

압전 마이크로 트랜스듀서 나노 저울을 이용한 가스센서

신상훈, 이재찬
성균관대학교 재료공학과
jclee@skku.edu

1. 서 론

세계 각국의 경쟁적인 산업화는 인간 환경에 있어서 많은 변화를 가져왔다. 이러한 환경의 변화에는 보다 편리한 삶이라는 긍정적인 측면 이외에 산업화에 수반되는 각종 유해 물질에 의한 환경 오염이라는 부정적인 측면이 공존한다. 여러 가지 형태로 극 미량 존재하는 유해 공해 물질의 검출은 인간 삶의 질적 향상을 위해 중요한 분야가 되고 있다. 유해 공해 물질은 대기에서 가스 형태로 혼합되어 있거나, 수질 속에 불순물로 존재하고 있으며, 이를 기준의 분석법으로 분석하는 경우 샘플의 전처리에서부터 분석에 이르기 까지 많은 시간과 고비용의 분석 장비가 요구되는 등 여러 가지 문제점이 도출되어왔다. 이와 같은 기존의 문제점을 극복하기 위해 반도체 제작 기술과 더불어 최근 많은 진보를 이룬 미세-전자-기계소자 (micro-electro-mechanical system; MEMS) 제작 기술을 바탕으로 기존 분석 시스템과 유사하거나 보다 우수한 성능을 갖는 집적화된 센서 시스템을 구현하려는 많은 노력이 이어지고 있다. 많은 연구자들에 의해 제안되어 제작되는 센서 시스템은 다음과 같이 크게 두 가지 형태로 분류될 수 있다. 첫째, 분석하고자 하는 특정 대상 물질이 감지 물질과 반응했을 때 재료 고유의 물리적 물성이 변화하게 되고 이를 센서 시스템에 있어서의 감지 신호로 사용하는 비교적 직접적인 방식이 있다. 이러한 예로 금속 산화물 반도체 및 전도성 고분자 재료 등을 이용해 감지 대상 물질의 흡착에 따른 재료 자체의 전기 전도도 및 저항 변화 등을 감지 신호로 사용하는 센서들이 있다.¹⁾ 이러한 센서 시스템은 원리적으로 간단하고 제작이 용이하지만, 분석하고자

하는 화학 물질의 농도 변화와 같은 측정 환경의 변화에 대해 감지 재료 자체의 응답이 감지 신호로 사용되기 때문에, 여러 분야에 적용하기 위해 다양한 물질에 대한 감지 특성 및 각각의 물질에 대해 감지 재료 자체의 뚜렷한 물성 변화가 동시에 요구된다. 다른 하나는, 감지 물질층이 형성된 미세 트랜스듀서 (transducer)를 센서 시스템의 감지 소자로 사용하는 방식이다. 이러한 방식은 트랜스듀서에 형성되어 있는 감지층 재료와 감지 대상 물질간의 상호 작용에 의한 물리적 변화를 트랜스듀서가 가용한 형태의 신호로 바꾸어 주는 것으로서 비교적 간접적인 방식이라 할 수 있다. 대표적인 예로, 현재 이미 일부 상용화 되어있는 quartz crystal microbalance (QCM) 시스템이 있다.²⁾ QCM 시스템은 압전 특성을 나타내는 quartz 결정을 특정한 방향으로 절단 및 가공하여 교류 전계를 인가하기 위한 전극을 형성한 것으로서, 소자 표면에 필요한 감지층 재료를 형성하고 센서로 활용한다 [Fig. 1 a)]. 감지층 재료와 감지 대상 물질의 상호 작용에 의한 소자 표면의 질량 증가는 QCM의 작동 공진 주파수를 감소시키고, 이러한 공진주파수의 변화가 센서의 감지 신호로 사용된다. 공진 주파수 변화는

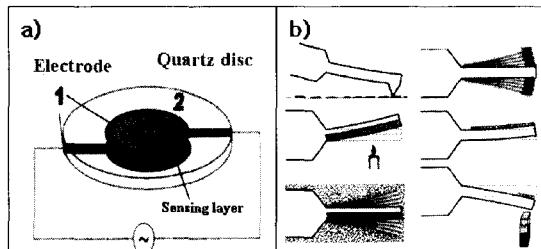


Fig. 1. a) quartz crystal microbalance, b) various signal domains of micro-cantilever transducer.



소자 표면에 증가된 질량에 의존 하기 때문에 micro balance라 불리며, 소자의 진동모드에 있어 두께 전단모드를 사용하기 때문에 thickness shear mode(TSM) device라 불리기도 한다. 이 밖에 quartz crystal을 이용하여 다양한 진동 모드를 갖는 질량 감지 소자가 개발되어 왔으며, surface acoustic wave(SAW), acoustic plate mode(APM) 등이 그 예이다. 이러한 압전 트랜스듀서를 이용한 질량 감지 소자는 표면에 필요한 감지 물질충만 형성해 준다면, 거의 대부분의 측정 환경에서 사용될 수 있다는 장점이 있다. 그러나 최근의 이른바 lab on a chip, 또는 micro total analysis system (μ -TAS)이라 불리는 집적화된 센서 시스템에서는 독립적인 센서 시스템이 아닌, 기존의 분석 시스템에 있어서의 시료의 전처리 및 분석 과정을 대신할 여러 부분이 집적 되어 있다. 따라서 이러한 경우 보다 소형화되고 민감한 감지 특성을 가지며, 그 구현이 용이한 감지 소자가 요구된다. 이러한 요구에 상응하는 소자로서 현재 원자현미경 (atomic force microscopy; AFM)에 널리 사용되는 마이크로 칸티레버를 초 미세 질량 감지 소자의 트랜스듀서로 활용하기 위한 노력이 여러 연구자들에 의해 활발하게 진행되어 왔다. 칸티레버 형태의 트랜스듀서는 질량 뿐 아니라 온도, 정전기력, 그리고 응력과 같은 많은 종류의 시그널 도메인을 유용한 신호로 변환할 수 있다는 장점이 있다 [Fig. 1 b)].^{3,4)} 특히 칸티레버의 제작에 있어 압전 재료를 이용하고, 이를 공진주파수로 동시키게 되면, 앞서 언급한 QCM에서와 유사한 원리 및 방법으로 높은 감도를 지닌 초 소형 질량 감지 소자를 구현할 수 있다. 또한 압전 방식을 이용한 소자에서 얻을 수 있는 빠른 응답 특성, 낮은 전력 소모 등 초 소형 시스템에 적합한 많은 장점을 기대할 수 있다.⁵⁾ 소자 표면의 질량 증가에 따른 공진주파수의 변화를 센서 시스템의 작동 원리로 이용하는 경우, 일반적으로 더 높은 감도를 얻기 위해 소자의 높은 공진주파수 값이 요구된다. 이를 위해 소자를 보다 작은 크기로 제작하거나, 보다 높은 공진주파수로 구동할 수 있도록 소자의 형태를 개선하는 방안이 있다. 본 논문에서는 본 연구실에서 선행된 MEMS 공정 연구를 바탕으로 질량 감지소자로의 활용을 위한 압전 마이크로 칸티레버 및 보다 높은 공진주파수를 갖는 다이아프램 형태 트랜스듀서의 제작 공정기술과 이를 이용한 가

스센서 응용에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 마이크로 트랜스듀서의 제작 및 특성

1) 압전 마이크로 트랜스듀서의 제작

압전 마이크로 트랜스듀서의 제작은 LTO (low temperature oxide)/SiN_x/Si 기판 위에 DC-magnetron sputtering법으로 구동층 capacitor의 하부 전극으로 사용되는 Pt/Ta 박막을 증착하는 것으로 시작된다. Fig. 2에 마이크로 트랜스듀서의 제작 과정을 나타내었다. 기판 위에 형성된 SiN_x층은 MEMS 공정을 이용한 미세 소자의 제작에 있어 물질 고유의 내식성 및 높은 내구성으로 인해 탄성 박막층으로 널리 사용되는 물질이다. 압전 구동층 재료로는 대표적 압전 물질로서 우수한 특성이 보고된 PZT를 사용하였다. PZT 박막은 솔겔 (sol-gel) 공정을 이용하여 Zr : Ti = 0.52 : 0.48의 화학적 조성을 갖는 diol 계 전구체 용액을 제조하고 이를 기판 위에 스팍코팅 및 열처리 하여 형성하였다. 하부전극 및 PZT 박막의 형성 후 PZT구동층 부는 사진공정 (photo-lithography) 을 이용해 패턴을 형성하고 inductively coupled plasma (ICP) 장비를 이용하여 불필요한 부분을 식각하여 형성한다. 구

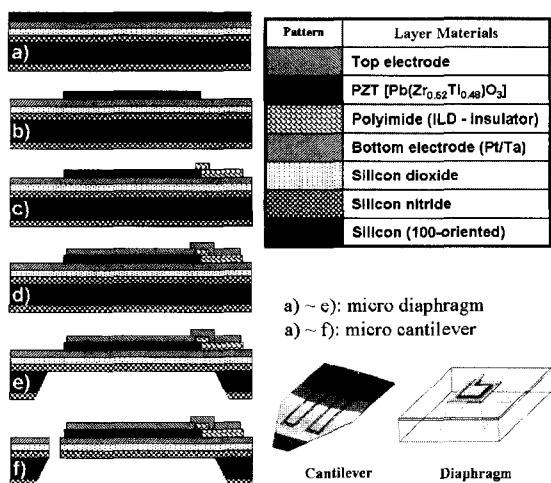
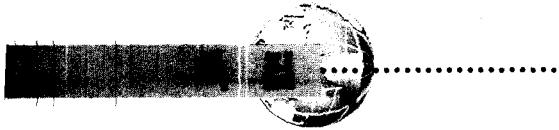


Fig. 2. fabrication process flow of piezoelectric micro-transducer; a) PZT deposition, b) PZT etching, c) ILD patterning, d) top electrode deposition, e) bulk silicon etching, f) SiNx etching.



동층 부의 형성 후 하부 전극층을 마찬가지 방법으로 패터닝 및 식각한다. 구조물의 구동을 위해 상·하부 전극 간 절연층이 요구된다. 절연층의 형성은 감광성 고분자 수지인 polyimide를 스픬 코팅한 후 사진공정으로 패터닝하고 열처리 하는 방법으로 형성할 수 있다. Pt/Ta상부 전극은 사진공정 및 sputtering을 이용한 lift-off 법으로 형성한다. 마이크로 트랜스듀서의 배면에 있는 Si 기판의 식각을 위해 보호막으로 사용되는 SiN_x 층을 reactive ion etching (RIE) 장비를 이용하여 패턴을 형성하고, KOH 용액으로 트랜스듀서 배면의 Si 을 제거할 수 있다. 다이아프램의 경우 배면의 Si 층을 식각하는 것으로 제작이 완료되나, 칸티레버 트랜스듀서의 경우 기판 앞면에 칸티레버 형상을 유도한 후 SiN_x 층을 식각 하여 소자의 한쪽 끝만이 고정되어 움직임이 자유로운 구조를 제작하게 된다.⁶⁾

2) 전기 기계적 특성

Fig. 3에 제작된 압전 마이크로 트랜스 드류서의 모습을 나타내었다. 마이크로 트랜스 드류서 나노 저울은 그 작동 원리에 있어서 소자 표면에의 질량 증가에 의해 소자가 가지는 공진주파수가 변화하는 점을 이용한다. 칸티레버 또는 다이아프램 등의 형태를 갖는 압전 구동 소자의 기계적 변위와 공진주파수는 일반적으로 laser vibrometry와 같은 광학적 측정장비를 이용해 이루어져

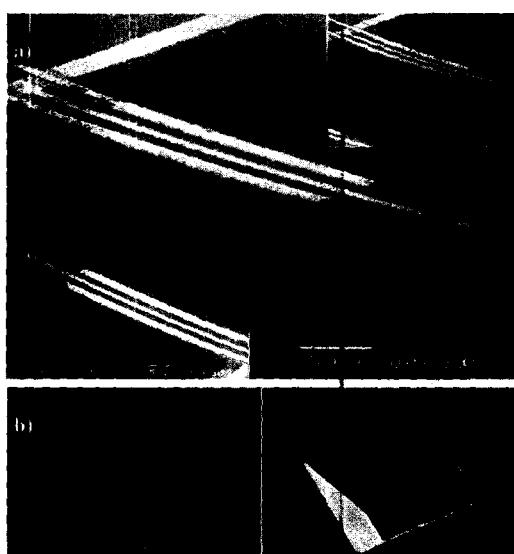


Fig. 3. SEM images of fabricated micro transducer; a) micro-cantilever, b) micro-bridge.

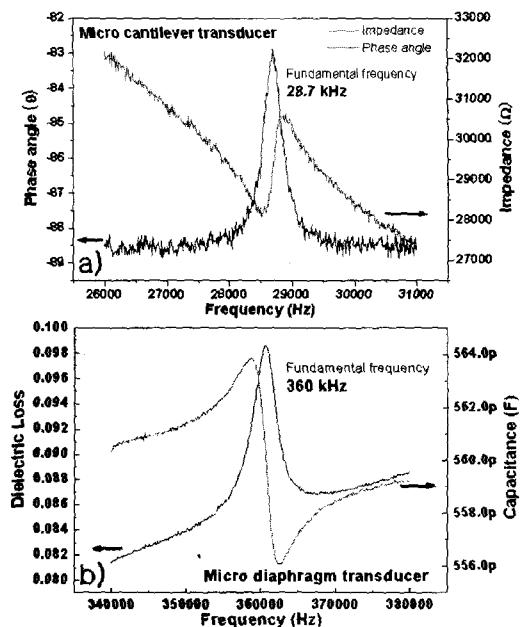


Fig. 4. a) The complex impedance of micro cantilever transducer versus driving frequency, b) Capacitance and dielectric loss of micro diaphragm transducer versus driving frequency.

왔다.⁸⁻⁹⁾ 그러나 이러한 광학적 측정 방식은 비교적 큰 규모를 가지기 때문에 감지 부, 측정 부 그리고 신호 처리 부 등 대부분의 구성 요소들이 집적화된 마이크로 센서 시스템의 구현에 있어서 적합하지 않다는 단점을 지니고 있다. 이러한 기계적인 측정 방법 이외에, 압전 구동소자의 특징으로서 소자의 공진주파수 점에서 소자로부터의 전기적 신호가 크게 변화하는 점을 이용하여 공진주파수 및 그 변화량을 측정할 수 있다. 압전 구동 소자로부터의 전기적 신호는 복소 임피던스 (complex impedance), capacitance, dielectric loss 그리고 admittance 등이 그 예가 될 수 있으며, 본 연구에서는 이러한 신호들을 분석하여 나노 저울에 있어서의 감지 신호로 사용하였다. 약 $300 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$ 길이 및 $200 \mu\text{m}$ 의 폭을 갖는 칸티레버 형태의 트랜스듀서는 형상 및 치수에 따라 $17 \text{ kHz} \sim 29 \text{ kHz}$ 범위의 기본 공진주파수 값을 나타내었으며, 유사한 측면 길이를 갖는 정사각형 형태의 다이아프램 트랜스듀서는 크기 및 형상에 따라 $250 \sim 360 \text{ kHz}$ 범위의 기본 공진주파수를 나타내었다. Fig. 4에 칸티레버 및 다이아프램 형태 트랜스듀서의 주파수에 따른 전기적 신호의 변화를 나타내었다.

3) 질량 감지 특성

압전 마이크로 트랜스듀서의 질량에 대한 감도를 측정하기 위해 소자 표면에 인위적으로 질량을 인가하여 그에 따른 주파수 변화를 관찰하였다. 인위적인 질량 증가를 위해 e-beam evaporator 또는 sputtering 등 물리적 박막 증착법을 이용할 수 있다. Fig. 5에 인가된 질량에 따른 압전 마이크로 트랜스듀서의 공진주파수 변화를 나타내었다. 트랜스듀서의 공진주파수는 인가된 질량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 본 연구에서 제작된 마이크로 칸티레버 트랜스듀서 및 다이아프램 트랜스듀서는 각각 34 Hz/ng 및 66 Hz/ng의 질량에 대한 감도 값을 나타내었다. 압전 재료를 주로 이용하고 공진주파수의 변화를 소자의 감지 신호로 사용하며 각기 다른 범위의 작동 주파수를 갖는 다양한 형태의 질량감지 소자에 있어서 그 감도를 비교하기 위해 가장 유용한 일반적인 규칙은 소자의 감도 값이 소자의 감지 판의 단위 면적당 인가되는 유효 질량의 크기가 줄어들수록 얼마나 커지는가를 나타내는 것이다. 이러한 규칙은 gravimetric sensitivity factor로 나타내어지며 다음

Table 1. Mass Sensitivity of Various Resonant Mass Sensors

Device type	Mass sensitivity Increase with...	$S_m = \Delta f / (\Delta m \times f_0)$ [cm ² /g]
TSM (thickness shear mode)	decreasing plate thickness (increasing frequency)	14
SAW (surface acoustic wave)	decreasing wavelength (increasing frequency)	200
STW (surface transverse wave)	decreasing wavelength (increasing frequency)	125
FPW (flexural plate wave)	decreasing plate thickness (decreasing frequency for constant wavelength)	380
SH-APM (shear horizontal acoustic plate)	decreasing plate thickness (decreasing frequency for constant wavelength)	19
TFR (Thin film resonator)	decreasing plate thickness (increasing frequency)	550
PCN (piezoelectric ceramic nano-balance)	decreasing plate length (increasing frequency)	694

식 1의 관계에 의해 정의 된다. (S_m : gravimetric sensitivity factor, (Δf : frequency shift, f_0 : natural frequency, $\Delta m/A$: effective mass per unit area of the sensing plate).⁷⁾

$$S_m = \frac{\Delta f}{f_0} \left/ \frac{\Delta m}{A} \right. = \left(\frac{Hz}{MHz(or Hz)} \right) \left/ \frac{ng}{cm^2} \right. \quad (1)$$

소자에 인가된 단위 면적당 유효 질량이 동일하다고 가정할 때 기본 공진주파수에 대한 주파수 변동 폭의 비율이 크면 결과적으로 높은 감도 값을 나타낼 수 있다. 본 연구에서 S_m 값은 칸티레버 트랜스듀서의 경우 694.4 cm²/g으로 나타났으며, 다이아프램 트랜스듀서의 경우 거시적인 감도 값($\Delta f/\Delta m$)은 칸티레버 트랜스듀서 보다 높은 값을 나타내었지만 S_m 값은 보다 낮은 230.2 cm²/g의 값을 얻을 수 있었다. Table 1에 다양한 종류의 질량감지 소자와 본 연구에서의 압전 마이크로 트랜스듀서가 갖는 gravimetric sensitivity 값을 나타내었다.⁷⁾

2.2 가스 감지 특성

압전 마이크로 트랜스듀서 나노 저울은 소자의 표면에 필요한 감지 물질층을 형성하여 화학, 생물학 그리고 의학 등 다양한 분야에서 특정 물질을 감지하기 위한 센서 시스템에 응용될 수 있다. 본 논문에서는 가스 센서 응용

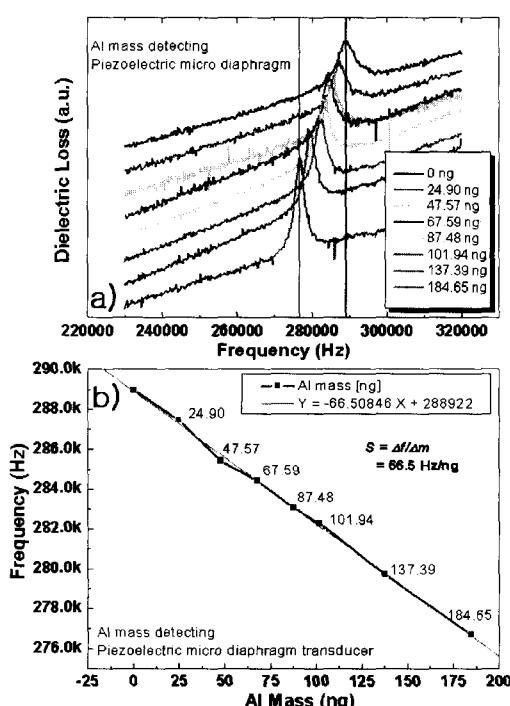


Fig. 5. a) The resonant frequency shift of a micro diaphragm transducer as mass increase, b) Mass sensitivity.

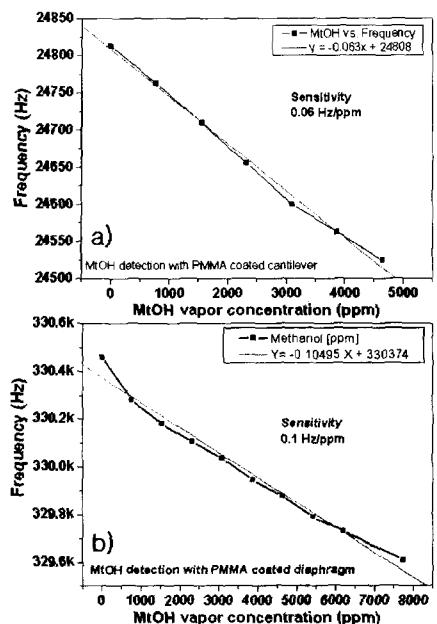


Fig. 6. The gas sensitivities of PMMA coated piezoelectric micro transducers for methanol vapor; a) gas sensitivity of micro cantilever transducer, b) gas sensitivity of micro diaphragm transducer.

을 위해 특정 가스 또는 증기에 대해 민감한 반응을 나타내는 polymer 재료를 소자의 표면에 형성하였으며, 소자 및 감지 대상 물질에 따른 가스 감지 특성을 분석하였다. 적용된 감지층 물질은 일차 alcohol류에 대한 흡착 반응이 보고된 PMMA (poly methyl metacrylate)와 벤젠류에 대한 흡착 반응이 보고된 PDMS (poly dimethyl siloxane)를 사용하였다.^{8,9)} 감지층의 용이한 형성을 위해 감지층 재료를 적절한 용매에 희석하여 스핀코팅 (spin coating) 또는 딥 코팅(dip coating)하였다. 가스 감지층이 형성된 마이크로 트랜스듀서에 특정 농도의 가스 분

위기를 부여하기 위해 가스 반응기를 제작하였다. 가스 반응기는 특정 부피를 갖는 반응기와 외부로부터 고립된 상태에서 가스 농도에 따른 마이크로 트랜스듀서의 공진주파수 변화를 측정할 수 있도록 반응기 내부로부터 외부로 이어져있는 탐침 그리고 전기적 신호를 분석하기 위한 계측 장비로 구성되어있다. 가스 감지 시험을 위해 가스 감지층이 형성된 마이크로 트랜스듀서를 반응기 내에 위치시키고 대기 중 불순물 및 수분 등을 제거하기 위해 반응기 내에 불활성 가스를 한 시간 이상 흘려주었다. 반응기 내에 특정 농도의 가스 분위기를 부여하기 전 마이크로 트랜스듀서의 공진주파수를 측정하고 분석할 시료를 주입 후 다시 공진주파수를 측정하여 단계적인 농도 증가에 따른 공진주파수 변화를 관찰하였다. 여러 농도에 대한 측정 후 반응기 내의 가스를 제거하여 소자의 공진 주파수가 회복되는 정도를 관찰하였다. Fig. 6에 PMMA 가스 감지층과 methanol vapor를 이용한 가스 감지 실험 결과를 나타내었다. PMMA 감지층이 형성된 칸티레버 및 다이아프램 형태 트랜스듀서 모두 methanol vapor의 농도가 증가함에 따라 공진주파수가 거의 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었으며 비교적 초기의 낮은 농도 영역에서 높은 검출 감도를 나타내었다. 칸티레버 트랜스듀서의 경우 0.06 Hz/ppm의 감도를 나타내었다. 이에 비해 다이아프램 트랜스듀서는 0.1 Hz/ppm 이상의 감도를 나타내었다.

Fig. 7에 PDMS 가스 감지층과 toluene vapor를 이용한 가스 감지 실험 결과를 나타내었다. PMMA 및 methanol vapor를 이용한 감지 실험 결과와 유사하게 toluene vapor의 농도가 증가함에 따라 두 감지 소자의 공진주파수는

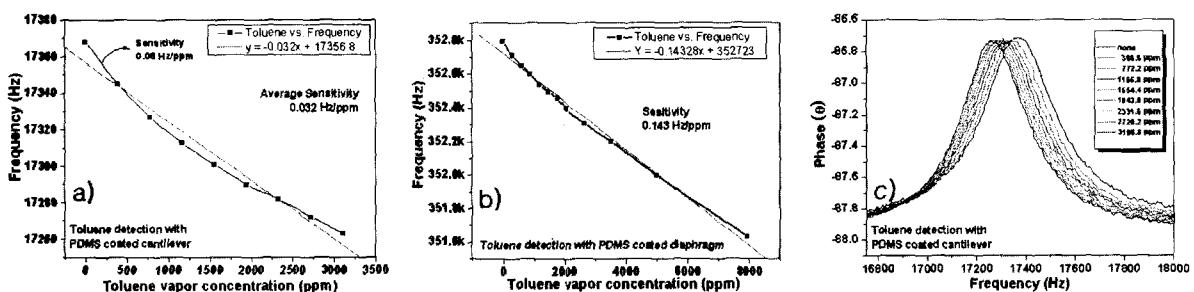
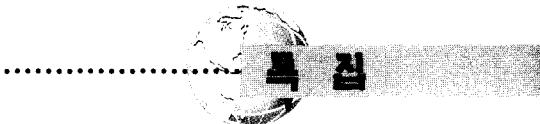


Fig. 7. The gas sensitivities of PDMS coated piezoelectric micro transducers for toluene vapor; a) gas sensitivity of micro cantilever transducer, b) gas sensitivity of micro diaphragm transducer, c) phase shift of micro cantilever transducer as toluene vapor concentration increases.



선형적으로 감소하였다. 이로부터 얻어진 가스 감지 감도는 칸터레버 트랜스듀서의 경우 비교적 낮은 vapor 농도에서 0.06 Hz/ppm 의 감도를 나타내었으며 [Fig. 7. a)] 다이아프램 트랜스 듀서는 보다 높은 0.14 Hz/ppm의 검출 감도를 나타내었다[Fig. 7 b)]. Fig. 7의 c)는 toluene vapor 농도의 증가에 따라 주파수 측정에 사용된 칸터레버 트랜스듀서의 전기적 신호가 변화하는 모습을 보여주고 있다. 소자의 공진주파수는 반응기내 가스 제거 시 수 분 내에 초기 값으로 회복되었다.

3. 결 론

본 논문에서 소개한 압전 방식의 마이크로 트랜스듀서 나노 저울은 기존 다른 방식에 비해 매우 민감한 질량감지 특성을 나타낸다. 특히 기존의 다른 질량감지 소자에서처럼 다양한 감지 물질 재료를 선정하여 적용함으로써 거의 모든 분야에 사용할 수 있을 뿐 아니라 소자의 규모 면에서 초 미세 센서 시스템의 제작에 적합하다는 장점을 지닌다. 또한 소자의 제작 방법에 있어서 반도체 제작 기술과 유사하고 정량화된 MEMS 공정 기술을 활용하므로 대량 생산이 가능하다. 한편, 다양한 분야의 분석 대상 물질에 대해 보다 우수한 선택적 감지 특성을 확보하기 위해서는 단일 소자가 아닌 복수의 소자들이 배열되고 각각의 소자에 다른 여러 가지 감지 물질이 형성된 형태가 요구된다. 이 경우 여러 소자로부터 얻어진 감지 결과의 통계적 처리를 통해 보다 정밀한 측정 값을 얻을 수 있다.

참고문헌

- S. Ampuero and J.O. Bosset, "The electronic nose applied to dairy products: a review", Sensors & Actuators B, Vol. 94, pp. 1-12, (2003).
- C. K. O'Sullivan, G. G. Guilbault, "Commercial quartz crystal microbalances-theory and applications", Biosensors & Bioelectronics, Vol 14, pp. 663-670, (1999).
- Roberto Raiteri, Massimo Grattarola et al. "Micro-mechanical cantilever-based biosensors", Sensors and Actuators B, Vol. 79, pp. 115-126, (2001).
- F. M. Battiston, J. -P. Ramseyer, H. P. Lang, M. K. Baller, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer and H. -J. Guntherodt, "A chemical sensor based on a micro-fabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout", Sensors and Actuators B, Vol. 77, pp. 122-131, (2001).
- D. Wood, J. S. Burdess and A. J. Harris, "Actuators and their mechanisms in microengineering", Engineering Science and Education Journal, Vol. 7, pp. 19-27 (1998).
- S. Shin, S. G. Song, Y. S. Lee, N. E. Lee, J. S. Park, H. D. Park, and J. Lee, "Fabrication and sensing behavior of piezoelectric microcantilever for nanobalance", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 42, pp. 6139-6142, (2003).
- J. W. Grate and G. C. Frye, "Sensors Update, 2 issue 1", Wiley-VCH, pp. 53-54, (1997)
- J. Tamayo, A. D. L. Humphris, A. M. Malloy, M. J. Miles, "Chemical sensors and biosensors in liquid environment based on microcantilevers with amplified quality factor", Ultramicroscopy, Vol 86, pp. 167-173, (2001)
- B. H. Kim, F. E. Prins, D. P. Kern, S. Raible and U. Weimar, "Multicomponent analysis and prediction with a cantilever array based gas sensor", Sensors and Actuators B, Vol. 78, pp. 12-18, (2001).



이재찬

- 1983년 서울대학교 금속공학과 학사
- 1985년 한국과학기술원 재료공학과 석사
- 1985년 삼성전기 연구원
- 1987년
- 1987년 삼성종합기술원 주임연구원
- 1989년
- 1993년 Rutgers University 세라믹 공학과 박사
- 1993년 벨통신연구소(Bellcore) 연구원
- 1994년
- 1995년 성균관대학교 재료공학과 교수 ~현재



신상훈

- 2000년 배재대학교 무기재료공학과 학사
- 2000년 KAIST 재료공학과 위촉연구원
- 2003년 성균관대학교 재료공학과 석사
- 2003년 성균관대학교 재료공학과 박사과정 ~현재