

CO 검지용 후막형 ZnO와 SnO₂가스센서의 비교

김 봉희, 이 승환, 강 희복, 성 영권
고려대학교 전기공학과

A comparison between thick-film ZnO and SnO₂ gas sensors for CO detection

Bong-Hee Kim, Seung-Hwan Yi, Hee-Bok Kang, Yung-Kwon Sung
Dept. of Electrical Eng., Korea Univ.

Abstract

Recently, oxide semiconductor gas sensors consisted of n-type semiconductor materials such as SnO₂, ZnO and Fe₂O₃ have been widely used to detect reducing gases. The advantage of thick-film technology include the possibility of mass-production and automation, that of integrating the sensing element in a hybrid circuit and that of functional trimming of the sensor and/or the circuit, which would enable really interchangeable transducers to be prepared. In this paper, we made ZnO and SnO₂ gas sensors and investigated the sensitivity to CO gas. Therefore, we compared a ZnO gas sensor with a SnO₂ gas sensor.

1. 서론

가스 센서에 관한 연구의 시초는 이론 및 실험 과학자들⁽¹⁻⁴⁾에 의한 고체 표면과 기체 상호간의 작용을 정성 또는 정량적으로 연구한데서 이루어 졌으나, 반도체 산화물을 이용한 가스 센서의 적극적인 개발 및 그 실용화는 1972년 N. Taguchi에 의한 각종 가연성 가스에 광범위하게 검지 효과를 갖는 센서의 개발로부터 이루어졌다. 그 후, ZnO, SnO₂, Fe₂O₃와 같은 산화물 반도체 가스 센서들이 환원성 가스를 검출하는데 널리 사용되고 있는데 이러한 것들은 n-type 반도체로 알려져 있다. N-type 산화물 반도체는 환원성 가스가 그것의 표면위에 흡착될 때 전기저항이 감소되고 산화성 가스가 표면위에 흡착될 때 전기 저항이 증가된다.⁽⁵⁾ 산업의 흐름이 집적화, 소형화 됨에 따라 가스 센서도 기존의 ceramic 형에서 후막형, 박막형화될 필요가 있다. 후막화에 따른 장점은 대량생산과 자동화가 용이하고, hybrid 회로에서

집적화가 용이하고, 센서와 회로의 연결이 간편하다. 이러한, 기술적, 경제적 이점에도 불구하고 후막형 소자의 감응에 관한 기초 연구가 미비한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 CO 가스에 대한 후막형 ZnO와 SnO₂ 산화물 반도체 가스 센서의 감도를 조사하여 그 특성을 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2-1 반도체 표면에서의 환원성 가스와 화학 흡착된 산소와의 반응

일반적으로 산화물 반도체 가스 센서의 gas sensing mechanism에는 표면 제어형과 bulk 제어형으로 분류되는데 ZnO, SnO₂ 등이 전자에 속하고 산화철 계열이 후자에 속한다.⁽⁶⁾ 표면 제어형의 경우 CO gas 와 같은 가연성 가스의 검출에는 산소 가스가 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 즉, 산소 가스가 검지소자의 표면에 화학 흡착되어 소자표면에 공간 전하층을 형성하고 이러한 공간 전하층에 의하여 소자 표면에 전위 장벽이 형성되어 표면의 전기 저항을 높이게 된다. 이 때, CO와 같은 가연성 가스가 주입되면 CO gas가 소자 표면에 흡착되고 화학 흡착된 산소와 반응하여 소자 표면의 화학 흡착된 산소를 제거시키면서 CO₂ 가스를 발생시키게 되어 표면 전기저항을 낮추기 때문에 소자의 표면전기전도도가 증가한다는 것이다.⁽⁷⁾ CO 가스의 화학 흡착은 온도의 상승에 따라 감소되며 많은 연구자들에 의해 조사된 산소 가스의 흡착은 그림-1에서 알 수 있듯이 온도의 상승에 따라 O₂ → O₂⁻ → O⁻ → O²⁻로 흡착됨을 알 수 있다.⁽⁸⁻¹⁵⁾ 반도체 표면에서의 환원성 가스와 화학 흡착된 산소와의 반응은 아래의 경로로 표현되며

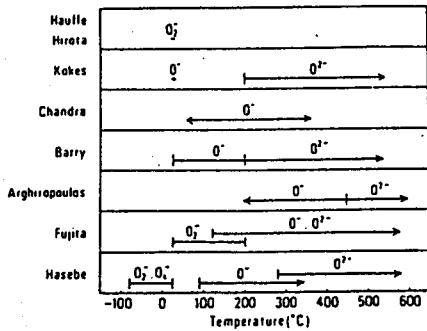


그림-1 온도에 따른 화학흡착되는 산소종

- R(gas) <--> R (1)
- O₂(gas) <--> O₂ (2)
- O₂ + e <--> O₂⁻ (3)
- O₂⁻ + e <--> 2O⁻ (4)
- R + O⁻ --> RO(gas) + e (5)

질량작용의 법칙과 비례법칙에 의해 검지소자 표면전기 전도도와 가스 압력과의 관계는

$$\sigma \propto p(R)^\beta, \beta = 1/2 \quad (6)$$

이 된다.

3. 실험

3-1. 소자의 제작

본 실험에서는 소자의 제조를 위하여 ZnO(kokusan chemical works, G.R.)와 SnO₂(Junsei Chemical Co., Ltd., G.R.)를 주물질로 사용하였다. 그림-2는 이러한 소자의 제조과정을 나타낸 것이다. ZnO 분말을 D.I. (deionized) water로 반죽한 후 전기로 속에서 600°C의 온도로 5 시간동안 공기중에서 열처리 하였고, SnO₂ 분말은 850°C에서 열처리 하였다. 이때 온도 상승률은 3 °C/min.로 하였고 냉각하였다. 그리고 나서 막사 사발을 이용하여 충분히 분쇄한 후 80 mesh sieve로 체거름 하였다. 이 분말을 D.I. water로 슬러리 형태로 만들어 Alumina 기판위에 screen printing을 한다. 이 소자를 100°C 에서 1시간동안 건조시켰다. 이 건조된 소자를 600 °C-900 °C에서 1시간 소결하였다. 전극의 형성을 위하여 silver paste (dupant 7095)를 소자의 표면에 도포하였다. 이렇게 형성된 전극의 열적 안정성을 구축하기 위해 600 °C에서 10분간 annealing하였다. 완성된 소자의 구조는 그림-3과 같다.

3-2. 소자의 특성 측정

그림-4는 제조된 소자의 특성 측정 장치도이다. 내경 3 cm, 길이 50 cm의 quartz chamber 내에 소자를 놓고 소자와 부하저항 R_L을 직렬로 연결하였고 가스 주입시 부

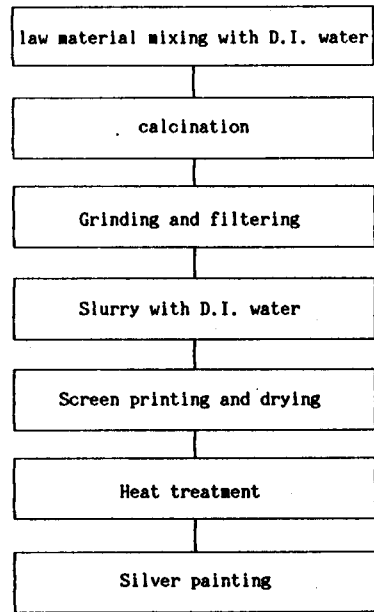


그림-2 후막형 가스검지소자의 제작 공정도

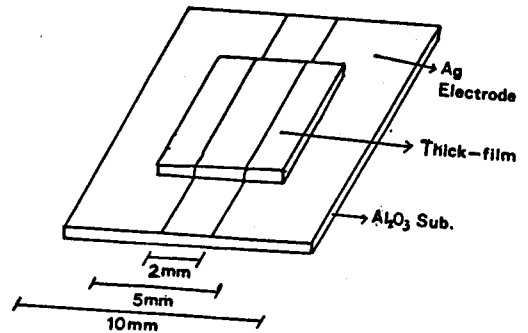


그림-3 소자의 구조

하저항 양단의 전압변화율 X-Y record (RIKADENKI, RW-21T)로 읽어 소자의 저항변화를 관측하였다. 본 실험에서 사용된 gas는 농도 500 ppm의 CO gas (대한특수 가스, 99.9%)였으며, 사용공기는 공업용 air이다. Gas나 air의 flow는 flow meter를 사용하여 200 cc/min.로 고정하였으며 gas의 제거시에는 air쪽의 flow meter를 200cc/min.으로 고정하여 gas가 완전히 제거될때까지 충분히 기다렸다. 그리고, 실험 data의 처리시 소자의 저항값과 gas sensitivity 값들은 시료 3개중 2개를 선별하여 그 평균값으로 표시한 것이다.

4. 결과 및 고찰

그림-5,6은 공기 상태에서 소결 온도 600, 700, 800, 900 °C에 대한 SnO₂와 ZnO 검지 소자의 저항의 온도의존성을 나타낸 것이다. SnO₂ 검지 소자의 저항이 ZnO에 비해 낮은데, 이것은 SnO₂가 두개의 donor level을 가져 donor 농도가 높고, 이 소결 온도 영역에서 ZnO는 SnO₂

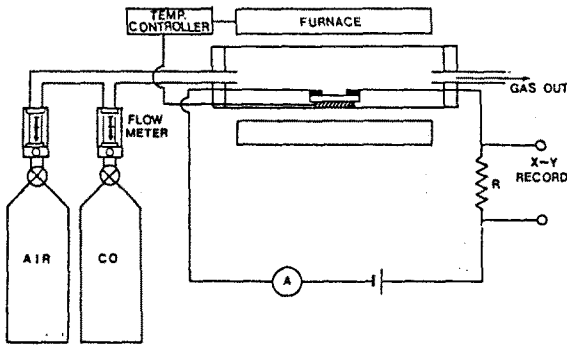


그림-4 가스검지소자의 특성측정 장치도

보다 더 단단하여 온도에 대하여 안정하였기 때문이다. 그림-7,8은 소결온도가 각각 600, 700, 800, 900 °C인 ZnO와 SnO₂ 검지 소자에 대하여 CO gas 250 ppm일때 검지 소자 동작 온도에 따른 가스 감도를 R_a/R_g 로 나타낸 것이다. ZnO는 감도가 200 °C- 500 °C까지 퍼져 있고, SnO₂는 400 °C에서 감도가 가장 좋았다. ZnO에 비하여 SnO₂의 감도가 높았다.이것으로 순수한 ZnO와 SnO₂의 경우 SnO₂의 산소 흡착이 더 원활하다.그림-9,10은 CO gas 500ppm일때 가스 감도를 나타낸 것이다.

5. 결론

이상의 연구결과로부터 아래의 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) ZnO의 저항이 SnO₂의 저항에 비하여 크게 나타났다.
- 2) 감도의 동작 온도의 의존성은 ZnO소자의 경우 200-500°C에 넓게 퍼져있고, SnO₂소자의 경우는 최대 감도가 400°C에서 나타났다.

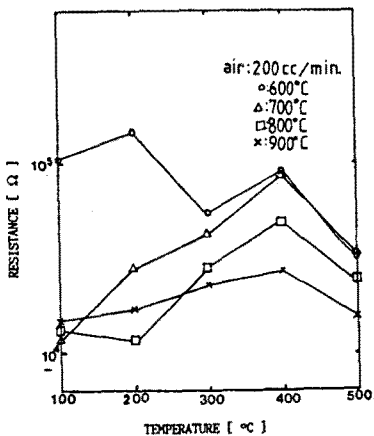


그림-5 소결온도를 parameter로 한 SnO₂ 검지소자의 저항의 온도 의존성

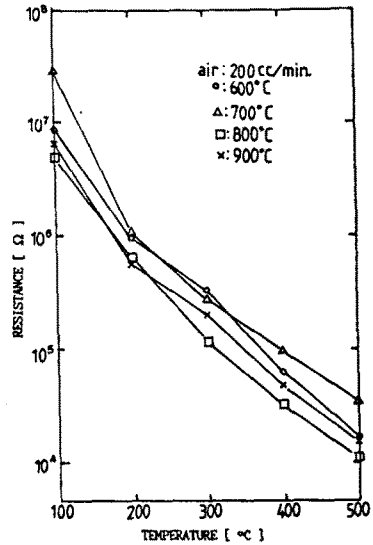


그림-6 소결온도를 parameter로 한 ZnO 검지소자의 저항의 온도 의존성

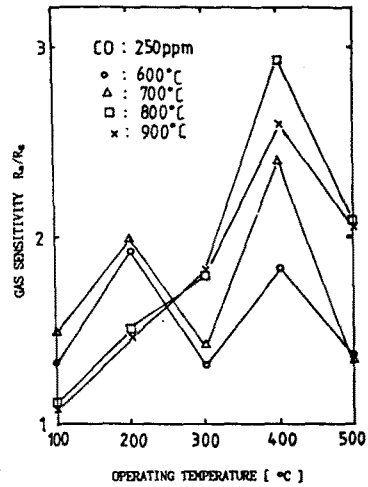


그림-7 소결온도를 parameter로 한 250ppm의 CO가스에 대한 SnO₂소자의 동작온도에 따른 가스감도

- 3) 600-900°C의 소결 온도에서 후막형 ZnO는 SnO₂에 비하여 온도에 대하여 안정하였다.

참고 문헌

1. R.H.Bube, J.Chem.Phys. 27, 496(1957).
2. D.A.Dowden, J.Chem.Soc., 242(1950).
3. M.J.D.Low and H.A.Taylor, J.Electrochemical.Soc. 106, 138(1957).
4. S.Wagener, J.Phys.Chem., 60, 507(1956).
5. T. Selyama and S. Kagawa, Analy.Chem., 38, 1069 (1966).

6. 山添 寛, 電氣化學, 50, 29(1982).
 7. N.Yamazoe, J.Fiuchigami, M.Kishigawa, T.Seiyama, Surface Sci., 86, 335(1979)
 8. Y.Fujita and T.Kwan, "photodesorption and photoadsorption of Oxygen on Zinc Oxide", J.Res.Inst. Catal., Hokkaido Univ., 15, 21-34(1958).
 9. T.I.Barry and F.S.Stone, "Reactions of oxygen at dark and irradiated Zinc Oxide Surfaces", Proc. Roy. Soc. London, Ser.A, 225, 124-144(1960).

10. R.Glezza and R.J.Kokes, "Transient species in Oxygen Take-up by Zinc Oxide", J.Phys.Chem., 66, 566-68(1962)
 11. W.Doerffler and K.hauffe, "Heterogeneous photocatalysis: I", J.Catal., 3[2], 156-70(1964)
 12. K.Hirota and M.chono, "Intermolecular exchange Reactions of Gaseous Oxygen on Zinc Oxide at low temperature", Ibid., pp.196-97.
 13. B.M.Arghiroopoulos and S.J.Teichner, "Electrical conductivity of pure and doped Zinc Oxides, Catalysts of the Hydrogenation of Ethylene: I", Ibid., [6]pp477-87.
 14. P.chandra, V.B.Tare, and A.P.B.Sinha, "Effect of Oxygen Chemisorption on the electrical conductivity of Zinc Oxide Single Crystals", Indian J. pure Appl.phys., 5 [8] 313-17 (1967).
 15. H.Hasebe and E.inoue, "Oxygen Adsorption on Zinc Oxide". Nippon Kagaku Zasshi, 86 [8] 807-11 (1965).

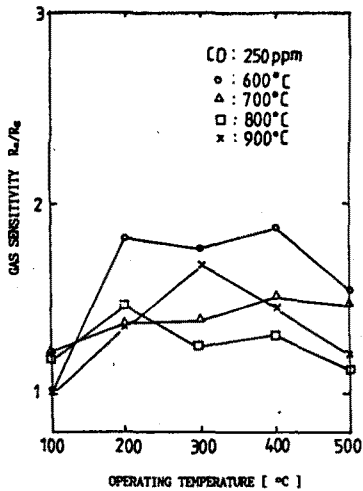


그림-8 소결온도를 parameter로 한 250ppm의 CO가스에 대한 ZnO소자의 동작온도에 따른 가스감도

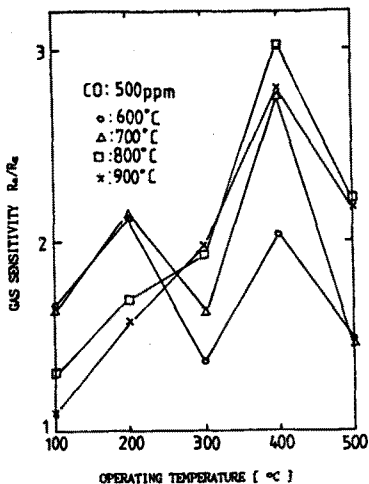


그림-9 소결온도를 parameter로 한 500ppm의 CO가스에 대한 SnO₂소자의 동작온도에 따른 가스감도

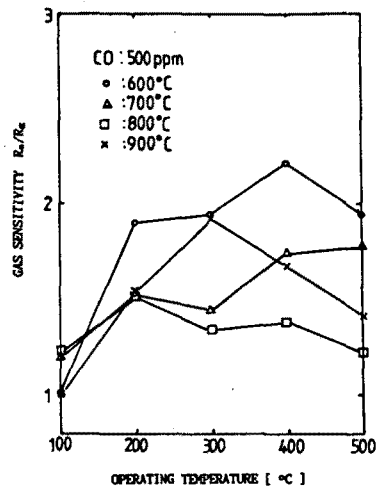


그림-10 소결온도를 parameter로 한 500ppm의 CO가스에 대한 ZnO소자의 동작온도에 따른 가스감도