

## CFR 법에 의한 산화아연 박막의 제조 및 황 화합물 검출을 위한 전기적 특성

이선이\* · 박노국\*\* · 윤석훈\* · 이태진\*<sup>†</sup>

\*영남대학교 디스플레이화학공학부 국가지정연구실  
712-749 경북 경산시 대동 214-1번지  
\*\*영남대학교 청정기술연구소  
712-749 경북 경산시 대동 214-1번지  
(2009년 12월 4일 접수, 2010년 1월 31일 채택)

## Preparation of Zinc Oxide Thin Film by CFR Method and its Electrical Property for Detection of Sulfur Compounds

Sun Yi Lee\*, No-Kuk Park\*\*, Suk Hoon Yoon\* and Tae Jin Lee\*<sup>†</sup>

\*School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea

\*\*Institute of Clean Technology, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received 4 December 2009; accepted 31 January 2010)

### 요 약

본 연구에서는 반도체식 가스센서 재료로서 활용 가능한 ZnO 박막을 Continuous Flow Reaction(CFR) 방법으로 실리콘 기판 위에 성장시켰다. 또한 전구물질로 사용한 zinc acetate의 농도에 따른 산화아연 박막의 성장특성과 이들의 전기적 특성이 조사되었다. 산화아연 박막 제조는 0.005~0.02 M의 zinc acetate 농도에서 수행되었다. 산화아연 박막을 구성하고 있는 ZnO의 입자크기는 농도가 증가할수록 증가되었으며, 박막의 두께도 함께 증가되었다. CFR 법에 의한 산화아연 박막의 성장속도는 전구물질의 농도에 비례적으로 의존되는 것을 확인하였으며, 균일한 박막을 제조하기 위한 전구물질의 최적 농도는 0.01 M이었다. 한편, 전구물질의 농도를 달리하여 제조된 산화아연 박막의 전압에 대한 전류를 I-V 측정기로 측정한 결과, 박막의 두께가 증가될수록 높은 전류가 흘렀다. 그러므로 산화아연 박막의 전류를 전구물질의 농도변화로 조절할 수 있다. 또한 산화아연 박막을 300 °C에서 5 min 동안 500 ppmv H<sub>2</sub>S에 노출시킨 결과, 전압에 대한 전류값이 낮아졌다. 이와 같이 산화아연의 전기적 특성은 가스센서로 응용할 수 있는 가능성을 확인시켜 주는 결과라 할 수 있다.

**Abstract** – The zinc oxide thin film, which can be applied as the gas sensor of a semiconductor type, was grown on the silicon substrate by CFR(continuous flow reaction) method in this study. The growth property and the electrical property of the zinc oxide thin films synthesized by CFR method were also investigated. Zinc acetate solutions of 0.005~0.02 M were used as the precursor for the preparation of zinc oxide thin films. The size of ZnO particles consisted on the zinc oxide thin film increased not only with increasing concentration of precursor, but also the thickness of thin film increased. The growth rate of zinc oxide thin film by CFR method was proportionably depend on the concentration of precursor and the uniform ZnO thin film was prepared when zinc acetate of 0.01 M is used as the precursor. The charged currents on the zinc oxide thin films were obtained as its electrical property by I-V meter, and increased agree with increasing the thickness of zinc oxide thin film. Thus, it was concluded that the charged current on the zinc oxide thin film can be controlled with changing concentration of precursor solution in CFR method. The charged currents on the zinc oxide thin films also decreased when ZnO thin film is exposed under hydrogen sulfide of 500 ppmv at 300 °C for 5 min. From these results, it could be confirmed that the zinc oxide thin film prepared by CFR method can be used for the detection of sulfur compounds.

Key words: Zinc Oxide, CFR Method, Gas Sensor

### 1. 서 론

밴드갭이 3.37eV이고 n-형 반도체인 ZnO는 벌크 또는 박막의 형태를 가지며, 다양한 분야에의 응용 가능성이 확인되면서 많은 연구

가 이루어지고 있다[1-4]. 특히 넓은 밴드갭과 높은 엑시톤 결합에너지(exciton binding energy = 60 meV)를 가지고 있어, 단파장 영역에서의 광전자 소자로서의 응용 연구가 많이 이루어지고 있다[5]. ZnO는 GaN에 비해 고품질의 단결정 성장이 용이하고 전기전도도의 제어가 가능하여 발광소자 및 전하수송 소자, 태양전지, 압전소자, 센서, 광도파로, UV 센서, 광스위치, 스핀소자 등에 사용될 수 있다[6-

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: tjlee@ynu.ac.kr

8]. ZnO 박막은 전자소자를 비롯한 가스센서 등에 적용할 수 있다. 본 연구에서는 가스센서로서 효과가 우수할 것으로 알려져 있는 ZnO 박막을 CFR 법으로 성장하고자 하였다. 가스센서는 박막의 두께에 따라 감도가 상당히 달라질 수 있기 때문에 기존에 개발된 sputtering, CVD, MOCVD, PLD, MBE 법 등을 이용하기에 적당하지 못하다[9,10]. 이들 방법들은 고품질의 박막을 성장시킬 수 있다는 장점이 있으나 고가의 진공장비가 사용되고 박막의 두께조절이 어렵다는 것이 단점이다. 이러한 이유에서 본 연구에서는 박막두께를 효율적으로 조절할 수 있는 CSD(chemical solution deposition) 법의 하나로 알려진 CFR(continue flow reaction) 법으로 가스센서용 산화아연 박막을 합성하였다. 이 방법은 산화아연의 전구체와 결정 성장을 도와주는 침전제가 침전반응에 의하여 나노결정입자를 생성하는 박막성장기술이다. 반응속도론적 관점에서 반응물이 연속적으로 기판상에 공급되기 때문에 반응물의 농도를 일정하게 유지할 수 있고, 더불어 침전반응에 의한 결정성장 속도를 일정하게 유지할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 반응물인 전구물질 수용액의 초기 농도를 변화시켜 일정한 시간 동안 성장된 산화아연 박막의 결정성장 형태를 관찰하고, 이들의 전기적 특성을 source I-V 측정기로 source 전압에 대한 전류를 측정하고자 하였다. 또한 CFR 법으로 기판 위에 성장시킨 산화아연 박막이 미량의 황화수소에 노출되었을 때 I-V curve의 변화를 관찰하여 H<sub>2</sub>S 용 가스센서로서의 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. ZnO 박막의 제조

산화아연 박막의 가스센서로서의 특성을 조사하기 위하여 사용될 기판으로 표면에 산화 막이 존재하는 실리콘(silicon) 기판을 선정하였다. 센서를 제조하기 위한 실리콘 기판은 가로 및 세로 길이를 모두 10 mm인 정사각형 형태로 잘랐으며, 전극으로 사용될 Au를 photolithographic method로 패터를 만들었다. 준비된 기판 위에 산화아연 박막을 성장시키기 위하여 CBD(chemical bath deposition) 법을 개선한 CFR(continue flow reaction) 법을 사용하였다. CFR 법에서는 아연이 함유된 전구물질로 zinc acetate[(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)Zn H<sub>2</sub>O]를 사용하였으며, 전구물질에 함유된 아연성분을 침전시킬 수 있는 침전제로 sodium bicarbonate[NaHCO<sub>3</sub>]가 사용되었다. 전구물질과 침전제는 정량 펌프에 의해서 타이콘튜브를 통하여 기판위로 공급되는데, 기판에 도달하기 전에 T-mixer에서 하나의 튜브로 연결되어 80 °C로 가열된 water bath를 통과한 후 실리콘 기판으로 반응물이 공급된다. 전구물질과 침전제는 T-mixer에서 혼합된 후 water bath를 통과하면서 반응이 일어날 정도로 충분히 활성을 가지게 되며, 기판에 분사된 후 기판표면에서 고체 침전물을 생성하게 된다. 반응물이 연속적으로 공급되면서 최종적으로 기판 위에서 결정이 형성되기 때문에 반응물들을 공급한 시간이 길어질수록 결정성장은 더 많이 일어나게 된다. 본 연구에서는 반응물로 공급되는 전구물질과 침전제의 농도를 변화시켜 결정성장 속도를 제어하고, 이로부터 기판 표면에 성장된 산화아연의 형상과 전기적 특성 및 가스센서로서의 특성을 조사하였다. CFR 법을 위하여 사용된 타이콘 튜브의 내경과 길이는 각각 2 mm, 130 cm이다. 이 실험에서 전구물질의 농도는 0.005~0.02 M, 침전제의 농도는 0.01~0.04 M 정도의 범위에서 조절하였다. 또한 두 반응물의 공급속도는 36 ml/min로 고정하고, 반응온도는 약 80 °C

정도로 3 min 동안 유지하였다. CFR 법에 의해 실리콘 기판 위에 성장된 박막은 500 °C에서 2 h 동안 공기분위기에서 열처리하여 산화아연 박막이 형성되도록 하였다.

### 2-2. 산화아연 박막의 형상 및 특성분석

실리콘 기판 위에 성장된 산화아연 박막의 형상은 주사전자현미경(SEM, scanning electronic microscopy)으로 관찰하였으며, 박막을 구성하고 있는 미소결정입자의 크기는 현미경으로 관찰된 사진으로부터 확인하였다. 표면조도는 원자주사현미경(AFM, atomic force microscopy)으로 관찰하였다. 박막의 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD, X-ray diffraction meter)를 이용하여 분석하였다. 또한 실리콘 기판에 성장된 산화아연 박막의 두께는  $\alpha$ -step으로 측정하였다.

### 2-3. ZnO 박막의 가스 감응도 측정

실리콘 기판 위에 성장된 산화아연 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 I-V meter를 이용하여 source 전압에 대한 전류(current)의 변화를 측정하였다. 또한 황화수소에 산화아연 박막이 노출되었을 때 I-V meter에 측정된 전류의 변화량을 측정하였다. 이 실험에서 500 ppmv H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 밸런스 조성의 기체가 튜브형 석영 반응기로 유입되는 조건에서 산화아연 박막을 성장시킨 실리콘 기판이 반응기 내에 설치되어 5 min 동안 황 화합물 기체에 노출되었다. 이 때 반응기의 온도는 300 °C로 고정시켰으며, 기체의 유량은 50 ml/min으로 흘렸다. 또한 0.01 M zinc acetate 수용액과 0.02 M sodium bicarbonate 수용액에 의해서 성장된 산화아연 박막이 형성된 기판을 관형 반응기에 삽입하여 300 °C의 온도조건에서 500 ppmv H<sub>2</sub>S를 유입시키면서 저항의 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. ZnO 박막 증착

본 연구에서는 CFR 법으로 Si(100) 기판 위에 ZnO 박막을 성장시켰다. CFR 법에서 전구물질과 침전제는 수용액 상태로 공급되어 T-mixer에서 혼합되고 기판에 분사되기까지 약 1 m 정도의 타이콘 튜브를 경유하게 된다. 이 때 전구물질과 침전제 수용액이 혼합되어 침전반응이 일어나고 아연(Zn)이 함유된 고형물이 형성된다. 이 과정에서 정량펌프에 의한 유량조절과 튜브의 길이 조절로부터 두 용액이 혼합되는 시간은 약 8.6 sec 정도로 조절되었다. 혼합된 용액은 침전반응에 의해서 생성되는 고형물의 생성으로부터 결정성장이 이루어진다. ZnO 박막을 제조하기 위하여 전구물질로 사용된 zinc acetate와 침전제로 사용된 sodium bicarbonate의 농도를 조절하였으며, 전자현미경으로 관찰된 ZnO 박막의 형상을 Fig. 1에 나타내었다. 이 과정에서 전구물질인 zinc acetate의 농도는 0.005 ~0.02 M의 범위로 변화시켰으며, 침전제 sodium bicarbonate의 농도는 0.01~0.04 M의 범위에서 변화시켰다. 이 때 전구물질과 침전제의 혼합 물비는 0.5로 고정하였다. ZnO 결정입자의 크기는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 전구물질의 농도가 증가될수록 증가되는 경향으로 나타났다. 전구물질의 농도가 0.005 M인 경우 성장된 결정의 입자는 주사전자현미경으로 명확히 관찰되지 않는 정도의 입자크기로 약 10 nm 이하로 판단된다. 0.01 M인 경우 약 30~40 nm, 0.015 M인 경우 약 40~50 nm 그리고 0.02 M인 경우 약 60 nm 이상으로 성장되었다. 이는 결정입자의 성장이 전구물질의 농도의존성이 높다는 것을 의미

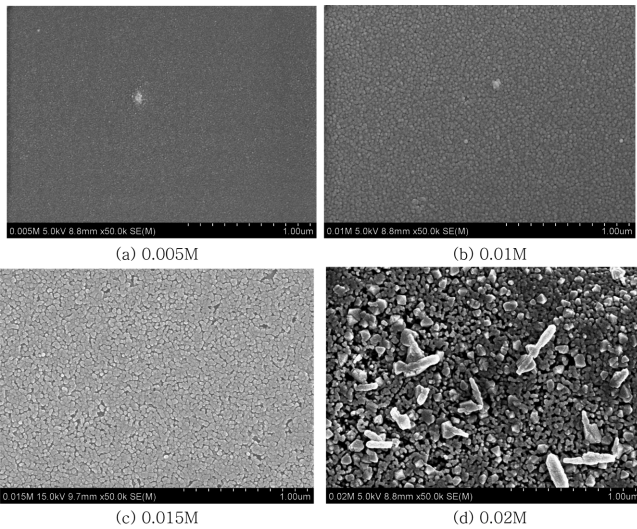


Fig. 1. SEM images of ZnO thin film grown with the changing concentration of precursor solutions by CFR method, (a)0.005 M, (b)0.01 M, (c)0.015 M, (d)0.02 M.

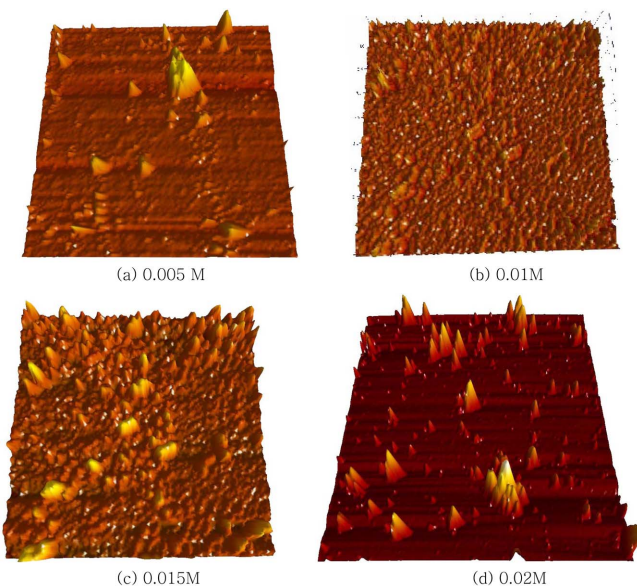


Fig. 2. AFM images of ZnO thin film grown with the changing concentration of precursor solutions by CFR method, (a)0.005 M, (b)0.01 M, (c)0.015 M, (d)0.02 M.

한다. 즉, 전구물질의 농도가 반응속도에 영향을 미치기 때문에 결정 성장 속도에도 큰 영향을 미칠 것이다. 박막의 표면 조도를 더 명확하게 관찰하기 위하여 AFM으로 표면형상을 관찰하였으며, 이를 Fig. 2에 나타내었다. 주사전자현미경으로 관찰된 사진(Fig. 1(a))에서 나타낸 것과 같이 AFM으로 관찰된 영상에서도 0.005 M의 전구물질을 공급하였을 경우, 기판상에 성장된 산화아연은 미세한 입자들로 이루어져 있으며, 상대적으로 큰 입자들이 함께 관찰되었다. 한편, 0.01 M zinc acetate를 전구물질로 공급한 경우에는 기판 위의 산화아연 입자들이 매우 균일하게 성장되었음을 확인할 수 있었다. 이는 주사전자현미경으로 관찰된 Fig. 1(b)에 나타낸 것과 같은 결과라 할 수 있다. 그러나 0.015 M로 전구물질의 농도를 증가시켜 공급하였을 경우에는 산화아연의 성장이 더 많이 진행되어 상대적으로 큰 입자들이 많이 관찰되었다.

Table 1. Thicknesses of ZnO thin films prepared with changing concentration of zinc acetate by CFR method

Concentration of zinc acetate, M	Thicknesses of ZnO thin films, nm
0.005	21
0.010	29
0.015	57
0.020	150

### 3-2. ZnO 박막 두께 측정

전구물질의 농도를 변화시켜 CFR 법에 의해서 기판 위에 성장된 산화아연 박막의 두께를  $\alpha$ -step으로 측정하였다. 측정된  $\alpha$ -step의 결과를 Table 1에 나타내었다. 전구물질과 침전제의 농도가 증가되면서 박막의 두께가 증가되었는데, 이와 같은 결과는 고체 침전물의 생성속도가 반응물의 농도에 의존하기 때문이다. 특히, 반응물이 연속적으로 공급되면서 반응이 일어나기 때문에 반응속도는 일정하게 유지되고, 이로부터 생성물의 생성속도가 일정하게 유지되므로 산화아연 박막을 구성하고 있는 미소결정의 결정성장속도도 일정하게 유지될 것이다. 그러므로 산화아연 박막의 두께는 반응물의 농도와 기판 위에 혼합된 반응물의 분사시간에 의존하게 될 것이다. Table 1에 나타낸 것과 같이, 전구물질의 농도가 0.005 M인 경우 최대 21 nm 정도의 두께로 성장된 것으로 나타났다. 또한 전구물질의 농도가 0.01 M인 경우에는 29 nm, 그리고 0.015 M인 경우에는 57 nm, 마지막으로 0.02 M인 경우에는 150 nm 이상으로 증가되었다. 즉 결정 입자의 성장으로 인하여 산화아연 박막의 두께도 함께 증가되는 것으로 나타났다.

### 3-3. ZnO 박막의 XRD 분석

전구물질의 농도변화에 따른 CFR 법으로 성장된 산화아연 박막의 결정구조를 XRD로 분석하였다. 전구물질의 농도를 변화시켜 성장시킨 네 가지 시료의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 0.005 M zinc acetate를 전구물질로 사용하여 성장된 산화아연 박막의 XRD 분석 결과는 피크를 거의 구분할 수 없을 정도로 작았으나, 약하게 나타나는 피크의 2-theta 값은 나머지 시료와 거의 같은 각도에서 나타났다. 전구물질의 농도를 순차적으로 증가시킨 결과, Fig. 3에 나타난

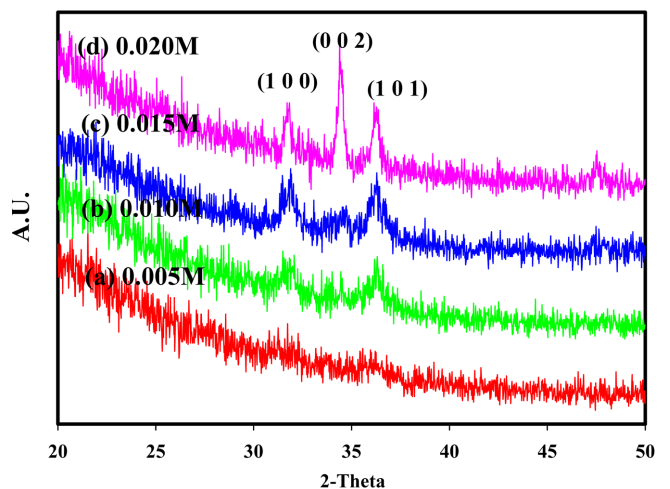


Fig. 3. XRD patterns of ZnO thin film grown with the changing concentration of precursor solutions by CFR method, (a)0.005 M, (b)0.01 M, (c)0.015 M, (d)0.02 M.

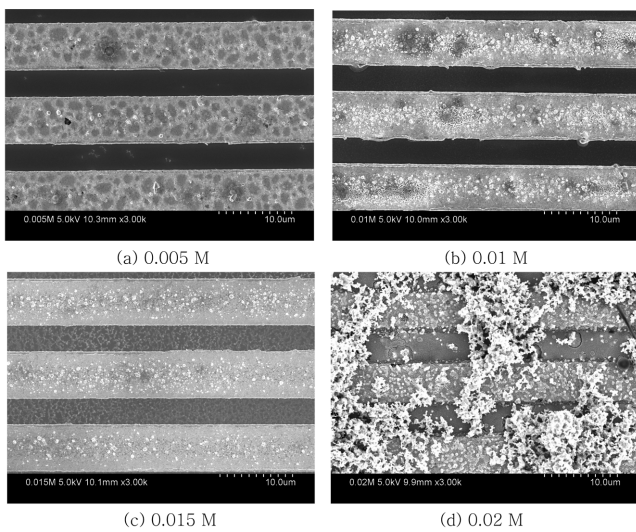


Fig. 4. SEM images of ZnO thin film grown on gas sensor device with the changing concentration of precursor solutions by CFR method, (a)0.005 M, (b)0.01 M, (c)0.015 M, (d) 0.02 M.

것과 같이 2-theta 값이 32, 35, 37°에서 피크가 명확하게 확인되었다. 이와 같은 XRD 패턴은 전형적인 ZnO wurtzite 구조에서 나타난다. 산화아연이 입자형태의 미세결정으로 이루어졌을 경우에는 이와 같은 피크 패턴을 얻을 수 있다. 그러나 Fig. 3(d)의 피크는 2-theta 값이 35°에 해당하는 밀러지수가 (002)인 피크의 세기가 강하게 나타났다. (002) 결정 면은 산화아연의 결정성장이 진행되는 c축에 해당되기 때문에 산화아연 결정이 c축 방향으로 성장되고 있다고 할 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 1(d)에 나타난 주사전자현미경 사진에서 확인할 수 있는 산화아연 나노로드의 성장과 잘 일치한다고 할 수 있다.

### 3-4. 산화아연 박막의 전기적 특성

CFR 법으로 제조된 산화아연 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 10 마이크로 간격으로 배열된 Au 전극이 패턴닝된 실리콘 기판 위에 전구물질의 농도를 달리하여 산화아연 박막을 제조하였으며, 제조된 박막의 코팅상태를 Fig. 4에 나타난 것과 같이 주사전자현미경으로 관찰하였다. 사진에서 밝은 부분은 전극부분이며 어두운 부분은 전극과 전극 사이의 실리콘 부분이다. 전구물질의 농도가 0.005 M 인 경우, Fig. 4(a)에 나타난 것과 같이 기판상의 전극부분에 산화아연 박막이 많이 생성되었고 실리콘 부분에는 박막의 형성이 미미하였다. 또한 전구물질의 농도가 0.01 M인 경우에는 Fig. 4(b)에 나타난 것과 같이 전극부분에 더 많은 산화아연이 성장되었고 실리콘 부분에도 저 배율로도 관찰될 정도로 산화아연이 생성되었다. 더 높은 농도조건인 0.015 M에서는 Fig. 4(c)에 나타난 것과 같이 실리콘 부분에도 상당히 많은 입자들이 형성되었으며, 0.02 M의 농도에서는 Fig. 4(d)에 나타난 것과 같이 전극과 실리콘 부분에 국한되지 않고 과도하게 산화아연이 생성되어 큰 입자들이 쌓여 있는 형상으로 관찰되었다. 산화아연이 전극에서 더 많이 생성되는 것은 금속이 촉매 역할을 하기 때문이다. 전극과 전극 사이의 산화막이 존재하는 실리콘 영역에서는 Fig. 1에서 나타난 것과 같은 형상으로 박막이 성장되었다.

이상에서 기술한 바와 같이 전구물질의 농도를 달리하여 산화아연 박막을 성장시킨 기판에 전압을 주고 주어진 전압의 변화에 대한

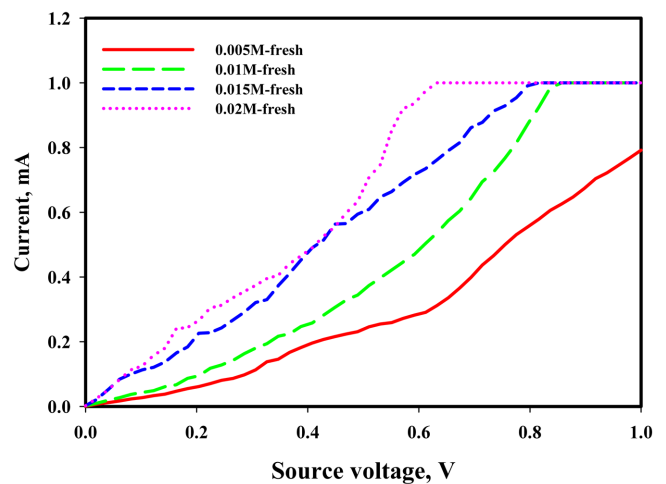


Fig. 5. I-V curves of ZnO thin film grown with the changing concentration of precursor solutions by CFR method.

전류를 I-V 측정기로 측정하였다. 전구물질의 농도를 달리하여 얻어진 산화아연 박막시료에 대한 I-V 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 모든 시료는 전압의 증가에 대하여 전류가 증가되는 것으로 나타났는데, 이는 본 연구에서 제조된 산화아연 박막이 모두 전기적으로 약한 전도성을 가졌음을 의미한다. 또한 산화아연을 제조하기 위한 전구물질의 농도가 높을수록 더 높은 전류가 흐르는 것으로 나타났다. 즉 성장된 산화아연의 결정입자가 크고 박막의 두께가 두꺼울수록 전기 전도성이 높은 것으로 확인되었다. 이 결과들은 모두 상온에서 측정된 값인데, 일반적으로 산화아연은 단결정(single crystal)일 경우에 상온에서 전기 전도성을 가지며, 다결정인 경우에는 300 °C 정도의 높은 온도에서 전기 전도성을 가지는 것으로 잘 알려져 있다. 그러므로 XRD 분석에서는 무결정에 가까운 상태로 관찰되었지만, 나노 크기의 입자들로 구성되었기 때문에 단결정과 같은 전기적 특성을 가지는 것으로 판단된다.

### 3-5. H<sub>2</sub>S에 노출된 산화아연의 전기적 특성

황화수소에 노출된 산화아연의 전기적 특성변화를 관찰하기 위하여 석영재질의 관형반응기에 산화아연 박막이 성장된 기판을 삽입한

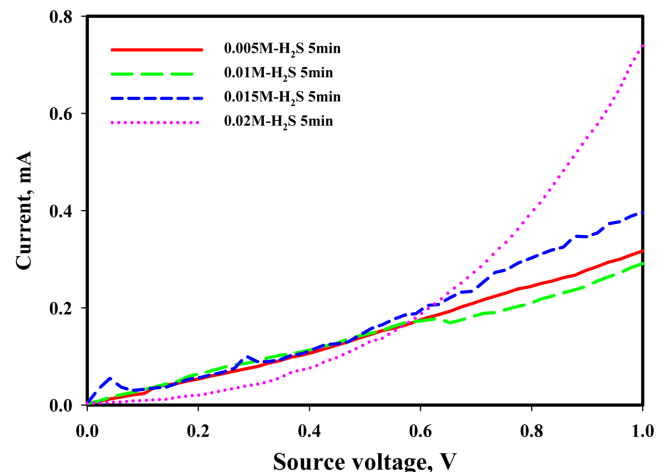


Fig. 6. I-V curves of ZnO thin film exposed under 500 ppmv H<sub>2</sub>S at 300 °C for 5 min.



후, 전기로를 이용하여 350 °C로 가열한 상태에서 N<sub>2</sub> 밸런스의 500 ppmv H<sub>2</sub>S를 5 min 동안 반응기로 유입시켰다. 이와 같이 고온에서 산화아연 박막을 황화수소에 노출시킨 후 전기적 특성변화를 관찰하였으며, 이 실험으로부터 얻어진 I-V 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 산화아연 박막의 전기적 특성으로 얻어진 전압의 변화에 대한 전류의 변화를 측정한 결과 네 가지 시료가 거의 비슷한 전류가 흐르는 것으로 나타났다. 이 시료들 중에서 특히 전구물질의 농도가 가장 높아서 산화아연 박막의 두께가 가장 두꺼운 시료의 전류가 가장 낮은 것으로 조사되었다. 황화수소에 노출된 시료의 전기적 특성으로 얻어진 전류는 노출 전에 대비하여 낮은 값을 나타내었는데, 이와 같은 결과는 산화아연 박막의 표면이 H<sub>2</sub>S와의 기체-고체 화학반응에 의하여 황화아연으로 전환되었기 때문이라 판단된다. 황화아연의 생성은 산화아연과의 전도성 차이에 의해서 전류의 변화가 일어날 수 있으며, 황화아연은 산소에 의해서 쉽게 산화아연으로 회복되기 때문에 기체-고체 화학반응에 의한 센서를 구동할 수 있을 것이라 판단된다. 그러나 과도한 황화아연(ZnS)의 생성으로부터 결정입자간의 접합부분에 결함이 생성되어 전류의 흐름이 원활하지 못하여 저항이 높아질 수 있다. 황화아연은 산화아연에 비하여 물 부피가 크기 때문에 접합된 산화아연입자들 사이에 물 부피가 큰 황화아연이 생성되어 격자결함을 발생하게 되면 재산화된 이후에도 결정 결함이 존재하여 센서로서의 기능이 회복되기에 어려움이 있을 것이라 판단된다. 그러므로 황화수소의 검출시간이 짧은 센서를 개발하는 것이 필요하다고 할 수 있다.

한편, 관형 반응기에 산화아연 박막이 형성된 기판을 삽입하여 300 °C의 온도조건에서 500 ppmv H<sub>2</sub>S를 유입시키면서 저항의 변화를 관찰하였으며, 관찰된 저항의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 이 실험에서 source 전압은 1 V로 고정시켰다. 관형반응기에 질소를 흘리면서 전기로를 이용하여 반응관 내부의 온도를 승온하는 과정에서 전류의 흐름이 증가되는 것으로 나타났으며, 300 °C로 온도가 유지된 후에는 센서의 전기저항이 일정하게 유지되는 것이 확인되었다. 이 후에 500 ppmv H<sub>2</sub>S를 50 ml/min의 유량으로 유입시켰을 때, Fig. 7에 나타낸 것과 같이 저항이 약 50×10<sup>6</sup> ohm 정도까지 증가되는 것으로 나타났다. 또한 500 ppmv H<sub>2</sub>S의 유량을 100 ml/min으로 증가시켰을 때, 최대 600×10<sup>6</sup> ohm까지 증가되었다. H<sub>2</sub>S의 공급을 차단하고 질소가스만 유입시켰을 때 전기저항이 급격히 감소하는 것으로

관찰되었다.

이상에서 관찰된 바와 같이 산화아연과 황화수소에 노출된 산화아연의 전기적 특성차이로부터 산화아연 박막의 가스센서로 활용 가능성을 확인할 수 있었다. 특히, 표면의 황화아연은 산소분위기에서 쉽게 산화아연으로 재생되기 때문에 산화아연 박막의 표면화학반응으로부터 황화수소를 검출하기 위한 가스센서로 작동할 수 있을 것이라 판단되며, 황화수소 유입에 대한 검출응답속도가 빠른 경우 가스센서로서의 활용이 앞당겨질 것이라 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 산화아연 박막을 실리콘 기판에 CFR 법으로 성장시켰으며, 전구물질의 농도변화로부터 박막형성 속도를 조절하여 박막을 형성하고 있는 산화아연의 입자크기와 박막의 두께를 조절할 수 있었다. 산화아연의 미소결정입자의 크기는 대략 10~60 nm 범위에서 성장되었다. 이들 입자의 크기는 전구물질로 사용된 zinc acetate의 공급되는 초기 농도에 따라 조절되었는데, 전구물질의 농도가 낮을수록 입자의 크기는 작았으며, 농도증가에 따라 미소결정의 입자크기가 증가됨과 동시에 박막의 두께도 증가되었다. 즉, CFR 법에 의한 산화아연 박막의 결정성장은 전구물질 수용액의 공급되는 초기 농도에 의존되는 것을 확인하였다. 또한 이와 같이 제조된 산화아연 박막의 전기적 특성을 조사한 결과, 산화아연의 결정성이 크고 박막의 두께가 두꺼울수록 source 전압에 대한 전류의 세기가 큰 것으로 나타났다. 즉, 산화아연 박막의 전기 전도성은 박막의 두께가 두꺼울수록 커진다고 할 수 있다. 또한 산화아연 박막을 저 농도의 황화수소에 노출시킨 후 전기적 특성이 감소되었는데, 이는 산화아연 박막에 흡착된 황화수소와 산화아연이 화학적으로 반응하여 황화아연이 생성되기 때문이라 판단된다. 황화아연은 공기분위기 조건에서 쉽게 산화되어 재생될 수 있기 때문에 전기적 특성이 회복될 수 있다고 판단되며, 이러한 성질로부터 H<sub>2</sub>S를 위한 가스센서로서 이용이 가능할 것이라 판단된다. 차후 연구에서는 연속적인 황화수소 유입 여부에 따른 센서의 응답특성에 관한 연구가 진행될 경우 센서로서의 사용 가능성은 더욱 명확하게 확인할 수 있을 것이라 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력 양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

#### 참고문헌

1. Liang, Y., Zhang, X. T., Liu, Z., Zhang, Q. E., Zhao, C. Z., Gao, H. and Zhang, Z. G., "Local Homoepitaxy and Optical Properties of Well-ordered ZnO Nanowires," *Physica E*, **33**, 191(2006).
2. Cheng, H., Cheng, J., Zhang, Y. and Wang, Q.-M., "Large-scale Fabrication of ZnO Micro- and Nano-Structures by Microwave Thermal Evaporation Deposition," *J. Cryst. Growth*, **299**, 34(2007).
3. Hu, J. Q., Li, Q., Meng, X. M., Lee, C. S. and Lee, S. T., "Thermal Reduction Route to the Fabrication of Coaxial Zn/ZnO Nanocables and ZnO Nanotube," *Chem. Mater.*, **15**, 305(2003).
4. Wu, J.-J., Liu, S.-C., Wu, C.-T., Chen, K.-H. and Chen, L.-C., "Hetero-Structures of ZnO-Zn Coaxial Nanocables and ZnO Nanotube," *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1312(2002).

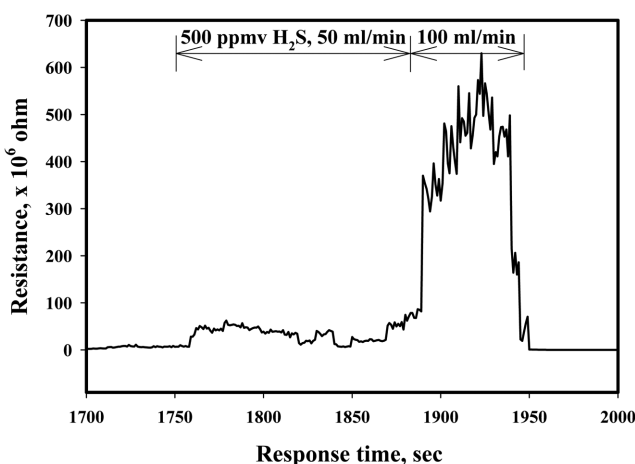


Fig. 7. Resistance curve of ZnO thin film exposed under 500 ppmv H<sub>2</sub>S at 300 °C.

5. Wang, X. J., Buyanova, I. A., Chen, W. M., Pan, C. J. and Tu, C. W., "Optical Characterization Studies of Grown-in Defects in ZnO Epilayers Grown by Molecular-beam Epitaxy," *Physica B, Condensed Matter*, In press(2007).
6. Yi, S.-H., Choi, S.-K., Jang, J.-M., Kim, J.-A. and Jung, W.-G., "Low-temperature Growth of ZnO Nanorods by Chemical Bath Deposition," *J. Colloid Interface. Sci.*, **313**, 705 (2007).
7. Cheng, H.-C., Chen, C.-F. and Lee, C.-C., "Thin-film Transistors with Active Layers of Zinc Oxide(ZnO) Fabricated by Low-temperature Chemical Bath Method," *Thin Solid Films*, **498**, 142 (2006).
8. Park, W. I., Kim, D. H., Jung, S.-W. and Yi, G.-C., "Metalorganic Vapor-phase Epitaxial Growth of Vertically Well-aligned ZnO Nanorods," *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4232(2002).
9. Jeong, M.-C., Oh, B.-Y., Lee, W. and Myoung, J.-M., "Comparative Study on the Growth Characteristics of ZnO Nanowires and Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)," *J. Cryst. Growth.*, **268**, 149(2004).
10. Lee, W., Jeong, M.-C. and Myoung, J.-M., "Catalyst-free Growth of ZnO Nanowires by Metal-organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) and Thermal Evaporation," *Acta Mater.*, **52**, 3949(2004).