[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 8, No. 9 (1998)

공침법으로 제조된 SnO_2-In_2O_3계의 가스감응특성 및 감응기구

윤기현 · 임호연 · 권철한* · 윤동현* · 김승렬* · 홍형기* · 이규정*

연세대학교 세라믹공학과
*LG종합기술원 소자재료연구소

Gas Sensing Properties and Mechanism of the SnO_2-In_2O_3 System Prepared by Coprecipitation Method

Ki Hyun Yoon, Ho Yeon Lim, Chul Han Kwon,* Dong Hyun Yun,*
Seung-Ryeol Kim,* Hyung-Ki Hong* and Kyuchung Lee*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749
**LG Corporate Institute of Technology, Devices and Materials Lab., Seoul 137-724*

(1998년 3월 2일 받음, 1998년 7월 8일 최종수정본 받음)

초 록 공침법을 이용하여 In_2O_3가 0~10 wt.% 첨가된 SnO_2계 미세 분말을 합성한 후, 스크린 인쇄법(screen printing)으로 후막형 가스센서를 제조하고 탄화수소(C_3H_8, C_4H_{10}) 가스에 대하여 가스 감응 특성을 조사하였다. In_2O_3는 SnO_2의 입자 성장을 억제시키기 위하여 첨가해 주었는데, 600℃에서 하소한 후에도 수 nm 크기의 미세한 입자를 얻을 수 있었다. 공침시 pH 값은 SnO_2의 입자 크기에 영향을 거의 미치지 않은 반면, In_2O_3 첨가량은 입자 크기와 미세 구조에 큰 영향을 주었다. In_2O_3 첨가량이 증가할수록 입자 크기는 감소하고 비표면적은 증가하였으며, 센서의 동작 온도를 약 500℃로 하여 측정한 가스 감응 특성은 3wt.% 첨가했을 때 최대 감도를 나타내고 그 이상의 첨가량에서는 오히려 저하되었다. 3wt.%의 In_2O_3 첨가시 SnO_2의 입자 크기와 비표면적은 각각 9.5 nm, 38 m^2/g 이었다. 임피던스 측정으로 부터 얻은 단일 반원의 Nyquist curve와 선형의 전류-전압(I-V) 특성 곡선으로부터, In_2O_3를 첨가하여 수 nm로 입자 크기를 억제한 SnO_2계 가스센서는 미세 입자들끼리 형성한 치밀한 응집체와 이들 간의 계면(boundary)에 의해서 가스 감응 특성이 영향을 받음을 알 수 있었다.

Abastract Ultrafine powders of In_2O_3-doped SnO_2 were synthesized by a coprecipitation method and the effects of pH value and the amount of In_2O_3 addition on particle size were investigated. The influence of pH value on particle size could be negligible, whereas the amount of In_2O_3 has influenced on particle size and specific surface area. The gas sensitivity to hydrocarbon(C_3H_8, C_4H_{10}) increased with In_2O_3 addition and reached a maximum at 3wt.% addition. From the results of impedance analysis and I-V characteristics, it was showed that the agglomeration structure of particles and the boundaries between agglomerates were the important factors to determine the gas sensing mechanism.

1. 서 론

SnO_2는 산소 결핍에 의한 열역학적 비화학양론성으로 인하여 약 3.5 eV의 band gap을 갖는 n형 산화물 반도체로서,[1] 고온으로 가열 시 입자 표면에 있는 흡착 산소와 대기중의 반응 가스 사이의 화학반응에 의해 전기저항이 변화하는 것을 이용하여 저농도의 유해 가스 감지 및 폭발성 가스 누출 경보 등에 사용되고 있다.[2]

SnO_2의 가스 감도에 영향을 미치는 인자로는 소자의 동작 온도, 감지 재료의 미세 구조, 촉매의 첨가 및 분포, 소자 구조 등이 있다.[3] 이중에서 감지 재료의 미세 구조는 분말의 열처리 온도를 변화 시킴으로써 제어할 수 있지만, 미세 입자를 얻기 위해 분말을 낮은 온도로 열처리할 경우 장시간 고온 동작 시에 입자 성장이 일어나 물성의 변화를 초래하게 된다. 따라서 고온 열처리 후에도 수 nm 정도의 입자 크기를 유지, 안정화시키는 것이 가스 감도 증진을 위하여 필요한데, 최근 이러한 측면에서 연구가 활발히 진행되고 있다.[4,5]

난소결성 물질인 SnO_2는[6] 1000℃ 이하의 온도에서 치밀화는 일어나지 않지만 표면 확산에 의해 입자 성장이 일어나기 때문에 하소 공정 중의 입자 성장을 억제하는 것이 필요하며 첨가제에 의한 입자 성장 억제 효과가 있음을 보여 주는 연구 결과들이 보고되고 있다.[4,7,8] 첨가제가 효과적으로 작용하기 위해서는 그것이 미세한 입자로 SnO_2 표면 위에 균일하게 분산되어 있어야 하는데, 원자 단위의 균일한 분산 상태를 분말상에서도 유지시킬 수 있는 방법 중 대표적인 것으로 공침법을 들 수 있다.[9] 공침법이란 두 가지 이상의 무기염을 용매에 용해시키고, 공통된 침전 pH 범위에서 동시에 침전시킨 후 건조, 열처리하여 혼합 분말을 얻는 공정으로서 미세한 입자 크기 및 균일한 혼합을 얻을 수 있는 장점이 있는 분말 제조 공정이다.

본 연구에서는 입자 성장 억제를 위해 In_2O_3를 첨가한 SnO_2 분말을 공침법을 사용하여 제조하고 In_2O_3의 첨가량

을 변화시키며 SnO_2 분말의 결정성 및 입자 크기 변화를 살펴보고, 이에 따른 전기적 물성의 변화가 탄화수소(C_3H_8, C_4H_{10})에 대한 감도와 어떠한 관계가 있는지 실험적으로 관찰하였다. 그리고 In_2O_3 첨가로 인해서 입자 크기를 수 nm로 유지했을 경우의 SnO_2 감지막의 가스 감응 기구를 complex impedance 특성과 전류-전압(I-V) 특성을 통하여 도출해 보고자 하였다.

2. 실 험 방 법

2.1 SnO_2 혼합 분말 제조

공침법에 의한 미세 분말의 제조공정을 그림 1에 나타내었다. 0~10 wt.%의 In_2O_3가 첨가된 SnO_2 분말의 제조를 위해 tin chloride($SnCl_4$, 99%, Aldrich, U.S.A.)와 indium chloride($InCl_3$, 98%, Aldrich, U.S.A.)를 출발 물질로 하였고, 용매로는 탈이온수, 침전제로는 NH_4OH (덕산 chemicals, FG, Korea)를 사용하였다. 먼저 0~10 wt.%의 In_2O_3가 첨가된 2.5N의 tin chloride계 무기염 수용액과 암모니아 수용액을 각각 제조한 후, 일정한 pH 값을 갖는 미리 준비된 완충 용액에 각각을 동시에 서서히 첨가하면서 자기 교반기(magnetic stirrer)로 강하게 교반하면서 침전시켰다. 완충 용액은 각 성분의 침전 pH 영역이 서로 달라서 나타날 수 있는 침전시의 불균일한 혼합과 핵 생성을 방지하기 위한 것으로, 0.1M의 $(NH_4)_2CO_3$ 수용액과 HCl, NH_4OH 수용액을 혼합하여 제조하였다. 완충 용액의 pH 값 변화가 설정해 둔 값에서 ±0.1 범위를 벗어나지 않도록 무기염 수용액과 암모니아 수용액의 첨가량 비율을 적절히 조절하였다. 또한 Cl^- 이온의 잔류를 억제하기 위해 세척 및 여과 공정을 반복하였으며 세척액으로는 약 80℃의 NH_4NO_3 수용액(~0.1M)을 사용하여 침전된 $Sn(OH)_4$ hydrous gel을 약간 응집시켜 여과 및 세척시의 손실을 방지하였다. 여과액에서의 Cl^- 이온의 잔존 확인은 $AgNO_3$ 수용액을 사용한 은거울 반응의 발생 여부와 함께 세척액과 여과액 간의 저항치 변화를 측정하여 비교하는 방법을 사용하였다. 세척된 침전물은 100℃에서 24시간 동안 건조하고 분쇄한 후 600℃에서 1시간 동안 공기 중에서 하소를 하여 미세 분말을 제조하였다.

2.2 센서 소자의 제조

소자의 제조는 그림 1에 나타난 바와 같이 일반적인 후막 공정을 사용하였다. 공침법으로 제조한 SnO_2 미세 분말과 유기 바인더(organic vehicle)를 마노 유발에서 1차 혼합 후 3-roll milling을 통하여 센서 감지막 인쇄용 페이스트(paste)를 제조하였다. 센서 소자용 기판으로는 3.5 ×3.5 mm^2, 두께 0.25 mm의 Al_2O_3 기판을 사용하였고, 그림 2에 나타난 패턴(pattern)으로 고온용 백금 페이스트(Pt paste)를 사용하여 히터(heater)와 감지막용 전극을 기판의 동일면 상에 스크린 인쇄하고, 100℃에서 30분간 건조시킨 후 1200℃에서 1시간 동안 열처리하여 히터와 전극를 제조하였다. 전극 위에 인쇄된 감지막은 넓이 1 ×1mm^2, 두께 약 70 ㎛ 되도록 인쇄용 마스크(mask)와 기판 사이의 거리 등 인쇄 조건을 일정하게 하였다. 스크린 인쇄를 한 후에는 약 10분 정도 상온에서 1차 건조 시키고 100℃에서 30분간 2차 건조한 후 전극에 백금선(Pt wire)를 부착하고 600℃에서 30분간 소결하였다.

2.3 가스 감응 특성 측정

제조한 센서 소자를 패키징(packaging)한 후 gas chamber에 장착하여 특성 측정을 수행하였는데, 측정용 가스로는 5350 ppm의 C_3H_8와 1000ppm의 C_4H_{10}를 사용

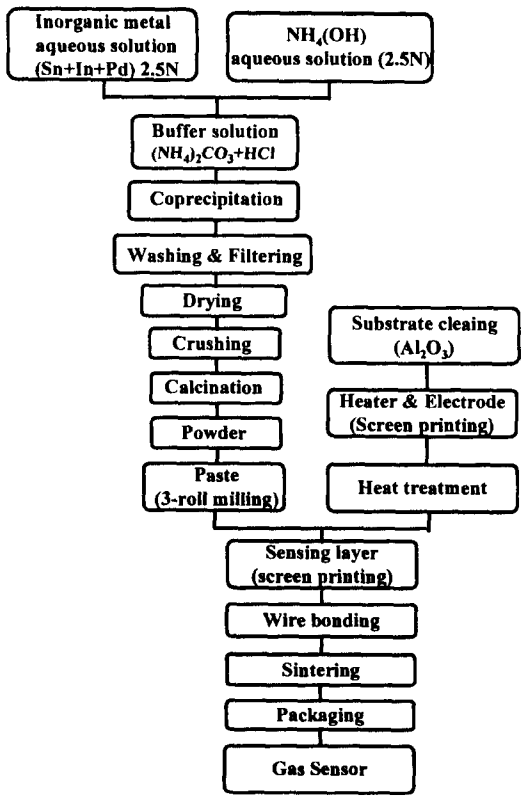

Fig. 1. Procedure for preparing SnO_2-based nano-sized powders and thick film gas sensor.

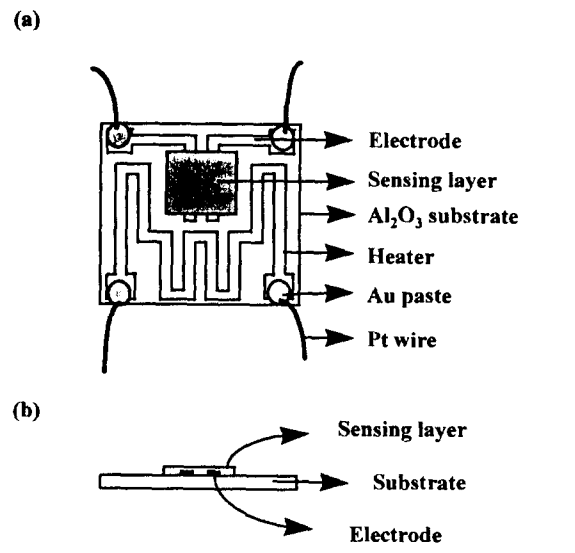

Fig. 2. Structure of the thick film gas sensor fabricated by screen printing; (a) top view, (b) cross-sectional view.

하였고 센서의 동작 온도를 250℃~550℃ 범위에서 변화시키며 측정하였다. 가스에 대한 감도(sensitivity)는 공기 중에서의 저항(R_{gas})과 특정 농도의 가스 중에서의 저항(R_{air})과 특정 농도의 가스 중에서의 저항(R_{gas})의 비($S=R_{air}/R_{gas}$)로 정의하였으며, 가스 감응 특성을 측정하기 전에 공기(dry air) 중에서 동작 온도 이상으로 하루 동안 유지시켜 줌으로써 감지막의 저항이 안정화되도록 하였다. 동작 온도에 따른 가스 감응 특성 측정을 위해 히터에 인가되는 전압을 변화시켜 온도를 조절하였으며 소자의 온도는 적외선 온도계를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 공침법을 사용하여 In_2O_3의 첨가량을 변화시키며 제조한 SnO_2 분말을 600℃에서 1시간 동안 하소하였을 때의 XRD(Rigaku, D/Max-3C) 패턴과 입자 크기 및 비표면적의 변화이다. 순수한 SnO_2의 경우 약 26.6, 33.8, 51.5도에서 (110), (101), (211) peak를 갖는 rutile 구조를 나타내었으며,[10,11] In_2O_3의 첨가량이 많아질수록 peak의 강도가 감소하고 반가폭은 증가하여 결정성은 저하되고 입자 크기는 감소하며 비표면적은 증가되는 것으로 판단할 수 있다. 600℃에서 하소하였을 때 10wt.% 첨가 까지는 독립된 In_2O_3의 상이나 SnO_2-In_2O_3의 고용체상이 발견되지 않았는데 이는 Xu 등[4]이 보고한 Mo-SnO_2의 경우와 마찬가지로 In_2O_3가 XRD로 감지되지 않

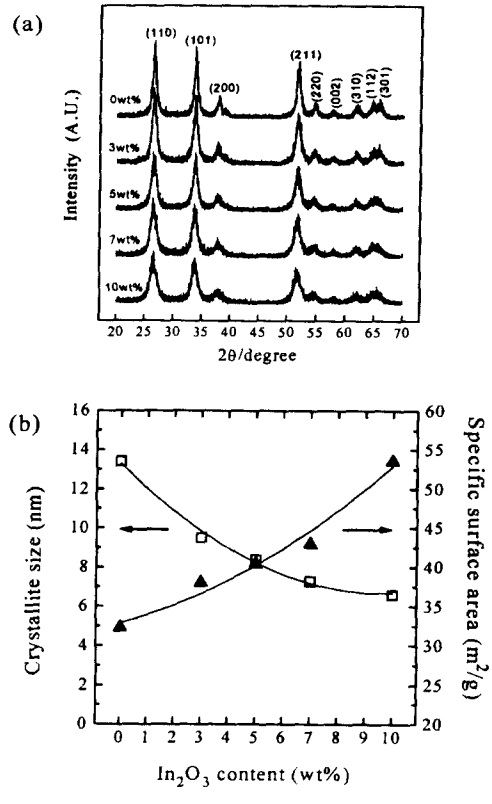

Fig. 3. (a) XRD patterns of SnO_2-based powders calcined at 600℃ for 1hr with In_2O_3 contents. (b) Variation of particle size and specific surface area of SnO_2-based powders with In_2O_3 contents.

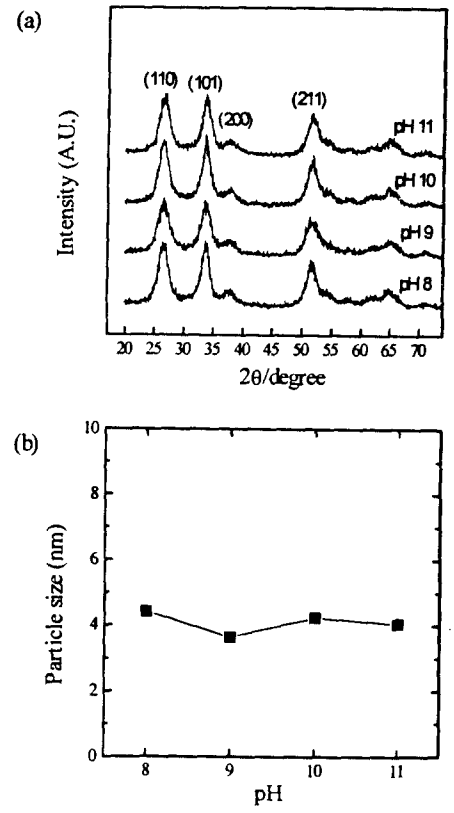

Fig. 4. (a) XRD patterns of SnO_2-10wt% In_2O_3-1wt% Pd powders with coprecipitation pH. (b) Variation of particle size with coprecipitation pH.

을 정도의 미세한 크기로 SnO_2 입자의 표면에 분산되어 있기 때문이다. 또한 In_2O_3 첨가량이 3wt.% 될 때까지는 입자 크기가 크게 감소하였으나 그 이상의 첨가량에서는 서서히 감소하였다.

그림 4는 In_2O_3를 10wt.% 첨가한 SnO_2 분말의 공침시 pH값 변화에 따른 XRD 패턴 및 입자 크기의 변화이다. 일반적으로 $SnCl_4$ 무기염을 이용하여 수산화물법으로 침전 반응을 시킬 경우 pH 2.5 이상에서부터 침전이 일어나게 되는데,[12] 이 때 침전 pH를 증가시키면 입자간의 hydrogen bridge intensity 증가로 OH 결합력이 강해져 colloidal suspension 형성에 유리하게 되고 그만큼 입자의 크기는 작아지며 비표면적은 커지게 된다.[13] 그림에서 보듯이 pH 8에서 11까지 침전 시 pH에 따른 XRD 패턴상의 큰 변화는 없었으며 입자 크기도 거의 변화가 없었다. 침전 분말의 세척 및 여과 과정 중에 pH 11에서 공침한 침전물이 여과지를 빠져 나가는 양이 가장 많은 것으로 보아 pH가 높아질수록 입자 크기가 작아지는 것으로 생각되나 실제로 열처리한 후의 입자크기 조사에서 비슷한 입자 크기를 나타낸 이유는 높은 pH에서 침전된 겔이 세척 및 여과 과정에서 작은 입자는 여과지를 통과해 손실되고 어느 정도 큰 응집체들만 남아서 건조, 열처리되어 다른 pH로 부터 얻은 분말의 입자 크기와 비슷해졌기 때문이라 생각된다.

그림 5에 공기 중에서의 온도에 따른 센서 저항의 변화

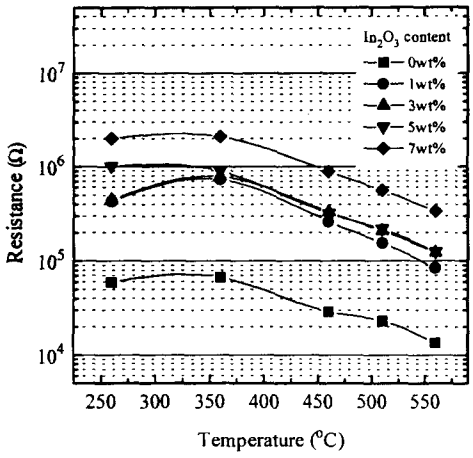

Fig. 5. Temperature dependence of electrical resistance in SnO_2-based gas sensors.

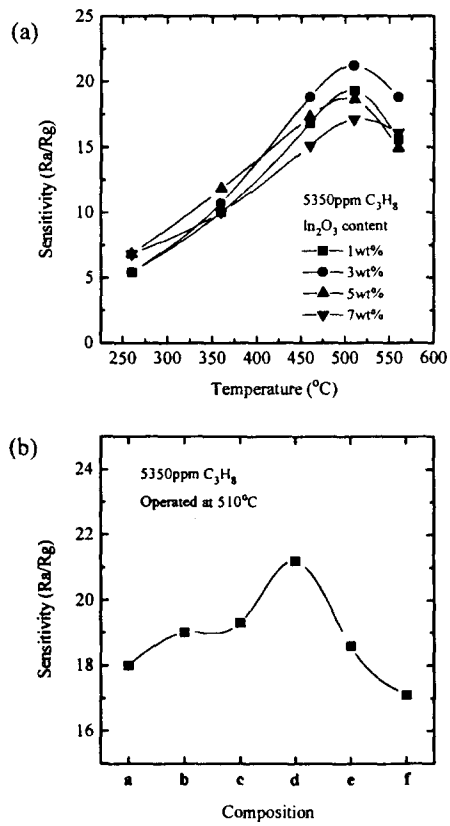

Fig. 6. (a) Sensitivity variation with operating temperature as a function of In_2O_3 loading amounts. (b) Sensitivity variation with In_2O_3 loading amount measured at 510;
a: SnO_2, *b*: SnO_2-1wt% Pd, *c*: b+1wt% In_2O_3, *d*: b+3w% In_2O_3, *e*: b+5wt% In_2O_3, *f*: b+7wt% In_2O_3.

를 In_2O_3의 첨가량별로 나타내었다. In_2O_3의 첨가량이 증가할수록 센서의 저항값이 커졌으며, In_2O_3의 첨가량에 관계없이 350℃ 이상에서 저항이 감소하는 것은 저온 영역에서 흡착되었던 산소들이 고온에서 탈착되면서 전자의 농도가 증가되었기 때문이다.

Behr 등[8]은 Mn^{3+}과 Nb^{5+}를 첨가할 때의 저항 변화는

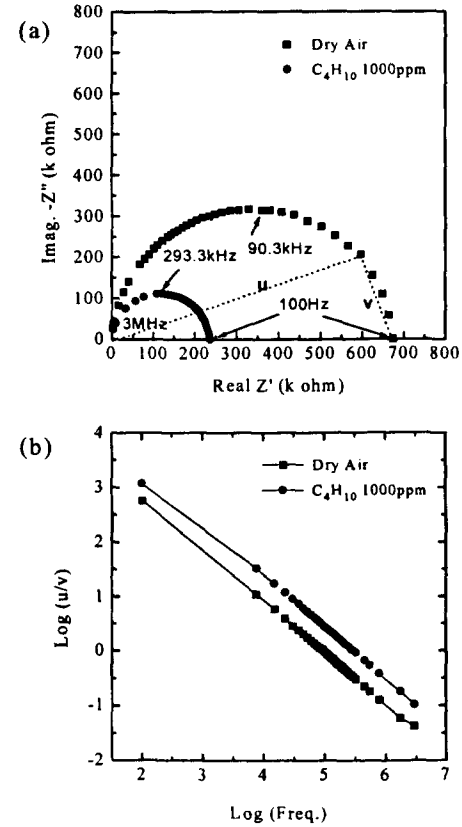

Fig. 7. (a) Complex impedance Nyquist curves in dry air and in 1000ppm C_4H_{10} gas, (b) log(u/v) vs. log(frequency) curves in dry air and in 1000ppm C_4H_{10} gas.

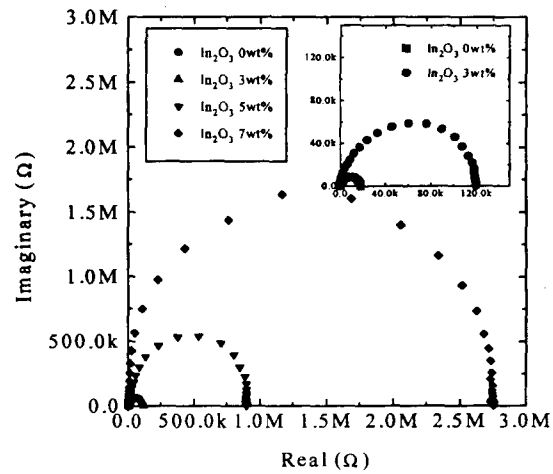

Fig. 8. Complex impedance Nyquist curves of SnO_2 at 460℃ in dry air with In_2O_3 contents.

입경의 변화, electron-donating compensation 효과에 기인한다고 설명하고 있다. In_2O_3를 첨가한 경우에도 소자의 저항 변화는 입자 크기 감소에 따른 입계의 증가와 극미량의 In^{3+}가 Sn^{4+}와 치환에 따른 전자 농도의 감소에 의해서 저항이 증가하였다고 볼 수 있다. SnO_2는 산소 결함 구조를 갖는 n형 반도체로서 식 1과 같이 결함식을 쓸 수 있으며, In_2O_3를 첨가시 식 2에 의하여 전자 농도가 감소하게 된다.

$$SnO_2 \rightarrow Sn_{Sn}^{x} + V_{\ddot{O}} + 2e + O_O + \frac{1}{2}O_2 \quad (1)$$

$$2e + In_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{SnO_2} 2In_{Sn}^{\cdot} + 4O_O \quad (2)$$

그림 6은 In_2O_3의 첨가량에 따른 propane(C_3H_8)에 대한 감도를 나타낸 것이다. 약 500℃ 동작에서 3wt.% 첨가의 경우에 최대 감도를 나타내고 그 이상의 첨가량에서는 감소하였다. 3wt.% 첨가까지 가스 감도가 증가한 것은 입자 크기의 감소와 비표면적의 증가에 의해 흡착 산소의 양이 증가되었기 때문이며, 그 이상의 과량 첨가 시에는 비표면적은 감소하지만 전기적 물성의 저하로 인하여 가스 감응성이 감소했다고 판단된다.[9]

그림 7은 5wt.% In_2O_3가 첨가된 SnO_2 센서를 450℃에서 동작시킬 때 공기와 butane(C_4H_{10}) 분위기에서 측정한 complex impedance 측정의 Nyquist curve이다. 공기와 C_4H_{10} 각각 단일 반원의 형태를 나타내고 있고 depression angle은 매우 작으며(~0), Kleitz 등[14]이 제안한 log(주파수)-log(u/v) 그래프에서 직선 관계가 나타내는 것 등으로 부터 SnO_2 입자 자체에 의한 저항성분 보다는 SnO_2 입계에 의한 저항성분이 지배적인, 단일 R-C 회로에 의한 전도 기구를 나타냄을 알 수 있다. 가스 분위기에서도 Nyquist curve가 단일 반원을 유지하고 입계에 의한 저항 성분이 감소한 것으로부터, 가스와 흡착 산소와의 반응에 의한 입계 저항의 감소가 지배적인 인자로 작용하여 소자의 저항 변화에 기여함을 알 수 있다.

그림 8에는 In_2O_3의 첨가량을 0, 3, 5, 7wt%로 변화시켜 제조한 SnO_2 센서 소자의 460℃에서 측정한 Nyquist 곡선이다. 그림에서 보듯이 단일 반원의 모양을 유지하면서 첨가량이 증가할수록 반원이 실수축과 만나는 교점이 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 In_2O_3의 첨가량이 증가함에 따라 입자 자체의 저항 성분이 변화하기보다는 입계 성분에 의한 저항 성분이 증가하였음을 나타내는 것이다. 특히 3wt%와 5wt% 사이에서 저항 증가율이 큼을 볼 수 있다.

공침법을 사용하여 제조한 SnO_2 분말 입자는 그림 9에서와 같이 수 nm의 일차 입자들이 입자간 응집을 통하여 수 백 nm~수 mm 크기의 매우 치밀한 응집체를 형성하게 된다. 따라서 응집체 내부로의 제한된 산소 확산에 의해 내부에서의 산소 흡·탈착이 응집체 표면에 비해 상당히 억제되고 산소 흡착에 의한 전자 농도의 감소가 응집체의 표면에서 주로 일어난다.

일반적으로 입자간에 존재하는 전위장벽(shottky barrier)에 의해서 I-V 곡선에서 비선형성을 나타낸다고 알려져 있지만,[15] 5wt.% In_2O_3를 첨가한 SnO_2 센서 소자를 여러 조건하에서 I-V 특성을 측정한 결과(그림 10), 460℃ 공기 중에서 선형에 가까운 그래프를 나타내었고, 가스 중에서도 선형을 유지하면서 직선의 기울기만 작아지는, 즉 전류만 증가하는 특성을 나타내었다.

흡착 산소의 영향을 받는 응집체 표면에서의 미세 입자들은 전위장벽에 의한 영향을 받지만 상대적으로 흡착 산소의 영향을 받지 않는 응집체 내부의 입자들은 전자 공핍이 거의 일어나지 않게 되어 전자 농도가 크기 때문에 전기전도가 응집체의 내부를 통해 일어나게 된다. 즉, 선형에 가까운 I-V 곡선을 나타내었다는 것은 응집체 내부의 미세한 일차 입자간의 입계에 형성되는 전위장벽(schottky barrier)의 영향보다는 응집체간의 입계가 주된 저항 성분으로 작용했음을 나타내어 주고 있다.

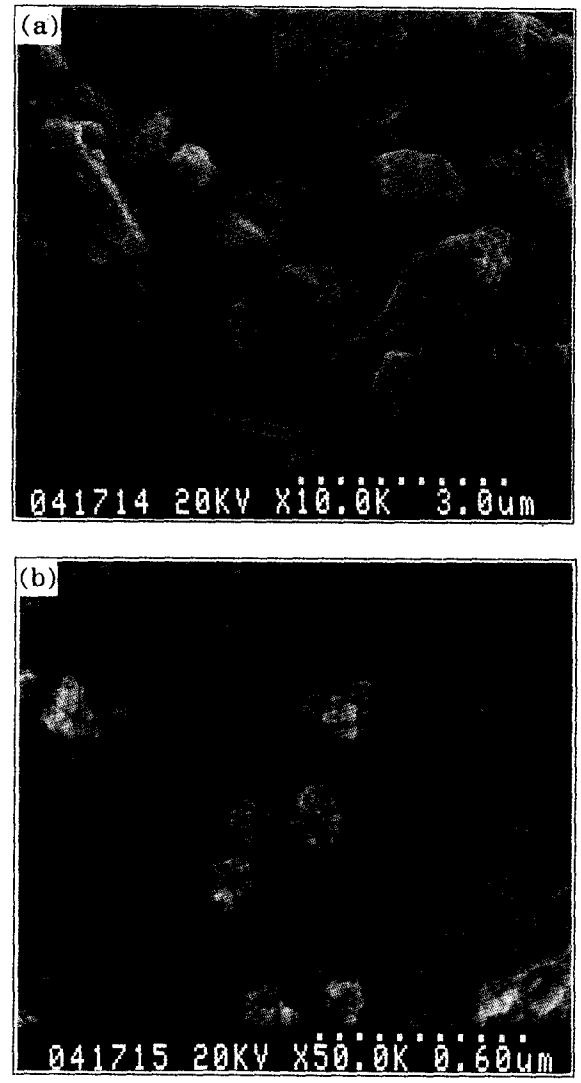

Fig. 9 SEM images of the SnO_2-based sensing layer (*a*: x10,000, *b*: x50,000)

위의 내용들을 종합하여 볼 때, 미세 분말을 사용하여 600℃에서 열처리한 후막 센서를 제조하였을 때 미세 입자간의 접촉에 의한 전도 기구보다는 응집체간의 입계에서의 흡착 산소량의 변화에 따른 전기전도 통로의 넓고 좁음이 가스 감응 기구에 지배적인 인자로 작용했음을 알 수 있다.

4. 결 론

SnO_2의 입자 크기는 하소 온도 및 입자 성장 억제제(In_2O_3)의 첨가량에 크게 의존하였다. In_2O_3 첨가량이 증

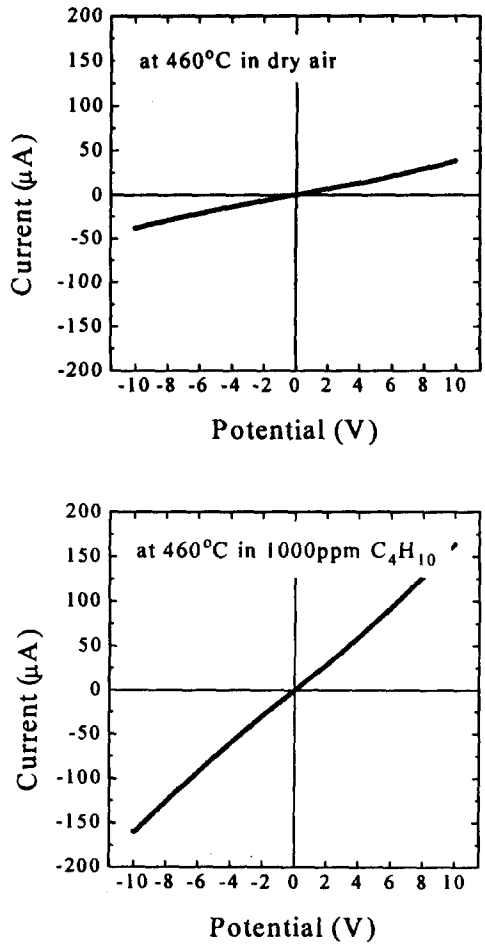

Fig. 10. I-V curves of SnO_2-5wt% In_2O_3-1wt% Pd with various conditions.

가함에 따라 입자 크기는 계속적으로 감소했지만 가스 감도는 3wt.%에서 최대값을 나타내고 그 이상의 첨가량에서는 다시 감소하였다. 이것은 입자 크기 및 비표면적에 의한 산소 흡착량의 변화와 In^{3+}가 Sn^{4+}와 치환됨에 따른 전자의 농도 변화에 기인한다.

In_2O_3가 첨가된 SnO_2 가스 센서는 수 백 nm~수 mm의 응집체를 이루며, 응집체 내부의 산소 흡·탈착이 응집체 표면에 비해 상당히 억제되어 산소의 흡착에 의한 전자 농도의 감소가 응집체의 표면에서 주로 일어나고, 응집체 내부의 미세 입자간의 입계에 의한 영향보다는 응집체간의 입계가 가스 센서의 전기전도 및 가스 감응 기구에 지배적인 인자로 작용한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. C. G.Fonstad, R. H. Rediker, J. Appl. Phys., 42 (7), 2911 (1971).
2. J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, D. E. Williams, J. Chem. Soc., Faraday trans. 1, 83, 1323 (1987).
3. N. Yamazoe, Sensors and Actuators B, 5, 7 (1991).
4. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, J. Mat. Sci., 27, 963 (1992).
5. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, J. Mat. Sci. Lett., 8, 1092 (1989).
6. D. J. Yoo, J. Tamaki, S. J. Park, N. Miura, N. Yamazoe, J. Electrochem. Soc., 142(7), L105 (1995).
7. M. N. Rahaman, Ceramic processing and sintering, pp. 473, Marcel Dekker Inc., (1995).
8. G. Behr, W. Fliegel, Sensors and Actuators B, 26~27, 33 (1995).
9. C. A. Vincent , J. Electrochem. Soc., 119(4), 515 (1972).
10. W. Dazhi, W. Shulin, C. Jun, Z. Suyuan, L. Fangqing, Phy. Rev. B, 49(20) 14282 (1994).
11. A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, U. Weimar, M. SchweizerBerberich, W. Gopel, Sensors and Actuators B, 31, 1 (1996).
12. C. B. Lim, S. J. Oh, Sensors and Actuators B, 30, 223 (1996).
13. S. Matsushima, Y. Teraoke, N. Miura, N. Yamazoe, Jpn. J. Appl. Phys., 27(10), 1798 (1988).
14. M. Kleiz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler, Advances in ceramics, Vol. 3, pp. 310~336, (1981).
15. 송국현, "n형 산화물 반도체의 물성과 가스 감도 관계 연구," 서울대학교, 박사논문 (1993).