

나노상 SnO₂ 가스센서에서 센서검지특성에 미치는 결정구조의 영향

안재평 · 김선호* · 박종구 · 허무영*

한국과학기술연구원 재료연구부

*고려대학교 재료금속공학부

Effect of Crystal Structures on the Sensing Properties of Nanophase SnO₂ Gas Sensor

Jae-Pyoung Ahn, Sun-Ho Kim*, Jong-Ku Park and Moo-Young Huh*

Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received December 7, 2000)

Abstract Metallic tin powder with diameter less than 50 nm was synthesized by inert gas condensation method and subsequently oxidized to tin oxide (SnO₂) along the two heat-treatment routes. The SnO₂ powder of single phase with a tetragonal structure was obtained by the heat-treatment route with intermediate annealing step-wise oxidation, whereas the SnO₂ powder with mixture of orthorhombic and tetragonal phases was obtained by the heat-treatment route without intermediate annealing (direct oxidation). SnO₂ gas sensors fabricated from the nano-phase SnO₂ powders were investigated by structural observations as well as measurement of electrical resistance. The SnO₂ gas sensors fabricated from the mixed-phase powder exhibited much lower sensitivity against H₂ gas than those fabricated from the powder of tetragonal phase. Reduced sensitivity of gas sensors with the new orthorhombic phase was attributed to detrimental effects of phase boundaries between orthorhombic and tetragonal phases and many twin boundaries on the charge mobility.

1. 서 론

SnO₂ 분말은 환원성 가스 또는 가연성 가스의 검출을 위한 가스 센서로서 응용되고 있으며 최근에 나노상 SnO₂ 분말의 사용에 따른 비표면적의 증가로 센서 검지특성의 비약적인 발전이 기대되고 있다.¹⁻³⁾ 직경 100 nm 이하의 크기를 갖는 나노상 SnO₂ 분말은 일반적으로 두 가지 방법으로 합성된다. 졸겔법 또는 공침법으로 SnO₂ 분말을 제조하는 방법은 직접 SnO₂ 얻을 수 있으며, 이 방법으로 제조된 SnO₂ 분말은 열역학적 안정상인 정방정(tetragonal) 결정구조를 갖는 것으로 알려져 있다.^{4,6)} 또 다른 제조방법으로는 IGC법(inert gas condensation)⁷⁾ 또는 RGTO법(rheotaxial growth and thermal oxidation)⁸⁾ 등으로 나노 금속 Sn 분말을 제조한 후 산화시켜 SnO₂

분말을 합성하는 것이다.

SnO₂ 분말을 사용하여 제조한 후막형 가스센서의 검지특성에 영향을 미치는 인자들로써 원료 분말 크기에 따른 비표면적의 변화,³⁾ 분말 입자 사이에 형성되는 목(neck)의 형상과 크기,⁶⁾ 센서 내부의 기공도,⁹⁾ 반도체의 고유한 특성인 에너지 밴드갭에 변화를 줄 수 있는 귀금속 첨가물의 양과 종류^{10,11)} 등을 들 수 있다. 센서특성은 첨가물을 제외하면 분말의 기하학적인 특성에 주로 의존한다. 이것은 가스 센서에 사용되는 SnO₂ 분말이 정방정 결정구조를 갖는 단상이어서 결정구조의 영향이 배제되기 때문이다. 그러나 본 저자들의 전 연구에서 IGC법에 의해 제조된 나노 금속 Sn 분말을 산화시키는 동안 그 열처리 방법에 따라 SnO₂의 결정구조가 달라지는 것을 보고한 바 있다.⁷⁾ IGC법으로 제조된 나노 금속 Sn

분말의 산화처리시 225°C에서 20 시간 동안 중간 열처리한 경우 700°C 이상의 열처리 온도에서 완전한 정방정 결정구조를 갖는 SnO₂ 분말이 얻어졌으나, 중간 열처리 공정 없이 금속 Sn 분말을 직접 열처리한 경우 안정상인 정방정 상과 준안정상인 사방정 (orthorhombic)상이 혼합된 SnO₂ 분말이 얻어졌다. 한편 Sangaletti 등¹²⁾은 RGTO법으로 제조된 나노 금속 Sn 입자를 산화처리하는 동안 소량의 사방정상과 대부분 정방정상으로 구성된 나노 SnO₂ 분말을 제조하였다. 이러한 사방정상은 고온·고압 조건에서 안정상으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 나노 금속 Sn 분말의 산화처리 동안에 생성되는 새로운 사방정상이 가스 민감도, 가스 선택성, 반응 및 회복시간 등의 가스 검지 특성에 미치는 영향을 고찰하는 것은 반도체식 가스센서 연구에 매우 흥미로운 일이 될 것이다.

본 연구에서 IGC법으로 나노 금속 Sn 분말을 합성한 후 두 가지 다른 산화공정에 의해 순수한 정방정 결정구조를 갖는 나노 금속 SnO₂ 분말과 대부분의 상을 사방정으로 만든 나노 SnO₂ 분말을 제조하였다. 각 분말로 가스센서용 후막을 제조하여 미세구조, 결정구조, 전기적 특성 및 수소가스에 대한 가스 검지 특성을 측정하여 새롭게 형성된 사방정상이 가스센서 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

IGC법을 이용하여 나노 금속 Sn 분말을 제조한 후 챔버내 10 torr의 산소를 유입시켜 금속 Sn의 표면을 부분적으로 산화처리하였으며, 이 분말을 본 연구의 초기분말로 사용하였다. IGC법에 의한 분말제조에 관한 자세한 실험방법은 전 연구에서 다루고 있다.^{7,8,14)} 완전한 SnO₂ 분말을 얻기 위해 초기분말을 1°C/min의 승온속도로 대기 중에서 900°C까지 직접 산화시킨 것과 Sn의 용점 직하인 225°C에서 20시간 유지한 후에 900°C까지 산화시키는 두 가지 산화처리 방법이 적용되었다. 각각의 산화처리 방법을 본 논문에서는 “직접 산화법”과 “중간처리 산화법”으로 명명하였다. 또한 산화처리 온도를 350, 500, 700, 900°C까지 단계별로 변화시켜 금속상 Sn의 산화과정 동안에 발생하는 분말의 결정구조 및 형상의 변화를 추적하였다.

산화처리된 나노 SnO₂의 형상은 전계방출주사전자현미경(FESEM: Hitachi S-4200)을 통하여 관찰하였고 결정구조는 X선 회절기(Seifert 3003)와 투과전자현미경(JEOL 2010, 200KV)을 이용하여 분석하였다. 투과전자현미경 관찰을 위한 시료는 얇은 탄소막이 입혀진 구리 그리드 위에 에탄올에서 초음파 분산된 분말 용액을 떨어뜨려 제조하였다. 산화단계별로 회수된 분말과 이 분말을 이용하여 제조된 후막 센서의 비표면적은 질소흡착법(BET: quanta chrome autosorb-1)으로 측정하였다. 분말의 평균 입도는 투과전자현미경 사진상에서 선형절단법(linear intercept method)으로 측정하였으며 또한 질소흡착법으로 구한 비표면적으로부터 분말의 형상이 구형이라는 가정하에 계산되었다. 질소흡착법으로 2개 이상의 혼합상으로 구성된 분말의 입도를 계산하기 위해서는 상분율로부터 분말의 밀도를 보정해 주어야 한다. 그러나 본 연구에서는 정방정과 사방정 SnO₂의 밀도 차이가 크지 않으므로(1.6%) 정방정 SnO₂의 밀도(6.994 g/cm³)를 사용하였다.

센서의 검지특성을 측정하기 위하여 알루미늄 기판 위에 산화처리된 SnO₂ 분말을 스크린 인쇄하여 후막형 센서를 제작하였다. 후막형 센서의 크기는 5 × 5 mm² 이었으며 두께는 약 60 μm였다. 여러 조건에서 산화처리된 SnO₂로부터 제작된 후막 센서는 공기 중, 550°C에서 1 시간 동안 소결하여 제조하였다. 이러한 소결조건은 전 연구⁸⁾에서 최적의 센서 검지특성을 보였던 조건이었다. 가스 검지특성은 수소가스를 500~4000 ppm까지 변화시키는 동안 센서 저항의 측정을 통하여 이뤄졌으며 민감도(S)는 $S = 100 \cdot (R_{air} - R_{gas}) / R_{gas}$ 의 식으로부터 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 초기분말과 그것을 직접산화법으로 225, 350, 500, 700, 900°C에서 각각 산화처리한 분말의 X선회절 도형이다. 초기분말은 금속상 Sn의 결정구조를 갖고 있었다. 225°C에서 직접 산화처리된 분말 역시 금속상의 Sn이었으나 초기분말에 비해 피크의 강도가 약간 감소하였다. 350°C에서 직접 산화처리된 분말은 금속상 Sn과 SnO₂의 혼합상을 갖고 있었다. 이때의 SnO₂ 분말은 일반적으로 나타나는 정방정상과 새로운 사방정상을 동시에 포함하고 있으며

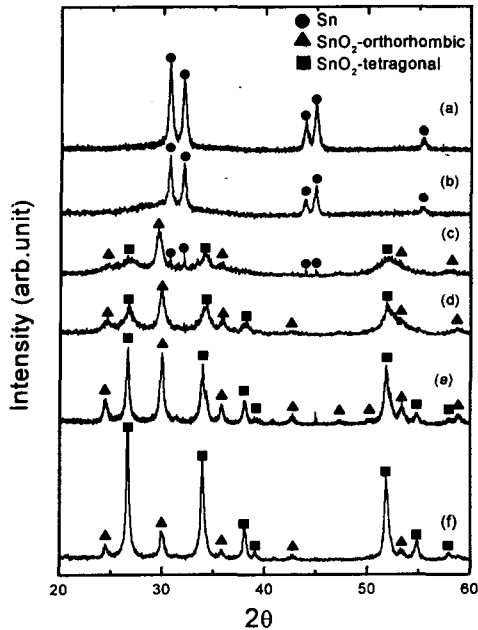


Fig. 1. X-ray patterns of (a) as-synthesized powder and directly oxidized powders treated at various temperatures: (b) 225°C, (c) 350°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C.

새로운 상인 사방정 SnO_2 는 산화반응 초기 단계의 주된 반응 생성물임을 알 수 있다. 금속상 Sn의 피크는 500°C 이상에서 완전히 소멸하였으며 또한 산화처리 온도가 높아짐에 따라 새로운 상인 사방정 SnO_2 는 안정상인 정방정 SnO_2 로 점차 변화하였다. 그러나 900°C에서 직접 산화처리된 SnO_2 분말에서 소량의 사방정 상은 여전히 잔류하였다.

이전 연구⁷⁾에서 중간처리 산화법의 채택으로 직접 산화과정 동안에 발생하는 분말의 결정학적인 구조를 개선할 수 있음을 보고하였다. 즉 그림 2의 X선 회절분석에서 중간처리 산화시 분말의 산화거동은 그림 1의 직접 산화처리시 분말의 산화거동과 매우 다름을 알 수 있었다. 모든 열처리 온도에서 중간처리 산화법에 의해 형성된 SnO_2 는 열역학적 안정상인 정방정 SnO_2 결정구조를 갖고 있다. 또한 산화처리 온도가 높아짐에 따라 정방정 SnO_2 의 X선 회절강도는 점차 증가하였다. 이것은 정방정 SnO_2 분말 입자가 산화처리 온도가 높아짐에 따라 성장과 함께 결정성이 증가하였음을 의미하는 것이다.

그림 3은 700°C와 900°C에서 각각 직접 산화처리

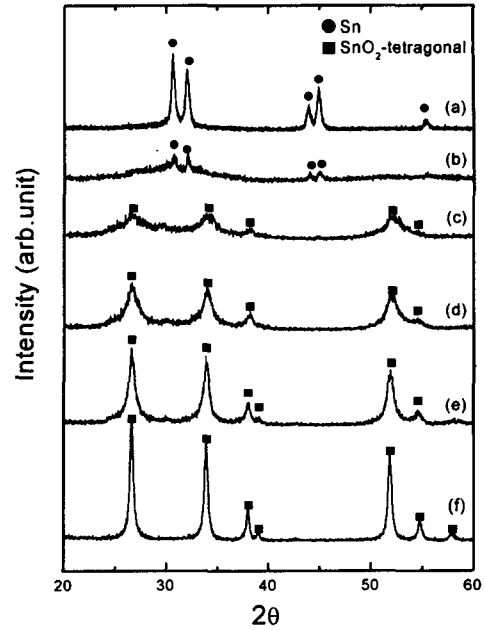


Fig. 2. X-ray patterns of (a) as-synthesized powder and powders treated in step-wise oxidation at various temperatures: (b) 225°C, (c) 350°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C.

된 분말(a, b)과 중간처리 산화된 분말(c, d)로부터 제조된 가스센서의 주사전자현미경 사진이다. 모든 센서의 미세조직은 많은 기공을 포함하고 있으며 입자간 목형성에 의해 입자들이 연결된 골격체(skeleton)를 이루고 있다. 직접 산화처리된 분말은 산화처리 온도가 높아짐에 따라 입자의 크기가 미세하게 증가하였으며 후막 센서의 결정구조와 형상은 열처리된 분말의 것과 큰 차이를 보이지 않았다. 다만 입자간에 형성된 목의 굵기가 증가하며 다소 강한 골격체 구조가 형성되었으나 전체적으로 그 변화는 크지 않았다. 산화처리 온도가 높아졌음에도 결정립의 크기가 거의 변화하지 않은 이유는 열처리 도중 분말 입자의 표면에 먼저 형성된 산화물 피막이 입자성장을 방해하였기 때문이다. 중간처리 산화된 분말은 직접 산화처리된 분말에 비해 산화처리 온도가 높아짐에 따라 분말의 크기가 좀더 빠르게 조대화되었다. 700°C에서는 직접 산화법보다 훨씬 미세한 입자 크기를 나타내었으나 900°C에서 최종 열처리된 후 직접 산화처리된 분말과 비교적 유사한 결정립 크기와 미세구조를 갖고 있다. 700°C 및

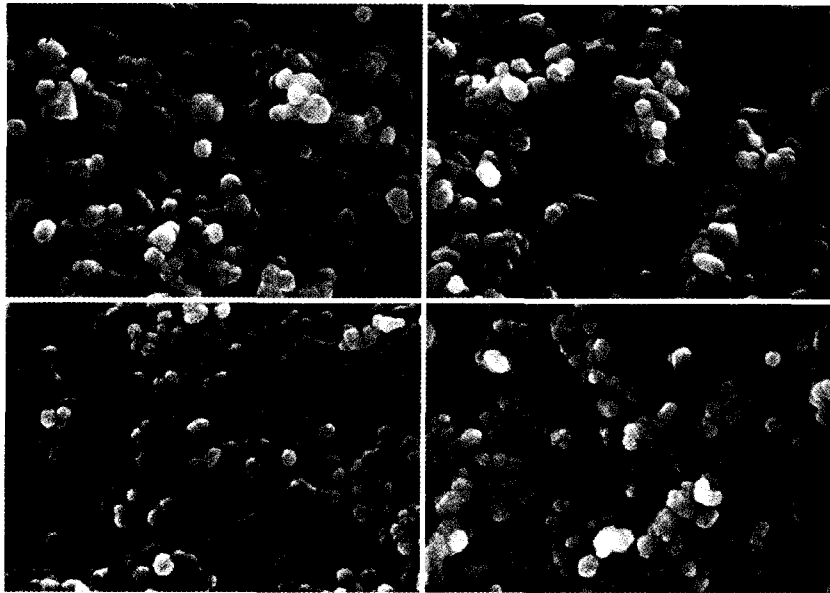


Fig. 3. SEM micrographs of the gas sensors fabricated from the directly oxidized powders(a, b) and the powders oxidized in step-wise treatment(c, d) at 700°C and 900°C.

900°C에서 직접 산화처리된 분말과 중간처리 산화된 분말 및 각각의 분말로부터 제조된 후막형 가스센서의 평균 입자 크기와 비표면적에 대한 정량적인 데이터를 표 1에 제시하였다. 두 종류의 분말을 이용하여 제조된 가스센서의 비표면적은 분말의 비표면적에 비해 약 5% 감소하였다. 이것은 본 연구에서 제조된 가스센서의 미세조직이 분말 입자 사이에 목(neck)을 형성하는 정도인 초기 소결 단계에 해당함을 의미한다. 전체적으로 분말과 센서 사이에 미세조직에서 차이가 적었던 것은 분말의 산화처리 온도가 소결온도(550°C) 보다 높았기 때문인 것으로 생각된다.

그림 4는 700°C 및 900°C에서 직접 산화법과 중간처리 산화법에 의해 제조된 SnO₂ 분말을 이용하여 제조한 가스센서의 수소가스에 대한 민감도 변화를 보여준다. 센서의 민감도는 300°C에서 수소 가스의 농도 변화에 따라 측정되었다. 완전한 정방정 결정구조를 갖는 중간처리 산화된 분말로부터 제조된 센서는 사방정 결정구조를 갖는 직접 산화된 분말로부터 제조한 센서에 비해 수소가스에 대하여 월등히 높은 민감도를 갖고 있었다. 이 결과는 그림 3과 표 1(900°C 산화처리 온도)에서 미세조직과 분말 입자 크기의 비교시에 그 차이가 거의 없었던 점을 상기할

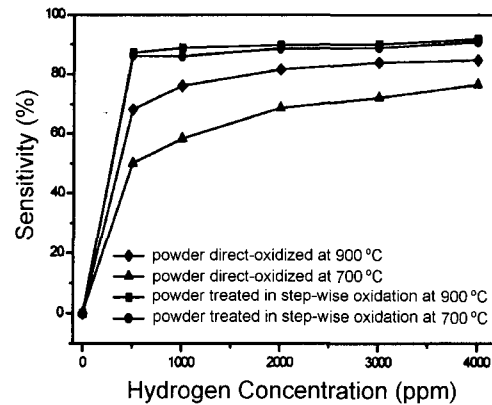


Fig. 4. Variations of the sensitivity of the gas sensors fabricated from the powders treated by direct and step-wise oxidation at 700°C and 900°C.

때 매우 흥미로운 결과이다. 또한 새로운 사방정 SnO₂ 상이 센서 검지특성에 미치는 영향은 각기 다른 온도인 700°C 및 900°C에서 직접 산화처리된 분말로부터 제조한 센서로부터 확실하게 입증될 수 있다. 두 조건의 센서는 그림 3(a, b)와 표 1에서 볼 수 있는 것처럼 유사한 미세조직과 결정립 크기를 갖고 있음에도 불구하고 사방정상의 함량이 많은 분말 조건(700°C에서 직접 산화처리된 시료)에서 수

Table 1. The average diameters and the specific surface areas of the powders synthesized by direct oxidation and step-wise oxidation and the specific surface areas of the thick film sensors fabricated from the respective powders

	Direct oxidation		Step-wise oxidation		
	Annealing Temperature (°C)	700	900	700	900
Powder	Diameter (nm) by TEM	56	63	44	57
	Diameter (nm) by BET	51.6	53.9	37.6	50.8
	Specific surface area (m ² /g)	16.51	15.91	22.94	16.97
Sensor	Specific surface area (m ² /g)	15.3	15.13	20.5	16.15

소가스에 대하여 낮은 민감도를 보였다. 위의 결과로부터 나노 SnO₂에서 새롭게 형성된 준안정상인 사방정상은 수소가스에 대한 센서 검지특성을 낮추는 요인으로 작용함을 알 수 있었다. 그러나 Sangaletti 등¹²⁾은 RGTO법으로 나노 금속 Sn을 제조한 후 산화처리 하는 동안에 형성되는 사방정상이 CO 가스에 대한 민감도를 증가시키는 요인으로 작용하는 것으로 보고한 바 있다. 900°C에서 중간처리 산화된 분말로부터 제조한 센서는 700°C의 것에 비해 약간 더 높은 민감도를 보이는데 이것은 그림 2의 X선 회절도형에서 보여진 것과 같이 SnO₂의 결정성이 향상된 것에 기인하는 것으로 생각된다.

두 종류의 분말로부터 만든 센서에서 목형상, 골격체 형성 정도, 분말크기, 비표면적 등 후막의 미세조직 특성이 거의 유사함에도 불구하고 본 실험에서 수소가스에 대한 민감도는 사방정 SnO₂ 결정구조를 갖는 센서에서 현저히 낮게 얻어졌다. 이러한 결과는 G.J. Li 등의 보고³⁾에서 반도체 SnO₂ 분말을 이용한 가스센서의 검지특성이 SnO₂의 비표면적과 가스 민감도 사이에 선형관계를 갖는다는 이론으로부터 이탈된 결과이다. 이러한 이유를 SnO₂ 분말 내부에 발달된 미세조직 관점에서 알아보았다.

그림 5는 (a) 700°C에서 직접 산화된 분말과 (b) 900°C에서 중간처리 산화된 분말의 고분해능 투과전자현미경 사진이다. 두 종류의 SnO₂ 분말을 비교할 때 중간처리 산화된 분말은 결정의 변형이 없는 깨끗한 정방정상의 결정구조를 갖고 있는 반면 직접 산화된 SnO₂ 분말은 내부에 정방정상과 새로운 사방정상이 혼합된 결정구조를 갖고 있으며 이 결과는 그림 1에서의 X선 회절결과와 일치하는 것이다. 또한 고분해능 투과전자현미경 격자상의 미세조직에서 서로 다른 두 가지 결정구조를 갖는 결정립 사이에 많은 결정립계 및 상경계와 쌍정들이 존재하였다. 가스

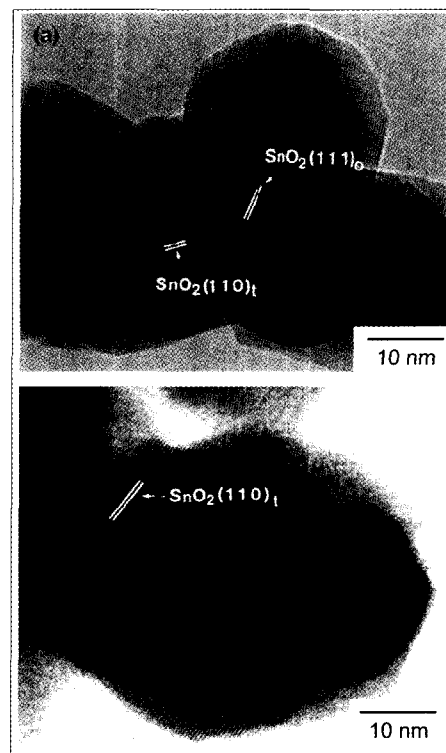


Fig. 5. HRTEM images of (a) the directly oxidized SnO₂ powder at 700°C and (b) the SnO₂ powder treated by step-wise oxidation at 900°C.

센서의 검지특성은 센서 소재 표면에 흡착된 산소가스와 반응가스와 만나 흡착된 산소가스를 대기 중으로 방출시키면서 자유로워진 전자들이 센서 내부로 이동할 때 발생하는 전위차에 의해서 결정된다. 이때 직접 산화된 분말 내부에 존재하는 많은 결정립계, 상경계, 쌍정들은 반응가스와 접촉했을 때 생성되는 자유로워진 전자들의 흐름을 방해하는 요인으로 작용한다. 따라서 새로운 사방정상이 존재하는 직접 산

화된 SnO₂ 분말로부터 제조된 가스센서는 중간처리 산화된 정방정상을 갖는 분말로부터 제조된 가스센서에 비해 낮은 민감도를 나타내게 된다.

일반적으로 센서 특성은 센서 표면에 흡착되는 산소와 관련된 흡착종의 종류에 영향을 받는다는 것^{8,15-17}은 잘 알려져 있다. 센서 표면의 전기화학적 특성이 나노 SnO₂ 분말 내에 새롭게 형성된 사방정상에 의해 변화되었을 가능성이 있다. 따라서 앞으로 나노상 SnO₂에서 새롭게 형성되는 사방정상이 센서 검지기구에 주는 변화에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

IGC법으로 금속상 Sn 분말을 제조한 후 대기 중 산화반응에 의해 나노 SnO₂ 분말을 제조하였다. SnO₂의 결정구조를 제어하기 위해 두 가지 열처리 방법(직접 산화법과 중간처리 산화법)을 적용하였다. 열역학적 안정상인 정방정(tetragonal) SnO₂ 분말은 225°C에서 20시간 동안 중간처리 산화법에 의해 얻어지는 반면, 새로운 사방정(orthorhombic)상은 직접 산화법에 의해서만 형성되었다. 서로 다른 두 종류의 결정구조를 갖는 SnO₂ 분말로부터 제조한 각각의 후막형 가스센서는 매우 유사한 미세조직을 갖고 있었다. 직접 산화법으로 제조된 SnO₂ 분말은 내부에 정방정상과 사방정상 사이에 많은 상경계를 갖고 있었다. 새로운 사방정 SnO₂ 분말로부터 제조된 가스센서는 정방정 SnO₂ 분말로부터 제조한 것에 비해 수소가스에 대해 매우 낮은 민감도를 보였다. 이것은 직접 산화법으로 제조된 분말로부터 제조한 가스센서의 내부에 형성된 사방정과 정방정 SnO₂ 상 사이에 형성된 많은 상경계 및 쌍정이 전자의 흐름을 방해하는 요인으로 작용하였기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. J. M. Herrmann, J. Disdier, A. Fernandez, V. M. Jimenez, and J. C. Sanchez-Lopez: NanoStructured Mater., 6 (1997) 675.
2. G. Williams and G. S. V. Coles: MRS Bull., 24 (1999) 25.
3. G. J. Li, X. H. Zhang, S. Kawi: Sensors and Actuators B, 60 (1999) 65.
4. R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasaneli, G. De and A. Licciulli: Thin Solid Films, 304 (1997) 339.
5. J. H. Sung, Y. S. Lee, J. W. Lim, Y. H. Hong, D. D. Lee: Sensors and Actuators B, 66 (2000) 149.
6. A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich and W. Göel: Sensors and Actuators B, 31 (1996) 1.
7. M. Y. Huh, S. H. Kim, J. P. Ahn, J. K. Park and B. K. Kim: NanoStructured Mater., 11 (1999) 211.
8. J. P. Ahn, S. H. Kim, J. K. Park and M. Y. Huh: Thin Solid Films, submitted (2001).
9. M. J. Willett, V. N. Burganos, C. D. Tsakiroglou and A. C. Payatakes: Sensors and Actuators B, 53 (1998) 76.
10. M. S. Berberich, J. G. Zheng, U. Weimar, W. Göel, N. Barsan, E. Pentia and A. Tomescu: Sensors and Actuators B, 31 (1996) 71.
11. R. K. Sharma, Z. Tahn, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin and I. M. Hsing: Sensors and Actuators B, 64 (2000) 49.
12. L. Sangaletti, L. E. Depero, A. Dieguez, G. marca, J. R. Morante, A. Romano-Rodriguez and G. Sberveglieri: Sensors and Actuators B, 44 (1997) 268.
13. E. Mueller: ICSD-Inorganic Crystal Structure Database, Gmelin Institut and FIZ Karlsruhe, Release 94/1, Card Nr. 62199, Acta Crystall. B, 40 (1984) 359.
14. J. P. Ahn, J. K. Park, B. K. Kim, M. Y. Huh: Metals and Materials, 3 (1997) 188.
15. S. C. Chang: Electron Dev. ED-26 (1979) 1875.
16. S. C. Chang: J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 366.
17. W. Göpel: J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 1298.