

## Pd활성제와 열처리 온도에 의한 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가스센서에 미치는 감응 효과

전 춘 생

인하대학교 공과대학 전기공학과

The effect of Pd activator and annealing temperatures on the response  
characteristics of the SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensor

Cheon Chun Sang

Dept. of Engineering, Inha University, Incheon 402-751

**초 록** 이 논문은 SnO<sub>2</sub>에 소량의 Pd를 첨가하여 이것을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판위에 진공증착시켜 가스소자를 제작한 후, 소자의 감지특성에 영향을 미치는 열처리 온도, 소자의 온도, Pd의 첨가량의 변화 효과를 조사한 것이다. 소자의 열처리 온도가 550°C일때와 소자의 동작온도가 350°C일때 ethanol gas에 접촉시 소자 저항이 가장 낮았다. Pd 1 wt%를 첨가한 경우 에탄올 가스에 대한 소자의 감지특성이 가장 양호하였으며, 저농도 영역에서 특히 우수하였다.

**Abstract** This paper is aimed to study the effect of Pd activator, the annealing temperature, and operating temperatures on the response characteristics of the SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensor.

The resistance of device has shown minimum value when annealing temperature and operating temperature of device are 550°C and 350°C respectively in ethanol gas. And the response characteristics of the device showed the best results when 1wt% Pd was added to SnO<sub>2</sub> especially in low concentration of ethanol gas.

### 1. 서 론

최근 반도체기술이 급속하게 발전함에 따라 microprocessor를 기초로 한 정보처리기술이 향상되고 있어 이에 따른 sensor에 관한 관심이 높아가고 있다. 그러나 가스센서에 관한 연구가 진행되어 온 것은 비교적 최근의 일이며 현재 여러가지 요구에 응답하는 것은 아직 충분하지 못하다<sup>1-4)</sup>. 가스센서는 1962년 일본의 T. Seiyama<sup>5)</sup>등이 반도체소자인 산화아연막을 이용한 가스검출을 제안하고 그후 SnO<sub>2</sub>나 CdO도 이용할 수 있다는 사실을 명확히 하였다<sup>5, 6)</sup>. SnO<sub>2</sub>계에 대해서는 1971년 부터 지금까지 清山, 二田<sup>7, 8)</sup> 등에 의해 계속 연구되어 왔다. 가스 누출 감지에 쓰여진 가스센서는 반도체 표면에 가스의 흡탈착에 의해 전기전도도의 변화를 이용한 것이며 크게 나누어 반도체식과 접촉연소식이 있다<sup>1, 2)</sup>. 이제까

지 연구되어온 가스센서의 대부분은 소결체에 대한 것이었으나 결점이 많아 최근에는 박막형 반도체에 대한 물리적 화학적 작용을 이용하여 기체 성분을 검출하는 방법이 고안되어 연구가 활발히 진행되고 있다. 박막형 반도체식 가스센서는 제작 방법과 취급이 간단하며, 가격이 매우 저렴하고, 가스 농도에 관계없이 감도가 크다는 이점이 있는 반면에 안정성이 나쁘고, 열화가 비교적 빠르고, 또 가스식별 능력이 부족하며, 또 각 소자 특성이 일정하지 못하다는 결점을 지니고 있다<sup>1-3)</sup>. 이러한 결점을 개선하기 위해서 급속 산화물인 SnO<sub>2</sub> 박막에 Pd나 기타 활성제가 되는 약간의 다른 물질을 첨가시켜 가스 응답성과 응답속도를 빠르게 하고 안정성을 향상시킨 소자를 개발하고자 본 연구를 시작한 것이다.

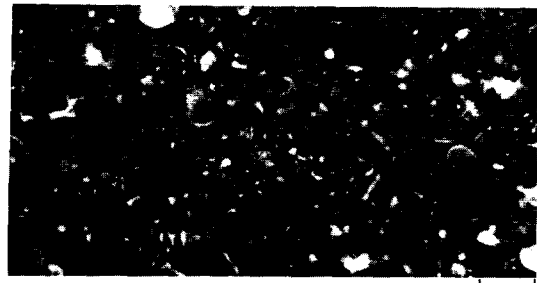
일반적으로 박막은 제작방법에 따라 전기적, 물리적, 화학적 특성이 달라질 수 있다<sup>9, 10)</sup>.

SnO<sub>2</sub> 박막의 증착은 진공증착(Vacuum Evaporation), 스퍼터링(Sputtering)과 같은 물리적인 방법과 분무(Spray), CVD(Cheical Vapor Deposition)과 같은 화학적 방법등으로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 n형 반도체인 SnO<sub>2</sub>에 Pd를 첨가하여 진공증착법을 이용하여 SnO<sub>2</sub> 박막소자를 제작하고 이들을 여러 가스 분위기중에서의 전기적 응답 특성을 측정, 조사하였다.

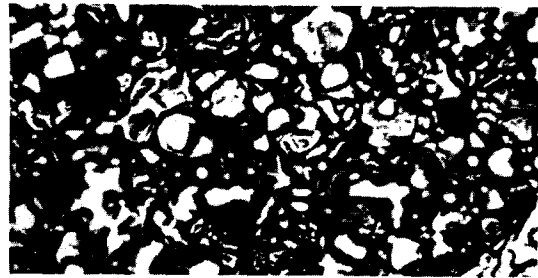
## 2. 실험방법 및 장치

### 2-1. 시편제작

본 실험에 사용한 진공증착 장치는 배기속도 330 l/min인 유희전 펌프(英, Edward製 ED-330)와 10<sup>-7</sup>torr까지 배기가능한 유확산 펌프(韓, 고려화학)로 구성되었으며 bell jar 내부구조는 Fig 1-2와 같이 장치하였다. 증발물질은 SnO<sub>2</sub>(美, Purity 99.9999%, m.p 999°C, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였으며, 첨가물로 Pd(日, m.p 1,555°C Wako Pure Chemical Ind. Ltd.)를 미소량 넣기위해, 2증발원증착법을 이용하여 동시에 진공증착시켰다. SnO<sub>2</sub> 및 Pd 증발원 히타와 기관사이의 거리는 약 14cm이고 그 중간에 설치된 shutter를 사용하여 증착시간을 조절하였다. 이 증발원 히타는 나선형 tungsten wire(0.5mmφ×3분)이며 기관히타는 tungsten halogen lamp에 반사갓을 설치하여 기관의 온도를 조정하였으며, 기관의 온도는 열전대(C.A)를 이용하여 측정하였다. 이때 bell jar내부의 진공도는 1.0×10<sup>-6</sup>torr로 유지시켰다. 기관은 소자온도 변화에 대한 열적 안정성이 좋아야하므로 고순도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기관을 사용하였다. 기관의 세척은 중성세제를 사용하여 기관의 지방분을 제거하고, 흐르는 물에 세척하여 초음파 세정을 한 후 증류수, acetone으로 닦아내었다. 그리고 400°C 항온조에서 30분정도 건조시켜 이용하였다. 기관에 증착된 SnO<sub>2</sub>의 결정성 향상과 결정입자의 성장을 위하여 소자를 공기중에서 400-600°C에서 30분간 열처리 하였으며, 열처리 할 때에는 온도상승속도가 하강속도를 조절하였는데 이것은 소자열처리시 증착막과 기관과의 열팽창률이 다르므로 열적 변형은 주지 않기 위하여 노내의 승온속도를 3.0°C/min, 하강속도를 승온속도보다 천천히 공기중



(a) Not Annealed



(b) T<sub>Ann</sub> = 550°C

Fig. 1-1. Surface morphology of SnO<sub>2</sub> films (a) as evaporated (b) annealed at 550°C

에서 냉각시켰다. 또 박막의 3D면을 관찰하기 위하여 SnO<sub>2</sub> 박막을 10% HNO<sub>3</sub> 용액으로 20-30초 동안 etching한 후 증류수로 세척하고 건조시켰다. 그리고 이것을 금속현미경(日, Versamet-2 Union 7033)을 사용하여 1000배 배율로 사진을 촬영하였다.(Fig. 1-1 참조)

증착막의 크기는 8mm×16mm로 제작하였다. 박막의 두께는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 현미경용 slide glass를 substrate holder에 함께 놓고 증착시킨 후 SnO<sub>2</sub> 박막위에 다시 Al을 증착하며 광간섭현상을 이용한 interferometer로 측정하였다. 그 결과 2,500-8,000 Å의 두께를 얻을 수 있었다. 이때 증착된 SnO<sub>2</sub>박막은 황색을 띠었으며 열처리 후 옅은 회색을 나타내었고 Pd를 미소량 첨가하였을 때는 암황색을 나타내었다. 증착막에 silver paste로 전극을 부착하였으며, 접합면의 ohmic contact를 확인하기

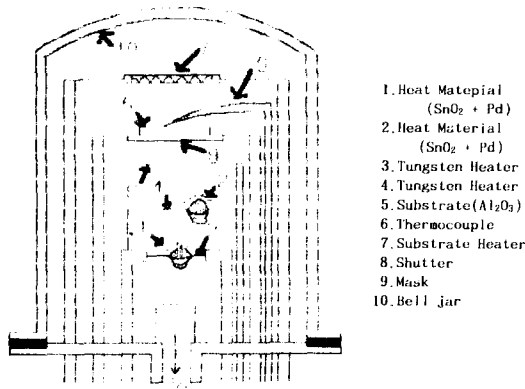


Fig. 1-2. A schematic diagram of vacuum evaporation system

위하여 curve tracer(日, Aaron BS-601)를 사용하였다.

### 2-2 실험방법

SnO<sub>2</sub> 박막소자를 제작하여 가스분위기 속에서 소자의 감도특성을 조사하기 위한 실험장치는 Fig. 1-3이며 (a)는 측정회로도이고, (b)는 test chamber를 나타낸 것이다.

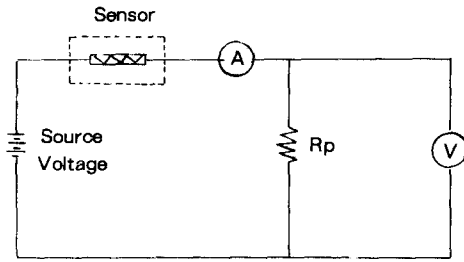
Fig. 1-3(a)와 같이 소자에 5V의 직류전압을 인가하여 흐르는 전류의 측정용으로 진압강화를 위해 0.5-10 KΩ의 저항을 소자와 직렬로 연결하였을때 가스감지에 의한 소자의 저항변화를 digital multimeter(美, Fluke 8024 A)로 측정하였다. 이때 저항의 양단에 전압변화를 측정하여 가스농도변화에 대한 소자의 감응특성을 조사할 수 있었다.

가스에 대한 감응도의 실험은 Fig. 1-3(b)와 같이 바람등의 외부영향을 막기 위해 chamber(용적은 14,300cc) 내에 소자를 넣고 소자하부의 heater를 이용하여 온도를 조절하였으며 소자 온도는, 250-450°C의 범위내에서 각 온도마다 일정한 값을 유지하면서 실험하였다.

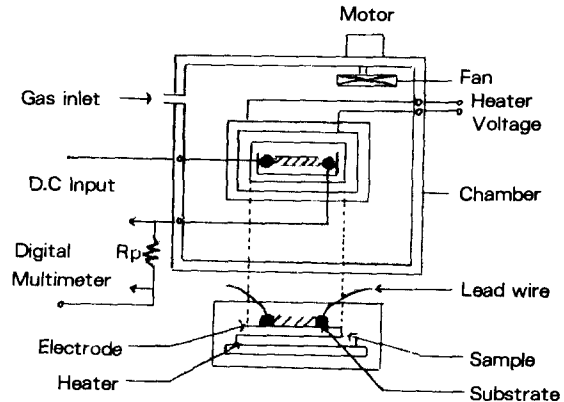
가스를 변화시키기 위해서 작은 주사기를 이용하여 chamber내에 gas를 주입하였다. 그리고 chamber내를 fan으로 60초 교반시킨후 소자의 저항이 안정되는 120초 이후에 소자 저항을 측정하여 가스 감시 특성을 조사하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2-1은 에탄올 가스와 LPG의 농도변화



(a)



(b)

Fig. 1-3. Schematic diagram of experimental circuit apparatus.

에 대한 SnO<sub>2</sub>박막소자의 저항변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 SnO<sub>2</sub>결정이 나타내는 n형 반도체는 SnO<sub>2</sub>의 비화학양론에 근거하여 전자를 trap하고 있는 격자산소의 결함(빈자리)에 의해 주어진 donor에 기인한다고 생각한다. SnO<sub>2</sub>결정이 공기중에서 어느 정도 높은 온도로 유지되면 산소가 표면부근의 donor level에서 전자를 뺏어 부전하를 갖고 해리흡착하여 SnO<sub>2</sub>결정 내부로 부터 표면으로 전위장벽이 형성된다. 대기중과 같은 일정 산소분압하에 있어서 소자가 일정온도를 유지하고 있을 때 소자의 표면흡착산소량은 일정상태에 있으므로 깨끗한 대기중의 전도성은 일정하게 유지된다. 이러한 상태에 있어서 에탄올 가스와 같은 환원성 가스(전자제공성 가스) 분위기가 나타나면 그 가스가 SnO<sub>2</sub>표면의 전자공여에 의한 정전하흡착이나 흡착산소와의 상호작용에 의해 입자간의 전위장벽이 낮아져 소자의 전도성이 증가한다. 에탄올 가스의 분해개시온도 273°C 이상에서 분해속

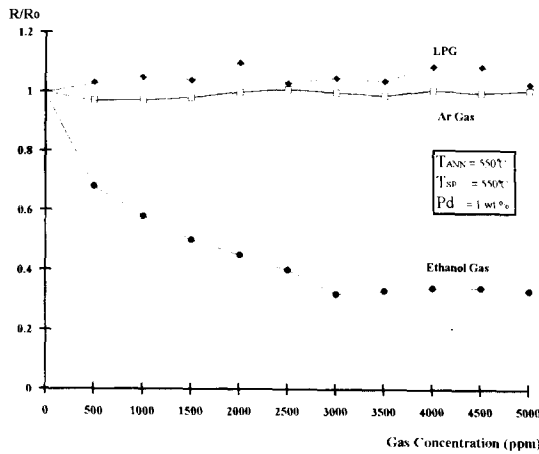
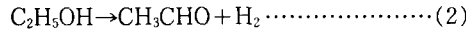


Fig. 2-1. Relative resistance as a function of gas concentration for various gases.

도는 크게 되고 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 ethylene이 주생성물로 되지만 먼저 에탄올이 SnO<sub>2</sub>에 의해



로 접촉분해가 일어나 분해 중간물인 아세트알데히드나 H<sub>2</sub>등의 환원성 가스가 n형 SnO<sub>2</sub> 반도체 박막소자에 전자를 주면서 정전기적 흡착을 한다. 이리하여 이 소자에 들어온 외부전자는 소자 자신이 갖고 있는 양이온을 속박하게 된다. 이때문에 전도대에 있어서 전류에 기여하는 전도성 전자의 재결합의 확률은 감소하므로, 자유 전자수는 증가하는 것이 되어 소자의 저항치는 감소한다. 그리고 불활성 가스인 알곤 가스에 대해서는 가스 농도의 변화에 관계없이 소자의 저항값이 일정하게 유지된다. 한편 LP가스에 대해서는 소자의 저항이 다소 증가하였으나 그 변화폭이 미세하여 가스 농도 변화에 대한 SnO<sub>2</sub> 박막소자가 가스 선택성에 있어 에탄올 가스에 대해서 좋은 감도를 나타낸다. Pd를 미소량 첨가하면 이 경우엔 불순물 준위의 acceptor와 같이(다른 경우에는 donor로써) 전자를 환원성가스에서 받아 이것을 양이온으로 소자표면에 흡착시켜 소자저항을 감소하게 하므로 acceptor로 작용한다고 본다.

일반적으로 화합물 반도체등의 증착에 있어 기판온도 그리고 열처리온도는 결정성이나 그 표면의 물리, 화학적 특성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다<sup>9~11)</sup>.

Fig. 2-2는 공기중에 각각의 열처리 온도에서 gas 농도와 저항의 관계에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 가스감응특성에 커다란 영향을 미치는 것은 증착 후 공기중에서의 열처리라고 생각한다. SnO<sub>2</sub>를 진공증착할 경우 SnO<sub>2</sub> 박막은 SnO<sub>2</sub>, SnO, Sn이 섞여 있는 비정질 상태라고 생각하여 주요성분인 SnO<sub>2</sub>의 결정성장을 향상시키기 위하여 공기중에서 열처리하였다.

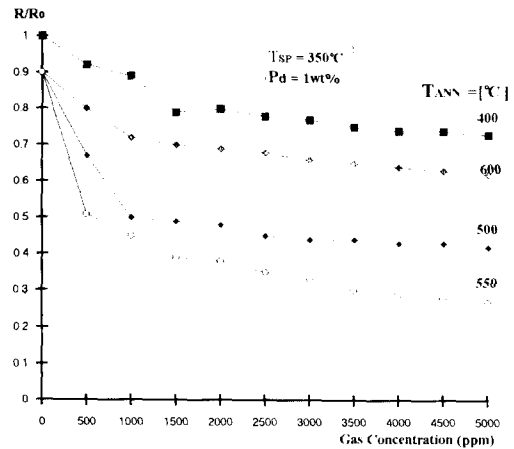


Fig. 2-2. Relative resistance as a function of ethanol gas concentration for various annealing temperature.

금속현미경으로 Fig. 1-1과 같이 0.2-8μm 크기의 grain을 관찰할 수 있었는데 열처리를 시킨 것이 grain이 컸으며 소자의 저항은 더 적었다. 결국 SnO<sub>2</sub>박막의 비저항은 grain의 크기에 영향이 있다고 생각되며 이러한 공기중에서의 열처리는 소자온도(T<sub>sub</sub>)를 350°C 정도로 유지하여 실험하였기 때문에 400°C 이하의 열처리는 의미가 없고 600°C 이상의 온도에서는 감응이 좋지 않아서 400-600°C의 온도범위내에서 변화시키면서 감도특성을 조사하였다. 그 결과 550°C에서 최대의 감도를 얻을 수 있었다. 일반적으로 가스센서의 감도특성은 소자온도에 의해 커다란 변화가 나타난다고 보고되고 있다<sup>12)</sup>. 그러므로 본 연구실에서 제작한 모든 소자에 대해서는 소자 하부에 히터를 설치하여 소자온도를 조절하면서 실험하였다. 소자온도가 저온일 경우에는 가스의 화학흡착이 완만하기 때문에 소자온도를 어느 정도 상승시키면 흡착 온도는 빨라지지

만 어느 한계이상이면 평형 흡착량은 감소하므로 소자 표면상에서의 흡착량에는 최적의 온도가 존재한다. 실험 결과는 Fig. 2-3와 같이 된다.

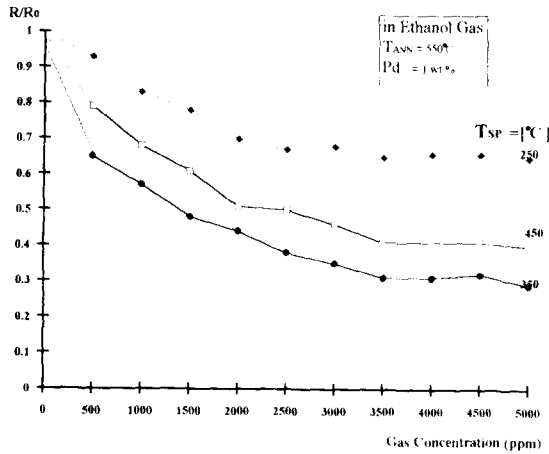


Fig. 2-3. Relative resistance as a function of ethanol gas concentration for various substrate temperature.

소자온도를 250-450°C의 범위에서 온도를 변화시켜 특성을 조사한 결과 소자온도가 약 350°C에서 최대의 저항변화를 나타내었다. Fig. 2-4는 소자의 저항 변화에 대한 Pd 활성제의 영향을 나타낸 것이다. 소자 제작시 하

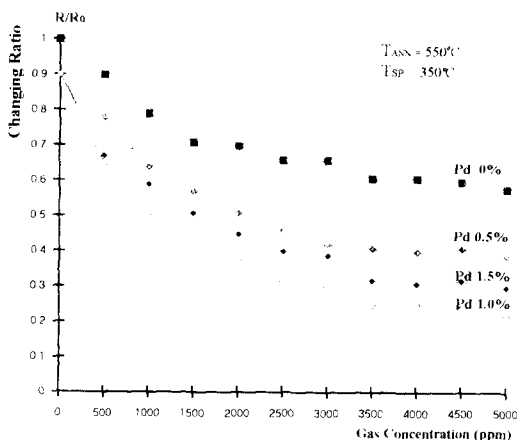


Fig. 2-4. Relative resistance as a function of ethanol gas concentration for various Pd doping amount.

여 진공증착으로 Pd를 첨가<sup>8)</sup>시켜 열처리하면 Pd는 대부분 PdO로써 존재한다고 추정된다.

Pd를 SnO<sub>2</sub>박막소자에 증착시켜 활성화하면 에탄올 분해시의 중간물인 수소가 SnO<sub>2</sub>박막 위에 ion화되어 산소의 활성화흡착을 촉진시킨다. 그래서 Pd를 첨가한 SnO<sub>2</sub>박막소자는 보통의 SnO<sub>2</sub>박막소자에 비하여 가스감지능력을 훨씬 좋게 한다고 본다. 즉, 소자의 가스감지 mechanism을 바꾸는 것은 아니고 어느 정도 감지능력의 증감을 갖게 하는 것으로 사료된다. 그러나 Pd의 양이 1.0wt% 이상이 되면 SnO<sub>2</sub>의 단결정이 이루어지지 않아 반도체에 대한 Pd의 불순물로서의 기여도가 감소하여 마지막 두 곡선이 반전하게 된다고 생각된다. Fig. 2-5는 가스농도변화에 대한 소자저항의 변화율을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 에탄올 가스에 대한 저농도영역(0-1000ppm)에서는 저항변화율이 45%가 되어 감도가 우수하였으며 고농도영역(4,000-5,000ppm)에서는 가스흡착의 포화현상이 일어나 변화율이 5%로 적어져 응답특성이 좋지 않았다. 그러므로 SnO<sub>2</sub>박막소자는 가스의 저농도 영역에서 뛰어난 감지특성을 나타냄을 알 수 있다.

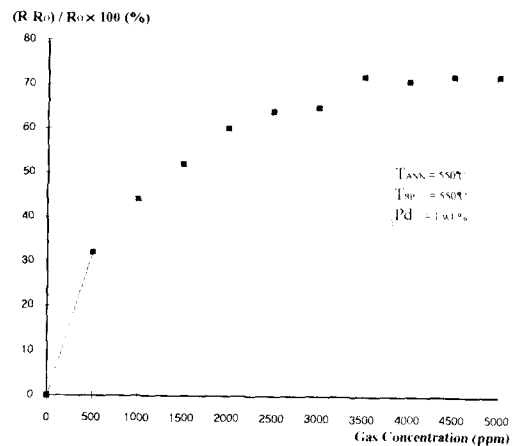


Fig. 2-5. Resistance changing ratio((R-R<sub>0</sub>)/R<sub>0</sub> 100) as a function of gas concentration.

#### 4. 결 론

가스감응소자의 특성을 향상시키기 위하여 SnO<sub>2</sub>에 소량의 Pd를 첨가하고 이것을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판위에 진공증착시켜 감가소자를 제작한 후 소자의 감도에 영향을 미치는 열처리온도,

소자의 가열온도, Pd의 첨가량을 변화시키면서 가스분위기내에서의 감지특성을 조사한 것이다. 그 실험 결과는 다음과 같다.

1) 소자의 열처리 온도가 550°C일때와 감지소자의 온도가 350°C일때 SnO<sub>2</sub> sensor의 ethanol gas에 접촉시 소자 저항이 가장 작아졌다.

2) Pd 1wt%를 첨가한 경우 에탄올 가스에 대한 소자의 감지특성이 가장 좋았으며 저농도 영역에서 특히 우수하였다.

### 참 고 문 헌

1. 高橋 清 : 센서 技術入門, 工業調査會, pp. 111-130, (1980)
2. 一瀬 昇, 小林哲二 : 센서와 그 應用, 綜合電子出版社, pp. 151-160(1980)
3. 砂原將三郎 : 電子技術, Vol. 21, No. 9, pp. 50-56(1979)
4. 一瀬 昇, 大態 英夫 : 應用物理, Vol. 45, No. 12 pp. 1183-1188(1976)
5. T. Seiyama, S. Kagawa : Anal Chem, Vol. 38, No. 8 pp. 1069-1073(1966)
6. 新田正義, 兼房眞二, 武田義章, 原留美吉 : 電子裝置合同研究會資料, EDD-76-39. (1976)
7. 清山 哲郎, 山添 昇, 二田 穂積 : 電子科學, Vol. 21, No. 5 pp. 53-60(1971)
8. 清山哲郎, 二田穂積, 江浪, 筆子, 山添昇 : 電氣化學, Vol. 40 No. 3 pp. 244-249 (1972)
9. J. Aboaf and C. Marcotte : "Chemical Composition and Electrical Properties of Tin Oxide Films Prepared by Vapor Deposition" J. Electrochem Soc. Solid State Science and Technology, Vol. 120, No. 5 pp. 702-703(1973)
10. K. Ishiguro, T. Sasaki, T. Arai, I. Imai : "Optical and Electrical Properties of Tin Oxide Films.", J. of the phys. Soc. of Japan, Vol. 13, No. 3, pp. 296-304(1958)
11. 大藪多可志 : 信學論(C), Vol 65 -C, No. 2 pp. 104-111 (1982)
12. 大藪多可志 : 信學論(C), Vol 62 -C, No. 10 pp. 733-735 (1979)