

스파터링법에 의해 제작된 WO₃ 박막을 이용한 마이크로 가스센서에 관한 연구

A Study on Micro Gas Sensor Utilizing WO₃ Thin Film Fabricated by Sputtering Method

이영환, 최석민, 노일호, 이주현, 이재홍, 김창교, 박효덕
(Y.H. Lee, S.M. Choi, I.H. Noh, J.H. Lee, J.H. Lee, C.K. Kim, H.D. Park)

Abstract

A flat type microgas sensor was fabricated on the p-type silicon wafer with low stress Si₃N₄, whose thickness is 2 μ m using MEMS technology and its characteristics were investigated. WO₃ thin film as a sensing material for detection of NO₂ gas was deposited using a tungsten target by sputtering method, followed by thermal oxidation at several temperatures (400 $^{\circ}$ C ~ 600 $^{\circ}$ C) for one hour. NO₂ gas sensitivities were investigated for the WO₃ thin films with different annealing temperatures. The highest sensitivity when operating at 200 $^{\circ}$ C was obtained for the samples annealed at 600 $^{\circ}$ C. As the results of XRD analysis, the annealed samples had polycrystalline phase mixed with triclinic and orthorhombic structures. The sample exhibit higher sensitivity when the system has less triclinic structure. The sensitivities, R_{gas}/R_{air} , operating at 200 $^{\circ}$ C to 5 ppm NO₂ of the sample annealed at 600 $^{\circ}$ C were approximately 90.

Key Ward(중요용어) : MEMS, 마이크로센서, NO₂ gas, WO₃ 박막, 스파터링

1. 장 서 론

가스센서의 검지대상이 되는 가스는 LNG, LPG, H₂, CH₄와 같은 폭발성 가스나 CO, NO_x, NH₃등과 같은 유독가스 외에 환경제어를 위한 습도(H₂O), 연기, 알코올 및 악취를 발생해서 불쾌감을 주는 가스, 또는 에너지 절약을 위한 엔진 등의 연소제어에 필요한 O₂ 등 다양하다. 그 중 NO_x는 자동차의 배기가스에 다량 포함되어 있기 때문에 자동차의 사용이 점차 늘어남에 따라 그 배기가스로 대기오염의 주된 원인이 되고 있다. 이 가스들은 공기 중에 미량만 있어도 인체에 심각한 증독 증상을 일으킬 뿐만 아니라 부식성이 강하여 각종 장비의 수명을 단축시키

는 무색무취의 유독가스이다. 또한 대도시의 스모그와 산성비의 원인이 되기도 한다.

이와 같은 가스를 신뢰성 있게 검지, 정량화할 수 있는 감지소자의 개발을 위한 연구가 다각적으로 이루어져 왔다. 특히 최근에는 MEMS (microelectro mechanical system) 기술을 이용한 박막형 가스센서의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 박막형 감지막을 가진 마이크로 가스센서는 소형, 경량화가 가능할 뿐 아니라 공정표준성, 저전력소모, 저 비용 및 온도제어의 정확성 등의 장점을 갖는다.

본 연구에서는 낮은 스트레스를 갖는 Si₃N₄를 다 이아프램으로 사용하여 스파터링 방법으로 WO₃ 감지막을 형성하였고, 히터부와 감지부를 동일면상에 형성하여 감지막의 온도분포를 고르게 하고 공정을 단순화하였다.

* 순천향대학교 전기공학과
(충청남도 아산시 읍내리 순천향대학교,
Fax: 0418-530-1333
E-mail : nih@enterprise.sch.ac.kr)

2. 장 실험 및 측정

2.1 마이크로센서의 제작

히터와 감지 전극을 동일면상에 형성한 마이크로 가스 센서의 구조를 채택하여, 노광 공정에 3장의 마스크를 사용하였으며, shadow 마스크와 스퍼터로 감지막을 증착하였다. 마스크 #1은 히터 및 전극 패턴, 마스크 #2는 감지막 증착 시 히터와 전극의 단락을 막기 위한 passivation용 마스크이고, 마스크 #3은 뒷면 Si_3N_4 식각을 위한 다이아프램 패턴용 마스크이다. 최종적으로 제작된 감지막의 크기는 $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$, 완성된 다이아프램의 크기는 $2 \times 2.5 \text{ mm}^2$, 완성된 소자의 크기는 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 이며 다이아프램의 두께는 $2 \mu\text{m}$ 이다.

그림1은 공정 단면도이며, 자세한 제작 공정은 다음과 같다.

- (1) 기판으로는 저항률이 $10 \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 (1 0 0) 방향의 one-side polishing된 두께 $500 \mu\text{m}$ 의 p-type 4인치 웨이퍼의 양면에 low stress Si_3N_4 가 $2 \mu\text{m}$ 증착된 웨이퍼를 사용하였다.
- (2) 초기 세척한 후에 d.c 스퍼터를 이용하여 Ta와 Pt를 각각 400 \AA / 2000 \AA 증착시켰다.
- (3) 마스크#1을 이용하여, 식각액에서 습식 식각하여 히터와 전극의 패턴을 형성한다.
- (4) SiO_2 를 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)로 5000 \AA 증착시킨 후, 마스크 #2로 passivation용 패턴을 형성한다.
- (5) Shadow 마스크를 이용하여 감지막인 WO_3 를 스퍼터링 하여 증착시킨다.
- (6) 마스크 #3과 RIE를 이용하여 Si_3N_4 를 건식 식각하여, 후면 식각시 보호막이 되도록 패턴을 형성한다.
- (7)다이아프램을 얻기위하여 후면을 TMAH(Tetramethylammonium Hydroxide) 용액으로 습식 식각한다. 이때 전면을 보호하기 위하여 특수 제작된 기구를 사용하였다
- (8) 최종적으로 완성된 마이크로 센서는 500°C , 600°C , 700°C 에서 1시간동안 열처리를 하였다. 이와 같은 공정을 이행하여 면적이 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 이고, 두께가 $2 \mu\text{m}$ 인 다이아프램위에 마이크로가스센서가 제작되었다.

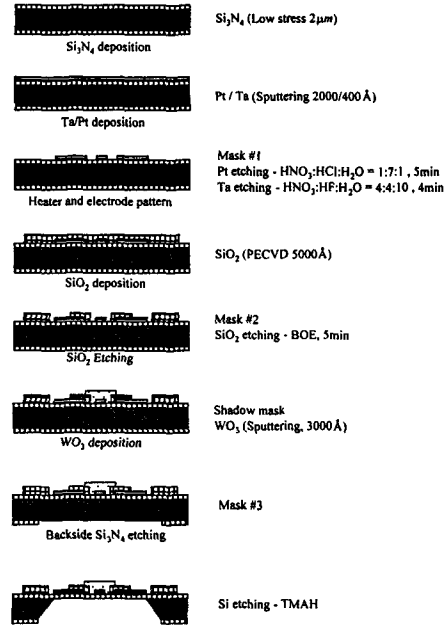


그림 1. 마이크로센서의 공정 단면도

2.2 가스 감지 특성

제작된 가스 센서는 외부에서 열을 가하는 것이 아니라 자체에 부착된 히터를 이용하여 감지 온도까지 열을 가하여 동작시켰다. 히터부에 가한 전압의 변화에 따른 다이아프램의 온도를 알기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.

- (1) 제작된 마이크로 가스센서를 온도 조절이 가능한 hot plate 위에 놓고 온도를 변화 시켜 가면서 히터부의 저항을 측정한다.
 - (2) 히터부의 전압을 0 [V] 에서부터 증가시켜 가면서 히터의 전류 및 저항을 측정한다.
 - (3) 위 두 실험의 결과를 비교하여 전압의 인가에 따른 다이아프램의 온도를 추정한다.
- 마이크로 가스 센서의 흡착에 따른 저항값의 변화를 측정하기 위하여, 외부의 공기와 차단된 가스 반응기를 제작하였다. MFC를 사용하여 순도 99%의 공기와 100 ppm 의 NO_2 가스가 가스 반응기 안으로 $1 \sim 5 \text{ ppm}$ 의 NO_2 가스가 흐르도록 조절하여, 온도 변화 ($150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)와 가스 농도의 변화에 따른 저항의 변화량을 측정한다.

3. 장 결과 및 고찰

그림2는 인가 전압에 따른 동작 온도의 변화를 나

타낸다. 또한 온도와 인가전압의 선형 관계를 나타내고 있다.

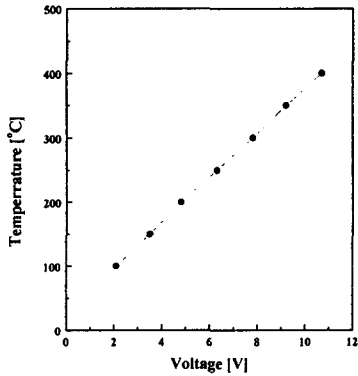


그림2. 인가전압에 따른 동작온도 특성

그림3은 각각 다른 열처리 온도에서 NO₂를 주입하였을 경우의 감도를 나타낸다. 4~5[V]의 전압을 인가하고, 동작 온도가 200°C일 때 각각 500°C, 600°C, 700°C에서 1시간 열처리를 하여 감도를 측정하는 것으로 열처리 온도가 600°C 이상에서는 오히려 감도가 감소함을 알 수 있다. 최적의 감도를 얻을 수 있는 열처리 온도는 600°C이었으며, 감도가 가장 우수하였다.

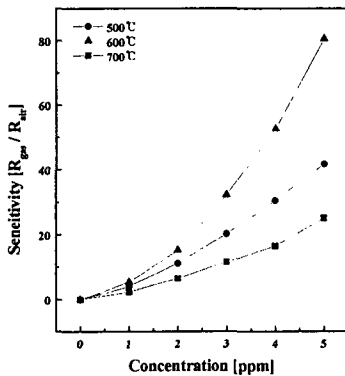


그림3. 열처리 온도별 NO₂ 농도에 따른 가스감응 특성

그림4는 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석 결과로써, $2\theta = 23.08^\circ$ 에서 (0 0 1) 방향의 orthorhombic 결정구조가 나타나고 있으며, 이 구조는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성장이 이루어지고 있음을 나타내고 있다. 또한, $2\theta = 24.3^\circ, 28.9^\circ, 32.9^\circ, 34.04^\circ$ 에

서는 triclinic 구조를 나타내고 있으며, 열처리 온도가 600°C까지는 결정성장이 감소하다가 600°C를 넘어서면 다시 증가하는 것을 알 수 있다.

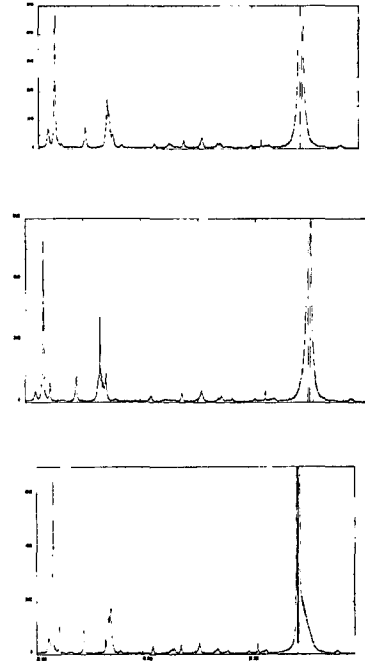


그림4. 열처리 온도에 따른 XRD 패턴

그림5는 소자의 NO₂ 가스에 대한 시간응답 특성을 나타낸 것이다. NO₂ 가스에 대한 반응시간은 가스 주입시 즉시 반응하였으나, 회복시간은 1시간 정도였다.

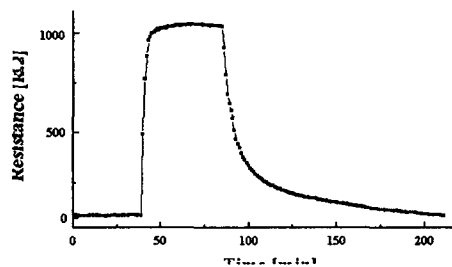


그림5. NO₂ 가스에 대한 시간응답 특성

4. 장 결론

1) XRD 분석을 통하여 orthorhombic 결정에 대하여 triclinic 결정의 비율이 작아질수록 NO₂ 가스에 대

해 높은 감도를 보여주는 것을 확인하였다

2) NO₂ 가스에 대한 최고의 감도는 600℃에서 열처리 후 감지온도를 200℃로 하였을 때 나타났으며, 이때의 전력소모는 약 60mW 정도였다. 1~수 ppm의 NO₂농도에서도 우수한 감도를 나타내고 있으며, 5 ppm에서의 감도(R_{gas}/R_{air})는 약 90이다.

참고 문헌

- [1]. 전선택, 최우성, "ZnO와 ZnO-CuO 후막의 일산화탄소 감응 특성", The journal of Korea Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 9, No. 8, pp. 819-824, 1996
- [2]. Y. Yasukawa, T. Seki, J. Muramatsu, "Film-type In₂O₃ gas sensor", Sensors and actuators Vol B, No 13-14, pp. 613-614, 1993
- [3]. K. C. Lee, D. H. Yun, H. S. Pa가 et al., "Microelectric thin film gas sensor for detecting CH₃SH", Proceedings of The Fourth Conference on Sensor Technology, Vol. 4, No. 1, pp. 242-245, 1993
- [4]. N. Yamazoe, N. Miura "Some Basic Aspects of Semiconductor Gas Sensors", Chemical Sensor Technology, Vol. 4, pp. 19-42, 1992