

산화주석 소결체의 가스검지에 관한 연구

조원일 · 조병원 · 윤경석

한국과학기술연구원 전기화학연구실
(1990년 2월 3일 접수, 1990년 6월 7일 채택)

A Study of Sintered SnO_2 Pellets for Gas Detection

Won-Il Cho, Byung-Won Cho and Kyung-Suk Yun

Electrochemistry Lab., Division of Chemical Engineering, KIST

(Received 3 February 1990 ; accepted 7 June 1990)

요 약

산화주석분말을 이용한 반도체형 가스검지소자를 제조하여 소결조건, 소자온도, 피검가스농도, 피검 가스종류 및 팔라듐촉매량의 변화에 따른 소자의 가스검지특성에 대하여 연구하였다. 전해주석을 원료로 하여 산처리한 다음 소성한 분말은 Cassiterite이었으며, 비표면적은 $5\sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 가스검지특성은 600°C 에서 소결한 소자가 가장 우수하였고, 팔라듐촉매의 첨가는 소자의 가스감도를 증가시켰으며, 가스검지온도도 저하되었다. 산화주석의 가스검지기구는 산화주석분말의 표면에 흡착된 β 종의 산소탈리에 기인하며, 가스감도는 피검가스의 농도와 촉매량이 증가할수록 증가하였다. 또한 SnO_2 의 가스검출 감도는 $\text{H}_2 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4$ 의 순서로 나타났다.

Abstract—The effect of sensor temperature, sintering condition, gas concentration and the amount of Pd-catalyst on the gas sensitivities of semiconductor type SnO_2 -based gas sensor was studied. Calcined powder of electrolytic tin treated with heated nitric acid was cassiterite and its specific BET surface area was $5\sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$. The optimum sintering temperature was about 600°C . The effect of Pd addition resulted in the increase of its specific BET surface area and its gas sensitivities. The gas detection mechanism of SnO_2 was the reaction of adsorbed gas with the β -species oxygen which was adsorbed at the surface of SnO_2 . The gas detection sensitivity of SnO_2 was $\text{H}_2 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4$.

1. 서 론

반도체 가운데 금속산화물의 반도체가 O_2 , N_2O 및 CO 등과 접촉하면 전기전도도가 변하는 현상은 이미 오래전부터 알려졌다. 이에 대한 이론적인 접근이 Hauffe[1]와 Weisz[2]의 경계층이론과 Wolkenstein[3]의 흡착이론에 의하여 시도되었으나 실제로 이들 기체성분의 검출에 이용한 것은 Seiyama[4]와 Taguchi[5]이다.

일반적으로 반도체형 가스센서의 검지방식은 표면

제어형과 벌크제어형으로 나뉘어지며, 그 분류기준은 금속산화물 반도체와 접촉하는 가스사이에서 일어나는 화학적 변화가 반도체의 표면에 국한되는가 또는 내부까지 영향을 주는가에 따라서 정해진다. 표면제어형은 반도체 표면에 흡착된 가스와 반도체 간에 전자의 교환이 일어나므로, 내부의 화학적 조성은 변하지 않지만 전자교환에 수반되는 전기전도도의 변화를 비롯한 물성변화가 일어나는 것에 의하여 가스의 존재를 확인하는 것으로 비환원성 산화물이 이에 속하며 동작 온도가 비교적 낮다. 이에 비해서 벌크제어형은 가스

와의 반응에 의해서 반도체의 내부구조가 변하는 것으로서 비화학당론적 산화물이 주로 고온에서 이러한 성질을 갖는다. 그러나 이들에 속하지 않는 분류가 모호한 경우도 많다. 환원이 용이한 산화물의 일종인 $\text{Ln}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_7$ 와 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 벌크제어형으로 분류되며, SnO_2 는 동작온도에 따라서 표면제어형에서 벌크제어형으로 변화된다.

반도체형 가스센서에 관한 연구는 SnO_2 , ZnO 및 WO_3 를 비롯하여 다양한 재료와 촉매종류에 따른 가스검지특성의 향상을 위주로 진행되어 왔으며, 근래에는 후막, 박막 및 FET(Field Effect Transistor)를 이용한 센서개발이 진행되고 있으나, 분말을 이용한 벌크형 소자는 선택성이 취약하며 박막과 FET형 소자는 H_2 와 NH_3 이외에는 응답특성이 낮은 단점 등, 소자의 재료, 형태 및 구조에 따라 상이한 점들이 많다.

본 연구에서는 Band Gap이 3.7 eV인 n형 반도체, SnO_2 분말 소결체의 가스검지기구와 각종 가스에 대한 감도에 미치는 소결온도, 소자온도, 촉매첨가량 및 피검가스농도의 영향에 관하여 조사하였다.

2. 이론적 배경

반도체 표면에 흡착된 기체는 그 종류에 따라서 서로 다른 표면준위(흡착준위)를 가지며, 그 준위는 대체로 반도체의 Fermi 준위와 일치하지 않으므로 표면과 내부를 지나는 전자의 자유에너지와 Fermi 준위가 같게 될 때까지 흡착기체와 반도체 사이에서 전자의 이동이 일어난다. 결과적으로 흡착준위가 반도체의 Fermi 준위보다 낮으면 전자의 이동이 반도체의 내부에서 표면으로 일어나서 흡착분자는 \ominus 로 하전되며, 역으로 흡착준위가 높을 때에는 \oplus 로 하전된다[6]. 이러한 전자의 이동에 의하여 반도체의 에너지 띠가 표면 근처에서 왜곡되어 전자농도의 증감현상이 나타나고, 이렇게 하여 형성되는 전기이중층 영역을 표면공간 전하층이라 하며 그 두께는 D로 표현된다. 띠의 변곡크기를 표면공간 전하장벽이라 하며 D는 n형 반도체의 경우 \ominus 또는 \oplus 전하의 흡착량과 Donor Density에 관계되지만 보통 10^3 \AA - 10^6 \AA 의 크기를 갖는 것으로 알려져 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 전자의 이동현상을 고려함으로써 n형 반도체의 전기전도도가 \ominus 전하흡착에서는 감소되고, \oplus 전하흡착에서는 증가됨을 알 수 있다. 그러나 이것은 반도체가 Debye Length보다 두꺼운 경우에 한하며 이보다 얇은 경우에는 반도체의 표면과 내부전자의 평형은 반도체의 두께에 따라서 변화된다

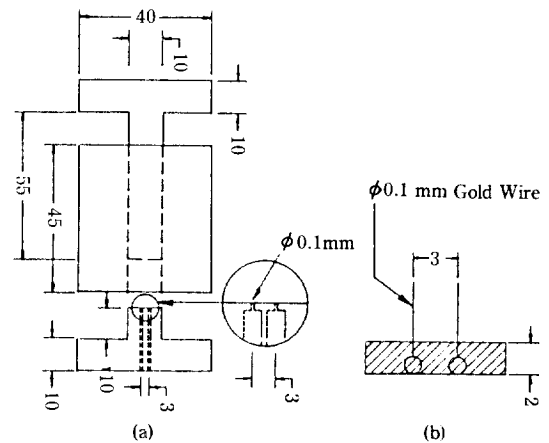


Fig. 1. The schematic diagram of (a) mounting mould and (b) gas sensor element.

[7]. 검지소자를 분말상의 입자를 소결하여 만들면 동종의 입자끼리 연결되어 소자의 전기전도도가 소결에 의하여 변화된다. 즉 분체입자가 Neck Region에서 결합하면 전류는 평행하게 흐르므로 기체흡착에 의한 변화는 표면에 평행한 방향의 전기전도도를 변화시킨다.

한편 소결에 의한 입자결합이 일어나지 않고 단순히 기계적인 접촉을 하는 경우에는 입체를 따라서 전류가 흐르게 되어서 표면에 수직한 방향으로의 전자의 이동이 중요하게 된다. 따라서 표면공간의 전위장벽이 전자의 이동에 대한 장애요인이 된다. 五百蔵 등은 흡착산소에 의하여 형성된 입자간의 전위장벽이 가연성가스와 흡착산소의 반응에 따라 낮아져서 검지소자의 전기전도도가 증가한다고 보고하였다[8].

입자들이 소결에 의한 결합을 하는가의 여부는 산화물의 종류와 소결조건에 따라서 결정되지만 어느 경우에서나 표면공간 전하층의 형성이 소자의 전기전도도의 변화에 크게 관련되어 진다.

3. 실험

3-1. 실험장치

본 실험에 사용한 소자는 펠릿형으로서 Fig.1에 나타난 금형을 이용하여 직경 0.1 mm의 금선(순도 99.99%)을 3 mm 간격으로 위치하고 1500 kg/cm^2 의 압력으로 상온에서 성형하여 만들었으며, 가스검지 실험은 Fig.2에 나타난 바와 같이 전원은 Hewlett Packard사의 6216 A DC Power Supply를 사용하였고, 소자의 전기

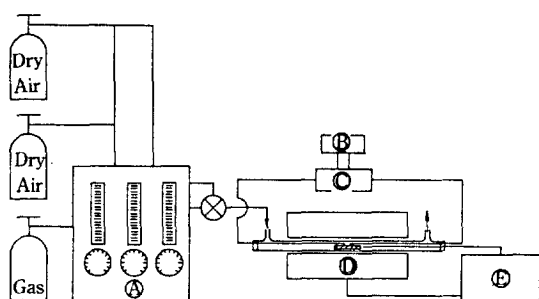


Fig. 2. The schematic diagram of gas detection system for gas sensor.

- A: Gas mixer
 B: X-Y strip chart recorder
 C: Power source (D.C. or Potentiostat/Galvanostat)
 D: Electric tube furnace
 E: Temp. controller

저항 변화는 Yokokawa Hokushin사의 3036 X-Y 기록계와 Dynascan사의 2830 Digital Multimeter로 측정하였으며, 소자온도는 관상로에 연결된 RKC Instrument사의 REX C1000 PID Controller에 Chromel-Alumel 열전대로 측정하여 조절하였다.

소결에 따른 소자의 물성변화는 X-ray Diffractometer와 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 결정구조와 표면형태를 관찰하였고, 비표면적은 Quanta Chrome사의 Surface Area Analyzer로 측정하였으며, 가스검지 기구는 TPD(Temperature Programmed Desorption) 방법에 의하여 흡착산소의 탈리현상을 관찰하여 조사하였다.

3-2. 실험방법

3-2-1. 산화주석 분말의 제조

전해주석(99.99%)을 진한 질산용액에 넣어 백색의 침전물을 얻고, 충분히 수세한 후 110°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말을 머플로에서 10°C/min의 승온 속도로 가열하여 600°C에서 10시간 동안 소성하여 노냉시킨 다음 분쇄하여 다시 동일한 승온 속도로 가열하여 600°C에서 10시간 재소성하였다. 팔라듐은 황산에 염화팔라듐을 용해한 후 산화주석 분말을 침적시켜서 가열과 교반에 의해 임의의 양이 분말에 함유되도록 하였다.

3-2-2. TPD(Temperature Programmed Desorption) 실험

20-40메시 크기의 $\text{SnO}_2 + 0.19 \text{ wt\% Pd}$ 분말을 석영 유리 관에 소량 장입하고 장시간 탈기시킨 후 10°C/

min의 승온속도로 가열하여 600°C로 유지한 다음 200°C까지 노냉하였다. 이 온도에서 산소를 순간적으로 도입 흡착시키고 상온까지 노냉한 후 1시간 동안 탈기한 다음 He 가스를 흘리면서 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 동작시켜 안정화되게 하였다. TCD의 안정여부를 기록계로 확인한 후 다시 10°C/min의 승온속도로 600°C까지 가열하여 산소에 대한 TPD 측정을 하였다.

3-2-3. 검지소자의 제조 및 가스검지

Fig. 1의 금형에 0.5 g의 산화주석 분말을 넣어 1500 kg/cm²의 압력으로 성형한 다음 머플로에서 10°C/min의 승온속도로 가열하여 500°C, 600°C 및 700°C에서 각각 1시간 동안 소결하였으며, 노냉과정을 거쳐 최종 검지소자를 준비하였다. 준비된 소자를 Fig. 2에 나타낸 실험장치에 넣어 DC 10V의 전압을 가하면서 온도, 가스종류 및 농도에 따른 소자의 전지저항 변화를 측정하였으며, 기체유속은 1 l/min로, 농도는 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm과 5000 ppm으로 하였다. 사용된 가스는 99.9% H_2 , C_3H_8 함량이 99.3%인 액화석유가스와 90% $\text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$ 을 건조공기에 희석시킨 3종류이며, 본 실험에서 검지소자의 저항변화는 Conventional Current Detection 회로에서 구하였는데, 그 방법은 다음과 같다.

Ohm의 법칙에서

$$I = \frac{V_{app}}{R_s + R_r}$$

$$R_s = \frac{V_{app}}{I} - R_r \quad (1)$$

$$V_{out} = I \cdot R_r$$

$$I = \frac{V_{out}}{R_r} \quad (2)$$

(2)식을 (1)식에 대입하면

$$R_s = R_r \left(\frac{V_{app}}{V_{out}} - 1 \right) \quad (3)$$

이다. (3)식에 의하여 검지소자의 저항을 구하여 소자감도를 $K_1 = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \cdot 100$ 으로, 소자저항비를 $K_2 = \frac{R_{gas}}{R_{air}}$ 로 각각 나타냈으며, 여기서 K_1 은 클수록 K_2 는 작을수록 피검가스에 예민한 소자이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 산화주석분말의 결정구조

전해주석을 원료로 하여 제조된 백색의 β -Stannic

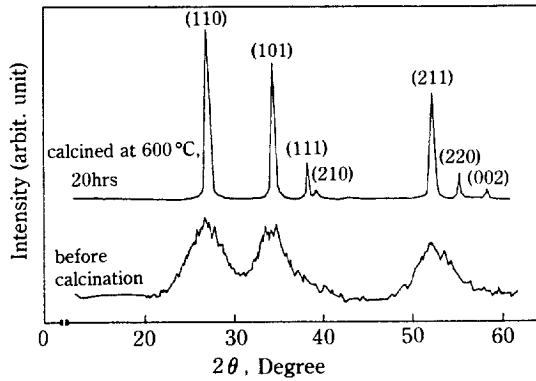


Fig. 3. XRD analysis of raw materials for gas sensor elements.

Acid 침전물과 소성한 연노랑색의 분말을 X-ray Diffractometer와 SEM으로 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타냈다. 이에 의하면 β -Stannic Acid 침전물은 2θ 값이 26.5° , 33.8° 및 51.6° 에서 세기가 작고 폭이 넓은 피크가 나타난 것으로 보아 비정질에 가까운 결정형태를 가지며, 소성에 의하여 세기가 크게 증가하고 폭이 좁은 피크가 동일한 회절각에서 얻어졌는데 이는 소성에 의하여 β -Stannic Acid 침전물이 SnO_2 -Cassiterite로 결정화가 진행되었다는 것을 의미한다. 한편 소성분말의 입자크기는 약 $0.3\text{--}0.4\ \mu\text{m}$ 의 직경을 가지며, 표면구조도 판상에서 포도상으로 변화되는 것으로 밝혀졌다. 그러므로 소성처리는 비단 결정구조의 변화 뿐만 아니라 표면구조의 변화도 일으켜서 흡착산소량을 좌우하는 비표면적과 분말입자 사이의 목부위의 형성에 커다란 영향을 주는 것으로 생각된다.

4-2. 산화주석 분말의 산소-TPD 측정

TPD-기술은 기체의 흡·탈착현상을 연구하는데 매우 유용한 방법으로서[9], 본 실험에서는 $\text{SnO}_2 + 0.19\ \text{wt\% Pd}$ 분말로 소자에 사용된 첨가량보다는 적은 양을 함침하여 Pd 촉매에 의한 영향을 산소의 TPD-곡선을 구하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 산화주석 분말에 대한 다른 연구에 의하면 산소의 흡착조건에 따라서 $\alpha_1(\text{O}_2)$, $\alpha_2(\text{O}_2^-)$, $\beta(\text{O}^- \text{ 또는 } \text{O}^{2-})$ 및 γ (격자산소)의 4종의 산소탈리가 가능하고, 700°C 의 고온에서 탈기하여 상온부근에서 흡착하면 α_1 과 α_2 가, 흡착온도가 높으면 β 와 γ 의 탈리가 일어나며, 팔라듐의 첨가는 α 와 β 종 산소의 탈리피크를 감소시킨다고 하였으나[10] 본 실험에서는 이러한 현상은 관찰되지 않았는데, 이는 실험조건에서 유발되는 흡착산

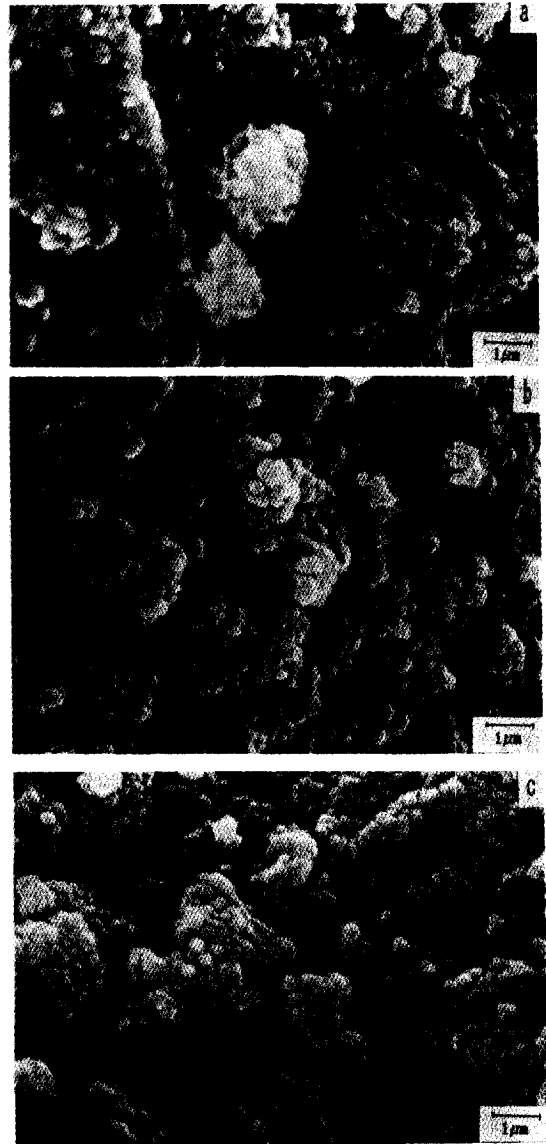


Fig. 4. SEM photomicrograph of base materials for gas sensor; (a) β -stannic acid precipitates, (b) calcined at 600°C for 10hrs in air, (c) calcined at 600°C for 20hrs in air.

소의 분압에 따른 흡착량의 차이와 흡착조건에서의 다소간의 차이에 기인하는 것으로 생각되며, 이에 대한 점은 앞으로 상세하고 체계적인 연구가 필요할 것으로 사려된다. 본 연구의 가스검지 실험에 사용된 소자는 500°C 이상에서 소결하였으므로 주로 β 종 산소와 피검가스와의 반응에 의하여 소자의 감도가 변화되는 것으로 생각되며, 팔라듐 촉매에 의한 β 종 산소량의

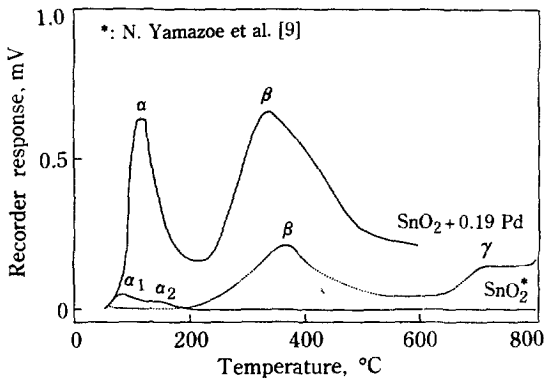


Fig. 5. TPD chromatograms of oxygen from stannic oxide based sensor elements.

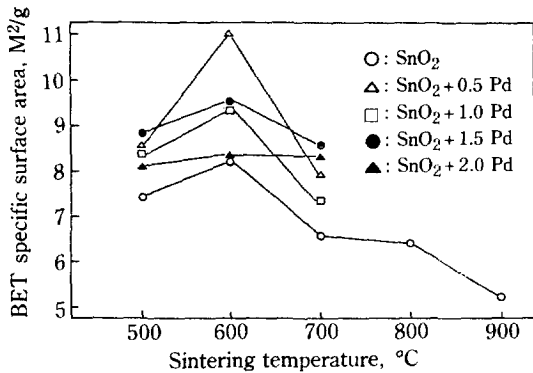


Fig. 6. The effect of sintering temperature on the BET specific surface area of various gas sensors.

증가는 전위장벽의 크기를 강화하여, 환원성 가스와의 감지소자가 접촉할 때 상대적으로 전위장벽의 감소 정도를 크게 하므로써 소자의 가스검지 감도를 좋게 하는 것으로 생각된다.

4-3. 산화주석 분말의 비표면적

2절에서 언급한 바와 같이 산화주석재료의 가스검지는 표면에 흡착된 산소에 의한 전위장벽의 변화에 의하여 발생하므로 소자를 구성하는 분말의 비표면적과 표면의 형태가 감지소자의 가스감도를 결정하는 중요한 인자가 된다. Fig. 6에 각 소자의 소결온도에 따른 비표면적의 측정결과를 나타냈는데, 대체적으로 약 5-11 m²/g의 비표면적을 가지며 소결온도가 증가할수록 비표면적이 감소하는 경향을 나타내나, 600°C에서 1시간 소결한 소자는 이례적으로 증가하였다. Wang 등의 연구에 의하면 비표면적은 소결온도가 증가할수록 감소한다고 하였으나[8] 본 실험에서는 전체적인 경향은

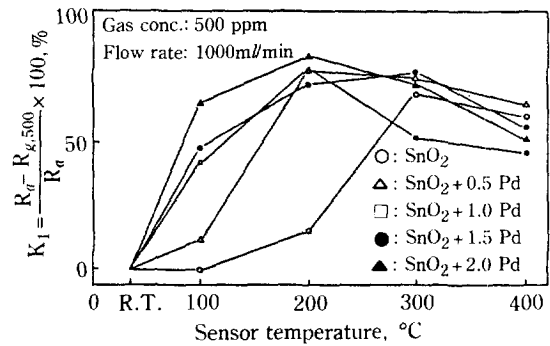


Fig. 7. Temperature dependence of the gas sensitivity for hydrogen gas (sensor: sintered at 600°C for 1hr).

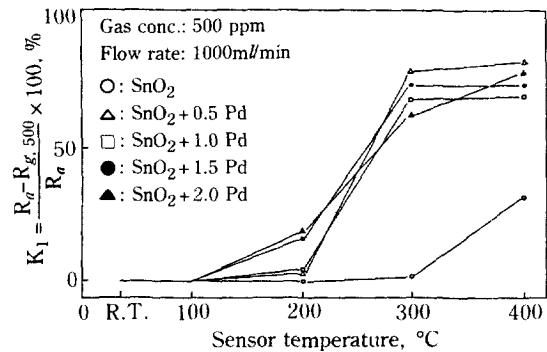


Fig. 8. Temperature dependence of the gas sensitivity for LPG (sensor: sintered at 600°C for 1hr).

다는 것으로, 600°C에서 소결한 소자의 가스감도가 가장 좋을 것으로 기대된다. 그리고 팔라듐의 첨가에 의한 약간의 비표면적 증가가 일어났으며, 이것은 팔라듐이 감지소자와 피검가스의 반응에 대한 촉매효과뿐만 아니라 비표면적을 크게 하여 흡착산소량을 증가시키는 효과도 있는 것으로 생각된다.

4-4. 소자온도에 따른 가스감도

600°C에서 1시간 소결한 각 감지소자의 온도변화에 따른 수소가스에 대한 감도변화를 Fig. 7에 나타냈다. 이 결과에 의하면 팔라듐을 첨가하지 않은 경우에는 소자온도가 증가할수록 감도는 증가하여 300°C 부근을 정점으로 감소하였으며 이는 n형 반도체인 ZnO에 대한 Jones 등의 연구[12]와 SnO₂에 관한 若生彦治 등의 연구결과[13]와 유사한데, 이러한 현상에 대한 구체적인 원인은 불확실하지만, Seiyama 등[14]에 의하면 촉매활성반응에 기인하는 것으로 사료된다. 액화석유

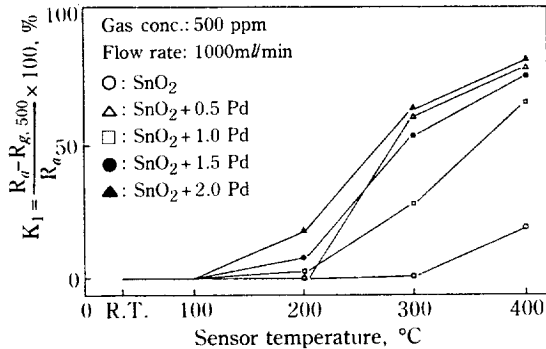


Fig. 9. Temperature dependence of the gas sensitivity for methane gas (sensor: sintered at 600°C for 1hr).

가스(LPG)에 대한 실험결과는 Fig. 8에 보였는데, 가스감도는 300°C 부근에서 발현하여 400°C에서는 크게 증가하였다. 수소에 대한 결과와 비교하면 수소가스에 대한 감도는 400°C에서 감소하는 반면에 LPG에 대한 감도는 증가하였으며, 이는 LPG를 구성하고 있는 주성분인 C₃H₈(99% 이상)의 완전산화에 대한 ΔG_f° 와 ΔH_f° 값이 각각 -99.14 kcal/mol과 -97.74 kcal/mol로서 수소에 대한 해당값 -109.28 kcal/mol과 -115.6 kcal/mol보다 크기 때문에 고온영역에서 감도가 증가하는 것으로 사료되며[15], Fig. 9에 나타난 CH₄에 대한 감도증가도 이와같은 이유에 기인하는 것으로 생각된다. 한편 팔라듐의 첨가에 따라서 각 가스에 대한 감도는 크게 증가하였고, 가스검지온도도 100°C 정도 저하되었으며, 그 효과는 팔라듐의 첨가량이 증가할수록 더 크게 나타났다.

4-5. 소결온도에 따른 가스감도

일반적으로 가스검지 소자의 형태는 튜브형과 블록형으로 제조되고 있는데, 실용성을 위해서는 적당한 강도를 가져야 하며, 소자의 강도는 소결과 TEOS (Tetra Ethyl Ortho Silicate)와 같은 Binder를 사용하여 증가시킬 수 있으나, 이의 사용에 따라 가스감도의 변화가 수반되므로, 본 연구에서는 소결에 의해 입자간 결합을 일으켜서 적당한 강도를 부여하였다. 그러나 소결의 진행과 소결후의 재료특성이 소결체의 재료의 상태와 성질에 의하여 많은 영향을 받게 되므로, 이에 관한 연구가 앞으로 체계적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다.

본 연구에서 얻어진 소결온도 변화에 대한 각 소자의 가스감도를 Fig. 10에 나타냈으며, 이 결과에 의하면 전반적으로 가스의 종류와 팔라듐의 첨가량에 관계없이

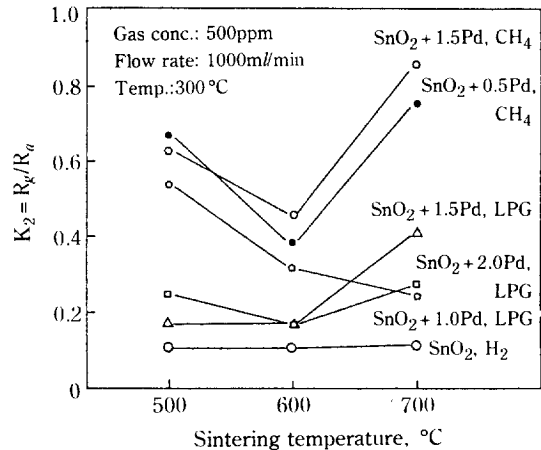


Fig. 10. The effect of sintering temperature on the gas sensitivity of SnO₂-based sensor.

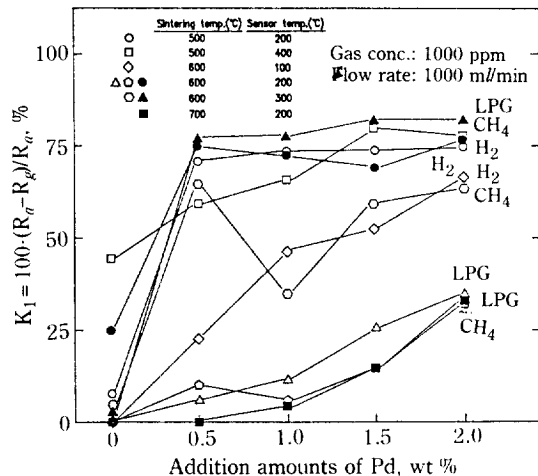


Fig. 11. The effect of the amounts of Pd on the gas sensitivity of the SnO₂-based sensor.

다소의 차이는 있으나, 600°C에서 1시간 소결한 소자의 가스감도가 가장 좋게 나타났으며 이는 앞에서 언급한 바와 같이 동일한 소자의 비표면적이 가장 크다는 사실과 부합되며, 가스검지 반응이 소자에 흡착된 산소량이 많을수록, 즉 산소흡착에 따른 전위장벽이 높을수록 가연성 기체와 소자가 접촉할 때 전위장벽의 저하가 상대적으로 크게 되므로 소자의 전지저항 변화가 커지는 것으로 생각된다[16].

4-6. 팔라듐 첨가량에 따른 가스감도

각 검지소자의 팔라듐 첨가량에 따른 소자의 전기저항비를 Fig. 11에 나타냈다. 소자의 전기저항비는 피검가스의 종류와 소자온도에 따라서 다소 차이는 있

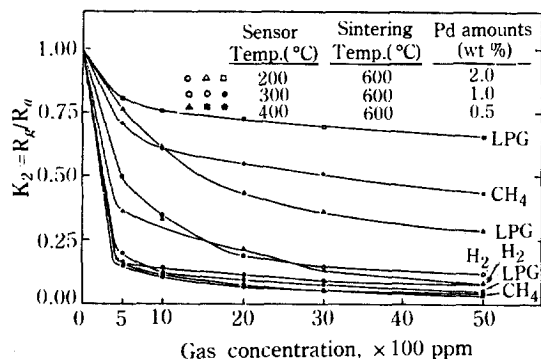
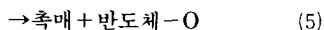
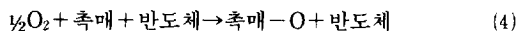


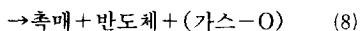
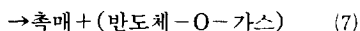
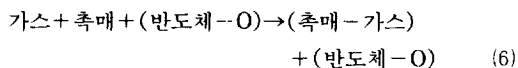
Fig. 12. The sensor resistance ratio changes of SnO_2 -based gas sensor with various gas concentration.

으나, 0.5 wt % Pd를 첨가한 소자에서 급격한 전기 저항비의 감소가 관찰되었으며, 첨가량이 증가할수록 완만한 저항비의 감소가 일어났다. 팔라듐의 첨가는 검지소자의 비표면적을 크게 하여 흡착산소량을 증가시키고 동시에 가연성가스가 흡착산소와 용이하게 반응을 일으키게 하므로 가스감도의 향상과 검지온도의 저하 효과를 갖는 것으로 사료된다[17]. 이 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

대기중에서는



이며, 가연성 가스중에서는



이다. 여기에서 보듯이 반도체 가스검지소자에서의 Pd는 산소흡착에 대한 활성효과와 피검가스의 활성효과를 가지며, 피검가스에 대한 활성효과는 에너지면에서 볼 때 가연성 가스의 흡착분자가 전자를 직접 방출하여 이온화하는 것은 해리흡착하는 것으로 사료된다[14]. 즉 CH_4 의 경우 전자를 방출하여 직접 이온화하는 데에는 $\Delta H = 306 \text{ kcal}$ 의 높은 에너지가 필요한 반면에 수소래디칼로 해리는 $\Delta H = 104 \text{ kcal}$ 로 여전히 큰 흡열반응이지만 수소래디칼과 O^{2-} 의 반응에서 얻어지는 $\Delta H = -340.7 \text{ kcal}$ 의 에너지에 의해 보상되므로 가능하게 된다. 이러한 값은 실제의 산화물 반도체 표면반응에서는 달라지겠지만, 이러한 해리흡착 반응이 에너지적으로 더 용이할 것으로 생각되며, Pd이 첨가되지 않은 소자보다 첨가된 소자의 탄화수소계 가스의 검

지온도의 저하는 이와 같은 것에 연관되는 것으로 이해된다.

4-7. 가스농도 변화에 따른 전기저항비의 변화

600°C에서 1시간 소결한 소자의 전기저항비에 대한 피검가스농도의 영향은 Fig. 12에 나타난 바와 같다. 이 결과는 식 (2)의 V_{out} 값이 주어진 농도에서 30분 이상 포화된 값을 기준으로 하여 얻었으며, 피검가스의 종류, 소자온도 및 촉매량에 따라서 약간의 차이는 있으나, 가스농도가 증가할수록 소자의 전기저항비는 감소하였으며, 이러한 현상은 Clifford의 연구[18]에 의하면 반도체 가스검지소자의 저항은 산소분압에 비례하므로 피검가스의 농도가 증가하면 상대적으로 산소분압이 낮아지게 되므로 소자의 전기저항이 낮아지는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 12에서의 소자의 전기저항비는 $K_2 = K_0 + k_1 C^{-\alpha}$ 의 형태로서 피검가스와 농도 관계식이 성립하며 α 값이 클수록 감도가 우수한 소자이다. 그러나 가스검지소자로 쓰이기 위해서는 감도뿐만 아니라 선택성이 더불어 요구되므로, 소자의 제조방법, 즉 소성온도, 촉매 및 비표면적 등에 관한 연구가 더 필요할 것으로 생각된다.

5. 결 론

1. 전해주석을 진한 질산에 처리하고 600°C에서 20시간 소성하여 SnO_2 -Cassiterite의 분말을 얻었다.
2. 산화주석 분말의 가스검지는 β 종 흡착산소와 피검가스의 반응에 의하여, 팔라듐의 첨가는 β 종 산소의 흡착을 증가시켰다.
3. 산화주석 분말의 비표면적은 5-11 m^2/g 이었으며, 600°C에서 소결한 소자가 가장 크게 나타났다.
4. 산화주석소자의 가스감도는 $\text{H}_2 > \text{LPG} > \text{CH}_4$ 의 순으로 나타났고, 팔라듐의 첨가는 가스검지온도를 100°C 이상 낮게 하였으며, 피검가스의 농도와 팔라듐 첨가량이 증가할수록 감도는 증가하였다.
5. 팔라듐의 첨가는 검지소자의 비표면적과 산소흡착량을 증가시켰으며, 가스감도에 대한 소결온도는 600°C가 가장 적합하였다.

NOMENCLATURE

- α : constant
 C : gas concentration [ppm]
 I : circuit current [A]
 k_1 : constant

K_0 : asymptotic value
 K_1 : gas sensitivity [%]
 K_2 : sensor resistance ratio
 R_a : sensor resistance in air [Ω]
 R_g : sensor resistance in gas [Ω]
 R_r : reference resistance [Ω]
 R_s : sensor resistance [Ω]
 V_{app} : applied voltage [V]

REFERENCES

1. Hauffe, K., Micus, G. and Schlosser, E.G.: *Z. Elektrochem.*, **61**, 163 (1957).
2. Weisz, P.B.: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1483 (1952).
3. Wolkenstein, F.F.: *Zhur. Fiz. Khim.*, **32**, 2383 (1958).
4. Seiyama, T., Kato, A., Fujishi, K. and Nagatani, M.: *Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962).
5. Taguchi, N.: Jpn. Pat. S45-38200.
6. 清山哲郎, 江良筆子: *材料科學*, **8**, 58 (1971).
7. 光藤裕之: *Ceramics*, **15**, 339 (1980).
8. 五百蔵 弘典: *New Materials and New Process*, **1**, 143 (1981).
9. Yamazoe, N., Fuchigami, J., Kishikawa, M. and Seiyama, T.: *Surface Science*, **86**, 335 (1979).
10. 和田憲治, 山添昇, 清山哲郎: *日本化學會誌*, **10**, 1597 (1980).
11. Wang, C.J. and Zhou, E.: *Proceedings of the Int. Meetings on Chemical Sensors*, 7 (1983).
12. Jones, T.A., Bott, B., Hurst, N.W. and Mann, B.: *ibid.*, 90 (1983).
13. 若生彦治: *電氣化學*, **48**(5), 284 (1980).
14. Seiyama, T., Futada, F., Era, F. and Yamazoe, N.: *Denki Kagaku*, **40**(3), 244 (1972).
15. Stull, D.R., Westrum, Jr., E.F. and Sinke, G.C.: *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*.
16. Yun, K.S. and Cho, W.I.: *The 40th ISE Meeting Extended Abstracts*, Vol. 1, 560 (1989).
17. Kastura, M., Shiratori, M., Yokomizo, Y. and Ichinose, N.: *Proceedings of the Int. Meetings on Chemical Sensors*, 101 (1983).
18. Clifford, P.K.: *ibid.*, 135 (1983).