

## SnO<sub>2</sub> 가스센서



박종욱

한국과학기술원 재료공학과  
부교수

### 1. 서론

가스센서는 주로 가연성 또는 독성가스를 조기에 감지하여 신속한 대응을 하기 위한 센서소자로서 그동안 여러 가지 검출 방법을 이용한 수 많은 가스 센서가 연구, 개발되었다.

가스 센서의 검지대상이 되는 가스는 H<sub>2</sub>나 CH<sub>4</sub>와 같은 폭발성 가스와 CO, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 등 유독 가스 외에 환경 제어를 위한 습도(H<sub>2</sub>O), 연기, 알코올 및 악취가스, O<sub>2</sub> 등 다양하다. 이렇게 다양한 가스를 감지하기 위해 역시 다양한 센서들이 사용되고 있으나 산화물을 이용한 반도체식 가스센서의 경우 여러 다른 방식의 센서에 비해 장점이 많으며 그 응용분야도 크다고 하겠다.

이에 본 글에서는 반도체식 가스 센서의 가스 감지 원리, 감지 물질 및 센서 구조등을 개략적으

로 기술하고 연구개발 방향에 대해 언급하고자 한다.

### 2. 반도체식 가스센서의 원리

반도체식 가스센서는 반도체 표면에 가스가 접촉하였을 때 발생하는 전기전도도의 변화를 이용하여 하게 되는데 이때 주로 고온 산화성 분위기에서 작동하기 때문에 금속 산화물이 사용된다. 현재 가장 널리 쓰이는 물질은 산화주석(SnO<sub>2</sub>)이며 상용화 되어 있는 센서의 대부분이 이를 사용하고 있다.

SnO<sub>2</sub>는 산소 공공(oxygen vacancy)을 가지는 비화학양론적 물질(non-stoichiometric material)로써 열에너지가 주어지면

산소 공공의 전자가 전도대로 이동하여 전도되는 n-형 반도체이다.

그림 1에 SnO<sub>2</sub> 입계에서 가스에 의해 전기전도도가 변화되는 과정을 개략적으로 나타내었다.

SnO<sub>2</sub>의 표면에 공기중의 산소가 흡착하면 자유전자는 입자 표면의 산소 기체에 O<sup>-</sup> 형태로 포획되고 SnO<sub>2</sub> 입자들의 접촉면에 전위 장벽이 산소의 흡착전보다 높아진다. CO와 같은 환원성 기체나 LNG와 같은 가연성 가스는 산소를 흡착산소와 반응하여 탈착시키는데 이때 산소에 포획되었던 전자들이 SnO<sub>2</sub> 입자내로 돌아가 전위 장벽이 낮아져 전기 전도도는 커지게 된다. 이러한 원리를 이용하여 저항변화를 측정하므로써 가스를 감지하게 된다.

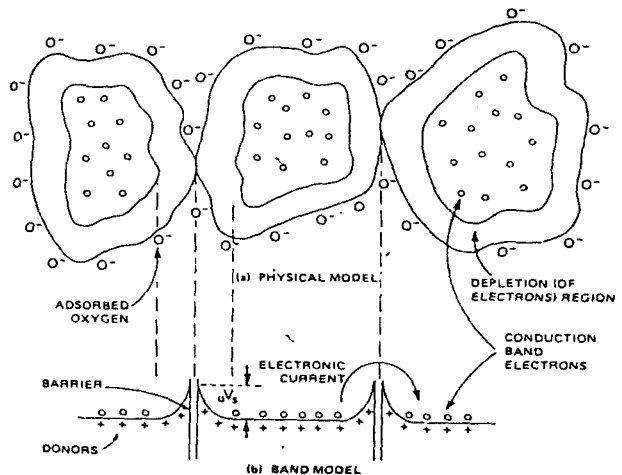


그림 1. 가스 감지 원리

### 3. 가스센서의 감지물질

SnO<sub>2</sub>가 1970년대 Taguchi 에 의하여 가스감지에 이용된 이래 ZnO, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 많은 물질들이 가스 센서로 개발, 연구되어 왔다. 상기된 감지 메카니즘에서도 알 수 있듯이 감지물질의 감도는 powder의 입자크기와 밀접한 관계가 있으며 이러한 입자크기는 powder 제작 공정에 의해 결정된다. 또한 감지물질에는 대부분의 경우 귀금속 촉매제가 첨가되는데 이러한 촉매제는 감도 및 반응속도의 향상 뿐 아니라 특정가스에 대한 선택성을 높여주게 된다. 그 외에도 감지물질의 저항을 조절하거나 선택성, 안정성 등의 향상을 위하여 산화물을 첨가하기도 하며 감지물질의 특성은 이러한 첨가제의 종류 및 첨가방식에 따라 다양한 성질을 나타내게 된다.

#### 3-1. 물질 종류에 따른 가스 감지 특성연구

SnO<sub>2</sub>는 정도의 차이는 있으나 거의 모든 가스에 반응을 하므로 다양한 가스에 대한 감지물질을 제작할 수 있다. 그러나 그만큼 선택성은 다른 방식의 센서보다 떨어진다고 할 수 있으므로 이러한 선택성을 개선하고 감도 및 반응속도를 증가시키기 위하여 촉매제를 첨가한다. 본 장에서는 대표적 폭발성 가스인 CH<sub>4</sub>와 유독성 가스인 CO를 중심으로 가스감지 특성을 살펴보도록 하겠다. CH<sub>4</sub> 센서의 경우 촉매제로 Pd를 주로 첨가하며 그 동작 온도를 400°C 정도로 하여 타 가스에 대한 선택성을 주게 된다. CH<sub>4</sub>를 감지할 때 오동작을 일으키게 하

는 가스는 ethanol, CO등인데 이러한 문제를 해결하기 위한 여러 가지 방법들이 연구되고 있으며 ethanol의 경우 반응성이 뛰어나 주로 감지물질의 표면에서 반응하나 CH<sub>4</sub>의 경우는 반응성이 상대적으로 낮아 후막전체에 반응하므로 후막의 두께를 조절하여 선택성을 줄 수 있다.[1] Pd 대신 Rh를 첨가하여 400°C에서 CH<sub>4</sub>의 감도 및 CO에 대한 선택성을 향상시켰다는 연구결과도 보고되어 있으며[2] CH<sub>4</sub>에는 감도가 나쁘나 ethanol에 감도가 좋은 보상소자를 이용하여 우수한 선택성을 갖는 센서가 연구되어지고 있다.[3]

이와는 달리 두 개 이상의 감지물질을 사용하지 않고 하나의 감지물질만으로 두 종류 이상의 가스를 선택적으로 감지하려는 연구도 진행되어 지고 있다. 이는 주로 동작 온도를 변화 시킴으로써 각 온도대의 가스 반응성 차이를 이용하는데 SnO<sub>2</sub>에 Pd를 첨가한

센서를 heat pulse시킴으로써 저온부와 고온부에서 각기 다른 가스를 감지한다.[4] 최근 폭발성 가스(Hydrocarbon)와 불완전 연소로 발생하는 유독성 가스(CO)를 동시에 감지하고자 하는 소비자의 필요성이 증가하고 있는 실정이어서 이러한 센서의 개발은 더욱 활발해질 전망이다.

CO센서의 경우 Pt, Pd를 주로 첨가하는데 그림 2는 Pt와 Pd를 첨가하였을 때 각 가스에 대한 감도 특성을 나타낸 한 예이다.[5]

그림 2에서 보듯이 Pt를 첨가한 경우 100°C이하에서 매우 큰 감도를 나타내며 동작온도에 따라 타 가스에 대해서도 반응성이 있음을 알 수 있다. 일본과 유럽의 연구그룹로부터 Pd과 더불어 Rh를 첨가하여 저온에서 뛰어난 CO감도를 얻은 것이 보고되고 있는데[6][7] Rh의 첨가는 CO감도의 획기적 증가 뿐아니라 NO<sub>x</sub> 등에 대한 선택성도 우수하여 좀

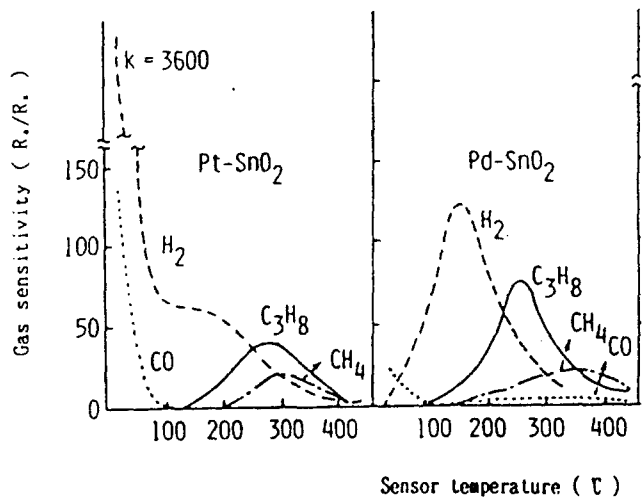


그림 2. 다양한 가스에 대한 SnO<sub>2</sub> 감지 특성 (H<sub>2</sub> 1000ppm; CH<sub>4</sub> 5000ppm; CO 200ppm Metal loading: 0.51w%)

더 깊이 있는 연구가 필요할 것으로 보인다.

그러나 100°C 이하에서 구동시키게 되면 수분이나 유기물 등이 표면을 오염시키게 되어 시간이 지남에 따라 센서 특성이 변하게 된다. 이에 센서에 heat pulse를 주어 고온에서 표면에 흡착되어 있는 수분 등을 제거한다. 이러한 heat pulse에 의한 센서 동작은 상용화된 센서에는 이미 널리 사용되고 있으나 이론적 연구는 비교적 적은 편이다. 그림 3에 그 특성을 나타내었다.

귀금속 촉매제외에 각종 금속 산화물들을 첨가하기도 하는데 이러한 산화물들은 감도뿐 아니라 SnO<sub>2</sub> powder의 입자성장 억제, Sn과의 치환을 통한 저항 변화[8], 안정성 향상 등의 작용을 하는 것으로 보인다.

금속 산화물은 장기안정성을 향상시키기도 하는데 Figaro사에서 수십 종류의 첨가물을 테스트한 결과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 첨가한 경우 우수한 장기 안정성을 얻을 수 있었다. 그림 4에 산화물을 첨가한 경우와 아닌 경우의 시간에 따른 센서 저항변화를 나타내었다.[9]

이러한 rhenium과 vanadium의 첨가는 SnO<sub>2</sub> 입자성장을 억제하여 안정성을 얻는 것으로는 보이지 않으며 정확한 메카니즘을 규명하기 위해서는 보다 깊이 있는 연구가 필요할 것으로 보인다.

### 3-2. 감지물질의 제조방법에

#### 따른 가스 감지특성연구

가장 일반적으로 알려진 SnO<sub>2</sub> powder 제조방법은 Fuller와 Warwick에 의해 발표된 침전법이다[10]. 이 방법은 SnCl<sub>4</sub> 무기

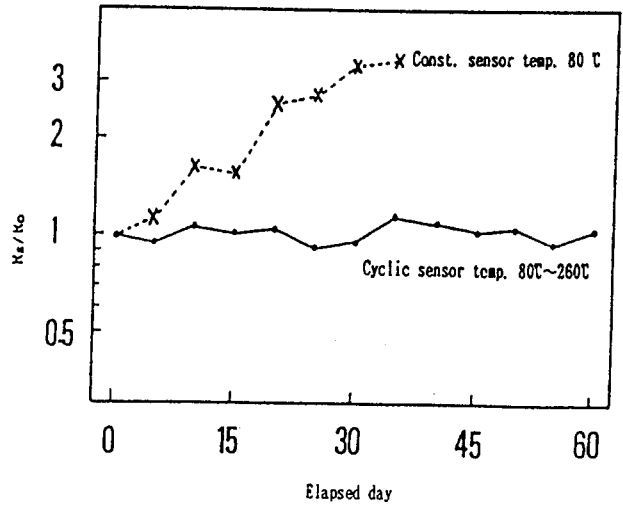
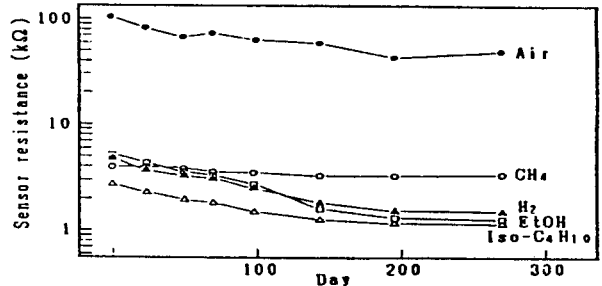
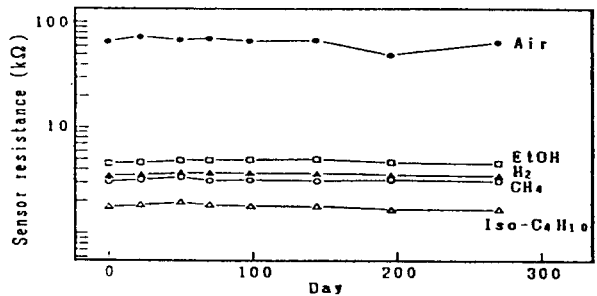


그림 3. heat pulse를 주었을 때와 일정한 온도에서 구동하였을 때의 특성 비교 (Rs: 200ppm CO에 대한 감지물 저항, Ro: clean air에 대한 감지물 저항)



(a)



(b)

그림 4. (a) non-doped sensors (b) 1.46mol%Re /0.71 mol %V doped, combustible gas 3500ppm sensor Temp. 350°C

역을 stirring을 통해 물에 녹인 후 중화제(암모니아 용액)를 조금씩 첨가하여 pH 4에 맞추어 Sn(OH)<sub>4</sub> 수산화물을 침전시켜 여과한다. 이 때 침전물에 포함된 최종 잔류 성분을 완전히 제거하기 위하여는 화학분석법이나 전기전도도 측정법에 의하여 세척 여과액 속에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>나 Cl<sup>-</sup>이온들이 검출되지 않을 때까지 세척-여과 공정을 행하여야 한다. 여과가 끝난 겔(Gel) 상태의 침전물을 건조하여 하소시킴으로써 최종 산화물 분체를 얻을 수 있다.

Okazaki등은 이와는 다른 제조 방법을 개발하였는데[11] SnCl<sub>4</sub> 무기염을 물에 녹인 후 glacial ascetic acid를 첨가하여 80°C로 투명한 용액이 얻어질 때까지 가열한다. 다시 이 용액을 가열된 증류수에 첨가한 후 건조하여 하소시키면 SnO<sub>2</sub> powder를 얻을 수 있다. 이러한 방법을 쓰게 되면 같은 온도에서 하소를 할 경우 앞서의 산화물 분체보다 좀더 미세하고 감도가 높은 감지물을 얻을 수 있다고 보고되었다.[12]

앞서 언급하였듯이 감지물질에는 감도 및 반응속도를 향상시키고 선택성을 주기 위하여 귀금속 촉매제를 첨가하게 된다. 이러한 촉매제는 산소의 흡탈착량을 증가시킴으로써 감도의 향상을 가져오기 때문에 촉매제가 보다 넓은 표면적을 가지고 SnO<sub>2</sub> 표면에 고르게 분포되는 것은 매우 중요하다. 이에 촉매제 첨가방법에 대한 연구도 활발히 진행되었는데 Pd의 경우 SnO<sub>2</sub>를 침전시킨 후 Pd를 함침시키는 침전-함침법(impregnation method), SnO<sub>2</sub>와 Pd를 동시에 침전시키는

공침법(coprecipitation method), PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 SnO<sub>2</sub> 표면의 hydroxyl과 화학적으로 반응시킨 후 Pd로 환원, 고착시키는 fixation method, colloidal Pd를 이용한 colloidal method등이 연구되고 있다.[13]

### 3-3. 감지물질의 미세구조에

#### 다른 가스 감지특성연구

일반적으로 SnO<sub>2</sub>의 particle size가 작아 질수록 감도가 증가한다는 것은 알려져 있으며 Xiaodong Wang등은 그림 5, 그림 6과 같은 모델을 제시하여 설명하고 있다.[14] L는 particle size이며 W는 Debye Length로써 산소의 흡착으로 전자가 deplete된 영역이다.

Grain boundary-control의 경우는 particle size가 충분히 큰 경우이며 넓은 neck cross section을 가지므로 그림에서 알 수 있듯이 감지물질의 resistance가 Grain boundary 영역의 potential

barrier에 의해 결정된다. 이러한 영역은 감도가 particle size와 거의 무관하며 산소의 흡탈착량에 따라 감도가 결정된다. 그러나 Neck-control의 경우는 particle size가 충분히 작은 경우로써 Debye Length의 변화가 neck을 통한 전자의 흐름에 영향을 미치게 된다. 이 경우 Grain boundary가 아니라 neck에 의해 감지물질의 resistance가 지배되므로 particle size가 감도에 중요한 영향을 미치게 된다.

위 두 모델을 이용하여 이론적 감도를 그림 7에 나타내었다. S는 grain boundary resistance와 neck resistance, 둘 다 고려하여 구한 sensitivity이며 S<sub>N</sub>은 neck resistance만을 고려하여 구한 sensitivity이다. 그림에서 알 수 있듯이 grain size가 감소할수록 감도는 증가하며 grain size가 증가하게 되면 Neck-control model로 구한 곡선이 잘 맞지 않음을 알 수 있다.

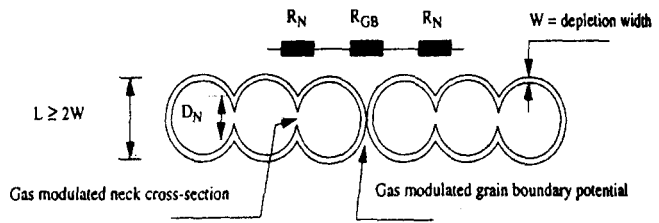


그림 5. Grain-boundary Control

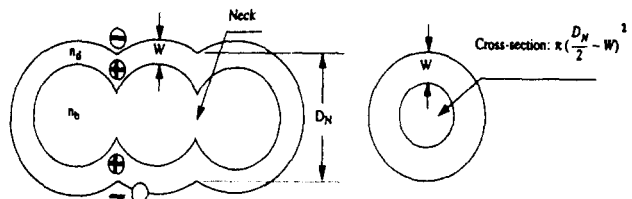


그림 6. Neck Control

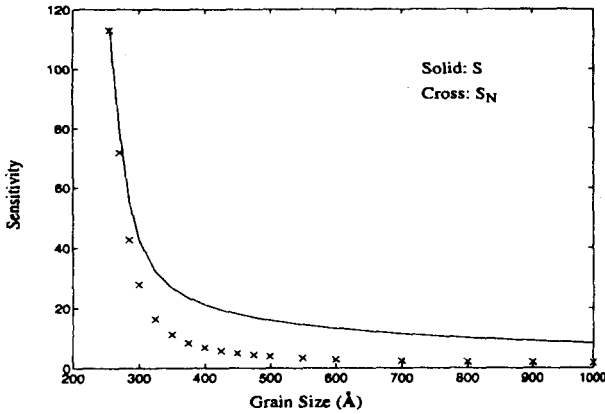


그림 7. theoretical sensitivity

이러한 Neck-control 과 Grain boundary-control의 전환은 약 40nm 정도에서 나타나고 있다.

이러한 model은 실험과도 잘 일치하고 있는데 이보다 앞서 Chaonan Xu등은 다양한 가스에 대하여 grain size를 변화시켜 가며 감도의 변화를 살펴보았다.[8] 그림 8을 보면 grain size가 감소함에 따라 감도가 급격히 증가함을 보이는데 가스 종류에 따라 Debye Length의 감소 정도, 즉 산소의 탈착 정도가 다르므로 CO와 H<sub>2</sub>의 감도 값은 다르지만 감도 변화는 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다.

그러나 수-수십 nm 크기의 SnO<sub>2</sub> powder는 불안정하기 때문

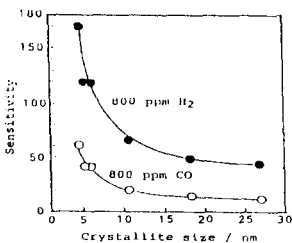


그림 8. crystal size vs sensitivity (sintered at 400°C)

에 쉽게 입계성장이 일어나게 되어 가스감도 변화가 일어난다. 따라서 입계성장을 억제하기 위해 여러 가지 산화물을 첨가하여 센서 안정성을 개선시켜야 한다.

#### 4. 가스 센서의 소자 구조

##### 4-1. Bulk형

감지물질의 개발과 함께 센서소자 구조 역시 지속적으로 발전되어 왔는데 이는 주로 생산 공정과 밀접한 관계가 있는 것으로 센서 업체를 중심으로 개발되어 왔다.

그림 9에 나타낸 바와 같이 Bulk형 구조는 코일 형태의 귀금속 선을 이용하여 히터와 전극을 동시에 감지물질 사이에 형성한 것으로서 이러한 센서소자는 제

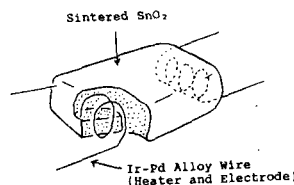


그림 9. Bulk형 구조

조 공정상 양산성이 떨어지며 특히 환원성 가스 중에서는 센서저항값의 감소로 인하여 자기발열 문제가 발생된다.[15]

##### 4-2. Tube형

그림 10은 히터가 tube내에 코일 형태로 장착되어 있으며 tube 외면에 전극과 감지막이 형성된 구조로써 Bulk형과 마찬가지로 양산성이 떨어진다. 현재까지 상용화되어 있는 대부분의 반도체식 가스센서는 Bulk형 또는 Tube형이나 경제성이 뛰어나며 소형화, 저소비전력화 및 Hybrid화가 가능한 후막형으로의 발전이 이루어지고 있다.

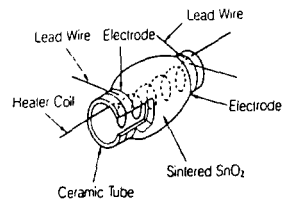


그림 10. Tube형 구조

##### 4-3. 후막형

최근에는 대량생산이 가능한 screen-printing기법을 이용한 평면형 후막센서가 각광을 받고 있다. 그림 11에 후막형 센서 소자의 한 예를 나타내었다. 후막형 센서 소자의 구조는 제조 공정과 센서 동작의 효율성 측면을 고려하여 설계하여야 하는데 히터를 기판 뒤에 형성하기도 하나 제조 공정을 간단하게 하기 위해 전극, 감지물과 같은 쪽에 만드는 것이 좋다. 히터 물질은 주로 Pt나 RuO<sub>2</sub>를 사용하는데 Pt의 경우 소자의 크기가 작아지게 되면 현재의 screen-printing 기술로는 충분한 저항을 얻기가 쉽지 않아

RuO<sub>2</sub>를 주로 사용하고 있는 실정이다. 그러나 RuO<sub>2</sub>의 경우 400°C 이상에서는 사용하기 힘들며 안정성 역시 Pt보다 떨어져 고저항 Pt heater를 형성할 수 있는 새로운 printing 기술이 연구되고 있다.[15][16]

### 5. 적용 분야

표 1에서는 반도체식 가스센서가 현재 적용되고 있는 분야와 개선되어야 될 사항들을 정리해 보았다. 경보기의 경우 기존 경보기의 문제점인 선택성과 장기 안정성의 개선을 요구하고 있다. 또한 공기정화기의 경우 공기오염도의 정량적인 분석, 안정성등이 좀더 연구되어야 할 것이며 자동차, 전자레인지등 현재 응용되고 있는 분야를 좀더 확대하여 다양한 소비자의 요구를 충족시킬 수 있어야 할 것이다.

### 6. 결론

지금까지 반도체식 가스센서의 가스감지 원리와 감지물질 및 센서구조 등에 대해 알아보았다. 반도체식 가스센서의 수요가 증가되고 다양한 분야로의 응용이 확대되기 위해서는 감지물질 측면으로는 선택성, 내구성, 안정성 등을 향상시키기 위한 연구가 진행되어야 할 것이며, 소자 구조적인 측면으로는 저소비전력화, 양산성 향상이 이루어져야 한다. 또한 저렴하며 다양한 환경에서 안정적으로 사용될 수 있는 패키징의 개발 역시 간과하여서는 안될 부분이다. 꾸준한 연구, 개발을 통해 이러한 개선을 이룰 수

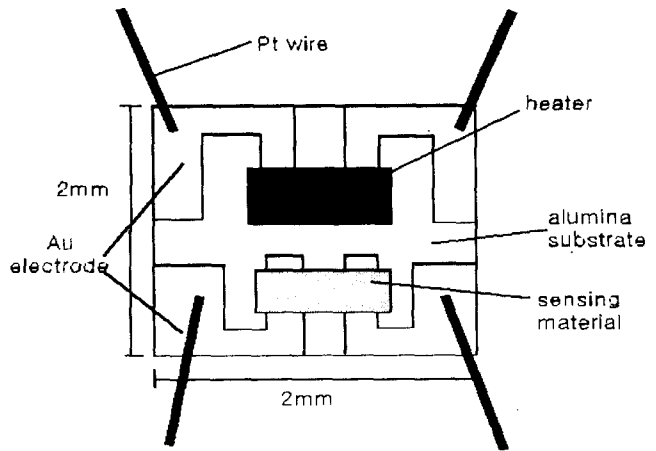


그림 11. 후막형 구조

표 1. 가스센서의 적용분야 및 요구사항

적용제품	주요기능	요구사항
폭발성 가스경보기	폭발성 가스를 감지하여 경보 또는 차단기 구동	온습도에 따른 안정성, 장수명, 저소비전력
CO 경보기	유독 가스를 감지하여 경보 또는 차단기 구동	고감도, 선택성, 온습도에 따른 안정성
공기정화기	공기오염도, 악취를 감지하여 정화/탈취 응용	신호재연성, 장수명, 저소비전력, 저가격
자동차	차내 공기오염도 감지하여 환기 기능	신호재연성, 저가격, 장수명, 모듈화
전자레인지	수분, alcohol등 감지하여 리 제어	신호재연성, 저가격, 부가기능 첨가
음주측정기	alcohol 감지하여 혈중농도 측정	고감도, 신호재연성, 저가격
기타	공해측정기, 건물내 공조시스템.	의료기기

있다면 반도체식 가스센서의 전망은 밝다 하겠다.

### 참고문헌

[1] Lucio de Angelis, Roberto Riva, "Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methane", Sensors and Actuators B, Vol.28, pp25-29, 1995.  
 [2] D.D. Lee, W.Y. Chung, "High sensitivity and selectivity methane gas sensor doped with Rh as a catalyst", Sensors and

Actuators B, Vol.13-14, pp252-255, 1993  
 [3] P.Dutronc, C.Lucat, F.Menil, M.Loesch, M.C.Horrillo, I.Sayago, "A potentially selective methane sensor based on the differential conductivity responses of Pd- and Pt-doped tin oxide thick layers", Sensors and Actuators B, Vol.15-16, 384-389, 1993  
 [4] Guy Tournier, Christophe Pijolat, Rene Lalauze, Bruno Patissier, "Selective detection of CO and CH4

- with gas sensors using SnO<sub>2</sub> doped with palladium", *Sensors and Actuators B*, Vol.26-27, 24-28, 1995
- [5] N.Yamazoe, Y.Kurokawa, T.Seiyama, "Effect of additives on semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, Vol.4, pp283-289, 1983
- [6] Furussaki et al. US patent No. 4857275
- [7] Mircea Anton, Beatrix Budy, "The influence of rhodium on SnO<sub>2</sub>-CO gas sensor", *Sensors and Actuators B*, Vol.18-19, 500-501, 1994
- [8] Chaonan XU, Jun Tamaki, Norio Miura, Noboru Yamazoe, "Grain size effect on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements", *Sensors and Actuators B*, Vol.3, pp147-155, 1991
- [9] Yoshinobu Matsuura, Kei Takahata, "Stabilization of SnO<sub>2</sub> sintered gas sensors", *Sensors and Actuators B*, Vol.5 pp205-209, 1991
- [10] M.J.Fuller, M.E.Warwick, "The catalytic Oxidation of carbon monoxide on tin oxide", *Journal of Catalysis*, Vol.29 pp441-450, 1973
- [11] Y.Okazaki, K.Kamiyama and S, Takuchi, Jpn. patent No. 611 22 123 (1986)
- [12] M.Honore, S.Lenaerts, J. Desmet, G.Huyberechts, J. Roggen, "Synthesis and characterization of tin dioxide powders for the realization of thick-film gas sensors.", *Sensors and Actuators B*, Vol.18-19, pp 621-624, 1994
- [13] Shigenori Matsushima, Tomoki Maekawa, Jun Tamaki, Norio Miura, Noboru Yamazoe, "New methods for supporting palladium on a tin oxide gas sensor", *Sensors and Actuators B*, Vol.9, pp71-78, 1992
- [14] Xiaodong Wang, Sinclair S. Yee, W. Patrick Carey, "Transition between neck controlled and grain boundary controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors", *Sensors and Actuators B*, Vol.24-25, pp 454-457, 1995
- [15] V. Golovanov, J.L.Solis, V. Lantto, S. Leppavuori, "Different thick-film methods in printing of one-electrode semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, Vol.34, pp401-406, 1996
- [16] S.Leppavuori, J.Vaananen, M.Lahti, J.Remes, A.Uusimaki, "A Novel thick-film technique, gravure offset printing, for the realization of fine-line sensor structure", *Sensors and Actuators A*, Vol.41-42, pp593-596, 1994

< 장 권 의 이 사 >