

논문 2002-11-4-05

## Indium oxide계 후막 센서의 이산화 질소 감지 특성

최성호\*, 박종욱\*

### NO<sub>2</sub> sensing properties of indium oxide base thick film sensor

Sung-Ho Choi\* and Chong-Ook Park\*

#### 요 약

Indium oxide-base 후막형 가스센서의 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 감지특성을 조사하였다. 기본 감지 물질로는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ITO(indium tin oxide)를 사용하였고, 여기에 WO<sub>3</sub>와 Pd, Pt 귀금속 촉매를 첨가하여 이산화질소에 대한 반응특성을 실험하였다. 감도, 회복특성을 고려할 때, 350°C의 히터구 동온도에서 가장 우수한 반응특성을 보였다. 1wt% 이상 WO<sub>3</sub> 첨가시에 반응 감도(sensitivity)가 증가하였고, 귀금속 촉매인 Pd, Pt에 의해서도 감도특성이 향상되었다. 또한, 반복 on-off 실험을 해서 신호의 안정성을 확인하였고 장기안정성 test에서도 우수한 특성을 나타내었다.

#### Abstract

The thick film of indium oxide-based semiconductor for the NO<sub>2</sub> detection have been prepared and their characteristics were investigated. It was shown that the optimum operating temperature of the sensors are 350°C for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based sensor. NO<sub>2</sub> sensitivity increased as the WO<sub>3</sub> concentration increased to more than 1wt%. The addition of Pd and Pt also enhanced the sensitivity to NO<sub>2</sub>. Indium oxide-based sensors showed excellent reproducibility and stability for the detection of NO<sub>2</sub>.

## 1. 서 론

산업화에 따른 대기환경오염이 심화됨에 따라 쾌적한 삶을 보장하기 위한 환경유지 및 제어 체계의 필요성이 높아 가고 있다. 대기오염의 주 원인 가운데 하나인 이산화질소(NO<sub>2</sub>)는 연소공기 및 연료 중에 포함된 질소성분이 고온에서 산소와 결합하여 생성되는 대기오염물질로, 자동차의 증가에 따른 매년 증가로 매년 그 오염도가 증가하고 있다. 이산화질소의 지속적인 노출은 인체 및 동식물의 생육에 직접 영향을 미칠 뿐만 아니라 산성비의 생성과 오존 등의 2차 대기오염 물질을 생성하기 때문에 현재 대기환경기준을 150 ppb/hr이하로 엄격히 규제하고 있다. 지금까지 이산화질소를 측정하기 위한 가스센서의 개

발로 고체전해질 센서, 반도체형 센서등과 같은 방법들이 활발히 연구되어 왔다. 그러나, 이들 연구가 오염원으로부터 직접적으로 발생하는 배기가스 즉, 수 십~수 백ppm이상의 고농도를 측정하는데 목표를 두고 있기 때문에, 실제로 우리가 관심을 가지는 대기중에 존재하는 직접적인 이산화질소 측정을 위한 저농도 계측기용 센서의 개발은 상대적으로 미진하였다.<sup>(1)</sup> 따라서, 대기 중에 존재하는 미량의 이산화질소를 정확하게 측정할 수 있는 계측기의 개발은 필수적이다. 지금까지 발표된 결과들을 요약하면 WO<sub>3</sub><sup>(2-4)</sup>, SnO<sub>2</sub><sup>(5)</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>(6)</sup>, 탄산염<sup>(7)</sup> 등의 물질을 이용한 화학센서가 있으며, 이 중에서 WO<sub>3</sub>는 이산화질소 감지특성과 선택성이 매우 우수한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 후막공정을 이용하여 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 산화물 반도체를 감지막으로 하는 이산화질소가스 센서를 제조하였다. 즉, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ITO(indium tin oxide)를 모물질(base material)로 사용하여 여기에 산화물 반도체 WO<sub>3</sub>와 귀금속 촉매

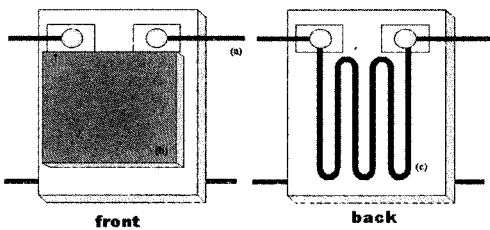
\* 한국과학기술원 재료공학과(Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering)  
<접수일자 : 2002년 4월 8일>

인 Pt, Pd를 첨가하였다.

## 2. 실험

그림 1은 실험에서 사용한 후막형 센서구조를 개략적으로 나타낸 것으로, 알루미늄 기판의 한쪽 면에 히터(heater)물질인 Pt를, 그리고 반대 쪽면에 Au전극과 감지막이 형성된 구조로 되어 있다. 일반적인 후막(thick film)공정인 스크린 인쇄법(screen printing)을 사용하여 후막물질을 도포하였다.<sup>[8]</sup> 실험에서 사용된 후막형 가스센서에 대한 전체적인 제조공정은 그림 2에 나타내었다. 먼저 일정비율로 혼합된 분말들은 IPA (Isopropyl alcohol) 용액, zirconia ball과 동일한 비율로 섞어서 24시간동안 충분히 ball-milling 하였다. 충분히 혼합시킨 후 IPA 용액을 제거하여 건조 시켜 최종적으로 유기용제(organic vehicle)와 혼합하여 페이스트(paste)상태의 감지물질로 준비하였다. 먼저 상용 paste형태인 Pt와 Au를 히터와 전극물질로 인쇄, 건조 시켜 800°C이상의 고온에서 열처리시킨다. 페이스트 형태의 준비된 감지물질을 Au 전극이 형성된 면 위에 도포 시킨 후 열처리하여 최종적으로 소자를 완성시킨다.

이산화질소에 대한 반응특성을 측정하기위해 가스분위기에 따라서 변화되는 소자의 전기적인 저항 변화 값을 실시간으로 측정할 수 있도록 자체 제작한 저항 측정 시스템을 이용하였다. 이산화질소는 표준가스(5ppm, 200ppm / N<sub>2</sub> base)를 구입하여 공기와 부피비로 혼합, 희석함으로써 원하는 농도의 이산화질소를 준비하였다. 실험은 공기흐름 하에서 공기가 안정화된 후, 10초 동안 센서를 특정 농도의 이산화질소에 노출시켜 이때의 저항값 변화를 측정하였다.



(a) Pt wire (b) sensing layer (c) heater

그림 1. 후막형 센서 구조.

Fig. 1. Schematic diagram of thick film gas sensor.

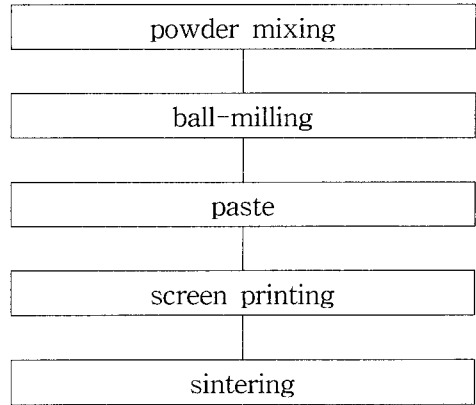


그림 2. 후막형 센서 공정 흐름도.

Fig. 2. Flow chart of manufacture process of thick film gas sensor.

## 3. 결과 및 고찰

### 1) 동작 온도에 따른 감도 특성

측정에서의 감도(sensitivity : S)는 이산화질소 도입 전에 공기 중에서 충분히 안정화 시켰을 때 센서의 저항값 R<sub>air</sub>와 측정가스(특정농도의 이산화질소)에 노출시킨 후 안정화된 저항값 R<sub>gas</sub>의 비를 나타낸다. 히터온도는 히터에 인가되는 전압 변화로서 조정하였다. 먼저 센서의 구동온도에 따른 감도특성을 살펴보면 그림 3에서 보듯이 동작온도가 증가하면 센서의 감도는 감소함을 알 수 있었다.

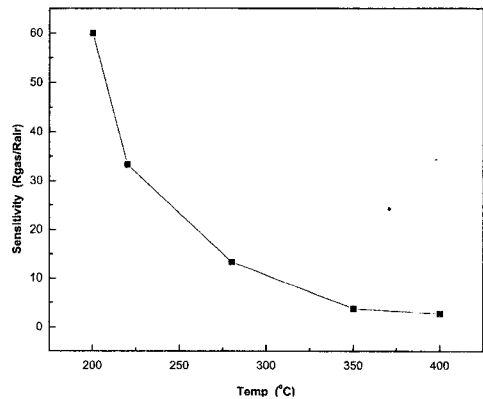


그림 3. 동작온도에 따른 가스 감도 특성 (NO<sub>2</sub> 20ppm 분위기 측정).

Fig. 3. Sensitivity as a function of operating temperatures (20ppm NO<sub>2</sub>).

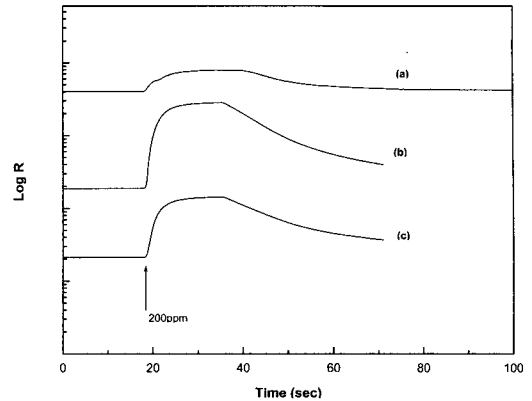
일반적으로 알려진 가스센서의 동작온도에 따른 변화는 감도특성이 우수한 특정온도범위를 나타내지만 본 실험에서는 저온 동작온도 일수록 감도는 더 크게 증가함을 알 수 있었다. 하지만, 동작온도가 낮으면 회복특성이 매우 느리다. 결론적으로 동작온도가 낮을수록 가스반응감도특성은 증가하지만, 상대적으로 회복속도는 늦어지므로 두 가지 특성이 센서로서 다 양호한 350°C 구동 온도에서의 반응특성을 관찰하였다.

## 2) 모물질 및 첨가산화물에 따른 반응 특성

Indium oxide-base 산화물의  $R_{air}$  값이 수십  $\Omega$  정도로 매우 낮아서 가스 반응에 따른 안정한 신호 특성을 얻을 수 있기 때문에 기본감지 물질로는 ITO,  $In_2O_3$ 을 사용하였다. 먼저 예비 실험으로서 K. Oto<sup>(9)</sup>에 의해 제시된  $SnO_2$  에  $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$  를 첨가시킨 감지물질의 이산화질소 반응특성부터 측정하였다. 실험 결과  $SnO_2$  감지물을 이용한 경우 공기중에서의 저항값 ( $R_{air}$ )이 수십  $k\Omega$  정도로 ITO,  $In_2O_3$ 에 비해서 매우 큼을 알 수 있었다.

따라서 산화성 가스인 이산화질소가 n-type 반도체 감지물의 표면과 반응하면 센서의 저항을 증가시키는 신호변화를 유발하므로, 이 경우에는 이산화질소의 도입에 따라 센서의 저항이 더욱 증가된다. 따라서 높은 저항값에 기인한 센서의 신호처리 시 잡음 등의 문제를 일으킬 수 있으므로 본 실험에서는 비교적 낮은 저항값을 가지면서 안정한 신호특성을 가지는 ITO,  $In_2O_3$ 에 첨가산화물과 귀금속 촉매를 첨가한 감지물 특성에 대해서만 감지물을 제작하였다.

여러 가지 모물질에서 가장 안정한 특성을 보이는 경우는 ITO 산화물에 첨가산화물로  $WO_3$ 를 사용한 경우의 가스반응특성으로서 그림 4에  $WO_3$ 에 따른 센서특성을 나타내었다. 순수한 ITO의 경우에는 동일 가스농도와 열처리 조건에서  $WO_3$ 를 첨가한 시편에 비해서 반응감도가 상대적으로 낮지만, 반응 감도 시간 (response time : 최종 저항값의 90%에 도달하는 시간)은 7초 정도로 측정되었다.  $WO_3$ 첨가량에 따른 효과는 그림 4에서와 같이 1~10 wt% 사이에서는 첨가량과는 무관하게 동일한 반응특성을 나타내었다. 결론적으로 1wt%  $WO_3$ 의 첨가량으로도 반응 감도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.



(a) ITO

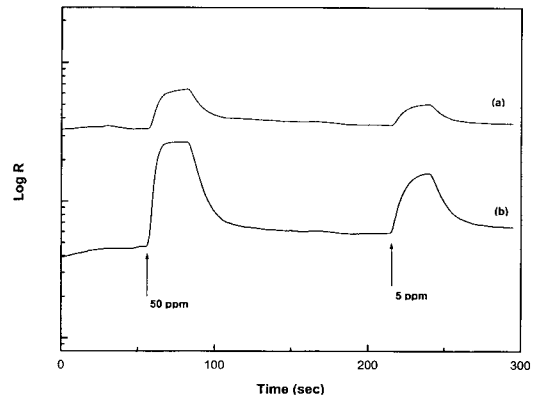
(b) ITO + 10 wt%  $WO_3$

(c) ITO + 1 wt%  $WO_3$

그림 4. 첨가산화물과 양에 따른 반응성.

Fig. 4. Gas sensing characteristics of different  $WO_3$  concentrations.

그림 5에는 ITO,  $In_2O_3$  각각의 모물질에 동일한 양의  $WO_3$ 를 첨가한 경우의 고농도 (50ppm)와 저농도(5ppm) 이산화질소 가스 분위기에서의 상대적인 감도를 비교하였다. 반응시간과 회복특성은 두 감지물에서 모두 동일하였다. 하지만 두 농도범위에서  $In_2O_3$  기본물질의 감지물이 상대적으로 ITO 기본물질계와 비교하여 감도특성이 더 좋았다.



(a) ITO-base

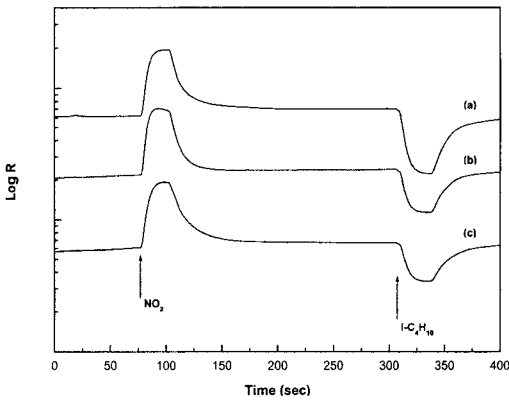
(b)  $In_2O_3$ -base

그림 5. 모물질 종류에 따른 가스 반응성.

Fig. 5. Sensing properties of ITO-based and  $In_2O_3$ -based thick film sensors.

### 3) 감지물의 열처리 온도에 따른 감도 특성

감지물질의 열처리 온도에 따른 감도 특성을 조사하였다. 실험에서 동일한 감지물질을 650°C, 700°C, 800°C 온도에서 각각 열처리한 경우 그림 6에서 보는 바와 같이 열처리 온도에 따른 감도 특성 차이는 크지 않았다. 일반적으로 감지물의 소성온도에 따른 감도 변화는 열처리 온도가 증가할수록 입자크기가 증가하고 결론적으로 가스가 반응할 수 있는 표면 흡착사이트가 감소하여 감도가 떨어진다. 그러나, 본 연구결과에서의 열처리 온도 범위에서는 온도 변화에 따른 표면 변화가 크지 않은 것으로 생각된다. 여기서는 산화성가스인 이산화질소뿐 아니라 환원성가스인 이소부탄( $i-C_4H_{10}$ )에 대해서도 반응특성을 살펴보았다.



(a) 650°C (b) 700°C (c) 800°C

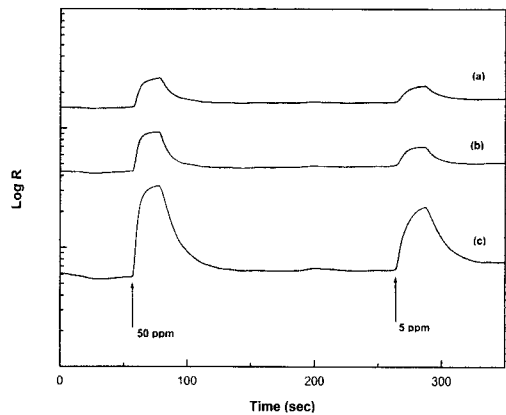
그림 6. 감지물 열처리 온도에 따른 가스 반응성.  
Fig. 6. Dependence of gas sensing characteristics upon firing temperature.

### 4) 귀금속 촉매의 영향

감지물질에 소량 첨가되는 금속 촉매에 의해서 센서감지특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 이산화질소에 대한 촉매특성을 측정하기 위해서 대표적인 금속촉매로서 Pt, Pd를 각각 0.5wt%씩 첨가 하였다. 그림 7에서 보듯이 이산화질소의 경우에도 촉매의 영향을 관찰할 수 있었다. 즉, (a) 시편처럼 모물질에 단순히  $WO_3$ 만 첨가한 감지물에 비해서 귀금속촉매를 첨가((b),(c))하였을 때 반응감도가 더 높은 것을 알 수 있었다. 또한, Pt를 첨가하였을 때 Pd

보다 더 감도특성이 좋았고, 상대적으로 회복특성에서는 Pd 를 첨가하였을 때 더 우수하였다. 기존의 촉매효과에 대한 결과에서처럼 본 실험에서도 촉매첨가에 따라서 감도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.<sup>[2]</sup>

후막형 가스센서소자에서 반응가스의 감도 특성에 미치는 촉매의 역할에 대한 설명은 명확하지 않다. 일반적으로 이 현상을 설명하는 촉매 반응 모델은 다음과 같다. 표면에 존재하는 귀금속 속이 대기중에 존재하는 산소를 감지물 표면에 더 활성화된(activated) 상태( $O^-$ ,  $O^{2-}$  etc)로 유도하여 이 후에 감지하고자 하는 목적가스가 들어오면 활성화된 산소와 가스간의 반응 확률을 높여서 감도 특성이 증가 된다고 알려져 있다. 일반적으로  $NO_2$ 는 감지물 표면에  $NO^+$  상태로 존재하면서 감지물의 저항값  $R_{gas}$ 이 증가되는 신호특성을 나타낸다. 실험결과에서 알 수 있듯이 산화성 가스에 있어서의 촉매의 역할도 단순히 대기중에 존재하는 산소에 대한 활성화 뿐 아니라 목적가스인 이산화질소에 대해서도 표면반응을 활성화시켜서 감도를 증가시킴을 알 수 있다.



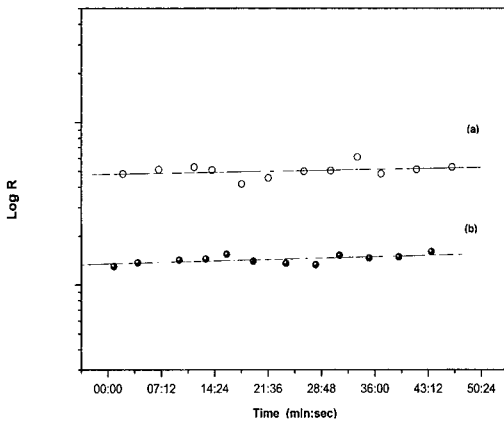
(a) ITO+1wt%  $WO_3$   
(b) ITO+1wt%  $WO_3$  + 0.5wt% Pd  
(c) ITO+1wt%  $WO_3$  + 0.5wt% Pt

그림 7. 귀금속 촉매 첨가에 따른 가스 반응성.  
Fig. 7. Sensitivities of various noble metal-loaded ITO- $WO_3$  element.

### 5) 신호재현성 및 장기안정성

센서의 상업적인 응용을 위해서 가장 중요한 요소는 장기안정성으로, 출력되는 센서신호가 시간 및 주변환경에 관계없이 측정값의 신뢰성이

있어야 한다. 하지만, 이러한 연구는 많은 시간 및 노력이 요구되기 때문에 본 연구에서는 반복 측정으로 그 특성을 간접적으로 살펴보았다. 그림 8은 가스센서를 350℃의 동작온도에서 5 ppm의 이산화질소에 대해 반복 노출시의 감도 값에 대한 실험 결과 이다. 센서를 120sec 주기마다 연속적으로 5 ppm 이산화질소 분위기에 노출시켜서 신호의 재현성을 측정하였다. 그림 8에서 보듯이 12회 동안의 연속적인 신호특성에서 비교적 안정한 재현성을 얻을 수 있었다.



(a) on NO<sub>2</sub> 5 ppm  
(b) on air

그림 8. 5 ppm NO<sub>2</sub> 반복 분위기에서의 신호 재현성.

Fig. 8. Reproducibility of gas sensitivity at 5 ppm NO<sub>2</sub>.

#### 4. 결 론

Indium oxide계 후막형 가스센서의 이산화 질소(NO<sub>2</sub>)에 대한 감지특성을 알아보았다. 기본 감지물질로는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.ITO(indium tin oxide)를 사용하였고, 1~10 wt% WO<sub>3</sub>와 0.5 wt% Pd, Pt 촉매를 소량 첨가한 경우 가스에 대한 감도특성이 향상됨을 알 수 있었다. 감지물의 열처리 온도에 센서 특성이 크게 영향을 받지 않았고 20ppm 뿐 아니라 5ppm의 저농도 에서도 우수한 감도 특성을 나타내었다. 1시간동안의 on-off test를 통한 반복특성 실험에서도 안정하면서도 재현성 있는 신호를 얻을 수 있었다.

#### REFERENCE

- [1] 김승렬, 윤동현, 홍형기, 권철한, 이규정, "산화물 반도체형 후막 가스 센서의 이산화질소 감지 특성," *센서학회지*, 제6권, 제6호, pp. 451~457, 1997.
- [2] M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe and T. Harada, "Tungsten oxide-based semiconductor sensor for detection of nitrogen oxides in combustion exhaust," *Sensors & Actuators B*, vol. 14, pp. 619~620, 1993.
- [3] Y. K. Chung, M. H. Kim, W. S. Um, H. S. Lee, J. K. Song, S. C. Choi, K. M. Yi, M. J. Lee and K. W. Chung, "Gas sensing properties of WO<sub>3</sub> thick film for NO<sub>2</sub> gas dependent on process condition," *Sensors & Actuators B*, vol. 60, pp. 49~56, 1999.
- [4] D. S. Lee, S. D. Han, J. S. Huh and D. D. Lee, "Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO<sub>3</sub>-based nanocrystalline thick film gas sensor," *Sensors & Actuators B*, vol. 60, pp. 57~63, 1999.
- [5] T. Yoshida, N. Ogawa, and T. Takahashi, "Influence of NO and NO<sub>2</sub> Composition on Resistivity Changes of SnO<sub>2</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, pp. 1106~1110, 1999.
- [6] K. Satake, A. Katayama, H. Ohkoshi, T. Nakahara and T. Takeuchi, "Titania NO<sub>x</sub> sensors for exhaust monitoring," *Sensors & Actuators B*, vol. 20, pp. 111~117, 1994.
- [7] J. Tamaki, T. Fujii, K. Fujimori, N. Miura and N. Yamazoe, "Application of metal tungstate-carbonate composite to nitrogen oxides sensor operative at elevated temperature," *Sensors & Actuators B*, vol. 25, pp. 396~399,

1995.  
 [8] J. S. Bae, D. H. Yun, C. O. Park and J. S. Hwang, "Improved selectivity of oxide semiconductor type gas sensor using compensating element," Sensors & Actuators B, vol. 75, pp. 160~165, 2001.

[9] K. Oto, A. Shinobe, M. Manabe, H. Kakuuchi, Y. Yoshida and T. Nakahara, "New semiconductor type gas sensor for air quality control in automobile cabin," Sensors & Actuators B, vol. 77, pp. 525~528, 2001.

---

著 者 紹 介

---



최 성 호

1972년 8월 8일생.  
 1995년 부산대학교 무기재료 공학과졸업(공학사)  
 1998년 한국과학기술원 재료 공학과 졸업(공학석사).  
 1998년 3월 ~ 현재 한국과학

기술원 재료공학과 박사과정.  
 주관심 분야 : 가스센서, 디스플레이소자



박 종 욱

1955년 8월 11일생.  
 1979년 2월 서울대학교 공과 대학 금속공학과(공학사)  
 1985년 9월 Ohio State University 금속공학과 (공학박사, Ph. D)

경력 : 1985 - 1986 Univ. of Pennsylvania Post Doctor  
 1986 - 1988 금성중앙연구소 연구실장  
 1988 ~현재 한국과학기술원 재료공학과 교수