창 립
40주년학술대회
논문87-G-20-6

Al^{3+} 이온이 첨가된 ZnO 반도체 가스센서의 전기적 특성에 관한 연구.

정 의 남*, 이 건 형, 김 종 대, 김 창 욱
광운대학 전자재료공학 과

A Study on the Electrical Characterisitics of Al^{3+}-doped ZnO Semiconductor Gas Sensor.

Yui-Nam Joung, Keon-Hyeoug Lee, Chang-Ook Kim, Jong-Dae Kim.
Kwang Woon Univ., Electronic Material Eng. Dep.

Abstract

In this thesis, ZnO semiconductor gas sensors doped by the Al^{3+} were fabricated by the miexed oxide method.

The specimens were sintered for 5(hr) at 1000-1200°C and the I-V, sensitivity were investigated in acetone gas or ammonia gas.

As a result, I-V curves of specimens as a function of temperature variation showed characteristics of linear resistor that the current was proportional to the temperature at constant voltage.

For the sensitivity of acetone, 1Wt Al^{3+}-ZnO has the hight 0.91, ammonia gas, 2Wt Al^{3+}- ZnO specimen has the hight 0.90.

Hence, the operating temperature of specimens were both 300°C.

1. 서 론

금속 산화물을 이용한반도체 가스센서(Gas sensor)에 대한 연구가 가스에 의한 사고를 방재하고 환경 안전면에서 활발이 진행되고 있다. 반도체 가스센서의 주된 모물질은 ZnO, SnO_2, TiO_2와 같은 금속 산화물이 사용된다. ZnO 는 또한 세라믹(ceramic)형, 후막 (thick film)형, 박막(thin film)형, MOS 형등 여러가지 소자형태로 제작시, 가스 감지효과가 높으므로 가스 감지소자의 대표적인 모물질로 사용되고 있다. 가스센서에 관한 연구는 고체표면과 기체 상호간의 반응을 정성·정량적으로 분석한 여러 학자들에 의해 이루어 졌는데 반도체 기술의 진보에 따라 1953년 Hauff 와 Weit 등이 반도체 입계층 (Grain boundary) 이론을 발표 하므로써, 금속 산화물 반도체 표면에 흡착된 가스에 의한 소자의 반응전도 기구에 대한 연구가 시작되었으며, 1962년 T.Seiyama 에 의해 반도체 성질을 이용한 가스 감지소자가 최초로 발표 되었다. ZnO 에 관한 연구는 1934년 H.S. Taylor가 수소와 ZnO 의 화학흡착에 관한 연구를 발표 하였고, 1960년 S.R. Morrison 이 ZnO 흡착에서의 표면 장벽효과를 연구 하였고, 또한, 1972년에 N. Taguchi에 의해 각종 가연성 가스에 광범위하게 감지효과를 갖는 세라믹형 센서가 개발 되었다. 1975년 J.C. Yen 는 ZnO 을 사용하여 산소(Oxygen) 흡수에 관하여 연구 발표 되었고, 1982년에 G. Heiland 는 ZnO 전기 전도도에 관한 이론을 제시 하였다.

최근에 각종 전자 소자들의 소형·경량화 경향에 따라 T. Oyabu 등에 의해 박막 실험이 행하여졌고, MOS 기술을 이용한 가스감지소자가 개발되고 있다.

본 연구는 ZnO가스 센서의 첨가제로 사용되는 Ag나 Pt 대용으로 Al^{3+} 이온이 첨가된 소결체를 제조하고 75°C 에서 400° 까지의 온도 범위에서 암모니아, 아세톤 가스의 sensitivity I-V 특성등의 전기적 특성을 조사하여 보았다. 결정화를 알아보기 위해서 X-ray회절실험을 행하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 ZnO 분말을 공기중에서 630°C로 5시간 동안 1차 열처리를 하였으며, 100°C까지 자연 냉각시켰다.

1차 열처리된 분말을 알루미나 유발에서 분쇄 시킨후 순수한 ZnO 시편을 제작하기 위해서는 첨가제 없이 평량하여 순수한 시편을 제작하였고, Al^{3+} 이온이 첨가된 시편제작을 위해서는 Al_2O_3 을 1wt에서 3wt까지 1wt 단위로 천징으로 정확하게 평량하여 첨가하였다.

위의 각각의 시료을 원통형 모울더에 1g씩 넣고 10 Kg/cm^2의 압력으로 성형하였다.

성형된 시편을 공기중에서 1000°C에서 1200°C까지 5시간 소결시켰고 온도상승율은 시간당 380°C/hr였다.

소결된 시편을 곱게 연마한후 시편 상단에 3 mm의 간격을 두고 전극을 균일하게 도포하고 850°C에서 열

처리하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Undoped 것과 doped ZnO Sample의 저항변화을 알 수가 있다.
측정은 진공에서 350 °C에서 실행하였다.
실험에서 특징을 열거해 보면,

(1) Sample 을 암모니아에 exposure시켰 을때 저항이 증가하는 것을 알수가 있다.
(2) Al^{3+} 가 첨가된 sample의 저항증가는 Al^{3+} 가 첨가되지 않은 sample 의 암모니아에 대한 저항 증가보다 크게 증가한다.
(3) sample 을 Acetone(아세톤)에 exposure 시켰을 때 저항이 감소한다.
(4) 아세톤에서 Al^{3+} 가 첨가된 sample의 저항 변화는 Al^{3+} 가 첨가되지 않은 sample의 저항과 비교하여 저항이 감소함을 알수 있다.

ZnO n-type 반도체에서 Conduction에서 전자농도 변화는 Oxidtion 또는 Reduction 과정으로 변화된다.
ZnO sample 저항은 Oxidizing gas 에 exposure 함으로써 증가한다.
아세톤의 경우에는 ZnO sample 저항은 Redution으로 감소함을 알수 있다.
공기중에서 동작할때 공기중 산소흡수는 Surface, grain-boundary Surface에서 발생되며, 결과적으로 sample 의 저항증가는 Carrier농도감소 그리고 mobility 감소로 기인된다. 그래서 ZnO sample 을 암모니아 가스에 exposure시켰을때 저항증가는 아래의 과정으로 해석될 수가 있다.

(1) 암모니아 gas 는 sample표면에 직접적으로 흡수되며 이 accepts electron은 Conduction으로 이용된다.
(2) 대기산소(Atmospheric Oxygen)의 흡수는 암모니아 가스에 exposure 로 상승된다.

아세톤의 경우 위에 설명한 것과 반대로 설명할 수 있다.
Al^{3+} 첨가된 ZnO의 carrier 농도는 첨가아지 않은 보다 더크다.
그래서 ammonia gas에 exposure 때 저항 증가는 Al^{3+}이 첨가된 ZnO가 큰것으로 나타난다.
결과적으로 Al^{3+} 첨가된 ZnO 저항변화는 첨가되지 않은 sensor 보다 큰것으로 나타난다.

4. 결 론

Al^{3+}-ZnO sample 는 높은 sensitivity와 우수한 selectivity 을 갖는다.
암모니아 가스에 exposure때 저항은 증가하며, 이때 sensitivity 는 0.90 이며, 아세톤가스에 exposure 때 저항은 반대로 감소하며 이때의 sensitivity 는 0.91이다.
이것으로 알수 있는 것은 ZnO sample 의 암모니아 sensing 은 atmospheric oxygen 흡수 (adsorption)함으로써 상승한다.
여기서 우리는 Al^{3+}-Zno sensor 는 암모니아(Ammonia) 감출 sensor 와 더불어 아세톤가스 sensor로 실용화 할수 있다.

REFERENCE

1. T.Seiyama and S.Kagawa, Anal.Chem., 38(1966) 1069
2. E.M.Logothetis, J.Solid State Chem., 12(1975) 331
3. P.J.Shaver, Appl. Phys. Lett., 11(1967) 255
4. Y.Shapira, S.M.(Ox and D.Lichtman, Surf. Sci., 54(1976) 43
5. H.Pink, L.Treitinger and L.Vite, Jpn. J. Appl. Phys., 19(1980) 513
6. T.Oyabu, J. Appl. Phys., 53(1982) 2785
7. P.Tischer, H.Pink and L.Treitinger, Jpn. J. Appl. Phys., 19(1980) 513
8. P.K.Clifford and D.T.Tuma, Sensors and Actuators, 3(1982/1983) 233 and 255
9. D.G.Thomas, "Interstitial of Zinc oxide semiconductor", J. Phys. Chem. Solide, 3, 229-37 (1957)
10. H.Yanagida and H.Kawarada, "Estimation of Electrical Conductivity of Composite Material: I", Jpn. J. Appl. Phys., 13(2) 224 - 248(1974)

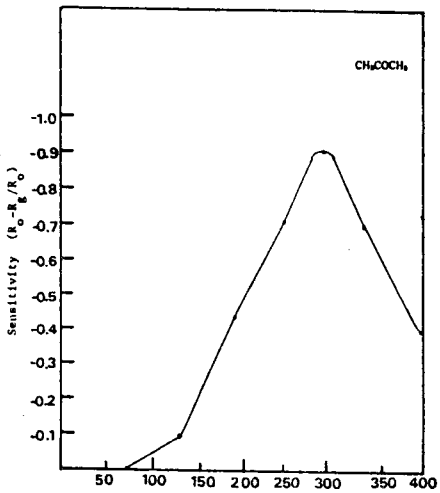

그림 2. 온도변화에 따른 검출감도.
Fig. 2. Sensitivity as a function of various temperature.

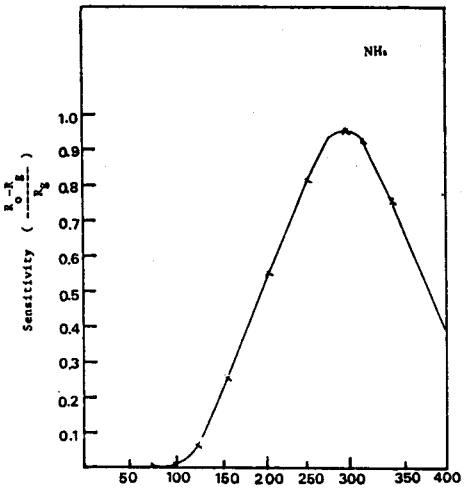

그림 3. 온도변화에 따른 검출감도.
Fig. 3. Sensitivity as a function of various temperature.

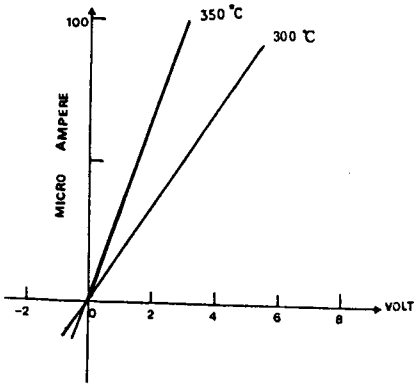

그림 1. 온도변화에 따른 전류-전압 특성.
Fig. 1. I-V Characteristics as a function of various temperature.