
SnO₂ 산화물 반도체의 비정상적 전류

- 전압 특성과 가스센서로의 응용

이규정* · 윤호균** · 허창우***

Abnormal current-voltage characteristics of SnO₂ oxide semiconductor and their application to gas sensors

Kyu-chung Lee* · Ho-Kun Yoon** · Chang-Wu Hur***

요 약

산화물 반도체의 비정상적 전류-전압 특성을 조사하였고, 그 전류-전압 특성을 산화물 반도체 가스 센서에 적용하여 히터없이 감지막의 자기발열 메커니즘에 의해 환원성 가스를 검지하는 새로운 방법을 제시하였다. 평면 구조의 후막 가스센서는 WO₃가 도핑된 SnO₂ 산화물 반도체를 이용하여 스크린 프린팅 방법으로 제조하였다. 감지막에 공급된 전압은 감지막의 발열을 초래하고 이 센서에 가스가 노출될 경우, 가스 감지막 표면의 재 반응에 의하여 전류는 급격히 변화하고 이로써 가스를 검지 할 수 있게 되었다. 이 가스 검지 구조의 가장 특이하고 매력적인 면은 검지를 위해 모든 산화물 반도체 가스센서가 가지고 있어야 하는 히터가 필요 없다는 것이다. 이 새로운 감지 방법을 C₂H₅OH 가스 검지에 적용시켜 보았다.

ABSTRACT

Abnormal current-voltage characteristics of an oxide semiconductor have been investigated and a novel method of detecting reducing gases utilizing self-heating mechanism of sensing layer without an additional heater has been developed. Planar-type sensors based on WO₃-doped SnO₂ were fabricated using a screen-printing technique. The applied voltage across the sensing layer caused heating of the sensing layer and the current abruptly varied upon exposure to a gas mostly as a result of surface reactions. A unique and fascinating aspect of the gas sensing scheme is that no additional heater is necessary for detection. The new sensing method has been applied to C₂H₅OH gas in this preliminary work.

키워드

SnO₂ 산화물반도체, 후막가스센서, 자기발열

1. 서 론

가스센서는 대기 중에 존재하는 각종 가스의 유

무 및 특정 가스량을 검출하는 소자로 1962년 Seiyama 등[1]이 환원성 가스에 의해 n형 산화물 반도체의 전기전도도가 변하는 성질을 이용하여

*아주자동차대학 (구 대전대학) 인터넷정보계열

**목원대학교 IT공학과

**목원대학교 컴퓨터교육과

접수일자: 2004. 03. 09

산화물 반도체 가스센서를 발표한 이래 감지하고자 하는 가스의 종류와 용도에 따라 다양한 형태의 가스센서로 개발되고 있다. 가스센서를 개략적으로 나누어 보면 이용 방법에 따라 (1)가스의 흡탈착을 이용하는 가스센서 (2)가스의 반응성을 이용하는 가스센서 (3)가스가 선택 투과막을 통과 하는 것을 이용하는 가스센서 등으로 분류할 수 있으며, 측정 방법에 따라 (1)전기전도도 변화를 측정하는 가스센서 (2)정류 특성 변화를 측정하는 가스센서 (3)주파수 변화를 측정하는 가스센서 등으로 분류하고, 소자의 형태에 따라서는 (1)벌크형 가스센서 (2)후막형 가스센서 (3)박막형 가스센서 등으로 분류가 되며, 감지 물질에 따라서는 (1)산화물 반도체 가스센서 (2)유기 반도체 가스센서 (3)생체막 가스센서 등으로 분류 할 수 있다[2]. 일반적으로 산화물 반도체 가스센서라 함은 위의 분류 중에서 살펴보면 가스의 흡탈착을 이용하고 전기전도도 변화를 측정하는 산화물 반도체 감지물질의 벌크형[3], 후막형[4], 박막형[5]등의 가스센서를 뜻하는 것으로, 산화물 반도체 가스센서는 높은 감도와 빠른 응답속도, 저렴한 가격 등 때문에 지금까지 여러 분야의 상업적 응용에 널리 이용되고 있다. 산화물 반도체 가스센서 경우 그 특성을 향상시키기 위하여 소자의 물리적 특성, 표면 흡탈착 특성, 전기신호 변화에 대한 근본적 고찰 및 다양한 종류의 소자 구조 등이 제안되고 개발되어왔는데,[6-7] 이 모든 가스센서들은 높은 감도와 신속한 응답속도를 위해 센서 소자의 히터에 의한 발열을 필요로 하기 때문에 당연히 소자는 히터를 가지고 있어야 했다. 그러나 이 같은 필요에 의한 높은 온도에서의 히팅 때문에 가스 센서의 거의 대부분은 열적 충격에 취약하고 소비 전력이 높으며 장기 안정성이 불안한 문제 등을 나타내게 된다. 따라서 전력 소모가 극히 적거나 또는 히터를 가지고 있지 않은 산화물 반도체 가스 센서에 대한 개발은 다양한 산업적인 응용에 있어서 꾸준히 제기되어 왔던 요구라 할 수 있겠다.

앞서 언급한 것처럼 산화물 반도체 가스센서는 가스에 노출될 때 전기전도도의 변화를 측정함으로써 가스를 감지하게 된다. 일반적으로 전도도는 쇼트키 접촉형 가스센서[8]를 제외하고는 공급된 전압에 의해 많이 변화하지 않는다. 본 논문은 공급된 전압에 의존하는 센서 소자의 비정상적인 전도도 변화와 이 현상을 환원성 가스의 감지에 적용시키려는 응용에 관한 것으로, 이런 특성 변화에 기초하여 간단한 구조의 새로운 가스센서의 제조와 히터없이 동작하는 특이하고 매력적인 산화물 반도체 가스센서에 대해 보고하고자 하였다.

II. 실험

그림 1은 본 연구에서 사용한 산화물 반도체 후막 가스센서로 알루미늄 기판(크기: 2mm x 2mm x 0.25mm)의 한 면에 전극, 히터, 감지막이 형성되어 있다. 후막 가스센서의 제조에는 일반적인 후막 제조기술인 스크린 인쇄법을 사용하였으며 그 제조 공정은 그림 2와 같다. 1.2mm의 폭을 가지는 히터와 전극은 세척된 알루미늄 기판 위에 백금 페이스트를 사용하여 그림 1과 같이 인쇄하고 110 0℃에서 1시간 동안 열처리하였다. 본 연구에서의 감지 물질로는 상업용 SnO₂:WO₃(50:50 wt.%)를 사용하였는데 이 둘을 잘 섞어 열처리 한 후, three-roll mill에 의해 유기 비클과 잘 혼합하여 감지막 인쇄를 위한 페이스트를 제조하였다. 제조된 감지물질 페이스트를 전극 위에 스크린 인쇄 후, 600℃에서 1시간 열처리하여 그림 1과 같은 센서를 제조하였다(감지막 두께 = 약 5μm). 마지막 공정으로 히터와 전극의 패드 부분에 백금 와이어를 부착시킨 후 개별 센서로 패키징하였다.

가스 센서의 가스 검지 특성과 전류-전압 특성은 내부 용량이 1000cc인 석영 튜브에서 측정하였다. 건식 공기, 습식 공기, C₂H₅OH, CO 등의 실험 가스들은 튜브에 3000 sccm의 비율로 주입하였으며, 습식 공기의 상대 습도(RH)는 습도계에 의하여 조정하였다. 전류-전압 특성 실험에서는 감지막에 직류 전압을 인가하였으며 이때의 전류는 Keithley 617 Electrometer에 의하여 측정하였다. 감지막의 온도는 센서의 백금 히터에 의해 공급하였으며 비 접촉 적외선 온도계(Horiba IT340)에 의하여 측정하였다.

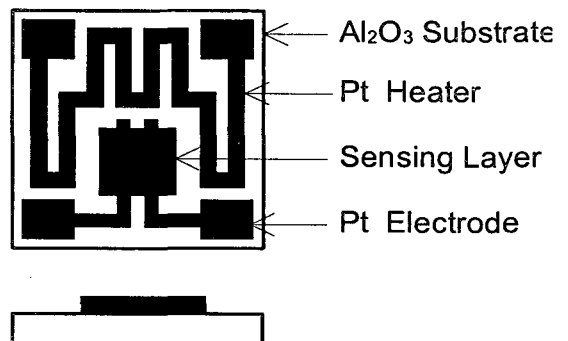


그림 1. 후막 가스 센서의 구조
Fig. 1. Schematic view of the thick film gas sensor.

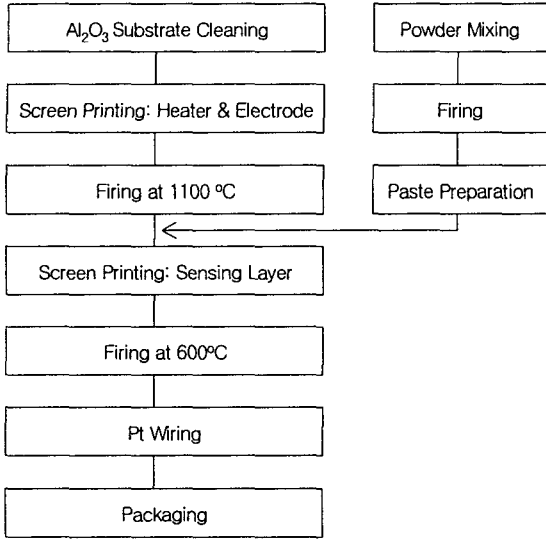


그림 2. 후막 가스 센서의 제조 공정
Fig. 2. Processing steps of the thick film gas sensor.

III. 결과 및 고찰

첫 실험으로 그림 3에서와 같이 3가지 온도에서 감지막에 공급한 전압을 변화시키면서 각각의 인가 전압에서의 포화 전류를 측정하였다. 저 전압에서의 전류 변화는 선형적인 특성에 가깝지만 고전압으로 갈수록 선형적인 특성에서 벗어남을 알 수 있다. 이 현상은 쇼트키 타입의 접합에서 예상할 수 있는 특성이 아님을 알 수 있는데, 왜냐하면 쇼트키 접촉에서는 전도도가 인가 전압에 지수적으로 변화하기 때문이다[8-9]. 그림 3에서 주목할 만한 것은 감지막을 통하는 전류는 어느 정도 감지막 자체를 가열하며, 따라서 이 가열에 의해 감지막의 전도도가 증가한다고 추측할 수 있다는 것이다. 이 자체 발열을 입증하기 위하여 인가 전압을 변화시키면서 감지막의 온도를 측정해 보았다. 온도 측정은 센서의 백금 히터를 온도 센서로 이용하고, 비접촉 적외선 온도계로 이 온도를 검증하며 건식 공기 분위기에서 행하였다. 예상했던 것과 같이 온도는 인가 전압에 따라 증가하였으며 그림 4는 인가 전압에 따른 온도 변화를 나타낸 것이다. 따라서 그림 3에 나타난 것과 같은 전류-전압 특성은 감지막의 온도 변화에 기인했을 것이라는 추측이 타당성이 있었음을 알 수 있었다.

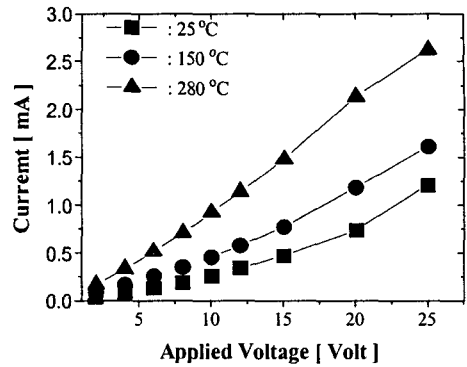


그림 3. 건식 공기 분위기에서 3가지 온도에서의 전류-전압 특성

Fig. 3. Current-voltage characteristic in dry air for three ambient temperatures.

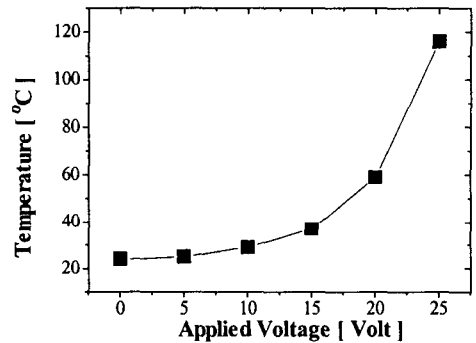


그림 4. 건식 공기 분위기에서 자기 발열된 감지막의 온도 변화

Fig. 4. Temperature variation of self-heated sensing layer in dry air.

그림 5는 습식 공기 분위기에서의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 주목할만한 점은 25°C에서는 10V 이상의 전압을 인가할 경우 전압 증가에 따라 전도도가 감소하는 반면에 150°C, 280°C의 경우에는 전류-전압 특성이 건식 공기에서의 경우와 흡사하다는 것이다. 이 이례적인 현상은 다음과 같은 자기 발열에 의해 설명되어질 수 있다. 산화물 반도체의 전도도는 표면에서 물리 흡착된 다량의 물 분자에 의하여 실온에서 매우 높은 것으로 알려져 있다[10]. 감지막에 전압을 인가하였을 경우, 감지막 표면은 가열될 것이며 그 열은 표면의 흡착된 분자의 탈착을 초래하게 될 것이기 때문에 전도도는 인가된 전압의 증가에 따라 감소하게 될 것이

다. 그러나 150°C와 280°C의 경우에는 이 온도 범주에서 물분자의 흡착의 확률이 상대적으로 상당히 적기 때문에 25°C의 경우와 같은 이례적인 현상은 보이지 않는 것이다.

다음 실험으로 건식 공기 분위기에서 센서의 감지막에 10 ppm의 CO 가스를 노출시켰을 때 전류-전압 특성 측정을 행하였다. 그림 6에서와 같이 280°C와 25°C에서의 전류 신호는 각각 저 전압에서 천천히 증가하다가 인가 전압이 25V로 증가함에 따라 급격히 증가하여 포화되거나, 혹은 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이 현상은 그림 5의 이례적인 경우와 같이 감지막의 자기 발열에 관계있는 것으로 보인다. 즉, 높은 전압이 인가될 경우, 감지막의 온도는 자기 발열에 의하여 더 증가하게 될 것이고 따라서 이것은 표면 반응에 영향을 주게 되는 것이다. 높은 온도에서 관측된 전도도의 감소는 산화물 반도체 가스센서의 감도는 종종 온도 증가에 따라 최고치를 지난다는 보고와 일치하고 있다 [11-12]. 150°C의 경우에도 전류의 포화 현상을 좀 더 높은 전압인 30V에서 볼 수 있었다.

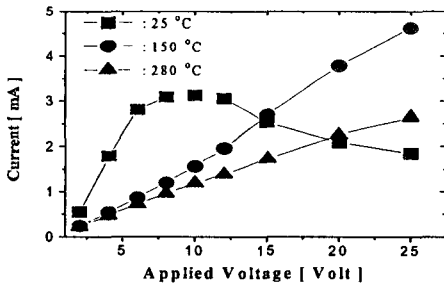


그림 5. 습식 공기(90% RH) 분위기에서의 전류-전압 특성

Fig. 5. Current-voltage characteristic in wet air (90% RH)

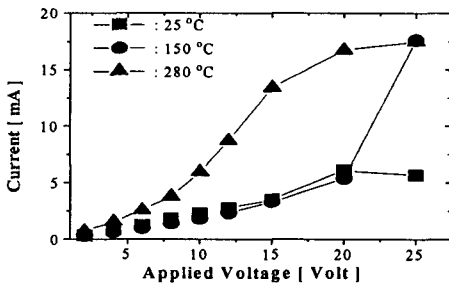


그림 6. 건식 공기 분위기에서 10 ppm CO에 대한 전류-전압 특성

Fig. 6. Current-voltage characteristic in the CO gas diluted to 10 ppm in dry air

그림 7은 건식 공기 분위기에서 860ppm C₂H₅OH의 가스를 센서의 감지막에 노출시켰을 때 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 저 전압을 인가하였을 경우 낮은 온도에서의 전류 신호가 매우 낮은 것을 볼 수 있는데, 이것은 C₂H₅OH 가스가 산화물 반도체 표면에 흡착된 산소와 강력히 반응하지 못하였기 때문으로 판단된다. 그러나 높은 온도 또는 높은 인가 전압에서는 활발한 표면 반응에 의해 전도도가 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 여기서 주목할 만한 것은 실온에서도 15V와 20V 사이에서 전도도의 급격한 증가가 일어난다는 점으로, 이것은 Chen 등이[13] 발표한 Pd-SnO₂ 가스센서의 히터에 의한 발열 때 H₂와 CH₄의 반응을 통한 부가적인 온도 상승을 나타내는 자기발열 현상이 일어나며 따라서 가스 감지 소자의 온도 변화를 측정함으로써 가스를 감지할 수 있다는 내용과는 다른 새로운 면이라는 것이다.

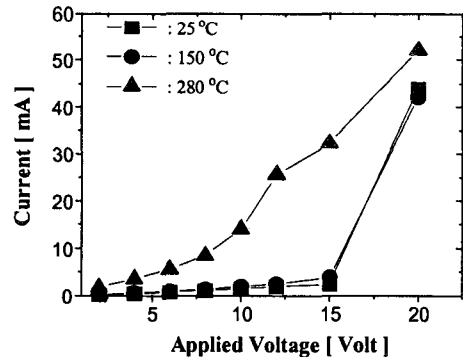


그림 7. 860 ppm C₂H₅OH에 대한 전류-전압 특성
Fig. 7. Current-voltage characteristic in 860ppm C₂H₅OH.

그림 8은 실온에서 200 ppm C₂H₅OH 가스에 대한 감지 물질의 응답 특성을 나타낸 것이다. 20V의 인가 전압에서 감지막을 통한 전류가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 C₂H₅OH 가스가 제거되었을 경우에 전류가 거의 초기 상태로 되돌아가는 것도 알 수 있다. 본 논문에서는 새로운 가스 감지 현상의 독특한 특성을 제시하였고 가스 감지 특성을 보여주었다. 그러나 가스 센서로의 완전한 응용을 위해서는 좀 더 심층적인 연구가 필요하며 이것은 앞으로의 과제로 남아 있다고 할 수 있겠다.

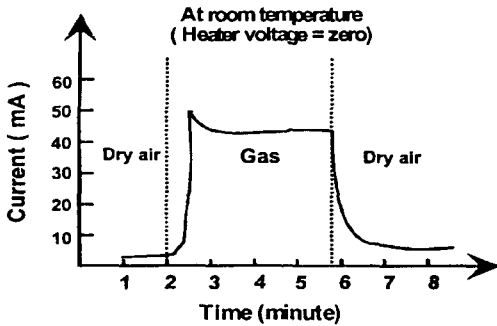


그림 8. 20V의 인가 전압에서 200 ppm C₂H₅OH에 대한 응답 특성
 Fig. 8. Response characteristic of the sensor to 200 ppm C₂H₅OH (applied voltage of 20 volts).

V. 결 론

WO₃가 도핑된 SnO₂ 산화물 반도체를 감지 물질로 이용하여 산화물 반도체의 비정상적 전류-전압 특성을 조사하였고, 그 전류-전압 특성을 산화물 반도체 가스센서에 적용하여 히터없이 감지막의 자기발열 메커니즘에 의해 환원성 가스를 검지하는 새로운 방법을 제시하였다. 특이하게 주목할만한 점은 감지막을 통한 전류는 감지막을 자기 발열시키고, 발열된 감지막은 주변의 가스와 반응하여 감도 변화를 나타내어 가스 센서로 이용할 수 있다는 것이다. 이 자기 발열 현상을 이용하여 실온에서 200ppm의 C₂H₅OH 가스를 검지 할 수 있었다.

참고문헌

[1] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films," *Anal. Chem.*, vol. 34, pp. 1502-1503, 1962.
 [2] 김영해, "가스센서와 그 응용-원리, 제법에서 응용 시스템까지," 기전연구사, pp. 8-17, 1990.
 [3] M. Egashira, Y. Shimizu and Y. Takao, "Trimethylamine Sensor Based on

Semiconductive Metal Oxide for Detection of Fish Freshness," *Sensors and Actuators*, B1, pp. 108-112, 1990.
 [4] 이규정, 양태규, 허창우, "C₃H₈ 가스 검지용 SnO₂ 후막 가스센서 어레이의 제조 및 특성 연구," *대한전자공학회논문지* 제 38권, TE편, 제 3호, pp. 227-232, 2001.
 [5] 이규정, 류광렬, 허창우, "산화물 반도체 박막 가스센서 어레이의 제조 및 수율 개선," *한국해양정보통신학회논문지* 제 6권, 제 2호, pp. 315-322, 2002.
 [6] P. T. Moseley, "Materials selection for semiconductor gas sensors," *Sens. Actuators B*, vol 6, pp. 149-156, 1992.
 [7] G. Gopel and K. D. Schierbaum, in G. Gopel, J. Hesse and J. N. Zemel(ed.), *Sensors, A Comprehensive Survey*, vol. 2, VCH, Weinheim, p. 430, 1991.
 [8] K. D. Schierbaum, U. K. Kirner, J. F. Geiger and W. Gopel, "Schottky-barrier and conductivity gas sensors based upon Pd/SnO₂ and Pt/TiO₂," *Sens. Actuators B*, vol. 4, pp. 87-94, 1991.
 [9] B. G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, 2nd edn., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, p. 187, 1980.
 [10] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris and D. E. Williams, "Tin dioxide gas sensors," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 83, pp. 1323-1346, 1987.
 [11] G. Heiland, "Homogeneous semiconducting gas sensor," *Sens. Actuators B*, vol. 2, pp. 343-361, 1982.
 [12] K. D. Schierbaum, U. Weimar and W. Gopel, "Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂," *Sens. Actuators B*, vol. 7, pp. 709-716, 1992
 [13] Z. Chen, F. Kong, Z. Zhang, K. Koumoto and H. Yanagida, "Temperature effect of the semiconducting gas sensor," *Yokyo-Kyokai-Shi*, vol. 93, pp. 618-621, 1985.

저자소개



이규정(Kyu-chung Lee)

1982. 2. 성균관대학교 전자공학과 졸업(공학사)
1984. 2. 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)
1990. 3. 미국 조지아공대 대학원 전기공학과 졸업(M.S.)

2003. 2. 목원대학교 대학원 IT공학과 졸업(공학박사)
1990. 3~1998. 2 LG전자기술원 소재재료연구소 책임연구원

1998. 3~현재 아주자동차대학(구 대천대학) 인터넷정보계열 조교수

※주관심분야: 반도체가스센서, 실리콘태양전지



허창우(Chang-Wu Hur)

1982. 2. 광운공과대학교 전자공학과 졸업(공학사)
1984. 2. 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)
1991. 2. 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사)

1986. 9~1994. 2 금성사 중앙연구소 선임연구원
1994. 3~현재 목원대학교 IT공학과 부교수

※주관심분야: 반도체공학, VLSI설계



윤호군(Ho-Kun Yoon)

1968 한양대학교 공업경영학과 졸업(공학사)
1982 한양대학교 산업대학원 산업공학과(전자계산학) 졸업(공학석사)

1992 동국대학교 대학원 컴퓨터공학과(전산통계학) 졸업(공학박사)

현재 목원대학교 컴퓨터교육과 교수