

논문 99-8-3-10

ZnO:In 박막 NH₃ 가스센서의 제작 및 특성

김진해*, 전춘배**, 박기철*

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

Jin Hae Kim*, Choon Bae Jun**, Ki Cheol Park*

요 약

암모니아가스에 민감한 In이 도핑된 ZnO(ZnO:In) 박막을 In 박막(100 Å) 및 ZnO박막(3000 Å)의 연속적인 증착과 열처리공정을 통하여 제조하였다. 기판은 1000 Å의 산화막이 열적으로 성장되어 있는 Si 기판을 사용하였다. In/ZnO 박막 이중층의 열처리온도에 따른 구조적 및 전기적 특성을 X-선회절기, 주사전자현미경 및 4점측정시스템을 통하여 조사하였다. 이들 막에 대하여 열처리온도에 따른 암모니아가스에 대한 감도, 선택성 및 시간 응답특성을 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.

Abstract

The In doped ZnO(ZnO:In) thin films sensitive to NH₃ gas were prepared by the double layer depositions of In film by vacuum evaporation and ZnO film by rf magnetron sputtering method onto a SiO₂/Si wafer substrate, and subsequent heat treatment process. The structural and electrical characteristics of the ZnO:In thin films were studied as a function of heat treatment temperature by x-ray diffraction, scanning electron microscope and 4 point probing method. And the dependence of the sensitivity, the selectivity and the time response of the thin films on heat treatment temperature was investigated. The thin film heat-treated at 400°C showed the highest sensitivity of 140 % at an operating temperature of 300°C. The sensitivity towards CO, NO_x gases observed in the same temperature.

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, 응답속

도, 장기안정성, 유지보수, 경제성, 측정범위 등은 우수한 것으로 보고되어 있다^[1].

반도체 금속산화물 박막 가스센서는 박막표면에 가스가 흡착됨에 따라 흡착가스와 박막사이의 전자수수에 의한 박막의 전기전도도변화를 검지하여 가스의 농도를 측정하는 것이 일반적이며, 대표적인 박막가스센서의 재료들로는 NH₃, TMA(trimethylamine)가스에 대하여 ZnO^[2-5], CO, NO_x가스에 대하여 SnO₂^[6], NO₂가스에 대하여 WO₃^[7] 등을 들 수 있다. 이들 중에서 ZnO계 박막은 그 증착법에 따라 비교적 용이하게 막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 조절할 수 있으며

* 경상대학교 전자재료공학과 및 항공기부품기술연구센터(Dept. Electronic Materials Eng. and Research Center for Aircraft Parts Technology, Gyeongsang National University)

** 연암공업대학 전자공학과(Dept. of Electronic Eng., Yonam College of Eng.)

<접수일자 : 1999년 2월 1일>

전기적, 광학적, 압전특성 및 가스검지특성이 우수하여 많은 분야에 응용되고 있다. 증착법에 따라 광학적으로 투명하며 전기적으로 비저항이 낮은 박막은 투명도전막(TCO : transparent conductive oxide)으로서, 디스플레이나 태양전지의 투명전극으로 응용되고 있다^[8-10]. 투명도전막은 전기전도도를 높이기 위해 Al과 같은 불순물을 막내에 도핑하는 것이 일반적이다. 압전성이 우수하고 비저항이 큰 순수한 ZnO박막은 SAW필터에 적합하다^[11-13]. 또한 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^[14]은 ZnO에 3족인 Al을 도핑하여 암모니아가스에 대한 감도를 향상시킬 수 있음을 보고하였으며, Sberveglieri 등^[15]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) 박막을 In(100Å)/ZnO(3000Å) 이중층으로 증착하고, 대기중에서 열처리하여 제조하였다. 열처리온도에 따른 구조적 및 전기적 특성을 X-선회절기, 주사전자현미경 및 4점 측정법으로 각각 조사하였으며 NH₃, CO 및 NO_x 가스 등에 대한 감도특성, 선택성 및 시간응답특성 등 가스검지특성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

기관으로는 열산화막이 1000 Å 두께로 길러진 Si 웨이퍼를 표준세척공정^[16]을 행한 후 기관으로 사용하였으며, 증착전에 진공중에서 300°C로 가열하여 습기를 완전히 제거한후 증착하였다. In박막은 저항성 가열진공증착기로 부착성을 향상시키기 위해 기관온도를 90°C로 한 후 10⁻⁵ torr의 초기진공도에서 증착원의 양을 조절하여 약 100 Å의 두께로 증착시켰으며, 이어서 고주파마그네트론 스퍼터링 시스템으로 ZnO박막을 3000 Å의 두께로 증착시켜 공기중에서 온도를 변화시켜 가면서 열처리한 시편으로 구조적 및 전기적 특성을 측정하였다. 가스검지특성을 측정하기위한 가스센서는 그림 1의 제조공정도와 같이 깨끗하게 세척한 기관을 준비한 후 프라이머(primer)로 98% HMDS(Hexa

Methyl Di Silazane, Lancaster Co.)로 프라이밍하고 양성 포토레지스터로 TSMR-8900D(Tokyo Ohka Kogyo Co.)를 약 1 μm로 도포하고, 소프트 베이킹을 거친 후 현상액으로 2.38% CPD-18(Clean Creative Co.)을 사용하여 현상하였다. 이상의 포토리소그래피(photolithography)공정을 거친후 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 진공증착한 다음, 암모니아가스 감지막으로 ZnO 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다. 그림 2는 ZnO:In 박막 암모니아가스센서의 구조 및 Pt 전극 패턴의 개략도를 나타낸다. 가스감지소자를 제조하기위한 증착조건을 표 1에 나타내었고 증착된 ZnO 박막의 두께는 3000 Å으로 하였다.

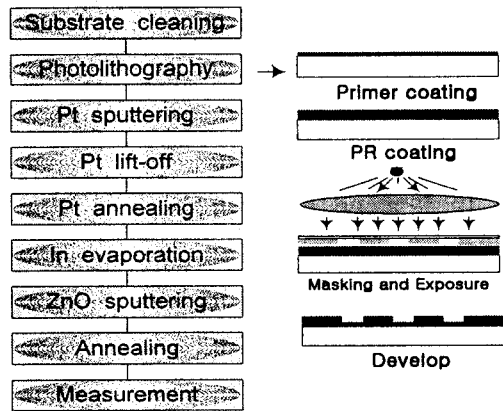


그림 1. 암모니아 가스센서의 제조공정도
Fig. 1. Fabrication process chart of NH₃ gas sensor.

100 Å의 두께로 증착된 In 박막은 부착성을 향상시키기 위하여 90°C의 기관온도에서 증착되었다. In 층은 In 층위에 증착되는 ZnO 박막내로 열처리를 통한 In 확산소스로서의 역할을 하며, 또한 In 층위에 증착되는 ZnO박막의 표면형상의 변화를 유도하기 위한 것이다.

ZnO막 증착시 분위기압은 가스검지막의 비저항의 크기를 고려하여 10 mTorr로 하였으며, 분위기 가스는 O₂ 가스와 Ar 가스를 1:3의 비로 혼합하여 사용하였다. ZnO박막을 증착한 후, ZnO막으로의 In의 확산을

위해 200℃, 300℃, 400℃ 및 500℃의 온도로 30 분동안 공기 중에서 열처리하였다. 증착 및 열처리과정을 거친 박막들은 X-선회절 분석기를 통하여 구조적 특성을, SEM을 통하여 막의 표면상태를, AES를 통하여 열처리온도에 따른 In의 도핑정보를 얻었으며, 4점 측정법을 통하여 비저항을 구하였다.

가스검지특성은 체적이 8000 cc인 측정박스에서 가스센서의 동작온도가 일정해지면 일정량의 가스를 실린더로 주입한 후 일렉트로미터를 이용하여 NH₃, CO, NO_x 가스 등의 농도에 따른 저항의 변화를 구하였다.

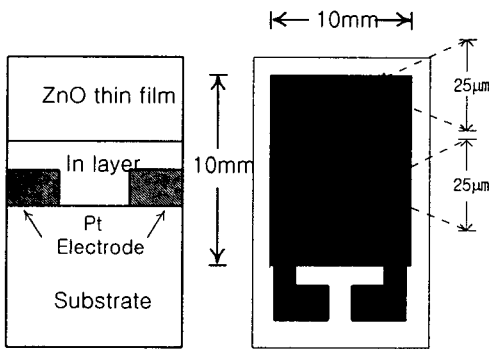


그림 2. ZnO:In 박막 NH₃ 가스센서의 구조도; (a) 열처리 전 가스센서의 구조도, (b) Pt전극의 패턴
Fig. 2. Schematic diagram of NH₃ gas sensor. (a) cross section view before heat treatment and (b) Pt electrode pattern.

표 1. ZnO 박막의 증착조건

Table 1. Deposition conditions of ZnO thin films.

Parameters	Conditions
Substrate temperature	90℃
Working pressure	10 mTorr
RF power	150 W
Ambient gas	O ₂ /Ar = 1:3
Initial vacuum	5×10 ⁻⁶ Torr
Substrate-target distance	6 cm
In layer thickness	100 Å
Heat treatment temperature	200 - 500℃

III. 결과 및 고찰

그림 3은 In이 증착된 기판위에 90℃에서 증착된 ZnO 박막 및 공기중에서 열처리된 박막들의 X-선 회

절패턴을 보인 것이다. 열처리전의 시편은 hexagonal wurtzite 구조를 가지며 (002) 면으로의 결정피크만 현저하게 성장하여 결정이 기판에 수직으로 성장하였음을 알 수 있다. 열처리온도가 증가하여 400℃까지는 (002) 면으로의 결정피크가 점차 증가하다가 500℃에서 (002) 면의 결정피크는 감소하였다. 500℃에서의 결정피크의 감소는 500℃에서 열처리한 경우 열처리중에 막의 표면으로부터의 증발이 발생하기 때문으로 생각된다. Minami 등^[17]은 ITO(In₂O₃), TO(SnO₂), AZO(ZnO:Al) 등 투명도전막으로 응용되는 반도체 금속산화물박막의 수소 분위기에서의 열처리에서, ITO 및 TO박막은 환원반응으로 산소가 증발하고 따라서 In과 Sn이 증발하는 것으로 보고하였으나 ZnO박막의 경우에는 450℃이상에서 산소의 증발과 동시에 Zn의 증발이 일어나는 것으로 보고하였다. 이는 수소에 의한 환원반응과 무관하게 고온에서 Zn이 증발하는 것을 의미 하는 것으로 보인다. 따라서 ITO나 TO 박막의 경우에는 금속과잉에 의한 비저항의 감소가 관찰되나 ZnO 박막에서는 비저항의 감소가 관찰되지 않는다.

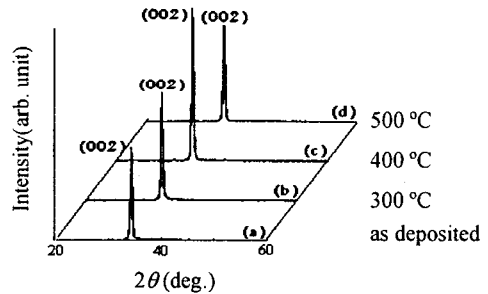


그림 3. 열처리온도에 따른 In/ZnO 박막의 X - 선회절 패턴 : (a) as deposited, (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of In/ZnO thin films heat treated at various temperatures : (a) as deposited, (b) 300℃, (c) 400℃ and (d) 500℃.

그림 4는 In이 증착되지 않은 순수한 ZnO 박막과 In이 증착된 열처리전의 ZnO 박막의 표면 및 단면사진을 나타낸 것이다. In이 증착되지 않은 막에 비해 In이 증착된 다음 같은 조건으로 증착된 ZnO 박막의 표면에서의 입자의 크기가 훨씬 작은 것으로 보인다. 입자의 크기에서의 차이를 제외하고 두 시편 모두 스퍼터

링법으로 증착된 경우의 전형적인 ZnO 박막의 표면형상을 나타내어 In 층의 유무에 따른 표면 형상의 변화는 관찰되지 않았으며, 단면사진에서 ZnO 박막은 In 층의 유무에 무관하게 기판에 수직으로 성장함을 알 수 있으며 그림 4(d)의 단면사진에서는 In층이 증착된 것이 보인다. In층의 두께가 100 Å보다 두꺼워 보이는 것은 In 층이 확실히 구분되도록 100 Å 이상으로 증착시켰기 때문이다. 단면사진에서 기판에 수직으로 주상으로 성장하는 것은 X-선회절 패턴에서의 (002)면으로의 현저한 성장과 일치하는 결과이다.^[12,13,18] Sberveglieri 등^[15]은 In 증착과 연이은 Zn의 열진공증착과 대기중에서의 열처리를 통하여 침상형(whisker type or needle type)의 표면형상을 갖는 In이 도핑된 ZnO 박막을 제조하였다. 본 논문에서는 표면형상의 변화가 관찰되지 않은 것은 기판의 선택과 증착방법의 차이에서 기인하는 것으로 보인다.

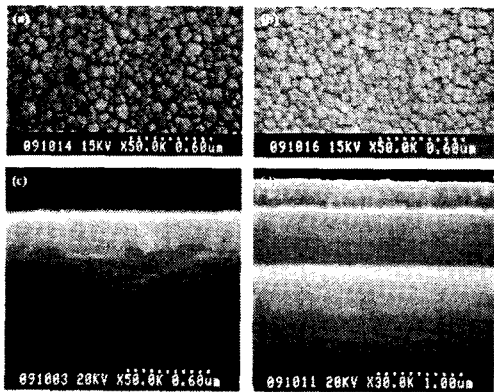


그림 4. SEM 표면 및 단면사진 :

- (a) In이 증착되지 않은 ZnO 박막의 표면사진,
- (b) In층 위에 증착된 ZnO 박막의 표면사진,
- (c) In이 증착되지 않은 ZnO 박막의 단면사진
- (d) In 층위에 증착된 ZnO 박막의 단면사진

Fig. 4. SEM micrographs :

- (a) surface view pure ZnO thin film, (b) surface view of In/ZnO thin film, (c) cross section view of pure ZnO thin film and (d) cross section view of In/ZnO thin film.

그림 5는 In/ZnO 박막이 증착을 열처리한 시편들의 SEM 표면사진을 나타낸 것이다. 열처리온도가 400°C까지는 ZnO 박막의 입자크기가 증가하였으나 500°C에서 열처리한 막에서는 입자의 크기의 감소가 관찰

되었다. 이는 그림 3의 X-선회절분석결과와 일치하는 것으로 보인다.

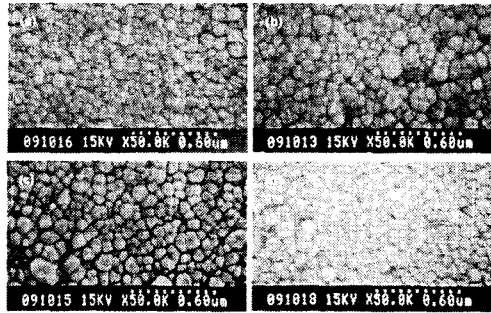


그림 5. 열처리온도에 따른 In/ZnO박막의 SEM 표면사진: (a) as-deposited, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C.

Fig. 5. SEM micrographs of In/ZnO thin films heat treated at various temperatures : (a) as deposited, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C.

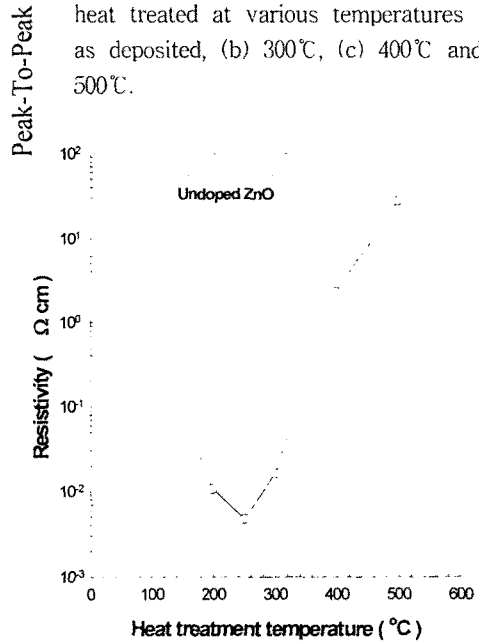


그림 6. In 층위에 증착된 ZnO 박막의 열처리 온도에 따른 비저항의 변화

Fig. 6. Variations of the resistivities of In/ZnO thin films heat treated at various temperatures.

그림 6은 In 층위에 증착된 ZnO 박막의 열처리온도에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것이다. In 박막위에 증착된 ZnO박막은 열처리온도가 증가함에 따라 비저

항이 현저하게 감소하여 200°C 근처의 열처리온도에서 비저항이 약 3승정도 감소하였다. 이는 In이 확산하여 ZnO 막내에 도핑되어 Zn 격자자리를 대체하여 도너로서 역할을 하기때문으로 생각된다. 열처리온도가 250°C 이상에서는 비저항이 현저하게 증가하여 500°C에서는 열처리전의 비저항보다 더 큰 값을 나타내었다. 그러나 In이 증착되지 않은 경우, 순수한 Ar 분위기의 2 mTorr에서 제조된 투명도전성을 갖는 박막 및 Al이 도핑된 ZnO 박막의 경우에는 그림 7과 같이 열처리 온도가 500°C 까지 증가함에 따라 ZnO 박막내의 산소공공의 감소에 따라 화학양론적인 조성으로 변하여 전기전도에 기여하는 전도전자가 감소하므로 비저항이 각각 약 10⁻² Ωcm로부터 약 10⁵ Ωcm 정도와 약 10⁻³ Ωcm로부터 10⁴ Ωcm까지 약 7승 정도 현저하게 증가한다.

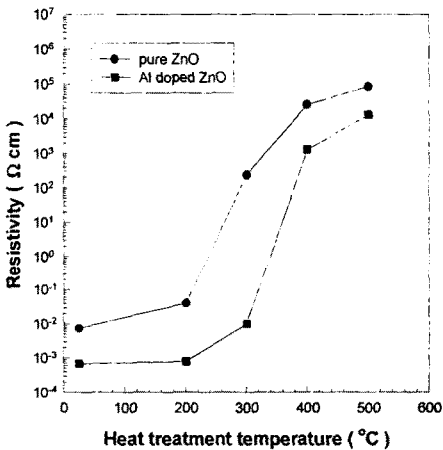


그림 7. In층이 증착되지 않은 ZnO 및 ZnO:Al 박막의 열처리온도에 따른 비저항의 변화

Fig. 7. Variations of the resistivities of ZnO and ZnO:Al thin films heat treated at various temperatures.

Al이 도핑된 ZnO 막도 비저항이 현저하게 증가하며, 대기중에서 열처리온도가 특정온도 이상이 되면 불순물에 의한 도핑효과에 의한 비저항의 변화요인 보다는 ZnO 박막내의 산소공공의 감소에 기인한 화학양론적 조성으로의 변화에 의한 비저항의 변화요인이 훨씬 현저해짐을 알 수 있다. Takata 등^[18]도 대기중에서 열처리온도가 200°C 이상인 경우 ZnO막의 비저항이 현저하게 증가함을 보고한 바 있다. 이에 비하면 In이 증착

된 ZnO 박막을 열처리한 경우에 비저항변화가 4승대로 멈추는 것은 ZnO 박막내의 산소공공의 감소에 의한 화학양론적인 조성으로의 진행과 동시에 In 층으로부터의 In 확산에 의한 도핑이 진행되기 때문으로 보인다. 그림 8은 열처리 온도 200°C 및 400°C에서의 AES 분석결과를 보인 것이다. AES의 분석결과 400°C에서 In이 ZnO 박막전체로 확산되어 있음을 확인할 수 있었다. Zn 와 O 가 화학양론적인 조성을 가지지 못하는 것은 제대로 된 기준시편이 준비되지 않았기 때문으로 보이며, 실제 ZnO 투명도전막에 대한 RBS분석결과는 거의 화학양론적인 결과를 보였다.^[19,20]

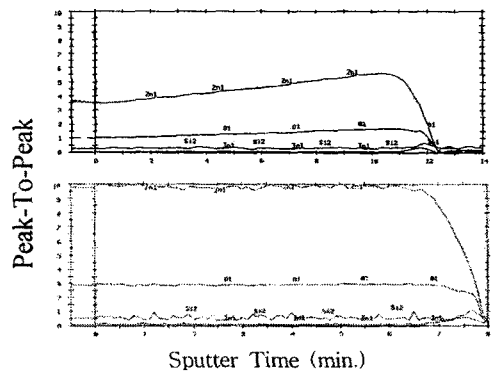


그림 8. 200°C 및 400°C에서 열처리된 In/ZnO박막의 AES 깊이방향 분석

Fig. 8. AES depth profiles of the In/ZnO thin films heat treated at 200°C and 400°C.

그림 9는 In 층위에 증착된 ZnO 박막의 열처리온도 및 동작온도에 따른 NH₃ 가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 동작온도 300°C에서 열처리온도가 증가함에 따라 감도는 증가하여 400°C에서 감도가 140%로 가장 우수한 값을 나타내었으며, 500°C에서는 다시 감도가 감소하였다. 이 때 가스농도는 100 ppm으로 하였다. 감도는 다음 식으로 정의하였다.

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

여기서 R_a는 대기중 동작온도에서의 저항이며 R_g는 동작온도에서 측정가스에서의 저항이다. 일반적으로 금속 산화물박막의 경우 산화성가스에 대해서는 저항이 증가하며 환원성가스에 대하여는 저항이 감소한다^[21]. 따라서 식 (1)은 저항의 증가 또는 감소여부에 따라 양

및 음의 값을 가질수 있으므로 분자를 절대값으로 표시하였다. 공기중 암모니아가스가 주입됨에 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^[14]은 In이 도핑된 ZnO 박막이 암모니아 가스에 노출되어 저항이 증가하는 이유를 암모니아가스의 직접적인 흡착과 전자의 받음에 의한 음전하흡착과 산소흡착의 증가중에서 찾고자 하였다. 또한 순수한 Ar분위기에서 시편을 암모니아 가스에 노출시킨 경우 저항변화가 관찰되지 않았으므로 암모니아 가스에 의한 산소흡착의 증가에 기인하는 것이라 보고하였다. 또 다른 저항변화에 대한 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.^[15,22] 그림 9에서 400°C에서 최대감도를 갖는 것은 막의 미세구조와 막의 비저항에 의한 것이라 판단된다.

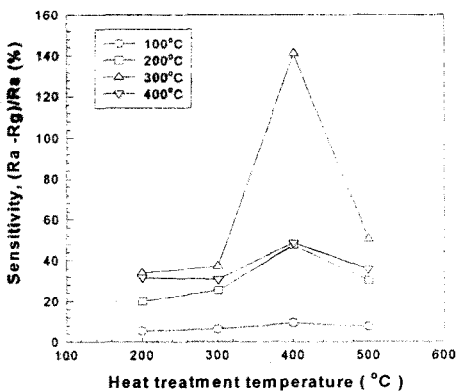


그림 9. 열처리온도 및 동작온도에 따른 NH₃ 가스에 대한 감도특성

Fig. 9. Variations of the sensitivities of ZnO:In gas sensors to 100 ppm NH₃ gas with heattreatment temperature and operating temperature.

그림 10은 400°C에서 열처리한 시편의 가스농도 및 동작온도에 따른 NH₃ 가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 동작온도 300°C에서 가장 우수한 감도특성을 나타내었으며 가스농도가 증가함에 따라 감도는 증가하는 것으로 나타났다. Nanto등^[14]은 암모니아가스의 농도가 100 ppm이상인 경우에 감도가 더 이상 증가하지 않으며 500 ppm이상의 농도에서는 오히려 감도가 감소하는 것으로 보고하였으며, Sverveglieri등^[15]은 10 ppm 이상의 농도에서 감도가 더 이상 증가하지 않는 것으로 보고하고 있다. 이것은 감도가 더 이상 증가하지 않는 농도가 있음을 의미하나 연구자마다 다르다. 본 연구에서도 500 ppm의 가스를 주입한 경우에는 감도가 오히려 80 % 정도로 감소하는 것으로 나타났다. 고농도의 암모니아 가스에서의 감도의 포화 또는 감소는 가스센서 표면에 암모니아 가스가 흡착되기전에 분해되고 산소와 반응하기 때문일 것이라고 추정하고 있다^[15]

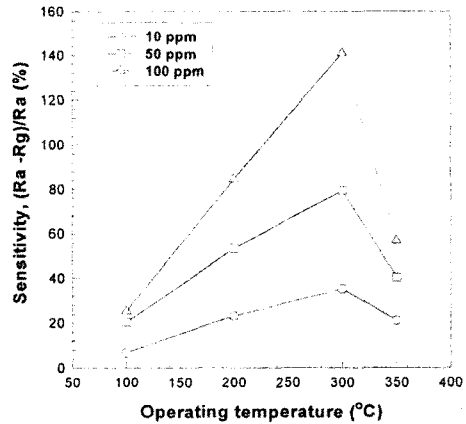


그림 10. 가스농도 및 동작온도에 따른 NH₃ 가스에 대한 감도특성

Fig. 10. Variations of the sensitivities of ZnO:In gas sensor to 100 ppm NH₃ gas with gas concentration and operating temperature.

그림 11은 400°C에서 열처리한 시편의 NH₃, CO, NO_x 가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 농도가 증가할수록 감도는 증가하였으며, CO가스에 대하여는 감도가 거의 관찰되지 않았고 NO_x 가스에 대해서는 1 ppm 이상의 저농도로부터 미세하게나마 가스감지 특성이

관찰되었으나 5 ppm 이상에서는 포화되는 결과를 나타냈으며 감도도 NH₃ 가스에 비해 현저하게 낮은 것으로 나타났다.

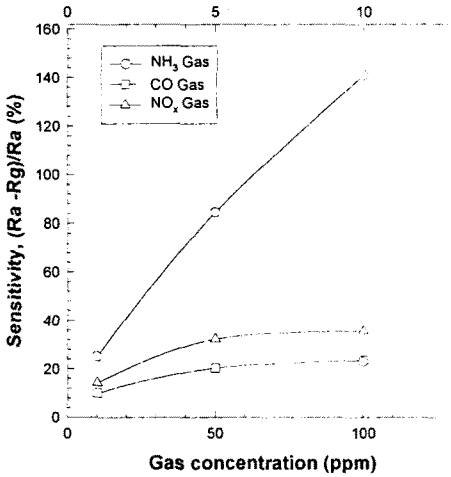


그림 11. 가스농도에 따른 NH₃, CO, NO_x 가스에 대한 감도특성

Fig. 11. Variations of the sensitivities of ZnO:In gas sensor to NH₃, CO and NO_x gas with gas concentration.

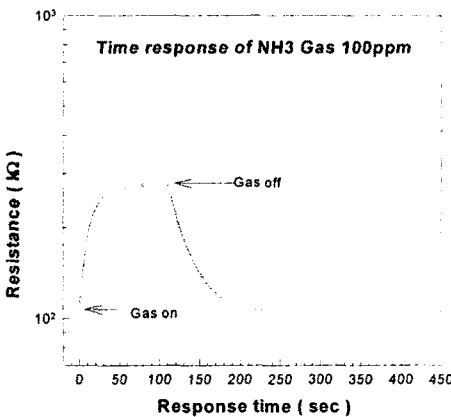


그림 12. NH₃ 가스검지막의 시간응답특성

Fig. 12. Time response of ZnO:In gas sensor.

그림 12는 열처리온도 400°C, 동작온도 300°C, NH₃ 가스농도 100 ppm에서 가스주입 및 강제배기후의 시간

응답특성을 나타내었다. 전형적인 금속산화물 박막 가스센서의 시간응답특성을 나타내고 있으며, 보고된 NH₃ 가스센서들과 유사한 응답특성을 나타내고 있다^{15,61}.

IV. 결론

NH₃ 가스에 대한 감도를 향상시키기 위해 ZnO 박막을 100 Å 정도의 얇은 In 층 위에 스퍼터링법으로 증착한 후 대기중에서 열처리하였다. In 층 위에 스퍼터링을 통하여 증착된 ZnO 박막은 (002)면으로 현저하게 성장한 육방정계구조의 다결정 박막으로 성장하였으며, In 층위에 증착된 ZnO 박막이 In 층이 없는 경우에 비해 입자의 크기가 감소하였으나 표면형상에서의 큰 변화는 관찰되지 않았다. In 층위에 증착된 ZnO 박막은 열처리온도가 증가하여 400°C까지는 표면이 점차 치밀해졌으나 500°C에서는 입자크기가 작아져서 X-선회절 분석 결과에서의 (002)면으로의 회절피크의 감소와 관계가 있는 것으로 보이는데, 이는 열처리중에 표면으로부터의 증발에 의한 것으로 생각된다. 열처리온도 200°C까지는 비저항이 3승정도 현저하게 감소하여 In이 ZnO막내로 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 3승정도 작은 값이다. 이러한 결과는 In의 도핑과 함께 ZnO박막의 화학양론적 조성으로의 변화가 함께 진행되기 때문으로 보인다. 이는 400°C에서 열처리된 ZnO:In막의 AES 깊이분석에서 확인 되었다. 인터 디지털형의 Pt 전극을 가진 가스센서를 제조하고 NH₃ 가스에 대한 감도특성의 측정결과 NH₃ 가스의 농도가 증가함에 따라 일반 환원성가스의 흡착과는 달리 비저항이 증가하였으며, 열처리온도 400°C, 동작온도 300°C에서 최대의 감도 140 % 정도를 나타내었다. NH₃ 가스의 경우 100 ppm까지의 농도까지 감도는 계속 증가하는 것으로 나타났으며, CO 및 NO_x 가스에 대한 감지특성은 같은 동작온도에서 NH₃ 가스에 비해서 현저하게 낮았다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단 학술연구조성비에 의하여 지원되었음

참 고 문 헌

- [1] T. Seiyama, J. Shiokawa, S. Suzuki and K. Fueki, Chemical Sensor, Kodeansha Scientific, pp. 13-73, 1984.
- [2] M. Egashira, Y. Shimizu, and Y. Takao, "Trimethylamine Sensor based on semiconductive metal oxides for detection of fish freshness.", Sensors and Actuators, pp. 108-112, 1990.
- [3] H. Nanto, H. Sokooshi, and T. Usuda, "Smell sensor using Zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering.", IEEE 91CH2817-5, pp. 596-599, 1991.
- [4] H. Nanto, H. Sokooshi, and T. Usuda, "Smell sensor using aluminium doped Zinc-oxide film prepared by sputtering technique.", Sensors and Actuators B, 10, pp. 79-83, 1993.
- [5] 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. 715-771, 1993.
- [6] G. Sberveglieri, S. Groppelli and P. Nelli, "Highly sensitive and selective NO_x and NO₂ sensor based on Cd-doped SnO₂ thin films.", Sensors and Actuators B.4, pp.459-461, 1991.
- [7] T. Inoue, K. Ohtsuka, Y. Yoshida, Y. Marsuura, and Y. Kajiyama, "Metal oxide semiconductor NO₂ sensor.", Sensors and Actuators B 24-25, pp. 388-391, 1995.
- [8] I. C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granquist, "Optical properties of sputter deposited ZnO:Al thin films.", J. Appl. Phys. 64(10), pp. 5117-5131, 1988.
- [9] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, "Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by of magnetron sputtering under an applied external magnetic field.", J. Appl. Phys. Lett. 41(10) pp. 958-960, 1982.
- [10] H. Nanto, T. Minami, S. Shooji and S. Takatk, "Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering for transparent electrode applications.", J. Appl. Phys. 55(4), pp. 1029-1034, 1984.
- [11] T. Yamamoto, etal, "Characerization of ZnO piezoelectric films prepared by RF planar-magnetron sputtering.", J. Appl. Phys. Vol. 51, No. 6, pp. 3113-3120, 1980.
- [12] 김영진, 고주파마그네트론 스퍼터링법을 이용한 ZnO박막의 제조 및 SAW필터응용, 경북대학교 대학원 박사학위논문, 1996.
- [13] 이용의, 고주파 마그네트론 스퍼터링법에 의한 ZnO박막의 증착 및 표면탄성과 필터의 응용, 서울대학교 대학원 박사학위논문, 1996.
- [14] 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.
- [15] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Tintinelli, G. Giunta, "A novel method for the preparation of NH₃ sensors based on ZnO-In thin films." Sensors and Actuators B, 24-25, PP. 588-590, 1995.
- [16] R. C. Jaeger, Introduction to microelectronic fabrication. Addison-Wesley Co. 1993.
- [17] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, "Heat Treatment in Hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide films such as ZnO, SnO₂ and Indium Tin Oxide.", Thin Solid Films 176, pp. 277-282, 1989.
- [18] 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.
- [19] K. C. Park, H. Y. Lee, T. Y. Ma, and K. H. Kim, "The Structural Properties of AZO Films Prepared by rf Magnetron Sputtering", Ungyong Mulli(The Korean Physical Society). Vol. 9, No. 4, pp. 450-457, 1996.
- [20] K. C. Park, D. Y. Ma and K. H. Kim, "The

- physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering," Thin Solid Films, 305, pp.201-209, 1997.
- [21] T. Seiyama, Chemical sensor technology, Elsevier, pp 15-38, Tokyo, 1988.
- [22] 윤동현, 권철한, 홍형기, 김승렬, 이규정, "후막형 암모니아 가스센서의 제조 및 가스감응특성," 센서학회지, 제 6권 제6호, pp. 445-460, 1997.

著 者 紹 介

**김진해**

1968년 10월 20일생.

1995년 진주산업대학교 전자공학과 졸업(학사).

현재 경상대학교 전자재료공학과 석사과정.

주관심분야 : 적외선센서, 가스센서

전춘배

『센서학회지 제3권 1호』 논문 94-3-1-06 p.45 참조.

현재 연암공업대학 전자공학과 부교수

박기철

『센서학회지 제6권 2호』 논문 97-6-2-11 p.171 참조.

현재 경상대학교 공과대학 전기전자공학부 교수