

## SnO<sub>2</sub>계 일산화탄소 가스 감지 소자의 주위온도, 습도 의존성에 관한 연구

정형진·김종만·이전국  
한국과학기술연구원 무기재료연구소  
(1990년 6월 18일 접수)

---

### Dependency of SnO<sub>2</sub> System Carbon Monoxide Gas Sensor on the Atmospheric Temperature & Humidity

Hyung-Jin Jung, Jong-Man Kim and Jeon-Kook Lee  
Inorganic Materials Lab., KIST  
(Received June 18, 1990)

#### 요 약

가스 감지 기능을 갖는 SnO<sub>2</sub>계 반도체성 센서 중에서 주위 온도 및 습도에 대한 영향을 줄이고 동작온도를 낮추기 위하여 SnO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 택하여 조사하였다. 감지물질을 알루미나 튜브 위에 도포하고 그 위에 고결체를 침적시킨 후 750°C에서 소결하였다. 용적이 일정한 용기 내부의 습도와 온도를 조절하고 일산화탄소 가스를 flow method로 넣어 센서의 감도변화를 관찰하였다. 이 결과 94SnO<sub>2</sub>+5ThO<sub>2</sub>+1PdCl<sub>2</sub>(wt%) 조성에서 고감도와 동작온도를 150°C로 낮추었으며, 또 습도와 주위온도가 증가할수록 센서의 저항이 감소하고, 습도가 높은쪽에서 발진현상도 나타내므로 온·습도에 대한 의존성이 큼을 알 수 있다.

#### ABSTRACT

SnO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensing ceramic systems were studied in order to lower the operating temperatures and reduce the dependence of ambient temperatures and humidities.

Sensing materials were coated by brush on the alumina tube followed by the impregnation of solidifier (ethylsilicate). Coated species were dried and sintered at 750°C for 30min. carbon monoxide gas detecting sensitivities were measured in various ambient temperatures and humidities.

In the composition of 94SnO<sub>2</sub>-5ThO<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub> system carbon monoxide gas detecting sensors showed the highest detecting sensitivities and the lowest operating temperature(150°C). As the ambient temperatures and humidities were increased, sensitivities were decreased.

Because the oscillation effects were observed at high humidities, it was suggested that the sensitivities of sensors depend greatly on the humidities.

---

## 1. 서 론

인간의 5감을 기본으로 하는 감각적 기능 중 후각을 대체하고 부족한 후각기능을 보완하는 기능성 세라믹스로서 가스 감지 소자가 일산화탄소, LPG, LNG 등을 감지하므로 인명과 재산을 보호하는 방법으로 중요시 되고 있다.

가스감지소자의 용도는 방화용으로 부터 자동제어, 기계장비의 자동화 등에 이용되고 있으며, 피검 가스로는 일산화탄소, LPG, LNG, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NOx, SOx 등 다양하다<sup>1)</sup>. 현재 일산화탄소 가스 감지소자 재료로는 대부분 n-type 반도체 물질인 SnO<sub>2</sub>계를 이용하고 있으며, 국내의 학자들로 부터 많은 연구가 진행되고 있다. 일산화탄소가스 감지소자에 요구되는 항목은 (1) 일산화탄소가스에 대한 고감도, (2) 낮은 동작온도, (3) 선택성(다른 가스와의 구별 능력), (4) 주위온도와 주위습도에 대한 낮은 의존성 등이 있다.

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 일산화탄소 가스 감지에 있어 온도 및 습도의 영향을 조사함으로써 그 내구성과 신뢰성을 알아보았다. 이때 가스감지소자의 전기 전도도 변화량을 관찰하였으며, 특히 일산화탄소가 피검되었을 때 일어나는 발진현상과 SnO<sub>2</sub> 표면에서 수산화물의 반응에 따른 저항 감소현상이 가스감지소자에 미치는 영향을 조사하였다. 또 높은 작동온도에서 장시간 사용시 일어날 수 있는 열화현상을 막고 소오전력을 낮추기 위하여 동작온도를 낮추고자 하였다<sup>2)</sup>.

## 2. 실험방법

### 2.1. 소자의 제조

본 실험에서 사용한 시약은 일본 Rare Metallic Co. Ltd.의 SnO<sub>2</sub>(99.9%), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%), 일본 Inuicho Precious Metals Co. Ltd.의 PbCl<sub>2</sub>(G.R)와 미국 Alfa Products.의 ThO<sub>2</sub>(99.9%)였다. 이 중 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> 및 ThO<sub>2</sub>는 평균입경이 1μm 이하가 되도록 알루미늄 불밀을 이용하여 미분쇄하였으며, PdCl<sub>2</sub>는 수용액으로 사용하였다. 위와 같이 준비된 원료는 Table 1과 같이 정해진 조성에 따라 agate mortar로 균일하게 혼합하여 400-500℃에서 1시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 agate mortar로 다시 미분쇄 한 다음 paste 분산매를 증류수로 하여 슬러리를 제조하였다.

알루미늄질 원통형 절연 튜브 위에 Fig.1과 같이 0.7

mm의 간격을 두고 백금페이스트를 바른 후, 직경 0.1mm의 백금선을 전극 양쪽에 연결한다. 제조된 SnO<sub>2</sub>계 페이스트를 한개의 소자에 대해 약 4-5mg 정도의 페이스트를 알루미늄 튜브 위에 0.5mm 두께정도로 도포하였다. 사용한 알루미늄 튜브의 내경은 0.8mm, 외경은 1.2mm, 길이는 4mm이며, 백금-paste는 Ferro Co. Ltd. (VITR-AU-Less 4082-C)로서, 이를 1300℃에서 10분간 유지시켜 전극과 리드선을 부착시켰다.

페이스트를 바른 소자를 공기 중에서 24시간 건조 후, 다공질 소자의 기계적 강도를 높이기 위하여 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : 0.3% HCl = 65 : 27 : 8 조성의 고결재물 소자표면에 침적시켜 실온에서 12시간 이상 건조함으로써 기계적 강도를 증진시켰다<sup>3-5)</sup>.

10℃/min 승온속도로 750℃에서 30분간 열처리하고 원통형 가스감지소자 내부에 Fig.1과 같이 나선형의 가열선을 장입하여 가스감지 측정시 소자가 가열되도록 하였다. 가열선은 직경 0.07mm의 Ni-Cr 선을 외경 0.6mm의 코일로 만들어 30Ω이 되도록 구성하였다.

### 2.2. 특성측정

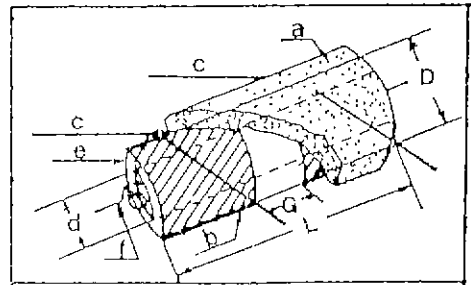
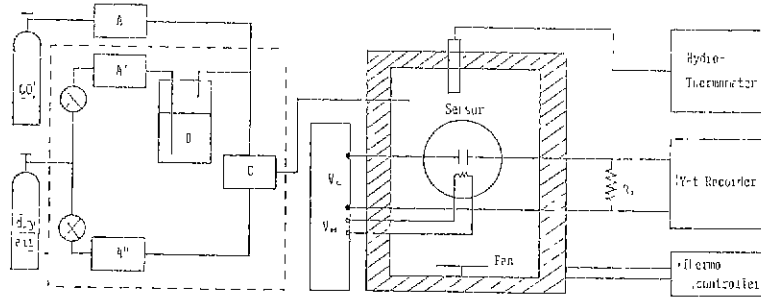


Fig. 1. Structure of gas sensor.

a : sensing materials, b : printed electrode, c : Pt lead wire(0.1mmφ), e : steatite tube, f : heating coil  
d : 0.8mm, D : 1.2mm, G : 0.7mm, L : 4.0mm.

Table 1. Batch Compositions of Sample. (wt%)

Component Samples No.	SnO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S-1	92	7	1	—
S-2	94	5	1	—
S-3	98	1	1	—
S-4	84	5	1	10



A, A', A'' flowmeter B 프화조 C mixer

Fig. 2. Schematic diagram of the measuring system.

Table 2. Gas Used in Measurement.

Gases	Chemical Formula	Purity	MHG. Co.
Mathane	CH <sub>4</sub>	99.97%	Matheson Co.
Prorane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	99.5 %	"
n-Butane	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	99.5 %	"
Hydrogen	H <sub>2</sub>	99.5 %	국내
Carbon monoxide	CO	5.1vol. %	국내(N <sub>2</sub> balance)

2.2.1. 측정장치의 제작

Fig. 2와 같은 측정 장치로 피검가스의 농도변화와 그 농도에서 주위습도와 주위온도 변화에 따른 저항값을 측정하였다. Table 2 같은 가스를 사용하였으며, 특히 일산화탄소가스는 실험시 사고예방을 위하여 Table 2에서 보인 바와 같이 질소 가스로 희석시킨 일산화탄소 가스(5.1%)를 사용하였다.

건조용기를 이용하여 A'로는 포화조(H<sub>2</sub>O)를 거쳐 측정 장치에 유입되며, A''는 건조공기(dry air)를 직접 측정장치 내로 유입시켜 측정장치 내의 습도를 조절하였다<sup>9)</sup> 측정용기는 Ni-Cr 선으로 감고 그 위에 석고 붕대를 감아 고정시켜서 주위온도를 조절하였다. 측정 용기로는 유리병(3l)를 사용하였고 용기 중앙에 감지소자를 고정할 수 있도록 받침대를 설치하였으며 용기내에서 가스가 균일하게 분포될 수 있도록 소형 fan 을 부착하였다. 사용된 전원은 소자의 백금 전극 양단에 직류 10V 전압(V<sub>C</sub>)을 인가하였고 가열선 양단에도 직류 전압(V<sub>H</sub>)을 인가하여 소자에 유지되는 온도를 조절하였다. 이때 소자의 온도는 K-type 열전대를 소자에 밀착시켜 측정하였다.

2.2.2. 감지소자의 특성측정

유입되는 가스의 속도는 일산화탄소일 경우 100ppm/min, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 등의 가스는 1000ppm/min으로 하였다. 유입된 가스 증가에 따른 소자의 저항 변화를 측정하기 위하여 전압검출법(電壓檢出法)<sup>7,8)</sup>을 사용하였고, 이때 사용된 부하 저항은 4kΩ을 연결하였다(Fig. 3). 소자에 직렬로 연결된 부하저항을 사용하였고, 소자 저항이 변화하면 부하 저항에 걸리는 전압이 변화하므로 Y-t recorder로 기록하였다. 소자 특성을 측정할 때 이미 보고된 내용중 장시간 사용시 소자의 열화현상으로 수명이 단축되는 유의점 때문에 소자의 표면온도를 100~300℃까지 변화시켜 최고의 감도와 선택성이 구별되는 최적의 동작온도를 찾는 실험을 소자 저항값(R<sub>air</sub>)를 기준으로 하여 각 가스농도에서의 소자 저항값(R<sub>gas</sub>)의 비(R<sub>gas</sub>/R<sub>air</sub>)로<sup>10)</sup> Fig. 2의 기본 측정회로에 따라 R<sub>X</sub>(소자저항) 값을 아래식(1)에 의해 구하였다.

$$R_s = R_L (V_c / V_{RL} - 1) \dots\dots\dots (1)$$

여기서, R<sub>S</sub> : Sensor Resistance

R<sub>L</sub> : Load Resistance

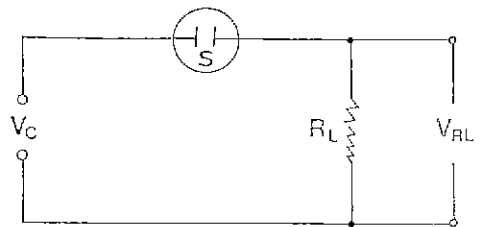


Fig. 3. Measuring circuit for gas sensor.

S sensor R<sub>L</sub> : load resistance  
 V<sub>C</sub> circuit voltage V<sub>RL</sub> output voltage

### 3. 결과 및 고찰

R<sub>air</sub> 상태에서 R<sub>gas</sub>/R<sub>air</sub>의 값이 적어질수록 높은 감도를 갖는다고 할수 있는데 Fig.4는 일산화탄소 가스농도가 증가할수록 R<sub>gas</sub>/R<sub>air</sub> 값이 전반적으로 감소한다. S-2 조성이 가장 좋은 결과를 얻었으며, 이 조성은 SnO<sub>2</sub>를 모물질로 하였고 일산화탄소 가스에 대한 감도 증감제로 ThO<sub>2</sub>를, 활성촉매로 PdCl<sub>2</sub>를 사용하였다. 그러나, SnO<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>의 3조성에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 소자(S-4)는 예상 외로 감도 증진에 도움이 되지 않았다. Fig.5는 가스 감지소자 표면온도에 따른 영향을 알아보았다. 선택된 시편(S-2)을 100℃~300℃까지 표면온도를 조절하여 측정 한 결과 표면 온도가 150℃에서 R<sub>gas</sub>/R<sub>air</sub>=0.15 정도의 매우 높은 감도를 갖는 것으로 보아 최적의 동작온도를 나타냈었고, 표면온도가 낮은 온도에서 높은 온도로 증가할수록 부하저항 양단에 걸리는 전압증가 현상이 적어졌다.

Fig.6은 SnO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>계(S-2) 3조성에서 일산화탄소 가스 이외의 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 등의 가스에 대하여 선택성을 관찰한 것이다. CH<sub>4</sub>의 경우 감도가 세 일 나쁜 경향을 보였는데 이는 여러 가스 중에서 화학적으로 안정한 형태를 이루고 있기 때문이고 그외의 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, H<sub>2</sub> 등의 환원성 가스가 일산화탄소보다 나쁜 것은 新田正義<sup>11)</sup> 등의 이론처럼 일산화탄소 가스에 대한 증감제로 작용한 ThO<sub>2</sub>의 영향으로 생각한다.

Fig 7은 상대습도가 약 60% 이상에서 일산화탄소 가스에 대한 출력전압의 발진현상(ocsillation)을 나타낸다.

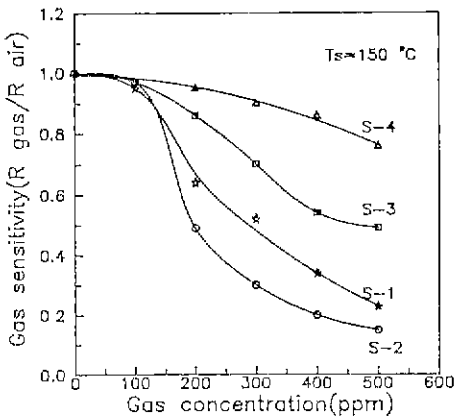


Fig 4. Sensitivity to CO gas for the gas sensors with different compositions.

이 발진현상은 SnO<sub>2</sub>에 ThO<sub>2</sub>가 첨가될 때 나타나는 현상으로 보고되었으며<sup>12,13)</sup>, SnO<sub>2</sub>에 촉매로 사용된 Pd의 도움으로 일산화탄소 가스가 이산화탄소로 산화될 때 이산화탄소의 양이 주기적으로 변동됨에 따라 발진현상이 나

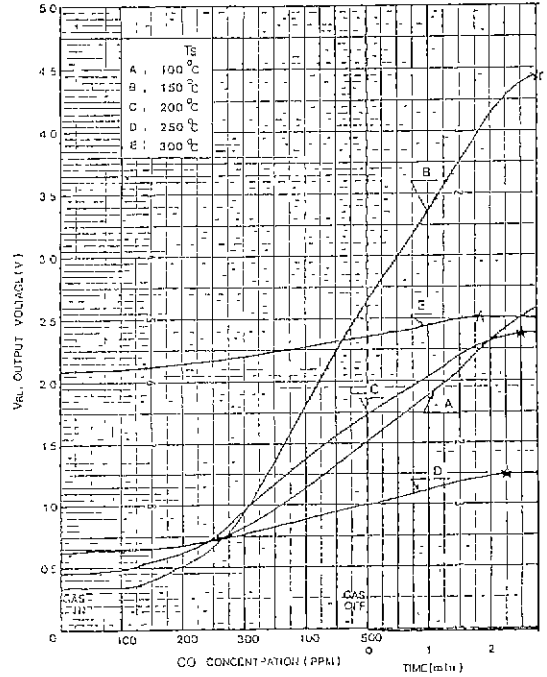


Fig.5. Gas response characteristics to CO gas for various surface temperatures of sensor.

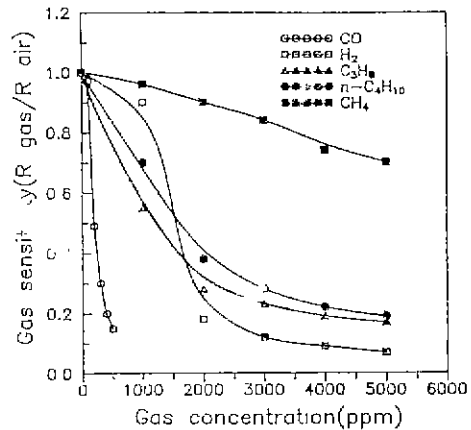


Fig.6. Gas sensitivity characteristic to CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CH<sub>4</sub> for gas sensor (Ts=150°C).

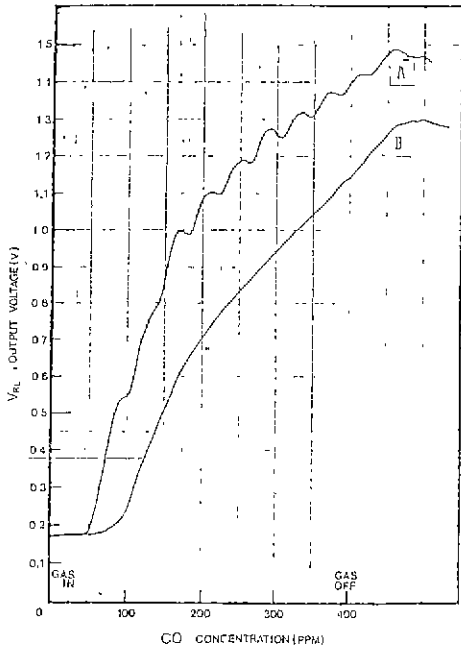


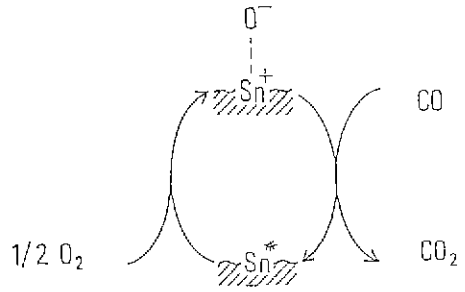
Fig.7. Oscillation phenomenon of output voltage at 150°C of the sensor temp. for CO gas. (A=R.H.>60%, B : R.H<60%)

타한다고 보고 되었다<sup>14)</sup>. 그러나 지금까지 명확한 발전현상은 일산화탄소 가스만의 특이한 현상이고 일산화탄소 가스농도와 감지소가 표면 온도에 의존한다. 또, 인가전압에 의존하며 감지소자 표면 상태에도 상당한 의존성을 갖고 있는 등으로 요약될 수 있지만 본 연구에서는 앞이나타낸 4가지 이외의 새로운 형태의 발전현상을 발견하였다. 그 이유는 Fig.8처럼, 금속이온과 산소결합보다 금속이온과 수산기의 결합능이 더 강하여 Si와 OH<sup>-</sup>가 결합되는 구핵 반응<sup>15)</sup>과 같이 Sn에 OH<sup>-</sup>가 결합되고 다시 소자에 가해지는 열에너지로부터 식(2)처럼 수산기가

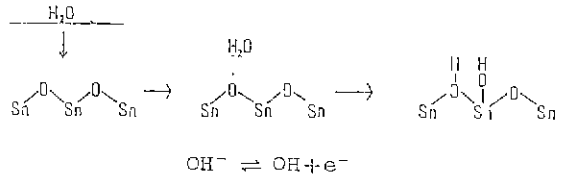


전리될 때 전자가 생성되므로 n-type 반도체의 carrier가 증가된다. 즉 공기 중에 상대습도가 높아지면 carrier 농도가 증가되고 또 전기 전도현상이 증가된다고 생각한다.

또 Nitta<sup>6)</sup>등은 일산화탄소 가스를 함유한 공기중에서 SnO<sub>2</sub> 표면의 흡탈착 산소에 의해 저항이 감소 및 증가 현상이 반복되므로 발전현상이 일어나는 것으로 설명하였다. 그러나 이때 상대습도가 증가되어 일어나는 저항증가



A possible scheme of CO oxidation on SnO<sub>2-x</sub> surface.<sup>9)</sup>



Adsorption model of water molecule.

Fig.8. Model of resistance change on SnO<sub>2</sub> surface.

현상이 동시에 일어나 저항감소와 저항증가의 폭이 커지는 복합현상이 발전현상을 지배한다고 생각한다.

200ppm 일산화탄소 가스 농도에서 약 3시간 정도 일체가 호흡작용과 함께 노출되면 구토 및 두통 증세가 나타나는데, Fig.9는 S-2 조성의 소자를 표면온도 150°C로 가

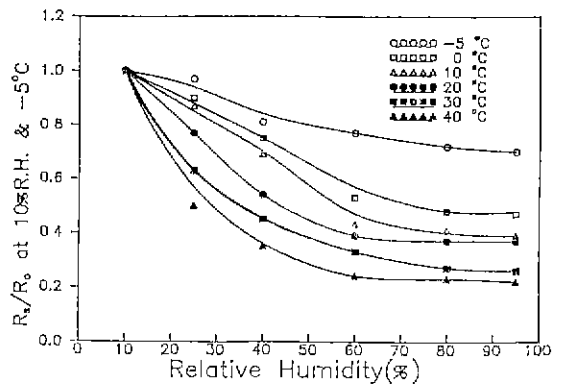


Fig.9. Dependence of temperature & Humidity on the sensitivity to CO gas.

(R<sub>0</sub> : sensor resistance in 200 ppm of CO gas

R<sub>s</sub> ; sensor resistance in 200 ppm of CO gas at different temp. & humidity)

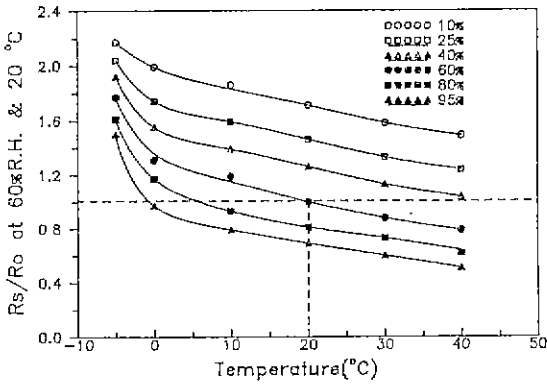


Fig.10. Humidity dependence of sensitivity to CO gas for different temperatures.

하고 상대습도 10%, 주변온도가 -5℃일 때를 R<sub>0</sub>로 하여 습도가 증가할수록 소자의 저항값이 낮아지는 현상을 나타내었으며, 상대습도가 60% 이상에서는 주위온도가 변해도 소자의 저항값이 많은 변화가 없었다. 그 이유는 수산기가 소자 표면에 포화되는 현상으로 생각하며, 또 상대습도가 증가할수록 낮아지는 저항값들은 Fig.3-5에서 나타냈듯이 n-type 물질인 SnO<sub>2</sub>에 carrier(e<sup>-</sup>)가 증가되어 전기 전도도 양이 증진되는 현상으로 상대습도, 즉 공기중에 습도의 변화에 따른 의존도가 높음을 알 수 있다. 일산화탄소 가스 200ppm에서 상온상습인 주변온도 20℃, 상대습도 60%를 R<sub>0</sub>로 하여 주위온도가 -5℃에서 -40℃까지 변화시켰을 때 측정된 것이 Fig.10과 흡사한 현상이 나타나는데, 이는 H.E. Mathews<sup>16),17)</sup> 등의 이론처럼,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/KT) \dots\dots\dots (3)$$

- 여기서,  $\sigma$  : 전도도
- $\sigma_0$  : 상수
- E : 활성화 에너지
- k : 볼츠만 상수
- T : 절대온도

전기전도도의 표현을 식으로 나타낼 수 있다. 위 (3)식에서 소자표면 온도가 증가할수록 전기전도도가 증가하는 것으로 나타난다. 그러나 이러한 현상은 소자 표면온도 뿐 아니라 주위온도에 의해서도 똑같이 적용되며 소자의 저항은 주위온도가 증가할수록 감소된다고 생각한다. 본 실험에서도 주위온도가 증가하면 점차적으

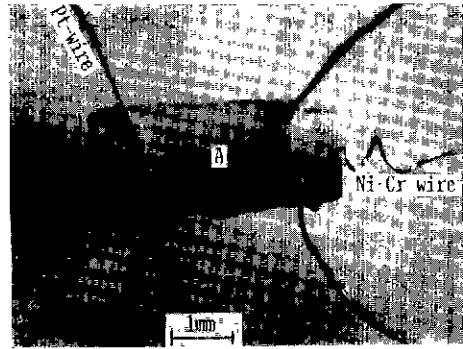


Fig.11. Photograph of CO gas sensor.

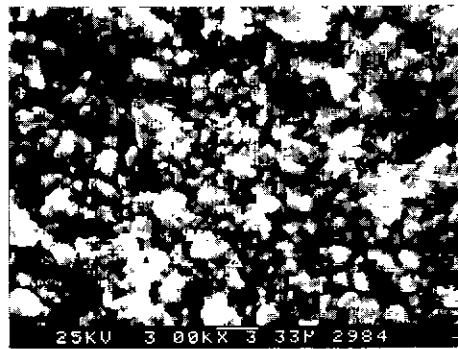


Fig.12. SEM photograph of surface of CO gas sensor point A in microstructure of Fig.11.

로 소자의 저항이 감소하는 현상으로 나타내었다.

Fig.11은 S-2 조성을 가진 소자의 모습이고 Fig.12의 point A를 확대한 SEM 사진을 나타내었는데, 이는 가스 감지 소자의 표면에서 가스가 흡탈착이 용이하도록 다공질 표면임을 알 수 있었다. 또, 다수의 기공을 갖기 위해 낮은 온도(750℃)에서 소성하였기 때문에 입자들이 점 접촉(point contact)에 가까운 상태로 쌓여져 기공이 형성함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 가스감지 소자의 저항변화를 주위온도, 상대습도의 변화에 따라 조사함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SnO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub> 계에서 94 : 5 : 1(wt.%)의 조성이 일산화탄소 가스감지 소자로써 가장 감도가 우수한 조

성임을 알았으며,  $\text{In}_2\text{O}_3$ 가 첨가시 일산화탄소 가스에 대한 감지능력이 저하된다.

2) 일산화탄소 가스에 대해 감도가 우수한 S-2 조성의 최적 감지온도(동작온도)가  $150^\circ\text{C}$ 이고, 이 온도에서 다른 가스와 구별되는 선택성이 높음을 알 수 있었다.

3) 소자의 동작온도를  $150^\circ\text{C}$ 로 하여 측정된 결과를 통해 주위온도가 상대습도가 증가할수록 전기전도도가 증가되는 현상을 머루어 보아 주위온도와 상대습도에 대한 의존도가 큼을 알 수 있다. 특히 주위습도가 60% 이상 증가되면 포화현상이 나타나는 것과 소자제조에 따라 다소 차이는 있겠지만 상대습도가(60% 이상) 증가하며 발전현상과 함께 감도가 증가되는 현상을 나타내었다.

4) 상업적으로 가스감지 소자가 활용되려면 주위온도와 주위습도에 대한 보상장치가 필요함이 사료된다

## REFERENCES

1. N. Taguchi U.S. Patent No.3695848 (1972).
2. 武田義章, "電子材料" **16** (5) 114 (1977)
3. T. Nakasaka, "SnO<sub>2</sub> Gas Sensor Used Thick Film Technology( I ) Gas Detective Properties," Nihon Daigaku Seisankogakubu Hokoku, **10**(1) 103-107 (1977).
4. M. Nitta, "Thick Film CO Gas Sensor," IEEE Transactions on Electron Devices, ED **26**(3) 219-249(1979).
5. T. Oyabu, "Development of Tin Oxide Gas Sensor & Monitoring System," Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensor, Vol. 17, 18-23(1983).
6. A. Wexler, "Divided flow. Low-Temperature Humidity Test Apparature," *J. Res. Nat. Bur. Stand*, **40**, pp.479-486 (1948).
7. T. Seiya, "Gas Detection by Activated Semiconductive Sensor," *Denki Kagaku*, **40** (3) 244-249 (1972).
8. Lipeide, "Methane Sensitive Semiconductor & detector," Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensor, Vol.17, 62-66 (1983).
9. 五百歳, "セラミクス 가스센서 評價法, エレクトロニク セラミクス, 86.1月號, セラミクス 評價技術特集, p.39-40 (1986).
10. T. Oyabu, "SnO<sub>2</sub>-Based Gas Sensors Used Thick Film Technology Dielectric Properties," Nihon Daigaku Seisankogakubu, *Hokoku* **10** (2) 137-143 (1977).
11. 新田正義, "가스選擇特性に 對する ThO<sub>2</sub>의影響," (9) 2, (1976).
12. M. Nitta, "Ocsillation Phenomenon in ThO<sub>2</sub>-Doped SnO<sub>2</sub> Exposed CO Gas," *J. Appl. Phys. Lett.* **39** (9).
13. S. Kanefusa, "Ocsillation Phenomenon in a SnO<sub>2</sub>-Based Gas Sensor," Proc. Intern. Meeting on Chem. Sensors, Vol 17, 84-89.(1983).
14. B.C. Sales, "Ocsillatory Oxidation of CO Over Pt, Pd & Ir Catalysts ; Theory," *J. Surface Science*, **114**(2/3), 381-394 (1982).
15. S.M. Budd, *Phys. Chem. Glasses*, **2**, 111 (1961).
16. HE. Mathews, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 653, (1968).
17. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5th ed, p.230 (1977).