ZnO 바리스터형 가스 센서의 감도 향상에 관한 연구

A Study on the Improvement of Sensing Ability of ZnO Varistor-type Gas Sensors

한 세 원 조 한 구
한국전기연구소 신소재응용연구그룹

Se-Won Han, Han-Goo Cho
Advanced Electrical Materials Group, KERI

Abstract

Gas sensor materials capable of detecting hydrogen gases(H_2) or nitrogen oxides(NO_x, primarily NO and NO_2) with high sensitivity have attracted much interest in conjunction with the growing concern to the protection of global environments. Beside conventional sensor materials, such as semiconductors., conducting polymers and solid electrolytes, the potential of sensor materials with a new method for detecting hydrogen gases or nitrogen oxides gas has also been tested. The breakdown voltage of porous varistors shifted to a low electric field upon exposure to H2 gas, whereas it shifted to a reverse direction in an atmosphere containing oxidizing gases such as O_3 and NO_2 in the temperature range of 300 to 600℃. Furthermore, it was found that the magnitude of the breakdown voltage shift, i. e. the magnitude of sensitivity, was well correlated with gas concentration, and that the H2 sensitivity was improved by controlling the composition of the Bi_2O_3 rich grain boundary phase. However, NO_x sensing properties of porous varistors have not been studies in detail. The objective of the present study is to investigate the effect of the composition of the Bi_2O_3 rich grain boundary phase and other additive such as Al_2O_3 on the hydrogen gases(H_2) sensing properties of porous ZnO based varistors.

1. 서론

대기오염의 주원인인 CO_2, NO_x, SO_x, O_3 및 주로 H_x를 포함하는 프레온 가스 등의 배출을 줄이고 이를 효과적으로 감지하기 위한 기술 개발에 많은 관심이 모아지고 있다. 이러한 유해가스를 제어 또는 감시하기 위해서는 배출하는 기기나 장치의 작동조건에 적절한 고성능 센서의 개발이 필요하다.

일반적으로 이러한 유해 가스의 감지 센서로는 SnO_3, WO_3와 같은 산화물반도체가 주로 사용된다. N형 산화물반도체의 경우 가스의 화학적 흡착에 의해 전도 전자 농도가 저하하는 저항 율의 변화 비(R_a/R_g)를 이용한 감지특성을 이용하게 된다. 그러나 이러한 산화물반도체 외에 도전성 고분자 센서나 고체 전해질 센서 등의 새로운 감지 방식의 개발도 활발히 이루어지고 있다.

ZnO 바리스터 가스센서는 가스 흡착에 대한 항복전압(breakdown voltage)의 변화를 이용한 새로운 형태의 가스센서이다. 이 센서는 감지능률(sensing ability)을 결정하는 항복전압의 변화율의 폭이 크고 가스의 농도 변화에 대응하여 감지도를 정교하게 조절이 가능한 특징을 가지고 있어 고감도 H_2 가스와 NO_2 가스 센서로 가치가 크다.

ZnO 바리스터는 제조 공정 상 다결정구조(polycrystalline structure)로 만들어지기 때문에 미

세조직 및 전기적 특성의 불균일성을 가지게 된다.

ZnO 바리스터를 가스센서로 이용하여 정교하게 감지특성을 제어하기 위해서는 가스흡착에 따른 항복전압의 변화율를 가능하면 일정하게 유지할 필요가 있다. 이러한 관점에서 ZnO 바리스터의 미세조직 및 전기적 특성의 불균일성은 가스센서의 감지능률 향상과 밀접한 연관성을 가지고 있다. 본 연구에서는 비선형성 *I-V* 특성을 갖는 ZnO 바리스터 가스센서를 제조하여 상온에서 600℃까지의 온도범위에 대해 H_2 가스 농도에 따른 기본적 가스 감지 특성을 측정하여 ZnO 바리스터 센서의 항복전압의 전이특성에 의한 감지 성능과 센싱 메커니즘을 분석하였다.

2. 실험

ZnO 바리스터 가스센서의 제조는 그림 1과 같이 일반적으로 사용되는 성형 및 소결 공정으로 제조되었다. 제조에 사용된 원료는 고순도 ZnO 분말외에 표 1과 같은 8 원계의 복합조성으로 이루어졌다. 이때 Al_2O_3의 첨가량을 0~0.5 wt%까지 달리하여 시험하였다.

표 1. ZnO 바리스터 가스 센서의 기본 조성(wt%)

	ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Co_2O_3	NiO	MnO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3
VS1	bal	2.0	2.0	1.16	0.88	0.71	0.93	0
VS2	bal	2.0	2.0	1.16	0.88	0.71	0.93	0.01
VS3	bal	2.0	2.0	1.16	0.88	0.71	0.93	0.1
VS4	bal	2.0	2.0	1.16	0.88	0.71	0.93	0.5

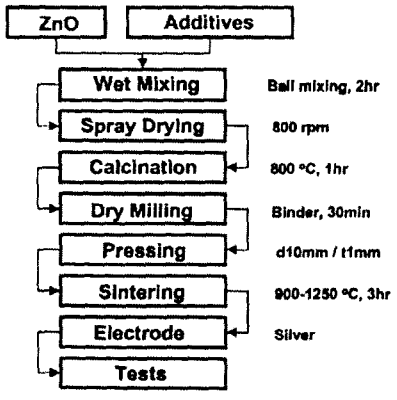

그림 1. 시편 제조 공정도

균일한 입자 특성을 얻기 위해 일부 큰 입자의 원료에 대해서는 혼합된 원료는 증류수와 질코니아(zirconia) 볼과 함께 planetary ball mill 작업 후, attrition mill 작업을 실시하여 보다 미세하고 균일한 입도를 갖도록 분쇄하였다. 분쇄된 원료는 건조 후 목표 조성으로 혼합하여 결합제(PVA, polyvinyl alcohol)와 분산제를 사용하여 재 혼합한다. 분사건조(spray drying) 작업을 하기 위해 혼합된 원료 슬러리와 증류수 양을 적절히 조절한 후 열풍 온도와 회전 속도를 선택 투여하여 조립화된 원료를 얻었다. 분사 건조 작업으로 얻어진 분말을 원통형 금형에 넣고 1.5 ton/㎠의 압력을 가해 두께 1.0 ㎜, 직경 10 ㎜의 원판형 시편으로 성형하였다.

성형된 시편을 산화 분위기의 박스 로(box furnace)에 넣고 열처리하였다. 이때 열처리 최고온도(900~1300℃)와 유지 시간(30min~3hrs) 등을 달리하여 전기적 특성과 미세조직이 안정된 최적의 열처리 조건을 선정하여 실험하였다.

제조된 시편에 대해 먼저 수축률, 밀도와 같은 기본 성형 특성을 측정하였다. 연마된 시편에 대해 SEM과 EDX(HITACHI S-2700)를 이용하여 입자 크기 및 입계의 미세 조직을 관찰하고 각 상들의 구성 원소 등을 분석하였다. 제조 조건에 따른 결정상 분석은 XRD(PHILLIPS PW 1830)를 이용하여 확인하였다. 평균입자 크기와 분포 산정은 선형 교차(linear intercept) 방법으로 결정하였으며 이때 사용된 교차점의 수는 300개 이상이 되도록 하였다.

기본적인 전기적 특성 시험은 *I-V* 측정 시스템(KEITHLY Model 237)을 사용하여 비선형계수, 항복전압, 누설전류 특성 등을 측정하였다. 이때 인가 전계의 스캔닝 속도는 5.0 V/㎜로 하였으며 주울열에 의한 시편의 국부 발열 현상을 억제하여 30 ㎃이하에서 측정하였다. *I-V* 특성에서 구한 파라메터의 온도 의존성을 알아보기 위해 항온 조를 이용하여 상온~600℃까지 온도 범위에서 실험하였다.

그림 2는 ZnO 바리스터 가스센서의 가스 감지 특성을 실험하기 위한 측정 시스템을 나타낸 것이다. 센싱 감지 실험 온도는 상온~600℃로 설정하였으며 가스의 혼합양은 공기에 0~2.0 mol%의 범위로 H_2 가스를 혼합하여 감지 특성 측정하였다. 혼합비는 기존 스탠다드 혼합 가스와 O_2를 제어 밸브와 계기를 이용하여 조절하였다.

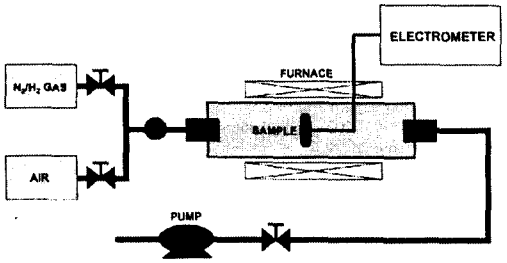

그림 2. 가스 감지 특성 측정 시스템

3. 결과 및 검토

가. *I-V* 특성

ZnO 바리스터 가스 센서의 *I-V* 특성은 Bi_2O_3 첨가 조성에 따라 달라진다. 그림 3에서 보듯이 가스 센싱 감도를 나타내는 항복전압의 전이비(shift rate)는 1.0wt% Bi_2O_3 첨가 조성에서 가장 높은 약 8.0정도의 전이비를 나타내었다. 첨가량이 증가하면 그 값은 반대로 감소하는 경향을 갖는다. 한편 비선형계수(non-linearity)는 Bi_2O_3 첨가 조성에 관계없이 거의 일정한 15정도의 값을 갖는 것으로 나타났다.

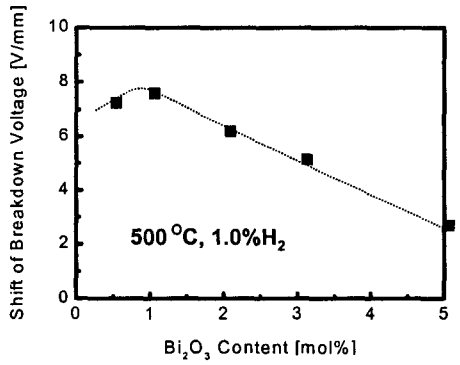

그림 3. Bi_2O_3 첨가조성에 따른 항복 전압의 전이비 특성

비선형성 *I-V* 특성을 갖는 ZnO 바리스터 가스센서를 제조하여 상온에서 600℃까지의 온도 범위에 대해 H_2 가스 농도에 따른 기본적 가스 감지 특성을 측정하여 ZnO 바리스터 센서의 항복전압의 전이특성에 의한 감지 성능과 센싱 메커니즘을 분석하였다. 특히 미량의 Al_2O_3를 첨가하여 ZnO 가스센서의 미세조직 및 전기적 특성의 불균일성이 H_2 가스 감지 특성 향상에 미치는 영향을 검토하였다.

그림 4는 시편 VSA-3를 측정온도 500℃에서 H_2 가스의 혼합양을 0~2.0%까지 변화시키면서 *I-V* 특성을 측정한 결과이다. 이때 가스센서의 감도를 결정하는 항복전압의 변화는 1㎃/㎠의 전류가 흐를 때의 전압으로 정의하여 비교하였다. H_2가스 혼합양이 증가함에 따라 항복전압이 일정하게 증가하고 있다. 이러한 사실은 ZnO 바리스터에서 항복전압의 변화율을 이용하여 H_2가스 센서로 적용이 가능함을 보여준다.

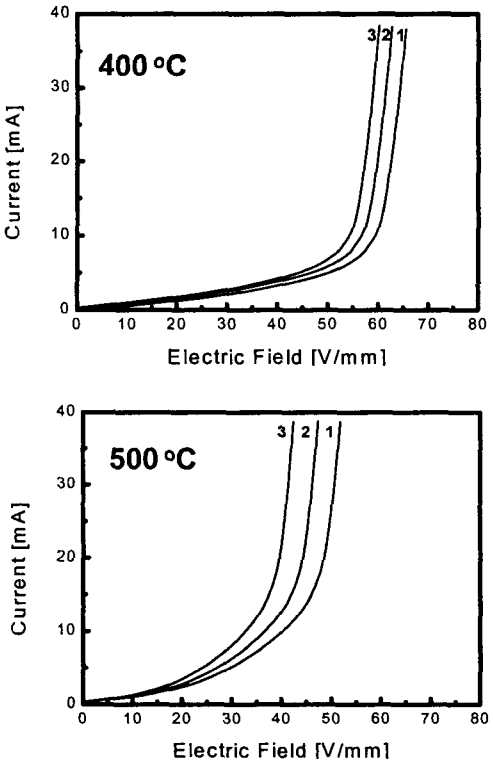

그림 4. H_2 가스의 혼합양에 따른 *I-V* 특성
(1:Air, 2:$H_2$0.5%, 3:$H_2$1.0% SAMPLE VSA-3)

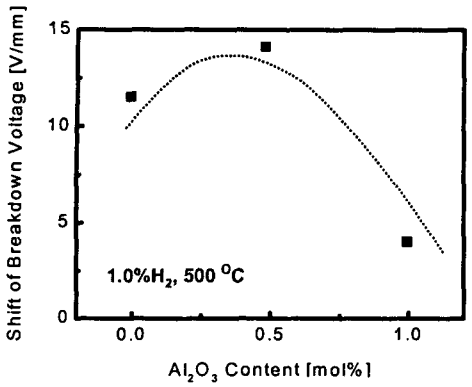

그림 5. Al_2O_3 첨가량에 따른 H_2 가스 감지율

나. H_2 가스 감지 능률

Al_2O_3 첨가량에 따른 H_2가스의 감지 능률을 측정한 결과, 그림 5와 같이 첨가량이 증가할수록 항복전압의 변화율이 증가하는 것으로 나타났다. 표 2에서 알 수 있듯이 이는 Al_2O_3 첨가량이 증가하면 ZnO의 평균입자의 크기가 줄어들면서 H_2와 민감하게 반응하는 ZnO-ZnO 입계의 수가 증가하였기 때문이다. ZnO 입자가 입계에 편석(aggregation)이 존재하는 경우 감지능률은 저하하며 입계를 형성하는 Bi_2O_3 상은 β상보다는 δ상이 이러한 감지 반응 향상 면에서 유리한 것을 알려져 있다. 지나친 입자의 성장이나 입자의 편석 현상은 입계 수를 감소시켜 전체적인 감지능률의 저하를 초래하므로 적절한 제어할 필요가 있다.

표 2. 시편 평균입자 크기와 미세구조의 균일도

Samples	Bi_2O_3[mol%]	A.S.[μm]	S.D.[μm]
VS-1	$Bi_2O_3$0.5	5.5	3.2
VS-2	$Bi_2O_3$1.0	5.0	3.0
VS-3	$Bi_2O_3$2.0	7.5	2.8
VS-4	$Bi_2O_3$5.0	8.0	2.5

Samples	Al_2O_3 [mol%]	A.S.[μm]	S.D.[μm]
VSA-2	$Al_2O_3$0.2	4.3	2.2
VSA-3	$Al_2O_3$0.5	3.5	2.0
VSA-4	$Al_2O_3$1.0	2.4	1.8

가스 센서에서 중요한 요소 중 하나로 동일한 첨가 조성에서 바리스터 센서의 감지 온도 특성이다. 일반적으로 공기 중에서 ZnO 바리스터는 온도가 500℃이상 증가하면서 항복전압은 그림 6과 같이 급격히 감소한다.

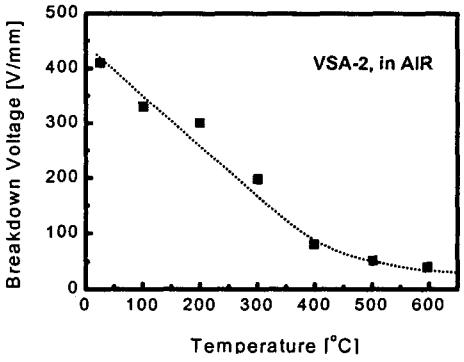

그림 6. 공기 중 감지온도에 따른 항복전압 특성

참고 문헌

1. T. K. Gupta, W. G. Carlson and P. L. Hower, "Current instability phenomena in ZnO varistors under a continuous ac stress", *J. Appl. Phys.*, 52(6), pp4104-11, (1981).

2. E. R. Leite, J. A. Varela, and E. Longo, "Barrier voltage deformation of ZnO varistors by current pulse", *J. Appl. Phys.*, 72(1), pp147-50, (1992).

3. K. Eda, "Conduction mechanism of non-ohmic Zinc oxide ceramics", *J. Appl. Phys.*, 49(5), pp2964-72, (1978).

4. S. W. Han and H. B. Kang, "Effects of Al_2O_3 as dopants on the complex impedance and *J-E* behavior of ZnO-Bi_2O_3 varistors", *KIEE*, 46(10) pp1502-08, (1997)

5. J. L. He, S. W. Han, H. G. Cho and H. B. Kang, "Impulse Destruction Mechamism of ZnO Varistors, " Ungyong Mulli, 11(4), 47-52(1998)

Han Se Won : E-Mail swhan@keri.re.kr
Cho Han Goo : E-Mail hgcho@keri.re.kr