Indium 첨가된 SnO₂ 후막형 가스센서의 특성

유 일[†] · 이지영

동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소

Characteristics of Indium Doped SnO₂ Thick Film for Gas Sensors

Il Yu[†] and Ji-Young Lee

Department of physics, Dong-eui University, Convergence of IT Devices Institute Busan

(2010년 7월 2일 접수 : 2010년 7월 26일 최종수정 : 2010년 7월 26일 채택)

Abstract Indium doped SnO₂ thick films for gas sensors were fabricated by a screen printing method on alumina substrates. The effects of indium concentration on the structural and morphological properties of the SnO₂ were investigated by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscope. The structural properties of the SnO₂:In by X-ray diffraction showed a (110) dominant SnO₂ peak. The size of SnO₂ particles ranged from 0.05 to 0.1 μ m, and SnO₂ particles were found to contain many pores, according to the SEM analysis. The thickness of the indium-doped SnO₂ thick films for gas sensors was about 20 μ m, as confirmed by cross sectional SEM image. Sensitivity of the SnO₂:In gas sensor to 2000 ppm of CO₂ gas and 50 ppm of H₂S gas was investigated for various indium concentrations. The highest sensitivity to CO₂ gas and H₂S gas of the indium-doped SnO₂ thick films was observed at the 8 wt% and 4 wt% indium concentration, respectively. The good sensing performances of indium-doped SnO₂ gas sensors to CO₂ gas were attributed to the increase of oxygen vacancies and surface area in the SnO₂:In. The SnO₂:In gas sensors showed good selectivity to CO₂ gas.

Key words SnO₂, In, Sensitivity, CO₂, H₂S.

1. 서 론

최근 환경문제에 대한 관심이 날로 높아짐에 따라 환경 오염원의 측정 및 제어에 대한 연구가 매우 활발히 전개되고 있다.¹⁾ CO₂는 CH₄ 및 NO_x와 더불어 지구온난화의 주원인으로 꼽힐이 용이하지가 않고, 화학적으로 매우 안정한 무색무취의 기체로서 연소설비, 화학공정, 자동차 운행 및 기타 생산 활동 등 그 배출원이 매우 다양하고 배출량이 증가하고 있어 이를 측정 및 제어할 필요성이 높아지고 있다.²⁻³⁾

지금까지 소개된 CO₂ 가스센서용 가스 감지 물질은 SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃ 등이 있으며, 그 중에서도 SnO₂는 가장 많이 연구되어진 감지물질이다. SnO₂ 가스센서의 제작 공정은 대체적으로 잘 확립되어 있으며, 최근 연구는 주로 소형, 저 전력, 집적화 센서의 제조등에 집중되어 있다. 그러나 일반적으로 센서에 사용되는 산화물은 화학 반응성이 그다지 높지 않기 때문에 화학 반응성이 작은 기체 성분에는 그대로 적용하기 어려운 경

향이 있다.^{4,5)}

이러한 문제를 해결하기 위하여 SnO₂ 가스센서의 경우, Cu, Pd, Pt, Ru 등의 촉매가 연구되어 왔다. 그러나 SnO₂ 센서에서 촉매로 Indium에 대한 연구는 현재 미비하다. 따라서 본 연구에서는 가스 센서의 모물질로 SnO₂를 후막으로 제조하고, Indium 농도 변화에 따른 SnO₂:In 가스 센서를 제작하여 상온에서 CO₂가스와 H₂S 가스에 대한 감도 특성을 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 SnO₂:In 가스센서 제조 공정도를 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용한 출발 물질은 감지물질로 SnO₂ (Kojundo, 99.9%), 촉매물질로 In₂O₃ (Dae jung, 98%)을 사용 하였다. 촉매가 부착된 SnO₂는 증류수 400 ml에 SnO₂ 분말을 넣어 교반 시킨 후, 증류수 200 ml에 In 농도를 0~12 wt% 변화시켜 교반된 SnO₂에 첨가 하였다. 그리고 충분히 교반된 용액에 암모니아수를 약 2~3방울 정도 넣어 pH를 약 7에 맞추고 실온에서 10분정도 교반 하여 제조하였다. 제조된 분말은 80°C에서 8시간 건조 후, 500°C에서 30분 하소하여 SnO₂:In 분말을 얻었다. 후막

[†]Corresponding author
E-Mail : 0324yu@deu.ac.kr (I. Yu)

Fig. 1. Fabrication process for SnO₂:In gas sensor.

용 페이스트는 제조된 분말과 PVA를 4:6으로 혼합하여 제조하였다. 센서 소자용 기판은 1.5 mm × 1.5 mm × 0.1 mm의 알루미늄 기판을 사용하였다. 전극은 Pt와 Ag를 혼합하여 알루미늄 기판위에 스크린 프린팅 하여 80°C에서 3시간 동안 건조한 후, 간격이 0.2 mm인 마스크로 노광하여 세척 후 550°C에서 8시간 동안 열처리 하였다. 가스센서는 전극위에 감지막 SnO₂:In을 스크린 프린팅 후, 80°C에서 30분 건조 하여 후막 소자를 제작 하고, 소결 온도 600°C에서 3시간 열처리하였다.

가스센서용 SnO₂:In의 결정구조와 입형은 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社)와 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Gun Scanning Electron Microscope System, FE-SEM)등을 이용하여 측정 하였고, 가스 감도는 CO₂가스 2000 ppm, H₂S 가스 50 ppm을 흘려 감응 특성을 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 본 연구에 사용된 알루미늄 기판위에 형성된 전극 패턴(a)과 전극 위에 감지물질을 스크린 프린팅 한

Fig. 3. XRD of SnO₂:In powder for various In concentration; (a) SnO₂ JCPDS, (b) In 0wt%, (c) In 4wt%, (d) In 8wt% and (e) In 12wt%.

후의 SnO₂:In 가스센서(b)를 나타낸 것이다. 단면 SEM으로 측정한 알루미늄 기판위에 감지물질의 두께는 약 20 μm였다.

Fig. 3은 촉매인 In 농도변화에 따른 XRD 패턴 결과이다. JCPDS와 비교 했을 때, In의 농도 변화에 관계없이 SnO₂의 (110), (101), (211) 방향의 피크는 정확하게 rutile 구조의 tetragonal상이 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 XRD 피크의 세기는 촉매인 In의 농도가 12 wt%에서 가장 높은 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 In 농도변화에 따른 SEM 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 In를 첨가하지 않은 열처리 전 SnO₂ 분말, (b), (c), (d) 그리고 (e)는 In 농도를 0~12 wt% 변화시켜 500°C에서 열처리한 SnO₂ 분말의 SEM 측정 결과

Fig. 2. Structure of SnO₂:In gas sensor (a) electrode pattern and (b) sensing film.

Fig. 4. SEM images of SnO₂:In powder for various In concentration; (a) SnO₂ JCPDS, (b) In 0wt%, (c) In 4wt%, (d) In 8wt% and (e) In 12wt%.

Fig. 5. Sensitivity of SnO₂:In sensor to 2000 ppm CO₂ gas for various In concentration.

이다. Fig에서와 같이 모든 입자는 미세조직이 많은 기공을 포함하고 있었으며, In의 농도가 증가함에 따라 SnO₂ 입자의 크기는 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. SEM으로 확인한 SnO₂:In의 평균 입자 사이즈는 In을 첨가하지 않은 경우 약 0.05 μm였고, In을 첨가한 경우, 약 0.1 μm였다.

Fig. 5는 In 농도변화에 따른 SnO₂:In 가스센서의 CO₂ 가스 2000 ppm에 대한 감도 변화를 나타낸 것이다. 본 실험에서 감도는 Ra/Rg로 정의 하였다. Ra는 공기중에서의 저항, Rg는 가스를 흘려준 후의 저항을 나타낸다.

그림에서와 같이 CO₂ 가스에 대한 SnO₂:In 후막 센서의 감도는 In의 농도가 8 wt% 까지는 감도가 증가하다 12 wt% 에서는 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. SnO₂ 모물질에 촉매 In₂O₃을 첨가하게 되면 다음과 같은 반응이 일어나게 된다.

In을 첨가할 경우 SnO₂ 표면에서 미량의 In³⁺가 Sn⁴⁺에 치환하게 된다. 따라서 감지 물질내에 전자 농도가 감소하게 되어 저항이 증가하게 된다. 여기서 V_o은 lattice oxygen vacancies를 나타내고, O_o는 interstitial oxygen을 나타낸다. 이것들은 SnO₂ 표면에서의 산소 흡·탈착을 높여 가스 감도를 향상시킬 수 있다.⁶⁾ 따라서 In을 첨가한 SnO₂ 가스센서의 경우 V_o와 O_o이 증가하게 되어 산소의 흡·탈착을 높여 감도가 향상된 것으로 생각된다.

Fig. 6. Sensitivity of SnO₂:In sensor to 50 ppm H₂S gas for various In concentration.

또 다른 감도 향상 원인으로 앞서 언급한 것과 같이 반응할 수 있는 입자 표면적의 증가가 원인일 수 있다. 또한 In의 농도가 8 wt% 이상에서 감도 감소는 In 분자 간의 응집이 일어나 전자가 산화물 내부로 주입되지 못한 것이 원인이라 생각된다.

Fig. 6은 In 농도변화에 따른 H₂S 50 ppm에 대한 감도를 나타낸 것이다. CO₂ 가스와 H₂S 가스에 대한 감도가 반대로 나타났다. H₂S 가스의 경우 센서의 저항값은 감소하여 감도가 1이하로 나타났다. 일반적으로 감도가 1이하인 경우 감도는 측정값이 낮을수록 좋고, 이 때 R_g 저항값은 크게 감소함을 의미한다. 즉, 저항값의 변화가 크다는 것은 감도가 높다는 것을 의미한다. 따라서 SnO₂:In 가스센서에서 H₂S에 대한 감도는 In의 농도가 4 wt% 첨가된 경우 가장 높게 나타났다. 그리고 In의 농도가 4 wt% 이상 첨가된 경우, 감도는 약간 가파르게 감소하기 시작하였다. 이 같은 결과는 촉매로 작용한 In이 CO₂가스 보다 H₂S가스에서 더 낮은 농도에서 반응이 활성화되기 시작하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5와 6에서 보듯이 In 농도에 따른 가스 감도를 비교하였을 때, CO₂ 가스에 대한 감도는 In 농도에 관계 없이 H₂S 감도 보다 더 높은 것을 확인 할 수 있었다.

따라서 SnO₂:In 가스센서용 감지물질은 H₂S 가스 보다 CO₂ 가스에 대한 선택성이 우수하였다.

4. 결 론

SnO₂:In 가스센서를 알루미늄 기판위에 스크린 프린팅 하여 준비하였다. In 농도변화에 따른 XRD 패턴 결과, JCPDS와 비교 했을 때, In의 농도 변화에 관계없이 SnO₂의 (110), (101), (211)방향의 피크는 정확하게 rutile 구조의 Tetragonal 상이 나타남을 확인할 수 있었다. SEM 결과, 모든 입자는 미세조직이 많은 기공을 포함하고 있었으며, In의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기가 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 가스 감도 측정 결과, CO₂ 가스는 In을 8 wt%, H₂S 가스는 In을 4 wt% 첨가한 경우 감도가 가장 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부(정보통신산업진흥원), 부산광역시 및 동의대학교의 지원을 받아 수행된 연구결과임. (08-기반-13, IT특화연구소: “부산IT융합부품연구소” 설립 및 운영)

참 고 문 헌

1. K. H. Yun, J. W. Kim, G. H. Rue, J. S. Huh, J. Kor. Sens. Soc., **15**(5), 309 (2006).
2. J. S. Kwak, S. D. Choi, D. D. Lee, J. Kor. Sens. Soc., **11**(4), 218 (2002).
3. K. S. Yoo, T. S. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **38**(12), 1180 (2001).
4. K. P. Seong, D. S. Choi, J. H. Kim, J. H. Moon, T. H. Myoung, B. T. Lee, Kor. J. Mater. Res., **10**(11), 778(2000) (in Korean).
5. J. Y. Kim, B. G. Kim, S. H. Choi, J. G. Park, J. H. Park, Kor. J. Mater. Res., **20**(4), 223 (2010) (in Korean).
6. K. H. Yoon, H. Y. Lim, C. H. Kwon, D. H. Yun, S. R. Kim, H. K. Hong, K. C. Lee, Kor. J. Mater. Res., **8**(9), 813(1998) (in Korean).