

논문 96-5-1-05

열처리에 따른 ZnO 박막의 TMA 가스 검지 특성

류지열, 박성현, 최혁환, 권태하

Characteristics of TMA Gas Detection of a ZnO Thin Films by Annealing

Jee Youl Ryu, Sung Hyun Park, Hyek Hwan Choi, and Tae Ha Kwon

요 약

적당한 크기의 저항률을 가지며 안정된 고감도 가스 센서 개발을 위해 ZnO를 기본물질로 하여 Al₂O₃를 4 wt. %, TiO₂를 1 wt. % 및 V₂O₅를 0.2 wt. %의 비율로 첨가시켜 타겟을 제작하여 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 성장시켰다. 기판은 SiO₂/Si를 사용하였고, 박막의 부착이 좋도록 기판온도는 250 °C로 유지시켰으며, 10 mTorr의 산소분위기에서 약 80 W의 RF power로 10분간 박막을 성장시켰다. 보다 안정된 고감도의 박막을 제작하기 위해 400 °C-800 °C까지 열처리 한 결과, 산소분위기에서 700 °C로 60분 동안 열처리를 한 박막이 기타 다른 가스類보다 TMA 가스에 대해 좋은 감지 특성을 나타냈으며 TMA 가스 농도 160 ppm에서 최대 550의 감도를 보였고, 안정성 및 선형성이 우수하였다.

Abstract

ZnO thin-film sensors were fabricated by RF magnetron sputtering method. The composition of the device material was 4 wt. % Al₂O₃, 1 wt. % TiO₂ and 0.2 wt. % V₂O₅ on the basis of ZnO material for developing the high sensitive TMA gas sensor which have an appropriate resistivity and the stability for practical use. They were also grown on the SiO₂/Si substrates heated at 250 °C under a pure oxygen pressure of about 10 mTorr with a power of about 80 watts for 10 minutes. So as to enhance the stability of the resistivity, the thin films were annealed from 400 °C to 800 °C. The sensors made with the thin film which were annealed at 700 °C for 60 minutes in pure oxygen gas exhibited a good sensing properties for TMA gas. The thin film grown at this condition showed the maximum sensitivity of 550 in TMA gas concentration of 160 ppm, and exhibited a good stability and excellent linearity.

1. 서 론

생활 수준의 향상에 따른 식생활 개선으로 인해 식품기술, 식품화학 및 식품가공 등을 포함한 일체의 식품산업분야에서는 식품의 신선도를 위생에 해가 없는

범위로 유지하고 신선도를 신속, 정확하게 측정할 수 있는 기술개발을 절실히 필요로 하고 있다. 특히, 생선 가공산업에서는 생선의 조직을 파괴하지 않고도 그 신선도를 정확하게 측정할 수 있는 기술개발이 필요하다. 생선의 신선도 측정을 위해 현재 널리 사용되고 있는 방법은 생선의 조직에 들어있는 adenosine triphosphate(ATP)의 성분들을 분해시켜 이의 산물을 측정하는 것이지만 많은 시간과 노력이 필요하다^[1-4]. 이를 해결하기 위해 SnO₂, ZnO, WO₃, Fe₂O₃와 같은

부산수산대학교 전자공학과
(Dept. of Electronics, National Fisheries University
of Pusan)

<접수일자 : 1995년 10월 6일 >

산화물 반도체를 이용한 박막 가스 센서를 이용하는데 점차 관심이 모아지고 있다^[5,6]. 이는 가스와의 접촉 때에 소자의 전기적 저항변화로 가스를 감지하는데, 특히 ZnO계 반도체 박막 가스 센서는 생선이 부패할 때 발생하는 가스 성분들 중의 하나인 TMA(trimethylamine, $(CH_3)_3N$) 가스에 대해서 감도와 선택성이 높은 것으로 알려져 있다^[1-3,5,7-13].

Egashira등^[12]은 TiO_2 에 Ru를 0.5 wt. % 첨가시켜 제작한 후막형 센서가 50 ppm의 TMA 농도에서 우수한 선택성을 지니며 300 ppm의 TMA 농도에서는 감도가 450 정도라고 발표하였지만 동작온도가 550 °C로 비교적 높고 전기적 저항률에 대한 언급이 없어 실제 사용상 어려움이 있다고 본다. Nanto등^[1,4,7]은 ZnO에 Al_2O_3 가 5 wt. % 첨가된 박막을 RF magnetron sputtering 방법으로 유리기판 위에 성장시킨 센서를 제작하여 350 °C의 동작온도와 300 ppm의 TMA 농도에서 감도가 55 정도임을 발표하였지만 저항률이 10^{-2} - 10^{-4} Ωcm 로 너무 낮아 역시 실제 사용하기가 부적합하다고 본다. Park 등^[3,10]은 ZnO를 기본물질로 하여 Al_2O_3 를 4 wt. %, TiO_2 를 1 wt. % 첨가시킨 ZnO 박막이 동작온도 300 °C에서 높은 감도를 가짐을 보였고, Kwon^[11]은 이와같은 성분비에 V_2O_5 를 0.2 wt. % 첨가시킨 ZnO 박막이 동작온도 300 °C, 160 ppm에서 350 정도의 최대감도가 나타남을 보였다.

본 연구에서는, 적당한 크기의 전기적 저항률을 가지며, 감도 및 안정도가 우수한 센서를 개발하기 위해 ZnO를 기본물질로 하여 Al_2O_3 를 4 wt. %, TiO_2 를 1 wt. % 및 V_2O_5 를 0.2 wt. %의 비율로 첨가시켜 ZnO 박막을 성장시켰고, 이때의 가스분위기는 산소만으로 하였다. 첨가시킨 vanadium oxide는 박막에 대해 우수한 안정성 효과를 지닌다고 보고된 바 있다^[14]. 열처리 조건이 센서의 안정성에 미치는 영향과 감도 및 선택성 등을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 센서의 제작

가. Target의 제작

가스와의 반응부분인 박막을 성장시키기 위해서 순도가 99.99 %인 ZnO 분말을 기본물질로 하여 Al_2O_3 를 4 wt. %, TiO_2 를 1 wt. % 및 V_2O_5 를 0.2 wt. %로

첨가시켜 타겟을 제작하였다. 첨가한 Al_2O_3 , TiO_2 와 V_2O_5 분말의 순도는 99.99 %였다. ZnO 분말을 전체 무게가 50 g 정도가 되도록 Al_2O_3 , TiO_2 와 V_2O_5 분말을 위와 같은 비율로 칭량하여 마노유발에서 1시간 정도 혼합한 후 950 °C의 공기 중에서 10시간 가소한 다음 1시간 정도 곁게 분쇄한 후, 650 kg/cm²으로 압축시켜 원판 형태로 성형하였다. 이것을 1000 °C의 공기 중에서 10시간 소결하여 직경이 2인치이고 두께가 6 mm 정도인 원판 모양의 박막 성장용 타겟을 만들었다. 그림 1에 타겟 제조 공정을 도시하였다.

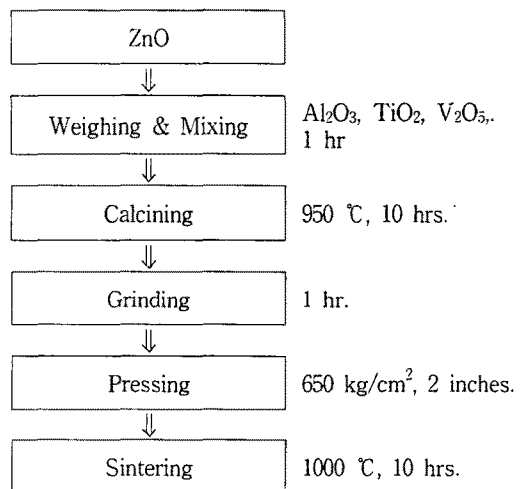


그림 1. 타겟의 제조 공정

Fig. 1. Target preparation procedure.

나. ZnO 박막의 성장

제작한 타겟과 RF magnetron sputtering 방법을 이용하여 순수한 산소분위기에서 크기가 10×7 mm²인 p-type 산화 실리콘 웨이퍼 위에 80 watts의 RF power로 10분 동안 ZnO 박막을 성장시켰다. 박막의 성장조건은 표 1과 같다.

RF magnetron sputtering 방법으로 진공 chamber 내에 타겟과 박막 성장용 기판이 서로 마주보도록 위치(on axis)시켰으며, 타겟과 기판간의 간격은 4 cm가 되도록 하였고 기판의 온도는 할로겐 램프와 CA(chromel-alumel) 열전대를 이용해서 250 °C로 유지시켰다^[13]. 성장된 ZnO 막의 두께는 100 nm 정도가 되도록 하였다.

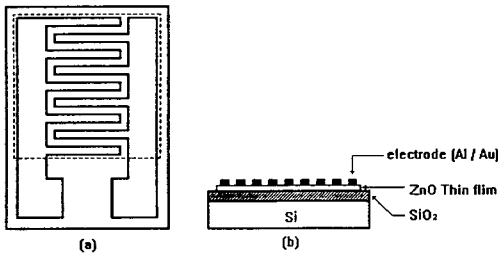
표 1. ZnO 박막 형성을 위한 스퍼터링 조건

Table 1. Sputtering conditions for ZnO thin film.

RF power	:	80 W
Substrate	:	SiO ₂ /Si(10×7 mm ²)
Substrate temp.	:	250 °C
Base vacuum	:	1×10 ⁻⁵ Torr
Gas pressure	:	10 mTorr(O ₂)
Deposition rate	:	100 Å/min
Cooling	:	natural cooling

다. 센서의 구조

면적이 10×7 mm²인 ZnO 박막 위에 Al, Au를 0.5 μm 정도의 두께로 진공 증착시켜 빗살모양의 전극을 형성시켰으며 Al은 Au의 부착이 잘되도록 하기 위해 사용하였다. 면적이 10×7 mm²인 ZnO 박막 위에 Al, Au를 0.5 μm 정도의 두께로 진공 증착시켜 빗살 모양의 전극을 형성시켰다. 전극의 간격은 0.4 mm였고, 반응면적은 14 mm² 정도가 되도록 하였다. 이때 기판은 250 °C로 가열시켜 Al과 Au의 부착이 좋도록 하였다.

그림 2. SiO₂ 위의 센서의 구조

(a) 평면도 (b) 단면도

Fig. 2. Sensors structure based on silicon dioxide

(a) Top view (b) Cross-sectional view.

라. 열처리

가스 센서로 사용하기 위해서는 저항값이 너무 커도 사용하기 어렵지만 너무 작아도 전력소모가 많기 때문에 적당한 크기의 저항값을 가지는 것이 바람직하다^[11,15]. 본 연구에서는 센서의 안정화 및 저항값의 안정화 방법으로 여러가지 조건으로 열처리를 해 보았다.

열처리에는 ZnO 박막이 성장된 기판을 석영관에 넣고 산소, 질소, 공기분위기에서 각각 400 °C-800 °C로 30 분-120분 동안 열처리를 하였다.

2.2 측정

밀면적이 250×250 mm²인 10리터 용량의 용기를 만들어서, 그 중앙에 15×50×3 mm³의 알루미늄 가열판을 밀면에서 100 mm 간격을 두고 고정시키고 가열판 위에 센서를 위치시켰으며, 센서의 동작온도를 200-400 °C로 변화시켜 가며 측정하였다. 용기내에 TMA 가스를 일정한 양만큼 주입시킨 후 평형농도에 도달했을 때 디지털 멀티미터(8902A)와 일렉트로미터(Keithley 617, U.S.A.)를 이용해서 전기저항값을 측정했으며 시료가스 측정은 가스 크로마토그래피(chromatography)를 이용하였다. 센서의 감도는 공기 중에서의 전기저항값(Ra)에 대한 시료가스 중의 전기저항값(Rg)의 비(Ra/Rg)로 하였다^[11,2,3,7-12,13].

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는, 안정된 저항값을 가진 센서를 개발할 목적으로 열처리를 하기 전과 열처리를 하고난 후의 동작온도에 따른 초기저항값(Ra)의 변화 및 열처리 전후의 박막의 감도 및 저항률을 측정하여 그에 따른 선형성 정도를 고찰하였다.

3.1. 열처리 전후의 저항값의 변화

그림 3은 열처리 조건에 따른 박막의 초기저항-동작온도 특성을 도시한 것이다. 모든 박막이 동작온도 200-300 °C까지는 온도의 증가와 함께 저항값이 증가하다가 300 °C부터는 800 °C로 열처리를 한 경우를 제외하고는 거의 일정한 값을 유지했다. 센서는 검출할 가스를 감지함에 있어 동작온도가 낮으면 낮을수록 유리하다. 특히 실온에서 동작을 잘하는 센서일수록 실제 사용이 가능하다고 본다. 그림 3에서 알 수 있듯이, 동작온도 300 °C 부터는 저항값의 변화가 일정하므로 300 °C를 동작온도로 택하는 것이 적당하며 이때 보다 안정된 초기저항값을 얻을 수 있다.

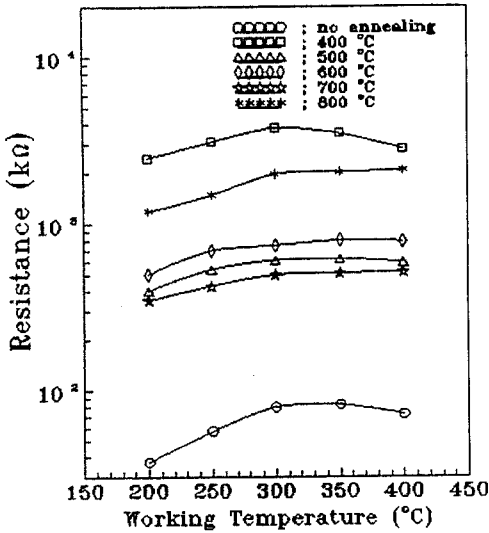


그림 3. 無열처리 및 순수한 산소분위기에서 60분 동안 열처리 된 박막의 동작온도에 따른 초기저항값의 변화

Fig. 3. The working temperature dependence of the early resistance changes of the thin film not annealed and annealed in pure oxygen atmosphere for 60 minutes.

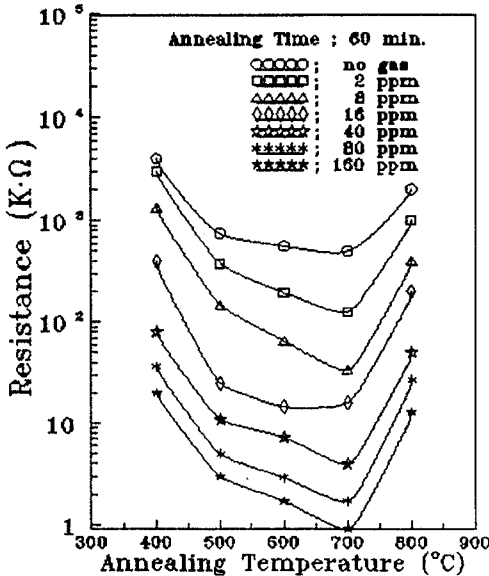


그림 4. 400 °C~800 °C로 60분 동안 열처리 한 박막의 열처리 온도에 따른 저항변화

Fig. 4. Annealing temperature dependence of the resistance of thin film annealed from 400 °C to 800 °C for 60 minutes.

그림 4는 TMA 가스 농도의 변화에 대한 열처리 온도에 따른 저항변화를 나타낸 것이다. 400°C로 열처리 한 경우에 초기저항값은 4 MΩ 정도로 다른 경우보다 2-8배 가량 높지만 TMA 가스 농도에 대해 적은 폭으로 저항변화가 일어났으며 열처리 800 °C에서는 초기저항값도 낮았고 TMA 가스 농도에 대해서도 덜 민감하게 반응했다. 그러나, 700 °C에서는 초기저항값과 160 ppm에서의 저항값이 큰 폭으로 변화된 점을 미루어 볼 때 적당한 열처리 온도라 볼 수 있다.

3.2. 열처리 전후의 감도 변화

그림 5는 순수한 산소분위기에서 60분 동안 400 °C~800 °C로 열처리 한 경우이다. 열처리를 하지 않은 박막의 경우 감도는 우수한 편이지만 TMA 농도에 따라 저항값이 비선형적으로 변화됨을 알 수 있고 그림 3에서와 같이 초기저항값(Ra)이 매 측정시 마다 큰 폭으로 차이가 났다. 하지만 열처리를 한 박막의 경우,

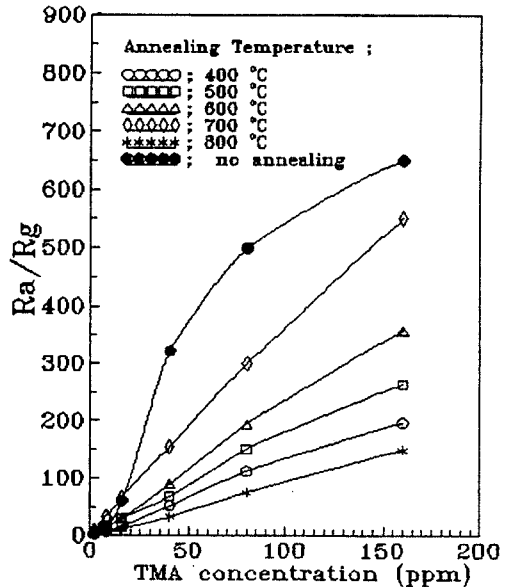


그림 5. 無열처리 및 순수한 산소분위기에서 400 °C~800 °C로 60분 동안 열처리 한 박막의 TMA 농도에 따른 감도변화

Fig. 5. TMA concentration dependence of the sensitivity of thin film not annealed and annealed from 400 °C to 800 °C for 60 minutes in pure oxygen atmosphere.

TMA 농도에 대해 감도는 다소 떨어졌지만 선형성이 우수했으며 초기저항값도 매 측정시 마다 비교적 안정된 값을 유지했다. 따라서 열처리 한 박막이 열처리 하지 않은 박막보다 선형성도 좋고 안정한 것을 알 수 있다.

그림 6은 순수한 산소분위기에서 60분 동안 400℃에서 800℃로 열처리 한 경우에 대해 TMA 가스 농도에 따른 감도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 6에서 알 수 있듯이 TMA 가스 농도가 적을 경우에는 감도가 좋지 않지만 TMA 가스 농도가 증가할수록 감도는 큰 폭으로 증가함을 알 수 있다. 특히 700℃에서 열처리 한 박막은 TMA 가스 농도가 160 ppm에서 550 정도의 최대 감도를 나타냈다. 따라서 산소분위기에서 700℃로 열처리 한 박막이 우수한 선형성을 가진 고 감도 센서의 제작을 가능케 하고 있다.

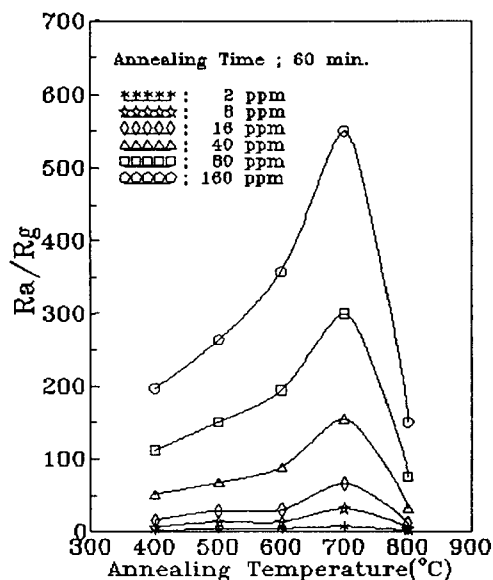


그림 6. TMA 가스 농도에 대한 열처리 온도 변화에 따른 박막의 감도변화

Fig. 6. Annealing temperature dependence of the sensitivity of thin film for TMA concentration.

그림 7은 순수한 산소분위기에서 700℃로 열처리 한 박막에 대해 열처리 시간에 따른 박막의 감도변화를 나타낸 것이다. 그림 7에서 열처리 시간을 60분으로 하였을 경우 박막이 최대 감도를 나타냄을 알 수

있다. 그리고 열처리 시간을 80분 이상으로 하였을 경우 감도가 떨어짐을 알 수 있는데 이것은 열처리 시간이 길면 저항률은 증가하고 감도는 떨어진다고 보고한 T. Minami등^[13]의 결과와 일치함을 보여 준다.

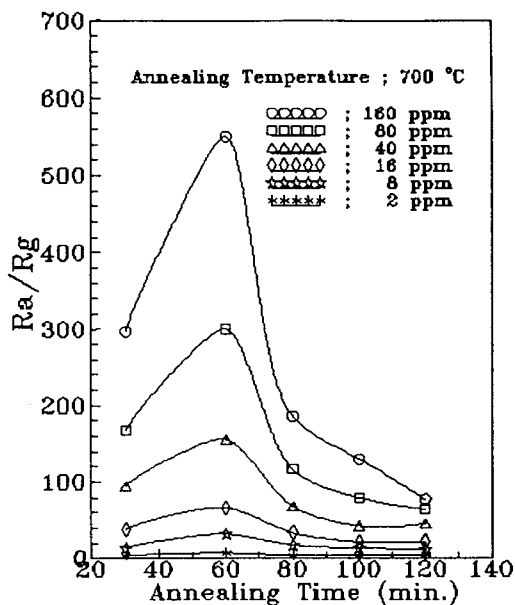


그림 7. 열처리 시간변화에 대해 일정한 TMA 가스 농도에 따른 박막의 감도변화

Fig. 7. Annealing time dependence of the sensitivity of thin film for each TMA concentration.

그림 8은 산소, 질소, 공기, 수소 및 일산화탄소 중에서 각각 700℃, 60분 동안 박막을 열처리 한 경우에 대한 박막의 감도변화를 나타낸 것이다. 산소분위기에서 열처리 한 박막이 질소나 공기 또는 기타 다른 분위기에서 열처리를 한 것 보다 가스 농도에 따라 감도가 높을때 이것은 ZnO 박막 속으로 산소의 화학적 흡착 작용으로 인한 캐리어 농도의 증가 때문이라고 보고된 바 있다^[5,15]. 공기분위기에서 열처리된 센서는 160 ppm에서 60 정도의 감도를 나타냈지만 질소, 수소, 일산화탄소 분위기에서 열처리된 센서는 감도가 좋지 않았다. 열처리를 하지않은 센서는 가스 농도에 따라 감도는 우수했지만 비선형적인 감도특성을 나타내었다.

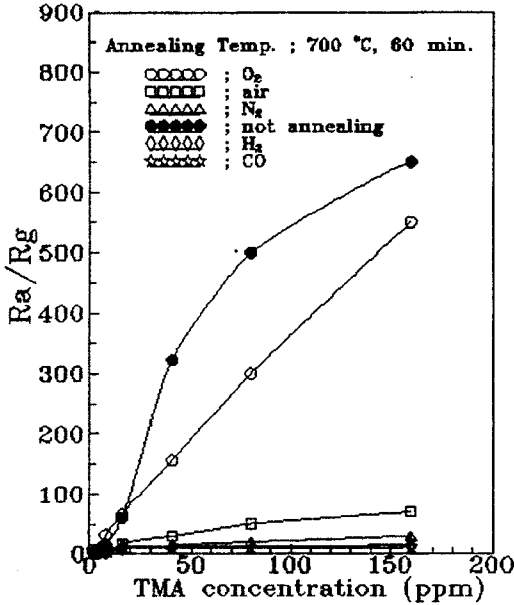


그림 8. 다양한 가스분위기에서 700 °C에서 60분 동안 열처리 한 박막의 TMA 가스 농도에 따른 감도변화

Fig. 8. TMA concentration dependence of the sensitivity of thin film annealed with 700 °C for 60 minutes in various gas atmospheres.

4. 결 론

본 연구에서는 10^{-1} - $10 \Omega\text{cm}$ 정도되는 실용상에 적합한 전기적 저항률을 가지며, 고감도 및 안정성이 우수한 TMA 감지 센서를 개발하기 위해 ZnO를 기본 물질로 하여 Al_2O_3 를 4 wt. %, TiO_2 를 1 wt. % 및 V_2O_5 를 0.2 wt. %로 첨가시켜 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 성장시킨 후 열처리를 하였다. 열처리 조건이 센서의 안정성에 미치는 영향과 감도 및 선형성 등을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다..

- (1) 박막은 sputtering 분위기는 산소만으로 하고 RF power는 80 W, 그리고 10 mTorr의 기압에서 10 분 동안 성장시키는 것이 좋았다.
- (2) 박막의 감도는 산소분위기에서 700 °C로 60분 동안 열처리 한 것이 TMA 가스농도 160 ppm에서 최대 550를 나타내었다.
- (3) 열처리를 한 박막이 열처리를 하지않은 것보다 선

형성이 우수했으며, 500 °C이상에서 열처리 한 박막은 초기저항값이 800 k Ω 정도로 안정하였다.

- (4) 산소분위기에서 800 °C로 60분 동안 열처리시킨 박막은 안정성은 제일 좋았으나 감도가 좋지 않았다.
- (5) 700 °C로 열처리된 박막이 5 Ωcm 정도의 실용상에 적합한 저항률을 가졌다.

본 연구에서 제작한 박막은 산소분위기에서 700 °C로 60분 동안 열처리되었을 때 실용상에 적합한 저항률 및 최대 감도를 나타냈으며 선형성 및 안정성도 우수하였다.

참 고 문 헌

- [1] H. Nanto, H. Sokooshi, and T. Kawai, "Aluminium-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting freshness of sea foods", *Sensors and Actuators B*, Vol. 13-14, pp. 715-717, 1993
- [2] Y. Shimizu, Y. Takao, M. Egashira, "Detection of freshness of fish by semiconductive Ru/TiO₂ sensor", *J. Electrochem. Soc.*, pp. 2539-2540, 1988.
- [3] 박성현, 권태하, "생선의 신선도 측정을 위한 반도체 센서", *한국어업기술학회지* 제29권 제4호, pp. 272-278, 1993.
- [4] H. Nanto, H. Sokooshi, and T. Usuda, "Smell sensor using aluminium-doped zinc oxide thin films prepared by sputtering technique", *Sensors and Actuators B*, Vol. 10, pp. 79-83, 1993.
- [5] S. M. Sze, "Chemical Sensors", *Semiconductor Sensors*, pp. 383-409.
- [6] U. Dibbern, "A Substrate for Thin-film Gas Sensors in Microelectronic Technology", *Sensors and Actuators B*, Vol. 2, pp. 63-70, 1990.
- [7] H. Nanto, H. Sokooshi, T. Kawai, and T. Usuda, "Zinc oxide thin-film trimethylamine sensor with high sensitivity and excellent selectivity", *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, pp. 235-237, 1992.
- [8] H. Nanto, H. Sokooshi, and T. Usuda, "Smell

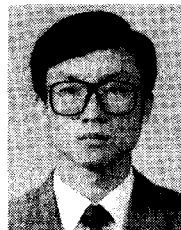
- sensor using zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering" *Tech. Digest, Transducers '91*, San Francisco, CA, USA, June 24-27, pp. 596-599, 1991.
- [9] Kyu Chung Lee, Dong Hyun Yun, Hyeon Soo Park, Hyun Woo Shin, Hyung Ki Hong, Chul Han Kwon, and Sung Tae Kim, "Microelectronic Thin Film Gas Sensor for Detecting CH₃SH", *센서기술학술대회 논문집 제 4권 제1호*, pp. 242-245, 1993.
- [10] Sung Hyun Park, Hyek Hwan Choi, and Tae Ha Kwon, "Semiconductor Sensors for Detecting TMA Gas", *센서기술학술대회 논문집 제5권 제1호*, pp. 263-268, 1994.
- [11] 권태하, "생선의 신선도 측정을 위한 센서 개발", '94 센서 연구결과보고서, 1995.
- [12] M. Egashira, Y. Shimizu, and Y. Takao, "Trimethylamine Sensor Based on Semiconductive Metal Oxides for Detection of Fish Freshness", *Sensors and Actuators B*, Vol. 1, pp. 108-112, 1990.
- [13] 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.
- [14] Y. Matsuura and K. Takahata, "Stabilization of SnO₂ sintered gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 5, pp. 205-209, 1991.
- [15] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, and S. Takata, "The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by r.f. magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 111, pp. 167-174, 1984.

著 者 紹 介



류 지 열

1970년생. 1993년 부산수산대학교 전자공학과 졸업(공학사), 1995년 ~ 현재 부산수산대학교 전자공학과 석사과정, 주관심분야 : 반도체 센서, 마이크로머시닝 기술, 반도체 소자 모델링 및 시뮬레이션.



박 성 현

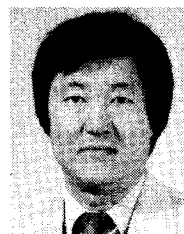
1968년생. 1992년 부산수산대학교 전자공학과 졸업(공학사), 1994년 부산수산대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사), 1996년 ~ 현재 부산수산대학교 전자공학과 박사과정. 주관심분야 : 반도체 센서.



최 혁 환

1979년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1990년 Arizona State University 졸업(공학석사). 1993년 Arizona State University 졸업(공학박사). 1994년 ~ 현재 부산수산대학교 전자공학과 전임강사.

주관심분야 : 반도체 소자 모델링 및 시뮬레이션, 반도체 센서.



권 태 하

1975년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1979년 경북대학교 전자공학과 대학원 졸업(공학석사). 1986년 경북대학교 전자공학과 대학원 졸업(공학박사). 1982년 ~ 현재 부산수산대학교 전자공학과

교수. 주관심분야 : 마이크로머시닝 기술, 센서 소자 및 재료, 초전도체