

나노 결정 SnO₂와 백금 박막히터를 이용한 접촉연소식 마이크로 가스센서의 감응특성 연구

한상도[†] · 홍대웅* · 한치환 · 전일수

Catalytic combustion type hydrogen micro gas sensor using thin film heater and nano crystalline SnO₂

Sang-Do Han[†], Dae Ung Hong*, Chi-Hwan Han, and Il-Soo Chun

Abstract

Planar type micro catalytic combustible gas sensor was developed by using nano crystalline SnO₂. Pt thin film as micro heater was deposited by thermal evaporation method on the alumina substrate. The thickness of the Pt heater was around 160 nm. The sensor showed high reliability with prominent selectivity against various gases(CO, C₃H₈, CH₄) at low operating temperature(156 °C). The sensor with nano crystalline SnO₂ showed higher sensitivity than that without nano crystalline SnO₂. This can be explained by more active adsorption and oxidation of hydrogen by nano crystalline SnO₂ particles. The present planar-type catalytic combustible hydrogen sensor with nano crystalline SnO₂ is a good candidate for detection of hydrogen leaks.

Key Words : catalytic combustion sensor, nano crystalline SnO₂, micro gas sensor, H₂ sensitivity, H₂ selectivity

1. 서 론

수소는 연소속도가 3.46 m/sec.로 아주 빠르며, 발화 에너지가 0.019 mJ로 극히 작아 쉽게 연소나 폭발할 수 있다. 하지만 적절한 조건으로 수소를 이용하면 일반 도시가스처럼 이용할 수 있는 무공해의 미래 청정 에너지원이다. 수소는 LEL(lower explosive limit)이 4%로 산소와의 급격한 반응에 의해 폭발할 수 있어 수소의 누출안전사고 예방용 고성능, 초정밀 수소가스 센서가 요구된다¹⁻³.

수소, 메탄, 프로판 등의 가연성 가스 검출센서로는 선택성 및 장기 안정성과 농도 선형성이 좋은 접촉연소식 가스센서가 매우 유용하다. 접촉연소식 가스센서는 감지물질의 분산도, 비표면적 등이 성능에 영향을 준다. 하지만 상용화된 비드형이나 스크린 프린팅에 의한 접촉연소식 수소센서는 저농도 감지가 좋지 않고 작

동온도가 높으며, 반응속도가 느린 단점을 가진다⁴⁻⁸. 그러한 단점을 극복하기 위하여 최근에 비표면적이 큰 나노입자 나노와이어, 나노로드 등의 감지물질을 접촉연소식 센서에 적용하는 연구가 진행되고 있으며, MEMS 및 NEMS 기술에 의해 센서를 가능한 초소형으로 하고, 평판형으로 검지체를 구성하여 히터에서 발열되는 열손실을 줄여 저전력 소모를 가지는 센서에 대한 연구개발도 진행되고 있다^{9,10}.

본 논문에서는 나노 결정 SnO₂를 sol-gel 공정에 의해 합성하여 감지물질에 사용하고 저항가열 열증착(thermal evaporation)을 이용하여 박막 히터를 갖는 평판형 접촉연소식 수소센서를 제조하였다. 센서의 수소 감지 성능은 저농도 및 고농도에서 측정하였으며, 타 가연성 가스에 대한 선택성 실험을 하였다.

2. 실험 방법

평판형 접촉연소식 수소센서의 백금 박막히터를 제작하기 위해서 백금 와이어(Ø1.0 mm)를 shadow mask 와 저항가열 열증착방법을 이용하여 증착하였다. 그림

한국에너지기술연구원(Korea Institute of Energy Research (KIER))
*하이닉스반도체(Hynix Semiconductor Co. LTD)

[†]Corresponding author: sdhan@kier.re.kr

(Received : January 21, 2008, Accepted : February 15, 2008)

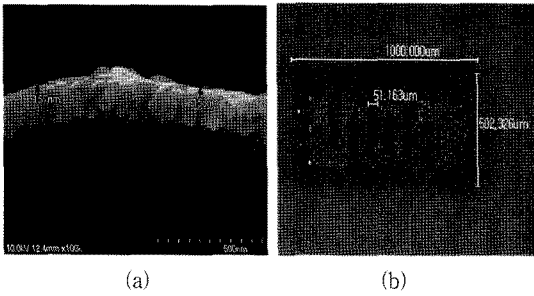


그림 1. 알루미늄 기판에 증착된 히터의 (a) FE-SEM 두께 사진과 (b) 평면사진
Fig. 1. (a) FE-SEM cross image and (b) surface image of the thin film heater fabricated.

1에 본 연구에서 제작된 접촉연소식 수소센서 백금 박막히터의 단면 SEM 사진 및 백금 히터(Pt heater)가 증착된 기판의 평면 사진을 나타내었다. 나노 결정 SnO₂는 전형적인 sol-gel 공정을 이용하여 얻어졌다. Aldrich사의 고순도 SnCl₄에 DI water를 소량 첨가 후 pH 7이 되도록 고순도의 NH₄OH 용액을 첨가하여 합성하였다. 이때 sol 상태의 SnO₂ 합성물을 5일간 세척 후 6~7시간 하소시켜 gel 상태의 a-stannic acid를 얻고 850 °C에서 2시간 동안 소결하여 나노 결정 SnO₂를 얻었다. 이전 논문에 합성된 물질의 SEM과 EDAX를 통해 입자크기 및 모양 분석 자료를 실었다^[11]. 이와 같이 제조된 물질을 γ-Al₂O₃(25 wt.%), SnO₂(35 wt.%), Pd/Pt(30 wt.%)의 비율로 무기/유기바인더와 같이 한 시간 동안 ball-milling 하여 감지물질 paste을 제조하였다. 감지소자는 가열된 기판 위에 제조된 감지물질을 syringe를 이용하여 drop coating하였다^[8]. 그리고 650 °C에서 1시간 소성하였다. 보상소자는 촉매를 제외한 감지체를 형성하는 공정과 같은 방법으로 제조하였

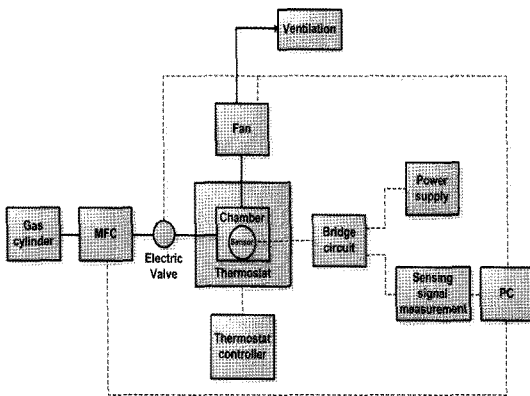


그림 2. 센서성능 측정 장치
Fig. 2. Schematic view of test chamber.

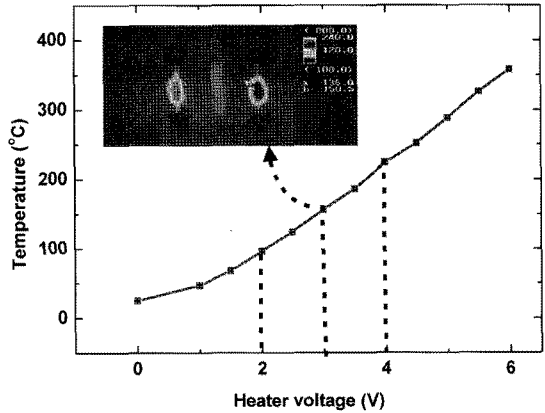


그림 3. 인가전압별 측정된 히터의 온도
Fig. 3. The measured temperature vs. heater voltage.

다. 평판형 마이크로 접촉연소식 센서의 감지소자 및 보상소자는 spot welder(TIHT Coporation, WMH-V1)와 백금 와이어(Ø50 μm)를 이용하여 센서 몸체에 연결하였다.

수소감지 성능 측정은 그림 2에서와 같이 항온항습 조 안에 설치된 챔버 내에 원하는 양의 수소와 공기를 MFC를 통하여 주입하여 측정하였고 제작된 센서소자를 다른 두 개의 고정저항(1.5 kΩ)과 보상소자와 연결하여 휘스톤브릿지(Wheatston Bridge) 회로를 구성하였다. 그리고 센서의 온도별 수소주입 전의 감지전압(V_{in})과 수소주입 후의 감지전압(V_{out})의 차(V)를 기존의 접촉연소식 센서의 감지물질인 γ-Al₂O₃(60 wt.%), Pd/Pt(30 wt.%)과 비교하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제작되어진 백금 박막히터의 두께는 그림 1에서와 같이 약 160 nm 이하로 나타났다. 저항은 약 70 Ω이었으며 인가전압별 저항의 표면온도 및 소모 전력을 비교하기 위하여 2~6 V까지 인가한 상태에서 적외선 카메라(NEC TH9100MLN)를 이용하여 관찰하였다.

제작되어진 히터의 표면 온도는 그림 3에 나타난 바와 같이 인가전압 2, 3, 4 V에서 96, 151, 224 °C 였고 이를 통해 알루미늄 기판 위에 열증착에 의해 증착된 백금 히터는 기존의 백금 코일 히터와 온도 특성 면에서 매우 유사한 성질을 가지는 것이 확인되었다. 접촉연소식 센서의 최대 감지 성능은 여러 가지 변수에 의해서 변하지만 감지온도는 일반적으로 200 °C 이상의 고온에서 관측된다. 접촉연소식 센서의 최대 감지 성능에 영향을 주는 요소는 결정크기, 필름 두께, 지지체로

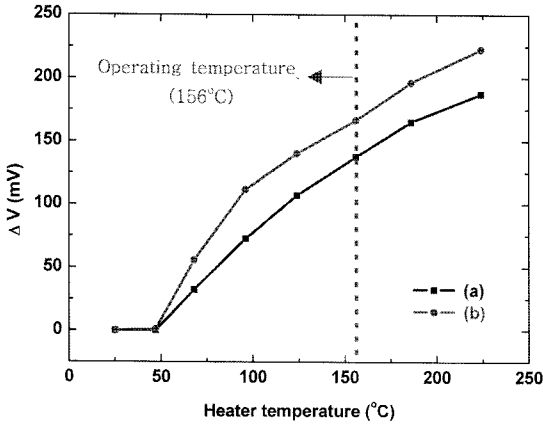


그림 4. 수소 1%에서 센서의 출력특성
Fig. 4. The voltage responses of sensors to 1% hydrogen.
(a) Al₂O₃-Pd-Pt, (b) Al₂O₃-SnO₂-Pd-Pt.

쓰이는 세라믹 물질의 열전도도, 다공성 정도, 도핑물질, 귀금속 촉매의 종류 등으로 알려져 있다^[12].

제작되어진 센서는 최적 동작온도에서의 출력특성을 관찰하기 위해 heater 전압 0~4 V까지 H₂ 1% 대하여 측정되었다. 그림 4에서 알 수 있듯이 224°C까지 출력 전압이 계속해서 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 224°C에서도 수소의 산화가 계속해서 진행되는 것으로 생각된다. 하지만 응답시간(response time, 최대전압의 90%)은 151°C 일 때 5 sec 이내로 가장 빨랐고 151°C 이상에서는 장기안정성이 좋지 않고 응답시간도 길어지는 현상이 나타나서 151°C를 최적 동작온도로 선택했고 그림 5에 그 때의 수소센서의 특성을 나

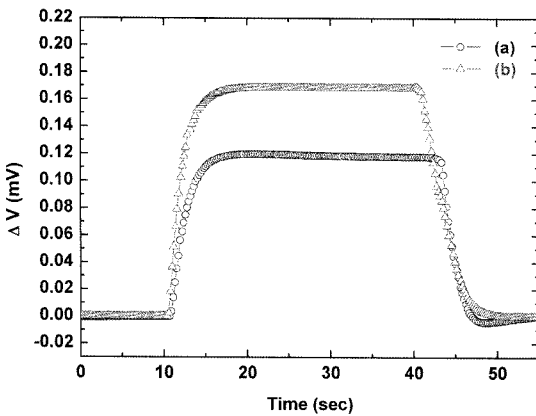


그림 5. 동작온도 151°C에서의 센서 감도와 반응속도 특성
Fig. 5. The relationship between the sensitivity and the response time at operating temperature (151°C).
(a) Al₂O₃-Pd-Pt, (b) Al₂O₃-SnO₂-Pd-Pt.

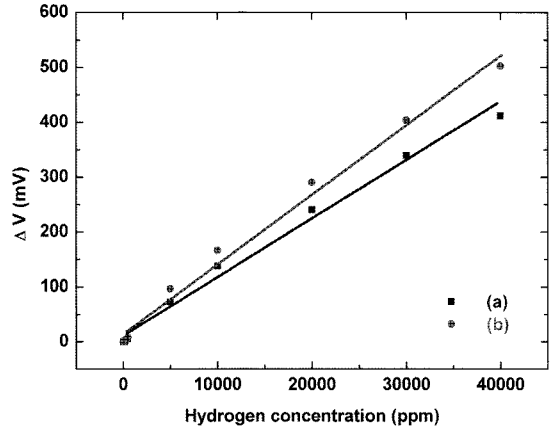


그림 6. 수소농도에 따른 센서의 출력특성
Fig. 6. The relationship between the sensitivity and hydrogen concentration at operating temperature.
(a) Al₂O₃-Pd-Pt, (b) Al₂O₃-SnO₂-Pd-Pt.

타내었다. 수소센서의 소비전력은 170 mW 이하였고 나노 결정 SnO₂를 첨가한 센서의 출력전압이 기존의 γ -Al₂O₃ 접촉연소식 센서의 출력전압보다 약 21% 증가된 것을 확인할 수 있었다.

센서의 수소농도에 따른 수소감지 성능을 알아보기 위해 저농도(100 ppm)에서 고농도(4%)까지 변화시켜 가면서 센서의 출력전압변화를 측정하였고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 5에서와 같이 제작된 수소 센서는 500 ppm에서 4%의 수소농도에 대한 센서의 출력특성이 우수함(선형성)을 알 수 있다.

수소에 대한 선택성 특성을 측정하기 위해서 제작된 수소센서를 H₂ 1%, CO 100 ppm, C₃H₈ 1%, CH₄ 1% 가스에 노출시켰고 그림 7에 나타내었다. 그 결과

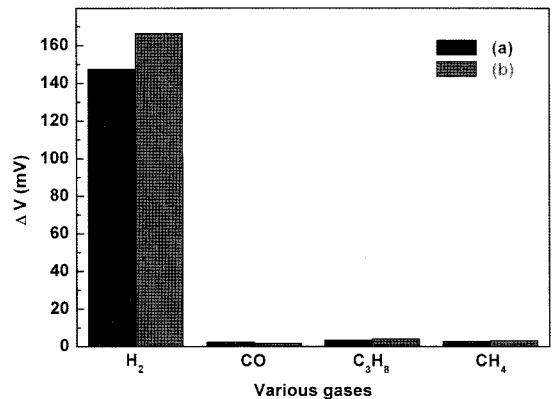


그림 7. 다양한 가연성 가스에 대한 센서의 선택성 특성
Fig. 7. Selectivity of the sensors against various gases.
(a) Al₂O₃-Pd-Pt, (b) Al₂O₃-SnO₂-Pd-Pt.

타 가연성 가스에 비해 높은 선택성을 나타내었다. 이는 수소의 최소 점화에너지가 공기 중에서 0.019 mJ로 CH₄(0.28 mJ), C₃H₈(0.25 mJ)보다 1/15 만큼 적기 때문에 C₃H₈, CH₄이 높은 동작온도에서 산화되는 것에 비해 제작된 수소센서는 낮은 동작온도(151°C)를 갖는 것에 기인한 것으로 생각되며 타 가연성 가스들에 대해 출력전압이 측정가스(H₂) 기준의 같은 가스농도 대비 약 2.5% 이내의 우수한 선택성을 보이고 있음을 알 수 있다^[13].

4. 결 론

열증착을 이용하여 박막 백금히터를 제작하여 낮은 최적 동작온도에서 수소를 감지할 수 있는 접촉연소식 마이크로 수소센서를 제작하였다. 그리고 나노 결정 SnO₂를 감지물질에 첨가하여 기존의 Al₂O₃ 접촉연소식 센서보다 좋은 수소감지 성능을 확인하였고 낮은 소비전력과 우수한 선택성을 확인하였다. 본 연구에서 제작한 접촉연소식 센서는 장기간안정성 및 외부 온/습도에 대한 수소 감지성능의 변화 연구를 통해 실제 적용이 가능한 센서 개발이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

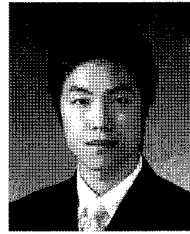
참고 문헌

- [1] V.A. Goltsov and T.N. Veziroglu, "A step on the road to hydrogen civilization", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 719-723, 2004.
- [2] T. Sasahara, A. Kido, S. Uematsu, and M. Egashira, "Identification and quantification of alcohol by a micro gas sensor based on adsorption and combustion", *Sens. Actuators, B*, vol. 99, pp. 532-538, 2004.
- [3] A. Katsuki and K. Fukui, "H₂ selective gas sensor based on SnO₂", *Sens. Actuators, B*, vol. 78, pp. 83-88, 2001.
- [4] S.V. Baran, G.A. Branitsky, and M.I. Ivanovskaya, "Hermocatalytic sensors with Pd-Pt-Al₂O₃ catalyst", *Sens. Actuators, B*, 13-14, pp. 244-247, 1999.
- [5] J.G. Firth, A. Jones, and T.A. Jones, "Principle of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices", *Combust. Flame*, vol. 21, pp. 303-311, 1973.
- [6] S.J. Gentry and T.A. Jones, "The role of catalysts in solid-state gas sensors", *Sens. Actuators*, vol. 10, pp. 141-163, 1986.
- [7] M.G. Jones and T.G. Nevell, "The detection of hydrogen using catalytic flammable gas sensors", *Sens. Actuators*, vol. 16, pp. 215-224, 1989.
- [8] T. Sasahara, A. Kido, H. Ishihara, T. Sunayama, and M. Egashira, "Highly sensitive detection of volatile organic compounds by an adsorption/combustion-type sensor based on mesoporous silica", *Sens. Actuators, B*, vol. 108, pp. 478-483, 2005.
- [9] G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghege, M.V. Pishko, and C.A. Grimes, "A room temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self clean photo activity from environmental contamination", *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 628-634, 2004.
- [10] P. Fau, M. Sauvan, S. Trautweiler, C. Nayral, L. Erades, A. Maisonnat, and B. Chaudret, "Nanosized tin oxide sensitive layer on a silicon platform for domestic gas applications", *Sens. Actuators, B*, vol. 78, pp. 83-88, 2001.
- [11] I. J. Kim, S. D. Han, I. Singh, H. D. Lee, and J. S. Wang, "Sensitivity enhancement for CO gas detection using a SnO₂-CeO₂-PdO_x system", *Sens. Actuators, B*, vol. 107, pp. 825-830, 2005.
- [12] P.T. Moseley and B.C. Toffield, "Solid state gas sensors", *IOP Publishing Ltd. Adam Hilger, Bristol*, U. K. 1987.
- [13] S.Y. Choi, G.H. Lee, J.H. Chung, D.C. Lee, Y. Tabata, T. Kodama, and K. Nishimura, "A study on the minimum ignition energy measurement of flammable gas mixtures due to electrostatic discharge", '96 한국산업안전학회, pp. 121-126, 1996.



한 상 도 (Sang-Do Han)

- 1994년 Univ. de Bordeaux I (프랑스, 이학박사)
- 1978년~1980년 LG 반도체 근무
- 1990년~전자기술사
- 1980년~현재 한국에너지기술연구원 책임연구원
- 현재 충남대학교 전자공학과 겸임교수
- 현재 한국센서학회 회장



홍 대 웅 (Dae Ung Hong)

- 2005년 충남대학교 전자공학과(공학사)
- 2008년 연세대학교 전기전자공학과 (공학석사)
- 현재 (주)하이닉스 반도체 근무

한 치 환 (Chi-Hwan Han)

- 센서학회지 제15권 제5호 p. 25 참조
- 현재 한국에너지기술연구원 광전기소제연구센터 선임연구원

전 일 수 (Il-Soo Chun)

- 1997년 배재대학교 무기재료공학과(공학석사)
- 현재 한국에너지기술연구원 광전기소제연구센터 선임기술원