

소성 조건에 따른 WO₃ 계 후막센서소자의 제조 및 응답특성

정용근, 엄우식*, 이희수*, 최성철

한양대학교 무기재료공학과 *산업기술시험원 재료평가팀

Fabrication and Gas Sensing Properties of WO₃ Thick Film Gas Sensor Dependent on Heat-Treatment Condition

Yong-Keun Chung, Woo-Sik Um*, Hee-Soo Lee*, Sung-Churl Choi

Department of Inorganic Material Engineering, Hanyang University

* Material Testing Team, Korea Testing Laboratory

(1999년 4월 22일 접수, 1999년 5월 13일 게재승인)

초 록 : 가스 감지막의 미세구조와 비화학량론 구조의 변화에 따른 응답특성의 거동을 고찰하기 위하여 소성 조건을 변화시키면서 WO₃ 후막형 가스센서를 제조하였다. 소자는 감지물질인 WO₃ 분말과 유기 용제를 균일하게 혼합한 페이스트를 Au전극과 RuO₂ 발열체가 입혀진 알루미나 기판 위에 스크린 프린팅 방법으로 제조하였다. 소성 조건을 변화시키기 위하여 600-800°C 온도범위하에서 1시간 동안 열처리 하였고, Ar과 O₂가스의 비율을 변화시키면서 700°C에서 1시간 재열처리하였다. 열처리 결과, 소성 온도 700°C에서 제조된 WO₃ 가스센서 소자가 가스감도 210, 응답속도 2초로 가장 좋은 특성을 보였으며 Ar과 O₂가스의 비율이 40-50%의 소성 분위기에서 가스 감도가 가장 높게 나타났다.

Abstract : We have fabricated WO₃ thick film gas sensor under various firing conditions in order to study gas sensing properties in terms of the variation of microstructure and non-stoichiometric structure of gas sensing layer. WO₃ paste mixed homogeneously with organic vehicle was coated by screen printing method on alumina substrate composed of Au electrode and RuO₂ heater on each side. To change firing condition, sensing materials were fired at 600-800°C for 1 hour and refired at 700°C for 1 hour in the mixtures of Ar/O₂ gas. In the result of heat-treatment, WO₃ gas sensor fired at 700°C showed best gas sensing properties of 210 gas sensitivity and 2 second response time and the best firing environment was 40-50% of Ar/O₂ gas.

1. 서 론

오늘날 산업화의 급진전으로 인하여 인류의 생활에 많은 변화를 초래하게 되었다. 그 중에서도 현재 대두되고 있는 사항이 바로 '지구 환경'에 대한 문제일 것이다. 특히 자동차의 생산이 급증하면서 대도시 대기 오염의 주범은 과거의 공장매연과 난방연료에서 자동차 배출가스로 바뀌었고, 가스를 검지하기 위한 가스센서가 요구되었다.

공기 중 낮은 농도로 인체에 해를 입히는 독성가스를 검출하는 센서 소자로는 여러 가지 형

태가 있다 [1-3]. 이들 중, 세라믹 가스센서는 고온, 다습, 반응성 혹은 부식성 분위기 등의 가혹한 조건하에서 가장 신뢰성 있는 재료로 알려져 있고 미세구조의 변화가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 특히, 반도체식 가스센서는 간단한 구조와 소형화 및 경량화가 가능하다는 이유로 많은 관심을 끌고 있다. ZnO, SnO₂, TiO₂, α -Fe₂O₃ 등 수많은 재료들이 반도체식 가스센서에 적용되어왔다. 이들 구조는 비화학량론적이어서, 아래 1의 식과 같이 구조 격자의 산소 공공으로부터 비롯된 자유전자들에 의해 재료의 전기 전도도에 영향을 미친다[4].

$$O_o(bulk) = V \ddot{o} + 2e' + \frac{1}{2} O_2(gas) - (1)$$

이러한 재료 중 SnO₂는 독성 가스를 검출하는데 기본 재료로 널리 사용되어 왔지만[5], 최근 자동차 산업이 발달함에 따라 부각되고 있는 NO_x 가스에 대한 선택성의 결여라는 단점을 가지고 있다. 그러므로 이 단점을 보완하기 위하여 다른 재료를 이용한 가스센서의 연구가 활발히 진행되고 있다[6,7].

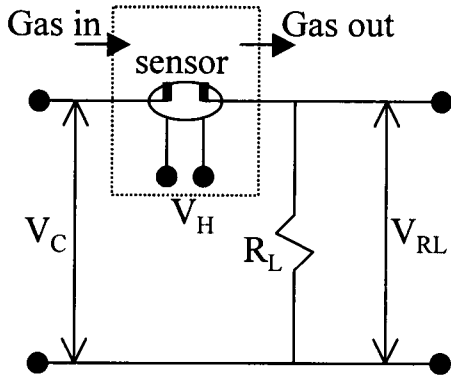


Fig. 1. Schematic diagram of gas-sensing measurement circuit.
 V_C : circuit voltage, V_H : heater voltage, R_L : load resistance, V_{RL} : output voltage.

본 연구에서는 WO₃ 분말을 감지물질로 한 후막형 가스센서를 스크린 프린팅법을 사용하여 제작함으로써 소자의 경박단소화를 추구한 동시에 소성 조건을 변화시켜 가스 감지막의 미세구조와 비화학량론 구조의 변화에 따른 응답특성의 거동을 고찰하였다.

2. 실험 결과

본 연구에서는 NO_x 가스 감지 물질로 최근 주목받고 있는 WO₃[8] 분말(CERAC, 99.99%)을 지르코니아 볼과 에틸알콜을 사용하여 24시간 불밀하였다. 건조 후, WO₃ 감지 분말을 페이스트화 하기 위하여 ethyl cellulose와 α -terpheeol을 주성분으로 한 유기 용제를 첨가하여 three roll mixer로 균일하게 혼합하였다. 이렇게 제조된 페이스트를 Au 전극과 RuO₂ 히터가 각각 앞뒤로 인쇄된 알루미늄 기판

위에 40 μ m두께로 screen printing한 후, 건조하고 대기 분위기 600, 700, 800 $^{\circ}$ C 온도범위에서 1시간동안 소성하여 후막을 제조하였다. 이 중 700 $^{\circ}$ C에서 소성한 WO₃ 후막을 Ar과 O₂의 비를 변화시키면서 700 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 재열처리하였다.

결정상 동정과 결정립(crystallite) 크기를 구하기 위하여 X-선 회절법(X-ray Diffraction, M18XHF-SRA, Mac. Science, Japan)을 이용하였고 결정립의 크기는 Scherrer 공식을 사용하여 (200), (020), 그리고 (002)면의 반가폭(FWHM)을 이용하여 계산하였다[9]. WO₃ 감지막의 비표면적 측정을 위해 BET (Brunauer-Emmett-Teller, Quantachrome Autosorb-1)법을 이용한 비표면적 측정장비(Autosorb-1, Quantachrome, USA)를 사용하여 분말 및 각 조건에 따라 제조된 후막의 가스 흡착 표면적을 측정하였다. 시료를 300 $^{\circ}$ C, 24시간동안 탈가스시킨 후 78K에서 N₂가스를 흡착시켜 측정하였다. 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope, S-2000, HITACHI, Japan)을 사용하였다.

NO_x 가스 모니터링을 위한 검출기는 2부분으로 구성되었다: 하나는 가스가 주입되고 배기되는 챔버 부분이고 다른 하나는 저항 변화를 측정하기 위한 회로 부분이다. 저항의 변화를 측정하기 위하여 센서는 부하저항과 직렬로 연결되었고 DC 10V의 정전압이 인가되었다. 센서의 작동온도를 조절하기 위하여 DC 정전압을 RuO₂ 히터에 인가하였다. 가스감도를 측정하는데 사용된 방식은 전압검출법[10]으로, 센서의 가스 감도는 대기 분위기 하에서의 센서 저항치(R_a)와 가스가 주입되었을 경우의 센서 저항치(R_g)의 비율로 표시된다. 이 때 센서 저항값(R_s)은 Fig. 1의 가스감도 측정회로에서 측정된 V_{RL} 의 변화량을 다음 식에 대입하여 구하였다. 이때 회로 전압(V_C)은 DC 10V를 인가하였으며, 히터의 양단에도 DC 전압(V_H)를 인가하여 온도조절을 하였다.

$$R_s = R_L \left(\frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \right)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 소성 온도에 따른 응답특성

미세구조를 변화시키기 위해서 소성온도를 변

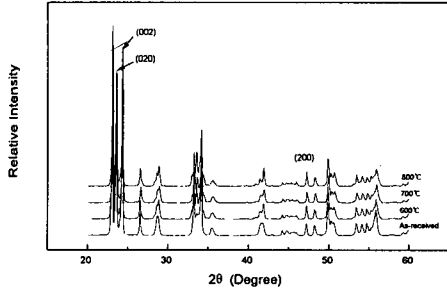


Fig. 2. XRD patterns of as-received and WO₃ thick films fired at various temperatures.

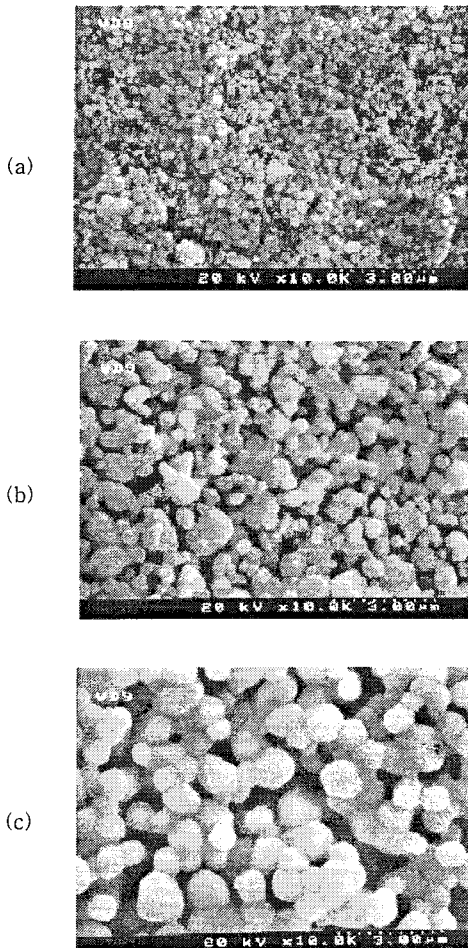


Fig. 3. SEM photographs of WO₃ thick films fired at (a) 600°C, (b) 700°C, and (c) 800°C

화시켜 후막센서를 제조하여 가스 감지능을 측정하였다. WO₃ 후막센서는 센서의 작동온도(70~350°C)와 히터의 소성온도(850°C)를 고려하여, 600°C, 700°C, 그리고 800°C에서 소성하였다.

Fig. 2은 분말상태와 600~800°C 온도에서 소성한 WO₃ 후막센서의 X-선 회절분석 결과이다. WO₃ 분말의 결정상은 triclinic상으로, 소성 후에도 어떠한 상변화나 결정 배향성 변화를 관찰할 수 없었다. Fig. 3은 SEM을 이용하여 소성 변화에 따른 WO₃ 후막센서의 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 600°C에서 소성한 후막(Fig. 3(a))은 약 0.2μm의 고른 입경분포를 관찰할 수 있었다. 700°C에서 소성한 후막(Fig. 3(b))은 0.5~1μm의 불규칙한 입경분포를 나타냈고, 800°C에서 소성한 후막의 경우, 전체적으로 1μm 이상의 크기로 감지막의 입자 성장(particle coarsening)이 일어났다. 소성온도가 높아질수록 입자 크기와 매크로(macro) 기공의 크기가 점차 증가하였다. Table 1은 소성온도에 따른 WO₃ 분말 및 후막의 비표면적 변화와 결정자 크기의 변화를 나타낸 것이다. 비표면적은 소성온도가 높을수록 감소하였고, 특히 700°C와 800°C에서 소성한 WO₃ 후막의 경우, 비표면적이 감소되는 폭이 크게 일어났다. 이는 SEM 관찰 결과와 잘 일치한다. 그러나 Table 1에서 보듯이, 결정자 크기(crystallite size)는 WO₃ 분말을 제외한 다른 온도에서 소성한 WO₃ 후막의 경우에는 비슷한 결과를 나타내었다. 이 결과는 J. Tamaki et al.에 의한 소성온도가 증가할수록 결정자 크기가 증가한다[9]는 보고와는 다른 경향성을 보였다. 다시 말하면, WO₃ 후막은 소성온도가 증가함에 따라 입자 내에 존재하는 결정자 크기는 변화되지 않고 단지 입자 성장이 발생했고, 결정자 성장은 WO₃ 분말에서 600°C의 소성단계에서만 발생했다.

NO₂ 가스 100ppm에 대한 WO₃ 가스센서의 가스 감도를 측정하기 위해서 WO₃ 가스센서의 작동온도를 70°C에서 300°C로 변화시켰다. Fig. 4에서 보듯이, WO₃ 가스센서의 전기 저항은 NO₂ 가스의 유·무 분위기에 따라 가역적(reversible)으로 변화한다. 공기 중(air environment)에서 WO₃ 가스센서의 초기 저항치는 작동온도가 증가할수록 감소하였다. 이는 세라믹 반도체의 전형적인 특징으로, 전도도에 기

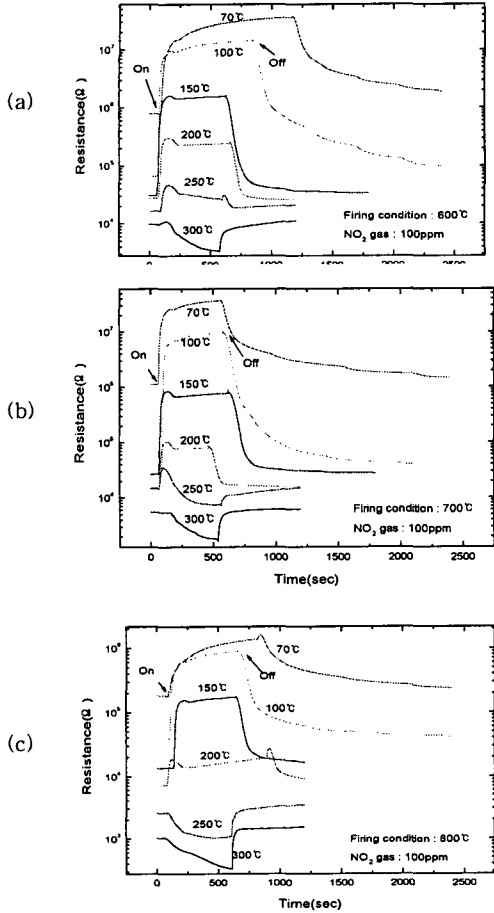


Fig. 4. Resistance of WO_3 thick films dependant on firing and operating temperature for NO_2 gas. (a) $600^\circ C$ -firing, (b) $700^\circ C$ -firing, (c) $800^\circ C$ -firing.

여하는 자유전자의 수가 증가하기 때문이다. WO_3 가스센서의 초기 저항치가 $70^\circ C$ 에서 $100^\circ C$ 에서 큰 감소를 보이는 것은 WO_3 후막 표면에 흡착되었던 H_2O 분자들의 탈착되기 때문이다. 다시 말하면, WO_3 후막 표면에 흡착되었던 H_2O 분자들이 $100^\circ C$ 근처에서 제거되면서 H_2O 분자와 결합되었던 전자들을 WO_3 의 전도대(conduction band)로 다시 유입하기 때문에 이들 전자가 전기 전도도를 증가시킨다.

NO_2 가스에 노출되었을 때, WO_3 가스센서의 저항은 증가하지만, Fig. 4에서 보는 바와 같이 $250^\circ C$ 이상의 온도에서는 역경향성을 나타

낸다. 즉, WO_3 가스센서가 NO_2 가스에 노출되는 순간에는 약간의 저항 증가가 보이지만 점차 초기 저항치 보다 낮아진다. 이는 NO_2 가스가 WO_3 에 흡착되었을 경우, 처음에는 ONO^- 형태의 흡착체(nitrito type adsorbate)를 형성하지만 이 형태는 곧 NO^+ 와 NO^- 형태(nitrosyl type adsorbate)의 흡착체들로 분해된다 [11, 12]. 즉, $250^\circ C$ 이상에서는 WO_3 가스센서 표면에 흡착되는 흡착종이 NO^- 형태보다 NO^+ 형태가 더 많기 때문에 NO^+ 로 양이온화되면서 떨어져 나간 전자들이 전도도를 증가시키기 때문이다.

Fig. 5는 WO_3 후막센서의 소성온도($600 - 800^\circ C$)에 따른 가스감소 및 응답특성을 나타내고 있다. Fig. 5(a)에서 보는 것처럼, $600^\circ C$ 와 $700^\circ C$ 에서 제조한 센서가 $800^\circ C$ 에서 제조된 것보다 NO_2 가스에 대해 높은 감지능을 발휘했다. 이는 BET와 SEM에서 언급했던 것처럼, 소성온도가 높을수록 NO_2 가스가 흡착할 수 있는 WO_3 가스센서의 실제적인 표면 적(effective surface area)이 감소했기 때문이다.

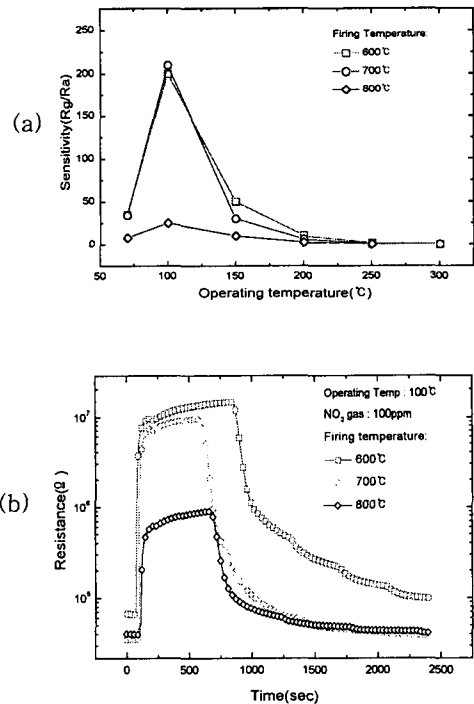


Fig. 5. Sensitivity(a) and response characteristics(b) of WO_3 thick films with changing the firing and

그리고 70-300°C의 작동온도(operating temperature) 변화에 따른 WO₃ 가스센서의 감도 변화를 보면, 100°C 에서 구동된 WO₃ 가스센서가 최대의 감도를 나타냈다. 이는 WO₃ 후막의 표면에 흡착되었던 H₂O 분자가 100°C 에서 탈착되면서 NO₂ 가스가 흡착할 수 있는 면적이 커지기 때문이다. 그러나 100°C 온도가 상에서 NO₂ 가스에 대한 WO₃ 가스센서의 감도가 감소하는 이유는 NO⁻ 흡착종 보다 NO⁺ 흡착종의 수가 상대적으로 증가하여 전기 전도도를 다시 높이기 때문이다. Fig. 5(b)는 최대 감도가 나타나는 작동온도에서 WO₃ 가스센서의 응답특성 변화를 나타낸 것이다. 600°C와 700°C에서 제조한 WO₃ 가스센서의 응답속도가 800°C에서 제조한 WO₃ 가스센서의 응답속도보다 빨랐고, 특히 700°C에서 제조한 WO₃ 가스센서는 회복시간(recovery term)면에서도 우수하였다. 이는 700°C에서 소성한 WO₃ 후막센서 표면 (Fig 3(b))이 600°C에서 소성한 후막센서 표면(Fig. 3 (a))보다 더 크기가 큰 기공들을 지니고 있어 NO₂ 가스의 출입이 용이하기 때문인 것으로 사료된다.

3-2. 소성 분위기에 따른 응답특성

가스센서로 사용되는 산화물 반도체는 비화학량론적 구조(MO_{1-x})를 지니며 보통 산소 vacancy(x)를 갖는다. 이런 산화물 반도체 내의 산소 vacancy 농도의 변화가 가스감도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 산소(O₂)와 아르곤(Ar)의 비율을 변화(Ar/O₂ = 0/100, 40/60, 50/50, 60/40, 100/0)시키면서 가스센서를 제작하였다. Fig. 6은 700°C의 서로 다른 소성 분위기 하에서 제작된 순수 WO₃ 가스센서를 100ppm의 NO₂가스에 노출시켰을 때의 저항변화(a)와 가스감도 변화(b)를 나타내는 것이다. Fig. 6(a)에서 보면, 소성 시 산소 비율이 높아짐에 따라 가스센서의 저항치가 증가했다. 그러나 산소 비율이 50%를 넘어서 60%에 이르렀을 경우에는 오히려 저항치가 다시 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 이 결과에 대한 WO₃ 감지막의 전기적 메카니즘은 아직 규명되지 않았고 계속 연구수행 중에 있다. 또한 가스 감도도는 Fig. 6(b)처럼, 저항변화와 똑같이 산소 비율이 50% 정도에서 가장 높은 감도를 보이고 있다. 이 실험에서 알 수 있는 바는 가스센서의 가스감도에 영향을 미친다고 알려져 있는 요소인 표면결함구조[13]와 초기 저항값[14] 중에서 NO₂ 가스에 대한 WO₃ 가스센서의 가스 감도는 WO₃ 산화물 반도체의 표면결함구조에 의존한다기보다는 산소 vacancy 변화로 인한 초기 저항치 값에 의존한다는 것이다.

4. 결 론

스크린 프린팅법(screen printing technique)으로 제조한 후막형 WO₃계 가스센서를 제조 공정상의 인자들(소성온도, 소성분위기, 첨가물)의 변화에 따라 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 600°C, 700°C, 그리고 800°C에서 소성한 순수 WO₃ 가스센서들 중 600°C와 700°C에서 소성한 WO₃ 가스센서가 감도가 우수하였으며 70-300°C의 작동온도 중 100°C에서 구동된 WO₃ 가스센서가 가장 좋은 NO₂ 가스 감도를 나타냈다. 그리고 응답속도와 회복시간을 고려하였을 경우, 700°C에서 소성한 WO₃ 가스센서가 가장 좋은 응답특성을 나타내었다.

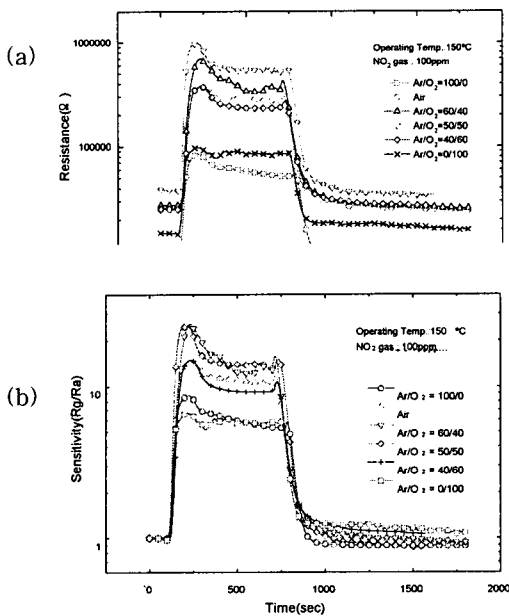


Fig. 6. Effect of heat-treated atmosphere of WO₃ sensors. (a) Resistance, (b) Sensitivity

Table 1. Average crystallite sizes and specific surface area of WO_3 powder and thick films under different firing temperature.

	As-received	600°C	700°C	800°C
Crystallite Size (Å)	562	592	596	595
Surface Area(m ² /g)	5.943	3.169	2.441	1.470

이는 가스가 흡착될 수 있는 비표면적의 크기뿐만 아니라, 표면의 기공 크기와 밀접한 관련이 있기 때문인 것으로 사료된다.

2. WO_3 내에 존재하는 산소 vacancy양에 따른 효과를 살펴보기 위하여 소성 시 알콘과 산소의 비를 달리하면서 가스센서를 제조하였다. 이것들 중 Ar/O_2 의 비가 50/50 부근에서 소성한 가스센서가 가장 좋은 감도를 나타내었고, 이때 WO_3 의 초기 저항치 역시 가장 높았다. 즉, WO_3 가스센서가 NO_2 가스에 대한 감도를 나타낼 경우, 감도는 표면 결함구조보다는 초기 저항치에 좌우되어 나타난다.

References

1. S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, Development of high-performance solid electrolyte sensors for NO and NO_2 , *Sensors and Actuators B*, 13-14 387 (1993)
2. K. Moriya, H. Enomoto, Y. Nakamura, Characteristics of the substituted metal phthalocyanine NO_2 sensor, *Sensors and Actuators B*, 13-14 412-415 (1993)
3. G. Wiegleb, J. Heitbaum, semiconductor gas sensor for detecting NO and CO traces in ambient air of road traffic, *Sensors and Actuators B*, 17 93-99 (1994)
4. P. Kofstad, John Wiley & Sons.press (1972)
5. K. Ihokura, J. Watson, *The stannic Oxide Gas Sensor*, CRC press (1994)
6. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi, H. Arai, The mixed oxide $Al_2O_3-V_2O_5$ as a semiconductor gas sensor for NO and NO_2 , *Sensors and Actuators B*, 19 259-265 (1989)
7. J. Huusko, V. Lantto, H. Torvela, TiO_2 thick-film gas sensors and their suitability for NOX monitoring, *Sensors and Actuators B*, 15-16 245-248 (1993)
8. M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Tungsten oxide-based semiconductor sensor highly sensitive to NO and NO_2 , *Chemistry Letters* 1611-1614 (1991)
9. J. Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura, N. Yamazoe, Grain-size effects in tungsten oxide-based sensor for nitrogen oxide, *J. Electrochem. Soc.* 141 2207-2210 (1994)
10. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, *Chem. Lett*, 441 (1990)
11. H. Arai, H. Tominaga, *J. Catal.*, 43, 131-142 (1976)
12. F. Solymosi, J. Kiss, "Adsorption and reduction of NO on Tin oxide catalysts", *J. Catal.*, 41, 202-211 (1976)
13. J. S. Ryu, Y. Watanabe, M. Takata, "Correlation between gas sensing properties and preferential orientations of sputtered tin oxide films", *J. Ceram. Soc. Japan*, 100(9), 1165-1168 (1992)
14. H. Yoneyama, W. B. Li, H. Tamura, *J. Chem. Soc. Japan*, 1580 (1980)