

CuO가 입혀진 ZnO 소결체의 일산화탄소에 대한 선택적 감지 특성

신 병 철

산업과학기술연구소

(1993년 7월 25일 접수)

Selective Sensing of Carbon Monoxide Gas in CuO banded ZnO Ceramics

Byoung-Chul Shin

Research Institute of Industrial Science and Technology

(Received July 25, 1993)

요 약

CuO가 함침된 ZnO 소결체의 일산화탄소에 대한 선택적 감지 기구를 조사하고자 하였다. CuO와 ZnO의 물리적 접촉에 의한 경우, 접촉면에서의 전위 장벽이 일산화탄소 가스 감지에 결정적인 역할을 했다. 따라서, 접촉면에서의 전위 장벽이 없는 구조를 만들어 과연 일산화탄소에 대한 선택성이 있는지 시험해보고자 하였다. 이를 위하여 ZnO의 전극면이 아닌 옆면에 CuO를 입혔다. 이 경우 전위 장벽이 없음에도 불구하고, CuO가 함침된 ZnO 소결체와 유사한 일산화탄소 선택성을 갖는다는 것을 확인하였다. 이로써 CuO가 함침된 ZnO 소결체의 경우, 전위 장벽이 일산화탄소 감지의 선택성을 설명할 수 없게 되었다. 그러므로 ZnO 소결체 위에 함침된 CuO는 일산화탄소 감지에 촉매 특성을 갖고있는 것으로 보인다.

ABSTRACT

The purpose of this paper is a investigation of sensing mechanism for the carbon monoxide gas in CuO infiltrated ZnO ceramics. Potential barriers between CuO and ZnO can explain the selective sensing of carbon monoxide gas in the physically contacted CuO/ZnO ceramics. A specimen having no potential barrier between CuO and ZnO was prepared to see whether the gas sensing mechanism is related to the potential barrier. CuO was painted on the non electrode sides of ZnO ceramics. The CuO painted ZnO ceramics showed that the sensitivity for the carbon monoxide gas was 1.3 times as high as that for the hydrogen gas. It is almost same gas sensitivity as that of the CuO infiltrated ZnO ceramics.

1. 서 론

세라믹 가스 감지 소자는 보통 한개의 반도체로 이루어진 것이 대부분이었다. 즉 가스가 반도체 표면에 흡착되면 표면 저항이 바뀌어 그로부터 가스 센서로 이용하고 있었다¹⁾. 그러한 연구의 일환으로 최근 일본에서 p형 반도체인 CuO와 n형 반도체인 ZnO를 맞대어 놓고 그 계면의 전기적 장벽이 가스에 따라 변하는 현상을 이용하여 새로운 개념의 가스 센서를 개발하였다^{2,3)}. 위와 같은 독특한 개념의 가스 센서가 발표된 이후 크게 두가지 방향으로 나뉘어져 연구되고 있다. 한 줄기는 두개의 시편을 맞 닿게 하여 만든 구조가 갖는 필연적인

문제점인 재현성의 향상을 위한 연구이고, 나머지 한 줄기는 이에 대한 동작 원리를 규명하고자 하는 연구이다. 재현성 향상의 연구로는 가스와 두 반도체 즉 세 가지 상(phase)이 공존하는 영역을 만들어 주기 위하여 박막을 차례대로 입히는 방법이 시도되어 일부 결과가 발표되고 있으나 최초의 세라믹 접촉식에서 얻어진 일산화탄소의 선택성에는 도달하지 못하고 있다⁴⁾.

재현성 향상을 목적으로 ZnO 소결체에 구리 수용액을 함침시킨후 열처리하여 n형 반도체인 ZnO 소결체위에 p형 반도체인 CuO 박막을 입히고자 하였다. 이 함침법에 의해 만들어진 소자는 최초의 세라믹 접촉식 소자의 가스 감도 특성을 얻는데 성공하였으나, 동작 원리를 설명

할만한 결과는 제시되지 못하였다⁵⁾.

따라서 본 연구에선 두번째 줄기인 반도체 접촉식 가스 센서의 동작 원리 규명을 시도하고자, 합침하여 만든 시편이 CuO/ZnO 물리적 접촉에 의한 가스 감지기구와 일치하는지를 보기 위하여 CuO를 ZnO의 표면에만 입혔다. 이 경우 반도체 접촉식 가스 센서의 가스 감지기구에서 설명하는 p형 반도체와 n형 반도체 사이의 접촉장벽이 없는 셈이되어 가스 감지여부로 부터 그 원리를 알아보고자 한다.

2. 실험방법

산화아연 및 산화구리 분말을 두께 1mm 직경 10mm로 압축성형후 각각 1100, 1000°C에서 1시간 소결하였다. 소결후 한쪽면에만 전극을입히고 전극이 입혀지지않은 면을 서로 마주하여 전기적특성을 측정하였다. 산화아연 분말(Kojundo 4N)을 육면체로 압축 성형하여 상대 밀도 70% 정도가 되도록 700°C 공기중에서 소결하고 이 소결체에 농도 0.7 N의 질산동(Shudzun Hiko-taro) 수용액을 도포한후 500°C에서 30분간 열처리하였다. 열시차분석기로 400°C 정도 이상에서 질산이 없어짐을 확인 하였고, 엑스레이 분석으로 질산동이 산화구리로 바뀐 것을 확인하였다. 500°C 이상에서도 산화구리의 형성은 가능하나, 산화구리 입자의 과대 성장을 피하기 위하여 가급적 낮은 온도에서 열처리하였다. 전극은 산화아연쪽은 접촉저항을 최소화 시키기위하여 금속아연 성분이 함유된 은전극(Demetron 1554)을 도포하고, 반대편인 산화구리쪽은 접착성이 좋은 은전극(Du-pont 7095)을 도포하였다. 비교시험을 위하여 육면체의 산화아연 측면에 질산동 수용액을 입히기도 하였다. 이 경우 양면 모두 산화아연이므로 금속아연이 섞인 은전극을 도포하였다. 전극은 산화구리 입자의 과대 성장을 억제하고자 500°C 정도에서 10분간 소결하였다.

가스 감도 측정은 공기, 공기와 일산화탄소의 혼합가스, 공기와 수소의 혼합가스를 흘리면서 정전압법(YKO-

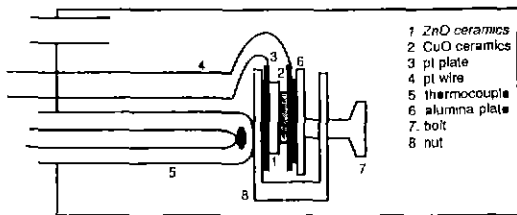


Fig. 1. Sample holder for CuO/ZnO physical contacts.

GAWA7651 DC Source)으로 전류를(AdvantestTR8652 Electrometer) 자동측정(NEC-PC9801F)하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 같이 물리적으로 접촉된 CuO/ZnO 접촉체는 p형 반도체와 n형 반도체가 접합을 이루었을 때 보이는 비대칭 전류 전압 곡선이 나타나야 한다^{2,3)}. 이를 등가 회로로 본다면 Fig. 2와 같아 진다. 즉 순방향 전류는 크고 역방향 전류는 상대적으로 작은 값을 보여야 한다. 그러나 실제로 측정 해본 결과 Fig. 3와 같이 전압에 따라 저항이 바뀌지 않는 대칭 곡선이 되었다. 시편의 두께를 실제 실험했던 1mm보다 얇은 0.1mm 정도로 했을 땐 Fig. 2의 반도체 자체 저항치가 접촉에의해 생기는 접촉 저항보다 작아 지므로 비대칭 전류 전압 곡선이 얻어질 것으로 보인다³⁾. 상온에서의 전류 전압 곡선을 측정하고자 하였으나 측정치가 5시간 이상이 경과하여도 안정되지 않고 서서히 변화하여 상온에서의 측정을 보류하였다. 또한 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 접촉된 경계면으로 가스가 침투하여 접촉 장벽을 변화시키므로써 가스센서

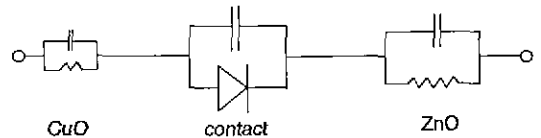


Fig. 2. Equivalent circuit of CuO/ZnO physical contacts.

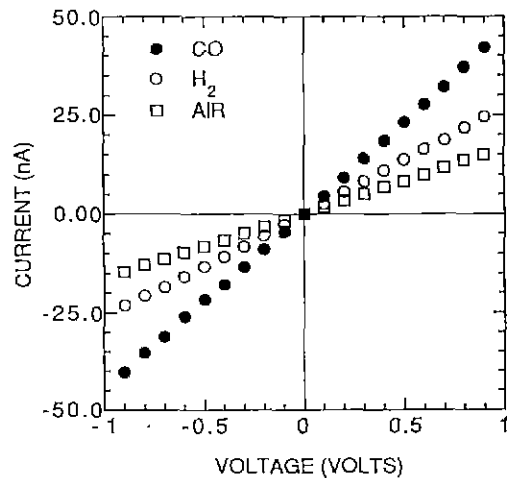


Fig. 3. I-V curve of CuO/ZnO physical contacts at 250°C.

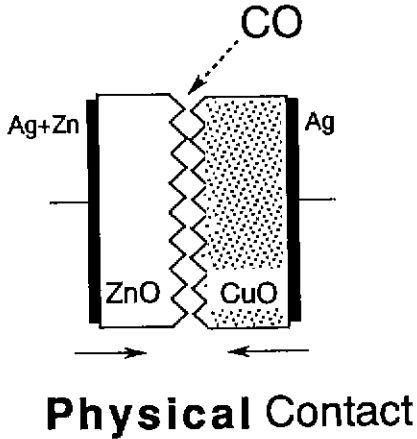


Fig. 4. Gas path in CuO/ZnO physical contacts.

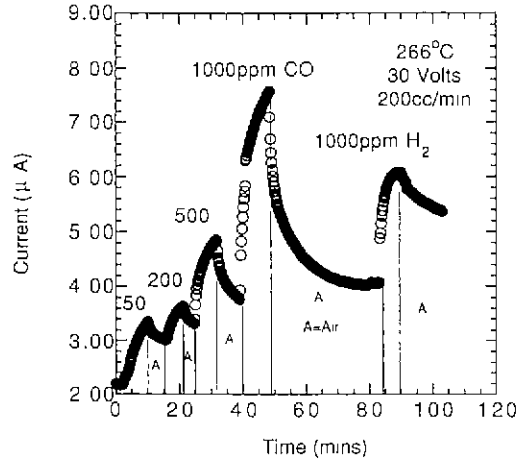


Fig. 6. Gas sensitivity of CuO infiltrated ZnO ceramics at 266°C.

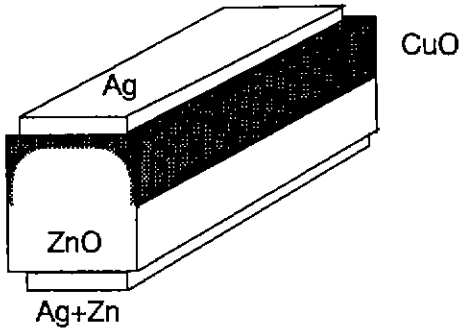


Fig. 5. Cross-section of CuO infiltrated ZnO ceramics.

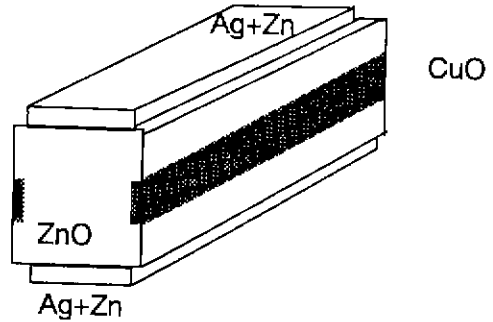


Fig. 7. Cross-section of CuO banded ZnO ceramics.

로 이용될 가능성이 있으므로 가스 감도 실험을 하였다. 가연성 가스가 흐를 때 Fig. 3에서 보듯이 공기중에서 보다 전류치가 상승하였다. 수소에 대한 감도보다 일산화탄소에 대한 감도가 더 컸음은 다른 반도체 센서와의 차이점이다. CuO/ZnO 접촉체가 가스센서로 이용되기 위해선 Fig. 1과 같이 물리적으로 접촉시키는 구조를 개선하여야 했다. 따라서 Fig. 5와 같은 구조로 만들거나, 질산동 수용액을 산화아연 소결체에 함침시킨후 열처리 한 후 가스감도를 측정하여 Fig. 6와 같은 결과를 얻었다. 예비실험시 200°C 이하에선 측정치가 안정하지 못하고, 가스감도도 작았으며, 400°C 이상에선 수소에 대한 감도가 일산화탄소에 대한 감도보다 크게 나와 250~300°C가 일산화탄소 감지에 적당한 온도였다. 266°C에서 일산화탄소 검출농은 50ppm이었고, 반응 속도는 가스 농도가 높아지면서 빨라졌다. 가스에 대한 감도는, 가연성 가스와 공기와의 혼합가스가 흐를때 시편에 흐르는

전류(I)를 공기를 흘려주었을 때의 전류치(I₀)로 나누어 정의를 하였다. 위정의에 입각하여 계산해본 결과, 2000 ppm 일산화탄소 혼합가스에 대한 감도는 2000 ppm 수소 혼합가스에 대한 감도의 1.3배 가량 되었다. 가스를 공기로 바꾸었을 때 전류치가 감소하였으나, 가연성 가스에 의한 전류치 상승속도의 10% 가량의 느린 회복속도였다.

Fig. 5와같이 함침하여 만든 시편이 CuO/ZnO 물리적 접촉에 의한 가스 감지기구와 일치하는지를 보기 위하여 Fig. 7과 같이 CuO를 ZnO의 표면에만 입혔다. 이 경우 반도체 접촉식 가스 센서의 가스 감지기구에서 설명하는 p형반도체와 n형 반도체사이의 접촉장벽이 없는 셈이 되고 단지 CuO의 촉매 역할만이 있게된다. Fig. 8에서 볼 수있듯이 CuO를 ZnO의 표면에만 입힌 시편(Fig. 7)의 250°C에서의 측정 결과, 일산화탄소에 대한 감도가 수소에 대한 감도 보다 높게나와 그특성은 반도체 접촉식

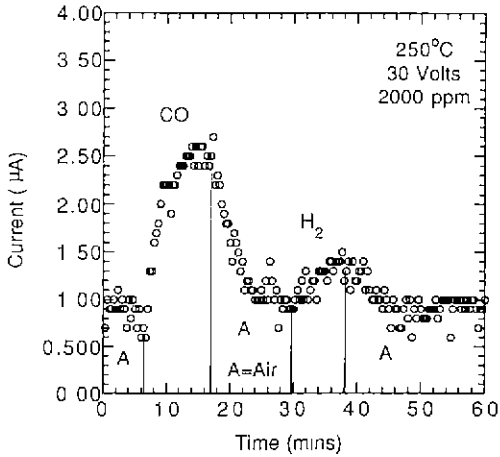


Fig. 8. Gas sensitivity of CuO banded ZnO ceramics at 250°C.

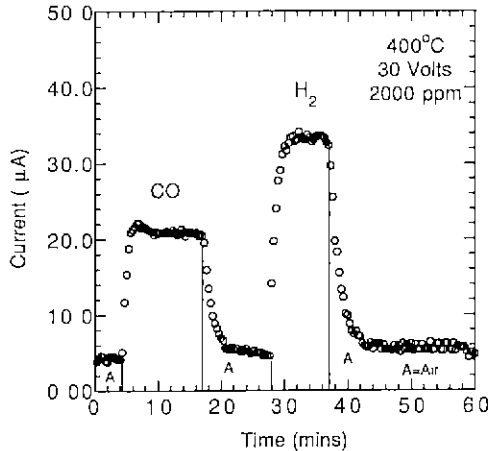


Fig. 9. Gas sensitivity of CuO banded ZnO ceramics at 400°C.

또는 CuO 함침식 소자(Fig. 5)의 특성과 유사함을 발견하였다. 역시 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 CuO를 ZnO의 표면에만 입힌 시편(Fig. 7)의 400°C에서의 측정치도 반도체 접촉식이나, Fig. 5 구조의 함침식 시편의 특성과 유사하였다. 또한 CuO를 입히지 않고 ZnO만을 측정할 경우 어떤 온도에서도 수소에 대한 감도가 높게 측정되었다⁵⁾. 따라서 Fig. 7과 같이 CuO가 띠로 입혀진 ZnO 소결체는 기존의 CuO와 ZnO의 물리적 접촉에 의한 가스감지 기구와는 다른 원리에 의하여 가스를 감지하였음을 보여준다. 참고로 CuO만의 가스감지 특성을 측정하였으나

공기중에서의 전기적 특성과 가연성 가스속에서의 전기적 특성은 동일하였다. 따라서 ZnO 표면의 CuO는 일산화탄소에 대한 촉매 효과가 있음을 생각할 수 있다.

4. 결 론

질산동 수용액을 산화아연 소결체에 함침시켜 열처리한 후 가스감도를 측정하여 250~300°C가 일산화탄소 감지에 적당한 온도임을 알 수 있었다. 검출능은 50 ppm이었고, 반응 속도는 가스농도가 높아지면서 빨라졌다. 일산화탄소의 감도는 수소 감도의 1.3배 가량 되었다. 가스를 공기로 바꾸었을 때 전류치가 감소하였으나, 가연성 가스에 의한 전류치 상승속도의 10% 가량의 느린 회복속도였다.

함침하여 만든 시편이 CuO/ZnO 물리적 접촉에 의한 가스 감지기구와 일치하는지를 보기 위하여 CuO를 ZnO의 표면에만 입혔다. 250°C에서의 측정 결과, 일산화탄소에 대한 감도가 수소에 대한 감도 보다 높게 나와 그 특성은 반도체 접촉식 또는 CuO 함침식 소자의 특성과 유사함을 발견하였다. CuO가 띠로 입혀진 ZnO 소결체는 기존의 CuO와 ZnO의 물리적 접촉에 의한 가스감지 기구와는 다른 원리에 의하여 가스를 감지하였음을 보여준다. ZnO 표면의 CuO는 일산화탄소에 대한 촉매 효과가 있음을 생각할 수 있다.

REFERENCES

1. T. Kobayashi, M. Haruta, H. Sano and M. Nakane, "A Selective CO Sensor Using Ti-doped α -Fe₂O₃ with Coprecipitated Ultrafine Particles of Gold," *Sensors and Actuators*, **13**, 339-349 (1988).
2. Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama and H. Yanagida, "Selective CO Gas Sensing Mechanism with CuO/ZnO Heterocontact," *J. Electro. Chem. Soc.*, **137**(3), 940-943 (1990).
3. Hkida, "Intelligent Materials having Dynamic Tuning Function," *Kenkyukai of Yanagida Ken*, 921027 (1992).
4. Y. Ushio, M. Miyayama and H. Yanagida, "Fabrication of Thin-Film CuO/ZnO Heterojunction and its Humidity-sensing Properties," *Sensors and Actuators B*, **12**, 135-139 (1993).
5. B.C. Shin, M. Miyayama, H. Yanagida, "CO Gas Sensitivity of CuO Infiltrated ZnO Ceramics," *Mat Sci Lett*, submitted (July 1993)