

SnO₂/Al₂O₃/Nb₂O₅ 후막소자의 Acetonitrile 감지특성

손종락 · 조성국 · 박효덕* · 이덕동*

경북대학교 공과대학 공업화학과, *전자공학과
(1993년 3월 27일 접수, 1993년 7월 26일 채택)

Acetonitrile Sensing Characteristics of SnO₂/Al₂O₃/Nb₂O₅ Gas Sensors

Jong Rack Sohn, Sung Guk Cho, Hyo Derk Park* and Duk-Dong Lee*

Dept. of Industrial Chemistry, *Dept. of Electronics, College of Eng.,
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received 27 March 1993; accepted 26 July 1993)

요 약

SnO₂의 모 물질에 Al₂O₃ 및 Nb₂O₅(0.2-2.0 wt%)를 첨가한 후막소자를 스크린 프린팅 방법으로 제조하였다. 제조된 소자의 acetonitrile 기체에 대한 감지특성은 산화물표면과 acetonitrile 사이의 산화반응에 의하여 생성된 화학종에 의하여 영향을 받았다. 적외선 스펙트라로부터 관찰한 결과 acetonitrile의 산화반응에 의한 생성물은 주로 CO₂, NH₃ 및 H₂O였으며 이들 화학종은 후막소자의 감지성질에 영향을 주었다. Nb₂O₅가 첨가된 SnO₂ 후막소자는 300℃의 동작온도에서 94%의 높은 감도를 나타내었으며 CO, SO₂, CH₄ 및 C₄H₁₀ 보다 acetonitrile에 대한 선택성이 높게 나타났다. 그리고 acetonitrile 85 ppm 농도에 대하여 300℃의 동작온도에서 30일 동안 저항과 감도를 측정하여 본 결과 84%의 감도와 25±2 kΩ의 안정한 저항값을 나타내었다.

Abstract—The SnO₂/Al₂O₃/Nb₂O₅ thick film sensor was fabricated by means of screen printing method. The sensing characteristics of acetonitrile was influenced by the chemical species produced by the oxidation reaction of acetonitrile on the surface of metal oxide. From the result of observed infrared spectra, the products formed by the oxidation reaction of acetonitrile were found to be mainly CO₂, NH₃ and H₂O, which influenced the sensing properties. The SnO₂ sensor added with Nb₂O₅ exhibited the sensitivity of 94% at the operation temperature of 300℃ and showed higher selectivity to acetonitrile than to CO, SO₂, CH₄ and C₄H₁₀. The thick film sensor which maintained for 30 days at the operation temperature 300℃ exhibited the resistance of 25±2 kΩ and sensitivity of 84% in 85 ppm of acetonitrile.

1. 서 론

1972년 Taguchi가 반도체를 이용한 가스감지소자를 개발한 이후[1], 이에 관한 관심이 증대되고 있다. SnO₂, Fe₂O₃, TiO₂ 그리고 ZnO 등의 p형 혹은 n형 반도체는 AsH₃, PH₃, CO, NO₂ 그리고 Cl₂ 등에 대한 감지효과가 높은 것으로 알려져 있으며[2], 최근에는 SnO₂를 모물

질로 하여 공기중에 존재하는 저농도(∼ppm)의 환원성가스와 유독성가스를 감지하고자 하는 연구가 다각도로 이루어지고 있다[3-5]. n형 반도체인 SnO₂의 감지기구는 SnO₂ 표면에 흡착된 산소가 CO나 탄화수소 등의 환원성 가스와의 반응에 의한 산화물의 전기전도도 변화에 기인하는 것으로 알려져 있다[6-8].

SnO₂는 각종 가스에 대한 감지효과가 다른 금속산

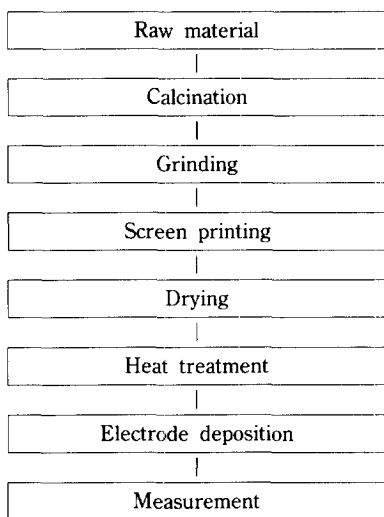


Fig. 1. Fabrication flow chart of thick film sensors.

화물에 비해 높고 다양한 첨가제를 사용함으로써 저소비 전력과 빠른 응답속도를 가지고 감도와 선택성을 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다[9]. Nanto 등[10]에 의하면 Al이 첨가된 ZnO 후막소자 제조시 Al이 도우너(donor)로 동작하여 소자의 전기전도도를 증가시켜 상대적으로 선택성을 높일 수 있다고 제안하였다.

본 연구에서는 SnO₂를 모물질로 하여 독성가스로 알려져 있는 acetonitrile(CH₃CN)에 대하여 높은 감도와 선택성을 갖는 감지소자를 제조하였다. IR gas cell을 이용한 FTIR 분석으로 acetonitrile의 산화반응에 의한 생성물로부터 흡착종을 규명하여 감지기구를 조사하였다. 또한 SnO₂에 ZnO, Nb₂O₅, Sb₂O₃, B₂O₃ 및 Bi₂O₃ 등을 첨가하여 감도특성, 응답특성 그리고 선택성을 조사하였다.

2. 실험

Fig. 1은 후막형 acetonitrile 감지소자의 제조공정도를 나타낸 것이다. Acetonitrile 감지소자는 WO₃, ZnO, α-Fe₂O₃, TiO₂, SnO₂ 및 CoO(각각 Aldrich사, 순도 99.9%)를 600℃에서 1시간 동안 하소한 후, agate mortar를 사용하여 2시간 동안 분쇄하였다. 입체 사이에서의 무기물 결합제에 의한 영향을 제거하기 위하여 유기물(PVA) 결합제만으로 혼합분말의 페이스트를 제조하였다. 왜냐하면 무기물 결합제는 비표면적을 증가시키지만 무기물 첨가로 인해 생성된 산화물의 표면상태와 과립상내의 접합에 영향을 줌으로써 전기적 특성과 공간전하층을 변화시키기 때문이다. 4 mm×4 mm×0.2 mm의

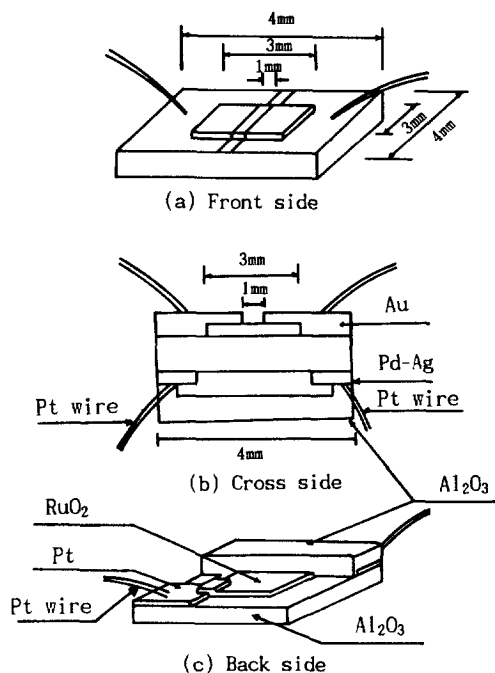


Fig. 2. Schematic diagram of sensing device.

알루미나 기판위에 프린팅된 후막의 두께는 100 μm였으며, 700℃에서 1시간 동안 소성하였다.

Fig. 2는 제조된 감지소자의 외형을 나타낸 것이다. 가열부는 RuO₂ 후막으로 제조되었으며, 공기와의 접촉에 의한 RuO₂의 산화반응과 열손실에 의한 소비전력을 줄이기 위해 0.2 mm의 알루미나 플레이트를 부착하였다.

감지소자의 감도특성은 감지소자와 부하저항을 직렬로 연결한 후 부하저항 양단의 전압강하를 측정하여 감지소자의 저항값을 구하였다. 이 때 감도는 다음과 같이 정의하였다.

$$S(\%) = \frac{R_{air} - R_{acn}}{R_{air}} \times 100$$

여기서 R_{air} 는 공기중에서 소자의 저항값이고, R_{acn} 은 acetonitrile 가스 주입 후 소자의 저항값이다. 감지소자의 동작온도는 특별한 말이 없으면 300℃이다.

Acetonitrile의 산화온도와 생성물의 분석은 석영으로 제조된 가열용 IR gas cell을 사용하여 수행되었다. 각각의 시료는 직경 10 mm, 두께 5 mm의 wafer로 만들어 IR gas cell내에서 acetonitrile과 가열반응시킨 후 Mattson Galaxy-6030E FTIR spectrometer를 사용하여 4000-400 cm⁻¹ 범위에서 적외선 흡수 스펙트럼을 얻었다.

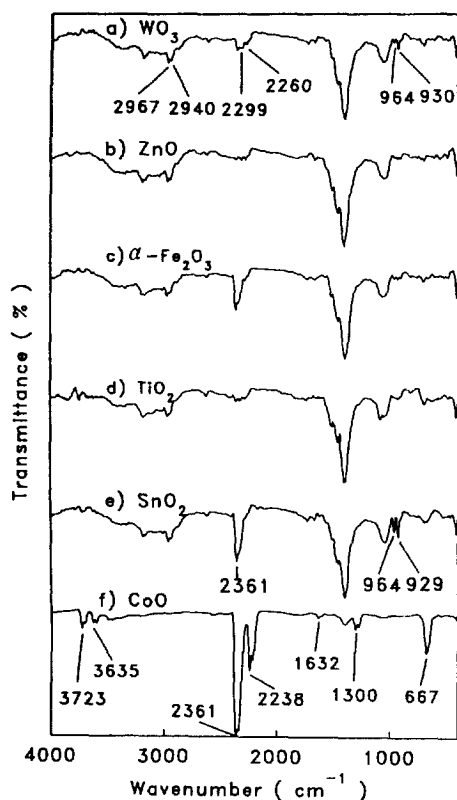


Fig. 3. IR spectra after oxidation reaction of CH₃CN on various metal oxides for 30 min at 300°C.

3. 결과 및 고찰

3-1. 최적 모물질의 선정

최적 모물질을 선정하기 위하여 비교적 촉매활성이 좋은 것으로 알려진 WO₃, ZnO, α-Fe₂O₃, TiO₂, SnO₂ 및 CoO의 촉매활성을 적외선 흡수 스펙트럼을 얻어 비교하였다. Fig. 3은 여러 가지 금속산화물을 IR gas cell내에 acetonitrile 20 torr와 공기 500 torr를 넣어 300°C에서 30분 동안 가열한 후 측정된 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 3의 a는 WO₃를 촉매로 사용한 것으로 2967, 2940 cm⁻¹에서 acetonitrile의 C-H 신축진동을 관찰할 수 있고 2299, 2260 cm⁻¹에서 CN기에 의한 흡수 band를 관찰할 수 있다. 또한 964, 930 cm⁻¹에서 나타나는 흡수 band는 acetonitrile의 산화에 의하여 생성된 NH₃에 의한 것으로 WO₃의 경우는 극히 소량만 생성되었다. Fig. 3의 b, c 및 d는 각각 ZnO, α-Fe₂O₃ 및 TiO₂ 상에서 가열한 것으로 WO₃ 경우보다 더욱 소량의 NH₃가 생성되었다. Fig. 3의 e는 SnO₂ 상에서 가열한 것으로 2361, 667 cm⁻¹에서 CO₂에 의한

Table 1. Oxidation temperature of CH₃CN and its surface area

Metal oxide	Type	Oxidation temperature(°C)	Surface area (m ² /g)
SnO ₂	n	160	4.95
WO ₃	n	180	4.40
CoO	p	200-220	4.45
TiO ₂	n	230	6.14
Fe ₂ O ₃	n	250	3.01
ZnO	n	>300	4.75

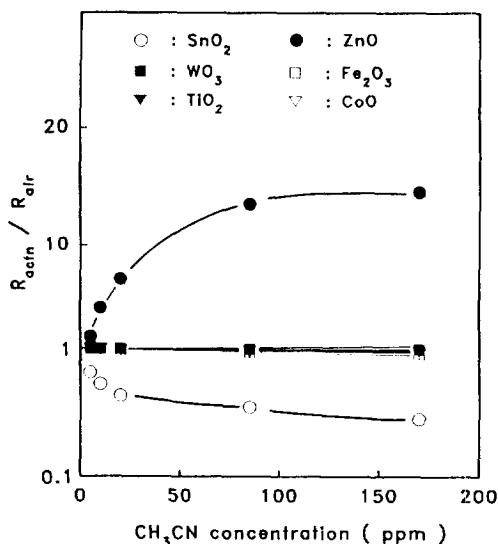


Fig. 4. Sensitivity of various metal oxides to CH₃CN.

흡수 band와 3723, 3635 및 1587 cm⁻¹에서 H₂O에 의한 흡수 band를 관찰할 수 있다. 생성물의 peak intensity를 비교하여 볼 때 SnO₂가 위의 다른 4가지에 비해 촉매활성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. Fig. 3의 f는 CoO 상에서 반응시킨 것으로 H₂O에 의한 흡수 band가 확실히 나타나고 있으며 2238, 1632, 1300 cm⁻¹에서 새로운 형태의 band가 나타나고 있다. 이것은 N₂O에 의한 band로 [11] 위의 5가지 경우와 비교하여 볼 때 CoO의 촉매활성이 가장 뛰어난 것을 알 수 있다.

Table 1은 여러 가지 금속산화물의 표면적과 acetonitrile의 산화 시작온도를 나타낸 것이다. ZnO를 제외한 대부분의 금속산화물에서 acetonitrile은 160-250°C 사이에서 산화되기 시작하였으며 SnO₂가 가장 저온에서 산화시키는 것으로 나타났다. 한편 표면적과 산화반응 시작 온도와의 관계는 무관한 것으로 나타났다.

Fig. 4는 여러 가지 금속산화물에 대해 300°C에서

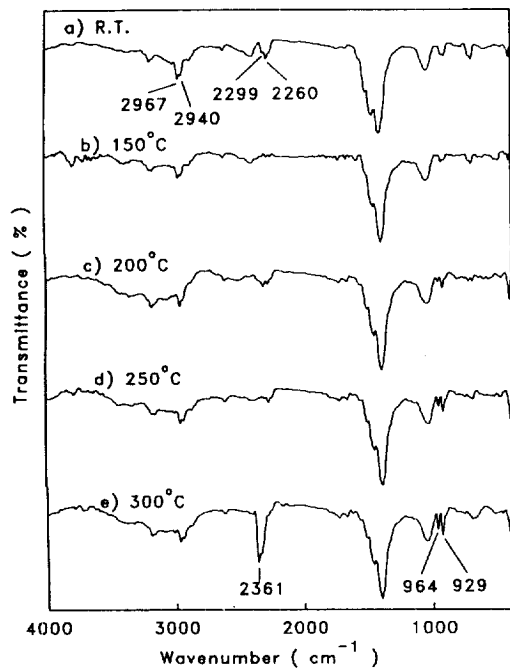


Fig. 5. IR spectra after oxidation reaction of CH_3CN on SnO_2 for 30 min at various temperatures.

acetonitrile에 대한 전기전도도의 변화를 측정하는 것이다. WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 및 CoO 의 경우는 거의 전기전도도 변화가 없었으나 ZnO 의 경우는 전기전도도가 감소하는 방향으로, SnO_2 의 경우는 증가하는 방향으로 나타났다. CoO 의 경우는 촉매활성은 가장 높음에도 불구하고 전기전도도 변화가 거의 나타나지 않았는데 이는 전기전도도를 증가시키는 CO_2 , H_2O 의 생성량이 전기전도도를 감소시키는 N_2O 의 생성량과 유사하여 서로 상쇄되어 나타나는 결과로 추측된다.

본 연구에서는 이런 결과를 고려하여 SnO_2 를 acetonitrile 감지 최적 물질로 선정하였다. Fig. 5는 본 연구에서 최적 물질로 선정한 SnO_2 상에서 acetonitrile 20 torr와 공기 500 torr를 여러 온도에서 반응시킨 후에 측정된 적외선 흡수 스펙트럼이다. 산화반응의 주 생성물은 CO_2 , H_2O 및 NH_3 로 나타나고 있으며 반응온도가 높을수록 생성물의 peak intensity가 증가함을 볼 수 있다.

3-2. 첨가제와 온도에 의한 영향

소자의 안정화와 알루미늄 기판과의 기계적 부착력을 높이기 위하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가하였다. Fig. 6은 SnO_2 에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른 CH_3CN , H_2 및 C_4H_{10} 기체에 대한 감도의 변화를 나타낸 것이다. 첨가량이 증가할

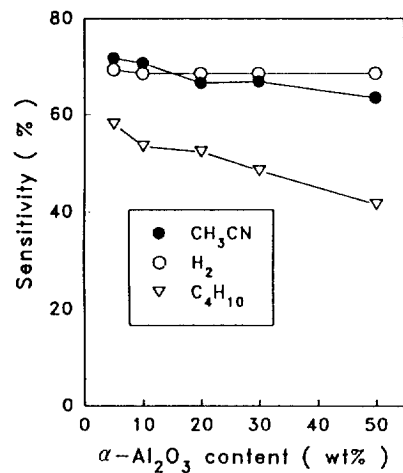


Fig. 6. Sensitivity of $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5-50 wt%) thick film against $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ content.

Table 2. Sensitivity of SnO_2 -based sensing devices fabricated by adding different additives to CH_3CN

Material	R_{air}	R_{actn}	S(170 ppm)
SnO_2	24.8 k Ω	4.69 k Ω	81.9%
$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	69.5 k Ω	20.4 k Ω	70.5%
SnO_2/ZnO	212 k Ω	75.4 k Ω	64.5%
$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$	376 k Ω	92.3 k Ω	75.5%
$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$	5.6 k Ω	3.5 k Ω	37.5%
$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_5$	29 k Ω	29 k Ω	0
$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.4 m Ω	2.3 m Ω	0
$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	44.0 k Ω	2.5 k Ω	94.4%

수록 감도는 저하되는데 이는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 자체저항이 높아지기 때문이다. 즉 Table 2에서 나타난 바와 같이 SnO_2 의 R_{air} 는 24.8 k Ω 이지만 10 wt%의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 SnO_2 의 R_{air} 는 69.5 k Ω 으로 약 2.8배나 높아 자연히 감도가 저하되게 된다. 본 연구에서는 이러한 결과를 토대로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 첨가량을 10 wt%로 결정하였다. 그러나, $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 wt%)의 감도가 70.5% 밖에 되지 않으므로 감도를 향상시키기 위한 다른 첨가제가 요구되었다.

Table 2는 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 wt%)에 Sb_2O_3 , B_2O_5 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 를 각각 1.0 wt%씩 첨가하여 acetonitrile 170 ppm에 대하여 동작온도 300°C에서 감도를 측정한 결과이다. $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 wt%)/ Nb_2O_5 (1.0 wt%)의 감도가 94.4%로 가장 뛰어난 것으로 나타났다. 이는 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 wt%)에 비해 23.9%가 증가한 것으로, 첨가된 Nb_2O_5 로 인해 소자의 oxygen mobility가 증가하여 R_{air} 및 R_{actn} 을 떨어뜨리고, 산화반응에 대한 촉매활성을 증

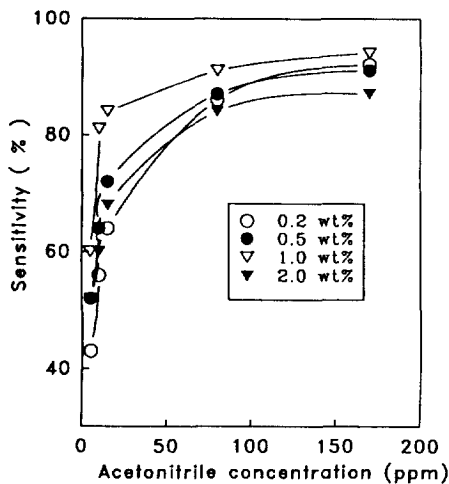


Fig. 7. Sensing characteristics of SnO₂/α-Al₂O₃(10 wt%)/Nb₂O₅(1.0 wt%) thick film devices to CH₃CN.

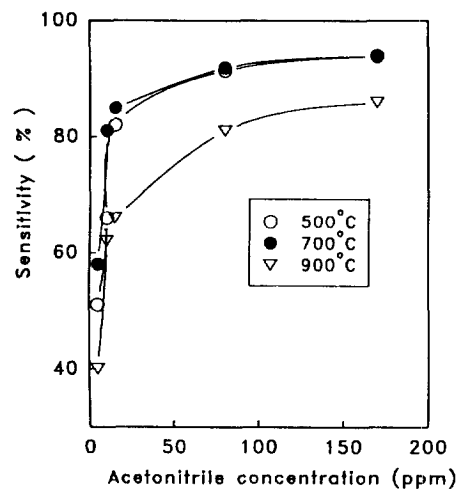


Fig. 9. Sensing characteristics of SnO₂/α-Al₂O₃(10 wt%)/Nb₂O₅(1.0 wt%) thick film device fabricated at various calcination temperatures to CH₃CN.

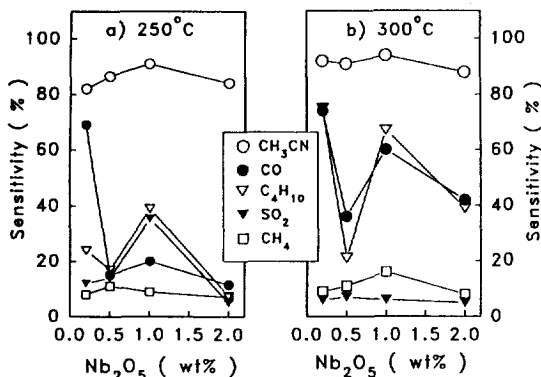


Fig. 8. Sensitivity of SnO₂/α-Al₂O₃(10 wt%)/Nb₂O₅(0.2-2.0 wt%) thick film devices to various gases.

가시킨 결과로 추측된다.

Fig. 7은 Nb₂O₅의 첨가량이 다른 SnO₂/α-Al₂O₃(10 wt%)/Nb₂O₅(0.2-2.0 wt%) 후막소자의 acetonitrile의 농도에 대한 감도특성을 동작온도 300°C에서 측정한 결과이다. 대체적으로 Nb₂O₅의 첨가량이 증가할수록 높은 감도를 나타내는데 1.0 wt%에서 3.5 ppm의 CH₃CN에 대해 58%, 170 ppm에서는 94% 정도의 가장 높은 감도특성을 보였으며, 2.0 wt% 첨가시 오히려 감소하였다.

Fig. 8의 a는 동작온도 250°C에서 소자의 선택성에 영향을 줄 수 있는 여러 가지 기체와 acetonitrile에 대한 감도를 비교한 것이다. 0.5 wt%와 1.0 wt%의 Nb₂O₅가 첨가된 경우 CO, SO₂, CH₄ 및 C₄H₁₀ 가스 등에 의해 acetonitrile이 각각 4.5배와 2.5배의 큰 선택도를 나타

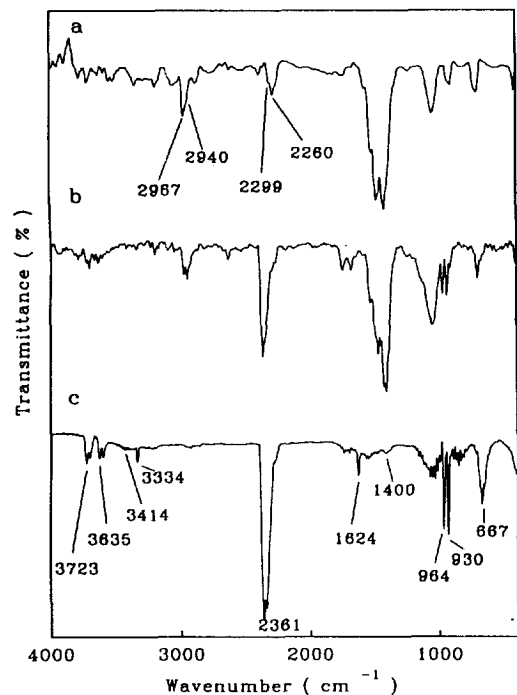


Fig. 10. IR spectra after oxidation reaction of CH₃CN.

내었다. 이는 Nanto 등[10]에 의해 제안된 것과 같이 5족 원소인 Nb⁺⁵가 첨가로 인해 소자의 R_{air}값을 낮춤으로써 acetonitrile에 큰 선택성을 부여하는 것으로 생각된다. Fig. 8의 b는 동작온도 300°C에서 측정한 것으로 250°C에서 측정한 결과와 비슷한 양상을 보이

0.5 wt%와 1.0 wt%의 Nb_2O_5 가 첨가된 경우 CO , SO_2 , CH_4 및 C_2H_6 가스 등에 비해 acetonitrile이 각각 2.7배와 1.6배의 선택도를 나타내었다. 이는 반응온도의 증가로 CO 와 CH_4 에 대한 감도가 향상되어 상대적인 선택도가 감소한 결과이다.

Fig. 9는 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(10 \text{ wt\%})/\text{Nb}_2\text{O}_5(1.0 \text{ wt\%})$ 후막의 소성온도에 따른 감도특성을 나타낸 것이다. 700°C 의 소성온도에서 R_{air} 는 $40 \text{ k}\Omega$ 이었고 감도는 94%로 높게 나타났다. 반면 500°C 에서 소성한 것은 R_{air} 가 $900 \text{ k}\Omega$ 인데도 불구하고 거의 같은 감도를 나타내었다. 500°C 의 소성온도에서 제조된 경우 공기중에서의 저항값인 R_{air} 가 많이 높아 가스 주입시 피검가스와의 반응에 의한 저항변화의 폭이 크기 때문에 높은 감도를 나타내는 것으로 추측된다[10].

3-3. 감지기구

Fig. 10은 IR gas cell내에서 acetonitrile의 산화반응시 반응물과 생성물의 적외선 스펙트라를 나타낸 것이다. Fig. 10에서 a는 acetonitrile(16 torr)만의 적외선 스펙트럼이다. 2299 및 2260 cm^{-1} 에 CN기에 의한 흡수 band와 2967 및 2940 cm^{-1} 에 C-H 신축진동 band를 관찰할 수 있다[13]. 공기나 촉매없이 acetonitrile만을 가열하였을 때는 400°C 까지도 분해되지 아니하였으나 공기 5 torr와 acetonitrile 16 torr를 cell 속에 넣어 가열하였던 바 340°C 부근에서 산화되기 시작하여, H_2O , NH_3 및 CO_2 에 의한 흡수 band들을 확인할 수 있었다 (Fig. 10의 b). Fig. 10의 b는 촉매없이 acetonitrile 16 torr와 공기 16 torr를 360°C 에서 4시간 동안 가열한 후 측정된 적외선 스펙트럼이다. 그리고 Fig. 10의 c는 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(10 \text{ wt\%})/\text{Nb}_2\text{O}_5(1.0 \text{ wt\%})$ 상에 공기 16 torr와 acetonitrile 16 torr를 넣어 350°C 에서 2시간 동안 가열한 것으로 H_2O 에 의한 흡수 band가 3723 , 3635 및 1587 cm^{-1} 에서 NH_3 에 의한 band가 3334 , 1624 , 964 및 930 cm^{-1} 에서 그리고 CO_2 에 의한 band가 2361 및 667 cm^{-1} 에 각각 나타났다. $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(10 \text{ wt\%})$ 상에서 H_2O , NH_3 및 CO_2 에 의한 흡수 band는 처음 160°C 부터 서서히 생성되기 시작하여 가열온도가 높아질수록 peak의 intensity가 증가하였다. 이는 acetonitrile이 공기중에 존재하는 산소보다 감지막 표면의 격자산소와 더 쉽게 반응하여 생성물을 생성함을 알 수 있다.

Fig. 11은 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(10 \text{ wt\%})/\text{Nb}_2\text{O}_5(1.0 \text{ wt\%})$ 후막상에서 공기의 양을 증가시켜 540 torr의 공기와 acetonitrile 20 torr를 주입한 후 $200\text{--}340^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 반응시켰을 때 나타나는 IR spectra이다. Fig. 11의 a 및 b에 나타난 것과 같이 2299 및 2260 cm^{-1} 에서 CN기에 의한 흡수 band와 2967 , 2940 cm^{-1} 부근에 C-H 신축

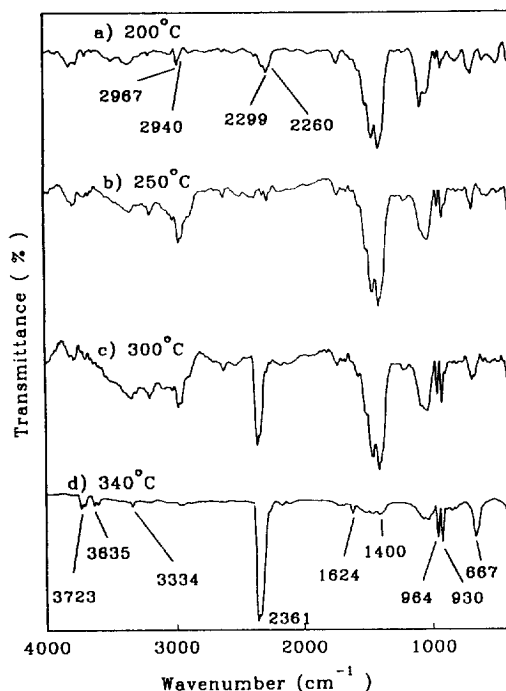


Fig. 11. IR spectra of CH_3CN oxidation reactions on $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(10 \text{ wt\%})/\text{Nb}_2\text{O}_5(1.0 \text{ wt\%})$.

진동에 의한 흡수 band가 250°C 에서 관찰되었으나 가열온도가 증가할수록 acetonitrile의 산화에 의해 CN기에 의한 peak의 intensity가 감소하고 H_2O , NH_3 및 CO_2 에 의한 peak intensity가 증가하여 나타났다. 산화물 표면상에서 acetonitrile의 화학흡착에 의한 산화반응은 공기중에 존재하는 산소에 의해 촉진되며, 반응온도가 증가할수록 촉매활성이 증가하여 acetonitrile의 산화반응 생성물을 많이 생성하였다. IR 흡수 spectra로부터 acetonitrile의 생성물은 H_2O , CO_2 및 NH_3 로 나타났으며 이로써 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(10 \text{ wt\%})/\text{Nb}_2\text{O}_5(1.0 \text{ wt\%})$ 시료 표면과 생성된 H_2O , NH_3 및 CO 등의 복합가스에 의해 전기전도도의 변화를 나타내는 것으로 생각된다. CO 의 화학흡착에 의한 SnO_2 표면에서의 산화반응은 다음과 같다.



여기서 e^- 는 전도대 전자이다.

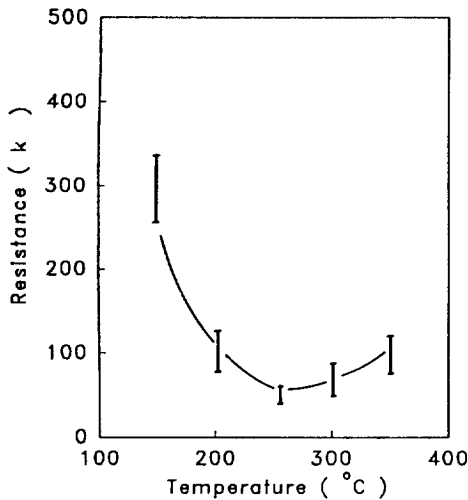


Fig. 12. Resistance characteristics versus operating temperature of SnO₂/α-Al₂O₃(10 wt%)/Nb₂O₅(1.0 wt%) thick film device.

SnO₂는 CO가 없을 때 산소분자는 O⁻로 환원됨으로써 전도대의 전자농도가 감소하여 높은 저항값을 나타낸다. 그리고 CO가 주입되었을 때 CO는 표면에 존재하는 산소종과의 산화반응으로 CO₂가 생성되고 이로 인해 생성된 전자가 전기전도도에 기여하여 저항값을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 탄화수소계 가스에서도 마찬가지로 산화물표면의 산소종과의 산화반응에 의해 CO₂와 H₂O를 생성시키고 화학흡착에 의해 생성된 전자가 전기전도도에 기여함으로써 감지특성을 나타내는 것으로 추측된다.

3-4. 전기적 특성

Fig. 12는 동일한 제조공정으로 제조한 10개의 SnO₂/α-Al₂O₃(10 wt%)/Nb₂O₅(1.0 wt%) 후막소자의 동작온도에 따른 저항 특성을 나타낸 것이다. 제조된 소자는 250°C 에서 25-35 kΩ의 저항범위를 가졌으며 250°C 와 300°C 에서 동작온도의 변화에 안정한 저항값을 나타내었다.

Acetonitrile에 대한 응답특성을 알아보기 위해 동작온도와 acetonitrile의 농도변화에 따른 소자의 저항변화를 Fig. 13에 나타내었다. 250°C 에서 acetonitrile 주입시 포화되는데 소요되는 시간은 2분 정도이며 회복시간은 5분 정도였다(Fig. 13의 a). 그리고 300°C 에서 응답시간과 회복시간은 각각 10초 미만과 2분 정도였다(Fig. 13의 b). Fig. 13의 c는 300°C 에서 acetonitrile의 농도변화에 따른 응답특성을 나타낸 것이다. 후막소자는 저농도의 acetonitrile 주입시 즉각 반응하여 포화되었다.

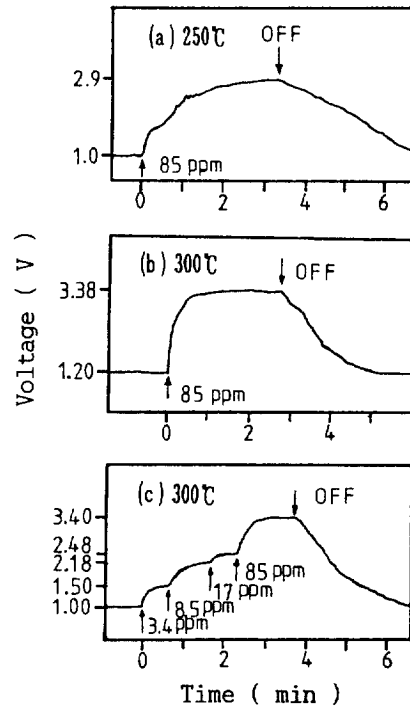


Fig. 13. Sensing characteristics of SnO₂/α-Al₂O₃(10 wt%)/Nb₂O₅(1.0 wt%) thick film devices.

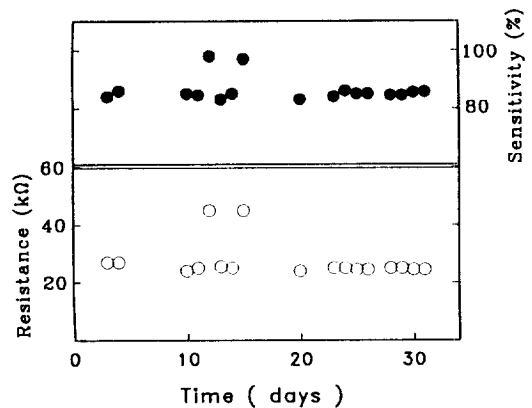


Fig. 14. Long term stability of SnO₂/α-Al₂O₃(10 wt%)/Nb₂O₅(1.0 wt%) thick film device.

이는 액상인 acetonitrile의 주입량에 따른 기화속도가 응답특성에 영향을 미치기 때문으로 추측된다.

Fig. 14는 1.0 wt%의 Nb₂O₅가 첨가된 SnO₂/Al₂O₃/Nb₂O₅ 후막소자의 장기안정도를 측정한 것으로 300°C 에서 72시간 유지시킨 후 시간경과에 따른 저항값과 acetonitrile 85 ppm에 대한 감도를 각각 측정한 것이다. 30일

동안 측정된 후막소자는 300°C 에서 $25 \pm 2 \text{ k}\Omega$ 의 안정한 저항값과 84% 정도의 감도를 각각 보였다.

4. 결 론

본 연구는 독성 가스의 일종인 acetonitrile을 저농도에서 선택적으로 감지할 수 있는 감지소자를 제조하기 위하여 SnO_2 를 최적 모물질로 선정하였다. SnO_2 는 170 ppm의 acetonitrile에 대해 70% 정도의 감도를 나타내었다. 감도특성을 향상시키기 위한 Nb_2O_5 의 최적 첨가량은 1.0 wt%이었으며, 소자의 안정도, 기판과의 부착력 그리고 acetonitrile에 대한 감도특성을 고려한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 최적 첨가량은 10.0 wt%였다.

Acetonitrile은 대기중의 산소보다 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 wt%)/ Nb_2O_5 (1.0 wt%) 후막소자의 격자산소와 더 쉽게 반응하여 160°C 부근에서 CO_2 , NH_3 및 H_2O 로 산화되기 시작했으며, 가열온도가 높을수록 많은 양의 산화생성물을 생성하였다. 후막소자는 생성물의 중간체인 CO , NH_3 및 H_2O (-OH) 등에 의해 전기전도도의 변화를 나타내며, Nb^{+5} 의 첨가에 의해 저농도 ($\leq 50 \text{ ppm}$)의 acetonitrile에 큰 선택성을 나타내었다. 제조된 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 후막소자는 안정한 저항-온도특성과 acetonitrile에 피독되지 않는 장기안정성을 나타내었으며, 300°C 에서 94% 정도의 높은 감도를 나타내었다. 또한 300°C 에서 후막소자의 응답시간과 회복시간은 각각 10초 미만과 2분 정도이었다.

참고문헌

1. Taguchi, T.: "U. S. patent", 3, 695(1972).
2. Schierbaum, K. T. et al.: *Sensors and Actuators*, **1**, 171(1990).
3. Mokwa, W., Kohl, D. and Heiland, G.: *Sensors and Actuators*, **8**, 101(1986).
4. Eguchi, K., Cauhane, J. S., Menil, F., Lucat, C. and Videau, J. J.: *Sensors and Actuators*, **17**, 319(1989).
5. Weixing, Z. and Lingjuan, Z.: *Sensors and Actuators*, **19**, 177(1989).
6. Coles, G. S. V. and Williams, G.: *Sensors and Actuators B*, **3**, 7(1991).
7. Anderson, J. R. and Boudart, M.: "Catalysis Science and Technology", 3, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York(1982).
8. Sales, B. C. et al.: *Surf. Sci.*, **112**, 272(1981).
9. Yamazoe, N., Kurokawa, Y. and Seiyima, T.: *Sensors and Actuators*, **4**, 283(1983).
10. Nanto, H., Sokooshi, H. and Usuda, T.: *Transducers*, **85**, 596(1991).
11. Choi, K. H. and Lee, H. I.: *Chokmae*, **8**, 22(1992).
12. Morrison, S. R.: *Sensors and Actuators*, **11**, 283(1987).
13. Dreoni, D. P., Pinelli, D., Busca, G. and Lorenzelli, V.: *J. Mol. Catal.*, 111(1992).