

## Ga이 첨가된 ZnO 박막의 가스센서로의 응용 연구

### Ga doped ZnO Thin Films for Gas Sensor Application

황현석<sup>1</sup>, 여동훈<sup>1</sup>, 김종희<sup>1</sup>, 송준태<sup>2,a</sup>

(Hyun-Suk Hwang<sup>1</sup>, Dong-Hun Yeo<sup>1</sup>, Jong-Hee Kim<sup>1</sup>, and Joon-Tae Song<sup>2,a</sup>)

#### Abstract

In this work, Ga-doped ZnO (GZO) thin films for gas sensor application were deposited on low temperature co-fired ceramics (LTCC) substrates, by RF magnetron sputtering method. The LTCC substrate is one of promising materials for this application since it has many advantages (e.g., low cost production, high manufacturing yields and easy realizing 3D structure etc.). The LTCC substrates with thickness of 400  $\mu\text{m}$  were fabricated by laminating 12 green tapes which consist of alumina and glass particle in an organic binder. The structural properties of the fabricated GZO thin film with thickness of 50 nm is analyzed by X-ray diffraction method (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM). The film shows good adhesion to the substrate. The GZO gas sensors are tested by gas measurement system and show fast response and recovery characteristics to  $\text{NO}_x$  gas that is 27.2 and 27.9 sec, respectively.

**Key Words :** Ga doped ZnO (GZO), Gas sensor, Low temperature co-fired ceramics (LTCC),  $\text{NO}_x$

#### 1. 서론

환경오염이나 안전에 대한 사회적 관심이 증가되면서 유독성이나 가연성 가스의 검출에 대한 연구와 센서의 수요는 기하급수적으로 증가하고 있다.

가스센서는 화학센서의 일종으로 가스의 흡·탈착현상을 이용한 센서, 가스의 반응성을 이용한 센서, 선택투과막을 이용한 센서 등으로 나눌 수 있으며, 소자의 형태에 따라 벌크형, 후막형, 박막형 등으로 분류할 수 있다. 가스의 흡·탈착을 이용한 가스센서의 경우 금속 산화물 반도체가 주로 이용되고 있으며 대표적 물질로는  $\text{SnO}_2$ [1,2,15],  $\text{TiO}_2$ [3,4],  $\text{ZnO}$ [5-9] 등이 있다. 이들 물질중  $\text{ZnO}$ 는 가장 오래된 대표적 감지물질의 하나로서 많은 종류의 가스 검출 능력과 우수한 안정성 등의 장점을

가지고 있다. 하지만 선택성 및 감도가 낮아 이를 향상시키기 위한 연구로서 증착조건을 제어하는 방법[7], 특정물질을 도핑하는 방법[5,8,9], 기판의 성질을 바꾸는 방법[6] 등에 대한 연구가 진행되고 있다. 알루미늄과 같은 금속물질의 도핑은  $\text{ZnO}$  박막의 도전성을 향상시킴으로서 소모전력을 감소시키고, 또한 감도를 향상시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[5,9]. 최근에는 투명전도막 분야 등에서 알루미늄 대신 갈륨을 도핑함으로써  $\text{ZnO}$  박막의 특성을 향상시키려는 연구[10,11]가 진행되고 있으며, 이는 갈륨이 알루미늄에 비하여  $\text{ZnO}$  박막의 격자변형을 최소화할 수 있다는 등의 장점을 가지고 있기 때문이다[10].

최근에는 실리콘 기판 이외에 가스센서의 제작을 위한 기판에 관한 연구도 일부 보고되고 있으며 글래스[7], 알루미늄[1], 저온 동시 소성세라믹(LTCC)[2]과 같은 기판들이 사용되고 있다. 이중 LTCC 기판은 다른 기판들에 비하여 3차원 구조의 구현이 용이하고 집적화된 패키지에 적절하며, 특히  $\text{ZnO}$  가스센서에 응용시는 내부 히터의 일괄제작이 가능하다는 장점을 가지고 있다[2].

1. 요업기술원 융합기술본부

(서울시 금천구 가산동 233-5)

2. 성균관대학교 정보통신공학부

a. Corresponding Author : joontsong@ece.skku.ac.kr

접수일자 : 2008. 4. 15

1차 심사 : 2008. 5. 7

심사완료 : 2008. 5. 20

본 연구에서는 LTCC를 기판으로 사용하여 갈륨이 도핑된 ZnO 박막을 제작하였으며, 제작한 박막에 상부 전극을 패터닝하여 NO<sub>x</sub> 가스 센서로의 적용 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험

LTCC 기판은 상용 파우더 (NEG, MLS-22)를 사용하여 제작하였으며, 제작공정은 그림 1에 나타내었다. 기판으로 취급하기 용이하게 하기 위하여 12장의 그린시트를 적층하여 400 μm 두께로 제작하였으며 각 기판은 10×10 mm<sup>2</sup>로 절단하였다.

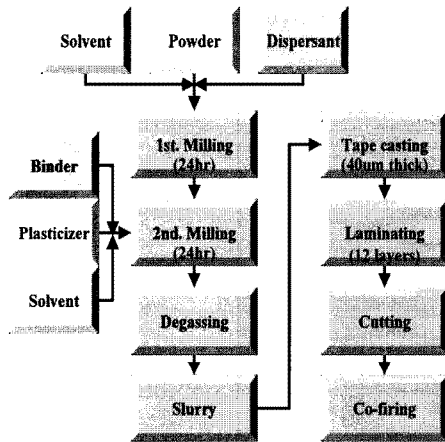


그림 1. LTCC 기판 제조공정.  
Fig. 1. Fabrication process for LTCC substrate.

갈륨이 도핑된 ZnO 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 상온에서 LTCC 기판상에 증착하였으며, 타겟은 5 wt.% 갈륨이 도핑된 ZnO 세라믹 단일 타겟을 사용하였다. Chang 등[12]에 의해 보고된 바에 의하면 박막의 두께가 얇을수록 센싱 특성이 우수하므로 본 연구에서는 박막의 두께를 50 nm로 하기 위하여 증착시간을 90초로 하였다. 박막을 제작하기 위한 최적의 스퍼터링 조건은 표 1에 나타내었으며 제작한 박막은 X-ray diffraction method (XRD)와 field emission scanning electron microscope (FESEM)을 사용하여 결정화 상태와 계면상태를 확인하였다. 또한 가스센서로서의 특성을 확인하기 위하여 상부 양단에 패드형 알루미늄 전극을 제작하였으며 그림 2

와 같은 측정시스템을 제작하여 NO<sub>x</sub> 가스에 대한 반응시간 및 감도를 측정하였다. 측정실험은 400 °C에서 NO<sub>x</sub> 가스와 공기의 혼합비를 조정하여 5, 10, 20 ppm의 농도에서 측정하였으며, 감도(S)는 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_g} \times 100 (\%)$$

여기서 R<sub>a</sub>, R<sub>g</sub>는 각각 공기와 측정가스 하에서의 센서의 저항을 의미한다.

표 1. 스퍼터링 조건.

Table 1. Sputtering condition.

Parameter	Condition
Target	5 wt.% Ga doped ZnO
Target to substrate distance	50 nm
Base Pressure	1×10 <sup>-6</sup> Torr
Working Pressure	5 mTorr
Sputtering Gas	Ar: 20 sccm
RF Power	100 W
Sputtering Time	90 s
Substrate Temperature	Room temperature

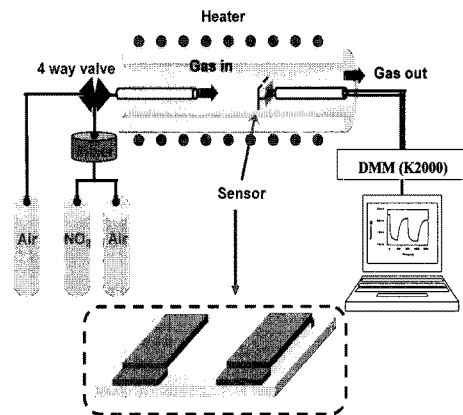


그림 2. NO<sub>x</sub> 가스 측정시스템.  
Fig. 2. Measurement system for NO<sub>x</sub> gas.

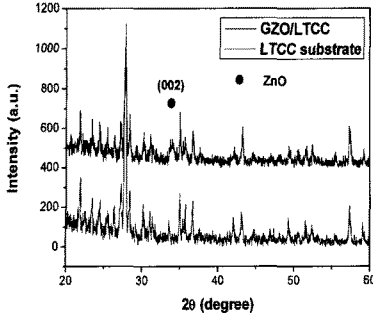


그림 3. 제작한 박막의 X선 회절 패턴.  
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the fabricated thin film.



그림 4. 제작한 박막의 FESEM 이미지.  
Fig. 4. FESEM image of the fabricated thin film.

### 3. 결과 및 고찰

제작한 박막의 XRD 및 FESEM 결과를 그림 3과 그림 4에 나타내었다. 그림 3에 나타난 바와 같이 증착한 박막은 두께가 50 nm로 얇고 결정화가 미흡하여 다결정상태인 기판과의 구별이 다소 어려우나 (002)방향으로 성장하고 있음을 알 수 있으며, 그림 4의 FESEM 결과에서 알 수 있듯이 LTCC 기판상에 스퍼터링 방법으로 증착한 박막의 계면에서의 접합상태는 우수함을 알 수 있다.

그림 2의 측정시스템을 이용하여 제작한 센서의 NO<sub>x</sub> 가스 농도에 따른 반응시간 및 감도에 대한 특성 곡선을 그림 5에 나타내었다. 그림 (a)에 나타난 바와 같이 제작한 가스센서는 전형적인 저항

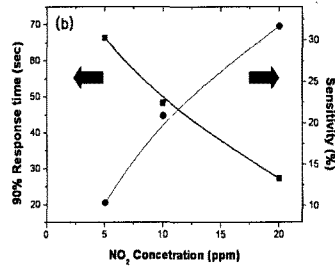
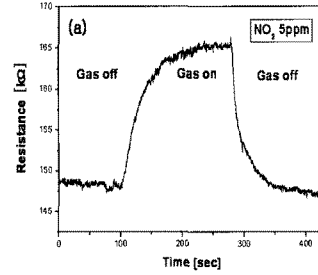


그림 5. 가스농도에 따른 센싱 특성에 대한 측정 결과.

Fig. 5. Sensing characteristics under different NO<sub>2</sub> concentration.

형 가스센서의 특성을 나타내고 있으며, 그림 (b)에 나타난 바와 같이 NO<sub>x</sub> 가스에 대한 90 % 응답 시간 및 감도는 5 ppm 농도에서 각각 66초, 10.4 %였으며, 농도가 증가함에 따라 응답시간은 짧아지고 감도는 증가하는 선형적인 변화를 나타내었다. 또한, 그림 (a)에 나타난 바와 같이 회복시간도 NO<sub>x</sub> 5 ppm에서 50초 미만으로 나타났다.

### 4. 결론

본 연구에서는 갈륨이 도핑된 ZnO 박막을 LTCC 기판상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 증착하고 상부에 패드형 전극을 설계하여 제작한 박막이 가스센서로의 적용 가능성 여부를 확인하였다. RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 LTCC 기판 상에 증착한 박막은 우수한 계면 접합 상태를 가지며 성장함을 확인할 수 있었다. 또한, NO<sub>x</sub> 가스 농도에 따른 반응시간 및 감도에 대한 특성의 측정결과 반응시간과 감도 특성이 우수하고, 센싱 특성이 농도에 따라 선형적으로 변함을 확인할 수 있었다. 따라서 ZnO 박막은 갈륨 도핑

을 통하여 소비전력 및 감도 등 가스센서로서의 성능을 향상 시킬 수 있으며, 회복시간도 짧아 환경오염 모니터링 및 안전 감시를 위한 가스 검지에 활용할 수 있으며, 실리콘이나 글래스 등 기존의 기판 물질 대신 LTCC 기판을 사용함으로써 생산성 및 수율의 향상에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

### 감사의 글

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-355-D00008).

### 참고 문헌

- [1] Y. S. Lee, B. S. Joo, N. J. Choi, B. H. Kang, and Y. S. Chang, "Pattern recognition of a gas sensor array using impedance", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 37, No. 6, p. 862, 2000.
- [2] T. Pisarkiewicz, A. Sutor, P. Potempa, W. Maziarz, H. Thust, and T. Thelemann, "Microsensor based on low temperature cofired ceramics and gas-sensitive thin film", *Thin Solid Films*, Vol. 436, p. 84, 2003.
- [3] G. N. Chaudhari, D. R. Bambole, A. B. Bodade, and P. R. Padole, "Characterization of nanosized TiO<sub>2</sub> based H<sub>2</sub>S gas sensor", *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, p. 4860, 2006.
- [4] Z. Topalian, J. M. Smulko, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Resistance noise in TiO<sub>2</sub>-based thin film gas sensors under ultraviolet irradiation", *Journal of Physics: Conference series*, Vol. 76, p. 012056, 2007.
- [5] Á. Németh, E. Horváth, Z. Lábadi, L. Fedák, and I. Bársony, "Single step deposition of different morphology ZnO gas sensing films", *Sens. Actuators B*, Vol. 127, p. 157, 2007.
- [6] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, and Z. Tian, "Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor", *Sens. Actuators B*, Vol. 66, p. 277, 2000.
- [7] F. Chaabouni, M. Abaab, and B. Rezig, "Metrological characteristics of ZNO oxygen sensor at room temperature", *Sens. Actuators B*, Vol. 100, p. 200, 2004.
- [8] N. Koshizaki and T. Oyama, "Sensing characteristics of ZnO-based Nox sensor", *Sens. Actuators B*, Vol. 66, p. 119, 2000.
- [9] S. C. Navale, V. Ravi, I. S. Mulla, S. W. Gosavi, and S. K. Kulkarni, "Low temperature synthesis and Nox sensing properties of nanostructured Al-doped ZnO", *Sens. Actuators B*, Vol. 126, p. 382, 2007.
- [10] V. Khranovskyy, U. Grossner, O. Nilsen, V. Lazorenko, G. V. Lashkarev, B. G. Svensson, and R. Yakimova, "Structural and morphological properties of ZnO:Ga thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 515, p. 472, 2006.
- [11] P. K. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui, and Y. Shigesato, "Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 411, p. 82, 2002.
- [12] J. F. Chang, H. K. Kuo, I. C. Leu, and M. H. Hon, "The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor", *Sens. Actuators B*, Vol. 24, p. 258, 2002.
- [13] C. M. Ghimbeu, J. Schoonman, M. Lumbreras, and M. Siadat, "Electrostatic sputtered zinc oxide films for gas sensor application", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, p. 7483, 2007.
- [14] P. S. Cho, K. W. Kim, and J. H. Lee, "NO<sub>2</sub> sensing characteristics of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method", *J. Electroceram.*, Vol. 17, p. 975, 2006.
- [15] 이우선, 최권우, 박진성, 서용진, "가스센서 적용을 위한 SnO<sub>2</sub> 박막의 CMP 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 12호, p. 1296, 2004.