

## Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막의 암모니아 가스 감지 특성

조철형 · 박기철\* · 마대영\* · 김정규\*†

### Ammonia Gas-sensing Characteristics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thick Films

Chul Hyung Cho, Ki Cheol Park\*, Tae Young Ma\*, and Jeong Gyo Kim\*†

#### Abstract

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films were fabricated by screen printing method on alumina substrates and annealed at 700 °C, 800 °C, and 900 °C in air, respectively. Structural properties examined by XRD and SEM showed (116) dominant Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak and increased grain sizes with the annealing. The resistance of the films decreased with increasing the annealing temperature. Gas sensing characteristics to NH<sub>3</sub>, CO, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, and NO gases showed sensitivity only to NH<sub>3</sub> gas. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films annealed at 700 °C had the sensitivity of about 15 % for 100 ppm NH<sub>3</sub> gas at the working temperature of 300 °C. The thick films had good selectivity to the NH<sub>3</sub> gas. The response time to NH<sub>3</sub> gas was about 10 seconds.

**Key Words** : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films, screen printing, selectivity to NH<sub>3</sub> gas

## 1. 서 론

암모니아 가스는 대기 중 허용기준이 50 ppm으로 제한되고 있으며 작업환경 내에서는 하루 25 ppm에서 최대 8시간 동안 허용되는 기준을 두고 있는 유해가스이다<sup>[1]</sup>. 암모니아 가스에 대한 센서는 다른 형태의 센서에 비해 감도, 응답속도, 장기간 안정성, 경제성 및 측정범위 등에서 우수한 특성을 보이는 반도체성 금속산화물 센서가 주로 연구 개발 되고 있다. 반도체성 금속산화물 센서는 막의 표면에 가스가 흡착됨에 따라 흡착 가스와 막 사이의 전자 수수에 의한 막의 전기전도도 변화를 감지하여 가스의 농도를 측정한다<sup>[2]</sup>.

박막의 형태로 사용되는 암모니아 센서에는 주로 ZnO<sup>[3]</sup>, In을 첨가한 ZnO<sup>[4,5]</sup>, MoO<sub>3</sub>를 첨가한 ZnO<sup>[6]</sup>, CuBr<sup>[7]</sup>, Ti가 도핑된 MoO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[9]</sup>, Tellurium<sup>[10]</sup> 등에 대한 연구가 보고되고 있으며 후막의 형태로는 ZnO<sup>[11]</sup>, MoO<sub>3</sub><sup>[12]</sup>, WO<sub>3</sub><sup>[13]</sup>, FeO<sub>x</sub>-WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub><sup>[14]</sup> 등에 대한 연구가 보고되고 있다. 각각의 막의 종류 및 제조방법에 따라 암모니아 가

스에 대한 감도가 다르고 다른 가스에 대한 선택성 역시 차이가 있을 수 있다. 보통 이들 막은 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 가스에 대하여 선택성이 좋지 않게 나타남을 알 수 있다<sup>[13,14]</sup>.

본 논문에서는 경제적이며 양산성이 우수한 실리콘 스크린방법으로 암모니아 가스에 대하여 높은 선택성을 보이는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막형 센서를 제작하였으며, 막의 열처리 온도에 대한 막의 구조적, 전기적 특성, NH<sub>3</sub>, CO, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>와 NO 가스에 대한 감도특성 및 시간 응답특성을 조사하였다.

## 2. 실험

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich사, 99 + %) 분말에 결합제 역할을 하는 glassy bond (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-65 %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 %, SiO<sub>2</sub>-11 %, PbO-10 %, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 %)<sup>[15]</sup>를 6 wt% 첨가한 후 막자사발에서 1시간동안 미세하게 빻은 다음 증류수를 섞어 slurry를 만들었다. 이 slurry를 이용하여 알루미늄 기판위에 스크린 프린팅법으로 후막을 형성시켰다. 이때 사용한 스크린은 200 mesh였다. 이것을 실온에서 24시간 동안 건조시킨 후에 각각 공기 중에서 700 °C, 800 °C, 900 °C에서 2시간 동안 열처리하고 자연냉각 시켰다. 그림 1은 후막형 소자의 제조공정을 그림 2는 스크린 프린팅으로 제조된 시편의 모식도를 보여준다. 시편은 22 mm

칩팩(주)(Chip pack Co.)

\*경상대학교 전기전자공학부 및 RICIC(Department of Electrical & Electronic Engineering and RICIC, Gyeongsang National University)

†Corresponding author: jngkim@nongae.gsnu.ac.kr

(Received : August 30, 2004, Accepted : November 8, 2004)

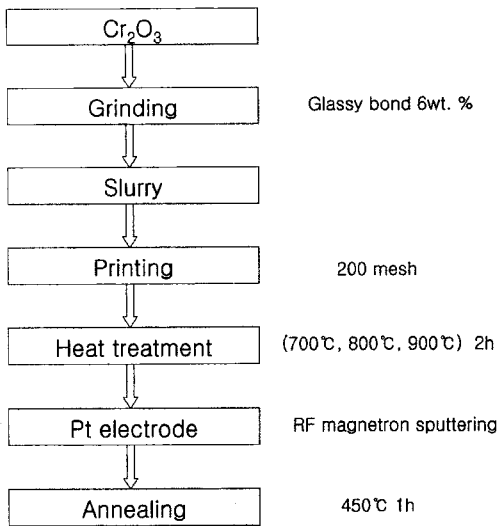


그림 1. 후막의 제조과정  
Fig. 1. The fabrication process of thick films.

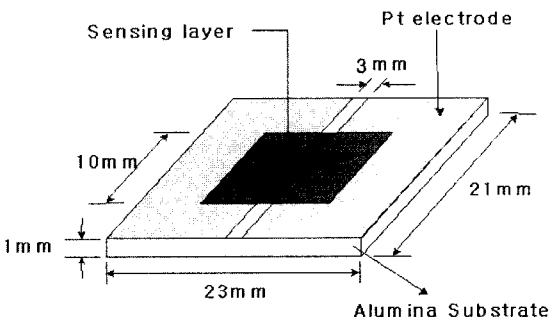


그림 2. 제조된 후막센서의 모식도.  
Fig. 2. The schematic view of the fabricated thick film sensors.

표 1. 백금 전극의 증착조건.  
Table 1. Deposition conditions of Pt electrode

Deposition	
Initial vacuum	$5 \times 10^{-6}$ Torr
RF power	100 W (2 inch target)
Ambient gas	Ar, 10 sccm
Working pressure	10 mTorr
Deposition time	20 min

×21mm 알루미나 기판위에 10 mm × 10 mm 후막을 인쇄한 뒤 전극 간격을 3 mm으로 하여 RF magnetron sputter를 이용하여 Pt 박막 전극을 증착하였다.

이때의 Pt 박막의 증착 조건은 표 1과 같다. 저항성 접촉과 플라즈마 손상에 의한 저항의 안정화를 고려해

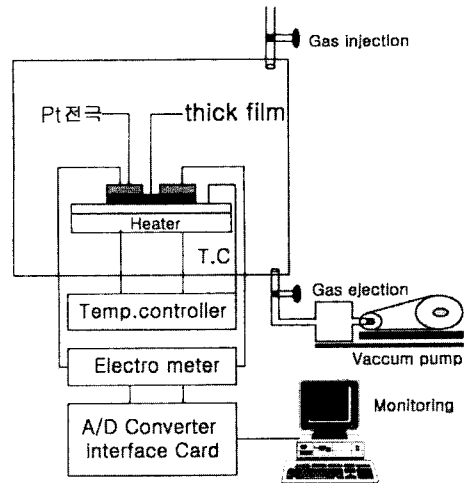


그림 3. 후막 센서 측정 시스템의 모식도.  
Fig. 3. Schematic diagram of thick film sensor measurement system.

서 Pt 박막 전극을 증착한 다음 공기중, 450 °C에서 1 시간 동안 열처리 하였다.

그림 3은 제조된 후막의 전기적 특성 및 가스감지 특성을 조사하기 위한 센서측정 구성도이다. 진공상태가 가능하도록 만든 약 3000 cc 용량의 밀폐된 공간 내에 22 mm × 66 mm의 히터를 설치한 뒤 제조된 후막을 히터 위에 올려놓고 소자의 저항을 측정하였다. 이때 온도조절은 PID 온도 조절기(한영제품)를 이용하였고, 저항측정은 컴퓨터 인터페이스된 electrometer(Keithley 617)를 이용하였다. 각 동작온도에서 측정된 저항을 이용하여 가스 감도를 산정하였다<sup>16)</sup>. 측정에 사용된 가스는 NO, NH<sub>3</sub>, CO와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>이다. 가스는 일정 크기의 비닐 공에 공기를 넣은 후 원하는 량의 가스를 주사기로 주입하여 희석하였고 희석된 가스는 주사기에 담겨 측정 챔버에 있는 바늘구멍으로 주입하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 후막의 구조적 특성

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막 소자의 결정형태와 열처리 온도에 따른 결정성을 보기 위해서 X-선 회절 분석과 SEM 사진을 이용하였다.

그림 4는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막의 열처리 온도별 X-선 회절 분석을 보여준다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(JCPDS 카드)의 피크와 일치하는 (012), (104), (024) 및 (116) 방향의 피크가 관찰되었고 (116)의 주 피크가 열처리 온도가 커짐에 따라 성장하는 것을 알 수 있다. 그림 4의 다른 피크는 알루미

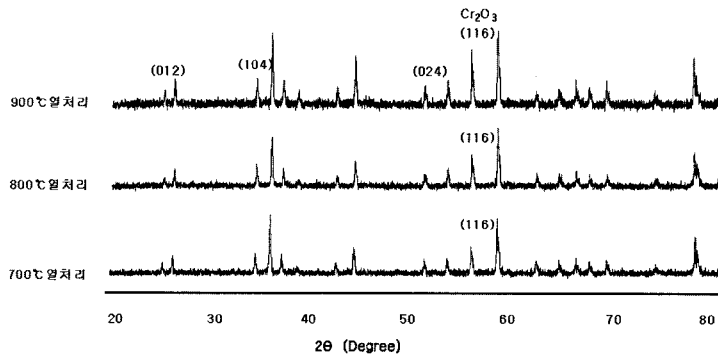


그림 4. 각각 900 °C, 800 °C와 700 °C에서 열처리한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막의 XRD 결과  
 Fig. 4. XRD patterns of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films for various annealing temperatures at 900 °C, 800 °C, and 700 °C.

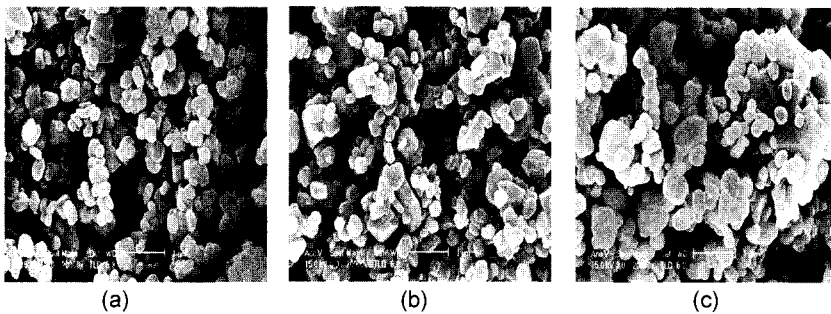


그림 5. (a) 700 °C, (b) 800 °C와 (c) 900 °C에서 열처리한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막의 SEM 사진  
 Fig. 5. SEM microphotographs of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films with different annealing temperatures at (a) 700 °C, (b) 800 °C, and (c) 900 °C.

나 기판의 피크이다.

그림 5는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막의 열처리별 SEM 사진을 나타낸 것이다. 700 °C에서 800 °C 증가 시 입자의 크기 증가가 조금 커진 것을 볼 수 있었고, 900 °C에서는 입자의 크기가 현저히 커지는 것을 볼 수 있다.

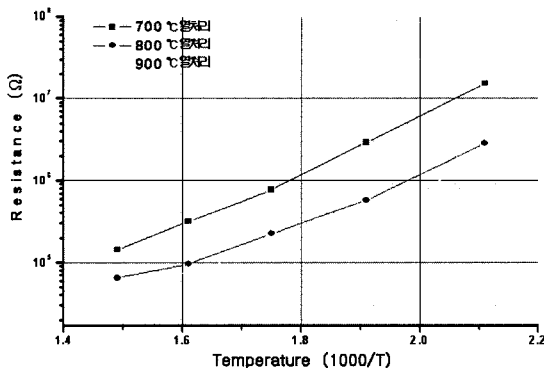


그림 6. 후막 저항의 온도 의존성.  
 Fig. 6. Dependence of the resistance of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films

### 3.2. 후막의 전기적 특성

그림 6은 700 °C, 800 °C 및 900 °C에서 열처리된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막의 동작온도 변화에 따른 저항을 나타낸 것이다. 온도가 증가하면 저항이 감소하는 음의 계수를 보이며 열처리 온도가 700 °C에서 900 °C로 증가하면 저항은 약 5~10배 정도 감소한다.

가스 감지 특성에서 감도가 가장 좋은 300 °C에서 350 °C 사이에서 활성화 에너지(전위장벽)<sup>[16]</sup>을 구해본 결과, 열처리 온도 700 °C, 800 °C와 900 °C에서 각각 0.55 eV, 0.53 eV와 0.46 eV로 나타났다. 열처리 온도가 증가할수록 활성화 에너지는 약간 감소함을 볼 수 있다.

### 3.3. 후막의 가스감지 특성

피 측정 가스인 NO, CO, NH<sub>3</sub> 및 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 농도는 각각 100 ppm으로 하였다. 실험에서 NH<sub>3</sub> 가스를 제외한 나머지 가스에 대해서는 감도를 거의 확인 할 수 없었다. 감도는 다음 식으로 구하였다.

$$S = |R_{air} - R_{gas}| / R_{air} \times 100(\%) \quad (1)$$

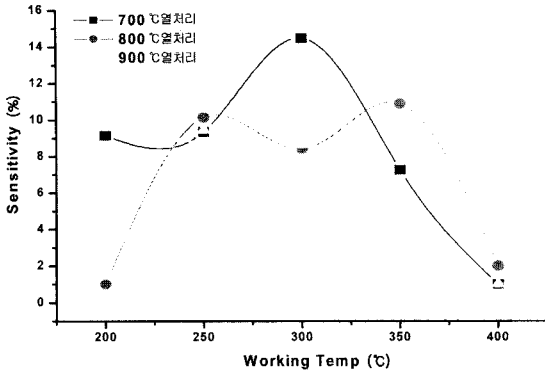


그림 7. 열처리 온도가 다른 후막의 NH<sub>3</sub> 가스에 대한 감도  
Fig. 7. Sensivities of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films for NH<sub>3</sub> gas with different heat treatment temperatures.

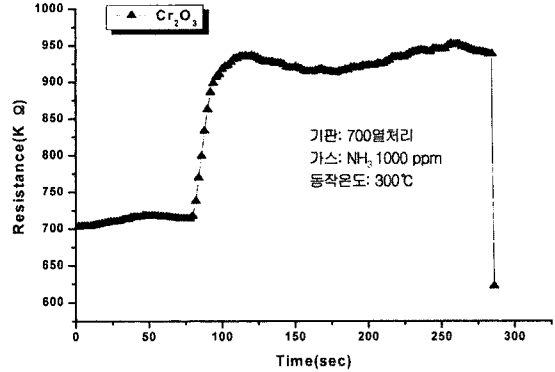


그림 9. NH<sub>3</sub> 가스에 대한 후막의 시간 응답 특성  
Fig. 9. Time response of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film to NH<sub>3</sub> gas.

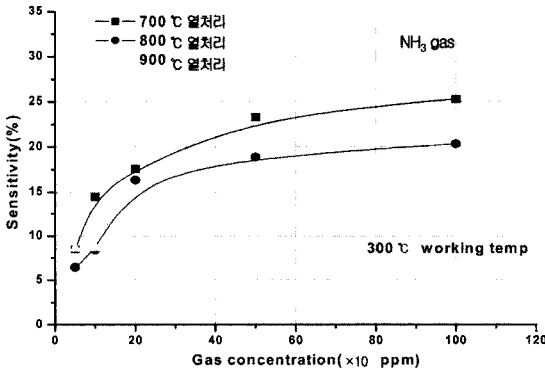


그림 8. 후막 감도의 NH<sub>3</sub> 가스에 대한 농도 의존성  
Fig. 8. Dependence of sensitivity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films on NH<sub>3</sub> gas concentration.

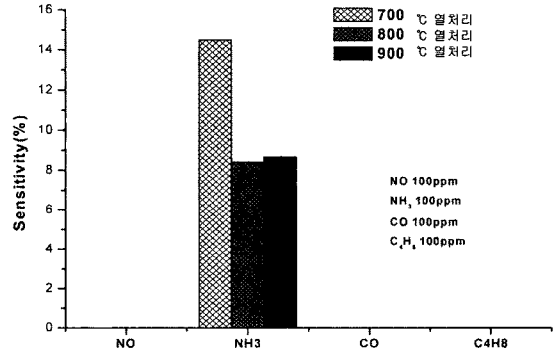


그림 10. 후막의 여러 가스에 대한 선택성  
Fig. 10. The selectivity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films to various gases.

그림 7은 후막소자의 NH<sub>3</sub> 가스에 대한 열처리별 감도특성을 나타낸다. 800 °C와 900 °C에서 열처리된 소자는 모든 동작 온도에서 감도의 차이는 거의 없었으며, 700 °C에서 열처리한 소자는 측정온도 300 °C에서 NH<sub>3</sub>에 대해 최대감도 15 %를 보였다. 700 °C에서 열처리한 소자에서 감도가 큰 것은 그림 5에서 보이듯이 입자의 크기가 작아 입자표면 가스 흡착면적이 증가한 것으로 생각된다<sup>[16]</sup>.

그림 8은 동작 온도 300 °C에서 열처리 온도에 따른 소자의 NH<sub>3</sub> 가스에 대한 농도별 감도를 보여준다. 500 ppm에서 25 %의 감도를 보였으며, 200 ppm까지는 선형적으로 거의 증가하다가 포화가 시작되는 것을 볼 수 있다,

그림 9는 700 °C에서 열처리한 소자의 1000 ppm NH<sub>3</sub> 가스에 대한 시간 응답을 나타낸 것이다. 각각의 시간응답 측정에서 1초당 1회씩 변화하는 저항 값을

측정하였다. 가스는 진공펌프를 이용하여 강제적으로 배출하였다. 최대 감도의 90 %까지 도달하는 데는 약 10초의 시간이 걸렸다.

그림 10은 열처리 온도에 따른 피 측정 가스의 최대 감도를 나타낸 것이다. 사용된 가스는 100 ppm의 NO, CO, NH<sub>3</sub> 및 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>였다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 NH<sub>3</sub>에 대해서 약 15 %의 감도를 보였고 다른 가스에 대해서는 감도특성이 거의 나타나지 않았다. 감도는 15 %로 낮지만 선택성이 매우 우수하다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

알루미늄 기판 위에 스크린 프린팅 법으로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막센서를 제조하여 700 °C, 800 °C와 900 °C에서 열처리 하였다.

X-선 회절 패턴에서 (012), (104), (024) 및 (116) 피

크가 관찰되었고, 열처리 온도가 증가할수록 (116)의 주 결정방향의 성장을 확인 할 수 있었으며, SEM 사진에서도 입자들의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있었다.

측정온도가 증가할수록 저항이 감소하는 음의 계수를 보였으며 열처리 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하였다. 피 측정 가스인 NO, CO 그리고 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 감도는 거의 확인할 수 없었으며, NH<sub>3</sub> 가스에 대해서만 감도 특성을 보였다. 700 °C에서 열처리한 소자에서 100 ppm의 NH<sub>3</sub> 가스에 대하여 동작온도 300 °C에서 15 %의 최대 감도를 보였다. 시간 응답특성에서 최대감도의 90 %까지 도달하기 까지는 약 10초의 시간이 걸렸다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막 가스센서는 NH<sub>3</sub> 검출센서의 활용이 기대되며, 저 농도의 NH<sub>3</sub> 가스 검출과 재현성 및 신뢰성을 얻기 위해 첨가물에 대한 특성변화 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 참고 문헌

- [1] S. Christie, E. Scorsone, K. Persaud, and F. Kvasnik, "Remote Detection of Gaseous Ammonia using the Near Infrared Transmission Properties of Polyaniline", *Sensors and Actuators B*, vol. 90, pp. 163-169, 2003.
- [2] 성명권, 박정수, 최신센서공학, 한동, pp. 91-99, 1998.
- [3] G. Sberveglieri, "Recent Developments in Semiconducting Thin-film Gas Sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 23, pp. 103-109, 1995.
- [4] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Tintinelli, and G. Giunta, "A Novel Method for the Preparation of NH<sub>3</sub> Sensors Based on ZnO-In Thin Films", *Sensors and Actuators B*, vol. 25, pp. 588-590, 1995.
- [5] 김진해, 전춘배, 박기철, "ZnO:In 박막 NH<sub>3</sub> 가스센서의 제작 및 그 특성", *센서학회지*, 제8권 제3호, pp. 274-281, 1999.
- [6] 김성우, 최우창, 최혁환, 이병교, 권태하, "MoO<sub>3</sub>를 첨가한 ZnO 박막센서의 암모니아 가스 검지 특성", *센서학회지*, 제8권 제1호, pp. 24-31, 1999.
- [7] P. Lauque, M. Bendahan, C. Jacolin, J.-L. Seguin, M. Pasquinelli, and P. Knauth, "Electrical Properties and Sensor Characteristics for NH<sub>3</sub> Gas of Sputtered CuBr Films", *Sensors and Actuators B*, vol. 59, pp. 216-219, 1999.
- [8] C. Imawan, F. Solzbacher, H. Steffes, and E. Obermeier, "Gas-Sensing Characteristics of Modified-MoO<sub>3</sub> Films using Ti-Overlayers for NH<sub>3</sub> Gas Sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 64, pp. 193-197, 2000.
- [9] L. Chambon, C. Maleysson, A. Pauly, J. P. Germain, V. Demarne, and A. Grisel, "Investigation, for NH<sub>3</sub> Gas Sensing Application, of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Semiconducting Oxide in the Presence of Interferent Species such as Oxygen and Humidity", *Sensors and Actuators B*, vol. 45, pp. 107-114, 1997.
- [10] S. Sen, K. P. Muthe, N. Joshi, S. C. Gadkari, S. K. Gupta, Jagannath, M. Roy, S. K. Deshpande, and J. V. Yakhmi, "Room Temperature Operating Ammonia Sensor Based on Tellurium Thin Films", *Sensors and Actuators B*, vol. 98, pp. 154-159, 2000.
- [11] G. S. Trivikrama Rao and D. Tarakarama Rao, "Gas Sensitivity of ZnO Based Thick Film Sensors to NH<sub>3</sub> at Room Temperature", *Sensors and Actuators B*, vol. 55, pp. 166-169, 1999.
- [12] S. S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K. I. Gnanasekar, T. K. Seshagiri, and T. Gnanasekaran, "Electrical Conductivity and Gas Sensing Properties of MoO<sub>3</sub>", *Sensors and Actuators B*, vol. 101, pp. 161-174, 2004.
- [13] X. Wang, N. Miura, and N. Yamazoe, "Study of WO<sub>3</sub>-Based Sensing Materials for NH<sub>3</sub>, and NO Detection", *Sensors and Actuators B*, vol. 66, pp. 74-76, 2000.
- [14] 윤동현, 권철환, 홍형기, 김승렬, 이규정, "후막형 암모니아 가스센서의 제조 및 가스 감응 특성", *센서학회지*, 제6권 제6호, pp. 445-450, 1997.
- [15] T. G. Nenov and S. P. Yordanov, *Ceramic sensors*, Technomic, 1996.
- [16] 김준곤, 안병렬, 마대영, 박기철, 김정규, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 LaFeO<sub>3</sub> 후막의 암모니아 가스 감지특성", *센서학회지*, 제11권 제1호, pp. 18-27, 2002.



**조철형**

- 2002년 2월 경상대학교 전자재료공학과 졸업(공학사)
- 2004년 8월 경상대학교 전자재료공학과 졸업(공학석사)
- 2004년 8월 ~ 현재 칩팩(주) 근무
- 주관심분야: 후막센서, 화학센서, 패키징 관련 기술

**박기철**

- [센서학회지 제11권 제1호] 논문2002-11-1-03 p. 27 참조
- 현재 경상대학교 전기 및 전자공학부 교수

**마대영**

- [센서학회지 제11권 제1호] 논문2002-11-1-03 p. 27 참조
- 현재 경상대학교 전기 및 전자공학부 교수

**김정규**

- [센서학회지 제11권 제1호] 논문2002-11-1-03 p. 27 참조
- 현재 경상대학교 전기 및 전자공학부 교수