

論文 96-33A-6-15

Pt/Ti 발열체가 내장된 TMA 가스 측정용 ZnO 박막 가스 센서 (ZnO Thin Film Gas Sensors for Detection of TMA Gas with Pt/Ti Thin Film Heater)

柳志烈*, 朴聖鉉*, 崔赫煥*, 權泰夏*

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

요 약

TMA 가스에 대한 감도와 선택성을 향상시키기 위해 ZnO 박막의 첨가제 및 첨가비율과 성장조건을 변화시켰으며, 전기저항값을 안정시키기 위해 산소분위기에서 온도와 시간을 변화시키면서 열처리를 하였다. 또 Pt/Ti 발열체를 기판의 뒷면에 증착시켜 센서의 동작온도 조절을 용이하게 하였다. ZnO에 4.0 wt. %의 Al_2O_3 , 1.0 wt. %의 TiO_2 와 0.2 wt. %의 V_2O_5 를 첨가한 타겟으로 산소분위기에서 sputtering하여 ZnO 박막을 만들고, 700 °C의 산소분위기에서 60분간 열처리 한 후 이것으로 만든 센서가 우수한 TMA 감지특성을 보였다. 발열체는 Pt와 Ti의 성분비가 1 대 1인 것이 적당하였다. 제작된 센서는 고등어의 부패시에 발산되는 가스에 대해 좋은 반응을 나타냈다.

Abstract

To increase the sensitivity and the selectivity of the sensors to TMA gas, the composition ratio and the growth conditions of the ZnO films are studied. Annealing of the ZnO films in the various time ranges and temperatures in the oxygen is carried out to enhance the stability of the electrical resistance. Pt/Ti heater deposited on backside of the substrates is used to control the operating temperature of the sensor. The ZnO thin film sensors doped to 4.0 wt. % Al_2O_3 , 1.0 wt. % TiO_2 , and 0.2 wt. % V_2O_5 exhibited a high sensitivity and an excellent selectivity for TMA gas. The sensors made with the thin film annealed at 700 °C for 60 minutes in the oxygen atmosphere had a good stability and linearity. The heater deposited in the ratio of 1 to 1 (Pt : Ti) had a good heating properties. The sensors fabricated using above conditions showed a good response to the actual gases of a mackerel at a step of deterioration after death.

I. 서 론

생활환경이 향상됨에 따라 식품에 대한 관심이 높아지고 있으며, 따라서 이에 대한 신선도의 신속한 검지는 식품화학, 식품가공, 식품기술과 같은 식품산업분야에서는 중요한 과제이다. 특히 생선의 부패시 이의 조

직을 파괴하지 않고도 신선도를 신속, 정확하게 검출해야 하는 생선가공 산업에서 많은 관심을 보이고 있다. 생선의 신선도 측정을 위해 현재 널리 사용되고 있는 방법은 생선의 조직에 들어있는 adenosine triphosphate(ATP)와 관련된 성분들을 분해시켜 이 때 발생하는 물질들을 측정하는 것이지만 많은 시간과 노력이 요구된다^{1)~9)}. 그래서 생선이 부패할 때 발생하는 주된 가스 성분이며, 생선의 종류와 근육조직에 따라 농도가 다른 DMA(dimethylamine), TMA(trimethylamine, $(CH_3)_3N$), ammonia 등을 신속히 감지하여 형체를 파괴하지 않고 신선도를 알 수 있는

* 正會員. 釜山水産大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, National Fisheries University of Pusan)

接受日字: 1996年1月5日, 수정완료일: 1996年4月26日

방법의 개발이 절실하다^{11) 17)}.

이를 위해서는 가스와의 접촉때에 소자의 전기적 저항변화로 가스를 감지하는 반도체 가스 센서가 적합하며, 이것은 높은 감도, 우수한 선택성, 재현성, 빠른 반응시간, 좋은 안정성 및 저전력 소모의 특성을 가지고 있다^{10) 11)}. 특히 n형 반도체인 ZnO계 박막 가스 센서는 생선이 부패할때 발생하는 가스 성분들 중의 하나인 TMA 가스에 대해 감도와 선택성이 높은 것으로 알려져 있다^{11-3) 15-9) 12-14)}. Nanto 등¹²⁾은 ZnO에 Al₂O₃가 5 wt. % 첨가된 박막을 RF magnetron sputtering 방법으로 유리기판 위에 성장시켜서 만든 센서가 TMA 가스 검지용으로 사용할 수 있음을 보였으며, Egashira 등¹¹⁾은 TiO₂에 Ru를 0.5 wt. % 첨가시켜 제작한 후막형 센서가 50 ppm의 TMA 농도에서 우수한 선택성을 지니며 일본산 공지의 부패시 발산되는 가스에 잘 반응함을 보였다.

본 연구에서는 TMA 가스에 대해 선택성이 우수한 ZnO를 바탕으로 TMA 가스 센서의 감도를 향상시키기 위해 Al₂O₃, TiO₂ 및 V₂O₅를 다양한 비율로 혼합하여 제작한 타겟과 sputtering 조건을 변화시키면서 센서를 만들기 위한 ZnO 박막을 산화 실리콘 기판 위에 성장시켰다. 전기저항값을 안정시키기 위해서 이것을 석영관에 넣고 산소분위기에서 온도와 시간을 변화시키면서 열처리를 하였으며, 동작온도 조절을 용이하게 하기 위해 Pt/Ti 발열체를 내장시켜 이의 특성을 조사하였다. 제작한 센서의 감도, 선택성 및 동작온도 등과 생선의 부패시 발산되는 실제 가스에 대한 반응을 조사하였다.

II. 실험

가스와의 반응부분인 ZnO 박막을 성장시키기 위해서 순도가 99.99 %인 ZnO 분말을 기본물질로 하여 순도 99.99 %인 Al₂O₃, TiO₂ 및 V₂O₅를 다양한 비율로 첨가시켜 타겟을 제작하였다. ZnO, Al₂O₃, TiO₂ 및 V₂O₅ 분말을 일정한 무게비율로 칭량하여 전체 무게가 50 g 정도가 되도록 하였다. 이를 마노유발에서 1 시간 정도 혼합한 후 950 °C의 공기 중에서 10시간 가소하고, 1시간 정도 분쇄, 혼합한 다음 650 kg/cm²으로 압축시켜 원판 형태로 성형하였다. 이것을 1000 °C의 공기 중에서 10시간 소결하여 직경이 2 인치이고 두께가 6 mm 정도인 원판 모양의 박막 성장용 타겟을

만들었다.

제작한 타겟과 RF magnetron sputtering 방법을 이용하여 p-type 산화 실리콘 웨이퍼 위에 80 watts의 power로 5-20분 동안 두께가 45-240 nm가 되도록 ZnO 박막을 성장시켰다. 이때 진공 chamber 내에 타겟과 박막 성장용 기판을 4 cm 간격을 두고 서로 마주보도록 위치시켰으며, 기판의 온도는 박막의 부착이 좋도록 250 °C로 유지시켰다. 박막의 성장조건은 표 1과 같다.

표 1. ZnO 박막 형성을 위한 스퍼터링 조건
Table 1. Sputtering conditions for the ZnO thin film.

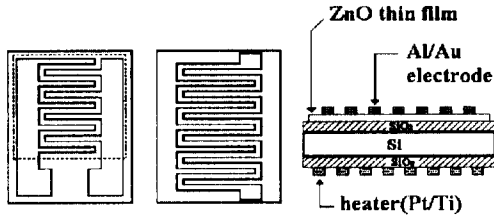
RF power	: 80 W
Substrate	: SiO ₂ /Si(10×7 mm ²)
Substrate temp.	: 250 °C
Base vacuum	: 1×10 ⁻⁵ Torr
Gas pressure	: 10 mTorr(O ₂ , Ar)
Deposition rate	: 100-130 Å/min
Cooling	: natural cooling

그리고 센서의 안정성을 향상시키기 위해서 성장된 ZnO 박막을 석영관에 넣고 산소분위기에서 각각 500-800 °C로 60분 동안 열처리를 시켰으며, 센서의 동작온도를 위한 발열체는 titanium(순도 99.9 %)과 platinum(순도 99.99 %) 타겟을 이용하여 Ti, Pt 순으로 산화 실리콘 기판의 뒷면에 제작되었다. 두개의 타겟을 매 1-2분 간격으로 번갈아가며 30분 동안 sputtering하여 발열체를 만들었다. 발열체의 크기는 길이가 60 mm이며 폭이 0.4 mm이고 두께가 450-1000 nm 정도였다.

기판 위에 성장된 ZnO 박막 위에 Al, Au를 0.5 μm 정도의 두께로 진공 증착시켜 빗살모양의 전극을 형성시켰으며, Al과 Au의 부착이 좋도록 기판을 250 °C로 가열시켰고, Al은 ZnO와 Au와의 부착이 잘되도록 하기 위해 사용하였다. 그림 1은 제작한 센서의 구조를 나타낸 것이다.

감도 측정을 하기 위해 밀면적이 250×250 mm²인 10리터 용량의 용기를 만들고 밀면으로부터 100 mm의 높이에 센서를 위치시켰다. 용기 내에 TMA 가스를 일정한 양만큼 주입시킨 후 평형농도에 도달했을 때 일렉트로미터(Keithley 617)와 디지털 멀티미터(Keithley 2001)를 이용해서 전기저항값 및 온도를 측정했으며, 시료 가스의 농도 확인은 가스 크로마토그래

피(chromatography)를 이용하였다. 센서의 동작온도는 발열체에 직류전류를 흘려 유지시켰고, 감도는 공기 중에서의 전기저항값(Ra)과 시료 가스 노출시의 전기저항값(Rg)의 비(Ra/Rg)로 하여 구했다.



(a) 센서의 평면도 (b) 발열체의 평면도 (c) 센서의 측면도

그림 1. 센서의 구조

Fig. 1. The structure of the sensor.

- (a) Top view of the sensor, (b) Top view of the heater, and (c) Cross-sectional view of the sensor.

III. 결과 및 고찰

반도체 가스 센서는 대기 중에 존재하던 산소의 흡착에 의한 반도체 표면 전도도 변화로 가스를 감지한다. ZnO를 포함한 n형 반도체 가스 센서의 전기저항은 동작온도의 상승과 더불어 대기 중에 존재하던 산소가 센서의 박막표면 및 입자경계에 흡착된 후 전자를 받아들여 O_2 , O , O^{2-} 으로 될때 캐리어의 농도나 이동도를 감소시키기 때문에 증가된다^[10]. 이때 반응가스가 존재하면 O_2 , O , O^{2-} 는 반응가스와 반응하여 박막표면에 전자를 내어놓기 때문에 다시 전기저항은 감소되고 전도도의 변화가 일어난다. 따라서 반도체 센서에서는 가스와의 반응부분인 박막의 조성비와 성장 조건 및 열처리 등에 의해서 감도, 선택성 및 안정성이 결정된다고 볼 수 있다. 따라서 감도를 향상시키기 위해서 ZnO에 Al_2O_3 와 TiO_2 및 V_2O_5 의 첨가비율을 변화시켰으며, ZnO의 두께에 따른 특성도 조사하였다. 센서의 전기저항값을 안정화시키기 위해 ZnO 박막이 성장된 기판을 석영관에 넣고 산소분위기에서 온도와 시간을 변화시키면서 열처리를 하였으며, 발열체는 센서의 동작온도 조절을 용이하게 하기 위해 내장하였다. 제작한 센서의 선택성을 확인하기 위해 TMA, 아세틸렌(C_2H_2), 암모니아(NH_3), 아세톤(CH_3COCH_3), 일산화탄소(CO) 등이 사용되었고 제작한 센서의 실제 사용

가능 여부를 알기 위해 고등어의 부패에 따라 발생되는 가스에 대한 반응을 조사하였다.

1. 첨가물의 영향

그림 2는 300 °C의 동작온도에서 ZnO 박막의 성분과 조성비를 달리해서 만든 센서들의 TMA 가스에 대한 감도변화를 나타낸 것이다. 그림 2에서 ZnO 보다는 Al_2O_3 를 5.0 wt. % 첨가시킨 것이 감도가 좋고, Al_2O_3 를 5.0 wt. % 첨가시킨 것 보다는 Al_2O_3 를 4.0 wt. %, TiO_2 를 1.0 wt. % 첨가시킨 것이 좋은 감도를 보였다. 또 이보다는 V_2O_5 를 0.2 wt. % 첨가한 것이 TMA 농도 160 ppm에서 감도가 450 정도였다.

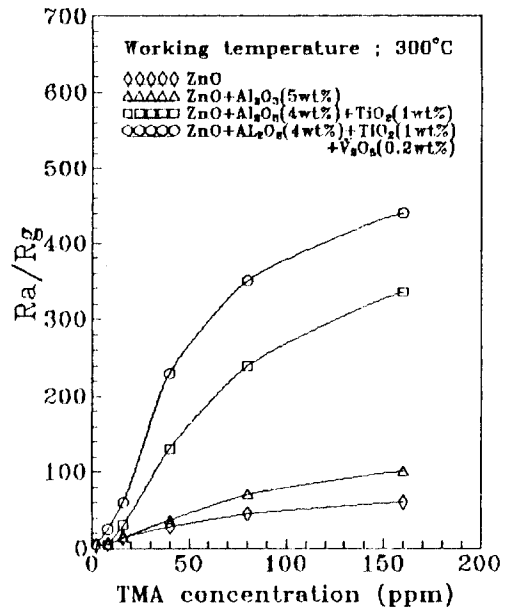


그림 2. 동작온도 300 °C에서 조성비가 다른 ZnO 박막으로 만든 센서의 TMA 가스 농도에 따른 감도

Fig. 2. TMA gas concentration dependence of the sensitivity of the sensors as a function of the composition rate of the ZnO film at a working temperature of 300 °C.

그림 3은 ZnO+ Al_2O_3 (4.0 wt. %)+ TiO_2 (1.0 wt. %)+ V_2O_5 (0.2 wt. %)로 성장된 ZnO 박막으로 만든 센서의 감도를 TMA 가스 농도를 변화시키면서 박막의 두께에 따라 조사한 것이다. 박막의 두께가 45 nm에서 최대의 감도를 나타냈으며 두께가 두꺼울수록 감도가 낮아짐을 알 수 있다. 두께가 얇을수록 감도는 우수했지만 똑같은 조건에서 만들어진 센서도 측정할 때마다 감도의 차이가 있었다. 이 박막은 불안정하여 센

서에 이용할 수 없었으며 약 10분 동안 성장시켜 두께가 100~120 nm 정도의 박막으로 센서를 만들 수 있었지만, 이것 역시 다소 불안정한 특성을 나타냈다. 그래서 안정을 위해 열처리를 시켰다.

서 165 정도의 최대감도를 보였다. 아르곤 대 산소의 비가 1 : 1인 경우는 감도가 더 낮았다. 산소분위기에 서 성장되고 Al₂O₃(4.0 wt. %), TiO₂(1.0 wt. %) 및 V₂O₅(0.2 wt. %)로 첨가된 ZnO 박막 센서가 동작온도 300 °C에서 가장 높은 감도를 나타냈다.

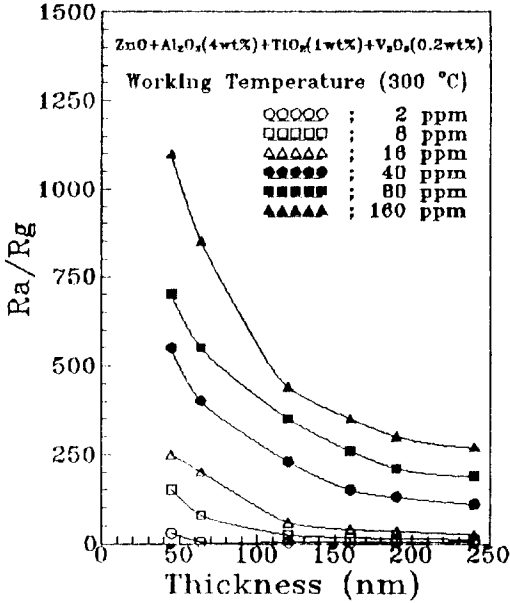


그림 3. 동작온도 300 °C에서 TMA 가스 농도변화에 대한 센서의 ZnO 박막 두께에 따른 감도

Fig. 3. ZnO film thickness dependence of the sensitivity of the sensors as a function of the TMA gas concentration at a working temperature of 300 °C.

2. 스펙터링 분위기 가스의 영향

다양한 가스분위기에서 성장된 ZnO 박막으로 만든 센서의 160 ppm의 TMA 농도에서 동작온도에 따른 감도를 그림 4에 나타내었다. 산소분위기에서 성장시키고 Al₂O₃(4.0 wt. %), TiO₂(1.0 wt. %) 및 V₂O₅(0.2 wt. %)가 첨가된 ZnO 박막으로 만든 센서는 동작온도 300 °C에서 450 정도의 최대감도를 나타냈으며, Al₂O₃(4.0 wt. %), TiO₂(1.0 wt. %)이 첨가된 것으로 만든 센서는 동작온도 300 °C에서 340 정도의 최대감도를 나타냈다. Al₂O₃(4.0 wt. %), TiO₂(1.0 wt. %) 및 V₂O₅(0.2 wt. %)로 첨가되었으나 아르곤분위기에서 성장시킨 박막으로 만든 센서는 300 °C에서 220 정도의 최대감도를 보였고 Al₂O₃(4.0 wt. %), TiO₂(1.0 wt. %)로 첨가된 센서가 동작온도 350 °C에

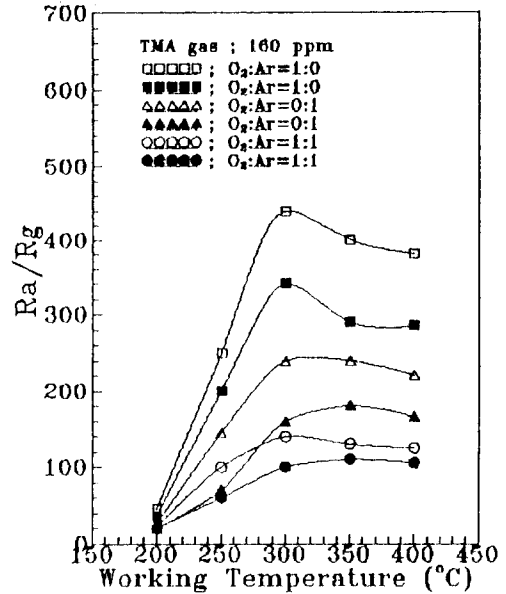


그림 4. 다양한 가스분위기에서 성장된 ZnO 박막으로 만든 센서의 160 ppm의 TMA 농도에서 동작온도에 따른 감도

□, △, ○ : ZnO+Al₂O₃(4 wt. %)+TiO₂(1 wt. %)+V₂O₅(0.2 wt. %)
 ■, ▲, ● : ZnO+Al₂O₃(4 wt. %)+TiO₂(1 wt. %)

Fig. 4. Temperature dependence of the sensitivity of the sensors made with ZnO films grown in various gas atmospheres to 160 ppm TMA.

□, △, ○ : ZnO+Al₂O₃(4 wt. %)-TiO₂(1 wt. %)+V₂O₅(0.2 wt. %)
 ■, ▲, ● : ZnO+Al₂O₃(5 wt. %)+TiO₂(1 wt. %)

그림 5는 TMA 가스에 노출되었을 때의 다양한 가스분위기에 따른 센서의 감도를 나타내었다. 산소분위기에서 Al₂O₃(4.0 wt. %), TiO₂(1.0 wt. %), V₂O₅(0.2 wt. %)로 첨가된 ZnO 박막 센서가 기타 다른 분위기에서 성장된 ZnO 박막 센서보다 동작온도 300 °C에서 감도가 가장 우수하였다.

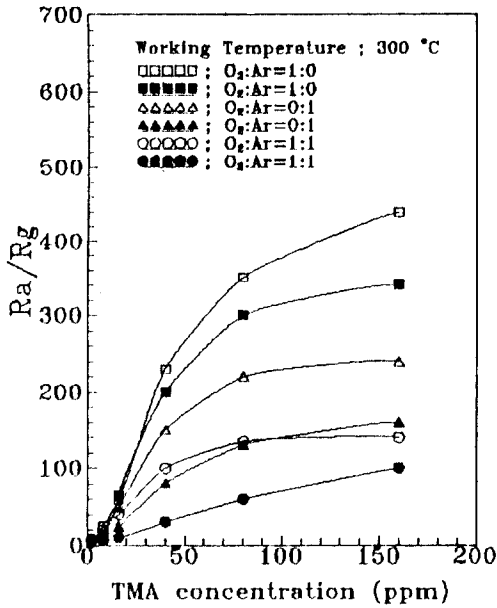


그림 5. 가스분위기를 변화시키면서 성장시킨 ZnO 박막으로 만든 센서의 300 °C 동작온도에서 TMA 농도에 따른 감도

□, △, ○ ; ZnO+Al₂O₃(4 wt. %)+TiO₂(1 wt. %)+V₂O₅(0.2 wt. %)
 ■, ▲, ● ; ZnO+Al₂O₃(4 wt. %)+TiO₂(1 wt. %)

Fig. 5. TMA gas concentration dependence of the sensitivity of the sensors made with ZnO films grown in various gas atmospheres at a working temperature of 300 °C.

□, △, ○ ; ZnO+Al₂O₃(4 wt. %)+TiO₂(1 wt. %)+V₂O₅(0.2 wt. %)
 ■, ▲, ● ; ZnO+Al₂O₃(4 wt. %)+TiO₂(1 wt. %).

3. 열처리의 영향

그림 6은 열처리하기 전과 열처리하고 난 후의 박막의 전기저항값의 안정성을 비교하기 위해 12시간 간격으로 박막의 저항값을 측정된 결과를 보인 것이다. 열처리를 하기전의 경우 저항값이 측정할 때마다 큰 폭으로 차이가 났고 박막의 저항률은 10⁻¹-10 Ωcm 정도였다. 그러나 대부분의 온도에서 60분 동안 열처리 한 후는, 열처리 온도에 따라 저항률의 차이는 있으나, 안정된 저항값을 나타냈다. 전기저항률은 열처리 온도에 따라 10-100배 정도 증가하였는데, 이는 낮은 캐리어 농도 및 상대적으로 낮은 Hall 이동도 때문이며, 열처리 온도가 높을수록 저항률은 증가한다고 보고된 바 있다^[14].

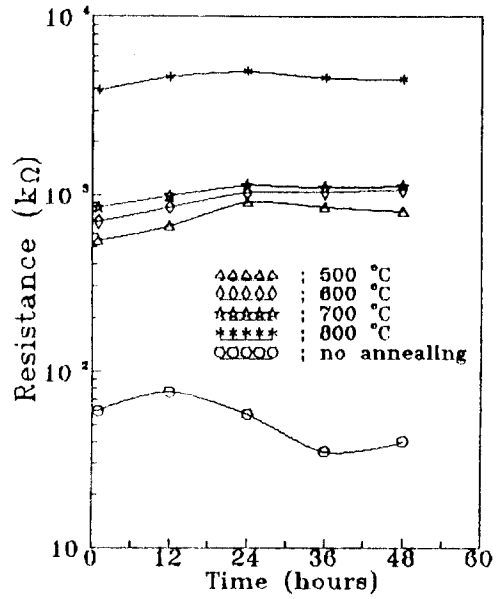


그림 6. 산소분위기에서 온도를 변화시키면서 열처리된 ZnO 박막의 경시변화

Fig. 6. The aging effects of the resistance change of the ZnO thin films annealed in the oxygen atmosphere.

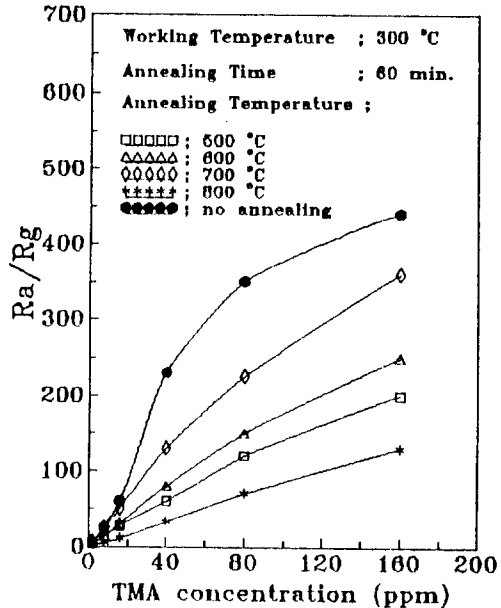


그림 7. 여러가지 온도의 산소분위기에서 60분 동안 열처리된 박막으로 만든 센서의 300 °C의 동작 온도에서 TMA 농도에 따른 감도

Fig. 7. TMA concentration dependence of the sensitivity of the sensors made with the film annealed at various temperatures for 60 minutes in the oxygen atmosphere at a working temperature of 300 °C.

그림 7은 산소분위기에서 60분 동안 500-800 °C로 열처리 된 경우에 대한 감도 TMA 농도 특성을 300 °C의 동작온도에서 나타낸 것이다. 열처리 되지않은 박막으로 만들어진 센서의 경우 감도는 우수했지만 TMA 가스 농도가 증가할수록 감도의 변화가 비선형적이었다. 열처리 후, 감도는 다소 떨어졌지만 선형성이 우수했으며 초기 저항값도 매 측정시 마다 안정된 값을 유지했다. 특히 700 °C에서 60분 동안 열처리된 경우 감도 및 선형성이 우수했으며 안정됨을 알 수 있었다. 열처리 시간을 60분 이상으로 하였을 경우는 감도가 떨어졌다.

4. 발열체의 특성

그림 8은 서로 다른 조성비를 가진 Pt/Ti 발열체에 일정 전류를 흘렸을 때 발열 온도에 따른 저항값의 변화를 나타낸 것이다.

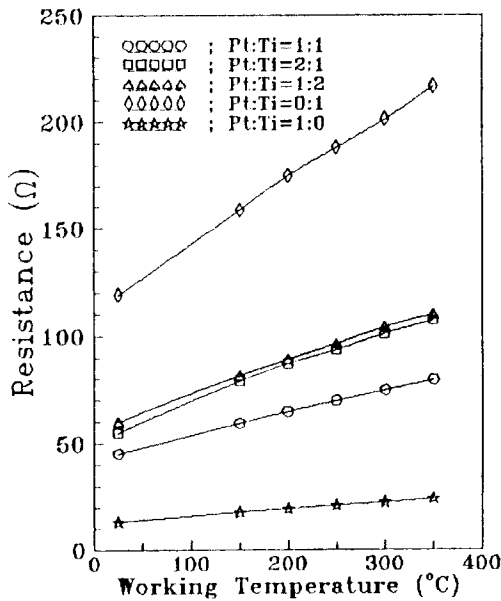


그림 8. 다양한 조성비에 대한 Pt/Ti 발열체의 온도에 따른 저항변화

Fig. 8. The temperature dependence of the resistance of the Pt/Ti heaters as a function of the composition ratio.

이 그림에서 Pt 대 Ti의 비가 1 대 1인 발열체의 실온 저항값은 45 Ω이었고 300 °C에서 전력소모는 0.96 watts 였으며 Pt 대 Ti의 비가 2 대 1인 발열체와 Pt 대 Ti의 비가 1 대 2인 발열체의 경우, 실온저항값이 각각 55 Ω, 60 Ω으로 나타났고, 300 °C에서 전력소모

는 각각 0.94 watts, 0.95 watts 였다. Ti 만으로 된 발열체는 실온저항값이 120 Ω, 300 °C에서 200 Ω으로 저항의 온도계수가 $2.22 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 였으며 300 °C에서 전력소모는 1.00 watts 였다. Pt 만으로 된 것은 실온저항값이 13 Ω, 300 °C에서 20 Ω으로 저항의 온도계수가 $1.79 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 였고 300 °C에서 전력소모는 0.99 watts였다. 온도계수는 Pt 만으로 된 발열체가 제일 좋지만 전력소모가 비교적 높아서 부적합하고, Ti 만으로 된 발열체는 온도계수도 높고 전력소모도 가장 높았다. 따라서 Pt : Ti가 1 : 1인 것이 저항의 온도계수가 $1.85 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 였고, 300 °C에서 전력소모가 0.96 watts 등으로 좋은 특성을 보였다.

5. 가스의 종류에 대한 감지특성

ZnO에 Al₂O₃(4.0 wt. %), TiO₂(1.0 wt. %) 및 V₂O₅(0.2 wt. %)를 첨가하여 만든 타겟을 이용하여 산소분위기에서 산화 실리콘 기판위에 sputtering 한 ZnO 박막을 700 °C에서 60분간 열처리하고 기판의 뒷면에 발열체를 부착한 센서를 만들어서 가스의 선택성 및 고농도의 부패에 따른 감도를 조사하였다. 센서의 감도 및 선택성을 조사하기 위해서 TMA, 아세틸렌 (C₂H₂), 암모니아(NH₃), 아세톤(CH₃COCH₃), 일산화탄소(CO) 등을 검사 가스로 사용하였으며, 동작온도는 300 °C로 하였다.

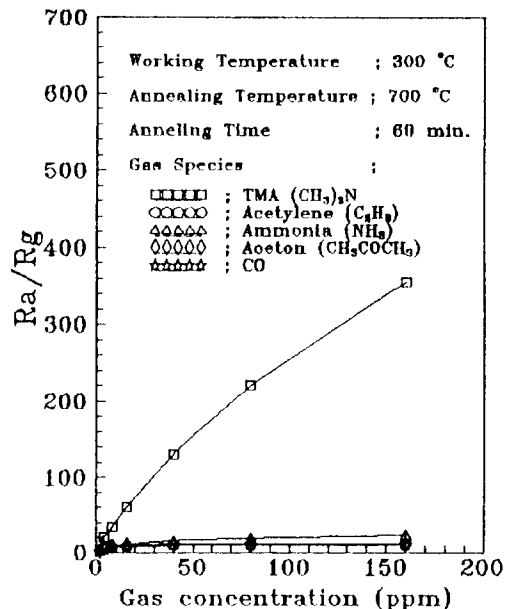


그림 9. 여러가지 가스 및 농도에 대한 센서의 감도
Fig. 9. Gas concentration dependence of the sensitivity of the sensor in various gas species.

그림 9는 여러가지 가스에 대한 센서의 감도를 나타냈다. TMA 가스에 대한 센서의 감도 및 선택성은 우수했으나 CH_3COCH_3 , CO , C_2H_2 등에 대해서는 거의 반응을 나타내지 않았으며, NH_3 의 경우 80 ppm에서 감도가 20 정도였고 그 이상의 농도에서는 포화값을 나타냈다. 또한, 2 ppm의 TMA 농도에서도 제작한 센서는 13 정도의 비교적 좋은 감도를 나타냈지만 다른 가스 노출에 대해서는 거의 반응을 하지 않았다. 이 결과만으로는 이 센서가 TMA 가스 감지용 가스 센서로 적합한 것으로 보이지만 NH_3 에 대한 반응을 감안한다면 이와 비슷한 더 많은 종류의 가스 시료에 대해서도 좀더 연구해 볼 필요가 있다고 본다.

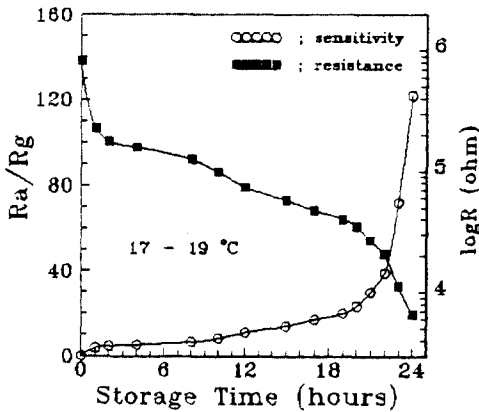


그림 10. 연평균 기온에서 고등어의 부패시간에 따른 센서의 감도 및 저항변화

Fig. 10. Changes in the sensitivity and the resistance of the sensor on the mackerel with storage time at year average temperature.

그림 10은 연평균 기온에서 방치한 고등어의 시간경과에 따른 감도의 변화와 저항값의 변화를 나타낸 것이다. 고등어를 측정 용기에 넣을 시점에서 센서의 저항값은 810 k Ω 정도였으나, 12시간 경과 후에는 74 k Ω 으로 변화하여 11 정도의 감도를 보였고, 24시간 후에는 6.6 k Ω 정도로 감소되어 122 정도의 감도를 나타냈으며, TMA 가스 농도로는 30 ppm 정도가 된다. 그림 10에서 알 수 있듯이 22 시간 경과 후에는 감도가 현저히 증가하였다. 고등어가 부패하는 과정에서 발산되는 가스는 TMA 가스 성분을 다량 함유하고 있음을 알 수 있고 부패정도에 따라 TMA 가스 농도가 결정된다고 할 수 있다. 제작한 센서는 고등어의 부패시

시간경과에 따라 양호하게 동작했으므로 생선의 신선도를 측정하는데 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

IV. 결론

센서의 감도 및 선택성을 향상시키기 위해 ZnO에 Al_2O_3 , TiO_2 및 V_2O_5 를 다양한 비율로 첨가시키고 sputtering 분위기도 변화시키면서 최적조건을 찾고, 전기적 저항의 안정성을 향상시키기 위해 열처리를 하였고, 센서의 동작온도 조절을 용이하게 하기 위해 Pt/Ti 발열체를 내장시켰다. 이렇게하여 만든 센서의 특성을 동작온도 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 조사한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

ZnO에 Al_2O_3 가 4.0 wt. %, TiO_2 가 1.0 wt. %, V_2O_5 가 0.2 wt. %로 첨가된 박막에 Pt와 Ti의 비가 1 : 1로 성장된 발열체를 내장시켜 제작한 센서가 TMA 가스농도 160 ppm에서 450 정도의 최대감도를 나타냈으나, 선형성 및 안정성이 좋지 않았다. 또한, ZnO에 Al_2O_3 가 4.0 wt. %, TiO_2 가 1.0 wt. %, V_2O_5 가 0.2 wt. %로 첨가된 박막을 산소분위기에서 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 60분 동안 열처리시킨 후 Pt와 Ti의 비가 1 : 1로 하여 형성시킨 발열체를 내장시켜 제작한 센서가 TMA 가스농도 160 ppm에서 350 정도로 열처리를 시키지 않은 박막으로 제작한 센서보다 조금 낮은 최대감도를 나타냈으나, 안정성과 선형성은 우수했다. ZnO 박막 성장시의 sputtering 분위기는 산소, RF power는 80 watts, 기압은 10 mTorr, 시간은 10분 정도로 했으며, Pt : Ti가 1 : 1로 하여 형성된 발열체가 저항의 온도계수가 $1.85 \times 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ 였고, 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 전력소모가 0.96 watts 등으로 좋은 특성을 보였다.

참고 문헌

- [1] M. Egashira, Y. Shimizu and Y. Takao, "Trimethylamine Sensor Based on Semiconductive Metal Oxides for Detection of Fish Freshness", *Sensors and Actuators B*, 1, pp. 108-112., 1990.
- [2] 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*,

- 13-14, pp. 715-717, 1993.
- [3] H. Nanto, H. Sokooshi and T. Usuda, "Smell sensor using aluminium-doped zinc oxide thin films prepared by sputtering technique", *Sensors and Actuators B*, 10, pp 79-83, 1993.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 박성현, 권태하, "생선의 신선도 측정을 위한 반도체 센서", 한국어업기술학회지 제29권 제4호, pp. 272-278, 1993
- [7] Sung Hyun Park, Hyek Hwan Choi, and Tae Ha Kwon, "Semiconductor Sensors for Detecting TMA Gas", *센서기술학술대회 논문집*, 5(1), pp. 263-268, 1994
- [8] 권태하, "생선의 신선도 측정을 위한 센서 개발", '94 센서 연구결과보고서, pp. 28-57, 1995
- [9] Y. Shimizu, Y. Takao, M. Egashira, "Detection of freshness of fish by semiconductive Ru/TiO₂ sensor", *J. Electrochem. Soc.*, pp. 2539-2540, 1988.
- [10] S. M. Sze, *Semiconductor Sensors*, Wiley, New York, pp. 383-409, 1995.
- [11] 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*, 4(1), pp. 242-245, 1993.
- [12] 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.
- [13] Y. Takato, M. Nakanishi, T. Kawaguchi, Y. Shimizu, M. Egashira, "Semiconductor dimethylamine gas sensors with high sensitivity and selectivity", *Sensors and Actuators B*, 24-25, pp. 375-379, 1995.
- [14] 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, 1994.
- [15] S. Möller, J. Lin and E. Obermeier, "Material and design considerations for low power microheater modules for gas sensor applications", *Sensors and Actuators B*, 24-25, pp. 343-346, 1995.

저 자 소 개



柳 志 烈(正會員)
1970년 3월 5일생. 1993년 부산
수산대학교 전자공학과 졸업(공학
사). 1995년 ~ 현재 부산수산대
학교 전자공학과 석사과정. 주관
심분야 : 반도체 센서, 마이크로머
시닝 기술, 반도체소자 모델링 및

시뮬레이션



朴 聖 鉉(正會員)
1968년생. 1992년 부산수산대학
교 전자공학과 졸업(공학사).
1994년 부산수산대학교 대학원
전자공학과 졸업(공학석사). 1996
년 ~ 현재 부산수산대학교 전자
공학과 박사과정. 주관심분야 :

반도체 센서



崔 赫 煥(正會員)
1979년 경북대학교 전자공학과
졸업(공학사). 1990년 Arizona
State University 졸업(공학석
사). 1993년 Arizona State
University 졸업(공학박사). 1994
년 ~ 현재 부산수산대학교 전자

공학과 조교수. 주관심분야 : 반도체소자 모델링 및 시
뮬레이션, 반도체 센서

權 泰 夏(正會員)

第 23卷 3號 參照
현재 부산수산대학교 전자공학과
교수