

수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용한 후막 가스센서의 가스감지 특성

김광희¹ · 김정규² · 박기철^{3,+}

The Gas Sensing Properties of Thick Film Gas Sensor Using Co_3O_4 Powder Prepared by Hydrothermal Reaction Method

Kwang Hee Kim¹, Jeong Gyoo Kim², and Ki Cheol Park^{3,+}

Abstract

Co_3O_4 thick film gas sensor using the powder prepared by hydrothermal reaction method(HRM) was fabricated. For comparison study, we also prepared the sensor using commercial Co_3O_4 powder under the same fabrication conditions. Sensitivity, time response, and selectivity of them to variable gases such as iso- C_4H_{10} , CO, NH_3 , and CH_4 were investigated. The sensor from the powder prepared by HRM showed higher sensitivity to every gas than those from commercial powder. For iso- C_4H_{10} gas, the sensitivities of both sensor to 100 ppm are 160 % and 40 %, respectively. Time response and selectivity of the sensor using the powder prepared by HRM were better than those of the sensor using commercial powder.

Keywords : Co_3O_4 , Hydrothermal Reaction Method, Gas Sensor, Nano Size, Thick Films

1. 서론

최근 환경문제가 현대사회의 화두로 등장하면서 환경을 위협하는 유독가스와 폭발성 가스에 대한 감지와 제어가 중요하게 되었다. 이들 가스의 감지에는 금속산화물 반도체 재료들이 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[1, 2].

금속산화물 반도체 가스센서의 가스감지는 가스가 금속산화물 표면에 흡착되어 금속산화물과 전자를 주고 받는 화학적 반응에 의한 저항변화에 기인한다. 센서의 감도와 선택성에 영향을 미치는 주요 인자들로 입자의 크기, 비표면적, 불순물의 첨가, 표면 형상의 변화 등을 들 수 있다[3]. 대표적인 금속산화물 반도체로는 SnO_2 , ZnO, In_2O_3 등을 들 수 있다[4-6]. Co_3O_4 도 금속산화물 반도체중의 하나이며, CO가스와 iso- C_4H_{10} 가스에 대한 연구가 보고되어 있다. 최순돈 등[7]은 침전법으로 제조한 분말로 후막형 가스감지 센서를 제조하여 저온동작에서의 iso- C_4H_{10} 가스에 대한 감지특성을 보고한 바 있다. 김정규 등[8]은 상용화된 분말을 사용하여 후막형 가스감지소자를 제작하여 CO가스에 대한 감도를 높이기 위한 첨가제에 대하여 연구하였다.

이와 함께 J. Park 등[9]은 solvothermal 합성법에 의해 제조된 분말로 제조한 가스감지센서가 상용화된 분말로 만든 가스감지센서에 비해 우수한 감도특성을 보임을 보고한 바 있다. 이 연구에서 J. Park 등은 제조된 분말의 비표면적이 상용화된 분말에 비해 훨씬 큰 것으로 보고하고 있다.

본 연구에서는 나노분말 제조법중의 하나인 수열합성법에 의해 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제조가 용이하고 응용성도 뛰어난 스크린프린팅 법[10,11]으로 후막형 가스센서를 제작하였다. 이와 함께 상용화된 Co_3O_4 분말(Aldrich Co.) 로 제작된 후막형 센서와 iso- C_4H_{10} , CO, NH_3 , CH_4 가스 분위기에서 가스 감지 특성을 측정하고 비교하였다. 은전극을 후막으로 증착한 후 열처리하여 가스 농도에 따라 가스감지 특성을 자체 제작한 측정장치를 이용하여 감도, 시간 응답특성, 선택성을 구하여 상용화된 Co_3O_4 분말로 같은 조건에서 제조된 후막센서와 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 Co_3O_4 후막 가스센서 제조

수열합성법의 공정에 따라 제조된 Co_3O_4 분말을 Fig. 1과 같이 알루미늄 기판 위에 스크린 프린팅법으로 막을 형성시켰다. 이것을 실온에서 6시간동안 자연건조 하였다. 사용된 알루미늄 기판의 두

¹경상대학교 공과대학 반도체공학과 (Department of SE, GNU)

²경상대학교 공학연구원 (ERI GNU)

경상대학교 공과대학 반도체공학과 (Department of SE, GNU)

³경상대학교 공학연구원 (ERI GNU)

경상대학교 공과대학 반도체공학과 (Department of SE, GNU)

+ Corresponding author: tfpkcc@gnu.ac.kr

(Received: Sep. 28, 2011, Accepted : Nov. 01, 2011)

계는 0.5 mm이고, 크기는 11 mm x 12.5 mm 이며, 인쇄된 후막의 크기는 3.84 mm x 3.84 mm 이다. 150 mesh 스크린을 사용하여 프린팅 된 감지막의 두께는 약 5 μm이다. 건조된 시편은 공기 중 500 °C에서 2시간 열처리 하였으며 온도 상승률은 4.16 °C/min 이다. 그 후 자연냉각방식으로 냉각하였다.

열처리된 후막은 다시 패러렐 형태의 은 전극을 스크린 프린팅한 후 300 °C에서 30분 동안 열처리하여 센서를 제작하였으며, 이에 대한 자세한 공정은 미리 보고한 바 있다[12].

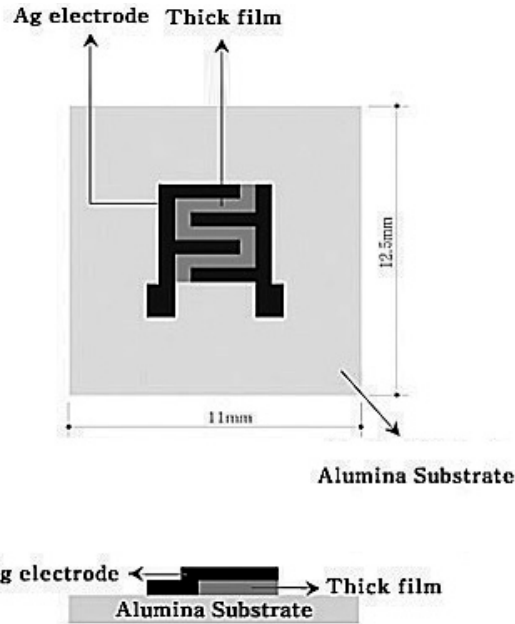


Fig. 1. Schematic diagram of Co₃O₄ thick film gas sensor.

2.2 가스 감지막 특성 측정

Fig. 2는 자체 제작한 가스감지 특성을 측정하기 위한 시스템의 개략도이다. 측정박스내에 챔버, 실린더, 가스 감지막 홀더, 배기튜브, 전원선 및 신호선이 설치되어 있다. 챔버는 배기튜브와 진공펌프를 이용하여 강제배기되고 시편은 챔버내를 들어가고 나오는 실린더의 끝에 있는 시편홀더에 장착되며 일단 챔버 내로 들어가면 외부와는 완전히 차단된다. 챔버 내에 가스가 주입되고 stirring시켜 평형상태가 되면 실린더 끝에 있는 시편홀더에 장착된 시편이 챔버 내로 들어가게 된다. 실린더가 챔버에 들어가는 속도는 수십 msec 정도로 측정하고자 하는 응답시간에 비해 무시할 수 있을 만큼 작다. 실린더에 장착된 시편이 챔버에 들어가고 나오는 것으로부터 가스감지 센서의 응답특성을 얻었다. 신호선과 전원선은 계측기와 전원에 연결된다. 이 계측기(KEITHLEY 617 programmable electrometer)는 컴퓨터와 인터페이스 되어 계측기가 읽은 데이터를 컴퓨터로 보내어 시간에 따른 저항변화와 온도에 따른 저항변화를 모니터에 실시간 그래프로 표시되도록 하였다.

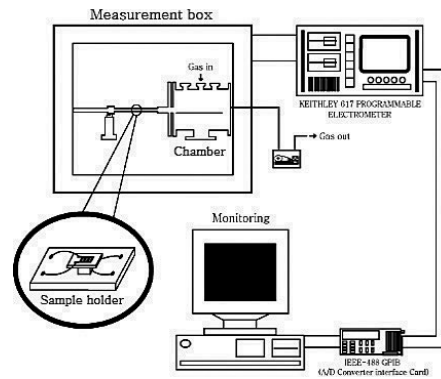


Fig. 2. Schematic diagram of measurement system.

3. 결과 및 고찰

3.1 감도

Fig. 1과 같은 구조를 갖는 Co₃O₄ 후막 가스센서를 제작하여 감도를 측정하였다. Fig. 2의 감도 측정을 위한 챔버에서 iso-C₄H₁₀, CO, NH₃, CH₄가스에 대한 감지 특성을 구하였다. 감도는 아래 식 (1)과 같이 공기중의 저항값과 가스중의 저항값의 차와 공기중의 저항값의 비로 정의된다.

$$S = \frac{|R_g - R_a|}{R_a} \times 100 (\%) \tag{1}$$

이 식에서 S는 감도, R_a는 공기 중의 저항 및 R_g는 가스 중의 저항을 나타낸다. Fig. 3은 iso-C₄H₁₀ 가스농도 변화에 따른 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용하여 제작된 후막센서와 상용화된 분말로 제조된 후막 가스센서의 감도 특성을 보인 것이다. 동작온도는 300 °C로 고정하고 iso-C₄H₁₀ 가스 농도를 100 ppm에서 1000 ppm까지 증가시키면서 측정하였다.

가스농도가 100 ppm 일 때 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용하여 제작된 후막센서와 상용화된 분말로 제조된 가스센서의 감도는 160 %와 40 %로 현저하게 차이가 났으며 1000 ppm 까지의 농도에서 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용하여 제작된 후막센서의 감도가 훨씬 더 뛰어난 것으로 나타났다. Fig. 4는 CO 가스농도변화에 따른 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말로 제조된 후막가스센서와 상용화된 분말로 제조된 후막가스센서의 감도 특성을 비교해 보인 것이다.

측정조건은 iso-C₄H₁₀ 가스 측정시와 동일하며, CO가스 농도를 100 ppm에서 1000 ppm까지 증가시키면서 측정하였다. CO 가스의 농도가 100 ppm 일 때 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용하여 제작된 후막센서와 상용화된 분말로 제조된 가스센서의 감도는 각각 44 %와 40 % 정도였으나 가스의 농도가 증가할수록 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말로 제조된 후막가스센서의 감도는 계속 증가하여 1000 ppm의 CO가스에 대하여 150 %의

감도를 보였다. 반면에 상용화된 분말로 제작된 후막가스센서의 경우는 1000 ppm의 CO가스에 노출 시 55 %로 100 ppm에서와 큰 차이 없이 거의 포화가 되는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 NH₃ 가스농도변화에 따른 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용하여 제작된 후막센서와 상용화된 분말로 제작된 가스센서에 대한 감도 특성을 보인 것이다. 측정조건은 iso-C₄H₁₀ 가스측정시와 동일하며, NH₃ 가스 농도를 100 ppm에서 1000 ppm까지 증가시키면서 측정하였다. NH₃ 가스의 농도가 100 ppm 일 때 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용하여 제작된 후막센서와 상용화된 분말로 제작된 가스센서의 감도는 29 %와 40 %로 제조된 파우더가 조금 낮았으나 250 ppm에서는 61 %와 55 %, 500 ppm에서는 78 %와 62 %, 1000 ppm에서는 87 %와 64 %로 더 좋은 것으로 나타났다.

그 외에 CH₄가스에 대한 감도특성은 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말로 제조된 가스센서와 상용화된 분말로 제조된 가스센서 둘 다 감지특성이 아주 미미 하였다. 수열합성법으로 제조된 분말을 사용한 후막센서와 상용화된 분말을 사용한 후막센서의 입자 크기와 비표면적의 차이 그리고 측정온도 영역에서 활성화에너지의 차이를 보고한 바 있다[12]. 수열합성법으로 제조된 분말의 후막센서에서의 입자크기가 221 Å로 상용화된 분말의 후막센서에서의 입자크기 149 Å에 비해 크게 나타났으며, 비표면적도 각각 79.0 m²/g과 16.7 m²/g로 훨씬 더 크게 나타났다. 이와 함께 활성화에너지도 측정된 결과, 동작온도에서 각각 3.11 eV, 1.1 eV로 훨씬 큰 것으로 나타났다.

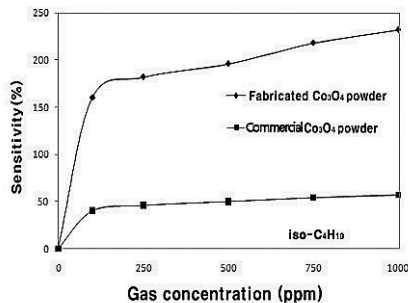


Fig. 3. Variations of the sensitivities of Co₃O₄ thick films with iso-C₄H₁₀ gas concentration.

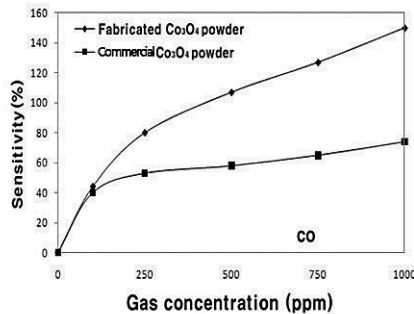


Fig. 4. Variations of the sensitivities of Co₃O₄ thick films with CO gas concentration[8].

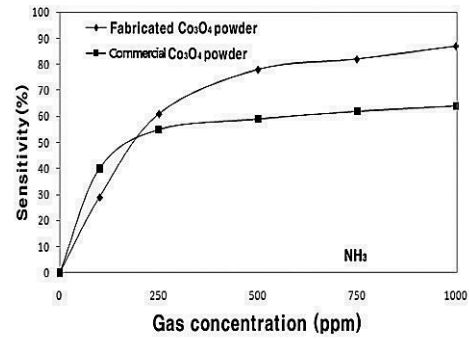


Fig. 5. Variations of the sensitivities of Co₃O₄ thick films with NH₃ gas concentration.

3.2 시간응답특성

수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용하여 제작된 후막센서와 상용화된 분말로 제작된 후막가스센서에 대한 시간응답특성을 구하였다. 동작온도는 300 °C로 고정하여 가스의 농도변화에 따른 시간 응답특성 변화를 구하였다. 대기 중에서 균일한 가스상태로 순간적인 가스센서의 이동과 정상상태 도달 후 가스 상태에서 대기 중으로의 순간적인 이동에 의해 응답특성을 구한 것으로 이동시간은 수십 msec 정도로 응답특성에 영향을 주지 않는 것을 확인하였다. 응답특성은 균일한 가스 상태에 노출되어 안정된 저항값에 도달한 경우 안정된 저항값의 10 %에서 90 %까지 변하는데 걸리는 시간을 상승시간으로, 가스 상태에서 측정 후 다시 대기 중으로 이동시켜 원래 저항값으로 복귀함에 있어 저항값이 가스상태 저항값의 90 %에서 10 %로 복귀하는데 걸리는 시간을 하강시간으로 정의한다.

Fig. 6은 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용한 가스센서와 상용화된 분말을 사용한 가스센서의 iso-C₄H₁₀ 가스에 대한 시간응답특성을 보인 것이다. 연속적인 농도증가에 따른 감도의 연속적인 변화를 관찰하였다. 각 응답특성으로부터 상승시간과 하강시간을 구하였다. iso-C₄H₁₀ 가스의 상승시간의 경우 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용한 가스센서에서는 100 ppm에서 24초, 500 ppm에서는 20초, 1000 ppm에서 12초에 평형상태에 도달하였음을 보여주는 반면 상용화된 분말을 사용한 가스센서의 경우는 100 ppm에서 31초, 500 ppm에서 24초, 1000 ppm에서 15초에 평형상태에 도달하였다. 하강시간에서는 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용한 가스센서의 경우 100 ppm에서 90초, 500 ppm에서는 93초, 1000 ppm에서는 91초에 평형상태에 도달하였고 상용화된 분말을 사용한 가스센서는 100 ppm에서 83초, 500 ppm에서는 85초, 1000 ppm에서는 89초만에 평형상태에 도달하였다. Fig. 7은 CO 가스에 대한 시간응답 특성을 보인 것이다. CO 가스의 상승시간의 경우 수열합성법으로 제조된 Co₃O₄ 분말을 사용한 가스센서에서는 100 ppm에서 17초, 500 ppm에서 8초, 1000 ppm에서 9초에 평형상태에 도달하였음을 보여주는 반면 상용화된 분말을 사용한 가스센서의 경우는 100 ppm에서 18초, 500 ppm에서 11초,

1000 ppm에서 9초에 평형상태에 도달하였다. 하강시간에서는 제조된 Co_3O_4 분말을 사용한 가스센서의 경우 100 ppm에서 35초, 500 ppm에서는 30초, 1000 ppm에서는 30초에 평형상태에 도달하였고 상용화된 분말을 사용한 가스센서는 100 ppm에서 58초, 500 ppm 59초, 1000 ppm에서는 58초만에 평형상태에 도달하였다. 결과에서 보여주듯이 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제작된 가스센서의 응답시간이 상용화된 분말로 제작된 가스센서의 응답시간보다 조금 더 빠른 것으로 나타났다. Fig. 8은 NH_3 가스에 대한 시간응답특성을 보인 것이다. NH_3 가스의 상승 시간의 경우 제조된 Co_3O_4 분말을 사용한 가스센서에서는 100 ppm에서 14초, 1000 ppm에서 6초에 평형상태에 도달하였음을 보여주는 반면 상용화된 분말로 제조된 가스센서의 경우는 100 ppm에서 10초, 1000 ppm에서 7초에 평형상태에 도달하였다. 하강시간에서는 제조된 Co_3O_4 분말을 사용한 가스센서의 경우 100 ppm에서 61초, 1000 ppm에서는 57초에 평형상태에 도달하였고 상용화된 분말을 사용한 가스센서는 100 ppm에서 71초, 1000 ppm에서는 67초만에 평형상태에 도달하였다. 그 외에 CH_4 가스에 대한 시간응답 특성은 제조된 Co_3O_4 분말을 사용한 가스센서와 상용화된 분말을 사용한 가스센서의 경우 둘 다 감지특성이 아주 미미하여 응답특성의 측정 의미가 무의미하다고 판단된다. 결과에서 보듯이 가스 주입 시 상승시간은 농도가 높을수록 응답속도가 빨라지고 반면에 하강시간은 농도에 무관하게 거의 일정하다. 이것은 가스 주입시에는 농도에 관계가 있으나 가스를 제거할 때 정상상태로의 회복은 산소흡착과 관계있고 산소분압이 일정하다고 할 수 있으므로 거의 일정한 응답속도를 가진다.

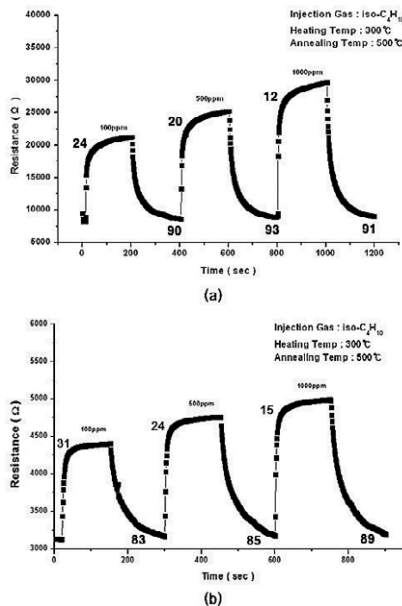


Fig. 6. Time response curves of Co_3O_4 thick film gas sensor at different iso- C_4H_{10} gas concentrations.
 (a) Co_3O_4 powder thick films prepared by hydrothermal reaction method
 (b) Commercial Co_3O_4 powder thick film.

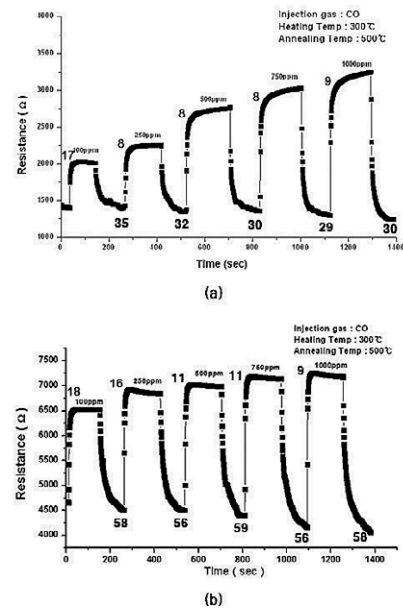


Fig. 7. Time response curves of Co_3O_4 thick film gas sensor at different CO gas concentrations.
 (a) Co_3O_4 powder thick films prepared by hydrothermal reaction method
 (b) Commercial Co_3O_4 powder thick film.

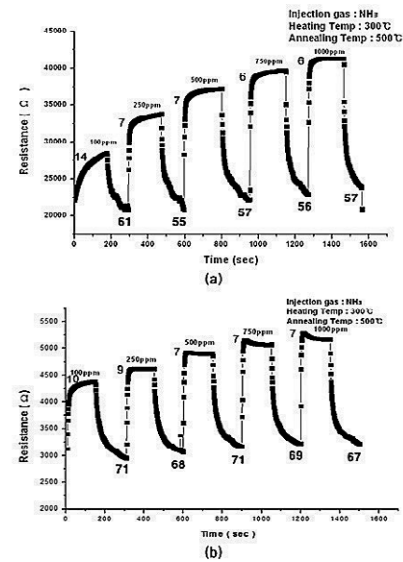


Fig. 8. Time response curves of Co_3O_4 thick film gas sensor at different NH_3 gas concentrations.
 (a) Co_3O_4 powder thick films prepared by hydrothermal reaction method
 (b) Commercial Co_3O_4 powder thick film

3.3 선택성

Fig. 9는 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제작된 가스센서와 상용화된 분말로 제작된 가스센서의 각 가스별 선택성

을 나타낸 그림이다. 동작온도 300 °C로 고정하고 가스 농도 500 ppm에서 측정하였다. 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제작된 후막센서의 경우 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ 가스 에 대한 감도가 다른 가스에 비해 상대적으로 우수하게 나타났으나 상용화된 분말로 제작된 가스센서의 경우 측정가스들에 대한 감도가 비슷한 것으로 나타났다.

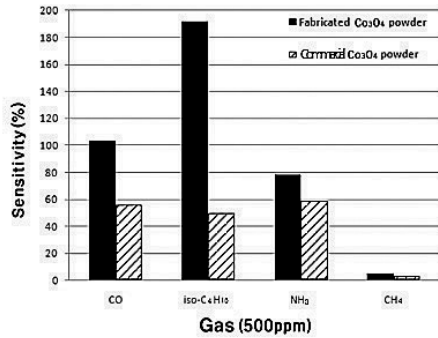


Fig. 9. The selectivity of Co_3O_4 thick film gas sensor at 500 ppm.

4. 결 론

수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말로 스크린 프린팅하여 후막 가스감지막을 제조하고 500 °C에서 열처리한 후 Ag 전극을 스크린 프린팅하여 300 °C에서 30분 동안 열처리 하였다. 같은 방법으로 상용화된 Co_3O_4 분말로 후막 가스센서를 제조하여 두 가지 센서로 감지막의 가스 감지특성, 시간응답 특성, 선택성을 조사하여 비교하였다. 300 °C에서 측정된 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ 가스의 경우 500 ppm의 농도에서 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제조된 후막 가스센서의 감도는 200으로 상용화된 분말로 제조된 가스센서의 감도 50에 비해 4배 정도 우수한 것으로 나타났으며, CO 가스의 경우에는 100 ppm 이상에서 수열합성법으로 제조된 가스센서의 감도가 상용화된 분말을 사용한 가스센서에 비해 더 좋은 것으로 나타났다. 이와 함께 측정된 응답특성에서도 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ 가스와 CO 가스의 경우 상승시간이 더 짧아 졌다. 500 ppm의 각 가스농도에서 선택성을 평가한 경우 수열합성법으로 제조된 가스센서의 경우 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ 에 대하여 다른 가스에 비하여 상대적으로 우수한 감도를 나타내었으나 상용화된 분말로 제조된 가스센서의 경우 비슷한 감도를 나타내었다. 수열합성법으로 제조된 분말을 사용할 경우 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ 가스와 CO가스에 대한 센서로 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] M. J. Madou and S. R. Morrison, *Chemical sensing with solid state devices*, Academic Press Inc., pp. 479-482, 1989.
- [2] K. Ihokura and J. Watson, *The stannic oxide gas sensor*, CRC press Inc., pp. 1-6, 1994.
- [3] K. Ihokura and J. Watson, *The stannic oxide gas sensor*, CRC press Inc., pp. 49-127, 1994.
- [4] S. W. Lee, P. P. Tsai, and H. Chen, "Comparison study of SnO_2 thin- and thick film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 67, pp. 122-127, 2000.
- [5] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, "Group impurity doped zinc oxide thin films prepared RF magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 10, pp. L781-L784, 1985.
- [6] Wan-Young Chung, Jun-Woo Liom, Duck-Domg Lee, and Noburu Yamazoe, "Gas sensing properties of In_2O_3 thin film prepared by spin-coating method", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 7, no. 2, pp. 117-1234, 1998.
- [7] Soon-Don Choi and Bong-Ki Min, " Co_3O_4 -based isobutane sensor operating at low temperatures", *Sensors and Actuators B*, vol. 77, pp. 330-334, 2001.
- [8] Chang Yong Jo, Ki Cheol Park, and Jeong Gyoo Kim, "Gas sensing characteristics of Co_3O_4 thick films with metal oxides", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 18, no. 1, pp. 54-62, 2009.
- [9] Jinsoo Park, Xiaoning Shen, and Guoxiu Wang, "Solvothelmal synthesis and gas sensing performance of Co_3O_4 hollow nanospheres", *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 136, pp. 494-498, 2009.
- [10] G. Martinelli, M. and C. Carotta, "Thick-film gas sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 23, pp. 157-161, 1995.
- [11] M. Prudenziati, "Thick-film technology", *Sensors and Actuators A*, vol. 25-26, pp. 241-246, 1991.
- [12] Kwang Hee Kim, Jeong Gyoo Kim, and Ki Cheol Park, "The CO sensing properties of thick film gas sensor using Co_3O_4 powders prepared by hydrothermal reaction method", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol 19, no. 5, pp. 385-390, 2010.



김 광 희(Kwang Hee Kim)

- 2010년 2월 경상대학교 대학원 정보소재 공학과(공학석사)
- 현재 다산전자 대표



김 정 규(Jeong Gyoo Kim)

- 1991년 ~ 현재 경상대학교 공과대학 반도체공학과 교수
- 주관심분야 : 가스센서, 반도체소자 및 센서



박 기 철(Ki Cheol Park)

- 1989년~현재 경상대학교 공과대학 반도체공학과 교수
- 주관심분야 : 투명도전막, 투명박막트랜지스터, 박막 및 후막 소자