

# CH<sub>3</sub>CN 감지를 위한 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막소자의 제조 및 그 특성\*

朴孝德\*, 趙聖國\*\*, 孫宗洛\*\*, 李德東\*\*\*

## Fabrication and Characteristics of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd Thick Film Devices for Detection of CH<sub>3</sub>CN Vapor

Hyo Derk Park, Sung Guk Jo, Jong Rack Sohn, and Duk Dong Lee

### 요 약

CH<sub>3</sub>CN 감지를 위한 최적 모물질은 CH<sub>3</sub>CN의 열분해온도와 생성량을 적의선 흡수 스펙트럼으로부터 비교함으로써 선정되었다. SnO<sub>2</sub> 표면에서 CH<sub>3</sub>CN은 130°C에서부터 열분해되기 시작하여 300°C에서는 많은 양의 생성물을 생성하였다. 산화반응에 의한 CH<sub>3</sub>CN은 CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 열분해되었으며, 320°C에서부터 N<sub>2</sub>O가 생성되기 시작하였다. SnO<sub>2</sub> 감지소자의 CH<sub>3</sub>CN에 대한 감지특성은 CH<sub>3</sub>CN과 금속산화물과의 산화반응으로 인해 생성된 흡착종에 의해 영향을 받았다. 감지물질표면과의 반응에서 생성된 흡착종은 CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 및 NO<sub>x</sub> 등이었다. NO<sub>x</sub>의 생성량은 감지특성에 큰 영향을 나타냄을 알 수 있다. 170 ppm의 CH<sub>3</sub>CN에 대한 SnO<sub>2</sub>의 감도와 동작온도는 각각 70% 정도와 300°C이었다. 0.2 wt% Pd첨가된 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 감지소자는 CH<sub>3</sub>CN에 대해 높은 감도를 나타내었으며, 응답시간은 약 10초이었다.

### Abstract

The optimum base material was selected by the thermal decomposition temperature of CH<sub>3</sub>CN on the surface of various metal oxides, and the FT-IR analyses of its products. On the surface of SnO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN was initiated to decompose at 130°C and produced a lot of products at 200°C. The products from the reaction were found to be H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> and CO, but N<sub>2</sub>O has started to produce at 320°C. The sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> sensor to CH<sub>3</sub>CN are influenced by the absorbed species which are produced by the oxidation reaction of CH<sub>3</sub>CN on the surface of metal oxide. The gaseous species produced from the surface of sensing material in the oxidation reaction were found to be CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> etc.. It was assumed that the amount of NO<sub>x</sub> play a great role to the determining sensing properties. In the condition of 170 ppm CH<sub>3</sub>CN, the sensitivity and optimum operating temperature of SnO<sub>2</sub> were 70% and 300°C, respectively. In this research, the response time of CH<sub>3</sub>CN to SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd sensor added with 0.2 wt% Pd was found about 10 sec and sensitivity was also found relatively high.

### I. 서 론

1972년 Taguchi가 반도체를 이용한 가스감지소자를 개발한 이후,<sup>[1]</sup> 이에 대한 관심이 증대되고 있다. Phthalocyanines, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 그리고 ZnO 등과 같은 p 혹은 n형이 유기물 및 무기물 반도체는 AsH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub> 그리고 Cl<sub>2</sub> 등에 대한 감지효과가 높은 것으로 알려져 있으며,<sup>[2]</sup> 특히 SnO<sub>2</sub>는 저농도(수 ppm)의 환원성 가스를 감지할 수 있으며, 다양한 첨

\* 慶北大學校 電子工學科  
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.)

\*\* 慶北大學校 工業化學科  
(Dept. of Indust. Chem. Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)

\*\*\* 正會員: 慶北大學校 電子工學科  
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.)  
<접수일자: 1992년 7월 4일>

※ 본 연구는 센서기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었음.

가제를 첨가함으로써 선택성을 높일 수 있는 장점을 가지고 있어 이에 대한 광범위한 연구가 이루어지고 있다.<sup>[3]</sup>

SnO<sub>2</sub>는 공기 중에서 온도에 따라 그 표면에 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 혹은 O<sup>-</sup>의 흡착종을 보유하고 있다. 이들 모물질을 이용한 센서의 감지기구는 산화물 반도체가 산소를 흡착하고 있을 때의 전기저항과 피검가스를 흡착했을때에 나타나는 저항값의 차이를 이용하는 oxidation mechanism<sup>[4]</sup>으로 설명된다.

SnO<sub>2</sub> 감지기구의 모델을 그림 1에 나타내었다.<sup>[5]</sup> 즉 표면에 흡착하고 있는 산소원자가 피검가스(CH<sub>3</sub>CN)와 반응하여 분해물을 생성하고, 그 결과 표면에 포획되어 있던 전자가 SnO<sub>2</sub>의 전도대(conduction band)로 되돌아 감으로써 전기전도도를 증가시키는 것이다. 이 감지기구는 H<sub>2</sub>나 CO와 같은 환원성 가스의 감지기구에 적용되고 있다. 적외선 흡수 스펙트럼으로부터 CH<sub>3</sub>CN의 생성물은 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 N<sub>2</sub>O로 나타났으며, 이로부터 SnO<sub>2</sub> 표면과 CH<sub>3</sub>CN과의 가열 반응에서 생길 수 있는 반응식은 다음과 같다.

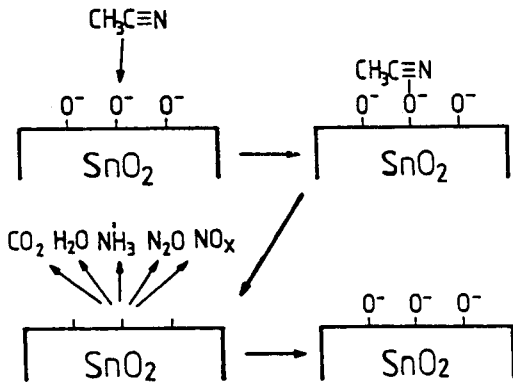
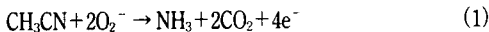


그림 1. CH<sub>3</sub>CN의 감지기구

Fig. 1. Sensing mechanism of CH<sub>3</sub>CN.



여기서 식 (1)에서 생성된 NH<sub>3</sub>는 산화되어 N<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>O로 나타나며, 가열온도에 따라 NH<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O가 공존하여 나타나기도 한다. 적외선 흡수 스펙트럼상에 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O가 나타나는 것으로 보아 각각 CO와 NO<sub>x</sub>를 거쳐 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O가 생성되는 것으로 생각된다. CO에 의한 CO<sub>2</sub>이 생성은 SnO<sub>2</sub> 표면상에 존재하는 산소와의

산화반응에 의한 것으로 알려져 있다. 이를 반응식으로 나타내면 다음과 같다.<sup>[6]</sup>



CH<sub>3</sub>CN은 열분해 시 2종이상의 복합가스로 생성되며, 이에 따른 감지기구는 생성물인 복합가스 중에 환원성 가스인 CO, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O 등과 산화성 가스인 NO<sub>x</sub>의 존재유무와 그리고 이들의 상대적인 생성량의 크기에 의한 전기전도도의 간섭현상으로 결정된다.<sup>[7]</sup>

본 연구에서는 전자수용기(electron accepting groups)를 가진 CH<sub>3</sub>CN(acetonitrile)을 저 농도(수 ppm)에서 감지하는 가스센서를 제조하고 감지기구를 규명하였다. 이를 위해 IR 측정용 가스 cell을 제작하여 FTIR분석을 행하였다. 촉매활성이 좋은 것으로 알려진 CoO, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO 그리고 SnO<sub>2</sub> 등과의 표면반응에 의해 CH<sub>3</sub>CN의 열분해 온도와 생성물의 양을 비교, 분석함으로써 최적 모물질을 선정하고 CH<sub>3</sub>CN의 감지기구를 규명하였다. 또한 SnO<sub>2</sub> 감지소자의 안정화를 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였으며, Pd촉매의 첨가에 따른 감도와 응답특성을 조사하였다.

## II. 실험

### 1. IR측정용 시편 및 CH<sub>3</sub>CN 감지소자 제조

최적 모물질을 얻기 위해 촉매 활성이 좋은 것으로 알려진 SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO 및 CoO 분말을 압착하여 두께와 반경이 각각 0.5mm와 5mm인 원반을 형성하였으며, 700°C에서 1시간 동안 열처리한 후 이를 IR 측정용 시편으로 사용하였다. 촉매가 첨가된 감지물질에 의한 열분해 온도와 생성물 분석은 알루미늄 기판위에 프린팅하여 제작된 후막소자를 사용하여 행하였다.

CH<sub>3</sub>CN 감지소자를 제작하기 위해, 먼저 상용의 SnO<sub>2</sub>(Aldrich사, 99.9%)를 모물질로 하여 10.0 wt%의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 0.0~5.0 wt%의 PdCl<sub>2</sub>를 혼합하였다. 혼합 분말을 600°C에서 1시간 동안 하소한 후 아게이트 모르타르를 이용하여 2시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 제조된 분말을 10%의 PVA(polyvinyl alcohol) 수용액과 혼합한 후, 100 메쉬의 실크 스크린으로 4×4mm<sup>2</sup> 크기의 후막을 0.2 mm 두께의 알루미늄 기판 위에 프

린팅하였다. 그 후 700°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 그리고 후막 위에 1mm 간격의 Au 전극을 형성하여 CH<sub>3</sub>CN 감지소자를 제조하였다.

CH<sub>3</sub>CN 감지소자의 구조를 그림 2에 나타내었다. 감지소자의 가열부는 공기와의 접촉에 의한 산화반응과 열손실에 의한 소비전력을 줄이기 위해 0.2mm 두께의 알루미늄이 평판이 부착된 RuO<sub>2</sub> 후막으로 제작되었다.

2. 분석 및 측정

최적 모물질의 선정과 감지기구 규명을 위해 gas IR cell을 제작하고, gas IR cell내에서 CH<sub>3</sub>CN과 시료를 가열반응시킨 뒤, Mattson Galaxy-6030E FT-IR spectrometer를 사용하여 400-4000 cm<sup>-1</sup>에서 반응생성물의 IR 스펙트럼을 얻었다.

그림 3은 gas IR cell을 나타낸 것이다. 전체 구조는 quartz 관으로 만들어졌으며, 양면에 적외선이 투과할 수 있도록 KBr 결정으로 만든 둥근 원반의 창과 중간에 시료를 지지할 수 있는 시료지지대, 그리고 관내에 진공상태를 조절하기 위한 진공펌프와의 연결부로 이루어져 있다. CH<sub>3</sub>CN의 열분해 생성물의 스펙트럼을 얻기 위해 cell내의 D 부분에 시료를 위치시킨 뒤 cell내를 고진공상태로 유지하였다. 그 후 CH<sub>3</sub>CN 증기를 cell내에 주입하여 일정한 압력이 유지되면 다시

일정한 압력의 공기를 주입하고 시료가 위치한 D 부분을 가열하여 CH<sub>3</sub>CN과 시료 표면을 가열반응시켰다.

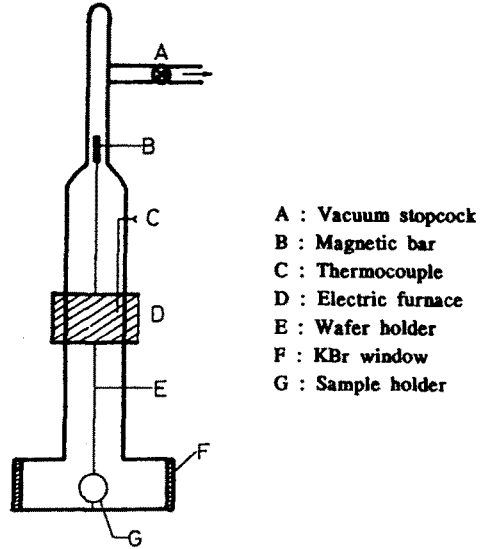


그림 3. FTIR 측정용 gas IR cell  
Fig. 3. Gas IR cell for FTIR analysis.

VG Scientific ESCALAB MK II의 ESCA 분석기를 사용하여 후막의 조성비와 촉매로 첨가된 Pd의 존재 상태를 조사하였다. 감지용담투성은 소자를 300°C에서 72시간 동안 유지시켜 전처리한 후, 피검가스 흡착에 따른 저항변화를 측정하여 얻었다. 이 때 감도는  $(R_0 - R_g) / R_0 \times 100\%$ 로 나타내었으며, R<sub>0</sub>와 R<sub>g</sub>는 각각 공기 중에서의 피검가스 분위기에서의 저항값을 나타낸다.

III. 결과 및 고찰

1. 적외선 흡수 스펙트럼

그림 4는 산화물 촉매가 없을 때, 공기 중에서 CH<sub>3</sub>CN의 가열반응에 의한 CH<sub>3</sub>CN 생성물의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4 (a)는 진공상태에서의 CH<sub>3</sub>CN 스펙트럼을 나타낸 것이다. gas IR cell내에 산소가 존재하지 않을 때 고온으로 가열하여도 열분해생성물이 나타나지 않았으며 2299 및 2260 cm<sup>-1</sup>에서 CN기에 의한 흡수대와 2970 cm<sup>-1</sup> 부근에 C-H 신축진동에 의한 흡수대가 그대로 관찰되었다.<sup>[8]</sup> 그림 4 (b)는 5 torr의 공기 분위기에서 CH<sub>3</sub>CN의 생성물을 나타낸

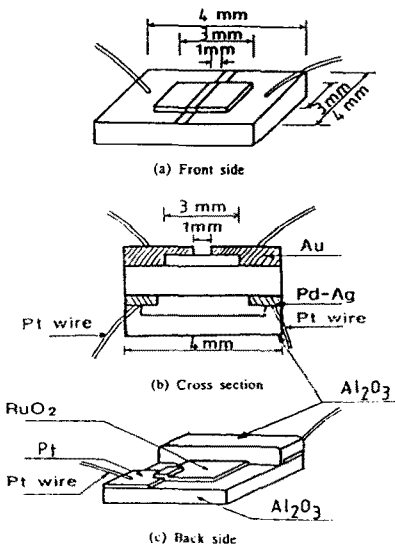


그림 2. CH<sub>3</sub>CN 감지소자의 개략도  
Fig. 2. Schematic diagram of CH<sub>3</sub>CN sensing device.

스펙트럼으로  $\text{CH}_3\text{CN}$ 은  $340^\circ\text{C}$ 에서 열분해되었으며,  $\text{H}_2\text{O}$  흡수대가  $3723, 3635$  및  $1587\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{NH}_3$  흡수대가  $1624, 964$  및  $930\text{ cm}^{-1}$ 에서 그리고  $\text{CO}_2$  흡수대가  $2361$  및  $667\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 관찰되었다.<sup>[8,9]</sup> 이는  $\text{CH}_3\text{CN}$ 이 가열반응시 진공상태에서는 스스로 분해되지 못하며, 공기 중에 존재하는 산소와의 산화반응에 의해 열분해되는 것으로 설명된다.

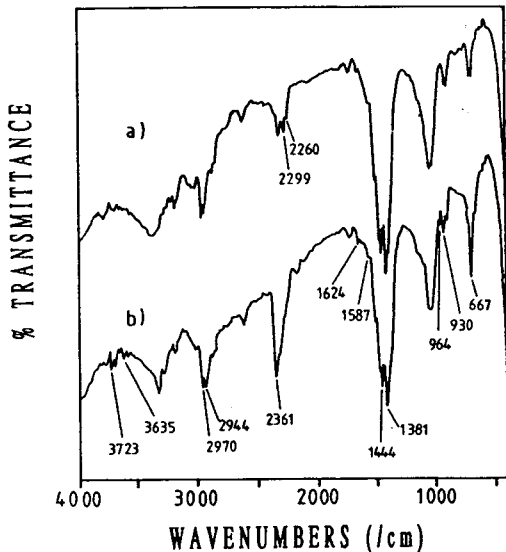


그림 4.  $\text{CH}_3\text{CN}$  분해생성물의 IR spectra( $340^\circ\text{C}$ , 2시간)

- (a)  $\text{CH}_3\text{CN}$  16 torr  
(b)  $\text{CH}_3\text{CN}$  16 torr+공기 5 torr

Fig. 4. IR spectra of decomposition product of  $\text{CH}_3\text{CN}$ ( $340^\circ\text{C}$ , 2 hours).

- (a)  $\text{CH}_3\text{CN}$  16 torr.  
(b)  $\text{CH}_3\text{CN}$  16 torr+공기 5 torr.

500 torr 공기 분위기에 20 torr로 주입된  $\text{CH}_3\text{CN}$ 을 여러가지 금속산화물과 각각 가열반응시킨 후, 적외선 흡수 스펙트럼으로  $\text{CH}_3\text{CN}$ 의 분해생성물을 관찰함으로써 금속산화물에 따른 열분해 온도를 표 1에 나타내었다.  $\text{CH}_3\text{CN}$ 은  $\text{SnO}_2$ 와 가열반응시  $130^\circ\text{C}$  정도의 가장 낮은 온도에서 열분해되기 시작하였으며  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  순으로 높은 온도에서 각각 열분해되었다. 따라서  $\text{CH}_3\text{CN}$ 에 대한 촉매활성은  $\text{SnO}_2 > \text{WO}_3 > \text{CoO} > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$  순이며 촉매의 표면적<sup>[10]</sup>과는 무관하게 나타났다.

표 1. 금속 산화물상에서  $\text{CH}_3\text{CN}$ 의 열분해 온도  
Table 1. Thermal decomposition temperature of  $\text{CH}_3\text{CN}$  on metal oxides

metal oxide	type	thermal decomposition temp.( $^\circ\text{C}$ )	surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{SnO}_2$	n	$130^\circ\text{C}$	6.2
$\text{WO}_3$	n	$150^\circ\text{C}$	5.6
$\text{CoO}$	p	$200\text{--}220^\circ\text{C}$	—
$\text{TiO}_2$	n	$230^\circ\text{C}$	17.0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	n	$250^\circ\text{C}$	20.0
$\text{ZnO}$	n	$>300^\circ\text{C}$	1.0

그림 5는  $\text{CH}_3\text{CN}$ 의 열분해시 생성되는  $\text{NH}_3$ 의 양을 적외선 흡수 스펙트럼 피크로서 비교하여 나타낸 것이다.  $\text{NH}_3$ 의 흡수대<sup>[9]</sup>는  $964$ 과  $930\text{ cm}^{-1}$ 이며,  $\text{CH}_3\text{CN}$ 과 시료와의 반응온도는  $300^\circ\text{C}$ 였다.  $\text{NH}_3$ 의 흡수대는  $\text{SnO}_2$ 에서 가장 크게 얻어졌으며  $\text{WO}_3 > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{CoO}$ 의 순으로 나타났다.  $\text{NH}_3$ 는  $\text{CH}_3\text{CN}$ 의 열분해 온도가 낮은 금속 산화물에서 가장 많이 생성되었으며 열분해 온도가  $300^\circ\text{C}$ 인  $\text{ZnO}$ 에서는 거의 생성되지 않았다.

그림 6은  $300^\circ\text{C}$ 에서  $\text{SnO}_2$ 와  $\text{CoO}$  시료를 각각  $\text{CH}_3\text{CN}$ 과 반응시킨 후, 생성물의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $\text{SnO}_2$ 상에서  $\text{CH}_3\text{CN}$ 의 생성물은  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  그리고  $\text{CO}_2$ 로 스펙트럼상에 관찰되었다. 즉,  $\text{NH}_3$ 에 의한 흡수대가  $3414, 3334, 1624, 964$  및  $930\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2$ 에 의한 흡수대가  $2361$ 과  $667\text{ cm}^{-1}$ 에, 그리고  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 흡수대가  $3723, 3635$  및  $1587$ 에 나타났다.  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{ZnO}$  등의 표면과의 반응으로 인한  $\text{CH}_3\text{CN}$  생성물에 대한 적외선 흡수 스펙트럼은  $\text{SnO}_2$ 상에서와 비슷하게 나타났으나, 그림 6 (a)에 나타난  $\text{CoO}$ 상에서의 스펙트럼에서는  $\text{CH}_3$  ( $2970, 1400\text{ cm}^{-1}$ )에  $\text{CH}_3$ 에 대한 흡수대가 거의 사라지고,  $\text{CO}_2$ 에 의한 흡수대가 크게 그리고  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 흡수대가 조금 증가하여 나타났으며  $\text{N}_2\text{O}$ 에 의한  $2238, 1300$  및  $590\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대<sup>[9]</sup>가 새로이 관찰되었다. 이는  $\text{CoO}$ 가  $\text{CH}_3\text{CN}$ 과 반응시  $\text{CoO}$ 의 촉매 활성이 매우 커서 gas IR cell내에 존재하는  $\text{CH}_3\text{CN}$ 의  $\text{CH}_3$ 와  $\text{CN}$ 을  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{N}_2\text{O}$ 로 모두 열분해시키기 때문이다.  $\text{N}_2\text{O}$ 의 생성은  $\text{CoO}$  표면상에서  $\text{NH}_3$ 가 중간체로 생성되었다가 다음과 같은 반응식에 의하여  $\text{N}_2\text{O}$ 에 산화되기 때문이다.

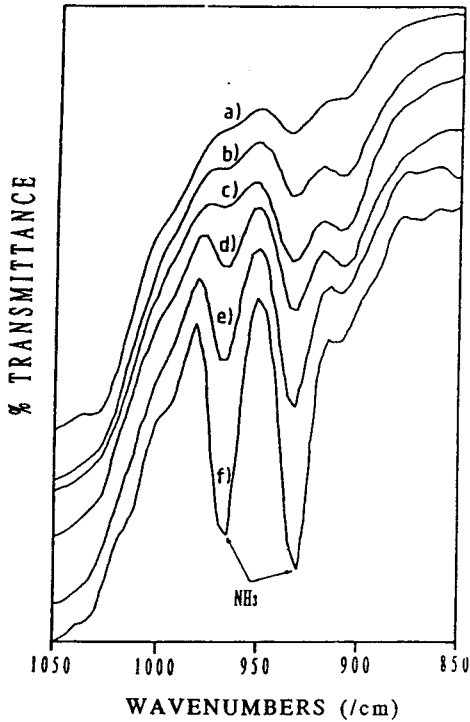
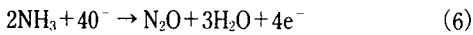
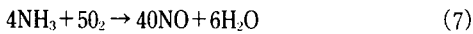


그림 5. 여러가지 금속산화물표면에서 생성된 CH<sub>3</sub>CN 분해생성물의 IR spectra (a) CoO, (b) ZnO, (c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) TiO<sub>2</sub>, (e) WO<sub>3</sub>, (f) SnO<sub>2</sub>

Fig. 5. IR spectra of decomposition product of CH<sub>3</sub>CN produced on various metal oxide surfaces (a) CoO, (b) ZnO, (c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) TiO<sub>2</sub>, (e) WO<sub>3</sub>, and (f) SnO<sub>2</sub>.



위 반응식은 10%의 NH<sub>3</sub>와 공기의 혼합가스를 촉매상에서 고온으로 가열시킴으로 N<sub>2</sub>O가 얻어지는 다음의 반응식과 같다.



생성된 NO는 불안정하므로 다음과 같은 반응식에 의해 열역학적으로 안정한 N<sub>2</sub>O로 변환된다.<sup>[10,11]</sup>



여기서 NO<sub>2</sub>는 불안정하여 가열반응시 다음 반응식에 의해 NO로 산화되고 다시 식 (8)에 의해 가장 안정한 형태인 N<sub>2</sub>O로 나타내게 된다.

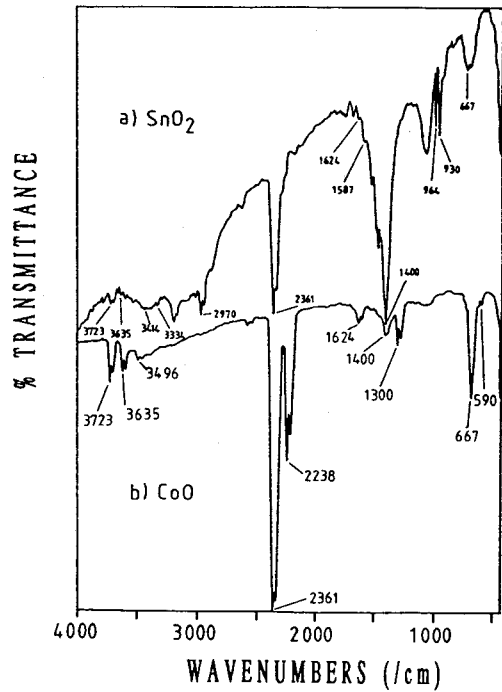


그림 6. SnO<sub>2</sub>와 CoO 표면에서 CH<sub>3</sub>CN 분해생성물의 IR spectra

Fig. 6. IR spectra of decomposition product of CH<sub>3</sub>CN produced on SnO<sub>2</sub> and CoO.

따라서 적외선 흡수 스펙트럼의 결과로부터 피검 가스는 감지물질로 사용하는 금속산화물에 의해 선택적으로 분해 생성물을 생성하였으며, 이러한 생성물들의 중간체가 감지기에 영향을 미치는 것으로 판명된다. 따라서 감지물질은 피검가스에 대해 선택성을 가지는 것을 알 수 있으며, 현재 이에 대한 구체적인 이유는 알려져 있지 않다.

그림 7은 공기 500 torr와 CH<sub>3</sub>CN 20 torr가 주입된 gas IR cell내에서 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막소자를 주입시킨 후, 가열 온도 및 시간의 변화에 따른 CH<sub>3</sub>CN 생성물의 적외선 흡수 스펙트럼을 얻은 것이다. 가열 온도가 높을수록 그리고 가열 시간을 길게 할수록 CH<sub>3</sub>의 피크는 가열 온도가 높을수록 서서히 감소하여 320°C에서는 거의 나타나지 않고 N<sub>2</sub>O의 피크가 나타났다. 이로부터 gas IR cell내에 존재하는 CO<sub>2</sub>은 감지물질과의 가열 반응시 온도와 시간에 비례하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 생성시키며, 300°C에서 나타난 NH<sub>3</sub>는 320°C에서 (6)의 반응식에 의해 소자 표면에 있는 산소와 반응하여 N<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>O로 변환되는 것을 알 수 있다. 또한

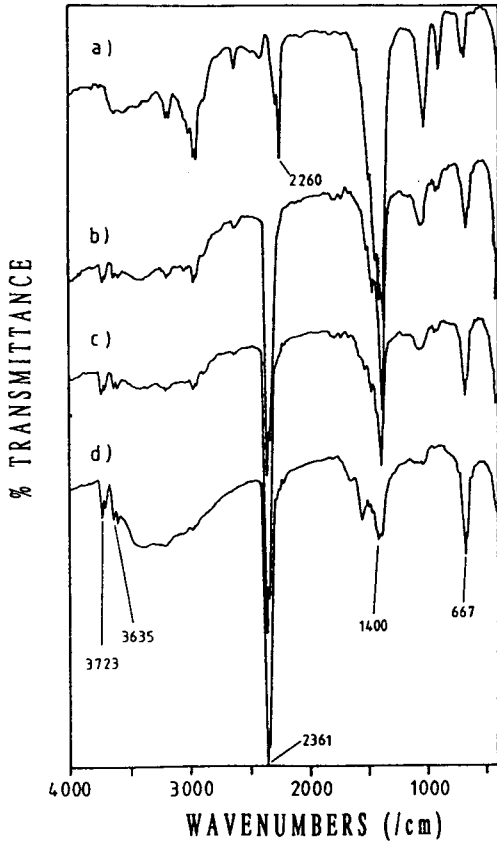


그림 7. SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd표면에서 CH<sub>3</sub>CN(20 torr+ 공기 500 torr) 분해생성물의 IR spectra (a) 0°C, (b) 300°C, 60분, (c) 300°C, 90분, (d) 320°C, 60분

Fig. 7. IR spectra of decomposition of CH<sub>3</sub>CN(20 torr+air 50 torr) produced on SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd thick film. (a) 0°C, (b) 300°C, 60min., (c) 300°C, 90min., and (d)320°C, 60min..

그림 7 (c)에 나타난 것과 같이 300°C에서 가열시간을 길게 하여도 비슷한 현상을 나타내었다. 이로부터 N<sub>2</sub> O는 NH<sub>3</sub>와 같은 중간체를 거쳐서 생성됨을 알 수 있다.

2. 표면 분석

그림 8은 10.0 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2 wt%의 Pd가 첨가된 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막소자의 ESCA 분석결과이다. Sn<sub>3d</sub>, O<sub>1s</sub>, Al<sub>2p</sub> 그리고 Pd<sub>3d</sub> 피크가 모두 나타났으며, 각각의 결합에너지는 494.1, 538.3, 81.8 그리고 345.2 eV였다. 표 2는 ESCA 분석에서 나타난 각 원소를 백분율의 원자비인 a/o(atomic percent)로 환산한 측

정값을 계산 값과 비교하여 나타낸 것이다. 촉매로 첨가된 Pd를 제외하고는 정량적으로 거의 일치하고 있으며, 본 실험의 제조공정으로 재현성이 있는 소자를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

표 2. SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막소자의 원소의 원자비  
Table 2. Atomic percent of elements of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd thick film

원 소	a/o(계산값)	a/o(측정값)
O <sub>1s</sub>	65.20	65.5
Sn <sub>3d</sub>	26.50	26.0
Al <sub>2p</sub>	8.60	8.0
Pd <sub>3d</sub>	0.04	0.5

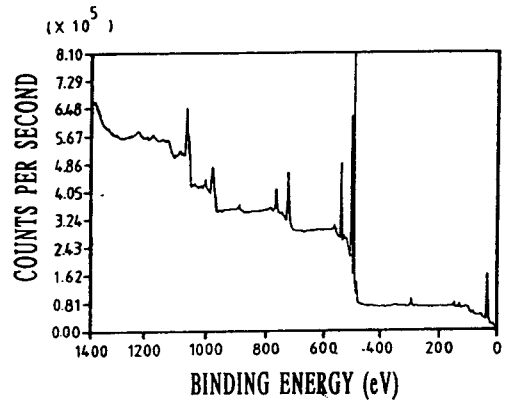
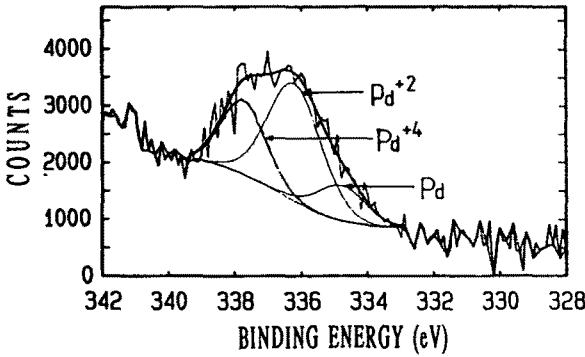


그림 8. SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막의 ESCA 분석  
Fig. 8. ESCA analysis of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd thick film.

그림 9는 Pd의 존재상태를 확인하기 위하여 Pd<sub>3d</sub> 피크를 확대하여 나타낸 것이다. 여기서 Pd는 Pd<sup>+2</sup>, Pd<sup>+4</sup> 및 Pd가 각각 56%, 29% 및 15%로 공존하고 있는 것으로 나타났으며, 대부분이 Pd<sup>+2</sup>로 존재함을 알 수 있다. Yamazoe에 의하면 Pd 입자는 공기 중에 PdO로 존재하여 SnO<sub>2</sub>의 일함수를 증가시키고, SnO<sub>2</sub>로부터 전도전자를 끌어 당겨 피검가스에 노출될 때에 Pd로 환원되면서 감소감지특성을 크게 향상시킨다고 보고하였다.<sup>[13]</sup> 본 연구에서 제조한 소자에서도 Pd가 Pd<sup>+2</sup>로 존재하여 가스감지특성을 크게 향상시키는 것으로 생각된다.



Peak	Centre (eV)	FWHM (eV)	Hght %	G/L %	Area %
1 Pd <sup>+2</sup>	336.2	1.92	87	27	56
2 Pd <sup>+4</sup>	337.7	1.56	55	5	29
3 Pd	334.8	1.70	26	5	15

그림 9. SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막에서 Pd의 ESCA 분석  
 Fig. 9. ESCA analysis of Pd in SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd thick film.

3. 감도 및 응답특성

그림 10은 촉매활성이 좋은 것으로 알려져 있는

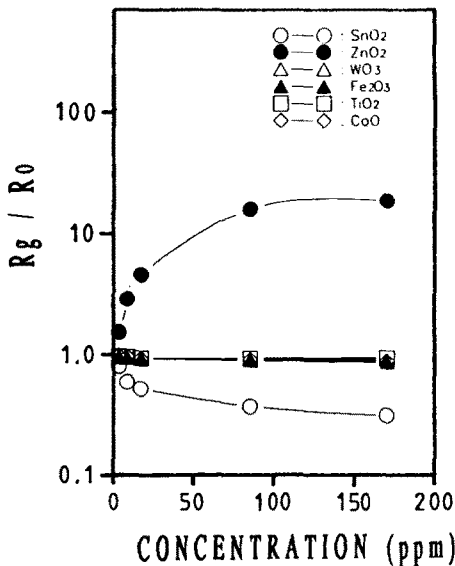


그림 10. CH<sub>3</sub>CN 농도에 따른 금속산화물의 저항변화 (동작온도 : 300°C)  
 Fig. 10. Change of resistance of metal oxides to CH<sub>3</sub>CN concentration (Top : 300°C).

금속산화물에 대해 300°C에서 CH<sub>3</sub>CN에 대한 저항변화를 공기 중에서의 저항값과의 비로 나타낸 것이다. 여기서 R<sub>0</sub>와 R<sub>g</sub>는 각각 공기 중에서의 피검가스 분위기에서의 저항값을 나타낸 것이다. SnO<sub>2</sub>는 170 ppm의 CH<sub>3</sub>CN에 대해 70% 정도의 감도를 나타내었으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> 그리고 CoO는 거의 감도를 나타내지 않았으나, ZnO는 CH<sub>3</sub>CN에 대해 저항값이 증가하는 부감도를 나타내었다. SnO<sub>2</sub>를 제외한 금속산화물에서 거의 감도특성을 나타내지 않은 것은 이들 모물질표면에서는 CH<sub>3</sub>CN의 열분해가 잘 일어나지 않기 때문이며, ZnO에서의 부감도특성은 CH<sub>3</sub>CN의 분해흡착시 homolytic cleavage에 의하여 전기 음성도가 큰 CN이 ZnO 표면에서 전자를 빼앗아 CN<sup>-</sup>로 흡착됨으로써 저항값을 증가시키기 때문이다.

그림 11은 PdCl<sub>2</sub>로 첨가된 Pd의 함량에 따른 170 ppm의 CH<sub>3</sub>CN에 대한 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막소자의 감도특성을 나타낸 것이다. 감도특성은 300°C에서 0.2 wt%의 Pd가 첨가되었을 때에 93%의 가장 높은 감도를 나타내었으며, 그 이상의 동작온도에서는 감소하였다. 이는 CH<sub>3</sub>CN의 생성물이 320°C 이상에서 NH<sub>3</sub> 대신 N<sub>2</sub>O로 산화되어 환원성 가스인 CO와 H<sub>2</sub>O에 의한 전기전도도 증가를 N<sub>2</sub>O의 중간체인 NO<sub>x</sub>가 감소시키기 때문이다.<sup>[12]</sup>

CH<sub>3</sub>CN 170 ppm에서 0.2 wt% Pd가 첨가된 SnO<sub>2</sub>/Pd 후막소자의 열처리 온도에 따른 감도특성의 변화를 그림 12에 나타내었다. 700°C에서 가장 높은 감도를 나타내었으며, 열처리를 하지 않은 소자는 저항값이 불안정하고 낮은 감도를 나타내었다. 동작온도 200°C 이하에서는 낮은 감도특성을 나타내다가 동작온도가 증가할수록 감도가 증가하여 300°C 부근에서 최대의 감도를 나타내었다. 그리고 300°C 이상의 온도에서는 다시 가스에 대한 감도가 낮아졌다. 이는 낮은 동작온도(200°C이하)에서는 가스가 흡착되는 데에 필요한 에너지 즉, 흡착활성화 에너지를 갖지 못하기 때문이다. 반대로 소자의 표면온도가 높아지면, 생성된 전자의 산란현상과 탈착속도의 증가로 흡착에 의한 소자의 전기전도도의 변화가 둔화됨으로써 감도가 낮아진다.

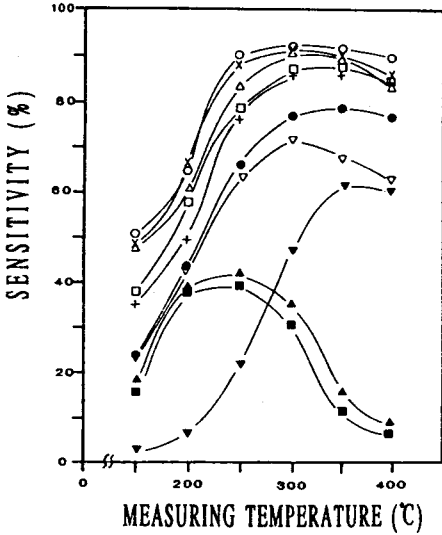


그림 11. Pd 첨가량에 따른 SnO<sub>2</sub>/Pd 후막소자의 감도특성(CH<sub>3</sub>CN 농도 : 170 ppm)  
 ▼ : 0.0, + : 0.1, ○ : 0.2, △ : 0.25, □ : 0.3, ● : 0.5, ▽ : 1.0, ▲ : 3.0, ■ : 5.0 wt%

Fig. 11. Sensitivity of SnO<sub>2</sub>/Pd thick film as a function of wt% Pd added(CH<sub>3</sub>CN con. : 170 ppm).  
 ▼ : 0.0, + : 0.1, ○ : 0.2, △ : 0.25, □ : 0.3, ● : 0.5, ▽ : 1.0, ▲ : 3.0, ■ : 5.0 wt%.

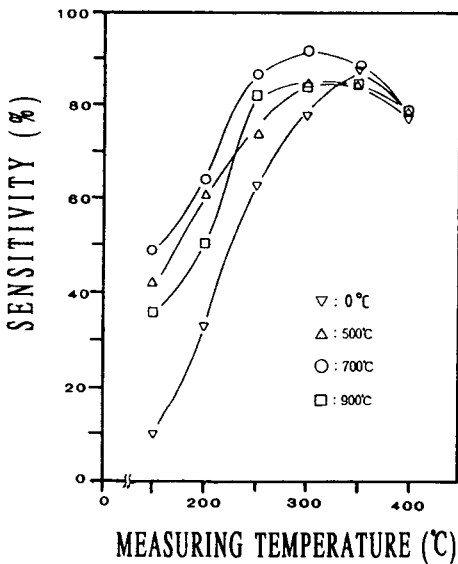


그림 12. 열처리 온도에 따른 SnO<sub>2</sub>/Pd(0.2 wt%) 후막소자의 감도특성 (CH<sub>3</sub>CN 농도 : 170 ppm)

Fig. 12. Sensitivity of SnO<sub>2</sub>/Pd(0.2 wt%) thick film device as a function of heat treatment temp. (CH<sub>3</sub>CN con. : 170 ppm).

그림 13은 0.2 wt%의 Pd가 첨가된 SnO<sub>2</sub>/Pd 소자의 여러가지 가스에 대한 감도특성을 CH<sub>3</sub>CN과 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 CH<sub>3</sub>CN에 대한 감도가 가장 높게 나타났으며, H<sub>2</sub>와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 감도도 80% 정도로 나타났다.

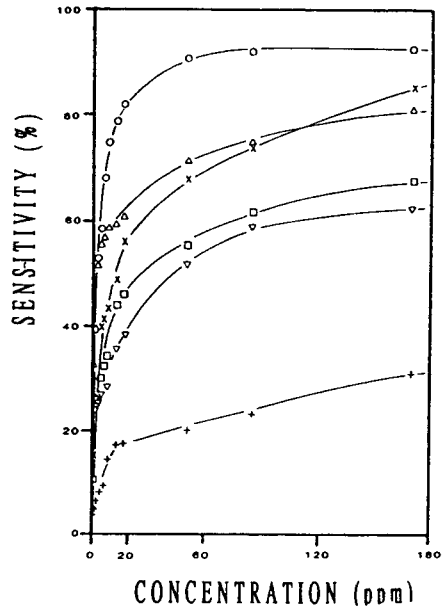


그림 13. SnO<sub>2</sub>/Pd(0.2 wt%) 후막소자의 선택성.  
 ○ : CH<sub>3</sub>CN, × : H<sub>2</sub>, △ : C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, □ : CO, + : CH<sub>4</sub>

Fig. 13. Selectivity of SnO<sub>2</sub>/Pd(0.2 wt%) thick film device.

○ : CH<sub>3</sub>CN, × : H<sub>2</sub>, △ : C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, □ : CO, + : CH<sub>4</sub>

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub>/Pd 소자의 안정화와 알루미늄나 기관과의 기계적인 부착성을 높이기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량은 SnO<sub>2</sub>/Pd 소자에 높은 감도를 나타내는 H<sub>2</sub>와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 감도를 낮추고, 상대적으로 CH<sub>3</sub>CN에 대한 감도를 높이는 선택성 향상과 기관과의 부착성을 높이는 데에 중점을 두고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 결정하였다.

그림 14는 10.0 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 소자에서 170 ppm의 CH<sub>3</sub>CN에 대해 동작온도별 감도특성을 나타낸 것이다. SnO<sub>2</sub>/Pd 소자와 비슷한 감도특성을 보이며, 300°C에서 92% 정도의 감도를 나타내었다.



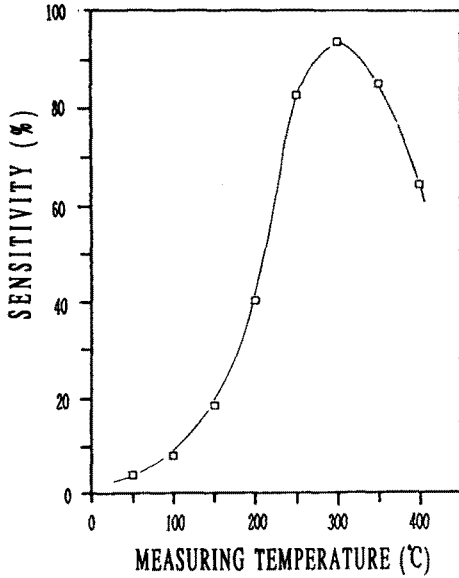


그림 14. 측정온도에 따른 CH<sub>3</sub>CN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10.0 wt%)/Pd(0.2 wt%) 후막소자의 감도특성(CH<sub>3</sub>CN 농도 : 170 ppm)

Fig. 14. Sensitivity of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10.0 wt%)/Pd(0.2 wt%) thick film device as a function of measuring temp.(CH<sub>3</sub>CN con. : 170 ppm).

그림 15는 CH<sub>3</sub>CN, CO 및 NH<sub>3</sub>에 대한 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 소자의 응답특성을 나타낸 것이다. CH<sub>3</sub>CN에 대한 소자의 응답특성은 CH<sub>3</sub>CN을 주입하면 즉시 반응하여 1분 이내에 회복되었다. 포화되었을 때, 가스의 흡탈착으로 인한 극히 짧은 시간에서의 진동현상은 CH<sub>3</sub>CN의 감지기구에 기여하는 분해 생성물 중 CO가 그림 15 (b)에 나타난 응답특성과 같은 극히 짧은 진동현상을 일으키는 것에 기인한다. 그림 15 (c)는 NH<sub>3</sub>에 의한 응답특성을 나타낸 것으로 CH<sub>3</sub>CN을 주입하였을 때에 큰 저항감소를 나타내었으나, 시간이 경과함에 따라 저항값이 서서히 증가하였다. 초기에 NH<sub>3</sub>의 주입에 따른 저항값의 감소는 식 (1)에 나타난 NH<sub>3</sub>의 산화반응에 의한 것이고 포화상태에서의 저항증가는 NH<sub>3</sub>의 산화반응의 중간체인 NO<sub>x</sub>에 기인하는 것으로 생각된다. 이로부터 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막소자는 CH<sub>3</sub>CN과 반응할 때, CO과 NH<sub>3</sub>가 동시에 감지기구에 기여함으로써 각각의 가스에서보다 더 높은 감도특성을 나타내었다.

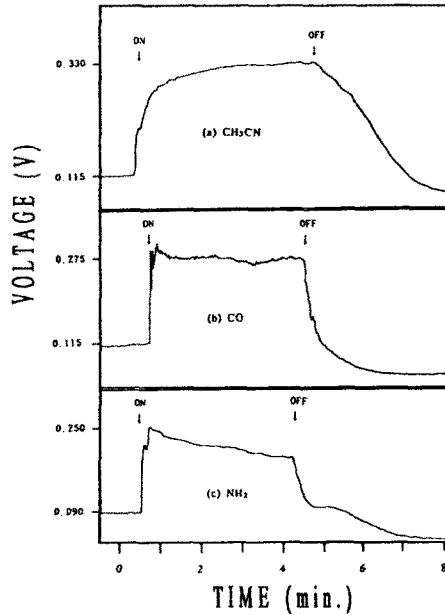


그림 15. 300°C에서 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막소자의 응답특성(가스농도 : 85 ppm)

Fig. 15. Response characteristics of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd thick film device at 300°C(Gas con. : 85 ppm).

#### IV. 결 론

CH<sub>3</sub>CN은 금속산화물표면과의 산화반응에 의해 CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 및 N<sub>2</sub>O 등으로 열분해되며, 산화물의 종류에 따라서 서로 다른 생성물과 생성량을 나타내었다. CH<sub>3</sub>CN의 열분해 온도는 금속산화물에 따라서 다르게 나타났으며, SnO<sub>2</sub>에서 130°C로 가장 낮게 나타났다. 또한 가열온도가 높을수록 많은 생성물을 나타내었다. CH<sub>3</sub>CN의 감지특성은 소자표면과의 화학반응시 표면에 생성되는 환원성 가스인 CO, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O와 산화성 가스인 NO<sub>x</sub>의 상대적인 생성량에 의해 결정된다. 즉 CH<sub>3</sub>CN은 열분해시 복합가스로 생성되며, 감지특성은 동작온도와 감지물질에 따라서 생성되는 NO<sub>x</sub>의 생성량에 의해 결정된다.

SnO<sub>2</sub>는 170 ppm의 CH<sub>3</sub>CN에 대해 70% 정도의 감도를 나타내었다. 감도특성을 향상시키기 위한 Pd의 최적 첨가량은 0.2 wt%이었으며, 소자의 안정도, 기판과의 기계적인 부착력 그리고 CH<sub>3</sub>CN에 대한 감도특성을 고려한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 최적 첨가량은 10.0 wt%이었다. SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 감지소자를 300°C에서 170 ppm의 CH<sub>3</sub>CN에 대해 92%의 감도를 나타내었으며, 가스주입

후 즉시 반응하여 1분 이내에 회복되었다.

본 연구에서 gas IF cell을 이용한 적외선 흡수 스펙트럼으로부터  $\text{CH}_3\text{CN}$ 의 열분해 온도와 생성물의 양을 비교, 분석하여 최적 모물질을 선정하고, 감지기구를 규명함으로써 다른 전도성 유기가스 센서의 개발 및 그 감지기구 연구에 기여할 수 있으리라 믿어진다.

### 참 고 문 헌

- [1] T. Taguchi, U.S. patent, vol.3, pp.695-848, 1972.
- [2] K.D. Schierbaum, et al., "Prototype structure for systematic investigations of thin film gas sensors." *Sensors and Actuators B1*, pp.171-175, 1990.
- [3] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, and T. Seiyama, "Effects of additives on semiconductor gas sensors." *Sensors and Actuators*, vol.4, pp.283-289, 1983.
- [4] S.R. Morrison, "Mechanism of semiconductor gas sensor operation," *Sensors and Actuators*, vol.11, pp.283-287, 1987.
- [5] J.L. Dallons, G. Jannes, and B. Delmon, *Heterogeneous catalysis and fine chemicals*, M. Guisnet et al.(editors), elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp.115-129, 1988.
- [6] G.S.V. Coles and G. Williams, "Selectivity studies on thin oxide-based semiconductor gas sensors." *Sensors and Actuators B*, vol.3, pp.7-14, 1991.
- [7] J.R. Anderson and M. Boudart, *Catalysis science and technology*, vol.3, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1982.
- [8] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds 3rd ed.*, Wiley, New York, 1978.
- [9] N. Topsoe, et al., "Influence of water on the reactivity of Vanadia/Titania for catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ ," *J. Catal.* no.134, pp.742-746, 1992.
- [10] A. Chiorino, F. Bocuzzi and G. Ghoti, "Surface chemistry and electronic effects of  $\text{O}_2$  NO and  $\text{NO/O}_2$  on  $\text{SnO}_2$ ," *Sensors and Actuators B*, vol.5, pp.189-192, 1991.
- [11] G. Sberverglieri, G. Faglia, S. Groppelli, and P. Nelli, "Methods for the preparation of  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{H}_2$  sensors based on thin oxide thin films, grown by means of the r.f. magnetron sputtering technique," *Sensors and Actuators B*, vol.8, pp.79-88, 1992.
- [12] H. Torvella, J. Huusko and V. Lantto, "Reduction of the interference caused by  $\text{NO}$  and  $\text{SO}_2$  in the  $\text{CO}$  response of Pd-catalysed  $\text{SnO}_2$  combustion gas sensors." *Sensors and Actuators B*, vol.4, pp.479-484, 1991.
- [13] N. Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators B*, no.5, pp.7-19, 1991.

### 著 者 紹 介

朴 孝 德 : 논문 92-14, p.123 참조.



趙 盛 國

1966년 12월 1일생. 1992년 2월 경북대학교 공업화학과 졸업. 1992년~현재 경북대학교 공업화학과 석사과정. 주관심분야는 Chemical sensor 및 촉매화학 분야임.



孫 宗 洛

1943년 1월 9일생. 1971년 한남대학교 이학사. 1973년 경북대학교 이학석사. 1979년 동경공업대학 공학박사. 1977~1979년 동경공업대학 연구원. 1984~1985년 Texas A&M Univ. 연구원. 1972년~현재 경북대학교 공업화학과 교수.

李 德 東 : 논문 92-14, p.123 참조.