

WO₃-SnO₂ 박막 센서의 가스감지특성

유광수[†] · 김태송*

서울시립대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 마이크로시스템연구센터

(2001년 11월 2일 접수; 2001년 11월 15일 승인)

Gas-sensing Characteristics of WO₃-SnO₂ Thin-film Sensors

Kwang Soo Yoo[†] and Tae Song Kim*

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

*Microsystem Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received November 2, 2001; Accepted November 15, 2001)

초 록

고진공 저항 가열식 증발 증착기를 이용하여 약 1 μm 두께의 WO₃-SnO₂ 박막 가스센서를 제작하였다. 500°C에서 4시간 동안 공기중 열처리한 다음, 제조된 박막의 결정성과 미세구조를 관찰하였다. 100 ppm의 산화성 가스인 NO₂와 환원성 가스인 CO 가스에 대한 가스 감응 특성을 측정할 결과, NO₂ 가스에 대한 감도(R_{gas}/R_{air})는 기판온도 250°C에서 WO₃ 박막이 약 1000으로서 가장 높았으며, CO 가스 감도는 기판온도 150°C~250°C 범위에서 약 0.25로 가장 양호하였다.

ABSTRACT

WO₃-SnO₂ thin film sensors with approximately 1 μm in thickness were fabricated by using a high-vacuum resistance-heating evaporator, were annealed at 500°C for 4 hours in air, and then their crystallinities and surface microstructures were analyzed. As results of gas-sensing characteristics to oxidizing gas, NO₂, and reducing gas, CO, of 100 ppm, the highest gas sensitivities ($S=R_{gas}/R_{air}$) were the WO₃ thin-film sensor measured at 250°C for NO₂ ($S=1000$) and the SnO₂ thin-film sensor measured at 150°C to 250°C range for CO ($S=0.25$), respectively.

Key words : WO₃, SnO₂, Thin film, NO_x, CO

1. 서 론

최근 대도시 대기오염의 주범은 과거의 공장매연과 난방 연료와 같은 고정배출원에서 자동차와 같은 이동배출원으로 바뀌었다. 자동차 배기가스의 주성분은 주로 미연소 탄화수소(CH_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 등의 유독가스와 이산화탄소(CO₂), 수증기 및 분진으로 되어 있는데, 그 중에서도 무색, 무취의 NO_x와 CO 가스 배출이 문제로 대두되고 있다.¹⁻³⁾

NO_x 가스는 그 자체로도 인체에 매우 유독하며, 광화학 반응으로 오존을 생성시켜 여름철 스모그 현상, 지구의 온난화 및 산성비의 원인을 제공하기도 한다(8시간 노출 최대 허용농도: CO 50 ppm, NO 25 ppm, NO₂ 3 ppm, O₃ 0.1 ppm).^{2,4)} NO_x의 인체에 대한 영향은 폐기능 저하, 혈액독, 코와 인후 자극, 호흡기에 나쁜 영향을 들 수 있다. NO_x 센서의 용도는 배출가스 측정 및 제

어용으로 0~4000 ppm 농도범위의 NO 가스센서와 대기오염 측정용으로 0~10 ppm 농도범위의 NO₂ 가스센서, 두 종류로 나눌 수 있다.⁵⁾ 지금까지 NO_x 센서에 대한 연구는 1990년대 들어서 활발해졌으며, SnO₂, WO₃, ZnO 등을 이용한 n형 산화물 반도체 센서,⁶⁻⁸⁾ Yb₂Cu₂O₃와 같은 p형 산화물 반도체 센서,⁹⁾ 고체 전해질을 이용한 전기화학 센서,¹⁰⁾ YBa₂Cu₃O_{7-δ} 박막을 이용한 초전도체 센서,¹¹⁾ 프탈로시아닌(phthalocyanine)을 이용한 유기물 반도체 센서¹²⁾ 등이 발표된 바 있다. 그 중에서도 WO₃를 감지용 소재로 한 NO_x 센서¹³⁾가 높은 감도를 가지는 것으로 보고되었다.

CO 가스는 예전에는 연탄가스의 주성분으로 널리 알려졌으며, 산업의 발달로 인하여 요즘에는 주로 자동차나 산업체에서 배출되고 있는 인체에 유해한 가스이다. CO 센서는 주로 가스의 흡착을 이용한 센서로서 벌크형 또는 박/후막형 SnO₂ 반도체 센서에 대한 연구¹⁴⁻¹⁶⁾가 많이 이루어졌으며, Pd 또는 ThO₂가 첨가된 SnO₂가 가장 적합한 재료로 알려졌다.

따라서, 본 연구에서는 산화성 가스인 NO_x와 환원성 가

[†]Corresponding author : ksyoo@uos.ac.kr

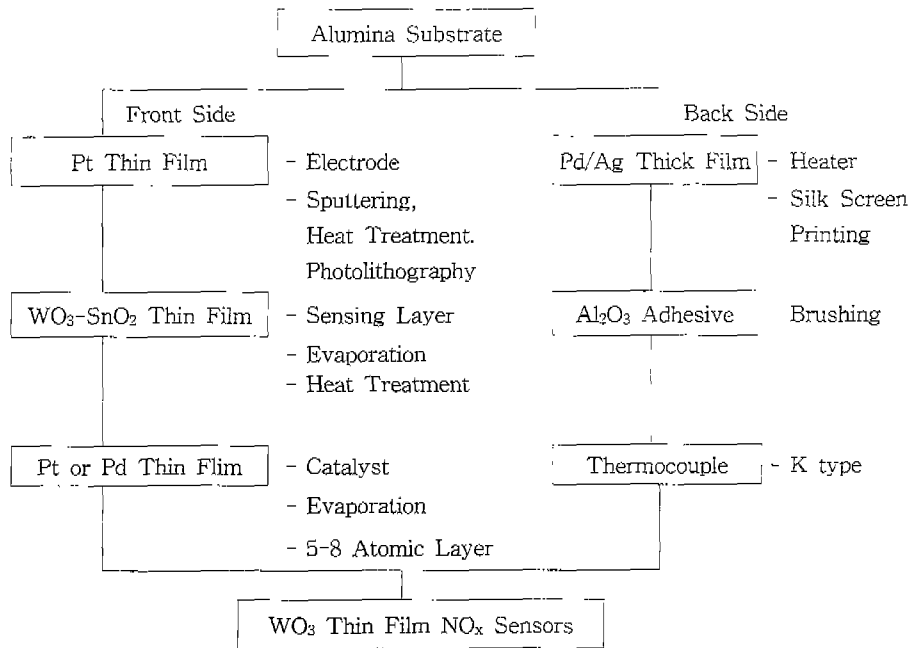


Fig. 1. Flow chart for fabrication of WO₃-SnO₂ thin-film gas sensors.

스인 CO의 가스 감응 특성을 선택적으로 분리해낼 수 있는 WO₃와 SnO₂를 소정의 비율로 혼합한 박막센서를 제조하여, 두 종류의 가스에 대한 가스감지특성을 고찰하였으며, NO_x와 CO 가스를 동시에 감지할 수 있는 복합가스센서로 응용을 모색하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 센서 제조

본 실험에서 행한 WO₃ 박막 NO_x 센서의 제반 제조공정에 대한 것을 도표로서 Fig. 1에 나타내었다.

기판재료는 알루미늄(2"×2", back side scratched to 0.1"×0.2")를 사용하였으며, 기판 앞면에는 Pt 전극을 형성한 다음 가스감지용 WO₃/SnO₂ 박막을 증착하였다. Pt 박막은 D.C. Sputter(VX-10A, RMC-Eiko Co.)로 실온(정확히 말해서 챔버내 ambient temperature이며, 편의상 '실온'으로 표현하기로 함)에서 증착하였다.

이때 사용한 Pt는 순도 99.999%, 2"Φ 타겟이었으며, Pt 증착후에는 박막의 질을 안정화시키기 위하여 튜브로를 이용하여 질소분위기, 700°C에서 4시간동안 열처리하였다. 열처리 후에는 화학식각(photolithography) 공정을 이용하여 패턴을 형성하였다.

히터는 실크스크린 프린팅법으로 알루미늄 기판 뒷면에 Pd/Ag 페이스트(Ferro Co.)를 이용하여 소정의 패턴의 후막을 형성한 다음 Pt 리드선을 연결한 후, 850°C에서 10분간 열처리하여 제조하였다. 이 때, Pd/Ag 후막위에는 방열을 방지하고 절연을 위하여 고온용 알루미늄 페이스트로 코팅

하였으며, 센서의 정확한 온도를 측정하기 위하여 K-type 열전대를 부착하였다.

이상과 같이 준비된 기판 위에 가스 감지막으로 WO₃-SnO₂ 혼합 박막을 증착하였다. WO₃와 SnO₂의 비율은 부피 퍼센트로 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 및 0:100으로 하였으며, 볼밀을 이용하여 혼합한 다음, 혼합된 분말을 일방향 가압성형한 후, 어느 정도의 강도를 갖게 하기 위해 800°C에서 10분 동안 소성하여 bar(8 mm×8 mm×40 mm) 형태로 제조하였다. 이때, SnO₂ 분말에는 가스 촉매로 1 wt%의 Pd를 첨가하였다. 이와같은 source material을 사용하여 저항가열식 진공증착기(evaporator)로 약 10⁻⁶ torr의 진공증에서 WO₃-SnO₂ 박막을 증착하였다. 박막 증착시 기판의 온도는 300°C이었으며, 박막의 두께는 실용화에 충분한 1 μm로 하였고, 다결정으로 만들기 위하여 공기중, 500°C에서 각 4시간동안 열처리하였다.

2.2. 특성 측정

특성 측정은 위 다섯종류의 조성중 예비실험결과 비교적 박막증착이 양호하였고 가스 감도 측정에 재현성이 있는 세 가지의 조성, 즉 WO₃:SnO₂=100:0, 25:75 및 0:100에 대하여 수행하였다. 기본 물성분석으로 WO₃-SnO₂ 박막의 X-선회절 분석과 미세구조를 관찰하였다. X-선회절분석은 X-ray Diffractometer(MAC Science, M03XHF²²)로 CuK_α 선(λ=1.542 Å)과 Ni 필터를 사용하여 2θ 값이 20°와 60° 사이에서 조사하였다. WO₃ 박막 표면의 미세구조 관찰은 Scanning Electron Microscope(SEM, JEOL, JSM-5310LV)와 Atomic Force Microscope(AFM, Park Scientific Instru-

ments, Autoprobe cp)를 이용하여 수행하였다.

피검가스의 감도(gas sensitivity)는 N_2 가스로 희석된 100 ppm의 NO_2 와 CO 가스를 센서가 위치한 곳으로 각각 흘려 보내면서(연속주입) $150^\circ C \sim 250^\circ C$ 의 온도에서 측정하였다.

이때 회로전압(V_C)은 d.c. 5 V를 인가하였으며, 히터의 양 단에도 d.c. 전압(V_H)을 인가하여 온도조절기로 요구되는 센서의 작동온도가 정확하게 유지되도록 하였다. 이 때, 사용된 전원은 두 대의 regulated d.c. power suppliers(Dynascan Co)이었다.

가스감도 측정시 사용된 감지방식은 전압검출법¹⁷⁾으로, 이 방법은 센서에 직렬로 연결된 부하저항(load resistance, V_{RL})을 읽는 것이다. 센서의 감도특성은 여러방법으로 표시할 수 있겠으나,¹⁸⁻²⁰⁾ 본 연구에서는 대기중에서의 센서 저항값(R_{air})을 기준으로 하여 측정가스 중에서의 저항값(R_{gas})의 비율(R_{gas}/R_{air})로 가스감도를 나타내었다. 이 때, 센서의 저항값은 다음 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$R_s = R_L \left(\frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \right) \quad (1)$$

여기서, R_s = 센서의 저항값
 R_L = 부하의 저항값
 V_C = 회로에 인가한 전압
 V_{RL} = 출력 전압

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본 물성 분석

n 형 산소결핍 산화물 반도체(n -type oxygen-deficient oxide semiconductor)인 WO_3 - SnO_2 박막의 X선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 알루미늄 기판의 X선 회절도가 Fig. 2(d)에 있으며, WO_3 - SnO_2 박막의 X선 회절도에서도 알루미늄 기판의 피크가 나타났다. 100% WO_3 박막인 (a)의 경우에 WO_3 피크를 확인하였으며, 이 결과는 JCPDS card no. 20-1323과 일치하였다. 25% WO_3 -75% SnO_2 박막인 (b)에서는 WO_3 의 양이 적기 때문에 rutile 구조의 SnO_2 다결정 피크만이 관찰되었고 100% SnO_2 박막인 (c)에서도 SnO_2 피크를 확인하였으며, 이 결과는 JCPDS card no. 21-1250 및 다른 연구자의 결과와도 일치하였다.²¹⁾

SEM과 AFM을 이용한 WO_3 - SnO_2 박막 표면에 대하여 열처리 전 후의 미세구조 관찰 결과를 Figs. 3~5에 나타내었다. Fig. 3의 WO_3 박막은 as-deposited film과 $500^\circ C$ 에서 열처리한 다음의 미세구조인데, as-deposited film의 경우에 WO_3 입자들이 기판에 균일하고 치밀하게 증착되어 있는 것을 볼 수 있으며, $500^\circ C$ 에서 열처리한 후에는 입자성장과 더불어 균열이 발생하였음을 알 수 있다. 이 균열은 실용화를 위하여 약 $1 \mu m$ 의 두께로 두껍게 증착하였기 때

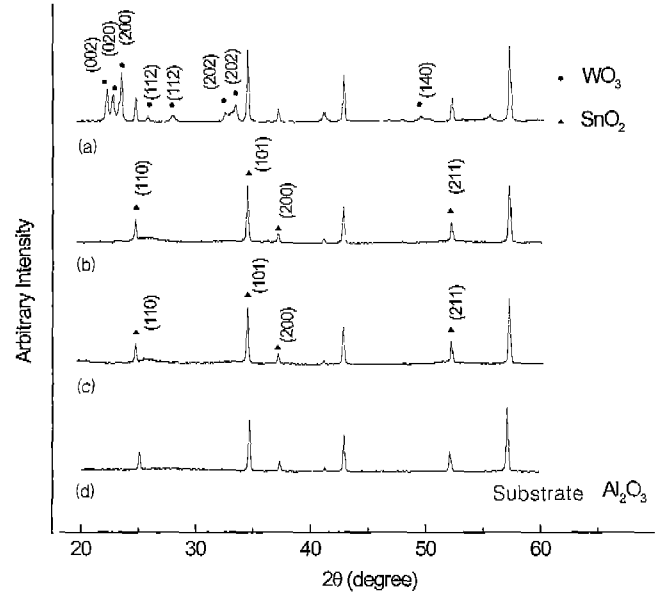


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of WO_3 - SnO_2 thin films deposited on the alumina substrate. (a) WO_3 , (b) 25% WO_3 -75% SnO_2 , (c) SnO_2 , (d) Al_2O_3 substrate.

문에 열처리과정 중에 박막 내부에 응력이 발생하여 생긴 것으로 추정된다. Surface morphology는 열처리 전·후에 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 박막의 표면 거칠기가 큰 이유는 unpolished 알루미늄 기판을 사용하였기 때문이다.

Figs. 4~5에서 볼 수 있듯이 WO_3 박막과 달리 25% WO_3 -75% SnO_2 박막과 SnO_2 박막의 경우에는 증착 직후에도 균열현상이 나타났다.

3.2. 가스 감응 특성

금속산화물에는 금속이온과 산소이온의 조성이 화학양론조성에서 비화학양론적인 화합물(nonstoichiometric compound)을 이루는데 수반되는 격자결함이 donor나 acceptor로서 작용하게 된다. 대표적인 가스센서재료인 SnO_2 와 WO_3 는 금속이온에 비하여 산소이온이 부족한 상태로 존재하여 각각 $SnO_{2-\delta}$ 와 $WO_{3-\delta}$ 로 되어 있거나, 혹은 산소이온에 비하여 금속이온이 과잉으로 존재하는 $Sn_{1+x}O_2$ 와 $W_{1+x}O_3$ 로 되어 있다.²²⁾

Donor로서 주결함이 산소빈격자, 즉 O ion vacancy 또는 격자간 금속, 즉 metal ion interstitial에 의하여 반도체성이 나타난다. 주결함이 O ion vacancy라고 가정하면, $SnO_{2-\delta}$ 와 $WO_{3-\delta}$ 의 전기전도도는 식(2)와 같이 각각 산소분압의 $-1/2$ 승, $-1/3$ 승에 비례한다.

$$\sigma \propto P_2^{-1/2} \text{ for } WO_3 \text{ and } \sigma \propto P_{O_2}^{-1/3} \text{ for } SnO_2 \quad (2)$$

따라서, $SnO_{2-\delta}$, $WO_{3-\delta}$ 등 산소결핍 산화물 반도체는 산소를 내놓거나 빼앗는 가스에 민감하게 반응하는데, 다음 식

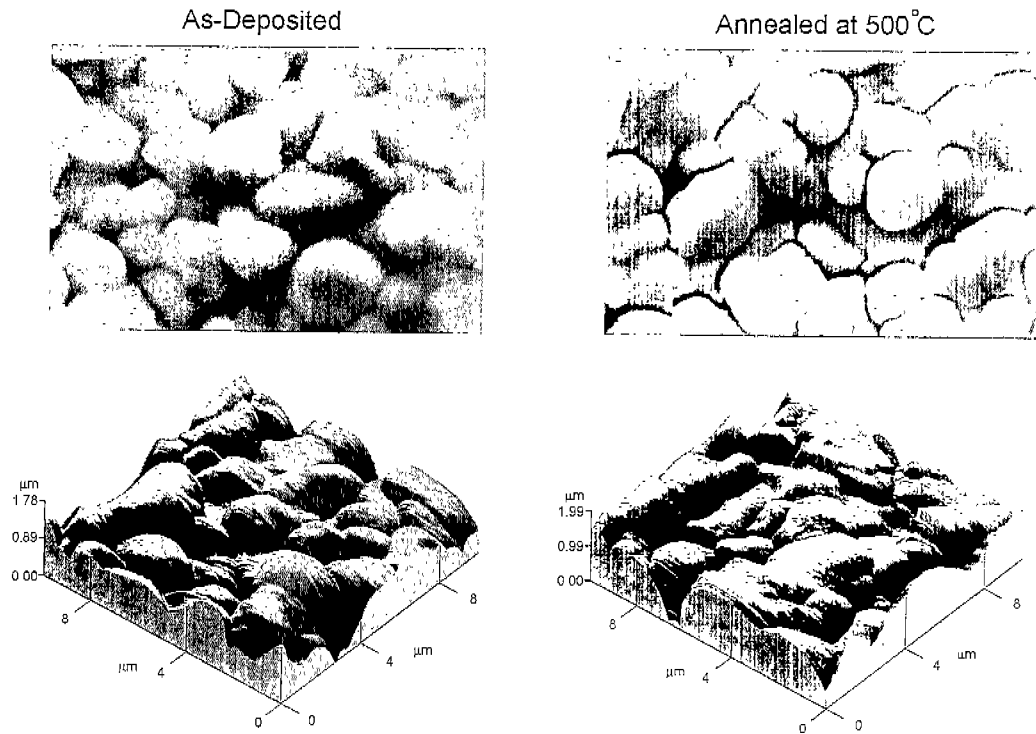


Fig. 3. SEM and AFM images of WO₃ thin films deposited on the alumina substrate.

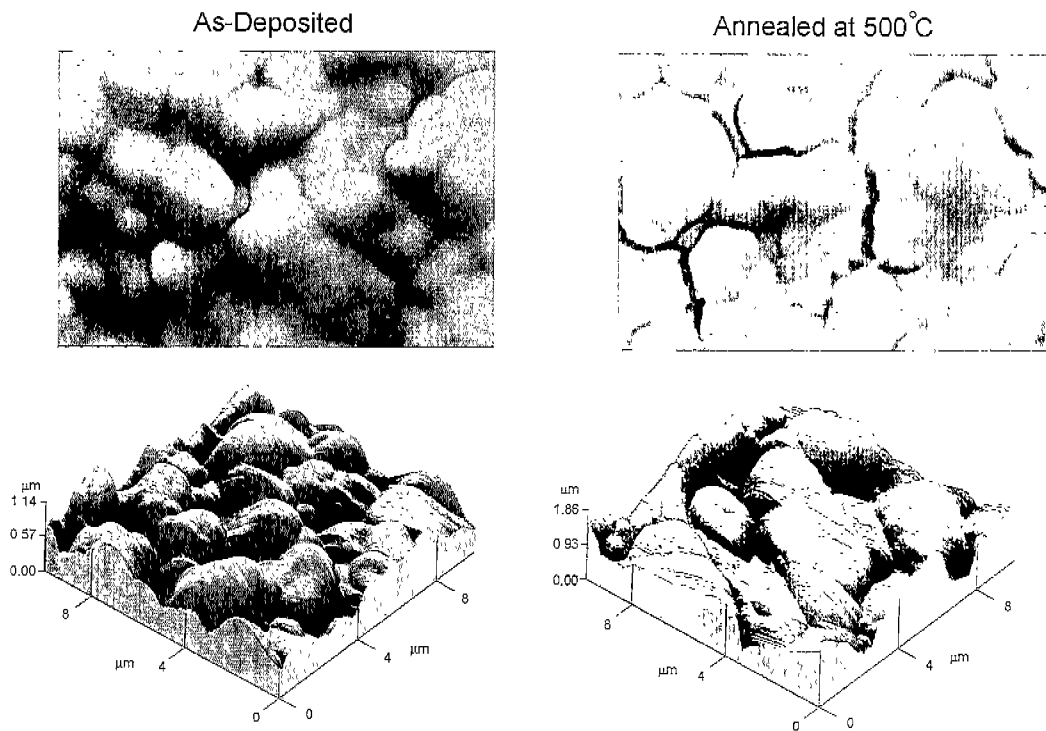


Fig. 4. SEM and AFM images of 25% WO₃-75% SnO₂ thin films deposited on the alumina substrate.

(3)~(5) 및 (6)에서와 같이, NO_x, O₂ 등 산화성 가스, 즉 전자 수용성 가스가 흡착할 경우에는 carrier 밀도가 감소하

여 전기전도도가 감소하고 저항값이 증가하게 된다. 반면에, CH₄, C₃H₈, CO, H₂ 등 환원성 가스, 즉 전자 공여성 가

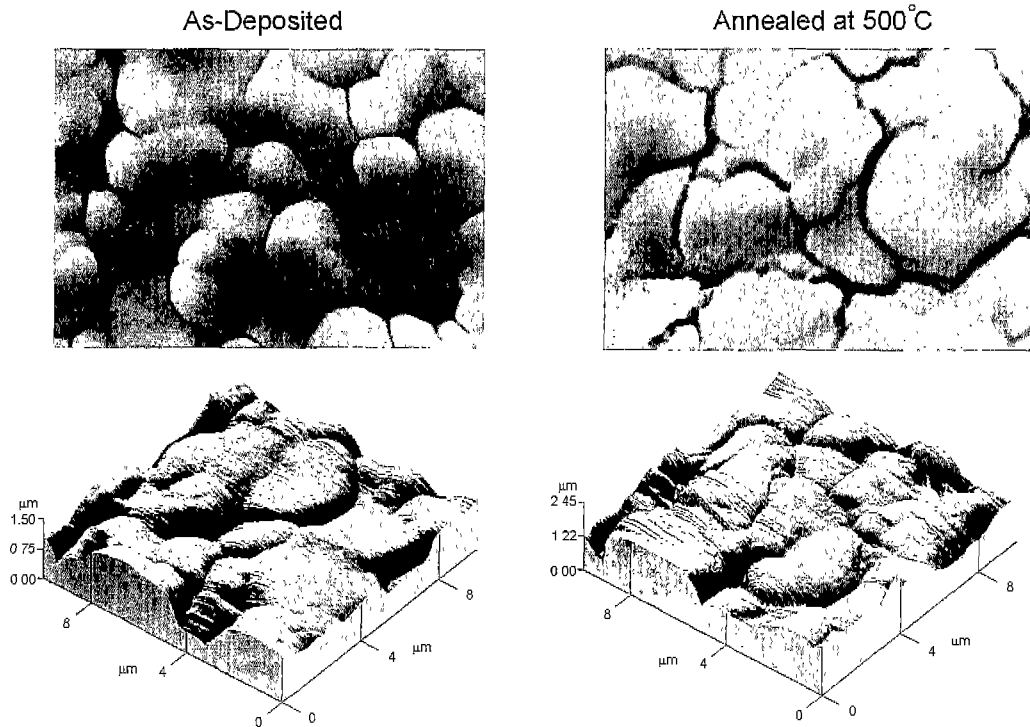


Fig. 5. SEM and AFM images of SnO₂ thin films deposited on the alumina substrate.

스가 흡착할 경우에는 carrier 밀도가 증가하여 전기전도도가 증가하고 저항값이 감소하게 된다.

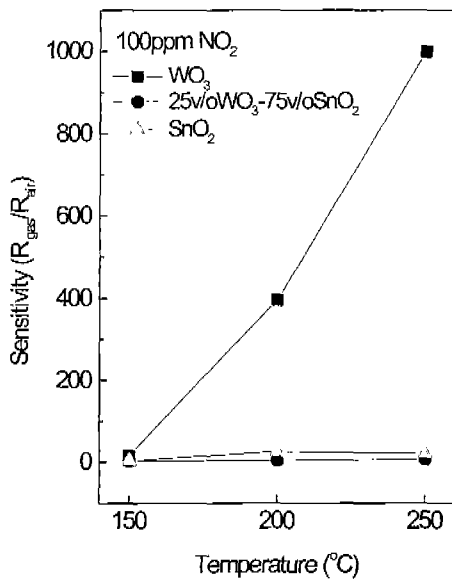
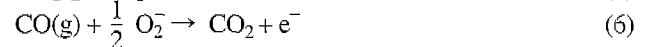
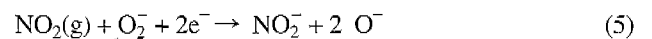
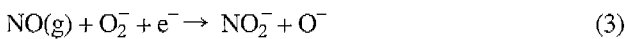


Fig. 6. NO₂ gas-sensing characteristics of WO₃-SnO₂ thin-film gas sensors.

Fig. 6에 100 ppm의 NO₂ 가스에 대한 WO₃-SnO₂ 박막의 감응 특성을 나타내었다. 이때, 가스감도는 식(1)에서 계산한 공기중에서의 측정가스 중에서의 센서 저항값의 비율 (R_{gas}/R_{air})이다. Fig. 6은 위에서 언급한 산소결핍 산화물 반도체의 산화성가스에 대한 carrier 밀도의 감소로 인한 전기전도도의 감소와 저항의 증가 현상과 일치한다. WO₃ 박막은 250°C의 온도에서 가스감도가 약 1000으로 매우 높은 감도를 나타내었다. 반면에 25% WO₃-75% SnO₂ 박막과 SnO₂ 박막의 경우에는 측정온도에 관계없이 NO₂ 가스에 대한 저항 변화가 WO₃ 박막에 비하여 크게 나타나지 않았다. 이때 Figs. 3~5에서와 같이 비슷한 미세구조를 갖고 있지만, WO₃가 SnO₂ 보다 NO₂ 가스에 대한 감도가 낮은 이유는 아직 명확하게 밝혀지지 않았다.

Fig. 7은 100 ppm의 CO 가스에 대한 감응 특성을 나타내었다. CO 가스는 산화성 가스이기 때문에 센서의 저항값은 감소하여 식(1)에 의한 가스감도는 1 이하로 나타나게 되는데, 이 때에는 SnO₂ 박막의 가스감도가 약 0.25로 가장 양호하였으며, 측정온도에 대한 가스감도의 변화는 크지 않았다. 즉 CO 가스 측정온도는 150°C로도 충분하다는 것을 나타낸다. CO 가스에 대한 감도는 WO₃의 경우 보다는 SnO₂의 경우가 더 크게 나타나 결함반응식에 의한 식(2)와

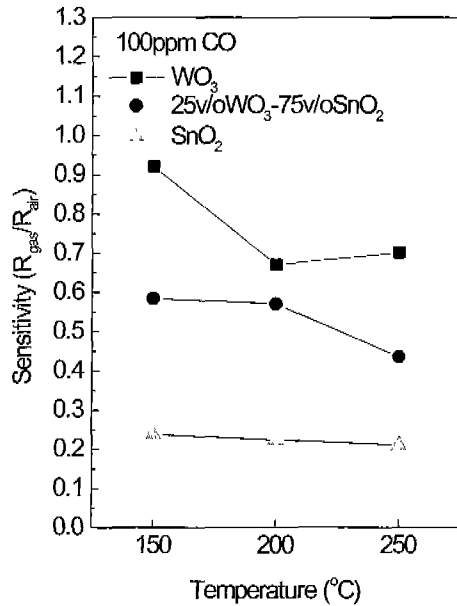


Fig. 7. CO gas-sensing characteristics of WO₃-SnO₂ thin-film gas sensors.

일치함을 알 수 있다.

WO₃와 SnO₂가 혼합된 25%WO₃-75%SnO₂ 박막의 경우에, NO₂ 가스에 대한 감응 특성은 나타나지 않고 CO 가스에 대한 감도만 WO₃와 SnO₂ 박막의 중간값 정도로 나타나, 소자 한 개로 두 가스를 분리해 내기는 어려우며, 한 기관위에 두 종류의 박막을 증착하여 선택적으로 분리해낼 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

이상의 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. WO₃-SnO₂ 박막의 X-선 회절 분석 결과, 기관온도가 300°C에서 증착시킨후 500°C에서 4시간 동안 공기중에서 열처리하였을 때 다결정 박막을 얻었다.

2. SEM과 AFM을 이용한 열처리 전 후의 미세구조 관찰 결과, WO₃ 박막은 열처리전에는 균일하고 치밀한 구조를 갖고 있으나 500°C에서 열처리한 후에는 입자사이에 균열이 발생하였다. 반면에 SnO₂가 포함된 박막의 경우에는 열처리와 관계없이 균열이 발생하였다.

3. 가스감도 측정 결과, NO₂ 가스에 대한 감도는 WO₃ 박막이, CO 가스에 대한 감도는 SnO₂ 박막이 우수하여 감지막의 재료 변화로 가스감지 선택성을 얻을수 있었다.

감사의 글

이 논문은 과학기술부 선도기술개발사업의 지원으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Taylor, "Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **35**(4), 457-481 (1993).
2. N. O. Korolkoff, "Survey of Toxic Gas Sensors and Monitoring Systems," *Solid State Tech.*, **32**(12), 49-64 (1989).
3. Z. R. Ismagilov and M. A. Kerzhentsev, "Catalytic Fuel Combustion- A Way of Reducing Emission of Nitrogen Oxides," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **32**(1,2), 51-103 (1990).
4. H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe and M. Fleischer, "Thin-film Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides," *Sensors and Actuators B*, **23**, 119-125 (1995).
5. T. Inoue, K. Ohtsuka, Y. Yoshida, Y. Matsuura and Y. Kajiyama, "Metal Oxide Semiconductor NO₂ Sensor," in *Technical Digest of the 5th Int'l Meeting on Chemical Sensors*, pp. 490-493, Rome, Italy, 1994.
6. Y. Yamada, K. Yamashita, Y. Masuoka and Y. Seno, "Zn-Sn-Sb-O Thin Film Sensor for ppb-level NO₂ Detection," *Sensors and Actuators B*, **77**, 12-15 (2001).
7. U. Lampe, J. Gerblinger and H. Meixner, "Nitrogen Oxide Sensors Based on Thin Films of BaSnO₃," *Sensors and Actuators B*, **26**, 26-27 (1995).
8. S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi and G. Okada, "NO₂ Gas-sensing Properties of Ga-doped ZnO Thin Film," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 621-622 (1993).
9. N. Imanaka, Y. Hirota and G. Adachi, "Selective Nitrogen Gas Sensor Based on Rare Earth Cuprate Semiconductors," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(6), 1950-1951 (1995).
10. N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu and N. Yamazoe, "Development of High-performance Solid-electrolyte Sensors for NO and NO₂," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 387-390 (1993).
11. S. Kudo, H. Ohnishi, T. Matsumoto and M. Ippommatsu, "NO_x Sensor Using YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films," *Sensors and Actuators B*, **23**, 219-222 (1995).
12. K. Moriya, H. Enomoto and Y. Nakamura, "Characteristics of the Substituted Metal Phthalocyanine NO₂ Sensor," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 412-415 (1993).
13. T. Ishihara, S. Sato and Y. Takita, "New Type NO_x Sensor Based on Capacitance Change," *Jpn. Chem. Sensors*, **9**, 153-156 (1993).
14. H. Toravela, A. Harkoma and S. Leppavuori, "Detection of the Concentration of CO Using SnO₂ Gas Sensors in Combustion Gases of Different Fuels," *Sensors and Actuators*, **17**, 369-375 (1989).
15. H. J. Jung and K. S. Yoo, The Development of Carbon Monoxide Gas Sensors, MOST Research Report. N144-2508-1, 1986.
16. T. Fujioka, S. Kusanagi, N. Yamaga, Y. Watabe, K. Doi, T. Inoue, T. Hatai, K. Sato, A. Takemoto and D. Kouzeki, "Electrochemical CO Sensor for Fire Alarm," in *Chemical Sensor Technology*, Vol. 5, ed. M. Aizawa, pp.65-78, Kodansha, Ltd., Tokyo, 1994.
17. T. Seiyama, "Gas Detection by Activated Semiconductor Sensor," *Denki Kagaku*, **40**(3), 244-249 (1972).
18. T. Oyabu, "Development of Tin Oxide Gas Sensor and

- Monitoring System," *Proc. of the 2nd Int'l Meeting on Chemical Sensors*, pp. 12-17, Fukuoka, Japan, 1983.
19. K. S. Yoo and H. J. Jung, "Gas-sensing Characteristics of Semiconducting Materials Based on In_2O_3 Depending on Composition Changes," *Sensors and Actuators*, **12**, 285-290 (1987).
 20. K. D. Schierbaum, S. Vaihinger and W. Gopel, "Prototype Structure for Systematic Investigations of Thin-film Gas Sensors," *Sensors and Actuators B*, **1**, 171-175 (1990).
 21. M. Kanamori, Y. Okamoto, Y. Ohya and Y. Takahashi, "Thickness Dependence of Sensitivity of SnO_2 Film Gas Sensors," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(2), 113-116 (1995).
 22. J. Maier and W. Gopel, "Investigations of the Bulk Defect Chemistry of Polycrystalline Tin (IV) Oxide," *J. Solid State Chem.*, **72**, 293-302 (1988).
 23. I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, M. C. Horriño, J. Getino and J. A. Agapito, "The Interaction of Different Oxidizing Agents on Doped Tin Oxide," pp. 644-647, *Technical Digest of the 5th Int'l Meeting on Chemical Sensors*, Rome, Italy, 1994.