

NO₂ 감지용 SnO₂ 후막소자의 제작 및 특성

손 종 락 · 한 종 수

경북대학교 공과대학 공업화학과
(1997년 2월 6일 접수, 1997년 3월 14일)

Fabrication and Characteristics of SnO₂ Thick Film Devices for Detection of NO₂

Jong Rack Sohn and Jong Soo Han

Dept. of Industrial Chemistry, Engineering College, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received February 6, 1997, Accepted March 14, 1997)

요 약 : NO₂기체의 감지를 위한 sensor의 원료물질로 SnO₂를 사용하였으며 SnCl₄ 용액을 암모니아수로 침전시킨 후 공기중에 하소하여 SnO₂를 제조하였다. SnO₂의 특성을 XRD 및 IR로 연구하였으며 스크린-프린팅법으로 SnO₂후막소자를 제작하였다. 하소온도가 높을수록 SnO₂의 입자의 크기는 결정의 성장으로 증가하였다. 1000°C에서 하소된 SnO₂분말을 가지고 만든 소자를 700°C에서 열처리하여 제작된 SnO₂ 소자는 동작온도 250°C에서 NO₂기체에 대한 우수한 감지특성과 선택성을 나타내었다.

Abstract : SnO₂ as raw material of sensor for NO₂ detection was prepared by precipitating SnCl₄ solution with aqueous ammonia followed by calcining in air. The characterization of SnO₂ was carried out using FT-IR and XRD, and SnO₂ thick film sensor was fabricated by screen-printing method. The particle size of SnO₂ calcined at higher temperature increased due to the growth of crystalline. SnO₂ sensor fabricated by using SnO₂ sample calcined at 1000°C followed by heat treatment at 700°C exhibited excellent sensing characteristics and selectivity for NO₂ gas at the operating temperature of 250°C.

1. 서 론

Taguchi가 1972년 반도체를 이용한 기체 감지소자를 개발한 이후[1], 이에 대한 관심이 증대되고 있다. 공기 중에 존재하는 저농도의 환원성 기체와 유독성 기체를 감지하고자 하는 연구가 SnO₂를 모물질로 하여 다각도로 이루어지고 있다[2~5]. n-형 반도체인 SnO₂는 표면에 흡착된 산소가 CO나 탄화수소 등의 환원성 기체와 반응하여 금속산화물의 전기전도도를 변화시키는 것으로 알려져 있다[6~8]. 일반적으로 질소산화물인 경우 대부분 자동차 엔진등과 같은 고온에서 공기중의 질소와 산소가 결합하여 생성되며 광화학 스모그 등의 대기 오염의 한 원인이 되고 있다. 이와 같은 질소산화물중에는 NO, NO₂, N₂O 등이 있으며, 오늘날 심각한 환경오염의 예방 및 방지 차원에서 대기중에 존재하는 NO_x계 화

합물을 선택적으로 감지하기 위한 많은 연구들이 행하여지고 있다[9~14].

오늘날 우리 생활주변에서 많이 쓰이는 유독가스 및 가연성 기체를 감지하기 위한 소자물질에는 주로 금속산화물 계통의 감지물질을 주로 사용하고 있다. 이와 같은 감지소자들은 외부의 화학량이나 물리량 변화를 소자표면의 전기적 저항의 변화로 감지하여 이를 우리가 쉽게 인식할 수 있는 전기적 신호로 변환하는 기능을 가지고 있다. 반도체 가스감지소자의 제조를 위해 사용되는 대표적인 모물질은 SnO₂와 ZnO이며, 이 중 SnO₂는 각종 기체에 대한 감지효과가 다른 금속산화물에 비해 높고, 동작온도와 다양한 첨가제를 적용함으로써 선택성을 늘일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이 SnO₂는 표면에 NO₂ 가스가 흡착되면 다른 금속산화물인 Fe₂O₃, TiO₂, CoO 등에 비하여 탁월한 감지능을 나타내는 것으

로 알려졌다[15~17].

본 연구에서는 침전법을 이용하여 SnO₂ 미세분말을 제조하고 이 분말을 이용하여 저농도의 NO₂를 감지하는 감지소자를 제조하였다. 또한 이 제조된 분말을 XRD 및 FT-IR 등의 분광학적 분석을 통해 결정성이 감도에 미치는 영향을 조사하고, 그 감도 특성을 조사하였다.

2. 실험

먼저 SnO₂ 미세분말을 얻기 위해서 Aldrich사의 SnCl₄를 사용하여 1N 수용액을 만들고, 이 용액에 pH 값이 7이 될 때까지 0.3 N의 NH₄OH를 서서히 가하여 Sn(OH)₄침전을 얻었다. 이와 같이 얻어진 침전물 중 존재하는 염소이온을 제거하기 위하여 이 침전물을 거름 종이 위에서 증류수로 Cl⁻이온이 검출되지 않을 때까지 씻었다. 그 후 100°C에서 24시간 동안 건조시킨 다음 500°C, 700°C, 900°C, 1000°C 그리고 1100°C에서 각각 3 시간동안 하소하여 SnO₂ 미세분말을 얻었다.

Fig. 1은 후막형 NO₂ 감지소자의 제조공정도를 나타낸 것이다. 침전법으로 얻어진 SnO₂ 미세분말은 입자를 균일하게 하기 위해 약 30분 동안 agate mortar를 사용하여 grinding한 다음 α-terpinol 과 ethylcellulose로 제조된 결합제와 혼합하여 슬러리(slurry)를 만들었다. 스크린 프린팅법을 이용하여 알루미나 기판 위에서 4×4×0.1mm³의 후막을 형성하였다. 이 때 실크스크린은 100 mesh였고, 알루미나기판의 크기는 10×10×0.635 mm³이었다. 제조된 후막을 100°C에서 1시간 동안 건조시킨 후 전기로를 사용하여 공기중에서 각각 700°C에서 1시간동안 열처리를 하였다. 이렇게 해서 제조된 소자표면에 1mm간격의 Au를 진공증착시켜 전극을 형성한 후 특성 측정에 사용하였다. Fig. 2에 알루미나 기판위에 제조된 후막소자의 외형의 계략도를 나타내었다.

소자의 전기적 특성을 측정하기 위하여 밀폐된 상자 안에 소자를 고정시킨 후, 소자와 부하저항을 직렬 연결시켰다. 그 후 소자의 안정화를 위해 300°C에서 1시간 동안 열처리를 한 후, 동작온도에 따른 저항 특성을 조사하고, 피검가스 주입시 부하저항 양단에 나타나는 전압의 변화를 Y-t기록계로 읽어 소자의 저항변화를 측정함으로써 감도특성을 조사하였다. Fig. 3에 제조된 소자의 특성측정 장치를 나타내었다.

제조한 SnO₂ 표면적은 BET 방법에 따라 액체질소온도에서 질소기체의 흡착량을 측정하여 구하였다. 제조된 SnO₂ 특성을 알아보기 위해 Mattson Galaxy-6030E FT-IR spectrometer를 사용하여 시료의 양이 10wt%가

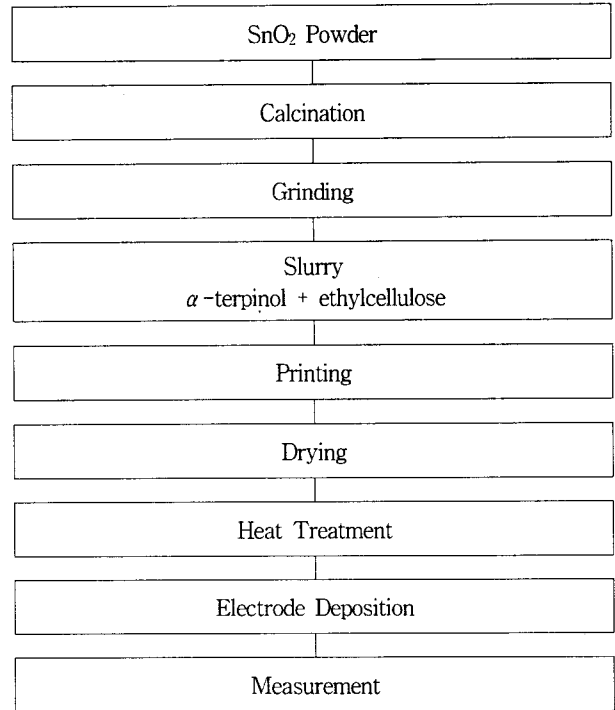


Fig. 1. Fabrication flow chart of thick film sensor.

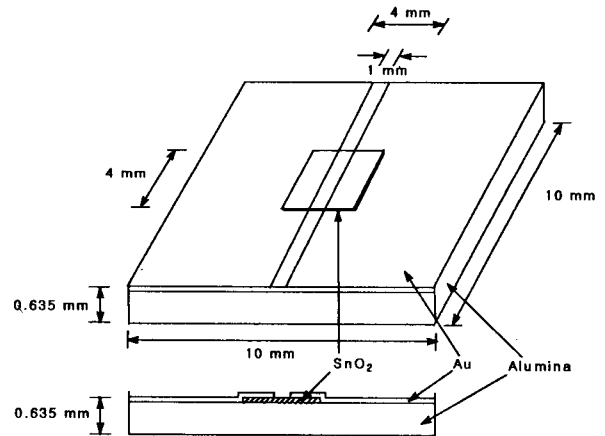


Fig. 2. Schematic diagram of the thick film device.

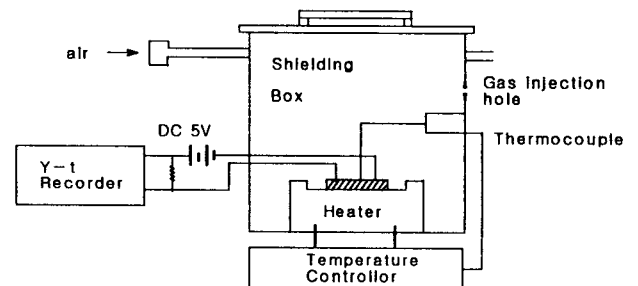


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for the NO₂ detection.

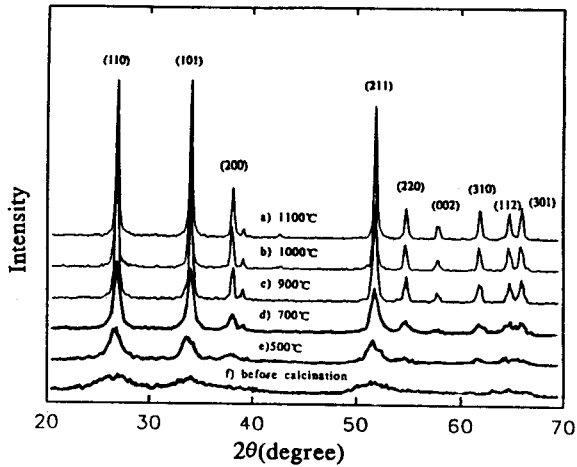


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of SnO₂ calcined at various temperatures.

되게 KBr과 섞어 tablet으로 만든 뒤 4000~400cm⁻¹의 범위에서 적외선 스펙트럼을 얻었다. SnO₂ 결정구조의 변화는 Philips, X' PERT XRD 장치를 이용하여 연구하였으며, X-선 회절(XRD)은 분말법으로 30kV, 20mA에서 Cu target와 Ni filter를 사용하여 2θ 값이 20~70° 범위에서 diffractogram을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SnO₂분말의 특성

SnO₂ 분말의 BET 표면적은 하소온도에 따라 다른 값을 얻었다. 즉 500°C에서 하소된 SnO₂의 표면적은 46.8 m²/g로 나타났으나 하소온도가 높을수록 감소되어 1100°C에서 하소된 시료의 표면적은 5.6 m²/g로 나타났다.

제조된 SnO₂ 시료분말의 하소온도에 따른 결정성을 알아보기 위해 X-선회절 패턴을 얻어 Fig. 4에 나타내었다. 소성하기 전에서는 강도가 거의 나타나지 않다가 소성온도가 증가할수록 강도가 세어진 것을 보아 소성온도가 증가할수록 결정화가 진행됨을 알 수 있다. X-선회절 패턴을 분석한 결과 생성된 결정물질은 tetragonal 구조의 SnO₂였다[18]. Fig. 4에서 나타난 X-선회절 패턴에서 제 1피크인 SnO₂(110)을 확대하여 Fig. 5에 나타내었다. 소성온도가 증가할수록 피크의 상대적인 강도가 증가함을 볼 수 있다. 이로부터 다음의 Scherrer방정식을 이용하여 입자의 크기를 계산하였다 [19].

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

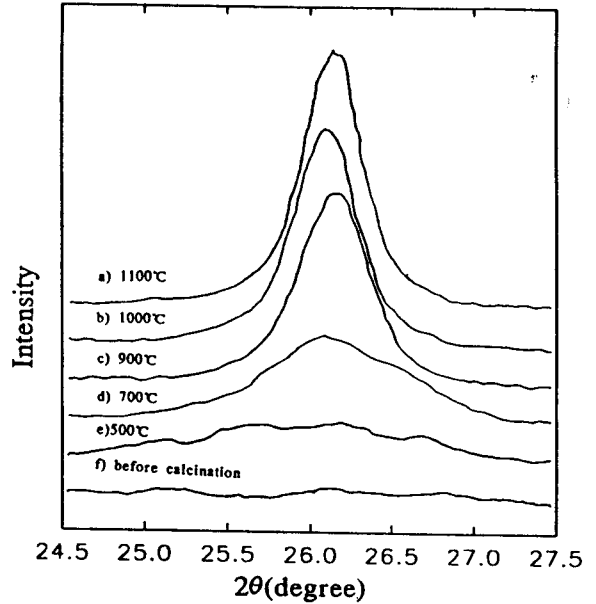


Fig. 5. X-ray diffraction patterns(110 plane) of SnO₂ calcined at various temperatures.

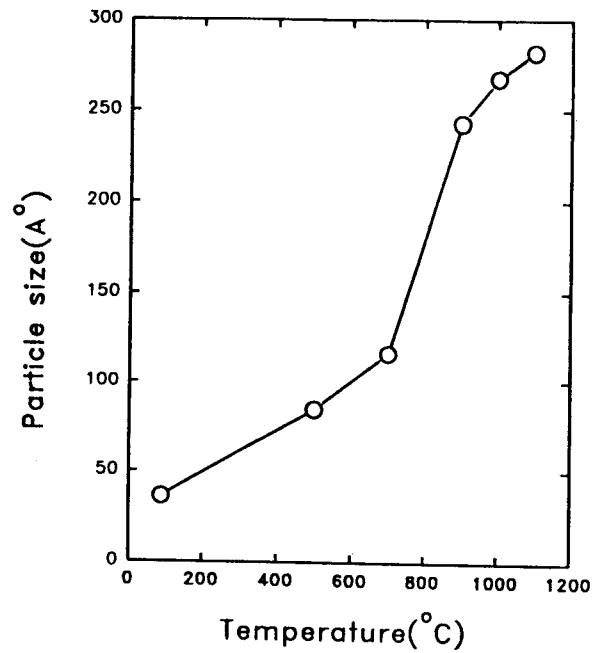


Fig. 6. Particle size of SnO₂ calcined at various temperatures.

여기서 t는 입자의 크기이며 λ = 1.542 Å로 사용한 X-선 파장이며, B는 peak의 half width이고, θ_B는 peak의 2θ 값이다. 이 식으로 계산한 입자크기의 크기를 하소온도의 함수로 Fig. 6에 나타내었다. 이것으로 보아 무소성한 시료보다 1100°C로 3시간 동안 소성한 시료가

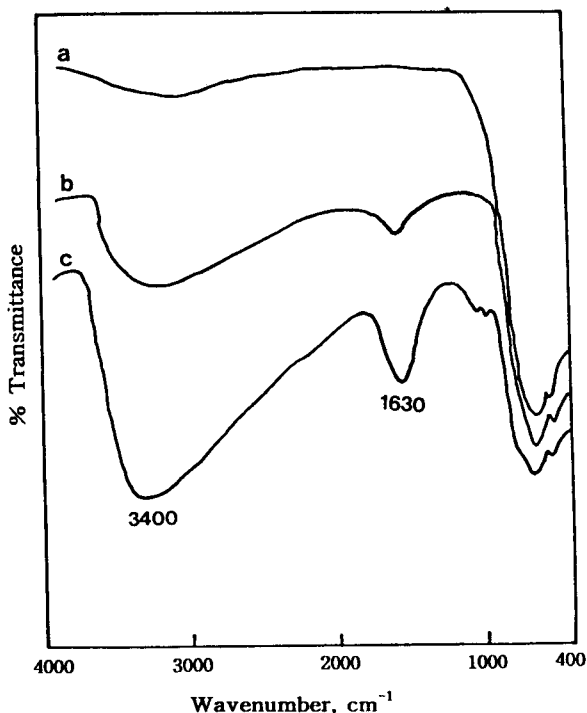


Fig. 7. Infrared spectra of SnO₂ calcined at 1000 °C (a), 500 °C (b), and room temperature (c).

약 5.6배 정도 결정이 더 성장하였음을 알 수 있다.

하소온도에 따른 SnO₂ 시료분말의 IR spectra를 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 하소하지 않은 시료와 500 °C에서 하소한 시료분말의 IR spectra에서 3400 cm⁻¹과 1630 cm⁻¹부근의 피크는 흡착된 물에 의한 O-H 신축진동과 굽힘진동에 의한 것으로 assign된다[20]. 그러나 1000 °C로 하소한 시료분말에서는 이들 peak가 거의 관찰되지 않은 것으로 보아 SnO₂ 표면에 흡착된 물이 거의 탈착된 것으로 생각된다. 630 cm⁻¹부근의 peak는 Sn-O의 진동에 의한 것으로, 소성온도가 증가할수록 피크의 강도가 증가하는 것으로 보아 소성온도가 증가할수록 상대적으로 SnO₂의 양이 더 많이 생성되었음을 알 수 있으며 X-선 회절 패턴의 결과와 잘 일치한다.

3.2. SnO₂소자의 전기적 특성

여러 온도에서 하소한 SnO₂분말로 제작한 소자의 저항-온도 특성을 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 후막소자는 동작온도가 증가함에 따라 250 °C까지는 음저항(negative temperature coefficient resistance) 특성을 나타내다가 250 °C 이상의 온도에서는 다시 양저항(positive temperature coefficient resistance) 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 여기서 250 °C까지 저항이 낮아지는 것은 일

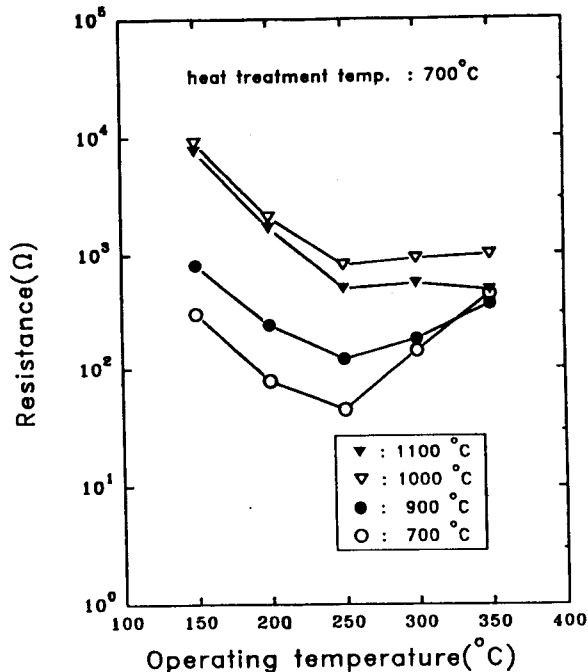


Fig. 8. Electric resistance characteristics of SnO₂ calcined at various temperatures against operating temperature.

반적으로 반도체의 경우 온도가 올라가면 가전자띠(valence band)의 전자가 에너지를 받아 전도띠(conduction band)로 올라가므로 음저항 특성을 나타낸다[21~23].

그러나 SnO₂는 250 °C 부근에서 표면에 흡착된 산소의 일부가 O₂⁻종에서 2O⁻종으로 될 때 부족한 전자를 SnO₂의 전도띠(conduction band)로부터 충당하게 되므로 양저항 특성을 보이는 것이다[24~26]. 그리고 소자의 동작온도 200~350 °C까지의 저항변화폭이 크지 않아 이 동작온도범위 내에서 소자를 제작시 저항오차를 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. SnO₂소자의 감도 특성

소자의 열처리온도 700 °C와 800 °C에 따른 NO₂ 감도 특성을 Fig. 9 및 Fig. 10에 각각 나타내었다. 이때 소자의 동작온도는 150~350 °C까지로 하였으며, 주입한 NO₂ gas의 농도는 각각 5ppm이었다. NO₂ 가스에 대한 감도(sensitivity)는 다음 식과 같이 정의하였다.

$$\text{sensitivity} = \frac{R_g}{R_o} \tag{2}$$

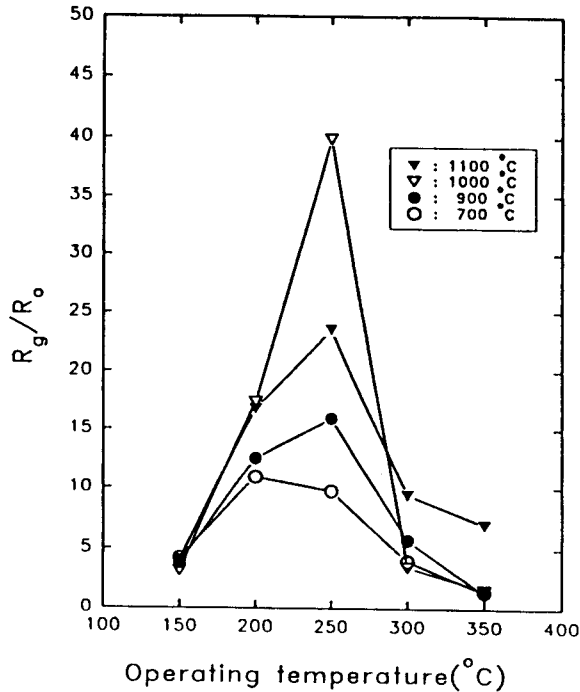


Fig. 9. Sensitivity characteristics of the SnO₂ sensor heat-treated at 700 °C for NO₂ gas.

여기서 R_0 와 R_g 는 공기분위기에서 소자의 초기저항값과 가스주입시 저항값을 각각 나타낸다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 열처리온도가 700°C인 소자의 경우 모든 소자에 대해 NO₂의 감도특성은 소자의 동작온도가 200~250°C일 때가 가장 좋은 감도특성을 나타내었으며, 700°C로 하소한 소자의 경우에는 소자의 동작온도가 200°C일 때 가장 좋은 감도특성을 나타내었다. 그리고 900°C로 하소한 소자의 경우 소자의 동작온도가 200°C와 250°C가 거의 비슷한 감도특성을 나타내다가 1000°C 이상의 하소온도에서는 250°C가 가장 좋은 소자의 동작온도임을 나타내었다. 그리고 1000°C로 하소한 소자의 경우 소자의 동작온도가 250°C일 때 초기저항에 비해 가스주입시 저항증가가 39배정도로 증가하였음을 볼 수 있다. Fig. 10의 열처리온도가 800°C인 소자의 경우 NO₂ 감도특성은 대체로 소자 열처리온도가 700°C인 Fig. 9의 경우와 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있으나, 전반적인 NO₂감도 특성은 소자 열처리온도가 700°C인 소자에 비해 조금 낮음을 알 수 있다.

일반적으로 가스 감지소자의 경우 가스에 대한 응답 시간은 중요한 요소중의 하나이다. Fig. 11은 NO₂ 5ppm 주입시 소자의 시간응답특성을 조사한 것이다. 소자의 동작온도는 250°C로 하였고, NO₂ gas 주입시 반응하여 포화치에 이르는데 약 20초가량이 소요되었으며, 가스를

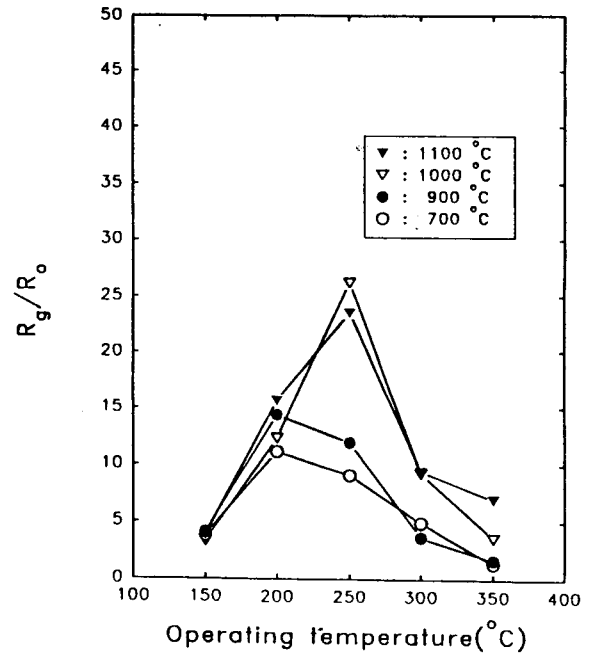


Fig. 10. Sensitivity characteristics of the SnO₂ sensor heat-treated at 800°C for NO₂ gas.

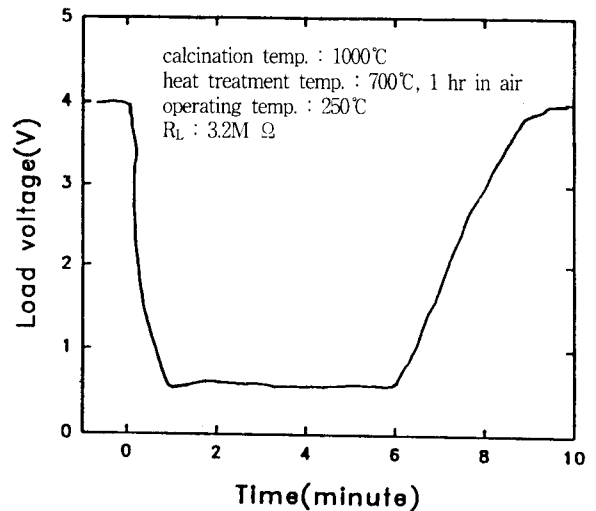


Fig. 11. Time response to NO₂ of the thick film sensor.

배기시킨 후 가스를 주입전의 소자 저항값으로 회복되는데 약 2분 30초가량이 소요되었다.

Fig. 12는 소자의 동작온도에 따른 소자의 회복시간을 나타낸 것이다. 동작온도가 높을수록 가스의 탈착이 쉽게 일어나 회복시간을 줄일 수 있으나, 동작온도가 높은 경우 역으로 감도가 줄어드는 것을 알 수 있다.

Fig. 13은 NO₂와 다른 환원성 gas의 농도에 따른 감도특성이다. 이 때 소자의 동작온도는 250°C로 하였다.

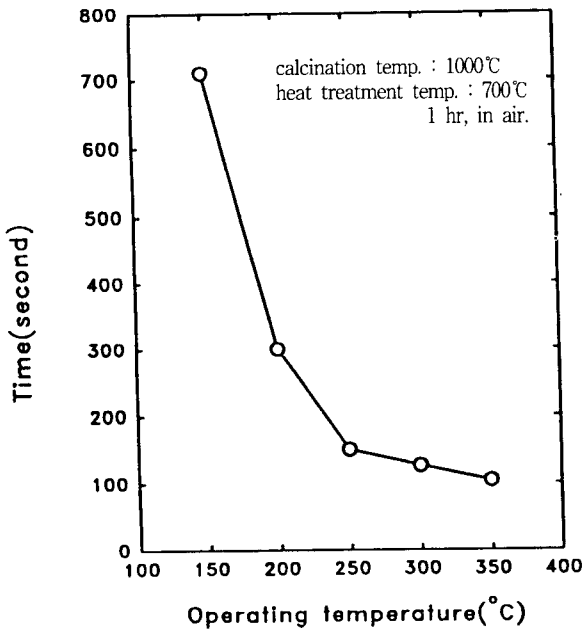


Fig. 12. Recovery time of the SnO₂ sensor against operating temperature.

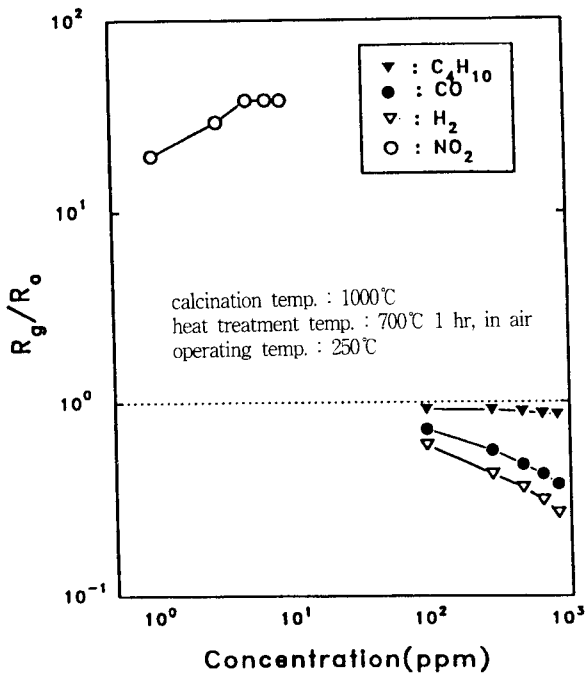


Fig. 13. Selectivity of the SnO₂ sensor for various gases.

n-형 반도체 가스소자인 SnO₂의 경우 산화성 가스인 NO₂에 대해 저항이 증가하는 결핍형 흡착형태로 가스감도 특성을 나타내는데 비해 다른 환원성 가스인 H₂, CO, C₄H₁₀ 등에 대해서는 저항이 감소하는 축척형 흡착

형태의 가스감도 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 그리고 NO₂의 경우 5ppm의 낮은 농도에서도 포화되어 더 이상 저항이 증가하지 않는 것은 주입된 NO₂ gas는 공기중에서는 불안정하여 열역학적으로 안정한 형태의 N₂O로 환원되어 나타나기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

침전법으로 제조한 SnO₂ 미세분말을 스크린 프린팅법을 이용하여 후막형 NO₂감지소자를 제작하였다. 시료분말은 하소온도가 증가할수록 결정성이 증가하였으며, rutile형 tetragonal 결정구조를 나타내었다. FT-IR 분석 결과 소성온도 1000°C 이상에서는 표면에 흡착되어 있던 불순물이 모두 떨어져 나가 안정한 형태의 결정이 형성되었음을 나타내었다. 그리고 저항-온도 특성은 250°C까지는 음저항 특성을, 300°C 이상에서는 양저항 특성을 나타내었다. 하소온도 1000°C, 열처리온도 700°C에서 제작된 후막소자는 NO₂가스에 대하여 초기저항에 비해 39배 정도가 증가한 높은 감도특성을 나타내었으며, 소자의 최적동작온도는 250°C였다. 또한 SnO₂ 후막소자는 NO₂가스에 대해 우수한 선택성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. T. Taguchi, U. S. patent., 3, 696(1972).
2. W. Mokawa, D. Kohl, and G. Heiland, *Sensors and Actuators*, **8**, 101(1985).
3. K. Eguchi, J. S. Cauhane, C. Lucat, and J. J. Videau, *Sensors and Actuators*, **17**, 319(1989).
4. Z. Weixin and Z. Lingjuan, *Sensors and Actuators*, **19**, 177(1989).
5. K. D. Schierbaum et al., *Sensors and Actuators*, **1**, 171(1989).
6. G. S. V. Coles and G. Williams, *Sensors and Actuators*, **3**, 7(1991).
7. J. R. Anderson and M. Boudact: "Catalysis Science and Techology" 3, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York(1982).
8. B. C. Sales et al., *Surf. Sci.*, **112**, 272(1981).
9. H. S. Talor and G. Ogden, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 1178(1934).
10. S. J. Elvoich et al., *Zhur. Fiz. Khim.*, **13**, 1961, 1775 (1939).
11. J. Benard and A. E. Smith, *Proc. Roy. Soc.*, A177,

- 62(1940).
12. R. H. Rube, *J. Chem. Phys.*, **27**, 496(1957).
 13. D. A. Dowden, *J. Chem. Soc.*, 242(1950).
 14. M. J. D. Low and H. A. Taylor, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 138(1957).
 15. Z. M. Jarzebski and J. P. Marrton, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 199(1976).
 16. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley and Sons, New York, 517-521(1982).
 17. G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, and P. Nelli, *Sensors and Actuators*, B2, 79(1992).
 18. I. Yagi and S. Kaneko, *Chem. Lett.*, 2345(1992).
 19. 韓鳳熙, "X線回折의 基礎", 東明社, 231-234(1991).
 20. N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberly "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 1964.
 21. H. Ogawa, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2022 (1981).
 22. E. W. Thornton and P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **71**, 461(1975).
 23. A. Raccanelli and A. Maddalena, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 425(1976).
 24. E. R. S. Winter, *J. Chem. Soc.* 1522(1954).
 25. T. I. Barry and F. S. Stone, *Proc. R. Soc. London*, 255A, 124(1960).
 26. R. Glemza and R. J. Kokes, *J. Catal.*, **3**, 156(1979).