

산화주석을 기반으로 한 DMMP 후막가스센서 제작

Fabrication of DMMP Thick Film Gas Sensor Based on SnO₂

최낙진*, 반태현**, 곽준혁*, 백원우***, 김재창****, 허증수***, 이덕동*

(Nak-Jin Choi*, Tae-Hyun Ban**, Jun-Hyuk Kwak*, Won-Woo Baek***, Jae-Chang Kim****, Jeung-Soo Huh***, and Duk-Dong Lee*)

Abstract

Nerve gas sensor based on tin oxide was fabricated and its characteristics were examined. Target gas is dimethyl methyl phosphonate(C₃H₉O₃P, DMMP) that is simulant gas of nerve gas. Sensing materials were SnO₂ added α -Al₂O₃ with 0-20wt.% and were physically mixed each material. They were deposited by screen printing method on alumina substrate. The sensor device was consisted of sensing electrode with interdigit(IDT) type in front and a heater in back side. Total size of device was 7×10×0.6mm³. Crystallite size & phase identification and morphology of fabricated SnO₂ powders were analyzed by X-ray diffraction and by a scanning electron microscope, respectively. Fabricated sensor was measured as flow type and resistance change of sensing material was monitored as real time using LabVIEW program.

The best sensitivity was 75% at adding 4wt.% α -Al₂O₃, operating temperature 300°C to DMMP 0.5ppm. Response and recovery time were about 1 and 3min., respectively. Repetition measurement was very good with \pm 3% in full scale.

Key Words : SnO₂, DMMP, Nerve, Gas sensor, α -Al₂O₃

1. 서론

최근 전 세계적으로 미국의 9.11 테러 사건 및 이스라엘 팔레스타인 분쟁, 그리고 이라크 전쟁발 발 등을 통해 테러 위협에 대한 각국의 긴장은 과거에 비해 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 국내에서도 생화학테러대비 기술개발사업을 추진하고 있다. 화학작용제는 신경, 수포, 질식 그리고 혈액 작용제의 4가지로 나누어진다. 이 화학작용제

중 가장 치명적인 것으로 신경작용제를 들 수 있다[1]. 많은 과학자들에 의해 화학가스에 대한 감응센서들이 제작되어지고 있으나 그 기술이 대부분 외부로 유출되지 않아 시스템의 가격이 매우 고가이다. 그리고, 아직은 농도에 대한 언급은 없고 가스의 농도가 많고 적음으로 구별되어 지고 있다. 대부분 화학작용제 가스 감응센서는 표면탄성파를 이용하여 제작되어지고 있다. 이 센서는 발진부와 감응부가 복잡한 회로로 구성되어 있어 구현하기가 매우 어렵고, 고가이다.

본 연구에서는 반도체 가스센서를 후막으로 제작하였다. 후막가스센서는 박막가스센서[2,3]에 비해 저농도(sub ppm)에서도 고감도를 나타내고, 제형성, 안정성이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 신경작용제인 GB(Tabun)의 모의작용제로 사용되고 있는 dimethyl methyl phosphonate(C₃H₉O₃P, DMMP) 검지용 산화주석 기반의 후막가스 센서를 제작하고,

* : 경북대학교 전자공학과
(대구시 북구 산격동 1370번지,
Fax: 053-939-1073
Corresponding Author: ddlee@ee.knu.ac.kr)

** : 경북대학교 센서공학과
*** : 경북대학교 금속공학과
**** : 경북대학교 화학공학과
2003년 8월 12일 접수, 2003년 10월 2일 1차 심사완료,
2003년 10월 20일 최종 심사완료

물질특성 및 가스 반응특성을 조사하였다[4,5].

2. 실험

2.1. 가스 감지소자의 제작

산화주석만으로 센서를 제작한 경우, 가스의 선택성에 문제가 있다. 그리고 반응후 피독현상이 존재하여 반응후에도 회복이 잘 되지 않는 특성이 있다. 또한 알루미늄 기판과의 부착성에도 문제가 있다. 그래서 알루미늄과의 부착성을 증가시키고, 회복성이 좋은 물질인 알루미늄을 산화주석 첨가물로 선정하였다[6].

소자 제작 공정을 그림 1에 나타내었다. SnO₂ (Aldrich사, 99.9%)에 α-Al₂O₃(Aldrich사, 99.9%)를 4, 12, 20wt.%를 첨가한 혼합분말을 탈이온수(DI water)와 혼합하고 지르코니아 볼(3φ, 5φ, 10φ)로 24시간 동안 혼합하였다. 혼합액을 120℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후, 600℃의 전기로에서 1시간 동안 이물질 제거를 위해서 하소하였다.

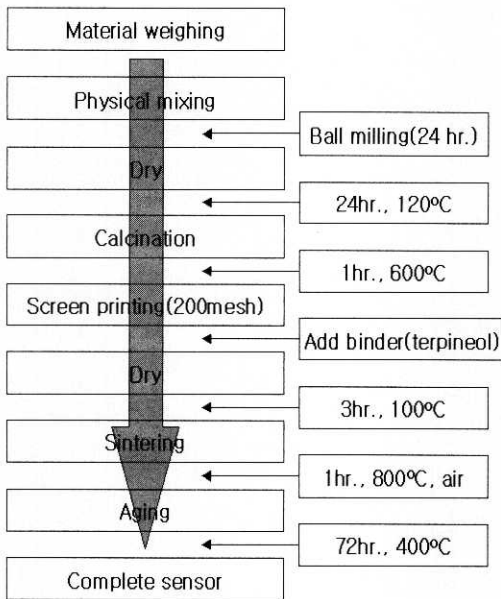


그림 1. 소자제작 순서도.

Fig. 1. The flowchart of sensor fabrication.

감지막이 올라갈 앞면은 interdigit(IDT)구조를 가진 전극을 그림 2(a)와 같이 구성하고, 히터부분

이 올라갈 뒷면은 전체저항이 10Ω이 되도록 그림 2(b)와 같이 전극을 구성하였다. 알루미늄 기판 뒷면에 200 메쉬의 실크 스크린을 이용하여, 제작한 감지물질을 바인더와 섞어 스크린 프린팅법으로 감지후막을 형성한 후 100℃에서 3시간 건조시키고, 전기로에서 800℃, 1시간 동안 소결하였다[6]. 그 후 소자의 안정화를 위하여 72시간 동안 400℃, 공기분위기에서 aging하였다. 완성된 소자의 전체 크기는 7×10×0.6mm이며, 감지막 크기는 6×4mm² 이었다.

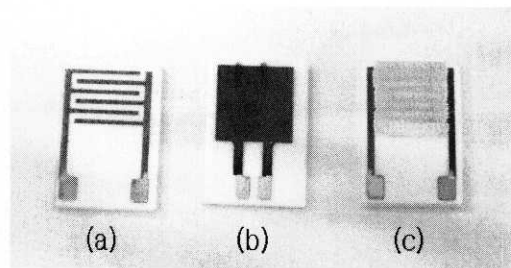


그림 2. 완성된 소자 사진.

(a) 감지전극사진(앞면) (b) 히터사진(뒷면)
(c) 감지 후막이 형성된 사진.

Fig. 2. The fabricated sensor photograph.

(a) Sensing electrode photograph (b) heater photograph (c) sensing material photograph on alumina.

2.2 실험장치 및 측정 방법

측정 장치도와 실제 측정 장치 사진을 그림 3에 나타내었다. 측정대상가스는 신경가스의 유사가스인 DMMP를 사용하였으며, 가스의 구조를 그림 4에 나타내었다[7]. DMMP는 분자량 124.08이며, CAS registry number가 756-79-6인 상온에서 액체로 존재하는 물질이다. 액체상태로 존재하는 DMMP의 수증기압은 식 (1)을 이용하여 계산할 수 있다.[8] 실제 방출되는 DMMP 가스량과 1번 질량유량계(mass flow controller, MFC)를 통하여 나오는 양을 합한 전체 flow량을 맞추어서 챔버에 주입되는 DMMP 가스의 농도를 조절하였다[7].

$$P = 2.844 \times 10^8 \times \exp\left(\frac{-11500}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서, P(mmHg)는 수증기압을 의미하고, 상수

R은 1.987이며, T(K)는 온도를 의미한다. 식 1에서 보여지듯이 온도 T성분만 조절하게 되면 수증기압 P를 계산할 수 있어 가스농도를 계산 가능하다. 그림 3(a)의 3번 saturator에는 DMMP(Aldrich, 97%) 가스가 담겨져 있고, cooling bath(constant temperature controller)로 정확하게 조절된 물이 3번 saturator 주위를 통과하도록 되어 있다. 최종 DMMP 가스의 농도로 조절하기 위해서는 먼저 1번 air MFC와 3번 saturator에서의 증기압에 의해 배출되어지는 량을 계산한다. 그러면 증기압에 의해 배출되어지는 량을 2번 MFC를 통하여 조절 가능하다. 이런 식으로 측정하고자 하는 농도에 대한 1번 MFC의 량과 2번 MFC의 량을 계산하여 정확한 농도를 조절할 수 있다.

즉 DMMP 가스가 방출되는 량을 2번 MFC를 통하여 조절하고, 기준가스(air)를 1번 MFC로 조절함으로써 정확한 DMMP 가스농도가 5번 챔버안으로 주입되게 된다. 주입된 가스의 농도에 따른 변화분을 NI사에서 구입한 data aquisition board(DAQ)를 이용하여 신호를 취득하고, LabVIEW 프로그램을 통하여 실시간으로 PC로 모니터링하였다[9]. DAQ는 16채널을 동시에 측정가능하고, 한 채널 당 12bit 해상도를 가지고 있으며, 초당 샘플링수가 500,000개이다[10].

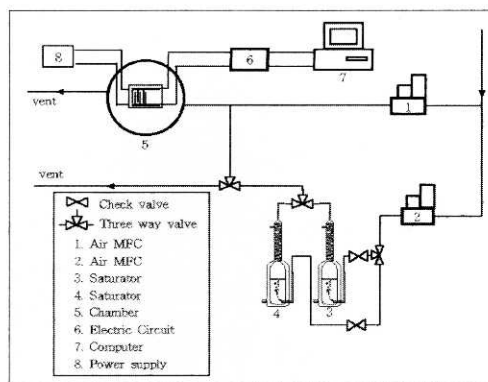
3. 결과 및 고찰

3.1 제조된 분말들의 특성

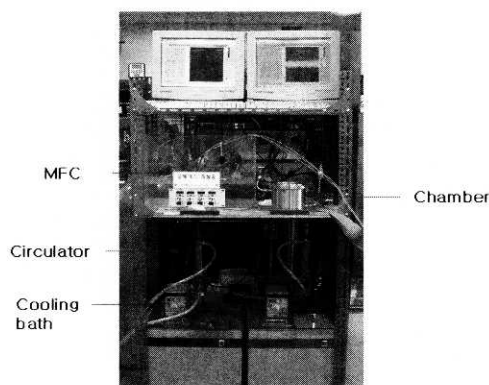
α - Al_2O_3 가 첨가된 분말의 상확인(phase identification) 및 입자 크기(crystallite size)를 결정하기 위해 X-선 회절분석기(x-ray diffractometer, XRD, Rigaku co., Japan)를 이용하였다. 이 때 사용한 X-선은 Cu K α ($\lambda=1.5405\text{\AA}$)이었으며, 3°/min의 주사속도로 2 θ 가 20~80°인 범위 내에서 시험하여 그 결과를 JCPDS 자료와 비교하였다. 제조된 분말들의 XRD 그래프를 그림 5에 나타내었다. SnO₂ 입자크기를 Scherrer equation(식 2)으로 구해본 결과를 그림 6에 나타내었다[11].

Scherrer 식은 다음과 같다.

$$t(\text{\AA}) = 0.9 \frac{\lambda}{B \cos(\theta_B)} \quad (2)$$



(a)



(b)

그림 3. 측정 장치도 및 사진.

(a) 측정 장치도 (b) 측정 장치 사진.

Fig. 3. Measurement apparatus and photograph.

(a) Measurement apparatus (b) photograph.

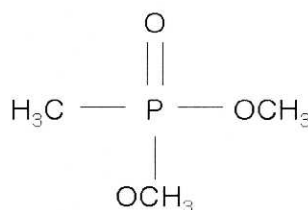


그림 4. DMMP의 구조.

Fig. 4. Structure of DMMP.

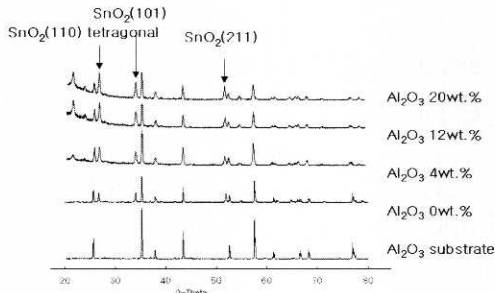


그림 5. X선 회절 패턴.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern.

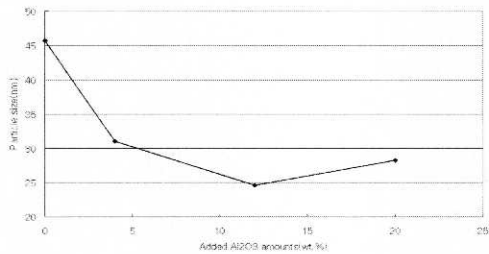


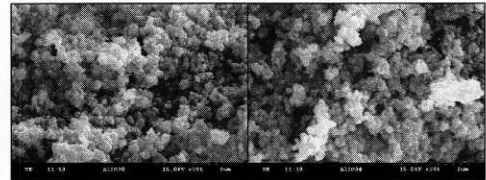
그림 6. Scherrer식에 의한 각 소자의 입자 크기.

Fig. 6. Particle sizes of sensor device using Scherrer equation.

여기서, $\lambda = 1.54056$ (Å)이며, t 는 결정의 크기이다. B 는 FWHM(full width half maximum)이며, θ_B 는 2θ 각이다.

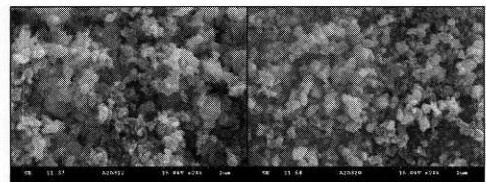
그림에서 보듯이 α -Al₂O₃의 함량이 증가할수록 입자크기가 감소하는 경향을 보였다. 이는 소결과정에서 SnO₂의 입자성장을 첨가된 α -Al₂O₃가 억제하는 역할을 한다고 하겠다. 일반적으로 입자크기가 작을 경우 감도가 증가하는 것으로 알려져 있다[12]. 하지만 그림 10에서 보듯이 DMMP 가스 측정에서는 입자크기가 가장 작은 α -Al₂O₃를 12wt.% 첨가한 소자보다 4wt.% 첨가한 소자가 더 좋은 감도를 보였다. 입자크기는 α -Al₂O₃ 첨가량이 증가할수록 작아지는 경향을 보였지만, 일정량 이상의 첨가는 도펀트(dopant)의 역할보다 간섭제 역할이 더 주(主)가 되어 오히려 전기전도도의 감소를 가져온 것으로 생각된다.[13] 열처리에 따른 분말의 형상과 응집 정도의 관찰을 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi

co., JP)을 이용하였다. α -Al₂O₃ 함량에 따른 열처리 후의 주사전자현미경 사진을 그림 7에 보였다.



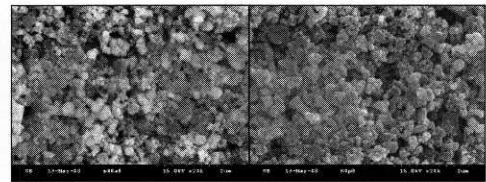
(a)

(b)



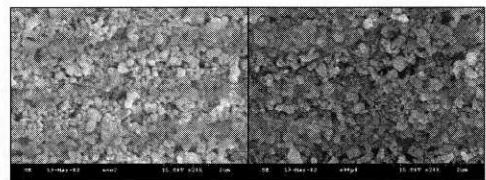
(c)

(d)



(e)

(f)



(g)

(h)

그림 7. Al₂O₃ 함량에 따른 SEM 사진.

- (a) 열처리전 Al₂O₃ 0wt.% (b) 4wt.%
- (c) 12wt.% (d) 20wt.%
- (e) 열처리후 Al₂O₃ 0wt.% (f) 4wt.%
- (g) 12wt.% (h) 20wt.%

Fig. 7. SEM photographs as added Al₂O₃ amounts.

- (a) Before thermal oxidation Al₂O₃ 0wt.%
- (b) 4wt.% (c) 12wt.% and (d) 20wt.%
- (e) After thermal oxidation Al₂O₃ 0wt.%
- (f) 4wt.% (g) 12wt.% and (h) 20wt.%

3.2 가스 반응 특성

반도체 센서의 경우, 대개 온도 증가에 대해 N 자 형태의 저항특성을 나타낸다. 그리고, 측정 온도를 선정하는 데 있어 온도의 변화와 저항변화는 중요한 요소가 된다. 일반적으로, 온도 변화가 있음에도 불구하고, 저항변화가 적은 온도를 측정온도로 잡는다. 이는 센서에 미치는 잡음, 특히 온도 변화의 영향을 줄일 수 있기 때문이다. 제작된 소자의 동작온도에 대한 저항특성을 그림 8에 나타내었다. 일반적인 반도체형 저항특성을 나타내었으며, 대체적으로 300℃ 이상의 동작온도에서는 저항변화가 그리 크게 나타나지 않았다. α-Al₂O₃를 20wt.% 첨가한 분말을 제외하고는 200℃에서 4MΩ 이하인 측정 가능한 저항값을 나타내었다.

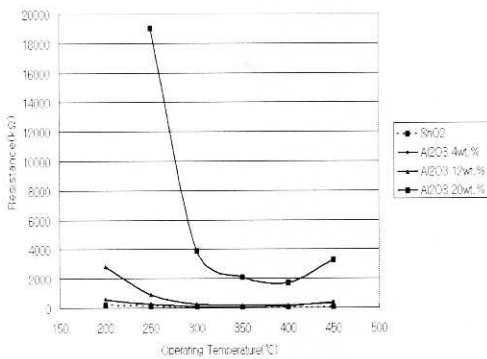


그림 8. 동작온도에 대한 감지물질의 저항곡선.
Fig. 8. Resistance curves of sensing materials.

DAQ board를 통하여 측정된 DMMP 가스 반응곡선의 한 예를 그림 9에 보였다. 그림은 SnO₂에 α-Al₂O₃를 4wt.% 혼합한 물질이며, 동작온도 300℃, DMMP 0.5ppm을 2번 주입한 반응곡선이다. 재현성은 Full scale에서 ±3% 이내로 매우 뛰어난 것으로 나타났다. 감도식은 식 (3)에 나타내었다.

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100 (\%) \quad (3)$$

그림 9에서 보듯이 감도가 음의 값을 나타낸 것은 가스반응시 저항이 감소한다는 것을 의미한다. 동작온도와 α-Al₂O₃ 함량에 따른 감도변화 그래프를 그림 10에 나타내었다. α-Al₂O₃ 함량의 경우 4wt.%일 때가 가장 좋은 감도를 보였고, 그 이상

의 첨가량에 대해서는 감도가 감소하는 경향성을 보였다.

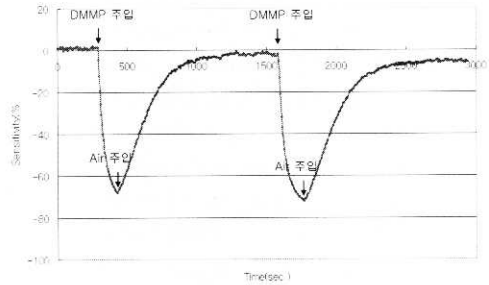


그림 9. LabVIEW에 의한 측정 그래프의 예.
Fig. 9. An example of measurement signals using LabVIEW.

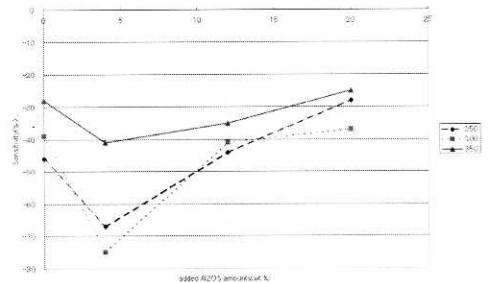


그림 10. 알루미늄 함량과 동작온도에 따른 측정 가스 감도.
Fig. 10. Sensitivity as added alumina amounts and operating temperature.

동작온도의 경우는 250, 350℃에서의 감도보다 300℃에서 대체로 좋은 감도를 보였다. 가장 좋은 감도를 보인 데이터는 α-Al₂O₃ 첨가량이 4wt.%이고, 동작온도가 300℃일 때 75%의 높은 감도를 나타내었다. 모든 데이터는 DMMP 가스농도 0.5ppm에서 측정된 데이터이다.

DMMP 가스의 농도변화에 따른 소자의 감도변화를 그림 11에 나타내었다. 사용한 소자는 α-Al₂O₃가 4wt.% 첨가된 센서이다. 0.15ppm에서도 30%이상의 감도를 보이는 것으로 보아 더 낮은 농도에서도 측정이 가능하리라 생각된다. 그리고, 0.3ppm이상부터는 서서히 포화현상을 보였다.

측정 가스에 대해 제조된 소자가 얼마나 빨리 반응하는가를 알아보기 위해 반응시간을 구해보았다. 반응시간을 구해본 그래프를 그림 12에 나타내었다. Flow 형태로 가스 감응특성을 측정할 경우 챔버에 가스가 채워지는 시간이 매우 길어 반응시간을 측정하기가 상당히 어렵다. 이 실험에서는 대충의 반응시간을 측정하기 위해 챔버에 유입되는 가스관에 바로 반응할 수 있도록 소자를 배치하여 반응시간을 측정해 보았다. 반응시간은 반응포화치의 10%에서 90%까지 걸리는 시간으로 정의된다 [13]. 회복시간은 반응시간의 역으로 정의된다. 반응시간은 약 1분이었고, 회복시간은 약 3분이었다. 측정 형태가 flow 형태인 것을 감안하면 주입형태(injection type)로 측정하게 되면 훨씬 줄어들 것으로 생각된다.

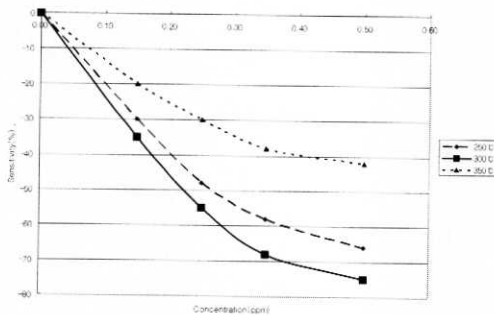


그림 11. 농도변화에 따른 감도변화.
Fig. 11. Sensitivity change as DMMP gas concentration.

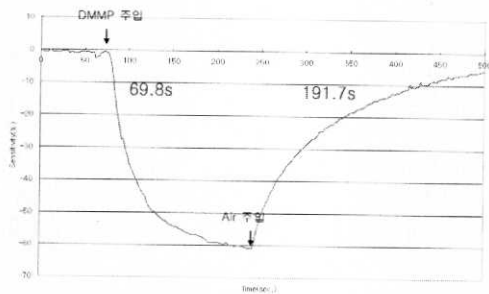


그림 12. 반응시간 및 회복시간 그래프.
Fig. 12. Graph of response and recovery time.

4. 결론

산화주석을 기반으로 신경 가스의 유사가스인 DMMP 가스를 검출할 수 있는 센서를 제작하고 그 특성을 조사하였다. 감지물질은 산화주석(SnO₂)에 산화 알루미늄(α -Al₂O₃)을 4~20wt.%로 첨가하여 제작하였고, 전체 감지소자의 크기는 7×10×0.6 mm이었다. 후막의 물질특성분석은 XRD와 SEM을 통하여 분석하였다. 측정가스는 flow 형식으로 측정되었으며, LabVIEW 프로그램을 통하여 센서의 저항변화를 전압변화로 실시간 모니터링하였다. 측정 결과 α -Al₂O₃ 4wt.% 첨가시, DMMP 0.5ppm, 동작온도 300°C에서 75%의 좋은 감도를 보였다. 반응시간과 회복시간은 각각 1분, 3분이었으며, 재현성은 Full scale에서 \pm 3% 이내로 뛰어난 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국책연구개발사업(생화학테러대비기술개발사업)과 국가지정연구실 사업비에 의해서 연구되었음.

참고 문헌

- [1] 이종천, "화확탄 및 화학작용제 폐기처리 기술(I)", J. Korea Solid Wastes Eng. Soc., Vol. 16, No. 3, p. 205, 1999.
- [2] 김상연, 송준태, "박막형 SnO₂ 가스 센서의 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 8권, 3호, p. 278, 1995.
- [3] 신성호, 김현후, "산화물 Target의 RF 마그네트론 스퍼터링에 의한 비손상 SnO₂ 박막의 제조", 전기전자재료학회논문지, 9권, 5호, p. 490, 1996.
- [4] S. W. Oh, Y. H. Kim, D. J. Yoo, S. M. Oh and S. J. Park, "Sensing behaviour of semiconducting metal oxides for the detection of organophosphorous compounds", Sensors and Actuators B, 13-14, p. 400, 1993.
- [5] 이상기, 최순돈, 김규호, "가스 감지소자의 감지특성", 전기전자재료학회논문지, 3권, 3호, p. 64, 1990.
- [6] 박효덕, "CH₃CN 가스 감지소자의 제조 및 그

- 특성”, 경북대학교 박사학위 논문, p. 13, 1992.
- [7] Alan R. Hopkins and Mathan S. Lewis, "Detection and classification characteristics of arrays of carbon black/ organic polymer composite chemiresistive vapor detectors for the nerve agent simulants DMMP and DIMP", *Analytical Chemistry*, 73, p. 884, 2001.
- [8] Website, "NIST Standard Reference Database Number 69", NIST, 2003.
- [9] 광두영, "LabVIEWTM 컴퓨터 기반의 제어와 계측 Solution", Ohm사, p. 15, 2002.
- [10] James Truchard, "The measurement and automation catalog", U. S. corporate headquarters, 2002.
- [11] Ming-Sheng Zhang and Jizn Yu, "Micro structures and photoluminescence of barium titanate nanocrystals synthesized by the hydrothermal process", *J. of Materials Processing Technology*, 137, p. 78, 2003.
- [12] Noboru Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 5, p. 7, 1991.
- [13] 名眞英司, "센서의 활용", 도서출판 세화, p. 10, 2001.