

---

# 산화물 반도체 박막 가스센서 어레이의 제조

이규정\*, 김석환\*\*, 허창우\*\*

## Fabrication of oxide semiconductor thin film gas sensor array

Kyu-Chung Lee, Suk-Whan Kim, Chang-Wu Hur

### 요 약

반도체 제조공정과 미세가공 기술을 이용하여 300℃의 동작온도에서 약 60 mW의 전력소모를 갖는 산화물 반도체 박막 가스센서 어레이를 제조하였다. 멤브레인의 우수한 열적 절연은 0.1 μm 두께의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 1 μm 두께의 PSG의 이중 층에 의한 것으로, 각각 LPCVD(저압화학 기상증착)와 APCVD(대기압 화학 기상증착)에 의해 제조되었다. 센서 어레이의 4가지 산화물 반도체 박막 감지물질로는 1 wt.% Pd가 도핑된 SnO<sub>2</sub>, 6 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 도핑된 ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnO를 이용하였으며, 4가지 감지물질의 베이스라인 저항은 300℃ 에서 3일 동안의 에이징을 거친 후 안정됨을 보였다. 제조된 초소형 산화물 반도체 박막 가스센서 어레이는 여러 가지 가스의 노출 시 유용한 저항 변화를 나타내었으며 감도는 감지 물질에 강하게 의존함을 알 수 있었다.

### Abstract

A thin film oxide semiconductor micro gas sensor array which shows only 60 mW of power consumption at an operating temperature of 300℃ has been fabricated using microfabrication and micromachining techniques. Excellent thermal insulation of the membrane is achieved by the use of a double-layer structure of 0.1 μm thick Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 1 μm thick phosphosilicate glass (PSG) prepared by low-pressure chemical-vapor deposition (LPCVD) and atmospheric-pressure chemical-vapor deposition (APCVD), respectively. The sensor array consists of such thin film oxide semiconductor sensing materials as 1 wt.% Pd-doped SnO<sub>2</sub>, 6 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO, WO<sub>3</sub> and ZnO. Baseline resistances of the four sensing materials were found to be stable after the aging for three days at 300℃. The thin film oxide semiconductor micro gas sensor array exhibited

---

\* 대전대학 컴퓨터전자전기학부

\*\* 목원대학교 전자 및 컴퓨터 공학과

접수일자 : 2000년 7월 3일

resistance changes usable for subsequent data processing upon exposure to various gases and the sensitivity strongly depended on the sensing layer materials.

### I. 서론

가스센서는 대기 중에 존재하는 각종 가스의 유무 및 특정 가스 량을 검출하는 소자로, 1962년 Seiyama 등이<sup>[1]</sup> 환원성 가스에 의해 n 형 산화물 반도체의 전기전도도가 변하는 성질을 이용하여 산화물 반도체 가스센서를 발표한 이래 감지하고자 하는 가스의 종류와 용도에 따라 벌크형<sup>[2]</sup>, 후막형<sup>[3]</sup>, 박막형<sup>[4]</sup> 등 여러 형태의 가스센서로 개발되고 있다. 현재는 벌크형과 후막형의 가스센서가 주종을 이루고 있으나 향후에는 소형화, 집적화가 가능하고 가스 선택성이 향상된 박막형 및 박막형 가스센서 어레이가 여러 분야에서 이용될 것으로 예상된다.

현대 사회가 고도로 발전됨에 따라 우리의 생활은 물론이고 여러 생산 활동 분야에 있어서 다양한 가스가 사용되고 발생되고 있는데 특히, 유독, 재해성 가스로 인한 각종 사고를 예방하고 극소화함과 아울러 그 양을 감지하는 것이 가스센서가 담당하고 있는 기본적인 역할이라 하겠다. 가스센서에 대한 연구는 국내외적으로 주로 가연성 및 유독 가스의 몇 종류에 관한 것이었으나, 최근 들어 일상 생활 주변에서 발생하는 악취 성분 가스에 대해서도 관심을 기울이고 있으며, 이와 더불어 여러 다른 형태의 소자 구조에 대해서도 많은 연구 결과가 보고되고 있다<sup>[5-7]</sup>.

정확한 측정을 위해서는 가스센서가 특정 가스에 대해 선택적이고 민감하게 반응하여야 하나 단일 가스센서의 경우 선택성이 낮기 때문에 가스의 종류와 농도를 구별하기에는 어려움이 많았다. 최근에는 이런 단일 가스센서의 문제점을 해결하고자 가스센서 어레이에 대한 제조와 패턴인식에 대한 연구가 상당히 활발하게 진행되고 있다<sup>[8-10]</sup>. 본 연구의 목적은 단일 가스센서의 문제점을 해결할 수 있는 가스센서 어레이의 제조에 있다. 이를 위해 소형화, 집적화, 다기능화가 가능하고, 소비전력이 매우 낮으며, 양산성이 우수한 가스센서 어레이

를 실리콘 기판을 이용하여 박막 제조기술과 마이크로머시닝 기술로 제조하고 가스 감지특성을 조사하고자 하였다.

### II. 실험

박막 가스센서 어레이를 제조하기 위하여 기판으로는 4인치 크기의 p 형 (100) 실리콘 웨이퍼를 이용하였고, 각각의 마스크를 사용하여 그림 1과 같이 기판의 윗면에는 멤브레인, 히터, 절연막, 전극 및 온도센서, 4개의 감지막 순으로 적층시키고, 기판의 뒷면은 이방성 식각을 하였다. 박막 가스센서 어레이의 공정순서는 그림 2와 같다.

우선 양면이 연마된 400  $\mu\text{m}$  두께의 p 형 (100) 실리콘 웨이퍼 기판 양면에  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 와  $\text{NH}_3$  가스를 사용하여 800 $^\circ\text{C}$  에서 LPCVD 방법으로  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 약 1000  $\text{\AA}$  두께로 증착시키고, APCVD 방법으로  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{O}_3$  가스를 사용하여 450 $^\circ\text{C}$  에서 1  $\mu\text{m}$  두께의 PSG를 웨이퍼 전면에서 성장시켰다. 히터는 Ti와 Pt 로 구성되어 있는데, Ti는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 접착력을 향상시키는 동시에 버퍼층으로서의 역할을 위해 약 500  $\text{\AA}$  두께로 7.5 mTorr의 동작압력에서 d.c. 스퍼터링 방법으로 증착하였으며, Pt는 같은 스퍼터링 조건에서 2500  $\text{\AA}$  의 두께로 증착한 후

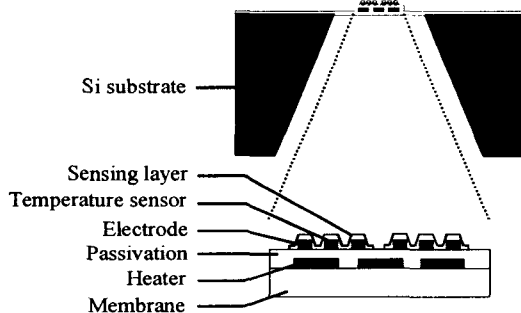


그림 1(a). 박막센서 어레이의 단면 구조  
Fig. 1(a). Cross-sectional view of the thin film gas sensor array.

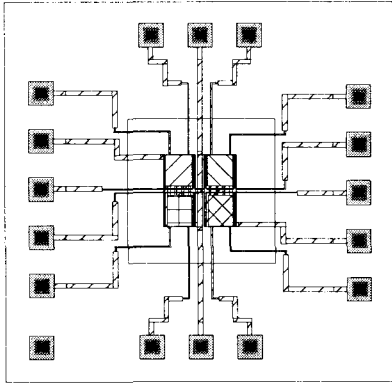


그림 1(b). 박막센서 어레이의 평면 구조  
Fig. 1(b). Top view of the thin film gas sensor array.

Silicon wafer
Membrane layer deposition
Heater formation
Insulating layer deposition
Contact hole open
Heater pad formation
Electrode/T-sensor formation
Electrode/T-sensor pad formation
Sensing layer formation
Backside etching
Slicing/Mounting/Bonding
Measurements

그림 2. 박막센서 어레이의 제조 공정도  
Fig. 2. Processing steps of the thin film gas sensor array.

리프트 오프 공정으로 패턴을 형성하였다. Pt/Ti 층은 스퍼터링 증착 후 550°C, N<sub>2</sub> 분위기에서 30 분 동안 열처리하였으며, 그 위에 절연층인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 를 5000 Å 의 두께로 r.f. 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 그 후, 사진 식각 공정과 반응성 이온 식각 (reactive ion etching: RIE) 공정에 의하여

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 절연막을 건식 식각하여 콘택 홀(contact hole)을 형성하였으며, 히터의 패드는 전기적인 접촉상태가 양호하면서 접착력을 좋게 하기 위하여 Pt 층을 5000 Å 정도 증착하였다. 전극과 온도센서는 같은 면에 히터의 제조조건과 동일하게 d.c. 스퍼터링 방법으로 형성하였으며, 전극과 온도센서의 패드도 히터의 패드와 동일한 조건으로 제조하였다. 감지막은 r.f. 마그네트론 스퍼터링 방법으로 1 wt.% Pd가 도핑된 SnO<sub>2</sub>, 6 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 도핑된 ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnO의 4가지 산화물 반도체 물질을 증착하였다. 감지물질 및 증착조건은 표 1에 나타내었다. 전력 소모를 줄이기 위하여 기판의 뒷면은 15 mol%의 KOH 수용액으로 이방성 식각시킴으로써 멤브레인을 제조하였다. 기판 뒷면의 이방성 식각이 진행되는 동안 가스 감지막이 증착되어 있는 기판의 전면은 KOH 식각 용액이 닿지 않도록 보호하였다. 식각 공정 후 웨이퍼를 절단기에 의해 단일센서로 분리하고 16 lead side braze package에 마운팅, 본딩하여 센서 어레이의 제조를 완성하였다.

표 1. 감지물질의 증착조건

Table 1 Deposition conditions of sensing materials

Experimental factors	SL1	SL2	SL3	SL4
Sensing materials	ZnO	SnO <sub>2</sub>	ZnO	WO <sub>3</sub>
Dopant	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd	-	-
Dopant content(wt.%)	6.0	1.0	-	-
Working pressure(mtorr)	50	30	30	20
O <sub>2</sub> content(%)	0	20	20	10
Film thickness(Å)	5000	4000	5000	8000

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 히터 특성

PSG/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 멤브레인 위에 형성된 Pt/Ti 히터의 가열된 온도와 전력소모의 관계는 그림 3과 같다. 그림 3은 1200 x 1200 μm<sup>2</sup> 과 1500 x 1500 μm<sup>2</sup> 의 두 가지 크기의 멤브레인에 대한 히터 특성에 관한 것으로 멤브레인 크기가 클수록 히터의 전력 소모가 적음을 알 수 있었다. 이것은 멤브레인의

크기가 커지면서 측면 방향으로 열전달이 줄어들었기 때문인 것으로 생각되며, 두 가지 크기의 멤브레인 사이의 소비된 전력 차이가 작은 것은 상하 방향으로의 열손실에 대해서 큰 차이가 없어서인 것으로 사료된다. 1500 x 1500  $\mu\text{m}^2$ 의 경우 25  $^{\circ}\text{C}$  까지 가열하기 위해서 소비된 전력은 약 47 mW 였고, 300  $^{\circ}\text{C}$  는 약 60 mW, 350  $^{\circ}\text{C}$  는 약 75 mW 로 매우 적었다. 이것은 이전에 저자에 의해 발표된 단일 가스센서<sup>[4]</sup>에 비해서 더 감소한 수치이며, 본 논문에서 제조된 센서 어레이는 소형 건전지에 의해서도 충분히 구동할 수 있을 것으로 판단된다.

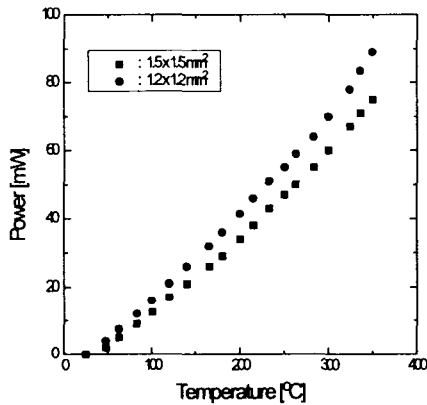


그림 3. 히터의 온도와 소모 전력과의 관계  
Fig. 3. Relationship between the heater temperature and the power.

## 2. 감도 특성

가스센서 어레이의 특성 측정은 그림 4의 자동화된 측정 시스템에서 행하였다. 가스에 대한 감도를 알아보기 위해  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  등의 가스를 여러 가지 농도로 변화시키면서 각 감지막에 대해 측정하였다. 감도는 일반적으로  $R_g/R_a$ 로 정의된다. 여기서  $R_a$ 는 가스센서가 공기중에 있을때의 저항이며,  $R_g$ 는 가스센서가 가스에 노출되었을 때의 저항을 나타낸다. 따라서  $R_g/R_a$  는 가스의 농도가 증가할수록 1 아래의 값을 가지게 된다.

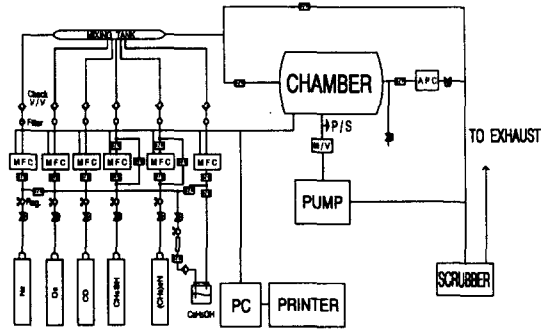


그림 4. 자동화된 측정 시스템의 개략도  
Fig. 4. Schematic diagram of the experimental setup used in this study.

본 실험에서는 감도를 좀 더 정확히 측정하고자 감도를  $S_{30m} = (R_{g30}/R_a)_m$  로 정의하였다. 여기서  $S_{30m}$ 이란 측정하려는 가스에 센서가 노출되고 30초가 경과한 시간에서의 감도를 나타내며,  $S_{30m}$ 은 같은 실험을 5번 반복한 감도의 평균값을 의미한다. 그림 5-8은 300  $^{\circ}\text{C}$ 의 동작온도에서 4가지 다른 가스들에 대한 여러 가스 농도에서의 센서 어레이의 감도를 나타낸 것이다.  $\text{WO}_3$ 는 4가지 가스 전부에 대해 다른 물질들보다 더 좋은 감도를 나타내었고,  $\text{ZnO}$ 는  $\text{CH}_3\text{SH}$  가스에 대해 좋은 감도를 보여주었으며, 6 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 도핑된  $\text{ZnO}$ 는  $\text{CH}_3\text{SH}$ 와  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 에 대해  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 와  $\text{CO}$ 보다 감도가 더 좋았다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 본 실험에서 제조된 산화물 반도체 박막 가스센서 어

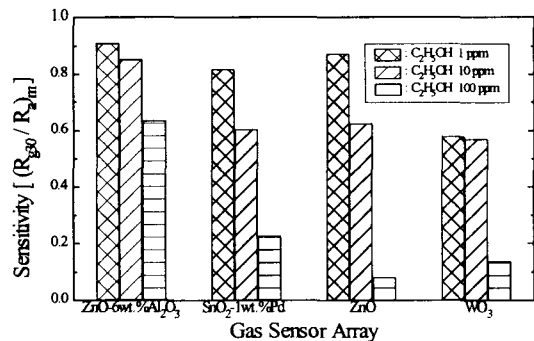


그림 5.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  농도 변화에 따른 감도  
Fig. 5. Sensitivity versus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  concentration.

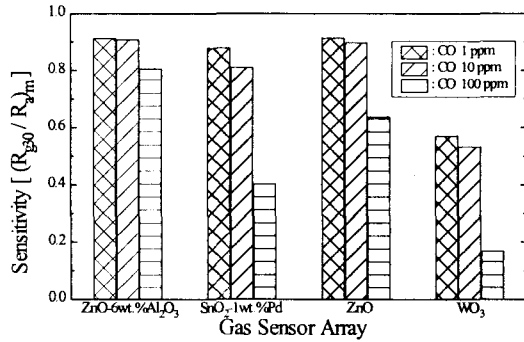


그림 6. CO 농도 변화에 따른 감도  
Fig. 6. Sensitivity versus CO concentration.

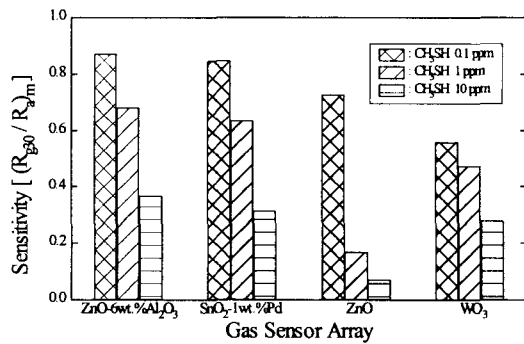


그림 7. CH<sub>3</sub>SH 농도 변화에 따른 감도  
Fig. 7. Sensitivity versus CH<sub>3</sub>SH concentration.

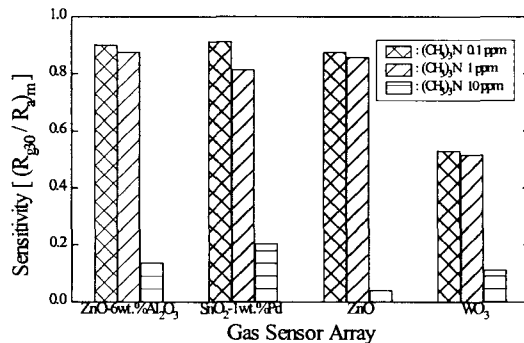


그림 8. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N 농도 변화에 따른 감도  
Fig. 8. Sensitivity versus (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N concentration.

레이는 여러 실험 가스들에 노출되었을 때 선택성 향상을 위한 패턴인식<sup>10)</sup>에 잘 적용될 수 있을 정도로 유용한 저항 변화를 나타내어 패턴인식에 잘 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

박막 가스센서 어레이는 동작 온도에서 장기간 사용하였을 때 감지막의 저항이 일정하여야 한다. 그림 9는 동작 온도 300°C 에서 회로 전압 5 V를 인가하여 부하 저항에 걸리는 전압  $V_{out}$ 을 20일 동안 측정하여 얻은 결과이다. SL1(6 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)과 SL3(ZnO)는 3일 정도 시간이 경과하면 안정된 값을 유지하였고, SL2(1 wt.% Pd-SnO<sub>2</sub>)와 SL4(WO<sub>3</sub>)는 1일 이내에 일정한 값을 유지하였다. 따라서 본 실험에서 제조된 박막 가스센서 어레이를 사용하기 위해서는 3-4일 정도의 에이징 과정을 필요로 함을 알 수 있었다.

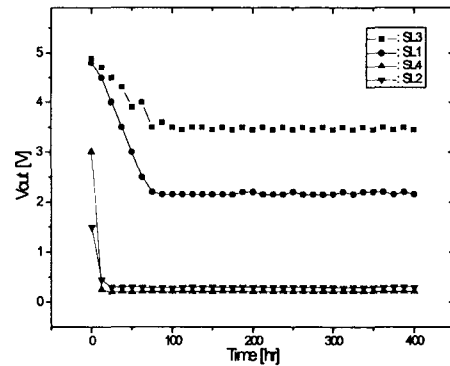


그림 9. 300°C 에서의 센서 감지막의 안정도  
Fig. 9. Stability of the sensing layers at 300°C.

#### IV. 결론

반도체 제조공정과 미세가공 기술을 이용하여 4 가지 산화물 반도체 박막 감지물질을 갖는 초소형 가스센서 어레이를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. PSG(0.1 μm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(1 μm) 멤브레인 위에 형성된 Pt(2500 Å)/Ti(500 Å) 구조의 가스센서 어레이의 히터는 매우 적은 전력 소모를 나타내었다. (동작 온도 250°C 일 때 약 47 mW, 300°C 일 때 약 60 mW, 350°C 일 때 약 75 mW)

2. ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>를 모물질로 하는 4종류의 감지막을 가지는 가스센서 어레이는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, CH<sub>3</sub>SH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N 등의 가스에 대한 감도 측정 결과 감도가 우수하였으며, 패턴인식에 이용할 경우 패턴 분리가 가능한 감도 값을 나타내어 제조된 박막 가스센서 어레이는 패턴인식과 결합되는 응용분야에 적용이 가능할 것으로 사료된다.
3. 박막 가스센서 감지막의 초기 저항 값은 가스 센서를 300℃ 온도로 가열했을 때 3일 정도 지나면 안정한 값을 유지하였다. 따라서 가스 센서를 제조한 후 실제 사용하기 전에 동작온도 이상에서 3-4일 정도 에이징하여 감지막을 안정화시킨 후 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

#### 참고문헌

[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," Sensors 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," Sensors and Actuators B, Vol. 25, No. 1-3, pp. 610-613, Apr. 1995.

[4] H. S. Park, H. W. Shin, D. H. Yun, H.-K. Hong, C. H. Kwon, K. Lee and S. T. Kim, "Tin oxide micro gas sensor for detecting CH<sub>3</sub>SH," Sensors and Actuators B, Vol. 24-25, No. 1-3, pp. 478-481, Apr. 1995.

[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] 정원영, 이덕동, "반도체형 마이크로 가스센서," 전기전자재료학회지 제 11 권, 제 12 호, pp. 41-47, 1998년 12월.

[8] 홍형기, 박현수, 윤동현, 신현우, 권철한, 이규정, "전자코 시스템의 기술 동향," 전기전자재료학회지 제 8 권, 제 4 호, pp. 509-517, 1995년 7월.

[9] 홍형기, 권철한, 윤동현, 김승렬, 이규정, 김인수, 성영권, "CO/HC 가스 인식을 위한 소형 전자코 시스템의 제작 및 특성," 센서학회지 제 6 권, 제 6 호, pp. 47-53, 1997년 12월.

[10] H.-K. Hong, H. W. Shin, D. H. Yun, S.-R. Kim, C. H. Kwon, K. Lee and T. Morizumi, "Electronic nose system with micro gas sensor array," Sensors and Actuators B, Vol. 35-36, pp. 338-341, Oct. 1996.



이 규 정(Kyu-Chung Lee)

1982년 2월 성균관대학교 전자공학과 졸업(공학사)

1984년 2월 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)

1990년 3월 미국 Georgia Tech 대학원 전기공학과 졸업(M.S.)

2000년 3월-현재 목원대학교 대학원 전자 및 컴퓨터 공학과 박사과정

1990년 3월-1998년 2월 LG종합기술원 소재재료연구소 책임연구원

1998년 3월-현재 대천대학 컴퓨터전자전기학부 조교수

\* 주관심분야: 반도체 가스센서 및 실리콘 태양전지



김 석 환(Soke-Hwan Kim)

1996년 2월 목원대학교 전자 및  
컴퓨터 공학과 졸업  
(공학사)

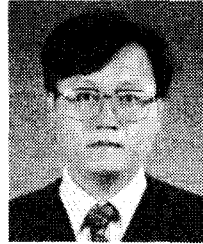
1998년 2월 목원대학교 대학원  
전자 및 컴퓨터 공학

과 졸업(공학석사)

2000년 3월-현재 목원대학교 대학원 전자 및 컴퓨  
터 공학과 박사과정

1998년 8월-현재 목원대학교 전자정보통신공학부,  
대덕대학 전기전자계열 시간강사

\*주관심분야: 뉴런의 활성전위 분석 및 설계



허 창 우(Chang-Wu Hur)

1978.3~1982.2 : 광운공과대학교  
전자공학과 학사 졸업

1982.3~1984.2 : 연세대학원  
전자공학과 석사 졸업

1984.3~1991.2 : 연세대학원  
전자공학과 공학박사

1986.9~1994.2 : 금성사 중앙

연구소 선임연구원

현재 목원대학교 전자 및 컴퓨터 공학과 부교수

\*관심분야 : 반도체공학, VLSI설계