

Characteristics of a Combustible Gas Sensor by Using the Nano-Ceramic Materials

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김 영 복



Characteristics of a Combustible Gas Sensor by Using the Nano-Ceramic Materials

2009년 2월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김 영 복



지도교수 박 진 성

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2008년 10월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김 영 복

CHOSU JNIVE	JN RS					_			1			1	
540	김	영	복의	석ㅅ	사학	위논문	다음	인	준	함		7	
	위원]장	조선대혁	학교	Ĩ	户 个	०]	ले	규	인	U	Ν	l
	위	원	조선대학	학교	교	수	박	진	성	인			
	위	원	조선대학	학교	조〕	고수	강	현	철	인			

2008년 11월

조선대학교 대학원

HO	SUN
INI	/ERSITY
946	목 차
]	List of Tables
1	ist of Figures
-	
<u>ـ</u> ـــــــــــــــــــــــــــــــــــ	
	세 I 상. 저 논 ··································
	제 2 장. 문헌조사 및 이론적 고찰
	제 1 절. 가스센서의 정의
	제 2 절. 가스센서의 역사
	제 3 절. 가스센서의 종류와 특징
	3. 1 반도체식 가스센서
	3. 2 접촉연소식 가스센서
	제 4 절. 산화물 반도체식 가스센서
	4. 1 동작기구
	4. 2 흡착현상
	4. 2. 1 물리흡착(Physisorption)16
	4. 2. 2 화학흡착(Chemisorption)
	4. 2. 3 The Lennard-Jones Model
	4. 3 표면의 산소흡착현상
	4. 4 Band Model(Depletion layer 형성)24
	제 5 절. SnO2의 기본 물성

CHUS	501	
UNIV	ER	SITY
194위	3 >	장. 균일침전법을 이용한 SnO2 나노분말의 H2 감지
		특성 ····································
	제 1	절. 서론····································
	제 2	절. 실험방법
]	1. SnO ₂ 나노분말 제조
	6 2	2. 센서의 제조와 측정
	제 3	절. 결과 및 고찰
]	1. 분말의 특성 분석
	6 2	2. 전기 전도도 및 저항 변화
		3. H ₂ 감지 특성38
	제 4	절. 결 론
제	4 7	b. 평탄형 접촉연소식 가스 센서의 제조 및 특성46
	제 1	절. 서론
	제 2	절. 실험방법47
	제 3	· 절. 결과 및 고찰 ··································
]	l. Pt Heater의 TCR 특성 및 미세구조
	6 2	2. 감지물질 미세구조
		3. 메탄(CH4) 및 부탄(C4H10)에 대한 감지 특성
	제 4	절. 결 론
참	고	문 헌

CHOSUN UNIVERSITY 194 List of Tables

Table I. Toxic gases of gas sensor.

Table II. Key solid-state gas sensor R&D papers in the first two decade.

Table Ⅲ. Classification of ceramic gas sensors.

Table IV. Temperatures of physical changes in porous SnO2.

Table V. The initial resistance, sensitivity, and recovery time against H₂ as a function of amount of Pd and Sb₂O₃ doped SnO₂.

CHOSUN UNIVERSITY 194 List of Figures

- Fig. 1. Catalytic combustible type.
- Fig. 2. A model of a potential barrier to electric conduction at a grain boundary.
- Fig. 3. Lennard-Jones Model of physisorption and chemisorption;
 (a) physisorption of a molecule, (b) chemisorption, where at d=∞, enough energy has been introduced to dissociate the molecule.
- Fig. 4. Typical adsorption isobar.
- Fig. 5. Sketch showing the variation of EF-E₀₂- with qV_s (a) qV_s =0(flat band case, [O₂-]=0) (b) equilibrium adsorption.
- Fig. 6. Experimental procedure to prepare SnO₂ nanopowders.
- Fig. 7. TGA curves of SnO₂ gel powders.
- Fig. 8. X-ray diffraction of SnO₂ nano powders : As-dry, 500℃ and 600℃.
- Fig. 9. FE-SEM images as a function of heat treatment temperature;(a) none, (b) 500°C/2h and (c) 600°C/2h.
- Fig. 10. Conductance variation of the thick film specimens with heat treatment.
- Fig. 11. Variation of electrical resistance, measured at 250°C, for SnO₂ with the amount of Pd and Sb₂O₃.
- Fig. 12. The sensitivity variation of as a function of the amount of Pd and the operating temperature.
- **Fig. 13.** Resistance variation as a function of the amount of Sb₂O₃ and the concentration of H₂.
- Fig. 14. Resistance variation as a function of addition amount of Pd and the concentration of H₂ at 250°C
- Fig. 15. The response, recovery as function of concentration H₂ and amount of Pd with 0.25 mol% Sb₂O₃ doped SnO₂ at 250°C
- Fig. 16. Structure of thick film type catalytic combustible gas sensor.

Fig. 17. Bridge circuit and test module of catalytic combustible gas sensor.

Fig. 18. SEM images of Pt thick film heaters sintered at different temperature(a) 900℃, (b) 1000℃, (c) 1100℃ (d) 1200℃

Fig. 19. TCR value of Pt thick film with sintering temperatures.

Fig. 20. SEM images of sensing material sintered at 500℃, 600℃, 700℃ -Al₂O₃ :(a), (b), (c), -Al₂O₃ :(d), (e), (f)

Fig. 21. SEM images of raw material after calcination at 450°C for 1h
(a) -Al₂O₃, (b) -Al₂O₃

- Fig. 22. Output voltage characteristics with input voltage of $-Al_2O_3$ and $-Al_2O_3$ for (a) methane and (b) butane
- Fig. 23. Output Voltages characteristics of thick film sensors depended on CH₄ x concentration at 5V input voltage; (a) -Al₂O₃ (b) -Al₂O₃
- Fig. 24. Output voltage characteristics of thick film sensors depended on C_4H_{10} concentration at 5V input voltage; (a) $-al_2O_3^{\alpha}(b) -Al_2O_3^{\gamma}$

γ

α



Young-Bok Kim Advisor : Prof. Jin-Seoung Park Department of Advanced Parts and Materials Engineering, Graduate School of Chosun University

Nano sized SnO₂ particles were synthesized by a homogeneous precipitation method using tin chloride(SnCl₄·5H₂O) and urea(CO(NH₂)₂). The powders were heated at temperature of 500°C and 600°C for 2 h. The structural properties were characterized by preforming X-ray Diffraction and scanning electron microscopy. In addition, thermal behavior was determined with Thermo Grametric Analysis, Finally, we employed Brunauer-Emmett-Teller technique to obtain specific surface area. The initial resistance and the H₂ sensing properties were measured as a function of doping concentrations of Sb₂O₃ and Pd. The resistance was decreased with the amount of Sb₂O₃ while the sensitivity for H₂ gas was increased with the amount of Pd. From these results, H₂ gas sensing property was optimized at 0.29 mol% Sb₂O₃ and 1 wt% added SnO₂ powders.

CHOSUN UNIVERSITY 1946 제 1 장. 서 론

인류가 불을 발견한 이래 문명사회는 에너지의 사용과 함께 발전되어 왔으며 어떤 에너지를 사용하는가가 인류 문명사회의 생활 방식을 결정하는 중요한 요인이 되어왔 다. 나무에너지를 시작으로, 석탄에너지, 석유에너지, 그리고 가스에너지 시대까지 현재 진보되어 왔으며, 앞으로 수소에너지 시대를 예상하고 있다. 18세기 초의 산업 혁명 이 후 증기기관으로부터 시작한 기관도, 이후에 연료기관, 연료전지기관으로 점차 진보하 게 되었다. 이러한 에너지의 진보를 살펴보면 알 수 있듯이 인류가 사용한 에너지는 하드에너지(hard energy)로부터 소프트에너지(soft energy)로 발전하여 왔고, 이러한 에너지의 진보는 에너지 사용에 있어서 안전 확보의 명제를 인류에게 안겨주었다. 예 를 들면 현재 많은 가정에 보급되어 난방 및 취사용으로 사용되고 있는 도시가스의 경 우, 사용이 편리한 장점이 있지만 부주의한 사용으로 인하여 인명 및 재산상의 피해를 끼칠 수 있다. 특히 앞으로 사용하게 될 것으로 예상되는 수소에너지는 폭발의 위험성 이 기존의 도시 가스에 비해서 훨씬 더 크다. 따라서 이러한 가연성 가스들의 누설을 미리 감지하여 안전을 확보하는 것은 에너지의 활용에 있어서 대단히 중요한 일이다.

각종 가연성 가스 중 미래의 청정에너지로 각광 받고 있는 수소는 산업용 기초 화학 소재에서부터 일반 연료, 수소자동차, 연료전지, 핵융합에너지 등 현재의 에너지 시스 템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용할 수 있는 청정에너지이다. 그러나 폭발 농도 범위(4%)가 커서 제조/수송/저장/이용시 누출 사고의 안전을 위해 저농도 측정 및 휴 대용으로 개발하기 위해서는 초소형 저전력 가스센서 개발이 요구되어진다. 수소 센서 는 빠른 응답속도, 안정성, 고감도, 재현성, 선택성, 경제성 등 기대되는 성능과 목적이 충족되어야 하며, 수소 센서가 실용적으로 보급되고 이용되려면 수소에 대한 고감도 검지 성능을 가져야 한다. 고감도의 검지 성능을 위해서는 수소 센서용 감지물질의 나 노크기 합성 및 전도도 조절이 매우 중요하다. 또한 넓은 범위의 수소 농도를 검지하 기 위해서는 낮은 농도에서 검지 성능이 우수한 반도체식 수소 센서에 대한 연구가 필 요하다.⁵⁷⁶⁾

- 1 -

CHOSUN

SnO₂^{7,8)}, WO₃⁹⁾, ZnO등 금속산화물을 감지막으로 하는 저항형 마이크로 가스센서는 구조가 비교적 간단하고 소형화와 어레이 제작이 가능하고, 촉매 금속의 다양한 선택 과 감도의 제어가 용이하여 가장 활발히 연구가 되고 있다. 특히 SnO₂를 모체로 하여 Pt, Pd와 같은 귀금속은 H₂ 가스의 흡착과 표면 산화 반응 속도를 증가시키는 한편 감 지 온도를 낮추는 등 센서의 감지도를 크게 높인다고 알려져 있다.¹⁰⁾

한편 주거용 난방 이외에 차량의 엔진용 에너지원으로 사용되고 있어 사용량의 급증 에 따른 각종 사고를 미연에 방지하기 위해 LNG, LPG 등과 같은 가연성 가스를 감지 할 수 있는 센서로는 접촉연소식^{11,12)} 가스 센서가 있다. 접촉연소식 가스 센서는 가연 성 가스에 대한 선택성, 직선적인 출력특성, 온도, 습도 등 주위 분위기의 변화에 대한 안정성 그리고 재현성이 타 검지 방식의 센서에 비해 우수한 장점을 가지고 있다. 현 재 벌크(bulk)형인 bead형 접촉연소식 가스센서가 개발되어 상품화되고 있으나 그 제 조기술은 주로 함침법과 수작업에 의존함으로써 소자의 재현성과 신뢰성이 낮고 높은 제조 단가가 큰 문제점으로 지적되어 왔다. 최근 후막제조기술이 급속히 발전함에 따 라 후막공정기술을 이용하여 대량생산에 의한 저가격화와 수율이 높은 소형 저전력형 가스 센서를 개발하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

본 학위논문에서는 가스센서로 가장 많이 시용되고 있는 반도체식 가스센서와 접촉연 소식 가스센서를 각각 최적의 나노 세라믹 감지 재료를 선택하고 후막 제조 기술을 이 용하여 가연성 가스인 H₂와 LPG/LNG 가스의 주성분인 C₄H₁₀과 CH₄의 감지 특성에 관하여 연구하였다.

- 2 -

CHOSUN UNIVERSITY 1946 제 2 장. 문헌조사 및 이론적 고찰

제 1 절. 가스센서의 정의^{13~15)}

가스센서는 기체 중(대부분은 공기 중)의 특정 성분을 검지하여 적당한 전기 신호로 변환하는 디바이스이고, 인간의 코(후각)에 해당하는 감각 기관이라고 할 수 있다. 다 만 후각이 예민하기는 하지만 대상이 되는 성분이 한정되어 있는 것에 비해서, 가스센 서의 대상은 매우 많고, 그 존재 상태와 측정 목적도 다양하다. 실제로 우리 주위에 대 부분이 가스 센서의 대상이 된다. 가스센서의 대표적인 용도를 Table 1에 나타냈다.

CHOSUN JNIVERSITY 1946			
Table I. Hazardous gases of gas s 분 류 대 LPG, 도시가스 폭발성 가스 CH4	sensor. 상 가 스 -(제조가스, 천연가스)	필요장소등 가 정 탄 생	
가연성가스 CO(불완전연소 - 유 독 기 스 - HLS, 유기함유 할로겐, 활로겐	⊃가스) <u>화합물</u>]화물, NH₃ 등	사 업 소 가스기구 등 (특정개소) 사업소	
O ₂ (酸결핍방지 - 환경가스 CO ₂ (酸결핍방기 H ₂ O(온도조절, 대기오염물질()) 직) 결무방지) SO _x , NO _x , 알데히드 등)	가정, 오피스 가정, 오피스 전자기기, 온실 등	
O ₂ (연소제어, 국 공정가스 CO(불완전연소 	공연비제어) _방지))	엔진, 보일러 엔진, 보일러 전자 렌지 등	
기 타 호기 알코올, 여	연기		

CHOSUN UNIVERSITY 1946_{제 2 절.} 가스센서의 역사¹⁶⁾

산업의 발달과 함께 유독가스(CO, H₂S, SO₂, NO_x)에 의한 대기오염이 부각되었고, 또한 가스폭발이나 가스중독의 위험성이 증대되었다. 이러한 상황에서 1923년에 Johnson에 의해 촉매 연소식 센서(Catalytic Combustion-type Sensor)가 처음으로 보 고 되었다. 이 센서는 수백도 고온의 Pt wire에 연소 가스가 접촉하면 연소하면서 온 도증가에 따른 Pt 저항 증가에 의해 측정되었다.

이 센서는 1959년 Baker와 Pillistor에 의해 -Al₂O₃ 유도된 Head형의 Pd촉매를 포 함한 센서로 개선되었지만, 촉매의 악화로 생기는 시간에 따른 센서의 불안정성을 극 복하기는 어려웠다.

대표적인 반도체 가스센서로는 1962년에 Seiyama¹⁷⁾등에 의해 처음으로 발표한 ZnO 가스센서에 대한 연구가 보고 되었다. 가스 흡착에 따른 금속산화물 반도체의 저항 변 화를 이용한 최초의 소자였다. 그 후, Taguchi는 SnO₂ 가스센서를 1962년에 8월에 특 허를 내고, 세계 최초로 상업적 소자로 대량생산에 직접적으로 이르게 되었다. 이러한 산화물 반도체의 감도향상을 위해 1970년대에는 첨가제의 특성에 대한 연구가 활발히 이루어 졌으며, 1980년대에는 넓은 응용분야로 적용하기 위해 상업성을 띤 센서계열로 발전시키는데 이용되었다. 센서는 더욱 복잡해지고 감도 향상을 위해 첨가제, 표면반응 특성 등의 연구가 되어왔다. 1980년대까지의 센서 흐름을 Table Ⅱ에 나타내었다.

현재에는 복잡한 센서소자를 더욱 작게 만들기 위해 박막형 센서^{18~22)}들이 연구되고 있다. CVD, PVD등의 기술을 이용하여 재현성 있고 경제성이 있는 MEMs 센서연구가 활발히 진행되고 있다.

Table II. Key solid-state gas sensor R&D papers in the first two reference.

Year	Material	Signal	Detecting gas	Researcher	Ref.
1962	ZnO (Thin film)	E.C.	H ² , Alcohol, etc.	Seiyama, et. al.	4
	SnO ₂	E.C.	Combustible gas	Taguchi.	6
1963	SnO ₂ +Pd, Pt, Ag.	E.C.	Combustible gas	Taguchi.	7
1966	ZnO, SnO ₂ , etc.	E.C.	Reducing gas	Seiyama, et. al.	8
	$SnO_2 + Al_2O_3$	E.C.	Combustible gas	Taguchi.	9
1967	WO ₃ +Pt	E.C.	H ₂ , N ₂ H ₄ , WH ₃ , H ₂ S	Shaver.	10
	In ₂ O ₃ +Pt	E.C.	H ₂ , Hydrocarbon	Loh.	11
1969	SnO ₂ +SiO ₂	E.C.	Combustible gas	Taguchi.	12
1971	ZnO+Pt+Ga2O3	E.C.	CH ₄ , NH ₃	Bott, et. al.	13
1972	SnO ₂ +Pd	E.C.	Propane	Seiyama, et. al.	14
1975	$La_{1-x}Sr_{x}CoO_{3}$, etc.	E.C.	Alcohol	Sakurai, et. al.	15
	$V_2O_5 + Ag$ (Thin film)	E.C.	NO ₂	Sakai, et. al	16
	ZnO+Ga2O3+Pd, Pt.	E.C.	H ₂ , CO, Hydrocarbon	Ichinose, et. al.	17
	TiO ₂	E.C.	01	Tien, et. al.	18
	CoO	E.C.	0 ₂	Logothetis, et. al.	19
	Pd MOS FET	T.V .	H ₂	Lundström.	20
1976	Pd/CdS	R.	H ₂	Steele, et. al.	21
1977	SnO ₂ +Pd+ThO ₂	E.C.	СО	Nitta, et. al.	22
1978	y-Fe20,	E.C.	Propane	Matsuoka, et. al.	23
	Co ₃ O ₄	E.C.	CO	Stetter.	24
	Ag ₂ O	S.P.	Mercaptan	Tsubomura, et. al.	25
	Pd/TiO ₂	R.	H ₂	Tsubomura, et. al.	26
	Metal-phthalocyanine	E.C.	NO	Sadaoka, et. al.	27
	Anthracene	E.C.	Amine, Carboxylic acid	Suzuki, et. al.	28
1979	ZnO (Thin film)	E.C.	Alcohol	Heiland, et. al.	29
1980	SnO ₂ -Ultra fine particle	E.C.	Combustible gas	Abe, et. al.	30
1981	a-Fe ₂ O ₃	E.C.	CH_4 , H_2 , etc.	Nakatani, et. al.	31
	$ZnO+V_2O_5+MoO_3$	E.C.	Freon	Shiratori, et. al.	32
1982	ZnO (Single crystal)	E.C.	СО	Jones, et. al.	33
	SnO ₂ (Thin film)	E.C.	Combustible gas	Chang.	34
	SnO ₂ (Thin film)	E.C.	Combustible gas	Sotomura, et al.	35

E.C.: Electric conductivity. T.V.: Threshhold voltage. R.: Rectification. S.P.: Surface potential.

CHOSUN UNIVERSITY 194 제 3 절. 가스센서의 종류와 특징^{13~15)}

가스센서는 기체 중의 특정 성분을 검지하여 적당한 전기 신호로 변환하는 디바이스 이다. 이들 방법은 주로 검출소자의 표면에서 검출 대상 가스의 화학적 검출, 그리고 이것에 동반하는 소자재료의 화학적 변화를 전기신호로 변하는 것이다. 이를 인간의 후각에 비할 수 있는데 다만 후각이 예민하기는 하지만 대상이 되는 성분이 한정되어 있는 것에 비해서, 가스센서의 대상은 매우 많고, 그에 따른 감지재료와 가스감지방법 도 다양하다.

가스센서의 재료와 작동원리에 따라 크게 고체전해질형, 전기 화학형, 접촉연소형, 반도체형 등으로 분류할 수 있는데, 지금까지 상용화되고 있는 가스센서를 Table Ⅲ에 나타내었다.

반도체형 가스센서는 일정한 분위기 하에서 반도체 소자의 전기저항과 일함수 등의 변화를 이용해서 특정의 화학적 성분을 검출하거나 일정한 양으로 조절하는 센서이다. 가연성 가스가 주된 대상물이지만 산소, 수증기, 이산화질소와 같은 흡착력이 강한 산 화성 가스도 검출할 수 있다.

고체전해질형과 전기화학형 가스센서는 피검극(M염l) | 고체전해질(M⁺전도체) | 참 조극의 형태로 된 센서로서 피검극에서 기체농도에 따른 참조극과의 금속이온의 농도 차에 의한 전압차로부터 가스농도를 검출하는 센서이다. 농도변화를 공식(1)에 의하여 선형적으로 나타낼 수 있고 특정 가스에만 반응하기에 선택성이 우수하다. 하지만 고 체전해질염형태로 존재하는 기체만을 감지하기 때문에 감지할 수 있는 기체의 종류가 제한 되고 또한 제조공정이 복잡하다.

접촉연소식가스센서는 금속발열체주위에 가연성가스가 임계농도에 도달하였을 때 연 소하면서 산생되는 쥴열에 의한 저항의 변화로 가스농도를 검출하는 센서이다. 제조가 간단하기에 단가가 싸지만 고온(400℃이상)에서 작동하고 모든 가연성가스와 반응하기 에 전력소비가 크고 기체에 대한 선택성이 떨어진다. 근래에 촉매와 외부보상회로로

- 7 -

194 선택성과 수분, 온도, 바람등 주위환경 영향을 많이 극복하였지만 임계반응농도에 도달

해야 하기 때문에 저농도 가스 검출에서는 불가능하다.



CHOSUN L

CHOSUN UNIVERSITY 194 Table III. Classification of ceramic gas sensors.

센 서 의 종 듀		주목할물성	3	센 서 재 료 예	꾀 イ	물 질	
- 67		전기전도도 (표면제어형)		SnO ₂ , ZnO	가열성기	<u>나스, 산화성</u> 가스	
반도체가스센서		전기전도도 (벌크제어형)		-Fe₂O₃, La₁-xSrxCoO兌 TiO CaO · MgO	가열	성가스	
	끂	면전	위	Ag_2O	멑	캅탄	
		정 류 특 성 (다이오드)		Pd/TiO ₂ , Pd/CdS		H ₂	
	최	하 값 전	압	Pd Gate MOSFET		H_2	
습 도 세 서	전	기 전 도	도	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ , Ni _{1-x} Fe _{2+x} O ₄]	H ₂ O	
	공	진 주 파	수	흡착매+수정진동자]	H ₂ O	
고체전해질가스센서	노	답 분 (기전력)	7	-ZıO ₂ -CaO, KAg ₄ I ₅ , 유산염	- O₂, 할로 호	:겐, 힘산소 ·합물	
	습	성 전	위	ZrO ₂ +CaO, 프로톤 도전체	가열	성가스	
전기화학식가스센서	정	전 위 전	해	정천위전해 셀	CO, NO	, NO ₂ , SO ₂	
	전	지 전	류	산소전극		<u>O</u> ₂	
접촉연소식가스센서	연	소	열	Pt선조 + 산화촉매	가열	성가스	

3.1 반도체식 가스센서(Semiconductor Type Gas Sensor)

가스의 홉·탈착에 의해 발생되는 산화물 반도체의 표면현상을 이용하는 대표적인 센 서로써 해당 가스의 농도에 따른 전기전도도의 변화를 이용하여 산화물의 표면에서 산 소 흡착에 의한 전위장벽 형성으로 전기전도도가 낮아지지만 환원성 가스와 접촉하면 흡착된 산소가 이 가스와 결합함으로써 전위 장벽이 저하되고, 전기전도도가 높아지는 원리를 이용하는 센서이다. 그리고 최근에는 세라믹 박막형성기술, micromaching 및 반도체 제조공정이 발달함에 따라 이전의 소결체인 bulk형 보다는 저전력 소비의 후막 이나 박막형, MOS(Metal Oxide Semiconductor) Capacitor형, MOSFET(Field Effect Transistor)형이 주로 연구되고 있다.

반도체식 가스센서는 대체로 200 ~ 500℃의 고온에서 작동되며, 이때 반도체 표면과 검지하고자 하는 가스와의 상호작용은 반도체 표면에 산소의 사전흡착(Preadsorption), 특정 검지가스의 흡착, 흡착가스와 산소의 반응, 그리고 검지가스의 탈착(Desorption) 을 거쳐 일어난다. 전자를 주고 받는 과정이 포함되며 이것이 센서의 감지효과를 나타 낸다. 즉, 센서가 가스에 대한 감지효과를 나타낼 때 그 전기전도도에 변화를 일으키게 되는데 전기전도도는 흡착되는 산소 입자가 억셉터(Acceptor)로 작용할 때 감소하고 도너(Donor)로 작용할 때 증가한다. 감도를 좋게 하여 가열전력을 가능한 한 적게 하 려면, 가스분자를 흡착하기 쉽도록 표면적을 크게 하고, 소자 전체도 작게 해야 한다. 반도체 재료는 검출가스에 따라 여러 가지가 쓰이지만, 특히 SnO₂, ZnO 및 -Fe₂O₃ 계열 등이 연구되어 실용화되고 있다. 또한 가스검출기구에는 1) 전자 공여성, 또는 전 자수용성 가스가 반도체 표면에 화학적으로 흡착되면 흡착분자에서 반도체로의 전자 교환이 일어나, 반도체 안의 캐리어 밀도가 변화함으로써 표면전도도가 변화하는 것, 2) 금속산화물 반도체가 환원가스로 환원되어 조성변화를 일으켜 전도도가 변화하는 것, 3) 반도체 내의 접촉립 계면 및 Pd 나 Pt 등 촉매금속과의 접촉면의 전위장벽 높 이가 가스상 과의 반응에 의해 변화하는 것, 4) 표면에 흡착된 가스분자와 산소분자 접촉 연소에 의해 소자온도가 상승함으로써 전도도가 변화하는 것 등이 있다.

α

3.2 접촉연소식 가스센서(Catalytic Combustible Type Gas Sensor)

가연성 가스와 연소 반응을 이용하는 센서로서 대표적인 것은 접촉연소식 가스센서 를 들 수 있다. 가연성 가스가 센서 표면의 산화촉매에 접촉하여 연소반응하는 것을 응용한 것이다. 접촉연소식 가스센서는 Figure 1에서 보는 바와 같이, 백금(Pt) 코일을 알루미나(Al₂O₃) 담체로 덮어주고, 알루미나 담체 표면에 산화반응을 활성시키는 귀금 속 촉매(Pt, Pd 등)를 균일하게 분산시킨 다음 소결시킴으로써 제작한다. 백금 코일은 센서의 온도를 올려주는 히터 역할을 하고, 촉매는 센서가 특정한 가스에 높은 감지도 와 선택성을 갖도록 하는 역할을 한다.

백금 코일에 일정한 전류를 흘려주면 그 발열효과에 의해 센서소자 전체의 온도가 가 해주는 전류의 크기에 따라 특정 온도로 일정하게 유지된다. 감지하고자 하는 가연성 가스가 센서 주위에 존재하면, 센서 표면의 산화 촉매에 접촉하여 연소반응을 일으키 므로 센서 소자의 온도는 그 접촉연소 반응이 일어나는 횟수(즉 가연성 가스의 농도) 에 비례하여 증가하게 된다. 이렇게 소자의 온도가 상승하게 되면 그에 따라 백금 코 일의 전기저항이 증가하므로, 이 저항의 변화를 전기적 신호로 변환시켜 이 가연성 가 스의 농도를 검출하는 것이다. 가연성 가스가 센서 표면에서 촉매와 반응하여 접촉 연 소되는 산화반응은 상온에서 매우 미흡하므로, 이를 활성화시켜 센서의 감지도 (Sensitivity)를 크게 하기위해 센서 표면의 온도(200~400℃)를 올려준다. 센서 표면의 촉매는 거의 모든 가연성 가스를 접촉 연소시키므로, 특정한 가연성 가스에만 선택적 인 접촉연소 반응을 유도하기 위해서는 특정한 온도상태를 유지시켜, 촉매가 이 가스 와만 접촉연소 반응을 활성화시키도록 하여 감지도(Sensitivity) 및 선택성(Selectivity) 을 최적화시킨다. 이러한 목적을 위해 백금 히터에 일정한 전류를 흘려주어 센서 표면 의 온도를 일정하게 유지시키는 것이다. 접촉연소식 가스센서는 가스 농도의 변화에 따라 센서의 출력이 거의 직선적으로 변화하고, 동작이 안정하여 장기안정성이 우수하 고, 반복 측정에 대한 재현성이 좋은 장점이 있지만, 가스 선택성(Selectivity)과 촉매의 산화능력 저하를 사전에 검지하기가 어렵다는 단점도 있다. 또한, 가스농도에 대한 응 답 게인(Gain)이 반도체식에 비해 상대적으로 낮으므로 동작회로를 설계할 때 높은 증

- 11 -

또 앰프가 필요하다. 상용화된 접촉연소식 가스센서는 보통 산화촉매를 사용한 가스감 지용 센서소자와 산화촉매를 사용하지 않은 보상소자(Reference Sensor)를 함께 사용 하여 휘트스톤 브리지(Wheatstone Bridge) 회로를 구성하여 사용한다. 이때 사용하는 보상소자는 가스에 대해 감도가 거의 없는 것을 사용한다.





Figure 1. Schematics of Catalytic Combustible Type.

94 제 4 절. 산화물 반도체식 가스센서

4.1 동작기구

반도체 가스센서에 있어서 소자의 전기적 저항의 변화는 본래 표면에 흡착한 가스와 반도체와의 사이가 전자 수수에 의한 것이다. 예를 들면, 산소와 NO₂와 같이 전자 수 용성이 큰 가스는 반도체로부터 전자를 수용하여서 부(負)전하 흡착한다. 즉, 산화물 반도체 가스센서의 작동원리는 Figure 2에서 보이듯이 온도에 따라 O₂⁻ 혹은 O⁻ 이온 이 산화물의 표면에 이온흡착을 하여 표면 저항을 높인다. 가연성 가스가 존재하지 않 을 때는 산소의 부 전하흡착(O²⁻, O⁻, O₂⁻)에 의해 소자는 고저항 상태에 있다.

 $O_2 + e \rightarrow O_{ad}$ ------ (4)

그리고 2감지 가스가 존재할 경우 표면에 흡착된 산소 이온과 감지가스 사이에 산화반 응이 일어나고 그 결과 전자는 다시 반도체 내부로 이동함으로써 저항이 감소한다. 이 런 barrier의 감소가 센서저항을 감소시키고, 이 감소는 연소성가스의 존재를 나타내는 신호로서 사용될 수 있다.

 $O_{ad} + H_2 \rightarrow H_2O + e$ (5)

반응식 (4) 와 (5)를 합치면 H₂ + 1/2(O₂) → H₂O₂이 되는데, 이것은 소자를 촉매로 하는 H₂의 연소 반응밖에는 없다. 반도체 가스센서는 통상 가열 조건 하에서 사용되는 데, 그것은 이와 같은 연소 반응을 용이하게 하기 때문이다.



Figure 2. A more leader to Rolection + 120 rie to Rolection + 120 ri

CHOSUN UNIVERSITY 194_{4.2 흡착현상}

4.2.1 물리흡착(Physisorption)

물리흡착은 일반적으로 흡착종과 고체의 dipole-dipole 상호작용에 의한 약한 흡착을 말한다. 즉, 표면에 접근하는 분자가 분극화(Polarization)되고 또한 고체 표면에 동일 하게 dipole을 만듦으로써 흡착종과 고체표면의 상호작용이 발생할 수 있는 0.1-0.12eV(약 2-5kcal/mol)의 에너지를 생성한다. Table IV에 SnO₂ 표면에서 산소의 흡착에 의하여 일어나는 물리적 변화들을 나타내었다. 또한 물리흡착·화학흡착에 대 한 Lennard-Jones model을 Figure 3에 나타내었다. 물리흡착의 경우 계의 흡착종과 고체 표면이 멀리 떨어져 있는 경우 안정하므로 zero energy 상태에 있으나, 흡착종이 고체표면에 접근함에 따라 dipole-dipole 상호작용이 발생하여, 더 가까워 질 경우 반 발력이 발생한다. 물리흡착은 비교적 낮은 온도에서 발생한다.



-

T/C	Physical change
150	Desorption of O_2^-
160	$O_2 - O^-$ transformation
227	Dry slope change
280	Water loss begins, minimum in
	air resistivity ; low temperature
	limit of peak in apparent gas
	response
350 - 400	Maximum in apparent gas
	response
400	Desorption of water from OH ⁻
450	High-temperature limit in
	apparent
	gas response ; water loss
	complete ; maximum in air
	resistivity
520	Desorption of O^- or O^{2-}



Figure 3. Lennard-Jones Model of physisorption and chemisorption ; (a) physisorption of a molecule, (b) chemisorption, in which energy at d=∞ corresponds to dissociation energy of the molecules, enough energy has been introduced to dissociate the molecule.

4.2.2 화학흡착(Chemisorption)

화학흡착은 일반적으로 15kcal/mol 이상의 흡착열을 가지며, 가스분자가 원자로 해리 (Dissociation)된 다음 고체와 강한 결합을 형성하는 경우를 말한다. Figure 3에서 (b) 가 화학흡착을 나타내고 있으며, 흡착종은 고체표면과 멀리 떨어져 있는 경우에도 해 리에너지로 인하여 높은 positive 에너지 상태에 있다. 그러나 흡착원자가 고체표면에 접근하면서 강한 화학결합이 발생하고 흡착종의 에너지는 물리흡착의 경우보다 더 negative 상태가 된다. 화학흡착열(Heat of chemisorption) △H_{chem}는 대개 화합물의 생 성열(Heat of formation)과 비슷하며 가끔 생성열을 초과하기도 한다.

4.2.3 The Lennard-Jones Model

Lennard-Jones Model은 화학흡착의 활성화에너지(E_A)를 설명하는 간단한 모델이다. Figure 3은 (a)의 물리흡착 곡선에서 zero energy를 가진 수스분자가 고체표면으로 접 근하는 경우, 화학흡착이 일어나기 전에 분자를 해리시키기 위해 total energy를 공급 할 필요가 없다. 즉, 분자가 Lennard-Jones model에서 물리흡착과 화학흡착 곡선이 교 차하는 곳에 있을 경우 더 적은 에너지 △E_A만 주면 충분히 화학흡착이 일어난다. 따 라서 흡착율은

= $K_{ads}exp($) ------(6) $\frac{d\theta}{dt}he$ fraction of $\frac{\triangle E_A}{KT}$ ble surface covered 이 된다. 식 (6)에 따르면 낮은 온도에서 화학흡착은 거의 발생하지 않는다. 반면 탈착

(Desorption)은 ⊿EA + ⊿H_{chem} 에 의해,

$$= K_{ads} \exp() - K_{des} \exp -- (7)$$

$$\frac{\angle H_{chem}}{\frac{d\theta}{dt}}: \text{ the heat of chemisorption} \\ (\triangle E_A + \triangle H_{chem}) \\ KT$$

<u>-</u><u>dθ</u> exp()가된다. -----(8)

즉, 온도가 상승하면 는 급격하게 감소한다. 이 방정식에서 는 매우 낮은 값을 갖고 따라서 고혜 표<u>Kook</u>서 흡本 Hoo한 sites는 제한을 받지 않게 된다. 그리고 흡착 종의 coverage는 온도 ** 증가함에 따라 최대값을 가짐을 알 수 있다. 낮은 온도에서 발생하는 낮은 흡착율은 화학흡착이 평형에 도달한 경우 온도증가에 따른 coverage의 감소 때문이다. 고체 표면에 물리흡착·화학흡착된 분자들의 coverage의 온도 의존성 을 Fig. 4에 나타내었다. 활성화 에너지와 흡착열 모두 coverage 에 의존한다. 특히 △H_{chem}은 가 증가함에 따라 감소하고 △E_A는 가 증가함에 따라 증가한다. △

- 20 -

θ

θ

θ

 Hehem가
 에 따라 감소하는 것은 표면의 heterogeneity에 의해 발생하는데, 처음 고체

 표면에 흡착하는 원자는 sites에 흡착하기 위해 가장 큰 ∠Hehem를 필요로 하고, 화학

 흡착이 진행됨에 따라 더 낮은 ∠Hehem를 필요로 하기 때문이다. 따라서 ∠Hehem은

 가 증가할수록 감소하게 된다. 온도가 증가함에 따라 주어진 시간에서 흡착되는 흡착

 양도 증가한다. 즉, d /dt = a 로 흡착이 발생할 때, 식(6)으로부터 ∠EA = kTln a/kads

 에 의해 흡착이 일어나고 ♀ 온도가 증가할수록 ∠EA는 증가하고 따라서 또한 증가한

 다. 최대 흡착은 Tmax에서 발생한다. Tmax 이하에서는 화학흡착은 탈착율이 무시용되므로

 로 비가역적이고, Tmax 이상에서는 ∠EA + ∠Hehem (activation energy)로 인하여 탈착

 율이 증가하므로 평형흡착(Equilibrium Adsorption)이 유지되기 때문이다.

θ



Figure 4. Typical adsorption isobar.

CHOSUN UNIVERSITY 194 4.3 표면의 산소흡착²⁸⁻³⁰

SnO₂ 표면 위에 흡착된 산소는 O₂⁻, O⁻, O²-의 3가지 이온형태로 흡착된다. n-type 산화물 반도체는 표면의 화학양론(stoichiometry)이 전도도(Surface conductance)에 큰 영향을 미치는데, 산소공공(Oxygen vacancy)은 전자(donor)로써 작용하여 표면의 전 기전도도를 높이고 반면 흡착된 산소 이온은 억셉터(acceptor)로서 작용하여 전자를 흡 착(capture)하기 때문에 전도도를 감소시킨다. 표면반응에 관여하는 여러 가지 산소 흡 착종을 Table IV에 나타내었다. 표면에 흡착하는 산소의 coverage는 일정하기 때문에 흡착종들 사이의 전이는 표면의 전하밀도(Charge density)를 변화시키는 중요한 역할 을 한다. 상온에서 O_{2ads} 와 O₂ 가스의 전이는 발열반응(Exothermic reaction)임에도 불 구하고 매우 느리게 일어나며, O_{2ads} 흡착종은 낮은 온도 영역과 높은 산소분압 조건에 서 지배적인 흡착종으로 알려져 있다. 온도가 상승함에 따라 O_{2ads} 은 반응성이 좋은 O⁻로 전이가 발생한다. 그러나 이러한 전이에 의해서 반도체의 활성이 크게 개선되지 는 않는다. 이유는 Weisz limitation으로 인해 표면에 흡착하는 O⁻의 농도가 10¹²/cm² 으로 제한을 받기 때문이다. 또한 O_{2ads} 로부터 O⁻로의 전이속도 또한 매우 느리게 진 행된다.

4.4 Energy Band Model(Depletion layer 형성)³¹⁾

산소 결함을 갖는 n-type 반도체의 표면에 산소분자가 흡착하고 산소의 농도에 따른 부수적인 potential barrier와 negatively charge-up이 발생하고 표면 근처의 반도체 내 부에서는 양으로 하전된 donor ions으로 인해 공간 전하층(space charge layer)이 형성 된다. 형성된 공간 전하층을 전자 궁핍층(depletion layer)이라고 하며 이렇게 생긴 두 층의 potential 차이로 인해 전기장이 발생하고 band bending이 일어난다. 이때의 band 구조를 Fig. 5에 나타내었다.

공간전하층에서의 거리에 따른 potential의 변화를 보면, Poisson 방정식에 의해,

----- (9)

$$V(x) \frac{d^2 \mathscr{Q}}{dx^2} \mathscr{Q}_b - \mathscr{Q}(x) \frac{dN_i}{\epsilon \epsilon}$$

 \varnothing : the potential in the depletion layer

 $N_i\ :$ the density of ions in the depletion layer

- : the dielectric constant
- : permittivity of free space

 $\emptyset_{b\mathcal{E}}$: the potential in the bulk of the semiconductor

이 되고 식(9)을 $_{\mathcal{E}_{0}}$ 적분하고, X \geq X₀ 이면 반도체는 uncharged 상태가 되므로 X=X₀에 서 dV / dx = 0 경계조건을 줘야한다. 두께가 X₀인 전자궁핍층(Depletion layer)에서의 전자의 수를 N_ix₀(per unit area)라 하면 N_ix₀ = N_s (10) 가 되고, 식(9)을 다시 적분하 면,

----- (10)

N_s = the density of charged surface states 이 되고, 또한 X=0 앞M 위자한 (xpotential) 값인 Schottky barrier Vs는 $V = \frac{1}{2\epsilon\epsilon_{\circ}}$

----- (11)

$$V_s = \frac{qN_i x_o^2}{2\epsilon\epsilon_o} - 24 -$$

CHOSUN		
UNIVERSITY		
194 이 된다. 표면의 에너지준위로 이동하	는데 필요한 에너지 장벽(Energy barrier) qVs를	
식(11)에 대입하면,		
$V_{2} = \alpha N^{2} / 2 c N$	(12)	
가 된다. 식(10)을 Maxwell-Boltzman	n approximation을 이용해 표면에서의 전자밀도	
(Electron density)를 구해보면,	CLICCIN	
o) FIF $n_{\rm s} = N_D exp[(\frac{1}{2})]$	$\frac{q^2 N_s^2}{des K_0 E N_t}$]	
$F_{\rm E}$: Fermi energy	all and a survey and survey	
k : Boltamann const	ant	

T: absolute temperature



Figure 5. Sketch showing the variation of $EF-E_{O2}$ with qV_s (a) qV_s =0(flat band case, $[O_2^-]=0$) (b) equilibrium adsorption.
CHOSUN UNIVERSITY 1946 제 5 절. SnO2의 기본 물성^{16,31)}

SnO2의 단위결정은 2개의 tin 원자와 4 개의 산소원자로 구성되어 있는 tetragonal상 으로 rutile구조를 가지고 있다. 격자 상수는 a=b=4.737Å, c=3.185Å이며 이온 반경은 tin ion(Sn⁴⁺)이 0.71Å, 산소 이온(O²⁻)는 1.40Å이다. 비중은 6.915, 굴절률은 1.9968이 며 투명성과 전기전도성을 가지고 있다. 물에 녹지 않고 양쪽성산화물이지만, 산·알칼 리와 반응하기 어려워서 센 산에만 녹아서 주석(IV)염으로 되고, 알칼리와 용융하면 주 석산염으로 된다. 메탄이나 에틸렌과 가열하여도 반응하지 않으나, 알코올을 알데히드 로 산화하고 H₂ 분위기에서 가열하거나 Zn과 HCl로 처리하면 쉽게 환원시킬 수 있다. SnO2는 에너지 밴드 갭이 넓은(3.4 ~ 3.7eV) n형 반도체로서, 저항체나 투명전극 등 으로서 예로부터 널리 응용되어 왔다. 다결정체 박막의 경우 투명성은 더욱 명확하게 나타나며, 또한 첨가물(Pd, Pt) 도핑으로 투명성의 감소 없이 전기전도도를 10~100배 향상시킬 수 있다. SnO2는 소결밀도가 낮으며, 분말소결에 의해 제조된 가스센서 특성 은 분말의 결정크기, 표면적, 격자결함 밀도, 표면구조 등에 의해 현저한 영향을 받는 다. SnO2를 사용하는 가스센서는 Seiyama등(박막 소자)과 Taguchi(소결체 소자)에 의 해서 먼저 제안되었고, 그 후 Pd를 증감제로 첨가한 소자가 개발되기에 이르러 SnO2 계 센서의 골격이 거의 굳어졌다. 감지 가스로는 H2, CO, H2S, NOx, 메탄, 프로판 등 이 측정 대상이 되고, 현재는 소결체, 박막, 후막 등 다양한 형태로 많은 연구가 이루 어지고 있다.

CHOSUN UNIVERSITY

제 3 장. 균일침전법을 이용한 SnO₂ 나노분말의

H₂ 감지 특성

제 1 절. 서 론

고갈되는 화석에너지를 대체할 차세대 무공해 대체 에너지로 수소에너지가 주목 받 고 있다. 수소가스의 생산은 알코올, 천연가스(natural gas) 등의 개질가스(reforming gas)와 물의 가수분해(Hydrolysis of water), 수소를 함유하는 화합물의 순수한 화학적 분해에 의한 생성 등의 다양한 제법에 의해서 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 수소는 자 동차용 연료전지, 건축물이나 주택연료전지, 휴대용 연료 전지 등 다양한 분야에서 기 존의 에너지원을 대체 할 것이다. 그러나 수소는 대기 중 4% 이상의 농도가 되면 산 소와 결합하여 자연 발화하거나 폭발할 수 있는 위험한 물질이다. 따라서 수소를 사용 하거나 생산하는 제조공장에서 수소 누설 탐지, 개질가스 중 수소의 순도 측정, 자동차 에서 수소 누설로 야기되는 폭발 방지, 그리고 수소와 산소의 적정 혼합비율 측정 등 의 용도로 수소센서가 필요하다. 또한 주차장, 변압기, 원자로 반응기 등에서 수소 축 적을 탐지하기 위해서는 저전력, 무선, 전지구동 같은 점이 요구되고 있다.

수소를 감지하기 위한 센서 타입에는 접촉 연소식, 전기화학식, 산화물 반도체식 등이 있지만 본 연구는 SnO₂ 산화물 반도체를 이용한 센서를 연구하기 위해 균일 침전법을 이용하여 SnO₂ 나노분말을 제조하고, Sb₂O₃와 Pd를 첨가하여 수소 감지 특성을 연구 하였다.

CHOSUN UNIVERSITY 1946_제 2 절. 실험방법

1. SnO2 나노분말 제조와 분석

SnO₂ 나노분말을 제조하기 위해 Figure 6에 나타낸 것과 같이 증류수 500 ml에 SnCl₄·5H₂O 0.4 mol%을 교반시켜 균질한 Sn(OH)₄용액을 제조하였다. 또 다른 증류수 500 ml에 Urea(CO(NH₂)₂) 0.8 mol%을 넣어 완전히 용해시킨 후 Sn(OH)₄용액과 1 시간 동안 혼합하였다. 제조된 수용액을 진동을 주며 80℃에서 4 시간 가열하여 침전 시킨다. 침전물의 잔류 염화이온(Cl⁻)이온을 제거하기 위해 세척 하였으며, 세척된 용 액에서 AgNO₃용액과 은거울 반응이 나타나지 않을 때까지 충분이 세척하였다. 세척된 침전물을 120℃에서 48 시간 건조하여 안정한 Sn(OH)₄의 전구체 분말을 제조하였다. 500℃, 600℃에서 각각 2 시간 열처리하여 SnO₂ 나노 분말을 제조한 후 각각 열중량분 석(TGA:thermogravimetirc analysis), BET를 이용하여 열적특성 및 비표면적 특성을 조사하였고, X-선 회절 분석(XRD, Rigaku D-Max IIIA, CuK =1.5405 Å) 및 주사전 자현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4800)을 이용하여, 분말의 결정성 및 미세구조를 관찰 하였다.

- 29 -



CHOSUN UNIVERSITY 1946. 센서의 제조와 측정

본 연구의 반도체센서는 3×3 mm Al₂O₃ 기판위에 스크린 프린터(screen printer)를 이 용하여 Au를 인쇄해 650℃, 1 시간 열처리하여 전국을 구성하였다. 감지물질은 제조된 SnO₂에 PdCl₂를 염산에 녹여 Pd의 함량이 0.5, 1 wt%, Sb₂O₃을 0.25, 0.5, 1 mol% 그 리고 Sb₂O₃을 0.25 mol%로 고정 Pd의 양을 0.5, 1 wt%로 각각 변화시키며 첨가하여 유기바인더와 함께 페이스트를 제조하였다. 그 후에 Au 전극위에 약 20 µm의 두께로 인쇄한 후 600℃, 1 시간 열처리하여 시편을 제조하였다. Pd가 첨가된 시편의 경우 염 화이온을 제거하고 Pd로 존재하기 위하여 수소분위기에서 열처리하였다. 가스 감지 특 성 측정은 센서를 전기로의 석영관 안에 장착하여 작동온도를 조절하고, MFC(mass flow controller-MR500)로 대기 상태부터 H₂ 1000 ppm까지 기체유량을 조절하여 흘려 준 다음 Multimeter (HP-34401A)로 계측하여 컴퓨터에 자동 저장되는 시스템을 이용 하였다. H₂에 대한 감도는 대기 중에서의 센서 저항값(R_{air})과 측정가스 저항값(R_{gas})으 로부터 (R_{air}-R_{gas})/R_{gas}로 감도를 계산하였다.

CHOSUN UNIVERSITY 1946_{제 3 절.} 결과 및 고찰

1. 분말의 특성 분석

Figure 7은 균일침전법에 의해 제조한 SnO₂ 나노 분말의 TGA 곡선의 변화를 나타내었 다. SnO₂ 분말의 경우 대략 400℃까지는 온도 상승에 따라 빠른 속도로 무게가 감소되며, 이후 약 600℃까지는 완만한 무게 감소를 보이며, 600℃ 이후에는 중량 변화가 거의 없다. 이는 상온에서 600℃까지 분말 표면에 흡착된 수분 증발, 수소 분해 및 휘발에 따른 질량 감소가 원인이다.

Figure 8는 균일 침전법에 의해 제조 된 SnO₂ 겔 상태의 분말과 500, 600℃에서 열처 리한 분말의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 120℃에서 48 시간 동안 건조만 시킨 겔 상 태의 분말(As-Dry)에서도 일부 결정화가 관찰되었으며, 피크는 broad 했지만 SnO₂결 정 구조인 Rutile 구조의 Tetragonal 상의 피크와 일치하고 있다. 열처리 온도 증가에 따라 결정성이 향상된다.

Figure 9는 분말의 열처리 온도에 따른 미세 구조 변화를 보여주고 있다. 120℃에서 건조 시 생성된 수 10 nm 단위의 작은 미세 결정들이 열처리 온도가 증가함에 따라 15~25 nm 로 입자 성장을 이루었으며, 구형의 균일한 입도 분포를 얻을 수 있었다. 또한 BET를 이 용한 비표면적 측정값과 비교해 보았을 때도 건조 된 겔 상태의 분말은 208.1 m²/g 정도로 매우 넓은 비표면적이 나타났으며, 500, 600℃의 경우 입자가 성장하여 각각 35.58, 24.07 m²/g로 비표면적이 감소하였고, FE-SEM 이미지와 비교 했을 때 일치되는 경향이다.



Figure 7. TGA curve of SnO₂ gel powders.



600℃.



CHOSUN UNIVERSITY 1942. 전기 전도도 및 저항 변화

일반적으로 SnO₂는 비화학 양론 조성(SnO_{2-x})으로 화학 양론 비로부터의 차이에 의 해 형성 된 산소 공공(Oxygen vacancy)가 donor 역할을 하게 됨으로써 200℃이하에 서는 온도 증가에 따른 전도성이 증가하게 된다. 또한 200~400℃ 구간에서는 SnO₂ 산 화물의 주요 특성인 입자 표면의 산소 흡착으로 인한 전자 트랩과 온도 증가에 따른 반도성 세라믹스의 전도 이동자 농도 증가가 혼재 되어 전도도가 감소하거나 변화가 작게 된다. 400℃이상 온도에서는 진성(intrinsic) 전도성 변화를 나타나는 것으로 알려 져 있다³²⁾. Figure 10은 500, 600℃에서 2 시간 열처리 한 분말의 전도도 변화를 나타 낸 것이다. 상기 기술한 각각의 전이 구간이 50℃ 정도 낮게 나타났으나 전체적인 거 동은 유사하다. 열처리 온도 증가에 따른 입자 성장으로 인해 전위 장벽(potential barrier)인 입계 면적이 감소하고 이로 인하여 500℃에서 열처리한 것보다 600℃에서 열처리 한 분말의 전기 전도도가 낮다.

Figure 11은 Pd, Sb₂O₃를 SnO₂에 첨가하여 250℃에서 계측한 저항 변화이다. SnO₂ 에 0.5, 1 wt%의 Pd를 첨가하면 Pd량 증가로 초기 저항이 증가한다. Pd는 H₂ 기체에 대한 감도 향상을 위해 사용된 귀금속 촉매제이다. 그러나 Pd는 대기 중의 산소를 강 하게 흡착하는 특성 때문에 SnO₂표면에 산소입자들이 증가하게 되고 이로 인해 흡착 된 산소 입자들이 SnO₂ 내의 전자를 트랩하는 양이 증가하여 전체적인 SnO₂ 후막의 초기 저항을 증가시키는 요인으로 작용하게 된다. SnO₂에 0.25, 0.5, 1 mol%의 Sb₂O₃ 를 첨가한 경우, 0.25 mol%의 Sb₂O₃은 저항 감소가 크지만 0.5과 1 mol%의 Sb₂O₃ 첨 가에서는 저항 감소 효과가 미미하다. 즉 Sb₂O₃ 소량 첨가로 Sn⁴⁺의 위치에 Sb⁵⁺가 치 환 고용됨에 따라 전자 농도가 증가하여 저항이 감소한다³³⁻³⁴⁾. 일정량 이상의 경우는 치환보다는 편석, 제 2상 등으로 존재하게 되어 전기적 특성에 기여도가 적을 것으로 사료된다. 또한 300, 350℃에서도 250℃에서의 측정과 유사한 특성을 측정되었다.

- 36 -





Figure 11. Variation of electrical resis Sb_2O_3 fate(inol2/o)s a function of the amount of Pd and Sb_2O_3 . The date were measured at 250°C.

CHOSUN UNIVERSITY 1946. H2 감지 특성

Figure 12는 H₂ 1000 ppm에 대하여 순수한 SnO₂와 Pd 0.5, 1 wt%를 첨가한 후막 시편의 작동온도에 따른 감도 변화를 나타내었다. 감도는 대기 중에서의 센서 저항값 (R_{air})을 기준으로 하여 가스 존재 하에서 저항값(R₁₀₀₀)의 비율(R_{air}-R₁₀₀₀)/R_{gas}로 계산하 였다. 순수한 SnO₂의 경우 작동온도가 증가할수록 감도가 증가하여 350℃에서 최대를 보이고 400℃에서는 감소함을 보여주고 있으며, Pd가 첨가된 시편의 경우 250℃에서 감도가 높았고, 그 이후의 작동온도에서는 감소함을 나타내고 있다. Yamazoe³⁵, Lee³⁶) 의 경우 Pd가 SnO₂에 첨가되어 수소에 대한 감도를 향상시킨다고 보고하였다. Pd 첨 가 시 소자의 감도가 증가하는 것은 귀금속 촉매 Pd가 SnO₂ 표면의 산소 흡탈착의 반 응에너지를 감소시키는 촉매로 작용하여 작동온도를 250℃ 낮추어도 감도가 큰 것으로 추정된다. 이와 같은 결과는 Pd의 경우 230℃ 부근에서 수소분자의 접착계수(sticking coefficient)가 1을 가지기 때문이다³⁷⁾. 이는 H₂가스의 감지 메카니즘에 따라 작동온도 도가 높아질수록 Pd 위에서 H₂ 분자의 해리가 원활하게 이루어지지 못하여 감도가 현 저하게 떨어진다고 사료된다.

Figure 13은 순수한 SnO₂와 Sb₂O₃를 첨가한 시편의 수소 농도 변화에 다른 반응 및 회복 특성을 나타내고 있다. 순수한 SnO₂는 Fig. 13(a)의 350℃에서의 농도에 따른 감 도 변화가 매우 양호하나, 250℃ 측정의 경우는 특성이 열등하다. Figure 13(b)는 SnO₂에 0.25 mol%의 Sb₂O₃를 첨가하여 250℃에서 계측한 수소가스의 반응 및 회복 특성으로 250℃에서도 농도 변화에 따른 감도 변화가 뚜렷하고, 회복 특성도 양호하다. 그러나 Fig. 13(c),(d)에 나타낸 것처럼 Sb₂O₃의 함량을 0.5 mol%, 1.0 mol%로 증가시 키면 농도에 따른 감도 변화 경향이 현저하게 낮아진다. 전체적으로 250℃의 초기저항 값은 Sb₂O₃ 첨가로 현저하게 낮아졌다.

- 39 -



Figure 12. The sensitivity variations of as a function of the amount of Pd and the operating temperature.



concentration of H₂.

CHOSUN UNIVERSITY

Figure 14는 Pd 첨가량에 따른 SnO₂의 감도 변화 및 회복성을 250℃에서 계측한 것
을 도시한 것이다. Pd 0.5 mol%나 1.0 mol% 모두 우수한 수소 감지 특성을 나타내고
있으나 저항 값이 순수한 SnO₂ 값에 비하여 증가하였다.

Figure 15는 0.25 mol% Sb₂O₃이 첨가된 SnO₂에 Pd의 첨가량이 다른 시편의 수소에 대한 반응 및 회복 특성이다. SnO₂에 0.25 mol% Sb₂O₃와 Pd를 함께 첨가한 경우, 반 응 및 회복 특성이 Fig. 15의 결과인 SnO₂에 Pd 만을 첨가한 경우와 같은 우수한 결 과를 얻었고, 초기 저항 값 또한 Fig. 14. 결과인 순수한 SnO₂ 만을 사용한 경우와 비 슷한 낮은 저항값을 나타내었다. 0.25 mol% Sb₂O₃이 첨가된 SnO₂에 Pd가 첨가됨에 따라 반응과 회복특성의 장점은 그대로 유지되며, SnO₂에 Pd 만을 첨가하면 초기 저 항이 약 100 배 정도 증가했던 것이 Sb₂O₃ 첨가로 약 10 배 정도만 증가하여 적절한 초기 저항 값을 얻을 수 있다. 일반적으로 상반된 특성을 갖는 물질을 첨가하면 각각 의 특성이 상쇄되는데 반하여 이러한 특성은 Pd가 표면 반응 촉진을 활성화 시키고, Sb₂O₃는 SnO₂의 벌크 저항을 낮추는 역할을 하여, 즉 각각의 작용 요소가 다르기 때 문에 좋은 특성만을 나타낸다고 할 수 있을 것이다. Figure 13, 14, 15 에 나타내었던 초기 저항, 감도 그리고 회복 시간을 Table V에 정리 하였다.



Figure 14. Resistance variation as a function of addition amount of Pd and the concentration of H_2 at 250 °C.





Table V. The initial resistance, sensitivity, and recovery time against H_2 as a function of amount of Pd and Sb_2O_3 doped SnO_2 .

Sensing Materials		초기저항 (kΩ)	감도 (R _{air} -R ₁₀₀₀)/R ₁₀₀₀	회복시간	
pure SnO ₂	250°C	117.2	3.0	_	
	350°C	74	11.1	54s	
0.25 mol% Sb ₂ O ₃		13.5	15.2	54s	
0.5 mol% Sb ₂ O ₃		8.2	4.1	_	
1.0 mol% Sb ₂ O ₃		6.7	4.6	_	
0.5 wt% Pd		3135	35	48s	
1.0 wt% Pd		7724	60	52.5s	
0.25mol% Sb ₂ O ₃ / 0.5wt% Pd		107.5	28	45s	
0.25mol% Sb ₂ O ₃ / 1.0wt% Pd		138.5	46	48s	

CHOSUN UNIVERSITY 1946 4 절. 결 론

SnO₂ 나노분말은 SnCl₄·5H₂O와 urea(CO(NH₂)₂) 물질을 혼합하여 균일침전법으로 제 조하고, Pd 및 Sb₂O₃을 첨가하여 감지물질을 제조, Au 전극위에 인쇄한 후 열처리하 여 시편을 제조하였다.

SnO₂ 나노 분말의 XRD패턴은 Rutile 구조를 가지는 Tetragonal 상의 Bragg회절 무 니와 일치하고 있으며, 열처리 온도 증가에 따라 결정성이 향상 되었다. 최종적인 입자 크기는 15~25 nm로 매우 작고 균일한 구형의 입자 상태이다. 센서의 감지물질로 0.25 mol% Sb₂O₃를 첨가하게 되면 H₂에 대한 초기 저항이 감소하였고, 0.5, 1 mol% 첨가 시 0.25 mol%에 비해 저항 감소 경향은 크지 않았다. SnO₂에 Pd를 1 wt% 첨가 한 시편은 0.5 wt% 첨가한 시편보다 H₂에 대한 감지 특성이 더 우수하였다. 따라서 SnO₂ 에 0.25 mol% Sb₂O₃와 1 wt% Pd를 첨가하면 초기저항을 제어하고 H₂에 대한 감도를 향상시킬 수 있다.

CHOSUN UNIVERSITY 1946

제 4 장. 평탄형 접촉연소식 가스 센서의 제조 및 특성

제 1 절. 서 론

가스 감지 소자는 대기오염 방지, 연소 제어용 및 불완전 연소와 가스 누출 방지용 뿐만 아니라 가정용, 의료용 등으로 그 응용 범위가 매우 광범위해지고 있다. 특히 접 촉연소식 가스 감지 소자는 가연성 가스에 대한 선택성, 직선성이 우수하고, 온도 및 습도 등의 주위 분위기의 변화에 대한 안정성 및 재현성이 타 검지방식에 비해 우수한 장점을 갖고 있어 사용빈도가 높은 LNG와 LPG 등의 가연성 가스 감지용으로 널리 사용되고 있다.

일반적인 접촉연소식 가스 감지 소자는 크게 벌크형 접촉연소식(bead type) 가스 감지 소자와 평탄형(planar type) 접촉연소식 가스 감지 소자로 구분할 수 있으며, 주 로 벌크형 가스 감지 소자가 주종을 이루고 있다. 벌크형 접촉 연소식 센서 소자는 백금선 코일과 백금선 코일을 둘러싸는 알루미나 담체와 담체에 분산된 귀금속 촉매로 구성되고 특성은 우수하지만 권선 기술이 단선적이어서 양산성이 상대적으로 떨어지 고, 권선에 담체를 도포하는 기술, 담체의 기계적 강도가 낮은 점 등이 단점이다. 평탄 형은 후막 기술을 응용한 것으로 양산성, 기계적 특성이 우수하지만 패드 본딩의 복잡 성 등이 단점으로 지적되고 있다.

본 연구는 평탄화 접촉 연소식 센서 실용화를 위한 것으로 스크린 프린팅 기술과 최 적설계로 소자를 mm급 이하로 줄인 후막형 접촉연소식 가스 센서에 대한 결과이다.

- 46 -

CHOSUN UNIVERSITY 1946_{제 2 절.} 실험 방법

Figure 16은 후막형 접촉연소식 가스센서의 구조를 나타낸 것이다. 알루미나 기판으 로 구성된 하나의 cell의 크기는 0.4 mm × 1.1 mm로 설계하였다. 기판 한 면에 Pt-열선 위에 촉매가 분산된 감지소자 혹은 촉매가 없는 보상 소자를 인쇄하여 제작하였다. Heater는 Pt-paste를 사용하여 스크린 프린팅하여 제조하였다. 인쇄 후 열처리한 Pt heater위에 Pt, Pd와 같은 귀금속 촉매가 첨가 된 감지소자와, 귀금속 촉매가 첨가되지 않은 보상소자를 각각 인쇄하였다.

Figure 17은 실험에 이용된 휘스톤 브릿지 회로와 이를 구현한 시편 사진이다. 감지 원리는 가스감지소자인 Rs, 보상소자인 Rc, 고정저항 R₁, R₂ 그리고 가변저항 Rv로 구 성되어 있으며 공기 중에서 Rs*R₁=Rc*R₂이 되도록 Rv를 조정한 후 가연성 가스를 주 입하면 피검가스 접촉시 연소로 인한 검지소자의 저항은 Rs에서 Rs+ R로 증가하게 되고 이는 불평형상태 전압(out of balance voltage)으로 측정되는 것이다^[9].

Δ

- 47 -





Figure 17. Bridge circuit. A photo of test module of catalytic combustible gas sensor.

CHOSUN UNIVERSITY 1946_{제 3 절.} 결과 및 고찰

1. Pt heater의 미세구조 및 TCR 특성

접촉연소식 센서의 최대 감지 성능에 영향을 주는 요소는 발열체의 온도저항계수 (TCR), 감지소자의 결정크기 및 분포, 촉매의 종류와 첨가량 등으로 알려져 있다.³⁸⁾ Figure 18은 후막으로 인쇄한 백금 발열체의 온도저항계수 특성을 최적화하기 위하여 각각 다른 온도에서 소결한 백금 발열체의 미세구조이다. 순수 금속 Pt의 온도 저항 계수는 3850 ppm/℃이고 이에 근접하는 온도저항계수(TCR: temperature-resistance coefficient)를 구현하고자 하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 백금 후막은 남아 있 는 용제가 제거되고, 1100℃까지는 입자들은 서로 유기적으로 연결되며 성장하나 다공 성 구조는 유지됨을 알 수 있고, 1200℃ 열처리 경우는 소결체와 유사하게 치밀화가 이루어지며 기공이 감소함을 알 수 있다. 이러한 미세구조 변화는 발열체의 온도저항 특성에 영향을 줄 수 있고, 계측 결과를 Fig. 19에 나타내었다. 계측 온도에 따른 TCR 값은 선형적으로 증가했으나, 450℃에서 계측한 TCR 값은 응집화가 가장 심한 1200℃ 열처리 경우 2732 ppm/℃로 가장 낮았으며, 1100℃에서 열처리 경우는 3345 ppm/℃로 가장 높은 값을 보였고, 이때의 저항 값은 10~11 이다.

Ω



(a) 900°C, (b) 1000°C, (c)



CHOSUN UNIVERSITY 1946. 감지물질 미세구조_

Figure 20 ← -Al₂O₃와 -Al₂O₃를 모물질로 한 감지물질의 열처리 온도에 따른 미세구조 이다. -Al₂O₃는 월처리 온도并 증가함에 따라 결정립 크기가 미소하게 증가하였고 비교적 균일한 앱도 분포가 나타나고 있다. 반면에 -Al₂O₃는 열처리 온도에 증가에 따른 미세구 조의 차이는 큰 변화를 보이지 않았으며 매우 불륭일한 입자 형태를 나타내고 있다. -Al₂O₃와 -Al₂O₃ 초기 분말의 입자 형상을 Fig. 21에 도시하였다. -Al₂O₃도 초기 분말 입자보다는 업자 크기가 다소 감소하였으나 그 형상은 유사하나, -Al₂O₃ 초기_α분말 입자 는 5-20 µm로 매우 커서 페이스트 제조 시 사용하는 3-roll 혼합기 처리과정에서 거대 입 자가 기계적으로 파쇄 되어 입자 크기 분포와 형상이 매우 불규칙해지고 열처리 과정에서 도 큰 변화가 없어서 -Al₂O₃ 미세구조가 Fig. 20의 (d), (e), (f)와 같이 나타난 것으로 추 정된다.

y



α

γ





-Al₂O₃, and (b) -Al₂O₃. (a)

> α γ

94 3. 메탄(CH4) 및 부탄(C4H10)에 대한 감지 특성

LNG의 주성분인 메탄(CH4)은 12000 ppm, LPG의 주성분인 부탄(C4H10)은 5000 ppm에서 입력-출력 전압 값 변화를 Fig. 22에 도시했다.

메탄 부탄 모두 Pt-히터의 입력 전압 증가(즉 온도 증가)로 센서특성인 출력전압은 증가하였고, 선형성은 메탄이 우수하다. -Al₂O₃가 -Al₂O₃ 보다 출력 특성이 우수하 고 그 이유는 Fig. 20의 미세구조와 관련하여 입자크기, 분速 균일도, 그리고 미세기공 의 유지 등에 의한 표면 반응성이 -Al₂O₃ 가 우수하여 감지 특성도 우수하게 나타난 것으로 추정된다. 열처리 온도가 증가함에 따라 메탄 및 부탄가스에 대한 출력 특성이 감소되었는데, 이는 열처리 온도가 높을수록 입자가 응집되어 소자의 비표면적이 감소 되기 때문으로 추정된다³⁹⁾.

메탄의 경우 출력 특성이 비교적 선형적이지만, 부탄의 경우는 5V 를 기준으로 기울기 가 감소하여 본 실험의 입력전압을 5V로, 즉 작동전압을 5V로 하여 추가적인 감지 특 성을 측정하였고, 5V 일 때 소비 전력은 약 520mW이다.

- 55 -



(a)

Figure 22. Output voltage characteristics with input voltage of $-Al_2O_3$ and $-Al_2O_3$ for (a) methane and (b) butane

γ

α

Figure 23은 제작 된 평탄형 접촉연소식 가스센서의 CH₄ 농도에 따른 출력 특성을 알아보기 위해 2000~12000 ppm까지 변화시켜가면서 센서의 출력전압 변화를 측정한 결과이다. 전 열처리 온도 구간에서 우수한 응답성과 직선적 출력특성을 나타내고 있 으며, 500℃열처리한 후막 시편이 가장 높은 출력 특성을 나타내고 있다. CH₄ 1000 ppm에 대해 변화 값이 -Al₂O₃ 경우 3.8 mV, -Al₂O₃ 경우 1.8 mV로 -Al₂O₃가 -Al₂O₃에 비해 높은 출력 특영을 나타났고, 그 원인은 펼정립의 크기, 분포 및 표면여 차이에 기인한 것으로 추정된다.

Figure 24는 제작 된 평탄형 접촉연소식 가스센서의 C₄H₁₀ 농도에 따른 출력 특성이 다. -Al₂O₃와 -Al₂O₃의 부탄(C₄H₁₀)에 대한 감지 특성을 알아보기 위해 1000~5000 ppm까지 변화시켜가면서 센서의 출력전압 변화를 측정한 결과이다. 전체적으로 우수 합 직선성을 나타내고, 특히 500℃ 열처리한 후막 시편의 출력 값이 가장 크다. C₄H₁₀ 1000 ppm에 대해 변화 값이 -Al₂O₃ 경우 14 mV, -Al₂O₃ 경우 9.5 mV로 -Al₂O₃가 -Al₂O₃에 비해 높은 출력 특성을 나타내었고, 그 원인은 미세구조의 차이에 기인한 것으로 추정된다.

α

γ



Figure 23. Output Voltages characteristics of thick film sensors depending on CH₄ concentration at 5V input voltage; (a) -Al₂O₃ (b) -Al₂O₃

α y (a) (b)

Figure 24. Output voltage characteristics of thick film sensors depending on C_4H_{10} concentration at 5V input voltage; (a) $-al_2O_3$ (b) $-Al_2O_3$

α γ

- 58 -

CHOSUN UNIVERSITY 1946_{제 4 절}. 결 론

후막 인쇄기술을 이용하여 평탄형 접촉연소식 가스센서를 제조하였다. 백금 페이스트의 열 처리 조건에 따른 후막 백금히터의 TCR값을 측정하였으며, 인가전압에 따른 감도 변화를 관찰 하였고 감지물질의 열처리 온도에 따른 미세구조 변화와 메탄/부탄에 대한 반응특성 의 상관관계를 조사하였다.

후막 백금히터는 1100℃에서 열처리된 시편이 3345 ppm/℃로 가장 우수한 TCR 값을 보 여주었다. 인가전압 증가로 감도 값은 선형적으로 증가하다 5 V 이상에서 증가율이 감소하 였다. 감지물질은 -Al₂O₃ 보다 -Al₂O₃을 사용하였을 때 감도 값이 우수하였다. 이는 미세 구조 차이에 따른 비표면적의 차이로 감지물질 표면에 흡착되는 가스의 양과 연소량의 차 이에 기인한 것으로 추정된다. 500℃에서 열처리된 -Al₂O₃을 사용했을 때 메탄에 대해서 3.8 mV/1000 ppm, 부탄에 대해서 14 mV/1000 ppm로 가장 높은 감도 값을 보였다.

α

CHOSUN UNIVERSITY 1946_{참 고 문 헌}

- 1. T.Sasahara, A. Kido, H. Ishihara, T. Sunayama, and M. Egashira, "Highly sensitive detection of volatile organic compounds by an adsorption/combustion-type sensor based on mesoporous silica," Sensor and Actuators B, Vol. 108, pp. 478–483, 2005.
- 2. Gerard Rose and Isabelle Zdanevitch, "A new method using a catalytic sensor for the identification and concentration measurement of combustible gases", Sensor and Actuators B, Vol. 24, pp. 426–428, 1995.
- 3. J. R. McBrise, K. E .Noetering, K.R.Ellwood, "Design consideration for optimizing the sensitivity of catalytic calorimetric gas sensor : molding and experimental results", Sensor and Actuators B, Vol. 73, pp. 163–173, 2001.
- 4. T. Sasahara, A. Kido, T. Sunayama, S. Uematsu, and M. Egashira, "Identification and quantification of alcohol by a micro gas sensor based on adsorption and combustion", Sensor and Actuators B, Vol. 99, pp. 532–538, 2004.
- 5. A. Katuski and K. Fukui, "H₂ selective gas sensor based on SnO₂", Sensor and Auctuators B, Vol. 52, pp. 30–37, 1998.
- 6. J. G. Firth, A. Jones, and T. A. Jones, "Principle of detection of flammable atmospheres by catalytic devices", Combust. Flame., Vol. 21, pp. 303–311, 1973.
- 7. Yun-Hyuk Choi, Myung Yang and Seong-Hyeon Hong, "H₂ sensing characteristics of highly textured Pd-doped SnO₂ thin films", Sensor and Actuators B, Vol. 134, pp. 117–121, 2008.
- 8. S. Shukla, S. Patil, Z.Rahman, T. Du, L. Lidwig, C. Parish, and S. Seal, "Synthesis and characterization of sol-gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor", Sensor and Actuators B, Vol. 96, pp. 343-353, 2003.
- S. J. Ippolito, S. Kandasamy, K. Kalantar-Zadeh, and W. Wlodarski, "Layered SAW hydrogen sensor with modified tungsten trioxide selective layer", Sensors and Actuators B, Vol. 108, pp. 553–557, 2005.

CHOSUN

- 10. R. Burch, F.J. Urbano, and P.K. Loader, "Methan combustion over palladium catalysts", Applied Catalystic A, General 123, pp 173–184, 1995.
 - D. Vincenzi, M.A. Butturi, M. Stefancich, C. Malagu, V. Guidi, M. C. Carotta, G. Martinelli, V. Guarnieri, and S. Brida, "Low-power thick-film gas sensor obtained by a combination of screen printing and micromachining techniques", Thin Solid Films Vol 391, pp. 288–292, 2001.
 - 12. Jun-Sik Park, Jae-Suk Lee, Sung-Jei Hong, Hyo-Derk Park, and Sang-Mo Shin, "Fabrication of thick film type catalytic combustible gas sensor using parallel resistance heat source", J. Kor. Sensor Soc., Vol. 5, pp. 23–28, 1996.

13. 홍병호·임병국. 『센서일렉트로닉스』, 서울: 大光書林, 1995, pp. 162-183.

- 14. 김보연. 『센서를 활용하자』, 서울: 도서출판 한진, 2001, pp. 12~22.
- 15. 성영권·박정호. 『최신 센서공학』, 서울: 도서출판 漢東, 1998, pp. 13-96.
- 16. K. Ihokura and J. Watson, "The Stannic Oxide Gas Sensor Principles and Applications", CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, "A New Detector for Gaseous Components Using Semi-conductive Thin Films", Anal. Chem., Vol. 34, pp. 1502–1504, 1962.
- H. Endres and W. G ttler, A thin-film SnO₂ sensor system for simultaneous detection of CO and NO₂ with neural signal evaluation", Sensors & Actuators B, Vol. 35–36, pp. 353–357, 1996. "
- G. Sberveglieri, G. Faglia, and S. Gropelli, "Oxygen gas sensing properties of undoped and Li-doped SnO₂ thin films", Sensors & Actuators B, Vol. 13–14, pp. 117–120, 1993.
- 20. S. S. Sunu, E. Prabhu, and V. Jayaraman, "Gas sensing properties of PLD made MoO₃ films", Sensors & Actuators B, Vol. 94, pp. 189–196, 2003.
- 21. Y. Suda, and H. Kawasaki, "Properties of palladium doped tin oxide thin films for gas sensors grown by PLD method combined with sputtering process",

CHOSUN

Surface & Coatings Technology, Vol. 174–175, pp. 1293–1296, 2003.

- 22. E. Comini and G. Sberveglieri, "Response to ethanol of thin films based on Mo and Ti oxides deposited by sputtering", Sensors & Actuators B, Vol. 93, pp. 409–415, 2003.
- 26. S. Majoo, J and L. Gland, "A silicon micromachined conductometric gas sensor with a maskless Pt sensing film deposited by selected-area CVD", Sensors & Actuators B, Vol. 35–36, pp. 312–319, 1996.
- 27. J.F. McAleer, P. T. Moseley, and J. O. W. Norries, Tin Dioxide Gas Sensors", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1., Vol. 83, pp. 1323–1346, 1987.
- 28. S. R. Morrison, "Mechanism of semiconductor gas sensor operation", Sensors & Actuators, Vol. 11, pp. 283–287, 1987.
- 29. H. Ohnishi and H. Sasaki, "Sensing mechanism of SnO₂ thin film gas sensors", Sensor & Actuators B, Vol. 13–14, pp.677–678, 1993.
- 30. J. Marc and S. Madou, "Chemical Sensing with Solid State Devices", Academic Press Inc., Chap. 2–3, 1989.
- 31. Robert C. Weast, "CRC handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, FL, pp. B-140, 144, 195, F-157, 1986-1987.
- 32. Bo-Seok Park, Kwang-Joon Hong, Ho-Gi Kim, and Jin-Seong Park, "Material and Sensing Properties of SnO₂ Prrepared by Sol-Gel Methods", J. Kor. Sensors Soc., Vol. 11, pp. 327–334, 2002.
- 33. K. Chatterjee, S. Chattergee, A. Banerjee, M. Raut, N.C. Pal, A. Sen, and H.S. Maiti, "The effect of palladium incorporation on methane sensitivity of antimony doped tin dioxide", Materials Chemistry and Physics, Vol. 81, pp. 33–38, 2003.
- 34. Jong-Taek Kim, Chul-Soo Kim, and Duck-Chool Lee, " The influence of Sb₂O₃ addition of humidity sensing properties", Kor. Electrical and Electronic Materials, Vol. 13, pp. 294–299. 2000.

- 35. N. Yamazoe, S. Matsushima, T. Maekawa, J. Tamaki, and N. Miura, "Control of Pd dispersion in SnO₂-based sensors", Catal. Sci. Tech., 1, pp. 201–205. 1991.
 - 36. Y.C. Lee, Hui Huang, O.K. Tan, and M.S. Tse, "Semiconductor gas sensor based on Pd-doped SnO₂ nanorod thin films", Sensors and Actuators B, Vol. 132, pp. 239–242, 2008.
 - 37. H. Dannetun, I. Lundstrom, "Reaction between hydrocarbons and an oxygen covered palladium surface", Surface Sci., Vol. 193, pp. 109–131. 1988.
 - 38. P. T. Moseley and B. C. Tofrield, "Solid state gas sensors", IOP Publishing Ltd. Adam Hilger, Bristal, U. K. 1987.
 - 39. S. Y. Choi, G. H. Lee, J. H. Chung, D. C. Lee, Y. Tabata, T. Kodama, and K. Nishimura, "A Study on the minimum ignition energy measurement of flammable gas mixtures due to electrostatic discharge", '96 한국산업안전학회, pp. 121-126, 1996.

CHOSUN UNIVERSITY 1946

저작물 이용 허락서

학 과첨 단 부 품 소 재 공학과학 번20077265과 정√ 석 사 ,···································
성 명 한글:김영복 한문:金 永福 영문:Kim Young Bok
주 소 광주광역시 남구 양림동 274-3번지 양림하이빌 102-301호
연락처 E-MAIL : ybkim9@nate.com
한글 : 나노 세라믹 재료를 이용한 가연성 기체 센서에 관한 연구 영어 : Characteristics of a Combustible Gas Sensor by Using the Nano-Ceramic Materials 본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.
 - 다 음 - 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집 · 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포 · 전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송 · 출력을 허락함.
동의여부 : 동의(O) 반대()
2009년 2월
저작자: 김 영 복 (서명 또는 인)
조선대학교 총장 귀하
- 64 -



