

## CuO가 첨가된 WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 후막 가스센서 특성 연구

이돈규<sup>1</sup>, 신덕진<sup>2</sup>, 유 일<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> 동의대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소

### Characteristics of CuO doped WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> Thick Film Gas Sensors

Don-Kyu Lee<sup>1</sup>, Deuck-Jin Shin<sup>2</sup>, and Il Yu<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> Electrical Engineering, Dong-eui University, Busan 614-714, Korea

<sup>2</sup> Department of Physics, Dong-eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan, Busan 614-714, Korea

**Abstract:** CuO doped WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> thick film gas sensors were fabricated by screen printing method on alumina substrates and heat-treated at 350°C in air. The effects of mixing ratio of WO<sub>3</sub> with SnO<sub>2</sub> on the structural and morphological properties of WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> were investigated X-ray diffraction and Scanning Electron Microscope. The structural properties of the WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>:CuO thick film by XRD showed that the monoclinic of WO<sub>3</sub> and the tetragonal of SnO<sub>2</sub> phase were mixed. Nano CuO was coated on the WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> surface and then the surface of WO<sub>3</sub> was coated with SnO<sub>2</sub> particles with 1~1.5 μm in diameters, as confirmed from the SEM image. The sensitivity of the WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>:CuO sensor to 2000 ppm CO<sub>2</sub> gas and 50 ppm H<sub>2</sub>S gas for the various ratio of WO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> was investigated. The 4 wt% CuO doped WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>(75:25) thick films showed the highest sensitivity to CO<sub>2</sub> gas and H<sub>2</sub>S gas.

**Keywords:** WO<sub>3</sub>, Cu, Thick film, Sensor

#### 1. 서 론

산업의 발달과 함께 화석연료의 사용으로 이산화탄소의 발생량이 점차 증가하고 있다. 이산화탄소는 대표적인 온실가스로 지구 온난화를 야기시키는 것으로 알려져 있다. 이산화탄소는 동물의 호흡 및 내연기관의 배출가스로 많이 발생한다. 내연기관의 배출가스는 CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, NO<sub>x</sub> 등 유독가스가 있다. 이러한 배출가스는 대기 오염의 원인이 되며, 특히 이러한 대기오염은 그 확산 속도가 빠르고 진행방향에 대한 제어가 불가능하여, 짧은 시간 내 넓은 범위의 불특정 다수에게 큰 피해를 끼칠 수 있다. 따라

서 세계적으로 이러한 배출가스의 발생량을 줄이기 위하여 점차 규제가 강화되고, 대기 오염에 대한 환경계측 및 제어 분야에 대한 연구가 활발해지고 있다 [1].

유독가스 측정에 사용되는 센서제작 방법은 고체전해질, 접촉연소식, 산화물반도체식 등 여러 방법이 있다. 그 중 산화물반도체는 구조가 간단하고 감도가 우수하여 가스센서로의 연구가 활발히 진행되고 있다. 산화물반도체형 가스센서는 산업의 가스제어 모니터링과 환경 감시망체계구축 등에 많이 이용되고 있고, 최근 조선, 자동차등 배출가스의 조기검출 및 진단에 활용되고 있다 [2].

ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>등 금속산화물은 가스센서용 감지물질로 많이 연구되어왔고, 그 중 WO<sub>3</sub>는 메

a. Corresponding Author; 0324yu@deu.ac.kr

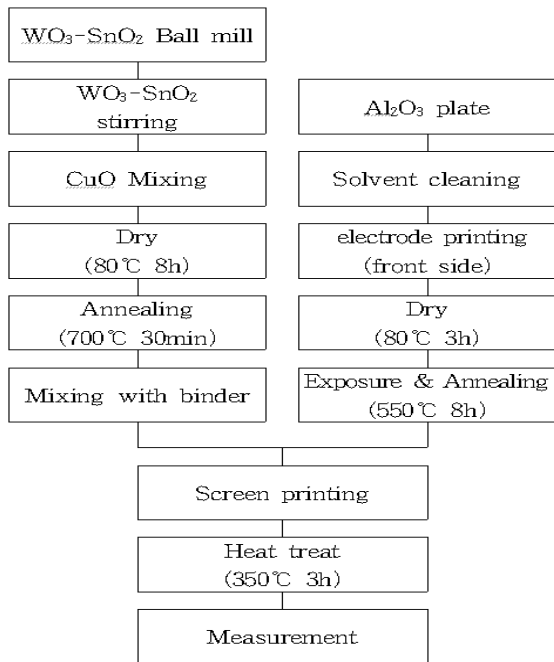


Fig. 1. Fabrication process for  $WO_3$ - $SnO_2$ :  $CuO$  gas sensor.

탄, 에탄 등의 가연성 가스 및  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$  등의 유독가스에 대한 감도가 우수한 것으로 알려져 있다. 또한 촉매를 첨가하여 감지특성을 개선하는 연구도 함께 진행 중이다 [3,4].

본 연구에서는 자동차 및 선박의 이산화탄소 배출량 제어용 센서 감지물질로  $WO_3$ - $SnO_2$ 를 연구 하였다. 감지물질은  $WO_3$ 와  $SnO_2$ 를 혼합하여  $CuO$  4 wt%를 촉매로 첨가 하여  $WO_3$ - $SnO_2$ 의 비율 변화에 따른  $CO_2$  2000 ppm과  $H_2S$  50 ppm 에 대한 감도를 측정 하였다.

## 2. 실험 방법

그림 1은 감지막 및 센서제조의 개략적인 공정도를 나타내었다.  $WO_3$ - $SnO_2$  감지물질은  $WO_3$  (Kojundo, 99.9%)와  $SnO_2$  (High Purity Chemicals 99.9%)를 24 시간 동안 볼밀하여 준비하였다. 촉매  $CuO$ 의 농도는 이전에 감도가 가장 높은 것으로 보고한 4 wt%로 고정하였다 [5]. 준비된  $WO_3$ - $SnO_2$ 는 증류수 200 ml에

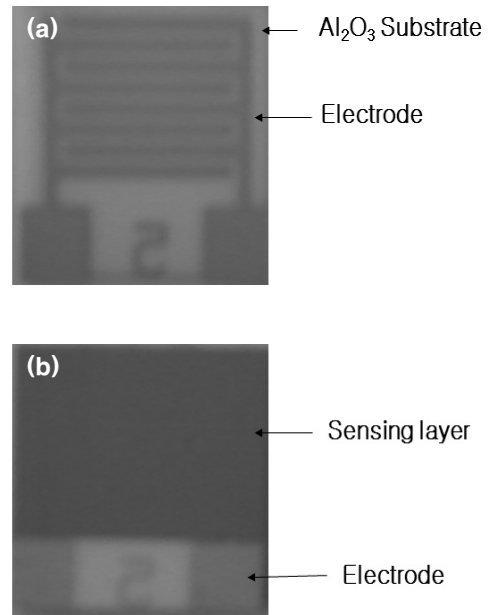


Fig. 2. Sensing material and electrode pattern on alumina substrate. (a) substrate before screen-printing (b) substrate after screen -printing

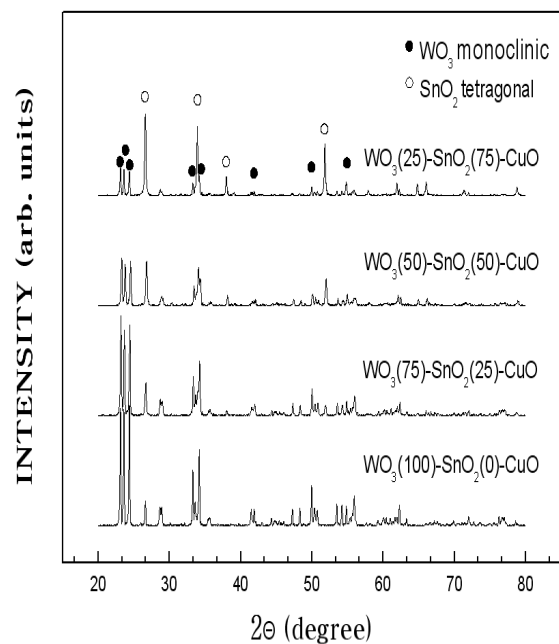
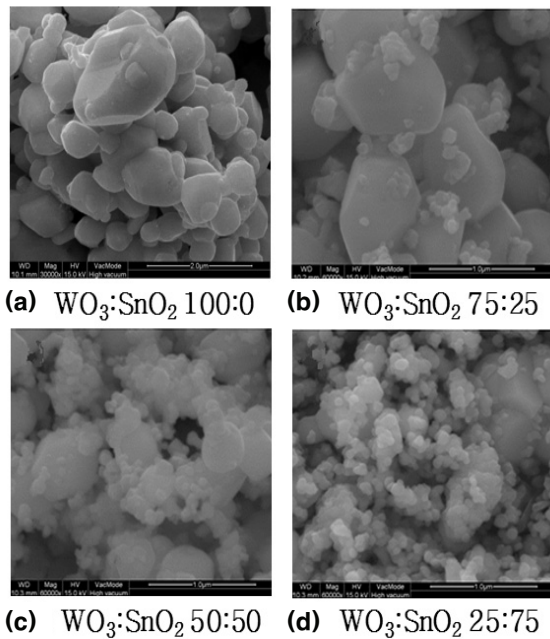


Fig. 3. XRD pattern of  $WO_3$ - $SnO_2$ : $CuO$  powder.



**Fig. 4.** SEM images of  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2\text{:CuO}$  powder ; various ratio of sensing material (a) 100:0 (b) 75:25 (c) 50:50, and (d) 25:75.

교반하여  $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (dea jung) 4 wt%를 용해시켜 준비된  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$  용액과 혼합하여 암모니아수로 pH 7을 유지하면서 5분간 교반하여 제조하였다. 제조된  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2\text{:CuO}$ 는  $80^\circ\text{C}$ , 8시간동안 오븐건조한 후,  $700^\circ\text{C}$ 에서 열처리 하여 감지물질로 사용하였다.

열처리는  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ 의 녹는점 보다 낮은 온도에서  $\text{WO}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 의 결정성을 향상시키기 위하여 실시하였다. 감지용 페이스트는 감지물질과 유기바인더를 6:4의 비율로 혼합하여 스크린 프린팅으로 기관위에 도포하였다.

그림 2는 전극이 도포된 알루미늄나 기관위에 스크린 프린팅 한 감지물질과 전극패턴의 형태를 나타낸 것이다. 전극은 알루미늄나 기관 ( $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ )에 전극 페이스트를 스크린 프린팅 후  $80^\circ\text{C}$  3시간동안 건조 하였다. 전극 패턴은 0.5 mm인 마스크로 3분 30초 동안 노광하여  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액으로 세척 후  $550^\circ\text{C}$  8시간동안 열처리 하여 얻었다. 그림에서 전극의 간격은 0.5 mm이고 전극의 폭은 0.1 mm였다.  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2\text{:CuO}$  후막센서는 알루미늄나 기관위에 감지물질을 스크린프린팅 하여  $80^\circ\text{C}$  30분간 오븐건조한

후, 소자를  $350^\circ\text{C}$ , 3시간동안 열처리하여 제작하였다. 감지물질  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2\text{:CuO}$ 의 농도변화에 따른 결정 구조와 입형은 X선 회절 (X-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社) 과 전계방출형 주사현미경 (field emission scanning electron microscope system, FE-SEM)으로 측정하였다. 센서의 감지특성은 테스트 챔버 안에서 MFC를 이용하여 실온에서  $\text{H}_2\text{S}$  50 ppm과  $\text{CO}_2$  2000 ppm 분위기로 측정하였다. 감도는 소자의 전극 양단에 인가전압을 5V로 하여 probe station (Alessi 社, 4155A)를 연결하여 저항을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2\text{:CuO}$  감지물질의 XRD 결과를 나타내었다.  $\text{SnO}_2$ 를 첨가하지 않은  $\text{WO}_3\text{:CuO}$  분말은  $\text{WO}_3$ 의 (001), (020) 그리고 (200) 피크의 monoclinic 상이 나타났다.  $\text{WO}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 의비가 75:25일 때는  $\text{SnO}_2$ 의 (110), (101)면의 tetragonal상이 나타나기 시작했고,  $\text{WO}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 의 비율이 50:50에서  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2\text{:CuO}$ 는 XRD 피크 세기가 비슷하게 나타났으며,  $\text{WO}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 가 25:75의 비율에서는  $\text{SnO}_2$ 의 피크가 더 커지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 제조된 감지물질은  $\text{WO}_3$ 의 monoclinic 상과  $\text{SnO}_2$ 의 tetragonal 상이 혼재 되어 있는 것으로 예상된다.

그림 4는  $\text{WO}_3$ 에  $\text{CuO}$ 가 첨가된 감지물질의 농도 변화에 따른 FE-SEM 이미지를 측정한 결과이다. 측정 결과 나노크기의  $\text{CuO}$  입자는  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ 입자 표면에 붙어 있었고, 1~1.5  $\mu\text{m}$  크기의  $\text{SnO}_2$ 의 입자는 10  $\mu\text{m}$  크기를 가지는  $\text{WO}_3$  입자표면에 붙어 있는 모습이 관찰되었다. 그림에서와 같이  $\text{SnO}_2$ 의 농도가 증가할수록  $\text{SnO}_2$ 는  $\text{WO}_3$ 의 입자 표면을 감싸고,  $\text{WO}_3$ 와  $\text{SnO}_2$  비율이 25:75로 혼합한 경우  $\text{SnO}_2$  입자는  $\text{WO}_3$ 를 거의 감싸는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5는  $\text{H}_2\text{S}$  50 ppm에서  $\text{CuO}$  농도변화에 따른  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2\text{:CuO}$  가스센서의 감도를 나타낸 것이다. 소자의 감도는 아래의 식 (1) 과 같이 나타내었다.  $R_{\text{gas}}$ 는 가스 반응 상태의 저항을 이고  $R_{\text{air}}$ 는 공기 중에서 센서의 저항을 나타낸다.

$$S(\text{Sensitivity}) = R_{\text{gas}} / R_{\text{air}} \quad (1)$$

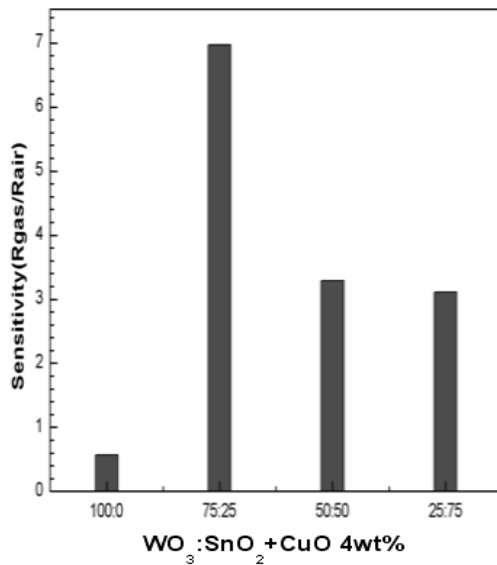


Fig. 5. Sensitivity of WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>:CuO sensor to H<sub>2</sub>S gas for different ratios of WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>.

감지물질에서 촉매 CuO는 SnO<sub>2</sub>와 소성과정에서 산화하여 P-N접합을 한다. 이렇게 접합된 SnO<sub>2</sub>-CuO의 P-N접합은 전자의 흐름을 더욱 증가시켜 감지물질의 저항을 감소시킴으로서 감도를 증가시키는 역할을 한다.

WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>:CuO 가스센서의 감도는 그림에서와 같이 SnO<sub>2</sub>첨가에 따라 저항이 급격히 변화하였으며, WO<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub>의 비율이 75:25인 경우 감도는 최대로 나타났다. 이 같은 WO<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub> 비율에 따른 감도향상은 WO<sub>3</sub>와 같은 금속산화물에 SnO<sub>2</sub>를 혼합하였을 때 입자크기의 차이 때문에 가스가 통과할 수 있는 공간이 증가하면서 반응가스에 대한 접촉 면적의 증가가 원인이라 판단된다. 이 같은 접촉면적의 증가는 반응가스의 산화·환원에 관여하여 전기전도도를 변화시켜 감도가 우수하게 나타난 것으로 생각된다 [6]. 그리고 그림에서와 같이 SnO<sub>2</sub>의 비율이 50% 이상 증가할수록 감도는 감소하였다. 이는 SEM 이미지에서와 확인한 것과 같이 WO<sub>3</sub>에 SnO<sub>2</sub>가 감싸면서 반응 가스에 대한 상대적인 비표면적이 감소한 것이 원인이라 여겨진다.

그림 6에서는 실온에서 CO<sub>2</sub> 2000 ppm에 대한 감도를 나타낸 것이다. 소자의 CO<sub>2</sub> 가스에 대한 감도는 H<sub>2</sub>S에 대한 감도와 반대되는 결과가 나타났다. 일반

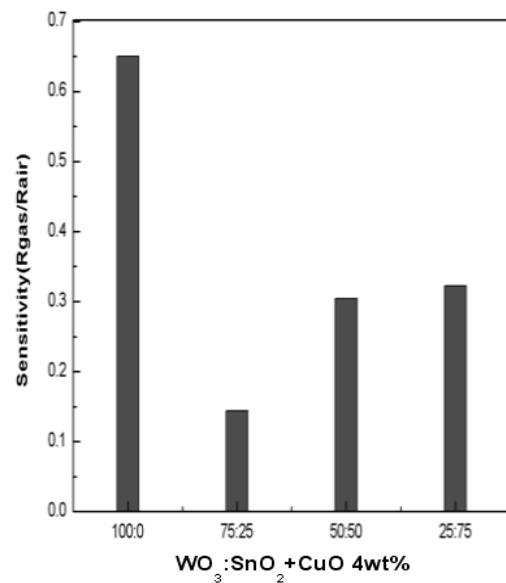


Fig. 6. Sensitivity of WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>:CuO sensor to CO<sub>2</sub> gas for different ratios of WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>.

적으로 감도가 1이하인 경우 감도는 측정값이 낮을수록 좋고, 이때 R<sub>gas</sub> 저항값은 크게 감소한 것을 의미한다. CO<sub>2</sub> 가스측정 결과, WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>:CuO 가스센서의 감도는 75:25의 비율로 WO<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub>를 혼합한 경우 가장 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 센서와 가스의 반응성이 H<sub>2</sub>S와 반대의 양상을 가지는 것이다.

#### 4. 결론

WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>:CuO 후막센서를 스크린 프린트법으로 제조하여 입자의 특성과 H<sub>2</sub>S 및 CO<sub>2</sub>가스에 대한 감도 특성을 조사하였다. XRD 결과, 열처리에 따라 감지물질은 WO<sub>3</sub>의 monoclinic 구조와 SnO<sub>2</sub>의 tetragonal구조가 나타남을 확인하였다. WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>:CuO 감지막에 대하여 실온에서 H<sub>2</sub>S와 CO<sub>2</sub> 대한 센서특성은 WO<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub>의 비가 75:25의 비율에서 가장 좋은 감도를 나타내었고, 비율이 증가할 경우 감도는 감소하는 것을 확인 하였다. 이 같은 감도 개선은 WO<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub>의 비율이 75:25로 혼합된 경우 표면적이 증가하여 감도가 증가하였다. 그러나 75:25 보다 많은 비율의 SnO<sub>2</sub> 첨가는 WO<sub>3</sub> 입자 표면에 SnO<sub>2</sub> 입자가

감싸면서 표면적이 감소하여 감도가 감소하는 것으로 생각 하였다.  $WO_3-SnO_2:CuO$  감지물질은  $H_2S$  와  $CO_2$  에 대하여 모두 반응성을 가지고 있었으며, 두 가스에 대한 반응성이 서로 반대로 나타났다. 향후, 선택성 개선에 관한 연구를 통하여  $WO_3-SnO_2$  감지 물질은  $H_2S$ 를 활용한 음주 단속 센서 와  $CO_2$  검출 센서로의 활용이 가능할 것으로 예상된다.

### 감사의 글

이 논문은 2010학년도 동의대학교 연구년 지원에 의하여 연구되었음.

### REFERENCES

- [1] Y. K. Chung, W. S. Um, H. S. Lee, and S. C. Choi, *Microelectronics & Packaging Society* **6**, 63-68. (1999).
- [2] K. S. Yoo *J. Kor. Sensors Society*, **5**, 5, (1996).
- [3] J. I. Yang, I. J. Kim, H. J. Lim, S. D. Han, and K. S. Chung *J. Kor. Sensors Society*, **7**, 3 (1998).
- [4] K. H. Yun, J. W. Kim, G. H. Rue, and J. S. Huh *J. Kor. Sensors Society*, **15**, 309-316, (2006).
- [5] I. Yu, D. K. Lee, D. J. Shin, and Y. S. Yu *Trans. KIEE* **59**, 1621-1625, (2010).
- [6] J.-A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry, 12th Edition*. McGraw Hill, New York. (1979).