

## CO 센서용 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 산화물의 특성

배인수\*, 이현규\*, 홍광준\*\*, 이우선\*\*\*, 박진성\*

### Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> Oxides for CO Sensor

In-Soo Bae\*, Hyun-Kyu Lee\*, Kwang-Joon Hong\*\*,

Woo-Sun Lee\*\*\*, Jin-Seoung Park\*

#### 요 약

SnO<sub>2</sub>의 물성을 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량, 산소분압, CO 기체농도, 그리고 온도의 함수로서 관찰하였다. 시편은 후막인쇄 기법으로 알루미나 기판 위에 제조하였다. 700°C/6h 소성한 시편들의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 미세구조와 입자분포의 차이는 거의 없었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 SnO<sub>2</sub>의 전기적 성질은 소성온도가 낮은 경우와 산소분압이 낮은 경우에 전도성이 높게 측정되었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 SnO<sub>2</sub>의 전도성은 측정온도 증가로 증가하지만 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 증가로 전도성은 감소하였다. 산소분압 의존성은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가로 감소하였다. CO 가스에 대한 기체 센서 특성 중 감도는 350°C, 0.1 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 가장 높았고, 재현성 및 응답성도 양호하게 나타났다.

#### Abstract

The material properties of SnO<sub>2</sub> were investigated as a function of the amount of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the partial pressure of oxygen, the concentration of CO gas, and temperature. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> thick films were prepared by the screen printing technique on alumina substrate. The specimens sintered at 700°C for 6 hours showed little difference of the grain size and narrow distribution with the content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The electrical conductance of undoped SnO<sub>2</sub> is high at low firing temperature and at low partial pressure of oxygen. The electrical conductance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> is increased with measurement temperature, but decreased with the content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The dependence of oxygen partial pressure is decreased with dopant addition. The highest sensitivity and the good properties of response speed and repeatability for CO gas were observed on the specimen with 0.1 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 350°C.

#### 1. 서 론

고온과 극한 조건에서도 안정하고, 전기적 성

질의 제어가 쉬운 반도체 금속산화물 재료에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다. 금속산화물 재료에 대한 연구의 대부분은 천이금속의 원자가 전이를 이용한 전도이동자(conduction carrier) 농도 제어를 통한 벌크 혹은 입자(grain) 특성 제어에 많은 연구가 수행되었고, 또 다른 관점으로는 입계나 표면 반응 특성이 우수한 재료의 특성과 응용 연구가 병행해서 진행되어 왔다.

반도체 금속산화물 재료 중에서 SnO<sub>2</sub>는 벌크 상태에서는 소결밀도가 낮은 다공성 구조를 이루고<sup>[1,2]</sup>, 단결정 혹은 박막의 경우는 광 투과성<sup>[3]</sup>이 우수하다. 또한 단위 입자(grain) 혹은 표면에

\* 조선대학교 재료공학과(Dept. of Materials Eng., Chosun university.)

\*\* 조선대학교 물리학과(Dept. of Physical Science, Chosun university.)

\*\*\* 조선대학교 전기공학과(Dept. of Electrical Eng., Chosun university.)

<접수일자 : 2001년 3월 12일>

서의 반응성이 매우 크고, 첨가제에 의한 전기 저항 제어가 용이한 물질이다. 이러한 특성들을 이용해서 기체센서 소재, 광통신 및 광조절 소재, 저항체 소재<sup>[4]</sup> 등의 기초 소재로서 SnO<sub>2</sub>가 널리 사용되고 있다. 제조 방법은 용도와 신뢰성, 그리고 반응성에 따라 벌크, 후막(thick film), 박막(thin film) 등의 제조법이 모두 적절하게 사용되고 있고 신기술도 계속 연구되고 있다.

SnO<sub>2</sub>의 전기적 성질은 입자크기, 기공 등과 관련된 미세구조(microstructure), 전도이동자의 농도를 제어하거나 미세구조를 조절하기 위한 첨가제<sup>[5~9]</sup>, 그리고 화학반응을 조절하기 위한 촉매제(catalyst)<sup>[1,5,10]</sup> 등을 사용하여 제어하고 있다. 미세구조 제어는 초기 분말 크기, 소결온도, 소결조제(sintering agent) 등을 이용해서 변화시킬 수 있고, 전도이동자(conduction carrier) 농도 제어는 4가의 Sn자리에 치환되는 원자가가 다른 금속원소를 첨가해서 제어하거나, 입자 크기를 변화시켜 전자공핍층(electron depletion layer) 혹은 Debye 길이의 영향을 가감시킬 수 있는 입자크기 제어 방법이 시도되고 있다<sup>[1,9]</sup>. 촉매제로는 귀금속 물질로 Pt나 Pd 등을 입자나 표면에 분산시켜 표면반응을 활성화시키는 방법이 사용되고 있다.

본 연구는 SnO<sub>2</sub>에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 첨가량에 따른 SnO<sub>2</sub>의 전기적 성질의 변화, 미세구조 변화, 그리고 기체 감지 특성의 변화와 함께 기체센서 특성 연구에서 간과되고 있는 산소분압의 영향<sup>[11,12]</sup>을 관찰하려는 것이다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가제로 선택한 이유는 Fe와 Sn의 원자가는 다르고 이온 반경은 유사하나<sup>[13]</sup> 두 물질간에 고용도가 매우 낮아서 전기적 성질 제어를 위한 최적의 첨가량, 두 물질간 복합체에 대한 표면반응이나 전기적 성질에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 미흡했기 때문이다.

## II. 실험 방법

SnO<sub>2</sub>(Aldrich 99.9%)분말과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich 99+)분말을 0.1, 1.0, 10mol% 비로 각각 정량해서 볼 밀링을 실시했다. 알루미늄 볼(∅5, 10 mm)을 사용해서 12시간 동안 증류수와 함께 혼합 및 분쇄하였다. 120℃ 오븐에서 건조 후, 각

분말은 금형 mold를 사용해서 직경 12 mm, 두께 2 mm의 디스크형의 시편을 만들었다. 성형 시편은 700℃, 1200℃에서 각각 6 시간동안 공기 중에서 소성하였다. 소성된 시편은 마노 유발을 사용하여 분쇄 한 후, 325 mesh 체로 미립화시켰다.

후막 시편은 스크린 프린팅법을 이용해서 그림 1의 구조로 제조했다. 알루미늄(96%) 기판(15 mm×15 mm)에 Au paste를 빗(comb)모양으로 인쇄시키고, 5℃/min의 승온속도로 800℃에서 10분간 열처리해서 전극을 형성시켰다. 후막은 분말을 1-heptanol에 혼합해서 paste를 만든 후 기판에 인쇄한 후 200℃에서 건조시켜 제조했다. 기판에는 백금선(Pt wire)을 연결시켜 전극을 형성시켰다.

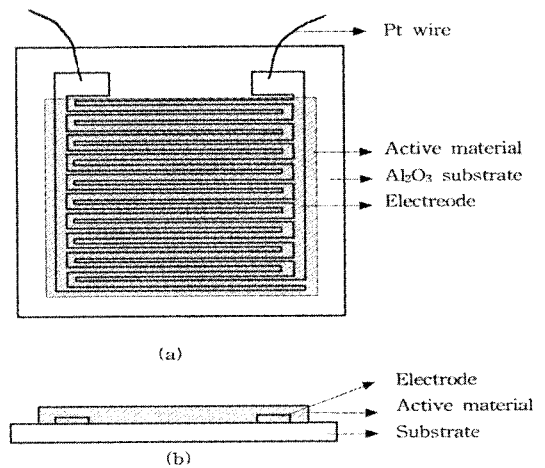


그림 1. 스크린 프린팅에 의해 제조된 후막센서의 구조; (a) 윗면, (b) 단면.

Fig. 1. Structure of the thick film sensor fabricated by screen printing ; (a) top view, (b) cross-sectional view.

분말의 상분석과 감지막의 미세구조는 XRD와 SEM으로 분석 및 관찰하였다.

전도도 측정은 200~700℃구간에서 5℃/min속도로 승온시키면서 측정하였으며, CO 가스에 대한 저항값은 5분 간격으로 농도를 변화시키면서 측정하였다.

전기적 성질은 MFC(Mass flow controller-MR500)로 기체 유량을 조합하여 산소분압과 CO농도의 변화를 조절하였고 이에 따른 전기적 성질은 HP34401A multimeter를 사용 계측하여

컴퓨터에 자동 저장하는 그림 2의 계측 시스템을 사용하였다.

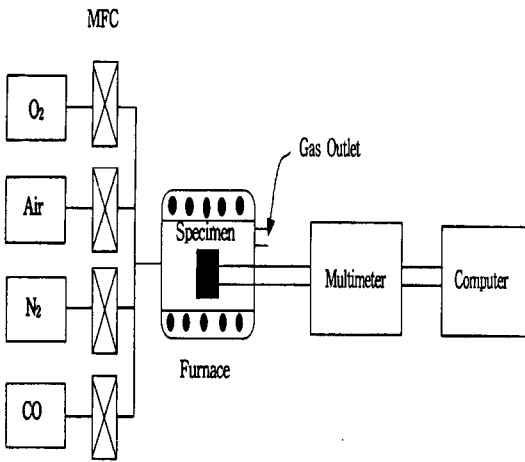


그림 2. 전기적 성질 측정 계측 시스템 도면.

Fig. 2. Block diagram to measure electrical properties.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 물성분석

$\text{SnO}_2$ 에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 10 mol% 첨가해서  $700^\circ\text{C}/6\text{h}$  소성 후 XRD 분석을 실시한 결과를 그림 3에 도시했다.  $\text{SnO}_2$ 는 격자상수가  $a=4.72 \text{ \AA}$ ,  $c=3.16 \text{ \AA}$ 인 tetragonal 상으로 rutile구조를 가지고, 용점 ( $1630^\circ\text{C}$ )이하에서 상전이가 없는 단일상을 갖고 있다<sup>[1,14]</sup>.

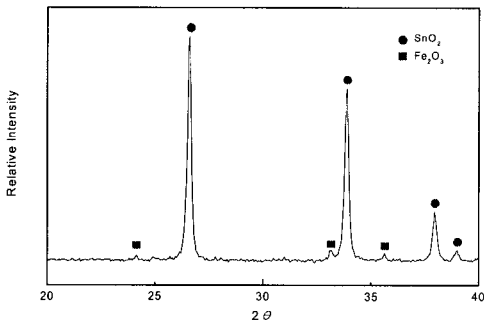
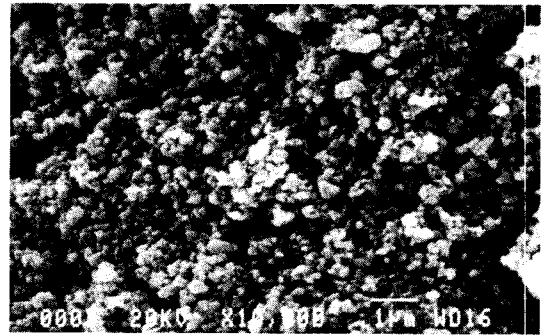


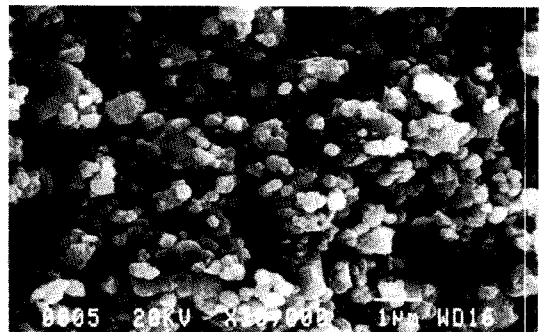
그림 3. 10 mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 첨가된  $\text{SnO}_2$ 의  $700^\circ\text{C}/6\text{h}$  소성 후의 X선 회절.

Fig. 3. X-ray diffraction of 10 mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{SnO}_2$  after firing at  $700^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

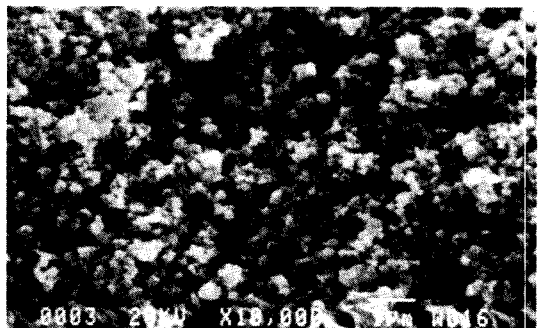
그림 3의 XRD 분석에서  $26.5^\circ$ ,  $33.8^\circ$  그리고  $37.9^\circ$  등은 각각  $\text{SnO}_2$ 의 (110), (101), 그리고 (211)면과 일치하고,  $24.1^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $35.6^\circ$  에서의 약한 강도의 피크들은 각각  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 (012), (104) 그리고 (110)면과 일치하고, 이외의 상들은 검출할 수 없었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를  $\text{SnO}_2$ 에 첨가했을 때 고용체를 형성하지 않고 미반응 상태로 단순히 섞여 있었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 0.1 혹은 1.0 mol% 첨가한 경우는 XRD 기기의 분석한계로 인해서 제2상 혹은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  상을 확인할 수 없었다.



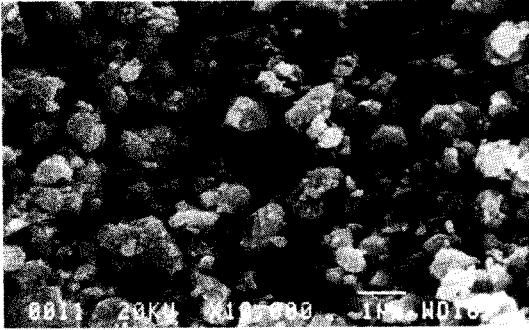
(a)



(b)



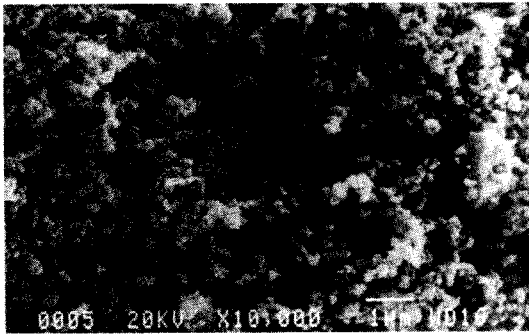
(c)



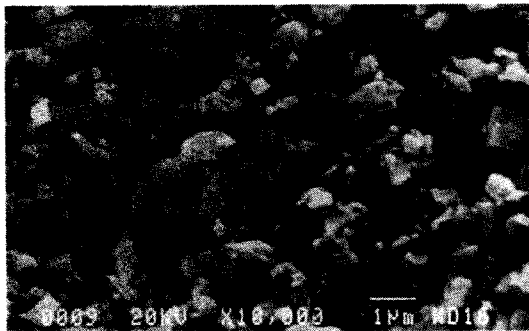
(d)



(h)



(e)



(f)



(g)

그림 4. 주사전자현미경사진; (a) 700°C에서 소성한 SnO<sub>2</sub>, (b) 1200°C에서 소성한 SnO<sub>2</sub>, (c) 700°C에서 소성한 0.1 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>, (d) 1200°C에서 소성한 0.1 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>, (e) 700°C에서 소성한 1.0 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>, (f) 1200°C에서 소성한 1.0 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>, (g) 700°C에서 소성한 10 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>, (h) 1200°C에서 소성한 10mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4. Scanning electron microphotograph of (a) undoped SnO<sub>2</sub> fired at 700°C, (b) undoped SnO<sub>2</sub> fired at 1200°C, (c) 0.1 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> fired at 700°C, (d) 0.1 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> fired at 1200°C, (e) 1.0 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> fired at 700°C, (f) 1.0 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> fired at 1200°C, (g) 10 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> fired at 700°C, (h) 10 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> fired at 1200°C.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 SnO<sub>2</sub>를 700°C와 1200°C에서 소성 후 인쇄한 후막시편의 감지막 미세구조를 그림 4의 (a)와 (b)에 도시했다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 경우 700°C/6h 소성 후 감지막의 미세구조는 입자크기가 sub- $\mu\text{m}$  이하이며 입도 분포도 균일하게 나타나고 있다. 1200°C/6h 소성 후 감지막의 경우는 700°C에 비해서 전체적으로 입자크기가 증가했고, sub- $\mu\text{m}$  이하 크기에서부터  $\mu\text{m}$  이상의 크기까지의 넓은 입도분포를 보이고 있다.

SnO<sub>2</sub>에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.1 mol%, 1.0 mol%, 그리고 10 mol% 첨가해서 700°C/6h 소성한 후 감지막의 미세구조를 그림 4의 (c), (e), 그리고 (g)에 도시했고, 1200°C/6h 소성 후 감지막의 미세구조를 그림 4의 (d), (f), 그리고 (h)에 각각 도시했다.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 0.1 mol%, 1.0 mol%, 그리고 10 mol% 첨가해서 700°C/6h 소성 후 감지막의 미세구조는 첨가하지 않은 그림 4의 (a)와 유사하게 균일한 입도 분포와 sub- $\mu\text{m}$  크기의 입자크기를 나타내고 있다. 즉 700°C/6h 소성 온도에서는 첨가량과 소성에 따른 입자 크기 변화가 나타나지 않았다. 0.1 mol%, 1.0 mol%의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우는 sub- $\mu\text{m}$  크기의 입자수는 약간 감소했지만 전체적인 경향은 (b)와 유사하고, 10 mol%를 첨가한 경우는 입자크기가 수십  $\mu\text{m}$  정도 크기의 입자들이 주로 관찰되었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가량이 소량일 경우는  $\text{SnO}_2$ 의 소성 기구인 증발-응축(evaporation-condensation)이 지배적이거나, 10mol%로 다량 첨가된 경우는 물질이동에 따른 결정성장이 촉진되어 결정성장이 급격히 일어난 결과로 추정된다<sup>[8]</sup>.  $\text{SnO}_2$  산화물의 기체 반응성은 다공성 및 표면 특성과 밀접한 연관성을 가져서  $\text{SnO}_2$  분말을 후막형의 기체센서용 소재로 이용하기 위해서는 저온 소성을 실시해서, 고온 열처리에 의한 결정성장과 불규칙 입도 분포를 피하는 것이 필요하다.

## 2. 전기적 성질

### 2.1. 첨가제 없는 $\text{SnO}_2$ 의 전기적 성질

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하지 않은  $\text{SnO}_2$ 의 700°C와 1200°C에서 소성한 시편의 온도에 따른 전도성(conductance) 변화를 그림 5에 도시했다. 소성 온도 증가로 전도성은 감소하고, 측정 온도 증가에 따라 전도성은 증가해서 산화물 세라믹스의 전도성 변화와 유사한 경향을 보여주고 있다. 500°C를 기준으로 저온에서는 외인성(extrinsic), 고온에서는 진성(intrinsic) 거동을 보여주고 있다. 박진성 등은 열반응이 전기적 성질의 변화를 야기한다는 실험 결과를 보고한바 있다<sup>[15]</sup>.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하지 않은  $\text{SnO}_2$ 를 700°C/6h 소성한 시편의 산소분압에 따른 전도성변화를 그림 6에 나타냈다. 산소분압 증가로 전도성은 감소한다. 또한 온도 증가로 인해 전도성이 증가하였다. 500°C 이하에서는 외인성(extrinsic) 전기적 성질을, 500°C 이상에서는 진성(intrinsic) 특성을 보여주고 있다.

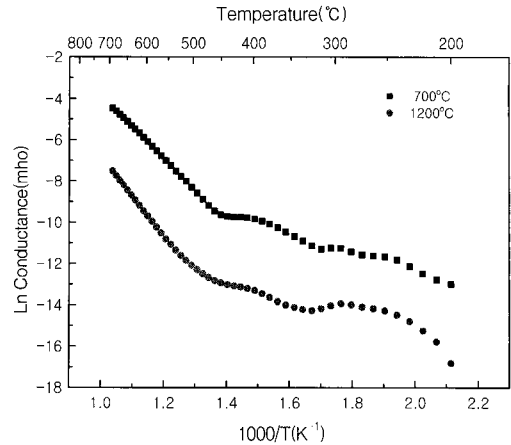


그림 5. 700°C와 1200°C에서 소성한  $\text{SnO}_2$ 의 공기 중에서의 온도에 따른 전기전도성 변화.

Fig. 5. Electrical conductance variation with temperature in air atmosphere for undoped  $\text{SnO}_2$  fired at 700°C and 1200°C.

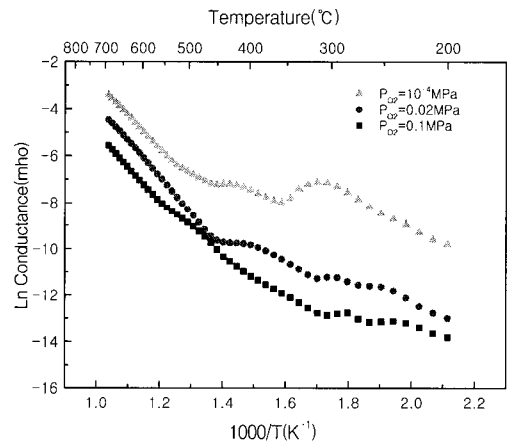


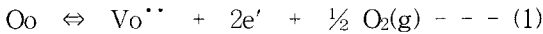
그림 6.  $\text{SnO}_2$ 의 온도와 산소분압에 따른 전기전도성 변화.

Fig. 6. Electrical conductance variation with temperature and  $\text{P}_{\text{O}_2}$  for undoped  $\text{SnO}_2$ .

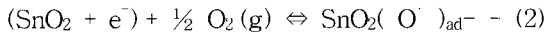
고온 소성인 1200°C가 700°C보다 전도성이 낮은 이유는 소성 온도 증가로 그림 4. (b)와 같이 입자 크기가 증가하므로 입자간 접촉수가 감소하여 전도성이 감소할 수 있고, 고온에서 소성하는 경우가 저온보다  $\text{SnO}_2$ 의 전도이동자 농도가 적어서 나타난 결과로 추정된다. 산화수석( $\text{SnO}_2$ )은 비화학양론성(nonstoichiometry)을 가지는  $\text{SnO}_{2-x}$  조성 상태이고, 산소 부족에 따른 전기적 증성을 유지하기 위한 전자를 갖는 n-type의 반도체성 산화

물이다. SnO<sub>2</sub>를 고온에서 소성하면 SnO<sub>2-x</sub>의 비화확양론성이 감소하고, 즉 산소 공공(vacancy) 농도가 감소하고 이에 따라 전도이동자인 전자의 농도가 감소한다<sup>[1,13]</sup>.

산소분압에 따른 그림 6의 결과는 산화주석이 n-type 반도체 특성을 갖는 SnO<sub>2-x</sub>의 비화확양론의 조성을 가져서, 산소공공이 산소분압 의존성을 갖고 있다. 따라서 관계식 (1)과 같이 산소분압 감소로 산소공공이 증가하고, 이에 따른 전기적 중성을 이루기 위한 전자가 증가하여 산소분압 감소하므로 전도성이 증가한다.



또한 SnO<sub>2</sub> 표면에서는 산소분자가 식 (2)로 표현되는 반응식에 의해 센서 표면 위에 흡착되면서 SnO<sub>2</sub> 입자로부터 전자를 받아들여서 O 이온 상태로 흡착이 된다. 즉 전자가 SnO<sub>2</sub> 결정으로부터 제거됨으로써 결정내 전자의 농도감소로 전도성 감소가 나타날 수 있다.



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 SnO<sub>2</sub>의 전기적 성질은 반도체 산화물 재료의 일반적인 거동과 유사하게 온도 증가로 증가한다. 산소분압 증가로 산소공공 감소에 따른 전자농도 감소와 표면에서 산소분자가 흡착되면서 결정에서 전자를 받아들여서 전자농도를 감소시키는 반응에 의해 산소분압 증가하면 전기전도성이 감소한다.

### 2.2. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 SnO<sub>2</sub>의 전기적 성질

SnO<sub>2</sub>에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.1 mol%, 1.0 mol%, 그리고 10 mol%를 첨가해서 공기 중에서 700°C/6h 소성한 시편의 온도에 따른 전기전도성 변화를 그림 7에 도시했다. 온도에 따라 전기전도성은 증가하고, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 증가로 전기전도성은 감소하는 것으로 나타나고 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 SnO<sub>2</sub> 산화물에 첨가하면 일차적으로 Fe가 Sn 자리를 차지하는 치환이 가능하고 원자가 차이에 따른 음전하(Fe<sub>Sn</sub><sup>'</sup>) 상태를 띠게 되고, 전기적 중성을 유지하기 위한 정공 생성이나 전자감소로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 경우보다 전도도가 감소한다. 이에 대한 결합식은 식(3)과 같이 나타

낼 수 있다.

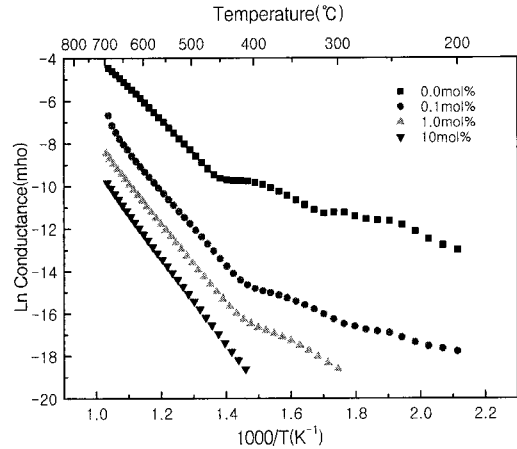
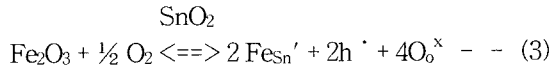


그림 7. 공기중에서 온도와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량에 따른 SnO<sub>2</sub>의 전기전도성 변화.

Fig. 7. Electrical conductance variation with temperature and dopants for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> in air atmosphere.

전도성을 저하시킬 수 있는 다른 요인으로는 고용한계 이상의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 SnO<sub>2</sub> 산화물에 첨가하면 그림 3의 XRD에서 확인한 것과 같이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 석출될 수 있고 석출 상이 SnO<sub>2</sub> 표면이나 입계에 분포해서 전위 장벽을 증가시켜 전도성이 저하된다고 볼 수 있다<sup>[1]</sup>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 적은 경우는 식 (3)이 지배적일 수 있고, 고 농도인 경우는 석출된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 전도성 변화에 큰 영향을 준다고 할 수 있을 것이다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 CO 가스에 대한 온도별 감도를 그림 8에 도시했다. 감도는 공기에서의 저항값(R<sub>air</sub>)과 CO 가스에서의 저항값(R<sub>CO</sub>)의 비로 나타내었다. 그림 8의 (a)의 CO 가스 농도 250 ppm의 경우, 350°C에서 0.1 mol%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 가장 높은 감도를 보였으며, 첨가량 증가로 다시 감소하였다. 450°C의 경우에는 1.0 mol%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 높은 감도를 보였지만 350°C의 값보다는 낮은 결과를 보였다. 550°C에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 의한 감도의 개선은 없었다. 저농도에

대한 감도로 CO 가스 농도 50 ppm에 대한 그림 8의 (b)의 경우에, 350°C와 450°C에서 0.1 mol%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 높은 감도를 보였으며, 550°C에서는 (a)의 경우와 같이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 따른 감도 개선은 보이지 않았다. 이것은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 SnO<sub>2</sub> 표면이나 입계에 석출되어 CO 기체와의 반응성을 저하시킨 결과로 생각된다.

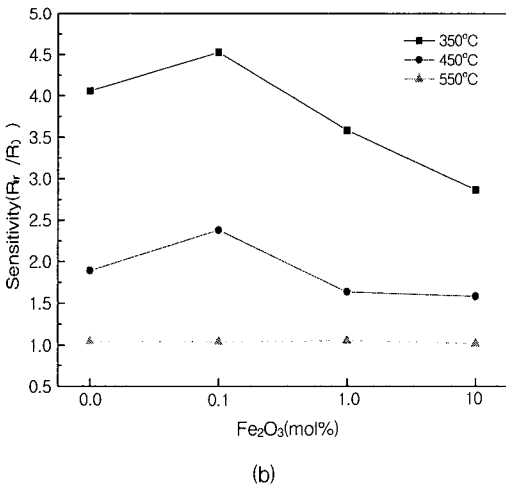
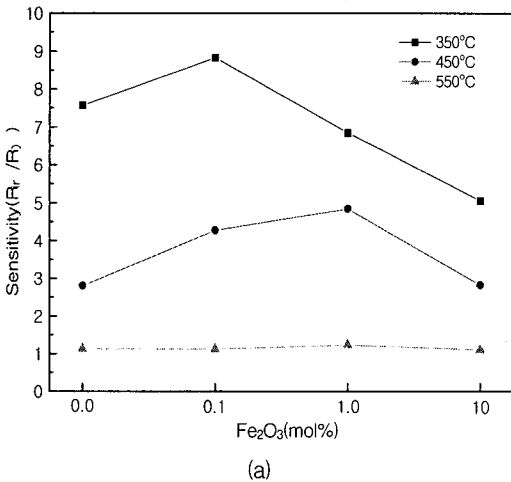


그림 8. 측정온도와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 감도 변화; CO 농도 : (a) 250 ppm, (b) 50 ppm.

Fig. 8. Sensitivity variation with the content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and measurement temperature; CO concentration : (a) 250 ppm, (b) 50 ppm.

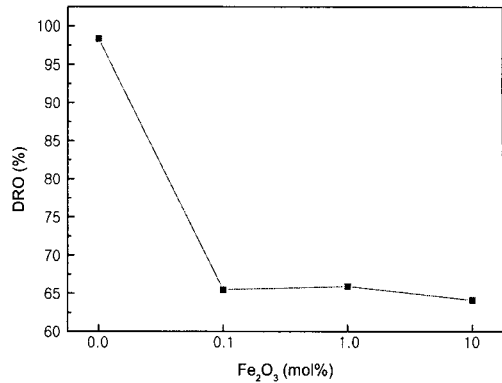


그림 9. 350°C에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 산소분압 의존성 변화.

Fig. 9. Oxygen dependence variation with the content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 350°C.

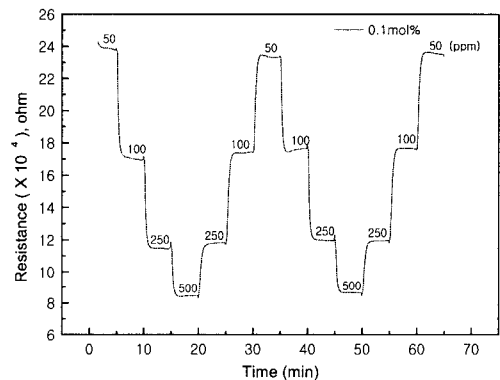


그림 10. 0.1 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>의 350°C에서 시간과 CO농도에 따른 저항 변화.

Fig. 10. Resistance variation as a function of time and CO concentration for 0.1 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> at 350°C.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 의한 산소분압 의존성(DRO=Dependence of Resistance with Oxygen partial pressure)을 식 (4)의 계산식에 의해서 구했으며, 이를 그림 9에 도시했다.

$$DRO(\%) = \frac{(R \text{ at } P_{O_2} = 0.1MPa) - (R \text{ at } P_{O_2} = 10^{-4}MPa)}{(R \text{ at } P_{O_2} = 0.1MPa)} \times 100 \quad (4)$$

R : Resistance

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우의 산소분압 의존성이 순수한 SnO<sub>2</sub>에 비해 현저하게 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가로 SnO<sub>2</sub>의 화학양론성 향상과 SnO<sub>2</sub> 표면특성 변화와 관련될 것으로 추정된다.

350°C에서 0.1 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub>의 CO 가스 농도 변화에 따른 저항 변화를 5분 간격으로 측정된 값을 그림 10에 도시했다. 그림에서 보여지듯이 CO 가스에 대한 응답성과 재현성이 양호하다.

#### IV. 결 론

SnO<sub>2</sub>에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 첨가량에 따른 SnO<sub>2</sub>의 미세구조 변화, 산소분압의 영향과 전기적 성질의 변화, 그리고 기체 감지 특성의 변화를 관찰하였다.

700°C 소성 경우 미세구조는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 유의차가 작았고, 1200°C의 고온소성 경우는 10 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편은 급격한 입자성장이 나타났지만, 이하의 첨가량 경우는 유의차가 작았다.

SnO<sub>2</sub>의 전기적 성질은 반도체 산화물 재료의 일반적인 거동과 유사하게 온도 증가로 증가한다. 산소분압 증가로 산소공공 감소와 표면의 산소분자 흡착으로 결정내 전도이동자 감소해서 전도성 저하가 야기된다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 산소분압 의존성이 감소했다. CO 가스에 대한 감지 특성은, 350°C에서 SnO<sub>2</sub>에 0.1 mol%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 감도는 증가하였으며, 첨가량 증가로 다시 감소하였다.

SnO<sub>2</sub>에 0.1 mol%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 700°C에서 소성한 경우 미세구조의 변화 없이 순수한 SnO<sub>2</sub>와 비교해서 산소분압 의존성 감소, 감지특성 향상, 그리고 양호한 응답성과 재현성을 갖는 후막형 소재를 얻을 수 있다.

#### 참 고 문 헌

[1] K. Ihokura and J. Watson, "The Stannic Oxide Gas Sensor-Principles and Applications," CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.  
 [2] J. I. Jung, B. C. Kim, S. H. Chang

and J. J. Kim, "Effect of sintering atmosphere and dopant addition on the densification of SnO<sub>2</sub> ceramics," J. Kor. Ceram. Soc., vol. 34, no. 12, pp. 1221~1226, 1997.  
 [3] D. Davazoglou, "Optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition oxidizing SnCl<sub>4</sub>," Thin Solid Films, vol. 302, pp. 204 ~213, 1997.  
 [4] B. K. Koo, B. D. Kang, "Effect of dopants on electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin film resistors," J. Kor. Ins. Electro. Mater. Engineers, vol. 13, no. 8, pp. 658~666, 2000.  
 [5] W. Fliegel, G. Behr, J. Werner and G. Krabbes, "Preparation, development of microstructure, electrical and gas-sensitive properties of pure and doped SnO<sub>2</sub> powders," Sensors and Actuators B, vol. 18-19, pp. 474~477, 1994.  
 [6] W. Liu, X. Cao, Y. Zhu and L. Cao, "The effect of dopants on the electronic structure of SnO<sub>2</sub> thin film," Sensors and Actuators B, vol. 66, pp. 219~221, 2000.  
 [7] X. Cao, L. Cao, W. Yao and X. Ye, "Influences of dopants on the electronic structure of SnO<sub>2</sub> thin films," Tin Solid Films, vol. 317, pp. 443~445, 1998.  
 [8] C. XU, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Stabilization of SnO<sub>2</sub> ultrafine particles by additives," J. Mater. Sci., vol. 27, pp. 963~971, 1992.  
 [9] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements," Sensors and Actuators B, vol. 3, pp. 147~155, 1991.  
 [10] L. Delabie, M. Honore, S. Lenaerts, G. Huyberegts, J. Roggon, G. Maes, "The effect of sintering and Pd-doping on the conversion of CO to CO<sub>2</sub> gas sensor materials," Sensors and Actuators B, vol. 44. pp. 446~451, 1997.

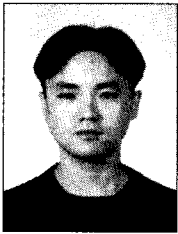


- [11] J. X. Zhang, Y. X. Li, C. H. Shek and J. K. L. Lai, "Sensitivity to oxygen and response characteristics of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> at room temperature," NanoStructured Materials, vol. 10, no. 1, pp. 55~63, 1998.
- [12] Jose P. Santos, Juan A. de Agapito, "The interaction of oxygen with nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films in the framework of the electron theory of adsorption," Thin Solid Films, vol. 338, pp. 276~280, 1999.
- [13] Per Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides," John Wiley & Sons, New York, pp. 221-230, 355-356, 1972.
- [14] Robert C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," CRC Press, Florida, pp. F-157, 1986- 1987.
- [15] J. S. Park, H. G. Kim, "Thermal analysis of the Bi-Sr-Ca-Cu-O system by an Electrical properties," J. Appl. Phys., vol. 65, no. 2, pp. 877-879, 1989.

---

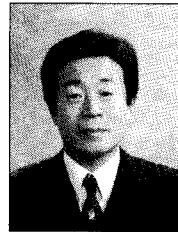
 著 者 紹 介
 

---

**배인수**

1974년 6월 26일생.  
 2000년 2월 조선대학교 재료공학과 졸업(공학사).  
 2000년~현재 조선대학교 재료공학과 석사과정 재학중.  
 주관심분야 : SnO<sub>2</sub> 후막, 박막 가스센서.

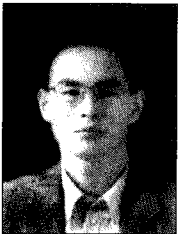
박막 가스센서.

**이현규**

1950년 5월 5일생.  
 1974년 2월 조선대학교 금속공학과 졸업(공학사).  
 1980년 2월 조선대학교 대학원 금속공학과 졸업(공학석사).  
 1990년 2월 고려대학교 대학원 금속공학과 졸업(공학박사).  
 1993년~현재 조선대학교 재료공학과 교수.  
 1995년 2월~1996년 2월 미국 Drexel University 객원교수.  
 1997년 12월~1999년 5월 조선대학교 공과대학 부학장.  
 1999년 5월~2000년 5월 한국생산기술연구원 광주·전남 지역 센터 센터장.  
 주관심분야 : 기능성 복합재료.

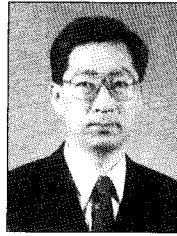
**홍 광 준**

1952년 5월 18일생.  
 1977년 2월 조선대학교 물리학과 졸업(이학사).  
 1982년 2월 조선대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사).  
 1991년 8월 전북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사).  
 1980년 3월~현재 조선대학교 물리학과 교수.  
 주관심분야 : 고체물리(반도체, 광센서, 태양전지).



**박 진 성**

1962년 3월 2일생.  
 1985년 연세대학교 요업공학과(공학사).  
 1987년 KAIST 재료공학과(공학석사).  
 1990년 KAIST 재료공학과(공학박사).  
 1993년 3월 삼성전자 반도체 연구소 선임 연구원.  
 1993년~현재 조선대학교 부교수.  
 1998년~현재 조선대학교 전자부품·재료설계인력교육센터 부소장.  
 1998년 1월 1998년 12월 미국 CISM 객원 연구원.  
 주관심분야 : 센서기술&재료, 전자세라믹.



**이 우 선**

1952년 1월 23일생.  
 1974년 조선대학교 전기공학과 졸업(공학사).  
 1984년 중앙대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사).  
 1982년 매사추세츠 주립대 IBRD 교환교수.  
 1989년 Purde Univ. 과학재단과건 포스터 닥터.  
 2000년 3월 한국전기전자재료학회 반도체연구회장.  
 2000년 9월 한국전기전자재료학회 광주전남지부장.  
 1978년 3월~현재 조선대학교 전기공학과 교수.  
 주관심분야 : 반도체공정, CMP.