

# 이종접합 가스센서의 가스감지기구

이 승 환<sup>0</sup>, 추 교 섭<sup>\*</sup>, 박 정 호<sup>\*\*</sup>, 성 영 권<sup>\*</sup>  
<sup>\*</sup>만도 중앙 연구소, <sup>\*\*</sup>고려 대학교 전기공학과

## Gas Sensing Mechanism of CuO/ZnO Heterojunction Gas Sensor

S.H. Yi<sup>0</sup>, G.S., Chu, J.H., Park<sup>\*\*</sup>, Y.K. Sung<sup>\*</sup>  
MANDO R&D Center, Korea Univ<sup>\*\*</sup>.

### Abstracts

P/N (CuO/ZnO) Heterojunction gas sensors were made by 2-step sintering methods and its gas sensing property was measured by varying the injected gases and the operating temperatures. As the applied voltage was increased in air ambients, the current-voltage characteristics shown the ohmic properties. However, when the CO gas ambients, 500 ppm at 200°C, the current-voltage characteristics behaves like a rectifying diode s after 3 mins later and its conduction mechanism is discussed qualitatively for the first times.

한편 접합형 가스센서는 전술한 접촉형의 단점을 보완하였으나, 계면에서의 가스반응과 이에따른 정류성특성의 원인에 대해서는 제시된 바가 없다.

본 연구에서는 CuO/ZnO 이종접합구조를 이단계 소결방식에 의하여 제작하였으며, CuO/ZnO 계면에서의 접합 및 입자상태 해석을 위하여 SEM 및 EDS 분석을 실시하였으며, 공기 및 일산화탄소 분위기에서 접합센서의 전기적 특성을 평가하기 위하여 I-V 특성을 측정하였으며, 화학 흡착된 산소종과 측정대상 가스인 일산화탄소와의 화학반응에 따른 정류성특성 원인에 대하여 정성적으로 고찰하였다.

### 1. 서론

### 2. 시료의 제작 및 측정

최근의 급속한 차량증가로 인해 가속화되는 화석연료의 사용량 증가는 대기오염이라는 사회적 문제를 야기시켜 왔으며, 특히 질소산화물, 탄화수소계 및 일산화탄소는 모든 차량에서 공통적으로 배출되는 가스로서 이들에 의한 영향으로는 산성비, 온실효과 및 뇌산상 또는 호흡기 질환등을 유발시키고 있다[1]. 이들 유해가스 성분중 일산화탄소 및 탄화수소는 자동차에서 가장 많이 발생되고 있으며, 이의 방지 및 자동차의 연비 향상을 위해 3원촉매 시스템(TWC)과 산소센서등이 채택되어 사용되고 있으며, 차량내의 탑승자 보호측면에서 이들가스의 조기감지 및 유해가스 유입방지를 위한 센서 및 시스템의 개발이 진행되고 있다.

본 연구에서 CuO/ZnO 이종접합 가스센서의 제작을 위하여 ZnO( Kokusan Chemical Co. GR )와 CuO( Shinyo Pure Chemical Co. GR ) 파우더를 원료 분말로 사용하였다.

한편 각종 유해가스 검출을 위한 산화물 반도체형 가스센서 중 Li-doped NiO/ZnO 및 CuO/ZnO 이종접합형 가스센서는 일산화탄소에 대하여 탁월한 선택성과 인가접압에 따른 감도 및 선택성 향상등이 보고된 이후[2], 접촉형 또는 접합형 가스센서의 연구가 활발히 진행되고 있다.

ZnO분말과 CuO분말을 초순수로 반죽한 후 공기중에서 600°C 1시간동안 하소시켰으며, 노냉하였다. 이때 온도 상승율은 5°C/min였으며, 냉각속도는 3°C/min였다. 한편 분쇄과정과 체거름( 120 mesh sieve )을 한 CuO 분말을 PVA 2wt%가 포함된 초순수를 이용하여 Slurry 형태로 만든후 직경 1.5cm 인 금속틀을 이용하여 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다. 1차 성형된 CuO pellet을 700°C에서 30분간 소결시킨 후 노냉하였다. 형성된 CuO를 다이아몬드 절단기를 이용하여 정방형으로( 5X5 mm<sup>2</sup>, 두께 2mm ) 자른후 표면을 연마, 세척한후 100°C에서 건조시켰다. 같은 방법으로 ZnO를 하소, 소결하여 온도에 따른 저항 및 가스반응 특성을 고찰하였다.

이종접합형 가스센서는 가스의 확산반응에 따른 접촉 또는 접합면의 전위장벽조절을 이용한 것으로 1) P형과 N형의 Pellet을 형성한뒤 기계적인 압착을 가한 형태[3], 2) N형의 Pellet위에 Sputtering 방법으로 P형 물질을 증착하여 접합한 형태[4], 3) Sputtering 방법으로 P, N형 산화물 반도체를 증착시켜 형성한 가스센서[5]로 구분할 수 있으나, 접촉형태의 가스센서는 구조상 CuO 및 ZnO Pellet을 기계적 압력에의해 형성함으로써 외압의 제거시 P/N 이종접합 가스센서로서 기능이 상실된다는 단점을 지니고 있으며, CO 와 H<sub>2</sub>O의 반응에 의한 메탄올 합성과정 및 선택적 가스흡착에 의한 가스반응기구의 설명이 현재까지 그 원리로 알려져 있다.

한편 1차 형성된 CuO를 금속틀에 삽입한 후 ZnO Slurry와 함께 2차 가압 및 소결( 2-step sintering methods )하여 접합형태의 시료를 제작하였다. 이때 형성된 시료의 전극은 저항성 접촉을 위해 CuO는 Silver Paste( Dupont 7095 )를 도포하여 600°C에서 10분간 열처리 함으로써 전극과 CuO간의 열적, 전기적 안정성을 추구하였다. 한편 ZnO는 In을 진공증착하여 온선과 상온전도성 Paste를 이용하여 전극을 형성하였다.

형성된 시료의 전류-전압특성을 측정하기 위해서 Curve Tracer ( Kokuyo Electric Co. : type SCT-5 )를 이용하였으며, 측정시 사용한 가스로는 Carrier 가스로 N<sub>2</sub> 를 사용하였으며, 인공공기( O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 )와 CO( 500 ppm ) 가스를 사용하였다. 또한 형성된 이종접합 구조의 센서와 각각의 산화물 반도체의 결정상태를 SEM을 통하여 관찰하였으며, EDS ( Energy Dispersive Spectra ) 분석을 통하여 시료의 조성을 살펴보았다.

### 3. 결과 및 고찰

각각의 시료에 대한 SEM 사진을 나타내면 그림-1의 a) b) 와 같다. 그림-1에서 볼 수 있듯이 산화아연의 경우 약 1 $\mu$ m 이하의 입자들로 구성되어 있었으며, 산화구리의 경우 입자들이 결합하여 보다 큰 그레늘을 형성하고 있음을 볼 수 있다. 이들 결과와 온도에 따른 각 물질의 저항변화특성과 비교했을 때 산화구리가 산화아연보다 약 2 order 정도의 저항치가 작은 것은 보다 큰 입자들의 형성과 그레늘의 형성에 의한 입자 내부 및 입자간 저항치 감소에 따른 결과라 생각된다.

또한 EDS 분석결과 ZnO와 CuO의 조성변화비를 살펴본 결과 Zn/O=1.368, Cu/O=1.386를 나타내었다.

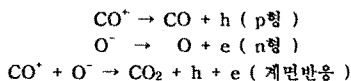
한편 그림-2에 CuO/ZnO 이중집합 구조의 계면에서의 미세 구조를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 2-step 소결방식에 의해서 산화구리와 산화아연이 접합된 형태를 나타내고 있으며, 2-step 소결을 거치면서 산화구리가 보다 큰 입자를 형성하고 있음을 알 수 있다. 그러나 이단계 소결방식에 의해 형성된 이중집합형 가스센서는 300 ~ 400  $^{\circ}$ C 정도의 온도 증가시 접합면의 균열이 발생되어 가스센서로서의 기능이 상실되는 현상을 나타내었다.

이단계 소결을 한 CuO/ZnO 이중집합 구조의 공기중에서 온도에 따른 전류-접압 특성곡선을 나타내면 그림-3과 같다. 그림에서 알 수 있듯이 온도가 190 $^{\circ}$ C에서 200 $^{\circ}$ C로 증가함에 따라 전류값은 증가하는 상태를 나타내었으며, 저항성 전도특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라 전류값이 증가하는 것은 산화구리의 경우 온도에 따른 전체적인 저항이 감소하고, 산화아연의 경우 온도의 증가에 따라 산화아연의 표면에 흡착되어 있던 산소가 탈착함에 따라 산화아연 표면에서의 자유전하의 농도의 증가 및 입계간 낮아진 전위장벽을 통한 전자전도가 용이하기 때문으로 생각된다.

한편 CuO/ZnO 이중집합 가스센서를 일산화탄소 500 ppm 분위기에 약 3분동안 노출 시킨 후의 전류-전압특성 곡선을 나타내면 그림-4와 같다. 순방향 전류값은 공기중의 값과 거의 유사한 값을 나타내었지만 역방향전류는 급격히 감소하는 상태를 나타내었다.

이러한 정류성 특성을 나타내는 이유를 Y.Nakamura et al[6]은 산화구리와 산화아연의 선택적인 가스의 흡착에 의한 결과로 주장하고 있다.

즉 그림-5에 보인 것과 같이 일산화탄소 분위기에서 산화구리 표면에는 일산화탄소가, 산화아연의 표면에는 산소가 각각 흡착되어 CO $^+$  및 O $^-$  형태로 존재하다가 계면에서 화학반응을 통하여 일산화탄소를 형성하면서 탈착을 하는 과정에 산화구리쪽에서 정공과 산화아연쪽에서 전자를 계면쪽으로 제공함으로써 정류성특성이 나타난다고 설명하고 있다. 즉 다음과 같은 화학반응의 결과로 정류성 특성을 설명하고 있다.

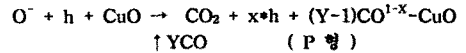


이러한 화학반응은 CuO/ZnO계의 메탄올 합성시 야기되는 화학반응 결과에 따른 CuO/ZnO 이중집합의 가스감지기구를 설명한 것이나, Cu/ZnO 및 CuO/ZnO를 기본으로 하는 촉매반응시의 일산화탄소와 흡착산소종과의 반응에서 일산화탄소가 Cu(100)에 흡착한 경우 -0.244, ZnO(0001)에 흡착한 경우 -0.078 및 Cu/ZnO(0001)의 Cu에 흡착한 경우 -0.283, -0.290의 전하량을 갖고 있음이 Rodriguez et al[7]에 의하여 보고되었다. 따라서 선택적 가스흡수에 의한 정류성특성 해석은 부적당하다고 할 수 있다.

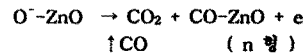
그림-6은 공기 및 일산화탄소 분위기에서의 가스의 흡착에 따른 전자, 정공의 상태 및 이에따른 에너지 밴드 다이어그램을 나타내는 개략도이다. 그림-6 a)는 공기중에서 각 산화물 반도체 표면 및 계면에서의 화학흡착에 따른 전하발생을 나타낸 것으로, 산소 흡착종(O $^-$ , O $^{2-}$ )에 의해 산화구리에서는 정공의 발생에 의한 전기전도도 증가와 산화아연에서는 다수캐리어인 전자가 화학흡착에 의해 소실됨으로써 전기저항은 증대가 된다.

이에따라 CuO/ZnO 계면에서의 접촉전위장벽은 그림-6 b)에 도시한 것과 같이 계면에서 n형 반도체인 산화아연쪽의 전위장벽 증가를 야기시키게 된다. 이때 전도대 하단 약 1.1[eV] 근처에 화학흡착된 O $^{2-}$  흡착종[8]은 온도의 증가에 따라 열적방출과정을 통해 각 반도체쪽으로 전도되며, 이에따라 산소 분위기에서 전류-전압특성은 저항성 특성을 나타내게 된다.

한편 일산화탄소 분위기에서, 각 산화물 반도체 표면에 흡착된 산소와 일산화탄소의 반응에 따른 전하의 거동을 나타내는 개략도를 제시하면 그림-7과 같다. 그림-7 a)에서 산화구리의 경우 일산화탄소 분위기에서 기 흡착되어 있던 산소와 반응을 통하여 전자를 제공하나, 이들 전자가 산화구리의 표면에서 일산화탄소의 흡착에 따라 일부 제거됨으로 전체적인 산화구리의 저항변화에는 미소한 영향을 미치게 된다. 즉 다음과 같은 화학반응 식을 따르게 된다.



한편 산화아연의 표면에서는 일산화탄소가 흡착됨에 따라 기 흡착되어 있던 산소와 반응을 통하여 산소에 흡착되어 있던 전자를 제공한다. 즉 다음과 같은 화학반응을 따르게 된다.



이때 일산화탄소 분위기에서 에너지밴드 다이어그램의 개략도를 제시하면 그림-7 b)와 같으며, ZnO의 전위장벽층의 저항으로 순방향 바이어스 상태에서는 CuO/ZnO계면으로 정공과 전자의 전도도가 이루어지게 된다. 그러나 역방향 전압이 인가된 경우 계면에서의 전위장벽의 증가로 전류가 감소하며, 온도에 따른 누설전류성분의 역방향 전류만이 호르게 됨으로써 CuO/ZnO계면을 통한 전류전압 특성이 정류성특성이 나타나게 된다고 사료된다.

### 4. 결론

2-step 소결방식에 의해 형성된 CuO/ZnO 이중집합 가스센서의 특성해석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

첫째 2-step 소결방식에 의해서 형성된 CuO/ZnO 이중집합 가스센서는 계면이 접합된 형태로 소결되었음을 확인할 수 있었으며, CuO가 보다 큰 입자상을 갖고 있었다.

둘째 2-step 소결형 CuO/ZnO 이중집합 가스센서는 공기중에서는 저항성 전류-전압 특성을 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 동일전압하에서 전류값이 증가하는 상태를 나타내었다.

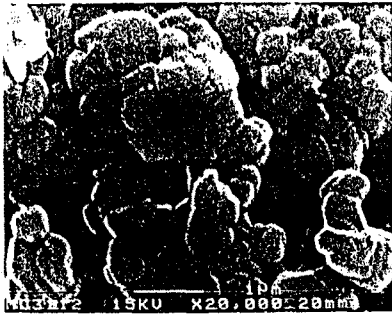
셋째 일산화탄소 분위기에서 약 3분후 CuO/ZnO 이중집합 가스센서는 정류성 특성을 나타내었으며, 정류성 특성을 나타내는 이유는 각각의 산화물 반도체 표면에 흡착된 산소종과 일산화탄소의 반응을 통한 전자,정공의 계면쪽에서의 제공에 의한 것임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. N.Yamazoe et al, Sensor and ActuatorsB., 20, p.95(1994)
2. H.Yanagida et al, Jpn, J.A.P., vol.22, no.12, p.1933 (1983)
3. K.Hikita et al, Jpn.Ceram.Soc., vol.102, no.9, p.810(1994)
4. K.K.Baek et al, Sensors and ActuatorsB, vol.13, p.238 (1993)
5. Y.Ushio et al, Sensors and ActuatorsB, vol.12, p.135 (1993)
6. Y.Nakamura et al, J.Electrochem.Soc., vol.137, no.3, p.940( 1976 )
7. Rodrigetz et al, J.Phys.Chem., vol.91, p.6648( 1987 )
8. W.Gopel, J.Vac.Sci.Technol., vol.15, no.4, p.1298(1978)



a) ZnO



b) CuO

그림-1. ZnO와 CuO의 미세구조 사진( SEM )

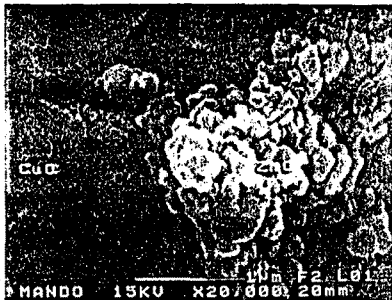
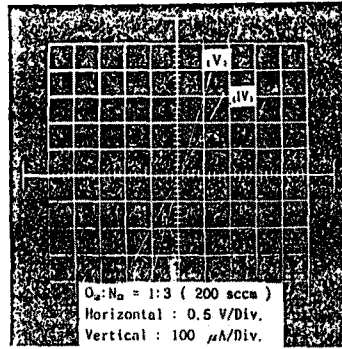


그림-2 CuO/ZnO 이종결합의 미세구조



air 190 ℃ (N) : 200 ℃ (V)

그림-3 CuO/ZnO 이종결합의 전류-전압 특성곡선 ( 공기중 )

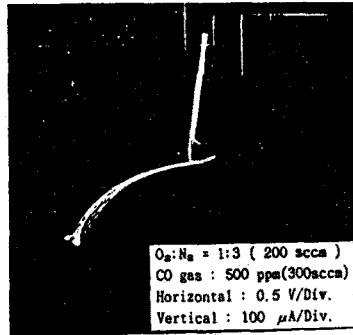


그림-4 CuO/ZnO 이종결합의 전류-전압 특성곡선 ( 일산화탄소 분위기 )

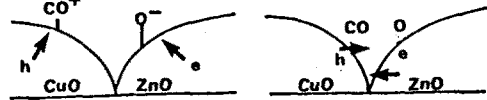


그림-5 선택적 가스흡착에 따른 화학반응 개략도

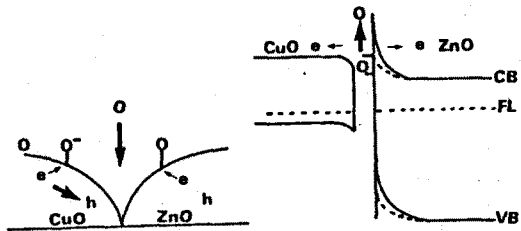


그림-6 공기 분위기에서의 흡착종의 반응에 따른 a) 전기전도 개략도, b) 밴드 다이어그램

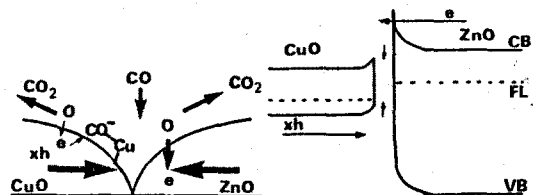


그림-7 일산화탄소 분위기에서의 화학반응에 따른 a) 전기전도 개략도, b) 밴드 다이어그램