

절전형 ZnO-Si계 CO 가스 센서 제작과 그 특성

이 승환*, 홍 형기, 김 종관, 장 병호, 성 영권
고려대학교 전기공학과

A properties and the fabrication of ZnO-Si system CO gas sensor with low power consumption

S. H. YI*, H. K. Hung, J. K. Kim, B. H. Chang, Y. K. Sung

Dept., of Electrical Eng., KOREA Univ.

Abstract - Low power ZnO-Si gas sensor below 500 mW at operating temperature has been fabricated by using micromachining technique. I-V measurement shows the power consumption of 260 mW at 400 °C. The sensitivity of the sensor was 45 percent at operating temperature of 350 °C (230 mW) with 1,000 ppm CO gas atmosphere. The response and the recovery time found out to be 94 sec and 180 sec, respectively, when CO gas was used. In order to measure the exact temperature of the gas sensing layer, Pt/Cr bilayer-RTD was used in this experiment.

1. 서 론

최근 급속한 산업화로 화석연료인 가솔린, LPG 및 LNG의 사용이 증대됨에 따라 대기오염이 증가하고 있으며, 대기 오염의 주원인은 자동차 배기가스에 의한 것으로 알려져 있다.

특히, 자동차 배기가스중 CO는 무색, 무취의 가스이고, 도로의 중앙부에 가장 높은 농도분포를 나타내므로, 차 실내, 외에 있는 인체는 무방비 상태로 유해가스에 노출된다. 또한 대단위 아파트나 도심내에 위치한 건물의 지하주차장과 같이, 환기가 용이하지 않은 곳에서 CO 가스는 인체에 심한 두통을 유발시키기 때문^[1]에 CO 가스를 검출, 경보할 수 있는 세라믹 반도체형 가스센서 및 시스템이 개발^[2]되어, 적용되고 있다^[3].

그러나 CO 가스 검출을 위한 세라믹 반도체형 가스센서^[4]는 내구성이 우수하나, 센서와 신호처리 회로의 단일칩화가 불가능하며, 소비전력(0.7 watts - 1 watts)이 크다^[5]는 단점을 갖고 있어, 이를 보완, 개선하기 위한 방편으로 최근 실리콘 미세가공기술을 이용한 가스센서 개발이 가속화되고 있다. 실리콘 미세가공기술을 이용한 가스센서는 1) 대량생산이 용이하고, 2) 단일칩화가 가능하며, 3) 소형화에 의해 소비전력을 저하시킬 수 있다는 장점^[6]을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 세라믹 반도체형 CO 가스센서의 단점인 고소비전력과 one-chip화 불가능이라는 단점을 개선하기 위하여, 동일 기판상에 CO에 대한 선택성이 우수한 ZnO 박막을 가스 감지막으로 한 ZnO-Si계 가스센서와 Pt/Cr 이중층을 이용한 RTD (Resistance Temperature Device)를 실리콘 미세가공기술에 의해 제작하여 그 특성을 살펴보고, 응용 가능성을 타진하였다.

2. ZnO-Si계 가스센서의 제작 및 실험

2.1 ZnO-Si계 가스센서의 제작

실리콘 미세가공기술에 의한 가스센서 제작에 사용된 기판은 비저항이 10 - 50 Ωcm, 두께 500 μm의 P형 (100) DPS(Double-side Polished Silicon) 웨이퍼였으며, 자연 산화막이 제거된 실리콘 기판은 습식산화(온도 1000 °C)를 통해 1.5 μm의 산화막을 성장시켰다. 또한 이런 식각마스크 형성을 위해 저압화학기상 증착법(LPCVD)으로 200 nm의 질화막을 증착하였으며, 전면에 증착된 질화막은 건식식각(dry etching : RIE-284)에 의하여 제거하였다. 한편 산화막위에 E-beam 증착기(VKE-760, Varian, Korea)를 이용하여 Cr을 80 nm 증착시켜 백금의 부착층을 형성하였다. 또한 발열체 금속으로 백금은 DC-magnetron sputtering 장비(VKA-35, Varian, Korea)를 이용하여 300 nm 증착시켜 Pt/Cr 이중층을 형성하였다. 제작된 Pt/Cr 이중층은 500 °C, Ar 분위기에서 1시간동안 열처리하였으며, 발열체와 RTD는 PR 패터닝(마스크 #1)을 실시한 뒤, 습식식각에 의해 제작하였다. 이때 사용된 식각액과 식각조건은 각각 아래와 같다.

Pt ; Hcl : HNO3 : D.I. water = 7 : 1 : 8 (85 °C)

Cr ; NaOH 15 g in D.I.Water + K3Fe(CN)6 30 g in H2O(상온)

한편 발열체 패턴을 형성한 뒤, 발열체 금속과 상부에 증착될 가스 감지막과의 절연을 위하여, E-beam 증착법에 의하여 기판온도 200 °C, 챔버압력 1.5x10⁻⁵ torr 에서 1 μm의 산화막을 증착시켰다. 산화막의 증착후 노광공정(마스크 #2)에 의하여 접촉창(contact hole)을 형성한 뒤, 양면정렬기(Double-side mask aligner, EV-420 : Electronic Visions Co.)를 이용하여 이면식각창(backside etching window) 패터닝(마스크 #3)을 하였다. 패터닝 후, 멤브레인이 형성될 부분의 질화막과 산화막은 건식식각(RIE-80)과 습식식각(7:1 B.O.E.)에 의하여 제거하였다. 한편 가스 감지막인 ZnO 박막이 형성될 영역을 PR 패터닝(마스크 #4)에 의해 정의한 뒤, 챔버압력 2 mtorr, 인가 고주파전력 300 watts, 기판온도 150 °C, 산소와 Ar 가스 유량비 [O₂/(O₂+Ar)] 0.4 에서 200 nm의 ZnO 박막을 증착하였다. 가스 센싱부를 제외한 ZnO박막은 Lift-off법에 의해 제거하고, ZnO 박막의 전기적, 구조적 특성 향상을 위하여 600 °C 산소 분위기에서 1 시간동안 열처리를 실시하였다.

한편 PR 패터닝(마스크 #5)에 의하여 가스센서 전극영역과 전극 접촉부를 정의하고, 알루미늄 500 nm를 증착, Lift-off함으로써 가스 감지부 전극과 접촉부를 형성하였다. 또한 멤브레인 형성을 위한 장시간의 이방성 식각시, 강염기성 증기(hume)에 의한 알루미늄의 부식방지 및 가스 감지막을 보호하기 위하여 전면에 왁스를 도포(brushing)하였으며, 도포 후 150 °C에서 1 시간 동안 경화시켰다. 상술한 과정을 종료한 뒤, 이방성(anisotropic) 식각에 의하여 발열부의 열적응력을 위한 멤브레인(membrane)을 제작하였다. 이때 사용된 이방성 식각용액은 알콜이 함유된 수산화칼륨 수용액(alcoholic potassium hydroxide solution)이었으며, 식각 균일성 확보를

위해 마그네틱 스티러(magnetic stirrer) 회전수를 200 rpm, 온도 81 °C로 고정시켰다.

이방성 식각후, 전면에 도포된 왁스는 TCE를 이용하여 제거하였으며, 아세톤, 메틸알콜 및 순수(D.I. Water) 순으로 웨이퍼를 세척하였다. 세척후, 단위소재로 절단된 가스센서를 Ag 페이스트(Abiesik 사)를 이용하여 TO-5 die에 접착하였으며, 150 °C에서 1시간 동안 경화시켰다. 경화 후 각 센서는 직경 1 mm의 알루미늄 전선을 이용하여 wire-bonding 함으로써 센서제작을 완료하였다. 상술한 과정을 통하여 제작된 ZnO-Si 가스센서의 평면 사진을 제시하면 그림 1과 같다.

2-2. 온도 및 가스반응 특성실험

상술한 가스센서는 온도 챔버내에서 0 °C에서 100 °C 까지 10 °C 간격으로 승온,감온시켜 가며 Pt/Cr 이중층을 이용한 발열체, 기판 및 가스 감지부 RTD의 저항값을 측정하였다. 또한 Pt-RTD(Resistance Temperature Device)의 온도-저항 특성식을 이용하여 100 °C 이상에서 각 부위의 온도를 예측하기 위하여 아래 (1)식을 이용하여 온도계수(temperature coefficient)를 계산하였다.

$$\alpha = \frac{1}{100R_0} [R_{100} - R_0] \text{ -----(1)}$$

단, R_0 , R_{100} 은 각각 0 °C 및 100 °C에서의 저항 [Ω]

한편, 가스센서 소비전력은 발열체에 인가되는 전압과 전류를 통하여 산출하였으며, 가스감도는 유량 500 sccm의 인공공기가 주입되는 가스반응 챔버내에서 24 시간 열처리하여 가스 감지막 저항값을 안정화 시킨 뒤 평가하였다. 제작한 ZnO-Si계 가스센서의 감도특성 실험시 5,000 ppm의 CO 가스농도는 MFC(mass flow controller, Unit 사, U.S.A.)를 통하여 인공공기와 CO의유량비에 의하여 조절하였으며, 가스감도는 인공공기상의 저항 R_0 , CO 가스 주입시의 저항 R_{gas} 로부터 아래의 식 (2)에 의하여 산출하였고, 동일한 조건에서 제작한 5개 가스센서의 평균값으로 가스감도를 평가하였다.

$$S = \frac{[R_0 - R_{gas}]}{R_0} \times 100 \text{ ----- (2)}$$

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 500 °C에서 1시간 열처리한 Pt/Cr 이중층은 Pt/Cr 표면 및 Pt 박막내부에 Cr 및 산화크롬의 형성^[10]으로 인해 온도계수는 순수백금의 온도계수와는 상이한 값을 가질 것이다. 따라서 Pt/Cr 이중층 발열체와 RTD 저항의 측정에 의해 산출되는 온도의 인가전력 의존성을 예측하기 위해서는 온도계수를 산출하여야 한다. 이에 따라 ±1 °C의 온도조절이 가능한 챔버로 0 °C에서 100 °C 구간에서 10 °C 간격으로 온도를 증가, 저하시키면서 저항값을 측정하였으며, 그 결과를 제시하면 그림 2와 같다.

그림 2에서 발열체, 가스 감지부 및 실리콘 기판 RTD의 저항값은 선형적으로 변화됨을 알 수 있으며, 발열체의 경우 1710 ppm/°C, 가스 감지부 및 기판부 RTD는 각각 1750 ppm/°C, 1743 ppm/°C를 나타내었다. 이때 온도 상승과 하강시 온도계수를 산출한 결과 ± 0.5 % 정도의 편차를 갖고있어, 온도에 따른 히스테리시스가 거의 없음을 알 수 있었다. 따라서 Pt/Cr 이중층이 RTD(Resistance Temperature Device)로 사용할 수 있음을 확인할 수 있었으며, Pt/Cr이중층의 온도계수가 순수백금보다 작은 것은 전술한 바와 같이 백금박막 내부에 Cr 및 산화크롬이 존재하기 때문^{[7][8]}으로 사료된다.

한편 인가전력의 변화에 따른 가스 감지부 저항과 온도특성 나타내면 그림 3과 같다.

그림 3에서 알 수 있듯이 인가전력이 100 mW에서 260 mW로 증가함에 따라 가스 감지부 저항값은 상온에서 123 Ω에서

178 Ω으로 선형적인 증가를 나타내었으며, 기판부 RTD는 55 Ω에서 60.6 Ω으로 증가함을 볼 수 있었다. 따라서 260 mW에서 각 부위의 온도를 예측하면, 기판부 온도는 70 °C, 가스 감지부 온도는 400 °C 정도임을 알 수 있는데, 이는 상용의 세라믹형 가스센서^[12]의 소비전력이 700 mW에서 350 °C 정도의 발열특성을 나타냄과 비교했을때 저소비전력형 가스센서의 구현이 가능함을 나타내는 것이라 사료된다.

한편 최적의 제작조건^[9]에서 최적한 ZnO-Si 계 가스센서의 CO 가스농도 5,000 ppm에서 동작온도 의존성을 살펴보면 그림 4와 같다.

그림에서와 같이 가스감도 특성은 온도가 증가함에 따라 증가하다가 350 °C에서 최대 감도인 59 %를 나타내고 있으며, 온도가 400 °C까지 증가시킴에 따라 감도는 35 %로 감소됨을 보였다. 350 °C 이상에서 감도특성이 저하되는 것은 다결정 계면에 포획된 전자의 열적여기에 의한 전기전도도 증가를 나타내는 산화물 반도체의 일반적인 성질과 ZnO표면에 흡착하고 있던 O⁻¹의 탈착과정에서 발생한 전자에 의한 전기전도도의 증가에 의한^[10] 가스센서 표면저항의 저하에 기인한 특성으로 설명할 수 있다.

한편 동작온도 350 °C에서 CO 가스 주입시의 가스 응답특성을 나타내면 그림 5와 같다.

1,000 ppm의 CO 가스주입 후 가스반응이 평형에 도달했을 때까지의 응답속도는 94 초임을 볼 수 있으며, 인공공기를 주입 후 초기 저항값으로의 회복시간(recovery time) 180초 임을 나타내었다.

또한 CO 가스농도가 1,000, 2,000, 5,000 ppm인 경우 감도특성은 각각 45, 50, 59 %를 나타내어, 상용화된 가스센서에 비해 감도특성은 작은 것으로 나타났다. 그러나 ZnO박막에 Au와 같은 금속촉매^[11]를 첨가하면 감도특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

CO 가스 검출을 위한 ZnO-Si 가스센서의 구성요소인 발열체와 가스 감지막의 최적화 및 특성분석, 가스반응 특성고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Pt/Cr 이중층을 500 °C, Ar 분위기에서 열처리한 후 가스센서의 발열체 및 RTD의 온도계수를 산출한 결과 각각 1710 ppm/°C, 1750 ppm/°C, 1743 ppm/°C를 나타내었으며, 온도변화에 대해 히스테리시스가 거의 없는 안정된 특성을 나타내었다.
- 2) ZnO-Si계 가스센서는 소비전력 230 mW에서 350 °C로 승온됨으로써 기존의 세라믹형 센서보다도 저소비전력형 가스센서를 구현할 수 있음을 알 수 있었으나, 기판부의 온도가 70 °C 정도로 승온됨을 확인할 수 있었다. 기판부 온도를 상온으로 유지시키기 위해서는 1) 멤브레인내의 발열체 구조 변화, 2) 절연막만을 갖는 멤브레인을 형성시킴에 의해 가능하나, 기계적인 안정도를 고려하면 절연막/Si 구조와 멤브레인을 형성함이 바람직할 것으로 판단된다. 또한 ZnO-Si 실리콘 반도체 CO 가스센서의 최적 동작온도는 350 °C, 센서의 소비전력은 230 mW였으며, 감도특성은 CO 농도 5000 ppm에서 59 %, 응답시간 90 초를 나타내었다.

상술한 결과를 바탕으로 ZnO-Si계 CO 가스센서는 세라믹형 가스센서보다 저소비전력형의 가스센서 구현이 가능함을 확인할 수 있었으며, 촉매물질용 가스 감지막에 첨가할 경우 보다 감도특성이 우수한 저소비전력형 가스센서를 구현할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. P.Degobert, "Automobiles and pollutions", Society of Automotive Eng.Inc., Chap.1-4, 1995
2. T.Seyama, "Chemical Sensor Technology", Elsevier, vol.1, pp.1-13, 1988
3. Figaro Eng. Co., "Figaro gas sensor Technical references", pp.9-11, 1991

4. N.Yamazoe, N.Miura, "Environmental gas sensing", Sensors and Actuators B, pp.95-102, 1994
5. J.Janata, "Principles of Chemical sensors", Plenum Press, Chap.2, pp.51-53, 1989
6. F.Masech et al., "A novel silicon micro amperometric gas sensor", Transducers'91, pp.359, 1991
7. 이 승환, 서입춘, 성 영권, "미세발열체의 발열특성과 열처리 온도에 따른 Pt/Cr 이중층의 특성", 센서학회지, 제5권, 제5호, pp.69-77, 1996
8. S.Danyluk, G.E.McGuire, "Diffusion Studies in Cr-Pt Thin Film Using Auger Electron Spectroscopy", Thin Solid Film, vol.25, pp.483-489, 1975
9. 이 승환, 성 영권, 김 중관, "Magnetron sputtering으로 증착한 ZnO박막의 특성과 열처리에 따른 비저항과 미세구조", 전기전자재료학회지, vol.10, no.2, pp.126-133, 1997
10. S.R.Morrison, "Semiconductor gas sensor", Sensors and Actuators, vol.2, pp.329-341, 1982
11. J.Muller and S.Weibenrieder, "ZnO-thin film chemical sensors", J.Anal.Chem., vol.349, pp.380-384, 1994

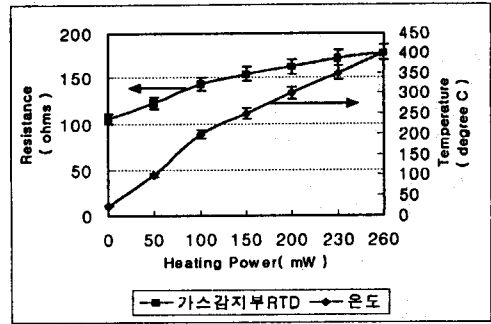


Fig. 3 RTD of gas sensing layer and temperature dependence on applied power

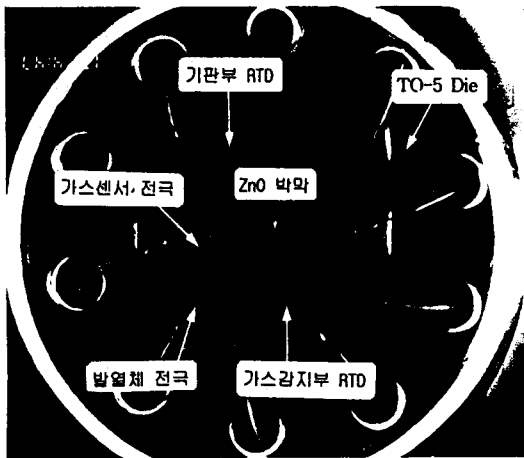


Fig. 1 A plane-view of ZnO-Si CO gas sensor

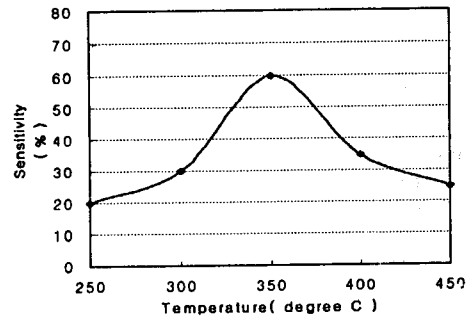


Fig. 4 Operating temperature dependence of sensitivity in ZnO-Si gas sensor

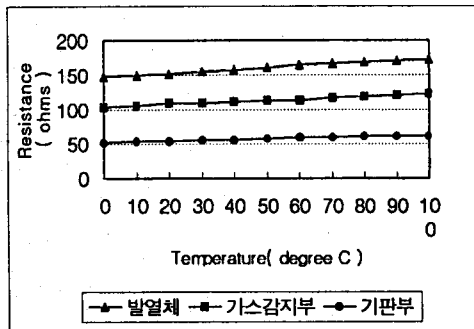


Fig. 2 Resistance of heater and RTDs due to temperature

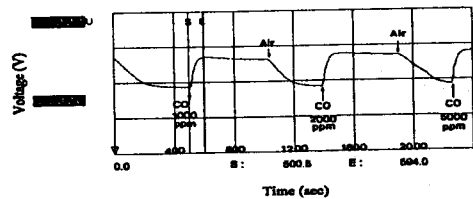


Fig. 5 Response properties of ZnO-Si gas sensor