

습식방법에 의한 SnO_2 반도체 가스센서 제조

전병식* · 김홍대 · 최병현 · 최성근

*국립 공업 시험원

도자기 시험소

(1986년 2월 27일 접수)

Preparation of SnO_2 Semiconducting Gas Sensor by Wet Process

Byung-Sik Jeon*, Hong-Dae Kim, Byung-Hyun Choi and Seong-Keun Choi

*National Industrial Research Institute

Whiteware Institute

(Received February 27, 1986)

ABSTRACT

A gas sensor which has been made by wet process had fabricated by coating each of the mixture on alumina tube, and firing at 850°C for 3 hrs.

A gas concentration such as H_2 , CO, C_3H_8 , C_2H_2 , and CH_4 vs its detection voltage characteristics has been investigated on $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ system doped with PdO , La_2O_3 , ThO_2 , NiO and Nb_2O_5 .

The optimum sensitivity composition for various gases were 90w/o SnO_2 - 9w/o In_2O_3 - 1w/o MgO for H_2 , C_2H_2 , CO and C_3H_8 and 95w/o SnO_2 - 4w/o In_2O_3 - 1w/o MgO for CH_4 .

The sample which has been made by wet process than dry process had predominated sensitivity for each gases and particle size of the sample coprecipitated with $\text{PH}=9$ was $0.1\mu\text{m}$.

The $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ system doped with 2w/o Nb_2O_5 and NiO was the most sensitive for H_2 and C_2H_2 gas.

In $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ system doped with ThO_2 , the sensitivity of H_2 gas was decreased but CO gas was increased when dopant con. was increased.

1. 서 론

최근 반도체 기술의 눈부신 진보는 각종 기기의 자동화, 합리화, 고성능화 및 저가격화를 가능케하고 생활의 고급화를 추진하는 원동력이 되었다.

이러한 반도체 기술중에서도 반도체식 Ceramic형 가스센사는¹⁾ 환원성(기연성 포함)가스 누출검지, 자동차 엔진 연소제어, 전기냉장고, 정보처리등 응용분야가²⁾ 점차 확대되어 가고 있으며 반도성 산화물로서는 SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 및 ZrO_2 ^{3),4),5)}가 널리 이용되고 있다. 이러한 산화물이 가스와 접촉하였을 때 표면에서의 가스

들의 흡착에 의하여 전기전도도가 변화하는 특성⁶⁾을 갖고 있고, 이를 이용하여 가스의 농도를 전기적 신호로 직접 변환시켜 간단한 전기회로를 통하여 경보가 울려주므로서 누출가스를 검출하려는 시도⁷⁾가 계속되고 있다. 또한 국내에서도 가스센사의 연구가 활발히 진행되고 있는 것은 연탄가스 중독사고, 자동차의 매연, 액화석유가스의 가정용 연료로의 보급 및 도시가스의 보급등 보편적인 「가스시대」의 예고로 중독사고와 대형 폭발사고가 증대되고 있기 때문이다.

그렇지만 현재 시판되고 있는 외제도시가스센사(LPG 용 포함)가 선택성, 재현성 및 전도성이 부족한 결점

을 갖고 있다.

본 연구에서는 금속산화물의 초미립 분말을 제조하여 가스와 접촉할 수 있는 면적을 증가시키고 높은 재현성을 부여하며, 또한 균질분산과 불순물의 감소로 인한 안정성 및 감도 증진효과를 얻기위하여 분말을 습식방법으로 제조하였다.

SnO_2 자체의 전도성 보완^{8,9)}과 소결을 제어¹⁰⁾하기 위하여 $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 계를 선택하여 동시 공침하였다.

T. Vojnovich¹¹⁾ 등과 J. H. W. De Wit⁹⁾에 의하면 In_2O_3 는 In/o 의 비가 2/3 보다도 큰 비양론적 산화물로서 매우 좋은 n-형 반도체이고, donor로서 이온화에너지가 0.01eV로서 매우 낮으며, 소결하였을 때 소결제어 및 다공성이 소결체를 얻을 수 있다고 하였다. 그러나 石原政行¹⁰⁾등에 의하면 많은 양을 사용하였을 때는 저항이 작아 회로형성시 문제점이 있다고 보고하였다.

그러므로 Table 1과 같이 85~95w/o SnO_2 - 0~20w/o In_2O_3 - 0~5w/o MgO 를 주원료(Host material)로 조성변화에 따른 가스의 감도와 전식과 습식에서의 감도 및 입자특성을 조사하였으며, 이 계층에서 가장 우수한 조성을 선택하여 PH에 따른 감도를 조사하였다. 주원료에 doped material(Dopant)로서 PdO , ThO_2 , La_2O_3 , Nb_2O_5 및 NiO 를 전식 첨가하여 각 가스에 대한 감도 증진효과를 조사하였다. 여기서 ThO_2 와 Nb_2O_5 는 M. Nitta^{7,12)}와 A. L. Leonov¹³⁾의 보고에 의하면 전자는 H_2 를 포함하고 있는 CO 가스에 대해 선박성을 갖고며, 후자는 SnO_2 에 미량(0.5w/o)의 Nb_2O_5 를 첨가하면 전기전도도는 감소하고 Sinter-ring을 방해하는 효과를 나타낸다고 보고하였다.

본 실험에서 사용된 기기는 Automatic multimeter, X-Y기록계, 정전압기, 적·교류전원공급기, SEM 등이며, 감도 측정용 가스는 99.5% 이상의 고순도를 사용하였다.

2. 실험

2. 1 주원료의 제조

본 실험에서 사용한 원료로서는 $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (이상 Fluka 사) $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Inuishi 사)를 사용하였다.

Table 1과 같이 원료를 중량비로 칭량한 후 $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 이온교환수를 적당한 비율로 첨가하여 수용액으로 만들었으며 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액에는 용해를 쉽게하기 위하여 진한염산을 첨가하였다. 이 수용액을 25°C에서 300 rpm의 속도로 교반하면서 3시간에 걸쳐 PH가 8.5 될 때 까

Table 1. Composition of the Sample. (w/o)

Comp. Samp. No.	SnO_2	In_2O_3	MgO
1	80	20	0
2	80	19	1
3	80	17	3
4	80	15	5
5	90	10	0
6	90	9	1
7	90	7	3
8	90	5	5
9	95	5	0
10	95	4	1
11	95	3	2
12	95	0	5

지, 28w/o NH_4OH 용액을 적하시켜서 공침시켰다. 공침한 시료를 15시간 숙성한 후 상부 용액을 제거하기 위하여 이온교환수로 교반하여 여과시켰다. 여과는 5w/o AgNO_3 용액으로 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 여과시켰다. 이 여과물을 공기중에서 전조한 후 다시 80°C의 전조기에서 24시간 전조후 650°C, 3시간 하소하여 주원료로 이용하였다.

2. 2 Dopant의 첨가

PdO 의 공급원료로 PdCl_2 (Inuishi 사)로, La_2O_3 (kanto사), ThO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 (이상 Fluka 사)의 특급시약을 산화물상태로 사용하여 Table 2와 같이 첨가하였다. 혼합은 Zirconia 용기를 사용하여 aceton을 용매로 하고 Zirconia ball을 매개체로 하여 충분히 혼합시켜 사용하였다.

2. 3 소자의 제조

Fig. 1은 소자의 구조도를 나타내고 있다. Fig. 1에 서 보면 Alumina tube(96%이상)위에 1.4mm의 간격을 두고 양쪽에 Pt-Ag Paste를 바른 후 직경이 0.15mm인 Pt선을 lead선으로 부착하였다. 부착후 90~100°C의 전조기에서 전조한 후, 850°C에서 5분간 소성하였다. 이 Paste의 최저소성온도 범위는 800~900°C이다.

그다음 2.1과 2.2에서 제조한 원료와 organic vehicles를 적당히 혼합하여 Paste를 제조한 다음 Fig. 1의 tube위에 3.5~4.0mg 정도를 도포하여 소자를 제조하였다. 도포된 소자는 전조기에서 전조하여, 850°C

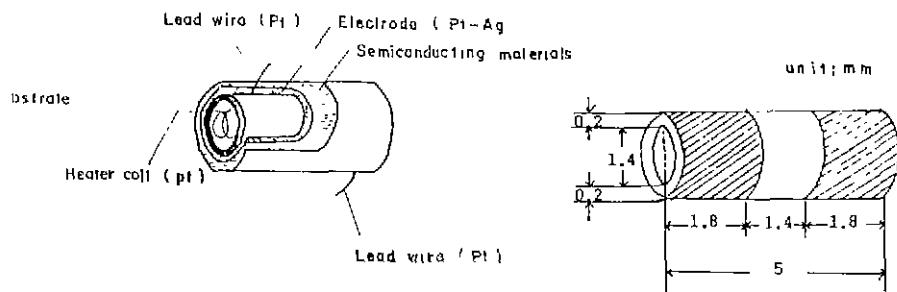


Fig. 1. Structure of gas sensor.

Table 2. Composition of Sample No. 6 Doped with Various Additive Materials (w/o)

Comp. Samp.No.	No. 6	PdO	ThO_2	La_2O_3	NiO	Nb_2O_5
P1	99.5	0.5				
P2	99.0	1.0				
P3	98.0	2.0				
T1	99.5		0.5			
T2	99.0		1.0			
T3	98.0		2.0			
L1	99.5			0.5		
L2	99.0			1.0		
L3	98.0			2.0		
N1	99.5				0.5	
N2	99.0				1.0	
N3	98.0				2.0	
B1	99.5					0.5
B2	99.0					1.0
B3	98.0					2.0

에서 3시간 소성한 후 소자내부에 직경이 0.15mm인 Pt선을 저항값 1.85Ω 인 트리밍 나선형으로 5회 감아 heater로 장치하였다.

2.4 측정장치 및 측정방법

2.3에서 제조한 반도체 소자의 감도특성을 조사하기 위한 장치는 Fig. 2에 나타내었다. 측정상자의 크기는 $50 \times 50 \times 50\text{ cm}^3$ 이며 측정시 가스의 농도는 유량기를 통하여 10 cc/min 의 속도로 가스를 유입하여 Fan으로 군일 혼합하므로 조절하였다.

소자가 감도를 나타내기 위해서는 적당한 온도로 가열을 해야 한다. Heater의 전원은 정전압기와 변압기를 사용하여 조절하였고, 이때 소자표면의 온도는 열전대를 소자표면에 부착시켜 측정하였으며, 감도 측정 시 주위의 온도는 25°C , 습도는 60% 이상이었다.

소자의 가스농도에 따른 감도를 측정하기 위해서는 Fig. 2의 밀폐된 상자 중앙에 소자를 고정시키고 이 소자에 부하저항으로 직류 20 V 를 가하여 소자와 직렬로 연결한 가면저항기에 나타나는 전압의 변화를 X-Y기록기에 서 측정하는 전압검출법^[4]을 사용하였으며 그 회로도는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보면 직류

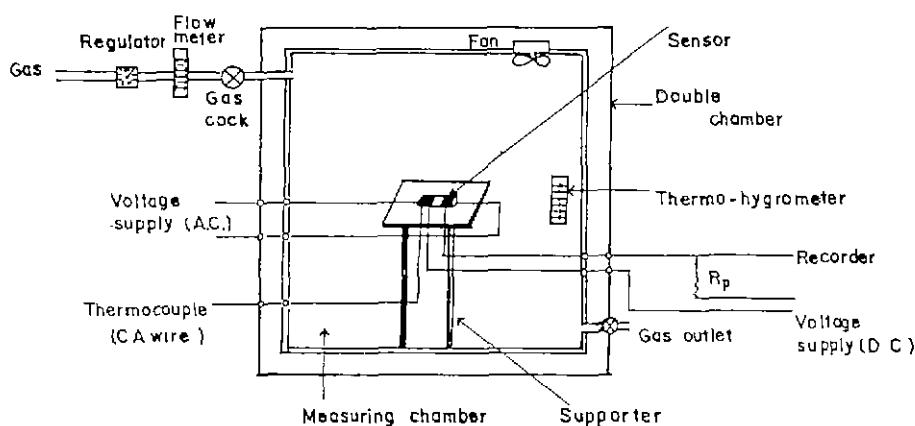


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental system.

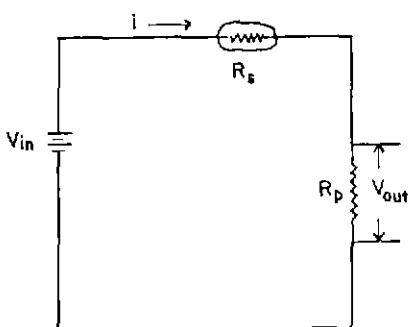


Fig. 3. Circuit diagram for measuring characteristics of sensitivity.

전원공급기에서 소자에 가한 전압을 V_{in} 이라 하고 이 회로에 흐르는 전류를 i 라 하면 $V_{in} = i(R_s + R_p)$ 이고 가변저항기에 측정되는 전압은 $V_{out} = iR_p$ 가 된다. 이 두식을 풀면 소자에 걸리는 저항 $R_s = R_p(V_{in}/V_{out} - 1)$ 이다. 소자가 가스에 노출되었을 때의 저항값을 R_{gas} 라 하고, 소자에 가스가 노출되었을 때의 저항값을 R_{air} 라 하면 감도는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{감도(sensitivity)} = R_{gas} / R_{air}$$

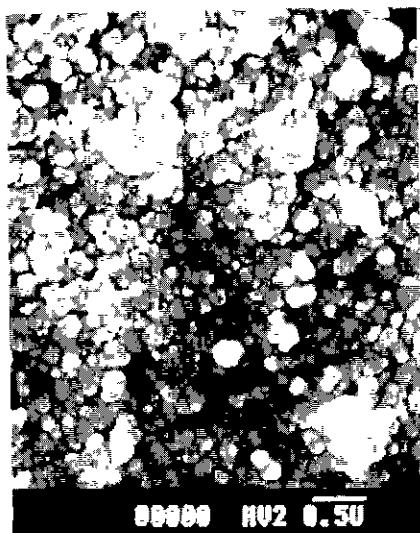
3. 결과 및 고찰

$\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 계(이하 SIM)의 시료를 전식법에 의하여 제조한 것과 습식방법으로 $\text{PH}=9$ 에서 공

침한 시료 6번에 대해 그 입자상태와 감도상태를 조사하였다. 그 결과 Fig. 4는 850°C 에서 3시간 소결한 시료 6번을 20,000배로 확대한 SEM사진이다. 사진에서 보면 습식일때의 입자의 크기가 $0.1 \mu\text{m}$ 정도이고, 공침한 후 전조한 시료를 질소 흡착에 의한 BET법으로 입자의 비표면적을 구하면 약 $51.5 \text{m}^2/\text{g}$ 이고 밀도가 5.611g/cm^3 이므로 이때의 BET의 입경을 계산하면 약 $0.01 \mu\text{m}$ 정도로서 입자크기가 균일하게 분포되어 있는데 비하여, 전식일때는 입경이 $0.2 \mu\text{m}$ 정도로서 크고 작은 입자들의 영집상태가 많음을 알수 있었다.

Fig. 5는 소자온도 250°C 에서 시료 10번에 대한 습식방법과 전식방법에 대한 여러가스의 감도를 나타내었다. Fig. 5에서 보면 실선은 습식방법에 의하여 제조된 시료이며, 접선은 전식으로 제조된 시료에 대한 감도인데 전식보다 습식일때가 감도가 우수하였음을 보여주고 있다. 특히 전식에선 CH_4 와 CO 가스에 대한 감도가 낮았고, H_2 와 C_3H_8 가스의 감도가 우수한것은 습식에 의해서 제조된 시료가 가스와 접촉할 수 있는 표면적의 증가와 입자의 균일분산에 의한 효과임을 알수 있다.

Fig. 6은 6번 시료를 PH 별로 C_3H_8 가스에 대한 감도결과를 나타내고, Fig. 7은 $\text{PH}=8$ 에서 여러종류의 가스에 대한 감도를 나타내고 있다. Fig. 6에서 보면 $\text{PH}=10$ 에서 감도가 가장 낮고, $\text{PH} 8 \sim 9$ 에서 감도가 우수하였다. 또한 $\text{PH}=5$ 및 $\text{PH}=10$ 일때 초기감도가 상당히 낮고 가스의 농도가 증가함에 따라



(a) Wet process ($\times 20,000$)



(b) Dry process ($\times 20,000$)

Fig. 4. SEM photograph of sintered at 850°C for 3hrs ($\text{PH}=9$, No. 6).

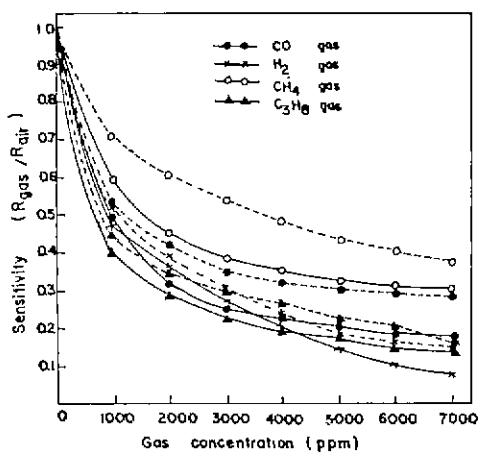


Fig. 5. Sensitivities of various gases for the 95% SnO_2 - 4% In_2O_3 - 1% MgO system of 250°C.
solid line - wet process dotted line - dry process

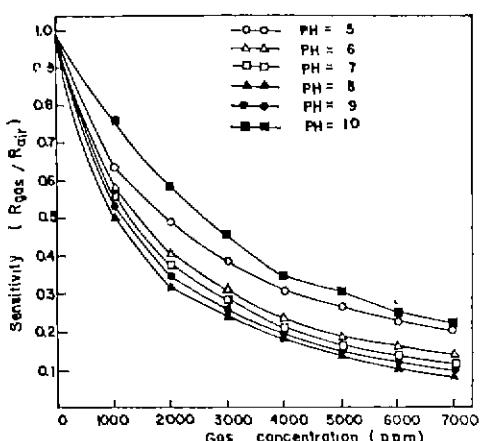


Fig. 6. Effect of PH on sensitivity for the 90% SnO_2 - 9% In_2O_3 - 1% MgO system at 250°C (C₃H₈).

감도는 거의 비슷하게 되어감을 알 수 있다.

PH에 따른 공침물은 최초의 PH = 1.5 정도에서 용액의 색이 우유빛으로 변하였고 PH = 4 정도에서 급격한 변화를 일으켰다. 이때부터 PH = 9 까지는 NH₄OH를 적하시킴으로서 PH는 증가하지만 교반을 계속하므로 PH가 떨어지는 것으로 보아 gel 생성반응이 신속하게 이루어져, gel의 생성량이 급격히 증가하는 것으로 추측되며 PH = 9 이상에서는 PH의 변화가 상당히 완만한 변화를 일으켰다. 다른 말로 바꾸어 말하면 결정수화물인 $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 양쪽성 수산화물로서 OH⁻와 반응하여 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{4-}$ 와 $\text{In}(\text{OH})_6^{4-}$ 로 침전을 만들지만 OH⁻가 과량일 때는 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{4-}$ 와

$\text{In}(\text{OH})_6^{4-}$ 의 주산화 칙이온을 형성한다. 이 수산화 칙이온을 만드는 반응은 완전히 가역적이므로 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{4-}$ 와 $\text{In}(\text{OH})_6^{4-}$ 의 용액을 서서히 교반하여 주므로서 PH가 안정을 이루게 된다. 또한 PH = 9 이상에서는 과량의 OH⁻를 적하시킴으로서 칙이온을 형성하여 SnO_2 와 In_2O_3 의 생성수율을 저하시킴과 동시에 응집된 입자가 생성되는 것으로 사료된다.

T. Ikemoto¹⁵⁾ 등의 보고에 의하면 적당한 PH에서 가장 미량의 입자와 응집되지 않은 입자를 제조할 수 있다고 하였고 吉田仁志¹⁶⁾는 용해도와 입자와의 관계에서 2 μm이하의 입자는 용해도 차이에 의해 입자 크기가 크게 영향을 받는다고 보고하였다. 그리드보 PH = 5 와 PH = 10에서 입자의 크기가 크고 입자의 영감이 많아 가스에 대한 감도가 저하되는 것으로 추측된다.

Fig. 7은 가스량이 1,000 ppm이나 2,000 ppm에서는 H₂ 가스나 C₃H₈ 가스에 민감하나 농도가 증가함에 따라서 C₂H₂ 가스나 H₂ 가스에 감도가 우수함을 보여주고 있다. PH = 8 ~ 9에서 제조된 초미립산화물의 평균입자크기는 통상 60 Å이하가 되어 높은 선형성 및 재현성을 실현할 수 있는 새로운 제조기술의 응용이 가능하리라 본다.

가스의 종류에 따라 주성분에 대한 감도는 변화되었는데 Fig. 8은 소자온도 250°C에서 시료 5, 6, 7 및 8 번이 대한 H₂ 가스의 감도를 나타내고 있다. SIM시료중 시료 6번이 가장 우수하였다. 또한 각 시료에 대해서 가스 종류에 따라서 감도의 차이는 약간씩 있지만 단 C₂H₂, CO 및 C₃H₈ 가스에 대해 거의 비슷하였지만 가장 우수한 가스는 H₂ 가스였으며, 이때 감도를 나타내는 값은 0.095였다.

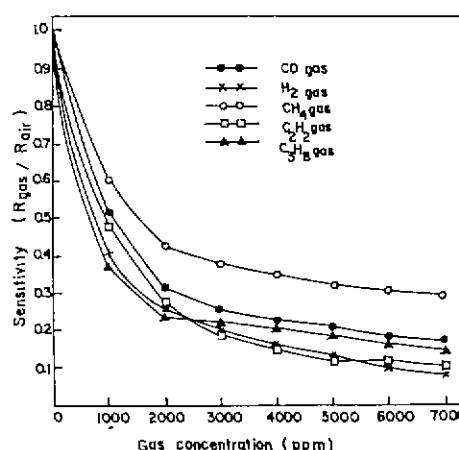


Fig. 7. Sensitivities of various gases for the 90% SnO_2 - 9% In_2O_3 - 1% MgO system at 250°C.

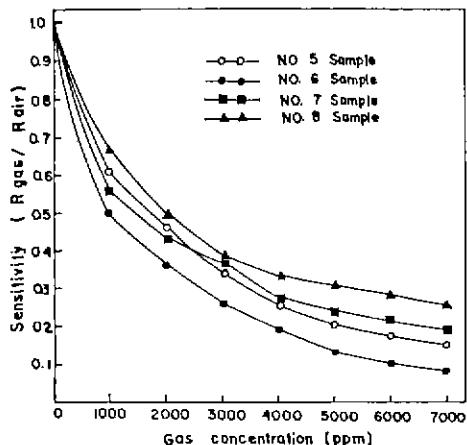


Fig. 8. Sensitivities as a function H_2 gas con. at $250^\circ C$.

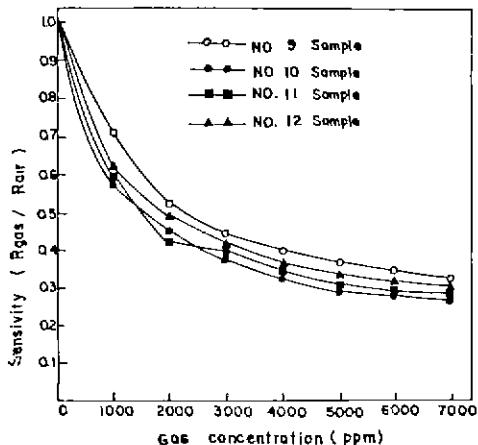


Fig. 9. Sensitivities as a function CH_4 gas con. at $250^\circ C$.

Fig. 9는 SIM조성에 대한 CH_4 가스의 감도를 나타냈다. 다른 가스에 비하여 대체적으로 감도가 낮았는데 SnO_2 를 90%로 고정시키고 In_2O_3 와 MgO 를 0~5w/o로 치환시킨 시료 9, 10, 11 및 12번이 CH_4 가스에 대해서는 감도가 다른 시료보다 우수하였으며 그중에서도 가장 우수한 시료는 10번 시료였다. 이외 같이 80~90 w/o SnO_2 -0~20w/o In_2O_3 -0~5w/o MgO 의 조성을 변화시키면서 각 가스에 대해 실험한 결과, In_2O_3 의 양이 많으면 소자의 저항값이 작아져 경보기 형성시 회로의 문제점과 H_2 가스 감도가 저하되고 SnO_2 의 양이 80% 이상일때는 H_2 가스에 대한 농도 의존성이 저하된다는 보고^{9), 17)}와 대체적으로 일치하고 있다. 이러한 이유는 In_2O_3 양이 많으면 In^{3+} 이 격자내에 들어가나 결정의 Valance band로 부터 ac-

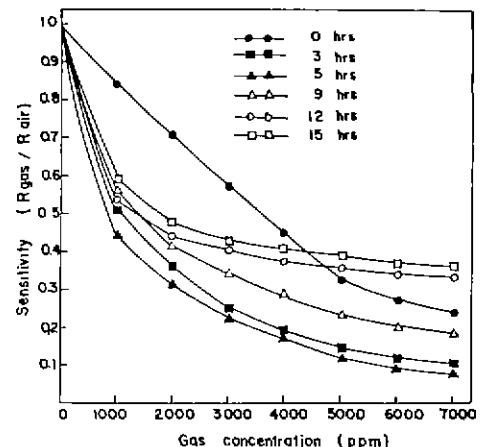


Fig. 10. Effect of sintering time on sensitivity for the 90% SnO_2 - 9% In_2O_3 - 1% MgO system at $250^\circ C$ (C_3H_8).

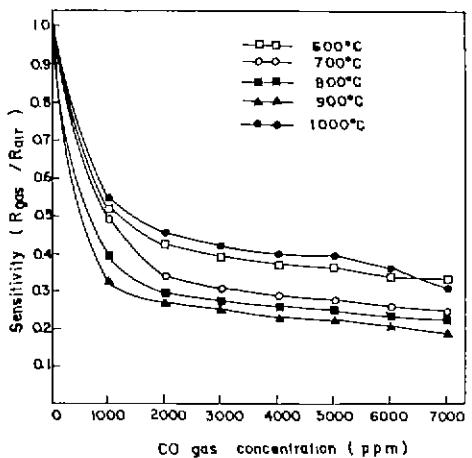
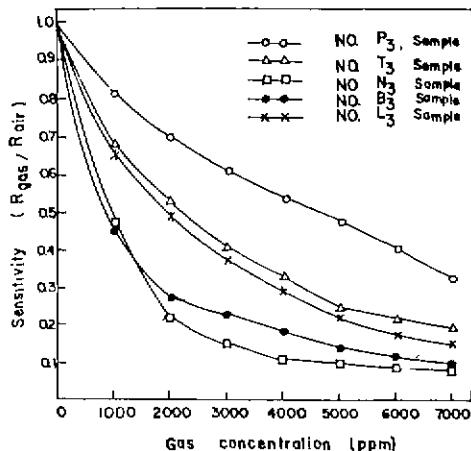
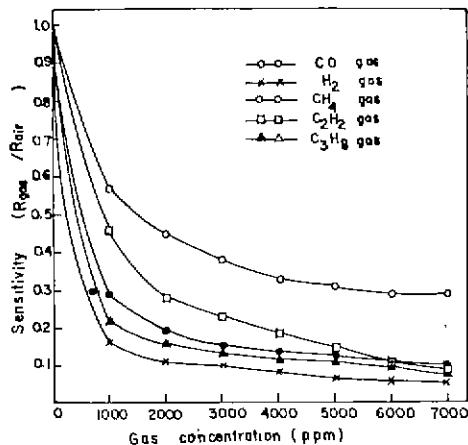


Fig. 11. Effect of the sintering temp. on sensitivity for the 90% SnO_2 - 9% In_2O_3 - 1% MgO system at $250^\circ C$.

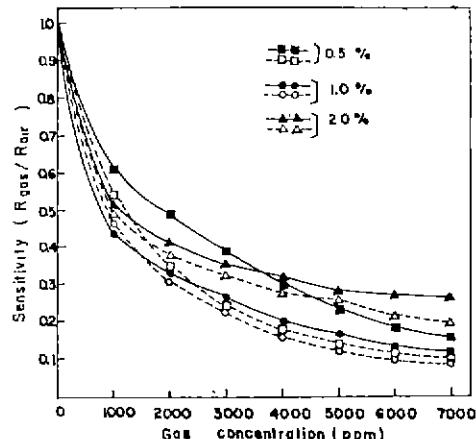
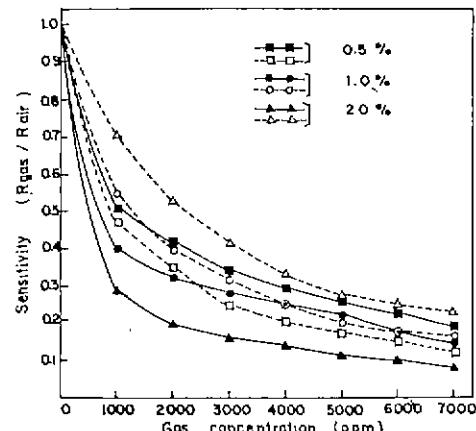
cept electron이 되어 1거나 2가가 되기 때문에 고유자성이 감소한다고 사료된다.

Fig. 10과 Fig. 11은 시료 6번에 대한 소결시간과 소결온도에 따른 감도의 영향을 조사한 것이다. Fig. 10에서 보면 소결 유지시간이 절여짐에 따라 5시간 째에는 감도가 증가하나 5시간 이상이 되면 감소를 나타내고 있고, 850°C에서 유지시간이 없을 때는 초기 감도가 매우 낮았으나 5시간이 끝 때의 C_3H_8 가스에 대한 감도값은 가스농도가 7,000 ppm일 때 0.085로 가장 우수한 감도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 Fig. 11에서도 동일하다. 즉 소결온도가 낮을 때와

Fig. 12. Sensitivities of C_2H_2 gas at 250°C .Fig. 13. Sensitivities of various gases at 250°C (No. B3).

높을때는 감도가 낮아지고 800°C 와 900°C 사이가 최적 소결온도임을 나타내고 있다. 소결온도 $1,000^\circ\text{C}$ 일 때는 매우 낮은 감도를 나타내고 있다. Fig. 10과 Fig. 11을 종합적으로 검토해 보면 소결온도, 소결시간은 가스농도에 따라 감도에 미치는 영향은 중요한 인자의 하나이기 때문에 적당한 온도에서 소결하여야 하며, 적당한 소결온도 이하에서는 기계적 강도가 저하되며, 소결온도 이상에서나 소결시간이 길어짐에 따라 가스가 접촉할 수 있는 표면적의 감소로 감도가 감소함을 알수 있다.

Fig. 12, 13, 14 및 15는 Table 2에 표시된 dopant 첨가의 결과를 나타내고 있다. Fig. 12에서 보면 6번시료에 PdO , ThO_2 , La_2O_3 , NiO 및 Nb_2O_5 를 각각 $2\text{w}/\text{o}$ 씩 첨가하였을때 C_2H_2 가스에 대한 감도를

Fig. 14. Sensitivities of No. P_1 , P_2 and P_3 sample as a function of C_3H_8 (solid line) and H_2 (dotted line) gas concentration.Fig. 15. Sensitivities of No. T_1 , T_2 and T_3 samples as a function of co gas (solid line) and H_2 gas (dotted line) concentration.

나타내고 있다. NiO 와 Nb_2O_5 를 첨가하였을때 감도가 우수하였는데, 이는 M. Nitta¹¹⁾의 보고에서처럼 Nb 가 첨가되었을 경우 C_3H_8 가스 뿐만아니라 C_2H_2 가스에서도 non-Freundlich curve와 유사한 특성을 갖는다고 추측되며, 이 특성을 가진 전자파 dopant의 농도에 의존한다. 또한 Nb_2O_5 는 공기분위기에서는 SnO_2 와 고용체를 형성하지 않고 $0.5\text{w}/\text{o}$ 미만 첨가시는 소결을 방해한다고 알려져 있다.

Fig. 13은 Nb_2O_5 를 $2\text{w}/\text{o}$ 첨가하였을 경우 각 가스에 대한 감도를 나타내었는데 CO가스를 제외한 모든 가스의 감도가 우수하였는데 특히 H_2 가스에 대한 감도는 아주 민감하였다.

Fig. 14는 PdO를 0.5w/o, 1w/o 및 2w/o 첨가했을 때 C_3H_8 가스와 H_2 가스에 대한 그림인데 dopant의 농도가 1w/o 일 때 최대감도를 나타내고 2w/o 일 때는 오히려 감소를 나타내고 있으며, C_3H_8 가스 보다 H_2 가스의 감도가 대체적으로 양호하였다. 1w/o의 PdO를 첨가하였을 경우 H_2 가스의 감도가 가장 우수하였다. 이는 SnO_2 자체보다는 Pd가 H_2 산화에 좀 더 활동적이고 SnO_2 표면에서 활동성이 나타난다고 볼 수 있다.

Fig. 15는 ThO_2 를 첨가하였을 때 H_2 가스와 CO 가스에 대한 감도를 나타내고 있는데 dopant의 농도가 증가함에 따라 CO 가스의 감도는 증가함을 보여주고 있으나 H_2 가스는 0.5w/o에서 2w/o로 증가시킬 경우 감도는 오히려 감소하고 있다. 이는 CO 가스 감도는 ThO_2 양이 증가함에 따라 증가하나 H_2 가스에 대한 감도는 절대적으로 감소한다. 이러한 결과는 본 실험의 범위에서 ThO_2 첨가량이 2w/o 일 때 최대 감도를 보여주고 있으며 H_2 가스나 C_3H_8 가스 존재 시 CO 가스 검출에 대한 높은 선택성을 보여주고 있다. SnO_2 계에 ThO_2 의 첨가는 M. Haradome^{7,8)}이 보고 한 것처럼 SnO_2 표면으로부터 수산기를 효과적으로 제거할 수 있고 SnO_2 표면에 대한 수산기가 없이 결합된 산소의 증가는 CO 감도를 증진시키며, 한편으로 H_2 가스는 SnO_2 표면의 O_2^- 이온과 반응하여 H_2O 를 생성하는데 발생된 H_2O 는 SnO_2 보다 ThO_2 와 우선적으로 부착하여 OH기로서 흡착한다. 포화상태일 때는 반응이 억제되어 역반응이 진행되는 mechanism으로 설명 할 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 연구범위에서 H_2 , CO, C_2H_2 및 C_3H_8 가스에 대한 측정 감도조성은 90w/o SnO_2 -9w/o In_2O_3 -1w/o MgO 였고, CH_4 가스에 양호한 감도조성은 95w/o SnO_2 -4w/o In_2O_3 -1w/o MgO 였다.

2) 전식방법보다 습식방법에 의해 제조된 시료가 각 가스에 대해 감도가 양호하였으며 PH = 8.5에서 공침한 시료의 입자크기는 0.1 μm 정도였다.

3) 2w/o의 Nb_2O_5 및 NiO 로 doped 된 SnO_2 - In_2O_3 - MgO 계는 H_2 및 C_2H_2 가스에 민감하였으며 CO 및 C_3H_8 가스의 감도를 향상시켰다.

4) PdO 및 ThO_2 로 doped 된 SnO_2 - In_2O_3 - MgO 계에서 ThO_2 양이 0.5w/o 이상 증가할 때는 H_2 가스의 감도는 감소하고, CO 가스의 감도는 증가하였으며 PdO의 양이 1w/o 일 때 H_2 가스의 감도가 양호하였다.

5) 소성온도 850°C, 소성시간 5hrs, 소자온도 250°C에서 C_3H_8 및 C_2H_2 가스의 농도가 각각 7,000ppm 일 때 감도는 (R_{gas} / R_{air}) 0.085 및 0.066이었다.

참 고 문 헌

- 森村正直 外 1人, “センサ工學”, 朝倉書店, 277-287 (1982).
- Noboru Ichinose, “Trends in Ceramic Sensors”, JEE, Oct., 81-83 (1982).
- 五百蔵弘典, “ SnO_2 塗結體 ガスセンサの特性とその應用”, エレクトロニク, センシング, 6(春), 9-14 (1975).
- Yasuo Tsuda et al, “Stabilized Zirconia-combustion Sensors”, National Tech. Report, 25(5), 1042-1052 (1979).
- Micho Matsuoka et al, “ γ - Fe_2O_3 Ceramic Gas Sensors”, National Tech. Report, 24(3), 461-473 (1978).
- 清山哲郎外 2人, “感湿・感ガス素子” 電子科學, 21(5), 53-60 (1971).
- M. Nitta and M. Haradome, “CO Gas Detection by ThO_2 -doped SnO_2 ”, AIME, 571-580 (1979).
- Theodore Vojnovich and Raymond J. Bratton, “Impurity Effects on Sintering and Electrical Resistivity of Indium Oxide”, J. Am. Ceram. Bull., 54(2), 216-217 (1975).
- J. H. W. De Wit, “Electrical Properties of In_2O_4 ”, J. Solid State Chem., 8, 142-149 (1973).
- M. Nitta and M. Haradome, “Thick-film CO Gas Sensors”, IEEE Trans. (Electron Devices), ED-26(3) 247-249 (1979).
- Jpn. Kokai Tokkyo Koho 84-97048.
- M. Nitta et al, “Propane Gas Detector Using SnO_2 Doped with Nb, V, Ti, or, Mo”, J. Electro-chem. Soc., Solid-State Sci. & Tech., 125(10), 1676-1679 (1978).
- A. I. Leonov et al, “Mechanism of Activated Sintering of SnO_2 ”, UDC 666.76 : 546.81, 213-215 (1979).
- Jpn. Kokai Tokkyo Koho 84-136647.
- T. Ikemoto et al, “Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of $Ti(OC_2H_5)_4$ ”, J. Ceram. Soc. Japan, 93(5), 261-266 (1985).
- 吉田仁志, “分離と濃縮(沈殿による分離)”, Japan Analyst, 22, 609-618 (1973).

17. A. F. Carroll and L. H. Slack, "Effects of Additions to SnO_2 Thin Films", J. Electrochem. Soc; *Solid-State Sci. & Tech.*, **123** (12), 1889-1893 (1976).
18. Yoshiaki Takata et al, "Oscillation Phenomenon in ThO_2 -doped SnO_2 Exposed to CO Gas", *Appl. Phys. Lett.*, **32** (9), 590-591 (1978).