

## Pd 및 CNT 첨가에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 이산화질소 감지특성

김형균 · 이임렬\*

단국대학교 신소재공학과

### NO<sub>2</sub> gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> thin films doped with Pd and CNT

H. K. Kim and R. Y. Lee

Department of Advanced Materials Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714

**초 록:** 이산화질소를 감지할 수 있는 센서물질로 Pd과 탄소 나노튜브(CNT)가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 박막을 스펀코팅으로 제조하였으며, 동 시편의 이산화질소에 대한 감지 특성을 200°C 및 1 ppm~5 ppm의 NO<sub>2</sub> 농도 하에서 측정하였다. 센서시편의 전기저항은 NO<sub>2</sub> 기체의 노출과 농도에 따라 증가 하였으며, Pd이 3 wt%로 첨가된 시편의 감도는 26.5로 첨가전의 감도에 비하여 10배 증가하였다. 또한 SnO<sub>2</sub> 모체에 첨가한 CNT의 량에 따라서도 감도는 증가 하였으며, 0.225 wt% CNT 첨가 시 5 ppm의 NO<sub>2</sub> 농도에서 감도 값은 72이었다.

**Abstract:** The SnO<sub>2</sub> thin films doped with Pd and CNT as NO<sub>2</sub> gas sensor were prepared by spin coating and then the NO<sub>2</sub> gas response of these films were evaluated under 1 ppm~5 ppm NO<sub>2</sub> concentration and operating temperature of 200°C. It was found that the sensor resistance was increased with NO<sub>2</sub> exposure and NO<sub>2</sub> concentration. The 3 wt% Pd doped sample showed a sensitivity of 26.5 which was 10 times higher than that of pure SnO<sub>2</sub>. And also the sensitivity of CNT doped sample increased with CNT content and it had 72 when 0.225 wt% of CNT was added under 5ppm NO<sub>2</sub> concentration.

**Keywords:** sensor, sensitivity, tin oxide film, carbon nanotube, palladium, nitrogen dioxide

## 1. 서 론

일산화탄소(CO), 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 및 메탄(CH<sub>4</sub>)과 같은 유독성 기체를 감지하고 조정하는 것은 매우 중요하다. 특히 자동차나 산업용 시설들의 연소과정으로 발생하는 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 기체는 산성비를 초래하고 스모그를 유발하며 오존층을 파괴시키는 등 지구환경에 나쁜 영향을 미치고 있으며 또한 사람한테 천식과 폐병을 유발하고 있는 바, NO<sub>2</sub> 기체의 양을 정량적으로 감지할 수 있는 센서가 요구되고 있다. n형 반도체인 SnO<sub>2</sub>는 산화성 및 환원성의 다양한 기체를 감지하는데 광

범위하게 사용되고 있다. 그러나 SnO<sub>2</sub> 그 자체로는 화학반응이 높지 않기 때문에 다른 금속산화물과의 혼합이나 Ru, Pt, Pd, 및 Au등의 촉매금속을 첨가하여 센서 특성을 개선하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup>

한 연구 결과에 의하면 SnO<sub>2</sub>에 소량의 Pt 금속의 첨가로 CO, H<sub>2</sub> 및 LPG 기체에 대한 감도가 증가하였으며<sup>3)</sup> 귀금속 Pd의 첨가로 에타놀(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)을 낮은 온도에서도 감지할 수 있었다.<sup>4)</sup> 근자에는 Pd과 Pt의 첨가로 낮은 온도에서 CO 기체에 대한 응답성이 개선되었고, 또한 Ru의 첨가로 50 ppm 이상의 비교적 높은 NO<sub>2</sub> 농도 분위기

\*Corresponding author

E-mail: rhimlee@dankook.ac.kr

에서  $\text{NO}_2$  기체에 대한 감도가 향상되었음이 보고된 바 있다.<sup>5)</sup> 또한 최근에는 탄소나노튜브(CNT)가 그 특성상 기체가 흡착할 수 있는 표면적이 크고 또한 기체 흡착에 따른 전기적 성질이 변화하기 때문에 기체센서로 응용하기 위한 연구가 진행되고 있다.<sup>6,7)</sup> 한 예로 단일 벽 (single walled) 탄소나노튜브는  $\text{NO}_2$  와  $\text{NH}_3$  기체에 대한 응답성과 감도가 우수한 것으로 보고되고<sup>8)</sup> 있는바 다중벽 탄소나노튜브의 사용으로도 특성의 개선이 기대된다. 따라서 본 연구에서는  $\text{SnO}_2$  모체에 귀금속 Pd와 다중벽(multiwalled) 탄소나노튜브를 첨가한  $\text{SnO}_2$ :Pd 및  $\text{SnO}_2$ :CNT 박막센서 시편을 제조하여 1ppm~5ppm의 낮은 농도의  $\text{NO}_2$  기체에 대한 감지 특성을 개선하고자 하였다.

## 2. 실험방법

알루미늄 기판( $5 \times 10 \times 0.6 \text{ mm}^3$ ) 위에 0.14 mm 간격의 빗살모양의 금 전극을 실크스크린 방법으로 인쇄 후  $850^\circ\text{C}$ 에서 10분간 소성하였다.  $\text{SnO}_2$ 의 전구체로는 tin chloride dihydrate ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich)을 ethanol에 0.35몰 농도로 혼합하고  $80^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 교반하면서 refluxing 한 후 spin coater를 사용하여 센서기판 위에 박막으로 형성하였다. Pd와 CNT가 첨가된 시편을 제조하기 위하여는 상기의 전구체 용액에 각각 3wt%~10wt%의  $\text{PdCl}_2$ (Aldrich)와 다중벽 탄소나노튜브(CNT, Nanotechnology)를  $2.5 \times 10^{-2}$  wt%~ $2.25 \times 10^{-1}$  wt% 첨가하고 3분간 초음파 균질기(ultrasonic homogenizer, Sonics)로 균일 분산시킨 후 spin coating 하였다. 그 후  $450^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리하여  $\text{SnO}_2$ 의 센서시편을 제조하였으며, 동 시편을 사용하여 이산화질소에 대한 감지 특성을 평가하였다. 이산화질소의 농도는 희석된 이산화질소를 유량조절기(mass flow meter)로 공기와 다시 희석하여 1 ppm~5 ppm의 낮은 농도로 조절하였다. 이렇게 재차 희석된 이산화질소를 100 ml 원형 flask에 유입하여 센서의 측정분위기를 유지하였으며, heating mantle로 센서의 작동 온도를  $200^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 센서의 응답특성은  $\text{NO}_2$ 기체 유입에 따른 센서의 전기저항 변화를 multimeter (Keithley 2001)로 측정하였다. 또한 성장된  $\text{SnO}_2$  물질의 구조 및 열분석은 X선 회절분석기(XRD,

Schimadzu), 전자현미경(SEM, Jeol)과 열분석기(DSC, Schimadzu)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 구조분석

스핀 코팅하여 제조된 시편의 열분석 결과  $450^\circ\text{C}$ 에서 흡열피크가 관찰되고 있었으나, 시편을  $450^\circ\text{C}$ 에서 30분간 공기 중에서 열처리 하였으며, 이에 따른 X선 회절분석도를 Fig. 1에 보였다. Fig. 1(a)는 전구체로 tin chloride dihydrate ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )만을 사용하여 제조한 시편으로, 분석결과 (110), (101) 및 (211)면의 주 피크와 그 이외의 작은 피크들 모두 표준물질  $\text{SnO}_2$  (JCPDS 41-1445)와 일치함을 알 수 있는바, spin 코팅 후 열처리하여 형성된 박막은 다결정의  $\text{SnO}_2$ 임을 알 수 있다. 전구체 용액에 3wt%  $\text{PdCl}_2$ 과  $2.5 \times 10^{-2}$  wt% CNT를 첨가하여 제조된 시편의 X선 회절도를 Fig. 1(b)와 Fig. 1(c)에 각각 보였다. 보는 바와 같이 X선 회절도는 첨가되지 않은 순수한 시편의 회절도인 Fig. 1(a)과 동일하게 단상의  $\text{SnO}_2$ 가 형성됨을 알 수 있으며, 첨가된 물질의 양은 소량이라 X선 회절도에서는 확인되지 않고 있다.

Fig. 2는  $450^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리한 센서시편의 전자현미경 사진이다. 형성된  $\text{SnO}_2$  박막은 열처리 후 균열이 생성되고 있음을 보여주고 있다. Fig. 2(a)는 순수한  $\text{SnO}_2$  박막시편이며, Fig. 2(b)는

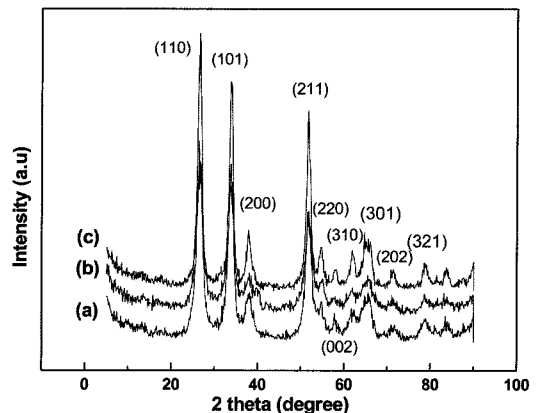


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for pure  $\text{SnO}_2$  (a), Pd-doped (b) and CNT ( $2.5 \times 10^{-2}$  wt%)-doped  $\text{SnO}_2$  samples (c).

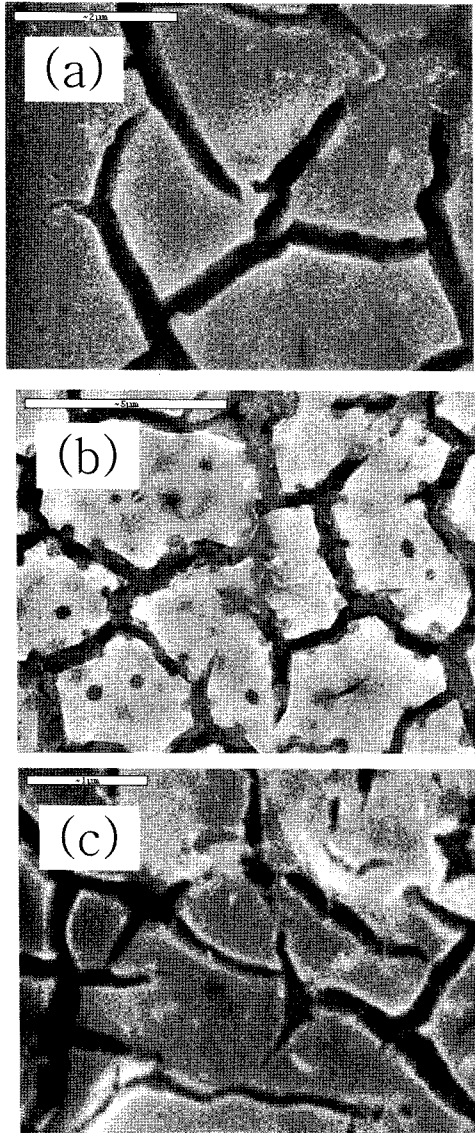


Fig. 2. SEM micrographs for pure SnO<sub>2</sub> (a), Pd-doped (b) and CNT(0.075 wt%)-doped SnO<sub>2</sub> thin films (c).

전구체용액에 PdCl<sub>2</sub>을 5wt% 첨가한 시편의 사진이다. Pd를 첨가한 시편의 사진 Fig. 2(b)에는 Fig. 2(a)와 다르게 구형의 Pd 입자가 균일하게 분포되고 있음을 보여주고 있다. SnO<sub>2</sub>에 첨가된 Pd의 상태는 환원성 분위기에서는 금속성의 Pd 상태로 존재하나 산화성 기체 분위기에서는 산화물 PdO의 상태로 존재한다.<sup>9)</sup> 본 실험에서는 PdCl<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 전구체 용액을 spin coating한 후 450°C의 온도에서 30분간 열처리 하였으며, 측정 분위기가 이

산화질소의 산화성분위기이기 때문에, 첨가물의 상태는 Pd 순금속보다는 산화물 PdO로 추측된다.<sup>10)</sup> 그러나, Fig. 1(b)에서 언급한 바와 같이 X선 회절도에서는 PdO상을 관찰할 수는 없었으나, 전자현미경사진 Fig. 2(b)에서 관찰되는 구형의 입자는 PdO로 해석된다. Fig. 2(c)는 전구체 용액에 0.075wt% CNT를 첨가하여 제조한 시편의 사진이다. 전반적인 모양은 Fig 2(a)와 유사하나, CNT를 첨가한 시편 Fig. 2(c)에는 균열사이에서 첨가된 CNT의 모습이 주로 관찰되고 있는바, 첨가된 CNT가 SnO<sub>2</sub> 모체에 분산되고 있음을 보여주고 있다.

### 3.2. SnO<sub>2</sub> : Pd 시편의 이산화질소 감지 특성

Fig. 3은 Sn함유 전구체 용액에 PdCl<sub>2</sub>을 3 wt% 첨가하여 제조한 센서시편(SnO<sub>2</sub>:Pd)의 공기 중에서 온도에 따른 전기저항의 변화이다. 센서의 전기저항은 실온에서 12 M인 반면 200°C에서는 20 K으로 감소되고 있음을 보여주고 있다. 실온에서 공기 중에 노출된 SnO<sub>2</sub> 센서 시편은 산화성 기체인 산소를 흡착하고, 흡착산소의 이온화에 필요한 전자는 SnO<sub>2</sub>의 전도대(conduction band) 혹은 입자 내부로부터 이동하여 포획된다. 따라서 실온에서는 입자간 접촉부위에서 Schottky 장벽의 형성으로 12 M과 같은 높은 전기저항 값을 보이고 있다. 시편 온도가 상승하면 SnO<sub>2</sub>에 흡착된 산소가 탈착되기 시작하고, 또한 n형의 반도체인 SnO<sub>2</sub>의 전도대에 존재하는 전자의 농도가 증가하기 때문에 Fig. 3에 보이는 바와 같이 센서시편의 저항은 온도증가에 따라 감소되고 있다.

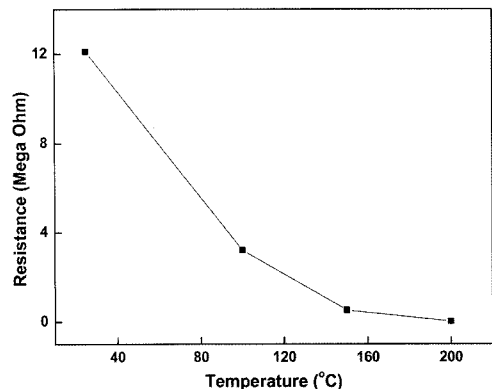


Fig. 3. The change of resistance with temperature for Pd-doped SnO<sub>2</sub> thin film.

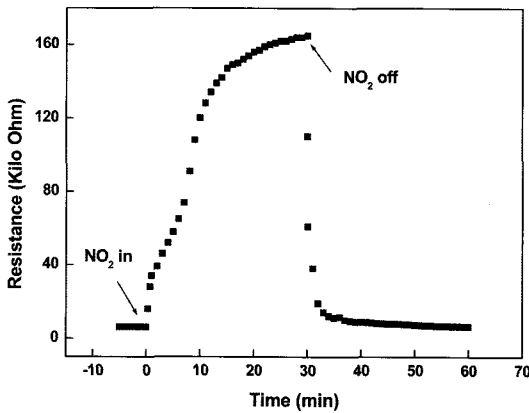
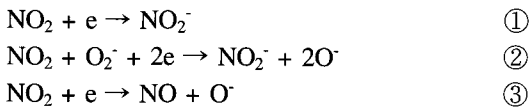


Fig. 4. NO<sub>2</sub> gas sensing property for Pd-doped SnO<sub>2</sub> sensor operated at 200°C under 5 ppm NO<sub>2</sub> concentration.

Fig. 4는 SnO<sub>2</sub> 모체에 3 wt% PdCl<sub>2</sub>을 첨가하여 제조한 센서시편을 5 ppm의 질소농도 분위기에서 측정할 전기저항 변화이다. 예비 실험결과 센서의 이산화질소 감지 특성은 작동온도 200°C에서 좋은 결과를 보여주고 있음을 알 수 있었는데 Fig. 4는 작동온도 200°C에서 수행된 결과이다. 또한 Pd의 첨가량을 10 wt% 까지 변화시켜 측정 하였으나 3 wt% 첨가량에서 최대의 응답특성을 보여주고 있는바 여기서는 3 wt% 첨가한 시편의 특성만 보였다. 이산화질소는 산화성기체로 SnO<sub>2</sub> 센서 표면에 흡착되면 산소와 동일하게 SnO<sub>2</sub> 모체로부터 전자를 흡수하여 다음의 반응이 진행된다.<sup>9)</sup>



즉, 센서시편이 NO<sub>2</sub> 기체에 노출되면, SnO<sub>2</sub> 모체에 전자 결핍층이 형성되어 센서의 전기저항이 증가한다. 그림에서는 이산화질소가 유입되기 전, 즉 공기 속에서 센서의 저항 값(6KΩ)은 이산화질소의 유입으로 증가하고 있으며, 30분 후에는 저항 값이 165KΩ으로 증가하고 있다. 그러나 전기저항이 시간에 따라 서서히 증가하고 있는바 NO<sub>2</sub> 기체가 센서 표면에 서서히 흡착되고 있음을 보여주고 있다. 그 반면 NO<sub>2</sub> 기체를 차단하면 빠른 시간 내에 흡착된 NO<sub>2</sub> 기체의 탈착으로 센서의 전기저항 값은 초기의 작은 값으로 환원되고 있음을 알 수 있다.

센서의 감도(sensitivity) S 는 다음과 같이 표현된다.

$$S = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \quad \textcircled{4}$$

여기서 R<sub>air</sub>는 이산화질소 주입 전 센서의 저항 값이고, R<sub>gas</sub>는 이산화질소를 주입 후 30분 경과한 후의 센서 저항 값이다. 식④를 이용하여 구한 시편의 감도는 26.5였다. 이러한 감도는 순수한 SnO<sub>2</sub> 시편의 감도 값이 동일 측정조건 하에서 2.4인 것과 비교하면 SnO<sub>2</sub> 전구체 용액에 3wt% PdCl<sub>2</sub>을 첨가함으로써 이산화질소에 대한 감지 능력이 10배 이상 향상되고 있음을 보여주고 있다. 문헌에 의하면 Pt, Au, Pd등의 귀금속 첨가물은 표면반응에 요하는 활성화 에너지의 감소와 기체가 흡착할 수 있는 자리를 증가시켜 CO, H<sub>2</sub> 및 LPG와 같은 기체의 감도가 증가된다고 알려지고 있다.<sup>3)</sup> 본 실험에서 Pd 첨가로 NO<sub>2</sub> 기체에 대한 감도가 증가된 것도, Pd의 첨가로 이산화질소 기체가 흡착할 수 있는 자리수가 증가된 것으로 해석할 수 있다. 또한 첨가물 Pd는 반응③의 분해반응에 의하여 SnO<sub>2</sub> 표면에 산소이온(O<sup>2-</sup>)의 농도를 증가시키는 촉매 역할을 수행한다.<sup>9)</sup> 반응에 요하는 전자는 SnO<sub>2</sub> 모체로부터 공급되어 센서의 전기저항(R<sub>gas</sub>)은 더욱 증가되어 NO<sub>2</sub> 기체에 대한 감도는 ④식에 의하여 증가되어, 본 실험에서 보인바와 같이 Pd 첨가로 감도가 향상되고 있다고 해석된다.

### 3.3. SnO<sub>2</sub> : CNT 시편의 이산화질소 감지특성

Fig. 5는 Sn함유 전구체 용액에 0.075 wt% CNT를 첨가하여 제조한 시편 SnO<sub>2</sub>:CNT의 이산화질소에 대한 응답특성이다. 작동온도 200°C에서 이산화질소 1~5 ppm 농도에 따른 센서의 전기저항을 측정하여 그림에 보였다. SnO<sub>2</sub>:Pd 시편과 동일하게 이산화질소의 유입에 따라 전기저항이 증가하고 있으며, 이산화질소를 차단하면 센서의 전기저항 값은 다시 초기의 작은 값으로 환원되고 있다. 이산화질소 농도가 증가하면 센서표면에 흡착되는 이산화질소의 양이 증가되기 때문에 센서의 전기저항과 감도는 증가할 것이다. 식④을 사용하여 구한 센서의 감도는 이산화질소 농도가 1 ppm 일 때는 4, 3 ppm 에서는 12.6 이었으며, 5 ppm의 농도에서는 22.7 이었는데 이산화질소 농도에 따

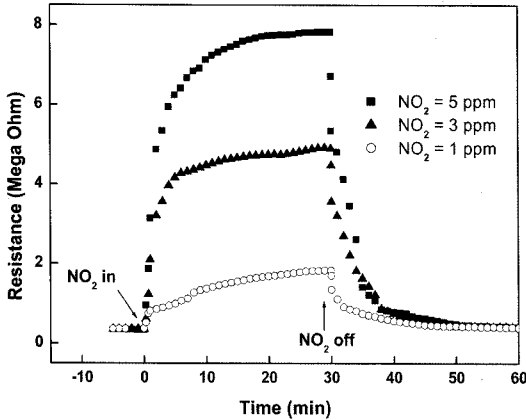


Fig. 5. The change of NO<sub>2</sub> gas sensing property for CNT(0.075 wt%)-doped SnO<sub>2</sub> sensor for various NO<sub>2</sub> concentration at 200°C.

라 센서의 감도는 증가하였다. 한편 5 ppm의 NO<sub>2</sub> 농도 하에서 SnO<sub>2</sub>:Pd(3 wt%) 센서시편의 전기저항 값의 변화는 Fig. 4에서 보는바와 같이 노출시간 30분까지 포화 값을 보이지 않고, 연속적으로 증가하고 있다. 그 반면 동일 조건에서 측정된 SnO<sub>2</sub>:CNT(0.075 wt%) 시편(Fig. 5)의 전기저항은 노출시간 15분 이후에는 그 변화가 작은 어떤 일정한 포화 값으로 접근하고 있음을 보이고 있는바, SnO<sub>2</sub> 모체에 CNT를 첨가하면 NO<sub>2</sub> 기체에 대한 응답성은 Pd 첨가에 비하여 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 센서시편 제조 시 첨가된 CNT량에 따른 센서의 감도 변화이다. 측정 조건은 5 ppm 이

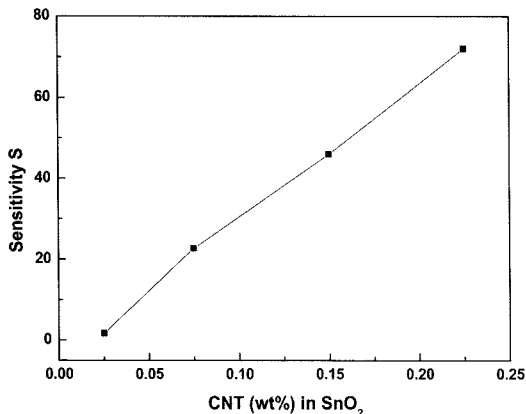


Fig. 6. NO<sub>2</sub> gas sensitivity with CNT content in SnO<sub>2</sub> film sensor under 5ppm NO<sub>2</sub> and 200°C.

산화질소 농도와 200°C의 작동온도이다. 그림에서 보는 바와 같이 센서의 감도는 CNT 첨가량에 따라 직선적으로 증가하고 있다. CNT를 0.225 wt% 이상 첨가할 시 시편 제조에 어려움이 있어 본 연구에서는 최대 0.225 wt% 까지 첨가하여 그 결과를 그림에 보였다. CNT가 0.075 wt% 첨가된 시편의 SEM 사진인 Fig. 2(c)에서 보는바와 같이 첨가된 탄소나노튜브는 주로 SnO<sub>2</sub> 모체의 미세한 균열 사이에서 외부에 노출되고 있다. 탄소나노튜브는 나노미터의 크기로 기체가 흡착할 수 있는 표면적이 매우 크다. 따라서 NO<sub>2</sub> 기체는 SnO<sub>2</sub> 모체 및 탄소나노튜브에 흡착하여 센서의 전기적 특성에 영향을 줄 것이다. 즉, 노출된 CNT에 NO<sub>2</sub> 기체가 흡착하게 되며, 흡착된 이산화질소는 SnO<sub>2</sub> 모체로부터 전자를 공급받아 반응①식이 진행된다. 따라서 SnO<sub>2</sub> 모체에 CNT가 첨가된 센서시편이 NO<sub>2</sub> 분위기에 노출되면 SnO<sub>2</sub>/CNT 계면에서 전자 결핍 층이 추가로 발생되어 센서의 전기저항은 더욱 증가하게 되며, 이는 다시 ④식에 의하여 센서의 감도가 증가된다. 그러므로 센서의 감도는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 CNT 첨가량에 따라 감도는 직선적으로 증가되고 있다.

#### 4. 결 론

SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O를 ethanol에 0.35 M 농도로 혼합한 전구체 용액을 전극이 인쇄된 기판에 spin coating 하고 열처리하여 SnO<sub>2</sub> 박막의 센서시편을 제조하였다. 또한 NO<sub>2</sub> 기체에 대한 감지특성의 개선을 위하여 SnO<sub>2</sub> 모체에 Pd과 CNT를 첨가한 시편을 제조하여 1 ppm~5 ppm의 NO<sub>2</sub> 농도 및 200°C의 온도에서 센서의 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) coating 후 공기 속에서 30분간 450°C에서 열처리하면 다결정의 SnO<sub>2</sub> 상이 형성되었다. 첨가된 Pd은 균일하게 SnO<sub>2</sub> 모체 내에 구형의 모양으로 관찰되었으며, CNT는 SnO<sub>2</sub> 박막의 균열 사이에서 주로 관찰되었다.

2) 센서의 전기저항은 NO<sub>2</sub> 기체의 흡착에 따라 증가하였으며, NO<sub>2</sub>를 차단하면 전기저항은 초기의 저항 값으로 감소하였다.

3) 5 ppm의 NO<sub>2</sub> 농도 하에서, 3 wt% PdCl<sub>2</sub>가 첨가된 시편의 감도는 26.5로 순수한 시편의 값 2.4

에 비하여 증가하였다. 또한 SnO<sub>2</sub> 박막 센서의 감도는 CNT 첨가량에 따라서도 증가하였으며, 0.225 wt% CNT 첨가 시, 감도는 72로 순수한 시편이나 Pd이 첨가된 시편에 비하여 크게 증가함을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 2008년도 단국대학교 대학 연구비의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. V. A. Chaudhari, S. G. Hegde, D. Srinivas, I. S. Mulla and K. Vijayamohanam, *J. Phys. Chem.*, B 105, 2565 (2001)
2. P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, X and Correig, *Sensor Actuators B* 99, 201 (2004)
3. A. D. Garje and R. C. Aiyer, *J. Mat. Sci., Mater Electron.*, 19(6) 547 (2008)
4. G. De. A. Licciulli, C. Massaro, A. Quirini, R. Rella, P. Siciliano and L. Vasaneli, *Sensor Actuators B* 55, 134 (1999)
5. O. V. Sabonova, G. Delabouglise, B. Chenevier, A. M. Gaskov and M. Labeau, *Mat. Sci. Engr.*, C 21, 105 (2002)
6. O. K. Varghese, P. D. Kichamber, D. Cong, K. G. Ong and E. A. Grines, *Sensor Actuators B* 81, 32 (2001)
7. 이임렬, *마이크로전자 및 패키징 학회지*, 12(B), 227 (2005)
8. J. Kang, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, *Science* 287, 622 (2000)
9. O. V. Safonova, G. Delabouglise, B. Chenevier, A. M. Gaskov and M. Labeau, *Mat. Sci. Engr.*, 21, 105 (2002)
10. A. M. Gaskov and M. N. Rumyantseva, *Inor. Mat.*, 36(3), 293 (2000)