

## 스크린 프린팅법을 이용한 NO<sub>x</sub> 감지용 WO<sub>3</sub> 후막형 가스센서의 제조 및 특성연구

박종현 · 김태균\* · 송호근\* · 김광호

부산대학교 무기재료공학과

\*LG 전자부품(주) 개발부

(1998년 10월 12일 접수)

### Fabrication and Characteristics of WO<sub>3</sub> Thick Film Gas Sensor for Detecting NO<sub>x</sub> Gas Using Screen Printing Technique

Jong Hun Park, Tae Gyun Kim\*, Ho Geun Song\* and Kwang Ho Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Seoul, 120-749, Korea

\*Department of Development., LG Electro-Components Ltd.

(Received October 12, 1998)

#### 초 록

스크린 프린팅법을 이용하여 NO<sub>x</sub> 감지용 WO<sub>3</sub> 후막형 가스센서를 제조하였다. 본 실험에서는 감지막의 소성 온도에 따른 감도변화 및 Ru를 첨가함으로써 감도의 증진을 중점적으로 조사하였다. 또한 NO<sub>2</sub> 50 ppm하에서 CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 그리고 i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 등의 가스에 대하여 cross sensitivity를 조사하였다. WO<sub>3</sub> 가스센서는 소성온도 500°C, 작동온도 300°C에서 최대감도를 얻었다. 순수한 WO<sub>3</sub>에 Ru(0.004 wt%)을 첨가시 NO<sub>2</sub> 및 NO가스에 대한 감도가 크게 증진되었다. 그러나 순수한 WO<sub>3</sub> 센서는 Ru(0.004 wt%)이 첨가된 WO<sub>3</sub> 센서보다 더 우수한 cross sensitivity를 보였다.

#### ABSTRACT

WO<sub>3</sub> thick film gas sensor for detecting NO<sub>x</sub> gas was fabricated by a screen printing technique. This work was focussed on investigating the change of sensitivity of the sensor to NO<sub>x</sub> gas with firing temperatures of sensing layer and on improving the sensitivity by Ru doping. The cross sensitivities of the sensor to CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> gases were also examined under NO<sub>2</sub> gas concentration of 50 ppm. WO<sub>3</sub> gas sensor showed a maximum sensitivity to NO<sub>x</sub> gas at the firing temperature of 500°C and at the operating temperature of 300°C. Doping of Ru (0.004 wt%) into WO<sub>3</sub> largely improved the sensitivities to both NO<sub>2</sub> and NO gases. Pure WO<sub>3</sub> sensor, however, showed more superior cross sensitivity compared with Ru (0.004 wt%) doped WO<sub>3</sub> sensor.

**Key words:** WO<sub>3</sub> sensor, Ru (0.004 wt%) doped WO<sub>3</sub> sensor, Cross sensitivity

#### 1. 서 론

산업의 급속한 발전에 수반하여 대기오염은 큰 사회 문제로 되고 있다. 특히, 자동차 산업의 발달에 따라 자동차 배기가스의 주성분인 미연소 탄화수소(CH<sub>x</sub>), 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 일산화탄소(CO) 등은 대기 오염의 주범이 되고 있다. 그 중에서도 NO<sub>x</sub>는 인체에 매우 유독하며, 광화학 반응으로 오존을 생성시켜 여름철 스모그 현상, 지구의 온난화 및 산성비의 원인이 되고 있다. 이러한 이유로 자동차 배기 가스중의 NO<sub>x</sub>의 양을 제어하기 위하여 여러 가지 배기 가스중에서 NO<sub>x</sub>만을 선택적

으로 감지할 수 있도록 연구 개발이 진행되고 있다. 최근까지의 연구는 SnO<sub>2</sub><sup>1,2)</sup>, WO<sub>3</sub><sup>3-9)</sup>, ZnO<sub>2</sub><sup>10,11)</sup> 등을 이용한 산화물 반도체 센서, 고체 전해질을 이용한 전기화학 센서,<sup>12)</sup> YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 박막을 이용한 초전도체 센서,<sup>13)</sup> 프탈로시아닌(phthalocyanine)을 이용한 유기물 반도체 센서<sup>14)</sup> 등이 연구되어 왔다. 위의 연구중에서 빠른 응답특성, 소형화, 고감도의 특성을 가지는 산화물 반도체 센서의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 하지만 반도체식 가스센서의 단점인 선택성의 결여 및 장기안정성의 문제가 아직 해결되지 못하고 있다.

본 연구에서는 스크린프린팅법을 이용하여 히터, 전극,

감지물을 알루미늄 기판위에 인쇄함으로써 소형화 및 간소화된 후막형 가스센서를 제조하였다. 그리고 하소온도 및 동작온도를 조절하여 NO<sub>x</sub> 가스에 대하여 최적의 감도 특성을 나타내는 조건을 연구하였으며 특히 자동차 배기가스의 성분인 H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> 등에 대한 cross sensitivity를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 감지체 paste의 제조

본 연구에서는 NO<sub>x</sub> 센서의 감지체로써 이미 잘 알려진 WO<sub>3</sub>계와 Ru이 소량 도핑된 WO<sub>3</sub>계(Ru-WO<sub>3</sub>)를 사용하였다. 첨가물로서 Ru를 선택한 이유는 Au, Pt, Ru 등을 첨가한 WO<sub>3</sub>계 센서중에서 Ru를 첨가한 센서가 NO<sub>x</sub>가스에 가장 우수한 감도를 나타내는 것으로 보고되었기 때문이다.<sup>3)</sup>

WO<sub>3</sub>계 감지체를 제조하기 위하여 WO<sub>3</sub>(99.99%, Aldrich Co.) 상용분말을 Three Roll Mill을 사용하여 분쇄과정을 거쳤다. Ru(0.004 wt%)-WO<sub>3</sub> 감지체를 제조하기 위하여 분쇄과정을 거친 상용 WO<sub>3</sub>에 에탄올에 녹인 RuCl<sub>3</sub>(0.004 wt%)를 첨가하여 약 50°C의 열을 가하면서 magnetic bar로써 분산시켜 에탄올을 증발시킨 후 혼합된 분말을 600°C, 1시간 열처리하여 잔존하는 Cl기가 제거되도록 하소시켜 Ru(0.004 wt%)-WO<sub>3</sub> 감지체를 제조하였다. 위의 방법으로 제조된 각각의 감지체를 셀룰로오즈를 주성분으로 한 유기바인더에 4:6의 비로 혼합하여 2 종류의 감지체 paste를 제조하였다.

2.2. 센서의 제조

3.5×3.5 mm의 크기의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판위에 Pt paste를 스크린 프린팅법을 이용하여 히터 및 전극을 인쇄한 후 hot plate를 사용하여 150°C로 가열한 후 승온속도 5°C/min로 1200°C까지 가열한 후 1시간동안 소성시켰다. 위의 과정을 거친 후 감지체 paste를 스크린 프린팅법으로 감지막을 약 20 μm의 두께로 코팅하였다. 제조된 감지막을 500°C, 600°C, 700°C로 3시간 소성하여 최종 감지소자를 만들어 냈다. 완성된 감지소자는 Fig. 1과 같다. 감지소자의 pad 부분에 Pt wire를 0.5 mm 크기로 자른 후 spot welding기를 사용하여 bonding 하였고 터미널에 연결한 후 패키징을 하였다. Fig. 2는 전체공정의 Flow Chart이다.

2.3. 감도특성 측정

센서의 가스 감지 특성은 내부용적이 24.36 liter인 chamber속에 가스센서를 장착한 후 flow meter를 사용하여 일정량의 NO<sub>2</sub> 및 NO 가스를 실리콘 튜브를 통하

요업학회지

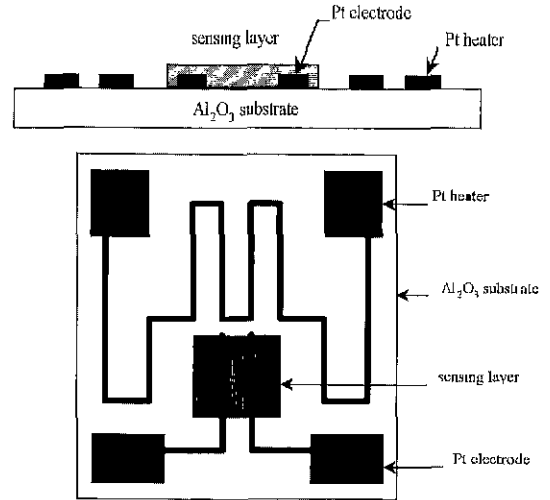


Fig. 1. Schematic diagram of thick film gas sensor.

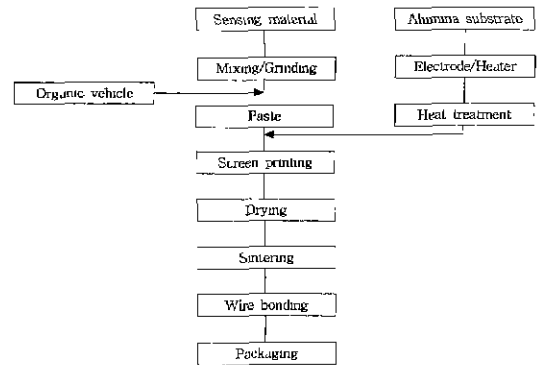


Fig. 2. Flow chart of manufacture process of gas sensor.

여 주입하였다. 감지막의 온도조절은 heater부에 d.c. 전압을 걸어줌으로써 heater 저항에 의한 발열을 통해 동작온도를 조절하였고 감지막의 온도는 적외선 센서를 이용하여 측정하였다. 센서의 감도는 공기중에서의 센서의 저항값(R<sub>air</sub>)과 가스를 주입하였을 때의 센서의 저항값(R<sub>gas</sub>)을 측정하여 R<sub>gas</sub>/R<sub>air</sub>로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. WO<sub>3</sub> 감지체의 소성조건 및 감도특성

감지막의 소성온도에 따른 NO<sub>2</sub> 가스의 감도를 조사하기 위하여 소성온도를 500°C, 600°C, 700°C로 변화시켰다. 800°C 이상의 온도에서는 WO<sub>3</sub> 감지막이 기판에서 유실되는 현상이 일어나 기판에서 분리되거나 막의 두께가 변하여 sample을 제조하지 못하였다. 위에서 만들어진 3종류의 sample을 동작온도를 조절해가면서 NO<sub>2</sub> 가

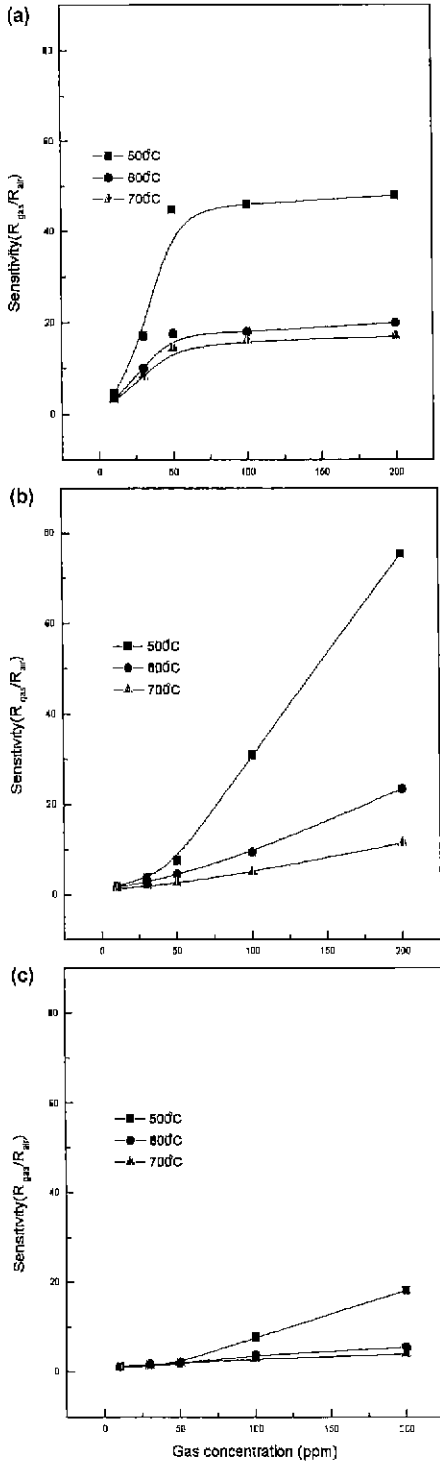


Fig. 3. Sensitivities as a function of NO<sub>2</sub> gas concentration with three different firing temperatures of sensing layer at each sensor operating temperatures of (a) 200°C, (b) 300°C and (c) 400°C.

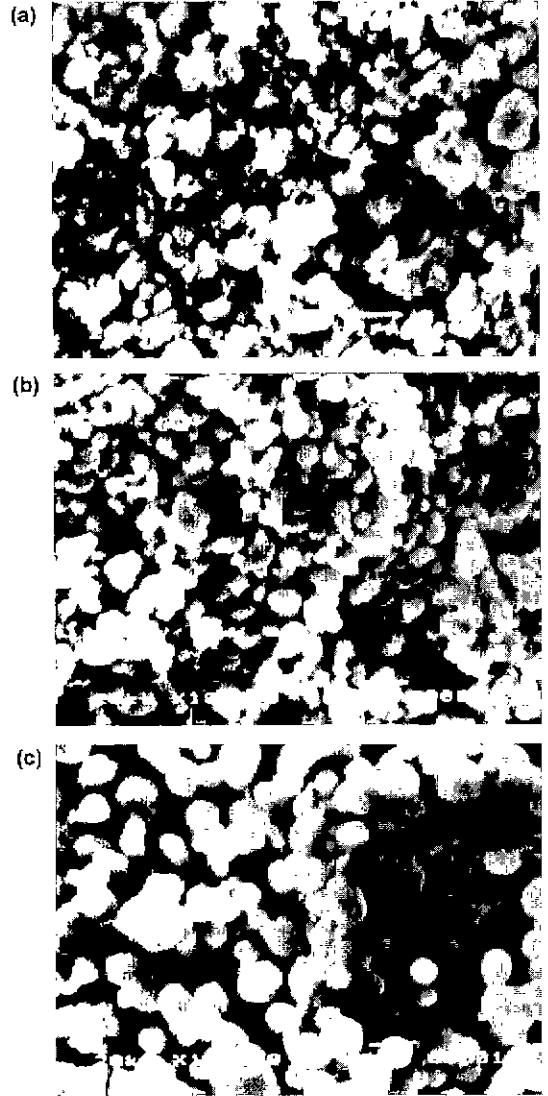


Fig. 4. SEM micrographs of sensing layer with firing temperatures: (a) 500°C, (b) 600°C and (c) 700°C.

스에 대한 감도를 조사하였다. Fig. 3의 (a), (b), (c)는 각각 동작온도를 200°C, 300°C, 400°C로 유지하였을 때의 NO<sub>2</sub> 가스의 양에 따른 감도의 변화를 나타내었다.

Fig. 3의 동작온도 200°C에서는 50 ppm 이하의 저농도에서는 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 가장 좋은 감도를 나타내었으나 base resistance가 높아 ambient atmosphere에서 불안정하여 반도체 센서의 문제점의 하나인 장기안정성에 문제가 있을 것으로 예상이 되었고 50 ppm 이상의 고농도의 NO<sub>2</sub>가스 감지에는 적합하지 못하였다. 반면에 동작온도 300°C에서는 고농도의 NO<sub>2</sub> 가스에 대하여 안정적이고

높은 감도를 나타내었으며 가스에 대한 감도가 직선성을 보임으로써 가스농도를 plot하는데 적합하였다. 또한 센서의 base resistance도 ambient atmosphere에 대하여서도 안정적이었다. 한편 400°C의 동작온도에서는 200 ppm의 NO<sub>2</sub> 가스농도까지 측정이 가능하였고 어느 정도 직선성을 보였지만 감도가 급격하게 떨어져 센서로서 부적합하였다. 400°C 이상의 동작온도에서 감도가 감소하는 이유는 감지막 표면에서의 가스와의 전자수수(電子授受)를 발생하기 위한 가스의 흡착이 일어나야 하는데 이러한 흡착 가스의 양보다 탈착가스의 양이 상대적으로 증가하기 때문이라고 생각되어진다.

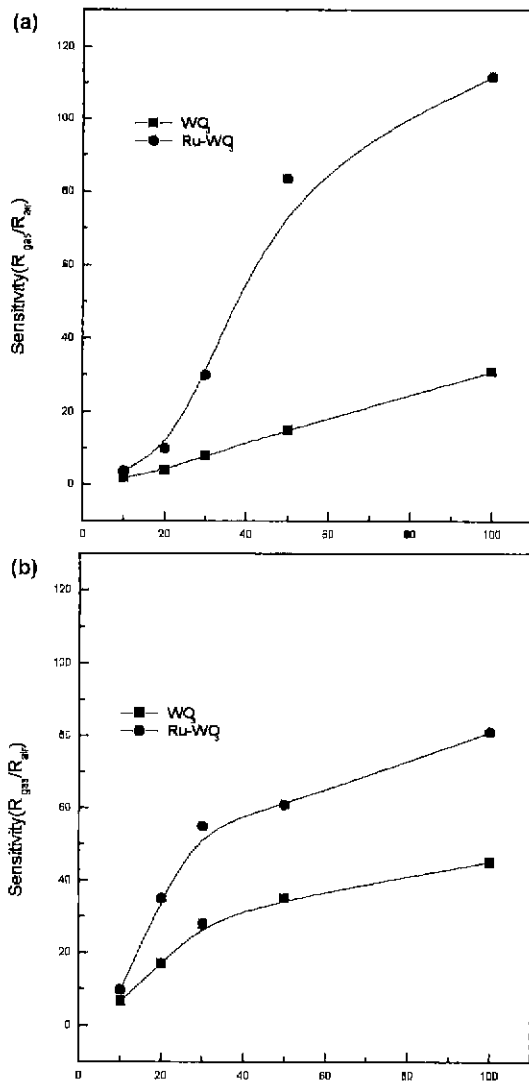


Fig. 5. Gas sensing characteristics of WO<sub>3</sub> gas sensor and Ru-WO<sub>3</sub> gas sensor as a function of (a) NO<sub>2</sub> and (b) NO concentration.

또한 Fig. 3에서 동작온도에 관계없이 소성온도가 올라감에 따라 감도가 감소함을 보였다. 이러한 원인은 여러 가지가 있을 수 있으나 가스에 대한 감도가 감지막 입자의 크기에 관계되어지는 것으로 여겨진다. 이러한 원인을 알아보기 위하여 각 온도에 따른 감지막의 표면을 전자 현미경을 통하여 조사하였다. Fig. 4(a), (b), (c)는 소성온도에 따른 감지막의 SEM 사진이다. Fig. 5에서 소성온도가 증가됨에 따라 감지막 입자의 크기가 증가하는 것을 보여준다. 일반적으로 입자사이즈가 미세할수록 비 표면적의 증대로 인한 흡착사이트가 증가하여 가스에대한 감도가 우수하다고 보고되어지고 있다. 이러한 이유로 감지막의 온도에 관계없이 500°C에서 소성되어진 감지막이 가장 우수한 감도를 나타내는 것으로 생각되어진다. 연구 결과로부터 소성온도 500°C에서 제조된 WO<sub>3</sub> 감지막이 300°C의 동작온도에서 유지될 때 NO<sub>2</sub> 가스에 대하여 우수한 감도를 나타내는 최적의 조건이라는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. WO<sub>3</sub>, Ru(0.004 wt%)-WO<sub>3</sub> 감지체의 NO<sub>2</sub>, NO 가스에 대한 감도변화

본 절에서는 NO<sub>2</sub> 및 NO 가스에 대한 WO<sub>3</sub> 감지체 및 Ru(0.004 wt%)-WO<sub>3</sub> 감지체의 감지특성을 비교하였다. 센서 감지체는 500°C에서 소성되었으며 동작온도를 300°C로 유지하였다. Fig. 5(a), (b)는 WO<sub>3</sub>와 Ru(0.004 wt%)-WO<sub>3</sub>의 NO<sub>2</sub> 및 NO에 대한 감도의 변화를 나타낸 그림이다.

Fig. 5에서 Ru이 첨가된 WO<sub>3</sub> 감지막이 순수한 WO<sub>3</sub> 감지막보다 NO<sub>2</sub> 및 NO가스에 대하여 탁월한 감도를 나타내었다. 이러한 이유는 감지막에 고루 분산되어 있는 촉매 Ru이 NO<sub>2</sub> 및 NO 가스의 산화 반응을 활성화시켜 주는 역할을 함으로서 감도의 증진을 가져온 것으로 생각되어진다. Fig. 6의 실험에서 WO<sub>3</sub> 감지체에 대하여 NO 가스의 감도가 NO<sub>2</sub> 가스보다 우수한 감도를 나타내었는데 일반적으로는 NO 및 NO<sub>2</sub> 가스의 감도는 일반적으로 비슷하거나 NO<sub>2</sub>가 다소 높은 것으로 알려져 있다.<sup>7</sup>

### 3.3. Cross Sensitivity

반도체식 가스센서의 문제점중의 하나는 선택성의 결여에 있다. 다시 말하면 여러 가지 가스중에서 감지하려고 하는 가스에 대한 감도가 다른 가스들에 의해서 변화하는 것을 말한다. 특히 NO<sub>x</sub> 가스는 일반적인 가스들과는 달리 산화성 가스, 즉 전자수용성 가스로서 가스 흡착시 carrier 밀도가 감소하여 전기 전도도가 감소하고 저항값이 높아진다. 하지만 자동차 배기가스의 대부분은 환원성 가스로서 흡착시 carrier 밀도가 증가하여 저항값이 떨어지는 상반적인 현상을 나타낸다. 따라서 이러한 환원성 가스의 영향을 조사하기 위하여 50 ppm의

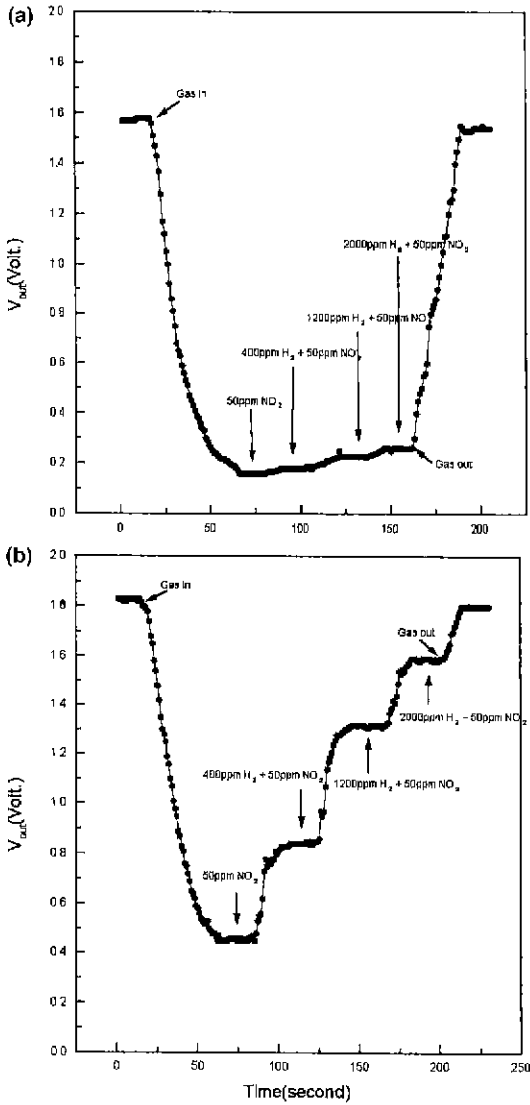


Fig. 6. H<sub>2</sub> cross sensitivity to 50 ppm NO<sub>2</sub> of (a) WO<sub>3</sub> and (b) Ru-WO<sub>3</sub> sensing films.

NO<sub>2</sub>를 주입한 상태에서 H<sub>2</sub>, CO, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 가스량을 조절해가면서 WO<sub>3</sub> 및 Ru(0.004 wt%)-WO<sub>3</sub> 센서의 감도를 비교 조사하였다. Fig. 6, 7, 8, 9는 각각 H<sub>2</sub>, CO, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CH<sub>4</sub> 가스들을 test box안에 주입하였을 시의 voltage 변화를 조사한 것이다. 각 그림에서 처음 50 ppm의 NO<sub>2</sub> 가스를 주입시 감지체의 저항이 크게 증가하여 V<sub>out</sub>이 크게 감소하였으나 환원성 가스를 단계별로 첨가함에 따라 V<sub>out</sub>이 증가함을 보였다.

Fig. 6-9의 결과에서 WO<sub>3</sub> 센서는 2000 ppm 이상의 수소 및 700 ppm 이상의 CO 및 CH<sub>4</sub> 가스에 대해서 간섭성은 거의 나타나지 않았다. 단 i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 가스에 관해서

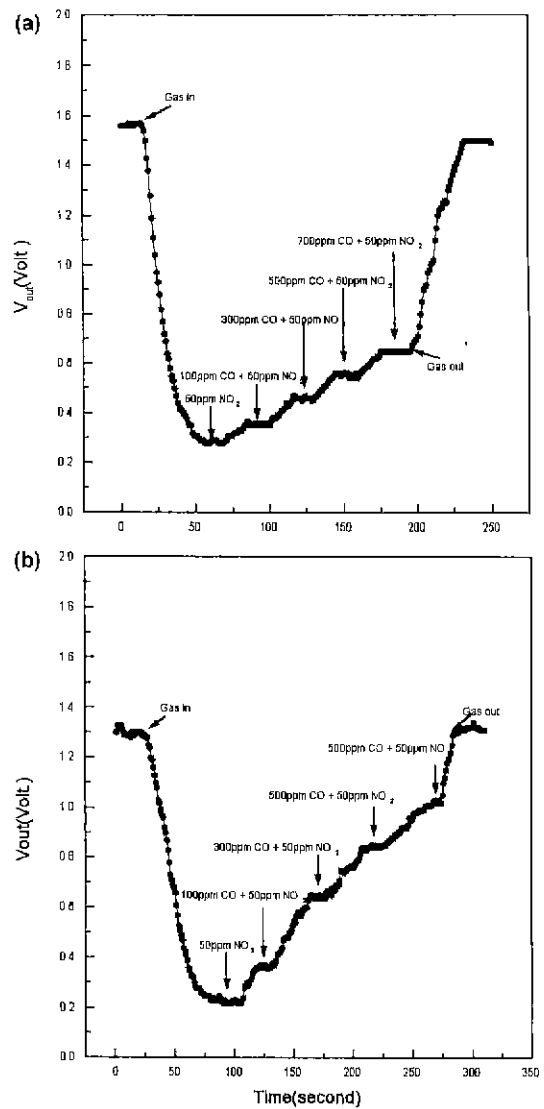


Fig. 7. CO cross sensitivity to 50 ppm NO<sub>2</sub> of (a) WO<sub>3</sub> and (b) Ru-WO<sub>3</sub> sensing films.

는 감도의 영향을 크게 받았다. 반면에 Ru-WO<sub>3</sub> 센서는 WO<sub>3</sub> 센서에 비해 실험에 사용했던 모든 가스에 대하여 간섭성의 영향이 크게 작용했다. 위의 결과와 같이 Ru-WO<sub>3</sub> 센서가 WO<sub>3</sub> 센서보다 간섭성이 큰 이유는 촉매로 첨가된 Ru이 NO<sub>2</sub> 가스에 산화반응의 증진뿐만 아니라 환원성가스인 H<sub>2</sub>, CO, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대해서 환원반응의 증진을 가져와 간섭성이 증가된 것으로 생각된다. H<sub>2</sub> 가스, CO 가스, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 가스의 순서로 두 센서 모두 다 간섭성이 커진 이유는 분자량이 커짐으로서 감지막 흡착시 전자를 대량으로 환원함으로써 더 많은 양의 전자를 감지막에 전달함으로써 감지막의 저항이 감소하여 간섭

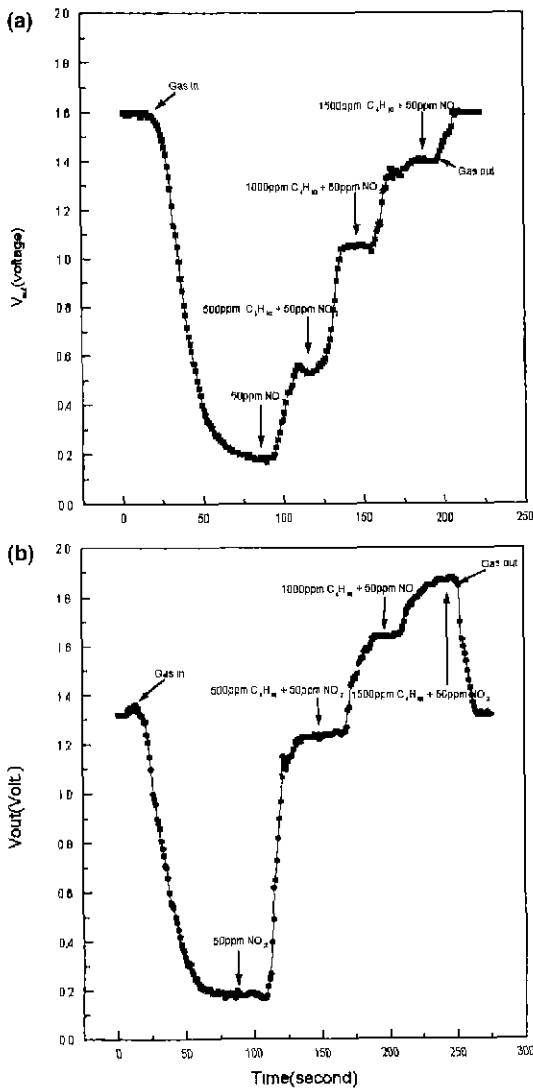


Fig. 8. *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> cross sensitivity to 50 ppm NO<sub>2</sub> of (a) WO<sub>3</sub> and (b) Ru-WO<sub>3</sub> sensing films.

성이 더욱 더 증가되는 것으로 생각되어진다.

본 연구결과로부터 배기가스와 같이 혼재되어 있는 가스중에 NO<sub>x</sub> 가스를 선택적으로 감지하기 위해서는 순수한 NO<sub>x</sub> 가스에 관하여 감도가 우수한 Ru-WO<sub>3</sub> 센서 보다는 NO<sub>x</sub> 가스에 감도가 상대적으로 작지만 다른 가스에 간섭성을 거의 받지 않는 WO<sub>3</sub> 센서가 더 우수하다고 생각되어진다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 Alumina 기판위에 히터, 전극 및 감지물

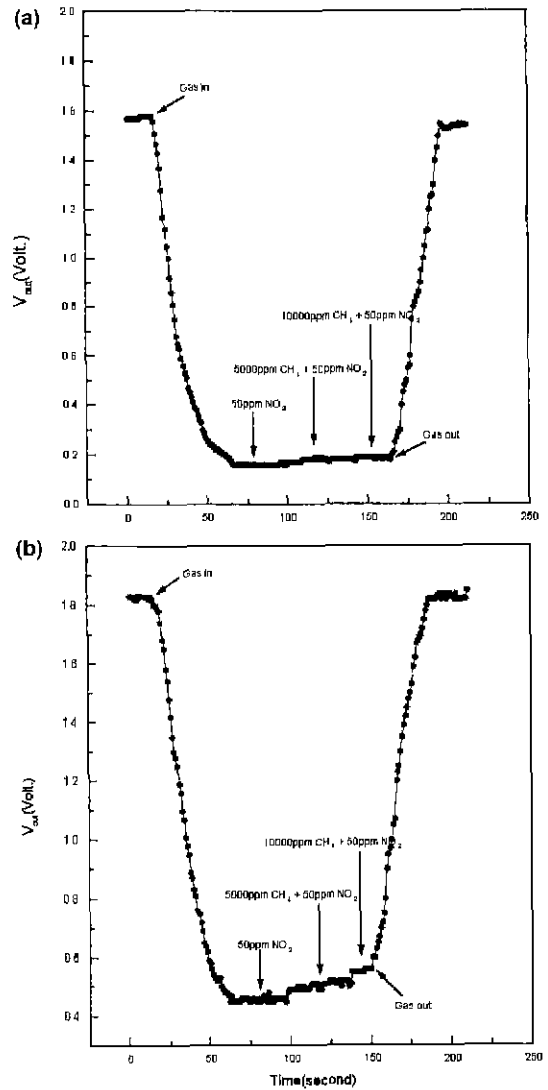


Fig. 9. CH<sub>4</sub> cross sensitivity to 50 ppm NO<sub>2</sub> of (a) WO<sub>3</sub> and (b) Ru-WO<sub>3</sub> sensing films.

을 스크린 프린팅 기법으로 인쇄함으로써 단순화 및 소형화된 가스센서의 제작이 가능하게 되었고 인쇄된 감지막을 이용하여 소성온도 조절 및 촉매를 첨가함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소성온도 500°C, 감지막 온도 300°C에서 안정하고 NO<sub>x</sub> 가스에 우수한 감도를 가지는 센서를 얻을 수 있었다.

2. Ru(0.004 wt%)이 첨가된 WO<sub>3</sub> 센서는 순수한 NO<sub>x</sub> 가스에 대하여 WO<sub>3</sub> 센서보다 우수한 감도를 가졌다. 그러나 H<sub>2</sub>, CO, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 환원성 가스에 대하여 간섭성을 조사한 결과 촉매가 첨가되지 않은 순수

한 WO<sub>3</sub> 센서가 간섭성이 작아 가스센서의 실용화에 있어서 더 많은 가능성을 보여 주었다.

### 감사의 글

본 연구는 부산대학교 기성회재원 학술연구조성비에 의한 연구임

### REFERENCES

1. J. Santos, P. Serrini, B. O'Beirn and L. Manes, "A Thin Film SnO<sub>2</sub> Gas Sensor Selective to Ultra-Low NO<sub>2</sub> Concentrations in Air," *Sensors and Actuators B*, **43**, 154-160 (1997).
2. J. A. de Agapito, J. Santos, "The Interaction of Low NO<sub>2</sub> Concentrations in Air with Degenerate Nanocrystalline Tin Dioxide Thin Films," *Sensors and Actuators B*, **31**, 93-98 (1996).
3. M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor for Detection of Nitrogen Oxides in Combustion Exhaust," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 619-620 (1993).
4. C. Cantalini, M. Pelino, H. T. Sun, M. Faccio, S. Santucci, L. Lozzi and M. Passacantando, "Cross Sensitivity and Stability of NO<sub>2</sub> Sensors from WO<sub>3</sub> Thin Film," *Sensors and Actuators B*, **35-36**, 112-118 (1996).
5. X. Wang, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura and N. Yamazoe, "Spin-Coated Thin Films of SiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Composites for Detection of Sub-ppm NO<sub>2</sub>," *Sensors and Actuators B*, **45**, 141-146 (1997).
6. J. Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura and N. Yamazoe, "Grain-Size Effects in Tungsten Oxide-Based Sensor for Nitrogen Oxides," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2207-2210 (1994).
7. M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO<sub>2</sub>," *J. Chem. Lett.*, 1611-1614 (1991).
8. M. Penza and L. Vasauelli, "SAW NO<sub>x</sub> Gas Sensor Using WO<sub>3</sub> Thin-Film Sensitive Coating," *Sensors and Actuators B*, **41**, 31-36 (1997).
9. L. E. Depero, M. Ferroni, V. Guidi, G. Marca, G. Martinelli, and P. Nelli "Preparation and Micro-Structural Characterization of Nanosized Thin Film of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> as A Novel Material with High Sensitivity Towards NO<sub>2</sub>," *Sensors and Actuators B*, **35-36**, 381-383 (1996).
10. S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi and G. Okada, "NO<sub>2</sub> Sensitive Ga-Doped ZnO Thin Film," *Chem. Lett.*, 323-326 (1992).
11. S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi and G. Okada, "NO<sub>2</sub> Gas-Sensing Properties of Ga-Doped ZnO Thin Film," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 621-622 (1993).
12. N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu and N. Yamazoe, "Development of High-Performance Solid-Electrolyte Sensors for NO and NO<sub>2</sub>," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 387-390 (1993).
13. S. Kudo, H. Ohnishi, T. Matsumoto and M. Ippomatsu, "NO<sub>x</sub> Sensor Using YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.8</sub> Thin Films," *Sensors and Actuators B*, **23**, 219-222 (1995).
14. K. Moriya, H. Enomoto and Y. Nakamura, "Characteristics of the Substituted Metal Phthalocyanine NO<sub>2</sub> Sensors," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 412-415 (1993).