비정질 칼코게나이드 반도체를 이용한 박막온도센서

Thin Film Thermal Sensor using Amorphous Chalcogenide Semiconductor

문형돈*, 임동준*, 김화영*, 소동석*, 이진민*, 조봉희**, 김영호*
(H.D. Moon, D.J. Lim*, H.Y. Kim*, , D.S So*, J.M. Lee*, B.H. Cho**, Y.H. Kim*)

Abstract

Chalcogenide glassy semiconductors(CGS) can be obtained by the melt quenching technique. We have investigated the thin film heterostructures : metal-chalcogenide glassy semiconductors, where metal is copper, and chalcogenide glassy semiconductors are glasses of the system As-Se. Cu/CGS film heterostructure were produced in the vacuum evaporator by the method of vacuum thermal evaporation. Doped films are very sensitive to external actions, and this property allows developing supersensitive precision sensors of temperature, humidity, illumination, and etc. based on them. Cu/CGS film has shown that resistance strongly depend on the temperature. The slop of temperature and resistance shows linear .

Key Words : Chalcogenide glassy semiconductor, Heterostructure, Vacuum evaporator, Quenching technique

1. 서 론

산업 전반과 일상생활에 걸쳐 온도의 정확한 측정과 관리는 매우 중요하다. 이상적인 온도센서는 측정범위가 넓고 정확하며 소형으로 가격이 저렴하고 대량생산이 가능해야 한다. 그러나 이러한 센서는 현실적으로 존재하지 않기 때문에 사용자는 용도에 맞는 것을 선택하여 사용할 수밖에 없다. 비교적 정밀성이 크게 요구되지 않고 다량으로 사용되는 곳에는 접촉식 온도센서들이 사용되고 있으나 비접촉식이고 다기능화 된 온도센서들이 개발되어 점차 시장을 확장해나가고 있는 추세이다.

* 수원대학교 전자재료공학과
** 수원대학교 전기공학과
(경기 화성시 봉담읍 와우리 산2-2,
Tel:031-223-4769 Fax:031-223-4769
E-mail : ansgudehs@hanmail.net)

접촉식 온도센서의 대표적인 것으로 백금의 저항치가 변하는 원리를 이용한 백금저항온도센서가 현존하는 온도센서 중 가장 정확도가 높아 표준온도센서로 사용된다. 하지만 가격이 비싼 것이 흠이다. As-Se계 칼코게나이드 유리 반도체(chacogenide glassy semiconductor:CGS)는 금속을 도핑함으로써 전기전도도의 변화가 일어나고, 온도 증가에 따라 저항이 감소하는 현상을 보인다. 일반적으로 As-Se계의 칼코게나이드 유리 반도체는 Cu 또는 Ag 등과 같은 금속을 도핑함으로써 온도, 습도, 조도 등의 자연환경에 민감한 센서 제조에 응용할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 고감도의 온도센서에 응용하기 위하여 As-Se계의 칼코게나이드 유리 반도체를 제조하고, As-Se계의 칼코게나이드 유리 반도체에 Cu를 도핑하여 이종구조를 갖는 Cu/CGS 소자를 제작하고, CGS에 Cu의 doping 비

율에 따라 온도에 대한 소자의 저항변화를 조사하였으며, 소자특성변화와 온도센서로서의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 As-Se 합성

As-Se계의 칼코게나이드 유리 반도체를 만들기 위해 As-Se을 20:80의 비율로 weighing하여 퀄츠튜브에 넣고 진공상태로 밀봉 후 앰플로 제작한다. 제작된 앰플은 tube furnace에서 900℃로 24hr 가열 As와 Se가 모두 용융 되도록 하며 As와 Se가 고루 섞이도록 앰플을 좌우로 흔들어 준다. 액체 상태에서 충분히 섞인 As-Se를 상온으로 quenching시켜 비정질 상태의 $As_{20}Se_{80}$ 을 얻는다.

2.2 소자제작

기판으로는 Al_2O_3를 ultrasonic에 acetone과 IPA, DI water로 세척하여 사용하였고, 전극 재료로는 Ni-Cr을 패턴 증착하여 사용하였다. Ni-Cr전극의 증착은~10^{-7} torr의 초기 진공을 갖는 sputtering system에서 새도우마스크를 이용하여 패턴 증착하였다. 기판은 초음파 세척기에서 IPA와 DI water로 세척한 후 열증착 방법으로 진공도 1.0×10^{-5} torr로 유지시키고, Cu와 $As_{20}Se_{80}$를 순차적으로 증착하였다.

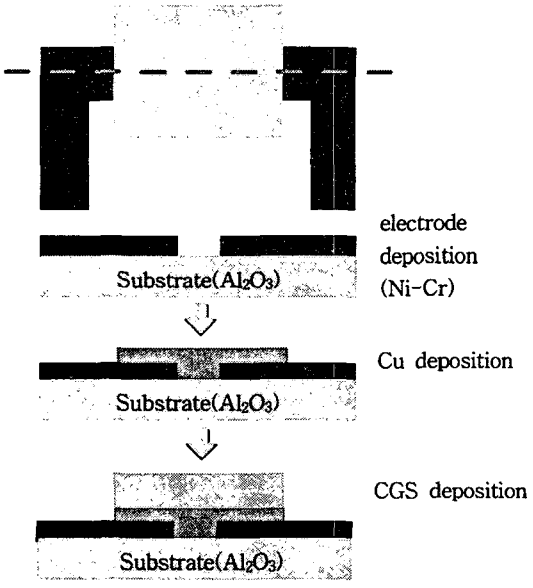


Fig. 1. Cu/CGS fabrication cross-sectional views

증착 조건은 Cu와 $As_{20}Se_{80}$ 모두 초기 작업 진공도 3.0×10^{-5} torr를 유지시키며 증착 하였다. 기판과 source와의 거리는 Cu는 11.5㎝, CGS는 13㎝로 고정하였으며, $As_{20}Se_{80}$은 Mo boat와 Cu는 W boat를 사용하였다. 기판은 가열하지 않은 상태에서 상온증착 하였으며, 두께의 조절을 위해 mass balance를 이용하여 일정한 양을 측정하여 증착하는 방법을 사용하였다. Cu와 $As_{20}Se_{80}$는 이종구조 형식으로 증착하기 위해 한 chamber 내에서 Cu와 $As_{20}Se_{80}$가 동시 증착 되도록, Cu 증착 후 바로 $As_{20}Se_{80}$를 증착하였다. 증착된 막의 두께는 profiler와 SEM을 이용하여 측정하였고 저항 변화는 KEITHLEY 157A을 사용하여 측정하였다. 온도변화는 항온·항습시험기 (Challenge 160C/ACE)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Cu와 CGS의 증착 비율이 1:3/5/8이 되도록 기판을 제작하여, 세 종류의 Cu/CGS 소자를 제작하였다.

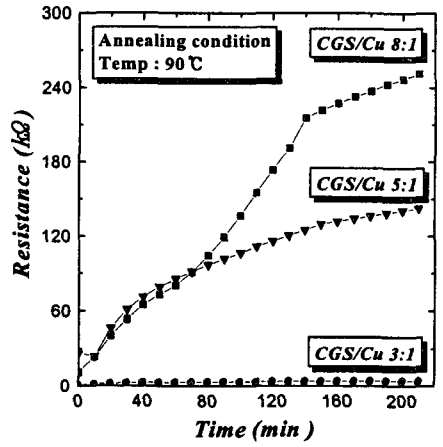


Fig. 2. Annealing effect of variable resistance with temperature

그림 2는 90℃에서 어닐링을 수행하는 동안 저항변화를 나타내는 것이다. 어닐링이 진행되는 동안 저항이 증가하는 현상이 나타났다. 이는 소자 제작 중에 먼저 증착된 Cu가 비정질 상태에 있는 $As_{20}Se_{80}$속으로 확산해 Cu와 결정화가 이루어져

안정한 상태로 가기 때문이라고 사료된다. 그림 3은 90℃에서 어닐링을 수행하기 전과 어닐링을 수행한 후의 온도에 대한 저항변화를 나타내는 것이다. 어닐링을 한 후 모두 초기 저항이 증가하였으며 어닐링을 한 후 30~50℃ 온도에서 어닐링 하기 전보다 선형적인 기울기 감소를 나타내고 있다. 또한 그림3은 CGS의 증착 비율이 증가함에 따라 초기 저항값이 높음을 알 수 있다. 이는 CGS 증착 두께를 일정하게 유지 하였을 때 Cu의 증착 비율이 증가 할수록 초기 저항이 낮아짐을 알 수 있다. 이는 동일한 조건에서 소자가 제작되었을 때 CGS와 Cu의 증착 비율에 따라 소자의 저항 조절이 가능하다는 사실을 알 수 있다. 제작된 소자 모두 30~50℃에서 선형적인 기울기 감소를 나타내고 있고 저항의 선형적인 감소 비율은 Cu/CGS 가 1:8의 경우 가장 큰 저항값과 감속 폭을 나타내었다. Cu의 증착 비율이 줄어들수록 온도 증가에 따라 저항 변화 폭이 크게 측정되었다. 저항의 변화 폭이 클수록 각 온도 단계별로 세분화가 가능하다.

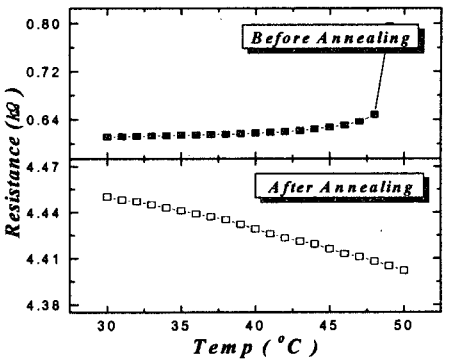
Se의 경우 매우 휘발성이 강하기 때문에 고온 어닐링은 불가능하다. 비정질 상태의 $As_{20}Se_{80}$를 이용하는 것이므로 고온으로 어닐링 할 경우에는 결정화가 이루어지기 때문에 저온에서 어닐링을 실시하였다. 저항의 변화는 $As_{20}Se_{80}$와 Cu 사이에서의 메카니즘으로 다음의 식이 적용된다.

$$3CuAsSe_2 \rightarrow Cu_3AsSe_4 + 2AsSe$$

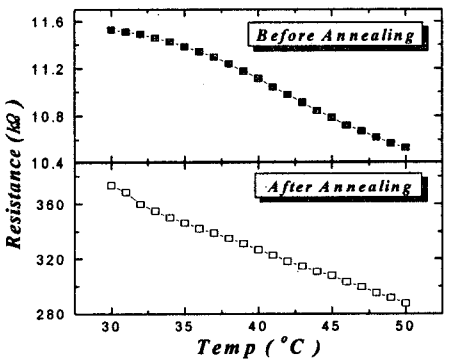
먼저 구성된 $CuAsSe_2$는 불안정한 상태로 보다 안정적인 결정 상태인 Cu_3AsSe_4로 전이하게 된다. 이로써 저항의 증가가 나타나고 전도도는 낮아지게 된다. 소자가 전체적으로 결정화가 이루어지면 원하는 성질을 잃어버리게 되므로 고온에서는 동작시키기 어렵다고 여겨진다.

4. 결 론

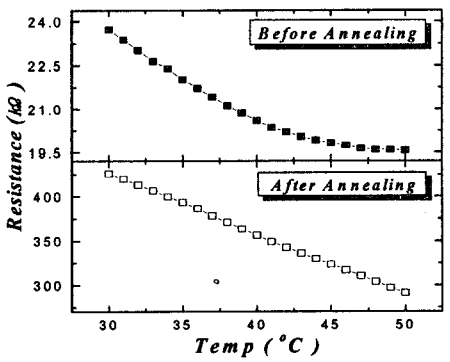
본 연구에서는 As와 Se계 칼코게나이드 유리 반도체를 제조하고, 이것을 Cu로 도핑하여 Cu/CGS 이종구조를 가진 소자를 제작하였다. 이 소자는 온도 증가에 따라 저항이 감소하는 현상이 관찰되었고, 이것이 선형적인 기울기를 나타내었다. Cu의 증착 비율을 달리 하여 초기 저항값에 변화를 주었으며, Cu 비율이 증가할수록 초기저항값이 감소하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Effect of anealing according to comparison of before and after anealing, (a) CGS/Cu (1:3), (b) CGS/Cu (1:5), (c) CGS/Cu(1:8)

온도에 대한 저항변화폭도 감소하고, 선형적인 모양은 계속 관찰되었으며 어닐링을 통해 소자의 저항을 큰 폭으로 증가 시켰으며, 변화폭이 안정됨을 보였다.

위 사항을 종합하여 온도에 따른 저항의 변화를 갖는 것으로 온도센서에서 센싱부로 사용이 가능할 것으로 사료된다. 하지만 비정질의 재료를 사용하기 때문에 재현성이 가장 큰 문제로 대두된다. 이러한 문제를 해결한다면 고감도의 온도센서에 응용이 가능할 것이 예상된다.

참고 문헌

[1] Z.U. Borisova, "Glassy Semiconductors", Plenum Press, 37-69, 321-334, 1984.

[2] Klimontovich Yu. L., "Entropy decrease in self-organization process. S-theorem", Letters to J. Tech. Phys, V.9. 1412, 1983.

[3] Prigogine I., "Time, structure and fluctuations", J. Successes of Phys. Sci., V.131. Issue 2.p. 185-207, 1980.

[4] Klimontovich Yu. L., "Determination of the comparative degree of the ordering of state of the open system on the base of S-theorem using the experimetal data", Letter to J. Tech. Phys. V.14. 631, 1988.

[5] Kogan Ya. D., Terentyev V. F., "Synergy : New technologies for receiving the metallic materials and their properties", M. Part 1. p.40, 1991.

[6] Shilo V. P., "The regions of glassy state in chalcogenide melts. Author's essay of cand", Inst. of Gen. Inorg. Chem., p.18, 1967.

[7] S. P. Vikhov, G. A. Yushka, V. N. Ampilogov, Physics and Technique of Semiconductors, V. 18(2), 348, 1991.