

SnO₂ 마이크로 가스센서의 CO가스 감지특성에 관한 연구

김창교, 이주현, 이병욱, 이근우, 이종하, 이태성
순천향대학교

A Study on CO Gas Sensing Behaviors of SnO₂ Micro Sensor

Chang Kyo Kim, Joo Hun Lee, Byoung Wook Lee, Keun Woo Lee, Jong Ha Lee, Tae Sung Lee
SoonChunHyang Univ.

Abstract : 전력소모를 감소시키기 위해 MEMS 기술을 이용하여 마이크로 히터를 제작하고 그 위에 감지물질을 도포하여 마이크로 센서를 제작하였다. 마이크로 가스센서는 SnO₂를 모물질로 하였으며 가스 감도를 향상시키기 위해 Pd와 Rh, α-Fe₂O₅, V₂O₅를 첨가하여 CO 가스 감도를 조사하였다. SnO₂에 촉매로서 Pd만을 첨가하였을 때보다 Rh, α-Fe₂O₅, V₂O₅등을 첨가하였을 때 CO가스에 대한 감도 반응이 우수하였다. 마이크로 가스센서의 소비전력은 42mW 이었다.

Key Words : Gas Sensor, SnO₂, CO, MEMS

1. 서 론

실리콘을 기판으로 이용하는 마이크로 센서는 소형이고 경량이며, 제조 단가가 낮은 장점이 있기 때문에 연구 개발이 집중되고 있다[1-2].

본 연구에서는 MEMS (micro electromechanical system) 공정을 이용하여 나노 압자 크기를 갖는 산화주석을 가스 감지물질로 하고 가스의 감도, 선택성과 안정성을 높이기 위하여 Pd, Rh, α-Fe₂O₅, V₂O₅등의 다양한 촉매 물질을 첨가한 감지물질을 가지고 마이크로 히터와 전극선에 도포하였다. SnO₂에 Pd, Rh, α-Fe₂O₅, V₂O₅ 등을 첨가한 후에 온도의 변화와 CO 가스의 농도 변화에 따라서 가스 감도 및 응답속도에 대한 실험을 하였다.

2. 실험

가스센서 제작 및 측정

n형 실리콘 웨이퍼를 사용하여 양면에 1μm 두께의 SiO₂층을 성장시킨 후, 마이크로 기둥과 전극 패드의 패턴 형성을 위한 PR 공정과 SiO₂층의 식각공정을 실시하였으며, 전극과 마이크로 히터를 만들기 위해 E-beam 장비를 사용하여 NiCr/Au를 증착한 후, PR 공정과 패턴링 공정을 실시하였다. 전해 도금기를 이용하여 니켈을 6μm의 두께로 전기도금하여 마이크로 히터와 전극을 제작하였다.

감지물질은 침전법에 의해서 얻어진 순수한 산화주석 분말을 10축에 속하는 백금족 원소인 팔라듐(Pd)과 산화주석 분말 입자의 성장 억제, Sn과의 치환을 통한 저항 변화, 안정성 향상, 금속 산화물로 인한 감도가 우수한 촉매 물질을 다양하게 배합하여 그라인딩(grinding) 공정과 롤밀(roll mill) 장비를 사용, 24시간 미세하게 분쇄 및 혼합 합성하였으며, α-Fe₂O₃, V₂O₅의 촉매물질은 환원성 가스 감지에서 응답성과 안정성이 뛰어나며, Pd에 Rh를 첨가하여 저온에서 가스 감도 및 선택성을 획기적으로 높일 수 있

는 촉매물질이기에 네 가지 감지물질 샘플을 합성하였다. 혼합된 SnO₂ 분말, 유기바인더, 소수성 실리카 졸과 용제를 넣어 페이스트를 제조하였다. 제작된 마이크로 히터와 전극 위에 스크린 프린팅법으로 페이스트를 도포하여 마이크로 가스센서를 제작하였다. 그림 1은 제작된 마이크로 가스센서의 사진을 보여주고 있다.

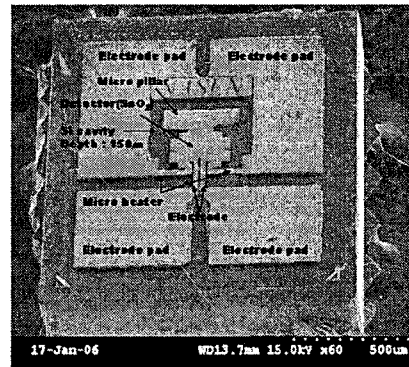


그림 1. 완성된 마이크로 가스센서 SEM 사진
Fig. 1. The SEM picture of fabricated micro gas sensor

3. 결과 및 검토

그림 2는 동작온도 250℃에서 CO가스 농도에 따른 저항 변화 실험으로써 감지물질인 산화주석에 다양한 촉매물질을 첨가하여 저항 값을 측정하였다. 그 결과, 산화주석에 Pd 촉매만 첨가한 감지물질보다는 Rh, α-Fe₂O₅ 첨가된 감지물질이 1.5배, V₂O₅를 첨가한 감지물질이 2배 이상의 CO가스에 대한 우수한 반응을 보였으며, α-Fe₂O₅를 첨가한 가스센서는 낮은 CO가스 농도에서 Rh를 첨가한 센서보다 빠른 응답속도를 보였으나 3000ppm의 낮은 CO 농도에서 포화(saturation)되어 가스에 대한 반응이 일어나지 않는 특성을 나타내었다.

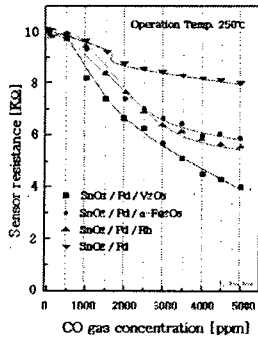


그림 2. 동작온도 250°C에서 CO가스 농도 변화에 따른 센서의 저항 변화

Fig. 2. Change in resistance of the sensor according to CO concentration at 250°C

그림 3은 촉매물질을 첨가한 감지물질의 감도 측정 그래프로써 동작온도 250°C에서 CO가스 농도를 다양하게 변화를 주면서 실험하였다. 그 결과, V₂O₅등을 첨가한 감지물질이 CO가스에 대한 감도가 다른 촉매물질을 첨가한 센서보다 우수하였다.

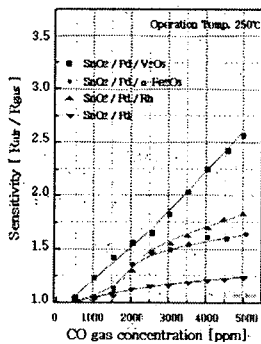


그림 3. CO가스 농도 변화에 따른 센서 민감도 그래프

Fig. 3. Variation of sensitivity with CO gas at 250°C

반면, Pd 촉매물질만 첨가한 센서는 가스와 화학적 반응을 촉진시키는 기능이 다른 SnO₂/Pd/V₂O₅의 다양한 첨가물질로 구성된 센서보다 부족하여 CO가스 2000ppm 농도에서 포화 현상이 나타났으며, α-Fe₂O₅를 첨가한 센서는 3000ppm에서 포화 특성을 보여주면서 더 이상 CO가스에 대한 반응을 보이지 않는 저감도의 결과를 보였다. 그리고 Pd만을 첨가한 센서보다 V₂O₅등을 첨가한 센서의 감도가 6배 이상의 민감도를 보여주었다.

그림 4는 마이크로 가스센서가 가스에 노출되었다가 탈착되었을 때 저항 변화를 보여주고 있으며, 센서의 저항은 가스에 노출되면서 매우 빠르게 떨어졌다가 가스가 탈착되면서 빠른 시간 안에 초기 값으로 회복하게 된다. 따라서 다양한 촉매물질을 첨가한 감지물질에 대한 CO가스의 흡/탈착 응답속도를 측정하였다. 조건은 습도 35%, 동작온도 250°C에서 CO 농도 5000ppm을 주입하였을 때 산화주석에 다양한 촉매물질을 첨가한 센서를 비교 분석하였다. 그 중 SnO₂/Pd/V₂O₅의 감지물질로 제작된 센서가 CO가스에 대한

흡착 시간이 10초 정도 측정되었으며, 탈착 시간은 20초로 우수한 응답속도를 지니고 있음이 측정되었다.

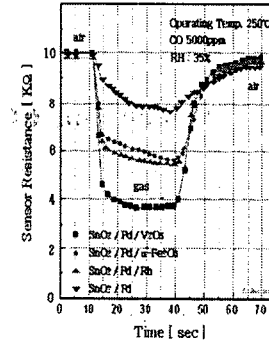


그림 4. 동작온도 250°C에서 CO가스의 흡/탈착 반응

Fig. 4. Response and recovery time upon turning the CO gas on/off

4. 결 론

MEMS 기술을 이용하여 낮은 전력을 소모하는 마이크로히터에 갖는 마이크로 가스센서를 제작하였다. SnO₂에 첨가물로 Pd, Rh, α-Fe₂O₅를 첨가하여 CO 가스에 대한 감도를 조사하였다. CO가스 농도에 따른 저항 변화 실험에서 SnO₂에 Rh, α-Fe₂O₅, Pd 촉매제를 첨가한 감지물질보다는 V₂O₅를 첨가한 감지물질이 CO가스에서 민감한 반응함을 확인하였다. 다양한 촉매물질을 첨가한 감지물질에 대한 CO가스의 흡/탈착 응답속도 실험에서는, 습도 35%, 동작온도 250°C의 조건에서 CO 농도 5000ppm을 주입하였을 때 산화주석에 촉매물질을 첨가하여 제조한 SnO₂/Pd/V₂O₅의 감지물질은 CO가스의 흡착 시간이 10초 정도 측정되었으며, 탈착 시간은 20초로 측정 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] J. G. Firth and H. B. Holland, "Catalytic Oxidation of Methane on Zeolites containing Rhodium, Iridium, Palladium and Platinum", Trans. Faraday Soc., Vol. 65, pp. 1891-1896, 1969.
- [2] N. Barsan and U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors", Journal of Electroceramics, Vol. 7, pp. 143-167, 2001.