

LaCoO₃ 후막 소자의 가스 감지 특성

신정호* 장재영 김준곤 김태중 박기철 김정규
경상대학교 전자재료공학과

Sensing characteristics of LaCoO₃ thick-films for gases

Jeong-Ho Shin* Jae-Young Jang Jun-Gon Kim Tae-Jung Kim
Ki-Chul Park Jeong-Gyoo Kim
Dept. of Electronic Materials Eng., Gyeongsang national University

Abstract LaCoO₃ thick-film sensors were fabricated on alumina substrate by screen printing method. The sensitivity for gases was investigated by varying the heat treatment temperature of the films. X-Ray Diffractions and SEM photographs were used to examine their structural properties. The sensitivity of LaCoO₃ thick-film for CO gas was much better than for C₄H₁₀, NH₃ and NO gases. The best condition of heat treatment was 800°C and the optimal operating temperature of LaCoO₃ thick-film for the highest sensitivity was 150°C. Sensitivities of the LaCoO₃ thick-film at 500ppm and 1000ppm for CO gas were 72% and 95%, respectively.

후에 각각 공기 중에서 800°C, 1000°C, 1200°C에서 1시간 동안 열처리 한 뒤 자연냉각 시켰다. 그림 1은 후막형 소자의 제조과정을 그림 2는 스크린 프린팅으로 제조된 소자를 보여준다. 이 소자는 22mm×20mm 알루미늄 기판위에 후막을 인쇄한 뒤 전극 간격을 2mm으로 하여 RF magnetron sputter를 이용하여 Ag 박막 전극을 증착하였다. Ag 박막 전극을 증착한 후 ohmic contact과 저항의 안정화를 고려해서 공기중 600°C에서 (3°C/min 상승률) 1시간 동안 어닐링(annealing)을 한 다음 진공 상태가 가능하도록 만든 밀폐된 공간내에 설치한 히터(heater) 위에 소자를 올려놓은 뒤 PIC 온도 조절기(한영제품)를 사용하여 온도를 변화시키며 소자 양단의 동작 온도에 대한 저항을 측정하여 감도를 산정하였다. 이때 저항 측정은 electro meter(Keithley 617)를 이용하였으며 피 측정 가스는 CO, C₄H₁₀, NH₃와 NO 이다.

1. 서론

가스 센서는 금속재료, 무기재료, 유기재료 등 여러 재료 등을 사용해서 제작되지만, 단일 성분의 재료로 제작된 것은 적고 그 대부분은 제2, 제3성분을 혼합해서 제작되고 있으며 각 성분의 상호 작용에 의해 센스의 특성이 우수해 지는 것으로 알려져 있다. 전기적 기능 및 화학적 기능을 가진 세라믹 중, 반도체, 이온 도전체(고체 전해질) 및 다공체의 성질을 가진 세라믹스가 주로 가스 센서에 사용되고 있으며 이 중 반도체의 성질을 이용한 가스 센서는 반도체 가스 센서라고 한다^[1]. 반도체식 가스 센서는 반도체 표면에 가스가 흡·탈착하는 과정에서 일어나는 전기 전도도의 변화를 이용한 것인데 이중에서 후막형 소자는 경제적이고 소형화가 가능하며 제조가 간편하고 가스에 대한 감도 및 특성이 안정하여 집적회로에 적용할 수 있어 실용화가 기대되는 소자이다. 본 연구는 새로운 가스 센서 재료로서의 가능성을 보기 위해 후막 제조 공정을 이용하여 아직 국내에서는 연구 활동이 미흡한 perovskite 구조를 가진 p-형 금속 산화물 반도체 가스 센서의 연구로 La₂O₃와 Co₃O₄로 이루어진 반도체식 후막 소자를 제작하여 먼저 가스 센서로서의 감지 특성으로 환원성 가스와 또한 산화성 가스에 대한 반응을 조사하였으며 후막의 전기적 특성 및 구조적 특성에 대해 살펴보았다.

2. 실험 과정

2-1. 소자 제조

먼저 LaCoO₃ 분말을 얻기 위해서 La₂O₃와 Co₃O₄를 각각 1 : 1 몰 비로 칭량을 한 뒤 이를 powder, ball, methanol 이 체적비 1 : 1 : 1.5 가 되도록 해서 ball mill 작업을 24시간 동안 하였다. 이 작업을 마친 뒤 110°C의 건조기 안에서 24시간 동안 건조를 한 뒤 미세하게 뿜아서 10wt% poly vinyl alcohol 용액을 섞은 뒤 slurry를 만들어 알루미늄 기판위에 스크린 프린팅법으로 후막 소자를 형성시켰다. 이때 사용한 스크린은 200mesh였다. 이것을 실온에서 24시간 동안 건조시킨

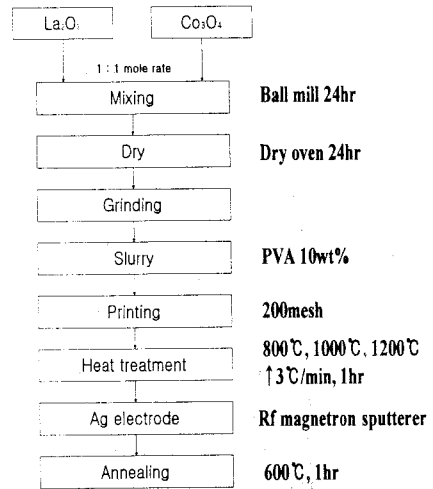


Fig. 1 The fabrication process of LaCoO₃ thick film.

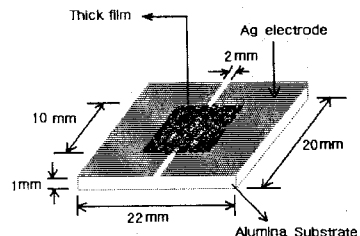


Fig. 2 The schematic view of the fabricated thick film sensor.

2-2. 소자의 구조적 특성

La₂O₃와 Co₃O₄를 1 : 1 몰 비로 섞어 얻은 제조된 LaCoO₃ 후막 소자의 결정 형태와 하소(calcination)온도에 따른 결정성을 보기 위해서 열처리별 X-ray 회절 분석을 하였다. 이 실험은 rad : Cu Kal , filter : quartz으로 행해졌으며 2θ값의 범위는 20° - 80°으로 두었다. XRD 측정결과를 토대로 LaCoO₃의 상(phase)이 형성되었는지를 보기 위해 JCPDS의 data와 비교해 보았는데 그 구조와 거의 흡사함을 알 수가 있었고 재료의 분말이 주 방향이 (110) 면을 가지는 구조임을 알 수 있었다. 그림 3은 LaCoO₃ 후막의 하소온도별 XRD 분석을 보여준다. 그림에서와 같이 하소 온도가 높아질수록 XRD의 peak가 증가하는 것으로 보아 LaCoO₃ 분말의 입자들이 결정성이 좋아지고 그 크기가 증가하고 있음을 Scherrer 방정식으로 예상할 수 있는데 열처리 온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하고 있음을 보여준다.

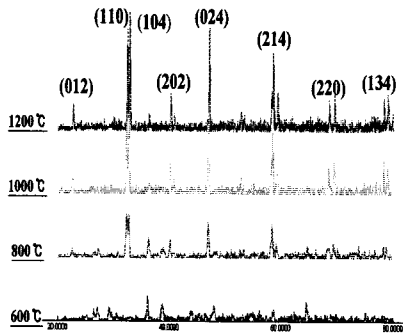


Fig. 3 XRD patterns of LaCoO₃ powders for various calcination temperatures.

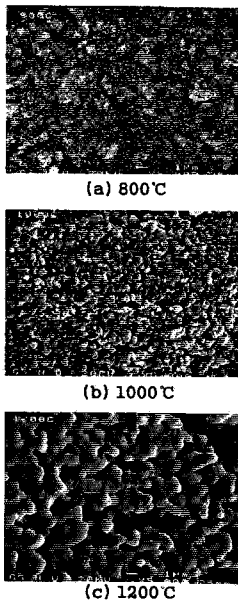


Fig. 4 SEM micrographs of LaCoO₃ thick-films with different heat treatments.

2-3. 소자의 전기적 특성

그림 5는 LaCoO₃ 후막의 하소온도별 온도에 따른 저항 곡선을 나타낸 것이다. 반도체내의 에너지 밀도는 온도에 민감하다. 특히, 고온영역에서는 열에너지에 의한 열적 생성캐리어가 도전 특성의 주된 요인이 되므로 대부분의 반도체는 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 특성을 갖는다. 본 LaCoO₃ 후막 소자도 마찬가지로 온도-저항곡선이 NTC(negative temp. coefficient)특성으로 나타남을 알 수 있다. 1000°C에서 열처리한 소자가 800°C에서 열처리한 소자보다 저항이 작는데 그 이유는 열처리 온도를 올리면 입자의 크기가 커지게 되어 단위 면적당 입자 사이의 경계면이 줄어들어 전위 장벽이 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 열처리 온도를 1200°C로 더 올리면 1000°C에서 열처리한 경우에 비해 저항이 증가하는데 이는 SEM 사진에서 알 수 있듯이 입자 사이의 공극이 많아져 전기 전도에 덜 기여하기 때문으로 생각된다.

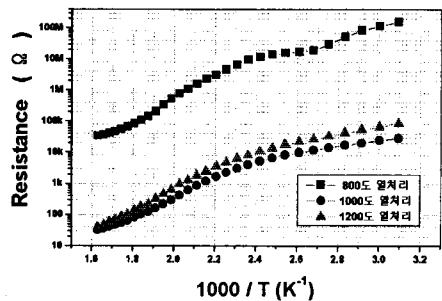


Fig. 5 Dependence of the resistance of LaCoO₃ films to the temperature.

2-4. 가스 감지 특성

그림 6에서 그림 9는 열처리별 각 가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 감도(S)는 가스 주입시의 저항(R_{gas})에서 공기중 저항의 차(R_{air})에 대한 공기중의 저항의 비(R_{air})를 백분율(%)로 나타내었다. 즉,

$$S = (R_{gas} - R_{air}) / R_{air} \times 100 (\%) \text{ 이다.}$$

피 측정 가스의 농도는 각각 NO가 4.5ppm이고 NH₃는 1500ppm, CO, C₄H₁₀은 5000ppm으로 하였다. 실험에서 800°C에서 열처리한 소자가 1000°C 이상에서 열처리한 소자보다 감도가 우수하였는데 이는 입자의 크기가 미세해서 보다 큰 비표면적으로 후막과 가스의 흡·탈착 과정에서의 전자의 수수가 활발히 이루어지기 때문인 것으로 판단된다. 각 가스에 대한 감도는 NO 가스에 대해서는 70%의 감도를 보였으며 NH₃ 가스는 55%, C₄H₁₀에 대해서는 24%, 그리고 CO 가스에 대해서는 25%의 높은 감도를 보였다. 최적 동작 온도는 150°C로 습도 및 기타 유기물로부터 막의 특성 변화를 막기 위한 온도인 100°C와 근접해서 기존의 300°C 이상의 높은 온도에서 동작하는 재료와 비교해 볼 때 보다 낮은 온도이며 상용화 단계에서 제조의 용이함과 저 전력 소비가 예상된다. 그림 10은 각 가스별 감도에 대한 농도의존성을 나타낸 것이다. 이는 800°C에서 열처리한 소자를 몇 차례의 반복 실험으로 인한 소자의 안정화를 이룬 다음에 측정된 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 CO 가스에 대한 감도가 탁월함을 알 수 있고 NH₃ 가스에 대한 감도는 미약하고 C₄H₁₀과 NO 가스에 대한 감도는 농도와 관계없이 감도가 거의 없어 CO 가스에 대한 선택성이 우수함을 알 수 있다.

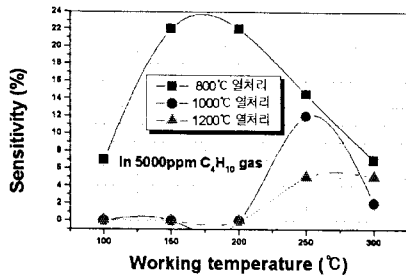


Fig. 6. Sensitivities of LaCoO₃ thick films for C₄H₁₀ with different heat treatment.

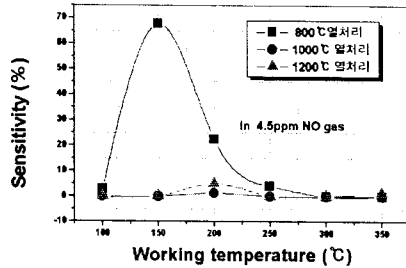


Fig. 7. Sensitivities of LaCoO₃ thick films for NO with different heat treatment.

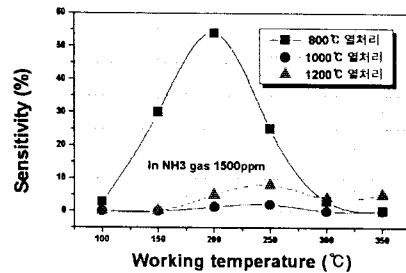


Fig. 8. Sensitivities of LaCoO₃ thick films for NH₃ with different heat treatment.

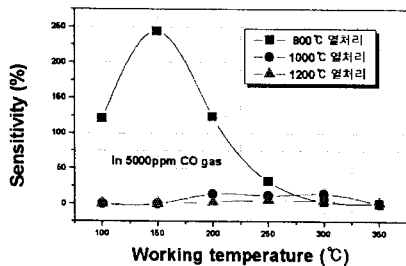


Fig. 9. Sensitivities of LaCoO₃ thick films for CO with different heat treatment.

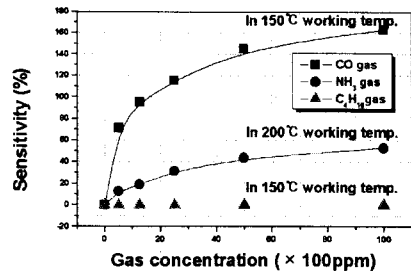


Fig. 10 Sensitivities of LaCoO₃ thick films vs. the gas concentration.

3. 결론

새로운 가스 센서 재료에 대한 연구로 전형적인 스크린 프린팅법으로 LaCoO₃ 후막 소자를 제조해서 여러 가스에 대한 감지 특성을 보았다. 하소 온도가 증가할수록 입자들의 크기가 증가하였는데 이는 XRD와 SEM 사진으로 확인을 하였다. 피 측정 가스는 CO, NO, NH₃ 그리고 C₄H₁₀으로 하였다. 가스에 대한 감도는 측정시 대부분 가스에 대해 반응을 하였는데 특히 CO 가스에 대한 감도는 동작 온도 150°C, 5000ppm에서 250%으로 탁월함을 알 수 있었다. 수 차례의 반복 실험으로 인한 소자를 안정화시킨 후에는 NO와 C₄H₁₀에 대한 감도는 거의 없었으며 NH₃에 대해서는 미약하였고 CO 가스에 대해서는 여전히 높은 150%의 감도를 보여 선택성이 우수한 것으로 나타났다. 또한 CO 가스 500ppm에서 72%의 감도를 나타내어 저 농도의 CO 가스 검출이 가능하리라 예상된다. 더욱더 낮은 농도에서의 가스 검출을 위해서 귀금속 촉매제와 비유기물 바인더 첨가에 대한 연구와 더 나아가 마이크로 히터 부착시 그 특성에 대한 연구도 병행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단의 핵심 전문 연구, 연구 번호 981-0908-030-2의 지원에 의한 것임.

[참고 문헌]

- [1]. 가스 센서와 그 응용 (김영해 저), pp. 53-62.
- [2]. L.N. Yannopoulos, "A p-type semiconductor thick-film gas sensor.", *Sensors and Actuators*, 12 (1987), pp. 263-273.
- [3]. G. Martinelli, M.C. Carotta, "Thick-film gas sensors.", *Sensors and Actuators*, B 23 (1995), pp. 157-161.
- [4]. Tsuyoshi Arakawa, Hiroshi Kurachi, Jiro Shiokawa, "Physicochemical properties of rare earth perovskite oxides used as gas sensor material.", *Journal of Materials Science* 20 (1985), pp. 1207-1210.
- [5]. Jerzy P. Lukaszewicz, "Diode-type humidity sensor using perovskite-type oxides operable at room temp.", *Sensors and Actuators*, B 4 (1991) pp. 227-232.
- [6]. Jerzy P. Lukaszewicz, Norio Miura and Nobora Yamazoe, "Application of provskite-type oxides to the sensing electrode of LaF₃-based oxygen sensor workable at room temperature.", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol 28, NO 4, April, 1989, pp. 711-713.
- [7]. N. Jayadev Dayan, S.R. Sainkar, R.N. Karekar, R.C. Aiyer, "Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensor.", *Thin Solid Films* 325(1998) 254-258.
- [8]. D.S. Vlachos, P.D. Skafidas, J.N. Avaritsiotis, "The effect of humidity on tin-oxide gas sensors in the presence of reducing and combustible gases.", *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 491-494.