

논문 96-5-2-04

후막형 TiO_2/WO_3 소자의 탄화수소계가스에 대한 감도 특성

장동혁, 최동한*

Gas sensing characteristics of TiO_2/WO_3 thick film for hydrocarbon gas

Donghyuck Chang and Donghan Choi

요 약

부탄가스 감지를 위해 WO_3 를 기본물질로 하고 산화물을 첨가제로 한 후막형 가스감지 소자를 스크린 프린팅 방법으로 제조하였고 가스에 대한 감도특성 등을 조사하였다. 첨가 산화물중 TiO_2 를 첨가한 WO_3 후막의 부탄가스에 대한 감도가 다른 첨가물을 적용한 후막의 감도보다 상대적으로 높음을 알 수 있었고, TiO_2 의 첨가량이 2wt.%일 때 가장 높은 감도를 나타냄을 알 수 있었다. 열처리 온도를 900°C까지 변화시켜 보았는데 650°C일 때 가장 좋은 감도를 나타냈으며, 동작온도를 400°C까지 변화시켰을 때 350°C에서 가장 좋은 감도를 가짐을 알 수 있었다. WO_3 에 TiO_2 를 2wt.% 첨가하고, 650°C에서 열처리한 후막의 동작온도 350°C에서 공기중 20000ppm의 부탄가스에 대해 80%의 감도를 나타내었다.

Abstract

Thick film TiO_2/WO_3 butane gas sensors were fabricated by the screen printing method and their gas sensing characteristics were investigated. The sensitivity of TiO_2/WO_3 thick film was higher than that of pure WO_3 film to butane. The WO_3 film with 2wt.% TiO_2 showed the highest sensitivity to butane. And the optimum heat treatment temperature was 650°C. That film showed the highest sensitivity to butane at the operating temperature of 350°C. The sensitivity of the film to 20000ppm butane in air was 80% at the operating temperature of 350°C.

1. 서론

대기오염 문제가 대두되는 요즘 편리성과 대기오염 문제해결을 위한 청정한 연료의 요구로 가스연료의 선

호도는 더욱 높아지고 있다. 그러나 각종가스의 수요가 급증함에 따라 이에 수반한 가스의 누설로 대기오염 및 폭발사고 등 이로 인한 재해가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 이같은 대기오염의 방지 및 가스누출사고로 인한 폭발사고를 예방하기 위해서는 가스감지소자의 개발이 필요하다 하겠다.

가스의 종류나 양을 측정할 수 있는 반도체 가스센서에 대한 연구는 1962년 Seiyama^[1] 등과 Taguchi^[2] 등에 의해 처음으로 이루어졌다. 산화물 반도체 표면에서 가스의 흡탈착 효과를 이용하여 가스 감지소자를 개발한 이후 지금까지 가스감지물질로 가장 많이 연구

청주대학교 전자공학과

(Chongju University, Dept. of Electronic Engineering)

* 청주대학교 반도체공학과

(Chongju University, Dept. of Semiconductor Engineering)

<접수일자 : 1996년 1월 31일>

되고 있는 것은 $\text{SnO}_2^{[3]}$ 와 $\text{ZnO}^{[1-3]}$ 이고 Ag_2O , Fe_2O_3 , WO_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 등도 보고되고 있다^[4-6].

그 동안 개발된 가스 감지소자의 형태는 세라믹형, 후막형, 박막형, FET형 및 커패시터형 등이 있다^[8-11]. 이중 후막형 소자는 특성이 안정하며 가스에 대한 감도가 높고 혼성집적회로(hybrid IC)에 적용할 수 있어 장차 실용화가 기대되는 소자형태이다^[12].

WO_3 가스센서에 대한 연구는 Shaver^[13]가 저농도의 H_2 가스에 의해 WO_3 박막의 전기전도도가 변화함을 밝힌 것이 최초이다. 그 후 몇몇 연구자^[14-16]들에 의해 연구가 간헐적으로 이어져 왔으나 최근 탄화수소계 가스 감지용으로 $\text{WO}_3^{[17]}$ 및 WO_3/Pt 후막형 가스센서^[18]를 제조한 바 있다.

지금까지 탄화수소계 가스 감지소자의 개발을 위해 SnO_2 및 Fe_2O_3 가 母물질로 이용되어 왔으며 이들은 높은 감도와 좋은 응답특성을 가짐이 알려져 있다^[3,7]. 그러나 장기안정도의 결여, 소자특성의 불균일성, 습기에 의한 감도변화, 저농도의 가스 검출의 어려움 및 선택성의 결여 등의 문제점도 있는 것으로 알려져 있다. 저농도의 가스검출은 Pt나 Pd등 귀금속 촉매제를 사용하여 보완할 수 있고, 금속산화물 및 산화물 담지 금속촉매제를 첨가하여 장기 안정도를 높일수 있다. 금속산화물중 TiO_2 는 SnO_2 에 대해 입자성장을 억제하며 나아가 가스감지 특성을 개선시키는 것으로 알려져 있다^[3].

본 연구에서는 WO_3 에 4종류의 금속산화물을 첨가하여 후막형 가스센서를 스크린 인쇄법에 의해 제조하고 소자의 제조조건 및 동작조건에 따른 부탄가스에 대한 감지특성을 조사해 보았다.

II. 실험

A. 소자의 제조

그림 1은 소자의 제조과정을 나타낸 것이다. 母물질로는 WO_3 를 사용하였고 첨가물로는 TiO_2 , MnO_2 , ZnO , SnO_2 를 사용하였다. 각 첨가물은 중량비가 0~5wt.%가 되도록 칭량한 후 아게이트 몰탈로 혼합하였다. 이를 600°C 의 전기로 속에서 1시간 동안 공기중에서 하소하였다. 아게이트 몰탈을 사용하여 분말을 만든 후 소량의 탈이온수 (비저항: $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 첨가하여 혼합액 상태로 만들어 알루미늄 기판위에 스크린 인쇄법으로 후막을 형성하였다. 이때 사용한 스크린은 150mesh였다. 이것을 100°C 오븐에서 24시간 동안 건

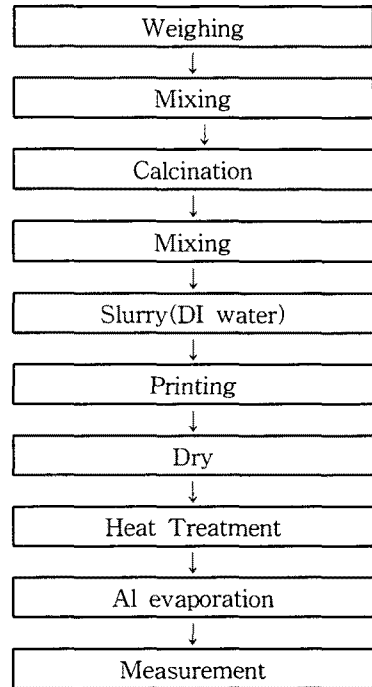


그림 1. 후막형 가스 감지소자의 제조공정도

Fig. 1. Process sequence for thick film gas sensor.

조시킨 후 공기중에서 각각 450°C , 550°C , 650°C , 750°C 및 900°C 로 1시간 동안 열처리하였다. 이때 온도 상승률은 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였고 자연 냉각시켰다. 여기에 전극 간격이 1mm인 Al전극을 열진공증착법으로 형성하였다. 그림 2는 제조한 소자의 구조를 나타낸 것이다. 알루미늄 기판은 두께 1mm, 가로 8mm 및 세로 7mm였으며 형성된 후막은 가로, 세로가 $5 \times 5 \text{ mm}$ 였다. 또한 전극간격은 1mm였다.

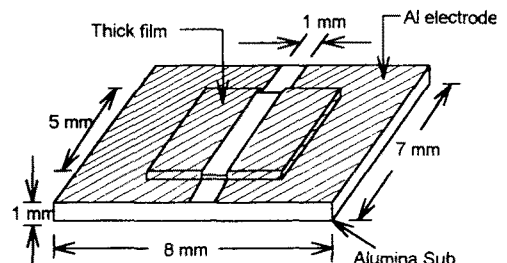


그림 2. 제조된 소자의 구조

Fig. 2. The structure of the fabricated sensor.

B. 감지특성의 측정

그림 3은 소자의 가스감지 특성을 조사하기 위한 장치도이다. 밀폐된 스텐레스 용기내에 소형열판을 설치하고 그 위에 소자를 올려놓았다. 소자에 직렬로 부하 저항을 연결하고, 부하저항 양단의 전압강하를 디지털 멀티메타로 측정한 후, 소자의 저항값을 계산하였다. 소자의 동작온도 측정에는 크로멜-알루미넬(Cromel-alumel) 열전대를 사용하였다. 소자의 동작온도는 별도로 제작된 온도조절기로 변화시켰으며 용기상단의 주입구로 피검가스를 흘려 넣었다. 피측정가스는 부탄(C₄H₁₀)과 LPG를 사용하였다.

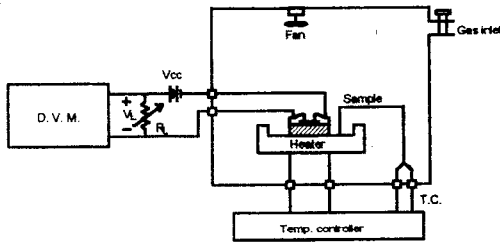


그림 3. 가스감지특성 측정 장치도
Fig. 3. Schematic diagram for the gas sensitivity test.

III. 결과 및 고찰

그림 4는 WO₃에 각종 첨가물을 2wt.% 첨가하고 650℃에서 소결한 후막의 동작온도 300℃에서의 부탄가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. WO₃ 후막에 비해 SnO₂, ZnO를 첨가한 후막은 부탄가스에 대한 감도가 낮아졌으며 특히 MnO₂를 첨가한 후막은 10% 이하의 낮은 감도를 나타내었다. TiO₂를 첨가한 WO₃후막은 0~20000ppm의 가스농도 전 범위에 걸쳐 감도가 증진되었음을 알 수 있다. 여기서 가스에 대한 감도는 소자의 공기중에서의 저항값에 대한 가스주입후의 저항변화를 백분율로 나타낸 것이다. 즉^[19],

$$S = \frac{(R_a - R_g)}{R_a} \times 100(\%) \quad (2)$$

이다. 여기서 S는 감도를, R_a는 소자의 공기중에서의 저항을, 그리고 R_g는 가스주입후의 소자 저항값을 각각 나타낸다.

그림 5는 TiO₂의 첨가량에 따른 WO₃ 후막의 부탄가스에 대한 감도를 비교한 것이다. 이때 소자의 동작온도는 300℃였고 후막의 소결온도는 650℃였다. 또한 부탄가스의 농도는 20000ppm였다. TiO₂의 첨가량이 2wt.%일 때 가장 높은 감도를 나타냄을 알 수 있다.

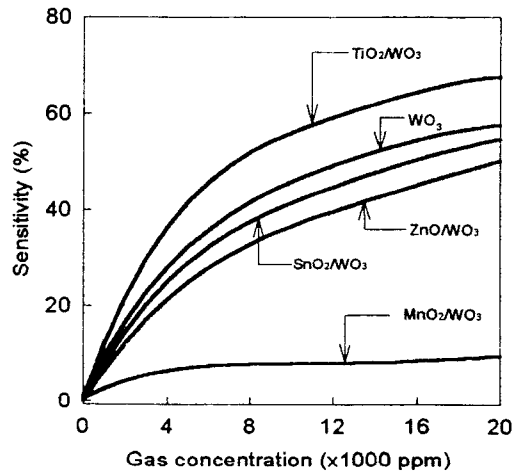


그림 4. 각종 첨가물을 2wt.% 첨가한 WO₃ 후막의 부탄가스에 대한 감도특성.
Fig. 4. Sensitivities of WO₃ thick film with various additives (2wt.%).

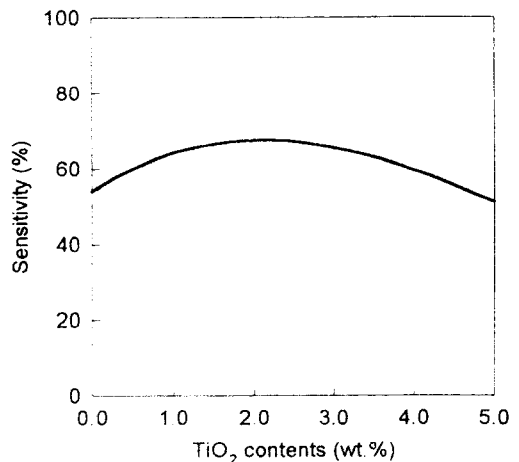


그림 5. TiO₂ 함량에 따른 감도
Fig. 5. Relationship between sensitivity and TiO₂ contents.

그림 6은 WO_3 에 TiO_2 를 각각 0, 0.5, 2, 그리고 5wt.%를 첨가한 후막의 표면을 2000배 확대한 SEM 사진이다. TiO_2 를 2wt.%까지 첨가했을 때는 후막의 입자가 미세해짐을 알 수 있다. 그 결과, 후막의 비표면적이 증대됨으로써 가스에 대한 감도가 증진된 것으로 생각된다.

소자의 동작온도에서 WO_3 입자표면은 흡착산소로 덮여져 있으며 이러한 표면 흡착산소는 WO_3 후막내의 전자를 포획하므로 후막의 전기전도도를 낮추어 준다. 이 상태에서 환원성가스인 부탄가스가 주입되면 표면의 흡착산소와 피검가스 사이에 흡착반응이 일어나게 되고 그 결과 후막의 표면흡착 산소량이 줄어든다. 이때 흡착산소에 의해 억셉트 되어 있던 전자는 WO_3 후막내로 재공여 된다. 그 결과 후막의 전기전도도는 커지게 된다. TiO_2 를 5wt.% 첨가한 후막은 TiO_2 를 2wt.% 첨가한 WO_3 후막에 비해 입자의 크기가 커졌음을 알 수 있다.

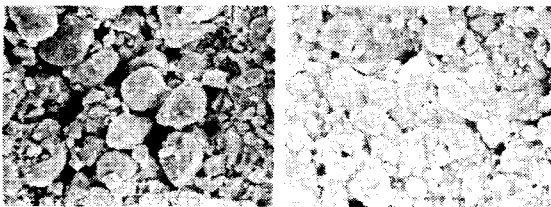
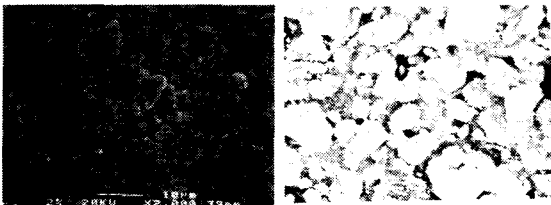
(a) WO_3 후막(b) TiO_2/WO_3 (0.5wt.%) 후막(c) TiO_2/WO_3 (2wt.%) 후막(d) TiO_2/WO_3 (5wt.%) 후막

그림 6. TiO_2 의 첨가량에 따른 WO_3 후막의 표면 SEM 사진 (배율 : 2000)

Fig. 6. SEM photographs of WO_3 thick films (Mag. : 2000).

그림 7은 TiO_2 를 2wt.% 첨가한 WO_3 후막의 소결 온도에 따른 감도변화를 나타낸 것이다. 이때 소자의

동작온도는 $300^\circ C$ 였으며 부탄가스의 농도는 20000ppm 이었다. $650^\circ C$ 에서 소결된 후막이 가장 좋은 감도를 나타냄을 알 수 있다.

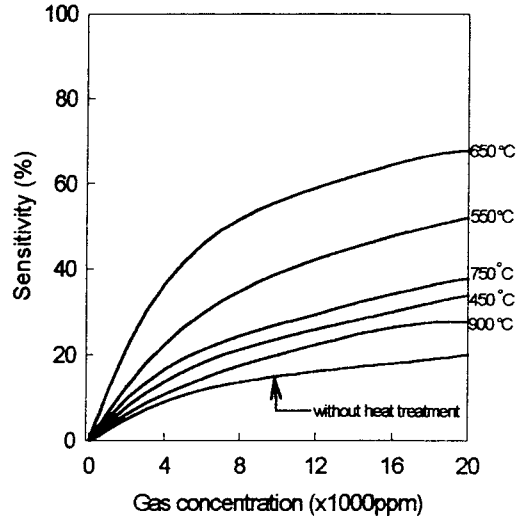


그림 7. 열처리 온도에 따른 TiO_2/WO_3 후막소자의 감도

Fig. 7. Sensitivities of TiO_2/WO_3 thick films with various heat treatment temperature.

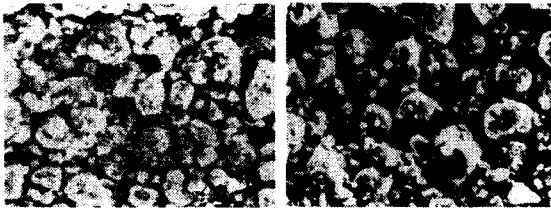
그림 8은 TiO_2 를 2wt.% 첨가한 WO_3 후막의 표면을 소결온도에 따라 나타낸 것이다. $650^\circ C$ 이하의 소결온도에서는 열처리 온도가 높을수록 입계(grain boundary)가 커짐을 볼 수 있다. $900^\circ C$ 열처리 온도에서는 감도가 저하되었는데 이는 $900^\circ C$ 의 소결온도에서는 WO_3 입자가 다결정으로 성장하고 그 결과 WO_3 후막내의 결정결합이나 기공이 감소함으로써 가스에 대한 감도가 낮아지는 것으로 생각된다.

표 1은 본 연구에서 제조한 각종 후막의 공기중 20000ppm 부탄가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 이때 소자의 동작온도는 $300^\circ C$ 였다. $650^\circ C$ 이하의 온도에서 소결한 후막은 부탄가스에 대한 감도가 떨어졌으며 $650^\circ C$ 이상의 온도에서는 소결온도가 높을수록 감도가 낮아져 $650^\circ C$ 의 소결온도가 최적임을 알 수 있었다. 표에서 알 수 있듯이 TiO_2 를 첨가한 WO_3 후막의 부탄가스에 대한 감도가 다른 첨가물을 적용한 후막의 감도보다 상대적으로 높음을 알 수 있고 TiO_2 의 첨가량이 2wt.%일 때 가장 높은 감도를 나타냄을 알 수 있다.

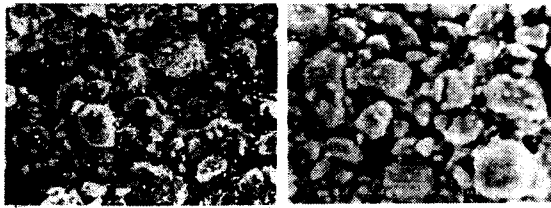
그림 9는 소자의 동작온도에 따른 감도변화를 조사하

기 위해, TiO₂를 2wt.% 첨가하고 650℃에서 열처리한 WO₃ 후막의, 동작온도에 따른 공기중 20000ppm의 부탄가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 소자의 동작온도는 300~400℃가 적합하며 350℃의 동작온도에서 최대 감도를 가짐을 알 수 있다. 250℃ 이하의 동작온도에서는 거의 감도를 나타내지 않았다. 향후 동작온도를 낮추기 위한 연구가 요망된다.

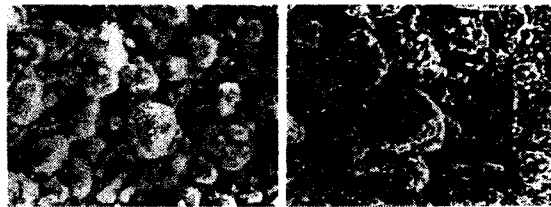
이상의 측정결과를 종합하면, 부탄가스에 대해 최대 감도를 나타내는 소자는 TiO₂를 2wt.% 첨가하고, 650℃에서 소결한 것이었으며, 350℃의 동작온도에서 가장 높은 감도를 나타냄을 알 수 있다.



(a) (Without heat treatment) (b) (열처리온도:450℃)



(c) (열처리온도 : 550℃) (d) (열처리온도 : 650℃)



(e) (열처리온도 : 750℃) (f) (열처리온도 : 900℃)

그림 8. TiO₂를 2wt.% 첨가한 WO₃ 후막의 열처리 온도에 따른 표면 SEM 사진(배율 : 2000)
Fig. 8. SEM photographs of TiO₂/WO₃ (2wt.%) thick films with various heat treatment (Mag. : 2000)

표 1. WO₃ 후막의 조성과 열처리 온도에 따른 감도변화.

Table. 1. Sensitivities of WO₃ thick films under the various conditions.

(표 안의 수치는 감도 [%]를 나타냄)

조 성	첨가량 (wt%)	소 결 온 도			
		550℃	650℃	750℃	900℃
WO ₃		43.0	54.3	35.7	15.8
WO ₃ + TiO ₂	0.5	32.0	60.0	44.5	6.5
	2	51.3	67.5	36.4	28.0
	5	23.0	51.0	34.3	5.5
WO ₃ + ZnO	0.5	25.0	26.0	9.2	3.6
	2	39.6	49.9	14.4	9.1
	5	14.0	18.7	11.6	6.8
WO ₃ + SnO ₂	0.5	35.9	23.9	6.7	10.2
	2	45.3	54.5	30	10.1
	5	31.2	39.1	15.0	9.8
WO ₃ + MnO ₂	0.5	21.0	16.4	9.4	1.7
	2	17.2	10.0	7.6	4.9
	5	19.9	15.4	4.6	8.0

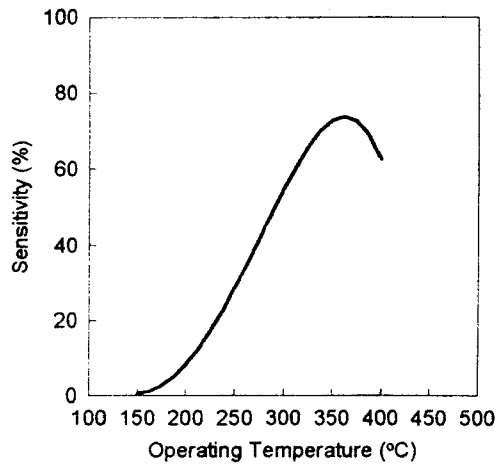


그림 9. 동작온도에 따른 TiO₂/WO₃ 후막소자의 감도
Fig. 9. Sensitivities of TiO₂/WO₃ thick film with various operating temperatures.

그림 10은 이 소자의 부탄과 LPG에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 20000ppm의 가스농도일 때 LPG에 대해 75%, 부탄에 대해서는 80%의 감도를 나타내어 이들 가스에 대해 매우 우수한 감도를 나타냄을 알 수

있다.

그림 11은 TiO_2/WO_3 소자의 공기중 2000ppm 부탄 가스에 대한 응답특성을 조사한 것이다. 열처리온도는 $650^\circ C$ 였고 첨가물을 2wt.% 첨가한 소자이다. 이때 동작온도는 $350^\circ C$ 였다. 가스를 주입한 후 즉시 반응하였고 상승시간은 약 10초 정도였으며, 가스배기후 처음의 저항값으로 돌아오는 데는 약 90초 가량 소요되었다.

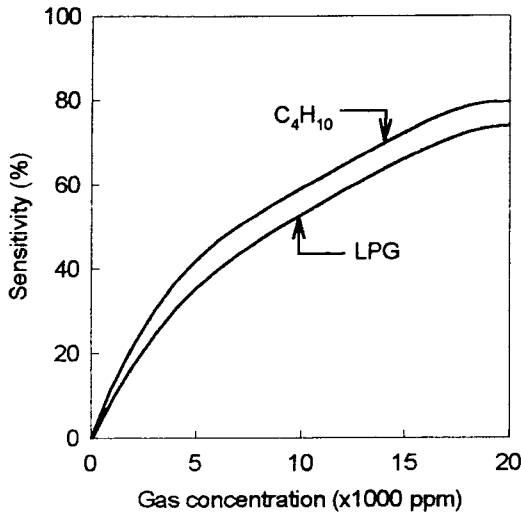


그림 10. 부탄, LPG에 대한 TiO_2/WO_3 후막소자의 감도

Fig 10. Sensitivities of TiO_2/WO_3 thick films to C_4H_{10} , LPG.

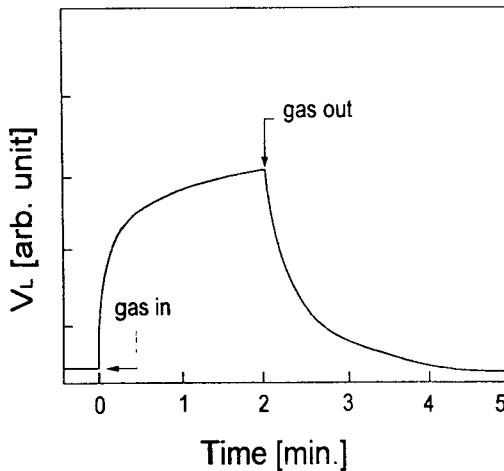


그림 11. 부탄가스에 대한 시간 응답특성

Fig. 11. Time response characteristics to butane gas.

IV. 결론

WO_3 를 기본물질로 하고 산화물을 첨가제로 한 후막형 가스감지 소자를 제조하였다. 첨가된 산화물의 종류와 첨가량에 따른 부탄가스에 대한 감도변화, 열처리온도에 따른 감도변화, 동작온도에 따른 감도변화 및 다른 가스에 대한 감도특성등을 조사하였다. 첨가 산화물중 TiO_2 를 첨가한 WO_3 후막의 부탄가스에 대한 감도가 다른 첨가물을 적용한 후막의 감도보다 상대적으로 높음을 알 수 있었고, TiO_2 의 첨가량이 2wt.%일 때 가장 높은 감도를 나타냄을 알 수 있었다. 열처리온도를 $900^\circ C$ 까지 변화시켜 보았는데 $650^\circ C$ 일 때 가장 좋은 감도를 나타냈으며, 동작온도를 $400^\circ C$ 까지 변화시켰을 때는 $350^\circ C$ 에서 가장 좋은 감도를 가짐을 알 수 있었다. WO_3 에 TiO_2 를 2wt.% 첨가하고, $650^\circ C$ 에서 열처리한 후막의 동작온도 $350^\circ C$ 에서 공기중 20000ppm의 부탄 가스에 대해 80%의 감도를 나타내었고 2000ppm 부탄 가스에 대해 상승시간이 약 10초 정도였으며 회복시간은 약 90초 정도 소요되었다.

참고 문헌

- [1] T. Seiyama, A. Kata, K. Fukiishi and M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films", Anal. Chem. 34, pp. 1502 - 1504, 1962.
- [2] N. Taguchi, Jap. Patent pp. 45 - 382, 1962.
- [3] 정완영, 박정은, 강봉휘, 이덕동, "탄화수소계 가스 센서를 위한 SnO_2-TiO_2 계 후막의 제조", 요업학회지, 28(9), pp. 721 - 730, 1991.
- [4] M. Levy, J. Fouletier and M. Kleitz, J. Physique Coll. C6-41 pp. 335, 1980.
- [5] A. N. Willis and M. Silarajs, US Patent Specification 4197089, 1980.
- [6] H. Voigt, US Patent Specification 4581204, 1986.
- [7] Nakatani, et al. : "Some electrical properties of $\gamma-Fe_2O_3$ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys. 22:233, 1983.
- [8] N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, "Effects of additives on semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators 4, pp. 283 - 289, 1983.

- [9] H. Pint, L. Treitinger and L. Vite, "Preparation of fast detecting SnO₂ gas sensors", J. J. Appl. Phys., 19, pp. 513 - 517, 1980.
- [10] R. Lalaze and C. Pijolat, "A new approach to selective detection of gas by a SnO₂ solid-state sensor", Sensors and Actuators 5, pp. 55 - 63, 1984.
- [11] H. Windischamm and P. Mark, "A model for the operation of a thin-film SnOx conductance-modulation carbon monoxide sensor", J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology, 126, pp. 627 - 633, 1979.
- [12] 유석기, LPG 및 도시가스 실무핸드북, 구민사, pp. 91-142, 1984.
- [13] P. Shaver, Appl. Phys. Lett. 11, 255 (1967).
- [14] J. R. Macintyre and W. C. Neppel. NASA Tech. Brief 71-10209 (1971).
- [15] S. Deb, Philos. Mag. 27, 801 (1973).
- [16] Z. Xu, J. F. Veteline, R. Lec and D. C. Parker, J. Vac. Sci. Tech. A8, 3634 (1990).
- [17] 최동한, "WO₃ 가스센서", 산업과학 연구지, 청주대, Vol. 11, (1993).
- [18] 조성욱, "WO₃/Pt thick film gas sensor", 경북대 공학석사 학위논문, (1994).
- [19] Duk-Dong Lee and Wan-Young Chung, "Gas-sensing characteristics of SnO_{2-x} thin film added Pt fabricated by the dipping method," Sensors and Actuators, 20, pp. 301-305, 1989.

著 者 紹 介



장동혁 (張東赫)

1971년생. 1994년 청주대학교 반도체공학과 졸업 (공학사). 1996년 청주대학교 전자공학과 석사과정 졸업 (공학석사). 주관심분야 : 반도체 센서.



최동한 (崔東漢)

1960년생. 1982년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1984년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1988년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사). 1988년 ~ 현재 청주대학교 반도체공학과 부교수. 주관심분야 : 가스센서, 반도체 재료 및 소자, 집적회로 공정기술.