

LaCoO<sub>3</sub> 후막의 가스 감지 특성

신정호\*, 장재영\*, 마대영\*, 박기철\*\*, 김정규\*\*\*

Gas sensing characteristics of LaCoO<sub>3</sub> thick-films

Jeong-Ho Shin\*, Jae-Young Jang\*, Tae-Young Ma\*, Ki-Cheol Park\*\*

and Jeong-Gyoo Kim\*\*\*

## 요 약

스크린 프린팅법으로 알루미나 기판 위에 LaCoO<sub>3</sub> 후막을 형성하여 열처리 온도에 따른 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, NH<sub>3</sub>, NO 및 CO 가스에 대한 감도를 조사하였다. X-선 분석과 SEM 사진을 통해 LaCoO<sub>3</sub> 후막의 구조적 특성을 관찰하였다. 제조한 센서는 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, NH<sub>3</sub>, NO 가스에 대한 감도보다 CO 가스에 대한 감도가 우수하였다. 후막의 최적 열처리 온도와 동작온도는 각각 800°C 및 150°C였다. CO 가스 500ppm과 1250ppm에 대한 감도는 각각 72%와 95%였다.

## Abstract

LaCoO<sub>3</sub> thick-films for gas sensing layers were prepared on alumina substrate by screen printing method. The sensitivities to C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, NH<sub>3</sub>, NO and CO gases were investigated for different heat treatment temperatures of the films. Their structural properties were examined by X-Ray Diffraction measurements and SEM photographs. The sensitivity of LaCoO<sub>3</sub> thick-film to CO gas was much higher than those of C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, NH<sub>3</sub> and NO gases. The optimal heat treatment and operating temperatures were 800°C and 150°C, respectively. The sensitivities of LaCoO<sub>3</sub> thick-films to 500ppm and 1250ppm CO gas were 72% and 95%, respectively.

## 1. 서론

최근 활발히 연구되고 있는 금속산화물 반도체를 이용한 가스센서의 감도 및 선택성 개선을 위해 2종이상의 복합산화물을 모(母)물질로 이용하는 경향이 높아지

고 있다<sup>[1]</sup>. 지금까지 보고된 대표적인 가스감지 모물질로는 SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO 등이 있다. 이러한 물질의 가스 감지 원리는 반도체 표면에서 가스가 흡·탈착하는 과정에서 일어나는 전기전도도의 변화 현상으로 설명된다. 이 때 미리 흡착되어 있는 산소로 인해 산화물 반도체의 표면저항이 증가하고 여기에 환원성가스가 흡착되어 표면산소이온과 결합함으로써 탈착시에 그 이온이 제거되면서 전도전자를 반도체표면에 주어 저항이 감소하는 현상이 생기는 것이다<sup>[2]</sup>. 이 현상은 주로 표면 공간전하층 내에서 일어나는데 이 표면층의 전도도는 기체의 흡착량에 따라서 변화한다. 가스 센서의 형태로는 산화물 반도체의 형성방법에 따라 벌크형, 후막형, 커패시터형, 박막형 그리고 MOSFET형 등이 있다<sup>[3]</sup>.

\* 경상대학교 전기전자공학부 (School of Electronic & Electrical Eng., Gyeongsang National Univ.)

\*\* 경상대학교 전기전자공학부 및 항공기 부품기술 연구 센터 (School of Electronic & Electrical Eng. & the Research Center for Aircraft Parts Technology, Gyeongsang National Univ.)

\*\*\* 경상대학교 전기전자공학부 및 생산기술 연구소 (School of Electronic & Electrical Eng. & Research Institute of Industrial Technology, Gyeongsang National Univ.)

<접수일자 : 1999년 9월 20일>

이중에서 후막형 소자는 경제적이고 소형화가 가능하며 제조가 간편하고 가스에 대한 감도 및 특성이 안정하여 혼성집적회로에 적용할 수 있어 실용화가 기대되는 소자이다. 이런 후막형 소자는 주로 스크린 프린팅법을 이용하여 제작된다. 공기중 낮은 농도에서의 반응성 가스를 검출하기 위해서는 표면에서의 반응이 체적에서의 반응보다 훨씬 좋아야한다. 따라서 체적에 대한 표면적의 비가 가능한 한 높아야 하는데 스크린 프린팅법은 이런 주요한 요구 조건을 만족시키는데 적절한 기술로 알려져 있다 [2].

본 연구는 아직 국내에서는 연구 활동이 미흡한, CO, 탄화수소계가스 등과 같은 가연성 가스에 대해 우수한 감지특성을 가진 것으로 알려져 있는 perovskite 구조를 가진 산화물인  $LaMO_3$ (M=Co, Cr, Mn, Ni)<sup>[4-8]</sup>의 가스 감지에 대한 체계적인 연구와 새로운 가스센서재료로서 실용화 가능성 여부를 조사하기 위하여 후막 제조공정을 이용하여 먼저  $La_2O_3$ 와  $Co_3O_4$ 로 이루어진 반도체성  $LaCoO_3$  후막을 제작하였다. 후막의 구조적 및 전기적 특성을 조사하였으며 가스 감지 특성으로 환원성 가스인  $C_4H_{10}$ ,  $NH_3$ , CO와 산화성 가스인 NO에 대한 반응을 구하였다.

2. 실험

먼저  $LaCoO_3$  분말을 얻기 위해  $La_2O_3$ 와  $Co_3O_4$ 를 각각 1 : 1 몰 비로 칭량을 한 뒤 이를 powder, ball, methanol 의 체적비가 1 : 1 : 1.5 되도록 해서 ball mill 작업을 24시간동안 하였다. 이 작업을 마친 뒤 110℃의 건조기 안에서 24시간 동안 건조를 한 뒤 미세하게 빻아서 10wt% poly vinyl alcohol 용액을 섞은 뒤 slurry를 만들어 알루미늄 기판위에 스크린 프린팅법으로 후막을 형성시켰다. 이때 사용한 스크린은 200 mesh였다. 이것을 실온에서 24시간동안 건조시킨 후에 각각 공기 중에서 800℃, 1000℃, 1200℃에서 1시간 열처리 한 뒤 자연 냉각시켰다. 이때 온도상승률은 3℃/min로 하였다. 그림 1은  $LaCoO_3$  후막의 제조과정을 그림 2는 스크린 프린팅으로 제조된 소자를 각각 보여준다. 이 소자는 22mm × 20mm 알루미늄 기판위에 10mm × 10mm의 후막을 인쇄한 뒤 전극 간격을 2mm으로 하여 RF magnetron sputter를 이용하여 Ag 박막 전극을 증착하였다. Ar 가스를 10 sccm으로 주입하고 10 mTorr, 100 W에서 30 min동안 sputter하

였다. 또한 저항 접촉(ohmic contact)과 저항의 안정화를 위하여 Ag 박막 전극을 증착한 후 공기중 600℃ (3℃/min 상승률)에서 1시간동안 어닐링 하였다.

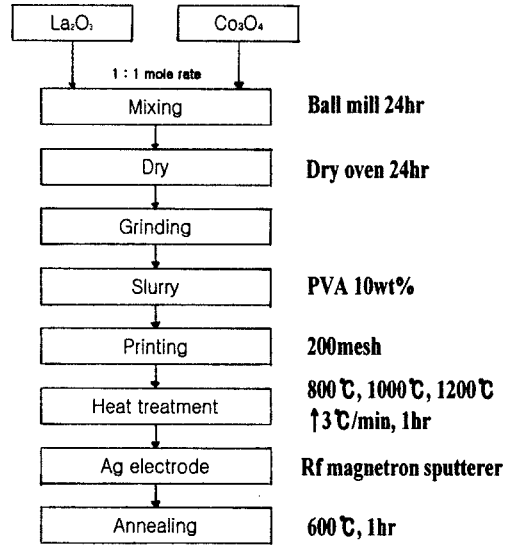


그림 1.  $LaCoO_3$  후막 소자의 제작 과정  
Fig. 1 The fabrication process of  $LaCoO_3$  thick film.

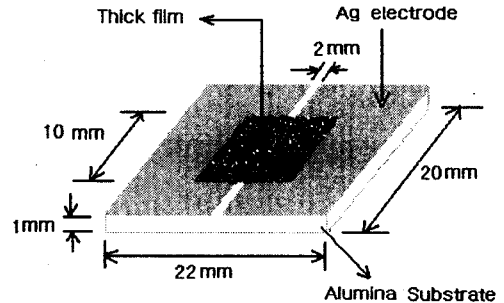


그림 2. 제조된 소자의 단면도  
Fig. 2 The schematic view of the fabricated thick film sensor.

제작된 소자는 진공 상태가 가능하도록 만든 3000 cc 용량의 밀폐된 공간 내에 설치된 히터 위에서 측정되었다. 소자 양단에 electro meter(Keithley 617)를 연결하여 소자의 각 동작온도에 대한 저항을 IEEE488 인터페이스(interface) 보드를 사용하여 컴퓨터로 모니터링(monitoring)하여 감도를 산정하였다. 소자의 온도 제어는 PID 온도 조절기를 이용하였다. 측정에 사용된 가스는 CO,  $C_4H_{10}$ ,  $NH_3$ 와 NO 였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 구조적 특성

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 1 : 1 몰비로 섞어 열처리하여 얻은 LaCoO<sub>3</sub> 후막 소자의 결정의 형태와 하소온도에 따른 결정성을 보기 위해서 X-선 회절 분석을 하였다. 실험에서 얻어진 후막은 식(1)과 같은 화학반응이 예상된다.



이때 예상되는 부산물인 CoO는 XRD에서 그 peak가 600℃에서는 약하게 존재하나 800℃이상의 온도에서는 그 peak가 거의 존재하지 않음을 알 수 있는데, 이것에 대한 분석은 차후에 검토되어야 할 것이다. 이 실험은 rad : Cu Kα1, filter : quartz 으로 행해졌으며 2θ값의 범위는 20° - 80°로 두었다. XRD 측정결과를 토대로 LaCoO<sub>3</sub>의 상(phase)이 형성되었는지를 보기 위해 JCPDS의 data와 비교해 보았는데 그 구조와 거의 일치함을 알 수가 있었고 재료 분말의 주 방향이 (110)면으로 성장하였음을 알 수 있었다.

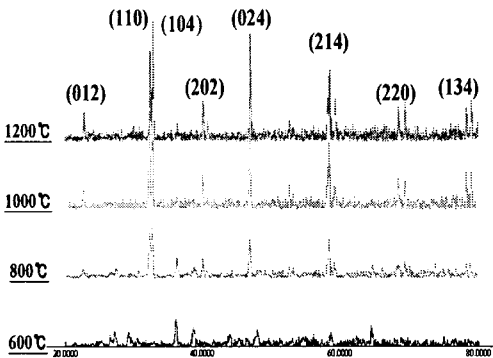
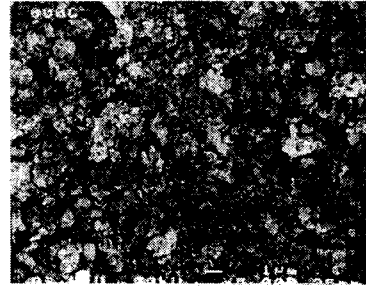


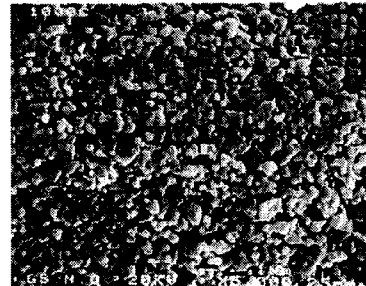
그림 3. LaCoO<sub>3</sub> 분말의 하소 온도에 따른 XRD 회절 패턴

Fig. 3 XRD patterns of LaCoO<sub>3</sub> powders for various calcination temperatures at 1200°C, 1000°C, 800°C and 600°C.

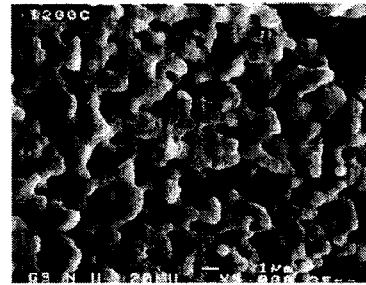
그림 3은 LaCoO<sub>3</sub> 후막의 하소온도별 X-선 회절 분석을 보여준다. 그림에서와 같이 하소 온도가 높아질수록 X-선 회절 패턴의 peak가 증가하는 것으로 보아 LaCoO<sub>3</sub> 분말의 입자들이 결정성이 좋아짐을 예상할 수 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 4. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 하소 온도에 따른 SEM 표면 사진

Fig. 4 SEM micrographs of LaCoO<sub>3</sub> thick-films with different calcination temperatures at (a) 800°C, (b) 1000°C and (c) 1200°C.

그림 4는 5000배의 배율로 본 열처리별 후막의 표면 SEM 사진을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하고 공극이 많이 생김을 알 수 있다.

3-2. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 전기적 특성

그림 5는 열처리 온도가 다른 LaCoO<sub>3</sub> 후막의 온도에 따른 저항 변화를 나타낸 것이다. 반도체내의 캐리어 밀도는 온도에 민감하다. 특히, 고온 영역에서는 열에너지에 의해 열적으로 생성된 캐리어가 도전 특성의 주된 요인이 되므로 대부분의 반도체는 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 특성을 갖는다.

본 LaCoO<sub>3</sub> 후막 소자도 마찬가지로 온도 상승에 따라 저항이 낮아지는 NTC(negative temperature coefficient)특성을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 식(2)와 같이 나타낼 수 있다<sup>[5]</sup>.

$$R = R_o \exp( E_c - E_t ) / kT \quad (2)$$

여기서  $R_o$ 는 온도와 무관한 상수이며,  $E_c$ 는 전도 대역 에너지(conduction band energy)이고,  $E_t$ 는 소자의 표면상태 에너지(surface state energy)이다.  $E_c - E_t = \Delta E$  (eV)로 하고 양변에 대수를 취하면 식(3)으로 된다.

$$\ln R = \ln R_o + (\Delta E / k \times 1000) \cdot (1000 / T) \quad (3)$$

이 식을 이용하여 뒤의 가스 감지 특성에서 감도가 가장 좋은 150℃에서 200℃ 사이에서 활성화 에너지(activation energy)를 구하였다. 열처리 온도 800℃, 1000℃, 1200℃에서 각각 0.62 eV, 0.48 eV, 0.29 eV로 나타났다. 그리고 1000℃에서 열처리한 소자가 800℃에서 열처리한 소자보다 저항이 작은 이유는 열처리 온도에 따른 입자의 크기가 커지게 되어 단위 면적당의 입자 사이의 경계면이 줄어들어 전위 장벽수의 감소 때문인 것으로 생각된다. 그리고 열처리 온도를 1200℃로 더 올리면 1000℃에서 열처리한 경우에 비해 저항이 증가하는데 이는 SEM 사진에서 알 수 있듯이 입자 사이의 공극이 많아져 전기 전도에 기여하는 통로가 줄어들기 때문으로 생각된다.

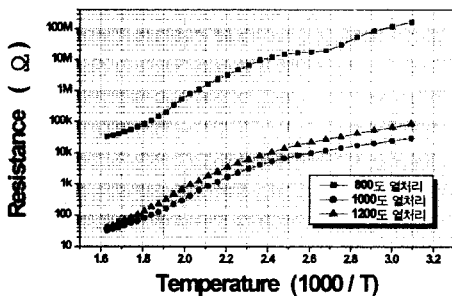


그림 5. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 온도에 따른 저항  
Fig. 5 Dependence of the resistance of LaCoO<sub>3</sub> thick-films on the temperature.

### 3-3. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 가스 감지 특성

그림 6은 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 가스, 그림 7은 NO 가스, 그림8은 NH<sub>3</sub> 가스 그리고 그림 9는 CO 가스에 대한 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(4)와 같다.

$$S = |R_{gas} - R_{air}| / R_{air} \times 100 (\%) \quad (4)$$

피 측정 가스의 농도는 각각 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>는 5000 ppm, NO는 4.5 ppm, NH<sub>3</sub>는 1500 ppm 그리고 CO는 5000 ppm으로 하였다.

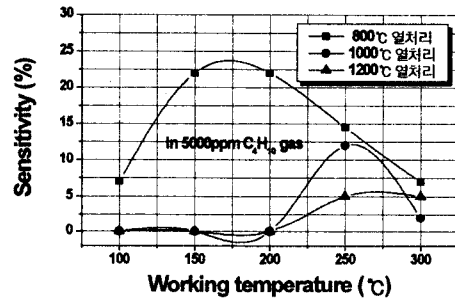


그림 6. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 가스에 대한 열처리별 감도 특성  
Fig. 6 Sensitivities of LaCoO<sub>3</sub> thick films for C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> with heat treatment.

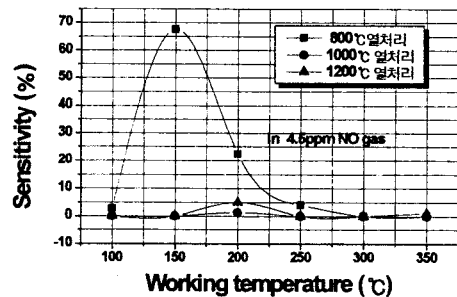


그림 7. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 NO 가스에 대한 열처리별 감도 특성  
Fig. 7 Sensitivities of LaCoO<sub>3</sub> thick films for NO with heat treatment.

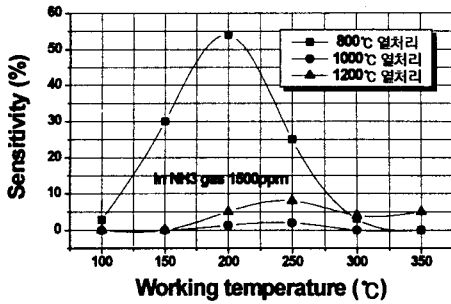


그림 8. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 NH<sub>3</sub> 가스에 대한 열처리별 감도 특성

Fig. 8 Sensitivities of LaCoO<sub>3</sub> thick films for NH<sub>3</sub> with heat treatment.

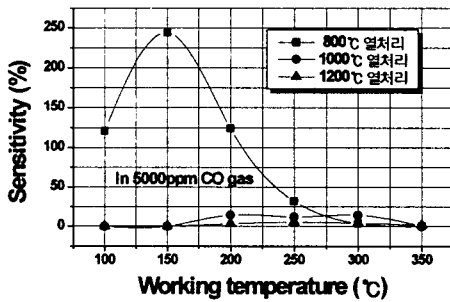


그림 9. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 CO 가스에 대한 열처리별 감도 특성

Fig. 9 Sensitivities of LaCoO<sub>3</sub> thick films for CO with heat treatment.

실험에서 800°C에서 열처리한 소자가 1000°C 이상에서 열처리한 소자보다 감도가 높았다. 이는 입자의 크기가 미세해서 보다 큰 비 표면적으로 후막과 가스의 흡·탈착 과정에서의 전자의 수수가 활발히 이루어지기 때문인 것으로 판단된다.<sup>[9]</sup> 또한 그림 5의 활성화 에너지와 비교하면 800°C에서 열처리한 소자의 활성화 에너지가 제일 큼을 알 수 있고 이 큰 활성화 에너지가 감도를 크게 하는데 기여하는 것으로 생각된다.

그림 6 ~그림 9는 후막의 1차 실험시의 감도를 나타낸 것이며 800°C에서 열처리한 소자의 경우 측정 온도 150°C에서 최대 감도를 보였다. 5000 ppm의 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대해서는 24%, 4.5 ppm의 NO 가스에 대해서는 70%의 감도를 보였다. 1500 ppm의 NH<sub>3</sub> 가스의 경우에는 측정 온도 200°C에서 55%의 최고 감도를 보였다. 그리

고 5000 ppm의 CO 가스에 대해서는 250%의 높은 감도를 보였다. 하지만 수차례의 동작 온도에 따른 반복 실험을 거치면서 감도는 없어지거나 감소하는 경향을 보였다. 최적 동작온도에서 72시간 동안 안정화과정을 거친 후, NO와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 감도는 거의 보이질 않았고, NH<sub>3</sub>에 대해서는 약 10%의 미약한 감도가 나타났으나 CO 가스에 대한 감도는 여전히 높은 150%로 나타났고 차후 지속적인 감도 실험에서 일정한 값을 보였다. 실험을 거듭할수록 감도가 없어지거나 감소하는 현상은 LaCoO<sub>3</sub> 분말이 안정화되는 과정에서 환원성 가스에 의한 막 표면의 조성변화 또는 산소결손에 의한 물질상태의 변화 때문인 것으로 생각된다<sup>[10]</sup>. LaCoO<sub>3</sub> 후막은 환원성 가스인 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, NH<sub>3</sub> 그리고 CO 가스에 대해서 저항이 증가하는 p형 반도체 특성을 보였다. 최적 동작 온도는 150°C로 습도 및 기타 유기물로부터의 막의 특성 변화를 막기 위한 온도인 100°C보다 높고 CO 가스의 경우 기존의 250°C 이상의 높은 온도에서 동작하는 SnO<sub>2</sub>, ZnO 등의 재료<sup>[11]</sup>와 비교해 볼 때 보다 낮은 온도이며 상용화 단계에서 제조의 용이함과 저 전력 소비가 예상된다.

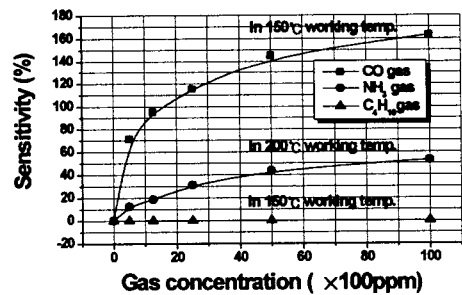


그림 10. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 가스에 대한 농도 의존성  
Fig. 10 Dependence of LaCoO<sub>3</sub> thick films sensitivity on the gas concentration.

그림 10은 각 가스별 감도에 대한 농도 의존성을 나타낸 것이다. 이는 후막을 72시간 안정화시킨 다음 30일 경과 후에 측정된 것이다. 800°C에서 열처리한 후막의 최적 동작온도에서 농도에 따른 감도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 감도는 흡착되는 가스농도에 비례하고 포화되어감을 알 수 있다. CO 가스에 대해서는 큰 감도를 보여, 500 ppm과 1250 ppm 농도에서 각각 72% 와 95%의 감도를 나타내었으며, NH<sub>3</sub> 가스에 대해서는 감도가 각각 12%와 18%로 미약

하였고, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 가스에 대한 감도는 거의 없었다. 4.5 ppm에서 72 ppm까지의 NO 가스에 대한 농도에 따른 감도 역시 거의 0으로 나타나 CO 가스에 대한 선택성이 우수함을 알 수 있었다.

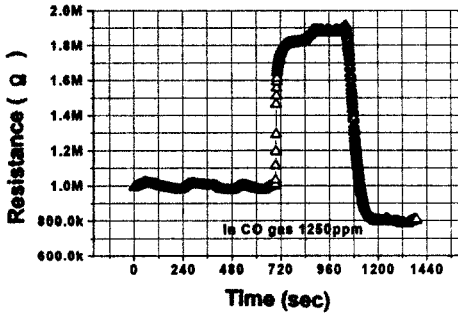


그림 11. LaCoO<sub>3</sub> 후막의 CO 가스에 대한 시간 응답 특성

Fig. 11 Time response of LaCoO<sub>3</sub> thick-film to CO gas.

그림 11은 800°C에서 열처리한 LaCoO<sub>3</sub> 후막의 공기 중 1250 ppm CO 가스에 대한 시간 응답을 나타낸 것이다. 동작 온도 150°C에서 저항의 안정화를 이룬 후 CO 가스에 대한 시간 응답 특성을 조사하였다. 후막은 가스 흡착시 바로 반응을 하여 수 초 이내에 최종 감도의 80%에 도달하고 1분 이내에 90% 이상 반응이 진행됨을 보여준다. 또한 가스 탈착시도 흡착시와 마찬가지로 거의 동일한 빠른 속도의 반응을 보이며 반응 전 저항까지 회복됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

가스센서 재료에 대한 연구로 스크린 프린팅법으로 LaCoO<sub>3</sub> 후막 소자를 제조해서 가스에 대한 감지 특성을 조사하였다. 서로 분말은 하소 온도가 증가할수록 입자들의 크기가 증가하였는데 이는 X-선 회절 패턴과 SEM 사진으로 확인되었다.

피 측정 가스는 CO, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, NH<sub>3</sub>, NO로 하였다. 수 차례의 반복 실험과 72시간 동안 소자를 안정화시킨 후의 NO와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 감도는 거의 없었으며 NH<sub>3</sub>에 대해서는 미약한 감도를 보였으나, 최적동작온도인 150°C에서 CO 가스 1250 ppm과 5000 ppm에 대한 감도

는 각각 95%와 150%를 보여 선택성이 우수함을 확인하였다. 공기중 CO 가스 1250ppm에 대한 LaCoO<sub>3</sub> 후막의 가스 흡·탈착시의 반응 속도는 1분 이내의 상승 시간과 2분 이내의 하강시간을 보여 빠른 시간 응답 특성을 나타내었다. 또한, CO 가스 500 ppm에서 72% 감도를 나타내어 저 농도의 가스 검출이 가능하리라 예상된다.

더욱더 낮은 농도에서의 가스 검출을 위해서 귀금속 촉매제와 비유기물 바인더 첨가에 대한 연구와 더 나아가 마이크로 히터 부착시 특성에 대한 연구도 병행되어야 할 것이다.

#### 감사의 글

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

#### 5. 참고 문헌

- [1] 가스 센서와 그 응용 (김영해 저), pp. 53-62.
- [2] G. Martinelli, M.C. Carotta, "Thick-film gas sensors.", *Sensors and Actuators*, B 23 (1995), pp. 157-161.
- [3] 센서 공학 (손병기의 편저), pp. 180-182.
- [4] Ryoji Sorita, Takashi Kawano, "highly selective CO sensor using LaMnO<sub>3</sub> electrode-attached zirconia galvanic cell.", *Sensors and Actuators*, B 40 (1997) 29-32.
- [5] 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.
- [6] L.N. Yannopoulos, "A p-type semiconductor thick-film gas sensor.", *Sensors and Actuators*, 12 (1987), pp. 263-273.
- [7] Jerzy P. Lukaszewicz, "Diode-type humidity sensor using perovskite-type oxides operable at room temp..", *Sensors and Actuators*, B 4 (1991) pp. 227-232.
- [8] Jerzy P. Lukaszewicz, Norio Miura and Nobora

- Yamazoe, "Application of provskite-type oxides to the sensing electrode of LaF<sub>3</sub>-based oxygen sensor workable at room temperature.", Japanese Journal of Applied Physics, vol 28, NO 4. April, 1989, pp. 711-713.
- [9] 홍영호, 이덕동, "Pt 전극을 사용한 SnO<sub>2</sub>(Ca)/Pt 후막소자의 탄화수소계가스에 대한 감응특성", 1995년 5월 센서학회지 제4권 제2호.
- [10] 정진환, 최순돈, "저온동작용 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 부탄 가스 감지 소자(I)" 1996년 11월 센서학회지 제5권 제6호.
- [11] L. Wang, Mr. S. Akbar, A. Soliman, G. Rizzoni, "Ceramic sensors for automotive exhaust gas monitoring.", The Ohio State University, USA : 97EN50.

---

### 著 者 紹 介

---

**신 정 호**

1972년 5월 7일생.

1998년 경상대학교 전자재료공학과 졸업(학사), 1998년~현재 동 대학원 전자재료공학과 석사과정  
주관심분야 : 반도체 가스센서 및 소자, 인터페이스 등

**장 재 영**

1972년 9월 20일생.

1998년 경상대학교 전자재료공학과 졸업(학사)  
1998년~현재 동 대학원 전자재료공학과 석사과정  
주관심분야 : 반도체 가스센서, 인터페이스 등

**마 대 영**

『센서학회지 제5권 제1호』 논문 95-5-1-06 p.37

참조. 현재 경상대학교 공과대학 전기전자공학부 교수

**박 기 철**

『센서학회지 제6권 제2호』 논문 97-6-2-11 p.171

참조. 현재 경상대학교 공과대학 전기전자공학부 교수

**김 정 규**

『센서학회지 제6권 제2호』 논문 97-6-2-11 p.171

참조. 현재 경상대학교 공과대학 전기전자공학부 교수