

SnO₂ 소결체 반도체 Gas Sensor 에 관한 연구

박 순 자 · 이 재 열
서울대학교 요업공학과
(1983년 2월 11일 접수)

On the SnO₂ Semiconductor Gas Sensor

Soon-Ja Park and Jai-Yeoul Lee
Dept. of Ceramic Eng., Seoul Univ.
(Received Feb. 11, 1983)

ABSTRACT

The sensitivity characteristics of SnO₂-based gas sensor prepared by sintering method have been studied at the presence of CO and Propane gas.

Samples mixed with 1wt % La₂O₃ and 1wt % PdCl₂ showed highest sensitivity to CO and propane gas at 250°C, but the addition of CeO₂ did not enhance the sensitivity.

For selectivity for gas, a SnO₂-La₂O₃ (1wt %) sample without PdCl₂ showed better results.

A sample sintered at 1150°C has shown the optimum condition in sensitivity and electroding

1. 서 론

기체흡착에 따르는 반도체 소자의 저항변화를 이용하여 기체성분을 검출하는 방법은 정확하며 검출감도가 높고 중배의 적외선흡수 spectrum 등의 방법에 비해 장치가 간단하여 공장, 실험실 및 일반가정에서 대기의 유독성분 및 가연성 성분의 검출장치, 경보장치로 널리 실용화될 수 있다.

N-type metal oxide semiconductor는 환원성 가스와 접촉할때 그 전기전도도가 증가한다는 사실은 특히 촉매화학 분야에서 잘 알려져 있는 사실이다⁽¹⁾. 이러한 mechanism은 아직 잘 알려져 있지 않지만 일반적으로 흡착현상에 의한 가스분자와 반도체 사이에서의 전자수수(授受), 또는 금속산화물의 환원성 가스에 의한 환원으로 nonstoichiometry를 형성하여 전기전도도를 변화시킨다고 알려져 있다. 최근 H, Windischmann과 P, Mark⁽²⁾는 CO gas의 경우 CO gas가 화학흡착된 산소에 의하여 sensor 표면에 산화하고 이 화학흡착된 CO₂⁻가 conduction band로 전자를 방출하여 전기전도도를 변화시킨다고 보고하였다.

여러가지 n-type metal oxide 중에서도 특히 SnO₂를

모체로 하는 가스 sensor의 연구가 많이 행해지고 있다. 이들 소자의 제조방법에는 SnO₂의 소결체⁽³⁾를 이용하는 방법과 M. Nitta 등에 의하여 많이 연구된바 있는 thick film method^{(4)~(7)} 등이 있다.

M. Nitta 등은 SnO₂를 모체로 하고 촉매활성물질로 널리 알려진 천이금속중 ThO₂를 dopant로 하여 CO 가스 및 propane 가스에 대한 감도특성을 연구하였다.

본 실험에서는 rare earth 산화물중 비교적 얻기쉬운 La₂O₃와 CeO₂를 dopant로 하여 SnO₂를 모체로 하는 소결형 반도체를 제작하여 이 dopant가 소자의 sensitivity에 미치는 영향과 소결온도에 따른 감도 특성을 조사하였다.

여기에서 SnO₂의 소결을 용이하게 하기 위하여 응제로서 ZnO를 첨가하였다. Zn²⁺의 반경이 0.74Å^o으로 Sn⁴⁺의 반경 0.71Å^o과 유사한 크기를 가지고 있어 Zn²⁺ ion이 Sn⁴⁺ ion을 치환하고, 이것은 Charge의 unbalance를 형성하여 oxygen vacancy를 일으켜 Sintering process^{(8)~(9)}를 용이하게 하는데 이 경우에도 n-type semiconductor를 형성한다는 사실이 알려져 있다⁽⁸⁾.

2. 실험방법

2.1 원 료

본 실험에서 사용한 SnO₂는 Kanto Chem. Co의 SnSO₄를 600°C에서 한시간 가열하여 얻었다. 그의 ZnO, PdCl₂, La₂O₃, CeO₂ 등은 E.P 급의 시약을 사용하였다.

2.2 시편의 제작 및 전극부착

Table 1에 따른 조성으로 원료분말을 충분히 혼합한 후에 이를 약 300kg/cm²의 압력으로 성형한후 800°C에서 1시간 동안 calcination 하였다. 다음 이시료를 잘 분쇄하여 800kg/cm²의 압력으로 성형하여 이 소자용 시편을 1050°C~1300°C까지 50°C 간격으로 각각 소성하였다.

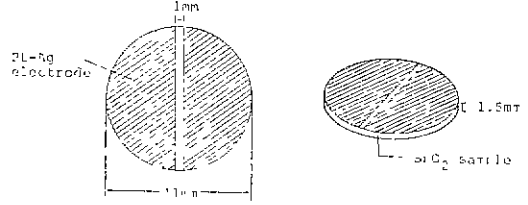


Fig. 1. Structure of the sample

의할 필요가 있다.

Fig. 1에 시편의 구조를 나타냈다.

2.3 측정장치 및 측정방법

제작된 반도체 소자의 가스농도 변화에 따른 저항변화를 조사하기 위한 실험장치를 Fig. 2에 나타냈다. 측정시 가스의 농도는 매분 일정량의 가스를 flowmeter를 통하여 chamber 내에 유입시킴으로써 조정한다. 여기서는 매분 1000 ppm씩 3분동안 유입시켜 3000 ppm까지의 저항변화를 측정하였다.

Table 1. Composition of the sample (wt%)

Component Sample No.	SnO ₂	ZnO	PdCl ₂	La ₂ O ₃	CeO ₂
1-0	97.0	3	.	0	.
1-1	96.9	3	.	0.1	.
1-2	96.5	3	.	0.5	.
1-3	96.0	3	.	1	.
1-4	94.0	3	.	3	.
1-5	92.0	3	.	5	.
2-0	97.0	2	1	0	.
2-1	96.9	2	1	0.1	.
2-2	96.5	2	1	0.5	.
2-3	96.0	2	1	1	.
2-4	94.0	2	1	3	.
2-5	92.0	2	1	5	.
3-1	96.5	3	.	.	0.5
3-2	96.0	3	.	.	1
3-3	94.0	3	.	.	3
3-4	92.0	3	.	.	5
4-1	96.5	2	1	.	0.5
4-2	96.0	2	1	.	1
4-3	94.0	2	1	.	3
4-4	92.0	2	1	.	5

제작된 소자의 중앙에 1mm의 간격을 두고 Pt-Ag 전극을 바른후 전기로에서 800°C로 약 5분간 소성하였다. 전극소성시 전극사이에서 diffusion이 일어날 가능성이 있으므로 가급적 빨리 소성하였다. (온도 상승 속도 20°C/min, soaking time 5min.)

소자와 가스의 반응은 가스와 고체상태인 소자의 계면에서 일어나므로 표면의 청결도에 대하여 특별히 주

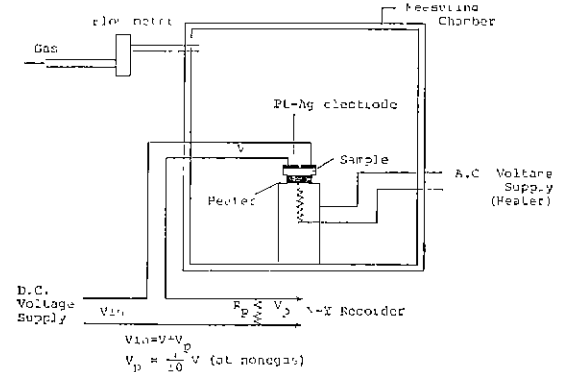


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental system

소자가 감도를 나타내게 하기 위해서는 작동시에 적당한 온도로 가열할 필요가 있는데 여기서는 소자의 아랫부분에 소형 발열체를 만들어 이용하였다.

이때 소자의 온도는 변압기로 조절하였고 열전대를 소자표면에 접촉시켜 측정하였다. 사용된 검출 방식은 전압검출법으로 이것은 소자에 직결로 연결된 가변저항기를 써서 이 가변저항기에 나타나는 전압의 변화를 X-Y recorder에 기록하는 것이다. Fig. 3에 이 회로를 나타냈다. 회로에 가해지는 전압은 D.C 22V이며 소자가 가스에 노출되기 전에 가변저항에 걸리는 전압을 2V가 되도록 저항을 조절하였다. 가스가 유입됨에 따라 소자의 저항이 작아지게 되면 소자에 걸리는 전압은 점점 작아지게 되고, 따라서 가변저항에 걸리는 전

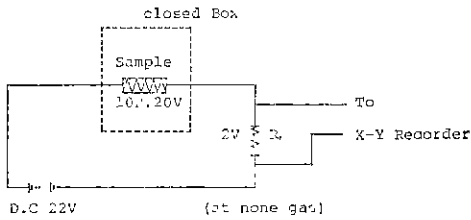


Fig. 3. Measurement circuit diagram

압은 커지게 될 것이다. 이때 처음 가변저항에 걸리는 전압을 V_0 라하고 가스가 유입되었을 때 나타나는 전압을 V 라고 하였을 때 감도는 $\frac{V-V_0}{V_0}$ 로 표시할 수 있다.

사용한 가스는 10% CO gas 로 carrier 가스는 질소이며 propane 가스는 시판되는 것을 그대로 사용했다.

3. 결과 및 고찰

먼저 $\text{SnO}_2 + \text{ZnO}(3\text{wt}\%)$ 를 모체로 하고 여기에 La_2O_3 의 첨가량을 변화시켜가며 CO 가스에 대한 특성을 알아 보았다.

Fig. 4 에는 1150°C 에서 소성한 시편들의 특성을 나타내었는데 대체로 La_2O_3 가 1wt% 정도 포함된 소자의 감도가 가장 양호한 것으로 나타났다. La_2O_3 의 양이 3wt%, 5wt% 로 증가하면 감도는 오히려 떨어진다.

Fig. 5 에는 시편 1-3 의 소성온도에 따른 감도를 나타냈다. 소성온도가 높아지면 높아질수록 감도는 떨어진다. 이 이유는 가스가 소자의 표면에서 반응하므로

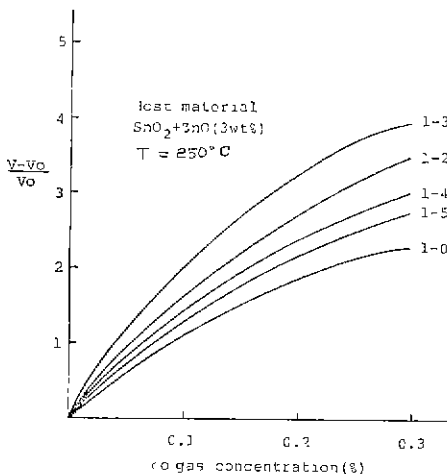


Fig. 4. Sensitivity characteristics as a function of gas concentration for the samples of SnO_2 doped with various contents of La_2O_3 . The samples are sintered at 1150°C for 1hour.

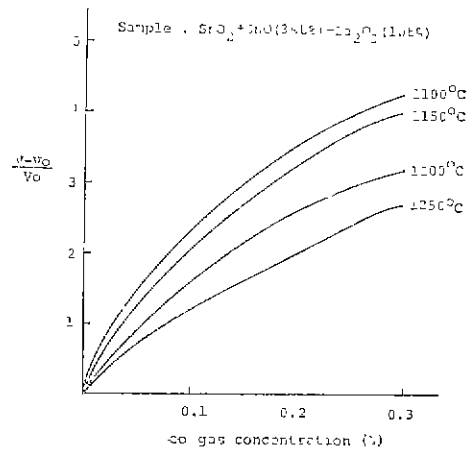


Fig. 5. Sensitivity characteristics as a function of gas concentration of the sample 1-3 in terms of the sintering temperature

소결이 잘 될수록 비표면적이 감소하여 가스와의 접촉면적이 줄어들기 때문이다. 그러나 소결온도가 너무 낮아 소결상태가 불량하면 전극의 부착상태가 좋지 않으므로 이에 따른 제한이 있게 되며 이 경우 1150°C 에서 소성한 것이 감도와 전극부착면에서 양호한 상태를 나타냈다. 여기서 측정시 소자의 온도는 모두 250°C 로 하였다.

Fig. 6 은 촉매로 PdCl_2 를 첨가한 경우, 즉 모물질은 $\text{SnO}_2 + \text{ZnO}(2\text{wt}\%) + \text{PdCl}_2(1\text{wt}\%)$ 로 하고 여기에 La_2O_3

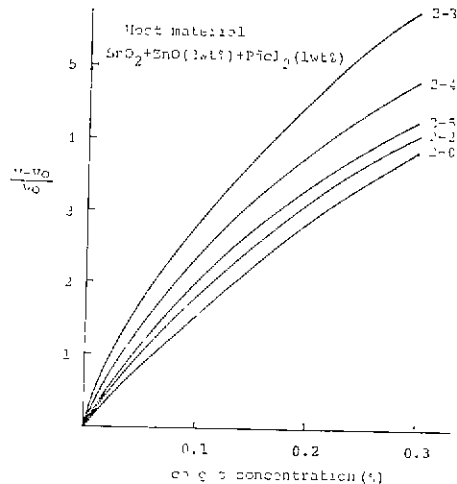


Fig. 6. Sensitivity characteristics as a function of CO gas concentration for the samples of SnO_2 doped with 1wt% PdCl_2 and various contents of La_2O_3 . The samples are sintered at 1150°C

O₃의 양을 변화시켜 가며 감도를 측정할 것이다. 소자를 1150°C에서 소성한 경우 전술한 바와 마찬가지로 La₂O₃의 양이 1wt% 정도 첨가되었을 때 가장 감도가 좋게 나타났다. 여기서 PdCl₂는 소결후 분해되어 Pd로 남게 된다.

Fig. 7은 sample 2-3의 소성온도에 따른 감도곡선이다. 소성온도가 1300°C 정도가 되면 감도는 훨씬 떨어진다. 그림에서와 같이 PdCl₂를 첨가했을 때의 감도는 이를 첨가하지 않았을 때 보다 전반적으로 증가했다. 이것은 Pd가 알려져 있는 바와 같이 CO 가스의 흡탈착을 용이하게 하기 때문이라고 생각된다.

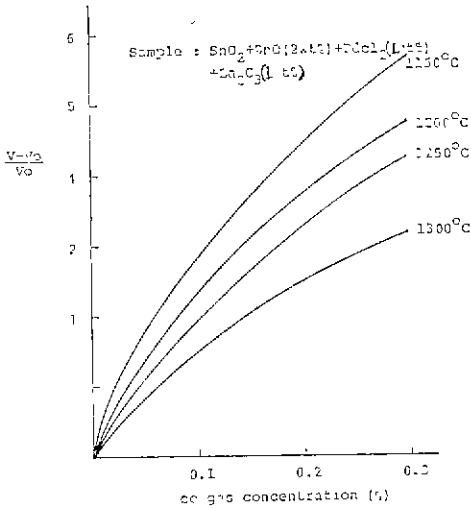


Fig. 7. Sensitivity characteristics as a function of CO gas concentration of the sample 2-3 in terms of the sintering temperature

Fig. 8, Fig. 9은 앞의 CO 가스에서 사용한 것과 같은 소자를 사용하여 propane 가스에 대한 감도를 측정할 것이다.

그림에서 나타난 바와 같이 propane 가스에 대한 감도는 같은 농도의 CO 가스에 비하여 훨씬 떨어진다는 것을 알 수 있다. propane 가스에서도 CO 가스에서와 마찬가지로 La₂O₃가 1wt% 정도 첨가되었을 때 가장 좋은 감도를 나타냈고 PdCl₂가 첨가되면 모든 시편에 대해 감도가 향상되었다.

Fig. 10은 여러가지 가스에 대한 감도를 비교한 것이다. 여기서의 sample은 가장 감도가 좋게 나타나는 sample 1-3과 2-3이다. CO 가스에 대한 감도가 propane 가스에 대한 감도보다 높게 나타나고 질소가스에 대한 감도는 두소자 모두에서 나타나지 않았다. 이것은 각 가스의 환원성 크기에 기인한다고 할 수 있다.

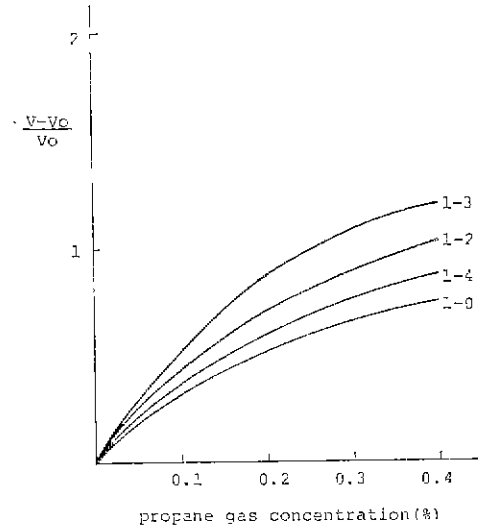


Fig. 8. Sensitivity characteristics as a function of propane gas concentration for the samples of SnO₂ doped with various contents of La₂O₃. The samples are sintered at 1150°C

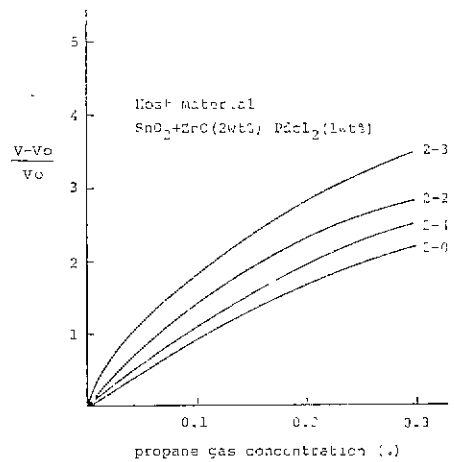


Fig. 9. Sensitivity characteristics as a function of propane gas concentration for the samples of SnO₂ doped with 1wt% PdCl₂ and various content of La₂O₃. The samples are sintered at 1150°C

가스의 선택성 면에서 본다면 PdCl₂를 첨가하지 않은 sample 1-3이 sample 2-3보다 우수하다, 이것은 PdCl₂의 첨가가 CO 가스나 propane 가스에 대해 공히 비선택적으로 감도를 증가시키기 때문이다.

La₂O₃와 같은 rare earth 산화물인 CeO₂를 첨가할 경우 별로 감도를 향상시키지 못했으나 propane 가스

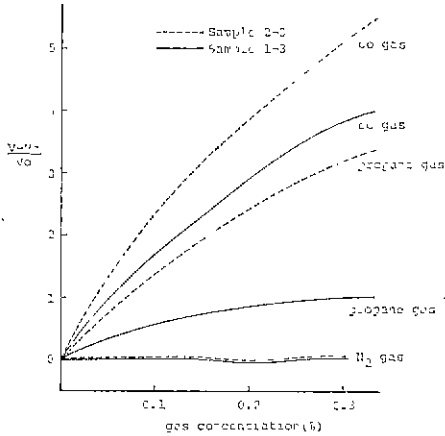


Fig. 10. Comparison of sensitivity characteristics for various gases.

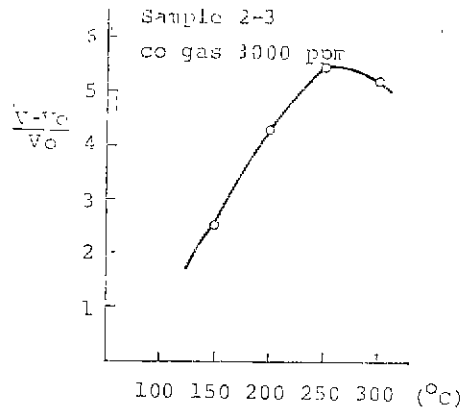


Fig. 12. Sensitivity of CO gas sensor to ambient temperature

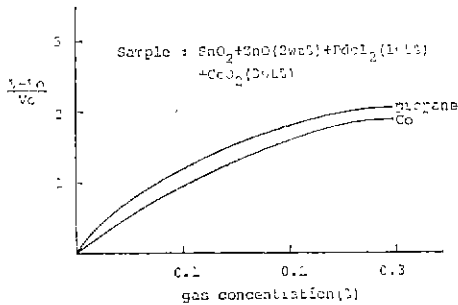


Fig. 11. Sensitivity characteristics of the sample doped with PdCl₂ (1wt%) and CeO₂ (3wt%)
The sample is sintered at 1050°C

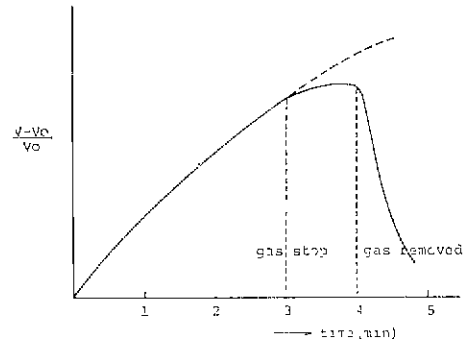


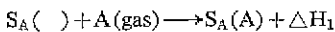
Fig. 13. Response time

나 CO 가스에 대한 감도가 비슷하게 나타났으며 이를 Fig. 11 에 표시하였다.

Fig. 12은 측정시 소자의 온도에 따른 감도변화를 나타낸 것이다. 소자의 온도가 250°C에서 감도가 최대로 나타나고 소자의 온도가 150°C 이하가 되면 감도가 급격히 떨어진다.

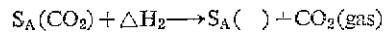
이와같이 소자의 반응이 일어나는 온도에 제한이 있는 것은, 다음과 같이 설명할 수 있다.

즉, SnO₂ 소자의 표면에 Sensitizer 산소가 흡착되는 Sensitizing reaction⁽²⁾



(여기서 S_A()는 산소가 흡착되는 site이고)
S_A(A)는 산소가 흡착된 상태를 나타냄

에서 $\Delta H_1 \gg kT_1$ (T₁는 반응이 일어나는 온도) 일때에만 반응이 계속 진행되고, 또 CO₂가 열분해되어 SnO₂ 표면에서 이탈하는 반응이 계속 일어나려면



에서 $\Delta H_2 \ll kT_2$ 가 되어야 한다.

즉 위의 두반응이 동시에 계속 일어나려면 소자의 온도 T는 T₂ < T < T₁가 되어야 한다.

Fig. 13은 response time을 나타냈다. 가스의 주입을 멈춘후 약 1분정도까지 서서히 저항의 감소가 계속되고 그 후에는 거의 일정한 저항값을 나타낸다.

가스를 빼기시키면 급격히 저항값이 원 상태로 돌아가서 30초 정도가 지나면 거의 처음 저항값으로 돌아간다.

4. 결 론

이 실험에서 CO가 SnO₂ 표면에 흡착하여 전지이행 즉 도전율의 변화가 일어나는 것을 알수 있는데 La₂O₃가 활성화 흡착에 어떠한 mechanism으로 작용하는지는 앞으로 더 규명해야 하겠으나 본 실험결과

다음과 같다.

- 1) La_2O_3 1wt%, PdCl_2 를 1wt% 첨가한 경우 CO 가스와 propane 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타낸 반면 CeO_2 의 첨가는 감도를 개선하지 못했다.
- 2) 측정시 sample의 온도가 250°C 일때 최대의 감도를 나타낸다.
- 3) 가스의 선택성을 얻기 위해서는 La_2O_3 만 1wt% 첨가한 것이 더 우수한 성질을 나타낸다.
- 4) 1150°C 에서 소성된 sample이 적당한 감도와 적극 부작상태를 나타냈다.

References

1. T. H. Wolkenstein, Advance in Catalysis, 12. 189 (1960)
2. H. Windischmann, P. Mark "A model for the operation of a thin film SnOx conductance modulation carbon monoxide sensor", *J. Electro chem Soc., Solid State Science and Technology* 126(4) 627 (1979)
3. H. Mitsudo, "Ceramics for gas and humidity

- sensors", *Bull. Jap. Cer Soc.*, 15(5) 339 (1980)
4. S. Kanefusa, M. Nitta, "Some unique aspects on ThO_2 -doped SnO_2 exposed to H_2 gas", *J. APP. Phys.*, 50(2) 1145 (1979)
5. M. Nitta, M. Haradome, "Oscillation phenomenon in thick film CO gas sensor", IEE, Transaction on Electronic Devices, Vol ED-26 No 3 219 (1979)
6. S. Kanefusa, M. Nitta, M. Haradome, "Thick-film gas sensor for city gas", *Chem soc., Japan* 10 1591 (1980)
7. M. Nitta, M Haradome, "CO gas detection by ThO_2 -doped SnO_2 ", *J. Electronic Mat.* 8 571 (1979)
8. H. E. Matthews, E. E. Kohnke," Effect of chemisorbed oxygen on the electrical conductivity of Zn-doped polycrystalline SnO_2 ", *J. Phys. Chem. Solids* 29 653 (1968)
9. T. Matusita, I. Yamai "Effect of oxide additives on sintering of Sb_2O_3 -doped SnO_2 ceramics", *Yogyo-Kyokai-shi* 80(8) 306(1972)