

## 가연성 가스 인식을 위한 $\text{SnO}_2$ 계열의 박막 가스센서

이대식\* · 심창현\* · 이덕동\*

한국전자통신연구원 정보통신원천기술연구소 마이크로시스템팀

\*경북대학교 전자전기공학부

(논문접수일 : 2000년 10월 23일)

### **$\text{SnO}_2$ -based thin film gas sensors in array for recognizing inflammable gases**

Dae-Sik Lee\*, Chang-Hyun Shim\*, and Duk-Dong Lee\*

*Microsystem, ETRI, 161 Kajong-Dong, Yusong-Gu, Taejon 305-600, Korea*

*\*School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National Univ., Taegu, Korea*

(Received October 23, 2000)

### 요 약

가연성 가스의 검지 및 인식을 위하여,  $\text{SnO}_2$ 계열의 4가지 종류의 박막을 형성하였다. 감지막 형성을 위하여, Sn, Pt/Sn, Au/Sn, 그리고 Pt,Au/Sn 막을 Sn의 열증착과 귀금속의 스퍼터링으로 증착하였다. 증착된 박막들을 700°C 정도에서 2 시간 열산화시켜  $\text{SnO}_2$  계열의 감지막을 형성하였다. 제작된 박막은 tetragonal 구조의  $\text{SnO}_2$ 이었고, 가스 흡착을 위한 가스 흡착점과 기공도를 많이 갖고 있었다. 스퍼터로 형성된 박막보다 열산화법으로 형성된 박막이 고감도를 보였다. 제작 박막들은 작업환경기준치정도의 저농도에서 측정 가연성 가스(부탄, 프로판, LPG, 일산화탄소)에 대해 고감도와 재현성을 나타내었다. 특히, 백금(30 Å)을 첨가한 박막이 LPG와 부탄 가스에 대해, 순수 열산화된  $\text{SnO}_2$  박막이 프로판과 일산화탄소에 대하여 가장 고감도를 나타내었다. 이들 센서들의 각 가스별로 차별화된 감도패턴을 이용하여 주성분 분석 기법을 통해 환경기준치(LEL, TLV) 범위에서 부탄, 프로판, LPG, 일산화탄소와 같은 가연성 가스의 종류 인식 및 정량을 인식할 수 있었다.

### Abstract

Highly-porous  $\text{SnO}_2$  thin films were prepared for recognizing and detecting of the inflammable gases, like butane, propane, LPG, carbon monoxide. To obtain sensing films, Sn, Pt/Sn, Au/Sn, and Pt,Au/Sn films were deposited employing a thermal evaporator for Sn film and a sputter for novel metals of Pt or/and Au. These films were annealed for 2 h at 700°C to form  $\text{SnO}_2$ -based thin films. The films showed the tetragonal structure and also exhibited many defects and porosity, which could give high sensitivity to thin films. The thin films showed high sensitivity and reproducibility to the tested gases(butane, propane, LPG, and carbon monoxide) to even to low gas concentrations in range of workplace environmental standards. Especially, Pt/ $\text{SnO}_2$  film showed the highest sensitivity to butane, LPG, and carbon monoxide. And pure  $\text{SnO}_2$  film manifested the highest sensitivity to propane. By using the sensing patterns from the films, we could reliably recognize the kinds and the quantities of the tested inflammable gases within the range of the threshold limit values(TLV) and the lower explosion limit(LEL) through the principal component analysis(PCA).

---

\* E-mail : dslee@etri.re.kr

## 1. 서 론

최근 우리 사회가 고도 산업화 시대를 맞이함에 따라 사회 전반이 점차 자동화, 소형화, 고성능화, 안정화 및 괘적화를 지향하고 있다. 이 중 자동화는 센서 기술을 핵심으로 하여 이룩되는 제어 기술과 긴밀히 연관되어 있으며, 소형, 고성능화 기술이라는 첨단 기술과 접목되어 급속히 확산되고 있는 과정에 있다. 그리고 기술 개발의 결과로 불가피하게 맞게 되는 환경문제는 안정, 괘적화를 지향하는 우리 인간이 해결해야 할 하나의 과제로 부각되고 있다.

오늘날 사용되고 있는 가스 중에서 가장 대중화되어 있는 것은 LPG, LNG 등의 가연성 탄화수소계 가스이다. 산업용, 발전용 및 가정용 등 용도가 다양하고, 사용 영역이 다른 가스에 비할 수 없을 만큼 넓다. 특히 도시 가스의 대중화는 주지의 사실이다. 아울러 가스 사고의 빈도 또한 높아지고 있다. 따라서, 가연성 가스 누출의 사전 검지 및 제어의 필요성도 높아지고 있다. 따라서 가연성 가스의 누설 탐지와 공기 중에 포함된 가연성 가스의 함유량을 검지, 정량화하는 일은 안전 및 괘적한 삶을 지향하는 현대인을 위하여 필수적이며, 이를 위해서는 유독성 및 가연성 가스 센서 및 시스템의 개발이 수반되어야 한다 [1].

현재 상품화되고 있는 탄화수소계 가스 센서에는 반도체식과 접촉연소식이 있다. 반도체식 센서는 감도면에서 우수하며 저가이고, 소형으로의 제작이 가능하나 개개의 가스에 대한 선택성 부여가 어려운 점과 장기 안정성이 부족한 단점이 있다 [2]. 반도체식 가스 센서의 모듈질로서 가장 많이 사용되는  $\text{SnO}_2$ 는 탄화수소계 가스와 같은 환원성 가스에 대해 높은 감도 및 짧은 반응 속도를 가진다는 것이 잘 알려져 있다. 그리고,  $\text{SnO}_2$ 계 센서의 가스 선택성, 감도, 안정성 등을 향상시키기 위해 현재 Pt, Pd, Au 등의 귀금속 촉매나 다른 금속 산화물을 모듈질에 첨가하는 방법이 사용되고 있다 [2-3]. 그리고, 최근에는 첨가물뿐만 아니라, 센서를 여러 개 사용하여 개별 가스에 대한 고유한 감응 패턴을 이용하고 주성분 분석 기법과 신경망과 같은 패턴 인식 기법을 이용하여, 선택성 및 장기간 사용시의 드리프트(drift)를 보상하는 것에 대한 논문이 많이

보고되고 있다 [4-6]. 센서 시스템의 소형화, 대량 생산화, 그리고 표준 공정화를 위하여 사전 식각 기술을 이용한 센서 감지 박막 형성 방법이 또한 많이 보고되고 있다 [7-8].

본 논문에서는 가연성 유독 가스의 함유량을 검지, 정량화를 위한 고감도 그리고 소형의 센서 어레이를 위한 감지 박막을 형성하였다. 이의 열처리 온도에 따른 결정 성장, 첨가물에 따른 표면 미세 구조 및 가연성 유독 가스에 대한 감응 특성을 조사하였다. 그리고, 주성분 기법(Principal component analysis, PCA)을 이용하여 각 가스별 그리고 농도별 감응 패턴의 부여에 대하여 조사하였다.

## 2. 센서제조 및 실험

### 2.1 박막 센서의 제조

그림 1은 열산화법에 의한  $\text{Pt}, \text{Au}/\text{SnO}_{2-x}$  박막의 제조 공정도를 나타낸 것이다. 기판 재료는 n형 (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 절연층으로는 N/O/N 박막을 CVD법으로 6000 Å 정도로 양면에 증착하였다. 그리고, 전극과 내부 히터 형성을 위하여 Ti (300 Å)/Pt(2,000 Å)을 증착하고 습식 에칭하여 패턴을 형성하였다. 감지막을 위하여 1000 Å 두께의 Sn

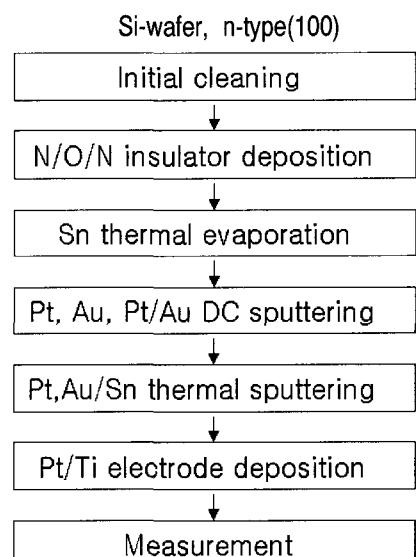


그림 1  $\text{SnO}_2$ 계 박막 가스 센서의 제조 공정도

## 가연성 가스 인식을 위한 $\text{SnO}_2$ 계열의 박막 가스센서

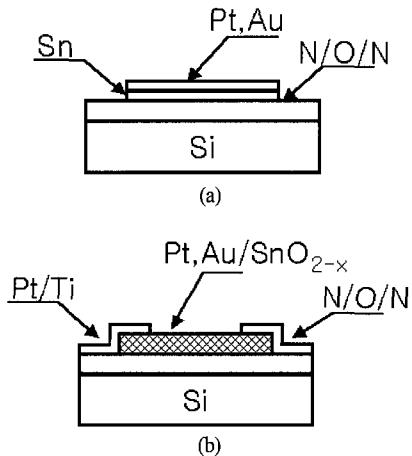


그림 2 (Pt, Au)/Sn 적층(a)과 (Pt, Au)/ $\text{SnO}_{2-x}$  (b) 박막의 단면도.

박막을 고진공 저항 가열식 열증착기(thermal evaporator)로 증착하였고, r.f. 마크네트론 스퍼터를 이용하여 초박막의 층매(Pt, Au)를 30 Å의 두께로 증착하였다. 이와 같이 하여 Sn, Pt/Sn, Au/Sn, 그리고 Pt/Au/Sn의 적층 구조를 가진 4가지 종류의 박막을 형성했다. 이들 박막을 쉐도우 마스크 혹은 lift-off 공정을 이용하여 이미 형성된 전극 위에 패턴화했다. 이 후에 감지 박막을 산소 분위기에서 700°C, 2시간 동안 열산화를 실시하여 4종류의  $\text{SnO}_2$  계열의 박막 센서를 완성하였다. 그림 2에 제작된 Pt,Au/ $\text{SnO}_{2-x}$  박막 형 가스 감지 소자의 개략도를 나타낸 것이다. 이렇게 형성된 박막의 결정성, 미세 구조, 그리고, 가연성 가스 감응 특성을 조사하였다.

### 2.2 소자의 특성 측정 방법

$\text{SnO}_2$ 계 박막의 결정성을 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(XRD)로 X-선 회절분석을 하였고, 표면의 미세 구조를 Atomic force microscopy(AFM)과 secondary electron microscopy(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 박막 표면에서의 Sn-O의 화학량적인 조성비를 알아보기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)와 Auger electron spectroscopy(AES)을 사용하였다.

제작된 소자의 전기적 및 가스 감지 특성을 조사하기 위하여 뱃치형(batch type) 가스 주입식 측정

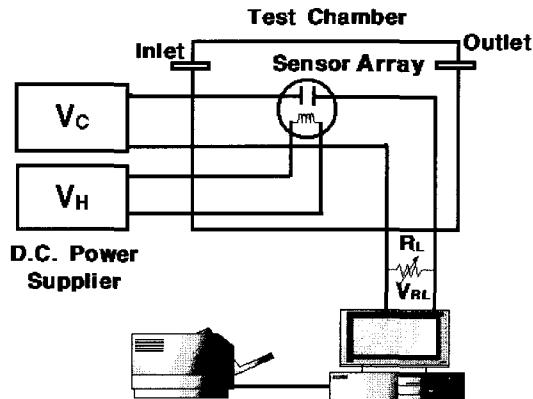


그림 3 센서 어레이 특성 측정 장치도.

장치로서 20리터의 스테인레스 챔버를 이용하였다. 소자의 특성은 소자에 직렬로 부하저항을 연결하고 직류 정전압을 인가한 후, 부하 저항 양단의 전압 변화를 PC를 이용하여 측정하는 방법을 이용하였다 [9]. 가스 센서의 감도는 온도의 함수일 뿐만 아니라 습도에 따른 함수이다 [10]. 그러므로, 가스 센서들의 동작온도는 400°C로 정하여, 온도에 따른 초기 저항의 변동의 줄이고, 표면에 흡착되는 습도를 탈착 시킴으로써 습도로 인한 감도 영향을 최소화 할 수 있었다 [11]. 부하 저항( $R_L$ )에서 전압을 측정하여 센서 어레이 상의 개별 센서의 저항을 다음 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 센서 감도는 다음 식 (2)로 정의하였다. 식 (2)에서  $R_a$ 는 가스 주입 전 센서 어레이 상의 개별 소자 저항이며,  $R_g$ 는 가스 주입 후 센서 어레이 상의 개별 소자 저항이다. 소자의 특성 측정 장치도는 그림 3과 같다. 여기서 측정 가스로는 메탄, 프로판, 부탄, 일산화탄소, 그리고 LPG를 이용하였다.

$$R_s = R_L \left( \frac{V_c}{V_{RL}} - 1 \right) \quad (1)$$

$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (2)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 감지 물질의 물성 분석

저농도의 가스에 대해서 고감도를 가지는 센서의

개발이 필요하다. 다결정  $\text{SnO}_2$ 계 가스 센서의 감도에 미치는 인자들로는 물질의 격자 결함(defects), 입자(grain) 크기, 비표면적, 접촉(contact), 기공도(porosity) 그리고 결정성이 알려져 있다 [2,12-13]. 그러므로 본 연구에서는, 열산화법으로 제작된  $\text{SnO}_2$ 계 박막의 결정성, 입자 크기, 기공도 등의 특성을 조사하기 위하여 XRD, TEM, SEM 등의 분석을 실시했다.

G.H. Noh는 Sn-O 시스템에서  $\text{SnO}_2$ 는 가장 큰 열적 안정성을 가지며, 270°C 이상에서는  $\text{SnO}$ 는  $\text{Sn}(l)+\text{Sn}_3\text{O}_4$ 로 분리되기 시작하여, 450°C 이상에서 무작위로  $\text{Sn}+\text{SnO}_2$ 로 친이된다라고 보고 하였다. 결국  $\text{Sn}$ 을 열산화시킴으로써  $\text{SnO}_2$  박막이 형성되는 것으로 생각된다 [14]. 고진공에서 열증착된 Sn 박막들에 대한 XRD 결과를 열처리 온도의 함수로 그림 4에 나타내었다. 순수 Sn 박막은 600°C ~ 750°C 범위에서 정방계(tetragonal) 구조를 갖는  $\text{SnO}$ (JCPDS card no. 6-395)와  $\text{SnO}_2$ (JCPDS card no. 41-1445)가 혼재되어 있는 것으로 생각되며, 주로  $\text{SnO}_2$  피크들과 일치함을 알 수 있었다. Scherrer 방정식 [15]을 이용하여 600, 650, 700 그리고 750°C에서 2시간 열처리한 후의 결정립(grain)의 크기를 측정한 결과, 28, 36, 36, 그리고 40 nm로 작은 입자 크기를 보였다. 이는 비표면적과 가스흡착점의 증가를 가져와서 가스에 대한 고감도를 보일 것으로 예상된다. 그리고, 1000 Å의 두께를 고려할 때 3-4개의 입자(grain)들이 축적될 것으로 생각된다.  $\text{SnO}_2$ 는 소결성이 떨어지는 물질로 알려져 있는데, 이로 인한 격자 결함, 주로 산소 결핍(oxygen vacancies)이 주요한 가스 감지 인자로 여겨지고 있다 [16].

열산화 온도 및 증착방법에 따른 표면의 상태를

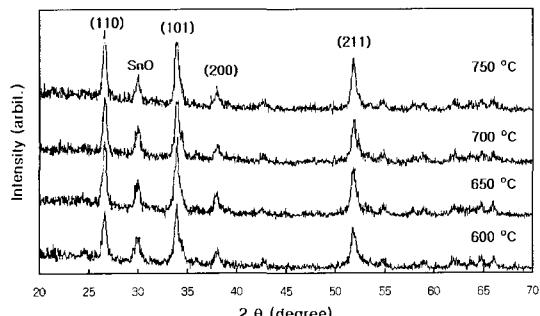


그림 4  $\text{SnO}_2$  박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴

살펴보기 위해 그림 5에서와 같이 SEM 분석을 실시하였다. 그림 5(a)는 열증착한 후의 Sn 박막(232°C)의 형태를 나타낸 것이다. Sn이 응집하여 섬(island)을 형성한 것을 보여주고 있다. Sn 박막을 650°C, 700°C, 그리고 750°C에서 2시간 열산화후의 박막의 표면 사진을 그림 5(b), 5(c), 그리고 5(d)에 나타내었다. 많은 표면에서의 기공들이 보이고 있다. 그 중에서 700°C에서 열처리한 박막을 확대한 결과 그림 6(e)와 같은 돌출된 부분이 나타나는 것을 확인하였고, 이는 열산화된  $\text{SnO}_2$  박막에 많은 가스 흡착을 위한 비표면적을 보임을 알 수 있다. 그림 5(f)는 스퍼터링하여 증착한  $\text{SnO}_2$  박막을 보이고 있는데 아주 평탄하고 치밀하여, 기공이 거의 없음을 알 수 있다.

그림 6에서는 700°C에서 2시간 열산화된  $\text{SnO}_2$  박막 표면의 AES 분석 결과를 나타낸 것이다. Sn과 O의 비율이 1:1.42로 열산화된  $\text{SnO}_2$  박막에는 수많은 산소 결핍이 존재함을 나타낸다. 이들 공공들은 표면에서 많은 전자들을 존재할 수 있는 산화물 반도체를 형성할 뿐만 아니라 가스 흡착점이 될 것이기에 저농도 가스에 대해서도 고감도의 특성을 나타낼 것으로 생각된다.

폭발성 가스 모니터링 및 인식을 위해서는 저농도에서도 고감도를 가지며 센서마다 차별화된 감도 특성을 가지는 것이 매우 중요하다. 특히 개별 센서가 갖기 어려운 선택성을 부여하기 위하여, 센서 어레이를 구성하는 경우에 각 구성 센서들이 서로 다른 고유한 감도 패턴을 형성하는 것이 중요하다.  $\text{SnO}_2$  계열의 가스 센서는 열처리 온도, 동작 온도, 감지막의 준비 방법, 그리고 첨가물의 종류와 그 양에 따라서 큰 감도 변화를 가져오는 것으로 널리 알려져 있다 [2,10]. 그래서, 위의 인수들을 고려한 센서 물질의 선정 및 처리 문제는 센서 및 센서어레이 제작에 있어 매우 중요한 것이다.

우선, 500~850°C의 온도 범위에서 열처리한  $\text{SnO}_2$  박막의 부탄 가스에 대한 감도를 그림 7에 나타내었다. 전체적으로 가스 농도에 대해서 감도가 지수 함수의 역수 관계로 주어짐을 알 수 있다. 그리고, 부탄 가스에 대해 좋은 감도를 나타냄을 알 수 있는데, 특히 650~700°C 근처에서 가장 좋은 감도 특성을 나타냄을 알 수 있다.

가연성 가스 인식을 위한 SnO<sub>2</sub> 계열의 박막 가스센서

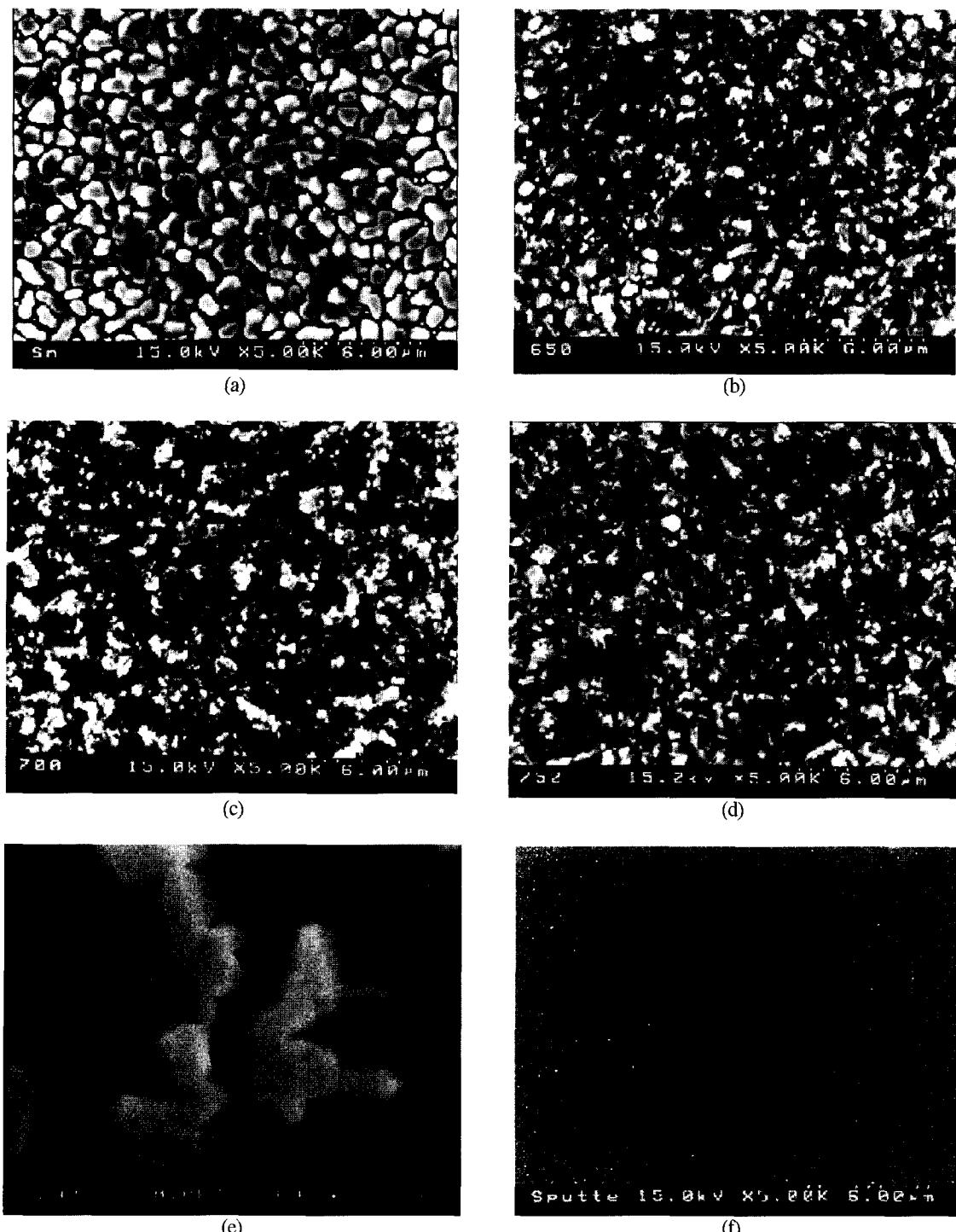


그림 5 다른 온도에서 열산화된 Sn 혹은 SnO<sub>2</sub> 박막들의 SEM 사진들: (a) Sn, (b) SnO<sub>2</sub> (650°C), (c) SnO<sub>2</sub> (700°C), (d) SnO<sub>2</sub> (750°C), (e) SnO<sub>2</sub> (700°C, 10 times magnified), and (f) SnO<sub>2</sub> (sputtered, 700°C)

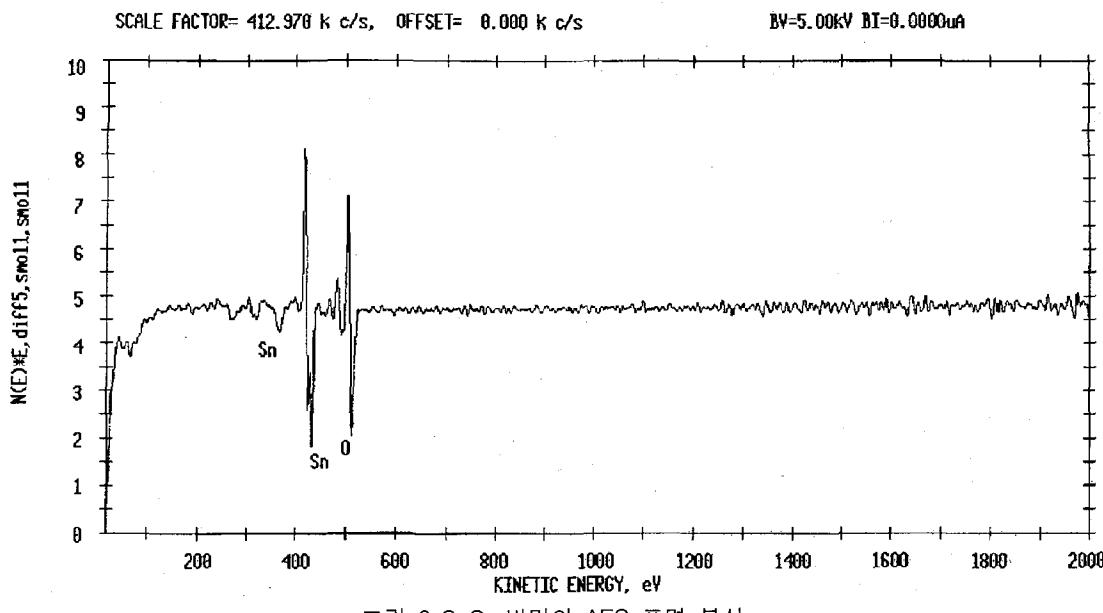


그림 6  $\text{SnO}_2$  박막의 AES 표면 분석.

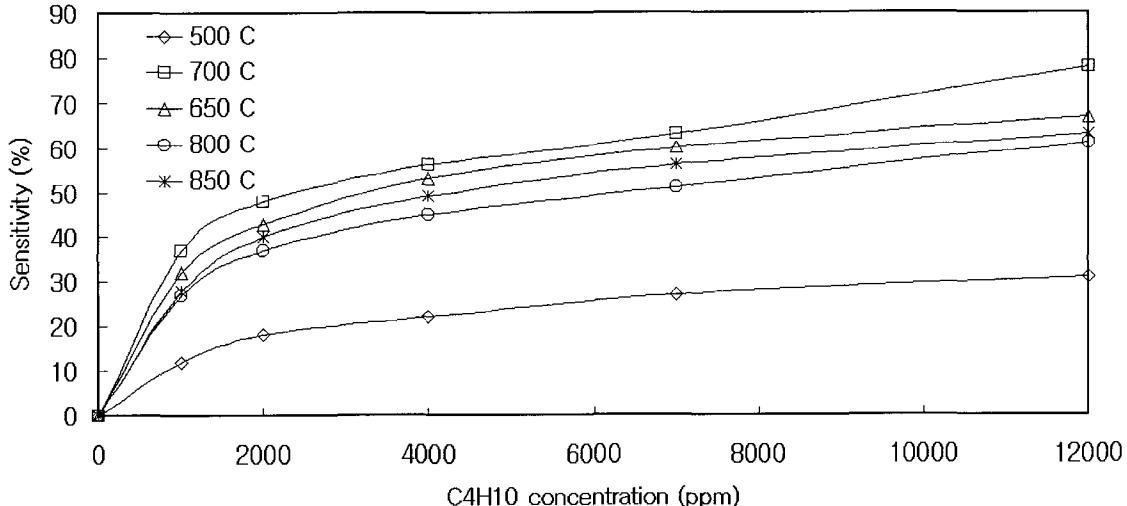


그림 7 서로 다른 열처리 온도를 가진 순수  $\text{SnO}_2$  박막의 부탄 농도에 따른 감도.

폭발성 가스를 인식하기 위해서는 어레이 상의 센서마다 차별화된 감도 특성을 가지는 것이 매우 필요하다. 그래서, 열처리 온도에 따른 서로 다른 센서들의 부탄 2000 ppm에 대한 감도값을 그림 8에 나타내었다. 여기서는, 700~750°C에서 열처리한 박막에서 다양한 감도 패턴이 나타남을 알 수 있다. 가연성 가스들을 인식하기에 응용 가능할 것이라 생각된다. 그러므로, 700°C에서 산소분위기 1 시간

을 어레이상의 센서 감지막들의 열처리 조건으로 결정하였다.

가연성 가스 즉, 부탄, 프로판, 일산화탄소, 그리고 LPG에 대한 TLV(800, none, 50, 1,000 ppm)와 폭발 하한값(1.9, 2.1, 12.5, 2%)이내에서 검지하기 위해서는 5,000 ppm 이하 범위에서  $\text{SnO}_2$ 계 박막 센서들의 가스 반응 특성을 조사하는 것이 필요하다. 그래서, 200, 500, 1000, 3000 ppm 각각에서의 가스 감

## 가연성 가스 인식을 위한 $\text{SnO}_2$ 계열의 박막 가스센서

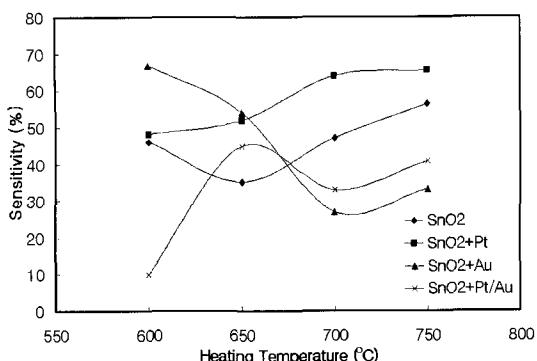


그림 8 400°C에서 서로 다른 열산화 온도에 따른 감지 박막들의 부탄 2000 ppm에 대한 감도.

도를 4회 반복 측정하여 그 평균 감도를 가스 농도의 함수로 그림 9에서 나타내었다. 전체적으로 볼 때, 10-80%의 가스 감도를 보였고, 가스량의 증가에 따른 감도의 단조 증가를 확인할 수 있었다. 첨가물에 대해서는, Pt를 첨가한 것이 전반적으로 가연성 가스에 대해서 높은 감도를 나타내었고 Au를 첨가한 것이 낮은 감도 특성을 보였다.

$\text{SnO}_2$  계열의 가스 센서는 첨가물의 종류와 그 양에 따라서 감도와 특성 변화에 큰 영향을 미친다는 것이 널리 알려져 있다 [2,10,17]. 그 중에서 Pt를  $\text{SnO}_2$  박막에 첨가할 경우에 스플로버(spill over) 효과 [18]에 의해 표면에 흡착된 산소들의 농도 증가

로 말미암아 CO 가스와의 반응이 촉진되어 표면 전화도 변화 즉, 감도를 향상시키는 것으로 생각된다. 그리고, 프로판, 부탄, 및 LPG는 모두 탄화수소계 가스로 구성 성분이 같고 구조가 비슷하기 때문에,  $\text{SnO}_2$  계 박막에서 비슷한 반응 경향을 보일 것으로 예상된다. 그러나, 다공질의 박막에서는 초박막의 Pt 층매의 스플로버 효과도 있지만, 표면 자체가 갖는 Sn과 O의 비화학양론적 결합으로 많은 산소의 공공이 표면에서 생기기 때문에, 반응에 참여 할 수 있는 산소들이 많을 수 있다고 생각된다. 그래서, 초 박막의 Pt를 첨가한 것과 첨가하지 않은 경우에 큰 감도 차이를 보이지 않은 것을 알 수 있다. 하지만, Pt를 첨가한 것이 탄화수소계 가스에 대해서 첨가하지 않은 것보다 대체로 약간 높은 감도를 보이고 있다. 하지만, 프로판의 경우에는 초박막 백금이 층매 역할도 하지만, 반응에 큰 역할을 하는 박막의 기공(pore)과 표면에서의 가스 흡착점(sorption sites)을 덮어 가스와의 반응을 방해하며, 이런 전체적인 반응의 결과로 인하여, Pt를 첨가하지 않은  $\text{SnO}_2$  박막의 감도가 초박막의 Pt를 첨가한  $\text{SnO}_2$  박막보다 조금 더 높아진 것으로 생각된다. Au의 경우에는 첨가량에 따라서 달라지지만,  $\text{SnO}_2$ 의 탄화수소계 가스에 대한 감도를 저하시키는 것이 알려져 있다 [19]. Au/Pt를 첨가한 경우에는 Au가 Pt의

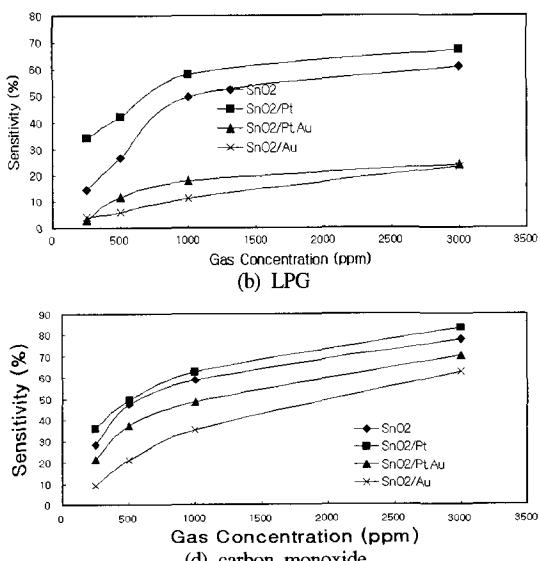
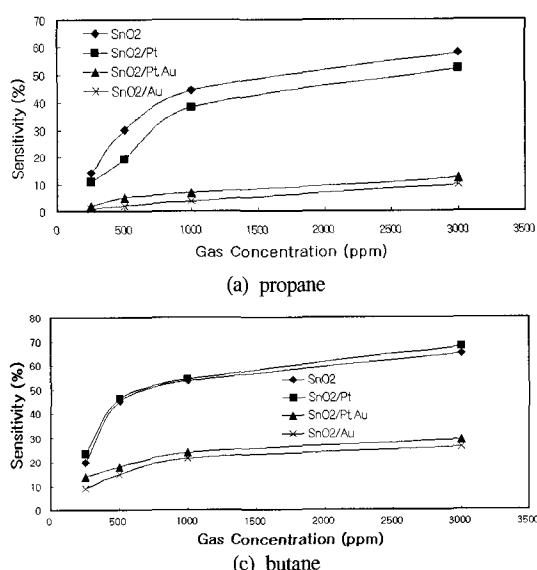


그림 9 400°C에서 4 가지 가연성 가스들에 대한 박막 센서들의 감도.

가스 감도 증진효과를 상쇄시킴을 알 수 있었다.

폭발성 가스를 선택적으로 인식한다는 측면에서 볼 때, 센서 어레이의 구성 센서들은 서로 다른 감지 패턴을 가지는 것이 중요하다. 그림 9에서 볼 수 있듯이 Pt와 Au를 적절히 조절하여 만든 센서들이 가스 인식에 필수적인 감도의 차별화를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이렇게 4개의 센서에서 나타나는 고유한 감도 패턴을 이용하여 가연성 가스의 종류 및 그 양을 선택적으로 구별해 낼 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.2 주성분 분석 기법을 통한 가스 인식

주성분 분석기법(PCA)은 다차원의 신호를 갖는 데이터를 최소한의 정보 손실을 가지고 보다 저차원의 데이터로 적절히 표현하는데 가장 효과적인 방법이라고 알려져 있다 [20]. 주성분 분석기법은 우리가 이해하기 힘든 다차원의 데이터를 2 혹은 3 차원의 주성분으로 표현하여 가시적으로 나타냄으로써 대상 시스템의 특성을 이해하고 분석하는데 유용한 수단이라고 할 수 있다. 가연성 가스 센서 인식 시스템을 설계하고 제작하기 전에 가스 센서 어레이로 부터 얻은 다차원의 데이터를 주성분 분석기법으로 분석함으로 가스 센서 어레이의 특성을 가장 적합한 인식 알고리즘 및 하드웨어를 설계하는 것이 가능하다.

그림 9의 실험을 4회 반복 측정한 각 가스의 종류 및 그 양을 신뢰성 있게 구별이 가능한 가를 주성분 분석 기법을 이용해서 그림 10과 같이 나타내었다. 약 97.3%의 분산도를 포함하고 있는 2개의

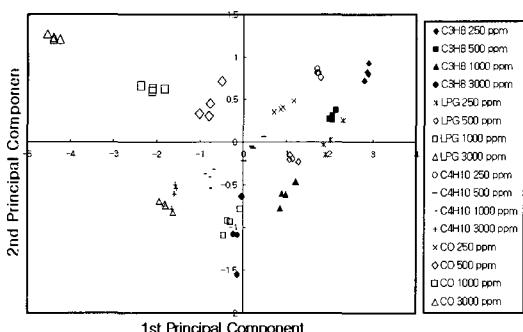


그림 10 센서들의 가연성 가스 감지 자료에 대한 PCA 결과.

주성분에다 측정 자료를 이용하여 나타낸 것이다. 대략적으로 각 가연성 가스의 종류별로 그리고 농도별로 그룹화가 가능하였다. 미지의 가연성 가스에 대한 주성분 분석 결과를, 그림 10에서처럼 미리 분석해서 알고 있는 특정 좌표상의 그룹들과 비교함으로 대상 가연성 폭발성 가스를 선택적으로 신뢰성있게 인식할 수 있었다. 결국 선택된 4개의 센서들과 주성분 분석법을 이용함으로, 단일 가스 센서가 갖지 못한 선택성을 부여할 수 있음을 확인했다.

### 4. 결 론

$\text{Sn}$ ,  $\text{Pt}/\text{Sn}$ ,  $\text{Au}/\text{Sn}$  그리고  $\text{Pt}, \text{Au}/\text{Sn}$ 의 적층 구조를 형성하고 이를 열산화 시켜서  $\text{SnO}_{2-x}$ ,  $\text{Pt}/\text{SnO}_{2-x}$ ,  $\text{Au}/\text{SnO}_2$ , 그리고,  $\text{Pt}, \text{Au}/\text{SnO}_{2-x}$  4가지의 서로 다른 가연성 감지용 박막을 갖는 소형 센서들을 제작하여 그 특성을 비교 분석하였다.

열산화  $\text{SnO}_{2-x}$ 는 스퍼터링 박막에 비해 큰 기공도, 넓은 비표면적, 그리고 비화학량론적인 결합( $\text{Sn}: \text{O} = 1:1.42$ )으로 인한 큰 산소공공(oxygen vacancies)의 분포를 가졌고, 가연성 가스에 대한 고감도 특성을 나타내었다. Pt 혹은 그리고 Au를 첨가물로 첨가하여 700°C에서 2시간 열처리하여 4개의 가연성 박막 센서들을 제작했다. 400°C의 동작온도에서, 제작 박막센서들은 전반적으로 일산화탄소에 대한 감도가 좋았다. 특히, Pt를 Sn박막에 첨가후 열산화한 박막이 가연성 가스에 대해 높은 감도를 가졌고, Au를 첨가한 것에서 낮은 감도를 보였다. 결국, Pt과 Au를 초박막으로 증착하여 형성된 Sn적층박막을 열산화함으로 형성된 박막센서들이 가연성 가스(부탄, 프로판, 일산화탄소, 그리고 LPG)에 대하여 다양한 감도 특성을 확인하였다. 그리고, 400°C에서 열산화 박막 센서들에서 얻은 감도를 이용하여 주성분 분석법을 통해 폭발 하한값(LEL) 및 TLV의 범위에서 부탄, 프로판, LPG 그리고 일산화탄소 등과 같은 가연성 가스의 종류 및 양을 신뢰성 있게 식별할 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- [1] Noboru Yamazoe and Norio Miura, Proc. of Int. Conf. on Electronic Components and Materials,

- pp.1-6 (1992).
- [2] W. Gopel, K. D. Schierbaum, Sensors and Actuators B **26**, pp.1-12 (1995).
- [3] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, J.Mater. Sci. Lett. **8**, pp.1092-1094 (1989).
- [4] K. Persaud, G. H. Dodd, Nature (London), **299**, pp.352-355 (1982).
- [5] P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann, H. J. Ache, Sensors and Actuators B **33**, pp.72-76 (1996).
- [6] H. Baltes, W. Gopel, J. Hesse (ed), Sensors Update, (VCH, Weinheim, Germany, 1996).
- [7] H.-K. Hong, H.-W. Shin et al., Sensors and Actuators B **33**, pp.68-71 (1996).
- [8] Henry Baltes, Dirk Lange, Andreas Koll, IEEE Spectrum September, pp.35-38 (1998).
- [9] T. Seiyama, Denki Kagaku **40**, p.244 (1972).
- [10] Yamazoe, N., Kurokawa, Y., and Seiyama, T. Sensors and Actuators **4**, pp.283-289 (1983).
- [11] Dae-Sik Lee, SnO<sub>2</sub>-based sensor arrays for monitoring combustible gases and volatile organic compounds, Thesis for Ph.D., Kyungpook National University, pp.101-105 (2000).
- [12] M. J. Madou and S. R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, (Academic Press, New York, 1989), p.35, 67, 159, 171.
- [13] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Denki Kagaku **58**, 12 (1990).
- [14] E. M. Levin, C. R. Robbers and H. F. McMurdie, Phase diagrams for ceramists, Vol. 4, (The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1981), p.10.
- [15] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction 2nd ed., (Addison Wesley, London, 1978), p102.
- [16] K. Danabe, T. Seiyama et al., 金屬酸化物と複合酸化物, (講談社, Tokyo, 1978), p.129.
- [17] Duk-Dong Lee, Hydrocarbon gas sensors, in Chemical Sensor Technology, Vol. 5, pp.79-99, edited by M. Aizawa, Kodansa LTD, 1994, Tokyo.
- [18] M. J. Madou and S. R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, Academic Press, New York, p.35, 67, 159, 171, 1989.
- [19] J.-H. Sung, Y.-S. Lee, J.-W. Lim, Y.-H. Hong, D.-D. Lee, Sensors and Actuators B **66**, pp.149-152 (2000).
- [20] S. Haykin, Neural Network; a comprehensive foundation, (Prentice Hall, New Jersey, USA, 1999), pp.161-175.