In₂O₃ 에탄올 가스 센서의 가스 감응 특성에 미치는 첨가물 효과

최동한⁺

Effects of Additives on Gas Sensing Properties of In₂O₃ Ethanol Gas Sensor

Dong-Han Choi⁺

Abstract

The effects of additives on gas sensing properties of In₂O₃ ethanol gas sensor were investigated. Gas sensors were fabricated by the painting method. The In₂O₃-La₂O₃-Pt sensor heat treated 400°C displayed fast response and recovery behavior with a maximum sensitivity to ethanol gas in air at an operating temperature of 300°C.

Keywords: Gas sensors, Oxide semiconductors, In₂O₃, Ethanol gas

1. 서 론

에탄올 가스는 산업계와 우리의 일상생활에서 가장 많이 사용되고 있는 가스 중의 하나이다. 따라서 이를 감지하고 제어할 필요성이 매우 높다. 에탄올 가스 센서의 응용으로는 혈중 알코올 농도를 측정하는 음주운전 단속기(breath tester) 등이 있다. 사람이 내쉬는 숨 속의 에탄올 가스 농도는 음주 운전자의 혈중 에탄올 농도와 관련이 있다고 알려져 있다. 지금까지, 많은 연구자들에 의해 에탄올 가스 감지용 재료로 여러 금속 산화물들을 조사해왔다. 그 동안 SnO₂, ZnO, Bi₂O₃-MoO₃, CdIn₂O₄ 박막과 β-CdSnO₃, BaSnO₃ 세라믹 등이 에탄올 가스에 대해 감도를 나타낸다는 보고가 되어 있다[1-6].

In₂O₃는 그 동안 밴드-갭 에너지E_g가 3.55~3.75 eV인 n형 반도체로 알려져 왔으나[7] cubic의 경우 2.9 eV로 밝혀진 바 있다[8]. 주로 디스플레이용 재료로 사용되어 왔으나 In₂O₃의 O₂, NO₂, CO가스에 대한 감지특성이 발표된 바 있다[9-11]. 또한 에탄올 가스 감지용 재료로도 관심을 끌고 있다[12].

본 연구에서는 In₂O₃에탄올 가스 센서의 가스 감응 특성에 미치는 첨가물의 효과를 알아보기 위해 In₂O₃나노분말을 모 물질

로 하여 La₂O₃와 Pt를 소량 첨가하여 에탄올 가스에 대한 감도와 응답속도를 향상시켜보았다.

2. 실 험

본 연구에서 모 물질로 사용한 In₂O₃나노분말(순도 99.99%, 대정화금)의 결정성을 X선 회절 분석을 통해 조사하였다. Philips사의 'Xpert system'으로 파장이 1.5418 Å인 Cu타겟의 Kα파를 상온에서 브래그 각(Bragg angle) 30도부터 70도까지 스캔하였다.

Fig. 1은 센서의 제조과정을 나타낸 것이다. In₂O₃ 나노분말과 첨가물을 칭량하여 마노 유발(agate mortar)로 섞은 다음, 400°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 이를 다시 마노 유발로 곱게 간 뒤 적당량의 탈 이온 수(deionized water)를 넣어 슬러리로 만들었다. 이를 백금 전극이 형성된 알루미늄 기판 위에 소형 붓으

Fig. 1. Process sequence for the device.

청주대학교 반도체공학과 (Dept. of Semiconductor Engineering, Cheongju University)

298 Daeseongro, Sangdang-gu, Cheongju, Chungbuk, 360-764, Korea

⁺Corresponding author: dhchoi@cju.ac.kr

(Received : May. 26, 2014, Revised : May. 27, 2014, Accepted : May. 28, 2014)

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

Fig. 2. Structure of the device.

Fig. 3. Schematic diagram for the measurement.

로 후막을 형성하였다. 이를 공기 중 95°C 에서 24시간 정도 두어 건조시킨 다음, 각 조건으로 열처리하였다. 백금 전극은 고온 경화용 백금 페이스트를 사용하여 형성하였다.

Fig. 2는 제조된 소자의 외형을 나타낸 것이다. 두께가 0.5 mm, 가로 7 mm 그리고 세로 10 mm인 알루미나 기판 위에 백금전극을 스크린 인쇄하였고 그 위에 가로, 세로, 두께가 각각 4 mm, 4 mm, 50 μm 인 후막을 형성하였다.

제조된 후막의 표면 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하였다. 이때 사용된 기기는 히다찌사의 S-4300모델이었다. 관찰 전 백금 박막을 시료 표면에 코팅한 후 표면을 관찰하였다.

Fig. 3은 센서의 가스 감지 특성 측정 장치도를 나타낸 것이다. 스테인리스 측정 상자 내에 소형 히터를 설치하고 히터 표면에 열전대를 부착하여 히터의 온도를 모니터링했다. 소자에 부하 저항을 직렬로 연결하고 직류 전압을 인가한 뒤 부하 저항 양단의 전압 강하를 디지털 멀티 미터로 측정하였다. 측정 상자의 위쪽에 소형 팬을 달아 주입된 가스가 고루 섞이도록 하였다. 상자 위쪽의 가스 주입구를 통해 소형 주사기로 피검 가스를 일정량 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 모 물질로 사용한 In_2O_3 나노 분말의 결정성을 X선 회절 분석을 통해 조사하였다. 이때 사용된 기기는 Philips사의 'Xpert system'이었다. 파장이 1.5418 Å인 Cu 타겟의 $K\alpha$ 파를 이용하여 상온에서 브래그 각(Bragg angle) 30도부터 70도까지 스캔하였다. Fig. 4는 In_2O_3 나노 분말의 X선 회절 분석 결

Fig. 4. XRD pattern of In_2O_3 powder. Fig. 5. The relationship between La_2O_3 content and the sensitivity to 1000 ppm ethanol in air at an operating temperature of 300°C .

과이다. 격자 상수가 10.116 Å인 JCPDS 06-0416의 큐빅(cubic) 결정(Mn_2O_3 형)임을 알 수가 있었다.

선행연구에서 In_2O_3 후막 소자의 최적 열처리 온도는 400°C 이었다. Fig. 5는 In_2O_3 에 La_2O_3 를 0~4 wt.% 첨가하여 400°C 에서 2시간 동안 열처리한 후막의 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대한 감도를 비교한 것이다. 이때 소자의 동작온도는 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 300°C 로 하였다. 여기서, 가스에 대한 감도는 (1)식과 같이 공기 중에서의 소자 저항 값을 가스를 주입한 후의 소자 저항 값으로 나눈 값으로 정의하였다[13].

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

500 ppm 이하의 저농도에서는 가스의 농도에 따라 감도가 증가하다가 750 ppm 이상의 농도에서는 포화되었다. La_2O_3 를 1.5 wt.% 첨가한 In_2O_3 후막이 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내었으며 이때의 감도는 48이었다. Kapse 등은 In_2O_3 에 In_2O_3 보다 이온 반경이 큰 La_2O_3 를 소량 첨가하여 In_2O_3 의 표면 구조가 안정화되는 것을 보고한 바 있다[14].

Fig. 6. The sensitivity of the sensor heat treated at 400°C to ethanol gas in air as a function of gas concentration at an operating temperature of 300°C.

Fig. 6은 La_2O_3 를 1.5 wt.% 첨가한 In_2O_3 후막을 에탄올 가스에 대해 최대 감도를 나타내는 열처리 온도인 400°C에서 2시간 동안 열처리한 후, 최적 동작온도인 300°C에서 에탄올 가스의 농도에 따른 감도를 나타낸 것이다. 500 ppm 이하의 저농도에서는 가스의 농도에 따라 감도가 증가하지만 750 ppm 이상의 농도에서는 감도가 포화되었다. 소자의 동작온도인 300°C에서 에탄올은 다음 (2)식과 같이 In_2O_3 표면 흡착 산소 $\text{O}_{(ad)}^{2-}$ 와 반응하여 In_2O_3 표면에 음으로 이온화된 아세트알데히드기 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^-_{(ad)}$ 로 화학 흡착(chemisorption)을 한다.

이 아세트알데히드기 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^-_{(ad)}$ 는 (3)식과 같이 변환하는 과정에서 In_2O_3 의 전도대로 $\text{O}_{(ad)}^{2-}$ 자신이 포획하고 있던 전자를 되돌려준다. 그 결과, In_2O_3 후막의 저항이 낮아진다. 이것이 In_2O_3 의 에탄올 가스 감지 기구이다.

In_2O_3 에 La_2O_3 를 소량 첨가하면 입자의 크기가 줄고 소자의 저항이 커졌다. La_2O_3 를 1.5 wt.% 첨가한 In_2O_3 후막의 경우 소자의 동작온도에서의 저항이 2오더 정도 커졌다. SnO_2 에 La_2O_3 를 소량 첨가한 Shi 등의 결과와 마찬가지로 La_2O_3 첨가시 In_2O_3 후막 표면의 산성 자리(acid site)가 줄어든다[15]. 그 결과 (4)식과 같은 에탄올의 탈수반응(dehydration process) 보다 (5)식과 같은 탈 수소반응(dehydrogenation process)이 더욱 많아지게 된다[16,17].

Fig. 7. Temperature-dependent resistance in air of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ (1.5 wt.%) thick film heat treated at 400°C.

In_2O_3 와 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 사이의 반응 결과 생겨난 CH_3COH 와 C_2H_4 는 In_2O_3 표면의 흡착 산소 O 와 반응해 다음 (6), (7)식과 같이 CO_2 와 H_2O 로 추가 산화된다.

따라서, La_2O_3 첨가로 인해 에탄올 분자들이 CH_3CHO 로 변환되는 비율이 늘어난 것이다. In_2O_3 는 C_2H_4 보다는 CH_3CHO 에 더 높은 감도를 가지므로 La_2O_3 를 첨가하지 않은 순수한 In_2O_3 소자에 비해 더 많은 전자를 In_2O_3 에 되돌려 주게 되므로 소자의 저항이 더욱 더 낮아지게 된다. 그 결과, 에탄올에 대한 감도가 증진되는 것이다. 공기 중 1000 ppm의 부탄 가스에 대한 감도는 30이었으며 메탄에 대해서는 감도를 나타내지 않아 에탄올 가스에 대한 선택성이 우수함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 In_2O_3 에 La_2O_3 를 1.5 wt.% 첨가하여 400°C에서 2시간 동안 열처리한 In_2O_3 후막소자의 온도 대 저항특성을 나타낸 것이다. 순수한 In_2O_3 후막에 비해 2오더 정도 저항이 커졌다[18]. 150°C에서 200°C 사이의 온도에서는 저항의 변화가 거의 없으나 200°C 이상의 온도에서는 반도체 특성인 부성저항특성을 나타내었다.

Fig. 8은 In_2O_3 에 La_2O_3 를 1.5 wt.%, Pt를 5 wt.% 첨가하여 400°C에서 2시간동안 열처리한 후막의 응답특성을 나타낸 것이다. 이때 소자의 동작온도는 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 300°C로 하였고 주입된 에탄올 가스의 농도는 1000 ppm이었다. 가스 주입과 동시에 부하저항 양단의 전압강하가 급증하였으며 상승시간 1분, 가스 배기 직후 부하저항 양단의 전압강하가 급감하나 점차 변화속도가 느려져 하강시간은 12분으로 나타나 순수한 In_2O_3 후막에 비해 Pt의 첨가로 응답속도가 향상되었다[18]. 여기서 상승시간은 최종 값의 90%에 도달하는 시간으로, 하강시간은 초기 값의 10%에 도달하는 시간으로 정의하였다. 귀금속 촉매로 첨가된 Pt는 300°C의 소자 동작온도에서 In_2O_3 표면

Fig. 8. The response transients of sensor elements to switching on and off the 1000 ppm ethanol in air at an operating temperature of 300°C.

Fig. 10. FE-SEM image of the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ (1.5 wt.%) film heat treated at 400°C for 2 hrs.

Fig. 9. FE-SEM image of the pure In_2O_3 film heat treated at 400°C for 2 hrs.

Fig. 11. FE-SEM image of the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ (1.5 wt.%) / Pt (5 wt.%) film heat treated at 400°C for 2 hrs.

에 PtO 로 존재하며, PtO 는 에탄올 가스에 대한 반응성이 In_2O_3 보다도 더 크다. 따라서 에탄올 가스가 존재하면 PtO 가 에탄올 가스와 먼저 반응을 한 다음(에탄올 가스가 산화하면서 PtO 를 Pt 로 환원시키면서 Pt 가 PtO 로 산화하면서 포획했던 전자를 In_2O_3 의 전도대로 되돌려 준다), 옆으로 스페일-오버(spill-over)해주므로, In_2O_3 와 에탄올 가스 사이의 반응을 촉진시키는 역할을 한다. 그 결과, 가스에 대한 응답특성이 증진된다[19,20]. In_2O_3 반도체 가스 센서에 Pt 같은 귀금속을 첨가하면 가스에 대한 응답특성이 증진되는데 이를 화학적인 작용과 전자적 작용으로 설명하고 있다. 이 경우에는 그 중에서도 전자적 측면이 주된 것으로 보고 되어 있다. 상승시간 1분에 비해 하강시간이 12분으로 긴 것은 In_2O_3 와 에탄올 사이의 반응 결과로 생긴 H_2O 와 CO_2 이 In_2O_3 표면에 흡착하여 산소와의 반응을 방해하기 때문이다. Solis 등은 소자의 동작온도를 순간적으로 올림으로써 이들의 탈착을 촉진하여 하강시간을 줄인 바 있다[21].

Fig. 9는 In_2O_3 후막을 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를

나타내는 열처리 온도인 400°C에서 2시간 동안 열처리한 다음 후막의 표면 형상을 FE-SEM으로 관찰한 것이다. 이때 배율은 2만 배였으며, 가속전압은 5 kV이었다. 이때 사용된 기기는 히다찌사의 S-4300모델이었다. 입자의 최소 크기는 수 nm이었으며 평균이 70 nm인 큐빅(cubic) 형상임을 알 수가 있다.

Fig. 10은 동일한 조건으로 제조하고 분석한 La_2O_3 를 1.5 wt.% 첨가한 In_2O_3 후막의 표면 형상이다. La_2O_3 첨가로 입자의 크기가 작아짐을 알 수가 있다.

Fig. 11은 동일한 조건으로 제조하고 분석한 La_2O_3 를 1.5 wt.%, Pt 를 5 wt.% 첨가한 In_2O_3 후막의 표면 형상이다. La_2O_3 와 Pt 의 첨가로 입자의 크기가 작아짐을 알 수가 있다.

La_2O_3 를 1.5 wt.%, Pt 를 5 wt.% 첨가하여 400°C에서 2시간 동안 열처리한 In_2O_3 후막의 장기 안정도 특성을 조사해보았다. 10일 간격으로 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대한 동작온도 300°C에서의 감도를 조사해 본 결과 감도 변화가 없어 장기 안정도특성이 매우 우수함을 알 수가 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 In_2O_3 를 모물질로 하고 La_2O_3 와 Pt를 미량 첨가하여 후막형 에탄올 가스 센서를 페인팅법에 의해 제조하고 전기적 특성 및 에탄올 가스에 대한 감지특성을 조사하였다. 그 결과, In_2O_3 에 La_2O_3 와 Pt를 각각 1.5 wt.%, 5 wt.% 첨가함으로써 에탄올 가스에 대한 감도 및 응답속도를 개선할 수가 있었다. 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 동작온도인 300°C 에서 La_2O_3 를 1.5 wt.% 첨가한 In_2O_3 후막은 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대해 48의 최대 감도를 나타내었으며 Pt를 5 wt.% 첨가함으로써 에탄올 가스에 대한 응답속도를 개선할 수 있었다. 이를 염기성 산화물인 La_2O_3 의 첨가로 인해 In_2O_3 후막 표면의 산성 자리(acidic site)가 줄고 In_2O_3 표면에서의 에탄올의 탈 수소 반응이 증가됨에 따라 에탄올 가스 분자들이 CH_3CHO 로 변환되는 양이 늘었기 때문으로 설명하였다.

또한 In_2O_3 에 Pt를 첨가함으로써 에탄올 가스에 대한 응답속도가 크게 개선되었는데 이를 첨가된 Pt의 스펠-오버(spill-over) 효과 때문으로 설명하였다.

본 연구에서 제조된 에탄올 가스센서는 1000 ppm의 에탄올 가스에 대해 48의 높은 감도를 나타내어 breath analyzer로 응용이 가능함을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] L. Promsong, and M. Sriyudthsak, "Thin tin-oxide film alcohol-gas sensor", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B24-25, pp. 504-506, 1995.
- [2] B. B. Rao, "Zinc oxide ceramic semiconductor gas sensor for ethanol vapour", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 64, pp. 62-65, 2000.
- [3] N. Hykaway, W. M. Sears, R. F. Frindt, and S. R. Morrison, "The gas-sensing properties of bismuth molybdate evaporated films", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 15, No. 2, pp. 105-118, 1998.
- [4] Y. F. Dong, W. L. Wang, and K. J. Liao, "Ethanol-sensing characteristics of pure and Pt-activated CdIn_2O_4 films prepared by r.f. reactive sputtering", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B67, pp. 254-257, 2000.
- [5] T. Zhang, Y. Shen, and R. Zhang, "Ilmenite structure-type $\beta\text{-CdSnO}_2$ used as an ethanol sensing material", *Materials Letters*, Vol. 23, No. 1-3, pp. 69-71, 1995.
- [6] S. Tao, F. Gao, X. Liu, and O. T. Sorensen, "Ethanol-sensing characteristics of barium stannate prepared by chemical precipitation", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B71, pp. 223-227, 2000.
- [7] K. Chopra, S. Major, and D. Pandya, "Transparent conductors-a status review", *Thin Solid Films*, Vol. 102, pp. 1-46, 1983.
- [8] P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, C. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, and C. F. McConville, "Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 ", *Physical Review B*, Vol. 79, p. 205211, 2009.
- [9] G. Faglia, B. Allieri, E. Comini, L. E. Depero, L. Sangletti, and G. Sberveglieri, "Electrical and structural properties of RGTO- In_2O_3 sensors for ozone detection", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B57, pp. 188-191, 1999.
- [10] H. Steffes, C. Imawan, F. Solzbacher, and E. Obermeier, "Fabrication parameters and NO_2 sensitivity of reactively RF-sputtered In_2O_3 thin films", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B68, pp. 249-253, 2000.
- [11] T. V. Belusheva, E. A. Kazachkov, and E. E. Gutman, "Gas sensing properties of In_2O_3 and Au-doped In_2O_3 films for detecting carbon monoxide in air", *J. Anal. Chem.*, Vol. 56, No. 7, pp. 676-678, 2001.
- [12] E. Li, Z. X. Cheng, J. Q. Xu, Q. Y. Pan, W. J. Yu, Y. and L. Chu, "Indium oxide with novel morphology: Synthesis and application in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gas sensing", *Crystal Growth and Design*, Vol. 9, pp. 2146-2151, 2009.
- [13] A. D'Amico and C. Di Natale, "A contribution on some basic definitions of sensors properties", *IEEE Sens., J.*, Vol. 1, pp. 183-190, 2001.
- [14] V. D. Kapse, S. A. Ghosh, F. C. Raghuvanshi, and S. D. Kapse, "Enhanced H_2S sensing characteristics of La-doped In_2O_3 : Effect of Pd sensitization", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B137, No. 2, pp. 681-686, 2009.
- [15] S. Shi, Y. Liu, Y. Chen, J. Zhang, Y. Wang, and T. Wang, "Ultrahigh ethanol response of SnO_2 nanorods at low working temperature arising from La_2O_3 loading", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B140, pp. 426-431, 2009.
- [16] H. Idriss and E. G. Seebauer, "Reactions of ethanol over metal oxides", *J. Mol. Catal. A*, Vol. 152, pp. 201-212, 2000.
- [17] V. Kovalenko, A. Zhukova, M. Rumyantseva, A. Gaskov, V. Yuschenko, I. Ivanova, and T. Pagnier, "Surface chemistry of nanocrystalline SnO_2 : Effect of thermal treatment and additives", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B126, pp. 52-55, 2007.
- [18] D. H. Choi, "High sensitivity ethanol gas sensors", *J. Sensor Sci. & Tech.*, Vol. 16, No. 5, pp. 355-360, 2007.
- [19] M. S. Berberich, J. G. Zheng, U. Weimar, W. Gopel, N. Barsan, E. Pentia, and T. Tomescu, "The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B31, pp. 71-75, 1996.
- [20] M. Penza, C. Martucci, and G. Cassano, " NO_x gas sensing characteristics of WO_3 thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B50, pp. 52-59, 1998.
- [21] J. L. Solis, S. Saukko, L. B. Kish, C. G. Granqvist, and V. Lantto, "Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H_2S at room temperature" *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. B77, pp. 316-321, 2001.