

## 온도 가스 감지 다기능성 세라믹 복합 센서

문희규<sup>1,2</sup>, 심영석<sup>1</sup>, 김도홍<sup>1</sup>, 류정호<sup>4</sup>, 김진상<sup>1</sup>,  
박형호<sup>2</sup>, 박동수<sup>4</sup>, 윤석진<sup>1,a</sup>, 장호원<sup>1,3,b</sup>

<sup>1</sup> 한국과학기술연구원 전자재료연구센터

<sup>2</sup> 연세대학교 신소재공학과

<sup>3</sup> 서울대학교 재료공학과

<sup>4</sup> 한국기계연구원 부설 재료연구소 기능세라믹연구실

## Temperature and Gas Sensing Multifunctional Ceramic Sensors

Hi Gyu Moon<sup>1,2</sup>, Young-Seok Shim<sup>1</sup>, Do Hong Kim<sup>1</sup>, Jung ho Ryu<sup>4</sup>, Jin-Sang Kim<sup>1</sup>,  
Hyung-Ho Park<sup>2</sup>, Dong-Soo Park<sup>4</sup>, Seok-Jin Yoon<sup>1,a</sup>, and Ho Won Jang<sup>3,b</sup>

<sup>1</sup> Korea Institute of Science and Technology, Electronic Materials Research Center, Seoul 136-791, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>3</sup> Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

<sup>4</sup> Korea Institute of Materials Science, Functional Ceramics Research Group, Changwon 641-010, Korea

(Received July 3, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted July 24, 2012)

**Abstract:** Multifunctional structures with two kinds of materials have been intensively investigated in order to improve their electrical characteristic with two functions simultaneously. However, the research regarding of multifunctional ceramic sensor is still in a preliminary stage and how to integrate them with low-cost and high-yield mass production process remains a challenge issue. In this study, we fabricated the multifunctional ceramic sensor composed of temperature and gas sensors. Moreover, we investigated the CO sensing properties of three dimensional nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film gas sensors fabricated with silica (SiO<sub>2</sub>) nanosphere (Ø= 750 nm). Compared to plain films, the nanostructured films show enhanced gas sensing of greater sensitivity and a faster response. This result reveals that significantly increased sensitivity is an increase in the effective surface area for the adsorption of gas molecules.

**Keywords:** Multifunctional sensors, Complex ceramic sensor, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gas sensors, NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Nanostructure

### 1. 서 론

복합 센서와 관련된 분야는 매년 급격히 성장하여 유비쿼터스 및 환경, 생체 시스템 등 다양한 사업 분야의 활성화와 고용효과를 크게 증가시켜 왔다 [1,2].

이런 분야의 전자기기는 초소형화, 환경친화, 다기능 그리고 고성능화를 지향하는 방향으로 발전하게 될 것으로 전망되어 각종 전자기기의 부품은 환경 친화적인 세라믹 소재를 기반으로 대체될 것이다 [2-4]. TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 세라믹 소재는 재료특성상 매우 강한 결합력을 가져 높은 고온안정성, 내구성이 있으며 친환경적이다 [5]. 또한 소재를 에피 박막형태로 성장시키거나 구조를 다양한 제조

a. Corresponding author; [sjyoon@kist.re.kr](mailto:sjyoon@kist.re.kr)

b. Corresponding author; [hwjang@snu.ac.kr](mailto:hwjang@snu.ac.kr)

공정을 통하여 나노구조로 제어한다면, 고기능화를 갖는 전자소자를 구현할 수 있다. 하지만 적용될 산업 수요에 맞도록 소재를 제조하고 나노형태를 제어하는 것이 매우 어렵기 때문에 기존 국내 반도체 산업분야에서 발달된 박막제조기술 및 나노기술을 적용하여 소형화, 복합기능화, 지능화된 세라믹소재를 개발하기 위한 연구가 반드시 필요한 실정이다 [2]. 더욱이 복합기능화 수요에 효과적으로 대응하기 위해서는 다양한 물리, 화학량을 동시에 인식하는 기능을 갖추고 여러 분야에 응용할 수 있어야 한다.

최근 활발히 연구되고 있는 온도/가스 복합센서는 MEMS 기술은 센서를 집적화한 다기능화로 융합되어 가는 추세이며 특히, 미국, 일본 등 국외에서는 고감도화뿐만 아니라 세라믹 소재 기반의 센서 제조기술로 각종 센서를 신호 회로와 집적하여 다층구조의 일체형 복합센서 개발에 집중하고 있다 [1]. 이에 따라 온도센서인 NTC 소재의 개발과 나노기공구조, 나노와이어, 나노입자 등을 이용한 고감도 가스센서에 대한 많은 연구결과가 [7,8] 보고되고 있다.

본 연구에서는 NTC 물질인  $NiMn_2O_4$ 과 [6] 실리카 ( $SiO_2$ ) 템플레이트를 이용한 3차원 엠보싱 구조의 세라믹 박막을 적용한 다기능성의 복합 세라믹 센서를 제작하였다 [9,10]. 가스센서는 기존의 박막형태보다 3차원 엠보싱 구조의 박막을 제조할 경우 표면적 증가에 의한 고감응성을 얻을 수 있을 뿐 아니라 짧은 확산거리로 인한 빠른 반응속도를 구현할 수 있다 [10]. 또한 NTC 서미스터는 사용온도가  $-50\sim 500^\circ C$  이고 이 범위 안에서 목적에 따라 널리 사용되며, 이 온도 범위에서는 여러 가지 전자회로의 동작이 온도에 따라 불안정해지는 것을 방지할 수 있다. 이에 NTC 소재를 가스 센서의 기본 물질인  $Nb_2O_5$ 의 3차원 엠보싱 구조 박막과 접합하여, 고감도의 다기능 복합 세라믹 센서를 제작하였다.

## 2. 실험 방법

그림 1은 3차원 나노구조 형태로 이루어진 일체형 온도/가스 복합센서의 제작 순서도이다. 아래의 순서도에서 보는 바와 같이, 반도체 공정인 MEMS 공정에 접목시키기 위해  $1\ \mu m$  두께의  $SiO_2$ 가 절연층으로 코팅된 Si 기판을 이용하였다.  $SiO_2/Si$  기판 위에 NTC 재료인  $NiMn_2O_4$ 를 상온분사공정을 통해  $2\ \mu m$  이상의 두께로 코팅한 후, CMP (chemical mechanical

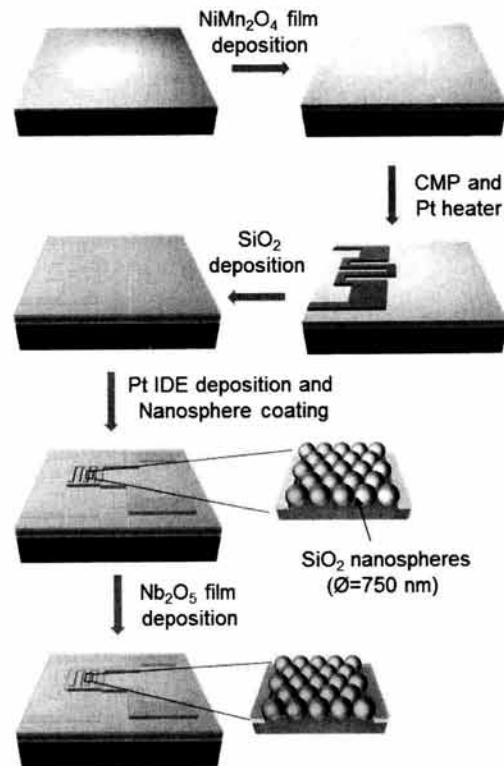


Fig. 1. Fabrication sequence of multilayered complex ceramic sensor with embossed nanostructure.

polishing) 공정을 거쳐 높은 평탄도의 막을 형성하고, 그 다음 PECVD로  $1\ \mu m$  두께의  $SiO_2$  절연층을 증착하였다. 위의 CMP 공정은 화학기계적 평탄화 공정으로 표면이 거친  $NiMn_2O_4$ 의 평탄화를 위하여 진행되었다. 위의 공정은 균일한 분포의 고밀도의 단일층을 갖는 미세 구형체의 형성에 많은 영향을 끼칠 것으로 사료된다.

형성된  $SiO_2/NiMn_2O_4/SiO_2$  기판 위에  $200\ nm$  두께를 갖는 Pt IDE 패턴 구조를 제작하기 위해서 photo 광 리소그래피 공정, 전자선 증착, 및 lift-off 공정을 사용하였다. Pt IDE 패턴 형성 후, 스핀 코팅을 통해 대면적으로 균일한 분포의 고충진 단일층을 갖는 미세 구형체 템플릿을 얻었다. 이때 미세구형체 코팅에 쓰인 콜로이드 용액은  $750\ nm$  크기의 실리카 ( $SiO_2$ ) 구형체로  $2.6\ wt\%$ 의 함유율을 가지는 수용액이다. 콜로이드 용액이 담긴 용기를 초음파 세척기에 넣어 1시간 동안 초음파 진동을 통해 용액 내 미세구형체를 충분히 분산시킨 후 균일한 단일층을 형성시키기 위해 스핀 코팅을 사용하였다. 상온 건조된 나

노구조 미세 구형체 템플릿 위에 Ar/O<sub>2</sub> 분위기에서 150 W로 상온 rf 스퍼터링이 이루어졌으며 챔버에 주입되는 Ar 및 O<sub>2</sub>의 유량은 30 sccm 범위에서 조절하였고 동작 분압은 10 mtorr이다. 이때 타겟으로는 99.99% 고순도의 2 inch 크기를 갖는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용하였다. 150 nm의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 증착한 후 500°C에서 1시간 열처리를 통해 산화물 박막의 결정성을 향상시켰다. 템플레이트와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 증착이 완료된 공정시편을 Hitachi사의 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) II (S-4800)으로 표면 및 단면 이미지를 확인하였고, 제조된 박막 가스센서는 250°C에서 50 ppm의 CO 가스 감응 특성을 확인 및 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2은 SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 상온분사공정법으로 형성된 NTC 소재인 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>막의 단면 SEM 사진이다. 그림 2(a)에서 보는 바와 같이 상온분사공정 직후 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 막은 두께 변화가 750 nm로 표면 거칠기가 상당히 높은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 디바이스의 고밀도화, 미세화 및 균일한 광역적인 평탄화 처리를 할 수 있는 CMP 공정을 하였다.

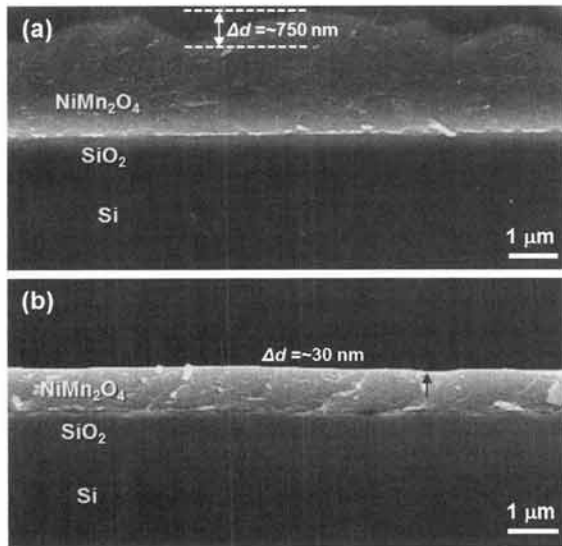


Fig. 2. Cross sectional SEM images of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick film on SiO<sub>2</sub>/Si substrate (a) before and (b) after CMP process.

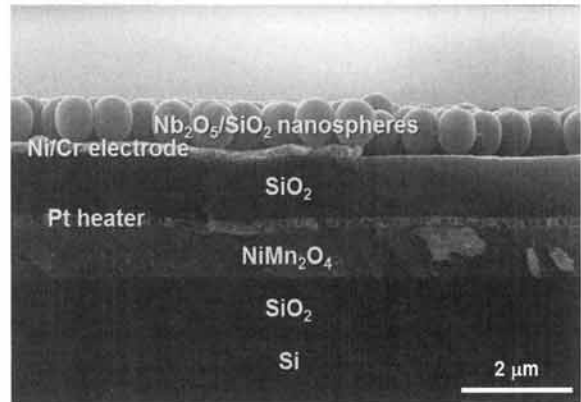


Fig. 3. A Cross sectional SEM image of multilayered complex ceramic sensor with embossed nanostructure.

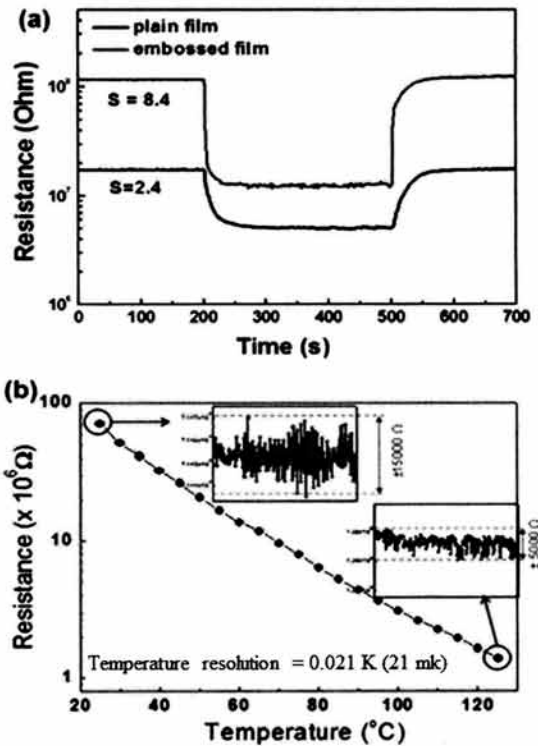


Fig. 4. (a) Comparison of resistance changes of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> complex sensors based on plain film and embossed film to 50 ppm CO gases at 250°C, (b) minimum resolvable temperature difference with increase of temperature.

CMP 공정 효과는 그림 2(b)에서 보듯 표면의 평탄도가 30 nm 미만으로 개선되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 이공정은 상용화 복합 세라믹 센서의 양

산화물 위한 필수조건으로 사료된다.

그림 3은 엠보싱 구조로 이루어진 다층 복합센서의 SEM 단면 사진이다. 균일한 평탄도를 얻은 후, 전자선 증착을 통한 Pt 히터 제작과 PECVD에 의한 SiO<sub>2</sub> 절연층 증착, 전극제작 그리고 스펀코팅을 통해 고층진 밀도를 갖는 엠보싱 구조의 박막을 형성할 수 있었다. 그림 3에서 보듯 실리카의 직경은 750 nm이었으나 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막이 증착되는 부분은 구형체의 상단(반구)만 한정되어 있어 완벽한 구형체를 유지하지 않는 것을 알 수 있다.

다층 구조의 복합 센서의 제작 시 샘플을 빠른 속도로 열처리를 하는 경우, 통상적으로 각각의 산화물의 열팽창 계수의 차이에 따른 고온에서 수축률 차이로 인한 갈라짐 현상과 박리 현상이 발생할 수 있다. 이것을 보완하기 위해 온도에 따른 최적의 조건을 설정하였으며, 1분 당 2°C 속도로 500°C 1시간을 열처리 했을 경우, 박리 현상이 발생하지 않고 균일한 다층구조를 유지할 수 있었다.

그림 4(a)는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 센서와 다층 구조 위에 실리카 미세 구형체를 사용하여 엠보싱 구조로 이루어진 복합 센서를 250°C에서 50 ppm의 CO 가스에 대한 감응도를 비교한 결과이다. 이때 구동 전압은 1 V으로 하였다. 특히 가스 감응 특성에 있어서 박막의 두께 및 형태는 검출 가스와 표면이 접촉했을 때 형성되는 공핍층의 크기를 결정한다. 이것은 감응성 향상에 중요한 요소가 된다. 따라서 비표면적 증가에 의한 길어진 공핍층에 의해서 엠보싱 구조의 다층 복합 센서는 감응도와 반응 시간이 각각 300% 이상 박막 가스 센서에 비해 상당히 향상된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 엠보싱 구조의 가스 센서가 박막 가스 센서보다 저항 값이 높게 나오는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 박막보다 더 큰 비표면적에 의한 공핍층들의 생성에 의한 것으로 여겨진다. 또한 3차원의 박막구조상 메탈전극과 접촉하는 부분과 두 나노구조가 접하는 부분은 불과 수 nm로 형성되어 공핍층이 서로 겹치는 pinch-off 형태가 이루어진다. 따라서 엠보싱 구조의 센서의 감응도는 전극과 두 나노구조 사이에 형성되는 공핍층의 증가로 더욱더 극대화된 것으로 판단된다.

그림 4(b)는 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 박막층의 온도에 따른 저항 변화이다. 일반적으로 NTC형 서미스터의 전기저항은 백금이나 니켈의 전기저항과 비교하여 표시되는 바와 같이 온도의 상승에 따라 급속히 감소한다. 또한 온

도가 증가할수록 측정 오차가 줄어들고, 최소 온도분해능이 기존의 온도센서와 달리 21 mk로 높은 것으로 나타낸다. 또한 동작 온도의 범위가 낮아 상온부근에서 높은 안정성을 가지고 있는 것을 확인하였다. 따라서 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 소재는 디바이스의 온도 보상, 회로 보호, 온도 계측 등 정밀하게 제어하기 위한 필수 소자이고, 저소비전력용 복합센서로 응용이 적합할 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

NTC 소재인 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 엠보싱 구조로 이루어진 다기능 복합 세라믹 센서를 제작하였다. 더욱이, 가스 감응특성을 향상시키기 위해 균일한 실리카 미세 구형체를 템플레이트로 사용하였다. 이러한 3차원 엠보싱 구조 박막은 높은 비표면적을 가지기 때문에 박막형에 비해 높은 감도를 갖는 것을 확인하였다. 특히 본 연구에서 제조된 다기능 복합 세라믹 센서의 경우 열처리 때 각각의 서로 다른 열팽창계수의 차이로 인한 박리현상을 속도로 제어함으로 안정된 구조를 제작할 수 있었다. 이런 다층 세라믹 박막을 제조하는 기술과 3차원 형상 나노구조체 제조 기술은 일련의 공정으로 집적화하고 반도체 소자 공정과 결합함으로써 다중감응 기능을 갖는 복합기능 세라믹 소자를 구현할 원천 기술로 여겨진다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 “소재원천기술개발사업”의 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- [1] S. W. Kwon and J. H. Won, *The Institute of Electronics Engineers of Korea*, 42, 1, (2005).
- [2] J. E. Jung, H. U. Lee, and S. P. Lee, *J. KIEEME*, 16, 368 (2003).
- [3] N. Yamazoe and Y. Shimizu, *Sensor. Actuat.*, B10, 379 (1986).
- [4] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, and T. Seiyama, *Sensor. Actuat.*, B4, 283 (1983).
- [5] T. Y. Yang, H. M. Lin, B. Y. Wei, C. Y. Wu, and C.

- K. Lin, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 4, 48 (2003).
- [6] J. M. A. Almeida, C. T. Meneses, A. S. de Menezes, R. F. Jardim, and J. M. Sasaki. *J. Magn. Magn. Mater.*, 320, 304 (2008).
- [7] B. Wang, L. F. Zhu, Y. H. Yang, N. S. Xu, and G. W. Yang, *J. Phys. Chem.*, C112, 6643 (2008).
- [8] G. H. Lu, *J. Nanomaterials*, 7 (2006).
- [9] I. D. Kim, A. Rothschild, T. Hyodo, and H. L. Tuller, *Nano Lett.*, 6, 193 (2006).
- [10] H. G. Moon, H. W. Jang, J. S. Kim, H. H. Park, and S. J. Yoon, *Electron. Mater. Lett.*, 39, 31 (2009).