

ZnO와 CuO의 접촉형 세라믹스의 일산화탄소 가스 감응특성

전석택 · 최경만

포항공과대학 재료금속공학과
(1992년 5월 21일 접수)

CO Gas Sensing Property of ZnO/CuO Hetero-Contact Ceramics

Seok Taek Jun and Gyeong Man Choi

Dept. of Materials Science and Engineering, Pohang Institute of Science and Technology
(Received May 21, 1992)

요 약

소결온도를 달리한 두개의 ZnO와 두개의 CuO 소결체로 4쌍의 P-N 접촉형 산화물반도체를 이루어 1% CO 가스에 대한 감지특성을 실험하였다. 100~320°C의 온도범위에서 측정된 접촉형 산화물반도체의 직류 2단자 전류-전압 특성, 온도 및 인가전압에 따른 감도 등은 ZnO 시편에 따라 변화함이 관찰되었다. 1100°C에서 소결된 ZnO와 접촉을 이룬 2쌍의 시편들은 260~290°C에서 최대감도를 보이며, 최대감도는 각각 9, 13 정도이었다. 그러나 900°C에서 소결된 ZnO와 접촉을 이룬 2쌍의 시편들은 측정온도 범위에서 감도가 계속 증가되는 추세를 보였으며, 측정된 최대감도는 모두 4 정도이었다.

ABSTRACT

Gas sensing properties of P-N contact ceramics, composed of ZnO and CuO pairs sintered at different temperatures, were studied for 1% CO gas. Between 100°C and 320°C temperature range, it was observed that 2-probe current-voltage (I-V) characteristics, temperature and voltage dependence of sensitivities were dependant largely upon ZnO samples. Pairs including a ZnO sample sintered at 1100°C showed maximum sensitivity of 9 and 13 depending upon counterpart CuO samples, at 260~290°C. On the other hand, pairs including a ZnO samples sintered at 900°C showed increasing sensitivity within the measured temperature range and maximum sensitivities were about 4.

1. 서 론

가스의 종류와 그 농도에 따른 검출은 위험을 미리 알 수 있게 하고 더불어 산업공정과 그 생산에 있어서 조절과 효율성을 향상할 수 있는 정보를 줄 수 있다. 이러한 필요에 의해 여러가지의 재료가 연구되어 현재 가스센서로 응용되고 있지만 상당한 문제점을 가지고 있음이 보고되었다^{1,2)}. 작동온도, 가스선택성, 감지감도, 그리고 재현성 등의 문제점은 센서 개발에 있어서 해결해야 하는 것들이고 이에 대한 많은 연구와 결과가 보고되었음에도 불구하고 현재 사용되는 센서들은 크게 개선된 특성이 없는 것이 실정이다.

현재 환원성가스의 감지에 실용적으로 사용 중인

ZnO를 이용한 센서는 100 ppm CO 가스에 대해 420°C 근처에서 최대감도를 보이지만²⁾ 환원성가스 중에서 H₂와 CO 가스에 대한 감지 선택성이 거의 없으며¹⁾, SnO₂를 이용한 센서는 100 ppm CO 가스에 대하여 350°C 근처에서 약 40%의 전기전도도가 변화하는 최대감도를 보이지만 CH₄ 가스와의 선택성이 낮다³⁾. 이러한 SnO₂ 센서의 낮은 가스선택성을 높이고 작동온도를 보다 낮추기 위하여 가스의 산화반응을 촉진시키는 촉매작용을 하는 여러가지의 첨가제를 이용하는데, Pt, Pd, Th, Rb 등의 원소는 CO 가스에 대한 선택성을 향상시키는 첨가제로 알려져 있으며²⁾, 이러한 촉매의 사용으로 SnO₂ 센서의 작동온도는 대략 200°C 까지 낮추어졌다.

이러한 센서와는 달리 최근에 각각 다른 재질의 p형

및 n형 세라믹 반도체를 기계적으로 밀착시킨 P-N 이종 접촉형(hetero-contact) 반도체를 이용한 센서는 CO 가스에 대한 선택성이 뛰어나며 감도는 250°C 정도에서 최대치를 보이는 것으로 보고되고 있다³⁻⁵⁾. 즉, P-N 접합형 반도체센서가 갖는 특성과 장점은 보다 저온에서의 작동이 가능하며³⁾, 환원성가스 중에서도 CO 가스에 대한 감지선택성이 높다고 보고되어 있다³⁾. 그러나 최대감도는 아직 충분히 높지 못하며 또한 두 시편을 기계적으로 접촉시킴으로서 접촉면의 상태에 따른 재현성이 문제점으로 남는다. 따라서 두 시편의 접촉상태를 안정화시키기 위하여 CuO를 thick film, 또는 thin film의 형태로 ZnO의 표면에 접촉시키는 실험방법이 대두되고 있는 실정이다⁶⁾.

이러한 산화물 접촉형 가스센서의 특성을 이해하기 위한 접근방향으로는 소결온도에 의해 크게 변화되는 각 산화물의 비저항, 미세구조와 연마정도에 따라 변화되는 접촉면의 표면상태 등을 변화시켜 이러한 변화에 따른 감응특성, 즉 감도 및 작동온도 등의 변화를 서로 연관시켜서 이해하는 방법이 있을 수 있을 것이다.

따라서 본 실험에서는 접촉의 재현성을 높이기 위하여 새로운 샘플홀더를 고안하였으며 소결온도를 달리하여 저항을 변화시킨 각각 두 종류의 ZnO와 CuO를 이용하여 비저항에 따른 감도의 변화를 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

ZnO(Aldrich Co., 99.9%) 분말과 CuO(Showa Co., 99.9%) 분말을 등전 형태로 성형하여 2000 kg/cm²의 압력으로 냉간 가압 성형(CIP)한 뒤, 공기 분위기에서 소결하였다. ZnO의 소결온도 범위는 900~1350°C 이었고, CuO의 소결온도 범위는 820~950°C 이었다. 소결이 끝난 시편은 양면을 SiC 연마지(#1000)에서 연마하고 증류수에서 3시간 동안 끓인 뒤 아arki메테스 방법으로 밀도를 측정하였다.

시편의 전극으로는 ohmic 접촉 전극을 형성하기 위해서 n형 반도체인 ZnO 시편에는 indium foil(Aldrich, 99.99%)을 사용하였다. Takada⁷⁾는 indium의 휘발온도(2075°C)가 높아 휘발이 무시되므로, indium 전극을 사용하여 ZnO의 전도도를 indium의 용점(156.6°C)보다 높은 680°C 까지 측정하는 것이 가능하다고 보고하였다. P형 반도체인 CuO 시편에는 silver paste(Du Pont, #7095)를 사용하여 시편 표면에 도포하고 590°C에서 15분 동안 열처리하였다. 전극처리가 끝난 뒤 상온에서 측정된 ZnO 시편과 CuO 시편의 전류-전압곡선은 두

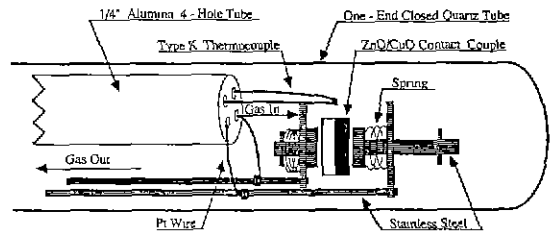


Fig. 1. A Schematic of sample holder used for gas sensing properties of CuO/ZnO hetero-contact sensor.

전극이 각각 ohmic contact을 이루었음을 보여줬다.

온도변화에 따른 각 시편의 비저항을 측정하기 위하여 석영관 속에서 시편의 양쪽을 1/4인치 알루미늄 튜브로 밀어서 고정시켰다. 소결온도를 달리하면서 만들어진 소결체 중에서 온도에 따른 비저항을 측정할 시편은 900°C, 1100°C에서 소결된 ZnO와 880°C, 895°C에서 소결된 CuO이었다. 시편 비저항을 측정할 온도구간은 상온에서 약 350°C 까지였으며, 구간내에서 약 10°C 간격으로, 시편의 온도가 측정온도에서 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 이내로 안정되었을 때 측정하였고 승온시의 측정 후 다시 강온시에 측정을 되풀이하였다. 시편의 전류-전압 특성은 HP 4140B Pico Ammeter를 이용하여 직류 2만자 범으로 측정하였다.

두가지의 ZnO 시편과 두가지의 CuO 시편을 각각 접촉시켜 모두 4쌍의 접촉형 반도체가 CO 가스에 대하여 가지는 감응을 관찰하였다.

시편홀더의 모양은 Fig. 1에 나타내었는데, 시편을 접촉시키는 압력은 스프링에 의하여 조절되며, 시편을 고정시키는 홀더의 양끝이 시편에서 가깝기 때문에 접촉된 시편이 보다 안정된 상태를 유지할 수 있을 것으로 생각된다.

실험에 사용된 가스는 N₂와 O₂가 미리 혼합된 건조 공기를 carrier 가스로 사용하였고, 실량 유량계(Mass Flow Controller)를 사용하여 CO 가스와 건조 공기를 혼합하여 CO 가스의 농도를 조절하였다. 가스의 유량은 100 cc/min으로 고정시켰다.

접촉이 된 시편의 저항은 다음과 같은 순서로 측정되었다. 건조공기 중에서 시편의 온도가 측정온도에 도달하면 1시간을 더 기다려 공기 중의 저항을 측정한 후, 1% CO 가스를 함유한 공기를 1시간 동안 흘린 후 CO 가스분위기에서의 저항을 측정하였다. 두가지 가스분위기에서의 저항측정이 끝나면 측정온도를 바꾸어 같은 순서를 반복하였다. 시편의 온도는 시편에 근접한 K-type thermocouple로 측정하였으며 측정온도 구간은 대략

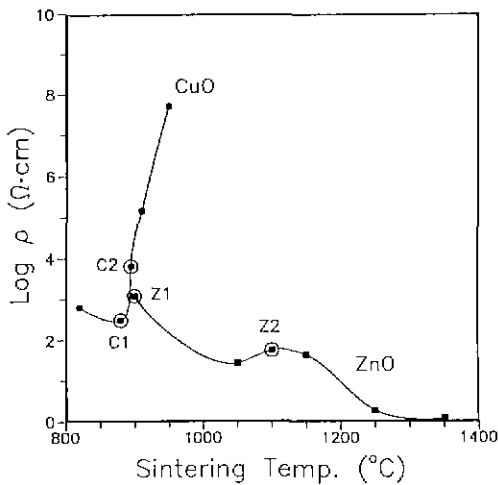


Fig. 2. Variation of room temperature resistivity, measured in dry air, as a function of sintering temperature. Circled samples were used for sensing experiment.

100~320°C 이었다.

시편의 전류-전압 특성은 Keithley 237 Voltage Source Measurement Unit을 이용하여 직류 2단자법으로 측정하였다. 시편저항을 측정하기 위해서 시편에 인가하는 전압은 0 volt-순방향 최고전압-역방향 최고전압-0 volt 순서이었으며, 일정전압을 3초 동안 인가한 뒤 전류를 측정하였다. 이러한 일련의 반복적인 측정실험들은 furnace, 측정기기, 그리고 질량유량계를 컴퓨터로 조정하여 자동측정이 가능하도록 프로그램화하였다.

본 실험에서 실험한 4쌍의 접촉형 반도체의 CO 가스에 대한 반응의 정도는 감도(Sensitivity)로 나타내었는데, 감도의 정의는 같은 인가전압하에서 1% CO 가스를 함유한 건조공기 중에서 측정된 전류의 크기와 건조공기 중에서 측정된 전류의 크기와의 비율($I_{Au+1\%CO}/I_{Air}$)로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시편의 상온 비저항

소결된 ZnO 시편들은 이론밀도 5.68 g/cm³에 대한 상대밀도가 모두 99% 이상으로, 이는 Senda 등에 의해 보고된 상대밀도와 비슷한 값이다⁹⁾. CuO 시편들의 상대밀도는 83~95%이었다.

Fig. 2는 소결온도를 달리한 ZnO, CuO 소결체의 상온비저항을 측정된 결과이며 동그라미로 표시된 시편이

Table 1. Properties of Sintered ZnO and CuO Pellets

Properties	ZnO		CuO	
	Z1	Z2	C1	C2
Notation	Z1	Z2	C1	C2
Sintering Temperature (°C)	900	1100	880	895
Relative Density (%)	99	99	90	95
Resistivity (Ω·cm)(25°C)	1.2×10^3	56	300	6.5×10^3

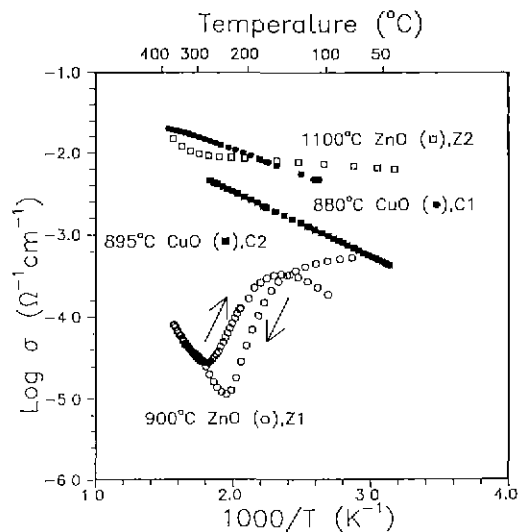


Fig. 3. Conductivity of ZnO and CuO samples used in the hetero-contact couples.

ZnO와 CuO의 쌍으로 사용된 것이다. ZnO 소결체의 상온비저항은 소결온도가 높아짐에 따라 감소하는 추세를 보인다. 소결온도가 증가함에 따라 소결체의 결함 [Zn²⁺]과 전자의 농도가 증가하여 n형 반도체인 ZnO의 상온비저항이 감소하는 것으로 생각된다⁹⁾. 반면 CuO 소결체는 880°C 이상의 소결온도에서 소결온도에 따라 상온비저항이 증가하는데 추세를 보인다. P형 반도체인 CuO의 상온비저항이 증가하려면 전자의 농도가 증가하여야 하는데, 이는 CuO 소결체내에 산소공공이 생성될 때 가능하다. Gadalla는 1026°C에서 CuO가 Cu₂O로 전이가 이뤄지고 있음을 보고하였다¹⁰⁾. 이러한 결과보고는 특정온도 이상에서 소결온도가 증가함에 따라 산소결핍에 의한 산소공공이 생성되고 이를 보상하기 위한 전자의 발생이 가능함을 뒷받침한다.

소결온도를 달리한 여러개의 ZnO와 CuO 소결체 중에서 실험에 사용된 시편을 Z1, Z2, C1, C2로 명명하였고

각각의 밀도와 상온비저항을 Table 1에 정리하였다.

3.2. 온도에 따른 비저항의 변화

두 시편의 상온비저항 비율이 적절한 조합을 이루는 Z1, Z2와 C1, C2를 선택하여 온도에 따른 전기전도도 (electrical conductivity)의 변화를 측정하였다. Fig. 3에서 Z2, C1, C2 각 시편의 승온과 강온시의 전도도 변화는 유사하여 강온시에 측정된 것만으로 비교되었으며, Z1의 경우는 승온과 강온시에 hysteresis를 보여서 함께 나타내었다.

두가지의 ZnO 소결체는 온도변화에 따른 전도도의 변화가 각기 다를 것을 보인다. Z1의 전도도는 약 280°C 까지

감소한 뒤, 280°C 이상에서는 증가하는 현상을 보이지만, Z2는 전도도가 계속 증가하면서 약 280°C 이상에서는 활성화에너지에 증가를 보여주고 있다. Z1, Z2가 보이는 전도도의 변화는 Chandra 등이 보고한 실험결과와 매우 유사하다¹¹⁾. Chandra 등은 온도의 증가에 따라 ZnO 표면에서 산소의 흡착에 의한 전도도의 감소, 흡착된 산소이온과 Zn₂의 반응에 의한 전도도의 증가, 그리고 ZnO bulk에 의한 전도도의 증가현상이 연속적으로 이어지므로 Z1의 전도도변화 결과와 같은 현상이 나타난다고 고찰하였다. 또한 전도도가 높은 ZnO 소결체에서는 산소의 흡착과 탈착에 따른 전자농도의 변화는 전체 전자농도를 크게 변화시키지 못하므로 산소에 의한 ZnO의

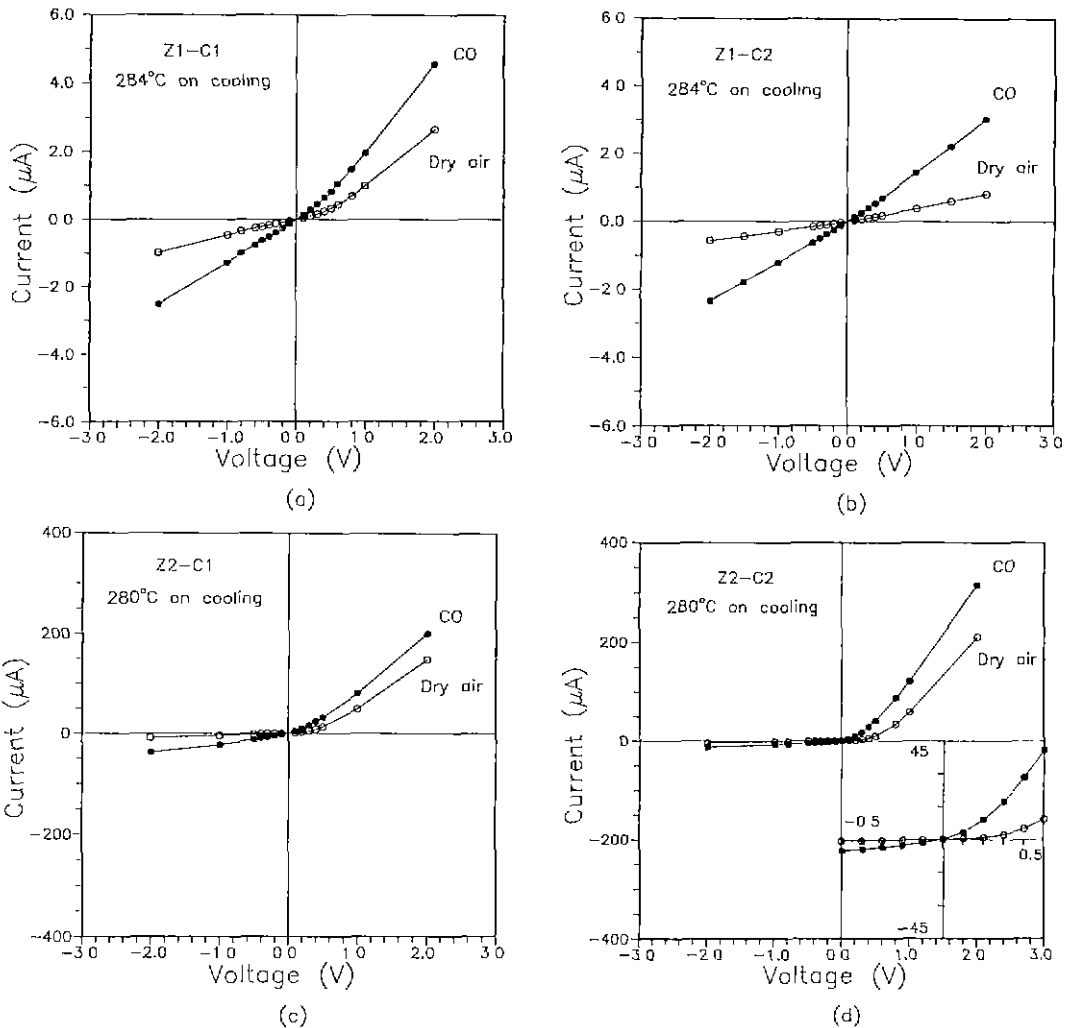


Fig. 4. 2-probe I-V characteristics of (a) Z1-C1, (b) Z1-C2, (c) Z2-C1 and (d) Z2-C2 couples measured in dry air and 1% CO near 280°C. In the right-lower corner of (d), I-V curve in the range of -0.5~+0.5 volt was shown.

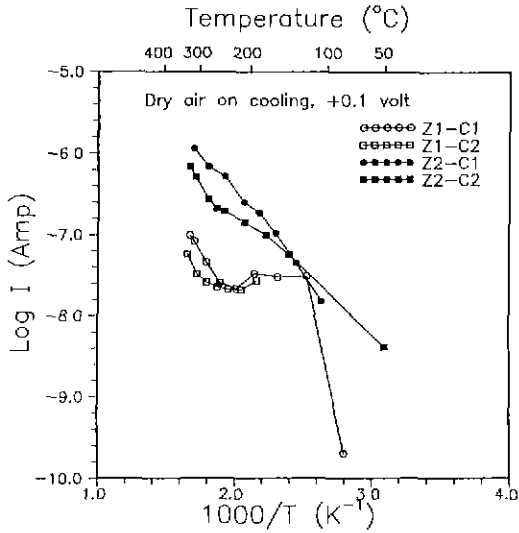


Fig. 5. Current measured during cooling at fixed voltage (0.1 V) as a function of temperature.

전도도증가와 감소현상은 두드러지지 못한다고 고찰하였다. Chandra 등의 이러한 고찰은 Z2의 실험결과와도 잘 일치하고 있다.

CuO 소결체는 C1의 전도도가 C2보다 높은 것임을 보이며, 거의 일직선으로 비저항이 변화한다. 그림에서 구한 두 시편의 활성화에너지는 약 0.16 eV이다.

3.3. CO 가스에 대한 감지 반응

두 종류의 ZnO와 두 종류의 CuO로 4쌍의 시편조합을 이루어 가스감응 실험을 한 것은 소결온도에 따른 각 시편의 비저항이 CO 가스감응에 어떠한 영향을 미치는 지를 알아보고자 하였다.

보고된 바에 의하면 P-N 접합형 반도체의 I-V curve는 순방향의 전압하에서 급격한 전류의 증가를 보인다^{1,2-5)}. 본 실험에서 측정된 4쌍의 시편들이 각 측정온도에서 보이는 I-V curve의 형태는 Fig. 4에서 2종류로 나눌 수 있다. 즉, Si 등의 P-N 동종 접합형(homo-junction) 반도체가 보여주는 I-V 특성과 같이 순방향 전압하에서의 전류만이 급격히 증가하는 형태(Fig. 4(c)와 Fig. 4(d))와 역방향 전압하에서도 상당한 크기의 전류가 흐르는 형태(Fig. 4(a)와 Fig. 4(b))로 나눌 수 있다. Z2는 C1과 C2와의 조합에서 전류-전압곡선이 모두 diode 형태를 보인 반면, Z1는 C1과 C2와의 조합에서는 역방향 전압하에서 큰 leakage current를 보인다. 따라서 ZnO와 CuO를 접촉시켜서 측정된 I-V curve의 형태는 ZnO의 종류에 따라서 크게 바뀌고 있음을 알 수 있다.

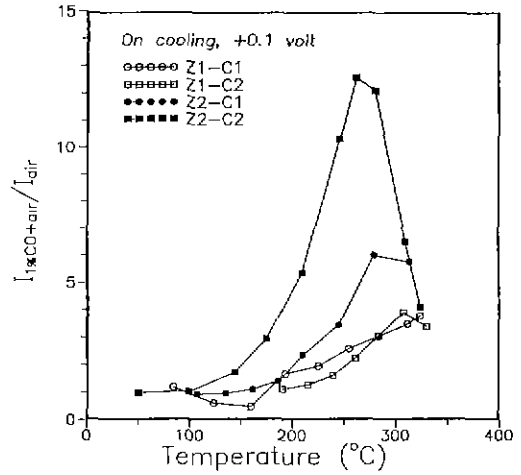


Fig. 6. Sensitivity of p-n contact couples during cooling as a function of temperature at fixed voltage (0.1 V).

4쌍의 시편조합에 대하여 전조공기 분위기에서 측정된 일정한 전압에서의 전류값을 온도에 대하여 나타낸 것이 Fig. 5이다. 인가전압의 크기가 변화하여도 전류값의 변화추세는 거의 동일하였으므로 +0.1 volt에서 측정된 전류값으로 4쌍의 시편조합을 비교하였다. Fig. 3과 Fig. 5의 비교에서 Z1-C1, Z1-C2 시편조합의 전류값 변화는 대략 S자 모양을 그리며 Z1만을 온도에 따라서 측정된 전도도의 모양과 매우 흡사하고, Z2-C1, Z2-C2 시편조합의 변화는 거의 직선에 가까운 Z2의 전도도 변화와 유사함을 알 수 있다. 이러한 실험결과를 ZnO의 물성이 CuO와 접촉을 시킨 조합에 크게 반응이 됨을 입증시키고 있다.

온도에 따른 감도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 승온과 강온시에 감도의 변화를 모두 측정하였지만 Fig. 6에서는 강온시에 측정된 값만으로 비교되었다. 감도변화의 특성은 ZnO의 종류에 따라 나눌 수 있다. Z2-C1과 Z2-C2의 감도는 260~290°C에서 최대를 보이며, 최대 감도는 각각 6, 13 정도이다. Z1-C1의 감도변화는 측정 온도 구간에서 계속 증가하고 있으나, Z1-C2의 경우에는 300°C에서 최고를 보인다. 온도에 따른 감도의 변화와 최대감도의 크기를 측정된 실험결과에서도 시편조합을 이루는 CuO의 종류보다는 ZnO의 종류에 따라 그 특성이 나뉘어졌다.

Nakamura 등은 CO 농도가 0.8%일 때, +0.5 volt 인가전압에서 측정된 감도는 260°C에서 약 2.7 정도의 값으로 최대를 보인다고 보고하였다⁴⁾. Nakamura 등이 이

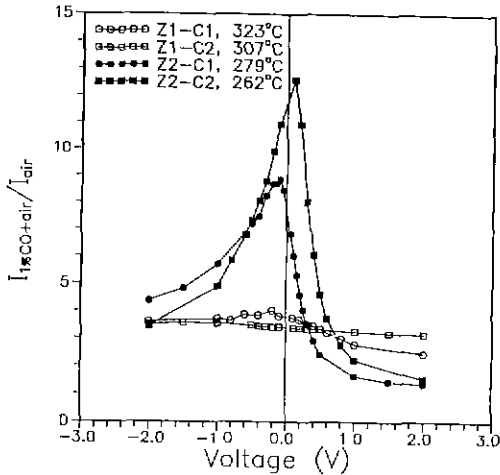


Fig. 7. Sensitivity of p-n contact couples as a function of bias voltage at the temperatures of maximum sensitivity.

실험에서 사용한 ZnO는 1400°C에서 3시간 동안 소결된 시편으로 상온비저항은 수 KΩ·cm 정도이고, CuO는 820°C에서 3시간 동안 소결된 시편으로 수백 Ω·cm 정도의 값을 가진다. 비저항의 비율로 비교하면 본 실험의 Z1-C1과 유사한 시편조합이 된다. Z1-C1의 실험결과와 비교하면 감도는 거의 비슷한 정도이지만, 온도에 따른 감도의 변화는 상당히 차이가 있다. 이러한 특성차이가 어떠한 원인에서 기인된 것인지 명확하지 않다. 다만, 각 시편의 비저항 이외에도 소결온도의 차이에 따른 미세구조의 변화, 표면상태, 접촉상태 등도 CO 감응특성과 관련이 있을 것으로 생각된다.

Fig. 7은 인가전압에 따른 감도의 변화를 나타내고 있다. Z2-C1, Z2-C2의 실험결과에서는 인가전압에 따라 감도가 큰 폭으로 변화하여 특정인가전압에서 최대감도를 보였다. 동일한 ZnO에 대하여 CuO가 달라짐으로서 최대감도를 보이는 인가전압의 변화가 관찰된다. 즉, Z2-C1에서는 역방향의 인가전압(-0.1 volt)에서 최대감도(약 9)가 나타나며, Z2-C2에서는 순방향의 인가전압(+0.1 volt)에서 최대감도(약 13)가 나타남을 확인할 수 있다. Z1-C1, Z1-C2의 실험결과에서는 인가전압에 따른 감도의 변화추세는 두드러지지 않았다. Z1-C2는 인가전압이 변화하여도 감도는 거의 일정한 값을 보이며, Z1-C1에서는 인가전압의 변화에 대하여 감도의 변화가 있지만 Z2로 이뤄진 조합과 비교하면 그 변화는 크지 않다. Z1-C1에서의 최대감도는 역방향의 인가전압쪽으로 이동하였지만, Z1-C2에서는 인가전압에 따른 감도의 변화가

너무 작으므로 그러한 판단을 내리기 어렵다.

접촉된 ZnO의 특성에 따라서 감도의 변화특성이 크게 바뀌고 있는 앞의 실험결과에서 CO 가스와의 반응이 두 산화물의 접촉계면에서 발생한다 할지라도 ZnO가 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 따라서 우선적으로 ZnO의 특성변화와 관련하여 CO 가스감지특성을 관찰하는 것이 접촉형 산화물반도체의 가스감지특성을 이해하는 것에 좋은 방법이 되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

상온비저항이 다른 두개의 ZnO와 두개의 CuO로서 4쌍의 접촉형 산화물 반도체를 이루어 1% CO 가스에 대한 감지특성을 100~320°C의 온도범위에서 관찰하였다.

온도에 따른 감도의 변화, 인가전압에 따른 감도의 변화, 그리고 최대감도의 크기 등은 접촉된 ZnO에 따라 달라짐을 관찰하였다. 접촉된 CuO에 따라서 최대감도가 나타나는 인가전압이 달라짐을 관찰하였다.

Z2-C1, Z2-C2의 시편조합들이 보여준 CO 가스에 대한 감지특성은 260~290°C에서 최대감도를 보이며, 최대감도는 각각 9, 13 정도로서 이때까지 보고된 값보다 훨씬 높았다.

Z1-C1, Z1-C2의 시편조합들은 측정온도 범위에서 감도가 계속 증가되는 추세를 보였으며, 측정된 최대감도는 모두 4 정도이었다.

감사의 글

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Y. Nakamura, H. Yoshoka, M. Miyayama, and H. Yanagiada. "Selective CO Gas Sensing Mechanism with CuO/ZnO Heterocontact," *J Electrochem. Soc.*, **137**, 940-943 (1990).
2. P.T. Moseley and B.C. Toefield, *Solid State Gas Sensors*, pp 53, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1987).
3. Y. Nakamura and H. Yanagida, "Chemical Sensors made by the Hetero-Contact of Ceramics," *Japan. Sens. Newsletter*, 15-21.
4. Y. Nakamura, A. Ando, T. Tsurutan, and O. Okada, "Gas Sensitivity of CuO/ZnO Hetero-Contact," *Chem*

- Letters, 413-416 (1986).
5. H. Yanagida, "Intelligent Materials-A New Frontier," *Angew. Chem.*, **100**, 1443-1447 (1988).
 6. M. Miyayama and H. Yanagida, "Gas Sensing Properties of CuO/ZnO Thin Film Junctions," ACerS' 94th Annual Meeting, Minneapolis, MN, USA. (1992).
 7. M. Takada, D. Tsubone, and H. Yanagida, "Dependence of Electrical Conductivity of ZnO on Degree of Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 4-8 (1976).
 8. T. Senda and R.C. Bradt, "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 107-714 (1990).
 9. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, pp. 893, John Wiley & Sons, New York (1960).
 10. A.M. Gadalla and P. Kongkachuchay, "Compatible Phases of the Y₂O₃-CuO-Cu₂O System in Air," *J. Mater. Res.*, **6**, 450-454 (1991).
 11. P. Chandra, V.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**, 313-317 (1967).