

논문 2006-43SD-8-3

금속 산화물 나노구조형 마이크로 박막 센서의 제작 및 가스 응답 특성

(Microfabrication of Thin Film Sensor with Metal Oxide Nanostructure
and Their Gas Sensing Properties)

강 봉 휘*, 이 상 록**, 송 갑 득***, 주 병 수**, 이 덕 동**

(Bong-Hwi Kang, Sang-Rok Lee, Kap-Duk Song, Byung-Su Joo, and Duk-Dong Lee)

요 약

Sn과 Zn 금속을 이용해 각각 산소와 아르곤 가스를 주입한 대기압 분위기에서 열처리를 통해 SnO₂와 ZnO 나노박막을 형성시켰다. 나노구조로 형성된 SnO₂ 박막의 경우 CO 가스(5,000 ppm)에 대해 200 °C의 동작온도에서 약 50 %의 감도를 나타내었으며, SnO₂ 나노 금속산화물에 Pt 금속을 이온 코팅법에 의해 첨가한 박막의 경우에는 동작온도 150 °C에서 73 %의 높은 감도를 얻을 수 있었다. 순수 ZnO 나노 박막의 경우 NO_x(20 ppm) 가스에 대해 낮은 감도를 나타내었으나, Cu를 이온 코팅법에 의해 첨가한 박막의 경우에는 동작온도 200 °C에서 90 %의 높은 감도를 나타내었다. 나노 구조가 아닌 SnO₂와 ZnO 박막이 가지는 CO와 NO_x에 대한 가스 감도에 비해 매우 높은 감도를 가짐을 알 수 있었다.

Abstract

SnO₂ and ZnO nanostructures were grown on the surface of thin film by heat treatment of metal Sn, Zn under Ar gas flow and O₂ at atmospheric pressure, respectively. The sensitivity of the SnO₂ thin film device on which grown nanowires to CO gas(5,000 ppm) was 50 % at the operating temperature of 200 °C. In case of using Pt as catalysts, the sensitivity was enhanced and operating temperature was reduced(73 % at 150 °C). The sensitivity of the ZnO nanorods device using Cu as catalysts to NO_x gas was 90 % at the operating temperature of 200 °C. It was found that the sensitivity to CO and NO_x gases for the device on which grown nanostructures was much higher than those for general thin film device.

Keywords: SnO₂, ZnO, Nanowire, Nanorod, Gas sensor

I. 서 론

최근 소자의 저소비전력화 및 특성 향상을 위해 나노 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^[1-5]. 나노 물질을 이용한 가스센서로의 기술 개발은 나노물질이 가스는

높은 표면 반응 특성으로 인해 가스센서로 응용되기 위해 적합한 소자이기도 하다. 최근 실리콘 나노와이어(nanowire), 단중벽 나노 튜브(single wall carbon nanotube, SWNT), 나노 입자(nano particle)를 가지는 금속 산화물 반도체 등이 화학 및 바이오 분야에서 탁월한 감도 및 선택성으로 인해 연구가 활발히 진행 중이다^[6]. 일반적인 반도체식 센서^[7]는 고온(200 ~ 400 °C)의 반도체 산화물 표면에 가스가 흡착하면 반도체와 가스의 전자 수수로 인해 전도도가 변하는 특성을 이용하여 가스를 검지하는 방식이다. 반도체식 가스센서의 가스 감응은 표면 반응에 의한 것이므로 나노튜브(nanotube), 나노와이어(nanowire) 및 나노로드(nanorod) 등의 나노산화물 구조가 가스의 감응에 유리한 장점을 가진다. 특히 SnO₂와

* 정희원, 대구과학대학 경찰사이버보안과
(Dept. of Cyber Police Security, Taegu Science College)

** 정희원, 경북대학교 전자전기컴퓨터학부
(School of Electrical Engineering and Computer Science, Kyungpook National University)

*** 정희원, 경북대학교 모바일 디스플레이 산학연 센터
(Mobile Display Research Center, Kyungpook National University)

접수일자: 2006년5월15일, 수정완료일: 2006년8월2일

ZnO는 열처리 및 합성 방법에 따라 다양한 구조를 가질 수 있고 여러 가지 첨가제의 적용으로 특정 가스에 대한 선택성을 부여할 수 있는 장점을 갖고 있다.

본 연구에서는 진공에서 열증착기(thermal evaporator)로 금속 Sn, Zn 박막을 감지 전극 위에 먼저 증착한 후, 대기압하에서 Ar 또는 O₂ 가스를 유입시켜 나노구조를 갖는 산화막 감지물질을 형성하여 유독가스인 CO 및 NO_x 가스에 대한 감응 특성을 조사하였다. 또한 백금(Pt, 이하 Pt), 구리(Cu, 이하 Cu) 등의 촉매를 나노구조 위에 분산시켜 안정도, 감도 및 선택성의 향상 여부를 살펴보았다.

II. 실험 방법

고온의 열처리 공정 과정에서 기판의 열화를 최소화하기 위하여 quartz 기판을 사용하였다. 먼저 세척한 quartz 기판 위에 스핀 코터(spin coater)를 사용하여 image reverse PR인 AZ 5214E를 전면 도포하였다. 그런 다음, mask #1을 사용하여 히터 및 IDT(interdigitated transducer) 형태의 감지 전극용 패턴을 형성한 후 DC 스퍼터(DC sputter, 2 inch, SAM WON ENG. CO)를 사용하여 Ti/Pt를 200 Å/2,000 Å의 두께로 증착, lift off 방법으로 전극을 형성하였다. 감지막부를 형성하기 위하여 스핀 코터를 사용하여 positive PR인 AZ 1512를 백금(Pt) 전극이 형성된 기판 위에 전면 도포 한 후, mask #2를 사용하여 감지막이 증착될 패턴을 형성하였다. 그런 다음, 열증착기(thermal evaporator, KOREA VACUUM CO)를 사용하여 IDT 전극 위에 Sn, Zn 박막을 증착하여 lift off 한 후, 증착된 Sn 박막은 전기로(electric furnace, LINDBERG, 1-800-657-0770)를 사용하여 대기압에서 Ar 가스를 900 °C에서 3 시간동안 주입하여 SnO₂ 나노와이어를 형성하였고, Zn 박막은 650 °C에서 O₂ 가스를 2 시간 동안 주입하여 ZnO 나노로드를 형성하였다. 전체 제작 공정과 제작된 소자의 사진을 각각 그림 1, 2에 나타내었다. 본 연구에서 제작된 센서는 제조공정을 단순화하기 위하여 동일면상에 감지 전극과 히터 전극을 형성하였다. 감지 전극의 선폭 및 전극 간격은 40 μm/40 μm이고, 감지 전극에서 20 μm의 간격을 두고 동일면상에 선폭 20 μm의 Pt 히터 전극과 온도센서를 제작하였다. 감지막부는 2.25 mm²의 면적으로 제작하였다. 또한 박막 소자의 CO 및 NO_x 가스에 대한 감도 향상을 위해 각각 SnO₂ 나노와이어가 형성된 박막에 Pt 40, ZnO 나노로

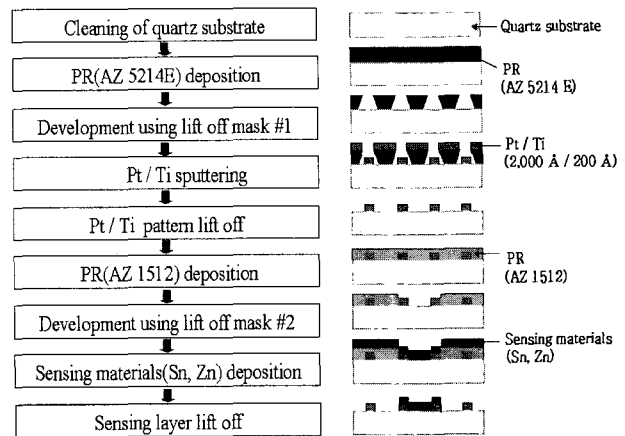


그림 1. 소자 제작 공정도
Fig. 1. Flow chart of process sequence.

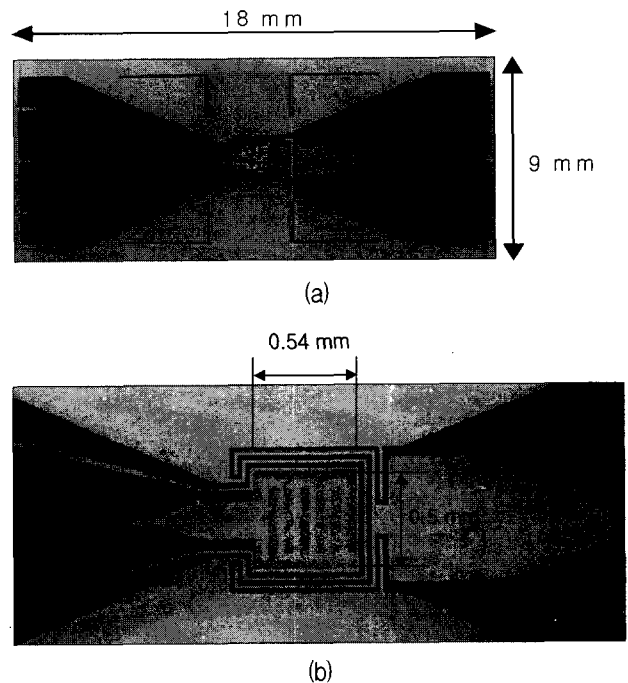


그림 2. 제작된 소자의 사진
(a) 전면부 (b) 감지막확대부
Fig. 2. Photographs of fabricated sensor.
(a) Front view
(b) Magnification of sensing area

드가 형성된 박막에 Cu를 소량 이온 코팅하였다.

III. 결 과

그림 3은 제작된 히터의 인가전력에 따른 온도 특성을 보여주고 있다. 인가전력 증가에 따라 선형적인 온도의 증가를 가짐을 알 수 있다.

그림 4는 감지막으로 사용된 Sn과 Zn 박막의 SEM 사진이다. 그림 4(a)는 열처리 전(열증착 직후)의 Sn 박

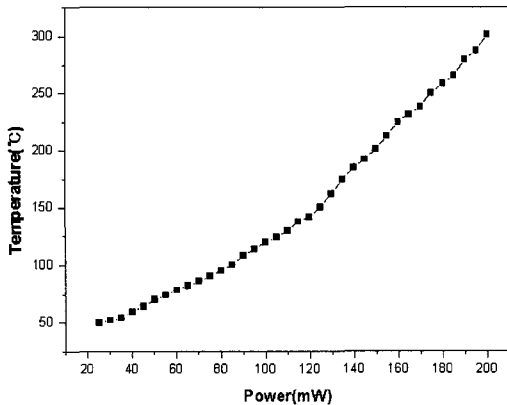


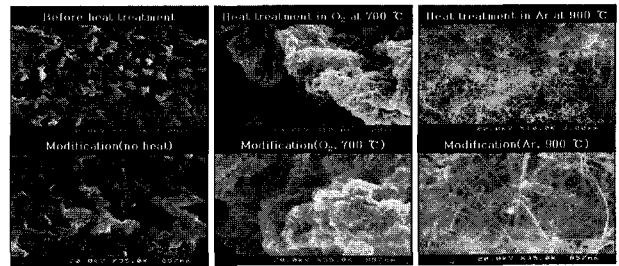
그림 3. 히터의 온도특성

Fig. 3. Temperature characteristics of heater.

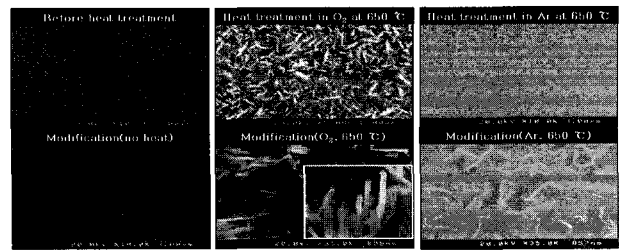
막, O₂ 가스 유입으로 열처리 된 SnO₂ 박막 그리고 Ar 가스를 유입시켜 열처리한 SnO₂ 박막의 SEM 사진을 보여준다. 진공분위기가 아닌 대기압하에서 900 °C의 온도로 Ar 가스를 3 시간 동안 유입시켜 열처리할 경우, 나노와이어가 성장됨을 알 수 있다. 나노와이어의 성장은 유입 가스의 종류와 가스 유량(3.5 ml/min.)에 의존한다. 그림 4(b)는 Zn 박막의 열처리 전과 O₂ 가스 유입을 통한 열처리 후의 SEM 이미지로서 650 °C의 온도에서 O₂ 가스를 3.0 ml/min.의 양으로 2 시간동안 유입시켜 열처리할 경우, ZnO 나노로드가 박막 위에 형성되었다. 이와 같이 본 연구에서 형성된 나노구조는 일반적인 나노구조의 성장 메카니즘인 VLS(vapor-liquid-solid) 메카니즘과는 달리 촉매를 사용하지 않으므로 액상(liquid) 과정이 생략된 VS(vapor-solid) 메카니즘에 의해 생성되었다^[8]. 또한 가스와의 반응시, 나노구조가 형성된 후에 촉매를 전면 분산시킬 수 있기 때문에 촉매에 대한 효과가 증대될 것이라 예상된다.

제작된 센서의 가스에 대한 감응 특성을 조사하기 위하여 그림 5와 같은 측정장치도를 설계하였다. 시험대상 가스로는 CO와 NO_x 가스를 사용하였고 기준 가스로는 air를 사용하였다. 그림 5와 같이 제작된 센서를 반응조에 넣고 가스 주입 전과 후의 전압차를 측정하여 저항값으로 변환시켜 센서의 감응 특성을 LabVIEW 프로그램을 사용하여 조사하였다. 센서의 특정 가스에 대한 감응 특성은 식 (1)에 의해 정의된 감도(sensitivity, S)를 이용하여 조사하였다. R_{air}는 공기중의 센서 저항, R_{gas}는 가스 반응 시의 센서 저항을 각각 나타낸다.

$$\text{감도 } S(\%) = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \times 100 \quad (1)$$



(a)



(b)

그림 4. SEM 사진 (a) Sn (b) Zn

Fig. 4. Photographs of SEM. (a) Sn (b) Zn.

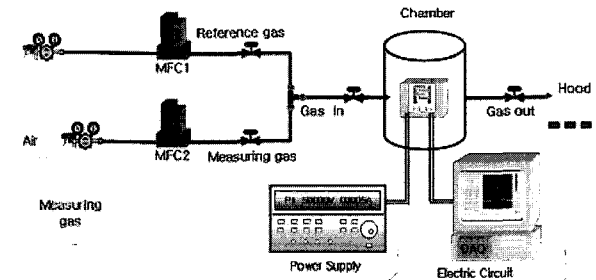
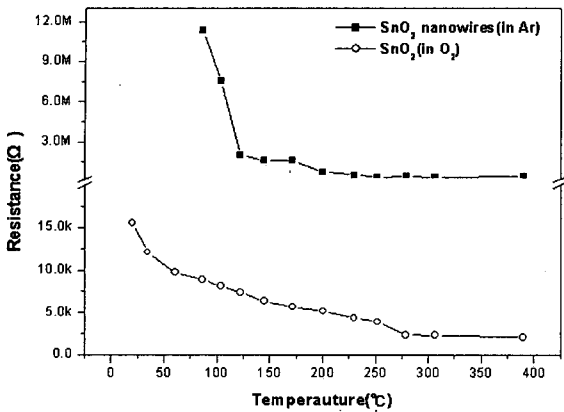


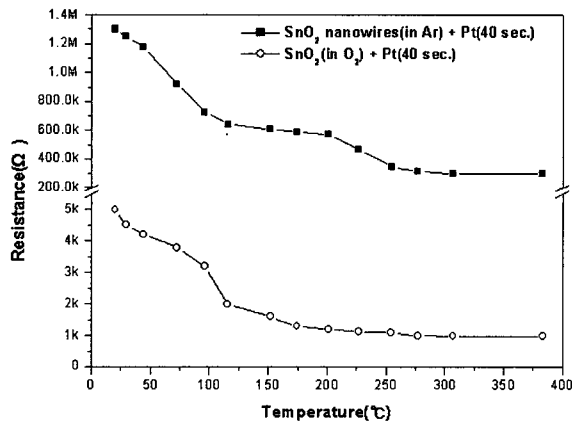
그림 5. 측정장치의 개략

Fig. 5. Schematic diagram of measurement apparatus.

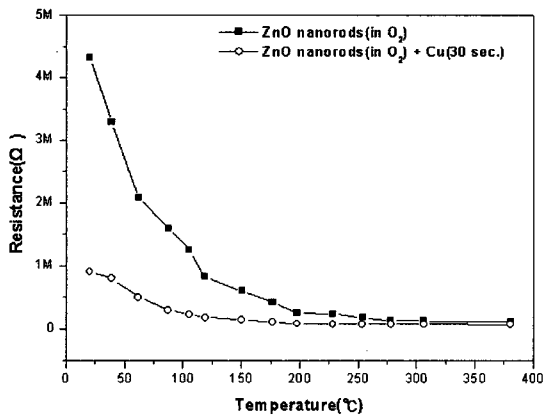
그림 6은 감지막의 온도에 따른 저항 특성을 보여준다. 그림 6(a)는 O₂ 가스를 유입시켜 열처리한 SnO₂ 박막과 Ar 가스를 유입시켜 SnO₂ 나노와이어를 성장시킨 박막의 저항 특성을 보여주고 있고 그림 6(b)는 각각의 박막 위에 이온 코터(ion coater, Eiko, IB. 3)를 사용하여 Pt를 소량 이온 코팅(5 mA의 전류로 40 초 동안 코팅, 진공도 15 Pa)한 후의 저항 특성을 보여준다. 그림 6(c)에서는 Zn 박막을 O₂ 가스를 유입시켜 열처리하여 ZnO 나노로드가 성장된 박막과 Cu를 소량 이온 코팅(5 mA의 전류로 30 초 동안 코팅, 진공도 15 Pa)한 후의 박막의 저항 특성을 비교하였다. SnO₂ 나노와이어가 성장된 박막은 나노와이어의 성장으로 인해 박막의 저항이 증가하여 상온에서는 상용 디지털멀티미터(digital multimeter)로는 저항 측정이 불가능하였고 100 °C 이상의 온도에서부터 저항을 측정할 수 있었다. 나노와이어 또는 나노로드가 성장된 박막은 나노와이어가 성장



(a)



(b)



(c)

그림 6. 박막의 온도에 따른 저항 특성 (a) SnO₂ (b) SnO₂+Pt (c) ZnO/ZnO+Cu

Fig. 6. Resistance characteristics of thin film by temperature. (a) SnO₂ (b) SnO₂+Pt (c) ZnO/ZnO+Cu.

되지 않은 SnO₂ 박막 소자에 비해 낮은 온도에서 저항의 안정화가 이루어지는 것을 알 수 있다.

그림 7, 8은 제작된 센서의 감도를 감지막의 형태 및

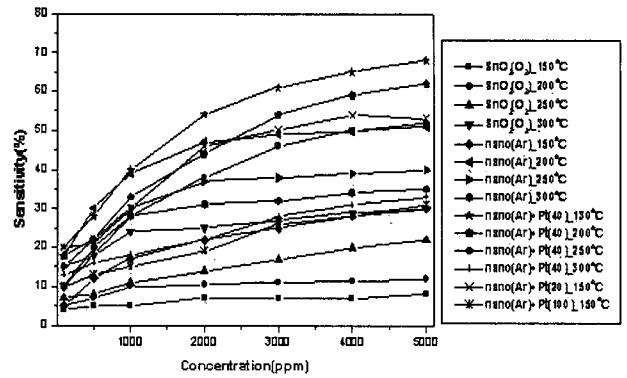


그림 7. SnO₂ 박막의 CO 가스에 대한 감도
Fig. 7. Sensitivity of SnO₂ thin film for CO.

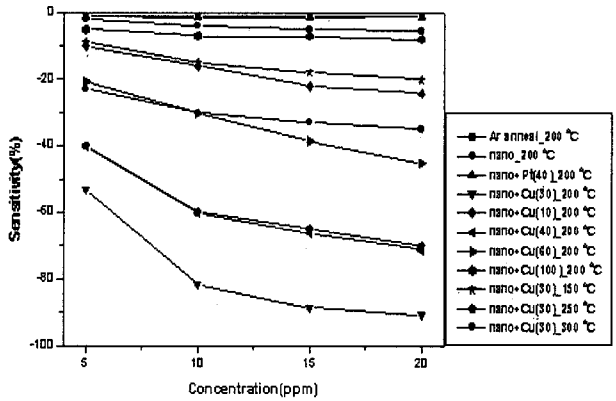
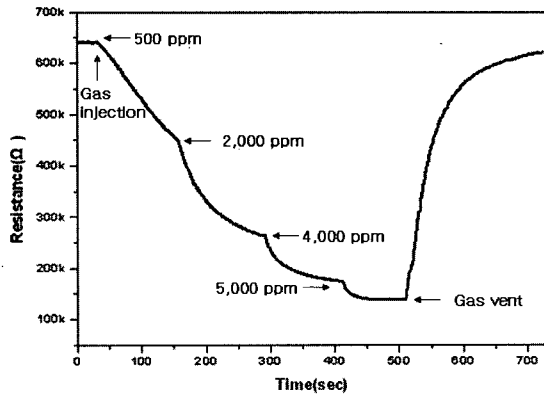


그림 8. ZnO 박막의 NO_x 가스에 대한 감도
Fig. 8. Sensitivity of ZnO thin film for NO_x.

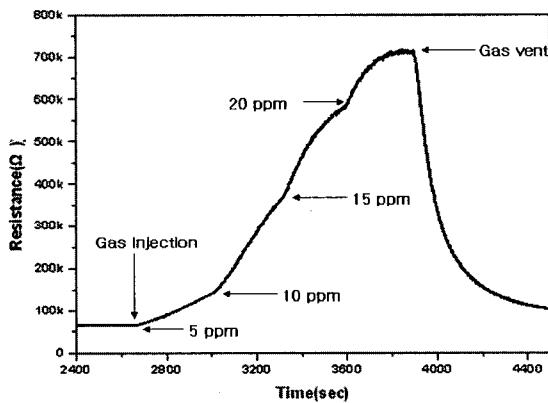
동작온도별로 조사한 결과이다. 그림 7은 SnO₂ 박막, SnO₂ 나노와이어가 성장된 박막 그리고 SnO₂ 나노와이어 위에 Pt를 이온 코팅한 박막소자의 CO 가스에 대한 감도를 보여준다. SnO₂ 나노와이어(900 °C, Ar 열처리)의 CO 5,000 ppm에 대한 감도는 200 °C의 동작 온도에서 최대 50 %를 나타내어 SnO₂(700 °C, O₂ 열처리) 박막 소자에 비해 높음을 알 수 있다. 또한 촉매로 Pt를 40 초 동안 이온 코팅 한 경우, 동일한 농도에 대해 23 % 정도의 감도 향상과 동작온도를 130 °C로 낮추는 효과를 보였다.

그림 8은 Ar 가스 유입으로 열처리한 ZnO 박막, O₂ 열처리로 나노로드가 성장된 ZnO 박막, 나노로드가 성장된 박막 위에 Pt 또는 Cu를 이온 코팅한 소자의 NO_x 가스에 대한 감응 특성을 보여준다. 나노로드가 성장된 ZnO 박막(650 °C, O₂ 열처리)에 Cu를 30 초 동안 이온 코팅한 소자가 다른 소자에 비해 NO_x 가스에 대해 가장 높은 최대 -90 %의 감도를 200 °C의 동작온도에서 가짐을 알 수 있다.

그림 9는 CO 및 NO_x 가스에 대해 가장 우수한 감도



(a)



(b)

그림 9. 실제 반응 곡선
 (a) SnO₂ 나노와이어+Pt (b) ZnO 나노로드+Cu
 Fig. 9. Real response curve.
 (a) SnO₂ nanowires+Pt (b) ZnO nanorods+Cu

를 보인 소자의 실제 반응 곡선을 보여주고 있다. 그림 9(a)는 나노와이어가 성장된 SnO₂ 박막에 Pt를 40 초 동안 이온 코팅한 소자의 CO 가스에 대한 실제 반응 곡선이고 그림 9(b)는 나노로드가 성장된 ZnO 박막에 Cu를 30초 동안 이온 코팅한 소자의 NO_x 가스에 대한 실제 반응 곡선을 보여주고 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 열증착법으로 Sn, Zn 금속 박막을 형성한 후, 이를 대기압하에서 Ar 또는 O₂ 가스를 유입시켜 열처리함으로써 SnO₂ 나노와이어 및 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 나노구조의 성장은 반응 가스의 종류 및 가스의 유입량에 의존하였다. SnO₂ 나노와이어는 900 °C의 온도에서 Ar 가스를 3.5 ml/min의 양으로 3

시간 동안 유입시켰을 때 나노와이어가 형성되었고 ZnO 나노로드는 650 °C의 온도에서 O₂ 가스를 3.0 ml/min의 양으로 2 시간 유입시켰을 때 나노로드가 형성되었다. 나노구조의 형성으로 인해 가스 반응에 기여하는 표면적의 증대 및 열전달 특성의 향상 효과를 가져 올 수 있었다. 또한 SnO₂는 Pt, ZnO는 Cu를 소량 이온 코팅함으로써 각각 CO 및 NO_x 가스에 대해 낮은 동작 온도에서 우수한 감도를 나타냄을 확인하였다.

참 고 문 헌

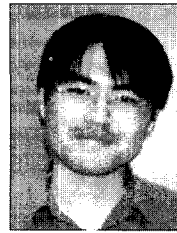
- [1] Z. L. Wang, "Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides" Materials to nanodevices, Adv. Mater. vol. 15, pp. 432-436, 2003.
- [2] J. X. Wang, D.F. Liu, et al, "Growth of SnO₂ nanowires with uniform branched structures", Solid State Communications. vol. 130, pp. 89-94, 2004.
- [3] C. M. Carney. S. Yoo and S. A. Akbar, "TiO₂-SnO₂ nanostructures and their H₂ sensing behavior", Sensors and Actuators B. vol. 108, pp. 29-33, 2005.
- [4] Y. Chean, X. Cui, K. Zhang, D. Pan, S. Zhang, B. Wang and J. G. Hou, "Bulk-quantity synthesis and self-catalytic VLS growth of SnO₂ nanowires by lower-temperature evaporation", Chemical Physics letters. vol. 369, pp 16-20. 2003.
- [5] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, "Nanobelts of semiconducting oxides", Science. vol. 291, pp. 1947-1949, 2001.
- [6] M. Z. Atashbar . S. Singamaneni, "Room temperature gas sensor based on metallic nanowires" Sensors and Actuators B , vol. 111-112, pp. 13-21, 2005.
- [7] B. C. Tofield, Solid State Gas Sensors, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia pp. 213-221, 1987.
- [8] G. H. Lee et al., "Fabrication of chestnut bur-like particles covered with ZnO nanowires", Journal of Crystal Growth, vol. 277, Issues 1-4, pp. 15-19, 2004.

저 자 소 개



강 봉 휘(정회원)
 1988년 경북대학교 전자공학과
 학사 졸업.
 1991년 경북대학교 전자공학과
 석사 졸업.
 1997년 경북대학교 전자공학과
 박사 수료.

<주관심분야 : 반도체 가스센서, 반도체 공정>



이 상 록(정회원)
 2004년 영남대학교 전자공학과
 학사 졸업.
 2006년 경북대학교 전자공학과
 석사 졸업.
 <주관심분야 : 반도체 공정, 열선
 형 가스센서>



송 갑 득(정회원)
 1994년 경북대학교 전자공학과
 학사 졸업.
 1996년 경북대학교 전자공학과
 석사 졸업.
 2006년 경북대학교 전자공학과
 박사 졸업.

<주관심분야 : 반도체, 디스플레이, MEMS>



주 병 수(정회원)
 1998년 대구대학교 전자공학과
 학사 졸업.
 2000년 경북대학교 전자공학과
 석사 졸업.
 2003년 경북대학교 전자공학과
 박사 수료.

<주관심분야 : SAW 센서, 센서 애플리케이션>



이 덕 동(정회원)
 1966년 경북대학교 물리학
 학사 졸업.
 1974년 경북대학교 전자공학과
 석사 졸업.
 1984년 연세대학교 전자공학과
 박사 졸업.

<주관심분야 : 가스센서, 반도체 공정>