
산화물 반도체 박막 가스센서 어레이의 제조 및 수율 개선

이규정* · 류광렬** · 허창우**

Fabrication and yield improvement of oxide semiconductor
thin film gas sensor array

Kyuchung Lee* · Kwang-Ryul Ryu** · Chang-Wu Hur**

요 약

반도체 제조공정과 미세가공 기술을 이용하여 300°C의 동작온도에서 약 60mW의 전력소모를 갖는 산화물 반도체 박막 가스센서 어레이를 제조하였다. 멤브레인의 우수한 열적 절연은 0.1 μ m 두께의 Si₃N₄와 1 μ m 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 1wt.% Pd가 도핑된 SnO₂, 6wt.% Al₂O₃가 도핑된 ZnO, WO₃, ZnO를 이용하였으며, 제조된 초소형 산화물 반도체 박막 가스센서 어레이는 여러 가지 가스의 노출시 유용한 저항 변화를 나타내었고 감도는 감지 물질에 강하게 의존함을 알 수 있었다. 센서 소자의 공정 수율을 증진시키기 위하여 히터 부위를 함몰하는 공정 방법을 취하였으며, 그 결과 월등한 수율 개선율도모할 수 있었다.

ABSTRACT

A thin film oxide semiconductor micro gas sensor array which shows only 60mW of power consumption at an operating temperature of 300°C 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 μ m thick Si₃N₄ and 1 μ m 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 1wt.% Pd-doped SnO₂, 6wt.% Al₂O₃-doped ZnO, WO₃ and ZnO. The thin film oxide semiconductor micro gas sensor array exhibited resistance changes usable for subsequent data processing upon exposure to various gases and the sensitivity strongly depended on the sensing layer materials. Heater part of the sensor structure has been modified in order to improve the process yield of the sensor, and as a result of modified heater structure improved process yield has been achieved.

* 대전대학 컴퓨터전자공학부
접수일자 : 2001. 4. 10

**목원대학교 전자 및 컴퓨터공학과

I. 서론

가스센서는 대기 중에 존재하는 각종 가스의 유무 및 특정 가스 량을 검출하는 소자로, 1962년 Seiyama 등이^[1] 환원성 가스에 의해 n형 산화물 반도체의 전기 전도도가 변하는 성질을 이용하여 산화물 반도체 가스센서를 발표한 이래 감지하고자 하는 가스의 종류와 용도에 따라 벌크형^[2], 후막형^[3], 박막형^[4] 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 극소화합과 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^[5-7].

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 패터닝에 대한 연구가 상당히 활발하게 진행되고 있다^[8-10]. 본 연구의 목적은 단일 가스센서의 문제점을 해결할 수 있는 가스센서 어레이의 제조와 그 센서 어레이의 공정 수율을 증진시키는데 있다. 이를 위해 소형화, 집적화, 다기능화가 가능하고, 소비전력이 매우 낮으며, 양산성이 우수한 가스센서 어레이를 실리콘 기판을 이용하여 박막 제조기술과 마이크로머시닝 기술로 제조하고 가스 감지특성을 조사하였으며, 센서 소자의 히터 구조를 변경해 공정 상의 수율을 증진시켜 보고자 하였다.

II. 실험

박막 가스센서 어레이를 제조하기 위하여 기판으로는 4인치 크기의 p형 (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 다음과 같다.

우선 양면이 연마된 400 μ m 두께의 p형 (100) 실리콘 웨이퍼 기판 양면에 SiH₂C₂와 NH₃ 가스를 사용하여 800 $^{\circ}$ C에서 LPCVD 방법으로 Si₃N₄를 약 1000 \AA 두께로 증착시키고, APCVD 방법으로 SiH₄, PH₃, O₃ 가스를 사용하여 450 $^{\circ}$ C에서 1 μ m 두께의 PSG를 웨이퍼 전면에 성장시켰다. 히터는 Ti와 Pt로 구성되어 있는데, Ti는 Si₃N₄와 접착력을 향상시키는 동시에 버퍼층으로서의 역할을 위해 약 500 \AA 두께로 7.5mTorr의 동작압력에서 d.c. 스퍼터링 방법으로 증착하였으며, Pt는 같은 스퍼터링 조건에서 2500 \AA 의 두께로 증착한 후 리프트 오프 공정으로 패터를 형성하였다. Pt/Ti층은 스퍼터링 증착 후 550 $^{\circ}$ C, N₂ 분위기에서 30분 동안 열처리하였으며, 그 위에 절연층인 Si₃N₄를 5000 \AA 의 두께로 r.f. 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 그 후, 사진식각 공정과 반응성 이온 식각(reactive ion etching: RIE) 공정에 의하여 Si₃N₄ 절연막을 건식 식각하여 콘택 홀(contact hole)을 형성하였으며, 히터의 패드는 전기적인 접촉상태가 양호하면서 접착력을 좋게 하기 위하여 Pt 층을 5000 \AA 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 1wt.% Pd가 도핑된 SnO₂, 6wt.% Al₂O₃가 도핑된 ZnO, WO₃, ZnO의 4가지 산화물 반도체 물질들을 증착하였다. 감지물질 및 증착조건은 표 1에 나타내었다. 전력 소모를 줄이기 위하여 기판의 뒷면은 15mol%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, 분당하여 센서 어레이의 제조를 완성하였다.

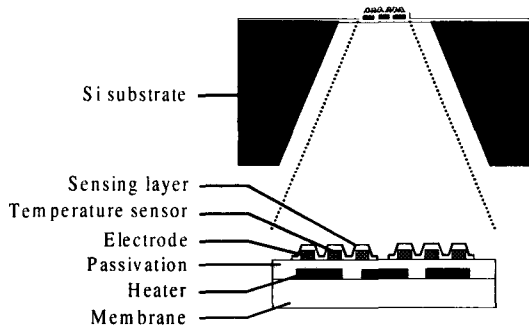


그림 1(a). 박막센서 어레이의 단면 구조
Fig. 1(a) Cross-sectional view of the thin film gas sensor array

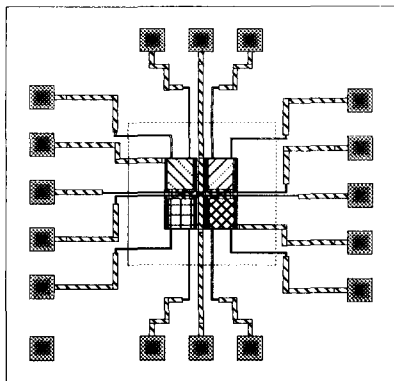


그림 1(b). 박막센서 어레이의 평면 구조
Fig. 1(b). Top view of the thin film gas sensor array

표 1. 감지물질의 증착조건
Table. 1 Deposition conditions of sensing materials

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

III. 결과 및 고찰

3.1 히터 특성

PSG/Si₃N₄ 멤브레인 위에 형성된 Pt/Ti 히터의 가열된 온도와 전력소모의 관계는 그림 2와 같다. 그림 2는 1200x1200 μm²과 1500x1500μm²의 두 가지 크기의 멤브레인에 대한 히터 특성에 관한 것으로 멤브레인 크기가 클수록 히터의 전력 소모가 적음을 알 수 있었다. 이것은 멤브레인의 크기가 커지면서 측면 방향으로의 열전달이 줄어들었기 때문인 것으로 생각되며, 두 가지 크기의 멤브레인 사이의 소비된 전력 차이가 작은 것은 상하 방향으로의 열손실에 대해서 큰 차이가 없어서인 것으로 사료된다. 1500x1500μm²의 경우 250℃까지 가열하기 위해서 소비된 전력은 약 47mW였고, 300℃는 약 60mW, 350℃는 약 75mW로 매우 적었다. 이것은 이전에 저자에 의해 발표된 단일 가스센서^[1]에 비해 더 감소한 수치이며, 본 논문에서 제조된 센서 어레이는 소형 건전지에 의해서도 충분히 구동할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 감도 특성

가스센서 어레이의 특성 측정은 자동화된 측정 시스템에서 행하였다. 가스에 대한 감도를 알아보기 위해 C₂H₅OH, CO, CH₃SH, (CH₃)₃N 등의 가스를 여러 가지 농도로 변화시키면서 각 감지막에 대해 측정하였다.

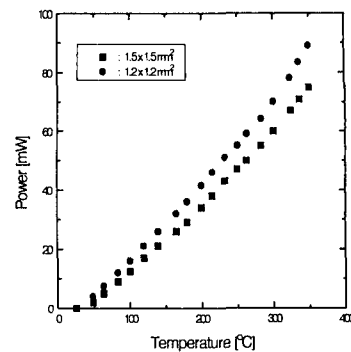


그림 2. 히터의 온도와 소모 전력과의 관계
Fig. 2 Relationship between the heater temperature and the power

감도는 일반적으로 R_g/R_a 로 정의된다. 여기서 R_a 는 가스센서가 공기 중에 있을 때의 저항이며, R_g 는 가스센서가 가스에 노출되었을 때의 저항을 나타낸다. 따라서 R_g/R_a 는 가스의 농도가 증가할수록 1 아래의 값을 가지게 된다.

본 실험에서는 감도를 좀 더 정확히 측정하고자 감도를 $S_{30m} = (R_{g30}/R_a)m$ 로 정의하였다. 여기서 S_{30} 이란 측정하려는 가스에 센서가 노출되고 30초가 경과한 시간에서의 감도를 나타내며, S_{30m} 은 같은 실험을 5번 반복한 감도의 평균값을 의미한다. 그림 3-6은 300°C의 동작온도에서 4가지 다른 가스들에 대한 여러 가스 농도에서의 센서 어레이의 감도를 나타낸 것이다. WO_3 는 4가지 가스 전부에 대해 다른 물질들 보다 더 좋은 감도를 나타내었고, ZnO 는 CH_3SH 가스에 대해 좋은 감도를 보여주었으며, 6 wt.% Al_2O_3 가 도핑된 ZnO 는 CH_3SH 와 $(CH_3)_3N$ 에 대해 C_2H_5OH 와 CO 보다 감도가 더 좋았다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 본 실험에서 제조된 산화물 반도체 박막 가스센서 어레이는 여러 실험 가스들에 노출되었을 때 선택성 향상을 위한 패턴 인식^[10]에 잘 적용될 수 있을 정도로 유용한 저항 변화를 나타내어 패턴인식에 잘 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

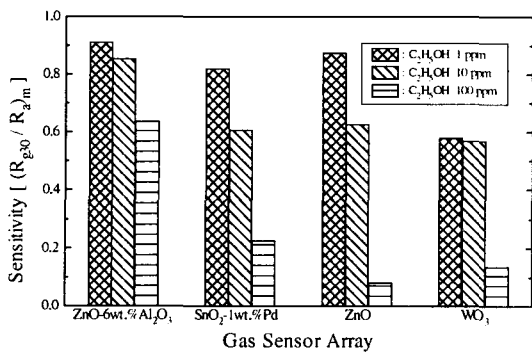


그림 3. C₂H₅OH 농도 변화에 따른 감도
Fig. 3 Sensitivity versus C₂H₅OH concentration

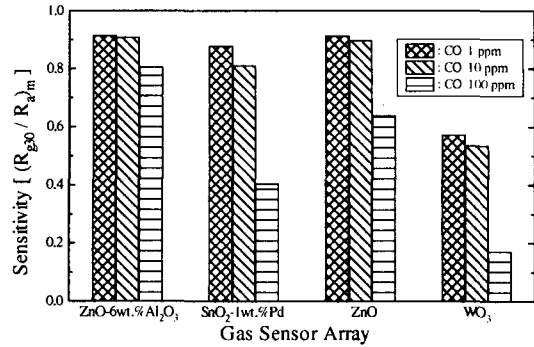


그림 4. CO 농도 변화에 따른 감도
Fig. 4 Sensitivity versus CO concentration.

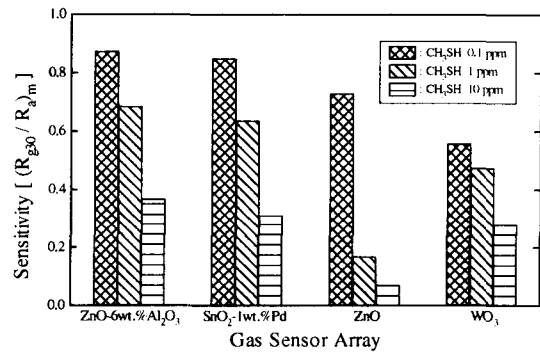


그림 5. CH₃SH 농도 변화에 따른 감도
Fig. 5 Sensitivity versus CH₃SH concentration.

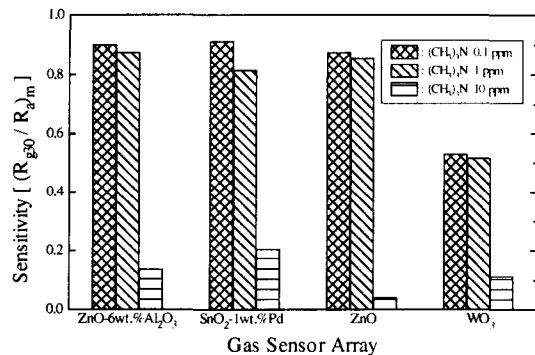


그림 6. (CH₃)₃N 농도 변화에 따른 감도
Fig. 6 Sensitivity versus (CH₃)₃N concentration

2.3 수율 개선

제조된 센서 어레이는 가스 센서로서의 특성을 나타내는데는 아무런 문제가 없었으나, 소자의 수율면에 있어서는 많은 문제를 나타내었다. 즉, 4인치 크기의 실리콘 웨이퍼 상의 센서 소자는 동시에 192개가 제조될 수 있도록 설계되었는데 모든 공정을 마친 후의 수율은 약 20~30% 정도밖에 얻을 수 없었다. 소자의 공정 순서를 분석해 보았을 때 히터의 리프트 오프 공정 시 급속이 제대로 증착되지 않았을 확률이 있었을 것으로 사료되어 소자의 수율 향상을 위해 히터의 공정을 그림 7과 같이 변화시켜 보았다. 그 결과 가스 감지 특성, 히터 특성, 지지대의 특성 등 소자의 특성에는 아무런 변화를 주지 않으면서 100%의 수율을 얻을 수 있었다. 수율 개선을 위한 공정의 변화를 설명하면 다음과 같다.

그림 7은 변경된 히터의 구조를 갖고 있는 박막 센서의 단면 구조를 나타내며, 그림 8은 변경되지 않은 히터 구조를 갖고 있을 경우의 히터의 문제점을 도시한 것이다. 그림 7의 모든 구조는 앞서 설명한 그림 1의 공정과 동일하며, 다른 점이 있다면 그림 7의 소자 구조 중 3으로 표시된 히터뿐이다. 그림 8에서 볼 수 있듯이 기존의 히터를 제조하는 공정 순서를 살펴보면 다음과 같다. 즉, 첫 공정으로 실리콘 웨이퍼 위에 그림 8의 1로 표시된 멤브레인을 증착시키고 그 위에 리프트 오프 공정을 위한 PR을 코팅한다. 리프트 오프 공정을 위해 PR을 그림 8의 3과 같이 overhang 구조^[11]를 만든 후, 히터를 증착시키고 리프트 오프 공정을 마치면 히터 형성이 끝나게 된다. 그러나 그림 8의 4와 같이 히터가 직사각형의 구조를 하지 않고 뿔이 달린 구조를 형성할 경우가 있게 된다. 이것은 히터를 증착시키는 스퍼터링의 공정과도 밀접한 관계를 갖고 있는 것으로 추정되는데 추후 이 공정에 대해 좀 더 밀도 있는 연구가 필요할 것으로 사료된다. 히터가 그림 8의 4와 같은 모양을 하게 될 경우에는 그 다음 공정이 절연막과 전극 증착으로 이어지는데, 히터가 중간 절연막 위로 나오게 되어 히터와 전극이 쇼트가 되는 사태가 벌어지게 되어 소자의 수율을 떨어뜨리게 되는 것이다.

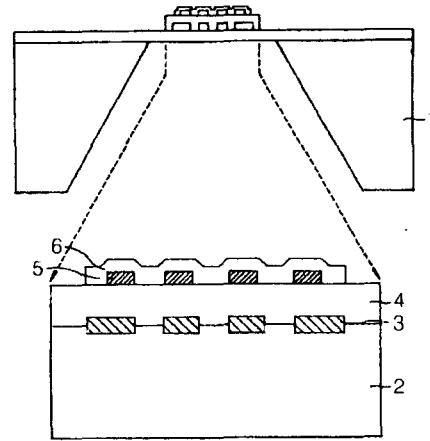


그림 7. 박막센서의 단면구조(1: Silicon substrate, 2: Membrane, 3: Heater, 4: Passivation, 5: Electrode, 6: Sensing layer)

Fig. 7 Cross-sectional view of the thin film gas sensor(1: Silicon substrate, 2: Membrane, 3: Heater, 4: Passivation, 5: Electrode, 6: Sensing layer)

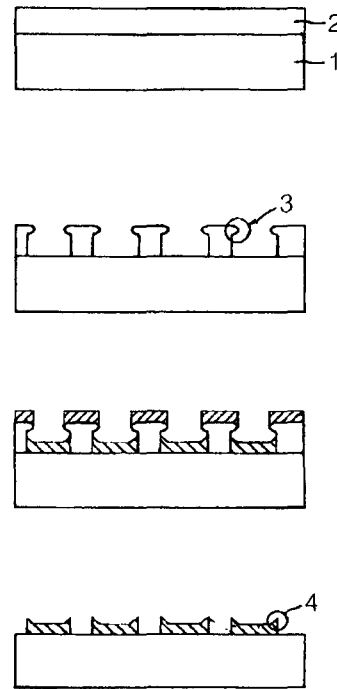


그림 8. PR의 overhang과 히터 구조(1: Membrane, 2: PR, 3: Overhang, 4: Heater)

Fig. 8 Overhang of PR and heater structure(1: Membrane, 2: PR, 3: Overhang, 4: Heater)

본 논문에서는 그림 9와 같은 방법을 취해 이런 현상을 방지하고자 하였는데, 그림 9의 공정 순서를 설명하면 다음과 같다. 그림 9의 첫 번째 그림에서 1은 실리콘 웨이퍼, 2는 실리콘 웨이퍼 앞, 뒷면에 증착된 Si_3N_4 (1000Å), 3은 PSG(1 μm), 4는 그 위에 패턴 형성된 PR을 나타내고 있다. 그 다음 그림은 PR을 이용하여 PR 밑의 PSG 층을 습식 에칭한 것으로, 이 상태에서 히터(3000Å) 증착이 이루어지며 리프트 오프 공정을 끝내면 네 번째 그림과 같이 히터가 PSG 안에 함몰된 구조를 취하게 된다. 그 후의 절연막(5000Å) 증착, 전극(3000Å) 형성, 감지막 증착, 실리콘 뒷면 식각 등의 모든 공정은 앞서 설명한 그림 1의 공정과 동일하다. 따라서 그림 9에서 볼 수 있듯이 히터가 PSG 안에 함몰되어 있으므로 히터가 그림 8과 같은 뿔의 모양을 갖고 있더라도 절연막 위의 전극과 쇼트가 되는 경우는 발생하지 않게 되는 것이다. 앞서 언급한 것처럼 이런 변경된 히터 구조를 이용하여 100%의 공정 수율을 얻을 수 있었다.

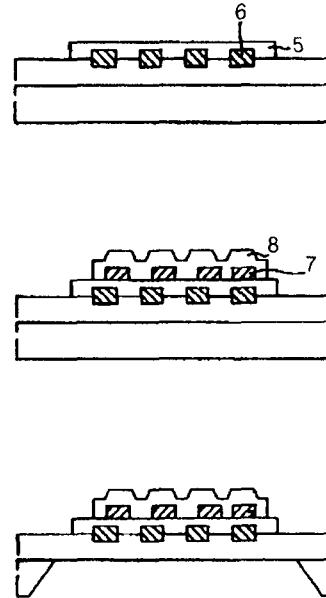
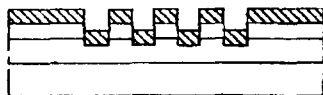
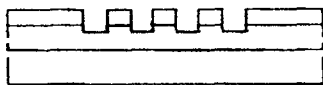
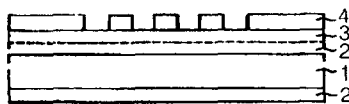


그림 9. PSG 에칭과 히터 증착에 따른 박막센서의 구조도
 (1: Silicon substrate, 2: Silicon nitride, 3: PSG, 4: PR, 5: Passivation, 6: Heater, 7: Electrode, 8: Sensing layer)
 Fig. 9 Structure of the thin film gas sensor with PSG etching and heater deposition(1: Silicon substrate, 2: Silicon nitride, 3: PSG, 4: PR, 5: Passivation, 6: Heater, 7: Electrode, 8: Sensing layer)



N. 결론

반도체 제조공정과 미세가공 기술을 이용하여 4가지 산화물 반도체 박막 감지물질질을 갖고, 변경된 히터 구조를 갖는 초소형 가스센서 어레이를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. PSG(1 μm)/ Si_3N_4 (0.1 μm) 멤브레인 위에 형성된 Pt(2500Å)/Ti(500Å) 구조의 가스센서 어레이의 히터는 매우 작은 전력 소모를 나타내었다(동작 온도 250 $^{\circ}\text{C}$ 일 때 약 47mW, 300 $^{\circ}\text{C}$ 일 때 약 60mW, 350 $^{\circ}\text{C}$ 일 때 약 75mW).
2. ZnO, SnO₂, WO₃를 모물질로 하는 4종류의 감지막을 가지는 가스센서 어레이는 C₂H₅OH, CO, CH₃SH, (CH₃)₃N 등의 가스에 대한 감도 측정 결과 감도가 우수하였으며, 패턴인식에 이용할 경

우 패턴 분리가 가능한 감도 값을 나타내어 제조된 박막 가스센서 어레이는 패턴인식과 결합되는 응용분야에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

3. 변경된 히터 구조를 적용할 때 히터와 전극간의 쇼트 현상에서 오는 수율 저하를 막을 수 있었으며, 그 결과 가스 감지 특성, 히터 특성, 지지대의 특성 등 소자의 특성에는 아무런 변화를 주지 않으면서 100%의 수율을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [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 CH₃SH," *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] 정완영, 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* 제8권, 제4호, 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. Moriizumi, "Electronic nose system with micro gas sensor array," *Sensors and Actuators B*, Vol. 35-36, pp. 338-341, Oct. 1996.
- [11] M. Hatzakis, B. J. Canavello and J. M. Shaw, "Single-step optical lift-off process," *IBM J. Res. Develop.*, Vol. 24, No. 4, pp. 452-460, 1980.

저자 소개



이규정(Kyuchung Lee)

1982. 2 성균관대학교 전자공학과 졸업(공학사)

1984. 2 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)

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

2000. 3~현재 목원대학교 대학원 전자 및 컴퓨터공학과 박사과정

1990. 3~1998. 2 LG전자기술원 소재재료연구소 책임연구원

1998. 3~현재 대천대학 컴퓨터전자전기학부 조교수

※ 관심분야 : 반도체가스센서, 실리콘태양전지



류광렬(Kwang-Ryul Ryu)

1975. 2 광운공과대학교 무선통신
과 졸업(공학사)

1980. 2 경희대학교 대학원 전자공
학과 졸업(공학석사)

1988. 2 경희대학교 대학원 전자공
학과 졸업(공학박사)

1984. 6~1985. 2 삼성전자 종합연구소 주임 연구원
현재 목원대학교 전자 및 컴퓨터공학과 교수

※ 관심분야 : 디지털 신호처리



허창우(Chang-Wu Hur)

1982. 2 광운공과대학교 전자공학과
졸업(공학사)

1984. 2 연세대학교 대학원 전자공
학과 졸업(공학석사)

1991. 2. 연세대학교 대학원 전자공
학과 졸업(공학박사)

1986. 9~1994. 2 금성사 중앙연구소 선임연구원

1994. 3~현재 목원대학교 전자 및 컴퓨터공학과 부교
수

※ 관심분야 : 반도체공학, VLSI설계