

논문 2000-9-1-06

TMA 가스 선택성 향상을 위한 ZnO계 박막센서의 제작 및 특성

박성현, 최우창, 김성우, 류지열, 최혁환, 이명교, 권태하

Fabrication and Characteristics of ZnO-based thin film sensors with high selectivity for TMA gas

Sung-Hyun Park, Woo-Chang Choi, Sung-Woo Kim, Jee-Youl Ryu, Hyek-Hwan Choi, Myong-Kyo Lee and Tae-Ha Kwon

요약

휘발성염기질소가스 중에서 TMA 가스의 선택성을 향상시키고 동작온도가 낮고 저농도에서 감도가 높은 반도체가스센서를 제작하기 위해 ZnO에 촉매불순물 Al_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 및 V_2O_5 등의 다양한 무계비가 함유된 ZnO계 타겟을 제작한 후 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 산소분위기에서 박막을 증착시켰다. 센서의 전기적 안정성을 위해 700 °C에서 1시간동안 산소분위기에서 열처리한 ZnO계 박막으로 센서를 제작한 후 DMA(dimethylamine), 암모니아(NH_3) 및 TMA(trimethylamine) 가스의 감도를 조사하였다. TMA 가스선택성은 DMA 및 암모니아가스에 대한 TMA 가스의 감도비(S_{TMA}/S_{DMA} , S_{TMA}/S_{NH_3})로 정의하였다. ZnO+ Al_2O_3 (4 wt.%) + TiO_2 (1 wt.%) + In_2O_3 (1 wt.%) 센서는 160 ppm의 가스농도와 동작온도 300 °C에서 DMA와 암모니아가스에 대한 TMA 가스의 최대 감도비가 각각 5.9와 26을 나타내어 선택성이 향상되었음을 알 수 있었다.

Abstract

In order to enhance the selectivity of TMA(trimethylamine) gas, the ZnO-based films which were doped with Al_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 and V_2O_5 catalysts with various weight percents were deposited in oxygen by RF magnetron sputtering method. To improve electrical stability of sensors, the ZnO-based films were annealed in oxygen at 700 °C for 1 hour. The TMA selectivity of sensors was defined by the magnitude(S_{TMA}/S_{DMA} and S_{TMA}/S_{NH_3}) of TMA sensitivity relative to DMA sensitivity and ammonia(NH_3) sensitivity, respectively. The ZnO+ Al_2O_3 (4 wt.%) + TiO_2 (1 wt.%) + In_2O_3 (1 wt.%) sensor showed high S_{TMA}/S_{DMA} of 5.9 and S_{TMA}/S_{NH_3} of 26 to 160 ppm at the working temperature of 300 °C respectively.

1. 서론

ZnO 금속산화물 반도체센서는 어류가 부패할 때 그 종류에 따라 발생하는 휘발성염기질소(VBN) 가스인 TMA(trimethylamine; $(CH_3)_3N$), DMA(dimethylamine;

$(CH_3)_2NH$) 및 암모니아(NH_3) 등의 가스를 검지하는 센서로 많이 연구되고 있다.^[1-6] 그러나 ZnO만을 이용한 TMA 가스센서는 이와 유사한 분자식을 가진 DMA의 흡착에도 저항률이 변하기 때문에 정확히 TMA를 선택적으로 검지하는 센서를 구현하기는 어렵다.^[7, 11-13] 따라서 어류의 종류별에 따른 신선도를 정확하게 검지하기 위해서는 가스센서의 선택성이 우수해

부경대학교 전자공학과 (Dept. of Electronics Eng., Pukyong National University)

<접수일자 : 1999년 11월 30일>

야 한다. 일반적으로 ZnO계 가스센서에서의 촉매불순물은 센서의 선택성과 반응속도를 향상시키는 것으로 보고되고 있으며^[2] TiO₂와 In₂O₃는 400℃ 이상의 동작온도에서 DMA에 비해 TMA에 비교적 높은 선택성을 나타내는 재료로 보고되고 있다.^[2, 6, 7] Takoto 등은 귀금속촉매불순물인 Pt를 이용하여 3.0Pt/In₂O₃-MgO(5 mol%) 센서가 500℃의 동작온도와 300 ppm 가스농도에서 DMA 가스에 대한 TMA 가스의 최대 감도비(S_{TMA}/S_{DMA})가 5 정도 나타남을 발표하였으나 이것은 센서의 동작온도 및 가스농도가 너무 높은 단점이 있다.^[7]

이에 본 연구에서는 TMA 가스의 선택성을 향상시키고 동작온도가 낮고 저농도에서 감도가 높은 ZnO 금속산화물 반도체센서를 제작하기 위해 ZnO를 기본물질로 하고 Al₂O₃, TiO₂, In₂O₃ 및 V₂O₅ 등과 같은 촉매불순물들의 첨가량을 변화시켜가며 박막을 제작하였다.^[1-6] 이 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장시켰고 성장된 박막은 산소분위기에서 700℃로 1시간 동안 열처리한 후 센서를 제작하였다. TMA 가스 선택성은 DMA 및 암모니아 가스에 대한 TMA 가스의 감도비(S_{TMA} / S_{DMA}, S_{TMA} / S_{NH3})로 하였고, 제작된 센서에 대해 촉매불순물의 첨가량, 동작온도 및 가스농도에 따른 TMA 가스선택성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

1. 타겟 제작

가스와의 반응부본인 박막을 성장시키기 위해서 순도가 99.99 %인 기본물질 ZnO 분말에 촉매불순물로 Al₂O₃, TiO₂, In₂O₃, 및 V₂O₅ 등의 산화물 분말들을 다양한 무게비로 첨가하여 2인치의 타겟을 제작하였다.^[11-13] 제작한 타겟의 성분과 무게비는 표 1과 같다.

2. 검지막 성장

검지막은 제작한 타겟을 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 성장하였다. 성장된 박막은 두께가 약 100 nm 정도였고, 단면적이 0.85×0.85 mm²였다. 검지막의 성장조건은 표 2와 같다. 타겟과 기관의 간격은 4 cm였고, 기관온도는 250℃였으며, 성장분위기는 산소분위기에서 성장시켰다.

표 1. 타겟의 성분과 무게비

Table 1. Dopants and weight ratio of targets.

기본재료	촉매불순물(wt.%)			
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	In ₂ O ₃	V ₂ O ₅
99.0	1.0	0	0	0
98.0	2.0	0	0	0
97.0	3.0	0	0	0
96.0	4.0	0	0	0
95.0	5.0	0	0	0
95.5	4.0	0.5	0	0
95.0	4.0	1.0	0	0
94.0	4.0	2.0	0	0
93.0	4.0	3.0	0	0
94.5	4.0	1.0	0.5	0
94.0	4.0	1.0	1.0	0
93.0	4.0	1.0	2.0	0
92.0	4.0	1.0	3.0	0
93.9	4.0	1.0	1.0	0.1
93.8	4.0	1.0	1.0	0.2
93.7	4.0	1.0	1.0	0.3
93.6	4.0	1.0	1.0	0.4

표 2. ZnO계 검지막의 성장조건

Table 2. Sputtering conditions of ZnO-based thin films.

RF power	150 W
Substrate	SiO ₂ /heater/temp.sensor/ N/O/N/Si
Substrate temperature	250℃
Base vacuum	1×10 ⁻⁶ Torr
Gas pressure	10 mTorr
Atmospheric gas	O ₂
Deposition rate	50 ~ 60 Å/min
Cooling	natural cooling

3. 센서제작

센서는 전력소모를 줄이기 위해 열전도도가 낮고 기계적으로 안정된 다이아프램 위에 제작하는 것이 좋다. 본 연구에서는 n형 실리콘 웨이퍼(비저항 2~10 Ω·cm, 두께 510 μm, 결정방향 (100))위에 열손실을 줄이고 응력 균형을 이루기 위하여 Si₃N₄(1500 Å)/SiO₂(3000 Å)/Si₃N₄(1500 Å) 구조의 박막(2.0 mm×2.0 mm)을 이용하였다. 센서의 온도센서층은 Pt 타겟을 이용하여 Si₃N₄/SiO₂/Si₃N₄ 기관 위에 RF 마그네트론 스퍼터링

방법으로 증착하였고 Pt 박막의 두께는 250 nm 정도이며 lift-off 법으로 패터닝하였다. 또한 Pt 히터층은 Pt 히터층 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 약 200 nm 두께로 증착한 후 lift-off 법으로 패터닝하였다. 그리고 위의 각층 사이의 절연을 위한 SiO₂ 층은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 약 300 °C의 기판온도에서 300 nm 정도의 두께로 증착하였다. ZnO계 검지막은 전극위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장시킨 후 습식식각하여 0.85 mm×0.85 mm의 크기로 패터닝하였고 그 위의 전극은 200 °C의 기판온도에서 Au를 진공중에 열증착시킨 후 빗살무늬모양으로 패터닝하였다. 센서의 전기적 안정성을 위해 성장된 ZnO계 박막은 산소분위기에서 700 °C로 1시간 동안 열처리시켰다. 그림 1은 ZnO계 박막 가스센서의 제작공정을 나타낸 것이며, 그림 2는 제작된 ZnO계 박막 가스센서의 단면도를 나타낸 것이다.

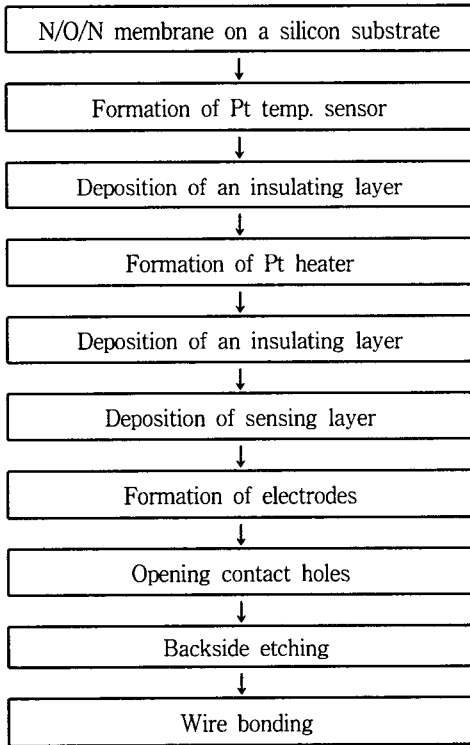


그림 1. ZnO계 박막 가스센서의 제작공정도
 Fig. 1. The processing steps for the fabrication of the ZnO-based thin film gas sensor.

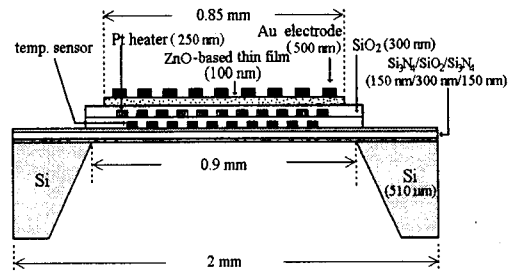


그림 2. 제작된 ZnO계 가스센서의 구조
 Fig. 2. Device structure of the ZnO-based thin film gas sensor.

4. 측정

밀면이 250×250 mm²인 10 리터 용량의 용기를 제작한 후 그 중앙에 밀면으로부터 100 mm 되는 위치에 센서를 고정시킨 후 히터에 전류를 흘려 센서의 동작 온도를 조절하였다. 용기내에 시료가스인 TMA, DMA 및 암모니아 등을 2 ppm, 8 ppm, 16 ppm, 40 ppm, 80 ppm 및 160 ppm의 농도로 각각 주입시킨 후 평형농도에 도달했을 때 동작온도 150, 200, 250, 300, 350 및 400 °C에 따른 센서의 전기저항값을 각각 측정하였다. 센서의 감도는 가스 주입하기 전의 전기저항값(R_a)과 가스를 주입한 후의 전기저항값(R_g)의 비(R_a/R_g)로 나타내었다. 그리고 TMA 가스 선택성은 DMA 및 암모니아가스에 대한 TMA 가스의 감도비(S_{TMA}/S_{DMA}, S_{TMA}/S_{NH3})로 하였다. 기본물질 ZnO에 하나씩 첨가되는 촉매불순물 Al₂O₃, TiO₂, In₂O₃, 및 V₂O₅ 등의 첨가 무게비가 TMA 가스선택성에 미치는 영향을 조사하기 위해 제작된 ZnO계 박막센서는 ZnO에 촉매불순물 첨가순서 ZnO+Al₂O₃, ZnO+Al₂O₃+TiO₂, ZnO+Al₂O₃+TiO₂+In₂O₃ 및 ZnO+Al₂O₃+TiO₂+In₂O₃+V₂O₅로 이루어진 것으로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 촉매불순물의 무게비에 따른 TMA 가스선택성

본 연구에서는 기본물질 ZnO에 하나씩 첨가되는 촉매불순물 Al₂O₃, TiO₂, In₂O₃, 및 V₂O₅ 등의 첨가 무게비가 TMA 가스선택성에 미치는 영향을 조사하여 그림 3과 4에 나타내었다.

그림 3은 ZnO계 센서의 DMA 가스에 대한 TMA 가스선택성을 나타낸 것이다. TMA 가스와 DMA 가스 농도는 160 ppm이며 센서의 동작온도는 300 °C였다. ZnO 단일막으로 된 센서의 최대감도비(sensitivity ratio)는 1.2 정도였으나 Al₂O₃를 첨가한 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) 센서는 2.1 정도의 최대감도비를 나타내어 TMA 가스 선택성이 향상됨을 알 수 있다. 또한 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) 센서에 TiO₂를 첨가한 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) 센서는 최대감도비가 3.2 정도였으며, ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) 센서에 In₂O₃를 첨가한 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) 센서는 최대감도비가 5.9 정도로 다른 ZnO계 센서에 비해 가장 높은 TMA 가스선택성을 나타내었다. 그러나 V₂O₅를 첨가한 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) + V₂O₅(0.2 wt.%) 센서는 최대 감도비가 3.85를 나타내어 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) 센서에 비해 TMA 가스선택성이 다소 낮아졌다.

그림 4는 ZnO계 센서의 암모니아가스에 대한 TMA 가스선택성을 나타낸 것이다. ZnO 단일막으로 된 센서의 최대감도비는 10 정도였으나 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) 센서는 18.3 정도의 최대 감도비를 나타내어 TMA 가스 선택성이 향상되었고 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) 센서는 최대감도비가 24 정도였으며, ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) 센서는 최대감도비가 26 정도로 다른 ZnO계 센서에 비해 가장 높은 TMA 가스선택성을 나타내었다. 그러나 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) + V₂O₅(0.2 wt.%) 센서는 최대 감도비가 23 정도를 나타내어 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) 센서에 비해 TMA 가스선택성이 다소 낮아짐을 알 수 있다. 따라서 촉매불순물 중 Al₂O₃는 4 wt.%, TiO₂는 1 wt.%, In₂O₃는 1 wt.% 첨가된 박막센서가 각각 다른 무게비로 첨가하여 제작된 박막센서보다 TMA 가스선택성이 높음을 알 수 있었다.

일반적으로 TiO₂와 In₂O₃는 400 °C 이상의 동작온도에서 DMA 및 암모니아에 비해 TMA에 비교적 높은 감도를 나타내는 재료로 보고되고 있다.^[2, 6, 7] 그리고 이미 보고된 바와 같이 ZnO계 센서는 TMA 가스의 감도가 250 °C에서 300 °C 정도의 동작온도에서 최대가 됨을 알 수 있으며^[11-16] 이는 전도성 높은 불순물 첨가로 인해 박막 표면의 캐리어농도가 증가하여 동작

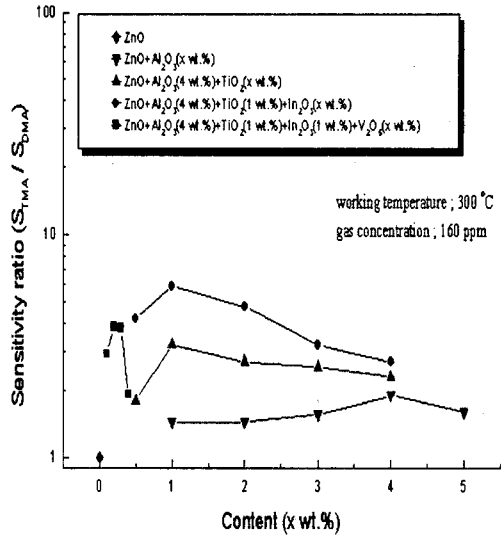


그림 3. 다양한 촉매불순물들의 첨가비에 따라 제작된 ZnO계 센서의 DMA 가스에 대한 TMA 가스 선택성

Fig. 3. Selectivity of TMA gas vs. DMA gas of ZnO-based sensors fabricated with various catalyst content.

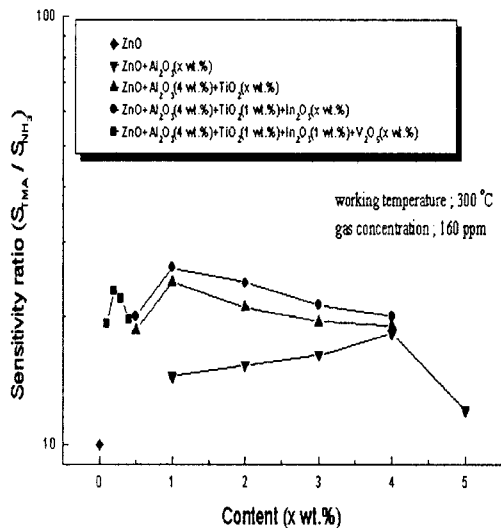


그림 4. 다양한 촉매불순물들의 첨가비에 따라 제작된 ZnO계 센서의 암모니아가스에 대한 TMA 가스 선택성

Fig. 4. Selectivity of TMA gas vs. ammonia gas of ZnO-based sensors fabricated with various catalyst content.

온도가 낮아진다. 따라서 TiO_2 와 In_2O_3 를 촉매불순물로 이용하였을 경우 300°C 의 동작온도에서도 활성이 높아져 산화·환원촉매 반응을 촉진시키며 저항률이 낮아지고 표면캐리어 농도가 높아지기 때문에 TMA 가스에 대해 높은 선택성을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 촉매불순물을 너무 많은 무게비율로 첨가하거나 V_2O_5 불순물을 한번 더 첨가했을 경우에는 불순물 산란등으로 인해 이동도가 낮아져 저항률이 증가하고 감도가 낮아져 선택성이 다소 떨어지는 것으로 보인다.

2. 가스농도에 따른 TMA 가스선택성

그림 5는 ZnO , $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)$, $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1 \text{ wt.}\%)$, $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1 \text{ wt.}\%)+\text{In}_2\text{O}_3(1 \text{ wt.}\%)$ 및 $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1 \text{ wt.}\%)+\text{In}_2\text{O}_3(1 \text{ wt.}\%)+\text{V}_2\text{O}_5(0.2 \text{ wt.}\%)$ 센서들에 대해 DMA 가스에 대한 TMA 가스선택성을 가스농도에 따라 나타낸 것이다. DMA 및 TMA 가스농도는 2, 8, 16, 40, 80 및 160 ppm으로 하였고 센서들의 동작온도는 300°C 로 유지하였다. 그림에서 가스농도가 증가하면서 TMA 가스에 대해 최대감도비가 증가됨을 알 수 있으며, 다른 센서는 80 ppm 이상의 농도에서는 감도비가 포화되는 경향을 보였지만 $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1 \text{ wt.}\%)+\text{In}_2\text{O}_3(1 \text{ wt.}\%)$ 센서는 160 ppm의 가스농도에서 최대 감도비 5.9를 나타내어 다른 센서들 보다 높은 최대 감도비를 보였으며, 비교적 우수한 선형성을 나타내었다. 이는 $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1 \text{ wt.}\%)+\text{In}_2\text{O}_3(1 \text{ wt.}\%)$ 센서가 다른 센서에 비해 빠른 산화반응을 일으키고 80 ppm 이상의 TMA 가스농도에서도 반응을 가속화시키는 역할을 하기 때문이라고 생각된다.

그림 6은 ZnO , $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)$, $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1 \text{ wt.}\%)$, $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1 \text{ wt.}\%)+\text{In}_2\text{O}_3(1 \text{ wt.}\%)$ 및 $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1 \text{ wt.}\%)+\text{In}_2\text{O}_3(1 \text{ wt.}\%)+\text{V}_2\text{O}_5(0.2 \text{ wt.}\%)$ 센서들에 대해 암모니아가스에 대한 TMA 가스선택성을 가스농도에 따라 나타낸 것이다. 그림에서도 가스농도가 증가하면서 TMA 가스에 대해 최대감도비가 증가됨을 알 수 있으며, 40 ppm 이상의 농도에서는 감도비가 완전히 포화되는 경향을 보였다. $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1 \text{ wt.}\%)+\text{In}_2\text{O}_3(1 \text{ wt.}\%)$ 센서는 160 ppm의 가스농도에서 최대 감도비 26을 나타내어 다른 센서들 보다 높은 최대 감도비를 보였다. 따라서 $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3(4 \text{ wt.}\%)+\text{TiO}_2(1$

$\text{wt.}\%)+\text{In}_2\text{O}_3(1 \text{ wt.}\%)$ 센서는 300°C 의 동작온도에서 160 ppm의 가스농도에서 DMA 및 암모니아에 대한 TMA 가스에 최대의 감도비를 보임으로써 우수한 선택성을 가짐을 알 수 있었다.^[1, 2]

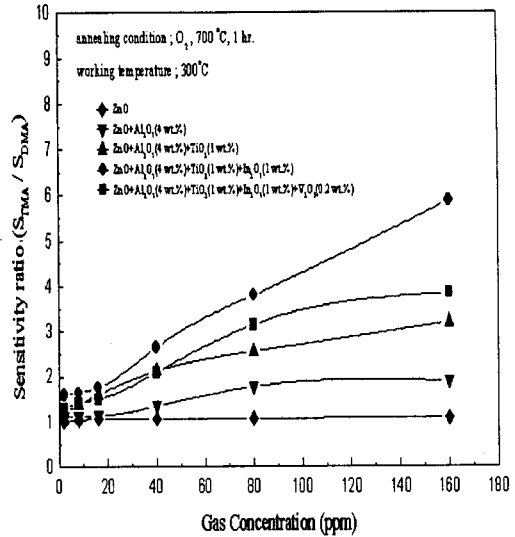


그림 5. 가스농도에 따른 ZnO계 센서의 DMA 가스에 대한 TMA 가스선택성

Fig. 5. Selectivity of TMA gas vs. DMA gas of the ZnO-based sensors on gas concentration.

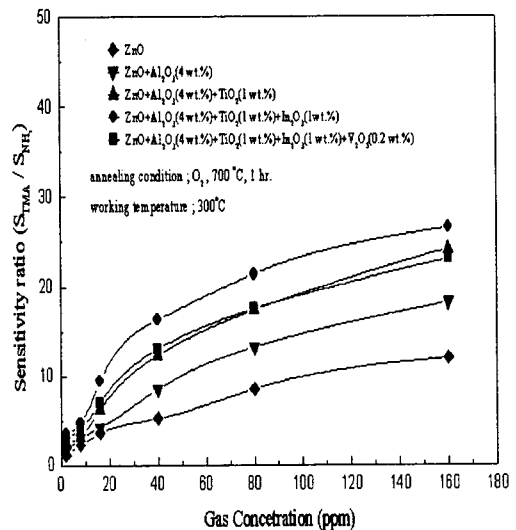


그림 6. 가스농도에 따른 ZnO계 센서의 암모니아가스에 대한 TMA 가스선택성

Fig. 6. Selectivity of TMA gas vs. ammonia gas of the ZnO-based sensors on gas concentration.

3. TMA, DMA 및 암모니아 가스센서의 동작온도에 따른 TMA 가스선택성

본 연구에서는 이미 보고된^[14, 15] ZnO를 기본물질로 하여 연구된 DMA 및 암모니아 가스센서를 이용하여 제작된 TMA 센서와 TMA 가스에 대한 선택성을 비교해보았다. 그림 7은 ZnO에 Al₂O₃를 4 wt.%, In₂O₃를 1 wt.%, V₂O₅(0.2 wt.%) 첨가한 센서를 150 °C에서 400 °C의 동작온도에 따라 TMA, DMA 및 암모니아 가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 그림에서 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) + V₂O₅(0.2 wt.%) 센서는 동작 온도 250 °C에서 TMA, DMA 및 암모니아 가스 중 DMA가스에 대해 최대감도를 나타내고 있다. 그러나 DMA에 대한 TMA의 최대감도비(S_{TMA}/S_{DMA})는 0.78로 TMA 가스선택성이 매우 낮았고 암모니아에 대한 TMA의 최대감도비(S_{TMA}/S_{NH_3})는 5.8로 나타났다. 따라서 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) + V₂O₅(0.2 wt.%) 센서는 DMA에 대한 TMA 가스 선택성이 좋지 않음을 알 수 있다.

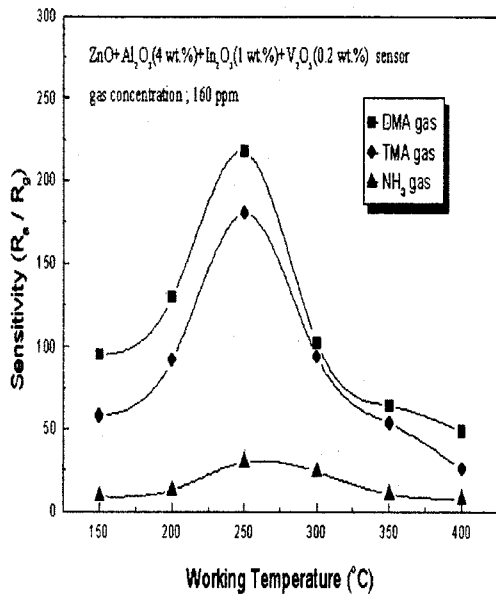


그림 7. 동작온도에 따른 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) + V₂O₅(0.2 wt.%) 센서의 휘발성염기질소 (VBN)가스에 대한 감도

Fig. 7. Sensitivity of VBN gas of the ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) + V₂O₅(0.2 wt.%) sensors on working temperature.

그림 8은 ZnO에 MoO₃를 0.875 wt.% 첨가한 센서를 150 °C에서 400 °C의 동작온도에 따라 TMA, DMA 및 암모니아 가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 ZnO+MoO₃(0.875 wt.%) 센서는 동작 온도 300 °C에서 TMA, DMA 및 암모니아 가스 중 암모니아 가스에 대해 최대감도를 나타내고 있다. 그러나 암모니아 가스에 대한 TMA의 최대감도비(S_{TMA}/S_{NH_3})는 0.79로 TMA 가스선택성이 매우 낮았고 DMA 가스에 대한 TMA의 최대감도비(S_{TMA}/S_{DMA})는 1.2로 나타났다. 따라서 ZnO+MoO₃(0.875 wt.%) 센서는 DMA 및 암모니아에 대한 TMA 가스 선택성이 좋지 않음을 알 수 있다. 이에 ZnO계 센서에서의 촉매불순물의 종류 및 첨가비는 그에 따라 센서의 감도뿐만 아니라 선택성의 향상에 크게 기여함을 알 수 있었다.^[1, 2]

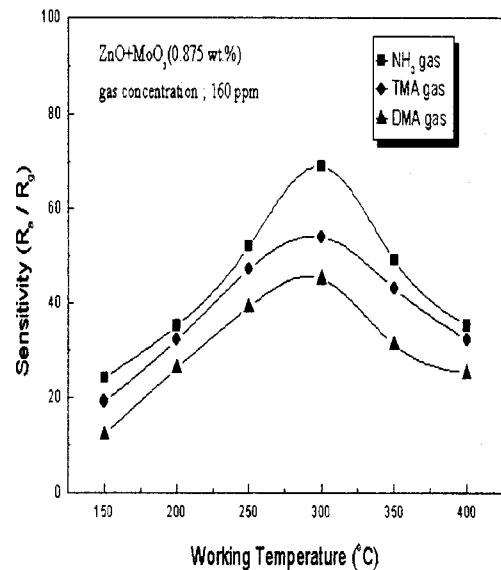


그림 8. 동작온도에 따른 ZnO+MoO₃(0.875 wt.%) 센서의 휘발성염기질소(VBN)가스에 대한 감도

Fig. 8. Sensitivity of VBN gas of the ZnO+MoO₃(0.875 wt.%) sensors on working temperature.

그림 9는 ZnO에 Al₂O₃를 4 wt.%, TiO₂를 1 wt.%, In₂O₃를 1 wt.% 첨가한 센서를 DMA 가스, 암모니아 가스 및 TMA 가스에 대한 센서의 감도를 150 °C에서 400 °C의 동작온도에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 동작 온도 300 °C에서 TMA 가스의 센서의 최대 감도는 약 250 이고, DMA 및 암모니아 가스의 최대감도는 각각 42, 9.5 정도 나타내었다. 따라서 DMA에 대한

TMA 가스의 최대 감도비는 5.9 이고 암모니아가스에 대한 TMA 최대 감도비는 26을 나타내어 ZnO+Al₂O₃ (4 wt.%) + In₂O₃ (1 wt.%) + V₂O₅ (0.2 wt.%) 센서 및 ZnO + MoO₃ (0.875 wt.%) 센서에 비해 TMA 가스선택성이 우수함을 알 수 있었다. 또한 ZnO+Al₂O₃ (4 wt.%) + TiO₂ (1 wt.%) + In₂O₃ (1 wt.%) 센서는 동작온도 150 °C 에서 400 °C 까지 TMA 가스의 선택성이 우수하게 나타남을 알 수 있다. 따라서 ZnO에 적당한 양의 촉매불순물 Al₂O₃, TiO₂ 및 In₂O₃의 이용은 TMA 가스선택성 향상에 도움을 주는 것으로 나타났으며 이는 DMA나 암모니아보다 TMA 가스를 잘 해리시키고 반응을 활성화시켜 감도 및 선택성을 향상시키는 것으로 보인다.^[16]

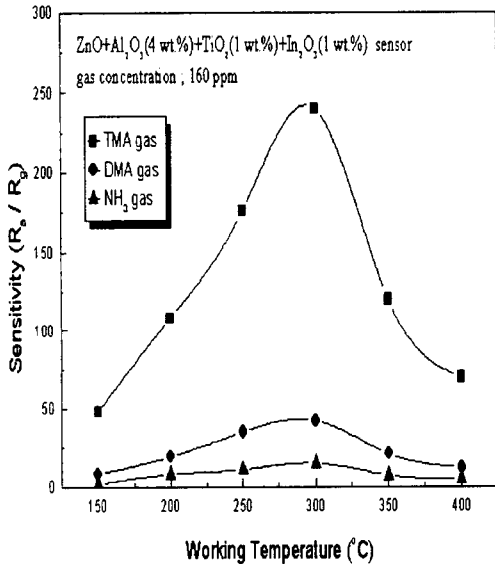


그림 9. 동작온도에 따른 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂ (1 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) 센서의 휘발성염기질소 (VBN)가스에 대한 감도

Fig. 9. Sensitivity of VBN gas of the ZnO+Al₂O₃ (4 wt.%) + TiO₂ (1 wt.%) + In₂O₃ (1 wt.%) sensors on working temperature.

IV. 결론

본 연구에서는 ZnO에 촉매불순물인 Al₂O₃, TiO₂, In₂O₃ 및 V₂O₅ 등을 다양한 무게비로 첨가한 타겟을 제작한 후 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 산소 분위기에서 ZnO계 박막을 성장시켰다. 그리고 성장시

킨 ZnO계 박막을 전기적 안정성을 위해 700 °C에서 1 시간동안 산소분위기에서 열처리하였다. 그리고 ZnO계 센서를 제작한 후 DMA 가스 및 암모니아가스에 대한 TMA 가스선택성을 조사하였다.

ZnO를 기본물질로 하고 촉매불순물의 무게비 Al₂O₃ 4 wt.%, TiO₂ 1 wt.%, In₂O₃ 1 wt.%를 첨가한 박막으로 제작된 센서는 가스농도 160 ppm, 동작온도 300 °C 에서 DMA 가스에 대한 TMA 가스의 최대 감도비가 5.9를 나타내었고 암모니아가스에 대한 TMA 가스의 최대 감도비는 26을 나타내었다. 따라서 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) 센서는 ZnO 및 다른 ZnO계 센서와 비교하여 TMA 가스선택성이 향상됨을 확인하였다. 따라서 ZnO에 Al₂O₃, TiO₂ 및 In₂O₃가 촉매불순물로 이용된 ZnO+Al₂O₃(4 wt.%) + TiO₂(1 wt.%) + In₂O₃(1 wt.%) 센서가 DMA나 암모니아보다 TMA 가스를 잘 해리시키고 반응을 활성화시켜 감도 및 선택성을 향상시킬 수 있었다.

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] P. T. Moseley, "Materials selection for semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 6, pp. 149-156, 1992.
- [3] 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.
- [4] P. T. Moseley and D. E. Williams, "A Selective Ammonia Sensor", *Sensors and Actuators B*, 1, pp. 113-115, 1994.
- [5] G. Sberveglieri, S. Groppellia, P. Nellia, A. Tintinellib, G. Giuntab, "A novel method for the preparation of NH₃ sensor based on ZnO-In thin films", *Sensors and Actuators*, B 24-25, pp. 588-590, 1995.
- [6] Y. Takao, Y. Iwanaga, Y. Shimizu and M. Egashira, "Trimethylamine-sensing mechanism

- of TiO₂-based sensors 1. Effects of metal additives on trimethylamine-sensing properties of TiO₂ sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 10, pp. 229~234, 1993.
- [7] Y. Takao, M. Nakanishi, T. Kawaguchi, Y. Shimizu, M. Egashira, "Semiconductor dimethylamine gas sensors with high sensitivity and selectivity", *Sensors and Actuators B*, vol. 24-25, pp. 375~379, 1995.
- [8] B. W. van Oudheusden, "Silicon thermal flow sensors", *Sensors and Actuators A*, vol. 30, pp. 25~26, 1992.
- [9] C. Rossi, P. E. Scheid and D. Estève, "Theoretical and experimental study of silicon micromachined microheater with dielectric stacked membranes", *Sensors and Actuators A* 63, pp. 183~189, 1997.
- [10] C. Rossi, P. Temple-Boyer and D. Estève, "Realization and performance of thin SiO₂/SiN_x membrane for microheater applications", *Sensors and Actuators A* 64, pp. 241~245, 1998.
- [11] S. H. Park, H. H. Choi and T. H. Kwon, "Semiconductor sensors for detecting TMA gas", *Sensors and Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 485~491, 1996.
- [12] J. Y. Ryu, S. H. Park, H. H. Choi and T. H. Kwon, "Characteristics of TMA gas detection of a ZnO thin film by annealing", 한국센서학회지, 제5권, 제1호, pp. 29~36, 1996.
- [13] J. Y. Ryu, S. H. Park, H. H. Choi, M. K. Lee and T. H. Kwon, "The Hall measurement and TMA gas detection of ZnO-based thin film sensors", 한국센서학회지, 제6권, 제4호, pp. 266~273, 1997.
- [14] S. W. Kim, W. C. Choi, J. Y. Ryu, S. H. Park, H. H. Choi, M. K. Lee and T. H. Kwon, "Characteristics of DMA gas detection of ZnO-based Thin Film sensors", 센서기술학술대회논문집, 제8권, 제1호, pp. 146~151, 1997.
- [15] S. W. Kim, W. C. Choi, H. H. Choi, M. K. Lee and T. H. Kwon, "Ammonia gas sensing characteristics of ZnO based thin film sensor doped with MoO₃", 한국센서학회지, 제8권, 제1호, pp. 24~31, 1999.
- [16] T. H. Kwon, J. Y. Ryu, W. C. Choi, S. W. Kim, S. H. Park, H. H. Choi and M. K. Lee, "Investigation on Sensing Properties of ZnO-based Thin Film Sensors for Trimethylamine Gas", *Sensors and Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 257~267, 1999.

 著 者 紹 介

박 성 현

『센서학회지 제5권 제1호』 논문 96-5-1-05, p.36 참조
 현재 부경대학교 전자공학과 박사수료

최 우 창

『센서학회지 제7권 제5호』 논문 98-7-5-09, p.64 참조
 현재 부경대학교 전자공학과 박사과정

김 성 우

『센서학회지 제8권 제1호』 논문 99-8-1-04, p.31 참조
 현재 부경대학교 전자공학과 박사과정

류 지 열

『센서학회지 제8권 제1호』 논문 99-8-1-04, p.24 참조
 현재 부경대학교 전자공학과 석사졸업

최 혁 환

『센서학회지 제5권 제1호』 논문 96-5-1-05, p.36 참조
 현재 부경대학교 전자·정보통신공학부 교수

이 명 교

『센서학회지 제6권 제4호』 논문 97-6-4-03, p.273 참조
 현재 부경대학교 전자·정보통신공학부 교수

권 태 하

『센서학회지 제5권 제1호』 논문 96-5-1-05, p.36 참조
 현재 부경대학교 전자·정보통신공학부 교수