

Thema | 세라믹스를 이용한 저항형 기체센서

김광호 박사과정
(조선대 첨단소재공학과)

박진성 교수
(조선대 신소재공학과)

1. 서론

금속산화물 혹은 세라믹 물질의 전기 저항은 전기적, 열적, 자기적, 화학적인 외부 에너지에 따라 변한다. 특히 이들 금속 산화물 중 SnO₂, TiO₂ 등은 금속과 산소간 결합 비의 화학양론성(Stoichiometry)이나 표면 반응성에 따라 그 특성이 반도체 특성과 유사한 전기적 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 이러한 반도체 특성을 적절히 이용하여 기체센서 소자 개발이 활발하다.

시각에 대한 광센서, 청각의 압전 혹은 음파센서, 촉각의 압력센서나 온도센서 등은 비교적 개발이 진척된 분야지만, 후각 미각 등에 대한 가스센서나 맛센서 등은 상대적으로 연구개발 할 내용이 많다. 인간생활과 밀접한 관련이 있고, 산업기술 측면에서도 제어되어야만 하는 공기는 비록 소량일지라도 화학적, 자연적, 인공적으로 발생된 다양한 가스로 오염되어 있고, 그 정도는 도시화와 산업화에 따라 증가하고 있다. 즉 산업계, 사회, 가정환경의 변화로 가연성, 독성, 환경오염 가스의 발생, 누출, 조우의 가능성은 증가하고 있어서 이러한 가스들을 발생 초기 단계에서 감지해서 안전사고에 신속하게 대응하는 것이 필요할 뿐만 아니라 법적으로도 요구되고 있다. 이들 가스 중에는 생물종의 연속성과 안전에 치명적인 것도 있을 수 있다. 이러한 가스들 중 대표적인 것들의 각종 법규에 따른 허용범위와 개발현황을 그림 1에 도시했다.

화학기체센서는 감지하려는 기체와 감지하는 센서소자간의 화학적 반응에 의하여 전기적, 광학적 특성이 변하는 것을 이용하는 센서로 정의될 수 있다. 센서 감지 기체도 1960년대의 가정의 프로판 가스 감지로부터 메탄, 부탄, 수소 가스 등의 가연성 혹은 폭발성 가스, CO, NOx, H₂S, NH₃, SO₂, VOCs 등의 유독가스, 이산화탄소나 습도와 같은 환경 조절 기체, 산소나 수소와 같은 에너지 연소 관련 가스, 그리고 연기, 알코올, 약취 같은 다양한 기체에 대응하기 위한 센서 기술이 필요하다. 기체센서 감지 물질은 이론적인 면에서 새로운 점은 많지 않지만, 기술적 측면에서는 벌크 센서나 후막센서보다 반도체 기술과 접목된 고집적, 저 전력, 복합화된 박막 센서 기술이 최근의 연구개발 경향이다.

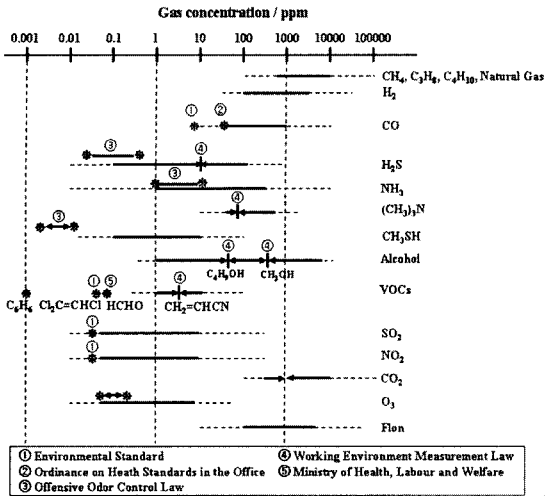


그림 1. Typical gases of interest for gas sensors covered by developed commercial sensors(solid line) and by developing sensors(broken lines).

2. 세라믹스의 반도체 특성을 이용한 기체 센서

2.1 반도체 세라믹스 기체센서의 기본 특성

화학 기체센서 연구에서 거의 지난 반세기동안 저항 특성을 이용한 고상의 기체센서는 지속적으로 이루어지고 있다. 유전, 커패시터, 전해질 특성 등을 이용한 다른 센서와 유사하게 반도체형 기체센서도 기술 발전과 산업체의 요구에 따라 관심과 기술개발이 지속적으로 이루어지고 있다. 주요 응용 및 관심 분야는 연소기관, 화학공정, 환경오염, 산업안전, 폭발물 탐지 등이다.

주변의 대기 중의 특정 기체 농도의 변화에 따른 전도성(저항) 변화를 이용하는 반도체 기체센서 물질로는 표 1에 열거한 것처럼 SnO₂, TiO₂를 포함한 다양한 물질이 연구되고 있다.

기체 센서 제조기술로는 촉매연소식 센서를 제외하고 벌크기체센서는 반응성, 크기, 전력소모 등의 관점에서 후막센서나 박막센서보다 열등하여 대부분의 제품이 후막기술로 상용화되고 있고, 후막기술과 박막 혹은 MEMs 기술과 결합된 센서가 활발하게 연구되고 있다. 박막센서 기술만을 이용한 기체

표 1. Metal oxide materials for gas sensors.

Material	Additives	Signal	Detecting Gases
SnO ₂	Pd, Pt, Ag Al ₂ O ₃ or SiO ₂ or ThO ₂	Electrical Conductivity	Combustible Gases Reducing Gases
ZnO	Pt and Ga ₂ O ₃ V ₂ O ₅ + MoO ₃	Electrical Conductivity	H ₂ , Alcohol, CO Alcohol, Freon
TiO ₂		Electrical Conductivity	O ₂ , CO
TiO ₂ /Pd		Rectification	H ₂
WO ₃	Pt, Pd	Electrical Conductivity	H ₂ , N ₂ H ₄ , WH ₃ , H ₂ S
In ₂ O ₃	Pt	Electrical Conductivity	H ₂ , HydroCarbon
V ₂ O ₅	Ag	Electrical Conductivity	NO ₂
Pd/CdO		Rectification	H ₂
r-Fe ₂ O ₃		Electrical Conductivity	Propane
a-Fe ₂ O ₃		Electrical Conductivity	CH ₄ , H ₂
Co ₃ O ₄		Electrical Conductivity	CO
Ag ₂ O		Surface Potential	Mercaptan

센서는 장기 안정성에서 신뢰성이 부족한 것으로 알려져 있다.

SnO₂, TiO₂, WO₃, ZnO와 같은 반도체 금속 산화 물질은 기체와의 반응 기구에 대한 기초연구는 물론 H₂, CO, NOx, CH₄ 등의 기체를 감지하는 센서소재 개발에도 가장 널리 사용되는 물질이다. 금속 산화물의 특징 중의 하나는 주성분 물질은 같더라도 여기에 촉매제나 첨가제를 변화시켜 다양한 기체를 감지하는 센서로 개발이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 주성분이 동일하므로 그림 2와 같이 선택성(Selectivity)이 떨어지고, 자체 혹은 첨가제와의 화학 평형이 완전하게 도달하지 않아서 장기적인 화학적 특성 혹은 센서 안정성(Stability)이 변할 수 있다는 점이 단점이다.

선택성을 개선하기 위해서 이제까지 (1) 적절한 촉매제(Catalysts)나 첨가제(Dopants) 개발, (2) 작동 온도 최적화, (3) SnO₂나 TiO₂ 이외의 신물질 개발, (4) dc 저항 계측대신 ac 저항(Impedance) 특성 이용, (5) 선택적 흡탈착이 가능한 투과 메브레인이나 다층막 개발, 그리고 (6) 센서 Array를 사용한 Pattern 인식

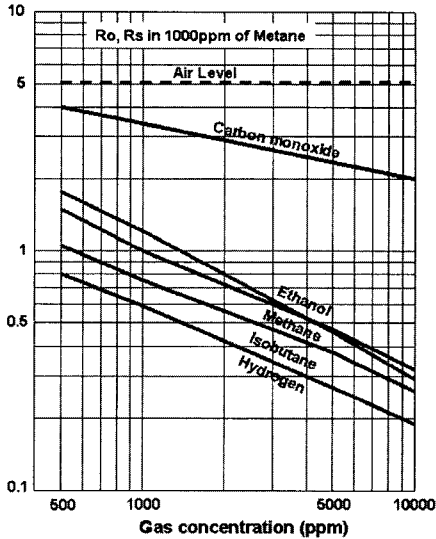


그림 2. Typical resistance ratio characteristic for gas sensors.

및 다중 성분 분석 시스템 개발 등이 시도되고 있다.

선택성과 함께 문제가 되고 있는 안정성에 대한 연구 결과는 상대적으로 미미하고, 그 이유는 안정성의 중요도가 낮다는 것이 아니라 산업적, 공학적 측면의 접근이 필수적으로 제품 신뢰성 측면과 함께 물리화학적 이해가 병행되어야 하는 요소가 수반되기 때문으로 생각된다. 그림 3은 장시간 사용 시 감도의 변화경향(Drift)을 도시한 것으로 대부분의 화학기체센서의 단점이고, 이를 물성적으로 혹은 프로그램적으로 보완하기 위한 데이터 축적과 분석이 필요하다. 또한 화학적 센서는 계절적 혹은 환경적 온도변화 의존성이 있다. 이를 개선하기 위해 소자구조 개선, 보정회로, 패키징 등의 연구가 필요하다. 소자 패키징 경우는 금속패키징보다는 플라스틱 패키징이 온도에 상대적으로 안정적이다.

선택성과 안정성은 각각의 센서와 감지 기체에 대한 대응이 필요하고, 이를 위해서는 기본적인 감지기구(Sensing Mechanism)에 대한 이해가 필요하다. 반도체형 기체센서는 기본적으로 감지물질의 전도이동자(Conduction Carrier) 농도변화에 따른 전도성(저항) 변화를 이용하여 감지기체의 종류와 농도를 탐지하는 것으로 감지기체와의 반응이 입자내 전체에 걸쳐서 발생하는 벌크전도성(Bulk

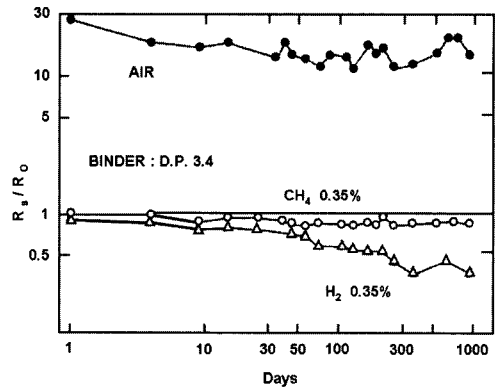


그림 3. Drift of sensor resistance in H₂ for long-term operation.

Conduction)과 표면반응(Surface Layer Reaction) 두 가지로 구분할 수 있다.

2.2 벌크전도성(Bulk Conduction) 세라믹스 기체센서
 벌크전도성 기체센서는 센서물질 입자(Grain)의 화학양론성(Stoichiometry) 변화와 관련된 기체(Gas)-고체(Solid) 반응, 즉 고체인 산화물의 산소활동도(Oxygen Activity)와 산화물 주위의 산소분압(Oxygen partial Pressure)과의 평형상태에 따른 산화물 내의 전도이동자 변화를 이용하는 것이다. 산화물의 벌크전도도(Bulk Conductivity)는 다음과 같이 표현된다.

$$\delta = \delta_0 \exp(-E_a/KT) P_{O_2}^{+1/n} \quad (1)$$

여기서 δ_0 는 상수, E_a 는 여기에너지(Activation Energy), 그리고 +/- 부호는 평형상태에서 전도이동자가 p-type 혹은 n-type임을 각각 의미하고 1/n 값은 전도이동자의 농도 값을 의미한다. 기본적으로 대부분의 산화물 반도체 세라믹스들은 조건에 따라 n-type 특성을 보이기도 하고 p-type 특성을 보이기도 한다. SrTiO₃ 경우는 600 °C와 1000 °C 범위에서 산소분압에 따라 n- 혹은 p-type 특성을 나타낸다. 반도체 기체센서의 감도(Sensitivity)는 위의 식 (1)의 1/n 값에 의해 결정되어 이 값이 높으면 센서의 감도도 크다. 또한 위의 식 (1)은 일반적인 금속산화물의 전도성을 나타내고 있어서 일반적인 모든 금속산화물은 산소센서가 될 수 있다. 그러나 상업적인 관

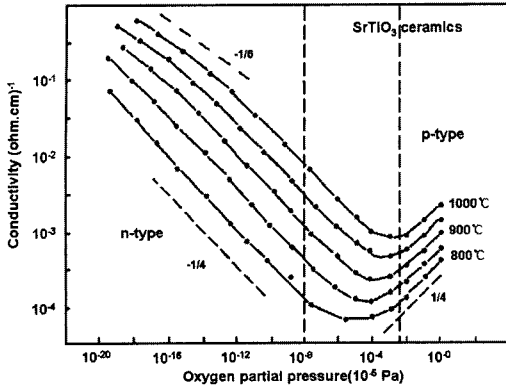


그림 4. Conductivity characteristics of SrTiO₃.

점에서 산소센서는 물질안정성, 반응성, 작동온도, 산소분압 범위 등이 충분히 검토되어야 한다. 특히 그림 4와 같이 n- 혹은 p-type으로의 변환이 측정범위에서 발생하면 출력 값의 혼동이 생기므로 유의해야 한다.

응용분야로는 자동차의 공연비(Air-to-fuel Ratio) 제어를 위한 배기가스의 산소센서로 연구되고 있고, 대표적인 물질이 TiO₂, Nb₂O₅, CoO, CeO₂, 그리고 SrTiO₃ 등이 연구되고 있다. 그러나 벌크전도도를 이용한 센서 개발은 표면 반응을 이용한 기체센서에 비하여 (1) 직접적인 산소 계측에 한정되어 있고, (2) 상용화된 전해질 ZrO₂ 센서에 비하여 신뢰성이 낮고, (3) 입자 내부의 화학양론성 변화가 확산반응과 관련되어 반응시간이 길다는 단점이 있어서 기체센서로의 연구와 응용이 한정적이다.

2.3 벌크전도성 온도센서: 서미스터

서미스터는 온도에 따라 저항이 변화는 반도체성 산화물 소자를 의미한다. 서미스터는 특정 기체를 감지하기 위한 소자는 아니지만 그 저항 특성을 이해하면 세라믹스의 기체센서를 더 깊이 이해할 수 있다. 서미스터는 온도저항계수(TCR: Temperature Coefficient of Resistor)에 따라 NTC와 PTC 소자로 구분하지만 식 (1)의 벌크전도도(Bulk Conductance)와 밀접한 관련이 있는 그림 5와 같은 거동을 갖는 NTC 소자가 주로 온도센서에 활용되어 고려사항도에 한정한다.

기본 특성은 식 (1)을 따르지만 서미스터와 벌크 기체센서 사이에는 고려사항이 다르다. (1) NTC 서

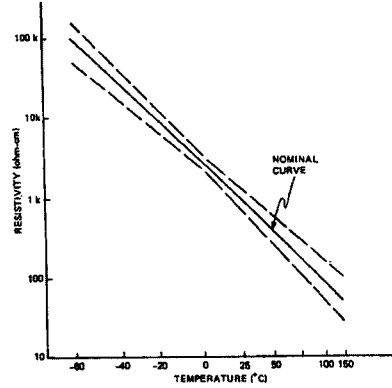


그림 5. Resistivity-temperature characteristics for typical NTC thermistor.

미스터의 온도에 따른 전도도는 식 (1)의 지수함수적인 ($-E_a/KT$)항에 따르지만, 벌크 기체센서의 전도도는 산소분압과 관련된 $P_{O_2}^{\pm 1/n}$ 에 따라 변한다. (2) NTC 서미스터는 일정한 산소분압에서 온도에 따른 저항변화를 계측하지만, 벌크전도성 산소센서는 일정온도에서 산소분압변화에 따른 저항변화를 계측한다. (3) NTC 서미스터는 $P_{O_2}^{\pm 1/n}$ 값은 작거나 무시할 정도이고 E_a 가 클 때 감도도 크지만, 벌크전도성 기체센서용일 때는 온도변화(Temperature Fluctuation) 특성을 적게 하기 위해 E_a 는 작아야 하고 $1/n$ 이 커야한다. 일반적으로 산화물과 산소분자간 반응에너지를 작게 할 수 있는 저온에서는 산소분압 의존성을 무시할 수 있다.

NTC 서미스터의 감도 ψ 는 TCR의 절댓값 $|a_T|$ 으로 정의된다.

$$a_T = (1/\rho) (\partial \rho / \partial T) = -B/T^2 \quad (2)$$

$$\psi = |a_T| = B/T^2 \quad (3)$$

여기서 NTC 서미스터의 베타인자로 알려진 $B = E_a/K$ 이다. 감도 ψ 는 여기에너지인 E_a 에 비례해서 E_a 가 크면 감도도 크고, 감도는 T^2 에 따라서 변하여 온도에 대해 비선형적 특성을 갖는다. 한 예로 $E_a = 1$ eV인 반도체 산화물의 감도 ψ 는 850 °C에서 0.009이나, 1700 °C에서는 0.003으로 감소해서 고온용 서미스터가 충분한 감도를 갖기 위해서는 E_a 값이 커야한다

다. 감도 ψ 는 단위 온도변화에 대한 비저항의 백분율 변화인 [%/°C]로 표현되어 실용적인 측면에서 온도변화에 따른 실제 비저항 변화인 [$\Omega\text{-cm}/^{\circ}\text{C}$]가 더 유용하다. 즉 이때의 감도를 ξ 라고 하면 식 (4)와 같다

$$\xi = \partial \rho / \partial T = -\rho B / T^2 \quad (4)$$

저온용 NTC 서미스터는 온도측정과 전자회로의 보상용으로 많이 사용되고 있고, 사용 온도는 -100°C부터 500°C 범위가 일반적이고, 원료물질은 NiO, FeO, CoO, MnO와 같은 전이금속을 주로 사용한다.

1000°C 부근 혹은 그 이상의 온도에서 사용할 수 있는 고온용 서미스터 개발도 시도하고 있으나 안정성과 재현성 측면에서 해결할 문제점이 많다. 즉 입계 혹은 전극재료와 관련된 전도기구, 단열 혹은 열방출과 같은 주변 소자에 미치는 영향, 전원 연결용 인입선 선택, 패키징 기술, Aging 혹은 Drift 문제 등에 대한 대안이 필요하다.

2.4 표면반응(Surface Reaction)기체센서

표면반응을 이용한 기체센서는 감지물의 입자(Grain) 표면에서 화학반응이 발생하고 그 결과로 전도성전자(Conduction Electron)의 농도가 변하여 전기저항이 변하는 것을 이용하는 저항형 기체센서이다. 이와 같은 화학반응, 화학흡착, 촉매반응 등은 입자 표면으로부터 수 μm 내의 산화물 표면층의 결함상태(Defect State)를 변화시키기 때문에 표면 반응이라고 한다. 통상적으로 400-800°C 범위인 벌크센서의 작동온도보다 표면반응 기체센서의 작동온도가 낮다. 벌크결합(Bulk Defect)의 평형과정을 억제하고 표면흡착만을 증가시키는 관점에서는 표면반응센서의 온도는 낮게 유지해야 하지만 촉매반응과 표면층에서 내부로의 전하 이동 관점에서는 온도가 높아야 한다. 특정 가스를 감지하기 위한 촉매물질은 그 가스의 흡착과 표면반응을 고려해야 한다. 표면반응 기체센서의 작동온도는 전도성 전하를 포획(Trap)하기 위한 표면 화학흡착, 감지기체의 촉매 흡착 및 반응, 전하이동 등의 여러 요소를 고려하여 결정하여야 한다.

표면반응 기체센서는 말 그대로 표면반응을 이용

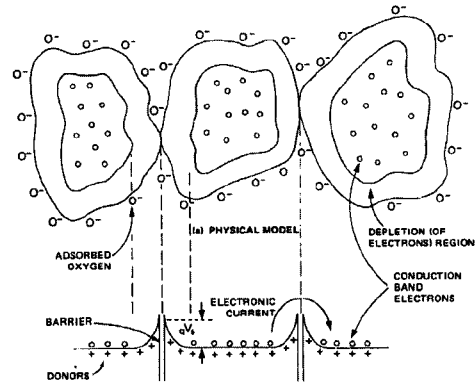


그림 6. Fine grain model for gas sensor showing the depletion region and energy barrier (qV_s) at the intergranular contact.

하기 때문에 가능한 표면적이 넓어야 하고 통상적인 산화물 세라믹스는 분말을 원료로 사용하여 소결하여 제조하기 때문에 입자(Grain)가 작으면서 소결 밀도가 낮은 다기공성 구조가 적합하다. 다기공성 구조에서 두 입자간 연결은 표면층(Surface Layer)이 겹치는 입계(Grain Boundary)의 연결점(Neck)을 통해서 접촉되고, 이곳이 전하 이동을 억제하는 Schottky Barrier로 작용한다. 그림 6은 n-type 반도체 산화물의 Schottky Barrier의 한 예로 입자간 배열과 에너지밴드(Energy Band)를 도시한 것이다. 산소와 같은 산화성 기체가 유입되면 입자표면에 산소가 이온화되면서 흡착되고, 흡착산소의 이온화에 필요한 전자는 전도대(Conduction Band) 혹은 입자 내부로부터 이동하여 포획(Trap)된다. 따라서 입자간(Intergranular) 접촉부위에서 Schottky Barrier가 형성되어 전도도는 감소한다. Schottky Barrier를 형성하는 입자간 접촉에서 전기전도도는 식 (5)와 같이 장벽높이(Barrier Height) qV_s 에 의해 결정된다.

$$\delta S = \delta_0 \exp(-qV_s / KT) \quad (5)$$

CO와 같은 환원성 기체가 유입되면, CO는 입자 표면의 산소이온(O^- 혹은 O^{2-})과 반응하여 안전한 CO_2 기체가 되고, 산소이온에 Trap된 전자는 다시 전도대(Conduction Band)로 돌아가게 되어 장벽높

이(Barrier Height)를 낮추게 되어 저항이 낮아지게 된다. 또한 장벽높이(Barrier Height) 감소 혹은 전도대(Conduction Band)의 전자농도 증가로 공핍층(Depletion Layer) 두께도 감소할 수 있다. 450 °C 이상의 온도에서 SnO₂나 ZnO 물질을 사용하는 CO 센서의 감지기구는 Schottky 모델을 따르는 것으로 알려져 있다.

표면반응 기체센서는 산소 기체 이외의 기체를 감지하는 센서에 사용된다. 그러나 표면반응 기체센서는 주로 표면에서 산소의 흡탈착과 밀접한 연관이 있기 때문에 대기와 같은 정해진 산소 농도 분위기에서 사용하는 경우 좋은 출력을 얻을 수 있다. 산소는 화학흡착성, Schottky 장벽높이, 감지기체의 반응성, 벌크 및 표면의 변화 등에도 영향을 줄 수 있다.

표면반응 기체센서의 단점 중의 하나는 여러 기체가 혼합된 경우 원하는 기체만을 감지하는 선택성(Selectivity)이 떨어질 수 있다는 점이다. 이를 개선하기 위한 한 예로 NO_x에 대한 간섭성(Interference)은 작지만 CO와 H₂에 반응성이 큰 TiO₂에 10 wt% Al₂O₃을 첨가하여 CO의 반응성을 제거할 수 있고, 10 wt%의 Y₂O₃을 첨가한 경우는 CO 선택성이 우수하다는 결과도 있다. 이와 같이 첨가제 혹은 제2상을 이용한 선택성의 향상은 가능하기도 하지만 전체적인 이해와 첨가제의 역할 등에서는 아직 충분한 연구할 내용이 많다. 표면반응 기체센서의 고려 사항 중의 또 다른 점은 안정성이다. 표면반응 센서는 앞서 언급한 것처럼 작은 입자의 다공성 미세구조를 갖고 있어서, 센서 작동온도가 높은 경우는 시간에 따른 Aging이나 Drift 등이 발생할 수 있어서 이점에 대한 개선과 장기신뢰성 연구도 요구되고 있다.

상업적으로 표면반응의 후막 기술을 이용한 기체센서 제품이 90% 이상을 차지하고, 일본의 Figaro, FIS, Nemoto 등의 여러 회사와 유럽의 회사들이 해외 시장을 장악하고 있고, 국내에는 소수의 중소기업체가 Alcohol과 스모크 가스 센서만을 생산하고 있어서 연구개발의 협조와 노력이 절실히 요구되고 있다.

그림 7 - 그림 9까지는 본 저자의 연구개발실(www.jinlab-sensor.com)에서 상품화한 CO, H₂ 및 VOCs 센서의 결과이다.

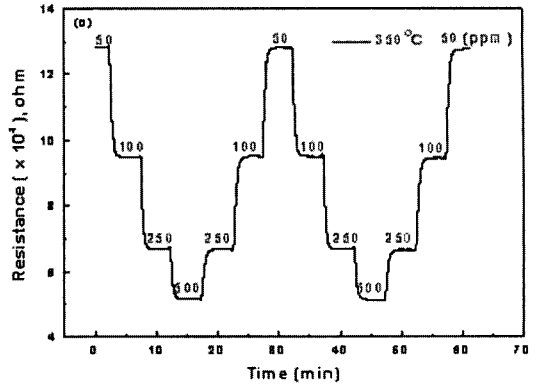


그림 7. Response and recovery characteristics of semiconductor type CO gas sensor by Jinlab-sensor Co.

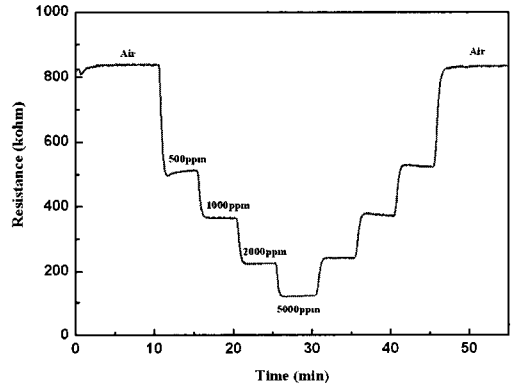


그림 8. Response and recovery characteristics of semiconductor type H₂ gas sensor by Jinlab-sensor Co.

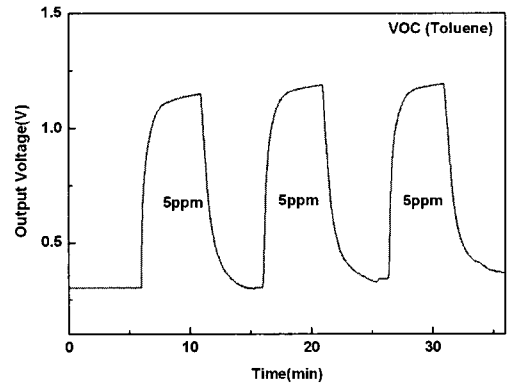


그림 9. Response and recovery characteristics of semiconductor type VOCs gas sensor by Jinlab-sensor Co.

2.5 접촉연소식 기체센서

접촉연소식 센서는 표면의 화학반응에 따른 발열 및 온도 상승에 따른 Pt Wire의 저항변화를 Bridge 회로의 전압변화로부터 가스 농도를 검출한다. 일반적인 구조는 백금, 팔라듐 등의 전이금속 산화촉매가 분산 분포된 다공성 알루미늄 세라믹층이 백금 코일을 덮고 있는 구조이다.

전원에 의해 센서의 중심에 있는 백금 코일에서 열이 발생하여 센서 표면의 온도를 약 300-400 °C로 유지한다. 가연성 가스(LPG, LNG, 부탄, 프로판, 수소 등)가 센서의 표면에 접촉하게 되면 가스는 연소하면서 연소열을 발생시키고 이때 발생한 열에 의해 센서 표면의 온도가 수십도 정도 증가하게 된다. 중심의 백금코일은 온도에 따라 저항이 선형적으로 변화하므로 센서온도의 변화는 저항의 변화로 나타나고 회로 상에서 전압과 전류의 비가 달라짐을 측정할 수 있다. 접촉연소식 센서는 가연성 가스 이외의 요인에 의한 온도변화를 상쇄시키기 위해, 전력-열 특성이 유사하지만 표면에서 가스와 반응할 수 있는 촉매를 제거한 보상소자를 직렬로 연결하고 전압의 변동을 측정하는 그림 11과 같은 회로를 구성하여 가스 농도를 검출할 수 있다.

반도체 센서와 비교하여 접촉연소식 기체센서는 폭발한계(LEL)까지의 출력 특성이 우수하고 응답시간이 빠르며 초기 Aging 시간도 거의 필요 없고, 주위의 온습도 및 전압변화 대해서도 안정하고, 잡가스에 대한 영향도 상대적으로 적은 장점이 있다. 그러나 내구성 측면에서 담체로서 소결이 어려운 Al_2O_3 나 SnO_2 를 사용하고, 표면반응을 촉진하기 위한 다공성 상태로 되어 있어서 기계적 특성이 나쁘다. 이제까지는 일본의 니모토사가 독점적으로 국내

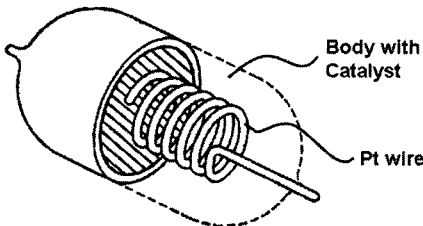


그림 10. Structure of catalyst combustable gas sensor.

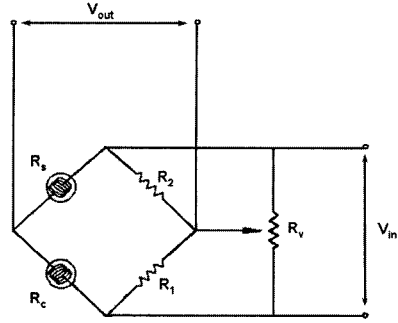


그림 11. Bridge circuit of catalytic combustable gas sensor.

외 시장을 독점하고 있고, 국내에서도 대학과 산업체에서 권선형, 후막형 등으로 개발은 성공하였으나 양산공정 확보에 어려움을 겪고 있다.

그림 12는 본 저자의 연구개발실(www.jinlab-sensor.com)에서 개발, 양산화하여 상품화시킨 접촉연소식 기체 센서로 알루미늄 기판에 Pt Heater를 형성시켜 제조한 것이다. 필수적인 센서 특성들은 국내의 경쟁사 제품보다 유사하거나 우수하고, 기계적 강도와 내구성, 가격적 측면에서 상대적으로 우수하다. 특히 온도 특성과 습도 특성에서 대단히 안정적인 접촉연소식 센서 소자이다.

3. 저항센서의 미래기술과 과제

반도성 산화물의 저항특성을 이용한 기체센서의 활용을 넓히기 위한 주요 과제는 선택성(Selectivity)과 장기 안정성(Stability)이다. 이 문제를 해결하기 위한 학문적 접근, 경험적 노하우, 제조 기술 표준화 등에 많은 노력이 경주되고 있고, 효율적이고 종합적인 접근을 위해서는 여러 분야가 협력하는 것이 요구되고 있다.

향후의 저항 센서 분야는 기존의 기체 화학센서나 서미스터 분야를 중심으로 기술개발과 응용분야 확장으로 많은 가능성이 있다. 1000 °C 정도 의 고온용 센서 이용분야로는 우주항공 분야의 터빈 엔진 관련 기체 및 온도 계측용 고온센서가 요구되고 있다.

선택성과 안정성의 문제 외에도 센서소자의 제조

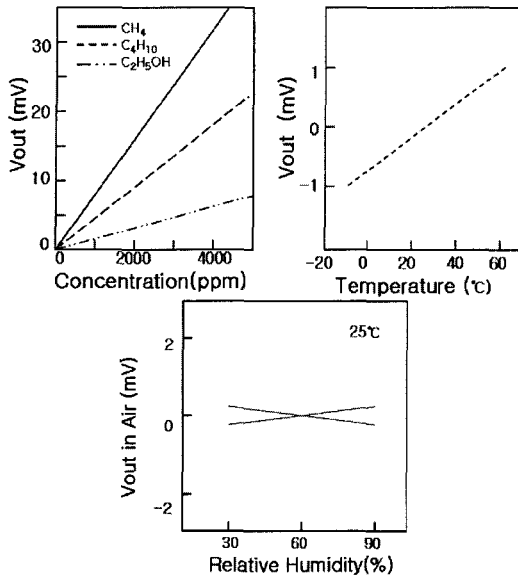


그림 12. Sensing properties of catalyst combustible gas sensor.

와 양산의 관점에서 제품 lots 간 혹은 소자간 재현성 (Reproducibility) 혹은 일관성(Consistency) 구현이 필요하고, 산화물 센서 구동을 위한 열에너지가 항상 필요하여 전력손실의 문제점도 해결하여야 한다. 재현성은 분말 원료물질의 특성 및 규격 제어가 미비한 점과, 성형, 소결, 열처리, 전극처리, 패키징 등의 제반 특성의 불안정과 연관이 있다. 현재까지의 기체센서 제조 기술은 후막 기술과 결합된 세라믹 공정 기술을 주로 사용하고 있어서 Unit-to-unit간 일관성이 부족하여 전수검사와 보정이 필요하다. 공정 재현성, 저 전력화, 소형화 등을 위해 시도되고 있는 박막 혹은 MEMs 기술을 이용한 기체센서 기술 연구가 활발하다. 그러나 이 분야에서도 사용하려는 기술이 실리콘 집적화 기술을 기초로 하여 기체센서를 개발하려 하기에 (1) 최대 약 200 °C 정도가 실리콘 기판의 최고 사용 온도로 일반적인 기체센서의 작동온도 300 °C 보다 작동온도가 낮고, (2) 확산, 접합성 등의 문제를 고려할 때 TiO₂나 SnO₂ 등의 기존의 센서 물질들은 사용에 제약이 크다. 많은 장점이 있고 궁극적으로는 박막 기체센서가 널리 사용되겠지만, 그러기 위해서는 안정성과 경제성 관점에서 후막센서에 대응하는 기술 도약이 필요하다.

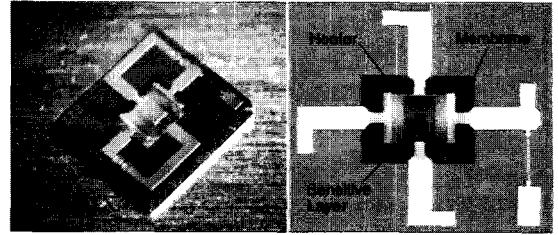


그림 13. MEMs sensor based on resistance variation(Heater : maintains sensitive layer at specific temperature, Membrane : thin dielectric layer which dramatically reduces power consumption, Sensitive Layer : this layer changes resistance upon exposure to gases).

센서소자와 신호처리 및 변환 Unit를 결합한 지능형 센서시스템이 저항형 센서의 한계와 문제점을 해결할 수 있는 방안이 될 수도 있다. 센서어레이는 여러 센서 신호를 직·병렬로 받아들여 패턴인식 (Pattern Recognition) 분석으로 특히 선택성을 높일 수 있을 것이다. 반도체 기체센서의 시간에 따른 특성 변화(Drift)를 자동적으로 보정해 줄 수 있는 패턴인식 결과의 System-wise Re-calibration이나 Re-programming을 할 수 있는 지능형 센서 시스템도 가능할 것이다. 센서 어레이로부터 목표로 하는 성능을 얻기 위해서는 각각의 다른 기능을 갖는 센서를 정확하게 조합하여야 하고 각각의 센서의 안정성 (Stability)이 전제되어야 하기 때문에 이론적이고 실험적인 측면에서는 가능하지만 실제적이고 상업적인 측면에서는 개선 사항이 많다.

원천적으로 각각의 단위 센서 소자의 선택성과 안정성이 확보되어야 안정한 지능형 센서 및 센서 어레이의 제품이 탄생할 수 있을 것이고, 이것이 Chemical Nose로 발전할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 논문작성을 위한 자료조사와 기초실험에 조선대학교 교비가 지원되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] C.C.Wang, S.A.Akbar, "Ceramic Base Resistive Sensors," J. Electroceramics, Vol. 2(4), pp. 273-282, 1998.
- [2] H. Nanto et al, "Doping effect of SnO₂ on gas sensing characteristics of sputtered ZnO thin film chemical sensor," Sensors & Actuators B, Vol. 35 ~ 36, pp. 384-387, 1996.
- [3] T. W. Kim, U. S. Choi, S. T. Jun, "The Changes of CO Gas Sensing Properties of ZnO and SnO₂ with Addition TiO₂," Kor. J. Mater. Res., Vol. 8(4), pp. 312 ~ 316, 1998.
- [4] M.Nitta, M. Haradonme, "CO gas detection by ThO₂-doped SnO₂", J. Electron. Mater. 8, 571-580 (1979)
- [5] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Sensing behavior of CuO-loded SnO₂ element for H₂S detection", Chem.Lett. 575-578 (1991).
- [6] 홍병호 · 임병국. 「센서일렉트로닉스」, 서울 : 大光書林, 1995, pp. 162-183.
- [7] 김보연. 「센서를 활용하자」, 서울 : 도서출판 한진, 2001, pp. 12~22.
- [8] 성영권 · 박정호. 「최신 센서공학」, 서울 : 도서출판 漢東, 1998, pp. 13-96.
- [9] G. S.V. Coles, G. Williams, B. Smith, "Selectivity syudies on tin oxide-based semiconductor gas sensor", Sens. Actuators B 5, 7-19 (1991).
- [10] T. Oyabu, Y.Ohta, T. Kurobu, "Tin oxide gas sensor and countermeasure system against accidental gas leaks", Sens. Actuators, 9, 301-312 (1986).
- [11] W. Fliegel, G. Behr, J. Werner and G. Krabbes, "Preparation, development of microstructure, electrical and gas-sensitive properties of pure and doped SnO₂ powders," Sensors & Actuators B, Vol. 18-19, pp. 474-477, 1994.
- [12] W. Liu, X. Cao, Y. Zhu and L. Cao, "The effect of dopants on the electronic structure of SnO₂ thin film," Sensors & Actuators B, Vol. 66, pp. 219-221, (2000).
- [13] K. Ihokura and J. Watson, "The Stannic Oxide Gas Sensor - Principles and Applications," CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- [14] L. Delabie, M. Honore, S. Lenaerts, G. Huyberegts, J. Roggon, G. Maes, "The effect of sintering and Pd-doping on the conversion of CO to CO₂ gas sensor materials," Sensors & Actuators B, Vol. 44. pp. 446-451, 1997.
- [15] 윤기현, 윤상옥. 이형직, "전자재료 세라믹스", 서울:반도출판사, 1993, pp. 9-111
- [16] 천홍지. 노동택. 장민수, "전자세라믹스", 서울:한국경제신문사, 1994, pp. 56-74
- [17] <http://www.shibako.co.kr>
- [18] R.C. Bucannan, Ceramic Materials for electronics(3rd Edition, Academic press, 2004)
- [19] 10th International Meeting on Chemical Sensors, vol 20B, (Chemical sensors, 2004)
- [20] C.C. Wang, S.A. Akbar and M.J. Madou, "Ceramic Based Resistive Sensors" Journal of Electroceramics 2:4, 273-283, 1998.

저자약력



성명 : 김광호

◆ 학력

- 2006년
조선대 첨단소재공학과 공학석사
- 현재
조선대 대학원 첨단소재공학과
박사과정



성명 : 박진성

◆ 학력

- 1985년
연세대 세라믹공학과 공학사
- 1987년
KAIST 재료공학과 공학석사
- 1990년
KAIST 재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 1990년 - 1993년
삼성전자반도체 연구소 선임연구원
- 1993년 - 현재
조선대 신소재공학과 교수
- 2007년 - 현재
진랩센서(주) 대표이사