

논문 2007-02-10

마이크로 플랫폼 상에 나노 감지 재료를 이용한 저전력 NO_x 센서의 설계 및 제조

(Design and Fabrication of a Micro Gas Sensor Using Nano Sensing Materials on Multi-layer Type Micro Platform with Low Power Consumption)

박상일, 박준식*, 이민호, 박광범, 김성동, 박효덕, 이인규

(Sang-Il Park, Joon-Shik Park*, Min-Ho Lee, Kwang-Bum Park, Seong-Dong Kim, Hyo-Derk Park, In-Kyu Lee)

Abstract : A novel multi-layer type micro gas sensor for NO_x detection was designed and fabricated. Micro platform defined as type II-1 in this article for micro gas sensor was fabricated using the MEMS technology to meet the demanding needs of lower power consumption. Nano composite materials were fabricated with nanosized tin oxide powder and multi-wall carbon nano tube (MWCNT) to improve sensitivity. We investigated characteristics of fabricated multi-layer type micro gas sensor with NO₂ concentration variations at constant 2.2 V. Sensitivity (S) of micro gas sensor were observed to increase from 2.9, to 7.4 and 11.2 as concentrations of NO₂ gases increased from 2.4 ppm, to 3.6 ppm and 4.9 ppm. When 2.4 ppm of NO₂ gas was applied, response time and recovery time of micro gas sensor were recorded as 101 seconds and 142 seconds, respectively.

Keywords : Micro, Gas Sensor, Nano, SnO₂, MWCNT

1. 서 론

1980년대부터 현재에 이르기까지 IT산업의 중심

* 교신저자(Corresponding Author)

논문접수 : 2007. 6. 5. 채택확정 : 2007. 8. 7.

박상일 : 한국항공대학교 항공재료공학과, 전자부품연구원 나노메카트로닉스연구센터

박준식, 이민호, 박광범 : 전자부품연구원 나노메카트로닉스연구센터

김성동 : 전자부품연구원 유비쿼터스컴퓨팅 연구센터

박효덕 : 전자부품연구원 나노융합본부

이인규 : 한국항공대학교 항공재료공학과

※ 본 논문은 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다 [2007-S-078-02, 나노선 나노튜브를 이용한 환경 감지 경보 시스템]. 일부 연구비는 산업자원부 핵심연구개발사업의 생화학테라대비기술 개발사업으로부터 지원받았습니다. 이에 감사드립니다.

에 있는 PC, 휴대폰, 디지털가전 등의 기기에는 정보처리(프로세서), 정보저장(메모리), 정보표시(LCD)장치가 주류를 이루고 있다. 이러한 흐름은 점차 편의성과 더불어 2010년대에는 사물 및 환경으로부터 여러 가지 정보를 얻는 정보생성(센서)기능소자들이 매우 필요하게 될 것이며, 이는 IT를 기반으로 나노/마이크로 기술 등이 융합되고 또한 센서 네트워크로 연결되어 유비쿼터스 지능화 사회로 발전하는데 크게 이바지할 것으로 전망되고 있다[1]. 또한, 자원고갈 및 환경오염 문제로 인한 공해저감, 삶의 질 향상을 위해 각종 유해한 공해 물질에 대한 감지 및 제어를 위한 유비쿼터스 기반의 센서 네트워크 저전력의 고감도 센서는 환경오염의 대책으로 그 필요성이 증가되고 있다. 1962년에 Seiyama와 Taguchi에 의해 공기 중의 특정가스의 유무 및 농도를 저항변화로 측정하는 금속산화물 반도체형 가스센서가 처음으로 발표된 후, n-type의 금속산화물 반도체인 rutile계 SnO₂는 반도체식 가스 센서 재료로써 각광 받고 있다[2, 3, 4]. 그러나, 상용화된 반도체 금속 산화물을 감지재료로 이용한 가스 센서는 고온에서 작동

되며, 감도가 낮다는 단점을 가지고 있다. 1991년 Iijima에 의해 발견된 탄소나노튜브는 상온동작이 가능하며, 작은 체적 대비 넓은 표면적 비의 특성을 가진다. 이는 화학물질들이 반데르발스 인력에 의해 탄소나노튜브에 흡·탈착하면서 매우 적은 양의 전하를 제공 혹은 빼앗아 가지만 전기적인 물성은 크게 나타나기 때문이다. 따라서 탄소나노튜브의 고감도 센서의 응용과 나노 크기의 초소형화로 인해 전자 정보통신, 환경, 에너지 및 의약 분야 등 폭넓은 분야에서 연구되고 있다. 본 연구에서는 MEMS 기술을 이용하여 제조된 multi-layer type 마이크로 플랫폼 상에 SnO₂와 CNT를 혼합하고 paste 형태의 nano composite materials을 제조 및 도포하여, NO₂용 마이크로 가스 센서를 제조하고 그 가스 감지특성에 대해 조사하였다.

II. 본 론

1. Multi-layer type 마이크로 플랫폼의 제조

Multi-layer type 마이크로 가스센서는 그림 1과 같이 저전력 구동을 위한 multi-layer type의 마이크로 플랫폼 상에 감지물이 형성되어 제조되었다. Multi-layer type 마이크로 플랫폼은 내구성과 저전력을 고려하여 기존의 square type에서 circular type의 membrane으로 설계되었다. Multi-layer type micro gas sensor의 제조는 MEMS 기술을 이용하여, SiN_x/ SiO₂ (2 μm / 0.5 μm) membrane을 형성하였고, SiO₂의 절연막을 사이에 두고 가열전극과 감지전극으로 적층되어 총 9종의 type으로 M/H (Membrane area/ Heater area) 비율로 제조되었다. M/H는 heater의 면적에 대한 membrane의 면적이며, M/H의 비율은 multi-layer type micro platform의 heater에서 발열되는 열이 외부로 전도되어 방출되는 면적에 따라 설계된 것으로서, M/H의 비율이 커짐에 따라 저전력의 heater 특성이 평가되었다. 이것은 M/H의 비율이 클수록 외부로 전도되는 면적이 작아지기 때문이다[5]. 설계된 총 9가지 types 중에서 본 실험에서 사용된 multi-layer type 마이크로 플랫폼은 Type II-1이며, 칩의 크기는 4 mm × 4 mm이며, membrane 면적은 (760 μm)² × 3.14인 원형 모형으로 식각하여 그림 2 (a), (b)와 같이 제조되었다. 그림 2 (c)에는 그림 2의 (b)의 확대된 membrane에 마이크로 히터와 interdigitated 감지 전극이 형

성된 마이크로 플랫폼 배면 확대 사진을 나타내었다.

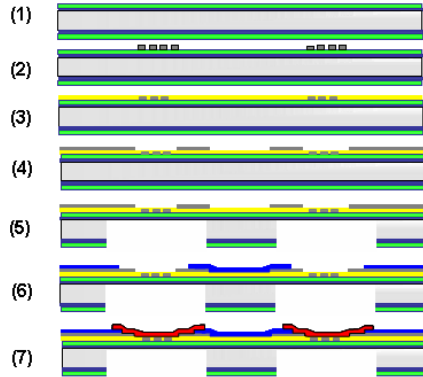
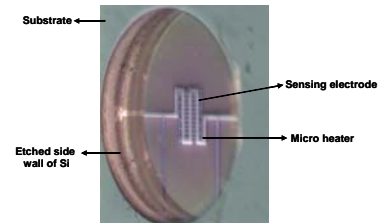


그림 1. Multi-layer type 마이크로 가스센서의 제조 공정도: (1) SiN_x/SiO₂ Deposition, (2) Micro Heaters, (3) Electric isolation layer, (4) Sensing Electrodes (5) Si Backside Etching, (6) SMW (Sensing material wall), (7) Sensing Materials



(a) Top view (b) Bottom view



(c) Magnified and tilted view of bottom side
그림 2. 제조된 multi-layer type 마이크로 플랫폼 Type II-1

Fig. 2. Top view and bottom view of fabricated multi-layer type micro platforms Type II-1 with circular type SiN_x/SiO₂ (2 μm/0.5 μm) membrane

Multi-layer type 마이크로 플랫폼 Type II-1의 소비전력 대비 온도 특성은 그림 3과 같이 300 °C에서 약 67 mW의 저전력의 특성을 나타내었으며, 인가전압이 선형적으로 증가됨에 따라 약 390 °C까지 온도가 선형적으로 증가되는 경향을 나타내었다.

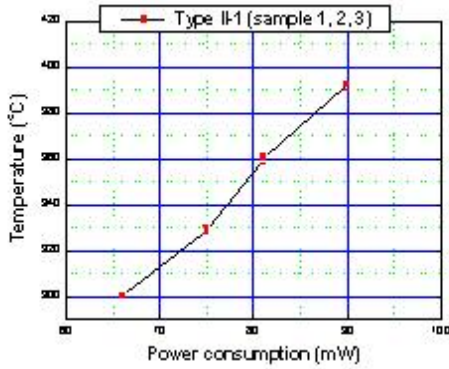


그림 3. Multi-layer type 마이크로 플랫폼 type II-1 (Sample 1, 2, 3)의 인가전압 대비 온도 평가
Fig. 3. Temperatures with input power consumptions of multi-layer type micro platforms type II-1 (Sample 1, 2, 3) with circular type SiN_x/SiO₂ (2 μm/0.5 μm) membrane

2. 감지 재료의 제조

NO₂ 가스 감지를 위한 감지 재료는 SnO₂ 나노 분말과 multi-wall CNT를 바인더와 용매로 구성된 vehicle과 혼합하여, paste 형태로 제조하여, multi-layer type 마이크로 플랫폼 상에 도포하여 사용 되었다.

SnO₂ 나노 분말은 180 nm의 평균 입자 크기를 가지며, multi-wall CNT의 경우 상업적으로 판매되는 순도 90 % (MWCNT 1 wt%, (주) Semes)의 재료가 사용 되었다 (표 1). 제조된 paste 형태의 감지물은 고온에서 잘 견딜 수 있는 PI (Polyimide)로 SMW (sensing material wall)을 membrane 상에 형성하여, multi-layer type 마이크로 플랫폼 상에 도포 된 후, hot plate 상에서 150 °C로 10분 동안 건조되었고, 수회 도포된 후 전기로에서 400 °C로 30분 동안 열처리 되었다. 400 °C의 열처리 조건은 공기 분위기와 질소 분위기에서 열분석 (TG-DTA)을 실시 한 결과, 400 °C 이전에서 바인더가 분해되었기 때문에 설정된

조건이었다.

표 1. SnO₂ 와 MWCNT 를 혼합한 나노감지재료의 조성, 그리고, 감지물 형성 후 건조 및 열처리 조건

Table 1. Prepared sensing materials mixed with SnO₂ powder with 180 nm diameter, MWCNT and polymer vehicle. And dry and heat treatment conditions after applying sensing materials on micro platform Type II-1

Composition	180 nm SnO ₂ + 1 wt% MWCNT (Semes Co., Ltd.) + vehicle (polymer + thinner, Sung Jee Tech)
	Solid : 27 ± 1 wt%
Viscosity (cps)	1088 ± 100
Dry condition	10 minutes at 150 °C
Heat treatment condition	30 minutes at 400 °C

3. 제조된 마이크로 가스 센서를 이용한 NO₂ 가스의 감도 측정 결과 및 토의

NO₂ 가스의 측정은 SnO₂와 multi-wall CNT를 혼합하여 제조된 multi-layer type 마이크로 가스 센서를 PCB 상에 packaging하여 3,060 ml의 크기로 제작한 가스 챔버에서 평가되었다. 상온에서의 다른 기체의 반응과 NO₂ 가스의 흡탈착에 의한 잔류 저항의 변화를 확인하기 위하여 공기 분위기와 N₂ 가스 분위기에서 aging시킨 후, 272 °C의 일정한 온도에서 NO₂ 가스에 대한 반응을 측정하기 위해 Heater에 Interface 社の Vupower 모델로 2.2 V의 일정한 전압을 인가하여 저항이 안정화될 때까지 aging되었다.

NO₂ 가스의 주입 농도는 주사기로 주입하여 표 2와 같이 계산하여 감도 평가 시에 사용되었다. NO₂ 가스의 농도 변화에 따른 multi-layer type 마이크로 가스 센서의 반응을 평가하기 위해 순차적으로 2.4 ppm, 3.6 ppm, 4.9 ppm을 주입하여, 농도 변화에 따른 감도 및 반응시간, 회복시간이 조사되었다. NO₂ 가스의 주입은 100 cc에 10 초씩 주입하였고, 100 cc 주입 시 110 초, 150 cc 주입 시 105 초, 200 cc 주입 시 100 초 동안 주입하고, 이 시간을 각각 포함하여 각각 2 분 동안 유지 되도록 하였으며, 회복 시간은 300 초 동안 대기 중에서 purging되었다. 또한, 위의 농도 변화에 따

른 감도 측정을 위해 NO₂ 가스 2.4 ppm, 3.6 ppm, 4.9 ppm를 각각 주입, 유지 및 purge하면서 측정하고, 3.6 ppm을 다시 주입, 유지 및 purge하면서 반복 감도를 측정하였다. 감도(S)는 $S = \frac{R_{(gas)} - R_{(air)}}{R_{(air)}}$ 으로 계산된 값이며, R(gas)는 NO₂ 가스와 마이크로 가스 센서가 반응하는 최대 저항 값이고, R(air)는 NO₂ 가스가 주입되기 전의 2.2 V 인가 전압에서의 초기 저항 값을 나타낸다. Multi-layer type 마이크로 가스센서의 NO₂ 가스에 대한 반응은 저항값의 변화로 측정되었다. 저항의 측정은 Fluke 189 multimeter로 1 초마다 측정하여 기록되도록 설정하여 측정되었다. NO₂ 가스의 농도 변화에 따른 감도의 측정 결과 그림 4와 같이 2.4 ppm에서 감도(S)는 2.9, 3.6 ppm에서 감도(S)는 7.4, 그리고, 4.9 ppm에서 감도(S)는 11.2로 농도가 증가함에 따라 센서의 감도가 선형적으로 증가되는 경향을 보였다. 또한, 그림 4 (d)는 반복성 평가를 위해 농도 변화에 따른 감도 측정이어서 (c)와 동일한 3.6 ppm을 주입하여, 동일한 농도에서의 감도를 비교해 본 결과, (c)에서의 감도 7.4에 대하여 (d)의 감도 6.2는 저항 변화의 차이가 (d)의 저항 변화폭의 1% 이내로 확인되어 거의 비슷한 경향을 확인하였다. 또한, NO₂ 가스의 농도 2.4 ppm에서의 감지도 평가 실험의 경우에 있어서, 최대 저항 값의 90%일 때의 반응 시간은 101 초이었고, 최고 저항에서 최저 저항까지의 변화 폭의 10%를 최저 저항 값에 합한 지점의 회복시간은 142 초이었다.

표 2. 챔버 안에 주사기로 주입된 NO₂ 가스의 농도
Table 2. Injected concentrations of NO₂ gas into gas chamber with syringe

주사기(cc)	챔버 부피 (ml)	NO ₂ 가스 통의 농도 (ppm)	NO ₂ 가스 농도 (ppm)
50 cc	3,060 ml	75 ppm	1.2 ppm
100 cc	3,060 ml	75 ppm	2.4 ppm
150 cc	3,060 ml	75 ppm	3.6 ppm
200 cc	3,060 ml	75 ppm	4.9 ppm
250 cc	3,060 ml	75 ppm	6.1 ppm

※ (주사기 cc/챔버부피 cc) × 가스 통의 농도 (ppm) = 주입된 NO₂ 가스의 농도 (ppm)

저자들은 이전 실험에서 동일한 SnO₂/MWCNT의 나노 복합재료를 감지물로 사용하여 multi-layer

type micro platform Type III-1에 도포하여 NO₂ 가스 최대 농도 2.7 ppm에서 평균 감도가 3.17로 평가되었었다[6]. 이전 실험과 본 실험의 감도 차이는 서로 다른 마이크로 플랫폼 type을 사용한 것과, 감지물의 도포량, 측정온도, 챔버 부피, 실제 주입된 NO₂ 가스의 농도 등에 의해 발생된 차이로 나온 결과로 생각되었다. 따라서, 마이크로 센서의 신뢰성을 향상시키기 위하여 제조 시 감지물질의 정량화와 동일 조건에서의 반복성 실험 등을 통해 정확한 감도를 얻는 실험이 필요할 것으로 생각되었다.

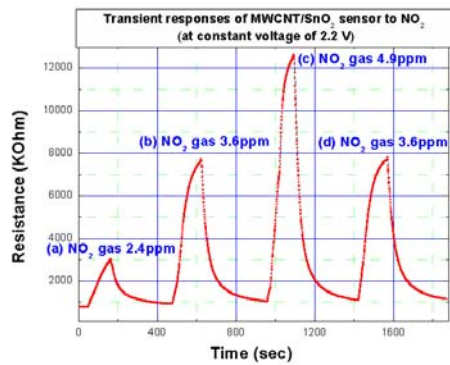


그림 4. Multi-layer type 마이크로 가스센서의 NO₂ 가스 농도에 따른 저항 변화; (a) 2.4 ppm NO₂ gas, (b) 3.6 ppm NO₂ gas, (c) 4.9 ppm NO₂ gas, (d) 3.6 ppm NO₂ gas.
Fig. 4. Resistance changes of the multi-layer type micro gas sensor with NO₂ gas concentrations; (a) NO₂ gas of 2.4 ppm, (b) NO₂ gas of 3.6 ppm, (c) NO₂ gas of 4.9 ppm, (d) NO₂ gas of 3.6 ppm.

IV. 결 론

본 연구에서는 SnO₂ 나노 분말과 multi-wall CNT를 혼합하여 paste 형태의 나노 복합 재료를 제조하여, 마이크로 플랫폼 Type II-1 상에 감지물질을 형성하여 마이크로 가스 센서를 제조한 후, 2.2 V의 일정한 인가전압에서의 NO₂ 가스에 대한 감지 특성을 조사 하였다. NO₂ 가스 농도 변화에 따른 감도 변화를 평가하기 위해 다음과 같이 농도를 2.4 ppm, 3.6 ppm, 4.9 ppm으로 증가시키면서 감도 변화가 평가되었다. 농도가 증가됨에 따라 감도는 2.9, 7.4, 그리고 11.2로 증가하는 경향을 보였다. 또한, 반복성 평가를 위해 위의 농도 변화에 따른 감도 변화 측정 후, 다시 3.6 ppm의 농도에서의 감도를 재측정 하였다. 그 결과, 농도 변화에 따

른 감도 변화에서의 농도 3.6 ppm의 감도와 비슷한 감도를 나타내었다. 이상의 결과는 초기 실험 결과이지만, multi-wall CNT와 SnO₂로 혼합한 나노 복합재료는 NO₂ 가스 센서로 적용 가능할 것으로 생각되었다. 동일 조건의 장기간에 걸친 반복 실험을 통하여 나노 복합재료의 안정성과 재현성 평가가 계속해서 필요할 것이며, 측정 온도에 따른 감도 및 반응시간, 회복시간에 관한 연구도 계속해서 필요할 것으로 생각되었다.

참고문헌

[1] 장선호, 이민경, 김재준, "유비쿼터스 센서 응용 서비스 및 개발 동향", IT SoC Magazine special report, 2006, pp. 10-22.

[2] B.Y. Wei, M.C. Hsub, P.G. Su, H.M. Lin, R.J. Wu, H.J. Lai, "A novel SnO₂ Gas Sensor Doped with Carbon Nanotubes Operating at Room Temperature", Sensors and Actuators B 101, 81-89, 2004.

[3] J. Zhang, A. Boyd, A. Tselev, M. Paranjape, P. Barbara, "Mechanism of NO₂ detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors", Applied Physic Letters 88, 123112, 2006.

[4] Y. Shimizua, A. Jono, T. Hyodo, M. Egashira, "Preparation of large mesoporous SnO₂ powder for gas sensor application", Sensors and Actuators B 108, 5661, 2005.

[5] J.S. Park, S.I. Park, M.H. Lee, K.B. Park, S.H. Jung, H.D. Park, S.D. Kim, Design, Fabrication and Characteristics of Multi-layer Type Micro Platforms with Heaters and Sensing Electrodes on SiN_x Membranes for Ubiquitous Based Micro Gas Sensors Low Power Consumptions, ICUT 2007. 2. 11-14, Dubai. pp. 743-751.

[6] S.I. Park, J.S. Park, M.H. Lee, K.B. Park, H.D. Park, S.D. Kim, I.K. Lee "Fabrication and Characteristics of Micro Gas Sensor Using Nano Composite Materials of Multi-wall CNT and SnO₂ Powder on Multi-layer Type Micro Platform", The 9th Korean MEMS Conference, 2007. 4. 5-7, Jeju. pp. 503-506.

저 자 소 개

박 상 일

2006년 한국항공대 항공재료공학과 학사
 현재 한국항공대 석사 과정, 전자부품연구원 위촉 연구원
 관심분야 : 마이크로 나노 센서, 나노 재료
 Email : psiteal@daum.net
 Email : hong@em.org

박 준 식

1992년 한양대 재료공학과 학사
 1994년 한양대 재료공학과 석사
 2004년 한양대 재료공학과 박사
 현재 전자부품연구원 수석연구원
 관심분야 : 나노 선, 나노 복합 재료, 마이크로 나노 화학 센서, Micro TAS, 마이크로 나노 압전 구동기, MEMS 및 반도체 센서 표준화
 Email : jspark@kiti.re.kr

이 민 호

1999년 서울대 기계설계학과 학사
 2002년 Univ. of Minnesota 기계공학과 석사
 2006년 Rice Univ. 생체의용공학과 박사
 관심분야 : Nanoparticle, biosensor, gas sensor
 Email : mhlee@keti.re.kr

박 광 범

1992년 아주대학교 물리학과 학사
 1994년 아주대학교 물리학과 석사.
 현재 전자부품연구원, 책임연구원
 관심분야 : Micro sensor, micro optics, micro display
 Email : parkkb@keti.re.kr

김 성 동

1983년 경북대 전자공학과 학사
 1990년 경북대 전자공학과 석사
 1996년 Texas A&M Univ. 전기전자공학과 박사
 현재 전자부품연구원 유비쿼터스컴퓨팅연구센터 센터장
 관심분야 : 센서네트워크, u-City, 무선통신
 Email : sdkim@keti.re.kr

박 효 덕

1984년 경북대 전자공학과 학사

1986년 경북대 전자공학과 석사

1993년 경북대 전자공학과 박사

현재 전자부품연구원 나노융합본부장.

관심분야: 마이크로 나노 센서, 바이오 센서

Email: parkhd@keti.re.kr

이 인 규

1982년 서울대 금속공학과 학사

1984년 서울대 금속공학과 석사

1992년 Univ. of Michigan, 재료공학 박사

현재 한국항공대 항공재료공학과 교수

관심분야: MEMS, 미세가공기술을 이용한 압력센서, Flat Panel Displays; ITO 나노분말, TFT-LCD의 투명전극

Email: leeig@hau.ac.kr