

SnO₂ 센서의 ZnO 첨가량에 따른 di(propylene glycol) methylether (DPGME)에 대한 반응 특성

차진영 · 백원우 · 윤기열 · 이상태 · 최낙진* · 이덕동* · 허중수[†]

경북대학교 금속공학과
*경북대학교 전기전자공학부

Di(propylene glycol) Methylether (DPGME) Sensing Characteristics of SnO₂-ZnO Sensor

G. Y. Cha, W. W. Baek, K. Y. Yun, S. T. Lee, N. J. Choi*, D. D. Lee* and J. S. Huh[†]

Department of Materials Science and Metallurgy Kyungpook National University, Daegu
*School of Electronic and Electrical Engineering Kyungpook National University, Daegu

(2003년 10월 8일 받음, 2004년 3월 15일 최종수정본 받음)

Abstract Respectively the powder made of ZnO added SnO₂ was prepared by coprecipitation method and the thick film gas sensor was fabricated by screen-printing technique. The morphology and phase of the powder and film was investigated by SEM and XRD. The specific area of the particle was linearly increased with ZnO contents. Target gas was di(propylene glycol) methylether (CH₃(OC₃H₆)₂OH, DPGME), which is simulant gas of blister gas. The gas sensing characteristics for DPGME were examined with flow type measurement system and the concentrations of target gas were controlled from 500 ppb to 1500 ppb. ZnO (2 wt%) added SnO₂ showed maximum sensitivity to DPGME at 300°C.

Key words SnO₂-ZnO, DPGME, nanocrystalline, gas sensor

1. 서 론

반도체식 가스센서는 반도체 성질을 가진 산화물을 이용하여 산화물 표면에서 일어나는 각종가스의 흡착 및 탈착에 의한 산화물 표면의 전기전도도 변화를 이용하고 있다.¹⁾ 반도체식 가스센서의 모물질로는 SnO₂, ZnO, In₂O₃, Fe₂O₃ 등의 금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 이들중 SnO₂는 독성 및 폭발성 가스에 대한 감도가 높고 다양한 첨가제의 적용으로 특정 가스에 대한 선택성을 높힐 수 있는 장점을 갖고 있어 이를 이용한 소자에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.²⁾ 그러나 아직도 선택성과 장기 안정도 등에 개선되어야 할 점이 남아있기 때문에 복합 산화물을 이용하여 이를 개선하고자 연구가 진행되고,^{3,4)} 특히 SnO₂-ZnO계 센서는 다공성 물질로 제조가 용이하고 CO, H₂, C₂H₅OH 등에 선택적 반응성을 갖는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁸⁾

최근 9.11 테러 및 미국과 이라크 전쟁 발발 이후로 생화학 테러에 대한 관심이 증대되고 있어 생화학 테러 대비 기술이 절실히 요구되어 지고 있다. 이에 본 연구에서는 SnO₂를 모물질로하여 ZnO첨가한 센서를 제조하여 생화학 작용제에 대한 가스 반응 특성을 조사하였

다. 화학 작용제는 질식, 신경, 수포, 혈액 4가지 작용제로 나뉘지는데 그중 가장 치명적인 작용제로 알려져 있는 수포작용제 Nitrogen mustard⁹⁾의 모의 작용제인 di(propylene glycol) methyl ether (CH₃(OC₃H₆)₂OH, DPGME)에 대한 반응 특성을 동작온도별로 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 모물질의 제조

공침법으로 SnO₂-ZnO 복합 산화물을 합성하기 위해 출발 원료로 Tin chloride (SnCl₄ · H₂O, 99.9%)와 Zinc acetate dihydrate ((CH₃CO₂)₂Zn · 2H₂O, 99.9%)를 이용하였다. 수용성 염인 Tin chloride에 탈이온수를 이용하여 0.5 M 용액으로 만든 다음 난용성 금속염 Zinc acetate dihydrate를 용해시켰다. 그리고 공침 반응을 유도하기 위해 Ammonium hydrogen carbonate (CH₂O₃ · H₃N, 99.9%)를 탈이온수에 녹여 0.5 M 용액을 만들어 공침 반응을 일으켰다. ZnO의 무게 분율에 따라 합성된 침전물을 수 일에 걸쳐 여과 및 세척을 통해 잔류 Cl⁻와 NO₃⁻ 이온을 제거하고 건조시킨 후에 600°C에서 1시간 동안 하소하였다. 세척 시 잔류 Cl⁻기의 유무를 확인하기 위해 AgNO₃의 은거울 반응을 이용하였으며 효과적으로 Cl⁻기의 제거를 위해 NH₄NO₃를 탈이온수와 섞어 수 차

[†]E-Mail : jshuh@knu.ac.kr

레 반복 세척을 하였다. ZnO의 첨가량에 따른 생화학 유사가스에 반응특성을 조사하기 위해 ZnO 첨가량은 1~5 wt%로 조절하여 제조하였으며 분말 합성 공정도는 Fig. 1과 같다. ZnO의 함량은 ICP분석을 통해 확인하였고 XRD (X-ray Diffraction)로 입자 크기와 상을 분석하였다. Zn:Sn의 무게 분율은 형광 X-선 분광기를 이용하여 분석하였다.

2.2. 소자 제작 및 측정장치

SnO₂-ZnO 후막 센서를 제조하기 위해 공침법으로 제조한 나노 결정분말을 에틸셀룰로스 (ethylcellulos)와 알파 테피놀 (α -Tepineol 90 %)을 20:1로 혼합한 유기 점착제와 섞어 슬러리로 만든 다음 IDT (interdigit)구조를 한 백금 전극이 인쇄된 알루미늄 기판 위에 스크린프린팅으로 후막을 형성하였다. 제작된 SnO₂-ZnO 후막센서의 생화학 유사 가스 DPGME에 대한 감지특성을 측정하기 전 400°C에서 48시간 동안 안정화 단계를 거친 후 SUS-316로 제작된 1.5 l 용량의 원통형 챔버 내에서 측정하였다. DPGME의 농도는 20°C로 유지된 항온조 내에서 DPGME의 증기압을 계산하여 조절하였다. 이 때 캐리어 가스는 고순도 공기를 이용하였으며 전체 유량은 1000 sccm으로 일정하게 하였다. 가스의 농도는 500~1000 ppb로 변화 시켰으며, 200~400°C의 동작온도에서 농도에 따른 감도를 측정하였다. 후막센서의 감도는 대기 하에서의 저항 (R_a)에 대한 대상 가스에 의한 저항 (R_g) 변화 비율로 계산하였다.(식 (1))

$$\frac{(R_a - R_g)}{R_a} \times 100 = \text{Sensitivity (\%)} \quad (1)$$

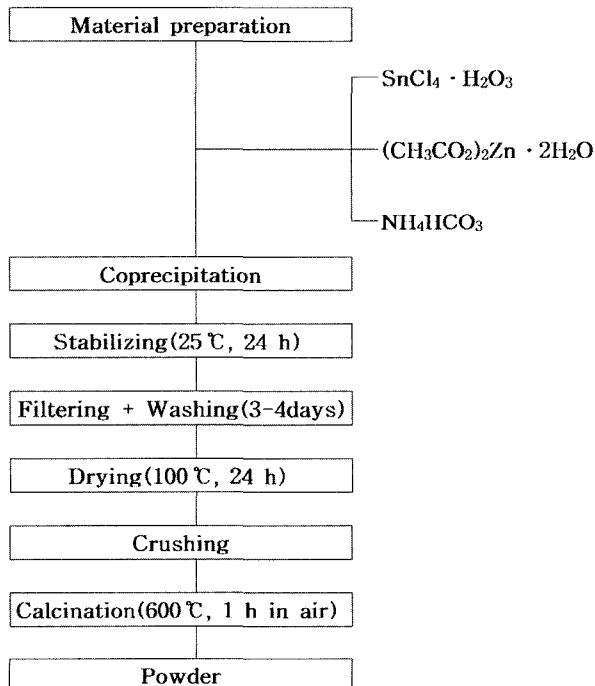


Fig. 1. Synthesis sequence for sensing material.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료 분말 분석

기존 연구결과 SnO₂-ZnO계의 경우 화학적 방법에 의해 합성시 ZnO 10 mol%까지 고용시킬 수 있다.¹⁰⁾ Fig. 2는 SnO₂에 ZnO를 1~5 wt% 고용시킨 후 X선 회절분석을 한 것이다. SnO₂의 상과 관련된 피크만 발견된 것으로 미루어 보아 Zn이 Sn자리에 치환 형태로 위치함을 알 수 있었다. Fig. 2의 XRD 그래프로부터 Scherrer 식을 이용하여 입자 크기를 계산한 결과 ZnO의 첨가량이 증가할수록 입자 크기가 작아짐을 알 수 있었다 (Fig. 3).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

- D : 결정립크기,
- λ : 측정 X선 파장
- β : 결정립크기에 의한 회절선의 퍼짐(라디안)
- θ : 회절선의 브래그각
- K : 상수

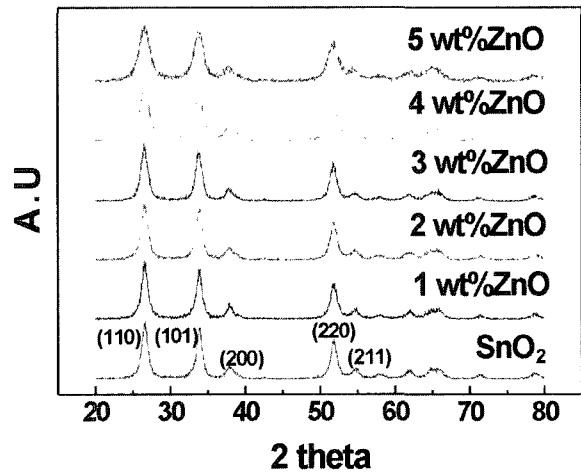


Fig. 2. XRD patterns of SnO₂-ZnO powder with ZnO contents.

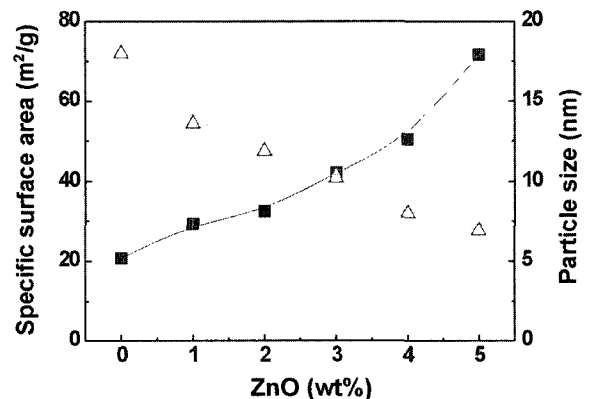


Fig. 3. Particle sizes and specific surface area of SnO₂-ZnO powder with ZnO contents.

Fig. 3는 XRD, BET 측정을 통하여 입자의 크기 및 비표면적을 나타낸 것으로 입자의 크기가 감소함에 따라 비표면적이 증가함을 확인 할 수 있었다. 소결 온도에서 SnO₂의 입자성장이 일어나게 되는데 ZnO의 첨가가 SnO₂의 입자 성장을 억제한 것으로 생각된다. Fig. 4는 SnO₂-ZnO 후막 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 미세한 입자들이 소결되어 응집체를 형성하고 있음을 볼 수 있고 ZnO의 첨가량이 가장 많은 5 wt%에서 입자크기가 가장 작은 것을 알 수 있으며 XRD 계산결과와 잘 일치함을 볼 수 있었다. 그리고 스크린 인쇄법으로 만든 막의 표면은 나노 크기의 미세한 입자들이 응집된 다공성 구조를 가지고 있음을 관찰할 수 있었다. 입계의 쇼트키 장벽 변화에 의한 감지 기구를 이용하는 가스 센서는 스크린 인쇄법으로 제조한 다공성 후막이 널리 사용되고 있다.¹¹⁾ 다공성 구조를 갖는 후막 가스 센서는 가스의 이동을 용이하게 하여 가스 감지에 좋은 영향을 줄 것으로 생각된다.

3.2. ZnO 첨가량에 따른 반응 특성

일반적으로 SnO₂에 ZnO가 첨가 될 때 아래와 같은 반응을 일으키게 되는데 4개의 Sn자리에 2개의 Zn이 치환되면서 SnO₂ 전기전도도에 기여하는 전자를 감소시키는 정공 (hole)을 형성하게 된다.¹²⁾

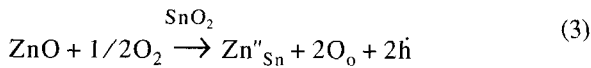


Fig. 5는 온도에 따른 저항의 변화를 각 센서별로 측정한 것으로 ZnO의 첨가량이 증가할수록 증가하는 일반적인 반도체의 온도별 저항특성을 나타내고있다. 각 동

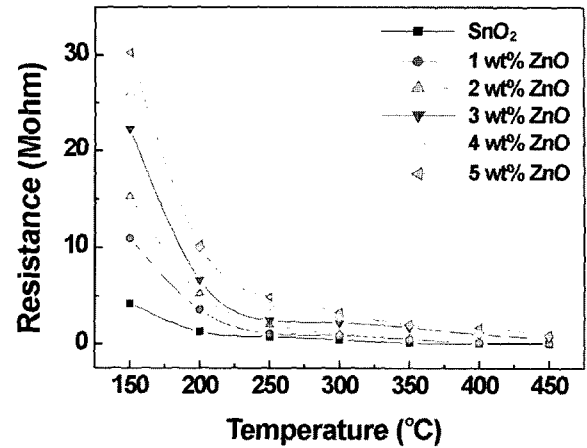


Fig. 5. Resistance of the SnO₂-ZnO thick films with temperature in dry air.

작온도에서의 초기저항 (R_0)는 온도가 상승함에 따라 감소하였는데 이것은 저온 영역에서 흡착되었던 산소들이 온도 상승으로 인해 탈착되면서 전자의 농도가 증가함에 따른 것으로 전형적인 반도체형 가스센서의 경향을 나타내고 있다.

후막 소자의 가스 반응 특성은 소자에 직렬로 부하저항을 연결하고 직류 정전압을 인가한 후, 부하 전압 양단의 전압 강하를 컴퓨터로 측정하는 방법으로 행하였으며, 이를 이용하여 소자의 저항 변화를 계산하였다. 위와 같은 방법으로 DPGME에 대한 반응특성을 측정한 결과 농도에 따라 전기전도도가 증가하였는데 이는 DPGME의 SnO₂-ZnO 표면에서 반응은 환원성 가스가 전기전도도에 지배적임을 알 수 있다. Fig. 6에서 각 온도에 따른 감도 특성을 보면 300°C까지는 온도가 증가할

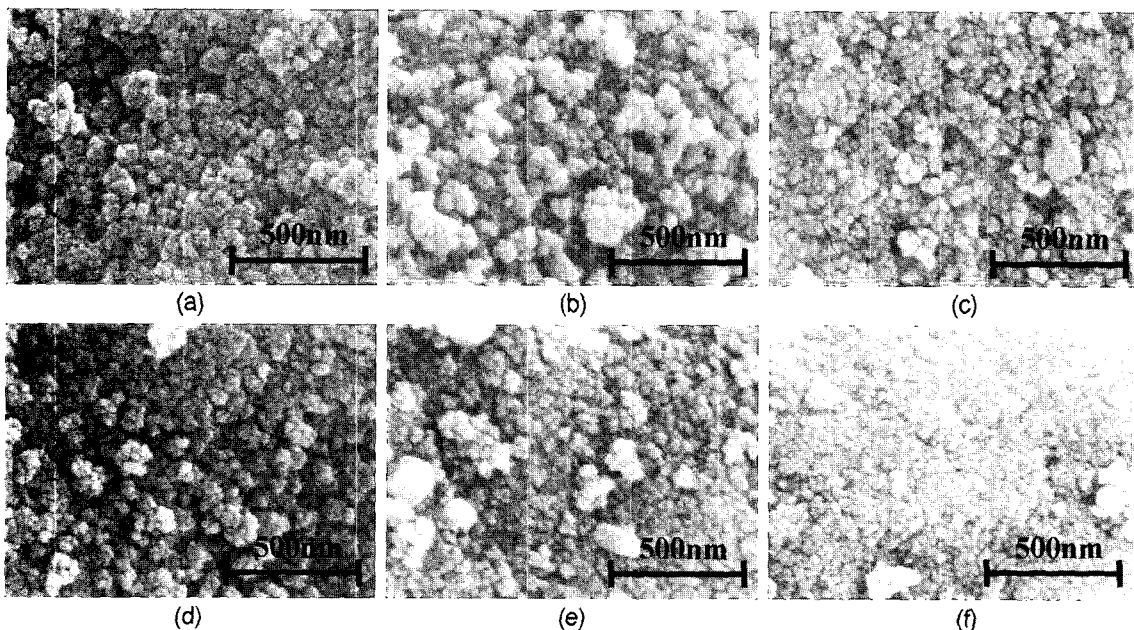


Fig. 4. SEM images of SnO₂-ZnO thick film surface. (a) SnO₂ (b) SnO₂-1 wt%ZnO (c) 2 wt%ZnO (d) 3 wt%ZnO (e) 4 wt%ZnO (f) 5 wt%ZnO

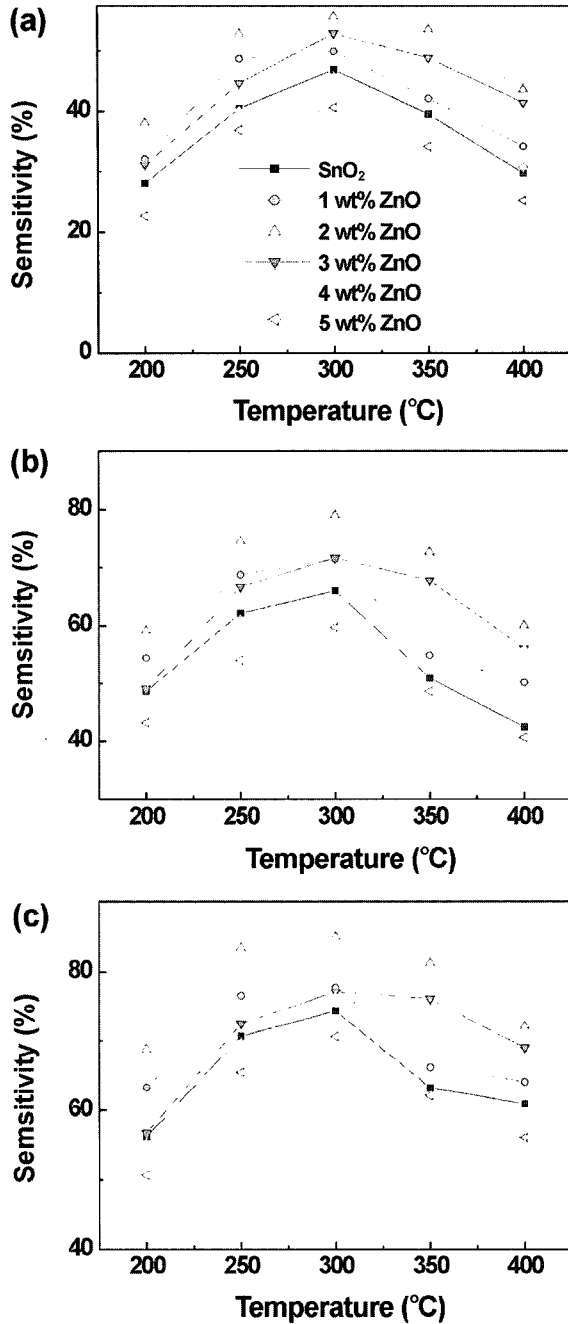


Fig. 6. Sensitivities of the SnO₂-ZnO thick films with temperature to (a) 500 ppb, (b) 1000 ppb, and (c) 1500 ppb gaseous DPGME in dry air.

수록 감도가 증가하다가 그 이후부터는 감소하였다. McAleer 등의 보고에 의하면 온도가 상승하면 소자표면의 활성이 증가하여 감도가 증가하다가 임계온도 이상이 되면 환원성 가스에 의한 산소 흡착종의 탈착과 공기로부터의 산소 흡착종의 재흡착이 대단히 신속하게 일어나서 환원성 가스가 소자의 표면에서 모두 반응하여 차단함으로써 소자내로 가스가 침투하지 못하게 되어 감도가 저하된다고 보고하였다.^{13,14)} 그리고 ZnO의 첨가량에 따라 각 온도 별로 DPGME에 대한 반응성을 측정결과 (Fig. 7) ZnO의 함량이 2 wt%일 때 까지 감도가 증가

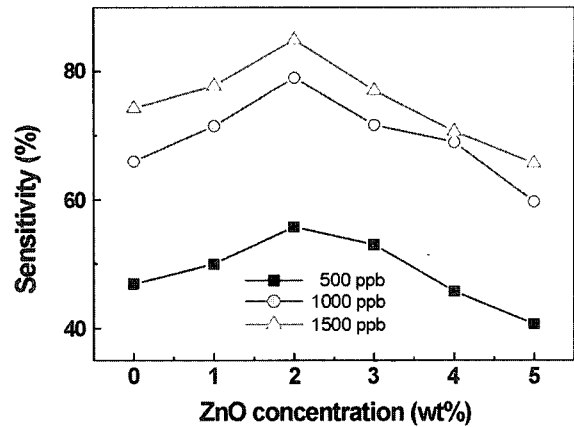


Fig. 7. Influence of ZnO contents on gas sensitivities with the concentration of 500~1500 ppb DPGME.

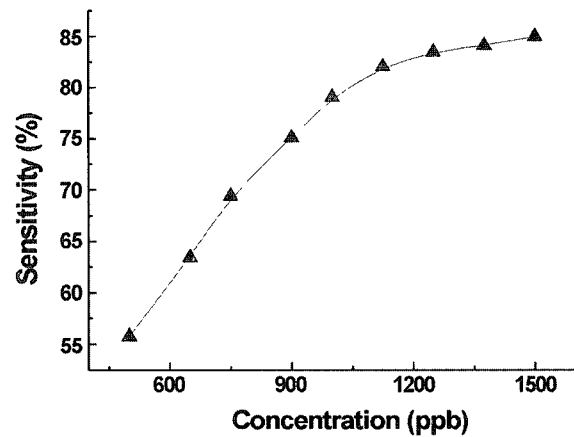


Fig. 8. Sensitivities of the SnO₂-ZnO thick films with the concentration of 500~1800 ppb DPGME.

하였으나 그 이후부터는 감소하였다. ZnO의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 작고 비표면적이 크지만 2 wt% 이상의 ZnO의 함량에서는 그 감도가 감소하였는데 이와 같은 반응 특성을 나타내는 이유는 ZnO에 의해 입자성장은 억제되는데 반해 상대적으로 높은 저항에 의한 전기전도도의 변화폭이 줄어들어 감도가 감소한 것으로 판단된다.

300°C에서 DPGME의 농도에 따른 감도 측정 결과는 Fig. 8과 같은 경향을 보여 주었는데 0.1 ppm의 낮은 농도에서도 측정이 용이한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

공침법을 이용하여 SnO₂에 ZnO를 1~5 wt%까지 첨가한 나노 결정의 분말을 합성하여 생화학작용제 중 수포작용제 (Nitrogen mustard-1)의 모의작용제 DPGME에 대한 반응 특성을 온도별로 조사하였다. ZnO의 첨가량에 따른 입자 크기와 표면을 XRD와 SEM을 통해 분석한 결과 ZnO의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 감

소하였고 미세한 입자들의 다공성 막을 이루고 있음을 확인하였다.

ZnO의 고용도에 따른 전기적 특성을 대기 중에서 온도별로 측정한 결과 일반적인 반도체가 갖는 온도저항 특성을 보여주었으며, 입자의 크기가 작아질수록 높은 저항을 나타내었다.

각 센서의 DPGME에 대한 반응 특성은 동작온도 300°C에서 최적의 감도를 나타내었다. ZnO의 첨가량을 조절하여 감도를 측정한 결과 2 wt%일 때 가장 우수한 감도를 나타내었다. 이상의 결과를 종합하여 불 때 SnO₂에 ZnO를 첨가하여 생화학 가스 검지용 가스센서에의 응용 가능성을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학 기술부 국책 연구 개발사업(생화학 테러대비 기술개발사업)과 국가지정연구실 사업비에 의해 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Yamazoe and N. Miura, Chemical Sensor Technology, **4**, 19-42, (1992).
2. N. Yamazoe, Sensors and Actuators B, **5**, 7-19, (1991).
3. D. H. Yoon, J. H. Yu, and G. M. Choi, Sensors and Actuators B, **46**, 15-23, (1998).
4. J. H. Yu, and G. M. Choi, Sensors and Actuators B, **52**, 251-256, (1998).
5. N. Hiratsyka, N. Miura, Journal of Ceramic Society. Japan.(Int. ed), **104**, 1053-1056, (1996).
6. S. Matsushima, T. Maekawa, Journal of Ceramic Society. Japan., **103**(3), 302-303, (1995).
7. Y. S. Shen, and T. S. Zhang, Sensors and Actuators B, **12**, 5-9, (1993).
8. H. Nanto, H. Nanto, T. Morita, H. Habara, K. Kondo, Y. Douguchi and T. Minami, Sensors and Actuators B, **12**, 384-387, (1996).
9. J. C. Lee, Journal of Korea Solid Wastes Engineering Society, **16**(3), 205-216, (1999).
10. J. H. Yu, and G. M. Choi, Sensors and Actuators B, **61**, 59-67, (1999).
11. S. R. Morrison, Sensor and Actuators, **2**, 329-341, (1982).
12. J. H. Yu, and G. M. Choi, Sensors and Actuators B, **72**, 141-148, (2001).

1. N. Yamazoe and N. Miura, Chemical Sensor Technology,