

論文97-34D-12-7

## ZnO 박막 센서의 TMA 가스 검지 특성 분석

### (The Analysis on TMA Gas-sensing Characteristics of ZnO Thin Film Sensors)

柳志烈\*, 朴聖鉉\*, 崔赫煥\*, 金鎮燮\*\*, 李明教\*, 權泰夏\*

(Jee Youl Ryu, Sung Hyun Park, Hyek Hwan Choi, Jin Sup Kim, Myong Kyo Lee, and Tae Ha Kwon)

#### 요 약

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 ZnO 박막을 성장시켜 TMA 가스 센서를 제작하였다. 박막성장분위기 가스와 촉매불순물이 박막의 전기저항률과 감도에 미치는 영향을 동작온도 및 TMA 가스 농도를 변화시켜 가며 조사하고, 표면 캐리어(전자) 농도, Hall 전자 이동도, 표면 및 깊이방향 측정을 위해 Hall 효과와 AES 분석을 하였다. 산소분위기에서 성장된 박막이 아르곤의 경우보다, 촉매불순물이 첨가된 박막이 첨가되지 않은 경우보다, 각각 표면 캐리어 농도와 Hall 전자 이동도가 높았고, 높은 감도 및 낮은 전기저항률을 나타내었다. 불순물로 4 wt.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 wt.%의 TiO<sub>2</sub> 및 0.2 wt.%의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하였고, 산소분위기에서 성장된 ZnO 박막으로 만든 센서가 가장 높은 표면 캐리어 농도  $5.952 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  및 Hall 전자 이동도  $176.7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 가장 높은 감도 12 및 가장 낮은 전기저항률  $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었다. 이때 TMA 가스 농도는 8 ppm, 동작온도는 300 °C였다.

#### Abstract

The TMA gas sensors are fabricated with the ZnO-based thin films grown by a RF magnetron sputtering method. The Hall effect measurement and AES analysis are carried out to investigate the effects of the sputtering gases and dopants which effect on the electrical resistivity and sensitivity to TMA gas. We measure the changes of the surface carrier concentration, Hall electron mobility, electrical resistivity, surface condition, and depth profile of the films. The ZnO-based thin film sensors sputtered in oxygen, or added with dopants showed a high surface carrier concentration, high Hall mobility, high sensitivity, and low electrical resistivity, respectively. The ZnO-based thin film sensors sputtered in oxygen and doped with 4.0 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 wt.% TiO<sub>2</sub>, and 0.2 wt.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> showed the highest surface carrier concentration of  $5.952 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , Hall electron mobility of  $176.7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , lowest electrical resistivity of  $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  and highest sensitivity of 12. These results were measured at a working temperature of 300 °C to 8 ppm TMA gas.

\* 正會員, 釜慶大學校 電子工學科

(Pukyong National University, Department of Electronic Engineering)

\*\* 正會員, 仁濟大學校 電子工學科

(Inje University, Department of Electronic Engineering)

接受日字:1997年6月4日, 수정완료일:1997年10月27日

#### I. 서론

ZnO 반도체는 압전성이 크고, 광투광성이 우수하며, 흡습력이 좋기 때문에 형광체와 초음파 소자 및 습도 센서의 재료 뿐만 아니라 가스의 량에 따른 저항률의 변화로 가스를 신속·간편하게 검지할 수 있기 때문에 가스 경보기와 자동차 배기 가스 센서를 비롯한 각종 가스 센서 제작에 많이 이용되고 있다<sup>[1-6]</sup>. 최근 식

생활 개선과 생활수준의 향상으로 인해 식품의 신선도에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이에 대한 신선도의 신속한 검지는 식품화학 및 식품가공을 비롯한 식품산업분야에서 중요한 과제로 인식되고 있다. 특히 ZnO는 식품이 부패할 때 방출하는 주된 가스 중의 하나인 TMA(trimethylamine) 가스에 대해 감도와 선택성이 비교적 우수하기 때문에 식품의 신선도 측정용 센서의 재료로써 연구가 활발하다. 이러한 센서를 실용상에 사용하기 위해서는 소모전력이 작아야 하고, 동작온도가 낮아야 하며, 전기적으로 안정해야 한다<sup>12-71</sup>. 그러나 ZnO 박막 그 자체로는 동작온도가 높고, 감도 및 전기적 안정성이 좋지 않기 때문에 불순물 첨가 및 성장조건 등에 대한 연구가 필요하다. 현재 ZnO 박막을 신선도 검지용 가스 센서로 응용하기 위한 연구가 많이 행해지고 있는데 동작온도가 낮고, 안정한 ZnO 박막을 제작하는 것은 센서 제작에 필수적이다. 이를 위해 TMA 가스에 대한 센서의 검지특성을 향상시킬 수 있는 요인을 찾아내고, 이를 정확히 비교·분석하는 과정이 선행되어야 한다.

본 연구에서는 성장분위기 가스로 사용한 산소 및 아르곤과 촉매불순물로 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이 박막의 전기저항률과 감도에 미치는 영향을 조사하기 위해 Hall 효과 측정과 AES 분석을 하였다. 촉매불순물을 첨가한 ZnO 박막과 첨가하지 않은 박막을 산소와 아르곤 분위기에서 각각 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장시켰으며, 안정한 박막을 제작하기 위해 aging을 하였다. 이렇게 제작한 시료에 대해 박막성장분위기와 촉매불순물이 박막의 전기저항률과 감도에 미치는 영향을 조사하고, 공기중과 TMA 가스 중에서 Hall 전압을 동작온도에 따라 각각 측정하여 Hall 전자 이동도, 표면 캐리어 농도 및 전기저항률을 계산하였으며, AES 측정을 통해 시료의 표면분석 및 깊이방향분석을 한 후 그 결과를 비교·검토하였다.

## II. 실험 및 측정

### 1. 시료 제작

ZnO 분말에 촉매불순물로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 4 wt.%, TiO<sub>2</sub>를 1 wt.% 첨가하였고, 박막의 전기적 안정을 위해 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0.2 wt.% 첨가하여 타겟을 제작하였다. 이때 사용한 분말의 순도는 99.99 %였다. 박막성장은 제작한 타겟과 RF magnetron sputter(KVS-413,

Korea)를 이용하였다. 이때, 진공 chamber 내에서 타겟과 기판은 서로 마주보도록 위치(on axis)시켰으며, 타겟과 기판간의 간격은 4 cm가 되도록 하였다. 기판온도는 PBN 히터와 CA(chromel-alumel) 열전대를 이용해서 250 °C로 유지하였다. 스퍼터링 분위기가 제작한 박막의 가스 검지특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 산소와 아르곤 가스의 비율을 1:0, 1:1 및 0:1로 변화시켜 가며 박막을 제작하였다. 제작한 박막은 두께가 약 100~120 nm 정도이고, 단면적이 7×7 mm<sup>2</sup>였다. 표 1은 박막의 성장조건을 나타낸 것이고, 표 2는 제작한 시료의 종류를 열거한 것이다.

박막의 전기적 안정을 위해 박막이 성장된 기판을 전기로에 넣고 산소분위기에서 330 °C로 72시간 동안 aging을 한 후 30일 정도 공기 중에 두었다.

표 1. ZnO 박막의 성장조건  
Table 1. Sputtering conditions for ZnO thin films..

RF power	100 W
Substrate	SiO <sub>2</sub> /Si (10×10×0.6 mm <sup>3</sup> )
Substrate temperature	250 °C
Target material	99.99 % ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> powders
Base vacuum	1×10 <sup>-9</sup> Torr 1×10 <sup>-5</sup> Torr (250 °C)
Gas pressure	10 mTorr
Atmospheric gas (단위 :sccm)	O <sub>2</sub> :Ar = 1:0 1:1 0:1
Deposition rate	100~120 Å/min
Cooling	natural cooling

표 2. 제작한 시료의 종류  
Table 2. List for prepared samples.

박막시료명	촉매불순물 및 두께비	박막성장분위기
# 1	ZnO	O <sub>2</sub>
# 2	ZnO	O <sub>2</sub> :Ar = 1:1
# 3	ZnO	Ar
# 4	ZnO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4 wt%)+TiO <sub>2</sub> (1 wt%)+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.2 wt%)	O <sub>2</sub>
# 5	ZnO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4 wt%)+TiO <sub>2</sub> (1 wt%)+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.2 wt%)	O <sub>2</sub> :Ar = 1:1
# 6	ZnO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4 wt%)+TiO <sub>2</sub> (1 wt%)+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.2 wt%)	Ar

시료의 동작온도를 조절하기 위해서 저항의 온도계수가 작은 Pt(순도 99.99 %) 타겟을 이용하여 SiO<sub>2</sub>/Si 위에 발열체를 증착하였고, Pt의 부착력이 좋도록 하기 위해 Ti(순도 99.9 %)를 Pt와 SiO<sub>2</sub> 사이에 200 nm 정도의 두께로 증착하였다. 발열체의 크기

는 길이가 60 mm, 폭이 0.4 mm이고, 두께가 700 nm 정도였으며 상온에서의 저항값은 40 Ω 정도였다.

ZnO 박막 위에 부착이 좋도록 Al을 먼저 증착한 후 두께가 0.5 μm 정도되는 Au 전극을 진공증착기를 이용하여 그림 1과 같이 증착하였으며, 기판온도는 200 °C로 하였다. 그림 1은 시료의 측면구조를 나타낸 것이고, 그림 2는 시료의 제작과정을 나타낸 것이다.

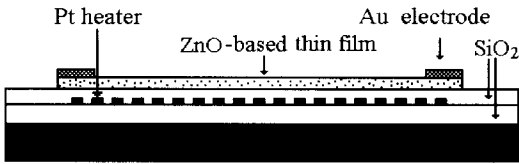


그림 1. 시료의 측면구조  
Fig. 1. Cross-sectional view of the sample.

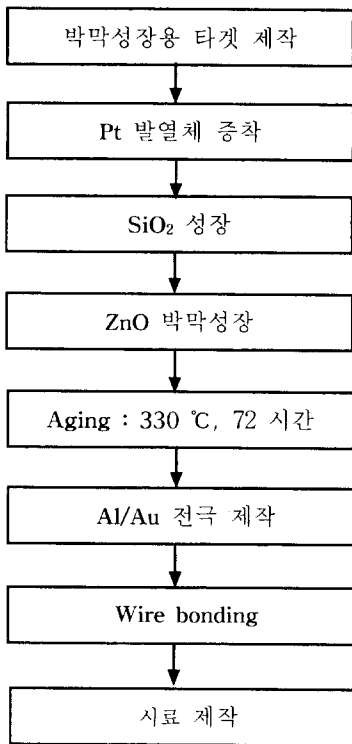


그림 2. 시료의 제작과정  
Fig. 2. Fabrication steps of the sample.

2. 측정

Hall 효과 측정을 통해 Hall 전압을 측정한 후 식 (1)~(4)로 표면 캐리어(전자) 농도와 Hall 전자기동도 및 전기저항률을 계산하였다. 그림 3은 Hall 효과

측정을 위한 전극구조를 나타낸 것이다. 각 모서리의 전극은 Hall 효과가 잘 나타나도록 그림 3과 같이 박막 반응면적의 1/10이 되는 구조로하여 형상효과계수 G가 0.675가 되도록 하였다.

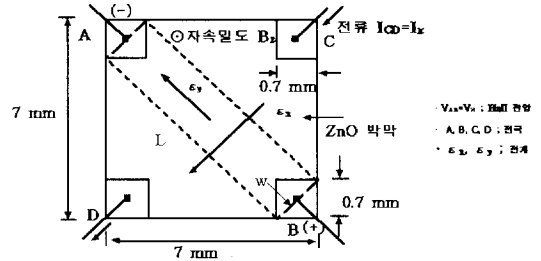


그림 3. Hall 효과 측정을 위한 전극구조  
Fig. 3. Four-point electrode for the Hall effect measurement.

Hall 전압은 Microvolt DMM(Keithley 177)으로 측정했고, ICD=Ix는 TRMS 멀티미터(Keithley 179A) 및 DC 전압/전류 발생기(Advantest R6144)로 측정하였다. 자속밀도는 gaussmeter(Bell 610)로 측정하였으며, 자속공급은 자속발생기와 DC 전원공급기(SM-1515A)를 이용하였다. 전극 A, B, C 및 D에 wire bonding을 할 경우 각 모서리의 전극이 정확히 일직선이 되지 않을 때 Hall 전압의 측정시 오차(offset)가 발생한다. 이러한 오차를 줄이기 위해 +z 방향으로 자계를 가해서 Hall 전압을 측정하고, -z 방향으로도 자계를 가해서 Hall 전압을 측정한 후 그 평균값을 Hall 전압으로 이용하였다. 측정된 Hall 전압 VHM은 단락효과가 없는 경우의 Hall 전압 V11와 형상효과계수 G가 곱해져서 표현되는데<sup>[3]</sup>, 본 연구에서 제작한 시료의 구조는 G≈0.675의 값을 가진다.

박막의 성분분석, 표면분석 및 깊이방향 분석은 AES 분석장치를 이용하였다.

3. 이론

Hall 효과 측정에서 공기 중의 박막표면 캐리어 농도 ns는 식 (1)과 같이 표현되며,

$$n_s = -\frac{GB_z I_x L r_n}{q w t_0 V_{Hm}} = -\frac{\sigma_n}{q \mu_{Hm}} = N_D e^{-\frac{(qN_D)^2}{2s N_A k T}} \quad [cm^3/C] \quad (1)$$

r\_n은 산란계수(반도체에서 불순물산란시 1.93, 격자산란시 1.18), B\_z은 자속밀도, G(≈0.675)는 형상효과계수, I\_x는 전류, L(=7√2 mm)은 Hall 전압 측정의 길이, q는 전하량, w(=0.7√2 mm)는 전극의 폭, t\_0는

공핍층의 두께,  $V_{Hm}$ 은 단락효과가 없는 경우의 Hall 전압,  $\sigma_n$ 은 공기중의 표면 전도도,  $\mu_{Hn}$ 은 Hall 전하이동도,  $N_D$ 는 박막의 도우너 농도,  $N_s$ 는 표면 전자전하밀도( $N_s=t_0N_D$ ),  $T$ 는 절대온도,  $k$ 는 볼츠만 상수 및  $\epsilon_s$ 는 박막의 유전율을 나타낸다.

공기중의 전기저항률  $\rho_n$ 은 식 (2)와 같이 표현되며,

$$\rho_n = \frac{1}{\sigma_n} = \frac{1}{q n_s \mu_{Hn}} = \frac{w R t_0}{L} = \frac{1}{q \mu_n N_D} e^{\frac{(q N_s)^2}{2 \epsilon_s N_A k T}} \quad [ \Omega \cdot cm ] \quad (2)$$

$R$ 은 박막의 저항값을 나타낸다.

Hall 전하이동도  $\mu_{Hn}$ 은 식 (3)과 같이 표현되며,

$$\mu_{Hn} = r_n \mu_n = - \frac{V_{Hm}}{r_n R G I_x B_z} \quad [ cm^2/V \cdot s ] \quad (3)$$

$\mu_n$ 은 전하이동도를 나타낸다.

감도  $K$ 는 식 (4)과 같이 표현되며,

$$K = R_{air} / R_{gas} = n_{gas} / n_s = \rho_n / \rho_{gas} = V_{Hm} / V_{Hm(gas)} \quad (4)$$

$R_{air}$ 은 공기 중의 저항,  $R_{gas}$ 는 TMA 가스 중의 저항,  $n_{gas}$ 는 TMA 가스 중의 표면 캐리어 농도,  $\rho_{gas}$ 는 TMA 가스 중의 전기저항률 및  $V_{Hm(gas)}$ 는 TMA 가스 중의 Hall 전압을 나타낸다.

### III. 결과 및 고찰

TMA 가스 센서용 ZnO 박막의 전기저항률을 결정

표 3. 각 시료에 대한 전기적 특성 변화

Table 3. Electrical properties changes for respective samples.

(동작온도; 300 °C, TMA 농도; 8 ppm,  $I_x=1$  mA,  $B_z=1$  kG)

시료 변수	# 1		# 2		# 3		# 4		# 5		# 6	
	공기중	TMA	공기중	TMA	공기중	TMA	공기중	TMA	공기중	TMA	공기중	TMA
초기저항값 [ $\Omega$ ]	2.3K	920	3.6K	1.8K	2.6K	1.6K	1.23K	102.5	1.95K	244	1.805K	300.8
Hall 측정전압 $V_{Hm}$ [mV]	-1.6	-0.64	-2.3	-1.15	-1.65	-1.03	-1.472	-0.123	-1.924	-0.24	-1.877	-0.313
$n_s$ [ $cm^{-3}$ ]	$2.8 \times 10^{19}$	$7 \times 10^{19}$	$1.69 \times 10^{19}$	$3.38 \times 10^{19}$	$1.4 \times 10^{19}$	$2.3 \times 10^{19}$	$4.96 \times 10^{19}$	$59.52 \times 10^{19}$	$3.29 \times 10^{19}$	$26.32 \times 10^{19}$	$3 \times 10^{19}$	$18 \times 10^{19}$
$\rho_n$ [ $\Omega \cdot cm$ ]	$0.22 \times 10^{-2}$	$0.088 \times 10^{-2}$	$0.39 \times 10^{-2}$	$0.195 \times 10^{-2}$	$0.54 \times 10^{-2}$	$0.33 \times 10^{-2}$	$0.071 \times 10^{-2}$	$0.0059 \times 10^{-2}$	$0.122 \times 10^{-2}$	$0.0153 \times 10^{-2}$	$0.1354 \times 10^{-2}$	$0.0223 \times 10^{-2}$
$\mu_{Hn}$ [ $cm^2/V \cdot s$ ]	101.3	101.3	94.8	94.8	82.5	82.5	176.7	176.7	155.32	155.32	153.84	153.84
감도 K	2.5		2		1.64		12		8		6	

하는 표면 캐리어 농도와 전하이동도는 성장조건, 첨가불순물, 동작온도 및 TMA 가스의 농도에 따라 변화될 수 있다. 이전 연구에서는 ZnO 박막 센서가 TMA 가스중에 노출될 때 감도가 향상되고 저항값이 감소하며, 동작온도가 증가하면 전기저항률이 감소하는 특성을 나타내었다<sup>[8-10]</sup>. 본 연구에서는 TMA 가스 및 동작온도에 따라 박막 센서의 감도 및 전기저항률이 변화하는 요인을 찾아내고, 그 원인을 조사하기 위해 박막성장분위기와 불순물을 변화시켜가면서 시료를 제작하였다.

제작된 시료에 대해 성장분위기 가스로 사용한 산소 및 아르곤과 촉매불순물로 첨가한  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  및  $V_2O_5$  등이 박막 센서의 감도와 전기저항률에 미치는 영향을 조사하기 위해 Hall 효과 측정과 AES 분석을 하였다.

#### 1) Hall 효과 측정

표 3은 250 °C의 기판온도에서 성장시킨 박막으로 제작한 각 시료들이 300 °C의 동작온도에서 공기중과 8 ppm의 TMA 가스에 노출되었을 때, 전기적인 측정결과를 나타낸 것이다. 산소분위기에서 성장된 시료가 아르곤분위기에서 성장된 시료보다 TMA 가스에 노출되었을 때, 더 큰 Hall 전압의 변화를 보였다. 이러한 결과는 식 (4)의 이론식에서 확인할 수 있듯이 산소분위기에서 성장된 시료가 더 우수한 감도를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 박막성장분위기로 사용된 산소가 시료 내에서 박막표면의 캐리어 농

도와 전하이동도의 증가에 영향을 미칠 뿐만 아니라 저항률의 감소와 감도의 향상에 영향을 미치는 요인이 된다고 생각된다.

불순물이 첨가된 # 4, # 5 및 # 6은 불순물이 첨가되지 않은 # 1, # 2 및 # 3과 비교해볼 때 TMA 가스 중에서 높은 감도를 보였으며, Hall 효과를 측정한 결과, 표면 캐리어 농도와 이동도가 높았고, 전기저항률이 낮았다. ZnO 박막에  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  및  $V_2O_5$  등의 촉매불순물을 첨가한 결과 전기저항률이 감소되었다. 이러한 불순물들은 반도체 내에서 결정조직의 불완전성, 즉 격자 vacancies인 점결함과 입자들이 접촉되는 곳에 결합의 불균형한 경계로 인해 생기는 면결함을 없애주기 때문에 저항률이 감소된다고 생각된다. Al과 같은 3족 불순물은 ZnO 박막 내에서  $Zn^{2+}$  이온의 자리를 채워주거나 산소 vacancies를 채워주고 TMA gas와 ZnO 박막에 흡착되어 있던 산소와의 환원반응을 가속화시키기 때문에 박막의 캐리어 농도를 증가시켜 준다고 알려져 있다<sup>[6,11-14]</sup>.  $Al_2O_3$ 와  $TiO_2$ 는 활성이 높아서 산화·환원 촉매 반응을 촉진시키기 때문에<sup>[13]</sup>, 시료의 감도 향상에 영향을 미친다고 생각된다.

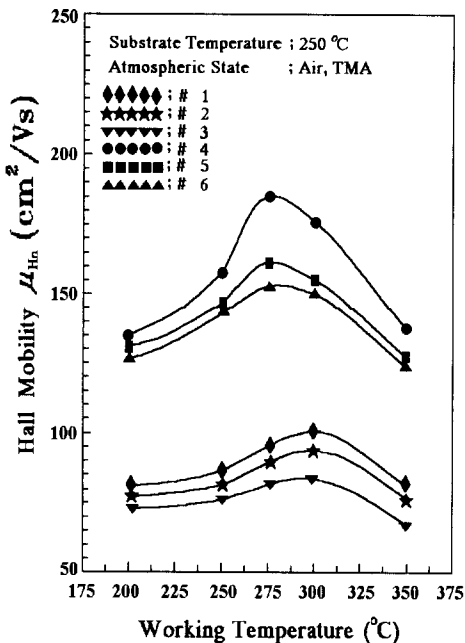


그림 4. 시료의 Hall 전자 이동도 대 동작온도  
Fig. 4. Hall electron mobility of the samples vs. working temperature.

그림 4는 공기 중과 TMA 가스 중에서 각 시료의 Hall 전자 이동도를 동작온도에 따라 측정한 것이다. 전자 이동도는 박막성장분위기, 불순물 첨가 및 동작 온도에 따라 변화를 보였지만, TMA 가스에는 변화를 보이지 않았다. 불순물이 첨가된 시료는 275 °C의 동작온도에서 최대 Hall 전자 이동도를 보였으나, 불순물이 첨가되지 않은 시료는 300 °C의 동작온도에서 최대 Hall 이동도를 보였다. 불순물을 첨가하면 동작 온도가 낮아짐을 알 수 있다. 산소분위기에서 성장된 시료가 아르곤분위기에서 성장된 시료보다 이동도가 더 높았으며, 높은 동작온도에서는 이동도가 감소하였다. 이는 온도가 상승함에 따라 ZnO 격자들 간의 격자간란으로 인해 전도대 전자들의 이동이 제한을 받기 때문이라고 생각된다.

그림 5는 공기 중과 TMA 가스 중의 각 시료에 대한 박막표면의 캐리어 농도변화를 동작온도에 따라 나타낸 것이다. 산소분위기에서 성장된 박막이 아르곤분위기에서 성장된 박막보다 공기 중과 TMA 가스 중에 대해 캐리어 농도가 더 높은 경향을 보였다. 식 (1)에서 알 수 있듯이 불순물농도와 온도가 증가할수록 표면 캐리어 농도가 증가한다. 그러나 캐리어 농도는 300 °C 이상에서 감소하는 경향을 보였다.

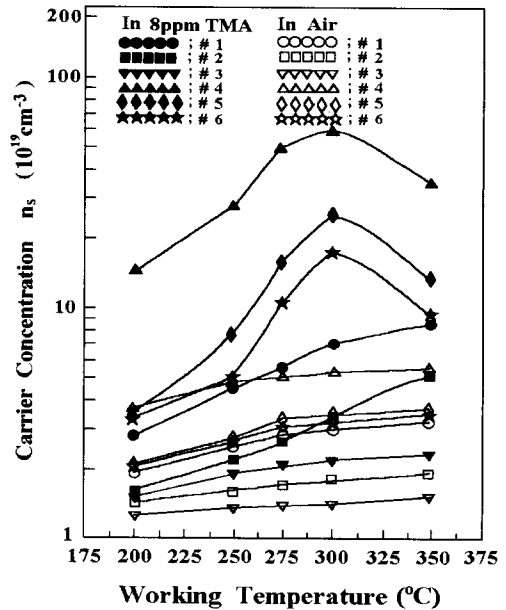


그림 5. 시료의 캐리어 농도 대 동작온도  
Fig. 5. Carrier concentration of the samples vs. working temperature.

그림 6은 공기 중과 TMA 가스 중의 각 시료에 대해 전기저항률의 변화를 동작온도에 따라 나타낸 것이다. 산소분위기에서 성장된 박막이 아르곤의 경우보다 공기 중과 TMA 가스 중에 대해 전기저항률의 현저한 감소를 보였다. 박막의 저항률은 박막성장조건과 불순물침가에 의해 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

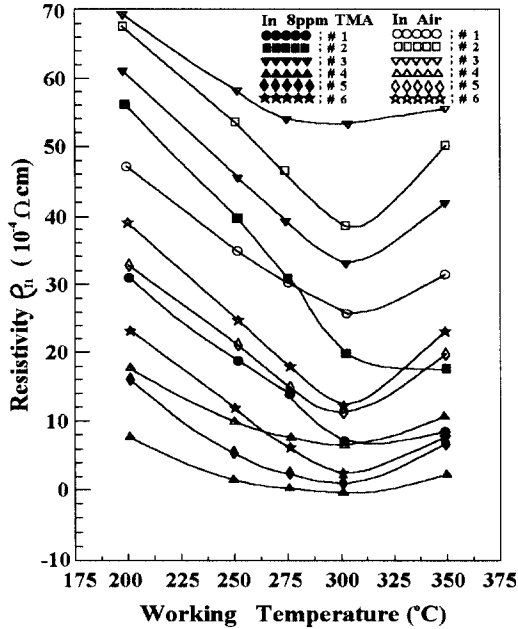
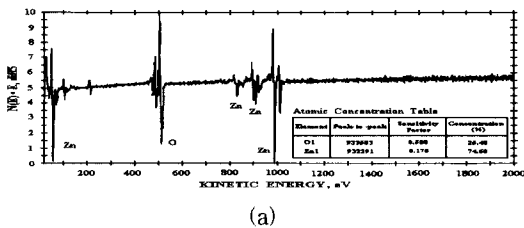


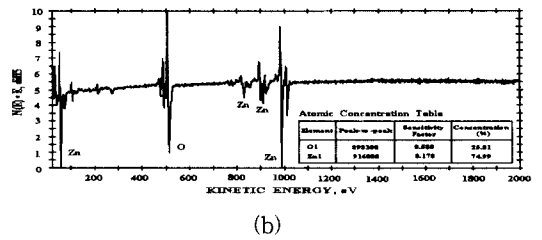
그림 6. 시료의 전기저항률 대 동작온도  
Fig. 6. Electrical resistivity of the samples vs. working temperature.

2) AES 분석

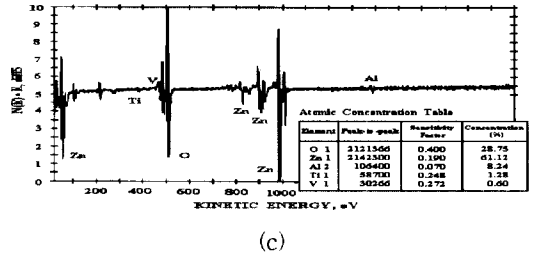
박막 # 1, # 3, # 4, # 6에 대한 AES 표면분석 결과를 그림 7(a), (b), (c) 및 (d)에 나타내었다. 이 그림으로부터 ZnO 및 불순물 등에 의한 peak를 확인할 수 있으며, 산소분위기에서 성장된 시료가 아르곤분위기에서 성장된 시료보다 산소원자농도 비율을 더 많이 함유하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 분위기로 사용된 산소가 박막의 격자산소에 영향을 미쳐서 저항률이 감소되고 감도가 향상됨을 알 수 있다.



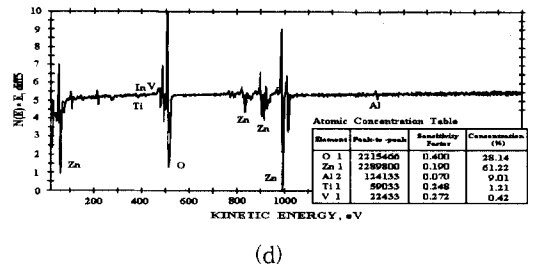
(a)



(b)



(c)



(d)

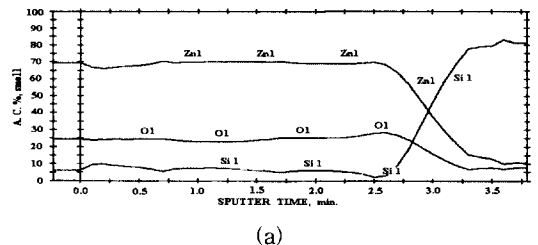
그림 7. 시료의 AES 표면분석

(a) # 1 (b) # 3, (c) # 4, (d) # 6.

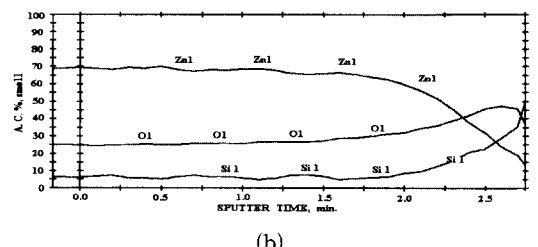
Fig. 7. Pattern of AES surface analysis for the samples.

(a) # 1 (b) # 3, (c) # 4, (d) # 6.

그림 8(a), (b), (c) 및 (d)는 박막 # 1, # 3, # 4, # 6에 대한 AES 깊이방향 결과를 나타낸 것이다.



(a)



(b)

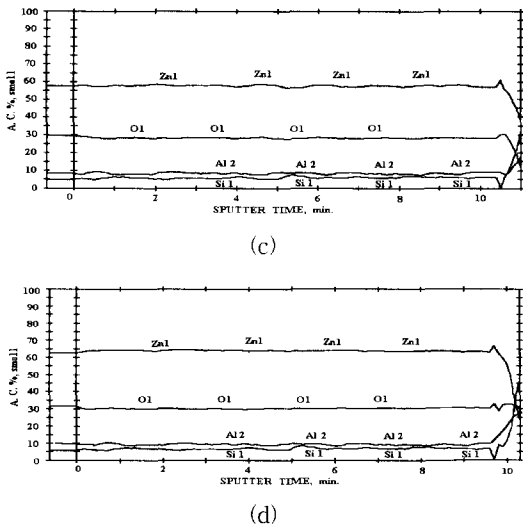


그림 8. 시료의 AES 깊이방향 관찰

(a) # 1 (b) # 3, (c) # 4, (d) # 6.

Fig. 8. AES depth profile of the samples.

(a) # 1 (b) # 3, (c) # 4, (d) # 6.

아르곤분위기에서 성장된 시료 # 3과 # 6에 비해 산소분위기에서 성장된 시료 # 1과 # 4가 각각 깊이 방향으로의 sputter 시간이 더 길고 깊이에 따른 박막의 균일성도 더 우수하였다. 산소분위기에서 성장되고 촉매불순물이 첨가된 시료 # 4는 가장 긴 sputter 시간과 깊이에 따라 가장 균일한 박막 특성을 보였다. Al과 같은 3족 불순물은 박막의 점결함 또는 면결함에 의해 생기는 결정조직의 불완전성을 보완하면서 부족한  $Zn^{2+}$  이온의 빈자리를 채우거나, 산소 vacancies를 채우기 때문에<sup>[6-7,11-14]</sup> 박막의 밀도가 높아진다고 생각된다. 일반적으로 박막의 밀도가 높으면 캐리어 농도와 이동도가 높다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 박막성장분위기 가스와 촉매불순물이 박막의 전기저항률과 감도에 미치는 영향을 동작온도 및 TMA 가스 농도를 변화시켜가며 조사하고, 표면 캐리어(전자) 농도, Hall 전자 이동도, 표면 및 깊이방향 측정을 위해 Hall 효과와 AES 분석을 하였다. 산소분위기에서 성장된 박막이 아르곤의 경우보다, 촉매 불순물이 첨가된 박막이 첨가되지 않은 경우보다 각각 표면 캐리어 농도와 Hall 전자 이동도가 높았고, 높은 감도 및 낮은 전기저항률을 나타내었다. Hall 효과를

측정한 결과 산소분위기에서 성장되고,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  및  $V_2O_5$  등의 불순물을 첨가한 ZnO 박막 센서가 높은 감도와 낮은 전기저항률을 나타내었다. 깊이방향의 AES 분석을 통해 산소분위기에서 성장된 ZnO 박막이 아르곤의 경우보다 더 균일한 박막이 성장되었으며, 불순물이 첨가된 ZnO 박막이 높은 캐리어 밀도를 가짐을 확인하였다. 불순물로 4 wt.%의  $Al_2O_3$ , 1 wt.%의  $TiO_2$  및 0.2 wt.%의  $V_2O_5$ 를 첨가하였고, 산소분위기에서 성장된 ZnO 박막으로 만든 센서가 가장 높은 표면 캐리어 농도  $5.952 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  및 Hall 전자 이동도  $176.7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 가장 높은 감도 12 및 가장 낮은 전기저항률  $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었다. 이때 TMA 가스 농도는 8 ppm, 동작온도는  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 였다.

#### 참고 문헌

- [1] J. C. Yen, "An investigation of the electrical properties of zinc oxide thin films influenced by oxygen adsorption", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 47-51, Jan./Feb. 1975.
- [2] L. Ristic, *Sensor Technology and Devices*, Artech House, p. 30-33, 239, 242, 396-397, 1994.
- [3] 片岡照榮, 柴田幸男, 高橋清, 山崎弘郎, *Sensor Handbook*, p. 100-119, 1990.
- [4] H. Ohnishi, H. Sananki, T. Matsumoto, and M. Ippommatsu, "Sensing mechanism of  $SnO_2$  thin film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 13-14, pp. 677-678, 1993.
- [5] Th. Kwaaitaal, "The fundamentals of sensors", *Sensors and Actuators A*, vol. 39, pp. 103-110, June. 1993.
- [6] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, "Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 10, pp. L781-L784, Oct. 1985.
- [7] S. R. Morrison, "Selectivity in Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 12, pp. 425-440, 1987.

- [ 8 ] 류지열, 박성현, 최혁환, 권태하, “열처리에 따른 ZnO 박막의 TMA 가스 검지 특성”, 한국센서학회지, 제5권 제1호, pp. 30-36, 1996
- [ 9 ] 류지열, 박성현, 최혁환, 권태하, “Pt/Ti 발열체가 내장된 TMA 가스 측정용 ZnO 가스 센서”, 대한전자공학회, 제33권 A편 제6호, pp. 1077-1085, 1996
- [ 10 ] Sung Hyun Park, Hyek Hwan Choi, and Tae Ha Kwon, “Semiconductor Sensors for Detecting TMA Gas”, *Sensors and Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 485-491, 1996.
- [ 11 ] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, “Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 5, pp. L280-L282, May. 1985.
- [ 12 ] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, “Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, no. 10, pp. 958-960, Nov. 1982.
- [ 13 ] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, “Highly Conductive and Transparent ZnO thin films Prepared by R.F. Magnetron Sputtering in an Applied External D.C. Magnetic Field”, *Thin Solid Films*, vol. 124, pp. 43-47, 1985.
- [ 14 ] H. Nanto, T. Minami, S. Shooji, and S. Takata, “Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications”, *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 1029-1034, Feb. 1985.

---

 저 자 소 개
 

---

柳 志 烈(正會員) 第 33卷 A編 第 6號 參照

崔 赫 煥(正會員) 第 33卷 A編 第 6號 參照

權 泰 夏(正會員) 第 33卷 A編 第 6號 參照

朴 聖 鉉(正會員) 第 33卷 A編 第 6號 參照

李 明 敎(正會員)

1963년 경북대학교 물리학과 졸업(이학사). 1980년 동아대학교 전자공학과 졸업(공학석사). 1987년 동아대학교 전자공학과 졸업(공학박사). 1982년 Southern Illinois Univ. 객원교수. 1980년 ~ 현재 부경대학교 전자공학과 교수. 주관심분야는 Electronic material

金 鎮 燮(正會員) 第 26卷 第 10號 參照

1992년 4월 ~ 1997년 10월 현재 인제대학교 전자공학과 조교수. 주관심분야는 반도체 소자공정, 압력 센서, 가속도 센서 및 열전형 센서