

---

# 나노 박막을 이용한 듀얼 SnO<sub>2</sub> 마이크로 가스센서 어레이

정완영\*

A Dual Micro Gas Sensor Array with Nano Sized SnO<sub>2</sub> Thin Film

Wan-Young Chung\*

---

이 논문은 2003년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2003-002-D00229)

---

## 요 약

나노입자 크기를 가진 얇은 SnO<sub>2</sub> 박막을 이용하여 CO 및 H<sub>2</sub>S에 대한 우수한 감도를 가지는 복합 마이크로 가스 센서 어레이를 제작하였다. 나노입자의 박막을 만들기 위해서 약 2500 Å 두께의 SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>(+Pt), SnO<sub>2</sub>(+CuO) 막을 세도우마스크를 사용하여 형성한 후, 이를 600~800°C의 온도에서 산화하므로써 나노입자의 SnO<sub>2</sub> 모물질의 가스 감지박막을 형성하였다. 실리콘 기판의 마이크로센서의 형태로 제작된 SnO<sub>2</sub>(Pt) 및 SnO<sub>2</sub>(+CuO) 가스센서는 각각 CO 및 H<sub>2</sub>S 가스에 대한 매우 우수한 감도를 나타내는 것을 확인하였다.

## ABSTRACT

A dual micro gas sensor array for detecting reducing gas and bad odor was fabricated using nano sized SnO<sub>2</sub> thin film fabrication method. To make nano-sized thin gas sensitive SnO<sub>2</sub> thin film, thin tin metal layer 2500 Å thick was oxidized between 600 and 800°C by thermal oxidation. The gas sensing layers such as SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>(Pt) and SnO<sub>2</sub>(+CuO) were patterned by metal shadow mask for simple fabrication process on the silicon substrate. The micro gas sensors with SnO<sub>2</sub>(+Pt) and SnO<sub>2</sub>(+CuO) showed good selectivity to CO gas among reducing gases and good sensitivity to H<sub>2</sub>S that is main component of bad odor, separately.

## 키워드

SnO<sub>2</sub> thin film, Mico Gas Sensor, CO gas sensor, H<sub>2</sub>S gas sensor, Nano-sized thin film

## I. 서 론

금속산화물 반도체를 이용한 반도체형 가스센서는 이미 1960년대 말에 SnO<sub>2</sub> 세라믹형이 상업화에 성공한 이래 현재까지도 저가형의 가스누출 경보기나 각종 가스의 검출 또는 계측에 사용되어 오고 있다[1]. 지금까지 SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 금속산화물이 주로 가스센서의 모물질로 사용되어왔으며 이러한 모물질에 Pt, Pd 등의 소량의

귀금속 촉매가 첨가되거나 또다른 소량의 금속산화물을 혼합하여서 가스에 대한 감도를 향상시키거나 특정 가스에 대한 선택성을 향상시키는 방법으로 사용되어 왔다.

이러한 반도체형 가스센서는 폭발성이 있거나 유독성 가스인 H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 등의 환원성가스나 SOx, NOx 등의 산화성가스를 검출하는데 사용되고 있다.

최근에는 악취의 원인인 H<sub>2</sub>S냄새를 감지하기 위한 연

구가 활발히 진행되고 있다[2]. 악취는 실외나 실내에서 인체에 직접적인 해를 가하는 것은 아니지만 나쁜 냄새로 인한 인간의 생활에 불편함을 주거나 쾌적한 생활을 방해한다. 이러한 악취를 감지하므로써 농촌지역을 지나는 차량 내부로 나쁜 냄새가 포함된 공기가 들어오는 것을 차단하든가 실내에서 냄새를 제거하도록 오존 등을 분무하는 등의 처리가 가능하게 되는 것이다.

본 연구에서는 CO 등의 환원성가스 감지가 가능한 SnO<sub>2</sub>(+Pt) 센서와 냄새의 주성분 감지가 가능한 SnO<sub>2</sub>(+CuO) 센서를 동일 실리콘 기판에 제작이 가능하도록 한 복합형 가스센서어레이의 설계를 제작하고 실리콘 공정에 의해 제작하였다.

## II. 본 론

### 2.1. MEMS기술에 의한 집적형 가스센서 제조

금속산화물을 감지막으로 하는 반도체형 가스센서는 CO, CH<sub>4</sub> 등의 환원성가스를 감지하는 SnO<sub>2</sub>를 모물질로 하는 환원성가스센서와 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등의 산화성 오염가스를 감지하는 SnO<sub>2</sub> 또는 WO<sub>3</sub>를 모물질로 하는 산화성가스센서가 있다.

이러한 금속산화물 감지막을 형성하는 방법은 SnO<sub>2</sub>성분이 포함된 용액이나 슬러지를 전극이 형성된 알루미늄 기판위에 코팅해서 열처리하거나 CVD, PVD 등의 다양한 박막형성 기법으로 박막을 형성하는 방법이 사용되고 있다[3-7]. 그러나 이러한 방법 중에서 실리콘 기판을 사용하는 마이크로 센서의 제작에 있어서 공정의 편의성을 위해서는 CVD방법 보다는 PVD방법이 적합하다. 그러나 RF 스퍼터링이나 e-빔 증착법에 의해 형성된 금속산화물 박막은 대체로 그 표면이 아주 단단하게 형성되어서 공기중에 포함되어 있는 gas와 금속산화물 가스감지막과의 화학적 반응에 의해 gas를 감지하기에는 부적당한 박막 구조를 가지는 경우가 많다[5]. 본 연구에서는 이러한 PVD 박막의 가스감지 특성을 개선하기 위하여 먼저 약 2000Å 두께의 금속 Sn 박막을 형성한 후에 그 위에 수십Å 두께의 Cu나 Pt박막을 형성하고 600~700℃에서 열산화하였다.

아래 표 1에 본 연구에서 목표한 듀얼센서의 구성요소를 보이고 있다. 즉, CO, CH<sub>4</sub> 등의 환원성가스 감지를 위한 SnO<sub>2</sub>(+Pt) 감지막과 악취의 주성분인 H<sub>2</sub>S를 감지하

기 위한 SnO<sub>2</sub>(+CuO) 감지막을 동시에 가지면서 두 감지막이 각각 다른 동작온도에서 동작할 수 있게 마이크로 센서어레이를 설계, 제작하였다.

표 1. 듀얼형 MEMS 센서어레이 구성 감지막  
Table 1. Gas sensing films of dual MEMS sensor array

순번	감지막의 종류	감지가스	기타 특성
1	SnO <sub>2</sub> (+Pt)	CO, CH <sub>4</sub> 등 환원성 가스	가스에 의해 센서저항 감소
2	SnO <sub>2</sub> (+CuO)	H <sub>2</sub> S, 암모니아가스, 악취	냄새에 의해 센서저항 감소

그림 1은 집적형 복합 MEMS 센서의 제작공정도이다. 제작순서는 다음과 같다.

① (100)방향의 두께 270μm의 양면 폴리싱된 실리콘 웨이퍼 아래위에 LPCVD(저압기상증착) 방법에 의해 2.0μm 두께의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 저 스트레스(low stress diaphragm) 박막이 증착되었다.

② 반응성이온에칭법(RIE, reactive ion etching)에 의해 뒷면의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 막이 패터닝되어서 후면 이방성에칭 윈도우(마스크 #1)로 형성되었다.

③ KOH 수용액(25wt.%, 85℃)에 의해 기판 뒷면으로부터 아래의 실리콘 벌크가 이방성에칭되어서 상부의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다이아프램만이 남게 된다.

④ 이후에 Pt(2000Å)/Ti(200Å) 이중막이 전자빔 증착법(e-beam evaporation)법에 의해 차례로 형성되었다. 이때 아래층의 얇은 막의 Ti층은 히터와 가스감지막의 전극으로 사용될 두꺼운 Pt막이 바닥의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>박막과 접착이 강하게 되게 하기 위한 접착층(glue layer)로 사용되었다. 마스크 #2를 이용하여 lift-off 방식으로 Pt/Ti 이중층이 히터 패턴과 가스감지막의 전극으로 패터닝되었다. 가스감지 전극 및 히터로서 패터닝이 된 Pt/Ti층은 이후 600℃에서 1시간동안 질소분위기에서 열처리되어 어닐링(annealing)되었다.

⑤ Pt/Ti 전극의 보호를 위해 전극위에 PECVD방법으로 1500Å 두께의 SiO<sub>2</sub>박막이 형성되고, RIE방법에 의해 전극패드와 감지막의 전극 부분(마스크 #3)의 SiO<sub>2</sub>박막이 에칭되어 제거되었다.

⑥ 가스감지막으로서 SnO<sub>2</sub>(+CuO), SnO<sub>2</sub>(+Pt), WO<sub>3</sub>(+Pt)

박막은 각각 마스크 #4, 마스크 #5, 마스크 #6의 새도우 마스크(shadow mask)를 놓고 그 위에 RF 스퍼터링방법으로 약 2000Å 두께의 Sn 금속을 스퍼터링하고 그 위에 각각 수십Å 두께의 Cu, Pt 감지박막을 형성한 후에, 열산화를 600~700°C에서 하므로써 최종적으로 복합형 AQS가 완성되었다. 이렇게 새도우 마스크를 사용하여 각각의 감지박막을 형성하므로써 감지박막을 습식화학에칭이나 lift-off 방식에 의한 에칭 보다 훨씬 간편하게 형성할 수 있었다.

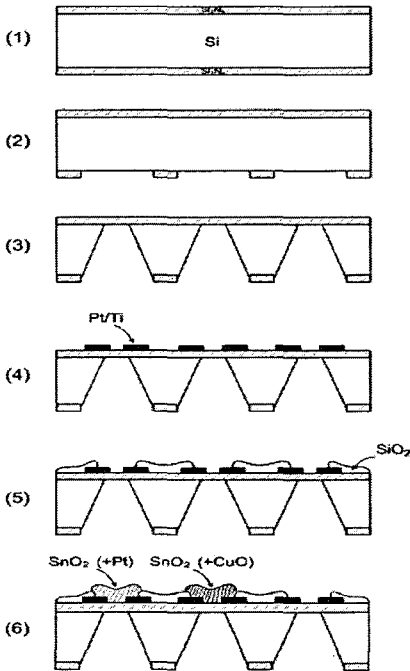


그림 1. 복합 MEMS 센서 어레이 제작공정도.  
Fig. 1. Fabrication sequence of a dual sensor array.

그림 2는 제작된 복합센서 어레이의 사진을 보여주고 있다. 2개의 감지박막을 가지는 복합 센서의 소자 크기는 2mm×2mm 이다.

그림 2(a)는 SnO<sub>2</sub>(+CuO) 박막이 형성되기 전 단계의 히터(오른쪽)와 감지전극(왼쪽)을 보여주고 있으며, 사진상의 중앙위치의 정사각형은 아래로부터 이방성에칭된 다이아프램구조를 보여주고 있다. 그림 2(b)는 스테인레스 새도우마스크 위로 감지박막이 형성된 소자 모습을 보이는 것이다. 그림(d)에서는 SnO<sub>2</sub>(+Pt), SnO<sub>2</sub>(+CuO) 감지막이 형성되고 오른쪽 전극위에는 감지막이 형성되기

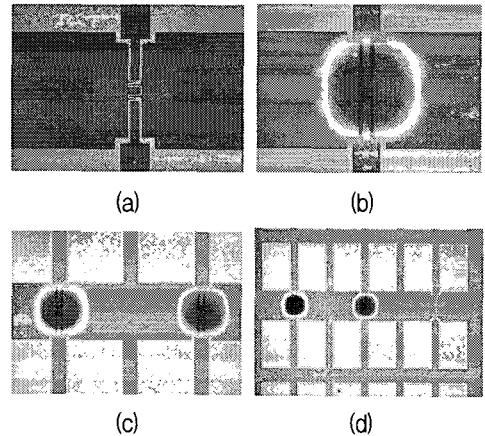


그림 2. 제작된 복합 MEMS 센서어레이의 사진.  
Fig. 2 Photographs of the fabricated dual MEMS sensor array.

전의 복합형 센서어레이의 모습을 보여주고 있다. 그림에서 히터의 형태가 서로 다른 것은 SnO<sub>2</sub>(+Pt) 박막은 400°C에서 동작하도록 설계되어 있으며, SnO<sub>2</sub>(+CuO) 감지박막은 250°C에서 동작하도록 히터가 설계되어 있기 때문이다. 즉, 그림 2(a)의 오른쪽 전극(히터)은 2(b)의 오른쪽 히터에 비해 단순한 모양을 하고 있어서 히터의 저항값이 작고 따라서 동일한 5V 전원이 공급될 경우에 더 많은 전력을 소모하여 높은 온도로 가스감지막을 동작하게 한다.

## 2.2. MEMS 집적형 감지박막 특성 및 가스감지 특성 분석

### (1) SnO<sub>2</sub>(+Pt) 가스감지박막의 형성 및 감지특성

본 연구에서의 가스감지박막의 형성은 열산화에 의한 방법을 사용하였다. 열산화법에서는 먼저 금속 Sn막을 2000Å 형성시키고 그 위에 30Å 정도의 매우 얇은 촉매 박막을 형성한 후에 650~750°C에서 1~3시간 열산화하므로써 금속 또는 산화물 촉매가 가스감지박막에 고르게 분포된 SnO<sub>2</sub> 박막을 얻게 된다. 이러한 열산화법에 의한 가스감지박막은 다공성이 높아져서 안정되고 빠른 가스 응답특성을 갖게 된다[8].

그림 3은 금속 Sn의 결정구조가 고온에서 산화되어서 SnO<sub>2</sub>의 결정구조로 변화할 때의 체적변화를 보여주고 있다. 금속 Sn의 결정구조는 표 2에 요약된 것 처럼 테트라고날구조로서 결정의 하나의 셀안에 4개의 Sn 원자를 가

진다. 이 Sn 단위셀이 산화가 되면 테트라고날구조의 SnO<sub>2</sub>의 구조로 결정의 모양이 변화하게 된다. SnO<sub>2</sub>의 테트라고날 구조에서는 하나의 결정셀 안에 2개의 Sn 원자를 가지는 구조로 변화하게 된다. 따라서 하나의 Sn 테트라고날 결정셀이 산소와 결합하여 산화하면서 2개의 테트라고날구조의 SnO<sub>2</sub> 결정셀로 변화하게 되는 것이다. 이렇게 되면 열산화에 의해서 약 32%의 부피팽창이 이루어지는 결과로 나타나게 된다.

이러한 산화에 의한 부피팽창이 가스감지막으로서의 박막의 특성을 개선시키는 효과를 가져온다. 즉, 매우 치밀한 구조의 Sn 금속박막이 우선 형성되고 이어서 약 700℃의 산소 또는 공기분위기에서 산화되므로써 가스감지박막으로 우수한 성능을 가지는 다공성의 박막구조로 변화하게 되는 것이다.

그림 4는 열산화된 SnO<sub>2</sub>(+Pt) 박막의 표면 사진을 보여주고 있다. 아래 5만배 확대된 SEM사진에서 확인할 수 있는 바와 같이 표면이 가스와 반응할 수 있는 비표면적이 매우 넓은 다공질형태가 되어있음을 확인할 수 있다.

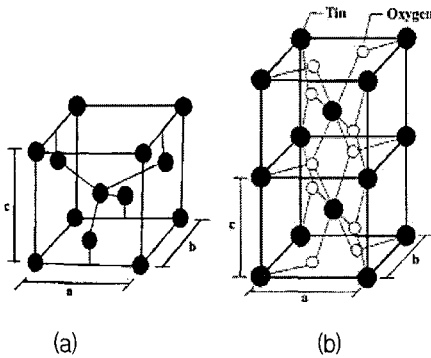


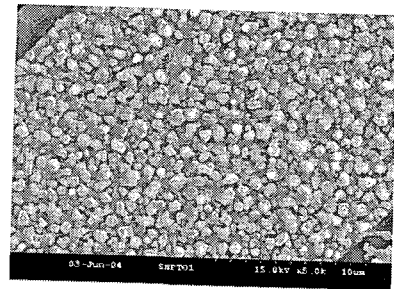
그림 3. Sn 단위셀의 산화에 의한 SnO<sub>2</sub> 단위셀로의 체적 팽창 모형도; (a) Sn 단위셀, (b) 1개의 Sn 단위셀이 산화된 2개의 SnO<sub>2</sub> 셀.

Fig. 3 Volume expansion caused by the thermal oxidation of metallic tin to tin oxide; (a) Sn unit cell structure, (b) two SnO<sub>2</sub> cell structure oxidized from 1 metal Sn unit cell.

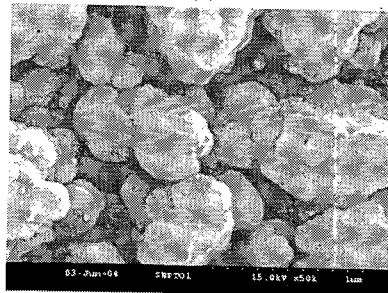
표 2. Sn의 산화에 의한 SnO<sub>2</sub> 체적 팽창  
Table 2 Volume expansion from metallic tin to tin oxide by oxidation.

	oxidation	
	Sn	→ SnO <sub>2</sub> ×2
Structure	tetragonal	tetragonal(rutile)
a	5.8312 Å	4.737 Å
b	5.8312 Å	4.737 Å × 2
c	3.1819 Å	3.185 Å
Volume variation (ratio)	1:1.32 (32% 체적 팽창)	

그림 5는 Sn 금속막을 700℃에서 1시간 열산화한 가스감지박막의 XRD패턴이다. 확인할 수 있는 바와 같이 박막이 완전히 SnO<sub>2</sub> 박막으로 변환되어 있음을 확인할 수 있다.



(a)



(b)

그림 4. SnO<sub>2</sub>(Pt) 박막의 표면 고배율 SEM사진; (a) 5000배 사진, (b) 50000배 사진.

Fig. 4 SEM pictures of SnO<sub>2</sub>(Pt) thin film surface; (a) 5000 magnification photograph, (b) 50000 magnification photograph.

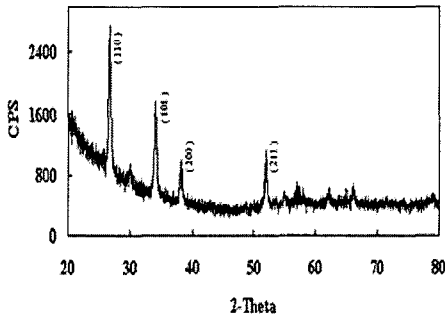


그림 5. Sn 금속 박막을 700°C에서 1시간 열산화한 박막의 XRD패턴.  
Fig. 5 XRD pattern of metal SnO<sub>2</sub> thin film oxidized at 700°C for 1hr.

그림 6은 SnO<sub>2</sub>(+Pt) 가스감지소자의 CO 100ppm에 대한 응답곡선을 보여주고 있다. 90%정도의 저항변화를 보이고 있으며 안정되게 회복특성을 나타내고 있다. 또한 제조된 SnO<sub>2</sub>(+Pt) 박막은 CO 가스에 대한 선택성을 가지고 있음을 그림 7의 측정결과에서 확인할 수 있었다. 여기에서 감도 S(%)는 다음의 식으로 정의되어 사용되었다.

$$S(\%) = (R_{air} - R_{gas})/R_{air} \times 100(\%)$$

여기에서 R<sub>air</sub>는 공기중에서의 가스감지막의 저항, R<sub>gas</sub>는 가스분위기에서의 가스감지막의 저항값을 나타낸다.

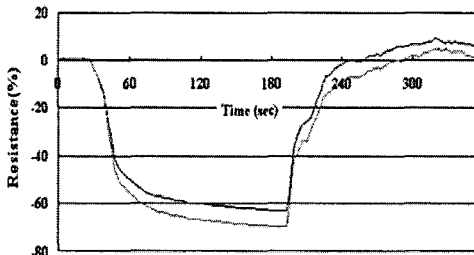


그림 6. SnO<sub>2</sub>(+Pt) 박막의 100ppm CO에 대한 응답곡선.  
Fig. 6 Response curves of SnO<sub>2</sub>(+Pt) thin film to 100ppm CO.

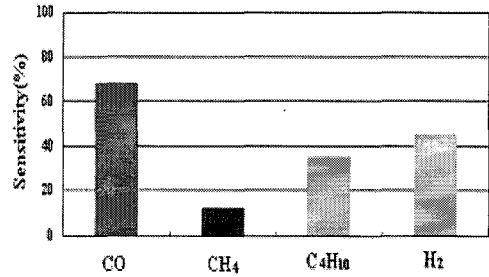


그림 7. SnO<sub>2</sub>(+Pt) 박막의 가스선택성 특성.  
Fig. 7 Gas selectivity properties of SnO<sub>2</sub>(+Pt) thin film.

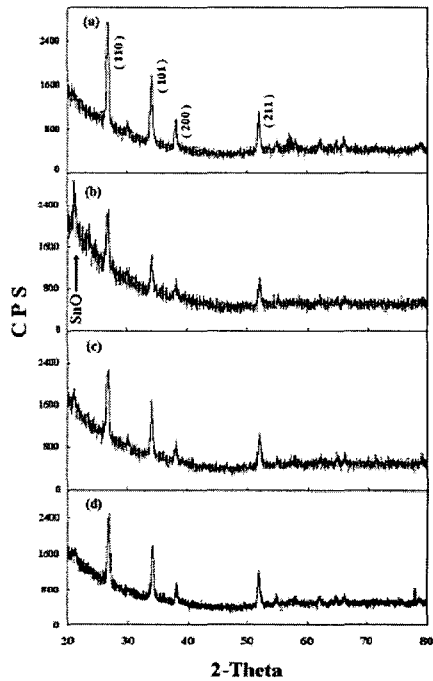
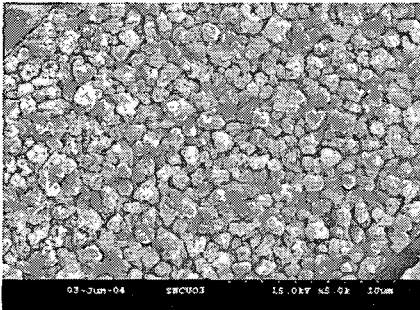


그림 8. 700°C에서 1시간 열산화된 SnO<sub>2</sub> 박막과 각각 600, 650, 700°C에서 1시간 열산화한 SnO<sub>2</sub>(CuO) 박막의 XRD패턴.  
Fig. 8 XRD patterns of SnO<sub>2</sub> thin film oxidized at 700°C, and SnO<sub>2</sub>(+CuO) thin film oxidized at 600, 650 and 700°C for 1hr.

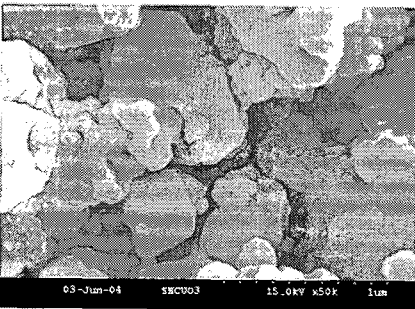
그림 8에서 확인할 수 있는 바와 같이 고온에서 열산화할수록 박막을 구성하는 결정입자의 크기가 증가되는 것을 볼 수 있다. 즉, 그림 8의 (b), (c) 및 (d)에서 FWHM(full

width at half maximum)이 (d) XRD 피크가 상대적으로 가장 좁은 것을 확인할 수 있다. 또한 순수한 SnO<sub>2</sub>의 XRD 패턴인 (a)와 동일한 온도에서 열산화된 SnO<sub>2</sub>(+CuO)의 (d) 패턴을 비교하면, 상대적으로 (d)피크의 FWHM이 넓고 따라서 순수 SnO<sub>2</sub>의 결정입자의 크기가 SnO<sub>2</sub>(+CuO) 박막에서의 SnO<sub>2</sub> 결정입자의 크기보다 열산화시에 더욱 빠르게 성장됨을 알 수가 있다. 이러한 미량 박막에 추가된 CuO의 결정억제 효과는 SnO<sub>2</sub>(+CuO)박막의 가스감지 특성 향상에도 기여한 것으로 보여진다.

그림 9는 SnO<sub>2</sub>(+CuO) 박막의 표면 SEM사진이다. 5만 배를 SEM사진에서는 가스감지막의 표면이 매우 다공성이고 거친 것을 확인할 수 있다.



(a)



(b)

그림 9. SnO<sub>2</sub>(+CuO) 박막의 표면 SEM사진; (a) 5000배 사진, (b) 50000배 사진.

Fig. 9 SEM pictures of SnO<sub>2</sub>(+CuO) thin film surface: (a) 5000 magnification photograph, (b) 50000 magnification photograph.

그림 10은 SnO<sub>2</sub>(+CuO) 박막의 5ppm의 H<sub>2</sub>S(악취)에 대한 반응특성을 여러개의 동일한 공정에 의한 가스감지센서를 사용하여 측정 한 가스응답곡선을 보인 것이다. 그림에서 보여진바와 같이 반복되는 동일량의 H<sub>2</sub>S가스에

대한 가스감도 측정에서도 비교적 재현성 있는 반응특성 곡선이 얻어짐을 알 수가 있다.

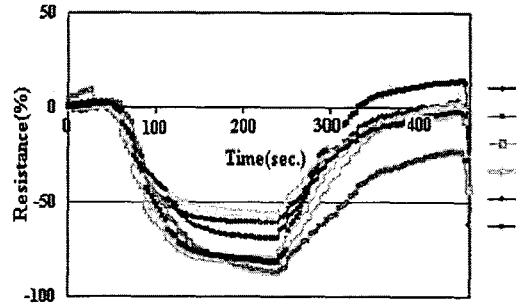


그림 10. SnO<sub>2</sub>(+CuO) 박막의 5ppm H<sub>2</sub>S에 대한 가스 응답특성.

Fig. 10 Gas response curves of SnO<sub>2</sub>(+CuO) thin film to 5ppm H<sub>2</sub>S.

### III. 결 론

독성가스인 CO와 냄새의 주성분인 H<sub>2</sub>S를 동시에 감지하기 위한 복합센서로서, SnO<sub>2</sub>(+Pt) 감지막박과 SnO<sub>2</sub>(+CuO) 감지막박을 동시에 가지는 복합형 마이크로 어레이 가스 센서가 설계되어 제작되었다. 가스감지막박은 다공성의 안정된 특성을 나타내도록 금속 Sn 박막을 형성한 후에 열산화시키는 공정에 의해 제작되었으며, 마이크로센서에서의 감지막박 패턴링의 어려움을 극복하기 위해 금속 마스크를 사용하는 새도우 마스크링 공법에 의해 간편한 공정으로 감지막박의 형성될 수 있었다.

제작된 듀얼형센서는 그 크기가 2×2mm<sup>2</sup>로서 소형의 구조로서 100ppm의 CO가스에 대하여 평균감도가 68%, 최종저항변화의 90%까지 도달하는데 까지 걸리는 시간인 90%응답시간이 20초, 90%회복시간이 50초 정도의 가스감지특성을 보였으며, 5ppm의 H<sub>2</sub>S가스에 대해서는 응답시간이 80초, 회복시간이 130초 정도의 감지특성을 나타내었다. 비록 응답시간이 빠르지는 않지만 가스 감응 특성이 안정되고 이러한 저농도에 대해 우수한 가스감지 특성은 나타내는 것은 본 연구에서 사용된 금속Sn \ Pt 또는 Sn \ Cu 박막의 열산화방법이 마이크로센서 제작에서도 유용한 기술임을 나타내고 있는 것으로 보여진다.

참고문헌

- [1] N. Yamazoe, N. Miura, in: S. Yamauchi(ed.), Chemical Sensor Technology Vol.4, Kodansa, Tokyo, pp.19-42, 1993.
- [2] M. Ando, S. Suto, T. Suzuki, T. Tsuchida, C. Nakayama, N. Miura, N. Yamazoe, H<sub>2</sub>S-sensitive thin film fabricated from hydrothermally synthesized SnO<sub>2</sub> sol, J. Mater. Chem., Vol.4(4), pp.631-633, 1994.
- [3] J. S. Suehle, R.E. Cavicchi, M. Gaitan and S. Semancik, Tin oxide gas sensor fabricated using CMOS micro-hotplates and in-situ processing, IEEE Electron Device Letters, Vol.14, pp.118-120, 1993.
- [4] V. Demarne and A. Grisel, A new SnO<sub>2</sub> low power temperature deposition technique for integrated gas sensors, Sensors and Actuators B, Vol.15-16, pp.63-67, 1993.
- [5] Wan-Young Chung, Jun-Woo Lim, Duk-Dong Lee, Norio Miura, Noboru Yamazoe, Thermal and gas-sensing properties of planar-type micro gas sensor, sensor and Actuators B, Vol.64, pp.118-123, 2000.
- [6] Wan-Young Chung and Jun-Woo Lim, Patterning of Thin Tin Oxide Films with Nano-Size Particle for 2-Dimensional Micro Gas Sensor Array, Current Applied Physics, Vol.3, pp.413-416, 2003.
- [7] Wan-Young Chung, Yun-Soo Lee and Duk-Dong Lee, Indium Oxide Thin Film Sensor by Sol-Gel Method for Ozone Monitoring, J. of Materials Science Letters, Vol.22, pp.907-909, 2003.
- [8] W.-Y. Chung, C.-H. Shim, S.-D. Choi and D.-D. Lee, Tin oxide micro sensor for LPG Monitoring, Sensors and Actuators B, Vol.20, pp.139-143, 1994.

저자소개

정 완 영(Wan-Young Chung)



1987년 경북대 전자공학과 졸업  
1989년 동대학원 공학석사  
1998년 일본 규슈대학 공학박사  
1993-1999 세명대학교 전자공학과  
조교수

1999년-현재 동서대학교 부교수  
2004년-현재 u-IT전문인력양성사업단(NURI) 단장  
2006년-현재 BK21, WSN응용 u-헬스케어사업팀 팀장  
※관심분야: 무선센서네트워크, 마이크로센서, u-헬스케어