식 에칭하였다. 산화막

은 O₂ plasma로 PR을 제거한 후 질화막을 mask로 하여 BOE(7:1)에서 에칭하였다.

한편 실리콘 다이아프램을 형성하기 위해서 기판 후면으로부터 22wt% TMAH(Tetramethylammonium hydroxide) 용액속에서(온도 85°C) 이방성 에칭하였으며, 다이아프램의 두께는 30 μm~200 μm이었다. 마지막으로 wire bonding하여 CO₂ 센서 소자를 완성하였다.

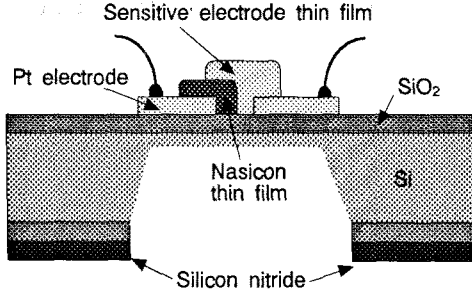


그림 5 CO₂ 센서 소자의 구조

5. NASICON 박막 가스 센서의 특성

그림 6은 측정된 NASICON 박막 CO₂ 가스센서의 출력 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 넓은 농도범위에 걸쳐 기전력(emf)-log(CO₂ 농도) 관계가 직선으로 됨을 알 수 있다.

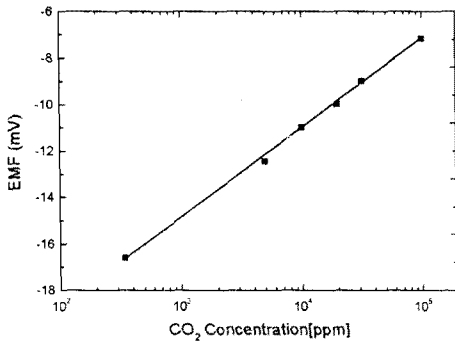


그림 6 LPD법에 의해 제작된 NASICON 박막 CO₂ 센서의 감도 특성

그림 6의 기울기로부터 계산된 센서의 감도는 3.82mV/decade로 되었으며, 벌크형 센서에 비해 아직 만족할 만한 수준은 아니지만, 이제 연구시작단계이기 때문에 앞으로 PLD법에 의한 최적의 NASICON 박막 및 전극의 deposition 조건을 확립하면 센서의 특성이 크게 향상될 것으로 생각된다.

Leonhard 등[5]은 다른 방법으로 박막을 형성하여 박막과 후막 NASICON CO₂ 센서의 특성을 비교 연구한바 있는데, 이 경우에도 박막 센서의 출력은 후막센서의 출력보다 상당히 낮았지만, 출력 특성의 기울기는 거의 차이가 없다고 보고하였다. 또 그들은 전극 금속으로 Au를 사용한 센서가 가장 우수한 특성을 나타내는 것을 발견하였다. 차후 이와 같은 연구가 필요하다고 생각된다.

7 결론

본 연구에서는 PLD법으로 제작된 NASICON 박막을 사용해서 처음으로 CO₂ 센서를 제작하였고, 그 특성을 고찰하였다.

센서는 Pt/Na₂CO₃+Ba₂CO₃/NASICON/Pt의 구조를 가지며, 마이크로머신닝 기술을 이용해 실리콘 다이아프램상에 마이크로히터와 함께 제작하여 초소형화시켰다. 아직 bulk-type NASICON CO₂ 센서의 특성에 비해 감도가 낮으나, emf-log(CO₂농도) 곡선의 직선성은 매우 우수하였다. 이제 초기 연구 단계이기 때문에 아직 단정적으로 결론을 내리기는 어렵지만, PLD법에 의한 NASICON 박막의 최적 deposition 조건을 확립하고, 최적의 전극재료 및 증착법을 선택한다면 NASICON 박막 센서의 특성이 상당히 개선될 것으로 생각한다.

인용논문

- [1] Fabin Qui, Liangyan Sun, Xi Li, Mitsutashi Hirata, Hui Suo, and Baokun Xu, "Static characteristic of planar-type CO₂ sensor based on NASICON and with an inner-heater," Sensors and Actuators B45, p.233, 1997.
- [2] Y. Saito and T. Maruyama, Solid State Ionics 28-30, p.1644, 1988.
- [3] D.B Chrisey and A. Inam, MRS Bull. XVII, p.37, 1992.
- [4] R. Izquierdo, F. Hanus, Th. Lang, D. Ivanov, M. Meunier, L.Laude, J.F. Currie, and A Yelon, "Pulsed laser deposition of nasicon thin films," Applied Surface Science 96-98, p.855, 1996.
- [5] V.Leonhard, D.Fischer, H.Erdmann, M.Ilgenstein and H.Koppen, " Comparison of thin- and thick-film CO₂ sensors," Sensors and Actuators B3, p.530, 1993.