

Te를 이용한 상온 동작형 NO₂ 센서 제작 및 감응 특성

신한재 · 송갑득* · 주병수 · 손명호** · 이덕동†

Room temperature operating nitrogen dioxide sensor based tellurium thin films

Han-Jae Shin, Kap-Duk Song*, Byung-Su Joo, Myoung-Ho Sohn**, and Duk-Dong Lee†

Abstract

The characteristic of tellurium thin films was studied for detecting nitrogen dioxide gas at room temperature. The film was deposited on Al₂O₃ substrate by using thermal evaporator. The subsequent process was heat treatment by several conditions. (temperature, flowed gases) Surface and grain boundary was investigated using SEM. The results showed that resistance of the tellurium film decreases reversibly in the presence of nitrogen dioxide. The sensitivity of this device depends on the gas concentration and detect lower concentrations less than 10 ppm.

Key Words : nitrogen dioxide, tellurium film, semiconductor, gas sensor

1. 서 론

대기오염이 현 산업사회의 심각한 환경문제로 대두됨에 따라 대기 중 각종 유해 가스성분을 연속적으로 측정하여, 대기환경을 관리하는 일이 큰 관심사가 되고 있다. 대기 중에 함유된 유해가스 성분으로는 NOx, SOx, HC, CO 및 O₃ 등이 있으며 이 중 NOx는 SOx 와 더불어 가장 유해한 가스로 알려져 있다. NOx는 인간의 호흡기와 신경계통에 치명적인 손상을 입히며 식물세포의 파괴뿐만 아니라 광학적 스모그와 산성비의 원인이 된다. 이에 따라 대기 또는 실내 환경에서 그 농도의 연속적인 측정은 매우 중요한 일이 아닐 수 없다. NOx가스를 연속적으로 측정하기 위해서 현재 사용되고 있는 측정 방법은 반도체식, 고체 전해질식, 유기재료를 이용한 방식 등이 있다.

유해 대기환경 가스인 NOx를 감지하는 반도체식 가스센서는 저렴한 가격에 감도가 좋으며, 비교적 구조가

단순하고 저전력으로도 동작이 가능하기 때문에 가장 널리 이용되고 있다. 현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 감지막인 SnO₂^[1] 감도는 좋으나, 선택성이 좋지 않고, 약 200 °C 이상의 동작온도를 필요로 하므로 전력소모가 크다. 또한, 응답속도가 수십분 내외로 길다. Pd, Pt 또는 Au를 층매로 사용한 WO₃ 기반의 센서는 감도는 좋으나 역시 150~200 °C의 동작온도를 가진다^[2]. 응답속도가 짧은 MoO₃ 기반의 NO₂ 센서도 200~400 °C 의 동작 온도가 필요하다^[3]. Zircon과 CdCr₂O₄를 기반으로 한, 전기화학식 NO₂ 가스센서는 응답속도가 30초로 매우 짧으나 동작온도가 500~600 °C의 고온을 필요로 한다^[4].

본 연구에서는 알루미나 기판에 형성된 Pt 감지전극 위에 Te 감지막을 증착하여 상온 동작형 가스센서를 제작하여 가스에 대한 감응 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

경북대학교 전자전기침 퓨터학부 (School of Electrical Engineering and Computer Science, Kyungpook National University)

*경북대학교 첨단디스플레이제조공정 및 장비연구센터 (Advanced Display Manufacturing Research Center, Kyungpook National University)

**경북대학교 센서 및 디스플레이공학과 (Department of Sensor and Display Engineering, Kyungpook National University)

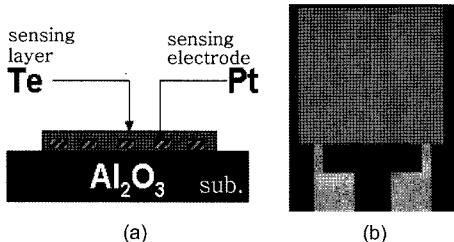
*Corresponding author: ddlee@ee.knu.ac.kr

(Received : January 5, 2007, Accepted : February 5, 2007)

알루미나 (Al₂O₃) 기판 전면에 PR (AZ 1512) coating, mask #1을 이용하여 photolithography 작업 후, IDT (inter-digit) 구조의 감지전극을 형성하였다. 전극으로는 DC sputter로 Pt를 증착하였으며 선폭 및 선간격은 각각 2 mm이다. 알루미나 기판을 사용한 이유는 silicon wafer나 유리기판보다 surface rough가 뛰어나

표 1. 감응 특성을 위한 감지막의 열처리 조건
Table 1. Heat treatment conditions of sensing materials.

Atmosphere gas	Temperature	Sensing layer thickness
N ₂	100 °C	500 Å
Air	200 °C	1000 Å
O ₂	300 °C	2000 Å



**그림 1. 제작된 소자의 단면도 및 소자 사진: (a) 단면도
(b) 소자사진**

Fig. 1. Cross-sectional view of sensor and photograph of fabricated sensor: (a) Cross-sectional view (b) photograph.

기 때문에 tellurium을 보다 안정하게 증착하여 기판과 결합시킬 수 있기 때문이다.

IDT 패턴의 경화를 위해 600 °C, N₂ 분위기에서 2시간 동안 열처리를 하였다. 그 다음, 감지막을 형성하기 위해, shadow mask(mask #2)를 이용하여 tellurium shot (Aldrich 社, 99.99%)을 thermal evaporator로 각각 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g을 열증착하여 형성하였다. 감지막의 두께 및 열처리에 따른 감응특성을 조사하기 위해 표 1에서와 같이 두께와 열처리 조건을 변화시켜 측정하였다. 그림 1은 제작된 센서의 단면도와 센서의 사진을 나타내었다.

제작된 소자의 가스감지 특성을 조사하기 위하여 가스측정 system을 제작하였다. 시험대상 가스로는 NO₂ 가스를 사용하였고 2개의 MFC(mass flow controller)를 이용하여 농도를 조절하였으며 air를 반송가스로 사용하였다.

주입된 가스의 농도에 따른 센서의 저항변화분을 DAQ (data acquisition board)를 이용하여 취득하고, LabVIEW로 실시간 모니터링 하였다. 감도(sensitivity)는 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$S(\text{sensitivity}, \%) = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 S 는 감도를 의미하며, R_{air} 와 R_{gas} 는 각각 공기 중의 센서저항과 가스 반응 시의 센서저항을 나타

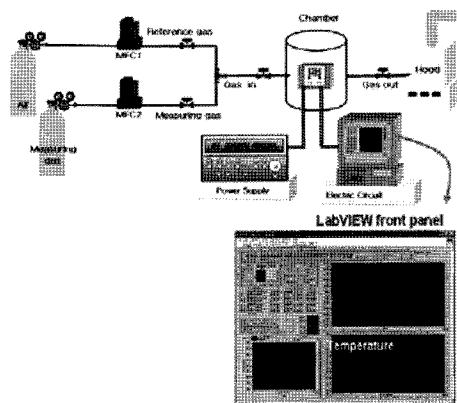


그림 2. 가스 측정장치의 개략도
Fig. 2. Schematic diagram of the measuring system.

낸다. 90 %의 감도라 하면 공기 중의 저항보다 가스 반응시의 저항이 10배 감소한 것을 의미한다^[5]. 통상적으로 가스 반응시, 저항이 작아지면 S 는 음의 값을 가지나 본 실험에서는 편의상 양의 값으로 표현을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. NO₂에 대한 감응특성

그림 3은 SEM을 이용하여 열처리 한 후, 표면을 관찰한 사진이다. 100 °C에서 grain들이 형성되기 시작되어 200 °C에서 grain들이 조밀하게 형성되어 있는 모

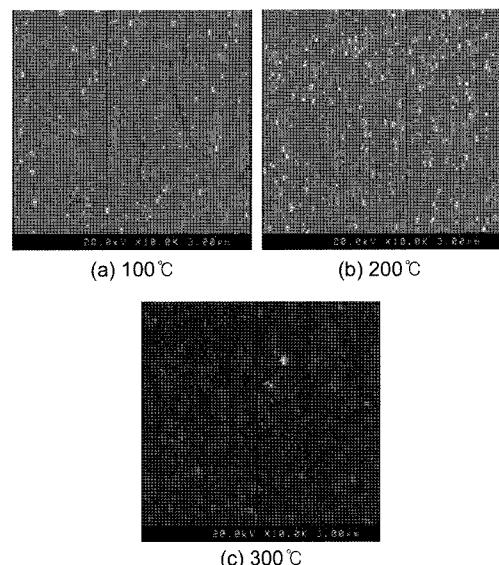


그림 3. 감지막의 SEM 사진
Fig. 3. SEM images of sensing layer.

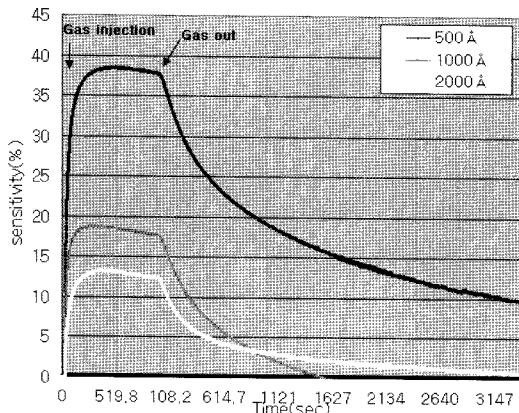


그림 4. NO₂ 20 ppm에서의 반응시간과 회복시간 (O₂, 200 °C, 1시간 열처리)

Fig. 4. Response and recovery time for 20 ppm NO₂. (heat treatment condition; O₂, 200, 1 h).

습을 볼 수 있다. 300 °C에서는 200 °C에서 보다 grain들이 줄어든 것을 확인 할 수 있다. 따라서 100 °C와 200 °C에서 열처리 했을 때 가스의 흡착이 가장 많이 일어날 것으로 예상이 된다^[6].

NO₂가스를 각각 5, 10, 20 ppm에서, 감지막의 두께, 열처리 시 분위기 가스 및 열처리 온도에 따른 가스 감응특성을 파악하기 위해 실험을 진행하였다.

그림 4에서 보면 감지막인 Te의 NO₂ 20 ppm에서의 응답시간을 보여주고 있다. 응답시간은 수 초 내에 이루어짐을 알 수 있다. 하지만 회복시간은 수 분 이상으로 일반적인 NO₂ 감지센서보다 느림을 확인 할 수 있었다. 이는 Te박막과 NO₂ 분자 간에 화학적 결합을 하고 있으므로 이들이 결합을 해체하기 위해서는 일정의 온도가 필요함을 암시한다.

Tellurium film과 NO₂의 반응 메커니즘을 설명하기 위하여 그림 5에 tellurium film에 NO₂의 주입효과 이해를 위한 그림을 나타내었다. 그림 5에 tellurium grain과 흡착분자인 O₂와 TeO₂ 그리고 기타불순물들의 흡착관계를 확인 할 수 있다. 실제로 grain에는 산소분자가 상당부분을 차지하게 된다. Tellurium의 녹는점이 450 °C이기 때문에 열처리 온도가 녹는점 이상의 온도에서 산화가 이루어지기 때문에 100 °C나 200 °C에서 열처리를 한 tellurium film에서는 거의 TeO₂를 볼 수 없다.

Tellurium grain에 흡착된 O₂ 분자는 tellurium보다 상대적으로 전자친화력이 높기 때문에 grain boundary와 intergrain 영역에서 전자를 포획하게 된다. 마치 O₂가 억셉터의 역할을 하게 되어 산소 분자는 음전하로 대전이 되고 grain boundary와 intergrain 영역에서 정

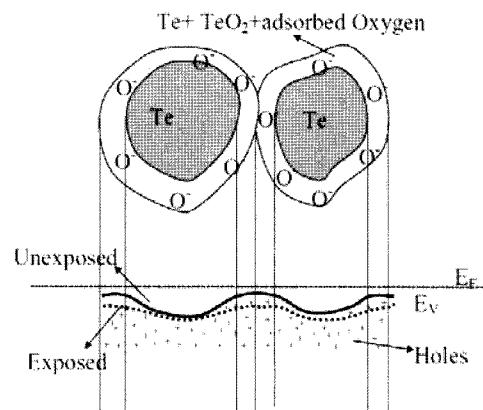


그림 5. Te film에 NO₂의 주입효과 이해를 위한 모델

Fig. 5. Schematic diagram of the proposed model understand the effect of NO₂ exposure on Te films.

공의 농도는 증가하게 된다. 따라서 정공의 전도도가 증가하게 되고 tellurium film의 저항값은 감소하게 된다. NO₂ 또한 O₂를 포함한 전자친화력이 높은 가스이므로 위의 메커니즘과 같은 방식으로 전자의 포획 및 주입이 이루어짐을 알 수 있다.

200 °C에서의 열처리 시간별 tellurium film의 XRD 분석 결과를 그림 6에서 나타내었다. 열처리 시간은 각각 0.5, 1, 2 h로 설정을 하였다. 결과에서 보면 알 수 있듯이 열처리 시간이 증가 할수록 Te의 피크가 높아 나타남을 알 수 있다.

그림 6과 7의 결과에서 알 수 있듯이 열처리시 주입한 가스의 종류에 따라서 감도에 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 aging process의 효과를 알아보기 위하여 열처리시 주입한 가스들 중 O₂가 tellurium film의 안정화에 많은 영향을 주었음을 실험으로 알 수 있었으며 또한 aging온도가 200 °C일 때 sensitivity가 가장 좋은 것으로 보아 동작온도인 상온보다 온도가 높은 200 °C에서 aging을 하는 것이 tellurium film과 NO₂의 반응이 잘 일어난다는 것을 실험의 결과를 통해 알 수 있었다. 특히 SEM image에서도 볼 수 있었듯이 200 °C에서 grain들이 가장 많이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 기타 대기환경가스의 감응특성

제작된 센서의 선택성을 알아보기 위해 대기중에 존재 가능한 여러가지 대기환경가스들과 비교분석을 하였다. 특히 인체에 해로운 대기환경가스인 암모니아(NH₃), 일산화탄소(CO), 아세톤(CH₃COCH₃) 그리고 톨루엔(C₇H₈)과 비교를 하였다. 아세톤과 톨루エン은 대

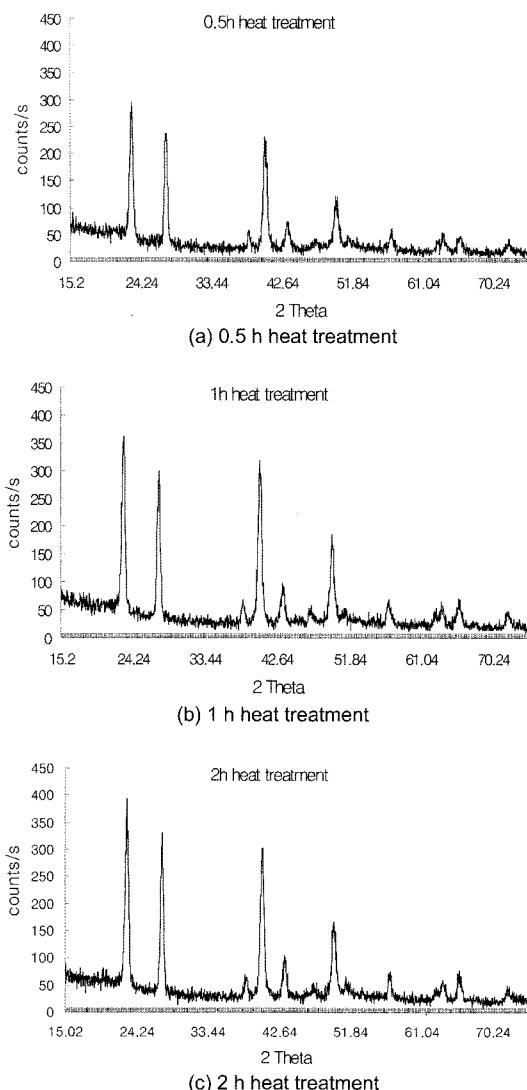


그림 6. 열처리 시간에 따른 tellurium film의 XRD분석결과(O_2 , 200 °C)

Fig. 6. Heat treatment time according to XRD patterns (O_2 , 200 °C).

표적인 VOCs(Volatile Organic Compounds, 휘발성유기화합물) 가스들로서, 대기 중에서 NO_x 와 공존하면 햇빛의 작용으로 광화학반응을 일으켜 오존 및 PAN(Peroxyacetyl Nitride)등 광화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학 스모그를 유발하는 물질을 통틀어 일컫는 말이다. 빌암성을 지난 독성 화학물질로서 광화학산화물의 전구물질이기도 하며 지구온난화의 원인물질이며 악취를 일으키는 유해 물질이다. 이러한 가스들은 제각기 따로 대기 중에 존재하는 것이 아니라 산발적으로

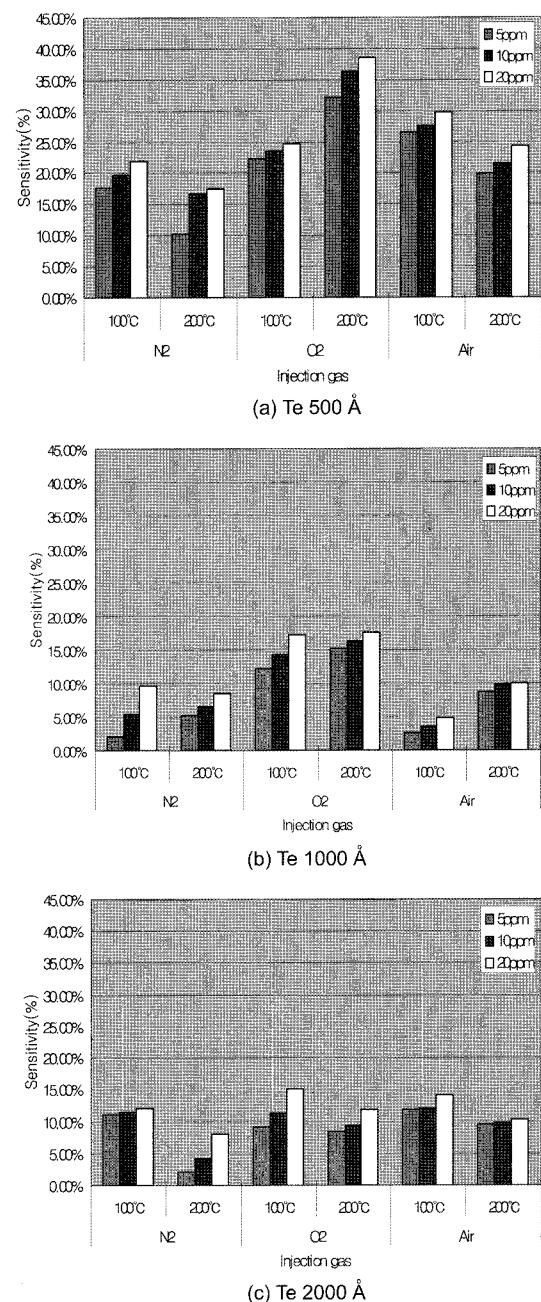


그림 7. 두께와 열처리 조건에 따른 감도 변화(O_2 , 200 °C, 1시간 열처리)

Fig. 7. Variation of sensitivity according to thickness and condition of heat treatment (O_2 , 200 °C, 1 h).

같이 존재를 한다. 따라서 NO_x 만 검출하는 기술은 반드시 필요한 기술이다. 제작한 tellurium film 센서의 선택성을 조사하기 위하여 열처리 실시 유무에 따른

선택도 변화를 조사하였다.

열처리가 감도와 선택성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 앞선 실험의 데이터에 의거하여 가장 감도가 좋은 조건(Te 500 Å, O₂에서 200 °C, 1 h 열처리)과 열처리전 센서의 NO₂에 대한 감응 특성을 조사하였다.

그림 8에서 보면 tellurium film 열처리 전과 열처리 후의 감도 변화차이를 확실하게 알 수 있다. 열처리를 실시하지 않은 순수한 tellurium film은 aging에 의한 안정화가 되지 않아 열처리를 실시한 tellurium film보다 전자의 포획 및 주입에 의한 산화·환원반응이 적게 일어난다고 할 수 있다. 하지만 회복속도에서는 열처리를 하지 않은 tellurium film이 빠른 회복시간을 보여준다.

그림 9은 NH₃에 대한 감응특성을 나타내었다. NH₃,

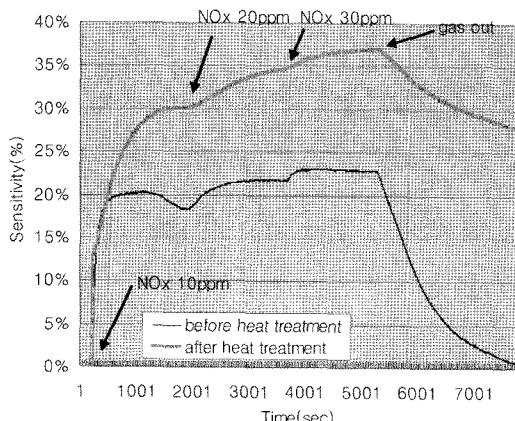


그림 8. 열처리 전과 후의 감도 변화

Fig. 8. Variation of sensitivity according to heat treatment before and after.

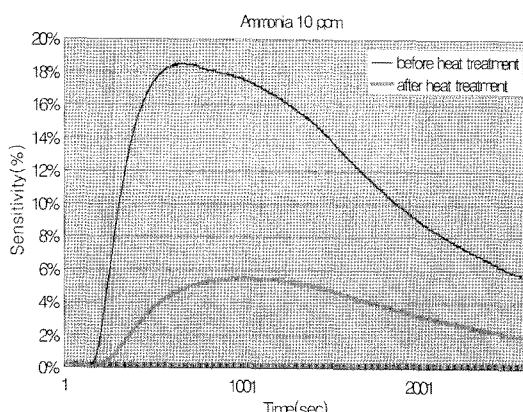


그림 9. 암모니아 가스에 대한 감도 변화

Fig. 9. Variation of sensitivity about ammonia gas.

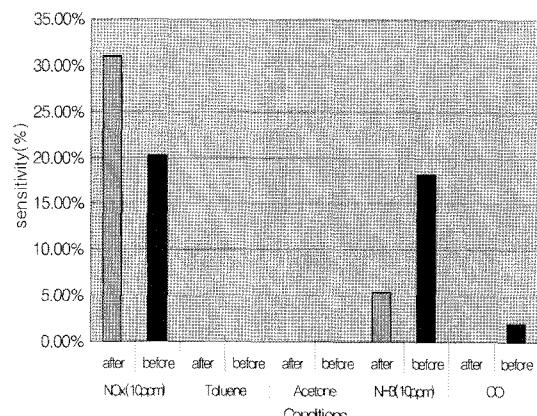


그림 10. 열처리에 따른 여러 가지 가스에 대한 감도 변화
Fig. 10. According to variation of sensitivity about several gases.

는 TWA(time-weighted average) 노출한계치 이하인 10 ppm에서 감도를 측정을 하였다. 결과에서 열처리를 하지 않은 센서는 18.5 %의 감도를 나타내고 있다. 이는 NOx 10 ppm에서의 감도(20 %)와 비슷한 수준의 감도를 보인다. 하지만 열처리를 실시한 센서의 감도는 낮은 수준의 감도를 보여주고 있다. NH₃ 전자 친화성 가스이므로 표면에서 tellurium grain boundary내의 전자와 쉽게 결합하여 tellurium의 전도도를 높여주나 200 °C에서 열처리를 한 tellurium film은 O₂에 대한 안정성을 확보한 상태이므로 열처리를 실시하면 선택성이 좋아짐을 알 수 있었다.

NO₂, NH₃, CO 및 VOCs에 대한 선택성 실험에 대한 결과를 그림 10에서 볼 수 있다. VOCs와 CO에 대해서는 열처리 전과 열처리 후 반응성이 거의 없었으며, NO₂와 NH₃만 반응을 하였다. 특히 열처리 전과 열처리후를 비교하면 열처리를 실시한 센서가 열처리전의 센서보다 NO₂에 대한 감도가 뛰어난 것으로 나타났으며, 선택성 또한 열처리후의 센서가 열처리전의 센서보다 더 좋은 선택성을 가짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

Te를 이용한 센서를 제작한 후 NO₂에 대해서 두께, 열처리 온도, 열처리 시 주입가스에 따른 상온에서의 감도를 측정해 보았다. 응답속도는 수 초 내로 이루어졌으며 회복 속도는 수 분 이상 필요하다는 점을 확인하였다. 상온에서도 NO₂를 감지하여 센서로서의 역할을 할 수 있었으며 기존의 가스센서에 내장되는 히터를 사용하지 않아 저전력으로 센서를 동작시킬 수

가 있었다. 하지만 회복속도를 조금 더 개선하기 위하여 화학적 결합을 해체시키는 열에너지가 필요하다는 점을 확인할 수 있었다. 열처리 온도가 200 °C일 때, 그리고 두께는 500 Å일 때, O₂ 분위기에서 열처리를 하였을 때 가장 감도가 우수하게 나타났다. 그리고 선택성 역시 열처리후의 센서가 열처리를 하지 않은 센서보다 우수한 특성을 가짐을 알 수 있었으며 열처리 후 감도 역시 우수해짐을 알 수 있었다. 또한, 가스를 감지하였을 때 흡착가스에 의하여 가전자대역의 전자를 포획함으로써 전기 전도도가 높아지고 전기 저항이 작아짐으로써 tellurium이 P형 반도체의 특성을 가짐을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] 윤기열, 차건영, 최낙진, 이덕동, 김재창, 허중수, “ZrO₂가 첨가된 SnO₂를 이용한 신경 및 수포작용제 검지에 대한 연구”, 센서학회지, 제13권, 제5호, pp.

- 323-327, 2004.
 [2] D. Tsuiyazu, S. Marian, V. Miron, and H.-D. Liess, “High sensitive tellurium based NO_x gas sensor”, *Sensors and Actuators B*, vol. 73, pp. 35-39, 2001.
 [3] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, M. Sacerdoti, P. Nelli, and G. Sberveglieri, “MoO₃-based sputtered thin films for fast NO_x detection, sensor”, *Sensors and Actuators B*, vol. 48, pp. 285-288, 1998.
 [4] N. Miura, G. Lu, and N. Iamazoe, “High-temperature potentiometric/amperometric NO_x sensors combining stabilised zircon with mixed-metal oxide electrode”, *Sensors and Actuators B*, vol. 52, pp. 169-178, 1998.
 [5] 임연태, “화학 작용제 검지용 박막형 마이크로 가스 센서”, 경북대학교 전자공학과 석사학위 논문, 2005.
 [6] 송갑득, 이상록, 방정일, 이윤수, 주병수, 이덕동, “박막 Te를 이용한 NO_x 가스센서의 제작 및 특성”, 한국센서학회 종합학술대회 논문집, pp. 67-68, 제주, 한국, 2004.

신 한 재

- 
- 1980년 11월 22일생
 - 현재 경북대학교 전자공학과 석사과정
 - 주관심분야 : NO_x감지 상온 동작형 센서 설계 및 제작, CMOS process, RIE

송 갑 득

- 
- 1994년 경북대학교 전자공학과 학사졸업
 - 1996년 경북대학교 전자공학과 석사졸업
 - 2006년 경북대학교 전자공학과 박사졸업
 - 현재 경북대학교 ADMRC
 - 주관심분야 : 반도체 공정, Display, MEMS

주 병 수

- 
- 1998년 대구대학교 전자공학과 학사졸업
 - 2000년 경북대학교 전자공학과 석사졸업
 - 2007년 경북대학교 전자공학과 박사졸업
 - 주관심분야 : SAW 센서, 반도체 공정, 센서 애플리케이션

손 명 호

- 
- 2005년 경일대학교 전자정보공학과 학사 졸업
 - 2007년 경북대학교 전자공학과 석사졸업
 - 주관심분야 : TFT형 반도체식 가스센서, MISFET형 가스센서

이 덕 동

- 
- 연세대학교 전자공학과 박사졸업
 - 미국 Stanford대 및 Cornell대 전기전자 공학과 교환교수
 - 현재 경북대학교 전자전기컴퓨터학부 교수
 - 주관심분야 : 환경가스센서, 전자후각센서, 센서네트워크