The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 9, No. 8, pp.819-824, 1996.

ZnO와 ZnO-CuO 후막의 일산화탄소 감응특성

논 문
9-8-7

CO Gas Sensitivity of ZnO and ZnO-CuO Thick Films

전석택*, 최우성**
(Seok-Taek Jun, U-Sung Choi)

Abstract

We have investigated the temperature dependence of CO gas sensitivity for ZnO and ZnO-CuO thick films at 200 ppm CO gas, where those films were prepared by thermal transformation. The ZnO thick film shows the maximum sensitivity of ~4 at 300^{0}C. On the other hand, ZnO-CuO(more than 1mol%) thick film shows that the maximum sensitivity reduced to less than 1.5. The decrease in sensitivity of CO gas with increasing the CuO contents is due to the decrease of the oxygen absorption in thick films.

Key Words(중요용어) : ZnO Thick Film(산화아연 후막), CO Gas Sensitivity(일산화탄소 가스 감도), Thermal Transformation(열변태법), Oxygen Absorption(산소흡착)

1. 서 론

1962년도에 Seiyama가 ZnO 박막의 환원성가스 감응결과를 처음으로 보고한 후[1], 이 반도성 산화물은 가스감지 소자의 중요한 재료로 인식되었다. 환원성 유독가스를 검출하는 대표적인 산화물은 SnO_2와 ZnO등이다.[2,3] 이들 산화물의 가스 감응특성을 변화시키기 위하여 촉매를 첨가하는데, 금속 촉매는 반응속도의 증가를 나타내며, 산화물 촉매는 가스감도의 증가를 나타낸다.[4] 촉매의 개발과는 달리 최근에는 가스 감응이 뛰어난 산화물에 다른 산화물을 고용량 이상으로 첨가시킨 여러가지 산화물 복합체 센서가 연구되었다.[5-10] 단일체 산화물 센서(ZnO, V_2O_5)에 비하여 Al_2O_3가 첨가되는 복합체 센서가 높은 가스 감도를 나타내는 것은[9] 미세구조와 산화물의 화학흡착 특성이 변화하기 때문이다.[11,12] 단일체 센서($BaTiO_3$)에서는 나타나지 않는 계면특성을 복합체($BaTiO_3$-CuO)가 가짐으로 인한 가스 감응이 이뤄지기도 하였다.[5] 복합체의 조성에 따라서 가스감도가 변화되는 특성은[8,9] 감응 특성을 달리하는 센서를 용이하게 제조할 수 있게 한다.

* : 포항공과대학교 재료금속공학과
** : 원광대학교 공대 전자재료공학과
접수일자 : 1996년 5월 16일
심사완료 : 1996년 7월 29일

따라서, 본 연구에서는 ZnO와 CuO의 분말을 열변태법으로 제조한 후, 순수한 ZnO후막과 1, 3, 5, 10 mol%의 CuO를 첨가한 복합체 후막에 대하여 200 ppm CO가스 감도에 대한 온도의존 실험을 수행하였다.

2. 실 험

Zn-nitrate(Kosundo Chemical Co., 99.9%)와 Cu-nitrate(Kosundo Chemical Co., 99.9%)를 출발물질로 하는 열변태법을 이용하여 ZnO와 CuO를 합성하였다. 만들어진 ZnO와 CuO를 정해진 조성으로 혼합하여 슬러리로 만들고 dipping 방법으로 후막을 제조하여 CO 가스감응 실험을 진행하였다.

2.1. 열변태법에 의한 분말제조

금속 nitrate를 증류수에 녹인 용액을 teflon으로 겉처리가 된 막대자석의 회전으로 저어주었다. 사용된 nitrate 몰수의 2배에 해당되는 암모니아수를 천천히 첨가시키면 침전물이 형성된다. 침전물이 담긴 용액에서 침전물만을 여과지로서 분리하였다. 여과지위에 남은 침전물에 증류수와 에틸알콜(99.9%)을 차례로 부어 침전물을 세척하였다. 세척 후, 상온에서 건조된 침전물은 다음과 같은 화학식에 따라서 hydroxide의 형태를 가질 것으로 판단되었다.

$$M(NO_3)_2\ xH_2O(s) + H_2O(l) + 2NH_4OH(l)$$
$$\rightarrow M(OH)_2(s) + 2NH_4(NO_3)(l) + H_2O(l)$$

여기서 M는 Zn와 Cu이다.

만들어진 침전물인 금속 hydroxide를 알루미나 tray에 담아서 열처리하여 산화물을 제조하였다. Zn-hydroxide의 경우에는 150°C에서 10시간이었고, Cu-hydroxide의 경우에는 200°C에서 5시간동안 열처리하였다. 열처리된 분말은 teflon으로 겉처리가 된 막대자석과 함께 유리 vial에 담아 hot plate/stirrer에서 자석의 진동을 이용하여 2시간동안 분쇄하였다. 분쇄가 끝난 분말을 108μm의 aperture를 가지는 140mesh screen으로 입도분리하여 screen을 통과한 분말을 후막제조에 사용하였다. XRD 분석으로 산화물의 생성여부을 조사하였다.

2.2. 후막제조

0, 1, 3, 5, 10mol%의 다양한 조성을 가진 CuO를 첨가한 ZnO 분말들을 준비하였다. 주어진 조성을 갖는 혼합분말 0.25g을 에틸알콜 3g에 넣어 초음파 세척기에서 분산시켰다. 분산후, 분말이 부유되는 동안 2.5x10x1 mm 크기의 알루미나 기판을 용액속에 담구어 꺼낸 뒤, hot air blower를 이용하여 용액이 묻어있는 기판을 건조시켰다.[13] 건조된 후막은 공기분위기에 노출되어 500°C에서 2시간동안 열처리되었으며, 이때의 승온 및 강온속도는 1°C/min였다. 열처리된 후막의 미세구조는 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

후막이 형성된 알루미나 기판의 양단에 0.25 mm 직경의 silver wire를 감아서 두개의 단자를 만들었으며, Silver Paste(Demetron, #225534)를 후막과 silver wire사이에 도포하여 전기적 접촉의 향상을 시도하였다. Silver paste를 바른 뒤에 별도의 열처리는 없었으며, 가스감응 실험으로 이어졌다.

3. 결과 및 고찰

실험에 사용된 가스는 건조공기(99.9%, KBOC, Korea)와 CO의 혼합가스(Union Gas, Korea)로서, CO 혼합가스는 CO 가스농도가 200ppm이 되도록 미리 혼합시켜 정량분석된 가스였다. 200ppm CO 가스 농도에서의 후막의 가스감도를 온도에 따라서 조사하였다. 측정온도에 도달한 후막을 건조분위기에서 1시간동안 열평형시켰다. 열평형 이후에는 건조공기 분위기와 200ppm CO 농도의 가스를 각각 15분동안 흘린 후의 후막의 전류전압특성등을 hige voltage soure/measure unit(Keithley, model 237)을 사용하여 -25~+25 volt 범위에서 직류 2단자법으로 차례로 측정하여 저항을 결정하였다.

저항측정 시스템의 block diagram을 그림 1에 나타내었다. 저항측정이 끝난 뒤, 건조공기 분위기를 유지하면서 후막의 측정온도를 변화시켰다. 측정된 후막의 저항으로부터 가스감도는 다음의 식에 의해 계산되었다.

$$\text{Sensitivity} = \frac{R_{dry\ air}}{R_{(200ppm\ CO + dry\ air)}}$$

그림 2은 중간생성물을 150°C 및 200°C에서 각각 열처리하여 제조한 ZnO와 CuO의 XRD 분석결과이다. XRD 패턴에서는 $Zn(OH)_2$와 $Cu(OH)_2$가 함께 검출되어 열처리조건이 산화물변태의 충분한 조건이 아니었고, 중간생성물이 금속 hydroxide였음을 입증한다. 그림 3은 열변태법으로 제조된 ZnO로서 만들어진 후막을 후열처리하여 측정한 XRD 결과이다. 열처리 온도가 500°C였고, 그림 1(b) 에서 나타난 β-$Zn(OH)_2$의 회절이 그림 2에서는 나타나지 않은 결과로부터 Zn-hydroxide는 모두 산화물로 변태된 것으로 판단된다. Al_2O_3에 기인한 회절이 관찰된 것은 후막의 두께가 ~15μm

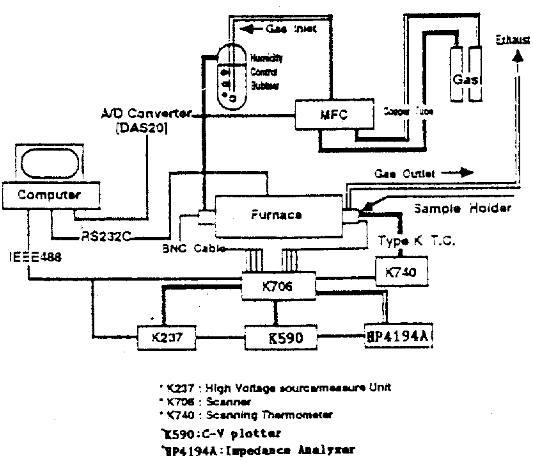


그림 1. 전기전도도와 가스감도에 사용한 장치배치도

Fig. 1. Configuration of instruments used for electrical conductivity and gas sensitivity.

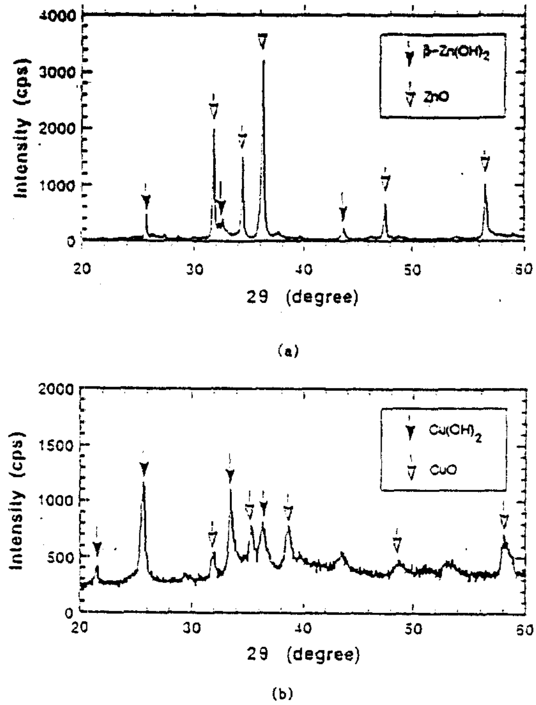


그림 2. ZnO(a)와 CuO(b)의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD Patterns of ZnO(a) and CuO(b).

로서 X-선의 침투깊이보다 얇았기 때문이다.

그림 4는 분쇄과정과 입도분리과정을 거친 ZnO와 CuO 분말들의 미세구조 사진들이다. 제조된 ZnO+ β-Zn(OH)$_2$는 무정형의 입자덩어리를 형성하고 있는 반면, CuO+Cu(OH)$_2$는 작은 입자덩어리를 형성하고 있음을 보여준다. 입자의 크기는 복합체 후막의 전기전도도에 영향을 미치는데, 열변태법으로 제조된 ZnO와 CuO는 작은 입자덩어리를 형성하는데, 사진으로 판단되는 최소입자의 크기는 ZnO가 큰 것으로 판단된다. 그림 5는 dipping 방법으로 형성되어 후열처리를 거쳐 제조된 ZnO의

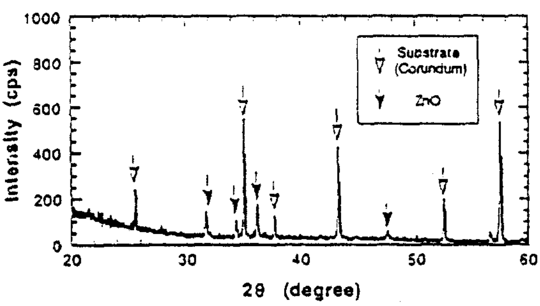


그림 3. 순수한 ZnO의 XRD 패턴

Fig. 3. XRD Pattern of pure ZnO thick film.

후막은 ~0.1 μm의 작은입자들이 덩어리를 형성하면서 연결된 망상구조임을 보여준다.

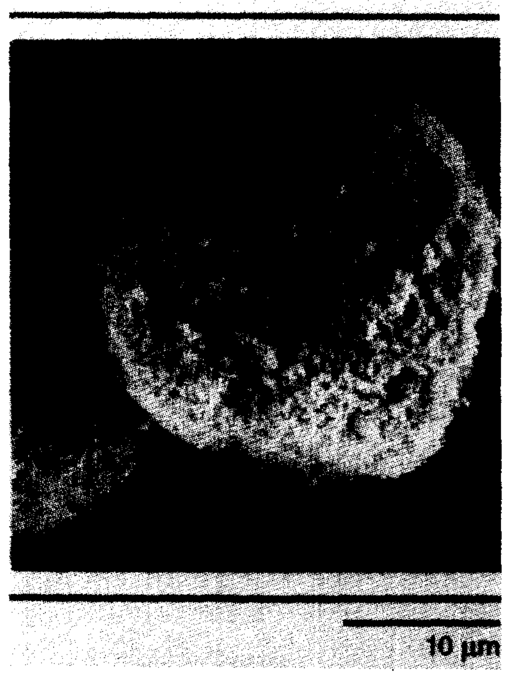


그림 4. 분쇄와 입도분리된 ZnO(a)와 CuO(b)의 SEM 사진

Fig. 4. SEM micrograph of Crushed and sieved powders of ZnO(a) and CuO(b).

그림 6은 열변태법으로 제조된 ZnO 후막의 평균 최대감도는 300℃에서 ~4임을 보여준다. 높은

최대감도의 원인으로는 낮은 충진도와 이에 따른 산소가스의 화학흡착량 증가로 기인된다고 볼 수 있다. 이값들은 여러가지 연구결과에 의해 발표된 ZnO와 SnO_2계 가스센서들이 갖는 최대감도보다 높거나 비슷한 값이다.[1),8),14-18)] 그림 7은 열변태법으로 제조된 CuO와 열변태법으로 제조된 ZnO로서 만들어진 ZnO-CuO 복합체 후막들의 200ppm의 CO 가스에 대한 감도의˙ 온도의존성이다. 1mol%이상의 CuO가 첨가될 때, 최대감도는 1.5 이하로 감소되었다.

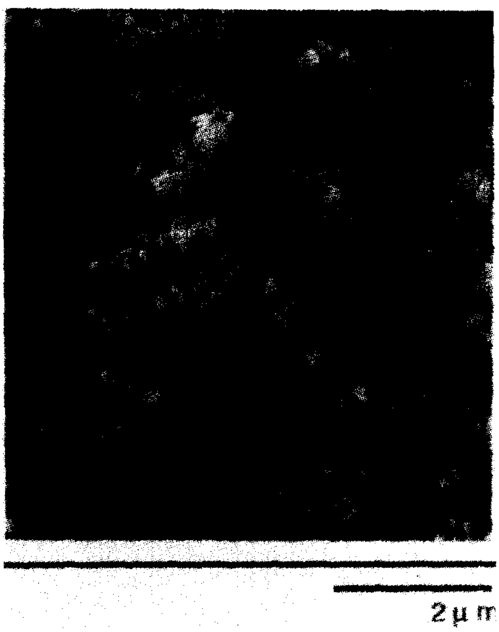


그림 5. 순수한 ZnO의 미세구조

Fig. 5. SEM micrograph of pure ZnO thick film.

그림 8은 ZnO-CuO 복합체 후막들의 전기전도도가 각 가스분위기에서 변화된 결과이다. 순수한 ZnO후막은 건조공기분위기에서 흡착된 산소가스가 CO 가스 분위기에서 탈착되었음을 전도도의 기울기가 가스분위기에 따라 변화된 것으로 부터 알 수있다. 또한, CO가스는 산화물표면의 산소이온과 반응하여 산화되면서 산소이온의 농도를 줄임으로써 전기전도도의 증가를 유도하였다. CuO가 첨가된 복합체 후막은 전기전도도의 기울기가 가스분위기의 변화에 거의 무관하다. 이러한 결과로부터 복합체 후막은 건조분위기에서 흡착되는 산소가스의 양이 감소되었으며, CO가스 분위기에서는 후막의 전도도를 변화시킬 정도의 산화반응이 발생하지 못하였음을 생각할 수있다. 따라서, CuO

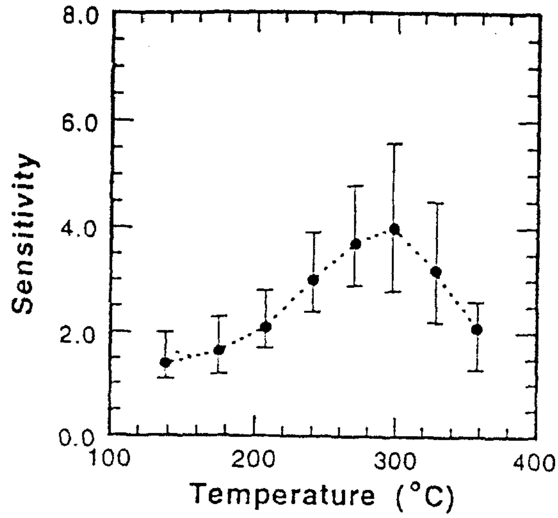


그림 6. ZnO 후막의 CO 가스 감도

Fig. 6. CO gas sensitivity of ZnO thick films.

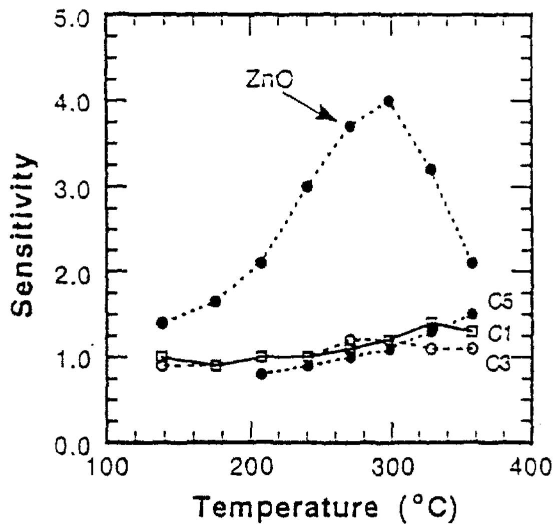
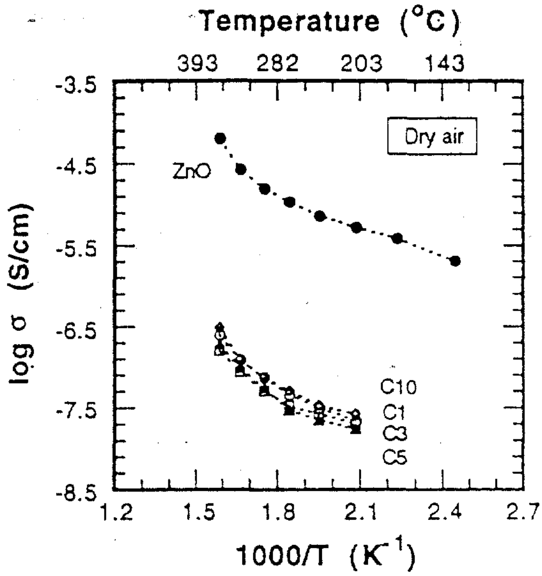


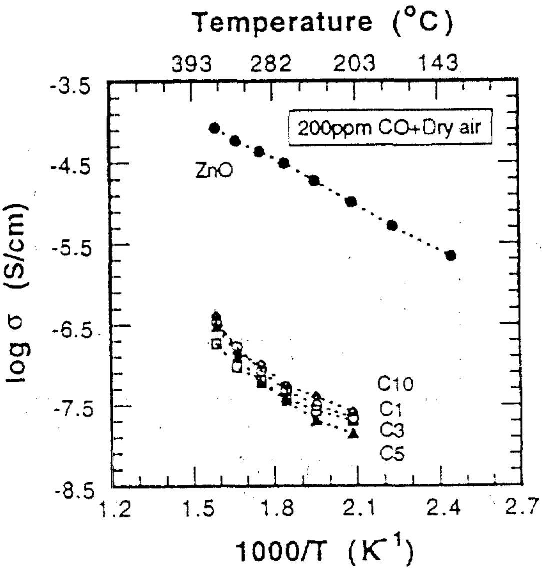
그림 7. ZnO-CuO 후막들의 200ppm CO가스에 대한 온도의존성.

Fig. 7. Temperature dependence of 200ppm CO gas sensitivity for ZnO-CuO thick films. CuO concentration (C1, C3, C5(mol%)) were indicated.

의 첨가에 따라 가스감도가 감소된 것은 후막내에서 산소가스의 흡착량이 감소되는 것을 그 원인으로 들 수있다.



(a)



(b)

그림 8. ZnO-CuO의 후막들의 전기전도도
(a)건조공기 (b)200ppmCO+건조공기
(C1, C3, C5, C10은 CuO의 농도(mol%)를 나타냄).

Fig. 8. Electrical conductivity of thick films of ZnO-CuO as a function of reciprocal temperature. Gas atmospheres were (a) dry air and (b) (200ppm CO+dry air). CuO concentration (C1, C3, C5, C10 0(mol%)) were indicated.

4. 결 론

열변태법으로 제조된 ZnO후막의 200ppm CO가스에 대한 최대감도는 300°C에서 ~4정도 임을 보여주고 있는 반면, ZnO-CuO 복합체 후막들의 감도는 1mol%이상의 CuO가 첨가될 때, 최대감도는 1.5이하로 감소되었다. 이러한 이유는 전기전도도의 변화로부터 알 수 있는데, 복합체 후막은 건조분위기에서 흡착되는 산소가스의 양이 감소되었으며, CO가스 분위기에서는 후막의 전기전도도를 변화시킬 정도의 산화반응이 발생하지 못하였음을 생각할 수 있다.

참 고 문 헌

1. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and M. Nagatani, "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films," Anal. Chem., vol. 34, pp. 1502-1503, 1962.
2. B. Bott, T.A. Jones and B. Mann, "The Dectection and Measurement of Using ZnO Single Crystals," Sensor and Actuators, vol. 5, pp. 65-73, 1984.
3. N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, "Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors," Sensors and Actuators, vol. 4, pp. 283-289, 1983.
4. S.J. Gentry and T.A. Jones, "The Role of Catalysis in Solid State Gas Sensors," Sensors and Actuators, vol. 10, pp. 141-163, 1986.
5. T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Mixed Oxide Capacitor of CuO-$BaTiO_3$ as a New Type CO_2 Gas Sensor'" J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, pp. 613-618, 1992.
6. A.M. Azad, S. G. Mhaisalkar, L.D. Birkefeld, S.A. Akbar and K.S. Goto, "Behavior of a New ZrO_2-MoO_3 Sensor for Carbon Monoxide Detection," J. Electrochem. Soc., vol. 139, pp. 2913-2920, 1992.
7. T. Ishihara, K.Komentani, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Application of a Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor, "J. Electrochem. Soc., vol. 139, pp. 2881-2885, 1992.

8. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi and H. Arai, "The Mixed Oxide Al_2O_3-V_2O_5 as a Semiconductor Gas Sensor for NO and NO_2," Sensors and Actuators, vol. 19, pp. 259-265, 1989.
9. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi and H. Arai, "Selective Detection of Nitrogen Monoxide by the Mixed Oxide of Cr_2O_3-Nb_2O_5," Chem. Letters, pp.997-1000, 1988.
10. S. Yao, Y. Shimizu, N. Mirua and N. Yamazoe, "Solid Electrolyte CO_2 Sensor Using Binary Carbonate Electrode," Chem. Letters, 2033-2036, 1990.
11. S. Saito, M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, "Gas Sensing Chracteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 68, pp. 40-43, 1985.
12. Y. Takuma, M. Miyayama and H. Yanagida, "Effect of Stepwise Doping of Al_2O_3 and Li_2O on Microstructures and Electrical Resistivity of ZnO Ceramics," Chem. Letters, 345-348, 1982.
13 H.G. Floch and J.J.Priotton, "Collidal Sol-Gel Coating," Ceramic Bullitin, vol. 69, pp. 1141-1143, 1990.
14. B. Bott, T.A.Jones and B. Mann, "The Detection and Measurement of CO Using ZnO Single Crystals," Sensors and Actuators, vol. 5, pp. 65-73, 1984.
15. V.V. Malyshey, A.A. Vasiliey, A.V. Eryshkin, E.A. Koltypin, Y.I. Shubin, A.I. Buturlin, V.A. Zaiin and G.B. Chakhunaashvili, "Gas Sensitivity of SnO_2 and ZnO Thin-Film Resistive Sensors to Hydrocarbon, Carbon Monoxide and Hydrogen, "Sensors and Actuators B, vol. 10, pp. 11-14, 1992.
16. H. Low, G. Sulz, M. Lacher, G. Kuhner, G. Uptmoor, H. Reiter and K. Steiner, "Thin Film In-doped V-Catalysed SnO_2 Gas Sensors," Sensors and Actuators B, vol. 9, pp. 215-219, 1992.
17. A.R. Raju and C.N.R. Rao, "Gas-Sensing Chracteristics of ZnO and Copper-Impregnated ZnO," Sensors and Actuators B, vol. 3, pp. 305-310, 1991.
18. A. Jones, T.A. Jones, B. Mann and J.G. Firth, "The Effect of the Physical Form of the Oxide on the Conductivity Changes Produced by CH_4, CO and H_2O on ZnO," Sensors and Actuators, vol. 5, pp. 75-78, 1984.

저자소개

전석택

1967년생. 1989년 2월 한양대학교 공대 무기재료공학과(B.S.). 1991년 2월 포항공대 재료금속공학과(M.S.). 1995년 2월 포항공대 재료금속공학과(Ph.D.). 1995년 3월-현재 삼성전기 종합연구소 소재응용실(선임연구원).

최우성

1962년 11월 7일생. 1985년 전북대학교 화학공학과 졸업(학사). 1987년 동 대학교 대학원 졸업(석사). 1991년 원광대학교 대학원 화학공학과 졸업(박사). 1991년-93년 포항 POSTECH 근무. 1996년 현재 원광대학교 전자재료공학과 조교수.