

논문 98-7-3-06

N-형 WO<sub>3</sub>계 가스센서의 전기적 특성

양종인\*, 김일진\*, 임한조\*, 한상도\*\*, 정관수\*\*\*

Electrical properties of n-type WO<sub>3</sub> based gas sensors

Jong-In YANG\*, Il-Jin KIM\*, Han-jo LIM\*, Sang-Do HAN\*\*, and Kwan-Soo CHUNG\*\*\*

## 요 약

WO<sub>3</sub>계 n-형 반도체 가스센서의 검지특성 및 전기적 특성을 조사하였다. 공기중에서 결합제가 첨가되지 않은 WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>(4 wt. %) 센서의 낱알경계에서의 전위장벽의 크기는 0.26 V로 나타났으며, 결합제로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVA (polyvinyl alcohol), silica sol이 첨가된 센서의 경우는 전위장벽이 각각 0.17, 0.22, 0.26 V로 관측되었다. 이들 시료를 NO<sub>x</sub>가 120 ppm 첨가된 분위기에 노출시켰을 때, 결합제가 첨가되지 않은 센서의 경우는 낱알경계에서의 전위장벽이 0.59 V로 증가하였으며, 결합제로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVA, silica sol이 첨가된 경우는 전위장벽이 각각 0.43, 0.66, 0.52 V로 나타나, PVA가 첨가된 센서에서 전위장벽의 변화가 가장 높아 감도가 우수하게 되는 것을 알 수가 있었다. 한편 센서 최적 작동온도 이상의 온도에서 나타나는 감도의 감소는 흡착가스 입자의 탈착보다는 공기중에서 다결정이 보이는 저항의 온도 의존성에 따라 나타남이 판명되었다. 또한 결합제가 첨가되지 않은 센서와 결합제로서 PVA가 첨가된 센서의 경우, CO가 250 ppm 존재할 때까지도 전위장벽의 크기가 약 0.2 V로 공기중에서와 비슷한 크기를 나타내어, CO와 NO<sub>x</sub>가 혼합된 분위기에서 NO<sub>x</sub>만을 선택적으로 검지하는데 유리함이 밝혀졌다.

## Abstract

The sensing and electrical characteristics of WO<sub>3</sub>-based n-type semiconductor gas sensors are investigated. In normal air condition, TiO<sub>2</sub>(4 wt. %)-doped WO<sub>3</sub>-based sensor fabricated without any binder shows the grain boundary (GB) potential barrier height of 0.26 V. Sensors fabricated with alumina, PVA and silica sol binders show 0.17, 0.22 and 0.26 V of GB potential barrier height, respectively. In the ambience of 120 ppm NO<sub>x</sub> concentration, the GB potential barrier height of the sensor fabricated without binder is increased to 0.59 V. The sensors were fabricated with alumina, PVA, silica sol binders show 0.43, 0.66 and 0.52 V of potential barrier, respectively. Thus the variation of the potential barrier at GB is largest in the sensor fabricated with the PVA binder. This is found to be the main reason why the sensor fabricated with the PVA binder shows the best sensitivity. It is also found that the decrease of sensitivity at a temperature higher than the optimum operation temperature is due to the temperature dependence of the sensor resistance in normal air condition rather than the desorption of the adsorbed NO<sub>x</sub> gas particles. In the ambience of 250 ppm CO concentration, the GB potential barrier heights of the sensors fabricated without binder and with PVA binder are about 0.2 V showing negligible change compared to the case of normal air ambience. This fact indicates that these sensors are good candidates for the selective detection of NO<sub>x</sub> gas in the mixture of CO and NO<sub>x</sub> gases.

\* 아주대학교 전자공학부(School of Electronic Eng., Ajou University)

\*\* 한국에너지기술연구소(Korea Institute of Energy Research)

\*\*\* 경희대학교 전자공학과(Department of Electronic Eng., Kyunghee University)

&lt;접수일자 : 1998년 3월 10일&gt;

## I. 서 론

각종 반도체 소자의 표면 혹은 계면에서 일어나는 현상들은 그 소자의 물리적, 전기적 특성에 큰 영향을

미친다. 특히 표면/계면에서는 결정의 주기적 배열이 중단되어 dangling bond가 형성되므로써 에너지 갭내에 국부적 에너지 준위를 형성하게 된다. 이러한 표면 혹은 계면에 대기로부터 가스가 흡착되는 경우 표면/계면의 페르미 준위가 변화된다. 다결정 반도체를 이용한 가스센서는 화학센서의 일종으로 이러한 가스 흡착에 따른 표면/계면에서의 페르미 준위의 변화가 가져오는 전위장벽의 변화로 인한 전기저항의 변화를 이용한다<sup>[1]</sup>. 이러한 n-형 반도체 다결정 가스센서에 CO, H<sub>2</sub> 등의 환원성 가스가 흡착되면 기흡착된 산소와 결합하면서 표면/계면에서의 페르미 준위를 증가시켜 표면/계면 주위에 형성되는 전위장벽의 크기를 감소시켜 다결정의 전기전도도를 증가시킨다. 이와는 반대로, NO<sub>x</sub>와 같은 산화성 가스가 흡착하면 흡착과정에서 날알내부로 부터 자유전자를 빼앗아 날알내부의 전하밀도 감소와 표면/계면의 전위장벽 증가를 가져와 저항값이 증가한다. Weiss는 이러한 표면장벽의 변화로부터 흡착이온의 밀도를 구할 수 있다고 주장하였다<sup>[2]</sup>.

한편 n-형 WO<sub>3</sub>를 모물질로 하여 제작된 박막은 그 구조가 비정질 상태이거나 다결정 상태이거나에 관계없이 NO<sub>x</sub> 가스에 대해 우수한 감지특성을 보임이 최근에 밝혀졌으며<sup>[3-4]</sup>, 특히 CO, CH<sub>4</sub> 등에 대한 상대감도 (cross sensitivity)가 낮아 NO<sub>x</sub>만을 선택적으로 감지하는데 유리하다는 사실이 알려져 있다<sup>[4]</sup>. 그러나 이러한 n-형 WO<sub>3</sub>의 구조적 특성과 가스센서로서의 동작특성에 관해서는 비교적 잘 알려져 있으나, 센서특성과 관련된 전기적 특성에 관해서는 아직 보고된바 없다. 뿐만 아니라, WO<sub>3</sub> 후막센서를 제조하는 과정이 상대감도에 미치는 영향이나 그 원인에 관한 연구 역시 수행된바 없다. 본 연구에서는 n-형 WO<sub>3</sub>계 반도체센서에 산화성 가스인 NO<sub>x</sub>가 흡착하는 경우, 센서소자의 계면에서 일어나는 장벽높이의 변화를 측정하여 감지특성과의 연관성을 알아보고자 하였다. 또한 가스센서를 제조하는 과정에 첨가되는 결합제 (binder)들이 이들 다결정에 미치는 영향도 조사하였다.

## II. 이 론

불순물 농도가 N<sub>d</sub>인 n-형 반도체 사이에 평면구조를 가진 계면이 존재한다고 가정하자. 이 계면에 계면 전하 Q<sub>i</sub>가 존재할 경우, 이 전하들은 주변에 형성되는 공핍층에 의한 -Q<sub>i</sub>의 공간전하층으로 보상되게 된다.

이때 이 공핍층의 폭을 W, 전위장벽을 V<sub>i</sub>라 하면, 전위장벽 V<sub>i</sub>와 공핍층 W는 Poisson 방정식으로부터

$$V_i = \frac{q N_d W^2}{2\epsilon} \quad (1)$$

으로 주어진다. 여기서 q는 단위전하, ε은 반도체의 유전율 (permittivity)이다. 또한 계면전하 Q<sub>i</sub>와 그를 둘러싼 두 공핍층 사이의 전하중성조건으로부터 평형 상태에서는

$$Q_i = -2q N_d W \quad (2)$$

를 항상 만족하게 된다. 이때 계면에서 형성되는 계면 상태들 (interface states)을 전자들이 채워갈 때, 소위 중성 표면 페르미준위 (neutral surface Fermi level) 까지만 차게 된다<sup>[5]</sup>. 즉 동일한 반도체들로 계면을 형성시키는 경우에도 금지대 내에서 계면상태가 분포된 조건에 따라 계면에서 전자가 점유하는 에너지 준위가 다르게 되며, 이에 따라 전위장벽의 크기도 달라지게 된다. 비교적 많이 연구된 Si이나 III-V족 반도체의 경우 이상적 계면이 형성될 때, 이 중성 페르미준위는 bulk의 sp<sup>3</sup> 결합에너지로 주어지는 dangling bond energy로 결정된다<sup>[6]</sup>. 그러나 화학적으로 etching된 반도체 단결정이나 소결된 다결정 반도체의 표면은 결코 이상적 표면일수 없으며, 이러한 실용 반도체 표면/계면의 경우 중성 페르미준위는 흡착된 원소에 따라 크게 영향을 받는다<sup>[7]</sup>. 이는 동일한 반도체 물질들로 계면을 형성시킬지라도 사용하는 화학물질이나 공정에 따라 계면에서의 전위장벽이 달라질 수 있음을 의미한다<sup>[7]</sup>. 뿐만 아니라, 동일한 조건으로 형성된 계면이라 할지라도 계면을 따라 가스분자들이 확산되어 계면상태 분포에 영향을 미치는 경우 계면에서의 중성 페르미준위 및 계면전하 Q<sub>i</sub>에 변화가 크게 된다. 따라서 가스 분자들이 계면에 흡착하여 계면전하 Q<sub>i</sub>를 변화시키면 전위장벽 V<sub>i</sub>도 이에 따라 변하게 된다.

한편 다결정 고체의 계면에 이러한 전위장벽이 형성되면 이들은 날알내부로 부터의 전자흐름을 방해하기 때문에 날알내부물질의 전기전도도를 G<sub>0</sub>라 하면, 날알경계면을 흐르는 전기전도도 G<sub>gb</sub>는

$$G_{gb} = G_0 \exp(-q V_i / kT) \quad (3)$$

의 관계식을 만족하게 된다. 여기서 k는 Boltzman 상수, T는 절대온도이다. 이러한 낱알경계간의 전기전도도는 결국 다결정 고체상에서 두 전극간의 저항 R<sub>gb</sub>를

$$R_{gb} = R_o \exp(q V_i / kT) \quad (4)$$

형태로 증가시키게 된다<sup>18)</sup>. 여기서 R<sub>o</sub>는 동일한 조건의 단결정체 저항에 해당되는 값이다. 따라서 가스와의 반응에 의해 소자저항이 변화할 때, 감도를 반응 전후의 저항비로 정의하면 S는

$$S = \frac{(R_{gb})_{gas}}{(R_{gb})_{air}} = \exp(q \Delta V_i / kT) \quad (5)$$

의 관계식으로 다결정체면의 전위장벽과 관련된다. 여기서 (R<sub>gb</sub>)<sub>air</sub>는 공기중에서의 다결정체의 저항이며, (R<sub>gb</sub>)<sub>gas</sub>는 가스 분위기에서의 다결정체 저항, ΔV<sub>i</sub>는 분위기 변화에 따른 전위장벽의 변화량이다. 따라서 센서 주변의 가스성분의 변화에 따른 ΔV<sub>i</sub>에 관한 정보는 센서의 특성을 이해하는데 대단히 중요한 기본 정보중 하나이다.

### III. 실험

WO<sub>3</sub> n-형 반도체 NO<sub>x</sub>센서의 제조공정 및 제조방법은 앞서 발표한 바와 같이<sup>19)</sup> 아래 순서로 행하였다. 먼저 순도가 99.9% 이상인 WCl<sub>6</sub> (Aldrich)와 TiCl<sub>4</sub> (Aldrich)를 surfactant와 H<sub>2</sub>O의 혼합물과 합성시키면서, NH<sub>4</sub>OH를 이용하여 pH 7이 되도록 하였다. 생성되어진 침전물을 D.I. water로 씻어낸 다음, IR 건조기로 100℃에서 4시간 동안 건조시켰다. 이 응집체를 다시 600℃에서 2시간 동안 소성하므로써 4 wt. % TiO<sub>2</sub>가 첨가된 WO<sub>3</sub> 분말을 얻었다. 이 분말을 결합제 없이 메탄올과 혼합하거나 (S<sub>1</sub>), 결합제로 각각 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>2</sub>), PVA (S<sub>3</sub>), silica sol (S<sub>4</sub>)을 첨가하여 30분 동안 mixing한 다음, 이들을 기판에 screen printing 방법으로 도포한 후, 소성하여 센서소자를 제조하였다. TiO<sub>2</sub>를 첨가한 이유는 그 첨가로 WO<sub>3</sub> 다결정의 크기가 감소되어 감도가 증가하기 때문이었다<sup>19)</sup>. 여기서 바인더의 비율은 앞서 발표한 결과<sup>19)</sup>에서 가장 좋은 검지특성을 보인 5 wt. %의 첨가비율을 선택하여 제조하였다. 이때 사용한 센서기판은 전면에 0.1 mm 간격의

interdigit형 Au전극 (면적 0.2 mm<sup>2</sup>, 두께 4 μm)이 형성되어 있으며, 후면에는 10±1 Ω의 저항선으로 Pt heater (면적 1.4 mm<sup>2</sup>, 두께 100 μm)가 형성된, 1 mm 두께의 알루미늄 기판을 사용하였다. 한편 제작된 시료의 입도, 성분 등은 주사형 전자현미경, EDAX (SEM ; Philips 515) 및 투과형 전자현미경 (TEM ; Hiltachi H-7100)으로 관측하였다.

센서소자의 검지특성 측정장치는 가스공급부, 챔버 및 측정부로 이루어져 있으며, 챔버의 크기는 40×25×18 (cm<sup>3</sup>)로 cylinder system (1000 cc)을 사용하여 가스를 주입하는 단속주입법을 이용하였다. 시료의 온도는 spot thermometer (Minolta IR-0506C)를 사용하여 측정하였으며, 시험가스로는 NO 표준가스를 NO<sub>2</sub>에 희석시킨 NO<sub>x</sub> 가스를 사용하였다. 이때 가스검지 회로로는 센서저항 R<sub>s</sub>와 부하저항 R<sub>L</sub>을 직렬로 연결된 회로에 10 V의 전원전압이 인가되도록 하여 R<sub>L</sub>에 나타나는 출력전압을 측정하는 회로로 구성하였다. 이때 감도는 출력전압으로부터 센서저항 R<sub>s</sub>를 역산한 뒤, 공기중에서의 R<sub>air</sub>와 가스분위기에서의 센서저항 R<sub>gas</sub>의 비 R<sub>gas</sub>/R<sub>air</sub>로 정의하였다. 센서의 저항은 RLC 미터 (HP 4194A)를 사용하여 가스농도에 따른 센서의 저항 변화를 측정하였으며, 센서 다결정체 낱알경계에서의 전위장벽은 온도에 따른 저항을 측정하여 (4)식에 따라 Arrhenius diagram으로 plot한 뒤, 최소자승법으로 V<sub>i</sub>를 측정하였다. 이때 가스 분위기에서의 저항은 다음과 같은 순서로 결정하였다. 우선 시료의 온도를 최적 동작온도로 상승시킨 후, 원하는 가스 분위기를 형성하여 센서가 정상상태가 될 때까지 충분한 시간을 준 후, 상온으로 시료의 온도를 내린 다음, 온도를 상승시키면서 각 측정온도에서 시료의 온도가 평형상태에 이르렀을 때 저항값을 측정하였다.

### IV. 결과 및 고찰

Hall 측정결과 제작된 시료들은 모두 n-형 전도특성을 보였으며, 시료에 따라 또한 binder 사용여부 및 binder 종류에 따라 약간씩 그 전하농도가 변하였으나, 평균적으로 약 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> 정도의 전하농도를 갖고 있었다. 또한 실온부터 250 ℃까지의 온도범위에서 공기중에 노출된 시료의 전하농도는 100 ℃ 부근에서 약간 감소한 후 계속 일정한 경향을 보였다. 이러한 현상은 제작된 WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> 후막의 상온부근에서의 전하농도가

다른 산화물 반도체에서와 같이 산소빈자리 ( oxygen vacancy )에 의하여 결정되며, 전도대에 있던 전자의 일부가 100 °C 부근에서 계면의 전위장벽을 넘어 계면 상태에 포획되기 때문이라 생각된다. 한편 TEM으로 시료의 입도를 측정 한 결과, 결합제 없이 제작된 S<sub>1</sub> 시료의 평균입도는 60.8 nm, 결합제로 각각 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVA, silica sol을 사용한 S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> 시료의 경우 평균입도가 각각 60.5, 56.4, 58.4 nm 이었다. 이러한 평균입도의 차이가 의미가 있는지, 아니면 WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>(4 wt. %)의 평균입도에서 보이는 약간의 변화에 지나지 않는지는 분명하지 않다. 그러나 결합제가 첨가되지 않은 S<sub>1</sub> 시료나 PVA가 결합제로 첨가된 S<sub>3</sub> 시료들은 그 입도가 균일한 반면, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 silica sol이 첨가된 S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub> 시료의 경우는 덩어리진 부분이 곳에 따라 있음을 관측할 수 있었다<sup>[9]</sup>. 이것은 결합제를 중심으로 날알들이 커다란 응집체를 형성하기 때문으로 생각되며<sup>[10]</sup>, 이들 시료들에서 결합제로 첨가한 물질들이 각각 3.6 % ( S<sub>2</sub>의 경우 )와 2.9 % ( S<sub>4</sub>의 경우 ) 검출되는 결과는 이러한 응집체 형성과 연관되는 것으로 판단된다. 한편 PVA가 결합제로 첨가된 S<sub>3</sub> 시료의 경우 입도가 가장 작았으며, 첨가된 PVA는 제작된 시료들에서 검출되지 않았는바, 이는 PVA가 소성과정중 증발하여 거대 응집체가 형성되지 않은 결과라 생각된다. 즉, 이것은 PVA가 모두 증발하므로써 그 자리에 porosity를 만들어, 결국 비표면적을 증가시키는 것으로 사료되며, 이것은

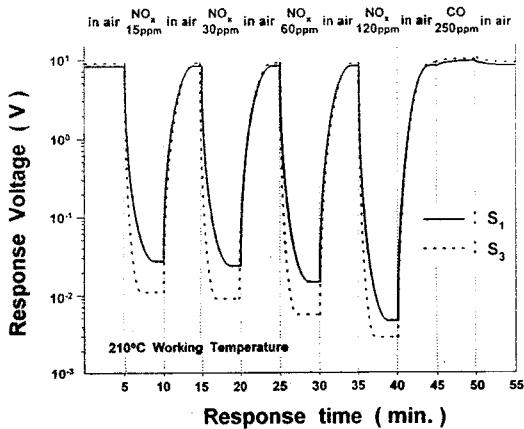


그림 1. NO<sub>x</sub>와 CO가스의 농도에 따른 시간응답특성.  
Fig. 1. Response of output voltages for typical sensors at different concentrations of NO<sub>x</sub> and CO gases.

센서의 감도를 향상시키는 한 요인으로서 작용될수도 있다고 생각된다.

제작된 센서가 가스분위기에 보이는 반응의 대표적 예로, 첨가제 없이 소성된 S<sub>1</sub> 시료와 PVA가 첨가된 S<sub>3</sub> 시료가 210 °C에서 NO<sub>x</sub> 혹은 CO 가스분위기에 노출되었을 때 보이는 출력전압의 변화를 그림 1에 나타내었다. 이 그림에서 보는바와 같이 PVA가 첨가된 시료가 결합제 없이 소성된 시료보다 반응도 및 반응시간 면에서 NO<sub>x</sub> 검출에 더욱 유리함을 알 수 있다. 특히 이들 센서들은 CO 가스분위기에서는 출력전압이 공기중에서와 별 차이가 없어, NO<sub>x</sub> 와 CO가 혼합된 가스분위기에서 NO<sub>x</sub>만을 선택적으로 검지하는데 우수함을 이 결과로부터 알 수 있다. 그러나 S<sub>2</sub>와 S<sub>4</sub> 시료들에서는 이러한 NO<sub>x</sub> 가스만에 대한 선택적 반응성 ( selectivity )은 관측할 수 없었다. 즉 이들 시료의 경우 CO 분위기가 형성됨에 따라 출력전압이 급격히 증가하였다<sup>[9]</sup>. 이렇게 선택적 반응성이 결합제 사용여부 혹은 사용한 결합제에 따라 달라지는 현상은 동일한 WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>(4 wt. %) 나 결정체라 하여도 결합제에 따라 표면/계면에서의 산화/환원 반응의 정도가 크게 달라지기 때문이라 생각된다.

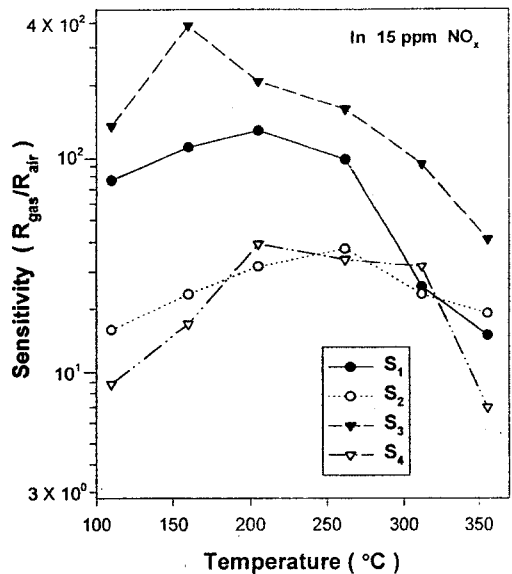


그림 2. NO<sub>x</sub> 분위기에서의 동작온도에 따른 WO<sub>3</sub>계 가스센서의 감도특성.  
Fig. 2. Sensitivity of WO<sub>3</sub>-based gas sensor to NO<sub>x</sub> at various working temperatures.

센서의 표면 혹은 계면에서 가스의 흡·탈착은 센서의 온도에 따라 달라진다. 즉 낮은 온도에서는 흡착이 쉽지 않으며, 반대로 너무 높은 온도에서는 탈착이 쉽게 일어날 것은 당연하다. 뿐만 아니라, 온도에 따라 센서의 전하농도, 전위장벽에 영향을 미치는 Debye length 등도 변할 수 있다. 따라서 센서의 감도 및 흡·탈착 속도와 관계되는 반응시간도 센서의 온도와 밀접한 관계가 있다. 각 시료들에서 분위기를 15 ppm의 NO<sub>x</sub>로 했을 때, (5)식으로 정의된 감도가 온도에 따라 보이는 변화를 그림 2에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 결합제로 PVA가 첨가된 센서가 가장 낮은 온도 (180 °C)에서 가장 높은 감도 (375)를 나타내며, 다음은 결합제를 첨가하지 않은 센서로 약 240 °C 정도에서 가장 큰 감도를 나타내었다. 센서의 동작온도는 센서 구동용 heater의 소비전력과 직결되므로, 이 결과로부터 PVA가 첨가된 센서가 감도와 구동전력 면에서 가장 우수함을 알 수 있다. 또한 앞서 그림 1에서 보는 바와 같이 반응시간 면에서도 S<sub>3</sub> 시료가 S<sub>1</sub> 시료에 비하여 우수하므로, 결과적으로 PVA를 결합제로 사용하여 WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> 후막을 소성하는 공정이 가장 바람직함을 알 수 있다.

그림 2의 결과는 동일한 WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>(4 wt. %) 센서라 할지라도 NO<sub>x</sub> 가스에 의하여 다결정 계면에서 일어나는 산화반응은 PVA를 결합제로 사용하였거나 결합제 없이 소성된 경우에 잘 일어남을 의미한다. CO 가스에 의한 환원성 반응은 앞서 그림 1과 관련하여 언급한 바와 같이, NO<sub>x</sub>가스 경우와는 반대로, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 silica sol이 결합제로 사용된 S<sub>2</sub> 시료와 S<sub>4</sub> 시료들에서 더 크게 나타났다. 앞서 언급한 바와 같이, 날알크기는 S<sub>3</sub> 시료가 가장 작고, 그 다음으로 S<sub>1</sub> 시료가 작았으며, 실온부근에서의 전자농도는 1×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> 부근 값에서 큰 차이를 보이지 않으나, PVA가 첨가된 S<sub>3</sub> 시료가 가장 크며, 그 다음으로 S<sub>1</sub> 시료가 컸다. 이로 미루어 볼 때, S<sub>3</sub>, S<sub>1</sub> 시료 순으로 비표면적이 크며, 또한 계면에서의 산소빈자리 수가 많이 생성되었을 것이다. 만약 이와 같이, 비록 평균적인 전자농도는 비슷하나 계면에서의 산소빈자리 량이 시료에 따라 차이를 보인다면 S<sub>3</sub>, S<sub>1</sub> 시료가 S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub> 시료에 비하여 NO<sub>x</sub>에 민감하고, 반대로 S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub> 시료가 S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub> 시료에 비하여 CO에 민감한 사실을 계면에서의 산소빈자리 량이 시료에 따라 큰 차이가 나는 사실과 연관지어 설명 가능하다. 즉 정상적인 공기분위기 아래 외부분위기와 계면부근의 산

소빈자리가 평형을 이루고 있는 상태에서 아직도 산소 빈자리수가 상당량 남아있는 S<sub>3</sub>, S<sub>1</sub> 시료들에서는 산화반응이 많이 일어나는데 비하여, 계면에서의 산소빈자리수가 적은 S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub> 시료들에서는 정상적인 공기중에서 이미 상당량의 산소빈자리들이 산소를 포획하게 되어, NO<sub>x</sub>에 의하여 일어나는 산화반응의 양이 제한적일 수밖에 없을 것이다. 환원성 가스인 CO의 경우는 이와 반대로, 계면에서의 산소 탈착이 일어나는 양이 S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub> 시료들의 경우가 S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub> 시료들의 경우보다 많이 일어나야 하는 것이 당연하다. 이러한 관점에서 볼 때, 결합제로 사용되는 물질은 날알경계의 stoichiometry에 영향을 미치게 되며, 이에 따라 WO<sub>3</sub>를 모물질로한 센서의 NO<sub>x</sub> 검지도와 CO 가스에 대한 상대감도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

그림 1과 그림 2에서 나타난 센서의 각종 반응특성은 앞서 언급한 바와 같이, 가스의 흡·탈착에 따른 센서저항의 변화에 기인한다. 이러한 저항변화 현상을 좀더 명확히 규명하기 위하여 주어진 가스분위기에서 형성되는 평형상태에서의 날알경계 전위장벽의 크기를 측정하고자 하였다.

그림 3은 실온에서 상대습도 50 %인 공기중 분위기와 NO<sub>x</sub>를 30 ppm 으로 유지한 분위기에서 저항의 온도 의존성을 Arrhenius diagram에 나타낸 것이다. 이 결과에서 보듯이 사용된 결합제에 따라 보이는 실온에서의 저항값의 변화는 실온에서의 전자농도가 보이는 변화보다 약 10배 정도 크다. 이러한 결합제의 영향은 날알경계 부근에 한정되어 날알 전체의 평균 산소빈자리 농도로 결정되는 전자농도에 미치는 영향은 적으나, 계면상태 밀도에 미치는 영향은 커서 저항에 미치는 영향이 커지기 때문이라 생각한다. 또한 공기중에서 저항값뿐만 아니라 30 ppm의 NO<sub>x</sub> 분위기에서 보이는 저항변화 역시 첨가된 결합제에 따라 다르다. 일례로, silica sol을 결합제로 사용한 S<sub>4</sub> 시료는 공기분위기에서는 저항이 가장 크나 NO<sub>x</sub> 분위기에서는 저항이 가장 작으며, 반대로 PVA가 결합제로 첨가된 S<sub>3</sub> 시료는 공기중에서는 저항이 가장 작으나 NO<sub>x</sub> 분위기에서는 저항이 가장 커진다. 이러한 결과는 그림 2에서 보인 감도변화와 일치된 경향이다. 뿐만 아니라, 공기중에서는 100 °C 부근부터 약 250 °C 정도까지만 온도의 역수에 대하여 지수함수에 가깝게 변하는데 비하여, 30 ppm의 NO<sub>x</sub> 분위기에서는 100 °C 부근부터 약 450 °C 부근까지의 더 넓은 온도 영역에서 지수함수적으로 변

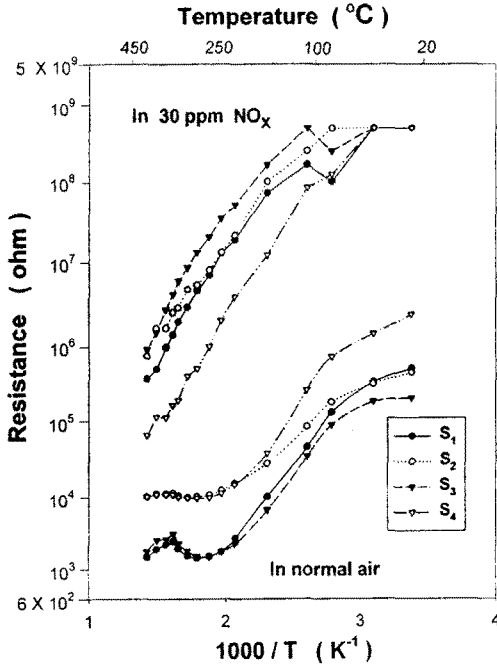


그림 3. 30 ppm의 NO<sub>x</sub> 분위기 및 공기중에서의 온도변화에 따른 저항의 변화. 공기중에서의 상대습도는 상온에서 50 %이다.

Fig. 3. Variation of resistance as the sample temperature is varied in normal air condition and in the ambience of 30 ppm NO<sub>x</sub>. In air condition the relative humidity was 50 % at room temperature.

함을 알 수 있다. 공기분위기에서 지수함수적 저항변화가 보이는 온도영역이 비교적 좁은 이유는 계면에 형성된 접촉전위는 비교적 낮은데 비하여 전자농도는  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  정도로 비교적 높아, 폭이 좁은 전위장벽을 전자들이 tunneling 하기에 용이하여 전자수송의 온도 의존 현상이 다른 요인에 의해서도 깊이 영향받기 때문이라 생각된다. 이에 비하여, NO<sub>x</sub> 분위기에서 지수함수적 저항변화를 보이는 온도영역이 넓은 이유는 NO<sub>x</sub>가 계면 산화반응을 통하여 계면에서의 접촉전위를 증가시켜 큰 접촉전위가 전자수송의 온도 의존성을 결정함을 의미한다. 또한 이러한 저항의 지수함수적 온도 의존성은 흡착가스가 계면상태에 기여하는 전자가 일정하여 전위장벽의 크기가 일정함을 의미한다<sup>[11]</sup>. 실온과 100 °C 사이의 공기분위기에서 온도가 증가함에 도 저항감소가 비교적 완만한 이유는 앞서 언급한 바

와 같이, 100 °C 부근에서 전도대의 전자들이 열적으로 여기되어 전위장벽을 넘어 계면상태로 포획되면서 전자농도가 줄어들었기 때문에 추정된다. 이와 반대로, 30 ppm의 NO<sub>x</sub> 분위기에서는 시료에 따라 100 °C 부근에서 저항이 감소하였다가 다시 증가하는 현상을 보이고 있다. 이는 가스흡착 과정에서 계면상태에 포획되어 있던 전자의 일부가 100 °C 부근에서 열적으로 여기 (excite) 되기 때문으로 믿어진다.

이들 온도에 따른 저항값들중 가장 지수함수적으로 변하는 온도영역 ( NO<sub>x</sub> 분위기에서는 110 °C ~ 375 °C )을 선택하여 (4)식에 따라 구한 계면에서의 전위장벽의 크기를 공기중, 30 ppm의 NO<sub>x</sub>, 120 ppm의 NO<sub>x</sub> 분위기에 대해 표 1에 나타내었다. 이 표에서 보는바와 같이, 공기중에서는 모든 시료들의 전위장벽이 0.2 V 부근에서 수십 mV 정도의 변화를 보이는 정도이나, NO<sub>x</sub> 분위기가 형성될 때에는 PVA가 첨가된 시료와 결합제 없이 소결된 시료의 경우 전위장벽의 변화가 비교적 큼을 알 수 있다. 이렇게 소결조건에 따라 전위장벽의 변화가 다른 이유는 앞서 언급했듯이, 다결정이 형성되는 과정에서 결합제가 날알경계에서의 stoichiometry에 영향을 미치거나, doping 현상을 일으켜 계면상태 농도 및 계면에서의 페르미 준위에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다. 센서온도가 최적온도 ( 200 °C 부근 )보다 높을 때 감도가 감소되는 현상 ( 그림 2 )의 원인 역시, 그림 3의 결과로부터 유추할 수 있다. 그림 3에서 보는바와 같이, 200 °C 이상의 NO<sub>x</sub> 분위기에서 저항들은 온도에 대해 지수함수적 의존성을 계속 유지하고 있다. 이러한 지수함수적 저항의 온도 의존성은 일정한 접촉전위 V<sub>i</sub>가 유지됨을 의미하므로 가스탈착이 일어나지 않았음을 의미한다. 이에 비하여, 200 °C 이상의 공기분위기에서는 저항값들이 온도의 증가에 따라 감소하는 현상이 줄고 있으며, 250 °C 이상에서는 오히려 증가하는 경향을 보인다. 따라서 그림 2에서 나타난 200 °C ~ 350 °C 영역에서의 온도증가에 따른 감도의 감소는 고온에서 NO<sub>x</sub>의 탈착보다는 공기중에서 WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> 다결정체가 보이는 저항체의 온도 의존성에 더 크게 좌우됨을 알 수 있다.

제작된 WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>(4 wt. %) 센서의 NO<sub>x</sub> 농도에 따른 계면 전위장벽의 변화를 조사한 결과를 그림 4에 보였다. 이 결과에서 보듯이 제작된 모든 시료들은 수 ppm 정도의 NO<sub>x</sub> 분위기에서 가장 급격한 전위장벽의 변화를 보였는데, 이는 비교적 저농도의 NO<sub>x</sub>를 검지하

표 I. 30 ppm과 120 ppm의 NO<sub>x</sub> 분위기 및 공기중에서의 낱알경계에서의 전위 장벽의 크기  
 Table I. Typical values of potential barriers (in mV) at the grain boundary in normal air condition and in the ambience of 30 ppm NO<sub>x</sub> and 120 ppm NO<sub>x</sub>.

sample ambience	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>
normal air	260	170	220	260
30 ppm NO <sub>x</sub>	410	350	460	410
120 ppm NO <sub>x</sub>	590	430	660	520

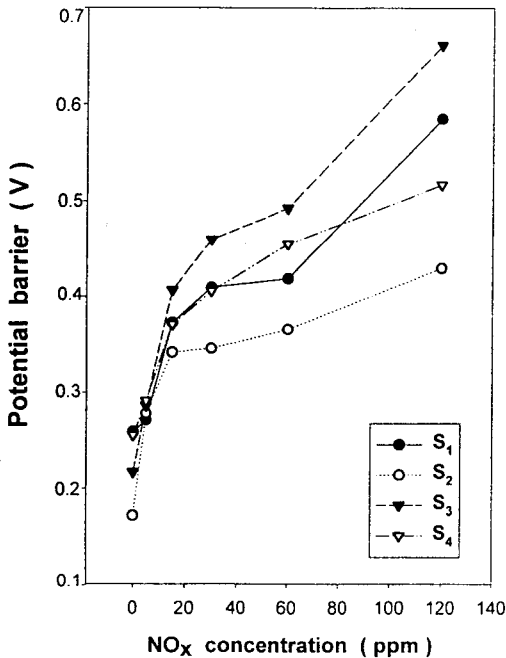


그림 4. NO<sub>x</sub> 농도에 따른 낱알경계에서의 전위장벽높이의 변화.  
 Fig. 4. Variation of the grain boundary potential barrier heights at different NO<sub>x</sub> concentrations.

는데 유리한 특성으로 판단된다. 이와는 달리, 20 ppm 이상의 비교적 고농도에서는 NO<sub>x</sub> 농도 증가에 따른 전위장벽의 변화가 완만하다. 식 (1)과 (2)로부터 전위

장벽 V<sub>i</sub>는 계면전하 Q<sub>i</sub>의 자승에 비례함을 알 수 있다. 따라서 만약 표면/계면에 흡착되는 NO<sub>x</sub> 가스분자의 량이 NO<sub>x</sub> 농도에 비례한다면, V<sub>i</sub>는 NO<sub>x</sub> 농도가 증가할수록 더욱 급격히 증가하여야 한다. 그러므로 그림 4에서와 같이 20~30 ppm 이상의 NO<sub>x</sub> 분위기에서 가스농도에 따른 전위장벽의 증가율이 감소하는 현상은 표면/계면에서 가스가 흡착되는 자리가 유한하여 어느 한계 이상에서는 총 가스 입자수에 비해 흡착되는 가스 입자의 수가 감소되기 때문으로 판단된다. 실용적인 입장에서 볼 때, 가스농도에 따른 접촉전위의 증가율이 클수록 가스농도에 따른 감도의 변화가 큼을 의미한다. 결국 이러한 관점에서, PVA가 결합제로 첨가된 S<sub>3</sub> 센서는 다른 경우들에 비하여 가스농도에 따른 접촉전위의 증가율이 커서 120 ppm의 NO<sub>x</sub> 분위기에서는 0.66 V의 접촉전위를 보이므로 S<sub>3</sub> 센서가 응용 면에서 유리함을 알 수 있다.

### V. 결 론

WO<sub>3</sub>계 n-형 반도체 가스센서의 검지특성 및 전기적 특성을 센서의 내구성을 위해 첨가되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVA, silica sol 등의 결합제의 영향을 중심으로 살펴 보았다. WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>(4 wt. %) 센서는 소성시 PVA를 결합제로 첨가하거나 결합제 없이 소성시킨 경우가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 silica sol을 결합제로 사용한 경우에 비하여 센서의 검지도, 동작온도, 반응시간 면에서 우수하였다. 공기중에서 센서 낱알경계의 전위장벽 크기는 결합제를 첨가하지 않은 센서는 0.26 V로 나타났으며, 결합제로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVA, silica sol을 첨가한 센서의 경우는 각각 0.17, 0.22, 0.26 V의 전위장벽 크기를 나타내어 결합제를 사용하는 경우 전위장벽이 약간 작아지는 경향이 있었다. 또한 NO<sub>x</sub> 120 ppm 존재 하에서는 결합제가 첨가되지 않은 센서의 경우 0.59 V, 결합제로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVA, silica sol이 첨가된 센서의 경우는 낱알경계에서의 전위장벽이 각각 0.43, 0.66, 0.52 V로 나타나, PVA가 첨가된 경우가 공기중에서의 전위장벽과 비교해 볼 때, 가장 전위장벽의 변화가 큼을 알 수 있었다. 이러한 결합제의 영향으로 볼 때, 결합제는 낱알경계에서의 stoichiometry나 doping에 영향을 미쳐 낱알경계의 계면상태 및 계면 페르미 준위중성준위에 영향을 미치는 것으로 평가된다. 또한 전기적특성 측정결과로부터 최적 작동온도보다 높은 온도에서 감도가 감소하는 이

유는 흡착된 가스입자의 탈착 때문이 아니라, 공기중에서 센서저항의 온도 의존성 때문인 것으로 밝혀졌다. 한편 CO 250 ppm 존재 하에서는 결합제가 첨가되지 않은 센서와 결합체로서 PVA가 첨가된 센서의 전위장벽의 크기가 각각 0.22 V와 0.21 V로 공기중에서의 날알경계에서의 전위장벽 높이와 거의 변화가 없는 것으로 나타나, NO<sub>x</sub> 가스에 대한 우수한 선택적 검지특성을 보여주었다.

### 참 고 문 헌

- [1] P. Romppainen and V. Lantto, "The effect of microstructure on the height of potential energy barriers a porous tin dioxide gas sensors", *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 10, pp. 5159~5165, 1988.
- [2] C. G. Scott and C. E. Reed, *Surface physics of phosphors and semiconductors*, Academic Press, London, pp. 230~232, 1975.
- [3] L. E. Depero, M. Ferroni, V. Guidi, G. Marca, G. Martinelli, P. Nelli, L. Sangaletti, and G. Sberveglieri, "Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> as a novel material with high sensitivity towards NO<sub>2</sub>", *Sensors and Actuators B*, vol. 35-36, pp. 381~383, 1996.
- [4] C. Cantalini, H. T. Sun, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi, and M. Passacantando, "NO<sub>2</sub> sensitivity of WO<sub>3</sub> thin film obtained by high vacuum thermal evaporation", *Sensors and Actuators B*, vol. 31, pp. 81~87, 1996.
- [5] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts 2<sup>nd</sup> Ed.*, Clarendon Press, Oxford, pp. 15~17, 1988.
- [6] J. Tersoff, in *Heterojunction Band Discontinuities*, edited by F. Capasso and G. Margaritondo, North-Holland, Amsterdam, pp. 36~45, 1987.
- [7] V. Montgomery, R. H. Williams, and G. P. Srivastava, "The influence of adsorbed layers in controlling Schottky barriers", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 14, no. 2, pp. L191~L194, 1981.
- [8] S. R. Morrison, "Semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 2, pp. 329~334, 1982.
- [9] 양종인, 한상도, 김일진, 손영목, 임한조, "WO<sub>3</sub>계 NO<sub>x</sub>센서의 검지 특성과 바인더 첨가 효과", *제8회 센서기술학술대회*, 제 8권, 제 1호, pp. 89~94, 1997
- [10] 조상희, "압전 및 산소센서용 세라믹스의 개발", *연구보고서 KOSEF 860510*, pp. 172~173, 1989.
- [11] 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. 1*, vol. 83, pp. 1323~1346, 1987.



---

 著 者 紹 介
 

---



## 양 종 인

1975년 2월 10일생. 1997년 강릉대학교 전자공학과 졸업(공학사), 1997년 3월~현재 아주대학교 대학원 전자공학부 석사과정. 주관심분야 : 전자소자 및 소자의 특성, 액정디스플레이 등.

## 김 일 진

『센서학회지 제6권 제5호』 논문 97-6-5-04, p. 375 참조.  
현재 아주대학교 대학원 전자공학부 박사과정.

## 임 한 조

『센서학회지 제6권 제5호』 논문 97-6-5-04, p. 375 참조.  
현재 아주대학교 전자공학부 교수.

## 한 상 도

『센서학회지 제4권 제4호』 논문 95-4-4-03, p. 16 참조.  
현재 한국에너지기술연구소 신연료연구팀장, 책임연구원.



## 정 관 수

1944년 3월 11일생. 1967년 연세대학교 전기공학과 졸업(공학사), 1978년 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사), 1989년 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학 박사), 1980. 9~현재 경희대학교 전자공학과 교수. 주관심분야 : 화합물반도체소자, 에피층 성장기술 등.