

## 후막형 암모니아 가스 센서의 제조 및 가스 감응 특성

윤동현\*, 권철한\*, 홍형기\*, 김승렬\*, 이규정\*

## Fabrication and Characterization of Thick Film Ammonia Gas Sensor

Dong Hyun Yun\*, Chul Han Kwon\*, Hyung-Ki Hong\*, Seung-Ryeol Kim\*,  
and Kyuchung Lee

## 요 약

후막형 암모니아 가스센서를 제조하여 가스 감지특성을 조사하였다. 저농도의 암모니아 가스에 감도가 우수한 산화물 반도체 감지물질은  $\text{FeO}_x\text{-WO}_3\text{-SnO}_2$  이었으며 100 ppm 이하의 암모니아 가스에 노출될 때 감지막의 저항이 증가하는 특이한 경향을 나타내었다. 반면 암모니아 외의 일반적인 환원성 가스에 노출될 때는 저항이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 암모니아 가스 감지소자와 감지물질이 Pt-doped  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$  로 구성된 보상소자를 결합하여 센서어레이를 제조하였으며 그 특성을 조사하였다. 보상소자는 암모니아 가스와 일반적인 환원성 가스 모두에 의해 저항이 감소하는 경향이 있다. 센서 어레이는 감지소자와 보상소자를 하나의 기판위에 형성하여 제조되었으며 우수한 선택성을 얻을 수 있었다. 이러한 개념의 센서어레이를 이용하면 가스센서의 선택성 향상을 기할 수 있음을 확인할 수 있었다.

## Abstract

An ammonia gas sensor with high sensitivity using thick-film technology were fabricated and examined. The material for sensing the ammonia gas was the mixture of oxide semiconductor,  $\text{FeO}_x\text{-WO}_3\text{-SnO}_2$ . The sensor exhibits resistance increase upon exposure to low concentration of ammonia gas. The resistance of the sensor is decreased, on the other hand, for exposure to reducing gases such as ethyl alcohol, methane, propane and carbon monoxide. A novel method for detecting ammonia gas quite selectively utilizing a sensor array consisting of an ammonia gas sensor and a compensation element were proposed and developed. The compensation element is a Pt-doped  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$  gas sensor which shows opposite direction of resistance change in comparison with that of the ammonia gas sensor upon exposure to ammonia gas. Excellent selectivity has been achieved using the sensor array having two sensing elements.

## 1. 서 론

최근 인간의 생활환경에 존재하는 유해가스 및 대기

환경에 대한 관심이 고조되면서 환경유해가스를 손쉽게 감지할 수 있는 센서의 필요성이 중요하게 인식되고 있다. 그 중 암모니아 가스는 생활환경 내에 존재하는 악취성분일 뿐만 아니라 냉각기의 냉매로 사용되는 가스로서 대기중 허용농도가 50 ppm 으로 알려져 있다.<sup>1)</sup>

\* LG 종합 기술원, 소자재료 연구소(LG Corporate Institute of Technology, Devices and Materials Laboratory)

<접수일자 : 1997년 10월 20일>

암모니아 가스의 존재 또는 유출 여부를 감지할 수

있는 고감도, 저가형의 가스센서를 위해 주로 n형 산화물 반도체 감지물질의 저항변화를 이용한 센서가 주로 연구되고 있다.<sup>[2-4]</sup> Maekawa 등<sup>[2]</sup>은 WO<sub>3</sub> 모물질에 Au가 첨가된 감지물질을 이용하여 저농도의 암모니아 가스에 높은 감도를 갖는 암모니아 센서를 보고하였으며, 최근 Takao 등<sup>[3]</sup>은 모물질인 MgO에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 감지물질층 위에 촉매층을 형성한 이층 구조의 센서를 제안하여 수백 ppm의 암모니아에 대한 감지특성을 조사하였다. 이러한 대부분의 산화물 반도체 가스센서는 그 구조와 제조공정이 비교적 간단하고 소형화할 수 있으며 가격이 저렴한 장점이 있으나 암모니아 가스 외의 다른 환원성 가스에도 반응하여 선택성이 부족한 단점이 있었다. 또한 Nanto 등<sup>[4]</sup>은 스퍼터링 법으로 형성한 ZnO 박막을 감지막으로 이용하여 암모니아 가스에 의해 감지막 저항이 증가하는 현상을 보고하여 암모니아 가스센서로서의 가능성을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 경제적이며 소형화가 가능하고 양산성이 우수한 스크린 인쇄법을 이용하여 암모니아 가스센서를 제조하였으며 암모니아 가스에 의해 감지막의 저항이 증가하며 일반적인 환원성 가스에는 저항이 감소하는 n형 산화물 반도체 감지막을 제조하여 그 감지특성을 조사하였다. 또한 두개의 감지물질을 이용한 센서어레이를 제조하여 센서의 선택성 향상을 기하고자 하였다.

## II. 실험

센서 소자의 제조는 그림 1에 나타난 바와 같이 후막공정을 이용하였다. 원료분말(SnO<sub>2</sub>)에 첨가물질(WO<sub>3</sub>)을 일정한 무게 비(95:5)로 적절한 장치(ball mill, attritor 등)를 이용하여 혼합 및 분쇄하여 평균입도가 수 μm 이하가 되도록 한 후, 유기 바인더와 섞어서 페이스트 상태로 만든다. 이 때 밀링기(three roll mill)를 이용하여 스크린 인쇄하기에 적절한 점도를 갖도록 조절하였다. 한편, 기판은 알루미늄을 사용하였으며 일정한 크기로 laser scribing 하여 공정이 끝난 후 개별소자로 손쉽게 분리될 수 있도록 준비하였다. 그 후 깨끗이 세척하고 그 위에 백금 페이스트를 이용하여 전극과 히터의 패터를 형성시킨다. 그런 다음, 건조과정을 거쳐 1,100°C로 열처리하였다. 이렇게 준비된 기판의 전극패턴 위에 감지막 페이스트를 이용하여 감지막을 인쇄하고 건조후 600°C의 공기중에서 1시간 열처리를 하였다. 전극과 히터의 패드부분에 백

금선을 백금 페이스트를 이용하여 부착한 후 열처리하였다. 미리 만들어진 코팅액을 토출기(dispenser)를 이용하여 일정한 감지막 표면에 코팅한 후 500°C에서 60분간 열처리하였다. 이때 이용된 코팅용액은 FeCl<sub>3</sub> 0.05M 수용액이다. 미리 준비된 센서패키지의 단자에 저항용접(spot welding)으로 백금선을 집합함으로써 단일센서의 제조는 완료된다. 센서어레이의 경우 보상소자의 기능을 갖는 다른 하나의 감지막은 위에서 기술한 방법과 같이 제조되며 단지 코팅용액이 실리카 졸과 염화 백금산(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(6H<sub>2</sub>O)) 수용액이 혼합된 용액이며 열처리 후 Pt만 첨가된다.

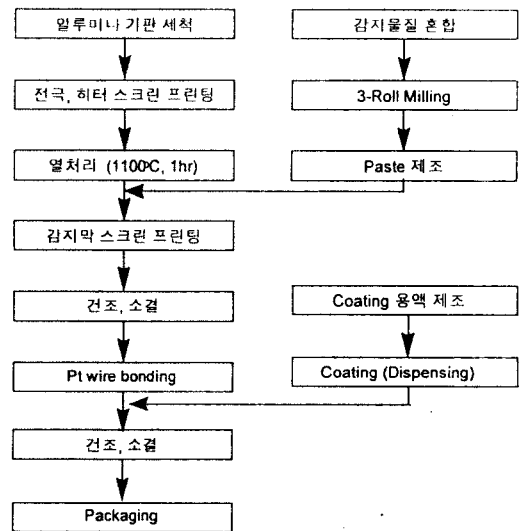


그림 1. 암모니아 센서의 제조 공정도

Fig. 1. Processing steps of the thick film ammonia gas sensor.

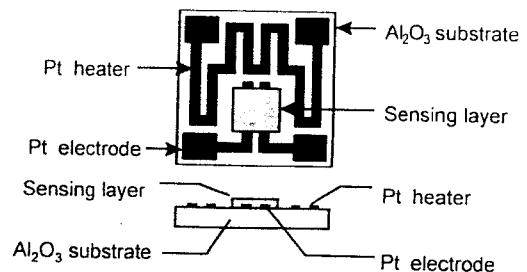


그림 2. 암모니아 단일센서의 구조

Fig. 2. Schematic view of the thick film ammonia gas sensor.

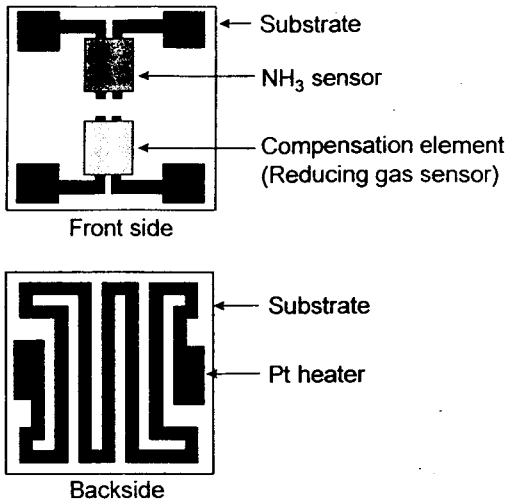


그림 3. 센서어레이의 구조

Fig. 3. Schematic view of the thick film sensor array.

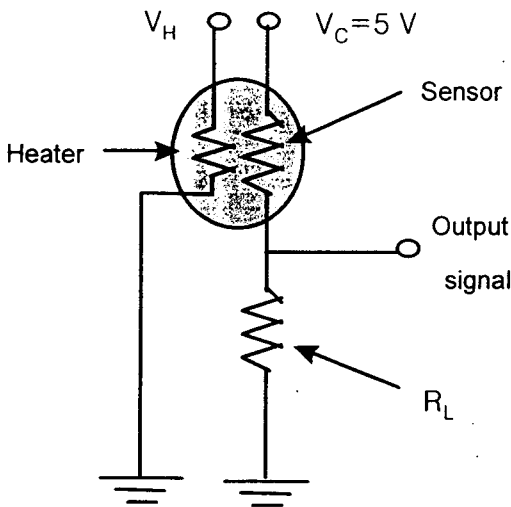


그림 4. 단일센서의 구동 회로도

Fig. 4. Measurement circuit of the ammonia gas sensor.

제조된 암모니아 단일센서의 구조를 그림 2에 나타내었다. 히터, 전극, 감지막이 모두 기판의 동일면상에 형성되었다. 센서 어레이의 경우 그림 3에 나타낸 바와 같이 한면에 암모니아 감지소자와 보상소자가 형성되었고 반대면에 히터를 형성하였다.

측정을 위한 단일센서의 구동회로는 그림 4와 같다.

센서의 히터에 전압을 인가하여 히터를 일정온도로 가열한다. 감지막과 직렬로 고정저항( $R_L$ )을 연결하고 고정저항에서 출력전압을 측정함으로써 센서저항을 측정하였다. 암모니아 센서의 경우 감도는 암모니아가스에 노출 되었을 때의 감지막 저항과 공기중의 저항의 비 ( $R_{gas}/R_{air}$ )로 정의하였다. 센서 어레이의 경우는 그림 5에 나타낸 바와 같이 암모니아 감지용 소자( $R_S$ )와 보상 소자 ( $R_C$ )를 직렬로 연결하여 고정저항 대신 보상 소자에서 출력되는 전압을 측정함으로써 그림 5의 식에 나타낸 바와 같이 감지소자와 보상소자의 저항비를 계산하였다.

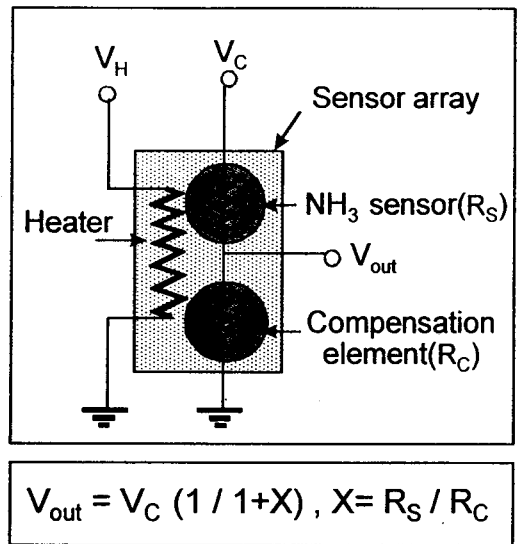


그림 5. 센서어레이의 구동 회로도

Fig. 5. Measurement circuit of the sensor array.

### III. 결과 및 고찰

암모니아 10ppm 에 대한 가스감지 특성을 그림 6에 나타내었다. 이때 센서는 330℃가 되도록 히터에 전압을 인가하여 가열하였다. 그림 6에 나타낸 바와 같이 감지막의 저항이 암모니아에 의해 증가됨을 알 수 있다. 이러한 저항변화는 일반적인 n형 산화물 반도체 센서의 저항감소현상과 상이한 결과이다. 암모니아 가스는 흡착된 산소와 산화반응이 일어나는 일반적인 환원성 가스(일산화탄소, 수소 가스 등)와는 달리 센서 표면에서 산화, 환원반응이 동시에 일어날 가능성이 있다.<sup>[3], [5] [6]</sup> 센서표면에서 암모니아 가스가 수소 혹은 그

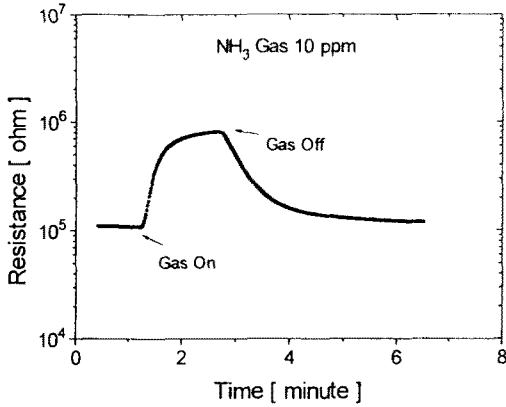


그림 6. 단일센서의 암모니아 10 ppm 에 대한 저항 변화 (동작 온도: 330°C)

Fig. 6. Transient resistance change of the ammonia gas sensor upon exposure to 10 ppm ammonia gas at the operating temperature of 330°C.

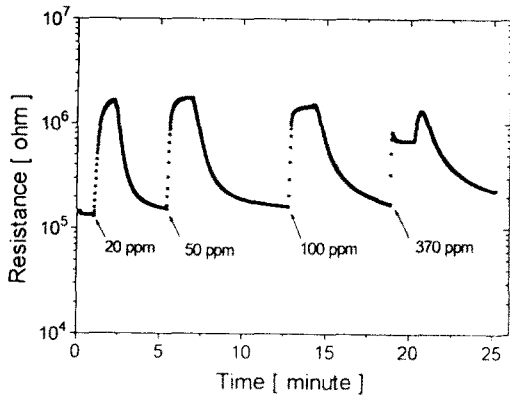


그림 7. 단일센서의 여러가지 암모니아 가스 농도에 따른 저항변화 (동작 온도: 330°C)

Fig. 7. Transient resistance change of the ammonia gas sensor upon exposure to various ammonia gas concentrations at the operating temperature of 330°C.

의 환원성 가스로 변화될 경우 n형 산화물 반도체 감지막의 저항은 감소될 것이며 질소산화물과 같은 산화성 가스 혹은 이온으로 변화될 경우 저항은 증가될 것이다. 센서의 감지물질에 첨가된 Fe산화물에 의해 암모니아 가스가 질소산화물과 같은 산화성 가스 혹은

이온으로 변화된 것으로 사료된다.

단일 센서의 암모니아 농도에 따른 저항변화를 그림 7에 나타내었다. 10 ppm 외에 농도가 증가할수록 저항 증가현상을 보이다가 100 ppm 이상의 비교적 고농도에서는 오히려 저항증가량이 둔화되었다. 370 ppm 이상의 암모니아 가스를 센서에 노출시키면 센서의 저항은 급격히 증가 후 오히려 감소하여 일정값으로 안정화되며 암모니아 가스를 제거하고 공기에 노출될 때 초기에는 저항이 증가하고 천천히 회복됨을 알 수 있었다. 그림 7의 안정화된 후의 저항값을 측정하여 암모니아 농도에 따른 감도로 나타내면 그림 8과 같다. 저농도의 암모니아 가스에는 감도가 증가하나 고농도에는 약간 감소함을 보여준다. 이러한 현상은 그림 6의 결과에서 언급한 암모니아 가스의 양면성과 관련이 있다고 사료된다. 즉 330°C의 고온에서, 암모니아가 센서의 표면에 흡착된 산소와 반응하여 질소산화물과 같은 산화성 성분으로 변화되어 센서의 저항이 증가되지만 동시에 고농도의 암모니아 가스가 센서 표면에 노출되면 상대적으로 수소 등의 환원성 성분의 양도 증가되어 저항증가량을 감소시키기 때문에 나타나는 현상이라 사료된다.<sup>[3][5][6]</sup>

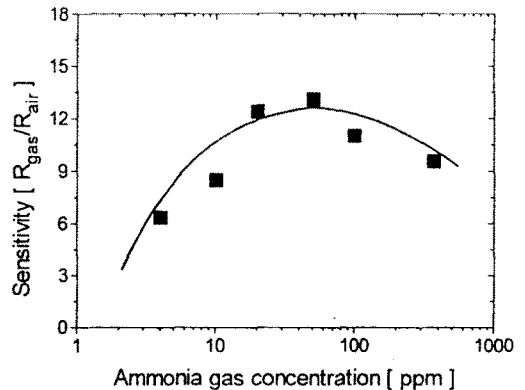


그림 8. 단일센서의 암모니아 농도에 따른 감도 (동작 온도: 330°C)

Fig. 8. Sensitivity vs. ammonia gas concentration of the ammonia gas sensor at the operating temperature of 330°C.

다른 환원성 가스에 대한 센서의 저항변화를 그림 9에 나타내었다. 알콜, 탄화수소류, 일산화탄소 등의 일반적인 환원성가스에는 저항이 감소하며 이산화질소,

암모니아에는 저항이 증가함을 알 수 있다. 센서의 선택성을 향상시키기 위한 방법은 일반적으로 n형 감지물질에 첨가되는 첨가물질의 종류나 양, 동작 온도를 조절하여 감지하고자 하는 gas와 비교하여 상대적으로 다른 가스에는 저항변화가 적게 하는 것이 대부분이다. 그러나 이러한 방법은 근본적으로 다른 gas에 의해서도 저항변화가 같은 방향으로 일어나기 때문에 고농도의 방해gas에는 효과가 적다. 따라서 본 연구의

감지물질과 같이 저항변화가 반대 방향인 경우(암모니아에는 저항증가, 다른 gas는 저항 감소)에는 gas의 구별이 더욱 용이하다는 것이다.

선택성을 향상시키기 위한 다른 하나의 방법으로 본 연구에서는 보상소자를 이용하여 서로의 저항변화를 이용하는 방법을 시도하였다. 보상소자는 감지물질이 암모니아 센서와 달리 감지물질에 Fe 산화물 대신 백금이 첨가된 것이다. 보상소자의 특성은 백금촉매의 첨가로 인해 암모니아 뿐 아니라 일반적인 모든 환원성 gas에 의해 저항이 감소되는 특성이 있다. 암모니아 감지소자와 보상소자의 각 gas들에 대한 저항비를 그림 10에 나타내었다. 이때 각각의 센서소자의 감지물질의 저항이 암모니아 gas에 의해 서로 반대 방향으로 변화되며 다른 환원성 gas에는 같은 방향으로 변화된다. 즉 암모니아 gas에 노출될 때는 암모니아 감지소자와 보상소자의 저항비가 커지지만 다른 gas에 노출될 때에는 저항비가 작아진다. 그림 10에 나타낸 바와 같이 다른 gas와 비교하여 암모니아 gas를 선택적으로 감지할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 보상소자를 이용하여 센서의 선택성을 향상시키는 방법은 다른 gas의 감지에도 응용이 가능하며 적절한 보상소자의 감지물질을 이용하면 센서의 온도, 습도에 대한 보상도 가능하리라 사료된다.

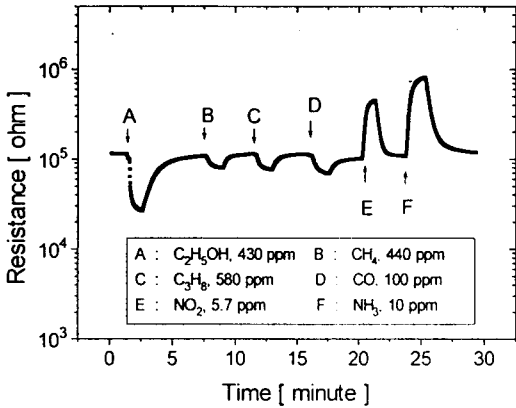


그림 9. 단일센서의 여러 가지 gas에 따른 저항변화 (동작 온도: 330°C)

Fig. 9. Resistance change of the ammonia gas sensor upon exposure to various interfering gases at the operating temperature of 330°C.

IV. 결 론

본 연구에서는 경제적이며 소형화가 가능하고 양산성이 우수한 스크린 인쇄법을 이용한 암모니아 가스 센서를 제조하여 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 모물질(SnO<sub>2</sub>)에 WO<sub>3</sub>와 Fe산화물을 첨가하여 감지막을 제조함으로써 허용 농도 50 ppm 이하의 저농도 암모니아 gas를 높은 감도(저항 변화)로 감지할 수 있었다.
- 2) 감지물질이 FeO<sub>x</sub>-WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 인 경우 330°C의 동작 온도에서 암모니아 gas에 의해 감지막의 저항이 증가하고 일반적인 환원성 gas에는 저항이 감소하는 특성을 보였다.
- 3) 감지소자와 보상소자로 구성된 두개의 감지물질을 이용한 센서 어레이를 제조하여 가스센서의 선택성을 향상시킬 수 있었다.

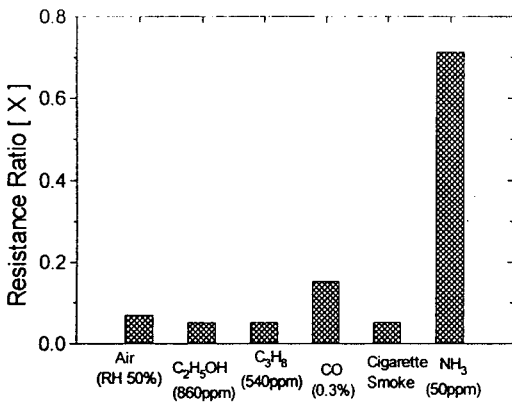


그림 10. 센서어레이의 여러 가지 gas에 따른 감지소자와 보상소자의 저항비 (동작 온도: 330°C)

Fig. 10. Resistance ratio of the sensor array upon exposure to various gases at the operating temperature of 330°C.

참 고 문 헌

[1] 김영해, 가스 센서와 그 응용, 기전 연구사, p. 5, 1993.

[2] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Gold-Loaded Tungsten Oxide Sensor for Detection of Ammonia in Air, *Chem. Lett.*, pp. 639-642, 1992.

[3] Y. Takao, K. Miyazaki, Y. Shimizu and M. Egashira, Semiconductor Ammonia Gas Sensors with Double-Layered Structure, *Tech Digest, 8th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators(Transducer*

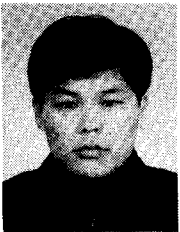
*93)*, pp 360-363, 1993.

[4] H. Nanto, T. Minami and S. Takata, Zinc-oxide Thin Film ammonia Gas sensor with High Sensitivity and Excellent Selectivity, *J. App. Phys.*, 60, pp. 482-484, 1986.

[5] J. L. Gland and V. N. Korchak, Ammonia Oxidation on a Stepped Platinum Single-Crystal Surface, *J. Catalysis*, 53, pp. 9-23, 1978.

[6] T. Pignet and L. D. Schmidt, Kinetics of NH<sub>3</sub> Oxidation on Pt, Rh and Pd, *J. Catalysis*, 40, pp. 212-225, 1975.

著 者 紹 介



**윤 동 현 (尹童鉉)**  
 1968년 9월 2일 생. 1991년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학사). 1993년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사). 1993년~현재 LG종합기술원 선임연구원.



**김 승 렬 (金承烈)**  
 1967년 6월 16일 생. 1990년 연세대학교 화학공학과 졸업(공학사). 1992년 한국과학기술원 화학공학과 졸업(공학석사). 1996년 한국과학기술원 화학공학과 졸업(공학박사). 1996년~현재 LG종합기술원 선임연구원.



**권 철 한 (權折漢)**  
 1964년 11월 27일 생. 1987년 연세대학교 요업공학과 졸업(공학사). 1989년 연세대학교 대학원 요업공학과 졸업(공학석사). 1989년~현재 LG종합기술원 선임연구원.



**이 규 정 (李圭鼎)**  
 1959년 10월 16일 생. 1982년 성균관대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1984년 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1990년 미국 Georgia Institute of Technology 대학원 전기공학과 졸업(M.S.). 1990년~현재 LG종합기술원 책임연구원(가스센서 팀장).



**홍 형 기 (洪炯基)**  
 1963년 4월 1일 생. 1989년 고려대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1991년 고려대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1991년~현재 LG종합기술원 선임연구원.