



## 저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2010年 8月  
博士學位論文

페로브스카이트  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$  물질을  
이용한 산소센서 및 모듈 연구

朝鮮大學校 大學院

尖端 · 素材工學科

金 光 虎

페로프스카이트  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$  물질을  
이용한 산소센서 및 모듈 연구

2010年 8月 25日

朝鮮大學校 大學院

尖端 · 素材工學科

金 光 虎

# 페로프스카이트 $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ 물질을 이용한 산소센서 및 모듈 연구

지도교수 박진성

이 논문을 공학박사 학위신청 논문으로 제출함

2010年 4月

朝鮮大學校 大學院

尖端·素材工學科

金光虎

# 김광호의 박사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 현 규



위 원 조선대학교 교수 박 진 성



위 원 조선대학교 교수 신 동 찬



위 원 조선대학교 교수 강 현 철



위 원 조선대학교 교수 김 시 욱



2010年 6月

朝鮮大學校 大學院

# 목 차

## ABSTRACT

제 1 장. 서론 .....	1
제 2 장. 문헌조사 및 이론적고찰 .....	4
제 1 절. 가스감지재료 .....	4
제 2 절. 반도체식 가스센서 .....	6
2. 1 동작기구 .....	6
2. 2 흡착현상 .....	8
2. 2. 1 물리흡착(Physisorption) .....	8
2. 2. 2 화학흡착(Chemisorption) .....	11
2. 2. 3 The Lennard-Jones Model .....	12
2. 3 표면의 산소 흡착 .....	15
2. 4 Band Model(Depletion layer 형성) .....	16
제 3 절. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 물성 .....	19
3. 1 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 결정구조 .....	19
3. 2 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 전도기구 .....	23
제 3 장. 고상법으로 합성한 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 산소센서 특성 .....	25
제 1 절. 서론 .....	25
제 2 절. 실험방법 .....	27
2.1 분말의 합성과 센서제조 .....	27
2.2 물성특성 .....	27
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	29
3.1 상분석 및 미세구조 .....	29
3.2 전기적특성 및 기체반응특성 .....	36
제 4 절. 결론 .....	41

제 4 장. Sol-gel법으로 제조된 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 산소센서 특성 ..	42
제 1 절. 서론 ..	42
제 2 절. 실험방법 ..	44
제 3 절. 결과 및 고찰 ..	48
3.1 미세구조 및 상분석 ..	48
3.2 분말의 전기적특성 및 산소감지특성 ..	52
제 4 절. 결론 ..	63
제 5 장. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 산소센서소자 패키징 및 발열특성 ..	64
제 1 절. 서론 ..	64
제 2 절. 센서소자의 구성 ..	65
제 3 절. 결과 및 고찰 ..	68
제 4 절. 결론 ..	77
제 6 장. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 저항형 산소센서소자의 구동 ..	78
제 1 절. 서론 ..	78
제 2 절. 모듈의 구성 및 특성분석 ..	80
2.1 히터의 전원 공급 ..	80
2.2 감지회로의 구성 ..	82
2.3 통신, 출력 및 주변회로 ..	83
2.4 프로그램의 구성 ..	84
2.5 사용예 ..	85
제 3 절. 결론 ..	93
제 7 장. 종합결론 ..	94
참고문헌 ..	96
감사의 글 ..	105

## Abstract

Study of oxygen sensor and module using  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$  perovskite materials

By Jin Guang-Hu

Advisor : Prof. Jin-Seoung Park, Ph.D

Department of Materials Engineering,

Graduate School of Chosun University

Planar sensor of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x=0.4$  and  $0.6$ , with perovskite structure was fabricated on alumina substrate using thick film technology. Electrical resistance was measured as a function of thermal treatment conditions, atmosphere, time and temperature. Sensing property was also measured as a function of temperature and the gases of  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$ . The resistance of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  is lower than those of  $\text{SrTiO}_3$  or  $\text{SrFeO}_3$ . TCR(temperature coefficient of resistance) of zero over  $550^\circ\text{C}$  was measured for the composition of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  after thermal treatment at  $1100^\circ\text{C}$  in air only. The perovskite  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  didn't show any response to  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$ , but an excellent response and recovery characteristics with oxygen concentration

Keywords:  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ , perovskite structure, resistive sensor, gas sensor.



## 제 1 장. 서 론

센서란 자연현상이나 인공적으로 된 기계적, 전자기적, 열적, 음향적, 화학적 성질 또는 여러 가지 공간정보, 시간정보를 과학적 원리를 응용하여 인간이나 기계가 분별하기 쉬운 전기적, 광학적 신호로 변환하는 장치이다. 때문에 센서는 자동화, 정밀화, 원격조정 등 각종 산업기술의 고도화를 위하여 필수적인 핵심부품이며 이를 제작하고 활용하는 기술은 오늘날 가장 중요한 첨단 과학기술의 하나로서 각 나라마다 많은 관심과 연구가 진행되고 있으며, 그 시장규모도 나날이 커지고 있다.

이 센서 중 대표적인 하나는 산소센서라고 할 수 있다. 3대 기체성분으로 있는 산소는 질소, 탄산가스와 함께 인간 주위에서 중요한 위치를 차지한다. 그 이유는 불활성인 질소와는 달리 연소나 생명유지 및 지구온난화 등에 참여하는 산소와 탄산가스의 중요한 역할 때문이다. 그러나 이런 대표적인 기체임에도 이런 대기중 농도계측수단으로 되어 있는 산소센서에 관한 기술은 과학기술이 고도로 발달하여 가고 있음에도 불구하고 센서의 실용화 연구가 아직 활발히 이루어지지 않고 있는 현황이다.

현재 산소 모니터링용으로 사용하는 산소센서는 여러 가지 종류가 있으나 그 중 전기화학식 산소센서가 주축을 이루고 있다. 이런 전기화학식 산소센서는 IV족 원소의 산화물, 즉  $ZrO_2$ 에  $Y_2O_3$ 와 같은 희토류 산화물이나 또는 알칼리 금속산화물을 미량 첨가하여  $O_2^-$ 이온 전도성을 갖는 고체전해질을 얻은 후 고체전해질 양단에 다공성 전극을 형성하여 양단에 산소 분압차가 발생할 경우 전기화학적 원리에 의해 유도되는 기전력을 이용하는 갈바니전지(Galvanic type) 및 고체전해질 전극 양단에 전압을 인가함으로써 전기화학적 pumping 작용에 의해 산소 이온을 운반자로 하는 한계전류식(limiting-current type)으로 구분된다. 이런 유형의 센서는  $O_2^-$ 이온의 농도에만 의거하기에 산소에 대한 선택성과 정밀성이 매우 좋다. 하지만 불순물 유입 때문에 고온에서 전자 전도성

이 거의 없는 이온 전도성만 갖는 고체전해질 제조가 매우 어렵고 또 참조전극은 밀봉하여야 하기에 구조적으로 복잡하여 고가이며 고체전해질 구조특성상 민감한 온도의존성을 갖게 된다.

다른 한가지는 금속산화물 반도체를 이용한 산소센서다. 반도체식 산소센서는 초기  $\text{TiO}_2$ 계 전이금속산화물 같은 비 화학양론 산화물 반도체 (Nonstoichiometric oxide semiconductor)를 이용한 것으로 주위분위기 특히 산소분압에 따른 비 화학양론 정도의 변화에 의해 전기전도도가 달라지는 원리를 이용한 것으로 소자제작이 간편하며 실용적 측면에서 소형경량화가 가능하고 산소에 대한 반응이 좋다는 특성 때문에 앞으로 전기화학식 산소센서의 대체품으로서의 활용여부가 주목되고 있다. 하지만 이런 단일 종 금속산화물의 전기전도는 온도에 의하여 많이 좌우되기에 온도보상이 필요하며, 장시간 고온에서 방치하면 표면 흡착된  $\text{O}_2^-$ 이온이  $\text{O}^{2-}$ 이온으로 전이와 입자내부이동으로 인한 반영구적인 화학양론적 조성비 변화에 따라 전기 전도성이 감소된다는 단점이 있다.

단일 종 금속산화물 반도체의 이런 단점을 극복하려고 많은 연구가 이루어졌으며, 그 중 가장 대표적인 것은  $\text{MeTiO}_3$ 계( $\text{Me}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La} \dots$ ) Perovskite구조 복합산화물이라 할 수 있다.  $\text{MeTiO}_3$ 계 Perovskite구조 복합산화물은 강유전성, 반도체성, 초전도성 등 다양한 전기적 성질을 가지고 있는 재료로써 유전성 반도체 입계 전위장벽을 이용한 PTC(Positive Temperature Coefficient) 서미스터 및 큰 정전용량을 갖는 BLC(Barrier Layer Capacitor), MLCC(Multi Layer Ceramic Condenser) 등에 응용되어 소자의 소형화, 대용량화가 요구되는 전자회로의 집적화에 크게 기여하게 되었다. 최근에는  $\text{SrTiO}_3$ 에 Fe를 일정량 첨가한  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  Perovskite구조 물질의 고온에서 TCR(Temperature Coefficient of Resistance)이 0에 접근한다고 보고됨에 따라 고온영역에서의 연구가 활발히 진행되고 있으며 단일종 금속산화물반도체의 온도에 대한 의존성을 극복하고 이의 산소분압에 대한 의존성을 가지는 성질을 이용하여 산소감지물질로의 이용이 가능하다.

이런 표면 화학반응을 이용한 산소센서는 일정한 작동온도가 필요하며 대부분은 마이크로히터를 장착하고 전력을 인가하는 방법으로 감지물질을 예열시킨다.  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 경우 산소를 감지하려면 감지물질의 온도가  $500^\circ\text{C}$  이상이며 이를 소자화시켰을 때 그 출력은 감지물질뿐만 아니라 인가전압, 히터의 저항, 주위환경온도, 환경 중 가연성가스의 히터에서의 연소발열 등의 영향을 받게 되며 이런 문제점들은 센서의 보급에 악영향을 끼칠 수 있다. 센서사용의 용이성과 센서에 대한 신뢰성을 향상하려면 그 센서에 따르는 구동회로가 필요하며 이런 영향을 보정할 필요가 있다. 때문에 많은 경우 센서라 함은 감지소자뿐만 아니라 그 구동회로까지 포함한다. 근년에 반도체집적화 기술의 향상과 더불어 작고 값싼 마이크로 컨트롤러(MCU, Multipoint Control Unit)가 시장에 유통됨에 따라 센서구동회로의 구현이 가능하게 되었으며 다양한 용도로 센서 모듈을 제작할 수가 있다.

본 논문에서는  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskite구조 물질을 이용하여 산소센서의 개발과 산업화 응용에 목표를 두고 연구를 진행하였다.

## 제 2 장. 문헌조사 및 이론적 고찰

### 제 1 절. 가스감지재료<sup>[1-3]</sup>

가스센서는 기체 중의 특정 성분을 검지하여 적당한 전기 신호로 변환하는 장치이다. 이들 방법은 주로 감지소자의 표면에서 검출 대상 가스의 화학적 검출, 그리고 이것에 동반하는 소자재료의 화학적 변화를 전기신호로 변환한다. 이를 인간의 후각에 비할 수 있는데 다만 후각이 예민하기는 하지만 대상이 되는 성분이 한정되어 있는 것에 비해서, 가스센서의 대상은 매우 많고, 그에 따른 감지재료와 가스감지방법도 다양하다.

가스센서의 재료와 작동원리에 따라 크게 전기화학식<sup>[4-7]</sup>, 접촉연소식<sup>[8-10]</sup>, 반도체식<sup>[11-16]</sup> 등으로 분류할 수 있는데, 지금까지 상용화되고 있는 가스센서를 Table. 2-1에 나타내었다.

반도체식 가스센서는 일정한 분위기 하에서 반도체 소자의 전기저항과 일함수 등의 변화를 이용해서 특정의 화학적 성분을 검출하거나 일정한 양으로 조절하는 센서이다. 가연성 가스가 주된 대상물이지만 산소, 수증기, 이산화질소와 같은 흡착력이 강한 산화성 가스도 검출할 수 있다.

고체전해질식과 전기화학식 가스센서는 피검극(M영) | 고체전해질(M<sup>+</sup>전도체) | 참조극의 형태로 된 센서로서 피검극에서 기체농도에 따른 참조극과의 금속이온의 농도차에 의한 전압차로부터 가스농도를 검출하는 센서이다. 농도변화를 공식(1)에 의하여 선형적으로 나타낼 수 있고 단일 종 가스에만 반응하기에 선택성이 우수하다. 하지만 고체전해질염형태로 존재하는 기체만을 감지하기 때문에 검출할 수 있기에 감지할 수 있는 기체의 종류가 제한 되어 있고 제조공정이 또한 복잡하다.

접촉연소식 가스센서는 금속발열체주위에 가연성가스가 임계농도에 도달하였을 때 연소하면서 생성되는 열에 의한 저항의 변화로 가스농도를 검출하는 센서이다. 제조가 간단하기에 단가가 싸지만 고온(400℃ 이상)에서 작동하고 모든

가연성가스와 반응하기에 전력소비가 크고 기체에 대한 선택성이 떨어진다. 근년에 촉매와 외부보상회로로 선택성과 수분, 온도, 바람 등 주위환경영향을 많이 극복하였지만 임계반응농도에 도달하여야 하기에 저 농도가스 검출에서는 불가능하다.

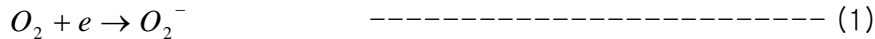
Table.2-1 Classification of ceramic gas sensors<sup>[1]</sup>.

센서의 종류	주 목 할 물 성	센서 재료 예	피 검 물질
반도체가스센서	전기전도도 (표면제어형)	SnO <sub>2</sub> , ZnO	가열성가스, 산화성 가스
	전기전도도 (벌크제어형)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> , TiO CaO.MgO	가열성가스
	표 면 전 위	Ag <sub>2</sub> O	멜캅탄
	정 류 특 성 (다이오드)	Pd/TiO <sub>2</sub> , Pd/CdS	H <sub>2</sub>
	최 하 값 전 압	Pd Gate MOSFET	H <sub>2</sub>
습 도 센 서	전 기 전 도 도	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> , Ni <sub>1-x</sub> Fe <sub>2+x</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
	공 진 주 파 수	흡착매+ 수정진동자	H <sub>2</sub> O
고체전해질가스센서	농 담 분 극 (기전력)	ZrO <sub>2</sub> -CaO, KAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> , 유산염	O <sub>2</sub> , 할로겐, 암산소 화합물
	습 성 전 위	ZrO <sub>2</sub> -CaO, 프로톤 도전체	가열성가스
전기화학식가스센서	정 전 위 전 해	정전위전해 셀	CO, NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>
	전 지 전 류	산소전극	O <sub>2</sub>
접촉연소식가스센서	연 소 열	Pt선조 + 산화촉매	가열성가스

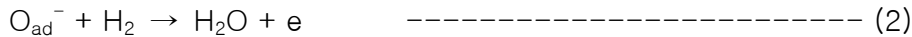
## 제 2 절. 반도체식 가스센서

### 2.1 동작기구

반도체 가스센서에 있어서 소자의 전기적 저항의 변화는 본래 표면에 흡착한 가스와 반도체와의 사이가 전자 수수에 의한 것이다. 예를 들면, 산소와 NO<sub>2</sub>와 같이 전자 수용성이 큰 가스는 반도체로부터 전자를 수용하여서 부(負)전하 흡착한다. 즉, 산화물 반도체 가스센서의 작동원리는 Fig.2-1에서 보이듯이 온도에 따라 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 혹은 O<sup>-</sup> 이온이 산화물의 표면에 이온흡착을 하여 표면 저항을 높인다. 가연성 가스가 존재하지 않을 때는 산소의 부 전하흡착(O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>)에 의해 소자는 고 저항 상태에 있다.



그리고 감지 가스가 존재할 경우 표면에 흡착된 산소 이온과 감지가스 사이에 산화반응이 일어나고 그 결과 전자는 다시 반도체 내부로 이동함으로써 저항이 감소한다. 이런 장벽(barrier)의 감소가 센서저항을 감소시키고, 이 감소는 연소성 가스의 존재를 나타내는 신호로서 사용될 수 있다.



반응식 (1) 와 (2)를 합치면 H<sub>2</sub> + 1/2(O<sub>2</sub>) → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>이 되는데, 이것은 소자를 촉매로 하는 H<sub>2</sub>의 연소 반응밖에는 없다. 반도체 가스센서는 통상 가열 조건 하에서 사용되는데, 그것은 이와 같은 연소 반응을 용이하게 하기 때문이다.

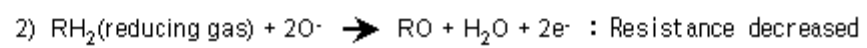
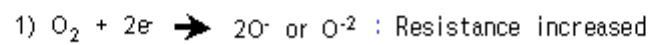
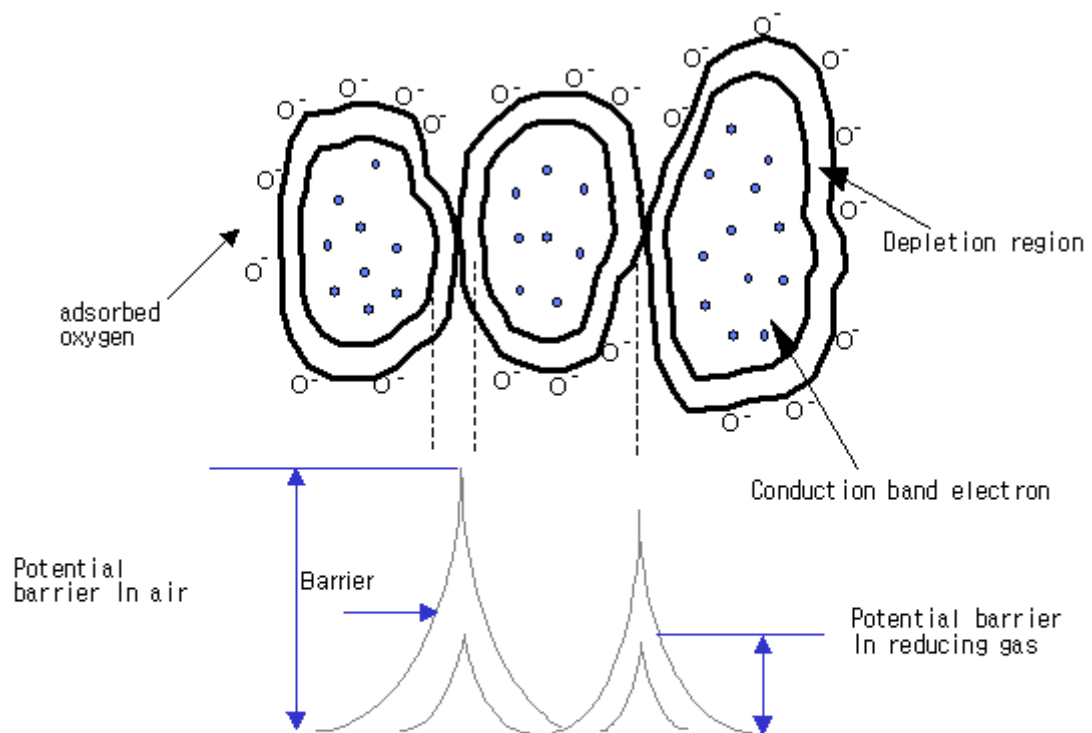


Fig.2-1. A model of a potential barrier to electric conduction at a grain boundary.

## 2.2 흡착현상

### 2.2.1 물리흡착(Physisorption)<sup>[18,19]</sup>

물리흡착은 일반적으로 흡착종과 고체의 쌍극자 상호작용에 의한 약한 흡착을 말한다. 즉, 표면에 접근하는 분자가 분극화(Polarization)되고 또한 고체 표면에 동일하게 쌍극자(dipole)를 만듦으로써 흡착종과 고체표면의 상호작용이 발생할 수 있는 0.1-0.12eV(약 2-5kcal/mol)의 에너지를 생성한다. Table.2-2에 SnO<sub>2</sub> 표면에서 산소의 흡착에 의하여 일어나는 물리적 변화들을 나타내었다. 또한 물리흡착·화학흡착에 대한 레너드존스 모델(Lennard-Jones model)을 Fig.2-2에 나타내었다. 물리흡착의 경우 계의 흡착종과 고체 표면이 멀리 떨어져 있는 경우 안정하므로 zero energy 상태에 있으나, 흡착종이 고체표면에 접근함에 따라 쌍극자 상호작용이 발생하여, 더 가까워 질 경우 반발력이 발생한다. 물리흡착은 비교적 낮은 온도에서 발생한다.



Table.2-2 Temperatures of physical changes in porous SnO<sub>2</sub><sup>17)</sup>

T/°C	Physical change
150	Desorption of O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
160	O <sub>2</sub> - O <sup>-</sup> transformation
227	Dry slope change
280	Water loss begins, minimum in air resistivity ; low temperature limit of peak in apparent gas response
350 - 400	Maximum in apparent gas response
400	Desorption of water from OH <sup>-</sup>
450	High-temperature limit in apparent gas response ; water loss complete ; maximum in air resistivity
520	Desorption of O <sup>-</sup> or O <sup>2-</sup>

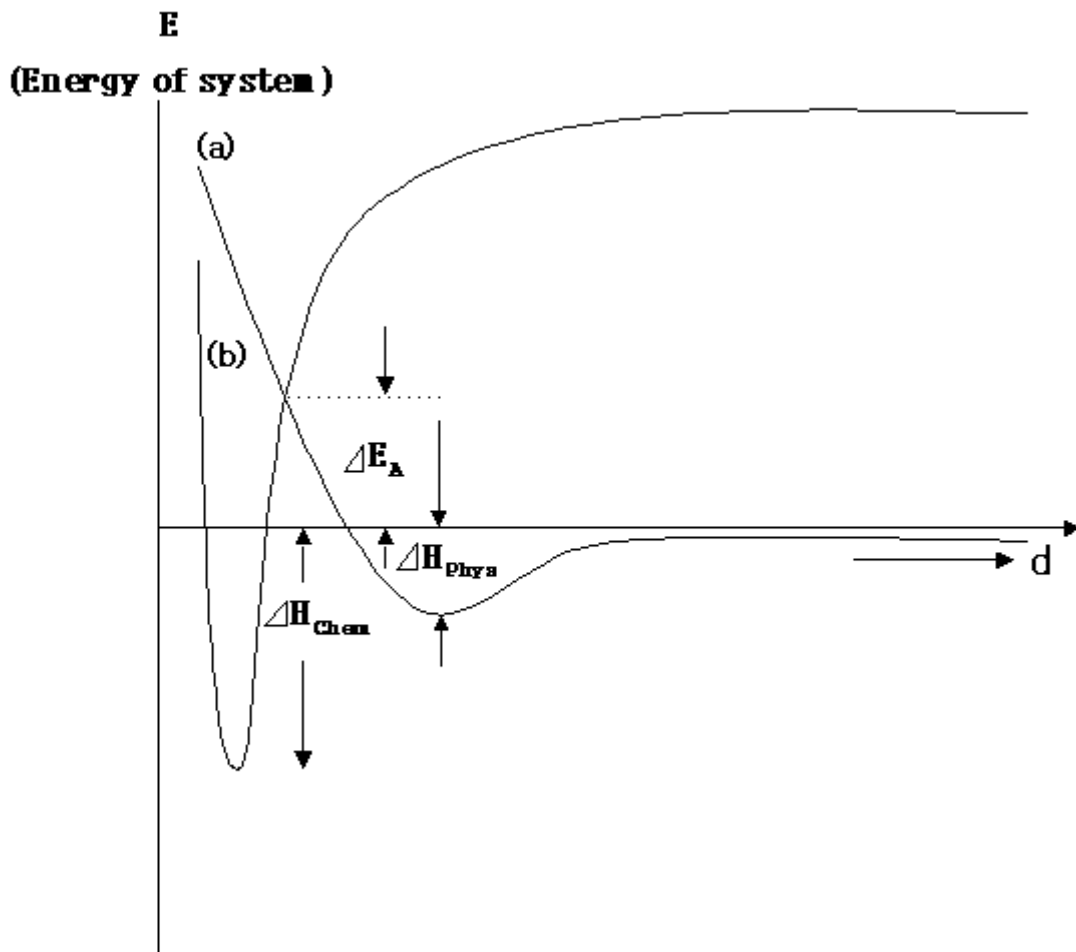


Fig.2-2. Lennard-Jones Model of physisorption and chemisorption ; (a) physisorption of a molecule, (b) chemisorption, where at  $d=\infty$ , enough energy has been introduced to dissociate the molecule.

## 2.2.2 화학흡착(Chemisorption)<sup>[20-23]</sup>

화학흡착은 일반적으로 15kcal/mol 이상의 흡착열을 가지며, 가스분자가 원자로 해리(Dissociation)된 다음 고체와 강한 결합을 형성하는 경우를 말한다. Fig.2- 2에서 (b)가 화학흡착을 나타내고 있으며, 흡착종은 고체표면과 멀리 떨어져 있는 경우에도 해리에너지로 인하여 높은 에너지 상태에 있다. 그러나 흡착원자가 고체표면에 접근하면서 강하나 화학결합이 발생하고 흡착종의 에너지는 물리흡착의 경우보다 더 낮은 에너지상태가 된다. 화학흡착열(Heat of chemisorption)  $\Delta H_{\text{chem}}$ 는 대개 화합물의 생성열(Heat of formation)과 비슷하며 가끔 생성열을 초과하기도 한다.

### 2.2.3 The Lennard-Jones Model<sup>[24-25]</sup>

Lennard-Jones Model은 화학흡착의 활성화에너지( $\Delta E_A$ )를 설명하는 간단한 모델이다. Fig. 2-2의 (a)의 물리흡착 곡선에서 zero energy를 가진 가스분자가 고체표면으로 접근하는 경우, 화학흡착이 일어나기 전에 분자를 해리시키기 위해 total energy를 공급 할 필요가 없다. 즉, 분자가 Lennard-Jones model에서 물리흡착과 화학흡착 곡선이 교차하는 곳에 있을 경우 더 적은 에너지  $\Delta E_A$ 만 주면 충분히 화학흡착이 일어난다. 따라서 흡착율은

$$\frac{d\theta}{dt} = K_{ads} e^{\frac{E_A}{kT}} \text{-----} (3)$$

$\theta$  : the fraction of available surface covered

이 된다.

식 (3)에 따르면 낮은 온도에서 화학흡착은 거의 발생하지 않는다. 반면 탈착(Desorption)은  $\Delta E_A + \Delta H_{chem}$  에 의해,

$$\frac{d\theta}{dt} = K_{ads} e^{\frac{EA}{kT}} - k_{des} \theta e^{\frac{(E_A + H_{chem})}{kT}} \text{-----} (4)$$

$\Delta H_{chem}$  : the heat of chemisorptions

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \text{ (for steady state)}$$

$$\theta = \frac{K_{ads}}{K_{des}} e^{\frac{H_{chem}}{kT}} \text{-----} (5)$$

가 된다. 즉, 온도가 상승하면  $\theta$  는 급격하게 감소한다. 이 방정식에서  $\theta$  는 매우 낮은 값을 갖고 따라서 고체 표면에서 흡착 가능한 sites는 제한을 받지 않게 된다. 그리고 흡착종의 coverage는 온도가 증가함에 따라 최대값을 가짐을 알 수 있다. 낮은 온도에서 발생하는 낮은 흡착율은 화학흡착이 평형에 도달한 경우 온도증가에 따른 coverage의 감소 때문이다. 고체 표면에 물리흡착

. 화학흡착된 분자들의 coverage의 온도 의존성을 Fig.2-3에 나타내었다. 활성화 에너지와 흡착열 모두 coverage  $\theta$  에 의존한다. 특히  $\Delta H_{\text{chem}}$ 은  $\theta$  가 증가함에 따라 감소하고  $\Delta E_A$ 는  $\theta$  가 증가함에 따라 증가한다.  $\Delta H_{\text{chem}}$ 가  $\theta$  에 따라 감소하는 것은 표면의 불균질성(heterogeneity)에 의해 발생하는데, 처음 고체 표면에 흡착하는 원자는 sites에 흡착하기 위해 가장 큰  $\Delta H_{\text{chem}}$ 를 필요로 하고, 화학흡착이 진행됨에 따라 더 낮은  $\Delta H_{\text{chem}}$ 를 필요로 하기 때문이다. 따라서  $\Delta H_{\text{chem}}$ 은  $\theta$  가 증가할수록 감소하게 된다. 온도가 증가함에 따라 주어진 시간에서 흡착되는 흡착량도 증가한다. 즉,  $d\theta/dt = a$  로 흡착이 발생할 때, 식(3)으로부터  $\Delta E_A = kT \ln a/k_{\text{ads}}$  에 의해 흡착이 일어나고, 온도가 증가할수록  $\Delta E_A$ 는 증가하고 따라서  $\theta$  또한 증가한다. 최대 흡착은  $T_{\text{max}}$ 에서 발생한다.  $T_{\text{max}}$  이하에서는 화학흡착은 탈착율이 무시되므로 비가역적이고,  $T_{\text{max}}$  이상에서는  $\Delta E_A + \Delta H_{\text{chem}}$  (activation energy)로 인하여 탈착율이 증가하므로 평형흡착(Equilibrium Adsorption)이 유지되기 때문이다.

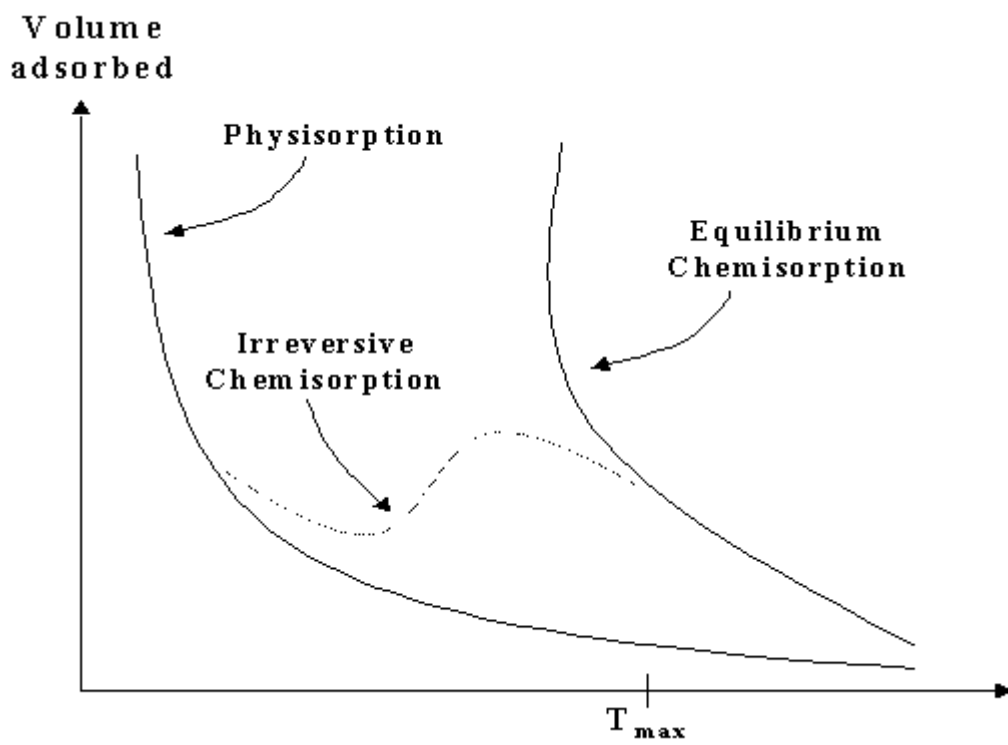


Fig.2-3. Typical adsorption isobar.

### 2.3 표면의 산소흡착<sup>[26-29]</sup>

비 화학양론적 금속산화물 표면 위에 흡착된 산소는  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ 의 3가지 이온형태로 흡착된다. n-type 산화물 반도체는 표면의 화학양론적비(stoichiometry)가 전도도(Surface conductance)에 큰 영향을 미치는데, 산소공공(Oxygen vacancy)은 도너(donor)로써 작용하여 표면의 전기전도도를 높이고 반면 흡착된 산소 이온은 어셉터(acceptor)로서 작용하여 전자를 포획(capture)하기 때문에 전도도를 감소시킨다. 표면반응에 관여하는 여러 가지 산소 흡착종을 Table.2-3에 나타내었다. 표면에 흡착하는 산소의 coverage는 일정하기 때문에 흡착종들 사이의 전이는 표면의 전하밀도(Charge density)를 변화시키는 중요한 역할을 한다. 상온에서  $O_{2ads}^-$ 와  $O_2$  가스의 전이는 발열반응(Exothermic reaction)임에도 불구하고 매우 느리게 일어나며,  $O_{2ads}^-$ 흡착종은 낮은 온도 영역과 높은 산소분압 조건에서 지배적인 흡착 종으로 알려져 있다. 온도가 상승함에 따라  $O_{2ads}^-$ 은 반응성이 좋은  $O^-$ 로 전이가 발생한다. 그러나 이러한 전이에 의해서 반도체의 활성이 크게 개선되지는 않는다. 이유는 Weisz limitation으로 인해 표면에 흡착하는  $O^-$ 의 농도가  $10^{12}/cm^2$ 으로 제한을 받기 때문이다. 또한  $O_{2ads}^-$ 로부터  $O^-$ 로의 전이속도 또한 매우 느리게 진행된다.

## 2.4 Band Model(Depletion layer 형성)<sup>[30-34]</sup>

산소 결함을 갖는 n-type 반도체의 표면에 산소 분자가 흡착하고 산소의 농도에 따른 부수적인 전위장벽(potential barrier)이 발생하고 표면 근처의 반도체 내부에서는 양으로 하전된 donor ions으로 인해 공간 전하층(space charge layer)이 형성된다. 형성된 공간 전하층을 전자 공핍층(depletion layer)이라고 하며 이렇게 생긴 두 층의 전위(potential)차이로 인해 전기장이 발생하고 밴드 밴딩(band bending)이 일어난다. 이때의 밴드(band)구조를 Fig.2-4 에 나타내었다.

공간전하층에서의 거리에 따른 전위(potential)의 변화를 보면, Poisson 방정식에 의해,

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{dN_i}{\epsilon\epsilon_0} \quad \text{----- (6)}$$

$$V(x) = \phi_b - \phi(x)$$

$\phi$  : the potential in the depletion layer

$N_i$  : the density of ions in the depletion layer

$\epsilon$  : the dielectric constant

$\epsilon_0$  : permittivity of free space

$\phi_b$  : the potential in the bulk of the semiconductor

이 되고 식(6)을 적분하고,  $x \geq x_0$  이면 반도체는 uncharged 상태가 되므로

$x=x_0$ 에서  $dV / dx = 0$  경계조건을 줘야 한다. 두께가  $x_0$ 인 전자공핍층

(Depletion layer)에서의 전자의 수를  $N_{ix_0}$ (per unit area)라 하면  $N_{ix_0} = N_s$  (7)

가 되고,

식(6)을 다시 적분하면,

$$V = \frac{qN_i(x-x_0)^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad \text{----- (7)}$$



$N_s$  = the density of charged surface states

이 되고, 또한  $X=0$  일 때의 potential 값인 Schottky barrier  $V_s$ 는

$$V = \frac{qN_i x_0^2}{2\epsilon\epsilon_0} \text{-----} (8)$$

이 된다. 표면의 에너지준위로 이동하는데 필요한 에너지 장벽(Energy barrier)  $qV_s$ 를 식(9)에 대입하면,

$$V_s = qN_s^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_i \text{-----} (9)$$

가 된다. 식(10)을 Maxwell-Boltzmann approximation을 이용해 표면에서의 전자밀도(Electron density)를 구해보면,

$$n_s = N_D e^{[-(\frac{q^2 N_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 K T N_i})]} \text{-----} (10)$$

이 된다.

$n_s$  : the density of electrons at the surface

$E_F$  : Fermi energy

$k$  : Boltzmann constant

$T$  : absolute temperature

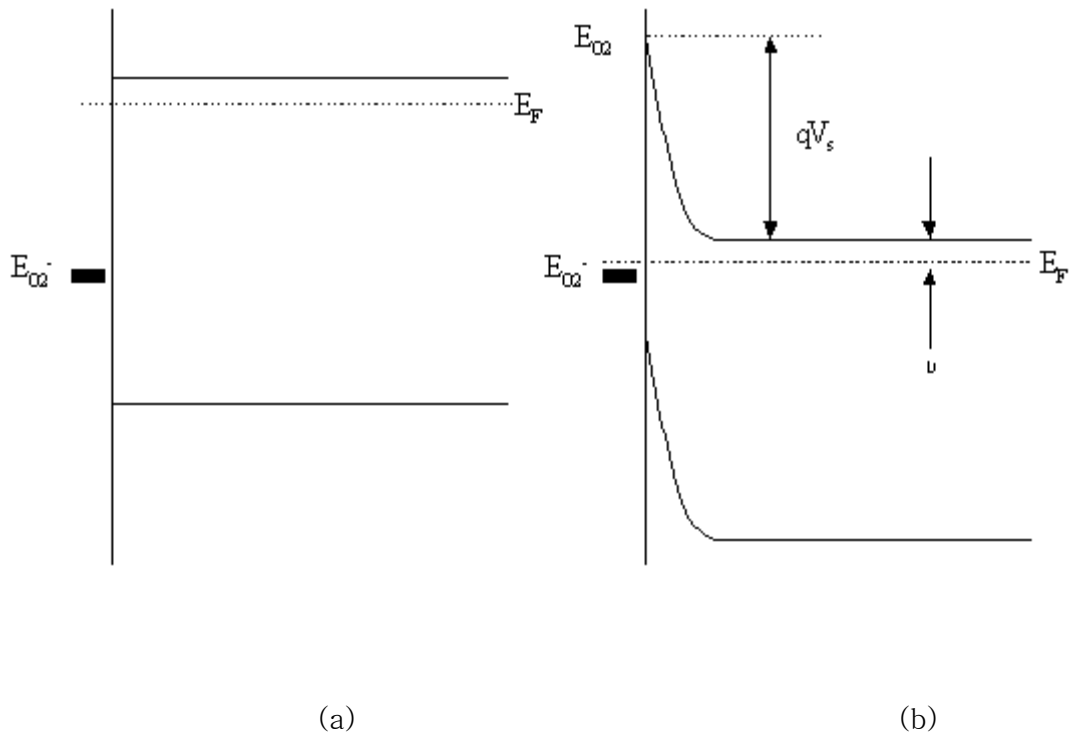


Fig.2-4. Sketch showing the variation of  $E_F - E_{O_2^-}$  with  $qV_s$  (a)  $qV_s = 0$  (flat band case,  $[O_2^-] = 0$ ) (b) equilibrium adsorption.

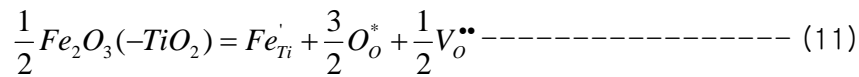
## 제 3 절. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 물성

### 3.1 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 결정구조

순수한  $\text{SrTiO}_3$ 는 103k에서 입방체(Cubic)구조를 가지며 전형적인 perovskite( $\text{ABC}_3$ )구조물질이며 입방구조의 경우 격자상수  $a=3.905 \text{ \AA}$ , 공간군은  $\text{Pm}3\text{m}$ , 밀도  $5.12\text{g/cm}^3$ , 용융점  $2,040^\circ\text{C}$  그리고 band gap이  $3.2\sim 3.4\text{eV}$ 인 비화학양론 산화물이며  $\text{SrTiO}_{3-x}$ 로 표시한다<sup>[38]</sup>. perovskite구조<sup>[39-42]</sup>는 닫힌 입방체(closed packed cubic)와 유사한 구조로서 음이온인 산소(O)가 큰 반경의 양이온(A)과 함께 FCC구조를 이루는데 입방체(cubic)의 꼭지점에 양이온이 위치하고 면심에 음이온이 위치하여 양이온과 음이온의 비가 1:1:3이 된다. 이 FCC의 체심에 작은 반경의 양이온(B)이 위치하며 이 위치는 음이온으로 만들어진 정 팔면체의 중심이다. Fig.2-5는  $\text{SrTiO}_3$ 의 단순한 입방체(simple cubic)인 원자배열을 나타낸 것이다. Cubic의 원점(0,0,0)에 Ti원자가 위치하고 체심(1/2,1/2,1/2)에 A-site원소인 Sr이 위치하며, 산소원자는 cubic의 모서리(0,0,1/2; 0,1/2,0; ...)에 위치한다. 양이온과 음이온이 결합하여 이루어진 산화물과 같은 경우 각 이온의 전하량과 부호의 차이가 존재하므로, 구성 양이온과 산소의 배열과 배위수가 중요하다. perovskite구조의 산화물은 산소원자가 큰 양이온과 함께 FCC배열을 이루고 있으며 작은 반경의 B-site양이온은 이 격자의 팔면체 자리(octahedral site)에 위치해 산소와 6배위를 이룬다. 즉 perovskite 산화물은 B-site양이온을 중심으로 하여 산소들이 둘러싸아 이룬 팔면체들이 꼭지점을 마주하고 쌓인 모습이다.

Sr이온의 원자가가 +2가이고 perovskite구조에서 Sr이온은 12배위이고 이온반경은  $1.44 \text{ \AA}$ 이며, Ti는 원자가가 +4가이고 배위수가 6배위이며 이 때 이온반경은  $0.605 \text{ \AA}$ 이다.  $\text{Ti}^{4+}$ 의 대신에 원자가가 다른 이온반경이 유사한 금속이온으로 치환하게 되면 perovskite구조를 유지하면서 물성조절이

가능하다. Tabel.2-3에는  $Ti^{4+}$ 에 치환 가능한 주요 천이금속을 나타내었다.  $Ti^{4+}$ 와 비슷한 금속이온은  $Fe^{3+}$ 이며  $Fe^{3+}$ 가  $SrTiO_3$ 에 고용한계는 0~1까지 넓은 대역에서 가능하며 그 화학식은  $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 로 표현한다<sup>[43]</sup>. 철이 고용될 경우 반응식은



로 표현되며 격자결함식은  $Sr(Fe'_{Ti})_x(Ti_{Ti^*})_{1-x}O_{3-\delta}(V_o^{\bullet\bullet})_\delta$ 로 표현할 수 있다. 즉, cubic perovskite구조를 유지하는 상태에서  $Fe^{3+}$ 가  $Ti^{4+}$ 의 치환으로 인하여 산소공공( $V_o$ )가 생성되며 따라서 격자의 크기도 변하게 된다. 구조상 격자내부의 산소공공( $V_o$ )의 개수가 증가되면 양이온과 음이온의 화학양론적 비율이 파괴되면서 양이온의 수가 상대적으로 많아지게 되며 이로 인하여 양이온 사이의 척력이 우세가 되며 격자의 크기가 커지게 된다. 그의 증거로 JCPDS card의 cubic perovskite구조의  $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-x}$ 에서 3-x의 값이 각각 2.877, 2.85, 2.75일 경우, 주 peak인 110면의 2θ값이 각각 32.528, 32.492, 32.362이고, 격자상수는 3.889 Å, 3.893 Å 및 3.909 Å으로 커지게 되는 것을 예로 들 수 있다.

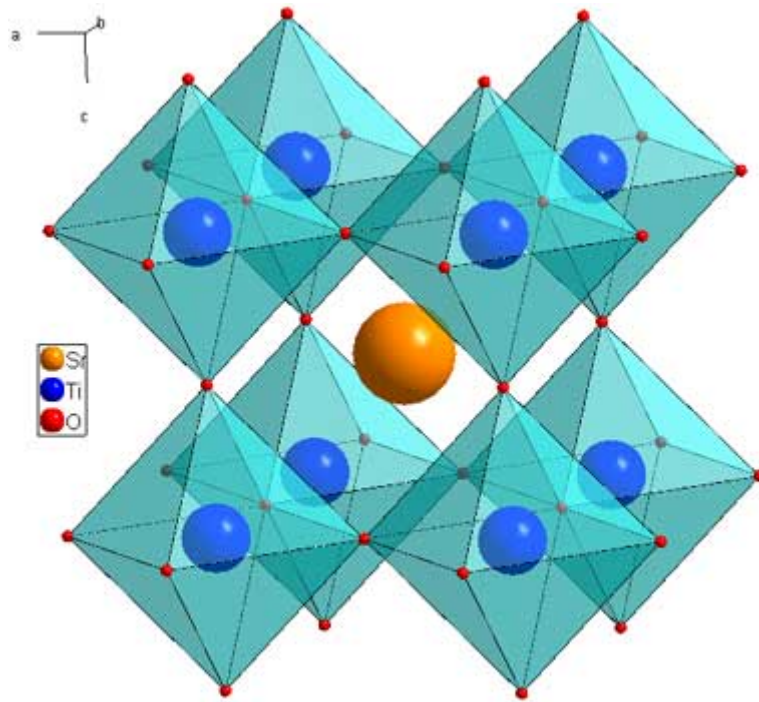


Fig.2-5. Perovskite Structure

Table.2-3 Ionic Radius of transition metals

Ion	Charge	Coordination	Ionic Radius (Å)
Sc	+ 3	VI	0.745
Ti	+ 4	VI	0.605
V	+ 4	VI	0.580
Cr	+ 5	VI	0.490
Mn	+ 2	VI	0.670
Fe	+ 2	VI	0.610 <sup>1</sup> , 0.780 <sup>2</sup>
Fe	+ 3	VI	0.550 <sup>1</sup> , 0.645 <sup>2</sup>
Co	+ 2	VI	0.650 <sup>1</sup> , 0.745 <sup>2</sup>
Ni	+ 2	VI	0.690
Zn	+ 2	VI	0.740
Zr	+ 4	VI	0.720
Nb	+ 4	VI	0.680
In	+ 3	VI	0.800
Sn	+ 4	VI	0.690
Ce	+ 4	VI	0.870
Tb	+ 4	VI	0.760
Tm	+ 3	VI	0.880
Tl	+ 3	VI	0.98

<sup>1</sup> Low spin, <sup>2</sup> High spin

### 3.2 SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>의 전기전도기구

SrTiO<sub>3</sub>의 경우 전도기구는 저 농도산소의 경우 n-type반도체, 고 농도산소의 경우 p-type반도체로 널리 알려져 있다. 그 이유인즉 저 농도산소의 경우  $O_o^* = \frac{1}{2}O_2(g) + 2e + V_o^{**}$ 의 반응이 주로 진행되며, 생성된 전자가 주요 캐리어로, 고 농도 산소의 경우  $\frac{1}{2}O_2(g) + \{V_{Sr}'' + V_o^{**}\} = V_{Sr}'' + O_o^x + 2h^*$ 의 반응이 주로 되며 홀(hole)이 주요 캐리어로 작용하기 때문이다. SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>의 경우 고용된 Fe<sub>3+</sub>이온 2개당 한 개의 산소공공이 생성되며 그에 수반되는 캐리어이동도는 순수한 SrTiO<sub>3</sub>의 경우보다 크다. 이의 전도도를 아래의 수식으로 표현할 수 있다.

$$\sigma = \underbrace{2q(\mu_n \mu_p N_c N_v)}_{\sigma_0} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad \text{----- (12)}$$

$\mu_n$  : Electron mobility

$\mu_p$  : Hole mobility

$N_c, N_v$  : effective densities of states in the conduction and valence band

$E_g$  : Band gap energy of SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>

SrTiO<sub>3</sub>나 SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>는 고체산화물반도체 특성을 나타내며 그 중  $N_c, N_v$ 는 온도에 따라 증가되며, 고온영역에서 약  $\propto T^{+1.5}$ 의 관계를 가진다. 전자 이동도(Electron mobility)나 홀의 이동도(hole mobility)는 온도에 따라 감소되며 각각  $\mu_n \propto T^{-1.5}$ ,  $\mu_p \propto T^{-(4.4 \pm 0.9)}$ 의 관계를 가지며  $\mu_p$ 의 값은 여러 조건의 영향을 받게 되며  $\sigma_0$ 는 온도가 증가됨에 따라 감소된다. SrTiO<sub>3</sub>단결정인 경우 밴드 갭 에너지(band gap energy)는 3.26ev이고 SrFeO<sub>3</sub> 단결정의 밴드 갭 에너지(band gap energy)는 1.83ev이며, SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>의 경우 그의 밴드 갭 에너지(Band gap energy)는 Fe의 첨가함량에 따라 1.83ev로부터 3.26ev까지 조절이

가능하다. 즉, 고온영역에서  $e^{-\frac{E_g}{2kT}}$ 의 값은 온도가 증가됨에 따라 증가되며, 따라서 Fe불순물(dopant)의 첨가량으로 온도저항계수(TCR, Temperature Coefficient of Resistance)의 값을 크게, 작게, 혹은 0으로 조절이 가능하여 반도체식 가스센서에 있어서 센서의 온도의 영향을 최대한으로 줄일 수 있다.



## 제 3 장 고상법으로 합성한 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 후막 기체센서 특성

### 제 1 절. 서론

산업화와 안전의식 함양으로 여러 분야에서 센서의 요구성은 증가하고 있고, 이들 중 시각에 대한 광센서, 청각의 압전 혹은 음파센서, 촉각의 압력센서나 온도센서 등은 비교적 개발이 진척된 분야지만, 후각 미각 등에 대한 가스센서나 맛센서 등은 상대적으로 연구개발 할 내용이 많다. 인간 생활과 밀접한 관련이 있고, 산업기술 측면에서도 제어되어야만 하는 공기는 비록 소량일지라도 화학적, 자연적, 인공적으로 발생된 다양한 가스로 오염되어 있고, 그 정도는 도시화 산업화에 따라 증가하고 있다. 즉 산업계, 사회, 가정환경의 변화로 가연성, 독성, 환경오염 가스의 발생, 누출, 조우의 가능성은 증가하고 있어서 이러한 가스들을 발생 초기 단계에서 감지해서 안전사고에 신속하게 대응하는 것이 필요할 뿐만 아니라 법적으로도 요구되고 있다.

화학 기체센서 연구에서 거의 지난 반세기동안 저항 특성을 이용한 고상의 기체센서는 지속적으로 이루어지고 있다. 유전, 캐패시터, 전해질 특성 등을 이용한 다른 센서와 유사하게 반도체식 기체센서도 기술 발전과 산업체의 요구에 따라 관심과 기술개발이 지속적으로 이루어지고 있다. 주요 응용 및 관심 분야는 연소기관, 화학공정, 환경오염, 산업안전, 폭발물 탐지 등이다.

금속산화물 혹은 세라믹 물질의 전기 저항은 전기적, 열적, 자기적, 화학적인 외부 요소에 따라 변한다. 특히 이들 금속 산화물 중  $\text{SnO}_2$ <sup>[44-46]</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>[47-49]</sup> 등의 기체 감지 특성은 입자의 표면 반응성을 이용하는 것이다. 최근에는 고온에서 bulk 특성, 혹은 비 화학양론 특성 변화에 따른 산화물의 전기적 특성 변화를 기체센서로 이용하려는 시도가 활발하고, 대표적인 것이  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[50-52]</sup> 물질이다.  $\text{SrTiO}_3$  는 perovskite 구조이며, 산소가 부족한 산소공공에 의한 정공(hole)을 갖는 p-type 물질로 알려져 있다.

본 연구는 perovskite 구조를 갖는  $\text{SrTiO}_3$  와  $\text{SrFeO}_3$ , 그리고  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ 를 고상법으로 합성하여 저항식 후막소자를 제조하고, 제반 물성과 기체반응성을 연구하여 기체센서로의 가능성을 고찰하였다.

## 제 2 절. 실험방법

고상합성법으로 Fig.3-1 에서와 같이  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  감지물질을 제조하고 이를 후막인쇄(screen printing)법으로 알루미나 기판위에 인쇄하여 시편을 제조하고 물성을 측정하였다.  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 원료로 99% 이상 순도인  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  를 사용하였다. 조성은  $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  와  $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$  로 각각 시약을 정량하고, 혼합하고 하소한 후, 유기물질과 혼합하여 인쇄용 페이스트를 제조하였다. 알루미나 기판에 페이스트를 인쇄하여 1100°C 와 1200°C 에서 소결하였다. 기준 물질로  $\text{SrTiO}_3$  와  $\text{SrFeO}_3$  를 유사하게 제조하여 사용하였다. 전기적 특성 계측을 위한 전극물질로는 백금을 사용하였다.

시편의 온도에 따른 저항 특성을 350°C 에서 850°C 까지 분석하였고, 반응 특성은  $\text{O}_2\text{-N}_2$ ,  $\text{Air-N}_2$  의 혼합가스를 MFC(mass flow control)로 조절하여 산소 농도가 0.9%에서 20%까지 되도록 하였고, 총 유량은 300sccm 으로 유지하며 측정하였다. MFC 로 조절된 가스는, 후막 시편이 장착되어 있는 튜브에 유입시켜 HP34401 멀티미터로 저항을 측정하였다. 기초 물성 분석을 위해 하소(Calcinations) 및 소결(sintering)하여 합성한 분말에 대하여 X-선 회절분석(XRD, Rigaku D-Max IIIA,  $\text{CuK}=1.5405 \text{ \AA}$ )으로 상 생성을 관찰하였고, SEM(FE-SEM, Hitachi, S-4800)으로 미세구조를 관찰하였다.

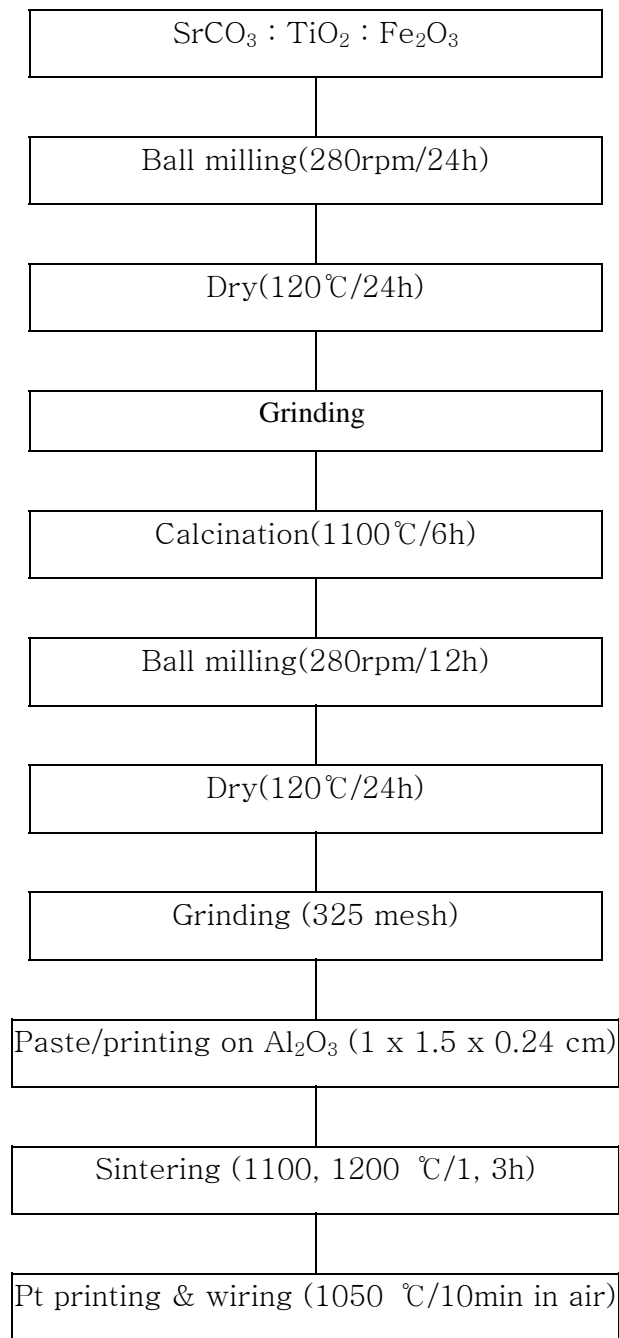


Fig.3-1. Schematic diagram for specimen preparation.

## 제 3 절. 결과 및 고찰

### 3.1. 상분석 및 미세구조

열처리에 따른 상 형성을 관찰하기 위하여 X-ray 회절분석기를 사용하였고, 분석조건은 40 kV, 30 mA 이었으며 회전속도는 2°/min 이었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 영향을 고찰하기 위해 SrCO<sub>3</sub> 와 TiO<sub>3</sub> 를 혼합하여 1100°C 에서 6 시간 공기 중에서 소결한 SrTiO<sub>3</sub> perovskite 상을 기준상으로 하였다.

Fig.3-2 는 SrTi<sub>0.6</sub>F<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> 및 SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 의 조성비로 혼합한 분말을 공기 중, 1100°C 에서 6 시간 하소 후의 결과를 기준상인 SrTiO<sub>3</sub> 와 비교하였고, 또한 SrFeO<sub>3</sub> 와도 비교하였다. 전체적으로 perovskite 구조가 잘 형성되었고, Fe 의 몰비 증가로 주 피크가 SrFeO<sub>3</sub> 의 피크 쪽으로 이동하였다. SrTiO<sub>3</sub> 의 경우 격자의 크기는  $\alpha = 3.899 \text{ \AA}$  이었고, SrTi<sub>0.6</sub>F<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>, SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>, SrFeO<sub>3</sub> 의 경우 격자의 크기는 각각 3.898 Å, 3.880 Å, 3.853 Å으로 나타나 아마도 이온반경이 0.605 Å인 Ti<sup>4+</sup>가 이온반경이 비교적 작은 Fe<sup>3+</sup>(0.55 Å)로 치환되면서 전체적인 격자의 크기가 작아지는 것으로 추정된다. 양이온 조성비를 구하기 위한 EDA(Energy dispersive analysis) 분석에서 (b)의 경우는 Sr/(Ti+Fe)=1.00, Ti/(Ti+Fe)=0.40, Fe/(Ti+Fe)=0.60 이며 (c)의 경우는 Sr/(Ti+Fe)=1.01, Ti/(Ti+Fe)=0.60, Fe/(Ti+Fe)=0.40 로 측정되어 분석오차 내에서 초기의 단순 산화물 혼합 조성이 열처리로 SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub> 및 SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub>의 perovskite 구조가 잘 형성 되었다.

Fig.3-3 은 SrTiO<sub>3</sub> 와 SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub>으로 혼합한 분말을 6 시간 열처리하여 X-ray 회절법으로 분석한 결과이다. 시약 혼합 상태인 Fig.3-2 (a)에는 SrCO<sub>3</sub> 와 TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 각각의 결정 peak 가 나타나고 있다. Fig.3-2 (a)는 SrCO<sub>3</sub> 와 TiO<sub>2</sub> 를 1: 1 의 몰비로 혼합 건조하여 1100°C 에서 6 시간 하소한 결과로 전형적인 perovskite 구조를 갖는 SrTiO<sub>3</sub> 상이 잘 형성된 것을 보여주고 있다. SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 의 조성으로 혼합한 분말을 공기 중, 900°C 와 1100°C 에서 6 시간 하소를 한 결과를 각각 Fig.3-2(c)와 (d)에 도시했다. 900°C 열처리 경

우는 주 피크가 분리되어 나타나서 SrTiO<sub>3</sub> 상과 SrFeO<sub>3</sub> 상이 불균일하게 형성
 되거나 각각의 입자로 존재 분포하는 것으로 추정되지만, 1100°C 열처리로
 TiO<sub>2</sub> 혹은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 상호 확산과 치환반응이 촉진되어 SrTiO<sub>3</sub> 와 SrFeO<sub>3</sub> 상
 들이 입자내에 균일하게 분포하여 Perovskite 구조의 단일상이 형성 되었음을
 보여주고 있다. 또한 각각의 주 peak 는 하나로 나타나지만 반가폭(harf-width)
 이 단일상의 SrTiO<sub>3</sub>보다 Fe 첨가한 것이 더 넓고 오른쪽으로 약간 이동하였다.
 Fig.3-2(e)는 혼합분말을 환원 혹은 저 산소분압에서 열처리하기 위해 10% H<sub>2</sub>
 가 혼합된 질소 분위기로 1100°C 에서 6 시간 하소한 결과이다. SrTiO<sub>3</sub> 의
 32.45 피크와 비교하면 피크가 32.39 로 이동하였고, 이것은 Ti<sup>4+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>으로
 치환되면서 비 화학양론성이 달라져 나타난 결과로 추정된다. 순수한 SrTiO<sub>3</sub> 의
 경우 격자상수가 3.899 Å로 나타나지만 SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>의 경우 공기중 하소로
 3.881 Å의 크기를 가지고 있으나 수소분위기에서 하소하였을 경우 공기중에서
 하소하였을 때보다 산소공공이 더 생김으로 인하여 이온사이의 척력이 위주로
 작용하기에 격자의 크기가 3.908 Å으로 증가된 것으로 추정된다. Fig.3-4 는
 SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub>의 조성으로 시약을 혼합하여 Fig.3-2 처럼 하소만 한 것을 (b)
 에 도시하였고, 이것을 다시 공기 중에서 3 시간씩 1100°C, 1200°C, 그리고
 1300°C 로 열처리하여 각각 (c), (d), (e)에 도시하였다. 주 피크를 비교한 결과
 하소한 후, 재 열처리 하면 열처리 온도가 높아질수록 주 피크가 SrTiO<sub>3</sub> 에 가
 까워지는 것을 확인할 수가 있다. 이는 반가폭(half width)이 감소됨으로 보아
 다시 고온 열처리로 결정의 균일성과 결정성이 향상되지만 열처리온도가 증가
 함에 따라 SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>입자내부의 산소공공이 많아짐으로 인하여 1100°C 에
 서 하소만 한 것은 격자크기가 3.881 Å 이나 1100°C, 1200°C, 1300°C 에서 각
 각 열처리한 것은 격자크기가 3.884 Å, 3.887 Å, 3.889 Å으로 증가함을 알 수가
 있다.

SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub>로 합성한 분말을 유기물과 혼합하여 제조한 페이스트를
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판위에 인쇄하여 (a)1100°C 에서 1 시간, (b) 1100°C 에서 3 시간,
 (c)1200°C 에서 1 시간, (d) 1200°C 에서 3 시간씩 각각 공기 중에서 열처리 한

후막시편의 미세구조를 Fig.3-5 에 도시하였다. 1100°C에서 1 시간 열처리 경우는 입자 크기가 sub-um 와 약 4um 크기가 혼재하고, 3 시간 열처리 경우는 sub-um 입자들이 감소했으며 입자도 약간 커졌고, 입자간 연결성도 증가했으며, 기공성도 크다. 1200°C 에서 1 시간 열처리한 경우는 sub-um 크기 입자는 대부분 사라지고 입자들간의 연결성이 뚜렷하고 기공성도 감소하였다. 그러나 1200°C 3 시간 열처리한 경우는 치밀화가 진행되며 기공성이 현저하게 감소하였다. 또한 1300°C 에서는 치밀화와 함께 기판 물질과 반응해서 새로운 상도 관찰 되었다. 기체와의 반응성은 입자가 작은 것이 표면 반응 및 확산거리 단축으로 양호하지만, 소자로서는 입자분포, 연결성, 그리고 기공성의 조화가 중요하여 전기적 특성 및 기체 반응성은 1100°C 3 시간 소결한 후막 시편을 기본으로 특성을 측정하였다. 또한  $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 인 경우도 유사한 구조로 관찰되었다.

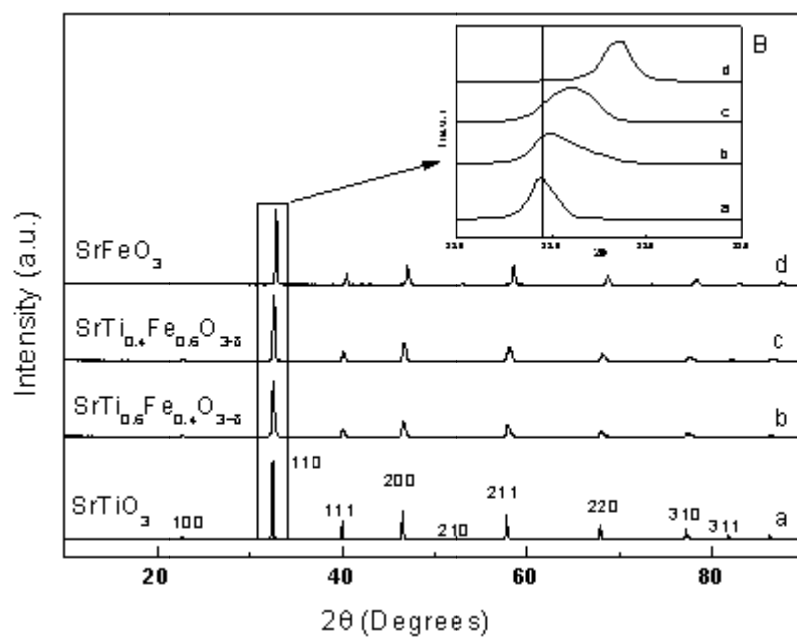


Fig.3-2. XRD patterns of  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{SrFeO}_3$ .



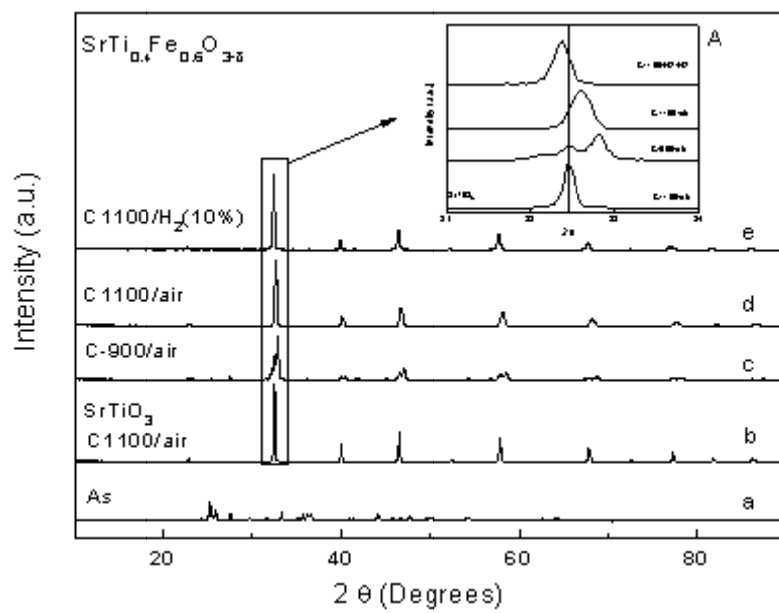


Fig.3-3. XRD peaks shift with calcinations conditions for  $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ .

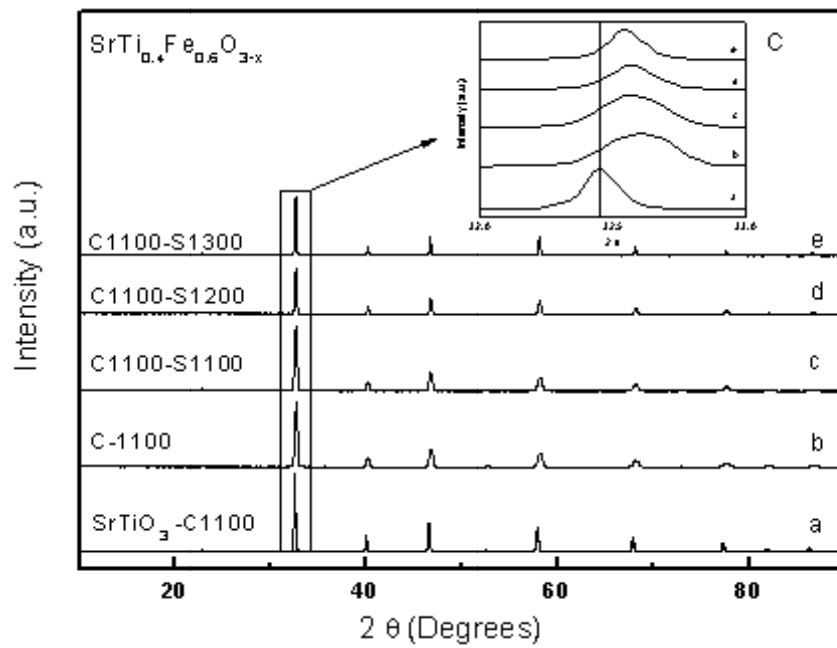


Fig.3-4. XRD patterns as a function of sintering temperatures after calcination for  $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ .

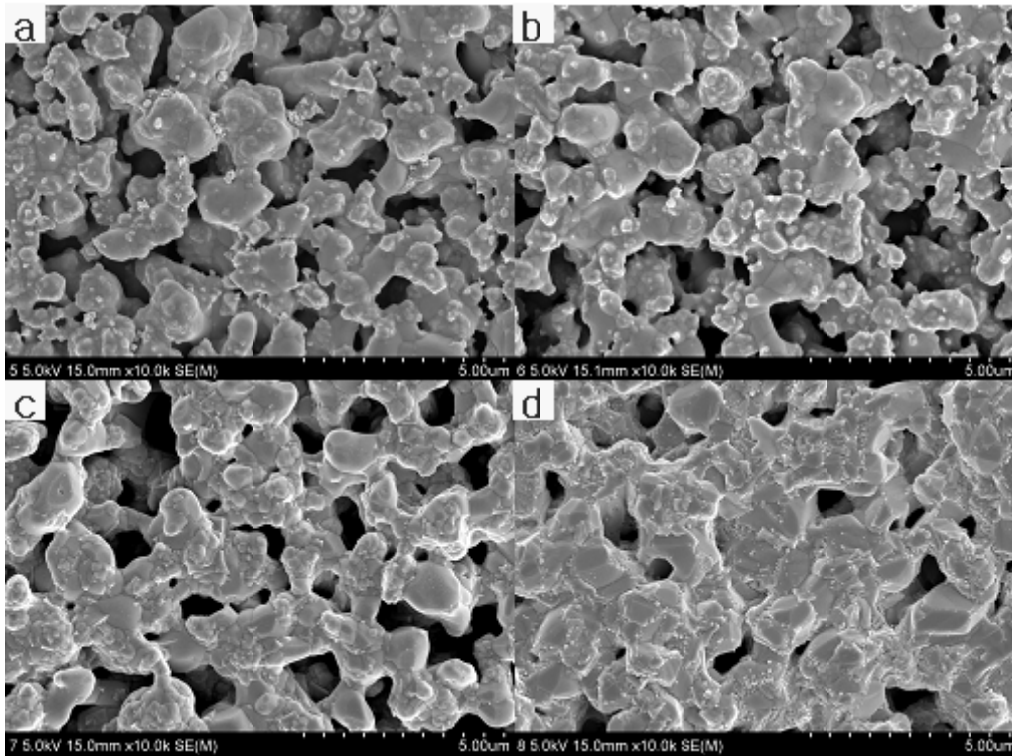


Fig.3-5. SEM images of SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub> films with sintering temperature and times.

- |                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| a) 1100°C/1hr in air | b) 1100°C/3hr in air |
| c) 1200°C/1hr in air | d) 1100°C/3hr in air |

### 3.2 전기적 특성 및 기체 반응성

Fig.3-6 은 하소한 분말로 페이스트(paste)를 제조하여 알루미나 기판에 인쇄하고, 1100°C 에서 3 시간 열처리한 시편을 공기 중에서 온도에 따라 측정한 저항특성이다. (a)는  $\text{SrTiO}_3$ , (b)는  $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  및  $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 인 경우, (c)는  $\text{SrFeO}_3$  의 온도에 따른 저항변화를 각각 나타내었다. Fig.3-6 (a)는  $\text{SrTiO}_3$  가 수십 kohm 이상의 높은 저항 값을 가지며, 온도가 올라감에 따라 저항이 낮아지는 고유의 세라믹 혹은 반도체 특성을 나타내고 있다. (c)의  $\text{SrFeO}_3$  의 경우도 70Ω 이상으로  $\text{SrTiO}_3$  보다 저항은 낮지만 경향은 유사하다. 반면 (b)의  $\text{SrTiO}_3$  에 Fe 가 함유된  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  경우 저항이 30 Ω 이하로 현저하게 낮아지며, 550°C 이상부터는 온도가 증가하여도 저항이 14 Ω 정도로 변화가 거의 없는 TCR 값이 0 에 가까운 경향을 보인다. 앞의 XRD 결과에서 언급한 것처럼  $\text{SrTiO}_3$  와  $\text{SrFeO}_3$  상이 각각의 perovskite 구조로 단순히 균일 혼합된 상태 혹은 고용체 상태라면 저항은 두 물질의 중간 값인 최소 KΩ 이상이어야 한다. 그러나 상대적으로 저온인 400°C 에서도 30 Ω 이하, 즉 금속과 유사하게 측정되고 있다. 혹은  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 가  $\text{SrTiO}_3$  와  $\text{SrFeO}_3$  perovskite 두 상의 단순 고용체로 혼합된 상태라고 보기는 어렵다. 대신에 산소공공 규칙성(ordering of oxygen vacancy)이 광범위로 반복되는 다수의 perovskite 구조(multi perovskite structure)가 모여서 단위격자나 상인  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 새로운 상과 구조를 형성하기 때문에 저항 값이 두 조성의 평균값보다 현저하게 낮고, 두 조성에서 볼 수 없는 TCR 값이 0 인 구간을 나타내는 특이한 전기 특성을 보여주는 것으로 판단된다. 즉  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 계는 일정 조성 범위 내에서 광범위 규칙성의 거대 perovskite 구조의 규칙성을 갖고, 기존의 일반적인 단순 perovskite 구조의 유전체 혹은 절연체의 세라믹 특성과 완전히 구별되는 금속과 같은 전기적 특성을 갖는다.

Fig.3-7 은 1100°C 에서 3 시간 열처리한  $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  시편을 700°C 에서 산소분압을 변화시키며 측정한 값이다. 초기 상태는 산소농도 20%는 공기이고

, 질소 가스를 증가시키며 반응성과 회복성을 측정하였고, 그 특성은 우수하였다. 또한 그래프 내의 산소 농도를 log 스케일로 변환하여 나타낸 것처럼 농도에 따른 저항 변화의 선형성도 우수하다. 또한 작동온도를 500-800 °C 까지 변화시키며 산소 응답특성을 본 결과 Ti:Fe 의 몰비 변화에 따른 저항변화 유의차 보다는 열처리 온도와 시간에 따른 감지물의 입자구조 변화가 특성의 변화의 원인이었다.

$\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  는 600°C 이상에서 TCR 특성이 0 에 가깝고 산소농도에 따른 변화가 빠르고 재현성이 있어서 기타 가스에 대한 영향을 연구하는 것이 요구된다. Fig.3-8 은 화석 연료 연소 시 흡입 혹은 배출시 발생할 수 있는 가스들에 대한 저항 변화를  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , 그리고  $\text{CO}_2$  가스에 대하여 측정한 것이다. 측정 범위에서 각각의 가스에 대한 저항 변화는 미미하여 산소에 대한 선택성이 우수하다. Fig.3-8 의 (c)에서  $\text{NO}$  의 저항 값이 상대적으로 다른 가스에 비하여 높은 이유는 다른 가스들의 조정(balance) 가스로는 공기를 사용하지만,  $\text{NO}$  는 산화성이 커서 조정(balance)가스로  $\text{N}_2$  를 사용하였고, 이에 따라 원초적으로 산소 분압이 낮아서 저항이 높은 것이다. 다른 가스들과 동일하게  $\text{NO}$  가스 농도에 따른 저항 변화는 없어서 역시  $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  는 산소 분압에 대한 의존성만을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

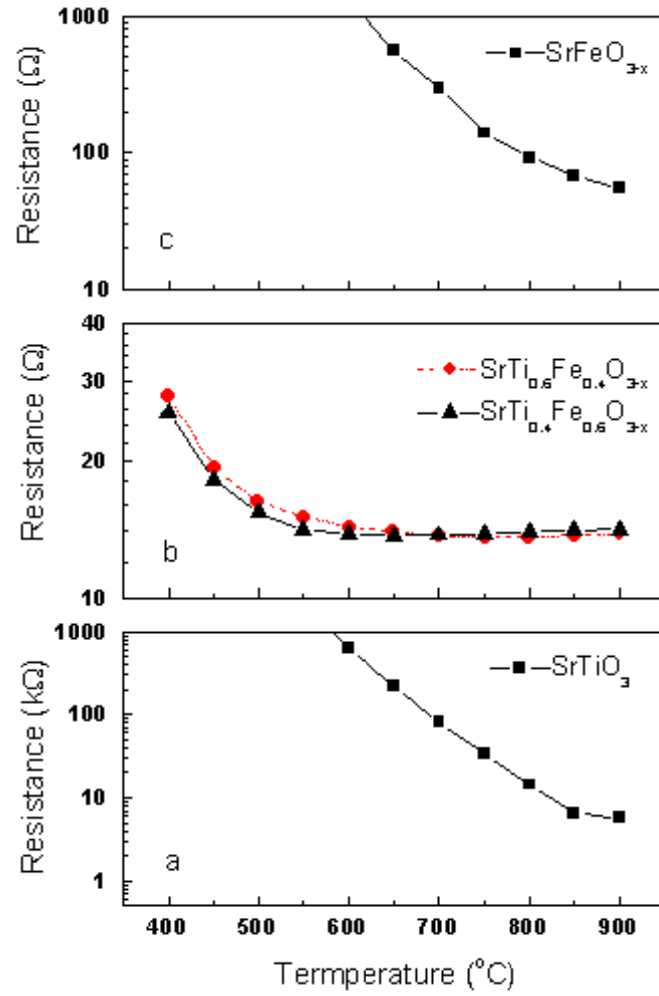


Fig. 3-6. Resistance behaviors as a function of operating temperature for  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{SrFeO}_3$ .

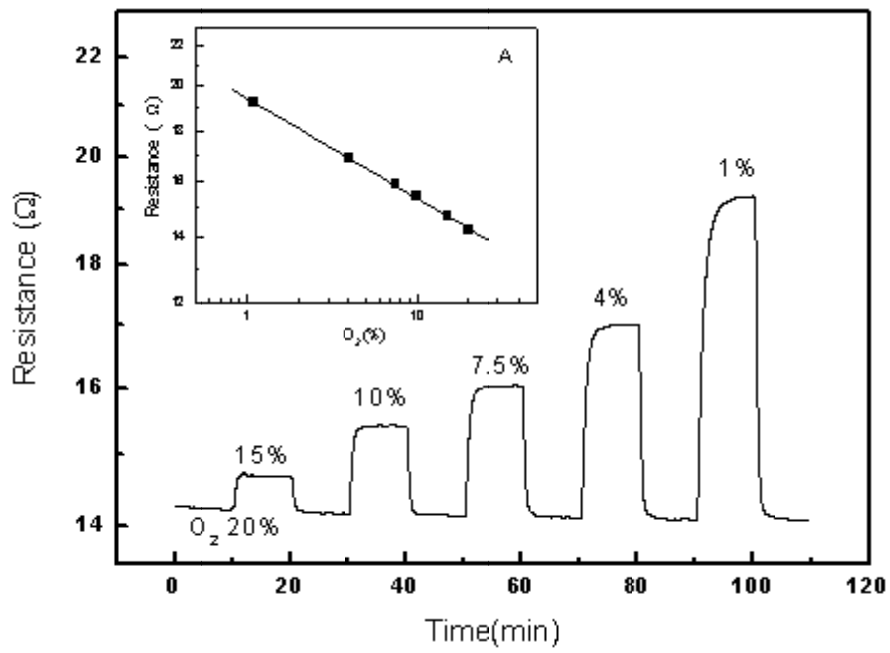


Fig. 3-7. Resistance behavior with oxygen concentration for SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub> at 700°C.

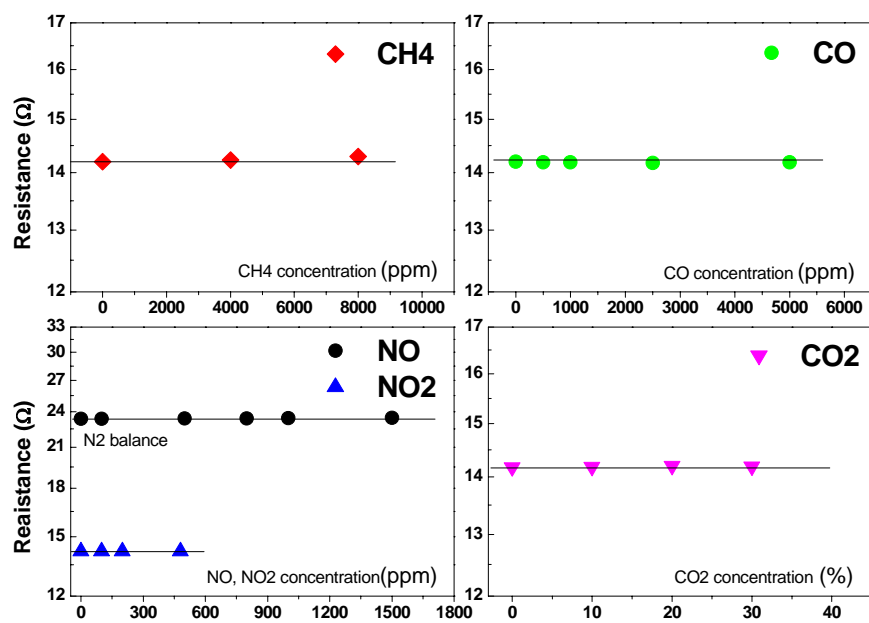


Fig. 3-8. Interference effect on NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> during constant 20vol% oxygen flow for SrTi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  at 700°C.



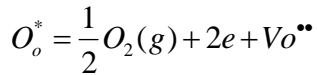
#### 제 4 절. 결론

SrCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 출발 물질로 고상합성법으로 SrTi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>로 분말을 합성하여 알루미나 기판 위에 후막 인쇄하여 소자를 제조하였다. SrTiO<sub>3</sub>와 SrFeO<sub>3</sub>는 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 반도체와 유사한 경향을 가지며, 온도 700 °C 에서도 저항 값이 높았다. 반면 Fe 가 첨가된 SrTi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>의 경우는 저항이 30Ω 이하로 낮았다. Ti:Fe 의 몰비에서 Fe 의 함량이 증가하며 저항이 상대적으로 더 낮아졌고, 550°C 이상에서는 TCR 값이 0에 가깝거나 오히려 증가해서 금속과 유사한 특성을 보였다. 이것은 다수의 perovskite 구조 (multi perovskite structure)가 모여서 단위격자나 상인 SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>의 새로운 상과 구조 형성과 관련된 것으로 추정된다. Fe 첨가로 저항이 낮아졌지만 온도-저항 특성은 열처리 온도와 시간에 의한 입자크기와 치밀도 등에 의해서 특성이 결정되어, 1100°C 가 최적의 조건으로 측정 되었다. 1200°C 온도나 수소 분위기 열처리에서는 TCR 이 0 에 근접하는 특성이 나타나지 않았다. 또한 SrTi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 시편은 CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>에는 거의 반응하지 않는 것으로 측정 되었다.

## 제 4 장. Sol-gel법으로 제조된 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 산소센서 특성

### 제 1 절. 서론

$\text{SrTiO}_3$  는  $\text{BaTiO}_3$  와 같이 주위의 산소 분압에 따라 결함구조 (格子缺陷, lattice defects)가 변화하는 대표적인 비 화학양론성(nonstoichiometry) 물질로서 이에 따른 전기전도도의 변화를 이용하여 산소센서로 응용한다. 저 농도 산소분위기에서 이 결함은 산소결함(Oxygen vacancy)으로 나타나며 반응기구를 아래와 같이 표시하였다.

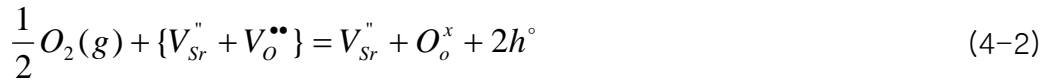


이 때 반응 평형상수는  $K_I = \frac{P_{O_2}^{1/2} n^2 [Vo^{**}]}{[O_o^*]}$

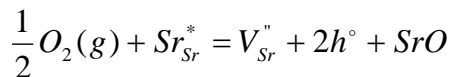
$$2[Vo^{**}] = n$$

$$n = (2K_I)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (4-1)$$

산소의 농도가 많을 경우, 반응식은 아래와 같다.



이때 과잉의 산소는 산소공공에 흡착되게 되며 Sr 공공을 생성한다. 이를 격자결함식으로 표현하면



그런데  $2[V_{Sr}''] \approx p$  이므로

$$p = (2K_{II})^{1/3} P_{O_2}^m (m = 1/6) \quad (4-3)$$

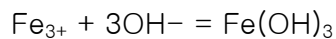
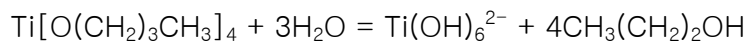
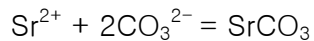
식(4-1)과 식(4-3)에서 보면  $\text{SrTiO}_3$ 는 산소 저 농도구역에서는 전자가 캐리어인 n-type 반도체 특성을 나타내고 캐리어 수량은 산소농도의  $m=-1/6$  차승에 비례하게 되며 산소 고 농도구역에서는 정공(hole)이 캐리어인 p-type 반도체 특성을 나타내고 있으며 캐리어 수량은 산소농도의  $m=+1/6$  차승에 비례하게 된다. J.W. Fergus<sup>[53]</sup>의 보고에 의하면 (Fig.4-3  $\log\delta-\log P_{\text{O}_2}$  plot) 전도도 최소 구간은  $10^{-3}\sim 10^1\text{Pa}$ (1atm 기준 약 1ppb~10ppm)부근이라 하였다.

또 여러 연구 결과에 의하면 m 값은  $\text{SrTiO}_3$ 에 고용된 혹은 치환된 금속이온의 성질과 양에 밀접한 관계를 가지며 불순물반도체(impurity semiconductor)의 특성을 나타내고 있다고 한다. 순수한  $\text{SrTiO}_3$  단결정의 경우에도 후막인쇄로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 기판에 인쇄하였을 경우 기판의 Al의 소량유입으로 불순물 반도체(Intrinsic defect)특성이 나타나지 않는다고 한다. Ralf Moos<sup>[54-56]</sup>등의 연구 결과에 의하면  $\text{SrTiO}_3$ 에  $\text{Ti}_{4+}$ 대신  $\text{Fe}_{3+}$ 이온을 0.3~0.7로 고용시켰을 때 온도저항계수(TCR, temperature coefficient of resistivity)값이 0인 구역이 나타나게 된다고 보고하였다.

본 연구에서는 졸-겔법으로  $\text{STFO}(\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta})$ 분말을 제조하였으며 이 분말의 전기적특성과 p-type 전도구간(conduction region)에서의 산소감지특성에 대하여 연구하였다.

## 제 2 절. 실험방법

비교분석하기 위하여 Fig.4-1에서와 같이 졸-겔법으로 SrTi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> 나노분말을 제조하였다. 제조순서는 Fig4-1에 표시하였다. Titanium n-butoxide는 pH가 2이상에서 가수분해되기 때문에 60 vol%의 질산 10mL를 30mL의 증류수에 충분히 희석시키고, Titanium n-butoxide(Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, Aldrich)를 0.01mol을 용해시켜 수용액을 제조한다. 그곳에 Strontium nitride(Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Aldrich)와 Iron nitrate(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Aldrich)를 각각 0.02mol과 0.01mol을 첨가하고 magnetic bar로 1 시간동안 희석하여 맑은 용액을 제조하였다. 침전제로는 Potassium carbonate(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)와 KOH를 일정비례로 혼합하여 제조하였다. 이 용액을 뷰렛을 사용하여 균일하게 침전제에 떨어뜨리면서 적갈색의 침전물을 얻었다. 용액속의 잔류되어 있는 K<sup>+</sup>이온을 제거하기 위하여 증류수로 5회 세척하였고, 침전물을 제외한 용액의 금속이온의 잔류물을 확인하기 위하여 4M의 KOH 수용액에서 적정하였다. 이를 120℃에서 24시간 건조시킨 후 900~1100℃ 6시간 하소하였다. 하소된 분말을 250 mesh에서 분쇄(grinding)하고 유기 바인더(binder)와 60-40 wt%가 되도록 칭량하여 three-roll mixer로 균일하게 혼합하여 페이스트(paste)를 제조하였다.



하소 및 소결에 의해 합성된 분말 및 시편의 상분석 및 확인을 위해서 X선 회절분석을 행하였으며(XRD, Rigaku D-Max IIIA), 이 때 target은 파장이 1.5405 Å 인 CuKα를 이용하였고, tube voltage 와 current는 각각 30kV, 40mA인 조건에서 2°/min의 스캔속도(scan speed)로 2 theta는 10°에서 90°영역에서 조사하였다. 미세구조분석은 SEM (FESEM, Hitachi, S-4800)을 이용하였다.

산소에 대한 센서의 응답을 관찰하기 위하여 O<sub>2</sub>(99.9993%)-N<sub>2</sub> (99.9993%), Air-N<sub>2</sub> 를 가스를 이용하여 각각 1%에서 20%까지 MFC(mass flow control)를 이용하여 조절하여 총 유량을 300sccm 을 유지하며 측정하였다. 타 가스에 대한 간섭 영향을 알아보기 위하여 O<sub>2</sub> 20vol% 를 기준으로 CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 와 N<sub>2</sub> balance 로 NO 가스를 각각 농도 조절하여 측정하였다. 각각의 가스는 Fig.4-2 에서 와 같이 MFC 를 통하여 조절되어 센서가 장착되어있는 전기로에 주입되며 HP34401 에서 저항을 측정하여 PC 에 데이터를 저장하는 시스템 (system)을 이용하였다.

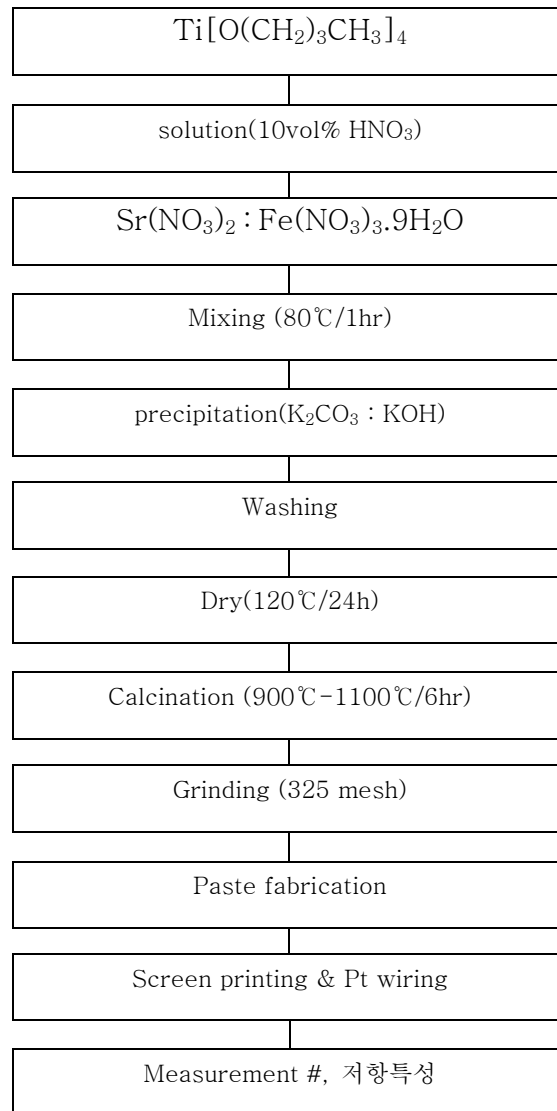


Fig.4-1. Schematic diagram for sol-gel method.

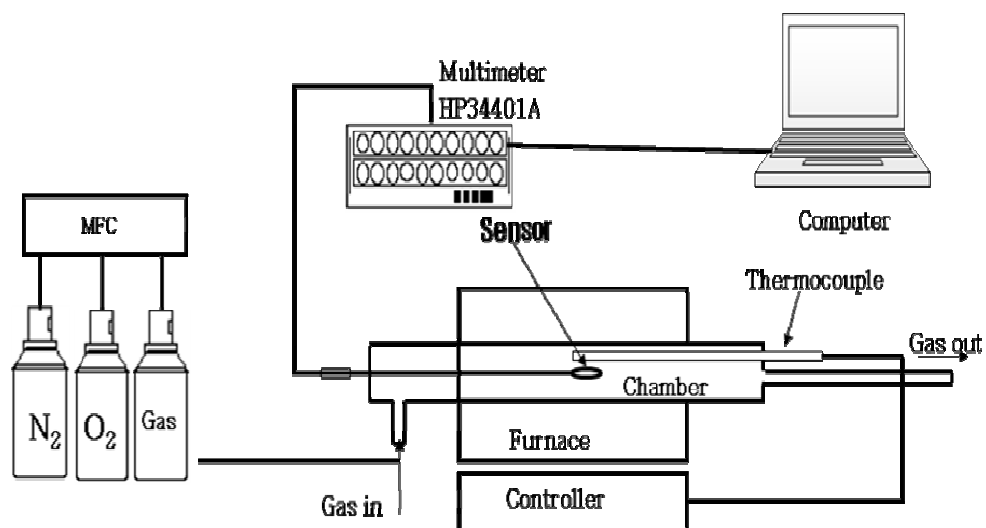


Fig.4-2. Measuring system block diagram.

## 제 3 절. 결과 및 고찰

### 3.1 미세구조 및 상분석

Fig.4-4 는 졸-겔법으로 제조한 분말의 XRD 분석결과를 나타 내었다. Fig.4-4(a)에서 보면 침전된 분말을 120°C에서 24 시간 건조 하였을 때 분말은 SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 Fe의 수산화물로 존재하다가 Fig.4-4(c) 800°C 이상 열처리 함으로써 perovskite 상이 형성되었고 소량의 SrCO<sub>3</sub>가 혼재 되어 있다가 900°C에서 6 시간 열처리 함으로써 분말은 SrCO<sub>3</sub> 피크가 관찰되지 않아 SrCO<sub>3</sub>가 완전히 분해되어 단일 페로브스카이트상이 형성되었다. Fig.4-4(b)에서 와 같이 1100°C 까지 6 시간 이상 열처리로 피크의 반가폭(half-width)이 좁아졌고, 110 면의 주 피크는 900°C, 1000°C, 1100°C 하소하였을 때 하소온도가 증가함에 따라 주 피크가 각각 32.575, 32.545, 32.515 로 격자상수가 3.884 Å, 3.887 Å, 3.891 Å으로 증가하여 고상법으로 합성하였을 때와 같이 유사한 거동을 나타내었다.

Fig.4-5 은 졸-겔법으로 제조된 후막형 산소센서의 감지물질의 하소온도에 따른 미세구조 변화를 나타낸다. 120°C에서 건조하였을 때 10~20nm 크기의 입자가 엉켜있었고 900°C~1000°C에서 6 시간 하소함으로 감지재료로서 소결밀도는 낮지만 표면적/체적비가 적합한 비교적 균일하고 미세기공을 가지고 있는 치밀화된 구조를 형성하다가 소결온도가 1100°C으로 높아졌을 때 기공율이 유지된 상태에서 입자 조대화가 일어나면서 거대 open pore 가 형성되고 고상법으로 제조한 분말과 다른 응집특성을 나타내었다. 이는 아마도 제조된 침전물이 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 건조된 후에도 titanium butoxide 에서 생성된 유기물, 수화물 및 결정수가 붙어 있으므로 고온 하소하였을 때 잔류물질의 밀도는 상대적으로 낮고, 또 하소온도가 비교적 낮아 물질의 점성이동이 입자성장(grain growth)을 좌우하기 때문이라고 해석할 수 있다. 입자크기는 하소온도가 증가함에 따라 커지고 1000°C까지 수백 nm 크기로 유지되나 1100°C 이상 하소함으로써 수 um 의 크기로 큰 입자들이 엉켜지면서 벌집모양의 구조가 형성되었다.



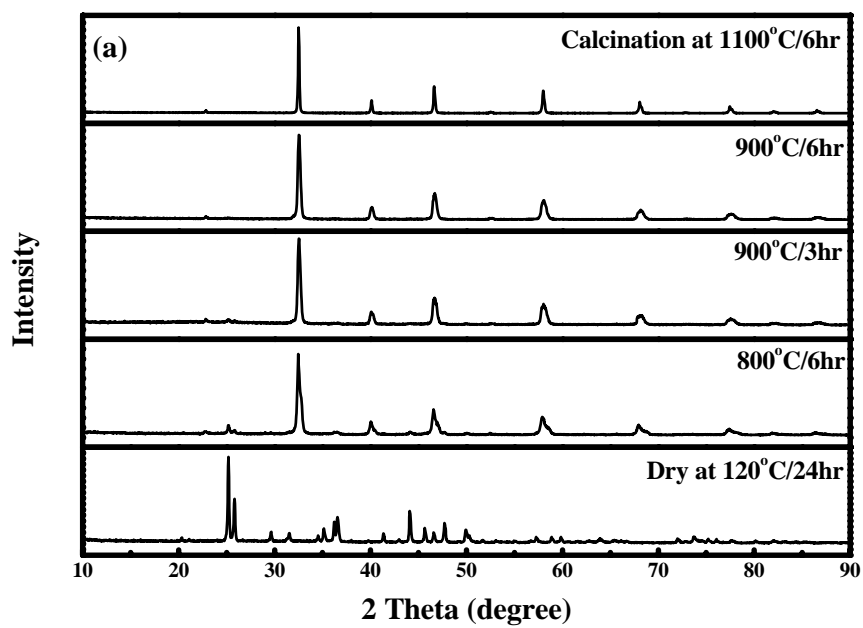


Fig.4-4. XRD patterns as a function of calcination temperatures and atmosphere for SrTi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>.

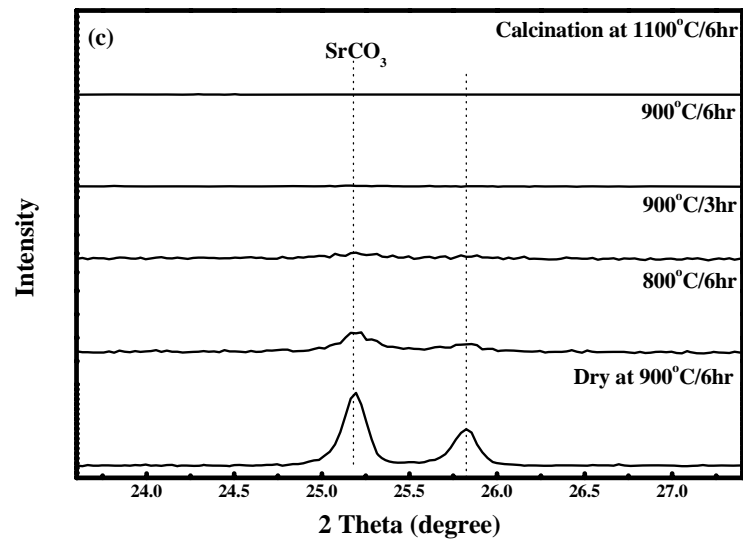
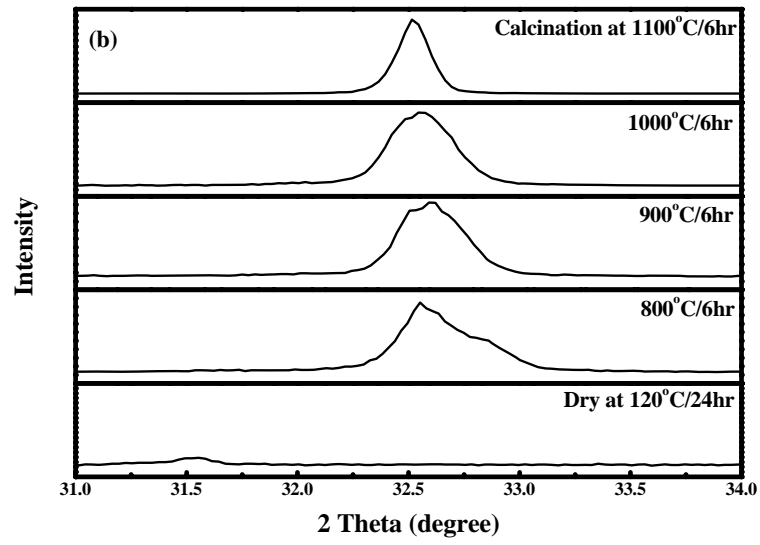


Fig.4-4. XRD patterns as a function of varying calcination temperatures and atmosphere for  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ .

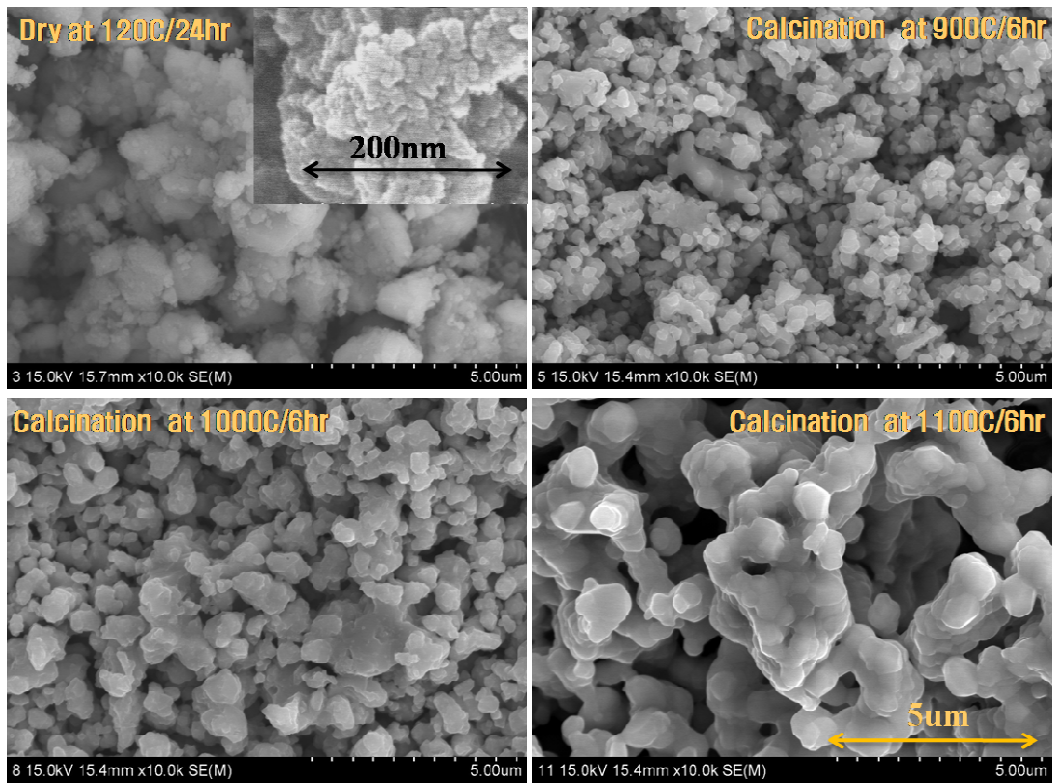


Fig. 4-5. SEM microstructure as a function of varying calcinations temperature and times for of  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ .

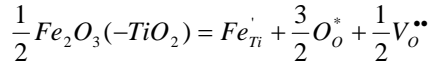
### 3.2 분말의 전기적특성 및 산소감지특성

Fig.4-6 은 제조된 분말의 900℃~1100℃까지 공기 중에서 6 시간씩 하소하였을 때 온도에 따른 저항변화에 대한 결과이다. 제조된 분말을 900℃~1100℃에서 하소 하였을 때 온도별 저항을 관찰하면 하소 온도가 증가하면 증가할수록 초기저항이 높게 나타났다. 이는 화학양론적으로 볼 때  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 는 3- $\delta$ 값이 2.75 일 때 전기적으로 가장 안정하고 이 때 110 면의 피크는 32.362이며 격자크기는 3.909 Å이다. XRD 결과에서 관찰하면 900℃, 1000℃, 1100℃에서 하소한 감지물질은 주피크가 각각 32.515, 32.545, 32.575 로 격자상수가 3.884 Å, 3.887 Å, 3.891 Å으로 3.909 Å으로 접근하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 하소온도가 증가하면 할수록 입자내부의 원자 혹은 분자진동이 활발히 진행되면서 격자내부의 과잉의 산소가 소실되면서 이론적인 값인 2.75 로 접근하려고 함으로 볼 수 있다. 따라서 이는 산소가 격자내부의 침투로 생성된 홀(hole)이 주요 캐리어인 전도기구에서 하소온도가 높으면 높을수록 홀 농도의 감소를 의미하며 저항이 더 높게 나타나는 것으로 추정된다. 또 세라믹에 있어서 이동도 특성은 미세구조상의 입계, 불순물, 격자전위, 결함 등 에 의해 많은 수의 전자와 정공이 산란, 반사 및 포획되므로 벌크(Bulk)상태의 단결정과는 동일하게 취급되지 않는다. 아울러 전자세라믹에서 캐리어(홀 혹은 전자)의 이동경로는 입자표면, 입자내부와 기판과의 접촉계면이고 미세구조사진(Fig.4-5)에서 볼 수 있듯이 900℃와 1000℃에서 하소한 분말은 입자크기가 상대적으로 작고 입자접촉(grain contact)수가 많아 홀의 입자표면에서의 이동( $\mu_p$ )이 용이하나 1100℃에서 하소한 분말은 입자가 크고 입자접촉(grain contact)수가 적어 온도가 올라감에 따라 입자내부의 캐리어 이동을 무시할 수 없기에 온도가 증가함에 따라 입자내부의 캐리어의 이동도가 증가하여 900℃와 1000℃보다 저항변동이 더 심한 것으로 나타난다.

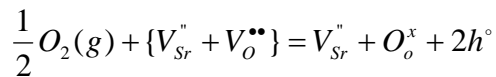
Fig.4-7(a)는 하소한 분말의 각 온도별 산소에 대한 반응특성 그림이다. 산소가 많으면 많을 수록 저항이 낮아지는데 이는  $\frac{1}{2}O_2(g) + Sr_{Sr}^* = V_{Sr}'' + 2h^{\circ} + SrO$  에서 볼 수 있듯이 산소의 과량 흡착 및 침투로 인하여 생성된 홀 농도는 공기 중 산소 농도의 함수이기 때문이다. 전체적으로 보면 졸-겔법으로 제조된 분말은 작동온도 500℃이상으로부터 산소와 반응하기 시작하였으나 700℃이상에서 최적의 반응과 회복특성을 나타내었다. 이는 기체운동에너지분포법칙으로 해석할 수 있다. 소자에 유입된 산소 기체는 직접적으로나 간접적으로 감지소자에서 에너지를 얻게 되며 감지물질 부근의 기체분자일수록 온도구배는 더 심하다. 예열된 기체는 다시 감지물질 표면에서 무질서한 운동을 하면서 감지물질 표면에 탄성 충돌하면서 에너지를 얻게 되며 이 과정은 표준대기압하에서 진행되므로 기체분자는 에너지분포법칙(Maxwell-Boltzmann 속도분배법칙)을 따른다. 평균운동에너지가 1.52eV 이상인 산소 분자가 표면에 부착되면 O-O 결합이 파괴되면서 감지물질표면에서 화학흡착 혹은 침투가 일어나게 되고 에너지가 산소 공공 혹은  $Sr^{2+}$ 이온의 쿨롱인력보다 더 큰 산소 분자는 다시 공기 중으로 튕겨 나가게 된다. Fig.4-8 은 각 온도별 산소에너지 분포를 표시한 그래프이고 Fig.4-9 는 에너지분포법칙에 의한 각 온도별 1.52eV 부근의 산소 분자농도를 표시하였다. 그림에서 보면  $O_2^-$ 의 흡착은 온도가 올라감에 따라 증가하며 600℃~1300℃구간에서 산소 이온흡착 및 침투가 가장 활발하게 진행되다가 1300℃이상에서는 다시 하락하는 곡선을 보여주었다. Fig.4-7(b)에서는 하소온도별 졸-겔법으로 제조된 STFO 분말의 800℃에서 산소에 대한 반응 저항특성을 보여준 그림이다. 900℃와 1000℃에서 하소한 소자는 산소에 대하여 유사한 반응특성을 보여주나 1100℃에서 하소한 소자의 경우 반응특성이 떨어짐을 알 수가 있다. 이는 FESEM 이미지에서 볼 수 있듯이 900℃와 1000℃에서 하소할 경우 입자들이 매우 균일하고 기공이 고루 분포되어 표면적/체적비가 크고 기체확산에 용이하지만 1100℃에서 하소한 감지물질의 경우 거대입자와 기공의

형성으로 표면적/체적비가 많이 감소되기에 기체센서로서의 반응성이 많이 떨어짐을 알 수가 있다.

SrTiO<sub>3</sub> 는 금속이온의 고용되는 함량에 따라 불순물 반도체(impurity semiconductor)의 특성을 나타내게 되며 m 값은 1/6~1/4 사이로 이론적인 감도는 1/6 이라고 보고되었다. 본 실험의 경우 격자결함식으로 표현하면 Sr(Fe<sub>Ti</sub><sup>''</sup>)<sub>x</sub>(Ti<sub>Ti</sub><sup>\*</sup>)<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>(V<sub>O</sub><sup>••</sup>)<sub>δ</sub>로 표시된다. 그 중 Fe<sup>3+</sup>가 Ti<sup>4+</sup>의 위치를 치환하는 반응은 아래와 같다.



SrTiO<sub>3</sub>의 구조내에서 Sr:(Ti+Fe)의 비율이 1:1 을 유지하고 철의 고용한계 내에서 Fe<sub>3+</sub>가 Ti<sub>4+</sub>를 치환하게 되면 철의 치환율이 증가함에 따라 산소공공의 농도는 증가하게 되며 p-type 전도구간(conduction region)에서 결정의 산소공공 농도의 증가는 [V<sub>Sr</sub><sup>''</sup>]의 증가를 초래하게 되며 hole 농도의 증가를 의미한다. 아울러,



에서 산소공공의 농도는

$$[V_o^{\bullet\bullet}] \approx V_{Sr}^{\prime\prime} + \frac{1}{2}[Fe_{Ti}^{\cdot}]$$

따라서 hole 농도는

$$p = \left( \frac{K_H}{[V_{Sr}^{\prime\prime}] + \frac{1}{2}[Fe_{Ti}^{\cdot}]} \right)^{1/2} P_{O_2}^m (m = 1/4)$$

로 표시되며, 전도도 공식  $\sigma = neu$  (캐리어가 홀인 경우  $\sigma = peu$ )에서 보면  $\sigma \propto P_{O_2}^m (m = 1/4)$  이고 저항은  $R \propto P_{O_2}^m (m = -1/4)$ 로 나타낼 수 있다. 여기에서는 산소에 대한 감도를  $S_{O_2} = \log R / \log(P_{O_2})$ 로 표현하였다. Fig.4-10(a)은 하

소온도별 감지물질의 산소에 대한 감도를 표시한 그래픽이다. 하소온도가 높음에 따라 센서의 감도는 작으며, Fig.4-10(b)에서 표시한 바와 같이 500~900 °C 작동온도 구간에서는 작동온도가 증가함에 따라 감도는 이론값 ( $m=1/6\sim 1/4$ )에 접근하는 특성을 보여주었다.

상압에서 반응속도와 회복속도를 관찰하기 위하여  $\Phi 25.4\text{mm}$ , 길이가 400mm 의 유리챔버에 가스농도를 20%로 유지시킨 후 300sccm 속도로 MFC(Mass flow control)로 조절된 산소 농도가 1%인 기체를 흘리면서 저항특성을 관찰하였다. 이때 챔버내의 산소농도의 시간에 따른 변화는 공식

$$P_{O_2} = P_{O_2}^0 + C e^{-\frac{V_{in} t}{V_c}}$$

에 의하여 계산하였고 이를 Fig.4-11(a)에 나타내었다. 산소의 농도가 20%로부터 1%로 변화하는 과정에서 챔버의 농도와 저항변화특성이 일치하게 나타났고, 회복하는 과정에서 완전히 회복하는데 일정한 시간이 필요하였다. 이는 대부분 센서에서 그러하듯이 센서에서 이를 90%회복시간( $t_{90}$ )이라 하고 센서를 평가한다. 여기에서는 1%~20%의 구간에서 응답특성이 1s 미만임을 판단 할 수가 있다. Fig.4-11(b)에서는 저 농도구간에서의 응답특성을 관찰하려고, 1%의 산소대신 고 순도질소(99.9993%)를 사용하였으며 이 때 이에 포함되어 있는 산소의 양을 1ppm 으로 판단하고 실험하였다. 그림에서 관찰하면 산소농도 1%까지는 일치하게 반응하였고 0.1%부근에서는 약 6 초, 0.01%부근에서는 100 초 가까이로 더딘 응답특성을 나타내었다. 회복에서는  $t_{90}$  이 1 초 미만인 빠른 회복특성을 나타내었다.

Fig.4-12 는 화석연료 연소 시 혼입 혹은 배출시 발생할 수 있는 가스들에 대한 저항 변화를  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ , 그리고  $\text{CO}_2$  가스에 대하여 측정한 것이다. 측정 범위에서 각각의 가스에 대한 저항 변화는 미미하여 산소에 대한 선택성이 우수하다.

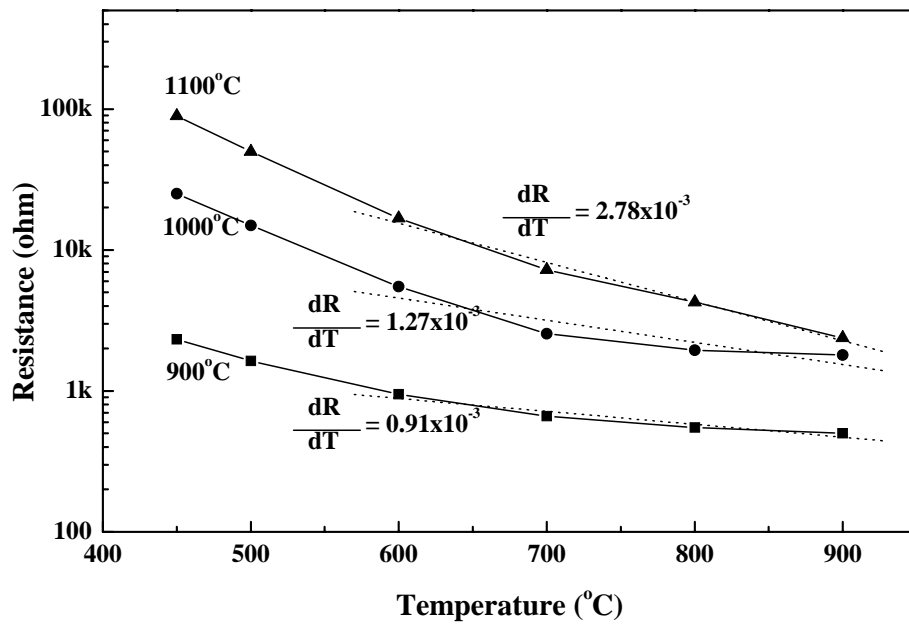


Fig.4-6. Resistance behaviors as a function of varying calcinations temperature.



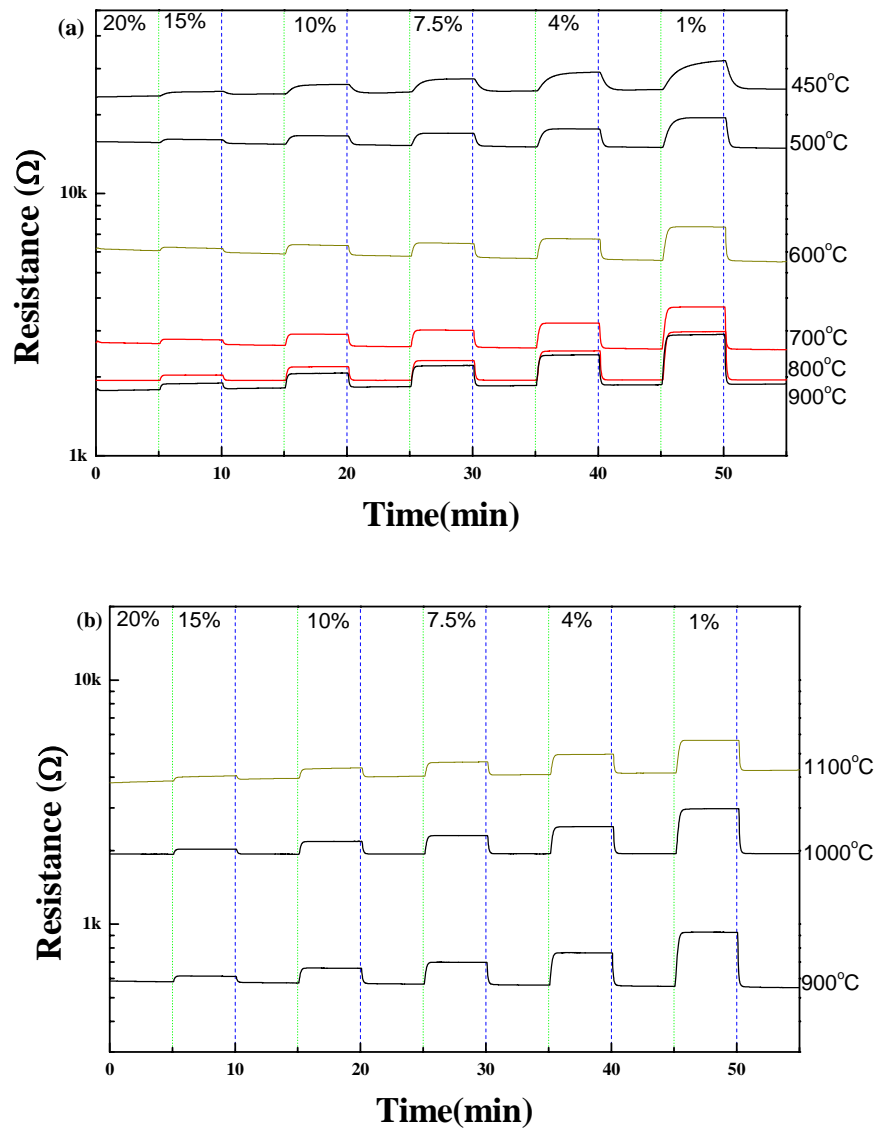


Fig.4-7. Resistance of  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  sensor as a function of oxygen partial pressure at varying working temperature(a) and varying sintering temperatures(b).

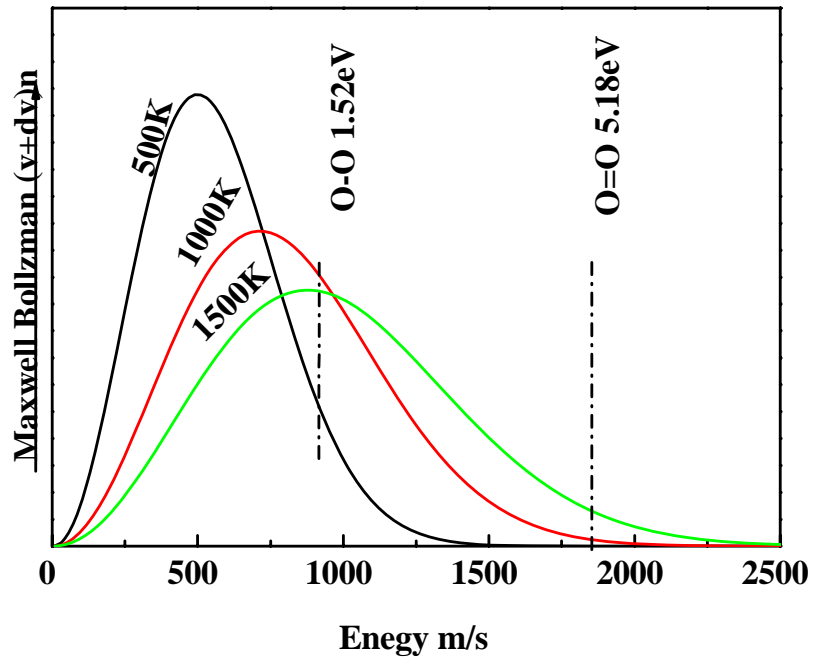


Fig.4-8. Energy distribution of oxygen molecule at varying temperatures.

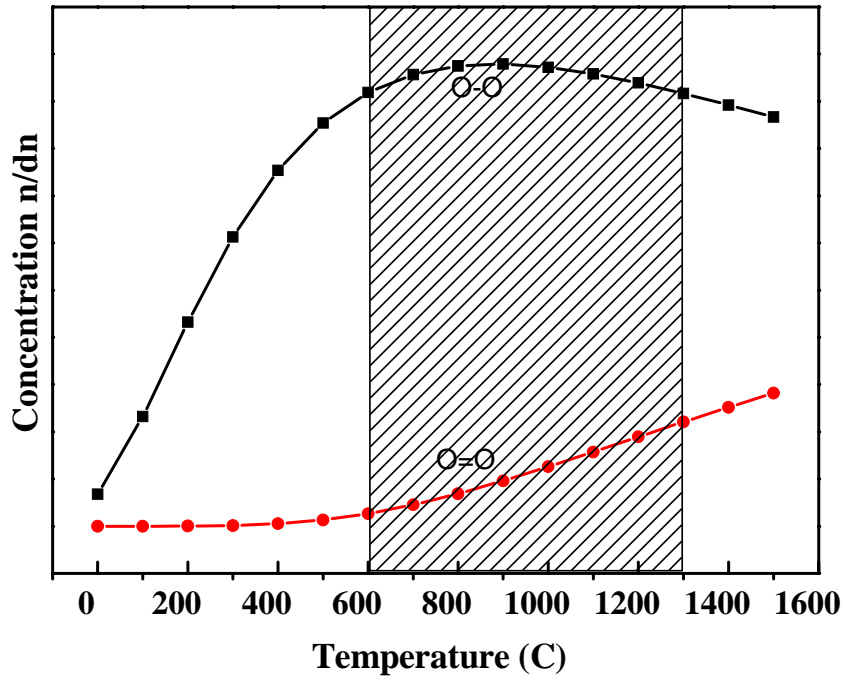


Fig. 4-9. Concentration of oxygen molecule at varying temperatures.

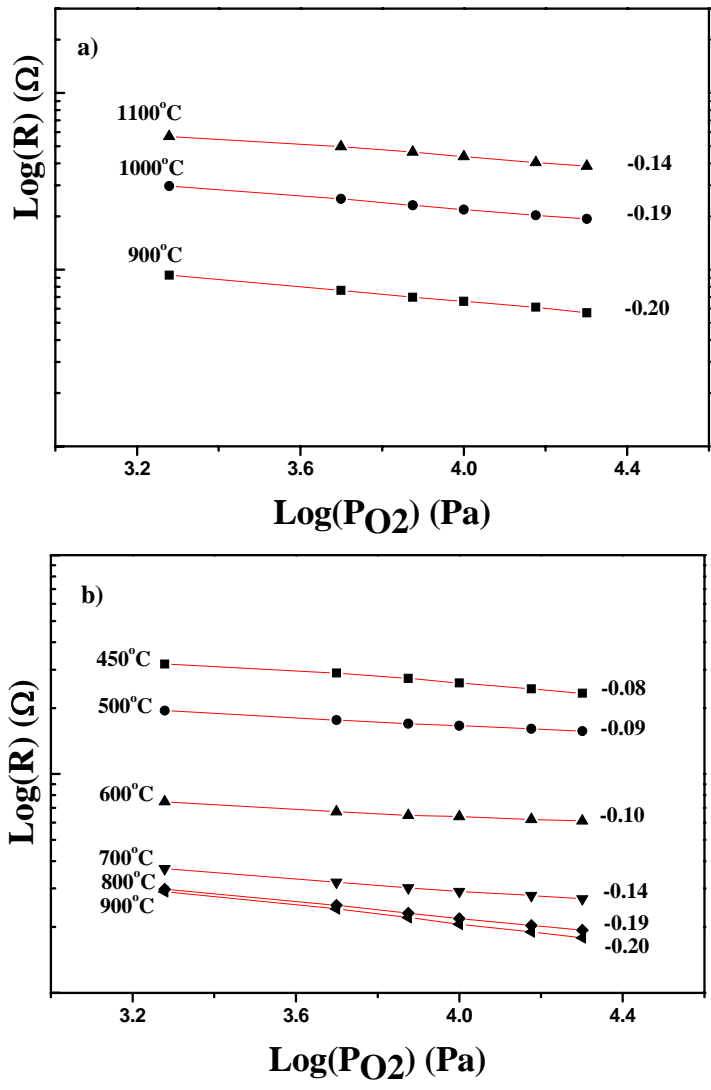


Fig.4-10. Sensitivity of  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  sensor as a function of oxygen partial pressure at varying sintering temperatures (a) and varying working temperature(b)

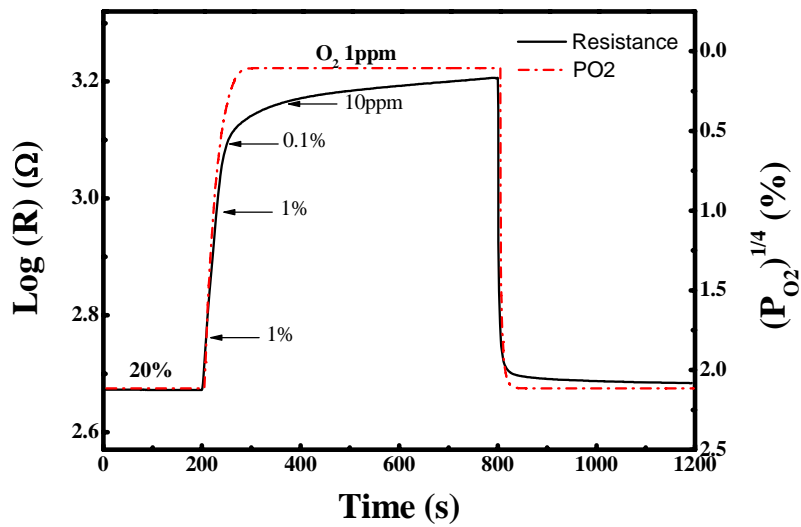
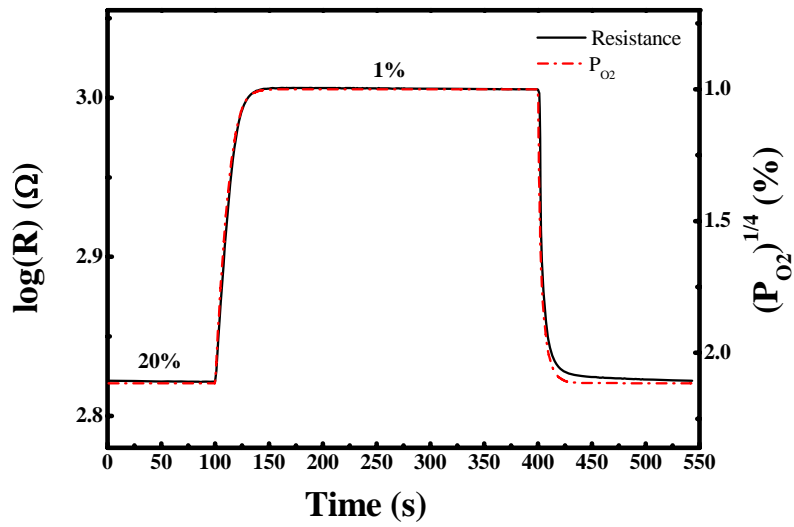


Fig.4-11. Response and recovery for  $SrTi_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$  at  $800^\circ\text{C}$ .

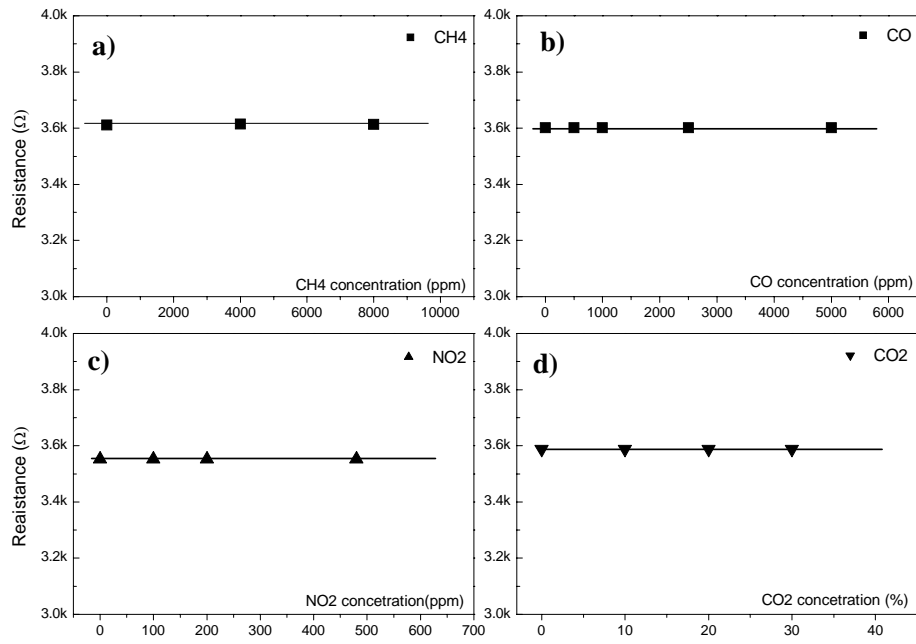


Fig. 4-12. Interference effect on NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> during constant 20vol% oxygen flow for SrTi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> at 700°C.

#### 제 4 절. 결론

본 논문에서는 졸-겔법으로 제조된  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  나노분말의 산소에 대한 감지특성을 연구하였다. 졸-겔법으로 제조된 분말은 900 °C 이상의 하소로 입방체(cubic) 구조의 perovskite 상이 형성되었으며 입자크기는 100nm 였다. 하소온도가 증가하면 증가 할수록 입자크기는 증가하였으며, 전기전도도는 감소하는 추세를 나타내었다. 산소에 대한 반응특성은 500 °C 로부터 반응하였고, 700 °C 이상에서 감도가 좋았으며, 작동온도 800 °C 감도는 0.2로 이론값에 가까운 감도를 나타내었다. 산소농도에 대한 반응특성을 관찰하면 산소농도 1%까지는 반응속도가 1 초 미만이었다. 기타 배기연소가스(CO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>)등에 대하여는 반응하지 않았고 오직 산소에만 반응함이 확인되었다.

## 제 5 장 $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 산소센서소자 패키징 및 발열특성

### 제 1 절. 서론

대부분 화학흡착을 기반으로 하는 센서는 고온작동이고 작동온도를 유지하기 위하여 마이크로 히터를 장착한다. 마이크로 히터에서 생성되는 열량은 주로 전도, 복사, 대류에 의하여 외부로 방출되며, 생성되는 열량과 방출되는 열량이 평형을 유지 할 때 센서는 안정한 출력을 하게 된다. [64]

가스를 감지함에 있어서 마이크로히터는 고온 안정적이어야 하며, 히터의 온습도 민감성이 적어야 하며 외부환경 특히는 대상기체를 제외한 다른 기체의 영향을 받지 말아야 한다. 온도가 너무 낮으면 센서가 기체에 대하여 반응이 민감하지 못하거나, 기체에 대한 반응선택성이 낮아지며 작동온도가 너무 높으면 히터의 과열로 인하여 감지물질의 노화 등 센서의 수명에 영향을 줄 수가 있으며 온도분포가 불균일하면 장시간 반복 및 과속 가열, 냉각 할 때 각 물질의 열팽창계수(CTE, coefficient of thermal expansion)가 다름에 따라 감지물질 혹은 기판자체의 균열을 초래할 수 있다.

현재까지 대부분 실험이나 보고는 균일가열이 가능한 퍼니스에서 진행하였으며, 이를 소자화(Packaging)하였을 때 연구한 보고는 거의 없다. 가스센서의 경우 소자가 수 mm 정도로 작아 직접 온도측정이 불가능하며, 본 연구의 경우 산소센서의 반응가능온도가 500°C 이상으로 높아 온도분포 및 패키징 영향 등을 직접적으로 연구하기는 불가능한 현황이다.

여기에서는 산소센서를 소자화(packaging)하였을 때 각 factor 가 센서의 소비전력 및 센서기판의 작동온도에 대한 영향을 Matlab(Mathworks 사)으로 연구하였다.



## 제 2 절. 센서소자의 구성

본 연구에서 사용하게 되는 산소센서는 Fig.5-1에서와 같이 구조적으로 감지물질(STFO), 감지전극, 마이크로 히터, 리드 와이어와 패키징으로 구성된다. 2×3mm 알루미늄 기판에 감지전극과 마이크로 히터를 백금페이스트(Heraeus)로 후막인쇄(screen printing)한 후 1100℃에서 10분 열처리를 하였다. 백금감지전극 위에 1.5×1.3mm크기로 제조된 STFO페이스트를 인쇄 후 900℃, 1000℃와 1100℃에서 각각 3시간씩 열처리를 하였다. 열처리한 후 50um의 백금전극과 전극(lead wire)을 백금페이스트를 사용하여 bonding하고 패키징하였다. 패턴의 모양, 크기와 소자화(Packaging)한 후 감지물질 쪽의 온도와 인가전압 사이의 관계를 확인하였다.

센서소자내에서 열분석을 진행하기 위하여 기판이 니켈 핀의 기하학적 중심에 있다고 가정하였다(Fig.5-2).

1. 외부환경의 온도  $T_0$
2. 니켈핀 상단의 온도  $T_1$
3. 기판의 평균유효온도를  $T_2$ 로 표시하였다.

전체과정에서 열의 흐름은  $Q = Q_{electricity} - Q_{mission} - Q_{radiation} - Q_{convection}$  로 표시할 수 있으며  $Q = 0$ 일 때 열평형에 도달한다.

a) 전기에너지( $Q_{Electricity}$ )

히터에서 발열량은 소자가 소모하는 전기에너지와 같다. 즉

$$Q_{electricity} = UI t = (R_{Heater} + 2R_{wire} + 2R_{pin}) I^2 t$$

여기에서 히터의 온도에 따르는 저항변화는

$$R_{Heter} = R_0[(T_2 - T_0) \cdot \alpha + 1]$$

$\alpha$  : 는 백금히터의 TCR

백금와이어의 저항은 온도구배함수를 따르며, 양단의 온도가 각각  $T_1$ ,  $T_2$ 이므로

$$R_{wire} = \int_0^l \left( (T_2 - \frac{x}{l}(T_2 - T_1) - T_0)\alpha + 1 \right) \cdot \rho_{pt} \frac{dx}{A_{pt}}$$

따라서 
$$R_{wire} = \frac{\rho_{pt} l}{2A_{pt}} (\alpha T_2 + \alpha T_1 - 2\alpha T_0 + 2)$$

니켈 핀의 저항은 실질적으로  $T_0$ 과  $T_1$ 은 거의 근사한 값을 나타내고 또 저항값은 매우 작기에 계산의 용이성을 위하여 니켈 핀의 저항변화는 없는 것으로 가정하였다. 즉

$$R_{Ni} = \rho_{Ni} \frac{L_{Ni}}{A_{Ni}}$$

b) 전도 열손실 ( $Q_{Mission}$ )

전체 센서에서 열전도에서 손실되는 열량은 Ni핀을 통하여 밖으로 소실된다. 때문에 한 개 니켈 핀에서 전도 열손실은 Fourier's Law에 의하여

$$Q'_{mission} = k_{Ni} A_{Ni} (T_1 - T_0) / L_{Ni} \cdot t$$

Ni핀에서 손실되는 전도열은 백금 wire에서 전도되는 열량과 같으므로

$$Q'_{mission} = k_{Ni} A_{Ni} (T_1 - T_0) / L_{Ni} \cdot t = k_{Pt} A_{Pt} (T_2 - T_1) t / l$$

때문에, 4pin인 센서소자에서 손실되는 전체 전도 열손실은

$$Q_{mission} = 4Q'_{mission} = 4k_{Ni} A_{Ni} (T_1 - T_0) / L_{Ni} \cdot t$$

c) 복사 열손실 ( $Q_{Radiation}$ )

Stefan-Boltzmann law에 의하여  $Q = \epsilon \delta T^4 A t$

소자에서 손실되는 복사열은 기판과 백금와이어에서 손실되는 열량과 같으므로  $Q_{radiation} = Q_{sub} + 4Q_{wire}$  로 표시할 수 있다.

기판에서 손실되는 복사열은

$$Q_{radiation} = \epsilon_{sub} \delta (T_2^4 - T_0^4) \cdot S_{sub} t$$

백금 와이어에서 손실되는 복사열은 백금 와이어 각 부위의 온도 구배에

따르므로

$$* Q_{Pt} = -\epsilon_{Pt} \delta T_0^4 S_{Pt} t + \int_0^l \epsilon_{Pt} \delta \pi dt [T_2 - \frac{x}{l} (T_2 - T_1)]^4 dx$$

정리를 하면

$$* Q_{Pt} = -\epsilon_{Pt} \delta T_0^4 \pi dt + \frac{\epsilon_{Pt} \delta \pi dt}{t} \cdot \frac{T_2^5 - T_1^5}{T_2 - T_1}$$

d) 대류 열손실 ( $Q_{Convection}$ )

Newton의 대류 열손실 공식에 의하여  $Q = HA(T_1 - T_2)$

기판에서의 대류 열손실은  $Q_{sub} = H_{Air} S_{sub} (T_2 - T_0)$

백금와이어에서의 대류 열손실은  $Q_{Pt} = \int_0^l H_{Air} (T_x - T_0) (\pi d) dx$

$$\because T_x = T_2 - \frac{x}{l} (T_2 - T_1)$$

$$Q_{Pt} = H_{Air} l \pi d \left( \frac{T_1 + T_2}{2} - T_0 \right)$$

전체 대류 열손실은  $Q_{convection} = Q_{sub} + 4Q_{wire}$  로 표시할 수 있다.

전체 과정은 니켈핀의 온도  $T_1$  과 기판의 평균유효온도  $T_2$ 의 함수관계이므로 평형상태(steady state)에서 2원 비선형방정식을 얻을 수 있다. 즉

$$f_1(T_1, T_2) = Q_{electricity} - Q_{mission} - Q_{radiation} - Q_{convection} = 0$$

$$f_2(T_1, T_2) = k_{Ni} A_{Ni} (T_1 - T_0) / L_{Ni} \cdot t - k_{Pt} A_{Pt} (T_2 - T_1) / l \cdot t = 0$$

방정식풀이는 Newton의 근사법(iterative method)로 전체 과정은 Matlab 2007B로 계산을 수행하였으며 데이터 검증은 Keithley 2400s power supply로 소비전력을 확인하는 방법으로 검증하였다.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

센서가 작동할 때 밀폐된 공간에서 작동하며 또 감지소자의 크기가 매우 작아 직접 온도계로 계측하기는 불가능하기에 여기에서는 백금히터저항 측정하는 방법으로 데이터를 검증하였다. 계산에 사용되는 상수와 센서의 변수(factor)를 Table.5-1에 표시하였다. 전산모사 결과를 검증하려고 Fig.5-2에서는 히터의 상온저항이 14.5 $\Omega$ 이고 기판의 크기가 2x3 mm의 소자의 일정 전압을 걸어주었을 때 실제전류와 계산한 소자에 흐르는 전류를 비교하였다. 그림에서 보면 인가전압이 4~8V내에서는 거의 일치한 결과가 나타나다가 이외에서는 전산모사한 그래픽이 소비전력이 약간 큰 것으로 나타났다. 이는 여러 원인이 있을 수 있으나 주요하게는 알루미나의 열 복사율( $\epsilon$ )은 온도의 증가에 따라 약간씩 감소하고, 반대로 공기 열전달계수( $H_{Air}$ )는 온도의 증가에 따라 증가하지만 본 전산모사에서는 알루미나의 열 복사율을 0.69로 공기 대류 열 전달계수를 40w/m<sup>2</sup>.k로 고정하였기 때문인 것으로 시료된다. 이런 편차는 최종적으로 계산한 센서소자의 표면유효온도의 결과에 영향을 미칠 수 있으나 그 영향은 미비하여 정량분석 하기에는 큰 영향이 없다고 판단된다.

히터저항이 14.5  $\Omega$ 이고 크기가 2x3x0.25 mm인 센서소자에 히터 인가전압을 0.5V씩 증가할 때 소비전력 및 각 열손실의 양을 Tabel.5-2에서 각각 표시하였다. 전체과정에서 백금선의 직경이 50 $\mu$ m를 사용하였을 때 전도에 의한 열손실은 미비하였으며 대부분 열손실은 대류와 복사에 의하여 밖으로 방출된다. 알루미나 기판의 온도가 550 $^{\circ}$ C이하에서는 대류 열손실이 주로 이루어지다가 그 이상에서는 복사 열손실이 더 많음을 알 수가 있다. SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> 를 감지물질로 하는 센서에서 최적의 작동온도는 700 $^{\circ}$ C이상이며 소자의 작동온도를 유지시킬 때 각 전도, 복사, 대류의 열손실은 각각 0.320W, 0.585W, 0.403W였다. 대류와 복사 열손실은 알루미나의 표면적에 정비례하기에 기판의 크기가 소비전력에 주는 영향을 조사하기 위하여 Fig.5-3에서 분석하였다. 기판이 작으면 작을수록 온도 700 $^{\circ}$ C까지 유지시키는데 소비전력이 작아지며 기판의 크기가

2x3 mm일 때 소비전력은 1.3W였다.

Fig.5-4에서는 주위 환경온도가 센서의 작동온도에 주는 영향을 조사하였다. 그림에서 보듯이 환경온도와 센서기판의 작동온도의 관계는 거의 선형적이며 환경온도가 10°C증가될 때 기판의 온도가 약 2.5°C씩 증가되며 이는  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 를 감지물질로 하는 센서에서는 주위환경온도가 센서에 주는 영향은 거의 없음을 알 수 있다.

일반적으로 센서에 공급되는 전원은 모듈에서 공급되며, 센서에 공급되는 작동전압의 편차와 저항편차가 센서에 주는 영향을 Fig.5-4에서 조사하였다. Fig.5-5(a)에서 인가전압 8V의 부근에서 오차 0.1V마다 약 7°C의 온도편차가 생기며, Fig.5-5(b)에서와 같이 히터저항이 14.5Ω부근에서 저항편차 0.5Ω당 기판의 작동온도는 약 10°C의 차이가 있음을 보여주었다.

Table.5-1. The value of constant and oxygen sensor parameters.

<p>StefenBolzman상수:  <math>\delta = 5.67032 \times 10^{-8} W / m^2 K^4</math>          Boltzman 상수: <math>R = 8.314 J / mol \cdot K</math>          상온: <math>T_{Nor} = 25 + 273.15 K</math>          백금의 비저항: <math>\rho = 1.06 \times 10^{-7} \Omega / m</math>          백금의 TCR: <math>\alpha = 3924 ppm / K</math>          백금후막의 TCR: <math>\alpha = 3500 ppm / K</math>          백금의 열전도도: <math>K_{Pt} = 69.1 W / m \cdot K</math>          백금의 복사율: <math>\varepsilon = 0.075</math>          Ni의 비저항: <math>\rho_{Ni} = 0.64 \times 10^{-7} \Omega / m</math>          Ni의 열전도도: <math>K_{Ni} = 60.7 W / m \cdot K</math></p>	<p>공기대류열전달계수: * <math>H_{Air} = 40 w / m^2 \cdot k</math>          Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 열전도(800℃): <math>K_{Al2O3} = 6.3 W / m \cdot K</math>          Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복사율(427~1093℃):  <math>\varepsilon = 0.78 \sim 0.45</math>          백금와이어 직경: <math>D = 50 \times 10^{-6} m</math>          백금와이어 유효길이: <math>l = 1.13 \times 10^{-3} m</math>          Ni핀의 직경: <math>D_{Ni} = 0.8 \times 10^{-3} m</math>          Ni핀의 유효길이: <math>L_{Ni} = 6 \times 10^{-3} m</math>          백금히터의 상온저항: <math>R_0 = 14.5 \Omega</math></p>
--	--

\* 은 실험수치

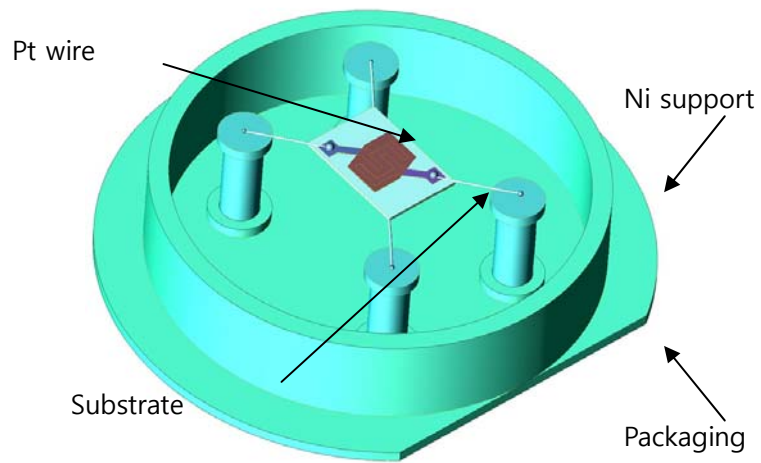
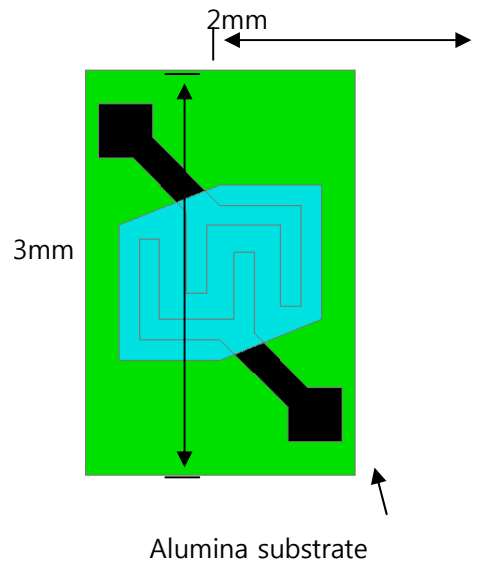


Fig.5-1. Schematic of substrate and packaging for  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  oxygen sensor.

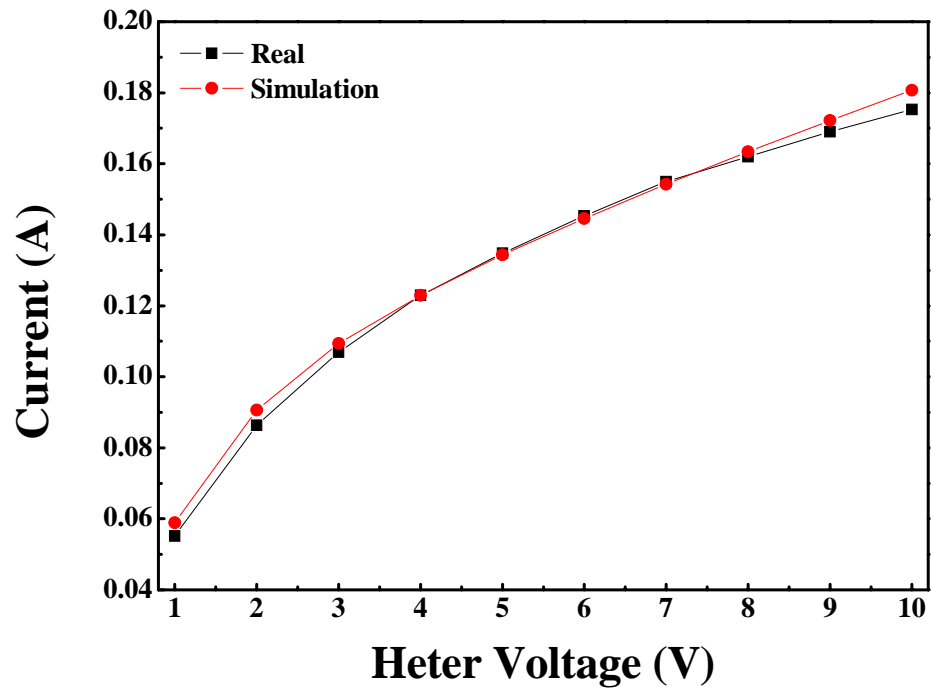


Fig.5-2. Compare of power consumption of real sensor and simulation sensor.



Table.5-2 Substrate temperature variation of heater input voltage.

인가전압(V)	T1(°C)	T2(°C)	소비전력(W)	전도(W)	복사(W)	대류(W)
1.0	21.2	71.1	0.059	0.024	0.005	0.030
1.5	22.3	118.8	0.116	0.048	0.011	0.059
2.0	23.4	170.8	0.181	0.072	0.021	0.090
2.5	24.7	223.8	0.25	0.096	0.036	0.121
3.0	25.9	276.2	0.328	0.120	0.056	0.152
3.5	27.1	327.1	0.408	0.144	0.081	0.183
4.0	28.2	376.2	0.492	0.168	0.113	0.212
4.5	29.3	423.2	0.580	0.188	0.151	0.240
5.0	30.3	468.1	0.672	0.212	0.195	0.266
5.5	31.3	510.9	0.768	0.232	0.246	0.292
6.0	32.3	551.8	0.868	0.248	0.302	0.316
6.5	33.3	590.9	0.972	0.268	0.364	0.339
7.0	34.0	628.3	1.080	0.284	0.433	0.362
7.5	34.9	664.1	1.191	0.304	0.506	0.383
8.0	35.7	698.5	1.307	0.320	0.585	0.403
8.5	36.4	731.5	1.427	0.333	0.670	0.423
9.0	37.2	763.3	1.550	0.347	0.759	0.442
9.5	37.9	793.9	1.677	0.364	0.853	0.460
10	38.5	823.5	1.807	0.376	0.952	0.478

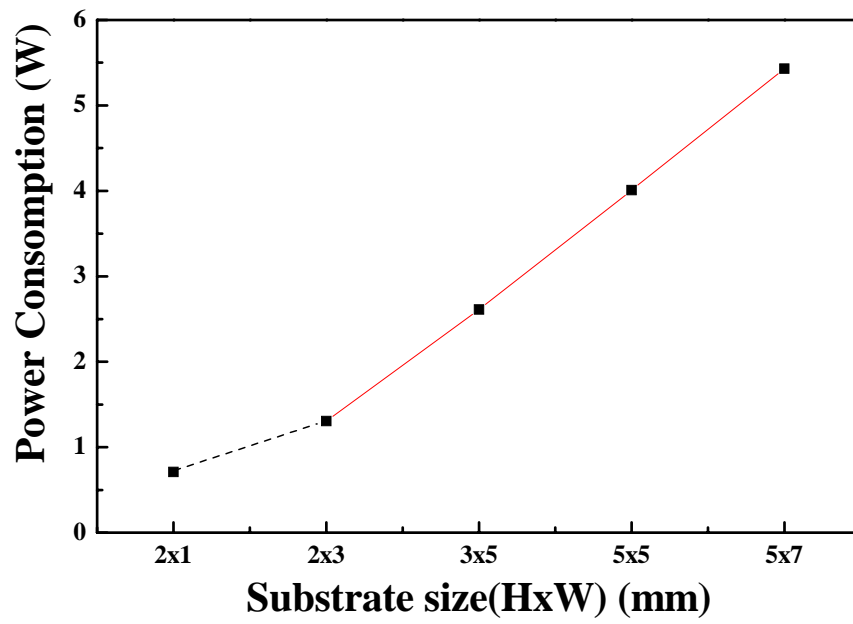


Fig.5-3. Power consumption as a function of alumina substrate size.

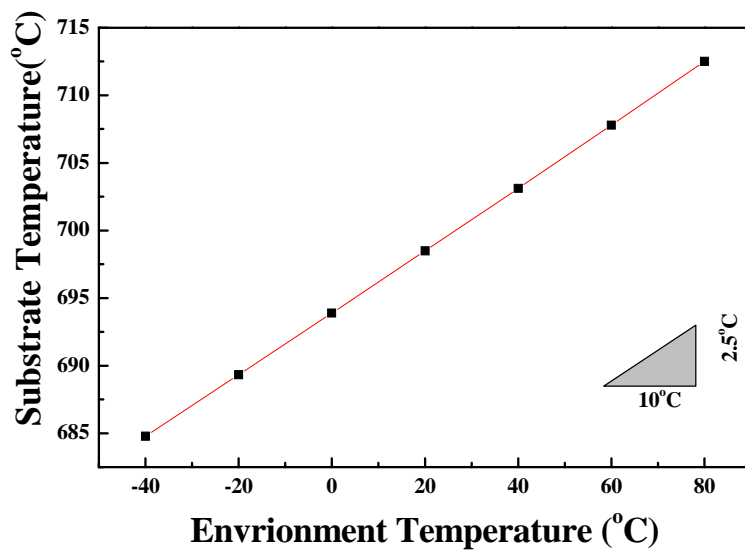


Fig.5-4. Substrate temperature as a function of environment temperature.

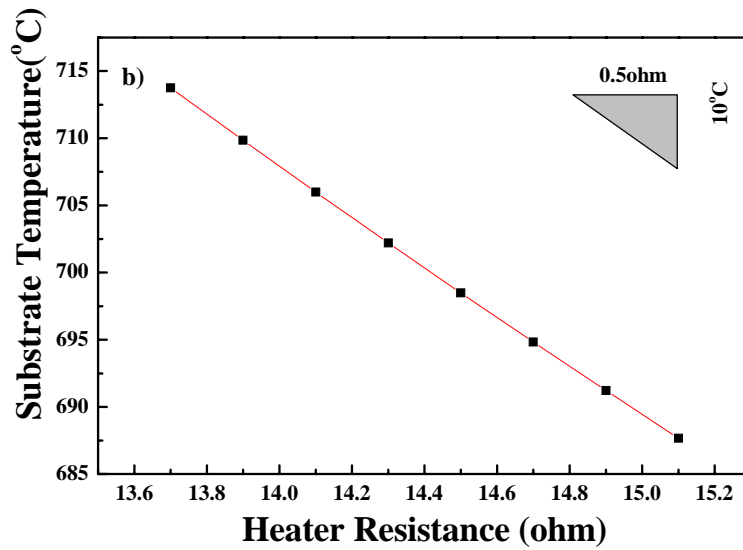
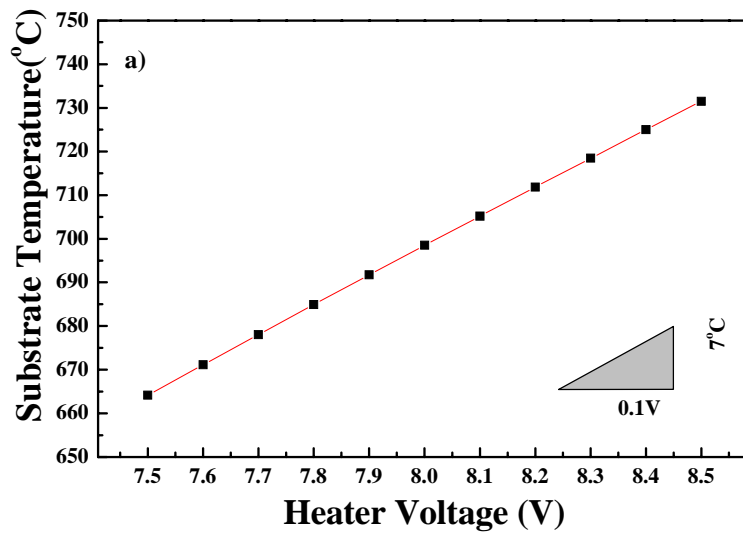


Fig.5-5. Substrate temperature as a function of  
 a) Input voltage and b) heater resistance.

#### 제 4 절. 결론

본 연구에서는 외부변수가  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 를 감지물질로 한 산소센서소자의 온도에 대한 영향을 조사하였다. 기판의 크기가 2x3 mm이고 히터저항이 14.5 $\Omega$ 일 때 인가전압이 8V이면 센서는 거의 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열되었으며, 이 때 열손실은 대부분이 대류와 복사에 의하여서 생겼다. 이 온도는 주위환경온도 10 $^{\circ}\text{C}$ 당 2.5 $^{\circ}\text{C}$ 씩 변하여 미비하였으며, 작동온도는 주로 전원인가전압과 히터저항의 영향을 많이 받으며 각각 7 $^{\circ}\text{C}/0.1\text{V}$ , 10 $^{\circ}\text{C}/0.5\Omega$ 의 변동이 생겼다.

## 제 6 장 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 저항형 산소센서소자의 구동

### 제 1 절. 서론

산소는 생활이나 생산에서 불가결의 요소의 기체이다. 환경문제 특히 지구온난화 방지와 삼림자원 등의 자연보호 활동이 지구적으로 진행되고 있음에도 산소와 밀접한 관련이 있다. 본 연구에서 산소모터나, 산소분석계 등 용도에도 필요하지만 의료기기며 연소제어 등의 용도로 센서의 수요가 증가하면서 직면하게 되는 여러 가지 문제의 중요성을 가지고 논의하였다.

산소센서는 고온으로 가열한 금속산화물 혹은 첨가된 복합구조의 산화물의 전기전도성의 변화 또는 안정화 지르코니아의 이온전도성 변화를 이용하기에 소자표면에는 후막인쇄와 소결기술에 의한 백금히터가 장착되어 있다. 센서의 최적의 특성을 발휘하기 위하여 일정한 온도로 소자를 가열하여야 하며 이르기 위하여 센서히터의 저항을 개별적으로 일정하게 잘라내거나 혹은 개개의 센서에 인가되는 전압을 조절하는 방법으로 센서의 작동온도를 유지시켜줘야 한다. 정확하지 않은 센서의 작동온도는 최종적으로 센서감도의 성능저하와 센서의 기체감지의 선택성, 신뢰성에 영향을 주는 하나의 중요한 요인이 된다. 또 직면하게 되는 문제는 센서사용의 용이성이다. 감지물질은 고온으로 예열되어 있고, 작동온도의 차이, 가스감지센서 특성상 또는 제조공정조건이 다름에 따라 출력신호가 다소 차이를 나타내게 되며, 계측에서 생길수 있는 오차 등은 최종적으로 농도표시에 영향을 주게 된다.

1993년 9월에 미국국가표준기술원(NIST)과 IEEE(Institute of Electrical and Electronics Engineers)가 공동으로 주최하여 Standard for a Smart Transducer Interface for Sensors and Actuators 표준화규범, 즉 IEEE1451 규범을 제출함에 따라 센서사용의 용이성이 증가하였으며, 센서는 단말기(End device)로 NCAP(Network Capable Application Processor)와의 연결이 가능하게 되었다. 센서와 NCAP에 연결하는 장치를 TIM(Transducer Interface Module)<sup>[57-61]</sup>이라 하며 갖

취야 할 기능은 아날로그신호 처리, A/D 및 D/A 신호 전환, 명령제어, TEDS 저장, 데이터 전송과 인터페이스가 망라된다. 세부규범은 주로 통신에 관한 것이며 아래에 표시하였다.

- IEEE1451.0(1993) 표준화규범
- IEEE1451.1(1999-) NCAP 와 TIM 의 소프트웨어적인 대화
- IEEE1451.2(1997-) UART 232/422/485 과 SPI 통신
- IEEE1451.3(2003) TEDS(memory chip)
- IEEE1451.4(2004) Maxim/Dallas 1-wire 통신
- IEEE1451.5 무선통신(블루투스, 802.11 과 802.15.4)
- IEEE1451.6 CANopen 통신
- IEEE1451.7 USB 통신

여기에서는 저항형 산소센서를 사용예로 가능한 오차, TIM 의 구성 등 가스센서의 실용화에 대하여 연구하였다.

## 제 2 절. 모듈의 구성 및 특성분석

산소센서의 등가회로는 Fig.6-1 에 표시한 것과 같이 두 개의 저항의 병렬로 볼 수 있다. Rh 는 히터이고 Rs 는 감지부분의 저항을 나타낸다. 센서를 구동시키려면 Fig.6-2 에서와 같이 센서공급전원(2-8V), MCU 를 공급시키는 전원(5V) 및 MCU 신호처리부분, 출력, 통신부분으로 나뉘어 진다.

### 2.1 히터의 전원공급

히터에 전원을 인가하여 센서의 기판을 작동온도(500°C이상)까지 가열시킨 후, STFO감지물질의 저항을 측정하여 농도로 환산한다. 이 때 약 900 mW정도의 전력을 소모하게 되며 이는  $w = \frac{U^2}{R}t$  에 의하여 기판을 가열하게 되며, 기판의 온도는 인가되는 전압(U)의 제곱에 정비례, 히터의 저항에는 반비례하게 된다. 정확한 작동온도를 확보하려면 인가되는 전압과 히터의 저항이 엄격히 일정하여야 한다. 센서의 제조공정에서 저항을 엄밀히 균일하게 제조하기는 힘들며, 가상 상온 저항이 같다 하더라도 고온(500°C이상)으로 예열되었을 때 감지 기판이 인쇄 기판에서의 위치, 히터막의 두께, 모양 등등 요소가 다름으로 인하여 TCR이 약간 차이가 있으며 최종적으로 고온에서의 저항의 편차로 나타나게 되며 이는 작동온도의 차이로 나타내게 된다. 이를 극복하려면 작동전압으로 조절하여야 한다.

전원공급은 LDO(low dropout regulator)과 스위치 모드 전원공급장치(SMPS, switching mode power supply)<sup>[62]</sup>방식으로 구분한다. LDO는 낮은 소비전력에서는 가능하나 낮은 효율(eficiency)과 정확도(accuracy)때문에 전원의 정밀성을 필요로 하는 가스센서의 공급전원으로 사용하기는 무리가 있다. 때문에 본 연구에서는 센서에 공급되는 전원을 SMPS방식으로 계측 및 MCU작동에 공급되는 전원은 LDO(NCP1117-5.0V, 1%)로 하였다. SMPS의 기본적인 구동박식은 NMOS(n-channel MOSFET)를 사용하는가 PMOS(p-channel MOSFET)를 사용



하는가에 따라 차이가 있지만 결과에는 차이가 없으므로 Fig.6-3에서 PMOS의 사용방법을 표시하였다. 입력되는 순간 출력의 전압이 설정값보다 작으면 MOSFET(금속 산화막 반도체 전계효과 트랜지스터, MOS Field-Effect Transistor)가 열리고 전류가 흐르게 되며 파워인덕터 L를 충전시킨다. 출력되는 전압이 설정값보다 높으면 MOS가 다시 닫히며 쇼트키 다이오드 D에 전류가 흐르게 되며 파워인덕터에서 에너지가 방출된다. 이 과정은 매우 빠른 과정이며 출력의 경우 주기적인 파를 내보내게 되며 이를 평탄하게 하기 위하여 평활 capacitor C를 장착하였다. 일반적인 SMPS의 경우 작동주파수는 100kHz이상이며 참고전압(설정값)과 저항의 사용정도에 따라 정확도(accuracy)가 결정된다. 본 실험에서 사용하게 되는 IC는 흔히 사용하는 MC34063 (STMicroelectronics, accuracy 2%)으로 5V의 설정시 저항오차를 감안하면 약  $\pm 0.18V$ 의 오차발생이 가능하며 이를 극복하여 정확한 전원공급을 위하여 Fig.6-4에서와 같이 회로를 구성하였다. 구체적인 구동방식은 아래와 같다. MCU에서 PWM신호를 전원부분에 보내면, 이 PWM신호는 2차 적분회로를 거쳐서 매우 평활한 DC신호로 변환하게 되며, AMP(TLC272)를 거쳐서 출력을 향상시킨 후 R1, R2, R3과 같이 1차 피드백(Feedback)회로를 구성하게 된다. 전압분배는 공식 6-1에 표시하였다.

$$V_{OUT} = R_1(V_{REF}/R_1 + V_{REF}/R_2 + V_{REF}/R_3 - V_{DAC}/R_3)$$

단, PWM신호는 주기적인 high-low로 주로 MCU의 IO핀에 의하여 결정되며 5V작동의 경우 MCU IO핀의 출력범주가 0.5~4.5V로,  $V_{DAC}$ 핀의 출력이 0.5~4.5범위에서 DAC출력을 1~4V로 사용하였다. DAC출력의 선형성 및 오차 등을 고려해 Rail to Rail OPAMP인 TLC272를 사용하였다. 이 때 R1=10k, R2=2k, R3=5k로 하였을 때 출력은  $V_{OUT} = 2V_{DAC}$ 로 선형출력이 가능하게 된다. MC34063의 경우 참고전압이  $1.25V \pm 2\%$ 이므로 분배전압이 1.25V보다 크면 회로가 닫히고 반대로 작으면 열리며 출력단자에서 평활회로를 거친 후 다시 RF1과 RF2에 분배되는 전압을 ADC(analog digital converter)에 거쳐 MCU에

피드백(feedback)하여 2차출력을 모니터링하게 되며 MCU에서 PWM신호를 재보정하는 방식을 취하였다. 이렇게 되면  $V_{OUT}$ 의 출력정확도(accuracy)는 IC에서 사용하는 참고전압의 정밀도에 의존하지 않게 되고 사용하는 저항 RF1과 RF2의 정밀도에만 의하게 되며 0.1%의 오차의 저항을 사용하였을 때 5V 설정시 최고  $\pm 2mV$ 의 오차를 발생할 수 있으며 오차를 대폭적으로 감소 가능하다. 또 다른 하나의 장점은 2~8V의 가변(8bit DAC, 0.04V/dec)이므로 히터의 저항편차가 있더라도 입력전압보정만으로 공정에서 생길 수 있는 시행오차를 최대한으로 줄일 수 있게 되어 생산성 향상에 유리하다.

## 2.2 감지회로의 구성

센서에 대한 계측은 향후의 확장성을 고려하여 저항(Oxygen sensor) 계측과 전압(LPG/LNG)계측이 가능한 회로 Fig.6-5와 같이 구현하였다. R Mode로 하였을 때에는 LDO(NCP1117-5.0V, 1%)에서 출력되는 전압을 평활 capacitance C를 거친 후 참고전압으로, 센서의 저항( $R_s$ )과 참고저항(Load resistance, 10 $\Omega$ , 10k $\Omega$ , 10M $\Omega$ )사이에서 옴(ohm's)의 분배 법칙에 의한 전압분배로 생기는 전압을 RC로 구성된 저역통과필터(low-pass filter)를 거친 후 ADC에 입력시켜 전압을 측정하고 이를 저항으로 환산하였다. 단, MCU의 ADC에 최적 입력 임피던스(impedance)가 10K인 점을 감안하여 RC적분회로에서 저항을 10k로 하였으며, 또 MCU ADC의  $CLK_{ADC}$ 가 kHz인 점을 감안하여 적분조건  $RC \gg T_k$ 에 의하여 평활 캐퍼시터 C를 10 $\mu F$ 로 하여 차단주파수를 10Hz미만으로 하였다. ATmega88의 분해능은 10bit이므로, 참고전압을 5V로 하였을 때  $5V/2^{10} = 4.9mV$ 로 매우 크다. 계측의 분해능을 향상하기 위하여 근접평균법으로  $\sum \Delta A/D$  sampling 하였을 때  $f_{ADC} > 4^{\Delta D} \times f_s$ 에서 4bit의 분해능 증가를 위하여 1KHz(>256Hz)의 속도로 센서를 샘플링(sampling)하였다. 이 때 샘플링의 분해능은  $5V/2^{14} = 0.3mV$ 로 산소센서의 출력 감도를 감지하기에는 충분하였다. 이렇게 계측된 저항을 MCU에서 공식6-2에 의하여 농도로 환산하였다.

$$\sigma(P_{O_2}, T) \propto (P_{O_2})^{1/m} e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$\frac{1}{R} \propto (P_{O_2})^{1/m} e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$P_{O_2} = S \log R \quad (S = -1/m)$$

R Mode를 제거하고 V Mode로 하였을 때 이는 접촉연소식 감지회로로 구현된다. 여기서 C'는 RC와 같이 출력의 Pi형 저역통과필터를 형성하게 되며 ADC과정은 R Mode와 같으며 단 여기에서는 저항으로 환산하지 않고 공식  $P_{Gas} = S\Delta V$ 에 의하여 주위의 LPG/LNG의 농도로 환산한다.

기판의 온도를 모니터링하고 산소센서의 온도의 영향을 관찰하기 위하여 또 향후의 산소센서 및 모듈의 온도의존성을 보정하기 위하여 산소센서주위에 온도센서를 추가하였다. 온도센서는  $-55\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 측정 가능한 LM35( $10\text{mV}/^{\circ}\text{C}$ )를 사용하여 그라운드(ADJ)단자를  $V_F$ 값이  $0.7\text{V}$ 이상인 다이오드와 연결하여 LM35의 출력(OUT)단자와 그라운드(ADJ)단자의 신호를 ADC에 입력시켜 공식  $T = \alpha(V_{ADC2} - V_{ADC1})$ 에 의하여 온도로 환산하였다.

### 2.3 통신, 출력 및 주변회로

산소센서모듈의 출력은 Fig.6-6에 표시한 바와 같이 선형 아날로그출력( $V_{DAC}$  1~4V), 디지털출력 및 모듈의 상태를 판단하는 LED 어레이(Array)로 구성되었다. 아날로그출력은 출력신호의 평활성을 위하여 RC로 구성된 2차 저역통과필터(double low-pass filter)를 사용하였으며 ( $T_k=10\text{Hz}$ ), 이의 장길이(>100m)의 아날로그 신호출력을 확보하기 위하여 AMP(Rail to Rail, TLC272)로 전압통과(voltage-follower)회로를 구현하였다. 여기에 낮은 저항을 직렬하여 출력의 선형성을 확보함과 동시에 외부선 단락, 고압인가에 의한 모듈의 파괴 등을 일정하게 방지할 수 있게 하였다. 통신부 하드는 SN75176(Texas instrument)칩을 사

용하였으며, 최장 1.2km의 통신거리, 반이중(Half duplex) 네트워크 (1:n) 구성이 가능하게끔 설계하였고, 공사 현장 및 복잡한 사용환경조건을 대비해 외부입력부에 TVS(Transient Voltage Suppressor)를 연결하고, 10Ω정도의 저항을 통신선에 직렬 함으로서 써지(surge)에 의한 모듈의 파괴저항을 향상하였다.

## 2.4 프로그램의 구성

본 연구에서는 성능/가격비가 우수한 8-chanel 10bit ADC(analog digital convert)를 갖고 있는 8bit MCU ATmega88(ATMEL)을 사용하였다.<sup>[63]</sup> MCU의 프로그래밍은 ATMEL사에서 제공하는 무료프로그램인 AVR studio v4.16과 GCC v20090313을 이용하였다. Fig.6-7에서는 프로그램의 흐름도(flow-chart)를 표시하였다. 전원을 인가한 후 MCU는 RC부팅회로에 의하여 부팅(booting)되고 각 IO 포트를 초기화한다. 그리고 내부 비 휘발성메모리인 EEPROM(Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory)내에 저장되어 있던 설정된 센서히터전압 값을 읽어 내고 PWM신호를 내보내게 된다. 그리고 주기적으로 ADC에서 히터에 인가되는 전압값을 모니터링하고 만약 설정값과 다르면 PWM을 재 설정하여 최종적으로 설정값과 같게 한다. 이 후 센서의 안정화 시간을 고려해 30s동안 count하면서 통신 및 OUTPUT단자의 PWM을 초기화 한다. 30s가 지난 후 센서값을 읽고 만약 모드가 R 모드이면 산소값으로 농도계산하고 아니면 LPG/LNG농도로 값을 계산한다. 온도센서의 양단의 전압을 컨버팅하고 공식  $T = \alpha(V_{ADC2} - V_{ADC1})$ 에 의하여 온도를 환산하고 산소 혹은 가연성가스의 농도를 출력PWM신호를 통해 외부로 전달한다. 그 다음 외부기기에서의 명령 전달여부를 확인하고 만약 명령이 유효명령이면 처리하고 유효명령이 아니거나 없으면 다시 히터전압을 읽고 순환하는 방식으로 프로그래밍하였다.

외부와 데이터 통신은 RS485로 구현하였으며, 그 데이터 패킷 구조(data package format)와 통신규약(protocol)을 Fig.6-8에 나타내었다. Data package

format에서 STX(Start of text)를 '#'(0x23), ETX(End of Text)를 0x0D, 0x0A로 규정하였고, 통신을 진행하기 위한 모듈의 일련번호(ID), 데이터 패킷(package)의 길이(LEN), 명령어(CMD), 데이터(DATA) 및 패킷(package)의 유효성을 판단하는 Checksum byte(CHK)으로 구성하였다. 프로토콜에서는 IEEE 1451에서 확장 가능한 모듈의 회사, 이름, 일련번호, 버전 및 기본출력 등 모듈의 정보를 검색이 가능하게 하였고 또 산소센서에서 필요한 부분인 작동전압, 절편, 기울기, 온도, 작동모드 등에 대한 설정 및 읽기가 가능하게 구성하였다.

## 2.5 사용예

Fig.6-9는 본 연구에 의하여 개발된 산소/온도모듈의 이미지 및 산소센서를 사용한 네트워크 연결이 가능함을 나타내었다.

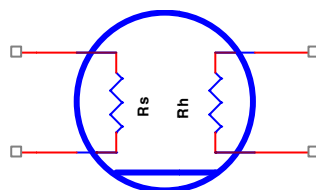


Fig.6-1.  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  based oxygen sensor equivalent circuit

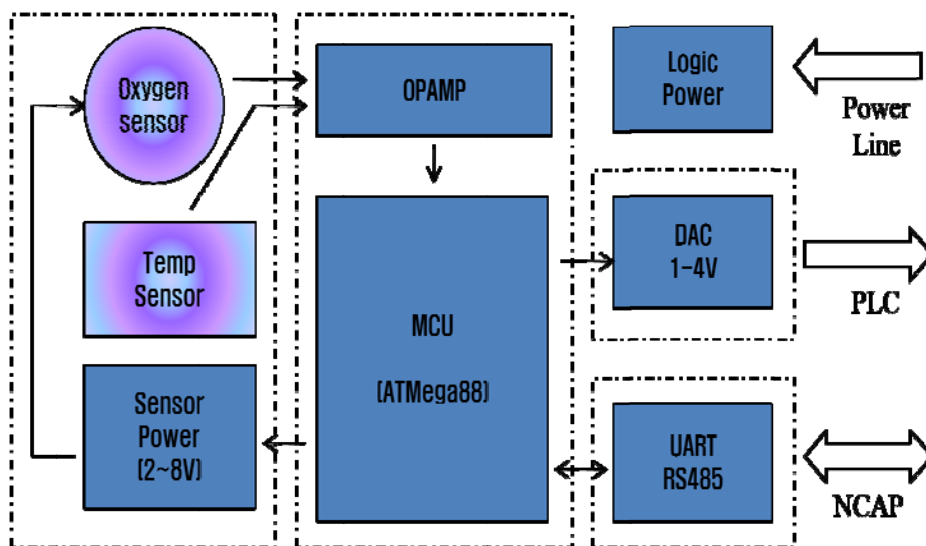


Fig.6-2. Oxygen sensor TIM block diagram

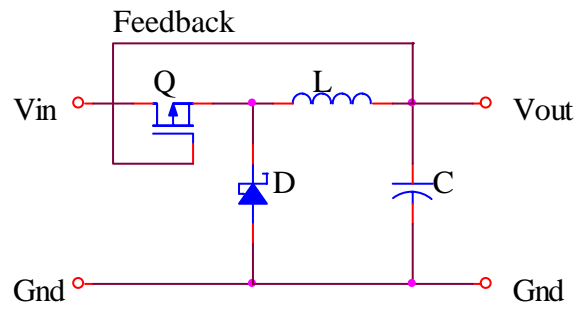


Fig.6-3. Block diagram of typical SMPS.

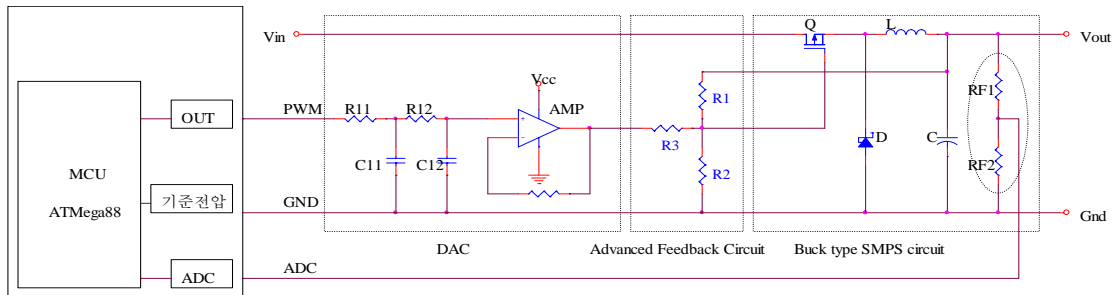


Fig.6-4. Block diagram of power driving circuit for oxygen sensor heater.

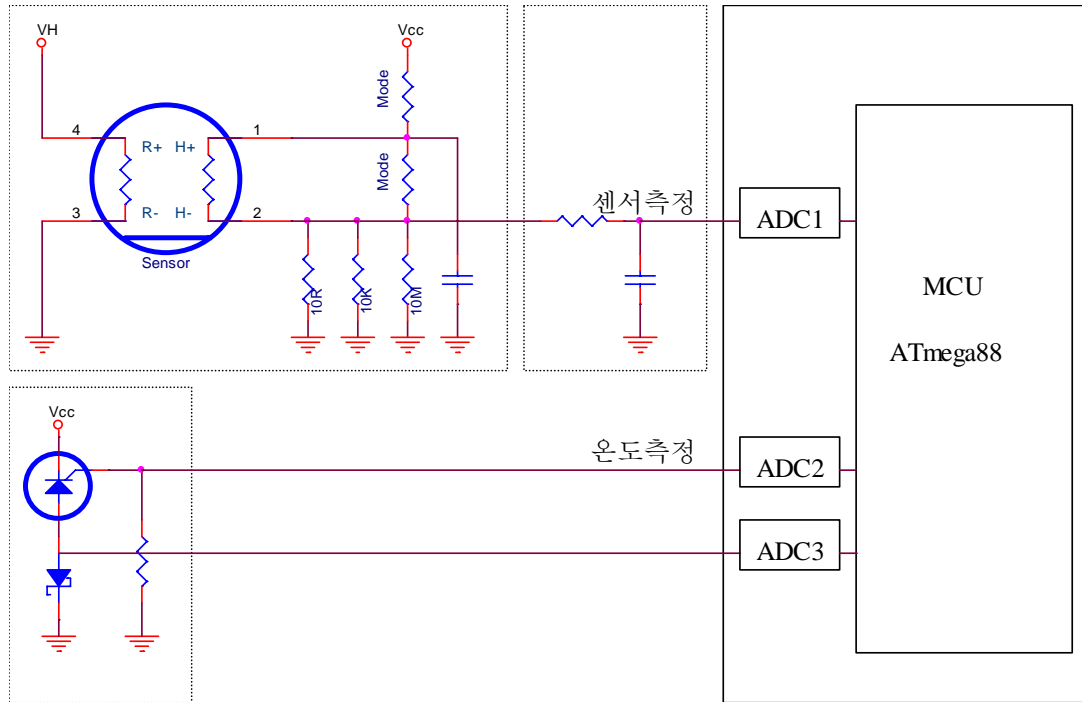


Fig.6-5. oxygen and temperature sensors signal detection circuit.



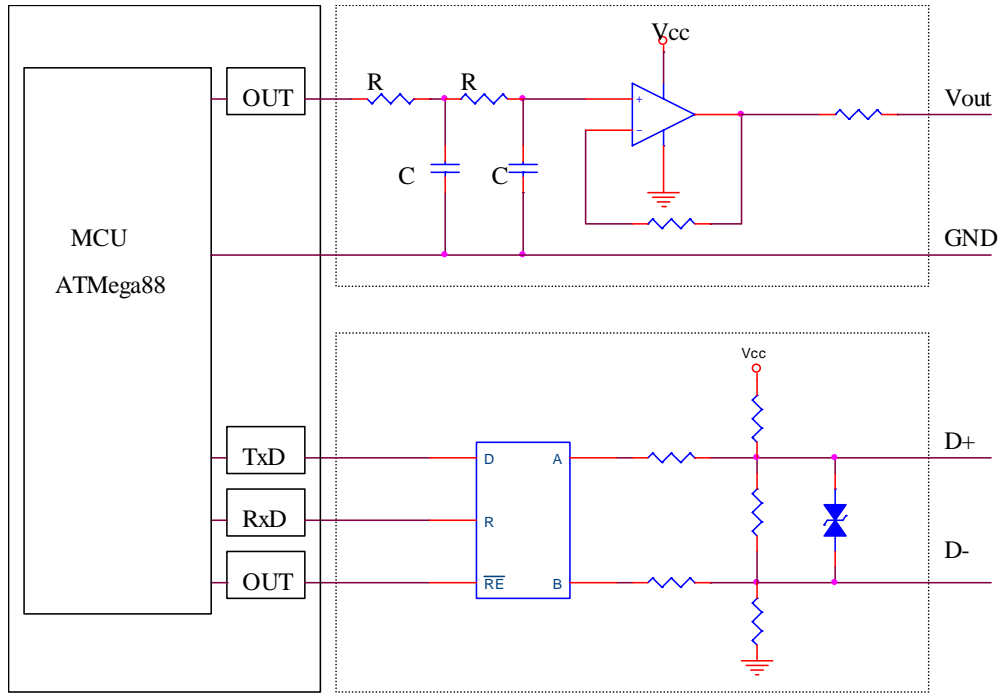


Fig.6-6. Voltage output circuit and RS485 circuit.

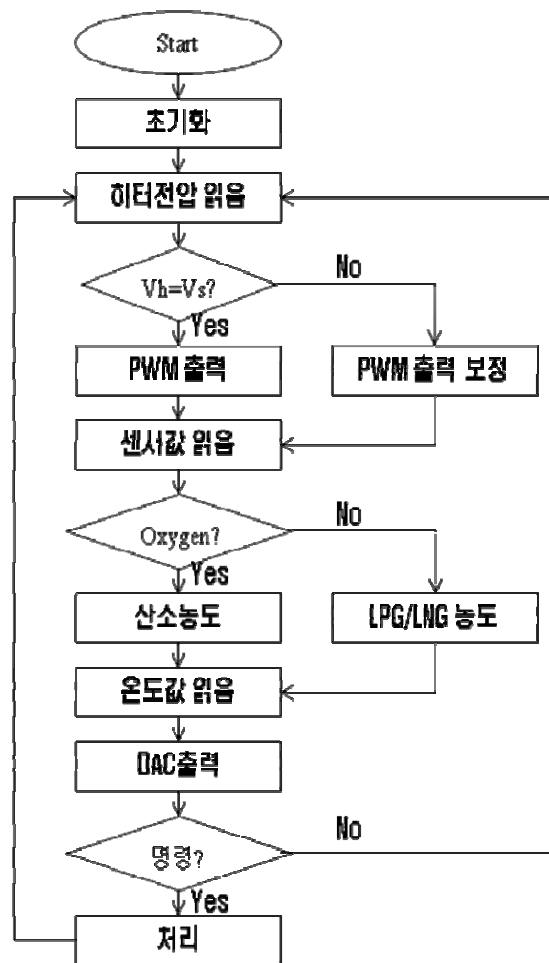


Fig.6-7. Program flow-chart of oxygen TIM board.

### RS485 DATA Package format

STX	ID	LEN	CHK	CMD	DATA	ETX
1	1	1	1	2	1-10	2

### Interface protocol

	Function	Command	Data
Sensor	Get Voltage	GH	0~10.000
	Set Voltage	SH	0~10.000
	Get Temp	GT	-55~150
	Get Resistance	GR	10~10 <sup>6</sup>
	Get Concentration	GC	0.00~20.0
	Get Mode	GM	O2 / LPG
	Get AREF	GA	0~5.000
	Set AREF	SA	0~5.000
TEDS	Get Section	GS	10~10 <sup>6</sup>
	Set Section	SS	10~10 <sup>6</sup>
	Get Slop	GK	0~1.0000
	Set Slop	SK	0~1.0000
	Get ID	GI	1-255
	Set ID	SI	1-255

Fig.6-8. Interface data format and protocol.

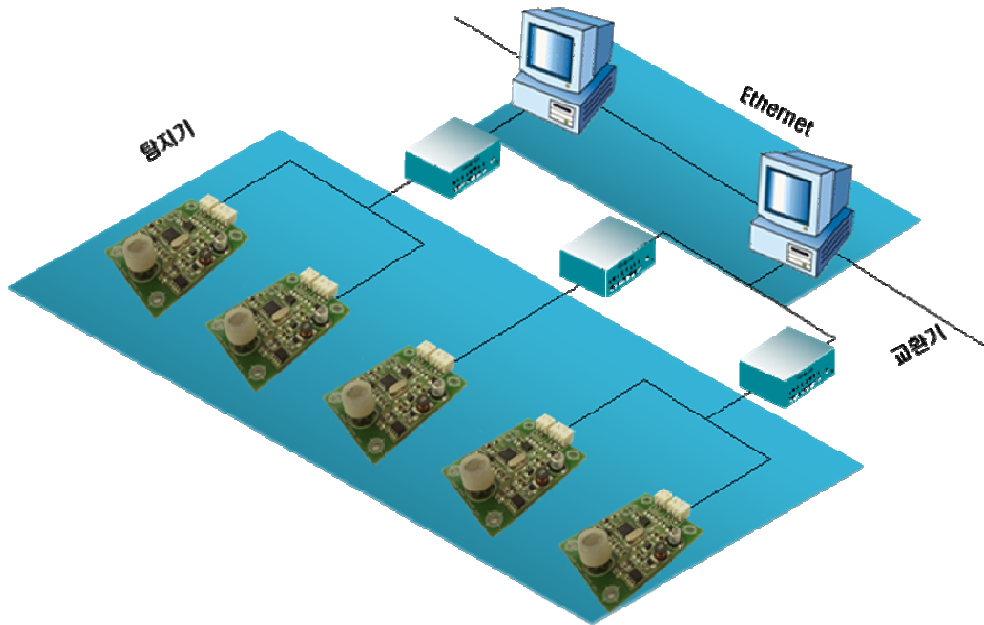


Fig.6-9. Oxygen sensor applications.

### 제 3 절. 결론

본 연구에서는 저항형 산소센서를 사용하기 위한 정전력 구동회로와 사용 예에 대하여 소개하였다. 히터전원공급에서는 개선된 피드백(Feedback)방식으로 프로그래밍 가능한(programmable) SMPS전원을 구성하여 히터에 공급되는 전원의 정밀도를 향상하였고, 산소농도의 계측에서는 근접평균법으로 MCU의 ADC의 bit를 증가하여 따라서 산소농도 측정의 분해능을 향상하였으며, 이를 IEEE 1451.2의 통신규범에 접목시킴으로써 산소센서의 실용화의 가능성을 보여주었다.

## 제 7 장. 종합결론

$\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 를 이용한 반도체식 산소센서에 대한 연구결과를 아래와 같이 요약하였다.

1. 고상법으로  $\text{SrCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 출발 물질로  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 로 분말을 합성하고 물성을 조사하였다.  $\text{SrTiO}_3$ 와  $\text{SrFeO}_3$ 는 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 반도체와 유사한 경향을 가지며, 온도  $700^\circ\text{C}$ 에서도 저항 값이 높았다. 반면 Fe가 첨가된  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 의 경우는 저항이  $30\Omega$  이하로 낮았다. Ti:Fe의 몰비에서 Fe의 함량이 증가하며 저항이 상대적으로 더 낮아졌고,  $550^\circ\text{C}$  이상에서는 TCR 값이 0에 가깝거나 오히려 증가해서 금속과 유사한 특성을 보였다. 이것은 다수의 perovskite 구조(multi perovskite structure)가 모여서 단위격자나 상인  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 새로운 상과 구조 형성과 관련된 것으로 추정된다. Fe 첨가로 저항이 낮아졌지만 온도-저항 특성은 열처리 온도와 시간에 의한 입자크기와 치밀도 등에 의해서 특성이 결정되어,  $1100^\circ\text{C}$ 가 최적의 조건으로 측정되었다.  $1200^\circ\text{C}$  온도나 수소 분위기 열처리에서는 TCR이 0에 근접하는 특성이 나타나지 않았다. 또한  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  시편은  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ 에는 거의 반응하지 않는 것으로 측정되었다.

2. Sol-gel 법으로 제조된  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  나노분말의 산소에 대한 감지특성을 연구하였다. 졸-겔법으로 제조된 분말은  $900^\circ\text{C}$  이상의 하소로 cubic 구조의 perovskite 상이 형성되었으며 입자크기는  $100\text{nm}$ 였다. 하소온도가 증가하면 증가할수록 입자크기는 증가하였으며, 전기전도도는 감소하는 추세를 나타내었다. 산소에 대한 반응특성은  $500^\circ\text{C}$ 로부터 반응하였고,  $700^\circ\text{C}$  이상에서 감도가 좋았으며, 작동온도  $800^\circ\text{C}$  감도는 0.2로 이론값에 가까운 감도를 나타내었다. 산소농도에 대한 반응특성을 관찰하면 산소농도 1%까지는 반응속도가 1초미만

이 었다. 기타 배기연소가스(CO, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>)등에 대하여는 반응하지 않았고 오직 산소에만 반응함이 확인되었다.

3. 패키징과 주위환경이 SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>를 감지물질로 한 산소센서소자에 대한 영향을 조사하였다. 기판의 크기가 2x3x0.25mm이고 히터저항이 14.5Ω일 때 인가전압이 8V이면 센서는 거의 700℃까지 가열되며 전도, 복사, 대류는 각각 0.080W, 0.585W, 0.403W였고 이 때 열손실은 대부분이 대류와 복사에 의해서 생겼다. 이 온도는 주위환경온도 10℃당 2.5℃씩 변하여 미비하였으며, 작동온도는 주로 전원 인가전압과 히터저항의 영향을 많이 받으며 각각 7℃/0.1V, 10℃/0.5Ω의 변동이 생겼다.

4. SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>를 기반으로 하는 저항형 산소센서를 사용하기 위한 정전력 구동회로 및 그 사용예에 대하여 소개하였다. 히터전원공급에서는 개선된 Feedback방식으로 프로그래밍 가능한(programmable) SMPS전원을 구성하여 히터에 공급되는 전원의 정밀도를 향상하였고, 산소농도의 계측에서는 근접평균법으로 MCU의 ADC의 bit를 증가하여 따라서 산소농도 측정의 분해능을 향상하였으며, 이를 IEEE 1451.2의 통신규범에 접목시킴으로써 산소센서의 실용화를 가능케 하였다.

## 참고문헌

1. Noboru Yamazoe, " Toward innovations of gas sensor technology ", pp. 166–170, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 108, Issues 1–2, 22 July 2005, Pages 2–14
2. Noboru Yamazoe, Kengo Shimano, "Theory of power laws for semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 128, Issue 2, 15 January 2008, Pages 566–573
3. G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid–state gas sensors: What determines our choice?", *Materials Science and Engineering B*, pp.23, (2007)
4. Shubin Yu, Qinghai Wu, Massood Tabib–Azar, Chung–Chiun Liu, "Development of a silicon–based yttria–stabilized–zirconia (YSZ), amperometric oxygen sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.85, pp.212–218(2002)
5. Masami Mori, Hiroyuki Nishimura, Yoshiteru Itagaki, Yoshihiko Sadaoka, Enrico Traversa , "Detection of sub–ppm level of VOCs based on a Pt/YSZ/Pt potentiometric oxygen sensor with reference air", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 143, Issue 1, 4 December 2009, Pages 56–61
6. A. Lari, A. Khodadadi, Y. Mortazavi , "Semiconducting metal oxides as electrode material for YSZ–based oxygen sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 139, Issue 2, 4 June 2009, Pages 361–368.
7. J.S. Park, C.O. Park, H.J. Kim, N. Miura , "Low temperature oxygen sensor using YSZ $\beta$ – $\beta$ " alumina bielectrolyte", *Solid State Ionics*, Volume 176, Issues 15–16, 12 May 2005, Pages 1371–1375
8. T. Sasahara, H. Kato, A. Saito, M. Nishimura, M. Egashira , "Development of a ppb–level sensor based on catalytic combustion for total volatile organic



compounds in indoor air”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 126, Issue 2, 1 October 2007, Pages 536–543.

9. Xiaozhou Lü, Wenke Lu , “Building output–input function of catalytic combustion sensor to diesel vapor”, *Measurement*, Volume 43, Issue 4, May 2010, Pages 596–602.

10. Chi–Hwan Han, Dae–Woong Hong, Sang–Do Han, Jihye Gwak, Krishan C. Singh , “Catalytic combustion type hydrogen gas sensor using TiO<sub>2</sub> and UV–LED”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 125, Issue 1, 16 July 2007, Pages 224–228.

11. G.N. Chaudhari, A.M. Bende, A.B. Bodade, S.S. Patil, V.S. Sapkal , “Structural and gas sensing properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>:WO<sub>3</sub>–based hydrogen sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 115, Issue 1, 23 May 2006, Pages 297–302.

12. Huiling Tai, Yadong Jiang, Guangzhong Xie, Junsheng Yu, Xuan Chen, Zhihua Ying , “Influence of polymerization temperature on NH<sub>3</sub> response of PANI/TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 129, Issue 1, 29 January 2008, Pages 319–326

13. A.M. More, J.L. Gunjekar, C.D. Lokhande , “Liquefied petroleum gas (LPG) sensor properties of interconnected web–like structured sprayed TiO<sub>2</sub> films”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 129, Issue 2, 22 February 2008, Pages 671–677

14. Yong–Sahm Choe , “New gas sensing mechanism for SnO<sub>2</sub> thin–film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 77, Issues 1–2, 15 June 2001, Pages 200–208.

15. Bee–Yu Wei, Ming–Chih Hsu, Pi–Guey Su, Hong–Ming Lin, Ren–Jang Wu, Hong–Jen Lai , “A novel SnO<sub>2</sub> gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature ”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume

- 101, Issues 1–2, 15 June 2004, Pages 81–89.
16. A. Labidi, C. Jacolin, M. Bendahan, A. Abdelghani, J. Guérin, K. Aguir, M. Maaref , “Impedance spectroscopy on WO<sub>3</sub> gas sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 106, Issue 2, 13 May 2005, Pages 713–718
17. J .F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norries, “Tin Dioxide Gas Sensors”, *J. Chem. Soc.*, vol. 83, pp. 1323–1346, 1987.
18. Liza Rassaei, Mika Sillanpää, Frank Marken , “ Modified carbon nanoparticle–chitosan film electrodes: Physisorption versus chemisorption”, *Electrochimica Acta*, Volume 53, Issue 19, 1 August 2008, Pages 5732–5738.
19. Seung–Hoon Jhi, Young–Kyun Kwon, Keith Bradley, Jean–Christophe P. Gabriel, “Hydrogen storage by physisorption: beyond carbon”, *Solid State Communications*, Volume 129, Issue 12, March 2004, Pages 769–773.
20. Avner Rothschild, Yigal Komem , “Numerical computation of chemisorption isotherms for device modeling of semiconductor gas sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 93, Issues 1–3, 1 August 2003, Pages 362–369.
21. R. W. Verhoef, D. Kelly, W. H. Weinberg , “Dissociative chemisorption of oxygen on Ir(110) as a function of surface coverage”, *Surface Science*, Volume 328, Issues 1–2, 20 April 1995, Pages 1–20.
22. Ettore Molinari, Massimo Tomellini , “Chemisorption and the vibrational excitation of the adlayer”, *Surface Science*, Volume 552, Issues 1–3, 10 March 2004, Pages 180–192
23. A. N. Buckley, R. Woods , “ Chemisorption—the thermodynamically favoured process in the interaction of thiol collectors with sulphide minerals”, *International Journal of Mineral Processing*, Volume 51, Issues 1–4, October 1997, Pages 15–26.
24. Junhua Ding, Thomas J. McAvoy, Richard E. Cavicchi, Steve Semancik ,

- “Surface state trapping models for SnO<sub>2</sub>-based microhotplate sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 77, Issue 3, 10 July 2001, Pages 597–613.
25. Handbook of Sensors and Actuators, “Chapter 1 Physical and chemical basics of the method of semiconductor sensors”, Volume 4, 1996, Pages 5–101
26. Vassileios M. Matsis, Helen P. Grigoropoulou, “ Kinetics and equilibrium of dissolved oxygen adsorption on activated carbon”, *Chemical Engineering Science*, Volume 63, Issue 3, February 2008, Pages 609–621
27. D. Uner, N. A. Tapan, . Özen, M. Üner, “Oxygen adsorption on Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, Volume 251, Issue 2, 30 September 2003, Pages 225–234
28. Hilal S. Wahab, Thomas Bredow, Salah M. Aliwi, “ Computational investigation of water and oxygen adsorption on the anatase TiO<sub>2</sub> (1 0 0) surface”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Volume 868, Issues 1–3, 15 November 2008, Pages 101–108.
29. M. Ménétrey, A. Markovits, C. Minot, “Adsorption of chlorine and oxygen atoms on clean and defective rutile-TiO<sub>2</sub> (1 1 0) and MgO (1 0 0) surfaces”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Volume 808, Issues 1–3, 30 April 2007, Pages 71–79
30. Yong-Sahm Choe, “New gas sensing mechanism for SnO<sub>2</sub> thin-film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 77, Issues 1–2, 15 June 2001, Pages 200–208
31. Noboru Yamazoe, Kengo Shimano, “ Theory of power laws for semiconductor gas sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 128, Issue 2, 15 January 2008, Pages 566–573
32. A. Kunimoto, N. Abe, H. Uchida, T. Katsube, “ Highly sensitive

- semiconductor NO<sub>x</sub> gas sensor operating at room temperature”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 65, Issues 1–3, 30 June 2000, Pages 122–124
33. Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, “New perspectives of gas sensor technology”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 138, Issue 1, 24 April 2009, Pages 100–107
34. C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos, J. N. Avaritsiotis, “Comparative study of various metal–oxide–based gas–sensor architectures”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 32, Issue 1, April 1996, Pages 61–69
35. Avner Rothschild, Scott J. Litzelman, Harry L. Tuller, Wolfgang Menesklou, Thomas Schneider, Ellen Ivers–Tiffée, “Temperature–independent resistive oxygen sensors based on SrTi<sub>1–x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3–δ</sub> solid solutions”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 108, Issues 1–2, 22 July 2005, Pages 223–230
36. Hanxing Liu, Xiaoqin Sun, Qinglin Zhao, Jing Xiao, Shixi Ouyang, “The syntheses and microstructures of tabular SrTiO<sub>3</sub> crystal”, *Solid–State Electronics*, Volume 47, Issue 12, December 2003, Pages 2295–2298
37. Yude Wang, Jingbo Chen, Xinghui Wu, “Preparation and gas–sensing properties of perovskite–type SrFeO<sub>3</sub> oxide”, *Materials Letters*, Volume 49, Issue 6, July 2001, Pages 361–364.
38. Gertjan Koster, Guus Rijnders, Dave H. A. Blank, Horst Rogalla, “Surface morphology determined by (0 0 1) single–crystal SrTiO<sub>3</sub> termination”, *Physica C: Superconductivity*, Volume 339, Issue 4, 1 November 2000, Pages 215–230
39. Toyoto Sato, Dag Noréus, Hiroyuki Takeshita, Ulrich Häussermann, “Hydrides with the perovskite structure: General bonding and stability considerations and the new representative CaNiH<sub>3</sub>”, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 178, Issue 11, November 2005, Pages 3381–3388
40. Tobias A. Colson, Michelle J.S. Spencer, Irene Yarovsky, “A DFT study of the perovskite and hexagonal phases of BaTiO<sub>3</sub>”, *Computational Materials*

*Science*, Volume 34, Issue 2, September 2005, Pages 157–165

41. M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova ,  
“Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO<sub>3</sub>”, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 20, Issue 12, November 2000, Pages 1997–2007
42. H. Yukawa, K. Nakatsuka, M. Morinaga, “Electronic structures of hydrogen in perovskite-type oxide, SrTiO<sub>3</sub>”, *Solid State Ionics*, Volume 116, Issues 1–2, 1 January 1999, Pages 89–98
43. J. R. Jurado, M. T. Colomer, J. R. Frade , “Impedance spectroscopy of Sr<sub>0.97</sub>Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> materials with moderate Fe-contents”, *Solid State Ionics*, Volume 143, Issue 2, 2 June 2001, Pages 251–257.
44. G. Korotcenkov, B.K. Cho, “Thin film SnO<sub>2</sub>-based gas sensors: Film thickness influence”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 142, Issue 1, 12 October 2009, Pages 321–330
45. Yasuhiro Shimizu, Toru Maekawa, Yuichiro Nakamura, Makoto Egashira ,  
“Effects of gas diffusivity and reactivity on sensing properties of thick film SnO<sub>2</sub>-based sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 46, Issue 3, 15 May 1998, Pages 163–168
45. A. Diéguez, A. Vilà, A. Cabot, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, J. Kappler, N. Bârsan, U. Weimar, W. Göpel , “Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 68, Issues 1–3, 25 August 2000, Pages 94–99
46. Yan Zhao, Zhongchao Feng, Yong Liang , “SnO<sub>2</sub> gas sensor films deposited by pulsed laser ablation”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 56, Issue 3, 22 June 1999, Pages 224–227
47. Rajnish K. Sharma, Mukesh C. Bhatnagar, G. L. Sharma , “Effect of Nb

- metal ion in TiO<sub>2</sub> oxygen gas sensor”, *Applied Surface Science*, Volume 92, 2 February 1996, Pages 647–650
48. Zhang Mei, Wang Xidong, Wang Fuming, Li Wenchao , “Oxygen sensitivity of nano–CeO<sub>2</sub> coating TiO<sub>2</sub> materials”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 92, Issues 1–2, 1 July 2003, Pages 167–170
49. Ralf Moos, Wolfgang Menesklou, Hans–Jürgen Schreiner, Karl Heinz Härdtl , “Materials for temperature independent resistive oxygen sensors for combustion exhaust gas control”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 67, Issues 1–2, 10 August 2000, Pages 178–183
50. Qidu Jiang, Jörg Zegenhagen , “SrTiO<sub>3</sub>(001)–c(6 × 2): a long–range, atomically ordered surface stable in oxygen and ambient air”, *Surface Science*, Volume 367, Issue 2, 20 November 1996, Pages L42–L46
51. Maximilian Fleischer, Hans Meixner , “Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 43, Issues 1–3, September 1997, Pages 1–10
52. Toru Hara, Takashi Ishiguro, Naoki Wakiya, Kazuo Shinozaki, “Oxygen sensitivity of perovskite–type dielectric thin films”, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 161, Issues 1–3, 15 April 2009, Pages 142–145
53. Jeffrey W. Fergus, “Perovskite oxides for semiconductor–based gas sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 123, Issue 2, 21 May 2007, Pages 1169–1179
54. Ralf Moos, Ralf Müller, Carsten Plog, Aleksandar Knezevic, Holger Leye, Eckard Irion, Tillmann Braun, Klaus–Jürgen Marquardt, Klaus Binder , “Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 83, Issues 1–3, 15 March 2002, Pages 181–189
55. Ralf Moos, Wolfgang Menesklou, Hans–Jürgen Schreiner, Karl Heinz

- Härdtl , “Materials for temperature independent resistive oxygen sensors for combustion exhaust gas control”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 67, Issues 1–2, 10 August 2000, Pages 178–183
- 56 . Ralf Moos, Frank Rettig, Armin Hürland, Carsten Plog , “Temperature-independent resistive oxygen exhaust gas sensor for lean-burn engines in thick-film technology”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 93, Issues 1–3, 1 August 2003, Pages 43–50
57. Antonio Pardo, Lourdes Cámara, Joan Cabré, Alexandre Perera, Xavier Cano, Santiago Marco, Jose Bosch , “Gas measurement systems based on IEEE1451.2 standard”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 116, Issues 1–2, 28 July 2006, Pages 11–16
58. Nicola Ulivieri, Cosimo Distante, Tondi Luca, Santina Rocchi, Pietro Siciliano , “IEEE1451.4: A way to standardize gas sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 114, Issue 1, 30 March 2006, Pages 141–151
59. P. Doyle, D. Heffernan, D. Duma , “A time-triggered transducer network based on an enhanced IEEE 1451 model”, *Microprocessors and Microsystems*, Volume 28, Issue 1, 2 February 2004, Pages 1–12
60. Bo Tao, Han Ding, Y.L. Xiong, “Design and implementation of an embedded IP sensor for distributed networking sensing”, *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 119, Issue 2, 13 April 2005, Pages 567–575
61. Shen Chunshan, Shen Fei, Wu Zhongcheng, Luo Jiarong, “Application of session initiation protocol to networked sensor interfaces”, *Computer Standards & Interfaces*, Volume 31, Issue 2, February 2009, Pages 454–457
62. Kenneth Parker, Arne Thomas Haaland, Frode Vik , “Enhanced fine particle collection by the application of SMPS energisation”, *Journal of Electrostatics*, Volume 67, Issues 2–3, May 2009, Pages 110–116
63. F. Graichen, R. Arnold, A. Rohlmann, G. Bergmann , “Low power

9-channel telemetry transmitter on a single chip”, *Journal of Biomechanics*, Volume 39, Supplement 1, 2006, Page S528

64. Szymon Ogonowski , “Modeling of the heating system in small building for control”, *Energy and Buildings*, Accepted Manuscript, Available online 25 March 2010



## 감사의 글

6년이란 대학원 생활을 통하여, 인생을 보냄에 있어 피가 되고 살이 되는 좋은 경험을 많이 하였고, 많은 분들의 따뜻한 관심과 애정 어린 질책 속에 또 다시 한층 더 성숙해질 수 있었습니다. 진정한 이 시대의 지식인으로서 소양과 자세를 갖추도록 일깨워준 모든 분들께 한 분씩 찾아 뵙지 못하고 이렇게 지면으로나마 감사의 인사를 드리고자 합니다.

먼저, 연구와 강의로 바쁘신 가운데도 이 논문이 완성되기까지 너무나도 부족한 저에게 정열적인 연구자세로 자상하게 인도해 주시고 지원을 아끼지 않으셨던 지도교수님이신 박진성 박사님께 깊은 감사를 드립니다. 또 바쁘신 와중에도 논문심사를 해주신 이현규교수님, 신동찬교수님, 강현철교수님, 김시욱교수님께도 감사를 드립니다. 석사과정 때 빈약한 저의 연구를 논문으로 만들어주신 최광표박사님, 광재료공학과 박시현교수님 그리고 저 멀리 인도에 가 계시는 L.Satyanarayana박사님 한테도 감사의 마음을 전합니다.

지난 세월동안 정들었던 센서재료실험실 식구들 - 늘 옆에서 지켜봐주고 근엄한 자세로 독촉하여주었던 노효섭 박사님, 타향생활 서러울까 물심양면으로 따뜻하게 배려를 하여 주시고 이 논문의 완성에도 많은 도움을 주셨던 이운영 박사님, 무엇이든 멋지게 까근하게 해내가는 동명이, 석사과정 때 이미 졸업한 용주형, 용이형 그리고 연구에 열심히 하였던 영복이... 입학에서부터 논문이 완성되기 까지 배움의 여정이 힘들지 않고 즐거울 수 있게 철없는 아이 투정을 받아 주듯이 동고동락해온 실험실 모든 분들께 진심으로 감사를 드리며 각 분야에서 건승하시길 진심으로 기원합니다.

이외에 제가 미처 언급하지 못한 고마운 분들이 너무나 많습니다. 그 분들의 이름 하나 하나를 되새기지 못함을 죄송하게 생각 하며, 졸업 후 사회로 나가 어느 곳에서 무엇을 하든, 인생의 선후배로서 그리고 친구로서 많은 관심과 애정을 가지고 저를 지켜 봐주셨던 모든 분들께 부끄럽지 않은 모습으로 어디서든 최선을 다하겠습니다.

끝으로, 지금까지 변함 없는 믿음과 사랑으로 저를 응원 해주신 사랑하는 부모님과 마누라 은실이, 여동생내외 가족 여러분들께 감사의 마음을 전합니다.

# 저작물 이용 허락서

학 과	첨단소재공학과	학 번	20067761	과 정	박사
성 명	한글 김 광 호	한문 金光虎	영문 GuangHu Jin		
주 소	중국 료녕성 심양시 소가툰구 북청송로 조2중				
연락처	E-mail : kimhoo1078@hotmail.com				
논문제목	페로브스카이트Sr(Ti <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> )O <sub>3-δ</sub> 물질을 이용한 산소센서 및 모듈 연구				
논문제목	Study of oxygen sensor and module using Sr(Ti <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> )O <sub>3-δ</sub> perovskite materials				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 -조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.</li> <li>2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.</li> <li>3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.</li> <li>4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.</li> <li>5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.</li> <li>6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.</li> <li>7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.</li> </ol> <p style="text-align: center;"> <b>동의여부 : 동의( O )    반대(    )</b> </p> <p style="text-align: center;">2010년 8월</p> <p style="text-align: center;">저작자: 김 광 호    (인)</p> <p style="text-align: center;"><b>조선대학교 총장 귀하</b></p>					