투명한 p 형 반도체 CuAlO_2 박막의 일산화질소 가스 감지 특성

박수정* · 김효진*,**† · 김도진*,**

*충남대학교 차세대전자기판회로학과, **충남대학교 공과대학 재료공학과

Nitrogen Monoxide Gas Sensing Characteristics of Transparent p -type Semiconductor CuAlO_2 Thin Films

Soo-Jeong Park*, Hyojin Kim*,**† and Dojin Kim*,**

*Graduate School of Advanced Electronic Circuit Substrate Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(2013년 8월 7일 접수 : 2013년 8월 20일 최종수정 : 2013년 8월 21일 채택)

Abstract We investigated the detection properties of nitrogen monoxide (NO) gas using transparent p -type CuAlO_2 thin film gas sensors. The CuAlO_2 film was fabricated on an indium tin oxide (ITO)/glass substrate by pulsed laser deposition (PLD), and then the transparent p -type CuAlO_2 active layer was formed by annealing. Structural and optical characterizations revealed that the transparent p -type CuAlO_2 layer with a thickness of around 200 nm had a non-crystalline structure, showing a quite flat surface and a high transparency above 65 % in the range of visible light. From the NO gas sensing measurements, it was found that the transparent p -type CuAlO_2 thin film gas sensors exhibited the maximum sensitivity to NO gas in dry air at an operating temperature of 180 °C. We also found that these CuAlO_2 thin film gas sensors showed reversible and reliable electrical resistance-response to NO gas in the operating temperature range. These results indicate that the transparent p -type semiconductor CuAlO_2 thin films are very promising for application as sensing materials for gas sensors, in particular, various types of transparent p - n junction gas sensors. Also, these transparent p -type semiconductor CuAlO_2 thin films could be combined with an n -type oxide semiconductor to fabricate p - n heterojunction oxide semiconductor gas sensors.

Key words oxide gas sensor, copper aluminum oxide, NO gas, transparent oxide.

1. 서 론

산업혁명 이래로 시작된 공업화와 산업화는 최근에 인간이 누리는 편리함과 유용함을 내세우며 전세계적으로 더욱 급격하게 가속화되고 있다. 하지만 이런 급격한 전면적인 산업화는 가시적인 혜택들과 더불어 생태계 교란이나 대기, 토양, 수질오염과 같은 환경 파괴를 초래함으로써 현생 인류는 지구 전체에 대한 심각한 문제에 직면하고 있다. 그 중에서도 대기 오염 가스는 인간에게 직간접적으로 피해를 주고 있기에 많은 사람들의 관심이 쏠아지고 있는 추세이다. 따라서 피해를 입기 전

에 미리 이러한 인체에 유해한 가스들을 감지하고 경보하기 위해 독성 가스 및 폭발성 가스를 검출 할 수 있는 가스 센서(gas sensor)가 국내외적으로 중요한 주제로 다루어지고 있다. 특히, 대기 중에 포함되어 있는 가스들 중 질소 산화물 가스[NO_x (NO , NO_2)]는 가정용 및 산업용의 연소기기 뿐만 아니라 자동차에서 배출되는 유독가스의 일종으로 심각한 대기 오염원 중의 하나다. 또한 질소 산화물 가스는 인간의 호흡기와 신경계에 치명적인 손상을 줄 뿐만 아니라, 광화학적 스모그와 산성비의 원인이 되는 가스로 알려져 있다.

일반적으로 가스 센서는 주위 가스 환경으로부터 특정

†Corresponding author

E-Mail : hyojkim@cnu.ac.kr (H. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

가스의 존재 여부와 농도 등의 정보를 제공하는 감지소자를 총칭한다. 통상적으로 가스 환경의 변화를 포착하는 감지체(sensing material)와 그 정보를 처리할 수 있는 신호로 변환하는 트랜스듀서(transducer)라는 신호 전달 체계로 구성된다. 감지체는 검출하고자 하는 외부 환경의 대상 정보에 적절한 소재를 선정함으로써 최적화된다. 가장 경제적이고 실용적인 가스 센서들은 반도체 산화물을 감지체로 사용하는 반도체 산화물 가스 센서다.¹⁾ 지금까지 가장 유망한 NO 가스 센서들은 산화텅스텐(WO_3), 산화인듐(In_2O_3), 그리고 산화아연(ZnO)을 기반으로 하는 센서들이다.²⁾ 그런데 대체적으로 이런 센서들은 200°C 이상의 비교적 높은 작동온도를 필요하며, 그것들의 감도도 꽤 낮은 편이다.^{3,4)} 지금까지 제시된 반도체 산화물 NO 가스 센서는 모두 n 형 가스 센서들이다.

최근에 찾아낸 p 형의 투명한 전도성 산화물 집단으로서 델라포사이트(delafoosite) CuMO_2 (여기서, M은 3가 양이온: Al, Cr, Sc 등)는 투명한 회로, 회석된 자성 반도체 및 열전 재료로의 응용 가능성 때문에 주목을 받고 있다.⁵⁻⁷⁾ 델라포사이트는 MO_6 8면체의 가장자리 면을 구리이온 층과 공유하면서 번갈아가며 쌓여있는 구조이다. 델라포사이트는 쌓여지는 층에 따라 능면체(rhombohedral) $3R(R\bar{3}m)$ 구조 또는 육방정계(hexagonal) $2H(P6_3/mmc)$ 구조를 형성할 수 있다.⁸⁾ CuMO_2 가운데 3.5 eV 의 광밴드 갭을 갖고 있는 반도체 산화물 CuAlO_2 는 의도적인 도핑을 하지 않아도 p 형의 전도성을 자연스레 나타낸다.^{5,9)} 투명한 p 형 반도체는 투명한 n 형 반도체 산화물 ZnO , In_2O_3 , SnO_2 등과 결합하면 $p-n$ 이종접합이 되어 태양 전지를 비롯하여 투명한 광전자 소자에 효율적으로 적용시킬 수 있는 소재이다.¹⁰⁾ 게다가, 최근에는 수 열합성법, 스퍼터법, 졸겔법 등 다양한 방법을 이용한 p 형 반도체 가스 센서가 개발되고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ 그 가운데 특히, CuAlO_2 의 저비용 가스 센서로서의 활용 가능성은 Zheng 등에 의해 실온에서 오존 가스에 대한 좋은 반응성과 선택성이 보고되면서 확인된 바가 있다.¹⁴⁾

본 논문에서는 펄스 레이저 증착법(PLD)을 이용하여 투명한 p 형 반도체 산화물 CuAlO_2 박막을 증착한 후에 이를 감지체로 사용하여 제작한 가스 센서의 NO 가스 감지 특성을 조사하였다. 여기서 우리는 p 형 반도체 산화물 CuAlO_2 박막 가스 센서가 비교적 낮은 작동온도에서 최적의 NO 가스 감지 특성을 나타낸다는 결과를 제시하였다.

2. 실험 방법

투명한 가스 센서의 기본 구조 형성을 위해 두께가 $245 \pm 30\text{ nm}$ 정도인 산화인듐주석(ITO)이 성장된 유리 기

판 위에 가스 센서를 제작하였다. 여기서 ITO는 나중에 측정되는 전기적 특성 평가를 위한 전극으로 활용하기 위해 증착되었다. 펄스 레이저 증착법(PLD)을 이용하여 단일상의 CuAlO_2 박막을 형성하기 위해 먼저 고상반응법으로 CuAlO_2 타겟을 제작하였다. CuO 와 Al_2O_3 를 1:1 몰 비율로 계량하여 혼합한 다음에 대기 분위기에서 그 혼합물을 온도 1100°C 에서 10시간 동안 하소시켰다. 하소된 혼합물을 분쇄하여 이전과 같은 조건으로 소결시켰다.¹⁵⁾ 이렇게 만들어진 CuAlO_2 타겟을 이용하여 펄스 레이저 증착법을 통해 ITO/유리 기판 위에 CuAlO_2 박막을 제작하였다. 여기서 가스 센서의 하부 전극으로 활용되는 부분을 노출시키기 위해 패터닝이 새겨진 그림자 가리개(Shadow Mask)로 가리고 증착을 진행하였다. 사용된 펄스 레이저는 파장이 248 nm 인 엑시머 KrF 레이저로서 증착하는 동안 레이저 에너지를 1.8 W 로 고정하였으며, 증착 시 압력은 $1 \times 10^{-6}\text{ torr}$ 를 유지하였다. 증착 온도는 상온으로 고정하였고, 정확한 증착 속도의 제어를 위해 4 Hz 의 반복 속도로 40분간 증착하였다. 기판과 타겟의 거리는 8 cm 로 고정하였다. 그렇게 얻어진 CuAlO_2 박막에 대해 건조한 공기 분위기에서 열처리 공정을 600°C 에서 1시간 동안 수행하였다. 형성된 CuAlO_2 박막 층의 두께는 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 였다. 그 다음에 CuAlO_2 층 위에 상부 전극으로 활용하기 위해 ITO 층을 생성하였는데, 이 층은 다른 모양의 그림자 가리개를 씌워 스퍼터(sputter)법을 이용해 성장시켰다.

CuAlO_2 박막의 광 투과도를 확인하기 위해 가시광선 분광 광도계(UV-visible spectrophotometer)를 이용하였고, 표면 분석은 원자력 현미경(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 수행하였다. 그리고 미세구조는 냉전계형 장방출 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 통하여 관찰하였다. 제작된 가스 센서의 NO 가스 감지

Fig. 1. Room temperature I - V characteristic curve for the transparent p -type semiconductor CuAlO_2 thin film gas sensor.

특성은 자체 제작한 가스 감지 특성평가 장치를 사용하여 측정하였다. 센서의 저항 반응곡선을 측정하기 위해 직류 전압은 2 V에 고정하여 시간에 따른 전류 변화를 기록하였다. 센서의 감지 특성을 측정하기 전에 Fig. 1에 나타낸 것처럼 선형의 I - V 특성을 관찰함으로써 감지체와 전극 사이에 옴릭 접촉(Ohmic contact)이 형성되었음을 먼저 확인하였다. 또한 홀 효과를 측정하여 홀 계수의 부호가 양임을 관측함으로써 CuAlO_2 층이 p 형 전도성을 나타냄을 확인하였다. 한편, 감지 특성을 측정하는 동안, 건조 공기 속 NO 가스의 농도는 총 흐름속도를 500 sccm으로 유지하는 상태에서 질량식 유량조절기를 사용하여 12 ppm에서 24 ppm까지 변화시켰으며, 센서의 작동온도는 100 °C에서 300 °C까지 정확하게 조절되었다.

3. 결과 및 고찰

펄스 레이저 증착법을 이용하여 ITO/유리기판 위에 증착된 CuAlO_2 박막은, Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 열처리

Fig. 2. Transparent p -type semiconductor CuAlO_2 thin film(0.2 μm) deposited on ITO/glass substrate.

Fig. 3. The transmittance curves of the CuAlO_2 thin film(0.2 μm) layers before and after thermal annealing process.

공정을 거친 후에 꽤 투명하다는 것을 확인할 수 있다. 여기서 CuAlO_2 의 광 투과도는 분광광도계를 통해 좀 더 명확히 정량적으로 파악할 수 있는데, 열처리 공정을 거치기 전후의 CuAlO_2 박막 층에 대한 광 투과도 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 공정이 CuAlO_2 박막 층의 광 투과율을 증가시킨다는 사실을 확인할 수 있으며,¹⁶⁾ CuAlO_2 박막 층은 600 nm에서 800 nm에 이르는 가시광선 영역에서 약 65 %정도의 투과율을 나타낸다는 점을 알 수 있다.

Fig. 4(a)는 열처리 공정을 거친 CuAlO_2 박막 구조의 표면을 보여주는데, 여기서 CuAlO_2 박막이 상당히 치밀하고 평탄한 표면을 형성하며 고르게 성장되었다는 점을 알 수 있다. AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 표면 거칠기를 측정한 결과, CuAlO_2 박막의 제곱평균제곱근 거칠기(root-mean square roughness)가 2 nm로 매우 부드러운 표면을 형성한다는 점을 확인하였다. Fig. 4(b)는 CuAlO_2 박막의 단면의 미세구조를 나타내고 있으며, CuAlO_2 박막이 매우 촘촘한 구조로 성장하였고 대략 200 nm 두께로 성장한 것을 알 수 있다.

투명한 p 형 CuAlO_2 박막 가스 센서의 NO 가스 감지 특성은 100 °C에서 300 °C까지 이르는 여러 작동 온도에

Fig. 4. Typical (a) surface and (b) cross section SEM images of the CuAlO_2 thin film layer, respectively.

Fig. 5. Resistance response curves of the transparent *p*-type CuAlO₂ thin film gas sensor for (a) various working temperature and (b) upon exposure to various NO concentrations in dry air at 180 °C.

서 NO 가스 농도를 10 ppm에서 25 ppm까지 변화시키면서 측정하였다. Fig. 5(a)는 작동 온도 150 °C, 180 °C, 200 °C, 250 °C에서 건조 공기 중 가스 농도가 20 ppm인 NO 가스에 대한 CuAlO₂ 박막 가스 센서의 저항 반응 곡선을 보여주며, Fig 6(b)는 작동 온도 180 °C에서 건조 공기 속 가스 농도가 12 ppm에서 24 ppm인 NO 가스에 노출된 CuAlO₂ 박막 가스 센서의 저항 반응 곡선을 보여준다. 관측된 모든 반응 곡선에서 볼 수 있듯이, 센서의 초기 저항은 일정한 값을 유지하지만, NO 가스에 노출되었을 때는 센서의 저항이 현저하게 감소한다. 이 현상은 CuAlO₂ 같은 *p*형 반도체가 NO 가스 같은 산화성 가스를 감지하는 메커니즘에 의해 설명되고, 따라서 이 측정 결과는 합성된 CuAlO₂가 *p*형 반도체임을 재확인해 준다. 어떤 *p*형 반도체가 NO 가스 같은 산화성 가스에 노출되었을 때, NO 가스는 감지체 표면에 일어나는 흡착 반응 동안 양공을 생성하게 된다: $\text{NO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{O}_{\text{ads}}^- + \text{h}^+$, 여기서 O_{ads}^- 감지체 표면에 흡착되는 산소 이온을 나타낸다.¹⁷⁾ 이 반응은 양공의 농도를 증가시

Fig. 6. Variations of the sensitivity for the transparent *p*-type CuAlO₂ thin film gas sensor as (a) a function of NO gas concentration at an operating temperature of 180 °C and (b) a function of temperature upon exposure to 20 ppm NO in dry air.

켜서 *p*형 반도체 감지체의 전도도를 증가시키고, 따라서 Fig. 5에서 관찰한 대로, *p*형 CuAlO₂ 박막 가스 센서의 저항이 감소하게 된다. 한편, Fig. 5(a)에서 *p*형 CuAlO₂ 박막 가스 센서의 반응 특성이 작동 온도에 의존한다는 점을 분명히 볼 수 있다. 또한, Fig. 5(b)에 제시된 측정 결과는 가스 센서의 저항 크기 변화, 즉 가스 센서의 감도(sensitivity)가 NO 가스의 농도가 증가함에 따라 점차적으로 커지는 점을 명확히 보여준다.

일반적으로 NO 가스 같은 산화성 가스에 대한 CuAlO₂ 같은 *p*형 반도체 가스 센서의 감도 *S*는 건조 공기에서의 저항 *R*_a에 대하여 센서가 건조 공기 속 검출 대상 가스에 노출되었을 때 일어나는 저항 변화(*R*_a - *R*_g)의 비로 정의된다: $S(\%) = (R_a - R_g)/R_g \times 100(\%)$.¹⁸⁾ 여기서, *R*_a와 *R*_g는 각각 건조 공기에서의 전기 저항과 검출 대상 가스에 노출되었을 때의 전기 저항이다.

Fig. 6(a)는 작동 온도 180°C 에서 NO 가스 농도에 대한 투명한 p 형 CuAlO_2 박막 가스 센서의 감도 변화를 보여준다. 제시된 감도의 값은 Fig. 5(b)의 측정 결과와 위에 서술한 공식을 사용하여 산정되었다. Fig. 6(a)에서 가스 센서의 감도가 NO 가스 농도가 증가함에 따라 뚜렷한 변화를 나타내며 일관되게 증가한다는 점을 분명히 알 수 있다. 사실상, 반도체 가스 센서의 감도는 경험적으로 다음과 같은 식으로 표현된다: $S = AP_g^\beta$. 여기서, P_g 는 검출 대상 가스의 부분압으로 가스 농도에 정비례하고, 감도는 계수 A 와 지수 β 에 의해 규정된다.¹⁷⁾ 지수 β 는 흡착된 표면 산소 이온과 기초적인 표면 반응의 종류에 의존하는데, 대개 1 또는 1/2이라는 값을 나타낸다.¹⁷⁾ 투명한 p 형 CuAlO_2 박막 가스 센서의 경우에는, Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이, 전체적으로 β 의 값이 1로 추정되는데, 이런 선형 관계($\beta=1$)는 CuAlO_2 박막 가스 센서의 경우에 흡착된 표면 산소 이온이 주로 O^- 임을 시사한다.¹⁸⁾ Fig. 6(b)는 투명한 p 형 CuAlO_2 반도체 가스 센서가 건조 공기 속 20 ppm의 NO 가스에 노출되었을 때 작동 온도에 따른 감도 변화를 보여준다. 얻어진 감도의 값은 Fig. 5(a)의 측정 결과와 위에 서술한 공식을 사용하여 산정되었다. 가스 센서의 감도는 180°C 에서 대략 110 %에 이르는 최대값을 나타내었는데, 이 값은 나노막대, 나노선 등으로 구성된 반도체 나노구조 가스 센서의 감도에 비해서 비교적 작은 편이다. 그런데 여기서, ZnO 같은 통상적인 n 형 반도체 금속산화물 NO 가스 센서의 최적 작동온도가 대개 300°C 에서 400°C 사이라는 점을 고려하면, p 형 CuAlO_2 박막 가스 센서의 최적 작동온도가 180°C 정도로 비교적 낮다는 점은 실용적인 측면에서 주목할 만하다. 한편, 작동 온도 180°C 이상에서 온도가 증가함에 따라 센서 감도가 감소하는 원인은 주로 온도 증가에 따른 감지체 CuAlO_2 의 열화로 인한 반응성, 즉 저항 변화의 감소로 여겨진다.

반도체 가스 센서의 가스 감지 특성은 주로 감지체 표면에서 일어나는, 흡착 산소와 검출 대상 가스 사이의 표면 반응의 종류와 세기에 달려 있다. 표면 반응은 열적으로 활성화되는 과정이기 때문에 반응 속도는 표면 반응이 일어나는 감지체의 단위 부피당 유효 표면의 넓이와 표면 반응의 활성화 에너지의 크기에 의존한다. 따라서 감지체의 기하학적 미세구조가 가스센서의 특성에 큰 영향을 미친다.¹⁹⁾ 여기서, 투명한 CuAlO_2 박막 센서의 감도가 나노구조 가스 센서들에 비해 비교적 낮은 이유는 박막 구조로서 비교적 낮은 유효 표면 반응 면적을 가졌기 때문으로 생각되어진다. CuAlO_2 박막 가스 센서의 최적 작동온도가 180°C 정도로 비교적 낮은 장점은 표면 반응의 활성화 에너지의 크기의 감소와 관련이 있다고 생각된다.

4. 결 론

펄스 레이저 증착법을 이용하여 제작된 투명한 p 형 반도체 CuAlO_2 박막 가스 센서의 NO 가스 감지 특성을 조사하였다. 여기서 우리는 투명한 p 형 반도체 CuAlO_2 가 비교적 낮은 온도에서 작동하는 NO 가스 센서의 감지체로서 활용 가능하다. 투명한 p 형 CuAlO_2 박막 가스 센서가 상대적으로 낮은 180°C 라는 최적 작동온도를 가지는 동시에 꽤 낮은 농도의 NO 가스에 대해 매우 민감하고 가역적인 반응을 나타냄으로서 가스 센서로서의 회복성과 신뢰성도 보여주었다. 따라서 펄스 레이저 증착법으로 제작된 투명한 박막형 가스 센서가 보다 낮은 온도에서 작동할 수 있는 저비용 고성능 NO 가스 센서의 제작에 유용하게 활용될 수 있을 것이다. 또한 투명한 p 형 CuAlO_2 박막은 현존하는 n 형 감지체 ZnO 등과 조합함으로써 $p-n$ 접합 가스 센서와 환경 광전 소자를 제작하는 데 활용될 가능성이 있다.

감사의 글

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음. 또한 이 논문은 한국과학재단의 국가지정연구실 사업 및 2013년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2013R1A1A4A01007571).

References

1. N. Yamazoe and N. Miura, Sens. Actuators B, **20**, 95 (1994).
2. D. Sauter, U. Weimar, G. Noetzel, J. Mitrovics and W. Gopel, Sens. Actuators B, **69**, 1 (2000).
3. Y. Min, H. L. Tuller, S. Palzer, J. Wollenstein and H. Bottner, Sens. Actuators B, **93**, 435 (2003).
4. T. Gao and T. H. Wang, Appl. Phys. A, **80**, 1451 (2005).
5. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, Nature, **389**, 939 (1997).
6. D. Li, X. D. Fang, W. W. Dong, Z. H. Deng, R. H. Tao, S. Zhou, J. M. Wnag, T. Wang, Y. P. Zhao and X. B. Zhu, J. Phys. D, **42**, 055009 (2009).
7. K. Park, K. Y. Ko, H. -C. Kwon and S. Nahm, J. Alloys Comp., **437**, 1 (2007).
8. H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono and N. Hamada, J. Appl. Phys., **88**, 4159 (2000).
9. H. Ohta, K. -I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **77**, 475 (2000).
10. A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, J. R. Morante and N. Yamazoe, Sens. Actuators B, **93**, 509 (2003).
11. Y. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, S. H. Moslih, J. Cole,

- S. Russo and N. Rockelmann, *Sens. Actuators B*, **83**, 160 (2002).
12. I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone and L. Spiess, *Thin Solid Films*, **418**, 9 (2002).
13. S. Zhou, X.D. Fang, Z.H. Deng, D. Li, W.W. Dong, R.H. Tao, G. Meng and T. Wang, *Sens. Actuators B*, **143**, 119 (2009).
14. X. G. Zheng, K. Taniguchi, A. Takahashi, Y. Liu and C. N. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1728 (2004).
15. D. V. Morgan, Y.H. Aliyu, R.W. Bunce and A. Salehi, *Thin Solid Films*, **312**, 268 (1998).
16. J. L. Solis and V. Lantto, *Sens. Actuators B*, **48**, 322 (1998).
17. R. W. J. Scott, S. M. Yang, G. Chabanis, N. Coombs, D. E. Williams and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **13**, 1468 (2001).
18. S. C. Naibitt, K. F. E. Pratt, D. E. Williams and I. P. Parkin, *Sens. Actuators B*, **114**, 969 (2006).
19. S. Ahlers, G. Muller and Th. Doll, *Encyclopedia of Sensors*, p. 413, ed. by C. A. Grimes, E. C. Dickey and M. V. Pishko, American Scientific Publishers (2006).