

저항-전압변환회로를 이용한 WO<sub>3</sub> 박막의 수소검지 특성 측정

이동희\*, 고종혁\*\*, 김영환\*\*, 성영권\*\*  
\* 수원대학교, \*\* 고려대학교

Hydrogen Detecting Characteristics of the WO<sub>3</sub> Films Using the R/V Converting Circuit

Dong-Hee Rhie\*, Jung Hyuk. Koh\*\*, Young Hwan Kim\*\*, Yung-Kwon Sung\*\*  
\* Univ. of Suwon, \*\* Korea Univ.

**Abstract** - Using the R/V converting circuit, hydrogen detecting characteristics of the WO<sub>3</sub> films were investigated. The R/V converting circuit is configured with the equivalently constant current driving method connecting an unknown resistor to be measured in the feedback loop of the op-amp rather than using a separated constant current circuit. The response time of the reference voltage for the R/V converting circuit was simulated by the circuit simulator "SABER", and it was found that the response time in the high resistance range become longer and the error amounts to 10%. From the simulation results, replacing the capacitor in the feedback loop of the second stage op-amp with a 0.001uF capacitor, when measuring in the high resistance range, the response characteristics are remarkably improved. The response time was shortened from about 10 seconds to below 1 second. Using this circuit, the effect of WO<sub>3</sub> films deposited by sputtering method on hydrogen was measured.

1. 서 론

WO<sub>3</sub> 박막을 이용한 수소센서는 피검가스인 수소 분위기 중에 노출되는 가스 검지막을 촉매금속 등을 통해 활성화시켜 줌으로써 WO<sub>3</sub> 박막의 전도도 즉 전기저항이 변화하는 효과를 이용하는 소자이다.

표면전도도 변화를 이용하는 산화물 반도체형 수소센서를 사용하는 경우에는 분위기 중의 수소 농도에 대응하는 센서 소자의 전기저항을 측정할 수 있는 측정회로가 필요하게 된다.

일반적으로 미지저항의 저항치를 측정하기 위해서는 기본적으로 미지저항을 통해 정전류를 흘린 뒤 미지저항 양단 간의 전압강하를 측정하여 이 전압강하분으로부터 저항치를 환산하는 방법이 이용된다.

그러나 WO<sub>3</sub>와 같은 산화물반도체형 수소센서의 경우 일반적으로 분위기 가스의 농도에 따라 그 저항치가 수 10Mohm 단위에서 수kohm 단위에 이르기까지 극히 광범위한 영역에 걸쳐 변화하는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 광범한 영역에 걸쳐 센서 소자의 저항치가 변화하는 경우 정전압전원을 사용하는 분압회로를 이용하여 미지저항인 센서에 직렬로 접속한 기지저항 양단 간의 전압강하를 검출하여 센서의 저항 변화를 측정하면 센서의 저항 변화와 기지저항 양단 출력전압 간의 관계가 비선형적으로 주어지므로 피검가스 농도에 따른 센서 출력 신호를 얻기 위해서는 센서저항과 분압회로 기지저항 양단전압 간의 선형화과정이 필요하게 된다.

따라서 이와 같은 선형화과정을 생략하고 센서 저항을 직접 읽어낼 수 있는 측정기의 개발이 요구되며 이를 위

해서는 미지저항의 저항치를 직접 전압치로 변환하여 그 전압 출력으로부터 미지저항을 바로 구할 수 있으면 계측기로서 대단히 편리하게 사용할 수 있으며, 특히 산화물 반도체형 수소센서의 경우와 같이 분위기 조건에 따라 그 저항치가 극히 광범위하게 변화하는 경우에는 절환스위치를 이용하여 간단하게 측정범위를 절환시킴으로써 소기의 목적을 달성할 수 있을 뿐만 아니라 현장에서 간단하게 이용할 수 있는 휴대형 계측기로의 개발도 가능할 것으로 예상된다.

본 연구에서는 미지저항의 저항치를 직접전압치로 변환시켜 출력하는 저항-전압 변환회로를 설계하여 그 동작을 회로 시뮬레이터인 SABER로 평가해 보고 이를 이용하여 WO<sub>3</sub> 박막의 수소검지특성을 측정해 보았다. 이 회로는 저항값을 전압으로 변환하는 일종의 저항계 회로로서 출력전압치가 바로 저항치를 나타낸다.

2. 본 론

2.1 R/V 변환회로

그림 1에 본 연구에서 설계한 저항-전압 변환회로의 회로도를 나타내고 있다. 이 회로는 저항값을 전압으로 변환하는 일종의 저항계 회로로서 출력전압치가 바로 저항치를 나타낸다.

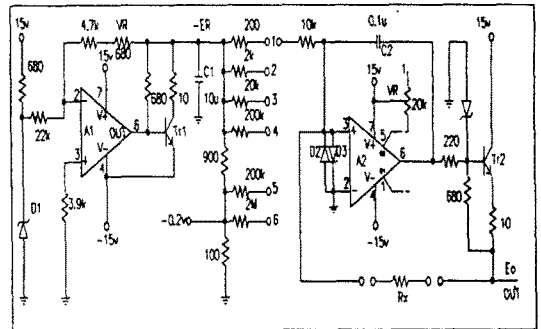


그림 1. 저항-전압 변환회로

이 회로의 동작원리는 미지저항 Rx에 일정전류를 흘리고 그 단자간 전압을 측정하는 것으로서 본 회로에서는 별도의 정전류회로를 사용하지 않고 op 앰프의 귀환회로에 미지저항을 접속해서 등가적으로 정전류구동을 실현시키고 있다. 즉 op 앰프 A2를 반전증폭회로로 구성하여 미지저항 Rx를 그 귀환루프에 접속시킨다. A2의 출력전압 E0는 오프셋 전압 Vos나 입력 바이어스 전류 등의 오차요인을 무시하면 E0 = -Er(Rx/Rs)가 되고 Rx는 분자항에 있으므로 Rx = Rs/-Er로 구해진다. 여기서 기준저항 Rs, 기준전압 Er을 일정한 값이 되도록 설정함으로써 미지저항의 값을 출력전압 E0에 의해 읽

을 수 있다.

풀스케일 레인지는 200-20Mohm을 10배 단위로 절환하여 0-2V 범위의 전압으로 변환하고, 저저항 범위에서의 동작전류를 크게하기 위해 op 앰프에 트랜지스터(Tr2)를 이용한 전류부스터를 부가하고 있다. 고저항 범위인 2Mohm, 20Mohm에서는 Rs를 계산치의 1/10로하고 기준전압은 -0.2V로 낮추도록 하였다.

기준전압 발생회로에서는 제너다이오드 DI에서 얻어진 전압 약 8.2V를 반전증폭기 A1에서 가변저항(VR1)을 이용하여 기준전압(-Er) -2.0V로 감쇠시킨다. 출력전류 용량은 본 회로의 최소저항 레인지에서 10mA이므로 op 앰프의 부담을 경감시키기 위하여 트랜지스터(Tr1)를 이용하여 전류부스터시키고 있다.

## 2.2 시뮬레이션

본 연구에서는 회로 시뮬레이터 "SABER"를 이용하여 전술한 저항-전압 변환회로의 동작을 검토해 보았다.

회로도에 나타난 기준전압 Er의 응답시간을 시뮬레이션한 결과, 저저항치에서 풀스케일 저항치에 이르기까지 출력전압은 미지저항 r.rx의 변화에 정확히 선형 비례관계를 가짐을 알 수 있었다.

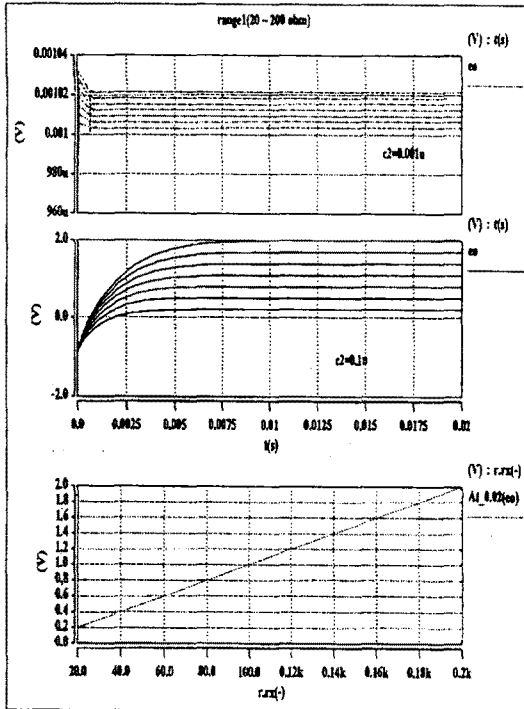


그림 2. 저저항 측정범위에서 미지저항 Rx=100ohm일 때 C2를 0.001uF로 한 경우와 0.1uF로 한 경우의 출력전압 응답특성 및 C2=0.1uF인 경우 미지저항(r.rx) 변화에 따른 0.02초 시점에서의 출력전압

그러나 고저항 측정범위로 넘어감에 따라 응답시간이 길어지는 결과가 나타났다. 즉 20kohm까지는 그 응답시간이 0.02초 전후로서 약 0.06초 이후의 출력전압은 미지저항 r.rx의 변화에 정확히 선형비례하나, 풀스케일 레인지 20kohm인 경우에는 그 응답시간이 약 0.13초 정도로 길어졌다. 그러나 이 경우에도 0.2초 이후의 출력전압은 미지저항의 변화에 정확히 선형비례하여 실

용상 문제가 없음을 알 수 있었다. 그러나 풀스케일 레인지가 2Mohm인 경우에는 그 응답시간이 약 1.2초 이상으로 되어 미지저항 측정시 0.5초 시점에서의 측정치와 2초 시점에서의 측정치가 약 10% 정도의 오차를 나타내며, 더우기 그림 2-5-20에 나타난 바와 같이 풀스케일 레인지 20Mohm인 경우에는 그 응답시간이 약 10초 이상으로 되어 미지저항 측정시 5초 경과후의 측정치와 10초 경과 시점에서의 측정치가 약 10% 가까운 오차를 가진다.

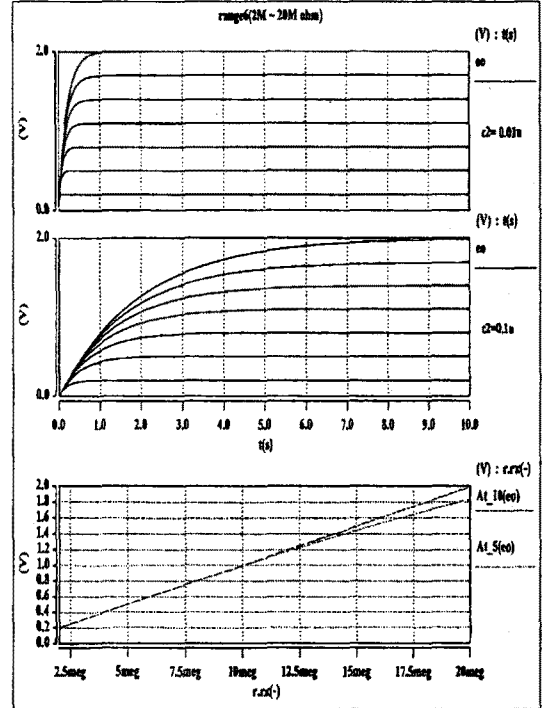


그림 3. 고저항 측정범위에서 C2를 변화시킨 경우의 출력전압(E) 응답특성 및 C2=0.1uF인 경우 5초 및 10초 후의 출력전압 변이 양상

한편 op 앰프 A2 귀환회로의 커패시터 C2를 원회로의 0.1uF에서 0.001uF로 변화시킨 경우 풀스케일 레인지 200ohm인 저저항 측정범위에서 미지저항 Rx=100ohm인 경우에 대한 출력전압 응답특성 시뮬레이션 결과에 의하면, C2의 값을 바꾼 경우 출력 전압의 값이 약 1mV 정도로 되어 측정이 불가능함을 알 수 있었으며, 이에 비해 C2의 값을 원회로에서와 같이 0.1uF로 한 경우에는 전술한 결과와 동일한 결과를 보임을 알 수 있었다.

이에 비해 그림 2-5-22에 나타난 바와 같이 고저항 측정범위에서는 C2를 0.001uF로 대체시키면 출력전압에 대한 응답특성이 현저히 개선되어 회로정수 변경 전의 10초 정도에 비해 그 응답시간이 약 1초 이내로 단축됨을 알 수 있었다.

따라서 회로 시뮬레이터인 "SABER"에 의한 시뮬레이션 결과에 따르면 고저항 측정범위에서는 선택 스위치를 이용하여 op 앰프 A2의 귀환회로에 삽입되는 커패시터 C2를 적당한 값으로 절환시키면 저저항 측정범위의 경우와 동일한 응답시간을 가지는 저항계로 사용할 수 있을 것으로 예상된다.

### 2.3 센서소자 제작

그림 4.에 본 연구에서 시험 제작한 수소센서 소자의 단면도를 나타내었다.

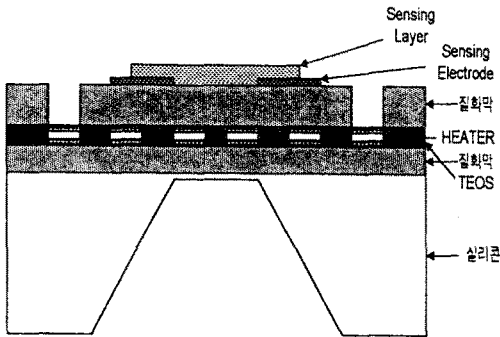


그림 4. WO<sub>3</sub>막을 이용한 미세화 수소가스 검지용 시작 소자의 단면도

소자는  $p$ 형(100), 비저항 5~10 $\Omega$ -cm인 실리콘 웨이퍼를 사용하여 제작하였다. 전처리 공정으로 120°C의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(4:1) 혼합용액에서 10분간 세척함으로써 웨이퍼 표면의 유기물을 제거하고, 상온에서 10 : 1 HF 용액에 10초간 침적시켜 자연산화막을 제거하였다. 웨이퍼 세척 후 LPCVD법으로 785°C, 300 mtor에서 60분간 2,000 A의 질화막을 퇴적시킨 다음 nanospec 및 ellipsometer를 이용하여 그 두께를 측정하였다. 이후 히터부를 형성하기 위하여 10,000 A 두께의 TEOS산화막을 성장시켜 히터부를 패터닝한 후 부착층으로 Ti를 이용하여 2,000 A 두께로 Ti/Pt/Ti 구조의 히터부를 형성시켰다. TEOS막과 히터부와의 단차를 완화하기 위하여 RIE에 의해 TEOS막을 8,000 A 정도 식각한 후 다시 LPCVD법으로 질화막을 성장시키고 히터전극용 접촉창을 RIE에 의해 형성시켰다. 이때 후면식각용 식각창을 형성하기 위해 후면의 질화막을 식각해 놓았다. 센서 전극용으로 Al을 증착한 후 패터닝하고, 그 상부에 수소가스 검지용으로 WO<sub>3</sub>막을 RF 스퍼터법으로 2000 A 두께로 퇴적한 뒤 lift-off법으로 검지부를 형성시켰다. 이와 같이 제작된 소자는 Ag 패이스트를 이용하여 TO-8 die에 접착시킨 후, 150°C에서 1시간 동안 경화시켰다. 또한 접촉패드 부분을 TO-8 다이(die)의 접촉 핀과 본딩함으로써 칩 치수 9 mm<sup>2</sup>, 가스검지부 및 Si membrane 치수 1 mm<sup>2</sup> 인 미세화 수소가스센서를 제작하였다.

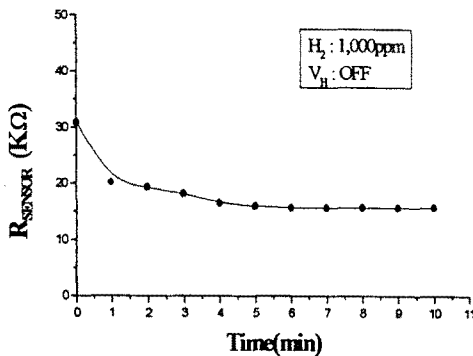


그림 5. 히터 OFF시 1000ppm 농도의 수소분위기에 대한 시작소자의 반응특성

### 2.4 수소가스 검지특성

그림 5에 전술한 저항-전압 변환회로를 이용하여 측정된, 1000ppm 농도의 수소분위기에 대한 시작소자의 수소가스 검지특성을 나타내었다. 이 실험은 Fgaro사의 가스챔버를 이용하여 질소가스에 대해 1000ppm 농도로 수소를 희석시킨 혼합가스를 100cc/m의 유량으로 흘리면서 측정한 결과이다. 이로부터 본 실험에서의 시작소자는 1000ppm 농도의 수소혼합가스에 대해 약 50% 정도의 저항 변화를 나타내고, 또한 4-5분 정도의 응답시간을 가짐을 알 수 있었다. 이로부터 본 연구에서 고안한 저항-전압 변환회로를 이용함으로써 WO<sub>3</sub>막을 이용한 수소가스 검지소자의 수소분위기에 대한 저항 변화를 직접 측정할 수 있음을 확인하였다. 본 실험에서는 시작소자에 대한 히터부의 승온조건에 대한 교정을 마치지 못하여 가스검지부 가열조건에서의 가스검지특성은 구하지 못하였다. 그러나 히터로 가스검지부를 승온시킨 상태에서는 보다 양호한 결과가 얻어질 것으로 기대된다.

### 3. 결 론

WO<sub>3</sub>막을 이용한 미세수소센서를 제작하고, 그 특성을 측정하기 위한 저항-전압 변환회로를 설계하여 회로 시뮬레이터인 SABER로 시뮬레이션해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 회로 시뮬레이터 SABER를 이용하여 저항-전압 변환회로를 시뮬레이션을 통해 설계하였다. 시뮬레이션 결과 고저항 측정범위에서는 선택스위치를 이용하여 두 번째 단 op 앰프의 귀환회로에 삽입되는 커패시터를 절환 시킴으로써 저저항 측정범위에서의 경우와 동일한 응답 특성을 가지는 저항계를 설계할 수 있었다.
- (2) 반도체 공정기술과 미세가공기술을 이용하여 WO<sub>3</sub>막을 이용한 미세화 수소센서를 제작하였다. 시작소자의 치수는 칩 치수 9 mm<sup>2</sup>, 가스검지부 및 Si membrane 치수 1 mm<sup>2</sup>로 하였다.
- (3) 설계한 저항-전압 변환회로를 이용하여 시작소자의 가스 반응성을 측정할 결과 1000ppm 농도의 수소혼합가스에 대한 시작 소자의 수소가스 반응성을 저항치 변화로 직접 검출할 수 있음을 확인하였다.

본 연구는 한국전력공사의 연구비 지원(기초전력공학공동연구소 과제관리번호 96-증가-05)에 의해 이루어졌으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

### (참 고 문 헌)

- [1] Z. Xu et al., Electrical properties of tungsten trioxide films, J.Vac. Sci. Technol., Vol.A8, No.4, 3634-3638, 1990
- [2] D.J.Smith, et al., Stability, sensitivity and selectivity of tungsten trioxide films for sensing applications, Sensors and Actuators B 13-14, 264-268, 1993
- [3] D.R.Patrick, Electronic Instruments, Prentice-Hall, 172, 1992
- [4] SABER DESIGNER REFERENCE, Release 4.1, Applications Reference, Analogy Inc., 1996
- [5] H.A.Mantooth, et al., Modelling with an Analog Hardware Description Language, Kluwer Academic Publisher, 1995