

반도체식 가스센서의 감지 특성에 미치는 촉매구조의 영향

Effect of catalyst configuration on sensing properties of semiconductor gas sensor

홍성제, 한정인, 광민기, 장현덕, 김철수*

(Sung-Jei Hong, Jeong-In Han, Min-Gi Kwak, Hyun-Duk Jang, Chulsoo Kim)

Abstract

촉매 구조에 따른 반도체식 가스센서의 가스 감지 특성이 고찰되었다. 촉매로는 Pd를 사용하였고, 0.5 ~ 10wt%의 다양한 농도로 약 15nm 크기의 SnO₂ 분말에 도핑, 가스센서를 제작하였다. 또한 열처리 온도를 500 ~ 600℃로 다르게 하여 각 촉매 구조에 따른 특성의 변화를 관찰하였다. 그 결과 가스 감지 특성은 열처리 온도가 높을수록 감지 특성이 향상되었고, Pd 농도가 5wt%에서 감도가 0.65로 좋은 감지 특성을 나타내었다. 5wt% Pd가 도핑된 가스센서는 2시간 동안 400℃에서 aging 후에도 감도 값이 안정된 우수한 특성을 나타내었다.

Key Words : gas sensor, nano powder, sensitivity, catalyst

1. 서 론

최근 나노 산화주석 분말을 이용한 반도체식 가스센서의 제작이 많이 시도되고 있다. 이러한 방식의 가스센서는 모물질과 가스와의 반응에 의한 산화주석의 저항 변화의 원리를 응용한 것이다 [1]. 이러한 반도체식 가스센서에 나노 산화주석 분말을 적용할 경우 입자의 크기와 표면적에 따라 가스에 대한 감도와 반응시간이 영향을 받기 때문에 가스센서의 성능이 크게 변화할 수 있다. [2]. 또한 반응 온도를 낮추기 위해 Pd 등 촉매를 도핑하는데 도핑 농도 및 열처리 온도 등에 따라 성능이 영향을 받을 수 있다 [3]. 특히 나노가스센서에 있어 촉매형태 및 농도 등 구조에 의한 입자 크기, 표면적, 결정상 등 감지막의 구조는 가스감지 특성을 좌우하는 중요한 요인이다. 본 연구에서는 최적화된 성능의 나노가스센서 제작을 위하여 가스감지 후막의 촉매구조가 가스센서의 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서는 RARE사에서 제작한 나노급 산화주석 분말을 이용하여 다양한 구조의 촉매를 제작하였다. 촉매 제작시 저온촉매도핑법[4]을 이용하여 상용 분말에 300℃ 이하의 온도에서 Pd를 0.5, 1, 3, 5, 7, 10wt%의 다양한 농도로 도핑, 감지물질 및 감지후막을 제작하였다. 제작된 감지후막을 300, 500, 550, 600℃의 온도로 각각 열처리하여 촉매의 형태를 관찰하였고, 특성을 평가하여 최적의 조건을 선택하였다. 나노 분말과 감지물질의 입자 크기, 표면적 및 결정상 등은 각각 HRTEM, BET 및 XRD 방법으로 분석되었다. 그 후 감지후막을 이용하여 크기 2×2mm의 나노가스센서를 제작하였다. 제작된 센서의 감지 후막을 FESEM으로 관찰하였고, 500 ~ 10,000ppm의 CH₄ 가스를 이용하여 각 센서의 가스감지 특성을 평가하였다. 감도는 3,500ppm에서 측정된 저항값을 1,000ppm에서 측정된 저항값으로 나눈 R₃₅₀₀/R₁₀₀₀으로 나타내었다. R₃₅₀₀/R₁₀₀₀값이 낮을수록 저항변화가 큰 것이므로 감도가 향상되는 것을 의미한다.

전자부품연구원 E-mail: hongsj@keti.re.kr

* (주) 센트로텍 E-mail: ckim58@dreamwiz.com

3. 결과 및 고찰

3.1 가스 감지층의 촉매 구조 분석

원료 분말을 HRTEM으로 관찰한 결과 그림 1에 나온 것과 같이 분말의 입도는 평균 15nm 이었다. 이러한 분말의 표면적을 측정한 결과 표면적은 약 41m²/g 이었다. 분말의 결정구조를 XRD 방법으로 분석한 결과 그림 2에 나온 것과 같이 대부분 정방형의 SnO₂로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이러한 원료분말로 나노급 감지물질층을 제작하기 위해 저온촉매도핑법을 적용한 결과, 도핑 후 분말의 표면적은 40m²/g으로 공정에 따른 입자 크기 및 표면적의 변화가 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

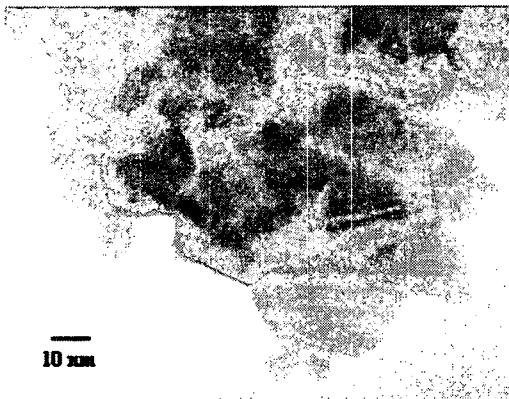


그림 1. SnO₂ 나노 입자의 HRTEM 관찰
Fig. 1. HRTEM observation of SnO₂ nanoparticle

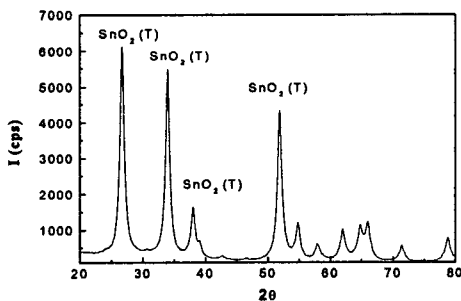


그림 2. SnO₂ 나노 입자의 XRD 분석
Fig. 2. XRD analysis of SnO₂ nanoparticle

이러한 나노급 감지물질로 가스 감지 후막을 제

작하였고, 600℃로 열처리 후 감지막의 입도를 FESEM으로 관찰하였다. 그 결과 그림 3에서와 같이 입자의 크기가 약 10 ~ 20nm 정도로 SnO₂ 원료분말에 비해 거의 성장하지 않음을 볼 수 있다. 이로써 나노급 초미세 입자로 구성된 가스 감지 후막을 제작할 수 있었다.

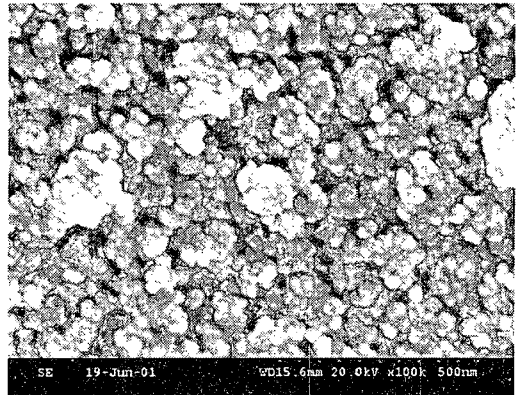
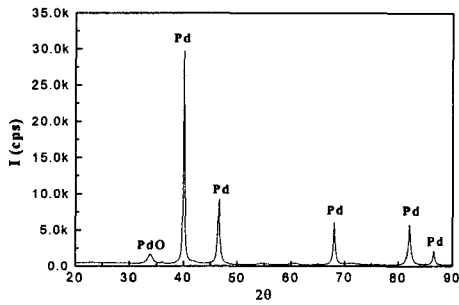
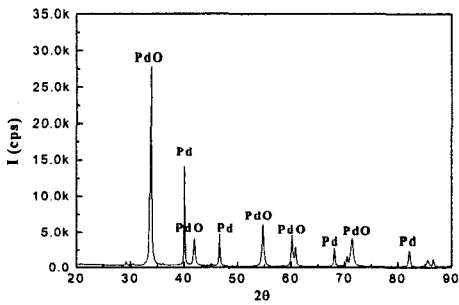


그림 3. Pd 촉매가 도핑된 가스 감지 후막의 FESEM 관찰
Fig. 3. FESEM observation of thick film layer doped with Pd catalyst for gas detection

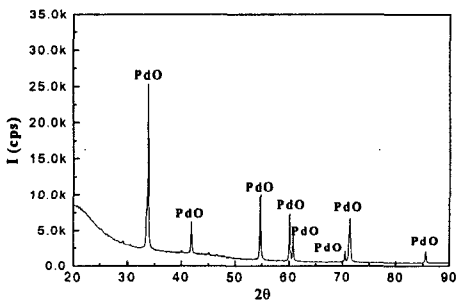
가스와 반응하는 촉매의 감지 기구는 가스 감지 후막의 촉매 형태의 영향을 받는다 [5]. 촉매의 형태가 산화물인지 또는 금속인지에 따라 가스 감지 기구는 각각 Fermi energy 제어와 spill-over 기구로 달라질 수 있다. Fermi energy 제어 기구는 촉매 표면에서 산소와의 반응에 의해 SnO₂ 나노 입자의 계면 에너지가 낮아지는 원리를 이용한 것이다. 산화물 형태의 촉매와 가스와의 반응시 이러한 Fermi energy 제어 기구가 작용한다. 반면에 금속 상태의 촉매는 spill-over 기구의 지배를 받는다. 이 때 산소보다는 수소가 입자간 계면 에너지 및 저항을 낮추고 이로써 가스를 감지하게 된다. 따라서 300, 500 및 600℃에서 각각 열처리한 Pd 촉매의 형태를 XRD 방법을 이용하여 분석하였다. 그 결과 그림 4에서와 같이 300℃에서 열처리한 경우 대부분이 금속 형태의 Pd였고 소량의 PdO peak이 검출되었다. 그러나 온도가 상승함에 따라 PdO의 peak가 급격히 증가하였고, 600℃로 열처리한 결과 모두 PdO peak가 검출되었다. 분석 결과로부터 Pd가 도핑된 가스센서는 500℃ 이상에서 열처리할 경우 주로 Fermi energy 제어 기구의 지배를 받는 것으로 추정할 수 있다.



(a) 300°C에서 열처리된 Pd



(b) 500°C에서 열처리된 Pd



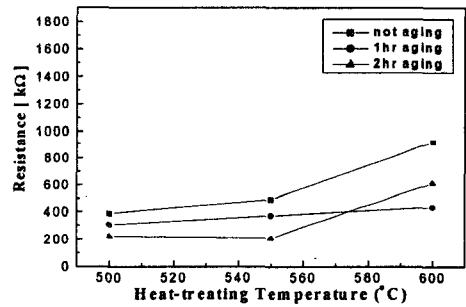
(c) 600°C에서 열처리된 Pd

그림 4. 열처리 온도별 촉매의 XRD 분석
Fig. 4. XRD analysis of catalyst according to the temperature of heat-treatment

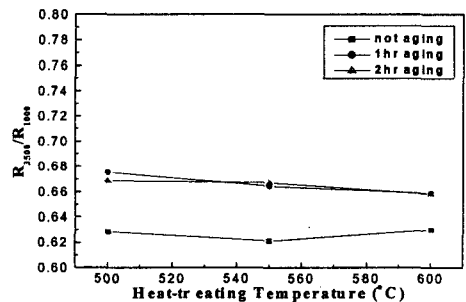
3.2 열처리 온도별 가스 감지 특성

이러한 가스 감지 후막의 촉매 구조와 가스 감지 특성과의 관계를 고찰하기 위해 촉매에 영향을 미칠 것으로 예상되는 열처리 온도 및 Pd 촉매 도핑 농도를 다양하게 하여 나노 감지 물질 및 가스 센서를 제작하였고, 이를 이용하여 가스감지 특성

을 비교하였다. 우선 열처리 온도의 영향을 살펴보기 위해 Pd 촉매의 농도가 5wt%인 감지 물질을 기판에 인쇄 후 500 ~ 600°C의 온도로 열처리하였다. 그 후 감지 후막의 초기저항을 측정된 결과 그림 5의 (a)에서 보는 것과 같이 열처리 온도가 증가할수록 초기 저항이 증가하였다. 이는 열처리 온도가 증가할수록 산화물 촉매의 비율이 높아지면서 저항이 증가하는 것으로 추정된다. 감지 후막의 가스 감지 특성은 그림 5의 (b)에서와 같이 열처리 온도 증가에 따라 감도가 향상되었다. 이는 감지 후막의 초기 저항과 관련이 있는 것으로 보인다. 즉, 초기 저항이 높을수록 저항의 변화 비율이 증가하면서 감지 특성이 향상되는 것으로 추정된다. 따라서 이후 모든 가스센서 시편들은 600°C에서 열처리되었다.



(a) 열처리 온도별 초기저항



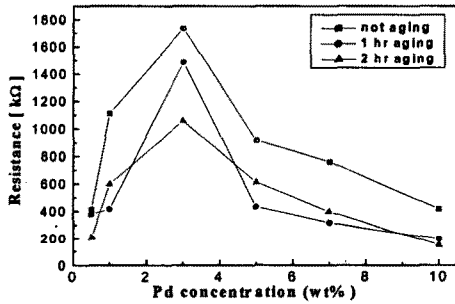
(b) 열처리 온도별 감지특성

그림 5. 나노가스센서의 열처리 온도별 초기 저항 및 감지특성

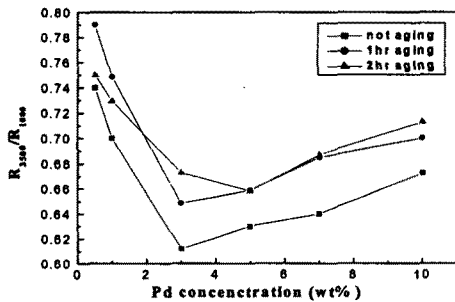
Fig. 5. Initial resistance and sensitivity of nano gas sensor according to the temperature of heat-treatment

3.3 촉매 농도별 가스 감지 특성

그 후 Pd 농도에 따른 감지 후막의 가스 감지 특성을 측정, 비교하였다. 우선 Pd 농도에 따른 나노가스센서의 초기저항을 측정하였다. 그 결과 그림 6의 (a)에서 보는 것과 같이 3wt%까지는 Pd 농도에 따라 저항값이 증가하다가 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 가스에 대한 감지 특성은 그림 6의 (b)에서와 같이 3wt%까지 감도가 급격히 증가하다가 그 이상에서는 서서히 감소하는 추세를 보였다. 이러한 현상도 센서의 초기 저항이 높을수록 가스와 반응시 저항 변화의 폭이 증가하여 센서의 감지 성능이 향상되는 것으로 추정된다. Pd 농도에 따른 감지 특성을 측정할 결과 5wt% Pd를 도핑한 센서의 경우 2시간을 aging 하여도 감지 특성 값이 0.65를 계속 유지하는 안정된 성능을 나타내었다.



(a) Pd 촉매 농도별 초기저항



(b) Pd 촉매 농도별 감지특성

그림 6. 나노가스센서의 Pd 촉매 농도별 초기저항 및 감지특성

Fig. 6. Initial resistance and sensitivity of nano gas sensor according to the concentration of Pd catalyst

4. 결론

본 연구에서는 Pd 촉매 구조에 따른 반도체식 나노 SnO₂ 가스센서의 가스 감지 특성이 고찰되었다. 가스 센서의 열처리 온도에 따른 감지 특성의 변화를 관찰한 결과 열처리 온도가 높을수록 감지 특성이 향상되었다. 또한 Pd 농도를 5wt%로 도핑한 나노가스센서의 감지 특성은 0.65로 가장 좋은 값을 나타내었고, 2시간 동안 400℃에서 aging 후에도 감지 특성 값이 안정된 우수한 성능을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] G. Blaser et al, "Nanostructured semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to precolation effect", Physica A, Vol. 266, p. 218, 1999
- [2] C. Xu et al, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements", Sensors and Actuators B, Vol. 3, p. 147, 1991.
- [3] M. Schweizer-Berberich et al, "The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO", Sensors and Actuators B, Vol. 31, p. 71, 1996.
- [4] Sung-Jei Hong et al, "Low temperature catalyst doping for nanophase gas sensor", Proceedings of International Sensor Conference, p. 47, 2001.
- [5] S. R. Morrison et al, "Selectivity in semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators, Vol. 12, p. 425, 1987.