

## 산화물 반도체의 결정입도가 가스감도와 표면특성에 미치는 영향

송 국 현 · 박 순 자  
서울대학교 무기재료공학과

### Effects of Crystallite Size on Gas Sensitivity and Surface Property of Oxide Semiconductor

Kug-Hyun Song and Soon-Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, College of Engineering, Seoul National University

**초 록** Hydroxide법으로  $\alpha$ -주석산(stannic acid)을 만든 후, 하소온도를 500°C-1100°C로 조정하여 일차입자(crystallite) 크기가 8-54nm인 SnO<sub>2</sub>분말을 제작하였다. 분말의 입자(crystallite) 크기에 따른 분말특성과 H<sub>2</sub>, CO 가스(0.5 v/o)에 대한 감응성 및 공기중에서의 저항변화특성에 미치는 영향을 조사하였다. 입자크기가 감소함에 따라, 분말의 FTIR 흡수특성은 증가하였으나, 격자상수는 일정하였다. 후막소자에서, H<sub>2</sub>가스에 대해 최대감도를 나타내는 온도와 공기중에서 최소저항을 나타내는 온도는 입자크기가 미세해짐에 따라 점차 낮아졌다. 최소저항점과 최대감도점의 온도저차를 산소흡착중의 활성화에너지의 감소라고 유추하였고, 이러한 에너지의 감소가 미세입자에 의한 감도향상요인 중의 한가지라고 제의하였다.

**Abstract** The effects of SnO<sub>2</sub> crystallite size on the powder characteristics, the resistance in air and the sensitivity to 0.5 vol % H<sub>2</sub>, CO-air mixture were observed. The size of SnO<sub>2</sub> powder was controlled by calcining temperature variation (500°C-1100°C) of  $\alpha$ -stannic acid fabricated from SnCl<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O. Its crystallite size, evaluated from TEM image, was in the range of 8-54nm. With the reduction of crystallite size, the adsorption peak of H<sub>2</sub>O on FTIR curve became more clear while the lattice parameters were invariable. As the crystallite size decreased, with elements of thick film, the temperatures showing a minimum resistance in air and a maximum sensitivity to H<sub>2</sub> gas reduced. The temperature variations were assigned to the changes of activation energy of the active adsorbates, and it was suggested that the decrease of activation energy can be one of the reasons for the sensitivity increase with the fine powder.

### 1. 서 론

산화물반도체 가스센서로 사용되는 물질은 대단히 많으나, SnO<sub>2</sub>가 가장 광범위하게 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 이것은 SnO<sub>2</sub>로 검지가 가능한 가스가 많고, 또한 감도가 높기 때문이다. SnO<sub>2</sub>는 여러 상태(state)로 존재하며, 이러한 상태가 피검가스에 대한 감응성, 선택성, 신뢰성 및 내구성 등의 소자의 특성을 제어하는 것으로 믿어지고 있다<sup>3)</sup>. 따라서 SnO<sub>2</sub>의 상태, 특히 표면상태의 규명과 이의 조절을 통한 소자 특성 향상연구의 필요성이 커지고 있다고 할 수 있다. 가스센서로 사용되는 SnO<sub>2</sub> 분말은, 일반적인 경우 nm크기의 미세한 일차입자

(crystallite)가 응집하여  $\mu\text{m}$ 크기의 이차입자(grain)를 이루는 구조를 갖는다. 본 연구에서 결정입자라 함은, 별도의 표기가 없는 경우 일차입자(crystallite)를 나타내고자 한다.

다공성 다결정질(porous poly-crystalline) SnO<sub>2</sub>가스센서의 감응기구는 일반적으로 결정입계(grain-boundary)모델로 설명되고 있다<sup>4)</sup>. 입계모델에 의하면 센서의 감도는 결정입자(crystallite 또는 grain)의 크기와는 무관한 값을 갖는데, 이와는 상이한 보고들이 있다<sup>5-10)</sup>. Clifford<sup>5)</sup>는 가스센서의 감도는 표면의 무질서(surface disorder)에 의해 변화되며 표면 무질서는 소자의 제조공정에 의해 변화된다고 설명하고 있다. Harrison<sup>6)</sup>은 SnO<sub>2</sub>겔

(gel)의 하소과정은 분말의 입자크기나 표면 특성 또는 벌크(bulk)특성을 변화시킨다고 언급하고 있다. 또한 Morrison<sup>7)</sup>은 소결체의 센서에서 입자간에 박막수준의 두께를 갖는 neck를 형성할 경우 가스감도는 neck의 전도도 변화에 지배를 받는 모델로 설명될 수 있으며, neck의 크기가 증가할 경우 이론적으로는 neck와 임계의 혼합된 효과를 가질 수 있다고 하였다. Xu 등<sup>8)</sup>과 Yamazoe<sup>9),10)</sup>는 4nm-27nm 크기의 미세한 결정입자(crystallite)의 분말로 센서를 제작한 결과 5nm 크기에서 대단히 높은 감도를 나타냈다고 보고하였다. 그들은 이러한 감도향상을 2차원 neck 모델로써, 또한 결정입계 모델과 neck 모델이 함께 존재하는 상황으로써 설명하고 있다.

본 연구에서는 결정입자크기의 변화에 따른 분말특성을 관찰하고, H<sub>2</sub>, CO 가스 감응성과 공기중에서의 저항변화특성을 조사하여 결정입자의 미세화에 따른 감도향상 기구를 살펴보고자 하였다. 감도향상기구를 고찰하기 위한 전기적특성 설명시에, 위에서 언급되었듯이, 분말의 입자크기나 표면 또는 벌크(bulk) 특성의 변화를 적절히 표현할 수 있는 변수가 동시에 사용되어야 하나, 관점의 일관성을 위하여 본고에서는 입자크기의 함수만으로써 설명하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### (1) 습식방법에 의한 SnO<sub>2</sub> 분말의 제조

미세한 입자의 SnO<sub>2</sub> 분말을 얻기 위하여 hydroxide법을 사용하였다<sup>11)</sup>. SnCl<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O의 수용액과 암모니아수를 임의 pH를 갖는 완충 용액에 가하여 수산화물( $\alpha$ -stannic acid)을 침전시켰다. 침전물은 여과된 세척액이 AgNO<sub>3</sub> 용액과 은거울 반응이 나타나지 않을 때까지 충분히 세척한 뒤, 100°C에서 24시간 건조하고 100mesh 이하로 분쇄하였다. 건조 분말의 입자크기를 조절하기 위해 500, 700, 900°C와 1100°C의 공기중에서 각각 1시간 동안 하소하였다.

### (2) 분말특성 측정

건조된 수산화물( $\alpha$ -stannic acid) 분말과 하소 후의 SnO<sub>2</sub> 분말의 특성을 알아보기 위하여, BET에 의한 비표면적을 측정하고, TEM

및 XRD를 이용하여 입자크기를 조사하였다. 또한 FTIR로 표면 흡습특성을 측정하고, XRD peak에서 격자상수를 조사하였다. 사용한 BET는 Micromeritics Rapid Surface Area Analyzer 2200이고, TEM은 JEOL 200CX이며, XRD는 Rigaku사제로 CuK $\alpha$ 선을 사용하였고 FTIR은 Perkins Elmer 1725X이었다.

### (3) 후막소자의 제작

저항 및 가스감도를 측정하기 위한 소자는 후막형으로 하였는데, slurry의 제작시 용매로는 증류수를 사용하였다. 기관으로는 두께 0.62mm의 알루미늄 기관을 사용하였고, 전극의 형상은 4×4mm 크기의 사각의 inter digit 형으로 전극간격은 0.4 mm이었다. 먼저 기관위에 전극을 Pt paste로 silk printing하고 소부하여 제작하였다. 이어서 SnO<sub>2</sub>분말과 증류수로 만든 slurry를 전극위에 약 0.5 mm 두께로 성형한 뒤, 건조시키고 400°C-1시간 공기중에서 소결하였다.

### (4) 후막의 전기적특성 측정

후막소자의 측정온도 변화와 가스유입에 따른 특성변화를 전기저항의 변화로 관찰하였다. 측정용 용기(cell)는 내경 50mm 길이 500mm의 알루미늄 tube를 사용하였다. 소자의 가열은 tube를 전기로에 넣어서 용기 전체가 가열되도록 하였으며, 공기 또는 가스가 혼합된 공기의 유량은 400ml/min로 하였다. 유입되는 공기의 습도는 항상 20°C기준 약 RH 50%로 하였다. 감도측정은 소자를 해당 온도의 공기중에서 안정화시킨 후, 0.5 vol.% 농도의 gas를 유입시켜 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 검토

### (1) 분말 특성

SnO<sub>2</sub> 분말의 하소온도별 BET 비표면적과 TEM에 의해 측정된 일차입자의 크기를 표 1에 수록하였다. 일차입자 크기측정은 TEM과 XRD의 방법을 이용하였는데 XRD 특성곡선에서의 (101) peak의 반가폭에서 구한 일차입자의 크기는<sup>12)</sup> TEM에 의한 것보다 대체적으로 작은 값을 보였다. 이러한 차이는 XRD 측정시 Warren의 보정식<sup>12)</sup> 사용하지 않은 때문으로 판단된다. TEM에 의한 입자측정시

Table 1. Specific surface area(by BET) and crystallite size(by TEM) of SnO<sub>2</sub> powders prepared by the hydroxide method, as a function of calcining temperature.

Calcining temperature	Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Crystallite size (nm)
500℃	48.5	8.2
700℃	18.6	17.7
900℃	8.6	23.8
1100℃	3.2	54.4

입자가 완전한 구형이 아니므로 장축과 단축의 평균치를 입자의 크기로 하였다. 또한 100개 이상의 입자를 측정하여 입자크기로 산정하였다. 표 1의 결과는 Xu<sup>10)</sup>의 실험결과와 대체적으로 유사한 경향을 보이고 있다. 분말의 XRD 특성 곡선을 그림 1에 나타냈는데, 표기의 편의를 위해 (110), (101)면과 (211)면은 peak의 일부분만을 나타냈다. 그러나, (200)면의 상대강도는 모든 하소온도조건에서 유사하였으므로 (200)면의 강도의 비교로 각 조건에서의 peak의 강도를 가늠할 수 있도록 표기하였다. 하소온도가 증가함에 따라 XRD peak의 강도가 증가하고 반가폭이 감소함을 알 수 있다. 500℃에서 하소한 입자의 경우 c축의 격자상수는 기준치(JCPDS 21 1250)보다 0.22%가 큰 3.192Å이었으며 700℃하소입자부터는 기준치와 같았다. a축의 격자상수는 500℃이상의 온도에서 하소한 입자에서는 변화가 없었다. 따라서 본 실험에서 사용한 하소분말은 X선 결정학적으로는 동일한 SnO<sub>2</sub> 결정이라고 할 수 있다.

그림 2는 건조분말과 하소한 분말의 FTIR 곡선이다. 본 실험의 합성분말과 비교하기 위해 시약분말(Aldrich사 제; 순도: 99.995%)도 측정하였다. 그림 2에서 3400cm<sup>-1</sup>, 1630cm<sup>-1</sup> peak는 H<sub>2</sub>O의 흡수 peak이고 1400cm<sup>-1</sup>, 400-600cm<sup>-1</sup> peak는 각각 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 Sn<sup>4+</sup> ion에 의한 것이다. 건조분말에는 다량의 수분 이외에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온이 부착되어 있음을 알 수 있는데, 이는 침전반응시 암모니아 수용액이 사용되었기 때문으로 판단되며, 하소온도가 500℃ 이상에서는 모두 제거됨을 알 수 있다. 500℃에서 하소한 분말의 경우 수분의

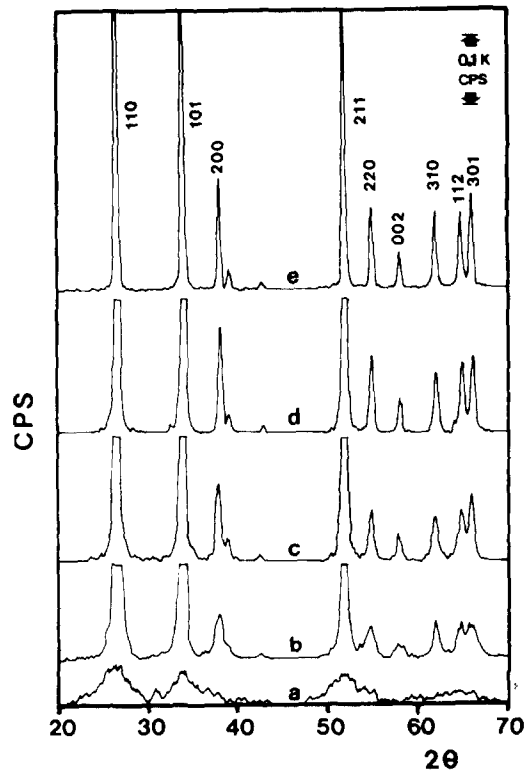


Fig. 1. XRD patterns of the powders. (a) as dried state, (b) 500℃, (c) 700℃, (d) 900℃ and (e) 1100℃ 1hr calcined in air.

흡수 peak가 건조 분말( $\alpha$ -stannic acid)보다 많이 감소되었으며, 하소온도의 증가에 따라 수분흡수 peak가 감소하고 1100℃에서 하소한 분말의 경우 시약분말과 유사함을 알 수 있다. 모든 분말은 FTIR 측정 시, 수분에 대한 전지리가 없었던 바 500℃ 이상의 하소온도에서도 수분흡수 peak가 나타남은 하소시에 완전히 수분탈착이 되지않았거나, 분말의 보관 및 측정시 생성된 것으로 판단된다. 따라서 하소온도의 증가에 따라 수분흡수 peak가 감소함은, 부분적으로 미세입자에 의한 흡습특성의 증가에 기인한다고 판단된다. 또한 분말의 합성직후 충분히 세척하였고, 350℃ 이상에서는 염화암모늄이 승화된다는 보고<sup>13)</sup>에도 불구하고 700℃에서 하소한 분말에서도 미량의 Cl 이온이 잔류한다고 판단되었다. 이러한 이유는 Cl 이온이 침전중에 결정격자내로 함입되었기 때문으로 생각된다. Cl 이온은

소자의 전기전도도에, 따라서 가스감도에 큰 영향을 준다고 알려져있으나<sup>14)</sup>, 본 실험결과와 설명에는 많은 차이를 주지 않는다고 판단되어 Cl 이온에 의한 벌크특성의 변화에 대한 검토는 생략하였다.

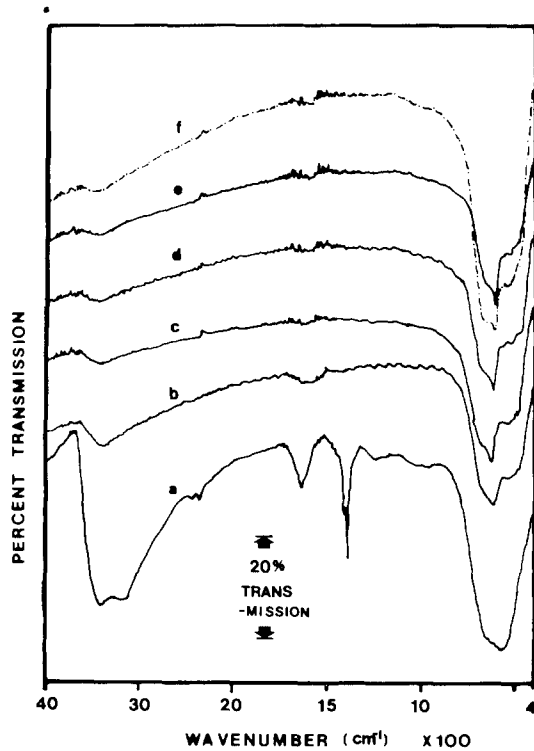


Fig. 2. FTIR curves of the powders. (a) as dried state, (b) 500°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C -1hr calcined and (f) as received state (Aldrich).

## (2) 가스 감응성

300°C에서 측정된 입자크기별 0.5 vol. % H<sub>2</sub>, CO 가스에 대한 감응성을 그림 3에 수록하였다. 가스감도는 공기중과 가스중에서의 각각의 저항비로 정의하였다. 전체적으로 입자가 미세할수록, 소자의 감도는 증가하고 있는데, Xu 등<sup>8)</sup>의 실험결과와 유사하다. Xu 등의 neck 모델에 의한 감도 S<sub>n</sub>은 식(1)과 같이 결정입자 크기의 함수로 표현된다.

(1)식에 의하면 x(X/2L의 비; Xu 등은 X를 입자크기의 80%로 산정하고, L은 3nm라고 가정하였음)가 감소하면 감도 S<sub>n</sub>은 급격히

$$S_n = \frac{r_a}{r_g} = \frac{(x-1)^2 + n_1(g)/n_0[x^2 - (x-1)^2]}{(x-1)^2 + n_1(a)/n_0[x^2 - (x-1)^2]} \dots (1)$$

S<sub>n</sub>: sensitivity,

r<sub>a</sub>: resistance of one neck in air,

r<sub>g</sub>: resistance of one neck in gas,

x: X/2L (L: length of depletion layer, X: neck size),

n<sub>1</sub>(g), n<sub>1</sub>(a): carrier density in depletion layer in gas and air, respectively.

n<sub>0</sub>: carrier density in bulk.

향상됨을 알 수 있다. 그림 3에서와 같이, 실제의 가스감도는 입자의 크기가 큰 경우는 식(1)에 의한 계산치보다 큰 값을 나타내고 있다. Xu 등은 이같은 차이를 실제의 소자에는 neck와 입계가 함께 존재하기 때문이라고 설명하고 있다.

입계모델에서는 식(2)와 같은 Schottky 관계식에 의해 형성되는 표면전위장벽(surface barrier)의 높이가 가스분위기에 따라 변화되어 가스감도 S<sub>nb</sub>는 식(3)과 같이 결정입자의 크기와는 무관한 함수로 표시된다.

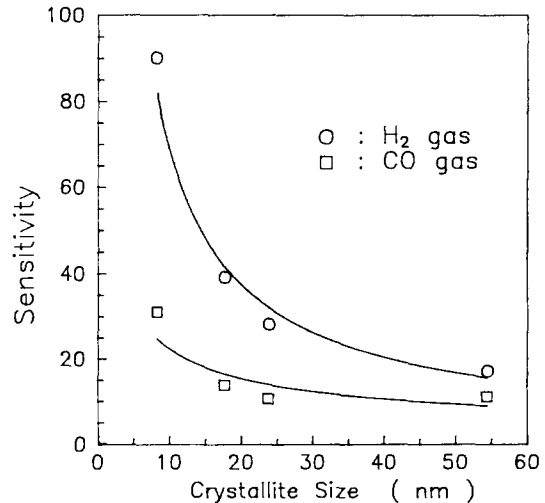


Fig. 3. Sensitivity curves as a function of crystallite size. Sensitivities were measured at 300°C in the flow of 0.5 vol. % H<sub>2</sub> or 0.5 vol. % CO gas-air (RH 50%) mixture.

$$V_s = qN_s^2 / 2\kappa\epsilon_0 N_D \dots\dots\dots (2)$$

q: net charge of carrier,  
 N<sub>s</sub>: density of charged surface state,  
 κ: dielectric constant,  
 ε<sub>0</sub>: permittivity of free space,  
 N<sub>D</sub>: density of ionized donor.

$$S_{gb} = \frac{R_{air}}{R_{gas}} = \exp(q \Delta V_s / kT) \dots\dots (3)$$

ΔV<sub>s</sub>: 분위기 변화에 따른 전위장벽(potential barrier) 차이  
 : (V<sub>s</sub>)<sub>air</sub> - (V<sub>s</sub>)<sub>gas</sub>

그림 4는 측정온도별 H<sub>2</sub> 가스에 대한 감응성곡선인데, 그림 3에서와 같이 입자크기감소에 의한 감도증가 경향이 측정온도가 350℃로 높아지면 작아지고 부분적으로 역전되고 있음을 알 수 있다. 또한 최대의 감도를 나타내는 온도가 입자가 미세할수록 감소하고 있다. 식(1)과 (3)으로는 이러한 현상을 설명할 수 없다. 즉 입계모델, neck모델 및 이들의 혼합상태에 의하면 측정온도가 300℃에서 400℃로 변화될 경우 각각의 소자의 감도는 변화될 수 있으나 서로 간의 감도의 대소관계는 일정하게 유지되어야 한다. 여기서 neck모델을 적용할 경우 공핍층의 폭(L)이 온도에 따라 변화될 수 있는데, 전하나르개의 농도가 온도에 무관할 경우(본 실험에서의 측정온도는 SnO<sub>2</sub> 산화물반도체의 외인성영역으로 전하나르개의 농도가 온도에 무관하다고 할 수 있다.), 절대온도의 제곱근에 비례한다<sup>15)</sup>. 이 경우, 측정온도가 300℃에서 400℃로 상승되면 L은 3nm에서 3.3nm로 커진다고 할 수 있다. 그러나, 이같은 공핍층 폭(L)의 변화로 그림 4의 결과를 설명할 수는 없다.

그림 4에서 입자의 크기감소에 따라 최대 감도를 갖는 온도가 낮아짐은, 소자감도에 영향을 줄 수 있는 입자크기 이외의 다른 요인이 있음을 의미한다. 그 요인이 무엇이건 간에, 먼저, 센서에서의 가스감도의 온도 의존성을 설명할 수 있는 요소를 찾아야 할 것이다.

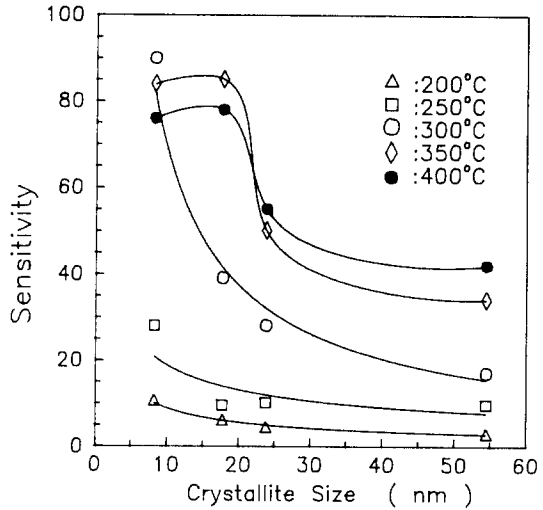


Fig. 4. Sensitivities to 0.5 vol. % H<sub>2</sub> gas as a function of measuring temperature.

(3) 가스감도의 온도 의존성

가스센서에서 임의의 가스에 대한 감응특성은 측정온도와 소자조성에 따라 변화된은 널리 알려져있다<sup>16)</sup>. 이러한 현상은 소자의 표면흡착종이 온도에 따라 그 종류와 양이 변화되며<sup>6,16,17,18)</sup>, 피검가스마다 온도에 따라 반응기구가 상이하고 또한 각 기구에서 반응이 보다 잘되는 표면흡착종이 다르기 때문<sup>19,20)</sup>으로 설명할 수 있다.

H<sub>2</sub> 가스에 대해 반응을 잘하는 표면흡착종은 O<sup>2-</sup>로 알려져 있다<sup>19)</sup>. Yamazoe 등<sup>16)</sup>은 Pt를 촉매로 사용한 경우 상온 근처에서 최대의 감도를 나타내고 Pd의 경우는 150℃ 정도에서 최대의 감도를 나타낸다고 보고하고 있다. McAleer 등<sup>17)</sup>은 1000℃-16시간 하소한 소자(porous pellet)의 경우 H<sub>2</sub>에의 감응성은 300℃를 지나서는 온도 상승에 따라 급격히 증가하다가, 380℃를 넘으면 감소한다고 보고하였다. 또한 230℃ 이상에서 표면 산소흡착종이 O<sub>2</sub><sup>-</sup>로 부터 O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>로의 변환이 시작되며 400℃ 근처에서는 주요 흡착종은 O<sup>2-</sup>이 되고 460℃ 이상에서 O<sup>2-</sup>가 탈착된다고 설명하고 있다. McAleer 등<sup>21)</sup>은, 온도상승에 따라 감도가 증가하다가 감소하는 현상을 다음과 같이 설명하였다. 즉 온도가 상승하면 소자표면의 활성이 증가하여 감도가 증가하는데, 특정한

도(380°C)보다 높아지면 환원성가스에 의한 산소흡착종의 탈착과 공기로 부터의 산소흡착종의 재흡착이 대단히 신속하게 되어 감응성이 저하되는 것으로 설명하고, 이온도를 절단(cut-off)온도로 명명하였다.

이상의 연구결과로부터 그림 4에서, 미세한 입자를 갖는 소자일수록 H<sub>2</sub> 가스에 대한 최고의 감도를 나타내는 (cut-off) 온도가 낮아지고 있는 것은 (8nm의 경우 약 300°C, 18nm; 약 350°C), 입자가 미세할수록 흡착종 O<sup>2-</sup>의 생성온도가 낮아지고 O<sup>2-</sup>의 흡탈착 반응성이 증가하기 때문으로 판단할 수 있다. 흡탈착반응이 열활성반응이므로, 절단온도가 저하됨은, 활성이 큰 산소흡착종 O<sup>2-</sup>의 흡탈착에너지가 작아지고 이에 따라 H<sub>2</sub>가스 감응성이 증가될 수 있음을 시사한다. 산소흡착종의 흡탈착 에너지가 작아짐에 따라 감도가 증가될 수 있음은 Pt의 촉매 효과에서 유추할 수 있다. Pt의 촉매기능중의 한가지는 낮은 온도에서도 Pt가 공기중의 산소를 흡착 활성화시키고 이를 소자표면으로 이동(spill over) 시킴으로써 소자표면에 활성이 큰 O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> 표면반응기를 증대시킴에 있기 때문이다<sup>20,21</sup>.

미세한 분말일수록 산소흡착종의 흡탈착 에너지가 작아짐은, 또 다른 관점에서 생각할 때, 동일한 측정온도에서는 미세한 분말일수록 활성이 커진다고 할 수 있다. 따라서 그림 3에서의 미세입자에 의한 감도향상은 neck모델에 의한 영향 이외에도 이러한 표면활성증가에 기인함을 추론할 수 있다. 즉 300°C에서 감응성을 측정할 때 입자가 미세해질수록 O<sup>2-</sup>의 생성량 및 이들의 활성이 증가하기 때문에 감도가 증가되는 것으로 판단된다.

끝으로, 표면활성증가는 표면흡착종의 활성화 이외에도 피검가스의 표면에서의 활성화에 의해서도 가능하다는 점을 고려해야한다<sup>20</sup>. 이 때문에 입자의 미세화에 따른 입자표면에서의 흡착산소의 활성증가를 제안하기에 앞서, 산소흡착종 활성화(O<sup>2-</sup>의 증가)에 의한 감도증가의 가능성과 피검가스 활성화에 의한 감도증가 가능성을 구분할 필요가 있다.

#### (4) 공기중의 온도-저항 특성

그림 5는 분당 400ml 기류의 RH 50% 공기중에서 시간당 15°C의 속도로 승온시킬 때

의 소자의 저항변화곡선이다. 그림 5에서와 같은 비선형(sigmoid)곡선은 SnO<sub>2</sub>, ZnO소자에서 널리 알려진 특성곡선이다<sup>16,17,20,21,22</sup>. 감도특성곡선이 피검가스의 활성화특성을 포함한다고 생각할 수 있는 반면<sup>20</sup>, 공기중에서의 온도저항곡선은 산소와 수분흡착기의 변화특성만을 나타낸다고 할 수 있다<sup>17,23</sup>. 그림 5에서 8nm 크기의 입자는 170°C 전후에서 저항의 증가로의 전환과 310°C 전후에서의 저항의 감소로의 전환이 나타나고, 또한 입자크기가 증가하면 저항의 최소, 최대점의 온도가 높아짐을 알 수 있다. 소자의 분말의 하소온도별 저항변곡점(turning point)을 표 2에 수록하였다.

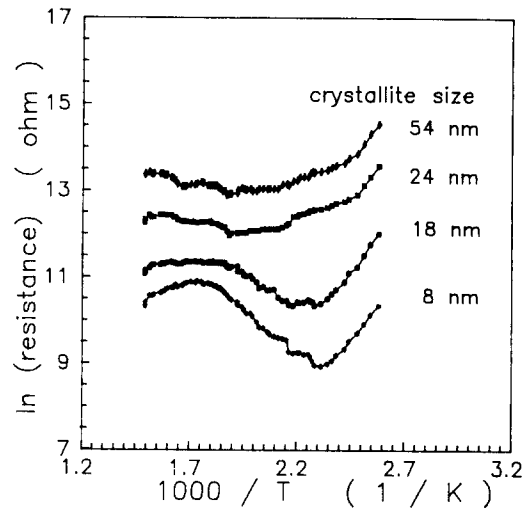


Fig. 5. The temperature-resistance curves in air as a function of calcining temperature. The measuring temperature was increased at a rate of 15°C per hour in the RH 50% air flow.

Saito<sup>22</sup>) 등은 ZnO소자에서 온도-저항의 비선형곡선의 변곡점은 표면에서의 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>의 변이와 밀접한 관계가 있다고 보고하였다. Chang<sup>18</sup>)은 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O로부터 hydrolysis법과 550°C-2시간 하소를 통해 제작한 SnO<sub>2</sub> 분말을 사용하여 EPR 실험을 한 결과, 150°C 이하에서는 O<sub>2</sub><sup>-</sup>가 주요 흡착종이나, 온도증가에 따라 O<sub>2</sub><sup>-</sup> → O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>로 변화된다고 설명하였다. McAleer<sup>17</sup>)는 1000°C에서 16시간 소결한 SnO<sub>2</sub>소결체에서는, 283°C에서 저항의 최소점

Table 2. Temperatures at the resistance turning point as a function of calcining temperature of powder. Resistance was measured in RH 50% air flow while temperature was increased at a rate of 15°C per hour.

(°C)				
calcining temperature	500	700	900	1100
turn up point	160 - 180	180 - 200	190 - 220	230 - 250
turn down point	310 - 350	360 - 410		

이 있고 230°C에서  $O_2 \rightarrow O^-$ ,  $O^{2-}$ 의 변환이 시작되는 것으로 설명하였다. Harrison<sup>23)</sup>은 하소를 하지않은 분말에서 저항의 최소점은  $147 \pm 20^\circ C$ , 최대점은  $247 \pm 20^\circ C$  라고 보고 하였다.

이상의 연구결과에서, 가열온도가 낮으면 입자입자의 크기는 작았을 것이다. 따라서 분말이 미세해질수록 저항최소점을 나타내는 온도와 산소흡착종 변환온도가 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과 중 저항최소점의 온도저하는 표 2와 그림 5의 결과와 일치한다. 그러나 산소흡착종 변환온도가 낮아짐을 직접적으로 증명하기 위해서는 더 많은 실험을 요하며, 산소흡착종 변환온도가 낮아짐이 미세입자에 의한 피검가스의 활성화의 가능성을 완전히 배제하는 것은 아니라고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

Hydroxide 법으로  $\alpha$ -stannic acid를 만든 후의 하소온도를 500°C에서 1100°C로 단계적으로 조절하여, 입자입자의 크기가 8nm에서 54nm 범위의  $SnO_2$  분말을 제작하였다. 입자 크기의 따른 분말특성과, 후막소자에서의 가스감응성과 공기중에서의 저항변화를 조사하였다.

입자크기가 감소함에 따라, 분말의 FTIR 흡습특성은 증가하였으나, 격자상수는 변화가 없었다.  $H_2$ 가스에 대해 최대감도를 나타내는 온도와 공기중에서 최소저항을 나타내는 온도는 입자크기가 작아짐에 따라 점차 저하됐다. 이상의 결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 입자가 미세화됨에 따라, 입자표면의 반응성이 높은 산소 흡착종인  $O^{2-}$ 의 생성온도가 낮아진다. 이는 산소 흡착종  $O^{2-}$ 의 생성시의, 활성화에너지 감소에 기인한다고 사료된다.

2) 입자의 미세화에 의한 감도향상은 neck

모델식에 의한 감도향상 이외에도, 활성이 큰 산소흡착종의 활성화에너지 감소에 기인한다고 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Seiyama, "Chemical Sensors-Current State and Future Outlook", in Chem. Sensor Technol., vol.1, p1, T. Seiyama ed., Elsevier, New York (1988).
2. W. Gopel, J. Hesse and J.N. Zemel, Sensors A Comprehensive Survey vol.2, p29, VCH, New York (1991).
3. K. Takahata, "Tin Dioxide Sensors-Development and Application", in Chem. Sensor Technol., vol.1, p39, T. Seiyama ed., Elsevier, New York (1988).
4. M.J. Madou and S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, New York, p34 (1989).
5. P.K. Clifford and D.T. Tuma, "Characteristics of Semiconductor Gas Sensors II, Transition Response to Temperature Change", Sensors and Actuators, **3**, 258 (1982/'83).
6. P.G. Harrison and M.J. Willett, "Tin Oxide Surfaces, part 20-Electrical Properties of Tin(IV) Oxide Gel, Nature of the Surface Species Controlling the Electrical Conductance in Air as a Function of Temperature", J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **85**(8), 1921 (1989)
7. S.R. Morrison, "Semiconductor Gas Sensors", Sensors and Actuators, **2**, 329 (1982).
8. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Relationship between Gas Sensitivity and Microstructure of Porous  $SnO$

- 2", Denki Kagaku, **58**(12), 1143 (1990).
9. N. Yamazoe in "Proceedings of the 3rd International Meeting on Chemical Sensors", p3, Cleveland, Ohio, USA, Sep. 24-26 (1990).
  10. N. Yamazoe in "센서기술학술대회논문집", p20, 경북대학교 센서기술연구센터 간, 1 (1) (1990).
  11. K. Ihokura, "Tin Oxide Gas Sensor for Deoxidizing Gas", New Materials & New Processes, **1**, 43 (1981).
  12. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., p284, Addison-Wesley, London, (1978).
  13. Shoji Kaneko, "함수산화주석의 열적거동", 일본화학회지, (6), 906 (1976).
  14. J.A. Aboaf and V.C. Macot, "Chemical Composition and Electrical Properties of Tin Oxide Films Prepared by Vapor Deposition", J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol., **120**(5), 710 (1973).
  15. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., p77, John Willey and Sons, New York, (1981).
  16. N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, "Effect of Additives on Semiconductor Gas Sensors", Sensors and Actuators, **4**, 283 (1983).
  17. J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris and D.E. Williams, "Tin Dioxide Gas Sensors; part 1-Aspects of the Surface Chemistry Revealed by Electrical Conductance Variations," J. Chem. Soc., Faraday Trans.I. **83**, 1323 (1987).
  18. S.C. Chang, "Oxygen Chemisorption on Tin Oxide; Correlation between Electrical Conductivity and EPR Measurements", J. Vac.Sci.Technol., **17**(1), 366 (1980).
  19. G. Heiland and D. Kohl, "Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors", in Chem. Sensor Technol., vol.1, p15, T. Seiyama ed., Elsevier, New York (1988).
  20. M.J. Madou and S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, New York, p159 (1989).
  21. J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams and B.C. Tofield, "Tin Dioxide Gas Sensors; part 2- the Role of Surface Additives Chemistry Revealed by Electrical Conductance Variations", J. Chem. Soc., Faraday Trans.I. **84**(2), 441 (1988).
  22. S. Saito, M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, "Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics", J. Am.Ceram.Soc., **68**(1), 40 (1985).
  23. P.G. Harrison and M.J. Willett, "Tin Oxide Surfaces, part 19-Electron Microscopy X-ray Diffraction, Auger Electron and Electrical Conductance Studies of Tin(IV) Oxide Gel", J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **85**(8), 1907 (1989).