

Pd 도핑에 따른 SnO₂ 나노선 가스센서의 감도 특성 개선

김연우, 권순일, 박승범, 이석진, 정태환, 양계준, 임동건, 박재환, 김홍오*
충주대학교 첨단과학기술대학 전자공학과

The Improvement of Sensitivity Characteristics of Pd doped SnO₂ Nanowire Gas Sensor

Yeon Woo Kim, Sun Il Kwon, Seung Beom Park, Seok Jin Lee, Tae Hwan Jung, Kea Joon Yang, Dong Gun Lim,
Jae Hwan Park, Hong Oh Kim*

Department of Electronic Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea.

Abstract : SnO₂는 n형 반도체로써 3.6 eV의 큰 밴드갭을 가지는 물질로 CO와 NO_x 가스에 좋은 감도를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 문헌에 따른 일반적인 SnO₂ 가스센서는 후막이나 벌크형태로 제작되었다. 근래에는 가스감응체가 SnO₂ 나노선 형태인 가스센서가 활발한 연구 중에 있다. 본 논문에서는 기판 위에 서로 분리된 전극 패턴에 Au를 촉매로 하여 네트워크 구조로 된 SnO₂ 나노선이 합성되었다. 제작된 가스센서에 Pd 도핑에 따른 영향을 알아보기 위하여 1.8 mM의 Pd 용액(PdCl₂·xH₂O 3 mg + H₂O 10 ml)을 이용하여 센서에 도핑하였다. 측정 시스템에서 NO₂ 가스에 대한 센서의 특성을 분석한 결과 도핑하지 않은 SnO₂ 센서보다 20%정도의 감도가 개선되었다.

Key Words : SnO₂ nanowire; Gas sensor; Palladium;

1. 서 론

현대사회의 급격한 발전으로 연료의 사용량이 증가해 일반 공장과 가정 난방, 자동차 배기가스에서 CO, NO_x 같은 유해가스들의 발생이 증가하고 있다. 이러한 유해가스들은 인간에게 해로울 뿐만 아니라, 환경오염의 주된 요인으로 유해가스 배출허용기준이 엄격해짐에 따라 가스센서의 검출 능력과 처리 시스템의 기술개발이 필요하여 최근 활발한 연구가 진행되고 있다. 유해가스를 검출하는 가스센서 중 반도체식 가스센서는 간단한 공정상 제조와 저렴한 가격 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 반도체 나노선 기반의 소자는 다양한 조성을 구현할 수 있고, 광학적 특성을 포함한 다양한 전자기적 특성을 얻어낼 수 있는 장점들을 가지고 있어 산업적으로 구현하기 위해 국내외적으로 많은 관심을 갖고 있다[1].

따라서 본 연구에서는 기존의 네트워크 구조로 된 SnO₂ 나노선 가스센서를 이용해 센서의 보다 좋은 특성을 얻고자 감응체인 SnO₂ 나노선에 소량의 Pd를 도핑하여 NO₂에 대한 특성개선을 연구하였다[2].

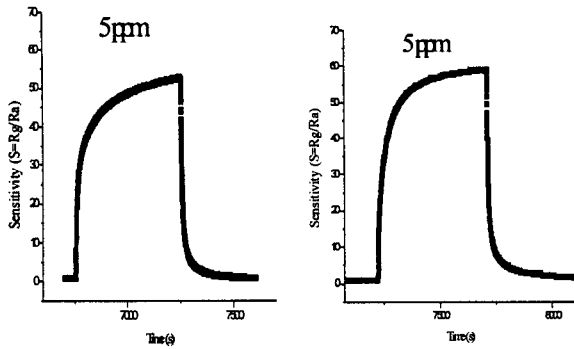
2. 실험

실험에 사용할 센서제작을 위하여 리소그래피 공정으로 두 전극의 크기가 3 x 3 mm², 전극 간격이 10 μm인 샘플을 제작하였다. E-beam evaporator와 DC sputter를 사용하여 만들어진 샘플 위에 Ti (500 Å), Pt (3000 Å), Au (30 Å)를 순차적으로 증착하고 마스크로 사용한 PR 제거를 위해 lift-off 하였다. 제작된 샘플에 감응체인 SnO₂ 나노선을 성장시키기 위해 석영관 내부를 진공펌프로 배기하고 유입되는 Ar 양과 밸브의 개폐를 제어하여 공정압력

1 Torr를 맞추고, O₂ 가스분위기에서 SnO₂ 나노선을 금속 열산화법으로 성장시켜 전극을 네트워크 구조로 연결시켰다. 합성 후 센서의 넓은 전극 위에 Au wire를 부착한 후 가스 감응 특성을 측정하였다. 가스 측정 장치의 전체적인 가스 유량은 Air 500 sccm으로 고정하고 NO₂는 Air와 혼합하여 농도를 5 ppm으로 하였다. 가스 감응 특성은 200℃ 온도에서 충분한 시간으로 센서에 대한 안정화를 시킨 후 Air와 NO₂의 유입에 따른 저항 값을 측정하였다. Air에서의 저항 값을 R_a, NO₂에서의 저항 값을 R_g라고 할 때 감도 (S, sensitivity)는 R_g/R_a로 나타내고, 반응 및 회복 시간은 90% 지점과 10% 지점까지 시간 변화로 나타내었다. 측정 결과의 정확한 데이터를 얻기 위해 측정을 끝낸 샘플에 1.8 mM의 Pd 용액(PdCl₂·xH₂O 3 mg + H₂O 10 ml)을 [3] 마이크로 피펫을 이용하여 센서의 SnO₂ 나노선 위에 도핑한 후 가열로에서 460℃ 온도로 1시간 동안 열처리를 통해 Cl 성분을 제거하고, 가스 감응 특성의 변화를 측정하기 위해 같은 방법으로 센서를 측정 하였다.

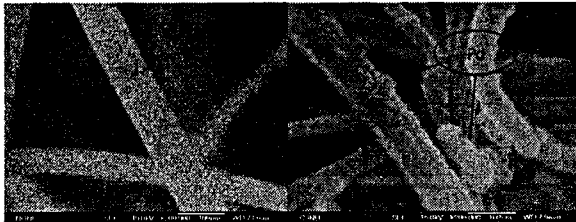
3. 결과 및 고찰

200℃의 온도에서 NO₂ 5 ppm이 유입되었을 경우 Pd가 도핑되기 전과 후의 센서의 감도, 반응 및 회복시간을 측정 한 결과를 그림 1에 나타내었다. 도핑되기 전의 경우에는 감도가 52, 반응시간 187초, 회복시간 47초의 상태를 나타내었으며 도핑 된 경우에는 감도 59, 반응시간 145초, 회복시간 64초의 데이터를 나타내었다. 두 센서의 초기 저항은 낮았으며, 안정성도 좋게 나타났다. 이는 Pd가 도핑 된 센서가 도핑되기 전의 센서에 비해 감도가 개선 되었음을 알 수 있다. 또한 반응 시간 면에 있어서도 그림 1과 같이 개선 된 것을 알 수 있다.



(a) 도핑 전 (b) 도핑 후
그림 1. NO₂ 가스에 대한 감도, 반응 및 회복시간 비교

본 연구에서 Pd가 도핑된 센서가 도핑되지 않은 센서보다 감도가 개선된 이유는 첫째, 그림 2의 SEM 이미지에서 나노선에 붙어 있는 Pd를 볼 수 있고, 그림 3의 EDS 분석에서 SnO₂ 나노선에 Pd 성분의 피크가 검출됨을 알 수 있다. 일반적으로 표면적/부피비(Surface to volume ratio)가 크면 반응성이 증가하는데 SEM 이미지에서 나타난 Pd의 영향으로 표면적이 넓어지게 된다[4].



(a) 도핑 전 (b) 도핑 후
그림 2. SnO₂ 나노선 SEM 이미지

둘째, 촉매로써 SnO₂에 첨가된 Pd는 200℃부터 PdO의 산화물 상태로 전이가 일어나고 SnO₂보다 일함수가 큰 PdO로 전자가 이동한다. 이 때문에 Pd가 첨가된 SnO₂ 나노선은 공기 중에서 순수한 SnO₂보다 더 높은 저항 값을 가진다. 또한 촉매 입자 표면에 흡착된 가스가 촉매 표면에서 활성화되거나 해리 되어 산화물 반도체의 표면으로 이동한다. 즉, Pd는 Fermi energy control 효과와 Spillover 효과를 동시에 보인다[5]. 이와 같은 센서가 갖는 장점으로 기존의 센서에 간단한 방법으로 센서 감도 특성을 향상시킬 수 있다는 특징이 있다. 마이크로 피펫으로 Pd 용액을 도핑 함으로써 센서의 구조변경을 하지 않아도 비교적 간단한 방법으로 감도를 높일 수 있다는 것이다. 이에 Pd가 도핑된 센서는 NO₂ 가스 검출에 있어서 감도 특성 개선이 효과가 있음을 말해준다.

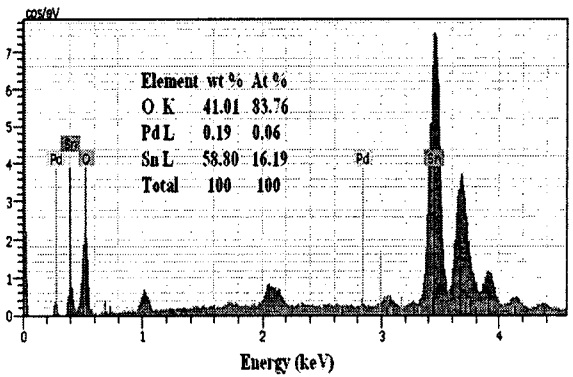


그림 3. SnO₂ 나노선의 EDS 분석

4. 결론

본 연구에서는 기존의 네트워크 구조로 된 SnO₂ 나노선 가스센서에 1.8 mM의 Pd 용액을 이용하여 도핑을 하였다. 가스 측정 장치 내의 온도를 200℃로 유지하고, NO₂ 가스의 농도를 5 ppm으로 측정 한 결과, 도핑되지 않은 SnO₂ 나노선 가스센서의 감도가 52에서 도핑 후 감도 59로 증가함으로 약 20%의 개선된 감도 특성을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] N. Barsan and U. Weimar, "Conduction model of metal oxide gas sensors.", *J. Electroceram.* Vol. 7, pp. 143, 2001
- [2] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, and T. Seiyama, "Effects of additives on semiconductor gas sensors", *Sens. Actuators B* Vol. 4, pp. 283, 1983
- [3] Chang-bin Lim, Seajin Oh, "Microstructure evolution and gas sensitivities of Pd-doped SnO₂-based sensor prepared by three different catalyst-addition processes", *Sensors and Actuators B* Vol. 30, pp. 223-231, 1996
- [4] Lijun Li, Fujian Zong, Xiaodong Cui, Honglei Ma, Xiaohui Wu, Quande Zhang, Yongli Wang, Fan Yang, Jianzhi Zhao, "Structure and field emission properties of SnO₂ nanowires", *Materials Letters* Vol. 61, pp. 4152-4155, 2007
- [5] R. Di'az, J. Arbiol, A. Cirera, F. Sanz, F. Peiro', A. Cornet, and J. R. Morante, "Electroless Addition of Catalytic Pd to SnO₂ Nanopowders", *Chem. Mater.*, Vol. 13, pp. 4362-4366, 2001