

## 탄화수소계 가스센서를 위한 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계 후막의 제조

정완영 · 박정은\* · 강봉휘 · 이덕동

경북대학교 전자공학과

\*경북대학교 물리과

(1991년 7월 10일 접수)

### Fabrication of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-based Thick Films for Hydrocarbon Gas Sensors

Wan-Young Chung, Jung-Eun Park\*, Bong-Hwi Kang and Duk-Dong Lee

Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.

\*Dept. of Physics, Kyungpook Nat'l Univ.

(Received July 10, 1991)

#### 요 약

탄화수소가스센서의 감지원료물질로 사용하기 위해 공침법으로 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt or Pd) 분말을 합성하였다. 제조한 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계 분말을 이용하여 스크린인쇄법으로 후막형 가스센서를 제조하여 메탄 및 부탄에 대한 감지특성을 측정했다. 합성된 TiO<sub>2</sub>는 anatase 결정구조를 가지고 700~1000°C 사이에서 rutile 구조로 상전이하였다. SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 후막소자에서 TiO<sub>2</sub>는 CH<sub>4</sub>와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 감도증대에 중요한 역할을 했다. SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) 센서의 경우, rutile 구조의 TiO<sub>2</sub>는 후막소자의 메탄에 대한 감도를 증가시켰다. 공침 중에 원료분말에 첨가된 (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O로서) Pt는 탄화수소가스에 대한 감도를 향상시켰다. 따라서 본 연구에서 제조된 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) 후막형 센서는 LPG (주성분: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 및 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)와 LNG(주성분: CH<sub>4</sub>) 센서로서 실용 가능할 것으로 생각된다.

#### ABSTRACT

SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt or Pd), as raw material for hydrocarbon gas sensors, was prepared by a coprecipitation method. The SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-based thick film gas sensors were made by screen printing technique. The titanium dioxide synthesized was shown to be anatase structure from XRD peaks and was transformed to rutile structure between 700°C and 1000°C. Titanium dioxide in SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thick film devices plays a very important role in the enhancement of the sensitivity to CH<sub>4</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. In the case of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) sensors, titanium dioxide that was rutile structure enhanced the sensitivity of the thick film to CH<sub>4</sub>. Platinum added to the raw powder at coprecipitation (as chloroplatinic acid VI hydrate) improved the gas sensitivity to hydrocarbon gases. Therefore, it is expected that the SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) thick film sensors fabricated in this experiment could be put into practical use as LPG (primary component: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) and LNG (primary component: CH<sub>4</sub>) sensors.

#### 1. 서 론

SnO<sub>2</sub>나 ZnO 등의 금속산화물반도체를 이용한 가스 감지소자가 1962년 Seiyama 등<sup>1)</sup>에 의해 소개된 이래 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 금속산화물반도체 가스감지소자는 그 표면에서의 가스의 흡·탈착에 의한 전기전도도의 변화로 각종 가스를 감지할 수 있다. 최근에는 ZnO-SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O 등 산화

물복합체 또는 고용체를 이용해 선택성, 안정성 및 감도를 향상시키려는 노력이 있어 왔다<sup>2,3)</sup>. 또한 산화물복합체의 제조방법에 따라 제조된 분말은 물론 그를 이용한 소자의 가스감지특성이 크게 달라지므로 가스감지소자에 적합한 각종 원료분말과 가스감지소자의 제조방법이 모색되고 있다.

한편 현재 우리나라에서 도시가스의 연료로 사용되고 있는 LPG(liquefied petroleum gas) 및 LNG(liquefied

natural gas)는 그 주요성분이 탄화수소가스로 알려져 있으며 이러한 연료는 대도시를 중심으로 점차 확대, 대중화단계에 있다. 특히 최근 천연가스의 풍부한 매장량과 냉동액화 기술의 진보에 따라 액화천연가스가 도시가스로 각광을 받고 있다. 천연가스는 황성분과 독성이 없는 무공해 연료이며 고열량의 연료로 이미 미국, 유럽 및 일본 등지에서 발전용, 공장용, 가정용 그리고 업무용에 이르기까지 도시가스를 널리 사용되고 있다. 우리나라에서도 일부 도시에서 사용되고 있으며 앞으로 그 사용범위가 확대될 전망이다. LPG 및 LNG가 가정 및 산업에 널리 사용되면 이에 필수적으로 수반되어야 할 것이 그 누설을 탐지하고 공기 중에 함유된 그 농도를 측정할 수 있는 가스센서 및 그 시스템의 개발이다.

본 연구에서는 LPG와 LNG의 주성분인 탄화수소가스를 검지, 정량할 수 있는 원료물질 및 첨가제를 개발하기 위해  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2(\text{Pd}$  또는  $\text{Pt})$ 계 가스감지물질들을 만들고 이 물질로 가스센서를 제조하였다. 미세하고 조성상 균질한 원료분말 제조를 위해 공침법으로  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 계 분말을 제조하고 여러 조성을 가지는 원료분말로 후막소자를 제조하여 메탄 및 부탄에 대한 감지특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료분말의 제조

세라믹 소결체의 물리적, 전기적 특성들은 소결조건과 더불어 초기입자의 특성에 큰 영향을 받게 된다. 또한 초기입자의 성질을 결정하는 요소는 화학적인 인자(조성, 순도, 균질성 등)와 기하학적인 인자(입경, 입도분포, 형상 등)이다. 이들 요소는 초기입자의 특성제어에 의해서 조절할 수 있으나 주로 볼 밀(ball mill)을 사용하는 산화물혼합에 의한 방법으로는 초기입자의 특성제어에 한계가 있기 때문에 최근에는 동결건조법, 공침법, 화학물침전법 및 열분해법 등의 화학적 조제방법(chemical preparation)을 사용하고 있다. 이러한 화학적 조제방법에 의해 제조된 분말은 대개 미세하고 조성상 균질한 입자들이어서 소결의 특성향상 및 그 분말로 제조된 가스감응체의 가스감지특성향상을 꾀할 수 있을 것이다<sup>4,5)</sup> 본 논문에서는 가스감지특성을 향상시킬 목적으로 공침법에 의해  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  분말을 제조하였다. 그림 1은  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2(\text{Pt}$  또는  $\text{Pd})$ 계 원료분말의 합성공정을 나타낸 것이다.

#### 2.1.1. $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 분말

일반적으로 수산화물(hydroxide)을 이용한 침전법인

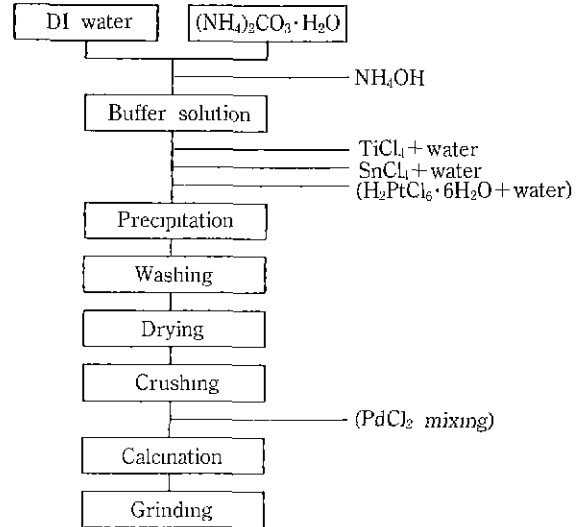


Fig. 1. Synthesis sequence for  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2(\text{Pt}$  or  $\text{Pd})$  powder.

경우에는, 예를들면  $\text{SnO}_2$  합성시에는  $\text{SnCl}_4$  수용액에 진한 암모니아수를 지속적으로 떨어뜨리면서 반응시켜 얻은 침전물을 열처리하여  $\text{SnO}_2$  분말을 얻는다. 이런 방법에서는 침전수용액의 pH값이 2에서 약 9.5까지 그 변화가 심하고, pH의 변화에 의한 용해도의 변화 등에 기인된 미분말의 특성변화가 있을 것으로 판단된다<sup>6)</sup>. 따라서 본 연구에서는 수산화물형의 침전물을 얻을 때 완충용액(buffer solution)을 이용해서 침전형성시의 pH조건을 일정하게 하여 침전의 균일성과 미세함을 도모하였다. 0.1몰  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  수용액 0.6ℓ에  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 함유시켜 적당한 pH값(pH 8.5~10.5)으로 조절해서 완충용액으로 사용하였다. 0.1몰  $\text{TiCl}_4$  수용액과 0.1몰  $\text{SnCl}_4$  수용액을 원하는 비율만큼 완충용액에 동시에 떨어뜨리면서 자기교반기(magnetic stirrer)로 교반을 행해  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 와  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 의 수화물을 얻고 이 수화물에서 염소기를 제거하기 위해 충분히 세척한 후, 질소분위기,  $600^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하여  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  원료분말로 사용하였다.

#### 2.1.2. $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2(\text{Pt}$ 또는 $\text{Pd})$ 분말

적당한 pH값의 완충용액에  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ 와  $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액을 동시에 떨어뜨리면서 자기교반기로 교반을 행해 얻은 침전물을  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  분말의 방법과 같은 방법으로 열처리하여  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2(\text{Pt})$  원료분말로 사용하였다. 한편  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2(\text{Pd})$  원료분말의 경우는  $\text{PdCl}_2$  알코올용액을 건조된  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  분말에 고르게 섞어서

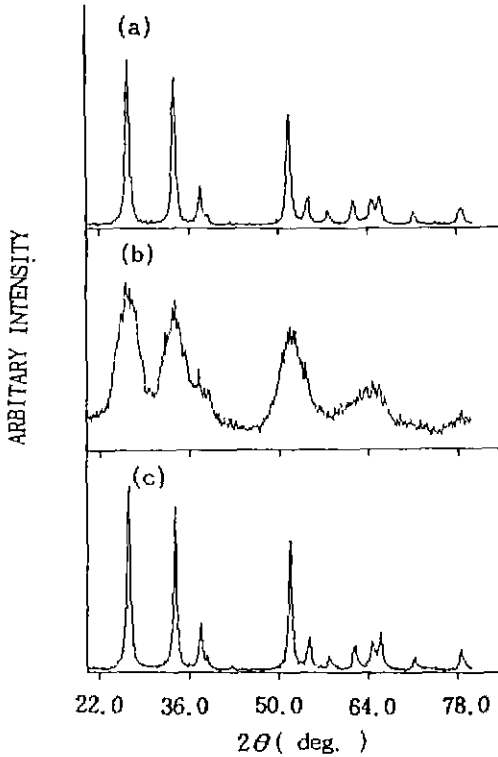


Fig. 2. XRD patterns of SnO<sub>2</sub> powders precipitated. (a) commercial  $\alpha$ -SnO<sub>2</sub> powder, (b) dried powder, (c) calcined powder (600°C, 2 hrs, in N<sub>2</sub>)

하소하여 제조하였다.

### 2.2. 후막소자의 제조

후막형 소자의 제조공정을 순서에 따라 설명하면 다음과 같다. 먼저 알루미늄이관 뒷면에 Pt페이스트로 히터패턴을 형성하고 그 양단에 Au선을 본딩하여 도선과 연결하였다. 또한 방열 및 산화방지를 위한 절연보호막을 입혔다. 이렇게 하여 히터를 형성한 후 앞면에 스크린 인쇄법으로 감지후막을 형성하였다. 후막형소자의 자세한 형성방법과 특징은 참고문헌 7에 나타나 있다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 원료분말의 분석

#### 3.1.1. SnO<sub>2</sub> 분말

그림 2는 원충용액의 pH값을 9.5로 하고 침전한 후 하소한 SnO<sub>2</sub> 분말의 X-선 회절패턴을 상업용 SnO<sub>2</sub>의 패턴과 비교한 것이다. 이 X-선 회절분석(X-ray diffraction; Jeol JDX-8030)에서 X선원은 CuK $\alpha$ ( $\lambda=1.542$

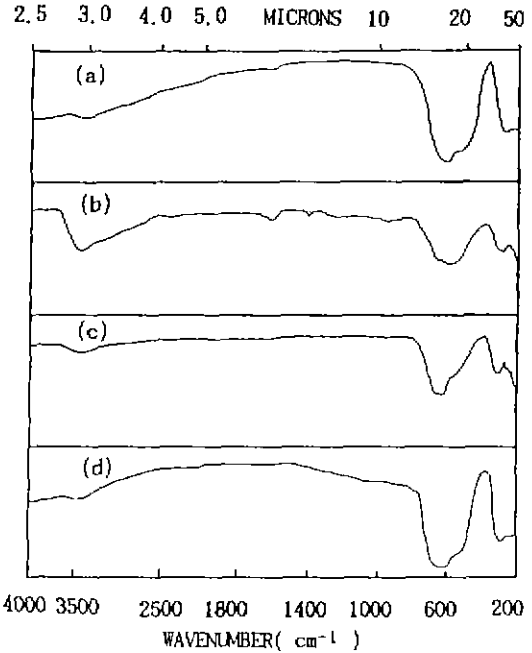


Fig. 3. IR spectra of SnO<sub>2</sub> powders precipitated. (a) commercial SnO<sub>2</sub> powder, (b) dried powder, (c) calcined powder (600°C, 1 hr, in N<sub>2</sub>), (d) calcined powder (1000°C, 1 hr, in N<sub>2</sub>)

Å)이었고 Ni필터를 사용하였다. XRD 패턴에서 rutile 구조를 갖는 (SnO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>T(JCPDS 21-1250)의 피이크가 나타난다. 600°C에서 2시간 하소한 침전분말은 상업용  $\alpha$ -SnO<sub>2</sub>(99.9%, Aldrich Chemical Company, Inc.)와 거의 같은 형태의 피이크를 나타내었다. (110), (101)과 (211) 피이크의 반가폭으로 Scherrer의 등식<sup>8)</sup>에 의해 결정의 크기를 계산하였다. 결정의 평균크기는 상업용  $\alpha$ -SnO<sub>2</sub>의 경우 약 200Å이었고 600°C에서 2시간 동안 하소한 침전 SnO<sub>2</sub>의 경우는 약 260Å이었다.

그림 3은 침전된 SnO<sub>2</sub> 분말의 적외선흡수특성을 나타낸 것이다. 분말시료와 KBr의 미소분말을 균등하게 혼합하고 압착하여 투명한 원반을 만들어 이를 측정시 편으로 하였다. 파수 400~800 cm<sup>-1</sup> 사이에 Sn-O 흡수대가 나타나고 있다. 그림에서 3400 cm<sup>-1</sup> 주위의 넓고 강한 흡수대는 배위결합된 물분자의 수산기 신축진동(hydroxyl stretching vibration)에 의한 것이며 1630 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수대는 변각진동(bending vibration)에 의한 것이다. 1000°C에서 열처리된 시료에서도 수산기 신축진동의 흡수대가 나타난다. 하소되지 않은 침전분말의 경우(b)에서는 1400 cm<sup>-1</sup>에서 흡수대가 나타나는 데 이는 암모니아 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)에 의한 흡수대이다<sup>9)</sup>.

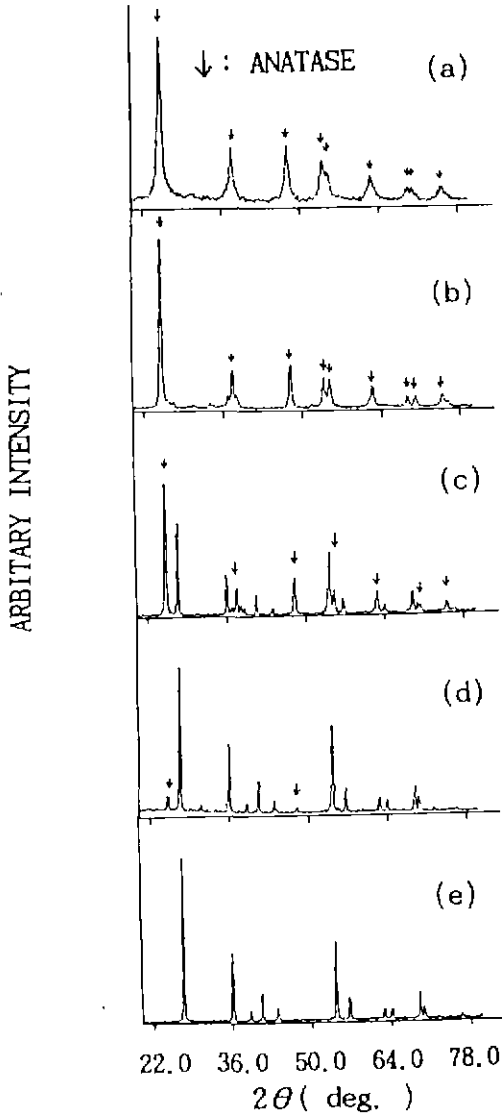


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  powders precipitated for various calcination temperatures. (a) dried powder, (b)  $700^\circ\text{C}$  (1 hr, in  $\text{N}_2$ ), (c)  $800^\circ\text{C}$  (1 hr, in  $\text{N}_2$ ), (d)  $900^\circ\text{C}$  (1 hr, in  $\text{N}_2$ ), (e)  $1000^\circ\text{C}$  (1 hr, in  $\text{N}_2$ )

공침법은 분말합성시의 용액의 pH값에 따른 수산화물의 용해도 차이를 이용한 방법으로서 용액의 pH조절을 위해 KOH, NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  등이 사용될 수 있다. 그러나 K 및 Na가 미량이라도 존재하면 얻어진 분말의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 본 실험에서는 pH값 조절을  $\text{NH}_4\text{OH}$ 로 하여 오염을 최소화하려고 하였다.  $\text{TiCl}_4$  수용액을  $\text{NH}_4\text{OH}$ 로 중화시킬 때  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 가 침전되고

수용액 중에 가용성(soluble)의  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 섞여있다고 알려져 있다<sup>10)</sup>. 실험에서 이  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 을 제거하기 위해 가만히 따라내기(decantation)와 필터링(filtering)을 각 3회씩 행하였으나 아직 건조한 시료에  $\text{NH}_4^+$ 가 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 이러한  $\text{NH}_4^+$ 이온은  $600^\circ\text{C}$ 의 하소에 의해 완전히 증발되는 것을 볼 수 있다.

### 3.1.2. $\text{TiO}_2$ 분말

그림 4는 완충용액의 pH값을 9.5로 하고 침전시킨 후 하소한  $\text{TiO}_2$  분말의 X-선 회절패턴이다. 건조된 침전분말 (a)는 anatase 구조( $(\text{TiO}_2)_{12\text{U}}$ , JCPDS 21-1272)를 나타내었고 질소분위기,  $700^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 하소한 분말도 거의 anatase 구조를 나타내고 있다.  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 하소한 분말은 rutile 구조( $(\text{TiO}_2)_{6\text{T}}$ , JCPDS 21-1276)를 나타내었다. 합성  $\text{TiO}_2$ 는 anatase 구조와 rutile 구조를 나타내고 anatase는 rutile로 비가역상전이를 한다. Anatase에서 rutile로의 상전이온도는  $400^\circ\text{C}$ 에서  $1200^\circ\text{C}$  정도로 anatase의 합성방법, 그것의 결정정도, 열처리로의 분위기 및 anatase에 존재하는 각종 이온에 의해 크게 영향을 받게 된다고 알려져 있다<sup>11)</sup>. 본 실험에서 합성된  $\text{TiO}_2$ 는  $700\sim 1000^\circ\text{C}$  사이에서 anatase 구조로부터 rutile 구조로 상전이함을 알 수 있다.

### 3.1.3. $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2(\text{Pt})$ 분말

공침법에 의한 원료분말의 제조시 침전된 원료분말의 특성은 용액의 pH값, 원료물질의 조성 및 침전온도 등에 영향을 받는다고 알려져 있다. 원료분말의 미세구조에 대한 침전용액의 영향을 TEM과 XRD의 Scherrer 등식으로 조사하였다. 본 실험에서는 완충용액의 pH값을 8.5에서 10.5까지 0.5 간격으로 하여 실험하였는데 측정영역에서는 pH값이 원료분말의 조성에는 영향을 주지 않고(후막을 AES로 관찰하였을 때) 결정성장에 영향을 주는 것으로 밝혀졌다. pH 9.5에서 침전된 분말의 결정(입자) 크기는 약  $50\text{\AA}$ 이고 비교적 일정한 크기로 분포했다. 그림 5는 완충용액의 pH값을 9.5로 하고  $600^\circ\text{C}$ , 2시간 동안 하소한  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2(\text{Pt})$  분말의 TEM 사진이다.

## 3.2. 후막의 분석

원하는 pH값의 완충용액에 0.1몰의  $\text{SnCl}_4$  수용액,  $\text{TiCl}_4$  수용액과  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액을 적당한 비율로서 동시에 천천히 떨어뜨리며 자기교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 강한 교반을 행하면서 고른 분말침전을 유도하였다. 이렇게 해서 얻어진 침전분말을 건조, 하소한 후 후막제조의 원료분말로 사용하였다.

그림 6은  $\text{SnCl}_4$  수용액과  $\text{TiCl}_4$  수용액으로서 침전한 시료로 제조한 후막의 넓은 에너지 영역의 AES(Auger

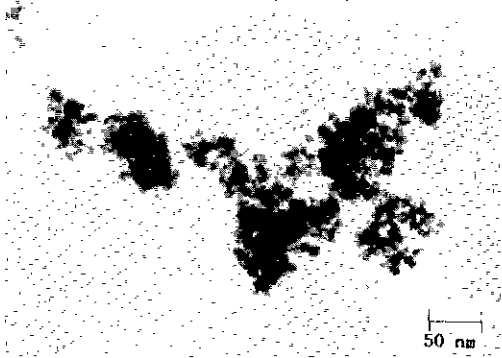


Fig. 5. SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) powder observed by TEM.

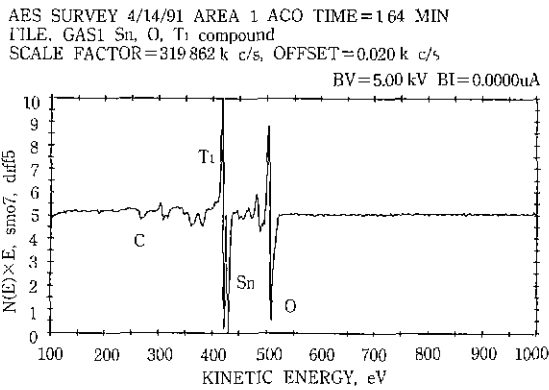


Fig. 6. AES survey scan of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thick film.

electron spectroscopy ; Perkin-Elmer  $\Phi$ -650) 스펙트럼이다. 빔(beam) 전압은 5 KV이고 빔 전류는 0.5  $\mu$ A였다. 각각 Ti, Sn, O의 피크와 소량의 C불순물 피크가 보이고 있다. AES에 의한 후막의 깊이분포도에 따르면 Ti, Sn, O 및 Pt의 조성비는 후막의 깊이(Ar으로 스터링한 경우의 스핀터링시간)에는 큰 영향을 받지않는 것으로 나타났다.

본 실험에서 가스감지소자로 제조된 후막의 조성은 표 1과 같다.

후막의 소결특성을 알아보기 위해 SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) 후막의 열처리온도에 따른 XRD 패턴을 비교해 보았다. 그림 7에서 볼 수 있듯이 길소분위기에서 700 $^{\circ}$ C 및 1000 $^{\circ}$ C, 1시간 동안 열처리된 후막에서는 (SnO<sub>2</sub>)6T의 피이크만 나타나 있다. 이는 TiO<sub>2</sub>가 비정질이거나 결정의 크기가 아주 작은 형태로 있음을 보여준다. 표 2에는 그림 7에서의 (110) 피이크로서 Scherrer 등식에 의해 계산된 평균결정의 크기를 나타내었다. TiO<sub>2</sub>가 700~1000 $^{\circ}$ C 영역에서 SnO<sub>2</sub>의 결정성장을 억제하는 것을 확인할 수 있다.

### 3.3. 가스감지특성

SnO<sub>2</sub>에 TiO<sub>2</sub>가 첨가되었을 때 열처리온도가 700 $^{\circ}$ C인 소자(resistivity  $\rho=5.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ )와 1000 $^{\circ}$ C인 소자( $\rho=1.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ )의 저항값이 큰 차이가 난다. 후막에서의 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>의 등시소결시에는 TiO<sub>2</sub>는 결정화가 억제되나(그림 4, 7) 700~1000 $^{\circ}$ C 사이에서 anatase 구조에서 rutile 구조로 미세결정이 상전이하는 것으로 여겨지며 이 상전이가 저항변화의 원인이라고 여겨진다.

그림 8은 침전수용액의 pH값을 다르게 해서 얻어진 분말을 사용한 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 후막의 부탄가스 감지특성을 보인 것이다. 여기서 가스감도는 다음 식으로 정의되었다<sup>11)</sup>.

$$S = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \times 100\% \quad (1)$$

R<sub>0</sub>는 공기 중에서의 소자저항이고 R<sub>g</sub>는 가스에 노출되었을 때의 소자의 저항이다.

AES에 의한 후막의 조성분석 결과 측정영역(pH 8.5~10.5)에서는 pH값이 후막의 조성에 영향을 주지않는 것으로 나타났다. 따라서 침전수용액의 pH값은 측정영역

Table 1. Compositions of Various Thick Films Prepared for Gas Sensors

조성	공침시의 수용액의 종류	첨가된 촉매물질	AES에 의한 후막의 조성 (Atomic ratio) Sn : Ti : Pd or Pt
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>		
SnO <sub>2</sub> -Pt	SnCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O		99 : 0 : 1
SnO <sub>2</sub> -Pd	SnCl <sub>4</sub>	PdCl <sub>2</sub>	98.6 : 0 : 1.4
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> , TiCl <sub>4</sub>		95 : 5 : 0
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Pd)	SnCl <sub>4</sub> , TiCl <sub>4</sub>	PdCl <sub>2</sub>	95 : 5 : 1.1
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Pt)	SnCl <sub>4</sub> , TiCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O		95 : 5 : 1.1

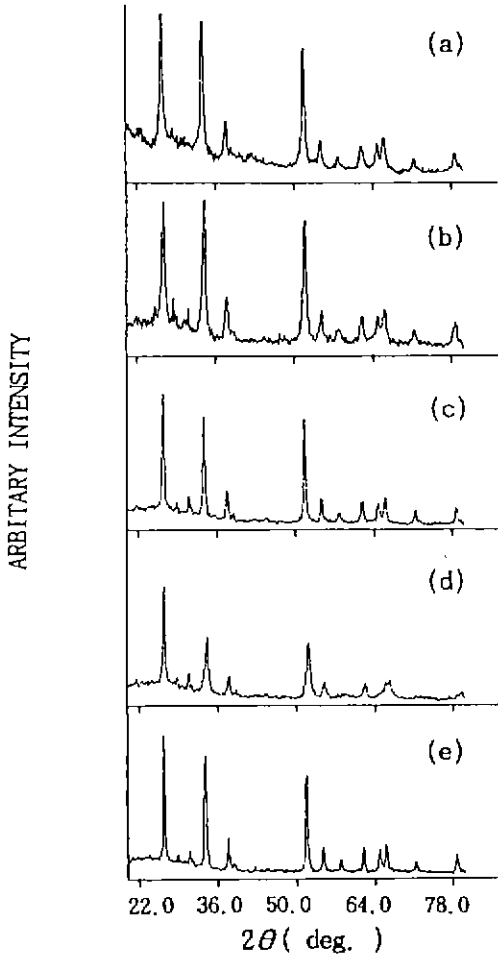


Fig. 7. XRD patterns of SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) thick films for different heat treating temperatures. (a) SnO<sub>2</sub> (700°C), (b) SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (700°C), (c) SnO<sub>2</sub> (1000°C), (d) SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (1000°C), (e) SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) (1000°C)

Table 2. The Average Crystallite Size of Various Thick Films

	Average Crystallite size (Å)
SnO <sub>2</sub> (700°C)	283
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (700°C)	282
SnO <sub>2</sub> (1000°C)	345
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (1000°C)	323
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Pt) (1000°C)	408

역에서 침전분말의 형태에 영향을 주고 나아가 그 분말을 이용해 제조된 후막의 가스감지특성에 영향을 주는 것으로 보여진다.

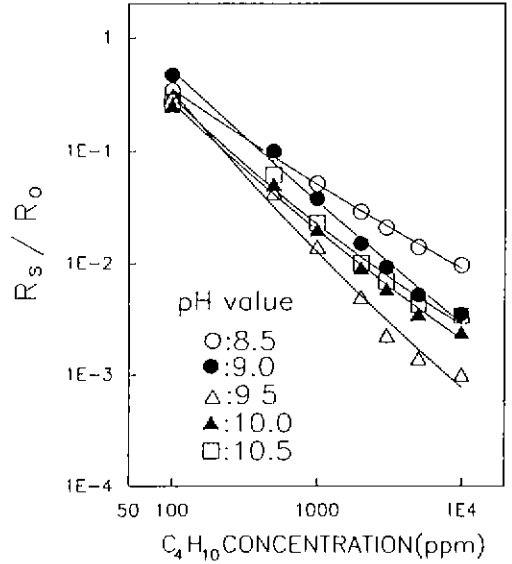


Fig. 8. Butane sensitivities of thick films precipitated at various pH values.

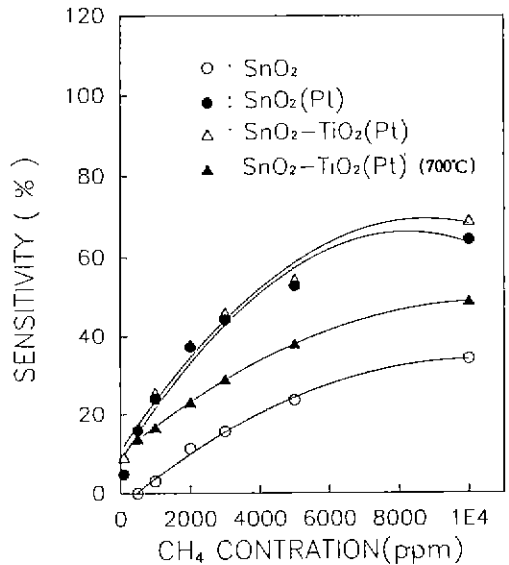


Fig. 9. The sensitivities of thick films with platinum as catalyst to methane (heat treating temp.: 1000°C).

그림 9는 Pt가 촉매로 첨가된 후막소자(1000°C 열처리)의 메탄에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. SnO<sub>2</sub>에 TiO<sub>2</sub>가 첨가됨으로써 약간의 감도개선효과가 나타났고 Pt의 첨가에 의해 그 효과는 증대되었다.

그림 10은 Pd가 촉매로 첨가된 후막소자(700°C 및

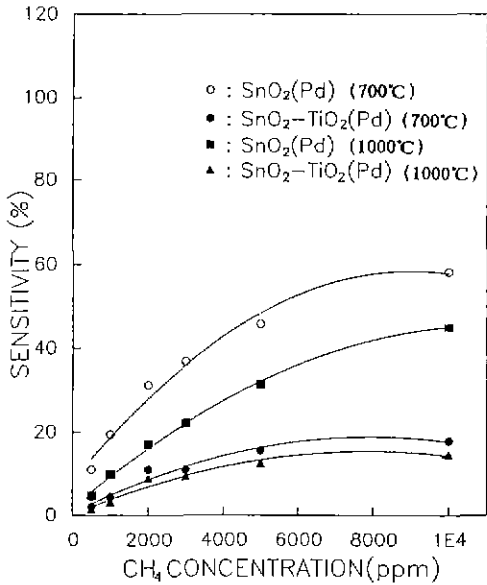


Fig. 10. The sensitivities of thick films with palladium as catalyst to methane.

1000°C 열처리)의 메탄에 대한 감도특성을 나타낸 것이다.

Ti는 4개의 전자, 즉 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>를 가지고 있다. 이온반경이 Sn<sup>IV</sup>는 0.71Å, Ti<sup>IV</sup>는 0.68Å이고 8면체의 공유결합반경(octahedral covalent radii)은 Sn<sup>IV</sup>가 1.45Å, Ti<sup>IV</sup>가 1.36Å으로 Ti와 Sn은 유사한 크기의 이온반경을 가진다<sup>33</sup>). 따라서 일부 Ti<sup>IV</sup>가 Sn<sup>IV</sup> 자리에 치환되어 Ti<sup>IV</sup> 형태로 존재할 수 있을 것이다.

일반적으로 SnO<sub>2</sub>의 전기전도도는 산소공격자(vacancy), 격자 사이에 존재하는 파잉 Sn 및 산소분압에 의하여 결정적인 영향을 받는 것으로 알려져 있다. SnO<sub>2</sub> 결정이 공기 중에서 적당한 온도로 가열되면 공기 중에 있는 산소가 결정으로부터 도너전자를 받아서 음전하를 가지고 결정표면에 흡착하게 된다. 이 음전하는 결정표면에 전위장벽을 형성시킨다.

SnO<sub>2</sub> 다공질소결체에서 SnO<sub>2</sub>의 두 결정입자 내부에서는 저항성특성을 보이지만 표면상태에서의 포획된 전자 때문에 접촉부위에서는 쇼트키(Schottky) 특성을 보인다. 이 경우 전도도는 전위장벽에서의 전자전달에 의해서 제어되고  $\sigma = \sigma_0 \times \exp(-e\Delta\Phi_s/kT)$ 가 된다. 여기에서  $\Delta\Phi_s$ 는 전위장벽의 높이를 나타낸다. 전도도에 대한 활성화에너지는  $e\Delta\Phi_s$ 이다. 이것은 표면 흡착산소의 전하와 부분덮임율에 의해 직접 영향을 받으므로 분위기 가스성분의 함수가 된다. 가스감지소자로 사용되는

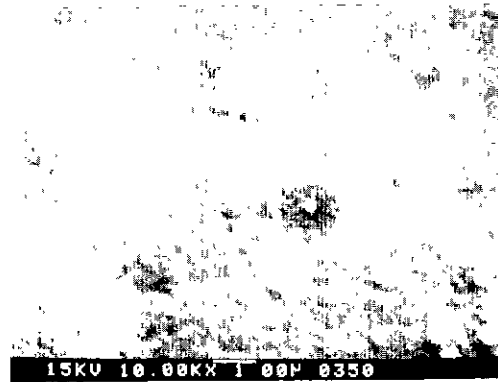


Fig. 11. The surface of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) compact.

소결체는 비표면적의 확대와 분위기가스에 민감한 좁은 "목"을 가지기 위해 일반적인 소결온도보다 낮은 온도에서 소결된다. 센서의 전기저항의 변화는 환원성가스의 농도와 연관성을 가지고 있다. 저항값은 가스농도의 영역에서 실험적인 등식에 의해 계산될 수 있다<sup>34</sup>.

$$R = A[C]^{-\alpha} \quad (2)$$

여기에서 R은 센서의 전기저항, A와  $\alpha$ 는 상수, [C]는 가스농도를 나타낸다.

또한 SnO<sub>2</sub>에 Pd 등의 소량의 귀금속류의 촉매물질을 첨가하였을 때 환원성가스와 Pd-SnO<sub>2</sub> 표면과의 반응에 의해 도전율을 증가시키는 것은 spillover 현상<sup>35</sup>에 기인하는 것으로 알려져 있다. 즉, Pd표면에는 산소이온의 물리적 흡착이 SnO<sub>2</sub>표면보다 훨씬 용이하므로 Pd표면에 흡착된 산소이온과 환원성가스가 반응하여 SnO<sub>2</sub>표면으로 이동한다. 이때 전도상태의 전자가 생성되고 소자의 전도도가 변화하는데 이런 현상은 화학적 상호작용으로 설명될 수 있다<sup>36</sup>. 이러한 촉매효과는 귀금속촉매가 산화물표면에서 10~100Å의 아주 작은 모양으로 고르게 분포되어야 나타난다. 만일 고온의 열처리 중에 촉매입자들이 결집(agglomeration)되면 그 촉매기능이 저하되거나 사라지게 된다<sup>37</sup>. 그림 11은 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt)의 침전 compact를 질소분위기에서 1000°C, 2시간 동안 열처리한 것이다. 이때 compact는 공침된 침전물을 공기 중, 100°C에서 건조한 것이다. 그림에서 표면이 Pt가 결집된 것이 보여진다. 그러나 후막에서는 이러한 결집된 Pt가 없는 것으로 보아 후막자체의 모양에 의해 Pt가 결집되기 어려운 것으로 생각되어진다. 다만 그림 10에서 Pd가 첨가된 경우는 1000°C에서 열처리함으로써 감도가 크게 줄어들었다. 이는 Pt(용융점: 1772°C)에 비해 상대적으

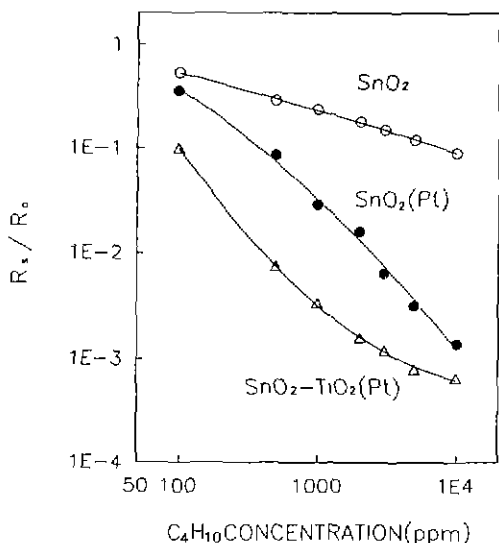
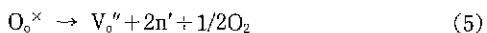
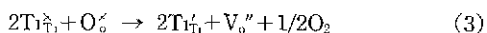


Fig. 12. The sensitivities of thick films having different compositions to butane.

로 용융점이 낮은 Pd(용융점: 1554°C)가 높은 온도인 1000°C에서 열처리됨으로써 촉매작용에 유리한 미세한 입자로서 표면에서의 고온 분포에서 보다 큰 덩어리로 변화되어 촉매기능이 떨어지기 때문인 것으로 생각된다.

한편 TiO<sub>2</sub>는 4면체의 rutile 구조로, 주로 자동차용 산소센서로 엔진의 공연비(air-to-fuel ratio) 제어용이나 습도센서의 모물질로 널리 쓰이고 있다. SnO<sub>2</sub>의 가스에 의한 전도도 변화가 표면제어에 의한 것인 반면 TiO<sub>2</sub>의 전도도 변화는 벌크제어용으로 알려져 있다. TiO<sub>2</sub>는 환원반응에 의해 산소공격자와 침입형(interstitial) Ti가 생기게 되고 약 1000°C 이하에서는 산소공격자가 전도도 변화의 주요인자가 된다. 즉, 다음과 같은 식으로 해석될 수 있다<sup>19)</sup>.



여기서는 Kröger-VinK 기호법이 사용되었다. 윗첨자 ‘·’는 격자에 대한 음전하를 표시하고 ‘n’는 양전하, ‘x’는 중성을 나타낸다. 아래첨자는 정상적으로 위치하는 원자를 표시하고 ‘V’는 공격자, ‘n’는 전도전자를 나타낸다.

Göpel 등은 TiO<sub>2</sub>가 CO에 노출되면 CO<sub>2</sub>가 형성되면서 이미 존재하는 산소공격자의 이웃에 산소공격자가 생긴다고 발표했다. 또한 Logothetis와 Hetrick은 TiO<sub>2</sub>표면에

있는 Pt가 표면산소공격자 형성에 도움을 준다고 했다<sup>20)</sup>. 따라서 본 실험에서의 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 산화물복합체는 TiO<sub>2</sub>에 의한 SnO<sub>2</sub>의 결정성장억제(또는 SnO<sub>2</sub>에 의한 TiO<sub>2</sub>의 결정성장억제)와 SnO<sub>2</sub>의 환원성가스에 의한 전기전도도의 변화가 합쳐져 좋은 가스감지특성을 나타내는 것으로 생각된다. Ti에 의한 SnO<sub>2</sub>의 결정성장의 억제는 후막소결체의 고온소결을 가능하게 하고, 따라서 후막과의 접착력 개선은 물론 소자의 고온동작에서의 장기안정성을 크게 개선해 줄 수 있을 것이다.

그림 12는 1000°C에서 열처리된 여러 조성의 후막소자의 부탄에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. SnO<sub>2</sub> 물질에 TiO<sub>2</sub>와 Pt의 첨가가 가스에 미치는 영향이 잘 나타나 있다. 그림 9와 12에서 감도증가에 큰 영향을 주는 TiO<sub>2</sub>는 rutile 구조로 여겨진다. 즉, rutile 구조의 TiO<sub>2</sub>가 가스감도 증대에 크게 기여하는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

탄화수소가스의 주성분인 도시천연가스에 대해 높은 안전성과 감도를 가지는 가스감지물질의 개발을 위해 SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt), SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pd) 등을 공침법으로 제조하는 기본기술을 확립하였고 이들 물질의 특성을 XRD, IR로써 분석하였다. 공침법으로 얻어진 기초 모물질과 Pd가 첨가된 원료분말을 이용하여 가스감지특성을 알아보기 위해 후막형 가스감지소자를 제조하고 메탄과 부탄에 대한 가스감지특성은 조사하였다. 각 모물질을 사용한 후막형 가스센서의 특성측정 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 침전법으로 얻어진 TiO<sub>2</sub>는 anatase 구조이고 700~1000°C 사이에서 rutile 구조로 상전이를 한다.
2. SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>의 조성을 가지는 후막의 경우, 열처리 시에는 TiO<sub>2</sub>의 결정은 XRD 패턴에 거의 나타나지 않을 정도로 미세하다. 그러나 혼합된 TiO<sub>2</sub>는 700~1000°C 사이에서 anatase상에서 rutile 구조로 상전이하는 것으로 보이며 이 rutile 구조의 TiO<sub>2</sub>가 가스감지특성을 크게 개선시키는 것으로 보인다.
3. TiO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>는 서로 소결에 의한 결정성장을 억제하며 이 현상은 가스감지후막의 고온소결을 가능하게 해 장기안정성 개선에 기여할 것으로 보여진다. 또한 TiO<sub>2</sub>는 감지후막과 알루미늄산화물 사이의 접착력을 크게 개선시켰다.
4. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O의 동시공침에 의한 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(Pt) 조성의 후막소자는 특성이 우수한 도시가스 감지소자로 실용 가능할 것으로 기대된다.



REFERENCES

1. T. Seiyama, A. Kato, K. Fukuishi and M. Nagatani, "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films," *Anal Chem.*, **34**, 1502-1504 (1962).
2. J.F. McAleer *et al.*, "Tin Dioxide Gas Sensors-Part 2. The Role of Surface Additives," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84**(2), 441-457 (1988).
3. Shen *et al.*, "Preparation, Structure and Gas Sensing Properties of SnO<sub>2</sub>-ZnO Complex Oxide," Proceedings of the 3rd International Meeting on Chemical Sensors, Cleveland, Ohio, USA, pp. 35-38 (1990).
4. 이병우, 오근호, "공침법 및 열분해에 의한 La-modified PbTiO<sub>3</sub> 요업체의 제조," *요업학회지*, **27**(1), 62-66 (1990).
5. Wan-Young Chung and Duk-Dong Lee, "Characteristics of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thick Film Gas Sensors," *Thin Solid Films*, **200**, 329-339 (1991).
6. 이종훈, 박순자, "수산화물과 옥살산염의 열분해에 의한 SnO<sub>2</sub> 미분말의 합성," *요업학회지*, **27**(2), 274-282 (1990).
7. 정완영, 이덕동, 정형진, " $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막감지소자의 제조 방법이 그 미세구조와 가스감지특성에 미치는 영향," *응용물리*, **3**(1), 118-125 (1990).
8. H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures," 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, p 173 (1970).
9. P.G. Harrison and E.W. Thornton, "Tin Oxide Surfaces-Part. 2," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **71**, 1013-1020 (1975).
10. A.L. Michel, "Fabrication and Performance Evaluation of a Titania Automotive Exhaust Gas Sensor," *Ceramic Bulletin*, **63**(5), 694-698 (1984).
11. R.A. Eppler, "Effect of Antimony Oxide on the Anatase-Rutile Transformation in Titanium Dioxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(4), C64-C66 (1987).
12. Duk-Dong Lee and Wan-Young Chung, "Gas-Sensing Characteristics of SnO<sub>2-x</sub> Thin Film with Added Pt Fabricated by the Dipping Method," *Sensors and Actuators*, **20**, 301-305 (1989).
13. F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* 5th Ed., John Wiley & Sons, New York, p. 652 (1988).
14. J.F. McAleer *et al.*, "Tin Dioxide Gas Sensors-Part 1. Aspects of the Surface Chemistry Revealed by Electrical Conductance Variations," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **83**, 1323-1346 (1987).
15. H. Yanagida *et al.*, "Gas Sensing Characteristics of Porous Zinc Oxide Ceramic with and without Platinum Catalyst," *Proc. of Int. Meet on Chemical Sensors*, pp. 95-100 (1983).
16. N. Yamazoe and T. Seiyama, "Sensing Mechanism of Oxide Semiconductor Gas Sensors," *Transducers*, pp. 376-379 (1985).
17. P.T. Mosely and B.C. Tofield ed., *Solid State Gas Sensors*, Adam Higler, Bristol, U.K., pp. 73-74.