

평면형 마이크로 가스센서

Planar-Type Micro Gas Sensor

이상윤*, 정완영*, 이덕동**

(Sang-Yoon Lee, Wan-Young Chung, Duk-Dong Lee)

Abstract

A new planar-type micro gas sensor was designed and fabricated on silicon substrate and the operating characteristics of the sensor were investigated. The thin sensitive film of the sensor was fabricated by spin-coating of the SnO₂ sol solution which was synthesized by hydrothermal method. The spin-coating method for preparation of sensing layer was adopted to improve the long-term stability of the fabricated sensing film instead of physical methods such as rf sputtering and thermal evaporation. The fabricated microsensor showed a fairly good sensing performance for CO gas in air at 250°C. The sensitivity ($S=R_a/R_g$) was shown to be about 5 to 2000ppm CO with heating power of 50mW.

1. 서 론

지금까지 SnO₂, WO₃ 등과 같은 금속산화물 박막을 이용한 반도체형 가스센서에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.^{1,2)} 대부분의 경우, 이러한 연구에서 rf 스퍼터링과 같은 물리적인 방법이 사용되거나 CVD와 같은 방법이 사용되어 왔다. 이러한 고에너지 공정에 의한 제조된 박막에서는 센서가 고온(100°C ~ 500°C)에서 동작하는 동안 점차 박막의 미세결정입자의 형태와 크기의 변화가 초래되어 산화물 입자의 안정성을 위협받게 될 수 있다고 보여진다. 이러한 고에너지 제조법에 의한 박막의 장기 안정성 부족은 박막반도체형 센서의 상용화를 더디게 하고 있다고 생각된다. 또한 가스와 산화물의 표면 반응에 의해 동작하는 가스센서에 있어서 화학 양론적인 산화물 박막을 형성하는 것은 제조된 박막의 장기 안정성을 위해서 매우 중요하다. 본 연구에서는 이미 오랜 기간 상용화되고 있는 소결체형 후막형과 벌크형의 산화물 센서에서 사용되고 있는 습식법을 박막 제조 공정에 응용하여 이러한 고에

너지 공정에 의한 장기 안정성 부족을 해결하려고 하였다. 또한 이러한 습식법에 의한 SnO₂와 SnO₂(+Sb) 박막을 실리콘 마이크로 가스센서 제조에 쉽게 적용할 수 있도록 새로운 형태의 평면형 마이크로센서를 설계, 제조하여 그 동작 특성을 조사하였다.

2. 박막의 제조와 미세구조

코팅 용액은 반도체용 오토클라브(autoclave)를 이용한 열수법(hydrothermal method)에 의해 제조되었다. 얻어진 SnO₂ 용액은 SnO₂가 8wt.% 함유되었고 평균 입경이 3nm이었으며 Sb가 첨가된 SnO₂(+Sb)용액은 SnO₂가 10wt.%, Sb가 0.6~0.7wt.% 함유되었고 평균 SnO₂ 입경은 같은 3nm이었다. 이 용액은 500nm의 산화막이 길러진 실리콘 기판위에 2000rpm으로 1분 동안 스핀 코팅되었다. 스핀 코팅 후 실온에서 24시간 건조 후 공기 중에서 600°C, 30분간 열처리되었다. 그림 1은 실리콘 기판위에 2000rpm으로 코팅된 SnO₂와 SnO₂(+Sb) 박막의 SEM 단면 사진이다. (a) 사진은 45° 기울여진 사진이고 (b) 사진은 완전히 수직하게 놓인 상태에서 찍혀진 SEM 사진이다. SnO₂와 SnO₂(+Sb) 박막 모두 두께는 약 270nm로 측정되었다. 그림 2로부터 두 박막이 직경 10nm 이하의 1차 입자로 구성된 평

* : 세명대학교 전자공학과
(충북 제천시 신월동 산21-1, Fax: 0443-644-2111,
E-mail: wychung@venus.semyung.ac.kr)
** : 경북대학교 전자전기공학부

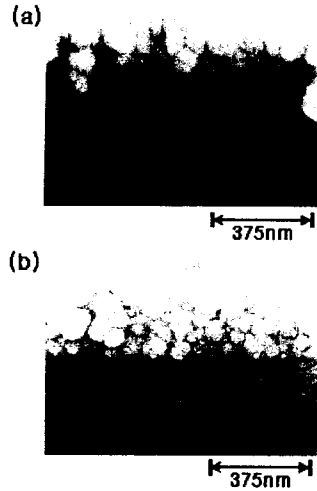


그림 1. 45° 기울여진 SnO₂박막 단면 사진(a)과 수직으로 놓여진 SnO₂(+Sb)박막의 단면 사진(b).
 Fig. 1. Typical fractured cross sectional views of spincoated SnO₂ film on Si substrate tilted to 45° (a) and SnO₂(+Sb) film on Si substrate placed vertically on sample holder(b).

균 직경이 60nm의 큰 산화 주석의 2차 입자로 구성되어 있음을 확인 할 수 있다. 이러한 2차 입자가 코팅된 박막을 다공질로 만드는것 같다.

박막의 표면 구조는 고해상도의 FE-SEM에 의해 조사되었다. 그림 2(a,b)와 (c,d)를 비교해 보면 순수 SnO₂ 박막과 SnO₂(+Sb) 박막 사이에 큰 미세구조의 차이는 발견되고 있지 않으며 본 연구에서 사용된 졸-겔 스펀 코팅에 의한 박막 형성 방법에 의해서도 결정 입자의 크기가 매우 균일한 SnO₂ 박막을 얻을 수 있다는 것이 확인되었다. 이 표면 SEM 사진에서는 SnO₂와 SnO₂(+Sb) 박막 모두가 6nm~10nm의 직경을 가진 매우 미세한 입자로 구성되어 있으며 잘 압축되어 있고 결정 입자 사이의 '목'(neck)은 거의 형성되어 있지 않은 구조임을 확인 할 수 있다.

코팅된 박막의 결정 입자의 크기와 SnO₂ 박막에 Sb첨가의 효과를 관찰하기 위하여 박막의 XRD패턴을 조사하였다. 그림 3에 600°C에서 30분간 열처리된 여러 두께의 SnO₂와 SnO₂(+Sb) 박막의 XRD 패턴을 보였다. 박막의 두께는 1000rpm, 1500rpm과 2000rpm의 코팅 속도의 조절에 의해서 이뤄졌다. 이 그림에서 첨가된 Sb가 박막의 열처리 동안 결정 성장을 억제하는 것을 알 수 있다. 여기에서의 정량적인 결정 크기는 Scherrer등식에서의 XRD 패턴의

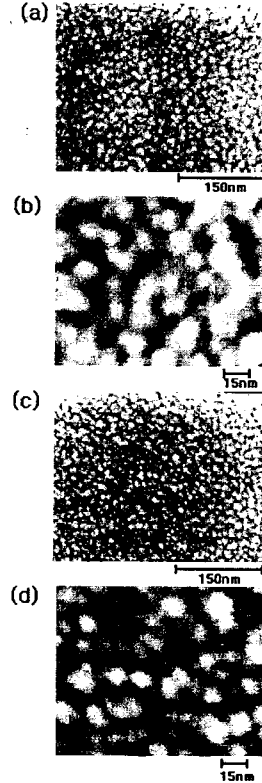


그림 2. 2000rpm으로 스펀 코팅된 SnO₂ 박막(a,b)과 SnO₂(+Sb)박막(c,d)의 고해상도 FE-SEM 사진.
 Fig. 2. High-resolution SEM micrographs of SnO₂ film(c,d) spin-coated at 2000rpm.

주피크의 반치폭으로 계산되었다. 이 경우 2000rpm에서 스펀 코팅된 SnO₂ 박막의 SnO₂ 결정 크기는 약 10nm이고 SnO₂(+Sb)박막의 경우 SnO₂의 결정의 크기는 약 7nm 이었다. 이러한 결과는 그림 2의 SEM 사진의 결과와 잘 일치하고 있다. 박막의 두께가 증가하면서 XRD 패턴에서의 SnO₂ 피크는 점점 날카로워 지는데 이는 두꺼운 박막에서의 결정 크기가 점점 커지는 것을 나타내는 것이다.

3. 마이크로 센서 제조

본 연구에서 마이크로 가스센서를 설계하는데 있어서 고려한 중요한 요소는 다음과 같다.

- (1) 졸-겔 스펀코팅법에 의한 감지막 형성법과 실리콘 공정과의 공정 호환성의 해결
- (2) 균질한 스펀코팅이 이루어지기 위한 기관의

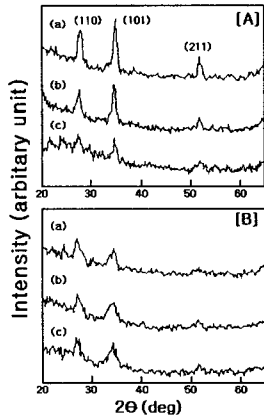


그림 3. 600°C에서 30분 동안 열처리된 박막의 XRD 패턴 (1000rpm(a), 1500rpm(b), 2000 rpm(c)에서 코팅된 SnO₂ 박막(A)와 SnO₂(+Sb) 박막(B)).

Fig. 3. XRD patterns of spin coated films heat treated at 600°C for 30min (spin coated at (a) 1000rpm, (b) 1500rpm, (c) 2000rpm in SnO₂ film(A) and SnO₂(+Sb) film(B))

평탄도

- (3) 제조공정의 단순화
- (4) 히터에 의한 감지막막 가열의 균일성
- (5) 저 전력 동작을 위한 히터 구조의 최적화

위의 5가지 고려 사항 중에서 (1)의 문제는 스프인 코팅된 감지막의 에칭 공정을 연구하여 약 5 μ m 이상의 해상도를 가지는 에칭 공정이 가능해짐으로써 해결되었다. 57%의 HI 수용액(Aldrich Chemical Company, Inc.)을 사용하여 2000Å의 SnO₂ 박막을 75°C에서 에칭함으로써 그림 4와 같은 고해상도의 패턴을 실현할 수 있었다. 이때 에칭 비는 150nm/min이었다.

(2)번의 문제인 기관의 평탄도 문제를 해결하기 위하여 본 실험에서는 ‘평면형 마이크로 가스센서’가 제안되었다. 즉, 기존의 일반적인 마이크로 센서의 경우 감지막/전극쌍/절연막/히터/다이아프램인 적층형의 센서 구조를 가지고 있는데 반하여 평면형 마이크로 가스센서에서는 다이아프램위에 감지전극쌍과 히터를 Pt 패턴으로 동일면에 형성한 후 그 위에 감지막을 패터닝하였다. 이렇게 함으로써 적층형 구조에서는 감지막이 코팅될 부분이 주위의 면 보다 높아서 코팅에 용이하지 않던 것이 평면형 구조의 평탄성으로 인해 감지막 형성을 위한 스프인 코팅이 더욱 용이해졌다. 또한 ‘평면형 구조’의 센서

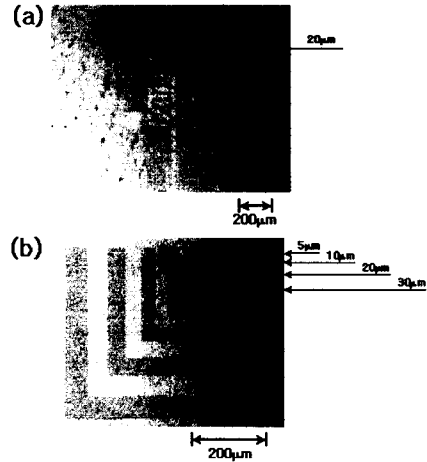


그림 4. 실리콘 기판위에 화학 에칭된 SnO₂ 박막.
Fig. 4. Result of wet etching of SnO₂ film on silicon substrate.

는 마스크 5개 또는 6개를 사용하는 적층형 구조에 비해 3개의 마스크로써 센서 제조가 가능해졌다. FEM법을 이용한 열 해석에 따르면 (4)번의 문제인 감지막에서의 균일한 열 분포도 제안된 평면형 구조가 적층형 구조보다 훨씬 우수한 것이 확인되었으며 더불어 (5)번의 저 전력을 위한 히터와 소자의 최적 설계는 다른 논문에서 다루어질 것이다.

센서의 제조 공정을 그림 5에 보였다. 공정 순서를 요약하면 다음과 같다.

(1) 양면 폴리싱된 10~20 Ω ·cm의 p형(100) 실리콘 웨이퍼에 150nm 두께의 Si₃N₄와 800nm PSG(phosphosilicate glass)막이 각각 LPCVD APCVD에

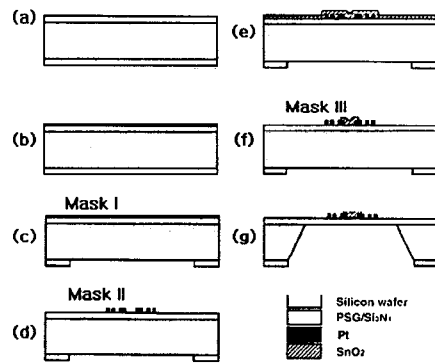


그림 5. 평면형 마이크로 센서의 공정 순서.
Fig. 5. Processing steps for the planar-type microsensor.

의해 형성되었다. (그림 5(a)).

(2) Pt/Ti(230nm/30nm)이중층이 rf 스퍼터링에 의해 형성된다 (그림 5(b)).

(3) 후면의 PSG층이 Mask I에 의해 패터닝되고 이어서 RIE에 의해 Si₃N₄가 패터닝되어 이방성 에칭을 위한 창이 형성된다 (그림 5(c)).

(4) 양면 얼라인법을 이용한 Mask II에 의해 패터닝되어서 저항성 히터와 감지막 전극쌍이 형성된다 (그림 5(d)).

(5) 뒷면에 SnO₂-졸 용액의 스펀코팅에 의해 박막(두께 약 150nm)이 형성되고(그림 5(e)) 이어서 60°C에서 30분 동안 열처리후 Mask III를 사용해 감지막이 형성된다 (그림 5(f)).

(6) 최종적으로 이방성 KOH 에칭에 의해 웨이퍼의 후면이 에칭되어 950nm의 격자형 다이아프램이 얻어진다 (그림 5(g)).

이렇게하여 제작된 '평면형' 마이크로 가스센서 소자의 구조를 그림 6에 보였다.

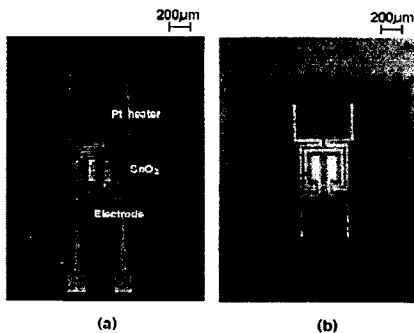


그림 6. 평면형 마이크로 가스센서의 구조.

(a) 앞 면 (b) 후 면

Fig. 6. Structure of a planar-type micro gas sensor.

4. 마이크로 센서의 특성

완전히 제조된 평면형 마이크로 센서의 CO와 여러 다른 가스에 대한 감지 특성이 조사되었다. 소자의 저항과 응답속도를 고려하여 CO가스에 대해 최적 감지막으로는 Sb가 0.5wt.% 첨가된 150nm 두께의 박막을 감지막으로 하였다. 그림 7에 250°C에서 여러 농도의 CO에 대한 응답특성을 보였다. 이때 90% 응답시간을 2000ppm CO에 대해 약 10초로서 비교적 빠른 응답특성을 나타내었다. 동일한 소자의 2000ppm의 CO, C₄H₁₀과 C₃H₈ 및 4000ppm의 C₂H₅OH에 대해 여러 동작온도에서의 가스 감도특

성을 조사한 결과 이 소자는 다른 가스 보다 CO에 대해 200~250°C에서 감도(4~5)의 높은 선택성을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 감지특성은 감지막 성분의 조절(제조 졸용액의 제어)에 의해 쉽게 제어 가능 하리라고 생각된다.

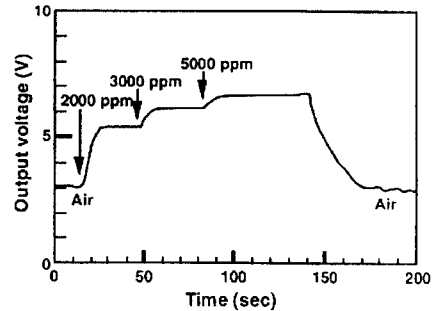


그림 7. Sb(0.5wt.%)SnO₂ 박막의 마이크로 센서의 CO가스에 대한 응답특성.

Fig. 7. Time response of the microsensor with Sb(0.5wt.%)SnO₂ film to CO gas.

5. 결 론

졸-겔 스펀코팅이라는 습식방법에 의해 감지막을 형성하는 새로운 형태의 '평면형' 마이크로 가스센서를 제안하였다. 습식법에 의한 SnO₂ 감지박막과 제조된 마이크로 센서의 특성을 요약하면 다음과 같다.

- (1) 기존의 적층형 보다 약 60% 정도의 제조공정이 단순해졌다.
- (2) 감지막을 안정된 SnO₂ 졸로서 형성하므로써 박막소자의 장기안정성을 크게 향상시킬 수 있다.
- (3) 감지막의 촉매 첨가나 성분제어가 쉬워 다양한 센서제조에 응용이 가능하다.

참 고 문 헌

1. D.-D. Lee and W.-Y. Chung, "Gas-Sensing characteristics of SnO₂ thin film with added Pt fabricated by the dipping method", Sensors and Actuators, No.20, pp.301-305, 1989.
2. D.-J. Dwyer, "Surface chemistry of gas sensors : H₂S on WO₃ films", Sensors and Actuators, Vol.B, No.5, pp.155-159, 1991.