

스퍼터 증착된 LaF_3 박막의 구조 및 산소검지 특성

조원일 · 조병원 · 주재백 · 이성래* · 윤경석

한국과학기술연구원 전기화학연구실

*고려대학교 금속공학과

(1991년 4월 16일 접수, 1991년 7월 11일 채택)

Structure and Oxygen Sensing Properties of LaF_3 Thin Films Deposited by rf-magnetron Sputtering

Won-Il Cho, Byung-Won Cho, Jeh-Beck Ju, Seong-Rae Lee* and Kyung-Suk Yun

Electrochemistry Lab., KIST

**Dept. of Metallurgical Eng., Korea University*

(Received 16 April 1991; accepted 11 July 1991)

요 약

고체전해질의 일종인 LaF_3 의 박막을 아르곤 기체를 이용한 rf-magnetron 스퍼터링 방법으로 증착·제조하고 그 결정구조와 산소검지 특성에 관하여 고찰하였다. LaF_3 박막은 F^- 이온 전도성 고체 전해질이며 검지전극으로는 백금흑을 사용하였다. 기준전극으로는 역시 아르곤 기체를 이용하여 동시 스퍼터링에 의하여 증착된 Sn-SnF_2 박막을 사용하였다. Electron diffraction분석에 의한 LaF_3 박막의 구조는 미세결정 구조임을 알 수 있었다. 기준전극에 대한 상대적인 검지전극의 전위는 종류수중에 존재하는 용존산소의 농도에 따라서 지수함수적으로 변하였으며 용존산소에 대한 검지기구는 한개의 전하이동이 일어나는 전극반응에 기초하는 것으로 나타났다.

Abstract—Lanthanum fluoride thin films were prepared by rf-magnetron sputtering method in argon gas and their crystal structures and oxygen sensing properties were investigated. The thin film of LaF_3 was used as a F^- ion conducting solid electrolyte and the sensing electrode was made of platinum black. The Sn-SnF_2 film co-sputtered by rf-magnetron sputtering in argon was used as a reference electrode. The structure of LaF_3 was found to be a microcrystalline according to the electron diffraction analysis. The potential of sensing electrode relative to that of reference electrode was changed logarithmically by dissolved oxygen concentration in distilled water and its sensing mechanism was based on the electrode reaction of one electron transfer.

1. 서 론

환경오염을 측정하는 기구, 반응공정의 제어, 생물공학과 관련되는 생산시설 및 의학적 진단 등과 같은 많은 분야에서 산소센서는 매우 중요한 응용성을 가지고 있으며, 만약 상온에서 동작할 수 있다면 바이오센서의

변환기와 전형적인 Clark-type 혹은 controlled-potential electrolysis type 산소센서로서 이용할 수 있다. 그러나 이러한 전형적인 액체전해질 개체에서의 산소센서들은 전해질의 유출과 전극의 부식과 같은 문제가 있으므로 상온에서 충분히 높은 이온전도도를 갖는 고체전해질을 사용한다면 전체가 고체상체인 산소센서를 제조할 수

있으며 소자의 미세화도 가능할 것으로 기대되고 있다.

낮은 온도에서 산소를 검지하기 위하여 SrCl_2 [1], $\beta\text{-PbF}_2$ [2, 3] 및 PbSnF_4 [4-7]와 같은 불화물 이온전도체를 사용한 많은 연구가 진행되었으나 이러한 종류의 것들은 모두 상온보다 높은 온도에서 동작하는 것으로 밝혀졌다. 최근에 LaF_3 단결정을 사용하거나[8, 9] 스퍼터링된 LaF_3 박막을 이용하여[10, 11] 또는 Nafion 막과 같은 proton 전도체를 써서[12] 상온에서 산소를 검지하는 연구가 보고된 바 있다.

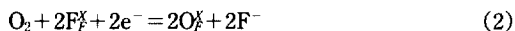
본 연구에서는 고체전해질의 종류에 따라서 다소의 차이는 있으나 일반적으로 고체전해질의 이온전도도가 온도상승에 따라 증가하며 특히 용융상태에서 가장 크게 된다는 사실에 주목하여[13], 이러한 이온전도도의 변화는 고체전해질의 결정구조변화가 온도의 상승에 따라서 규칙성이 높은 고유의 결정구조에서 용융상태인 비정질상태로 변화하는 것과 밀접한 관계를 가지므로 증착기술을 통하여 고체전해질의 결정구조를 비정질에 가까운 상태로 얻어냄으로써 박막형 고체전해질의 구조와 상온에서의 산소검지 특성에 관하여 조사하였다.

2. 이론적 배경

LaF_3 는 F^- 이온이 움직일 수 있는 고체전해질이므로 LaF_3 로 구성된 일정한 형태를 갖는 소자가 서로가 차단되어 있는 두면을 가지면 이 양면에서 나타나는 기전력은 F^- 이온의 화학전위차에 의하여 결정된다. LaF_3 표면에서 F^- 이온의 화학전위 변화의 발생은 다음과 같이 LaF_3 결정구조에서 F^- 이온이 위치한 자리에 O^- 이온이 위치함으로써 이루어진다.



여기에서 F_x^{L} 와 O_x^{L} 는 LaF_3 결정구조에서 F자리에 위치한 F^- 이온과 O^- 이온을 나타낸다. 그러므로 LaF_3 표면에서의 전체적인 반응은 다음과 같다.



한편 LaF_3 의 한쪽면에 맞닿아 있는 SnF_2 에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.



결과적으로 LaF_3 산소검지 소자에서 관찰되는 기전력은 반응식 (2)와 (3)에 의하여 주어지는 전위와 일치하는 것으로 생각할 수 있다. 여기에서 기체산소의 경우를 살펴보면 식 (1)에서의 산소이온의 발생은 $\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{O}^-$ 을 통하여 이루어지며 수증기에 의하여 처리된 La -

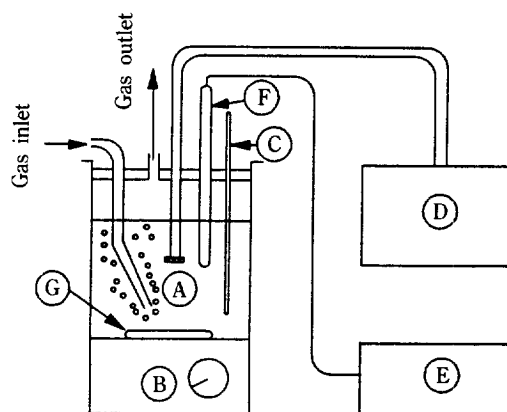


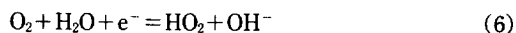
Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for dissolved oxygen detection with LaF_3 thin film type sensor.

A: Thin film sensor, B: Magnetic stirrer, C: Thermometer, D: Recorder & Multimeter, E: YSI model 58 dissolved oxygen meter, F: 5720 probe, G: Spin bar

$(\text{OH})_3$ 와 같은 산소를 함유하는 화합물이 형성될 수 있으므로 이 때의 반응은 O^- 이온이 격자중의 OH^- 이온과, 그리고 OH^- 이온이 F^- 이온과, 서로 교환되어 다음과 같이 나타낼 수 있다[8].



한편 수용액내에 존재하는 용존산소의 경우에는 다음과 같은 반응이 일어난다.



여기서 $\text{OH}_{\text{OH}}^{\text{L}}$, $\text{O}_{\text{OH}}^{\text{L}}$ 및 OH_x^{L} 는 각각 OH와 F자리에 위치한 OH^- 이온과 O^- 이온을 나타낸다.

3. 실험

3-1. 실험장치

LaF_3 와 Sn-타겟트는 Rare Metallic사에서 제조된 직경 100 mm의 것을 사용하였으며(LaF_3 : 99.9%, Sn: 99.999%), 스퍼터 증착 장치로서는 Edwards co.의 E306A vacuum coating system과 RF Applications 사의 RFG 1000 rf-generator를 병용한 rf-magnetron sputtering system을 사용하였다. 이 때 사용된 Ar 기체의 순도는 99.999% 이상이었으며, 박막의 증착속도와 증착두께는

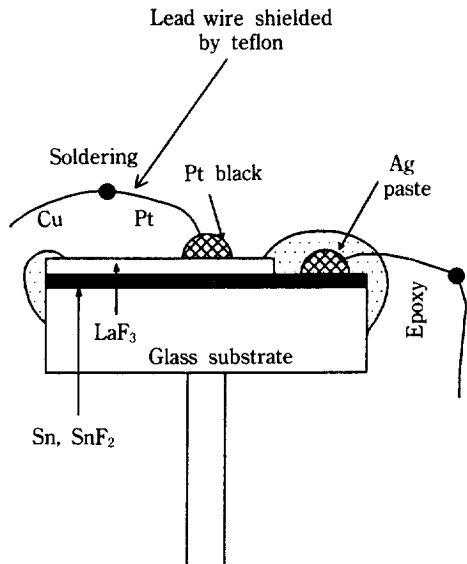


Fig. 2. Schematic diagram of LaF_3 thin film type oxygen sensor.

동일한 회사의 FTM 5 thickness monitor로 측정하였고 증착된 박막의 구조는 Jeol사의 JEM-200CX TEM (Transmission Electron Microscope)을 사용하여 관찰하였다.

산소검지실험은 Fig. 1에 보인 바와 같은 장치를 사용하여 용존산소량의 변화에 따라 소자로부터 발생하는 기전력의 변화를 Pantos사의 Unicorder U-228 recorder와 Keithley사의 616 digital electrometer로 측정·기록하였다. 한편 증류수중의 용존산소량은 YSI model 58 dissolved oxygen meter로 측정하였다.

3-2. 실험방법

3-2-1. 검지소자의 제조

본 실험에 의하여 제작된 박막소자의 구조를 Fig. 2에 나타냈으며, cover glass 위에 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 크기의 마스크를 사용하여 기준전극과 LaF_3 -고체전해질 필름을 제조하였는데, 각각의 스퍼터 증착 조건은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 기준전극의 제조에 사용한 타겟트는 고순도 Sn-타겟트 위에 99.9%의 순도와 직경 2 cm, 높이 1.1 mm 크기를 갖는 SnF_2 디스크를 플라즈마 링이 형성되는 타겟트 중심으로부터 약 2.5 cm 떨어진 장소에 정오각형의 형태로 배열시켰다. 이와 같은 조건으로 형성된 박막위에 직경 0.5 mm 굵기의 백금선을 Sn + SnF_2 층에 Ag-paste를 사용하여 연결한 다음 LaF_3 표면만이 외부에 노출되도록 에폭시 수지로 밀봉하였으며, 유리 지지대를 박막이 형성된 반대면에 설치한 다음

Table 1. Sputtering conditions for the fabrication of Sn-SnF_2 and LaF_3 films

	Sn-SnF_2	LaF_3
Base vacuum pressure(mbar)	8×10^{-6}	8×10^{-6}
Sputtering pressure(mbar)	5×10^{-3}	5×10^{-3}
Working gas(99.999%)	Ar	Ar
Pre-sputtering time(min)	10	15
Distance from target to substrate(cm)	8	8
rf-power(W)	100	100
Deposition thickness(Å)	2000	5000

톨루엔에 갇힌 백금선을 LaF_3 층위에 도포하고 백금선이 기계적인 힘으로 연결되게 하여 120°C 에서 1시간 건조하였다. 스퍼터 증착시 기판의 회전속도는 32 rpm으로 일정하게 유지시켰으며 LaF_3 박막의 구조관찰용 시편은 SiO_2 가 200 Å 정도 입혀진 TEM용 구리 그리드 위에 약 700 Å의 두께로 코팅하여 제작하였다.

3-2-2. 산소검지

앞에서와 같은 방법에 의하여 제작된 소자를 사용하여 용존산소를 측정·검지하였으며 Fig. 1과 같은 장치에서 온도 21°C 의 증류수에 검지소자를 넣어 magnetic stirrer로 교반시키면서 용존산소량의 변화에 따른 소자에서 발생하는 기전력과 응답곡선을 얻었다. 용존산소량은 시판되고 있는 YSI model 58 dissolved meter를 사용하여 측정하고 있으며 이 때 용존산소량을 변화시켜 주기 위한 질소와 산소기체의 유량은 600 ml/min로 하였다. 한편 LaF_3 고체전해질의 산소검지 기구를 알기 위하여 HNO_3 용액을 적하하여 pH 변화에 따른 검지전극에서 나오는 기전력 변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 스퍼터 증착된 LaF_3 의 결정구조

이론적 배경에서 언급한 바와 같이 LaF_3 는 산소검지에 있어서 매우 중요한 역할을 하는 고체전해질로서 스퍼터 코팅에 의하여 제조된 박막은 Fig. 3에서 보듯이 수백 Å 정도의 크기를 갖는 결정입자들로 구성되어 있었으며 그 결정구조는 electron diffraction 결과에 의하면 LaF_3 고유의 육방정계의 미세결정구조(microcrystalline structure)를 갖는 것으로 밝혀졌다. 이는 Hisamoto 등이 보고한 스퍼터링된 LaF_3 박막이 비정질이 아닌 결정상의 구조를 갖는다는 결과와 잘 일치하고 있다[11].

본 연구에서는 일반적인 고체전해질에서 나타나는 고온에서의 이온전도도의 증가가 결정구조와 연관된다고 해석하여, 조건에 따라서 다소 다르기는 하지만 스

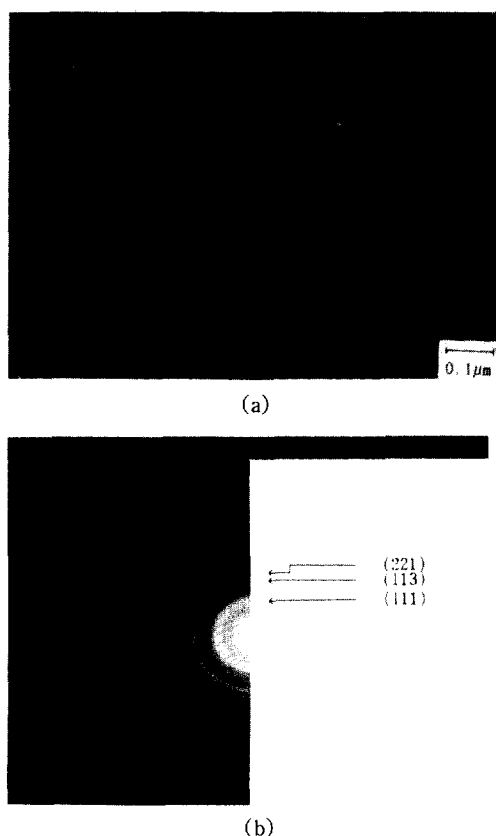


Fig. 3. (a) Electron micrograph of $\sim 700 \text{ \AA}$ -thick LaF_3 film sputtered onto SiO coated grid. (b) The corresponding electron-diffraction pattern.

퍼터링에 의하여 비정질상의 LaF_3 박막을 얻고자 하였으나 이 방법에 의한 비정질상의 구조를 갖는 박막의 제조는 어려운 것으로 나타났다. 그러나 기판온도에 대한 고려, 즉 극저온에서의 스퍼터링이나 혹은 스퍼터링 속도와 아르곤 기체의 압력과 같은 변수를 변화시키는 방법 등에 대한 지속적인 연구가 LaF_3 박막의 화학당론적인 결합비에 대한 연구와 더불어 필요하다고 생각된다. 그리고 Mahalingam 등에 의하면 열증착이나 electron beam 증착에서 얻어진 LaF_3 박막이 비정질상을 갖는다고 하였으나[14, 15] 이들은 단지 X-ray diffraction에 의한 분석을 택하였고 이러한 분석방법에 의해서는 결정입자의 크기가 50 \AA 이하인 미세결정구조도 비정질로 나타날 수 있으므로 분석에 있어서 electron diffraction 방법을 이용하는 것이 적합한 것으로 여겨진다.

4-2. LaF_3 박막의 용존산소 응답특성

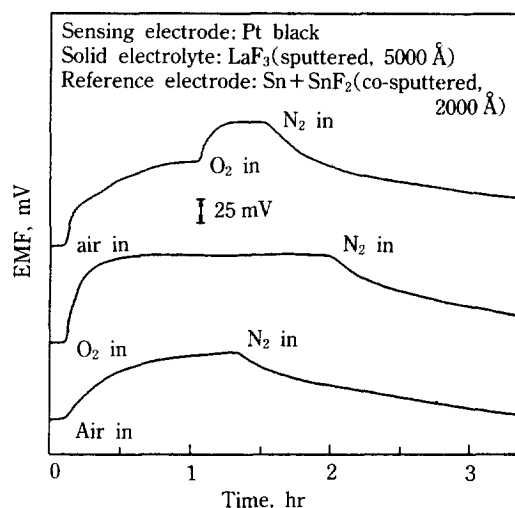


Fig. 4. Response curves of LaF_3 thin film type sensor on various dissolved oxygen concentrations in distilled water (gas flow rate: 600 ml/min).

이론적 배경에서 언급한 바와 같이 LaF_3 의 산소검지는 백금촉이 있는 면과 $\text{Sn} + \text{SnF}_2$ 와 닿아 있는 면에서의 전기화학적 평형에 따라서 나타나게 되는데 Fig. 4에 증류수중에 검지소자를 담근 다음 용존산소의 농도변화에 따른 소자의 응답곡선을 보였다. 이 결과는 질소에 의한 산소구축에 의하여 용존산소 농도를 2 ppm으로 낮춘 상태, 공기 주입에 의한 산소농도 9 ppm으로 일정하게 유지한 상태 및 산소주입에 따른 약 45 ppm의 용존산소농도하에서의 소자의 응답곡선으로서의 응답시간은 약 20-30분 정도로 나타났으며 재생시간은 7시간 이상이 되는 매우 긴 검지 특성을 보였다. 이러한 경향은 증류수중에 기체를 주입시켜서 산소가 주어진 조건하에서 포화될 때까지 요구되는 시간이 상대적으로 질소에 의하여 용존산소가 구축되는 시간보다 짧은 것과 아울러 소자표면에 일부 형성되는 bubble에 의하여 소자표면에서의 용존산소반응이 방해받는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 산소검지기구에서 살펴본 바와 같이 용존산소에서의 OH^- 이온에 의한 1개의 전자의 이동 반응이 아니라 기체상에서의 검지기구인 2개의 전자의 이동이 일어나는 영향에 의하여 상대적으로 긴 시간이 요하거나 혹은 소자의 구조적인 문제, 예를 들면 박막의 구조적인 결합이나 계면에서의 mismatch, $\text{Sn} + \text{SnF}_2$ 극에서의 Sn과 SnF_2 의 상대적인 비의 조화 등과 같은 변수를 박막형성 조건과 연계할 수 있는 지속적인 연구가 있어야 할 것이다.

4-3. LaF_3 박막소자의 열화

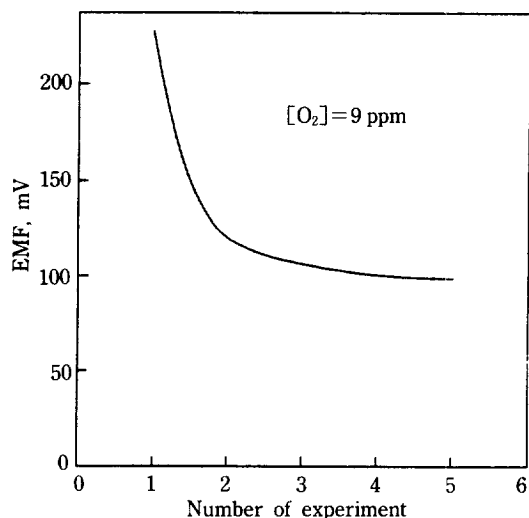


Fig. 5. EMF changes of LaF_3 thin film sensor according to the number of experiment in atmospheric condition.

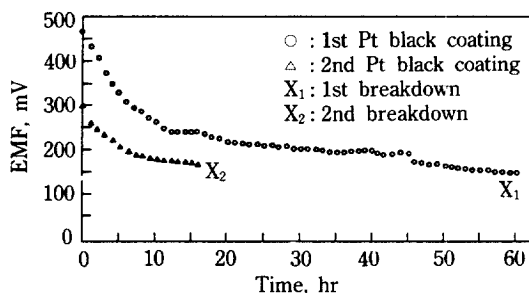


Fig. 6. EMF changes of LaF_3 thin film sensor with the time variation in atmospheric condition.

Fig. 5는 용존산소농도 9 ppm의 동일한 조건하에서 소자의 실험횟수에 따른 emf(electromotive force)의 변화를 보이고 있으며 횟수가 증가할수록 기전력의 감소가 일어나다가 점차 안정되어 가는 것을 알 수 있다. 소자의 안정화에 시간이 요구되는 것은 검지전극인 백금흑의 활성화에 따른 당연한 현상이지만 이러한 급격한 기전력의 감소는 LaF_3 표면에 코팅한 백금흑의 접착력이 약하여 시간이 경과함에 따라 분리되어 백금흑 전극의 활성화효과가 감소하기 때문인 것으로 여겨진다. 또한 소자를 증류수에 담근 다음 대기압하에서 시간경과에 따른 기전력 변화를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 6에 나타낸 바와 같다. 초기에는 약 470 mV의 높은 기전력이 발생되지만 시간이 지남에 따라서 급속하게 감소하고 약 10시간 후에는 200 mV-250 mV 사이의 기전력 범위에서 서서히 감소하는 경향은 있으나 안정화되어 가

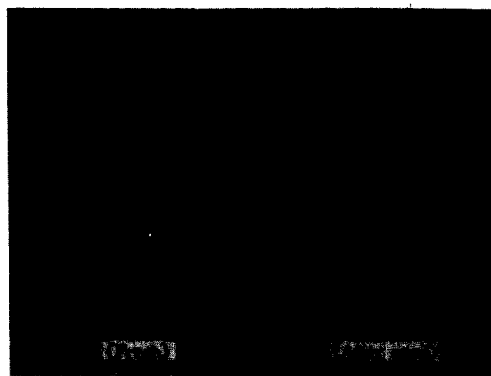


Fig. 7. Comparison of LaF_3 thin film surface before and after use($\times 200$).

다가 60시간이 경과할 때 갑자기 기전력이 사라지는 현상이 일어났다. 이 현상은 앞서서도 이미 언급하였지만 백금흑의 분리에 의하여 일어나는 것으로 여겨지는데 소자에 다시 백금흑을 코팅한 결과 기전력이 다시 나타났으며 초기보다는 그 크기는 작지만 유사한 경향을 보였다. 그러나 그 유지시간은 초기의 60시간에 비하여 상대적으로 짧은 약 18시간 정도에 불과하였다.

백금흑을 다시 코팅하여 사용하여도 그 수명이 처음에 비하여 너무 현저하게 감소하므로 또 다른 이유가 있는 것으로 생각되어 소자의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 결과 Fig. 7에서 보듯이 사용전·후의 표면형상이 다르게 나타났다. 사용전에는 균일하였던 LaF_3 표면이 사용함에 따라서 변화되어 마치 부식에 의하여 손상된 듯한 표면양상을 보여 주는데 이는 부식에 의한 것이 아니라 사용전의 표면에서 관찰되는 기공 때문인 것으로 생각된다. LaF_3 의 스퍼터 증착시에 나타나는 이러한 기공들은 물이 기준전극과 접촉할 수 있는 통로 역할을 하게 되므로 기준전극을 구성하고 있는 Sn과 SnF_2 중에서 SnF_2 가 수중에서 용해되어 이의 상층부를 이루고 있는 LaF_3 층을 들뜨게 하거나 함께 떨어져 나오게 함으로써 소자의 열화현상이 일어나는 것으로 생각된다. 그러므로 소자의 수명을 향상시키기 위해서는 우선 LaF_3 의 코팅시 기공이 없는 균질한 박막이 형성되는 코팅 변수, 즉 surface coverage가 우수한 증착조건을 알아내고 또한 기준전극을 이루고 있는 SnF_2 층을 없애거나 혹은 용해를 방지할 수 있는 층을 입히는 문제 및 백금흑의 떨어짐을 막는 방법이나 얇은 백금박막을 입히는 방식 등과 같은 검지전극 제조상의 문제를 다각적으로 고려할 필요가 있다. 한편 이 소자의 기전력은 산소농도 변화실험에 사용하였던 소자보다 100 mV 정도 높게 나타났는데 이는 소자의 제조과정, 특히 백금흑의 코팅과정에 기인되거나 소자의 사용시 산소농도의 변화가

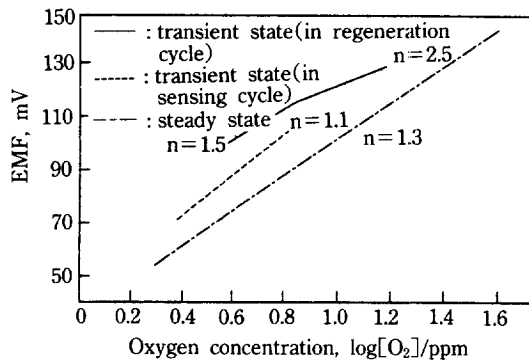


Fig. 8. EMF changes of LaF_3 thin film type sensor vs. dissolved oxygen concentration in distilled water.

일어나는 과정에 따른 LaF_3 고체 전해질 내부에서의 F^- 이온의 전도기구에 기인하는 것으로 생각된다.

4-4. LaF_3 박막소자의 산소검지기구

소자의 용존산소량의 변화에 따른 기전력 변화는 Fig. 8에 나타나 있다. 정상상태인 질소에 의한 산소구속에 의한 산소농도 2 ppm, 공기포화에 의한 산소농도 9 ppm 및 산소주입에 의한 약 45 ppm의 산소농도에서의 n 값과 과도응답상태하에서의 n 값은 1.1-1.3으로 용존산소에서의 검지기구가 1개의 전자이동이라는 사실을 보여주는 반면에 과도상태하인 재생시의 n 값은 1.5-2.5로서 일반적인 기체상에서의 산소검지기구에서 측정되는 2개의 전자이동 반응기구와 같이 나타났으며 bubble형성에 따른 긴 재생시간에 대한 해석과도 잘 일치한다. 이러한 전기화학적 평형관계에 의한 기전력 변화는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[11].

$$\mu_{\text{O}_2}^{\text{S}} + \mu_{\text{F}_2}^{\text{S}} + 2\eta_{\text{e}}^{\text{S}} = 2\mu_{\text{O}_2}^{\text{R}} + 2\eta_{\text{e}}^{\text{R}} \quad (8)$$

$$\mu_{\text{SnF}_2}^{\text{R}} + 2\eta_{\text{e}}^{\text{R}} = \mu_{\text{Sn}}^{\text{S}} + 2\eta_{\text{e}}^{\text{S}} \quad (9)$$

F^- 이온이 불화물층을 움직이는 단일의 이동종이므로 두 경계사이의 평형(개방회로 조건)은 다음과 같다.

$$\eta_{\text{F}}^{\text{S}} = \eta_{\text{F}}^{\text{R}} \quad (10)$$

한편 소자의 emf(E)는 다음과 같이 주어진다.

$$\mu_{\text{e}}^{\text{S}} - \eta_{\text{e}}^{\text{R}} = -FE \quad (11)$$

식 (8)-(11)로부터 E 를 나타내면 다음과 같다.

$$E = (\mu_{\text{Sn}}^{\text{R}} - \mu_{\text{SnF}_2}^{\text{R}})/nF + (\mu_{\text{F}_2}^{\text{S}} - \mu_{\text{O}_2}^{\text{S}})/F \quad (12)$$

$$E = \text{const.} + (RT/nF) \ln P_{\text{O}_2} + (\mu_{\text{F}_2}^{\text{S}} - \mu_{\text{O}_2}^{\text{S}})/F \quad (13)$$

이러한 식들에서, 살펴본 바와 같이 소자의 응답시간은

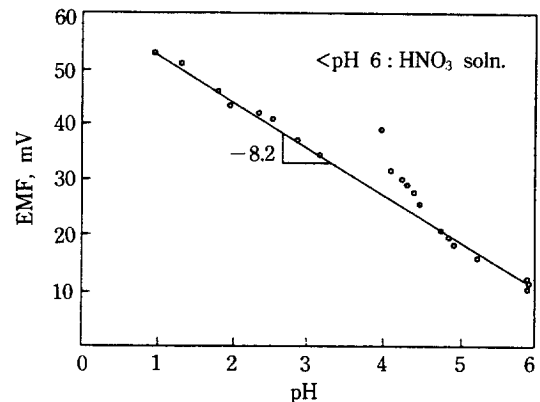


Fig. 9. Effect of pH variation on the emf changes of LaF_3 thin film type sensor in atmospheric condition.

식 (7)의 반응속도에 의하여 좌우되며 발생기전력은 식 (13)에 의하여 주어지게 된다. 수중에서의 OH^- 이온 농도에 따른 기전력 발생기구를 살펴보기 위하여 증류수에 HNO_3 를 가하면서 pH변화에 따른 기전력 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. pH가 증가하면 할수록 소자에서 발생하는 기전력이 감소함을 알 수 있는데 이러한 사실은 H^+ 혹은 OH^- 이온을 포함하는 반응이 일어나는 평형전극전위가 전자수용체와 공여체의 비 뿐만 아니라 pH에 따라서 변화한다는 사실과 부합되므로 다음과 같은 식을 생각할 수 있다 [16].



식 (15)의 반응에 해당하는 Nernst 식은 다음과 같다.

$$E_{\text{e}} = E^0 + \frac{2.303RT}{4F} \log P_{\text{O}_2} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (16)$$

이 식에서 산소압력을 1기압으로 하고 25°C에서의 RT/F 값을 넣으면

$$E_{\text{e}} = E^0 - 0.059 \text{pH} \quad (17)$$

과 같이 되지만 Fig. 9의 그림에서 구한 기울기는 약 -0.01로서 이보다 매우 작으며 이로 보아 식 (4)와 (5)의 반응, 즉 LaF_3 표면에서의 O^- 와 OH^- 이온과 격자 중의 F^- 이온과의 치환반응이 매우 느림에 따라 내부에서의 F^- 이온의 이동이 용이하지 않아서 응답시간이 느리게 나타나는 이유가 여기에 연유된다고 생각할 수 있다. 따라서 박막구조를 갖는 재료를 이용하여 벌크 재료와 같은 특성을 얻기 위해서는 균일성, surface coverage, adhesion 및 화학적인 상태와 연관된 박막제조 조건에 따른 박막의 제특성에 대한 보다 정밀한 연구가

필요한 것으로 생각된다.

R : gas constant

5. 결 론

(1) Rf-magnetron 스퍼터링 방식에 의하여 제조된 LaF_3 박막은 미세결정구조였다.

(2) $\text{Sn} + \text{SnF}_2/\text{LaF}_3/\text{Pt}$ 의 구조를 갖는 박막소자는 용존산소농도 2 ppm, 9 ppm 및 45 ppm에 대하여 각각 50 mV, 100 mV 및 120 mV의 기전력을 나타냈으며 응답시간은 20-30분, 재생시간은 7시간 이상으로 나타났다.

(3) 박막소자의 수명은 62시간으로 나타났으며 검지극으로 사용한 백금흑을 재생시킨 결과 16시간 정도 그 수명이 연장되었다.

(4) 박막소자의 수명은 검지극인 백금흑의 LaF_3 표면에 대한 접착력과 스퍼터링시 형성되는 LaF_3 층의 surface coverage에 의하여 결정된다.

(5) (2)의 소자는 용존산소의 검지반응에서 Nernst 식을 따르고 전자수는 정상상태와 과도응답시에는 1개, 재생시에는 2-3개를 가지며 이는 LaF_3 표면에 형성되는 공기방울에 의한 산소기체 검지반응에 기인하는 것으로 판단된다.

(6) pH 변화에 대한 기울기는 -0.010 으로 Nernst 식에 의한 -0.059 보다 매우 작게 나타났으며 이는 LaF_3 표면에서의 O^- 와 OH^- 이온과 격자중의 F^- 이온과의 치환반응이 매우 느리며 또한 내부에서의 F^- 이온의 이동도가 작은데에 기인한다.

NOMENCLATURE

η : electrochemical potential
 μ : chemical potential
 E, E_e : equilibrium electrode potential [V]
 E^0 : standard potential of certain electrode reaction at 25°C [V]
 F : Faraday constant
 n : number of electrons

REFERENCES

1. Pelloux, A., Qessada, J. P., Fouletier, J., Farby, P. and Kleitz, M.: *Solid State Ionics*, **1**, 343(1980).
2. Couturier, G., Danto, Y., Gibaud, R. and Salarde-
 nne, J.: *Solid State Ionics*, **5**, 621(1981).
3. Franceschetti, D. R., Schooman, J. and Macdonald,
 J. R.: *Solid State Ionics*, **5**, 617(1981).
4. Siebert, E., Fouletier, J. and Vilminot, S.: *Solid
 State Ionics*, **9/10**, 1291(1983).
5. Kliezt, M., Siebert, E. and Fouletier, J.: Proc. Int.
 Meet. on Chem. Sensors, Kodansha, Tokyo/Else-
 vier, Amsterdam, 262(1983).
6. Courtier, G., Danto, Y., Portier, J. and Salardenne,
 J.: *Ibid.*, 357(1983).
7. Sievert, E., Fourtier, J. and Le Moigne, J.: Proc.
 2nd Int. Meet. on Chem. Sensors, Bordeaux, Fran-
 ce, 281(1986).
8. Kuwata, S., Miura, N., Yamazoe, N. and Seiyama,
 T.: *Chemical Letters*, 981(1984).
9. Yamazoe, N., Hisamoto, J., Miura, N. and Kuwata,
 S.: *Sensors and Actuators*, **12**, 415(1987).
10. Miura, N., Hisamoto, J., Kuwata, S. and Yamazoe,
 N.: *Chem. Lett.*, 1477(1987).
11. Miura, N., Hisamoto, J., Yamazoe, N., Kuwata, S.
 and Salardenne, J.: *Sensors and Actuators*, **16**, 301
 (1989).
12. Miura, Kato, H., Yamazoe, N. and Seiyama, T.: *J.
 of Elec. Chem. Soc. of Japan*, **52**, 376(1984).
13. Geller, S.: *Solid Electrolytes*, Springer Verlag, Be-
 rlin, 1977.
14. Mahalingam, T., Radhakrishnan, M. and Balasub-
 ramanian, C.: *Thin Solid Films*, **59**, 221(1979).
15. Mahalingam, T., Radhakrishnan, M. and Balasub-
 ramanian, C.: *Thin Solid Films*, **78**, 245(1981).
16. Bockris, J. O'M. and Reddy, A. K. N.: *Modern Elec-
 trochemistry*, 2, Plenum Press, New York, 1970.