

ZnO 박막 센서의 TMA 가스 및 Hall 효과 측정

류지열*, 박성현*, 최혁환*, 이명교*, 권태하*

The Hall Measurement and TMA Gas Detection of ZnO-based Thin Film Sensors

Jee Youl Ryu*, Sung Hyun Park*, Hyek Hwan Choi*, Myong Kyo Lee*,
and Tae Ha Kwon*

요 약

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 ZnO 박막을 성장시켜 TMA 가스 센서를 제작하였다. ZnO 박막의 성장분위기 가스와 첨가불순물이 박막의 표면 캐리어(전자) 농도, Hall 전자 이동도, 전기저항률 및 감도에 미치는 영향을 동작온도와 TMA 가스 농도를 변화시켜가며 조사하였다. 산소분위기에서 성장된 박막이 아르곤의 경우보다, 촉매불순물이 첨가된 박막이 첨가되지 않은 경우보다, 각각 표면 캐리어 농도와 Hall 전자 이동도가 높았고, 높은 감도 및 낮은 전기저항률을 나타내었다. 산소분위기에서 성장되었고, 불순물로 4 wt.%의 Al₂O₃, 1 wt.%의 TiO₂ 및 0.2 wt.%의 V₂O₅를 첨가한 ZnO 박막으로 만든 센서가 가장 높은 표면 캐리어 농도 $5.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 및 Hall 전자 이동도 $177 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 가장 낮은 전기저항률 $0.59 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 및 가장 높은 감도 12.1을 나타내었다. 이때 TMA 가스 농도는 8 ppm, 동작온도는 300 °C였다.

Abstract

The TMA gas sensors are fabricated with the ZnO-based thin films grown by a RF magnetron sputtering method. We investigate the surface carrier concentration, Hall electron mobility, electrical resistivity and sensitivity according to temperature variation and TMA gas concentration. The ZnO-based thin film sensors prepared by sputtering in oxygen showed higher surface carrier concentration, higher Hall mobility, higher sensitivity, and lower electrical resistivity than sensors prepared by sputtering in argon. The doping ZnO-based thin film sensors showed the same electrical properties in comparison with nondoping sensors. In case of sputtering on the oxygen gaseous atmosphere, the ZnO-based thin film sensors doped with 4.0 wt.% Al₂O₃, 1.0 wt.% TiO₂, and 0.2 wt.% V₂O₅ showed the highest surface carrier concentration of $5.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, Hall electron mobility of $177 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, lowest electrical resistivity of $0.59 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and highest sensitivity of 12.1 (working temperature, 300 °C, TMA gas, 8 ppm).

1. 서 론

* 부경대학교 전자공학과 (Department of Electronic Engineering Pukyong National University)
<접수일자 : 1997년 6월 10일>

최근 ZnO, SnO₂, TiO₂ 및 In₂O₃ 등과 같은 금속 산화물 반도체를 이용하여 제작된 각종 가스 센서들에 대해 많은 연구가 진행되고 있다^[1-8]. 이러한 산화

물 반도체 중에서 ZnO는 압전성 및 광투광성이 우수하기 때문에 형광체와 초음파 센서의 재료로 이용되고 있을 뿐만 아니라, 가스의 양에 따른 저항률의 변화로 가스를 신속·간편하게 검지할 수 있기 때문에 가스 경보기 등의 제작에도 이용되고 있다. 특히 ZnO 박막 센서는 식품이 부패할 때 방출하는 주된 가스 중의 하나인 TMA(trimethylamine) 가스에 대해 감도와 선택성이 우수하기 때문에^[1-8], 식품의 신선도 측정용 센서의 재료로서 연구가 활발하다. 센서를 실용적으로 사용하기 위해서는 동작온도가 낮아야 하며, 전기적으로 안정해야 한다^[9-13]. 그러나 ZnO만으로 제작된 박막 센서는 동작온도가 높고, 높은 온도에서 전기적으로 불안정하며, 낮은 동작온도에서는 감도와 선택성이 좋지 못하다. 따라서 ZnO에 촉매 불순물을 첨가시키거나 박막성장조건을 변화시켜 이러한 문제점을 해결하려는 연구가 행해지고 있다^[11-8]. 센서의 감도 및 동작온도와 관련된 표면 캐리어(전자) 농도, Hall 전자 이동도 및 전기저항률 등이 촉매 불순물을 첨가시키거나 박막성장조건을 변화시킴에 따라 어떻게 바뀌며, 서로간에 어떠한 상호작용이 있는지를 검토하고 분석하는 것이 중요하다. 특히 이전의 연구들^[1,5-8]은 박막 센서의 감도와 표면 캐리어(전자) 농도, Hall 전자 이동도 및 전기저항률 간의 관계를 실온에서 측정된 결과만에 대해 보고하였다. 실제로 센서는 높은 온도에서 감도와 선택성이 좋기 때문에 높은 온도에서 그러한 특성을 검토하고 분석하는 것이 더욱 중요하다.

본 연구에서는 박막성장분위기 가스와 첨가불순물이 ZnO 박막 센서의 표면 캐리어(전자) 농도, Hall 전자 이동도, 전기저항률 및 감도에 미치는 영향을 검토하기 위해 동작온도를 실온에서 400 °C까지 변화시켜가며 TMA 가스 농도에 따라 조사하였고, Hall 효과 측정으로 이를 확인하였다. 촉매불순물을 첨가한 ZnO 박막과 첨가하지 않은 박막을 산소와 아르곤 분위기에서 각각 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장시켰으며, 안정한 박막을 제작하기 위해 aging을 하였다. 이렇게 제작한 센서에 대해 박막성장분위기와 촉매불순물이 박막의 전기저항률과 감도에 미치는 영향을 조사하고, 공기 중과 TMA 가스 중에서 Hall 전압을 동작온도에 따라 각각 측정하여 Hall 전자 이동도, 표면 캐리어 농도 및 전기저항률을 계산하였다.

II. 실험 및 측정

1. 시료 제작

ZnO만의 타겟과 ZnO 분말(순도 99.99 %)에 촉매 불순물로 분말의 순도가 모두 99.99 %인 Al₂O₃를 4 wt.%, TiO₂를 1 wt.% 및 V₂O₅를 0.2 wt.% 첨가하여 두 개의 타겟을 제작하였다^[2-4]. 박막성장은 제작한 타겟과 RF magnetron sputter(KVS-413, Korea)를

표 1. ZnO 박막의 성장조건
Table 1. Sputtering conditions for ZnO-based thin films.

RF power	100 W
Substrate	SiO ₂ /Si (10×10×0.6 mm ³)
Substrate temperature	250 °C
Target material	99.99 % ZnO, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ powders
Base vacuum	1×10 ⁻⁶ Torr 1×10 ⁻⁵ Torr (250 °C)
Gas pressure	10 mTorr
Atmospheric gas (단위 :sccm)	O ₂ :Ar = 1:0 1:1 0:1
Deposition rate	100~120 Å/min
Cooling	natural cooling

표 2. 제작한 센서의 종류
Table 2. List for prepared sensors.

Sensors	Catalytic dopants, Weight ratio	Sputtering atmosphere
# 1	ZnO	O ₂
# 2	ZnO	O ₂ :Ar = 1:1
# 3	ZnO	Ar
# 4	ZnO+Al ₂ O ₃ (4 wt%)+TiO ₂ (1 wt%)+V ₂ O ₅ (0.2 wt%)	O ₂
# 5	ZnO+Al ₂ O ₃ (4 wt%)+TiO ₂ (1 wt%)+V ₂ O ₅ (0.2 wt%)	O ₂ :Ar = 1:1
# 6	ZnO+Al ₂ O ₃ (4 wt%)+TiO ₂ (1 wt%)+V ₂ O ₅ (0.2 wt%)	Ar

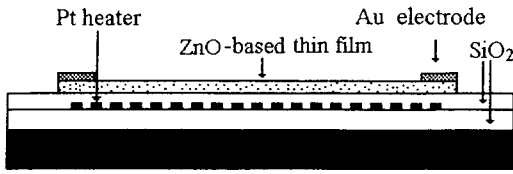


그림 1. 센서의 측면구조

Fig. 1. Cross-sectional view of the sensor.

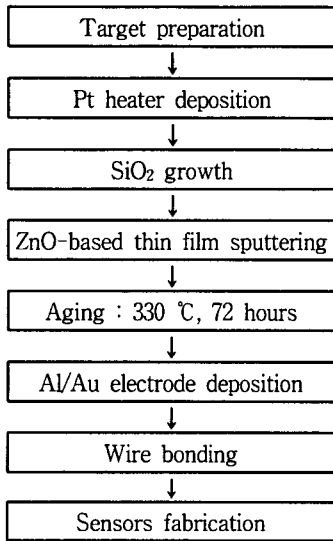


그림 2. 센서의 제작과정

Fig. 2. Fabrication steps of the sensor.

이용하였다. 이때, 진공 chamber 내에서 타겟과 기판은 서로 마주보도록 위치(on axis)시켰으며, 타겟과 기판간의 간격은 4 cm가 되도록 하였다. 기판온도는 PBN(Pyrolytic Boron Nitride) 히터와 CA(Chromel-Alumel) 열전대를 이용해서 250 °C로 유지하였다. 스퍼터링 분위기가 제작한 박막의 가스 검지특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 산소와 아르곤 가스의 비율을 1:0, 1:1 및 0:1로 변화시켜가며 박막을 제작하였다. 제작한 박막의 단면적은 $7 \times 7 \text{ mm}^2$ 였고, 100~120 Å/min의 증착률로 두께가 100~120 nm 정도 되도록 하였다. 두께측정은 α -step 500을 이용하였다. 표 1은 박막의 성장조건을 나타낸 것이고, 표 2는 제작한 센서의 종류를 열거한 것이다.

이전의 연구결과^[2-3]를 토대로 박막저항의 전기적 안정을 위해 박막이 성장된 기판을 전기로에 넣고 산소

분위기에서 330 °C로 72시간 동안 aging을 한 후 30 일 정도 공기 중에 두었다.

센서의 동작온도를 조절하기 위해서 저항의 온도계수가 작은 Pt 발열체를 Pt(순도 99.99 %) 타겟을 이용하여 SiO₂/Si 위에 증착하였고, Pt의 부착력이 좋도록 하기 위해 Ti(순도 99.9 %)를 Pt와 SiO₂ 사이에 200 nm 정도의 두께로 증착하였다. 발열체의 크기는 길이가 60 mm, 폭이 0.4 mm이고, 두께가 700 nm 정도였으며 상온에서의 저항값은 40 Ω 정도였다.

ZnO 박막 위에 부착이 좋도록 Al(두께 200 nm)을 먼저 증착한 후 두께가 0.5 μm 정도되는 Au 전극을 진공증착기를 이용하여 그림 1과 같이 증착하였으며, 이때 기판온도는 200 °C로 하였다. 그림 1은 센서의 측면구조를 나타낸 것이고, 그림 2는 센서의 제작과정을 나타낸 것이다.

2. 측 정

밀면이 $250 \times 250 \text{ mm}^2$ 인 10 리터 용량의 용기 증상에 밀면으로부터 100 mm 되는 위치에 그림 1의 센서를 고정시키고, Pt 발열체에 전류를 흘려 센서의 동작온도를 조절하였다. TMA 표준가스(Aldrich, 100 ppm/in balance N₂)를 일정한 양만큼 용기내에 주입시킨 후 평형농도에 도달했을 때 일렉트로미터(Keithley 617, U.S.A.)를 Au 전극에 연결하여 전기저항값을 측정하였으며, 온도측정 기능이 있는 디지털 멀티미터(Keithley 2001, U.S.A.)를 이용해서 동작온도를 측정하였다. TMA 가스의 농도 확인은 가스 크로마토그래피(gas chromatography)로 하였다.

Hall 효과 측정을 통해 Hall 전압을 측정한 후 아래의 식 (1)~(4)로 표면 캐리어(전자) 농도와 Hall 전자 이동도 및 전기저항률을 계산하였다. 그림 3은 Hall 효과 측정을 위한 전극구조를 나타낸 것이다. 각 모서리의 전극은 Hall 효과가 잘 나타나도록 그림 3과 같이 박막 반응면적의 1/10이 되는 구조로하여 형상효과계수 G가 0.675가 되도록 하였다.

DC 전압/전류 발생기(Advantest R6144)로 직류전원을 공급하면서 Hall 전압은 Microvolt DMM(Keithley 177)으로 측정했고, I_{CO}=I_R는 TRMS 멀티미터(Keithley 179A)로 측정하였다. 자속밀도는 gaussmeter(Bell 610)로 측정하였으며, 자속공급은 자속발생기와 DC 전원공급기(SM-1515A)를 이용하였다. 전극 A, B, C 및 D에 wire bonding을 할 경우 각 모서리의 전극이 정확히

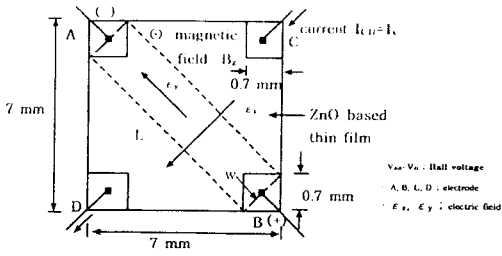


그림 3. Hall 효과 측정을 위한 전극구조
Fig. 3. Four-point electrode for the Hall effect measurement.

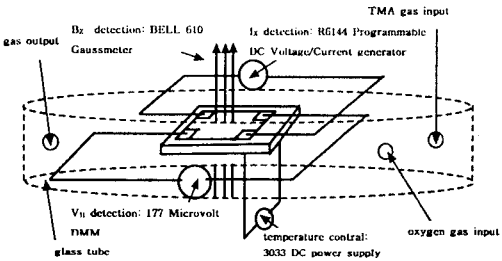


그림 4. Hall 효과 측정을 위한 시료 장착도
Fig. 4. Configuration for the Hall effect measurement.

일직선이 되지 않을 때 Hall 전압의 측정시 오차 (offset)가 발생한다. 이러한 오차를 줄이기 위해 +z 방향으로 자계를 가해서 Hall 전압을 측정하고, -z 방향으로도 자계를 가해서 Hall 전압을 측정한 후 그 평균 값을 Hall 전압으로 이용하였다. 측정된 Hall 전압 V_{Hm} 은 단락효과가 없는 경우의 Hall 전압 V_H 와 형상효과 계수 G 가 곱해져서 표현되는데^[11], 본 연구에서 제작한 시료의 구조는 $G \approx 0.675$ 의 값을 가진다. 그림 4는 Hall 효과 측정을 위한 시료 장착도를 나타낸 것이다.

Hall 효과와 관련된 수식에 따르면^[9-13] Hall 효과 측정에서 박막표면 캐리어 농도 n_s 는 식 (1)과 같이 표현되며,

$$n_s = -\frac{GB_z I_x L r_n}{q w t_0 V_{Hm}} = -\frac{\sigma_n}{q \mu_n} = N_D e^{-\frac{(qN_s)^2}{2\epsilon_s N_D k T}} \quad (1)$$

r_n 은 산란계수(반도체에서 불순물산란시 1.93, 격자산란

시 1.18), B_z 는 자속밀도, $G(\approx 0.675)$ 는 형상효과계수, I_x 는 전류, $L(= 7\sqrt{2} \text{ mm})$ 은 Hall 전압 측정의 길이, q 는 전하량, $w(= 0.7\sqrt{2} \text{ mm})$ 는 전극의 폭, t_0 는 공핍층의 두께, V_{Hm} 은 단락효과가 없는 경우의 Hall 전압, σ_n 은 공기 중의 표면 전도도, μ_n 은 Hall 전자 이동도, N_D 는 박막의 도우너 농도, N_s 는 표면 전자 전하밀도 ($N_s = t_0 N_D$), T 는 절대온도, k 는 볼츠만 상수 및 ϵ_s 는 박막의 유전율을 나타낸다.

전기저항률 ρ_n 은 식 (2)와 같이 표현되며,

$$\rho_n = \frac{1}{\sigma_n} = \frac{1}{q n_s \mu_n} = \frac{w R t_0}{L} = \frac{1}{q \mu_n N_D} e^{\frac{(qN_s)^2}{2\epsilon_s N_D k T}} \quad (2)$$

R 은 박막의 저항값을 나타낸다.

Hall 전자 이동도 μ_{Hn} 은 식 (3)과 같이 표현되며,

$$\mu_{Hn} = r_n \mu_n = -\frac{V_{Hm}}{r_n R G I_x B_z} \quad (3)$$

μ_n 은 전자 이동도를 나타낸다.

감도 K 는 식 (4)와 같이 표현되며,

$$K = R_{air}/R_{gas} = n_{gas}/n_s = \rho_n / \rho_{gas} = V_{Hm}/V_{Hm(gas)} \quad (4)$$

R_{air} 은 공기 중의 저항, R_{gas} 는 TMA 가스 중의 저항, n_{gas} 는 TMA 가스 중의 표면 캐리어 농도, ρ_{gas} 는 TMA 가스 중의 전기저항률 및 $V_{Hm(gas)}$ 는 TMA 가스 중의 Hall 전압을 나타낸다.

III. 결과 및 고찰

TMA 가스 센서용 ZnO 박막의 전기저항률을 결정하는 표면 캐리어 농도와 전자 이동도는 성장조건, 첨가불순물, 동작온도 및 TMA 가스의 농도에 따라 변화된다. 본 연구에서는 TMA 가스 및 동작온도가 박막 센서의 감도 및 전기저항률의 변화에 영향을 미치는 원인을 조사하기 위해 박막성장분위기와 불순물을 변화시켜가면서 센서를 제작하였다. 제작된 센서에 대해 성장분위기 가스로 사용한 산소 및 아르곤과 촉매불순물로 첨가한 Al_2O_3 , TiO_2 및 V_2O_5 등이 박막 센서의 감도와 전기저항률에 미치는 영향을 조사하기 위해 Hall 효과 측정을 하였다.

3.1 동작온도에 따른 감도

그림 5는 TMA 가스 농도 8 ppm에서 각 센서의 감도를 동작온도에 따라 측정한 것이다. 제작된 각 센서들은 300 °C의 동작온도에서 최대값을 나타내었고, 그 이상의 동작온도에서는 감도가 감소하는 경향을 나타내었다. 동작온도가 너무 낮으면 산화반응이 너무 느리게 진행되어 각 센서가 TMA 가스와 반응을 잘하지 못하기 때문에 TMA 가스에 대해 감도가 낮고, 동작온도가 너무 높으면 산화반응이 너무 빠르게 진행되어 TMA 가스의 확산이 제한을 받기 때문에 TMA 가스에 대해 센서의 감도가 낮은 경향을 보인다^[9-11]고 생각된다. 산소분위기에서 성장된 박막으로 제작된 센서가 아르곤의 경우보다 높은 감도를 나타내었고, 불순물이 첨가된 박막으로 제작된 센서가 첨가되지 않은 경우보다 높은 감도를 나타내었다. 박막성장 분위기로 사용한 산소는 박막성장시 결핍된 산화물의 부족분을 보충해주기도 하고 아르곤의 경우보다 박막증착률을 감소시켜 박막표면에서부터 벌크까지의 박막조성 상태를 비교적 일정하게 유지시키고 박막의 균일성 및 밀도를 향상시켜 준다고 생각된다. 이렇게 성장된 박막의 특성으로 인해 센서의 감도가 향상된다고 생각된다. 또, 불순물이 첨가된 박막이 감도가 우수한 이유는 본 연구에서 촉매불순물로 사용한 산화물들(Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5)에서 Al^{3+} , Ti^{4+} 및 V^{5+} 등의 이온들이 Zn^{2+} 이온들이 존재해야 할 자리를 채워주거나 ZnO 격자간 및 산소 vacancies 혹은 zinc 원자들 간에 존재하여 박막의 캐리어농도를 향상시켜주기 때문^[1]이라고 생각된다. 뿐만아니라 Al, Ti 및 V 등은 ZnO 내에서 효과적인 도너(effective donor)로 작용을 하기 때문^[1]에 감도가 향상된다고 생각된다. 따라서 산소분위기에서 성장되고 불순물이 첨가된 센서 # 4는 300 °C의 동작온도에서 12.1의 최대감도를 나타내었다.

그림 5를 저농도(8 ppm)에서 측정한 이유는 센서의 저농도 측정능력을 평가하기 위함도 있지만 Hall 효과 측정에 사용한 TMA 농도가 8 ppm이었기 때문이며, 그림 6은 고농도(160 ppm)에서도 제작된 각 센서들이 그림 5의 결과와 비슷한 경향을 나타내는지 조사하기 위해 TMA 가스 농도 160 ppm에서 각 센서의 감도를 동작온도에 따라 측정한 것이다. 산소분위기에서 성장된 박막으로 제작된 센서가 아르곤의 경우보다 높은 감도를 나타내었고, 불순물이 첨가된 센서가 첨가되지 않은 경우보다 높은 감도를 나타내었으며, 그림 5의

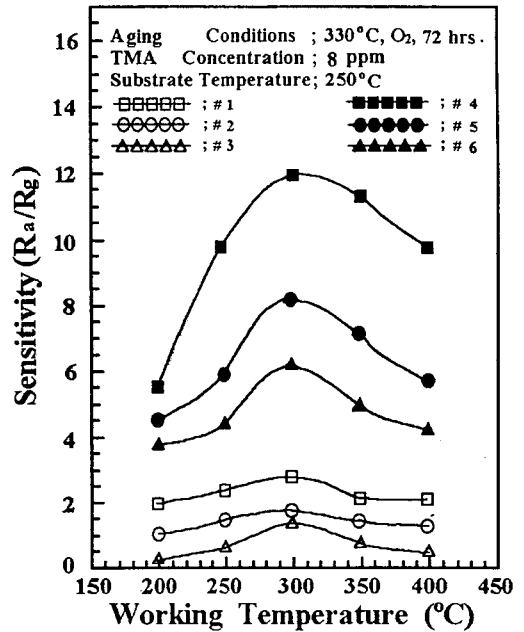


그림 5. TMA 가스 8 ppm에서의 센서의 감도 대 동작온도
Fig. 5. Sensitivity of the sensors vs. working temperature in 8 ppm TMA.

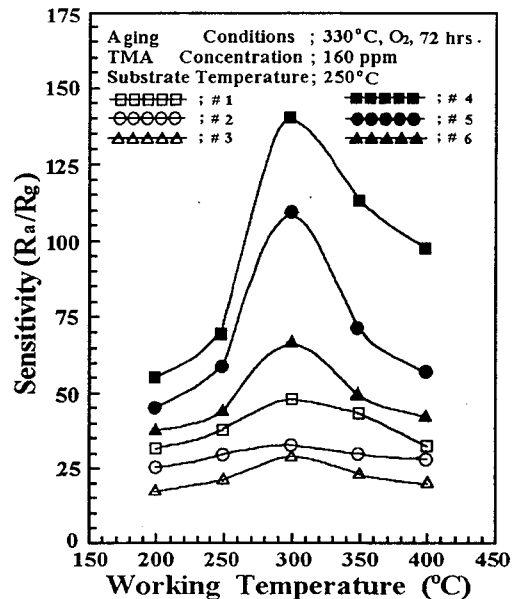


그림 6. TMA 가스 160 ppm에서의 센서의 감도 대 동작온도
Fig. 6. Sensitivity of the sensors vs. working temperature in 160 ppm TMA.

결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 산소분위기에서 성장되고 불순물이 첨가된 센서 #4는 300 °C의 동작온도에서 142의 최대감도를 나타내었다. 이러한 결과는 TMA 가스 농도 및 동작온도에 따라 이동도, 캐리어 농도 및 전기저항률이 변화함을 의미하며, 박막성장분위기와 첨가불순물이 박막의 이동도, 캐리어 농도 및 전기저항률과 감도에 영향을 미침을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 그 원인을 조사하기 위해 아래와 같은 Hall 효과 측정을 하였다.

3.2 Hall 효과

표 3은 제작한 각 센서들이 300 °C의 동작온도에서 공기 중과 8 ppm의 TMA 가스 중에서 전기적인 특성의 측정결과를 나타낸 것이다. 산소분위기에서 성장된 박막으로 제작된 센서가 아르곤분위기에서 성장된 박막으로 제작된 센서보다 TMA 가스에 노출되었을 때, 더 큰 Hall 전압의 변화를 보였다. 식 (4)는 공기 중과 TMA 가스 중에서 Hall 전압의 변화비가 클수록 감도가 큼을 나타내는데 표 3에 나타난 결과는 식 (4)의 이론식과 잘 일치한다. 특히 산소분위기에서 성장된 박막으로 제작한 센서가 아르곤의 경우보다 우수한 감도를 나타내었는데 그림 5의 결과와 잘 일치하며 그 이유는 앞에서 설명한 바와 같다. 이러한 결과로부터 박막성장분위로 사용된 산소가 박막내에서 박막표면의 캐리어 농도와 전자 이동도의 증가에 영향을 미칠 뿐만

아니라 저항률의 감소와 감도의 향상에 영향을 미침을 알 수 있다.

불순물이 첨가된 # 4, # 5 및 # 6은 불순물이 첨가되지 않은 # 1, # 2 및 # 3에 비해 TMA 가스에 대해 높은 감도를 보였으며, Hall 효과를 측정한 결과, 표면 캐리어 농도와 이동도가 높았고, 전기저항률이 낮았다. ZnO 박막에 Al₂O₃, TiO₂ 및 V₂O₅ 등의 촉매불순물을 첨가한 결과 전기저항률이 감소되었다. 이러한 이유는 앞에서 설명했듯이 본 연구에서 촉매불순물로 사용한 산화물들(Al₂O₃, TiO₂, V₂O₅)에서 Al³⁺, Ti⁴⁺ 및 V⁵⁺ 등의 이온들이 Zn²⁺ 이온들이 존재해야할 자리를 채워주거나 ZnO 격자간 및 산소 vacancies 혹은 zinc 원자들 간에 존재하여 박막의 캐리어농도를 향상시켜주기 때문^[11]이라고 생각된다. 뿐만아니라 Al, Ti 및 V 등은 ZnO 내에서 효과적인 도우너(effective donor)로 작용을 하고^[11], TMA 가스와 ZnO 박막표면에 흡착되어 있는 산소 이온들(O²⁻, O⁻ 및 O₂⁻) 간에 화학적 반응(산화·환원 반응)을 가속화시켜주기 때문^[11,9-13]에 감도가 향상된다고 생각된다. 특히 Al₂O₃와 TiO₂는 활성이 높아서 산화·환원 촉매 반응을 촉진시키는 특성을 가진다.

그림 7은 공기 중과 TMA 가스 중에서 각 센서의 Hall 전자 이동도를 동작온도에 따라 측정된 것이다. 전자 이동도는 박막성장분위기, 불순물 첨가 및 동작온도에 따라 변화를 보였지만, TMA 가스에는 변화를 보이지 않았다. 불순물이 첨가된 센서는 275 °C의 동작온

표 3. 각 센서에 대한 전기적 특성 변화
Table 3. Changes of the electrical properties for respective sensors.

(Working temperature; 300 °C, TMA gas concentration; 8 ppm, I_x=1 mA, B_z=1 kG)

Sensors Variables	# 1		# 2		# 3		# 4		# 5		# 6	
	in air	TMA	in air	TMA	in air	TMA	in air	TMA	in air	TMA	in air	TMA
Resistance (Ω)	2.29×10 ³	920	3.59×10 ³	1.79×10 ³	2.59×10 ³	1.59×10 ³	1.23×10 ³	103	1.95×10 ³	244	1.81×10 ³	301
Hall measurement voltage V _{Hm} (mV)	-1.59	-0.64	-2.29	-1.15	-1.65	-1.03	-1.47	-0.12	-1.92	-0.24	-1.88	-0.31
n _s (cm ⁻³)	2.78×10 ¹⁹	7.01×10 ¹⁹	1.69×10 ¹⁹	3.38×10 ¹⁹	1.39×10 ¹⁹	2.31×10 ¹⁹	4.96×10 ¹⁹	59.5×10 ¹⁹	3.29×10 ¹⁹	26.3×10 ¹⁹	2.98×10 ¹⁹	18.1×10 ¹⁹
ρ _n (Ω·cm)	0.22×10 ⁻²	0.09×10 ⁻²	0.39×10 ⁻²	0.21×10 ⁻²	0.54×10 ⁻²	0.33×10 ⁻²	0.07×10 ⁻²	0.59×10 ⁻⁴	0.12×10 ⁻²	0.15×10 ⁻³	0.14×10 ⁻²	0.22×10 ⁻³
μ _{Hm} (cm ² /V·s)	101	101	94.8	94.8	82.5	82.5	177	177	155	155	154	154
Sensitivity K	2.49		2.01		1.64		12.1		7.98		6.01	

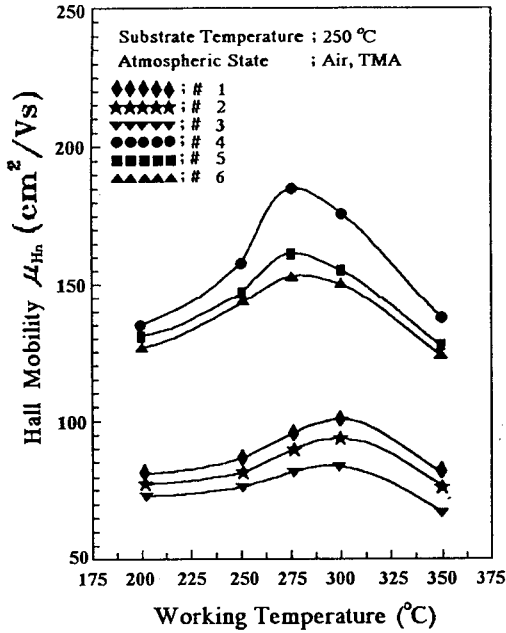


그림 7. 센서의 Hall 전자 이동도 대 동작온도
Fig. 7. Hall electron mobility of the sensors vs. working temperature.

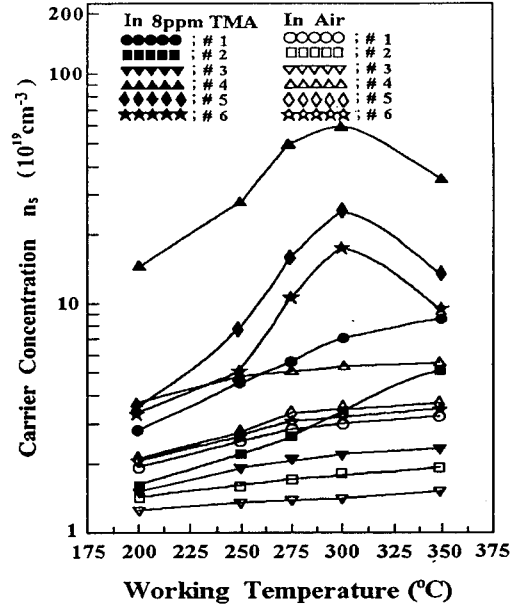


그림 8. 센서의 캐리어 농도 대 동작온도
Fig. 8. Carrier concentration of the sensors vs. working temperature.

도에서 최대 Hall 전자 이동도를 보였으나, 불순물이 첨가되지 않은 센서는 300 °C의 동작온도에서 최대 Hall 이동도를 보였다. 불순물이 첨가된 센서는 275 °C, 불순물이 첨가되지 않은 경우는 300 °C보다 높은 온도에서 Hall 이동도가 감소하였고, 온도가 상승할수록 Hall 이동도가 더욱 감소하였다. 이는 불순물이 첨가되지 않은 센서의 경우는 ZnO 격자내에서 입자계산란(grain boundary scattering)으로 인한 이유로 볼 수 있고, 불순물이 첨가된 센서의 경우는 이온화된 불순물산란으로 인해 Hall 이동도가 감소한다^[1]고 볼 수 있다. 특히 불순물이 첨가된 센서들 모두 불순물이 첨가되지 않은 센서들보다 더 낮은 동작온도에서 Hall 이동도가 최대였다. 이러한 결과는 이온화된 불순물산란이 입자계산란보다 더 낮은 온도에서 일어남을 예측할 수 있으며, 불순물을 첨가시키면 동작온도가 낮아짐을 나타낸다.

그림 8은 공기 중과 TMA 가스 중의 각 센서에 대한 박막표면의 캐리어 농도변화를 동작온도에 따라 나타낸 것이다. 산소분위기에서 성장된 박막이 아르곤분위기에서 성장된 박막보다 공기 중에서나 TMA 가스 중에서도 캐리어 농도가 더 높은 경향을 보였다. 이러

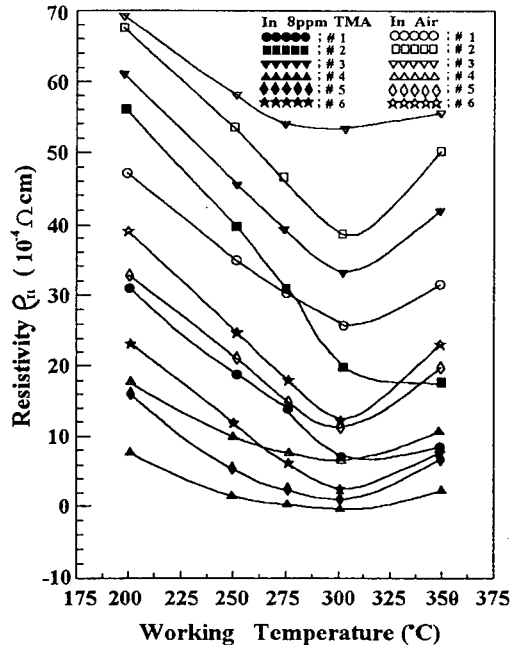


그림 9. 센서의 전기저항률 대 동작온도
Fig. 9. Electrical resistivity of the sensors vs. working temperature.

한 경향은 그림 5에서 설명한 이유와 잘 일치한다. 식 (1)에서 알 수 있듯이 불순물농도와 온도가 증가할수록 표면 캐리어 농도가 증가한다. 그러나 캐리어 농도는 300 °C 이상에서 감소하는 경향을 보였는데, 이는 ZnO 가 어느 온도(보통 센서의 동작온도)까지는 온도상승으로 인해 저항률이 감소하고 캐리어 농도가 증가하다가 그 이상의 온도에서는 저항률이 다시 증가하고 캐리어 농도가 감소하는 n형 반도체이기 때문이다.

그림 9는 공기 중과 TMA 가스 중의 각 센서에 대해 전기저항률의 변화를 동작온도에 따라 나타낸 것이다. 산소분위기에서 성장된 박막이 아르곤의 경우보다 공기나 TMA 가스에 대해 전기저항률의 현저한 감소를 보였다. 식 (2)에 나타낸 전기저항률과 이동도 및 캐리어 농도간의 관계식에서 알 수 있듯이 전기저항률은 이동도와 캐리어 농도가 증가할수록 감소함을 알 수 있는데 그 이유는 그림 5에서 설명하였다. 박막의 저항률은 박막성장조건과 불순물첨가에 의해 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

IV. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 ZnO 박막을 성장시켜 TMA 가스 센서를 제작하였고, 제작한 박막 센서가 TMA 가스에 노출될 때 전기저항률이 감소하고, 감도가 증가하는 요인을 조사하기 위해 Hall 효과 측정을 하였다. 박막성장분위기 가스와 첨가불순물이 박막의 표면 캐리어(전자) 농도, Hall 전자 이동도, 전기저항률 및 감도에 미치는 영향을 동작온도와 TMA 가스 농도를 변화시켜가며 조사하였다. 산소분위기에서 성장된 박막이 아르곤의 경우보다, 또 촉매불순물이 첨가된 박막이 첨가되지 않은 경우보다, 각각 표면 캐리어 농도와 Hall 전자 이동도가 높았고, 높은 감도 및 낮은 전기저항률을 나타내었으며, 300 °C보다 낮은 275 °C의 동작온도에서 Hall 전자 이동도가 최대값을 나타내었다. 산소분위기에서 성장되었고, 불순물로 4 wt.%의 Al₂O₃, 1 wt.%의 TiO₂ 및 0.2 wt.%의 V₂O₅를 첨가한 ZnO 박막으로 만든 센서가 가장 높은 표면 캐리어 농도 $5.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 및 Hall 전자 이동도 $177 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 가장 높은 감도 12.1 및 가장 낮은 전기저항률 $0.59 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내었다. 이때 TMA 가스 농도는 8 ppm, 동작온도는 300 °C였다.

V. 참고문헌

- [1] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, "Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 10, pp. L781-L784, Oct. 1985.
- [2] 류지열, 박성현, 최혁환, 권태하, "열처리에 따른 ZnO 박막의 TMA 가스 감지 특성", 한국센서학회지, 제5권 제1호, pp. 30-36, 1996.
- [3] 류지열, 박성현, 최혁환, 권태하, "Pt/Ti 발열체가 내장된 TMA 가스 측정용 ZnO 가스 센서, 대한전자공학회, 제33권 A편 제6호, pp. 1077-1085, 1996.
- [4] Sung Hyun Park, Hyek Hwan Choi, and Tae Ha Kwon, "Semiconductor Sensors for Detecting TMA Gas", *Sensors and Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 485-491, 1996.
- [5] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 5, pp. L280-L282, May. 1985.
- [6] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, no. 10, pp. 958-960, Nov. 1982.
- [7] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, "Highly Conductive and Transparent ZnO thin films Prepared by R.F. Magnetron Sputtering in an Applied External D.C. Magnetic Field", *Thin Solid Films*, vol. 124, pp. 43-47, 1985.
- [8] H. Nanto, T. Minami, S. Shooji, and S. Takata, "Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications", *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 1029-1034, Feb. 1985.
- [9] S. R. Morrison, "Selectivity in Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 12, pp. 425-440, 1987.

- [10] Th. Kwaaitaal, "The fundamentals of sensors", *Sensors and Actuators A*, vol. 39, pp. 103-110, June. 1993.
- [11] 片岡照榮, 柴田幸男, 高橋清, 山崎弘郎, *Sensor Handbook*, 世和, p. 100-119, 1990.
- [12] L. Ristic, *Sensor Technology and Devices*, Artech House, p. 30-33, 239, 242, 396-397, 1994.
- [13] J. C. Yen, "An investigation of the electrical properties of zinc oxide thin films influenced by oxygen adsorption", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 47-51, Jan./Feb. 1975.

 著 者 紹 介

류지열

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

박성현

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

최혁환

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

권태하

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



이명교

1940년 11월 12일생. 1963년 경북대학교 물리학과 졸업(이학사), 1980년 동아대학교 전자공학과 졸업(공학석사), 1987년 동아대학교 전자공학과 졸업(공학박사), 1982년 Southern Illinois Univ. 객원교수, 1980년 ~ 현재 부경대학교 전자공학과 교수. 주관 심분야 : Electronic material