

Sol-Gel 방법을 이용하여 제작된 Pt이 첨가된 Fe_2O_3 나노 입자의 가스 감지 특성

장민형¹, 임유성¹, 최승일², 박지인¹, 황남경¹, 이문석^{1,a}

¹ 부산대학교 전기전자컴퓨터공학과

² 부산대학교 차세대기판학과

Gas Sensing Properties of Pt Doped Fe_2O_3 Nanoparticles Fabricated by Sol-Gel Method

Min-Hyung Jang¹, Yooseong Lim¹, Seung-Il Choi², Ji-In Park¹, Namgyung Hwang¹, and Moonsuk Yi^{1,a}

¹ Department of Electrical and Computer Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

² Department of Advanced Circuit Interconnection, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received December 22, 2016; Revised February 28, 2017; Accepted March 6, 2017)

Abstract: Fe_2O_3 is one of the most important metal oxides for gas sensing applications because of its low cost and high stability. It is well-known that the shape, size, and phase of Fe_2O_3 have a significant influence on its sensing properties. Many reports are available in the literature on the use of Fe_2O_3 -based sensors for detecting gases, such as NO_2 , NH_3 , H_2S , H_2 , and CO . In this paper, we investigated the gas-sensing performance of a Pt-doped ϵ -phase Fe_2O_3 gas sensor. Pt-doped Fe_2O_3 nanoparticles were synthesized by a Sol-Gel method. Platinum, known as a catalytic material, was used for improving gas-sensing performance in this research. The gas-response measurement at 300°C showed that Fe_2O_3 gas sensors doped with 3%Pt are selective for NO_2 gas and exhibit a maximum response of 21.23%. The gas-sensing properties proved that Fe_2O_3 could be used as a gas sensor for nitrogen dioxide.

Keywords: Metal-Oxide, Gas sensor, Sol-gel method, Fe_2O_3 , Chemiresistor

1. 서론

산업 현장, 일반 가정, 가전제품에 이르기까지 다양한 가스의 사용이 폭발적으로 증가되면서 가스 센서의 응용분야도 점차 다양해지고 있다. 실내·실외 유해 가스 측정 뿐 아니라 생화학 테러 감지, 위험한 유독가스 감지 등을 통한 안전사고 방지에도 효과적으로 응용될 수

있다. 환경적인 측면에서, 자동차와 공장에 의한 실외 유해가스문제 뿐 아니라 최근 주택보급의 증가와 재건축, 재개발 사업의 증가로 인한 실내공기오염이라는 새로운 환경문제는 호흡기 관련 신체 질환을 유발하기 때문에 심각한 문제로 대두되고 있다. 이에 따라 보다 편리하고 안전한 생활을 위하여 가스 센서에 대한 연구는 다양한 분야에서 활발히 진행되고 있는 중이다. 가스 센서는 동작 원리에 따라 크게 네 가지로 나뉘며 전기화학식 [1], 접촉연소식 [2], 반도체식 [3], 광학식 [4]이 있다. 전기화학식 가스 센서의 경우 우수한 응답성, 안정성, 고감도 및 선택성의 우위로 현재 가장 널리 개발되어 사용되고 있다. 접촉연소식 가스 센서는 가연성가스

a. Corresponding author; msyi@pusan.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

와 산소의 반응열을 전기신호로 변환해서 감지하는 방식이다. 반도체식 가스 센서는 감지 가능한 가스 종류가 다양하고, 제작이 용이하며, 대량생산이 가능하고, 검출 회로가 간단하는 장점이 있는 반면, 동작 온도가 높고, 가스 선택성(selectivity)이 낮아 이를 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 반도체식 가스 센서에 주로 이용되는 물질은 SnO_2 [5], TiO_2 [6], ZnO [7], WO_3 [8], Fe_2O_3 [9] 등이다. SnO_2 , ZnO , WO_3 의 경우 기존에 많이 연구가 되던 물질들이고 새로 주목을 받고 있는 물질이 Fe_2O_3 이다. 특히 Fe_2O_3 nanostructure의 경우 유해 가스 중 하나인 NO_2 에 우수한 감도를 나타낸다 [9-11]. 산화물 반도체식 가스 센서의 감도를 향상시키기 위해서는 반응 가스와 산화물의 표면적을 넓히는 것이 중요하다. 이를 위해서 Sol-Gel [5], 수열합성법 [7], sputtering [8], electrospinning [9] 등 다양한 방법을 통하여 제조된 nanostructure에 대한 연구가 진행되고 있다.

감도 향상을 위해 표면적을 넓히는 방법 외에 산화물에 Pt, Au, Pd와 같은 귀금속 물질을 소량 첨가하는 방법도 많이 연구되고 있다. 이러한 물질들은 금속산화물과 목표 기체와의 반응을 촉진하여 감도를 향상시키는 촉매 역할을 한다 [12,13]. 본 연구에서는 다양한 공정 중에서 공정과정이 간단한 Sol-Gel법을 이용하여 제조한 Fe_2O_3 nanoparticle에 촉매 역할을 하는 Pt를 doping하여 감도 특성을 개선하고자 한다.

2. 실험 방법

가스 센서를 제작할 기판은 boron doped SiO_2 3,000 Å 두께의 silicon wafer이다. 사용된 기판의 크기는 2×2 cm이다. 기판 위에 shadow mask를 부착한 후 thermal evaporator를 이용해 IDE (interdigitated electrodes)를 증착하였다. 전극 사이의 간격은 각각 100 μm이며 전극에 사용된 물질은 Cr (300 Å, adhesion)/Au (1,000 Å)이다.

다음으로 Sol-Gel 공정에 이용할 Fe_2O_3 용액을 제조하였다. 용액 제조에 이용된 물질은 Iron(III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 98\%$, Sigma-Aldrich Korea)이며 이를 에탄올 5 mL에 용해하였다. 용액은 0.1 M의 몰농도가 되도록 제조하였다. 마지막으로 Pt 첨가를 위하여 Chloroplatinic acid solution (H_2PtCl_6 , 8 wt%

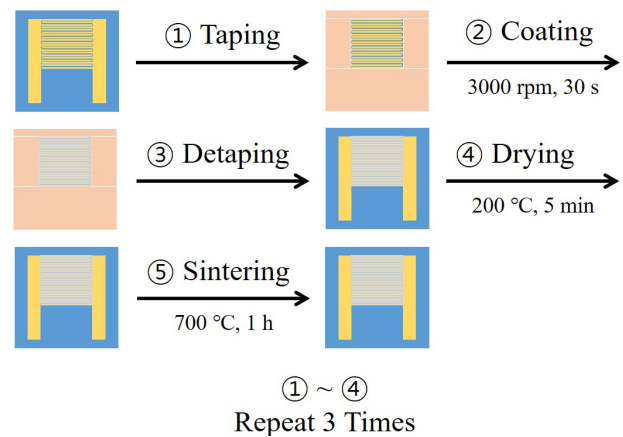


Fig. 1. Fabrication process of Pt doped Fe_2O_3 gas sensor.

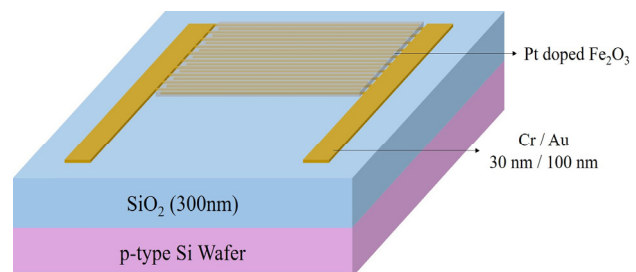


Fig. 2. Structure of Pt doped Fe_2O_3 gas sensor.

in H_2O , Sigma-Aldrich Korea)을 제조된 용액에 첨가하였다. 여기서 Pt의 Mol 비율을 각각 0%, 3%, 4%, 5%, 10%로 변화하면서 실험을 진행하였다. 이후 교반기를 이용하여 500 rpm, 60°C의 열에서 1시간동안 magnetic stirrer를 이용하여 저어주었으며, 제조된 용액은 0.2 μm syringe filter로 필터링하여 최종적인 용액을 완성하였다.

만들어진 용액을 전극 증착이 완료된 기판 위에 스프인 코팅을 이용하여 박막을 증착하였다. 40~50 nm 두께의 박막을 형성하기 위하여 세 번에 걸쳐서 스프인 코팅을 하였다. 각 단계마다 3,000 rpm으로 30초 동안 코팅을 하였으며, 용매를 증발시키기 위하여 코팅 된 기판을 hot plate 위에 200°C에서 5분 간 열처리를 하였다. 코팅이 완료된 기판을 결정화를 하기 위해서 tube furnace에 기판을 넣고 700°C에서 질소 분위기에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 열처리가 모두 끝난 후 소자를 꺼내어서 최종적인 가스 센서 소자를 얻었다. 그림 1에 전체적인 실험 과정을 나타내었다. 완성된 가스 센서 소자는 그림 2와 같은 형태이다.

3. 결과 및 고찰

위와 같이 제작된 가스 센서를 그림 3과 같은 측정 장비를 이용하여 기체 반응 특성을 측정하였다. 반도체 식 가스 센서의 저항 변화는 Keysight사의 34970A 데이터 수집 장치를 이용하여 측정하였다. 측정 챔버 내에 heater가 존재하기 때문에 센서 제조 시 heater용 전극은 따로 부착하지 않았다. Fe₂O₃의 감도를 측정하기 위해 챔버에 시편을 넣고 전극을 접촉한 후 원하는 측정 온도로 유지를 시킨 다음 질소를 챔버에 넣어주면서 안정화 될 때까지 기다린다. 이후 질소에 희석된 100 ppm 농도의 NO₂, CO, NH₃를 넣고 저항의 변화를 측정하였다. 가스 센서 측정 장비의 모식도는 그림 4와 같다. 센서의 감도는 질소 분위기에서의 저항을 R_a, 측정 기체에



Fig. 3. Measurement system for gas sensing characteristics.

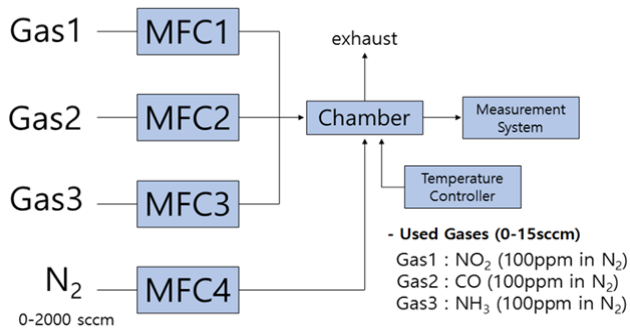


Fig. 4. Chamber in the gas sensor measurement system.

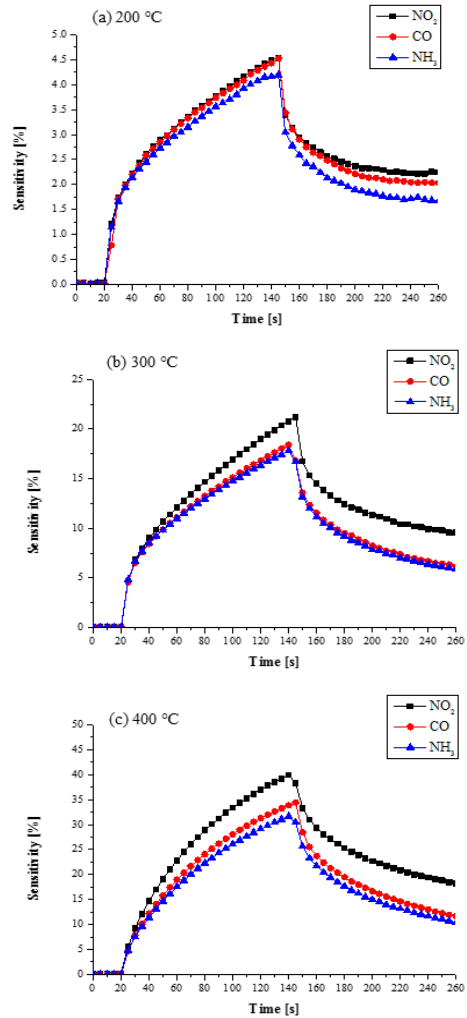


Fig. 5. Selectivity of Pt 3% doped Fe₂O₃ gas sensor at different temperature (a) 200°C, (b) 300°C, and (c) 400°C.

서의 저항을 R_g라고 했을 때 $(R_g - R_a) / R_a \times 100$ [%] 로 정의하여 계산하였다 [14].

그림 5는 측정 온도에 따른 Fe₂O₃ (Pt 3% doped) 가스 센서의 감도 그래프이다. 측정 온도 200°C, 300°C, 400°C에서 NO₂, CO, NH₃ (각각 100 ppm)에 대한 감도를 120초 동안 측정하였다. 200°C에서는 최대 감도가 NO₂의 경우 4.53%, CO의 경우 4.52%, NH₃의 경우 4.19%이다. 300°C에서는 최대 감도가 NO₂의 경우 21.23%, CO의 경우 18.41%, NH₃의 경우 17.82%이다. 마지막으로 400°C에서는 최대 감도가 NO₂의 경우 39.92%, CO의 경우 34.45%, NH₃의 경우 31.65%이다.

그림 6은 Fe₂O₃ (Pt 4% doped) 가스 센서의 감도 그래

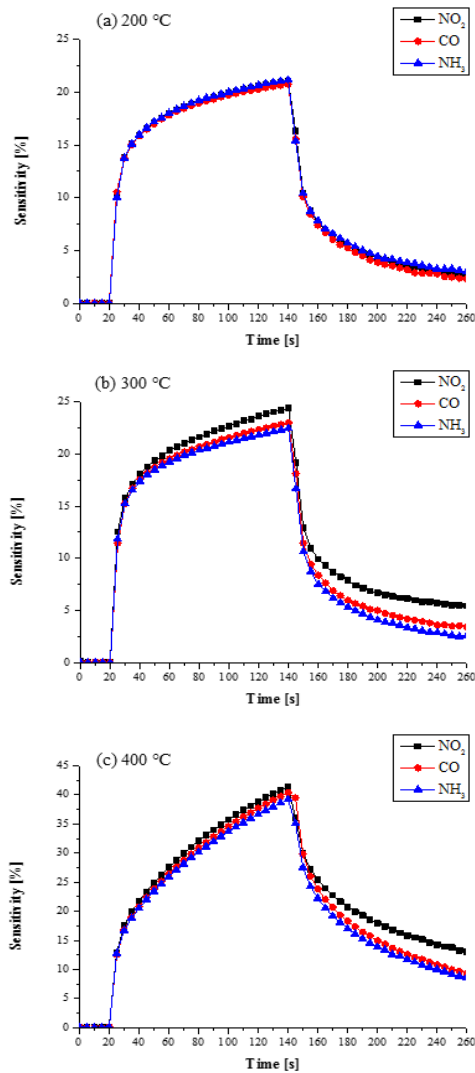
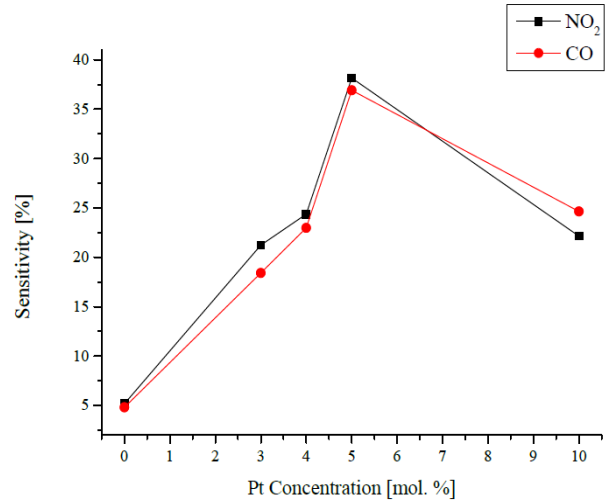


Fig. 6. Selectivity of Pt 4% doped Fe_2O_3 gas sensor at different temperature (a) 200°C, (b) 300°C, and (c) 400°C.

프이다. 200°C에서는 최대 감도가 NO_2 의 경우 21.02%, CO 의 경우 20.74%, NH_3 의 경우 21.14%이다. 300°C에서는 최대 감도가 NO_2 의 경우 24.37%, CO 의 경우 22.98%, NH_3 의 경우 22.42%이다. 마지막으로 400°C에서는 최대 감도가 NO_2 의 경우 41.41%, CO 의 경우 40.4%, NH_3 의 경우 39.22%이다. 그림 5, 6의 결과를 보면 측정 온도가 300°C일 때, NO_2 의 경우 감도가 20% 이상이므로 적절한 감도특성을 보이고, CO , NH_3 와의 감도 차이가 약 2%로, 200°C일 때에 비해서 감도, 선택성이 우수하고 400°C일 때의 선택성과는 큰 차이를 보이지 않으므로 Pt doped Fe_2O_3 가스 센서에 가장 적합



	0%	3%	4%	5%	10%
NO_2	5.17 [%]	21.23 [%]	24.37 [%]	38.16 [%]	22.15 [%]
CO	4.81 [%]	18.41 [%]	22.98 [%]	36.91 [%]	24.65 [%]

Fig. 7. Selectivity of Pt doped Fe_2O_3 gas sensor at different concentration of Platinum (300°C, 100 ppm).

한 측정 온도임을 알 수 있다.

그림 7은 Platinum 농도에 따른 Fe_2O_3 가스 센서의 감도를 나타낸 그래프이다. 앞선 실험에서 최적의 특성을 나타내었던 300°C에서 NO_2 , CO (각각 100 ppm)에 대한 감도를 나타내었다. Pt 농도가 0일 때는 NO_2 , CO 의 감도가 각각 5.17%, 4.81%로 매우 낮음을 알 수가 있다. Pt를 3% doping 시에는 감도가 크게 증가하여 각각 21.23%, 18.41%의 수치를 나타내었다. Pt 4%, 5% doping의 경우 감도 수치가 증가하였으나, NO_2 와 CO 의 감도 차이가 Pt 3% doping에 비해 줄어든 것을 알 수 있다. Pt 10% doping의 경우 감도도 크게 감소하고 선택성 역시 CO 가 NO_2 의 감도보다 높게 나옴으로써 매우 안 좋아진 것을 확인할 수 있다. Pt 농도가 4% 이상 증가하면서부터 선택성이 나빠지는 것은 Pt의 과도한 doping으로 인한 산화물 반도체의 결정 크기의 변화 때문인 것으로 보인다.

Pt doped Fe_2O_3 의 결정 phase를 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. 그림 8은 Fe_2O_3 (Pt 3%)의 XRD pattern이다. XRD 분석은 X'pert Pro (PANalytical)를 사용하였으며, 2θ 는 20°~80°, Scan Time이 40초, Step Size가 0.017°, K_α 값은 1.5406 [Å]인 상태에서 측정되었다. 위의 패턴을 ICSD (inorganic crystal structure

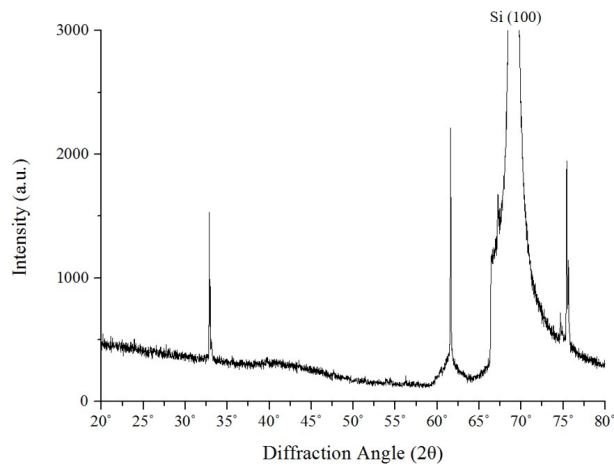


Fig. 8. XRD pattern of Fe₂O₃ (Pt 3%) nanoparticles.

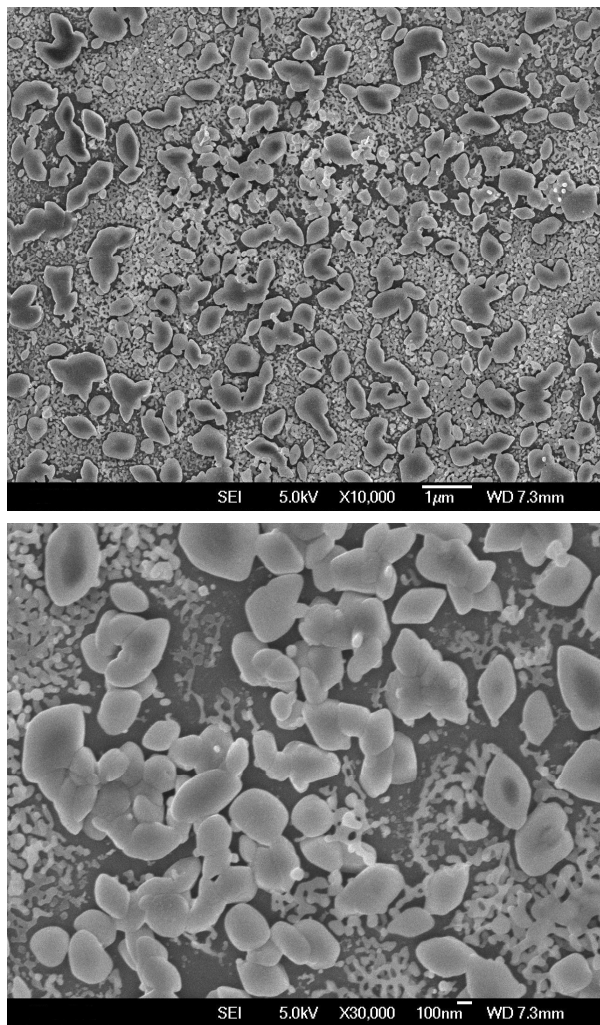


Fig. 9. FE-SEM images of Fe₂O₃ (Pt 3%) nanoparticles.

database)의 데이터들과 비교 분석결과 제작된 센서가 ϵ -phase의 Fe₂O₃ (ICSD코드 : 161785)임을 알 수 있었다.

Sol-Gel 공정으로 형성된 Pt doped Fe₂O₃의 결정 구조를 확인하기 위해, FE-SEM (field emission scanning electron microscopy), XRD (X-Ray diffraction) 두 가지 분석방법을 이용하였다. 그림 9는 Fe₂O₃ (Pt 3%)의 FE-SEM 사진들이다. FE-SEM 분석은 JSM-6700F (JEOL)로 진행되었다. 배율은 각각 10,000배, 30,000배이다. 사진을 보면 타원과 같은 형태의 결정들이 곳곳에 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 결정의 크기는 200~500 nm 정도이다.

4. 결론

본 연구에서는 산화물 반도체 공정으로 주로 이용되는 복잡한 합성 과정을 대신하여 Sol-Gel 공정을 이용한 Fe₂O₃ nanoparticle을 제조하고 이에 촉매 역할을 하는 Pt를 doping하여 센서의 감도 특성을 개선하고자 하였다. 제작된 가스 센서는 가스센서 측정 장비를 이용하여 NO₂, CO, NH₃ 기체에 대한 감지 특성을 분석하였다. 분석을 통하여 Pt 3% doping 시 300°C에서 이산화질소에 대한 감도가 21.23%로 우수한 감지 특성과 기체 선택성을 띄는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 Fe₂O₃가 반도체식 가스 센서 물질의 유망한 후보라는 것을 증명했다.

감사의 글

이 논문은 BK21플러스 IT기반 융합산업 창의인력양성사업단의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] P. A. Gross, T. Larsen, F. Loizeau, T. Jaramillo, D. Spitzer, and B. Pruitt, *Micro Nano Lett.*, **11**, 798 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0364>]
- [2] E. Brauns, E. Morsbach, G. Schnurpfeil, M. Bäumer, and W. Lang, *Sens. Actuators B*, **187**, 420 (2013). [DOI:]

- <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.037>
- [3] Y. F. Sun, S. B. Liu, F. L. Meng, J. Y. Liu, Z. Jin, L. T. Kong, and J. H. Liu, *Sensors*, **12**, 2610 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s120302610>]
- [4] J. Hodgkinson and R. P. Tatam, *Meas. Sci. Technol.*, **24**, 012004 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/1/012004>]
- [5] G. D. Khuspe, R. D. Sakhare, S. T. Navale, M. A. Chougule, Y. D. Kolekar, R. N. Mulik, R. C. Pawar, C. S. Lee, and V. B. Patil, *Ceram. Int.*, **39**, 8673 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.047>]
- [6] J. Nisar, Z. Topalian, A. De Sarkar, L. Österlund, and R. Ahuja, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 8516 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am4018835>]
- [7] S. Öztürk, N. Kılınç, N. Taşaltın, and Z. Z. Öztürk, *Thin Solid Films*, **520**, 932 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.177>]
- [8] H. G. Moon, S. D. Han, M. G. Kang, W. S. Jung, B. J. Kwon, C. K. Kim, T. J. Lee, S. Lee, S. H. Baek, J. S. Kim, H. H. Park, and C. Y. Kang, *Sens. Actuators B*, **229**, 92 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.084>]
- [9] S. G. Leonardi, A. Mirzaei, A. Bonavita, S. Santangelo, P. Frontera, F. Pantò, P. L. Antonucci, and G. Neri, *Nanotechnology*, **27**, 075502 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/7/075502>]
- [10] S. T. Navale, D. K. Bandgar, S. R. Nalage, G. D. Khuspe, M. A. Chougule, Y. D. Kolekar, S. Sen, and V. B. Patil, *Ceram. Int.*, **39**, 6453 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.074>]
- [11] D. Peeters, D. Barreca, G. Carraro, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, and G. Sberveglieri, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 11813 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp5032288>]
- [12] R. L. Vander Wal, G. M. Berger, M. J. Kulis, G. W. Hunter, J. C. Xu, and L. Evans, *Sensors*, **9**, 7866 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s91007866>]
- [13] S. Wang, H. Zhang, Y. Wang, L. Wang, and Z. Gong, *RSC Adv.*, **4**, 369 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3RA44779K>]
- [14] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, and A. Umar, *Nano-Micro Letter*, **7**, 2 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3>]