

## 스크린 프린팅 기법을 이용한 SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub>계 반도체식 마이크로 수소 가스센서에 관한 연구

김일진\*, 한상도\*\*<sup>†</sup>, 이희덕\*, 왕진석\*

\*충남대학교 대학원 전자공학과, \*\*한국에너지기술연구원 광전기소재연구센터

## Semiconductor type micro gas sensor for H<sub>2</sub> detection using a SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub> system by screen printing technique

IL JIN KIM\*, SANG DO HAN\*\*<sup>†</sup>, HI DEOK LEE\*, JIN SUK WANG\*

\*Grad. School of Chungnam National Univ., 220 Gungdong, Yuseonggu,  
Daejeon, 305-764, Korea

\*\*Korea Institute of Energy Research(KIER), 71-2 Jangdong, Yuseonggu,  
Daejeon, 305-343, Korea

### ABSTRACT

Thick film H<sub>2</sub> sensors were fabricated using SnO<sub>2</sub> loaded with Ag<sub>2</sub>O and PtO<sub>x</sub>. The composition that gave the highest sensitivity for H<sub>2</sub> was in the weight% ratio of SnO<sub>2</sub> : PtO<sub>x</sub> : Ag<sub>2</sub>O as 93 : 1 : 6. The nano-crystalline powders of SnO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel method were screen printed with Ag<sub>2</sub>O and PtO<sub>x</sub> on alumina substrates. The fabricated sensors were tested against gases like H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and SO<sub>2</sub>. The composite material was found sensitive against H<sub>2</sub> at the working temperature 130 °C, with minor interference of other gases. The H<sub>2</sub> gas as low as 100 ppm can be detected by the present fabricated sensors. It was found that the sensors based on SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub> system exhibited the high performance, high selectivity and very short response time to H<sub>2</sub> at ppm level. These characteristics make the sensor to be a promising candidate for detecting low concentrations of H<sub>2</sub>.

**주요기술용어** : SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub> composites(SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub> 합성물), Sol-gel method(졸겔법), H<sub>2</sub> gas sensor(수소 가스센서)

### 1. 서 론

일반적인 수소 검출센서는 세라믹/반도체식 센서(접촉연소식, 반도체 박/후막식), 반도체 소자식 센서(MISFET, MOS), 광학식 센서 및 전기화학식(Potentiometric or Amperometric) 등으로 구분

<sup>†</sup>Corresponding author : sdhan@kier.re.kr

된다. 이러한 센서들은 각각 장단점을 가지고 있다. 수소센서는 약 5년 이상의 장기안정성, 높은 정확성, 낮은 동작온도, 대량생산, 최소화, 낮은 소모전력, 저렴한 가격 등을 고루 갖춘 센서가 요구된다. 특히, 수소는 산업용의 기초 화학소재에서부터 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료 전지, 핵융합에너지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용할 수 있는 청정 에너지이다. 그러나 폭발 농도 범위(4%)가 커서 제조/수송/저장/이용시 누출안전 사고의 안전을 위해 저농도 측정 및 휴대용으로 개발하기 위하여서는 GC등의 계측기기가 아닌 초소형 저전력 가스센서 개발이 요구되어진다.

이러한 센서들 중 기존의 전기화학식 가스센서는 센서의 안정성 및 성능이 우수하고, 접촉연소식 가스센서는 농도에 대한 선형성과 안정성을 인정받고 있다. 단지 기존의 센서들은 그 제조방법이 복잡하며 크기가 크고 단가가 높으며, 저전력(Low-power) 구현이 어려워 다양한 적용에 제한이 있다. 이를 극복하기위해 제작이 용이하고 경제성이 우수한 스크린 프린팅 기법을 도입하여 기존방식에서 구현하지 못한 초소형, 초저전력형의 고성능 센서를 제조할 수 있다<sup>1-4)</sup>.

## 2. 실험

### 2.1 가스센서의 제조

센서 검지물질은 지금까지 잘 알려진 SnO<sub>2</sub> 물질을 Sol-gel법<sup>5)</sup>을 이용하여 얻은 후 Ag<sub>2</sub>O 촉매첨가제 및 PtOx 귀금속을 물리적 합성하였다. 즉, SnO<sub>2</sub>는 SnC<sub>12</sub>를 이용한 침전물로부터 얻은 후, ball-milling을 사용해서 입경이 약 1 μm이하의 미세한 입자분말을 얻었다. 이 분말은 다시 2시간 동안 감도, 흡착 특성 그리고 안정성을 위해 950 °C의 질소 분위기에서 소성하여 사용했다. SnO<sub>2</sub>분말은 Ag<sub>2</sub>O와 PtCl<sub>2</sub>에 의해 생성된 PtOx 혼합한 후 약 4시간 동안 ball-milling으로 분쇄·혼합하고, 이 페이스트를 약 100 °C의 dry-oven

Table 1 Compositions of the fabricated sensor material in wt% ratios

Sample Number	Composition of the used materials (wt%)		
	SnO <sub>2</sub>	PtO <sub>x</sub>	Ag <sub>2</sub> O
S-1	95	1	4
S-2	94	1	5
S-3	93	1	6
S-4	92	1	7
S-5	91	1	8

에서 건조시켰다. 이 분말을 바인더인 PVA(5 wt%)와 hand milling을 약 1시간 동안 실행하여 도포에 알맞은 점도가 맞추어 졌을 때 검지물질은 알루미나 기판의 Au전극 위에 screen printing 작업으로 센서를 제조하였다. Table 1은 제조된 센서에 사용된 합성검지물질 샘플시료들로서 물질별 중량비(wt%)에 의해 결정되어진다. PtO<sub>x</sub>의 중량비가 1.0 wt%일 때 가장 안정적임은 선행 실험을 통해 이미 증명되었다<sup>6)</sup>. 따라서 본 연구에서는 수소가스에 선택적 검지 성질을 가진 것으로 알려진 Ag<sub>2</sub>O의 중량비(wt%)에 따른 최적의 센서 검지물질을 찾고자 하였다.

Fig. 1은 스크린 프린팅 기법을 통해 구현한 가스센서의 기판(3 × 4 mm)을 보여준다. 여기에 사용된 스크린은 스테인레스강 재질의 500 mesh가 사용되었다. Fig. 1 (a)은 Au로 이루어진 전극이

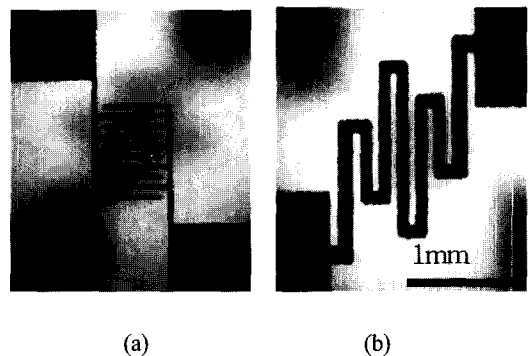


Fig. 1 Schematic view of the film fabricated on an alumina chip printed with Au electrodes and Pt heater

스크린 프린팅 기법을 이용한 SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub>계 반도체식  
마이크로 수소 가스센서에 관한 연구

며, Fig. 1 (b)은 Pt로 구현된 히터를 마이크로 현미경을 통해 찍은 사진이다. 또한 SEM의 단층 촬영을 통해 이들의 두께가 약 6 ~ 7 μm임을 확인하였다. 마지막으로 콤(Comb) 전극부분에 가스센서 검지물질(표 1의 시료)들이 마스크(Mask)에 의한 프린팅에 의해 도포되어 센서가 만들어진다. 이와 같은 공정을 이용하면 100 × 100 mm크기의 알루미늄 기판에 1,000여 개에 가까운 마이크로 크기의 센서를 구현할 수 있다.

2.2 가스검지특성 측정 시스템

모든 실험은 Fig. 2와 같은 테스트 시스템 환경에서 수행되었다. 여기에서는 센서의 동작온도의 자동조정이 가능하다. 센서의 동작온도 측정은 IR-050 (Minolta Corp.)을 통해 측정되었다. 또한 실험의 신뢰성을 위해 고정된 65 %RH 습도와 27 °C 온도에서 수행되었다. 또한 본 가스검지 측정 시스템은 MMI(Man Machine Interface) 구현에 의한 GUI(Graphic Unit Interface) 상에서 무인자동화가 가능하며, 정밀 가스주입 마이크로프로세

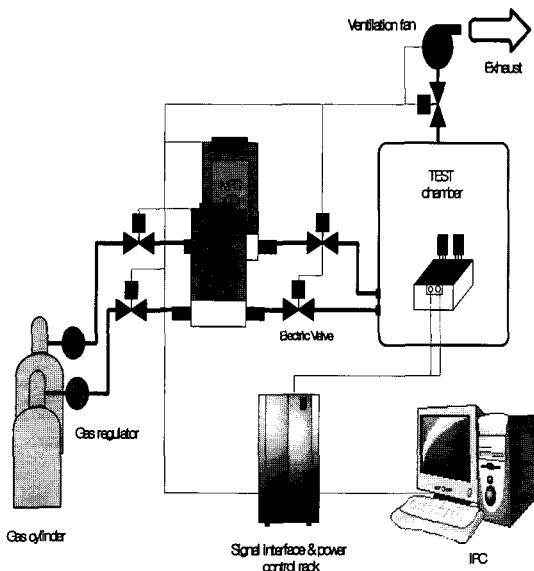


Fig. 2 Schematic view of the measuring system

서에 의해 ppb(10억분의 1) 농도까지도 정밀하게 제어 할 수 있도록 제작되었다.

가스센서의 감도(Sensitivity) 표현을 위해 먼저, 순수 질소가스를 테스트 챔버로 흘려 잔류가스나 수증기 같은 잔류물을 제거하였고, 공기를 불어넣은 상태에서의 가스센서 저항을 R<sub>a</sub>, 검지하고자하는 가스를 흘린 다음의 저항을 R<sub>g</sub>라고 했을 때, 감도 S = R<sub>a</sub>/R<sub>g</sub>로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 검지물질 특성분석

Fig. 3은 XRD에 의한 S-3시료의 물성실험 결과인데, 400 °C이하에서는 정확하게 물질구조에 대해 설명하기 어려웠다. 즉, 비정질의 상태를 유지하고 있다고 볼 수 있다. 그러나 700 °C에서 2시간 열처리 한 물질에서는 SnO<sub>2</sub>(JCPDS XRD card no. 21-1250)<sup>7)</sup>의 cassiterite 구조와 같은 피크(peak)치를 얻을 수 있었다. Ag<sub>2</sub>O와 PtO<sub>x</sub>의 작은 량의 첨가물질로 SnO<sub>2</sub> 형상에 있어서 약간의

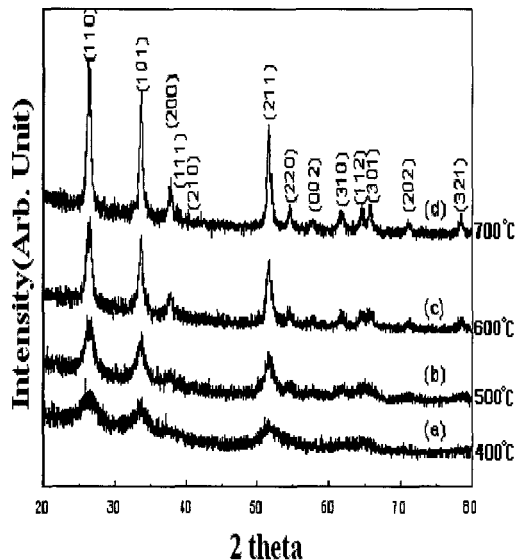


Fig. 3 XRD patterns of the synthesized material with a wt% ratio of SnO<sub>2</sub>-PtO<sub>x</sub>-Ag<sub>2</sub>O as 93 : 1 : 6 at different calcination temperatures

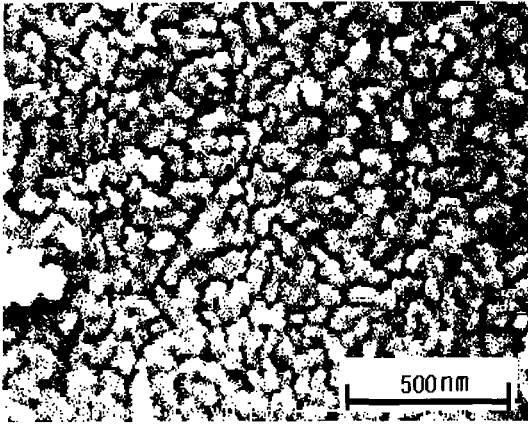


Fig. 4 SEM photograph of the nano-crystalline SnO<sub>2</sub>-PtO<sub>x</sub>-Ag<sub>2</sub>O material (93 : 1 : 6 wt%) calcined at 700 °C for 2 h

피크(peak)치의 변화만을 주었다. 이러한 첨가제는 오히려 SnO<sub>2</sub> 결정구조를 더 안정화 시킬 수 있음을 보여준다.

XRD에 사용하였던 물질을 이용하여 검지물질의 미립자 크기를 SEM을 통해 확인되었는데, Fig. 4에서와 같이 700 °C에서의 열처리 후에는 약 35 nm에서 65 nm 정도로 변화함을 알 수 있다.

### 3.2 검지특성

반도체식 가스센서에 있어서 동작온도는 센서

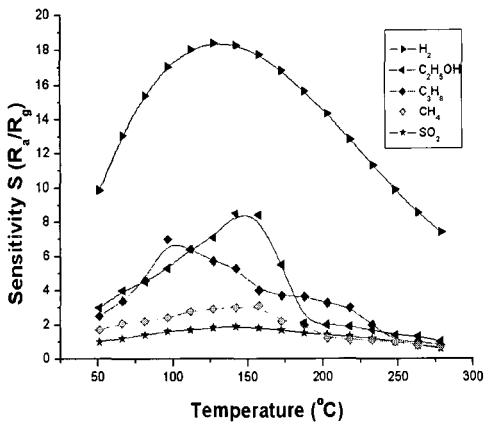


Fig. 5 Sensitivity of the sensor based on SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub> nanocrystalline film (S-3) against different gases as a function of operating temperatures

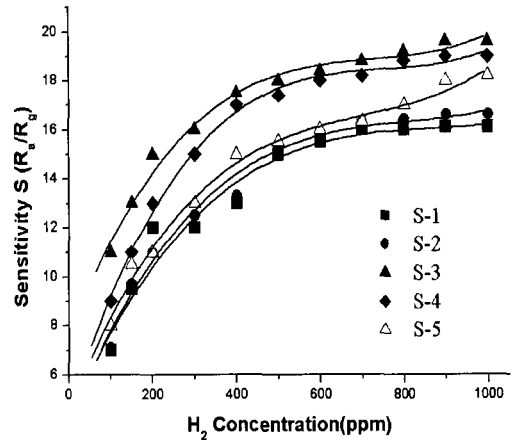


Fig. 6 Sensitivity of the sensor films with different composition in accordance with Table 1 against H<sub>2</sub> gas at operating temperature 130 °C

의 감도에 미치는 영향이 크므로 가스센서 성능 실험에 있어서 반드시 필요하다.

Fig. 5에서 보듯이 50 °C~300 °C 동작온도에서 센서는 500 ppm의 SO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>에 낮은 감도를 보였다. 1000 ppm의 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 경우에는 75 °C~180 °C에서 조금 높은 감도를 보였으나 다른 온도에서는 상대적으로 낮은 감도를 보였다. 반면에 H<sub>2</sub>에 대한 실험에서는 전영역의 온도(50 °C~300 °C)에서 다른 가스들에 비해 높은 감도

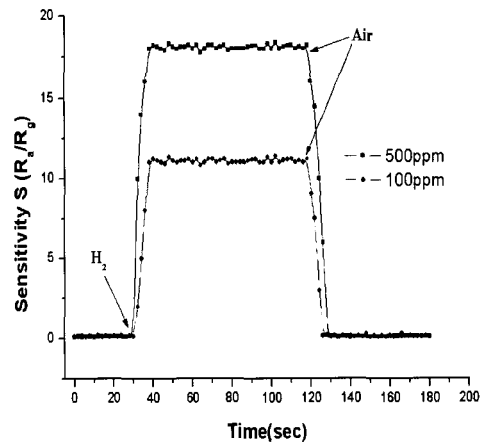


Fig. 7 The response transients of sensors to 100 ppm and 500 ppm H<sub>2</sub> gas

## 스크린 프린팅 기법을 이용한 SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub>계 반도체식 마이크로 수소 가스센서에 관한 연구

를 보였으며, 특히 130 °C 근처에서 더욱 우수한 감도를 보였다. 이것은 SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub>계의 물질에 의해 낮은 동작온도와 수소에 대한 선택특성이 우수하였음을 추측할 수 있겠다.

Fig. 6은 가스 검지물질의 다른 중량비(wt%)에 따른 H<sub>2</sub> 가스에 대한 감도이다. 여기서 최고의 감도를 보이는 S-3 샘플센서의 중량비는 130 °C의 작동온도에서 93 : 1 : 6 (Sn<sub>2</sub> : PtO<sub>x</sub> : Ag<sub>2</sub>O, 표1)이었다.

Fig. 7은 각각 500 ppm, 100 ppm의 H<sub>2</sub> 농도에 있어서 S-3 센서에 대한 응답특성에 대한 결과이다. 응답시간과 회복시간은 각각 8 s와 10 s로 매우 짧았다.

이상과 같은 결과로부터 SnO<sub>2</sub> 모물질에 첨가제인 Ag<sub>2</sub>O와 PtO<sub>x</sub>의 적절한 양에 의해 센서의 감도가 증가될 뿐만 아니라, 센서의 최적 동작온도가 낮아짐을 실험을 통해 알 수 있었다. 이와 같은 실험은 이미 Shimizu and Egashira<sup>8)</sup>에 의해서 반도체 산화물에 귀금속을 적절히 첨가하면 선택도와 감도가 증가한다고 논의되었었다. 또한 지금까지 연구를 보면 SnO<sub>2</sub>에 PdO<sub>x</sub>를 도핑한 반도체식 가스센서가 약 250 °C의 낮은 온도에서 동작<sup>9)</sup>하였으나, 본 연구에서는 130 °C의 낮은 온도에서 작동하여 소모전력 특성이 크게 우수함을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

스크린 프린팅 기법을 통해 구현된 SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub>계 수소센서는 가스센서가 요구하는 구비조건인 감도, 선택성, 응답특성, 저전력에 있어서 우수함을 보였다. 이를 요약하면 다음과 같으며, 앞으로 좀 더 안정적인 신뢰성 실험이 이루어진다면 수소가스센서로서 사용될 수 있을 것이다.

- 1) SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PtO<sub>x</sub>계 센서의 최적 중량비는 93 : 1 : 6에서 가장 우수한 검지 특성을 보였다.
- 2) 선택도 측면에서 타 가스들에 비해 2배 이상의 감도를 보였다.

- 3) 응답 및 회복시간은 각각 8 s와 10 s 이내의 빠른 특성을 보였다.
- 4) 가스센서의 작동온도가 130 °C로 약 100 mW 정도의 저 소모전력을 보여줌으로써 휴대용 가스측정 기기로의 사용이 가능하다.

## 후 기

본 연구는 한국과학기술부 21 프론티어 연구개발사업에서 지원하는 수소에너지 연구개발과제로 수행되었음을 밝힙니다.

## 참 고 문 헌

- 1) Serena Laschi, Ilaria Palchetti, Marco Mascini, "Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead", *Sensors and Actuators B*, 2006, Article in press.
- 2) J.-P. Viricelle, B. Riviere, C. Pijolat, "Optimization of SnO<sub>2</sub> screen-printing inks for gas sensor applications", *Journal of the European Ceramic Society* 25, 2005, pp. 2137-2140.
- 3) B. Riviere, J.-P. Viricelle, C. Pijolat, "Development of tin oxide material by screen-printing technology for micro-machined gas sensors", *Sensors and Actuators B* 93, 2003, pp. 531-537.
- 4) D. Vincenzi, M.A. Butturi, M. Stefancich, C. Malagu, V. Guidi, M.C. Carotta, G. Martinelli, V. Guarnieri, S. Brida, B. Margesin, F. Giacomozzi, M. Zen, A.A. Vasiliev, A.V. Pislakov, "Low-power thick-film gas sensor obtained by a combination of screen printing and micromachining techniques", *Thin Solid Films* 391, 2001, 288-292.
- 5) B. Orel, U. Laurenèiè-Štanger, Z. Crnjak-Orel, P. Bukovec, M. Kosec, "Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route", *J. of non-crystalline*

- solids 167, 1994, pp. 272-288.
- 6) Il Jin Kim, Sang Do Han, Ishwar Singh, Hi Doek Lee, Jin Suk Wang, "Sensitivity enhancement for CO gas detection using a SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-PdO<sub>x</sub> system", Sensors and Actuators B, 107, 2005, pp. 825-830.
  - 7) Joint Commission on Powder Diffraction Spectroscopy-International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA (1980) Card No. 21- 1250.
  - 8) M. Schweizer-Berberich, J.G. Zheng a, U. Weimar, W. Gopel, N. Barsan, E. Pentia, A. Tomescu, "The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO", Sensors and Actuators B, 31, 1996, pp. 71-75.
  - 9) Y. Shimizu, M. Egashira, "Basic concepts and challenges of semiconductor gas sensors", MRS bulletin, 24, 1999, pp. 18-24.