

Al과 In이 도핑된 ZnO 박막 NH₃ 가스센서의 제작과 검지 특성에 대한 연구

김권태, 김진해, 김정규, 박기철
경상대학교 전기전자공학부 전자재료전공

Fabrication of ZnO :Al,In Thin Film NH₃ Gas Sensor and Its Characteristics

Gwon Tae Kim, Jin Hae Kim, Jeong Gyoo Kim, Ki Cheol Park
Department of Electronic Materials Engineering Gyeongsang National University

Abstract

암모니아가스에 민감한 In이 도핑된 ZnO(ZnO:In) 박막을 In 박막(100 Å) 및 ZnO박막(3000 Å)의 연속적인 증착과 열처리공정을 통하여 제조하고, 이와 같은 방법으로 Al과 In이 도핑된 ZnO (ZnO:Al, In) 박막을 In 박막과 ZnO:Al 박막의 연속적인 증착과 같은 조건에서의 열처리를 통하여 제조하였다. 기판은 1000 Å의 산화막이 열적으로 성장되어 있는 Si 기판을 사용하였다. In/ZnO 및 In/ZnO:Al 박막 이중층의 열처리온도에 따른 구조적 및 전기적 특성을 x-선회절기, 주사전자현미경, 오제전자분광법 및 4점측정시스템을 통하여 조사하였다. 이들 막에 대하여 열처리온도에 따른 암모니아가스에 대한 감도, 선택성 및 시간응답특성을 구하였다. 열처리온도 400 °C, 동작온도 300 °C에서 100 ppm의 암모니아가스를 주입한 결과 140 %의 최대감도를 나타내었으며 CO, NO_x 가스에 대한 감도는 아주 낮은 것으로 나타났다.

1. 서론

최근 유독성가스나 폭발성가스에 의한 재해를 방지하고 환경보존을 위해서 가스센서에 대한 관심이 크게 높아지고 있다. 반도체 금속산화물박막 가스센서는 다른 가스센서에 비해 선택성은 비슷하지만 감도, 응답속도, 장기안정성, 유지보수, 경제성, 측정범위 등은 우수한 것으로 보고되어 있다⁽¹⁾.

반도체 금속산화물 박막 가스센서는 박막 표면에 가스가 흡착됨에 따라 흡착가스와 박막사이의 전자수수에 의한 박막의 전기전도도변화를 감지하여 가스의 농도를 측정하는 것이 일반적이다. 최근에는 식품가공, 화학공업, 화력발전소, 의학적 진단분야, 환경보호분야, 산업공정분야 등 공업기술분야에서 암모니아가스의 사용이 크게 증대되고 있다. 이에 따라 낮은 농도의 암모니아 가스를 검지할 수 있는 센서의 필요성이 크게 증대되고 있다. Nanto 등⁽²⁾은 ZnO에 3족인 Al을 도핑하여 암모니아가스에 대한 감도를 향

상시킬 수 있음을 보고하였으며, Sberveglieri 등⁽³⁾은 아주 얇은 층의 In을 증착한 후 Zn을 증착하여 공기 중에서 열처리함으로써 침상의 구조를 갖는 In이 도핑된 ZnO 박막을 증착하여 감도를 개선시킨 것으로 보고하고 있다.

본 연구에서는 In이 도핑된 ZnO(ZnO:In) 박막과 Al과 In이 도핑된 ZnO(ZnO:Al, In) 박막을 각각 In(100Å)/ZnO(3000Å) 및 In(100Å)/ZnO:Al(3000Å) 박막 이중층으로 증착하고, 대기중에서 열처리하여 제조하였다. 열처리온도에 따른 NH₃, CO 및 NO_x 가스 등에 대한 감도특성, 선택성 및 시간응답특성 등 가스감지특성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

기판으로는 열산화막이 1000 Å 두께로 길러진 Si 웨이퍼를 표준세척공정⁽⁴⁾을 행한 후 기판으로 사용하였으며, 증착 전에 진공중에서 300 °C로 가열하여 습기를 완전히 제거한 후 증착하였다. 구조적 및 전기적 특성은 기판위에 100 Å 정도의 In 박막을 증착한 후 3000 Å의 박막을 증착하여 공기중에서 온도를 변화시켜 가면서 열처리한 시편으로 측정되었다. 가스감지특성을 측정하기 위한 가스센서는 깨끗하게 세척한 기판을 준비한 후 Pt 박막을 1000 Å 두께로 스퍼터링한 후 리프트-오프(lift-off)하여 제조되었다. 제조된 시편의 전극은 간격이 약 25~100 μm이며 인터-디지트(inter digit)형으로 제조하였다. 증착된 Pt 전극은 부착성을 향상시키기 위하여 대기중 450 °C에서 1시간 열처리하였다. Pt 전극위에 In 층을 100 Å 정도의 얇은 두께로 진공 증착한 다음, 암모니아가스 감지막으로 ZnO 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다. 증착된 ZnO 박막 및 ZnO:Al 박막의 두께는 3000 Å으로 하였다. 100 Å의 두께로 증착된 In 박막은 부착성을 향상시키기 위하여 90 °C의 기판온도에서 증착되었다. In 층은 In 층위에 증착되는 ZnO 박막내로 열처리를 통한 In 확산소스로서의 역할을 하며 또한 In 층위에 증착되는 ZnO 박막 및

ZnO:Al 박막의 표면형상의 변화를 유도하기 위한 것이다.

ZnO 박막 및 ZnO:Al 박막 스퍼터링시 분위기는 가스감지막의 비저항의 크기를 고려하여 10 mTorr로 하였으며, 분위기 가스는 O₂ 가스와 Ar 가스를 1:3의 비로 혼합하여 사용하였다. ZnO 박막 및 ZnO:Al 박막을 스퍼터링한 후, 막내로의 In의 확산을 위해 200 °C, 300 °C, 400 °C 및 500 °C의 온도로 30분 동안 공기 중에서 열처리하였다. ZnO:Al막 증착시에는 Al₂O₃가 3wt% 첨가된 ZnO 타겟을 사용하였다.

가스감지특성은 체적이 8000 cc인 측정 박스에서 가스센서의 동작온도가 일정해지면 일정량의 가스를 실린더로 주입한 후 일렉트로미터를 이용하여 NH₃, CO, NO_x 가스의 농도에 따른 저항의 변화를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 In 층위에 스퍼터링된 ZnO 박막 및 ZnO:Al 박막의 열처리온도에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것이다. In 박막위에 스퍼터링된 ZnO 박막은 열처리온도가 증가함에 따라 비저항이 현저하게 감소하여 200 °C 근처의 열처리온도에서 비저항이 약 3승 정도 감소하였다. 이는 In이 확산하여 ZnO 막내에 도핑되어 Zn 격자자리를 대체하여 도너로서 역할을 하기때문으로 생각된다. In 박막위에 스퍼터링된 ZnO:Al은 열처리전에 Al의 도핑으로 비저항이 약 2승 이상 작았으므로 열처리에 의한 In의 도핑에 의한 비저항의 감소는 약 1승 정도 감소하는데 그쳤다.

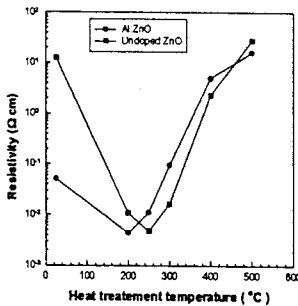


그림 1. In 층위에 증착된 ZnO 박막 및 ZnO:Al 박막의 열처리 온도에 따른 비저항의 변화

Takata 등⁽⁵⁾도 대기중에서 열처리온도가 200 °C 이상인 경우 ZnO막의 비저항이 현저하게 증가하며 비저항의 증가는 박막표면 및 입계(grain boundary)에서의 산소의 화학적 흡착에 기인한다고 보고한 바 있다. 이에 비하면 In이 증착된 ZnO 박막을 열처

리한 경우에 비저항변화가 4승대로 멈추는 것은 산소의 화학적 흡착에 의해 화학양론적인 조성으로의 진행과 동시에 In 층으로부터의 In 확산에 의한 도핑이 함께 진행되기 때문으로 보인다.

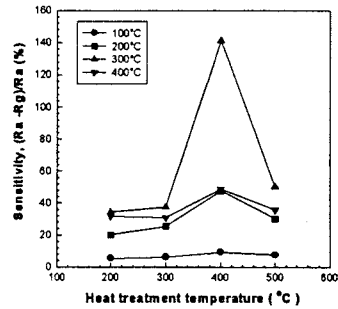


그림 2. 열처리온도 및 동작온도에 따른 ZnO:In NH₃ 가스센서의 감도 특성

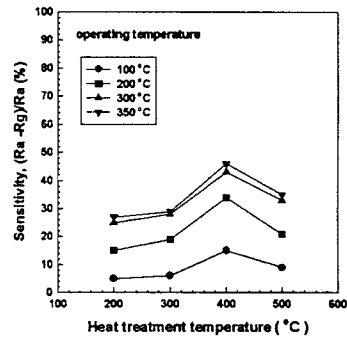


그림 3. 열처리온도 및 동작온도에 따른 ZnO:Al, In NH₃ 가스센서의 감도 특성

그림 2과 그림 3은 각각 In 층 위에 증착된 ZnO 박막과 In 층 위에 증착된 ZnO:Al박막의 열처리온도 및 동작온도에 따른 NH₃ 가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. In 층 위에 스퍼터링된 ZnO 박막의 경우 동작온도 300 °C에서 열처리온도가 증가함에 따라 감도는 증가하여 400 °C에서 감도가 140 %로 가장 우수한 값을 나타내었으며, 500 °C에서는 다시 감도가 감소하였다. 반면에 In 층 위에 스퍼터링된 ZnO:Al 박막의 경우 역시 열처리온도 400°C에서 감도가 가장 우수하였으나 동작온도는 350 °C에서 가장 우수한 감도특성을 나타내었다. 이 때 측정을 위한 가스농도는 100 ppm으로 하였다. 감도는 다음 식으로 정의하였다.

$$Sensitivity (\%) = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \times 100 \quad (1)$$

여기서 R_a 는 대기중 동작온도에서의 저항이며 R_g 는 동작온도에서 측정가스에서의 저항이다. 일반적으로 금속 산화물박막의 경우 산화성가스에 대해서는 저항이 증가하며 환원성가스에 대하여는 저항이 감소한다^[6]. 따라서 식 (1)은 저항의 증가 또는 감소여부에 따라 양 및 음의 값을 가질 수 있으므로 분자를 절대값으로 표시하였다. 공기중 암모니아가스가 주입되면 저항은 증가하는 것으로 나타났다. 대기중에서는 산소가 박막표면 및 입계(grain boundary)에 흡착되어 반도체로부터 전자를 받아 O_2^- , O^- , O^{2-} 이온으로 음전하 흡착을 하며 이것이 반도체 내의 캐리어 농도 및 이동도의 변화를 초래하여 저항을 증가시킨다. Nanto 등^[2]은 Al, In, Ga 등이 도핑된 ZnO 박막이 암모니아 가스에 노출되어 저항이 증가하는 이유를 암모니아가스의 음전하흡착 즉, 직접적인 흡착에 의한 ZnO 박막으로부터 전자의 받음과 암모니아가스에 의한 산소흡착의 증가중에서 찾고자 하였는데 순수한 Ar분위기에서 시편을 암모니아 가스에 노출시킨 경우 저항변화가 관찰되지 않았으므로 암모니아 가스에 의한 산소흡착의 증가에 기인하는 것이라 보고하였다. 저항변화에 대한 또 다른 견해는 암모니아 가스의 경우에는 센서표면에서 산화와 환원 반응이 동시에 진행되어 수소와 같은 환원성 가스로 변할 경우에는 저항이 감소하고 질소산화물과 같은 산화성 가스가 되면 저항이 증가한다는 것으로 특히 Pt 및 Pd와 같은 촉매층이 개입되는 경우에는 수소가스로 분해되어 수소의 양전하흡착에 의해 저항이 감소하는 것으로 보고되고 있다.^[3,7] 그림 2 및 그림 3에서 열처리온도 400 °C에서 최대감도를 갖는 것은 막의 미세구조와 막의 적절한 비저항에 의한 것이라 판단된다.

4. 결론

NH_3 가스에 대한 감도를 향상시키기 위해 ZnO 박막 및 ZnO:Al 박막을 100 Å 정도의 얇은 In 층 위에 스퍼터링법으로 증착한 후 대기중에서 열처리하였다. In 층 위에 스퍼터링된 ZnO 박막 및 ZnO:Al 박막은 (002)면으로 현저하게 성장한 육방정계구조의 다결정 박막으로 성장하였으며 In 층위에 증착된 ZnO박막이 In 층이 없는 경우에 비해 입자의 크기가 현저하게 감소하였으며 표면형상에서의 큰 변화는 관찰되지 않았다. In 층위에 증착된 ZnO 박막은 열처리온도가 증가하여 400°C까지는 표면이 점차 치밀해졌으나 500 °C에서는 입자크기가 작아질 뿐 아니라 표면의 거칠기가 현저하게 증가하

여 x-선회절분석 결과에서의 (002)면으로의 회절피크의 감소와 관계가 있는 것으로 보이는데, 이는 열처리중에 표면으로부터의 증발에 의한 것으로 생각된다. 열처리온도 200 °C까지는 비저항이 3승정도 현저하게 감소하여 In이 ZnO박막내로 확산되어 Zn원자의 대체불순물로 도너의 역할을 함을 알수 있었으며, 그 이상의 온도에서는 비저항이 약 4승정도 증가하였다. 이러한 비저항의 증가는 In이 없는 ZnO 및 ZnO:Al 투명도전막의 열처리에 비하면 4승정도 작은 값이다. 이러한 결과는 In의 도핑과 함께 ZnO박막의 표면 및 입계에서의 산소의 화학적 흡착이 함께 진행되기 때문으로 보인다. 이는 400 °C에서 열처리된 ZnO:In막의 AES 깊이분석에서 확인 되었다. 인터 디지털형의 Pt 전극을 가진 가스센서를 제조하고 NH_3 가스에 대한 감도특성의 측정결과 NH_3 가스의 농도가 증가함에 따라 일반 환원성가스의 흡착과는 달리 비저항이 증가하였으며 열처리온도 400 °C, 동작온도 300 °C에서 최대의 감도 140 % 정도를 나타내었다. NH_3 가스의 경우 100 ppm까지의 농도까지 감도는 계속 증가하는 것으로 나타났으며 CO 및 NO_x 가스에 대한 감지특성은 같은 동작온도에서 NH_3 가스에 비해서 현저하게 낮았다.

참고 문헌

- [1] 清山哲郎 外, 化學 センサー, 講談社 サイエニフイク, PP. 13-73, 1984.
- [2] H. Nanto, T. Minami, and S. Takata, "Zinc-oxide thin film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity.", J. Appl. Phys. 60(2), PP. 482-484, 1986.
- [3] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Tintinelli, G. Giunta, "A novel method for the preparation of NH_3 sensors based on ZnO-In thin films." Sensors and Actuators B, 24-25, PP. 588-590, 1995.
- [4] R. C. Jaeger, Introduction to microelectronic fabrication. Addison-Wesley Co. 1993.
- [5] S. Takata, T. Mimani and H. Nanto, "The stability of Aluminum doped ZnO transparent Electrodes fabricated by sputtering", Thin Solid Films, 135, PP. 183-189, 1986.
- [6] T. Seiyama, Chemical sensor technology, Elsevier, PP 15-38, Tokyo, 1988.
- [7] 윤동현, 권철한, 홍형기, 김승렬, 이규정, "후막형 암모니아 가스센서의 제조 및 가스감도특성." 센서학회지, 제 6권 제6호, PP. 445-460, 1997.