

## SnO<sub>2</sub> 후막소자의 감도특성에 미치는 SiO<sub>2</sub>의 영향

손종락<sup>†</sup> · 조성국 · 박효덕\* · 이덕동\*

경북대학교 공과대학 공업화학과, \*전자공학과  
(1993년 8월 13일 접수, 1994년 5월 16일 채택)

## Effect of SiO<sub>2</sub> on Sensing Characteristics of SnO<sub>2</sub>-Based Thick Film Devices

Jong Rack Sohn<sup>†</sup>, Sung Guk Cho, Hyo Derk Park\* and Duk-Dong Lee\*

Dept. of Industrial Chemistry, \*Dept. of Electronics, College of Engineering,  
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received 13 August 1993; accepted 16 May 1994)

### 요 약

침적법, sputtering법 및 분말첨가법으로 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 후막소자를 제조하고 CH<sub>3</sub>CN 증기에 대한 감지특성을 연구하였다. 이 중에서 Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub> 용액의 침적법으로 제조된 소자가 가장 좋은 감도와 선택성을 나타내었다. 적외선 스펙트라를 분석한 결과 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 후막소자상에서의 CH<sub>3</sub>CN의 산화반응에 의한 생성물은 주로 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및 NH<sub>3</sub>였으며 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 소자상에서는 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> 및 HNO<sub>2</sub>가 관찰되었다. CH<sub>3</sub>CN의 산화반응으로 생성된 질소화합물의 존재로 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 후막소자는 CH<sub>3</sub>CN 증기에 대하여 높은 선택성과 부감응을 나타내었다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 최적 첨가량은 1.0 wt%이었으며 최적 동작온도는 300°C 였다.

**Abstract**—The SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thick film devices added with SiO<sub>2</sub> were fabricated by dipping, sputtering and addition of SiO<sub>2</sub> powder, and the sensing characteristics to CH<sub>3</sub>CN vapor was investigated. Among them, the device fabricated by dipping of Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub> solution showed high sensitivity and selectivity to CH<sub>3</sub>CN vapor. From the results of infrared spectra, the products formed by the oxidation reaction of CH<sub>3</sub>CN on the SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thick film devices without addition of SiO<sub>2</sub> were found to be mainly CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>, while on the SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> added with SiO<sub>2</sub>, products such as CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> and HNO<sub>2</sub> were observed. The thick film devices added with SiO<sub>2</sub> showed high selectivity and negative sensitivity to CH<sub>3</sub>CN vapor by means of the presence of nitrogen compounds produced through the oxidation reaction of CH<sub>3</sub>CN. Optimum amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and operating temperature were 1.0 wt% and 300°C, respectively.

### 1. 서 론

공기중에 존재하는 저농도의 환원성 가스와 유독성 가스를 감지하고자 하는 연구가 SnO<sub>2</sub>를 모물질로 하여 다각도로 이루어지고 있다[1-4]. n-형 반도체인 SnO<sub>2</sub>는

표면에 흡착된 산소가 CO나 탄화수소 등의 환원성 가스와 반응하여 금속산화물의 전기전도도를 변화시키는 것으로 알려져 있다[5-7].

그러나 SnO<sub>2</sub> 그 자체만으로는 각종 가스에 대한 감지 선택성이 낮기 때문에 다양한 첨가제를 사용함으로써

빠른 응답속도를 가지고 감도와 선택성을 높이는 연구가 많이 이루어져 왔다[8-11]. Acetonitrile( $\text{CH}_3\text{CN}$ )은 향기가 나는 무색 액체이나 40 ppm 정도의 미량흡입으로 중추신경, 소화기, 피부 등 인체에 강한 독성을 나타내는 유독성 물질로 알려져 있다[12]. 따라서 저농도의 acetonitrile을 선택적으로 감지할 수 있는 소자개발에 많은 흥미를 가지고 있다. 본 연구자들은 독성가스의 일종인 acetonitrile에 대하여 높은 선택성을 갖는 Pd와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 첨가제로 사용한  $\text{SnO}_2$  소자에 대한 감지특성을 보고하였다[13, 14].

본 연구에서는 acetonitrile에 대하여 높은 감도와 높은 선택성을 갖는 감지소자를 제조하기 위하여  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  후막소자를 tetraethyl orthosilicate[TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ]에 침적시키거나, sputtering법 및 분말첨가법으로  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하였다. 그리고  $\text{SiO}_2$ 의 첨가에 따른 감지소자의 감지특성을 측정하고 소자표면에서 acetonitrile의 반응으로 인한 생성물이 감지특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

Fig. 1은 후막형 acetonitrile 감지소자의 제조공정도를 나타낸 것이다. Acetonitrile 감지소자는  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 wt%)/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (1.0 wt%) 혼합분말을 (각각 Aldrich사, 순도 99.9%)  $600^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 하소한 후, agate mortar를 사용하여 2시간 동안 분쇄하였다. 이를 알루미늄 기판 위에 screen printing법으로 후막을 제조한 후  $\text{SiO}_2$ 를 첨가할 목적으로 tetraethyl orthosilicate[ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ] 용액에 침적시켰다. 4 mm×4 mm×0.2 mm의 알루미늄 기판 위에 프린팅된 후막의 두께는 100  $\mu\text{m}$ 였으며[12],  $700^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소성하였다. 그리고 분말법과 sputtering법으로도  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하였다.  $\text{SiO}_2$  분말을 첨가하는 방법은  $\text{SnO}_2$ , 10.0 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.0 wt%의  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  및 5.0-40.0 wt%의  $\text{SiO}_2$  분말을 알루미늄 볼(3 $\Phi$ +5 $\Phi$ +10 $\Phi$ )로 혼합 및 분쇄함으로 수행되었다. RF(Radio Frequency) sputtering법에 의한  $\text{SiO}_2$ 의 첨가는  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  후막을 알루미늄 기판 위에 형성시킨 후  $\text{SiO}_2$  타겟을 스퍼터하여 2000-8000 Å 두께로 증착함으로써 수행되었다.

후막표면의 원소조성 및 깊이를 분포도는 Perkin사의 AES(Auger Electron Spectroscopy)로 분석하였으며, 표면적은 B.E.T.법으로  $-196^\circ\text{C}$ 에서  $\text{N}_2$  기체를 흡착하여 측정하였다. Acetonitrile의 산화반응온도와 생성물의 분석은 석영으로 제조된 가열용 적외선 gas cell[13]을 사용하여 수행되었다. 알루미늄 기판 위에 제조된 후막소자를 적외선 gas cell내에 고정시킨 후 acetonitrile 증

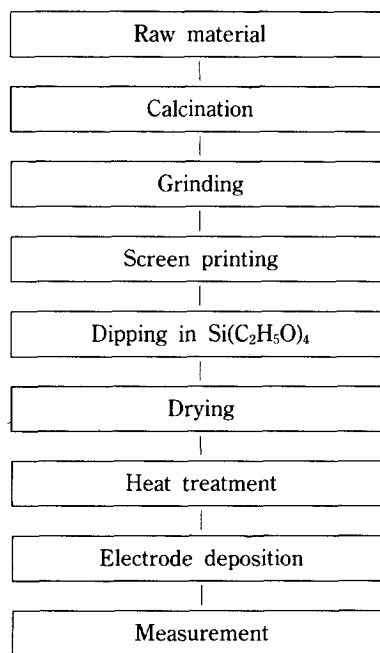


Fig. 1. Fabrication flow chart of thick film sensor.

기를 넣어 가열반응시켰다. Mattson Galaxy-6030E FTIR spectrometer를 사용하여  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  범위에서 얻어진 적외선 흡수 스펙트라로부터 acetonitrile의 산화반응 생성물을 분석하였다.

감지소자의 감응특성은 감지소자와 부하저항을 직렬로 연결한 후 부하저항 양단의 전압강하를 측정하여 감지소자의 저항값을 구하였다[13]. 이 때 감응특성은 다음과 같이 저항비로 표시하였다.

$$R = \frac{R_{\text{aceton}}}{R_{\text{air}}}$$

여기서  $R_{\text{air}}$ 는 공기중에서 소자의 저항값이고,  $R_{\text{aceton}}$ 은 acetonitrile 가스 주입 후 소자의 저항값이다. 저항비가 1보다 큰 것은 소자의 전기전도도가 감소하고 저항은 증가하는 부감응특성을 나타내는 것이고 1보다 작은 것은 전기전도도가 증가하고 저항은 감소하는 정감응특성을 나타내는 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 침적법으로 제조한 감지소자의 표면분석

Fig. 2는 위와 같은 후막의 AES 깊이 분포도이다. 후막 표면에 나타난 각 원소의 함량은 O, Sn, Si, Al 및 Nb의 순으로 나타났으며 Si가 표면 뿐만 아니라 후막

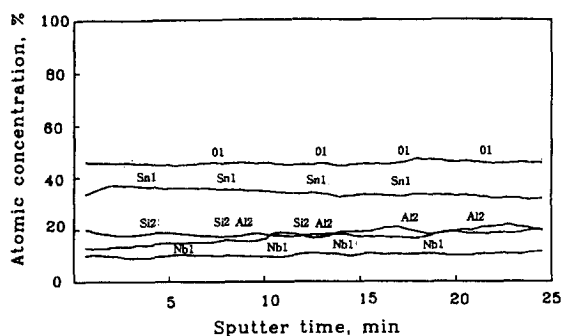


Fig. 2. AES depth profile of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>(dipping method) sensing device.

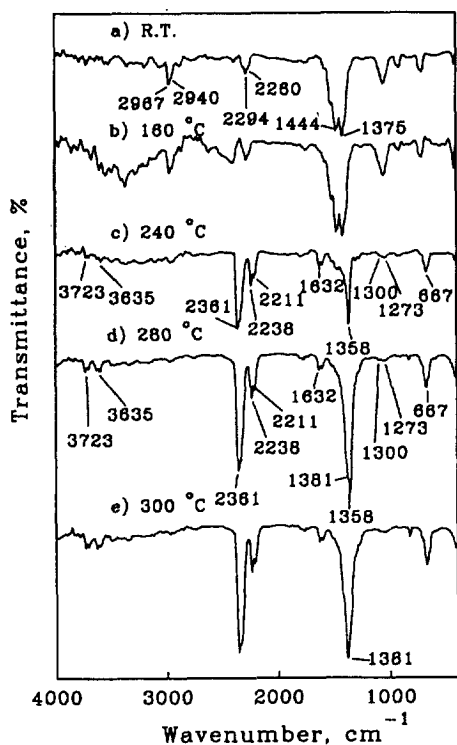


Fig. 3. Infrared spectra after oxidation reaction of CH<sub>3</sub>-CN on SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>(dipping method) for 30 min at various temperatures.

내에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 한편 표면의 AES 스펙트라로부터 원소 각각의 kinetic energy값이 AES 표준값과 일치함도 확인하였다.

### 3-2. 적외선 스펙트리에 의한 산화생성물의 분석

SiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10 wt%)/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.0 wt%) 후막층에서 acetonitrile의 산화반응 생성물을 규명하기

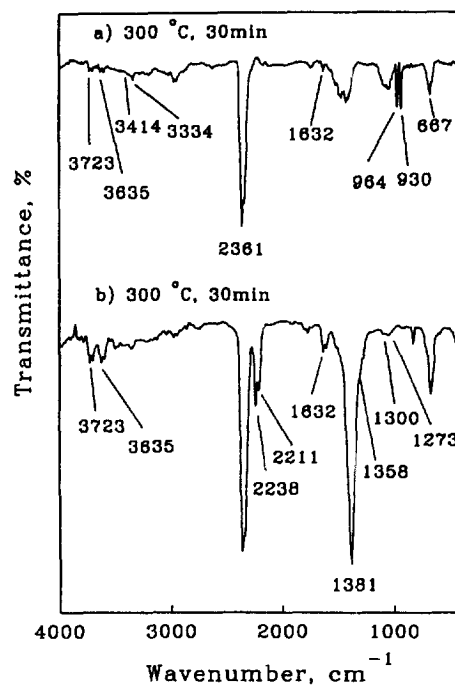
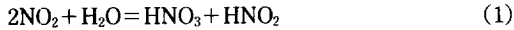
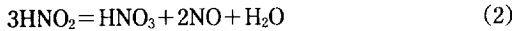


Fig. 4. Infrared spectra after oxidation reaction of CH<sub>3</sub>-CN on SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(a) and SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>(dipping method) (b) at 300 °C for 30 min.

위하여 적외선 흡수스펙트럼을 얻어 비교하였다. Fig. 3은 침적법으로 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 후막소자를 고정시킨 후 적외선 gas cell내에 acetonitrile 20 torr와 공기 300 torr를 넣어 각 온도별로 30분씩 가열한 후 측정된 적외선 스펙트라이다. a는 실온에서 측정된 것으로 2967, 2940 cm<sup>-1</sup>에서 acetonitrile의 C-H 신축 진동에 의한 band를 2294 및 2260 cm<sup>-1</sup>에서 CN기에 의한 흡수 band를, 그리고 1444 및 1375 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>3</sub> deformation band를 관찰할 수 있다[15]. b는 160°C에서 30분 가열한 후 측정된 적외선 스펙트럼으로 별다른 생성물이 관찰되지 않았다. c는 240°C에서 가열한 후 측정된 것으로 3723, 3635 및 1632 cm<sup>-1</sup>에 물에 의한 흡수 band와 2238, 2211(doublet), 1300, 1273(doublet) cm<sup>-1</sup>에서 N<sub>2</sub>O에 의한 흡수 band[16] 그리고 2361과 667 cm<sup>-1</sup>에서 CO<sub>2</sub>에 의한 흡수 band를 관찰할 수 있다. 280°C에서 가열한 후 측정된 스펙트럼(d)와 300°C에서 가열한 후 측정된 스펙트럼(e)에서도 스펙트럼(c)와 같은 흡수 band를 관찰할 수 있었다. 그리고 240°C(c) 및 280°C(d)에서 1381 및 1358 cm<sup>-1</sup>에 나타나는 흡수 band는 반응식 (1)과 같이 생성된 NO<sub>2</sub>가 H<sub>2</sub>O와의 반응으로 생성된 HNO<sub>3</sub> 및 HNO<sub>2</sub>의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>기에 의한 것으로 생각된다.



일반적으로  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{NO}_2^-$  기의 흡수 band는  $1381$  및  $1358\text{ cm}^{-1}$  부근에 각각 나타난다[17]. e는  $300^\circ\text{C}$  에서 가열한 후 측정된 것으로  $1358\text{ cm}^{-1}$ 의 band의 intensity가 많이 감소되고 대신  $1381\text{ cm}^{-1}$ 의 band가 증가된 것을 볼 수 있다. 이는 높은 온도에서  $\text{HNO}_2$ 가 불안정하여 (2)식과 같이  $\text{HNO}_3$ 로 되기 때문으로 생각된다[18].



대체적으로 가열온도가 높아질수록  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  및  $\text{NO}_3^-$  기에 의한 peak의 intensity가 증가하여 나타났다.

Fig. 4는  $\text{SiO}_2$  첨가 유무에 따른 acetonitrile 산화반응 생성물을 비교한 적외선 스펙트라이다. a는  $\text{SiO}_2$ 가 첨가되지 않은  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  후막소자를 적외선 gas cell내에 고정시킨 후 acetonitrile 20 torr와 공기 300 torr를 넣어  $300^\circ\text{C}$  에서 30분 가열시킨 후 측정된 적외선 스펙트럼이다.  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 흡수 band가  $3723$ ,  $3635$  및  $1632\text{ cm}^{-1}$ 에서,  $\text{CO}_2$ 에 의한 흡수 band가  $2361$ 과  $667\text{ cm}^{-1}$ 에서,  $\text{NH}_3$ 에 의한 흡수 band가  $3414$ ,  $3334$  및  $964$ ,  $930(\text{doublet})\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. b는 침적법으로  $\text{SiO}_2$ 를 첨가한 후막소자상에서 acetonitrile을 30분 반응시킨 후의 것으로  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 흡수 band가 나타나는 것은 a와 같으나 ammonia에 의한 흡수 band가 나타나지 않았다. 그리고  $2238$ ,  $2211(\text{doublet})$ ,  $1300$ ,  $1273(\text{doublet})\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{N}_2\text{O}$ 에 의한 흡수 band가 나타나고  $\text{NO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 생성된  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{NO}_2^-$  기에 의한 흡수 band가  $1381$ 과  $1358\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타나고 있다. 이와 같이  $\text{SiO}_2$ 가 첨가된 소자상에서 acetonitrile의 산화반응시  $\text{NH}_3$ 가 관찰되지 않은 것은  $\text{NH}_3$ 가 생성되지 않기 때문이 아니라 생성된  $\text{NH}_3$ 가 다시 산화되어  $\text{N}_2\text{O}$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 되어버리기 때문이다. 이 결론은 뒤에 나오는 Fig. 5(c)에서 보는 바와 같이  $\text{SiO}_2$ 가 첨가된 소자에서는  $300^\circ\text{C}$  에서  $\text{NH}_3$ 가 대부분  $\text{N}_2\text{O}$ 로 변환된 사실로부터 명백하다.

지금까지의 적외선 스펙트라의 결과를 종합하여 보면  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하지 않았을 때는  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$  등이 주 산화생성물이어서 후막소자의 전기전도도를 증가시키는 종만이 나타났다. 그러나  $\text{SiO}_2$ 가 첨가되었을 때는 전기전도도를 증가시키는 종인  $\text{CO}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 와 전기전도도를 감소시키는 종인  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  및  $\text{HNO}_2$ 가 동시에 생성되고 있다. 결국 후막소자의 전기전도도는 상반되는 성질을 가진 산화생성물의 양과 흡착능에 의해 결정되리라 예상된다.

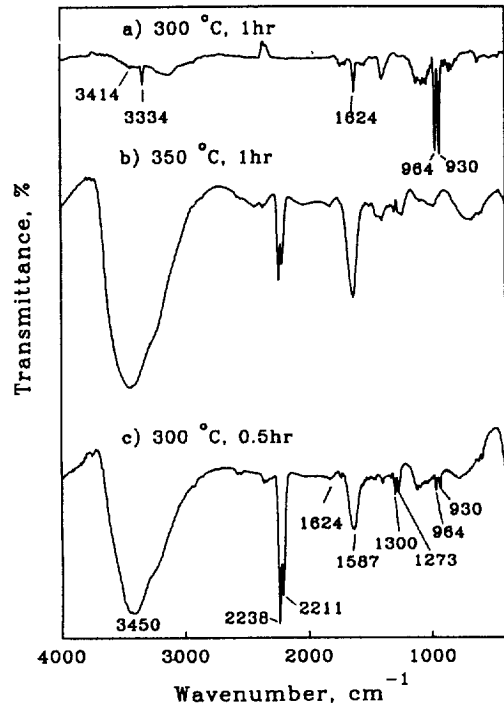


Fig. 5. Infrared spectra after oxidation reaction of  $\text{NH}_3$  on  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (a, b) and  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (c)(dipping method).

Table 1. Specific surface area of some samples

Sample	Surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{SnO}_2$	4.95
$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	21.96
$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	84.61

Table 1은  $\text{SiO}_2$  첨가 유무에 따른 각 시료의 표면적을 나타낸 것이다. 첨가물이 전혀 없는  $\text{SnO}_2$ 는  $4.95\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났지만 10 wt%의  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 1.0 wt%의  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 가 첨가된  $\text{SnO}_2$ 는  $21.96\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 그리고 침적법으로  $\text{SiO}_2$ 가 첨가된 시료는  $84.61\text{ m}^2/\text{g}$ 으로  $\text{SiO}_2$ 가 첨가되지 않은 시료보다 4배나 크게 나타났다.

Fig. 4의 실험결과에서 보았듯이  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  소자상에 acetonitrile이 반응하여  $\text{NH}_3$ 가 생성됨을 알 수 있었다. 생성된  $\text{NH}_3$ 가 소자상에 어떻게 반응을 하는가를 알기 위하여 acetonitrile 대신에  $\text{NH}_3$ 만을 cell 속에 넣어 반응결과를 적외선 스펙트라로 관찰하였다.  $\text{SnO}_2$ 를 모물질로 한 여러 가지 소자를 적외선 gas cell 내에 고정시킨 후 ammonia 20 torr와 공기 300 torr를 넣어 가열한 후 측정된 적외선 스펙트라를 Fig. 5에 나

타내었다. a는 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 소자상에서 300°C에서 1시간 가열한 후 측정된 것이다. 3414, 3334, 1624 및 964, 930(doublet) cm<sup>-1</sup>에서 ammonia에 의해 나타나는 흡수 band 외에는 다른 흡수 band가 나타나지 않았다. 이것을 그대로 온도만 350°C로 높여 1시간 동안 가열한 후 측정된 적외선 스펙트럼이 b이다. 3450 및 1587 cm<sup>-1</sup> 부근에서 H<sub>2</sub>O에 의해 나타나는 넓은 흡수 band를 관찰할 수 있고 2238, 2211(doublet) 및 1300, 1273(doublet) cm<sup>-1</sup>에서 N<sub>2</sub>O에 의해 나타나는 흡수 band를 관찰할 수 있다. 이것은 NH<sub>3</sub>가 이 소자상에서 (3)식과 같은 산화반응이 일어나기 때문으로 생각된다.



c는 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 소자상에서 30분 동안 300°C로 가열한 후 측정된 적외선 스펙트럼이다. 이 소자상에서도 다른 시료보다도 N<sub>2</sub>O 및 H<sub>2</sub>O에 의한 peak가 크게 나타나 있음을 알 수 있다. 특이한 것은 Fig. 5의 a와 c를 비교하여 보면 알 수 있듯이 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 소자상(a)에서는 NH<sub>3</sub>는 300°C에서 1시간 동안 조금도 반응이 일어나지 않았으며 더 높은 350°C에서 산화반응이 일어났다. 그러나 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 소자상(c)에서는 300°C에서 30분 이내에 NH<sub>3</sub>가 대부분 산화되어 N<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>O로 됨을 알 수 있었다.

Ammonia는 SiO<sub>2</sub> 첨가 유무에 상관없이 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 후막소자상에서 N<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>O로 산화되지만 SiO<sub>2</sub>의 첨가에 의해 산화온도가 낮아짐을 알 수 있다. 소자의 동작온도 300°C를 고려할 때 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 후막소자상에서는 그 동작온도에서 ammonia가 재산화되지 않기에 전기전도도가 감소하지 않으나 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 후막소자상에서는 전기전도도가 감소할 것이라는 것을 예상할 수 있다.

### 3-3. 침적법으로 제조한 감지소자의 전기적 특성

Fig. 6은 침적법으로 제조된 감지소자의 acetonitrile에 대한 감도특성을 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량에 따라 나타낸 것이다. 이 때 acetonitrile의 농도는 17 ppm이었으며, 동작온도는 300°C였다. 침적법으로 제조된 후막소자는 분말 첨가법이나 스퍼터링법에 비해 큰 감도특성을 나타내었으며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 1.0 wt%에서 22-35배의 큰 감응특성을 보였다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 조촉매로 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 1.0 wt%보다 클 때 감도가 감소하는 것은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 증가하면 SiO<sub>2</sub>양이 상대적으로 적어지므로 소자의 전기전도도에 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

침적법으로 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 후막소자의 acetonitrile에 대한 감응특성을 Fig. 7에 나

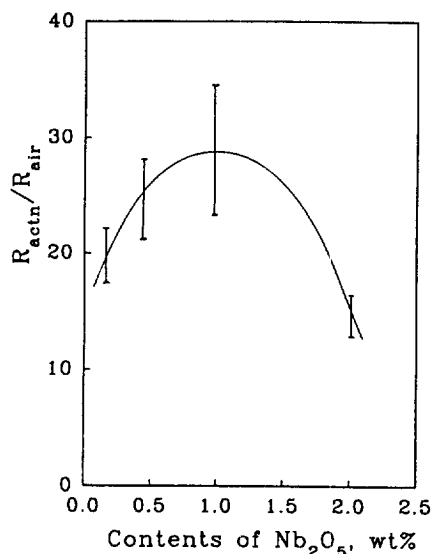


Fig. 6. Sensitivity of the SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>(dipping method) thick film device with different amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 300°C.

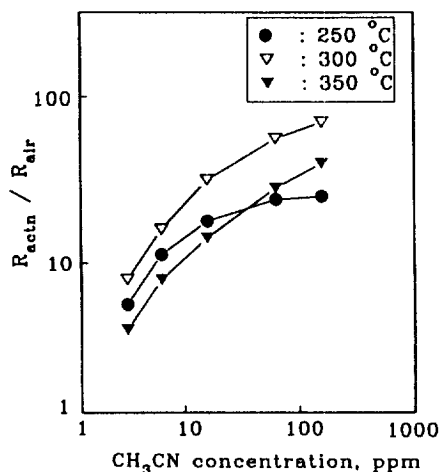


Fig. 7. Sensitivity of the SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>(dipping method) thick film devices to CH<sub>3</sub>CN at various operating temperatures.

타내었다. 동작온도 250, 300 및 350°C에서 acetonitrile 농도 5-220 ppm까지 측정하였다. 모든 측정 동작온도에서 acetonitrile의 농도가 증가할수록 저항비가 증가하는 부감응특성을 나타내었다. 또 동작온도 250°C보다도 300°C에서 저항비가 크게 향상되었으나 350°C에서는 오히려 300°C에서 보다 감소하였다. 이는 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 동작온도에 따라서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O

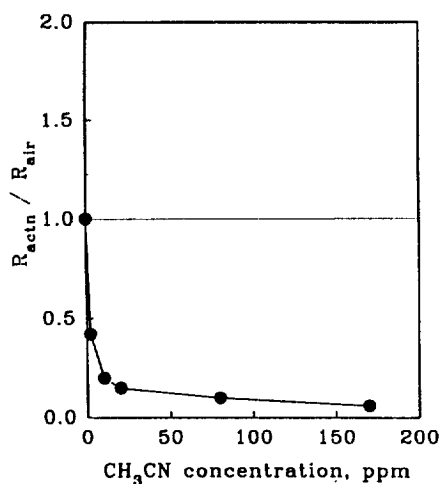


Fig. 8. Resistance characteristics of the  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  thick film devices to  $\text{CH}_3\text{CN}$  at  $300^\circ\text{C}$ .

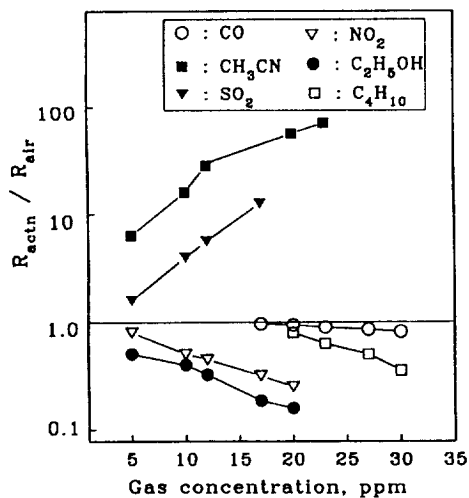


Fig. 9. Resistance characteristics of the  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (dipping method) thick film devices to various gases at  $300^\circ\text{C}$ .

및  $\text{NO}_x$ 의 상대적 생성량이 다르기 때문에, 즉  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 보다는  $\text{NO}_x$ 의 양이 상대적으로 많이 생성되기 때문에 생성된 이들 화학종이 소자의 감지에 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

Fig. 8은  $\text{SiO}_2$ 가 첨가되지 않은  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  후막소자의 acetonitrile의 농도에 대한 감응특성을 동작 온도  $300^\circ\text{C}$ 에서 측정된 결과이다. 저항비가 1보다 작은 정감응특성을 나타내고 있다. 이것은 acetonitrile의 산화에 의해  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 가 생성될 때 전도도 전자가 방

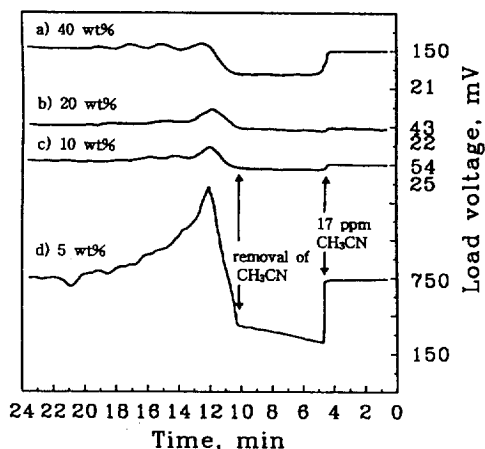


Fig. 10. Time response of  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  thick film devices with different  $\text{SiO}_2$  content (powder method).

출되어 소자의 전기전도도를 증가시키는 요인으로 작용하기 때문이다. 그러나 Fig. 7에서 보는 바와 같이  $\text{SiO}_2$ 가 첨가됨으로써 전기전도도가 감소하는 것은 전기전도도를 감소시키는 요인으로 작용하는  $\text{NO}_x$ 의 생성량보다 전기전도도를 증가시키는  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 생성량이 상대적으로 많아서 생기는 결과로 생각된다.

Fig. 9는 동작 온도  $300^\circ\text{C}$ 에서 침적법으로  $\text{SiO}_2$ 를 첨가한  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  후막소자의 감응특성에 영향을 줄 수 있는 여러 가지 기체와 acetonitrile에 대한 감도를 비교한 것이다.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  및  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  등에 대해서는 저항이 감소하는 정감응특성을 나타내고 있다. 그러나  $\text{CH}_3\text{CN}$ 이나  $\text{SO}_2$ 에 대해서는 저항이 증가하는 부감응특성을 나타내고 있어 선택성이 아주 뛰어난 것을 알 수 있다.

종래의  $\text{SiO}_2$ 가 첨가되지 않은  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  후막소자에서  $\text{CO}$ 나 탄화수소 및 acetonitrile은 모두다 전기전도도가 증가하는 정감응특성을 나타내었기에 감도의 정도만으로 선택성을 결정하였었다. 그러나  $\text{SiO}_2$ 가 첨가됨으로써  $\text{CO}$ 나 탄화수소에 대해서는 전기전도도가 증가하는 정감응특성을 나타내고 acetonitrile에 대해서는 그 반대의 특성을 갖게 함으로써 상반되는 선택성을 나타내었다.

### 3-4. 분말 첨가법으로 제조한 감지소자의 전기적 특성

Fig. 10은 분말첨가법에 의한  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량에 따른 응답특성을 Y-t 기록계로 측정된 것이다. 5.0 wt%의  $\text{SiO}_2$ 가 첨가된 감지소자는 acetonitrile 주입시 큰 저항증가

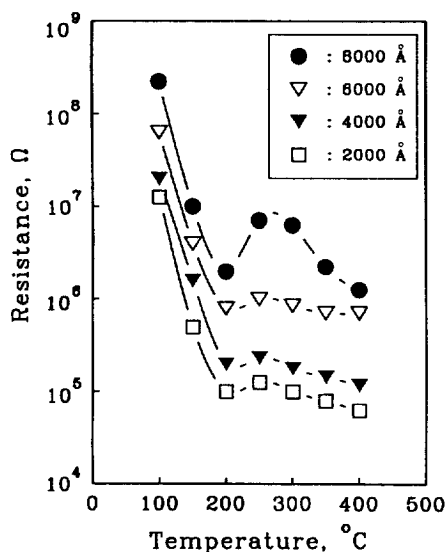


Fig. 11. Resistance versus temperature characteristics of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> thick film devices with different SiO<sub>2</sub> thickness(sputtering method).

현상을 보이나 포화상태에서 서서히 저항값이 감소하였다. 이는 후막표면에 소량의 SiO<sub>2</sub>가 존재하여 acetonitrile의 산화반응시 NO<sub>x</sub> 뿐만 아니라 환원성 가스인 CO, NH<sub>3</sub> 그리고 H<sub>2</sub>O 등의 중간체도 많이 생성되어 감지특성에 기여하여 간섭현상을 일으키기 때문이다. 이에 비해 SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 10.0 wt%에서 안정한 부감응특성을 나타내는 것으로 보아 후막소자표면에서의 SiO<sub>2</sub> 존재량은 10.0 wt%이어야 함을 알 수 있다. SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 acetonitrile에 대한 저항증가현상이 감소하였다. 이는 SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 소자의 공기중에서의 저항값인,  $R_{air}$ 가 높아져 acetonitrile의 흡착시에 적은 변화를 나타내는 것으로 생각된다. 감지소자의 응답시간은 수초 이내였으며, 회복시간은 10분 정도였다. 5.0 wt%의 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 소자에서 회복시 원래 저항값보다 더 낮은 저항값으로 떨어졌다가 원래 저항값으로 회귀되는 응답특성을 나타내었다. 이는 피검가스가 탈착할 때 흡착종으로 생성된 H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> 및 CO 등의 환원성 가스 등에 기인하기 때문이다.

### 3-5. 스퍼터링법으로 제조한 감지소자의 전기적 특성

Fig. 11은 SiO<sub>2</sub>의 두께에 따른 감지소자의 저항-온도 특성을 나타낸 것이다. SiO<sub>2</sub>의 막 두께가 증가할수록 저항이 크게 증가하였으며, 200-300°C에서 정저항특성(positive temperature coefficient)을 나타내었다. 이는 SiO<sub>2</sub>층의 아래에 있는 SnO<sub>2</sub>의 전기적 특성에 의한 것

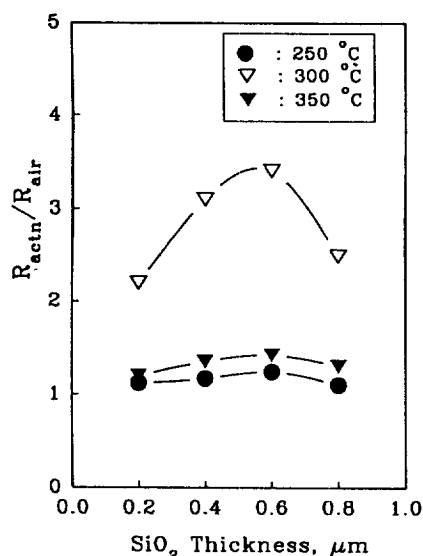


Fig. 12. Resistance characteristics of the SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> thick film devices with different SiO<sub>2</sub> thickness(sputtering method) at various operating temperatures.

으로 생각된다. 즉 200-300°C에서 정저항특성이 나타나는 것은 소자의 온도가 상승함에 따라 격자의 열진동과 입계에 의한 전자 산란의 결과 때문이다[19].

Fig. 12는 acetonitrile 17 ppm에 대한 감도특성을 SiO<sub>2</sub> 두께에 따라 나타낸 것이다. SiO<sub>2</sub>의 두께가 증가할수록 감도가 증가하여 0.6 μm에서 3.2배 정도의 저항증가를 나타내었으며, 그 이상의 두께에서는 감소하였다. 이는 SiO<sub>2</sub>양이 상대적으로 많아져서 피검가스가 SnO<sub>2</sub>와 접촉할 수 있는 표면이 감소하기 때문으로 생각된다. 그리고 최대 감도를 나타내는 동작온도는 300°C였다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 후막소자에 침적법, 분말첨가법, sputtering법으로 SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 유해 gas인 acetonitrile에 대하여 부감응특성을 나타내는 새로운 감지소자를 제조하였다. 이 중에서 tetraethyl orthosilicate 용액에 침적하여 제조된 소자가 가장 좋은 감도와 선택성을 나타내었다. SiO<sub>2</sub>가 첨가됨으로써 표면적은 약 4배가 증가하였으며, 제조된 후막소자상에서 acetonitrile의 산화반응 생성물은 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> 및 HNO<sub>2</sub>였다. 첨가된 SiO<sub>2</sub>는 산화성 중간체인 CO보다 산화성 gas인 질소화합물을 많이 생성하게 하였으며 이들이 소자표면에 민감하게 반응함으로 큰 저항 증가현상을 나타내어 부감응특성을 나타내었다. 본 소자의 Nb<sub>2</sub>-

O<sub>2</sub>의 최적 첨가량은 1.0 wt%였으며, 최적 동작온도는 300℃ 였다. 그리고 이 동작온도에서 17 ppm의 acetonitrile에 대해 저항비는 22-35로 나타난 큰 선택성을 보였다.

### 참고문헌

1. Mokwa, W., Kohl, D. and Heiland, G.: *Sensors and Actuators*, **8**, 101(1986).
2. Eguchi, K., Cauhane, J. S., Lucat, C. and Videau, J. J.: *Sensors and Actuators*, **17**, 319(1989).
3. Weixing, Z. and Lingjuan, Z.: *Sensors and Actuators*, **19**, 117(1989).
4. Schierbaum, K. D. et al.: *Sensors and Actuators*, **1**, 171(1989).
5. Coles, G. S. V. and Williams, G.: *Sensors and Actuators*, **3**, 7(1991).
6. Anderson, J. R. and Boudact, M.: "Catalysis Science and Technology" 3, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York(1982).
7. Sales, B. C. et al.: *Surf. Sci.*, **112**, 272 (1981).
8. Yamazoe, N., Kurokawa, Y. and Seiyima, T.: *Sensors and Actuators*, **4**, 283(1991).
9. Coles, G. S. V., Bond, S. E. and Williams, G.: *Sensors and Actuators B*, **4**, 485(1991).
10. Nanto, H., Sokooshi, H. and Usuda, T.: *Transducers*, **91**, 596(1991).
11. Yasunaga, S., Sunahara, S. and Ihokura, K.: *Transducers*, **85**, 393(1985).
12. Moon, S. M.: "Chemical Product Dictionary", 한국사전연구원, p. 858.
13. Park, H. D., Jo, S. G., Sohn, J. R. and Lee, D. D.: *J. Korean Sensors Society*, **1**, 107(1992).
14. Cho, S. G., Park, H. D., Lee, D. D. and Sohn, J. R.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **31**, in press(1993).
15. Knoezinger, H. and Krietenbrink, H.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **71**, 2421(1975).
16. Choi, K. H. and Lee, H. I.: *Chokmae*, **8**, 22(1992).
17. Nyquist, R. A. and Kagel, R. O.: "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, New York and London(1971).
18. Foster, D. S. and Lesline, S. E.: *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Interscience Ltd. New York, London, Sydney, Toronto(1978).
19. Raccanelli, A. and Maddalena, A.: *J. Am. Cera. Soc.*, **59**, 425(1976).