

촉매가 첨가된 SnO₂ 후막형 가스센서의 특성 연구

이돈규¹, 유윤식², 이지영³, 유 일^{3,a}

¹ 동의대학교 전기공학과

² 동의대학교 방사선학과, 부산 IT융합부품연구소

³ 동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소

Characteristics of SnO₂ Thick Film Gas Sensors Doped with Catalyst

Don-Kyu Lee¹, Yoon-Sick Yu², Ji-Young Lee³, and Il Yu^{3,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

² Department of Radiological Science, Dong-Eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan, Busan 614-714, Korea

³ Department of Physics, Dong-Eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan, Busan 614-714, Korea

(Received April 27, 2010; Revised July 15, 2010; Accepted July 23, 2010)

Abstract: Cu doped SnO₂ thick films for gas sensors were fabricated by screen printing method on alumina substrates and annealed at 500°C in air, respectively. Structural properties of SnO₂ by X-ray diffraction showed (110), (101) and (211) dominant tetragonal phase. The effects of catalyst Cu in SnO₂-based gas sensors were investigated. Sensitivity of SnO₂:Cu sensors to 2,000 ppm CO₂ gas and 50 ppm H₂S gas was investigated for various Cu concentration. The highest sensitivity to CO₂ gas and H₂S gas of Cu doped SnO₂ gas sensors was observed at the 8 wt% and 12 wt% Cu concentration, respectively. The improved sensitivity in the Cu doped SnO₂ gas sensors was explained by decrease of electron depletion region in Cu and SnO₂ junction, and increase of reactive oxygen and surface area in the SnO₂.

Keywords: SnO₂, Catalyst, Cu, Sensitivity

1. 서 론

현대 사회는 자동화, 소형화, 고성능화, 안정화 및 폐적화를 지향한다. 그리고 기술 개발과 산업화로 환경 문제는 안정화, 폐적화를 지향하는 인간이 해결해야 할 과제로 부각되고 있다. 최근 대도시의 대기오염의 주범은 자동차와 같은 이동 배출원이다. 자동차 배기가스의 주성분은 주로 미연소 탄화수소 (CH_x), 질소산화물 (NO_x), 일산화탄소 (CO) 등의 유독가스와 이산화탄소 (CO₂)와 분진 등이 있다 [1].

그 중 CO₂ 가스는 공기 중의 산소 결핍을 일으켜 생명체에 피해를 미칠 뿐 아니라, 온실효과에 의해 대기의 온도를 증가시켜 다양한 분야에서 CO₂ 가스 감지에 대한 관심이 증가하고 있다. CO₂ 감지용 센서는 주로 가스의 흡착을 이용한 센서로 벌크형과 후막형 SnO₂ 반도체 센서에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. SnO₂ 가스센서는 가연성 또는 유독가스에 노출되면 이들 가스가 흡착 또는 반응함에 따라 SnO₂ 표면 전자 농도의 변화에 의해 감지신호를 발생하는 것으로 알려져 있다 [2]. 반도체 센서는 감도 면에서 우수하며 저가, 소형으로 제작이 가능하나 개

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

개의 가스에 대한 선택성 부여가 어려운 점과 장기 안정성이 부족한 단점이 있다. SnO_2 계의 센서는 가스 선택성, 감도, 안정성 등을 향상시키기 위해 Pt, Pd, Au 등의 귀금속 촉매나 또 다른 금속 산화물을 모물질에 첨가되어지고 있다 [3].

최근 chemical vapor deposition (CVD), physical vapor depositon (PVD), RF 스퍼터링법, e-빔 증착법 등의 방법으로 Cu를 첨가한 SnO_2 가스센서용 박막형 감지막을 형성하는 연구가 진행되고 있다 [4]. 그러나 가스센서 감지용 금속 산화물 박막은 대체로 제조 공정이 복잡하고, 다공성을 이루기 어렵다 [5]. 또한 Cu를 첨가한 SnO_2 가스센서의 경우 대부분 H_2S 가스에 연구가 집중되고, CO_2 가스에 대한 연구는 미비하다. 따라서 본 연구에서는 가스 센서의 모물질로 SnO_2 를 후막으로 제조하고, Cu 농도 변화에 따른 SnO_2 :Cu 가스 센서를 제작하여 상온에서 CO_2 가스와 H_2S 가스에 대한 감도 특성을 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

그림 1은 SnO_2 :Cu 가스센서 제조 공정도를 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용한 출발 물질은 감지물질로 SnO_2 (Kojundo, 99.9%), 촉매물질로 $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Dae jung, 98%)를 사용 하였다. 촉매가 부착된 SnO_2 는 증류수 400 ml에 SnO_2 분말을 넣어 교반 시킨 후, 증류수 200 ml에 Cu 농도를 0~12 wt% 변화시켜 교반된 SnO_2 에 첨가 하였다. 그리고 충분히 교반된 용액에 암모니아수를 약2~3방울 정도 넣어 pH를 약 7에 맞추고 실온에서 10분정도 교반 하여 제조하였다. 제조된 분말은 80℃에서 8시간 건조 후, 500℃에서 30분 하소하여 SnO_2 :Cu 분말을 얻었다. 후막용 페이스트는 제조된 분말과 PVA를 4:6으로 혼합하여 제조하였다. 센서 소자용 기판은 넓이 1.5 mm×1.5 mm, 두께 0.1 mm의 알루미나 기판을 사용하였다. 전극은 알루미나 기판위에 스크린 프린팅하여 80℃에서 3시간 동안 건조한 후, 간격이 0.2 mm인 마스크로 노광하여 세척 후 550℃에서 8시간 동안 열처리 하였다. 가스센서는 전극위에 감지막 SnO_2 :Cu를 스크린 프린팅 한 후, 80℃에서 30분 건조 하여 후막 소자를 제작 하고, 소결온도 600℃에서 3시간 열처리하였다.

가스센서용 SnO_2 :Cu의 열처리 온도에 따른 결정구조와 입형은 X선 회절기 (x-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社)와 전계방출형 주사전자현미경 (feild emission gun scanning electron microscope system, FE-SEM)등을 이용하여 측정 하였고, 가스 감도는

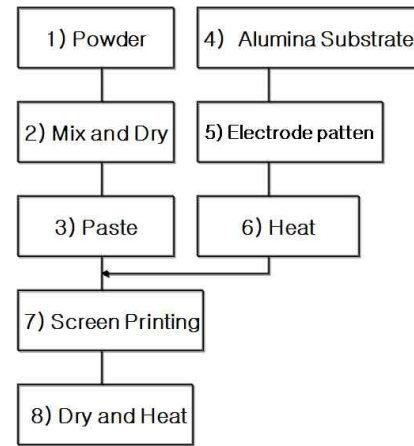


Fig. 1. Fabrication process for SnO_2 :Cu gas sensor.

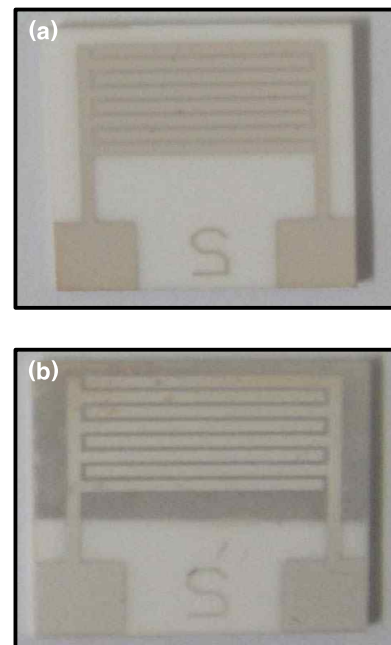


Fig. 2. (a) Electrode pattern, (b) sensing film.

CO_2 가스 2,000 ppm, H_2S 가스 50 ppm을 흘려 감응 특성을 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 본 연구에 사용된 알루미나 기판위에 형성된 전극 패턴 (그림 2(a))과 전극 위에 감지물질을

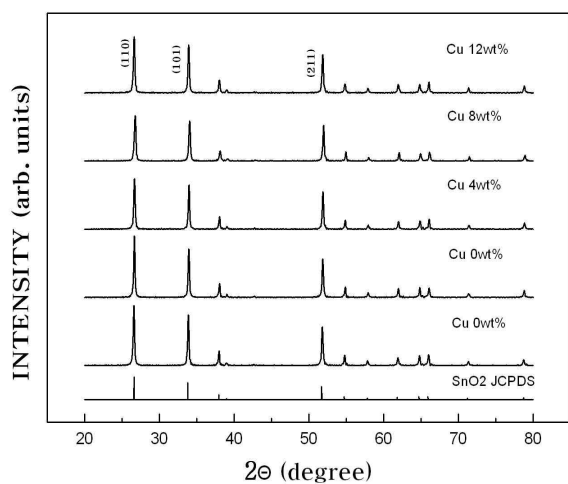


Fig. 3. XRD of SnO₂:Cu powder for various Cu concentration.

Table 1. Change of grain size for various Cu concentration.

Sample	Grain size(Å)
CuO(4 wt%)	5.391
CuO(8 wt%)	6.051
CuO(12 wt%)	6.453

스크린 프린팅 한 후의 SnO₂:Cu 가스센서 (그림 2(b))를 나타낸 것이다. 단면 SEM으로 측정한 감지물질의 두께는 약 20 μm였다.

그림 3은 촉매인 Cu 농도변화에 따른 XRD 패턴 결과이다. JCPDS와 비교 했을 때, Cu의 농도 변화에 관계없이 SnO₂의 (110), (101), (211)방향의 피크는 정확하게 rutile구조의 tetragonal상이 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 XRD 피크의 세기는 촉매인 Cu의 농도가 12 wt%에서 가장 높은 것을 확인할 수 있었다.

표 1은 Scherrer 방정식, 식 (1)을 이용하여 입자의 크기를 구한 것이다. Scherrer 방정식은 아래와 같이 나타내며 D는 결정 크기, λ는 입사 X-선의 파장, B는 반치폭, 그리고 θ는 최대 피크에서의 회절각을 나타낸다. 계산 결과, 평균 입자 사이즈는 Cu 농도가 증가함에 따라서 증가 하는 것을 확인 할 수 있었다.

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

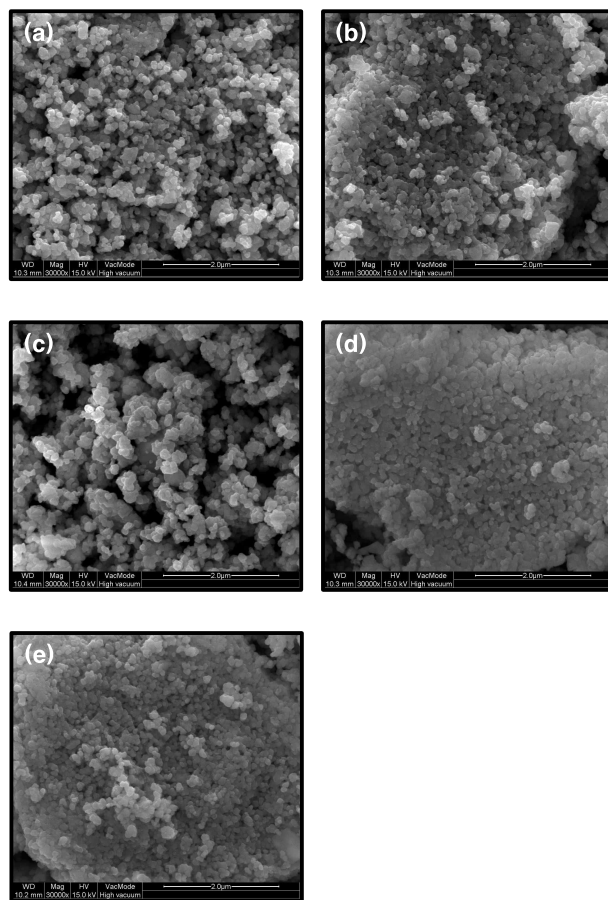


Fig. 4. SEM images of SnO₂:Cu powder for various Cu concentration (a) SnO₂, (b) Cu 0 wt%, (c) Cu 4 wt%, (d) Cu 8 wt%, (e) Cu 12 wt%.

그림 4는 Cu 농도변화에 따른 SEM 결과를 나타낸 것이다. 그림 3(a)은 Cu를 첨가하지 않은 열처리 전 SnO₂ 분말, 그림 3(b)~(e)는 Cu 농도를 0~12 wt% 변화시켜 500℃에서 열처리한 SnO₂ 분말의 SEM 측정 결과이다. 그림에서와 같이 모든 입자는 미세조직이 많은 기공을 포함하고 있었으며, Cu의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기가 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5는 Cu 농도 변화에 따른 CO₂ 가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 본 실험에서 감도는 Ra/Rg로 정의의 된다. SnO₂의 가스 감응 원리는 산소가 산화물 반도체에 흡착하면, 이 흡착산소는 산화물 표면으로부터 전자를 빼앗아 산화물 표면에 전자 공핍층을 형성해, 입자 사이의 입계는 전위 장벽을 형성한다 [6]. 이 때, 감응물질이 CO₂와 같은 환원성 가스에 노출되

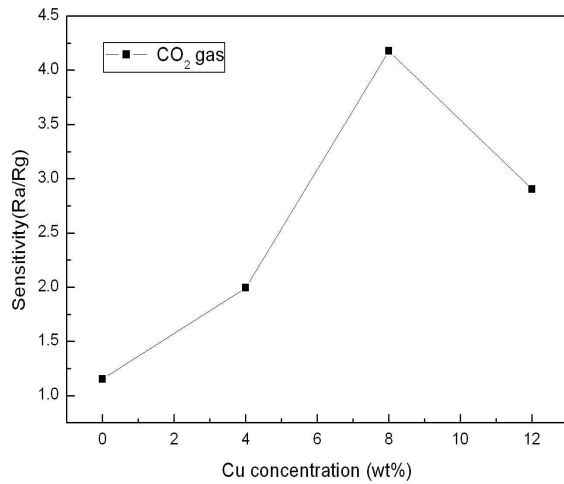


Fig. 5. Sensitivity of SnO₂:Cu sensor to 2,000 ppm CO₂ gas for various Cu concentration.

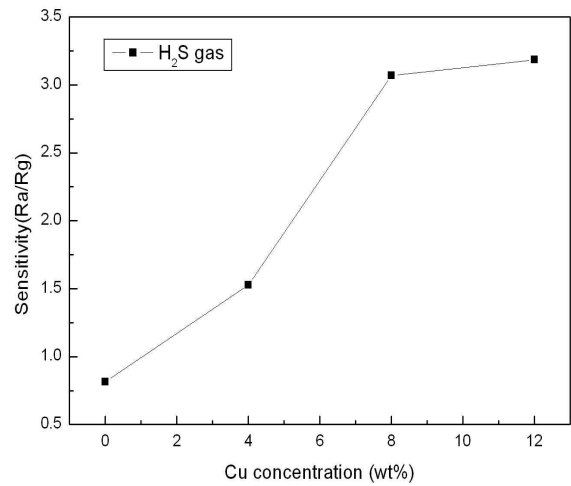
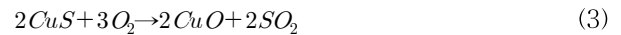


Fig. 6. Sensitivity of SnO₂:Cu sensor to 50 ppm H₂S gas for various Cu concentration.

면 흡착산소와 반응하여 산화되고, 전자가 다시 SnO₂ 산화물 내부로 주입되어 저항이 감소하게 된다. 그림에서와 같이 SnO₂:Cu 후막 센서의 감도는 Cu의 농도가 8 wt% 까지는 CO₂ 가스에 대해 감도가 증가하다 8 wt% 이상에서는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 촉매에 의한 피검가스의 활성화가 반도체 산화물의 전도도를 증가시키는 원인은 spillover 효과로 설명되어진다 [7]. Spillover 효과란, 반도체 모물질에 분산되어 있는 촉매 입자에 의해 산소가 활성화 되거나 해리 되어 반도체 표면으로 이동하는 것을 말한다. 이 때 촉매에 의해 활성화 되거나 해리된 산소들은 피검 가스와의 반응을 촉진시킨다. 따라서 SnO₂에 Cu 촉매를 첨가함으로써 반응할 수 있는 산소를 증가시키므로 감도가 향상된 것이라 생각된다. 또 다른 감도 향상 원인으로 앞서 언급한 것과 같이 반응할 수 있는 입자 표면적의 증가가 원인일 수 있다. 또한 Cu의 농도가 8 wt% 이상에서 감도 감소는 Cu 분자간의 응집이 일어나 전자가 산화물 내부로 주입되지 못한 것이 원인이라 생각된다.

그림 6은 Cu 농도 변화에 따른 H₂S 가스 50 ppm에 대한 감도를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 H₂S 가스에 대한 후막 센서의 감도는 Cu의 농도가 8 wt% 까지 급속히 증가하였고, 그 이상에서는 완만하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. SnO₂:Cu 센서가 H₂S gas와 접촉하게 되면 다음과 같은 반응을 하게 된다.



CuS는 전기 전도도가 금속성의 물질이기 때문에 그 계면에 형성되어 있던 전자 공핍층은 거의 없어지게 되며 따라서 센서 소자의 전기 저항은 감소하게 된다. 그러므로 Cu를 첨가한 SnO₂:Cu 가스센서는 H₂S 가스에 대해 감도가 향상되어진 것이다. H₂S 가스에 대한 감도 향상의 다른 원인으로 앞에서 언급한 것과 마찬가지로 Cu를 첨가함에 따라 입자 사이즈가 증가하여 반응할 수 있는 표면적이 증가하였기 때문인 것으로 생각된다. 또한 CO₂ 가스와 달리 H₂S 가스의 경우 Cu의 농도가 12 wt% 이상에서도 감도가 약간 증가하는 현상이 나타났다. 이 같은 결과는 촉매로 첨가된 Cu가 CO₂ 가스보다 H₂S 가스의 산소를 더 잘 분해시켜, 반응을 활성화시키기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

촉매가 첨가된 SnO₂ 후막형 가스센서의 감지물질은 출발 물질로 SnO₂와 Cu를 사용하였다. SnO₂:Cu 감지물질은 촉매 Cu의 농도를 0~12 wt% 변화시켜, 500℃에서 열처리하여 얻었다. SnO₂:Cu 가스센서용 후막은 알루미늄 기판에 스크린 프린터를 이용하여 제조 후 물질 특성을 관찰 하였다. XRD 결과, SnO₂는 Cu 농도에 관계없이 모두 SnO₂의 (110), (101), (211)방향의 피크들이 정확하게 일치하는 rutile구조의

tetragonal상이 나타남을 확인 하였다. 또한, 모든 입자들의 미세조직은 많은 기공을 포함하고 있으며, Cu의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기가 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. CO₂가스 2,000 ppm, H₂S가스 50 ppm에 대한 SnO₂:Cu 감지물질의 감도를 측정 한 결과, Cu의 농도가 8 wt%와 12 wt% 각각 첨가된 경우 감도가 가장 높은 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 (정보통신산업진흥원), 부산광역시 및 동의대학교의 지원을 받아 수행된 연구결과임 (08-기반-13, IT특화연구소: "부산IT융합부품연구소" 설립 및 운영).

REFERENCES

- [1] K.-H. Yun, J.-W. Kim, G.-H. Rue, and J.-S. Huh, *J. Kor. Sensors Soc.* **15**, 309 (2006).
- [2] C.-Y. Jo, K.-C. Park, and J.-G. Kim, *J. Kor. Sensors Soc.* **18**, 54 (2009).
- [3] J.-H. Lee and C.-K. Kim, *J. Soonchunhyang Instit. Indust. Technol.* **3**, 863 (1997).
- [4] J. C. Sohn, S. E. Kim, Z. W. Kim, and Y. S. Yu, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **10**, 25 (2009).
- [5] W.-Y. Chung, *J. Kor. Inst. Maritime Inf. Commun. Sci.* **10**, 1641 (2006).
- [6] H. Ohnishi, H. Sasaki, T. Matsumoto, and M. Ippommatsu, *Sens. Actuators, B* **13-14**, 677 (1993).
- [7] S.-R. Lee, *Master Thesis*, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon (2002).