

칼코게나이드 유리반도체를 이용한 온도센서에 관한 연구

A Study of Thermal Sensor Using Chalcogenide Glassy Semiconductor

임석범, 임동준, 양준모, 김영호
(S.B. Lim, D.J. Lim, J.M. Yang, Y.H. Kim)

Abstract

Chalcogenide glassy semiconductors(CGS) can be obtained by the melt quenching technique. We have investigated the thin film heterostructures : metal-chalcogenide glassy semiconductors, where metal is copper, and chalcogenide glassy semiconductors are glasses of the system As-Se. Cu/CGS film heterostructure were produced in the vacuum evaporator by the method of vacuum thermal evaporation. Doped films are very sensitive to external actions, and this property allows developing supersensitive precision sensors of temperature, humidity, illumination, and etc. based on them. Cu/CGS film has shown that resistance strongly depend on the temperature. The ratio of resistance vs. temperature has shown over a 2 k Ω /degree. The slop of temperature and resistance shows linear .

Key Words : Chalcogenide glassy semiconductor, Heterostructure, Vacuum evaporator, Quenching technique

1. 서론

산업 전반에 걸쳐 온도의 정확한 측정과 관리는 매우 중요하다. 이상적인 온도센서는 측정범위가 넓고 정확하며 소형으로 가격이 저렴해야 한다. 그러나 이러한 센서는 현실적으로 존재하지 않기 때문에 사용자는 용도에 맞는 것을 선택하여 사용할 수밖에 없다. 비교적 정밀성이 크게 요구되지 않고 다량으로 사용되는 곳에는 접촉식 온도센서들이 사용되고 있으나 비접촉식이고 다기능화 된 온도센서들이 개발되어 점차 시장을 확장해나가고 있는 추세이다.

접촉식 온도센서의 대표적인 것으로 백금의 저항치가 변하는 원리를 이용한 백금저항온도센서가 현존하는 온도센서 중 가장 정확도가 높아 표준온도센서로 사용된다. 하지만 가격이 비싼 것이 흠이다.

As-Se계 칼코게나이드 유리 반도체(chalcogenide

glassy semiconductor:CGS)는 금속을 도핑함으로써 전기전도도의 변화가 일어나고, 칼코게나이드 유리 반도체에 금속을 도핑하면 p-type에서 n-type로의 전도도 반전이 발생하게 된다. 일반적으로 As-Se계의 칼코게나이드 유리 반도체는 Cu 또는 Ag 등과 같은 금속을 도핑함으로써 온도, 습도, 조도 등의 자연환경에 민감한 센서 제조에 응용할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 고감도의 온도센서에 응용하기 위하여 As-Se계의 칼코게나이드 유리 반도체를 제조하고, As-Se계의 칼코게나이드 유리 반도체에 Cu를 도핑하여 헤테로구조를 갖는 Cu/CGS 소자를 제작하고 온도에 따른 소자의 저항변화를 조사하여 온도센서로서의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

As-Se계의 칼코게나이드 유리 반도체를 만들기 위해서는 As와 Se를 20:80의 비율로 퀴츠튜브에 넣은 후 밀봉하여 앰플로 제작한다. 앰플을 900 $^{\circ}$ C로 가열하여 앰플 내의 As와 Se가 모두 용융되도록 한

수원대학교 전자재료공학과
(경기 화성시 봉담읍 와우리 산2-2,
Fax: 031-223-4769
E-mail : emad@mail.suwon.ac.kr)

후 액체상태에서 서로 섞이도록 앰플을 좌우로 흔들 어 준다. 액체 상태에서 충분히 섞인 As-Se를 상온 으로 Supercooling시켜 비정질 상태의 $As_{20}Se_{80}$ 를 얻 는다. 기판으로는 Al_2O_3 를 ultrasonic에 acetone과 IPA로 세척하여 사용하였고 전극 재료로는 부가 반 응을 억제하기 위해 Pt를 패턴 증착하여 사용하였다. Pt 전극의 증착은 $\sim 10^{-7}$ torr의 초기 진공을 갖는 sputtering system에서 sputtering법으로 새도우마스크 를 이용하여 패턴 증착 하였다. 다음으로 기판을 sonicate에서 IPA로 세척한 후 열증착법으로 Cu와 $As_{20}Se_{80}$ 을 순차적으로 증착하였다. 증착 조건은 Cu 와 $As_{20}Se_{80}$ 모두 초기 진공은 1.0×10^{-5} torr로 유지 시키고, 열증착법으로 작업 진공도는 3.0×10^{-5} torr 를 유지시키며 증착을 수행하였다. 기판과 source와 의 거리는 10~13 cm로 하였으며, Mo boat를 사용하 였다. 기판은 가열하지 않아 상온에서 증착이 이루 어졌으며, 두께의 조절을 위해 mass balance를 이용 하여 일정한 양을 측정하여 증착하는 방법을 사용하 였다. Cu와 $As_{20}Se_{80}$ 는 heterostructure 형식으로 증 착하기 위해 한 chamber 내에서 Cu와 $As_{20}Se_{80}$ 가 동시 증착 되도록, Cu 증착 후 바로 $As_{20}Se_{80}$ 를 증착 하였다.

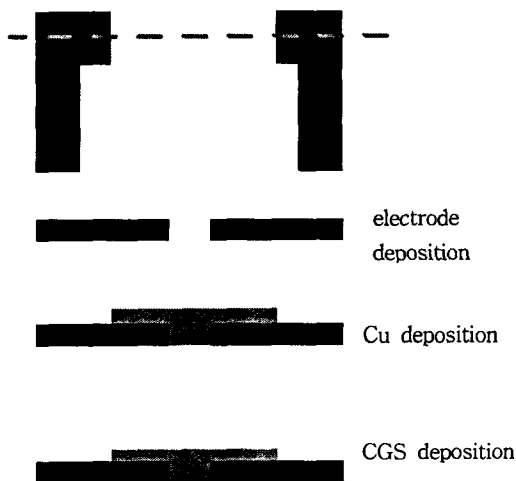


Fig. 1. Cu/CGS fabrication cross-sectional views.

증착된 막의 두께는 α -step을 이용하여 측정하였고, 저항과 전압 강하는 Hungchang digital multimeter HC608을 사용하여 측정하였다. 시편의 격리를 위해 실리콘 오일 중탕 방법을 사용하여 가 온과 냉각을 하였으며, 온도 측정은 Hanna HI8753

thermometer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

전극 사이의 간격이 400/200/100 μm 인 서로 다른 기판을 제작하여, 세 종류의 Cu/CGS 소자를 제작하 였다. 그림 2는 전극 사이의 간격에 따라 제작된 소 자의 온도에 따른 저항의 변화를 나타내고 있다. 전 극 사이의 간격이 줄어들어 따라 저항의 크기도 작 아지는 것을 알 수 있다. 이는 동일한 조건에서 소 자가 제작되었을 때 간격의 차이를 이용하여 소자의 저항이 조절 가능하다는 사실을 보여주고 있다. 제 작된 세 개의 소자 모두 25~50 $^{\circ}C$ 에서 거의 선형적 인 기울기 감소를 나타내고 있다. 온도의 증가에 따 라 선형적으로 감소하는 저항은 전극 간격이 400 μm 인 경우에 가장 큰 감소의 폭을 나타내었다. 기울기 또한 전극의 간격이 줄어들어 따라 줄어들었다. 200 μm 와 100 μm 는 큰 폭의 차이를 나타내지는 않았 지만, 전체적으로 200 μm 경우가 저항의 변화 폭이 크게 측정되었다. 우선 저항의 변화 폭이 수 k Ω 단 위로 나타나기 때문에 각 온도 단계별로 세분화가 가능하다.

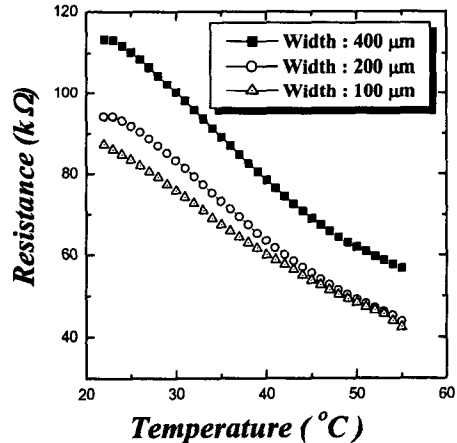


Fig. 2. Resistance with variation of temperature depend on electrode gap width.

그림 3은 60 $^{\circ}C$ 에서 어닐링을 수행하는 동안에 저 항의 변화를 나타내는 것이다. 어닐링이 진행되는 동안 저항이 증가하는 현상이 나타났다. 이는 소자 제작 중에 먼저 증착된 Cu가 비정질 상태에 있는 $As_{20}Se_{80}$ 속으로 확산해 정렬되어 안정한 상태로 가 기 때문이라고 사료된다. 비정질의 $As_{20}Se_{80}$ 에 온도

를 더 가하게 되면, Cu와 결정화가 이루어진다.

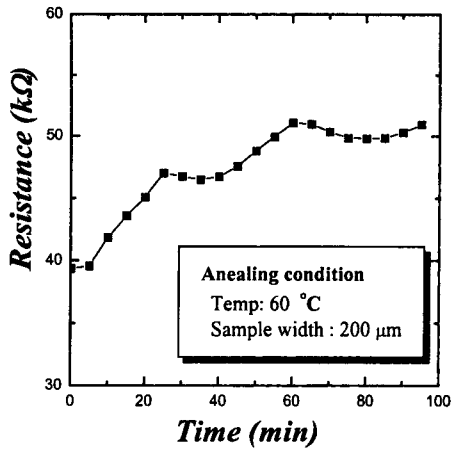


Fig. 3. Annealing effect of variable resistance with time.

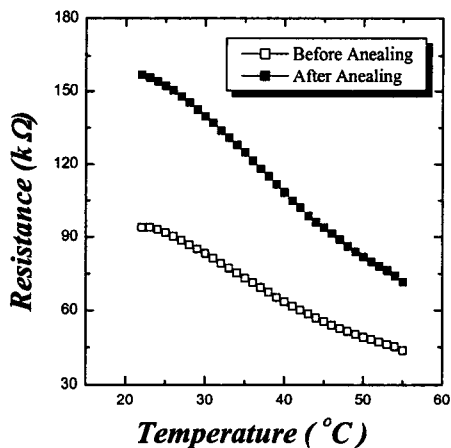
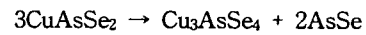


Fig. 4. Effect of annealing according to comparison of before and after annealing.

그림 4는 어닐링 전과 후의 저항의 변화를 비교한 것으로 어닐링 후에 저항이 현저히 증가하고, 기울기 또한 증가한 것을 보이고 있다. 저온 어닐링으로, Se의 경우 매우 휘발성이 강하기 때문에 고온 어닐링은 불가능하다. 비정질의 상태의 $As_{20}Se_{80}$ 를 이용하는 것이므로 고온으로 올릴 경우에는 결정화가 이루어지기 때문에 저온에서 어닐링을 실시하였다.

저항의 큰 변화는 앞의 그림 3에서 언급했듯이 $As_{20}Se_{80}$ 와 Cu 사이에서의 메카니즘으로 다음의 식이 적용된다.



먼저 구성된 $CuAsSe_2$ 는 불안정한 상태로 보다 안정적인 결정 상태인 Cu_3AsSe_4 로 전이하게 된다. 이로써 저항의 증가가 나타나고 전도도는 낮아지게 된다. 소자가 전체적으로 결정화가 이루어지면 원하는 성질을 잃어버리게 되므로 고온에서는 동작시키기 어렵다고 여겨진다.

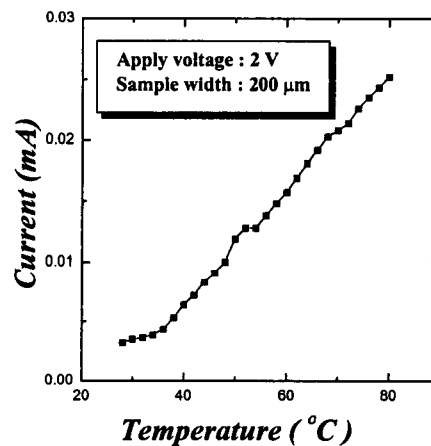


Fig. 5. Current with variation of temperature during applied constant voltage.

그림 5는 어닐링 한 $200 \mu m$ 전극 간격을 갖는 소자에 2 V의 전압을 인가하고, 온도를 올렸을 때 흐르는 전류를 측정해본 것이다. 그림에서 보듯이 온도가 증가함에 따라 전류가 증가하는 것이 보이며, 선형적인 증가 추세를 나타내고 있다. 이것은 저항이 선형적으로 증가하고 있다는 것을 나타내는 것으로 두 가지 응용이 가능하다고 생각된다. 하나는 저항을 바로 인식하는 것이고, 다른 하나는 일정한 전압을 인가한 상태에서 전류의 변화를 인식하는 것이다.

비정질의 $As_{20}Se_{80}$ 에 Cu 도핑을 사용하여 소자를 제작하였고, 선형적인 저항의 변화를 관찰할 수 있었고, 소자의 안정성 향상을 위해 어닐링 후에는 저항이 큰 폭의 변화를 일으켰다.

본 연구에서는 As-Se계 칼코게나이드 유리 반도체를 제조하고, 이것을 Cu로 도핑하여 소자를 제작하였다.

그 결과 Cu/CGS heterostructure를 가진 소자가 제작하였고, 이 소자는 온도에 증가에 따라 저항이 감소하는 현상이 관찰되었고, 이것이 선형적인 기울기를 나타내었다. 전극 간격이 줄어들어 따라 저항의 크기도 감소하였고, 선형적인 모양은 계속 관찰되었다. 어닐링 효과는 소자의 저항을 큰 폭으로 증가시켰으며, 선형적인 모양은 변화되지 않았다.

이러한 사항을 종합하면, 온도에 따른 저항의 변화를 갖는 것으로 온도센서에서 센싱부로 사용이 가능하고 저항의 변화를 이용하거나, 일정한 전압을 인가하고 전류의 변화를 측정하여 사용이 가능할 것으로 사료된다. 하지만 비정질의 재료를 사용하기 때문에 재현성이 가장 큰 문제로 대두된다. 이러한 문제를 해결한다면 고감도의 온도센서에 응용이 가능할 것을 예상된다.

참고 문헌

- [1] Z.U. Borisova, "Glassy Semiconductors", Plenum Press, 37-69, 321-334, 1984.
- [2] Klimontovich Yu. L., "Entropy decrease in self-organization process. S-theorem", Letters to J. Tech. Phys, V.9. 1412, 1983.
- [3] Prigogine I., "Time, structure and fluctuations", J. Successes of Phys. Sci., V.131. Issue 2.p. 185-207, 1980.
- [4] Klimontovich Yu. L., "Determination of the comparative degree of the ordering of state of the open system on the base of S-theorem using the experimental data", Letter to J. Tech. Phys. V.14. 631, 1988.
- [5] Kogan Ya. D., Terentyev V. F., "Synergy : New technologies for receiving the metallic materials and their properties", M. Part 1. p.40, 1991.
- [6] Shilo V. P., "The regions of glassy state in chalcogenide melts. Author's essay of cand", Inst. of Gen. Inorg. Chem., p.18, 1967.
- [7] S. P. Vikhov, G. A. Yushka, V. N. Ampilogov, Physics and Technique of Semiconductors, V.