

## 볼밀시간에 의한 $WO_3:In_2O_3$ 가스센서의 감응특성

신덕진 · 유윤식\* · 박성현\*\* · 유 일†

동의대학교 물리학과, \*동의대학교 방사선학과, \*\*동의대학교 융합부품공학과, 부산IT융합부품연구소

## Gas Sensing Characteristics of $WO_3:In_2O_3$ Prepared by Ball-mill Time

Deuck-Jin Shin, Yun-Sik Yu\*, Sung-Hyun Park\*\* and Il Yu†

Department of Physics, Dong-eui University, \*Department of Radiological, Dong-eui University,

\*\*Department of Materials & Components Engineering, Dong-eui University and Convergence of IT Devices  
Institute Busan, Busan 614-714, Korea

(2011년 3월 28일 접수 : 2011년 4월 25일 최종수정 : 2011년 5월 11일 채택)

**Abstract**  $WO_3$  powders were ball-milled with an alumina ball for 0-72 hours.  $In_2O_3$  doped  $WO_3$  was prepared by soaking ball-milled  $WO_3$  in an  $InCl_3$  solution. The mixed powder was annealed at  $700^\circ C$  for 30 min in an air atmosphere. A paste for screen-printing the thick film was prepared by mixing the  $WO_3:In_2O_3$  powders with  $\alpha$ -terpinol and glycerol.  $In_2O_3$  doped  $WO_3$  thick films were fabricated into a gas sensor by a screen-printing method on alumina substrates. The structural properties of the  $WO_3:In_2O_3$  thick films were a monoclinic phase with a (002) dominant orientation. The particle size of the  $WO_3:In_2O_3$  decreased with the ball-milling time. The sensing characteristics of the  $In_2O_3$  doped  $WO_3$  were investigated by measuring the electrical resistance of each sensor in the test-box. The highest sensitivity to 5 ppm  $CH_4$  gas and 5 ppm  $CH_3CH_2CH_3$  gas was observed in the ball-milled  $WO_3:In_2O_3$  gas sensors at 48 hours. The response time of  $WO_3:In_2O_3$  gas sensors was 7 seconds and recovery time was 9 seconds for the methane gas.

**Key words**  $WO_3$ , nano, thick film, sensor.

### 1. 서 론

메탄과 프로판 가스와 같은 탄화수소계 가스는 사람이 직접 흡입 시 호흡기에 악영향을 주고, 가스 누출 시 폭발로 인한 엄청난 인명피해와 재산피해를 유발할 수 있다. 따라서 메탄과 프로판 가스 누출을 실시간으로 검출 가능한 가스센서의 연구가 필수적이다.<sup>1)</sup>

가스센서는 감지기구에 따라 반도체형, 전기화학형, 촉매연소형, 정전용량형, 광학형등으로 구분할 수 있으며, 특히 반도체형 가스센서는 구조가 간단하고 감도 및 응답속도가 뛰어난 장점이 있다. 반도체형 가스센서의 감지물질로는  $WO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  등 금속 산화물이 많이 이용되고 있다.<sup>2,4)</sup> 그 중  $WO_3$ 는 유독가스 및 휘발성 가스에 대한 감도가 우수하여 많은 연구가 진행 중이다. 가스센서의 피검가스에 대한 감도는 감지물질의 입자 크기에 따른 비표면적과 관련이 있고, 선택성은 촉매와 관련이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup>

본 연구는 탄화수소계 휘발성 가스 감지용 센서 감지물질의 입자크기와 감도의 상관관계를 연구하기 위하여 볼밀과정을 통해  $WO_3$  입자의 크기를 변화시켜  $WO_3$  입자 크기에 따른 감지특성을 연구하였다.

### 2. 실험 방법

Fig. 1은 감지막 및 센서제조의 개략적인 공정도를 나타낸다. 볼밀에 의한 나노  $WO_3$ 는  $WO_3$  (Kojundo, 99.9%)를 증류수 200 ml와 혼합하여 알루미나 볼을 사용하여 12시간, 48시간, 그리고 72시간 동안 각각 볼밀하여 제조하였다.  $WO_3$  표면에 나노 촉매  $In_2O_3$  부착은 4 wt%  $InCl_3$  (Indium chloride, 98%)수용액을  $WO_3$ 와 혼합한 후, 암모니아수로 pH 7을 유지하여 5분간 교반하였다.  $WO_3:In_2O_3$  감지물질은  $80^\circ C$ 에서 8시간 동안 오븐건조 하여 분쇄한 후,  $700^\circ C$ 에서 소성하여 하여 얻었다. 페이스트는  $WO_3:In_2O_3$  분말과  $\alpha$ -terpinol과 glycerol이 혼합된 유기용제를 혼합하여 제조하였다.

전극은 알루미나 기판(15 mm × 15 mm × 0.1 mm)에 전극 paste를 스크린프린팅 후  $80^\circ C$ 에서 3시간 동안 건조 하였

†Corresponding author  
E-Mail : 0324yu@deu.ac.kr (I. Yu)

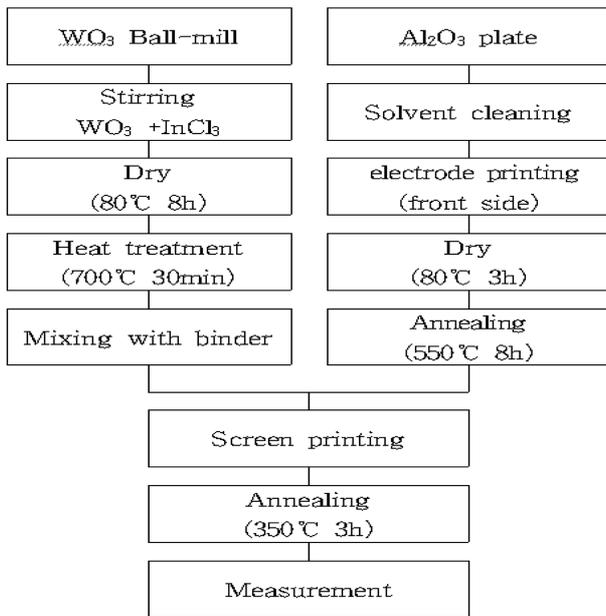


Fig. 1. Fabrication process for WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensor.

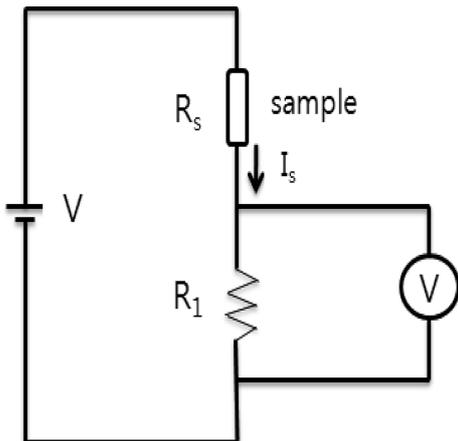


Fig. 2. Electric circuit for testing gas sensitivity.

다. 전극 패턴은 0.5 mm인 마스크로 3분 30초 동안 노광하여 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액으로 세척 후, 550°C에서 8시간동안 열처리하여 얻었다. WO<sub>3</sub>: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 감지물질은 알루미늄 기판위에 스크린프린팅 한 후, 80°C에서 30분간 오븐건조하여 350°C, 3시간동안 열처리하여 제작하였다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 첨가된 WO<sub>3</sub> 감지물질의 결정구조와 입형은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社) 과 전계방출형 주사현미경(Field Emission Gun Scanning Electron Microscope System, FE-SEM)으로 조사하였다.

Fig. 2는 센서특성 측정을 위한 회로도를 나타낸 것이다. 센서특성은 회로도와 같이 부하저항(R<sub>1</sub>)을 센서와 직렬로 연결하여 센서의 저항을 구하였다. 외부 전압은 5V를 인가하였으며 부하 저항은 1500 MΩ을 사용하였다. 감지특성은 샘플 챔버에 가스 유량을 MFC를 이용하여 5 ppm

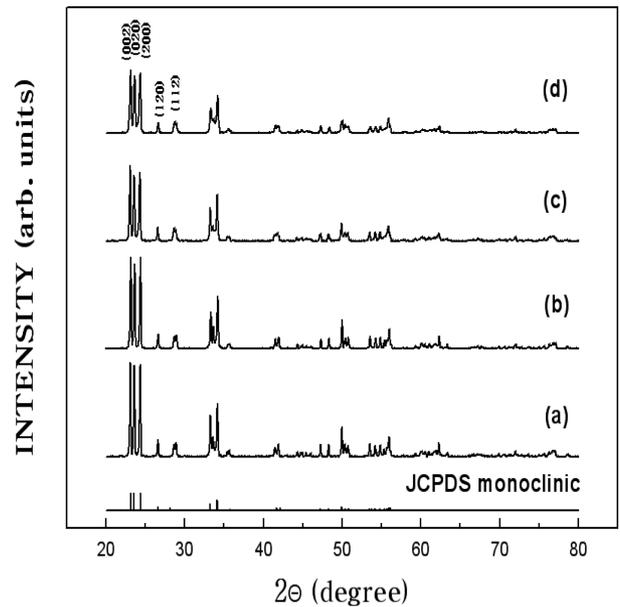


Fig. 3. XRD pattern of WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder for various ball-mill time ; (a) 0 h, (b) 12 h, (c) 48 h and (d) 72 h.

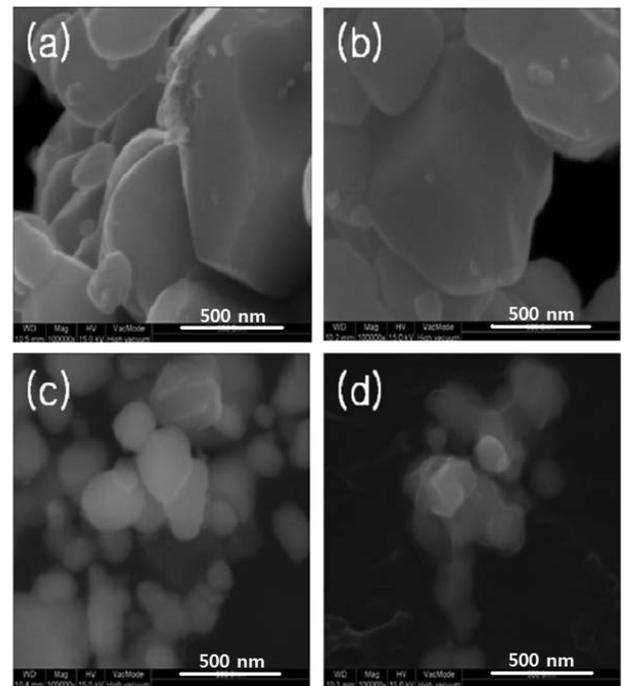


Fig. 4. SEM images of WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for various ball-mill time ; (a) 0 h, (b) 12 h, (c) 48 h and (d) 72 h.

가스를 초당 500 cc씩 흘려주면서 1초 간격으로 전압 변화를 측정하였다. 센서의 감도는 측정된 전압변화를 이용하여 식(1)로 계산 하였다.

$$R_s = \left( \frac{V}{V_R} - 1 \right) R \quad (1)$$

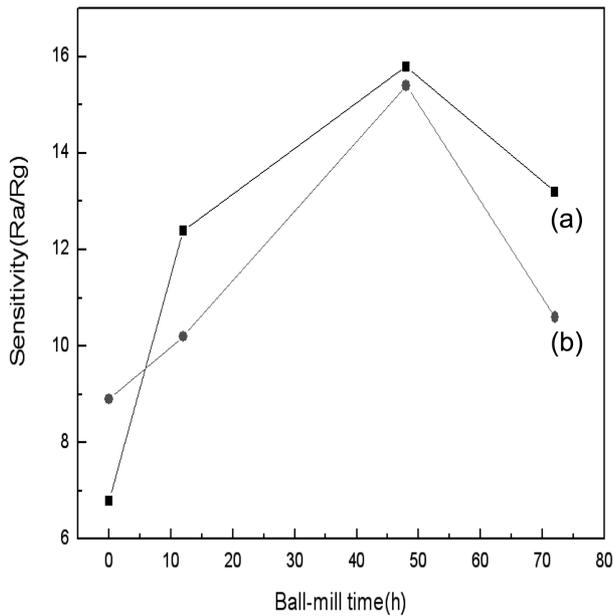


Fig. 5. Sensitivity of WO<sub>3</sub> sensors to 5 ppm propane and methane gas; (a) propane gas and (b) methane gas.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 감지물질의 불밀 시간변화에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 그림에서와 같이 WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 불밀 시간의 증가에 관계없이 (002), (020), (200)방향의 monoclinic 구조가 나타났다. Fig. 3(a)에서 (d)까지의 XRD피크를 보면 불밀 시간이 증가함에 따라 WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 XRD피크 세기는 감소하였다. 이는 알루미늄 나 불이 WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 불밀 하는 과정에서 입자의 표면이 파괴되어 결정성이 감소하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 4는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 WO<sub>3</sub> 분말의 불밀 시간 변화에 따른 SEM 이미지를 확인한 것이다. 그림에서와 같이 WO<sub>3</sub> 표면에 나노크기의 In이 부착되어 있는 것으로 관찰하였다. 또한, 불밀시간이 증가할수록 WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자 크기는 감소하였다. 불밀을 하지 않은 입자의 크기는 약 1 μm 이상의 큰 입자들 이었으나, 12시간 불밀 하였을 때 평균 입자의 크기는 약 700 nm, 48시간 불밀한 입자의 크기는 약 250 nm, 72시간의 경우 약 200 nm 정도로 나타났다. 또한 불밀을 12시간 한 WO<sub>3</sub>는 불밀을 하지 않은 WO<sub>3</sub> 분말과 비교 하였을 때, 입자 표면이 알루미늄 나 불에 의하여 파괴 된 흔적이 나타난 것을 확인하였다. 불밀 시간이 길어질수록 입자는 비교적 구형으로 관찰 되었다.

Fig. 5는 WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가스센서의 불밀 시간에 따른탄화수소계 가스 5ppm에 대한 감도를 나타낸 것이다. 프로판 5ppm에 대한 WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가스센서의 감도는 불밀시간

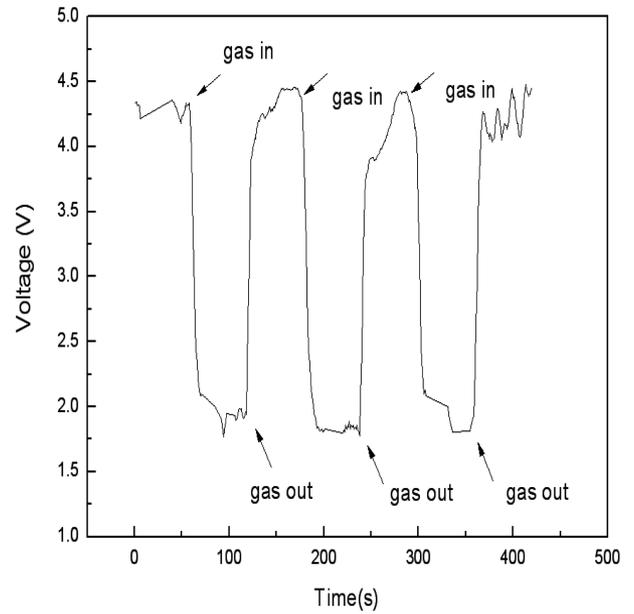


Fig. 6. Response and recovery curve for 5 ppm propane gas.

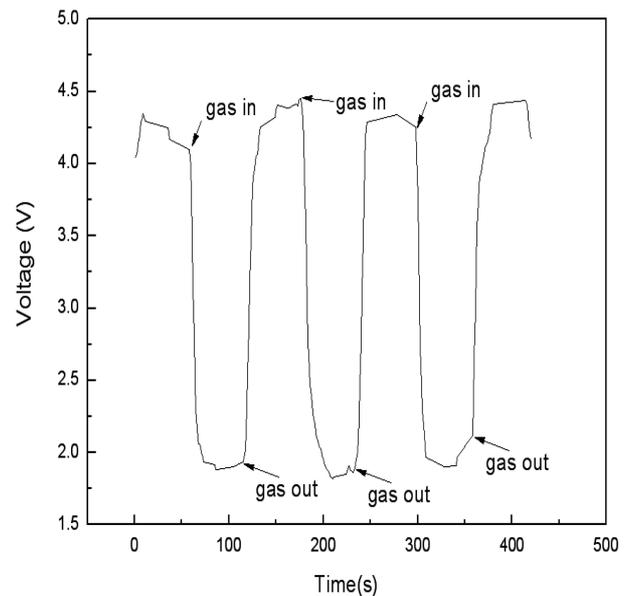


Fig. 7. Response and recovery curve for 5 ppm methane gas.

이 증가할수록 증가하였고, 48시간 불밀 하였을 때 가장 우수하게 나타났다. 불밀시간이 48시간 이상 증가하면 감도는 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, WO<sub>3</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가스센서의 메탄가스 5ppm에 대한 감도는 프로판 가스에 대한 감도와 비슷하게 48시간 동안 불밀하여 제작한 센서가 가장 우수하게 나타났다. 가스센서의 감도는 입자의 크기와 관련되어 있다고 보고되어 있다.<sup>6,7)</sup> 그러므로 불밀 시간이 48시간 까지 감도의 증가는 불밀 시간과 함께 입자의 크기가 작아져 비표면적이 증가하였기 때문이라고 생각된다. 하지만 불밀 시간이 48 시간 이상 증

가하면 앞의 XRD 결과와 같이 입자의 결정성이 파괴되어 오히려 감도가 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 앞의 감도 측정 결과에서 가장 좋은 감도특성을 나타낸 48시간 동안 불밀한  $WO_3:In_2O_3$  가스센서의 프로판가스 5 ppm에 대한 응답특성을 나타내었다. 반응시간과 응답시간은 가스 주입과 배기 후 저항의 전체 변화량의 90%에 도달하는 시간으로 정의된다. 초기 60초 동안은 챔버에 가스를 주입하지 않았으며, 60초 후 가스를 주입하여 120초까지 주입하였고, 그 후 60초 동안 가스를 배기하였다. 이러한 과정을 3회 반복하여 측정한 결과 반응시간은 11초로 나타났고, 회복시간은 13초로 나타났다.

Fig. 7은 48시간 동안 불밀한  $WO_3:In_2O_3$  가스센서의 메탄가스 5 ppm에 대한 응답특성을 측정된 결과이다. 메탄가스의 반응시간은 7초, 회복시간은 9초로 나타났다. 메탄가스에 대한 응답 및 회복시간은 프로판 가스의 결과보다 조금 더 우수한 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

6 wt%  $In_2O_3$ 을 첨가한  $WO_3$  나노분말을 불밀법으로 입자크기를 변화시켜 제조하였다.  $WO_3:In_2O_3$  가스센서는 스크린프린팅법을 사용하여 알루미늄 기판에 도포하여 얻었다.  $WO_3:In_2O_3$  감지물질의 입자구조는 monoclinic 으로 나타났고, 불밀시간이 길어질수록 결정성이 감소하는 것을 확인하였다. SEM 이미지에서  $WO_3:In_2O_3$  감지물질의 입형은 불밀시간이 72시간에서 크기가 200 nm 정도로 감소하는 것을 확인하였고, 나노 크기의  $In_2O_3$ 는  $WO_3$  입자

표면에 붙어 있는 것을 SEM으로 확인 하였다. 감도는 48시간 불밀한 센서가 프로판 가스와 메탄가스에 대하여 감도가 가장우수하게 나타났다. 메탄가스에 대한 응답 및 회복특성은 프로판 가스 보다 조금 더 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부(정보통신연구진흥원), 부산광역시 및 동의대학교의 지원을 받아 수행된 결과임(08-기반-13, IT특화연구소: “부산IT융합부품연구소” 설립 및 운영).

#### 참 고 문 헌

1. H. S. Kim, S. T. Kim, C. H. Lee and S. D. Han, J. Kor. Soc. Environ. Eng. **25**(1), 17 (2003).
2. G. Y. Cha, W. W. Baek, K. Y. Yun, S. T. Lee, N. J. Choi, D. D. Lee and J. S. Huh, Kor. J. Mater. Res., **14**(3), 224 (2004) (in Korean).
3. K. S. Yoo, J. Kor. Sensor Soc., **5**(5), 39 (1996) (in Korean).
4. S. H. Kim, S. C. Park, J. H. Kim, J. H. Moon and B. T. Lee, Kor. J. Mater. Res., **13**(2), 111 (2003) (in Korean).
5. D. S. Lee, S. D. Han, K. B. Park, K. S. Sim, D. D. Lee and Y. M. Son, J. Kor. Sensor Soc., **5**(5), 47 (1996) (in Korean).
6. M. K. Kennedy, F. E. Kruis, H. Fissan, B. R. Mehta, S. Stappert and G. Dumpich, J. Appl. Phys., **93**(1), 551 (2003).
7. G. Zhang and M. Liu, Sensor. Actuator. B Chem., **69**, 144 (2000).