

SnO₂ 나노와이어를 이용한 NO_x 가스센서 제작 및 특성평가

강교성*, 권순일, 박재환, 양계준, 임동건

충주대학교

Fabrication and Characteristic of NO_x Gas Sensor by Using SnO₂ Nanowires

Gyo-sung Kang*, Soon-il Kwon, Jea-hwan Park, Kea-joon Yang, Dong-gun Lim

Chungju Univ.

Abstract : SnO₂ nanowires are used at the nanoscale level for the electrical transduction of the gas interaction with these sensing materials. We report on a study of high sensitivity and fast NO_x gas sensor. We focused on improving the response time and refresh time by growth nanowires on the trench structure of Si substrate as air path. To improve refresh time we applied the trench structure with depth of 10 μm by the inductively coupled plasma reactive ion etching(ICP-RIE). The fabricated device was measured at temperature of 200 ~ 300℃. The sensor exhibit ultra-fast and reversible electrical response (t90% ~4 s for response and ~3 s for recovery).

Key Words : SnO₂ nanowire, ICP-RIE, gas sensor, NO_x

1. 서론

최근 반도체 나노선 기반의 소자는 다양한 조성을 구현 할 수 있고, 광학적 특성을 포함한 다양한 전기적 특성을 얻어낼 수 있는 장점들을 가지고 있어 산업적으로 구현하는데 있어 국내외적으로 많은 관심을 받아 왔다 [1,2,3]. 특히 석탄, 석유, 가스 등 화석 연료의 과도한 사용으로 대기 환경오염이 심각한 사회적 문제로 대두됨에 따라 연료와 그 배기가스에 대한 감지 및 통제를 위한 가스 센서의 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 유해 가스를 측정하는 가스센서의 종류에는 반도체형 가스센서, 고체전해질 가스센서, 접촉 연소식 가스센서 등이 있으며, 최근에는 구조가 간단하고 제조 가격을 저렴한 반도체형 가스센서에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 반도체형 가스센서가 상용화되기 위해서는 가스에 대한 감응성(sensitivity), 선택성(selectivity), 안정성(stability), 반응 및 회복 속도(response and recovery time), 작동온도(operating temperature) 등의 요소가 만족되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 Si bulk micromachining 기술인 ICP-RIE 를 이용해 Si 웨이퍼를 식각하여 air hole을 형성하고 그 위에 가열 증착법으로 나노선을 성장시켜 3D 형태로 네트워크 구조를 이루고 있는 SnO₂ 나노선 가스 센서를 제작하고 이 센서를 NO₂ 가스에 대한 감응특성을 평가하였다. 식각으로 형성된 air hole 로 인해 반응 속도와 응답속도를 크게 개선할 수 있을 것으로 예측되어 이로 인한 특성 개선의 연구를 하였다.

2. 실험 방법

DC sputter와 E-beam evaporator를 이용하여 Ti (500

Å), Pt (3000 Å), Au (30 Å)를 순차적 증착한 다음 포토리소그래피 공정에 의하여 두 전극의 크기가 3 × 3 mm², 전극 간격이 10 μm인 패턴을 제작하였다. Air hole을 형성하기 위하여 Inductively coupled plasma reactive ion etching(ICP-RIE)을 이용하여 Si를 10μm 식각하여 최종적인 센서패턴을 만들었다. 완성된 센서패턴을 그림 1의 과정을 통해 식각된 부분을 절연하기 위해 대기압에서 O₂ 가스분위기로 산화시키고 연속적으로 1Torr의 O₂ 가스 분위기에서 SnO₂ 나노선을 합성하였다. 합성 후 센서에 넓은 전극 위에 백금선을 Au 페이스트로 부착한 후 가스 감응 특성을 측정하였다. 전체적인 가스 유량은 500 sccm으로 고정하였다. 20 ppm (N₂ balance)의 NO₂ 가스를 순수한 공기로 희석하여 농도 0.5 ~ 10 ppm의 NO₂ 혼합가스를 만들었다. 가스 감응 특성은 200 ~ 300℃의 온도에서 측정했으며 각 온도마다 충분한 시간을 유지하여 센서를 안정화시킨 후, Air와 NO₂의 유입에 따른 저항 값을 측정하였다. Air에서 저항을 Ra, NO₂에서의 저항을 Rg라고 할 때 감도 (S, sensitivity)는 Rg/Ra로 나타내었다. 반응 및 회복 속도는 초기 저항(Ra)에서 반응 후 저항(Rg)

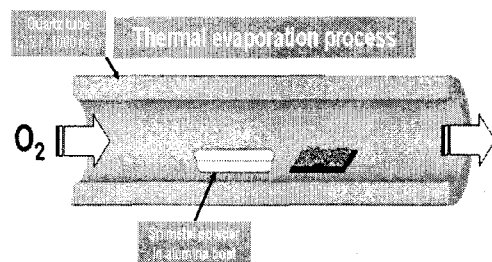


그림 1. 가열식 나노와이어 합성 장치

값을 뺀 90% 지점에서의 시간 범위로 계산하여 나타내었다.

3. 결과 및 검토

식각된 구조위에 SnO₂ 나노선이 네트워킹된 이미지를 그림 2에서와 같이 볼 수 있다. 200 ~ 300°C에서 NO₂ 0.5 ~ 10 ppm 를 주입했을 경우에 대한 센서의 감도 반응속도 및 회복 속도를 측정하였으며 그 결과는 그림 3에 나타내었다. 센서의 초기 저항도 낮았고, 안정성, 회복성 그리고 빠른 반응 속도를 나타내었으나 상대적으로 감응성이 낮은 결과를 볼 수 있었다. 300°C에서는 NO₂ 10 ppm에 대해 감도 (R_g/R_a)가 11인 반면에 200°C의 동작 온도에서는 동일 가스에 대하여 감도가 20으로 나타났다. 이는 200°C에서 보다 높은 NO₂ 감도가 얻어짐을 보여준다. 동작 온도 200°C에서 10 ppm에 NO₂ 가스에 대한 센서 특성 측정 결과를 90% 반응속도 및 회복 속도는 각각 3 s와 2 s 이고 정도로 1 ppm 감도는 약 4 이었으며, 반응 속도 및 회복 속도는 각각 5 s와 3 s로 측정 되었다. 이는 기존에 보고된 박막, 후막, 나노선구조의 NO₂ 센서에 비해 반응 및 회복속도가 매우 빠르다는 것을 알 수 있다.[2,5]

본 연구에서 제작한 센서가 기존의 센서보다 상대적으로 우수한 성능을 보이는 이유는 두 가지 측면으로 생각해 볼 수 있다. 첫째, 나노선 자체가 가지는 형상적인 특성이다. 일반적으로 표면적/부피비(Surface to volume ratio)가 크면 감응성이 증가한다. 이는 1차원 나노구조체가 벌크나 박막보다 표면적이 크기 때문에 반응 가스 분자와 반응할 가능성이 높기 때문이다.[2,3]. 따라서 1차원 나노선은 단위 질량당 더 높은 감도 및 더 낮은 농도의 NO₂ 가스를 검출할 수 있을 것이다. 둘째로 센서 구조에 의한 영향을 들 수 있다. 본 연구의 나노선 센서는 큰 비표면적, 단결정성이외에도 Si 식각기술을 이용하여 air hole을 적용함에 따라 3차원적 나노선 네트워킹구조를 이루고 있다.

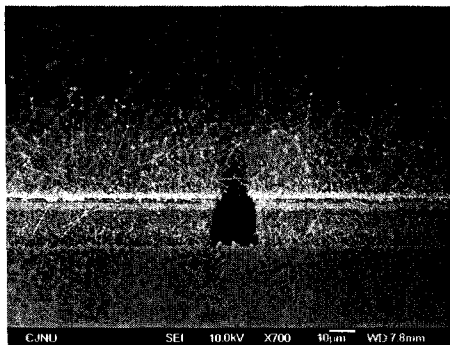


그림 2. Air hole을 적용한 SnO₂ 나노선 가스센서 SEM 이미지

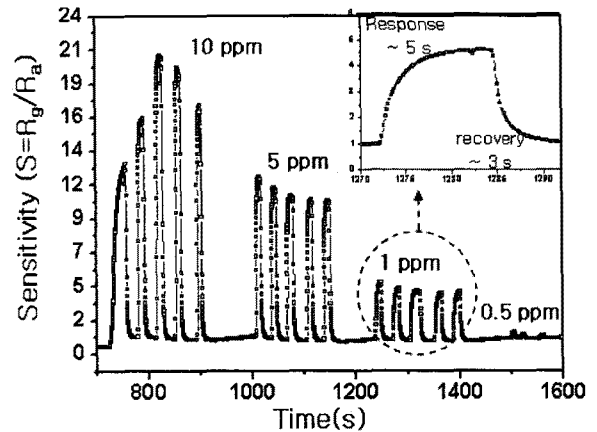


그림 3. NO₂ 가스에 대한 SnO₂ 센서의 응답 및 회복

이 구조는 반응 가스의 확산을 용이하게 한다. 따라서 전 나노선의 표면에서 반응하여 NO₂에 대해 반응 및 회복 속도가 5 ~ 1s 정도로 빠르게 나타내는데, 이는 본 연구에서 제시한 센서의 3차원 나노선 네트워킹 구조가 가스 확산이 매우 빨리 이루어지며, 이에 가스 감응속도를 높이는데 매우 효과적임을 말해준다. [4,5]

4. 결론

본 연구에서는 Si bulk micromachining 기술인 ICP-RIE 를 이용해 Si 웨이퍼를 10 µm 식각하여 air hole을 형성하였다. 그 위에 가열 증착법으로 나노선을 성장시켜 3D 형태로 네트워킹 구조를 이루고 있는 SnO₂ 나노선 가스 센서를 제작하고 이 센서를 NO₂ 가스 감응특성을 평가하였다. air hole 을 적용한 네트워킹 구조의 SnO₂ 가스센서 감응 특성을 측정 한 결과 300°C에서 0.5~10 ppm에서 검출할 수 있었으며, 10 ppm에서 선택도 20, 응답속도 3s, 회복속도 2s 의 90% 반응 속도 및 회복 속도를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Z. Chen, Z. Shan, S. Li, C.B. Liang and S. X. Mao, J. Crystal Growth, 265, 482-487 (2004)
- [2] N. Barsan and U. Weimar, "Conduction model of metal oxide gas sensors.", J. Electroceram. 7, 143 (2001)
- [3] F. Patolsky, and C. M. Lieber, "Nanowires nanosensors", Materialstoday 8, 20 (2005)
- [4] X. Y. Xue, Y. J. Chen, Y. G. Wang, and T. H. Wang, "Synthesis and ethanol sensing properties of ZnSnO3 nanowires", Appl. Phys. Lett. 86, 233101 (2005)
- [5] J. H. Lee, "Nano-structure semiconductor type gas sensor." Seramisutu 8, 45 (2005)