

## 산화주석을 이용한 금속-반도체 접합형 가스센서에 관한 연구

조원일 · 조병원 · 이성래\* · 윤경석

한국과학기술연구원 전기화학실

\*고려대학교 금속공학과

(1990년 8월 22일 접수, 1990년 12월 17일 채택)

## A Study of Metal-Semiconductor Schottky Diode Gas Sensor Using Stannic Oxide

Won-Il Cho, Byung-Won Cho, Seong-Rae Lee\* and Kyung-Suk Yun

*Electrochemistry Lab., KIST*

*\*Dept. of Metallurgical Eng., Korea Univ.*

(Received 22 August 1990 ; accepted 17 December 1990)

### 요 약

피검가스의 선택성을 향상시키기 위하여 n형 반도체인 산화주석 소결체에 Pb, Pt 및 Co를 첨가한 다음 Au-film을 증착시킨 금속-반도체 접합형 가스센서를 제조하여 가스감도, 가스선택성, 측정방법 및 I-V특성 등을 조사하였다. 가스검지특성은 Pd과 Pt를 첨가한 소자가 우수하였고, 특히 Pd이 첨가된 것은 상온에서도 수소가스에 대한 응답특성이 있었으며, 가스선택성은 소자의 온도를 적절히 조절함으로써 향상시킬 수 있었다. 또한 가스검지방식은 정전류방법보다 정전위방법이 소자의 재생속도면에 있어서 더 효과적이었다. 다이오드형 가스센서의 I-V특성측정을 통하여 Pd과 Pt를 첨가한 경우에 상온에서 낮은 바이아스 전압하에서 전류값을 읽음으로써 수소농도 측정이 가능하였으며, Pd을 첨가한 소자가 Pt이 첨가된 소자보다 수소에 대한 검지특성이 우수한 것으로 나타났다.

**Abstract**—Metal-semiconductor schottky diode type gas sensors for enhancing gas selectivity were prepared by ion coating of gold on sintered SnO<sub>2</sub> pellets which were impregnated by Pd, Pt and Co. Their gas sensitivities and selectivities, gas detection methods and their I-V characteristics were investigated with the variation of sensing temperatures, gas concentrations and the kinds of gas. The gas sensitivity was improved by Pd and Pt, especially for Pd impregnated sensor element its sensitivity to H<sub>2</sub> was confirmed at room temperature. Also the gas selectivity could be improved by setting the sensing temperature at optimum value. The potentiostatic method was better than the galvanostatic method in the regeneration aspect of a sensor element. From the I-V characteristics of diode type gas sensor, H<sub>2</sub> concentration was measured at room temperature by detecting the current under low bias potential and the gas sensitivity to hydrogen was higher in the presence of Pd than Pt.

## 1. 서 론

환경보존과 생산의 자동제어와 관리를 원활하게 하기 위해서는 항상 미량물질을 선택적으로 검지할 수 있게 하는 것은 매우 중요하다. 기체성분의 검출에는 많은 방법이 고안, 개발되고 있는데, 예를 들면 기체의 적외선흡수를 이용하는 방법과 화학반응에 의한 변색을 이용하는 방법이 있다. 또한 전편에 보고한 것과 같은 기체분자와 반도체 소자 표면과의 접촉에 의한 소자저항의 변화를 이용하는 방법이 있으며[1], 이 방법은 가스의 선택성에서는 다소 취약하지만, 장치가 매우 간단하고 검출감도가 높기 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다[2-5].

일반적으로 센서소자로 사용되는 반도체에는  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{WO}_3$  등과 같은 n형 반도체가 많으며, Pt와 Pd 등의 귀금속을 소량 첨가하면 소자의 가스에 대한 감도와 응답속도가 개선되는 것으로 알려져 있는데 [6-9], 이런 종류를 활성화 소자라고 부른다. 그러나 가스검지의 기구와 Pt와 Pd 등의 활성화 작용에 대하여 아직 명확하게 밝혀지지 않고 있으며, 실용화에 있어서 가스선택성이 개선되어야 한다는 단점을 가지고 있다.

이러한 문제를 해결하고, 또한 새로운 기능을 갖는 가스센서를 개발할 목적으로 금속-반도체계면에 형성되는 전위장벽에 미치는 가스흡착의 영향에 대하여 많은 연구가 있었는데, Yamamoto 등은 Pd와 n형 반도체인  $\text{TiO}_2$ 를 접합시켜서 수소가스에 매우 민감한 소자를 만들었고[10], Lundstrom 등은 Pd와 반도체의 계면을 이용하여 수소를 검지하는 Pd-gate MOS-transistor를 만들었으며[11-13], Steele 등은 Pd-CdS Schottky-diode를 제조하였다[14].

본 연구에서는  $\text{SnO}_2$ 를 기저로 하여 Pt와 Pd를 소량 함침시킨 다음, 금속막을 Au로 하는 금속-반도체 접합 소자를 제조하여, 이 소자의 전기적 특성의 변화를 측정함으로써 접합계면의 전위장벽에 대한 수소가스의 영향과 전편에서 보고한 반도체형 가스센서의 동작기구와 본 소자에서의 Pt와 Pd에 의한 활성화효과 등을 관련하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 가스센서 소자의 제조

$\text{SnO}_2$ -분말과 소자의 제조는 전편과 동일한 방법으로 하였는데[1], 소성은 대기 중에서  $600^\circ\text{C}$ 에서 10시간 하였고, 소성분말을 체질하여 140 mesh 이하 크기의

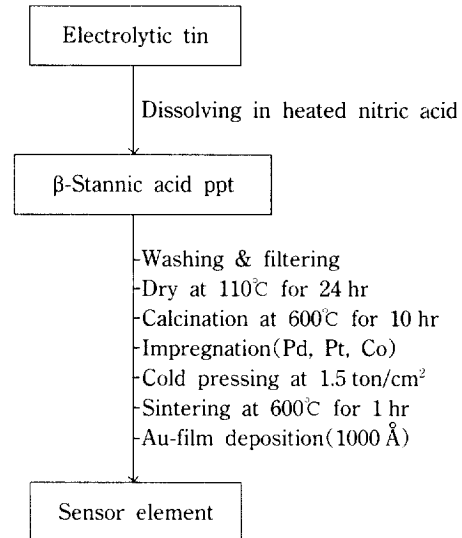


Fig. 1. Procedures for preparation of metal-semiconductor sensor element.

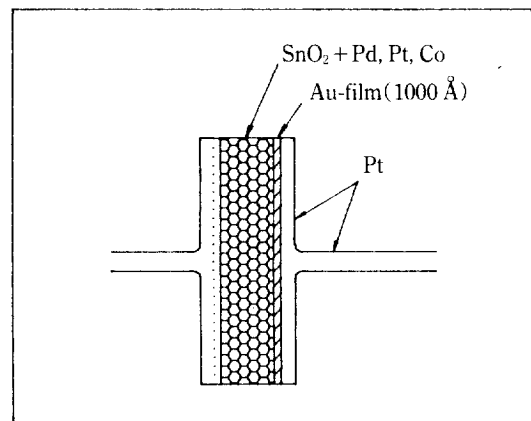


Fig. 2. Schematic diagram of a metal-semiconductor junction(dot line : in the case of Au-film on both sides of a semiconductor).

$\text{SnO}_2$ -분말을 얻었으며 금속촉매가 일정량의 두께비가 되도록 액상의  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{PdCl}_2$  및  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 를 각각 섞은 다음, 가열과 교반을 동시에 실시하여 첨가하였다. 이 분말을 상온에서  $1.5 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 성형하고 대기 중에서  $600^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 최종소결하여 소자를 만들었다. 금속박막은 Eiko model IB-3 Ion Coater로 약  $2 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 에  $1000 \text{ Å}$ 의 두께로 Au를 디스크의 양면 또는 한쪽면에 코팅하였으며, 최종시편의 제조과정과 구조는 각각 Fig. 1과 2에 나타낸 바와 같다.

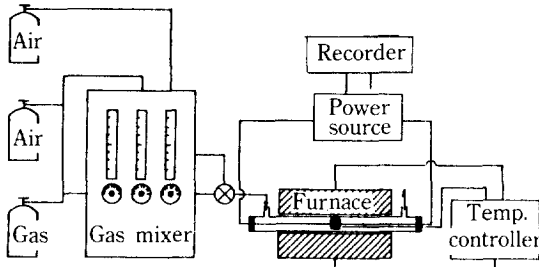


Fig. 3. Schematic diagram of gas detection system for gas sensor.

## 2-2. 실험장치

본 실험에 사용된 가스검지 장치는 Fig. 3에 보인 바와 같이, Power source는 Hewlett Packard사의 Model 6216A Power supply와 EG & G사의 M273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였고, 가스검지에 따른 소자저항의 변화는 Yokokawa Hokushin사의 3036 X-Y time chart recorder와 EG & G사의 PAR RE0091 X-Y recorder로 기록·측정하였다. 소자와의 연결은 Pt-선에 Pt-평판전극을 용접한 다음, 스프링에 연결된 Quartz-봉에 의하여, 백금 평판전극이 기계적인 힘에 의하여 소자와 접촉되게 하였다. 센서소자의 가열과 온도는 튜브형 전기로에 연결된 RKC사의 REX C1000 PID controller와 Chromel-Alumel 열전대를 사용하여 조절되게 하였다. 가스검지 실험은 Au-film을 디스크 양면에 코팅한 소자는 상온에서 400°C까지의 온도에서 PAR M273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여, air balance된 1%  $H_2$ ,  $C_3H_8$  및  $CH_4$ 의 표준 혼합가스에 대한 센서소자의 전기저항 변화를 측정하였으며, 각 가스의 유량은 50 ml/min로 하였다. 또한 DC power supply를 이용하여 0.1 wt% Pd-SnO<sub>2</sub>, 0.5 wt% Pd-SnO<sub>2</sub>, 0.5 wt% Pt-SnO<sub>2</sub> 및 0.5 wt% Co-SnO<sub>2</sub>소자의 가스검지 특성을 2000 ppm의 가스농도에서 전편의 보고와 같은 current detection-방법으로 50 ml/min의 유량에서 측정하였으며, 센서소자의 감도는  $K_2 = R_g/R_a$  값으로 표시하였다. 여기서  $R_g$ 는 가스 중에서의 소자저항이며  $R_a$ 는 대기 중에서의 소자저항으로서 이들의 비가 작을수록 가스검지에 따른 소자저항의 변화가 큰 것이 되므로 감도가 좋은 소자로 간주할 수 있다. 한편 Au-film을 한쪽면에만 코팅한 다이오드형 소자는 0.5 wt% Pd-SnO<sub>2</sub>와 0.5 wt% Pt-SnO<sub>2</sub> 소자에 대하여 25°C에서 수소가스농도에 따른 I-V 특성을 M273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 -1 V-1 V까지의 영역에서 측정하였으며, 이 때의 전위주사 속도는 10 mV/sec, 피검가스의 유량은 동일하게 50

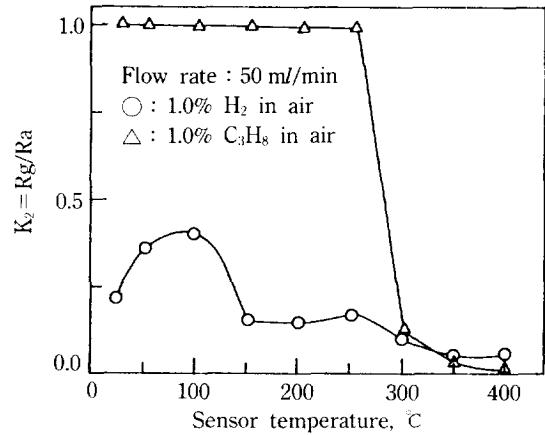


Fig. 4. The effect of sensor temperature on the gas sensitivity of 0.1 wt% Pd-SnO<sub>2</sub> sensor.

ml/min로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 0.1 wt% Pd-SnO<sub>2</sub> 소자

디스크의 양면에 Au-film을 입히고 PAR M273 Potentiostat/Galvanostat에 연결한 다음 1V의 인가전압에서 소자에 흐르는 전류의 변화를 소자온도와 가스종류에 대하여 측정하여 소자의 저항변화로서 가스감도를 구한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 이 결과에 의하면 수소에 대한 감도가 상온에서 나타났는데, 100°C까지는 다소 감소하다가 다시 증가하는 경향이 있으며, 프로판에 대해서는 250°C까지는 전혀 감도가 없다가 300°C에서 급격한 감도의 증가가 나타나서 수소에 대한 감도와 비슷하게 되므로 이 온도 이상으로 소자온도를 설정할 경우 선택성이 매우 나쁠 것으로 생각된다. 한편 100°C 이하에서의 수소가스에 대한 감도발생과 불규칙한 경향은 수소검지에 따른 소자의 전기저항 감소에 따른 전류증가에 의한 소자자체의 발열, 귀금속 Pd의 첨가 및 Au-film의 활성효과에 기인하는 것으로 사료되며[10], 센서소자의 발열현상은 소자표면의 온도를 열전대로 확인한 결과 상온에서 약 10°C의 온도 상승이 관찰된 것으로 확인할 수 있었다. 그러나 이러한 저온에서 나타나는 감도의 불규칙한 경향은 가스에 존재하는 불순물, 촉매작용의 불안정성 및 반도체 소자의 온도에 따른 전하수송체의 농도와 이동도의 변화 등에 의하여 나타날 수 있으므로 앞으로 보다 정밀한 연구가 필요하다.

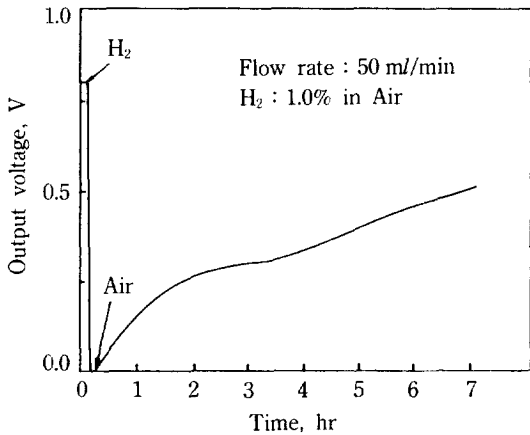
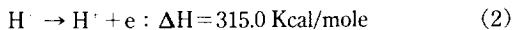


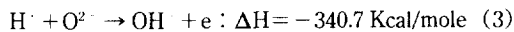
Fig. 5. Response curve of the SnO<sub>2</sub>-based sensor to hydrogen obtained by galvanostatic method at 25°C (0.1 wt% Pd addition).

### 3-2. 검지방식에 따른 상온에서의 수소검지

일반적으로 가연성가스의 이온화전위는 대부분 10-15 eV(231-346 Kcal/mole)이며, 이 값은 산화물 반도체의 전자친화력(예, SnO<sub>2</sub> : 약 5 eV)에 비하여 크다[15]. 가장 단순한 기체인 H<sub>2</sub>를 예로 들면



이며 ⊕전하의 흡착은 이러한 상태하에서는 에너지적으로 극히 일어나기 어렵다. 그러나 산소이온과의 결합을 고려하면



이 되므로 이 반응은 일어나기가 용이해진다. 실제로 SnO<sub>2</sub> 상에서 H<sub>2</sub>의 흡착은 표면을 어느 정도 환원한 소자에 대해서만 가역적으로 일어나며, 이 흡착은 소자의 전기전도도를 저하시키므로 ⊖전하흡착으로 간주되고 있다[16]. 또한 일반적인 조건하에서 H<sub>2</sub>는 SnO<sub>2</sub>의 환원을 동반하므로 비가역적인 흡착은 일어나지 않는다.

전술한 0.1 wt% Pd-SnO<sub>2</sub> 소자는 상온영역에서도 수소소스에 대하여 좋은 특성을 가지므로 이를 보다 상세하게 검토하기 위하여 다양한 측정방법, 즉 Galvanostatic method, Potentiostatic method 및 Current detection method를 사용하였는데, Fig. 5에 100 μA의 정전류를 흐르게 한 경우 소자의 수소소스에 대한 응답특성을 나타냈다. 이 결과에서 알 수 있듯이 소자의 전기저항값이 수소와 접촉함에 따라 급격히 감소하며,

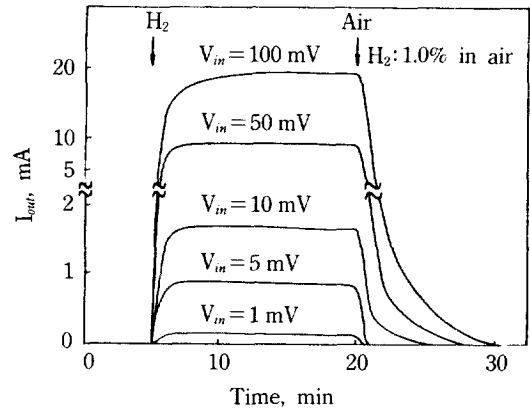
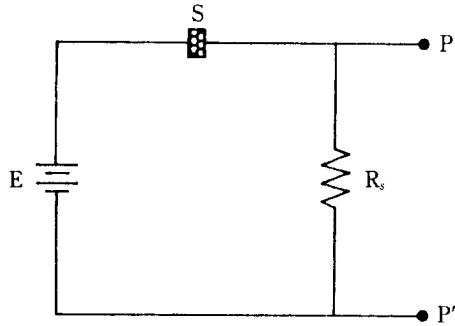


Fig. 6. Response curves of SnO<sub>2</sub>-based sensor to H<sub>2</sub> with the variation of applied potential at 25°C (0.1 wt% Pd addition).

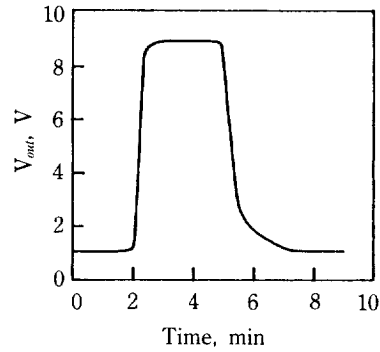
다시 공기와 접촉하게 되면 본래의 값으로 환원되나 그 재생에는 매우 긴 시간을 요한다. 이러한 현상은 금속과 반도체 사이에 형성되는 전위장벽에 기인하는 것으로 사료되는데[17], 정전류방법에 의한 측정에서는 소자에 흐르는 전류의 세기가 센서소자와 피검가스의 반응에 따른 전기저항의 변화, 즉 전위장벽의 변화에 관계없이 항상 일정하므로 대상가스의 검지에 의하여 낮아진 전위장벽의 회복이 재생될 때 쉽게 일어나기 어렵게 된다. 이러한 정전류방법에서 얻은 결과를 확인하기 위하여 동일한 센서소자에 정전압을 1 mV에서 100 mV까지 변화시키면서 가스검지에 의하여 변화되는 센서소자에 흐르는 전류를 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 6에 나타난 바와 같다. 인가전압을 증가시킬수록 수소소스의 검지에 따른 전류값도 증가하였으며, 정전류방법에 의한 검출 방식에 비하여 재생속도가 훨씬 빠르게 나타났다. 정전위방법에서 센서소자에 흐르는 전류의 크기는 금속과 소자 사이의 전위장벽에 의하여 결정되므로 대기 중에서는 센서소자에 흐르는 전류값이 높은 전위장벽 때문에 매우 작게 된다. 그러나 피검가스의 검지에 의하여 전위장벽이 낮아지게 되므로 비로소 측정가능한 정도의 전류가 흐르게 되어서 이를 전압으로 측정하여 전류치로 환산할 수 있다. 또한 재생시에는 전위장벽이 높아짐에 따라 소자에 흐르는 전류의 감소가 함께 일어나게 되어 전위장벽의 회복이 용이하게 된다. 그러므로 정전위방법에 의한 검출방식이 정전류방법에 의한 검출방식보다 효과적임을 알 수 있었다.

상술한 결과를 토대로 하여 Fig. 7에 나타난 회로를 구성하였고, 이 회로에 대한 인가전압과 기준저항의



E : DC power source  
 $R_s$  : Reference resistance  
 S : Sensor element  
 P, P' : Junctions recorder & multimeter

(a) Electric circuit for gas detection



(b) Response curve

Fig. 7. Schematic diagram of electric circuit for gas detection and a illustration of response curve from circuit(a).

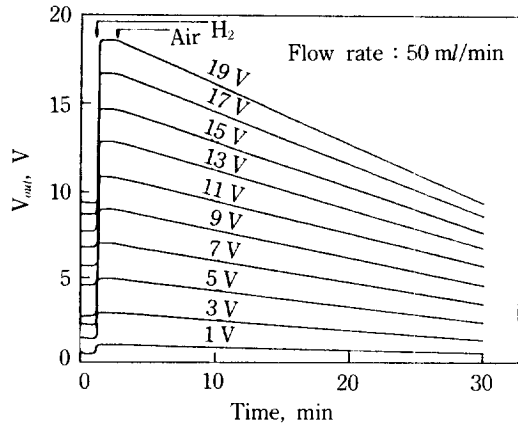


Fig. 8. Response curves of 0.1 wt% Pd-SnO<sub>2</sub> sensor for H<sub>2</sub> gas with the variation of applied potential ( $R_s$  : 1 K $\Omega$ , H<sub>2</sub> : 1.0% in air).

변화에 따른 센서소자의 수소가스에 대한 응답특성을 관찰하였으며, 그 결과를 각각 Fig. 8과 9에 보였다. 기준저항을 일정하게 하고 인가되는 전압을 변화시킨 결과 응답시간에는 별다른 차이를 보이지 않았으나 재생시간은 인가전압의 크기가 증가할수록 짧아지는 것으로 나타났다. 한편 전압을 일정하게 하고 기준저항의 크기를 변화시킨 경우에는 기준저항의 변화에 관계없이 센서소자의 수소가스에 대한 응답시간은 역시 별다른 차이가 없었으나 소자의 재생시간은 기준저항의 크기가 작을수록, 즉 회로에 흐르는 전류값이 증가할수록 단축되었다. 그러므로 상온에서의 수소검지에는 센서소자에 흐르는 전류의 크기는 재생시간과 매우 밀접한

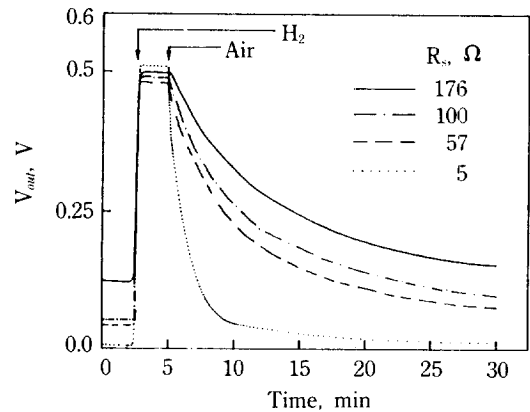


Fig. 9. Response curves of 0.1 wt% Pd-SnO<sub>2</sub> sensor with the variation of reference resistor value under 1 V applied potential at 25°C (1.0% H<sub>2</sub> in air).

관계가 있으며, 이것은 전술한 바와 같이 소자 자체의 수소검지시에 일어나는 발열현상과 수소가스의 검지에 의하여 변화되는 센서소자에 흐르는 전류에 의한 금속-반도체 사이의 에너지 띠의 변화에 기인하는 것으로 사료된다[17].

### 3-2. Current detection 방법에 의한 가스검지

Fig. 7의 회로에 5 V-10 V의 전압을 인가한 다음 각종 센서소자의 온도와 피검가스의 종류에 따른 가스감도를 측정하였으며 피검가스의 유속은 50 ml/min로 유지하였다. Fig. 10에 0.1 wt% Pd-SnO<sub>2</sub>소자의 측정결과를 나타냈는데, 300°C 이하의 온도영역에서는 수소가스에 대

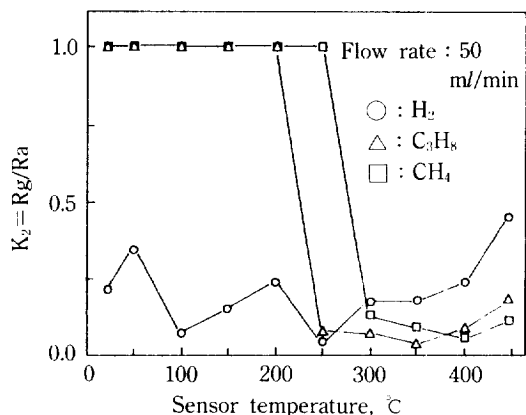


Fig. 10. The effect of sensor temperature on the gas sensitivity of 0.1 wt% Pd-SnO<sub>2</sub> sensor (gas concentration 2000 ppm in air).

한 감도가 우수하였고, 그 이상의 온도에서는 탄화수소계에 대한 감도가 좋은 것으로 나타났으며, 250°C에서 350°C 사이의 온도영역에서는 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>에 대한 감도가 CH<sub>4</sub>에 대한 감도보다 크게 나타났으나 400°C 이상에서는 CH<sub>4</sub>에 대한 감도가 더 크게 나타났다. 200°C 이하의 온도영역에서의 수소가스에 대한 감도는 온도변화에 대하여 불규칙한 경향을 보였으며, 250°C를 넘으면 역으로 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 가스의 종류에 따른 감도의 변화는 대체로 각 가스의 집축산화열과 유사하게 나타나는 것으로 보아 완전산화에 필요한 에너지와 관계되는 것으로 생각된다. 팔라듐 첨가량을 0.5 wt%로 증가시킨 경우에는 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 CH<sub>4</sub>에 대하여 모두 100°C 정도의 감지온도의 저하가 관찰되었으며, 저온에서의 수소가스에 대한 감도도 비교적 안정한 것으로 나타났다. 한편 촉매종류에 따른 센서소자의 감지특성을 알아보기 위하여 Pt와 Co를 각각 0.5 wt% 첨가하였는데, Fig. 11에서 보는 바와 같이 Pt-첨가소자는 300°C 이하에서는 수소에 대하여 우수한 감도를 보이며, 그 이상의 온도영역에서는 탄화수소계에 대한 감도가 높게 나타나는 데 비하여 Co가 첨가된 소자는 250°C 이상의 고온영역에서 수소에 대한 감도가 나타났으며 CH<sub>4</sub>에 대한 감도는 450°C의 고온에서 수소보다 높게 나타났다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때, Pd와 Pt이 첨가된 소자만이 200°C 이하의 비교적 저온영역에서 수소가스에 대한 감도를 나타내므로 바람직한 수소검지소자로서 이용이 가능한 것으로 여겨지며, Co가 첨가된 소자는 감지온도가 고온인 관계로 소자 자신이 폭발의 인화점이 되거나 계속적인 소결의 진행에 따른 열화에 의해 장

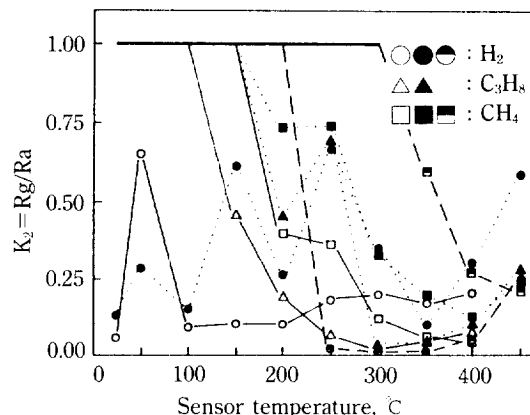


Fig. 11. Temperature dependence of gas sensitivity for various gas (0.5 wt% Pd-SnO<sub>2</sub> : —, 0.5 wt% Pt-SnO<sub>2</sub> : ····, 0.5 wt% Co-SnO<sub>2</sub> : ---).

기적인 사용에는 적합하지 않다. LPG를 구성하는 주요성분인 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>에 대해서는 역시 Pd이 첨가된 소자가 150°C-200°C에서 감도가 일어나고 소자온도 상승에 따른 감도도 우수한 것으로 나타나므로 바람직한 LPG 검지용 센서소자로 생각된다. 또한 LNG의 주요성분인 CH<sub>4</sub>에 대한 감도는 Pd와 Pt가 첨가된 소자는 200°C에서 나타나고, Co-첨가소자는 350°C에서 나타났으며, 전반적으로 온도가 증가할수록 감도가 증가하였다. 그러나 역시 Pd-첨가소자의 감지특성이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 실용소자로서 장기사용에서도 유리할 것으로 생각된다. 그러므로 실용소자로서 이용할 경우, 촉매로서는 Pd를 첨가하여 소자의 가열온도를 수소의 경우에는 150°C-200°C로, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>인 경우에는 250°C-300°C로, CH<sub>4</sub>에 대해서는 350°C-400°C로 유지하여 사용하는 것이 바람직하며, 센서소자의 설치 장소는 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>에 대해서는 높은 곳에, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 경우에는 낮은 곳에 설정하면 더 효과적으로 선택성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 250°C 이하에서 부분적으로 나타나는 수소와 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>에 대한 감도의 불규칙성은 가스검지소자의 제조시에 일어날 수 있는 문제의 하나로서 소자의 안정적인 사용에 매우 중요하므로 보다 정밀한 연구가 있어야 할 것이다.

### 3-3. 다이오드형 소자

0.5 wt%의 Pd와 Pt를 각각 첨가한 디스크형 소자의 한쪽면에 약 1000 Å 두께의 Au-film을 코팅하여 제작하였으며, 이 소자의 수소가스에 대한 상온에서의 I-V 특성을 측정하였다. Fig. 12에 보인 바와 같이 Au-film이 입혀진 면에서의 감지반응이 활성화되어 수소가스와

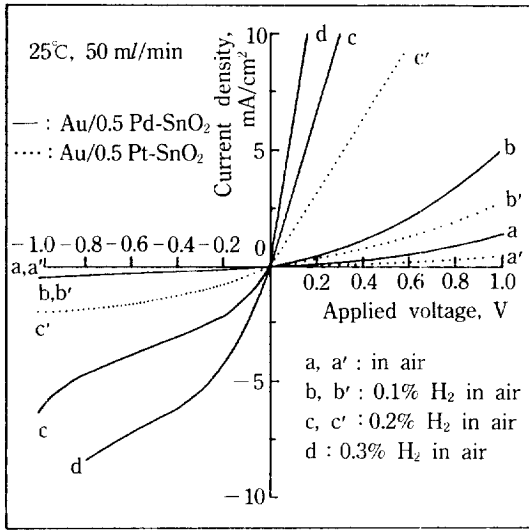


Fig. 12. Current-voltage Characteristic of a Au/SnO<sub>2</sub> diode in air with different hydrogen concentration.

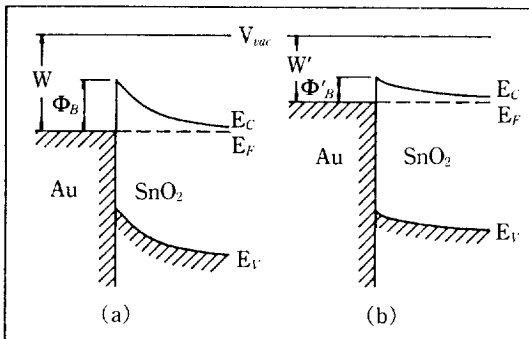


Fig. 13. Schematic energy diagrams for the Au-SnO<sub>2</sub> junction in air(a) and in hydrogen-containing air(b).

반응에 따른 센서소자의 전기저항 감소가 크게 되어 전류밀도의 급격한 증가가 나타났으며, 그 크기는 수소가스 농도가 증가될수록 더욱 증가하였다. 한편 Au-film이 없는 면에서도 이와 유사한 경향이 나타났으나 그 크기는 Au-film이 있는 면에 비하여 매우 작았다. 이러한 전류크기의 차이는 반도체 표면에 형성된 Au-film이 평판백금전극과 직접 닿게 되므로 접촉저항이 작을 뿐만 아니라 Au에 의한 활성화효과도 있기 때문이다. Au-film이 없는 면에서 일어나는 작은 감도의 발생현상은 반도체 표면과 평판백금전극과의 직접적인 접촉에 의한 접촉저항의 방해작용이 있음에도 불구하고 백금

전극과 소자에 첨가된 귀금속촉매에 의한 활성화효과에 기인하는 것으로 생각된다. 이러한 관계는 energy band 그림에 의하여 설명할 수 있는데, Au와 SnO<sub>2</sub>의 접촉계면에서는 서로간의 일함수 차이에 해당하는 전위장벽,  $\Phi_B$ 가 형성되므로 정류작용을 하는데[Fig. 13(a)], 공기 중에서 수소가스가 들어오면, Au의 일함수가 W에서 W'으로 감소되며 전위장벽은 W-W'만큼 작아져서  $\Phi'_B$ 가 된다[Fig. 13(b)]. SnO<sub>2</sub>를 음으로 분극시키면, SnO<sub>2</sub>의 띠가 트랩되므로 전류는 급격히 증가하게 된다. 따라서 정방향의 전류를 흐르게 하는 전위는 수소농도가 변화해도 크게 변하지 않으며, Pd이 첨가된 소자가 Pt이 첨가된 것보다 낮은 바이아스전압에서 수소농도에 따른 전류의 변화가 크게 나타나는 것은 Pd의 수소용해도가 더 크므로 표면에 흡착된 산소와의 반응 뿐만 아니라 내부입자까지 용이하게 수소가 도달하기 때문이다. 앞으로 이러한 방식에 의한 상온에서의 수소검지 문제는 다른 혼재물(알코올, 먼지 및 흡착수분)에 의한 영향, 안정성 및 응답속도와 재생속도와 반도체 제조공정을 이용한 FET형 센서와 관련하여 더욱 연구되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1. SnO<sub>2</sub>에 Pd과 Pt을 첨가하여 상온에서 수소를 감지할 수 있었다.
2. 가스검지에는 정전위방법이 정전류방법 보다 효과적이며, 전위장벽의 회복은 검지회로에 흐르는 전류치의 적합한 설정에 의하여 조절이 가능하였다.
3. 탄화수소계 가스에 가장 적합한 소자는 Pd을 0.5 wt% 첨가한 것으로 나타났으며, 소자의 온도를 적당히 선택함으로써 피검가스의 선택성을 증가시킬 수 있었다.
4. Pd이 첨가된 소자의 각 피검가스에 대해서 적합한 동작온도는 수소는 100°C-200°C, 프로판은 250°C-350°C 및 메탄은 350°C 이상이였다.
5. 다이오드형 소자의 상온에서의 수소검지는 Au-막과 SnO<sub>2</sub>사이의 일함수 차이에 의한 전위장벽과 Au-film과 첨가된 촉매의 활성화작용에 기인한다.
6. 상온에서의 다이오드형 소자의 전류값은 수소농도가 증가할수록 증가하였으며, Pd을 첨가한 소자의 전류변화치가 Pt을 첨가한 것보다 크게 나타났다.

#### NOMENCLATURE

$E_c$  : the lower limit of the conduction band

$E_v$  : the upper limit of the valence band  
 $E_f$  : Fermi level  
 $H$  : hydrogen radical  
 $I$  : current density [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]  
 $K_2$  : gas resistivity [ $\text{Rg}/\text{Ra}$ ]  
 $R_a$  : sensor resistance in air [ $\Omega$ ]  
 $R_g$  : sensor resistance in gas [ $\Omega$ ]  
 $V$  : potential [ $\text{V}$ ]  
 $V_{vac}$  : vacuum level  
 $\Phi_B$  and  $\Phi'_B$  : potential barriers between Au and  $\text{SnO}_2$   
 $W$  and  $W'$  : work functions of Au

## REFERENCES

1. Cho, W. I., Cho B. W. and Yun K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**(4), 430(1990).
2. Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. and Nagatani, M.: *Anal. Chem.*, **34**, 1502(1962).
3. Seiyama, T. and Kagawa, S.: *ibid.*, **38**, 1069(1966).
4. Obayashi, H., Sakurai, Y. and Gejo, T.: *J. Solid State Chem.*, **17**, 299(1976).
5. Windischmann, H. and Mark, P.: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 627(1979).
6. Shaver, P. J.: *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 255(1967).
7. 清山哲郎, 二田恵積, 江波筆子, 山添 昇: *電化*, **40**, 244(1972).
8. 一ノ瀬 昇, 大態英夫: *應用物理*, **45**, 1183(1976).
9. 五百藏弘典: *エレクトロニク セラミクス*, **6**, 9 (1975).
10. Yamamoto, N., Tonomura, S., Matsuoka, T. and Tsubomura, H.: *Surf. Sci.*, **92**, 400(1980).
11. Lundström, I., Shivaraman, S., Svensson, C. and Lundkvist, L.: *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 55(1975).
12. Lundström, K. I., Shivaraman, M. S. and Svensson, C.: *J. Appl. Phys.*, **46**, 3876(1975).
13. Lundström, I., Shivaraman, M. S. and Svensson, C.: *Surf. Sci.*, **64**, 497(1977).
14. Steele, M. C. and MacIver, B. A.: *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 687(1976).
15. 山添 昇: *電氣化學 および 工業物理化學*, **50**(1), 29 (1982).
16. Yamazoe, M., Fuchigami, J., Kishikawa, M. and Seiyama, T.: *Surf. Sci.*, **86**, 335(1979).
17. 外村正一郎, 松岡繼文, 山本直登, 坪村 宏: *日化*, **10**, 1585(1980).