

박막기술을 이용한 세라믹센서

유 광 수
서울시립대학교 재료공학과

1. 개 요

오늘날 전자산업의 비약적인 발전은 컴퓨터(computer), 통신(communication), 전자부품(component)의 3C 혁명에 의해 이루어졌다고 할 수 있다. 전자부품 중에서도 센서의 경우, "21세기는 센서사회"라고 할 만큼 센서의 활약이 두드러지리라 예상되는데, 세라믹 센서는 현재 주로 반도체 산화물 재료로 구성되어 있는 가전기기용 센서 위주에서 앞으로는 FA(공장자동화용), OA(사무자동화용), HA(가정자동화용), CA(자동차자동화용) 등 산업용 센서로 확대될 전망이다. 이러한 센서의 기술 개발은 고감도화, 마이크로화, 다기능화, 지능화로 발전되고 있다.

센서재료로 세라믹스가 가장 많이 사용되고 이유는 첫째, 많은 센서들이 고온, 다습, 반응성 혹은 부식성 분위기 등의 가혹한 조건에서 사용되기도 하는데 세라믹스가 가장 신뢰성있는 재료이기 때문이다. 둘째, 일반적으로 재료의 전기, 광학, 기계적 특성은 그 조성변화로 조절이 가능한데, 특히 세라믹스는 조성변화 이외에 제조공정 조건에 따른 미세구조 변화에 의해서도 조절될 수 있기 때문이다.¹⁾ 이것은 다른 재료들보다는 세라믹스가 센서제조에 가장 적합한 재료라는 것을 의미한다.

초기에는 벌크(bulk) 재료들이 세라믹 센서로 많이 사용되었지만, 輕薄短小化의 추세에 부응하여 다기능적이고 복합적이며 소형화된 박막형 마이크로센서가 개발되고 있다. 박막은 일반적으로 0.01~100 μm 두께를 말하

며, 최적 두께는 박막재료의 종류와 용도에 따라 다르다. 본 考에서는 센서용 세라믹 박막의 종류와 제조방법을 알아보고 대표적인 박막형 세라믹 센서로서 비교적 수요가 많은 가스센서와 압전 및 초전센서의 특성을 중점적으로 소개하고자 한다.

2. 박막 제조방법

박막형 센서를 제조하는데 가장 중요한 것은 기판이다. 산업체에서 주로 사용하는 알루미늄 기판의 크기는 10×10 cm에서 50×50 cm 범위이며, 이러한 큰 기판은 박막제조후 뒷면에 스크래치를 주어 수십개의 센서로 만든다. 박막제조시 중요한 점은 온도, 구조, 두께, 재현성 등이다. 박막 제조방법은 크게 아래와 같이 분류할 수 있으며,²⁾ Si 웨이퍼를 기판으로 사용하는 경우에는 화학식각 등 반도체 제조공정을 이용하기도 한다.

- 진공증착(thermal evaporation, e-beam evaporation)
- 스퍼터링(DC, RF and Magnetron sputtering)
- 이온플레이팅(Ion plating)
- 화학기상증착(CVD in various forms)
- 솔젤법(sol-gel method)
- 코팅(dip-coating)

복합산화물의 경우에는 stoichiometry를 정확하게 맞출 수 있는 장점을 지닌 솔젤법이 적당하지만 반도체 제조공정라인에 응용하기는 곤란한 단점이 있으며, 스퍼

터링이나 CVD법은 stoichiometry의 조절이 어려운 단점이 있다. 박막의 특성을 향상시키고 양산이 가능한 제조방법으로 유기금속화합물(metal organic compound)을 precursor로 사용하는 MOCVD를 들 수 있다. 다른 박막 제조방법에 비하여 MOCVD법은 첫째, 유기금속화합물의 분해온도가 낮아 저온에서 epitaxial 성장이 가능하고, 둘째, 박막의 조성 및 증착속도를 precursor 온도와 carrier gas로 용이하게 조절할 수 있으며, 셋째, 기판위에서 안정한 반응으로 박막이 형성되기 때문에 기판이나 결정 표면이 손상되지 않아 양질의 박막을 얻을 수 있고 마지막으로 고진공이 필요없어 양산에 적합한 장점이 있다.⁴⁾

주요 박막 센서용 재료와 제조방법을 Table 1에 나타내었다. 이밖에, 최근에는 음식, 음료수, 향수 등을 분리해낼 수 있는 냄새센서 시스템, 일명 전자코와 다공성 실리카 박막을 이용한 알콜센서 등에 대한 보고^{5,6)}가 있다.

3. 주요 박막 세라믹 센서

3-1. 가스센서

화학센서 중에서 가스센서는 주로 가스의 흡 탈착을 이용한 반도체식 가스센서와 가스의 반응성을 이용한 접촉연소식 가스센서가 있다.

대표적인 가스센서 재료인 SnO₂를 이용한 박막 센서 제조방법에는 ① CVD법, 특히 metal organic을 사용한 MOCVD법으로 제조하는 방법, ② 스퍼터링법으로 Sn 박막을 형성한 다음 산화시키거나 SnO₂ 소결체를 source

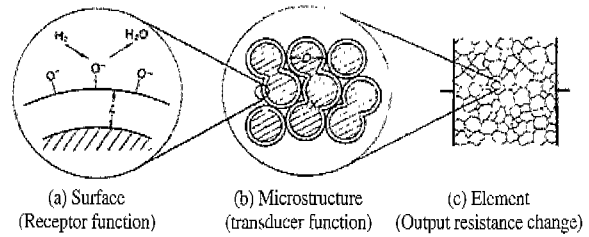


Fig. 1. Receptor and transducer functions of the semiconductor gas sensor. D: particle size, X: neck size, L: thickness of space charge layer

로 하여 진공증착시키는 방법, ③ Tin(II)-2-ethylhexanoate를 xylene에 용해시켜 coating한 후 열처리하는 MOD(metal-organic deposition)법, ④ ICBD(ionized cluster beam deposition)법 등이 있다. 이때 촉매로는 귀금속 Pt 또는 Pd을 SnO₂층 위에 스퍼터링 또는 e-beam evaporation에 의해 10~15 Å 정도의 얇은 박막으로 증착시킨다.

가스감지기구는 많은 확률이 있지만, 한가지 확실한 점은 소자표면에 가스를 흡착시켜 산화물 반도체의 전기전도도 변화를 이용한다는 것이다. 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.⁷⁾ 흡착현상에 의해 가스분자와 반도체 사이의 전자의 수수(授受) 때문에 생기는 전기전도도의 변화로서, 화학흡착에 의하여 가스가 radical로 되어 소자표면에 공간전하층을 형성하면, 이에 대해 반도체의 근접표면에 체적전하가 발생한다. 이 때문에 반도체의 에너지 띠가 표면 가까이에서 휘어지게 되며, 이 휘어짐의 크기가 전기전도도에 영향을 미치게 된다.



SnO₂나 ZnO는 접촉산화촉매로서는 비교적 활성이 작은 부류에 속하기 때문에, 이러한 산화물에 대하여 측

Table 1. Materials and Forming Methods for Various Thin-film Sensors^{2,3)}

Sensor	Material	Method	Property
Temperature Sensor	Pt, Au, Ni, Ni alloy, a-Si:H, SiC, ZnO, PVdF, NaNO ₃	V, S	Resistance
Optical Sensor	CdS, PbSe, Si, a-Si:H, HgCdTe, organic polymers	V, S, I	Light
Pressure Sensor	NiCr alloy, poly-Si	V, S	Resistance
Piezoelectric Sensor	Pb(Zr,Ti)O ₃ ,	S, C	Piezoelectricity
Pyroelectric Sensor	PbTiO ₃ , LiTaO ₃ , LiNbO ₃ , ZnO	S, C	Pyroelectricity
Humidity Sensor	Ta ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ , polystyrene, plasma polymeride	V, S, I	Resistance
Chemical Sensor	SnO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , In ₂ O ₃ , WO ₃	V, S	Conductance
Ion Sensor	Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , or Ta ₂ O ₅ /SiO ₂ /Si	S, C, V	Gate voltage

V: Vacuum deposition S: Sputtering I: Ion plating C: CVD

Table 2. Chemical and Electronic Sensitization in Metal-Loaded SnO₂ Sensor

Type	Chemical	Electronic
Model		
Role of metal	Activation and spill-over of sample gas	Electron donor or acceptor
Origin of gas-sensitive properties	Change of adsorbed oxygen concentration	Change of oxidation state of metal
Example	Pt-SnO ₂	Ag ₂ O-SnO ₂ , PdO-SnO ₂ , CuO-SnO ₂

매활성이 큰 귀금속을 첨가하게 되는데, 귀금속 첨가효과를 Table 2에 나타내었다.⁷⁾

주요 감지가스는 탄화수소계, 수소, 일산화탄소 등 환원성 기스와 질소산화물(NO_x)인 산화성 기스가 있다.

3-2. 압전센서

압전센서의 원리는 압전체의 기본성질인 전기적 에너지와 기계적 에너지의 상호변환 성질로서 매질을 통하여 전달되는 신호를 감지하는 것이다. 따라서, 압전센서는 전파매질을 이용할 뿐만 아니라 기계적 진동을 이용하여야 하기 때문에 용도에 따라, 공진주파수와 임피던스 등 전기적 매칭, 음향전파 매질과 압전체간의 음향매칭, 최대 압전성을 갖는 소자설계 및 제조기술 등을 고려하여야 한다. 이러한 압전 특성을 이용한 대표적인 압전센서는 위치 가속도센서, 압력센서, 초음파센서 등이 있다.

Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)계 강유전체 박막을 이용한 불휘발성 메모리는 1988년 미국 랩트론사에서 발표된 이래, 강유전체 박막의 DRAM셀에의 응용이 주목받게 되었다. 하지만, 강유전체 박막이 처음으로 응용된 예는 탄성표면파 또는 벌크트랜스듀서, 광스위치 등 초음파, 열, 광 분야에의 응용이다. 한편, 능동디바이스에 대한 강유전체 및 압전 박막제조에 대한 개발동향은 다음과 같이 대형디바이스에서부터 마이크로 디바이스에 이르기까지 다방면으로 연구되고 있다.

① 광 스위치 창, 대면적 기계적 공진자 등을 목적으로

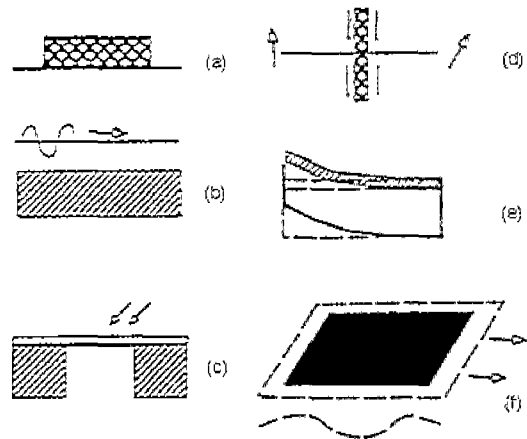


Fig. 2. Applications of ferroelectric thin films.

로 한 대면적 디바이스의 제조방법

② 고주파 영역에의 응용과 센서응용을 목적으로 집적회로에의 강유전성 및 압전성 부여에 의한 디바이스의 고집적화

③ 특유의 박막구조를 갖는 것으로 epitaxial 또는 단결정 박막을 이용한 새로운 강유전체 디바이스에의 적용.

Fig. 2에 강유전체 박막의 장래 실현가능한 디바이스와 현재 실용화 되어있는 디바이스를 나타내었다.⁸⁾

(a)는 평판구조를 지닌 벌크트랜스듀서 및 응력센서, (b) 표면탄성파용 기관, (c) 압력을 측정하기 위한 경량 자체유지형 박막, (d) 전기광학효과를 이용한 디바이스이다. 향후 공업적 견지에서 매력있는 디바이스로서 대면적 디바이스 예를 들면, (e) beam 방향 또는 표면의灣曲性を 제어하는 대면적 박막 트랜스듀서와 (f) sheet형 용지 수송을 위한 진행과 모터를 들 수 있다. 박막면적의 크기에 관계없이 벌크형 세라믹스 수준의 강유전성과 압전성을 가지며 재현성이 양호한 박막의 제조가 가능해지면, 많은 새로운 디바이스를 위한 회로와 디바이스 설계에 있어서 자유도를 증가시킬 것으로 생각된다.

3-3. 초전센서

초전형 적외선센서의 원리는 온도상승에 의해 자발분극이 변화하여 표면전하가 발생하는 초전효과에 의해 전기신호로 변환시키는 것이다.

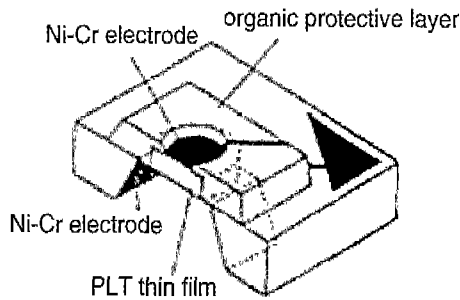


Fig. 3. Pyoelectric infrared sensor.

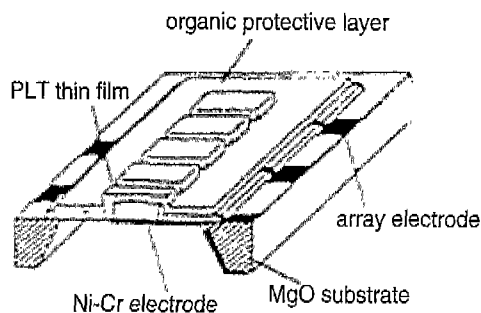


Fig. 4. Pyroelectric infrared array sensor.

페로브스카이트 구조의 $PbTiO_3$, PZT계 등은 초전센서 재료로서 우수한 특성을 가지고 있으며, 이들 세라믹스는 포인트형 초전형 적외선 센서로 실용화되어 있다. 최근, 민생기기 이외에도 공업, 의료, 환경모니터, 방범 등의 산업용을 포함한 광범위한 분야에 걸쳐, 시스템의 안전성, 제어성, 쾌적성을 높이기 위해, 실온작동이 가능한 초전센서의 고감도화, 소형화, 어레이화가 요망되고 있다. 이의 실현은 초전재료의 박막화 기술확립이 중요한 요소이다. 초전박막의 제조방법은 스퍼터링법과 CVD법이 채용될 수 있다.

포인트형 센서의 구조를 Fig. 3에 나타내었다.⁹⁾ $PbLaTiO_3$ (PLT)박막 바로 아래의 MgO기판은 열부하 때문에 출력을 저하시키므로, 이 부분을 에칭하여 제거한 구조를 채용하고 있다. MgO기판위에 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 약 $2\mu m$ 두께로 증착한 후, 그 위에 접촉홀($0.3mm \varnothing$)을 설치한 폴리이미드막($3.5\mu m$)을 코팅하고, 양쪽(아래, 위) 전극으로는 Ni-Cr박막을 이용하였다.

리니어 어레이형 센서의 구조는 Fig. 4에 나타내었다.⁹⁾ 리니어 어레이의 경우에는 MgO기판위에 PLT박막을 마스크로 각 엘리먼트($150 \times 500\mu m$)를 분리하여 $200\mu m$ 의 피치로 64개를 형성한 것이다. 향후, 초전박막의 저온·고속성장, 센서구조 및 프로세스 기술, Si 반도체의 일체화 등의 기반기술의 개발과 더불어, 반도체 제조기술을 이용한 박막형의 초전 인텔리전트센서, 실온 동작의 2차원 적외선 센서의 발전이 기대된다.

4. 맺음말

21세기는 정보화 사회가 될 것이며, 정보화 사회는 센서사회라고 할 수 있을 만큼 센서의 수요는 급격하게 증가할 것으로 예상된다. 따라서, 센서시장규모는 급격하게 신장하고 있으며, 과학기술 선진국일수록 센서의 수요는 더 큰 실정이다. 센서는 소자자체로서의 가치보다 적당한 시스템과 결합하여 활용될 때, 그 가치가 엄청나게 크게 평가되며, 시스템을 포함한 시장규모는 센서 자체의 시장보다 훨씬 더 크다.

이러한 센서의 기술개발은 박막제조기술, 미세가공기술 등 프로세스기술과 마이크로 및 나노 테크놀로지 등의 발달과 더불어 자동차용, 환경복지, 의료용으로 많은 연구·개발이 이루어지고, 실제로 응용될 것으로 예측된다. 또한, 센서는 그와 관련된 최적의 시스템 및 대상을 감지하여 제어할 수 있는 액츄에이터와 3위일체가 될 때 그 용도는 무한하리라 본다.

참고 문헌

- 1 "Japanese R&D Trend Analysis, Advanced Materials," Report No. 6: Ceramic Sensors, KRI International, Inc., Tokyo, Japan, 1989.
- 2 P. Hauptmann, "Sensors, Principles & Applications," p. 68, Carl Hanser Verlag, 1991.
- 3 "Japanese R&D Trend Analysis, Advanced Materials," Report No. 8: Inorganic Thin Films, KRI International, Inc., Tokyo, Japan, 1994.
- 4 "제26회 VLSI Forum 고유전율막/강유전체 박막 형성 기술(일본)," 번역자료 p22, 반도체기술정보, 통권 137호, 삼성전자(주), 서울, 1992.
- 5 M. Penza, G. Cassano, F. Tortorella, and G. Zaccaria,

"Classification of Food, Beverages and Perfumes by WO₃ Thin-film Sensors Array and Pattern Recognition Techniques," *Sensors and Actuators B*, **73**, 76-87 (2001).

6 P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, A. Bearzotti, E. Traversa and J. C. Pivin. "Mesoporous Silica thin Films for Alcohol Sensors," *J. European Ceram. Soc.*, **21**, 1985-1988 (2001).

7 N. Yamazoe and N. Miura, "Some Basic Aspects of Semiconductor Gas Sensors." in *Chemical Sensor Technology*, **4**, 19-42, Kodansha Ltd., Tokyo, 1992.

8 小川 敏夫, "압전센서(초음파, 압력)에 의 응용." *Electronic Ceramics (Jpn)*, 7월호, 67-71, 1993.

9 高山 良一, "강유전박막의 초전센서에 의 응용." *Electronic Ceramics (Jpn)*, 7월호, 61-66, 1993.



유 광 수

- 1981. 한양대학교 무기재료공학과, 공학사
- 1983. 서울대학교 무기재료공학과, 공학석사
- 1991. Arizona State Univ. 재료공학과, 공학박사
- 1983-84 현대전자산업(주) 반도체사업부, 사원
- 1984-87 한국과학기술원 무기재료연구소, 연구원
- 1991-95 한국과학기술연구원 세라믹스 연구부, 선임연구원
- 1993-94 한국경제성장학회 편집이사
- 1995-현재 서울시립대학교 재료공학과, 부교수
- 1998-99 한국세라믹학회 편집이사, 2001 총무이사
- 1998-99 한국전기화학회 학술이사
- 1999-2000 U. of Houston 재료연구소, 교환교수
- 2001.3-7 서울시립대학교 공과대학/산업대학원 교학과장
- 2001.8-현재 서울시립대학교 교무부처장, 시청각교육원장

세라믹 용어집

세라미스트들에게 유용하게 쓰일 세라믹 용어집이 발간되었습니다.

학생회원	10,000원
정·평생회원	12,000원
일 반	15,000원

구입하실 분은 한국세라믹학회로 문의 바랍니다.