실온동작 세라믹 가스센서의 제작 및 특성

정재업, 윤여경, 이성필
경남대학교 전기전자공학부

Fabrication of Ceramic Gas Sensors at Room Temperature and Characteristics

Jae-Eop Jung, Yeu-Kyung Yoon, and Sung Pil Lee
Kyongnam Univ.

Abstract

As additive Pt of a little to SnO_2 that gas sensing property is superior oxide-semiconductor material to fabricate gas sensor that operation is possible at room temperature and fabricated ceramic gas sensing devices. And, the change amount and sintering temperature of addition material investigated gas sensitivity by change of operation temperature, humidity relativity, Long-term stability and hysteresis. And achieved SEM and XRD analysis for characteristics searching examination of devices.

Key Words : Gas sensor, Operating room temperature, Long-term stability

1. 서 론

최근, 실내공기 및 대기의 오염 등으로 유독가스 검지소자의 수요가 증대됨에 따라, 온도, 신뢰도 및 경제성이 높은 가스검지소자의 개발이 긴요하게 되었다.

1969년 N.Taguchi가 4-6족 산화물반도체인 SnO_2를 주물질로 한 TGS(Taguchi Gas Sensor)를 실용화한 이래 가스검지소자의 개발이 활발히 이루어져 왔고, 여기에 적당한 첨가물을 넣어 CO가스에 대한 선택성을 높이기 위한 연구가 관심 있게 진행되어 왔다[1-10]. 지금까지의 소자는 동작온도를 150℃~200℃ 정도로 유지해야 하는데[2-5], 이 동작온도를 낮춤으로써 전력소모를 줄이는 것은 에너지 절약 면에서 매우 중요하다. 그러나 동작온도가 낮아지면 가스감지 특성이 낮아지고 습도의존성이 문제가 될 수 있다. 그러므로 습도의존성이 작고 가스감지 특성이 뛰어난 소자 개발이 필요하다.

본 실험에서는 주물질인 SnO_2에 염화백금산($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)을 미량 첨가하여 열처리함으로써 실온에서도 동작할 수 있는 CO가스감지소자를 제조하였으며 CO가스에 대한 감도, 온도특성, 습도의존성, 장기안정도, 히스테리시스, 응답지연시간등을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 실험 방법

본 실험에서는 소자의 제조를 위한 주물질로서 SnO_2를, 첨가제로 염화백금산($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)을 사용하였다. 주물질인 SnO_2에 여러 가지 중량비의 Pt를 첨가하기 위하여 염화백금산을 탈이온수에 녹인 다음 SnO_2 분말과 함께 세라믹 항아리에 넣어 24시간 동안 볼밀(ball-mill)하였다.

볼밀한 혼합액을 체로 걸러낸 음 걸러진 혼합액 상태의 용액을 건조기에 넣고 120 ℃에서 6시간 건조시켜 수분을 완전히 제거하였다. 탈이온수 와 PVA를 각각 10:1의 비율로 혼합하여 건조된 분말에 극소량 첨가하며 막대사발로 1시간동안 분쇄하였다. 다시 100μm sieve로 걸러내고 걸러진 미세분말을 3000psi의 압력으로 가압성형 하였다. 가압성형체를 600 ℃, 700 ℃ 및 800 ℃에서 1시간 열처리하고 heating rate 및 cooling rate를 5 ℃/min으로 하였다. 열처리된 시편을 양면에 Ag paste로 screen printing한 후 120℃에서 건조하였다. Pt를

0, 0.5, 1, 2wt%첨가한 샘플을 600, 700, 800℃에서 열처리하였다.

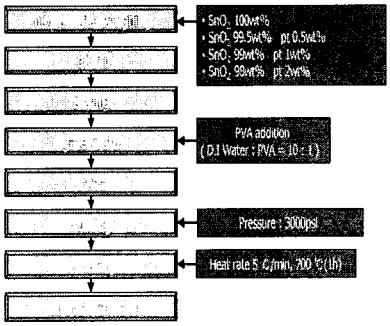

그림 1. 실험 순서도.

Fig. 1. Experimenta procedure.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절분석

제조된 가스센서의 결정구조를 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였다. XRD분석기(Philips사의 X'Pert APD system)를 사용하여 X-ray tube Cu-Kα선, 40kV, 30mA, Step size 0.0400, Time per Step(s) 0.50의 조건 하에서 Scan angle(2θ) 10° ~70° 범위에서 분석하였다.

그림 2는 SnO_2에 Pt를 1wt% 첨가하여 각각 열처리 조건을 달리한 후, X-선 회절분석을 한 결과이다. ASTM(american society of testing and materials)카드로부터 세 가지 샘플 모두 동일 구조이며 정방정계 구조인(SnO_2)임을 알 수 있었다. Pt는 미량으로 첨가되었기 때문에 SnO_2의 결정구조에 별다른 영향이 미치지 못한 것이 확인된다.

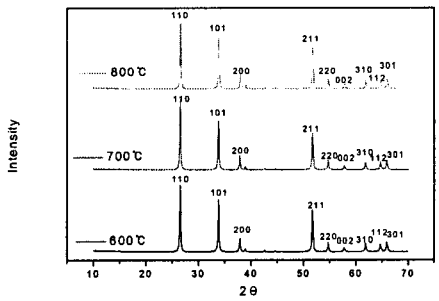

그림 2. SnO_2/Pt X-선 회절패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of SnO_2/Pt.

3.2 SEM 분석

반도체형 가스센서는 pore 및 그레인 사이즈에 따라 감도가 달라짐이 확인되었다. SEM 분석기(일본 히타치사의 S-4200)를 사용하여 분석하였다. SnO_2/Pt를 99wt%:1wt% 비율로 한 600, 700, 800℃에서 열처리 샘플의 표면을 분석하였다. 700℃에서 전자의 흐름이 잘 통하는 neck이 어느정도 형성되어 있고, grain 크기도 적당해서 표면적이 크므로 가장 좋은 감도가 나타내고 있다. 그림 3은 1wt%의 Pt를 함유한 SnO_2반도체 산화물 가스센서를 감도가 우수한 700℃에서 열처리한 샘플의 표면 분석 사진이다.

그림 3. Pt 1wt%를 첨가한 SnO_2 SEM 사진.

Fig. 3. The SEM pictures of SnO_2 ceramic bulk added Pt 1wt%.

3.3 CO 가스에 대한 감도측정

그림 4는 열처리 온도에 따른 감도를 나타냈는데 앞서 SEM분석을 통해 알 수 있듯이 700℃에서 열처리한 샘플이 가장 우수했다. 그림 5는 동작온도에 따른 감도를 측정한 결과이다. 700℃에서 열처리한 샘플로 동작온도가 40 ℃, 60 ℃, 80 ℃인 곳에서 모두 우수한 감도를 보이고 있다.

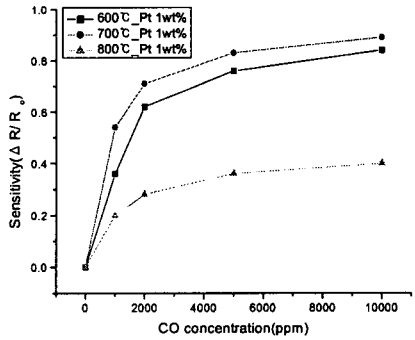

그림 4. 열처리 온도에 따른 감도.

Fig. 4. Sensitivity on sintering temperature.

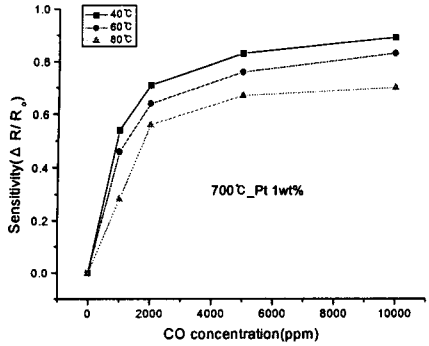

그림 5. 동작온도에 따른 감도(700 ℃, Pt 1wt%).

Fig. 5. Sensitivity on operating temperature (700 ℃, Pt 1wt%).

3.4 SnO_2/Pt 가스센서의 온도특성

그림 6은 SnO_2/Pt 가스센서의 온도특성을 나타낸 그림이다. 온도가 증가함에 따라 선형적으로 저항이 감소함을 보여준다.

3.5 SnO_2/Pt 가스센서의 습도의존성

그림 7은 가스센서의 습도의존성에 대해 측정한 그림이다. 실온에서 동작하는 가스센서는 습도의존성의 문제가 대두 될 수 있으나 본 실험에서 SnO_2/Pt 가스센서는 습도에 대해 둔감한 좋은 특성을 보였다. 상대습도가 90 %에서 100 %로 증가할 때 저항이 8.5 $K\Omega$정도 증가하는데 이 구간에서는 가스센서보다는 수분의 저항에 더 큰 영향을 주는 것으로 사료된다.

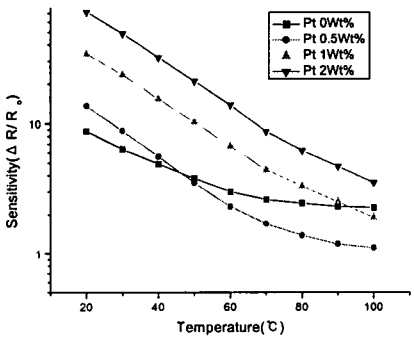

그림 6. 가스센서의 온도특성.

Fig. 6. Temperature characteristics of gas sensors.

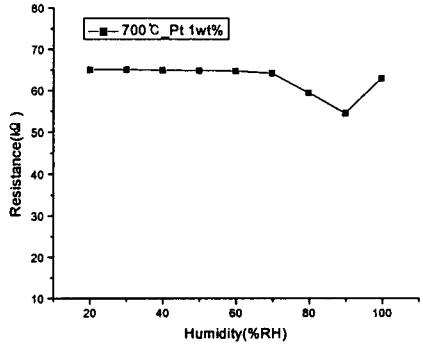

그림 7. 센서의 습도의존성.

Fig. 7. Humidity dependence of sensors.

3.6 센서의 장기안정도

그림 8은 동일 샘플을 20일 동안 반복 측정한 결과이다. 20일 동안 실험한 결과 감도가 0.8이상을 유지하는 좋은 특성을 보였다. 장기안정도는 소자의 수명을 의미하므로 시간이 많이 흘러도 감도가 떨어지지 않고 높이 유지하는 것이 중요하다.

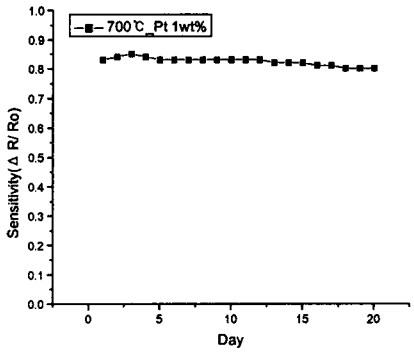

그림 8. 센서의 장기 안정도.

Fig. 8. Long-term stability of sensors.

3.7 센서의 히스테리시스

그림 9는 센서의 흡탈착 시간에 따른 히스테리시스를 보여준다. 센서에 가스가 흡착하는 시간은 비교적 빠르나 탈착 시간은 조금 느린 것을 알 수 있다.

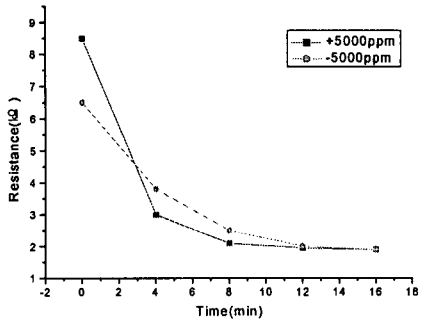

그림 9. 센서의 히스테리시스.

Fig. 9. Hysteresis of sensors.

3.8 센서의 응답지연시간

그림 10은 온도에 따른 응답지연시간을 보여준다. 일반적으로 동작온도가 높을수록 응답속도가 빠른데, 실온에서 동작하는 가스센서이기 때문에 응답지연시간이 조금 긴 것을 알 수 있다.

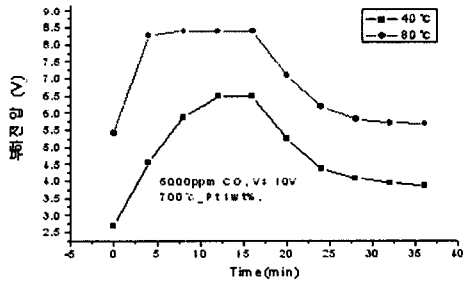

그림 10. 센서의 응답지연시간.

Fig. 10. Response delay of device.

4. 결 론

SnO_2 반도체 가스센서는 CO가스에 대해 실온에서도 우수한 감도를 보였다. 이것은 전력소모를 줄여 에너지 절약 면에서 기대대는 현상이다. 700℃에서 열처리한 Pt 1 %를 함유한 샘플이 가장 좋은 감도 특성을 보였고 장기안정도에 있어서도 좋은 특성을 보였으며 습도에 대해서도 둔감한 특성을 보였다.

참고 문헌

[1] N. Taguchi, U. S. Patent, No. 3, p. 695-848 1972.

[2] N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors , Sensors and Actuators, No. 4, p. 283-289, 1983.

[3] M. Nitta and M. Haradome, CO Gas Detection by ThO2-Doped SnO2 , J. of Elect. Materials, Vol.8, No. 5, p. 571-580, 1979.

[4] G. Advani and A. Jordan, Thin Film of SnO2 as Solid State Gas Sensors , J. of Elect. Materials, Vol.9, No. 1, p. 29-49, 1980.

[5] R. Cooper, G. Advani , Gas Mechanisms in SnO2 Thin Film , J. of Elect. Materials, Vol.10, No. 3, p. 455-472, 1981.

[6] J. Watson, The Tin Oxide Gas Sensor and Its Applications , Sensors and Actuators, No. 5, p. 29-42, 1984.

[7] S. Morrison, Semiconductor Gas Sensors, Sensors and Actuators, No. 2, p. 329-341, 1982.

[8] 이덕동, 남기홍, "CO가스 검지소조 및 그 특성", 새 물리, No. 21(3), p. 119-123, 1981.