

NH₃ 가스 감지용 ZnO/In 마이크로센서의 제작 및 특성

김권태*, 이용성**, 김대현**, 박효덕***, 전춘배****, 마대영*, 박기철*
 경상대학교 전자재료공학과 및 생산기술연구소*, 스페이스테크놀로지(주)**, 한국전자부품연구원***,
 연암공업대학 전자과****

Fabrication and Characteristics of ZnO/In Micro-sensor for detecting NH₃ gas

Gwon-Tae Kim*, Yong-Sung Lee**, Dae-Hyun Kim**, Hyo-Derk Park***, Choon-Bae Jeon****,
 Tae-Young Ma*, Ki-Cheol Park*

Dept. of Electronic Materials Eng. & Research Institute of Industrial Technology Gyeongsang Nat'l Univ.*,
 Space Technologies Co. Ltd.**, Korea Electronics Technology Institute***,
 Dept of Elecronic Eng. Yonam College of Eng.****

Abstract - MEMS기술을 이용하여 단층 실리콘 나이트라이드(Si₃N₄) 다이아프램을 제조하고, 이 다이아프램상에 저항성 가열 진공증착법과 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 차례로 In막과 ZnO막을 증착하고, In의 도핑을 위해 열처리하여 NH₃ 가스 감지용 마이크로센서를 제작하였다. 감지막의 열처리온도에 따른 구조적 및 전기적 특성은 XRD, SEM, AFM, 4-point probe 및 Electrometer를 통하여 각각 조사하였다. 제작된 센서의 열처리온도와 인가전력에 따라 NH₃ 가스에 대한 감도, 선택성 및 시간응답 특성을 조사하였다. 감지막 두께 3000 Å, 열처리온도 400°C로 제조된 마이크로센서가 히터 인가전력 366 mW에서 100 ppm의 NH₃ 가스농도에서 대하여 16 %, 350 ppm의 가스농도에서 대하여 23 %의 가장 우수한 감도를 나타내었다. 그러나 CO 가스 및 NO_x 가스에 대한 감지특성은 관찰되지 않았다.

1. 서 론

최근 인간의 쾌적한 생활환경과 환경보존을 위하여 환경오염 문제가 대두되면서 유해가스, 폭발성가스와 대기환경에 대한 감시와 관리가 중요한 문제로 부각되었다. 따라서 유해가스를 손쉽게 감지할 수 있는 센서의 필요성이 높아졌다. 반도체 금속산화물 박막 가스센서는 다른 가스센서에 비해 선택성은 비슷하지만 감도, 응답속도, 장기안정성, 유지보수, 경제성, 측정범위 등은 우수한 것으로 보고 되어 있다[1]. 반도체 금속산화물 박막 가스센서는 박막표면에 가스가 흡착됨에 따라 흡착가스와 박막사이의 전자수수에 의한 박막의 전기전도도 변화 즉 전도전자의 밀도변화를 이용하여 가스를 감지한다[2-3]. 최근에 식품가공, 화학공업, 화력발전, 의학적진단, 환경보호, 산업공정 등에서 NH₃ 가스의 사용이 크게 증대되고 있다. 이에 따라 낮은 농도의 암모니아 가스를 감지할 수 있는 센서의 필요성이 크게 증대되고 있다. Nanto 등은 ZnO에 III족인 Al을 도핑하여 NH₃ 가스에 대한 감도를 향상시킬 수 있음을 보고하였으며[4], Sberveglieri 등은 아주 얇은 층의 In을 증착한 후 ZnO를 증착하여 공기 중에서 열처리하여 바늘형의 구조를 갖는 ZnO/In을 증착하여 감도를 개선시킨 것으로 보고하고 있다[5].

본 연구에서는 저항성 가열 진공증착법을 이용하여 In막을 증착하고, 이어서 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 사용해서 ZnO막을 증착하여 ZnO/In의 이중층을 형성하였다. In의 도핑을 위해 대기중에서 열처리를 거쳐 마이크로 가스센서를 제조하였다. NH₃ 가스를 비롯한 CO, NO_x 가스 등에 대한 가스 감도특성, 선택성 및 시간응답 특성 등을 조사하였다. 열처리온도에 따른 막의 미세구조를 XRD, SEM 및 AFM을 통해 각각 분석하고 가스감지 특성에 미치는 영향을 구하였다.

2. 본 론

2.1 실험 및 측정

2.1.1 MEMS 제조공정에 의한 기판준비

그림 1은 ZnO/In 감지막을 증착하기 위해 MEMS 기술을 이용하여 히터와 저스트레스성 단일 Si₃N₄ 다이아프램이 형성되어 있는 마이크로센서의 제조 공정을 나타낸다. 감지막은 특수하게 설계된 지그 및 마스크를 사용하여 증착하였다. 그림 1의 구조를 갖는 마이크로센서는 기존의 NON(nitride-oxide-nitride) 다이아프램에 비해 공정수는 훨씬 단순하지만 스트레스는 더 낮은 획기적인 기술이 적용된 것이다. 히터가 감지막을 둘러싸고 있는 구조로 되어 있으며, 히터저항은 약 100 Ω의 크기를 가지며, 실제 최대동작온도가 500°C가 되도록 설계하였다.

2.1.2 ZnO/In 감지막의 제조 및 측정

가스 감지막은 먼저 도핑층으로 2 mg의 In을 실온에서 저항성 가열 진공증착법으로 증착하였으며, 이어서 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 표 1의 조건으로 ZnO막을 3000 Å의 두께로 증착하였다. ZnO막내로 In의 도핑을 위해 여러 온도에서 열처리하였다. 가스 주입에 따른 저항 변화를 컴퓨터에 의해 조절되는 Electrometer로 측정하여 가스농도에 따른 감도와 시간응답특성을 자동으로 측정하고, 원하는 형태의 데이터로 가공하여 저장하고 출력하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 구조적·전기적특성

그림 2는 열처리온도에 따른 ZnO/In 박막의 X-선회절 패턴을 나타낸 것이다. 열처리온도가 증가함에 따라 X-선 회절피크 강도도 증가하여 400°C에서 최고 피크를 나타내었다가 600°C에서는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. SEM 표면사진은 열처리온도에 무관한 표면 형태를 나타내었다. AFM 분석에서 열처리온도에 무관하게 모두 비슷한 거칠기를 나타내었으며, 열처리온도가 증가하여도 거칠기는 31~33 Å 정도였다. 400°C에서 열처리된 시편의 평균 거칠기는 31 Å 정도였다.

그림 3은 400°C에서 1시간 열처리한 시편의 온도특성 곡선을 나타낸 것이다. 350°C 이상의 온도에서는 포화되는 경향을 나타냈으며 장시간 측정에 따른 전극과 감지막 접촉에서의 불안정성이 관찰되어 측정이 불가하였다. 약 225°C까지는 전형적인 반도체의 온도특성을 보이나

Micro Sensor 제조공정도

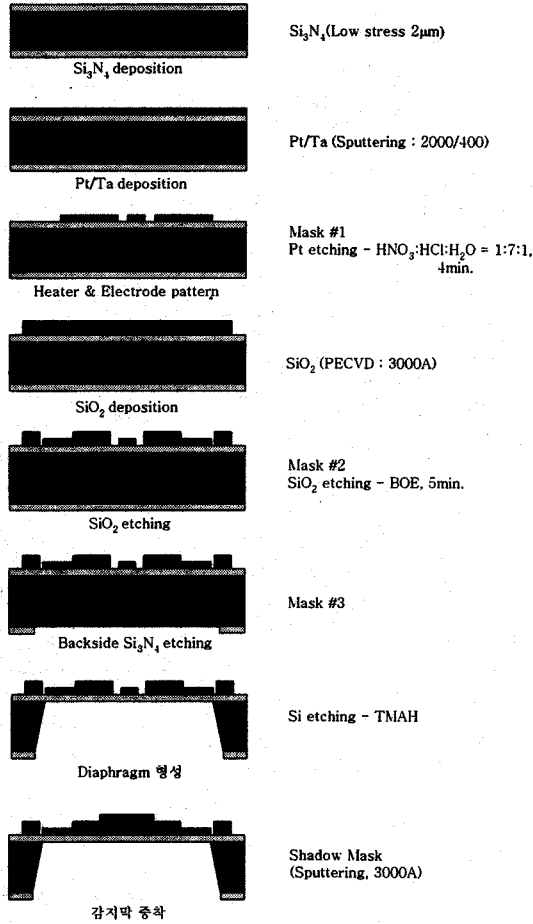


그림 1. 다이아프램형 마이크로센서의 제조 공정도

표 1. ZnO/In 감지막의 제조조건

Parameters	Conditions
Substrate temperature	90 $^{\circ}\text{C}$
Working pressure	10 mTorr
RF power	150W
Ambient gas	$\text{O}_2/\text{Ar}=1:3$
Initial vacuum	5×10^{-6} Torr
Substrate-target distance	80 mm
In layer thickness	100A
Heat treatment temperature	200 - 600 $^{\circ}\text{C}$

그 이상의 온도에서는 산소의 음전하 흡착에 기인하여 저항이 증가하는 것으로 판단되며, 약 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 서서히 포화되기 시작하는 것은 최대 흡착점이 350 $^{\circ}\text{C}$ 이상에 존재하는 것을 나타낸다. 최대 흡착점은 감지막 또는 가스센서의 동작온도를 결정하는 중요 변수이다. 본 연구

에서의 동작온도는 300 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 하는 것이 바람직하며, 실제 암모니아 가스에 대한 여러 연구에서 동작온도 300 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 감도가 우수한 것으로 보고한 바 있다 [4, 6, 8].

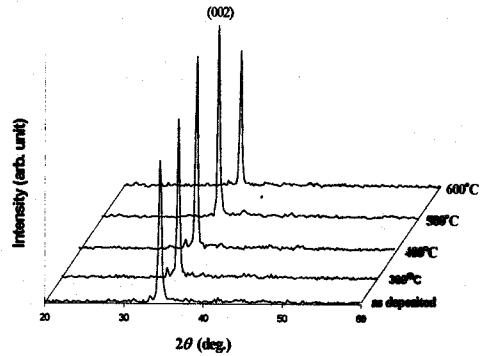


그림 2. ZnO/In 박막의 열처리 온도에 따른 X-선 회절패턴

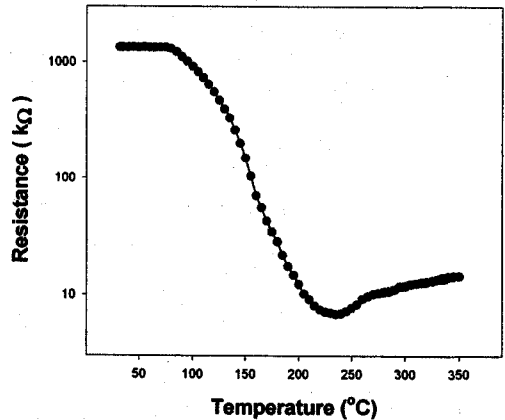


그림 3. ZnO/In 박막의 온도특성 곡선

2.2.2 가스 감지 특성

그림 4는 열처리온도 및 가스농도에 따른 NH_3 가스에 대한 감도특성을 나타내었다. 최적 열처리온도는 400 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며 100 ppm의 NH_3 가스를 주입한 경우 감도는 약 16 %로 나타났다. 앞서의 XRD 분석, SEM 분석 및 AFM 분석으로부터 열처리 온도에 따른 결정입자의 크기와 거칠기의 변화는 크게 관찰되지 않아서 가스감지 특성에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

그림 5는 내장히터의 출력과 열처리온도에 따른 감도 특성의 변화를 보인 것이다. 이때 NH_3 가스의 농도는 감도가 20% 이상으로 나타나는 350 ppm 정도에서 측정하였다. 히터출력이 약 340mW에서 370 mW 영역에서 최대의 감도를 나타내었으며 그 이상 및 이하의 히터 출력에서는 감도가 현저하게 감소하였다.

그림 6은 NH_3 가스농도와 내장히터의 출력에 따른 감도특성을 보인 것이다. 이때의 열처리 온도는 400 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였다. 가스농도가 증가함에 따라 감도는 증가하는 것으로 나타났다.

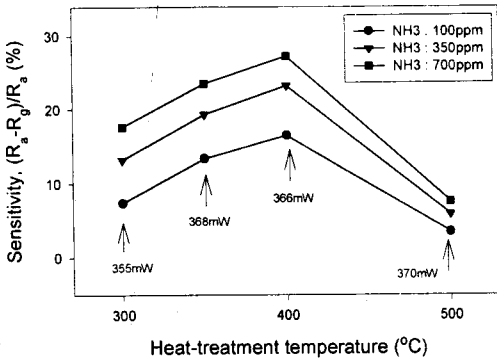


그림 4. ZnO/In 마이크로센서의 NH₃ 가스농도 및 열처리온도에 대한 감도특성

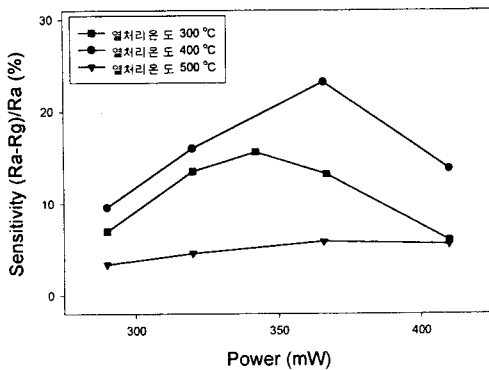


그림 5. ZnO/In 마이크로센서의 내장히터의 출력과 열처리온도에 따른 감도특성

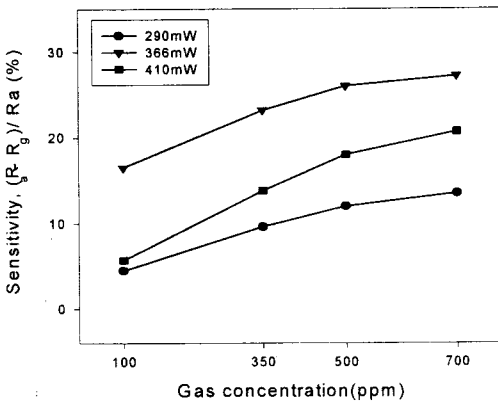


그림 6. ZnO:In 마이크로센서의 NH₃ 가스농도와 내장히터의 출력에 따른 감도특성

그림 7은 NH₃ 가스농도에 대한 시간응답 특성을 보인 것이다. 400°C에서 열처리 한 마이크로센서를 히터인가 전력 366 mW로 응답특성을 측정하였다. 가스농도가 증가함에 따라 응답특성은 빨라졌다. 가스주입 후 평형 상태에 도달하므로 배기는 드라이 펌프에 의한 강제 배

기를 시행하였다. 일반적으로 주입후의 응답특성은 가스의 농도의존성을 가지는데 이는 가스와 센서 감지막 사이의 화학반응이 일어나야 함을 의미한다. 반면에 주입 가스의 탈착시 온도의존성을 보이지 않는데 이는 산소의 재흡착과 유관하며 산소의 부분압이 일정하므로 거의 일정한 것으로 보고되어 있다(7).

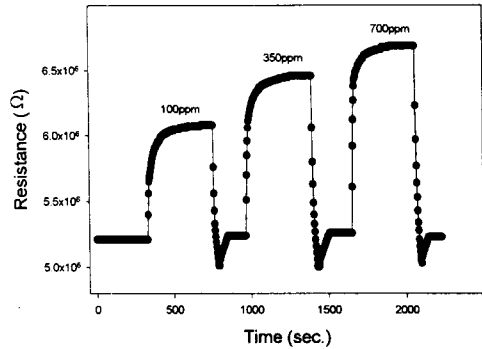


그림 7. ZnO/In 마이크로센서의 NH₃ 가스농도에 대한 시간응답특성

3. 결 론

NH₃ 가스에 대한 감도를 향상시키기 위해 도핑층으로 2 mg의 In(In층의 두께는 약 100 Å)을 실온에서 저항성 가열진공법으로 증착시킨 후 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 90°C의 기판온도에서 약 3000Å의 두께로 ZnO막을 증착하였다. 감지막 시편을 대기중에서 400°C로 1시간 열처리를 거친 마이크로센서가 가장 우수한 감지특성을 보였다. 마이크로 센서의 내장히터에 366 mW의 전력을 인가한 경우 100 ppm의 NH₃ 가스농도에서 대하여 16 %, 350 ppm의 NH₃ 가스농도에 대하여 약 23 %, 700 ppm의 NH₃ 가스농도에서 대하여 27 %의 최대 감도를 나타내었으며, NH₃ 가스에 노출될 경우 저항은 증가하였다. 그러나 CO 가스 및 NO_x 가스에 대해서는 감지특성이 관찰되지 않았다. 감도는 열처리 온도, 히터의 인가전력(동작온도)에 영향을 받았다.

(참 고 문 헌)

- [1] T. Seiyama, J. Shiokawa, S. Suzuki and K. Fueki, Chemical Sensor, Kodansha Scientific, pp. 13-73, 1984.
- [2] S. M. Sze, Semiconductor Sensors, A Wiley-Interscience Publication, pp.383-413, 1994.
- [3] T. Seiyama, Chemical Sensor Technology, Elsevier, pp. 15-38, 1988.
- [4] H. Nanto, T. Minami, and S. Takata, "Zinc-oxide thin film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity.", J. Appl. Phys. 60(2), pp. 482-484, 1986.
- [5] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Tintinelli, G. Giunta, "A novel method for the preparation of NH₃ sensors based on ZnO-In thin films." Sensors and Actuators B, 24-25, PP. 588-590, 1995.
- [6] 김진해, 전춘배, 박기철, "ZnO:In 박막 NH₃ 가스센서의 제작 및 특성," 센서학회지 제 8권 제 3호, pp.274-282, 1999
- [7] K. Ihokura and J. Watson, The stannic oxide gas sensors, CRC press, pp.1-89, 1994.
- [8] S. Takata, T. Minami and H. Nanto, "The stability of Al doped ZnO transparent Electrodes fabricated by sputtering" Thin solid Films, 135, pp.183-189, 1986.