

논문 20-3-7

수소가스 감지용 가연성 가스센서 제작을 위한 요소기술 개발

Development of Core Technologies for Integrating Combustible Hydrogen Gas Sensor

윤의중^{1,a}, 박형식¹, 이석태², 박노경³

(Eui-Jung Yun^{1,a}, Hyeong-Sik Park¹, Seok-Tae Lee², and Nho-Kyung Park³)

Abstract

Core technologies for integrating hydrogen gas sensor were investigated. In this study, the thermally isolated micro-hot-plate with areas of $100 \times 100 \sim 260 \times 260 \mu\text{m}^2$ was fabricated by utilizing surface micromachining technique that provides better manufacturing yield than bulk micromachining counterpart. The optimum design of the sensor was performed by analyzing the thermal profile of the structure obtained from a ANSYS simulator. The 400-nm-thick polysilicon films doped with phosphorus, the 300-nm-thick aluminum films, and the 200-nm-thick SnO_2 (or ZnO)films were used as the micro-heater material, the temperature sensor material, and the gas sensitive material, respectively. The experimental results show that the developed gas sensors can detect H_2 concentration as low as 1 ppm.

Key Words : Micro-heater, Micro hot-plate, Gas sensor, Micro electromechanical system, Diaphragm

1. 서론

가스센서는 가스 누출여부와 농도측정에 주로 사용되어 왔으며, 향후에는 대체 에너지 분야에서 많은 응용이 있을 것으로 예상된다. 반도체를 기반으로 하는 MEMS 가스센서는 양산성 및 제조공정이 집적회로(IC)공정과 호환될 수 있다는 이점과 더불어 신호처리 및 구동회로의 집적이 가능해서 가격을 절감할 수 있기 때문에 전망이 매우 밝다 [1]. 가스센서는 마이크로 핫플레이트(micro hot plate, MHP)부, 온도센서부, 감지막부로 이루어지며, 감도와 선택성은 감지막과 동작온도에 의존한다. 감지막은 금속산화물 반도체인 SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , TiO_2 등 감지 대상에 따라 달라지며, 감지막

에서 가스와의 화학적 반응은 비교적 높은 온도에서 이루어지므로 마이크로 핫플레이트는 대부분의 가스 센서에서 필요로 한다. 마이크로 핫플레이트의 소비전력을 줄이기 위해서는 발열부에서 외부로의 열차단이 잘 되어야한다. 열적 절연을 이루게 하기 위하여 두 가지 형태의 마이크로 핫플레이트 구조가 실리콘을 기반으로 하는 가스 센서용 마이크로 핫플레이트에 사용되고 있는데, 그것은 각각 표면 마이크로 머시닝에 의한 마이크로 브릿지와 back side etch(또는 front side etch)에 의한 벌크 마이크로 머시닝을 이용한 다이아프램이다. 표면 마이크로 머시닝 기술은 실리콘 기판을 직접 가공하는 공정없이 기판 위로 센서부를 형성하는 기술로 back side etch에 의하여 제작되는 것보다 베이스 구조가 견고하다는 장점[1,2]이 있으나, 단점으로는 실리콘 기판 표면과 마이크로 핫플레이트 사이의 좁은 간격을 만드는 과정에서 발생하는 파티클 등의 이물질이 습식세정 및 습식세정 공정후에 잔류할 가능성이 많으며, 습식세정 후에 건조가 충분히 되지 않으면 잔류 수분에 의하여 기판과 사이에 장력등이 발생하여 열절연성을 떨어뜨릴 수 있다.

1. 호서대학교 정보제어공학과
(충남 아산시 배방면 세출리 165)
2. 한국생산기술연구원
3. 호서대학교 정보통신공학과
a. Corresponding Author : ejyun@office.hoseo.ac.kr
접수일자 : 2006. 9. 18
1차 심사 : 2006. 12. 15
2차 심사 : 2007. 2. 12
심사완료 : 2007. 2. 20

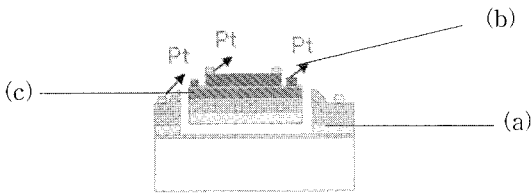


그림 1. 개발된 가스센서 단면도.
(a) 센서 셀의 베이스부, (b) 마이크로 핫플레이트, (c) 공간층

Fig. 1. The cross section of the gas sensor developed in this paper;(a) sensor cell base, (b) micro hot-plate, (c) air gap.

본 논문에서는 마이크로 히터를 설계, 해석하고 표면 마이크로 머시닝 기술에 의한 가연성 가스 센서용 마이크로 히터 및 가연성 가스 센서를 제작하였다. 마이크로 히터와 실리콘 기판의 표면 사이의 공간을 만드는 과정에서 발생할 수 있는 문제점을 해결하기 위해 습식공정을 쓰는 대신에 건식공정을 적용하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 논문에서 표면 마이크로 머시닝 기술에 의해 개발된 가연성 가스센서의 단면도를 나타낸 구조도이다. 그림 1의 (a)는 실리콘 기판으로서 센서 셀의 베이스 부이다. 또한 (b)는 마이크로 핫플레이트이며 마이크로 핫플레이트 패턴은 SiO₂와 Si₃N₄ 층으로 지지되고 있으며(즉, 마이크로 핫플레이트의 베이스 부), 마이크로 핫플레이트와 실리콘 기판 사이에는 열적 절연을 위하여 공간 (c)가 존재한다.

센서재료 선택에 있어서 NH₃와 H₂가스를 감지하는데 필요한 재료에 대해 검토하였다. 최근 10년간의 주요 참고문헌[2-6]을 조사하고 서로 비교분석한 결과 H₂, CO 가스센서 재료로 SnO₂가 가장 안정된 특성을 가지며 NH₃ 가스센서 재료로 ZnO가 가장 안정된 특성을 갖는 것을 알 수 있었다. 이로부터 H₂, CO 가스센서 재료로 SnO₂를 선택하였고, NH₃ 가스센서 재료로 ZnO를 선택하였다.

SnO₂ (H₂ 감지용)와 ZnO (NH₃ 감지용) 센서재료 sputtering target(4N, 4" diameter×5 mmTh)과 일반적인 magnetron sputtering 시스템을 이용하여 센서박막재료를 증착 하였다. 각 박막의 최적의 증착조건은 다음 표 1에 요약 되어 있다.

표 1. 센서박막재료의 최적의 증착조건.

Table 1. The optimum deposition conditions of the sensor materials.

Material	ZnO	SnO ₂
Power	RF 240 W	RF 800 W
Base Pressure	< 7×10 ⁻⁷ Torr	< 7×10 ⁻⁷ Torr
Working Pressure	20m Torr	5m Torr
Target-Substrate	5 cm	5 cm
Distance	5 cm	5 cm
Substrate Temperature	Room Temperature(RT)	250-300 °C
Sputtering Gas	Ar:O ₂ = 3:7	Ar:O ₂ = 2:8

박막의 두께는 200 nm였고 a-step thickness profilometer를 사용하여 측정하였고, 박막의 미세 구조와 표면 morphology를 측정하기 위하여 X-ray diffraction(XRD)와 scanning electron microscopy (SEM)을 사용하였다.

그림 2는 가연성 가스센서를 제작하기 위한 공정도이다. SiO₂가 증착된 N-type의 실리콘 웨이퍼 위에 LPCVD로 poly-Si의 희생층을 만든 후에 가스센서의 베이스부(SiO₂-Si₃N₄-SiO₂)를 LPCVD로 준비하고 그 위에 MHP(Micro hot plate)를 형성하였다. 마이크로 히터를 제작하기 위해서 폴리실리콘 내에 불순물을 넣기 위해 POCl₃를 이용해 phosphorus를 확산시켜[7] LPCVD로 950 °C에서 20분간 실시하여 면저항을 20~25 Ω·cm인 저항체로 만들었다. 다음은 마이크로 히터 패턴을 형성하기 위해 우선 SiO₂를 증착한 다음에 PR로 패턴닝 하고 난 후 BOE 용액으로 SiO₂를 에칭하였다. 에칭공정 진행후에 SiO₂를 PECVD로 하여 다시 증착하였는데 SiO₂는 마이크로 히터와 온도센서의 사이를 절연하는 역할을 한다.

절연층(SiO₂)이 증착이 되면 온도센서용 Al 박막층을 300 nm 두께정도로 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하고 negative PR을 사용하여 세가지의 다른 면적(100 μm × 100 μm ~ 260 μm × 260 μm)을 가진 온도센서 공정을 수행하였다.

Al 온도센서를 올린다음 PECVD로 oxide 절연층을 600 nm를 증착을 하게 되는데 앞에서 언급한 바와 같이 Al 온도센서와 가스 감지막 센서(SnO₂)를 절연하기 위함이다. 앞서 개발한 센서재료 증착 기술을 이용하여 2000 Å 두께의 SnO₂ 혹은 ZnO 센서 감지층을 증착하고 lift-off 기술을 이용하여 센서재료의 패턴을 형성하였다. 그 다음 단계로 배선형성용 금속막 적층공정을 개발 하였다. 이를 위해 Pt 금속막(두께: 200 nm)을 증착하였다. 다음 단계는 sintering을 하기위한 조건인데, 500 °C에서 10분간 N₂ 가스를 대기상태에 두고 실시하였다.

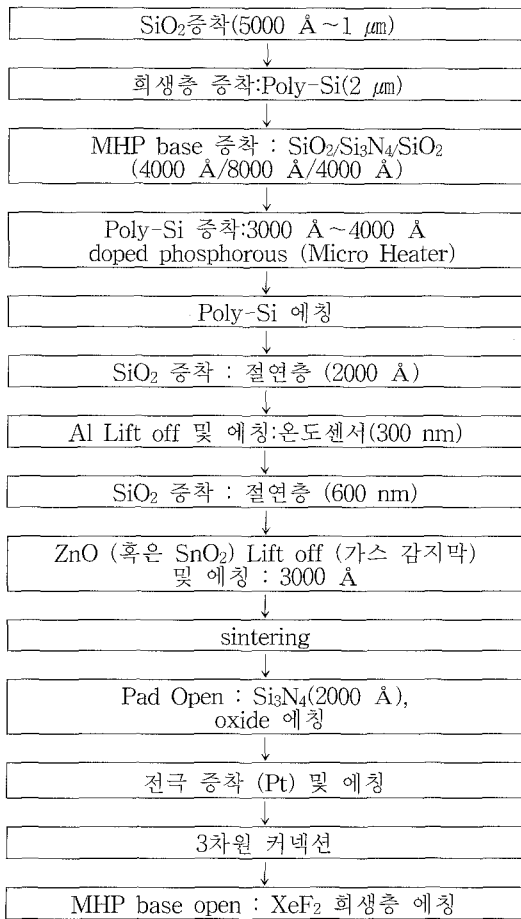


그림 2. 가스센서 공정 흐름도.

Fig. 2. The fabrication processes for the gas sensor.

그 다음으로 미세가공기술(MEMS)을 이용한 MHP(micro hot plate)형성용 단위공정 개발하였는데 우선 TMAH를 이용한 poly-Si 희생층 습식식각 공정을 개발하였다. 이를 위해 희생층의 습식식각 용액을 개발하였고 균일한 식각특성과 고식각률을 나타낸 TMAH 10 wt%+AP(ammonium persulfate) 용액을 희생층 식각 용액으로 선택하였다.

또한 XeF₂를 이용한 poly-Si 희생층 건식 식각 공정도 개발하였다. XeF₂를 이용한 poly-Si 희생층 건식식각 공정 개발은 습식식각과 비교했을 때 습식식각에서는 희생층 간의 파티클이나 기타 이물질이 발생할 수 있으나 건식식각을 진행한 경우 희생층 간의 아무 이상이 없음을 알 수 있었다. 따라서 건식 식각은 우수한 열적 절연성을 얻을 수 있다.

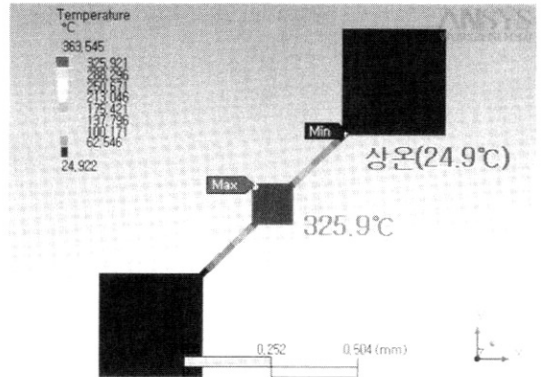


그림 3. 설계된 마이크로 핫플레이트 구조의 온도 분포 profile를 나타내는 ANSYS 시뮬레이션 결과.

Fig. 3. The ANSYS simulation result showing the temperature distribution profile of the structure of a micro hot plate.

마이크로 히터 및 센서특성 측정에 앞서 센서들을 단위소자들로 자르고 pin-type package에 die bonding시키고 wire bonding을 실시하여 packaging을 수행하였다. package 수행 후 마이크로 히터 및 센서특성은 한국에너지 기술연구원에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 설계된 micro hot plate(MHP) 형성용 다이아프램 구조와 온도 분포 profile를 나타내는 ANSYS를 이용한 유한요소법 열분포 해석 시뮬레이션 결과를 보여주고 있다. 그림 3에서 알 수 있듯이 중앙에 있는 MHP 부분(100 μm×100 μm)의 온도가 325.9 °C이고 MHP 외부의 pad부분의 온도가 24.9 °C 이므로 MHP 외부의 온도가 상온으로 급격히 감소되어 설계된 MHP구조는 MHP 사이에서 우수한 thermal cross-talk기능을 가지고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 SnO₂와 ZnO의 결정상태를 각각 제시하는 XRD 결과를 나타내고, 그림 5는 박막의 표면 morphology를 나타내는 SEM 결과를 나타낸다. 그림 5에서 SnO₂는 비교적 적은 입자크기(<0.1 μm)를 가지나 ZnO는 큰 입자크기(~0.9 μm)를 갖는다는 것을 알 수 있다.

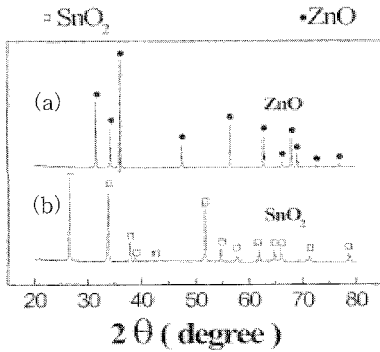


그림 4. (a) ZnO와 (b) SnO₂ 의 결정구조를 제시하는 XRD 결과.

Fig. 4. XRD results showing the crystal structure of (a) ZnO and (b) SnO₂.

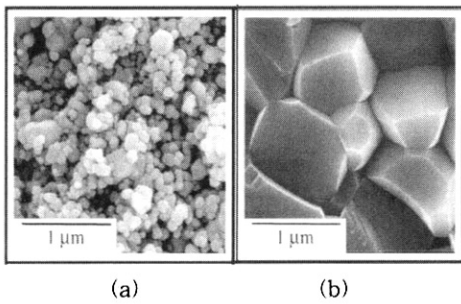


그림 5. (a) SnO₂와 (b) ZnO의 표면 morphology를 나타내는 SEM 결과.

Fig. 5. SEM results showing the surface morphology of (a) SnO₂ and (b) ZnO.

Poly-Si 회생층을 XeF₂를 이용한 건식식각을 사용하여 제작된 가스센서의 광학사진은 그림 6에 나타나 있다. 공중에 뜬 마이크로 핫플레이트는 비교적 평평하여 이후에 행해지는 사진식각공정도 문제없이 행해졌다.

그림 7은 에어갭이 2 μm으로 고정된 마이크로 히터의 면적과 전력변화에 따른 온도변화 특성을 나타낸다. 그림 7에서 알 수 있듯이 마이크로 히터의 면적이 증가할 수록 같은 입력전력에 대하여 온도가 증가함을 알 수 있다.

그림 8은 마이크로 히터의 온도를 260 °C로 고정하였을때 H₂ 농도변화에 따른 SnO₂ 센서의 전압-시간 특성을 나타낸다. H₂ 농도가 증가할수록 출

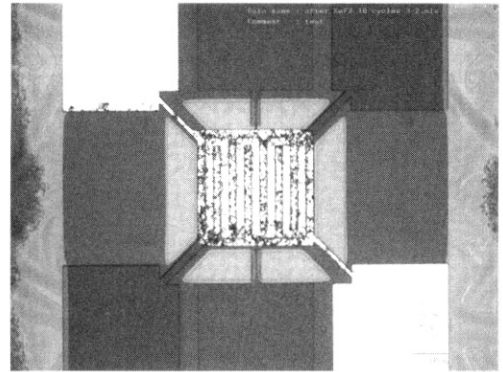


그림 6. 제작된 가스센서의 광학사진(마이크로 핫플레이트 면적: 260 μm×260 μm).

Fig. 6. The optical micrograph of the fabricated gas sensors(area of a micro hot-plate : 260 μm×260 μm).

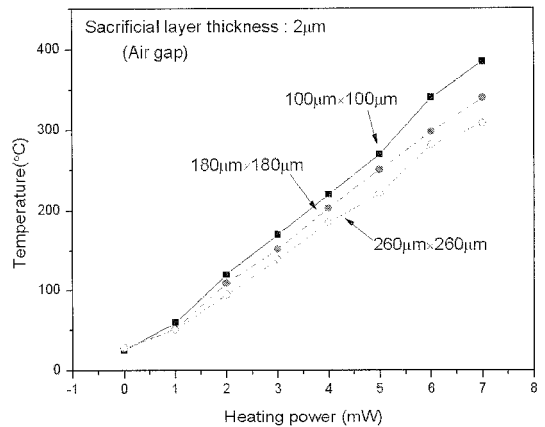


그림 7. 폴리실리콘 마이크로 히터의 면적과 전력 변화에 따른 온도변화 특성.

Fig. 7. Temperature - heating power characteristics of the poly-si micro heater as a function of the size of the micro heater.

력전압이 감소함을 알 수 있다. 이는 H₂ 농도가 증가할수록 SnO₂ 산화막 표면에 수소 원자들이 더 많이 흡착되어 더 많은 전자를 SnO₂ 표면에 주게 되어 저항감소가 증대되기 때문이다.

그림 9는 온도가 260 °C일때 SnO₂ 센서의 H₂ 농도 변화에 따른 sensitivity의 변화특성을 나타낸다. 식(1)의 센서의 sensitivity는 H₂ 가스가 주입되

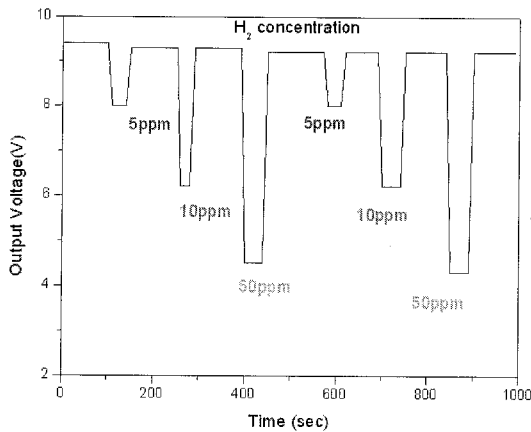


그림 8. H₂ 농도변화에 따른 SnO₂ 가스센서의 출력전압-시간특성(260 °C).
 Fig. 8. Output voltage-time characteristics of the SnO₂ gas sensor as a function of H₂ concentration(260 °C).

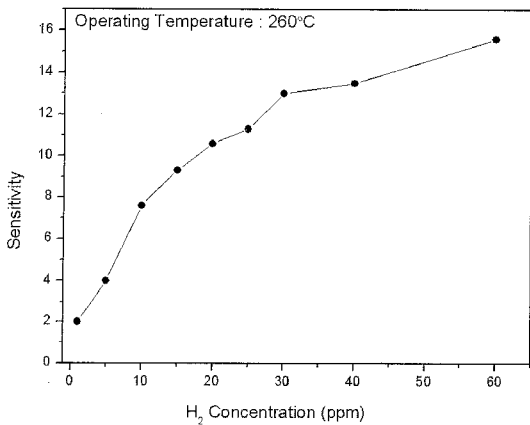


그림 9. SnO₂센서의 sensitivity - H₂ 농도 특성 (T=260 °C).
 Fig. 9. Sensitivity - H₂ concentration characteristics of the SnO₂ gas sensors(T=260 °C).

있을 때의 센서의 저항변화($R_{AIR}-R_{GAS}$)를 가스가 없는 대기상태에서의 센서의 저항(R_{AIR})으로 나눈 것으로 정의할 수 있다.

$$\text{Sensitivity}(S) = \frac{R_{AIR} - R_{GAS}}{R_{AIR}} \quad (1)$$

H₂ 농도가 20 ppm까지 sensitivity는 빠르게 증가하다가 H₂ 농도가 더 증가하면 sensitivity의 증

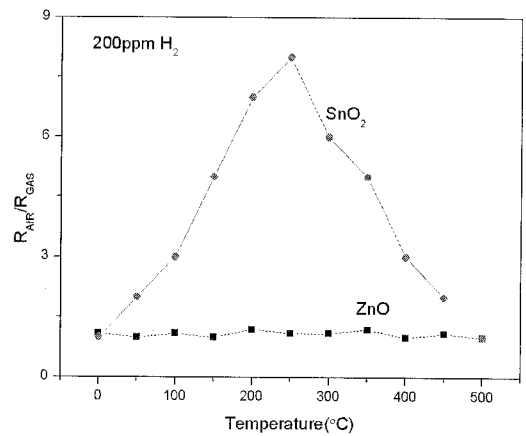


그림 10. SnO₂센서와 ZnO센서의 온도에 따른 Response 변화율 비교(H₂ 농도 = 200 ppm).
 Fig. 10. Response - temperature characteristics of the SnO₂ and ZnO gas sensors(H₂ concentration = 200 ppm).

가율이 감소하고 있다. 또한 그림 8로부터 제작된 수소가스센서는 1 ppm 까지의 적은양의 H₂ 농도를 감지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

그림 10은 H₂ 농도가 200 ppm으로 고정되었을 때 SnO₂ 센서와 ZnO 센서의 온도변화에 따른 Response ($\frac{R_{Air}}{R_{Gas}}$) 변화를 비교하고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 response는 SnO₂ 센서의 경우 T=260 °C일때 최대가 되어 감도가 가장 크고 ZnO의 경우 response 값이 작고 변화가 없어 H₂ 감지 센서로는 부적절함을 알 수 있다. 따라서 H₂에 대한 선택도는 SnO₂의 경우가 크다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 수소가스 센서를 집적하기 위한 요소기술들을 연구하였다. 표면 실리콘 마이크로머시닝 기술을 이용하여 열적 고립이 우수한 마이크로 핫플레이트 다이아램 구조를 갖는 센서를 제작하여 벌크 마이크로머시닝이 갖는 낮은 제작 공정 yield를 향상하고자 하였다. ANSYS 시뮬레이터로 얻어진 구조의 열적 분포 profile를 해석하여 센서의 최적구조 설계를 수행하였다. P가 도핑된 poly-Si 를 마이크로 히터 재료로, Al 박막을 온도센서 재료로 그리고 SnO₂ 박막은 수소가스 감

지용재료로 사용하였다. 실험결과에 의하면 개발된 가스센서는 1 ppm의 적은양의 H₂ 농도까지 감지할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 교육인적자원부 2단계 두뇌한국(BK)21 사업으로 수행하였습니다.

참고 문헌

- [1] Y. Mo, Y. Okawa, M. Tajima, T. Nakai, N. Yoshiike, and K. Natukaw, "Micro-machined gas sensor array based on metal film micro heater", *Sensors and Actuators B*, Vol. 79, p. 175, 2001.
- [2] K. D. Mitzner, J. Sternhagen, and D. W. Galipeau, "Development of a micromachined hazardous gas sensor array", *Sensors and Actuators B*, Vol. 93, p. 92, 2003.
- [3] B. K. Miremadi, R. C. Singh, Z. Chen, S. R. Morrison, and K. Colbow, "Chromium oxide gas sensors for the detection of hydrogen, oxygen and nitrogen oxide", *Sensors and Actuators B*, Vol. 21, No. 1, p. 1, 1994.
- [4] J. Tamaki, K. Shinmanoe, Y. Yamada, Y. Yamamoto, N. Miura, and N. Yamazoe, "Dilute hydrogen sulfide sensing properties of CuO-SnO₂ thin film prepared by low-pressure evaporation method", *Sensors and Actuators B*, Vol. 49, p. 121, 1998.
- [5] R. K. Sharma, P. C. H. Chan, Z. Tang, G. Yan, I.-M. Hsing, and J. K. O. Sin, "Sensitive, selective and stable tin dioxide thin-films for carbon monoxide and hydrogen sensing in integrated gas sensor array applications", *Sensors and Actuators B*, Vol. 72, p. 160, 2001.
- [6] Y. I. Bang, K. D. Song, B. U. Joo, J. S. Huh, S. D. Choi, and D. D. Lee, "Thin film micro carbon dioxide using MEMS process", *Sensor and Actuators B*, Vol. 102, p. 20, 2004.
- [7] S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon Processing For The VLSI Era-Vol.1", Lattice press, p. 344, 1986.