

졸-겔법으로 제작된 SnO₂ 가스센서의 미세구조 특성에 관한 연구

장경욱, 김명호, 이원재¹⁾, 이호식, 김태원²⁾, 정동희, 안준호³⁾, 이성일⁴⁾, 김상걸⁵⁾
 경원전문대학¹⁾, 홍익대학교²⁾, 광운대학교³⁾, 충주대학교⁴⁾, 특허청⁵⁾

A Study on the Microstructure Properties of SnO₂ Gas Sensors Fabricated by Sol-Gel Method

K. U. Jang, M. H. Kim, W. J. Lee¹⁾, H. S. Lee, T. W. Kim²⁾, D. H. Chung, J. H. Ahn³⁾, S. I. Lee⁴⁾, S. K. Kim⁵⁾
 Kyungwon Col.¹⁾, Hongik Univ.²⁾, Kwangwoon Univ.³⁾, Chungju Univ.⁴⁾, KIPO⁵⁾

Abstract

가스센서는 응용 분야와 기능 및 종류가 다양하고 최첨단 분야로서 학문적으로는 물리, 화학, 전기, 전자 및 기계 등의 배경을 필요로 하며 산업적으로는 공업 전 분야와 농림, 축산, 사무기기에서 뿐만 아니라 공해 방지용(자동차 연소제어 및 배출가스 제어, 대기오염 감시등), 민생용(조리, 환기, 건조 등), 교통 보안용(음주운전 측정 및 음주운전 방지장치 등), 방재용(가스 누설 탐지기, 불완전 연소 방지, 산소 결핍, 화재 등), 의료용(호기, 마취가스의 분석 등) 매우 광범위하며 점점 더 확대되어 가고 있다.

본 연구에서는 검출 가스 종류에 따라 졸-겔법으로 감응막을 최적 설계하고, 최적으로 설계된 감응막을 디핑법으로 코팅처리한 후 최적으로 열처리하여 센서를 제작하였다. 또한, 자체 제작한 가스검출 시스템에 제작된 센서를 장착하여 센서의 가스 검출 특성을 측정하고, 측정 데이터를 이용하여 휴대용 가스 검출 시스템을 설계 제작하였다.

Key Words : 박막, SnO₂, 가스센서, 졸-겔, 센서제작, 산소가스, 질소가스

1. 서론

가스센서는 응용 분야와 기능 및 종류가 다양하고 최첨단 분야로서 학문적으로는 물리, 화학, 전기, 전자 및 기계 등의 배경을 필요로 하며 산업적으로는 공업 전 분야와 농림, 축산, 사무기기에서 뿐만 아니라 공해 방지용(자동차 연소제어 및 배출가스 제어, 대기오염 감시등), 민생용(조리, 환기, 건조 등), 교통 보안용(음주운전 측정 및 음주운전 방지장치 등), 방재용(가스 누설 탐지기, 불완전 연소 방지, 산소 결핍, 화재 등), 의료용(호기, 마취가스의 분석 등) 매우 광범위하며 점점 더 확대되어 가고 있다. 특히 센서 분야는 그 활용범위가 넓고 첨단 고급 기술의 축적을 바탕으로 성장할 수 있는 고부가가치 기술 집약 산업분야이므로 정부 주도로 전략적인 차원에서 집중

지원이 필요한 분야이다.

본 연구에서는 졸-겔법으로 박막 SnO₂ 가스센서를 제작하여 산소 및 이산화탄소 검출 가스센서 제작하고 휴대용 가스 검출 시스템을 제작하고자 한다. SnO₂ 겔은 4-염화주석과 나트륨 에틸레이트를 기본 반응물질로 이용하였다. 합성된 졸을 ITO글라스 위에 디핑 코팅법으로 도포하였다. 코팅된 막은 졸이 SnO₂로 구조가 바뀌도록 200~500℃에서 1시간 동안 가열하였다. SnO₂ 필름의 두께는 코팅수에 비례한다. 시편의 두께는 1000Å로 하였다.

정량적으로 가스검출 과정을 분석하기 위해서 가스측정시스템을 제작하였으며, 이 시스템은 외부회로 요소에 의존하지 않도록 감도와 회복시간을 조정할 수 있다. 측정회로에서 보인 측정결과는 선형 I-V특성을 보였다. 제시된 회로에 대해서 이러한 비선형 특성은 감

도개산에 있어서 어떤 문제를 일으키지 않았다.

더욱이 여러 가지 가스의 검출에 있어서 가스센서의 바이어스 전압의 변화가 있다면 센싱 특성이 변화하는데 이를 조절할 수 있었다. 제작된 가스센서 측정 시스템은 구성된 측정회로와 가스주입시스템으로 수행하였다. 가스센서의 감도는 절대적으로 막 두께에 비례한다. 실험에서 최적의 막 두께는 1000Å이었다.

또한 가스 센서에서 가스분자의 흡착은 전자의 전도 기구뿐만 아니라 표면 구조에 영향을 미친다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이러한 현상은 센서의 정전용량 변화나 일함수의 변화를 관찰함으로써 알 수 있었다.

2. 실험

2.1 졸-겔법에 의한 가스센서 제작

졸-겔 법은 불순물의 영향을 줄일 수 있고, 센서 자체의 재료 균질성 확보에 유리하며, 다양한 구조의 성형이 용이하고, 낮은 소결 온도에서 제작이 가능하며 치밀한 입자크기를 갖는 센서를 제작하는 것이 가능하다. 또한, 졸-겔 법은 새로운 방식으로 분말을 사용하지 않는 세라믹 제조공정이다. 이 방법은 분말을 사용하지 않고 용액을 사용한다. 이 방법은 정밀 전기 및 광학분야의 세라믹 센서 제조를 하기 위해 특별히 고안된 방법이다. 졸-겔 법은 넓게는 졸의 준비, 졸의 겔화, 겔의 세라믹화 방법에 의해서 세라믹 재료를 제조하는 방법이다. 필수적으로 졸을 형성하기 위해서는 알콜에 적당히 녹는 금속 유기염 또는 알콕사이드나 수용액에 녹아있는 무기염처럼 필요한 금속 이온이 용해되어 있어야 한다. 일반적으로 많이 사용되는 것은 금속 알콕사이드 $M(OR)_n$ 이었다. 이 혼합물은 산소를 갖는 알킬족에 결합된 금속 음이온으로 구성된다. 졸의 준비는 액체 졸이 겔이라고 하는 반점성 고체로 변환되는 겔화 단계에 따른다. 그림 1은 졸-겔 법에 의한 가스센서 제조 공정을 낸다.

SnO₂ 가스센서 기판준비

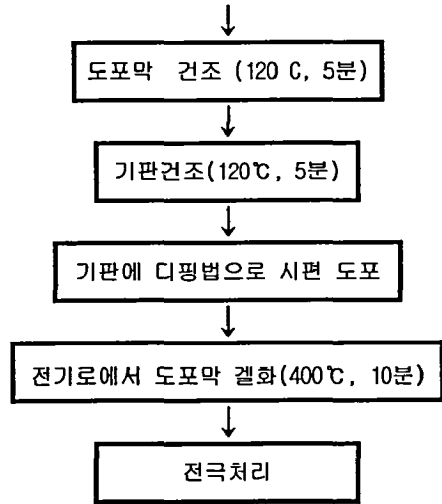


그림 1 졸-겔법에 의한 가스센서 제조 공정

이 졸 제조법의 공정은 많은 방법이 있으며 특정요소에 따라서 폴리머성 겔 또는 콜로이드성 겔로 된다. 콜로이드성 겔에 있어서 겔화는 졸내에 있는 콜로이드 성분사이의 전기적 상호 결합력에 의해서 조절된다. 반면에 폴리머성 겔의 형성은 가수 분해, 축합 반응 및 고분자화에 의해서 결정된다. 고분자성 겔은 거의 금속 알콕사이드를 기초한 용액으로부터 형성된다. 금속과 산소 결합의 망(M-O-M)은 무수 솔벤트에 알콕사이드의 용액에 물의 첨가에 의해서 일어나는 가수과 축합반응에 의해서 형성된다. 알콕사이드로 부터의 고분자화는 아래와 같이 방법으로 만들어진다.

1. 부분적인 가수분해(hydrolysis)
2. 축합반응

가. 탈수반응(dehydration)

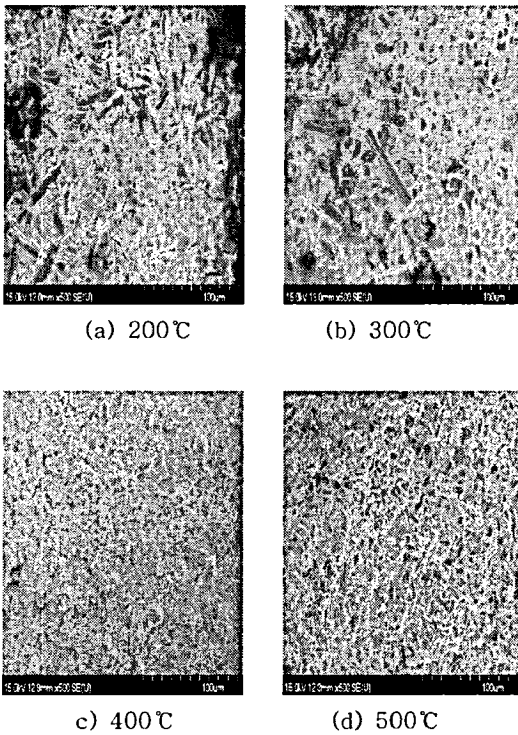
나. 탈알콜레이트 반응(de-alcoholation)

위의 반응 기구와 속도는 pH, 온도 및 물의 첨가정도에 따라 다르다. 겔을 형성한 후에 무기산화물 구조로의 변환은 열처리 과정을 거쳐 이루어진다. 열처리과정에서 겔화의 진행은 3가지로 생각할 수 있다.

- (1) 유기물의 건조와 기공성
- (2) 구조적 재배열과 기밀성
- (3) 결정화도

열처리방법은 세라믹의 구조에 영향을 미친다. 적당하게 열처리를 함으로써 다양한 상전이가 완전한 비정질 물질로부터 부분적으로 결정화된 유리질 세라믹 또는 완전한 결정성 세라믹을 얻을 수 있다.

그림 2는 디핑법으로 코팅된 가스센서를 소결 온도의 변화에 따라서 제작된 가스센서의 SEM을 보이고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 500℃에서 가장 안전한 결정구조를 보이고 있다. 그림3은 500℃에서 소결하여 제작된 가스센서의 XRD 및 센서 표면의 AFM을 보이고 있다.



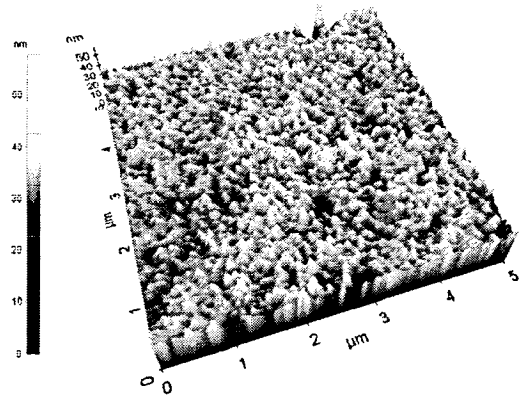
(a) 200℃

(b) 300℃

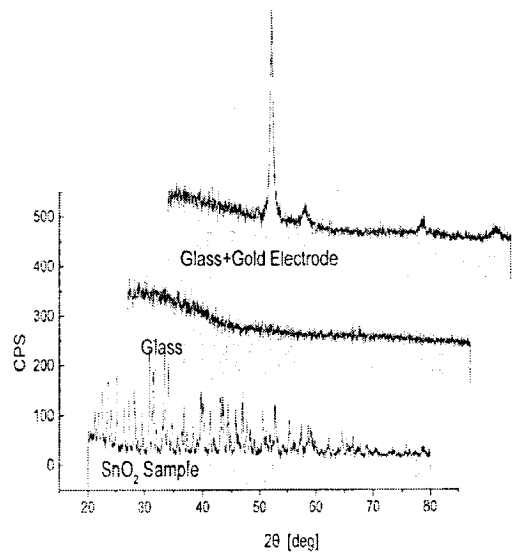
(c) 400℃

(d) 500℃

그림 2 소결 온도에 따른 제조된 가스센서의 SEM



(a) SnO₂ 가스센서의 금속전극 AFM



(b) SnO₂ 가스센서의 XRD 패턴

그림 3 SnO₂ 가스센서의 미세구조

2.2 가스센서 측정 시스템

SnO₂ 가스센서는 ITO글라스 위에 졸을 디핑법으로 도포한 후 1시간 동안 200~500℃ 온도에서 소결하여 가스센서를 제작하였다. 제작된 센서는 그림4에 보인 바와 같이 측정 장치에 장착하였다. 센서의 가스 검출 특성은 HP4474A 의해 측정하였다. 실험 조건은 표1에 보이고 있으며, 그림5는 센서의 증폭회로를 보이고 있다.

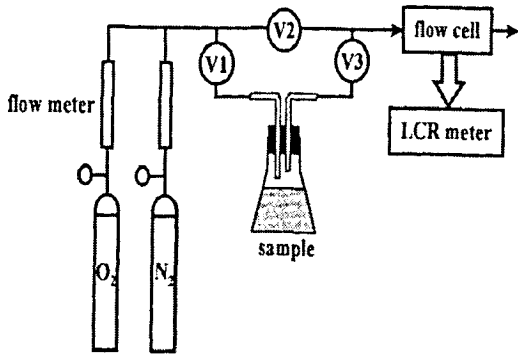


그림 4 센서 측정 장치

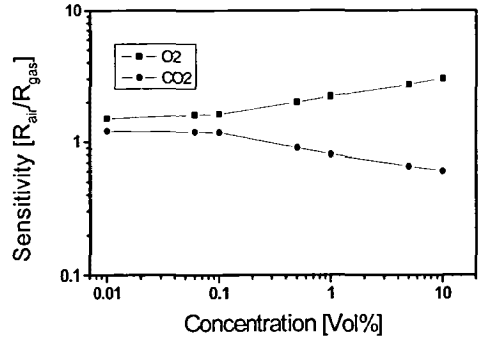
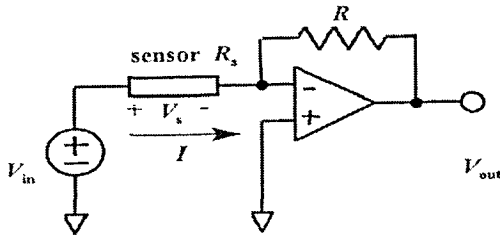


그림6 가스농도 변화에 따른 검출특성

표 1. 가스센서 측정 조건

측정항목	측정 조건
동작온도	100~350℃
가스센서	500℃에서 소결한 SnO ₂ 가스센서
캐리어 가스유속	50ml/min
측정가스 농도	O ₂ , CO ₂ 0.0001~10% 체적비



$$V_{out} = -V_{in} R/R_s$$

$$R_s = -(V_{in}/V_{out}) R$$

그림 5 센서 측정 증폭회로

3. 결과 및 검토

그림6은 산소 및 이산화탄소 농도 변화에 따른 가스센서의 검출 특성을 보이고 있다. 산소 및 이산화탄소의 농도변화에 따라서 센서의 저항이 변화하는 것을 관찰 할 수 있다. 가스 검출에 있어서 주파수 변화에 따라서 임피던스의 변화는 많은 영향을 보이지 않지만 위상은 주파수가 증가함에 따라 증가한다.

4. 결 론

졸-겔법으로 박막 SnO₂ 가스센서를 제작하여 휴대용 가스 검출 시스템을 개발하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- ① SnO₂ 가스센서 제작용 4-염화주석과 나트륨 알콕사이드를 기본 반응물질로 졸용액을 제작하였다.
- ② 산소 및 이산화탄소 가스 검출용 최적의 SnO₂ 겔을 설계 및 제작하였다.
- ③ 가스센서의 최적 열처리 온도는 500℃였다.
- ④ 휴대용 가스 검출 시스템을 설계하여 제작하였다.

참고문헌

- [1] Jiri Janata, "Principles of Chemical Sensors", Plenum Press, 1990.
- [2] Gopel W. and Schierbaum K.D., "SnO₂ Sensors : Current status and future prospect", Sensors and Actuators B. 1995.
- [3] Romppainen P., "Effect of CH₄, SO₂ and NO on the CO response of on SnO₂-based thick film gas sensor in combustion gases", Sensors and Actuators, 1985.
- [4] Oyabu T., "Characteristics of SnO₂ tin film gas sensor", J. Appl. Phys., 1981.