

# 半導体 가스感知素子를 위한 空間電荷 모델

## (A Space Charge Model for Semiconductor Gas Sensors)

李 聖 弼\*, 李 德 東\*\*, 孫 炳 基\*\*

(Sung Pil Lee, Duk Dong Lee, and Byung Ki Sohn)

### 要 約

半導体 가스感知素子를 위한 空間電荷모델을 제시하고 가스感知理論에 적용하였다. 그리고 SnO<sub>2-x</sub>와 SnO<sub>2-x</sub>/Pt 薄膜을 전자선 가열 증착법에 의해 형성한 후 Hall 효과와 가스감도특성을 조사하였다. 空間電荷모델과 실험에서 구한 캐리어濃도로 부터 固体表面에 吸着하는 가스원자의 수를 계산하였으며 가스감지모델과 SnO<sub>2-x</sub>/Pt 薄膜 가스감지소자의 CO가스 감도특성을 比較하였다.

### Abstract

A space charge model for semiconductor reduced gas sensors has been proposed and applied to gas sensing mechanism. SnO<sub>2-x</sub> and SnO<sub>2-x</sub>/Pt thin film were deposited by vacuum evaporating method. And Hall effect and gas sensitivity characteristics of these sensors were measured. From the space charge model and carrier concentration, the number of the adsorbed gas atom on the solid surface was calculated quantitatively. The gas sensing model was compared with CO gas sensitivities of the fabricated thin film gas sensors.

### 1. 序 論

가스感知素子は 氣體 中에 含有된 特定가스의 物理的 또는 化學的變化를 電氣的信號로 變換하여 感知 또는 定量하는 素子이다. 이러한 감지소자는 Seiyama 등<sup>[1]</sup>이 SnO<sub>2</sub>나 ZnO 등 n-형 酸化物半導體가 가연성가스에 좋은 감지특성을 가진다는 사실을 발표한 이후, 이 분야에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>[2]~[4]</sup> 현재 주로 사용되는 가스감지방법으로는 電氣的方法, 電氣化學的方法, 光學的方法 및 가스 크로마토그래프(gas chromatograph)法 등이 있다. 반

도체를 이용한 가스감지방법은 전기적방법에 속하며 반도체 가스감지소자는 가스감지소자의 구비조건을 어느 정도 만족하고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>[5]</sup> 오늘날 연구되고 있는 가스감지소자는 대부분 SnO<sub>2</sub>를 주 물질로 하고 있다. 이는 SnO<sub>2</sub>가 각종가스에 대한 감지효가가 다른 금속산화물 반도체에 비해 높고 또한 다양한 添加劑를 적용함으로써 가스에 대한 選擇性의 부여가 비교적 용이하며 이 물질에 대한 물리적 성질이 다른 감지물질에 비해 비교적 많이 알려졌기 때문이다.<sup>[6]</sup>

가스가 固体表面에 吸着하는 현상은 오래전부터 물리화학자들에 의해 연구되어 왔으며, 이 현상을 가스감지소자에 적용하여 가스농도나 전기적신호와의 상관관계를 설정하고자 하는 노력도 여러사람에 의하여 이루어져 왔다. 1979년 Mark 등<sup>[7]</sup>과 1980년 Advani 등<sup>[8]</sup>은 SnO<sub>2</sub> 薄膜形 가스감지소자의 가스感知機

\*正會員, 慶南大學校 電子工學科  
(Dept. of Elec. Eng., Kyungnam Univ.)

\*\*正會員, 慶北大學校 電子工學科  
(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)

接受日字: 1989年 6月 26日

構를 발표하였으며, 1987년 Morrison<sup>[9]</sup>은還元性 가스에 대한 n-형 반도체 가스감지소자의 가스감지모델을 제시하였다.

本 研究에서는 가스-固體表面의 상태를 金屬-半導體 接觸과 같은 형태로 假定하여 空間電荷 모델을 제시하였다. 그리고 공간전하모델을 이용하여 가스 감지소자의 표면에 흡착하는 가스원자의 수를 정량적으로 계산하였다. 또한 Morrison의 모델과 연결하여 가스감지소자의 전도도와 흡착가스의 분압과의 상관관계를 나타내었으며, SnO<sub>2-x</sub>와 SnO<sub>2-x</sub>/Pt 박막형 가스감지소자를 제조하여 가스에 대한 감지특성을 조사하고 이론적인 값과 비교하였다.

II. 空間 電荷 모델

1. 空間電荷모델의 基礎理論

鹼化物 半導體表面에 가스가 吸着될 때 일어날 수 있는 현상은 다음 4가지 경우로 분류할 수 있다<sup>[10]</sup> 즉 (1) n-형 반도체에 흡착하는 陰이온, (2) p-형 반도체에 흡착하는 陰이온, (3) n-형 반도체에 흡착하는 陽이온 및 (4) p-반도체에 흡착하는 陽이온의 경우이다.

먼저 n형 반도체에 陰이온 G<sup>-</sup>로서 흡착되는 경우로는 산소가 흡착되는 것을 들 수 있다. 어떤 原子 G가 반도체의 표면에 접근했을 때 電子가 반도체의 전도대로부터 G로 전달된다. 이때 G<sup>-</sup> 이온이 생긴다. 흡착이 점차 진행되면 반도체 내부에 陽이온이 생기고 表面에 陰이온이 생겨서 空間電荷層이 형성된다. 계속적인 흡착으로 空間電荷가 쌓임에 따라 반도체의 전도대로부터 G로의 電子移動이 점점 어려워진다. 전도대에서의 전자의 공급이 다 소모되었을 때 더 이상의 공급은 價電子帶로부터 와야 하는데 이때는 큰 活性化에너지가 필요하다. 그래서 일반적으로 化學的吸着의 空間電荷層은 單分子層 정도에서 그치고 평형상태에 도달한다. 그러므로 반도체의 전도대 전자의 감소에 따라 반도체의 導電率은 감소한다. 이러한 현상을 결핍형 화학적 吸着 (depletion chemisorption)<sup>[10]</sup> 이라고 한다.

또한 p-形 반도체에 陰이온 G<sup>-</sup> 형태로 흡착하는 경우는 價電子帶로부터 電子가 와야 하므로 價電子帶의 電子가 감소됨에 따라 홀이 생기고 반도체의 導電率은 증가한다. 이러한 현상을 蓄積型 化學的吸着 (cumulative chemisorption)<sup>[10]</sup> 이라고 한다.

표 1 은 化學的吸着의 種類를 정리한 것이다.

2. 空間電荷모델의 定量的 해석

가스가 半導體表面에 吸着될 때 이는 金屬과 半導

표 1. 화학흡착의 형태  
Table 1. Types of chemisorption.

Adsorbed species	Semiconductor	Types of adsorption
G <sup>-</sup>	n type	Depletive
G <sup>-</sup>	p type	Cumulative
G <sup>+</sup>	n type	Cumulative
G <sup>+</sup>	p type	Depletive

體의 接觸과 같은 형태가 되는 것으로 가정하여 金屬-半導體 접촉이론<sup>[11]</sup>으로 가스-반도체 反應機構를 유추할 수 있을 것으로 생각된다. 평형상태라 할 정할 때 표 1의 첫번째 경우에 대하여 생각해 본다. 먼저 다음과 같은 가정을 할 수 있다.

- (1) 흡착된 가스原子는 반도체의 전도대에서 각각 하나의 전자만 가져온다.
- (2) 이온화되지 않은 缺陷의 농도는 반도체 내부와 界面에서 같다.
- (3) 반도체에 중성영역에 비하여 공간전하 영역에서의 자유캐리어 농도는 훨씬 작다.

그림 1은 공간전하모델에서 나타나는 電氣場과 포텐셜에너지를 나타낸 것이다. 위의 가정의 의해 단위면적당 흡착된 가스原子의 수 N<sub>g</sub>는 다음과 같이 표현될 수 있다.

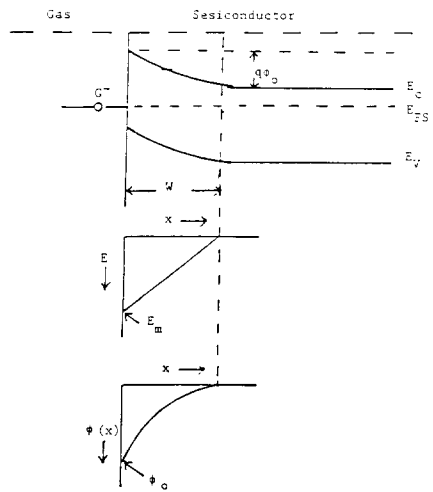


그림 1. 공간전하모델의 전장과 포텐셜분포  
Fig. 1. Electrical field and potential distribution in the space charge model.

$$N_g = W n_e (w) \quad (1)$$

여기서  $W$ 는 空間電荷領域의 길이이고,  $n_e$ 는 단위 체적당 전자의 수이다. Poisson의 방정식은

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} = \frac{qn_e(w)}{\epsilon_s} \quad (2)$$

인데 여기서  $\phi$ 는 전위,  $\rho$ 는 전하밀도,  $\epsilon_s$ 는 공간전 하영역의 유전율 및  $e = -q$ 이다. 식(2)를 풀면

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon_s} n_e(w) x + C_1 \quad (3)$$

이 된다. 그러므로 경계조건에 의해 전장을 구하면

$$\begin{aligned} E &= -\frac{d\phi(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon_s} n_e(W) (W-x) \\ &= E_m \left( 1 - \frac{x}{W} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

$$E_m = \frac{qn_e(W)}{\epsilon_s} W \quad (5)$$

가 된다. 여기서  $E_m$ 은  $x=0$ 에서의 전장이다. 그러므로 식(4)에서 전위와 공간전하영역의 깊이를 구하면

$$\phi(x) = \frac{qn_e(W)}{2\epsilon_s} W^2 \left( 1 - \frac{x}{W} \right)^2 \quad (6)$$

$$\phi(x) = \phi_0 \left( 1 - \frac{x}{W} \right)^2 \quad (7)$$

$$\phi_0 = \frac{qW^2 n_e(W)}{2\epsilon_s} \quad (8)$$

$$W = \left( \frac{2\epsilon_s}{qn_e(W)} \phi_0 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

이 된다. 여기서  $\phi_0$ 는  $x=0$ 일때의 電位이다. 식(9)을 식(1)에 대입하면

$$N_g = \left( \frac{2\epsilon_s n_e(W) \phi_0}{q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

이 된다.

그림 2는 n-형 반도체에 酸素가 吸着했을 때의 에너지 밴드를 나타낸 것이다.<sup>12)</sup>

가스감지소자에 還元性 가스를 注入하면 이온화된 산소에 의해 物理吸着된 표면과 주위가스들과의 상호작용은 그림 2의 에너지 장벽을 낮추고 이것은 컨덕턴스 변화로 나타내어 진다. 이것을 식으로 표시하면 아래와 같다.<sup>13)</sup>

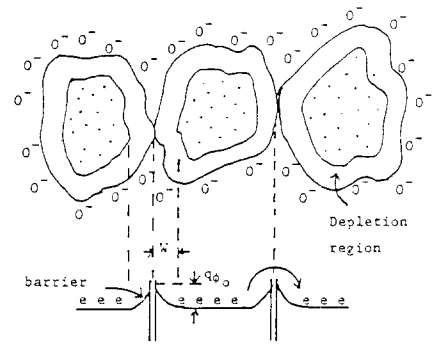
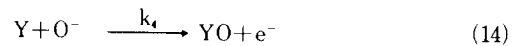
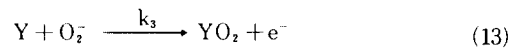


그림 2. 산소가 흡착된 n-형 반도체 분말의 에너지장벽

Fig. 2. Energy barrier of n-type semiconductor powder in oxygen adsorption.



여기서  $k_1, k_{-1}, k_2, k_3$  및  $k_4$ 는 反應常數이고  $Y$ 는 還元性 가스이며  $e^-$ 는 전도대의 전자이다. Lantto 등<sup>13)</sup>은 가스 감지소자에 흡착하는 산소이온의 형태와 CO 가스와의 반응을 연구하였다. 그들의 보고에 의하면 150°C 이하에서는 산소이온의 형태가  $O_2^-$ 나  $O^-$ 의 형태로 CO가스와 반응하지만  $O_2^-$ 와 CO가스와 반응은 CO가스의 분압에 거의 의존하지 않는다고 한다. 그러므로 정상상태에서 식(11), (12) 및 (14)에 質量作用法則을 적용하면

$$[O_2^-] = k_1 n_s [O_2] / (k_{-1} + k_2 n_s) \quad (15)$$

$$[O^-] = (2k_2 n_s / k_4 [Y]) (k_1 n_s [O_2] / (k_{-1} + k_2 n_s)) \quad (16)$$

이 된다. 여기서  $n_s$ 는 表面 電子密度이다. 산소의 두 가지 상태를 합하여 전체의 상태밀도  $N_t$ 를 구하여  $n_s$ 항에 대해 정리하면

$$\{ 2k_1 k_2 [O_2] / k_4 [Y] \}^2 n_s + \{ k_1 [O_2] - k_2 N_t \} n_s = k_{-1} N_t \quad (17)$$

가 된다. 소자의 導電率  $\sigma$ 는

$$\sigma = ne \mu \quad (18)$$

인데,  $n$ 은 캐리어농도이고  $\mu$ 는 그 移動度이다. 따라서 소자의 저항  $R_s$ 를  $n_s$ 의 함수로 나타낼 수 있다.

$$R_s = \alpha / n_s \quad (19)$$

여기서  $\alpha$ 는 비례상수이다. 또한 환원성가스의 농도  $[Y]$ 는 가스분압  $P_Y$ 로 나타내 질 수 있으므로 식 (17)에서  $n_s$ 와  $P_Y$ 의 관계를 구하면  $n_s$ 는  $P_Y^{1/2}$ 에 비례하게 된다. 그러므로

$$R_s = \beta P_Y^{-1/2} \quad (20)$$

이 되고 이것을 감도로 나타내면

$$\frac{G_0 - G_s}{G_0} = \gamma P_Y^{1/2} - 1 \quad (21)$$

로 표현된다. 즉 감도는 가스농도의 1/2乘에 비례함을 알 수 있다. 여기서  $G_0$ 는 공기중의 소자 컨덕턴스이며  $G_s$ 는 가스흡착 후의 소자 컨덕턴스이다. 또한  $\beta, \gamma$ 는 상수이다.

### III. 實驗 및 考察

本 實驗에서는 素子製造를 위해 전자선 가열증착법으로  $SnO_2$ 를 主物質로 하고 촉매로서 Pt를 첨가하였다. 이때 사용된 基板은 7,000Å의 酸化膜를 成長시킨 실리콘웨이퍼였다.<sup>14)</sup> 제조된  $SnO_2-x$  박막과  $SnO_2-x/Pt$  박막을 이용하여 Hall 소자를 만들고 Hall 효과를 측정하였다. 나타나는 모든 Hall 전압은 構造的 補正因子 (correction factor)를 고려하였으며 선형영역의 값을 이용하였다.<sup>15)</sup> Hall 효과에서 나타나는 캐리어의 농도는

$$n = \frac{I_x B_z}{et V_y} \quad (22)$$

로 나타낸다. 여기서  $I$ 는 전류,  $B$ 는 자장,  $t$ 는 막의 두께 그리고  $V$ 는 측정할 수 있는 전압이며  $x, y$  및  $z$ 는 각각 방향을 나타낸다. 두께 1μm인  $SnO_2-x$  박막의 경우 전류가 5mA이고 자장의 세기가 1KG인 경우 Hall 전압은 약 53.32mV였다. 그러므로 식 (22)에 의해  $SnO_2-x$  박막의 캐리어농도는  $7.81 \times 10^{16}/cm^3$ 임을 알 수 있다. 또한 Hall 계수  $R_H$ , 비저항  $\rho_H$  및 전자의 이동도  $\mu_n$ 는

$$R_H = - (en)^{-1} \quad (23)$$

$$\rho_H = \frac{R W_0 t}{L} \quad (24)$$

$$\mu_n = \frac{R_H}{\rho} \quad (25)$$

로 나타낸다. 여기서  $R$ 은 전류를 흘리는 방향의 소자저항,  $W_0$ 는 소자의 폭, 그리고  $L$ 은 소자의 길이이다. 표 2는 Hall 측정에서 구한 전기적 파라미터들이다.

표 2. Hall 소자의 전기적 파라미터  
Table 2. Electrical parameters of Hall devices.

Parameter	Carrier concentration ( $cm^{-3}$ )	Hall coefficient ( $cm^2/C$ )	Resistivity ( $\Omega \cdot cm$ )	Mobility ( $cm^2/V \cdot sec$ )
$SnO_2-x$ film	$7.81 \times 10^{16}$	-80.23	1.03	77.9
$SnO_2-x/Pt$ film	$5.92 \times 10^{18}$	-1.056	$7.3 \times 10^{-7}$	14.47

Temperature: 300°K  
Sample thickness: 1μm

n-형 반도체에서 모든 도우너 결합준위가 전도대에 전자를 준다면 식 (10)의  $n_e(W)$ 도 도우너농도  $N_d$ 가 된다.  $SnO_2$ 의 表面電位는 약 1V,<sup>16)</sup> 誘電率은  $2.12 \times 10^{-12} F/cm$ <sup>16)</sup> 그리고  $N_d$ 는 약  $7.81 \times 10^{16}$  개/ $cm^3$ 이므로  $N_g$ 는 약  $1.42 \times 10^{12}$  개/ $cm^2$ 가 된다. 일반적으로 금속산화물표면의 단위 면적당 원자수는 약  $10^{15}$  개이므로 결핍형흡착의 coverage는 1% 미만인 것을 알 수 있다.

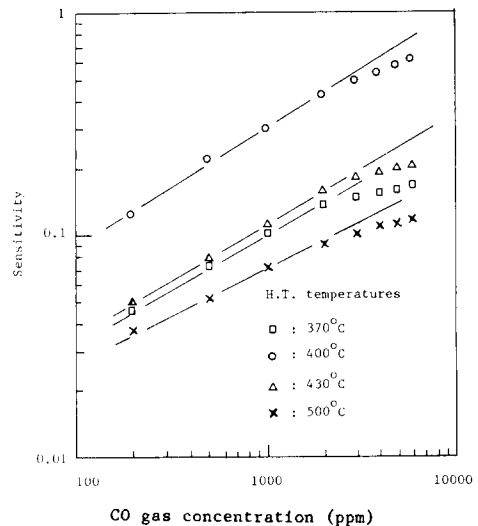


그림 3.  $SnO_2-x/Pt$  박막형 가스감지소자의 열처리 온도에 대한 CO 가스 감도특성.  
Fig. 3. Sensitivities to CO gas for heat treatment temperatures of  $SnO_2-x/Pt$  thin film gas sensors.

그림 3 은 熱處理時間을 2시간으로 하고 소자의 動作溫度를 300°C 로 하였을 때  $\text{SnO}_{2-x}/\text{Pt}$  박막의 열처리온도에 따른 가스감지특성을 log-log 그래프로 나타낸 것이다. 그림에서 CO가스의 농도가 2,000ppm 까지는 식 (2)에서와 같이 기울기가 약 1/2로 가스감지 모델과 비교적 일치함을 알 수 있다. 그러나 그 이상의 가스농도에서는 기울기가 다소 감소함을 알 수 있는데 이것은 고체표면에서 반응에 의해 소모되어지는 단위시간 당 가스의 수는 가스의 分圧이 높아지면 제한된 값까지 증가하여 포화되어 진다는 R-E機構 (Rideal-Eley mechanism)<sup>[17]</sup>로 설명할 수 있다. 즉 CO가스의 분압이 높아져도 흡착된 가스의 소모량은 제한된 값에서 포화되기 때문이다.

그림 4 는 열처리온도를 400°C 로 하고 熱處理時間에 따른 감도를 나타낸 것이다. 여기서도 기울기가 약 1/2이 되었으며 열처리시간이 2시간인 경우 비교적 감도가 높음을 알 수 있다.

#### IV. 結 論

가스와 固體表面의 狀態를 金屬-半導體 接觸과 같은 형태로 가정하여 空間電荷 모델을 제시하고 Morrison理論에 적용하여 가스감지 모델을 設定하였다. 또한  $\text{SnO}_{2-x}$ 와  $\text{SnO}_{2-x}/\text{Pt}$  薄膜形 가스감지 소자를

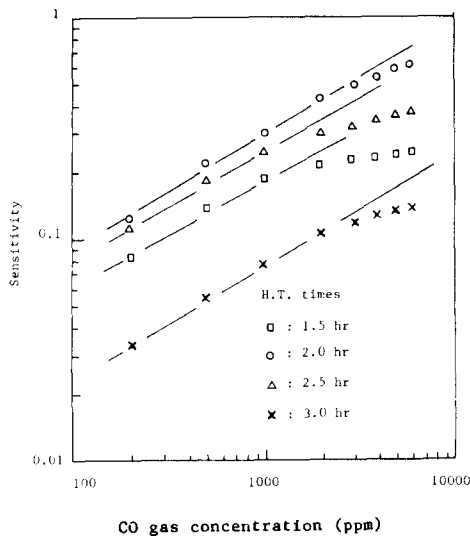


그림 4.  $\text{SnO}_{2-x}/\text{Pt}$  박막형 가스감지소자의 열처리시간에 대한 CO가스 감도특성.

Fig. 4. Sensitivities to CO gas for heat treatment times of  $\text{SnO}_{2-x}/\text{Pt}$  thin film gas sensors.

製造하여 Hall 효과 및 CO가스 감도특성을 조사하였다.

$\text{SnO}_{2-x}$  박막과  $\text{SnO}_{2-x}/\text{Pt}$  박막의 Hall 효과를 측정할 결과 캐리어농도는 각각 약  $7.81 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  및 약  $5.92 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 였다.

空間電荷모델로 부터 固體表面에 單位面積 當 吸着하는 가스원자의 수를 계산한 결과 약  $10^{12}$ 개로 결핍형 흡착의 경우 coverage는 1% 미만인 것을 알 수 있었다.  $\text{SnO}_{2-x}/\text{Pt}$  박막형 가스감지소자의 CO 가스에 대한 감도는 가스농도가 2,000ppm 까지는 농도의 1/2乘에 비례하여 비교적 가스감지모델과 일치하였고 그 이상의 농도에서는 R-E기구에 따라 기울기가 감소하였다.

#### 參 考 文 獻

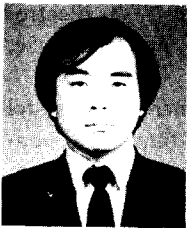
- [1] T. Seiyam, et al., Anal. Chem., vol. 34, p. 1502, 1962.
- [2] I. Lundstrom, et al., "A hydrogen sensitive MOSFET," Appl. Phys. Letts., vol. 26, pp. 55-57, 1975.
- [3] M. Nitta and M. Haradome, "CO gas detection by  $\text{ThO}_2$ -Doped  $\text{SnO}_2$ ," J. of Elect. Materials, vol. 8, no. 5, pp. 571-580, 1979.
- [4] N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, "Effects of additives on semiconductor gas sensors," Sensors and Actuators, vol. 4, pp. 283-289, 1983.
- [5] 清山哲郎 外, "化學センサ", 講談社, 東京, pp. 1~12(1982).
- [6] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical properties of  $\text{SnO}_2$  materials," J. Electrochem. Soc., vol. 123, no. 7, pp. 199c-205c, 1976.
- [7] H. Windischmann and P. mark, "A model for the operation of a thin-film  $\text{SnO}_x$  conductance-modulation CO sensor," J. Electrochem. Soc., vol. 126, no. 4, pp. 627-633, 1979.
- [8] R. Cooper and G. Advani, "Gas sensing mechanisms in  $\text{SnO}_2$  thin. films," J. of Elect. Materials, vol. 10, no. 3, pp. 455-472, 1981.
- [9] S.R. Morrison, "Mechanism of semiconductor gas sensor operation," Sensors and Actuators, vol. 11, pp. 283-287, 1987.
- [10] A. Clark, "The chemisorptive bond," Academic Press, New York, pp. 81-87, 1974.

- [11] L. Sharma, "Metal-semiconductor schottky barrier junctions and their applications," Plenum Press, New York, pp. 27-29, 1984.
- [12] S.R. Morrison, "Selectivity in semiconductor gas sensors," Sensors and Actuators, vol. 12, pp. 425-440, 1987.
- [13] V. Lantto and P. Romppainen, "Electrical studies on the reactions of CO with different oxygen species on SnO<sub>2</sub> surfaces," Surface Science, vol. 192, pp. 243-264, 1987.
- [14] 이성필, 정완영, 이덕동, 손병기, "SnO<sub>x</sub>/Pt 박막 가스감지소자의 제조 및 그 감지 특성", 전자공학회 논문지, Vol. 25, No. 11, pp. 42-49 (1988).
- [15] H. Weiss, "Semiconductors and semimetals vol. 1," Academic Press, Inc., pp. 317-324, 1984.
- [16] S.C. Chang, "Sensing mechanisms in thin film tin oxide," Proc. Meet., Fukuoka, Japan, pp. 19-22, 1983.
- [17] F. Wilkinson, "Chemical kinetics and reaction mechanisms," Van Nostrand Reinhold Co., New York, pp. 230-234, 1980.

---

 著 者 紹 介
 

---



李 聖 弼 (正會員)

1957年 5月 13日生. 1983年 2月 경북대학교 공과대학 전자공학과 졸업(B. S). 1985年 2月 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(M. S). 1989年 2月 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(Ph. D)

1988年 3月~현재 경남대학교 전자공학과 전임강사. 주관심 분야는 sensor modeling 및 smart sensor 개발임.

李 德 東 (正會員)

第 25 卷 第 11 號 參照

현재 경북대학교 공과대학 전자공학과 교수

孫 炳 榮 (正會員)

第 25 卷 第 11 號 參照

현재 경북대학교 공과대학 전자공학과 교수