

가스센서의 종류와 개발동향



유광수
서울시립대
신소재공학과 교수

1. 개요

센서(sensor)란 어떤 물질의 물리·화학적량을 감지하여 전기적, 기계적, 광학적 신호 등으로 변환시키는 기능의 소자를 통칭하는 용어으로써, 산업이 발전함에 따라 센서의 수요는 기하급수적으로 증가하게 되었으며, 응용분야도 확대되어 가고 있다.

수많은 센서 중에서도 핵심소재인 감지재료로 無機材料를 이용한 세라믹센서(ceramic sensor)가 가장 많이 사용되는데, 그 이유는 첫째, 많은 센서들이 고온 다습하고 반응성 또는 부식성 분위기 등의 가혹한 조건에서 사용될 경우 세라믹스가 가장 신뢰성 있는 재료이기 때문이다. 둘째, 일반적으로 재료의 전·자기적, 광학적, 열적, 기계적 특성은 그 조성변화로 조절이 가능한데, 특히 세라믹스는 조성변화는 물론 미세구조(microstructure)의 제어에 의해 그 특성이 조절될 수 있기 때문이다. 입자, 입계, 기공으로 구성되어 있는 세라믹스의 미세구조는 출발원료의 입도분포, 소결 및 열처리 온도, 분위기 가스 등 제조공정의 제어로 조절이 가능하다[1]. 이러한 세라믹스의 특성 때문에, 세라믹센서는 용도에 따라 세라믹 고유의 벌크특성을 이용한 것과 세라믹스의 미세구조와 표면구조를 이용한 것이 있다.

세라믹센서 중에서도 대표적인 센서가 가스센서이다. 여기서는 주로 세라믹스, 즉 산화물 반도체를 이용한 가스센서의 종류 및 제조기술과 최근 개발동향에 대하여 소개하고자 한다.

2. 가스센서의 종류와 용도

2.1 가스센서의 종류

가스센서는 화학센서의 일종으로, 표 1에 나타낸 바와 같이 크게 가스의 흡·탈착현상을 이용한 센서, 가스의 반응성을 이용한 센서, 선택투과막을 이용한 센서 등으로 나눌 수 있으며[2], 소자의 형태에 따라 벌크(bulk)형, 후막형, 박막형, MOSFET형, MEMS형 등으로 분류할 수 있다.

가스의 흡·탈착에 의해 발생하는 산화물 반도체의 표면현상을 이용한 센서로 대표적인 것으로는 반도체식 가스센서와 표면전위형 가스센서가 있다. 반도체식 가스센서는 대체로 200~500°C에서 작동되는데 반도체 표면의 전기전도도 변화, 즉 저항의 변화 현상을 이용한 것들이 많으며, ZnO, SnO₂, WO₃와 같은 n형 산화물 반도체를 이용한 가연성 가스와 환경가스 센서가 실용화되어 널리 사용되고 있다[3-5]. 가스감지기구는 많은 학설이 있지만, 한가지 확실한 점은 그



표 1. Gas sensors using chemical reaction[2].

Type	종류	이용하는 성질	센서재료	감지가스
가스흡·탈착을 이용한 센서	반도체식 센서	전기전도도 변화(표면)	SnO ₂ , WO ₃ , In ₂ O ₃ , ZnO, v-Fe ₂ O ₃ 등 (촉매: Pd, Pt, Rh 등), 유기반도체	가연성 가스, 알코올, CO, NH ₃ , H ₂ S, NO _x , Cl ₂
	표면전위형 센서	표면전위 변화	Pd gate FET, Pd-TiO ₂ , Ag ₂ O	H ₂ , CO
	습도센서	전기전도도 변화	Ni _{1-x} Fe _{2+x} O ₄ , ZnO계, MgCr ₂ O ₄ 계, Al ₂ O ₃ , 유기물막	H ₂ O
가스의 반응성을 이용한 센서	접촉연소식 센서	접촉열	백금선 + (Pt, Pd-Al ₂ O ₃)	가연성 가스
	정전위전해식 센서	전해전류	가스전극	CO, NO _x
	Galvani 전지식 센서	전해전류	귀금속 Cathode와 비금속 Anode	O ₂
선택투과막을 이용한 센서	고체전해질형 ¹ 센서	농담분극 (濃淡分極) 기전력	ZrO ₂ -CaO, ThO ₂ -Y ₂ O ₃ , KAg ₄ I ₅ , PbCl ₂ , PbBr ₂ , K ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , Ba(NO ₃) ₂	O ₂ Haldgen 가스 SO _x , CO, CO ₂ , NO _x
			가스감응이온분극	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ S

림 1에서와 같이 소자표면에 가스를 흡착시켜 이미 흡착되어 있는 산소이온과 반응하여 산화물 반도체의 전기전도도 변화를 이용한다는 것이다[3]. 흡착현상에 의해 가스분자와 반도체 사이의 전자의 수수(授受) 때문에 생기는 전기전도도의 변화로서, 화학흡착에 의하여 가스가 radical로 되어 소자표면에 공간전하층을 형성하면, 이에 대해 반도체의 근접표면에 체적전하가 발생한다. 이 때문에 반도체의 에너지 띠가 표면 가까이에서 휘어지게 되며, 이 휘어짐의 크기가 전기전도도에 영향을 미치게 된다. SnO₂나 ZnO는 접촉산화촉매로서는 비교적 활성이 작은 부류에 속하기 때

문에, 이러한 산화물에 대하여 촉매활성이 큰 귀금속을 첨가하게 되는데, 귀금속 첨가효과를 표 2에 나타내었다[3].

MgFe₂O₄, MgCr₂O₄ 등의 spinel형 다공질 세라믹스를 이용한 습도센서[6,7]도 수증기(H₂O 가스)의 화학흡착 또는 물리흡착에 의한 저항변화를 감지하는 것이어서 가스센서로 분류할 수 있다.

표 2. Chemical and electronic sensitization in metal-loaded SnO₂ sensor[3].

Type	Chemical	Electronic
Model		
Role of metal	Activation and spill-over of sample gas	Electron donor or acceptor
Origin of gas-sensitive properties	Change of adsorbed oxygen concentration	Change of oxidation state of metal
Example	Pt-SnO ₂	Ag ₂ O-SnO ₂ PdO-SnO ₂ CuO-SnO ₂

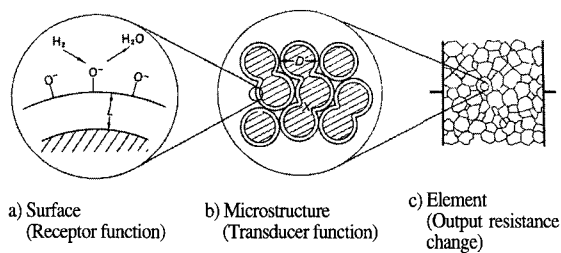


그림 1. Receptor and transducer functions of the semiconductor gas sensor. D: particle size, X: neck size, L: thickness of space charge layer[3].

표 3. Classification of various gases.

분류	대상 가스	발생원
폭발성 가스	LPG, 도시가스(제조가스, LNG), CH ₄ , 각종 가연성 가스	가정, 탄광, 산업체, 공장
유독 가스	CO(불완전 연소가스 등), H ₂ S, NO _x , SO _x , NH ₃ , Halogen화물	가정, 석유정제, 화학공장, 금속제련용 보일러, 자동차, 각종 난로
환경 가스	O ₂ (산소결핍방지) CO ₂ (산소결핍방지) H ₂ O(습도조절, 結露방지) 대기오염물질(SO _x , NO _x)	가정, 사무실, 전자제품, 자동차, 온실, 자동차 배기가스 등
공정 가스	O ₂ (연소제어, 공연비 제어) CO(불완전 연소방지) H ₂ O(식품가공)	엔진, 보일러, 전자레인지
기 타	알코올, 연기, 냄새	음주시 알코올 농도, 매연 등

한편, 가스가 반응한 결과 생기는 현상을 이용한 대표적인 것으로는 접촉연소식 가스센서가 있다. 이는 활성이 높은 산화촉매를 이용하여 피검가스를 완전 연소케하여 그 연소열에 의한 온도상승으로 가스의 농도를 측정하는데, 폭발하한계 농도의 1/20정도의 농도까지 감지할 수 있으며, 거의 모든 가연성 가스센서로 사용할 수 있는 장점이 있는 반면에, 가연성 가스는 모두 연소반응을 일으키기 때문에 가연성 가스 중 어떤 가스인지에 대한 선택성은 없다. 접촉연소식 가스센서의 구조는 백금선을 코일로 만들어 백금 촉매가 포함된 알루미늄 담체에 함침시켜 제조한 열선형과 알루미늄 후막과 백금 박막으로 이루어진 기판형이 있다.

특정 가스성분을 선택적으로 투과하는 막을 이용하는 것으로 대표적인 것은 고체전해질형 산소센서가 있으며, 3장 자동차용 가스센서에서 자세히 설명하겠다. 산소센서는 산소 농도 감지원리가 산소이온 전도에 의한 것이어서 이온센서로 분류하기도 한다.

2.2 가스센서의 용도

가스센서의 용도는 표 3에서와 같이 폭발성 가스, 유독 가스, 환경 가스, 공정 가스 감지용으로, 의료, 공조, 조리제어, 공정제어 등의 계측제어용, 가스누출을 감지하는 방재용, 자동차 및 보일러의 연소제어, 배출 가스 측정 등의 공해방지용으로 다양하다.

가스센서 개발 초기 주요 감지가스는 탄화수소계,

수소, 일산화탄소 등 환원성 가스이었으나, 최근 지구 환경문제와 관련하여 특별히 중요하게 되었다. 주요 폭발성 가스의 폭발하한계(LEL)와 유독 가스의 안전 기준(TWA)을 표 4에 나타내었으며, 저농도의 질소산화물 가스와 황산화물 가스가 인체에 얼마나 유해한지 알 수 있다. 실제로, 대도시 대기오염의 주범은 과거의 공장매연과 난방연료에서 자동차 배기가스로 바뀌었다. 자동차 배기가스의 주성분은 주로 미연소 탄화수소, 질소산화물(NO_x), CO, CO₂, 수증기, 분진(입자상의 물질)으로 되어 있다. NO_x는 그 자체로도 인체에 매우 유독하며, 광화학반응으로 오존을 생성시켜 여름철 스모그현상, 지구의 온난화 및 산성비의 원인을 제공하기도 한다.

3. 제조기술 및 개발동향

3.1 주요 센서 제조기술

대표적인 환원성 가스센서 재료인 SnO₂를 이용한 박막 센서 제조방법에는 ① CVD법, 특히 metal organic을 사용한 MOCVD법으로 제조하는 방법, ② 스퍼터링법으로 Sn 박막을 형성한 다음 산화시키거나 SnO₂ 소결체를 source로 하여 진공증착시키는 방법, ③ Tin(II)-2-ethylhexanoate를 xylene에 용해시켜 coating한 후 열처리하는 MOD(metal-organic deposition)법, ④ ICB(ionized cluster beam deposition)법 등이 있다. 이때 촉매로는 귀금속 Pt 또는



표 4. Hazardous concentrations of various gases in air mixture.

Flammable gas	LEL* (Vol.%)	Toxic gas	TWA** (Vol.ppm)
H ₂	4.0	NH ₃	25
CH ₄	5.0	C ₆ H ₆	10
C ₃ H ₈	2.1	CO	50
C ₄ H ₁₀	1.8	H ₂ S	10
C ₆ H ₆	1.2	NO ₂	3
CH ₃ OH	5.5	SO ₂	2

*Lower Explosive Limit

**Eight-hour Time-Weighted Average

는 Pd을 SnO₂층 위에 스퍼터링 또는 e-beam evaporation에 의해 10~15Å 정도의 얇은 박막을 증착시킨다.

CO₂ 센서는 BaTiO₃에 소량의 CuO를 첨가한 세라믹 콘덴서가 제안되었다. 가스흡착에 의한 유전율(정전용량)의 변화를 검출하는 것으로, 감도가 높고 응답속도가 비교적 빠른 특징이 있다. 또 다른 CO₂ 센서로는 고온에서 양이온전도체인 Li₂CO₃-CaCO₃, Ag₂CO₃-K₂CO₃ 등의 탄산염을 이용한 고체전해질형 센서가 있다. 이 센서는 기전력의 농도 의존성이 선형적이며, 빠른 응답특성을 갖고 있으며, 수증기의 방해를 받지 않는 등 우수한 특성이 있다. 이 방법을 발전시켜 Na이온전도체인 NASICON 등과 조합한 센서도 보고되었다[8].

NO_x 센서는 WO₃ 등 반도체 산화물을 이용한 소결체 또는 박막센서가 연구되고 있으나 매우 낮은 농도의 NO_x에도 높은 감도를 갖는 장점이 있으나 수증기에도 높은 감도를 나타내는 것이 단점으로 지적되고 있다. 한편, NaNO₃를 전극재료로한 고체전해질 센서가 NO_x 감지에 유망하다는 보고가 있다.

SO_x에 관해서는 안정화 지르코니아에 Na₂SO₄와 Li₂SO₄를 조합한 센서가 안정한 동작을 하는 것으로 알려졌는데 응답속도와 동작온도가 과제로 남아있다.

기타, 최근 보고[9]에 따르면, 방향족 VOC(volatle organic compounds)에 대한 선택성이 높은 가스감지막을 나노구조체로 만들면 실용성이 높은 센서를 개발할 수 있다고 하였다. 이 나노세라믹을 이용한 고감도 가스센서는 LPI(액층충전)법이라고 불리는 새로운

방법인데, LPD(액층석출)법을 응용, 실리콘으로 미세형상의 틀을 만들고 수용액 속에서 SnO₂와 같은 가스감지용 산화물을 주입, 틀에서 빼내어 나노 구조를 얻는 기술이다. 이 밖에 VOC 가스감지용으로 고분자 박막을 이용한 마이크로 가스센서[10]가 있다.

3.2 개발동향

앞서 언급하였듯이 세라믹스는 구조 및 형태의 다양성 이외에 구성원소 조합의 다양성이 있어, 지금까지 감지가 곤란했던 환경오염가스(CO₂, NO_x, SO_x)에 대한 최적 센서재료로 연구되고 있다. 종래, 세라믹스는 분말원료를 소결하여 제조하는 것이 일반적인 프로세스이었는데, 근래에는 액상법과 기상법을 이용하여 분체를 제조하는 프로세스가 급속히 진전되고 있다.

가스센서의 개발동향은 벌크형(실용화되어 있는 센서의 대부분은 알루미늄 나이트라이드 위에 반도체 산화물 페이스트를 바른 것임)에서 반도체 미세가공(micro machining)기술을 이용한 박/후막형으로 소자의 마이크로화, 양산화, 저전력화, 고감도화 방향으로 진전되고 있다. 고감도 센서를 제조하기 위하여 약 100Å 크기의 초미립자 박막을 사용한 연구보고가 있는데, 초미립자 박막의 제조방법은 기판위에 polyimide, teflon 등의 유기계 polymer가 미세돌기를 이루도록 plasma etching한 다음, 그 위에 초미립자상의 SnO₂ 박막을 스퍼터링법으로 제조한다. 이와 같이 제조된 센서는 수소가스센서로 적합한 것으로 알려졌다.

또한, 소자를 가열하는데 소비되는 전력을 줄이기 위해 미세가공기술을 이용, 기판의 가열부 아랫면을 식각하여 diaphragm이 되도록 제작한 마이크로센서도 보고된 바 있다. 최근에는 박막형성기술, 미세가공기술, 반도체 제조공정의 고도화 등에 힘입어 표면전위의 변화를 이용한 센서인 MOS capacitor형, MOS FET형 등으로 연구가 진행되고 있다.

경박단소화, 지능화된 센서를 제조하기 위해서는 기본적으로 주변회로와의 집적화가 용이하고 반도체 기판을 이용한 미세기계구조물의 제작이 가능해야 한다. 이러한 조건을 만족시켜 주는 것이 실리콘 재료를 기반으로 하는 MEMS(Micro Electro Mechanical Systems) 가스센서이다. MEMS 제조공정은 실리콘

기관 자체를 습식 식각기술 등을 이용하여 미세 구조물을 만드는 bulk micromachining, 실리콘 기판위에 박막을 증착한 다음 선택적인 식각기술로 구조물을 만드는 surface micromachining, 초단파장의 X선 사진식각공정을 이용한 3차원 일괄 가공기술인 LIGA 프로세스가 있다.

향후 센서는 외계 정보를 감지, 해석, 판단, 명령을 내릴 수 있는 지능형 센서와 인간이 접근할 수 없는 가혹한 환경에서 각종 정보를 얻을 수 있는 극한 환경 센서의 개발이 필요하며, 센서의 장래 기술개발 전망은 단일소자에서 복합 어레이화 및 마이크로 집적화로, 단일구조에서 복합구조 및 3차원 계층구조로, 신호처리에서 정보 및 지식처리 방향으로, 고성능화에서 고기능화 및 지능화 방향으로 진행될 것으로 예상된다.

가스센서의 이상적인 최종목표는 표 3에 나타난 각종 가스를 감지하여 판단할 수 있는 인공코(artificial nose) 또는 전자코(electronic nose)의 실용화라 하겠다.

4. 자동차용 가스센서

자동차에서 전자부품이 차지하는 가격은 1970년대 거의 제로에서 2000년식 중형차의 경우에 20%로 증가하였으며, 실제로 고급 승용차의 경우에 100개 이상의 센서가 사용되고 있다[11]. 향후 전자부품 비중은 더욱 증가하여 고급차량의 경우에 전자부품이 차량 가격의 절반을 차지하고, 전자부품 가격의 절반은 센서가 차지할 것으로 예측된다.

또한, 자동차용 센서 중에서 절반이상이 세라믹센서인데, 현재 사용되고 있는 자동차용 가스센서는 소위 람다(lamda)센서 또는 공연비(A/F ratio)센서로도 불리는 산소분압센서와 실내로 유입되는 공기를 제어하기 위한 AQS(air quality sensor)가 있다. 대부분의 차량이 이미 산소센서를 장착하고 있는데, 배출가스에 대한 새로운 후처리 시스템을 채용하게 되면 한 개 이상의 산소센서와 여러 종류의 가스센서가 필요하게 된다. 그림 2에서 볼 수 있듯이, 수년 내에 유해한 배출가스를 줄이기 위해 이미 사용되는 산소센서 이외에 촉매장치(Pre Catalyst와 Main Catalyst)를 거친 후 NOx, CO, 탄화수소계 가스와 같은 여러 종류의 배출가스 농도를 측정할 수 있는 개별 센서가 장착

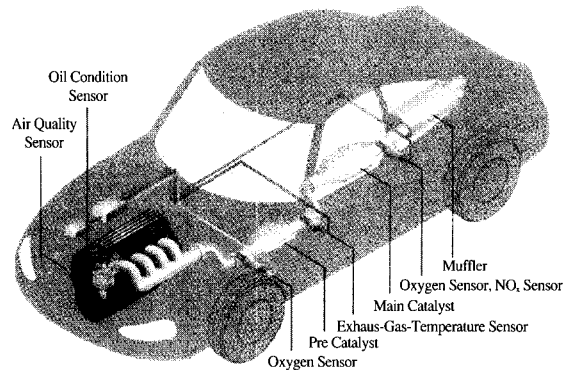


그림 2. Gas sensors being used in passenger cars[11].

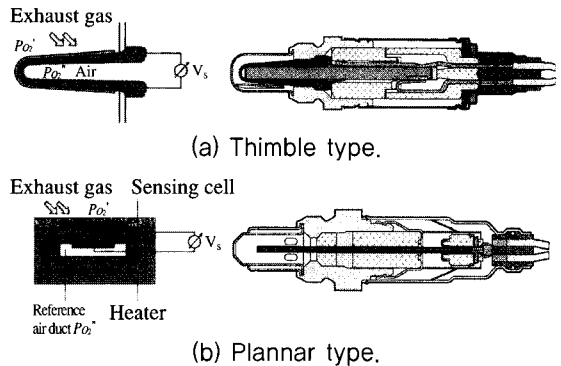


그림 3. Assembly of exhaust-gas oxygen sensors[11].

될 것으로 보인다[11].

가장 널리 사용되고 있는 자동차용 산소센서는 한 쪽 끝이 막힌 튜브형의 고체전해질형 지르코니아 산소센서인데, 세라믹 다층막 제조기술을 이용한 평판형 센서도 개발되었다(그림 3 참조).

가스센서 이외의 화학센서로는 엔진오일 상태를 측정하는 oil condition sensor가 있다.

5. 결론

21세기는 정보화 사회가 될 것이며, 정보화 사회는 센서사회라고 할 수 있을 만큼 센서의 수요는 급격하게 증가할 것으로 예상된다. 따라서, 센서시장규모는 급격하게 신장하고 있으며, 과학기술 선진국일수록



센서의 수요는 더 큰 실정이다. 센서는 소자자체로서의 가치보다 적당한 시스템과 결합하여 활용될 때, 그 가치가 엄청나게 크게 평가되며, 시스템을 포함한 시장규모는 센서 자체의 시장보다 훨씬 더 크다.

이러한 센서의 기술개발은 박막제조기술, 미세가공기술 등 프로세스기술과 마이크로 및 나노 테크놀로지 등의 발달과 더불어 자동차용, 환경복지, 의료용으로 많은 연구·개발이 이루어지고, 실제로 응용될 것으로 예측된다. 또한, 센서는 그와 관련된 최적의 시스템 및 대상물을 감지하여 제어할 수 있는 액츄에이터와 3위일체가 될 때 그 용도는 무한하리라 본다.

참고 문헌

- [1] "Japanese R&D Trend Analysis, Advanced Materials," Report No. 6: Ceramic Sensors, KRI International, Inc., Tokyo, 1989.
- [2] 清山哲朗 外, "Chemical Sensors", p. 14, 講談社, 東京, 1982.
- [3] N. Yamazoe and N. Miura, "Some Basic Aspects of Semiconductor Gas Sensors," in Chemical Sensor Technology, Vol. 4, edited by M Aizawa, p. 19, Kodansha Ltd., Tokyo, 1992.
- [4] Y. Shimizu and M. Egashira, "Basic aspects of semiconductor gas sensors and recent progress in gas sensing materials", Ceramics, Vol. 38, No. 6, p. 407, 2003.
- [5] H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe, and M. Fleischer, "Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides", Sensors and Actuators B, Vol. 23, p. 119, 1995.
- [6] T. G. Nrnov and S. P. Yordanov, "Ceramic Seosors: Technology and Applications", Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster (1996).
- [7] Y. M. Pyun, T. S. Kim, and K. S. Yoo, " Humidity-sensitive characteristics of MgCr₂O₄-based thin-film humidity sensors", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 37, No. 6, p. 537, 2000.
- [8] P. Fabry and E. Siebert, "NASICON: a Sensitive Membrane for Ion Analysis", in Chemical Sensor Technology, Vol. 4, edited by M Aizawa, p. 111, Kodansha Ltd., Tokyo, 1992.
- [9] "나노세라믹으로 고감도 가스센서", 월간세라믹스 12월호, p. 91, 2003.
- [10] C. Hagleitner, A. Hierlemann, and H. Baltes, "CMOS Single-chip Gas Detection Systems: Part II", in Sensor Update, Vol 12, edited by H. Baltes, G. K. Fedder, and J. G. Korvink, p. 51, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003.
- [11] J. Mark, H.-P. Trah, Y. Suzuki, and I. Yokomori, " Sensors for Automotive Technology, Sensors Applications", Vol. 4, p. 480, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003.

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명 : 유광수

◆ 학력

- 1981년 한양대 무기재료공학과 공학사
- 1983년 서울대 무기재료공학과 공학석사
- 1991년 Arizona Sate Univ. 재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 1984년~1987년 KAIST 무기재료연구실 연구원
- 1991년~1995년 KIST 세라믹스연구부 선임연구원
- 1995년~현재 서울시립대 신소재공학과 부교수
- 1999년~2000년 Univ. of Houston 교환교수
- 2001년 서울시립대 공과대학 교학과장
- 2001년~2003년 서울시립대 교무부처장, 시청각교육원 원장