

SnO₂계 가스 센서의 안정성 향상을 위한 산화물의 첨가 효과

The effect of additive on SnO₂ gas sensor for improving stability

박광목*, 민봉기**, 최순돈**, 남효덕***

(Kwang-Mook Park, Bong-Ki Min, Soon-Don Choi, Hyo-Duk Nam)

Abstract

SnO₂ powders were prepared by precipitating Sn(OH)₄ from an aqueous solution of SnCl₄ · 5H₂O, pH 9.5. The effects of stability and sensitivity of SnO₂ thick film sensors added with various amounts, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ have been investigated. It is shown that the 3wt% Al₂O₃ or SiO₂ can improve the stability of SnO₂ gas sensor at an operating temperature of 350 °C.

Key Words : SnO₂ gas-sensor, Sensitivity, Stability, Methane gas

1. 서 론

최근 환경문제에 대한 관심이 날로 높아짐에 따라 환경측정 및 제어에 대한 연구가 매우 활발히 전개되고 있다. 특히 가스센서는 주로 가연성 또는 독성 가스를 조기에 감지하여 신속한 대응을 하기 위한 수단으로써 그 동안 여러 가지 검출 방법을 이용한 수많은 가스 센서가 연구 개발되었다. 현재 국내외의 가스센서의 시스템 기술 및 감지 성능은 상당한 수준에 있다고 보여지나, 가스센서의 안정성은 아직 상용하는 수준에 이르지 못한 것으로 판단되어 지며 현재 국내의 우수한 업체에서도 해결을 하지 못하고 있는 실정이다. 이러한 이유는 시스템 및 감도의 향상에 관한 연구에 너무 집중되어 있었기 때문으로 생각된다. 최근 가스센서 시장은 규모의 확대뿐만 아니라 고성능, 고안정성에 대한 사회적 요구 또한 절실하다. 현재 도시가스 사용과 차량용 연료 등 생활용 에너지로 사용이

날로 증가되고 있는 실정이다. 특히 탄화 수소계 가스 중에서 LNG(liquified natural gas) 및 LPG(liquified petroleum gas)는 전국 대부분의 도시, 산업현장 및 야외에서 쓰이고 있으며 이로 인해 야기되는 가스 폭발, 오염, 질식 등의 치명적인 사고를 초래하고 있다. 그러나 대부분의 대규모 가스사고는 가스 경보기가 설치되어 있으나 센서의 불안정한 감응으로 인해 사고가 발생한다고 보고되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 가스센서 자체의 고성능, 고신뢰성의 가스센서 개발이 절실히 요구되어 진다.

본 연구에서는 가스폭발 사고나 가스오염 등의 사고로 인한 여러 가지 측면의 재해를 미연에 방지하기 위한 고성능, 고신뢰성을 가지는 안정성 있는 센서를 개발하고자 한다. 모물질인 SnO₂에 산화물인 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂를 첨가하여 제작된 센서의 초기 저항의 안정화 거동과 장기 안정성, 감도에 관한 연구를 수행하였다.[1]

2. 실험

2.1 실험 방법

그림1은 소자 감응 물질의 제조공정을 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용한 출발 원료 물질은 99.8%, 순정 화학, SnCl₄ · 5H₂O, 99.8%, 순정 화학, SiO₂, 99.8%, 순정 화학, Al₂O₃, 99.8%, 순정 화학,

* : 영남대학교 전자공학과
(경북 경산시 대동 214-1,
Fax : 053-813-8230
E-mail : sp2474@hotmail.com)
** : 영남대학교 재료 금속 공학부
*** : 영남대학교 전기 전자 공학부

ZrO₂ 99.8%, 순정 화학, TiO₂ 이다. 먼저 순도가 높고 미세한 분말의 모물질을 얻기 위해 공침법으로 SnO₂를 제조하였다. 공침법에 의한 미세 분말의 제조공정을 그림1에 나타내었다. 용매로는 탈이온수를, 침전제로는 NH₄OH(덕산 화학, FG, 한국)를 사용하였다. 먼저 SnCl₄·5H₂O를 준비된 탈이온수와 수용액을 만든 후 자기 교반기로 강하게 교반하면서 NH₄OH를 서서히 가하여 pH 9.5로 공침시켰다. 여과 시 소자의 감도에 영향을 주는 것으로 알려진 Cl⁻기를 증류수로 제거하였으며, 여과 후 AgNO₃ 용액을 이용하여 AgCl 침전 반응을 통해 염소기의 잔존 여부를 확인하였다. 세척된 침전물은 공기 중에서 110℃로 36시간 건조하였고, 이후 얻어진 SnO₂ 미세분말에 입자 성장 억제제로 알려진 Ca를 산의 형태로 이온화 시켜 함께 첨가하고, 촉매로 알려진 Pd를 2wt%로 고정하여 첨가하였다. SnO₂-0.1wt%Ca-2wt%Pd를 이하 모물질(M-SnO₂)이라 정의 한다. SnO₂ 모물질에 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂량을 1~3 wt% 첨가하여 불밀로 혼합 하였다. 하소온도는 시차 열분석 결과 흡, 발열 반응이 없는 600℃로 2시간 하소 후 분쇄하여 미세분말을 제조하였다.

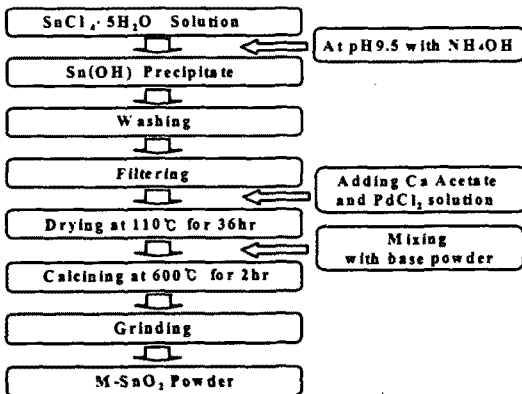


그림 1. 미세분말 제조 공정도.
Fig. 1. Flow chart for preparing M-SnO₂-mixed powder.

소자의 제조는 일반적인 후막 공정을 사용하였다. 공침법으로 제조된 M-SnO₂ 미세분말과 유기 바인더(ethylene glychol)을 혼합하여 페이스트를 만들어 후막센서를 위한 페이스트를 제조하였다. 센서 소자용 기판으로는 3.5mm × 5 mm, 두께 0.25 mm의 Al₂O₃ 기판을 사용하였고, 전극은 백금 Pt

페이스트를 사용 하였다. 전극위에 인쇄된 감지막은 넓이 3mm × 4 mm, 두께 50 μm 되도록 인쇄용 마스크와 기판사이의 거리등을 조절하면서 조건을 일정하게 하였다. 스크린을 한 후에는 상온에서 1차 건조 후 110℃로 2차 건조시켜 후막 소자를 제작하고, 110℃로 건조하여 700℃~800℃의 온도로 1시간 열처리하여 소자를 제조하였다.^{[2][3]}

2.2 측정

제작한 센서 소자를 그림2에 나타낸 gas chamber에 장착하여 특성을 측정하였다. 측정용 가스는 5000 ppm농도로 CH₄를 사용하였다. 센서의 동작 온도는 350℃범위에서 습도는 68% 이내로 조절하여 각각 감도를 측정하였고, 초기 저항 및 장기 안정성 거동을 측정하였다.

감도의 정의는 청정 공기 중의 저항(Ra)과 특정 농도의 가스 중에서 저항(Rg), 공기 중의 저항최고(Rh), 감도는 (Rs=Ra/Rg)로 정의 하였다. 동작 온도에 따른 가스 감응 측정을 위해서 히터에 인가되는 전압을 변화시켜 온도를 조절하였으며 소자의 온도는 적외선 온도계(Minolta-0510F)를 사용하여 측정하였다.

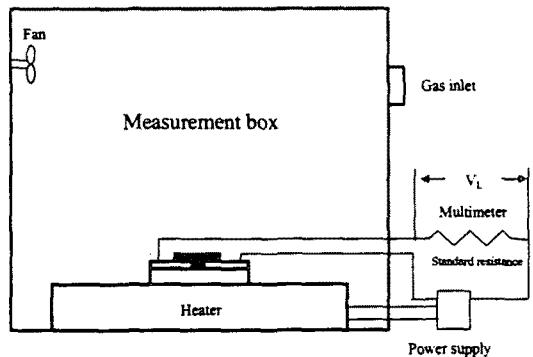


그림 2. 측정 장치도.
Fig. 2. Schematic diagram for measurements of gas sensing characteristics.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 스크린 프린팅한 후막의 단면 사진으로 약 50μm의 비교적 균일한 후막이 형성되어 있음을 보여주고 있다.

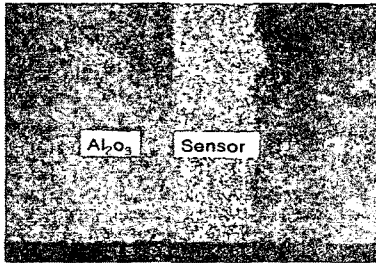


그림 3. 후막의 전자 현미경 단면 사진.
 Fig. 3. Cross section of M-SnO₂ thick film on the alumina plate.

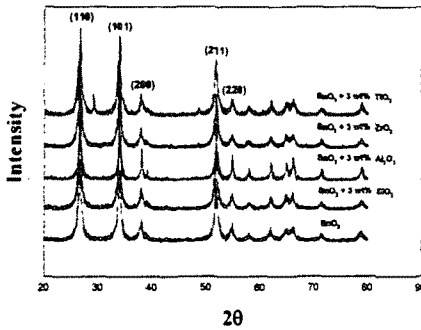


그림 4. 600°C 2시간 하소한 M-SnO₂ 분말의 X-선 회절모양.
 Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the various M-SnO₂ powder calcined at 600°C for 2hr.

그림 4는 600°C로 2시간 하소한 3 wt% M-SnO₂ 분말의 X-선 회절모양이다. 그림에서와 같이 SnO₂모물질이 하소되어 결정화가 잘 되었음을 보여 주고 있다.

그림 5는 SnO₂ 모물질에 산화물을 3 wt%를 첨가한 각 조성별 초기 저항 변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 Al₂O₃를 첨가한 조성이 초기 저항의 안정화가 가장 빨리 이루어 졌으며 SiO₂를 첨가한 소자도 비교적 빠른 초기 저항의 안정화 특성을 나타내었다.

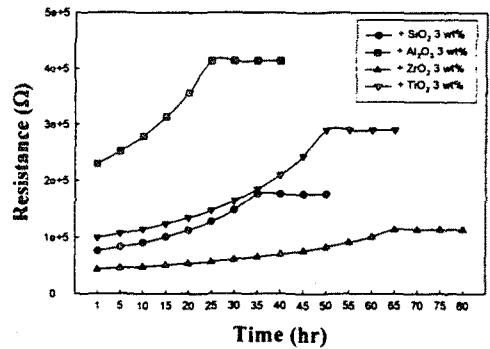


그림 5. 조성별 초기 저항 거동.
 Fig. 5. Resistance behavior of various M-SnO₂ sensors sintered at 750°C for 1hr.

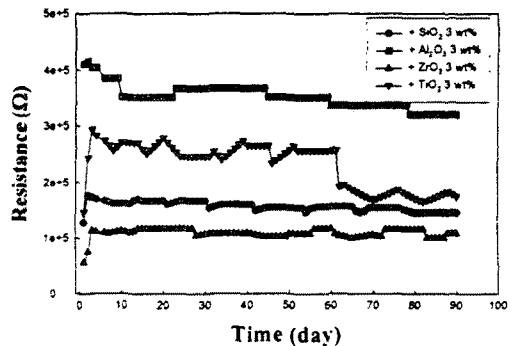


그림 6. 각 조성별 장기 거동.
 Fig. 6. Long-term resistance behavior of various M-SnO₂ sensors sintered at 750°C for 1hr.

그림 6은 SnO₂ 모물질에 다양한 조성의 산화물을 첨가하여 제작된 센서 중에서 750°C, 1시간 열처리된 소자의 장기 안정화 거동 특성을 나타내었다. 장기 저항 변화에서도 Al₂O₃와 SiO₂가 비교적 안정된 거동을 나타내었다. 특히 Al₂O₃가 저항이 높고 안정된 거동을 나타내는 것은 Al₂O₃가 산소 공공을 감소시켜 높은 저항과 빠른 초기 안정화 및 장기 안정성에 영향을 주어 그림과 같은 거동을 나타내는 것으로 생각된다.^{[4][5][6][7]}

표 1에서는 각 조성별 감도를 나타내었다. 표에서와 같이 모물질에 TiO₂를 3 wt% 첨가한 소자가 750°C에서 가장 높은 감도를 나타내고 있다. 모물질에 ZrO₂를 첨가한 소자는 다른 조성을 첨가한 소자와 달리 800°C에서 가장 높은 감도를 나타내

고 있다. SiO₂를 첨가한 소자는 소결온도의 변화에 따라라도 감도 변화가 크게 나타나지 않았다.

Table 1. Sensitivity of various M-SnO₂ sensors as a funtion of sintring temperatures.

조성	열처리 온도	700℃	750℃	800℃
	Sample ① SiO ₂ - SnO ₂ sensor	1 wt%	1.64	1.93
	2 wt%	2.46	2.83	3.15
	3 wt%	2.82	3.34	3.51
Sample ② Al ₂ O ₃ - SnO ₂ sensor	1 wt%	1.22	1.5	1.35
	2 wt%	2.08	2.74	2.17
	3 wt%	2.58	4.46	2.88
Sample ③ ZrO ₂ - SnO ₂ sensor	1 wt%	1.35	1.69	1.83
	2 wt%	2.42	2.8	3.31
	3 wt%	3.4	3.96	4.22
Sample ④ TiO ₂ - SnO ₂ sensor	1 wt%	2.02	2.33	2.32
	2 wt%	3.74	4.5	4.19
	3 wt%	4.62	6.44	5.44

4. 결 론

SnO₂ 모물질에 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂를 1~3 wt%를 첨가하여 제작된 가스센서의 안정성에 관한 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 감도는 모물질에 첨가한 조성 중에서 TiO₂를 3 wt%를 첨가하여 800℃에서 1시간 열처리한 소자가 가장 우수 하였다.

(2) 초기안정화 거동 실험의 경우 모물질에 SiO₂와 Al₂O₃를 첨가하여 750℃에서 1시간 열처리한 소자가 가장 우수하게 나타내었다.

(3) 센서의 장기 안정성 실험에서는 모물질에 SiO₂와 Al₂O₃가 첨가된 소자가 우수한 안정성 특성을 나타내었다.

이상으로 조사된 특성으로 미루어볼 때 바인더로서 작용이 되는 SiO₂와 Al₂O₃가 같이 조합을 이룰 때 더욱 우수한 결과가 예상된다.

참고 문헌

- [1] 김 영 해, "가스센서와 그 응용", 기전연구소, p1-3, 1992.
- [2] W. Hagen, R.E. Lambrich and J. Lagois, "Semiconducting Gas Sensor", Adv. Solid State Phys., 23, 259, 1983.
- [3] U. Weimar, K. D. Shierbaum and W. Göpel, "Pattern arognition Methods for Gas Mixture Analysis: Application to Sensor Arrays Based upon SnO₂", Sensors and Actuators, B1, 93 1990.
- [4] The Journal of the Korean Insitufue of "Elecfrical an Electrionic Material Engineers", vol.7, No.5, p437-445, 1994.
- [5] K. Takahata, "Tin Dioxide Sensors Development and Application" in Chem. Sensor Technology, vol.1, p39, edited by T. Seiyama, Elseviered, New York, 1988.
- [6] Z.M. Jarzrbski, "Oxide Semiconductors", p252, Pergamon Press, Oxford, (1972).
- [7] K. Danabe, T. Seiyama et.al, "金屬酸化物과 複合酸化物", p 129, 강담사, 동경, 1978.