

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°C 에서 30분 동안 열처리하였다. 박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 회절분석기를 사용하였고, 표면 및 단면 관찰을 위해서는 주사전자현미경을 이용하였다. 그리고 화학 조성 결합에너지는 XPS를 이용하였다. 순수 WO_3 박막의 결정 크기는 500°C 에서 30분 동안 공기 중 열처리에 의해서 $0.6\ \mu\text{m}$ 로 성장하였고 WO_3 박막의 두께가 증가할수록 거의 변화 없이 일정하였다. 반면, NiO 가 첨가된 WO_3 박막 두께별 결정크기는 각각 $0.12\ \mu\text{m}$, $0.28\ \mu\text{m}$, $0.32\ \mu\text{m}$ 및 $0.43\ \mu\text{m}$ 로 순수 WO_3 박막에 비해 치밀한 표면을 형성하였고, 최대 5배정도 성장이 억제되었다. 가스감도 측정은 대기 중에서의 센서 저항값을 기준으로 측정 가스 저항값의 비율 ($R_{\text{NOx}}/R_{\text{air}}$)로 가스감도를 나타내었다. 전기적 성질은 MFC로 NOx 가스 5 ppm을 일정히 유지시켰고, Multimeter로 계측하여 컴퓨터에 자동 계측되는 시스템을 사용하였다. 순수 WO_3 박막보다는 NiO-WO_3 박막이 우수한 NOx 감도특성을 보였고 센서의 작동온도는 250°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 $0.6\ \mu\text{m}$. 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 NOx sensitivity ($R_{\text{NOx}}/R_{\text{air}}$) 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 NOx gas. As a result, NiO-WO_3 thin films showed more excellent properties than WO_3 thin films for NOx sensitivity.

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

1. 서 론

NOx 센서에 대한 연구는 1990년대 들어서 활발해졌으며, SnO_2 , ZnO , WO_3 등의 단일 혹은 복합 산화물 반도체 센서, SiC-ZnO 이중접촉 센서, $\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 와 같은 p형 산화물 반도체

센서,^{1,2)} 고체전해질을 이용한 전기화학 센서,³⁾ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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 NOx 가스에 대하여 우수한 감지 특성을 보였다. 특히 CO , CH_4 등에 대한 상대감도(cross sensitivity)가 낮고 NOx 만을 선택적으로 감지하는데 유리하다

†E-mail: jsepark@chosun.ac.kr

는 사실이 보고되었다.⁶⁾ 또한 미량의 NO_2 가스 감도향상을 목적으로 WO_3 박막에 Au, Ti, Al 및 Pt 등을 첨가한 연구결과가 보고되었다.⁷⁾ 반면, NiO-WO_3 이중박막을 이용한 NO_x 센서에 대한 연구 및 박막의 결정 성장 거동과 조성에 따른 결합에너지 변화에 대한 연구는 아직까지 이루어지지 않았다.

NiO 는 NaCl 결정구조를 가진 대표적인 3d 전이금속 산화물로서, 523 K에서 반강자성 전이(antiferromagnetic transition)가 일어난다. 화학양론적으로 순수한 NiO 는 상온에서 비저항이 약 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도로 거의 절연체에 가깝지만, Li와 같은 1가 이온의 첨가나 니켈 빈자리 또는 격자간 산소의 존재로 인하여 나타나는 Ni^{3+} 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 SnO_2 박막과 (200) 배향성 산화물 WO_3 박막과의 격자상수가 비슷하고 화학적 안정성이 좋기 때문에, c-축 배향된 페로브스카이트형 강자성막(perovskite-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 WO_3 박막과 NiO-WO_3 박막을 제조하였다. 이때 순수 WO_3 박막은 두께를 증가시켰고, NiO-WO_3 박막은 0.25 g WO_3 의 1 mol%에 해당하는 0.0008 g의 NiO 를 첨가하였다. 이에 따른 WO_3 박막과 NiO-WO_3 박막의 결정 성장 거동과 박막의 두께에 따른 전기적 반응특성을 고찰하였다.

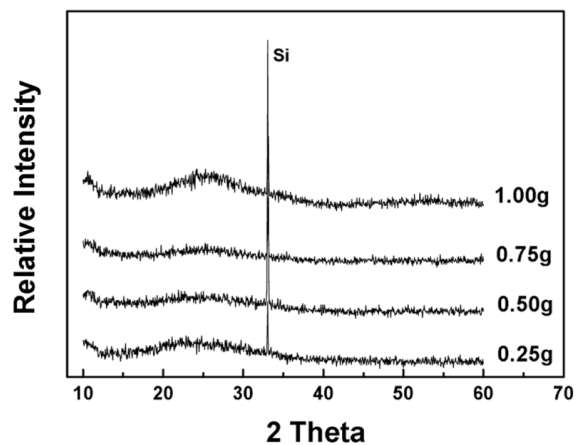
2. 실험 방법

WO_3 박막과 NiO-WO_3 박막을 고진공 저항가열식 Thermal Evaporation 법으로 (100) n형의 실리콘 단결정 기판 위에 증착시켰으며, 기판과 증착막과의 절연을 위해서 Al_2O_3 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 WO_3 와 NiO 의 전압은 각각 3.0 V, 4.5 V였으며 챔버의 진공도는 5×10^{-6} Torr를 유지하였다. 증발 원으로는 분쇄된 알루미늄 소결체(99.9%, Aldrich Co.)를 사용하였고, 주원료로는 WO_3 (Aldrich, 99%+, >20 μm), 첨가제는 NiO (Kanto chemical, 99%+, >10 μm)를 사용하였다. 순수 WO_3 박막의 경우 WO_3 분말을 각각 0.25, 0.5, 0.75 및 1.0 g를 첨가하였고, NiO-WO_3 박막의 경우는 0.25 g WO_3 의 1 mol%에 해당하는 0.0008 g의 NiO 를 각각 첨가하여 15분 동안 증착하였다. WO_3 박막과 NiO-WO_3 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, $\text{CuK} = 1.5405 \text{ \AA}$)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_{NO_x})의 비율($R_{\text{NO}_x}/R_{\text{air}}$)로 가스감도를 나타내었다. 전기적 성질

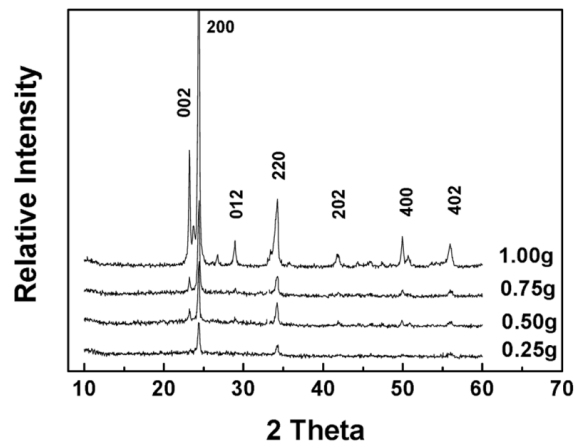
은 MFC(mass flow controller-MR500)로 NO_x 가스 5 ppm을 일정히 유지시켰고, Multimeter(HP-34401A)로 계측하여 컴퓨터에 자동 계측되는 시스템을 사용하였다. 이에 작동온도 변화에 따른 가스감도 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

NO_x 가스센서의 감지막으로 순수 WO_3 박막의 조건별 열처리에 따른 X선 회절 분석(XRD) 결과를 Fig. 1(a)와 (b)에 도시하였다. As-deposited WO_3 박막에서는 결정화가 되지 않은 비정질 상으로 존재하였고, 두께변화에 관계없이 실리콘 기판의 피크 이외에 어떠한 피크도 관찰되지 않았다. 반면, WO_3 박막 증착 후 500°C에서 열처리함에 따라 (200) 방향의 주 피크로 WO_3 상이 다결정으로 성장하면서 결정상태로 되었음을 알 수 있다. 이때 WO_3 박막 두께가 증가할수록 (200)과 (002) 피크강도가 증가하였다. Fig. 2는 0.25, 0.5, 0.75 및 1.00 g의 WO_3 박막에 0.25 g의 WO_3 에 상당하는 1 mol%의 NiO 를 각각 첨가한 후 500°C 열처리에 따른 NiO-WO_3 박막의 XRD결과이다. NiO 첨가시 (002) 피크가 순수 WO_3 박막의 결정구조보다 강하게 나타내는 경향을 보일 뿐 각 두께 변화에 따른 WO_3 박막의 결정상태와 차이점을 구별하기에는 어려웠다.

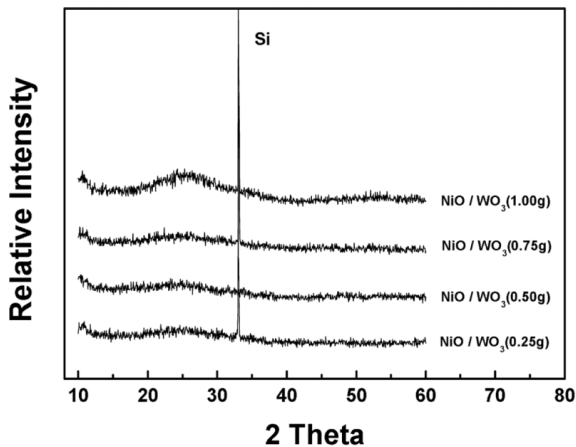


(a) As-deposited

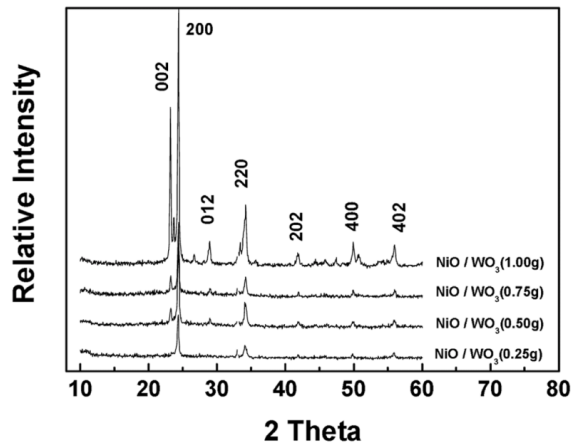


(b) Annealed at 500 °C

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of WO_3 films.



(a) As-deposited

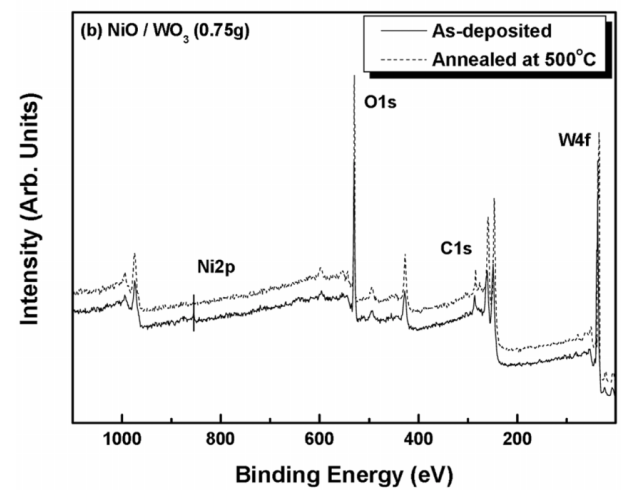
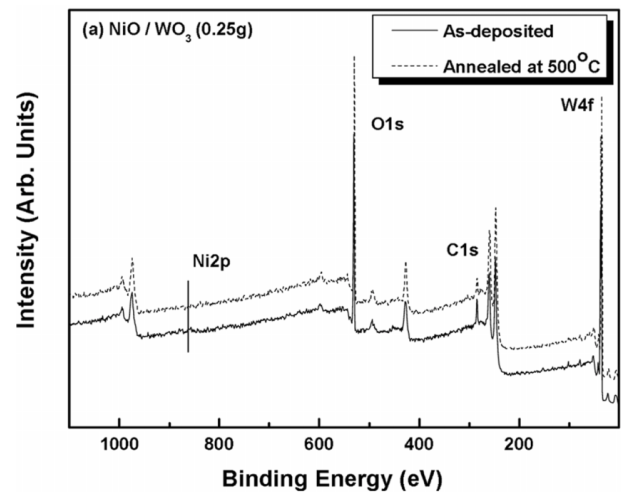


(b) Annealed at 500°C

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 조성에 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 성장된 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 두께별 결정크기는 각각 0.12 μm, 0.28 μm, 0.32 μm 및 0.43 μm

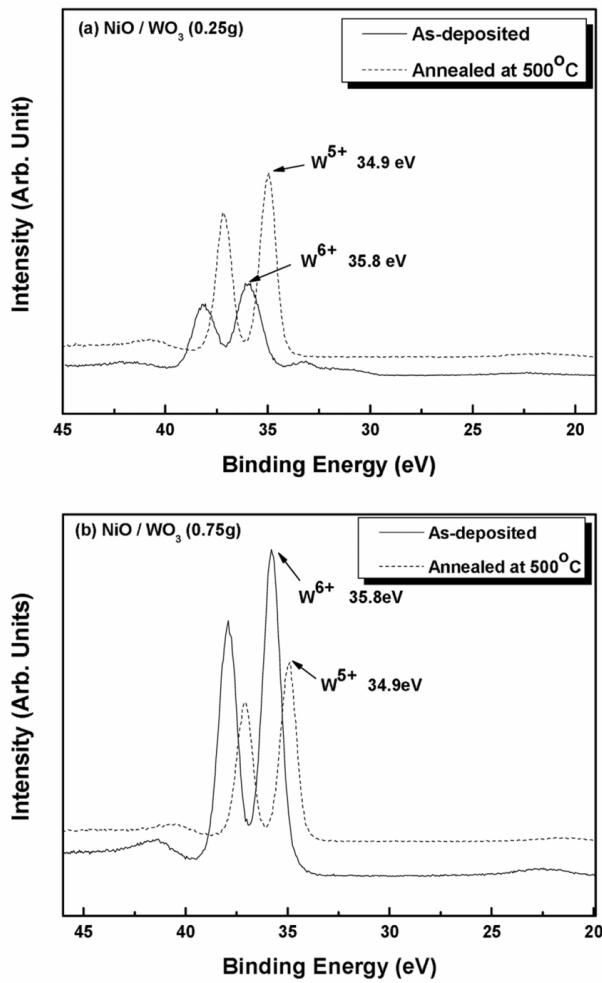


Fig. 4. XPS W4f spectra of NiO-WO₃ with annealing atmosphere.

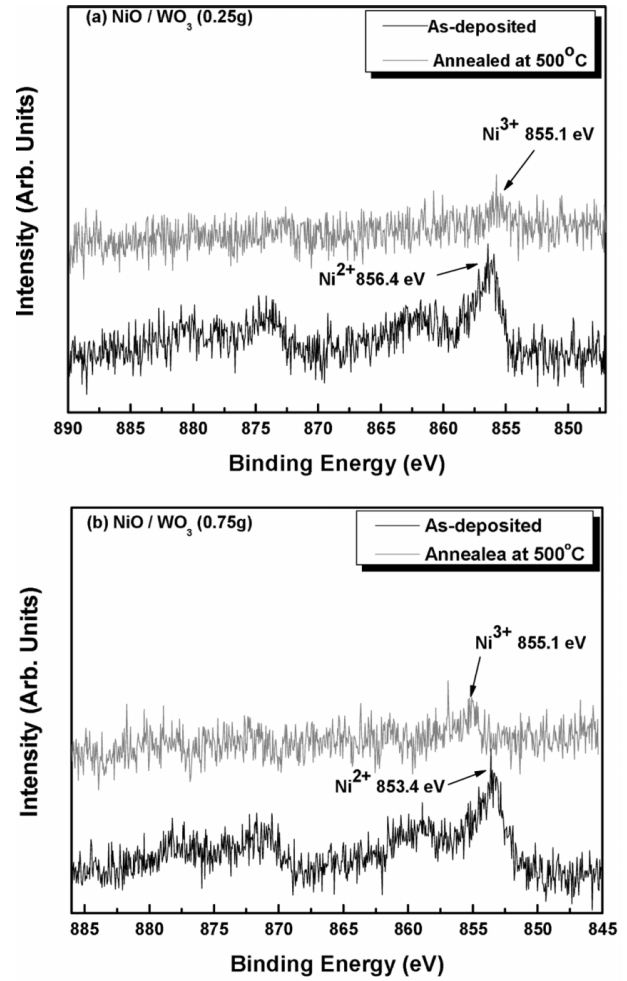


Fig. 5. XPS Ni2p spectra of NiO-WO₃ with annealing atmosphere.

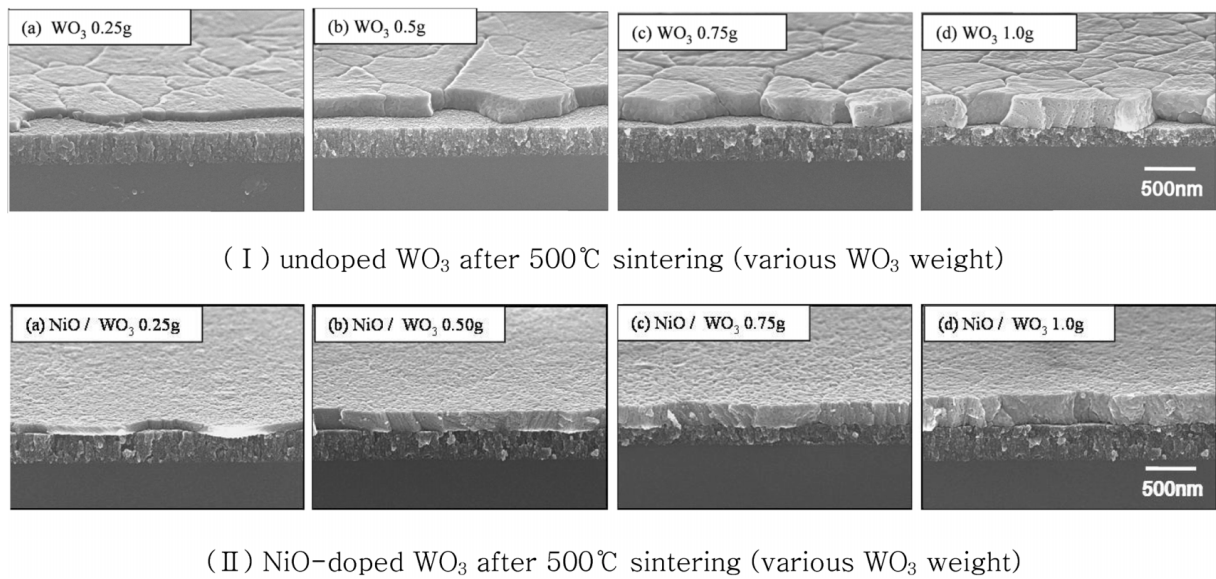


Fig. 6. SEM images of different thickness of films.

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

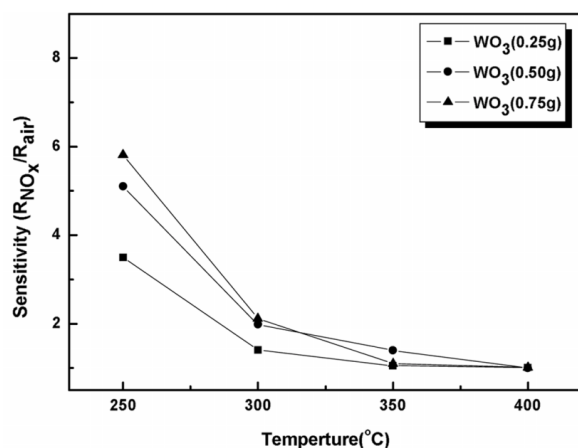
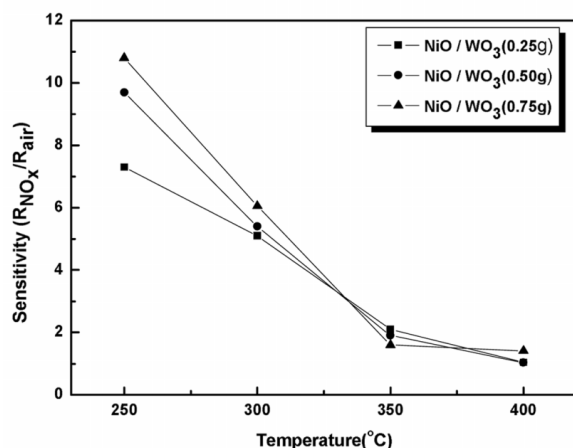
(a) WO₃ thin-films various weight of WO₃(b) NiO-WO₃ thin-films various weight of WO₃

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 감도특성을 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. Jarzelski, *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).