

논문 2001-10-2-05

Sol-Coprecipitation 법에 의한 NO 감지용 WO₃ 센서 제조시 pH의 영향

김석봉*, 이대식**, 이덕동***, 허증수*

Influence of pH on Sensitivity of WO₃ NO gas sensor fabricated by Sol-Coprecipitation method

Suk-Bong Kim*, Dae-Sik Lee**, Duk-Dong Lee***, Jeung-Soo Huh*

요 약

입자들이 용액에 녹아있을 때 pH에 따라서 다른 zeta-potential을 가지게 되며, 이것은 입자의 분산상태에 영향을 주게 된다. NO 센서에서 WO₃ 입자의 크기는 감도에 큰 영향을 끼치므로 Sol-Coprecipitation 법에 의한 WO₃ 센서 제조 시에 WO₃ precursor 상태에서의 pH의 영향을 알아보았다. 먼저 WO₃ precursor의 전기적 포텐셜을 측정하여 pH가 2에서 7로 변함에 따라 mobility가 증가하여 7일 때에 가장 큰 분산도를 가진 것을 알 수 있었고, 이는 powder 제조 후 입도 분석, 감지막의 XRD peak, 표면사진으로부터 확인 할 수 있었다. 결과적으로 감도 특성에도 영향을 끼쳐 pH=7에서 제조한 센서가 다른 pH에서 제조한 센서보다 감도가 우수한 것으로 나타났다.

Abstract

When particles are dissolved in solution, they have different zeta-potentials depending on pH. Zeta-potential has an influence on particle separation, which can control particle size. And the size of WO₃ particle affects the sensitivity of WO₃ sensor for detecting NO gas. Therefore we study influence of pH on NO-sensing WO₃ gas sensor fabricated by Sol-Coprecipitation method. As pH increases from 2 to 7, dynamic mobility of WO₃ precursor was increased. When pH was 7, it showed the largest distribution separation. It means when pH is 7, we can make WO₃ powder which has smaller particle size. And it is confirmed by particle size analysis of WO₃ powder, X-ray diffraction result of WO₃ sensing layer and surface morphology. It also affect NO sensing characteristics of WO₃ gas sensor. The sensing film synthesized at pH 7 showed the largest sensitivity.

I. 서 론

연소기와 자동차로부터 배출되어지는 질소 산

화물 NO는 인체에 아주 유해하고, 산성비의 원인이 되고 있다.^{1,2)} 따라서, 대기 환경 측정과 감지를 위해서 NO 가스의 발생을 억제하고 감지하는 효과적인 방법이 요구되어지고 있다. 지금까지 NO 가스 감지에 있어서 반도체 산화물 WO₃가 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.^{3~6)} 또한, WO₃의 NO 가스에 대한 감도는 WO₃ 결정립의 크기의 감소에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 따라서, nanocrystalline 물질이

* 경북대학교 공과대학 금속공학과 (Department of metallurgical Engineering, Kyungpook National University)

** 한국전자통신연구원(ETRI), 마이크로시스템팀

*** 경북대학교 전자전기공학부 (Department of Electronic Engineering, School of Electronic Engineering, Kyungpook National University)

<접수일자 : 2000년 12월 2일>

NO 가스 센서로서 가장 적당할 것으로 보인다.

일반적으로 입자가 용액 속에 존재할 때 pH에 따라서 다른 zeta-potential 값을 가지고, zeta-potential의 변화에 따라 입자의 분산정도가 달라진다.^[8]

본 실험에서는 pH에 따라 얻어지는 WO₃ powder를 이용하여 NO gas 센서를 제작하여 그 영향을 알아보았다. WO₃ 센서 제작을 위해서 Sol-coprecipitation법을 이용하였고, pre-cursor 상태에서 pH를 변화시켜서 각각의 pH에 따른 WO₃ powder를 제조하였고, WO₃ 후막은 알루미늄 기판에 스크린 프린팅으로 형성시켰다.

II. 실험 방법

1. 센서 제조

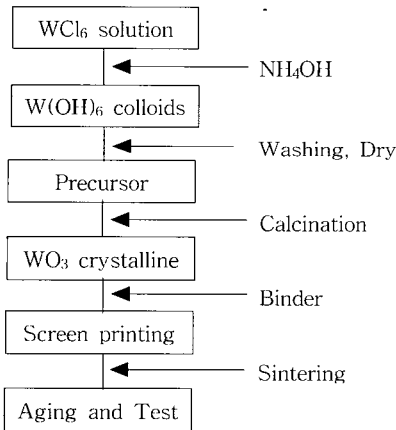


그림 1. WO₃ 후막 센서 제조 과정

Fig. 1. The process sequence for WO₃ thick film sensor

WO₃ precursor는 그림 1에 나타난 바와 같이 Sol-coprecipitation법을 이용하여 제조하였다. 이때 반응물의 농도, 계면활성제, pH의 영향, 반응시간, 반응온도 등의 반응조건에 영향을 받게 되므로 pH를 제외한 나머지 조건은 동일하게 처리했다. WCl₆(Aldrich chemical, USA)를 H₂O에 녹여서 만든 solution에 W(OH)₆를 형성시키기 위해 암모니아수를 첨가하였다. 이때 pH를 2~7의 범위로 적정하였다. pH가 8이상

에서는 W(OH)₆가 다시 용해되므로 제외시켰다. 각각의 pH를 가진 sol을 stirring 시키고, 세척시킨 후 100℃에서 건조시켜 WO₃ pre-cursor를 준비하였다. WO₃ precursor는 powder로 만들기 위해 400℃에서 2시간동안 하소시키고 난 후 유기 바인더와 함께 paste로 만든 후 알루미늄 기판에 형성되어 있는 comb type 전극사이에 스크린 프린팅법으로 형성시켰다. 히터는 반대편에 Pt 페이스트를 스크린 프린팅하여 형성시켰다.

2. 물성 평가

각각의 pH에서의 WO₃ precursor의 전기적 포텐셜을 Electrokinetic sonic analysis system (MATEC APPLIED SCIENCES)를 이용하여 측정하고, powder 제조 후 WO₃ powder의 입도 분포를 유동전식기류분산법(Sympatec GmbH "RODOS" system)을 사용하여 측정하였다. 그리고 WO₃ 감지막을 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku Rint 2200 XG control, Cu K α λ =1.54056Å)를 이용하여 결정성을 조사하였다. 그리고, 결정립 크기를 Scherrer's 식을 이용하여 구하였으며 입자의 크기와 표면형상을 보기 위해 Scanning electron microscopy(SEM, Philips, JEOL-5400)를 이용하였다.

3. 측정

1ℓ 용량의 측정박스를 제작하고, 시험가스는 질소로 희석시킨 1000ppm의 NO gas를 사용하였다. 주사기를 이용하여 측정박스에 시험가스를 주입하였고, 검지가스농도에 따른 센서의 출력을 DAQ(data aquisition system, NI-AT-MIO-16E-10)장치로 측정하였다. 이 때 회로는 센서와 부하저항으로 가변저항을 직렬로 연결하고, 가변저항에서의 출력전압을 측정했다. 가스 주입전과 주입후의 전압 변화치를 읽고, 이를 전압분배법칙에 의해 아래와 같이 저항값으로 나타내었다. 공기중의 저항치를 R_{air}로 가스 주입 후의 저항을 R_{gas}로 하여 감도(S)를 다음과 같이 정의했다.

$$S = \frac{R_{gas}}{R_{air}}$$

III. 실험 결과 및 토의

1. WO₃ precursor의 전기적 포텐셜 측정

그림 2는 pH에 따른 WO₃ precursor의 Dynamic mobility를 측정된 것이다. 입자들이 분산용매 속에 들어가면 용매 속에 존재하는 각종 이온들이 입자의 표면에 흡착하여 입자가 전하를 띄게 되는데, 만약 동일전하를 띄게 되면 입자간 척력이 작용하여 입자의 분산성이 높아지고 dynamic mobility가 증가하게 된다. 위의 결과에서 볼 때 pH가 2에서 7로 증가하면서 dynamic mobility가 점차 증가하였고 pH=7일 때 가장 큰 dynamic mobility를 가지는 것으로 나타났다. 따라서 이 때에 가장 미세한 WO₃ powder를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 그리고, 본 실험에서 제외시킨 pH 8이상에서는 재용해가 일어난 상태에서 WO₃ powder를 얻기가 어렵고 dynamic mobility가 다시 증가하는 것으로 보아서 pH 2~7의 결과로 대체할 수 있으리라 생각된다.

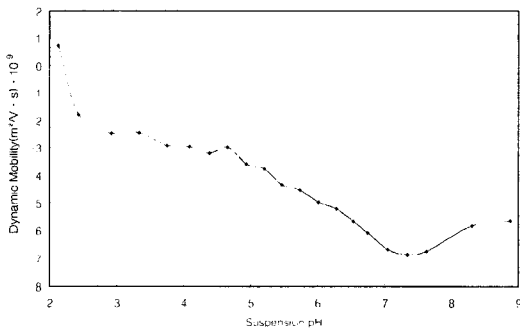
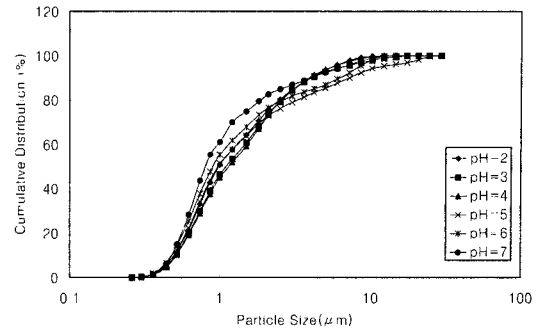


그림 2. pH에 따른 입자의 mobility

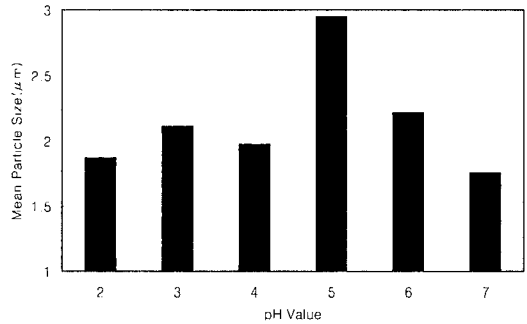
Fig. 2. Dynamic mobility of WO₃ precursor as a function of pH value

2. WO₃ powder의 입도 분석

그림 3은 pH를 2~7 범위에서 적정한 후 얻어진 WO₃ powder의 입도를 분석한 결과이다. 그림 3(a)는 pH에 따른 입도 누적분포도이고, 그림 3(b)는 pH에 따른 평균 입도를 나타낸 것이다. pH의 증가에 따라 작은 입자의 분포가 증가한 것을 확인 할 수 있고, 평균 입도는 pH에 따라 선형적이진 않지만, pH=7일 때 1.76 μ m로 가장 작은 것으로 나타났다.



(a)



(b)

그림 3. pH에 따른 powder의 입도 분포도

(a) pH에 따른 입도 누적 분포도

(b) pH에 따른 평균 입도

Fig. 3. Distribution of particle size as a function of pH value

(a) cumulative distribution of particle for pH value

(b) mean particle size as a function of pH value

3. WO₃ 후막의 X-ray diffraction

그림 4에 pH를 적정하지 않은 상태(pH=2)에서 얻은 WO₃ powder를 열분석한 결과를 나타내었고, 얻어진 powder를 screen printing 후 1시간 동안 각각 500 $^{\circ}$ C, 600 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C에서 열처리하고 난 후의 XRD 결과를 그림 5(a)에 나타내었다. 419 $^{\circ}$ C이상에서 결정화가 이루어질 것으로 예측되어진 열분석 결과와 500 $^{\circ}$ C에서의 결정성이 가장 좋은 것으로 나타난 XRD peak로부터 열처리 온도는 500 $^{\circ}$ C가 가장 적당한 것으로 보여진다. 이 결과를 바탕으로 한 그림 5(b)에는 pH에 따라 얻어진 WO₃ 후막의 500 $^{\circ}$ C, 1시간동안 열처리한 후의 XRD peak를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 pH가 변

하더라도 WO₃의 상에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 나타났으나, pH에 따라 주 peak (2θ = 23°)의 위치와 반가폭(FWHM)이 변하였다. 이것은 각각의 결정립 크기가 다르다는 것을 의미한다. Scherrer's 식에 따른 결정립의 크기는 표 1에 계산된 것과 같이 pH=2~6에서는 37~38nm로 큰 변화가 없었으나 pH=7에서 34nm로 가장 작았다.

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad \leftarrow \text{Scherrer's equation}$$

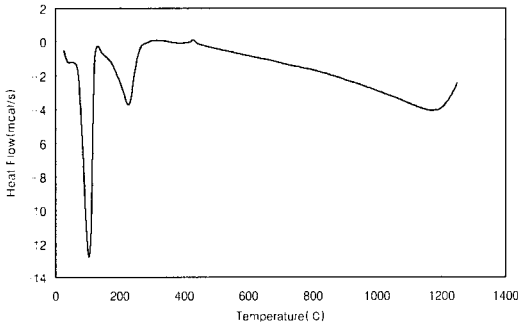
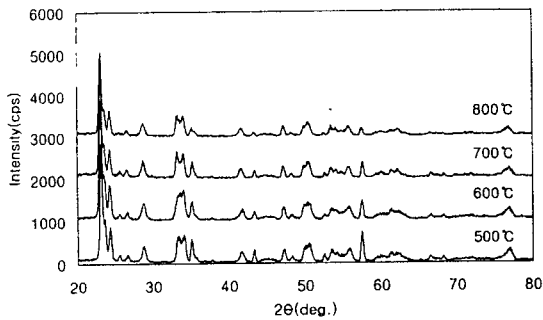


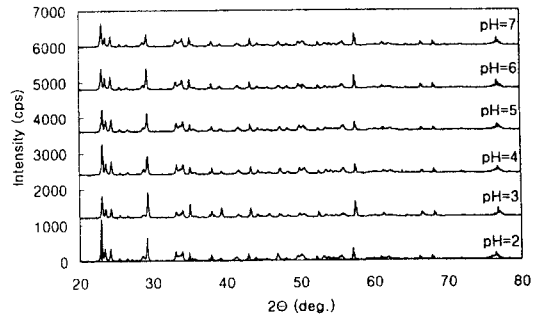
그림 4. WO₃ powder의 열분석 결과
Fig. 4. DSC analysis of WO₃ powder

표 1. Scherrer's 식으로 계산된 결정립 크기
Table 1. Crystalline size calculated by Scherrer's equation

pH	d(Å)	FWHM(2θ)	D(size, nm)
2	3.873	0.212	37
3	3.850	0.212	38
4	3.841	0.212	38
5	3.837	0.212	38
6	3.850	0.212	38
7	3.847	0.235	34



(a)



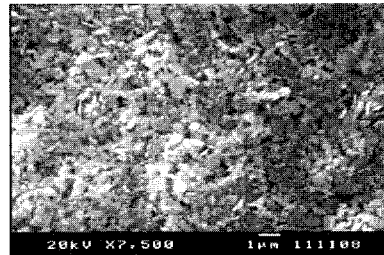
(b)

그림 5. WO₃ 후막의 XRD 결과 (a) pH를 조절하지 않았을 때 열처리 온도를 변화시킨 WO₃ (b) pH에 따른 500°C, 1시간 열처리한 WO₃

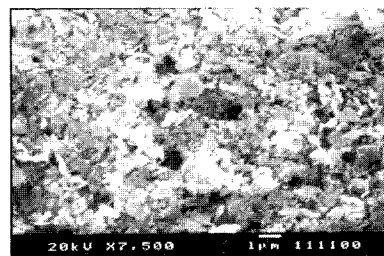
Fig. 5. The XRD spectra of WO₃ thick film (a) WO₃ for heat treatment temperature without pH titration (b) WO₃ with pH titration and heat treatment of 500°C for 1hr

4. WO₃ 후막의 표면 형상

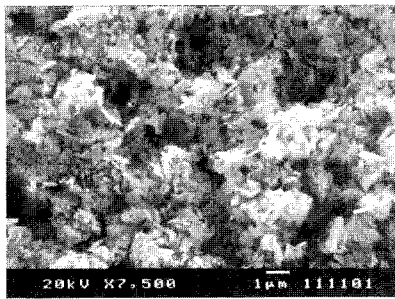
그림 6에 pH에 따른 WO₃ 후막의 표면 사진을 나타내었다. WO₃ 입자의 크기가 pH에 따라 불규칙하게 나타나 있는데, 그림 3의 (b)에 나타난 pH에 따른 평균입도의 결과와 거의 동일하게 나타나 있다. pH=2에서 6까지는 입자들의 크기가 약간 증가하는 것으로 보이고 크기가 다른 입자들이 혼재해 있으나, pH=7에서 다른 pH에 비해 작은 입자들이 보이고 균일한 입자들이 나타나 있는 것을 알 수 있다.



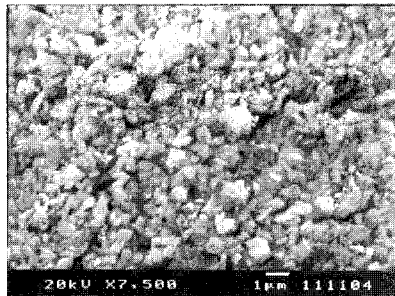
(a)



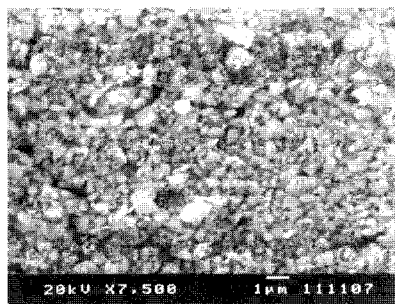
(b)



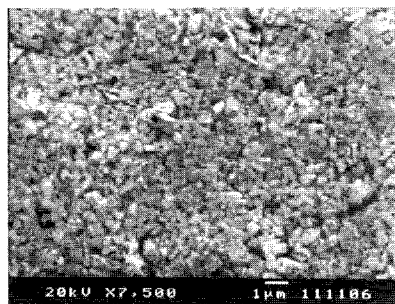
(c)



(d)



(e)



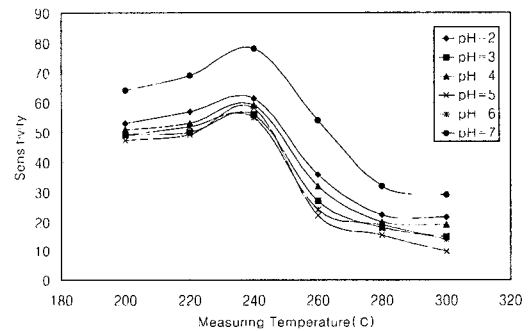
(f)

그림 6. pH에 따른 WO₃ 후막의 SEM photography
(a)pH=2 (b)pH=3 (c)pH=4 (d)pH=5 (e)pH=6
(f)pH=7

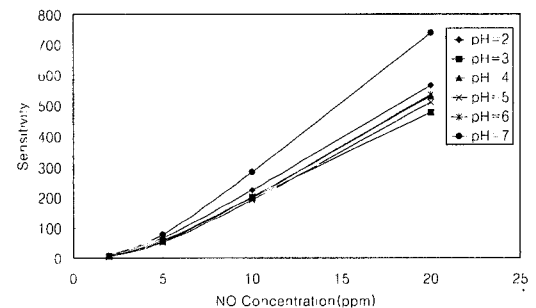
Fig. 6. SEM photography of WO₃ thick film as a function of pH value
(a)pH=2 (b)pH=3 (c)pH=4 (d)pH=5 (e)pH=6
(f)pH=7

5. 감도 특성

그림 7(a)는 각 pH에 따라 얻어진 WO₃ 후막 센서의 5ppm의 NO gas에 대한 감도를 나타낸 것이고 그림 7(b)는 NO gas 농도에 따른 감도의 변화를 나타낸 것이다. 다른 pH와 비교해 볼 때 pH=7 일 때 상대적으로 좋은 감도를 가지는 것을 알 수 있다. 또한 이러한 차이는 고농도 영역으로 갈수록 더욱 뚜렷해지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 위의 물성 평가에서 나타났듯이 pH=7 일 때 WO₃ precursor가 가장 큰 dynamic mobility를 가지게 됨으로서 WO₃ powder 제조시 가장 미세한 입자크기와 결정립 크기를 가지기 때문으로 생각되어진다.



(a)



(b)

그림 7. pH의 WO₃ 후막센서의 감도에 대한 영향
(a) 측정온도에 따른 5ppm NO에 대한 감도

(b) 240°C에서의 NO의 농도에 따른 감도
Fig. 7. Effect of pH on sensitivity of WO₃ thick film sensor.

(a) Sensitivity to 5ppm NO as a function of measuring temperature

(b) Sensitivity of WO₃ thick film sensor for NO concentration at 240°C

IV. 결 론

WO₃ 후막 센서를 sol-coprecipitation법에 의해 제조하였고, 감지막을 스크린 프린팅법으로 형성시킨 후 500 °C, 1시간 동안 열처리를 거쳐 NO gas에 대한 감도를 측정하였다.

WO₃ precursor의 전기적 포텐셜을 측정해 보았을 때 pH가 2에서 7로 증가하면서 dynamic mobility도 점차 증가하였다. 이것은 입자간 척력이 증가하여 분산도가 향상되어 더 미세한 WO₃ powder를 얻을 수 있음을 의미하는 것이다. 이러한 예상은 WO₃ powder 제조 후 입도분석에서 pH 증가에 따라 상대적으로 미세한 입자의 분포가 증가한 것에서 확인 할 수 있었다. 그리고, WO₃ 후막 증착 후 XRD 측정에서 pH=7일때에 가장 작은 결정립 크기를 가지는 것을 볼 수 있었고, 표면 사진에서도 알 수 있었다.

이러한 결과는 sol-coprecipitation법에 제조한 WO₃ 후막 센서의 NO 감지 특성에도 영향을 끼쳐 pH=7에서 제조한 센서가 다른 pH에서 제조한 센서에 비해 좋은 감도를 가지는 것으로 나타났다.

■ 본 논문의 연구는 에너지관리공단 학술진흥사업의 지원(연구관리번호 : 1999-C-CT03-P-05)으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

V. 참고 문헌

- [1] N. O. Korolkoff, "Survey of toxic gas sensors and monitoring system," *Solid State Technol.*, vol. 32, no. 12, pp. 49~64, 1989.
- [2] N. Yamazoe and N. Miura, "Environmental gas sensing," *Sensors and Actuators*, vol. B20, pp. 95~102, 1994.
- [3] G. Williams and G.S.V. Coles, "NO_x response of tin dioxide based gas sensors," *Sensors and Actuators*, vol. B15-16, pp. 349~353, 1993.
- [4] S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi and G. Okada, "NO₂ gas-sensing properties of Ga-doped ZnO thin film," *Sensors and Actuators*, vol. B13-14, pp. 621~622, 1993.
- [5] E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai and K. Watanabe, "NO₂ sensitive LaFeO₃ thin films prepared by r.f. sputtering," *Sensors and Actuators*, vol. B 24-25, pp. 661, 1995.
- [6] M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Tungsten oxide based semi-conductor sensor highly sensitive to NO and NO₂," *Chemistry Letter*, pp. 1611~1614, 1991.
- [7] J. Tamaki, Z. Zang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura. and N. Yamazoe, "Grain-size effects in tungsten oxide-based sensor for nitrogen oxides," *J. Electrochem. Soc.*, 141(8), pp. 2207~2210, 1994.
- [8] James S. Reed, *Principles of ceramics processing*, John Wiley & Sons, New York, pp. 135~141, 1996.

 著 者 紹 介

김 석 봉

1974년 2월 3일생
 1999년 경북대학교 공과대학 금속공학과 졸업 (학사).
 2001년 경북대학교 공과대학 금속공학과 졸업 (석사).
 2001년 - 현재 (주) Amkor Technology 근무
 주관심분야: GaN 박막 성장

이 덕 동 (李 德 東)

1942년 12월 21일생.
 1966년 경북대학교 자연대 물리학과 이학사.
 1974년 경북대학교 대학원 전자공학과 공학석사. 1984년 연세대학교 대학원 전자공학과 공학박사. 1974년 12월~현재, 경북대학교 공대 전자·전기공학부 교수.
 1979.11~1980.2 Stanford대 교환교수.
 1980.8~1981.8 Cornell대 교환교수.
 1987.7 일본큐슈대 연구교수.
 1990.1~1990.3 플로리다대 교환교수.
 1998.9~1999.9 대한전자공학회 반도체 재료 부품연구회 위원장.
 1999.6~1999.9 CWRU대 연구교수.
 1991~1993 경북대 전자공학과 학과장.
 1991~1995 센서기술연구소 연구본부장, 협력본부장.
 1995~1997 경북대 전자기술연구소 소장.
 1998.1~현재 한국센서학회 부회장.
 1998.1~2000.7 한국센서학회 대구경북지부장. 2000.3~현재 경북대 공과대학장 겸 산업 대학원장.
 주관심 분야 : 환경 가스센서, 전자코시스템

이 대 식 (李 大 植)

1970년 7월 8일생.
 1995년 경북대학교 전자공학과 공학사.
 1997년 경북대학교 대학원 전자공학과 공학석사. 2000년 8월 경북대학교 대학원 전자공학과 공학박사.
 2000년 8월~12월 경북대학교 Postdoc.
 2000년 12월~현재 한국전자통신연구원 (ETRI) 마이크로시스템팀, 선임연구원.
 현재 주관심 분야 : MEMS, BioMEMS, 가스센서어레이

허 증 수 (許 增 秀)

1960년 6월 10일생.
 1983년 2월 서울대학교 금속공학과 공학사.
 1985년 2월 서울대학교 대학원 금속공학과 공학석사.
 1987년 7월 Cornell Univ. 박사수료.
 1994년 2월 M.I.T. 공학박사.
 1994년 3월~1995년 2월 인천대학교 재료공학과 교수.
 1995년 3월~현재 경북대학교 금속공학과 조교수. 2000 ~ 현재 NRL(국가지정연구실) 연구실장
 주관심 분야 : 환경가스센서, Display 재료 및 부품