SiC 마이크로 히터가 내장된 극한 환경용 NO 센서의 제작과 특성

김강산 · 정귀상*

Fabrication of NO sensor integrated SiC micro heaters for harsh environments and its characteristics

Kang-San Kim and Gwi-Sang Chung*

Abstract

This paper describes the fabrication and characteristics of a NO sensor using ZnO thin film integrated 3C-SiC micro heater based on polycrystalline 3C-SiC thin film of operation in harsh environments. The sensitivity, response time, and operating properties in high temperature and voltages of NO sensors based SiC MEMS are measured and analyzed. The sensitivity of device with pure ZnO thin film at the heater operating power of 13.5 mW (300 °C) is 0.875 in NO gas concentration of 0.046 ppm. In the case of Pt doping, the sensitivity of at power consumption of 5.9 mW (250 °C) was 1.92 at same gas flow rate. The ZnO with doped Pt was showed higher sensitivity, lower working temperature and faster adsorption characteristics to NO gas than pure ZnO thin film. The NO gas sensor integrated SiC micro heater is more strength than others in high voltage and temperature environments.

Key Words : NO gas sensor, ZnO, SiC micro heater, harsh environment

1. 서 론

지난 수십년간, 인류의 기술과 산업이 발전함에 따라 화석연료의 사용이 급증하여 환경오염이 심각해졌고, 공해저감과 삶의 질 향상에 대한 욕구가 높아지면서 대기 환경의 중요성이 그 어느 때보다 중요한 문제로 부각되고 있다. 특히, 차량이나 공장 등에서 불완전 연소로 인해 발생하는 NO 가스는 폐수종으로 사망까지 이르는 매우 유해한 가스로 보고되고 있다^[1].

SnO₂^[2], ZnO^[3], In₂O₃^[4], 또는 WO₃^[5] 등을 이용한 금속산화물 NO 가스 센서는 장시간 안정적이고, 가스감응 특성이 우수하며 저가 및 소형으로의 제작이 가능하여 반도체 공정과 센서의 스마트화 기술과의 호환성이 좋아서 최근에는 가장 널리 이용되고 있다.

지금까지 금속산화물 NO 가스 센서는 집적된 히터의 전력효율과 정확한 온도조절, 감지물질의 가스에 대

한 정확한 감지와 제어에 관하여 중점적으로 이루어졌다. 그리고 가스센서 제작 기술의 발전과 정확하고 미세한 가스 감지를 위하여 자동차, 항공, 선박이나 공장 등의 연소 기관 내부와 같은 400 °C 이상의 고온, 고전압, 고전압 및 화학적 오염과 같은 극한 환경에 응용이 가능하고 내구성이 우수한 가스센서가 요구되고 있다^[6].

3C-SiC는 Si보다 에너지 밴드갭이 크고 열팽창계수가 낮으며 기계적, 화학적 특성이 우수하여 Si이 적용되기 어려운 극한 환경에서도 사용이 가능하다. 또한, AlN은 열전도도가 매우 우수하며 3C-SiC와의 격자부정합(1 %)와 열팽창계수의 차이(18 %)가 매우 낮아 극한 환경용 가스센서의 적용에 적합하다^[7]. 또한, Pt 히터는 인가전압 15 V 이상에서 고전류로 인해 파괴되는 반면, 본 논문에서 사용된 SiC 히터는 30 V 이상의 고전압에서도 사용가능하며 Pt 히터에 비해 500 °C까지 발열하는 데에 소비전력 매우 적어 다양한 분야에 응용이 가능하다^[8].

더구나, 가스 감지 물질 ZnO는 3.3 eV의 직접 천이형의 넓은 에너지 밴드갭을 갖는 물질로 나노스케일 구조, 촉매물질의 첨가, 적절한 동작온도 등에 의해 가스 선택성과 감도, 응답시간 등 가스에 대한 특성 향상

울산대학교 전기전자정보시스템공학부(School of Electrical Eng., University of Ulsan)

*Corresponding author : gschung@ulsan.ac.kr

(Received : February 23, 2010, Revised : March 26, 2010

Accepted : April 1, 2010)

Fig. 1. NO gas sensor integrated 3C-SiC micro heater; (a) Packaged image, (b) top and cross section view.

이 용이하여 NOx, H₂, CO, C₂H₅OH, O₂ 가스 감지 물질로 연구가 활발히 이루어지고 있으나, 낮은 온도에서 쉽게 성장이 가능한 ZnO 박막을 이용한 NO 센서에 대한 연구는 아직까지 이루어지지 않고 있다^[9].

본 연구는 AIN/3C-SiC 멤브레인을 이용한 저전력, 고전압 그리고 균일한 온도분포를 갖는 SiC 마이크로 히터위에 열전도도가 우수한 AIN 절연층과 감지물질 ZnO 박막에 촉매물질 Pt를 첨가하여 극한 환경용 NO 가스센서의 제작과 특성 분석 및 평가에 관한 것이다.

2. 실험

Fig. 1 (a)와 (b)는 SiC 마이크로 히터가 집적된 NO 가스 센서의 패키징된 이미지와 표면 및 단면도를 나타낸 것이다. 이미 제작된 3C-SiC 마이크로 히터위에 열전도도가 우수한 AIN을 절연층으로 0.3 μm를 증착하고, 감지물질 ZnO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터로

Fig. 2. Sensitivity variations of NO sensors integrated SiC heater by using ZnO and Pt/ZnO sensing materials with heating temperature.

약 0.5 μm 증착하여 SiC 마이크로 히터가 집적화된 NO 가스센서를 제작하였다^[8].

제작된 센서에 SiC 마이크로 히터와 ZnO 감지막에 Al 와이어를 연결하여 마이크로 히터에는 DC 전압원을 인가했으며 ZnO 감지막에는 KEITHLEY 4200-SCS 단자로 가스의 감도를 측정하였다. 감도는 다음 식으로 계산하였다.

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a}$$

여기서, R_g는 가스 존재하에서의 저항값, R_a는 대기 중에서 센서의 저항값을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Fig 2는 집적화된 SiC 마이크로 히터의 히팅 온도에 따른 순수 ZnO과 Pt가 첨가된 ZnO를 감지물질로 각각 사용한 NO 센서의 감도 변화를 나타낸 것이다. 전자의 경우, 0.046 ppm NO 가스 유량과 약 13.5 mW (300 °C)에서 약 0.8의 감응 특성을 보였다. 그러나, 후자의 경우는 5.9 mW(250 °C)에서 약 1.92의 감도로 50 °C 이상 낮은데도 불구하고 감도는 2.4배 증가하였다. Pt는 분자상태의 산소를 촉매작용에 의해 표면에 고농도로 흡착된 후에 원자상태의 산소로 해리되고, 그 농도차에 의해 ZnO 박막에 음이온의 형태로 더 많이 흡착되기 때문에 표면전위장벽의 높이를 증가시켜 감도를 향상시킨다^[10]. 또한, WO₃를 센싱물질로 이용한 NOx 가스센서는 수 ppm의 가스 유량과 히팅온도 200 °C에서 0.5 감도를 나타낸 것과 비교할 때^[11], 본

Fig. 3. Variations of time response and resistance of NO sensors integrated SiC heater by using ZnO and Pt/ZnO sensing materials with times at 5.9 mW (250 °C) heating.

연구의 Pt/ZnO NO 가스는 저소비전력형 고감도의 가능성을 보였다.

Fig. 3은 SiC 히터가 집적화된 순수 ZnO와 Pt가 첨가된 ZnO를 각각 감지 물질로 사용한 NO 센서의 시간응답 특성과 저항의 변화를 나타낸 것이다. SiC 히터의 인가전력이 약 5.9 mW(250 °C)에서 순수 ZnO만 감지물질로 이용한 소자의 경우, NO 가스 주입 후 약 100 sec 후에 포화되었지만, 촉매물질 Pt가 첨가된 경우에는 약 80 sec 만에 포화되었다. 회복시간 또한 Pt/ZnO NO 센서의 경우가 더 빠른 특성이 나타났다. 촉매금속 Pt가 분자상태의 산소를 가스물질 표면에 고농도로 흡착하는 역할을 함으로 가스감지 물질에 가스가 포화되는 시간도 단축되었을 것이라고 사료된다. 이는 기존의 졸 겔법으로 증착된 ZnO 나노와이어 NO 센서에 비해 약 40 sec 정도 빠른 수치이다^[12]. 촉매금속 Pt는 화학적, 열적 안정성이 높아 고온 및 오염된 환경에서 변형 및 변질 없이 사용이 가능하여 차량, 공장 등의 기관 내부와 같은 환경에 응용이 적합할 것이다.

Fig. 4는 5.9 mW(250 °C)에서 NO 가스 유량의 변화에 따른 Pt/ZnO NO 센서의 저항 특성 변화를 나타낸 것이다. 극미량(0.046 ppm)의 NO 가스에서도 저항이 약 0.2 MΩ씩 증가하는 결과를 얻었으며, 이는 200 °C에서 수 ppm의 가스 유량을 감지하는 기존의 WO₃ 박막형태의 가스센서에 비해 분해능이 우수한 특성을 나타내었다. 분해능이 매우 작아 미세한 가스에 영향을 받는 인체와 관련된 바이오 분야나 가정용으로 응용이 기대된다.

Fig. 5는 Pt/ZnO를 센싱 물질로 SiC 마이크로 히터

Fig. 4. The resistance variation of Pt/ZnO NO sensor to increasing gas flow rate.

Fig. 5. The operating property of NO gas sensor in high temperature environments.

가 5.9 mW(250 °C)로 히팅했을 경우와 히터가 없을 경우에 주변 온도에 따른 NO 센서의 특성을 분석한 것이다. 센서는 250 °C까지 일정한 감도를 유지하다가 300 °C 이상에서는 주위의 온도에 영향으로 감도가 상온에 비해서 약 19.8 %까지 감소하였지만, 비교적 정상적으로 가스를 감지하였다. 본 연구를 통해 Si 기반의 센서가 적용되기 어려운 400 °C 이상에서도 제작된 NO 센서는 이상 없이 동작 가능성을 확인하였다. 이것은 멤브레인 물질인 AlN/3C-SiC가 밴드갭이 크고 열팽창계수와 격자부정합의 차이가 적어 내열성이 우수한 특성으로 인해 나타난 결과라고 사료된다.

Fig. 6은 집적된 AlN/SiC 멤브레인 위에 마이크로 Pt와 SiC 히터에 인가전압에 따른 감도의 변화와 고전압 한계를 나타낸 것이다. Pt 히터가 집적된 경우, 약 8.4 V의 인가전력에서 최고의 감도 1.9를 나타내었고

Fig. 6. Comparisons of sensitivity and operating properties in high voltages of Pt/ZnO NO sensor integrated SiC with Pt micro heaters fabricated on AlN/SiC membrane.

약 15 V까지는 정상적으로 동작하다가 그 이상에서는 발화되어 디바이스가 파괴되는 현상이 나타난 반면, SiC 히터가 집적된 경우에는 약 6.7 V에서 최고의 감도 1.92를 나타내었고 약 30 V의 인가전압까지 정상적으로 작동하였다. 이 결과, SiC 히터가 집적화된 NO 센서가 Pt 히터가 집적화된 경우에 비해 낮은 전압에서 최고의 감도를 얻을 수 있었고 15 V 이상의 고전압에서 내구성이 우수하여 극한 환경용 NO 센서에 적용이 가능하며 차량에서 사용되는 12 V~24 V 전원에 직접 사용 가능하므로 차량용 NO 센서용으로 적합하다.

4. 결 론

본 연구에서는 AlN/3C-SiC 멤브레인 위에 3C-SiC 마이크로 히터를 집적한 극한 환경용 ZnO 박막을 이용한 NO 가스 센서를 제작하고, 촉매물질 Pt를 첨가하여 감도, 온도, 응답시간특성의 변화를 측정하고, 분석하였다.

순수한 NO 가스센서는 집적된 마이크로 히터의 소비전력이 13.5 mW(300 °C) 가스 유량 0.046 ppm에서 약 0.8의 감도를 얻었으나, 촉매금속 Pt를 첨가한 경우, 히터의 소비전력 약 5.9 mW (250 °C)에서 1.92의 감도로 촉매물질이 첨가되지 않은 경우보다 낮은 온도에서 높은 감도, 빠른 응답시간 특성, 고온 동작특성과 SiC 히터가 집적된 NO 센서가 Pt 히터가 집적된 경우에 비해 고전압에서 내구성이 우수한 특성을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

따라서, 적은 소비전력, 낮은 온도에서 빠른 응답시

간특성, 극미량의 가스 분위기에서도 비교적 높은 감도를 갖고, 고온, 고전압 및 고진동, 화학적으로 오염된 분위기에서도 동작 가능한 극한 환경용 Pt/ZnO NO 가스센서는 자동차뿐만 아니라 공장, 항공, 조선 분야에도 응용될 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 주관하는 산학협력실 지원사업으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. C. Belmonte, J. Puigcorbe, J. Arbiol, A. Vila, J. R. Morante, N. Sabate, I. Gracia, and C. Cane, "High-temperature low-power performing micro-machined suspended micro-hotplate for gas sensing applications", *Sen. Actu. B*, vol. 114, pp. 826-935, 2006.
- [2] J. D. Prades, A. Cirera, J. R. Morante, J. M. Pruneda, and P. Ordejón, "Ab initio study of NOx compounds adsorption on SnO₂ surface", *Sen. Actu. B*, vol. 126, pp. 62-67, 2007.
- [3] S. C. Navale, V. Ravi, I. S. Mulla, S. W. Gosavi, and S. K. Kulkarni, "Low temperature synthesis and NOx sensing properties of nanostructured Al-doped ZnO", *Sen. Actu. B*, vol. 126, pp. 382-386, 2007.
- [4] M. Ali, Ch. Y. Wang, C. -C. Rohlig, V. Cimalla, Th. Stauden, O. Ambacher, "NOx sensing properties of In₂O₃ thin films grown by MOCVD", *Sen. Actu. B*, vol. 129, pp. 467-472, 2008.
- [5] D. S. Lee, S. D. Han, Y. M. Son, and D. D. Lee, "Fabrication and NOx sensing characteristics of WO₃ based thick film devices doped with TiO₂ and noble metals", *J. of the Kor. Sen. Soc.*, vol. 6, no.4, pp. 274-279, 1997.
- [6] F. Solzbacher, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier, and M. Eickhoff, "A highly stable SiC based micro-hotplate NO₂ gas-sensor", *Sen. Actu. B*, vol. 78, pp. 216-220, 2001.
- [7] J. Komiyama, K. Eriguchi, Y. Abe, S. Suzuki, H. Naknishi, T. Yamane, H. Murakami, and A. Koukitu, "Polarities of AlN films and underlying 3C-SiC intermediate layers grown on (111) Si substrates", *J. Cryst. Growth*, vol. 310, pp. 96-100, 2008.
- [8] G. S. Chung and J. M. Jeong, "Fabrication of 3C-SiC micro heaters and its characteristics", *J. of the Kor. Sen. Soc.*, vol. 18, no. 4, pp. 311-315, 2009.

- [9] N. Koshizaki and T. Oyama, "Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor", *Sen. Actu. B*, vol. 66, pp. 119-121, 2000.
- [10] P. K. basu, P. Bhattacharyya, N. Saha, H. Saha, and S. Basu, "The superior performance of the electrochemically grown ZnO thin films as methane sensor", *Sen. Actu. B*, vol. 133, pp. 357-363, 2008.
- [11] V. Khatko, J. Calderer, E. Llobet, and X. Correig, "New technology of metal oxide thin film preparation for chemical sensor application", *Sen. Actu. B*, vol. 109, pp. 128-134, 2005.
- [12] S. L. Lee, "Fabrication of microsensor for detection of CO and NO_x using nanostructures metallic oxide", *Kyungpook national Univ., Doctoral thesis*, Daegu, pp. 50-52, 2006.

김 강 산

- 2008년 3월 울산대학교 전기전자정보시스템(공학석사)
- 현재 울산대학교 전기전자정보시스템공학부 박사 과정
- 주관심분야: 3C-SiC MEMS, Hydrogen sensor, porous 3C-SiC

정 귀 상

- 1992년 3월 TUT(공학박사)
- 2004년 2월 UC Berkeley 연구교수
- 2009년 8월 Stanford University 방문교수
- 현재 울산대학교 전기전자정보시스템공학부 교수
- 주관심분야: Sensor nodes & Energy harvesting based on M/NEMS