

DMMP 검출용 금속산화물을 첨가한 SnO₂ 가스센서 제조

Fabrication of SnO₂ Gas Sensor added by Metal Oxide for DMMP

최낙진* 반태현** 곽준혁* 백원우*** 김재창**** 허증수***** 이덕동*****
Choi, Nak-Jin Ban, Tae-Hyun Kwak, Jun-Hyuk Baek, Won-Woo Kim, Jae-Chang Huh, Jeung-Soo Lee, Duk-Dong

ABSTRACT

SnO₂ gas sensor for the detection DMMP, simulant of nerve gas was fabricated and its characteristics were examined. Sensing materials were SnO₂ added by α -Al₂O₃ with 0~20wt.% and In₂O₃ with 0~3wt.% and were physically mixed each material. They were deposited by screen printing method on alumina substrate. The sensor was consisted of sensing electrode with interdigit(IDT) type in front and a heater in back side. Its dimension was 7×10×0.6mm³. Crystallite size & phase identification, specific surface area and morphology of fabricated SnO₂ powders were analyzed by X-ray diffraction(XRD), surface area analyzer(BET) and by a scanning electron microscope(SEM), respectively. Sensor was measured as flow type and sensor resistance change was monitored as real time using LabVIEW program. The best sensitivities were 75% at adding 4wt.% α -Al₂O₃, operating temperature 300℃ and 87% at adding 2wt.% In₂O₃, operating temperature 350℃ to DMMP 0.5ppm. Response and recovery times were about 1 and 3 min., respectively. Repetition measurement was very good with ±3% in full scale. As a result, operating temperature was lower α -Al₂O₃ than In₂O₃, but sensitivity was higher In₂O₃ than α -Al₂O₃.

주요 기술용어 : SnO₂(산화주석), Nerve gas(신경가스), DMMP(Dimethyl methly phosphonate)

1. 서 론

전 세계적으로 미국의 9.11 테러 사건 및 이스라엘 팔레스타인 분쟁, 그리고 이라크 전쟁발발 등을 통해 테러 위협에 대한 각국의 긴장은 과거에 비해 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 따라서, 테러의 한 방

범으로 사용될 수 있는 화학무기는 매우 치명적인 결

* 경북대학교 전자공학과 대학원
** 경북대학교 센서공학과 석사과정
*** 경북대학교 금속공학과 석사과정
**** 경북대학교 화학공학과 교수
***** 경북대학교 금속공학과 교수
***** 경북대학교 전자전기공학부 교수

과를 가져올 수 있어 그에 대한 대비가 필요한 실정이다. 특히 화학작용제는 단시간에 불특정 다수인에게 치명상을 입히는 맹독성 가스이며 그로 인한 대량살상은 인류의 생존을 위협하는 재난을 불러일으킬 것으로 예상된다. 이는 생화학테러에 효과적으로 대처하고 국민의 생명을 보호하기 위해서는 화학무기의 탐지·식별 기술의 개발이 절실하다고 할 수 있다. 대량 살상무기가 될 수 있는 화학작용제는 크게 신경, 수포, 질식 그리고 혈액 작용제, 4가지로 나누어진다. 이 화학작용제 중 가장 치명적인 것으로 신경작용제를 들 수 있다^[1].

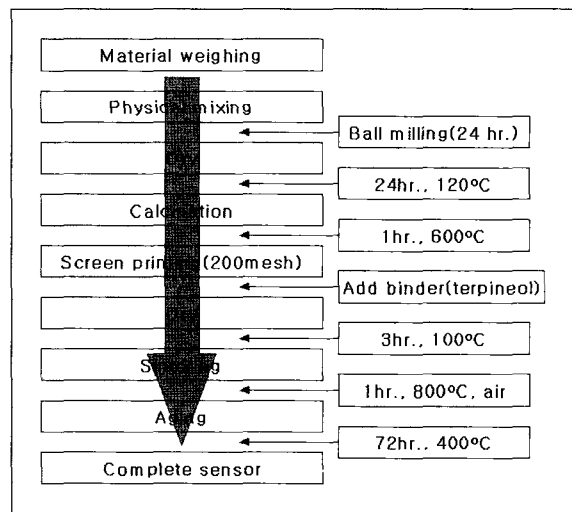
본 연구에서는 신경작용제인 GB(Sarin)의 모의작용제로 사용되고 있는 dimethyl methyl phosphonate (DMMP) 검지용 가스센서를 산화주석을 기반으로 제작하고, 물질특성 및 가스 반응특성을 조사하였다^[2].

2. 실험

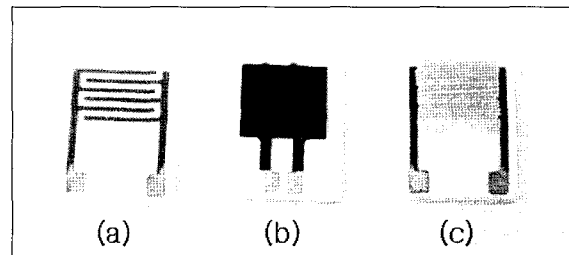
2.1 가스 감지소자의 제작

가스 감지물질 제조 공정을 그림 1에 나타내었다. SnO₂(Aldrich사, 99.9%)에 α-Al₂O₃(Aldrich사, 99.9%) 4, 12, 및 20wt.% 그리고 In₂O₃(Aldrich사, 99.9%) 1, 2, 및 3wt.%를 각각 첨가한 혼합분말을 탈이온수(DI water)와 혼합하고 지르코니아 볼(3Φ, 5Φ, 10Φ)로 24시간 동안 분쇄하였다. 혼합액을 120°C 오븐 안에서 24시간 동안 건조시킨 후, 600°C의 전기로에서 1시간 동안 하소하였다.

완성된 소자 사진을 그림 2에 나타내었다. 감지막이 올라갈 앞면은 Interdigit 구조를 가진 전극을 그림 2(a)와 같이 구성하고, 히터부분이 올라갈 뒷면은 전체 저항이 10Ω이 되도록 그림 2(b)와 같이 전극을 구



[그림 1] 소자제작 순서도



[그림 2] 완성된 소자 사진

- (a) 감지전극사진(앞면) (b) 히터사진(뒷면)
- (c) 감지 후막이 형성된 사진

성하였다. 알루미늄 기판 윗면에, 제작한 감지물질에 바인더를 첨가하여 스크린 프린팅법으로 감지후막을 형성한 후 100°C에서 3시간 건조시키고, 전기로에서 800°C로 1시간 동안 소결하였다. 그 후 소자의 안정화를 위하여 72시간 동안 400°C, 공기분위기에서 노화하였다. 완성된 소자의 전체 크기는 7×10×0.6mm²이었으며, 감지막 크기는 6×4mm²이었다.

2.2 제조된 물질 분석

분말의 상확인(phase identification) 및 입자 크기

(crystallite size)를 결정하기 위해 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku Co. Japan)를 이용하였다. 이 때 사용한 X-선은 Cu K_α(λ=1.5405Å)이었고, 3°/min의 주사속도로 2θ가 20~80°인 범위 내에서 시험하여 그 결과를 JCPDS 자료와 비교하였다. 그리고, 제조된 분말의 형상 침 응집정도를 조사하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscopy, Hitachi, S-4200, Japan)으로 관찰하였다.

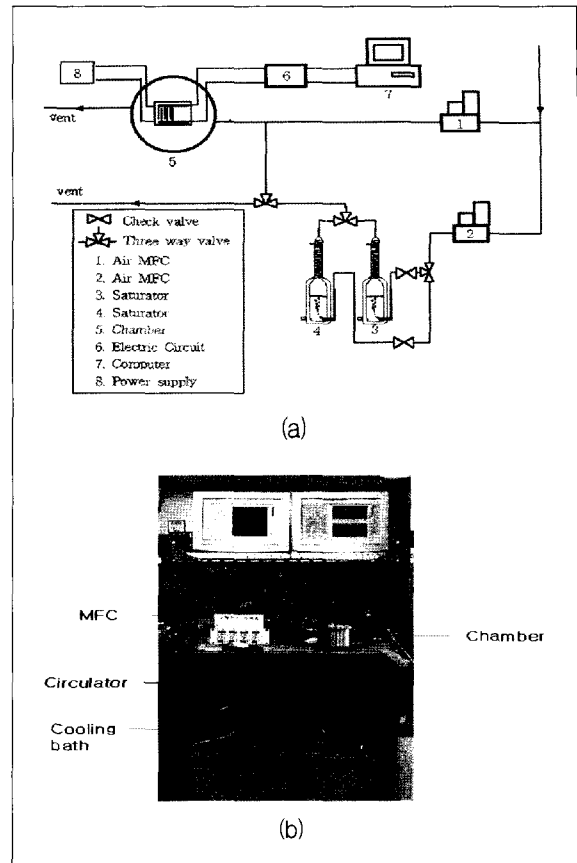
2.3 실험장치 및 측정 방법

측정 장치도와 실제 측정 장치 사진을 그림 3에 나타내었다. 측정대상가스는 신경가스의 모의가스인 DMMP를 사용하였으며, 가스의 구조를 그림 4에 나타내었다^[3].

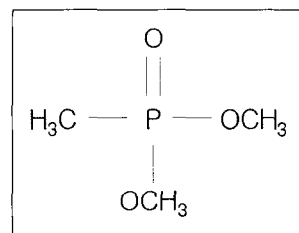
DMMP는 분자량 124.08이며, 상온에서 액체인 물질이다. 액체상태로 존재하는 DMMP의 증기압은 식 (1)을 이용하여 계산할 수 있다^[4]. 실제 방출되는 DMMP 가스량과 1번 질량유량계(MFC : mass flow controller)를 통하여 나오는 양을 합한 전체 유량을 1,000cc로 맞추어서 챔버에 주입되는 DMMP 가스의 농도를 조절하였다^[4]. DMMP 증기압 계산에 사용된 식은 다음과 같다.

$$P = 2.844 \times 10^8 \times \exp\left(\frac{-11500}{RT}\right) \quad \text{식 (1)}$$

여기서, P(mmHg)는 증기압을 의미하고, 상수 R은 1.987이며, T(K)는 온도를 의미한다. 식 (1)에서 보여 지듯이 온도 T성분만 조절하게 되면 증기압 P를 계산할 수 있어 가스농도를 계산 가능하다. 그림 3(a)의 3번에는 측정대상가스인 DMMP(Aldrich, 97%) 액체가 담겨져 있고, cooling bath로 정확하게 온도가 조절된 액체가 3번 saturator 주위를 통과함으로써



[그림 3] 측정 장치도 및 실제 사진
(a) 측정 장치도 (b) 실제 측정 장치 사진



[그림 4] DMMP의 구조

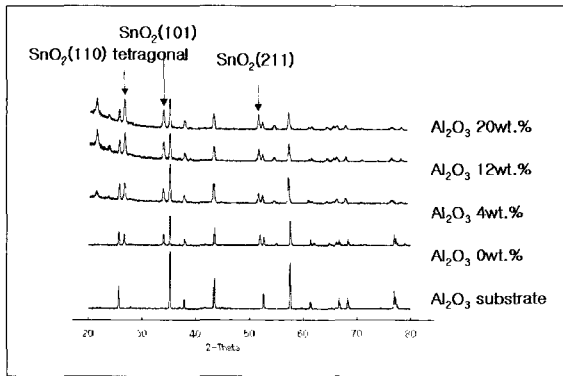
DMMP의 증기압이 결정되어진다. 즉 DMMP 가스가 방출되는 양을 2번 MFC를 통하여 조절하고, 희석가스(Air)를 1번 MFC로 조절함으로써 정확한 가스농도가 5번 챔버안으로 주입되게 된다. 주입된 가스의 농

도에 따른 변화분을 NI(National Instrument)사에서 구입한 data acquisition board(DAQ)를 이용하여 취득하고, LabVIEW(NI) 프로그램을 통하여 실시간 모니터링하였다^[5]. 사용되어진 DAQ는 16채널을 동시에 측정가능하고, 한 채널 당 12bit 해상도를 가지고 있으며 초당 샘플링수가 500,000개이다.

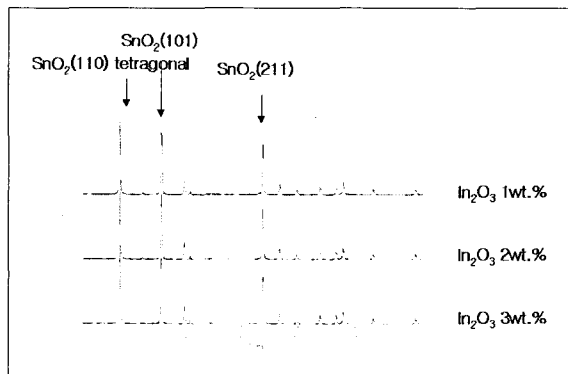
3. 결과 및 고찰

3.1 SnO₂ 분말의 특성

α -Al₂O₃의 함량에 따른 분말과 In₂O₃의 함량에 따



[그림 5] α -Al₂O₃ 첨가량에 따른 X선 회절 패턴



[그림 6] In₂O₃ 첨가량에 따른 X선 회절 패턴

른 분말의 XRD 회절패턴을 그림 5와 그림 6에 각각 나타내었다. α -Al₂O₃의 함량이 증가할수록 SnO₂ 피크가 증가하는 것을 알 수 있다. α -Al₂O₃와 In₂O₃ 첨가량에 따른 SnO₂ 입자크기를 Scherrer equation (식 2)으로 구해본 결과를 그림 7과 그림 8에 각각 나타내었다^[8].

사용되어진 Scherrer 식은 다음과 같다.

$$t (\text{\AA}) = 0.9 \frac{\lambda}{B \cos(\theta_B)} \quad \text{식 (2)}$$

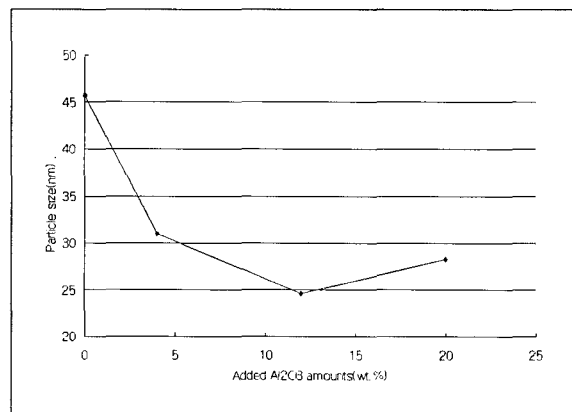
여기서,

t = Diameter of particle

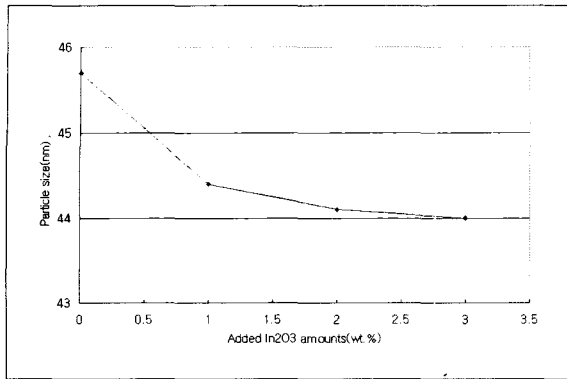
$\lambda = 1.54056 (\text{\AA})$

이다.

그림 7과 8에서 보듯이 α -Al₂O₃와 In₂O₃의 함량이 증가할수록 입자크기가 감소하는 경향을 보였다. 이는 소결과정에서 첨가된 분말들이 SnO₂의 입자성장을 억제하는 역할을 한다고 할 수 있다. 일반적으로 입자크기가 작아질수록 감도가 증가하는 것으로 알려져 있다^[7]. 이것은 입자크기가 작을수록 비표면적이 증가하여 측정가스와 결합할 수 있는 상태가 증가하기 때문



[그림 7] α -Al₂O₃ 첨가량에 따른 소자의 입자 크기



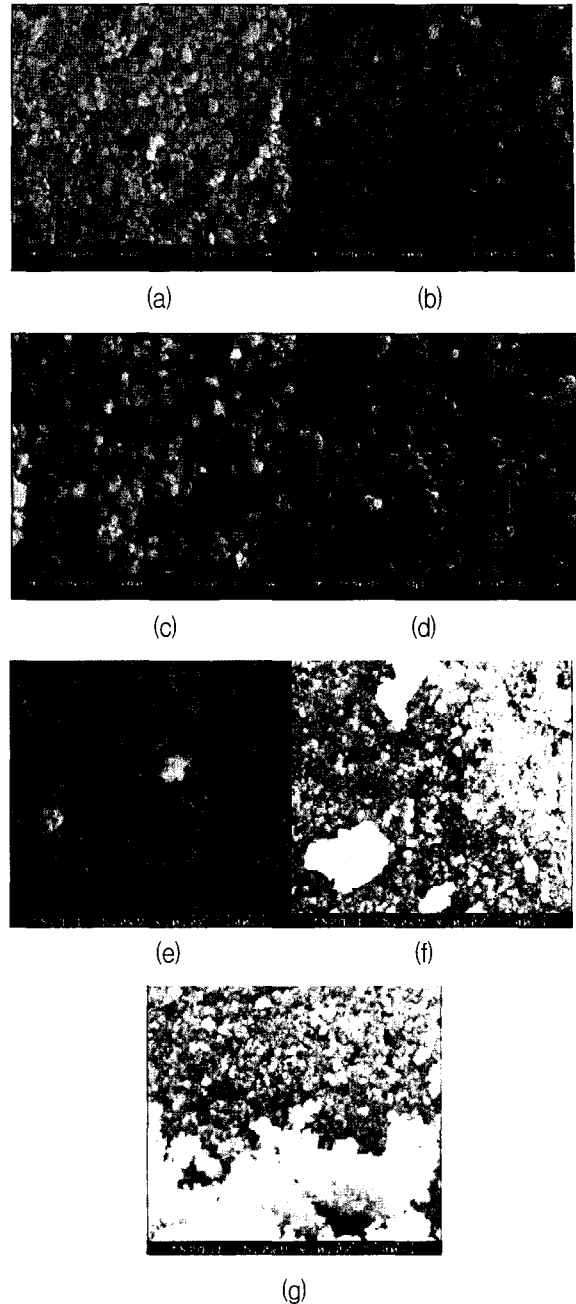
[그림 8] In₂O₃ 첨가량에 따른 소자의 입자 크기

이다. 그러나, 그림 12와 13에서 보듯이 DMMP 가스 측정에서는 α -Al₂O₃가 4wt.% 그리고, In₂O₃가 2wt.% 첨가된 감지막이 가장 좋은 감도를 보였고, 그 이후에는 감도가 감소하는 경향을 나타내었다. 분말의 입자크기는 첨가물질의 양이 증가할수록 작아지는 결과를 보였지만, 일정량 이상의 첨가는 도펀트(dopant)가 아닌 간섭제 역할을 하게 되어 오히려 전기전도도의 감소를 가져온 것으로 생각된다.

첨가된 물질의 함량에 따른 열처리 후의 SEM 사진을 그림 9에 보였다. 그림에서 α -Al₂O₃ 첨가의 경우(그림 9(a)-(d)) 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 커지는 것을 눈으로 확인할 수 있으나, In₂O₃의 경우(그림 9(e)-(g))는 거의 비슷함을 알 수 있다. 이는 Scherrer 식으로 구해본 입자의 크기와 동일한 결과를 보여준다.

3.2 동작온도에 대한 저항특성

반도체 센서의 경우, 대개 온도 증가에 대해 N자 형태의 저항특성을 나타낸다. 그리고, 측정 온도를 선정하는 데 있어 온도의 변화와 저항변화는 중요한 요소가 된다. 일반적으로, 온도 변화가 있음에도 불구하고, 저항변화가 적은 온도를 측정온도로 잡는다. 이는



[그림 9] SnO₂에 α -Al₂O₃와 In₂O₃ 첨가량에 따른 SEM 사진 (a) 열처리후 SnO₂ (b) α -Al₂O₃ 4wt.% 첨가 (c) 12wt.% 첨가 (d) 20wt.% 첨가 (e) In₂O₃ 1wt.% 첨가 (f) 2wt.% 첨가 (g) 3wt.% 첨가

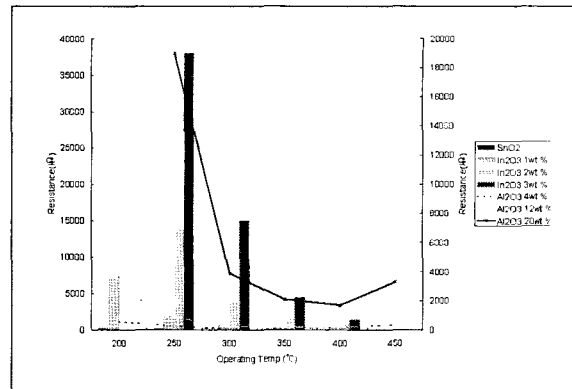
센서에 미치는 잡음, 특히 온도변화의 영향을 줄일 수 있기 때문이다. 제작된 소자의 동작온도에 대한 저항 특성을 그림 10에 나타내었다. 실선의 경우 좌측축의 숫자를, 네모상자의 경우 우측축의 숫자를 읽으면 된다. 일반적인 반도체형 저항특성을 나타내었으며, 대체적으로 300°C 이상의 동작온도에서는 저항변화가 크게 나타나지 않았다. 그것은 동작온도를 300°C 근처에서 선택함으로써 온도에 대한 잡음영향을 줄일 수 있음을 보여준다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 In_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 저항이 증가하였고, 동작온도가 증가할수록 저항은 감소하다가 400°C 이상에서는 일반적인 반도체의 온도·저항특성인 저항이 증가하는 현상을 나타내었다. In_2O_3 의 경우, 3wt.% 첨가한 소자는 동작온도 200°C에서 40M Ω 이상이 될 정도로 저항이 높아 일반의 저항계로서는 측정이 불가능하였다. 각 동작온도에서의 초기저항(R_a)은 온도가 상승함에 따라 감소하였는데 이것은 저온 영역에서 흡착되었던 산소들이 온도 상승으로 인해 탈착되면서 전자의 농도가 증가함에 따른 것이다.

3.3 가스 감응특성

DAQ board를 통하여 감응물질에 대한 DMMP 가스 반응곡선의 형태를 그림 11에 보였다. 그림 11의 1번은 SnO_2 에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 4wt.% 혼합한 물질의 반응곡선이며, 2번은 SnO_2 에 In_2O_3 를 2wt.% 혼합한 물질의 반응곡선이다. 측정시 저항값 저장은 초당 10 샘플이었다.

두 곡선 모두 동작온도 300°C, DMMP 0.5ppm을 2번 주입했을 때의 반응곡선이다. 전체 그림에서 보듯이 재현성이 매우 뛰어나, 전영역을 기준으로 표준편차는 $\pm 3\%$ 이내였다.

사용되어진 감도식은 식 (3)에 나타내었다.



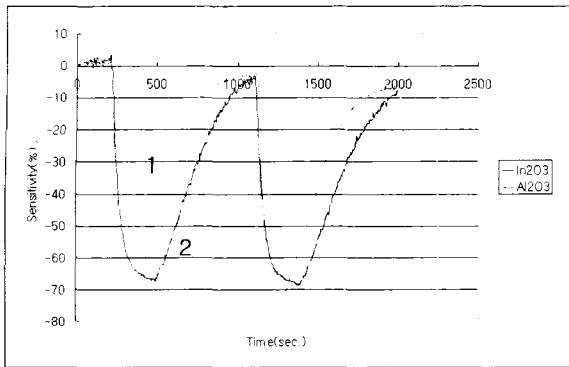
[그림 10] 동작온도에 대한 저항특성

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100 (\%) \quad \text{식 (3)}$$

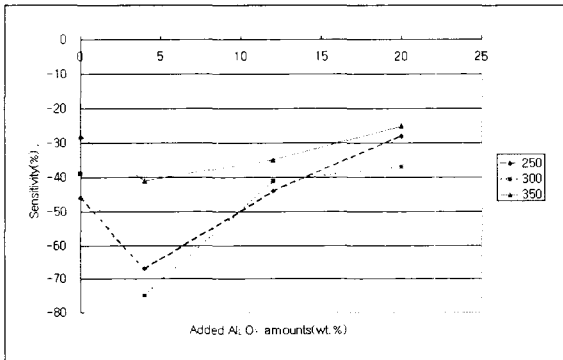
여기서, R_g 는 가스가 존재할 때의 감지막의 저항값이며, R_a 는 공기중에서의 감지막의 저항을 의미한다. 즉 음의 값을 나타내는 것은 가스가 존재할 때의 저항이 공기중에서의 저항보다 감소함을 나타낸다.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 In_2O_3 함량에 따른 동작온도별 감도변화 그래프를 그림 12와 그림 13에 각각 나타내었다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우, 4wt.% 첨가시 그리고 동작온도가 300°C일 때 가장 좋은 감도를 보였고, In_2O_3 의 경우, 2wt.% 첨가시 그리고 동작온도가 350°C일 때 가장 좋은 감도를 보였다. 그림 12와 그림 13은 모두 DMMP 0.5ppm에서 측정된 데이터이다. 위 결과에서 알 수 있듯이 히팅소모 전력면에서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 SnO_2 가 In_2O_3 를 첨가한 SnO_2 보다 동작온도가 낮으므로 좋은 특성을 나타내었고, 감도면에서는 In_2O_3 를 첨가한 SnO_2 가 더 좋은 결과를 나타내었다.

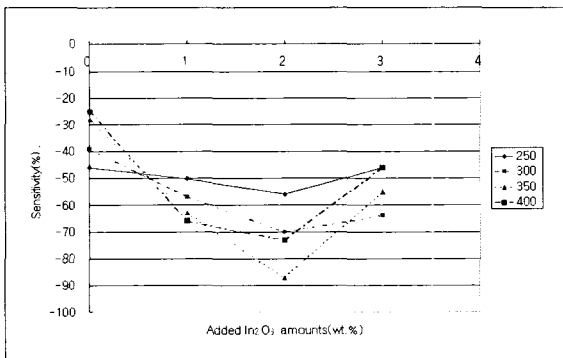
DMMP 가스의 농도변화에 따른 소자의 감도변화를 그림 14에 나타내었다. 사용한 소자는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 4wt.% 첨가된 센서이다. 0.15ppm에서도 30% 이상의 감도를 보이는 것으로 보아 더 낮은 농도에서도 측정



[그림 11] 첨가물질에 따른 실제 LabVIEW에서 측정된 가스 반응곡선
1. α - Al_2O_3 4wt.%첨가 2. In_2O_3 2wt.%첨가



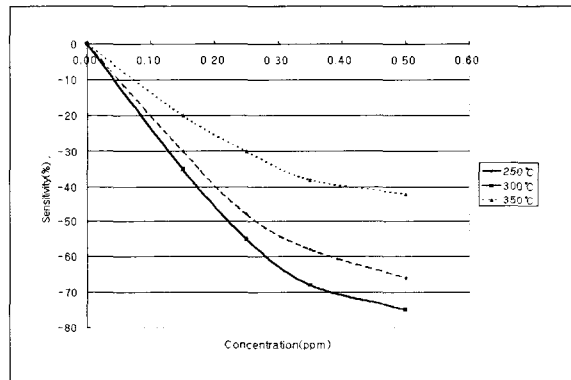
[그림 12] α - Al_2O_3 함량에 대한 동작온도별 측정가스 감도



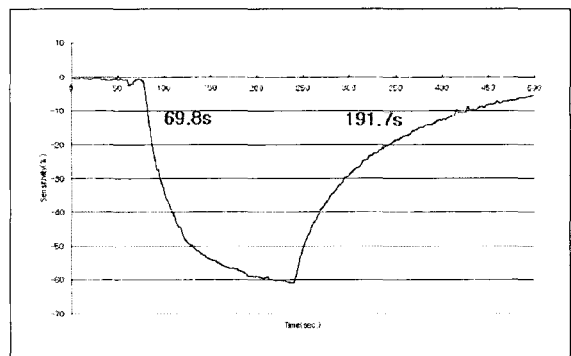
[그림 13] In_2O_3 함량에 대한 동작온도별 측정가스 감도

이 가능하리라 생각된다. 그리고, 0.3ppm 이상부터는 서서히 포화현상을 보였다.

Flow 형태로 가스감응특성을 측정할 경우 챔버에 가스가 채워지는 시간이 매우 길어 반응시간을 측정하기가 상당히 어렵다. 반응시간을 측정하기 위해 챔버에 유입되는 가스관에 바로 반응할 수 있도록 소자를 배치하여 반응시간을 측정해 본 결과를 그림 15에 나타내었다. 반응시간은 반응포화치의 10%에서 90%까지 걸리는 시간으로 정의된다^[8]. 회복시간은 반응시간의 역으로 정의된다. 그림 15에서 보듯이 반응시간은 약 1분이었고, 회복시간은 약 3분이었다. 앞에서 예상한 반응시간, 회복시간과 일치하는 결과이었다.



[그림 14] α - Al_2O_3 에 대한 농도변화에 따른 감도변화



[그림 15] 반응시간 및 회복시간 측정그래프

4. 결 론

산화주석(SnO₂)을 모물질로 α -Al₂O₃ 0~20wt.% 그리고 In₂O₃ 0~3wt.%를 첨가한 DMMP 검출용 SnO₂가스 센서를 제작하고 그 특성을 조사하였다. 후막의 물질특성분석은 XRD와 SEM을 통하여 분석하였다. 연구 결과, DMMP 0.5ppm, 동작온도 300°C에서 Al₂O₃ 4wt.% 첨가시 75%, In₂O₃ 2wt.% 첨가시 87%의 좋은 감도를 보였다. 반응시간과 회복시간은 각각 1분, 3분이었으며, 재현성은 full scale에서 $\pm 3\%$ 이내로 뛰어난 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국책연구개발사업(생화학테러 대비기술개발사업)과 국가지정연구실 사업비에 의해서 연구되었음.

참 고 문 헌

[1] 이종철, "화학탄 및 화학작용제 폐기처리 기술(I)", J. Korea Solid Wastes Eng. Soc., vol.16, no.3, pp.205~216, 1999.
 [2] S. W. Oh, Y. H. Kim, etc., "Sensing

behaviour of semiconducting metal oxides for the detection of organophosphorous compounds", Sensors and Actuators B, vol.13 ~14, pp.400~403, 1993.

[3] Alan R. Hopkins and Mathan S. Lewis, "Detection and classification characteristics of arrays of carbon black/organic polymer composite chemiresistive vapor detectors for the nerve agent simulants DMMP and DIMP", Analytical Chemistry, 73, pp.884~892, 2001.
 [4] NIST chemistry webBook, "NIST Standard Reference Database Number 69", 2003.
 [5] 곽두영, "LabVIEW™ 컴퓨터 기반의 제어와 계측 Solution", Ohm사, 2002.
 [6] Ming-Sheng Zhang, Jizn Yu, "Micro structures and photoluminescence of barium titanate nanocrystals synthesized by the hydrothermal process", J. of Materials Processing Technology 137, pp.78~81, 2003.
 [7] Noboru Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators B, vol.5, pp.7~19, 1991.
 [8] 名眞英司, "센서의 활용", 도서출판 세화, pp.78~80, 2001.