

(CH₃)₃N 가스 감지용 ZnO 박막 가스 센서의 제조

논문
8-1-4

Fabrication of ZnO thin film gas sensor for detecting (CH₃)₃N gas

신현우, 박현수, 윤동현, 홍형기, 권철한, 이규정
(Hyun Woo Shin, Hyeon Soo Park, Dong Hyun Yun,
(Hyung-Ki Hong, Chul Han Kwon, Kyuchung Lee)

Abstract

Highly sensitive and mechanically stable gas sensors have been fabricated using the microfabrication and micromaching techniques. The sensing material used to detect the offensive trimethylamine ((CH₃)₃N) gas is 6 wt% Al₂O₃-doped, 1000 Å-thick ZnO deposited by r. f. magnetron sputtering. The optimum operating temperature of the sensor is 350°C and the corresponding heater power is about 85mW. Excellent thermal insulation is achieved by the use of a double-layer structure of 0.2µm-thick silicon nitride and 1.4µm-thick phosphosilicate glass(PSG) prepared by low pressure chemical vapor deposition(LPCVD) and atmospheric pressure chemical vapor deposition(APCVD), respectively. The sensors are mechanically stable enough to endure at least 43,200 heat cycles between room temperature and 350°C.

Key Words(중요용어) : Sensitivity(감도), Selectivity(선택성), Response time(응답시간), Power consumption (전력소모), Sensing layer(감지막), Trimethylamine((CH₃)₃N)

1. 서 론

가스 센서는 대기중에 존재하는 각종 가스의 유무 및 특정 가스량을 검출하는 소자로서, 1962년 Seiyama등¹⁾이 환원성 가스에 의해 n-type 산화물 반도체의 전기전도도가 변하는 성질을 이용하여 산화물 반도체 가스 센서를 발표한 이래 감지하고자 하는 가스의 종류와 용도에 따라 소결형²⁾, 후막형³⁾, 박막형⁴⁾등 여러종류의 가스센서가 개발되었다.

최근 일상 생활 주변에서 발생하는 악취성분 가스에 대한 관심이 고조되면서 이들 가스센서를 통하여 쉽게 감지하고자 하는 연구가 활발해지고 있다.^{2,4,5,6)} Park등⁴⁾은 야채류의 부패시 발생하는 CH₃SH 가스를 감지할 수 있는 SnO₂ 센서를 제조하였으며, Smith등⁵⁾은 WO₃를 이용하여 계란이 부패할 때 발생하는 냄새성분인 H₂S 가스센서를 제

조하였다. 또한 Egashira등²⁾은 생선이나 육류가 부패할 때 발생하는 (CH₃)₃N 가스를 감지하기 위해 TiO₂를 감지물질로 하여 벌크형태의 가스센서를 제조하여 우수한 감도 특성을 제시하였으나 히터의 소비전력이 비교적 높은 편이며 양산성이 낮은 문제점이 있었다. Nanto등⁶⁾은 유리 기판상에 ZnO 박막을 증착하여 (CH₃)₃N 가스 감지 특성을 제시함으로써 박막 가스센서의 가능성을 제시하였다.

본 연구에서는 소형화, 집적화가 가능하고 히터의 소비전력이 매우 낮으며 양산성이 우수한, 히터와 온도센서가 내장된 (CH₃)₃N 가스 감지용 가스센서를 Si 기판상에 박막 제조 기술과 membrane etching 기술⁷⁾을 이용하여 제조하고 그 특성을 제시하고자 하였다. 또한 (CH₃)₃N 가스에 대한 감도와 선택성, 응답속도가 우수한 ZnO에 Al₂O₃가 doping된 가스 감지막의 증착조건을 실험 계획법인 Taguchi method⁸⁾에 의해 최적화 하고자 하였다.

2. 실험 방법

* : 금성중앙연구소

접수일자 : 1994년 5월 17일

심사완료 : 1994년 8월 24일

박막 가스 센서를 제작하기 위하여 기판은 4 inch의 p-type(100) Si wafer를 사용하였고 5장의 마스크를 사용하여 그림 1, 사진 1과 같이 기판의 윗면에는 membrane, 온도 센서와 히터, 절연막, 전극 및 가스감지막을 적층시키고, 기판의 뒷면은 이방성 식각하여 저전력 소비형 반도체 박막 가스 센서를 제작하였다.

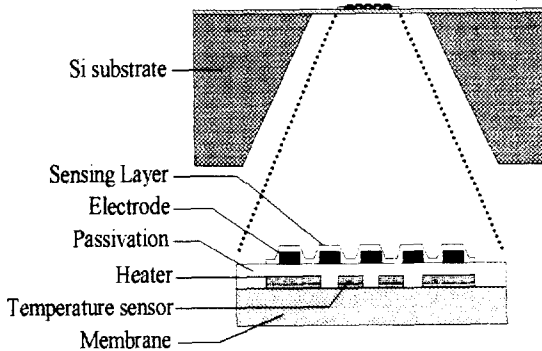


그림 1. 박막 가스 센서의 단면도

Fig. 1. Cross-sectional view of thin film gas sensor.

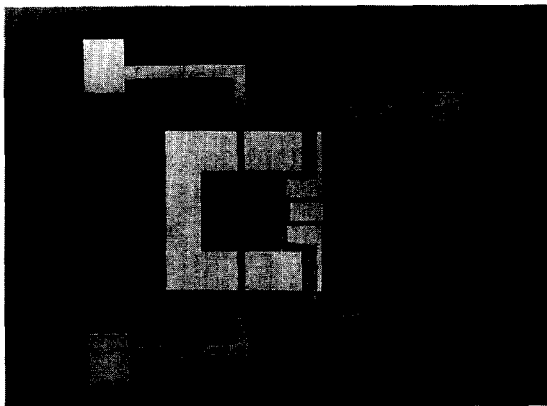


사진 1. 박막 가스 센서의 평면 사진

Photo. 1. Top view of thin film gas sensor.

그림 2는 가스 센서를 제작하는 공정도이다. 우선, 양면이 연마(polishing)된 p-type(100) Si wafer 기판 양면에 SiH_2Cl_2 와 NH_3 가스를 사용하여 $800^\circ C$ 에서 LPCVD 방법으로 Si_3N_4 를 약 2000\AA 두께로 증착시키고, APCVD 방법으로 SiH_4 , PH_3 및 O_2 가스를 사용하여 $450^\circ C$ 에서 $1.4\mu m$ 두께의 PSG를 wafer 전면에 성장시켰다. 히터와 온도 센서는 Ta와 Pt으로 구성되어 있는데, Ta는 Si_3N_4 와의 접착력을 향상시키는 동시에 buffer layer의 역

할을 위해 약 500\AA 의 두께로 7.5 mtorr의 working pressure에서 d.c. 스퍼터링 방법으로 증착하였으며, Pt은 같은 스퍼터링 조건에서 4500\AA 의 두께로 증착한 후 lift-off 동정으로 패턴을 형성하였다. Pt/Ta 층은 스퍼터링 증착후 $550^\circ C$, N_2 분위기에서 30분 동안 열처리 하였으며, 그 위에 절연층인 Si_3N_4 를 $1\mu m$ 의 두께로 r.f. 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 그후, 사진 식각 공정과 reactive ion etching(RIE) 공정에 의하여 Si_3N_4 절연막을 건식 식각하여 contact hole을 형성하였다. 전극, 히터 패드 및 온도센서 패드는 d.c. 스퍼터링 방법에 의하여 Pt/Ta을 Si_3N_4 절연막 위에 증착하고 lift-off 공정에 의해 패턴을 형성하였다. 전극 형성후, 기판의 뒷면을 양면 aligner를 사용하여 사진 식각 공정을 하고 RIE로 LPCVD된 Si_3N_4 를 건식 식각함으로써 이방성 식각될 기판의 식각 원도우를 형성시켰다.

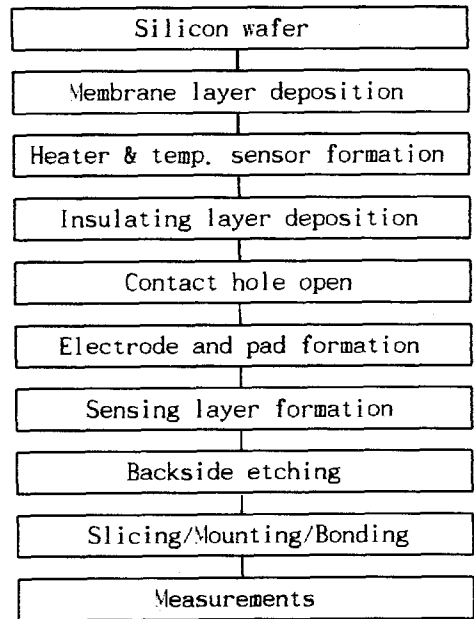


그림 2. 박막 가스 센서의 제조공정도

Fig. 2 Processing steps of the thin film gas sensor.

전극 위에 형성될 가스 감지막은 가스 센서의 특성을 결정짓는 가장 중요한 요소들 중의 하나이며, 본 실험에서는 가스 감지막에 영향을 미치는 인자 및 수준수로 ZnO 감지막내의 Al_2O_3 의 도핑 농도 (0, 3, 6, 9 wt%), 스퍼터링시의 working pressure (10, 30, 50, 100 mtorr), 스퍼터링시의

Ar과 O₂의 혼합비 (0, 10, 20, 30%), 가스 감지막의 두께 (100, 500, 1000, 2000Å) 및 가스감지막의 열처리 온도 (350, 450, 550, 650℃)를 각각 선택하였다. 실험계획법의 L-16 orthogonal array(직교배열표)에 따라 위의 인자 및 수준수를 변화시키면서 r.f. 마그네트론 스퍼터링 방법으로 감지막을 증착한 후, 기판의 후면을 15 mol%의 KOH 수용액으로 이방성 식각시킴으로써 membrane을 제작하였다. 이방성 식각이 진행되는 동안 가스 감지막이 증착되어있는 기판의 전면은 KOH 식각 용액이 닿지 않도록 보호하였으며, 식각 공정이 끝난 후 wafer를 dicing saw에 의해 단일 센서로 분리한 후, 표준 TO-8 package에 mounting 하였다.

가스 감도 특성, 선택성 실험 및 시간 측정은 그림 3의 자동화된 측정 시스템에서 측정하였다.

응답 시간은 가스센서가 특정 가스에 얼마나 빠르게 반응하는가를 나타내는 반응 속도에 관한 지표로서, 본 연구에서는 5ppm의 (CH₃)₃N 가스에 대해서 90%의 신호 변화가 일어나는 시간을 측정하였으며, (CH₃)₃N 가스외에 다른 가스에 대한 영향을 알아보기 위해 CO, C₂H₅OH, CH₃SH에 대한 가스 센서 감지막의 저항 변화를 측정함으로써 가스 센서의 선택성 실험을 하였다.

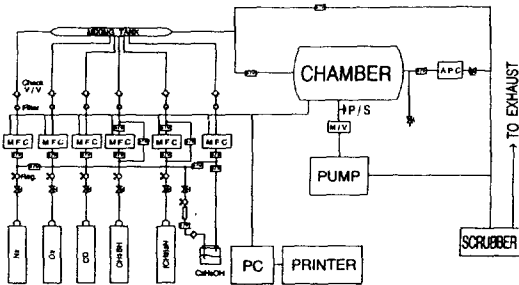


그림 3. 자동화된 측정 시스템의 개략도

Fig. 3. Schematic diagram of personal computer controlled automatic measurement system.

membrane의 열적, 기계적 안정성을 알아보기 위해 Pt-Ta 히터를 1분의 주기로 on-off 시켜 (30초 on/30초 off), membrane의 온도가 350℃와 상온을 43,200회 반복되도록 함으로써 membrane의 열적, 기계적 안정도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Pt-Ta 히터 및 온도 센서의 특성은 그림 4와 같

으며 동작 온도 350℃에서 약 85mW의 매우 적은 전력 소모를 나타내었다. membrane의 특성 평가 결과, 2000Å의 Si₃N₄와 1.4μm의 PSG로 이루어진 membrane의 온도를 1분 주기를 가지고 상온과 350℃로 변화시킬 때 43,200회의 on-off 동안 깨짐이나 변형이 없는 안정한 기계적 특성을 나타내었다.

실험계획법에 의한 인자와 수준수에 따라 가스 감지막을 제작한 후, (CH₃)₃N 가스에 대한 동작 온도별 감도를 측정하고, 특성 평가 프로그램인 ANOVA프로그램⁸⁾에 의해 감지막의 최적 제조 조건을 평가한 결과는 아래의 표 1과 같으며 5가지의 인자중에서 감지막의 두께가 감도 변화에 가장 큰 영향을 주는 인자임을 알 수 있었다. 표 1의 감지막 최적 제조 조건을 이용하여 (CH₃)₃N 가스 감

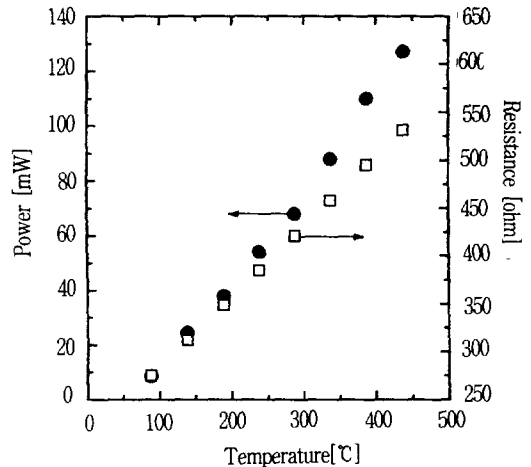


그림 4. 온도 변화에 따른 히터의 전력 소모와 온도 센서의 저항

Fig. 4. Heater power and resistance of temperature sensor as a function of temperature.

감지막을 제작한 후, 감도 특성에 대한 검증 실험을 실시한 결과, 재현성있는 높은 감도 특성을 얻을 수 있었다.

그림 5는 (CH₃)₃N 가스 농도를 변화시킬 때, 동작 온도에 따른 가스 센서의 감도 그래프이다. 여기서 감도는 Ra/Rg로 표시할 수 있는데, Ra는 가스 센서가 공기중에 있을 때의 저항이며, Rg는 가스 센서가 (CH₃)₃N 가스에 노출되었을 때의 저항이다. 동작 온도가 증가함에 따라 감도가 증가하다가 400℃에서는 오히려 감소하였는데, 이것은 ZnO 감지막과 (CH₃)₃N 가스의 동작 온도에 따른 흡착, 탈착 반응 및 가스의 열분해 반응에 기인한 것으

표 1. Taguchi 결과

Table 1. Taguchi results.

인 자	최적 조건
Concentration of catalyst	6 wt% Al_2O_3
Working pressure of sputter	30 mtorr
O_2 content in sputtering gas	20 %
Thickness of sensing layer	1000 Å
Annealing temperature	550 °C

로 생각되지만, 정확한 반응 기구는 아직 보고된 바가 없으며 추후 더욱 연구되어야 할 부분이다.

가스 센서는 특정 가스에만 반응하고 그 외의 가스에는 반응하지 않는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 제조된 센서의 여러가지 다른 가스에 대한 선택성을 알아보기 위해 4가지 동작 온도 (250, 300, 350, 400°C)에서 가스 센서를 수 ppm~수십 ppm의 CO, CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 및 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 가스 각각에 노출시키고 감도 특성을 측정 한 결과, 동작 온도가 350°C일때 가장 좋은 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 가스 선택성

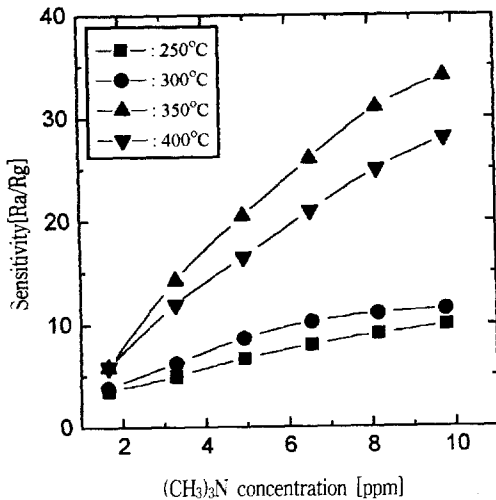


그림 5. 4가지 동작 온도에서 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 농도에 따른 감도 특성

Fig. 5. Sensitivity vs. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ concentration at 4 different operating temperatures.

을 나타냄을 알 수 있었으며, 그림 6은 그 때의 감도 특성 그래프이다.

그림 7은 350°C의 동작온도에서 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 가스를 5 ppm 흘렸을 때, 가스 센서의 응답 시간과 회복

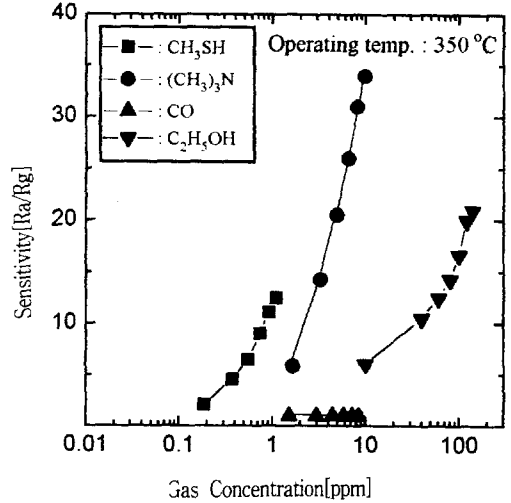


그림 6. 4가지 가스의 농도에 따른 감도 특성

Fig. 6. Relationship between sensitivity and gas

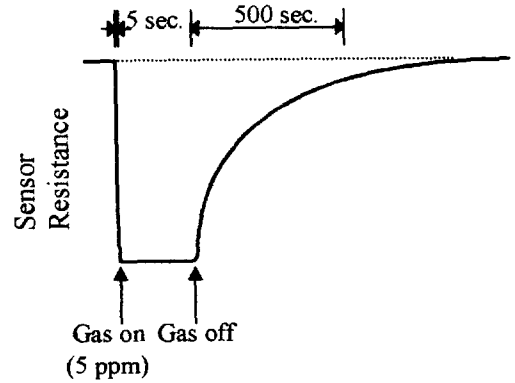


그림 7. 350°C에서 5 ppm의 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 가스에 대한 응답 특성

Fig. 7. Response characteristics to 5 ppm $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ at 350°C.

특성을 나타내고 있다. 응답 시간은 약 5초로 빠른 편이며 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 가스가 유입되지 않을 때, 가스 센서의 초기 저항값으로 돌아가는 회복특성도 우수하였다.

4. 결 론

실험계획법을 이용하여, 수 ppm의 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 가스에 대해 높은 감도를 가지는 6 wt%의 Al_2O_3 가 도핑된 최적의 ZnO 감지막을 제조하였으며, 제조된 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 박막 가스 센서는 동작 온도가 350°C일때 재현성 있는 고감도와 비교적 우수한 선택성

을 나타냈으며, 빠른 응답 속도와 우수한 회복 특성을 보였다. 2000Å의 Si₃N₄와 1.4μm 두께의 PSG로 이루어진 membrane은 350℃와 상온을 반복시키는 on-off 실험에서 열충격에 견딜 수 있는 안정한 기계적 특성을 보였으며, Pt/Ta 히터는 350℃의 동작 온도에서 약 85mW의 적은 전력 소모를 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films," *Anal. Chem.*, 34, pp. 1502-1503, 1962.
- 2) M. Egashira, Y. Shimizu and Y. Takao, "Trimethylamine Sensor Based on Semiconductive Metal Oxide for Detection of Fish Freshness," *Sensor and Actuators B1*, pp. 108-112, 1990.
- 3) C. H. Kwon, H. K. Hong, D. H. Yun, K. Lee, S. T. Kim, Y. H. Roh and B. H. Lee, "Thick film zinc-oxide gas sensor for the control of lean air-to-fuel ratio in domestic combustion systems," *Technical Digest of the 5th International Meeting on Chemical Sensors*, Vol. 2, pp. 792-795, 1994.
- 4) H. S. Park, H. W. Shin, D. H. Yun, H. K. Hong, C. H. Kwon, K. Lee and S. T. Kim, "Tin Oxide Microelectronic Gas Sensor for Detecting CH₃SH," *Technical Digest of the 5th International Meeting on Chemical Sensors*, Vol. 2, pp. 612-615, 1994.
- 5) D. J. Smith, J. F. Vetelino and R. S. Falconer, "Stability, Sensitivity and Selectivity of Tungsten Trioxide Films for Sensing applications," *Technical Digest of the 4th International Meeting on Chemical Sensors*, pp. 312-315, 1992.
- 6) H. Nanto, H. Sokooshi and T. Usuda, "Smell sensor using aluminium-doped zinc oxide thin film prepared by sputtering technique," *Sensors and Actuators B*, 10, pp. 79-83, 1993.
- 7) W. H. Ko, "Micromachining Technique for Sensors and Actuators," *Proceedings of the 3rd International Meeting on Chemical Sensors*, pp. 136-139, 1990.
- 8) D. M. Byrne and S. Taguchi, in "The Taguchi approach to parameter design," *Quality Progress* December, pp. 19-26, 1987.