



국내 최초로 상용화에 성공한 **코리아디지털**의 NDIR (Non Dispersive Infrared) Dual Wavelength 방식의 CO2 가스 센서모듈은 장기 사용시 경시 변화 및 외부 온도에 의한 영향으로 측정 오차가 커지는 일반 고체전해질 방식이나 NDIR Single Wavelength 방식을 사용하지 않습니다.

제품의 기술적 문의 및 견적은 홈페이지방문 또는 메일로 연락 주십시오 (ideabox@empas.com)

■ 가스 센서의 검출 방식

가스센서는 인간의 오감 중 후각에 해당하는 기능과 역할을 갖는 소자로서 공기 중의 각종 성분가스 나 오염가스를 검지하여 정량화 하는데 이용되어온 화학센서이다. 가스센서의 용도는 성분가스 측정이라는 기본적 역할 이외에 매우 다양한 실제적 용도를 가진다. 즉 자동차용, 의료용, 국방용, 민수용, 식품 품질관리, 로봇용, 안전관리용 등에 가스센서가 응용되고 있으며 점차 그 응용범위를 넓혀가고 있다. 가스센서는 기체와 물질 사이의 상호작용을 이용하는 것으로서 사용목적 및 검지대상에 따라 다양한 형태와 기능을 갖는 가스센서가 개발되어 왔으며, 그 검출방식에 따라 크게 나누면 반도체식, 고체전해질식, 전기화학식, 접촉연소식, 비분산적외선흡광방식 및 열전도도방식 등이 있다.

● 반도체식 가스센서

가스센서에 대한 연구는 이론 및 실험화학자들에 의한 고체표면과 기체 상호간의 작용을 정성 또는 정량적으로 탐구하는 것으로부터 시작되었다. 반도체를 이용한 가스 센서의 본격적인 개발은 비교적 최근의 일로서 1960년대 초에 Seiyama와 Tauchi 등에 의해 이루어 졌다. 이들은 주로 SnO2또는 ZnO를 모물질로 하는 소자가 대표적인 예가 된다.

이들 산화물 반도체는 주로 표면에서 전자의 주고받음의 반응에 의해 그 저항이 변화하는데 이를 표면 제어형이라 한다. 그리고 Fe2O3, CoO 및 TiO2 등은 환원성가스와 접촉할 때 벌크까지 반도체적 성질의 변화를 일으키므로 이들 물질로 된 소자를 벌크 제어형 이라 한다.

반도체식 가스센서는 그 형태, 피검가스, 감지물질 등에 따라 여러 가지로 분류 되며 본 고 에서는 전기 저항식과 비전기 저항식으로 나누어진다.

전기저항식 가스센서는, 기체성분이 반도체 표면에 흡착하여 화학반응을 일으켜 전기저항이 변화하는 현상을 이용하는 것으로서 주로 가연성가스 감지용 소자에 이 타입이 많다. 그러나 NO2등과 같은 강한 산화성 가스의 감지에도 사용될 수 있다. 이 타입의 가스센서 재료로는 SnO2나 ZnO 등과 같이 환원되기 어려운 산화물이 주류를 이룬다. 이 밖에 WO3나 In2O3 등과 프탈로시아닌 등의 유기 반도체가 이용되고 있다. 이 종류의 센서는 미량의 첨가제를 적용함으로써 감도와 선택성을 높이며 경제적이라는 점에서

큰 관심을 끌고 있다.

반도체식 가스센서는 대부분 대기중 가열해 사용하는 만큼 고온에서 안정한 금속 산화물 (세라믹스)이 물질로 사용된다. 현재 가장 많이 사용되는 세라믹 반도체는 산화주석 (SnO2)이다. SnO2세라믹스는 산소 원자가 부족해 생기는 Vo(Oxygen Vacancy) 결함을 갖고 있다. 따라서 외부로부터 열에너지가 가해지면 Vo의 전자가 전도대로 이동하여 캐리어로 작용하는 n타입 반도체다. SnO2 입자내에는 열에너지가 주어진다면 자유로이 움직일 수 있는 전자가 많이 있다. 여기에 대기중 산소가 흡착하면 이들 자유 전자는 입자 표면의 산소 기체에 포획되고 SnO2 입자에 전위장벽이 형성되어 입자간 전기전도도는 낮아진다. CO와 같은 환원성 기체나 LNG와 같은 가연성 가스는 산소를 제거하는데 이때 산소에 포획됐던 전자들이 SnO2 입자내로 돌아가 전위장벽이 낮아져 전기전도도는 커지게 된다. 결국 산소의 흡, 탈착량과 속도는 센서의 감도와 반응속도를 좌우한다. 산소의 흡, 탈착량을 많게 하기 위해서는 SnO2의 비표면적이 커야 하고 온도를 섭씨 3백~4백도로 높여주어야 한다.

센서와 부하저항을 직렬로 연결된 튜브형 반도체식 가스센서에서 부하저항에 걸리는 출력전압은 센서 저항과 부하저항의 비로 나타나기 때문에 일정 전압에서 동작하도록 하려면 부하저항을 가변하여 센서저항과 맞도록 조절해야 한다. 가스에 대한 센서의 저항 변화율은 매우 커 높은 출력전압을 얻을 수 있다

반도체식 가스센서는 반도체인 만큼 온도가 올라가면 전도대의 자유 전자가 많아져 저항이 작아진다. 또 가스와의 반응은 물질의 표면온도와 밀접한 관계를 지니고 있어 센서의 코일에 인가되는 히터 전압과 회로 전압이 외부 전압의 변화에도 항상 일정하도록 회로를 구성해야 한다. 정전압 스위칭 회로를 사용하면 전류도 줄이면서 센서의 정전압도 유지할 수 있다.

SnO2 세라믹스는 다른 물질에 비해 소결(結)이 잘되지 않아 수명이 길다. 그러나 측매는 대기중 수분 및 다른 유해가스의 영향으로 점차 열화되기 때문에 센서의 저항과 감도에 변화가 생긴다. SnO2 가스센서는 가스에 대한 저항 변화폭이 매우 커서 회로구성이 용이하다. 반면 가스에 대한 선택성이

떨어져 가연성 가스만을 감지할 수는 없다. 가스 경보기로 사용할 경우 NTC서미스터가 온도에 따른 변화를 일정 부분 보상하지만 센서가 온도뿐 아니라 습도에도 민감한 특성을 지니고 있어 정밀하게 보상을 할 수 없다. 따라서 가스농도를 정량화하거나 동일 농도에서 경보음을 울리게 할 수 없다. 또 이소부탄과 잡가스로 작용하는 알코올 성분에 대한 감도가 시간경과에 따라 점점 예민해지기 때문에 발효식품을 주로 이용하는 식생활 환경에서는 오동작을 일으키는 경우가 많다. 하지만 이러한 잡가스를 감지해야만 하는 공기청정기나 전자레인지의 자동조리용 센서로 이용되고 있다. 특히 충격에 강하고 수명이 길어 잡가스에 영향이 없는 곳이나 큰 기구물에 부착하여 사용하기가 좋다.

센서는 전원을 인가하면 온도가 급격히 올라가고 전도대의 자유 전자수가 많아져 저항이 작아진다. 이후 센서 표면에 산소가 흡착되면서 센서 저항은 커진다. 센서 저항은 평형 저항보다 커졌다가 서서히 평형 저항에 도달하는 과도 특성을 보인다. 3개월 정도 방치하면 저항이 작아졌다가 평형 저항을 지나가는 데 약 1~3분이 소요되며 커졌다가 평형저항에 도달하는 기간은 약 48시간 정도 걸린다. 때문에 센서 사용시 초기동작 회피시간을 2~3분 정도 두어야 하고 농도 설정은 이를 이상 충분히 전류를 통하게 한 상태에서 이용해야 하며 평상시 전원이 계속 인가되는 상태로 두어야 한다.

반도체식 가스센서는 전류가 통하는 상태에서도 날씨에 영향을 받는다. 기온 차이보다 날씨가 갑자기 쾌청하거나 바람이 부는 날에는 저항이 매우 커지고 습한 날은 작아진다. 특히 추운 겨울보다 봄이나 가을에 센서 저항이 커지는 경우가 많을 정도로 변화가 심하다. 이러한 변화는 가스에 대한 저항 변화량에 비하면 아주 작아 잡가스가 존재하지 않는 한 일정 범위 안에서 가스농도는 정확히 감지한다. 또 적은 가스량에도 저항이 크게 변하기 때문에 가스의 존재 유무 판별에 아주 유용하다.

반도체식 가스센서의 간단한 신뢰성 시험방법은 고온고습(65, 95%RH)한 상태에서 전류를 2백40시간 이상 흐르게 하거나 또는 3개월 이상 경과 후 시험 전후의 저항변화와 가스 감도를 측정하는 것이다. 방치 후에 초기전원 인가시 평형 저항에 도달하는 시간이 짧을수록 좋으며 평형 저항보다 커졌을 때의 저항과 2,3일 지난 후의 평형 저항의 차이가 작은 센서가 안정된 특성을 보인다.

반도체형센서는 가스 입자가 반도체 화합물의 표면에 흡착되었을 때 나타나는 저항 변화를 통해 가스의 농도를 측정하는 원리이며, **소형화가 가능한 장점**이 있다. 그러나, 상기 반도체형 가스센서는, 흡착되는 서로 다른 종류의 가스입자를 구분하기가 어렵기 때문에 **가스 선택성이 현저히 떨어지는 단점**이 있다.

● 고체 전해질식 가스센서

고체상태의 절연체 중에는 높은 온도에서 이온의 이동에 따른 도전성을 보이는 물질이 있다. 이와 같은 물질을 이온전도체 또는 고체전해질이라 한다. 고체전해질을 센서에 응용한 좋은 실례가 바로 자동차용 지르코니아 산소센서이다. 지르코니아 산소센서는 응답특성의 안정화를 위해 안정화 지르코니아(YSZ)를 전해질로 사용하며 보통 600~900 °C 정도의 온도범위에서 안정한 형석형 구조를 가지는 것이어야 한다.

산소 분압이 높은 쪽이 양극, 낮은 쪽이 음극으로 되며 와간의 차(산소분압의 농도차)에 의해 기전력이 얻어진다.

지르코니아 펠릿을 이용하여 전압 출력식 CO센서의 구현이 가능하며 SnO2 센서도 제작가능하다. 고체전해질 센서로서 지르코니아 이외에 불화물, 베타 알루미늄, NASICON 및 LISICON 등이 있으며 NASICON과 LISICON은 탄산가스 센서의 재료로 주목을 끌고 있다.

고체전해질을 이용한 가스 센서는 단순한 구조를 가지며 작은 소자 형태의 센서제작이 가능하다. 또한, 상기 고체전해질을 이용한 가스센서는 특정한 가스만 선택적으로 감지하는 감지전극을 이용함으로써 가스 선택성을 높이고 가스농도의 정량적인 측정이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 상기 고체전해질을 이용한 가스센서는 가격이 저렴할 뿐만 아니라 산화물을 사용하기 때문에 **극한 환경에서도 안정적으로 사용할 수 있는 장점**이 있다

이러한 고체전해질을 이용한 가스 센서는 1970년대 Gauthier 와 Chamberland 의 탄산칼륨염을 이용한 이산화탄소 센서 연구 이래, 발전을 거듭하여 나시콘(NASICON), 리시콘(LISICON), 베타 알루미늄(NBA) 등의 고체 전해질과 결합된 기전력형 이산화탄소 센서가 수년간 활발히 연구, 개발되어왔다.

그러나 이와 같이 많은 장점을 가진 고체전해질을 이용한 이산화탄소 가스 센서가 광범위하게 상용화되지 못하는 가장 큰 이유는 센서의 구동온도가 비교적 고온인 450°C~550°C에서 작동하기 때문에, 감지전극 구성 물질 중, 탄산염이 구동 시간에 따라 지속적인 휘발을 나타내기 때문이다. 이것은 CO₂ 와 평형 반응을 해야 하는 탄산염이 계속적으로 부족하게 되면 CO₂ 와 반응 할 수 있는 반응 장소가 계속 줄어들게 되고, 이에 따라 센서의 출력신호인 **기전력(EMF)값은 감소하다가 결국 센서가 동작하지 않게 된다.** 뿐만 아니라, 센서의 On-Off 시 온도 차이에 의한 열 응력 등으로 귀금속 층과 탄산염 층 사이의 계면 접합성이 떨어져 센서의 신호가 떨어져 퇴화가 촉진된다. 이와 같은 측정 신호값의 변화는 같은 가스 농도에서의 신호 값 (이를테면 기전력형 센서에서는 전압 값)이 변하게 되어 측정오차를 유발시킨다. 이를 해결하기 위해서는 정기적인 보정작업을

거쳐야 하는데, 보정이 이루어지려면 센서의 동작을 일시적으로 중단시켜야 하고 또 다른 CO₂ 농도 보정 장치를 필요하다. 상기 보정작업은 사용자들에게 매우 번거로운 일이고 측정결과와 신뢰성을 떨어뜨리는 일을 초래하게 된다.

● 정전위 전해식 가스센서

전기화학식 가스센서의 하나인 정전위 전해식 센서는 전극과 전해질 계면을 일정한 전위로 유지하면서 전해되는 작용을 한다. 이 경우 설정전위를 바꿈으로써 선택적으로 특정가스를 검지할 수 있다.

전기화학식 센서의 다른 방식으로 격막 갈바니식 센서가 있는데 이는 정전위 전해방식과 마찬가지로 전류를 검출하여 출력신호를 얻는다. 갈바니식에서는 외부전압을 인가하여 전극전위를 조절할 필요가 없다.

● 비분산 적외선식 가스센서

비분산 적외선법(Non-Dispersive Infrared Method)은 대기 중의 오염성분을 선택성 있게 측정할 수 있는 광학적 방법이다. 광학적 측정법에는 자외선 흡광법과 가시광법이 있으나 타 성분에 의한 방해가 크다는 문제점이 있다.

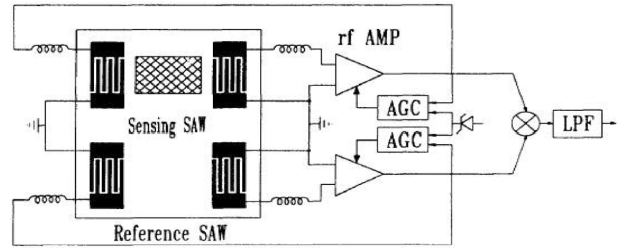
적외선 영역은 0.8~35 μm까지의 파장대를 포함하며 근적외선(0.8~2.5 μm), 중적외선(2.5~7.69 μm), 원적외선(7.69~35 μm)으로 구분된다. 기체분자들은 진동하고 분자들이 더 높은 진동상태로 여기 할 때 자기진동에너지양자에 해당하는 에너지만을 선택적으로 흡수하게 되는데 기체를 통과하는 빛의 에너지 중 적외선영역의 에너지가 진동 에너지로 흡수된다. 대기 중의 질소와 산소를 제외한 대부분의 오염가스들은 각각 독특한 흡수대를 갖는다. CO는 4.6 μm와 4.8 μm에서 그리고 CO₂는 4.25 μm에서 가장 큰 흡수대를 나타낸다. 흡수되는 정도는 농도에 따라 달라진다. 농도와 흡수도 사이에는 다음의 Beer-Lambert 법칙이 성립한다.

현재 대기 중에 존재하는 이산화탄소(CO₂) 가스의 농도를 측정하는 방법으로 광학적인 방법(NDIR 방식)을 가장 많이 사용하고 있다. 상기 NDIR 방식은 이산화탄소가 특정파장의 적외선만을 흡수하는 원리를 이용하여 적외선의 흡수 정도를 측정함으로써 이산화탄소 농도를 측정하는 방식이다. 이 장치는 **선택성과 정량성 및 재현성이 우수하다는 장점**이 있다. 그러나 측정을 위해서는 Gas Chamber 역할을 하는 Waveguide 가 필요하며 구성요소들과 필터들의 물리적인 구조 때문에 다른 검출방식 대비 **소형화가 어렵고 가격이 높은 단점**이 있다.

국내 환경부에서의 CO₂ 측정장비의 경우 NDIR 방식에 의한 검출방식만 승인하고 있다.

● SAW 방식 가스센서

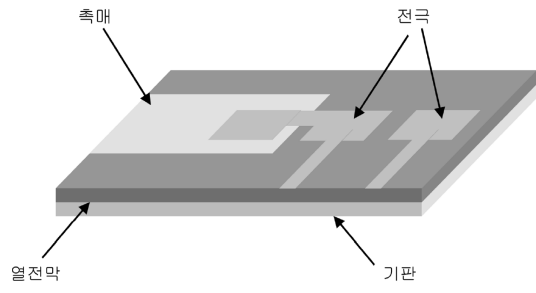
SAW 방식 가스센서는 표면탄성파의 주파수 변화를 이용하는 장치이다[27]. 이는 반도체식 센서에 비해 정밀도가 높은 편이며 재현성이 우수하다. SAW 방식 센서는 압전 기판상에 IDT(interdigitated transducer) 구조의 전극을 형성하여 표면파를 발진시키도록 한 것이다.



그림은 SAW 센서의 구조를 보인 것이다. 이 그림에서 좌측의 IDT에 교류신호를 가하면 이 전기적 신호에 대응하는 기계적 신호가 발생되어 압전기판 표면의 변형에 의한 표면탄성파가 발생한다. 이 탄성파는 표면상을 전파하고 출력 IDT로 진행하게 된다. 출력IDT에서는 기계적 신호를 다시 전기적 신호로 변환시켜 준다.

● 열전방식 가스센서

열전식 가스센서는 촉매층이 가스의 연소막 구실을 함으로써 이 때 발생하는 열을 이용하여 수소 등의 가연성 가스를 검출하는 장치이다. 이 타입의 센서는 전기전도도식 센서에 비해 가연성 가스에 대한 선택성이 양호한 특성을 가진다.

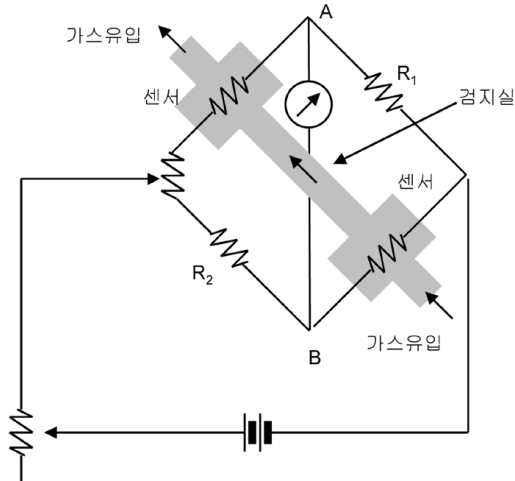


그림은 수소가스 검지를 위한 열전방식센서의 기본구조를 나타낸 것이다.

열전막으로는 SiGe 박막을 이용하고 촉매층으로는 Pt나 Pd를 이용한다. Pt의 촉매층에서 수소의 산화가 일어나며 이 때 발생한 열은 센서의 양 전극사이의 온도차를 유발한다. 이 센서는 실온에서 동작가능하며 100 oC 정도에서 양호한 감도를 보인다. SiGe박막 대신에 열전막으로 Li를 도핑한 NiO를 사용한 수소센서에 대한 보고도 있다[28,29]. Li/NiO 열전센서는 3%의 수소에 대해 최대 6 mV정도의 기전력을 얻을 수가 있다.

● 열전도방식 가스센서

열전도 방식센서는 가스의 열전도도가 가스에 따라특유의 값을 가짐을 이용하는 것이다. 이 방식의 센서로 단일 가스뿐만 아니라 혼합가스의 경우도 검지가능하다. 즉 두 종류의 가스의 혼합비율이 정해지면 열전도도 또한 결정되므로 혼합가스의 종류를 알고 있으면 그 열전도도를 측정하여 혼합비를 알 수 있다.



그림은 열전도방식 가스센서의 구조를 보인 것이다.

$\Delta R = CI^2/K$ 여기서 C는 상수, K는 가스의 열전도율, I는 전류이다.

전류 I를 일정하게 해 두면 브릿지 회로의 단자 AB 사이의 전압을 측정함으로써 혼합가스의 혼합비율을 알 수 있다.

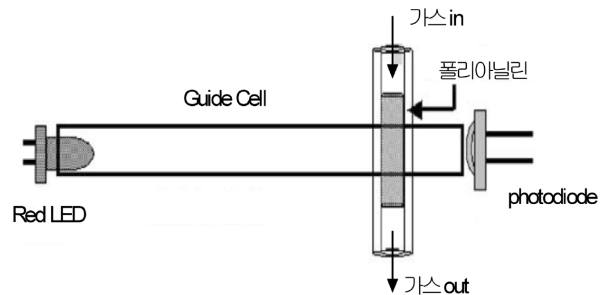
아래 표는 몇 가지 가스에 대한 열전도율을 보인 것이다.

가스명	열전도율 $[K \times 10^{-3} \text{ cal/sec} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}]$	
	0 °C	100 °C
공기	5.8	7.5
H ₂	41.6	53.4
O ₂	5.9	7.6
CO	5.6	7.2
CO ₂	3.5	5.3
NO	5.7	-
SO ₂	2.0	-
NH ₄	5.2	-
CH ₄	7.2	10.9
C ₃ H ₈	3.6	6.3
i-C ₄ H ₁₀	3.3	5.8
CH ₃ OH	3.4	5.5
C ₂ H ₅ OH	-	5.3

● 광학식 가스센서

앞에서 적외선흡수를 이용한 가스센서에 대해 기술한 바 있다. 이 절에서는 가시광선을 이용한 가스센서의 예를 들어 보기로 한다. 가시광을 이용한 광학식 센서의 감지물질로서는 가시광의 투과율이 양호하고 대상가스의 접촉에 의해 투과율이 변화하는 것이 적합하다.

전도성 고분자 물질인 폴리아닐린은 암모니아 가스를 흡착할 때 폴리아닐린 체인 사이에 반발 상호작용력이 생김에 따라 폴리아닐린 전막을 부풀게 한다. 이때 약간의 부피변화가 생기며 이로 인해 투과율이 달라진다.



그림은 가시광 방식 가스 측정장치를 보인 것으로 적색 LED를 광원으로하여 광다이오드로 투과광의 강도를 측정하고 있다. 이 장치를 이용하여 공기 중에서의 출력전압 값과 가스 중에서의 출력전압의 변화율에 따라 농도를 알 수 있다.

● 기타 방식

앞에서 기술한 가스검지방식 이외에도 광섬유를 이용하여 가스농도를 측정하는 방식이 시도되고 있으며 NO_x와 O₃와의 반응에 의해 NO₂가 생성될 때 생기는 발광을 측정하여 가스를 검출하는 화학발광방식과 가열코일을 지나는 가스에 의해 발생하는 이온 전류를 측정하는 열 이온화 방식 등이 있다.