

유해가스 차단시스템용 MEMS 가스 센서

MEMS based on nanoparticle gas sensor for air quality system

Eui-Bok Lee*, Young-Wook Park*, In-Sung Hwang**, Sun-Jung Kim**,
Jun-gho Cha***, Ho-jun Lee**, Jong-Heun Lee**, and Byeong-Kwon Ju**
이 의 복*, 박 영 옥*, 황 인 성**, 김 선 중**,
차 정 호***, 이 호 준***, 이 종 훈*, 주 병 권**

Abstract

In this study, nanopower ZnO and SnO₂ as sensing materials were prepared by hydrazine and hydrothermal routes, respectively, and were doped with Pd, Ru catalyst. The CO and NO₂ sensors were fabricated by coating of sensing materials on the MEMS-based structure with electrodes and heaters. The 0.1 wt% Pd doped SnO₂ sensor and Ru doped ZnO sensor showed the high sensor response to CO 30 ppm and NO₂ 1 ppm, respectively. The sensor signal was stable. This can be used for the detection of pollutant gases emitted from gasoline engine.

요 약

본 연구에서는 졸겔법으로 ZnO, 수열합성법으로 SnO₂ 나노분말을 제조하고 이들 나노분말에 Pd, Ru 등의 촉매를 첨가하였다. MEMS 기술로 제작된 히터 및 전극 구조 위에 나노 감지 분말을 도포하여 CO and NO₂ 가스 센서를 제작하였다. 0.1 wt% Pd 도핑된 SnO₂ 가스센서와 Ru 도핑된 ZnO 가스 센서는 각각 CO 30 ppm, NO₂ 1 ppm의 낮은 농도에서도 높은 감지 특성을 보였다.

Key words : MEMS, ZnO, SnO₂, CO, NOx

1. 서론

유해가스 차단 시스템(AQS : Air Quality system)은 앞에서 주행하는 자동차에 의해 매연 농도가 높아졌을 때 이를 감지하여 외기유입을 자동으로 차단한다. 자동차에서 배출되는 대표적인 가스는 CO, NOx, 탄화수소, 입자상물질(PM: Particulate Matters)이다. 가솔린 자동차의 매연을 감지하기 위해서는 CO 30~100 ppm, 디젤 자동차에서 배출되는 매연을 감지하기 위해서 NO₂ 2~10ppm 을 각각 감지하는 것이 요구되고 있다.[1]

유해가스를 측정하는 가스 센서의 종류로는 금속 산화물 반도체형, 고체전해질형, 접촉 연소식 등이 있으며 최근에는 공정상 제조가 간단하고 가격이 저렴한

반도체형 가스 센서에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 반도체형 가스센서는 사용 용도에 따라 가스에 대한 감도, 선택성, 안정성, 반응 및 회복 속도, 작동 온도 등의 조건을 만족해야 한다.[2-4] 일반적으로 가스 감지 반응은 감응 소자의 입자 표면과 가스의 흡·탈착 과정에서 생기는 현상으로 입자 크기를 나노 크기로 작게 만들어 비표면적을 극대화 할 경우 가스 감응성과 반응 속도를 향상시킬 수 있다고 보고되었다.[5] 따라서 박막이나 후막에서의 입자 크기의 감소는 그 한계가 있으므로 제품의 소형 경량화를 위하여 최근에는 고비표면적, 탁월한 단결정성, 나노스케일의 크기 등 다양한 물리적 화학적 특성을 지닌 1차원 나노 구조체를 이용한 가스센서 재료로서의 연구가 활발히 진행되고 있다.[6],[7] 이를 실현하기 위해 센서를 제작하는 공정적인 면에도 MEMS 기술을 이용하여 여러 가지 센서를 복합된 형태의 경박단소화하여 검출의 신뢰성을 향상시킬 뿐만 아니라, 대량 생산을 가능하게 함으로써 가격 경쟁력 면에서도 장점을 가진다.

ZnO, SnO₂와 같은 비화학양론적인 산화물 반도체의 전도기구는 격자 산소 결함에 의해 나타난다. 격자 내의 산소가 부족함에 따른 산소 격자 결함이 형성되어 n형의 반도체의 특성이 나타난다. 본 연구는 졸겔법

*고려대학교 전자전기공학과 (School of Electronics & Electrical Engineering, Korea University)

**고려대학교 신소재공학과 (Department of Materials Science & Engineering, Korea University)

***(주)세주엔지니어링 (Seju Engineering Co. Ltd.)

* 교신저자 (Corresponding author): bkju@korea.ac.kr

※ 감사의 글 (Acknowledgment):

본 연구는 NRL(R0A-2007-000-20111-0)사업 및 WCU (R32-2008-000-10082-0)의 지원 하에 수행되었음
接受日:2009年 12月 19日, 修正完了日: 2009年 12月 23日

으로 ZnO, 수열합성법으로 SnO₂ 미분말을 제조하고 이들 미분말에 Pd, Ru 등의 촉매를 첨가하여 낮은 농도의 CO 및 NO₂에 선택적으로 반응하는 감지물질을 설계하고, MEMS 기술로 제조된 히터 및 전극 구조체 위에 나노 미분말을 도포하여 가스 감도 특성을 실험하였다.

II. 실험

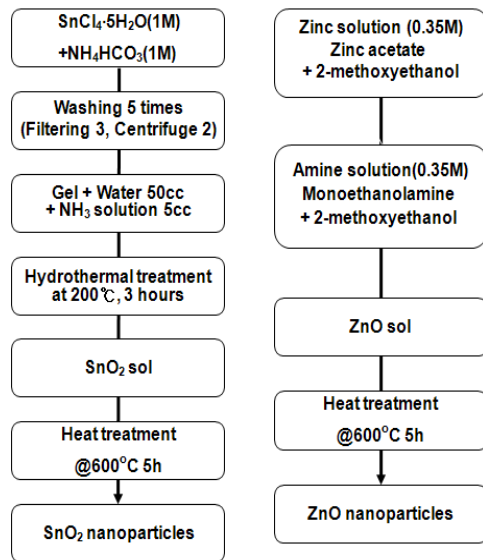


Fig. 1. The flow chart for preparing ZnO and SnO₂ nanoparticle

그림 1. 나노 분말 합성 공정도

본 합성방법의 하나인 수열합성법은 wet chemical 법의 하나로서 높은 품질의 금속 산화물 분말을 제조할 수 있다. 수열 합성법으로 제조된 파우더는 높은 결정성, 좋은 분산성, 그리고 거시적인 응집 현상이 보이지 않고 있다. 그 이유는 수열합성 반응 진행 동안 용액의 과포화도가 낮기 때문이다. 감지 물질을 제조하기 위하여 그림 1과 같은 합성과정에 의하여 ZnO, SnO₂ nanopowder를 제작했다.

ZnO nanopowder는 Zinc acetate dehydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 98+%, Sigma-Aldrich), 2-methoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$, KantoChemical)과 monoethanolamine (MEA, $NH_2CH_2CH_2OH$, SigmaAldrich)를 시작 물질로 하여 Zinc acetate dehydrate를 2-methoxyethanol에 녹여서 0.35M를 만든 다음 monoethanol amine에 서서히 첨가하여 60 °C에서 2시간 aging을 하여 ZnO sol를 합성한다. SnO₂ nanopowder는 SnCl₄ (1M)와 NH₄HCO₃(1M)를 수용액에 균일하게 혼합하여 균일한 stannic acid($SnO_2 \cdot nH_2O$) gel을 만든 다음, deionized water를 이용하여 잔류하고 있는 Cl 이온을 세척하였다. 세척된 gel은 deionized water 5 cc와 NH₃ solution 5 cc를 혼합한 다음 hydrothermal treatment를 200 °C에서 3시간 동안 하여 SnO₂ gel을 합성하였다. 합성된 SnO₂와 ZnO sol은 600 °C에서 5시간 동안 열처리하여 nano powder

를 얻었고, PdCl₂, Ruthenium(III)acetylacetonate ($C_5H_8O_2$)₃ Ru, 97 %, Sigma-Aldrich)를 0~1 wt% 첨가하여 에탄올을 용매로 하여 볼밀을 12시간 동안 수행하였으며 건조한 nanopowder를 600 °C에서 2시간 동안 열처리하여 최종적인 촉매가 첨가된 nanopowder를 제조했다. 합성된 나노분말의 특성 평가는 FE-SEM(Field emission scanning electron microscopy, Hitachi S-4200, 20 kv), EDS(Energy dispersive spectra)과 XRD(X-ray diffraction, Bruker D8, Cu K α radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 이용하여 분석하였다.

센서를 제조하기 위해 Fig. 2 (a)에서처럼 MEMS 기술로 제작된 Pt 전극 위에 나노 파우더와 SiO₂가 포함된 무기 바인더와 혼합하여 일정한 점도를 가지는 slurry를 만든 다음 도포했다. 이후 0.5 V/min의 속도로 히터 전압을 순차적으로 0.9 V까지 인가한 후 30분간 열처리를 하였다. 신뢰성 있고 보다 많은 양의 센서를 측정하기 위하여 다음의 3가지 방법으로 가스 센서를 측정하였다. 퀴츠 튜브관에 총 유량 air 500 sccm을 흘려 기저 저항을 충분히 안정화가 된 다음 4-way 밸브를 이용하여 측정 가스의 on/off를 조절하며 측정하였다. 습도는 습한 공기와 건조한 공기와 혼합하여 일정한 습도를 유지하게 했고 그 혼합비에 따라 상대 습도 0~50 %로 변화하며 측정했다. 이때 Vcc는 5V, R_L은 1 M Ω , 히터 전압은 DC supply로 0.4~0.8 V로 인가하였다. 위의 방법으로 ZnO, SnO₂의 기본적인 가스 감응 특성을 실험하고 보다 많은 센서를 측정하기 위하여 항온항습조에서 2 L 챔버 속에서 유량 분당 2 L로 기본 물질에서부터 촉매가 첨가된 센서를 측정하였다. 또한 센서의 가스에 대한 반응 속도를 측정하기 위하여 공기의 흐름이 없는 밀폐된 공간에 가스센서를 위치시킨 후 100 cc 주사기로 측정할 가스를 주입한 후 일정 시간 동안 저항 변화를 관찰하였다.

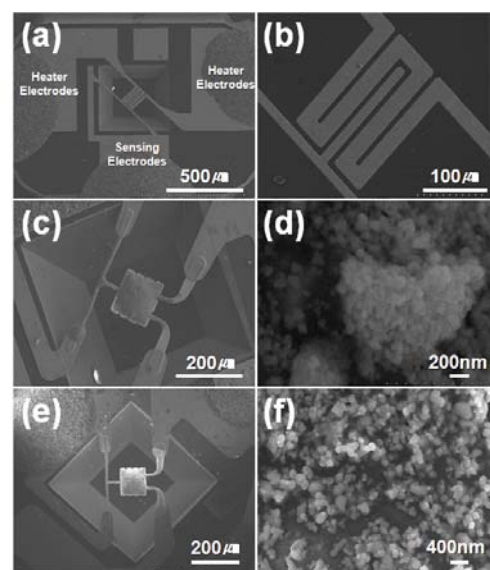


Fig. 2. SEM images of the micro heater (a, b) and the

SnO₂ film (c,d) and ZnO film (e, f)
그림 2. 제작된 마이크로 히터와 감지체의 SEM 이미지

III 결과 및 토의

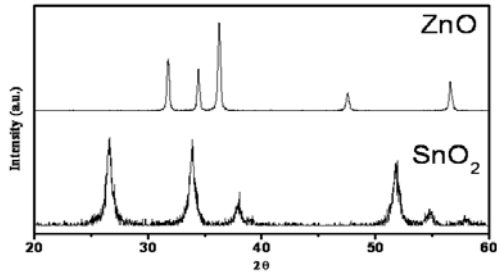
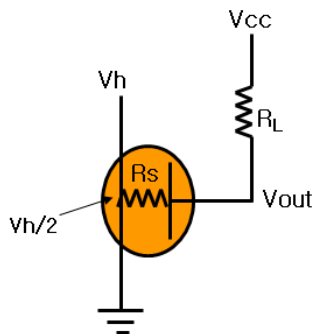


Fig. 3. The XRD Pattern of the ZnO and SnO₂ nanopowder

그림 3. ZnO and SnO₂의 X선 회절 패턴

그림 3은 제조된 ZnO, SnO₂ 분말의 X선 회절 패턴이다. 합성된 분말의 크기는 SnO₂의 경우 50~100 nm이고 JCPDS를 통해 분석한 결과 rutile 상으로 판단되고 결정성이 좋은 것임을 알 수 있다.(JCPDS card number 88-0287) ZnO의 경우에는 크기가 200~300 nm 정도였고 또한 XRD 분석 결과 hexagonal 상으로 결정성이 우수한 것을 알 수 있다.(JCPDS card number 80-0075) 그림 3에서 SnO₂, ZnO 감지체가 Pt 전극 즉 히터 전면에 비교적 균일하게 잘 올라가 있음을 알 수 있다. 세라믹 가스센서의 감지 원리는 다음 4에서 알 수 있다.



R_L =variable resistance ($\sim 1M\Omega$)

Fig. 4. Measuring electrical circuit for the gas sensor
그림 4. 반도체식 가스 센서 측정 회로

CO와 같은 환원성 가스가 흡착 산소와 반응하여 산화되고, 산화반응으로 발생된 전자들은 반도체 내부로 주입되어 전기 전도도가 증가하게 된다. 산화성 가스인 NO_x에 노출되면 음전하를 띤 산소 흡착량이 증가하므로 표면의 전자 공핍층이 두꺼워지고 전기 전도도는 감소하게 된다. 열선에 전압을 인가하면 열선에 분포된 저항 성분에 의하여 열이 발생한다. 열의 발생에 따라 열선의 온도가 상승하게 되며 세라믹 감지막의 온도도 상승하게 된다. 이 때, 세라믹 벌크로 유입된 감지하고자 하는 가스를 포함하는 공기가 세라믹 벌크의 저항률을 변화하게 한다. 이러한 세라믹 벌크의 저항률은 열선과 감지선 간의 저항을 측정함으로써 측정할 수 있다. 세라믹 벌크의 저항률을 측정하는 방법은 열선의 양단을 히터전원에 연결한다. 감지

선의 양단 중 하나에 기지의 외부저항(R_L)을 연결하고 이 외부저항의 말단에 전압(V_{cc})을 연결하여 회로를 구성한다. 이 때, 히터전원에 의하여 히터전압(V_h)이 공급되어 열선에 분포된 저항 성분에 의한 열 발생에 의하여 세라믹 벌크의 온도가 검출온도까지 상승하게 되면, 그 온도에서 외부저항(R_L)의 말단에서의 전압(V_{cc})을 측정함으로써 세라믹 벌크의 저항(R_s)을 평가할 수 있다. 일반적으로, 히터저항(R_h)는 수~수십 Ω 이고, 세라믹 벌크의 저항(R_s)은 수십 $k\Omega$ 이상이며, V_h 가 V_{cc} 에 비하여 충분히 작다고 가정하면, $V_{out} = V_{out} = R_s(V_{cc} - V_h/2)/(R_s + R_L) + V_h/2, R_s = R_L(V_{out} - V_h/2)/(V_{cc} - V_{out})$ 가 성립한다. 따라서, 상기 식에 의하면, V_{out} 을 측정함으로써 세라믹 벌크의 저항(R_s)을 평가할 수 있게 된다. 위의 식을 유도하여 감도는 식 (1)으로 구할 수 있다.[9]

$$S = R_s/R_a = R_L \frac{(V_{out} - V_h/2)(V_{cc} - V_{out}, air)}{(V_{cc} - V_{out})(V_{out}, air - V_h/2)} \quad (1)$$

따라서, 세라믹 벌크의 저항률의 변화는 공기 중에 함유된 특정 가스 농도에 따라 일정한 관계를 가지므로, 측정된 저항으로부터 유입된 공기 중에 함유된 가스의 농도를 산출할 수 있게 된다.

그림 5는 습도에 변화에 따른 CO 30ppm과 NO₂ 1ppm의 감지 특성이다. 감지 특성은 입자의 표면에서 발생된다. 입자의 크기가 작아지면 표면적이 증가하므로 감지 특성을 향상된다. 특히 입자의 크기가 전자 공핍층 두께의 2배 정도에 이하일 경우 가스 감지 특성은 급격히 증가한다.[8] 그러나 전자 공핍층 두께 수준인 수~수십 nm 까지 입자 크기가 줄어들 경우, 입자의 응집이 매우 커져 나노 기공이 존재할 경우 낮은 가스 확산 속도로 인한 센서의 응답속도의 개선점이 발생되며, 장기간의 고온 동작으로 인해 입성장이 발생되어 센서의 공기 중 저항값과 감도가 변화되는 문제점이 발생한다. 그림 5. (a) SnO₂의 경우에 히터 전압 0.8 V일 때 CO 30 ppm에 대해 2 정도의 감도로 나타났으며, 그림 5. (b) ZnO의 경우에는 0.4 V에서 NO₂ 1 ppm에 대해 2 정도의 감도를 나타내었다. 습도 변화에 따른 CO 30 ppm에 대한 감응 특성에서 보듯이 SnO₂는 습도 30~50 %로 변화함에 따라 거의 안정적인 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 마이크로 크기의 히터 구조에서의 고온 동작 조건에서는 습도의 영향을 크게 영향을 받지 않는 것이다. ZnO의 경우 히터 전압 0.4 V에서 가장 높은 감도를 나타냈으며 아래의 측정 결과와 같이 습도가 0~50 %로 변화할 때 감도는 2에서 6으로 변했다. 이것은 습도의 영향을 많이 받았기 때문에 SnO₂보다 ZnO가 습도에 더 민감함을 알 수 있다.

그림 6은 NO₂와 CO 대상 가스 농도에 따른 SnO₂와 ZnO 가스센서의 감도 특성을 나타낸 것이다. 감지 물질에 소량의 귀금속 촉매를 첨가하면 센서의 감지 특성, 반응 시간, 선택성이 향상된다.[10-12]

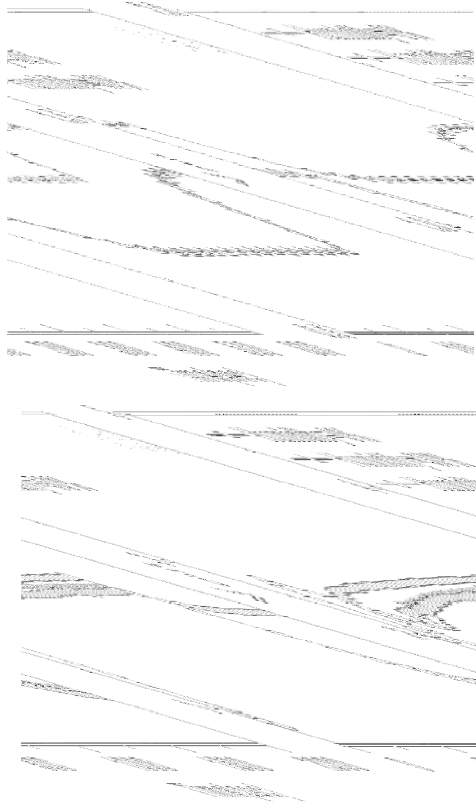
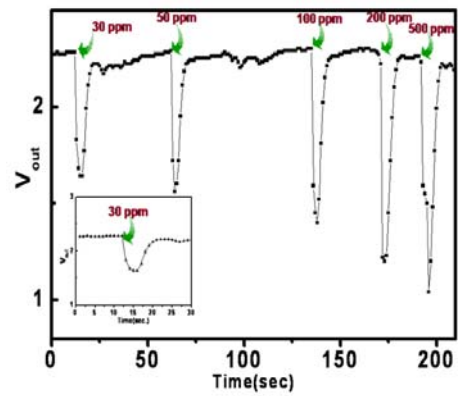
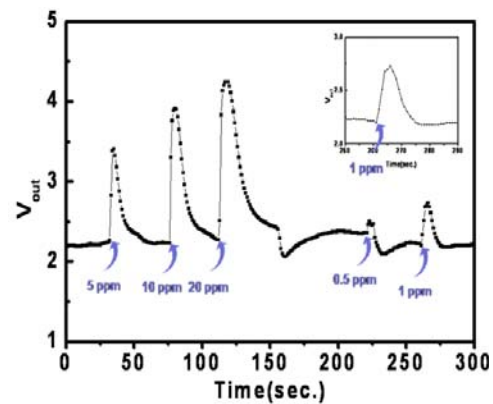


Fig. 5. The sensitivity of the gas sensor (a) CO 30ppm and (b) NO₂ 1 ppm as a function of humidity
 그림 5. 습도에 따른 (a) CO 30 ppm 와 (b) NO₂ 1 ppm 감도 특성

Pt 촉매 금속은 특정 가스와의 화학적 반응을 활성화 시키는 반면, Pd는 금속 산화물과 금속 촉매와의 전기적 반응에 의해 센서의 감지특성을 향상시킨다. 공기 중에서 산화물 반도체 표면에서 금속 촉매는 산소와 반응하여 금속 산화물 표면에 넓은 전자 공핍층이 발생하고, 환원성 가스에 의해 환원 될 경우 전자 공핍층이 감소하여 전기전도도가 증가한다. Ru 0.1 wt% 도핑된 ZnO 가스 센서의 경우 NO₂ 1 ppm의 저농도에서도 감지 특성이 우수하였으며 SnO₂ 가스 센서는 Pd 0.1 wt%를 도핑하여 CO 에 대한 감지 특성이 향상되었다. 이는 Pd 촉매가 CO와 표면에 흡착된 O⁻이온과의 산화반응을 촉진하는 역할을 수행한 것으로 판단된다. 감도 실험은 공기의 흐름이 없는 밀폐된 공간에서 안정화하여 기준 V_{air}를 정한 다음 센서에 주사기로 희석된 가스를 주입했다. NO₂가스의 측정 결과 농도에 따라 일정한 값으로 증가했고 20 ppm일 때 가장 높은 7의 감도 특성이 나타났다. 반응 속도는 비교적 빠른 2~3초 내외이고 회복 속도도 10초 내외로 빠른 것을 알 수 있다. 또한 1 ppm에 대한 감도는 항온항습조에서 측정한 결과와 비슷한 결과를 가짐을 알 수 있다. CO 가스 농도에 따른 측정 결과 500 ppm에서 4 정도의 감도를 나타냈으며 반응 속도 2초 내외 회복 속도 5초 내외의 특성이 나타났다.



(a) CO, SnO₂ (0.1 wt%, Pd)



(b) NO₂, ZnO (0.1 wt%, Ru)

Fig. 6. The sensitivity of the gas sensor as a function of gas concentration
 그림 6. 가스 농도에 따른 가스 센서 감도 특성

IV 결론

본 연구는 MEMS를 이용하여 마이크로 히터를 제작 하였으며 졸-겔 합성법으로 SnO₂, ZnO 나노 분말을 합성한 후 CO, NO₂ 가스 센서의 감도 특성을 연구하였다. NO₂ 센서인 경우 히터 전압 0.4 V에서 ZnO를 이용하여 1~20 ppm의 NO₂ 가스를 검출하였고, 히터 전압 0.6V에서 0.1 wt% Pd가 첨가된 SnO₂의 감지체를 개발하여 CO 30 ppm에 대해 S=2 이상의 특성을 보였다.

참고문헌

[1] H. Nakagawa, S. Okazaki, S. Asakura, K. Fukuda, H. Akimoto, S. Takahashi and S. Shigemori "An automated car ventilation system, thin film gas sensor," *Sens. Actuators B*, 65, pp. 133-137, 2000. .
 [2] N. Barsan, U. Weimar, "Conduction model of metal oxide gas sensors", *J. Electroceramics*. 7, 143, 2001
 [3] G. Sberveglieri, "Recent developments in semiconducting thin film gas sensors", *Sens.*

Actuators B 23, 103, 1995

[4] A. Komakov, YZhang, "Detecion CO and O₂ using tin oxide nanowires sensors", *Adv. Mater.* p. 15, 997, 2003

[5] C.N. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements", *Sens. Actuator B* 3, pp. 147 - 155, 1991

[6] J. Watson, "The tin oxide gas sensor and its application", *Sens. Actuators* 5, pp. 29-42, 1984

[7] Hae-Ryong Kima, Kwon-II Choi, Jong-Heun Lee, and Sheikh A. Akbarb, "Highly sensitive and ultra-fast responding gas sensors using self-assembled hierarchical SnO₂ spheres " *Sens. Actuator B* 136, pp 138-143, 2009

[8] N. Yamazoe, N. Mimura, *Chemical Sensor Technology, Jpn., Vol.5*, pp.19-42, 1992

[9] E. B. Lee, C. H. Yeo, "A Micro-Electromechanical System Based Hydrogen Gas Sensor ", *Sensor Lett.* 6, pp. 1014 - 1018, 2008

[10] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, "Effects of additives on semiconductor gas sensors", *Sens. Actuators B* 4, p. 283, 1983

[11] Q. Pan, J. Xu, "GAs sensitivie properties of nanometer sized SnO₂", *Sens. Actuators B* 66, p. 237, 2000

[12] R. Diaz, J. Arbiol, "Electroless addition of catalytic Pd to SnO₂ nanopowders", *J. AM. Chem. Soc.* 13, p. 4362, 2001

저 자 소 개

이 의 복 (학생회원)



2004년 : 광운대학교 전자재료 공학과 졸업 (공학사)

2006년 : 광운대학교 대학원 전자재료공학과 (공학석사)

2007년 3월~현재 : 고려대학교 전자전기공학과 (박사과정)

<주관심분야> Nonvolatile memory, MEMS

박 영 욱 (비회원)



2005년 : 고려대학교 전기전자전 과공학부 졸업 (공학사)

2007년 : 고려대학교 전기공학과 졸업 (공학석사)

2007년 ~ 현재 : 고려대학교 전자전기공학과 박사과정

<주관심분야> 유기전자소자

황 인 성 (비회원)



2004년 : 금오공과대학교 재료공 학부 졸업 (공학사)

2006년 : 고려대학교 대학원 재료 공학과 졸업 (공학석사)

2007년 3월~현재 : 고려대학교 대학원 신소재공학과 (박사과정)

<주관심분야> Nanowires, gas sensor, 나노소자

김 전 중 (비회원)



2006년 : 고려대학교 재료공학부 졸업 (공학사)

2008년 : 고려대학교 대학원 신소재공학과 졸업 (공학석사)

2008년 3월~현재 : 고려대학교 대학원 신소재공학과 (박사과정)

<주관심분야> e-nose, 나노 소자

차 정 호 (비회원)



2002년 : 동국대학교 대학원 반도체과학과 졸업 (공학석사)

현재: (주) 세주엔지니어링 연구개발팀 과장

<주관심분야> MEMS, gas sensor

이 호 준 (비회원)



1991년: 한국과학기술원 대학원 전기공학과 졸업 (공학석사)

1996년 : 한국과학기술원 대학원 전기공학과 졸업 (공학박사)

현재 : (주) 세주엔지니어링 연구소장

<주관심분야> MEMS, gas sensor

이 종 혼 (비회원)

1993년 : 서울대학교 대학원 무기
재료공학과 졸업 (공학박사)

1993~1999년 : 삼성종합기술원
선임연구원

1999~2000년 : National Institute
for Research in Inorganic

Materials, Japan, STA fellow

2003년 ~ 현재 : 고려대학교 신소재공학부 정교수

<주관심분야> Nanowires, gas sensor, 나노소자

주 병 권 (비회원)

1995년 : 고려대학교 대학원 전자
공학과 졸업 (공학박사)

1995년 ~ 2005년 : 한국과학기술
연구원(KIST) 마이크로 시스템 연
구 센터 책임 연구원

2005년 ~ 현재 : 고려대학교
전기전자전파공학과 정교수

<주관심분야> MEMS, 생체진단용 바이오 센서,
나노 소자