

LTCC 기판상에 증착한 GZO 가스 센싱 박막의 두께 의존 특성 연구

황현석^{1,a}

¹ 서일대학 전기과

Thickness Dependence of GZO Gas Sensing Films Deposited on LTCC Substrates

Hyun Suk Hwang^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Seoil University, Seoul 131-702, Korea

(Received October 14, 2010; Revised December 27, 2010; Accepted January 11, 2011)

Abstract: A novel design of gas sensor using Ga-doped ZnO (GZO) thin films which are deposited on low temperature co-fired ceramic (LTCC) substrates is presented. The LTCC substrates with thickness of 400 μm are fabricated by laminating 12 green tapes which consist of alumina and glass particle in an organic binder. The GZO thin films with different thickness are deposited on LTCC substrates, by RF magnetron sputtering method. The microstructure and sensing properties of GZO gas sensing films are analyzed as a function of the film thickness. The films are well crystallized in the hexagonal (wurzite) structure with increasing thickness. The maximum sensitivity of 3.49 is obtained at 100 nm film thickness and the fastest 90% response time of 27.2 sec is obtained at 50 nm film thickness for the operating temperature of 400°C to the NO₂ gas.

Keywords: Ga doped ZnO (GZO), Gas sensor, Low temperature co-fired ceramics (LTCC), NO₂, Thickness dependence

1. 서 론

최근 환경오염이나 안전에 대한 사회적 관심이 증가되면서 유독성이나 가연성 가스의 검출에 대한 연구와 센서의 수요는 기하급수적으로 증가하고 있으며, 기능도 복합화 되고 있다.

가스센서는 화학센서의 일종으로 가스의 흡·탈착 현상을 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 SnO₂ [1,2,15], TiO₂ [3,4], ZnO [5-9] 등이 있다. 이들 물질 중 ZnO는 가장 오래된 대표적 감지물질의 하나로써 많은 종류의 가스 검출 능력과 우수한 안정성 등의 장점을 가지고 있다. 하지만 선택성 및 감도가 낮아 이를 향상시키기 위한 연구로써 증착조건을 제어하는 방법 [7], 특정물질을 도핑하는 방법 [5,8,9], 기판의 성질을 바꾸는 방법 [6] 등에 대한 연구가 진행되고 있다. 금속물질의 도핑은 ZnO 박막의 도전성을 향상시킴으로써 소모전력을 감소시키고, 감도를 향상시킬 수 있는 것으로 보고되고 있으며, 기존 연구에서도 금속물질로서 갈륨을 도핑함으로써 NO₂ 가스 센서로의 적용 가능성을 확인한 바 있다 [5,9,14].

a. Corresponding Author; konae@seoil.ac.kr

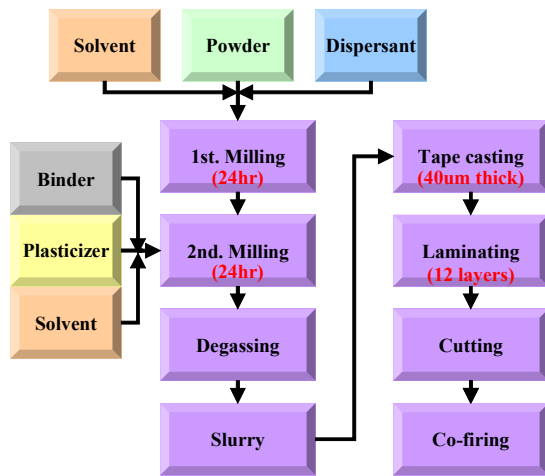


Fig. 1. Fabrication process for LTCC substrate.

또한 최근에는 실리콘 기판 대신에 가스센서의 기판으로서 글래스 [7], 알루미나 [1], 저온 동시 소성세라믹(LTCC) [2]과 같은 기판들이 사용되고 있는 추세이며, 이중 LTCC 기판은 다른 기판들에 비하여 3차원 구조의 구현이 용이하고 집적화된 패키지에 적절하며, 특히 ZnO 가스센서에 응용 시는 내부 히터의 일괄제작이 가능하다는 장점을 가지고 있다 [2].

본 연구에서는 LTCC를 기판으로 사용하여 갈륨이 도핑된 ZnO 박막을 두께별로 제작하여 박막의 두께에 따른 센싱특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

LTCC 기판은 상용 파우더 (NEG, MLS-22)를 사용하여 제작하였으며, 제작공정은 그림 1에 나타내었다. 기판으로 취급하기 용이하게 하기 위하여 12장의 그린쉬트를 적층하여 400 μm 두께로 제작하였으며 각 기판은 10 \times 10 mm²로 절단하였다.

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 [11]에 의해 보고된 바에 의하면 박막의 두께가 얇을수록 센싱 특성이 우수한 것으로 보고되고 있으나 본 연구에서는 박막의 두께를 50, 100, 150 nm으로 두께를 조정하여 박막의 두께에 따른 센싱특성을 고찰코자 하였다. 두께별 박막을 제작하기 위한 최적의 스퍼터링 조건은 표 1

에 나타내었으며 제작한 박막은 XRD (x-ray diffraction method) 와 FESEM (field emission scanning electron microscope)을 사용하여 결정화 상태와 계면상태를 확인하였다. 또한 가스센서로서의 특성을 확인하기 위하여 기존 연구에서와 동일한 방법으로 상부 양단에 패드형 알루미늄 전극을 제작하였으며 가스 측정시스템을 제작하여 NO₂ 가스에 대한 반응시간 및 감도를 측정하였다. 측정실험은 400°C에서 NO₂ 가스와 공기의 혼합비를 조정하여 20 ppm의 농도에서 측정하였으며, 감도(S)는 기존 문헌들과의 비교를 위하여 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$S = R_g / R_a$$

여기서 R_a, R_g는 각각 공기와 측정가스 하에서의 센서의 저항을 의미한다.

Table 1. Sputtering condition.

Parameter	Condition
Target	5 wt.% Ga doped ZnO
Target to substrate distance	50 nm
Base Pressure	1 \times 10 ⁻⁶ Torr
Working Pressure	5 mTorr
Sputtering Gas	Ar: 20 sccm
RF Power	100 W
Sputtering Time	90, 180, 270 s
Substrate Temperature	Room temperature

3. 결과 및 고찰

제작한 박막은 두께에 따른 결정성 등 구조적 특성을 확인하기 위하여 XRD 및 FESEM을 이용하여 조사하였으며, 그 결과를 그림 2과 그림 3에 나타내었다. 그림 2와 3에 나타난 바와 같이 증착한 박막은 두께가 두꺼워질수록 결정성이 (002)방향으로 hexagonal (wurzite) 구조로 우수하게 성장하고, grain 크기도 커짐을 확인할 수 있었다.

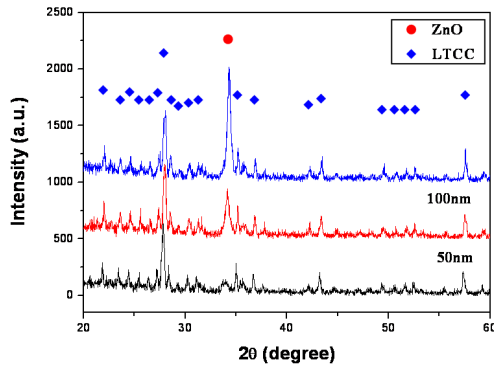


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the fabricated thin films.

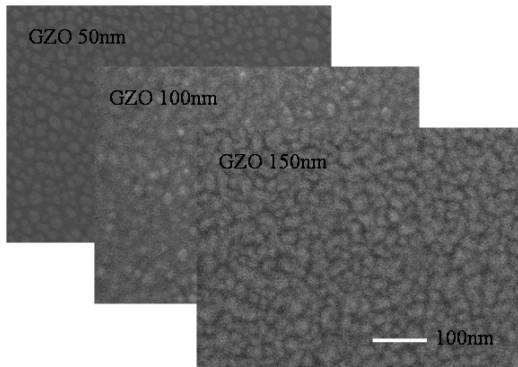


Fig. 3. FESEM surface images of the the fabricated thin films.

제작한 센서는 측정시스템을 이용하여 400°C에서 20 ppm의 NO₂ 가스를 흘리면서 센서의 두께별 NO₂ 가스 농도에 따른 반응시간 및 감도에 대한 특성을 평가하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 (a)는 100 nm 두께의 GZO 센서의 반응곡선을 나타내고 있으며, 그림에 나타난 바와 같이 제작한 가스 센서는 NO₂ 가스에 대하여 전형적인 저항형 가스센서의 특성을 나타내고 있다. 그림 (b)에는 두께별 NO₂ 가스에 대한 90% 응답시간 및 감도에 대한 특성곡선을 나타내었다. 최대 감도는 GZO 박막이 100 nm 두께인 경우 3.49, 90% 응답에 걸리는 시간은 GZO 박막이 50 nm 두께인 경우 27.2 s로 나타났다. 그리고 응답시간이 길수록 회복시간도 비례하여 길어짐을 확인할 수 있었다. 또한 제작한 GZO 센서의 경우 100 nm 부근이 최대의 감도를 가지는 임계 두

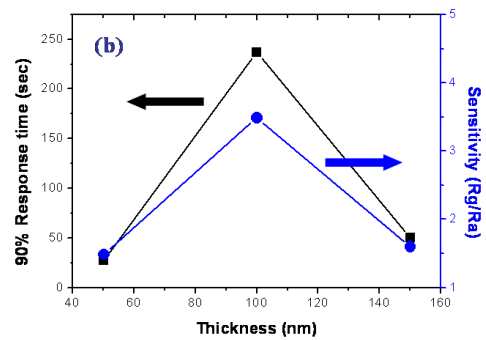
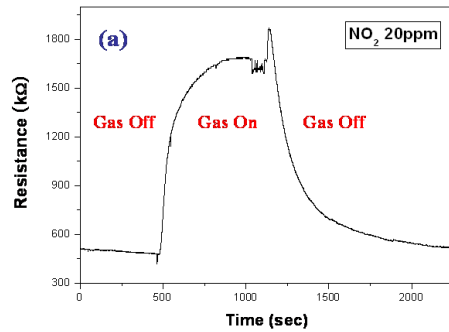


Fig. 4. Sensing characteristics under different NO₂ concentration.

께인 것으로 나타났으며, 이는 J. Gong 등 [15]에 의해 보고된 SnO₂ 센싱 박막의 경우 임계 두께가 110 nm 인 경우와 유사한 두께임을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 갈륨이 도핑된 ZnO 박막을 LTCC 기판상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 두께별로 증착하고 상부에 패드형 전극을 설계하여 박막의 두께에 따른 센싱 특성을 확인하였다. RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 LTCC 기판 상에 증착한 박막은 두께가 두꺼울수록 결정성이 (002)방향, hexagonal (wurzite) 구조로 우수하게 성장하고, grain 크기도 커짐을 확인할 수 있었다. 그리고 NO₂ 가스에 따른 감도 및 반응시간에 대한 특성의 측정결과 제작한 GZO 센서의 경우 100 nm 부근이 최대의 감도를 가지는 임계 두께인 것으로 나타났으며, 응답시간은 두께가 두꺼워질수록 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 센서의 적용분야에 따라 박막의 두께를

고려하여 적용하여야 함을 확인할 수 있었다. ZnO 박막은 갈륨 도핑을 통하여 소비전력 및 감도 등 가스 센서로서의 성능을 향상시킬 수 있고, 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 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 연구지원프로그램으로 지원받았습니다.(연구과제 관리코드: 2010-0025245)"

REFERENCES

- [1] Y. S. Lee, B. S. Joo, N. J. Choi, B. H. Kang, and Y. S. Chang, *J. Korean Phys. Soc.* **37**, 862 (2000).
- [2] T. Pisarkiewicz, A. Sutor, P. Potempa, W. Maziarz, H. Thust, and T. Thelemann, *Thin Solid Films* **436**, 84 (2003).
- [3] G. N. Chaudhari¹, D. R. Bambole¹, A. B. Bodade¹, and P. R. Padole¹, *J. Mater. Sci.* **41**, 4860 (2006).
- [4] Z. Topalian, J. M. Smulko, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, *Journal of Physics: Conference series* **76** (2007).
- [5] Á. Németh, E. Horváth, Z. Lábadi, L. Fedák, and I. Bársony, *Sens. Actuators B* **127**, 157 (2007).
- [6] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, and Z. Tian, *Sens. Actuators B* **66**, 277 (2000).
- [7] F. Chaabouni, M. Abaab, and B. Rezig, *Sens. Actuators B* **100**, 200 (2004).
- [8] N. Koshizaki and T. Oyama, *Sens. Actuators B* **66**, 119 (2000).
- [9] S. C. Navale, V. Ravi, I. S. Mulla, S. W. Gosavi, and S. K. Kulkarni, *Sens. Actuators B* **126**, 382 (2007).
- [10] P. K. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui, and Y. Shigesato, *Thin Solid Films* **411**, 82 (2002).
- [11] J. F. Chang, H. K. Kuo, I. C. Leu, and M. H. Hon, *Sens. Actuators B* **24**, 258 (2002).
- [12] C. M. Ghimbeu, J. Schoonman, M. Lumbreras and M. Siadat, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7483 (2007).
- [13] P. S. Cho, K. W. Kim, and J. H. Lee, *J. Electroceram.* **17**, 975 (2006).
- [14] H. S. Hwang, D. H. Yeo, J. H. Kim and J. T. Song, *J. KIEEME*, **21**, 499 (2008).
- [15] J. Gong, Q. Chen, W. Fei, and S. Seal, *Sens. Actuators B* **102**, 117 (2004).