

CO 검지용 후막형 ZnO 센서의 특성

김 봉 희, 김 상 욱, 박 근 영, 이승 환, 성 영 권
고려대학교 전기공학과

The Characteristics of Thick-film ZnO Sensor for CO Gas Detection

Bong-Hee Kim, Sang-Wook Kim, Geun-Young Park, Seung-Hwan Yi, 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.

In this paper, we made the thick-film ZnO gas sensors with PdCl₂ as a catalyst and investigated the sensitivity to CO gas.

In the thick-film ZnO sensor, the highest sensitivity was shown in the sensor with 1 wt.% of PdCl₂ which was sintered for 1 hour at 700°C and operated at 300°C.

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 표면에 흡착될 때 전기저항이 감소되고 산화성 가스가 표면에 흡착될 때 전기 저항이 증가된다.(5)

이러한 산화물 반도체 가스센서들의 sensitivity를 개선하기 위하여 일반적으로 귀금속 촉매가 첨가된다.(6) ZnO에 Pt를 첨가물로 사용하면 C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ 등의 가스에 높은 감도를 보이고, Pd를 첨가물로 사용하면 H₂, CO 등에 대해 큰 감도를 보이는 것으로 알려져 있다.(7,8)

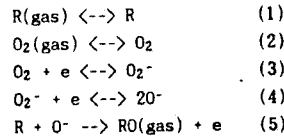
산업의 흐름이 집적화, 소형화 됨에 따라 가스 센서도 기존의 ceramic 형에서 후막형, 박막형화될 필요가 있다. 후막화에 따른 장점은 대량생산과 자동화가 용이하고, hybrid 회로에서 집적화가 용이하고, 센서와 회로의 연결이 간편하다. 이러한, 기술적, 경제적 이점에도 불구하고 후막형 소자의 감응에 관한 기초 연구가 미비한 상태이다.9) 따라서 본 연구에서는 CO 가스에 대한 후막형 ZnO 산화물 반도체 가스 센서의 감도를 조사하여 그 특성을 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2-1 반도체 표면에서의 환원성 가스와 화학 흡착된 산소와의 반응

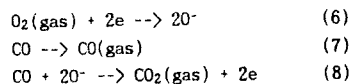
일반적으로 산화물 반도체 가스 센서의 gas sensing mechanism에는 표면 제어형과 bulk 제어형으로 분류되는데 ZnO, SnO₂ 등이 전자에 속하고 산화철 계열이 후자에 속한다.10) 표면 제어형의 경우 CO gas 와 같은 가연성 가스의 검출에는 산소 가스가 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 즉, 산소 가스가 검지소자의 표면에 화학 흡착되어 소자표면에 공간 전하층을 형성하고 이러한 공간 전하층에 의하여 소자 표면에 전위 장벽이 형성되어 표면의 전기 저항을 높게 된다. 이 때, CO와 같은 가연성 가스가 주입되면 CO gas가 소자 표면에 흡착되고 화학 흡착된 산소와 반응하여 소자 표면의 화학 흡착된 산소를 제거시키면서 CO₂ 가스를 발생시키게 되어 표면전기저항을 낮추기 때문에 소자의 표면전기전도도가 증가한다는 것이다.11)

반도체 표면에서의 환원성 가스와 화학 흡착된 산소와의 반응은 아래의 경로로 표현된다.



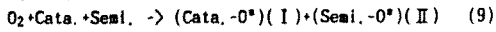
2-2. Pd의 촉매 활성화 반응 과정

ZnO에 첨가물로 사용된 Pd는 가스 센서의 감도의 향상, 동작온도의 저하, 그리고 가스 선택성의 향상등에 필수적인 것으로 알려지는데 이것은 소자와 가스의 반응에 촉매역할을 하기때문이다. Pd 상에서 CO 가스의 산소와의 촉매 활성화 반응은 Langmuir-Hinshelwood(L-H) mechanism에 의한 것으로 이러한 L-H mechanism의 과정은 아래와 같다.12)

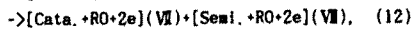
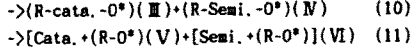
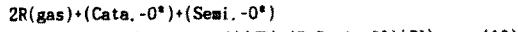


여기서 CO(gas), O₂(gas), CO₂(gas)는 각각 가스 상태를 나타내고 CO, 2O⁻는 각각 Pd에 흡착된 상태를 나타낸다. 이러한 L-H mechanism에 의하면 여러방향의 Pd 결정면 상에서 CO와 O의 반응에 의한 CO₂(gas)의 발생율이 절대 온도 550 °K를 중심으로 가장 높다고 한다.13) 한편, CO가스는 절대 온도 375 °K에서 부터 600 °K까지 온도의 증가에 따라 흡착율이 감소하고 산소는 온도의 증가에 따라 흡착율이 증가하다가 절대온도 500-600 °K부근에서 포화되며 600 °K 이상에서는 탈착이 일어난다고 한다.13) 이상의 L-H mechanism을 토대로 절대 온도 400-600 °K 범위에서 본 CO 가스 검지용

ZnO-Pd계 반도체 가스 검지 소자의 가스(CO, O₂)와의 반응경로는 아래의 식 과 같이 나타낼 수 있다. 검지소자 표면에 산소가 주로 O⁰(O⁰, O²⁻)의 형태로 화학 흡착된다고 가정하면 소자표면의 산소 흡착과정은



로 표현되며, 이때 반응(I)이 반응(II)보다 훨씬 활발하게 일어난다. 검지소자 표면에 산소가 흡착된 후 CO 가스가 흡착될 때는



로 표현되며, 여기서 O₂, O⁰(O⁰, O²⁻), R(gas), R 은 각각 산소가스, 화학흡착된 산소, CO 가스, 흡착된 CO가스를 나타내고 Cata.와 Semi.는 각각 촉매와 반도체의 표면을 나타낸다. 이 경우에도 촉매(PdCl₂)의 존재에 의해 반응(III), (V), (VII)가 절대온도 400-600 K범위에서 CO 가스의 촉매 활성화 반응의 주역으로 낮은 온도에서도 반응 (IV), (VI), (VIII)보다 활발하게 일어난다.

3. 실험

3-1. 소자의 제작

본 실험에서는 후막형 소자의 제조를 위하여 ZnO(kokusan chemical works, G.R.)를 주물질로 사용하고 첨가물로는 PdCl₂(Inuishi precious metals, G.R.)를 사용하였다. 그림-1은 이러한 소자의 제조과정을 나타낸 것이다. ZnO 분말과 PdCl₂를 풍탕하여 PdCl₂의 함량이 각각 0.5, 1.0, 2.0 wt.% 되게한 후 D.I. water로 반죽한 후 충분히 섞어준 후, 150°C의 온도에서 2시간동안 건조시킨다. 그다음 막자사발로 잘 갈아준 후 전기로 속에서 600°C의 온도로 5시간동안 공기중에서 열처리 한다. 이때 온도 상승률은 3 °C/min.로 하였고 냉각하였다. 그 후 다시 한번 갈아주고, 건조시킨다. 그리고 나서 막자 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 150°C 에서 2시간동안 건조시켰다. 이 건조된 소자를 500 °C-800 °C에서 1시간 소결하였다. 전극의 형성을 위하여 silver paste (dupant 7095)를 소자의 표면에 도포하였다. 이렇게 형성된 전극의 열적 안정성을 구축하기 위해 450 °C에서 10분간 annealing하였다. 완성된 소자의 구조는 그림-2과 같다.

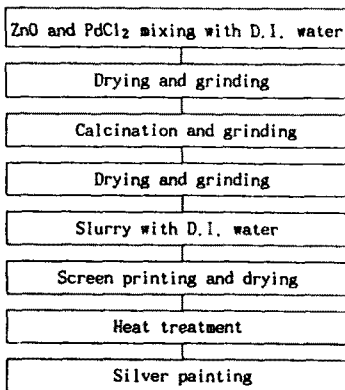


그림-1 후막형 ZnO 소자의 제작 과정

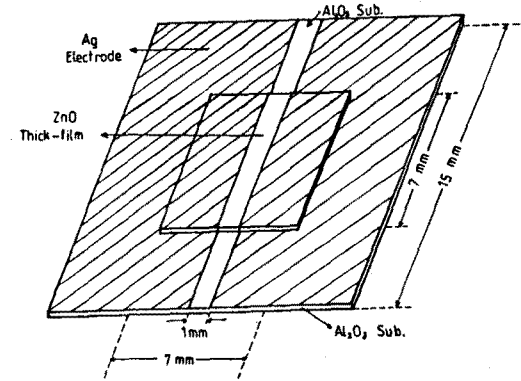


그림-2 후막형 ZnO 소자의 구조

3-2. 소자의 특성 측정

그림-3은 제조된 소자의 특성 측정 장치도이다. 내경 3 cm, 길이 50 cm의 quartz chamber 내에 소자를 놓고 소자와 부하저항 R_L을 직렬로 연결하였고 가스 주입시 부하저항 양단의 전압변화를 X-Y record (RIKADENKI, RW-21T)로 읽어 소자의 저항변화를 관측하였다. 본 실험에서 사용된 gas는 농도 500 ppm의 CO gas (대한특수가스, 99.9%)였으며, 사용공기는 공업용 air이다. Gas나 air의 flow는 flow meter를 사용하여 200 cc/min.로 고정하였으며 gas의 제거 시에는 air쪽의 flow meter를 200cc/min.으로 고정하여 gas가 완전히 제거될때까지 충분히 기다렸다.

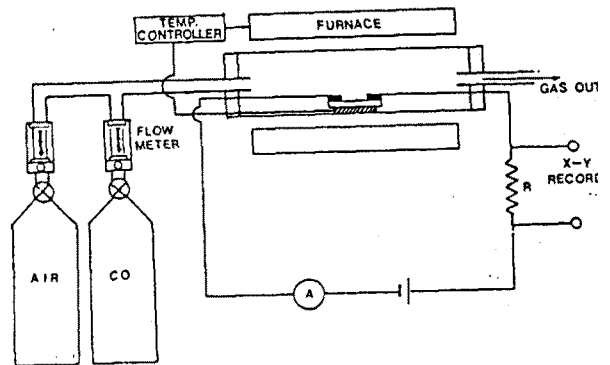


그림-3 가스검지소자의 특성측정 장치도

4. 실험 결과 및 고찰

4-1. 검지소자 저항의 온도 의존성

그림-4, 5, 6, 7은 소결온도 500, 600, 700, 800 °C에 대하여 첨가물을 parameter로 한 검지소자 저항의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 그림-4는 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 n형 반도체특성의 양상을 나타낸다. 그림-5에서 Pd를 첨가한 ZnO센서의 경우 200-300°C의 온도구간에서 저항이 변화가 완만해지거나 또는 오히려 증가하였다. 이러한 현상은 이 온도 영역에서 Pd 표면에 산소의 화학흡착이 ZnO표면상 보다 더 우수해 많은 양의 산소가 Pd 상에 화학 흡착하기 때문에 온도의 증가에 따른 전도전자의 증가 성분보다

산소가 화학 흡착되면서 산소에 포획되는 전자의 성분이 더
크게 소자의 표면저항이 증가된다고 생각된다. 이러한 화학
흡착된 산소중해 의한 소자저항의 증가현상은 절대온도
550°K 부근에서 Pd상해 상당량의 산소가 화학흡착된다는 사
실과도 일치한다.¹³⁾ 반면에 300-500 °C영역에서 소자저항
의 감소현상은 화학 흡착된 산소의 탈착이 일어난다는 사실
과 잘 일치된다.¹³⁾ 그림-6은 그림-5과 비슷한 양상을 나
타낸다. 그림-7은 Pd 첨가의 효과가 거의 나타나지 않았다.
그 이유는 소결온도가 높아 grain boundary 사이에 channel
이 크게 형성되어 산소의 흡착이 channel의 폭을 제어할 만
능 많지 못했다.

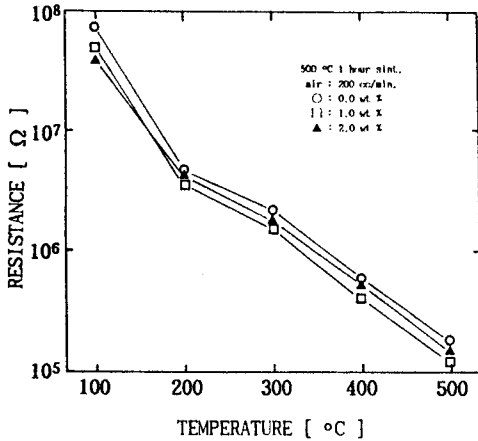


그림-4. PdCl₂ 첨가량을 parameter로 한 air(200 cc/min.)
에서의 온도에 따른 후막형 ZnO 소자의 저항값.

4-2. 검지소자 감도의 동작온도 의존성

그림-8, 9, 10, 11는 소결온도가 500, 600, 700, 800 °C인 검지소
자에 대하여 CO gas 250 ppm일때 PdCl₂ 첨가량을
parameter로 한 검지소자의 동작온도에 따른 가스 감도를
[(R_a-R_g)/R<sub>a}] × 100 %로 나타낸 것이다. 그림-8, 9, 10에서
촉매(PdCl₂)를 첨가하지 않은 소자의 경우 가스의 감도가
200-500°C에 퍼져 있지만 촉매를 첨가한 소자는 동작온도
300°C에서 감도가 최대가 됨을 알수 있다. 이러한 현상은</sub>

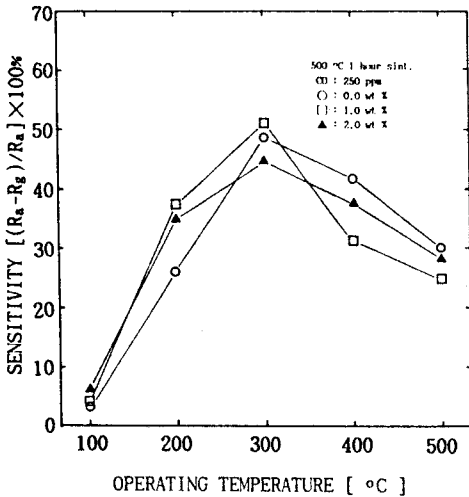


그림-8. 소결온도 500°C 일때 PdCl₂ 함량을 parameter로 한
동작 온도에 따른 후막형 ZnO 소자의 CO gas 감도.

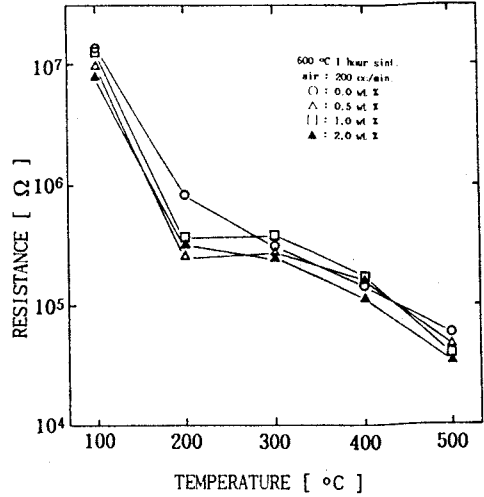


그림-5. PdCl₂ 첨가량을 parameter로 한 air(200 cc/min.)
에서의 온도에 따른 후막형 ZnO 소자의 저항값.

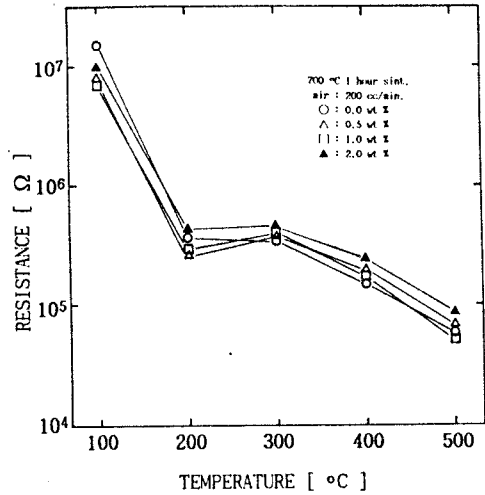


그림-6. PdCl₂ 첨가량을 parameter로 한 air(200 cc/min.)
에서의 온도에 따른 후막형 ZnO 소자의 저항값.

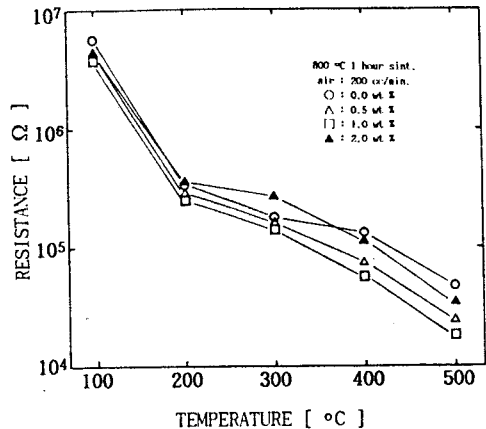


그림-7. PdCl₂ 첨가량을 parameter로 한 air(200 cc/min.)
에서의 온도에 따른 후막형 ZnO 소자의 저항값.

300°C은도 영역에서 식(9)-(12)의 (I, III, V, VII)과정이 가장 활발해 지기 때문에 생각된다. 촉매의 첨가에 의한 고감도화 현상은 CO가스에 대해 Pd는 catalytic activity가 비교적 낮기때문에 흡착되는 O₂와 CO의 흡착물이 반응물보다 높아져 감도가 높아지는 것으로 생각되며, 300°C에서 감도가 가장 크다는 사실은 여러 방향의 Pd 결정면상에서 CO₂ 발생률이 550°K를 중심으로 최대가 된다는 사실과도 잘 일치된다.¹³⁻¹⁶ 그림-11에서는 감도가 낮고 촉매 첨가의 효과도 나타나지 않았다. 그 이유는 소결 온도가 높았기때문으로 생각된다.

5. 결론

이상의 결과로 부터 후막형 ZnO 가스 센서에 PdCl₂를 첨가한 소자는 CO가스에 대해 고감도의 검지기능을 가짐을 알 수 있었고, 아래의 결론을 얻었다.

- (1) 검지소자 저항의 온도의존성의 결과 촉매(PdCl₂)의 첨가에 의해 200-300 °C의 온도 영역에서 온도의 증가에 따라 소자의 저항값이 오히려 증가하였다.
- (2) 촉매(PdCl₂)가 첨가되지 않은 순수한 후막형 ZnO만으로 제조된 검지소자의 경우 감도가 200-500 °C의 영역에 퍼져 있으며 촉매가 첨가된 후막형 ZnO의 경우는 가스 감도가 동적온도 300°C에서 최고의 감도를 나타내었다.
- (3)가스 감도에 대한 촉매 첨가량 의존성의 결과 1.0 wt % 일때 감도가 최대가 됨을 알 수 있다.
- (4) 가스 감도에 대한 소결온도 의존성의 결과 700°C에서 1 시간 소결한 소자가 가장 우수하였다.

이상의 결론을 바탕으로 최근 고집적화, 경량화 추세에 맞추어 고감도 검지용 박막형, MOS형 센서 디바이스의 응용과 가스 선택성의 문제해 관한 더 많은 연구가 필요하다.

6. 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. Seiyama and S. Kagawa, Analy.Chem., 38, 1069(1966).
6. P.J.Shaver, Appl.Phys.Lett., 11, 257(1967)
7. N.Ichinose and H.Okuma,Oyo Buturi, 45,1183(1967).
8. N.Ichinose and H.Okuma, Ceramics Jpn., 11, 205(1976).
9. B.Morten,M.Prudenziati and A.Taroni, Sensors and Actuator,4(1983).
10. 山添亮, 電気化學, 50, 29(1982).
11. N.Yamazoe, J.fuchigami, M.Kishigawa, T.Seiyama, Surface Sci., 86, 335(1979).
12. R.P.H.Gasser, An introduction to chemisorption and catalyst by metals, pp 224, Clarendon press., Oxford.
13. R.P.H.Gasser, An introduction to chemisorption and catalyst by metals, pp 220, Clarendon press., Oxford.
14. K.Ihokura, Application reports of Figaro Eng.Inc. Nr. 7(1982) and NTG Fachber., 79(1982) 312.
15. W.Hagen, R.E.Lambrich and J.Lagois, Festkorperprobleme, 23(1983)259.
16. G.Ertl, Pure Appl.Chem., 52(1980)2051.

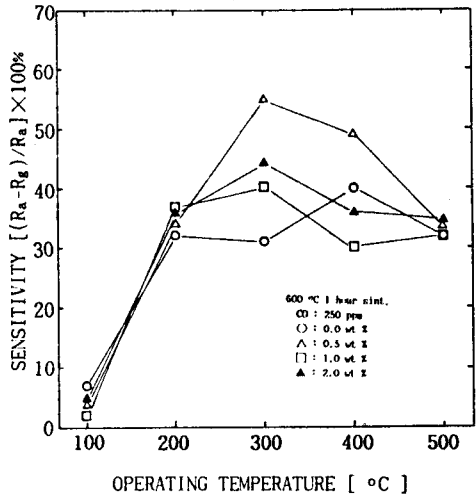


그림-9. 소결온도 600°C 일때 PdCl₂ 함량을 parameter로 한 동작 온도에 따른 후막형 ZnO 소자의 CO gas 감도.

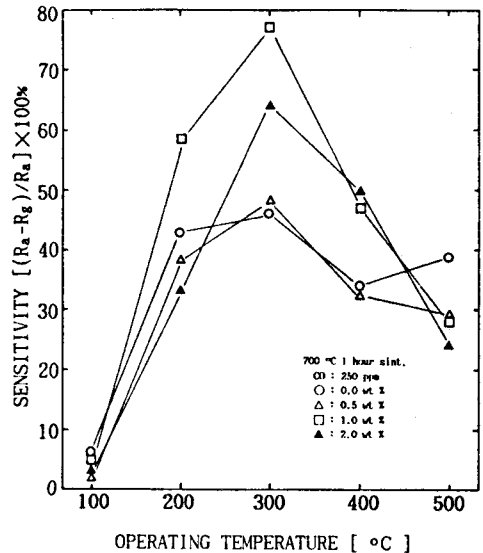


그림-10. 소결온도 700°C 일때 PdCl₂ 함량을 parameter로 한 동작 온도에 따른 후막형 ZnO 소자의 CO gas 감도.

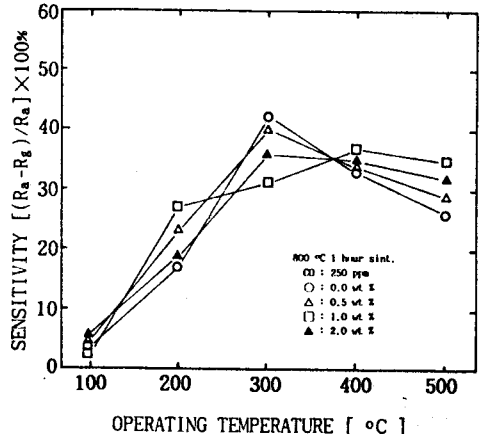


그림-11. 소결온도 800°C 일때 PdCl₂ 함량을 parameter로 한 동작 온도에 따른 후막형 ZnO 소자의 CO gas 감도.