2006年 8月 碩士學位論文

# Pd-WO₃박막을 이용한 수소센서의 연구

Study of hydrogen gas sensor using  $Pd-WO_3$  thin film

## 朝鮮大學校 大學院

尖端・素材工學科

## 金光虎

# Pd-WO₃박막을 이용한 수소센서의 연구

Study of hydrogen gas sensor using Pd-WO<sub>3</sub> thin film

2006年 8月

## 朝鮮大學校 大學院

尖端・素材工學科

## 金 光 虎

# Pd-WO₃박막을 이용한

# 수소센서의 연구

### 지도교수 박 진 성

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2006年 3月

朝鮮大學校 大學院

尖端・素材工學科

## 金光虎

# 김광호의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교	수	٥]	현	규	인

- 위 원 조선대학교 교 수 박 진 성 인
- 위 원 조선대학교 조교수 박 시 현 인

2006年 3月

## 朝鮮大學校 大學院

# 목 차

List of Tables
List of Figures
<i>ABSTRACT</i>
제 <i>1</i> 장. 서 론
제 2 장. 문헌조사 및 이론적 고찰
제 1 절. 가스감지재료
제 2 절. 반도체식 가스센서6
2. 1 동작기구
2. 2 흡착현상
2. 2. 1 물리흡착(Physisorption)8
2. 4. 4 화학흡착(Chemisorption)
2. 2. 3 The Lennard-Jones Model
2. 3 표면의 산소 흡착현상15
2. 4 Band Model(Depletion layer 형성)16
제 3 절. WO <sub>3</sub> 물성19

## 제 3 장. 열증착법에 의해 제조된 WO3박막의 물성 및

### 수소기체에 대한 감지특성

제 1 절. 서론
제 2 절. 실험방법23
제 3 절. 결과 및 고찰
3.1 표면특성분석24
3.2 수소에 대한 감지특성
제 4 절. 결 론
제 4 장. 가스농도 분석을 위한 계측시스템에 대한 연구
제 1 절. 서 론
제 2 절. 센서어레이 측정시스템의 구성
1. 하드웨어 구성
2. 소프트웨어 구성
3. 측정분석을 위한 컴퓨터프로그램44
제 5 장. 종합결론
참 고 문 헌
감사의 글

### List of Tables

Table 1. Classification of ceramic gas sensors.

Table 2. Temperatures of physical changes in porous SnO<sub>2</sub>.

#### List of Figures

- Fig. 1. A model of a potential barrier to electric conduction at a grain boundary.
- Fig. 2. Lennard-Jones Model of physisorption and chemisorption ;
  (a) physisorption of a molecule, (b) chemisorption, where at d=∞, enough energy has been introduced to dissociate the molecule..
- Fig. 3. Typical adsorption isobar.
- Fig. 4. Sketch showing the variation of EF-E $_{02}$  with qV $_{\rm s}$

(a)  $qV_{s}$  =0(flat band case,  $[O_{2}^{-}]\text{=}0)$  (b) equilibrium adsorption.

- Fig. 5. XRD patterns with varying annealing temperatures for (a)-(d) pure WO<sub>3</sub> and (e) 8 nm Pd deposition on WO<sub>3</sub>.
- Fig. 6. AFM images and roughness with varying Pd deposition thickness on WO<sub>3</sub>.(a) 0 nm, (b) 2 nm, (c) 4 nm, and (d) 8 nm..
- *Fig.* 7. FESEM surface images with varying temperature and Pd deposition thickness on WO<sub>3</sub>.
  - (a) 0 nm, (b) 2 nm, (c) 4 nm Pd followed annealing at 500°C/4hr and
  - (d) 0 nm, (e) 2 nm, (f) 4 nm Pd followed annealing at 600°C/4hr.
- *Fig. 8.* (a) W  $_{4f}$  and (b) Pd  $_{3d}$  core level spectra with varying annealing temperature, Pd deposition thickness, and H2 flow.
- *Fig. 9.* Resistance variation as a function of Pd deposition thickness and annealing temperature.
- *Fig. 10*.Resistance variation as a function of operating temperature for 2nm Pd deposition on WO<sub>3</sub>..
- Fig. 11. Resistance variation as a function of  $H_2$  concentration for 2nm Pd deposition on  $WO_3$ .
- Fig. 12. Sensor Signal detection circuit.

- Fig. 13. Null-balance circuit ..
- Fig. 14. Hardware block diagram.
- Fig. 15. Software flowchart.
- Fig. 16. Test module.
- Fig. 17. Gas measuring program on computer.

#### Abstract

#### Study of hydrogen gas sensor using $Pd-WO_3$ thin film

#### Kim Gwang-ho

Advisor : Prof. Jin-Seoung Park Department of Materials Engineering Graduate School of Chosun University

Physicochemical and electrical properties for hydrogen gas sensors based on Pd-deposited WO<sub>3</sub> thin films were investigated as a function of Pd thickness, annealing temperature, and operating temperature. WO<sub>3</sub> thin films were deposited on an insulating material by thermal evaporator. XRD, FE-SEM, AFM, and XPS were used to evaluate the crystal structure, microstructure, surface roughness, and chemical property, respectively. The deposited films were grown WO<sub>3</sub> polycrystalline with rhombohedral structure after annealing at 500 °C. The addition effect of Pd is not the crystallinity but the suppression of grain growth of WO<sub>3</sub>. Pd was scattered an isolated small spherical grain on WO<sub>3</sub> thin film after annealing at 500 °C and it was agglomerated as an irregular large grain or diffused into WO<sub>3</sub> after annealing at 600 °C. 2 nm Pd-deposited WO<sub>3</sub> thin films operated at 250 °C showed good response and recovery property.

#### 제 1 장. 서 론

환경오염과 석탄, 석유 고갈에 대한 우려로 최근 들어 저공해 대체에너지에 대한 관 심이 높아지면서, 수소에너지에 대한 기대가 점점 커지고 있다. 수소 연료의 이용 특 히, 수소 연료 자동차의 상용화가 수 년 내로 이루어질 것으로 예상되고 있으며, 분산 발전, 동력 등의 분야에 우선적으로 소비 확대가 이루어지면, 산업용, 안전용 등 수소 센서의 수요가 늘고 있다. 하지만 수소는 대기 중의 산소와 결합할 때 자연발화하거나 폭발하는 성질이 있기 때문에, 수소의 생산, 저장, 사용 과정에서 제반의 안전조치를 강구하여 수소의 누출을 방지하고 검지할 수 있는 시스템이 갖추어지지 않고서는 수소 연료의 광범위한 사용이 불가능하다. 특히 수소 연료 자동차의 상용화 연구가 고압으 로 압축된 수소를 자동차에 적재하는 방향으로 추진되고 있는 점을 감안하면 수소 누 출을 검지할 수 있는 수소안전 센서의 개발은 그 중요성이 더욱 커지고 있다.

수소센서는 빠른 응답속도, 안정성, 고감도, 재현성, 선택성, 경제성 등 기대되는 성 능과 목적이 충족되어야 하며 이와 같은 조건들을 만족하는 소자를 얻기 위해 그 제조 와 응용기술이 다각도로 연구되어 왔다. 초기의 수소 센서는 후막이나 벌크형태로 만 들어진 센서로서 소자형태가 비교적 컸다. 1975년 Lund-strom에 의해 수소감지를 위 한 Pd게이트 MOSFET소자형태로 보고된 이래 마이크로 수소센서연구가 활발히 진행 되어 왔다. 현재 많이 연구, 개발되고 있는 수소센서는 반도체식<sup>1,2,3)</sup>, 접촉연소식<sup>4)</sup>, FET(field effect transistor)방식<sup>5,6,7)</sup>, 전해질식(전기화학식)<sup>8,9,10)</sup>, 광섬유식, 압전식, 열전 식 등이 있다. 이러한 센서의 측정 농도범위, 사용온도 범위, 압력범위, 불순물에 의한 간섭효과에 따른 선택성, 민감성, 응답시간, 재현성, 장기 안정성, 장수명, 소자크기 및 사용 환경에 따른 적절한 가격이 다르다. 접촉연소식의 경우에는 일정한 임계농도에서 반응하는데 저 농도의 수소기체를 검지하는 것이 불가능하며 FET 타입과 광섬유식, 압전식은 공통으로 수소기체를 잘 흡착하는 팔라듐을 사용하는데, 고농도의 수소기체 에 반복해서 노출될 경우 촉매의 성능저하<sup>11)</sup> 등의 단점을 가지고 있다.

- 1 -

일반적으로 수소센서가 실용적으로 보급되고 이용되려면 수소에 대한 고감도 검지 성능을 가지고, 수소 이외의 가스, 수증기, 온도 등에 영향을 받지 않거나 적게 받아야 하며, 1년 이상의 장수명, 높은 정확성, 낮은 작동온도, 대량생산, 작은 크기, 낮은 소모 전력, 저렴한 가격 등을 고루 갖추어야 한다. 고감도의 검지 성능을 위해서는 수소센서 용 검지물질의 나노크기 합성 및 전도도 조절이 매우 중요하다.<sup>12)</sup>

현재 많은 연구가 검지 물질의 나노입자 합성에 대해서 이루어지고 있지만 나노입자 의 합성과 동시에 검지물질의 전도도 조절에 대한 연구는 많이 진행되지 않았다. 넓은 범위의 수소농도를 검지하기 위해서는 낮은 농도에서 검지 성능이 우수한 반도체식 수 소센서에 대한 연구가 필요하다. 그리고 작은 크기, 낮은 전력소모, 저렴한 가격을 갖 추기 위해서는 진공증착기술, MEMS(Micro-Electro-Mechanical System)기술등을 이 용한 센서의 제작이 요구된다.

SnO<sub>2</sub><sup>2,4)</sup>, WO<sub>3</sub><sup>3,13)</sup>, ZnO<sup>14)</sup>등 금속산화물 박막을 감지막으로 하는 저항 형 마이크로 가 스센서로 구조가 비교적 간단하여 소형화와 어레이 제작이 가능하고, 촉매금속의 다양 한 선택과 감도의 제어가 용이하여 가장 활발히 연구가 되여 있다. 그 중 WO<sub>3</sub>는 결정 질이든 비정질이든 무관하게 수소와 반응이 활발하여 수소감지용 금속산화물반도체로 널리 연구되고 있다. 촉매제로서 Pd는 수소와 반응을 활발하여 수소 또는 탄화수소계 열<sup>15)</sup>촉매로도 사용된다. 또 Pd는 금속으로서 수소기체에 대해 화학흡착능력<sup>16)</sup>강하고 상온·상압에서 약 850배의 수소를 흡수하며, 이 수소를 재 방출시킬 수도 있다<sup>17)</sup>.

따라서, 본 연구에서는 모물질로 WO3를 사용하였고, 촉매로서 수소와 반응이 우수한 Pd를 사용하였으며, Pd 도핑두께와 열처리조건에 따른 WO3박막의 물성 및 수소 가스 에 대한 저항형 수소가스 센서의 감지 특성을 연구하였으며, 이를 검출하고 분석하기 위한 측정시스템연구를 수행하였다.

- 2 -

#### 제 2 장. 문헌조사 및 이론적 고찰

#### 제 1 절. 가스감지재료<sup>18,19)</sup>

가스센서는 기체 중의 특정 성분을 검지하여 적당한 전기 신호로 변환하는 디바이스 이다. 이들 방법은 주로 검출소자의 표면에서 검출 대상 가스의 화학적 검출, 그리고 이것에 동반하는 소자재료의 화학적 변화를 전기신호로 변하는 것이다. 이를 인간의 후각에 비할 수 있는데 다만 후각이 예민하기는 하지만 대상이 되는 성분이 한정되어 있는 것에 비해서, 가스센서의 대상은 매우 많고, 그에 따른 감지재료와 가스감지방법 도 다양하다.

가스센서의 재료와 작동원리에 따라 크게 고체전해질형, 전기 화학형, 접촉연소형, 반도체형 등으로 분류할 수 있는데, 지금까지 상용화되고 있는 가스센서를 <표 1>에 나타내었다.

반도체형 가스센서는 일정한 분위기 하에서 반도체 소자의 전기저항과 일함수 등의 변화를 이용해서 특정의 화학적 성분을 검출하거나 일정한 양으로 조절하는 센서이다. 가연성 가스가 주된 대상물이지만 산소, 수증기, 이산화질소와 같은 흡착력이 강한 산 화성 가스도 검출할 수 있다.

고체전해질형과 전기화학형 가스센서는 피검극(M염l) | 고체전해질(M<sup>+</sup>전도체) | 참 조극의 형태로 된 센서로서 피검극에서 기체농도에 따른 참조극과의 금속이온의 농도 차에 의한 전압차로부터 가스농도를 검출하는 센서이다. 농도변화를 공식(1)에 의하여 선형적으로 나타낼 수 있고 특종의 가스에만 반응하기에 선택성이 우수하다. 하지만 고체전해질염형태로 존재하는 기체만을 감지하기 때문에 검출할 수 있기에 감지할 수 있는 기체의 종류가 제한 되여 있고 제조공정이 또한 복잡하다.

접촉연소식가스센서는 금속발열체주위에 가연성가스가 임계농도에 도달하였을 때 연

- 3 -

소하면서 산생되는 쥴열에 의한 저항의 변화로 가스농도를 검출하는 센서이다. 제조가 간단하기에 단가가 싸지만 고온(400℃이상)에서 작동하고 모든 가연성가스와 반응하기 에 전력소비가 크고 기체에 대한 선택성이 떨어진다. 근년에 촉매와 외부보상회로로 선택성과 수분, 온도, 바람등 주위환경영향을 많이 극복하였지만 임계반응농도에 도달 하여야 하기에 저농도가스 검출에서는 불가능하다.

센 서 의 종 류	주 목 할 물 성			물 /	성	센서재료예	피 검 물 질	
	전기전도도 (표면제어형)			티도 어형)		SnO <sub>2</sub> , ZnO	가열성가스, 산화성 가스	
반도체가스센서	전기전도도 (벌크제어형)			든도 거형)		α−Fe₂O₃, La₁-xSrxCoO₃, TiO CaO · MgO	가열성가스	
	표	면	;	전	위	$Ag_2O$	멜캅탄	
	정 류 특 성 (다이오드)			- 성 드)		Pd/TiO <sub>2</sub> , Pd/CdS	H <sub>2</sub>	
	최	하	값	전	압	Pd Gate MOSFET	$\mathrm{H}_2$	
승 도 세 서	전	7]	전	도	도	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> , Ni <sub>1-x</sub> Fe <sub>2+x</sub> O <sub>4</sub>	$H_2O$	
	공	진	주	파	수	흡착매+수정진동자	$H_2O$	
	뇻	담 (기	전력	분 턱)	극	ZrO <sub>2</sub> -CaO, KAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> , 유산염	O <sub>2</sub> , 할로겐, 함산소 화합물	
고세진애줄가드젠지	습	성	2	전	위	ZrO <sub>2</sub> -CaO, 프로톤 도전체	가열성가스	
고기치치시기ㅅ끼니	정	전	위	전	해	정전위전해 셀	CO, NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>	
신가와 약격 가 <b>드</b> 센적	전	지	;	전	류	산소전극	O <sub>2</sub>	
접촉연소식가스센서	연		소		열	Pt선조 + 산화촉매	가열성가스	

Table 1. Classification of ceramic gas sensors<sup>[18]</sup>.

#### 제 2 절. 반도체식 가스센서

#### 2.1 동작기구

반도체 가스센서에 있어서 소자의 전기적 저항의 변화는 본래 표면에 흡착한 가스와 반도체와의 사이가 전자 수수에 의한 것이다. 예를 들면, 산소와 NO<sub>2</sub>와 같이 전자 수 용성이 큰 가스는 반도체로부터 전자를 수용하여서 부(負)전하 흡착한다. 즉, 산화물 반도체 가스센서의 작동원리는 Fig. 1에서 보이듯이 온도에 따라 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 혹은 O<sup>-</sup> 이온이 산화물의 표면에 이온흡착을 하여 표면 저항을 높인다. 가연성 가스가 존재하지 않을 때는 산소의 부 전하흡착(O<sub>2</sub>-, O-, O<sub>2</sub>-)에 의해 소자는 고저항 상태에 있다.

그리고 감지 가스가 존재할 경우 표면에 흡착된 산소 이온과 감지가스 사이에 산화반 응이 일어나고 그 결과 전자는 다시 반도체 내부로 이동함으로써 저항이 감소한다. 이 런 barrier의 감소가 센서저항을 감소시키고, 이 감소는 연소성가스의 존재를 나타내는 신호로서 사용될 수 있다.

 $O_{ad} + H_2 \rightarrow H_2O + e$  (2)

반응식 (1) 와 (2)를 합치면 H<sub>2</sub> + 1/2(O<sub>2</sub>) → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>이 되는데, 이것은 소자를 촉매로 하는 H<sub>2</sub>의 연소 반응밖에는 없다. 반도체 가스센서는 통상 가열 조건 하에서 사용되는 데, 그것은 이와 같은 연소 반응을 용이하게 하기 때문이다.

- 6 -



1)  $O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^-$  or  $O^{-2}$  : Resistance increased

2)  $RH_2(reducing gas) + 20^- \rightarrow RO + H_2O + 2e^-$ : Resistance decreased

Fig. 1. A model of a potential barrier to electric conduction at a grain boundary.

#### 2.2 흡착현상

#### 2.2.1 물리흡착(Physisorption)

물리흡착은 일반적으로 흡착종과 고체의 dipole-dipole 상호작용에 의한 약한 흡착을 말한다. 즉, 표면에 접근하는 분자가 분극화(Polarization)되고 또한 고체 표면에 동일 하게 dipole을 만듦으로써 흡착종과 고체표면의 상호작용이 발생할 수 있는 0.1-0.12eV(약 2-5kcal/mol)의 에너지를 생성한다. Table 2에 SnO<sub>2</sub> 표면에서 산소의 흡착에 의하여 일어나는 물리적 변화들을 나타내었다. 또한 물리흡착·화학흡착에 대 한 Lennard-Jones model을 Fig. 2에 나타내었다. 물리흡착의 경우 계의 흡착종과 고체 표면이 멀리 떨어져 있는 경우 안정하므로 zero energy 상태에 있으나, 흡착종이 고체 표면에 접근함에 따라 dipole-dipole 상호작용이 발생하여, 더 가까워 질 경우 반발력 이 발생한다. 물리흡착은 비교적 낮은 온도에서 발생한다.

<i>T/</i> °C	Physical change		
150	Desorption of O <sub>2</sub>		
160	$O_2 - O^-$ transformation		
227	Dry slope change		
280	Water loss begins, minimum in		
	air resistivity ; low temperature		
	limit of peak in apparent gas		
	response		
350 - 400	Maximum in apparent gas		
	response		
400	Desorption of water from OH <sup>-</sup>		
450	High-temperature limit in		
	apparent		
	gas response ; water loss		
	complete ; maximum in air		
	resistivity		
520	Desorption of $O^-$ or $O^{2-}$		

Table 2. Temperatures of physical changes in porous  ${\rm SnO_2}^{20)}$ 



Fig. 2. Lennard-Jones Model of physisorption and chemisorption ; (a) physisorption of a molecule, (b) chemisorption, where at d=∞, enough energy has been introduced to dissociate the molecule.

#### 2.2.2 화학흡착(Chemisorption)

화학흡착은 일반적으로 15kcal/mol 이상의 흡착열을 가지며, 가스분자가 원자로 해리 (Dissociation)된 다음 고체와 강한 결합을 형성하는 경우를 말한다. Fig. 2에서 (b)가 화학흡착을 나타내고 있으며, 흡착종은 고체표면과 멀리 떨어져 있는 경우에도 해리에 너지로 인하여 높은 positive 에너지 상태에 있다. 그러나 흡착원자가 고체표면에 접근 하면서 강하나 화학결합이 발생하고 흡착종의 에너지는 물리흡착의 경우보다 더 negative 상태가 된다. 화학흡착열(Heat of chemisorption) △H<sub>chem</sub>는 대개 화합물의 생 성열(Heat of formation)과 비슷하며 가끔 생성열을 초과하기도 한다.

#### 2.2.3 The Lennard-Jones Model

Lennard-Jones Model은 화학흡착의 활성화에너지(△E<sub>A</sub>)를 설명하는 간단한 모델이 다. Fig. 2의 (a)의 물리흡착 곡선에서 zero energy를 가진 가스분자가 고체표면으로 접근하는 경우, 화학홉착이 일어나기 전에 분자를 해리시키기 위해 total energy를 공 급 할 필요가 없다. 즉, 분자가 Lennard-Jones model에서 물리흡착과 화학흡착 곡선이 교차하는 곳에 있을 경우 더 적은 에너지 △E<sub>A</sub>만 주면 충분히 화학흡착이 일어난다. 따라서 흡착율은

$$\frac{d\theta}{dt} = K_{ads} \exp(\frac{E_A}{KT}) \qquad (3)$$

 $\theta$ : the fraction of available surface covered

이 된다.

식 (3)에 따르면 낮은 온도에서 화학흡착은 거의 발생하지 않는다. 반면 탈착 (Desorption)은 ⊿E<sub>A</sub> + ⊿H<sub>chem</sub> 에 의해,

$$\frac{d\theta}{dt} = K_{ads} \exp(\frac{E_A}{KT}) - K_{des} \Theta \exp(\frac{(E_A + H_{chem})}{KT}) - (4)$$

 ${\ensuremath{\varDelta}} H_{chem}$  : the heat of chemisorption

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \text{ (for steady state)}$$

$$\theta = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \exp(\frac{H_{chem}}{KT}) \ \mathcal{P} 된다. \qquad (5)$$

즉, 온도가 상승하면 θ는 급격하게 감소한다. 이 방정식에서 θ는 매우 낮은 값을 갖 고 따라서 고체 표면에서 흡착 가능한 sites는 제한을 받지 않게 된다. 그리고 흡착종 의 coverage는 온도가 증가함에 따라 최대값을 가짐을 알 수 있다. 낮은 온도에서 발 생하는 낮은 흡착율은 화학흡착이 평형에 도달한 경우 온도증가에 따른 coverage의 감소 때문이다. 고체 표면에 물리흡착·화학흡착된 분자들의 coverage의 온도 의존성

- 12 -

을 Fig. 3에 나타내었다. 활성화 에너지와 흡착열 모두 coverage θ 에 의존한다. 특히 ⊿H<sub>chem</sub>은 θ 가 증가함에 따라 감소하고 ⊿E<sub>A</sub>는 θ 가 증가함에 따라 증가한다. ⊿ H<sub>chem</sub>가 θ 에 따라 감소하는 것은 표면의 heterogeneity에 의해 발생하는데, 처음 고체 표면에 흡착하는 원자는 sites에 흡착하기 위해 가장 큰 ⊿H<sub>chem</sub>를 필요로하고, 화학흡 착이 진행됨에 따라 더 낮은 ⊿H<sub>chem</sub>를 필요로 하기 때문이다. 따라서 ⊿H<sub>chem</sub>은 θ 가 증가할수록 감소하게 된다. 온도가 증가함에 따라 주어진 시간에서 흡착되는 흡착양도 증가한다. 즉, *d*θ/*dt* = a 로 흡착이 발생할 때, 식(3)으로부터 ⊿E<sub>A</sub> = kTln a/k<sub>ads</sub> 에 의해 흡착이 일어나고, 온도가 증가할수록 ⊿E<sub>A</sub>는 증가하고 따라서 θ 또한 증가한다. 최대 흡착은 T<sub>max</sub>에서 발생한다. T<sub>max</sub> 이하에서는 화학흡착은 탈착율이 무시되므로 비 가역적이고, T<sub>max</sub> 이상에서는 ⊿E<sub>A</sub> + ⊿H<sub>chem</sub> (activation energy)로 인하여 탈착율이 증가하므로 평형흡착(Equilibrium Adsorption)이 유지되기 때문이다.



Fig. 3 Typical adsorption isobar.

SnO<sub>2</sub> 표면 위에 흡착된 산소는 O<sub>2</sub>, O, O<sup>2</sup>-의 3가지 이온형태로 흡착된다. n-type 산화물 반도체는 표면의 stoichiometry가 전도도(Surface conductance)에 큰 영향을 미 치는데, 산소공공(Oxygen vacancy)은 donor로써 작용하여 표면의 전기전도도를 높이 고 반면 흡착된 산소 이온은 acceptor로서 작용하여 전자를 capture하기 때문에 전도 도를 감소시킨다. 표면반응에 관여하는 여러 가지 산소 흡착종을 Table 3에 나타내었 다. 표면에 흡착하는 산소의 coverage는 일정하기 때문에 흡착종들 사이의 전이는 표 면의 전하밀도(Charge density)를 변화시키는 중요한 역할을 한다. 상온에서 O<sub>2ads</sub> 와 O<sub>2</sub> 가스의 전이는 발열반응(Exothermic reaction)임에도 불구하고 매우 느리게 일어나 며, O<sub>2ads</sub> 흡착종은 낮은 온도 영역과 높은 산소분압 조건에서 지배적인 흡착종으로 알 려져 있다. 온도가 상승함에 따라 O<sub>2ads</sub> 은 반응성이 좋은 O<sup>-</sup>로 전이가 발생한다. 그러 나 이러한 전이에 의해서 반도체의 활성이 크게 개선되지는 않는다. 이유는 Weisz limitation으로 인해 표면에 흡착하는 O<sup>-</sup>의 농도가 10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>으로 제한을 받기 때문이다. 또한 O<sub>2ads</sub> 로부터 O<sup>-</sup>로의 전이속도 또한 매우 느리게 진행된다.

#### 2.4 Band Model(Depletion layer 형성)<sup>44)</sup>

산소 결함을 갖는 n-type 반도체의 표면에 산소분자가 흡착하고 산소의 농도에 따른 부수적인 potetial barrier와 negatively charge-up이 발생하고 표면 근처의 반도체 내 부에서는 양으로 하전된 donor ions으로 인해 공간 전하층(space chare layer)이 형성 된다. 형성된 공간 전하층을 전자 궁핍층(deplection layer)이라고 하며 이렇게 생긴 두 층의 potential 차이로 인해 전기장이 발생하고 band bending이 일어난다. 이때의 band 구조를 Fig.4 에 나타내었다.

공간전하층에서의 거리에 따른 potential의 변화를 보면, Poisson 방정식에 의해,

$$\frac{d^2 \varnothing}{dx^2} = \frac{dN_i}{\epsilon\epsilon_o}$$
(6)  
$$V(x) = \varnothing_b - \varnothing(x)$$

 $\ensuremath{\varnothing}$  : the potential in the depletion layer

 $N_i$ : the density of ions in the depletion layer

- $\epsilon$  : the dielectric constant
- $\epsilon_{\circ}$  : permittivity of free space

 $\emptyset_{b}$ : the potential in the bulk of the semiconductor

이 되고 식(6)을 적분하고,  $X \ge X_0$  이면 반도체는 uncharged 상태가 되므로  $X=X_0$ 에 서 dV / dx = 0 경계조건을 줘야한다. 두께가  $X_0$ 인 전자궁핍층(Deplection layer)에서 의 전자의 수를  $N_i x_0$ (per unit area)라 하면  $N_i x_0 = N_s$  (7) 가 되고, 식(6)을 다시 적분 하면,

$$V = \frac{qN_i (x - x_o)^2}{2\epsilon\epsilon_o}$$
(7)

 $N_s$  = the density of charged surface states

이 되고, 또한 X=0 일 때의 potential 값인 Schottky barrier Vs는

- 16 -

$$V_s = \frac{qN_i x_o^2}{2\epsilon\epsilon_{\circ}} \tag{8}$$

이 된다. 표면의 에너지준위로 이동하는데 필요한 에너지 장벽(Energy barrier) qVs를 식(9)에 대입하면,

$$Vs = qN_s^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_i \tag{9}$$

가 된다. 식(10)을 Maxwell-Boltxmann approximation을 이용해 표면에서의 전자밀도 (Electron density)를 구해보면,

$$n_s = N_D exp[-(rac{q^2 N_s^2}{2\epsilon\epsilon\epsilon_0 KTN_i})]$$

이 된다.

 $n_{\rm s}$  : the density of elecrons at the surface

 $E_F\ :\ Fermi\ energy$ 

k: Boltamann constant

T : absolute temperature



Fig. 4. Sketch showing the variation of  $EF-E_{O2}$ - with  $qV_s$  (a)  $qV_s$  =0(flat band case,  $[O_2^-]=0$ ) (b) equilibrium adsorption.

#### 제 3 절. WO3 물성

WO<sub>3</sub>는 용점이 1473℃이며 -40℃~17℃까지는 삼사정계, 17℃~330℃까지는 단사정계, 300℃~740℃에서는 사방정계, 740℃이상에서는 정방정계로 전환된다. 이를 400℃이상에 서 열처리를 하면 WO<sub>3-x</sub>형태로 존재하게 되여 조건에 따라서 WO<sub>2.72</sub>, WO<sub>2.90</sub>, WO<sub>2.96</sub>, WO<sub>3</sub>등으로 생성된다. 이를 가스 중에 노출시키면 가스흡착, 탈착에 의한 저항변화로 기체의 농도를 감지할 수 있다. 이를 주로 NOx, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> 와 O<sub>3</sub>를 감지하는데 많이 사용되여 왔다. 또 많은 금속들은 기체를 잘 흡착시키며, 흡착력의 일반적 순서는 O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>이다. d구역 금속은 이들 모든 기체를 세계 흡착시키지만 Mg, Cu같은 금속성이 강한 금속은 N<sub>2</sub>, CO2를 흡착시키지 못한다. 될수록 큰 흡착 엔 탈피, 큰 흡착된 가스의 표면에서 이동도를 위해 d구역금속을 촉매로 선택하게 되었다. 가스 감지특성은 가스분자의 표면 흡착력, 덮임율, 흡착된 가스가 표면에서의 반응에 참여하는 여부와 관계된다고 보인다. 본 논문은 열중발법으로 중착한 나노입자 형태의 WO<sub>3</sub>가 열처리 온도에 따른 표면특성이 가스농도의 홉, 탈착속도 및 흡착이온의 표면 에서의 이동도에 미치는 영향, 결정성의 변화가 가스감지특성에 미치는 영향, 촉매의 도핑으로 인한 WO3표면에서의 표면 특성의 변화의 가스 감지능력을 연구하였다.

WO<sub>3</sub>가 H<sub>2</sub>분위기에서 WO<sub>3</sub>표면에서 H<sub>2</sub>분자가 2개의 H<sup>+</sup>이온 상태로 WO<sub>3</sub>표면에 흡 착 되고 전자 두개를 주게 된다. 수소원자가 WO<sub>3</sub>표면에서 탈착될 때에는 1) H<sup>+</sup>이온으 로 탈착되는 경우 와 2)<sup>2</sup>H + 2e->2H<sub>2</sub>로 탈착 되는 경우가 있는데 2)경우에서는 캐 리어농도에 영향을 주지 않으므로 저항의 변화가 없다. 촉매 Pd를 첨가하였을 경우 H<sub>2</sub> 를 표면에 접착시키는 한편 H<sup>+</sup>이온으로 전환시키는 기능도 있다. 이로 하여 WO<sub>3</sub>표면 을 활성화하여 H<sup>+</sup>이온 덮임율을 크게 증가하는데 있다고 보인다.

수소가 WO<sub>3</sub>표면에서 흡탈착 과정을 Langmuir등온식으로 표현하려고 한다. 이를 이 론화하기 위하여 다음과 같이 가정하였다.

- 19 -

1) WO3표면에서 H2분자의 흡착은 단원자층 이상으로 일어날 수 없다.

2) 모든 흡착 자리가 동등하다.

3) 흡착할 수 있는 분자가 그 인접해 있는 이미 흡착된 분자의 영향을 받지 않는다 고 가정하였을 때 흡착에 의한 덮임율 변화를 다음과 같이 표시 할 수 있다.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p \{N(1-\theta)\}^2 \tag{10}$$

탈착에 기인한 덮임율의 변화는

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d (N\theta)^2$$
 ाम. (11)

단, 여기서  $\theta$ 는 가스분자의 표면 덮임율,  $k_a$ 는 흡착속도, $k_d$ 는 탈착속도, p는 흡착 기체의 압력의세기, N는 흡착될 수 있는 전체 자리수를 표시하였다. 이를 정리하면

$$\theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}}$$
 (12)

이 된다. 단,  $K = \frac{k_a}{k_d}$  이다. (3)식으로부터 보면 활성화 된 WO<sub>3</sub>계면에서 덮임율은 다 만  $\sqrt{P}$ 에 비례하게 된다.

1. 반응시간

초기 깨끗한 표면에 점착되는 속도는 결정면마다 다르다. 평형에 도달하였을 때 흡 착속도  $k_a$ 와 탈착속도  $k_d$ 는 같게 된다.  $k_d$ 는 1차인 Arrhenius식을 따르며 탈착 활성 화 에너지  $E_d$ 와 관계되는데  $k_d = Ae^{-E_d/RT}$ 이다. 따라서 표면에 남게 되는 반감기는

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{A} e^{E_d / RT}$$
(13)

이다. 근사적으로  $\frac{\ln 2}{A}$  를 입자-표면 결합의 진동주기와 같다고 본다. 동일한 물질에서

- 20 -

*E<sub>d</sub>* 를 상수로 보면 작동온도가 낮으면 낮을수록 탈착 반감기는 지수 함수적으로 커지
 게 된다. 따라서 높은 온도에서는 탈착시간이 짧고 낮은 온도에서 탈착시간이 길다.

2. 반응속도

수소가 WO<sub>3</sub>표면에서의 반응을 간단히 H<sub>2</sub> ⇔ 2H<sup>+</sup> + 2e 로 표시할 수 있다. 촉매인 Pd가 있는 경우 Pd는 정방향으로 크게 반응을 촉진시키는 것으로 여러 논문에서 제안 해 왔다. 반응속도를 본다면 표면 덮임율과 관계될 것이다.

$$v = k\theta = \frac{k\sqrt{Kp}}{1 + \sqrt{Kp}} = k(1 - \frac{1}{1 + \sqrt{p}})$$
(14)

단, 여기서 k를 촉매 활성화 계수라고 하면 순수 WO<sub>3</sub>에서는 1, 촉매가 있는 경우 k>1, k는 내부 비표면적과 관계된다.

#### 제 3 장. 열증착법에 의해 제조된 WO3박막의 물성

#### 및 수소기체에 대한 감지특성

#### 제 1 절. 서 론

수소센서는 연료전지, 안전, 공정제어, 미생물반응연구를 포함하는 다양한 목적에 응 용될 수 있어서 오래동안 광범위하게 연구되어 오고 있다. 초기의 수소 센서는 후막이 나 벌크형태로 만들어진 센서로서 소자형태가 비교적 컸다. 1975년 Lund-strom에 의 해 수소감지를 위한 Pd게이트 MOSFET소자형태로 보고된 이래 마이크로 수소센서연 구가 활발히 진행되어 왔다. 현재 마이크로 수소센서는 주로 Metal(Pt, Pd, Ir)-MOSFET형, capacitor형, 저항형과 접촉연소식 등이 있다. 이러한 다양한 시도에도 불구하고 경제적이며, 재현성과 신뢰성을 갖는 고감도의 범용센서 개발은 실현되지 않 고 있다.

SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO등 금속산화물 박막을 감지막으로 하는 저항 형 마이크로 가스센서 로 구조가 비교적 간단하여 소형화 제작이 가능하고, 촉매금속의 다양한 선택과 감도 의 제어가 용이하여 가장 활발히 연구가 되여 있다. 그 중 WO<sub>3</sub>는 결정질이든 비정질 이든 무관하게 수소와 반응이 활발하여 수소감지용 금속산화물반도체로 널리 연구되고 있다. 촉매제로서 Pd는 수소와 반응을 활발하여 수소 또는 탄화수소계열의 촉매로도 사용된다. 또 Pd는 금속으로서 수소기체에 대해 화학흡착능력이 강하고 상온·상압에서 약 850배의 수소를 흡수하며, 이 수소를 재 방출시킬 수도 있다.

따라서 본 실험에서는 모물질로 WO<sub>3</sub>를 사용하였고, 촉매로서 수소와 반응이 우수한 Pd를 사용하였으여, Pd 도핑두께와 열처리조건에 따른 WO<sub>3</sub>박막의 물성 및 수소 가스 에 대한 저항형 수소가스 센서의 감지 특성을 연구하였다.

- 22 -

#### 제 2 절. 실험방법

실리콘 기판의 절연성을 위해 SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si-substrate 구조의 기판을 사용하였 고, 소자크기가 3.5mm×3.5mm 크기가 되도록 기관 위에 Au paste(Heraeus, C4350)를 Screen Printing법으로 전극을 인쇄한 후 600℃, Air분위기에서 1시간 열처리하였다. 감지물질인 WO<sub>3</sub>(Aldrich, 99.9+%)박막은 Thermal Evaporation법으로, 초기진공도 2×10<sup>-6</sup>torr에서 전극이 인쇄된 기판 위에 200nm 두께로 증착한 후, 증착된 박막의 안 정성을 위해 공기중에서 300℃/1hr 열처리하였다. 촉매인 Pd(99.9%)는 DC magnetron sputtering법으로, 초기진공도 6×10<sup>-6</sup>torr, Ar 50sccm/min, Power 310V×40mA로 인가 하여 증착하였다. 15s, 30s, 60s 동안 Pd를 WO3위에 증착하여 2nm, 4nm, 8nm를 형 성 시켰다. 그리고 공기중에서 400℃, 500℃, 그리고 600℃에서 4시간씩 열처리 하였다. 박막의 결정특성은 X-ray회절분석기(Rigaku D-Max IIIA, CuKa=1.5405Å)를 사용 하였고 박막의 표면특성은 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4700)과 원자현미경 (AFM-PSIA)으로 관찰하였으며, W와 Pd의 화합결합에너지는 XPS를 사용하였다. 제 조된 센서소자의 전기적 특성을 MFC(mass flow controller-MR500)로 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>(balance N<sub>2</sub>, 250ppm)로 제어하여 N<sub>2</sub> 80vol%, O<sub>2</sub> 20vol%를 Air로, H<sub>2</sub>는 200ppm을 흘려주며 저항을 multimeter(HP34401A)로 자동 측정하여 분석하였다. 단, 여기서 사용 된 기체는 99.9993%의 고순도 기체였고, 수소기체에 대한 감지도는 S=Rair/Rgas로 나 타내었다.



Fig. 5 DC magnetron sputtering system.

#### 제 3 절. 결과 및 고찰

#### 1. 박막의 특성분석

Pd의 첨가에 따른 WO3박막의 최적한 감지 조건을 찾기 위하여 Pd 증착 두께와 열 처리조건에 따른 분석을 실시하였다. Fig.5는 as-doped와 공기분위기에서 400℃, 50 0℃, 600℃에서 각각 4시간 동안 열처리한 순수 WO3 막과 Pd를 8nm로 WO3박막 위 에 증착하여 600℃/4hr에서 열처리한 시편들의 XRD 결과이다. 순수 WO3박막은 400℃ 까지 비정질 상태로 존재하다가 500℃ 열처리 후 사방정구조로 변화하고 주피크가 (200)인 다결정으로 성장하였다. Pd 8nm의 첨가로 WO3를 600℃열처리 후에도 WO3의 결정 피크의 변화는 없어서 Pd 첨가로 WO3결정성에는 영향이 없음을 알 수 있다. 또 한 Pd 혹은 PdO의 주 peak가 40.2와 34에 존재할 수 있으나 Pd 만을 8nm 증착한 경 우도 역시 증착량이 너무 작아서 확인할 수 없었다.

Fig.6은 Pd 증착 후 500℃에서 열처리한 시편의 표면형상 및 표면거칠기(RMS) 변화 를 표시하였다. 순수 WO<sub>3</sub>박막과 Pd를 2-8nm 증착 한 WO<sub>3</sub> 박막을 공기분위기에서 500℃/4hr 열처리한 시편의 표면 거칠기는 각각 2.682nm, 5.011nm, 5.303nm와 0.801nm 였다. 표면 거칠기는 Pd 4nm까지는 증가하다가 8nm에서는 매우 작아지는 데, 이것은 Pd가 연속막이 되면서 표면 거칠기가 작아진 것으로 추정된다. Pd 첨가 목적이 WO<sub>3</sub> 박막 내나 표면에 Pd가 분산 되어 촉매 및 센싱 특성 향상에 기여하는 것을 목표로 하였기에 이후 실험은 4nm이하의 Pd 증착에 대해서만 실험하였다.

Fig.7은 순수 WO<sub>3</sub> 막과 WO<sub>3</sub>막 위에 Pd를 스퍼터 증착하여 공기분위기 중 500℃와 600℃에서 4시간 동안 열처리한 SEM 표면사진이다. 열처리한 경우 Pd를 증착하지 않

- 25 -



Fig. 5 XRD patterns with varying annealing temperatures for (a)-(d) pure WO<sub>3</sub> and (e) 8 nm Pd deposition on WO<sub>3</sub>.



Fig. 6 AFM images and roughness with varying Pd deposition thickness on WO<sub>3</sub>. (a) 0 nm, (b) 2 nm, (c) 4 nm, and (d) 8 nm.



Fig.7 FESEM surface images with varying temperature and Pd deposition thickness on  $\mathrm{WO}_{3}$ .

(a) 0 nm, (b) 2 nm, (c) 4 nm Pd followed annealing at 500  $^\circ\!\!{\rm C}/4hr$  and

(d) 0 nm, (e) 2 nm, (f) 4 nm Pd followed annealing at  $600\,^\circ\!\mathrm{C}/4\mathrm{hr}.$ 

은 것은 입자 크기가 수 um로 크게 성장하였고 입자크기 및 입계의 선명도도 600℃ 경우가 크고 뚜렷함을 알수 있다. Pd를 증착하여 열처리 한 경우는 Pd 증착으로 입계 구별이 어렵고, 특히 500℃ 열처리 경우는 입자 및 입계 관찰이 어렵지만, 600℃ 경우 는 입자 성장이 억제된 것이 나타난다. 입계 소실 및 입자 성장 억제는 Pd가 산포에 의한 물질이동 억제 효과로 생각된다. Fig.7의 (b)와 (c)에서 Pd 증착 사진의 횐 반점 들은 Pd가 분산된 형태를 보여주는 것으로 500℃ 경우는 4nm 경우가 Pd 분포 밀도가 높은 것을 알수 있다. 그러나 600℃ 열처리 경우는 500℃ 보다 Pd 입자가 크고 불규칙 하며 분산 밀도는 매우 낮지만 입계나 입계의 3극점 부근에 Pd가 다수 분포된 것을 알 수 있다. 이것은 600℃에서 열처리한 박막은 열처리 중 Pd가 응집 혹은 WO<sub>3</sub> 입계 로 된 것을 의미한다.

Fig.8(a)는 Pd를 4nm 중착 여러 분위기에서 열처리한 시편표면의 W4772에너지의 변 화를 나타낸 XPS 그래프이다. W4772 Binding energy는 35.8eV로서 WO3<sup>21)</sup>의 결합 형 대를 의미한다. 500℃ 이상의 열처리로 중착 직후의 Fig.5의 비정질 물질이 열처리로 완전히 WO3로 결정화되었음을 알 수 있다. 또한 Pd 증착 유무와 열처리 온도에 따른 피크 위치의 변화도 없어서 Pd 증착으로 WO3 자체의 화학적 특성이 변하지 않음을 알수 있고, 역시 Pd 4nm 증착 후 500℃ 열처리 하여 수소를 250℃에서 흘린 후 측정 한 경우도 W4772 피크의 변화가 없어서 수소 가스와 WO3는 반응이 거의 없는 것으로 추정할 수 있다. Fig.8(b)는 열처리 분위기에 따른 표면 Pd3d32에너지의 변화를 표시한 XPS그래픽이다. 공기분위기에서 500℃나 600℃에서 열처리한 시편의 Binding energy 는 337.9eV로서 증착한 Pd가 열처리로 PdO2<sup>239</sup>로 존재함을 알 수 있다. 또 Hoel이 제 시한 것처럼 Pd는 박막일 경우 600℃에서 완전히 산화되어 PdO2로 전환된다<sup>22)</sup>는 결과 와 비교하여 볼 때 500℃에서 열처리 하였을 때도 PdO2로 존재함을 알수 있었다. 센서 동작 구간에서 Pd의 변화를 관찰하기 위하여 200ppm의 수소를 250℃에서 흘려 준 후 측정한 피크는 Pd금속(335.1eV)과 PdO(336.3eV)<sup>23)</sup> 사이에서 관찰 되였다. 이것은 수소 가스 유입으로 산화된 PdO2는 Pd와 PdO로 환원됨을 의미한다.

- 29 -



Fig. 8 (a) W  $_{4f}$  and (b) Pd  $_{3d}$  core level spectra with varying annealing temperature, Pd deposition thickness, and H<sub>2</sub> flow.

#### 2. 수소에 대한 감지특성

Fig.9(a)는 작동온도 250℃, 200ppm 수소기체에 대해 500℃에서 열처리한, Pd첨가량 에 따른 시편의 반응속도와 회복특성이다. Pd를 첨가하지 않았을 경우 WO3박막은 저 농도 수소에 대해서 거의 반응을 보이지 않고 있다. Pd를 2nm 도핑하였을 때 반응시 간은 110s, 회복시간은 140s이고 반응 이후의 값도 매우 안정된 상태를 유지한다. Pd 가 4nm로 증가하였을 경우 반응 시간은 60s, 회복시간은 80s로 감소되었으나, 반응에 따른 평형값이 불안정 하여 일정 농도의 수소를 계속 유입 시키면 저항이 점차 증가되 는 현상이 나타난다. Fig. 3에서 관찰한 것처럼 Pd 첨가로 입자성장이 억제된다. 이것 은 Pd가 주로 입계에 존재한다는 것을 의미하고 600℃ 열처리의 Fig. 3(e)에서 뚜렷이 확인할 수 있다. 또 Pd는 200℃에서 산화 될 수 있고<sup>22)</sup> Fig.8(b)의 XPS분석에서 200ppm의 수소가스 유입으로 Pd의 환원이 발생된다. 즉 수소 가스 유입으로 표면 흡 착산소나 PdO2가 환원되며 계면의 전위장벽(potential barrier)을 낮추고, 산소 유입시 는 산소흡착이나 Pd 산화로 barrier가 다시 증가되는 산화환원 반응이 저항의 감소 및 증가와 연관된 센싱기구라고 할 수 있다. 또 Pd의 촉매 효과로 산소분자를 이온상태로 분해하는 촉매효과<sup>24)</sup>도 동시에 발생할 수 있다. 즉 수소 유입으로 PdO<sub>2</sub>의 산소 이탈만 으로 반응시간이 결정되나 회복시간은 O2의 이온화, 흡착, 결합의 보다 복잡한 반응에 따른 결과가 회복시간과 반응 시간의 차이의 원인이라고 할 수 있다. 초기에 Pd를 2nm 증착한 Fig.7(b)의 경우는 입자가 작고 서로간 고립된 형태를 보여서 수소가스 유 입으로 수소화합물(PdO2 혹은 PdO)의 환원과 결합력이 약한 표면 흡착 산소와의 반 응으로 평형값에 빨리 도달되어 이후 저항값의 변화가 없다고 생각된다. Pd를 4nm 증착한 Fig.7(c)의 경우는 500℃ 열처리 후에도 입자간 고립성이 약하여 수소가스 유입 으로 Pd 화합물 입자가 접촉 부위와 표면 흡착산소의 이탈이 급속히 진행되며 저항이 빨리 낮아지나 불완전 환원된 PdO2나 PdO로부터 산소가 확산되어 Pd 입자간 연결 부 위가 재산화되며 입계의 전위 장벽이 복원되면서 저항이 증가하는 것으로 추정된다.

- 31 -

다시 수소가스를 차단하고 공기만을 흘려주는 경우는 O<sub>2</sub> 산소분자가 이온 상태로 분 해되어 흡착 및 Pd 산화가 진행되어야 하기 때문에 흡착산소의 이탈만 수반되는 반응 시간보다 회복시간이 더 길다고 생각된다.

Fig.9(b)는 600℃열처리한 시편의 동일 조건에서의 수소 반응 특성 결과이다. Pd를 첨가하지 않은 경우는 거의 반응 특성을 확인할 수 없고, Pd를 2nm 증착한 경우 100s, 4nm인 경우는 60s로 반응시간이 500℃ 열처리한 경우와 비슷하나 회복특성은 2nm에서 380s, 4nm에서 300s로 회복시간이 각각 2.7배에서 3.7배 정도로 길어지고 회 복특성도 완전하게 초기 공기 값에 도달하지 않는 것으로 나타난다. 수소는 확산속도 가 커서 Pd 산화물 환원이나 흡착산소와의 반응이 신속하게 발생하여 열처리 온도에 거의 무관한 반응시간이 측정된다. 그러나 Fig.7(c)나 (d)에서 확인한 것처럼 고온열처 리로 Pd 화합물 입자가 커지고 일부는 WO<sub>3</sub> 내부나 입계 깊은 곳까지 확산되어 존재 할 수 있고 유입된 공기 중의 O<sub>2</sub> 분자도 이온화, 확산, 흡착, 산화의 반응이 연쇄적으 로 수반되어야하기에, 즉 산화 반응에 더 많은 시간이 필요하기 때문에 회복시간이 긴 것으로 추정된다.

즉 WO<sub>3</sub> 박막의 Pd 증착 특성은 수소 센싱 특성은 현저히 개선되나 증착 두께와 열 처리 온도를 최적화하여 표면에 작은 Pd(화합물) 입자가 고립된 형태로 분포하는 것이 수소가스 센싱에 최적일 수 있다.

Fig.10은 Pd를 2nm로 증착하여, 500℃에서 열처리한 시편의 작동온도에 따른 수소 기체 감지특성이다. 200℃에서 보면 반응시간이 110s, 회복시간이 240s로 반응시간은 비슷하나 회복시간은 약 두배 정도 길다. 300℃에서는 250℃와 유사한 반응시간과 회 복시간을 나타내었다. 다만 수소 기체에 대한 감지특성 혹은 저항 변화 값은 작동온도 250℃에서 제일 우수하였다. Fig.11은 500℃열처리한 Pd 2nm시편의 작동온도 250℃에 서의 50ppm-200ppm농도 범위에서 수소 가스 농도에 따른 저항변화를 나타낸 것으로

- 32 -

농도에 따른 유의차는 뚜렷하지만 절대값의 변화는 크지 않다. Fig.11의 저항값을 공기 중의 저항값과 수소가스 유입 후의 저항값의 비로 정의한 감지도( S= Rair/Rgas)를 구하면 50ppm에서는 약 5.2, 200ppm에서는 약 7.3의 값으로 비교적 우수한 감도를 얻 을 수 있다.



Fig.9 Resistance variation as a function of Pd deposition thickness and annealing temperature.



Fig.10 Resistance variation as a function of operating temperature for 2nm Pd deposition on WO<sub>3</sub>.



Fig.11 Resistance variation as a function of  $H_2$  concentration for 2nm Pd deposition on WO<sub>3</sub>.

#### 제 4 절. 결 론

WO3박막 위에 Pd를 증착한 박막소자의 수소기체에 감지 특성을 연구하였다. 열증착 기로증착한 WO3박막은 500℃이상에서 사방정구조인 다결정상으로 성장하였고, Pd 유 무에 따른 WO3 결정성에서는 차이를 확인할 수 없었으나 입자 성장은 Pd 첨가로 억 제되었다. 500℃ 열처리로 증착된 Pd는 구형형태를 보여주고 있고, 2nm 경우는 완전 고립된 섬구조로 존재하는 것으로 추정된다. 600℃ 열처리 경우는 Pd가 응집된 큰 입 자가 관찰 되었다. WO3는 Pd 증착과 열처리로 결합력의 변화가 없는 것으로 확인 되 었고, Pd는 열처리로 PdO2로 산화되며, 수소분위기에서 열처리하면 Pd와 PdO로 환원 된다. 수소 가스 감지 특성에서 Pd를 2nm 증착한 시편을 500℃ 공기 중에서 열처리 하였을 때 우수한 반응속도와 안정된 회복특성이 나타났고 최적의 작동온도는 250℃였 다.

#### 제 4 장. 가스농도분석을 위한 측정시스템에 대한 연구

#### 제 1 절. 서 론

박막증착기술과 MEMS기술의 발전에 따라 센서의 저전력소비, 소형화와 대량생산을 가능케 하였다. 이런 반도체 능동소자를 바탕으로 한 가스센서들은 구조가 비교적 간 단하여 소형화 제작이 가능하고, 촉매금속의 다양한 감도의 제어가 용이 할뿐만 아니 라 빠른 응답특성, ppm레벨에 가까운 고분해능을 확보할 수 있어 전도가 유망한 소자 이다. 이와 같은 우점이 있는 반면 특종의 가스에만 반응하지 않고 여러 가지 가스와 반응하는 결점이 있다. 촉매의 선택과 작동온도의 변화로 일정한 선택성을 향상할 수 있으나 이런 방법으로는 한계가 있다. 때문에 계측의 정밀성을 확보하려면 부동한 종 류의 센서어레이기술과 소프트웨어적인 신호처리기술이 필요하다.

한편 작동온도는 가스센서의 동작특성(감도, 선택성, 응답시간)을 최적화하는데 중요 한 요소이다. 반도체형 가스센서에서는 일정한 작동온도를 유지하기 위해 Pt, 니켈합금 등 미세 발열체를 장착하고 있고 일정한 Power를 흘려줘야 한다.

본 연구에서는 반도체 가스센서에 적합한 측정시스템을 구현함에 중점을 두었으며 8 채널 에레이 구조를 갖는 소프트웨어 및 측정시스템을 개발하여 신뢰성 향상에 노력하 였으며 작동온도에 따른 센서의 감지특성을 관찰하기 위하여 볼륨으로 히터전압을 조 절하는 방법을 사용하였다.

#### 제 2 절. 센서어레이 측정시스템의 구현

#### 1. 하드웨어 구성

지금 까지 개발된 센서 측정 시스템들은 대부분 센서와 바이어스회로 사이에 스위치 를 두고 각 센서 채널의 신호를 순차적으로 읽어 들이는 방식을 취하여 왔다. 이러한 형태의 시스템은 채널의 수가 많아져도 하나의 바이어스회로로 모든 채널의 값을 읽을 수 있기 때문에 측정시스템의 크기나 소비전력의 효율성이 있어 매우 유리하다. 그러 나 측정시간을 살펴보면 센서 각각이 가지는 성분 때문에 스위치가 켜지는 순간부터 어느 시간까지 센서의 용량이 충전되는데 시간이 필요하게 되어 전체 시스템의 측정 시간이 채널의 수에 비례하여 늘어나는 단점을 가진다. MSC12xx<sup>25-28)</sup>계열의 MCU(micro-controller unit)는 이런 단점을 극복하고자 Ti사에서 만들어진 고성능 MCU이다. 내에 A/D변환기를 내장하고 있고 수십Hz의 변환속도와 최고로 24bit까지 분해능을 확보하고 있어 계측수준에서의 요구를 만족할 수 있다. 때문에 측정시스템의 고속, 소형화, 정밀성을 위하여 MSC1210을 이용하여 센서어레이 측정시스템을 구현하 였다.

Fig.12는 하드웨어 다이어그램 블록도를 표시하였다. 센서어레이 측정시스템은 아날 로그 영역과 디지털 영역의 두 부분으로 나누어져 있고 추가로 통신과 디스플레이 영 역이 포함되었다. 아날로그 영역은 신호변환회로와 DC 정전압(5V) 및 조절이 가능 한 센서히터전압으로 구성된다. 신호변환회로에서 보면 대부분 A/D변환기는 전압을 디지털신호로 변환시킨다. 하지만 가스센서에서 출력형태는 전압변화(고체전해질센서), 전류변화(Metal- SiO<sub>2</sub>등 MOSFET구조를 이용한 센서), 저항변화(SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>등 산화 물반도체가스센서) 및 정전기용량의 변화(MISFET타입센서)로 다양하다. 때문에 이런 전기신호를 전압으로 변환시키는 회로가 필요하다. Fig.13은 전해질타입이나 브리지회

- 39 -

로에서 계측되는 전압과 반도체가스센서에서 저항을 측정하는 회로이고 Fig.14는 측정 노이즈를 감소하기 위한 회로이다.



Fig.12 Hardware block diagram.







Fig. 14 Null-balance circuit.

디지털 영역에서는 MCU(micro-controller unit)로 제어되는 기준전압 발생회로가 작 업전극을 활성화시키면 8채널의 반도체센서의 출력이 바이어스 회로를 통해 검출된다. 바이어스 회로를 거친 센서 신호는 DC전압조정 및 증폭회로를 통해 A/D변환기의 입 력 범위 내로 DC레벨이 조정된다. 여기에서 MCU는 A/D변환기를 통해 들어오는 값 을 읽어 들이고 이를 가스농도로 연산을 수행하여 그 값을 디스플레이와 RS232모듈을 통해 컴퓨터에 전송시킨다.

#### 2. 소프트웨어 구성

가스농도분석시스템을 운용하기 위한 소프트웨어의 전체 흐름도는 Fig.15 와 같다. 초기에 프로그램이 시작되면 I/O 장치를 초기화한다. 다음 리지스트를 초기화하고 디 스플레이모듈과 통신모듈을 초기화한다. A/D변환시간을 0.1s로 설정하였기에 8개 채널 에서 소모하는 시간은 0.8s이다. 0.2s동안은 MCU자체의 온도센서로 계측하는 것을 반 복하여 시스템이 정상적인 작동을 유지하였다. 초기화과정을 끝마친 후 ch\_counter을 1로 하여 sensor 1번부터 순차적으로 계측을 진행하였다.

계측이 시작된 후, PGA=1(증폭계수)로 설정하여 각 채널의 측정값이 실제수치와 같 게 하였다. 각 채널에서 계측된 결과의 정확 여부를 판단하고 이를 변수 어레이에 저 장시킨다. 전압계측인가 저항계측인가를 판단하고 그에 따른 전압값 또는 저항값을 계 산한다. 단, 저항을 계산할 때 옴의 법칙에 근거하여 저항을 구하였다. 측정값을 대응 하는 기체농도로 환산하여 디스플레이 하였고, RS232통신으로 컴퓨터에 전송하였다.





#### 3. 분석을 위한 컴퓨터 프로그램

센서어레이 측정을 위한 컴퓨터 프로그램은 다음과 같은 기능을 만족하여야 한다.

- 1. 측정시스템에서 받은 데이터를 저장
- 2. 데이터를 Sample별로 표시가 가능해야 한다.
- 3. Script기술을 이용한 Heater Voltage컨트롤 및 MFC(mass flow controller)가 가능해야 한다.
- 4. 장기실용성 테스트를 위하여 일정한 장시간동안 동일 시각에서의 테스트가 가능해야 한다.
- 5. 현재 실험실에서 많이 쓰고 있는 데이터분석 프로그램(Origin, Sigma, Excel) 과 호환이 가능해야 한다.

Fig.16은 테스트용 측정시스템의 사진이고, Fig.17은 측정하고 있는 프로그램의 그림이다.



Fig.16 Test module.

- 46 -



Fig.17 Gas measuring program on computer.

#### 제 5 장. 종합결론

본 연구에서는 모물질로 WO<sub>3</sub>를 사용하였고, 촉매로서 수소와 반응이 우수한 Pd를 사용하였으여, Pd 도핑두께와 열처리조건에 따른 WO<sub>3</sub>박막의 물성 및 수소 가스에 대 한 저항형 수소가스 센서의 감지 특성을 연구하였으며, 이를 검출하고 분석하기위한 측정시스템연구를 수행하였다.

1. XRD결과에서 보면 WO<sub>3</sub>박막은 400℃에서 비정질상태로 존재하다가 500℃이상에
 서 사방정구조인 다결정상으로 성장하였다.

2. SEM과 AFM결과에서 보면 600℃열처리 하였을 때 Pd는 WO<sub>3</sub>위에서 응집되는 현상이 관찰되였다. Pd 4nm증착시 섬구조모양을 유지하다가 8nm이상이면 층상구조로 전환된다.

3. XPS결과에서 촉매인 Pd는 600℃에서 열처리 하였을 때 완전히 PdO₂로 전환된다.
 이를 다시 수소분위기에서 열처리하면 Pd와 PdO로 환원되는데 이는 Pd-WO₃가스감지
 는 주요하게 Pd의 산화-환원반응에 의함을 알수 있다.

4.수소 가스 감지 특성에서 Pd를 2nm 증착한 시편을 500℃ 공기 중에서 열처리 하 였을 때 우수한 반응속도와 안정된 회복특성이 나타났고 최적의 작동온도는 250℃였 다.

5. MSC1210을 이용한 수소기체를 감지하기 위한 측정시스템으로 측정하여 보았을 때 HP34401A (Hewellett-Packard 사제)멀티미터와 비교하면 유사한 측정결과를 얻어 고정밀, 소형화, 가격이 또한 저렴한 센서시스템제조가 용이하였다.

- 48 -

#### 참고문헌

1. J. Will Medlin, Andrew E. Lutz, Robert Bastasz and Anthony H. McDaniel,

"The response of palladium metal-insulator-semiconductor devices to hydrogen oxygen mixtures: comparisons between kinetic models and experiment", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 96, pp. 290–297, 2003.

2. S.Shukla, S.Patil, S.C.Kuiry, Z.Rahman, T.Du, L.Ludwig, C.Parish, S.Seal, "Synthesis and characterization of sol-gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 96, pp. 343–353, 2003.

3. D.Davazoglou, T.Dritsas, "Fabrication and calibration of a gas sensor based on chemically vapor deposited WO<sub>3</sub> films on silicon substrates Application to  $H_2$ sensing", *Sensor and Actuators B*, vol. 77, pp. 359–362, 2001.

4. A.Katsuki, K.Fukui, "H<sub>2</sub> selective gas sensor based on SnO<sub>2</sub>", *Sensors and Actuators B*, vol. 52, pp. 30–37, 1998.

5. D.Briand, H.Wingbrant, H.Sundgren, B.Schoot, L.Ekedahl, I.Lundstro<sup>--</sup>m, N.F. de Rooij, "Modulated operating temperature for MOSFET gas sensors: hydrogen recovery time reduction and gas discrimination", *Sensors and Actuators B*, vol. 93, pp. 276–285, 2003.

6. 백태성 , 이재곤 , 최시영, "화학센서 : 유중 용존수소 감지를 위한 Pd/Pt Gate MISFET 센서의 제조와 그 특성", 한국센서학회학회지, 제5권, 제4호, pp.41 ~ 46, 1996
7. 성영권, 이승환, 고중혁, 이동회, "Pt-MIS 커패시터 소자의 수소가스 검지특성 연구 ", 대한전기학회논문지, 제48권, 제2호 , pp. 69-75, 1999

8. Xianbo Lu, Shouguo Wu, Li Wang and Zhenxi Su, "Solid-state amperometric hydrogen sensor based on polymer electrolyte membrane fuel cell", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 107, pp. 812-817, 2005

- 49 -

9. L.P. Martin, A.-Q. Pham and R.S. Glass, "Electrochemical hydrogen sensor for safety monitoring", *Solid State Ionics*, Vol. 175, , pp. 527-530.

10. Noriaki Kurita, Norihiko Fukatsu, Nobuhiro Miyamoto, Mika Takada, Jirou Hara, Megumi Kato and Teruo Ohashi, "Hydrogen concentration cell using *a*-Al2O3 as a solid electrolyte", *Solid State Ionics*, Vol. 162-163, pp. 135-145, 2005

11. Kevin Luongo, Altagrace Sine and Shekhar Bhansali, "Development of a highly sensitive porous Si-based hydrogen sensor using Pd nano-structures", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 111-112, pp. 125-129, 2005

12. S.J. Ippolito, S. Kandasamy, K. Kalantar-Zadeh, W. Wlodarski, "Layered SAW hydrogen sensor with modified tungsten trioxide selective layer", *Sensors and Actuators B*, vol. 108, pp. 553-557, 2005.

 13. 유광수, "화학센서 : 박막형 WO<sub>3</sub> 계 가스센서의 NOx 감도 특성", 한국센서학회학 회지, 제5권, 제5호, pp.39-46, 1996

14. D.Gruber, F.Kraus, J.Muller, "A novel gas sensor design based on CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O plasma etched ZnO thin films", *Sensor and Actuators B*, vol. 92, pp. 81-89, 2003.

15 D.Stacchiola, F.Calaza, T.Zheng, Wilfred T.Tysoe, "Hydrogen conversion on palladium catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 228, pp. 35-45, 2005.

16 P.W.Atkins, 안운석 역, "물리화학", 淸文閣, 서울, pp. 954, 2002.

17 김병희, "理化學辭典", 한국사전연구사, 서울, pp. 1366, 1995.

18. A.J.Moulson and J.M.Herbert, "Electoceramics", pp. 166-170

19. N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. seiyama, "Effect of additives on semiconductor gas sensors", Vol.4, 1983.

J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norries, "Tin Dioxide Gas Sensors,"
 J. Chem. Soc., vol. 83, pp. 1323–1346, 1987.

21 R.J. Colton, R.J.,Guzman, A.M., Rabalais, J.W. "Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy", *J. Appl. Phys*, vol. 49, pp. 409, 1978.

22. A. Hoel, L. F. Reyes, S. Saukko, P. Heszler, V. Lantto, C. G. Granqvist, "Gas sensing with films of nanocrystalline  $WO_3$  and Pd made by advanced reactive gas deposition", *Sensors and Actuators B*, vol. 105, pp. 283–289, 2005.

23. K.S. Kim, W.E. Baitinger, J.W. Amy, N. Winograd, "ESCA studies of metal-oxygen surfaces using argon and oxygen ion-bombardment", *J. Electron Spectrosc.* Relat. Phenom. vol. 5, pp. 351, 1974.

24. D.L. Mowery, R.L. McCormick, "Deactivation of alumina supported and unsupported PdO methane oxidation catalyst: the effect of water on sulfate poisoning", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 34, pp. 287–297, 2001.

25. Michael Gurevich, "ADC Offset in MSC12xx Devices", *Texas Instruments Application Report*, 2003–2004.

26. Robert Benjamin, "MSC12xx Serial Programming Board", *Texas Instruments* Application Report, 2004.

27. Michael Gurevich, "ADC Gain Calibration-Extending the ADC Input Range in MSC12xx Devices ", *Texas Instruments Application Report*, 2003.
28. Hugo Cheung, "MSC1210 Debugging Strategies", *Texas Instruments Application Report*, 2006.

29. T. Oyabu, "Sensing Characteristics of SnO<sub>2</sub> Thin Film Gas Sensor", *J. Appl. Phys.*1982.

- 51 -