

## 가스 감지소자의 감지특성 ( I )

— 미립분말로 제조한 소자의 특성 —

### Sensing Characteristics of SnO<sub>2</sub> Fine Particle Gas Sensor

이 상 기\* · 최 순 돈\* · 김 규 호\*

(Sang-Gi Lee, Soon-Don Choi, Kyoo-Ho Kim)

#### 요 약

SnO<sub>2</sub>를 모체로 한 가스 감지소자의 가스 감지특성을 여러 가스에 대하여 조사하였다. 2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력에서 성형한 pellet형 소자를 온도 500°C-800°C 범위에서 1-5시간 동안 소성시켰다. 이때 소자의 Pd함량은 0.0wt%에서 1.0wt% 까지 변화되었다. 측정온도에 대한 감도의 의존성 및 가스에 대한 응답시간등도 조사하였다. 여러 감도변수에 따른 소성온도의 영향을 SnO<sub>2</sub> 분말의 소결성으로 설명하였다.

#### ABSTRACT

The gas-sensing characteristics of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors have been examined for some gases. Small pellets prepared by cold-pressing at a pressure of 2 ton/cm<sup>2</sup> were fired for 1-5 hr at different firing temperatures from 500 to 800°C. Palladium contents of the sensor were varied from 0.0 wt% to 1.0wt%. The temperature dependence of the sensitivity and the time response to those gases have also been measured. The influence of the firing temperature of the sample on the sensitivity parameters was interpreted by taking into account the sinterability of the SnO<sub>2</sub> powder.

\* 영남대학교 금속공학과

\* 본 연구는 한국 학술진흥재단 연구비에 의해 이루어졌기에 이에 감사를 드립니다.

## I. 서론

가스 감지소자란 공기중에 함유된 특정가스를 전기적 신호로 감지 또는 정량하는 소자이다. 이러한 소자들은 피검가스와 고체표면간의 화학적 현상을 이용하는 것이 대부분이며, 반도체 가스감지소자의 재료로서는 SnO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등을 들 수 있다. 1962년 일본의 Seiyama등은<sup>1)</sup> ZnO 박막 가스감지소자를 연구 개발하였으며, 동년 Taguchi가<sup>2)</sup> SnO<sub>2</sub>를 모물질로 한 가스감지소자의 연구를 시작하였다. 그후 1972년 Taguchi는 SnO<sub>2</sub> 세라믹형 소자의 실용화를 실현함으로써 현재까지 널리 사용되는 TGS(Taguchi Gas Sensor) 보급의 계기를 마련 하였다.

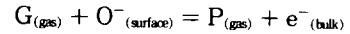
대표적인 상업용 환원성가스센서의 생산공정은 사염화주석(SnCl<sub>4</sub>)에 물과 수용성 암모니아(NH<sub>4</sub>OH)를 가하여 α-주석산을 얻고 이를 하소한 후, 염화팔라듐(PdCl<sub>2</sub>) 및 binder를 첨가하여 알루미늄에 도포하고 500°C~1000°C에서 수분간 소성시켜 최종 소자형태를 얻는 공정이다. 소자를 형태별로 분류하면 후막형<sup>3-4)</sup>, 박막형<sup>5-7)</sup>, 소결체형<sup>8)</sup>이 있다.

일반적으로 가스센서가 갖추어야 할 조건은, 높은 가스감지도, 빠른 감지속도, 안정성, 낮은 전력손실, 긴 수명, 낮은 측정온도 의존성, 낮은 습도 의존성, 가스선택성 등이다.<sup>9)</sup> 그러나 대부분의 공정 및 제조방법이 특허화되어있어 이에 대한 상세한 연구가 절실하게 요구되고 있다.

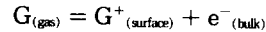
가스감지용 반도체형 산화물중 가장 널리 알려진 산화물로는 SnO<sub>2</sub>를 들 수 있고 이는 n형 반도체로서 rutile구조를 가진다.<sup>10)</sup> 가스센서는 이러한 반도체가 환원성가스와 접촉할 때 전기전도도가 증가함을 이용하고 있다. 가

스 감지소자의 가스 감지기구는 아직 연구단계에 있고, 다음은 Clifford<sup>11)</sup>에 의해 현재까지 알려진 감지기구를 분류한 것이다.

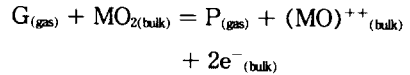
1) 환원성가스(G<sub>(gas)</sub>)가 소자표면의 흡착산소와 반응하여 제3의 환원성가스(P<sub>(gas)</sub>)를 생성하고, 이 반응에 의해 산화물 반도체의 전자를 부여하여 전기전도성을 증가시킨다.



2) 산화물 반도체와 접촉하는 환원성가스 자체가 전자도너(electron donor) 역할을 한다. 그 가스는 센서표면에 흡착되어 반도체의 전도대에 전자를 부여함으로써 전도성을 증가시킨다.



3) 피검가스가 defect reaction에 의해 stoichiometry를 변화시키고, 이 반응으로 자유전자가 생겨난다.



마지막 가설은 환원성가스가 산화물 반도체와 직접 반응하기 보다는 흡착산소와 반응을 암시하고 있다. 가스에 의해 흡착산소의 농도가 변화하고 이것이 산화물의 전자농도를 변화시킨다. Clifford에 의하면 센서의 가스 감지거동은 이와 같은 모델에 의해 가장 잘 설명될 수 있다고 하였다. 그외 첨가물로 Pt, Pd, Ag등의 촉매를 사용할 때는 이 촉매들이 반응가스들의 활동도를 증가시키거나 전자도너 혹은 억셉터 역할을 하여 감도를 증가시키는 역할을 한다.<sup>12)</sup>

본 연구에서는 시약용 SnO<sub>2</sub>로 부터 얻은 미립분말로부터 소결체형 소자를 제조하고, 그 소자의 가스감지특성을 조사하였다. 가스 감도측정을 위한 변수로, 주어진 분말형태, 소자에 대한 촉매함량, 측정온도 및 소성조건

등을 선택하였으며, 먼저 최대감지조건을 잡은 후, 가스함량에 따른 가스들의 상대감지효과를 검토하였다. 사용된 가스는 수소(H<sub>2</sub>), 프로판가스(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), 메탄가스(CH<sub>4</sub>), 아세틸렌가스(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 등이다.

## II. 실험 방법 및 측정

### 2-1. 소자제조

출발원료로 cp grade의 시약용 SnO<sub>2</sub>(Junesi)를 사용하였으며, 촉매로서는 PdCl<sub>2</sub>(Inuishi)를 사용하였다. 먼저 Pd함량이 0.0-1.0wt% 범위가 되게 두 물질을 정량하여 섞은 후, 분산제로 탈이온수를 사용하여 교반하면서 48시간 혼합하였다. 이것을 90°C에서 12시간동안 건조시키고, 이 물질을 600°C에서 5시간동안 공기중에 하소 시켰다. 하소된 분말을 선별(screening)하고 정량하여, 직경 10mm의 WC die에서 유압프레스로 2ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 pellet 모양으로 성형 시켰다. 성형된 소자는 주어진 온도(500°C, 600°C, 700°C, 800°C)에서 주어진 시간(1hr, 3hr, 5hr)동안 소성 시켰다. 소성된 소자의 전극을 만들기 위해 2mm 간격을 두고, 5000Å 두께의 Au를 10<sup>-4</sup> torr의 진공도에서 진공 증착 하였다. 또한 소자를 안정화시키기 위해, 측정온도와 동일한 온도 및 측정조건에서 24시간이상 안정화 처리를 실시 하였다. 12시간 이후는 안정화 현상을 보였으므로 본 실험에서는 1-3일간 안정화 처리를 실시하였다.

### 2-2. 소자의 물성 측정 및 미세구조 관찰

분말의 크기 및 형상을 측정하기 위해 분말을 Sodium hexa-metaphosphate 분산매에 넣고 초음파 세척기로 12시간동안 분산 시킨 후, TEM사진을 통해 관찰하였다. 소결체의

기공율은 ASTM C373-72에 명시된 방법을 이용하여 측정되었다. 여기에서는 일반적으로 사용되는 단위부피당 열린 기공율 대신, 단위 표면적(unit surface area; USA)당 열린 기공율을 사용하였다.

% porosity per USA =

$$\frac{\text{saturated weight} - \text{dry weight}}{\text{surface area}} \times 100$$

이 기공율을 택한 이유는, 본 연구에 해당되는 SnO<sub>2</sub>센서의 감지기구는 표면제어에 의해 일어나며, 주어진 표면에 대한 열린기공율이 클수록 가스감지도가 커질 것으로 예상되기 때문이다. 소자의 표면구조를 관찰하기 위해 SEM과 TEM을 사용하였다.

### 2-3. 측정장치 및 측정방법

가스감지 측정장치는 Nitta등<sup>13)</sup>의 장치와 동일하다. Fig. 1은 제조된 소자의 가스감지 측정용 실험장치도이다.

측정상자내 순수 내용적은 10 liter이며, 가스주입구는 실리코 고무로 만들었고 주입된 가스를 확산시키기 위해 소형 선풍기를 사용하였다. 소자온도는 온도조절기를 사용하여 ±1°C 이내로 조절하였다. 환원성 가스농도에 대한 소자의 저항변화를 조사하기 위해 직류 전원공급기로 표준저항을 직렬 연결하였다. 이때 소자 자체가 전압원에 의해 가열되는 것을 피하기 위하여 1.5V의 낮은 전압을 공급하였다.

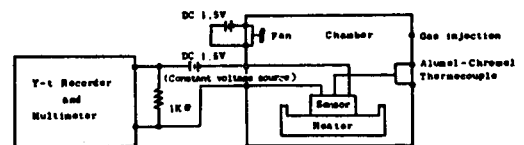


Fig. 1. Schematic diagram of the measuring system.

Table 1. Gases Used

Gas	Purity(%)	Supplier
H <sub>2</sub>	99.999	Union gas
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	98.000	"
CH <sub>4</sub>	99.900	"
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	99.900	"

작업순서로는 먼저 가열된 열판 위에 가스 감지소자를 두고 환원성 가스를 주입한 뒤, 소형선풍기를 작동시켜 상자내의 가스농도를 균일하게 하였다. 다음 소자의 전기적 특성을 관찰하기 위해, 일정전원 및 부하저항과 직렬 연결된 소자의 양단에 나타난 전압변화를 Y-T 기록계와 밀티미터로 읽어 소자의 저항변화를 측정하였다. 측정된 저항은 다음과 같이 감도(S)로 표시하였다.

$$S = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \times 100$$

여기서 R<sub>0</sub>는 가스를 주입하기 전의 소자저항이고 R<sub>g</sub>는 가스를 주입한 후 평형치에 이를 때의 소자 저항이다.

본 실험에 사용한 가스의 순도와 구입처는 Table 1과 같다.

### III. 결과 및 고찰

미립분말로 제조한 가스감지소자를, 안정화 처리후 가스감지특성을 조사하기 위해 측정온도를 100°C~400°C 소자내 Pd함량을 0.0~1.0 wt%, 소성온도를 500°C~800°C, 소성시간을 1~5시간으로 하여, 최적가스감지 조건을 조사하였다. 주어진 변수에 대해 3개의 소자를 제조하여 가스감지 특성을 조사함으로써, 제조공정에 따른 재현성(reproducibility)을 점검하였다. 이결과 모든 경우에 대해 감도가 ±2% 이내로 좋은 재현성을 보여 주었으며, 최종적



(X 1500)

Fig. 2. Transmission electron micrograph of SnO<sub>2</sub> powder.

인 결과는 각 3개의 자료를 평균하여 나타내었다.

#### 3-1. 미립분말 및 소자표면의 특성

위의 기술된 측정방법에 의해 제조한 분말의 평균입도는 1.52μm이며, 분포는 0.32μm~5.87μm 이다. 분말의 형태를 살펴 보면 Fig. 2에 보는 바와 같이 불규칙한 입자형태를 가지며 분말의 입도분포가 큼을 알 수 있다.

미립분말로부터 제조한 소자의 단위면적당 기공도를 구해 보면 소성온도 및 시간에 거의 무관하게 2.90%~3.20% 정도가 된다. 이러한 사실로부터 동일한 분말로 동일한 성형압에서 제조한 소자의 기공도는 소성조건에 거의 영향을 받지않음을 알 수 있다. 실제로는 동일한 분말형태 및 분포에 대해서도 성형압이 충분히 크지않을 경우는 소성시 기공의 소멸정도가 커서 기공도의 차이가 크게 나타날 수 있다.<sup>14)</sup> 따라서 본 연구에 사용된 성형압인 2 ton/cm<sup>2</sup>은 소자가 충분한 기계적 강도를 가질 만큼 큰 압력임을 알 수 있다. 본 연

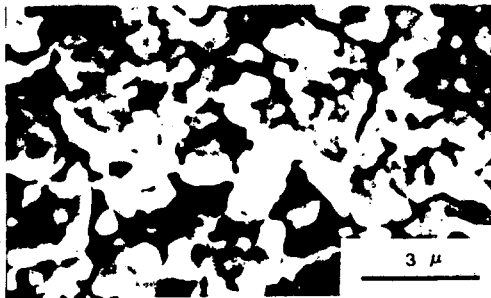
구의 측정온도범위에서는 가스감지가 표면제어기구에<sup>15)</sup> 의해 일어나고 이러한 표면제어형



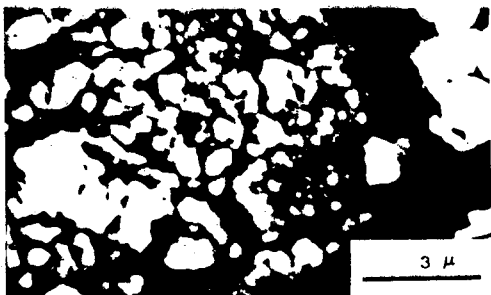
(a) 500°C, 1hr



(b) 700°C, 1hr



(c) 700°C, 3hr



(d) 800°C, 1hr

Fig. 3. Scanning electron micrographs of fine particle gas sensing devices.

감지소자는 그 소자표면의 기공도가 감지효과에 크게 영향을 미친다. 본 실험에서는 기공도가 동일한 조건이므로 감지효과에 미치는 변수는 소성조건, 소자내 Pd함량 및 측정온도 등으로 축소 될 수 있다.

소성조건에 따른 소자표면의 SEM사진은 Fig. 3과 같다.

분말의 소결은 크게 일어나지 않았으며 소성온도가 높을 수록 소성시간이 길수록 분말간의 응집이 잘 일어났음을 알 수 있다. 이의 간접적인 증거로 Fig. 4를 들 수 있다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 소성온도가 높을 수록, 소성시간이 길수록 소자 전극간의 저항이 낮아짐을 알 수 있다. 주어진 소성조건에 대해 측정온도의 증가에 따라 저항이 감소한 후 증가함을 볼 수 있다. 초기 저항값의 감소는 측정온도 증가에 따른 전도대의 전자수 증가 때문이며, 그 후 저항의 증가는

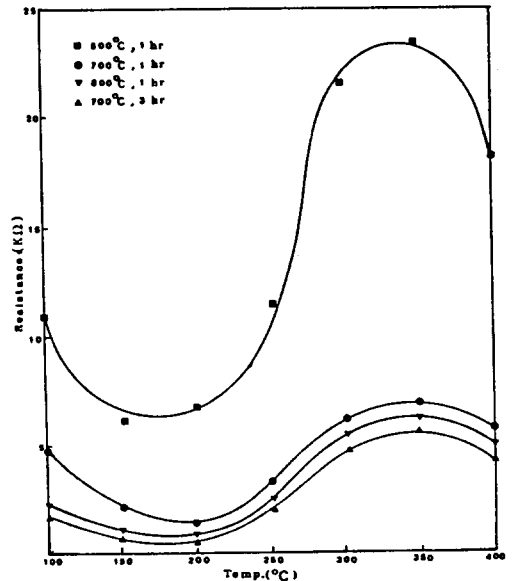


Fig. 4. Relationship between the resistance of SnO<sub>2</sub> gas sensor and the sensor temperature for various firing conditions.

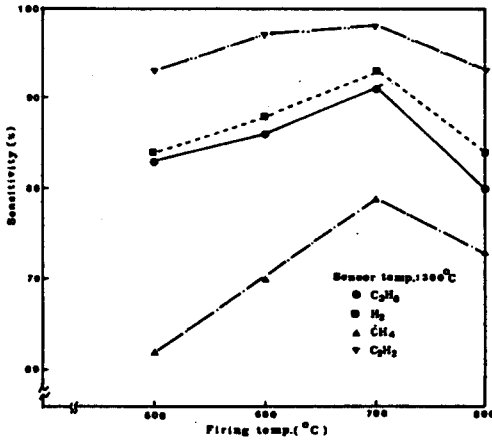


Fig. 5. Sensitivity as a function of firing temperatures of a sample with 0.5wt.% Pd fired for 1hr.

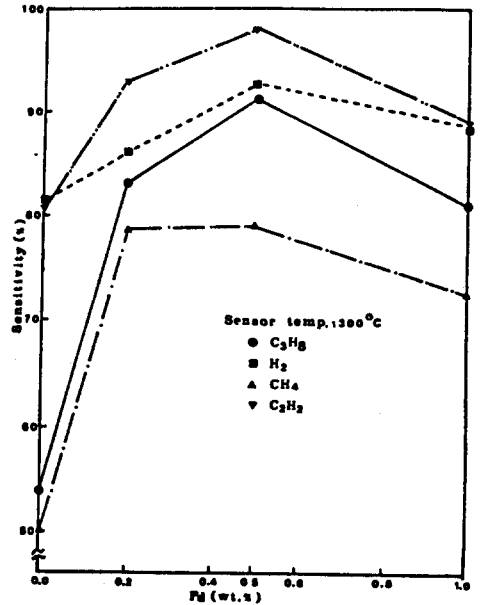


Fig. 7. Sensitivity of the SnO<sub>2</sub> gas sensor fired at 700 °C for 1hr as function of Pd content of the sensor.

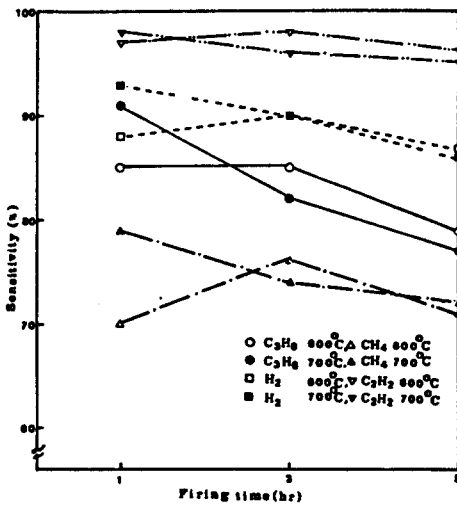


Fig. 6. Sensitivity as functions of firing time of a sample with 0.5wt.% Pd at the sensor temperature of 300°C.

온도상승에 따른 격자진동에 의한 충돌로 전자이동도가 감소하기 때문이다.<sup>16)</sup>

### 3-2 소자의 최적 가스감지 조건

환원성 가스에 대한 소자의 최적 가스감지 조건을 구하기 위해, 소자내 Pd함량, 소성조

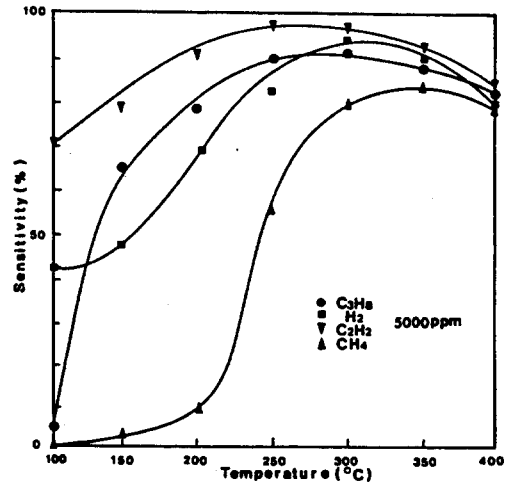


Fig. 8. Effect of sensor temperature on gas sensitivity for the SnO<sub>2</sub> gas sensor with 0.5wt.% Pd fired at 700°C for 1hr.

건, 측정온도등을 변화시키면서 감지도를 측정하였다. Pd함량 및 소성조건에 대한 소자

총 변수가 48개 이고 한 조건에 대해 3개의 시편을 제조하였으므로 본 연구에 사용된 총 소자의 수는 144개이다. 우선 각 가스농도를 500ppm으로 고정시키고 준비된 소자에 대해 측정온도를 100°C-400°C로 바꾸어 감도를 측정하였다. 측정결과중 중요한 일부분만을 Fig. 5~Fig. 8에 나타내었다.

소성온도에 대한 가스감지효과를 살펴보면 Fig. 5와 같이 온도가 너무 높거나 너무 낮으면 감도가 낮아짐을 알 수 있다. Fig. 3 및 Fig. 4의 소자표면 사진 및 저항특성에서 보는 바와 같이 소성온도가 너무 높으면 분말립간의 응집이 크게 일어났으며 너무 낮은 소성온도에서는 응집이 충분히 일어나지 않고 분말립간의 접촉상태는 소성전의 상태 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. n형 반도체 입자에 가스가 부전하 흡착시 입자간에는 전위장벽이 형성되어 입자간의 전자의 이동이 방해 받는다.<sup>17)</sup>

또한 Morrison에 의하면 소자의 두께가 얇을수록 전기전도도의 변화율이 커지며 두께가 10Å 이하로 연결부가 얻어질 때 가장 감도가 크며 두께가 0.01cm 정도이면 아주 낮은 감도를 나타낸다고 하였다.<sup>18)</sup> 소자 두께의 가스 감지효과는 분말립간 접촉부의 두께에 대한 감지효과에 비유될 수 있다. 이와 같은 사실로 미루어 보건데 아주 낮은 소성온도에서는 분말립간의 접촉이 미흡하고 아주 높은 소성온도에서는 분말립간의 접촉부가 두꺼워져 그 감지도가 낮아졌음을 알 수 있다.

주어진 소성온도에 대해 소성시간의 효과를 살펴보면 Fig. 6과 같이 소성시간이 너무 짧거나 너무 길면 가스감지도가 낮아진다. 이는 위의 소성온도에서 밝힌 것과 동일한 이

유로 설명될 수 있을 것이다. 흥미로운 사실은 소성온도 700°C에서는 소성온도가 1시간에서 5시간으로 길어질 수록 가스 감지도가 감소한다. 이 경우에는 위의 설명에 부합되지 않는 것으로 보이지만 실은 소성온도 700°C에서 소성시간이 거의 0인 소자의 감지도가 극히 낮을 것으로 예상되므로 이와 같은 이유로 700°C에서 소성시간에 따른 가스감지도의 현상을 설명할 수 있다고 본다.

가스 감지소자에 촉매인 Pd를 첨가시킬 때 Pd는 탄화수소 및 수소가스를 제 3의 가스로 해리하는데 촉매역할을 하고,<sup>19-20)</sup> 또 각 가스 종류에 따라 이 촉매 역할의 정도가 다르므로 적당한 촉매함량에 감지도가 최대가 될 것이다. 동일한 소성조건 및 측정온도에서 소자내 Pd함량이 가스감도에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 모든 가스에 대해 0.5wt% Pd함량의 가스 감지소자가 가장 큰 감도를 나타내었다.

위의 결과로부터 최대감도를 나타내는 조건은 모든 가스에 대해 동일하며, Pd함량이 0.5wt%이며 700°C에서 1시간 소성한 소자가 측정온도 300°C에서 최대감도를 나타낸다.

### 3-3. 가스 농도변화에 따른 가스 감지효과

가스 농도변화에 따른 가스 감지효과의 연구는 가스정보용 소자 및 가스분석용 소자의 제조에 매우 중요하다. 단순 가스정보용 소자의 경우는 가스 감도가 낮은 가스농도에서 빨리 포화에 이르거나 또한 감도가 클수록 좋은 소자이며 가스분석용 소자의 경우는 가스농도의 변화에 따른 감도의 변화율이 큰 소자가 유용한 소자이다. Fig. 9는 Pd함량이 0.5wt%, 소성온도 및 시간이 700°C, 1시간에서 소자에 대해 300°C에서 가스의 농도를 변화에 따른 가스 감지효과를 조사한 결과이다.

6000ppm까지의 가스농도에 대해 프로판가스를 제외한 다른가스들은 모두 1000ppm-2000ppm에서 감도의 포화현상을 보여 주었다. 본 소자는 아세틸렌 및 수소에 대해서는 경보용으로 프로판가스에 대해서는 분석용으로 사용될 가능성을 보여주고 있다.

메탄과 아세틸렌의 두 가스에 대해서는 큰 선택성을 보인다. 주어진 소자 조건에 대한 각 가스의 상대적인 감도차이는 서론에서 보인 가스감지기구에서 각 가스에 대한 반응성의 차이에 기인된다고 보여진다. 즉 감도차이는  $G_{(gas)}$ 에서  $P_{(gas)}$ 로의 해리도 차이등에 기인된다고 생각된다. 저농도 및 고농도 영역에서 가스종류에 따른 감도순서가 바뀌는 현상은 각 가스와 소자와의 반응성이 농도에 따라 달라짐을 알 수 있고, 따라서 반응의 활성화 에너지가 가스농도의 함수임을 알 수 있다.

### 3-4. 가스 감응도

최적 감지조건에서 제조한 소자가 메탄가스 농도 500ppm와 접촉할 때 응답시간을 조

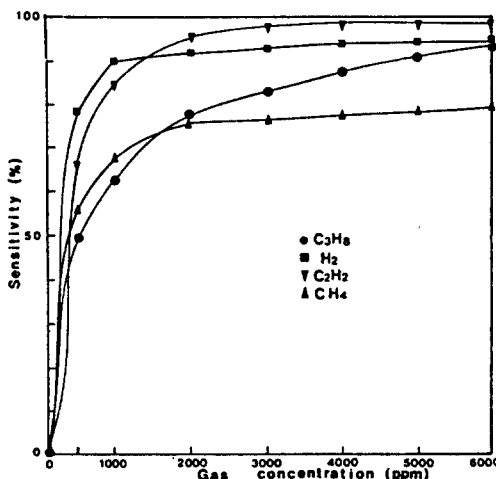


Fig. 9. Sensitivity dependence on the gas concentration for the SnO<sub>2</sub> gas sensor with 0.5wt.% Pd fired at 700°C for 1hour.

사하였다. 낮은 측정온도(150°C)에서 평형치에 이르는데 약 2분이 걸렸으나 200°C이상 온도에서는 즉각적인 반응을 하였다. 측정온도가 높을수록 반응이 빨리 일어날뿐 아니라 소자내부의 열린 기공까지 쉽게 확산이 이루어지므로 소자의 가스에 대한 응답시간이 짧아진다고 보겠다.

### IV. 결 론

SnO<sub>2</sub>분말을 성형, 소성하여 제조한 가스 감지소자의 감지특성을 소성온도, 시간, 촉매의 함량 및 측정온도 등을 변수로 하여 메탄, 아세틸렌, 프로판, 수소가스에 대해 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 최대 가스감지조건은 Pd를 0.5wt% 첨가하여, 700°C에서 1시간동안 소성하여 제조한 소자를 300°C에서 측정한 경우이다.

2) 주어진 분말입도, 형태 및 성형압에서 감지도는 분말간의 응집력의 함수로 설명될 수 있다. 분말간의 응집이 과대 혹은 과소하게 일어나면 감지도가 낮아지므로 높은 감지도를 얻기 위해서는 소성조건을 적절히 선택하여야 한다.

3) 최대 가스감지 조건 하에서 제조된 가스감지소자는 수소와 아세틸렌에 대해서 높은 감도를 나타내었고, 메탄과 아세틸렌 간의 가스감지도 차이가 가장 크므로 이 두 가스에 대해 선택적인 감지가 가능하다.

4) 환원성 가스에 대한 소자의 감응시간은 150°C에서 약 2분정도였으며 측정온도가 높을수록 빠른 응답특성을 보여준다.

### 참 고 문 헌

1) T. Seiyama, K. Fujishi and M. Nagatani;



- Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962)
- 2) 田口尙義; 日本特公昭 45-38200
- 3) T. Oyabdu, T. Osawa and T. Kurobu;  
*J. Appl. Phys.*, **53** 7125(1982)
- 4) M. Nitta and M. Haradome; *IEEE Trans.*  
ED-26, 247(1979)
- 5) G. W. Advani; *J. Electron, Mat.*, **9**,  
299(1980)
- 6) J. Mizsei and A. G. Jordan; *Sensors and*  
*Actuators*, (4), 397(1983)
- 7) N. S. Murth and S. R. Jawalekar; *Thin*  
*Solid Films*, **100**, 219(1983)
- 8) E. Bornand; *Sensors and Actuators*, (4)  
613(1983)
- 9) Gary S. V. Coles; *Tin and its Uses*, (158) 8  
(1988)
- 10) ファイソセラミックス 事典編集委員会;  
ファイソセラミックス 事典,  
技報堂(1987)
- 11) P. K. Clifford; *Proc. Int. Meeting on*  
*Chemical Sensors*, Elsevier, 136(1983)
- 12) N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T.  
Seiyama; *Sensors and Actuators*, (4)  
283(1983)
- 13) M. Nitta, S. Kanefusa, Y. Taketa and M.  
Haradome; *Appl. Phys. Lett.*, **32**(9),  
590(1978)
- 14) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R.  
Uhlmann; *Introduction to Ceramics*, John  
Wiley and Sons(1976)
- 15) J. R. Stretter; *J. of Colloid and Interface*  
*Sci.*, **63**(3), 432(1978)
- 16) A. Raccanell and A. Madalena; *J. Am.*  
*Ceram. Soc.*, **59**, 425(1976)
- 17) 清川悠介, 中村勝吾; *眞空*, **15**, 292(1972)
- 18) S. R. Morrison; *Sensors and Actuators*, (2)  
329(1982)
- 19) G. Heiland; *Sensors and Actuators*, **2**,  
343(1982)
- 20) 清山哲郎外; 化學セソサ-, 講談社(1984)  
(1990년 3월 10일 접수)