

NO₂수감소자제작과 그 특성에 대한 연구

최창성, 한주명, 리영순

기체의 흡탈착속도를 높이기 위하여 산화물반도체기체수감소자는 보통 고온(300~500℃)에서 동작된다. 그러나 고온에서 동작시키면 전력소비가 많고 특히 폭발성분위기에서 위험한 사고를 일으킬수 있는것으로 하여 응용에서 제한을 받는다. 그러므로 현재 저온에서 동작하며 응답과 회복속도가 빠른 NO₂수감소자를 개발하는데로 연구가 진행되고있다.[1]

우리는 전기영동법[2, 3]으로 저온(약 50℃)에서 감도가 좋고 응답속도와 회복속도가 빠른 NO₂수감소자를 제작하고 그 특성을 연구하였다.

1. NO₂수감소자제작실험

우선 5N Sn분말 6g을 HNO₃(500mL, 13질량%)에 첨가한다. 이 혼합물을 방온도에서 자석교반기로 교반하면서 Sn금속분말이 완전히 없어질 때까지 반응시키면 다음의 반응에 의하여 밝은 노란색의 용액이 얻어진다.



석산 H₂SnO₃을 50℃의 항온조에서 10h동안 놓아두면 점차 물과 분리되면서 노란색의 앙금($m\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)이 생긴다. 이 앙금을 원심분리하면서 pH 7이 될 때까지 증류수로 세척한 다음 앙금을 건조시킨 후 분쇄하고 400℃에서 2h동안 배소하여 SnO₂분말을 얻는다. 다음 전기영동법으로 NO₂수감막을 입힌다.

전기영동을 위한 현탁액은 50mL 아세톤에 SnO₂나노분말 2g을 분산시켜 얻는다. 전기영동을 시작하기 전에 현탁액을 자기교반기로 10min, 초음파교반기로 50min 교반한다.

전기영동장치구성도는 그림 1과 같다.

음극은 ITO막을 입힌 유리이고 양극은 빗살형 Ag전극을 형성한 유리기관이며 양극과 음극사이의 간격은 15mm로 하였다. 전기영동은 20V의 일정한 전압에서 15min동안 진행하였다. 전기영동이 끝난 다음 기관을 400℃에서 2h동안 열처리하였다.

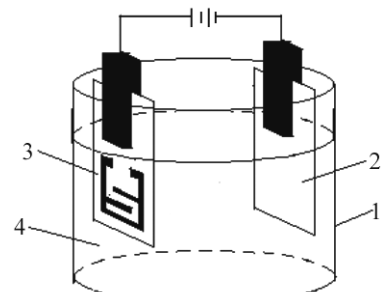


그림 1. 전기영동장치구성도
1-욕조, 2-음극, 3-양극,
4-현탁액

2. 실험결과분석

전기영동법에서는 균일한 구조의 수감막을 입히기 위하여 현탁액의 안정성을 보장하는것이 제일 중요하다. 현탁액의 안정성은 어떤 용매를 쓰는가에 크게 관계되므로 실험에

서는 아세톤, 이소프로파놀, 탈이온수를 용매로 현탁액의 안정성을 평가하였다.

이를 위하여 3개의 10mL 실린더에 각각 우의 용매들을 담고 거기에 400mg의 SnO_2 분말을 넣은 다음 자석 및 초음파교반을 하고 3일동안 방치한 후 침전물의 체적을 측정하였다. 침전물의 체적이 작은 현탁액일수록 안정성이 좋다고 말할수 있다. 측정결과 아세톤, 이소프로파놀, 탈이온수의 순서로 안정성이 좋았다. 그러므로 전기영동실험에서는 현탁액의 용매로 아세톤을 리용하였다. 아세톤용매속에서 SnO_2 분말결면은 약한 음성포텐셜을 가지므로 SnO_2 분말은 양극인 빗살형전극에서만 석출이 진행된다.[4]

전기영동법으로 SnO_2 를 침전시킨 시편을 400°C 에서 2h동안 열처리한 후의 SEM사진은 그림 2와 같다.

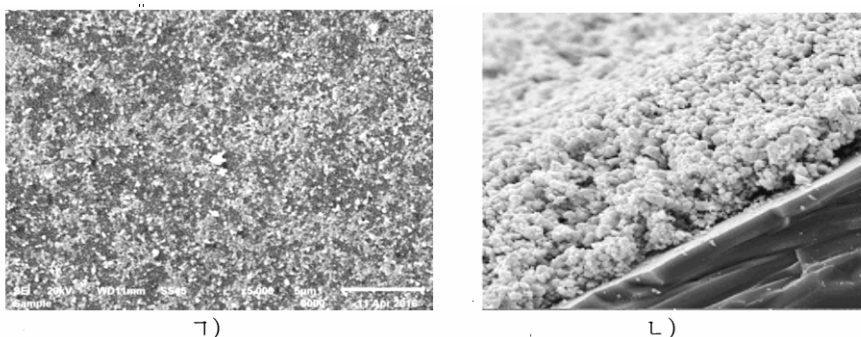


그림 2. 전기영동시편의 SEM사진

ㄱ) 시편의 결면, ㄴ) 시편의 차름면

그림 2에서 보는바와 같이 침전된 SnO_2 막에는 수많은 다공들이 형성되어 수감기체와 반응할수 있는 결면적이 상대적으로 늘어난다는것을 알수 있다.

농도가 $3 \cdot 10^{-4}\%$ 인 NO_2 기체에 대한 수감소자의 응답-회복특성은 그림 3과 같다.

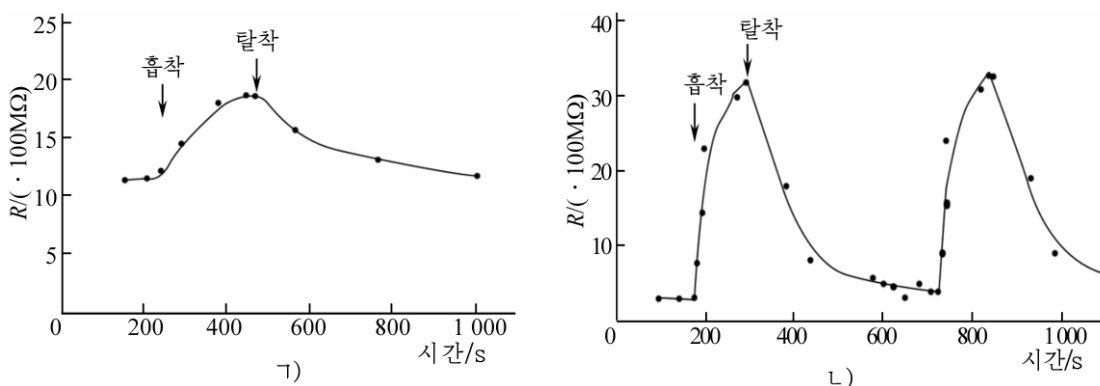


그림 3. NO_2 기체에 대한 수감소자의 응답-회복특성

ㄱ) $T = 25^\circ\text{C}$, ㄴ) $T = 50^\circ\text{C}$

그림 3에서 보는바와 같이 수감소자는 NO_2 기체를 흡착하면 저항이 증가하고 기체가 탈착되면 저항은 감소한다. 주목되는것은 상온(약 25°C)에서도 수감특성이 나타나는데 그 원인은 SnO_2 수감물질을 입힐 때 다공화가 실현되어 비결면적이 늘어난것과 관련된다. 그런데 25°C 에서 NO_2 기체의 흡탈착곡선을 고찰하여보면 흡착곡선이 완만하게 증가되는 한편 기체를 탈착시켰을 때 저항값이 초기저항값에 도달하지 못하고 잔류저항이 남아있다.

그 원인은 다음과 같다. 산화물반도체의 기체수감은 결면에 화학적으로 흡착된 이온들이 수감재료에 전자를 내주거나 받을 때 전도도가 변한다는데 기초하고있다. 한마디로 결면화학 반응물림새에 기초하고있다. 그런데 이 결면화학반응이 진행되자면 반응이 일어날수 있는 일정한 활성화에너지를 가져야 한다. 주어진 온도에서 립자들은 에너기분포를 가지므로 낮은 온도에서는 높은 온도에서보다 상대적으로 반응에 참가할수 있는 립자수가 작다. 그리하여 저온에서는 감도가 작을뿐만아니라 최대감도에 도달하는 시간도 길며 깨끗이 탈착되지 않는다.

일반적으로 산화성기체는 산소보다 전자친화력이 크기때문에 NO₂이 SnO₂결면에 흡착되면 직접 전자포획에 의하여 호상작용이 일어나며 이때 결면에 전자가 부족한 공핍층이 형성되면서 전도도가 감소한다. 수감소자의 가열온도를 높이면 응답-회복시간이 줄어드는 한편 깨끗이 탈착되어 잔류저항은 줄어들게 된다.

수감소자의 응답시간 $\tau_{\text{응}}$ 과 회복시간 $\tau_{\text{회}}$, 감도 S 는 다음과 같이 정의된다.

$$\tau_{\text{응}} \approx 0.9\tau_{\text{최대}}, \tau_{\text{회}} \approx 0.9\tau_{\text{최소}}, S = R_{\text{기}}/R_0$$

여기서 $\tau_{\text{최대}}$ 는 기체를 흡착시켰을 때 최대저항값에 도달하는 시간, $\tau_{\text{최소}}$ 는 기체를 탈착시켰을 때 최소저항값에 도달하는 시간, $R_{\text{기}}$ 는 기체를 흡착했을 때의 저항값, R_0 은 초기저항값이다.

전기영동법으로 제작한 수감소자의 응답시간은 50℃에서 약 40s, 회복시간은 약 5min 정도이며 감도는 약 11이다.

맺 는 말

전기영동에 필요한 현탁액의 안정성이 좋은 용매를 실험적으로 선정하고 전기영동법으로 저온에서 동작하는 NO₂기체수감소자를 제작하고 그 특성을 고찰하였다. 제작한 NO₂기체수감소자의 응답시간은 50℃에서 약 40s, 회복시간은 약 5min, 감도는 약 11이다.

참 고 문 헌

- [1] Zeng Peng et al.; Chinese Phys., **23**, 5, 058103, 2014.
- [2] Haunt Liu et al.; Sensors and Actuators, **177**, 460, 2013.
- [3] E. K. Heidat et al.; Sensors and Actuators, **146**, 165, 2010.
- [4] P. Xu et al.; Sensors and Actuators, **130**, 802, 2008.

주제106(2017)년 1월 5일 원고접수

Manufacturing and Its Characteristics of NO₂ Gas Sensor

Choe Chang Song, Han Ju Myong and Ri Yong Sun

We have selected a solvent with a good stability of suspension for electrophoresis, manufactured NO₂ gas sensor with electrophoresis, and considered its properties.

The response and the recovery time of the device were about 40s and about 5min at 50℃, respectively. The sensibility was about 11.

Key words: NO₂ gas sensor, electrophoresis