

## 산화주석 기반의 아세토니트릴 검지용 박막형 가스센서

최낙진 · 반태현\* · 곽준혁 · 임연태 · 주병수 · 김재창\*\* · 허중수\*\*\* · 이덕동†

### Thin Film Gas Sensors Based on Tin Oxide for Acetonitrile

Nak-Jin Choi, Tae-Hyun Ban\*, Jun-Hyuk Kwak, Yeon-Tae Lim, Byung-Su Joo,  
Jae-Chang Kim\*\*, Jeung-Soo Huh\*\*\*, and Duk-Dong Lee†

#### Abstract

Thin film gas sensor based on tin oxide was fabricated and its characteristics were examined. Target gas is acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) that is simulant gas of blood agent gas. Sensing materials are  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{Pt}$ , and  $(\text{Sn}/\text{Pt})$ oxidation with thickness from 1000 Å to 3000 Å. Sensor was consisted of sensing electrode with interdigit (IDT) type in front side and a heater in back side. Its dimension was  $7 \times 10 \times 0.6 \text{ mm}^3$ . Fabricated sensor was measured as flow type and monitored real time using PC. The optimal sensing material for  $\text{CH}_3\text{CN}$  was  $\{\text{Sn}(3000 \text{ Å})/\text{Pt}(30 \text{ Å})\}$ oxidation and its sensitivity and operating temperature were 30%, 300°C in  $\text{CH}_3\text{CN}$  3 ppm.

**Key Words** :  $\text{SnO}_2$ , thin film,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , blood agent gas

## 1. 서 론

9. 11 테러사건 이후 세계는 그 발생 장소와 시간을 예측할 수 없는 테러 공포에서 벗어나기 위해 지대한 관심을 갖고 대책 마련에 부심하고 있다. 특히 가공할 만한 생화학무기의 사용이 현실적인 문제로 다가오고 있으며 그로 인한 대량살상은 인류의 생존을 위협하는 재난을 불러일으킬 것으로 예상되고 있다. 따라서 생화학 테러에 대비할 수 있는 기술을 개발하는 일은 인류생존의 차원에서 절실히 필요한 과제이다. 화학작용제는 단시간에 불특정 다수인에게 치명상을 입히는 맹독성 가스이며 크게 신경, 수포, 질식 그리고 혈액 작용제, 4가지로 나누어진다<sup>[1]</sup>. 화학작용제는 매우 적은 양(mg level)으로도 많은 인명을 살상할 수 있다. 즉 저농도에서도 높은 감도를 나타내는 반도체식 가스센서를 사용하여 초기에 감지함으로써 인명피해를 최소한으로 줄일 수 있을 것이라 생각된다. 반도체

체식 센서는 감지막의 두께에 따라 후막과 박막으로 나누어지는데, 일반적으로 후막은 저농도에서 높은 감도를 나타낸다<sup>[2,3]</sup>. 하지만 안정성의 부족이라는 관점에서 여전히 풀어야 할 문제로 남아있다. 박막은 감도면에서는 후막에 비해 낮으나 안정성과 재현성에서 매우 뛰어난 성능을 보이고 있다<sup>[2]</sup>. 본 연구에서는 화학작용제 중 혈액작용제인 HCN의 모의작용제 acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )을 검출할 수 있는 가스센서를 산화주석을 기반으로 박막으로 제작하고, 물질의 특성을 분석하였으며, 각각의 모의작용제에 대한 가스 반응특성을 조사하였다<sup>[4,5]</sup>.

#### 1.1. 화학작용제의 위험성

화학작용제의 유해성을 보기 위해 지구상에서 가장 위험한 물질로 구분되고 있는 핵무기와 화학무기를 비교한 데이터를 표 1에 나타내었다. 직접효과 범위면에서 거의 비슷한 범위를 가지며, 인원피해에서도 핵무기에 못지 않은 살상력을 가진다. 특히, 생산비면에서 핵무기에 비해 거의 100분의 1로서 매우 저가로 생산이 가능하며, 검출도 매우 복잡한 것으로 나타났다. 이는 화학무기에 대비할 수 있는 기술의 개발이 시급함을 암시하고 있다.

경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic and Electrical Engineering)  
\*경북대학교 센서공학과(Department of Sensor)

\*\*경북대학교 화학공학과(Department Chemical Engineering)

\*\*\*경북대학교 금속공학과(Department Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University)

†Corresponding author: ddlee@ee.knu.ac.kr

(Received : December 18, 2003, Accepted : March 16, 2004)

표 1. 화학무기와 핵무기의 비교

Table 1. The comparison of chemical weapon and nuclear weapon

구분	핵무기	화학무기
직접효과범위(km <sup>2</sup> )	190 - 260	260
잔존효과	6개월간	3 - 36시간
인원피해	98% 치사	30% 사상
직접효과 발휘기간	수초	7초 - 30분
생산비(\$/ton)	1,000,000	10,000
검출확인	간단	복잡

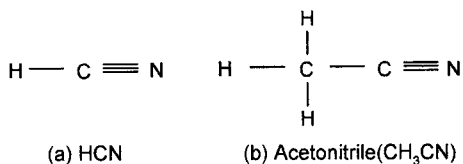


그림 1. HCN과 acetonitrile의 구조

Fig. 1. The structure of HCN and acetonitrile.

표 2. HCN의 유해성

Table 2. Toxicity of HCN

작용제	독성LC50(mg/m <sup>3</sup> )	독성LD50(mg/kg)
HCN	2400	1

### 1.2. 혈액작용제 HCN과 유사작용제 CH<sub>3</sub>CN

혈액작용제인 HCN과 유사작용제로 사용되는 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN)의 구조를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 보듯이 두 물질의 구조가 매우 흡사한 것을 알 수 있다. 유사가스는 가스와 반응하는 작용기와 물질 특성이 비슷한 물질을 주로 사용한다. 실제 혈액작용제로 사용되는 HCN의 유독성에 대한 데이터를 표 2에 나타내었다<sup>[6]</sup>. 표 2에서, LC50이라 함은 전체 집단의 50%가 사망하는 약물의 농도를 의미하고, LD50이라 함은 전체 집단의 50%가 사망하는 약물의 양을 의미한다. 즉 1 kg 중에 약 1 mg만 포함되어 있어도, 50%의 사망자가 나타난다는 것을 의미한다. 하지만, 아세토니트릴은 TLV가 40 ppm으로서 HCN에 비해서는 유해성이 떨어지는 물질이다<sup>[7]</sup>.

## 2. 실험

### 2.1. 가스 감지소자의 제작

가스 감지박막 제조 공정을 그림 2에 나타내었다. 감지막 전극용 Pt는 DC sputter를 이용하여 1000 Å의 두께로 알루미늄 기판의 앞면에 증착하고, 히터용 전극은 Pt paste를 이용하여 screen법으로 제조하였다.

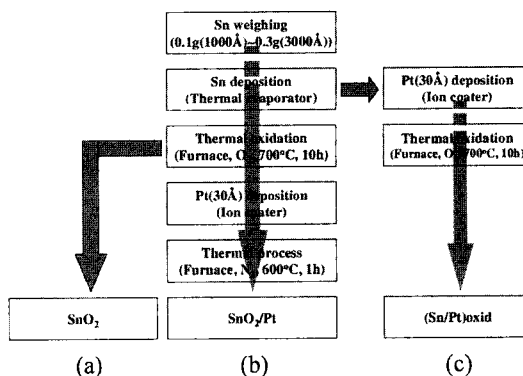


그림 2. 소자제작 순서도

Fig. 2. Fabrication process of sensor.

그 후 Pt의 경화를 위해서 850°C에서 10분간 열처리 하였다.

감지물질은 그림 2에서처럼 3가지로 나누었다. 3가지 모두 Sn의 두께에 따른 막의 성질 및 가스 감응특성을 측정하기 위해 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 Sn을 0.1~0.3 g(1000~3000 Å) 증착하였다. 먼저 그림 2(a)의 경우, 증착한 Sn을 전기로에서 700°C, 10시간 동안 산소분위기로 열처리하여 순수 SnO<sub>2</sub> 감지물질을 제조하였다. 그림 2(b)의 경우, 2(a)의 방법으로 SnO<sub>2</sub>를 제조한 후 Pt의 촉매영향을 보기 위해 ion coater를 이용하여 Pt를 30 Å 증착한 후 질소분위에서 1시간 동안 600°C로 열처리하였다. 그림 2(c)의 경우 Sn 열산화 전에 Pt를 ion coater를 이용하여 30 Å 증착한 후 열처리함으로써 열산화시 Sn의 입자성장을 억제함으로써 더욱 세밀한 입자를 얻기 위하여 수행되어졌다<sup>[8]</sup>.

제작된 소자의 사진을 그림 3에 나타내었다. 감지막이 올라갈 전면은 interdigit(IDT)구조를 가진 전극을 그림 3(a)와 같이 구성하고, 히터부분이 올라갈 후면은

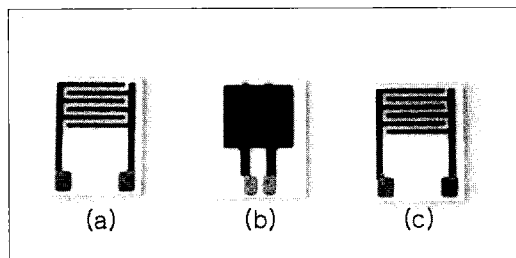


그림 3. 완성된 소자 사진; (a) 감지전극사진(전면), (b) 히터사진(후면), (c) 감지 박막이 형성된 사진

Fig. 3. Photographs of sensor; (a) sensing electrode(front side), (b) heater(back side), and (c) screened sensor.

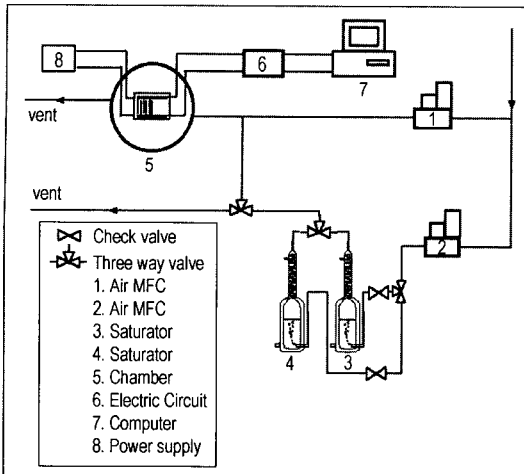


그림 4. 측정 장치도  
 Fig. 4. Measurement apparatus.

전체저항이 10 Ω이 되도록 그림 3(b)와 같이 전극을 구성하였다. 그림 3(c)는 박막이 증착되어진 사진이다. 제작된 소자는 3일간, 400°C에서 안정화 시간을 거친 후 측정되어졌다. 완성된 소자의 전체 크기는 7×10×0.6 mm<sup>3</sup>이었으며, 감지막 크기는 6×4 mm<sup>2</sup>이었다.

## 2.2. 실험장치 및 측정 방법

실험에 사용되어진 측정 장치도를 그림 4에 나타내었다. 측정대상가스는 혈액가스의 유사가스인 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN)을 사용하였다<sup>[5]</sup>. CH<sub>3</sub>CN은 분자량이 41.05이며, CAS registry number가 75-05-8인 상온에서 액체인 물질이다<sup>[6]</sup>. 아세토니트릴과 SnO<sub>2</sub> 표면과의 반응은 다음 식으로 주어진다<sup>[4]</sup>.



액체상태로 존재하는 아세토니트릴의 수증기압은 식 (2)를 이용하여 계산할 수 있다<sup>[6]</sup>. 실제 방출되는 측정 가스량과 1번 질량유량계(mass flow controller, MFC)를 통하여 나오는 건조공기(dry air)량을 합한 전체 유량을 1000 sccm/min으로 맞추어서 챔버에 주입되는 측정 가스의 농도를 조절하였다.

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{(T+C)} \quad (2)$$

여기서,  $P(\text{bar})$ 는 수증기압을 의미하고, 상수  $A$ ,  $B$ ,  $C$ 는 각각 5.93296, 2345.829, 43.815이며,  $T(K)$ 는 온도를 의미한다. 식 (2)에서 보여지듯이 온도  $T$  성분만 조절하게 되면 수증기압  $P$ 를 계산할 수 있어 가스농도를

조절 가능하다. 그림 4의 3번에는 측정대상가스인 아세토니트릴(Aldrich, 99.8%) 액체가 담겨져 있고, cooling bath로 정확하게 온도가 조절된 액체가 3번 saturator 주위를 통과함으로써 각 대상가스의 수증기압이 결정되어진다. 즉 측정 가스가 방출되는 양을 2번 MFC를 통하여 조절하고, 기준가스(Air)를 1번 MFC로 조절함으로써 정확한 가스농도가 5번 챔버안으로 주입되게 된다. 주입된 가스의 농도에 따른 변화분을 NI사에서 구입한 data aquisition board(DAQ)를 이용하여 취득하고, LabVIEW 프로그램을 통하여 실시간 모니터링하였다<sup>[9]</sup>. 사용되어진 DAQ는 16채널을 동시에 측정가능하고, 한 채널 당 12 bit 해상도를 가지고 있다<sup>[9]</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 감지물질 특성

제조된 감지박막의 표면형상과 두께를 알아보기 위해서 SEM을 이용하여 분석하였다. Sn 0.1 g 증착한 SEM 사진을 그림 5에 보였다. 그림 5(a)와 (c) 사진은 열처리전 Sn의 수평, 수직사진이고, 그림 5(b)와 (d) 사진은 열처리후의 SnO<sub>2</sub>의 수평, 수직사진이다. 약 1000 Å 정도의 Sn이 증착된 것을 눈으로 확인할 수 있으며,

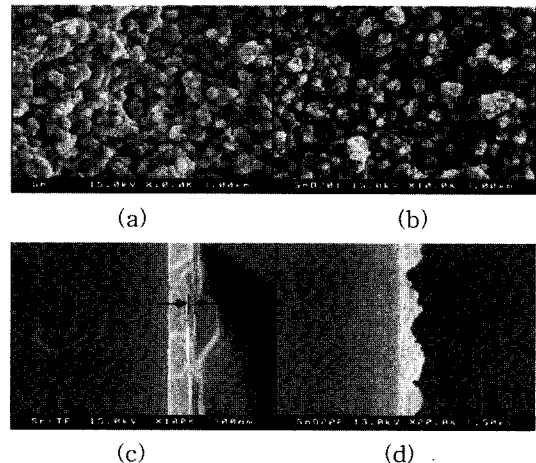


그림 5. SnO<sub>2</sub> 박막 SEM 사진; (a) 열처리전 Sn 수평도, (b) 열처리후 수평도, (c) 열처리전 Sn 수직도, (d) 열처리후 수직도

Fig. 5. SEM photograph of SnO<sub>2</sub> thin film; (a) horizontal view of as-deposited sample, (b) horizontal view of thermally oxidized sample, (c) vertical view of as-deposited sample, and (d) vertical view of thermally oxidized sample.

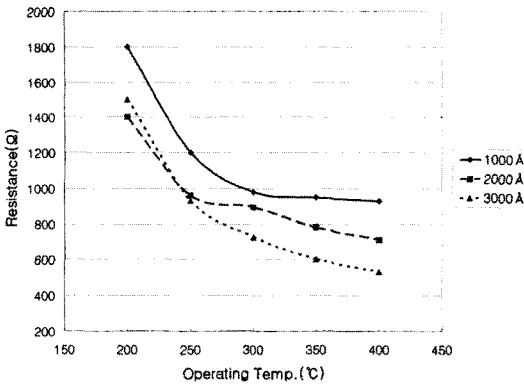


그림 6. 감지막 두께별 온도 대 저항 곡선  
Fig. 6. Resistance vs. operating temperature at various sensing film thickness.

그림 5(d)에서 열처리 전에 평평하게 올라간 Sn이 SnO<sub>2</sub>가 되면서 덩어리(agglomeration)가 되어 봉우리를 형성하는 것을 볼 수가 있다.

3.2. 제작된 감지물질의 온도 대 저항특성

반도체 센서의 경우, 대개 온도 증가에 대해 N자 형태의 저항특성을 나타낸다. 그리고, 측정 온도를 선정하는 데 있어 온도의 변화에 대한 저항변화는 중요한 요소가 된다. 일반적으로, 온도 변화가 있음에도 불구하고, 저항변화가 적은 온도를 측정온도로 선택한다. 이는 센서에 미치는 잡음, 특히 온도변화의 영향을 줄일 수 있기 때문이다. 제작된 소자의 동작온도에 대한 저항특성을 그림 6에 나타내었다. 대체적으로 250°C 이상의 동작온도에서는 저항변화가 그리 크게 나타나지 않았다. 그래서, 측정온도를 250~350°C로 결정하였다.

3.3. 가스 감응특성

제작된 센서의 가스에 대한 반응성을 측정하였다. 측정은 감지물질(SnO<sub>2</sub>)의 두께별 1000~3000 Å, 측정 온도별 250~350°C, 아세토니트릴의 농도별 0~10 ppm, 그리고 타가스에 대한 반응이 수행되어졌다.

먼저, 감지물질의 두께 1000~3000 Å에 대한 영향을 측정해 보았다. 결과는 그림 7에 나타내었다. 측정 당시, 아세토니트릴 농도는 3 ppm이고, 측정온도는 300 °C이었다. 사용되어진 감도식은 식 (3)에 나타내었다. 감도가 음수라 흡은 가스 반응시 저항이 감소한다는 것을 의미한다.

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

두께 3000 Å의 감지물질이 대체로 좋은 특성을 보였으며, 물질별로는 Sn과 Pt를 차례로 도포하고 열산화시킨 (Sn/Pt)oxidation가 가장 좋은 특성을 보였다. 아세토니트릴에 대해서 Pt 촉매가 감도에 영향을 준 것을 알 수 있다. 두께별 감도를 측정한 결과 3000 Å이 최적의 감지막 두께임을 알 수 있었다.

측정온도에 따른 감도특성은 그림 8에 나타내었다. 이는 아세토니트릴 농도 3 ppm, 감지막 두께 3000 Å일 때이다. 그림에서 보듯이 동작온도가 300°C일 때가 250°C, 350°C의 감도보다 뛰어난 것을 알 수 있다. 측정 온도가 높아지면 대부분의 감지막에서 가스의 흡착과 탈착이 빨라진다. 즉 300°C 이상에서는 흡착보다 탈착이 더 빨리 이루어짐으로써 감도가 감소하는 것으로 생각된다. 그림 7과 8을 종합하여 볼 때 (Sn/Pt)oxidation 감지막이 좋은 특성을 보였다.

감지막 두께를 3000 Å으로 고정하고, 아세토니트릴의 농도에 따른 감도그래프를 그림 9에 나타내었다. 감

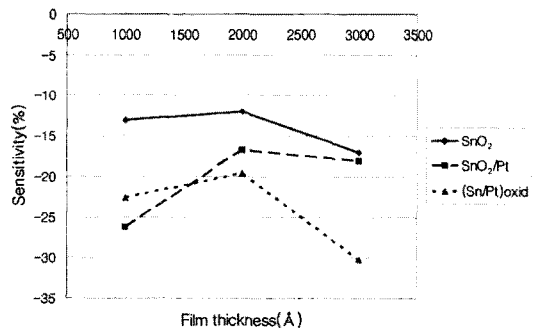


그림 7. 감지물질의 두께에 따른 감도(CH<sub>3</sub>CN : 3 ppm, 동작온도 300°C)

Fig. 7. Sensitivity as a function of sensing film thickness (CH<sub>3</sub>CN : 3 ppm, Operating temp. : 300°C).

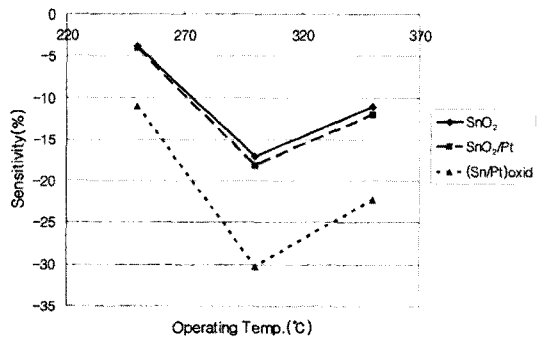


그림 8. 동작온도에 따른 감도(CH<sub>3</sub>CN : 3 ppm, 감지막 두께 : 3000 Å)

Fig. 8. Sensitivity as a function of operating temperature (CH<sub>3</sub>CN : 3 ppm, Thickness : 3000 Å).

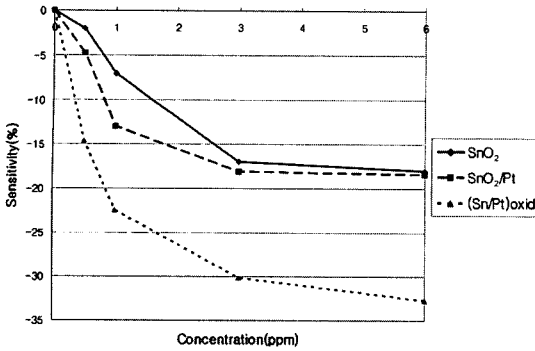


그림 9. 아세토니트릴 농도에 따른 감도  
Fig. 9. Sensitivity as a function of CH<sub>3</sub>CN concentration.

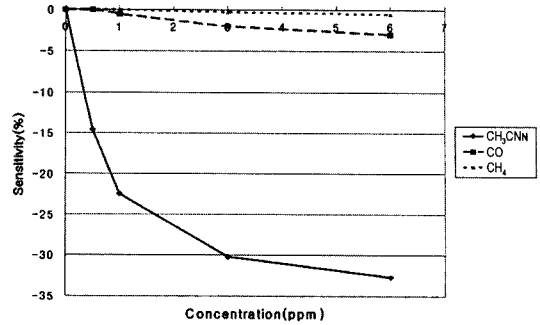


그림 11. 아세토니트릴과 타가스에 대한 감도 비교  
Fig. 11. Sensitivity as a function of CH<sub>3</sub>CN and other gases.

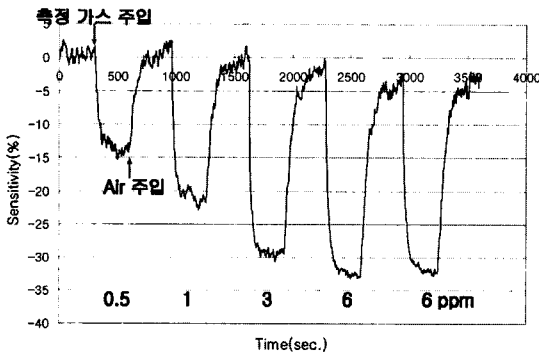


그림 10. 아세토 니트릴 농도에 대한 실제 반응곡선  
Fig. 10. Sensitive response of the sensor upon exposure to various CH<sub>3</sub>CN concentrations.

도가 농도 3 ppm 이하에서는 거의 직선적으로 변화하다가 3 ppm 이상에서는 포화되는 곡선을 그렸다. 이는 3 ppm 이하인 저농도에서의 측정이 가능하다는 것을 암시한다.

아세토니트릴에 대한 농도별 감응곡선을 그림 10에 나타내었다. 감지물질은 {Sn(3000 Å)/Pt(30 Å) oxidation}이었고, 동작온도는 300°C였다. 아세토니트릴 농도 0.5, 1, 3, 6, 6 ppm을 차례로 주입하였다. 6 ppm을 두 번 인가한 것은 재현성을 보기 위함이었다. 그림에서 보듯이 재현성이 매우 뛰어났으며, 전영역을 기준으로 ±3% 이내였다. 상품으로 시판되는 센서의 경우 감도보다는 안정성과 재현성을 우선시 하는 것으로 미루어 제작한 감지물질은 충분히 응용가능하리라 생각된다.

Flow 형태로 가스감응특성을 측정할 경우 챔버에 가스가 채워지는 시간이 매우 길어 반응시간을 정확하게 측정하기가 매우 힘이 든다. 보통의 경우 반응시간은 반응포화치의 10%에서 90%까지 걸리는 시간으로 정의되며, 회복시간은 반응시간의 역으로 정의된다<sup>[10]</sup>. 그림 10의 3 ppm 반응시의 곡선을 이용하여 반응시간

과 회복시간을 구해본 결과, 반응시간은 40초였고, 회복시간은 약 160초였다. 측정 챔버가 500 cc이고, 주입되는 가스의 총량이 1000 cc/min임을 감안하면, 가스가 확산하여 챔버가 완전히 채워지는 데 걸리는 시간이 약 30초 정도이므로, 실제 반응시간은 40초보다 매우 짧아진다고 할 수 있다.

타가스에 대한 반응을 그림 11에 나타내었다. 일산화탄소나 메탄에 비해 10이상의 선택도를 보이는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

산화주석을 기반으로 CH<sub>3</sub>CN 가스 센서를 박막으로 제작한 후, 각각의 유사가스 감응특성을 분석하였다. Sn의 두께는 1000~3000 Å으로 조절하였고, 촉매로는 Pt를 사용하였다. 동작온도는 250~350°C로 조절하여 최적의 동작온도를 구하였다.

(Sn/Pt)oxidation를 3000 Å 증착한 센서를 300°C 동작온도로 측정했을 때가 아세토니트릴 3 ppm에서 30%로 가장 높은 감도를 보였다. 반응시간과 회복시간은 각각 40초, 160초이었으며, 재현성은 full scale에서 ±3% 이내로 뛰어난 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 국책연구개발사업(생화학 테러대비 기술개발사업)과 국가지정연구실 사업비에 의해서 연구되었음.

#### 참고 문헌

[1] 이종철, “화학탄 및 화학작용제 폐기처리 기술(I)”,

*J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, vol. 16, no. 3, pp. 205-216, 1999.

[2] 김상연, 송준태, “박막형 SnO<sub>2</sub> 가스 센서의 특성에 관한 연구”, *전기전자재료학회논문지*, 제8권, 제3호, pp. 278, 1995.

[3] 신성호, 김현후, “산화물 Target의 RF 마그네트론 스파터링에 의한 비손상 SnO<sub>2</sub> 박막의 제조”, *전기전자재료학회논문지*, 제9권, 제5호, pp. 490, 1996.

[4] 박효덕, “CH<sub>3</sub>CN 가스 감지소자의 제조 및 그 특성”, *박사학위 논문*, pp. 8-17, 1992.

[5] 박명규, 류삼곤, 박현배, 이해완, 이규원, “평판형 DBD 반응기에서의 CH<sub>3</sub>CN의 분해 모델링”, *군사과학기술학회 종합학술대회논문집*, pp. 819, 2003.

[6] Timothy C. Marrs, “Chemical warfare agents”, John Wiley & Sons, pp. 204, 1996.

[7] NIST chemistry webBook, “NIST Standard Reference Database Number 69”, 2003.

[8] C. H. Shim, etc., “Gas sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thin film fabricated by thermal oxidation of a Sn/Pt double layer”, *Sensors and Actuators B*, vol. 81, pp. 176-181, 2002.

[9] 광두영, “LabVIEW™ 컴퓨터 기반의 제어와 계측 Solution”, Ohm사, 2002.

[10] 名眞英司, “센서의 활용”, 도서출판 세화, pp. 78-80, 2001.

**최 낙 진**

- 『센서학회지 제11권 제5호』 p. 30 사진 참조
- 1998년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)
- 2002년 경북대학교 전자공학과 박사과정(박사수료)
- 주관심분야 : 전자후각센서 시스템 설계 및 제작, 산화주석 가스센서 어레이



**반 태 현**

- 1973년 7월 23일생
- 현 경북대학교 센서공학과 석사과정
- 주관심분야 : 전자후각센서 시스템 설계 및 제작, 산화주석 박막 가스센서

**곽 준 혁**

- 1979년 9월 1일생
- 현 경북대학교 전자공학과 석사과정
- 주관심분야 : 산화주석 후막 가스센서 어레이 설계 및 제작



**임 연 태**

- 1978년 4월 20일생
- 현 경북대학교 전자공학과 석사과정
- 주관심분야 : 산화주석 후막 가스센서 어레이 설계 및 제작



**주 병 수**

- 『센서학회지 제11권 제5호』 p. 30 사진 참조
- 2000년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)
- 2003년 경북대학교 전자공학과 박사과정(박사수료)
- 주관심분야 : SAW 센서 설계 및 제작

**김 재 창**

- 1988년 한국과학기술원 공학박사학위
- 현 경북대학교 화학공학과 교수
- 주관심분야 : 환경 촉매 및 가스센서

**허 중 수**

- 『센서학회지 제11권 제5호』 p. 30 사진 참조
- 1994년 미국 MIT 공학박사학위
- 현 경북대학교 금속공학과 교수
- 주관심분야 : 환경가스센서, 전자재료 및 부품

**이 덕 동**

- 『센서학회지 제11권 제5호』 p. 30 사진 참조
- 연세대학교 전자공학과 공학박사학위
- 미국 Stanford 대 및 Cornell 대 전기전자공학과 교환교수
- 현 경북대학교 전자전기공학부 교수
- 주관심분야 : 환경가스센서, 전자후각센서