

LaFeO<sub>3</sub> 후막의 가스 감지 특성

김준곤\*, 마대영, 박기철, 김정규  
경상대학교 전기전자공학부

Gas sensing characteristics of LaFeO<sub>3</sub> thick films

Jun-gon Kim\*, Tae-young Ma, Ki-Cheol Park, Jeong-Gyoo Kim  
Dept. of Electricity and Electronic Eng., Gyeongsang National Univ.

**Abstract** - The structural, electrical and gas sensing properties of LaFeO<sub>3</sub> thick films with different heat treatments were examined. As the heat treatment temperature increases, the intensity of dominant (121) phase increases in XRD measurements. Activation energy changes with the heat treatment and sensitivity is high for the samples with high activation energy. LaFeO<sub>3</sub> films showed high sensitivity to NO, NH<sub>3</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> gases.

2.2 결과 및 고찰

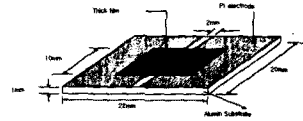


Fig. 1 The schematic view of the fabricated thick film sensor

2.2.1 구조적 특징

그림 2는 LaFeO<sub>3</sub> 분말의 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴 보인다. JCPDS 및 발표된 논문과 비교하였을 때 동일상을 나타내었다. 800℃ 열처리된 분말에서 약간 성장된 (121) 방향의 결정상을 확인할 수 있으며, 열처리 온도가 증가할수록 X-선 회절 패턴의 peak가 증가하였고, 1000℃ 이상의 온도에서 열처리된 후막에서 (121) 방향의 주된 결정상이 확인되었다. 그림 3은 5000배의 배율로 본 열처리된 후막의 표면 SEM 사진을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가함을 확인할 수 있다

1. 서론

산업화에 따른 대기환경오염이 심화됨에 따라 쾌적한 삶을 보장하기 위한 환경유지 및 제어체계의 필요성이 높아 가고 있다.

지금까지 보고된 대표적인 반도체 가스감지 물질로는 SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO 등이 있다. 이러한 물질의 가스감지 원리는 반도체 표면에서 가스가 흡·탈착하는 과정에서 일어나는 전기전도도의 변화 현상으로 설명된다[1].

본 연구는 아직 국내에서는 연구 활동이 미흡한 NO<sub>x</sub>, CO, 탄화수소계 가스등과 같은 가연성 가스에 대해 우수한 감지특성을 가진 것으로 알려져 있는 perovskite 구조를 가진 금속산화물인 LaFeO<sub>3</sub> 후막의 전기적 및 구조적 특성을 조사하였으며 환원성 가스인 NH<sub>3</sub>, CO, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 와 산화성 가스인 NO에 대한 가스 감지 특성을 조사하였다.

2. 본론

2.1 실험 및 측정

표준 세라믹 공정을 이용하여 LaFeO<sub>3</sub> 분말을 제조하였다. 제조된 LaFeO<sub>3</sub> 분말을 일정량 사용하여 유기물 첨가제로서의 역할을 하는 10wt% poly vinyl alcohol 용액을 섞은 뒤 slurry를 만들어 알루미늄 기판위에 스크린 프린팅법으로 후막을 형성시켰다. 이때 사용한 스크린은 200mesh였다. 이것을 실온에서 24시간 동안 건조시킨 후, 각각 공기 중에서 800℃, 1000℃, 1200℃에서 1시간 동안 열처리 한 뒤 자연냉각 시켰다. 그림1은 스크린 프린팅으로 제조된 소자를 보여준다. 이 후막은 22mm×20mm 알루미늄 기판위에 10mm×10mm 후막을 인쇄한 뒤 전극 간격을 2mm으로 하여 RF magnetron sputter로 Pt막 전극을 증착하였다. 저항성 접촉과 저항의 안정화를 고려해서 Pt 전극을 증착한 후, 공기중 600℃에서 1시간 동안 어닐링(annealing)을 하였다.

후막의 전기적 및 가스감지 특성을 조사하기 위해서 진공 상태가 가능하도록 만든 3000cc 용량의 밀폐된 공간내에 22mm×66mm의 히터(heater)를 설치한 뒤 제조된 후막을 히터 위에 올려놓고 소자의 저항을 측정하였다. 이때 온도조절은 PID 온도 조절기(한영제품)를 이용하였고, 저항측정은 컴퓨터 인터페이스(IEEE-488)된 electro meter(Keithley 617)를 이용하였다. 각 동작온도에서 측정 한 저항을 이용하여 가스 감도를 산정하였다.

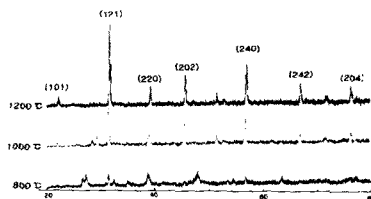
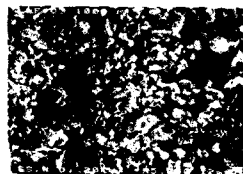


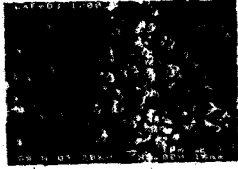
Fig.2 XRD patterns of LaFeO<sub>3</sub> powders for various calcination temperatures at 1200°C, 1000°C, and 800°C



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 SEM micrographs of LaFeO<sub>3</sub> thick films with different annealing temperatures at (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C

### 2.2.2 전기적 특성

그림 4는 열처리 온도가 다른 LaFeO<sub>3</sub> 후막의 온도에 따른 저항곡선을 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 저항이 감소하는 NTC(negative temperature coefficient) 특성을 보이며 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.<sup>(2)</sup>

$$R = R_0 \exp(E_c - E_a)/kT \quad \text{-----}(1)$$

여기서 R<sub>0</sub>는 온도와 무관한 상수이며, E<sub>a</sub>는 전도대역 에너지이고, E<sub>c</sub>는 소자의 표면상태 에너지이다. E<sub>c</sub> - E<sub>a</sub> = ΔE(eV)는 활성화 에너지이다.

위 (1)식을 이용하여 가스 감지 특성에서 감도가 가장 좋은 150°C에서 200°C 사이에서 활성화 에너지를 구하였다. 열처리 온도 800°C, 1000°C, 1200°C에서 각각 0.24 eV, 1.24 eV, 0.44 eV로 나타났다. 1000°C에서 열처리한 후막 소자가 저항이 작았고 활성화 에너지는 제일 높았다. 그리고 1000°C에서 열처리한 소자가 800°C에서 열처리한 소자보다 저항이 작은 이유는 열처리를 할수록 입자의 크기가 커지게 되어 단위 면적당 입자사이의 경계면이 줄어들어 전위장벽 수의 감소 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 기여하는 통로가 줄어들기 때문으로 생각된다.<sup>(3)</sup>

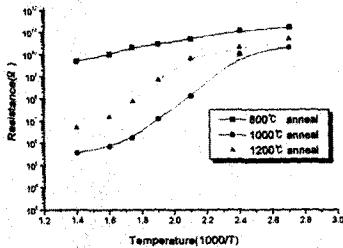


Fig. 4 Dependence of LaFeO<sub>3</sub> thick film resistance on the temperature

### 2.2.3 가스 감지 특성

그림 5 ~ 8은 각각 NO, NH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 및 CO 가스에서 측정 온도에 따른 감도를 나타낸 것이다. 감도(S)는 가스 주입시 저항(R<sub>gas</sub>)에서 공기중 저항(R<sub>air</sub>)의 차에 대한 공기중의 저항(R<sub>air</sub>)에 대한 백분율(%)로 나타내었다. 즉 식(2)과 같다.

$$\frac{|R_{(gas)} - R_{(air)}|}{R_{(air)}} \times 100 (\%) \quad \text{-----}(2)$$

과 측정 가스의 농도는 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>는 5000ppm, NO는 4.5ppm, NH<sub>3</sub>는 1500ppm 그리고 CO는 5000ppm이다. 실험에서 1000°C에서 열처리한 소자가 800°C와 1200°C에서 열처리한 소자 보다 우수한 감도를 보였다. 1000°C에서 열처리한 소자의 경우 측정 온도 150°C에서 NO에 대해서는 340%의 감도를 보였고, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>는 300%의 감도를 보였으며, CO 가스에 대해서는 82%의 감도를 보였다. 그리고 측정 온도 200°C에서 NH<sub>3</sub>에 대해서는 600%의 최대 감도를 보였다. 수차계의 동작 온도에 따른 반복실험에서도 NO와 NH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 감도는 재현성을 보였다. 하지만 CO 가스에 대한 감도는 80%로 낮아짐을 볼 수 있었다.

그림 9는 동작온도 150°C에서 NO 가스의 농도별 감도를 보여주고 있다. 3ppm에서 225%, 4ppm에서 275%의 높은 감도를 나타내었고, 6ppm 이상에서는 350%로 포화됨을 알 수 있었다. 그림에서 알 수 있듯이 저농도의 NO 가스에 대해서도 높은 감도를 확인할 수 있다.

그림 10은 동작온도 200°C에서 NH<sub>3</sub> 가스의 농도별 감도를 보여준다. 5ppm에서 50%, 20ppm에서 180%, 40ppm에서 400%의 아주 높은 감도를 보였으며, 100ppm 이상에서 포화됨을 알 수 있다.

그림 11과 12는 각각 1000°C에 열처리한 LaFeO<sub>3</sub> 후막의 4.5ppm NO 가스, 30ppm NH<sub>3</sub> 가스에 대한 시간 응답을 나타낸 것이다. 각각의 시간응답 측정에서 1초당 1회씩 변화하는 저항값을 측정하였다.

그림 11에서 동작온도 150°C에서 NO 가스를 주입하였을 때 3분 이내에 최종 감도의 90%를 보인다. 가스 탈착시는 흡착시 보다 빠른 응답속도를 보이며 반응전 저항까지 회복됨을 알 수 있다.

그림 12에서 동작온도 200°C에서 NH<sub>3</sub> 가스를 주입하였을 때 5분 이내에 최종 감도의 90%로 반응이 진행됨을 보여준다. 가스를 주입시켰을 때 보다는 탈착할때가 더 빠른 응답을 보임을 알 수 있고, 반응전의 저항으로 회복됨을 알 수 있다.

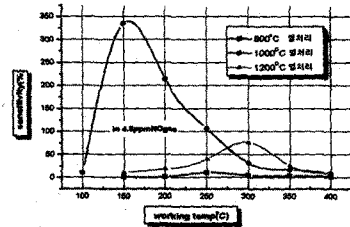


Fig. 5 Sensitivity of LaFeO<sub>3</sub> thick films for NO with different heat treatments

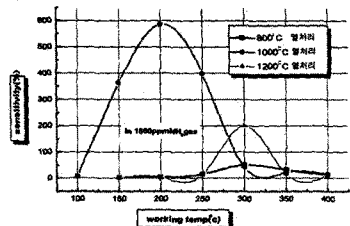


Fig. 6 Sensitivity of LaFeO<sub>3</sub> thick films for NH<sub>3</sub> with different heat treatments

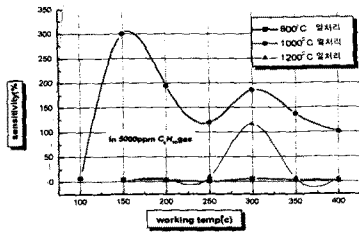


Fig. 7 Sensitivity of LaFeO<sub>3</sub> thick films for C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> with different heat treatments

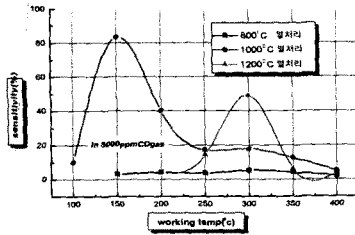


Fig. 8 Sensitivity of LaFeO<sub>3</sub> thick films for CO with different heat treatments

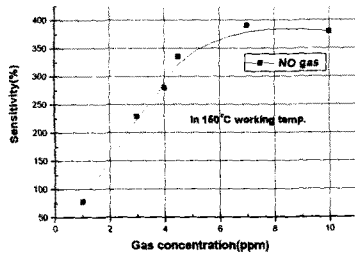


Fig. 9 Dependence of sensitivity of LaFeO<sub>3</sub> thick films on NO gas concentration

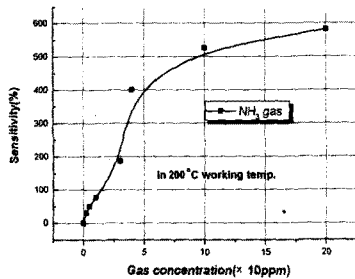


Fig. 10 Dependence of sensitivity of LaFeO<sub>3</sub> thick films on NH<sub>3</sub> gas concentration

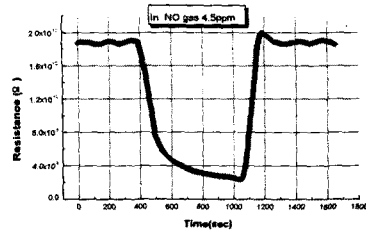


Fig. 11 Time response of LaFeO<sub>3</sub> thick film to NO gas

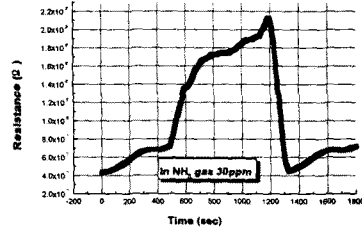


Fig. 12 Time response of LaFeO<sub>3</sub> thick film to NH<sub>3</sub> gas

### 3. 결론

스크린 프린팅법으로 LaFeO<sub>3</sub> 후막 소자를 제조하여 여러 가스에 대한 감지 특성을 조사하였다. 시료 분말은 하소 온도가 증가할수록 입자들이 커지고 결정성이 좋아지는데 이는 X-선 회절 패턴과 SEM 사진으로 확인되었다. 1000°C에서 열처리한 소자는 동작 온도 150°C에서 4.5ppm의 NO가스에서 340%, 5000ppm의 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 가스에서 300%의 높은 감도를 보였으며, 5000ppm의 CO 가스에서 80%의 낮은 감도를 보였고, 1500ppm의 NH<sub>3</sub> 가스에서 600%의 아주 우수한 감도를 확인할 수 있었다. 4.5ppm의 NO 가스와 30ppm의 NH<sub>3</sub> 가스에서 응답시간은 수분 정도로 양호한 시간 응답특성을 보였다. LaFeO<sub>3</sub> 후막은 수 ppm의 낮은 농도의 NO, NH<sub>3</sub>의 가스센서에 유망한 것으로 생각된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구, 연구번호 981-0908-032-2의 지원에 의한 것임.

### [참고 문헌]

- [1] G. Martinelli, M.C. Carotta, "Thick-film gas sensors", Sensors and Actuators, B 23 pp. 157-161 1995.
- [2] Tsuyoshi Arakawa, Hiroshi Kurachi, Jiro Shiokawa, "Physicochemical properties of rare earth perovskite oxides used as gas sensor material", Journal of Materials Science 20, pp. 1207-1210, 1985.
- [3] 신정호, 장재영, 마대영, 박기철, 김정규, "LaCoO<sub>3</sub> 후막의 가스 감지 특성," 한국센서학회지, 제 8권 제 6호, pp. 454-460, 1999.