

Characteristics of CuO doped WO₃ Thick Film for Gas Sensors

유 일* · 이 돈 규** · 신 덕 진*** · 유 윤 식†
(Il Yu · Don-kyu Lee · Deuck-Jin Shin · Yoon-Sik Yu)

Abstract - Recently, due to increase in the usage of toxic gas and inflammability gas, the ability to monitor and precisely measurement of these gases is crucial in preventing the occurrence of various accidents. CuO doped and undoped WO₃ thick films gas sensors were prepared using screen-printing method on alumina substrates. A structural properties of WO₃:CuO thick films had monoclinic phase and triclinic phase of WO₃ together. Sensitivity of WO₃:CuO sensor at 2000 ppm of CO₂ gas and 50 ppm of H₂S gas was investigated. 4 wt% Cu doped WO₃ thick films had the highest sensitivity of CO₂ gas and H₂S gas.

Key Words : WO₃, Cu, Thick films, Sensor

1. 서 론

최근 급속한 산업화로 여러 종류의 유독 가스와 가연성 가스의 배출이 심각한 환경 문제로 부각되고 있다. 그 중 대기오염은 그 확산 속도가 빠르고 진행방향에 대한 제어가 불가능하여, 짧은 시간 내 넓은 범위의 불특정 다수에게 큰 위해를 끼칠 수 있다. 그에 따라 대기 오염의 계속 및 제어에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1,2]

CO₂, NH₃, H₂S, HCl, NO_x 등의 유독가스 측정에는 이온 선택성 전극을 사용한 화학센싱이 주로 이용되고 있다. 이 경우에는 가스를 용액에 흡수시킨 후 분석하는 간접적인 방법이 취해지며 다른 가스의 영향을 최소화 시키는데 많은 어려움이 있다. 그러므로 연속적이며 능동적인 오염물질의 관리와 객관화 과정이 필요하게 되어 간단한 구조를 가지면서 감도가 우수한 반도체형 가스센서의 연구가 필요하다. 반도체형 가스센서는 최근 산업의 가스제어 모니터링에 많이 이용되고 있고, 또한 자동차 및 선박 등 다양한 내연기관의 배출가스를 조기검출 및 진단으로 환경감시망 체계의 구축을 위하여 그 활용도가 증가하고 있다. 따라서 국내외적으로 유해 및 유독가스 검출 센서로 반도체식 가스 센서 및 감지물질에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.[3,4]

가스 센서의 감지물질로는 ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃ 등의 금속 산화물 반도체 센서가 많이 연구되어 왔고, 그 중

WO₃는 메탄, 에탄 등의 가연성 가스 및 NO, NO₂, H₂S 등의 유독가스에 대한 감도가 우수한 것으로 알려져 있다. 특히 WO₃에 SnO₂, ZnO, TiO₂ 등을 촉매로 첨가하여 여러 가지 가스에 대한 감지특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.[5,6] 또한 촉매로 작용하는 CuO는 SnO₂와 ZnO 센서에 소량 첨가되면 낮은 동작 온도에서 감도를 향상시키는 것으로 알려져 있다.[7]

본 연구에서는 이산화탄소 배출량 제어 및 탄화수소 감지용 센서 감지물질을 연구하기 위하여 WO₃에 CuO를 촉매로 선정하고, CuO의 농도 변화에 따른 결정구조의 변화 및 실온에서의 센서의 감지특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 감지막 및 센서제조에 개략적인 공정도를 나타낸다. 증류수 200ml에 각각 WO₃(Kojundo, 99.9%)와 C₄H₆CuO₄·H₂O(dea jung, 99.9%)를 용해시키고 두 용액을 혼합한 후 암모니아수 적정을 통하여 pH 7을 유지하면서 5분간 교반하였다. 이 때 C₄H₆CuO₄·H₂O는 0~8 wt%까지 변화시켰다. 반응의 유무는 노란색의 용액이 비취색으로 변화하는 것을 보고 확인할 수 있었다. 혼합된 용액을 80℃에서 8시간동안 오븐건조 한 후, 마노유발로 WO₃-CuO 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 700℃에서 열처리 하여 감지물질을 얻은 후, 감지물질은 유기 바인더와 6:4의 비율로 혼합하여 paste를 제조하였고, 스크린프린터를 사용하여 알루미늄 기판위에 감지막을 도포하였다.

그림 2는 알루미늄 기판위에 스크린프린팅 된 전극모양과 센서구조를 나타낸 것이다. 전극은 알루미늄 기판(15 mm × 15 mm × 0.1 mm) 윗면에 전극 paste를 스크린프린팅 하였다.

* 정 회 원 : 동의대 자연과학대 물리학과 교수

** 정 회 원 : 동의대 공대 전기공학과 교수

*** 정 회 원 : 동의대 자연과학대 물리학과 석사과정

† 교신저자, 정회원 : 동의대 자연과학대 방사선학과 교수

E-mail : 0324yu@deu.ac.kr

접수일자 : 2010년 6월 28일

최종완료 : 2010년 8월 12일

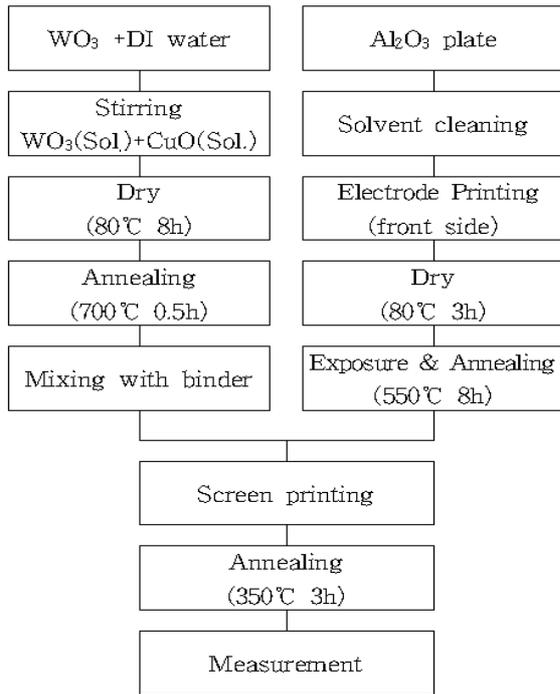


그림 1 WO₃:CuO 가스센서 제조 공정
 Fig. 1 Fabrication process for WO₃:CuO gas sensor.

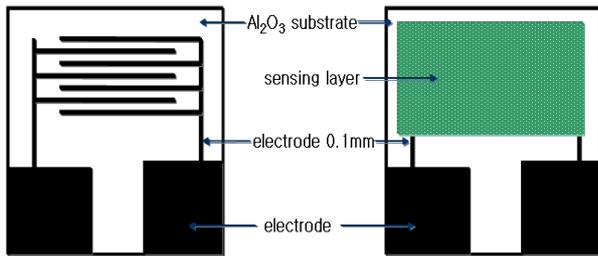


그림 2 알루미나 기판위에 도포된 패턴 및 센서 구조
 Fig. 2 Sensor structure and electrode pattern on alumina substrate

프린팅된 기판을 80°C에서 3시간동안 건조하였고, 전극 간격이 0.5 mm로 패터닝된 전극 마스크로 3분 30초 동안 노광하고 Na₂CO₃ 수용액으로 세척 후 550 °C에서 8시간동안 열처리 하여 가스센서 기판을 제작하였다. 제작된 기판에 paste화된 감지물질을 스크린프린팅 하고, 80 °C에서 30분간 오븐건조 하였다. 건조된 기판을 350°C, 3시간동안 열처리하여 가스센서 소자를 제작하였다.

CuO 농도변화에 따른 WO₃ 감지물질의 결정구조는 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社) 과 전계방출형 주사현미경(Field Emission Gun Scanning Electron Microscope System, FE-SEM)의 이미지를 측정하여 확인 하였다. 센서의 감지특성은 테스트 챔버 안에서 소자를 넣고 진공상태에서 MFC를 이용하여 H₂S와 CO₂를 각각 50 ppm과 2000 ppm으로 주입하면서 측정하였다. probe station 4155A를 이용하여 소자와 전극을 연결하고 5V의 전압을 인가하여 저항변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 700°C에서 열처리한 Cu 농도 변화에 따라 도핑된 WO₃ 감지물질의 XRD 결과를 나타낸 것이다. WO₃-CuO 감지물질은 WO₃에 CuO의 첨가와 관계없이 모두 비슷한 각도에서 피크가 나타났다. 또한 23°에서의 (001)면과 23.56°에서의 (020)면, 24.34°에서의 (200)면 에서 피크가 거의 비슷한 세기를 보였다. WO₃는 사방정계(orthorhombic phase), 단사정계(monoclinic phase), 삼사정계(triclinic phase) 등이 존재하는 것으로 알려져 있다. 사방정계 상의 주 피크는 (001), 단사정계 상은(002), 삼사 정계상은(200)면으로 세 결정상 모두 주요 피크가 거의 동일한 각도에 존재하기 때문에, 그 구조가 약간씩 변형되어 있는 분말의 경우 정확히 그 구조를 판별하기 어려운 것으로 알려져 있으며, 두 가지 이상의 결정구조가 혼재되어 있는 것으로 알려져 있다.[8] 또한, 산화텅스텐은 결정구조가 일그러진 산화레늄형 구조(AB₃) 이고, 텅스텐을 중심으로 해서 6개의 산소를 정점으로 하는 정팔면체형이며 원자 사이의 거리는 W-O는 1.86~1.91Å, 융점 1473°C 비등점 약 1750°C이고 공기 속에서 안정하지만 수소와 반응해서 W₂O₅, W₄O₁₁ 등을 거쳐 다시 WO₂, W 로 되는 것으로 알려져 있다.[9] 따라서 본 연구의 XRD 결과도 열처리 700°C에서 구조가 변한것과 변하지 않은 삼사정계와 변한 단사정계가 혼재되어 있는 것으로 판단 된다.

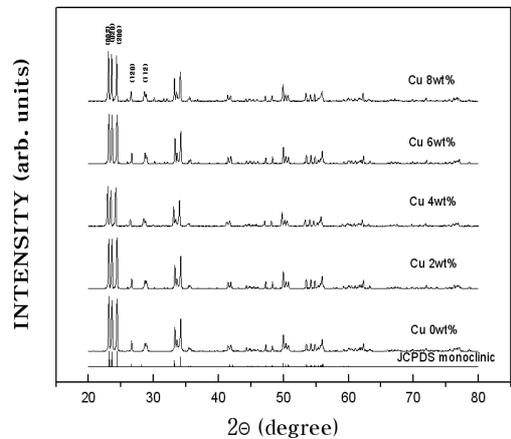


그림 3 Cu 농도 변화에 따른 WO₃:CuO 분말의 XRD 결과
 Fig. 3 XRD of WO₃:CuO powder for various CuO concentration

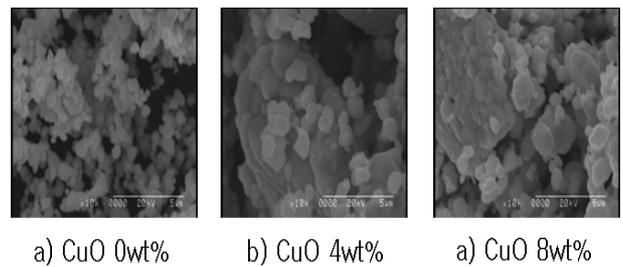


그림 4 Cu 농도 변화에 따른 WO₃:CuO 분말의 SEM 결과
 Fig. 4 SEM of WO₃:CuO powder for various CuO concentration

그림 4는 WO₃에 CuO가 첨가된 감지물질의 농도 변화에 따른 FE-SEM 이미지를 측정된 결과이다. 측정결과 그림 4-(a)에서와 같이 CuO를 첨가하지 않은 입자의 경우 입자가 모두 퍼져 있는 모습을 보이고 있으나, 그림 4(b)에서 보는 것과 같이 CuO의 첨가로 입자들이 서로 응집되는 모양이 나타났으며, CuO의 첨가로 입자상태가 응집되면서 다공질화 되었음을 확인 할 수 있었다. 그러나 그림 4(c)에서 보는 것과 같이 CuO가 4 wt%이상 첨가되면 입자들의 응집이 심해지면서 입자면에 반응하지 못한 CuO 입자가 붙어있는 모습을 확인 할 수 있었다. 즉, CuO가 4 wt% 정도 첨가되면 균일한 WO₃ 분포와 입자면이 다공질화로 인해 이루어져 비표면적이 넓게 나타나 가장 우수한 감지특성을 가지는 물질로 예상 된다. 뿐만 아니라 제작된 소자들의 단면을 FE-SEM으로 측정된 결과 감지물질이 35 μ m의 두께로 알루미늄 기판위에 균일하게 프린트된 것을 확인 할 수 있었다.

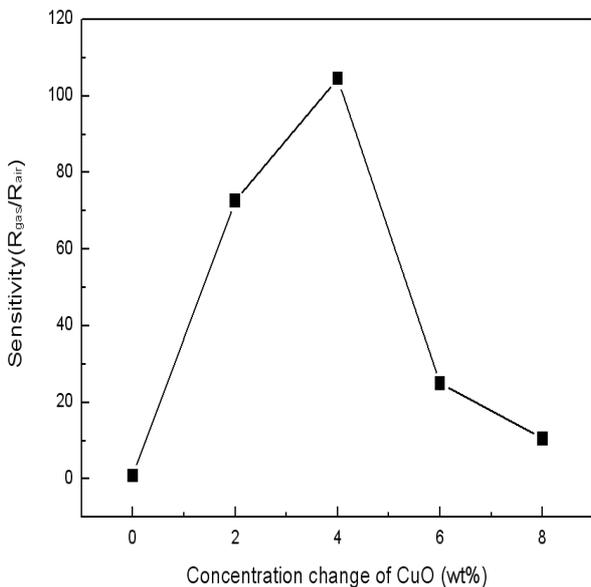


그림 5 Cu 농도 변화에 따른 WO₃:CuO 가스센서 의 H₂S 가스에 대한 감도
 Fig. 5 Sensitivity of WO₃:CuO sensor at 50 ppm H₂S gas for various CuO concentration.

그림 5는 CuO 농도변화에 따른 WO₃ 감지물질로 제작된 소자를 가스측정 시스템으로 50 ppm의 H₂S를 주입하면서 측정된 감도를 나타낸 것이다. 소자의 감도는 식 (1) 과 같이 구하였고, R_{gas}는 테스트 챔버 안에서 H₂S 50 ppm과 충분히 반응이 이루어 진 후 측정된 소자의 저항값이며, R_{air}는 공기 분위기에서 소자의 저항값으로 계산하였다.

$$S(\text{Sensitivity}) = R_{\text{gas}} / R_{\text{air}} \quad (1)$$

50 ppm의 H₂S 가스에 대한 소자의 감도특성은 CuO가 첨가됨에 따라 감도가 점차 증가하다가 4 wt%에서 약 105로 최대로 나타났다. 이는 SEM 이미지에서와 확인 한 것과 같이 CuO가 4 wt% 첨가 시 다공질로 변화였고, 그에 따른 비표면적이 증가하여 감도가 가장 우수하게 나타난 것으로

예상된다. 그러나 CuO가 4 wt%이상 첨가되면 감도는 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 CuO가 4 wt% 이상 첨가 시 입자들의 뭉침 현상이 심하고 입자들이 서로 응집되어 반응 가스에 대한 비표면적이 상대적으로 감소한 것이라 판단하였다.

그림 6은 CuO 농도변화에 따른 WO₃감지물질로 제작된 소자를 가스측정 시스템으로 2000 ppm의 CO₂를 주입하면서 측정된 감도를 나타낸 것으로 H₂S 가스와 비슷한 감도 특성을 나타내었다. CuO가 4 wt%첨가시 약 83으로 최대값을 가지지만 4wt%이상의 CuO가 첨가되면 다시 감도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 WO₃는 표면에서 산소와 결합 또는 격자간의 금속 이온향상으로 WO_{3-x}인 비화학량론적 구조를 지닌다. 이런 비화학량론적인 조성은 Keoger-Vink notation에 의해 산소 vacancy의 증·감에 따라 잉여 자유전자(donor)를 생성시키고, 생성되는 자유전자는 가스센서의 감도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.[10] 초기 공기분위기에서 가스센서의 표면은 산소와 결합하여 산소 vacancy를 증가시키고, CO₂ 및 H₂S 가스가 주입되어 센서와 반응하게 되면 산소이온이 결합된 가스들이 센서 표면과 반응하지 않으므로 상대적으로 줄어든 자유전자가 센서의 저항을 증가시킨다. 따라서 CuO가 4wt% 첨가 되었을 때 가장 비표면적이 넓어 감도가 향상되는 것과 동일한 결과를 얻었다.

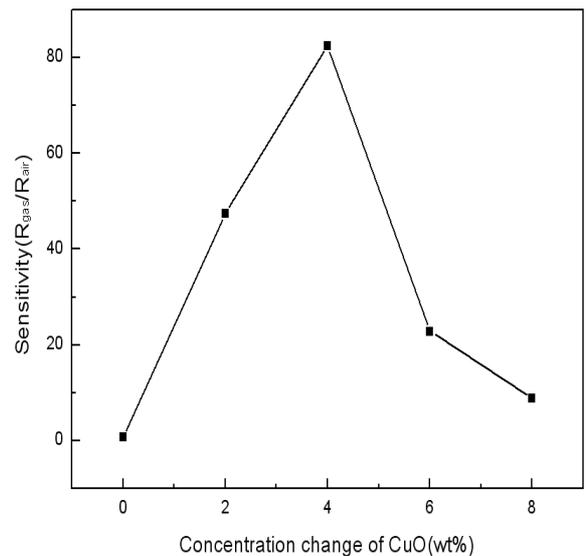


그림 6 Cu 농도 변화에 따른 WO₃:CuO 가스센서의 CO₂가스에 대한 감도
 Fig. 6 Sensitivity of WO₃:CuO sensor at 2000 ppm CO₂ gas for various Cu concentration.

그림 7은 CuO가 4wt% 첨가된 WO₃ 감지소자의 H₂S 50ppm 과 CO₂ 2000ppm 분위기에서 인가전압 0V~5V까지 변화에 따른 전류 변화를 확인 하였다. 센서의 전압에 따른 전류의 변화가 거의 비례하여 나타났으며, 이는 소자의 전압 변화에 따라 일정한 저항을 가지는 것으로 확인된다. 특히 H₂S가스가 CO₂가스보다 WO₃-CuO와 비화학량론적인 결합을 많이 하게 되어 더 많은 자유전자가 생성되므로 저항 값이 줄어드는 것으로 예상된다.

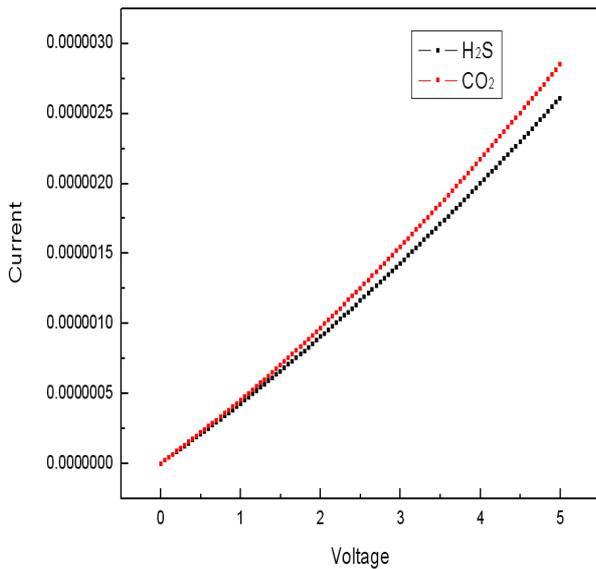


그림 7 인가전압의 변화에 따른 전류변화
Fig. 7 Change in voltage according to current changes

3. 결 론

본 연구는 스크린프린트법으로 CuO농도 변화에 따른 WO₃ 가스센서를 제작하였다. H₂S와 CO₂ 가스에 대한 감지 특성은 CuO가 첨가되기 이전보다 향상됨을 알 수 있었으며, 4 wt%에서 가장 좋은 감도를 나타내었고 4 wt%보다 많은 양의 CuO가 첨가된 경우 감도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 감지물질은 CuO농도 변화에 상관없이 WO₃는 monoclinic 구조와 triclinic 구조가 동시에 존재하는 것을 확인할 수 있었고, 입형은 CuO가 4 wt% 첨가된 센서가 가장 적당한 응집을 가지면서 다공질이 되었음을 확인하였다. 입자표면의 증가와 다공질화는 반응가스에 대한 산소 vacancy를 증가시켰다. 따라서 CuO가 4 wt% 첨가된 센서의 감도는 가장 우수하게 나타났다. 그러나 CuO가 4wt% 이상 첨가되면 감지물질은 입자표면의 과도한 응집으로 비표면적이 감소하여 감도역시 감소하는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문(저서, 전시, 발표)은 2007학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

[1] 이동윤, 김경원, 이상렬 “산화물 나노선을 이용한 가스 센서 및 바이오센서” 전기의 세계, Vol. 59, No. 6, p.14-18 (2010)
[2] 윤진호, 이희중, 김정식 “SnO₂-ZnO를 이용한 가스 센서의 포름알데히드 가스 감지특성”, 대한금속재료학회지, Vol. 48, NO. 2, p.169-174 (2010)
[3] 유광수 “박막형 WO₃ 계 가스센서의 NO_x 감도 특성”

센서학회지, Vol. 5, No. 5, p. 39-46 (1996)

[4] Vibha Srivastava, Kiran Jain “Highly sensitive NH₃ sensor using Pt catalyzed silica coating over WO₃ thick films” Sensors and Actuators B 133 p46-52 (2008)
[5] 한상도, 정관수, 양종인, 김일진, 임한조 “N-형 WO₃계 가스센서의 전기적 특성” 센서학회지, Vol. 7, No. 3, p.188-196 (1998)
[6] 차성익, 신백균, 이봉주, 김종원, 강문식, 민남기 “저전력 CO 가스센서 개발” 대한전기학회 학술대회 논문집 Vol. 2003, No. 7, p.1410-1412 (2003)
[7] 강봉희, 이상록, 송갑득, 주병수, 이덕동 “금속 산화물 나노구조형 마이크로 박막 센서의 제작 및 가스 응답 특성” Journal of the Institute of Electronics Engineers of Korea, Vol. 43, No.8 p.13-18 (2006)
[8] 윤광현, 김종원, 류기홍, 허중수 “예비 처리 방법에 따른 박막 SnO₂ 센서의 가스 감응 특성” J. of the Korea Sensors Society, Vol. 15, No. 5 p309-316, (2006)
[9] 정용근, “WO₃계 후막형 반도체식 가스센서의 응답특성에 관한 연구” 한양대학교 석사학위논문 (1998)
[10] J. S. Ryu, Y. Watanabe, M. Takata, “Correlation between gas sensing properties and preferential orientations of sputtered tin oxide films”, J. Ceram. Soc.Japan, 100[9], p.1165-1168 (1992)

저 자 소 개



유 일 (劉 一)

1961년 2월 18일생.
1987년 동의대학교 물리학과 졸업.
1989년 연세대학교 대학원 물리학과졸업 (석사)
1996년 KEIO대 대학원 졸업(박사)
현재 동의대 자연대 물리학과 교수
Tel : 051-890-1499
Fax : 051-890-2620
E-mail : 0324yu@deu.ac.kr



이 돈 규 (李 敦 揆)

1976년 10월 15일생
2002년 부산대 공대 전기공학과 졸업
2004년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사)
2007년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사)
현재 동의대 전기공학과 조교수
Tel : 051-890-1666
Fax : 051-890-1664
E-mail : donkyu@deu.ac.kr



신 덕 진 (申 德 鎭)

1984년 6월 16일생
2010년 동의대 물리학과 졸업
현재 동 대학원 물리학과 석사과정
Tel : 051-890-2458
Fax : 051-890-2620
E-mail : 13108@deu.ac.kr



유 윤 식 (俞 允 植)

1954년 4월 17일생.
1977년 부산대 자연대 물리학과 졸업.
1979년 동 대학원 물리학과 졸업(석사)
1990년 동 대학원 물리학과 졸업(박사)
현재 동의대 자연대 방사선학과 교수
Tel : 051-890-2760
Fax : 051-890-1664
E-mail : ysyu@deu.ac.kr