

텅스텐 산화피막이 도포된 수정 압전센서의 NO₂ 가스에 대한 감응성 연구

민태엽, 이병호, 강태혁, 손태원, 주재백

홍익대학교 화학공학과

The sensitivity of NO₂ gas on the quartz piezoelectric gas sensor deposited with tungsten oxide thin film

Min Tae-Youp, Lee Byung-Ho, Kang Tae-Hyuk, Sohn Tae-Won, Ju Jeh-Beck
Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

1. 서론

환경 오염에 의하여 발생되고 있는 독성 가스를 검지할 수 있는 여러 종류의 가스 센서가 연구 및 실용화되고 있다. 이러한 가스 센서중 미세한 무게 변화를 검지하여 가스의 흡착량을 수정 진동자의 공진 주파수 변화로 측정하는 수정 압전 센서의 연구가 활발히 수행되고 있다. 본 연구에서는 적은 양의 검출과 변란 방법의 용이성 때문에 수정 압전 센서를 사용하며 가스 농도를 측정하기 위해서 그 센서 표면에 특정 가스를 흡착시킬수 있는 흡착 물질을 코팅해야만 하며 이 박막에 가스가 흡착하게 되면 그 박막은 무게가 증가하게 되고 그리하여 진동수가 변하게 된다. 따라서, 고유 진동수로 진동하는 수정 진동자의 진동수 변화를 감지함으로써 특정 가스의 흡착량과 미세한 농도변화를 알 수 있다.^{3,6,7} 우리가 목표하는 것은 대기 오염 물질의 하나인 NO₂가스 농도를 측정할 수 있는 센서에 대한 연구로서 이를 위해서는 높은 감응성과 회복성, 그리고 빠른 응답시간을 지녀야 한다.

이산화 질소(NO₂)를 흡착시키는 대표적인 물질은 Phtalocyanine유도체와 같은 유기 금속 물질, 금속및 금속 산화물등이 사용되고 있다.^{4,5} 본 실험에서는 6MHz AT-cut quartz crystal에 산화텅스텐(WO₃)을 Sol-Gel법으로 코팅을 해서 이산화 질소(NO₂)에 대한 감응특성을 연구하였다.¹⁻² 산화 텅스텐(WO₃)은 이산화 질소(NO₂)에 민감한 물질로서 연구되어 왔으며 여러 코팅 방법 중에서 sol-gel법 중 dipping 방법을 사용하는데 이 방법은 간단한 장치로 쉽게 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

2. 실험

1). sol-gel 법에 의한 성막 물질의 합성

Sodium tungstate($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 물에 녹여 0.3mol 용액을 만들고, 이것을 이온교환 수지에 통과시킨다. pH에 따라 용액이 옅은 노란색에서 짙은 노란색으로 변하고 성질이 변하므로 일정한 pH를 맞추어야만 같은 상태의 텅스텐 용액을 제조할 수 있다.

2). Dip-coating에 의한 박막 제조

제조한 콜로이드액은 6MHz 수정에 코팅하게 되는데 이 수정에 코팅이 잘 되기 위해서 0.1mol 황산으로 전처리를 해준 다음 dip 코팅으로 박막을 제조했다. dipping 속도는 0.5mm/sec 속도로 수행하였고 온도는 60-70°C 정도로 주위 온도를 유지시키면서 코팅을 수행했다. 속도에 따라서 코팅의 두께는 변하지만 대략 한 번 dipping에서 얻은 두께는 60Å 정도가 된다.

3). Piezoelectric device의 구조 및 감응성 측정.

수정 진동자는 직경이 14mm인 수정에 Au 전극을 증착한, 기본 진동수가 6.0MHz인 AT-cut quartz crystal(LEYBOLD INFICON, USA)을 사용했으며, 증착된 Au전극의 직경은 6.0mm이다.

측정용 cell로서는 부피가 $25 \times 15 \times 10(\text{mm}^3)$ 인 SUS cell을 제작하여 사용하였으며, cell로 유입되는 가스의 유량을 조절하기 위해서는 N_2 및 NO_2 용 0 - 1 l/min-용량의 MFC(mass flow controller)를 부착하였다. N_2 는 순도 99.99%를, NO_2 는 1895ppm(N_2 base)를 사용하였다. 진동수 변화는 Philips사의 PM6680 frequency counter를 personal computer에 연결하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

기본 진동수가 6.0 MHz인 AT-cut 수정 진동자에 산화 텅스텐(WO_3)을 각각 1, 3, 8회로 누적하여 박막을 제조하여 NO_2 가스에 대한 감응특성을 실험하였다.

Fig.1.은 30°C에서 60Å의 두께의 막을 가지고 200ppm의 농도로 NO_2 를 흘려 보냈을때의 진동수 변화를 측정한 것이다. Fig.1.으로부터 1회에서 3회까지는 진동수가 크게 변하는 것을 확인할 수 있지만 8회로 박막을 제조한 것은 오히려 진동수 변화가 3회보다 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 흡착이 박막 내부 전체에서 일어나는 것이 아니라 흡착 물질이 막 내부로의 침투가 용이하지 않기 때문으로 단지 표면 근처에서만 일어나는 것이라고 볼 수 있다. 위의 결과에서와 같이 두께가 증가함에 따라서 감응도가 증가하는 경우는 NO_2 가스가 어느 정도의 깊이까지는 내부로 확산하는 것으로 보여지며 그 두께가 증가하면 조직이 치밀해질 수 있으므로 확산 통로가 줄어들어 감응도가 줄어드는 것으로 보인다. Fig.1.로부터 응답시간은

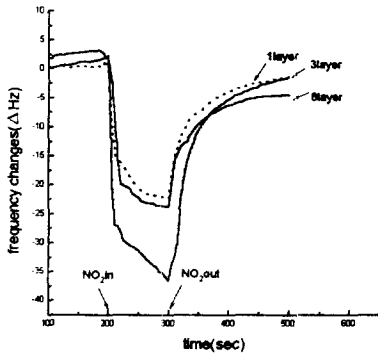


Fig.1. A sorption-desorption cycle for 200ppm NO₂ at 30°C in pure N₂. The sensor was coated 1 layer.

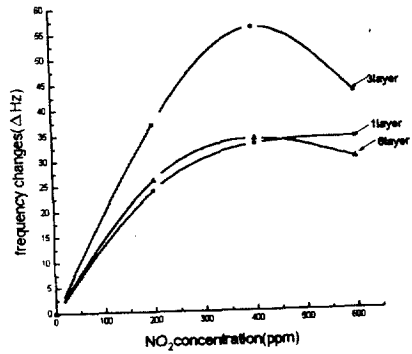


Fig.2. The sensitivity changes as concentrations change at 30°C.

약 20sec이고 비교적 좋은 것으로 나타났다. 또한 회복률은 덜 가역적인 것을 볼 수 있다.

Fig.2.는 산화 텅스텐(WO₃)을 30°C에서 1, 3, 8회로 누적하고 각각에 대하여 200, 400, 600ppm으로 NO₂가스 농도를 변화시켜 감응 특성을 측정한 그래프이다. 실험 결과에서 보듯이 3, 8회의 막에서는 가스 농도가 증가하면 할수록 진동수 변화량도 증가하다가 400ppm이상이 되면 진동수 변화량은 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 농도가 그 이상이 되면 포화가 되어, 흡착과 탈착이 동시에 일어나면서 감응성이 떨어지는 것으로 사료된다.

온도에 따른 QCM 가스 센서의 특성을 보기 위하여 온도를 30, 50, 70, 100°C로 변화를 주면서 가스의 감응 특성을 알아 보았다. Fig.3.은 각 온도에 따른 감응 특성을 보여주는 것인데 두께 1회에 200ppm하에서 실험을 한 것이다. 그림에서 보듯이 온도가 증가할수록 응답시간은 조금씩 길어지고 진동수 변화도 감소하는 것을

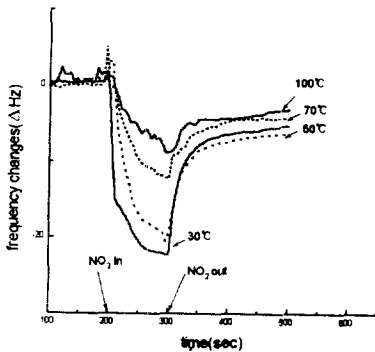


Fig.3. The sensitivity changes as temperature changes at 200ppm in pure N₂. The sensor was coated 1 layer of WO₃.

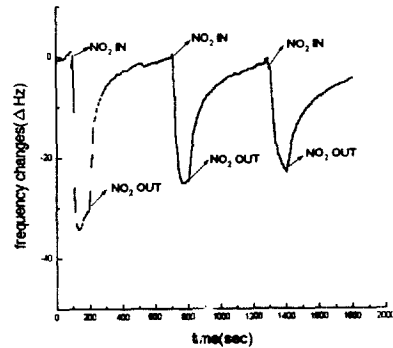


Fig.4. The recovery at 30°C in pure N₂. The sensor was coated 1 layer of WO₃.

볼 수 있다. 즉, 온도가 증가할수록 흡착량이 감소할 뿐만 아니라 흡착하는 데도 시간이 더 걸리는 것이다. 온도가 증가할수록 물리적 흡착보다도 화학적 흡착이 지배적이 되어 흡착량이 감소하는 것으로 보인다.

Fig.4.는 같은 센서 소자를 가지고 여러번 반복해서 실험을 한 결과이다.처음에 센서에 가스를 흡착시켰을때는 응답 시간이 빨랐지만 반복할수록 응답 시간은 조금씩 길어지며, 탈착도 조금씩 덜 되는 것을 볼 수 있다. 하지만 그림에서처럼 각각의 그래프의 회복하는 비율을 본다면 거의 비슷함을 본 데이터로 알 수 있다.

실험을 한 후 3일 뒤 다시 같은 조건하에서 같은 소자로 재 실험을 한 결과, 완벽하게 다시 복구되는 것을 확인했다. 이것으로 회복성이 우수한 것을 알 수 있다.

4. 결론

1. Sol-Gel법에 의해 제조한 산화 텅스텐 박막을 QCM(quartz crystal micro-balance)센서에 적용한 결과 보다 안정되고 민감한 특성을 보임을 알수 있었다. 최적 감응 농도는 400ppm에서 가장 흡착성이 좋은 것으로 나타났고 그 이상일 때에는 오히려 감응성이 떨어지는 것으로 나타났다.

2. 온도는 30-100℃사이에서 측정을 했는데 온도가 올라갈수록 센서의 민감성은 둔화되었고 탈착성도 둔화되었다. 흡착성은 온도에 반비례한다는 것을 알 수 있었다.

3. 박막의 두께를 바꾸어 실험을 했을 때 어느정도의 두께까지는 흡착이 잘 되었지만 너무 두꺼워지면 표면 상태의 변화로 인해 감응성은 떨어졌고 탈착성도 떨어짐이 관찰되었다.

4. 반복성을 실험한 결과 3일 후 같은 센서 소자로 실험을 했을 경우 거의 같은 성능을 보였으며 여러 번 반복실험을 했을 때에도 진동수 변화는 거의 같음을 볼 수 있는 것으로 보아 산화 텅스텐은 NO₂ 가스 검지에 탁월한 성능을 보이는 것을 알 수 있었다.

<參考文獻>

- 1). E. RICHARDSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol.12, 79-83, (1959)
- 2). A. CHEMSEDDINE (eds), *Solid state Ionic 9 & 10*, 357-362, (1983)
- 3). R. LUCKLUM, B. HENNING (eds), *sensors and actuator A*, 705-710. (1991)
- 4). DEAN J. SMITH (eds), *sensors and actuators B*, 264-268, (1993)
- 5). Z. XU, J. F. VETELINO (eds), *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 3634-3638. (1990)
- 6). T.E. EDMONDS (eds), *Analytica Chimica Acta*, 67-75, (1988)
- 7). M. RAPP, D.BINZ (ed), *sensors and actuator B*, 103-108, (1991)