

# 고감도 에탄올 가스 센서

최동한<sup>†</sup>

## High sensitivity ethanol gas sensors

Dong-han Choi<sup>†</sup>

### Abstract

Highly sensitive thick film ethanol gas sensors based on a nanocrystalline  $\text{In}_2\text{O}_3$  were fabricated by painting method on alumina substrates. The crystal structure of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  powder was characterised by XRD analysis. The microstructure of the films were characterised using FE-SEM. The experimental results of the ethanol gas sensing characteristics indicated that the undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$  thick film has a high sensitivity. The sensitivity of the film heat treated at 400 °C for 2 hrs. was as high as 32.73 at an operating temperature of 200 °C to 1000 ppm ethanol gas in air.

**Key Words :** thick film, ethanol gas sensor, indium oxide

## 1. 서 론

$\text{In}_2\text{O}_3$ 는 산화성 가스(oxidizing gas)감지용 반도체 가스 센서의 금속산화물 재료로 최근 주목받고 있는 재료이다<sup>[1,2]</sup>. 현재 주로 태양전지의 투명전극, 평판형 디스플레이, Al/InOx/Si 구조의 확산 방지층, 광 도파관 등에 응용되고<sup>[3-6]</sup> 있는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 는 소자의 동작온도에서 n형 반도체로 동작한다<sup>[7]</sup>. 고온에서는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 내의 격자 산소 중의 일부가 빠져 산소결핍상태로 있다가 공기 중의 산소를 흡착한다. 이때,  $\text{In}_2\text{O}_3$ 입자 표면에 반전층(inversion layer)이 형성되면서 흡착되는 산소가  $\text{In}_2\text{O}_3$ 내의 전자를 빼앗아 후막의 저항은 커지게 된다. 에탄올 가스가 존재하면  $\text{In}_2\text{O}_3$  표면 흡착 산소와 반응하여 흡착산소가 빼앗아 갔던 전자를 다시  $\text{In}_2\text{O}_3$ 로 되돌려 주어 소자의 저항이 감소된다. 이러한 후막 표면 전기전도도 변화를 이용하여 가스 감지에 이용한다.

$\text{In}_2\text{O}_3$  막은 스퍼터링법, 반응성 진공증착법, In의 증착 후 산화, 화학 기상 증착법, 용액 분무 후 열분해, laser ablation법 등에 의해 제조되고 있다<sup>[8]</sup>. 최무희 등은 진공증착으로  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노 벨트 막을 제조하여 NO

가스센서를 제조한 바 있다<sup>[9]</sup>. 박상현 등은 Pd와 Pt를 첨가한  $\text{SnO}_2$ 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하고 알콜에 대한 감도를 조사하였다<sup>[10]</sup>.

본 연구에서는 나노크기의 결정입자를 갖는  $\text{In}_2\text{O}_3$  다결정 후막을 페인팅법으로 제조하고 에탄올 가스에 고감도를 나타냄을 보였으며 선택성 또한 매우 우수함을 확인하였다.

## 2. 실험

그림 1은 본 연구에서 사용된  $\text{In}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99.99%,대정화금)을, 400 °C에서 2시간동안 열처리한 뒤, X선 회절 분석을 한 결과이다(X'Pert, Philips사). 이때 사용된 X선원은 Cu K $\alpha$ 선원 ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )이었다. JCPDS #06-0416에 의하면 이 분말의 결정계(crystal system)는 cubic이었으며, 공간군(space group)은 Ia-3, a=10 nm였다. FWHM의 퍼짐이 없어 400 °C의 열처리 후에도 결정입자가 매우 미세함을 알 수 있다<sup>[11]</sup>.

그림 2는 소자의 제조과정을 나타낸 것이다.  $\text{In}_2\text{O}_3$ 원료분말을 마노 유발(agate mortar)로 분쇄한 후, 400 °C에서 1시간동안 하소하였다. 이를 다시 분쇄한 후, 탈이온 수(D. I. water)로 페이스트를 만들었다. 백금 전극이 형성된 알루미늄 기판 위에 후막을 페인팅 하였다. 이를 공기 중, 100 °C에서 24시간동안 건조한 다음,

청주대학교(School of Electronics and Information Engineering, Cheongju University)

<sup>†</sup>Corresponding author: dhchoi@cju.ac.kr

(Received : July 09, 2007, Accepted : September 04, 2007)

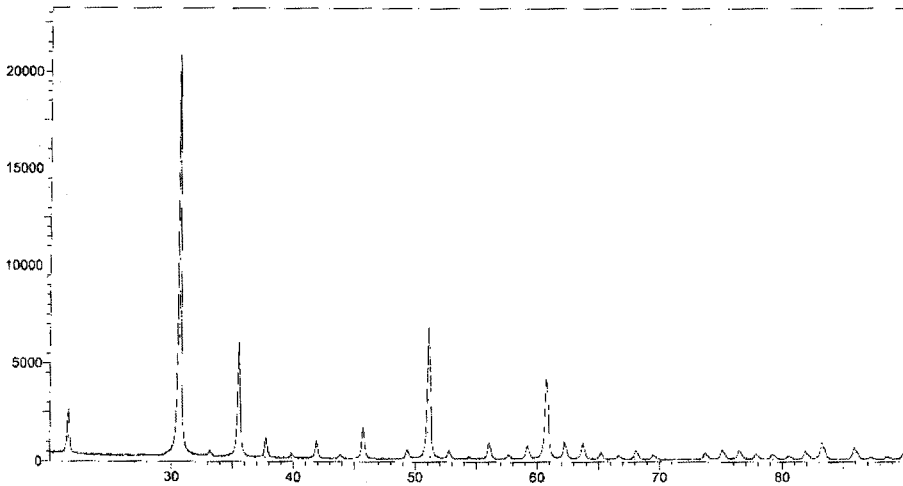


그림 1. 400 °C에서 2시간동안 열처리한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말의 XRD 패턴  
 Fig. 1. XRD patterns of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder heat treated at 400 °C for 2 hrs.

400 °C에서 600 °C사이의 온도에서 각각 2시간동안 열처리 하였다. 백금 전극은 기판 온도를 450 °C로 하여 마그네트론 스퍼터링으로 형성 하였다. 이때 형성된 백금 박막의 두께는 6000 Å였다.

그림 3은 소자의 외형을 나타낸 것이다. 두께 1 mm, 가로 7 mm, 세로 10 mm인 알루미나 기판 위에 마그네트론 스퍼터링에 의해 제조된 interdigitated 형태의 백금

전극이 6000 Å 두께로 형성되어 있고 그 위에 가로 4 mm, 세로 4 mm, 두께 50 μm인 후막이 형성 되어 있다.

그림 4는 소자의 특성을 측정하기 위한 장치를 나타낸 것이다. 스테인레스로 만들어진 측정 박스 내에 히터를 장착하고 온도 조절기로 히터 온도를 조절하였다. 히터 표면에 열전대를 접촉시켜 히터의 온도를 측정하였다. 소자에 직류 정전압 1 V를 인가하고, 소자와 직렬로 부하저항을 연결하여, 연결된 부하저항 양단의 전압강하를, 디지털 멀티미터로 측정한 뒤, 소자의 저항값을 계산 하였다. 용기 상단의 가스 주입구를 통해 주사기로 측정가스를 주입하였다.

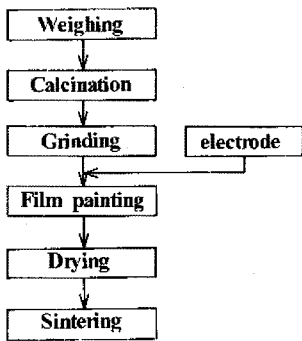


그림 2. 소자의 제조과정  
 Fig. 2. Device fabrication process.

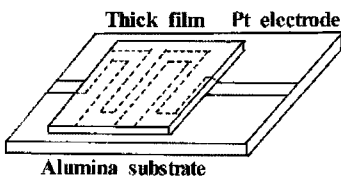


그림 3. 소자의 구조  
 Fig. 3. Structure of the device.

3. 결과 및 고찰

그림 5는 소자의 열처리 온도에 따른 공기 중 1000

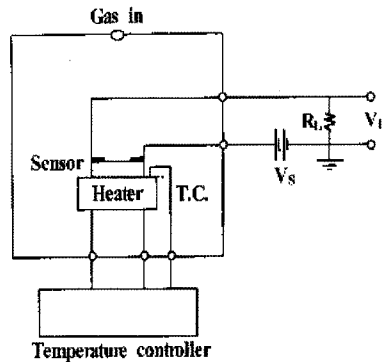


그림 4. 소자의 특성 측정 장치도  
 Fig. 4. Experimental set up.

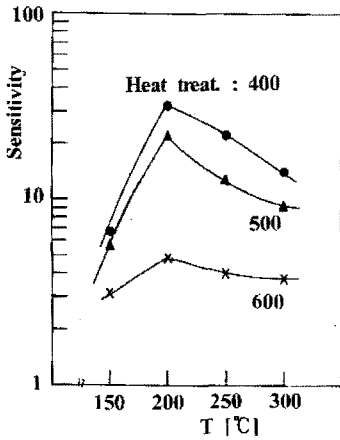


그림 5. 후막의 열처리 온도에 따른 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대한 감도 대 동작온도  
 Fig. 5. Sensitivity to 1000 ppm ethanol gas in air of the thick film vs. operating temperature as a function of heat treatment temperature.

ppm의 에탄올 가스에 대한 감도를 소자의 동작온도에 따라 나타낸 것이다. 가스에 대한 감도는, 식 (1)과 같이, 공기 중에서의 소자 저항  $R_a$ 를 가스 주입 후의 소자 저항  $R_g$ 로 나눈 값으로 정의하였다. 즉,

$$S = \frac{R_a}{R_g} \quad (1)$$

이다. 여기서,  $R_a$ 는 공기 중에서의 소자 저항을,  $R_g$ 는 가스 주입 후의 소자 저항을 각각 나타낸다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 소자의 동작온도는 200°C였다. 열처리온도는, 400°C와 600°C사이에서는, 400°C일때의 감도가 가장 높았으며, 열처리온도가 높을수록 가스에 대한 감도는 낮아지는 것을 볼 수가 있다. 이는 열처리온도가 높아질수록 결정 성장이 촉진되어 후막 표면의 비표면적이 감소되기 때문이다<sup>[12]</sup>. 동작온도 200°C에서 에탄올 가스 농도 대 감도특성을 조사해 본 결과, 500 ppm 이하의 농도에서는 가스의 농도에 따라 감도도 증가되나 750 ppm 이상의 농도에서는 포화되는 경향을 보였다.

그림 6은 400°C, 500°C, 600°C에서 2시간동안 열처리한  $In_2O_3$  후막의 표면 미세구조를 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, S-4300모델, Hitachi사)으로 관찰한 것이다. 400°C에서 2시간동안 열처리한  $In_2O_3$  후막의 경우 평균 입자 크기는 50 nm였고, cubic형상을 지니고 있음을 알 수 있다. 열처리온도가 높을수록 결정성장이 진행되어 결정입계의 크기가 커지고

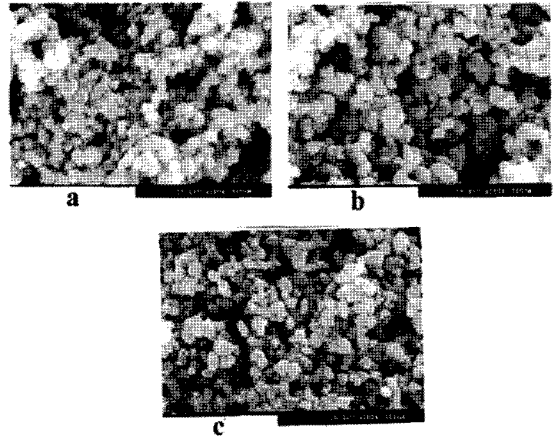


그림 6. 열처리 온도에 따른 후막의 FE-SEM사진. (a) 400°C, 2시간 (b) 500°C, 2시간 (c) 600°C, 2시간  
 Fig. 6. FE-SEM image of the thick film as a function of heat treatment temperature. (a) 400°C, 2 hrs. (b) 500°C, 2 hrs. (c) 600°C, 2 hrs.

porosity는 감소함을 알 수 있다<sup>[12]</sup>.

그림 7은 에탄올 가스에 대한 감도가 가장 높은 열처리 온도인 400°C에서 2시간동안 열처리한  $In_2O_3$  후막의 동작온도 대 저항이다.  $R_{air}$ 는 공기 중에서의 저항을,  $R_{gas}$ 는 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스 하에서의 저항을 각각 나타낸다.  $R_{air}$ 는 150°C와 200°C사이의 동작온도에서 그 변화가 크지 않았으며 200°C와 250°C사이의 온도에서는 반도체의 부정 저항 특성(NTC)을 나타냄을 알 수 있다. 소자의 최적 동작온도인 200°C에

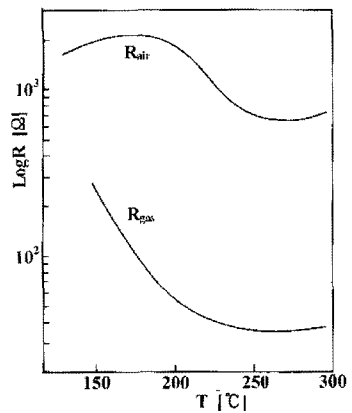
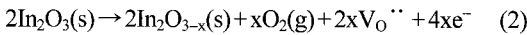
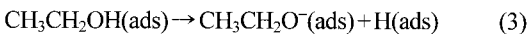


그림 7. 400°C에서 2시간동안 열처리한 후막의 공기 중에서의 저항 및 1000 ppm의 에탄올 가스 존재 시의 저항 대 동작온도  
 Fig. 7. The resistance of the thick film heat treated at 400°C for 2 hrs. in air and in 1000 ppm ethanol gas vs. operating temperature.

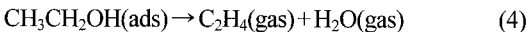
서 1.8 kΩ의 저항 값을 나타내어 본 연구에서 제조된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막의 저항 값이 매우 작음을 알 수가 있다<sup>[13]</sup>. 그림의 R<sub>air</sub>와 R<sub>gas</sub>로부터 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 200 °C의 동작온도에서 32.73의 최대 감도를 나타냄을 알 수 있다. 김봉철 등이 스크린 인쇄법으로 제조한 Indium Tin Oxide 후막은 동작온도 350 °C에서 200 ppm의 에탄올에 대해 10 이하의 감도를 나타낸 것에 비해 고감도임을 알 수 있다<sup>[14]</sup>. 페인팅법은 진공증착 후 산화한 박막이나<sup>[15]</sup> 스크린 인쇄한 후막보다<sup>[16]</sup>후막의 porosity를 크게 해 감도가 높은 것으로 생각된다. 상온에서 화학양론 조성을 갖는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고온 열처리 시 식 (2)와 같은 비 화학양론 조성을 갖게 된다<sup>[7]</sup>. 즉,



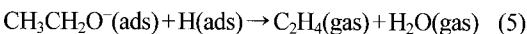
이다. 여기서 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)는 고체상태의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를, In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>(s)는 고체상태의 In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>를, O<sub>2</sub>(g)는 기체상태의 O<sub>2</sub>를, V<sub>O</sub><sup>··</sup>는 doubly ionized된 산소 빈자리(vacancy)를, 그리고 e<sup>-</sup>는 전자를 각각 나타낸다. 식 (2)의 O<sub>2</sub>(g)는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)내의 격자 산소가 250 °C이상의 온도에서 빠져 나온 것이다. In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>(s)는 산소가 부족하고 In이 과잉인 상태로 도우너(donor) 역할을 해, n형 반도체로 동작 한다. In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>(s)는 소자의 동작온도에서 공기 중의 산소를 흡착해 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 또는 O<sub>2</sub><sup>2-</sup>형태로 된다. 이 과정에서 화학 흡착되는 산소는 In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>(s)내의 전자를 가져가 소자의 저항은 높아지게 된다. 이때 에탄올이나, 부탄 가스 같은 환원성 가스가 주입되면 후막 표면 흡착 산소와 주입 가스 사이에 화학반응이 일어나, 흡착 산소가 잡고 있던 전자를 In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>(s)로 되돌려 줌으로써 저항이 낮아지게 된다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막 표면에서 에탄올은 In원자를 거쳐 흡착되는 것으로 생각된다<sup>[17]</sup>. 그 후 에탄올은 식 (3)과 같이 에톡시로 분해된다. 즉,



이다. H(ads)는 주변 산소와 반응해 H<sub>2</sub>O(gas)로 탈착한다. 또, 식 (4)와 같이 에틸렌도 생성된다. 즉,



이다. 127 °C에서 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(gas)와 H<sub>2</sub>O(gas)가 탈착된다. 한편, 식 (5)와 같이 에톡시의 분해로 에틸렌이 생성되기도 한다. 즉,



이다. 그리고 식 (6)과 같은 아세트알데히드의 탈착도 관찰된다<sup>[17]</sup>. 즉,

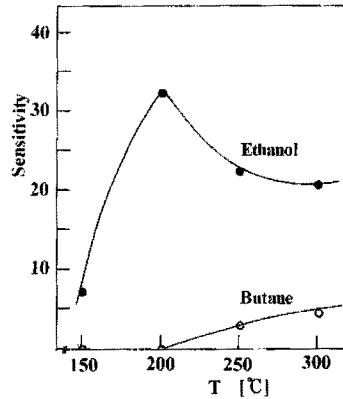
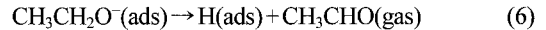


그림 8. 400 °C에서 2시간동안 열처리한 후막의 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스와 부탄 가스에 대한 감도 대 동작온도

Fig. 8. Sensitivity to 1000 ppm ethanol and butane gas in air of the thick film heat treated at 400 °C for 2hrs. vs. operating temperature.



이다. 에탄올의 자세한 산화기구는 아직 불명하다. 이에 대해서는 추후 많은 연구가 필요하다.

그림 8은 소자의 동작온도에 따른 에탄올과 부탄 가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 에탄올 가스에는 150 °C와 200 °C사이의 동작온도에서는 동작 온도가 높을수록 감도도 증가되나 200 °C이상의 동작온도에서는 가스에 대한 감도가 떨어지는 것을 알 수가 있다. 이는 흡착 산소와 에탄올 가스의 반응에 비해 식 (3)~(6)에 의해 생성된 흡착 종들의 탈착이 더욱 활발해졌

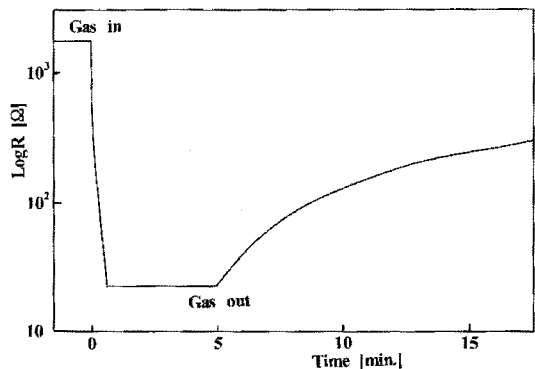


그림 9. 400 °C에서 2시간동안 열처리한 후막의 동작온도 200 °C에서의 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대한 응답시간 특성

Fig. 9. Response time characteristics of the thick film heat treated at 400 °C for 2 hrs. at an operating temperature of 200 °C to 1000 ppm ethanol gas in air.

기 때문이다. 부탄 가스에는 동작온도 250 °C 이상에서 감도를 나타내었고 300 °C 이상이 되면 가스에 대한 감도의 증가도 둔화되었다. 그러나 전반적으로 에탄올 가스에 비해 부탄 가스에는 상대적으로 감도가 낮음을 알 수 있다. 특히 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 200 °C의 동작온도에서는 부탄가스에는 감도를 나타내지 않아 에탄올 가스에 대한 선택성이 매우 좋음을 알 수가 있다.

그림 9는 400 °C에서 2시간동안 열처리한  $\text{In}_2\text{O}_3$  후막의 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대한 응답속도를 동작온도 200 °C에서 조사한 것이다. 가스 주입 즉시 반응하여 저항이 급감하였고 30초 뒤에는 포화 값에 도달하였으며, 가스 배기 후 회복시간은 1시간 이상 소요되었다. 소자의 동작온도를 올리면 감도는 낮아지나 응답속도는 개선된다. 김보철 등은 350 °C에서 동작시켰고<sup>[14]</sup> Papadopoulos 등은 450 °C에서 동작시킨 바 있다<sup>[17]</sup>.

#### 4. 결 론

본 연구에서는, 고감도 에탄올 가스 센서를 나노결정의  $\text{In}_2\text{O}_3$ 를 이용하여 페인팅법에 의해 제조하고, 그 특성을 조사해 보았다. 그 결과, 400 °C에서 2시간동안 열처리한  $\text{In}_2\text{O}_3$  후막이 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내었다. 이 후막은, 동작온도 200 °C에서, 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대해, 32.73의 고감도를 나타내었다. 부탄가스에는 상대적으로 매우 낮은 감도를 보여, 에탄올 가스에 대한 선택성이 매우 좋음을 알 수 있었다. 소자의 응답시간은 30초 정도였으며 회복시간은 1시간 이상 소요 되었다. 앞으로 적절한 첨가물의 종류와 첨가량, 그리고 첨가방법에 대해 조사함으로써 소자의 특성을 개선하도록 할 예정이다.

#### 감사의 글

이 논문은 2006-2007학년도 청주대학교의 학술연구 조성비(특별연구지원과제)에 의하여 연구되었음.

#### 참고 문헌

- [1] A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, M. Vanovskaya, A. Taurino, and P. Siciliano, "Polycrystalline well-shaped blocks of indium oxide obtained by the sol-gel method and their gas-sensing properties", *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 4377-4383, 2003.
- [2] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, and C. Zhou, "Detection of  $\text{NO}_2$  down to ppb levels using individual and multiple  $\text{In}_2\text{O}_3$  nano wire devices", *Nano Lett. (Commun.)*, vol. 4, pp. 1919-1924, 2004.
- [3] C. G. Granqvist, "Electrochromic materials : micro-structure electronic bands, and optical properties", *Appl. Phys.*, vol. A57, pp. 19-24, 1993.
- [4] J. C. Manificier, "Thin metallic oxides as transparent conductors", *Thin Solid Films*, vol. 90, pp. 297-308, 1982.
- [5] H. meixner, J. Gerblinger, U. Lampe, and M. Fleisher, "Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides", *Sensors and Actuators*, vol. B23, pp. 119-125, 1995.
- [6] E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natsakou, V. Cimalla, and G. Kiriakidis, "The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of  $\text{InO}_x$  films", *Sensors and Actuators*, vol. B80, pp. 155-161, 2001.
- [7] J. Xu, X. Wang and J. Shen, "Hydrothermal synthesis of  $\text{In}_2\text{O}_3$  for detecting  $\text{H}_2\text{S}$  in air", *Sensors and Actuators*, vol. B115, pp. 642-646, 2006.
- [8] G. Kiriakidis, N. Katsarakis, M. Bender, E. Gagaoudakis, and V. Cimalla, " $\text{InO}_x$  thin films, candidates for novel chemical and optoelectronic applications", *Mater. Phys. Mech.*, vol. 1, pp. 83-97, 2000.
- [9] 최무희, 마대영, "진공증착법으로 제조한  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노 벨트막의  $\text{NO}$  가스 감지 특성", *센서학회지*, 제15권, 제6호, pp. 406-410, 2006.
- [10] 박상현, 강주현, 유광수, "R. F. magnetron sputtering 법을 이용한  $\text{SnO}_2$  박막 센서의 제조 및 알콜 감도 특성", *센서학회지*, 제14권, 제2호, pp. 63-68, 2005.
- [11] V. N. Singh, B. R. Metha, R. K. Joshi, and F. E. Kruis, "Effect of silver addition on the ethanol-sensing properties of indium oxide nanoparticle layers : optical absorption study", *J. of Nanomaterials*, vol. 2007, pp. 1-5, 2007.
- [12] H. Steffes, C. Imawan, F. Solzbacher, and E. Obermeier, "Fabrication parameters and  $\text{NO}_2$  sensitivity of reactively RF-sputtered  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin films", *Sensors and Actuators*, vol. B68, pp. 249-253, 2000.
- [13] A. Gurlo, M. Sahn, A. Oprea, N. Barsan, and U. Weimar, "A p- to n-transition on  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based thick film sensors studied by conductance and work function change measurements", *Sensors and Actuators*, vol. B102, pp. 291-298, 2004.
- [14] B. C. Kim, J. Y. Kim, D. D. Lee, J. O. Lim, and J.

- S. Huh, "Effects of crystal structures on gas sensing properties of nanocrystalline ITO thick films", *Sensors and Actuators*, vol. B89, pp. 180-186, 2003.
- [15] 최낙진, 심창현, 송갑득, 주병수, 이윤수, 이상문, 이덕동, 허중수, "열적 변화를 이용한 실내환경 가스의 분류", *센서학회지*, 제11권, 제5호, pp. 279-285, 2002.
- [16] 장동혁, 최동한, "후막형  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  소자의 탄화수소계 가스에 대한 감도특성", *센서학회지*, 제5권, 제2호, pp. 21-27, 1996.
- [17] C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos, and J. N. Avaritsiotis, "Comparative study of various metal-oxide-based gas-sensor architectures", *Sensors and Actuators*, vol. B32, pp. 61-69, 1996.



최 동 한(崔東漢)

- *센서학회지* 제8권 제2호 p. 114 참조
- 1988년~현재 청주대학교 전자정보공학부 교수
- 주관심분야 : 가스센서, 반도체공정