

## 산화주석을 기반으로 한 DMMP 가스센서 제작

최낙진, 반태현, 백원우\*, 이우석\*\*, 김재창\*\*, 허중수\*, 이덕동  
경북대학교 전자·전기공학부, 금속공학과\*, 화학공학과\*\*

### Fabrication of DMMP gas sensor based on SnO<sub>2</sub>

Nak-Jin Choi, Tae-Hyun Ban, Won-woo Baek\*, Woo-Suk Lee\*\*, Jae-Chang Kim\*\*, Jeung-Soo Huh\*,  
and Duk-Dong Lee  
Gyeongbuk National Univ.

#### Abstract

Nerve gas sensor based on tin oxide was fabricated and its characteristics were examined. Target gas was dimethylmethylphosphonate(C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>P, DMMP) that is simulant gas of nerve gas. Sensing material was SnO<sub>2</sub> added  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 4~20wt.% and was physically mixed. And then it was deposited by screen printing method on alumina substrate. Sensor device was consisted of sensing electrode with interdigit(IDT) type in front and heater in back side. Total size of device was 7×10×0.6mm. Crystallite size of fabricated SnO<sub>2</sub> were characterized by X-ray diffraction(XRD, Rigaku) and morphology of the SnO<sub>2</sub> powders was observed by a scanning electron microscope(SEM, Hitachi). Fabricated sensor was measured as flow type and sensor resistance change was monitored real time using LabVIEW program.

The best conditions as added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amounts and operating temperature changes were 4wt.% and 300℃ in DMMP 0.5ppm, respectively. The sensitivity was over 75%. Response and recovery times were about 1 and 3 min., respectively. Repetition measurement was very good with ±3% in full scale.

**Key Words** : SnO<sub>2</sub>, DMMP, gas sensor

#### 1. 서 론

미국과 이라크 전쟁이 발발한 이후로 생화학테러에 대한 관심이 높아지고 있다. 국내에서도 생화학테러대비 기술개발사업을 추진하고 있다. 화학작용제는 신경, 수포, 질식 그리고 혈액 작용제, 4가지로 나누어진다. 이 화학작용제 중 가장 치명적인 것으로 신경작용제를 들 수 있다[1].

본 연구에서는 신경작용제인 GA(Tabun)의 모의작용제로 사용되고 있는 dimethylmethyl phosphonate (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>P, DMMP) 검지용 가스센서를 산화주석을 기반으로 제작하고, 물질특성 및 가스 반응특성을 조사하였다[2].

#### 2. 실험

##### 2.1 가스 감지소자의 제작

소자 제작 공정을 그림 1에 나타내었다. SnO<sub>2</sub>(Aldrich사, 99.9%)에  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich사,

99.9%)를 4, 12, 20wt.%를 첨가한 혼합분말을 탈이온수(deionized water)와 혼합하고 지르코니아 볼(3 $\phi$ , 5 $\phi$ , 10 $\phi$ )로 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 그 후 혼합액을 120℃ 오븐안에서 24시간동안 건조시킨 후, 600℃의 전기로에서 1시간 동안 하소하였다.

감지막이 올라갈 윗면은 interdigit(IDT)구조를 가진 전극을 그림 2(a)와 같이 구성하고, 히터부분이 올라갈 뒷면은 전체저항이 10 $\Omega$ 이 되도록 그림 2(b)와 같이 전극을 구성하였다. 알루미늄 기판 윗면에 200 메쉬의 실크 스크린을 이용하여 제작한 감지물질용 스크린 프린팅법으로 감지후막을 형성한 후 100℃에서 3시간 건조시키고, 전기로에서 800℃, 1시간 동안 열처리하였다[3]. 완성된 소자의 전체 크기는 7×10×0.6mm이었다.

##### 2.2 실험장치 및 측정 방법

측정 장치도와 실제 측정 장치 사진을 그림 3에 나타내었다. 액체상태로 존재하는 DMMP의 수증

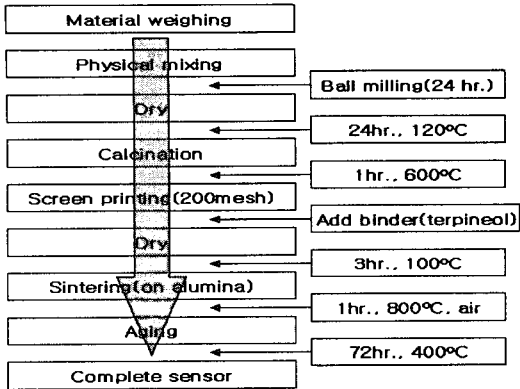


그림 1. 소자제작 순서도

Fig. 1. The flowchart of sensor fabrication.

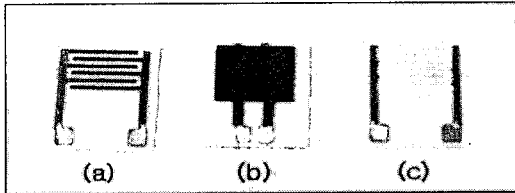


그림 2. 완성된 소자 사진.

- (a) 감지전극사진(윗면) (b) 히터사진(윗면)
- (c) 감지 후막이 형성된 사진.

Fig. 2. The fabricated sensor photograph.

- (a) Sensing electrode photograph (b) heater photograph (c) sensing material photograph on alumina.

기압을 Antoine equation 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 실제 방출되는 DMMP 가스량과 1번 질량 유량계(mass flow controller, MFC)를 통하여 나오는 양을 합한 전체 flow량을 맞추어서 챔버에 주입되는 DMMP가스의 농도를 조절하였다[4]. Antoine equation은 다음과 같다.

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{(T + C)} \quad \text{식 (1)}$$

여기서,

P : vapor pressure, bar

A=1.82239, B=444.796, C=-224.556

T : temperature, K

이다. 식 1에서 보여지듯이 온도 T성분만 조절하게 되면 수증기압 P를 계산할 수 있어 가스농도를 계산 가능하다. 그림 3의 3번에는 DMMP(Aldrich, 97%)가스가 담겨져 있고, cooling bath로 정확하게

조절된 물이 3번 saturator 주위를 통과하도록 되어 있다. 즉 DMMP가스가 방출되는 양을 2번 MFC를 통하여 조절하고, 기준가스(Air)를 1번 MFC로 조절함으로써 정확한 가스농도가 5번 챔버 안으로 주입되게 된다. 주입된 가스의 농도에 따른 변화분을 NI사에서 구입한 data acquisition board(DAQ)를 이용하여 신호를 취득하고, LabVIEW 프로그램을 통하여 실시간 모니터링하였다[5]. DAQ는 16채널을 동시에 측정가능하고, 한 채널 당 12bit 해상도를 가지고 있다.

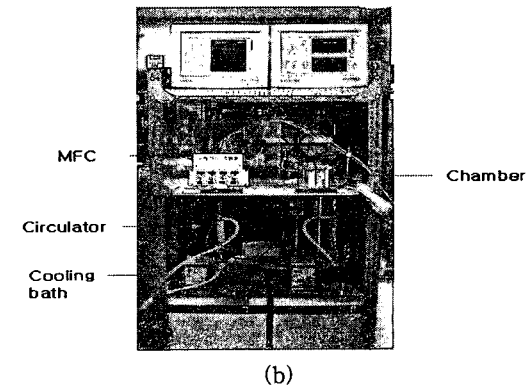
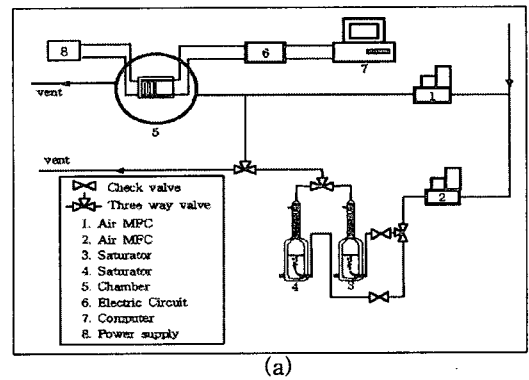


그림 3. 측정 장치도 및 사진.

- (a) 측정 장치도 (b) 측정 장치 사진.

Fig. 3. Measurement apparatus and photograph.

- (a) Measurement apparatus (b) photograph.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 SnO<sub>2</sub> 분말의 특성

제조한 분말을 알루미늄 위에 도포한 후, 800°C 열처리한 소자의 X-선 회절분석 그래프를 그림 4에 나타내었다. 알루미늄의 함량이 증가할수록 SnO<sub>2</sub> 피크가 증가하는 것을 알 수 있다. SnO<sub>2</sub> 입

자크기를 Scherrer equation(식 2)으로 구해본 결과를 그림 5에 나타내었다[6].

$$t(A) = 0.9 \frac{\lambda}{B \cos(\theta_B)} \quad \text{식 (2)}$$

여기서,

$$\lambda = 1.54056 (\text{\AA})$$

$$B = 0.68^\circ = 0.01187 \text{ radian}$$

$$\theta = 26.74^\circ = 0.46670 \text{ radian}$$

이다. 그림에서 보듯이 알루미늄의 함량이 증가할수록 입자크기가 감소하는 경향을 보였다. 이는 알루미늄이 산화주석이 되는 것을 어느 정도 억제하는 역할을 한다고 볼 수 있다. 일반적으로 입자크기가 작을 경우 감도가 증가하는 것으로 알려져 있다[7]. 하지만 DMMP 가스 측정에서는 입자크기가 가장 작은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 12wt.% 첨가한 소자보다 4wt.% 첨가한 소자가 더 좋은 감도를 보였다. 이는 측정가스의 분자크기가 작은 경우에는 입자크기가 작을수록 가스분자가 흡착되어질 장소가 많아져서 감도가 커지지만, DMMP와 같이 분자크기가 클 경우에는 입자크기가 감도에 큰 영향을 미친다고 볼 수는 없는 것 같다. 알루미늄 함량에 따른 열처리 후의 SEM 사진을 그림 6에 보였다.

### 3.2 가스 반응 특성

DAQ board를 통하여 측정된 DMMP 가스 반응 곡선의 한 예를 그림 7에 보였다. 그림은 SnO<sub>2</sub>에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 4wt.% 혼합한 물질이며, 동작온도 300℃, DMMP 0.5ppm을 2번 주입한 반응곡선이다. 재현성은 Full scale에서 ±3% 이내로 매우 뛰어난 것으로 나타났다. 감도식은 식 (3)에 나타내었다.

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100 (\%) \quad \text{식 (2)}$$

동작온도와 알루미늄 함량에 따른 감도변화 그래프를 그림 8에 나타내었다. 알루미늄 함량의 경우 4wt.%일 때가 가장 좋은 감도를 보였고, 동작온도의 경우는 300℃에서 가장 좋은 감도를 보였다. 모든 데이터는 DMMP 0.5ppm에서 측정된 데이터이다. 반응 그래프를 이용해서 가스 반응시간을 계산한 그래프를 그림 9에 나타내었다. 가스 측정을 flow 형태로 측정하면 주입(injection) 형태처럼 가스의 농도가 일순간에 맞추어지는 것이 아니기 때문에 정확한 반응시간을 측정하기가 쉽지 않다.

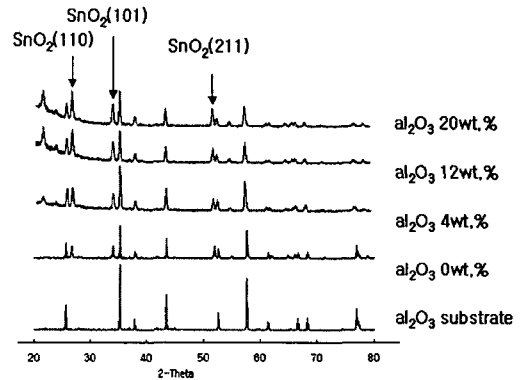


그림 4. X선 회절 패턴.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern.

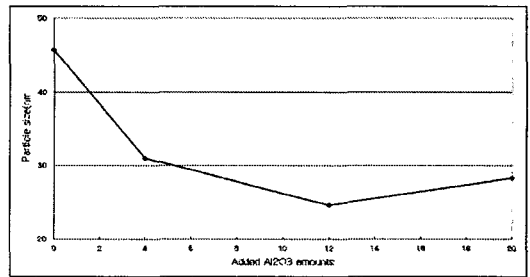


그림 5. Scherrer 식에 의한 각 소자의 입자 크기.

Fig. 5. Particle sizes of sensor device using Scherrer equation.

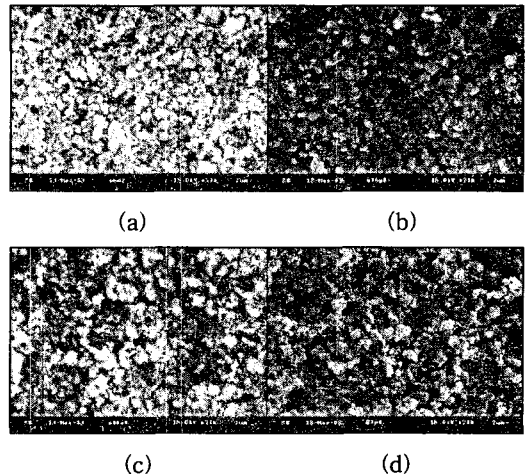


그림 6. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 SEM 사진.

(a) 열처리후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0wt.% (b) 4wt.%  
(c) 12wt.% (d) 20wt.%.

Fig. 6. SEM photographs as added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amounts.

(a) After thermal oxidation Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0wt.%  
(b) 4wt.% (c) 12wt.% (d) 20wt.%.

반응시간은 반응포화치의 10%에서 90%까지 걸리는 시간으로 정의된다[8]. 회복시간은 반응시간의 역으로 정의된다. 반응시간은 약 1분이었고, 회복시간은 약 3분이었다. 측정 형태가 flow 형태인 것을 감안하면 주입형태로 측정하게 되면 훨씬 줄어들 것으로 생각된다.

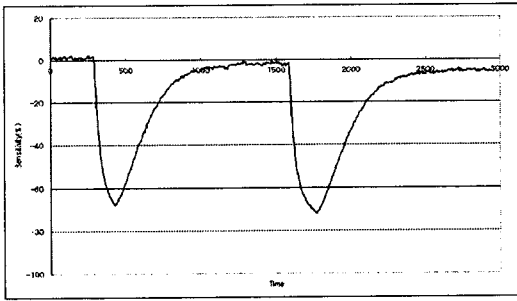


그림 7. LabVIEW에 의한 측정 그래프의 한 예.  
Fig. 7. An example of measurement signals using LabVIEW.

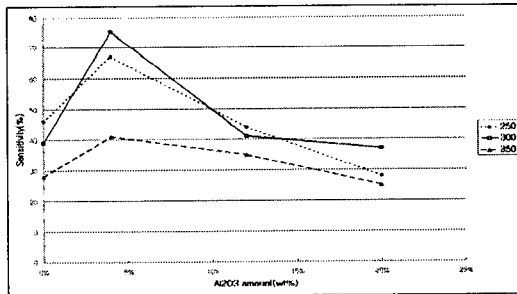


그림 8. 알루미나 함량과 동작온도에 따른 측정가스 감도.  
Fig. 8. Sensitivity as added alumina amounts and operating temperature.

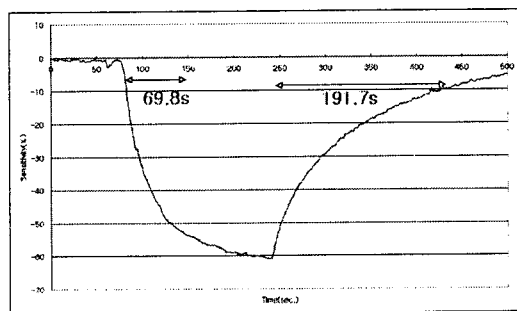


그림 9. 반응시간 및 회복시간 그래프.  
Fig. 9. Graph of response and recovery time.

#### 4. 결론

산화주석을 기반으로 DMMP 가스 센서를 제작하고 그 특성을 조사하였다. 감지물질은 산화주석( $\text{SnO}_2$ )과 산화 알루미늄( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )을 4~20wt.%로 첨가하여 제작하였고, 전체 감지소자의 크기는  $7 \times 10 \times 0.6\text{mm}^2$ 이었다. 후막의 물질특성분석은 XRD와 SEM을 통하여 분석하였다. 측정가스는 flow 형식으로 측정되었으며, LabVIEW 프로그램을 통하여 센서의 저항변화를 전압변화로 실시간 모니터링하였다. 측정 결과  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4wt.% 첨가시, DMMP 0.5ppm, 동작온도  $300^\circ\text{C}$ 에서 75% 이상의 좋은 감도를 보였다. 반응시간과 회복시간은 각각 1분, 3분이었으며, 재현성은 Full scale에서  $\pm 3\%$  이내로 뛰어난 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 국책연구개발사업(생화학테러 대비기술개발사업)과 국가지정연구실 사업비에 의해서 연구되었음.

#### 참고 문헌

- [1] 이종철, "화학탄 및 화학작용제 폐기처리 기술 (I)", J. Korea Solid Wastes Eng. Soc., Vol.16, No.3, pp. 205-216, 1999.
- [2] S. W. Oh, Y. H. Kim, etc., "Sensing behaviour of semiconducting metal oxides for the detection of organophosphorous compounds", Sensors and Actuators B, 13-14, pp. 400-403, 1993.
- [3] 박효덕, " $\text{CH}_3\text{CN}$  가스 감지소자의 제조 및 그 특성", 박사학위 논문, pp. 13-17, 1992.
- [4] NIST chemistry webBook, "NIST Standard Reference Database Number 69", 2003.
- [5] 곽두영, "LabVIEW™ 컴퓨터 기반의 제어와 계측 Solution", Ohm사, 2002.
- [6] Ming-Sheng Zhang, Jizn Yu, "Micro structures and photoluminescence of barium titanate nanocrystals synthesized by the hydrothermal process", J. of Materials Processing Technology 137, pp. 78-81, 2003.
- [7] Noboru Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators B 5, pp. 7-19, 1991.
- [8] 名眞英司, "센서의 활용", 도서출판 세화, pp. 78-80, 2001.