

KAERI/CM-1056/2007
PE-61000-RZ-Z002

사업유치지역 협력 프로그램 구축 및 운영

Project Host Site Cooperation System
Building and Management

이온빔을 이용한 이온성 세라믹스의 신소재 물질개발 및
내환경센서로서의 응용

Advanced Materials Development of Ionic Ceramics Using
Ions Beam and its Suitable Applications as Stress Environment
Sensor

연구수행기관
경주대학교

한국원자력연구원
양성자기반공학기술개발사업단

제 출 문

한국원자력연구원 양성자기반공학기술개발사업단장 귀하

본 보고서를 “사업유치지역 협력 프로그램 구축 및 운영” 과제의 빔이용기반연구용역 “이온빔을 이용한 이온성 세라믹스의 신소재 물질개발 및 내환경센서로서의 응용”의 최종 보고서로 제출합니다.

2008 . 4 .

연구수행기관명 : 경 주 대 학 교

연구책임자 : 이 경 호

연구 원 : 조 동 회

” : 원 진 옥

” : 최 준 호

” : 김 지 용

보고서 초록

과제관리번호	C12-PM-01-06	해당단계 연구기간	2007.4.1-2008.3.31	단계 구분	(2단계) / (총2단계)
연구사업명	양성자기반공학기술개발사업				
연구과제명	세부과제명	사업유치지역협력프로그램 구축 및 운영			
	소과제명 (연구용역명)	이온빔을 이용한 이온성 세라믹스의 신소재 물질개발 및 내환경센서로서의 응용			
연구책임자	이 경 호	해당단계 참여연구원 수	총 : 5 명 내부 : 3 명 외부 : 2 명	해당단계 연구비	정부: 22,500 천원 기업: 7,500 천원 계: 30,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	경주대학교, 환경공학과		참여기업명	(주) 경북환경	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)				보고서 면수	66
<p>1. 연구개발 목표</p> <p>기능성을 갖는 이온성 세라믹스를 제조 및 이온빔을 이용한 표면 개질 변화, 화학적·물리적 변화에 대하여 연구하였다. 또한 이물질을 이용한 산소센서의 device 및 시작품 제조, 환경, 각종 측정장치 등에 응용할 수 있는 산소센서를 제조하여 감응범위 및 감응속도 등 전기화학적 특성을 연구하여 기능성 및 응용성 연구하였다.</p> <p>2. 연구개발 내용</p> <ul style="list-style-type: none"> - 문헌조사 : - 산소센서의 device 및 시작품 제작 - 산소센서의 측정 시스템 구축 - 산소센서의 제조 - 산소센서의 전기화학적 특성 조사 <p>3. 연구결과</p> <ul style="list-style-type: none"> - 최적의 산소센서의 device : resistive type - 시작품 제조 : size(10mm x 20mm, t = 1.0mm) - 측정 시스템 구축 및 산소센서의 전기화학적 특성 : 감응속도, 재현성 및 감응범위 <p>4. 기대효과 및 활용방안</p> <p>본 연구에서 개발된 소재를 이용하여 각종 가전제품, 정보통신산업, 환경제어, 자동차 산업 등에 이르기 까지 그 활용성은 파급효과가 매우 클 것으로 기대되고, 핵심부품 및 소재로서 고부가가치도 매우 클 것으로 사료된다.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	이온성 세라믹스, 표면개질, 이온빔, 산소센서			
	영 어	ionic ceramics, surface modification, ion beam, oxygen sensor			

요 약 문

I. 제 목

이온빔을 이용한 이온성 세라믹스의 신소재 물질개발 및 내환경 센서로서의 응용

II. 연구개발의 목적 및 필요성

재료과학 및 소재산업의 급속한 발전에 따라 MeV 이온빔분석법을 이용한 소재내의 경원소, 특히 양성자에 대한 관심이 점차 고조되고 있다. 특히 내마모성이나 내식성이 강화된 재료개발과 자외선 차단효과, 대전 방지 효과 등을 가진 고분자 필름의 개발, 수십 nm의 거칠기의 정밀한 가공이 가능한 미세연마기술에 이르기 까지 다양한 분야에서 활용되고 있다. 또한 양성자 빔 응용은 박막소재, 반도체, 가전제품, 정보통신산업을 비롯한 환경제어, 자동차, 항공우주산업 등에 이르기까지 그 활용성은 가속화되고 있다. 전 세계적으로 미국, 일본 등을 중심으로 고도기술 도입에 의하여 양적 팽창을 하였고, 세계 전자공업 국가로써 매우 성장하였다. 현재 이온빔은 표면 및 표면근처의 분석수단으로서, 현대의 표면과학 및 반도체를 비롯한 박막소재의 특성평가에 필요불가결한 수단으로 자리 잡고 있으며 최근의 초미세 분야의 급격한 발전과 더불어 이온빔분석기술의 활용이 더욱 중요해 질 것으로 예상된다. 미국과 일본, 구주연합 등 선진국에서는 각 연구기관, 대학 별로 이 기능을 확보하고 있는 것이 거의 당연시 여겨지고 있으나, 우리나라의 경우 인식의 부족으로 인하여 그 응용이 미흡한 수준에 머물러 있다. 이온빔 기술은 좋은 안정도와 높은 전류 밀도, 적은 에너지 퍼짐 등을 이용하여 NT, IT, ST, BT, ET 등 여러 관련 분야에서 미래 원천 기술을 확보하는데 있어서 매우 중요시 되어왔다. 또한 21세기의 시대에 맞추어 이온빔 생명공학기술(Ion Beam Biotechnology)로써 농작물의 품종개량, 이온빔 육종기술, 양전자 영상기술, 세포조사 기술 등 이온빔에 의해서 만들어진 돌연변이체에서 신물질이 생기고 미지 유전자의 기능이 밝혀지게 되었으며, 세포수준에서 물질의 대사 및 거동을 해석할 수 있게 되었다. 이러한 이온빔 생명공학 기술은 앞으로 이온빔은 시료의 다양성에 따라 에너지가 더 높고 투과력이 더 큰 이온빔이 요구되어지고 있고 이런 조건을 충족시킬 수 있는 기술개발이 필요하다. 제품생산에 필요한 요소 기술은 국내 산업에서는 전반적으로 개발중간 단계에 머무르고 있으나, 대부분 핵심 원료 즉 고부가가치 산업인 원료는 수입에 의존하고 있다. 본 연구에서는 가능성을 가지는 이온성 세라믹스를 개발하고 여기에 저에너지 이

온빔 기술을 도입하여 핵심 원료 개발을 이루며, 이 기능성 소재를 이용하여 내환경성을 가지는 산소센서로서의 전기화학적 특성을 연구하고 저 한다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

1. 기능성 이온성 세라믹스의 신소재 개발

- 새로운 방법을 이용한 기능성 이온성 세라믹스 La_2CuO_4 의 제조
- 기능성 세라믹스의 화학적 특성 연구
- TG, ICP, XRD, FT-IR 에 의한 분석
- SEM-EDS을 이용한 이온성 세라믹스의 표면분석

2. 이온빔 조사 후 기능성 신소재의 특성 연구

- 기능성 세라믹스의 이온주입 simulation 및 시험조건 선정
- 이온주입깊이별 이온분포 및 이온주입깊이별 에너지전이분포
- 이온조사 후 화학적 구조 및 표면 연구(SEM-EDS, BET 등)

3. 산소센서의 device 및 시작품 제조

- Resistive type 산소센서의 디자인
- 시작품 제작

4. 측정시스템 구축

- 측정 시스템 구축 설계

5. 산소센서 제조 및 전기화학적 특성

- 산소센서의 감응성 특성 조사
- 산소센서의 감응속도 측정
- 환경적응 시험

IV. 연구개발결과

본 연구는 기능성 이온성 세라믹스를 제조 후, 최적의 이온 빔 조사하여 표면 개질 변화 및 화학적·물리적 변화의 연구를 통해서 얻은 1차 연구 결과물을 이용하여 산소센서를 제조하고, 이에 대한 내환경성 및 전기화학적 특성을 연구하였다. 기능성 이온성 세라믹스의 제조에 사용된 물질은 환원제로서 적용하는 구연산과 산화제로 사용되는 질산염[$\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$]의 몰비(mole ratio)는 구연산/질산염 = 0.90으로 최적 조건을 선정하여 새로운 방법인 자동-점화법(auto-ignition)을 이용하여 La_2CuO_4 를 제조하였고, 또한 solid-state method을 이용한 공정, 즉 Lanthanum oxide와 copper oxide의 몰 비를 에탄올 용매 하에서 5시간 ball-mill를 하여 이온성 세라믹스를 제조하였다. 이렇게 제조된 세라믹스에 이온빔을 주입하여 표면 개질 및 구조변화를 XRD, SEM-EDS, BET 등을 이용하여 화학적·물리적 특성을 연구하였다. 2차 년도에는 제조된 이온성 세라믹스를 이용하여 resistive type의 산소센서를 디자인하고 시작품을 제조하였고, 산소센서를 측정하기 위한 시스템을 구축하여 산소센서로서 전기화학적 특성을 연구하였다. 이와 같은 것은 반도체 표면에 기체분자가 흡착되면 반도체의 유형과 기체분자의 종류에 따라 반도체의 전기전도도가 변화하는 원리를 이용하는 것으로 가스센서를 적당한 회로에 연결하여 피검가스를 접촉시켰을 때의 저항변화를 이용하여 가스의 종류와 양을 감지하는 것이다. 본 연구에서 YSZ(Yttria Stabilized Zirconium)기판에 1차 년도에서 개발된 산소센서 물질을 도포하여 제작된 산소센서를 연소조건하에서 400°C에서 700°C로 온도 및 산소농도 변화에 따른 저항값 및 감응시간을 측정된 결과 산소농도 및 온도변화에 따른 전형적인 산소감응을 표류없이 안정적인 저항값을 나타내었으며, 500°C 이상에서는 산소농도 증가함에 따라 선형적인 결과를 나타내었으나, 400°C에서는 산소농도의 변화에 따라 선형적인 결과를 나타내지 못했다.

이것은 낮은 온도에서 YSZ기판의 자체 저항이 커서 확산장벽을 확산에 들어오는 산소를 제대로 펌핑(pumping)하지 못하기 때문이다. 산소센서의 저항값은 온도 증가함에 따라 낮게 나타내는 것은 온도 상승에 따른 YSZ기판의 저항값이 상대적으로 낮아져 낮은 저항값에서 많은 양의 산소를 펌핑할 수 있기 때문인 것으로 사려된다. 산소센서의 온도 변화에 의한 감응시간을 나타낸 것으로 각 전극에서의 전기화학적 반응은 기준전극 표면에서 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$, 지시전극 표면에서 $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ 의 반응이 각각 일어난다. 이 반응은 전극표면에서의 확산속도에 의하여 지배를 받는데 400°C 온도 부분에서는 전극표면에서 산소의 확산속도가 느려서 감응시간이 약 140초로 매우 느리게 나타나고, 500°C 이상에서는 전극표면에서 화학평형속도가 매우 빠르게 일어나 감응시간도 약 25초로 매우 빠르게 나타내어 고온에서 매우 우수한 산소센

서 성능을 가진다. 환경시험은 혼합가스의 13% CO₂, 100 ppm CO, 100 ppm NO의 환경에서도 산소센서의 감응 특성을 잘 나타내었다. 본 연구에서 이온빔을 조사하지 않은 세라믹스에서는 다소 감응속도도 느리게 나타내었으나, 이온조사 후에는 감응속도도 매우 빠르게 나타냄으로써 La₂CuO₄ 단일물질을 합성하여 반도체식 산소센서물질로 적용한 결과 여러 연소 환경 조건에서 매우 우수한 산소센서로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

V. 연구개발결과의 활용계획

21세기에 들어서 환경에 대한 관심이 높아지고, 이에 대한 친환경소재 및 환경오염을 줄이기 위한 노력도 활발히 진행하고 있다. 이에 하나로 본 연구에 개발되는 물질이 산소를 감지하는 능력을 가지며, 이를 이용하는 활용방안에 대한 기대효과는 매우 크다. 또한 경제 수준의 발달로 인한 실내 및 공기 오염으로부터 해방 및 대체 효과로써 맑은 실내 환경을 조성 및 쾌적한 실내공기 유지와 건강보호의 측면에서 실내공기에 대한 관심의 증가에 따라 가정, 사무실 등의 밀폐된 인간의 생활공간에서 오랜 시간의 사용에 의한 산소 저농도로 인명피해를 입을 수 있다. 그 이외에 부수적인 활용방안으로 공업적으로는 화학반응 공정의 제어, 화학공장이나 유조선 등의 저장탱크에서 작업을 할 때 질식사고 방지, 환경 및 계측기분야에서는 대기오염방지, 가스 오염 분석 등에 응용할 수 있고, 광업 및 건설 분야에서는 탄광작업 혹은 맨홀작업 시 산소부족으로 인한 인명사고의 예방을 알리는 센서로서 그 역할을 담당할 수 있을 것으로 기대된다. 예를 들면 공기-연료 혼합비를 측정하여 연소비를 최적화하여 제2의 에너지 절약을 유도하고 또한 완전연소로 인한 대기오염을 방지할 수 있고, 현재 석유 및 가스의 열효율은 30 - 40%정도이고, 핵에너지 사업은 30%로 매우 낮은 실정이나, 개발된 산소센서의 장착으로 열효율을 증대시킴으로써, 에너지 절약 면에서 커다란 효과가 있을 것으로 기대된다.

S U M M A R Y

There has been great interest on ion beam technology during the last decade. Ion implantation consists of bombarding a samples's surface with an electro-statically accelerated beam of ions in a vacuum chamber. Ion implantation is widely used to introduce dopants into semiconducting materials. The number and chemical composition of the added species can be accurately controlled. The technique is also used to improve the wear resistance of ceramic and metallic surfaces and finds applications in treatment of tools and dies. Since the mechanism properties of ceramic materials are sensitive to surface conditions, e.g. flaws and residual tensile stress, implantation has been investigated as a way to systematically alter the surface structure and properties of such materials. The study of ion beam with ceramics was initiated with an interest in an application to the to the semiconductor industry. These characteristics greatly investigated various aberration effects for ion beams implantation. As ionic ceramics, superconducting La_2CuO_4 system has been attracted much attention for its rich and interesting physical properties. There is great interest in La_2CuO_4 and they have been widely studies for their various properties and applications in recent decades.

In this paper, the perovskite oxides La_2CuO_4 was prepared by auto-ignition method with citric acid as reductant and nitrate as oxidant at low temperatures. Single crystals of phase lanthanum copper oxide were implanted with 70-120 KeV argon and nitrogen ions at room temperature. The prepared materials have investigated the energy transition distribution and ion distribution for N_2 and Ar ion-implantation depth. Also, this ionic ceramic of ion implanted with N^+ and N_2^+ energy 70 keV, dose 5×10^{16} ions/cm², and beam current density $8.91\mu\text{m}/\text{cm}^2$ were studied on physio-chemical and characteristic. We have studied on the effect of ion implantation for ionic ceramics materials surface modification for the first year. The ion beam treated ionic ceramics were investigated into its chemical structure and its characteristics as observed by XRD, SEM-EDS, BET and DTA. The oxygen gas sensors based on lanthanum copper oxide were fabricated by screen-printing method an YSZ substrate using the powder prepared by the ion implanted ionic state ceramics. The sensor's response was evaluated by periodic variation of oxygen partial pressure.

Recently, the oxygen gas sensors using concentration cells consisting of oxygen-ion-conductor have been currently used as the oxygen gas sensors to measure oxygen concentration of exhaust gas. And, Resistive response behavior with varying oxygen gas concentration on lanthanum copper oxide have been studied. Oxygen sensor was measured in the temperature range of 400°C~700°C and different concentrations of oxygen. The results show that the resistance of oxygen sensor using YSZ-La₂CuO₄ decreases with an increase of temperature at given oxygen concentration, and it is good linearity. Also its sensor has faster response property at more than 500 °C. It is expected that oxygen gas sensors based on the ion implanted ionic state ceramics will have great contribution to the applications of semiconductor industry, environmental, measuring system etc., in the near future.

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features the word "KAERI" in a bold, sans-serif font. Above the text is a stylized graphic consisting of several curved lines and three small circles, resembling an atomic structure or a dynamic system.

KAERI

C O N T E N T S

1. Introduction of research & development
 - 1.1. Object and requirement of research & development
2. Technology trend of domestic and oversea
 - 1.1. Technology
 - 1.2. Economic and industry
3. Contents and results of research & development
 - 1.1. Contents of research & development
 - 1.1.1 Material and Instrument
 - 1.1.2. Experimental
 - 1.1.2.1. Preparation of La_2CuO_4 of ionic state ceramics
 - 1.1.2.2. Analysis of DSC and FT-IR
 - 1.1.2.3. Analysis of XRD and SEM/EDS
 - 1.1.2.4. Analysis of inorganic material and BET
 - 1.1.2.5. Simulation of ion implantation
 - 1.1.3. Characteristics and fabrication of oxygen sensor
 - 1.1.3.1. Paste of oxygen sensing material
 - 1.1.3.2. Fabrication of oxygen sensor
 - 1.1.3.3. Measuring system and characteristics investigation of oxygen sensor
 - 1.2. Results of research & development
 - 1.2.1 Structural analysis as preparation of ionic state ceramics
 - 1.2.2. Surface analysis of La_2CuO_4 of oxygen sensing materials
 - 1.2.3. XRD and surface analyses after ion implantation
 - 1.2.4. XRD pattern to the change ion implantation
 - 1.2.5. Electrochemical characteristics and performance of oxygen sensor
 - 1.3. Conclusion

4. Attainment and contributiveness of research & development
5. Application plan for result of research & development
6. Collection of overseas science & technology information
7. References

※ Attached papers

- Presented at the KSFEA(The Korea Society for Environmental Analysis), 11.23-24, 2006, Cheju University
- Presented at the KSFEA(The Korea Society for Environmental Analysis), 5.17-18, 2007, Sookmyung University
- Presented at the KSFEA(The Korea Society for Environmental Analysis), 11.22-23, 2007, Pukyong National University



KAERI

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	1
제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황	3
제 1 절 기술적 측면	3
제 2 절 경제적·산업적 측면	4
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	7
제 1 절 연구 내용	7
1. 재료 및 기기	7
2. 실험방법	10
가. La_2CuO_4 의 이온성 세라믹스 제조	10
나. DSC 및 FT-IR 분석	13
다. x-회절기 및 SEM/EDS의 분석	13
라. 무기물 및 비표면적 분석	14
마. 이온 주입 시뮬레이션	14
3. 산소센서 조립 및 특성	15
가. 산소센서 물질의 페이스트	15
나. 산소센서의 조립	15
다. 산소센서 측정장치 및 특성 조사	16
제 2 절 연구 결과	18
1. 이온성 세라믹스의 제조방법에 따른 구조 해석	18
2. 산소감지 물질의 La_2CuO_4 의 표면 분석	23
3. 이온주입 후 표면 특성 및 XRD 분석	27
4. 이온주입 변화에 의한 XRD 패턴	34
5. 산소센서의 전기화학적 특성 및 성능	38
제 3 절 결 론	43
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	44
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	48

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	49
제 7 장 참고문헌	50

별첨 1.

- 한국환경분석학회 2006년도 추계학술대회 발표(2006년 11월23-24일, 제주대학교)
- 한국환경분석학회 2007년도 춘계학술대회 발표(2007년 5월17-18일, 숙명여자대학교)
- 한국환경분석학회 2007년도 추계학술대회 발표(2007년 11월22-23일, 부경대학교)



제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

21세기의 시대에 맞추어 이온빔 공학기술(Ion Beam Technology)은 NT, IT, ST, BT, ET 등 여러 관련 분야에서 미래 원천 기술을 확보하는데 있어서 매우 중요하다. 이러한 기술은 근래에 와서 내마모성이나 내식성이 강화된 재료 개발과 자외선 차단효과, 대전 방지 효과 등 고분자 필름의 개발, 수십 nm의 거칠기의 정밀한 가공이 가능한 미세연마 기술에 이르기 까지 다양한 분야에서 활용되고 있다^{1)~3)}. 이온빔을 이용한 반도체 소재는 가전제품, 정보통신산업을 비롯한 환경제어, 자동차, 항공우주 산업 등에 이르기까지 그 활용성이 가속화되고 있고, 미국, 일본 및 유럽 등 선진국 중심으로 고도기술 도입에 의하여 양적 팽창을 하였고, 세계 전자공업 국가로써 매우 성장하였다. 그러나 우리나라는 대부분의 핵심 전자재료 및 부품을 수입에 의존하고 있는 실정이다. 그 이외에 이온빔 생명공학에 이르기 까지 즉, 농작물의 품종개량, 이온빔 육종기술, 양전자 영상기술, 세포조사 기술 등 이온빔에 의해서 만들어진 돌연변이체에서 신제품종이 생기고 미지 유전자의 기능이 밝혀지게 되었으며, 세포수준에서 물질의 대사 및 거동을 해석할 수 있게 되었다. 이러한 이온빔 생명공학 기술은 앞으로 이온빔은 시료의 다양성에 따라 에너지가 더 높고 투과력이 더 큰 이온빔이 요구되고 있고 이런 조건을 충족시킬 수 있는 기술개발이 필요하다. 또 다른 응용 예로 이온빔분석(Ion Beam Analysis)은 1960년대 초 반도체검출기의 발명과 함께 급격한 발전을 거듭하여 오늘에 이르고 있다. 이온빔 분석의 주요 장비인 정전형 가속기는 그 이전에도 많이 존재하였으나 주로 핵물리 실험용으로 사용되었으며 분석을 비롯한 응용분야에 사용되기에는 검출 기술이 너무 불편하였다. 초창기인 1960년대 초에 이미 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy), Channeling 및 NRA(Nuclear Reaction Analysis) 분석법들이 태동하였으며, 1970년대 초에 PIXE분석법이 본격적으로 연구되기 시작하였고 70년대부터 ERD(Elastic Decoiled Detection)방법이 확립되었다. 이즈음에 이러한 소규모 가속기로 만들어 낼 수 있는 이온빔을 이용한 분석법들의 총칭으로 이온빔분석(Ion Beam Analysis, IBA)이라는 용어가 생겨났으며 1973년부터는 이 분야의 국제학술회의인 IBA conference가 시작되어 매 2년마다 열리고 있다. 1980년대 초에는 이온빔을 집속하여 마이크론 단위의 미세부위를 분석할 수 있는 microprobe기술이 등장하여 오늘에 이르고 있다. 이와 함께 도태 위기에 놓여 있던 소형 정전형 가속기들은 오히려 그 수가 급증하여 현재 전 세계적으로 1~수 MV 급의 정전형가속기는 수백 기에 이르고 있다. 이온빔분석의 일반적 특징은 절대 정량이

가능하고 따라서 비교체가 없이도 정량분석을 할 수 있다는 점이다. 이러한 특성은 이온빔 분석의 최대의 장점이기도 하며, 따라서 여타 분석법의 정량화 지표로 사용할 수 있다. 반면에 우리나라는 국내 요소기술에 대한 국내기술수준은 기술축적부족 및 수요부족 등 기술격차 요인을 가지고 있으며 선진국에 비하여 취약한 상태이다. 제품생산에 필요한 요소 기술은 국내 산업에서는 전반적으로 개발중간 단계에 머무르고 있으나, 대부분 핵심 원료 즉 고부가가치 산업인 원료는 수입에 의존하고 있다. 이와 같은 세라믹스에 에너지 이온빔기술을 이용한 기능성 소재에 연구를 이용하여 내환경성을 가지는 산소센서를 개발하여 환경산업에 관련된 모든 사업, 자동차 완전연소에 필요한 산소센서 및 환경계측기 사업 등, 각종 산업에 활용되어 기술의 실용화를 이룰 수 있는 것으로 기대된다.



제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 기술적 측면

최근 산업의 고도화 및 자동화에 따라 신소재에 연구 개발을 이용한 이온빔의 이용은 모든 산업기반의 기술이 되었으며, 21세기 성장산업으로 선진국이 독점하고 있는 고부가가치 기술 중의 하나이다. 기술적 측면을 고려할 때 미국은 최근 중점소재 산업, 즉 초음파 항공재료 개발, 차세대 수송기관 재료, 정보통신소재 및 환경보호 관련 소재 등 다양한 소재를 연구하고 있다. 일본은 신소재 개발에 있어서 민간 주도하에 산업 생산에 중점을 두고 추진되어 왔다. 그리고 정부적 차원에서 지원도 매우 커서 1982년부터 10년 계획으로 1천 억 엔을 투자하여 연구개발 기구를 설립하기도 하였다. 영국, 독일, 프랑스 등은 선진국에서도 신소재 개발 기관을 별도 조직하여 기업, 학교, 연구기관이 공동으로 추진되고 있다. 반면에 우리나라는 국내 요소기술에 대한 국내기술수준은 기술축적부족 및 수요부족 등 기술격차요인을 가지고 있으며 선진국에 비하여 취약한 상태이다. 제품생산에 필요한 요소 기술은 국내 산업에서는 전반적으로 개발중간 단계에 머무르고 있으나, 대부분 핵심 원료 즉 고부가가치 산업인 원료는 수입에 의존하고 있다. 기능성을 가지는 이온성 세라믹스를 개발함으로써 핵심 원료 개발에 초석이 될 것이다. 여기에 저 에너지 이온빔기술을 이용한 기능성 소재에 연구를 이용하여 내환경성을 가지는 산소센서를 개발하여 환경산업에 관련된 모든 사업, 자동차 완전연소에 필요한 산소센서 및 환경계측기 사업 등, 각종 산업에 활용되어 기술의 실용화를 이룰 수 있는 것으로 기대된다. 신소재 물질에 대한 응용성은 매우 크나, 기술보호 측면에서 미공개부분이 많고 특허 등으로 묶여있어서 그 응용면에서 제약을 받아왔다. 이러한 고부가가치 산업을 육성하기 위한 노력이 필요하다. 본 연구에서 실행하는 산소센서의 경우 미국, 일본이 세계 시장의 70%이상, 유럽 국가 20%, 기타국가 10%를 점유하고 있고, 특히 영국 City Technology Limited사에서 개발하여 전 세계적으로 고가품으로 독점 공급하고 있으며, 일본의 전문업체인 Figaro사에서 반도체 센서를 개발하여 판매하고 있고, 1991년부터 대외기술 이전 품목에서 제외하였다. 최근에는 플루오르 화합물, 산화티탄, 산화코발트 등 산화물을 이용한 산소 센서의 소재를 개발하여 보다 높은 성능과 경제성을 주력하여 왔으나, 현재 국내 기술은 센서의 소형화시에 발생하는 응답속도의 지연, 재현성 및 감도 측면에서 불충분하여 산소센서로 실용화되지 못하고 있는 사항이다. 이와 같은 핵심부분의 기초 연구를 토대로 고 및 저 에너지 이온빔을 이용하여 산소센서의 기능성을 향상시킬 수 있는 면에서 효과는 매우 크다고 기대된다.

제 2 절 경제적·산업적 측면

각종산업의 발달이 생활수준의 향상으로 건강한 삶 및 생명 유지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이에 따라 환경오염 방지 대책 및 의료기에 대한 의존성도 아울러 높아지고 있는 실정이다. 그러나 이에 대한 대책은 미흡하고 고부가가치 산업에 대한 인식은 높아지지만 정부 및 기업이 연구 개발은 매우 적다. 또한 내환경성을 가지는 이온성 반도체식 센서는 그 응용 범위가 풍부하다. 특히 직접적으로 우리 일상생활에 깊이 관련되어 있는 정보통신, 의학 및 환경 분야 등에 모든 분야 활용성 매우 크다. 한 예로 전자소재는 매우 증가하는 추세이고, 본 연구에서 진행된 세라믹스에 이온빔을 조사하여 센서에 대한 연구로써 이것은 정보 취득하는 최초 요소로써 시스템의 최 선단에 위치한다. 이러한 센서산업은 다품종 소량생산의 전형적인 중소기업 형태이지만, 기술진보가 빠르고, 파급효과가 크고, 높은 부가가치를 창출할 수 있는 산업이다. 최근에 네트워크 산업은 디지털 전자와 결합되어 유비쿼터스 컴퓨팅 사회의 핵심요소로 큰 시장을 이룰 것으로 기대된다. 또한 새로이 창출되는 인간중심의 컴퓨팅 기술은 기존의 인터넷 기술과 함께, 지능형 홈 네트워크를 중심으로 전개되는 산업영역에서 핵심 제품으로 센서 네트워크 시장이 전개될 것이다. 전자 소재에 대한 전체적인 시장규모는 정량적으로 파악하기 어렵게 때문에, 일부분의 부품소재로서 표 1에는 국내 센서 산업의 수급현황에 대한 것을 나타내었다.

표 1. 국내 센서 수급 현황

(생산:백만원, 수출입:천불)

구분	2000	2001	2002	2003
생산	155,450	189,639	235,568	138,772
수입	222,139	187,270	191,762	336,465
합계	422,017	433,090	475,270	542,530
수출	37,116	27,915	29,611	51,800

* 출처 : 센서연구조합

이와 같이 센서시장의 비약적인 성장에도 불구하고 생산실적은 상당히 저조하여 국내시장의 60~70%를 수입에 의존하고 있다. 전 세계의 센서시장규모는 1998년 325억불에서 연평균 5.3%씩 성장하여, 2003년까지 422억불에 달했으며 2008년도에는 510억불을 이룰 것으로 기대

된다. 표 2에 센서시장의 전망에 대하여 나타내었다.

표 2. 센서시장 전망

년도	1998년	2000년	2003년	2006년	2008년
억불	325	380	422	470	510

* 출처 : SENSOR MARKETS 2008, INTECHNO CONSULTING

현재 센서시장의 최대 규모는 미국으로 2003년 95억불에서 연평균 7.8%씩 성장하여 2008년에는 138억불에 이를 것으로 전망한다. 국내 센서시장 규모는 1999년 3100억원에서 2003년에는 5400억 원이며 2008년도에는 9000억 원을 넘을 것으로 예상하고 있다. 세계 센서시장의 지역별 (나라별) 시장 비중은 그림 1에 나타내었다.

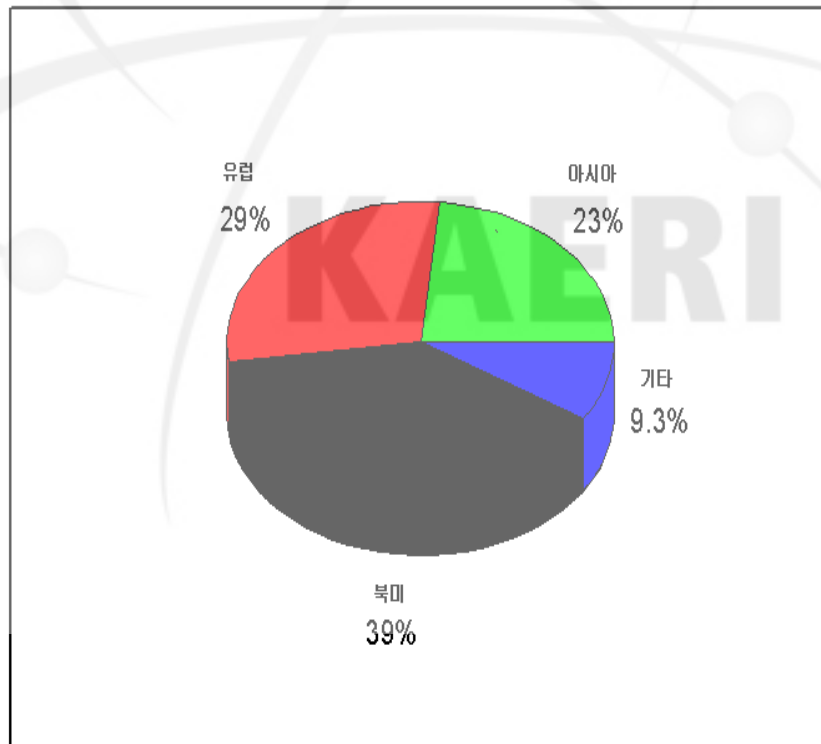


그림 1 세계 지역별 센서 시장(출처:센서연구조합)

내환경성을 가지는 이온성 반도체식 센서는 그 응용 범위가 풍부하다. 특히 직접적으로 우리 일상생활에 깊이 관련되어 있는 정보통신, 의학 및 환경 분야 등에 모든 분야 활용성 매우

크다. 한 예로 연료 측면을 고려하면, 즉 가정용 및 산업용 측면에서도 활용도가 크다. 국내 연료 사용량은 매년 증가추세에 있으며 이에 따른 에너지 절약 및 환경오염 방지대책이 중요한 국가적 정책으로 행하여지고 있다. 따라서 산업용 보일러, 자동차등 연소기구의 열효율을 높이고 이에서 배출되는 대기오염 등을 줄이는 방안으로 환경적으로 오염을 최소화할 수 있는 연소기술의 최적화 방법의 상업화와 시장성 확보를 가져올 것으로 기대된다. 산소센서는 연소기구 공연비 측정 시스템 측면에서, 세계적인 에너지 절약 경향에 따라서 계속적으로 연구 개발될 분야이며, 이를 응용하면 에너지 절약분야 이외에 산소 센서가 필요한 분야 및 다른 종류의 가스센서의 개발도 가능하므로 국내 산업에 파급 효과가 클 것이다. 그림 2에 나타낸 것과 같이 각 산업별·기능별에 대한 경제적 파급효과를 매우 크다고 사료된다.

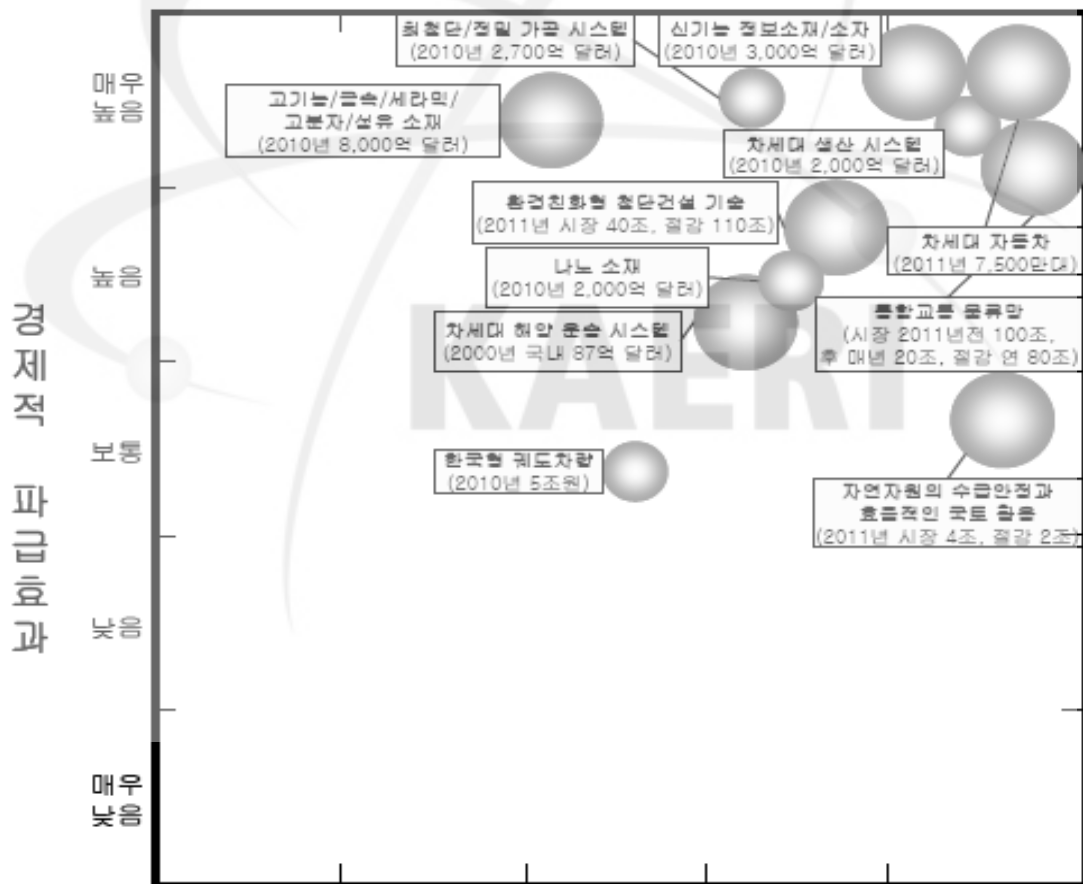


그림 2. 산업별·기능별 경제적 파급효과

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구내용

1. 재료 및 기기

본 연구에서 기능성 세라믹스(La_2CuO_4 perovskite 산화물)를 제조하기 위해서 사용된 시약은 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 citric acid은 Aldrich Co.로부터 구입하였고, 고상법으로 이온성 세라믹스를 합성하기 위하여 사용된 시약은 La_2O_3 (Aldrich Co.)와 CuO (Aldrich Co.)를 사용하였으며, 용매로 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (삼전화학 99.8%)을 사용하였다. 전극을 제조하기 위하여 중점제로서 PEG 400(Aldrich Co.)를 사용하였다. 전극은 0.1mm의 백금선을 이용하였고, 백금잉크는 Heraeus사를 이용하였다. 센서를 제작하기 위해서 사용된 기판은 YSZ(Yttria Stabilized Zirconium, 20mm x 10mm x 1.0mm)을 사용하여 센서를 조립하였다. 제조된 La_2CuO_4 의 구조는 X-선 회절기(XRD, Kigake, Geigerflex)와 SEM-EDS(Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectrometer, JEOL JEM-5200)를 이용하여 이온성 세라믹스의 구조 및 La, Cu mapping을 통하여 분포도를 조사하였다. 또한 이온성 세라믹스의 열적 거동과 소결온도를 파악하기 위해서 열분석기(Thermal Analysis, Shimadzu TA-50)를 사용하여 Air 조건에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 측정하였고, 상분석 및 결정도는 XRD(X-ray diffraction, Rigaku Denki., LTD D/max-IIIc)를 40KV, 30mA를 Scan speed $3^\circ/\text{min}$ 으로 0θ 에서 80θ 범위에서 측정하였다. 비표면적은 BET(Brunauer Emmett Teller, Micromertics ASAP 2010)를 사용하였다. La와 Cu의 금속원소의 분석은 유도결합플라스마(ICP, Perkin Elmer 3300XL)를 사용하였다. 산소센서의 screen printer는 ATMA CHEM ENT사의 제품을 사용하였고, 이때 사용된 screen 200mesh을 사용하였으며 Figure 1에 나타내었다. 산소센서의 조립 후 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 전기로에서 온도변화 및 산소농도 변화에 의한 저항을 측정하기 위한 장치는 Figure 2에 나타내었고, 이것을 이용하여 산소센서의 특성을 연구하였고, 이때 필요한 프로그램은 자체개발을 하였다. 또한 기능성 이온성 세라믹스를 이용하여 oxygen sensing 물질로 사용하기 위하여 이온빔에 대한 조건 및 장치는 Table 1과 Figure 3에 각각 나타내었다.

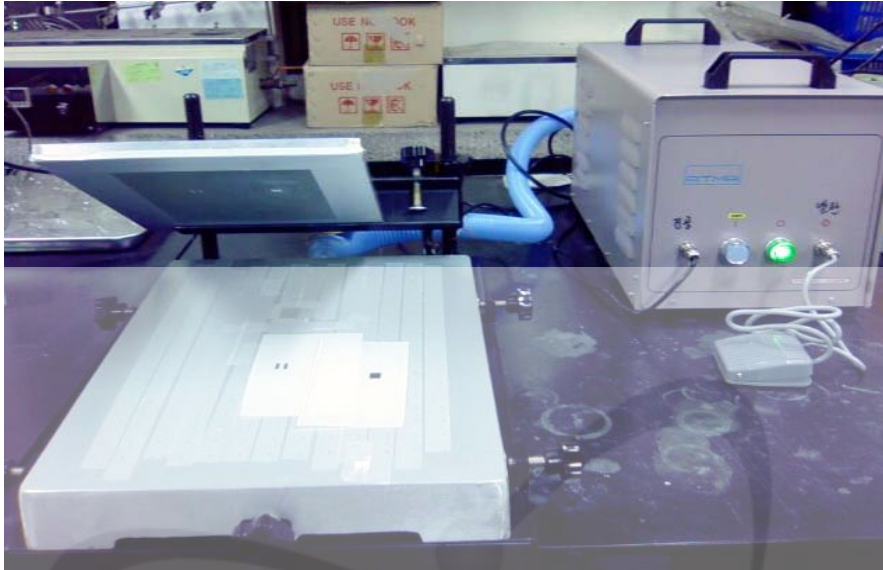


Figure 1. Apparatus of screen printer for screen printing



Figure 2. System for resistance measurement at the various oxygen gas concentration

Table 1. Conditions of ion beam implanter

Items	Conditions
Implantation Energy	70keV
Implantation Ion	$N^+ + N_2^+$
Implantation Dose	$1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm ²
Irradiation Time	10 ~ 130 min.
Beam Current Density	8.91 μ m/cm ² (0.5mA)



Ionization equipment



Accelerator equipment



Multi-zig system

Figure 3. Instrument and system of ion beam implanter

2. 실험 방법

가. La_2CuO_4 의 이온성 세라믹스 제조

La_2CuO_4 의 제조하는 방법은 여러 방법으로 보고되어 있다⁴⁾⁻⁷⁾. 이온성 세라믹스의 제조방법은 출발원료에 따라 액상법, 기상법, 고상법 등으로 분류하고, 이것은 물질의 특성, 경제적, 환경적 요인에 따라 결정한다. 이때 고려해야 할 사항은 첫째, 입자의 성장을 조절할 수 있고, 둘째, 제조된 입자의 취급이 용이해야 하고, 셋째, 상업적으로 생산량이 많아야 하고, 넷째, 화학적·물리적으로 안정해야 하며, 넷째, 친환경적이어야 한다. 각각 제조방법의 특징은 다음과 같다. 고상법은 기계적 분쇄, 초음파법, 스파크법 등이 있으나, 분쇄는 인류가 천연자원을 이용하면서부터 사용된 역사적 방법이다. 제조공정이 간편하고 고체의 표면적을 증가시키고 특징을 가지고 있으나, 고체의 결정구조를 바꾸어 물리적·화학적 변화를 가져올 수도 있다. 액상법은 침전법, 가수분해법, sol-gel법 등으로 분류한다. 침전법은 원료의 용액상태를 혼합하고 침전제를 가하여 침전을 만들고, 이것은 여과 소성하여 입자를 제조하는 방법으로 과포화된 용액 내에서 핵이 생성되고 그 주위에 응축되어 입자가 자라게 된다. 이때 핵의 발생속도가 성장속도에 비해 느릴 때는 입자의 수가 작고 입자의 크기는 커진다. 가수 분해법은 출발물질을 물과 반응하여 수산화물을 만들고 이것을 가열하여 세라믹스를 만드는 방법이다. 출발물질의 순도에 따라 이온성 세라믹스의 순도가 결정되고, 입자의 지름이 10~100nm크기의 균일조성의 고체 산화물을 얻을 수 있다는 특장이 있다. sol-gel법은 일반적으로 유기금속 화합물을 출발원료로 사용하기 때문에 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있고, 반응중간에 탄소에 의해 환원반응이 일어나 조성이 변동되거나 분해되지 않은 중간상태의 물질도 생성되기도 한다. 그래서 본 연구에서는 생성공정이 간편하고, 제조가격이 비교적 저렴한 고상법을 이용하여 제조하여 이온빔을 조사하였고, 이것은 1차 년도에서 연구한 일종의 침전법인 자동-점화법으로 제조된 세라믹스의 물질과 비교 연구하였다. 1차 년도에서 연구한 제조방법으로는 출발물질로 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합물에 구연산을 첨가하여 Figure 4에 나타낸 것과 같은 자동-점화법을 이용하여 La_2CuO_4 를 제조하였다. 2차 년도에는 제조공정을 용이하게 하기 위하여 고상법을 이용하여 이온성 세라믹스를 제조하였고⁸⁾, 이것은 Figure 5에 나타내었다.

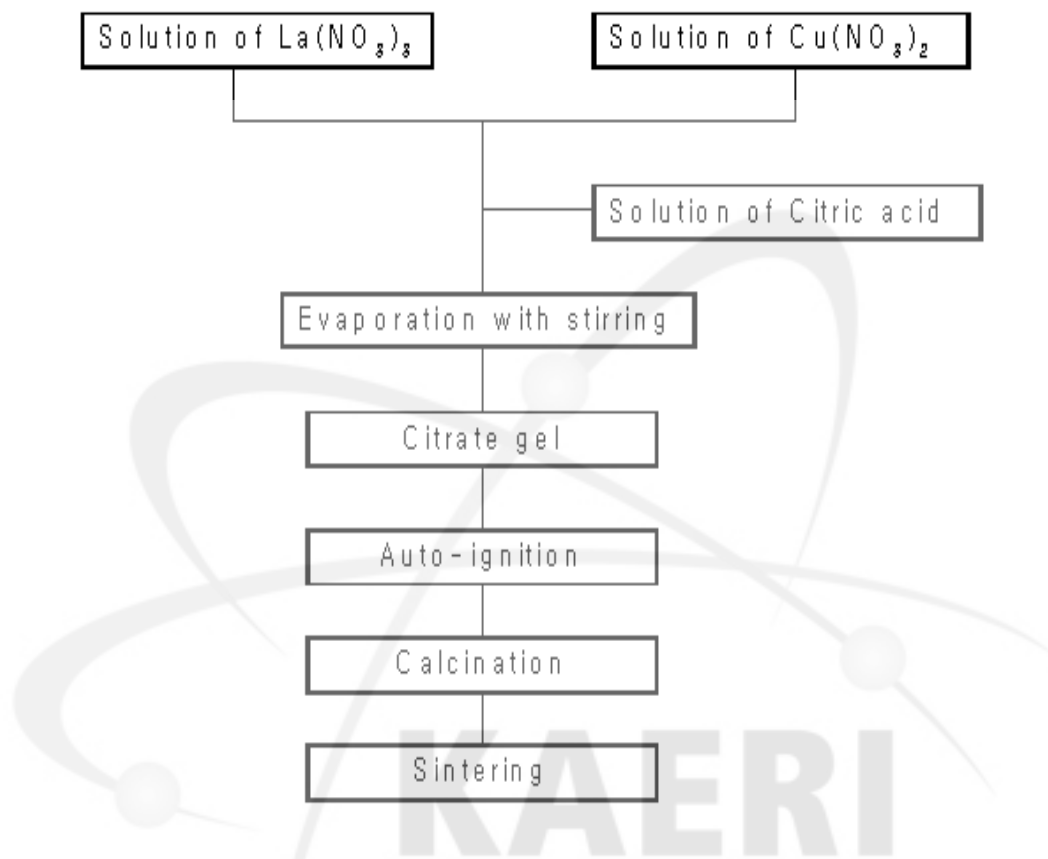


Figure 4. Preparation of lanthanum copper oxide by auto-ignition method

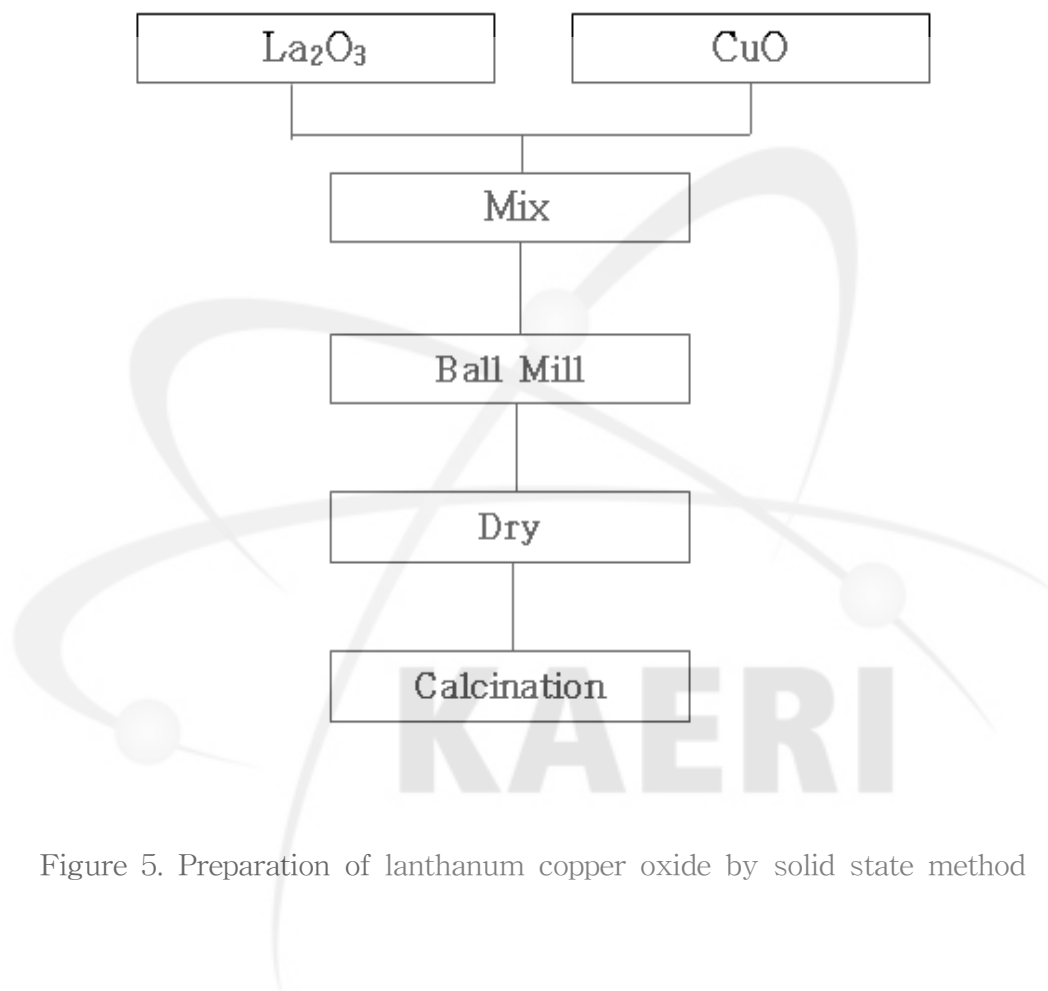


Figure 5. Preparation of lanthanum copper oxide by solid state method

Figure 4에 나타낸 방법에서 사용된 물질은 환원제로서 적용하는 구연산과 산화제로 사용되는 질산염($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 몰비 변화에 따라 최적 농도를 결정하였다. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합물에 구연산 용액을 첨가한 후 85 ~ 90°C를 유지하면서 계속적으로 저어준다. 껍화 되었을 때 가열판위에서 자동점화가 되고, 이렇게 제조된 물질은 온도변화 200°C, 600°C에서 소결하고, 10시간동안 방치하여 분말형태 La_2CuO_4 의 기능성 세라믹스를 제조하였다. Figure 4의 제조방법에 의하여 환원제/산화제의 몰비 변화 즉, 0.3, 1.0, 1.5에 따라 La_2CuO_4 의 기능성 세라믹스를 제조하였고, 이때 몰비 변화에 의한 입자분포도를 분석하여 최적 조건을 선정하였다. Figure 5은 이온성 세라믹스의 제조공정을 단순화하기 위하여 고상법을 이용하여 제조한 공정을 나타내었다. Figure 4에서 제조된 La_2CuO_4 의 X-선 회절기를 이용하여 비교 분석하였다. Figure 5에서는 La_2O_3 와 CuO 의 몰비를 1 : 1로 하여 유리병에 지르코니아 불과 에탄올과 함께 넣은 후 12시간동안 분쇄 및 혼합하여 건조시킨 후 1100°C에서 5시간동안 소결하여 이온성 세라믹스를 제조하였고 이렇게 제조된 물질에 대한 화학적·물리적 특성을 비교 연구하였다.

나. DSC 및 FT-IR 분석

자동점화법에 의해서 제조된 세라믹스를 소결온도에 따라 발열 및 흡열반응의 반응성을 조사하기 위하여 DSC를 분석하였고, 이것을 이용하여 소결온도의 최적 조건을 알아보았다. 또한 온도 변화에 의한 작용기 분석을 하기 위하여 KBr 분석법의 FT-IR Spectrophotometer를 이용하여 분석하였다.

다. X-선 회절기 및 SEM/EDS의 분석

자동점화법 및 고상법에 의해서 제조된 각각 기능성 세라믹스의 화학구조 및 표면분석을 위하여 XRD(x-ray diffraction) 및 SEM/EDS를 이용하여 각각 분석하였고, 자동점화법에 의해서 제조된 세라믹스는 소결온도 변화에 따라 결정성을 확인하기 위하여 소결온도를 600°C에서 10시간 동안 소결한 다음 시료표면 및 화학적 구조를 분석하였다⁹⁻¹⁴). SEM/EDS는 시편의 전도성을 증가하기 위하여 Au sputtering을 한 후 분석하였다. 또한 XRD는 시료를 양면테이프에 잘 분산해서 펼친 후 0θ 에서 80θ 변화에 따라 intensity를 비교 분석하였다.

라. 무기물 및 비표면적 분석

자동점화법에 의해서 제조된 La와 Cu의 비율은 1차년도에서 분석을 하였고, 본 연구에서는 고상법에 의해서 제조된 물질을 유도결합플라즈마(ICP)을 이용하여 La 및 Cu에 대한 것을 분석하였다. 이것을 분석하기 위하여 시료 1.0g을 정확히 무게를 취한 후 묽은 질산용액 50mL을 넣어 시료 물질을 파괴시킨 후, 여과하여 용량 플라스크에 넣고 전체 용액이 100mL가 되도록 하였다. La와 Cu의 각각에 대하여 표준검량곡선을 작성 한 후에 ICP를 이용하여 분석하였다. 비표면적을 측정하는 방법에는 여러 가지가 있지만 가장 일반적인 방법은 BET(Brunaur Emmett Teller) 측정법이다. 시료의 비표면적측정은 헬륨가스와 질소가스 분자들이 다양한 방향과 속도로 고체의 표면과 충돌할 때 고체 내부보다 불안정한 상태에 있는 고체의 표면에 가스 분자가 달라붙거나 분리되거나 한다. 이때 압력, 온도 등의 변화에 의하여 고체 표면에 가스가 응축하는 현상을 볼 수 있으며 이는 van der Waals힘에 의한 것이고 이런 현상을 흡착(adsorption)이라 한다. 또한 응축된 즉 흡착된 분자들이 표면으로부터 분리(증발)되는 현상을 탈착(desorption)이라 하며, 이러한 흡착·탈착은 고체표면의 온도, 가스의 특성, 주어진 압력 등에 의하여 결정되고, 이것을 측정하여 흡착된 기체부피를 계산하고, 고체의 표면적, 기공크기 등을 측정한다. 본 연구에서는 자동 점화법에 의하여 제조된 La_2CuO_4 의 비표면적을 측정하기 위하여 BET(Micromertics ASAP 2010)측정기를 이용하였으며, 시료는 0.2g을 정확히 취하여 5 μmHg 까지 탈기체(degassing) 시킨 시료와 시료튜브의 무게를 측정하여 질소의 양을 측정하여 비표면적 및 기공크기를 측정하였다. 각각의 합성법에 의해서 제조된 이온성 세라믹스에 이온빔을 조사한 후에 비표면적 및 기공의 크기를 조사하였다.

마. 이온 주입 시뮬레이션

두 가지 방법에 의해서 제조된 La_2CuO_4 에 질소 및 아르곤으로 이온 주입하여 최적 조건을 선정하였다. 입자의 크기에 따라 시편 장착이 용이한 수직이온빔에서 70keV로 질소이온주입 및 시편 장착이 조금 난해한 수평이온빔에서 120keV로 질소이온주입을 해야 할 것인가를 선정하였다. 이렇게 이온 주입된 시료를 이용하여 화학적 물리적 특성을 연구하였다¹⁵⁾⁻¹⁷⁾. 이때 이온빔 조건 및 장치는 Table 1과 Figure 3에 나타내었다.

3. 산소센서 조립 및 특성

가. 산소센서 물질의 페이스트

sensing material을 스크린에 프린팅하기 위하여 적당한 증점제와 용매가 필요하다¹⁸⁾. 이때 사용되는 용매는 에탄올, 이소프로판올, 아세톤 등을 사용하였고, 증점제로 사용된 물질은 약간의 점도를 가지는 PEG(polyethylene glycol), CMC(carboxyl methyl cellulose) 등을 사용하였다. sensing 물질로는 제조된 이온성 세라믹스와 이온빔을 조사한 후의 이온성 세라믹스의 두 종류를 이용하였고, 여기에 용매, 증점제를 1 : 1의 비율로 첨가한 후 불밀에서 10시간동안 혼합하여 YSZ 기판에 페이스트하기 위한 물질로 사용하였고, 이때 점도는 필요에 따라 가온하여 사용하였으며 최적의 점도에서 YSZ 기판위에 screen printer를 이용하여 산소센서의 기본이 되는 sensing 물질을 기판위에 도포하였다. 이렇게 기판위에 도포된 것을 600℃에서 1시간 동안 소결하여 사용하였다.

나. 산소센서의 조립

YSZ 기판(10mm x 20mm , t = 1.0mm)위에 산소센서 물질을 도포를 하여 Figure 6과 같은 산소센서를 조립하였다. Figure 6(a)은 산소센서를 device해서 얻은 결과이고, Figure 6(b)은 실제 본 연구에서 사용된 산소센서의 모형이다.

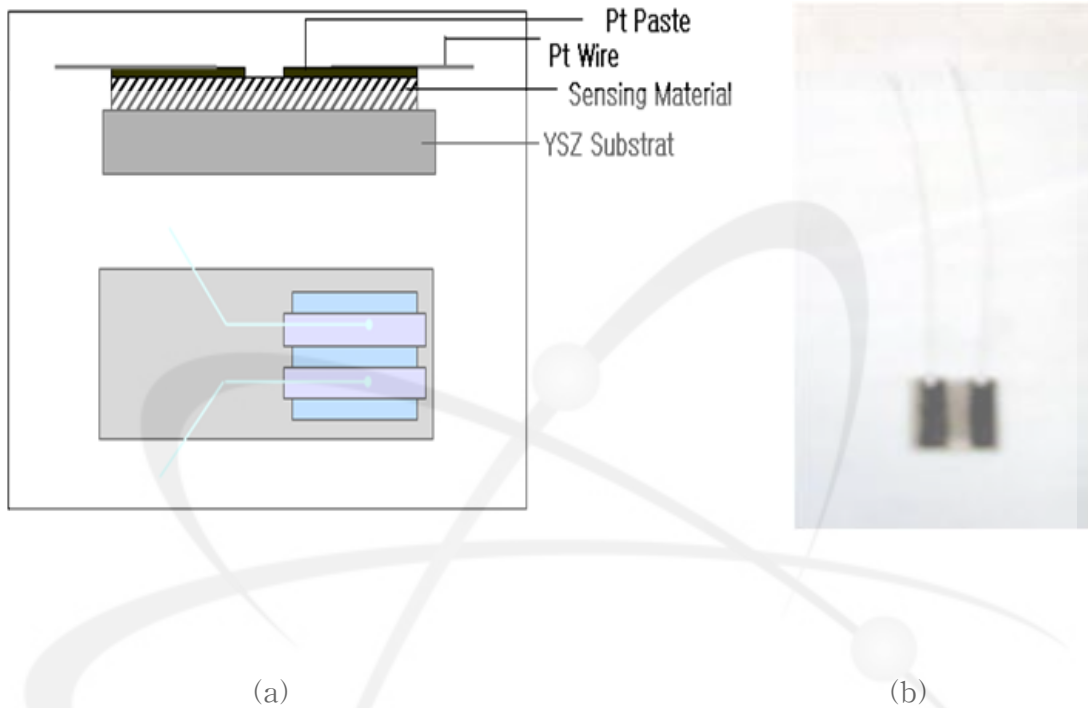


Figure 6. Device of oxygen sensor(a) and actual oxygen sensor(b)

다. 산소센서의 측정 장치 시스템 및 특성 조사

Figure 7에는 반도체식 resistance type의 산소센서의 측정 장치를 나타낸 것이다. 주요 장비 구성은 센서 프로그램을 실행할 수 있는 컴퓨터와 데이터를 입력 및 저장할 수 있는 프로그램과 가스를 통제하고 조절할 수 있는 장치, 온도를 변화할 수 있는 온도조절장치가 필요하고, 산소센서의 특성을 장착할 수 있는 튜브가 필요하다. 이와 같은 구성요건을 이용하여 산소센서에서 산소농도 변화에 의한 전기적 특성, 즉 저항값의 변화를 분석하여 감응범위, 감응시간 등 센서의 전기화학적 특성을 연구하였다.

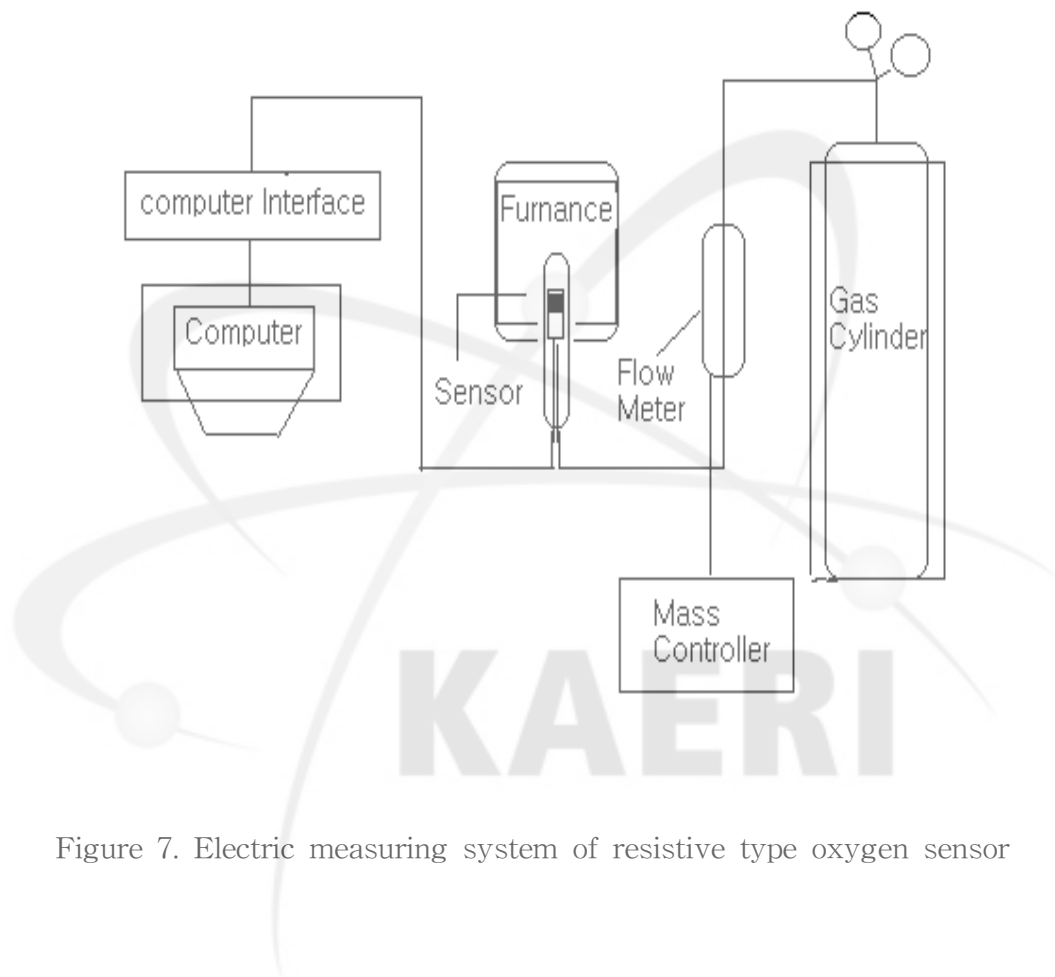


Figure 7. Electric measuring system of resistive type oxygen sensor

제 2 절 연구결과

1. 이온성 세라믹스의 제조방법에 따른 구조 해석

Figure 4에와 5에 나타낸 이온성 세라믹스의 제조방법 중 1차년도에 개발된 자동-산화법에 의해서 제조된 것으로써 환원제로서 구연산과 산화제로는 질산염의 몰비 변화에 따라 La_2CuO_4 를 제조하였고, 열에 의하여 유발되는 겔의 자동-점화는 산화제인 질산염과 환원제인 구연산이 동시에 산화-환원 반응을 일으키고 이것의 비율에 따라 겔화의 자동-점화온도에 영향을 미친다. 그러므로 완전한 산화-환원 반응이 일어나기 위하여 최적의 몰비를 이루어져야 한다. 이러한 비율이 맞지 않으면 자동-점화를 일으키지 않는다. 구연산/질산염의 몰비가 0.3 미만에서는 겔화 형성 후에 자동-점화가 일어나지 않고, 1.0 이상에서는 많은 양의 가스를 배출하면서 팽창하기 시작하고 연쇄적인 폭발적 반응을 한다. 그래서 최적의 구연산/질산염의 몰비를 1.0으로 하여 La_2CuO_4 를 제조하였고, 또한 산화제/환원제의 몰비 변화 따라 입자분포도를 분석한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 자동 점화법에 의하여 최적의 산화제/환원제의 몰비를 선정한 후 이것에 대한 전형적인 x-선 회절기 스펙트럼은 Figure 9에 나타내었다. 그리고, 2차년도에는 제조 공정을 단순화하기 위한 방법으로 Figure 5에 나타내었고, 이것에 대한 La와 Cu의 구성비를 분석하여 비율이 2 : 1임을 확인하였고, x-선 회절기를 이용하여 분석한 결과를 Figure 10에 나타내었다. Figure 8에는 산화제/환원제의 몰비 변화 0.3, 1.0, 1.5의 몰비 변화에 의해서 나타난 입자분포도를 나타내었다. 산화제/환원제의 몰비가 0.3미만에서는 입자분포도를 조사하면 평균입자크기는 $0.01 \sim 0.8\mu\text{m}$ 범위로 작지만, 자동 점화가 일어나지 않아 본 연구에 적합하지는 않다. 또한 산화제/환원제의 몰비가 1.0이상에서는 자동점화가 일어나고, 평균입자크기가 $0.02 \sim 2.0\mu\text{m}$ 대체적으로 크다. 본 연구에서는 중간입자 크기 및 자동 점화가 잘 일어나는 산화제/환원제의 몰비를 1.0로 선정하여 입자크기 분포도가 $0.02 \sim 1.5\mu\text{m}$ 범위를 갖는 기능성 세라믹스를 제조하여 2차년도에 내구성, 내환경성을 가지는 sensing material로 사용하였다. 그리고 이렇게 제조된 최적조건에서 La_2CuO_4 의 전형적인 X-ray pattern을 Figure 9에 나타내었고, 전형적인 orthorhombic perovskite La_2CuO_4 임을 확인하였다. 제조된 화합물의 La와 Cu의 구성비를 확인하기 위해서 ICP로 분석한 결과 $\text{La} : \text{Cu} = 2 : 1$ 로 나타내었고, 이것은 solid state method에 의해서도 같은 결과를 나타내었고, SEM-EDS로 분석한 결과도 비슷한 결과를 나타내었다. 또한 제조 물질 및 소결온도에 따른 세라믹스의 작용기를 FT-IR Spectrophotometer를 이용하여 분석 한 결과를 Figure 11에 나타내었다.

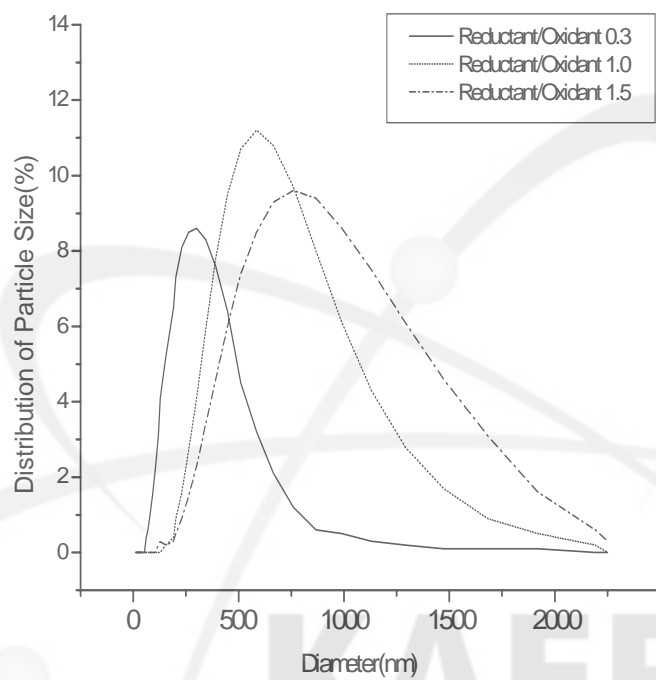


Figure 8. Distribution of particle size of lanthanum copper oxide at various reductant/oxidant mole ratio

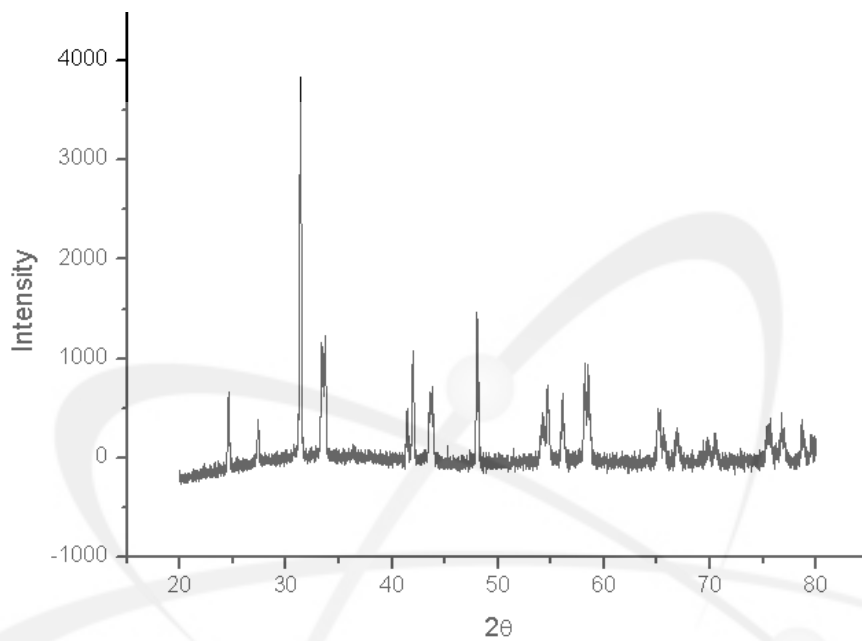
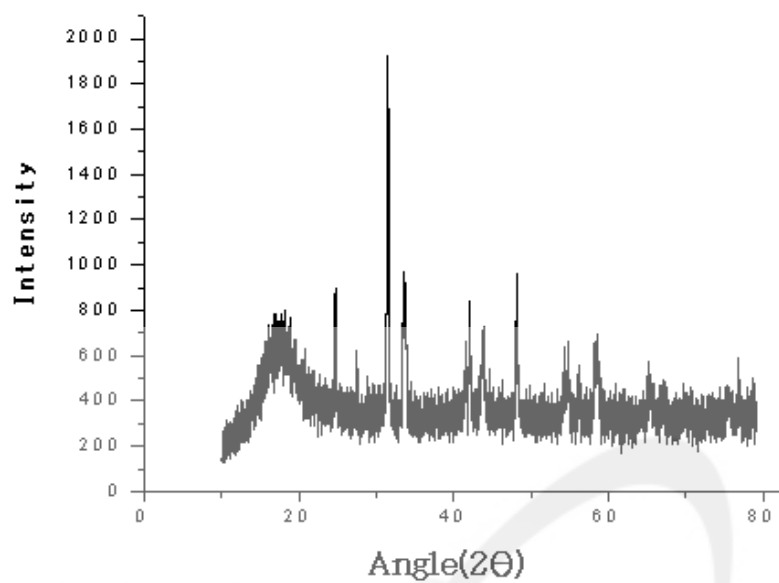
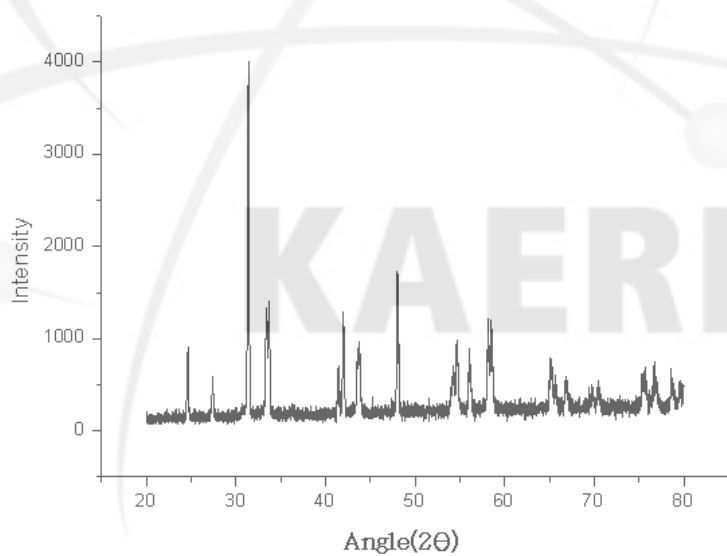


Figure 9. XRD pattern of lanthanum copper oxide by auto-ignition method



(a)



(b)

Figure 10. XRD pattern of lanthanum copper oxide by solid state method
(a) for 5hrs. at 500°C (b) for 10hrs. at 1100°C

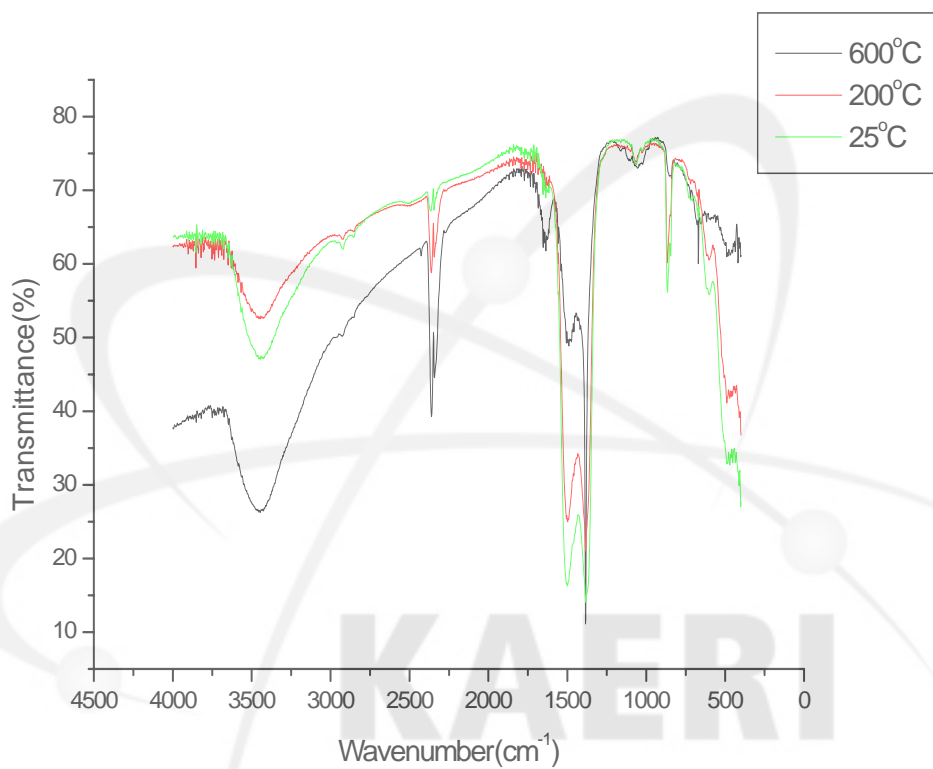
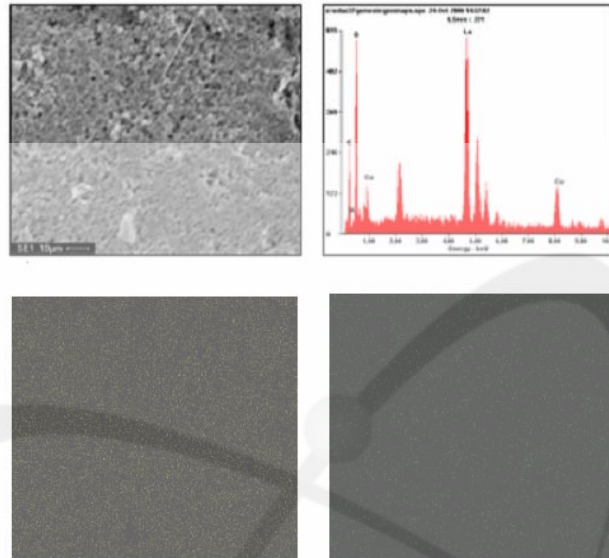


Figure 11. FT- IR spectra of lanthanum copper oxide

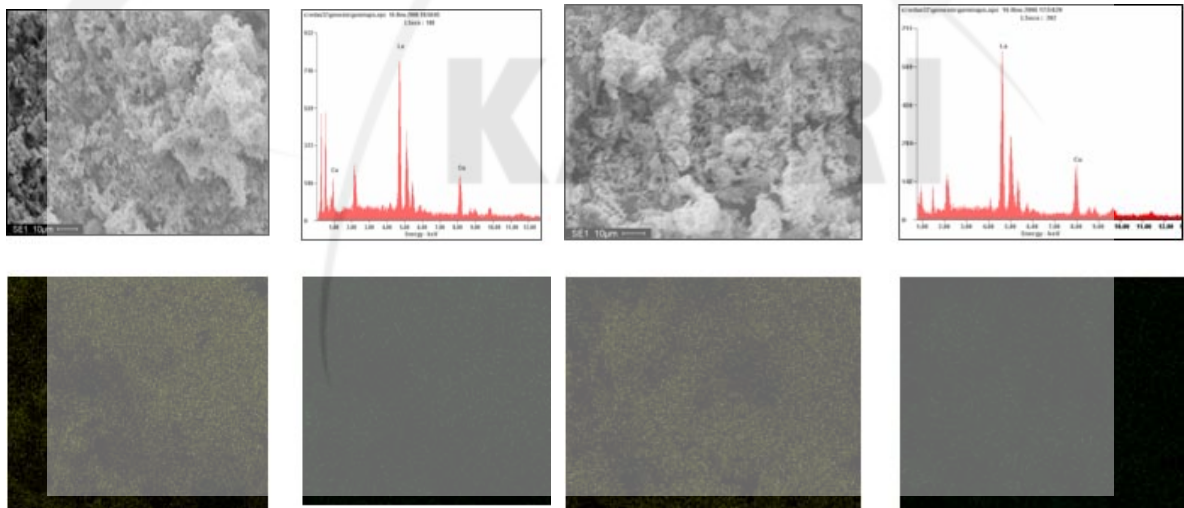
Figure 10에는 solid state method에 의해서 제조된 이온성 세라믹스의 x-선 회절기를 분석한 결과이다. Figure 11(a)는 500°C에서 5시간동안 소결했을 때 XRD에 대한 스펙트럼이다. Figure 11(a)에 잘 나타나 있듯이 결정형의 아닌 무정형 형태의 패턴을 얻었다. Figure 11(b)는 1100°C에서 11시간동안 소결하여 얻은 XRD 스펙트럼이다. 그래프에서 잘 나타나 있듯이 결정형의 분말을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 이와 같은 조건에서 이온성 세라믹스를 제조하였다. Figure 11(a)에 나타난 것은 자동-점화법에 의해서 얻어진 세라믹스를 소결온도에 따라 작용기 세기 및 변화에 대한 적외선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이때 3400cm^{-1} 에는 -OH에 대한 신축 진동운동과 2300cm^{-1} 에서 나타난 $-\text{CO}_2$ 는 실제적으로 시료물질에 대한 것은 아닌 것으로 하나는 KBr법으로 시료를 준비할 때, 또 하나는 chamber안에 나타난 것으로 생각된다. 1350cm^{-1} 와 860cm^{-1} 부근에서 $-\text{NO}_3$ 에 흡수띠의 세기가 온도 증가함에 따라 감소함을 나타내었다.

2. 산소감지물질의 La_2CuO_4 의 표면 분석

산소감지물질의 이온성 세라믹스인 La_2CuO_4 의 BET, SEM/EDS를 이용하여 물리적 특성을 조사하였다. 이렇게 제조된 La_2CuO_4 분말의 BET 비표면적을 측정된 결과는 평균입자 크기는 $0.02 \sim 1.5 \mu\text{m}$, 비표면적 $16.7\text{m}^2/\text{g}$ 을 나타내었으며, 유도결합플라스마로 분석한 결과 La : Cu는 2 : 1을 확인하였다. 이것은 자동-점화법을 이용하여 제조된 방법으로 입자크기가 매우 작음을 알 수 있고, 또한 비표면적값은 비교적 큰 값을 나타내었다. 반도체식 산소센서 물질은 제조방법에 따라 여러 가지 형태의 물성 특성을 나타낼 수 있다. 본 연구에서 제조된 고상반응에 의하여 La_2CuO_4 분말을 제조한 평균입자크기는 $1.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$, 비표면적 $11.9\text{m}^2/\text{g}$ 을 나타내었으며, 유도결합플라스마로 분석한 결과 La : Cu는 2 : 1을 확인하였다. 이것은 자동 점화법으로 제조된 세라믹스와 비교하여 다소 큰 입자 크기와 비표면적값은 작게 나타내었으나, 제조방법이 간편하여 대량 생산 시 생산량을 증가하기 쉬운 방법을 선택하여 제조하였다. 이렇게 제조된 반도체식 내환경성을 갖는 기능성 물질의 SEM/EDS를 이용하여 전자현미경에 의한 표면분석 및 La, Cu mapping을 측정된 결과를 Figure 12에 나타내었다.



(a)



(b)

(c)

Figure 12. SEM-EDS image(x2,000) and mapping of lanthanum copper oxide at various temperature (a) R.T (b) 200°C (c) 600°C

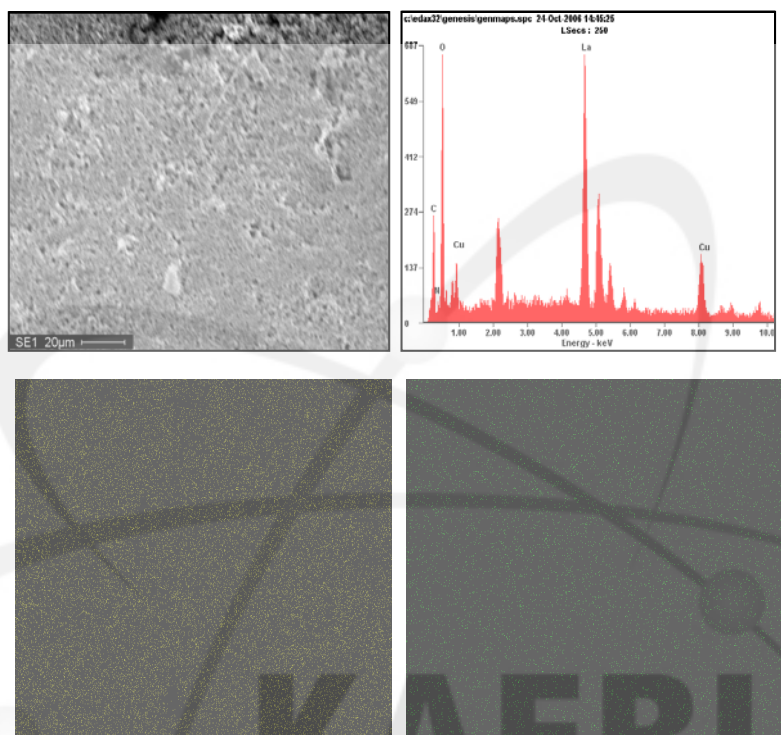


Figure 13. SEM-EDS image(x2,000) and mapping of lanthanum copper oxide by solid state method for 10 hrs. at 1100°C

Figure 12에 나타낸 것은 자동 점화법에 의해서 제조된 이온성 세라믹스의 소결온도가 증가함에 따라 입자크기는 증가 하였고, 600°C에서는 $2.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 로 나타내었고, 입자모양은 박판 형태의 구조를 나타내었다. 전체적으로 La 및 Cu이온에 대한 mapping 분석 결과 모두 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. Figure 13에는 고상법에 의해서 제조된 전자현미경에 의한 표면은 입자의 구멍이 작고 입자 크기는 상대적으로 자동 점화법도 약간 큰 $3.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 로 나타내었다. 자동 점화법에 의해서 제조된 물질의 소결온도에 의한 반응열을 분석하고 이를 이용하여 소결온도를 조사하기 위하여 DSC를 분석한 결과를 Figure 14에 나타내었다. Figure 14에 나타낸 결과로 약 100°C 부근에서 강한 흡열반응과 550°C 부근에서 강한 발열반응의 결과 소결온도를 600°C으로 하여 제조하였다. 그러나 고상법에 의해서 제조된 물질은 500°C ~600°C에서는 무정형의 분말형태를 나타내므로 소결 온도를 1100°C로 하였다.

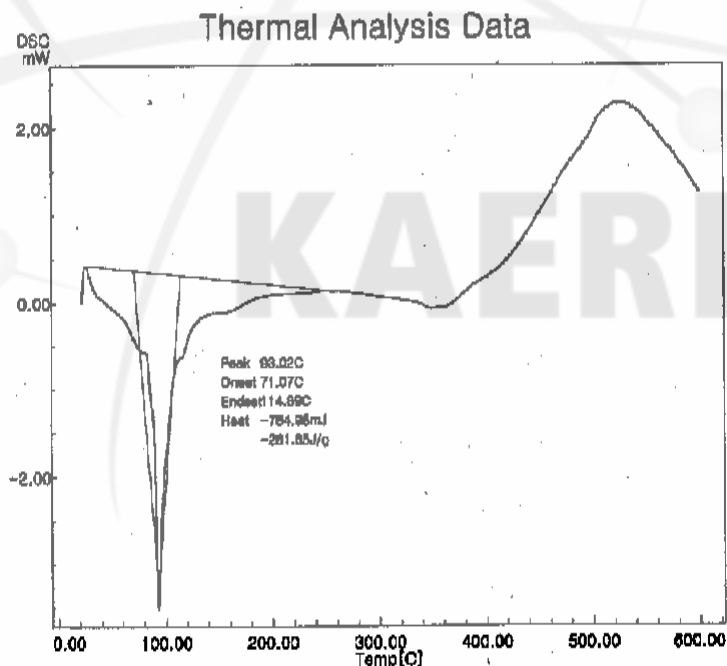


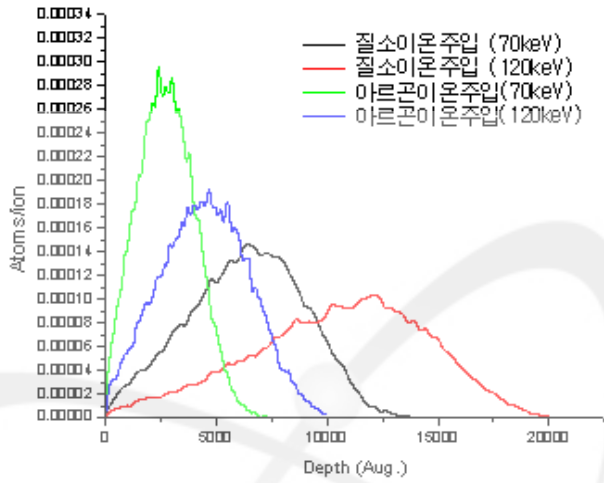
Figure 14. DSC spectrum of lanthanum copper oxide by auto ignition method

3. 이온주입 후 표면 특성 및 XRD 분석

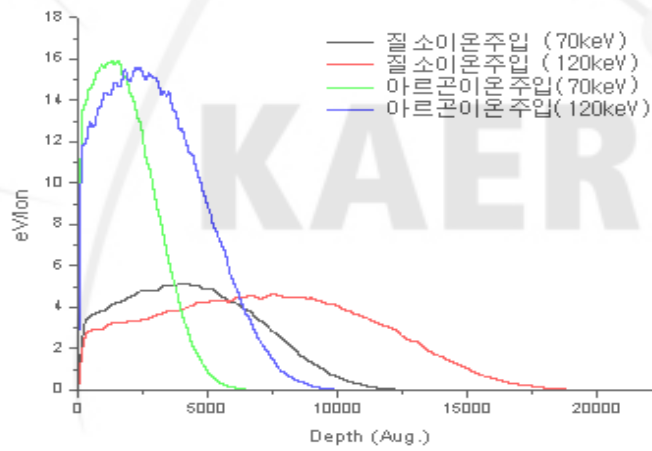
1차년도에서 자동 점화법에 의해서 제조된 기능성 세라믹스 La_2CuO_4 에 질소 및 아르곤으로 이온주입한 시물레이션 결과를 Figure 15에 나타내었다. Figure 15에 나타낸 것은 입자의 크기가 약 $1\mu\text{m}$ 인 세라믹스는 시편 장착이 용이한 수직이온빔에서 70keV로 질소이온주입을 이용하여 시료표면에 조사를 하였다. 이에 대한 ion beam implanter에 분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 2차년도에는 고상법의 제조공정을 이용하여 산소센서 감지 물질을 제조하였고, 이렇게 제조된 두 가지 형태, 즉 분말 형태 및 막(membrane) 형태를 각각 제조하여, 여기에 수소 및 질소이온주입을 조사하였고, 이것의 분석 조건은 Table 2에 나타내었고, 질소 및 수소 이온 조사량에 의한 시물레이션은 Figure 16에 나타내었다.

Table 2. Condition of hydrogen and nitrogen ion beam implanter

Items	Conditions
Implantation Energy	70 keV
Implantation Ion	H^+ , N^+ + N_2^+
Implantation Dose	$1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17}$ ions/cm ²
Irradiation Time	10 ~ 130 min.
Beam Current Density	2.55 ~ 3.18 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$
Ion Source Input Voltage	15 keV
High P/S	0.4 ~ 0.5 mA

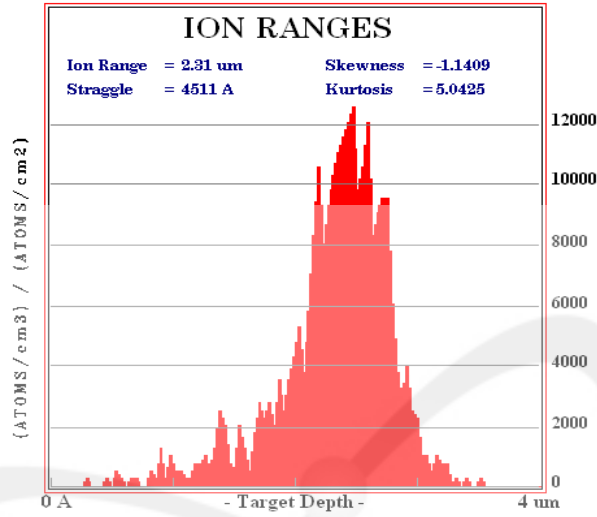


(a)

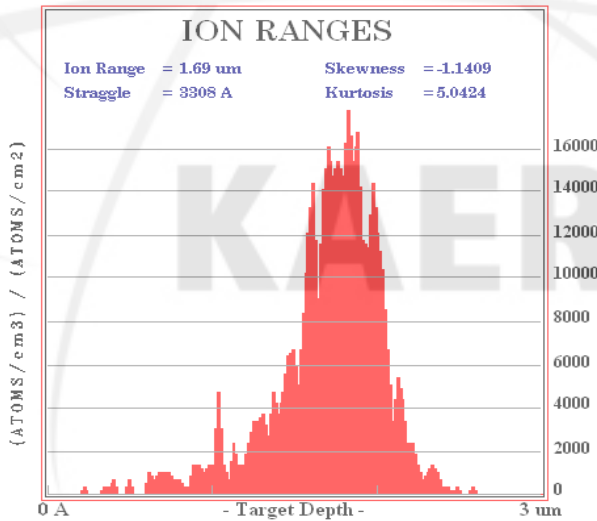


(b)

Figure 15. Simulation of high energy ion(N_2 , Ar) implantation with lanthanum copper oxide by auto ignition method (a) Ion distribution vs. Ion implantation depth, (b) Energy distribution vs. Ion implantation depth

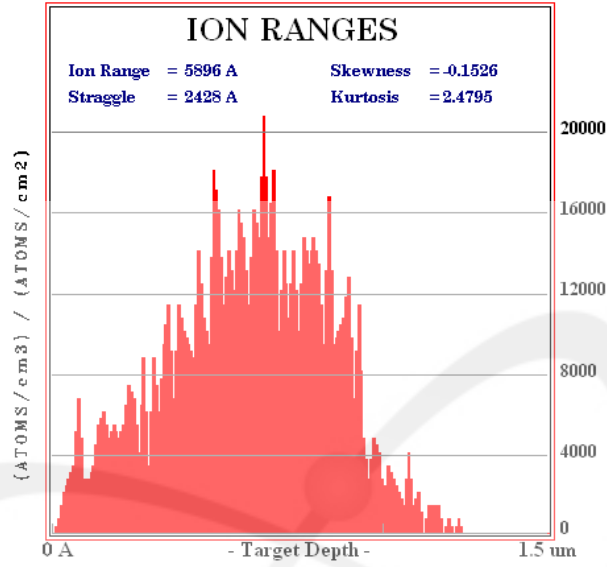


(a)

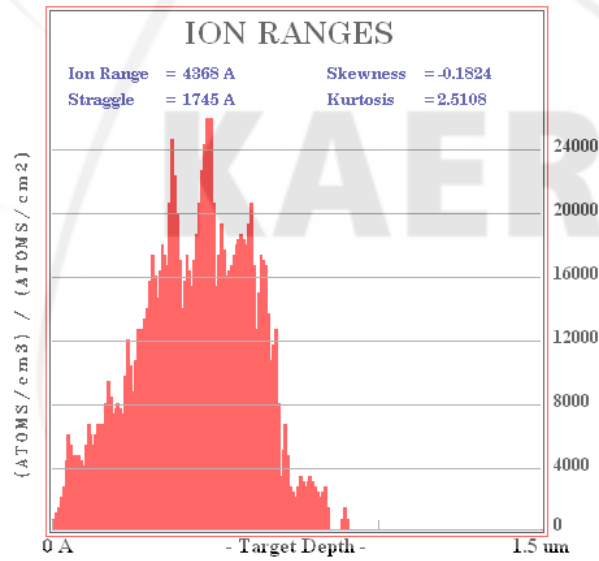


(b)

Figure 16. Simulation of ion distribution and ion implantation depth for hydrogen ion implantation with lanthanum copper oxide in powder(a) and membrane(b).



(a)



(b)

Figure 17. Simulation of ion distribution and ion implantation depth for nitrogen ion implantation with lanthanum copper oxide in powder(a) and membrane(b).

Figure 15에 나타난 결과를 이용하여 수직빔에서 $N^+ + N_2^+$ 을 이용하여 세라믹스에 조사 후에 표면특성 및 화학적 구조를 비교 분석 하였다. 이에 대한 결과를 Figure 15에 나타내었고, 또한 이온빔 조사 후에 대한 비표면적을 측정하였을 때 비표면적이 다소 증가 하였다. Figure 16, 17은 각각 수소이온 및 질소 이온빔을 이온성 세라믹스의 분말(powder) 및 막(membrane) 형태에 조사를 했을 때 시뮬레이션을 나타낸 결과이다. Figure 16에 나타난 것은 수소이온주입에 있어서 분말의 형태가 이온주입깊이가 약간 큰 것으로 나타났고, Figure 17에는 질소이온주입을 나타낸 것으로 분말(powder)이 막(membrane)형태의 수소이온주입과 비슷하게 넓은 영역에서 약간 깊게 나타내었다. 이온빔 조사전과 비교하였을 때, 이온빔 조사 후 다소 비표면적이 다소 증가하는 경향을 나타내어 표면 개질을 할 수 있었고, 이와 같은 결과는 전자현미경의 표면 분석한 결과를 Figure 18에 나타내었다. 또한 유도결합플라스마로 분석한 결과도 La : Cu 는 2 : 1임을 확인하였다. 이렇게 제조된 이온성 세라믹스를 이온빔 조사 후에 가지는 기능성 세라믹스를 이용하여 내환경성, 내구성을 가지는 산소센서로써의 전기화학적 특성을 연구하고자 한다.

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features the word "KAERI" in a bold, sans-serif font. Above the text is a stylized graphic consisting of several curved lines and dots, resembling an atomic structure or a network of connections.

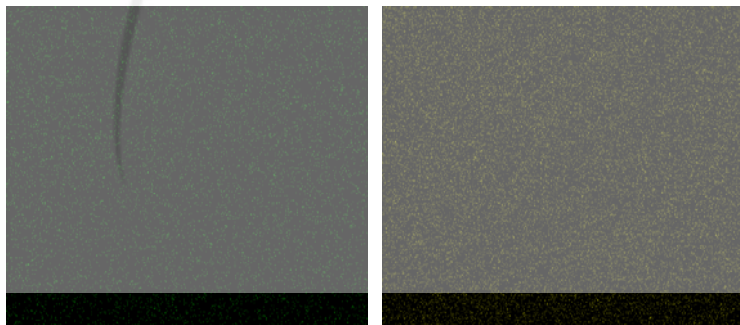
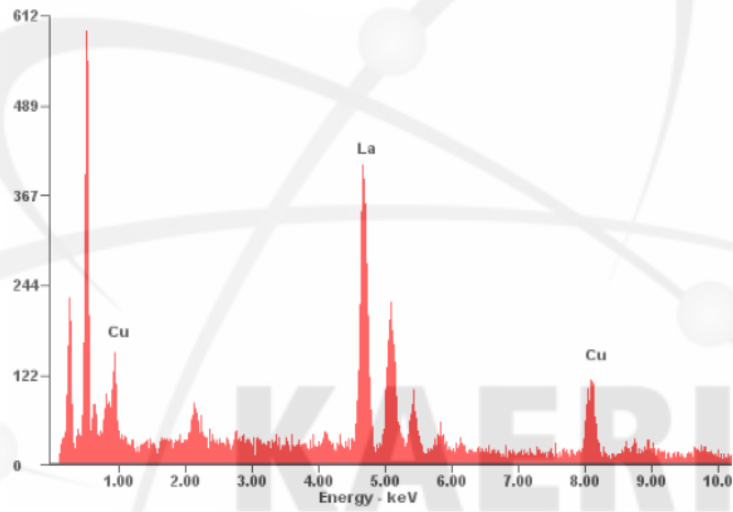
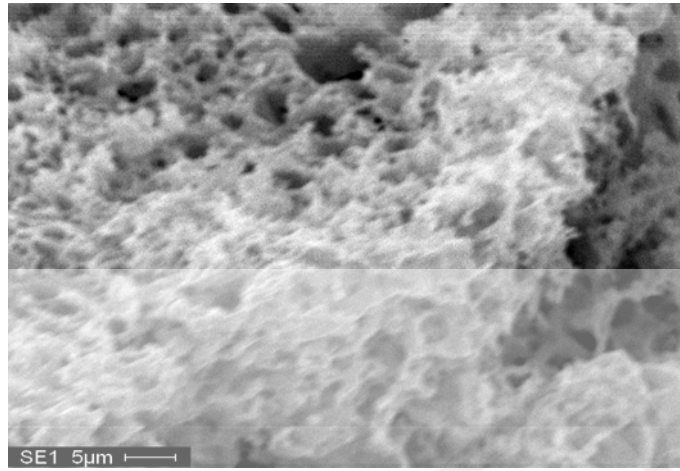


Figure 18. SEM-EDS image (x2,000) and mapping of lanthanum copper oxide by solid state method after hydrogen ion beam implantation.

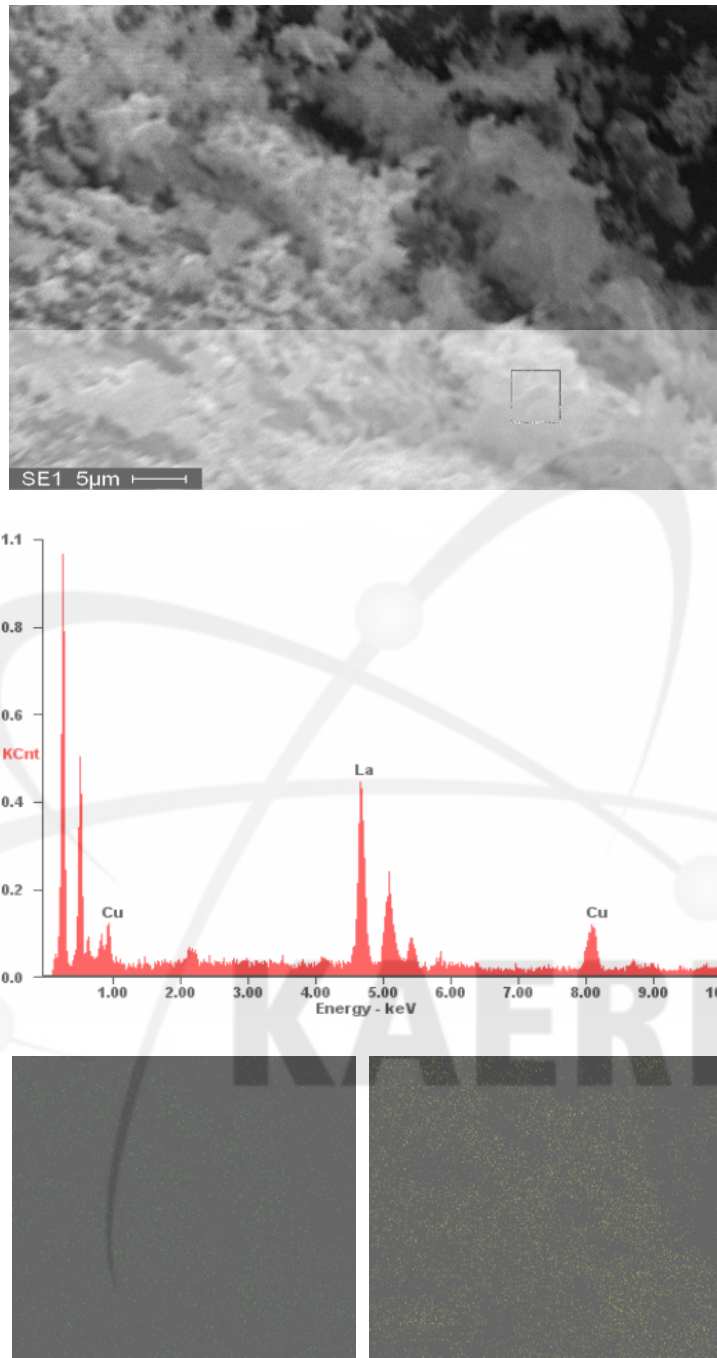
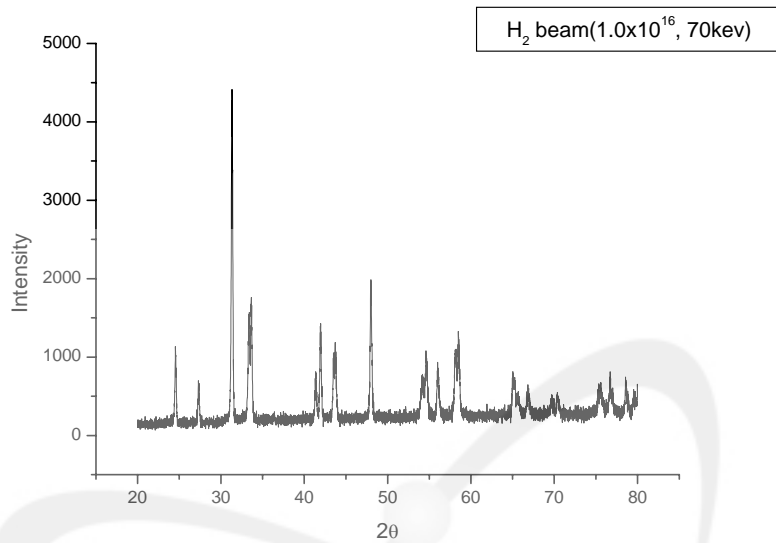


Figure 19. SEM-EDS image (x2,000) and mapping of lanthanum copper oxide by solid state method after nitrogen ion beam implantation.

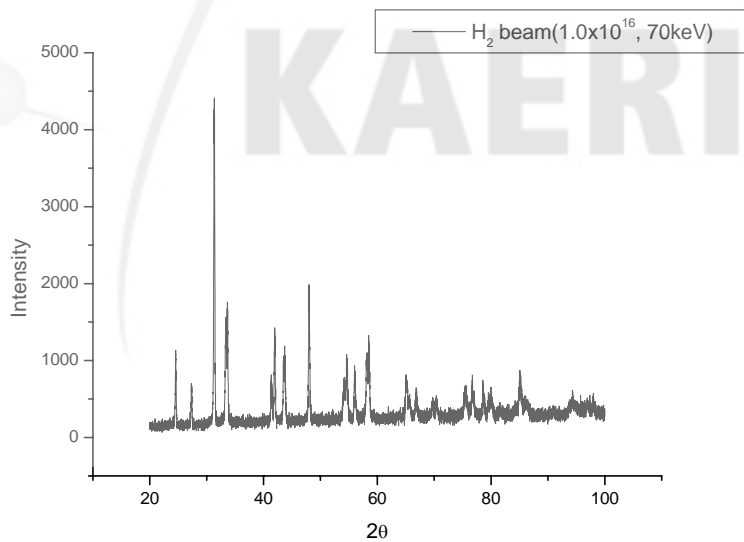
4. 이온주입 변화에 의한 XRD 패턴

이온성 세라믹스에 수소이온빔 조사량 변화 및 분말 혹은 막 형태에 의한 XRD 분석을 Figure 20 ~21에 각각 나타내었다. 이온성 세라믹스에 수소이온빔을 1.0×10^{16} keV 과 1.0×10^{17} keV을 각각 조사했을 때 XRD 패턴을 크게 차이점을 나타내지는 않았다. 또한 분 밀 밀 막 형태에서도 수소이온빔을 조사 전후에 따라서 비표면적 혹은 표면에는 변화를 나타내었으나, 화학구조 변화에는 큰 변화를 나타내지 않았다. 같은 방법으로 질소이온빔을 조사하였을 때도 분말 및 막 형태에 따라 큰 차이점은 나타내지 않았으며, 이 결과를 Figure 22에 나타내었다.



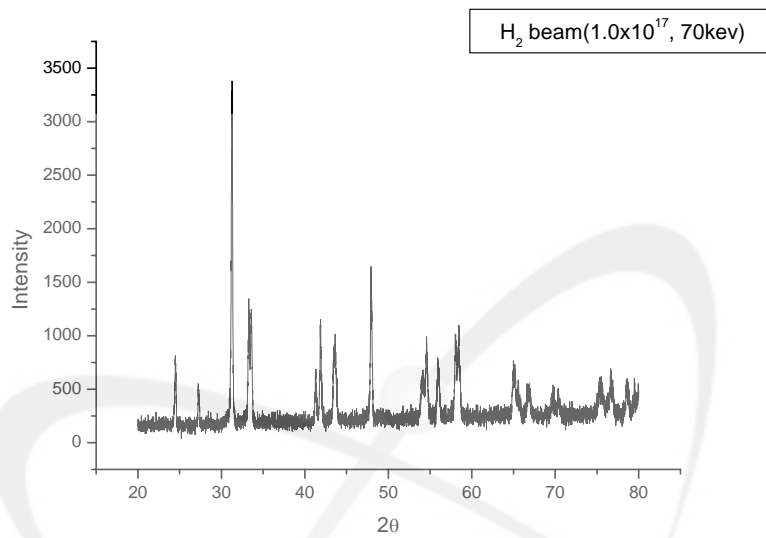


(a)

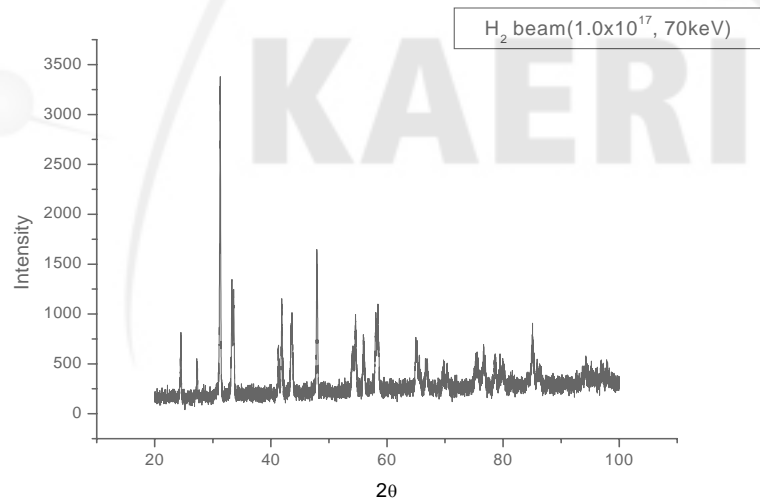


(b)

Figure 20. XRD pattern of powder(a) and membrane(b) of lanthanum copper oxide by solid state method after hydrogen ion beam implantation at 1.0×10^{16} keV.

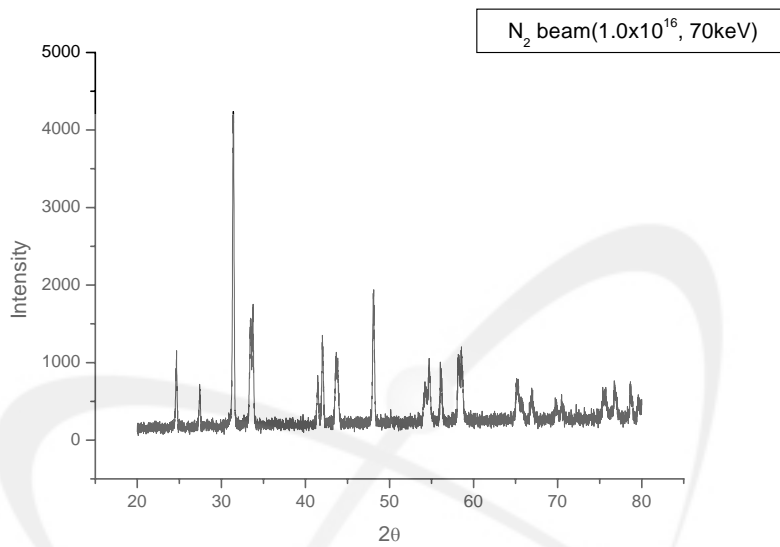


(a)

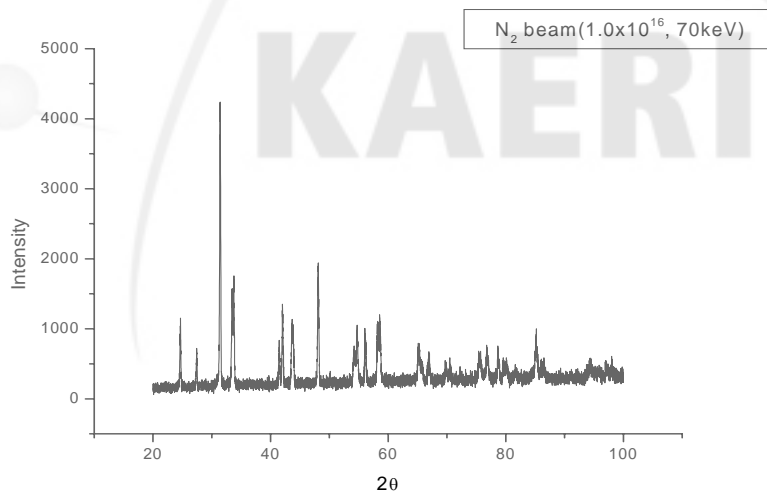


(b)

Figure 21. XRD pattern of powder(a) and membrane(b) of lanthanum copper oxide by solid state method after hydrogen ion beam implantation at 1.0×10^{17} keV.



(a)



(b)

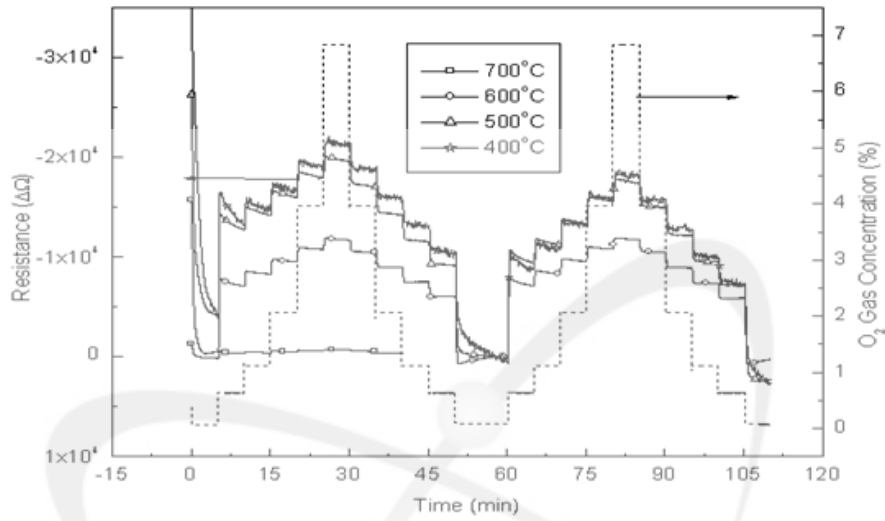
Figure 22. XRD pattern of powder(a) and membrane(b) of lanthanum copper oxide by solid state method after nitrogen ion beam implantation at 1.0×10^{16} keV.

5. 산소센서의 전기화학적 특성 및 성능

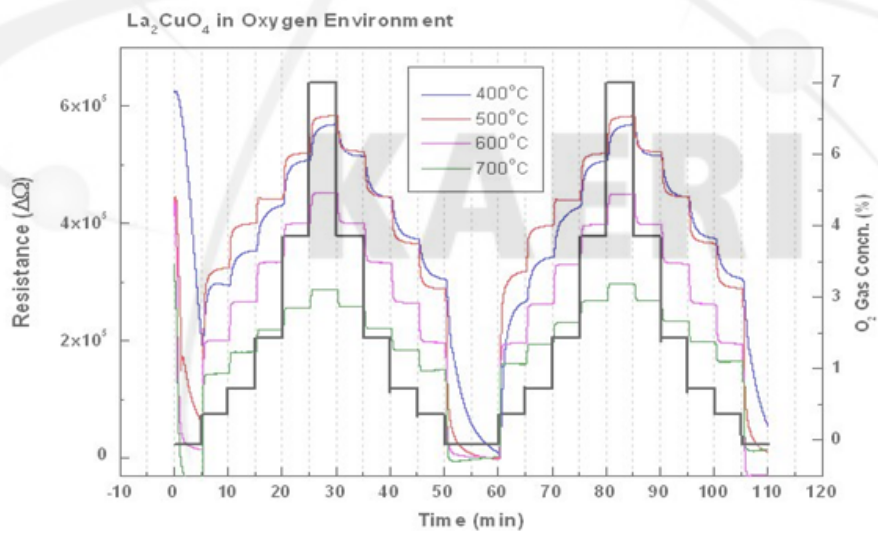
이온빔 조사후 이온성 세라믹스를 산소감지 물질로 하여 센서를 조립하였고, 이렇게 조립된 산소센서는 온도변화 및 산소농도 변화에 따라 감응 특성을 조사하였다. Figure 23은 이온빔 조사후와 조사전의 산소감응 특성을 Figure 7에 제시된 측정장치를 이용하여 비교한 결과이다. Figure 23(a)은 이온성 세라믹스의 이온빔을 조사 전에 센서를 조립하여 분석한 결과이고, Figure 23(b)는 각각 수소이온빔을 조사 후 산소감응물질을 이용하여 반도체식 resistive type의 산소센서를 조립하여 감응속도 및 감응범위를 분석한 결과이다. Figure 23(b)에서 나타난 것과 같이 이온빔을 조사전과 후의 감응범위는 비슷하나, 감응속도 및 감도가 이온빔을 조사 후 더 좋은 결과를 나타내었고, 질소이온빔의 경우도 수소이온빔과 비슷한 결과를 나타내었다. 본 연구에서는 이렇게 제조된 산소센서를 400℃에서 700℃까지 온도 변화에 대한 산소농도를 측정하였을 때 산소농도변화에 의한 저항값 및 감응시간을 Figure 23~ 25에 각각 나타내었다. 저항형태의 산소센서는 일정 온도에서 입자크기가 감소함에 따라 감응시간도 감소한다고 보고되어 있다. 그래서 본 실험에서는 동일한 입자 크기를 가지는 고체전해질 물질이 온도 변화에 따른 감응속도 및 산소농도에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 Figure 23, 24은 산소농도 및 온도변화에 따른 전형적인 산소감응을 나타낸 것으로 표류없이 안정적인 저항값을 보여주었다. Figure 23에 나타난 것과 같이 온도 증가함에 따라 저항값이 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 온도가 증가할수록 확산장벽을 통한 산소의 확산속도가 커져서 결과적으로 산소의 유입량이 많아졌기 때문이라 생각된다. 또한 여러 온도에서 산소농도 변화에 따라 감응성 기울기를 표시하였듯이 500℃, 600℃, 700℃에서는 산소온도 증가함에 따라 선형적인 결과를 나타내었으나, 400℃에서는 산소농도의 변화에 따라 선형적인 결과를 나타내지 못했다. 이것은 낮은 온도에서 YSZ기판의 자체 저항이 커서 확산장벽을 확산에 들어오는 산소를 제대로 펌핑하지 못하기 때문이다. 산소센서의 저항값은 온도 증가함에 따라 낮게 나타내는 것은 온도 상승에 따른 YSZ기판의 저항값이 상대적으로 낮아져 낮은 저항값에서 많은 양의 산소를 펌핑할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. Figure 25는 산소센서의 온도 변화에 의한 감응시간을 나타낸 것으로 각 전극에서의 전기화학적 반응은^{19),20)} 기준전극 표면에서 $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$, 지시전극 표면에서 $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ 의 반응이 각각 일어난다. 이 반응은 전극표면에서의 확산속도에 의하여 지배를 받는데 400℃온도 부분에서는 전극표면에서 산소의 확산속도가 느려서 감응시간이 약 140초로 매우 느리게 나타나고, 500℃이상에서는 전극표면에서 화학평형속도가 매우 빠르게 일어나 감응시간도 약 25초로 매우 빠르게 나타내어 고온에서 매우 우수한 산소센서 성능을 가진다.

Figure 24는 과잉연소 조건 0.5 ~ 7.0% O₂ 및 희박연소 조건 12.0 ~ 17.0% O₂ 범위에서 각각을 실험을 하였다. 이때 혼합가스의 13% CO₂, 100 ppm CO, 100 ppm NO의 환경에서 각각의 산소센서의 감응을 나타낸 결과이다. Figure 24는 과잉연소 환경에서 2회를 실험한 결과 산소센서의 전형적인 감응도 및 빠른 감응시간을 나타내었고, 산소농도 3% 미만에서는 선형적인 결과를 보여 줌으로써 과잉연소 분위기에 적합하다고 생각된다. Figure 24는 희박연소 분위기에서도 1회, 2회를 연소 측정된 결과 재현성있는 결과를 얻었고, 산소농도 11%에서 17%에서 빠른 감응시간과 산소농도에 비례하는 선형적인 결과를 보였다. 그러므로 La₂CuO₄ 단일물질을 합성하여 반도체식 산소센서물질로 적용한 결과 여러 연소 환경 조건에서 매우 우수한 산소센서로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.





(a)



(b)

Figure 23. Dynamic response range of oxygen sensor as before(a) and after(b) ion beam implantation of oxygen sensing materials

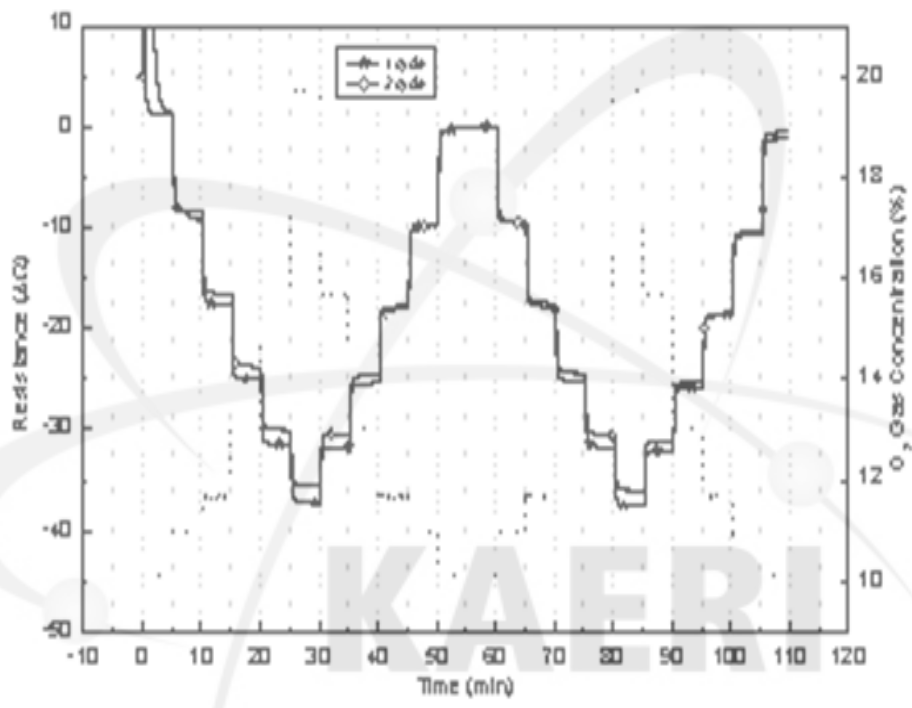


Figure 24. Repeatability of oxygen sensor

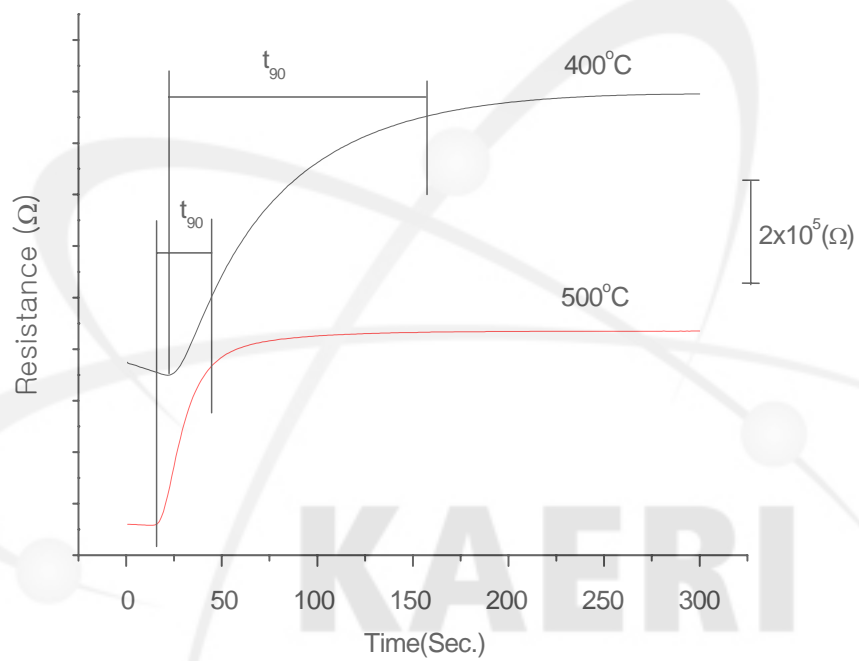


Figure 25. Response time of oxygen sensor

제 3 절 결 론

본 연구는 1차 연구 결과로 얻은 이온성 세라믹스와 2차 년도에 공정의 단순화를 통하여 경제적으로 대량 생산을 할 수 있는 방법을 이용하여 이온성 세라믹스를 제조하여 1차 년도에 서 얻은 자료와 비교분석을 하였다. 이렇게 얻은 이온성 세라믹스의 산소 감지 물질에 수소 및 질소이온 빔에 대한 simulation을 이용하여 최적의 이온 빔 선정을 하였다. 이것을 이온성 세라믹스에 조사한 후 표면 개질 변화 및 화학적·물리적 변화에 대한 연구를 하였고, 내환경성 산소센서의 device, 시작품 제작 및 전기화학적 특성을 연구하였다. 1차 년도에는 이온성 세라믹스의 제조에 사용된 물질은 환원제로서 적용하는 구연산과 산화제로 사용되는 질산염 $[La(NO_3)_3, Cu(NO_3)_2]$ 의 몰비(mole ratio)는 구연산/질산염 = 0.90으로 최적 조건을 선정하여 새로운 방법인 자동-점화법(auto-ignition)을 이용하여 La_2CuO_4 를 제조하여 x-선 회절기와 전자현미경을 사용하여 분석하였고, 비표면적 측정기, 시차 열 분석기 및 유도결합플라스마 등을 이용하여 합성물질의 특성을 연구하였다. 2차 년도에는 자동-점화법 및 고상법에 의해서 얻은 산소감지물질의 이온빔을 조사한 후 산소센서를 제작하여 산소감응범위, 감응속도, 재현성등을 조사하였다. 본 연구 결과로 이온성 세라믹스에 이온빔을 조사전과 후에 대한 x-선 회절기로 는 화학구조에 대한 변화는 크게 나타나지 않았지만, 비표면적은 증가하여 표면 개질을 확인 할 수 있었다. 이것을 이용하여 산소센서를 device하고 resistive type의 산소센서를 제작했을 때 이온빔을 조사전과 비교 했을 때 감응범위는 크게 차이는 발생하지 않았지만, 이온 조사 후 에는 감응속도 및 산소농도 변화에 의한 직선성, 재현성면에서 우수하게 나타내었다. 본 연구 에서 제조된 이온빔 조사 후 이온성 세라믹스는 고체전해질로써 각종 전자부품 재료 및 센서 의 특성을 가지는 내환경성 신소재로 여러 응용 분야에 활용 될 것으로 사료된다.

제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

이온빔 가속기는 대상 물질, 이온성 세라믹스 등 각종 전자부품 소재에 수십~수백만 전자볼트의 에너지를 가진 이온을 충돌시켜 특정 물질의 1nm 수준까지 가공할 수 있어 그 기여도 및 활용성이 매우 크다. 또한 이온의 종류나 이온의 에너지량을 조절하여 표적 물질 내에 원하는 미세부분만 결함을 발생시키고 화학적 식각 공정을 함으로써 초미세 구조 가공도 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 한 예로 싱가포르 국립대학의 이온빔 응용센터 연구팀은 실리콘 물질에 수소이온빔을 조사하여 영국의 스톤헨지를 1 μ m 수준까지 축소한 모형을 만들기도 했다. 21세기 과학과 기술 분야의 측정단위는 나노 수준까지 내려갔다. 때문에 이온빔에 대한 인식은 기초과학뿐만 아니라 기술 분야에서도 필수적 사항이다. 중소기업에서도 이온빔을 이용한 소재의 신기술개발은 생산성 향상 및 원자절감과 공정 단계 감소 등 경제적면에서 그 기대효과는 매우 크다. 본 연구를 통해서 반도체 소재를 이용한 마이크로 센서의 수요 확대에 힘입어 실리콘 기판 위에 압력센서, 가속도센서 등과 신호처리용 집적회로, 그리고 센서에 의해서 제어가능한 마이크로 액추에이터를 집적화하여 인텔리전트 시스템을 구현하려는 시도가 행해지고 있다. 이와 같이 이온성 세라믹스를 이용한 반도체 소재는 가전제품, 정보통신산업을 비롯한 환경제어, 자동차, 항공우주 산업 등에 이르기까지 그 활용성은 가속화되고 있으며, 미국, 일본 등 중심으로 고도기술 도입에 의하여 양적 팽창을 하였고, 세계 전자공업 국가로써 매우 성장하였다. 이러한 고·저에너지와 이온종류에 대한 다양성을 토대로 이온성 빔을 이용한 과학기초 및 신소재 기술 분야에 대한 산·학·연 프로그램에 의한 지속적인 연구개발이 시급하다. 2차 년도에 대한 연구목표 및 달성내용을 아래 표에 나타내었다.

< 연구개발 목표 및 달성도 >

연구개발 목표		달성내용	달성도 (%)
이온빔을 이용하여 기능성 이온성 세라믹스의 신소재 물질 개발 및 내환경성을 가지는 산소센서 개발 및 특성 연구	-공정의 단순화 -산소센서의 device -시작품 제조	가) 문헌조사 - 산소센서의 종류 및 활용성 나) 기능성 세라믹스 제조공정의 단순화 및 경제성 검토 - 대량생산을 위한 공정 개선 - 이온주입 simulation - 이온주입깊이별, 및 이온주입깊이별 에너지전이분포 - 조사에너지 및 조사이온 - 이온조사량 및 전류밀도 다) 산소센서의 device - resistive type oxygen sensor 라) 산소센서의 시작품 제조 - size(10mm x 20mm, t = 1.0mm)	100
	-센서 측정 시스템구축 -산소센서의 제조 -전기화학적 특성 연구	가) 산소센서 측정 시스템 구축 - 측정 system 구축 설계 - 측정 장치에 필요한 물품 조사 - 측정 장치 setting 나) 산소센서 제조 - 산소센서의 최적 조건 선정 다) 전기화학적 특성 연구 - 산소센서의 감응성 - 감응속도, 감응범위, 재현성 등 - 환경적응 시험 라) 활용 및 응용성 연구 마) 보고서 작성	100

이온빔을 이용하여 기능성 이온성 세라믹스의 신소재 물질 개발 및 이를 이용한 내환경성을 가지는 산소센서 개발 및 특성 연구에 관한 연구를 2차년도 목표로 하였다. 본 2차 년도에 연구에 의한 목표 달성도에 대한 자체 평가 결과는 다음과 같다.

1. 기능성 세라믹스 제조공정의 단순화 및 경제성 검토
 - 문헌조사에 의한 기능성 세라믹스의 대량생산을 위한 제조공정 단순화
 - 기능성 이온성 세라믹스 제조 및 경제성 검토 : La_2CuO_4
 - Lanthanum nitrate와 Cupric nitrate의 물비 변화에 의한 자동 점화법 제조
 - 고상법에 의한 공정 개선
 - 기능성 세라믹스의 화학적 특성 연구 : SEM,EDS, TG, ICP, XRD, FT-IR
2. 이온빔을 이용한 기능성 신소재의 특성 연구
 - 기능성 세라믹스의 이온주입 Simulation : 시험조건 선정
(조사에너지 및 이온, 이온조사량 및 전류밀도 등)
 - La_2CuO_4 에 질소 및 수소이온빔에 조사
 - 이온주입깊이별 이온분포 및 이온주입깊이별 에너지전이분포
 - 이온조사 후 화학적 구조 및 표면 연구(SEM-EDS, BET 등)
3. 산소센서의 device 및 시작품 제조
 - 산소센서의 device
 - resistive type oxygen sensor
 - 산소센서의 시작품 제조 : 10mm x 20mm, t = 1.0mm
4. 산소센서 측정 시스템 구축
 - 측정 system 구축 설계
 - 측정 장치 setting
5. 산소센서 제조
 - 산소센서의 최적 조건 선정
6. 전기화학적 특성 연구
 - 산소센서의 감응성
 - 감응속도, 감응범위, 재현성 등
 - 환경적응 시험
7. 학회 및 논문 발표

상기 1~7에 대한 연구 결과에 대하여 2차년도 목표 계획대비 100% 달성을 했으며, 이온빔을 이용한 기능성 세라믹스 신소재 개발 및 핵심원료 개발을 기초로 하여 내환경 산소센서로써의 과학 기술분야에 초석을 이룰 것으로 기대된다.



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

이온빔 가속기의 역할은 물리학이나 핵과학 분야의 범주를 넘어 매우 넓은 연구 분야에 그 응용의 폭을 넓혀가고 있다. 국내에서는 1980년대부터 이미 RBS, ERD, PIXE 등의 정밀 분석에 가속된 양성자 비임이 사용되어 왔다. 1998년 3MV tandetron이 설치되면서 가능해진 가속기질량분석 (accelerator mass spectroscopy)은 사학, 고고학, 생태학, 환경과학, 분광학, 생의학 등 매우 광범위한 학문 분야에 최근 성공한 외부인출비임 PIXE(external beam PIXE)와 더불어 이온빔의 연구 활용 가능성을 제시해 주었다. 본 연구에서 개발되는 이온빔을 이용한 신소재 소재는 고체상태 이온성 전자 세라믹스로서, 내환경성을 가지는 sensing 물질로서 활용방안이 매우 크다. 주로 활용분야는 반도체식 산소센서로써의 적용성이 매우 높다. 특히 21세기에 들어서 환경에 대한 관심이 높아지고, 이에 대한 친환경소재 및 환경오염을 줄이기 위한 노력도 하고 있다. 이에 하나로 에너지 절약 및 신재생에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데 본 연구에 개발되는 물질이 산소를 감지하는 능력을 가지며, 이를 이용하는 활용방안에 대한 기대효과는 매우 크다. 국내 독자적으로는 이러한 응용분야에 대한 가능성을 추구함과 동시에 선진제국과의 직접적인 경쟁을 피할 수 있는 새로운 시장 분야도 창출하고자 노력이 요구된다. 또한 본 연구를 통하여 확보된 이온성 세라믹스의 이온주입 조건, 최적 공정 및 처리 조건 등의 연구개발 결과를 센서감지 물질소재의 가능성 및 반도체 소자 개발, 이온빔에 의한 집적된 소자 기술 개발 등의 응용성이²¹⁾ 가능하다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학 기술정보

1. <http://www.ionbeams.com>
2. <http://www.casetechnology.com>
3. <http://www.delphion.com>
4. <http://www.iucf.indiana.edu/>
5. <http://www.ionbeamcentre.co.uk>
6. <http://www.ciba.nus.edu.sg>
7. <http://www.almaden.ibm.com>



제 7 장 참고문헌

1. A. Wagner, Proceeding of 11th conference on electron and ion beam science and technology, **167** (1983) 9.
2. Levi Setti, Research Report, Scanning Ion Microprobe & FIB Applications (1984).
3. Taegon Kim and Jonghan Song, *Polymer Science and Technology*, **14(1)** (2003) 88.
4. Yongfa Zhu et al, *J. Alloy and Comps.*, **311** (2006) 16.
5. M. H. Yu et al, *Mat. Sci Eng.*, **B103** (2003) 262.
6. A. Chakraborty et al, *J. Mat. Res.*, **9** (1994) 986.
7. S. Roy, W. Sigmund, F. Aliduger, *J. Mat. Res.*, **14** (1999) 1524.
8. L. H. Liu, G. C. Che, *Physica C*, **443** (2006) 85
9. C. Dong, et al., *Physica C* **341-348** (2000) 667.
10. P. S. Luo, X. L. Dong et al., *Physica C* **330** (2001) 127.
11. M. Matsuda, M. Fujita, K. Yamada, *Physica C* **480-410** (2004) 810.
12. S. C. R. Michel, Casan-Pastor, *Physica C* **341** (2000) 1977.
13. S. O. Kang, *J. Kor Vac. Soc.*, **2(3)** (1993) 304.
14. G. S. Viridi, *Vacuum*, **64** (2002) 37.
15. A. Fohl and H. D. Carstanjen, *Surface and Coatings Tech.*, **158-159** (2002) 69.
16. S. J. Zinkle, V.A. Skuratov and D. T. Hoelzer, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **191** (2002) 758.
17. C. J. McHargue, *Mater. Sci. Eng.* **A253** (1998) 94.
18. D. R. Lee, D. W. Park and D. R. Kim, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.* **35(3)** (1997) 334.
19. Nicolas Docquier and Sebastien Candel, *Progress in Energy and Combustion Science* **28** (2002) 107.
20. Miura N, Lu G, Yamazoe N, Kurosawa H, Hasei M, *J. Electrochem. Soc.* **143(2)** (1996) 33.
21. S. Charbonneau, E. S. Koteles, P. J. Poole, J. J. He, G. C. Aers, J. Haysom, M. Buchanan, Y. Feng, A. Delage, F. Yang, M. Davies, R. D. Goldberg, P. G. Piva, and I. V. Mitchell, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron.*, **4**, 772 (1998)

내환경성 신소재 이온성 세라믹스의 개발 및 특성

이경호 · 조동희*

경주대학교 환경공학과, 서울산업대학교 화학공학과*

leekh@gyeongju.ac.kr

Characteristics and Development of Advanced Material Ionic Ceramics with Sustainable Environment

Kyung-Ho Lee, Dong-Hoe Cho*

Dept. of Environmental Engineering, Gyeongju University, Gyeongbuk, 780-712, Korea

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul, Korea*

요 약 문

이온성 반도체 소재는 가전제품, 정보통신산업을 비롯한 환경제어, 자동차, 항공우주 산업 등에 이르기까지 그 활용성은 점점 가속화되고 있다. 더욱이 선진국은 자국의 기술과 산업의 보호를 목적으로 핵심부품 및 소재에 관련된 것은 기술이전 제외 품목으로 규정하여 점차적으로 고부가가치의 핵심소재는 기술격차가 심화되고 있다. 이러한 신소재중 내환경성을 가지는 새로운 제조방법의 이온성 세라믹스(ionic ceramics)에 대한 제조 및 이에 대한 특성을 연구하였다.

본 연구에서 사용된 물질은 환원제로서 적용하는 구연산과 산화제로 사용되는 질산염[La(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂]의 몰비(mole ratio)는 구연산/질산염 = 0.90으로 하여 새로운 방법인 자동-점화법(auto-ignition)을 이용하여 La₂CuO₄를 제조하였다. 이렇게 제조된 고체 전해질인 이온성 세라믹스 lanthanum copper oxide의 구조는 소결온도의 변화에 따라 x-선 회절기와 전자현미경을 사용하여 분석하였고, 비표면적 측정기, 시차 열 분석기 및 유도결합플라스마 등을 이용하여 합성물질의 특성을 연구하였다. 이렇게 제조된 La₂CuO₄ 분말의 BET 비표면적을 측정한 결과는 평균입자 크기는 0.2 μ m~1.3 μ m, 비표면적 16.7 m²/g을 각각 나타내었으며, 유도결합플라스마로 분석한 결과는 약 La : Cu는 2 : 1로 확인되었다. 따라서 본 연구에서 제조된 이온성 세라믹스는 고체전해질로서 각종 전자부품 재료 및 설비의 특성을 가지는 내환경성 신소재로 여러 응용 분야에 활용 될 것으로 사료된다.

Key words: ionic ceramics, lanthanum copper oxide, auto-ignition

이온성 세라믹스의 이온주입에 대한 효과 및 특성

이정호 · 조동희*

경주대학교 환경공학과, 서울산업대학교 화학공학과*

leekh@gyeongju.ac.kr

The Effect and Characteristics of Ion Implantation in Ionic Ceramics

Kyung-Ho Lee, Dong-Hoe Cho*

Dept. of Environmental Engineering, Gyeongju University, Gyeongbuk, 780-712, Korea

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul, Korea*

요 약 문

재료과학 및 소재산업의 급속한 발전에 따라 이온빔 연구에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 박막 소재 및 기판 금속의 표면 등에 이온빔을 주입한 후에 물리·화학적 특성 및 표면개질에 대한 연구가 활성화 되고 있다. 본 연구에서는 구연산과 질산염[La(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂]의 몰비(mole ratio)를 0.90로 하여 새로운 방법의 자동-점화법(auto-ignition)을 이용하여 La₂CuO₄를 제조하였다. 이렇게 제조된 고체 전해질인 이온성 세라믹스 lanthanum copper oxide의 구조는 소결온도의 변화에 따라 x-선 회절기와 SEM/EDS를 사용하여 분석하였고, 비표면적 측정기, 시차 열 분석기 및 유도결합플라스마 등을 이용하여 합성물질의 특성을 연구하였다. 제조된 이온성 세라믹스에 질소 및 아르곤으로 이온주입한 시뮬레이션틀 이용하여 ion beam implanter에 분석 조건을 선정하였다. 시편은 장막이 용이한 수직이온빔에서 70keV로 질소이온주입을 이용하여 시료표면에 조사를 하였다. 수직빔에서 N⁺ + N₂⁺을 이용하여 이온성 세라믹스에 조사 후 에 표면특성 및 화학적 구조를 비교 분석 하였다. 이에 대한 표면특성을 조사한 결과 이온빔 조사 후에 대한 비표면적을 측정하였을때 비표면적이 다소 증가 하였고, 전자현미경의 표면 분석으로 확인 할 수 있었으며, 또한 유도결합플라스마로 분석한 결과도 La : Cu는 2 : 1임을 확인하였다. 이와 같은 결과를 이용하여 향후 이온빔 조사 후에 기능성 이온성 세라믹스를 이용하여 내환경성, 내구성을 가지는 우수한 산소센서를 연구하고 저 한다.

Key words: ionic ceramics, auto-ignition, ion beam implantation, N⁺ + N₂⁺ beam

이온성 세라믹스의 제조 및 이온빔을 이용한 산소센서 개발

이경호 · 조동희*

경주대학교 환경공학과, 서울산업대학교 화학공학과*
leekh@gyeongju.ac.kr

Preparation of Ionic State Ceramics and Development of Oxygen Sensor by Ion Beams

Kyung-Ho Lee, Dong-Hoe Cho*

Dept. of Environmental Engineering, Gyeongju University, Gyeongbuk, 780-712, Korea
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul, Korea*

요 약 문

건강과 환경에 대한 관심이 점점 높아져 가는 사회적 분위기 속에서 인간에게 직접적으로 영향을 미치는 환경오염, 특히 공기에 대한 문제는 사회적으로 증대된 이유가 되고 있고, 산업이 발전함에 따라 사람들의 활동공간이 증대함에 따라 환경에 대한 관심이 점차 늘어남으로써 이를 감지할 수 있는 산소센서에 대한 연구가 활발히 진행 되어 왔다. 본 연구에서는 이온성 세라믹스의 소재로 La_2CuO_4 를 합성하였고, 이것을 이용하여 산소센서를 제조하여 특성을 연구하였다. 이온성 세라믹스는 제조방법이 용이한 고상법(solid state method)에 의하여 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 의 몰비 1 : 1을 ball mill에서 12시간 섞은 후 900°C, 6시간 동안 소결하여 lanthanum cuprate(La_2CuO_4)를 제조하였다. 이렇게 제조된 고체 전해질인 이온성 세라믹스의 lanthanum cuprate의 구조는 x-선 회절기와 SEM/EDS를 사용하여 분석하였고, 유도 결합플라스마 등을 이용하여 합성물질의 성분을 분석하였다. 이온성 세라믹스의 분말은 장막이 용이한 수직이온빔에서 70keV로 질소이온주입을 이용하여 시료표면에 조사를 하였다. 수직빔에서 $\text{N}^+ + \text{N}_2^+$ 을 이용하여 이온성 세라믹스에 조사 후에 표면특성 및 화학적 구조를 비교 분석 하였다. 이와 같은 전해질 이온성 세라믹스를 이용하여 산소센서에 적용하기 위한 디자인을 하고, 이를 이용하여 산소센서의 제작 및 이에 대한 특성을 연구하였다.

Key words: ionic ceramics, ion beam implantation, oxygen sensor