한국대기환경학회 2002 추계학술대회 논문집
Proceeding of the 34th Meeting of KOSAE (2002)
Korean Society for Atmospheric Environment

2D3) 반도체 금속산화물을 이용한 NH_3센서의 제조에 관한 연구
Research about manufacture of NH_3 sensor that use semiconductor metal oxides

김한수 · 김선태 · 이철효[1] · 김헌[2] · 한상도[3]
대전대학교 환경공학과, [1](주)오이코스 기술연구소, [2]명지대학교 세라믹화학공학부
[3]한국에너지기술연구원 대체에너지연구부

1. 서 론

최근 인간의 생활환경에 존재하는 유해가스 및 대기환경에 대한 관심이 고조되면서 환경유해가스를 손쉽게 감지할 수 있는 센서의 필요성이 중요하게 인식되고 있다. 그 중 암모니아 가스는 생활환경 내에 존재하는 악취성분일 뿐만 아니라 냉각기의 냉매로 사용되는 가스로써 대기 중 배출허용농도가 50ppm으로 알려져 있다. 또한 최근에는 식품가공, 화학공업, 화력발전소, 의학적 진단분야, 자동차 배출가스 제어 및 공업기술분야에서 암모니아의 사용이 증대되고 있으며, 이에 따라 낮은 농도의 암모니아 가스를 검지할 수 있는 센서의 필요성이 크게 확대되고 있다. 이러한 암모니아 가스의 존재 및 유출 여부를 감지할 수 있는 고감도, 저가형의 가스센서는 주로 n형 산화물 반도체 감지물질의 저항변화를 이용한 센서가 주로 연구되고 있으며, 반도체 암모니아 센서의 기본재료는 ZnO, SnO_2, WO_3, In_2O_3, TiO_2 및 Ga_2O_3 등의 금속산화물이 이용되고 있다.

1992년 Maekawa 등은 WO_3 모물질에 Au가 첨가된 감지물질을 이용하여 저농도의 암모니아 가스에 높은 감도를 갖는 암모니아 센서를 보고하였으며, 1993년 Takao 등은 모물질인 MgO에 In_2O_3가 첨가된 감지물질층 위에 촉매층을 형성한 이층 구조의 센서를 제안하여 수백 ppm의 암모니아에 대한 감지특성을 조사하였다. 또한 Nanto 등은 스퍼터링 법으로 형성한 ZnO 박막을 감지막으로 이용하여 암모니아 가스에 의해 감지막 저항이 증가하는 현상을 보고하여 암모니아 가스센서로서의 가능성을 제시한 바 있으며, 1995년 Sberveglieri 등은 In이 도핑된 ZnO 박막센서를 제작하여 250℃의 동작온도에서 1~10ppm의 암모니아 가스를 검지할 수 있음을 보고하였다. 그러나 이러한 대부분의 연구는 센서의 감도 향상에 관한 부분만을 언급하였지만, 최근에는 센서의 감도뿐만 아니라, 센서의 선택성 및 반응속도에 대한 연구도 진행되고 있다.

이에 본 연구에서도 암모니아 검지를 위한 몇몇 센서를 제작하여 센서의 감도, 선택성 및 반응속도 등의 특성을 고찰하였다. 센서제작에 사용된 금속산화물과 촉매류는 ZnO, WO_3, MoO_3, In, Au 및 Pd 등이며, 이들 물질을 적절히 조합하여 암모니아 검지에 탁월한 센서를 제작하였다.

2. 연구 방법

2.1 다꾸치법에 의한 실험계획법

다꾸치법에 의한 실험계획은 센서 제작시 센서의 감응특성을 저하시키는 주요요인의 영향력을 극소화하여 센서의 성능저하를 최소화하자는 것이다. 일반적으로 센서 제작시 센서의 성능에 영향을 주는 요인은 무수히 많지만, 본 연구에서는 센서 제작에 사용되는 금속산화물과 촉매류의 종류, 시료의 전처리, 바인더의 종류 및 소성조건에 따른 영향만(총 7개의 인자)을 고려하여 실험을 계획하였다. 단 각 인자에 대한 수준은 2개로 하였다.

결국, 이 문제는 인자가 7개이고 수준이 2개인 실험으로 모든 실험에 대한 경우는 2^7=128회가 된다. 이와 같이 필연적으로 많은 수의 시행착오적인 반복실험이 수반되겠지만, 본 연

Table 1. Experiment variables

인 자	수준 1	수준 2
A. 모물질	ZnO	WO_3
B. 촉매류	Au	Pd
C. 첨가물 I	×	MoO_3
D. 첨가물 II	×	In
E. 시료 전처리	×	O
F. 바인더 종류	D.W.	PVA
G. 소성조건	550 ℃	700 ℃

구에서는 실험의 수를 최소한으로 줄여 실험의 효율성을 극대화할 수 있는 다꾸치(Taguchi) 실험계획법을 적용해 보았다. 즉 128회의 실험을 직교배열법에 의한 다꾸치법을 이용하면 단 8회의 실험으로 최적의 센서제작 조건을 얻게 된다. 표 1에 7개의 인자와 각 수준을 간단히 나타내었다.

2.2 센서의 성능평가

제조된 센서소자의 평가를 위하여 가스공급부, 챔버 및 측정부로 이루어진 장치를 구성하였다. 챔버는 40×25×18(cm^3)의 크기이며, 전동식 syringe pump (0.8ℓ)를 이용하여 표준가스를 원하는 농도로 희석하여 챔버로 주입하는 batch형으로 구성하였고, 센서소자의 작동온도는 spot thermometer (Minolta, IR-0506C)로 측정하였다. 또한 터미널에 연결된 센서의 전극과 히터는 DC power supply와 연결되어 인가전압을 조절할 수 있게 하였다. 센서표면에서의 반응으로 인한 전기적인 변화는 data-logger를 통하여 컴퓨터에 실시간으로 전송되며, 저장된 전기적인 profile은 센서의 감도, 반응속도 및 회복속도 등의 결과로 추출된다. 아래의 그림 1에 전체적인 시스템의 회로도와 data-logger를 통해 컴퓨터로 저장되는 profile을 간단히 나타내었다.

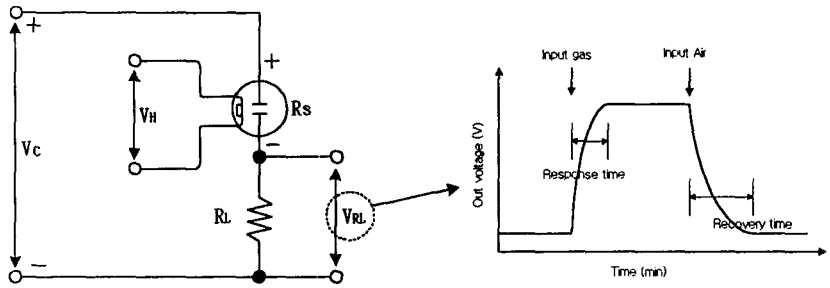

Fig. 1 Schematic diagram of basic circuit and response profile.

3. 결과 및 고찰

다꾸치 실험계획법에 의한 특성치는 센서의 감도 비교를 통하여 가능할 것으로 판단된다. 먼저 센서의 감도는 연구자에 따라 다양하게 적용되지만, 가장 많이 적용되는 계산방법은 가스와의 반응전·후의 센서 값의 비(Ro/Rs)로 표현한다. 그러나 그림 2에서처럼 동일한 5번의 반복실험에서 센서의 초기출력 조건에 따라 센서의 감도값이 상당한 차이를 나타내고 있다. 따라서 기존의 감도 계산 방법은 많은 오차를 포함하고 있으며, 새로운 감도평가방법을 고찰해야할 것으로 판단된다.

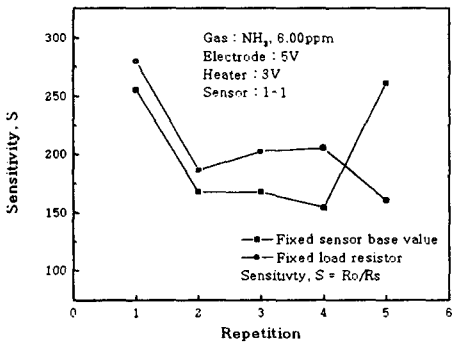

Fig. 2 Change of sensitivity by repetition experiment.

사 사

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

C. Imawan, etc, "Gas-sensing characteristics of modified-MoO_3 thin films using Ti-overlayers for NH_3 gas sensors", Sensors and Actuators B 64, pp. 193~197, 2000.

V. Romanovskaya, etc, "A study of sensing properties of Pt- and Au-loaded In_2O_3 ceramics", Sensors and Actuators B 56, pp. 31~36, 1999.

P. Lauque, etc, "Electrical properties and sensor characteristics for NH_3 gas of sputtered CuBr films", Sensors and Actuators B 59, pp. 216~219, 1999.

김선태, 환경시스템공학, 동화기술, pp. 151~158, 1995.