

# 다이아프램 구조를 이용한 탄소나노튜브 가스 센서의 제작

김성운\*, 한재천\*\*, 조우성\*\*\*, 주병권\*\*\*, 조현섭\*\*, 김영조\*\*,  
\*서울시립대학교 전자전기컴퓨터공학부  
\*\*청운대학교 디지털 방송공학과  
\*\*\*고려대학교 전자공학과  
e-mail : epazet@hanmail.net

## Fabrication of carbon nanotube gas sensor using a diaphragm structure

Sung-Woon kim\*, Chun-Jae Han\*\*, Woo-Sung Cho\*\*\*,  
Byeong-Kwon Ju\*\*\*, Hyun-Seob Cho\*\* and Young-Cho Kim \*\*  
\*Dept of Electronic & Electrical & Computer,  
University of Seoul  
\*Dept of Digital Broadcasting & Electronics Engineering,  
Chungwoon University  
\*\*Dept of Electronic Engineering, Korea University

### Abstract

The micro-gas sensor based on carbon nanotubes (CNTs) was fabricated and its gas sensing characteristics on nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) have been investigated. The sensor consists of a heater, an insulating layer, a pair of contact electrodes, and CNT-sensing film on a micromachined diaphragm. The heater plays a role in the temperature change to modify sensor operation. Gas sensor responses of CNT-film to NO<sub>2</sub> at room temperature are reported. The sensor exhibits a reversible response with a time constant of a few minutes at thermal treatment temperature of 130°C.

**Key word** : Gas sensor (가스 센서), Carbon nanotube (CNT, 탄소나노튜브), Nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>, 이산화질소), Recovery (회복).

### 1. 서론

나노물질에 대한 관심은 지난 몇 년 동안 빠르게 증가해왔다. 특히, 탄소나노튜브는 많은 응용 잠재력에 의해서 새로운 물질로써 제안되었다[1]. 현존하는 전기적 센서의 물질들에는 반도체 성질을 가지는 산화물[2,3], 실리콘 소자[4,5]와 전도성 폴리머[6] 등이 있다. 반도체 성질의 산화물은 이산화질소와 암모니아를 검출하는 가장 널리 사용되고 있지만, 이러한

센서들은 산화물과 가스 분자 사이의 화학적 반응을 향상시키기 위해 높은 동작 온도(200~600°C)를 요구한다. 또한 전도성 폴리머들은 이산화질소를 검출하기 위해 사용되고 있지만, 매우 높은 초기 저항(10GΩ 이상)으로 인하여 센서 감도에 한계를 가지고 있다. 최근, 탄소나노튜브를 기본으로 하는 가스 센서[7-14]들은 넓은 표면적, 화학적 안정성, 상온에서의 가스 흡착성, 나노 크기의 직경 등의 탄소나노튜브의 특성에 의해서 주목받고 있다. 기존 연구에

서 알려진 가스 센서로써 탄소나노튜브의 응용 가능성은 하나의 단일벽 탄소나노튜브와 단일벽 탄소나노튜브로 이루어진 매트 형태로 나누어져있다[7]. 하나의 단일벽 탄소나노튜브를 소자에 적용하기 위한 제작 공정에는 어려움이 많고, 탄소나노튜브의 특성에 크게 영향을 받아 재현성이 떨어지기 때문에, 단일 탄소나노튜브에 크게 영향을 받지 않는 탄소나노튜브로 이루어진 매트 형태에 대한 관심이 모아지고 있다.

이에 본 논문에서는 센서의 흡탈착 특성을 개선시키기 위해, 다이아프램[16,17] 위에 히터, 접촉 전극 쌍과 열 화학기상증착법[18]으로 통합된 구조와 탄소나노튜브를 제작하였다.

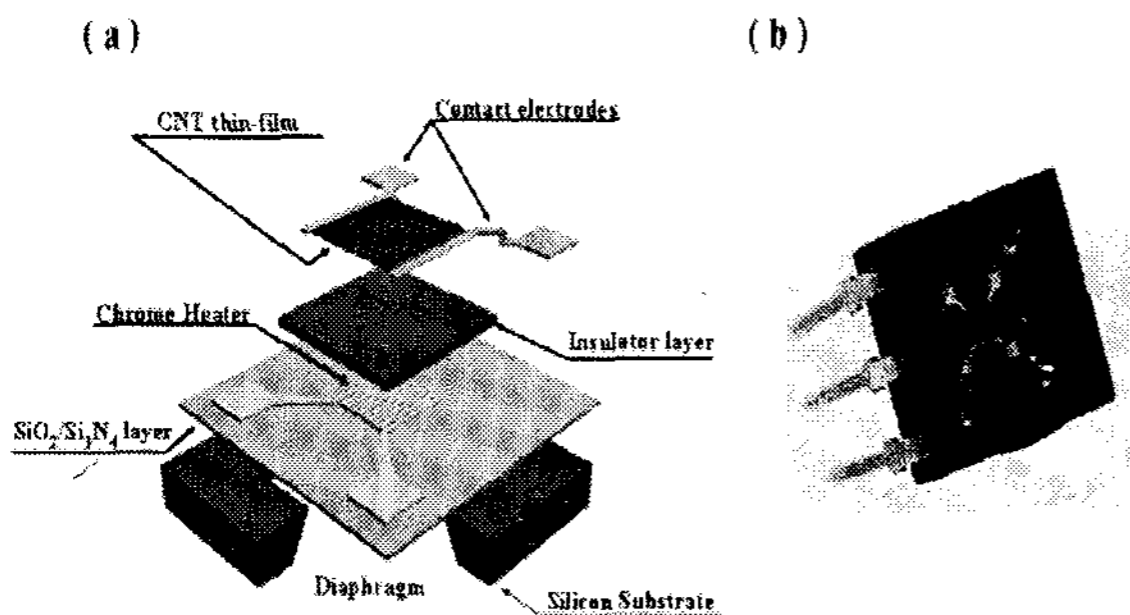


그림 1. (a) 탄소나노튜브 가스 센서의 모식도  
(b) 패키징된 가스 센서

## 2. 실험방법

### 2.1 다이프램이 포함된 구조체 제작

면적이  $3 \times 3 \text{mm}^2$ 이고 두께가  $450 \mu\text{m}$ 인 실리콘 기판은 뒷면을 식각하여 면적이  $1.5 \times 1.5 \text{mm}^2$ 이고 두께가  $20 \mu\text{m}$ 인 다이아프램을 형성하였다. 다이아프램 면적 안에 크롬(Cr) 히터, 전극, 절연막과 면적이  $1.05 \times 1 \text{mm}^2$ 인 탄소나노튜브 감지막이 위치한다. 그림 1은 센서의 모식도와 패키징된 실제 센서 사진을 보여주고 있다. 센서 제작 공정은 그림 2와 같다.

- (1) 양면 가공된 p형 웨이퍼 위에 열산화 공정으로  $\text{SiO}_2$ 를  $1 \mu\text{m}$  성장시키고, 그 위에 저압 화학기상 증착법 (LPCVD, Low Pressure Chemical Vapor Deposition)으로  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 증착하였다[그림 2의 (b)].
- (2) 히터 위에 절연막의 평탄화를 위해서  $\text{SiO}_2$ 를 플라즈마 화학기상 증착법 (PECVD, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)으로 증착하고, 반응성 이온 식각 (RIE, Reaction

Ion Etching)공정으로 히터 패턴을 형성하였다 [그림 2의 (c)].

- (3) 형성된  $\text{SiO}_2$  박막 위에 RF-스퍼터링법으로 크롬(Cr)을 증착하고 lift-off 공정으로 저항성 크롬(Cr) 히터를 형성하였다[그림 2의 (d)].
- (4) 히터와 전극 및 탄소나노튜브 감지막의 전기적 절연을 위해  $\text{SiO}_2$ 를 플라즈마 화학기상증착법 (PECVD)으로 증착하고, 패턴을 형성 후 반응성 이온 식각으로  $\text{SiO}_2$  절연막을 형성하였다[그림 2의 (e)].

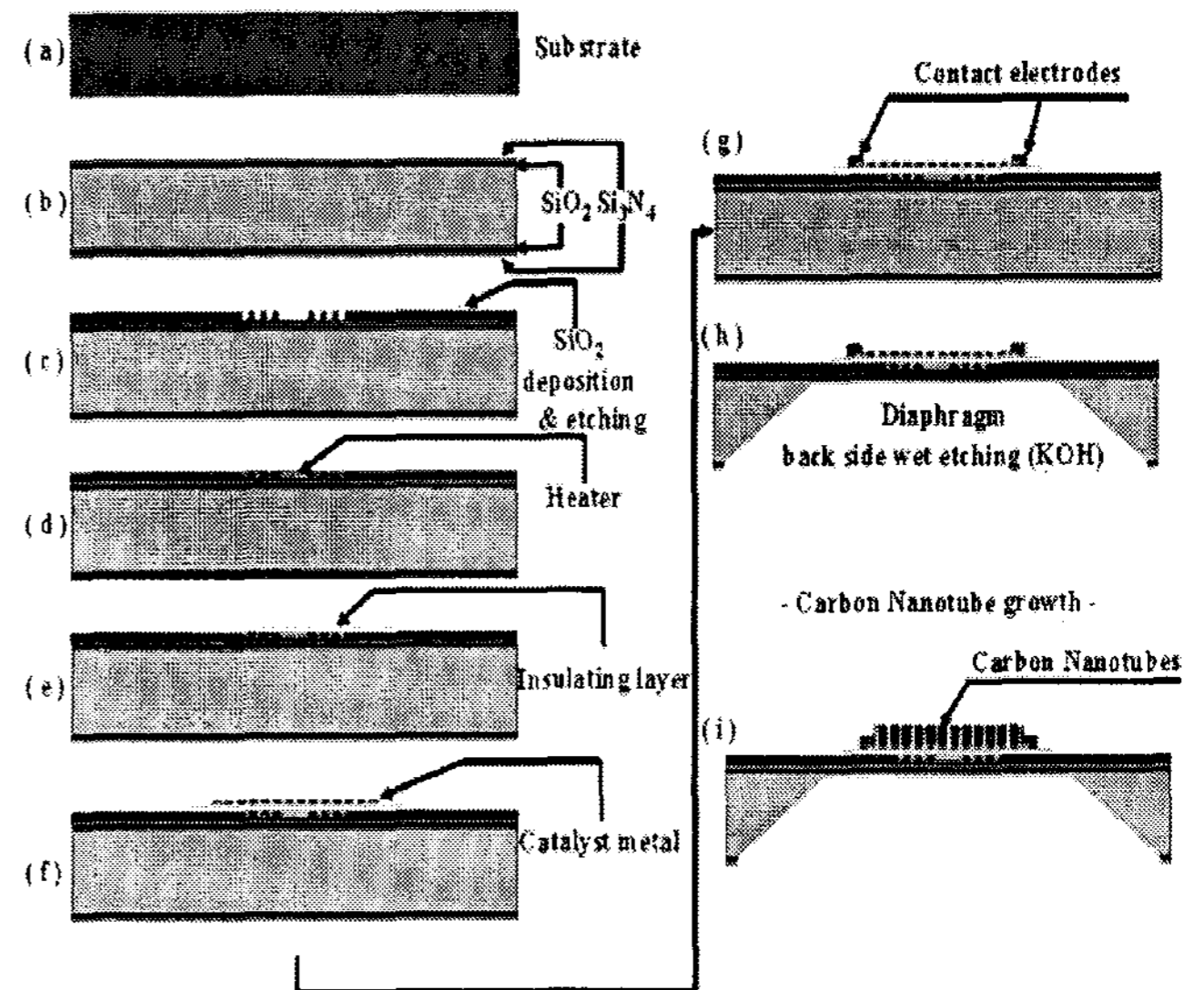


그림 2. 탄소나노튜브 가스 센서 제작 공정

- (5) 촉매 금속 코발트(Co)는 RF-스퍼터링법으로  $8 \text{nm}$  증착하고, lift-off 공정으로 형성하였다[그림 2의 (f)].
- (6) 크롬(Cr) 전극은 RF-스퍼터링법으로 증착하고, lift-off 공정으로 형성하였다[그림 2의 (g)].
- (7) 웨이퍼 뒷면에  $\text{CF}_4$  가스를 이용한 반응성 이온 식각 공정으로 실리콘을 식각하기 위한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  식각창을 형성한 후에, 식각액인 수산화칼륨 (KOH)를 사용하여 두께  $20 \mu\text{m}$ 의 다이아프램을 형성하였다[그림 2의 (h)].
- (8) 최종적으로, 탄소나노튜브 감지막은 열 화학기상 증착법[18]에 의해서 합성한다[그림 2의 (i)]. 열 화학기상증착법은 생성물이나 원료가 다양하고, 고순도 물질을 합성하기에 적합하며, 미세구조를 제어할 수 있고, 대면적, 선택적 성장이 가능하여 폭넓게 사용되고 있는 합성법이다. 아르곤 (Ar)/수소( $\text{H}_2$ )분위기 하에 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ )과 촉

때 금속(Cobalt)을 이용하여 합성하였다. 제작된 구조체를 열 화학기상증착장치의 반응로 안쪽에 석영판 위에 올려놓고  $10^{-3}$  torr 진공을 형성시킨 후에 헬로겐 램프에 의해 10분 동안 빠르게 750°C까지 상승시켰다. 이 과정 동안, 촉매 금속의 표면을 활성화하고, 반응로 안에 잔존 가스에 의한 촉매 금속과 전극의 산화를 막기 위해서 반응로 내부를 수소 분위기로 형성시켰다. 합성하는 동안에, 반응로의 총 압력은 20torr, Hydrocarbon 원료인 아세틸렌( $C_2H_2$ )가스의 유량은 5sccm이고, 암모니아( $NH_3$ )가스의 유량은 80sccm으로 일정하게 유지하였다. 탄소나노튜브 합성 후에, 반응로는 상온에 도달할 때까지 수소와 아르곤을 혼합하여 계속해서 주입하였다.

### 3. 결과 및 고찰

두 개의 평행하게 패터닝된 전극 사이에 포토리소그래피 공정에 의해서 패터닝된 얇은 코발트 촉매층 위에 선택적 수직 성장한 탄소나노튜브 감지막을 형성시켰다.

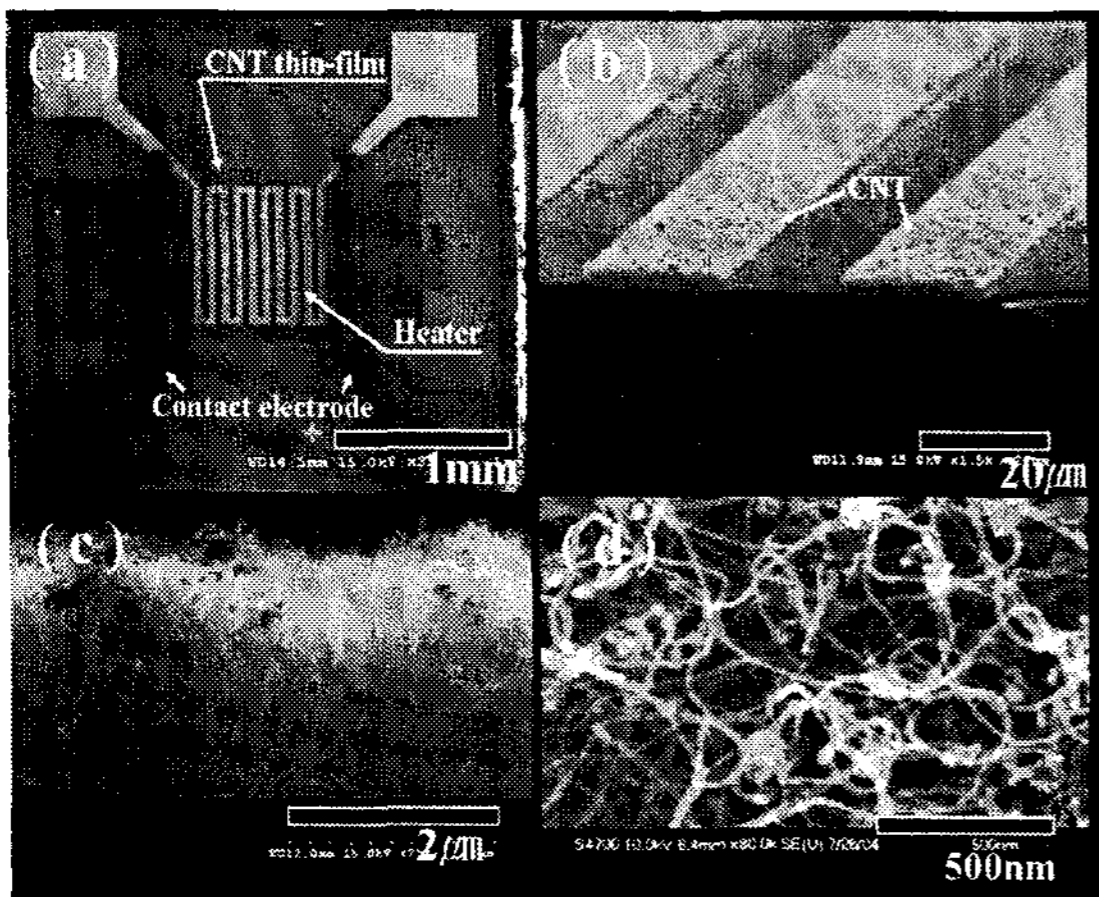


그림 3. 제작된 센서의 FE-SEM 사진  
(a) 센서 표면 (b) 센서 단면 (c) 탄소나노튜브 감지막 단면 (d) 탄소나노튜브 감지막 표면

### 4. 결론

탄소나노튜브 가스 센서는 다이아프램 위에 히터, 접촉 전극쌍, 절연막을 포함하는 통합 구조를 제작한 후, 열 화학기상증착법으로 합성된 탄소나노튜브로 이루어진 감지막을 형성하여 구현하였다.

### 참고문헌

- [1] H. Dai, "Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties," *Acc.Chem. Res.*, vol. 35, pp. 1035-1044, 2002.
- [2] Y. Takao, K. Miyazaki, Y. Shimizu, and M. Egashira, "High ammonia sensitive semiconductor gas sensors with double-layer structure and interface electrodes," *J.Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp.1028-1033, 1994.
- [3] 김승렬, 윤동현, 홍형기, 권철한, 이규정, "산화물 반도체형 후막 가스 센서의 이산화질소 감지 특성," *센서학회지*, 제6권, 제6호, pp.451-457, 1997.
- [4] A. Mandelis and C. Christofides, *Physics, Chemistry, and Technology of Solid State Gas Sensor Devices*. New York: Wiley, 1993.
- [5] O. H. Elibol, D. Morisette, D. Akin, J. P. Denton, and R. Bashir, "Integrated nanoscale silicon sensors using top-down fabrication," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 4613- 4615, 2003.
- [6] F. Zee and J. W. Judy, "Micromachined polymer-based chemical gas sensor array," *Sens. Actuators B*, vol. 72, pp. 120-128, 2001.
- [7] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors," *Science*, vol. 287, pp. 622-625, 2000.
- [8] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, and K. J. Cho, "Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection," *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 347-351, 2003.
- [9] S. Santucci, S. Picozzi, F. Di Gregorio, L. Lozzi, C. Cantalini, L. Valentini, J. M. Kenny, and B. Delley, "NO<sub>2</sub> and CO gas adsorption on carbon nanotubes: experiment

- and theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 119, pp. 10904-10910, 2003.
- [10] L. Valentini, L. Lozzi, C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Ottaviano, and S. Santucci, "Effects of oxygen annealing on gas sensing properties of carbon nanotube thin films," *Thin Solid Films*, vol. 436, pp.95-100, 2003.
- [11] C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny, and S. Santucci, "NO<sub>2</sub> gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Sens. Actuators B*, vol. 93, pp. 333-337, 2003.
- [12] K. G. Ong, K. Zeng, and C. A. Grimes, "A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor," *IEEE Sensor J.*, vol. 2, pp. 82-88, 2002.
- [13] O. K. Varghese, P. D. Kichamber, D. Cong, K. G. Ong, and C.A. Grimes, "Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes," *Sens. Actuators B*, vol. 81, pp. 32-41, 2001.