수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용한 후막 가스센서의 CO 감지 특성

김광희 · 김정규* · 박기철†

The CO sensing properties of thick film gas sensor using Co_3O_4 powders prepared by hydrothermal reaction method

Kwang Hee Kim, Jeong Gyoo Kim*, and Ki Cheol Park†

Abstract

CO sensing thick film gas sensors using Co_3O_4 powders prepared by hydrothermal reaction method, were fabricated, and their structural, electrical and CO gas sensing properties were investigated. The specific surface area of the Co_3O_4 powders obtained from BET analysis was about $79.0 \text{ m}^2/\text{g}$. XRD and SEM results show that the thick films heat-treated at 500°C for 30 min after screen printing had the preferred orientation of (311) direction and the crystalline size was calculated to $221 \text{ \AA}$. The maximum activation energy obtained from the temperature-resistance characteristics was 3.11 eV in the temperature range of 290°C to 310°C . The sensitivity to 1,000 ppm CO was about 150 %. The specific surface area, crystalline size, and maximum activation energy were increased significantly and the sensitivity for CO gas was improved largely.

Key Words : Co_3O_4 , hydrothermal reaction method, CO gas sensor, thick films

1. 서 론

가스센서는 화학, 식품, 농업, 환경관리, 의료 등 광범위한 분야에서 사용되고 있다. 높은 감도, 선택성, 내구성, 저소비전력 등이 가스센서의 특성으로 요구되고 있다. SnO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 등 금속산화물계가 가스센서의 재료로 많이 사용되고 있다. 이중 Co_3O_4 ^[1]는 CO가스에 대한 감도 특성이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 이와 함께 Co_3O_4 를 모물질로 한 저온 동작 부탄가스 감지소자 연구를 통해 상용의 SnO_2 계 센서 보다 비교적 낮은 동작온도를 가진 것으로 보고되고 있다^[2]. 금속산화물계 가스감지 물질은 저렴하고, 특성이 우수하고, 제조가 용이하여 가스센서에 널리 사

용되고 있다. 최근에는 나노 분말의 제조가 활발하며 이들 나노 분말로 제조된 가스감지 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

금속산화물 반도체 가스센서는 Seiyama와 Taguchi^[3]에 의해 개발된 후 광범위하게 연구되어 왔다. 이 가스센서는 다른 가스센서에 비해 응답속도, 장기안정성, 유지보수 경제성 및 측정범위 등의 특성이 우수하다^[4]. 일반적으로 가스감지를 위해서는 공기 중의 성분, 특히 수분의 영향을 배제해야 하므로 고온에서의 동작이 요구되는데, 고온 동작에서는 금속산화물 반도체가 가장 안정화 되어 있는 것으로 알려져 있다^[5]. 금속 산화물 반도체는 감지막에 가스 흡착시 전기전도도의 변화를 통해 가스를 감지한다. 금속산화물 반도체 가스센서는 제조방법에 따라 후막형, 박막형 및 소결형으로 나눌 수 있는데 그 중에서 후막형이 가장 경제적이면서 비교적 소형으로 제조가 용이하며 가스에 대한 감도도 우수한 것으로 알려져 있다^[6].

본 연구에서는 나노분말 제조법인 수열합성법에 의해 Co_3O_4 분말을 제조하고 스크린 프린팅법으로^[7,8] 후

경상대학교 공과대학 반도체 공학과(Department of SE, Gyeongsang National University)

*경상대학교 공학연구원(Engineering Research Institute, Gyeongsang National University)

†Corresponding author : tfpkcc@gnu.ac.kr

(Received : August 24, 2010, Revised : September 20, 2010

Accepted : September 24, 2010)

막형 센서를 제작하였고 상용화 Co_3O_4 분말(Aldrich, 99.9 %)로 같은 조건에서 제작된 후막형 센서와 특성을 비교하였다. 또한 열처리된 후막의 구조적 및 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 가스감지센서 제조

후막제조에 사용된 Co_3O_4 분말은 Fig. 1과 같은 제조공정에 따라 수열합성법으로 제조되었다. 먼저 cobalt nitrate($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8.73 g), hexamethylenetetramine(HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, 2.10 g), trisodium citrate($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2.94 g)를 100 ml 3차 증류수에 넣어 교반하였다. 10분 후에 stainless steel autoclave에 용액을 넣고 200°C 에서 10시간 동안 합성하였다. 원심분리와 여과법을 이용하여 합성된 물질을 모은다. 이

Fig. 1. Fabrication process chart of Co_3O_4 Powder by hydrothermal reaction method process.

Fig. 2. Fabrication process chart of Co_3O_4 gas sensor.

Fig. 3. Schematic diagram of Co_3O_4 thick film gas sensor.

결과물을 증류수와 에탄올로 세척하고, 200°C 에서 3시간 동안 열처리한 후 센서제조를 위한 분말로 제조하였다.

Fig. 2는 센서제작을 위한 제조공정도이다. 얻어진 원료분말에 PVA(poly-vinyl-alcohol)를 섞어 slurry로 만든다⁹⁾. Slurry를 만든 후 알루미늄 기판 위에 스크린 프린팅법으로 막을 형성시켰다. 이것을 실온에서 6시간동안 자연건조 하였다. 사용된 알루미늄 기판의 두께는 0.5 mm이고, 크기는 11 mm × 12.5 mm이며, 인쇄된 후막의 크기는 3.84 mm × 3.84 mm이다. 150 mesh 스크린을 사용하여 프린팅한 감지막의 두께는 약 5 μm이다. 건조된 시편은 공기 중 500°C 에서 2시간 열처리하였으며 온도 상승률은 $4.16^\circ\text{C}/\text{min}$ 이다. 그 후 자연 냉각방식으로 냉각하였다.

열처리된 후막은 다시 패러렐 형태의 은 전극을 스크린 프린팅한 후 300°C 에서 30분 동안 열처리하여 센서를 제작하였다¹⁰⁾. Fig. 3은 제작된 구조도를 나타낸다.

2.2. 가스 감지막 특성 측정

후막의 미세구조 분석을 위하여 2차원 XRD(X-ray diffraction, D8 DISCOVER with GADDS, bruker AXS)와 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)으로 분석하였으며 BET(brunauer emmett teller, ASAP 2010)측정으로 비표면적을 구하였다.

Ag 전극을 후막으로 스크린프린팅한 후 Fig. 4의 자체 개발한 측정장치를 이용하여 열처리 온도와 가스농도에 따른 가스감지 특성을 측정하였다. 측정박스 내부에 챔버, 실린더, 가스 감지막 홀더, 배기튜브, 전원선

Fig. 4. Schematic diagram of measurement system.

및 신호선이 설치되어 있다. 챔버는 배기튜브와 진공펌프를 이용하여 강제배기시키고 시편은 챔버내를 들어가고 나오는 실린더의 끝에 있는 시편설치대에 장착되며 일단 챔버 내로 들어가면 외부와는 완전히 차단된다. 챔버 내에 가스가 주입되고 stirring시켜 평형상태가 되면 실린더 끝에 있는 시편설치대에 장착된 시편이 챔버 내로 들어가게 된다. 실린더가 챔버에 들어가는 속도는 수십 msec 정도로 측정하고자 하는 응답시간에 비해 무시할 수 있을 만큼 작다. 실린더가 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.

3. 결과 및 고찰

3.1. 후막의 구조적 특성

Fig. 5는 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제작된 후막과 Aldrich사의 상용화 Co_3O_4 분말로 제조된 후막의 결정형과 결정성을 보기 위해 XRD 분석을 통해 회절패턴 변화를 얻은 것이다. 500°C 에서 하소한 이번 실험의 Co_3O_4 막의 경우, JCPDS Card (No.781970)의 Co_3O_4 피크와 잘 일치하였으며 FCC (face centered cubic) 구조를 가지고 있다. (220)면, (311)면, (400)면, (511)면 및 (440)면의 회절 피크가 관찰되었다. 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 후막의 (311)

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Co_3O_4 thick films heat treated at 500°C . (a) Co_3O_4 powder thick film prepared by hydrothermal reaction method, (b) Aldrich Co_3O_4 powder thick film.

면으로의 피크강도가 상용 Co_3O_4 의 (311)면의 피크강도 보다 더 크게 나타났다.

(311)방향의 결정립의 크기를 식 (1)의 Scherrer의 식에서 구하였다^[11]

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (1)$$

이 식에서 λ 는 X선의 파장, β 는 반치폭(full width at half maximum), θ_B 는 회절각이다.

본 연구에서 제조한 Co_3O_4 후막에서의 결정립의 크기는 $221 \text{ \AA}$ 으로 비교대상인 Aldrich사의 Co_3O_4 분말로 제조된 후막의 결정립의 크기 $149 \text{ \AA}$ 에 비해 훨씬 컸다.

Fig. 6은 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제조된 후막과 Aldrich사의 상용화된 Co_3O_4 분말로 제조된 후막을 대기 중에서 500°C 로 열처리한 후 찍은 SEM 사진이다. 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제작된 후막의 경우 표면이 불균질하여 큰 입자들 사이에 불규칙한 공극이 존재한다. 이에 반하여 Aldrich사의 상용화된 Co_3O_4 분말로 제조된 후막의 경우는 균질하게 공극이 존재한다고 할 수 있다. Gong Zhang, Meilin Liu는 입자의 크기가 가스감지 특

(a)

(b)

Fig. 6. SEM micrographs of Co_3O_4 thick film heat treated at 500°C . (a) Co_3O_4 powder thick film prepared by hydrothermal reaction method, (b) Aldrich's Co_3O_4 powder thick film.

성에 영향을 끼치는 것으로 보고하고 있다^[12].

이들 분말에 대한 비표면적을 BET를 사용하여 구하였다. 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제작된 후막의 비표면적이 $79.0\text{ m}^2/\text{g}$ 로 Aldrich사의 상용화된 Co_3O_4 분말의 비표면적 $16.7\text{ m}^2/\text{g}$ 보다 비표면적이 훨씬 더 큰 값을 가지는 것으로 나타났다.

3.2. 후막의 전기적 특성

Fig. 7은 Co_3O_4 후막의 온도에 따른 저항값의 변화를 나타낸 것이다. 온도의 증가에 따라 저항이 단조감소하는 전형적인 NTC(negative temperature coefficient)의 특성을 보여준다^[13]. 이는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

Fig. 7. Variations of the resistivities of Co_3O_4 thick films heat treated at 500°C . (a) Co_3O_4 powder thick films prepared by hydrothermal reaction method, (b) Aldrich's Co_3O_4 powder thick film.

식 (2)로부터 온도에 따른 저항값 변화 그래프에서 활성화 에너지 E_a 를 구할 수 있다. Fig. 7에서 1번 영역은 $260^\circ\text{C} \sim 290^\circ\text{C}$, 2번 영역은 $290^\circ\text{C} \sim 310^\circ\text{C}$, 3번 영역은 $310^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ 이다. 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제작된 후막은 $290^\circ\text{C} \sim 310^\circ\text{C}$ 에서 최대의 활성화 에너지 3.11 eV 를 얻었으며 Aldrich사의 상용화된 분말로 제작된 후막은 $310^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 에서 최대 활성화 에너지 1.12 eV 를 얻었다. 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제작된 후막의 경우 1번 영역에서 1.18 eV , 2번 영역에서 3.11 eV , 3번 영역에서 1.74 eV 로 나타나 300°C 부근에서 활성화 에너지가 가장 높게 나타났으며 가스감도도 가장 좋게 나타났다. 반면에 Aldrich사의 상용화된 분말을 사용하여 제조된 후막 가스센서는 전 영역에 걸쳐 1.1 eV 정도의 상대적으로 매우 낮은 값을 나타내었다.

3.3. CO 가스 감지 특성

Fig. 3과 같은 구조를 갖는 Co_3O_4 후막 가스센서를 제작하여 가스감지 특성을 측정하였다. Fig. 4와 같은 가스감지특성 측정을 위한 챔버에서 CO가스에 대한 감지 특성을 구하였다. 감도는 식 (3)과 같이 공기 중의 저항값과 가스중의 저항값의 차와 공기 중의 저항값의 비로 정의된다.

$$S = \frac{|R_g - R_a|}{R_a} \times 100\% \quad (3)$$

Fig. 8. Variations of the sensitivities of Co_3O_4 thick films with CO gas concentration.

여기서 S 는 감도, R_a 는 공기 중의 저항 및 R_g 는 가스 중의 저항을 나타낸다.

Fig. 8은 CO 가스 농도변화에 따른 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말로 제조된 후막가스센서와 Aldrich사의 상용화된 분말로 제조된 후막가스센서에 대한 감도 특성을 비교해 보인 것이다. 동작온도는 300°C 로 고정하고 CO가스 농도를 100 ppm에서 1000 ppm까지 증가시키면서 측정하였다. CO 가스의 농도가 100 ppm 일 때 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제작된 후막센서와 Aldrich사의 상용화된 분말로 제조된 가스센서의 감도는 각각 44%와 40% 정도였으나 가스의 농도가 증가할수록 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말로 제조된 후막가스센서의 감도는 계속 증가하여 1000 ppm의 CO가스에 센서가 노출 시 150%의 감도를 보였다. 반면에 Aldrich사의 상용 파우더로 제조된 후막가스센서의 경우는 1000 ppm의 CO가스에 노출 시 55%로 100 ppm에서와 큰 차이 없이 거의 포화상태가 된다는 것을 알 수 있다. 이는 BET 측정법에서 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말로 제조된 후막 가스센서가 Aldrich사의 상용화된 분말로 제조된 후막가스센서에 비해 비표면적이 훨씬 크고 활성화 에너지가 높기 때문에 판단된다.

4. 결 론

수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말로 스크린 프린팅하여 후막 가스감지막을 사용한 가스센서를 제작하고 같은 제조조건에서 같은 방법으로 Aldrich사의 상용화된 Co_3O_4 분말을 사용한 후막 가스센서를 제조하여 구조적, 전기적 및 CO 가스 감지특성을 비교하였다.

수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제조된 후막의 피크 강도와 입자크기가 더 큰 것으로 나타났다. 이와함께 수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 분말을 사용하여 제조된 후막센서의 비표면적이 $79.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 후자에 비해 4.7배 정도 크다는 것을 확인 할 수 있었다.

수열합성법으로 제조된 Co_3O_4 후막 가스센서의 경우 290°C ~ 310°C 에서 최대의 활성화 에너지 3.11 eV로 대부분 영역에서 1.1 eV 정도의 활성화 에너지를 가지고 있는 상용화 Co_3O_4 분말 가스센서보다 훨씬 큰 것으로 나타났다.

CO 가스에 대한 가스감지 특성은 활성화 에너지가 가장 높았던 300°C 에서 100 ppm에서 1000 ppm까지 증가시키면서 측정하였다. 1000 ppm의 CO가스에 센서가 노출시 수열합성법으로 제조된 가스센서가 약 150%의 감도로 상용화 분말에 비해 2배 이상의 값을 보였다.

수열합성법으로 제조된 분말로 제작된 후막이 더 큰 비표면적과 활성화에너지를 가짐으로 우수한 가스감지 특성을 가지는 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] S. D. Choi and B. K. Min, "Co₃O₄-based iso-butane sensor operating at low temperatures", *Sensors and Actuators B*, vol. 77, pp. 330-333, 2000.
- [2] 정진화, 최순돈, "저온동작용 Co₃O₄ 부탄가스 감지 소자(I)", *센서학회지*, 제5권, 제6호, pp. 7-14, 1996.
- [3] T. Seiyama, A. Kata, K. Fukiishi, and M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films", *Anal. Chem.*, Vol. 34 pp. 1502-1504, 1962.
- [4] J. Watson, "The tin oxide gas sensor and its applications", *Sensors and Actuators B*, vol. 5 pp. 29-42, 1984.
- [5] H. Tuller, "Review of electrical properties of metal oxides as applied to temperature and chemical sensing", *Sensors and Actuators B*, vol. 4, pp. 679-688, 1983.
- [6] N. M. White and J. D. Turner, "Thick-film gas sensor: past, present and future", *Meas. Sci. Technol.*, pp. 1-20, 1997.
- [7] G. Martinelli and M. C. Carotta, "Thick-film gas sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 23 pp. 157-161, 1995.
- [8] M. Prudenziati, "Thick-film technology", *Sensors and Actuators A*, vol. 25-26, pp. 241-246, 1991.

- [9] J. Park, X. Shen, and G. Wang, "Solvothermal synthesis and gas-sensing performance of Co_3O_4 hollow nanospheres", *Sensors and Actuators B*, vol. 136, pp. 494-498, 2009.
- [10] P. T. Moseley, "Thick film semiconductor gas sensor in Thick Film Sensors", *M. Prudenziati Elsevier, Amsterdam*, p. 289, 1994.
- [11] 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.
- [12] G. Zhang and M. Liu, "Effect of particle size and dopant on properties of SnO_2 -based gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 69, pp. 144-152, 2000.
- [13] 조철형, 박기철, 마대영, 김정규, " Cr_2O_3 후막의 압모니아 가스 감지 특성", *센서학회지*, 제13권, 제6호, pp. 424-429, 2004.

김 광 희

- 1979년 12월 1일생
- 2006년 2월 경상대학교 정보소자공학과 졸업(공학사)
- 2010년 2월 경상대학교 대학원 정보소자공학과 석사과정 졸업
- 현재 다산전자 대표

김 정 규

- 센서학회지 제18권, 제1호 p. 62, 참조
- 1991년~현재 경상대학교 공과대학 반도체공학과 교수

박 기 철

- 센서학회지 제18권, 제1호, p. 62, 참조
- 1989년~현재 경상대학교 공과대학 반도체공학과 교수
- 주관심분야: 투명도전막, 광센서 및 가스센서, 태양전지