

액상침전법으로 제조된 ZnO와 ZnO-CuO 후막의 일산화탄소 감응특성

CO Gas Sensing Characteristics of ZnO and ZnO-CuO Thick Films Prepared by Aqueous Precipitation

전석택*, 최우성**, 백승철***

(Seok Taek Jun, U Sung Choi, Seung-Chul Back)

Abstract

Using the d.c. 2 probe method, we have examined the temperature dependence of CO gas sensitivity of pure ZnO and ZnO-CuO thick films prepared by the aqueous precipitation. At 200ppm CO gas, pure ZnO thick film shows the maximum sensitivity of ~ 6.5 at 300°C . On the other hand, the maximum sensitivity of 1.5 mol% and 10-15 mol% CuO added ZnO thick films are 2.8-2.5 and 1.6, respectively. Therefore, the sensitivity of pure ZnO thick film is about three times larger than those of ZnO-CuO thick films. We suggest that the promotion of maximum sensitivity is caused by low packing and the increase of chemical adsorptions for O₂ gas.

Key Words: (중요용어) : Aqueous Precipitation(액상침전법), Thick Films(후막), Gas Sensitivity(가스감도)

1. 서 론

1962년도에 Selyama가 ZnO 막막의 환원성가스 감응특성에 처음으로 보고한 후¹⁾, ZnO를 환원성가스(특히 일산화탄소)센서로 사용하기 위한 연구가 계속되었다. 감응특성의 향상을 위한 방법으로 금속층매의 질소 외에도 가세적 이종결합물질인, "박막제조" 이외에도 ZnO와 촉매용액에 담그는 "박막" 등의 방법이 제시되었다. 단결정 ZnO는 100ppm CO 가스에 대하여 350~400°C에서 최대감도(~ 1.5)를 보이는데²⁾, 가스센서로 응용하기에는 감도가 낮으며 작동온도가 높은 편이다. CO가스의 산화반응에 뛰어난 촉매효과를 지닌 Cu²⁺를 다공질성 ZnO에 함침시킨 방식은 CO가스에 대한 뛰어난 최대감도의 증가를 보여준다³⁾. 이 보고에 의하면 Cu가 함침된 ZnO는 100ppm CO 가스에 대하여 377°C에서 2.7의 최대감도를 보여준다.

ZnO와 함께 뛰어난 환원성가스의 감응특성을

보이는 SnO₂는 100ppm CO 가스감응치의 ZnO에 비하여 작동온도가 50~100°C 정도 낮으며, 최대감도는 1~1.5 정도 높은 편이다⁴⁾. 같은 온도, 환원성 가스층매에서 추출된 직장의 전기화학전극막은 추출의 장상이 매우 달라져 있다. SnO₂와 SnO₂-CuO는 같은 금속층매의 경우에 따라서 감응특성이 다르게 크게 변화되어, 가스센서로서의 활용성이 ZnO에 비하여 높을 것으로 인식되어있다⁵⁾. 그러나 ZnO와 SnO₂ 산화물은 환원성 가스, 특히 CO 및 C₂H₄와 H₂ 가스에 대한 선대응은 거의 없는 것으로 알려져 있다⁶⁾.

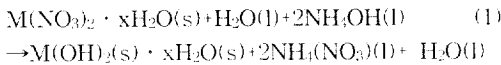
최근에는 가스 감응이 뛰어난 산화물에 다른 산화물을 곁들인 이상으로 질가사된 여러가지 산화물 복합체 센서가 연구되었다⁷⁻¹⁰⁾. 단일체 산화물 센서(ZnO, V₂O₅)에 비하여 Al₂O₃가 질가되는 복합체 센서가 높은 가스 감도를 나타내는 것은¹¹⁾ 미세구조와 산화물의 화학흡착 특성이 변화하기 때문이다^{16,17)}. 복합체를 이루는 산화물이 단일체일 경우와는 다른 미세구조와 새로운 전기적성질을 복합체의 조성에 의존하여 형성하기 때문에 검출가스의 산화반응을 용이하게 하는 촉매효과만으로는 산화물 복합체의 새로운 감응특성을 설명하기 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 액상침전법으로 제조된 순수한 ZnO와 ZnO-CuO 복합체 후막에 대한 200ppm CO 가스 감도에 대하여 실험하였다.

* : 포항공대 재료공학과
** : 원광대학교 전자재료공학과
*** : 중경공업전문대학 전자과
접수일자 : 1996년 5월 30일
심사완료 : 1996년 9월 21일

2. 실험 방법

2.1. 액상침전법¹⁸⁾에 의한 분말제조

Zn-질산염(Kosundo Chemical Co., 99.9%)과 Cu-질산염(Kosundo Chemical Co., 99.9%)을 출발 물질로 하는 액상 침전방법을 이용한 ZnO와 CuO의 합성과정은 다음과 같다. 질산염 50g을 증류수 300cc에 녹인 용액을 teflon으로 걸쳐리가 된 막대자석의 회전으로 저어준다. 사용된 질산염 물수의 2배에 해당되는 암모니아수를 천천히 첨가시키면 침전물이 형성된다. 침전물이 담긴 용액에서 침전물만을 여과지로서 분리한다. 여과지위에 남은 침전물에 증류수와 에틸알콜(99.9%)을 차례로 부어 침전물을 세척한다. 세척 후, 상온에서 건조된 침전물은 다음과 같은 화학식에 따라서 수산화물의 형태를 가질 것으로 판단된다.



여기서 M는 Zn와 Cu를 나타낸다.

상온 건조된 침전물을 메틸알콜 300cc에 넣고, 열판교반기위에서 테프론으로 걸쳐리가 된 막대자석의 회전으로 침전물을 분산시킨다. 10분이 지난 뒤, pH를 증가시키므로써 부유하는 침전물을 녹이기 위해서 암모니아수를 첨가한다. 침전물이 녹은 용액의 pH는 13 이상이었다. 침전물이 녹은 후, ZnO 분말을 얻기 위해서 용액을 가열하여 80°C를 유지하도록 한다. 용액이 끓으면 증기가 발생되면서 용액내의 분말이 생성되는데, ZnO는 아이보리색이고 CuO는 검정색이었다. 용액의 양이 줄어들어 따라서 pH가 9 이하가 되면, 가열을 중지하고 여과지를 이용하여 용액 내의 분말을 분리한다. 증류수와 에틸알콜로써 분말을 세척하고, 상온에서 건조시킨다. 건조된 분말을 테프론으로 걸쳐리가 된 막대자석과 함께 유리 바이얼에 담아 열판교반기에서 자석의 전동을 이용하여 2시간동안 분쇄하였다. 분쇄가 끝난 분말을 108µm의 망을 가지는 140메쉬 체로 입도분리하여 체를 통과한 분말을 후막제조에 사용하였다. XRD분석하여 산화물 생성을 조사하였다.

2.2. 후막제조

0, 1, 3, 5, 10 mol% CuO의 분말을 ZnO에 섞어서 혼합분말을 만들었다. 각각의 주어진 조성을 갖는 혼합분말 0.25g을 에틸알콜 3g에 넣어 초음파 세척기에서 분산시켰다. 분산후, 분말이 부유되는

동안 2.5x10x1 mm 크기의 알루미늄 기판을 용액 속에 담구어 꺼낸 뒤, 열송풍기를 이용하여 용액이 묻어있는 기판을 건조시켰다¹⁹⁾. 건조된 후막은 공기분위기에 노출되어 500°C에서 2시간 동안 열처리되었으며, 이때의 승온 및 강온속도는 1°C/min였다. 후막의 부위에 따른 두께는 1µm정도의 차이를 가졌으며, 후막의 두께는 8~15µm정도였다. 열처리된 후막의 미세구조는 주사 전자 현미경으로 관찰하였다.

제조된 후막이 놓여진 알루미늄 기판의 양단에 0.25mm 직경의 은선을 감아서 두개의 단자를 만들었으며, 은전극(Demetron, #225534)을 후막과 은선사이에 도포하여 전기적 접촉의 향상을 시도하였다. 은전극을 바른 뒤에 별도의 열처리는 없었으며, 가스감응 실험으로 이어졌다.

2.3. CO가스 감도측정

실험에 사용된 가스는 건조공기(99.9%, KBOC, Korea)와 CO 혼합가스(Union Gas, Korea)로서, CO 가스농도가 200ppm이 되도록 CO 가스와 건조공기를 혼합시켜 정량분석된 가스였다. 200ppm CO 가스 농도에서의 후막의 가스감도를 온도에 따라서 조사하였다. 측정온도에 도달한 후막을 1시간동안 열평형시켰다. 열평형 이후에는 건조공기 분위기와 200ppm CO 농도의 가스를 각각 15분동안 흘린 후의 후막의 전류-전압 특성등을 high voltage source/measure unit(Keithley, model 237)

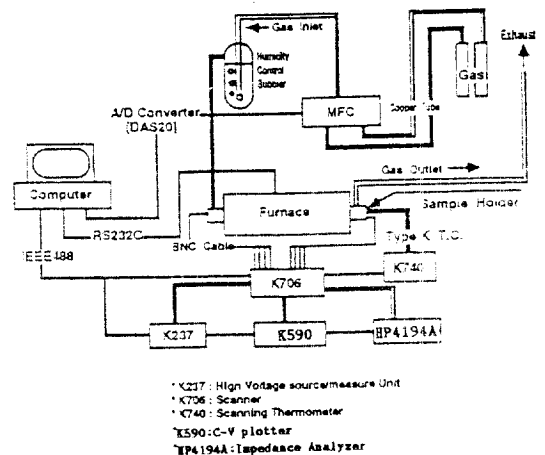


그림 1. 전기전도도와 가스감도에 사용한 장치 배치도

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

을 사용하여 -25~+25 volt 범위에서 식류 2단 자압으로 차례로 측정하여 저항을 결정하였다.

측정된 전류-전압 특성은 측정온도 구간에서 직선을 보였으므로 사용된 전극이 ohmic 접촉된 것으로 판단하였다. 저항측정 시스템의 배치도를 그림 1에 나타내었다. 저항측정이 끝난 뒤, 건조공기 분위기를 유지하면서 후막의 측정온도를 변화시켰다. 측정된 후막의 저항으로부터 가스감도는 다음과 같이 정의되었다.

$$\text{Sensitivity} = \frac{R_{\text{dry air}}}{R_{(200\text{ppm CO} + \text{dry air})}} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

그림 2은 합성된 산화물 분말들의 XRD 결과이다. 액상침전법으로 제조된 ZnO와 CuO 분말들은 결정화된 상태의 XRD 패턴들을 보여준다.(그림 1a와b). 그림 1a에서 ZnO (101)면의 회절 세기에 대한 (100)면의 회절세기는 0.87로서, 표준회절표의 0.57보다 높은 값이다.

그림 3는 액상침전법으로 제조된 ZnO 분말의 미세구조 사진으로서, 육각기둥이 방사형태로 뻗어나간 형태이다. 중심부에서 방사형태로 뻗어나온 기둥의 대부분이 균일한 크기의 육각기둥 모양을 가지는 것은 본 실험에서 제조한 ZnO 분말의 액상침전 조건에서는 [001] 방향으로 ZnO가 우선적으로 성장됨을 뒷받침하는 결과이다. 이러한 입자 모양은 (100)면의 (101)면에 대한 상대적인 회절 세기가 높은 XRD 측정결과와 일치된다.

그림 4은 분쇄과정과 입도분리 과정을 거친 ZnO와 CuO 분말들의 미세구조 사진들이다. 액상침전법으로 제조한 ZnO는 분쇄 후에 구의 형상이 없어지고, 구형으로 떨어진 기둥의 크기도 불균일해졌다.(그림 4a). 액상침전법에 의해 제조된 CuO는 침상구조의 구형입자이다(그림 4b). 액상 침전에 의해 제조된 CuO 입자가 ZnO 입자와 다른 모양을 가진 원인을 본 연구에서는 조사하지 않았지만, 음이온(Cl^- , SO_4^{2-})의 종류, 사용된 알콜(에탄올, 에탄올)의 종류와 증류수와와의 혼합비율, 그리고 용액내에서의 salt 농도에 따라서 침전된 입자 모양이 달라지는 것으로 보고되었다²⁰⁾. 입자의 크기는 복합체 후막의 전기전도도에 영향을 미치는데²¹⁾, 그림 3에서 판단되는 최소입자의 크기는 CuO가 ZnO보다는 큰 것으로 나타났다.

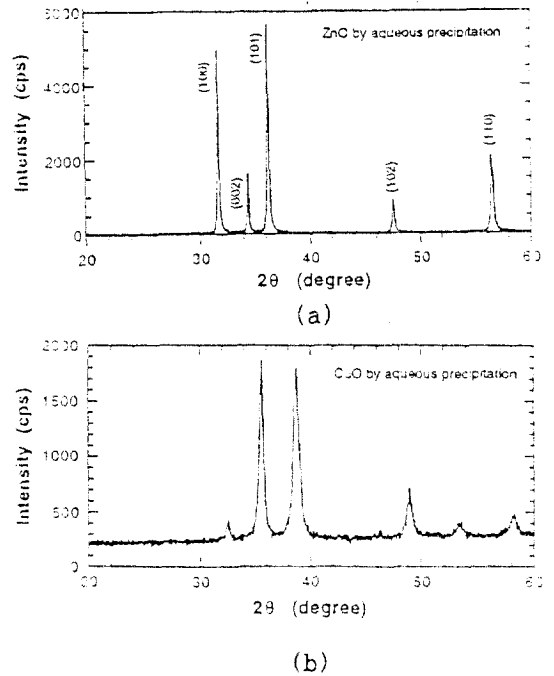


그림 2. ZnO(a)와 CuO(b)의 XRD 패턴.
Fig. 2. XRD patterns of ZnO(a) and CuO(b).
(a) (b)

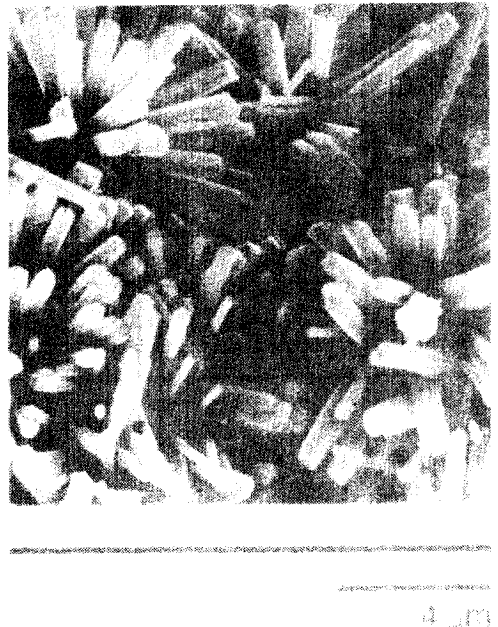
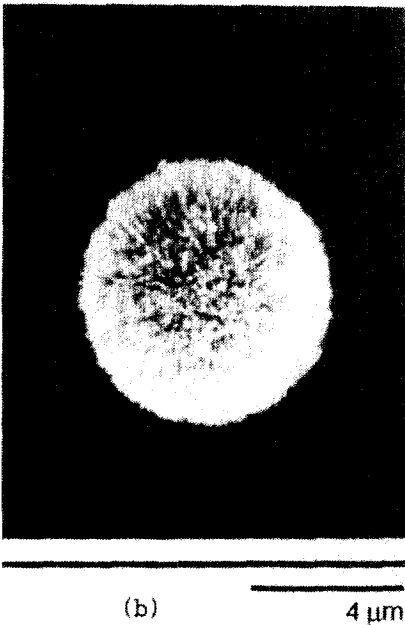


그림 3. 액상침전법으로 제조한 ZnO의 미세구조.
Fig. 3. SEM micrograph of aqueous precipitated ZnO.



(a) 4 μm



(b) 4 μm

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

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

그림 5는 담금방법으로 형성되어 열처리를 거친 후막들의 상태를 복합체 분말의 종류에 따라서 보여준다. 액상침전법으로 제조된 ZnO 후막은 분말 상태(그림 3)일때와 거의 동일한 모습이다. 입자의



(a) 2 μm



(b) 10 μm

그림 5. ZnO(a)와 5mol% CuO 첨가된 ZnO(b)의 SEM사진.

Fig. 5. SEM micrograph of ZnO(a) and 5mol% CuO added ZnO(b).

기동형상으로 인하여 후막의 충전도가 낮은 것으로 생각된다.(그림 5.a). 액상침전법으로 제조된 ZnO에 액상침전법으로 제조된 CuO를 5mol% 첨가한 조성의 후막(그림 5.b)의 미세구조는 첨가된

CuO 분말의 분포가 CuO 입자의 크기 차이에 의하여 달라졌음을 보여주며, CuO는 ZnO 바탕재료 내에서 고립된 입자로 발견되었다.

3.2 CO 가스 감응특성

그림 6은 액상침전법으로 제조된 ZnO 후막들의 200ppm의 CO 가스에 대한 감도의 온도의존성이다. 제조된 ZnO 후막의 평균 최대감도는 300°C에서 ~6.5이다. 액상침전법 제조된 ZnO 후막들의 최대감도는 여러가지 연구결과에 의해 만들어진 ZnO와 SnO₂계 가스센서들이 갖는 최대감도보다 높거나 비슷한 값이다.²²⁾

그림 7은 액상침전법으로 제조된 CuO와 액상침전법으로 제조된 ZnO로서 만들어진 ZnO-CuO 복합체 후막들의 200ppm CO 가스에 대한 감도의 온도의존성이다. CuO의 첨가농도가 증가되면서 각

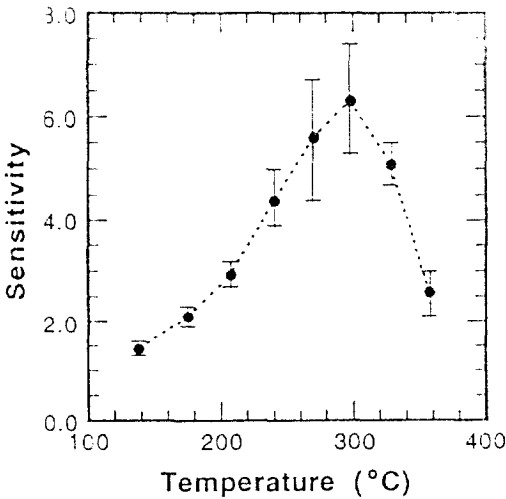


그림 6. ZnO 후막의 CO 가스 감도.
Fig. 6. CO gas sensitivity of ZnO thick films.

시편들의 최대 감도는 감소된다. ZnO에 CuO를 첨가하게 되면 CuO의 고용에 의하여 ZnO의 전기전도도가 감소되는데, 감소되는 전기전도도에 비례하여 자유전자농도가 감소되므로 산소가스의 흡착량이 감소되어 가스감도가 감소된 것으로 판단된다²³⁾. 1~5mol%의 CuO가 첨가된 시편들의 최대감도는 2.8~2.5이며, 10~15mol%의 CuO가 첨가된 시편들의 최대감도는 1.6이었다. 첨가된 CuO가 복합체 후막의 미소구조를 변화시키지 못하므로 가스감도의 감소가 후막의 표면적과 밀도의 변화에서 기인된 것이 아니라 사료된다.

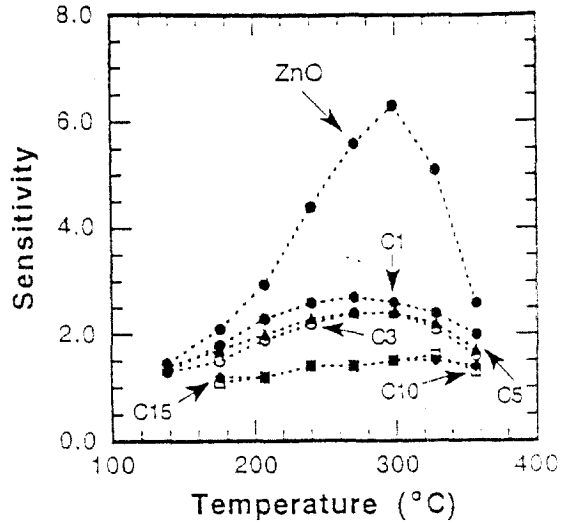


그림 7. ZnO-CuO후막들의 200ppm CO가스에 대한 온도의존성. (C1, C3, C5, C10은 CuO의 농도(mol%)를 나타냄).

Fig. 7. Temperature dependence of 200ppm CO gas sensitivity for ZnO-CuO thick films. CuO concentration(C1, C3, C5, C10 (mol%)) were indicated.

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 생각할 수 있다. 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 수 있다.

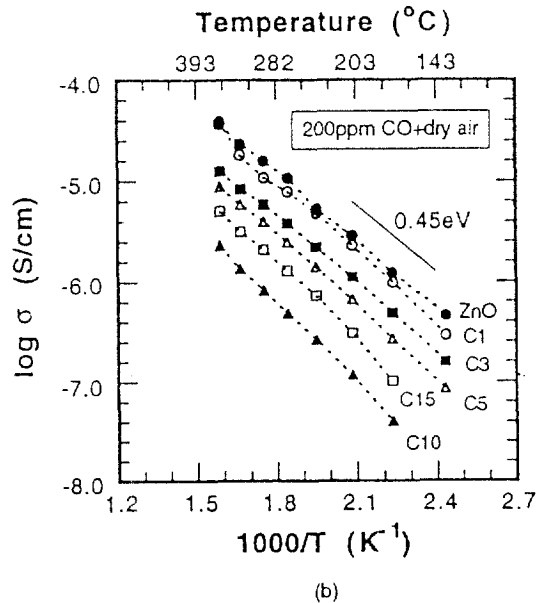
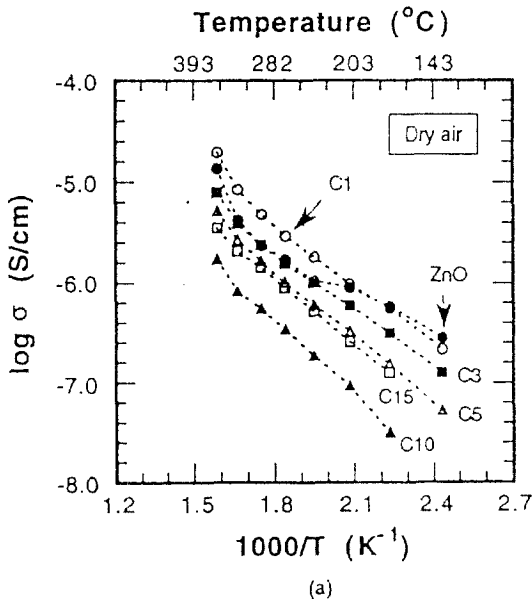


그림 8. ZnO-CuO의 후막들의 전기전도도
(a) 건조공기 (b) 200ppmCO+건조공기.
(C1, C3, C5, C10은 CuO의 농도(mol%)를 나타냄).

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 (mol%)) were indicated.

4. 요약

액상침전법으로 입자모양과 입자크기가 다른 ZnO와 CuO 분말을 제조하여 순수한 ZnO 후막과 ZnO-CuO 복합체 후막의 CO 가스 감응특성을 조사하였다. 순수한 ZnO 후막은 300°C에서 ~6.5의 높은 최대감도를 나타내었다. 높은 최대감도의 원인은 낮은 충진도와 이에 따른 산소가스의 화학흡착량 증가를 들 수 있다. 그러나, CuO의 첨가 농도가 증가되면서 각 시편들의 최대감도는 감소되었다. 1-5mol%의 CuO가 첨가된 시편들의 최대감도는 2.8-2.5이며, 10-15mol%의 CuO가 첨가된 시편들의 최대감도는 1.6이었다. CuO의 첨가에 따라 가스감도가 감소된 것은 후막내에서 산소가스의 흡착량의 감소를 그 원인으로 들 수 있다.

참고문헌

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. S.T. Jun and G.M. Choi, "CO Gas Sensing Property of ZnO/CuO Contact Ceramics", Sensors and Actuators B, vol. 17, pp. 175-178, 1994.
3. S.T. Jun and G.M. Choi, "CO Gas Sensing Property of ZnO/CuO Hetero-Contact Ceramics", J. Kor. Ceram. Soc., vol 29, pp. 565-571, 1992.
4. Y. Nakamura, A. Ando, T. Tsurutani, O. Okada, M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, "Gas Sensitivity of CuO/ZnO Hetro-Contact", Chem. Letters, pp. 413-416, 1986.
5. Y. Ushio, M. Miyayama and H. Yanagida, "Effects of Interface States on Gas-Sensing Properties of a CuO/ZnO Thin Film Hetero-Junction", Sensors and Actuators B, vol. 17, pp.221-226, 1994.
6. A.R. Raju and C.N.R. Rao, "Gas-Sensing Characteristics of ZnO and Copper-Impregnated ZnO", Sensors and Actuators B, vol. 3, pp. 305-310, 1991.
7. 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.
8. J.F. Edwards and G.L. Schrader, "Infrared Spectroscopy of Cu/ZnO Catalyst for the Water-Gas Shift Reaction and Methanol Synthesis", *J. Phys. Chem.*, vol. 88, pp. 5620-5624, 1984.
 9. Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama, H. Yanagida, T. Tsurutani, and Y. Nakamura, "Selective CO Gas Sensing Mechanism with CuO/ZnO Heterocontact", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, pp. 940-943, 1990.
 10. 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.
 11. A.M. Azad, S. G. Mhaisalkar, L.D. Birkefeld, S.A. Akbar and K.S. Goto, "Behavior of a New $\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$ Sensor for Carbon Monoxide Detection", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, pp. 2913-2920, 1992.
 12. T. Ishihara, K. Kometani, 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.
 13. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi and H. Arai, "The Mixed Oxide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ as a Semiconductor Gas Sensor for NO and NO_2 ", *Sensors and Actuators*, vol. 19, pp. 259-265, 1989.
 14. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi and H. Arai, "Selective Detection of Nitrogen Monoxide by the Mixed Oxide of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ", *Chem. Letters*, pp. 997-1000, 1988.
 15. S. Yao, Y. Shimizu, N. Mirua and N. Yamazoe, "Solid Electrolyte CO_2 Sensor Using Binary Carbonate Electrode", *Chem. Letters*, pp. 2033-2036, 1990.
 16. S. Saito, M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, "Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, pp. 40-43, 1985.
 17. 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*, pp. 345-348, 1982.
 18. S.M. Hailie, D.W. Johnson, Jr., G.H. Wisemann and H.K. Bowen, "Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, pp. 2004-2008, 1989.
 19. H.G. Floch and J.J. Priotton, "Collidal Sol-Gel Coating", *Ceramic Bulletin*, vol. 69, pp. 1141-1143, 1990.
 20. J. Gurland, "An Estimate of Contact and Continuity of Dispersions in Opaque Samples", *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 236, pp. 642-646, 1966.
 21. P. Chandra, U. B. Tare and A. P. B. Sinha, "Effect of Oxygen Chemisorption on the Electrical Conductivity of Zinc Oxide Single Crystal", *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 5, pp. 313-317, 1967.
 22. J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, and D. E. Williams, "Tin Dioxide Gas Sensors", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83, pp. 1323-1346, 1987.