

SnO₂ 초미세 입자의 CO 감지 특성

CO sensing Properties of SnO₂ fine particles

박진성, 박보석, 노효섭

Jin-Seoung Park, Bo-Seok Park, Whyo-Sub Noh

Abstract

Ultra-fine particles of SnO₂ was synthesized by the sol-gel powder processing using tin(II) chloride dihydrate(SnCl₂ · 2H₂O) and ethanol(C₂H₅OH) as raw materials. Gel powders can be obtained by drying of sol at 120°C after aging 72hrs and 168hrs. The amount of SnO₂ phase was increased with temperature because of the evaporation of volatile components, and the creation of SnO₂ phase was almost done by the heat treatment at 700°C/30min. The grain sizes after firing are about 20-30nm, and it showed the narrow distribution of grain size. The specimens to measure electrical properties were fabricated by the thick film screen printing technique on the alumina substrates. The conductance of SnO₂ was increased with temperature up to 380°C by the typical conduction mechanism of semiconducting ceramics. There was a region of constant conductance between about 200°C and 380°C due to the increment of electron concentration with temperature and the annihilation of conduction carriers by the absorption and electron trapped-ionization of oxygen on the surface of SnO₂. It was finally showed the intrinsic behaviors above 450°C. The sensing properties of response time, recovery, and sensitivity of CO were improved with aging time.

Key words : Sol-gel Process, Tin Oxide, Gas Sensor, Sensitivity

1. 서론

산업 발달과 에너지 효율성 측면에서 산업 및 가정에서 각종 가스의 사용이 증가하고, 이에 따른 안정성 확보와 정밀제어가 관심사로 대두되고 있다. 환원용 가스 감지 물질로는 SnO₂, ZnO, Fe₂O₃

및 ZrO₂ 등의 산화물 등이 사용되어 왔으며, 특히 SnO₂ 산화물 반도체는 1962년 Seiyama 등^[1]에 의해 소개된 이래 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. SnO₂ 산화물은^[2-4] n형 반도체로서 전기 전도성이 우수해서^[5] 투명전극^[6], 열선 반사막, 광 열 전환 소자^[7], 그리고 가스센서^[8] 및 에탄올 센서^[9] 등에 사용되고 있다.

표면적/체적 비가 클수록 기체 감지 특성이 우수해서 작고 균일한 다공성 입도 분포^[10-11]를 갖는 분말이 절대적으로 요구되고 있고, 이를 충족하기 위한 방법으로 sub- μ m 혹은 nm 크기의 미세 분말

조선대학교 급속·재료공학과
(광주광역시 동구 서석동 375)
Fax: 062-232-2474
E-mail : parkboseok@hanmail.net

제조법을 시도하고 있고, 다공성 구조를 위해 후막(thick film) 인쇄법을 주로 사용하고 있다.

본 연구는 균일하고 미세한 입자를 얻기 위해 졸-겔 분말 합성법으로 SnO₂ 분말을 만들기 위한 최적 제조 조건과 후막 인쇄법으로 제조한 다공성 시편의 CO 감지 특성에 대한 실험 결과이다.

2. 실험 방법

SnCl₂ · 2H₂O(Aldrich,99.99+%), C₂H₅OH(Merck, 99.5%)를 초기물질로 사용해서 혼합한 후 상온에서 교반하였다. Ammonium hydroxide(NH₄OH)를 수용액에 혼합해서 안정한 졸을 얻었다. 졸을 3일과 7일 동안 숙성(aging)하고, 120℃에서 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 각각 500℃, 600℃, 700℃, 그리고 800℃에서 30분 동안 열처리, 분쇄, 조립화 시켜 분말을 얻었다.

다공성 시편은 스크린 프린팅 법을 이용해서 알루미늄 기판 위에 제조하였다. 기판 전극물질로는 Au를 사용하였고, 인입선(lead wire)은 백금선을 사용하였다. 졸-겔 법으로 제조한 열처리 분말을 1-heptanol과 혼합해 기판에 인쇄한 후 450℃에서 10분 동안 열처리하였다. 후막분말의 열적특성은 TGA와 DTA로, 상변화는 XRD로 분석하였고, 입도(grain size) 변화는 SEM(scanning electron microscopy)으로 관찰하였다. 전도도 측정은 100~600℃구간에서 5℃/min속도로 승온 시키면서 측정하였으며, CO 가스에 대한 저항값은 5분 간격으로 농도를 변화시키면서 측정하였다. MFC(mass flow controller-MR500)로 CO농도의 변화를 조절하였고, 이에 따른 전기적 분석은 HP34401A multimeter를 사용하여 컴퓨터에 자동 저장하는 시스템을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열 분석

제조된 SnO₂ 졸을 72시간과 168시간 동안 숙성(aging) 시킨 후 건조시켜 얻은 겔 분말의 열 특성을 DTA와 TGA로 실시하였다. DTA 열분석 결과인 Fig.1의 결과에서 100℃ 이하의 흡열 peak는 물

리적으로 결합된 입자 표면의 수분 증발에 의한 것이다. 168시간 동안 숙성시킨 것은 380℃ 부근에서 작지만 뚜렷한 흡열 peak를 보여주나 72시간 동안 숙성 한 것은 확인하기 어렵고, 500℃ 이후는 지속적인 흡열 특성을 보여주고 있다. 380℃ 부근에서 흡열 peak는 168시간의 장시간 숙성으로 SnO₂ 전구체(precursor)가 형성되었고, 이것이 SnO₂ 산화물로 전이되면서 나타난 것으로 추정된다.

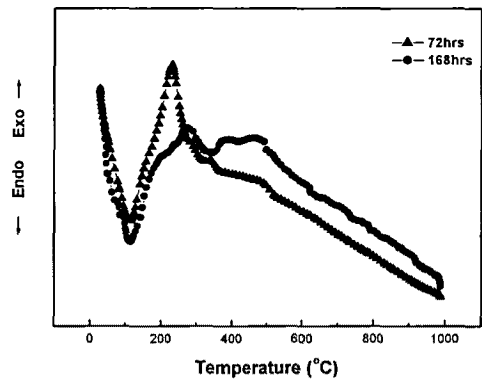


그림 1. 겔 분말의 DTA 곡선.

Fig. 1. DTA curves of gel powders.

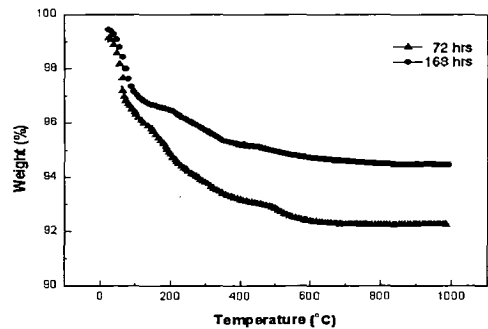


그림 2. 겔 분말의 TGA 곡선.

Fig. 2. TGA curves of gel powders.

Fig.2의 TGA 분석결과는 대략적으로 상온-100℃, 100-380℃, 380-550℃ 구간별로 기올기가 변해서 각각 수분, 수소 혹은 탄소화합물, 그리고 특정 고온 상의 분해와 관련된 것으로 추정될 수 있고, 600℃ 이후에는 중량 변화가 작다. 168시간

숙성한 경우보다 72시간 숙성 한 것의 질량변화가 작은 것은 장시간 숙성으로 SnO₂ 전구체 (precursor)를 형성해서 상대적으로 휘발성 물질이 적게 함유되어 나타난 결과로 추정된다.

3-2. 상분석

72시간 동안 숙성한 겔을 300 - 800°C 온도구간에서 30분 동안 열처리 후의 상변화 과정을 Fig.3에 도시했다. 120°C/24hrs 건조만 시킨 겔 상태에서도 SnO₂의 작은 peak 들이 존재해서 숙성 과정에서도 SnO₂ 상이 형성되고, 열처리로 결정상 생성이 촉진됨을 알수 있다.

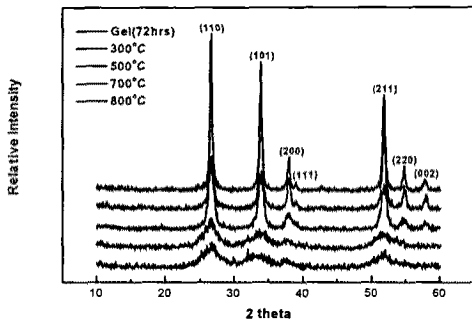


그림 3. 72시간 숙성시킨 gel분말의 온도에 따른 XRD peak 변화.
Fig. 3. XRD peak variation of gel powders after aging for 72hrs.

(110) peak와 (211) peak의 온도에 따른 변화 경향을 Fig.4에 도시했다. (211) peak는 500-700°C 사이에서 급격하게 증가했으나, 800°C에서는 오히려 감소했다. (110) peak도 500-700°C 구간에서는 급격히 증가했고, (211) peak와 달리 800°C까지도 지속적으로 증가해서 800°C 고온에서는 결정방향 재배열이나 (110)방향의 성장이 우세해서 나타난 결과로 생각된다. 700°C/30min 이상의 열처리로 뚜렷한 SnO₂ 결정상을 얻을 수 있다. 참고문헌^[12]은 800°C 이상에서 SnO₂의 결정성장이 시작될 수 있고, 입자크기 증가로 기체센서 특성 저하가 생길 수 있다고 보고한 바 있다.

SnO₂ 결정면의 온도에 따른 X-선 회절 강도의 세기 I_T는 아래 식을 이용하여 구했다.

$$I_T = \frac{I_X}{I_X + I_1 + I_2 + \dots + I_n}$$

여기서 I_X는 구하려는 SnO₂ 결정면의 대표적인 peak 세기이고, 나머지는 기타 결정면의 peak 세기이다.

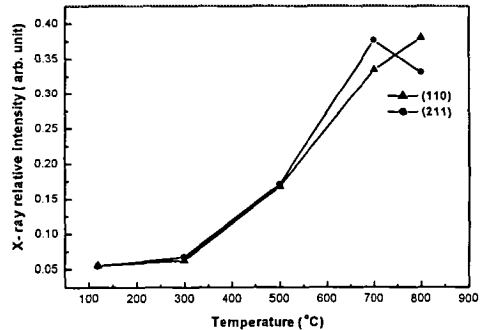


그림 4. 열처리 온도에 따른 XRD peak 세기 변화.
Fig. 4. Variation of XRD peak intensity with firing temperature.

3-3. 미세구조

졸-겔 법으로 제조한 분말의 열처리 온도에 따른 분말 특성을 SEM으로 관찰 하였다. Fig.5는 ammonium hydroxide 처리 유무에 따른 300°C/30min 열처리 후의 분말 특성을 비교한 것이다. SnCl₂·2H₂O 용액에 ammonium hydroxide를 첨가하지 않은 sol을 열처리 한 것은 응집체가 크고 불균일 하였고, 용액에 ammonium hydroxide를 첨가해서 침전시킨 sol을 열처리한 것은 균일한 응집 분말을 얻을 수 있었다. 이것은 SnCl₂·2H₂O의 Cl기를 ammonium hydroxide가 중화시켜 최종적으로 Cl기를 쉽게 제거할 수 있지만, 첨가하지 않은 것은 Cl기가 잔존해서 액상형성이나 불균일 입자 성장 및 응집체 형성을 촉진한 결과로 추정된다.

숙성시간과 열처리 온도에 따른 미세구조 변화를 Fig.6에 도시했다. 500°C/30min 열처리시 약 20nm 이하 크기의 균일한 입도 (grain size) 분포를, 700°C/30min 열처리로 약 20-30nm 정도의 균일한 입도 분포를 얻을 수 있다. 숙성 시간에 따른 입자 크기 및 입도 분포의 유의차는 확인하기 어려웠다.

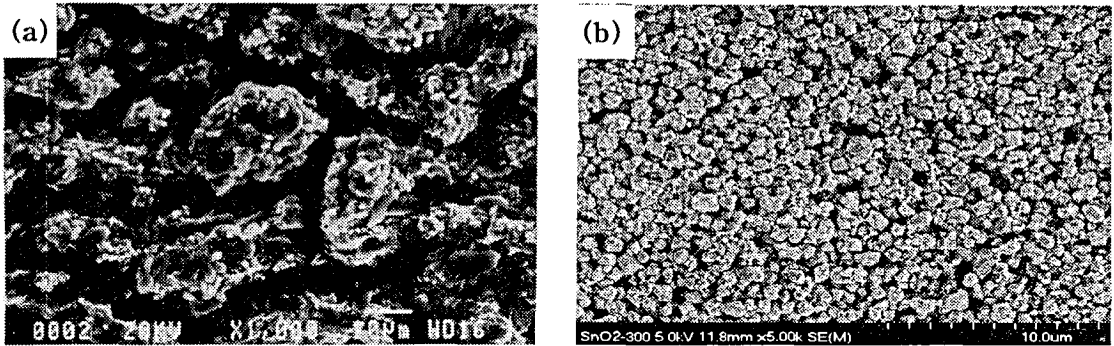


그림 5. NH₄OH 용액 첨가 (a)유 (b)무에 따른 300°C 열처리 후의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM images of gel powder after firing at 300°C/30min (a) with and (b) without the mixing of NH₄OH.

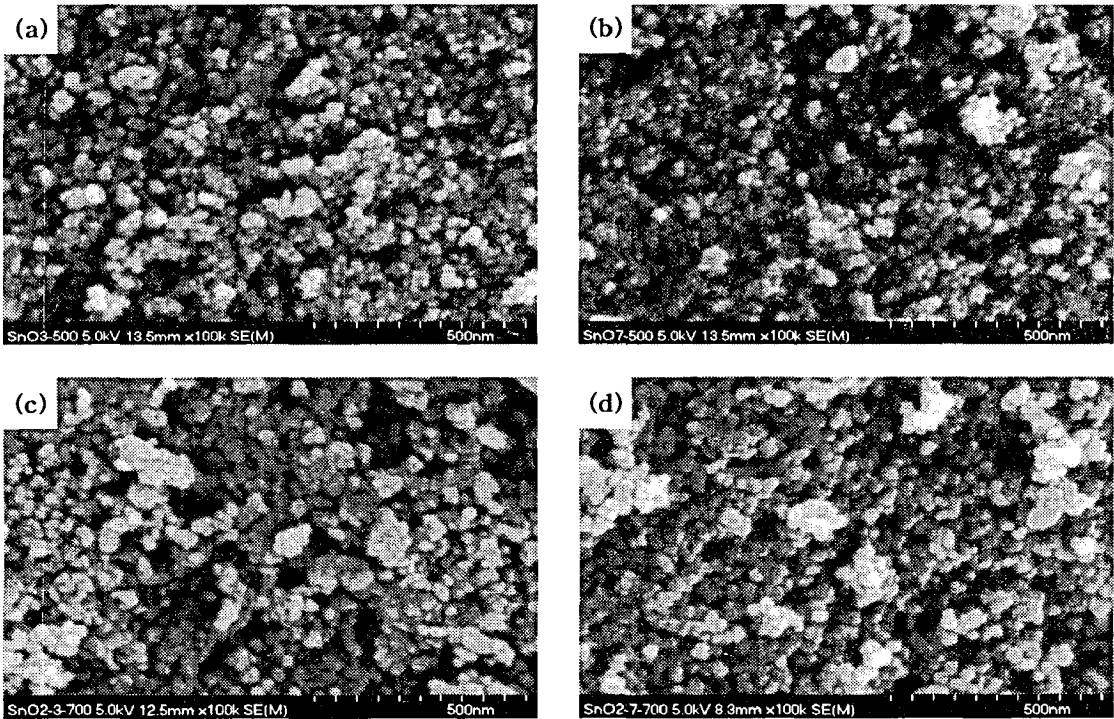


그림 6. 숙성시간과 열처리 온도에 따른 SEM 사진; (a) 72시간 숙성 후 500°C/30min 열처리, (b) 168시간 숙성 후 500°C/30min 열처리, (c) 72시간 숙성 후 700°C/30min 열처리, (d) 72시간 숙성 후 500°C/30min 열처리.

Fig. 6. SEM images as a function of aging time and firing temperature; (a) firing at 500°C/min after aging for 72hr, (b) firing at 500°C/30min after aging for 168hr, (C) firing at 700°C/30min after aging for 72hr, and (d) firing at 700°C/30min after aging for 168hr.

입자크기를 비교할 때 700°C/30min 열처리한 것에 비해 600°C/30min 열처리한 것은 약간 작았고, 800°C/30min 열처리한 경우는 약간 커서 온도 증가에 따른 입자 크기는 숙성 시간과 무관하게 온도에 따라 선형적으로 입자크기가 증가했다. 전체적으로는 균일한 입도 분포가 특징적이다.

3-4. 전기 전도도

SnO₂ 졸 분말을 3일과 7일동안 숙성 시켜 700°C/30min 열처리한 분말의 전도성 변화를 Fig.7에 도시했다. 200°C 이하의 급격한 전도성 증가, 200-450°C 에서의 전도성 변화가 거의 없는 구간, 그리고 450°C 이상의 진성(intrinsic) 전도성 변화가 나타난다^[13].

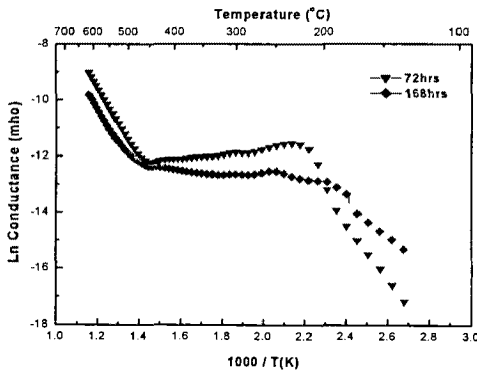
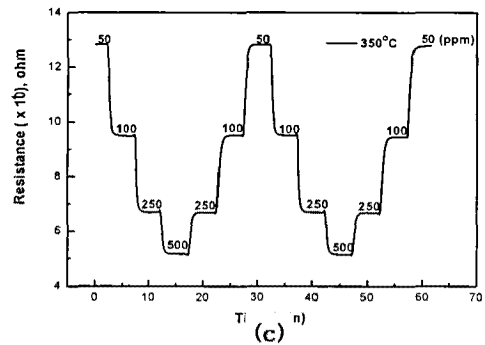
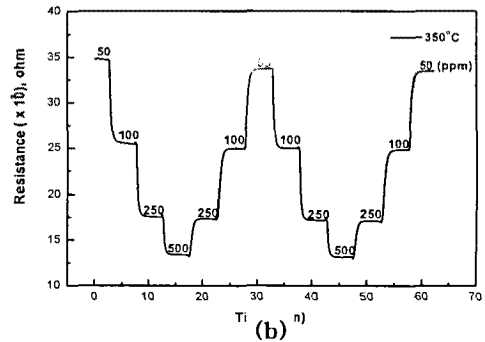
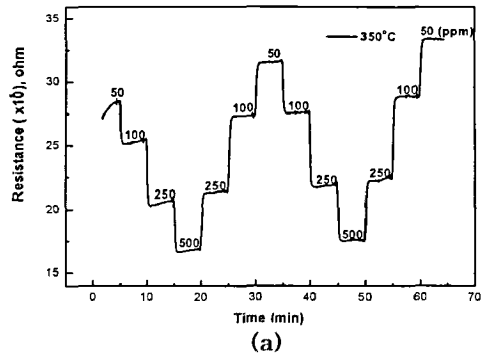


그림 7. 온도에 따른 후막 시편의 전도성 변화.
Fig. 7. Conductance variation of the thick film specimens with temperature.

일반적인 반도체 산화물의 온도 증가에 따른 전도성 증가로 200°C 이하에서의 전도성 거동을 설명할 수 있다. 200-450°C 구간은 SnO₂ 산화물의 주요 특성인 입자 표면의 산소 흡착에 기인한 전자 트랩(trap)으로 전도 이동자(conduction carrier) 농도 감소와 온도 증가에 따른 반도체 세라믹스의 전도 이동자 농도 증가가 상호 상쇄되어 전도성 변화가 작게 나타날 수 있다. 700°C 열처리 분말의 전도성 일정 온도 구간이 고온쪽은 거의 일치하는데 반해서 저온쪽에서는 3일 숙성시킨 것은 210°C에서부터 시작되나 7일 숙성시킨 것은 180°C 정도부터 시작되어 숙성시간 증가로 저온 쪽으로 전도성 일정한 구간이 확장되었다.

3-5. CO 감지 특성

졸 분말을 3일과 7일동안 숙성한 다음 500°C/30min과 700°C/30min에서 열처리 해서 제조한 후막 시편의 CO 농도에 따른 반응성(response) 및 회복성(recovery)의 거동을 350°C에서 측정해서 Fig.8에 도시했고, 이것을 기초로 해서 반응성, 회복성, 그리고 비저항비(혹은 감도)를 Table 1에 요약했다.



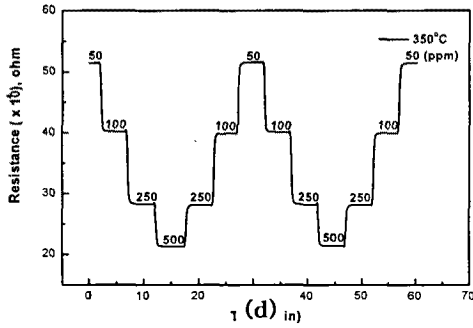


그림 8. 시간과 CO농도에 따라 350°C에서 측정 저항 변화; (a) 500°C/72hr, (b) 700°C/72hr, (c) 500°C/168hr, (d) 700°C/168hr.

Fig. 8. Resistance variation of the thick film specimens measured at 350°C with time and CO concentration; (a) 500°C/72hr, (b) 700°C/72hr, (c) 500°C/168hr, (d) 700°C/168hr, respectively.

500°C 열처리 시편의 반응시간(response time)은 72시간 숙성 후 500°C/30min 열처리 한 시편을 제외하고 모든 시편이 3분 이내의 빠른 응답속도를 확인할 수 있고, 감도(sensitivity)라 할 수 있는 저항비(resistance ratio)의 값은 500°C 72시간 숙성한 것을 제외하고 유사한 2.3-2.5정도의 값을 가졌다. 감도는 50ppm CO의 저항값과 500ppm CO의 저항값의 비로서 정의했다. 회복성이 3일 숙성의 경우보다 7일 숙성의 경우가 보다 우수하게 측정되어서 숙성 시간 증가로 감도 특성이 향상됨을 알 수 있다.

표 1. 열처리 온도와 숙성 시간에 따른 센싱특성
Table 1. Sensing properties as a function of firing temperature and aging time.

RESPONSE TIME		RESISTANCE RATIO (R ₅₀ / R ₅₀₀)		RECOVERY	
72 hr	168 hr	72 hr	168 hr	72 hr	168 hr
500°C t>5min t<3min		1.8	2.4	Bad	Good
700°C t<3min t<3min		2.5	2.3	Good	Good

t : Elapsed time to equilibrium after the change of CO concentration.

R₅₀/R₅₀₀ : resistance at the concentration of 50ppm and 500ppm, respectively.

4. 결론

Tin chloride dihydrate(SnCl₂ · 2H₂O)와 Ethanol(C₂H₅OH)을 사용하여 sol-gel 방법으로 SnO₂ 미세 분말을 제조하였다. 대부분의 SnO₂ 상은 700°C 이하에서 생성되었고, 입자 크기는 약 20-30nm 크기였으며 입도 분포도는 열처리 온도나 숙성시간과 무관하게 매우 균일하게 관찰되었다.

Au가 인쇄된 알루미늄 기판 위에 후막 시편을 형성 하였다. 공기 중의 전기전도성은 450°C 이상에서 진성(intrinsic) 전도성을, 그 이하에서는 외인성(extrinsic) 전도성이 나타났다. 200-380°C 구간에서는 온도 증가에 따른 전도이동자 농도 증가와 SnO₂ 표면에서의 산소 흡착에 의한 전자 트랩(trap)이 상호 상쇄되어 전기 전도성 변화가 거의 없는 구간이 존재한다. CO 기체에 대한 응답성 회복성, 그리고 감도 특성은 숙성일자 증가로 향상 되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 지원(계약번호 M101050 00039-01H0200-12411)으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] T. Furusaki, J. Takahashi, H. Takaha and K. Kodaira, "Formation Process of SnO₂ Thin Films by Sol-Gel Method," J. Ceram. Soc. Jpn, 101(4), 451-455, 1993.
- [2] K. H. Song, and S. J. Mater. Sci. : Mater. in Electronics, 4, 249-53, 1993.
- [3] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris and D. E. Willam, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 83, 1323, 1987.
- [4] N. Yamazoe and N. Miura, in Chem. sensor Technol, Vol. 4, p10, edited by n. Yamazoe, Elsevier, New York, 1992.
- [5] Z. M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical Prooerties of SnO₂ Materials," J Electrochem. Soc, 123(7), 199-205, 1976.

- [6] V. Vasu and A. Subrahmanyam, "Electrical and Optical Properties of Sprayed SnO₂ Films," *Thin Solid Films*, 193/194, 973-980, 1990.
- [7] A. Tsunashima, "Preparation and Properties of Antimony-doped SnO₂ Films by Thermal Decomposition of Tin 2-Ethyhexanoate," *J. Mater. Sci*, 21, 2731-2734, 1986.
- [8] H. Pink, L. Treitinger and L. Vite, "Preparation of Fast Detecting SnO₂ Gas Sensors," *Jpn. J. Appl. Phys.* 19(3), 513-517, 1980.
- [9] Y. K. Fang and J.J. Lee, "A Tin Oxide Thin Films Sensor with High Ethanol Sensitivity," *Thin Solid Films*, 169, 51-56, 1989.
- [10] K. Ihokura and J. Watson, "The Stannic Oxide Gas Sensor-principles and Applications," CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- [11] J. I. Jung, B. C. Kim, S. H. Chang and J. J. Kim, "Effect of sintering atmosphere and dopant addition on the densification of SnO₂ ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.* vol. 34, no. 12, pp. 1221- 1226, (1997)
- [12]. W. Liu, X. Cao, Y. Zhu and L. Cao, "The effect of dopants on the electronic structure of SnO₂ thin films," *Sensors and Actuators B*, vol. 66, pp. 219-477, 1994.
- [13]. J. S. Park, H. G. Kim, "Thermal analysis of the Bi-Sr-Ca-Cu-O system by an Electrical properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 2, pp. 877-879, 1989.