

가스센서 (Gas Sensor) 技術

李 德 東

慶北大學校 工科大学 電子工學科

I. 서 론

가스센서는 인간이 갖고 있는 五感中 嗅覺의 不完全性を 補完하고 그 機能을 확장시킨 高性能 人造 感覺器管의 하나이다. 地上에 存在하거나 人間에 의해 개발된 無數한 센서들中 가스센서가 基本이 되는 理由는 이 가스센서가 모든 生命體를 維持하는데 必須不可缺한 要素인 空氣를 對象으로 하기 때문이라 생각된다. 가스센서의 계속적인 개발에 의해 저렴한 가격으로 빠른 시간내에 공기중에 있는 각종 가스의 성분이나 그 양을 측정하는 일이 가능하게 되었다. 특히 일산화탄소, 아황산가스, NO_x 등 독성가스의 누출탐지에 이 가스센서의 역할이 기대되고 있다. 특히 앞으로 到來할 人工知能을 갖춘 robot時대에 對備하여 그 嗅覺을 부여하는 기능을 갖춘 가스센서의 개발은 매우 절실하고 重且大한 일이다.

가스센서에 관한 연구의 始源은 理論 및 實驗 化學者들¹⁻⁷에 의한 固體表面과 氣體 相互間의 작용을 定性 또는 定量的으로 探究한데서 이루어 졌으나 半導體를 이용한 가스센서의 적극적인 개발 및 그 實用化는 비교적 最近인 1972년 N. Taguchi⁸에 의한 각종가연성 가스에 광범위하게 감지 효과를 갖는 센서의 개발로부터 이루어졌다. 이는 SnO₂를 主物質로 한 세라믹형 소자로서 그 이후 개발된 많은 가스센서의 본보기가 되었다.

공기중에 함유되어 있는 각종 가스의 종류나 그 양을 측정하는 방법에는 반도체 소자를 이용하는 방법 이외에 여러가지가 있다. 표1은 가스檢知를 위해 사용되는 방법을 열거한 것이다. 이 표에서 보는 바와같이 가스를 검지하는 방법에는 용액이나 隔膜을 利用하는 전기화학적 방법, 빛의 흡수나 간섭을 이용하는 광학적 방법 및 주로 전기전도의 변화를 이용하는 전기적 방법 등으로 크게 나누어지며 이들 각각은 다시 몇 가지 방식으로 나뉘어 진다. 그리고 gas chromatograph法은

표 1. 現在 主로 使用되는 가스檢知 方法⁹⁾

		가스 分析方法	NO ₂	CO	SO _x	H ₂ S	O ₂	H ₂	CS ₂
			CO ₂						
電氣化學的方法	1	溶液導電方式		○	○				○
	2	定電位電解方式	○	○	○	○			
	3	隔膜galvani電池方式							
	4	電量法			○	○			
	5	隔膜電極法							
光學的方法	6	赤外線吸收法	○	○	○	○			○
	7	可視部吸光光度法	○			○	○		
	8	光干涉法	○	○	○	○			○
	9	化學發光法	○				○		
	10	試驗紙光電光度法					○		
電氣的方法	11	水素炎이온化法							
	12	熱傳導法		○					
	13	接觸燃燒法		○					
	14	半導體法		○					○
其他	15	gas chromatograph 法	○	○	○	○			○

광범위한 가스에 대해 정밀하게 감지하는 방법으로 알려져 있으나 가격이 비싸기 때문에 대중화하기는 실제적인 어려움이 있다. 반도체를 이용한 가스 검지방법은 15가지 가스 分析方法 中的 하나임을 알 수 있으며 이 방법은 가스 감지속도가 빠르고 경제적이며 적당한 첨가제를 적용함으로써 특정 가스에 대한 선택성을 부여할 수 있다는 등의 장점을 갖고 있다. 이와같은 이점과 반도체 소자가 갖는 다양한 형태 및 구조, 소형·경량화의 경향 및 고감도·고신뢰성의 가능성등이 반도체 가스감지 소자의 개발에 대한 흥미와 관심을 提高시키고 있다.

반도체 가스감지 소자의 종류는 피검가스의 종류만큼 많으나 표2에서 나타낸 바와 같이 이를 요약할 수 있다. 가스감지 소자도 각종 전자소자의 소형·경량화 경향에 따라 이를 실현하기에 적합한 형태인 후막 또는 박막형으로 제조되고 있으며¹⁰⁻¹⁷ 최근에는 MOS 기술

을 이용한 가스감지 소자가 개발되고 있다.^{11)~20)}

표3은 반도체 가스센서의 개발역사를 간추린 것이다. 이 표에서 보는 바와 같이 가스센서는 고체와 기체사이의 흡착과정에 관한 이론적 탐구에서 시작되어 세라믹형→후막형→박막형→MOS형으로 진화하고 있다.

本稿에서는 가스感知 物質과 가스感知 素子の 形態에 따른 제작방법 및 특성 그리고 센서기술의 動向에 대해 간략히 소개하기로 한다.

표 2. 반도체 가스센서의 분류

분류명	종 류					
형태에 따른 분류	세라믹형, 후막형, 박막형, MOS 커패시터형 및 MOSFET형 가스 센서					
피검가스 종류에 따른 분류	<table border="0"> <tr> <td rowspan="2">가연성 가스센서</td> <td rowspan="2">{ 산화성 가스센서</td> </tr> <tr> <td>{ 환원성 가스센서</td> </tr> <tr> <td>비가연성 가스센서</td> <td></td> </tr> </table>	가연성 가스센서	{ 산화성 가스센서	{ 환원성 가스센서	비가연성 가스센서	
가연성 가스센서	{ 산화성 가스센서					
		{ 환원성 가스센서				
비가연성 가스센서						
감지방식에 따른 분류	접촉연소식 가스센서 흡착식 가스센서					
감지물질에 따른 분류	SnO ₂ 계, ZnO계, 복합계					

표 3. 가스센서의 개발 및 연구

年	人 名	연구 및 개발내용
1934	H. S. Taylor	수소와 ZnO의 화학흡착
1940	D. A. Dowden and Reynolds	접촉반응과 전자밀도
1959	S. J. Elovich	고체표면 흡착률
1960	S. R. Morrison	ZnO흡착에서의 표면장벽효과
1965	J. E. Houston et al.	SnO ₂ 에서의 흡착현상
1971	Mizokawa and Nakamura	SnO ₂ 에서의 산·수소흡착
1972	N. Taguchi	가스검지소자(가연성가스)
1973	Sato and Tanabe	SnO ₂ 투명도전막 생성
1975	Lundström	MOS형 수소가스 검지소자
1977	K. N. U.	기체흡수효과 반도체
1978	Nitta and Haradome	프로판 가스 검지소자
1978	Nitta et al.	Thick Film CO 가스센서
1980	G. N. Advani and A. G. Jordan	SnO ₂ 박막가스센서
1982	T. L. Poteat and B. Lalevec	천이금속계이트 MOS 가스검지소자
1984	K. Dobos and G. Zimmer	MOSFET형 가스검지소자

II. 가스 感知 物質

가스감지 소자의 母物質과 添加劑에 대해 略述한다. 現在 실용화 단계에 있는 가스감지 소자는 대부분 SnO₂를 基礎 母物質로 한 것으로 이는 각종 가스에 대한 감지효과가 다른 金屬酸化物에 비해 비교적 높고 또한 多樣한 첨가제를 적용함으로써 가스에 대한 선택성 부여

가 용이하기 때문이다. 그리고 이 물질로 된 가스감지 소자는 다른 산화물 반도체로 된 그것에 비해 동작온도가 대체로 낮은 편이고(~200℃) 여러가지 素子形態 즉 세라믹형, 박막형, 후막형, 및 MOS형 등으로 제작할 때 感知效果가 높다는 등의 장점이 있기 때문에 SnO₂는 기체감지 소자의 가장 대표적인 母物質로 부각되고 있다. 그리고 다음으로 중요시 되는 모물질로는 ZnO가 있다. 이는 동작온도가 높다는(300~400℃) 문제점을 갖고 있으나 적당한 첨가제를 적용함으로써 그 온도를 어느정도 낮출 수가 있어 역시 가스감지 소자의 중요한 모물질로 관심을 끌고 있다. 이밖에 In₂O₃, V₂O₅, BaTiO₃, WO₃, ZrO₂, carbon 등이 母物質로 쓰이고 있다.

표 4. 가스감지 소자의 물질과 검출가스 및 동작온도²¹⁾

檢出材料 母體物質	添加溫質	檢出 가스	使用溫度 (℃)
SnO ₂	PdO, Pd	CO, C ₂ H ₄ , 알콜	200~300
SnO ₂ +SnCl ₄	Pd, Pt, 遷移金屬	CO, C ₂ H ₄	200~300
SnO ₂	PdCl ₂ , SbCl ₃	CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO	200~300
SnO ₂	PdO+MgO	還元性가스	150
SnO ₂	Sb ₂ O ₃ , Mo ₃ , TiO ₂ , TiO ₂	LPG, CO, 都市가스	250~300
SnO ₂	V ₂ O ₅ , Cu	알콜, 아세톤 등	250~400
SnO ₂	希土類	알콜系 可燃性가스	
SnO ₂	Sb ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃	還元性 가스	500~800
SnO ₂	遷移金屬	還元性 가스	250~300
SnO ₂	가오린, Bi ₂ O ₃ , WO ₃	炭化水素系 還元가스	200~300
ZnO		還元性 및 酸化性가스	
ZnO	V ₂ O ₅ , Ag ₂ O	알콜, 아세톤 등	250~400
ZnO	Pd, Pt	可燃性 가스	
(LnM)BO ₃		알콜, CO, NO	270~390
(WO ₃ , MnO, CrO등)+(Pt, Ir, Rh, Pd등)		還元性 가스	600~900
n-形 酸化物과 p-形 酸化物의 接合		還元, 酸化 가스	600~900
M ₂ O ₃ -ZnO ₂	M=Sc, Yb, Y, Sm, La	排氣 가스	600~900
Pb(Zr, Ti)O ₃		排氣 가스	600~900
Zirconia		排氣 가스	600~900
BaTiO ₃	SnO ₂ , ZnO, 希土類	排氣 가스	100~400
WO ₃	Dt, 遷移金屬	還元性 가스	
V ₂ O ₅	Ag	NO ₂	
In ₂ O ₃	Pt	可燃性 가스	
Carbon		還元性 가스	
感溫 Ferrite		H ₂ , 都市가스	

반도체 가스감지 소자의 제작에 있어서 要諦는 添加物의 選擇에 있다. 이는 어떤 특정가스에 대한 選擇性賦

與, 安定度 改善, 室温抵抗值의 調節등을 가능하게 하기 때문이다. 표 4 에 모물질과 첨가물질에 따른 검출 가스와 동작온도를 나타내었다.

가스감지 소자의 물질로서 金屬酸化물이 주로 사용되는 이유는 표에서 나타난 酸化물의 組成이 非化學量論的이라는 데에 있다. 즉 그 表面에서 생긴 酸素空孔, 즉 金屬過剩狀態를 利用한 例가 가스감지 소자라 할 수 있다. 이와같이 表面의 不完全性이 氣體의 吸着 site를 만들고 이 site의 밀도 증가는 가스의 吸着率을 높게 된다. 가스감지 소자의 연구는 감지물질 표면이 갖고 있는 비화학양론적인 조성으로 인해 不可避한 그 특성의 不安定性을 최대한으로 낮추면서 復歸性, 信賴性 및 感度가 우수한 素子를 얻는 것이 그 關鍵이 되고 있다.

III. 가스감지 소자의 形態 및 製作法

本節에서는 가스감지 소자의 형태에 따른 제작법과 대표적인 특성에 대해 기술한다. 앞에서 말한 바와 같이 感知對象으로 하는 가스의 종류가 無數히 많으므로 여기서는 주로 관심의 대상이 되고 있는 CO가스 및 프로판가스 그리고 수소가스 감지소자에 대해 기술하기로 한다.

1. 세라믹형 가스感知素子

1) 서 론

세라믹형 가스감지 소자는 현재 市販되고 있는 가스감지 소자의 大部分을 차지하는 形態로서 가스에 대한 감도가 높고 應答速度가 빠르며 製造과정이 비교적 단순하다는 점등을 특징으로 하고 있다. 세라믹형은 가스감지 소자의 가장 典型的인 形態로서 현재 여러가지 모양의 것이 나오고 있다. 세라믹형 가스감지 소자는 前述한 長點과 더불어 製品이 不均一하고 그 容積이 크다는 點등의 短點도 있다.

세라믹형 가스감지 소자의 原形이라 할 수 있는 Taguchi 가스감지 소자가 開發된 때가 1972년경이므로 그 歷史는 길지 않은 편이다. 현재 가장 流行하고 있는 세라믹형 감지소자의 형태를 그림 1⁽²²⁾에 나타내었다. 그림 1의 (a)는 원통형 세라믹 碼子표면에 感知物質을 입히고 그 兩端에 白金線을 감아 電極으로 한 形態로서 堅固性이 높다. 그림에서 보는 바와 같이 히터線은 원통 속으로引入된다. 그림 1의 (b)는 벌크 속에 히터線과 電極을 동시에 內藏시킨 것으로, 1, 2 또는 3, 4번線이 히터-로, 1-3 또는 2-4가 電極으로 되는 것이다. 그림에 素子의 寸수를 참고로 나타내었다.

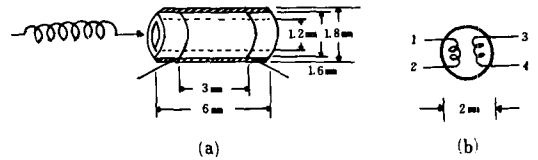


그림 1. 세라믹형 소자의 구조

세라믹형 소자의 母物質은 주로 SnO_2 로서 Mizokawa 등은⁽²³⁾ 이 물질이 산소 및 수소에 대해 卓越效과를 가짐을 보고하였으며 Nitta등⁽²⁴⁾은 이를 모물질로 하여 세라믹형 프로판가스 감지소자를 제작하였다. 최근에는 SnO_2 와 ZnO 의 混合母體에 PdCl_2 를 첨가한 可燃性가스 감지소자에 대한 보고가 있었다. 그리고 ZnO 를 모체로 한 세라믹형 가스감지 소자에 대한 연구도 이루어지고 있으며 In_2O_3 系 가스감지 소자에 대해서도 그 개발연구에 흥미가 끌리고 있다.

本節에서는 SnO_2 系 및 ZnO 系 세라믹형 가스감지 소자의 제작과 특성에 대해 기술하기로 한다.

2) 세라믹형 素子의 製作方法

SnO_2 나 ZnO 등의 母物質에 표 4 에 나타낸 바와 같이 여러가지 첨가제를 微量으로 混合하여 이 混合粉末을 加壓成型하거나 그 슬러리를 기판위에 塗布한 후 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 열처리한다. CO가스 감지를 목적으로 할 때는 ThO_2 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ⁽²²⁾, 염화백금산 및 PdCl_2 등이 첨가제로 쓰이며 프로판가스 檢知를 위해서는 ZnO , PdCl_2 등이 첨가제로 사용된다. 이들 原料物質을 混合할 때는 ball mill 또는 agate mortar를 사용하는데 이 방법보다 적당한 溶媒를 선정하여 溶液狀態로 混入시키는 방법이 理想的이다. 가스감지 소자는 가스에 대해서 뿐 아니라 溫度와 濕度에 대해서도 感知效과를 가지므로 後者의 영향을 줄이기 위해서는 별도의 첨가제를 써야 한다.

3) 소자의 感知特性

앞에서 말한 첨가제가 특정가스에 대한 선택성을 높일 뿐만 아니라 그 感度에 큰 영향을 미침을 그림 2에서 알 수 있다. 이 그림은 순수한 SnO_2 만으로 된 소자와 여기에 ThO_2 를 미량첨가한 소자의 CO가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 여기서 소자의 컨덕턴스가 CO가스농도의 1/2승에 비례하며 ThO_2 를 첨가한 소자의 그 감도는 이를 첨가하지 않은 소자의 그것에 비해 훨씬 높음을 알 수 있다.

센서가 보이는 특성 중 문제로 되고 있는 것은 부귀성 결여와 불안정성이 나타난다는 점이다. 이러한 영향을 최소한으로 낮추어 안전성과 부귀성을 향상시키는 有力한 방법이 역시 첨가제를 적용하는 것이다. 그

림 3 은 SnO₂/ThO₂ 세라믹 가스감지 소자의^[25] CO 가스 에 대한 감도특성 측정을 5 회정도 (1 시간 간격으로) 반복한 결과 얻어진 그 최대-최소값의 폭을 나타낸 것이다. 이 그림에서 CO 가스의 농도가 1,000ppm 이상 에서는 감도특성의 변화폭이 상당히 커지고 있음을 알 수 있다.

그러나 SnO₂/ThO₂의 組成에 다시 ZnO를 미량으로

첨가한 SnO₂/ZnO/ThO₂ 소자^[25]의 CO 가스에 대한 감도특성을 같은 실험조건으로 측정한 결과 그림 4 에서 보는 바와 같이 그 감도특성이 상당히 안정되어 있다. 이들 그림에서 R_{so}는 공기중에서의 저항값을, R_{scO}는 CO 가스 분위기 중에서의 그 값을 각각 나타낸다.

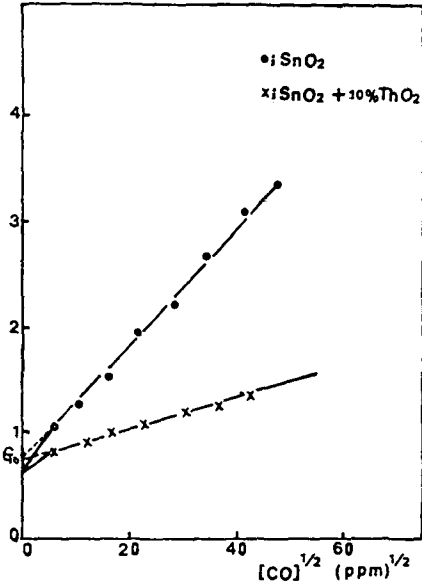


그림 2. CO 가스 감지 소자의 첨가물효과

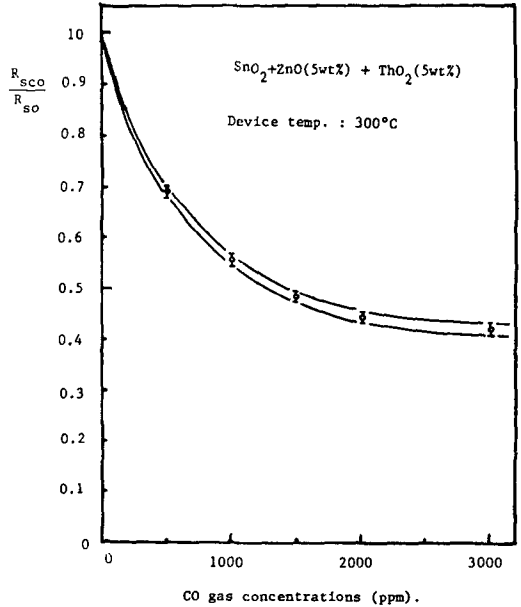


그림 4. SnO₂/ZnO/ThO₂ 소자의 안정도

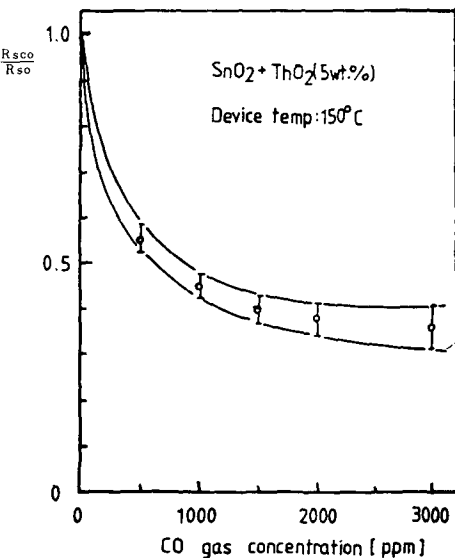


그림 3. SnO₂/Pt 소자의 안정도

가스에 대한 선택성의 좋고 나쁨은 소자의 감도특성으로 부터 판단된다. 즉 여러가지 가스에 대한 감도특성을 비교하였을 때 감지하고자 하는 가스에 대한 감도가 가장 높을 것이 첫째조건이며 가장 이상적인 것은 그 이외의 모든 가스(주변환경에서 생각할 수 있는)에 대한 감도를 거의 무시할 수 있는 경우일 것이다. 그림 5는 감지소자를 가정에서 사용할 경우 취사용으로 사용되는 프로판가스와 연료용인 연탄에서 나오는 일산화탄소의 漏出을 가정하여 이들에 대한 감도특성을 측정한 결과를 보인 것이다. 일차적으로 극히 미량의 漏出으로서도 생명의 위험을 주는 일산화탄소에 민감한가를 알아볼 때 이 소자는 믿을 수 있는 것이라 판단된다.

프로판가스 감지소자인 SnO₂/ZnO/PdCl₂ 소자의 각종가스에 대한 감도특성을 그림 6에 나타내었다. 이 소자는 프로판가스등과 같은 가연성가스에 민감한 반응을 가지나 기타의 가스에 대해서는 감도가 낮은 것이 그 특징이다. 가스감지 소자를 제작할 때 감지물질의

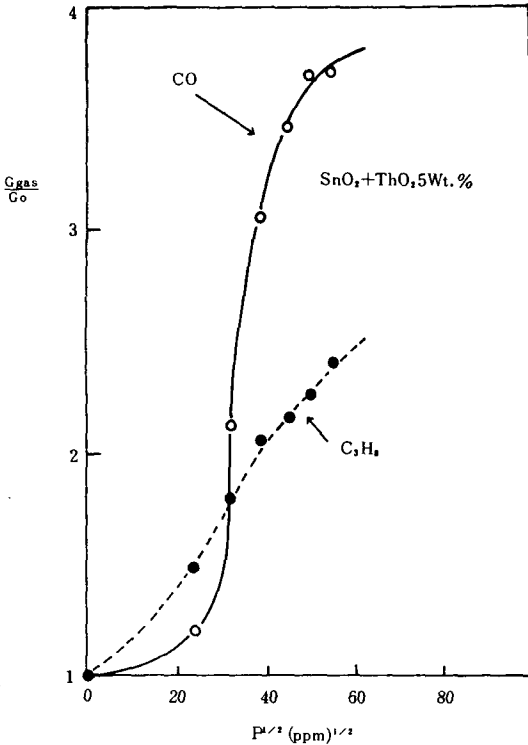


그림 5. SnO₂/ThO₂ 소자의 감도특성

組成比를 달리하면 가스에 대한 감도특성이 달라지는 것이 보통이다. 그러므로 소위 最適組成比에 따라 소자를 제작할 필요가 있다.

첨가제가 갖는 또 다른 효과는 소자의 동작온도를 바꾼다는 것이다. SnO₂에 염화백금산을 미량 첨가한 소자는 실온(~20℃) 정도에서도 CO가스에 대한 感知效果를 나타낸다. 그림 7에서 보는 바와 같이 SnO₂/Pt 세라믹형 소자는 실온에서도 CO가스에 대해 상당한 감지효과를 나타내고 있다. 여기서 ΔG는 컨덕턴스의 변화율, Gi는 공기중에서의 그 컨덕턴스의 값을 나타낸다. 그림 7은 소자의 열처리 온도를 달리했을 때의 감도특성으로서 열처리 온도가 소자의 감도에 미치는 영향을 볼 수 있다.

ZnO는 가스감지 소자의 모물질로서 뿐만 아니라 SAW(surface acoustic wave) 필터나 壓電素子 등의 材料로서 널리 알려져 있다. 이 물질은 가스흡착을 위한 동작온도가 대체로 높아서(~400℃ 이상) SnO₂만큼 인기를 얻지 못하고 있으나 첨가제의 적절한 사용으로 이를 어느 정도 낮출 수가 있고 또 SnO₂에 비해 특성이 비교적 안정되어 있음이 실험적으로 알려져 차츰 가스감지 물질로서 관심을 모으고 있다.

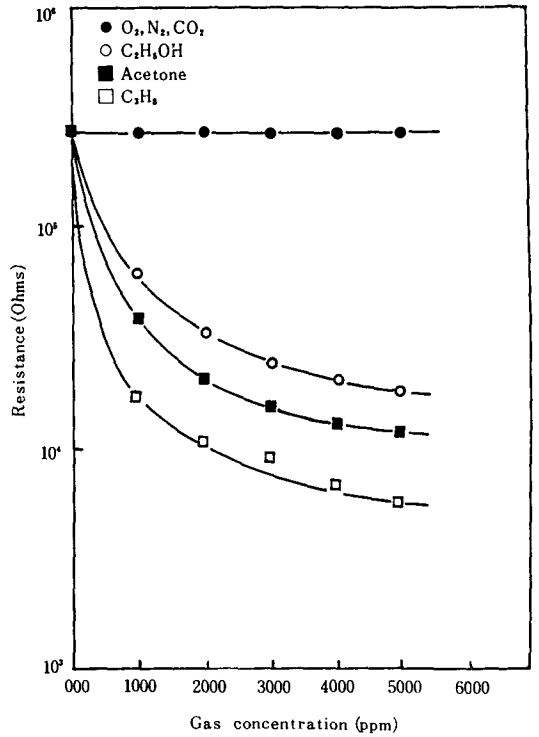


그림 6. SnO₂/ZnO/PdCl₂ 소자의 각종가스에 대한 감도

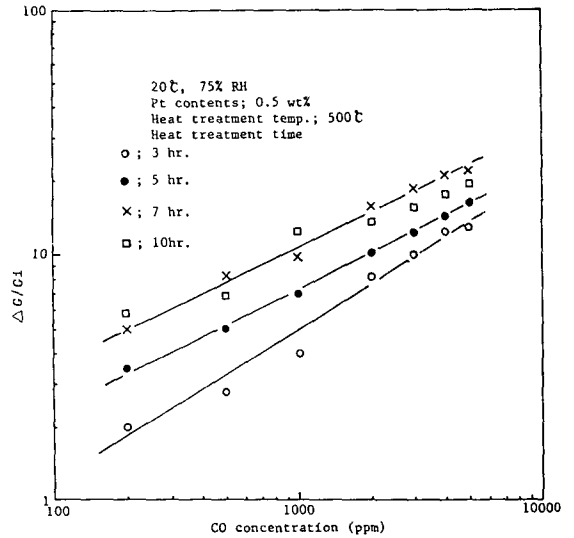


그림 7. SnO₂/Pt 세라믹형 소자의 실온 감도특성

그림 8은 ZnO에 Pt를 미량 첨가한 소자의²⁷⁾ 여러가지 가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 이 소자는 CO가스에 대한 매우 높은 감도를 보이고 있으며 동작 온도만 좀더 낮추면 앞으로 CO가스 감지소자로서 유망

하다고 생각된다. 이 실험 결과는 소자의 동작온도를 300℃로 한 것이다.

가스감지 소자가 가져야 할 중요한 條件중의 하나는 가스에 대한 반응속도가 빨라야 한다는 것이다. 앞에서 소개한 세라믹형 가스감지 소자들의 가스에 대한 반응시간은 대체로 1초정도로써 충분히 짧은 것이다.

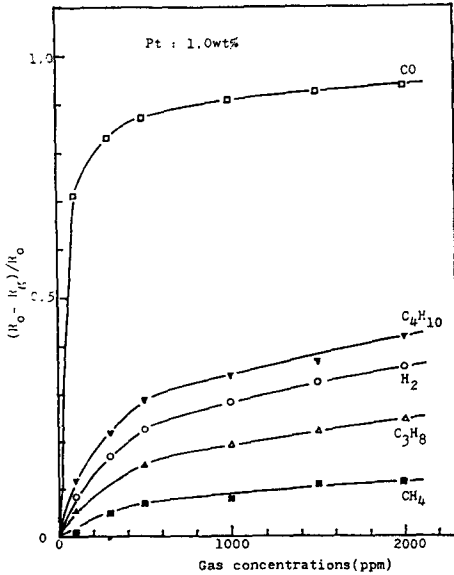


그림 8. ZnO/Pt 소자의 여러가지 가스에 대한 감도특성

2. 厚膜形 가스感知 素子

1) 서 론

最近들어 가스감지 소자의 형태를 厚膜形이나 薄膜形으로 하려는 경향이 높아지고 있다. 이는 이들 形態의 것이 製品의 均質性을 보다 높일 수 있고 集積回路化에 應用할 수 있으며 또는 가스吸着現象은 表面에서 일어난다는 原理에 부합하는 기하적 구조라는 점에서 비롯된다. 현재 厚膜形 가스감지 소자로 소개되고 있는 것은 주로 SnO_2 를 母物質로 한 것들이다. 本節에서는 $SnO_2/Pt^{128)}$ 및 SnO_2/Pd 후막형 소자에 대해 기술하기로 한다.

2) 厚膜形 素子の 製作方法

후막형소자의 일반적인 제조과정은 그림 9와 같다. 먼저 原料物質을 稱量하여 混수하고 이를 假燒한다. 假燒한 덩어리 狀態의 粉末을 粉碎하여 건조시킨 뒤 漿液수 또는 묽은 염산용액으로 슬러리를 만든 후 이를 dipping하거나 스크린 인쇄법으로 厚膜을 형성한다.

다음에 이를 열처리하고 厚膜의 兩端에 전극을 형성한다. 이 때 기판으로는 알루미늄이나 또는 실리콘웨이퍼를 사용한다. 이렇게 만든 厚膜素子の 構造는 그림10과 같다. 厚膜素子에 있어서 문제점은 기판과의 接觸狀態에 있다. 이를 개선하기 위해 감지막과 기판사이에 接觸狀態를 좋게 하는 中間層이 필요할 때가 있다. 이런 점에서 이 形態의 素子는 세라믹形에 비해 제조 조건이 까다로운 편이다. 厚膜形 가스감지 소자는 小形·輕量化가 가능하며 스크린인쇄 技術에 의해 그 두께를 100 μm 이하로 할 수 있어 혼성집적회로에 應用될 수 있다.

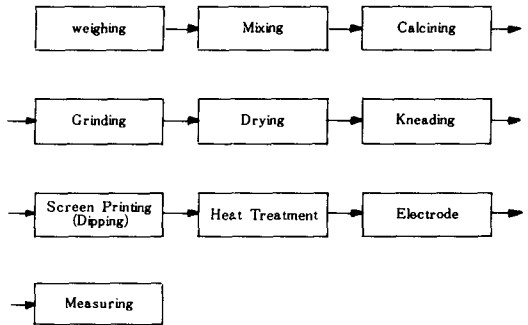


그림 9. 후막형 소자의 제조과정

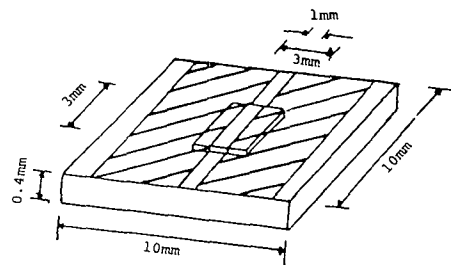


그림10. 후막소자의 구조

그림11은 SnO_2/Pt 후막형소자의 각종 가스에 대한 감도특성을 나타낸 것으로 이는 CO가스 감지소자로 쓰일 수 있음을 알 수 있다.

SnO_2/Pd 후막형 소자는 이의 세라믹형의 경우와 마찬가지로 수소가스에 대해 가장 민감한 반응을 나타내는 소자이다.

그림12에서 SnO_2/Pd 후막형 가스감지 소자는 1,000 ppm의 수소가스농도 F에서 그 저항값이 같은 농도의 일산화탄소 분위기F에서의 그것보다 약 5 배 더 낮아짐을 볼 수 있다.

SnO_2 系 가스감지 소자의 抵抗-溫度 特性은 低溫領域(실온~200℃)에서는 負抵抗特性을, 高溫領域(200℃

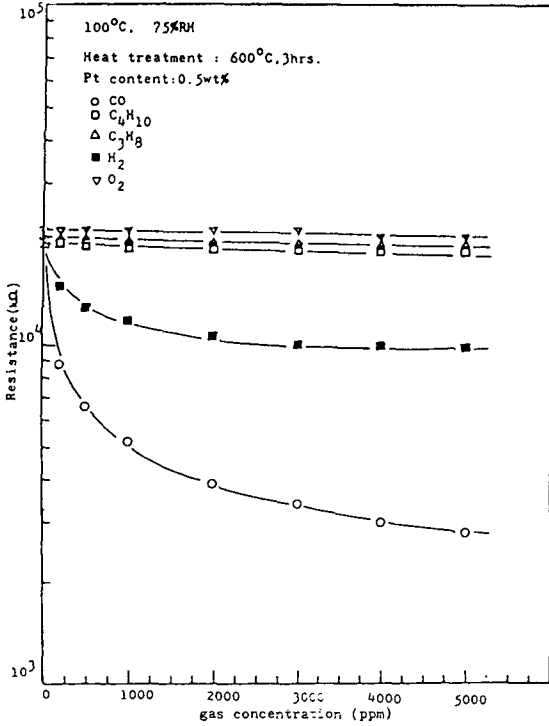


그림11. 후막형소자의 감도특성

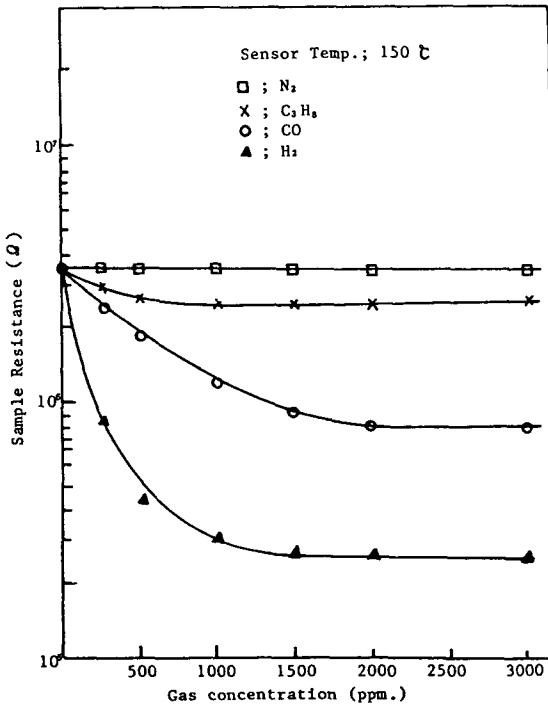


그림12. SnO₂/Pd 후막소자의 감도특성

이상)에서는 正抵抗特性을 각각 나타낸 것으로 알려져 있다. 이 厚膜形素子의 가스에 대한 응답시간 역시 1 초정도로서 충분히 짧으며 일반적으로 소자의 온도가 높아질수록 반응시간은 더 짧아진다.

3. 薄膜形 가스感知素子

1) 서론

薄膜形素子は厚膜形素子보다 더욱 小形·輕量化에 적합한 形態것으로 現在 그 開發에 많은 관심이 쏠리고 있다. 좋은 薄膜形素子를 얻기 위해서는 予備 또는 前段階 實驗이 成功的으로 이루어져야 한다. 즉 感知物質의 薄膜形成 技術의 定立 및 薄膜과 金屬電極과의 접촉특성에 관한 실험이 그것이다. 왜냐하면 이는 박막 소자 특성의 안정도, 신뢰도 및 감도와 직결되기 때문이다.

本節에서는 SnO₂/Ag²⁹¹, SnO₂/Pd³⁰¹ 및 ZnO박막³¹¹의 제조와 특성에 대해 略述한다.

2) 薄膜形素子の 製作法 및 感知特性

薄膜을 形成하는 方法에는 진공증착법, 전자선가열 증착법, pyrdysis법, 고주파 스파터링법, DC스파터링법 및 CVD법³²⁻³²¹등이 있다. 이 중 물질에 따라 적당한 방법을 선택하게 되는데 첨가물이 혼합된 박막을 얻은 일은 기술적인 어려움이 따른다. 보통 혼합분말을 전자선 가열증착 하거나 혼합용액을 噴射 또는 기체상태로 전기로 속에 流入하는 CVD방법이 많이 쓰인다. 기판으로는 알루미늄, 또는 실리콘웨이퍼나 pyrex 유리등이 쓰인다.

그림13은 실리콘을 기판으로 한 박막 가스감지 소자의 구조를 보인 것이다.

薄膜을 形成한 후 열처리과정을 거치는데 이 때 적절한 열처리 온도와 분위기를 선정해야 한다. 그림14

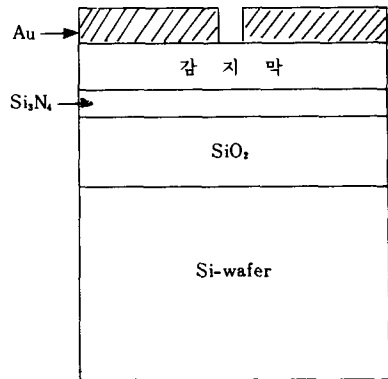


그림13. 박막형 가스감지 소자의 구조

및 그림 15는 SnO₂/Ag 및 SnO₂/Pd 박막형소자의 CO 가스에 대한 감도특성을 각각 나타낸 것이다. 박막형 가스감지 소자의 最適動作溫度는 세라믹 또는 후막형 소자의 그것에 비해 높은 편이다.

ZnO薄膜 가스감지 소자는還元性가스에 대해 感知效果를 가지며 여기에 添加劑를 適用하는 技術이 進展되면 특정가스에 대해 選擇性을 가지는 薄膜形素子가 얻어질 것이다.

薄膜形 가스感知 素子의 動作溫度는 세라믹형이나 薄膜形의 그것에 비해 높은 편이며 이를 낮추기 위해서는 感知物質의 選定, 添加劑 選擇과 適用技術 및 素子 構造에 대한 研究가 계속되어야 할 것이다.

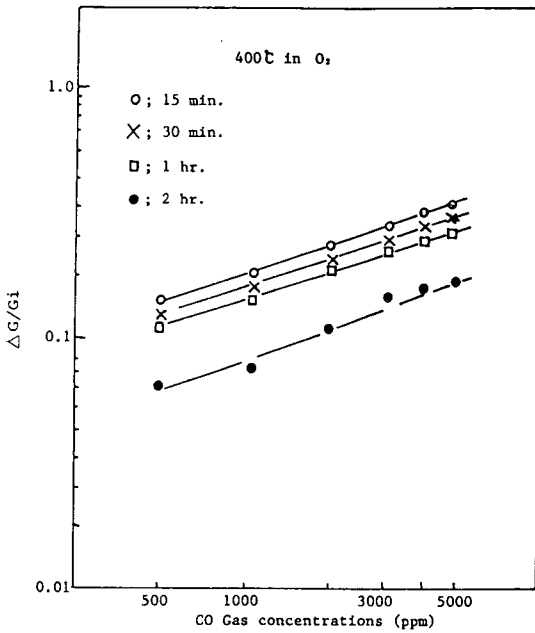


그림 14. SnO₂/Ag 박막소자의 CO가스에 대한 감도특성

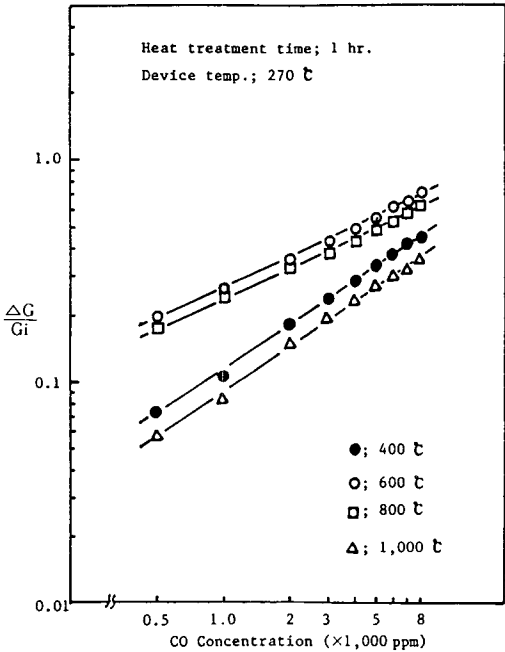


그림 15. SnO₂/Pd 박막소자의 CO가스에 대한 감도

현재 주로 Pd를 감지막으로 한 Pd-게이트 MOSFET 형 가스센서에 대한 연구가 활발히 이루어 지고 있으며 이는 수소가스 또는 일산화탄소를 感知하는 데 이용될 수 있다. 그러나 이 形態의 素子는 아직 開發段階에 있다.

2) MOS形 感知素子의 構造 및 特性

MOS形 가스感知 素子의 製作은 NMOS 또는 PMOS 공정에 의해 이루어지며 게이트 산화막 위에 천이금속 또는 금속산화물등의 감지물질 박막을 형성한다.

그림 16은 MOS커패시터형 가스감지 소자의 구조이다. 게이트전극으로는 알루미늄, 金 또는 白金등이 사용되며 이 중 알루미늄을 택하는 것이 경제적인 것이다.

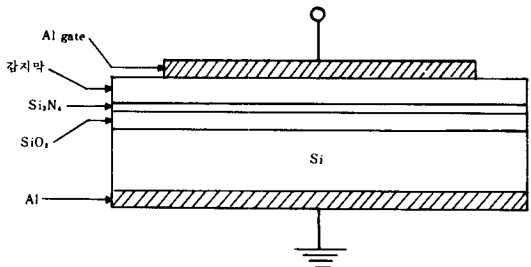


그림 16. MOS커패시터형 가스감지 소자의 構造

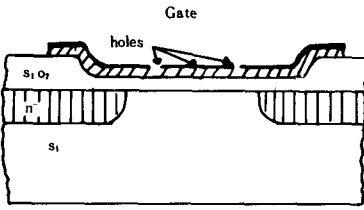
4. MOS形 가스感知 素子

1) 서 론

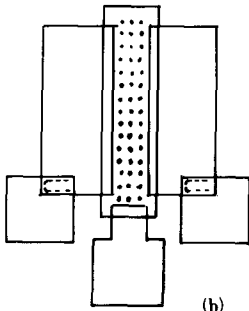
最近에는 가스感知 素子를 集積回路製造工程을 이용하여 製作하려는 傾向이 높아지고 있다. 즉 MOS形 가스감지 소자의 開發에 대한 努力이 계속되고 있다.

MOS形 가스감지 소자는 MOS커패시터형과 MOSFET形으로 나누어진다. MOS形 氣體感知 素子는 1975년 Lundström에 의해 처음으로 소개되었으며 이는 천이 금속물질을 감지막으로 한 수소가스 감지소자에 관한 것이었다.

그림17은 MOSFET형 가스感知素子の構造를 나타낸 것으로 그림17(a)는 그 단면도를, 그림 17(b)는 그 평면도를 각각 보이고 있다. 게이트 물질은 Pd박막이며 이 소자는 수소에 대해 좋은 感知效果를 나타낸다. 그러나 그림에서와 같이 감지박막에 hole을 형성하면 수소가스에 대한 감도와 일산화탄소에 대한 감도의 비가 줄어들어 일산화탄소에 대한 상대적 감도가 증가한다는 실험결과가 보고되고 있다.



(a)



(b)

그림17. MOSFET형 가스감지 소자의 구조

MOS캐패시터형 가스감지 소자는 기체가 흡착될 때 그 용량값이 변화하는 것을 이용하는 소자이다. 그림16과 같은 구조에서 감지막으로서 ZnO박막을 이용하면 CO 가스에 대한 感知效果를 얻을 수 있다. 그림17에 이 소자의 C-V특성이 CO가스농도에 따라 달라짐을 보이고 있다.

MOSFET형 가스感知素子は 氣體가 吸着될 때 그 문턱전압(V_T)이 변하는 것을 이용하는 소자이다. MOSFET형 소자의 각종 가스에 대한 감도 특성을 그림 18에 나타내었다.

IV. 가스센서 技術의 動向

지금까지 가스센서 一般 및 그 製作方法과 연관된 技術에 대해 斷片的으로 記述하였다. 이 節에서는 가스센서에 대해 研究와 그 技術의 動向을 概觀한다.

1983년 9월 일본에서 개최된 제 1회 센서에 관한

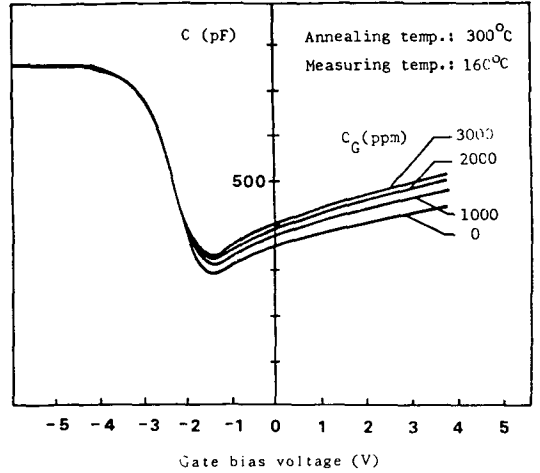


그림18. MOS캐패시터형素子の CO가스에 대한 感知效果

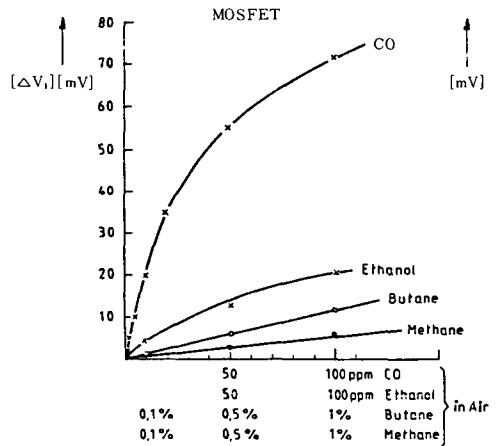


그림19. MOSFET형 가스감지 소자의 감도특성

國際學術大會에서 발표된 논문³⁴⁾의 내용은 센서技術의 動向을 잘 代辯해 주고 있다. 각종 센서(가스, 이온, 생체등에 대한)에 관한 총 120여편의 논문中 가스센서에 대한 것이 76편으로 가장 많고 이 논문中 약 80%가 SnO₂를 母體로 한 가스센서에 관한 것이다. 이를 다시 소자의 形態別로 分類하면 세라믹形에 대한 논문이 56편, 후막 및 박막센서 논문이 5편, MOS형 센서의 논문이 6편 그리고 응용에 관한 것이 9편이었는데 흥미있는 것은 polymer를 이용한 가스센서가 소개된 것이었다. 前述한 바와 같이 세라믹形 가스감지 소자가 아직은 實用的·開發的 次元에서 많은 관심을 끌고 있는 것이 사실이다. 그러나 半導體의 技術이 MOS化하고 있음에 비추어 가스센서의 형태도

점차 小形·輕量化에 적합한 MOS形으로 進化되어 가고 있다.

가스센서는 産業, 公害 그리고 一般 家庭에 이르기까지 그 利用도와 必要性이 增加하고 있어 앞으로 그 研究開發은 더욱 活發해질 것이다. 이의 開發方向에 주는 새로운 課題는 안정성 있는 低電力 素子를 얻는 일이 될 것이며 이를 위해 多様な 添加劑의 적용과 새로운 形態의 개발을 위한 노력이 필요할 것이다.

그리고 가스센서와 마이크로컴퓨터를 결합함으로써 robot나 환경 monitoring 및 生産活動의 最適化·自動化에의 응용이 기대된다.

V. 結 論

여러가지 종류의 센서들 中 가스센서는 그 応用範圍와 需要의 增大現象으로 보아 代表的인 센서의 하나이다. 그 形態에 있어서 세라믹形, 厚膜形, 薄膜形 및 MOS形등으로 多様하게 開發되고 있으며 점차 小形·輕量化하는 추세를 보이고 있다. 가스센서의 製作에 있어서 關鍵은 適切な 添加劑의 選擇과 그 添加技術에 있다. 이는 特定가스에 대한 選擇性的 부여, 특성의 안정화 및 감도의 개선등을 가능하게 하기 때문이다.

가스感知 素子の 精巧化, 特性的의 安定化 및 高感度化에 대한 多角的이고 持續的인 研究은 앞으로 到來할 人工智能을 갖는 robot時대에 對備하는 길이 될 것이다.

參 考 文 獻

- [1] H.S. Taylor and G. Ogden, Trans. Faraday Soc. 30, 1178 (1934).
- [2] S.J. Elovich et al, Zhur. Fiz. Khim. 13, 1761, 1775 (1939).
- [3] J. Benard and A.E. Smith, Proc. Roy. Soc., A177, 62 (1940).
- [4] R.H. Bube, J. Chem. Phys. 27, 496 (1957).
- [5] D.A. Dowden, J. Chem. Soc., 242 (1950).
- [6] M.J.D. Low and H.A. Taylor, J. Electrochem. Soc. 106, 138 (1957).
- [7] S. Wagener, J. Phys. Chem., 60, 507 (1956).
- [8] N. Taguchi: U.S. Patent, 3: 695-848, 1972.
- [9] 武田義章, "카스센서", 電子材料, 16, 114, May (1977)
- [10] M. Nitta and M. Haradome: Thick-Film CO Gas Sensors, IEEE Trans., ED-26(3): 247-249, 1979.
- [11] B. Morten, A. Taroni and M. Prudenziati: Thick Film Technology and Sensor, Sensors and Actuators 4: 237-245, 1983.
- [12] T. Oyabu, T. Osawa and T. Kurobe: Sensing Characteristics of Tin Oxide Thick Film Gas Sensor, J. Appl. Phys. 53(11): 7128-7130, 1982.
- [13] T. Oyabu: Sensing Characteristics of SnO₂ Thin Film Gas Sensor, J. Appl. Phys., 53(4): 2785-2787, 1982.
- [14] M. Nitta, et al.: Oscillation Wave Forms of SnO₂-Based CO Sensors, J. of Electronic Materials, 13(1): 15-27, 1983.
- [15] J. Watson: The tin oxide gas sensor and its application Sensors and Actuators, 5: 29-42, 1984.
- [16] G. Advani and A. Jordan: Thin films of SnO₂ as solid state gas sensors, J. of Elect. Materials, 9: 29-49, 1980.
- [17] K.B. Sundaram and G.K. Bhagavat: Chemical vapour deposition of tin oxide films and their electrical properties, J. Phys. D. 14: 333-8, 1981.
- [18] I. Lundaström, M.S. Shivaraman, "A Hydrogen Sensitive Pa-gate MOS Transistor," J. Appl. Phys., 46, 3876 (1975).
- [19] I. Lundström, "Hydrogen Sensitive MOS Structures," Linköping Instr. (Sweden) 1, 20 (1980).
- [20] K. Dobos and G. Zimmer, "Performance of Carbon Monoxide Sensitive MOSFET's with Metal-Oxide Semiconductor Gates" IEEE, ED-32, 7, July (1985).
- [21] 清山哲郎 外, 化學センサ, 講談社, 東京 (1962).
- [22] 李德東, 南基弘, "CO가스 檢知素子の 製造 및 그 特性", 새 물리, 21, 3, Sept., (1981).
- [23] Y. Mizokawa and S. Nakamura, "Chemisorption Phenomena of Oxygen and Hydrogen on Tin Oxide Powders," Applied Physics, 15, 8, pp. 17-28 (1972).
- [24] M. Nitta et al, "Propane Gas Detector Using SnO₂ doped with Nb, V, Ti or Mo," J. Electrochemical Soc., 125, pp.

- 1676-1679 (1978).
- [25] 孫炳基, 李德東 外, “가스 感知素子 開發을 위한 研究”, 韓國電子技術研究所 研究報告書, 12(1983).
- [26] 李德東 外, “SnO₂/ZnO/ThO₂ 세라믹 CO가스검지 소자의 제조 및 특성”, 1983년 전자공학회 추계 종합학대회논문집, 6, 2, 281~283 (1983).
- [27] 孫炳基·李德東 外, “ISFET 및 반도체가스검지 소자 개발에 관한 연구”, 과학기술회 중간연구보고서, pp. 106~115, (1985).
- [28] 李德東 外, “SnO₂/Pt 후막형 CO가스 검지소자” 대한전자공학회 추계종합학술대회 논문집, pp. 123~125 (1985).
- [29] 李德東 外, “Ag-SnO₂ 박막 CO가스검지소자” 대한전자공학회 추계종합학술대회 논문집, 27~30 (1984).
- [30] 李德東 外, “SnO₂/Pd 박막가스검지소자” 대한전자공학회 반도체 및 부품연구회 학술발표논문집, 117~119 (1985).
- [31] 李德東 外, “ZnO 박막가스 검지소자”, 대한전자공학회 하계종합학술대회 논문집 (1985)
- [32] J.L. Vossen and W. Kern, Thin Film Processes, pp. 257-320, (1978).
- [33] R.A. Colclaser, Microelectronics Processing and Device Design, pp. 110-111, (1980).
- [34] Proceeding's of the International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka, Japan (1983). *

◆ 用語 解説 ◆

리니어 스위치 어레이 (Linear Switched Array)

탐측 소자의 한 군에 펄스 전압을 차례차례 연속적으로 가함으로써 작동하는 리니어 어레이

빔 프로파일러 (Beam Profiler)

3 차원적으로 반사파의 진폭 정보를 플롯하는 장치

스캔 라인 (Scan Line)

전자 빔에 의하여 만들어진 spot이 일정한 스피드로 영상위를 움직이므로써 생기는 선

스캔 콘버터 (Scan Converter)

그레이 스케일 화상을 저장하여 TV 모니터에 묘출시킬 수 있는 장치

음향 광학 기기 (Acousto-Optics)

음파와 광의 상호 작용을 이용하는 음파 측정 장치

센서 (Sensor)

외부로부터의 입력 신호를 전기 신호로 변환하는 소자

효소 센서

생물의 부분인 단백질 분자는 특정한 물질에만 반응한다. 예를 들면 효소는 어떤 특정한 물질의 반응을 선택적인 촉매로써 작용하는 단백질이다. 이러한 효소의 식별성을 이용한 센서

광 센서

반도체를 사용한 광도전 효과 또는 광기전력 효과를 이용한 센서이며, 포토 다이오드, 포토 트랜지스터 등이 있고 광조사에 의해 반도체 pn 접합단에 발생하는 전압 혹은 전류를 출력으로 관측한다.

태양 센서

태양이 어느 방향에 위치하고 있는가를 태양 광의 입사 각도로 판정하는 센서