

La₂O₃ 코팅된 SnO₂후막의 CO₂가스감지특성

김동현 · 윤지영 · 박희찬 · 김광호

부산대학교 무기재료공학과

(1999년 3월 9일 접수)

Sensing Characteristics of La₂O₃-Coated SnO₂ Thick Film to CO₂ Gas

Dong Hyun Kim, Ji Young Yoon, Hee Chan Park and Kwang Ho Kim

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received March 9, 1999)

초 록

LaCl₃·7H₂O의 수용액을 SnO₂후막 위에 액적으로 하여 코팅한 CO₂가스센서의 제조 및 특성을 연구하였다. La액적코팅의 출발원료인 LaCl₃·7H₂O는 결정수 흡착수의 증발을 거친 후 367~738°C에서 LaCl₃에서 LaOCl로 상변화가 일어나고, 773°C이상에서는 LaOCl이 La₂O₃로 상변화 하였다. 센서의 열처리 온도가 증가할수록 감도가 증가하였고, 열처리 온도가 1000°C일 때 최대의 감도를 나타내었으며 1000°C이상의 온도에서는 감도가 다시 감소하였다. 이는 온도가 높을수록 (>1000°C), CO₂감지력이 가장 우수한 La₂O₃로의 상전이 양이 증가하였지만, SnO₂의 과대 입성장이 발생하여 감도가 감소되기 때문이다. 또한 SnO₂감지막 위에 La액적을 0.01M La농도로 코팅하였을 때 가장 우수한 감도를 나타내었다.

ABSTRACT

Thick film CO₂ gas-sensor using La₂O₃-SnO₂ material system was fabricated by coating method, where SnO₂ thick film was coated by LaCl₃·7H₂O solution and heat-treated in air. The starting material, LaCl₃·7H₂O, of La-coating solution was phase-transformed from LaCl₃ to LaOCl at temperature range of 367~738°C, and from LaOCl to La₂O₃ over 773°C. The CO₂ sensitivity of sensor increased with increase of heat-treatment temperature. The highest sensitivity to CO₂ gas appeared at heat-treatment temperature of 1000°C, but the CO₂ sensitivity decreased at the temperature higher than 1000°C. The decrease of CO₂ sensitivity over 1000°C was because the grain growth of SnO₂ happened, and thus, resulted in the reduction of surface area of SnO₂ thick film, even though the amount of La₂O₃ phase, having most superior sensing characteristics among La compounds, increased at high temperature. The highest sensitivity of sensor to CO₂ gas also appeared at La concentration of 0.01M.

Key words : CO₂, La₂O₃, SnO₂, Gas-sensor, Drop coating

1. 서 론

CO₂감지를 위한 반도체식 가스 센서는 SnO₂, In₂O₃ 등의 모물질에 La₂O₃, Nd₂O₃, SrO등의 전이 금속 산화물을 촉매로 첨가하여 제작되어 왔다.¹⁻⁵ 이중 모물질을 SnO₂로 하고 La₂O₃를 촉매로 첨가하였을 때 CO₂감지특성이 가장 우수하였으며 La₂O₃를 첨가하는 방식으로는 혼합법, 합침법, 혼련법, 코팅법 등 다양한 방법이 사용되었으나 그 중에서 코팅법이 가장 우수한 감도를 나타내었다.³⁻⁵ 코팅법을 사용한 Iwamoto^{3,4}등에 의해 수행되었던 이전의 연구에서는 La의 코팅방식으로 Brushing의 방법을 사용함으로써 SnO₂감지체 표면 위에 분포하는 La의 정확한 첨가량 추정과 실험의 재현성 등에서 문제점을 나타내었다.

본 연구에서는 우수한 감지특성을 나타내는 코팅법에서 La의 코팅량을 정량화 할 수 있도록 SnO₂후막표면에 일정농도의 La수용액을 액적으로 코팅하고 열처리하는 방식을 사용하였다. 이 방법에서 La수용액의 농도를 변화시켜 일정부피의 액적을 SnO₂막 표면 위에 도포함으로써 실험의 정확성과 재현성을 높였다. 또한, 기존의 연구에서는 감지체 표면에 산화 란타넘을 생성시키기 위한 출발원료로서 질산란타넘 혹은 란타넘이세테이트를 사용하였으나, 본 연구에서는 란타넘 염화물을 사용하여 열처리시 La화합물의 형성 및 이에 따른 CO₂감도의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 센서 제작

2.1.1. SnO₂후막소자 제조

SnO₂분말(Aldrich 99.9%, 평균입도 7.22 μm)을 분쇄 후 유기 바인더와 혼합하여 paste를 제조하였다. 이것을 전극과 발열체의 Pt패턴을 입힌 알루미늄 기판 위에 스크린 프린팅 하였다. 150°C에서 30분 동안 건조 후 5°C/min의 승온 속도로 600°C의 공기 중에서 1시간 동안 하소하였다. 제조된 SnO₂후막의 면적은 1×1 mm², 두께는 20 μm , 그리고 질량은 0.3×10⁻⁴ g이었다. 자세한 실험방법은 저자의 기 연구된 논문과 동일하다.⁹⁾

2.1.2. La액적 코팅 및 열처리

LaCl₃·7H₂O(Aldrich 99.999%)의 시약을 상온에서 탈이온수에 용해시켰다. LaCl₃·7H₂O의 수용액 농도는 0~0.012M의 농도 범위로 하였다. 이 수용액을 SnO₂후막 위에 하나의 액적(약 5×10⁻³ m)으로 하여 떨어뜨렸다. 열처리하는 센서 소자에 형성된 Pt 발열체에 직류전압을 인가함으로써 발생하는 Joule열을 사용하였는데 직류전압의 인가에 따른 알루미늄 기판의 온도를 적외선 온도 센서로 측정하였다. 먼저 공기중에서 10°C/min의 승온속도로 100°C까지 가열하여 1분간 유지하여 액적의 수분을 증발시키고, 이후 50°C/min의 승온속도로 열처리 온도까지 가열하였다. 열처리 온도는 400, 600, 800, 1000, 1200°C로 하였다. 그 온도에서 5분간 유지 후 냉각하였다.

2.2. 센서 감지막 특성 조사

2.2.1. XRD분석

열처리 후 액적으로부터 생성되는 La화합물의 상과 결정성의 분석을 위해 RIGAKU사의 D/MAX-IIA모델을 사용하였다. 분석 시료는 LaCl₃·7H₂O를 탈이온수에 용해시킨 후 10°C/min의 승온속도로 600, 800, 1000, 1200°C의 온도까지 열처리하여 제조되었다. CuK α 를 source로 사용하였으며 분석시 30 kV 및 25 mA의 조건에서 분석하였다.

2.2.2. TG/DTA분석

La화합물의 열처리과정에 따른 중량변화와 반응 특성을 이해하기 위해 TG/DTA분석을 하였으며 SEIKO사의 SSC/5200모델을 사용하였다. 기준 시편으로는 산화 알루미늄 분말을 사용하였다. 분석시료는 LaCl₃·7H₂O로 하였고, Air분위기에서 10°C/min의 승온속도로 상온에서 1300°C의 온도까지 분석하였다.

2.2.3. SEM/EDS분석

제작된 센서의 감지막의 표면형상을 관찰하고 조성분포를 분석하기 위해 SEM/EDS분석을 하였으며 위해 HITACHI사의 S-4200모델을 사용하였다. 시편은 Pt 코팅 후에 분석되었다.

2.2.4. CO₂에 대한 감도 조사

제작된 센서의 CO₂에 대한 감도 조사를 위하여 글로브 박스를 사용하였다. Chamber의 용적은 125L이었다.

Chamber내의 분위기 치환을 위하여 유입되는 Air(N₂+O₂) 가스는 수분이 없는 99.99%순도의 것을 사용하였다. Air 가스의 Chamber유입 경로 중에 발열체를 감은 Water bubbler를 설치하여 Chamber내의 습도 조절이 가능하도록 하였다. 감지 가스인 CO₂가스는 순도 99.99%의 고순도 탄산가스를 사용하였다. 제작된 센서의 감도측정은 120 cm³/min의 유속으로 CO₂가스를 유입한 후에 Chamber내의 CO₂농도를 2000 ppm으로 하여서 시행되었다. 센서 소자의 작동 온도는 400°C로 하였다. 센서의 감도는 CO₂가스의 주입 전·후의 저항변화, R_{air}/R_{CO₂}로 나타내었다. 센서의 감도 측정시 Chamber내의 온도는 18~22°C로 하였고, 상대습도는 30%로 조절하였다. 실험중 습도를 일정하게 유지한 이유는 La₂O₃-SnO₂계의 후막소자가 습도에 영향을 받기 때문이었다.⁹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. La화합물의 온도에 따른 상변화

SnO₂후막 위에 La수용액 액적을 떨어뜨린 후 열처리 과정을 거치면서 La화합물이 생성되었다. 열처리 과정중의 상변화를 추적하기 위해 TG/DTA와 XRD분석을 하였다. Fig. 1에 출발물질인 LaCl₃·7H₂O의 TG/DTA분석 결과를 나타내었다. Region I (17~222°C)에서 DTA곡선은 109°C, 165°C, 190°C에서 날카로운 흡열피크를 나타내고, 17~222°C에 이르는 온도구간에서 에너지를 흡수하였다. 또한, TG곡선도 109°C, 165°C, 190°C에서 급격한 기울기를 보이고 있고, 17~222°C의 전체 온도범위에서 중량의 감소를 나타내고 있다. Region II(222~738°C)에서는 DTA곡선상에서 흡열이 일어났고, TG곡선에서 알 수 있

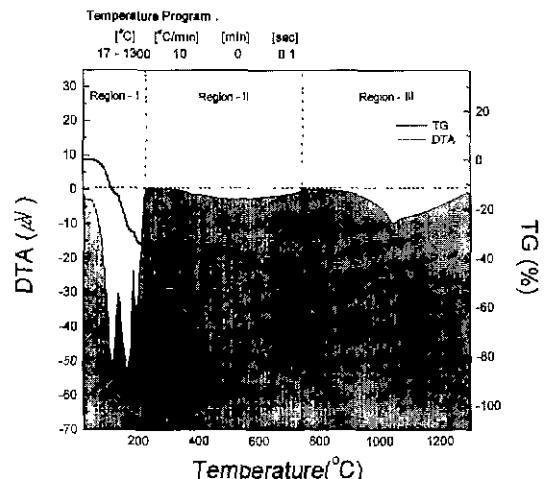


Fig. 1. TG/DTA curves of LaCl₃ · 7H₂O powder.

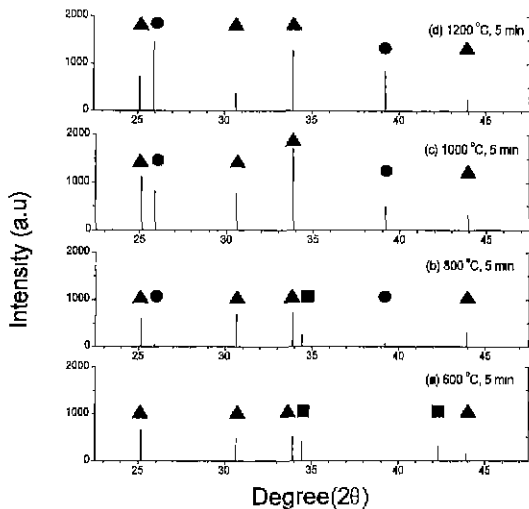


Fig. 2. XRD patterns of $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ powder after heat treating in air at various temperatures.

● : La_2O_3 , ▲ : LaOCl , ■ : LaCl_3 .

듯이 중량 감소가 생겼다. Region III(738~1300°C)의 773°C부터 DTA곡선상의 흡열이 발생하기 시작하여 1046.6°C에서는 최대값에 이르게 되었다. Fig. 2에서 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 탈이온수에 용해한 후 열처리 과정을 거친 분말의 XRD결과를 나타내었다. (a)에서 LaCl_3 와 LaOCl 의 피크를 관찰할 수 있었다. 800°C에서는 (a)에서 발견된 LaCl_3 의 피크가 크게 감소하였고, LaOCl 의 피크는 성장하였다. 또한 La_2O_3 의 피크가 나타나기 시작하였다. (c)에서는 LaOCl 와 La_2O_3 의 피크는 더 성장하였다. (d)에서는 La_2O_3 의 피크는 더 성장하였으나 LaOCl 의 피크는 감소하였다.

위의 두 결과를 종합하면 다음과 같은 결론을 도출할 수 있다. Region I(17~222°C)에서는 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 흡착수와 결정수가 증발되어 LaCl_3 로 변화된다. Region II(222~738°C)에서는 LaCl_3 로부터 LaOCl 로의 상변화가 일어난다. 이는 Fig. 2(a),(b)에서 LaOCl 의 Peak가 존재하는 것으로부터 판단할 수 있다. 이 구간에서 TG곡선상의 급격한 변화는 1 mole의 LaCl_3 에서 원자량이 상대적으로 큰 2 mole의 Chlorine이 떨어져 나가고 1 mole의 Oxygen이 붙는 과정에서 생기는 전체 중량의 감소로 설명되어질 수 있다. TG곡선에서 급격한 중량 감소의 시작점인 약 400°C에서부터 상변화가 시작된다고 볼 수 있다. Chanaud⁶등도 LaOCl 이 450°C이상의 열처리에서 생성되었다고 보고하였다. Region III(738~1300°C)에서는 LaOCl 로부터 La_2O_3 로의 상변화가 일어난다. 이것은 Fig. 2(c),(d)에서 La_2O_3 가 존재하는 것으로 판단할 수 있다. 그러나, TG곡선상에서 Region II의 LaCl_3 로부터 LaOCl

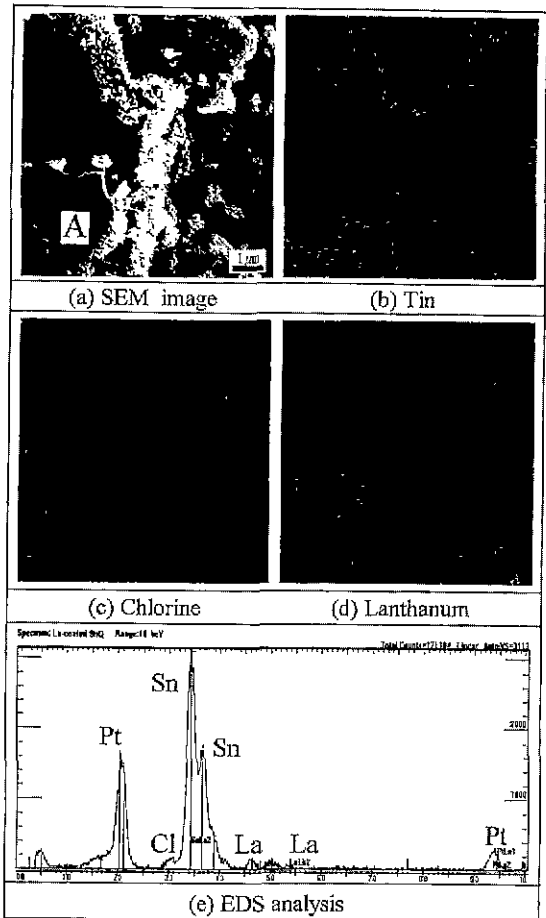


Fig. 3. SEM photograph and EDS mapping images of the surface of sensor, heat-treated at 1000°C for 5 min.

로의 상변화처럼 급격한 중량변화를 보이지 않는 것은 LaOCl 로부터 La_2O_3 로의 상변화가 짧은 시간에 일어나지 않고 서서히 일어남을 의미한다.

Fig. 3에서는 La액적의 코팅법으로 제조된 센서 감지막의 표면에 대한 SEM사진과 Sn, La, Cl 성분 EDS map image를 나타내었다. 이 센서의 La액적의 코팅농도는 0.01 M이었고, 열처리온도는 1000°C이었다. Fig. 3(a)에서는 감지막 표면에 수 μm 의 조대한 입자가 산만하게 분포하고, 이것 위에 미세한 입자들이 덮고 있는 형상을 볼 수 있다. 수 μm 의 입자와 미세입자의 성분을 규명하기 위하여 조대한 입자(A지점)에 EDS분석을 실시하였다. Fig. 3(e)에서 알 수 있듯이 주된 원소는 Sn이고, 소량의 La 및 Cl이 존재하였다. 또한, Fig. 3(b)에서 SnO_2 은 수 μm 의 입자의 위치와 일치하여 집중 분포하였고, 반면에 (c)와 (d)에서 La 및 Cl은 전체적으로 분포하였다. 따라서, 수 μm 의 입자는 조대한 입자는 SnO_2

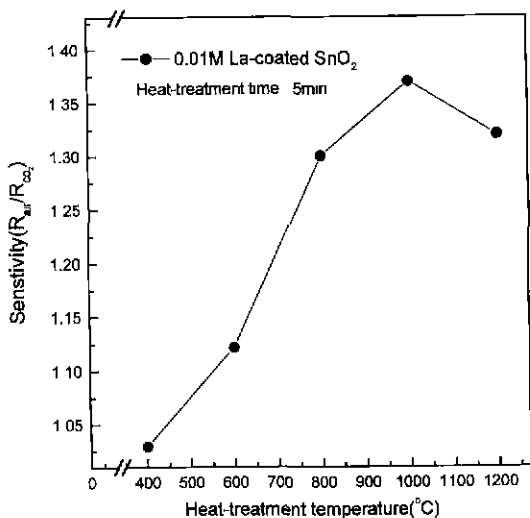


Fig. 4. CO₂ sensitivity as a function of heat-treatment temperature.

이고, 그 위에 미세한 입자들은 La화합물이라고 생각되어 진다.

3.2. 열처리 온도에 따른 센서의 감도변화

Fig. 4에서는 La액적을 0.01 M의 농도로 코팅한 센서의 열처리 온도에 따른 CO₂에 대한 감도 변화를 조사한 결과를 나타내었다. 센서의 감도는 400°C에서 1000°C까지 열처리 온도의 증가에 따라 감도는 증가하였고, 1000°C에서 최대의 감도를 보인 다음 1200°C에서는 다시 감소하였다. Fig. 1의 TG/DTA와 Fig. 2의 XRD의 분석결과로부터 400°C에서는 감지막의 표면에 La화합물이 LaCl₃의 형태로 존재하였다. 따라서, LaCl₃는 CO₂에 대한 감도에 영향이 작다고 추정된다. 600°C에서는 LaOCl이 주된 상을 이루고 있고, 이 열처리 온도에서 감도는 400°C에서 보다 더 우수하였다. 이것으로부터 LaCl₃보다 LaOCl이 CO₂에 대한 감도에 더 큰 작용을 한다는 것을 알 수 있다. 800°C의 온도에서 열처리한 센서는 높은 감도를 나타내었다. Fig. 1의 TG/DTA와 Fig. 2의 XRD의 분석결과에서 La₂O₃는 773°C에서 생성되기 시작하였고, 온도가 증가할수록 전체 La화합물 중에서 La₂O₃의 비율이 증가하였다. 800, 1000, 1200°C의 온도로 열처리한 센서가 400, 600°C에서 열처리한 센서 보다 더 우수한 감도를 나타내는 것은 La₂O₃가 LaCl₃ 및 LaOCl 보다 CO₂에 대한 감도에 더 큰 영향을 미치기 때문이라고 생각되어 진다.

Fig. 5에서는 800, 1000, 1200°C의 온도로 열처리한 센서 감지막의 표면을 SEM분석한 결과를 나타내었다. Fig. 5(a)와 (b)에서 800°C와 1000°C로 열처리한 센서

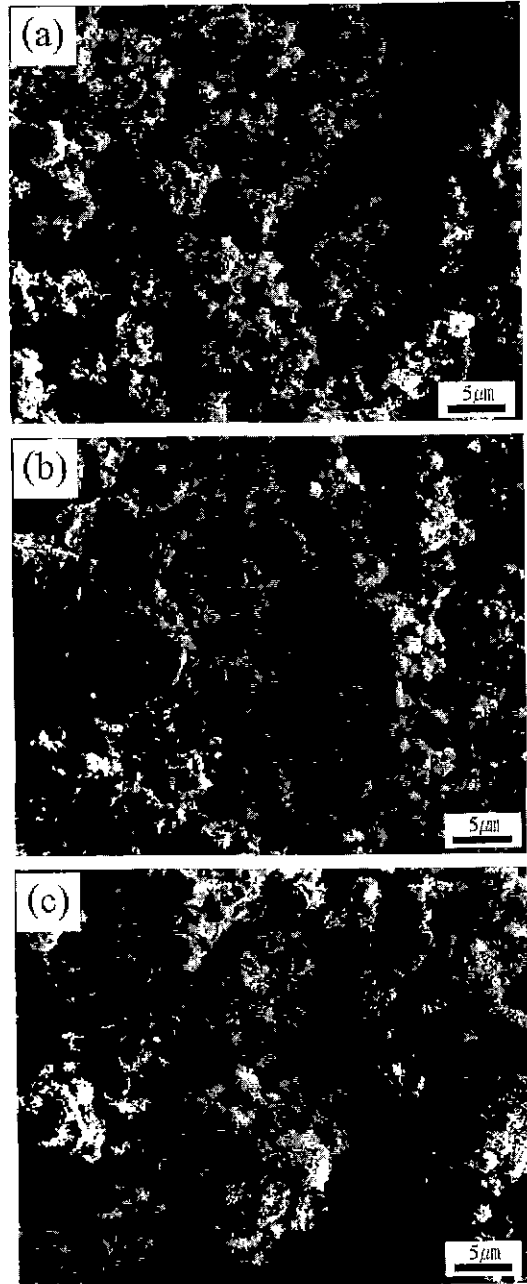


Fig. 5. SEM photographs of the surface of sensor, heat-treated at various temperatures for 5 min : (a) 800°C, (b) 1000°C and (c) 1200°C.

감지막은 뚜렷한 형상차이를 보이지는 않았다. 그러나, (c)에서는 1200°C의 고온 하에서의 SnO₂입자들의 입성장이 두드러졌으며 그것의 표면에 La화합물이 솜털같은 형상을 나타내었는데 이러한 형상은 LaOCl의 La₂O₃로의 산화에서 기인된 것으로 생각되어 진다. 1200°C로 열처

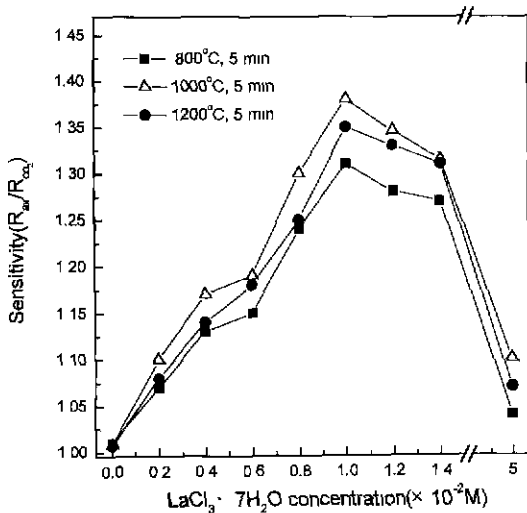


Fig. 6. Dependences of CO₂ sensitivity on the La concentration and heat-treatment temperature.

라한 센서는 1000°C에서 열처리한 센서보다 CO₂에 대한 감도가 더 낮았다. 이것은 전자가 후자보다 La화합물 중에서 La₂O₃의 상의 비율이 더 높음에도 불구하고 SnO₂의 과대한 입성장에 의한 감지막의 비표면적 감소^{5,7)}가 일어나기 때문인 것으로 생각되어 진다.

3.3. La농도에 따른 센서의 감도변화

Fig. 6에서는 각 열처리 온도에서 센서의 감도변화를 액적의 La농도에 따라 나타내었다. La를 첨가하지 않은 순수한 SnO₂의 감도는 극히 미미하였으나 La농도의 증가에 따라 센서의 감도가 증가하였고, 열처리 온도에 크게 관계없이 0.01 M의 La농도에서 최고의 감도를 나타내었다. 그 이상의 La 농도에서는 센서의 감도는 감소하였다. 3.2절에서 설명한 바와 같이 각 농도에 대한 열처리 온도는 1000°C에서 감도가 가장 높게 나타났다.

Fig. 7에서는 액적의 La농도에 따른 센서 감지막의 SEM사진을 나타내었다. (a)에서는 0.002 M의 La를 첨가한 경우에 SnO₂감지막 위에 불균일하게 존재하는 소량의 La화합물을 볼 수 있다. (b)에서는 최적의 감도를 나타내었던 0.01 M의 La를 첨가한 센서 감지막의 표면형상을 나타내었다. (a)와 비교하여 (b)는 적정량의 La화합물이 SnO₂감지막의 표면을 어느 정도 균일하게 덮고 있다. (c)에서는 0.05M의 La를 첨가한 센서 감지막에서 La화합물의 층이 표면을 완전히 덮었고, 그 위에 crack이나 있는 형상을 나타내었다. Fig. 6에서 나타나듯 0.05 M의 La첨가량에서 센서의 감도는 현저하게 감소하였는데 이것은 과량의 La화합물이 SnO₂감지막을 완전히 덮음으로서 La와 SnO₂ 사이에서 일어날 것이라고 추정되는

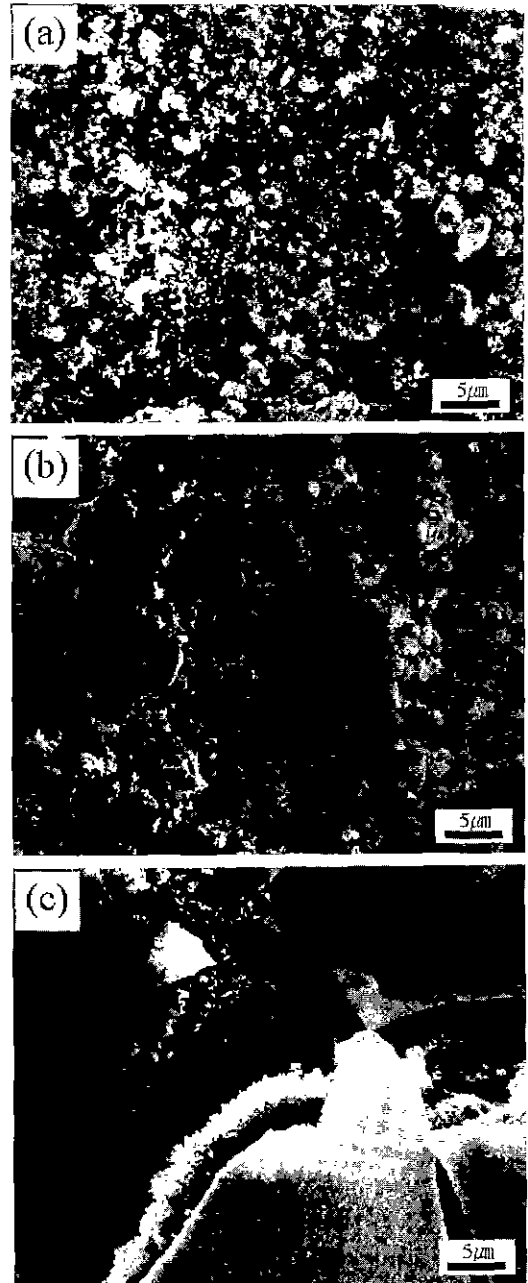


Fig. 7. SEM photographs of the surface of thick film sensor, heat-treated at 1000°C for 5 min after coating by drop of various La concentrations: (a) 0.002 M La, (b) 0.01M La and (c) 0.05M La.

CO₂감지 반응이 억제되기 때문이라고 생각되어 진다. Fig. 6 및 Fig. 7의 결과로부터 코팅법에 사용된 액적의 La의 농도의 증가에 따라 SnO₂감지막 표면에 La화합물의 농도가 증가하며 La화합물의 SnO₂표면위의 coverage

및 형상은 감도에 영향을 준다고 생각되어 진다.

과제 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

4. 결 론

후막의 SnO₂ 표면 위에 La 수용액을 액적으로 코팅하는 방법으로 제조된 CO₂ 가스 센서의 감지 특성에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. La 액적 코팅의 출발원료인 LaCl₃·7H₂O는 결정수·흡착수의 증발을 거친후 367~738°C에서 LaCl₃에서 LaOCl로 상변화가 일어나고, 773°C 이상에서는 LaOCl이 La₂O₃로 상변화 하였다.

2. 센서의 열처리 온도가 증가할수록 감도가 우수하였고, 열처리 온도가 1000°C일 때 가장 우수한 감도를 나타내었으며 1000°C 이상의 온도에서는 감도가 다시 감소하였다. 이는 온도가 높을수록 CO₂ 감지력이 가장 우수한 La₂O₃로의 상전이 양이 증가하였지만, SnO₂의 과대 입성장이 발생하여 감도가 감소하기 때문이다.

3. SnO₂ 감지막 위에 La 액적을 0.01 M La 농도로 코팅하였을 때 가장 우수한 감도를 나타내었다. 이 농도의 이상의 La 첨가량에서는 SnO₂ 감지막 표면에 La 화합물의 coverage가 높아져 두상의 계면에서의 CO₂ 감지반응이 억제되기 때문이라 생각되어 진다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소

REFERENCES

1. J. Tamaki, M. Akiyama and C. Xu, "Conductivity Change of SnO₂ with CO₂ Adsorption," *Chem. Lett.*, 1243-1246 (1990).
2. N. Mizuno, K. Kato, T. Yoshioka and M. Iwamoto, "A Remarkable Sensitivity of CaO-Loaded In₂O₃ Element to CO₂ Gas in the Presence of Water vapor," *Chem. Lett.*, 1683-1684 (1992).
3. N. Mizuno, T. Yoshioka, K. Kato and M. Iwamoto, "CO₂-Sensing Characteristics of SnO₂ Element Modified by La₂O₃," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 473-475 (1993).
4. T. Yoshioka, N. Mizuno and M. Iwamoto, "La₂O₃-loaded SnO₂ Element as a CO₂ Gas Sensor," *Chem. Lett.*, 1249-1252 (1991).
5. 김동현, 윤지영, 박희찬, 김광호, "La₂O₃-SnO₂계 후막 소자의 CO₂ 감지 특성," *요업학회지*, **36**(3), 301-306 (1999).
6. P. Chanaud, A. Julibe, P. Vajja, M. Pessin and L. Cot, "Study of Lanthanum-based Sols Formation," *J. of Mater. Sci.*, **29**(16), 4244-4251 (1994).
7. C. B. Lim and S. J. Oh, "Microstructure Evolution and Gas Sensitivities of Pd-doped SnO₂-Based Sensor Prepared by Three Different Catalyst-Addition Processes," *Sensors and Actuators B*, **30**, 223-231 (1996).