

## 입자 크기에 따른 ITO 후막 센서의 가스 감지 특성

신동원 · 이상태 · 전희권 · 이덕동\* · 임정옥\*\* · 허중수<sup>†</sup>

경북대학교 금속공학과  
\*경북대학교 전기전자공학부  
\*\*경북대학교 의용생체공학과

### Gas Sensing Properties of Nanocrystalline ITO Thick Films with Different Particle Sizes

D. W. Shin, S. T. Lee, H. K. Jun, D. D. Lee\* J. O. Lim\*\* and J. S. Huh<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University, Daegu  
\*School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University, Daegu  
\*\*Department of Medical and Biomedical Engineering, Kyungpook National University, Daegu

(2003년 1월 6일 받음, 2003년 2월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** Nano-sized powders of Indium Tin Oxide(ITO) were synthesized by a coprecipitation method. In order to investigate the gas sensing characteristics in the nanocrystalline ITO thick films with various particle sizes, ITO powders with the average particle diameter of 15, 30, and 70 nm respectively were synthesized. And the sensitivity of ITO thick films was measured upon exposure to a target gas(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) and some other Volatile Organic Compounds(VOCs), such as, toluene, methanol, benzene, chloroform. As a result, ITO thick films had high sensitivity for ethanol and higher sensitivity with smaller particle size

**Key words** ITO, sensor, coprecipitation method

## 1. 서 론

반도체식 가스 센서는 주로 반도체 성질을 가진 산화물을 사용하여 산화물 표면에서 일어나는 각종 가스의 흡착 및 탈리에 의한 산화물 표면의 전기전도도 변화를 이용하고 있다. 가스 센서용 산화물 반도체 재료로는 가장 널리 이용되고 있는 SnO<sub>2</sub><sup>1)</sup>를 비롯하여, ZnO,<sup>2)</sup> WO<sub>3</sub>,<sup>3)</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>4)</sup> In<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>5)</sup>등이 개발 연구되어오고 있다. 특히, SnO<sub>2</sub>와 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 다양한 가연성 및 유독가스 감지 능력이 뛰어나 가스센서로 널리 쓰이고 있으며,<sup>6-8)</sup> 복합 산화물인 indium tin oxide(ITO) 또한 높은 전기 전도도와 가시광선 영역에서의 높은 투과율로 광소자에 널리 사용되고 있는 물질이다.<sup>9,10)</sup> ITO를 이용한 가스센서는 NO, NO<sub>2</sub> 및 CCl<sub>4</sub>에 대하여 감도를 가지는 것으로 보고 된 바 있지만<sup>11,12)</sup> 가스 센서로서의 연구는 미흡한 실정이다.

고감도 센서 제작을 위한 분말 제조 공정중에서 공침법은 입자 크기와 형상을 제어하여 나노결정을 갖는 ITO 분말을 얻을 수 있는 간단하고 경제적인 방법이다. 공침법에서 형상, 입자 크기 및 침전물의 조성은 시효 시간, 농도, 온도와 pH 등과 같은 몇가지 인자에 의존한다.<sup>13)</sup> 일반적으로 산화물 가스센서는 입자의 크기가 작을수록

표면적이 넓어서 흡착된 산소에 의한 입계 전위 장벽을 낮추는 효과가 커지므로 가스에 대한 감도가 증가하는 경향을 가진다.

본 연구에서는 고감도 센서 제작을 위해 공침법을 이용하여 15~70 nm의 입자 크기를 갖는 나노결정 ITO 분말을 합성하였고,<sup>14)</sup> 합성 분말을 스크린 인쇄법으로 후막을 형성한 후 열처리하여 가스센서를 제조하였다. 합성한 ITO 분말의 결정구조, 입자크기, 비표면적을 FT-IR 분석(FT-IR Analysis), X-선 회절시험(XRD), 전자투과현미경(TEM)관찰 및 비표면적 분석기(BET)으로 사용하여 알아보았으며, 주사전자현미경(SEM)으로 ITO 후막의 표면을 관찰하였다. 그리고 입자 크기에 따른 센서의 감도 비교를 위해 에탄올 가스에 대한 감지 특성을 측정하였고, 여러 가지 다른 휘발성 유기 화합물(VOCs) 가스에 대한 감지 특성을 측정해 특정 가스에 대한 선택성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 모물질 제조

ITO의 가스 감지 특성에 미치는 입자 크기의 영향을 조사하기 위해, 입자 크기가 다른 세가지 종류의 분말을 사용하였다. 공침법으로 ITO 분말을 합성하기 위해 출

<sup>†</sup>E-Mail : jshuh@knu.ac.kr

발 원료로 Indium nitrate ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%)와 tin chloride( $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%)을 이용하였다. 이들 금속염은 수용성으로써 물에 대해 큰 용해도를 가진다. 금속염을 탈이온수에 In : Sn 원자비가 92 : 8이 되도록 수용액을 제조하였다. 그리고 공침반응을 유도하기 위한 용액으로 5 M 농도의  $\text{NH}_4\text{OH}$  수용액을 준비하였다. 공침반응 시 입자 크기를 제어하기 위하여 In-Sn 혼합 수용액을 교반시키면서  $\text{NH}_4\text{OH}$  수용액을 적당량 적정하여 pH와 시효 시간(aging time)을 조정하였다. ITO 분말의 제조 조건은 Table 1과 같고, 합성 공정도는 Fig. 1과 같다.

서로 다른 조건 하에서 합성된 침전물들을 수차례의 여과와 세척을 통해 잔류  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{NO}_3^-$  이온을 제거하고 건조시킨 후에  $600^\circ\text{C}$ 에서 1 hr 동안 하소하였다.

ITO 분말의 입자크기는 X-선 회절법과 TEM으로 측정하였으며 합성된 분말의 In과 Sn의 원자비는 형광 X-선 분광기로 분석하였다. 공침법으로 합성한 세 종류의 ITO 분말에서 그 원자비는 일정하였다.

## 2.2. 소자 제작 및 측정 장치

ITO 후막을 제조하기 위해 나노결정분말을 에틸셀룰로스(ethylcellulose)와  $\alpha$ -테피놀 (tepineol)를 20 : 1로 혼합한 유기 접착제와 섞어 슬러리로 만든 다음 알루미늄 기판에 형성한 Pt 전극 사이에 실크 스크린 인쇄하였다. 인쇄 후  $600^\circ\text{C}$ 에서 한 시간 동안 열처리하고, 히터와 전극의 패드 부분에 백금선을 부착시켜 센서를 제작하였다. 제작된 ITO 후막 센서의 가스에 대한 감도를 측정하기

Table 1. Synthesis condition of ITO powders.

	powder I	powder II	powder III
In-Sn atomic ratio	92 : 8		
pH	10.5	9.5	8.5
aging time	24 hrs	24 hrs	48 hrs

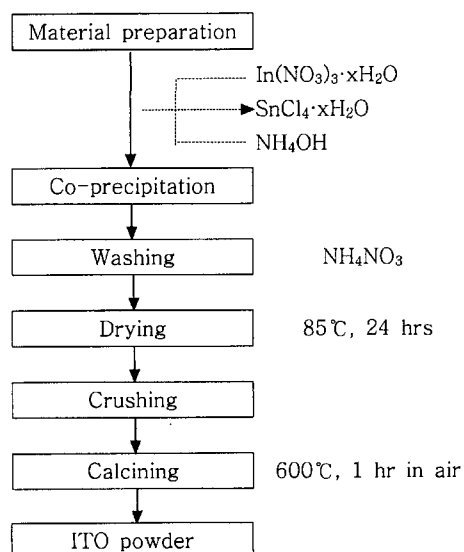


Fig. 1. Synthesis sequence for sensing material.

전에  $450^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 시효 처리하여 센서를 안정화시켰다.

ITO 후막 센서의 가스 감지 실험은 2.5 l 크기의 챔버에서 실행하였다. 대상 가스인 에탄올 가스농도는  $5^\circ\text{C}$ 로 유지시킨 항온조에서 에탄올 용액(99.9%, Aldrich, USA)의 증기압을 이용하여 계산하였다.

가스의 농도는 50~500 ppm으로 변화시켰고,  $150\sim 450^\circ\text{C}$  범위에서 공기에 대한 각 센서의 저항( $R_a$ )과 대상 가스에 대한 저항( $R_g$ )을 측정하여 감도를 비교하였다.

그리고 결정립을 제어하여 제조한 센서 중 가장 감도가 좋은 것을 선택하여 톨루엔(toluene), 메탄올(methanol), 벤젠(benzene), 클로로포름(chloroform) 등의 휘발성 유기화합물(VOCs)에 대한 감도 측정을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

원료물질에 함유된 Cl 성분은 분말 합성후에도 남아있으면 후막 형성후 가스와의 반응을 방해하는 역할을 하므로 제거하여야만 한다. 침전 후 건조시킨 분말의 FT-IR 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. -OH, -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 In-O 결합과 관련된 피크만 확인 할 수 있으며 Cl<sup>-</sup> 이온과 관련된 어떠한 peak도 관찰되지 않았다. 이것으로부터 수화물 침전 후 충분한 세척 과정을 통해 Cl<sup>-</sup> 이온이 완전히 제거된 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 입자 크기별로 합성한 ITO 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 모든 종류의 분말이 입방정 ITO 결정 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

ITO 분말의 입자 형상과 크기를 확인하기 위해 TEM으로 관찰하였다, Fig. 4의 TEM 사진에서 모든 분말은 타원형이나 구형의 형태임을 보여주고 있다. X-선 회절 시험에서 Scherrer 식을 이용하여 구한 분말의 평균결정립크기는 15, 30, 70 nm였고, TEM 사진으로 구한 입자 크기와 일치하였다.

분말의 입자 크기에 따른 ITO 후막의 표면적을 알아보기 위해 BET 분석을 행하여 Fig. 5에 입자크기와 비표면적의 관계를 그래프로 나타내었다. 입자의 크기가 작

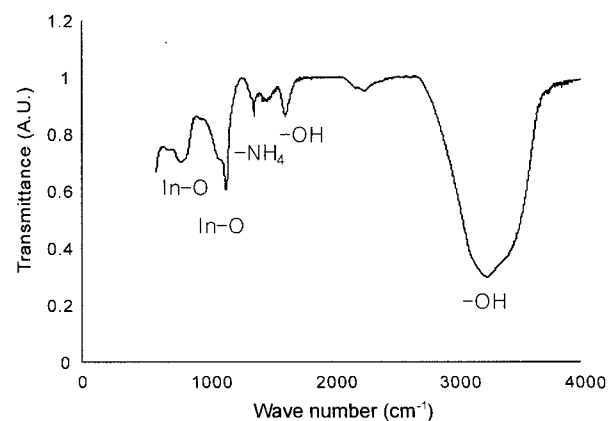


Fig. 2. FT-IR spectra of the dried ITO powder.

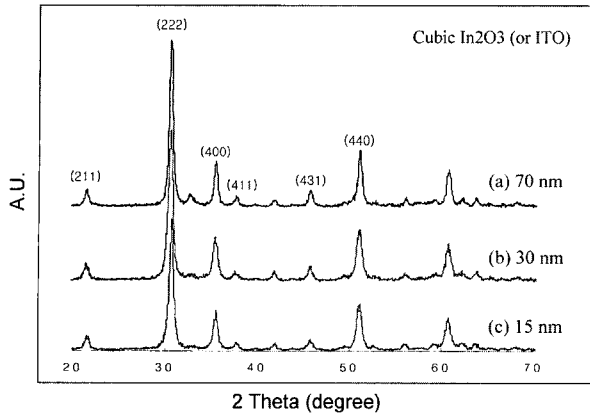


Fig. 3. XRD pattern of ITO powder.

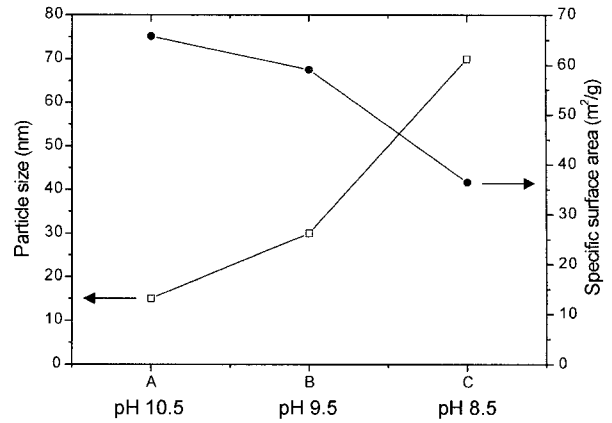


Fig. 5. Particle sizes and specific surface area with pH.

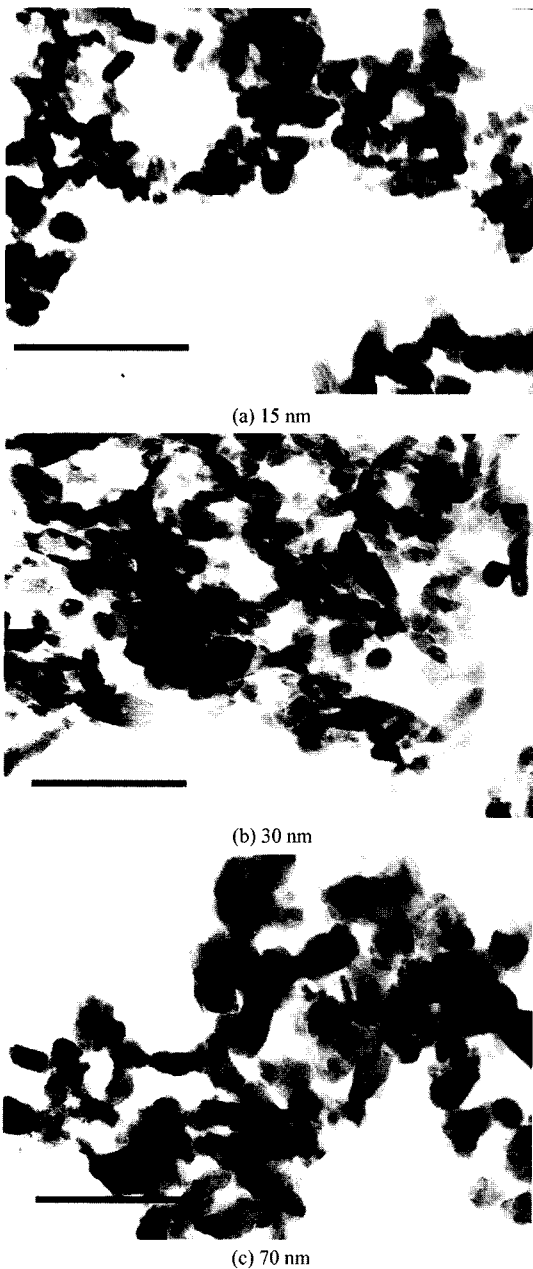


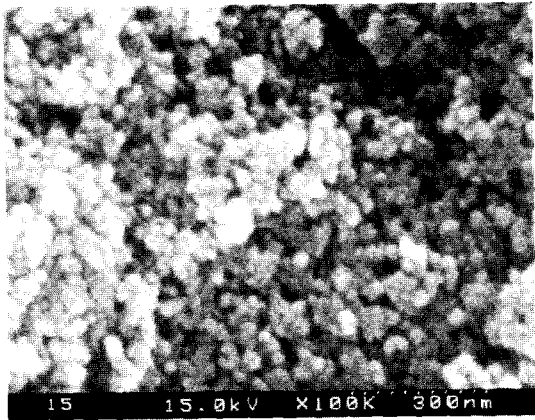
Fig. 4. TEM images of ITO powders.

을수록 표면적이 증가하는 경향을 나타내었다.

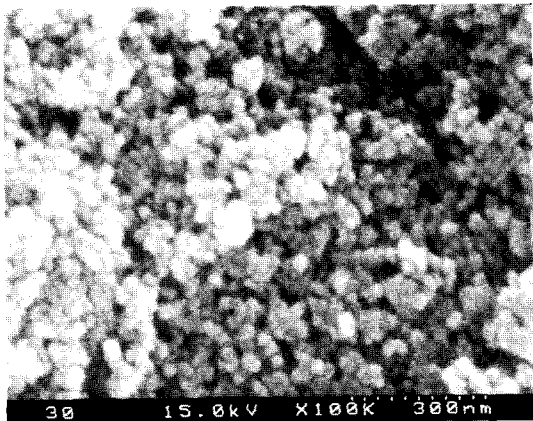
Fig. 6은 ITO 후막 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 미세한 입자들이 소결되어 응집체를 형성하고 있음을 볼 수 있고 Fig. 6(c)의 입자들이 가장 큰 것을 알 수 있다. 그리고 스크린 인쇄법으로 만든 막의 표면은 나노 크기의 미세한 입자들이 응집된 다공성 구조를 가지고 있음을 관찰할 수 있다. 입계의 쇼트키 장벽 변화에 의한 감지 기구를 이용하는 가스 센서는 스크린 인쇄법으로 제조한 다공성 후막이 널리 사용되고 있다.<sup>15)</sup> 다공성 구조를 갖는 후막 가스 센서는 가스의 이동을 용이하게 하여 가스 감지에 좋은 영향을 줄 것으로 판단된다.

산화물 반도체식 가스센서는 대기 중 가스 감지에 큰 영향을 주는 수분의 제거하기 위해 200~400°C에서 사용된다. 이를 감안하여 온도에 따른 각 센서의 초기 저항(R<sub>a</sub>)을 측정하였다. Fig. 7은 동작 온도에 따른 센서의 저항을 측정한 것으로 150~450°C에서 측정한 각 센서의 저항은 온도가 상승함에 따라 감소하였다. 이것은 저온 영역에서 흡착되었던 산소들이 온도 상승으로 인해 탈착되면서 전자의 농도가 증가함에 따른 것으로 전형적인 반도체형 가스센서의 경향을 나타내고 있으며, 입자의 크기가 클수록 저항이 증가하는 경향을 나타내었다.

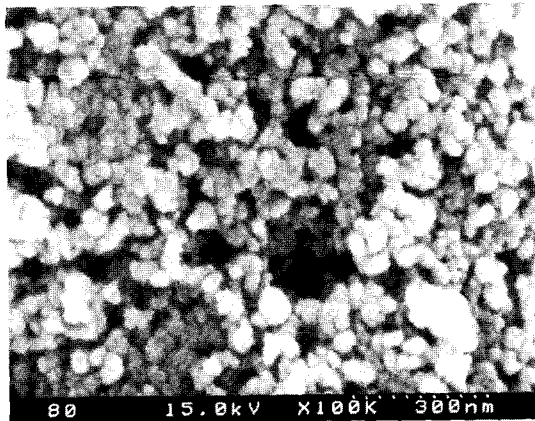
Fig. 8은 입자의 크기가 다른 분말로 만든 세 종류의 센서로 200 ppm 에탄올 가스에 대한 온도별 감도를 측정한 그래프이다. 70 nm 크기의 분말로 만든 센서의 감도는 온도의 증가와 더불어 250°C까지 급격히 감소하다가 250°C 이상에서 그 감소폭이 줄어들었다. 그리고 15 nm, 30 nm 크기의 분말로 만든 센서의 감도는 온도의 증가에 따라 전체적으로 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 감도가 감소하는 것은 온도가 증가할수록 에탄올의 흡착효과가 떨어지는 것에 기인하는 것으로 보인다. 즉 온도가 증가할수록 센서 표면의 열에너지가 가스에 영향을 주어 운동에너지를 얻게 된 가스의 이탈이 용이하게 되어 감도가 감소하는 것으로 판단된다. WO<sub>3</sub> 반도체 센서를 이용하여 여러 가지 가스에 대한 감지 특성을 조사한 Wang Yu-De등의<sup>16)</sup> 보고에 의하면 에탄올에 대한 감도가 온도의 증가와 함께 감



(a) 15 nm



(b) 30 nm



(c) 70 nm

Fig. 6. SEM images of surface morphology of ITO thick films.

소했음을 확인할 수 있다. 입자의 크기가 작은 분말로 만든 센서 일수록 모든 온도 영역에서 감도가 높게 나타났다. 다공성 다결정질 소자에서 입자 미세화에 의한 감도향상이 보고된 바 있다. C. Xu 등은<sup>17,18)</sup> nm 크기의 미세한 결정 입자로 SnO<sub>2</sub> 센서를 제작하고 여러 가지 가스의 감도를 측정 한 결과 입자의 크기가 감소할수록 감도가 향상되는 경향을 갖는다고 보고하였다. 이는 부피에 비한 표면적의 상대적인 비율의 증가에 의한 것으로 설명하고 있다. Fig. 8에서 입자의 크기가 작을수록 감도가 크게 나타난 것은 ITO 센서의 입자 크기가 작을수록 가스와 반응할 수 있는 표면적이 증가하여 센서의

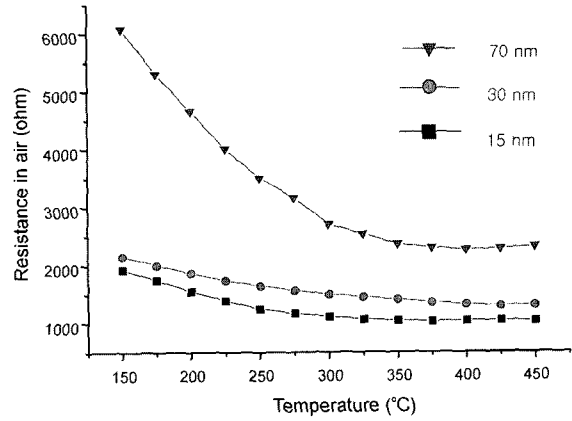


Fig. 7. Resistance of ITO thick films with temperature.

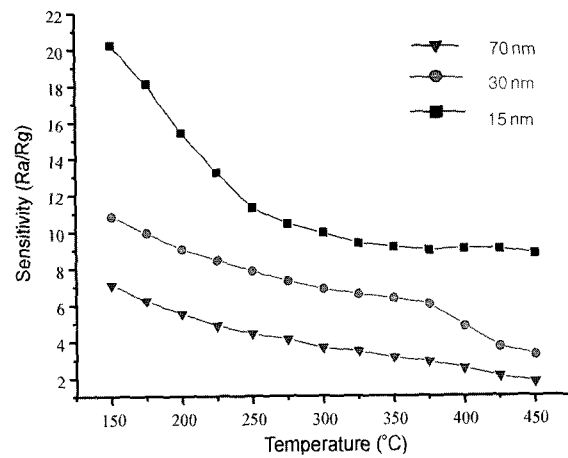


Fig. 8. Sensitivities of ITO thick films for ethanol gas.

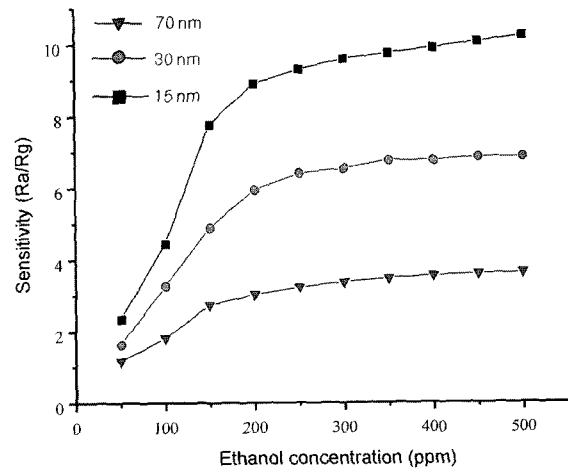


Fig. 9. Sensitivities of ITO thick films for ethanol gas.

전기 전도도를 더욱 높이기 때문인 것으로 판단된다.

온도변화에 따른 센서 저항의 변화가 가장 작은 구간 중 350°C를 동작온도로 설정하였다. 온도를 350°C로 유지시킨 상태에서 에탄올 가스의 농도에 따른 각 센서의 감도를 측정하였다. 농도는 50~500 ppm 까지 변화시켰다. Fig. 9에 나타낸 것처럼 농도의 증가와 더불어 약

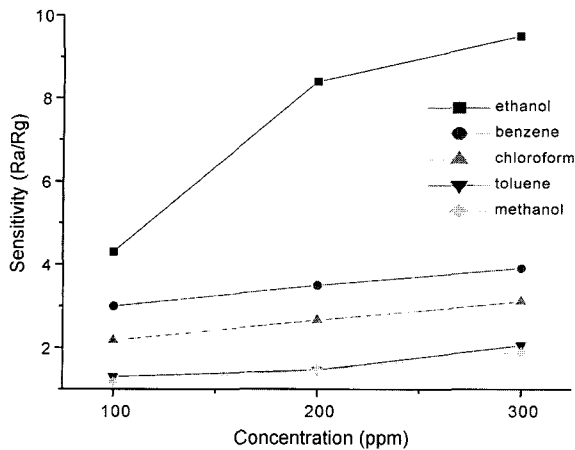


Fig. 10. Sensitivities of ITO thick films for VOCs gases.

200 ppm 정도까지 감도는 급격히 증가하다가 그 이상에서 포화하는 경향을 나타내었으며, 온도에 따른 감도 측정 결과와 마찬가지로 감지 물질의 입자 크기가 감소할수록 표면적이 증가하여 감도가 증가함을 확인할 수 있다.

Fig. 10은 다양한 VOCs 가스에 대한 ITO 센서의 감지 특성을 알아보기 위해 에탄올 가스에 대해 가장 뛰어난 감도를 보인 입자 크기 15 nm인 센서로 여러 가지 VOCs 가스에 대한 감도를 측정할 결과이다. 에탄올 이외의 VOCs 가스에 대한 감도는 농도의 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. Fig. 10으로부터 ITO 센서는 휘발성이 큰 에탄올 가스에 대한 감도가 특히 뛰어남을 알 수 있다. 따라서 ITO 후막 센서는 에탄올 가스에 대한 우수한 선택성을 가지는 것으로 판단된다.

본 실험의 결과로부터 ITO 가스 센서의 안정된 감도 값을 확인할 수 있었고, 에탄올과 같은 특정한 가스에 대해 선택적인 사용이 가능한 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

ITO 가스 센서를 제조하기 위해 공침법으로 나노 결정 ITO 분말을 합성하였다. 공침 공정에서 혼합용액의 pH와 시효 시간을 제어하여 입자 크기가 15, 30, 그리고 70 nm인 세 종류의 ITO 분말을 얻었다. 서로 다른 입자 크기를 갖는 세 가지의 센서를 제작하여 에탄올 가스에 대한 감지 특성을 조사하였다.

에탄올 가스에 대한 온도(150~450°C)와 농도(50~500

ppm)에 따른 감도 측정 결과 모든 온도와 농도 범위에서 입자 크기가 작을수록 감도가 증가하는 경향을 보였다. 비표면적 분석 결과 입자의 크기가 작을수록 표면적이 증가하였으며, 표면적의 증가는 가스와의 센서 표면 반응을 증가시키기 때문인 것으로 판단된다. 에탄올, 톨루엔, 메탄올, 벤젠, 클로로포름 등의 휘발성 유기화합물에 대한 감도 측정 결과 ITO 센서는 에탄올에 특히 우수한 감도를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과기부 국가지정 연구실 사업 및 2002년도 경북대학교 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. D. Kohl, *Sensors and Actuators*, **18**, 71 (1989).
2. J. D. Choi and G. M. Choi, *Sensors and Actuators B*, **69**, 120 (2000).
3. J. L. Solis, S. Saukko, L. Kish, C. G. Granqvist and V. Lantto, *Thin Solid Films*, **391**, 255 (2001).
4. N. Savage, B. Chwiroth, A. Ginwalla, B. Patton, S. Akbar and P. Dutta, *Sensors and Actuators B*, **79**, 17 (2001).
5. H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **36**, 325 (1996).
6. N. Yamazoe, *Sensors and actuators B*, **5**, 7 (1991).
7. W. Y. Chung, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, D. D. Lee and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **46**, 139 (1998).
8. M. Ivanovskaya, A. Gurlo and P. Bogdanov, *Sensors and Actuators B*, **77**, 264 (2001).
9. G. Frank and H. Kostlin, *Appl. Phys., A* **27**, 197 (1982).
10. I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **60**(11), R123, (1986).
11. G. Sberveglieri and S. Groppelli, *Sensors and Actuators*, **15**, 235 (1988).
12. N. G. Patel, K. K. Makhija, C. J. Panchal, D. B. Dave and V. S. Vaishnav, *Sensors and Actuators B*, **23**, 49 (1995).
13. B. C. Kim, J. H. Lee, J. J. Kim and T. Ikegami, *Materials Letters*, **52**, 114 (2002).
14. S. R. Morrison, *Sensor and Actuators*, **2**, 329 (1982).
15. Y. D. Wang, Z. X. Chen, Y. F. Li, Z. L. Zhou and X. H. Wu, *Solid State Electronics*, **45**, 639 (2001).
16. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe and Donki Kagaku, **58**(12), 1143 (1990).
17. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Sensors and Actuator B*, **3**, 147 (1991).