

Thermal Evaporation 법에 의해 제조된 WO_3 박막과 $NiO-WO_3$ 박막의 전기적 특성에 관한 연구

나은영 · 나동명* · 박진성*†

조선대학교 에너지 자원 신기술연구소

*조선대학교 신소재공학과

(2004년 12월 24일 접수: 2005년 2월 2일 채택)

A Study on the Electrical Characteristic of WO_3 and $NiO-WO_3$ Thin Films Prepared by Thermal Evaporation

Eun-young Na, Dong-myong Na*, and Jin-seong Park*†

Research Institute of Energy Resources Technology, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received December 24, 2004; Accepted February 2, 2005)

초 록

본 연구는 WO_3 박막과 $NiO-WO_3$ 박막을 고진공 저항가열식 thermal evaporation 법으로 (100) n형의 실리콘 단결정 기판 위에 증착시켰고, 막의 결정성 증진을 위하여 공기 중 $500^\circ C$ 에서 30분 동안 열처리하였다. 박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위해서 X선 회절분석기를 사용하였고, 표면 및 단면 관찰을 위해서는 주사전자현미경을 이용하였다. 그리고 화학 조성 결합에너지는 XPS를 이용하였다. 순수 WO_3 박막의 결정 크기는 $500^\circ C$ 에서 30분 동안 공기 중 열처리에 의해서 $0.6 \mu m$ 로 성장하였고 WO_3 박막의 두께가 증가할수록 거의 변화 없이 일정하였다. 반면, NiO 가 첨가된 WO_3 박막 두께별 결정크기는 각각 $0.12 \mu m$, $0.28 \mu m$, $0.32 \mu m$ 및 $0.43 \mu m$ 로 순수 WO_3 박막에 비해 치밀한 표면을 형성하였고, 최대 5배정도 성장이 억제되었다. 가스감도 측정은 대기 중에서의 센서 저항값을 기준으로 측정 가스 저항값의 비율 (R_{NOx}/R_{air})로 가스감도를 나타내었다. 전기적 성질은 MFC로 NO_x 가스 5 ppm을 일정히 유지시켰고, Multimeter로 계측하여 컴퓨터에 자동 계측되는 시스템을 사용하였다. 순수 WO_3 박막보다는 $NiO-WO_3$ 박막이 우수한 NO_x 감도특성을 보였고 센서의 작동온도는 $250^\circ C$ 에서 우수한 감도를 나타내었다.

Abstract : WO_3 and $NiO-WO_3$ thin films were deposited on a Si (100) substrate by using high vacuum thermal evaporation. The effects of various film thicknesses on the surface morphology WO_3 and $NiO-WO_3$ thin films were investigated. X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to characterize the deposited films. The results suggest that as WO_3 thin films became thick, their grain grew up to a $0.6 \mu m$. On the other hand, NiO -doping to WO_3 thin films inhibited the grain growth five times less than undoped WO_3 thin films. This results show that NiO doping inhibited the grain growing of WO_3 thin films. Also, the variation of NO_x sensitivity (R_{NOx}/R_{air}) to the thickness of WO_3 and $NiO-WO_3$ thin films were measured according to the thickness change of thin films and the working temperature of sensor in 5 ppm NO_x gas. As a result, $NiO-WO_3$ thin films showed more excellent properties than WO_3 thin films for NO_x sensitivity.

Key words : $NiO-WO_3$ thin film, Thermal evaporation, WO_3 thin film, Surface morphology, XPS.

1. 서 론

NO_x 센서에 대한 연구는 1990년대 들어서 활발해졌으며, SnO_2 , ZnO , WO_3 등의 단일 혹은 복잡 산화물 반도체 센서, $SiC-ZnO$ 이중접촉 센서, $Yb_2Cu_2O_3$ 와 같은 p형 산화물 반도체

센서,^{1,2)} 고체전해질을 이용한 전기화학 센서,³⁾ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 박막을 이용한 초전체 센서,⁴⁾ 프탈로시아닌(phthalocyanine)을 이용한 유기물 반도체 센서⁵⁾ 등이 발표된 바 있다. 그 중에서도 n형인 WO_3 를 모 물질로 하여 제작된 센서는 그 구조가 비정질 상태 또는 다결정 상태에 관계없이 NO_x 가스에 대하여 우수한 감지 특성을 보였다. 특히 CO , CH_4 등에 대한 상대감도(cross sensitivity)가 낮고 NO_x 만을 선택적으로 검지하는데 유리하다

†E-mail: jsepark@chosun.ac.kr

는 사실이 보고되었다.⁶⁾ 또한 미량의 NO₂ 가스 감도향상을 목적으로 WO₃ 박막에 Au, Ti, Al 및 Pt 등을 첨가한 연구결과가 보고되었다.⁷⁾ 반면, NiO-WO₃ 이중박막을 이용한 NOx 센서에 대한 연구 및 박막의 결정 성장 거동과 조성에 따른 결합에너지 변화에 대한 연구는 아직까지 이루어지지 않았다.

NiO는 NaCl 결정구조를 가진 대표적인 3d 전이금속 산화물로서, 523 K에서 반강자성 전이(antiferromagnetic transition)가 일어난다. 화학양론적으로 순수한 NiO는 상온에서 비저항이 약 10¹³ Ω·cm 정도로 거의 절연체에 가깝지만, Li와 같은 1가 이온의 첨가나 니켈 빈자리 또는 격자간 산소의 존재로 인하여 나타나는 Ni³⁺ 이온의 증가에 의하여 비저항이 감소함으로써, 금속결핍의 비화학양론성(Ni_{1-x}O)을 가지는 p형 반도체 산화물로 알려져 있다.⁸⁾ 또한 NiO 박막은 자기적, 전기적 및 광학적 특성 뿐만 아니라 화학적 안정성이 뛰어나, 반강자성막(antiferromagnetic layer), p형 투명전도막, 전기변색소자(electrochromic device), 기능성 센서막 등의 응용에 관심을 끌고 있다.⁹⁾ 특히 (100) 및 (111)면으로 우선 배향(epitaxial) 성장된 NiO 박막은, 산소이온 격자의 대칭성이나 (110) 배향성 산화물 SnO₂ 박막과 (200) 배향성 산화물 WO₃ 박막과의 격자상수가 비슷하고 화학적 안정성이 좋기 때문에, c-축 배향된 페로브스카이트형 강자성막(perovskity-type ferromagnetic film)이나 초전도 박막 등과 같은 배향성 산화물 박막을 증착하기 위한 완충층(buffer layer)으로 이용이 기대되고 있다.¹⁰⁾ 따라서 본 연구에서는 저항가열식 Thermal evaporation법으로 WO₃ 박막과 NiO-WO₃ 박막을 제조하였다. 이때 순수 WO₃ 박막은 두께를 증가시켰고, NiO-WO₃ 박막은 0.25 g WO₃의 1 mol%에 해당하는 0.0008 g의 NiO를 첨가하였다. 이에 따른 WO₃ 박막과 NiO-WO₃ 박막의 결정 성장 거동과 박막의 두께에 따른 전기적 반응특성을 고찰하였다.

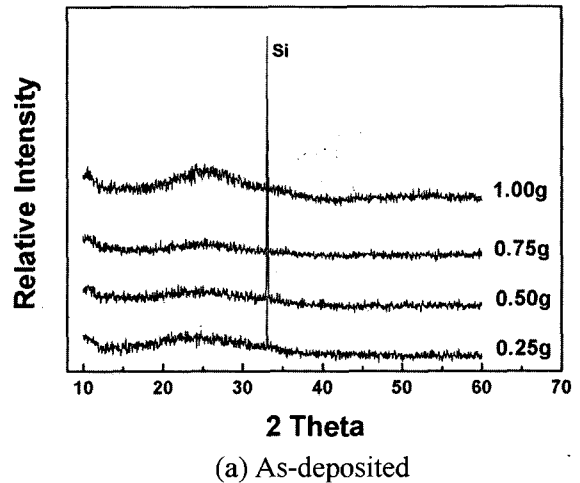
2. 실험 방법

WO₃ 박막과 NiO-WO₃ 박막을 고진공 저항가열식 Thermal Evaporation 법으로 (100) n형의 실리콘 단결정 기판 위에 증착시켰으며, 기판과 증착막과의 절연을 위해서 Al₂O₃ 막은 Electron-beam evaporator를 이용하여 약 200 nm 두께로 증착하였다. 이때 e-beam 전력은 7.23 kw, 전류는 70 mA 상태에서 산소를 3 sccm 흘려주었다. 박막 증착시 WO₃와 NiO의 전압은 각각 3.0 V, 4.5 V였으며 챔버의 진공도는 5×10⁻⁶ Torr를 유지하였다. 증발원으로는 분쇄된 알루미늄 산화물(99.9%, Aldrich Co.)를 사용하였고, 주원료로는 WO₃(Aldrich, 99%+, >20 μm), 첨가제는 NiO(Kanto chemical, 99%+, >10 μm)를 사용하였다. 순수 WO₃ 박막의 경우 WO₃ 분말을 각각 0.25, 0.5, 0.75 및 1.0 g를 첨가하였고, NiO-WO₃ 박막의 경우는 0.25 g WO₃의 1 mol%에 해당하는 0.0008 g의 NiO를 각각 첨가하여 15분 동안 증착하였다. WO₃ 박막과 NiO-WO₃ 박막 증착 후에는 막의 결정성 증진을 위하여 공기 중 500°C에서 30분 동안 열처리하였다. 박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 회절분석기(Rigaku D-Max IIIA, CuK = 1.5405 Å)를 사용하였고, 표면 및 단면 관찰을 위해서는 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4700)을 이용하였다. 그리고 화학 조성 결합에너지는 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 이용하였다. 가스감도 측정 은 대기 중에서의 센서 저항값(R_{air})을 기준으로 측정가스저항값(R_{NOx})의 비율(R_{NOx}/R_{air})로 가스감도를 나타내었다. 전기적 성질

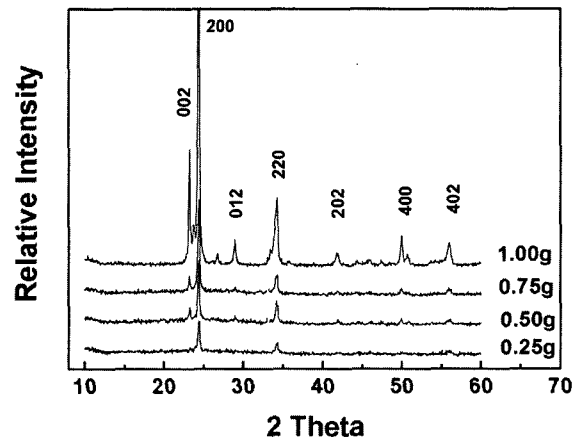
은 MFC(mass flow controller-MR500)로 NOx 가스 5 ppm을 일정히 유지시켰고, Multimeter(HP-34401A)로 계측하여 컴퓨터에 자동 계측되는 시스템을 사용하였다. 이에 작동온도 변화에 따른 가스감도 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

NOx 가스센서의 감지막으로 순수 WO₃ 박막의 조건별 열처리에 따른 X선 회절 분석(XRD) 결과를 Fig. 1(a)와 (b)에 도시하였다. As-deposited WO₃ 박막에서는 결정화가 되지 않은 비정질 상으로 존재하였고, 두께변화에 관계없이 실리콘 기판의 피크 이외에 어떠한 피크도 관찰되지 않았다. 반면, WO₃ 박막 증착 후 500°C에서 열처리에 따라 (200) 방향의 주 피크로 WO₃ 상이 다결정으로 성장하면서 결정상태로 되었음을 알 수 있다. 이때 WO₃ 박막 두께가 증가할수록 (200)과 (002) 피크강도가 증가하였다. Fig. 2는 0.25, 0.5, 0.75 및 1.00 g의 WO₃ 박막에 0.25 g의 WO₃에 상당하는 1 mol%의 NiO를 각각 첨가한 후 500°C 열처리에 따른 NiO-WO₃ 박막의 XRD결과이다. NiO 첨가시 (002) 피크가 순수 WO₃ 박막의 결정구조보다 강하게 나타내는 경향을 보일 뿐 각 두께 변화에 따른 WO₃ 박막의 결정상태와 차이점을 구별하기에는 어려웠다.

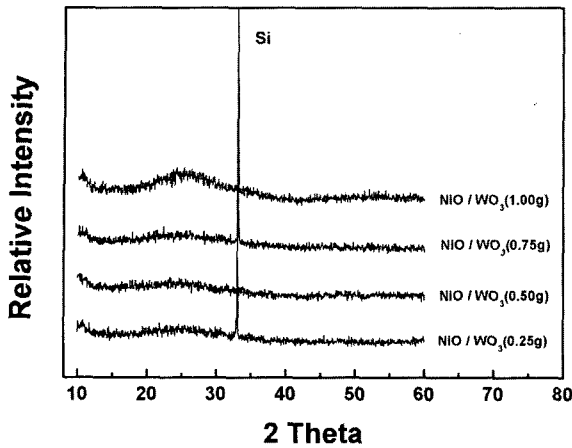


(a) As-deposited

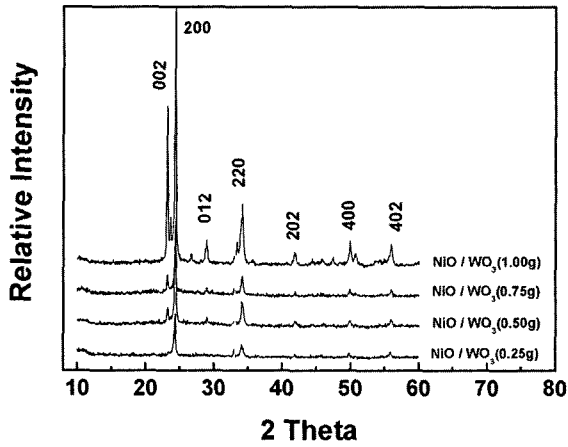


(b) Annealed at 500 °C

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of WO₃ films.



(a) As-deposited



(b) Annealed at 500°C

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of NiO-WO₃ films.

이와 같이 NiO가 첨가됨에도 불구하고 NiO 상이 검출되지 않은 것은 NiO의 양이 WO₃의 양에 비해 상대적으로 극히 적어 XRD에서는 나타나지 않은 것으로 사료된다. 한편 1 mol% NiO가 첨가된 0.25 g과 0.75 g의 WO₃ 박막의 조성ة 따른 결합에너지 특성을 XPS로 측정하여 Fig. 3에 도시하였다. 각 성분의 결합에너지 변화는 C1s 피크값을 기준으로 보정하여 구하였다.

NiO가 첨가된 서로 다른 두께 WO₃ 박막의 초기 상태 및 열처리에 따른 XPS W4f core level 결합에너지 분석결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4(a)는 0.25 g의 NiO-WO₃ 박막의 XPS 스펙트럼으로 열처리 전의 시료는 35.8 eV의 바인딩 에너지를 갖는 W⁶⁺로 존재하는 반면, 이것이 500°C 열처리 후에는 바인딩 에너지가 0.9 eV 낮아진 34.9 eV의 값을 가지게 되었는데 이를 통해 W⁵⁺로 존재함을 알 수 있었다. (b)는 0.75 g의 WO₃ 박막으로 (a)와 동일하게 열처리 전에는 W⁶⁺ 상으로 존재하다가 열처리 후에는 W⁵⁺으로 약한 결합에너지 쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 그러나, (a)의 경우 W⁶⁺보다 W⁵⁺ 피크강도가 크게 나타났고, (b)의 경우는 W⁵⁺보다 W⁶⁺ 피크강도가 크게 나타나는 반대되는 경향을 보였다. 다시 말해, (a)는 비화학양론적 조성의 WO_{3-x} 상태로 산소 빈자리 농도가 (b)보다 큰 상태로 결정화 되었고, (b)는 비화학양론적 조성이나 산소 빈자리 농도가 적은 상태로 성장 된 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은

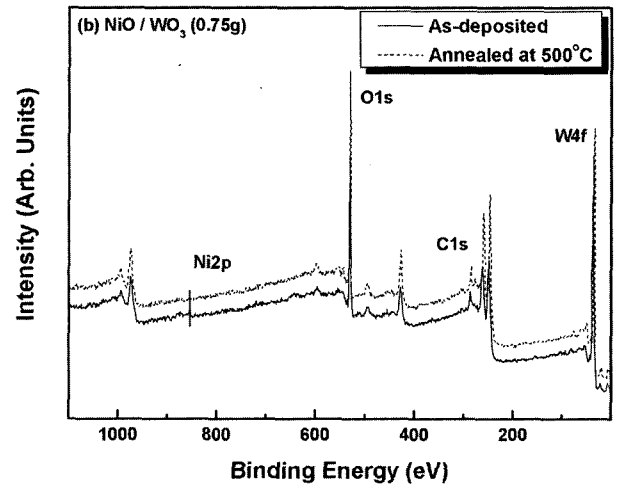
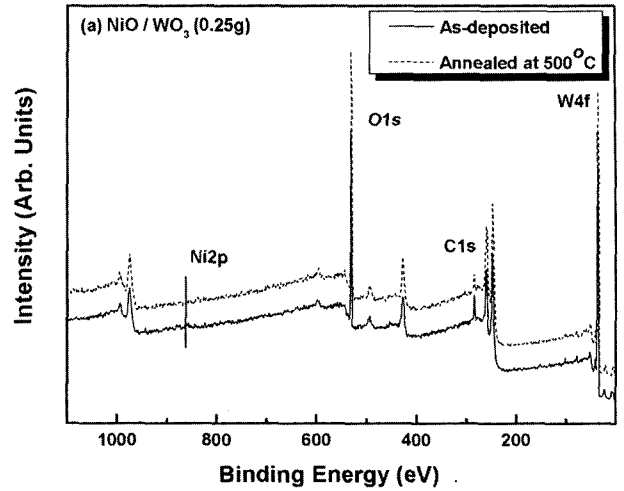


Fig. 3. XPS wide scan of a NiO-WO₃ thin film deposited.

WO₃는 산소 빈자리에 기인한 n형 전도 특성을 가지는 재료로써 NiO 첨가에 따라 산소 빈자리농도의 변화가 전도 특성에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 그리고 열처리 전 피크 강도는 WO₃ 두께가 증가할수록 커졌다.

Fig. 5는 NiO가 첨가된 0.25 g과 0.75 g의 WO₃ 박막을 열처리 유무에 따른 XPS Ni2p의 분석 결과이다. 열처리 전에는 NiO-WO₃(0.25 g) 박막은 856.4 eV의 바인딩 에너지를 갖는 Ni²⁺로 존재하던 피크가 500°C 열처리 이후에는 855.1 eV의 바인딩 에너지를 갖는 Ni³⁺로 이동한 것을 알 수 있다. 또한 NiO-WO₃(0.75 g) 박막은 853.4 eV의 바인딩 에너지를 갖는 Ni²⁺로 존재하던 피크가 500°C 열처리 이후에는 855.1 eV의 바인딩 에너지를 갖는 Ni³⁺로 이동한 것을 알 수 있다. 이와 같이 WO₃ 위에 NiO가 첨가되면 NiO-WO₃의 이중박막이 형성되는데 이때 WO₃의 산소와 흡착하여 Ni₂O₃가 생성되고, WO₃의 산소 빈자리 농도를 증가시키는 것을 알 수 있다.

주사전자현미경으로 WO₃ 박막과 NiO-WO₃ 박막의 두께에 따른 미세구조를 Fig. 6(I)과 (II)에 도시하였다. 순수 WO₃ 박막의 결정 크기는 500°C에서 30분 동안 공기 중 열처리에 의해서 0.6 μm로 성장한 반면 WO₃ 박막의 두께가 증가할수록 거의 변화 없이 일정하였다. 반면, NiO가 첨가된 WO₃ 박막 두께 별 결정크기는 각각 0.12 μm, 0.28 μm, 0.32 μm 및 0.43 μm

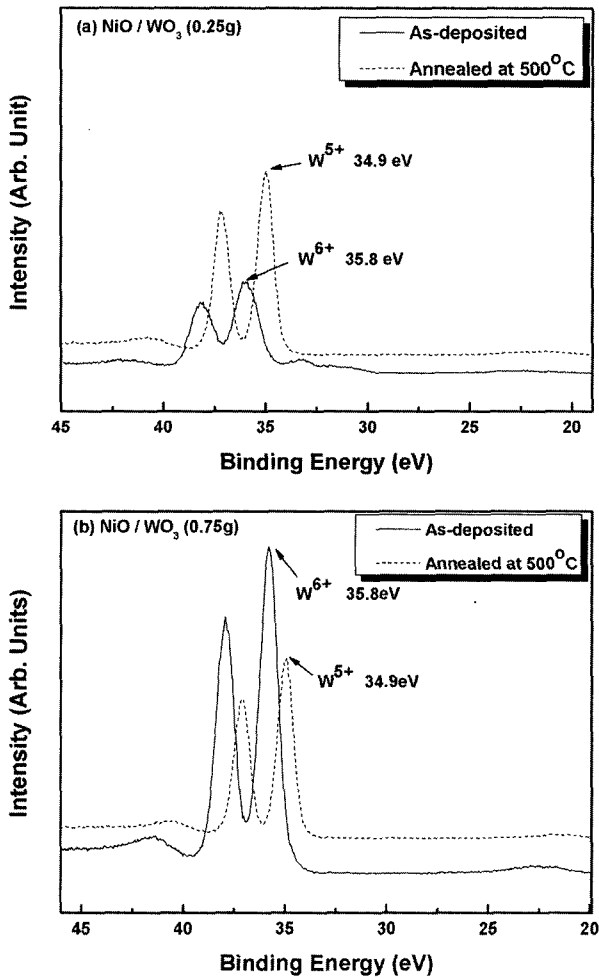


Fig. 4. XPS W4f spectra of NiO-WO₃ with annealing atmosphere.

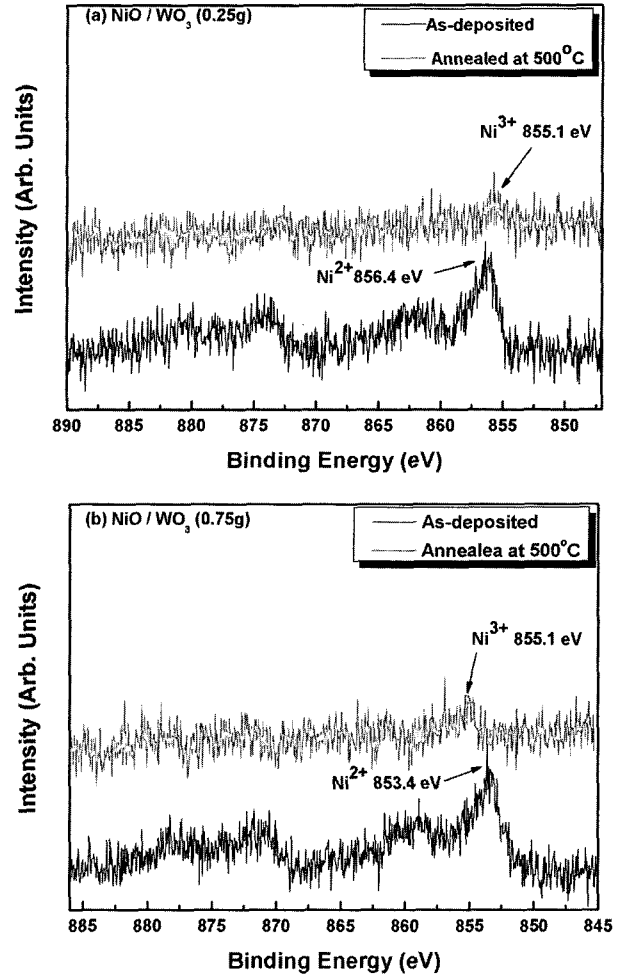
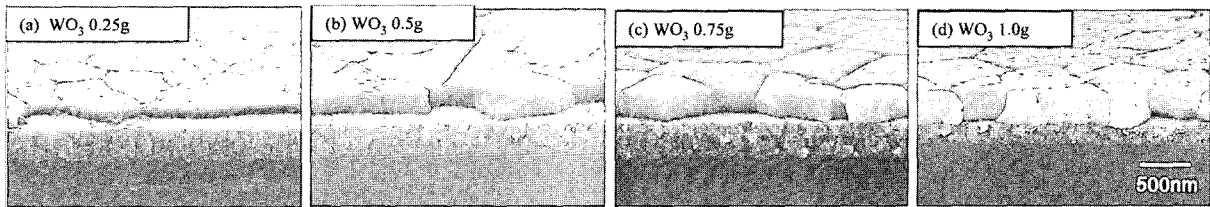
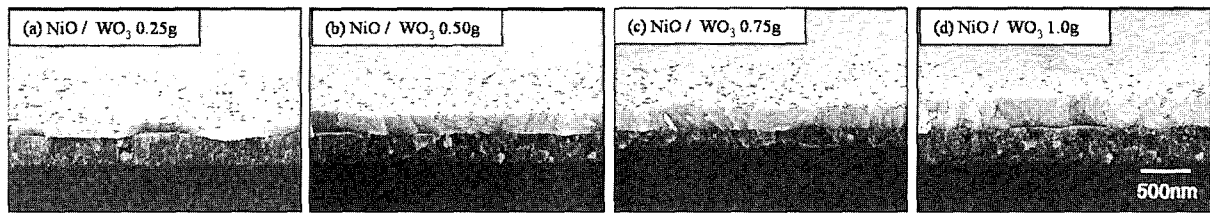


Fig. 5. XPS Ni2p spectra of NiO-WO₃ with annealing atmosphere.



(I) undoped WO₃ after 500°C sintering (various WO₃ weight)



(II) NiO-doped WO₃ after 500°C sintering (various WO₃ weight)

Fig. 6. SEM images of different thickness of films.

로 순수 WO₃ 박막에 비해 치밀한 표면을 형성하였고, 최대 5 배 정도 성장이 억제되었다. 이와 같이 순수 WO₃ 박막에 NiO

첨가로 결정립 성장이 억제됨을 확인할 수 있었다.

반도체식 NO_x 가스센서로서 순수 WO₃ 박막과 NiO-WO₃

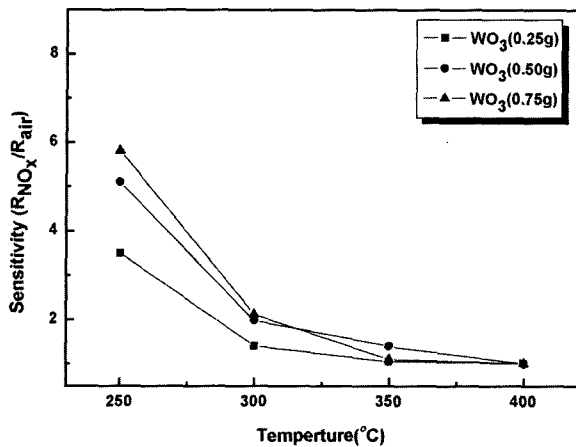
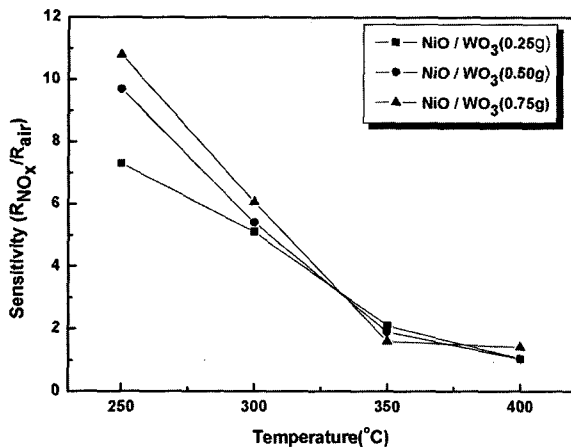
(a) WO₃ thin-films various weight of WO₃(b) NiO-WO₃ thin-films various weight of WO₃

Fig. 7. NO_x sensitivity behavior of the WO₃ and NiO-WO₃ thin-films as a function of films thickness at 250°C, 300°C, 350°C and 400°C, respectively.

박막의 조성 변화에 따른 전기적 성질, 즉 5 ppm의 NO_x 가스에 대한 각 박막의 작동온도에 따른 감응 특성을 Fig. 7에 도시하였다. NO_x는 H₂, CO 탄화수소계 가스계 등의 환원성 가스와 달리 산화성 가스, 즉 전자수용성 가스로서 WO₃와 같은 n형 산화물 반도체와 흡착할 경우에 grain boundary에서 운반자(carrier) 밀도가 감소하여 전기전도도가 감소하고 저항은 증가한다. 반면에 CH₄, C₃H₈, CO, H₂ 등 환원성 가스, 즉 전자공여성 가스가 흡착할 경우에는 carrier 밀도가 증가하여 전기전도도가 증가하고 저항값이 감소하게 된다. 한편 WO₃에 NiO를 첨가한 산화물의 전기적 성질은 (1) WO₃ 격자결함인 산소 빈자리(oxygen vacancy), (2) WO₃ 표면에서 산소 흡·탈착, 그리고 (3) NiO와 WO₃가 반응해서 생성되는 NiWO₄의 제 2상에 의해서 변할 수 있다.¹¹⁾

Fig. 7(a)는 순수 WO₃ 박막의 경우로서 센서온도가 250°C일 때 가장 감도가 높았으나 300, 350 및 400°C로 상승시킬 경우 감도는 감소하였다. 한편, 두께가 최대인 0.75 g WO₃ 박막의 NO_x 가스감도 값은 6.0으로 나타났다. 이는 두께가 증가할수록 WO₃ 박막의 저항이 향상되었고, 공기 중 저항값에서 최대 6배

가 증가하였음을 의미한다. Fig. 7(b)는 일정 NiO가 첨가된 WO₃ 두께에 따른 작동온도별 NO_x 감도 특성이다. NiO-WO₃ 박막이 순수 WO₃ 박막 보다 감도가 증가하였다. 그리고 NiO-WO₃ 박막의 최대 NO_x 감도값은 작동온도 250°C에서 11.2로 나타났다. 이와 같이 NiO는 NO_x 감지시 촉매역할을 함으로써 NO_x 감도를 향상시켰으며 XPS 실험결과에서 보인 바와 같이 NiO 첨가에 따른 산소 빈자리 농도의 변화는 전도 특성에 영향 준 것으로 사료된다. 한편, 산화물 반도체에 일정 적정량의 귀금속 촉매를 첨가하면 전기전도도가 증가한다는 보고가 있다.⁷⁾

4. 결 론

저항가열식 Thermal evaporation법으로 Al₂O₃/Si 기판 위에 두께가 서로 다른 WO₃ 박막과 NiO-WO₃ 박막을 증착하였다. WO₃ 박막과 NiO-WO₃ 박막의 결정 성장 거동을 살펴본 결과 열처리 전 WO₃ 박막은 비정질(amorphous) 상태였고, 500°C에서 30분 동안 열처리하였을 때 사방정(orthorhombic phase)의 WO₃ 다결정을 얻을 수 있었다. 그리고 순수 WO₃ 박막의 경우 WO₃의 두께변화에 관계없이 결정립 크기는 일정하였으나 NiO-WO₃ 박막은 순수 WO₃ 박막보다 약 5배 정도 결정크기가 억제되었다. 이는 NiO가 WO₃ 박막의 입자 성장에 억제 효과를 보임을 알 수 있었다. XPS 측정결과 WO₃ 위에 NiO가 첨가되면 WO₃의 산소와 흡착하여 Ni₂O₃가 생성되고, WO₃의 산소 빈자리 농도가 증가하여 WO_{3-x}로 존재함을 알 수 있었다. 또한 순수 WO₃ 박막보다는 NiO-WO₃ 박막이 우수한 NO_x 감도 특성을 보였는데, 이는 일정량의 NiO는 촉매역할을 함으로써 NiO 첨가시 산소 빈자리 농도의 변화는 전도특성에 영향을 미친 것으로 판단된다. 센서의 작동온도는 250°C에서 가장 우수한 감도를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 학술진흥재단의 중점 연구소 지원에 의해서 연구되었음(KRF-2002-005-D00008).

참고문헌

1. Y. Yamada, K. Yamashita, Y. Masuoka and Y. Seno, *Sensors and Actuators*, **B77**, 12 (2001).
2. U. Lampe, J. Gerblinger and H. Meixner, *Sensor and Actuator*, **B26**, 26 (1995).
3. N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu and N. Yamazoe, *Sensors and Actuator*, **B13**, 387 (1993).
4. S. Kudo, H. Ohnishi, T. Matsumoto and M. Ippommatsu, *Sensors and Actuator*, **B23**, 219 (1995).
5. K. Moriya, H. Enomoto and Y. Takita, *Jpn. Chem. Sensors*, **9**, 153 (1993).
6. T. Ishihara, S. Sato and Y. Takita, *Jpn. Chem. Sensor*, **9**, 156 (1993).
7. P. Nelli, G. sberveglieri, *Sensor and Actuators, B, Chemical*, **31**, 89 (1996).
8. Z. M. Jarzebski, *Oxide Semiconductors*, pp. 53-139, Pergamon Press, Oxford, England (1973).
9. M. J. Carey and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.*, **73**, 6892 (1993).
10. H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoa and M. Obara, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1081 (1996).
11. J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris and D. E. Williams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83**, 1323 (1986).