

가스 감지소자의 감지특성(II)

Sensing Characteristics of SnO₂ Gas Sensor Using Ultrafine Particles (II)

최순돈* · 이상기* · 김규호*
(Soon-Don Choi · Sang-Gi Lee · Kyo-Ho Kim)

요 약

여러가스에 대한 저항변화를 측정하기 위해 초미립 분말을 사용하여 pellet형 SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 초미립 분말은 화학기상반응법으로 만들어졌으며 평균입径은 0.08 μm이었다. 냉간 성형된 소자는 사용전 공기중에서 700~850°C에서 10~60분간 소성되었다. 측정된 결과는 분말의 소결성 및 열린 기공도로 설명될 수 있었다.

ABSTRACT

A pellet type gas sensor using the SnO₂ ultrafine powders showed a variation of electrical resistance by ambient gases. Tin oxide ultrafine powders with the size of about 0.08 μm in diameter were prepared by gas phase chemical reaction. The cold-pressed sensor elements were fired in air at 700~850°C for 10~60 minutes before use. The results can be interpreted in terms of sinterability of the SnO₂ powders and open porosity of the gas sensor element.

1. 서 론

n형 반도체인 SnO₂는 사용온도가 낮아 가스 감지소자로 가장 많이 사용되고 있다. 반도체형 가스센서는 주로 그 형태에 있어 소결형, 박막형, 후막형으로 나눌 수 있고, 이러한 형태의 소자를 생산하기 위해서는 재현성 있는 분말의 제조 및 가스 감지특성을 연구

할 필요가 있다. 일반적인 가스센서에 대한 연구는 분말의 입도 및 형태, 소성조건, 측정 온도, 촉매 및 첨가제 함량, binder의 종류, 습도의 감지도에 미치는 영향들이 주류를 이루고 있다. 사용될 분말은 제조법에 따라 그 형태 및 입도가 다르고 이에 따라 제조된 가스센서의 가스 감지특성이 달라질 것이므로 재현성 있는 분말 제조법에 의해 얻은 다른

*영남대학교 금속공학과

입도의 분말로부터 제조한 소자의 가스 감지 특성을 연구할 필요가 있다. 대부분의 가스 감지소자의 재료는 미립 분말이며 초미립 분말로 제조한 소자의 가스 감지특성에 대한 연구는 소수에 불과하다. 초미립 분말을 사용한 경우를 살펴 보면, Ogawa등은 CVD법으로,¹⁾ Advani등은 sputtering법으로,²⁾ 또 Pink등은 분무 열 분해법으로³⁾ 박막형 소자를 제조하였으며, 전병식등은⁴⁾ 습식법 및 건식법등으로 얻은 초미립 분말로 SnO₂소자를 제조하여 가스 감지특성을 조사하였다. 그러나 이들의 연구는 모두 소성온도 혹은 측정온도를 고정시켰다.

본 연구에서는 초미립 SnO₂ 분말로부터 소성조건을 변화시켜 pellet형 가스 감지소자를 제조하고 그 가스 감지특성을 조사하고자 한다. 여기에서 초미립 분말이란 입자의 입경이 0.1 μm이하인 분말로 정의한다.⁵⁾ 분말이 초미립화가 되면 비표면적이 증가하고 bulk에서

보이지 않던 표면의 활성화, 융점의 강하, 소결온도의 저하 등의 특성이 나타난다.⁶⁾ 본 실험에 사용될 초미립 분말은 기상화학반응법(gas phase chemical reaction method)으로 얻어졌으며, 미립 분말로 제조한 가스 감지소자의 가스 감지특성과 비교 검토하기 위해 소자형태 및 성형압을 part 1의 미립 분말의 경우와 동일하게 하였다. 첨가제로 Pd이외에 안티몬을 도우프시킨 소자도 본 연구에 사용하였다.

2. 실험

2-1. 초미립 분말의 제조

초미립 분말을 얻기 위해 본 실험에서는 기상화학반응법을 이용하였다. 이 방법은 단시간 내에 반응이 종료하여 조성제어에 유리하고 공정이 간단하며 낮은 생산비로 대량생산이 가능하다.⁷⁻⁸⁾ 본 연구에서는 사염화주석(+오염화안티몬)의 증기에 수증기를 산소-

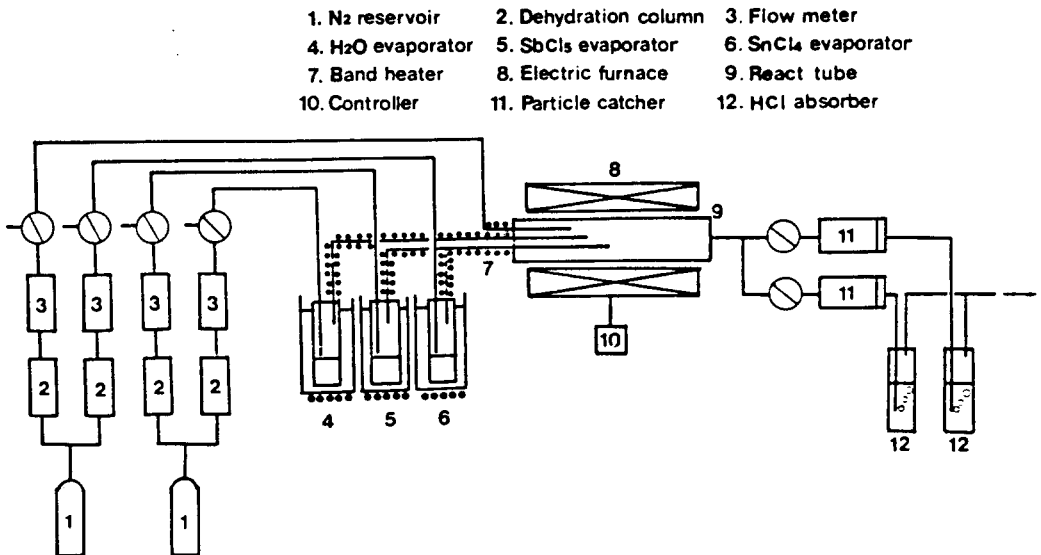


그림 1. 실험장치 개요

Fig. 1. Schematic representation of experimental apparatus.

표 1. SnO₂ 초미립 분말 제조를 위한 실험 조건

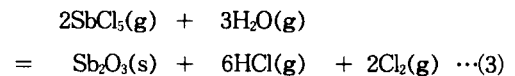
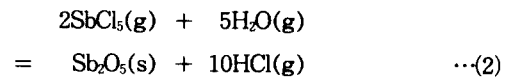
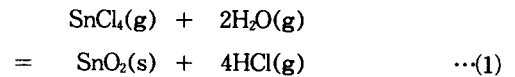
Table 1. The experimental condition for the preparation of SnO₂ ultrafine powder.

Partial pressure in carrier gas (Pa)				evaporation amount (mmol/min) & H ₂ O/O ₂ excess ratio			residence time	reaction temperature
SnCl ₄	H ₂ O	ratio	SbCl ₅	SnCl ₄	H ₂ O	ratio		
2200	1400	1.57	0.0	0.5	5.3	5.30	1.11sec	1073K
455	2829	0.16	32.45- 81.20					

염소 치환제로 사용하여 SnO₂ 초미립 분말을 합성하고 반응조건에 따른 입도를 SEM, TEM등을 이용하여 측정하였다.

초미립 분말을 얻기 위한 장치의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 장치를 크게 원료 염화물의 증발부, 증발 염화물과 치환제의 반응부, 생성입자의 포집부로 나눌 수 있다. 각 증발부에서 증발된 반응 gas는 별도로 반응관 내로 운반되어 혼합하며 반응한다. 증발부는 증발온도의 변화를 줄이기 위해 시료 및 치환제의 가열부분을 중탕으로 하였고, 온도조절은 Beckmann온도계로 하였다. 또한 시료 증기의 수송중 응축을 막기 위하여 band-type heater로 보온하였다. 반응관은 재결정 알루미늄관(내경 30mm, 길이 720mm)을, 염화물 및 치환제 공급관은 석영관(내경12mm)을 사용하였고 그 선단 부분은 반응로의 균열부분에 위치시켰고 수평형의 전기로로 가열하였다. 반응관의 온도를 K-type 열전대를 사용하여 측정하였고 온도편차를 ±1℃ 정도로 조절하였다. 생성물의 포집을 자연침강 및 fillter에 의해 반응의 안정화 이전의 생성물과 이후의 생성물을 나누어 포집 할 수 있도록 설치하였다.

기상화학반응법에 의해 SnO₂ 초미립 분말 및 Sb-doped SnO₂ 초미립 분말을 얻기 위한 화학반응식은 다음과 같다.



기상증 입자가 생성되는 것으로 보고된⁹⁾ log Kp(평형상수)가 2~3 이상의 조건에서는 (1)의 반응에서는 1000K 이상의 반응온도에서 초미립자 생성이 가능한 것으로, (2)의 반응에서는 400K에서 부터, (3)의 반응은 900K 이상의 온도에서 초미립자가 생성 가능한 것으로 판단된다. 또한 반응율을 높이고 과포화비를 크게하여 핵생성을 촉진시키고 입성장을 억제하기 위하여 P_{SnCl₄}를 낮추거나 P_{H₂O}를 충분히 과잉으로 높게하는 등 분압을 조절하거나 또는 Sb를 dope하여 입성장을 억제시킴으로써 미립화를 피하였다. Sb dope량 조절은 공급원료 염화물 분압의 제어에 의하였으며 생성 분체는 SnO₂의 경우에 비해 입자 크기가 현저히 감소하였으며 입도 분포가 좁은 분체가 얻어졌다. 아울러, 형상이 균일하고 백색에서 청색으로 변색하였으며 격자상수가 증가할 뿐만 아니라 EPMA 분석 결과에서도 균일상이 얻어진 것을 확인할 수 있었다. dope량의 측정은 EPMA, AA 분석 및 XRD에 의해 얻은 격자상수의 변화값에 의하였다.

Table 1에 초미립자를 얻기 위한 실험조건이 표시되어 있다.

반응은 우선 반응관 내의 공기를 N₂ 가스로 충분히 치환한 후 반응로를 소정의 온도로 유지하고, 이어 증발기에서 증발시킨 일정량의 염화물 증기를 혼합하여 반응부에 도입하고 별도의 carrier gas로 수송한 치환제와 반응시킨다. 이때 purge gas (3 l/min)로 반응관 내의 흐름이 충류가 되도록 조정하였다. 염화물 및 치환제의 증발량은 증발기의 온도를 일정하게 유지한 상태에서 30분 간격으로 그 무게의 감량을 직접 측정하고 측정된 결과를 외삽하여 구하였다.

2-2. 소자의 제조

기상화합반응법에 의해 얻은 초미립 분말을 사용하여 가스 감지소자를 제조하였다. Fig.2에 소자의 제조공정을 나타내었으며 미립분말로 부터의 소자제조 경우와 공정은 거의 같으나 다른 점은 초미립 분말로 부터의 소자제조 경우 하소시 분말간의 응집이 우려되어 첨가제로 PdCl₂ 대신 Pd black을 사용하였고, 습식혼합법 대신 건식혼합법을 사용하였다. 먼저 미립 분말과 Pd black을 정량하고 잘 혼합한 뒤 2(ton/cm²)에서 성형하고 온도 700~850°C에서 10~60분간 소성하였다. 이 소성조건을 보면 미립 분말의 경우보다 소성온도는 약간 높게 하였으나 소성시간은 훨씬 짧게하였다. 그 이유는 초미립 분말은 소결성이 미립 분말에 비해 좋고 가스 감지 능력은 소자표면의 기공도가 클수록 좋으므로 장시간 소결시 초미립 분말의 과잉소결이 우려되기 때문이다. 이 소성온도 및 시간의 조건은 입경 0.5 μm를 사용한 OyabuTM등의 실험조건을 참고로 하여 결정되었다.

소결체의 단위 표면적당 기공도는 앞의 경

우와 동일하게 ASTM C373-72에 명시된 방법으로 측정되었다.

2-3. 가스 감지특성의 측정

가스 감지특성의 조사에 사용된 장치 및 방법은 미립 분말로 제조한 소자의 경우와 동일하다. 마찬가지로, 측정된 저항은 다음과 같이 가스감도 (S)로 표시하여 그 결과를 고찰하였다.

$$S = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

여기서 R₀는 가스를 주입하기 직전의 소자 저항이며, R_g는 가스를 주입한 후 평형에 도달시의 소자저항이다. 사용된 가스는 수소, 프로판, 메탄, 아세틸렌이다.

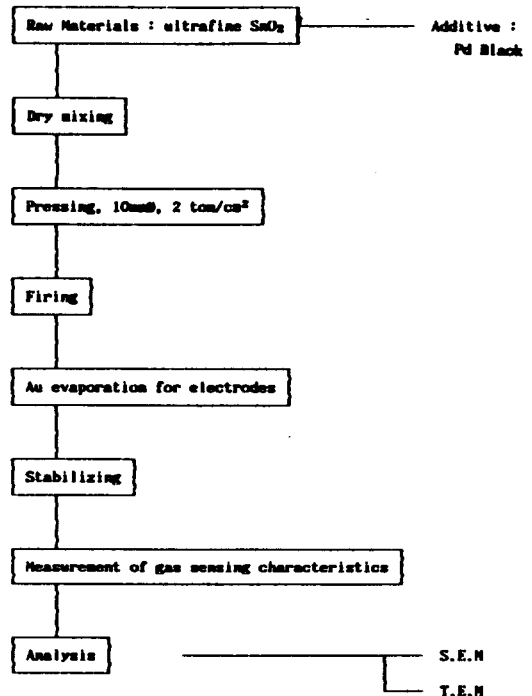


그림 2. 초미립 분말을 사용한 SnO₂가스 소자의 제조 순서

Fig. 2 Process sequence for the tin oxide gas sensor using ultrafine particles.

3. 결과 및 고찰

초미립 분말로 부터 제조한 가스 감지소자의 가스 감지특성 조사를 위한 변수 선택도 미립 분말로 제조한 소자의 경우와 거의 동일하다. 그러나 제조된 초미립 분말의 량에 제한이 있으므로 초미립 분말로 부터 제조한 소자의 최적 감도조건을 구하기 위하여 미립

분말의 소자의 최적 감지조건을 참고로 하였다.

3-1. 초미립 분말 및 그 소자의 표면 특성

기상화학반응법에 의해 얻은 초미립 분말의 평균입도는 $0.08\mu\text{m}$ 이며, 입도분포는 $0.05\sim 0.13\mu\text{m}$ 이다. Fig. 3에 보는 바와 같이 초미립 분말은 응집이 많이 되어 있고 구형의 입자가 대부분이며 입도분포도 part 1의 미립 분말에 비해 좁다.

초미립 분말로 제조된 가스 감지소자의 단위 면적당 열린 기공도를 구해보면 Table 2에서와 같이 소성온도 및 시간에 무관하게 2.32~2.46%로 미립 분말의 경우에 비해(본학회지 3권 3호 P. 224. 의 Fig.3 참조) 훨씬 더 표면결함이 적고 기공도도 작다. 이러한 이유때문에 단시간 소성했음에도 불구하고, 초미립자의 소자는 미립 분말의 소자보다 더 큰 기계적인 강도를 가짐을 알 수 있었다.

소성조건에 따른 소자표면의 SEM사진이 Fig. 4 있다. 미립 분말의 소자에 비해 초미립 분말의 소자가 분말간의 응집이 훨씬 잘 일어났으며, Fig. 4 및 bulk density를 나타낸 Table 3의 결과로부터 미립분말의 경우와 동



x 100000

그림 3. 초미립 SnO₂ 분말의 TEM사진
(a) 700°C, 10min. (b) 800°C, 10min.
(c) 850°C, 10min. (d) 850°C, 30min.

Fig. 3. Transmission electron micrograph of ultrafine SnO₂ powder.

표 2. 단위면적당 열린 기공도

Table 2. Open porosity per unit surface area.

Fine particles		Ultra-fine particles	
Firing condition	% open porosity	Firing condition	% open porosity
500°C, 1hr	2.91	700°C, 10min	2.35
600°C, 1hr	3.09	700°C, 30min	2.46
700°C, 1hr	3.01	700°C, 60min	2.46
700°C, 3hr	2.90	800°C, 10min	2.32
700°C, 5hr	2.99	800°C, 30min	2.42
800°C, 1hr	3.20	800°C, 60min	2.37
		850°C, 10min	2.32
		850°C, 60min	2.38

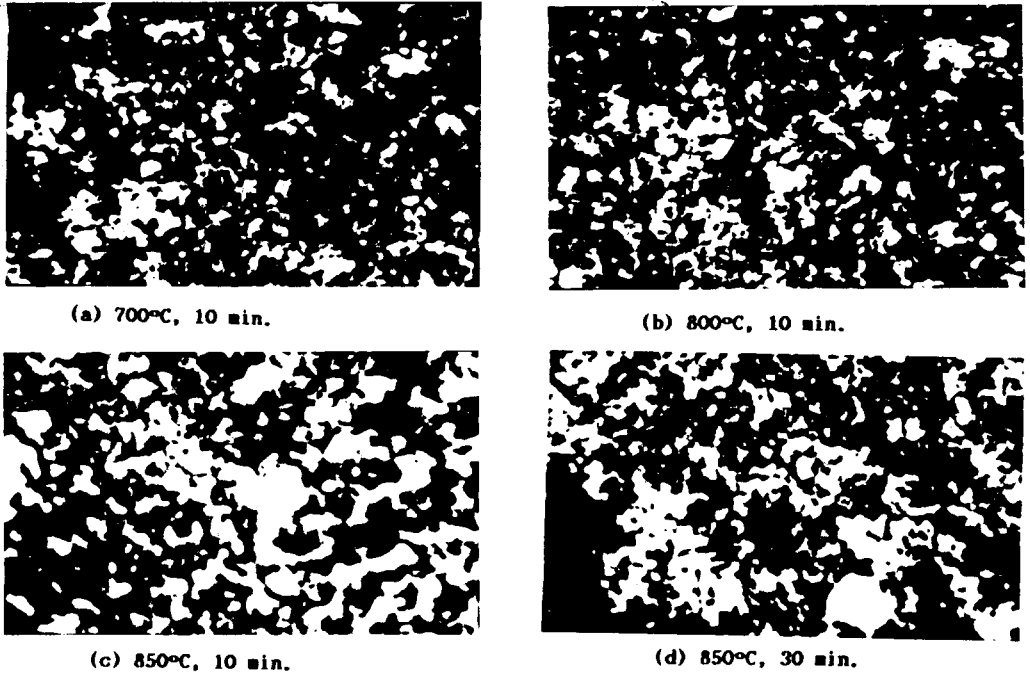


그림 4. 초미립 분말을 사용한 가스감지 소자의 SEM사진

Fig. 4. Scanning electron micrographs of gas sensing devices using ultrafine particles. (x6500)

표 3. 초미립 분말을 사용한 SnO₂가스 소자의 체적밀도

Table 3. Bulk density(g/cm³) of SnO₂ gas sensors using ultrafine particles.

Firing condition	bulk density	Firing condition	bulk density
700°C, 10min	3.68	800°C, 30min	3.83
700°C, 30min	3.76	800°C, 60min	3.88
700°C, 60min	3.82	850°C, 10min	3.85
800°C, 10min	3.80	850°C, 30min	3.86
		850°C, 60min	3.89

일하게 소성온도가 높을수록, 소성시간이 길수록 응집이 더 많이 일어났음을 알 수 있다.

3-2. 초미립 분말로 제조된 소자의 최적 가스 감지조건

초미립 분말로 제조한 소자의 최적 감지조건을 구하기 위해, 우선 Pd함량에 대한 최적 감지조건을 간단히 조사하였다. Oyabu등에

의하면¹⁰⁾ H₂의 감지조건은 Pd함량이 0.05wt% 이상에서는 감지도의 변화가 없음을 보고하였으며 이때 사용된 소자의 Pd함량은 0.01~0.2wt%로 하였다. 본 연구에서는 Oyabu등과 동일한 실험조건에서 Pd함량의 변화에 따른 가스 감지특성을 조사하였다. Oyabu 결과와는 달리 Table 4과 같이 앞에서 얻은 미립 분말과 동일한 형태의 결과를 얻었다. 따라서 이후의 실험은 Pd의 함량을 0.5wt%로 고정시켜 감지특성을 조사하였다.

최적 감지조건을 구하기 위해 소성온도 및 시간을 변화시켜 제조된 총 39개의 소자에 대해 가스 감지특성을 조사하였다. 그 결과는 Table 5와 같다. Fig.6은 모든 가스에 대해 측정온도가 350°C에서 최대 감지효과를 나타낸다. Table 5 및 Fig.6에서 보는 바와 같이 소성조건이 850°C, 10분인 소자가 측정온도

표 4. 850°C, 10분에 소성한 시편의 Pd함량에 따른 감도효과(가스 농도=5000ppm)

Table 4. Sensitivity as a function of Pd content for the sample fired at 850°C for 10min (gas concentration=5000ppm).

Sensor temp. Pd content	100°C	200°C	300°C	400°C	100°C	200°C	300°C	400°C
	C ₃ H ₈	gas			CH ₄	gas		
0.01wt. %	0	0	20	14	0	0	29	32
0.2 wt. %	0	5	35	23	0	0	47	43
0.5 wt. %	0	23	60	49	0	11	68	65
	H ₂	gas			C ₂ H ₂	gas		
0.01wt. %	0	0	33	21	0	9	38	25
0.2 wt. %	7	31	54	37	12	46	62	41
0.5 wt. %	41	58	75	64	49	69	79	45

표 5. 0.5wt.% Pd함량을 가진 초미립 분말 가스 감지 소자의 감도 (가스농도=5000ppm)

Table 5. The sensitivity(%) of the SnO₂ gas sensor using ultrafine particles with 0.5wt. % Pd (gas concentration=5000ppm).

Sensor Firing temp. condition	100°C	200°C	300°C	400°C	100°C	200°C	300°C	400°C
	C ₃ H ₈	gas			CH ₄	gas		
700°C, 10min	0	29	53	41	0	3	48	46
700°C, 30min	0	24	51	38	0	7	54	50
700°C, 60min	0	13	49	36	0	12	50	49
800°C, 10min	0	22	52	36	0	4	51	48
800°C, 30min	0	17	50	41	0	16	57	56
800°C, 60min	0	11	33	28	0	9	53	57
850°C, 10min	0	23	60	49	0	11	52	50
850°C, 30min	0	18	40	35	0	9	50	48
850°C, 60min	0	9	28	26	0	10	49	48
	H ₂	gas			C ₂ H ₂	gas		
700°C, 10min	35	53	69	65	37	60	73	48
700°C, 30min	32	44	65	60	39	61	76	51
700°C, 60min	31	41	64	63	40	57	72	43
800°C, 10min	38	57	70	68	43	67	79	53
800°C, 30min	33	54	69	53	41	66	75	49
800°C, 60min	33	52	69	47	43	61	70	49
850°C, 10min	41	58	75	64	49	69	79	45
850°C, 30min	39	51	66	50	45	60	67	47
850°C, 60min	35	49	63	53	41	57	62	44

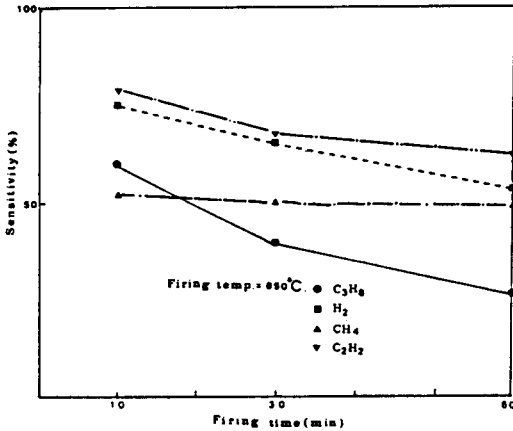


그림 5. 300°C 소성온도에서 소성시간에 따른 초미립 분말 가스소자의 감도

Fig. 5. Sensitivity of the SnO₂ gas sensor using ultrafine particles to various gases as a function of firing time at the sensor temperature of 300°C

300°C에서 최대 감지효과를 나타내고 있다. 실질응용에 있어 수증기의 흡착효과등을 고려하면 측정온도가 350°C 이상이어야 하고 이 경우 최적 감지를 위한 소성조건은 기체 종류에 따라 800°C, 60분 혹은 850°C, 10분이다.

소성조건에 변화에 의한 가스 감지효과를 Fig. 5에 나타내었다. 소성온도에 대한 가스 감지특성은 미립 분말의 경우와 동일한 양상을 보이며 이는 Fig. 4와 같이 소성온도가 높을수록 초미립 분말의 소자표면의 분말간 응집이 커지기 때문이다. 소성시간에 대한 효과도 마찬가지이다. 다만 Fig. 5와 Table 5에서 보는 바와 같이 소성온도 800°C와 850°C에서는 10분이상의 소성시간은 너무 길어 최적 감도조건에 적합한 소자를 얻을 수 없음을 알 수 있다. 이상의 초미립 분말로 제조한 소자의 감지거동은 미립 분말과 거의 동일함을 알 수 있고, part 1에서 얻은 결과로 미루어

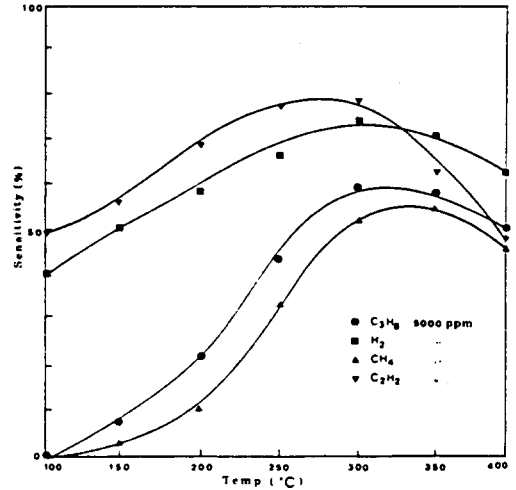


그림 6. 850°C, 10분에서 소성한 0.5wt.% Pd 함량의 초미립 분말 가스소자의 소성온도에 따른 감도의 효과

Fig. 6. Effect of sensor temperature on gas sensitivity for the SnO₂ gas sensor using ultrafine particles with 0.5wt.% Pd fired at 850°C for 10min.

보면 만일 이러한 소성온도에서 10분보다 훨씬 짧은 시간 동안 소성한 경우에는 가스 감도가 낮아질 것으로 기대된다.

동일한 가스에 대해, 초미립 분말로 제조한 소자의 감도는 미립 분말의 경우와 비교할 때 낮아졌음을 알 수 있다. 이는 두 분말로부터 제조한 소자들의 기공도가 서로 다르기 때문임을 알 수 있다. 즉, 미립 분말의 소자 경우 열린 기공도는 2.9~3.2%이고, 초미립 분말의 소자의 열린 기공도는 2.32~2.46%이다. 기공도가 증가할수록 감도가 증가하는 이유는 SnO₂가 450°C이하의 온도에서는 표면제어형 기구로¹¹⁾ 환원성 가스를 제어하며 주어진 전극간 거리에 대해 기공도가 클수록 가스와 접촉면적이 커지기 때문이다.¹²⁾

감도를 크게하는 방법으로 여러가지가 있

으나 동일한 화학물질을 함유한 소자의 경우는 열린 기공도를 크게하거나 분말립간의 접촉부를 많게하는 방법등이 있다. 분말립간의 접촉부는 다른 부분보다 포텐살장벽이 높고, 이부분이 전자기동을 제어하게 된다. 그러므로 주어진 소자크기에 접촉부가 많을수록 감지효과가 커질 것으로 기대된다. 반도체의 bulk conductance를 G, bulk carrier농도를 n, 단위면적당 carrier수를 Δn_s , 그리고 sample의 두께를 t라하면 감도의 척도가 되는 $\Delta G/G$ 는 다음과 같이 표시된다.¹³⁾

$$\Delta G/G = \Delta n_s / nt \dots\dots\dots (5)$$

여기에서 sample의 형태가 pellet형이면 t는 분말간 접촉부의 두께(neck width)가 된다. 정상적인 O_2^- 의 표면흡착의 경우 $n_s = 10^{12}$ (electrons/cm²)이고 산화물 반도체의 전도대내의 $n = 10^{17}$ (electrons/cm³)이므로 소자두께가 0.01cm 이면 산소흡착이나 다른 표면반응에 의한 감도가 아주 적게된다. 그러나 10⁻⁶ cm정도이면 감도가 10이 될을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 이유로 pellet형 소자의 감지 효과가 커질려면 접촉부의 목두께가 아주 가늘어야 한다. 그러나 Vergnon에 의하면¹²⁾

1 μ m이하의 초미립 분말산화물은 소결시 큰 분말립의 거동과는 달리 분말간의 연결부에서 목부분이 음의 곡률반경을 가지지 않고 바로 응결되어서 가는 목부분을 역기가 힘들

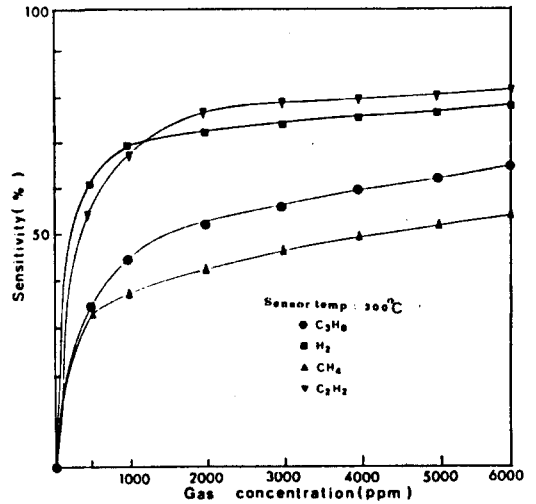


그림 7. 850°C, 10분에서 소성한 0.5wt.% Pd 함량의 초미립 분말 가스소자의 가스 농도에 따른 감도의 의존성

Fig. 7. Sensitivity dependence on the gas concentration for the gas sensor using ultrafine particles with 0.5wt.% Pd fired at 850°C for 10 minutes.

표 6. 초미립 분말을 사용한 Sb도우프 SnO₂ 가스 소자의 감도 (가스농도=5000ppm)

Table 6. The sensitivity of Sb-doped SnO₂ gas sensor using ultrafine particles (gas concentration=5000ppm).

Sensor temp. Firing condition	100°C	200°C	300°C	400°C	100°C	200°C	300°C	400°C
	C ₃ H ₈ gas				CH ₄ gas			
Sb : 4.8%	0	0	7	9	0	0	6	10
Sb : 9.6%	0	3	12	10	0	0	10	13
Sb : 14.3%	0	0	10	9	0	0	9	10
	H ₂ gas				C ₂ H ₂ gas			
Sb : 4.8%	0	4	11	8	2	6	14	10
Sb : 9.6%	0	4	15	9	5	12	21	15
Sb : 14.3%	0	4	9	8	3	9	17	13

다고 보고하였다. 그러므로 미립 분말로 제조한 소자의 감지효과가 더 큰 이유는 소결성으로 기인되기 보다는 열린 기공도에 기인함을 알 수 있다.

3-3. 가스의 농도변화에 따른 감지 효과

Fig.7은 최적 감지조건하에서 제조한 소자의 가스의 농도변화에 따른 감도를 나타낸 것이다. 대부분 가스가 상당한 가스함량까지 포화치를 나타내고 있지 않다. 또한 각 가스에 대한 상대적인 감도순서는 미립 분말의 경우와 거의 동일함을 알 수 있다. 이는 입자 크기의 변화에 따른 가스와의 반응기구는 그리 변화하지 않았음을 뜻한다.

3-4. Sb-doped SnO₂ 소자의 가스 감지특성 기상화확반응법에 의해 Sb를 도우프한 소

자의 가스 감지특성을 조사하여 Table 6에 나타내었다. 도우프된 Sb함량은 4.8wt%, 9.6wt%, 그리고 14.3wt%이며 소성조건은 850°C, 10분이다. 가스 감지도가 극히 낮은 수치를 보여주고 있다. 이는 Sb의 첨가로 소자 자체의 저항이 극히 낮아(20Ω전후) 저항의 변화율의 폭을 낮추고 있다. Sb가 첨가되지 않은 일반 소자의 경우 소자의 저항은 초미립 분말의 소자는 60Ω 전후이고, 미립 분말의 소자는 600~2300Ω이다.

3-5. 가스 감응도

Fig.8은 최적 조건하에서 제조한 소자의 프로판가스에 대한 응답특성을 측정 온도별로 나타낸 것이다. 이때 가스농도는 5000ppm이다. 모든 측정 온도에 대해 미립 분말 소자의 경우보다 응답시간이 길었다. 이런 현상은

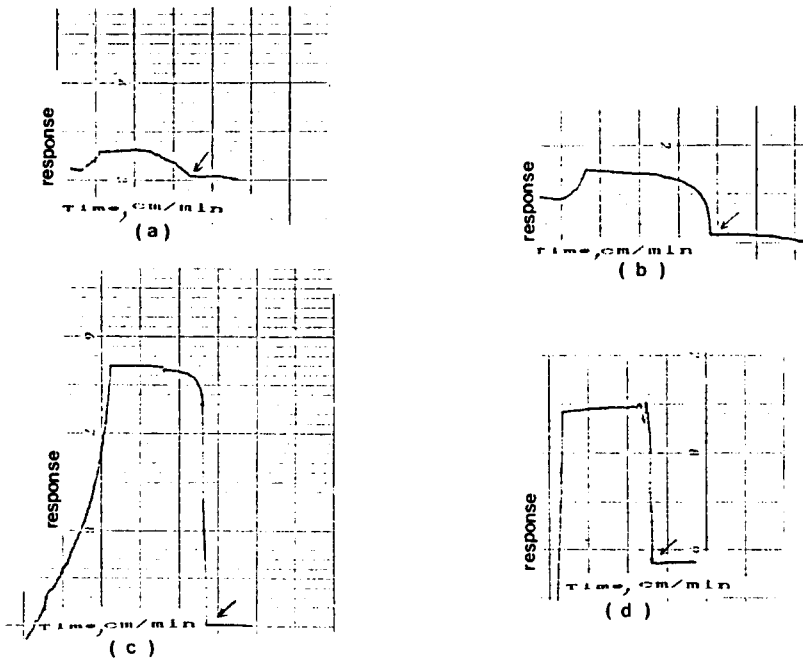


그림 8. 다음의 소자온도에서 C₃H₈가스에 대한 초미립 분말 가스소자의 시간응답 특성.

(a) 150°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C

Fig.8. Time response for the SnO₂ gas sensor using ultrafine particles to C₃H₈ at the following sensor temperatures. (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C

초미립 분말의 소자 표면구조가 미립 분말의 소자 표면구조보다 훨씬 더 치밀하여 가스가 확산하여 내부의 열린 기공으로 침투하는데 시간이 더 걸리기 때문이고 측정온도가 높을 수록 응답시간이 빨라지는 현상도 높은 온도에서 가스의 빠른 확산속도에 기인되기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

기상화확반응법에 의해 얻어진 초미립 분말로부터 제조한 가스 감지소자의 감도특성을 환원성가스에 대해 측정하였다. Pd함량은 0.0~0.5wt%까지 변화하였다. 얻어진 결론은 다음과 같다. 이때 사용된 가스는 메탄, 수소, 아세틸렌, 프로판가스이다.

- 1) 사용된 가스에 무관하게 Pd함량이 0.5wt%인 경우 850°C에서 10분간 소성한 소자가 300°C에서 최대감도를 나타내었다.
- 2) 초미립 분말립간의 급작스런 응집과 낮은 열린 기공도로 인해 미립 분말의 경우보다 감도가 낮았다.
- 3) 사용된 가스에 대해 입도가 다른 두 종류 분말립으로 제조한 소자들의 감도순서는 동일하였다.
- 4) Sb도우프 SnO₂소자의 가스 감지효과는 거의 없었다.

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

참 고 문 헌

- 1) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa,

- and S. Hayagawa ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2020(1981)
- 2) G. N. Advani and N. Nanis ; *J. Electronic Mater.*, **11**, 335(1982)
- 3) H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 513(1980)
- 4) 전병식, 김홍대, 최병현, 최성근 ; *요업학회지*, **23**, 53(1986)
- 5) 上田良二 ; *エアロゾル研究*, **1**, 99(1986)
- 6) 微粒子編集委員會 ; *固體物理別冊特集號, アクネ 技術 サンスー*(1984)
- 7) C. G. Fonstad, A. Linz and R. H. Rediker ; *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1269(1969)
- 8) K. H. Kim and A. Yoshizawa ; *J. Aerosol Research Jpn.*, **1**, 56(1989)
- 9) 加藤 昭夫 ; *粉體工學會誌*, **18**(1), 36(1981)
- 10) T. Oyabu, T. Osawa and T. Kurobe ; *J. Appl. Phys.*, **53**(11), 7125(1982)
- 11) 清山哲郎, 鹽川二朗, 鈴木周一, 笛木和雄 ; *化學セツサ, 構談社*, 東京(1982)
- 12) 박순자, 이재열 ; *요업학회지*, **20**, 93(1983)
- 13) S. R. Morrison ; *Sensors and Actuators*, **2**, 329(1982)
- 14) P. Vergnon, M. Astier and S. J. Teichner ; *Materials Science Research* **6**, G. C. Kuczynski, 301(1973)
(1990년 3월 20일 접수)